

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC SƯ PHẠM TP.HỒ CHÍ MINH**

Lê Tấn Điện

**NỘI DUNG VÀ BIỆN PHÁP BỒI DƯỠNG
HỌC SINH GIỎI HÓA HỌC HỮU CƠ
TRUNG HỌC PHỔ THÔNG**

Chuyên ngành : **Lý luận và phương pháp dạy học hóa học**
Mã số : **60 14 10**

LUẬN VĂN THẠC SĨ GIÁO DỤC HỌC

**NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:
PGS.TS. NGUYỄN THỊ SỬU**

Thành phố Hồ Chí Minh - 2009

LỜI CẢM ƠN

Sau một thời gian nghiên cứu đến nay luận văn đã được hoàn thành. Để hoàn thành luận văn này có sự hướng dẫn, giúp đỡ tận tình của các thầy giáo, cô giáo, các em học sinh. Tôi xin chân thành bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc đến:

- PGS.TS Nguyễn Thị Sửu người hướng dẫn trực tiếp, cô đã tận tình giúp đỡ, đóng góp nhiều ý kiến quan trọng giúp tôi hoàn thành tốt luận văn.
- TS Trịnh Văn Biều, TS Trang Thị Lân, các thầy giáo, cô giáo trong tổ phương pháp giảng dạy và toàn thể các thầy giáo, cô giáo của khoa Hóa học – Trường Đại học Sư phạm thành phố Hồ Chí Minh đã góp ý, tạo điều kiện thuận lợi giúp tôi hoàn thành luận văn.
- Các thầy giáo, cô giáo giảng dạy lớp Cao học khóa 17 chuyên ngành phương pháp giảng dạy Hóa học đã truyền cho tôi nhiều kiến thức và kinh nghiệm quý báu.
- Các thầy giáo, cô giáo trong tổ Hóa học, các em học sinh lớp 11, 12 chuyên Hóa thuộc trường THPT chuyên Nguyễn Bình Khiêm (Quảng Nam), trường THPT chuyên Lê Khiết (Quảng Ngãi) đã tạo điều kiện thuận lợi cho tôi trong quá trình thực nghiệm sư phạm.
- Các thầy giáo, cô giáo, anh chị công tác tại phòng Sau đại học trường Đại học Sư phạm thành phố Hồ Chí Minh đã tạo điều kiện thuận lợi cho tôi trong suốt quá trình học tập và hoàn thành luận văn.

Thành phố Hồ Chí Minh, ngày 30 tháng 8 năm 2009

Lê Tấn Diện

MỘT SỐ KÍ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT

- | | | |
|--------------------|---|------------------------|
| 1. BTHH | : | Bài tập hóa học |
| 2. BTR | : | Biến thể raxemic |
| 3. CD | : | Chuyên đề |
| 4. CTCT | : | Công thức cấu tạo |
| 5. CTPT | : | Công thức phân tử |
| 6. ĐP | : | Đồng phân |
| 7. đktc | : | Điều kiện tiêu chuẩn |
| 8. ĐPCT | : | Đồng phân cấu tạo |
| 9. ĐPHH | : | Đồng phân hình học |
| 10. ĐPLT | : | Đồng phân lập thể |
| 11. ĐPQH | : | Đồng phân quang học |
| 12. GV | : | Giáo viên |
| 13. HCHC | : | Hợp chất hữu cơ |
| 14. HH | : | Hóa học |
| 15. HHHC | : | Hóa học hữu cơ |
| 16. HTLT | : | Hệ thống lý thuyết |
| 17. HS | : | Học sinh |
| 18. HSG | : | Học sinh giỏi |
| 19. HSGHH | : | Học sinh giỏi hóa học |
| 20. HU' | : | Hiệu ứng |
| 21. HU'CU' | : | Hiệu ứng cảm ứng |
| 22. HU'LH | : | Hiệu ứng liên hợp |
| 23. HU'SLH | : | Hiệu ứng siêu liên hợp |
| 24. KNPU' | : | Khả năng phản ứng |
| 25. m _X | : | Khối lượng của X |

26. n_X	:	Số mol chất X
27. p	:	Áp suất
28. PGS.TS	:	Phó giáo sư.Tiến sĩ
29. PP	:	Phương pháp
30. PU'	:	Phản ứng
31. t^0	:	Nhiệt độ
32. t_{nc}^0	:	Nhiệt độ nóng chảy
33. t_s^0	:	Nhiệt độ sôi
34. $TĐPU'$:	Tốc độ phản ứng
35. TCHH	:	Tính chất hóa học
36. TCVL	:	Tính chất vật lí
37. THPT	:	Trung học phổ thông
38. TNHH	:	Thí nghiệm hóa học
39. TNSP	:	Thực nghiệm sư phạm
40. TS	:	Tiến sĩ
41. xt	:	Xúc tác

MỞ ĐẦU

1. Lí do chọn đề tài

- Đảng và Nhà nước ta khẳng định nhiệm vụ của ngành giáo dục là nâng cao dân trí, phổ cập giáo dục phổ thông cho toàn dân, song song nhiệm vụ đó thì cần phải bồi dưỡng nhân tài, phát hiện các học sinh (HS) có năng khiếu ở trường phổ thông và có kế hoạch đào tạo riêng để họ thành những cán bộ khoa học kỹ thuật nòng cốt. “Bồi dưỡng nhân tài” là một nội dung quan trọng trong nhiều nghị quyết của Đảng và Nhà nước đã đặc biệt nhấn mạnh. Không chỉ riêng nước ta, có thể nói, hầu hết các nước đều coi trọng vấn đề đào tạo và bồi dưỡng nhân tài trong chiến lược phát triển chương trình giáo dục phổ thông.

- Yêu cầu đó đã đặt ra cho ngành giáo dục ngoài nhiệm vụ đào tạo toàn diện còn có chức năng phát hiện, bồi dưỡng học sinh giỏi (HSG), đào tạo họ trở thành những nhà khoa học mũi nhọn trong từng lĩnh vực. Lĩnh vực hóa học (HH), trong tương lai không xa nền công nghiệp hóa chất, dầu khí của nước ta phát triển vượt bậc, nhanh chóng, nhu cầu về đội ngũ cán bộ, kỹ sư có trình độ kỹ thuật cao trong các lĩnh vực của công nghệ HH không thể thiếu. Để đáp ứng nhu cầu trên cần đẩy mạnh hơn nữa việc phát hiện và bồi dưỡng HSG về HH ở trường phổ thông. Đây cũng là nhiệm vụ tất yếu trong công cuộc đổi mới đất nước hiện nay. Tuy nhiên, việc thực hiện mục tiêu “bồi dưỡng nhân tài” qua thực tế cho thấy còn nhiều khó khăn.

+ Khối lượng thông tin, tri thức tăng nhanh trong khi thời gian dành cho giáo dục đào tạo nói chung và bồi dưỡng HSG nói riêng còn nhiều hạn chế.

+ Thầy giỏi quá ít, đội ngũ giáo viên (GV) bồi dưỡng HSG chưa đáp ứng được yêu cầu phát triển của đất nước hiện nay. Trường trung học phổ thông (THPT) chuyên đã thành lập và phát triển gần nửa thế kỷ nhưng chưa có trường đào tạo, bồi dưỡng GV dạy chuyên.

+ Thiết bị dạy học, các loại máy móc phục vụ cho công tác bồi dưỡng HSG còn thiếu, nhất là trong bộ môn HH.

+ Nội dung, chương trình chuyên chưa thật phù hợp với sự phát triển kinh tế, kĩ năng cần bồi dưỡng; sách giáo khoa, sách tham khảo cho lớp chuyên chưa nhiều. Vì vậy các GV tự biên soạn tài liệu nên chưa đồng bộ và đạt chất lượng mong muốn. Với mong muốn xây dựng cho mình tư liệu dạy học, bồi dưỡng HSG về hóa học hữu cơ (HHHC) cũng như tư liệu tham khảo cho HS chúng tôi chọn đề tài: **“NỘI DUNG VÀ BIỆN PHÁP BỒI DƯỠNG HỌC SINH GIỎI HÓA HỌC HỮU CƠ TRUNG HỌC PHỔ THÔNG”**.

2. Khách thể, đối tượng nghiên cứu

a) Khách thể nghiên cứu: Quá trình bồi dưỡng học sinh giỏi hóa học (HSGHH) ở các trường THPT chuyên Việt Nam.

b) Đối tượng nghiên cứu: Hệ thống lý thuyết (HTLT), bài tập hóa học (BTHH) và biện pháp bồi dưỡng HSG phần HHHC THPT.

3. Mục đích của đề tài

- Nghiên cứu xây dựng HTLT và BTHH hữu cơ.
- Lựa chọn phương pháp (PP) sử dụng HTLT và BTHH trong việc bồi dưỡng HSGHH phổ thông nhằm nâng cao chất lượng dạy học HH ở trường THPT chuyên.

4. Nhiệm vụ của đề tài

- Nghiên cứu tổng quan các vấn đề lí luận về việc bồi dưỡng HSG.
- Nghiên cứu nội dung kiến thức HHHC trong chương trình THPT nâng cao, THPT chuyên hóa, các đề thi HSG cấp tỉnh, thành phố, Olympic 30 tháng 4, đề thi Olympic quốc tế về HH. Đi sâu nghiên cứu một số chuyên đề (CD) trọng tâm của HHHC trong việc bồi dưỡng HSG.
 - Xây dựng HTLT và BTHH theo từng CD của HHHC.
 - Nghiên cứu PP sử dụng HTLT, BTHH hữu cơ trong việc bồi dưỡng HSG.
 - Thực nghiệm sư phạm (TNSP) đánh giá hiệu quả của HTLT và BTHH, các PP đã đề xuất và xử lí các kết quả thu được.

5. Phương pháp nghiên cứu

a) Phương pháp nghiên cứu lí luận

- Tổng hợp các vấn đề lí luận có liên quan đến đề tài.

- Tổng hợp các kiến thức HHHC cần thiết cho việc bồi dưỡng HSGHH.

b) Phương pháp nghiên cứu thực tiễn

- Tìm hiểu thực tế giảng dạy, bồi dưỡng HSG các lớp, trường chuyên hiện nay ở nước ta.
- Trao đổi kinh nghiệm với GV hóa học dạy khối chuyên hóa của một số trường THPT chuyên.
- Xây dựng HTLT, BTHH và các PP sử dụng trong việc bồi dưỡng HSG.
- TNSP nhằm đánh giá sự phù hợp của HTLT, BTHH đã xây dựng và các biện pháp đã đề xuất.

c) Phương pháp xử lý thông tin: Dùng PP thống kê toán học xử lý kết quả TNSP thu được.

6. Giả thuyết khoa học

Nếu GV xác định được các nội dung kiến thức cần hệ thống hóa, mở rộng và phát triển đồng thời có một hệ thống BTHH đa dạng, phong phú cũng như các PP sử dụng có hiệu quả thì sẽ nâng cao được chất lượng dạy học trong trường chuyên và kết quả bồi dưỡng HSGHH.

7. Phạm vi, giới hạn của đề tài

a) Nội dung: Các CD trọng tâm của phần HHHC dùng bồi dưỡng HSG.

b) Đối tượng: HS chuyên hóa, HS dự thi giỏi hóa học quốc gia, quốc tế.

c) Địa bàn nghiên cứu và thực nghiệm: Trường THPT chuyên Nguyễn Bình Khiêm (Quảng Nam); trường THPT chuyên Lê Khiết (Quảng Ngãi).

8. Điểm mới của đề tài

- Xây dựng được HTLT và BTHH cơ bản, nâng cao dùng trong việc bồi dưỡng HSGHH.
- Đề xuất các PP sử dụng HTLT và BTHH đã đề xuất trong việc bồi dưỡng HSGHH.
- Cung cấp cho GV, HS yêu thích môn HH một tài liệu tham khảo bổ ích.

Chương 1: CƠ SỞ LÝ LUẬN VÀ THỰC TIỄN

1.1. Khái quát về bồi dưỡng học sinh giỏi trên thế giới và Việt Nam

1.1.1. Vấn đề bồi dưỡng nhân tài ở các nước phát triển [57, tr.10–15]

- Vai trò của các nhân tài đối với sự phát triển của quốc gia đã được xác định ở nhiều nước trên thế giới. Với nước ta, năm 1484, Thân Nhân Trung đã khắc vào bia đá đặt tại Văn Miếu Quốc Tử Giám dòng chữ: “Hiền tài là nguyên khí của quốc gia, nguyên khí thịnh thì nước mạnh, rồi lên cao; nguyên khí suy thì nước yếu, rồi xuống thấp. Chân lý này đã được nhiều nước khẳng định và chú trọng trong chiến lược phát triển của đất nước mình. Ngày nay, khi thế giới bước sang giai đoạn toàn cầu hóa thì vai trò của cá nhân, những nhân tài của đất nước càng trở nên quan trọng hơn bao giờ hết. Vì vậy không có đất nước nào lại không chăm lo đến việc phát hiện, bồi dưỡng và sử dụng nhân tài. Tuy nhiên, mỗi đất nước, mỗi giai đoạn lại có những quan niệm và cách thức phát hiện, bồi dưỡng nhân tài khác nhau. Chúng ta cùng xem xét quan niệm của thế giới về vấn đề giáo dục HSG.

1.1.1.1. Quan niệm của thế giới về giáo dục học sinh giỏi

- Việc phát hiện và bồi dưỡng HSG đã được chú ý từ rất lâu. Ở Trung Quốc, từ đời nhà Đường (năm 618 trước công nguyên) những trẻ em có tài được mời về hoàng cung để học tập và giáo dục bằng những hình thức đặc biệt. Ở Châu Âu trong suốt thời Phục Hưng, những người có tài năng về nghệ thuật, kiến trúc và văn học, ... đều được nhà nước và các tổ chức, cá nhân bảo trợ, giúp đỡ.

- Nước Mỹ mãi đến thế kỉ XIX mới chú ý đến vấn đề giáo dục HSG và tài năng. Đầu tiên là hình thức giáo dục linh hoạt tại trường St.Public Schools Louis 1868. Sau đó lần lượt là các trường Woburn, MA năm 1884, Elizabeth, NJ năm 1886 và ở Cambridge, MA năm 1891. Trường St.Louis từ đó đã cho phép HSG học chương trình sáu năm trong vòng bốn năm. Đến năm 1920 có tới hai phần ba các thành phố lớn của Hoa Kỳ đã thực hiện chương trình giáo dục HSG. Trong suốt thế kỉ XX, HSG đã trở thành một vấn đề của nước Mỹ. Hàng loạt các tổ chức và các trung tâm nghiên cứu, bồi dưỡng HSG ra đời như: Mensa (năm 1946), The American Association for the Gifted (năm 1953), The Department of Education

Published National Excellence: A Case for Developing America's Talent (năm 1993). Năm 2002 có 38 bang của Hoa Kỳ có đạo luật về giáo dục HSG, trong đó có 28 bang có thể đáp ứng đầy đủ cho việc giáo dục HSG.

- Ở Châu Âu, viện quốc tế Aurino với nhiệm vụ nhận diện, khảo sát HSG và HS tài năng trên khắp thế giới (website <http://www.worldclassarena.org>). Singapore có hẳn chương trình giáo dục HSG (Gifted Education Programme). Nước Anh thành lập cả một viện hàn lâm quốc gia dành cho HSG và tài năng trẻ (The National Academy for Gifted and Talented Youth, website <http://www.nagty.ac.uk>) và Hiệp hội quốc gia dành cho HSG (The National Association for Gifted Children, website <http://www.nagebritain.org.uk>) và website hướng dẫn GV dạy cho HSG và HS tài năng (Guidance for Teachers in Teaching Gifted and Talented Students, website <http://www.nc.uk.net/gt/>). Từ năm 2001 chính quyền New Zealand đã phê chuẩn kế hoạch phát triển chiến lược HSG (Website <http://www.tki.org.nz/e/gifted/>). Cộng hòa Liên bang Đức có hiệp hội dành cho HSG và tài năng Đức (German Society for The Gifted and Talented Child, website <http://dghk.de/welcom.html>) ... Giáo dục phổ thông Hàn Quốc có một chương trình đặc biệt dành cho HSG nhằm giúp chính quyền phát hiện HS tài năng từ rất sớm. Năm 1994 đã có khoảng 57/174 cơ sở giáo dục ở Hàn Quốc tổ chức chương trình đặc biệt dành cho HSG (www.inca.org.uk). Từ năm 1985, Trung Quốc thừa nhận phải có một chương trình giáo dục đặc biệt dành cho hai loại đối tượng HS yếu kém và HSG, trong đó cho phép các HSG có thể học vượt lớp. Một trong mười lăm mục tiêu ưu tiên của Viện quốc gia nghiên cứu giáo dục và đào tạo Ấn Độ là phát hiện và bồi dưỡng HS tài năng.

Như vậy hầu như các nước đều coi trọng vấn đề đào tạo và bồi dưỡng HSG trong chiến lược phát triển chương trình giáo dục phổ thông.

1.1.1.2. Khái niệm học sinh giỏi

- Nhìn chung các nước đều dùng hai thuật ngữ chính là Gift (giỏi, có năng khiếu) và Talent (tài năng) để chỉ HSG. Luật bang Georgia (Hoa Kỳ) định nghĩa HSG: “HSG là HS chứng minh được trí tuệ ở trình độ cao, có khả năng sáng tạo, thể hiện một động cơ học tập mãnh liệt, đạt xuất sắc trong lĩnh vực lý thuyết, khoa

học, người cần một sự giáo dục đặc biệt và sự phục vụ đặc biệt để đạt được trình độ tương ứng với năng lực của người đó.” (Georgia Law).

- Theo Clak.2002, ở Mỹ người ta định nghĩa: “HSG là những HS, những người trẻ tuổi, có dấu hiệu về khả năng hoàn thành xuất sắc công việc trong các lĩnh vực như trí tuệ, sự sáng tạo, nghệ thuật, khả năng lãnh đạo hoặc trong lĩnh vực lý thuyết chuyên biệt. Những người này đòi hỏi sự phục vụ vì các hoạt động không theo trường lớp thông thường nhằm phát triển hết năng lực của họ.” (Wikipedia, the free encyclopedia–Academy for Gifted Children). Bách khoa toàn thư Encarta Encyclopedia cũng khẳng định: “Giáo dục HSG là một lĩnh vực đặc biệt liên quan đến việc giảng dạy cho những HS có khả năng khác thường”.

- Cơ quan giáo dục Hoa Kỳ miêu tả khái niệm “HSG” như sau: “Đó là những HS có khả năng thể hiện xuất sắc hoặc năng lực nổi trội trong các lĩnh vực trí tuệ, sự sáng tạo, khả năng lãnh đạo, nghệ thuật hoặc các lĩnh vực lý thuyết chuyên biệt. Những HS này thể hiện tài năng đặc biệt của mình ở tất cả các bình diện xã hội, văn hóa và kinh tế”. (Education of Gifted Students Encarta Encyclopedia.2005). Nhiều nước quan niệm: HSG là những đứa trẻ có năng lực trong các lĩnh vực trí tuệ, sáng tạo, nghệ thuật và năng lực lãnh đạo hoặc lĩnh vực lý thuyết.

Như vậy HSG cần có sự phục vụ và hoạt động học tập trong những điều kiện đặc biệt để phát triển các năng lực sáng tạo của họ.

1.1.1.3. Mục tiêu dạy học sinh giỏi

- Mục tiêu chính của chương trình dành cho HSG và HS tài năng ở các nước đều hướng đến một số điểm chính sau:

- + Phát triển PP suy nghĩ ở trình độ cao phù hợp với khả năng trí tuệ của trẻ.
- + Bồi dưỡng sự lao động, làm việc sáng tạo.
- + Phát triển các kĩ năng, PP và thái độ tự học suốt đời.
- + Nâng cao ý thức và khát vọng của trẻ về sự tự chịu trách nhiệm.
- + Khuyến khích sự phát triển về lương tâm và ý thức trách nhiệm trong đóng góp cho xã hội.
- + Phát triển phẩm chất lãnh đạo (giáo dục Singapore, website

<http://www.moe.gov.sg/gifted/>).

- Chương trình dành cho HSG của Hàn Quốc thì nêu mục tiêu:
 - + Khuyến khích HS suy nghĩ sáng tạo.
 - + Thúc đẩy động cơ học tập.
 - + Bảo đảm cho khả năng của HS được phát triển trong tương lai thành những người đứng đầu trong các lĩnh vực khoa học chuyên ngành (<http://www.inca.org.uk>). Với các mục tiêu này các nước đều tập trung phát hiện và bồi dưỡng HSG trên các lĩnh vực trí tuệ (intellectual), sự sáng tạo (creative), nghệ thuật (arts), khả năng lãnh đạo (leadership), lĩnh vực lý thuyết (academic). Cũng có nước chú ý khảo sát phát hiện và bồi dưỡng HSG ở các lĩnh vực năng lực trí tuệ chung, nhận thức, lý thuyết, sáng tạo, lãnh đạo, nghệ thuật nghe nhìn, trình diễn.

1.1.1.4. Phương pháp và các hình thức giáo dục học sinh giỏi

- Nhiều tài liệu khẳng định: HSG có thể học bằng nhiều cách khác nhau và tốc độ nhanh hơn so với các bạn cùng lớp vì thế cần có một chương trình HSG để phát triển và đáp ứng được tài năng của họ. Theo Freeman có hai PP mà nhà trường có thể vận dụng trong việc dạy cho HSG đó là:

- + Đẩy nhanh tốc độ học tập của HS bằng cách chuyển chúng lên học cùng với nhóm HS lớn tuổi hoặc “chất đầy” thêm tư liệu mà chúng có thể học.
- + Làm giàu, mở rộng và đào sâu thêm các tư liệu học tập cho người học (Freeman et al. 1999).

Nhiều nước thường vận dụng một chương trình đặc biệt với cách dạy đặc biệt cho phép HS học dồn, học tắt, tích hợp nội dung các môn học hoặc ghép chương trình môn học của hai, ba năm để HS có thể đẩy nhanh, tốt nghiệp phổ thông sớm hơn các HS bình thường.

- Từ điển bách khoa Wikipedia trong mục Giáo dục HSG (gifted education) nêu lên các hình thức giáo dục HSG như sau:

- + Tổ chức lớp chuyên biệt: HSG được rèn luyện trong một lớp hoặc một trường học riêng thường gọi là lớp chuyên, lớp năng khiếu. Các lớp chuyên hoặc trường chuyên (độc lập) có nhiệm vụ hàng đầu là đáp ứng các đòi hỏi cho những

HSG về lý thuyết. Hình thức này đòi hỏi ở nhà trường nhiều điều kiện như bảo vệ HS, giúp đỡ và đào tạo chuyên môn cho GV, biên soạn chương trình, bài học, phương tiện dạy học, ...

- + PP Mông-te-xơ-ri (Montessori method): Trong một lớp HS có ba nhóm tuổi, nhà trường tạo điều kiện cho HS có cơ hội học tập để vượt lên so với các nhóm bạn cùng nhóm tuổi. PP này đòi hỏi phải xây dựng được các mức độ khá tự do và hết sức có lợi cho những HS giỏi trong hình thức học tập với tốc độ cao.

- + Tăng gia tốc (Acceleration): Những HS xuất sắc xếp vào một lớp có trình độ cao với nhiều tài liệu tương ứng với khả năng của mỗi HS. Một số trường đề nghị hoàn thành chương trình nhanh hơn để HS có thể học bậc học trên sớm hơn. Nhưng hướng tiếp cận cho HSG làm việc với những tài liệu lý thuyết tương ứng với khả năng của chúng cũng dễ làm cho HS xa rời xã hội.

- + Học tách rời (Pull out): Một phần thời gian theo lớp HSG, phần còn lại học lớp thường.

- + Làm giàu trí thức (Enrichment): Toàn bộ thời gian HS học theo lớp bình thường nhưng nhận tài liệu mở rộng để thử sức, tự học ở nhà.

- + Dạy ở nhà (Homeschooling): Một nửa thời gian học tại nhà, học lớp, học nhóm, học có cố vấn (mentor) hoặc một thầy, một trò (tutor) và không cần dạy.

- + Trường mùa hè (summer school) bao gồm nhiều courses học được tổ chức trong hè.

- + Sở thích riêng (Hobby): Một số môn thể thao như cờ vua được tổ chức dành cho HSG thử trí tuệ sau giờ học.

Như vậy ở các nước khác nhau đã có nhiều PP và hình thức giáo dục HSG, các hình thức này rất đa dạng và đều hướng đến tạo điều kiện học tập cho HSG phát triển hết năng lực của mình. HSG cần có hình thức học tập khác với HS bình thường để phát huy được tiềm năng của đối tượng này.

1.1.1.5. Đánh giá học sinh giỏi

Theo Clack, khi đánh giá HSG cần tuân thủ một số nguyên tắc sau:

- Xem xét một cách toàn diện các môn học đối với những HS nổi trội.

- Sử dụng nhiều dạng kiểm tra và các chỉ số đánh giá khác nhau.
- Bảo đảm cho tất cả các HS có được điều kiện thử sức đầu vào một cách công bằng và không thiên vị.
- Phát triển các hình thức đánh giá nhằm cho phép các tỉ lệ khác nhau của độ tin cậy và hứng thú.
- Tìm kiếm những HS có dấu hiệu tìm ẩn bằng những cách thức đa dạng, kể cả những cách không rành mạch.
- Chú ý những nhân tố động cơ như niềm hứng thú, sự nỗ lực và cảm xúc trong việc đánh giá tài năng (National Excellence: A Case for Developing America's Talent—Clack.2002). Hoặc sự đánh giá HSG cần dựa trên các cơ sở: khả năng tinh thần, trí tuệ, sáng tạo và động cơ học tập. (“Giftedness” Under Georgia law). Một số trường áp dụng cách kiểm tra chỉ số thông minh (IQ), ví dụ trường Highly Gifted Magnet (HGM) Los Angeles Unified School District's, tuyển vào trường những HS có chỉ số IQ từ 145 trở lên.

Việc bồi dưỡng HSG và đánh giá tuyển chọn của các nước khác nhau cũng có những điểm khác nhau. Các nước Singapore, Hàn Quốc, Hoa Kỳ, Anh, Australia đã chú ý bồi dưỡng HSG từ cấp tiểu học đến THPT về một số lĩnh vực; đối với Tây Ban Nha, Đức, Pháp thì bồi dưỡng HSG từ bậc THPT với hình thức tổ chức các trường chuyên; ở Nhật Bản và một số bang của Hoa Kỳ không tổ chức trường chuyên mà sử dụng các hình thức bồi dưỡng khác. Vì vậy vấn đề giáo dục HSG đã trở thành vấn đề thời sự gây nhiều tranh luận giữa các nhà giáo dục ở các nước.

1.1.2. Bồi dưỡng học sinh giỏi ở Việt Nam

1.1.2.1. Hệ thống trường chuyên tại Việt Nam

- Đầu thập kỉ 60 của thế kỉ XX, thực hiện chỉ thị của Thủ tướng Phạm Văn Đồng, để khuyến khích các HSG toán, trường Đại học Tổng hợp Hà Nội đã phối hợp với công ty Giáo dục Hà Nội đã tổ chức một lớp bồi dưỡng toán cho HSG toán của Hà Nội. “Lớp toán đặc biệt” đầu tiên của cả nước ra đời vào tháng 9 năm 1965.
- Tiếp nối các “lớp toán đặc biệt” (sau này gọi là lớp chuyên toán), trong những năm của thập kỉ 80, thập kỉ 90, các lớp chuyên ngữ văn, ngoại ngữ, vật lí,

hóa học, sinh học, tin học, lịch sử, địa lí được mở đồng thời với việc thành lập các trường, khối lớp THPT chuyên tại hầu hết các tỉnh, thành phố và một số trường đại học tạo nên hệ thống các trường THPT chuyên. Đến năm 2006–2007, đã có 7 trường đại học, 63/64 tỉnh, thành phố có trường THPT chuyên với 74 trường, khối THPT chuyên, tổng số HS khoảng 47.500 em. Tỷ lệ bình quân toàn quốc, HS đoạt giải trong các kì thi HSG quốc gia là 53%.

- Mục đích ban đầu của hệ thống trường chuyên như các nhà khoa học khởi xướng Lê Văn Thiêm, Hoàng Tụy, Tạ Quang Bửu, Ngụy Như, ... mong đợi, là nơi phát triển các tài năng đặc biệt xuất sắc trong các lĩnh vực khoa học cơ bản. Trong thời kì đầu của hệ thống trường chuyên, khi chỉ mới hình thành một vài lớp phổ thông chuyên tại các đại học, mục tiêu này đã được theo sát và đạt được thành tựu khi mà phần lớn các HS chuyên Toán khi đó tiếp tục theo đuổi các lĩnh vực Toán học, Vật lý, Hóa học, Tin học, ... Đây là giai đoạn mà hệ thống trường chuyên làm đúng nhất trách nhiệm của nó. Những HS chuyên trong thời kì này hiện đang nắm giữ các vị trí lãnh đạo chủ chốt tại các trường đại học lớn, các viện nghiên cứu của Việt Nam cũng như là những cá nhân tiêu biểu nhất của nền khoa học nước nhà.

- Tuy nhiên, cùng với sự mở rộng của hệ thống trường chuyên cũng như việc Việt Nam tham dự các kì thi Olympic khoa học quốc tế nhiều hơn, mục tiêu ban đầu của hệ thống này ngày càng phai nhạt. Thành tích của các trường chuyên trong kì thi HSG các cấp, kì thi tốt nghiệp THPT và kì thi tuyển sinh vào đại học và cao đẳng vẫn thường rất cao. Nhiều người cho rằng lí do chính cho những thành tích này không phải là chất lượng giáo dục mà là PP luyện thi. Tỷ lệ HS các trường chuyên tiếp tục theo đuổi khoa học hay các lĩnh vực liên quan ngày càng thấp và khiến cho giới khoa học Việt Nam không khỏi quan ngại. Tuy nhiên, tồn tại và phát triển hệ thống trường THPT chuyên là điều cần thiết. Hơn lúc nào hết, sự nghiệp bồi dưỡng, phát triển nhân tài cho đất nước phải được đặt lên một tầm cao mới với “yêu cầu mới, nguồn lực mới và cách làm mới”.

1.1.2.2. Kì thi học sinh giỏi quốc gia, quốc tế của Việt Nam

a) Kì thi học sinh giỏi quốc gia

- Về thời gian, môn thi, kết quả các năm gần đây
 - + Kỳ thi HSG quốc gia THPT hàng năm thường diễn ra vào tháng 1 hoặc tháng 2. Các thí sinh dự thi ở 11 hoặc 12 môn thi gồm Ngữ văn, Toán học, Vật lý, Hóa học, Sinh học, Lịch sử, Địa lý, Tin học và các môn ngoại ngữ.
 - + Kỳ thi HSG quốc gia THPT năm 2007 diễn ra ngày 8 tháng 2. Các thí sinh dự thi ở 11 môn: Ngữ văn, Toán học, Vật lý, Hóa học, Sinh học, Lịch sử, Địa lý, Tin học, tiếng Anh, tiếng Pháp, tiếng Nga. Cả nước có tổng số 3.744 HS tham dự, trong đó có 1.635 HS đoạt giải. Nam Định là địa phương đứng đầu với 56 HS đoạt giải.
 - + Kỳ thi HSG quốc gia THPT năm 2008 diễn ra ngày 29 tháng 1. Các thí sinh dự thi ở 11 môn như năm 2007. Cả nước có tổng số 3.645 HS tham dự, trong đó có 1.568 HS đoạt giải. Nam Định là đơn vị đứng đầu với 60/66 HS đoạt giải, đạt tỉ lệ 90%. Tiếp theo là Hải Phòng, Thanh Hóa, Hải Dương, Hà Nội, Vĩnh Phúc.
 - + Kỳ thi HSG quốc gia THPT năm 2009 diễn ra ngày 25 tháng 2. So với năm 2008, năm nay các thí sinh dự thi ở 12 môn, môn tiếng Trung là môn lần đầu tiên có HS dự thi với 36 HS, ít nhất trong các môn thi. Cả nước có tổng số 3.883 HS tham dự, trong đó có 1.898 HS đoạt giải. Đây là lần thứ ba liên tiếp, Nam Định có tỉ lệ thí sinh đạt giải nhiều nhất với tỉ lệ 96,34%.
- Về khâu tổ chức thi và đề thi: Từ năm 2007, khâu tổ chức kỳ thi HSG quốc gia có ba vấn đề lớn được thay đổi:
 - + Thứ nhất, tổ chức thi HSG theo 9 cụm, tại các trường đại học trên địa bàn Thái Nguyên, Sơn La, Hà Nội, Vinh, Đà Nẵng, Đà Lạt, Tp. Hồ Chí Minh, Cần Thơ. Bộ Giáo dục và Đào tạo ra quyết định thành lập các hội đồng coi thi và điều động giám thị từ nơi khác đến.
 - + Thứ hai, sẽ không phân bảng A, B như trước. Thay vào đó sẽ chỉ có một đề cho các đội tuyển thi cùng một môn, sao cho những HS thực giỏi của bảng B trước đây cơ bản làm được bài. Thêm vào đó, có chế độ thưởng điểm: thí sinh thuộc các vùng (theo cách phân vùng trong kỳ thi tuyển sinh vào đại học, cao đẳng) được cộng điểm ưu tiên khi xét giải; thí sinh thuộc vùng I được cộng 1,5 điểm cho mỗi bài thi; thí sinh thuộc vùng II và vùng III nông thôn được cộng 1,0 điểm cho mỗi bài thi

(thang điểm 20).

- + Thứ ba, đối với các môn thi Toán học, Vật lí, Hóa học, Sinh học và Tin học sẽ chỉ tổ chức một buổi thi như các môn thi khác (trước đây có hai buổi thi).

- + Các đơn vị có đội tuyển dự thi phải tự thành lập và bồi dưỡng, không liên hệ, mời người ngoài đơn vị dự thi ôn luyện, tập huấn cho người dạy, người học dưới bất kì hình thức và thời gian nào.

- + Cũng từ năm 2007, đề thi HSG quốc gia được cải tiến theo hướng: thay đổi mạnh cấu trúc đề thi tự luận (tăng số câu hỏi riêng biệt sao cho mỗi câu riêng biệt không quá 3 điểm trong tổng số 20 điểm của bài thi, riêng đề Văn học có thể có 1 câu 5/20 điểm), khuyến khích ra câu hỏi trắc nghiệm trong đề thi, chẳng hạn, đối với môn Sinh học, Vật lí có phần trắc nghiệm như trong các đề thi Olympic quốc tế; hướng cải tiến thứ hai là có phương án lập ngân hàng câu hỏi thi cho các kì thi HSG, phục vụ việc rút thăm ngẫu nhiên để xây dựng đề thi.

- + Đề thi thường có từ 5 đến 7 câu. Thời gian làm bài một môn theo hình thức tự luận là 180 phút; theo hình thức trắc nghiệm là 90 phút; còn đối với môn vừa kết hợp cả tự luận và trắc nghiệm thì 90 phút tự luận và 45 phút trắc nghiệm. Thang điểm dành cho mỗi môn là 20 điểm.

- + Thí sinh được quyền viết đơn xin phúc khảo bài thi khi có một trong hai điều kiện sau: có điểm bài thi thấp hơn điểm thi chọn vào đội tuyển của đơn vị đó từ 5 điểm trở lên theo thang điểm 20 hoặc có điểm bài thi quy về thang điểm 10 thấp hơn điểm trung bình môn của học kì liền kề với kì thi từ 2 điểm trở lên.

- Về đối tượng dự thi và một số ưu tiên cho HS đoạt giải:

Nhằm đảm bảo chất lượng HSG đoạt giải, từ năm 2007 sẽ giảm thí sinh dự thi. Mỗi đơn vị có 6 thí sinh/môn thi (so với 10 như trước đây). Căn cứ vào thành tích trong hai kì thi HSG quốc gia liên tiếp trước đó, hàng năm Bộ Giáo dục và Đào tạo có thể xét tăng đến tối đa 10 thí sinh/môn thi.

Theo quy chế mới (từ năm 2007), HS đoạt giải HSG quốc gia sẽ không đương nhiên được tuyển thẳng vào đại học, cao đẳng mà phải dự thi tuyển sinh đại học. Sau khi thi tuyển sinh đại học, cao đẳng hệ chính quy, có kết quả thi từ điểm

sản trở lên và không có môn nào bị điểm 0, được trường đại học, cao đẳng ưu tiên khi xét tuyển theo quy định của quy chế tuyển sinh đại học, cao đẳng hệ chính quy. Chỉ những HS trong các đội tuyển thi Olympic quốc tế tiếp tục được tuyển thẳng đại học.

b) Kì thi chọn đội tuyển quốc gia thi Olympic quốc tế

- Kì thi chọn đội tuyển quốc gia thi Olympic quốc tế hàng năm diễn ra sau thời gian diễn ra kì thi HSG quốc gia khoảng 2 tháng (năm 2009, kì thi này diễn ra trong hai ngày 18 và 19 tháng 4 tại trường Đại học Sư phạm Hà Nội). Thí sinh dự thi là những HS đã đạt giải cao trong kì thi HSG quốc gia trên toàn quốc (xét điểm từ cao xuống thấp). Những thí sinh đỗ trong vòng này sẽ đại diện cho Việt Nam tham dự kì thi Olympic quốc tế.

- Các thí sinh dự thi để chọn vào 5 đội tuyển gồm Toán học, Vật lí, Hóa học, Sinh học và Tin học. Mỗi đội tuyển được chọn thi Olympic quốc tế có khoảng từ 4 đến 6 HS. Thời gian dành cho mỗi môn thi trong kì thi chọn đội tuyển thường là 180 phút đối với môn Hóa học, Vật lí, Sinh học; 240 phút đối với môn Toán học; 300 phút đối với môn Tin học.

- Thành viên các đội tuyển dự thi Olympic quốc tế đều được tập trung ôn luyện trong gần hai tháng trước kì thi diễn ra để đảm bảo chuẩn bị kĩ cả về kiến thức lẫn tâm lí cho các em trước khi tranh tài với bạn bè quốc tế.

- Thông thường kì thi Olympic quốc tế thường diễn ra vào tháng 7 hàng năm. Năm 2009 thời gian và địa điểm tổ chức như sau:

- + Môn Hóa học lần thứ 41 được tổ chức tại nước Anh từ ngày 19 đến 27 tháng 7, đoàn Việt Nam có 4 thí sinh dự thi. Kết quả đạt được 1 huy chương vàng, 2 huy chương bạc và 1 huy chương đồng.

- + Môn Vật lí lần thứ 40 được tổ chức tại nước Mexico từ ngày 12 đến 19 tháng 7, đoàn Việt Nam đạt được 5 huy chương bạc tại kì thi này.

- + Môn Toán học lần thứ 50 được tổ chức tại nước Đức từ ngày 10 đến 22 tháng 7, đoàn Việt Nam đạt được 2 huy chương vàng, 2 huy chương bạc và 2 huy chương đồng.

+ Môn Sinh học lần thứ 19 được tổ chức tại nước Nhật Bản từ ngày 12 đến 19 tháng 7, đoàn Việt Nam đạt được 1 huy chương bạc và 3 huy chương đồng.

+ Môn Tin học lần thứ 21 được tổ chức tại nước Bungari từ ngày 8 đến 15 tháng 8, đoàn Việt Nam đạt được 1 huy chương bạc và 2 huy chương đồng và 1 bằng khen.

1.1.3. Tổng quan vấn đề nghiên cứu

Việc nghiên cứu các vấn đề bồi dưỡng cho HS năng lực tư duy, sáng tạo, năng lực giải quyết vấn đề từ trước đến nay đã có nhiều công trình nghiên cứu của các tác giả như GS.TS Nguyễn Ngọc Quang nghiên cứu lí luận về bài toán hóa học; PGS.TS Nguyễn Xuân Trường, PGS.TS Lê Xuân Trọng, PGS.TS Nguyễn Hữu Đình, PGS.TS Trần Thành Huế nghiên cứu về BTHH nâng cao; TS Vũ Anh Tuấn nghiên cứu phần hóa học THPT nói chung bao gồm các phần hóa học đại cương, hóa học vô cơ, hóa học hữu cơ mà chưa đi sâu nghiên cứu từng chuyên đề cũng như chưa đưa ra các phương pháp sử dụng HTLT và BTHH từng phần một cách hợp lí, hiệu quả khi bồi dưỡng HSGHH, ... Nhìn chung các luận văn, luận án chủ yếu nghiên cứu chương trình sách giáo khoa nâng cao từ đó đưa một số bài tập nâng cao có tính chất giới thiệu dùng để bồi dưỡng HSG cấp tỉnh, thành phố. Vấn đề bồi dưỡng HSGHH phần hữu cơ đến nay chưa có luận văn hay luận án nào đi sâu nghiên cứu về HTLT, BTHH cũng như PP sử dụng để nâng cao chất lượng, hiệu quả bồi dưỡng HSGHH.

1.2. Học sinh giỏi hóa học

1.2.1. Khái niệm học sinh giỏi hóa học

Từ khái niệm về HSG ta có thể hiểu HSGHH là những HS có năng lực nổi trội, có biểu hiện về khả năng hoàn thành xuất sắc các hoạt động về các lĩnh vực trí tuệ, sự sáng tạo, đặc biệt là có khả năng chuyên biệt trong học tập và nghiên cứu HH. Như vậy HSGHH có kiến thức HH cơ bản, vững vàng, sâu sắc và hệ thống, biết vận dụng linh hoạt và sáng tạo kiến thức HH vào tình huống mới, có năng lực tư duy khái quát và sáng tạo. Đồng thời còn có kĩ năng thực nghiệm thành thạo và có năng lực nghiên cứu khoa học HH.

1.2.2. Những phẩm chất và năng lực quan trọng nhất của một học sinh giỏi hóa học cần bồi dưỡng và phát triển [69]

1.2.2.1. Năng lực tiếp thu kiến thức

- Khả năng nhận thức vấn đề nhanh, rõ ràng và nhanh chóng vận dụng vào tình huống tương tự (tích hợp kiến thức).
- Luôn hào hứng trong các tiết học, nhất là bài học mới.
- Có ý thức tự bổ sung, hoàn thiện những tri thức đã thu được ngay từ dạng sơ khởi.

1.2.2.2. Năng lực suy luận logic

- Biết phân tích các sự vật và hiện tượng qua các dấu hiệu đặc trưng của chúng.
- Biết thay đổi góc nhìn khi xem xét một sự vật, hiện tượng.
- Biết cách tìm con đường ngắn để sớm đi đến kết luận cần thiết.
- Biết xét đủ các điều kiện cần thiết để đạt được kết luận mong muốn.
- Biết xây dựng các phần ví dụ để loại bỏ một số miền tìm kiếm vô ích.
- Biết quay lại điểm vừa xuất phát để tìm đường đi mới.

1.2.2.3. Năng lực đặc biệt

- Biết diễn đạt chính xác điều mình muốn.
- Sử dụng thành thạo hệ thống kí hiệu, các qui ước để diễn tả vấn đề.
- Biết phân biệt thành thạo các kĩ năng đọc, viết và nói.
- Biết thu gọn và trật tự hóa các vấn đề để dùng khái niệm trước mô tả cho các khái niệm sau.

1.2.2.4. Năng lực lao động sáng tạo

Biết tổng hợp các yếu tố, các thao tác để thiết kế một dãy hoạt động, nhằm đạt đến kết quả mong muốn.

1.2.2.5. Năng lực kiểm chứng

- Biết suy xét đúng, sai từ một loạt sự kiện.
- Biết tạo ra các tương tự hay tương phản để khẳng định hoặc bác bỏ một đặc trưng nào đó trong sản phẩm do mình làm ra.

- Biết chỉ ra một cách chắc chắn các dữ liệu cần phải kiểm nghiệm sau khi thực hiện một số lần kiểm nghiệm.

1.2.2.6. Năng lực thực hành

- Biết thực hiện dứt khoát một số thao tác thí nghiệm.
- Biết kiên nhẫn và kiên trì trong quá trình làm sáng tỏ một số vấn đề lý thuyết qua thực nghiệm hoặc đi đến một số vấn đề lý thuyết mới dựa vào thực nghiệm. HH là bộ môn khoa học thực nghiệm nên đòi hỏi HS phải có năng lực thực nghiệm, tiến hành các thí nghiệm hóa học (TNHH) vì đây cũng là một trong các yêu cầu của các kỳ thi HSG quốc gia, Olympic quốc tế.

1.2.2.7. Năng lực vận dụng kiến thức giải quyết các vấn đề thực tiễn

HS có năng lực vận dụng các kiến thức đã học để giải quyết các vấn đề liên quan đến thực tế, sản xuất hằng ngày.

1.2.3. Những kĩ năng cần thiết của giáo viên bồi dưỡng học sinh giỏi hóa học [69]

1.2.3.1. Các nhóm kĩ năng cơ bản

a) Nhóm kĩ năng nhận thức

- Đọc và hiểu tài liệu; khái quát, tổng hợp và tóm tắt tài liệu.
- Xây dựng đề cương; biên soạn giáo án; lập kế hoạch bồi dưỡng.

b) Nhóm kĩ năng truyền đạt

- Kĩ năng giao tiếp, ngôn ngữ.
- Kĩ năng chuyển đổi, phát triển kiến thức.
- Kĩ năng nêu vấn đề và đặt câu hỏi.

c) Nhóm kĩ năng tổ chức và quản lý

- Giám sát, theo dõi, động viên, khuyến khích.
- Tiếp nhận, điều chỉnh thông tin phản hồi.

d) Nhóm kĩ năng sử dụng các phương tiện dạy học

- TN, thực hành (thao tác, quan sát, giải thích, kết luận).
- Các thiết bị hỗ trợ (tranh, ảnh, phương tiện nghe nhìn, ...).

e) Nhóm kĩ năng kiểm tra, đánh giá

- Xây dựng ngân hàng câu hỏi, đề kiểm tra từ các câu hỏi tương đương.

- Phân loại đề kiểm tra theo đối tượng, thời lượng, chương trình tập huấn.

1.2.3.2. Một số chi tiết trong kĩ năng

a) Kĩ năng đặt câu hỏi

- Câu hỏi được diễn đạt rõ ràng, ngắn gọn, xúc tích, dễ hiểu, sử dụng từ ngữ phù hợp, không quá phức tạp.
- Câu hỏi có thứ tự logic, hình thức thay đổi và không mang tính ép buộc.

b) Kĩ năng trình bày

- Nắm vững vấn đề cần trình bày, chuẩn bị chu đáo, cần tập trình bày trước.
- Nói rõ ràng và đủ âm lượng, bao quát tốt và chú ý thái độ phản hồi từ HS.

c) Kĩ năng cung cấp thông tin

- Nêu rõ mục đích hoặc trọng tâm của bài học.
- Sử dụng các phương tiện dạy học phù hợp.
- Sử dụng ngôn ngữ thích hợp và diễn đạt các ý theo thứ tự logic.
- Nhấn mạnh các ý chính và liên tục liên kết các ý với nhau.
- Kết thúc rõ ràng và có nhắc lại trọng tâm của bài học.

1.2.4. Thực trạng của công tác bồi dưỡng học sinh giỏi hóa học ở trường THPT hiện nay

- Nội dung chương trình HH THPT đã đề cập những kiến thức cơ bản, nhưng còn thiếu nhiều so với các lý thuyết chủ đạo. Nhiều vấn đề còn phải bắt HS và GV chấp nhận, giải thích nôm na không bản chất. Nhiều câu hỏi và bài tập mang tính chất giả định, thiếu thực tế.

- Không đủ tài liệu tham khảo, nếu căn cứ vào tài liệu giáo khoa chuyên hóa thì lượng bài luyện tập còn ít; nếu căn cứ vào các tài liệu về đề thi Olympic quốc tế hàng năm đã được xuất bản thì có nhiều bài tập đề cập đến nhưng kiến thức ngoài chương trình quá xa. Một số tài liệu không khớp nhau về kiến thức mà khi tham khảo các GV trực tiếp bồi dưỡng HSG không lý giải được.

- Không xác định được giới hạn của các kiến thức cần giảng dạy cho HS sao cho hợp lý vì đôi lúc đề thi đề cập kiến thức quá rộng.

- Chương trình HH THPT mang tính chất định lượng trên cơ sở định tính.

Trước tình hình đó các đề thi HSG ở cấp tỉnh bắt buộc phải đề cập đến những nội dung có những đặc điểm trên và việc tuyển chọn khó có thể chính xác được, đồng thời để được tuyển chọn HS phải mất một thời gian rèn luyện theo hướng trên và sau đó cũng có những HS không điều chỉnh được quan điểm tư duy của mình dẫn đến tình trạng mất nhiều thời gian học mà hiệu quả không cao.

- Thời gian thực hiện bồi dưỡng HSG của các trường còn nhiều hạn chế. Trang thiết bị, các loại máy móc còn thiếu, nhất là đối với bộ môn HH.

- Kinh phí dành cho bồi dưỡng theo quy định của nhà nước còn quá thấp. Chế độ chính sách ưu tiên cho HS đạt giải chưa ổn định.

1.2.5. Nội dung và một số biện pháp phát hiện học sinh có thể trở thành học sinh giỏi hóa học

1.2.5.1. Yêu cầu chung

- Làm rõ mức độ nắm vững một cách đầy đủ chính xác kiến thức, kĩ năng, kĩ xảo theo chuẩn kiến thức kĩ năng của chương trình và sách giáo khoa. Muốn vậy phải kiểm tra HS ở nhiều phần của chương trình, kiểm tra cả kiến thức lý thuyết, bài tập và thực hành. Linh hoạt thay đổi một vài phần trong chương trình, nhằm mục đích đo khả năng tiếp thu của mỗi HS trong lớp và việc giảng dạy lý thuyết là một quá trình trang bị cho HS vốn kiến thức tối thiểu trên cơ sở đó mới phát hiện được năng lực sẵn có của một vài HS thông qua các câu hỏi củng cố, nghiên cứu, các lời phát biểu và các bài luyện tập.

- Làm rõ trình độ nhận thức và mức độ tư duy của từng HS bằng nhiều biện pháp và nhiều tình huống. GV cần tạo ra các tình huống có vấn đề để đo mức độ tư duy của từng HS. Đặc biệt đánh giá khả năng vận dụng kiến thức một cách linh hoạt, sáng tạo.

- Cần chú ý đến logic chương trình và để phát hiện năng lực của HS cần đề cập các học thuyết, định luật cơ bản sâu sắc ngay từ đầu. Khi dạy về HHHC thì nên theo trình tự từ cấu hình, cấu dạng đến các loại đồng phân (đồng phân cấu tạo, đồng phân hình học, đồng phân quang học) đến các loại hiệu ứng trong HHHC. Giảng dạy các bài về andehit, ancol, axit cacboxylic, ... cần kết hợp các kiến thức về ô

niêm và bảo vệ môi trường, về tác hại của các chất trên đến sức khỏe và đời sống con người.

1.2.5.2. Một số bài tập đáp ứng các yêu cầu phát hiện học sinh giỏi hóa học

a) Dạng bài phát hiện năng lực tiếp thu kiến thức

- **Ví dụ 1:** Hidrocacbon ứng với công thức phân tử (CTPT) C_4H_8 có sáu đồng phân (ĐP) A, B, C, D, E, F. Biết A, B, C và D làm nhạt màu brom nhanh chóng (ngay cả trong bóng tối), trong khi E làm mất màu brom chậm và cần đun nóng, còn F không làm nhạt màu brom; các sản phẩm từ các phản ứng (PU) của B và C với brom là đồng phân lập thể (ĐPLT) của nhau; A, B, C đều cho sản phẩm giống hệt nhau khi PU với H_2 (Ni, đun nóng); C có nhiệt độ sôi (t^0s) cao hơn B. Xác định công thức cấu tạo (CTCT) từng ĐP.

Phân tích: Kiến thức liên quan: anken, xicloankan, điều kiện có đồng phân hình học (ĐPHH), t^0s , các phản ứng hóa học (PUHH) liên quan đến Br_2 , H_2 , ... Ví dụ này giúp phát hiện năng lực tiếp thu kiến thức của HS.

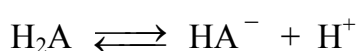
+ Điểm khó thứ nhất là HS không viết đủ 6 ĐP, các em thường viết thiếu 2 ĐP mạch vòng nhưng thường thiếu nhất là 2 ĐPHH.

+ Điểm khó thứ hai là các hợp chất có liên kết π kém bền có thể làm mất màu brom, đối với xicloankan thì chỉ có vòng ba cạnh mới làm mất màu brom nhưng chậm, vòng bốn cạnh trở đi không làm mất màu brom.

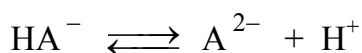
+ Điểm khó thứ ba là HS không so sánh được t^0s của các ĐPHH *cis/trans* nên không xác định được B và C.

Đây là ví dụ tổng hợp nhiều kiến thức đòi hỏi các em phải nắm vững, vận dụng nhiều kiến thức mới giải quyết được.

- **Ví dụ 2:** Cho ba axit hai chức H_2CO_3 (1); $HOOC-COOH$ (2); $HOOC-CH_2-CH_2-COOH$ (3). Chức axit đầu mạnh hơn axit thứ hai. Chọn axit có $\frac{K_{a1}}{K_{a2}}$ nhỏ nhất và $\frac{K_{a1}}{K_{a2}}$ lớn nhất. Cho biết K_{a1} và K_{a2} lần lượt là hằng số axit của chức axit thứ nhất và chức axit thứ hai.



$$K_{a1} = \frac{[\text{HA}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{A}]}$$



$$K_{a2} = \frac{[\text{A}^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HA}^-]}$$

Phân tích: Kiến thức liên quan: axit đa chức, độ mạnh yếu của các chức axit, khi nào thì tỉ lệ các hằng số cân bằng của từng chức axit lớn nhất, nhỏ nhất; cơ sở so sánh tính axit, các yếu tố ảnh hưởng đến độ bền của các liên kết O-H , ... Qua ví dụ này giúp phát hiện năng lực tiếp thu và vận dụng kiến thức của HS.

+ Điểm khó thứ nhất là độ mạnh yếu của từng chức axit trong cùng một axit. Độ mạnh yếu trên được giải thích như thế nào.

+ Điểm khó thứ hai là dựa vào yếu tố nào để so sánh tính axit. Khi nào thì $\frac{K_{a1}}{K_{a2}}$ nhỏ nhất hoặc lớn nhất. Lúc đó nguyên tử H của chức axit thứ hai càng ở gần

hay xa điện tích âm thì $\frac{K_{a1}}{K_{a2}}$ chênh lệch nhau ít nhất hoặc nhiều nhất.

b) Bài luyện tập phát hiện khả năng suy luận logic, biện luận

- **Ví dụ 1:** Thủy phân hoàn toàn 0,74 gam một hỗn hợp este của hai axit cacboxylic đơn chức cần 7 gam dung dịch KOH 8%. Khi đun nóng hỗn hợp các este trên với H_2SO_4 80% được khí X. Làm lạnh X, đưa về t^0 thường và đem cân, sau đó cho khí lội từ từ qua dung dịch brom dư thì thấy khối lượng khí giảm $\frac{1}{3}$, trong đó khối lượng riêng của khí gần như không đổi. Xác định CTCT hai este.

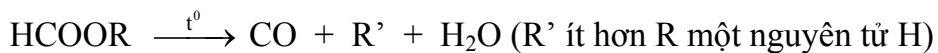
Phân tích: Một số kiến thức khó của ví dụ

+ Điểm khó thứ nhất là đề chưa cho hai este là ĐP hay đồng đẳng. Vì vậy cần phải biện luận hai trường hợp. Trường hợp thứ nhất: hai este ĐP (phân tử khối trung bình = 74 đvC) nên hai este là HCOOC_2H_5 và $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$. Dựa vào các kiến thức liên quan khác ta thấy trường hợp này vô lí. Trường hợp thứ hai: hai este không phải ĐP, như vậy một trong hai este là HCOOCH_3 .

+ Điểm khó thứ hai là đun nóng este với H_2SO_4 đặc thu được khí. Khí đó là

khí gì. Ở đây HS cần nắm kiến thức là chỉ có este của axit fomic khi đun nóng tạo khí CO. Ngoài khí CO còn có khí làm mất màu brom, vậy khí đó phải có liên kết π .

+ Điểm khó thứ ba là khí làm mất màu brom là khí gì. Do PU' nào tạo ra. Khối lượng riêng của khí gần như không đổi cho phép ta kết luận điều gì.



+ Điểm khó thứ tư là khi xác định được khí C_2H_4 thì HS cần biện luận xem khí này là từ gốc C_2H_5- của este HCOOC_2H_5 tạo ra hay gốc C_2H_5- của một este khác tạo ra. Để giải quyết điều này HS cần dựa vào lượng khí đã giảm để biện luận.

Tóm lại qua ví dụ trên giúp phát hiện khả năng suy luận logic, biện luận của HS.

- **Ví dụ 2:** Hỗn hợp khí G gồm hai hidrocarbon X, Y mạch hở, được lấy theo tỉ lệ mol 2 : 1 (hidrocarbon có nguyên tử H ở liên kết ba và có phân tử khối nhỏ hơn chiếm thể tích lớn hơn), số liên kết π trong hai hidrocarbon không được vượt quá 2. Cho 20,1 gam X tác dụng hết với lượng dư dung dịch AgNO_3 trong NH_3 thu được 84,3 gam kết tủa vàng nhạt. Xác định CTCT của hai hidrocarbon.

Phân tích: Một số kiến thức khó của ví dụ trên

+ Điểm khó thứ nhất là đề chưa cho hai hidrocarbon trên có quan hệ với nhau như thế nào (ĐP, đồng đẳng, ...).

+ Điểm khó thứ hai là một trong hai hidrocarbon là ank-1-in, vậy hidrocarbon còn lại là hidrocarbon nào, có tham gia PU' với dung dịch AgNO_3 trong NH_3 hay không.

+ Điểm khó thứ ba là ank-1-in đó có một hay hai nguyên tử H ở liên kết ba, tức là có C_2H_2 hay không.

+ Điểm khó thứ tư là cần chia bài toán làm mấy trường hợp, đó là những trường hợp nào. Căn cứ vào các điều kiện đề bài ta thấy cần chia bài toán làm bốn trường hợp: X là C_2H_2 , Y không có H ở liên kết ba; X là C_2H_2 , Y có H ở liên kết ba; X chỉ có một nguyên tử H ở liên kết ba, còn Y không có; X và Y đều có một nguyên tử H ở liên kết ba.

Tóm lại đây là ví dụ hay, qua ví dụ này rèn luyện tốt năng lực suy luận logic,

biện luận của HS.

c) Năng lực kiểm chứng

- **Ví dụ 1:** Khi cho clo tác dụng với isopentan có chiếu sáng thu được hỗn hợp các sản phẩm sau: 30% 1-clo-2-metylbutan; 15% 1-clo-3-metylbutan; 33% 2-clo-3-metylbutan và 22% 2-clo-2-metylbutan. Hãy chứng minh PU' tương đối của các nguyên tử hydro ở nguyên tử cacbon bậc III dễ nhất và cacbon bậc I khó nhất.

Phân tích: Một số điểm khó của ví dụ

+ Điểm khó thứ nhất là cần xác định xem có bao nhiêu hợp chất chứa nguyên tử H ở cacbon bậc I, bậc II, bậc III. Từ đó cần xác định số nguyên tử H bậc I, bậc II, bậc III.

+ Điểm khó thứ hai là dựa vào công thức nào để tính phần trăm các sản phẩm thế.

$$\% \text{ sản phẩm thế bậc } x = \frac{\sum \% \text{ các sản phẩm thế ứng với bậc } x}{\text{số nguyên tử H có bậc } x \text{ trong mỗi chất}}$$

Từ công thức trên HS có thể kiểm chứng lại tính đúng đắn giữa lý thuyết và thực nghiệm.

- **Ví dụ 2:** Hãy chứng minh các dạng tồn tại chủ yếu của glyxin phụ thuộc vào pH.

Phân tích:

+ Điều lưu ý thứ nhất là HS cần nắm lại dạng tồn tại chủ yếu của amino axit nói chung, của glyxin nói riêng. Glyxin tồn tại chủ yếu ở dạng ion lưỡng cực $\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{COO}^-$.

+ Điều lưu ý thứ hai là ứng với các môi trường axit, bazơ thì dạng ion lưỡng cực sẽ thay đổi như thế nào. Lúc đó glyxin tồn tại chủ yếu dạng nào. Để xác định được các dạng tồn tại đúng HS cần nắm các yếu tố về chuyển dịch cân bằng hóa học, cụ thể là yếu tố nồng độ.

d) Năng lực lao động sáng tạo, luôn tìm con đường đi đến kết quả là con đường ngắn nhất

- **Ví dụ 1:** Hỗn hợp lỏng gồm ancol etylic và hai hidrocarbon đồng đẳng liên

tiếp. Nếu cho $\frac{1}{2}$ hỗn hợp trên bay hơi thì thu được thể tích hơi đúng bằng thể tích của 1,32 gam CO_2 (đo cùng điều kiện). Khi đốt cháy $\frac{1}{2}$ hỗn hợp trên cần 6,552 lít O_2 (đktc), sản phẩm thu được cho qua bình một đựng H_2SO_4 đặc dư, rồi qua bình hai đựng $\text{Ba}(\text{OH})_2$ dư thì ở bình hai có 36,9375 gam kết tủa tách ra. Xác định CTPT của hai hidrocacbon.

Phân tích: Một số kiến thức khó của ví dụ

+ Điểm khó thứ nhất là các HS chưa xác định được hai hidrocacbon thuộc dãy đồng đẳng nào nên thông thường các em thường sử dụng cách giải là đặt ẩn, lập hệ phương trình đại số để giải. Cụ thể sẽ có bốn ẩn ứng với ba phương trình đại số nên việc giải gặp nhiều khó khăn, tốn nhiều thời gian. Nếu suy nghĩ để tìm cách giải đơn giản, ngắn gọn hơn thì HS gặp các khó khăn tiếp theo sau:

+ Điểm khó thứ hai làm thế nào để xác định nhanh dãy đồng đẳng của hai hidrocacbon. Ta thấy đối với ancol etylic thì trong PU' đốt cháy ta có $\frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{CO}_2}} = 1,5$.

Theo đề $\frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{CO}_2}} > 1,5$ nên hai hidrocacbon thuộc dãy đồng đẳng ankan. Nếu có được điều này HS sẽ nhanh chóng tìm được công thức hai ankan.

Ví dụ trên giúp rèn luyện ở các em năng lực tư duy, tìm con đường đi đến kết quả nhanh nhất.

- **Ví dụ 2:** Cho m gam hỗn hợp X gồm hai ancol no, đơn chức, mạch hở, kế tiếp nhau trong dãy đồng đẳng tác dụng với CuO dư, nung nóng, thu được một hỗn hợp rắn Z và một hỗn hợp hơi Y (có tỉ khối hơi so với H_2 là 13,75). Cho toàn bộ Y PU' với một lượng dư dung dịch AgNO_3 trong NH_3 đun nóng, thu được 64,8 gam Ag. Xác định giá trị của m, biết các PU' xảy ra hoàn toàn.

Phân tích: Một số kiến thức khó của ví dụ

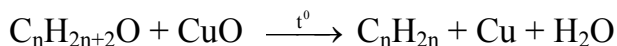
+ Điểm khó thứ nhất là các ancol có bậc khác nhau khi oxi hóa sẽ cho các loại sản phẩm khác nhau: ancol bậc I cho cho andehit, bậc II, III không cho andehit.

Vì vậy cần biện luận nhiều trường hợp.

+ Điểm khó thứ hai là HS không xác định được hỗn hợp hơi gồm những chất nào. Chắc chắn có andehit, hơi nước nhưng chưa biết có xeton, ancol bậc III hay không.

+ Điểm khó thứ ba là sản phẩm oxi hóa có PU trắng bạc nên một trong hai ancol trên là ancol bậc I. Tuy nhiên kiến thức khó ở đây là ancol bậc I này có tạo HCHO (tạo 4Ag) hay không. Như vậy lại phải biện luận thêm các trường hợp xảy ra. Có thể có các trường hợp sau: trường hợp 1: hỗn hợp gồm CH₃OH và C₂H₅OH; trường hợp 2: ancol bậc I (khác CH₃OH) ancol còn lại không phải ancol bậc I; trường hợp 3: ancol thứ nhất là ancol bậc I (khác CH₃OH), ancol còn lại là ancol bậc I. Ứng với mỗi trường hợp nếu không có cách nhìn sáng suốt thì việc giải càng thêm tốn nhiều thời gian.

Nếu một HS thông minh thì các em nhìn nhận bài toán như sau: ancol bậc III không bị oxi hóa, còn ancol bậc I hoặc II thì dù sản phẩm là andehit hay xeton thì đều có chung công thức dạng C_nH_{2n}O. Vì vậy PU hóa học có thể đơn giản như sau:



Vậy hỗn hợp hơi gồm C_nH_{2n} và H₂O với số mol bằng nhau. Dựa vào phân tử khối trung bình tính được n = 1,5. Vậy hai ancol là CH₃OH (x mol) và C₂H₅OH (y

mol). Ta có hệ sau $4x + 2y = 0,6$ và $\frac{x+2y}{x+y} = 1,5$

$$\Rightarrow x = y = 0,1 \Rightarrow m = 7,8 \text{ gam.}$$

TIỂU KẾT CHƯƠNG 1

Trong chương này chúng tôi đã trình bày:

- Tổng quan về vấn đề bồi dưỡng HSG trên thế giới và Việt Nam gồm các phần: quan niệm của thế giới về giáo dục HSG; khái niệm HSG; mục tiêu dạy HSG; PP và các hình thức giáo dục, đánh giá HSG; tổng quan về vấn đề nghiên cứu.
- Giới thiệu khái quát về quá trình hình thành, phát triển của hệ thống trường THPT chuyên, trường năng khiếu tại Việt Nam. Công tác tổ chức thi, thời gian thi và kết quả đạt được của một số tỉnh, thành phố trong các kì thi HSG quốc gia thời gian gần đây. Giới thiệu về đối tượng tham gia, số lượng thí sinh dự; một số ưu tiên dành cho HSG quốc gia, HS thi Olympic quốc tế; những thay đổi trong kì thi HSG quốc gia từ năm 2007 đến nay. Sơ lược về kì thi tuyển chọn đội tuyển thi Olympic quốc tế của Việt Nam, kết quả đạt được của các đội tuyển Olympic quốc tế Việt Nam trong thời gian gần đây.
- Nêu được các vấn đề liên quan đến HSGHH như: khái niệm HSGHH; những phẩm chất và năng lực quan trọng nhất của một HSGHH cần bồi dưỡng và phát triển (năng lực tiếp thu kiến thức, năng lực suy luận logic, năng lực đặc biệt, năng lực lao động sáng tạo, năng lực kiểm chứng, năng lực thực hành, năng lực vận dụng kiến thức giải quyết các vấn đề thực tiễn); những kĩ năng cần thiết của GV khi bồi dưỡng HSGHH; thực trạng của công tác bồi dưỡng HSGHH ở trường THPT hiện nay; nội dung và một số biện pháp phát hiện HS có thể trở thành HSGHH; soạn thảo và lựa chọn một số bài luyện tập đáp ứng các yêu cầu về phát hiện HS có thể trở thành HSGHH.

Chương 2: HỆ THỐNG LÝ THUYẾT, BÀI TẬP HÓA HỌC HỮU CƠ VÀ PHƯƠNG PHÁP SỬ DỤNG TRONG VIỆC BỒI DƯỠNG HỌC SINH GIỎI

2.1. Các chuyên đề hóa học hữu cơ

- Trên cơ sở phân tích, tìm hiểu các nội dung quan trọng, phổ biến, thường đề cập trong các đề thi HSGHH quốc gia, thi Olympic quốc tế chúng tôi đã quyết định lựa chọn và đưa ra một số chuyên đề trọng tâm về HHHC. Phần lớn các đề thi HSGHH quốc gia, thi Olympic quốc tế thường đề cập đến các nội dung của HHHC như cấu hình, cấu dạng của HCHC; cấu trúc và tính chất vật lý; đồng phân; xác định cấu trúc phân tử của HCHC dựa vào các tính chất; cơ chế PU; tổng hợp hữu cơ; ... Các phần trên thường gắn liền với các HCHC quen thuộc như este; cacbohidrat; peptit, protein; vitamin; ... Vì vậy cần đưa ra HTLT và BTHH đa dạng, phong phú từ cơ bản đến chuyên sâu để bồi dưỡng HSG có đủ kiến thức tham gia các kì thi HSGHH quốc gia, thi Olympic quốc tế.

- Để xây dựng các chuyên đề của HCHC chúng tôi đã dựa trên các tài liệu của các tác giả Trần Quốc Sơn, Đỗ Đình Răng, Thái Doãn Tĩnh, Ngô Thị Thuận, Lê Huy Bắc, Đặng Đình Bạch, Nguyễn Văn Tòng, Nguyễn Trọng Thọ, ... Qua tài liệu của các tác giả trên chúng tôi đã tìm hiểu, phân tích, kết hợp với kinh nghiệm giảng dạy của bản thân, chúng tôi đã đưa ra HTLT và BTHH phù hợp với nội dung và chương trình bồi dưỡng HSGHH THPT. Các chuyên đề được xây dựng một cách cô đọng, ngắn gọn. Mỗi chuyên đề chỉ đề cập đến các nội dung trọng tâm, thường gặp trong các đề thi HSG quốc gia, thi Olympic quốc tế; các nội dung đơn giản đã trình bày trong tài liệu giáo khoa chuyên hóa sẽ không trình bày lại. Về BTHH chỉ đưa ra các bài tập trọng tâm, đặc trưng cho mỗi chuyên đề, các bài tập có tính chất vận dụng, tổng hợp được đưa riêng trong phần phụ lục và đĩa CD.

- Về số lượng chuyên đề, chúng tôi đã xây dựng được 10 chuyên đề có tính chất tổng quát toàn bộ chương trình HCHC. Cấu trúc chung của mỗi chuyên đề đều

gồm 4 phần:

+ Mục tiêu của chuyên đề: Trong phần này chúng tôi trình bày các phần về kiến thức; kỹ năng; PP nhận thức.

+ Hệ thống lý thuyết cơ bản: Trong phần này chúng tôi trình bày những nét đặc trưng, những kiến thức quan trọng mà HS cần nắm vững để vận dụng giải quyết các vấn đề liên quan. Đây là điểm mới của luận văn, bởi phần này khó khăn, cần đầu tư nhiều thời gian so với bài tập vận dụng. Thông qua HTLT này HS có thể tự đọc trước ở nhà hoặc các em sẽ trao đổi, thảo luận với nhau những vấn đề khó, trọng tâm; GV sẽ tổng kết, nhận xét. Qua đó, GV có nhiều thời gian hơn để tập trung cho các em làm bài tập vận dụng.

+ Phương pháp sử dụng chuyên đề: Đây cũng là điểm nổi bật của từng chuyên đề. Xây dựng HTLT, BTHH thì phải đề ra các PP sử dụng hợp lý. Trong mỗi chuyên đề chúng tôi đều đưa ra các PP sử dụng. Cụ thể, phần nào GV nên để cho các em tự đọc, tự thảo luận; phần nào GV cần dạy cho các em, cần lưu ý cho các em ở những điểm nào. Qua từng nội dung lý thuyết đó GV nên lồng ghép những bài tập vận dụng nào để các em hiểu sâu vấn đề hơn.

+ Bài tập vận dụng: Có lẽ đây là điểm nổi bật nhất của mỗi chuyên đề. Đối tượng dạy học là HS tham dự các kì thi HSG quốc gia, quốc tế nên đối với các em cần phải có hệ thống BTHH thật đa dạng, phong phú, nội dung chuẩn xác, có độ khó nhất định để các em rèn luyện. Chính vì vậy hệ thống BTHH được đặt lên hàng đầu. Trong mỗi chuyên đề chúng tôi đã xây dựng từ 10 đến 20 bài tập với đầy đủ các dạng, từ đơn giản đến phức tạp. Hướng dẫn giải hoặc gợi ý của mỗi bài tập đều được đưa vào phụ lục của luận văn hoặc đĩa CD.

2.1.1. Chuyên đề 1: Cấu hình, cấu dạng của hợp chất hữu cơ

(Thời lượng: 8 tiết)

2.1.1.1. Mục tiêu của chuyên đề

a) Kiến thức

- HS nắm được các khái niệm cơ bản về cấu tạo HH, cấu hình, cấu dạng, cấu trúc của hợp chất hữu cơ (HCHC).

- Các loại công thức biểu diễn cấu trúc không gian HCHC như công thức Niumen, công thức phối cảnh, công thức Fisor. Cách chuyển đổi giữa các loại công thức trên.

- Nắm được các loại cấu dạng bền của một số HCHC quen thuộc, đặc biệt là các loại cấu dạng của hợp chất xiclohexan.

- Đối với xiclohexan phải hiểu được các loại cấu dạng thuyền, ghế, các loại liên kết biên, liên kết trục, dạng nào bền, kém bền.

b) Kỹ năng

- Rèn kỹ năng viết cấu dạng của HCHC, đặc biệt là cấu dạng của hợp chất xiclohexan.

- Rèn kỹ năng viết và chuyển đổi linh hoạt giữa các loại công thức biểu diễn cấu trúc không gian HCHC.

- Rèn cho HS làm các bài tập về so sánh, giải thích độ bền cũng như tìm mối quan hệ giữa các loại cấu dạng.

c) Phương pháp nhận thức

- Rèn đức tính cẩn thận, tỉ mỉ.

- Có được hiểu biết khoa học đúng đắn, cách nhìn sâu rộng về sự tồn tại của các HCHC trong tự nhiên.

2.1.1.2. Hệ thống lý thuyết cơ bản

a) Một số khái niệm cơ bản

- Cấu tạo hóa học: Cấu tạo HH cho biết thành phần nguyên tố của phân tử, trật tự liên kết và các kiểu liên kết HH giữa các nguyên tử trong phân tử. Sự khác nhau về cấu tạo HH làm xuất hiện ĐPCT.

- Cấu hình: Ngoài ý nghĩa về công thức HH, cấu hình còn cho biết sự phân bố của các nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử trong không gian xung quanh một trung tâm hay hệ trung tâm nhất định nào đó. Sự khác nhau về cấu hình phân tử dẫn đến ĐP cấu hình (gồm ĐPHH và đồng phân quang học (ĐPQH)).

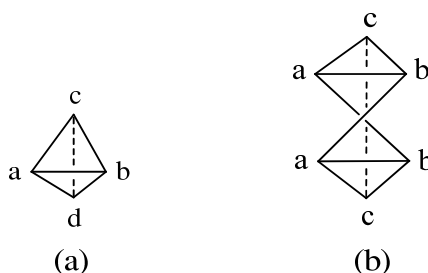
- Cấu dạng: Cấu dạng là những dạng cấu trúc không gian sinh ra do sự quay một nhóm nguyên tử này đối với một nhóm nguyên tử khác xung quanh liên kết

đơn giữa chúng mà không làm đứt liên kết đó. Một phân tử có thể có vô vàn cấu dạng khác nhau, tuy nhiên chỉ có một cấu dạng bền. Có thể xem những cấu dạng bền của một chất là đồng phân cấu dạng của nhau, mặc dù nhiều khi ta không thể tách riêng chúng ra vì chúng luôn luôn chuyển hóa lẫn nhau theo một cân bằng nào đó. Để biểu diễn cấu dạng người ta dùng công thức phối cảnh hoặc công thức Niumen.

- **Cấu trúc:** Cấu trúc là khái niệm tổng quát bao trùm cả cấu tạo, cấu hình, cấu dạng và cả cấu trúc electron, ... Xét cấu trúc của phân tử là xét một vài hay tất cả các yếu tố trên.

b) Các công thức biểu diễn cấu trúc không gian

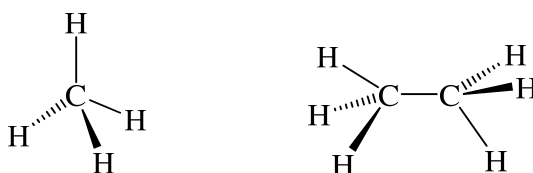
- Công thức tứ diện: Đối với phân tử có một nguyên tử cacbon bất đối xứng dạng Cabcd, cấu trúc không gian dạng tứ diện hình 2.1.(a); đối với phân tử có hai nguyên tử cacbon bất đối xứng dạng Cabc–Cacb, cấu trúc không gian dạng tứ diện hình 2.1.(b):



Hình 2.1. Một số loại công thức tứ diện

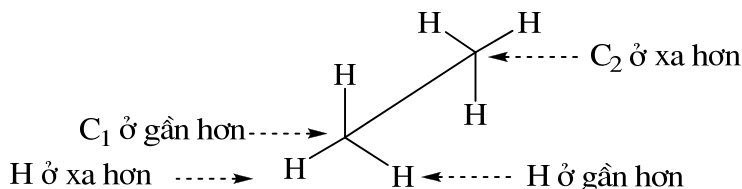
- Công thức phối cảnh: Có 2 cách biểu diễn công thức phối cảnh

+ Công thức phối cảnh mô tả phân tử trong không gian ba chiều được quy ước như sau: các nét gạch thường biểu diễn liên kết trên mặt phẳng giấy; các nét gạch đứt biểu diễn liên kết hướng ra xa (ra sau mặt phẳng giấy); các nét gạch đậm biểu diễn liên kết hướng lại gần (về trước mặt phẳng giấy). Ví dụ CH_4 và C_2H_6 :



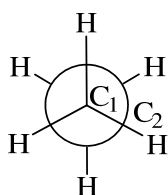
+ Công thức phối cảnh được biểu diễn theo Sawhorse, phân tử được nhìn

chéch từ bên phải, nguyên tử C được hình dung ở giao điểm của các liên kết, còn chính liên kết C–C được mô tả bằng một đường chéo từ trái sang phải và xa dần người quan sát. Tại mỗi nguyên tử cacbon, ngoài liên kết C–C (đường chéo), liên kết bên phải là liên kết hướng về gần người quan sát, liên kết bên trái hướng ra xa, còn liên kết thẳng đứng ở trên mặt phẳng ở giữa.



- Công thức Niumen: Phân tử được nhìn theo dọc liên kết giữa hai nguyên tử trung tâm (thường C–C), dùng một vòng tròn để biểu thị các nguyên tử đó. Ba nguyên tử gặp nhau ở trung tâm của vòng tròn và tạo nên những góc 120^0 là của nguyên tử cacbon thứ nhất (gần người quan sát), còn ba liên kết biểu thị bằng những nét gạch chỉ tới chu vi của vòng tròn thì thuộc về nguyên tử cacbon thứ hai (xa người quan sát).

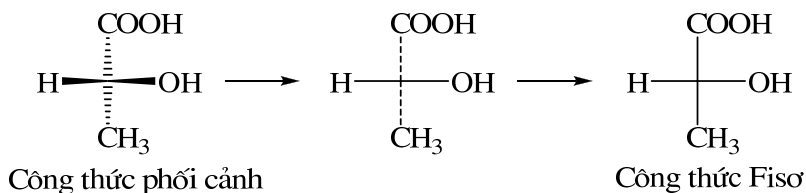
Khi nhìn phân tử C_2H_6 theo trục C_1-C_2 ta thấy C_1 ở gần người quan sát có ba liên kết C–H tạo nên những góc 120^0 (trên mặt phẳng giấy); nguyên tử C_2 (bị cấu hình electron khuất bởi C_1) cũng có 3 liên kết C–H coi như xuất phát từ tâm vòng tròn nhưng chỉ lộ ra từ chu vi.



- Công thức Fisor: Dùng để chiếu phân tử lên mặt phẳng giấy.

+ Quy ước: Các liên kết hướng về phía người quan sát ở trên một mặt phẳng nằm ngang (thẳng góc với mặt phẳng giấy) và được mô tả bằng đường kẻ ngang trên giấy; các liên kết hướng về phía xa thì nằm trên mặt phẳng đứng (thẳng góc với mặt phẳng giấy và mặt phẳng nằm ngang ở trên) và được mô tả bằng đường thẳng đứng; đường thẳng đứng ứng với mạch chính của phân tử với nguyên tử cacbon có số oxi hóa cao hơn ở phía trên; các nhóm thế trên đường kẻ ngang thường là nhóm

chức; giao điểm của đường kẻ ngang và đường kẻ đứng là vị trí của cacbon.

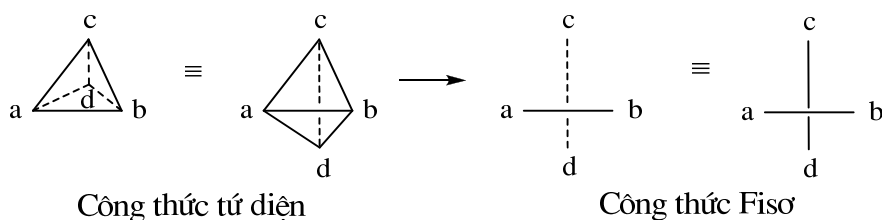


+ Chỉ được xoay công thức Fisor 180° trong mặt phẳng giấy. Nếu xoay 90° trong mặt phẳng hoặc 180° ra ngoài mặt phẳng sẽ dẫn đến công thức chất đối quang.

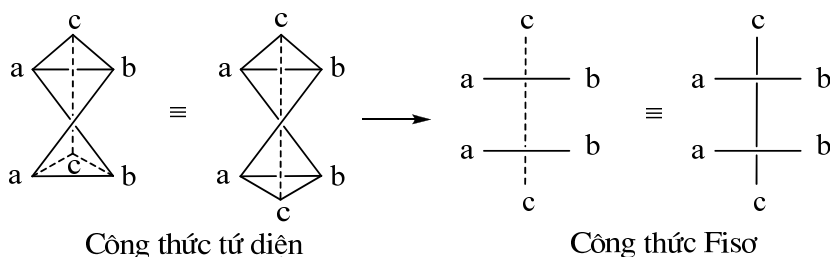
- Sự chuyển đổi giữa các loại công thức

+ Chuyển công thức tứ diện sang công thức Fisor: Muốn chuyển công thức tứ diện sang công thức Fisor ta dùng PP chiếu các nhóm nguyên tử của tứ diện lên mặt phẳng giấy. Khi đó cần chú ý là tứ diện phải được phân bố như thế nào để một cạnh nằm ngang của tứ diện ở phía gần người quan sát.

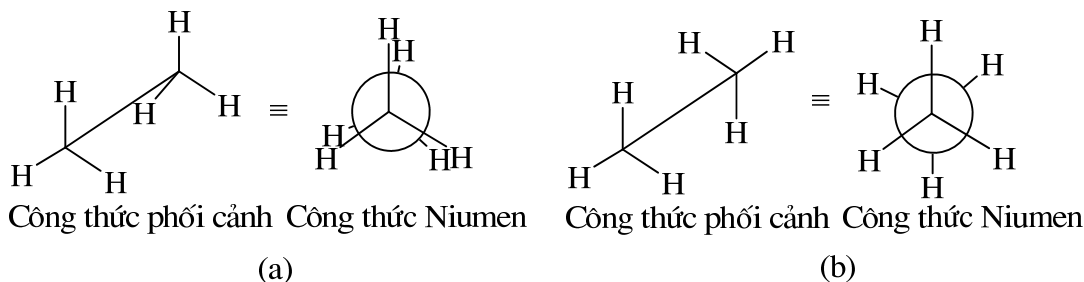
Trường hợp có một nguyên tử cacbon bất đối xứng:



Trường hợp có hai nguyên tử cacbon bất đối xứng:

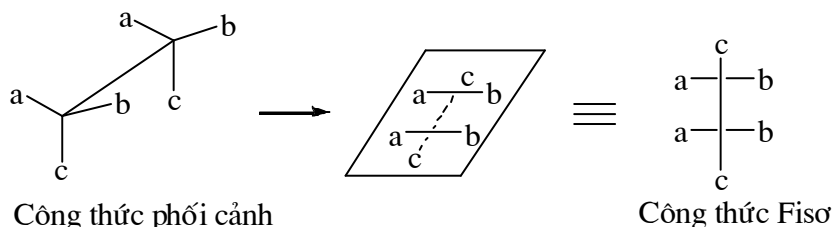


+ Chuyển công thức phối cảnh sang công thức Niumen: Công thức phối cảnh dạng che khuất (hình 2.2.(a)); công thức phối cảnh dạng xen kẽ (hình 2.2.(b)).



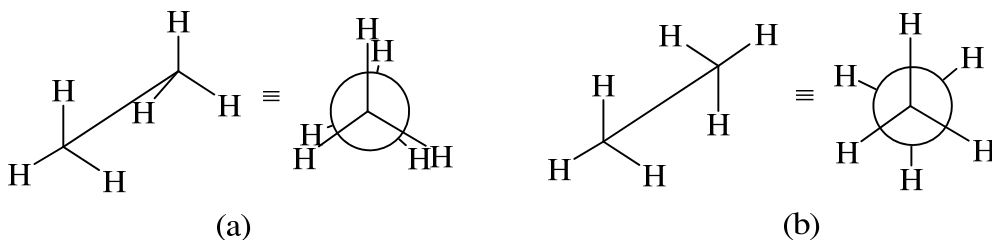
Hình 2.2. Chuyển công thức phối cảnh sang công thức Niumen

+ Chuyển công thức phối cảnh sang công thức Fisor:



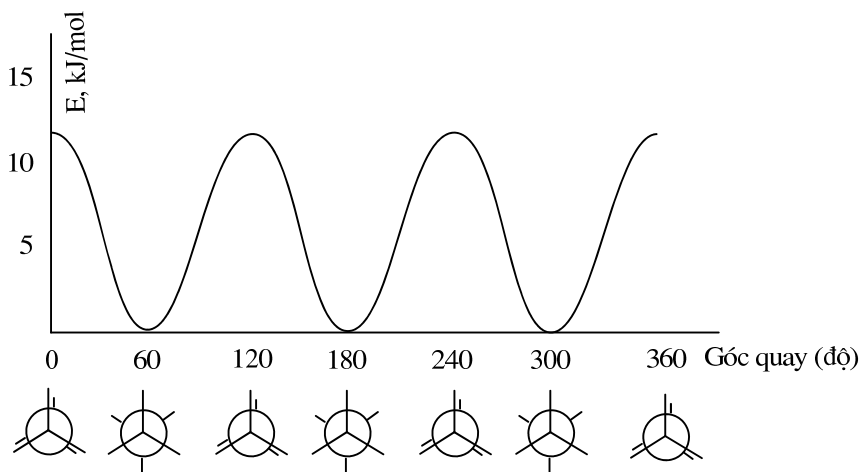
c) Cấu dạng của một số hợp chất quen thuộc

- Cấu dạng của etan: Liên kết C–C trong etan được hình thành do sự xen phủ trục các obitan sp^3 nên mỗi nhóm có thể xoay quanh trục liên kết đó tạo nên vô vàn dạng hình học khác nhau gọi là cấu dạng. Có hai cấu dạng đặc trưng: Cấu dạng che khuất, rất không bền vì các nguyên tử H bị che khuất sẽ đẩy nhau (hình 2.3.(a)); cấu dạng xen kẽ, đây là cấu dạng bền (hình 2.3.(b)).



Hình 2.3. Cấu dạng etan, (a) dạng xen kẽ; (b) dạng che khuất

Etan tồn tại ở dạng bền tức là dạng xen kẽ. Sự chuyển hóa giữa các dạng bền và không bền được mô tả như sau:

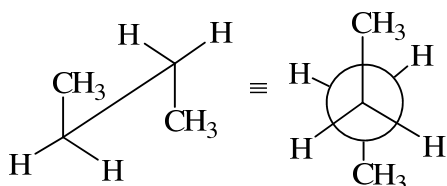


Hình 2.4. Sự biến thiên thể năng và các cấu dạng của etan khi xoay nguyên tử C quanh trục liên kết C–C

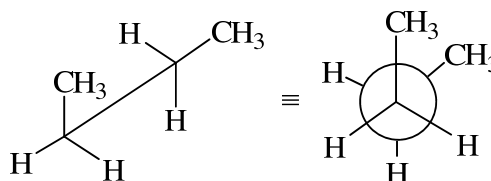
- Cấu dạng của butan:

+ Nếu nhìn phân tử butan theo dọc trục liên kết C_2-C_3 ta cũng có thể thấy vô vàn cấu dạng khác nhau, trong số đó có hai cấu dạng xen kẽ (bền) và hai cấu dạng che khuất (không bền). Butan có các cấu dạng sau:

+ Cấu dạng xen kẽ gồm cấu dạng *anti* (bền nhất) và cấu dạng *syn* (bền).

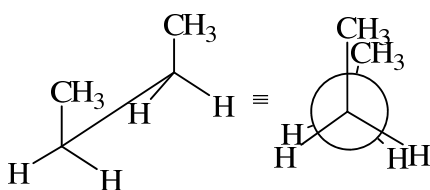


Dạng bền nhất (*anti*)

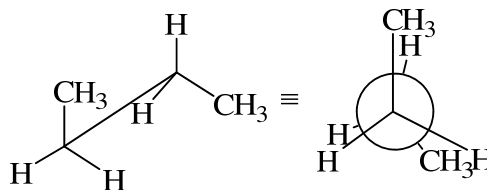


Dạng bền (*syn*)

+ Cấu dạng che khuất gồm cấu dạng che khuất toàn phần (không bền nhất) và cấu dạng che khuất không toàn phần (không bền).



Dạng không bền nhất



Dạng không bền

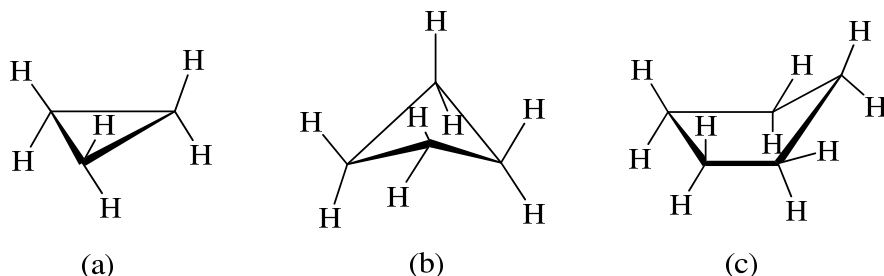
+ Cấu dạng dù bền cũng luôn luôn chuyển hóa lẫn nhau, không thể phân lập từng cấu dạng được.

- Cấu dạng của xiclopropan: Vòng phẳng, góc hóa trị CCC (60°) bị ép nhỏ rất nhiều so với góc hóa trị bình thường của C_{sp^3} ($109^\circ 28'$). Ngoài ra các nguyên tử H ở hai cacbon kề nhau luôn luôn che khuất nhau từng đôi một (tương tự dạng che khuất của etan). Do đó xiclopropan là vòng kém bền nhất. Cấu trúc của xiclopropan như hình quả chuối (hình 2.5.(a)).

- Cấu dạng của xiclobutan: Bốn nguyên tử C không ở trên một mặt phẳng để giảm bớt sự chiếm khuất nhau giữa các nguyên tử H ở hai nguyên tử C kề nhau. Các góc CCC (bằng 88°) cũng bị ép đáng kể so với góc bình thường $109^\circ 28'$. Vì vậy vòng này cũng kém bền có dạng hình tháp cánh bướm (hình 2.5.(b)).

- Cấu dạng của xiclopentan: Xiclopentan nếu phẳng thì có góc CCC bằng 108° (gần bằng góc bình thường). Thực ra có một nguyên tử C chệch ra khỏi mặt phẳng

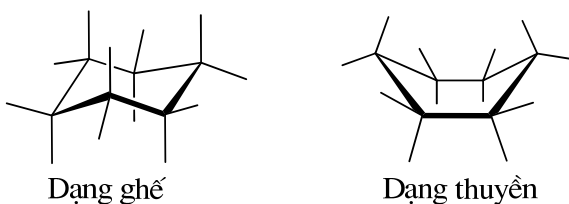
đó để giảm hẳn sự che khuất giữa các nguyên tử H ở hai C kề nhau. Nhờ vậy, xiclopentan có dạng phong bì mở là vòng bền vững (hình 2.5.(c)).



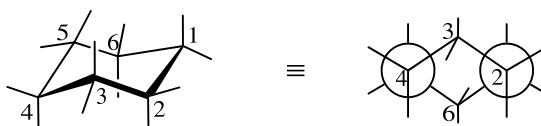
Hình 2.5. Cấu dạng của xiclopropan (a); xiclobutan (b); xiclopentan (c)

- Cấu dạng của xiclohexan: Xiclohexan ở dạng vòng phẳng thì góc CCC phải là 120° (lớn hơn $109^\circ 28'$ đáng kể) và các nguyên tử H sẽ che khuất nhau từng đôi một làm cho vòng kém bền. Để loại trừ hoàn toàn hai yếu tố bất lợi đó, xiclohexan chủ yếu tồn tại ở dạng ghế bền vững. Ở dạng này, ba nguyên tử C_1 , C_2 và C_5 nằm trên một mặt phẳng, còn ba nguyên tử C_3 , C_4 và C_6 nằm trên một mặt phẳng khác, song song với mặt phẳng trên. Có sáu liên kết C–C song song với nhau và thẳng góc với hai mặt phẳng trên, được gọi là các liên kết trục (hay liên kết axial), kí hiệu là a . Sáu liên kết còn lại đều nằm giữa hai mặt phẳng trên và đều hướng ra vùng biên của phân tử nên được gọi là liên kết biên (hay liên kết equatorial), kí hiệu e .

+ Dạng ghế và dạng thuyền của xiclohexan: Người ta cho rằng vòng xiclohexan có thể có một số dạng phẳng khác nhau, điển hình là dạng ghế (kí hiệu bằng chữ C) và dạng thuyền (kí hiệu bằng chữ B):

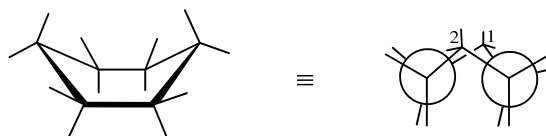


Hai dạng trên góc CCC đều không bị ép lại hoặc trương rộng so với góc bình thường, song dạng ghế là bền, chiếm 99,9% ở điều kiện thường vì tất cả các cặp C–C của vòng đều ở cấu dạng xen kẽ giống butan ở dạng *syn* (theo trục C_2-C_1):



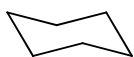
Dạng ghế của xiclohexan

Trong khi đó, ở dạng thuyền chỉ có bốn cặp C–C ở dạng xen kẽ như dạng ghế, còn hai cặp C_2-C_3 và C_5-C_6 ở dạng che khuất (nhìn theo trục C_3-C_2):

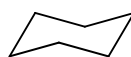


Dạng thuyền của xiclohexan

Có dạng ghế được kí hiệu là C1 và C2:

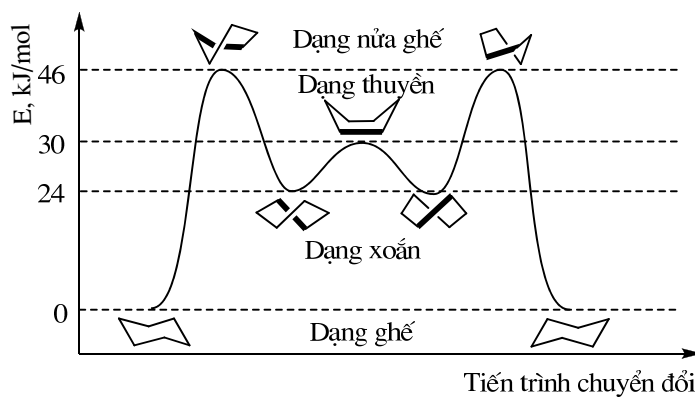


Dạng C1



Dạng C2

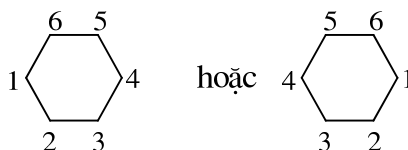
Đối với xiclohexan không có nhóm thế C_6H_{12} , hai dạng C1 và C2 là đồng nhất. Khi chuyển đổi từ dạng C1 sang dạng C2 và ngược lại phải đi qua các dạng không bền khác nhau là nửa ghế (H), xoắn (S) và thuyền (B):



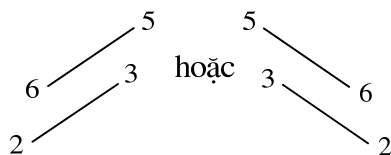
Hình 2.6. Năng lượng tương đối và tiến trình chuyển đổi giữa các cấu dạng của xiclohexan

+ Cách viết cấu dạng ghế của xiclohexan với các liên kết trục và liên kết biên.

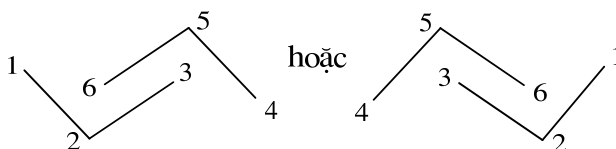
Vòng xiclohexan có thể được đánh số như sau:



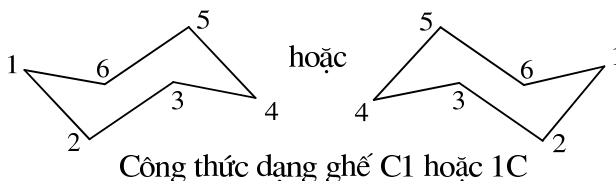
Để chuyển công thức vòng phẳng sang công thức dạng ghế C1 và C2 đầu tiên ta viết hai đường thẳng song song với góc nghiêng hơi nhỏ. Đầu của những đường thẳng này là các nguyên tử cacbon 2, 3, 5, 6.



Từ các nguyên tử cacbon 2 và 5, viết những đường thẳng song song theo hướng đối lập nhau. Đầu của các đường thẳng đó là vị trí của các nguyên tử cacbon 1 và 4.

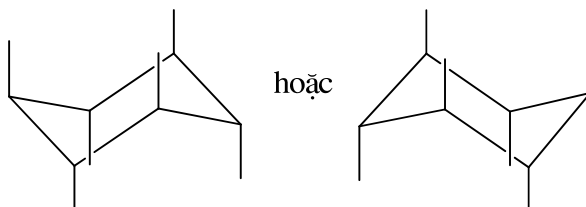


Hoàn thành vòng ở dạng ghế bằng cách viết các đường thẳng nối nguyên tử 1 với nguyên tử 6 và nguyên tử 3 với nguyên tử 4.

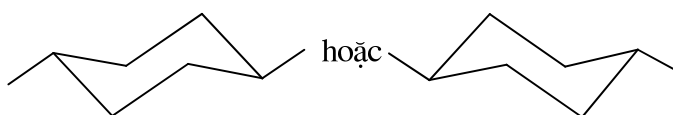


Như vậy, cấu dạng ghế của xiclohexan gồm 3 cặp đường thẳng song song với góc nghiêng khác nhau.

+ Viết các liên kết trục và các liên kết biên: Viết các liên kết trục bằng những đường thẳng đứng, bao gồm 3 đường hướng lên trên xen kẽ với 3 đường hướng xuống dưới:



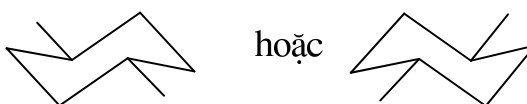
Viết các liên kết biên ở các nguyên tử C₁ và C₄ theo hướng ra xa vòng và ngược chiều nhau, sao cho chúng song song với các liên kết C₂–C₃ và C₅–C₆:



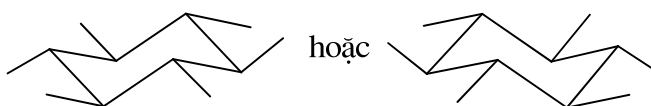
Viết các liên kết biên ở các nguyên tử C_2 và C_5 sao cho chúng song song với các liên kết C_6-C_1 và C_3-C_4 :



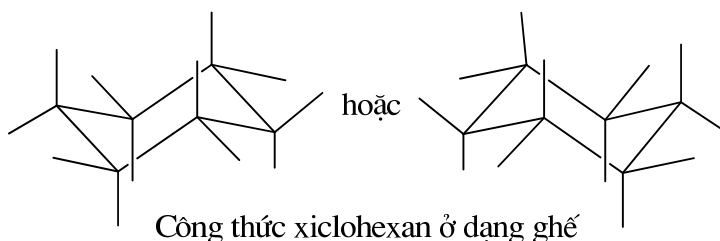
Viết các liên kết biên ở các nguyên tử C_3 và C_6 sao cho chúng song song với các liên kết C_1-C_2 và C_4-C_5 :



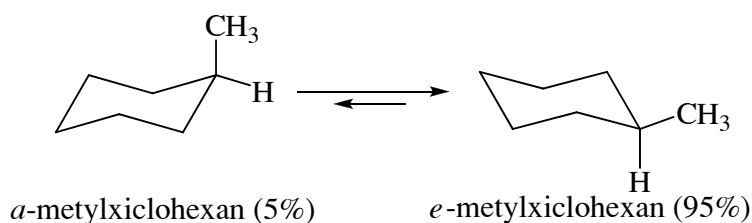
Viết tất cả 6 liên kết biên:



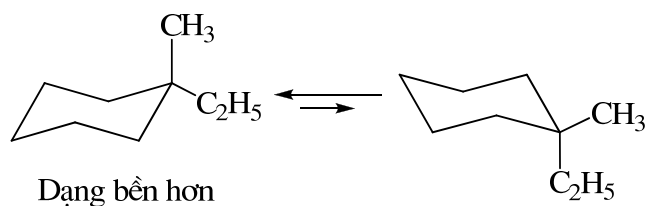
Hoàn thành công thức bằng cách viết tất cả liên kết trục và liên kết biên của dạng ghế:



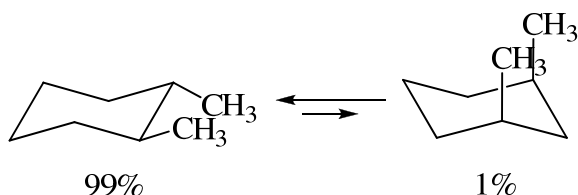
+ Cấu dạng ở dẫn xuất thế của xiclohexan: Dẫn xuất một lần thế $C_6H_{11}X$ có hai dạng a và e tồn tại ở trạng thái cân bằng không thể tách riêng được, dạng e bền hơn dạng a . Ví dụ:



Dẫn xuất 1,1-hai lần thế $C_6H_{10}XY$ có hai cấu dạng ghế, cấu dạng nào có nhóm thế lớn hơn ở vị trí e thì bền hơn:



Các dẫn xuất 1,2–; 1,3–; 1,4–hai lần thế đều có các dạng *cis* và *trans*. Đối với các dẫn xuất 1,2– và 1,4–hai lần thế, dạng *a,a* là *trans*; từ đó suy ra dạng *e,e* cũng là *trans*, còn các dạng *a,e* hoặc *e,a* là *cis*. Đối với các dẫn xuất 1,3–hai lần thế, dạng *a,a* là *cis*, suy ra *e,e* cũng là *cis*, còn *a,e* hoặc *e,a* là *trans*. Nói chung, dạng *e,e* bền hơn dạng *a,a*. Ví dụ *trans*–1,2–dimethylxiclohexan tồn tại chủ yếu ở *e,e*:



2.1.1.3. Phương pháp sử dụng chuyên đề

- GV tổ chức cho HS tự đọc tài liệu trước theo cá nhân, tổ chức thảo luận theo nhóm (3–4 HS/1nhóm). Các nhóm trình bày phần chuẩn bị của mình, những điểm chưa rõ, những thắc mắc (nếu có) của nhóm mình. Các nhóm trao đổi, GV hệ thống kiến thức, giải quyết mọi thắc mắc đảm bảo cho HS đều hiểu và nắm vững vấn đề. GV cần lưu ý và tổ chức cho các em trao đổi, nắm chắc các nội dung sau: phân biệt được các loại công thức biểu diễn cấu trúc không gian; cấu dạng của xiclohexan, cấu dạng bền, kém bền.

- Tổ chức cho HS vận dụng giải quyết BTHH sau:

- + Các công thức biểu diễn cấu trúc không gian của các chất bài số 1, 2 trong chuyên đề 1 của luận văn.
- + Cấu dạng: Bài số 3, 4 trong chuyên đề 1 của luận văn.
- + Hướng dẫn các bài tập còn lại cho HS làm ở nhà hoặc kiểm tra nhanh đánh giá khả năng vận dụng của HS.

2.1.1.4. Bài tập vận dụng

VIẾT CÁC CÔNG THỨC BIỂU DIỄN CẤU TRÚC KHÔNG GIAN

Bài 1. Viết công thức phối cảnh và công thức Fisor của các hợp chất sau:

a) Axit 2R, 3S-2,3-đibrom succinic.

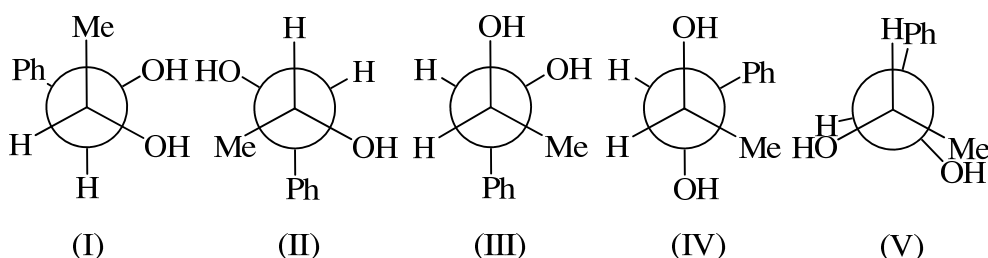
b) 3R, 4R-xetopentozơ $[\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_2\text{COCH}_2\text{OH}]$.

Các hợp chất trên có tính quang hoạt không? Viết ĐP đối quang tương ứng (nếu có).

Bài 2. Viết công thức Niumen và công thức phối cảnh các ĐPQH của hợp chất 2,3-đibrompentan.

CÁC LOẠI CẤU DẠNG, ĐỘ BỀN CẤU DẠNG

Bài 3. Hãy cho biết bản chất, mối quan hệ của các dạng khác nhau dưới đây:



Bài 4. Viết các cấu dạng của xiclohexan-1,2-điol trong các trường hợp sau:

a) Xiclohexan-1,2-điol có liên kết hidro nội phân tử. Trong trường hợp này có những cấu dạng nào phù hợp?

b) Xiclohexan-1,2-điol được tách từ hai đối quang. Hãy chỉ ra cấu dạng duy nhất của nó.

Bài 5. Thực hiện các yêu cầu sau:

a) Xeton α , β không no và β có nhóm thế kiểu $\text{R}-\text{CH}=\text{CHCOCH}_3$ có cấu hình *trans*. Trong trường hợp này chúng có cấu dạng nào?

b) Khi khử hóa xúc tác ankin tương ứng trên kim loại thì ngược lại, sẽ nhận được sản phẩm là hợp chất *cis*. Cấu dạng của xeton không no *cis* có giống với cấu dạng của xeton không no *trans* không?

c) Hiện nay người ta đã điều chế được xeton β , β - hai nhóm thế kiểu $\text{R}-\text{CMe}=\text{CHCOCH}_3$. Cấu dạng nào có xác suất lớn nhất?

d) Hãy xét một số hợp chất có hai nhóm thế, trong đó ở vị trí α có nhóm metyl, ứng với cấu hình *s-trans*. Mô hình nào là chính xác cho các hợp chất ấy?

e) Hãy xác định hóa lập thể của xeton ba nhóm thế.

BÀI TẬP TỔNG HỢP (Xem đĩa CD)

2.1.2. Chuyên đề 2: Đồng phân trong hợp chất hữu cơ

(Thời lượng: 8 tiết)

2.1.2.1. Mục tiêu của chuyên đề

a) Kiến thức

- HS nắm cách phân loại các ĐPCT, ĐPLT.
- Đối với ĐPHH, HS nắm được khái niệm, điều kiện có ĐPHH.
- Nắm được danh pháp của ĐPHH bao gồm danh pháp *cis/trans*; danh pháp *syn/anti*; danh pháp *E/Z*.
- Nắm được tính chất khác nhau của các ĐPHH như khoảng cách các nhóm thế; momen lưỡng cực; nhiệt độ nóng chảy (t^0_{nc}), t^0_s , chiết suất, tỉ khối, tính axit, độ bền.
- Hiểu được chất quang hoạt, độ quay cực riêng, điều kiện xuất hiện ĐPQH.
- Biểu diễn ĐPQH bằng công thức Fisor đối với trường hợp phân tử có $1C^*$, phân tử có $2C^*$ khác nhau, phân tử có $2C^*$ giống nhau.
- Biết cách phân biệt các loại ĐP đối quang như erythro, threo, ĐP đĩa, ĐP meso, biến thể raxemic.
- Danh pháp cấu hình của ĐPQH: danh pháp *D/L*; danh pháp *R/S*. Chú ý loại danh pháp *R/S* đối với loại có nhiều liên kết đôi kề nhau.

b) Kỹ năng

- Rèn kỹ năng viết các loại ĐPCT, ĐPLT.
- Luyện tập cho các em cách gọi tên đối với các ĐPHH.
- Vận dụng kiến thức về tính chất khác nhau của các ĐPHH để giải thích khoảng cách các nhóm thế; momen lưỡng cực; t^0_{nc} , t^0_s , chiết suất, tỉ khối, tính axit, độ bền, ... của các ĐPHH với nhau.
- Rèn kỹ năng viết, gọi tên và tính các loại ĐPQH đối với phân tử có $1C^*$, phân tử có $2C^*$ khác nhau, phân tử có $2C^*$ giống nhau.

c) Phương pháp nhận thức

- Giáo dục lòng say mê khoa học, thích khám phá, tìm tòi, sáng tạo.

- Rèn tác phong làm việc khoa học, tư duy phân tích, tổng hợp.
- Có ý thức vận dụng các kiến thức đã học về cấu tạo HCHC, cấu dạng, ĐP giải bài toán tìm CTPT, khái niệm đồng đẳng, ĐP, danh pháp để làm cơ sở cho việc nghiên cứu các chương tiếp theo.

2.1.2.2. Hệ thống lý thuyết cơ bản

a) Đồng phân cấu tạo

- Khái niệm, phân loại

ĐPCT còn gọi là ĐP phẳng, đây là loại ĐP đơn giản và đã được trình bày khá rõ ràng trong các loại sách giáo khoa. ĐPCT bao gồm ĐP mạch cacbon ; ĐP vị trí nhóm chức; ĐP nhóm chức.

- Cách tính độ bất bão hòa (tổng số liên kết π và số vòng)
 - + Độ bất bão hòa chính là tổng số liên kết π và số vòng trong HCHC, kí hiệu là k. Công thức chung tính k:

$$k = \frac{2 \times IV + 2 + 1 \times III - I}{2}$$

IV, III, I lần lượt là số nguyên tử hóa trị IV, III, I.

- + Với HCHC có công thức $C_xH_yO_zN_tCl_u$, biểu thức tính k như sau

$$k = \frac{2 \times x + 2 + 1 \times t - (y + u)}{2}$$

- + Nếu N có chứa liên kết cho nhận (ví dụ muối amoni) thì biểu thức tính k:

$$k = \frac{2 \times x + 2 + 3 \times t - (y + u)}{2}$$

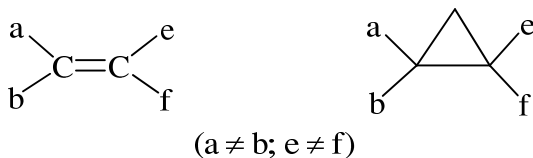
b) Đồng phân hình học

- Khái niệm

ĐPHH (hay ĐP *cis/trans*) là loại ĐP không gian do sự phân bố khác nhau của các nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử ở hai bên bộ phận cứng nhắc như nối đôi, vòng no, ...

- Điều kiện xuất hiện đồng phân hình học
 - + Điều kiện cần: Phân tử phải có liên kết đôi (một liên kết đôi hoặc hệ thống một số liên kết đôi) hoặc vòng no (thường là vòng nhỏ, số cạnh ≤ 4).

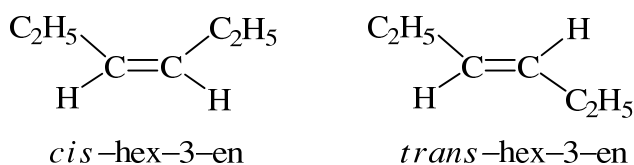
+ Điều kiện đủ: Ở mỗi nguyên tử cacbon của liên kết đôi và ở ít nhất hai nguyên tử cacbon của vòng no phải có 2 nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử khác nhau.



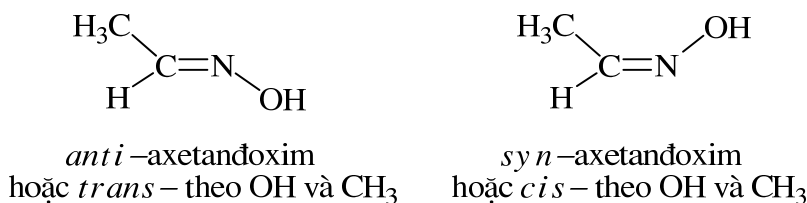
- Các trường hợp xuất hiện đồng phân hình học

+ Trường hợp có một liên kết đôi:

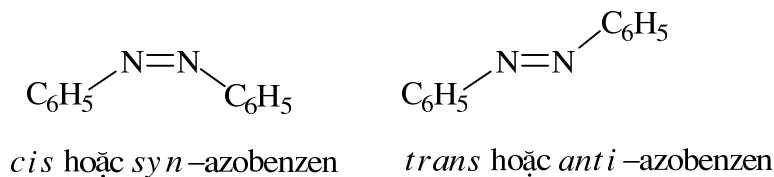
Hệ $abC = Cef$ ($a \neq b$; $e \neq f$), hệ này có 2 ĐPHH. Ví dụ:



Hệ $abC = Nf$ ($a \neq b$), hệ này có 2 ĐPHH. Ví dụ:



Hệ $aN = Nb$, hệ này có 2 ĐPHH dù $a = b$ hay $a \neq b$. Ví dụ:



+ Trường hợp có nhiều liên kết đôi

Hệ gồm một số lẻ liên kết $C=C$ liên nhau dạng $abC=C=C=Cef$. Hệ này có vai trò tương tự một liên kết $C=C$ nên nếu $a \neq b$, $e \neq f$ sẽ có hai ĐPHH.

Hệ gồm hai hoặc nhiều liên kết $C=C$ liên hợp dạng $abC=CH-[-CH=CH-]_n-CH=Cef$. Nếu cặp a, b không đồng nhất với cặp e, f sẽ có 2^n ĐPHH. Ví dụ: $CH_3-CH=CH-CH=CH-COOH$ có 4 ĐPHH. Nếu cặp a, b đồng nhất với cặp e, f , số ĐPHH sẽ ít hơn 2^n . Ứng với dạng $a[-CH=CH-]_ne$ thì số ĐPHH $N = 2^{n-1} + 2^{p-1}$. Nếu

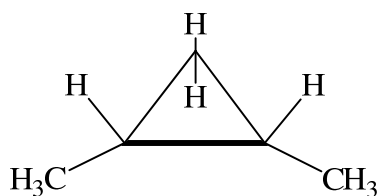
n chẵn thì $p = \frac{n}{2}$, nếu n lẻ thì $p = \frac{n+1}{2}$. Ví dụ: $C_6H_5-CH=CH-CH=CH-C_6H_5$ có N

$$= 2^{n-1} + 2^{\frac{n}{2}-1} = 3 \text{ ĐPHH.}$$

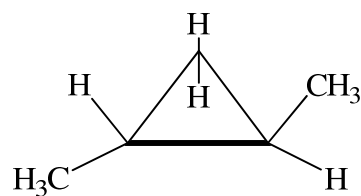
Hệ có nhiều liên kết $C=C$ biệt lập: Mỗi nối đôi có thể có cấu hình *cis* hoặc *trans*, tương tự hệ liên hợp, do đó có thể xuất hiện nhiều ĐPHH. Cao su thiên nhiên là một hệ có rất nhiều liên kết đôi biệt lập song các nối đôi đó đều có dạng *cis*, trái lại trong trường hợp của nhựa Guttapeccha các nối đôi đều có cấu hình *trans*.

+ Trường hợp các chất vòng no

Dẫn xuất 1,2- hai lần thế của xiclopropan có hai ĐPHH.

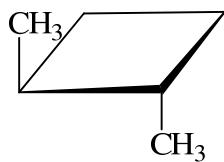
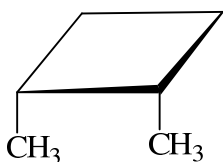


cis-1,2-đimetylxiclopropan

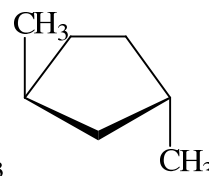
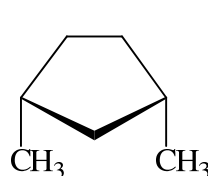


trans-1,2-đimetylxiclopropan

Các vòng xiclobutan và xiclopentan được coi như phẳng cho nên các dẫn xuất 1,2- hay 1,3- hai lần thế của chúng cũng có hai ĐPHH. Ví dụ:

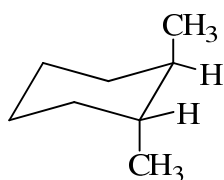


cis và *trans*-1,2-đimetylxiclobutan

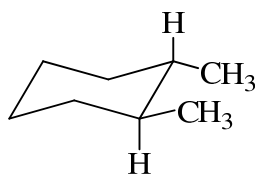


cis và *trans*-1,2-đimetylxiclopentan

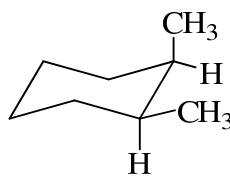
Dẫn xuất 1,2-, 1,3-, 1,4- hai lần thế của xiclohexan: ĐPHH có liên quan với cấu dạng của dạng ghế nên rất phức tạp. Ví dụ với chất 1,2-đimetylxiclohexan có ba ĐPHH *cis*, *trans* vì hai dạng *cis*-1,2 (*e*, *a*) và *cis*-1,2 (*a*, *e*) đồng nhất.



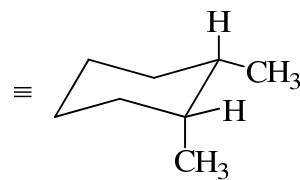
trans-1,2 (*a*,*a*)



trans-1,2 (*e*,*e*)



cis-1,2 (*a*,*e*)

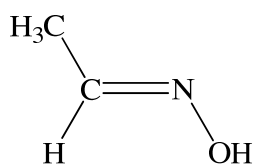


cis-1,2 (*e*,*a*)

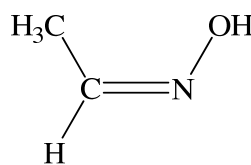
- Danh pháp đồng phân hình học

+ Danh pháp *cis/trans*: Theo hệ danh pháp này, nếu mạch chính thuộc về cùng một phía (phía trên hoặc phía dưới) ta được ĐP *cis*; nếu mạch chính nằm khác phía ta được ĐP *trans*. Hoặc cũng có thể dựa vào bản chất nhóm thế, nếu hai nhóm thế giống nhau (hoặc cùng bản chất electron) nằm hai bên mặt phẳng π là *trans*, nếu cùng bên là *cis*. Hệ danh pháp *cis/trans* gặp khó khăn trong các trường hợp như $\text{ClBrC}=\text{CBrI}$, ...

+ Danh pháp *syn/anti*: Hệ danh pháp này thường dùng cho các hợp chất không no của nitơ (có chứa liên kết $\text{N}=\text{N}$ và $\text{C}=\text{N}$). Hệ danh pháp này ít được dùng. Đối với oxim của anđehit $\text{RCH}=\text{NOH}$, nếu H ở C_{sp^2} và OH được phân bố ở hai phía khác nhau đối với nối đôi thì được gọi là *anti* (có nghĩa là đối), nếu ở cùng một phía thì được gọi là *syn* (nghĩa là cùng). Cách quy ước này tỏ ra không bình thường vì trong trường hợp các anken $\text{RCH}=\text{CHR}'$ người ta xét vị trí tương đối của R và R' để xác định *cis/trans* chứ không xét nguyên tử H. Ví dụ: axetanđoxim có 2 ĐPHH:



syn-axetanđoxim



anti-axetanđoxim

+ Danh pháp *E/Z*: Theo viết tắt của tiếng Đức, *E* là Entgegen có nghĩa là “đối”, *Z* là Zusammen có nghĩa là “cùng”. Hệ danh pháp *E/Z* có thể thay thế cho cả hai hệ danh pháp trên (hệ $\text{abC}=\text{Cef}$ và $\text{abC}=\text{Ne}$). Trước hết, người ta xác định độ hơn cấp của các nhóm thế. Cơ sở để xác định độ hơn cấp của các nhóm thế là số hiệu nguyên tử (*Z*) của nguyên tử trực tiếp gắn vào nối đôi: *Z* càng lớn độ hơn cấp càng cao. Ví dụ:

Nhóm: $-\text{I} > -\text{Br} > -\text{Cl} > -\text{SH} > -\text{OH} > -\text{NH}_2 > -\text{CH}_3 > -\text{H}$

Z: (53) (35) (17) (16) (8) (7) (6) (1)

Nếu hai nguyên tử trực tiếp gắn vào nối đôi là đồng nhất (ví dụ cùng là cacbon), thì cần các nguyên tử liên kết với nguyên tử cacbon đó. Ví dụ:

$-\text{CH}_2-\text{Br} > -\text{CH}_2-\text{Cl} > -\text{CH}_2-\text{OH} > -\text{CH}_2-\text{CH}_3 > -\text{CH}_2-\text{H}$

35 17 8 6 1

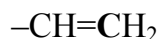


17

8

6

Đối với các nguyên tử có liên kết bội thì Z của nguyên tử thứ hai nhân 2 (nếu liên kết đôi), nhân ba (nếu liên kết ba). Ví dụ:



hoặc

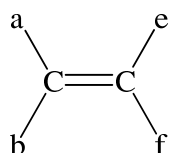


6×2

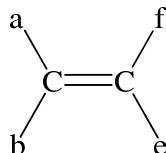
7×3



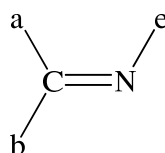
Nếu hai đồng vị có cùng Z thì đồng vị nào có số khối lớn hơn sẽ có độ hơn cấp lớn hơn. Ví dụ: $^1_1\text{H} < ^2_1\text{D}$. Cặp electron tự do (e_n) được quy ước bằng 0. Sau khi xác định độ hơn cấp xong, giả sử độ hơn cấp của $a > b$ và $e > f$. Khi đó, nếu a và e ở cùng phía ta có dạng Z, nếu khác phía ta có dạng E.



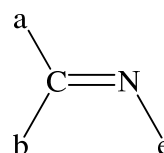
Cấu hình Z



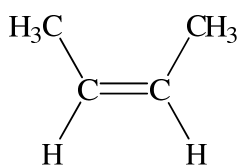
Cấu hình E



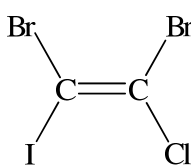
Cấu hình Z



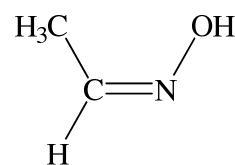
Cấu hình E



(Z)-but-2-en
syn-but-2-en



(Z)-1,2-đibrom-1-clo-2-ioteten

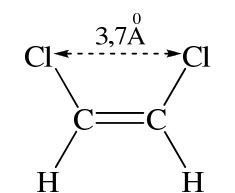


(Z)-axetandoxim
syn-axetandoxim

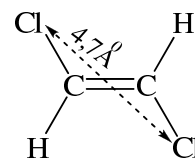
- Tính chất khác nhau của các đồng phân hình học

Muốn xác định cấu hình của ĐPHH người ta dựa vào các yếu tố sau:

+ Khoảng cách giữa hai nhóm thế trong ĐPHH: Do sự bố trí không gian khác nhau, trong phân tử $abC=Cef$ chẳng hạn, khoảng cách của các nhóm thế cùng loại ở dạng *cis* ngắn hơn dạng *trans*. Ví dụ: xét phân tử 1,2-đicloeten:



cis-1,2-đicloeten



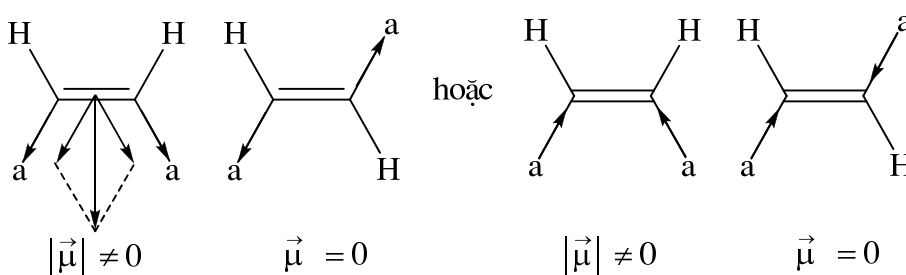
trans-1,2-đicloeten

Để xác định trực tiếp khoảng cách giữa hai nhóm thế trong các hợp chất đơn giản người ta có thể dùng PP chụp hình bằng tia X.

+ Momen lưỡng cực: Momen lưỡng cực được kí hiệu là μ , được tính theo công thức sau:

$$\mu \text{ phân tử} = \sum_{i=1}^n \overline{\mu_i} \text{ (của các liên kết)}$$

Hợp chất dạng $aCH=CHa$, momen lưỡng cực của hai ĐP *cis/trans* rất khác nhau, dạng *trans* có $\mu = 0$, còn dạng *cis* có $\mu \neq 0$, tức là $\mu_{cis} > \mu_{trans}$.



Ví dụ: $ClCH=CHCl$ có $\mu_{trans} = 0,0$ D, còn $\mu_{cis} = 1,9$ D.

Hợp chất dạng $aCH=CHb$, momen lưỡng cực luôn luôn khác không. Nếu a, b có cùng tính chất hút hoặc đẩy electron thì $\mu_{cis} > \mu_{trans}$. Nếu a, b có tính chất electron ngược nhau thì $\mu_{cis} < \mu_{trans}$. Ví dụ: $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH=CH-NO}_2$ có $\mu_{cis} = 7,38$ D, $\mu_{trans} = 0,50$ D. $\text{CH}_3\text{-CH=CHCl}$ có $\mu_{cis} = 1,71$ D, $\mu_{trans} = 1,97$ D.

+ t^0_{nc} , t^0_s , chiết suất, tỉ khối

t^0_{nc} : ĐP *trans* thường có t^0_{nc} cao hơn ĐP *cis* do ĐP *trans* có tính đối xứng cao hơn nên mạng tinh thể được bố trí chặt khít hơn và khó phá vỡ hơn ĐP *cis*.

Bảng 2.1. So sánh nhiệt độ nóng chảy của một số đồng phân *cis/trans*

Hợp chất	Nhiệt độ nóng chảy (^0C)	
	<i>cis</i>	<i>trans</i>
1,2-Dicloeten	-80,5	-50
1,2-Diiteten	-14	72
Stilben ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH=CHC}_6\text{H}_5$)	1	125
Axit crotonic	15	72

t^0_s , tỉ khối và chiết suất: mối quan hệ giữa t^0_s , tỉ khối và chiết suất với các dạng ĐPHH không được chặt chẽ như t^0_{nc} . Tuy nhiên, trong đa số trường hợp, đối với một ĐP nào đó, nếu một trong ba hằng số đó lớn hơn ĐP kia thì hai hằng số còn lại cũng phải lớn hơn. ĐP nào có momen lưỡng cực càng lớn thì phân tử càng phân cực, lực hút giữa các phân tử càng lớn. Do đó, t^0_s càng cao. Ví dụ: *cis*-1,2-đicloeten có $t^0_s = 60,2^0C$; $d_4^{20} = 1,289$; $n_4^{20} = 1,4468$; *trans*-1,2-đicloeten có $t^0_s = 48,4^0C$; $d_4^{20} = 1,265$; $n_4^{20} = 1,4454$.

+ Tính axit của axit α , β - không no: ĐP *cis* có tính axit mạnh hơn ĐP *trans*. Ví dụ $CH_3-CH=CH-COOH$ có pK_a (*cis*) = 4,38; pK_a (*trans*) = 4,68; $HOOC-CH=CH-COOH$ có pK_a (*cis*) = 1,85; pK_a (*trans*) = 3,02.

c) Đồng phân quang học

- Ánh sáng phân cực, chất quang hoạt

+ Ánh sáng phân cực là ánh sáng chỉ dao động trên một mặt phẳng nhất định, mặt phẳng chứa ánh sáng phân cực gọi là mặt phẳng phân cực.

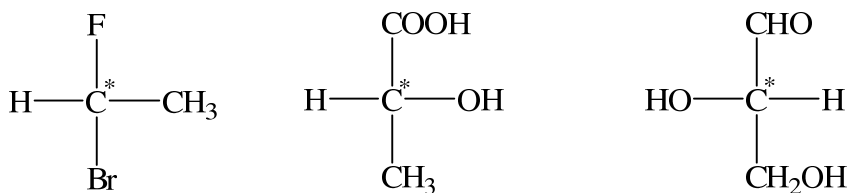
+ Khi cho ánh sáng phân cực đi qua các chất HH bình thường thì mặt phẳng phân cực không thay đổi, song có một số HCHC có khả năng làm quay mặt phẳng đó sang phải hoặc sang trái. Khả năng đó được gọi là tính hoạt động quang học hay tính quang hoạt, còn những chất có khả năng đó được gọi là chất hoạt động quang học hay là chất quang hoạt. Góc quay α được tính theo biểu thức

$$[\alpha]_D^{t^0} = \frac{\alpha \cdot V}{l \cdot a}$$

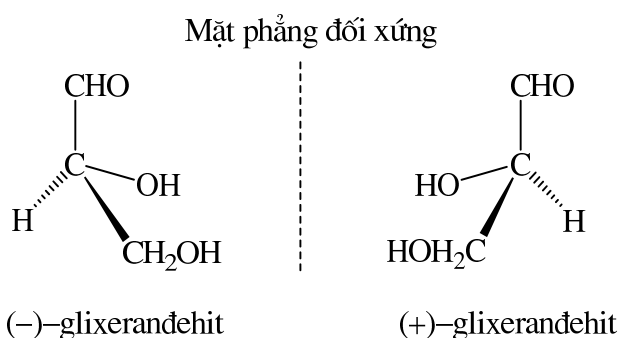
α là góc quay đo được trên máy đo ở t^0 với ánh sáng D của natri đối với một dung dịch có bề dày để ánh sáng đi qua là 1 dm chứa a gam chất quang hoạt trong V ml dung dịch.

- Phân tử có một C^*

+ Một số khái niệm: Cacbon bất đối là nguyên tử cacbon nối với bốn nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử khác nhau dạng C^*abcd ($a \neq b \neq c \neq d$). Ví dụ:



Khi có nguyên tử cacbon bất đối thì phân tử có thể tồn tại ở hai dạng đối xứng nhau qua một mặt phẳng như một vật đối với ảnh của nó trong gương. Hai dạng này không thể lồng chập với nhau được, giống như hai bàn tay của một người. Ví dụ: glixerandehit $\text{HOCH}_2-\text{C}^*\text{H}(\text{OH})-\text{CHO}$

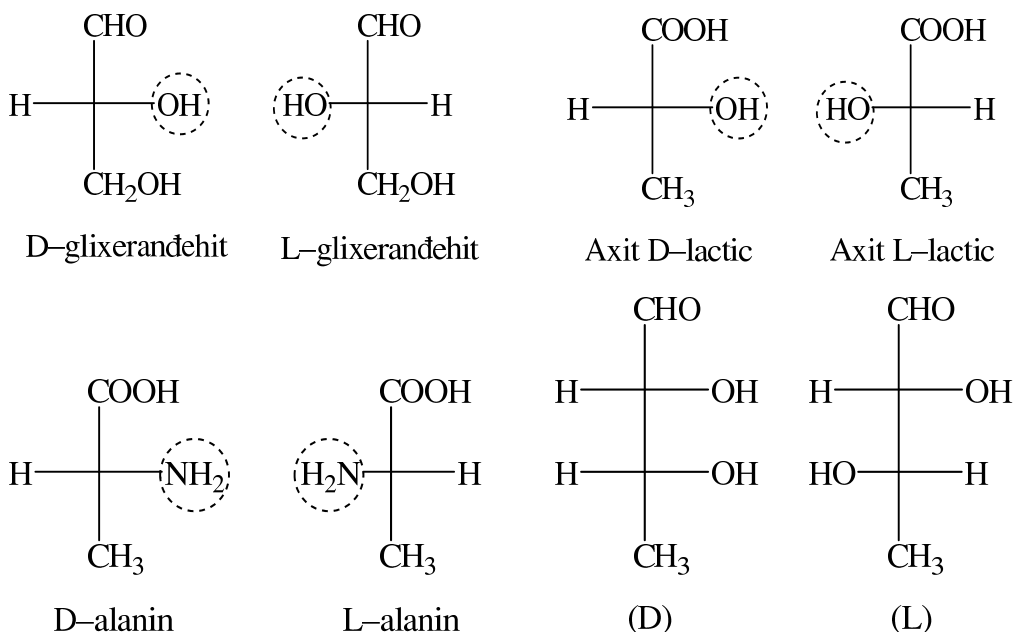


Hai dạng trên của glixerandehit có tính chất lí, hóa nói chung giống hệt nhau, chỉ khác nhau ở tính quang hoạt: một dạng làm quay mặt phẳng phân cực sang bên phải ($[\alpha]_D^{20} = +8,7$), còn một dạng làm quay sang trái ($[\alpha]_D^{20} = -8,7$). Hai dạng đó được gọi là những ĐPQH của nhau. Hai dạng này chỉ khác nhau về dấu của năng suất quay cực $[\alpha]$ nên được gọi là hai ĐPQH đối quang hay hai chất đối quang hay là hai enantiome.

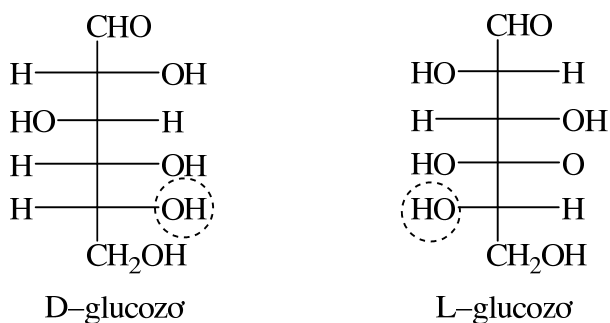
Đối với HCHC chứa C^* , nếu có hai chất đối quang tồn tại ở dạng tập hợp với số mol như nhau thì tập hợp đó được gọi là biến thể raxemic (BTR). Ví dụ: (\pm) -glixerandehit. BTR không có tính quang hoạt ($[\alpha] = 0$) vì có sự bù trừ về năng suất quay cực giữa hai chất đối quang. Tóm lại, khi phân tử có một nguyên tử C^* thì số ĐPQH bằng 2 (một cặp đối quang).

+ Các cách phân biệt các ĐPQH với BTR: Có thể phân biệt các ĐPQH với BTR bằng cách dựa vào dấu (+) hoặc (-) được ghi ngay trước tên gọi của các loại ĐP đó. Các ĐPQH có dấu (+) (quay phải) hoặc dấu (-) (quay trái), còn BTR được ghi cả dấu (\pm) . Ngoài cách trên, người ta còn dùng các cách sau:

Dùng kí hiệu **D/L**: Khi biểu diễn các ĐPQH ta để mạch cacbon theo chiều thẳng đứng, nhóm chức có độ hơn cấp lớn hơn quay lên phía trên. Khi đó, nếu nhóm $-X$ ($X: OH, NH_2, \dots$) của nguyên tử cacbon bất đối (với độ hơn cấp lớn nhất) ở về phía bên phải gọi là ĐP D- (dexter: bên phải), ở bên trái gọi là ĐP L- (laevus: bên trái). Ví dụ:

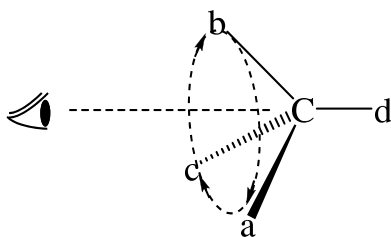


Hai ĐP trên không phải là vật và ảnh của nhau qua gương nên gọi là ĐPQH không đối quang hay ĐP *đĩa*. Trong tự nhiên, glucozơ phổ biến nhất là dạng ĐP D-glucozơ (OH ở C_5 ở bên phải). Khi chuyển từ dạng mạch hở sang mạch vòng thì các nhóm $-OH$ ở bên phải đều ở phía dưới vòng, nhóm $-CH_2OH$ ở phía trên vòng.

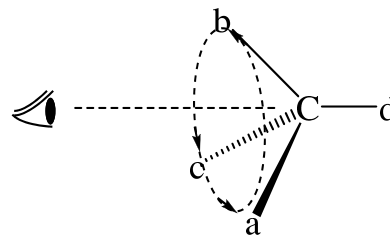


Dùng kí hiệu **R/S**: Hệ thống kí hiệu này dựa trên độ hơn cấp của các nhóm thế và được gọi theo quy tắc tay lái ô tô. Phân tử dạng C^*abcd với giả sử độ hơn cấp $a > b > c > d$, khi đó nhìn phân tử theo hướng C^*-d , nếu thấy thứ tự $a > b > c$ đi theo chiều kim đồng hồ, phân tử có cấu hình R (từ Latin là rectus có nghĩa “phải”), nếu

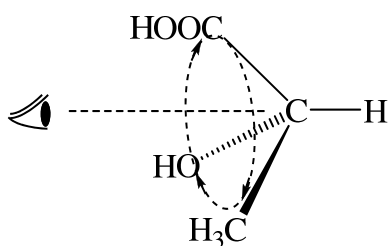
ngược chiều kim đồng hồ phân tử có cấu hình *S* (từ Latin là sinister có nghĩa “trái”).



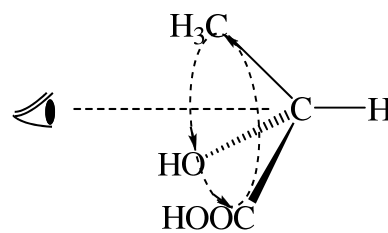
Cấu hình R



Cấu hình S

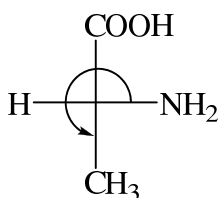


(S)-alanin

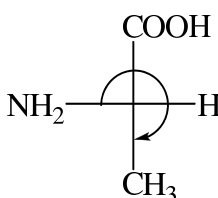


(R)-alanin

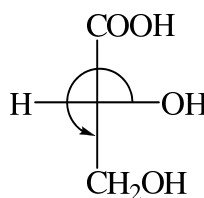
Nếu nhìn vào công thức Fisor với liên kết C^*-d nằm ngang ứng với $a > b > c$ ngược chiều kim đồng hồ là ĐP *R*, cùng chiều kim đồng hồ là ĐP *S* (lưu ý là theo thứ tự từ nhóm có độ hơn cấp lớn nhất đến nhóm có độ hơn cấp nhỏ hơn rồi nhỏ nhất).



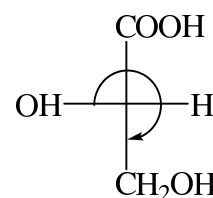
(R)-alanin



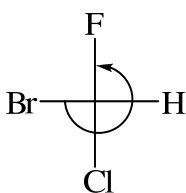
(S)-alanin



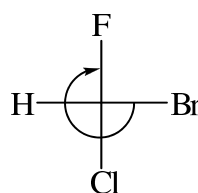
(R)-glixerandehit



(S)-glixerandehit



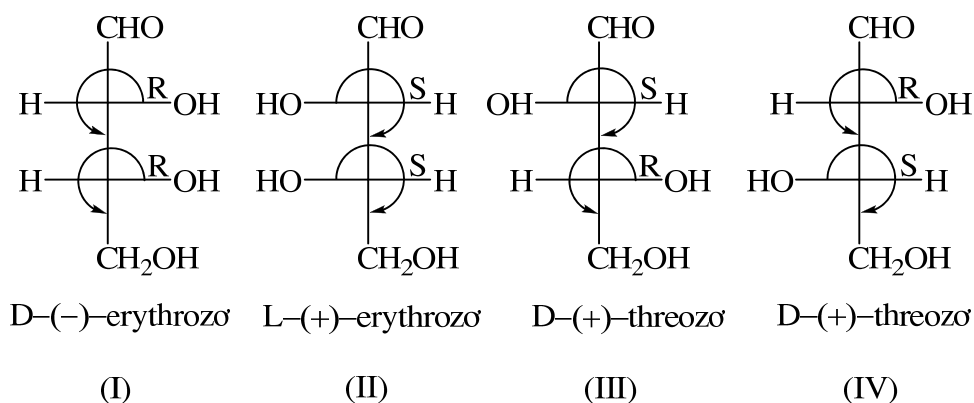
(R)-bromcloflometan



(S)-bromcloflometan

- Phân tử có hai C^* khác nhau

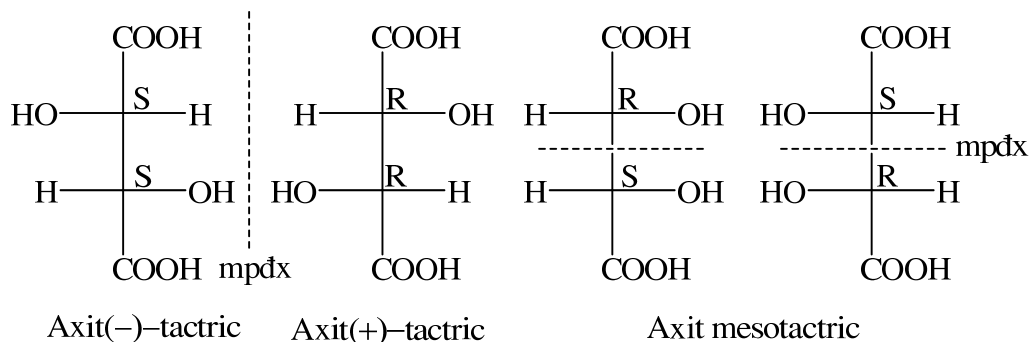
Phân tử có hai C^* không giống nhau, ta có $2^2 = 4$ ĐPQH. Ví dụ: $CH_2(OH)-C^*H(OH)-C^*H(OH)-CHO$:



(I) và (II) là hai chất đối quang của nhau và có thể tạo ra một BTR. (III) và (IV) cũng tương tự như vậy. (I) đối với (III) hoặc (IV) cũng như (II) đối với (III) hoặc (IV) là những ĐPQH, nhưng không phải là đối quang của nhau, nên được gọi là những ĐP đĩa. Các ĐP đĩa có nhiều tính chất khác nhau như t^0_s , t^0_{nc} , tính tan, ... Tóm lại, khi phân tử có n nguyên tử C^* khác nhau thì số ĐPQH bằng 2^n , trong đó có $\frac{2^n}{2} = 2^{n-1}$ cặp đối quang, còn lại là ĐP đĩa.

- Phân tử có hai C^* giống nhau

+ Phân tử có hai C^* giống nhau, ta có số ĐPQH là ba, trong đó có một ĐP không quang hoạt (do sự bù trừ về khả năng quay cực giữa hai nửa của một phân tử), ĐP này gọi là ĐP meso (một cặp 2 ĐP). Đặc trưng của ĐP meso: năng suất quay cực riêng $[\alpha] = 0$, không hoạt động quang học. Tuy nhiên, ĐP meso không thể tách riêng thành hai đối quang để phân biệt với BTR (có thể tách riêng). Ví dụ: Axit tactic: 2 ĐP quang hoạt và 1 ĐP meso:



Tóm lại, khi phân tử có n nguyên tử C^* giống nhau số ĐPQH sẽ ít hơn 2^n . Nếu n là số lẻ, phân tử có thể chia thành hai nửa giống nhau về cấu tạo HH qua

nguyên tử ở giữa mạch, số ĐP quang hoạt là $2^{n-1} - 2^{(n-1)/2}$, còn số ĐP meso không quang hoạt là $2^{\frac{n-1}{2}}$. Nếu n là số chẵn, phân tử có thể chia thành hai nửa giống nhau về cấu tạo HH qua liên kết C–C ở giữa mạch, số ĐP quang hoạt là 2^{n-1} , số ĐP meso là $2^{\frac{n-2}{2}}$.

2.1.2.3. Phương pháp sử dụng chuyên đề

- GV tổ chức cho HS tự đọc giáo trình, thảo luận trên lớp theo nhóm, GV hệ thống, giải đáp chi tiết các nội dung HS chưa nắm vững, còn thắc mắc. Đảm bảo để mọi HS đều hiểu và nắm được vấn đề. GV cần tổ chức thảo luận và hướng dẫn cụ thể để các em nắm phần tính chất của các ĐPHH, ĐPQH.

- Tổ chức cho HS vận dụng giải các bài tập sau:
 - + Rèn kĩ năng viết ĐP, gọi tên bài 5 trong chuyên đề 2 của luận văn.
 - + ĐPQH bài 1, 2, 3, 4 chuyên đề 2 của luận văn.
 - + Các bài tập còn lại HS có thể làm thêm ở nhà, ngoài ra các em làm các bài tập trong sách giáo khoa chuyên, sách tham khảo.

2.1.2.4. Bài tập vận dụng

XÁC ĐỊNH SỐ ĐỒNG PHÂN LẬP THỂ, VIẾT CẤU HÌNH

Bài 1. Viết công thức các ĐP của

- a) 1,3–đicloxiclopentan (ghi cấu hình của C^{*}).
- b) 1,2–điclo–3–metylciclopropan.

Bài 2. Viết công thức các ĐPQH và cho biết số ĐP của mỗi chất sau đây:

- a) HOOC–CHOH–CHOH–COOH.
- b) CH₃–(CHBr)₃–CH₃.
- c) CH₃–(CHOH)₃–COOH.
- d) CH₃–(CHCl)₄–CH₃.

Viết công thức các ĐP đó bằng công thức Fisor.

Bài 3. Cho hợp chất 4,6–đicloheptan–2–ol

- a) Hợp chất trên có bao nhiêu ĐPQH? Hãy liệt kê bằng cách dùng các chữ *R*, *S*.
- b) Dùng công thức phối cảnh để biểu diễn một ĐP trong số các ĐP đó, có ghi kí

hiệu *R*, *S* vào cacbon bất đối.

Bài 4. Viết công thức các ĐPLT của các hợp chất sau:

- a) Axit xiclohexan-1,2-đicacboxylic.
- b) Axit xiclohexan-1,3-đicacboxylic.
- c) Axit xiclohexan-1,4-đicacboxylic.

Viết công thức cấu hình của các ĐP trên và so sánh tính bền giữa các cấu hình từng chất.

Bài 5. Viết tất cả các CTCT của những chất ĐP có cùng CTPT C_3H_4BrCl . Cho biết:

- a) Những chất nào có đồng phân hình học?
- b) Những chất nào có tính quang hoạt?

BÀI TẬP TỔNG HỢP (Xem CD)

2.1.3. Chuyên đề 3: Các loại hiệu ứng trong hợp chất hữu cơ

(Thời lượng: 6 tiết)

2.1.3.1. Mục tiêu của chuyên đề

- a) Kiến thức
 - HS nắm được bản chất, cách phân loại, đặc điểm, quy luật của hiệu ứng cảm ứng (HƯCU).
 - HS nắm được bản chất, cách phân loại, đặc điểm, quy luật của hiệu ứng liên hợp (HƯLH) cũng như một số hệ liên hợp thường gặp để có thể phát hiện được trường hợp nào có HƯLH hay không có hiệu ứng này.
 - HS nắm được bản chất, quy luật của hiệu ứng siêu liên hợp (HƯSLH) và một số trường hợp có HƯSLH thường gặp.
 - Thông qua một số bài tập HS hiểu thêm sự ảnh hưởng của hiệu ứng không gian (HƯKG).
- b) Kỹ năng
 - Rèn luyện cho HS phát hiện và biểu diễn sự dịch chuyển electron của các loại hiệu ứng (HƯ) cấu trúc đối với các HCHC.
 - Vận dụng kiến thức tổng hợp về các loại HƯ để giải thích và sắp xếp tính

axit, bazơ của các chất; giải thích t^0 s, độ tan, độ bền của các sản phẩm trung gian, sự định hướng các nhóm thế trong PU thế, ...

c) Phương pháp nhận thức

- Giáo dục lòng say mê khoa học, thích khám phá, tìm tòi, sáng tạo.
- Giúp HS có hiểu biết khoa học đúng đắn, bản chất về quan hệ giữa tính chất các chất với cấu trúc không gian. Từ đó các em có niềm tin và sự hứng thú đối với môn học.
- Có ý thức vận dụng các kiến thức đã học về HU' cấu trúc để giải thích các tính chất như axit, bazơ, độ bền các sản phẩm trung gian, ...

2.1.3.2. Hệ thống lý thuyết cơ bản

a) Hiệu ứng cảm ứng

- Bản chất: Sự phân cực các liên kết σ do sự khác nhau về độ âm điện. Sự phân cực lan truyền theo mạch liên kết σ được biểu thị bằng dấu mũi tên thẳng. Ví dụ: $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--}\rightarrow\text{Cl}$, liên kết $\text{--CH}_2\text{--}\rightarrow\text{Cl}$ phân cực về Cl, do đó các liên kết $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--}$; $\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$ ít nhiều cũng bị phân cực. HU'CU' được kí hiệu là I.

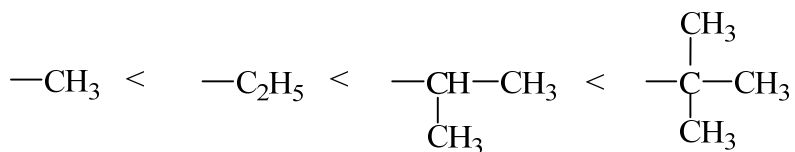
- Phân loại: Gồm 2 loại: HU' tĩnh (nội phân tử), HU' động (do môi trường tác động). Sau đây chỉ đề cập HU' tĩnh, không xét HU' động. HU' tĩnh gồm 2 loại: HU'CU' dương (+I) và HU'CU' âm (-I).

- Đặc điểm: HU'CU' giảm nhanh khi mạch liên kết σ kéo dài. Ví dụ $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--COOH}$ có $K_a = 1,5 \cdot 10^{-5}$; $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CHCl--COOH}$ có $K_a = 139 \cdot 10^{-5}$; $\text{CH}_3\text{--CHCl--CH}_2\text{--COOH}$ có $K_a = 8,9 \cdot 10^{-5}$; $\text{CH}_2\text{Cl--CH}_2\text{--CH}_2\text{--COOH}$ có $K_a = 3,0 \cdot 10^{-5}$. Clo gây ra HU' -I nên axit sẽ có tính axit yếu hơn các sản phẩm thế; do mạch liên kết σ kéo dài nên clo càng xa nhóm --COOH tính axit sẽ càng giảm nhanh.

HU'CU' không bị ảnh hưởng không gian chi phối.

- Quy luật

+ HU' +I: Các nhóm ankyl gây HU' +I; HU' này càng tăng khi mạch C càng tăng và càng phân nhánh. Ví dụ:



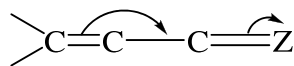
Các nhóm mang điện tích âm thì cũng thường xuyên gây HU' +I.

+ HU' -I: Tăng khi độ âm điện càng lớn. Ví dụ $-\text{NH}_2 < -\text{OH} < -\text{F}$.

HU' -I tăng theo vị trí lai hóa của cacbon, cụ thể $\text{C}_{\text{sp}^3} < \text{C}_{\text{sp}^2} < \text{C}_{\text{sp}}$.

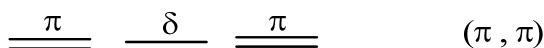
b) Hiệu ứng liên hợp

- Bản chất: HULH là sự dịch chuyển và phân bố lại mật độ π trên hệ liên hợp do sự khác nhau độ âm điện. HULH kí hiệu là C, biểu thị bằng dấu mũi tên cong.



- Một số hệ liên hợp thường gặp

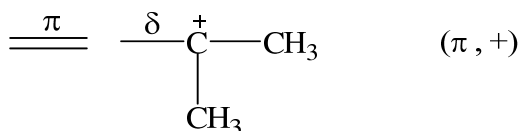
+ Hệ liên hợp π, π :



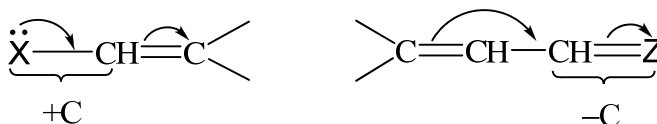
+ Hệ liên hợp π, p :



+ Hệ liên hợp $\pi, +$:



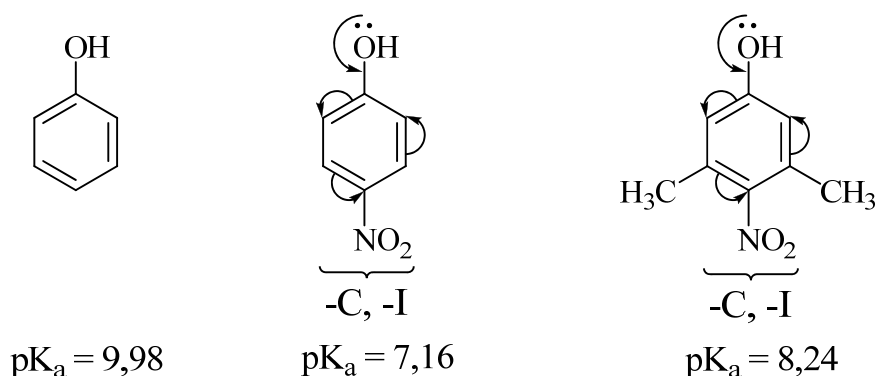
- Phân loại: Gồm hai loại HULH dương (+C) và HULH âm (-C)



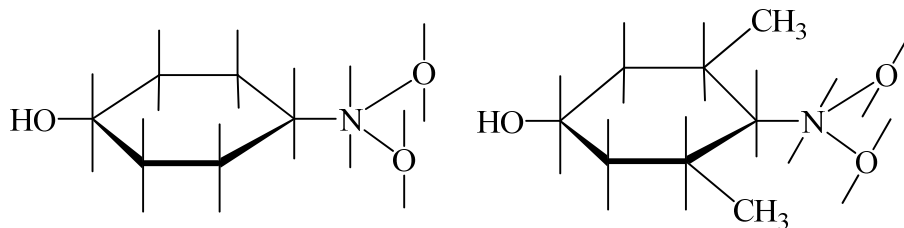
+ Một số nhóm có HU' +C: $\text{O}^{(-)}$, $\text{S}^{(-)}$, $\text{N}^{(-)}$; $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{SH}$, $-\text{SR}$; $-\text{NH}_2$, $-\text{NR}_2$; $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$; $-\text{NHCOCH}_3$, ...

+ Một số nhóm có HU' -C: $-\text{NO}_2$, $-\text{CHO}$, $-\text{COOH}$; $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{COR}$; $-\text{CONH}_2$, $-\text{NHCOCH}_3$, ...

- Đặc điểm của HULH: HULH hầu như không đổi (hoặc giảm rất ít) khi hệ liên hợp kéo dài. HULH chịu sự ảnh hưởng của không gian. Ví dụ:



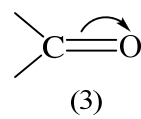
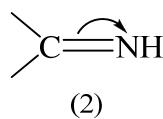
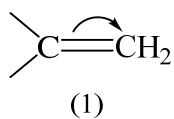
So với phenol, *p*-nitro phenol có nhóm $-\text{NO}_2$, nhóm này hút electron làm tăng độ phân cực của liên kết $-\text{O}-\text{H}$ nên *p*-nitro phenol có tính axit mạnh hơn phenol. Đối với 3,5-đimetyl-4-nitrophenol, do có 2 nhóm $-\text{CH}_3$ làm lệch hướng của trục dẫn đến $\text{HU}'-\text{C}$ giảm. Các nhóm thế $-\text{CH}_3$ đã vi phạm tính song song của trục các đám mây e_δ và e_n trong hệ liên hợp (hay làm lệch trục của các orbital p trong hệ liên hợp). Do đó làm giảm độ phân cực của liên kết $-\text{O}-\text{H}$.



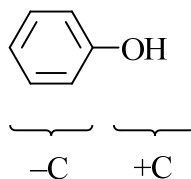
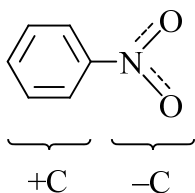
- Quy luật

+ $\text{HU}' + \text{C}$: Các nguyên tử, nhóm nguyên tử có cặp electron chưa chia (e_n) thường gây $\text{HU}' + \text{C}$. Trong cùng chu kỳ, $\text{HU}' + \text{C}$ càng mạnh khi độ âm điện càng nhỏ. Ví dụ: $\text{HU}' + \text{C}$ theo thứ tự sau: $-\text{NR}_2 > -\text{OR} > -\text{F}$. Do độ âm điện của $\text{F} > \text{O} > \text{N}$ nên $\text{HU}' + \text{C}$ tăng theo chiều ngược lại. Trong cùng phân nhóm chính, $\text{HU}' + \text{C}$ phụ thuộc vào bán kính nhiều hơn phụ thuộc vào độ âm điện. Xét ví dụ với F , Cl , Br , I , ta thấy độ âm điện tăng theo chiều: $\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{F}$; bán kính tăng theo chiều: $\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, $\text{HU}' + \text{C}$ phụ thuộc vào bán kính nên theo chiều bán kính tăng thì $\text{HU}' + \text{C}$ giảm. Điều đó được giải thích vì bán kính nguyên tử càng lớn thì kích thước orbital p càng lớn làm cho khả năng xen phủ kém. Do đó, $\text{HU}' + \text{C}$ càng yếu.

+ $\text{HU}' - \text{C}$: $\text{HU}' - \text{C}$ phụ thuộc vào độ âm điện của nhóm Z . Nếu Z có độ âm điện càng lớn thì $\text{HU}' - \text{C}$ càng lớn. Ví dụ:



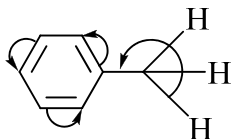
Độ âm điện tăng theo thứ tự: C, N, O nên công thức của chất (3) có HU' -C lớn nhất, công thức của chất (1) có HU' -C nhỏ nhất. Hai hay nhiều nhóm tương tự nhau, nhóm nào có điện tích dương lớn hơn sẽ có HU' -C lớn hơn. HU' -C phụ thuộc vào bản chất của nhóm liên kết với nó.



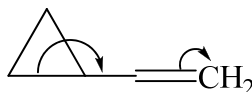
c) Hiệu ứng siêu liên hợp

HU'SLH còn gọi là HU' Beke và Nan hoặc HU'LH δ , π .

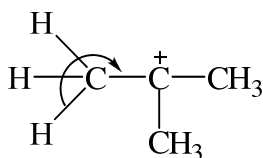
- Bản chất: HU'SLH là HU'LH đặc biệt giữa các e_δ của liên kết $C_\alpha-H$ hoặc C-C (của vòng 3, 4 cạnh) với các e_π (nối đôi hoặc vòng benzen).
- Một số trường hợp có hiệu ứng siêu liên hợp



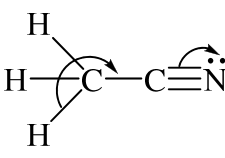
Hiệu ứng +H giữa 3 nhóm $C_\alpha-H$ với vòng benzen



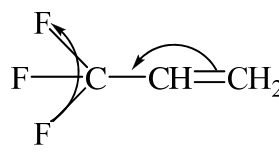
Hiệu ứng +H giữa vòng 3 với e_π



Hiệu ứng +H giữa 3 nhóm $C_\alpha-H$ với (+)

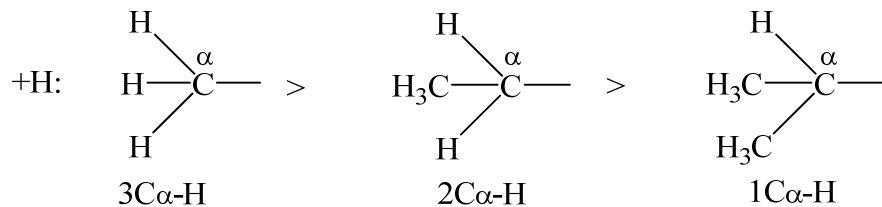
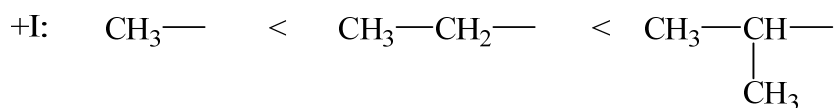


Hiệu ứng +H giữa 3 nhóm $C_\alpha-H$ với e_π



Hiệu ứng -H giữa e_π với 3 nhóm $C_\alpha-H$

- Thứ tự hiệu ứng siêu liên hợp
 - + Các gốc ankyl, ngoài HU'CU' còn có HU'SLH dương (+H).
 - + HU' +H càng mạnh khi số liên kết $C_\alpha-H$ càng nhiều.



2.1.3.3. Phương pháp sử dụng chuyên đề

- GV tổ chức cho HS tự đọc tài liệu trước theo cá nhân, tổ chức thảo luận theo nhóm. Các nhóm trình bày phần chuẩn bị của mình, những điểm chưa rõ, những thắc mắc của nhóm mình. Các nhóm trao đổi, GV hệ thống kiến thức, giải quyết mọi thắc mắc đảm bảo cho HS đều hiểu và nắm vững vấn đề.

- Tổ chức cho HS vận dụng giải quyết BTHH sau:

HƯCƯ bài số 1 a), b) trong chuyên đề 3 của luận văn.

HULH bài số 1 c), d), 2, 3, 4 trong chuyên đề 3 của luận văn.

HUSLH bài số 6 trong chuyên đề 3 của luận văn.

Hướng dẫn các bài tập còn lại cho HS làm ở nhà hoặc kiểm tra nhanh đánh giá khả năng vận dụng của HS.

2.1.3.4. Bài tập vận dụng

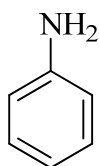
GIẢI THÍCH TÍNH AXIT, BAZƠ, KHẢ NĂNG PHẢN ỨNG

Bài 1. So sánh tính axit, bazơ của các HCHC:

a) So sánh tính axit của các ancol có công thức $\text{CH}_3\text{-OH}$; $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$; $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-OH}$.

b) So sánh tính bazơ của các amin công thức $\text{CH}_3\text{-NH}_2$; $\text{CH}_3\text{-NH-CH}_3$; $(\text{CH}_3)_3\text{N}$.

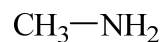
c) Sắp xếp tính bazơ theo thứ tăng dần của các HCHC sau:



(1)

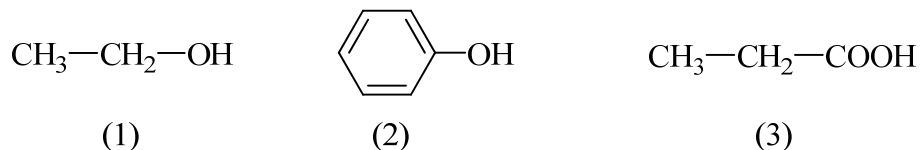


(2)

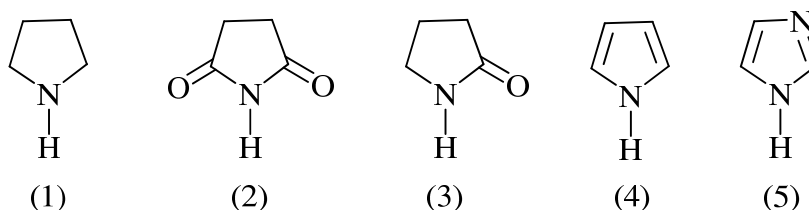


(3)

d) So sánh tính axit, bazơ của các HCHC sau:



Bài 2. Sắp xếp (có giải thích ngắn gọn) theo trình tự tăng dần tính axit của các hợp chất sau:



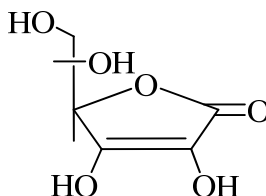
Bài 3. Hãy giải thích vì sao:

a) Ancol $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$ có t^0_s cao hơn t^0_s của $\text{CH}_3\text{—CH}(\text{CH}_3)\text{—CH}_2\text{—OH}$?

b) *o*-nitrophenol có t^0_s và độ tan thấp hơn các ĐP *meta* và *para* của nó?

Bài 4.

a) Hãy giải thích tính axit của vitamin C có công thức sau:



b) Trong hỗn hợp etanol và phenol có mấy loại liên kết hiđro? Loại nào bền nhất? Giải thích.

c) Giải thích vì sao khi cho etanol vào nước thì thể tích hỗn hợp (dung dịch) thu được lại giảm so với tổng thể tích hai chất ban đầu?

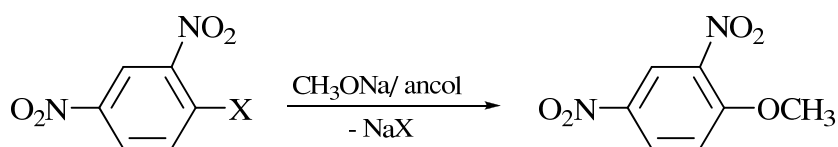
Bài 5. So sánh và giải thích:

a) t^0_s của các chất xiclopentan, tetrahiđrofuran và pirolidin.

b) Độ mạnh tính bazơ của đimetylamin, piperidin và piridin.

Bài 6.

a) Xét PU' sau:



PU' trên xảy ra theo cơ chế $\text{S}_{\text{N}}2(\text{Ar})$. Khi thay đổi X ta có bảng sau:

X	F	Cl	Br	I
k tốc độ	880	1	0,69	0,15

Hãy giải thích mức độ PU' của các nguyên tố F, Cl, Br, I.

b) Hãy xét khả năng phản ứng (KNPU) của etyl clorua; vinyl clorua; phenyl clorua với NaOH, đun nóng.

Bài 7.

a) Dựa vào các loại HU' hóa học, hãy cho biết sự định hướng trong các PU' thể $\text{S}_{\text{E}}(\text{A})$ của phenol với tác nhân thế.

b) Giải thích sự định hướng tác nhân thế vào nhân benzen khi cho toluen tác dụng với HNO_3 , xúc tác anhidrit axetic.

c) Khi cho nitro benzen tác dụng với HNO_3 có H_2SO_4 đặc làm xúc tác, đun nóng. Hãy cho biết có những sản phẩm nào tạo thành? Sản phẩm nào là sản phẩm chính?

BÀI TẬP TỔNG HỢP (Xem CD)

2.1.4. Chuyên đề 4: Phản ứng hữu cơ, sơ lược cơ chế

(Thời lượng: 15 tiết)

2.1.4.1. Mục tiêu của chuyên đề

a) Kiến thức

- HS nắm được cách phân loại các PU' HHC.
- Các khái niệm về phân cắt đồng li, phân cắt dị li, chất nucleophin, electrophin, tốc độ phản ứng (TĐPU), năng lượng hoạt hóa, cơ chế PU'.
- Đối với PU' thế gốc cần nắm: cơ chế tổng quát, cơ chế thế vào ankan, allyl, dẫn xuất benzen, ..., giản đồ năng lượng, so sánh KNPU. Mối liên quan giữa tốc độ tương đối và % sản phẩm.

- Đối với PU thể electrophin cần nắm: cơ chế thế vào vòng thơm: cơ chế tổng quát, chỉ ra phức σ , phức π , giảm đồ năng lượng, các dạng tồn tại của phức σ . So sánh khả năng thế bằng các loại HU', giải thích hướng thế bằng cơ chế tĩnh, động. Từ đó giải thích cơ chế vào vòng benzen.
- Đối với PU thể nucleophin cần nắm: các PU theo cơ chế S_N : dẫn xuất halogen tác dụng kiềm, NH_3 ; thủy phân dẫn xuất của axit, este hóa, ..., cơ chế tổng quát S_{N1} , S_{N2} , các yếu tố ảnh hưởng, lực nucleophin.
- Đối với PU cộng electrophin cần nắm: các PU theo cơ chế A_E , giải thích hướng của PU bằng cơ chế tĩnh, động. Chú ý PU cộng trái quy tắc ($+HBr$, peoxit).
- Đối với PU cộng nucleophin cần nắm: các PU theo cơ chế A_N , giải thích hướng của PU bằng cơ chế tĩnh, động.
- Đối với PU cộng gốc cần nắm: các PU theo cơ chế A_R : cộng halogen vào benzen, cộng HBr , peoxit, ..., giải thích hướng PU bằng cơ chế tĩnh, động.
- Đối với PU tách cần nắm: các PU theo cơ chế $E1$, $E2$, giải thích hướng của PU bằng cơ chế tĩnh, động.

b) Kỹ năng

- Rèn kỹ năng nhận biết các loại cơ chế PU (thế, cộng, tách), PU đơn phân tử hay lưỡng phân tử, PU gốc, electrophin hay nucleophin.
- Rèn kỹ năng xác định các tác nhân nucleophin, tác nhân electrophin cũng như các sản phẩm trung gian trong quá trình xảy ra PU.
- Vận dụng các kiến thức về HU' cấu trúc để giải thích sự hình thành các sản phẩm PU.
- Có kỹ năng tính toán các yếu tố tốc độ phản, $KNPU'$, tính phần trăm các sản phẩm thu được sau PU.

c) Phương pháp nhận thức

- Có được hiểu biết khoa học đúng đắn, cách nhìn sâu rộng về bản chất của các PUHH, các giai đoạn hình thành sản phẩm cũng như vai trò của xúc tác trong các PUHH.
- Giúp các em có niềm tin vào khoa học, lòng say mê, thích khám phá, tìm tòi,

sáng tạo.

2.1.4.2. Hệ thống lý thuyết cơ bản

a) Phản ứng hữu cơ

- Phân loại phản ứng hữu cơ:

+ Phân loại theo sự phân cắt liên kết cộng hóa trị trong phân tử chất tham gia PU: PU dị li (thường PU ion); PU đồng li (thường PU gốc).

+ Phân loại theo kết quả PU (dựa vào thành phần và cấu trúc sản phẩm thu được): PU thế (S: Substitution); PU cộng (A: Addition); PU tách (E: Elimination).

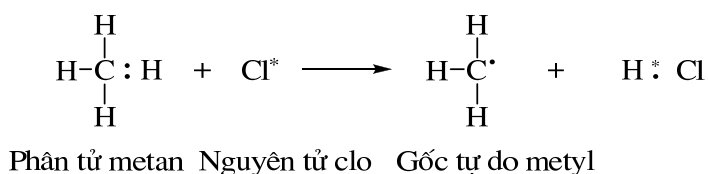
+ Phân loại theo giai đoạn quyết định TĐPU: PU đơn phân tử (1); PU lưỡng phân tử (2); PU đa phân tử (n).

+ Phân loại theo bản chất của tác nhân PU: PU gốc (R); PU electrophin (E); PU nucleophin (N).

+ Phân loại tổng hợp: Trong thực tế, PU hữu cơ thường có 6 loại sau: PU thế S (nucleophin S_N ; electrophin S_E ; gốc tự do S_R); PU cộng A (electrophin A_E ; nucleophin A_N ; gốc tự do A_R); PU tách E; PU chuyển vị (electrophin, nucleophin, gốc); PU oxi hóa khử; PU tổ hợp các PU trên.

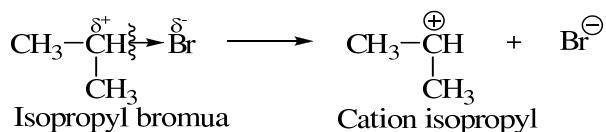
- Các kiểu phân cắt liên kết cộng hóa trị và các tiểu phân trung gian:

+ Phân cắt đồng li là phân cắt sao cho mỗi nguyên tử sau khi bị đứt ra vẫn còn giữ được một electron. Ví dụ:



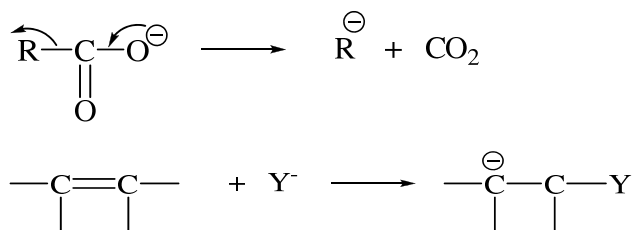
Khi phân cắt đồng li sẽ tạo được gốc tự do, (ví dụ $\cdot\text{CH}_3$). Độ bền của các gốc tự do khác nhau, phụ thuộc vào mức độ giải tỏa electron tự do của gốc với các nhóm thế trong tiểu phân. Ví dụ: $\cdot\text{CH}_3 < \cdot\text{CH}_2\text{CH}_3 < \cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2 < \cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3$

+ Phân cắt dị li là phân cắt về một phía nào sao cho cặp electron liên kết thuộc hẳn về một trong hai nguyên tử vốn liên kết với nhau tạo ion dương (gọi là cacbocation) hoặc ion âm (gọi là cacbanion). Ví dụ trường hợp tạo cacbocation:



Cacbocation không bền, độ bền của cacbocation ở C lai hóa sp^2 phụ thuộc vào sự giải tỏa điện tích dương ở nguyên tử cacbon, sự giải tỏa càng lớn, cacbocation càng bền. $HU^+ + I^-$ làm ổn định cacbocation, $HU^- - I^-$ âm làm mất ổn định. HU^+SLH càng lớn càng làm ổn định cacbocation.

Cacbanion là tiểu phân có cặp electron tự do, là một bazơ, kết hợp với proton cho axit liên hợp. Tính ổn định của cacbanion có liên quan đến lực axit của axit liên hợp. Axit yếu, lực bazơ lớn, tính bền của cacbanion thấp. Tính ổn định của cacbanion phụ thuộc vào ảnh hưởng của nhóm thế. Các nhóm thế giải tỏa điện tích âm ở cacbanion càng lớn thì cacbanion càng bền. Những anion bền nhất là những anion có tính thơm $4n + 2$ electron. Một số trường hợp tạo cacbanion:

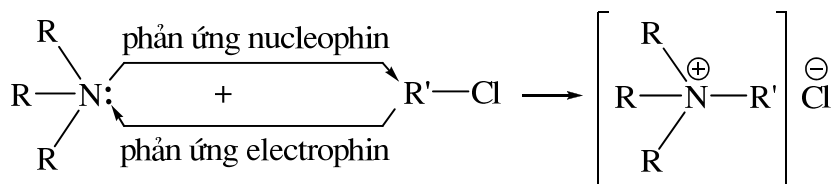


- Chất electrophin và chất nucleophin

+ Chất electrophin: Tiểu phân có ái lực đối với electron, chất electrophin cần có một obitan tự do hay trung tâm có mật độ electron thấp nhất. Chất electrophin có thể là cacbocation, $\text{H}_3\text{O}^{(+)}$, $^{(+)}\text{NO}_2$, $\text{Br}^{(+)}$, SO_3 , ICl , BF_3 , ...

+ Chất nucleophin: Tiểu phân có ái lực đối với hạt nhân nguyên tử, chất nucleophin có thể có cặp electron p hay obitan n hay có trung tâm có mật độ electron lớn như anion hay hợp chất có cặp electron tự do. Chất nucleophin có thể là cacbanion, $\text{HO}^{(-)}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^{(-)}$, $\text{I}^{(-)}$, NH_3 , H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, ...

Hai loại tiểu phân trên có liên quan với nhau:



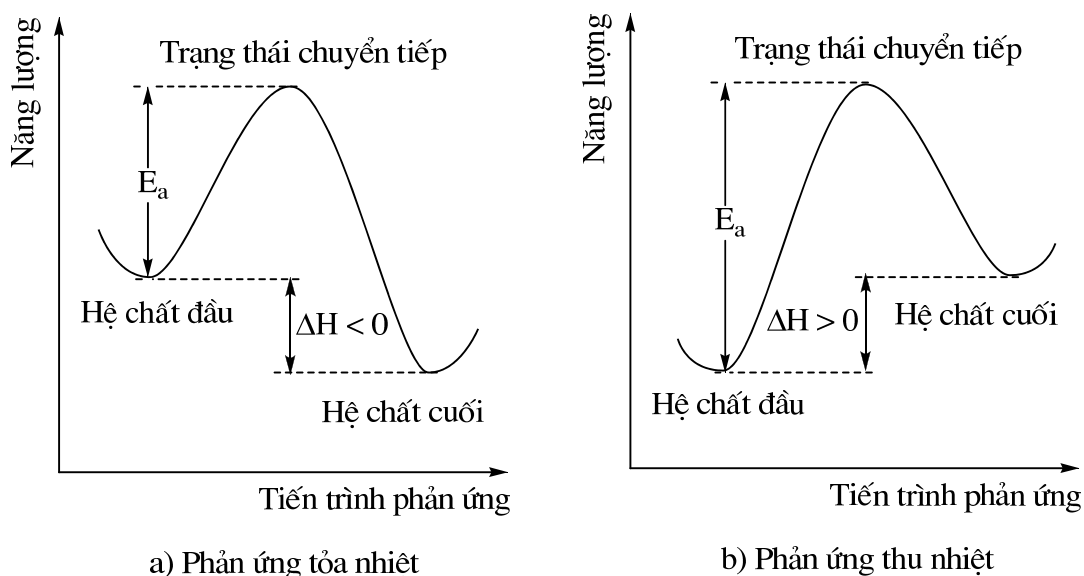
- Tốc độ phản ứng và năng lượng hoạt hóa
- + TĐPU' (v) là tốc độ giảm năng lượng chất PU' theo thời gian để tạo sản phẩm. Cho PU' dạng: $mA + nB + \dots \longrightarrow m'C + n'D + \dots$ Ta có

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^m[B]^n \dots$$

A, B là các chất PU', k là hằng số TĐPU'.

TĐPU' phụ thuộc vào nhiều yếu tố như nồng độ, t^0 , chất xúc tác và có liên quan chặt chẽ với một đại lượng gọi là năng lượng hoạt hóa.

- + Năng lượng hoạt hóa (E_a): Năng lượng tối thiểu mà các chất PU' cần có để PU' xảy ra. Trạng thái ở một cực đại về năng lượng gọi là trạng thái chuyển tiếp.



Hình 2.7. Giảm đồ năng lượng của phản ứng

Nếu E_a lớn, chỉ có một số ít tiểu phân HH (phân tử, ion, ...) có đủ năng lượng để PU', nên TĐPU' nhỏ. Ngược lại, nếu E_a nhỏ, PU' sẽ diễn ra với tốc độ lớn. Chất xúc tác có vai trò làm giảm E_a (nhờ tạo ra phức chất hoạt động hoặc sản phẩm trung gian) do đó làm tăng TĐPU'. Biểu thức tính E_a :

$$k = A.e^{-E_a/RT}$$

A là tần số va chạm, R là hằng số khí, e là cơ số của logarit tự nhiên.

- Khái niệm về cơ chế PU': Cơ chế PU' là toàn bộ các bước xảy ra nối tiếp nhau để dẫn tới sản phẩm, hay là con đường chi tiết mà hệ các chất phải đi qua để tạo ra

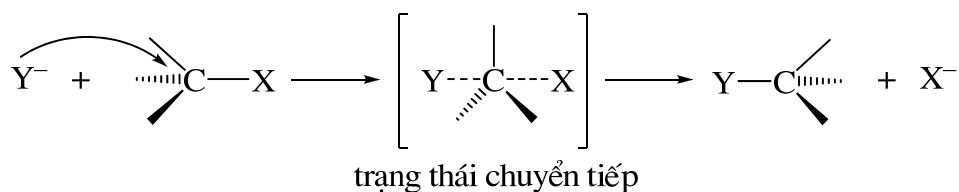
sản phẩm. Nếu sản phẩm trung gian là gốc tự do ta nói PU' theo cơ chế gốc tự do; nếu tác nhân PU' là chất nucleophin, PU' theo cơ chế nucleophin; còn nếu tác nhân PU' là chất electrophin ta nói PU' theo cơ chế electrophin.

b) Cơ chế phản ứng thế

- Cơ chế PU' thế nucleophin

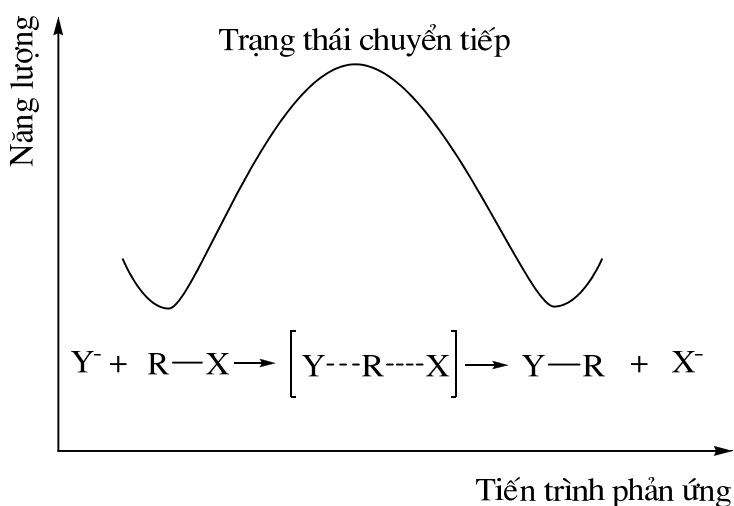
Sơ đồ tổng quát: $R-X + Y^- \longrightarrow R-Y + X^-$, X là nhóm bị thế, có tính chất hút electron, Y^- là tác nhân nucleophin.

+ Cơ chế S_N2 : Hình thành phức hoạt động hay trạng thái chuyển tiếp trong quá trình PU', không tạo sản phẩm trung gian. PU' xảy ra một giai đoạn:



Khi tác nhân nucleophin đến gần chất PU', liên kết mới giữa cacbon với nhóm Y được hình thành đồng thời với sự yếu đi và đứt ra của liên kết cũ giữa cacbon với X. Cả hai thành phần PU' (Y^- và $C-X$) đều tham gia vào giai đoạn quyết định của PU'.

Giản đồ năng lượng:

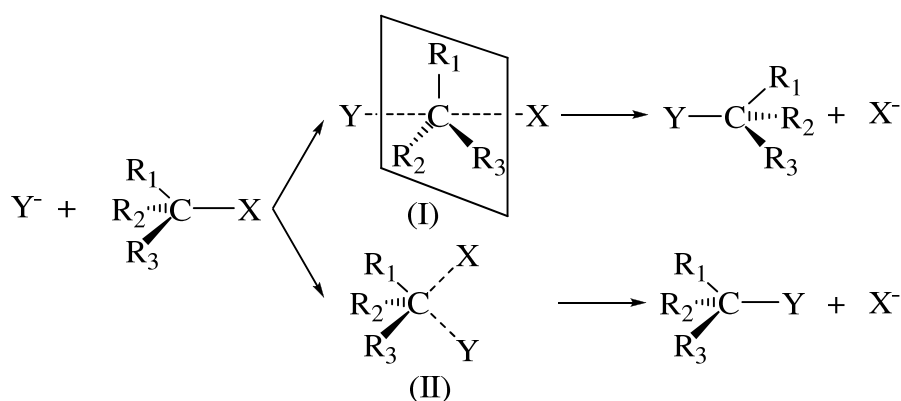


Hình 2.2. Giản đồ năng lượng của phản ứng S_N2

Bảng 2.1. Một số chuyển hóa theo cơ chế S_N2

Nucleophin (Y ⁻)	Chất ban đầu (R-X)	Sản phẩm (Y-R)	Nhóm đi ra (X ⁻)
OH ⁻	CH ₃ Br	CH ₃ OH	Br ⁻
I ⁻	CH ₃ Cl	CH ₃ I	Cl ⁻
N≡C ⁻	(CH ₃ O) ₂ SO ₂	CH ₃ OH	CH ₃ OSO ₂ O ⁻
N ⁺ =N ⁺ =N ⁻	CH ₃ Cl	CH ₃ -N=N ⁺ =N ⁺	Cl ⁻
CH ₃ COO ⁻	C ₂ H ₅ I	CH ₃ COOC ₂ H ₅	I ⁻
HC≡C ⁻	C ₂ H ₅ Br	HC≡C-C ₂ H ₅	Br ⁻

+ Ảnh hưởng của không gian đến PU S_N2: Tác nhân nucleophin có thể tấn công vào phân tử R₁R₂R₃C-X theo hai hướng khác nhau: tấn công từ phía đối diện với nhóm X, hình thành trạng thái chuyển tiếp I và cuối cùng tạo sản phẩm Y-CR₁R₂R₃ với cấu hình khác với cấu hình hợp chất ban đầu; tấn công từ phía có nhóm X, hình thành trạng thái chuyển tiếp II và sản phẩm của PU là Y-CR₁R₂R₃ có cấu hình giống cấu hình của hợp chất đầu.



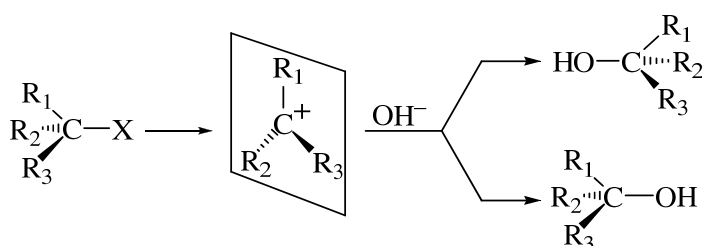
Cấu tạo (I) nghèo năng lượng hay ổn định hơn cấu tạo (II) và PU xảy ra theo hướng thứ nhất thuận tiện hơn theo hướng (II). Như vậy, có thể nói PU thể S_N2 làm quay cấu hình của phân tử.

+ Cơ chế S_N1

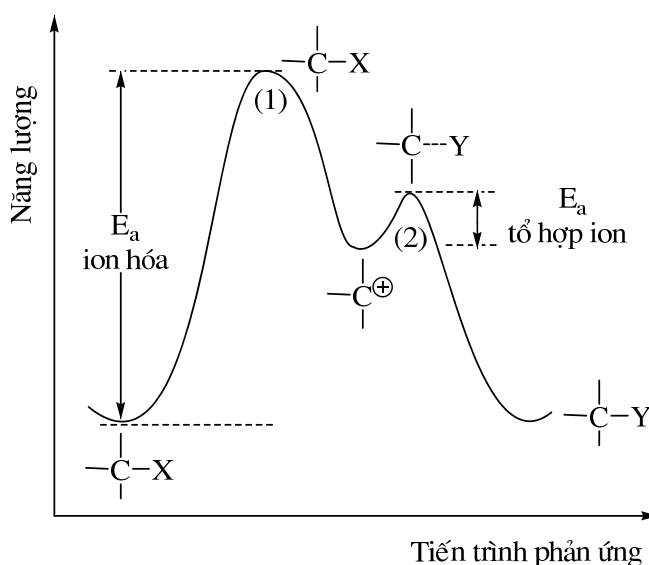
Đặc điểm: Sự phân cắt liên kết cũ C-X không đồng thời với sự hình thành liên kết mới C-Y. PU xảy ra hai giai đoạn, giai đoạn chậm quyết định TĐPU.

Cơ chế: Giai đoạn đầu: Nhóm tách ra dưới dạng anion X⁻ tạo thành

cacbocation: $R-X \xrightarrow{\text{chậm}} R^+ + X^-$. Giai đoạn sau: Cacbocation rất kém bền sẽ PU ngay với bất kỳ tác nhân nucleophin nào xung quanh nó. Vậy giai đoạn chậm quyết định toàn bộ PU là giai đoạn ion hóa: $R^+ + Y^- \xrightarrow{\text{nhANH}} R-Y$. Sự tấn công của tác nhân nucleophin vào cacbocation có thể xảy ra từ phía này hay phía kia của ion với xác suất như nhau vì cacbocation sinh ra trong giai đoạn chậm có cấu trúc phẳng. Như vậy sẽ có 50% số phân tử sinh ra có cấu hình tương tự chất đầu, còn 50% số phân tử có cấu hình ngược dấu hay sản phẩm là một hỗn hợp racemic (BTR).



Giản đồ năng lượng:



Hình 2.9. Giản đồ năng lượng của phản ứng S_N1

Các yếu tố ảnh hưởng đến PU thế nucleophin: Một HCHC tham gia PU thế nucleophin có thể theo cơ chế S_N2 hay S_N1 hay cả hai với những tốc độ nhất định. Điều đó trước hết phụ thuộc vào gốc R (RX), bản chất của nhóm bị thay thế X, bản chất của tác nhân Y^- , ảnh hưởng của dung môi, ... và nhiều yếu tố khác.

Có gốc R làm cho hợp chất gần như chỉ có thể dễ dàng tham gia PU' theo cơ chế S_N2 (ankyl bậc nhất), có những gốc khác lại làm cho hợp chất chỉ dễ tham gia PU' S_N1 (ankyl bậc cao). Mặt khác có những gốc làm thuận lợi cho cả hai cơ chế S_N1 và S_N2 (alyl, aryl metyl), trái lại có một số gốc làm cho phân tử khó tham gia bất kỳ một PU' nào kể trên (các gốc vinyl, phenyl). Gốc ankyl: Bậc của gốc ankyl càng cao thì KNPU' S_N2 càng giảm, trong khi đó KNPU' S_N1 lại càng tăng. Chẳng hạn TĐPU' (k_{td}) của PU' S_N1 trong axit fomic với ankylbromua biến đổi như sau:

R:	CH ₃	CH ₃ CH ₂	(CH ₃) ₂ CH	(CH ₃) ₃ C
k _{td} :	1,0	1,7	44,7	108

Gốc alyl và arylmetyl: Các dẫn xuất CH₂=CH-CH₂-X tham gia PU' thể cơ chế S_N1 hay cơ chế S_N2 đều dễ hơn các dẫn xuất propyl tương ứng vì cacbocation trung gian có cấu trúc ổn định hơn nhờ HU' +C của nhóm vinyl. Nếu đưa thêm các nhóm có HU' -I làm tăng điện tích dương ở nguyên tử cacbon trung tâm và sẽ làm dễ dàng cho S_N2. Nếu đưa thêm nhóm có HU' +H làm tăng độ bền của cacbocation, thuận lợi cho S_N1.

Ảnh hưởng của nhóm bị thế X: KNPU' của các dẫn xuất RX còn được quyết định bởi bản chất của nhóm bị thay thế X. Thực nghiệm đo được (xem KNPU' của Br là 1,0):

I Br	⁺ OH ₂	⁺ S(CH ₃) ₂	Cl	ONO ₂	F	OH
31	1	0,5	0,02	0,01	0,0001	10 ⁻¹⁰
C ₆ H ₅ SO ₂ O	<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ SO ₂ O	<i>p</i> -BrC ₆ H ₄ SO ₂ O	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂ O			
6	55,7	13,2	3,8			

Ảnh hưởng của tác nhân nucleophin: Chỉ có PU' S_N2 mới phụ thuộc lực nucleophin của tác nhân.

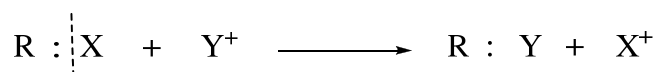
- Cơ chế PU' thể electrophin

Sơ đồ tổng quát: R-X + Y⁺ → R-Y + X⁺, X là nhóm bị thế, có tính chất hút electron, Y⁺ là tác nhân electrophin.

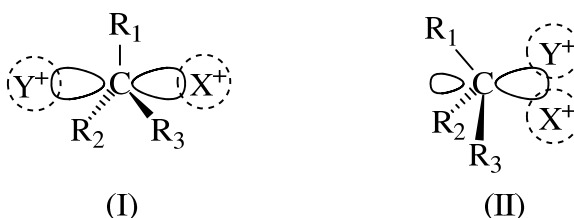
PU thể electrophin khác PU thể nucleophin về cách phân cắt và tạo thành các liên kết. Khi thể electrophin, tác nhân thể là những nhóm thiếu hụt electron, còn nhóm bị thay thế được tách ra không mang theo cặp electron liên kết.

+ Cơ chế S_E2

Đặc điểm: Tương tự cơ chế S_N2, trong cơ chế S_E2 sự hình thành liên kết mới và phân cắt liên kết cũ xảy ra đồng thời. PU xảy ra qua một giai đoạn.



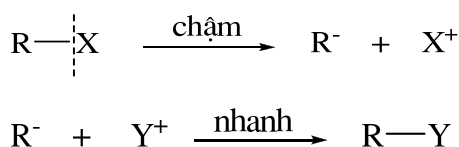
Điểm khác biệt là trong PU S_E2, nhóm thể có thể đi vào phân tử chất PU từ phía sau hay phía trước của nhóm bị thay thế vì nó chỉ mang một obitan trống. Như vậy có hai trạng thái chuyển tiếp khác nhau:



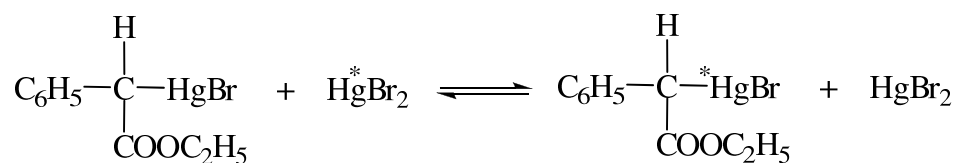
Nếu PU đi qua trạng thái chuyển tiếp (I) thì tương tự PU S_N2 sẽ xảy ra sự quay cấu hình. Trái lại, nếu qua trạng thái chuyển tiếp (II), cấu hình được bảo toàn.

Ảnh hưởng của gốc R đến KNPU trong PU của hợp chất cơ thiếc với halogen: R₄Sn + Hal₂ → R₃SnHal + Rhal. Trật tự về KNPU như sau: CH₃- > C₂H₅- > (CH₃)₂CH- > (CH₃)₃C- (vì HU không gian). Trong dung môi ít phân cực như clobenzen, cacbon tetracolorua, ...trật tự về KNPU lại khác, cụ thể: CH₃- < C₂H₅- < (CH₃)₂CH-.

+ Cơ chế S_E1: Tương tự cơ chế S_N1, PU qua hai giai đoạn. Giai đoạn đầu: ion hóa chất PU thành cacbanion. Giai đoạn sau: kết hợp cacbanion với tác nhân Y⁺.



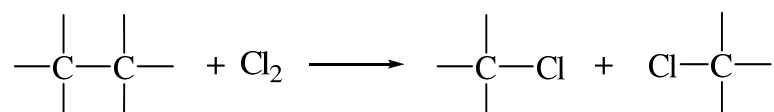
Khác với PU S_N1, PU S_E2 có thể xảy ra ở đỉnh (đầu cầu) trong các hợp chất đa vòng. Một PU có thể là S_E1 hay S_E2 tùy theo bản chất của dung môi. Ví dụ:



- Cơ chế PU thế gốc

Đây là loại PU đặc trưng của hợp chất no, đặc biệt hidrocarbon no. Trong đó, nguyên tử hidro gắn vào cacbon no được thay thế bằng halogen hay một nhóm nguyên tử khác. Một số PU xảy ra theo cơ chế gốc: halogen hóa, nitro hóa, sunfo clo hóa, tự oxi hóa, ...

+ Cơ chế PU halogen hóa: Đây là PU dây chuyền, để khơi mào PU người ta thường dùng nhiệt hay ánh sáng. Metan PU với clo (đã được trình bày trong sách giáo khoa chuyên hóa). PU qua ba giai đoạn. Các nguyên tử hidro trong hidrocarbon no có thể thế lần lượt từ một cho đến hết, mạch cacbon vẫn giữ nguyên. Đối với các đồng đẳng cao hơn, khi thế chưa hết các nguyên tử hidro đã xảy ra PU phân cắt liên kết cacbon–cacbon theo sơ đồ:



Brom cũng tham gia PU thế S_R tương tự clo, nhưng so với clo thì brom kém hoạt động nhiều.

Bảng 2.3. Nhiệt phản ứng trong sự halogen hóa metan, ΔH, kcal/mol

Giai đoạn phản ứng	Flo	Clo	Brom	Iot
a) X ₂ → 2X [•]	+ 37	+ 58	+ 46	+ 36
b) X [•] + CH ₄ → CH ₃ [•] + HX	– 33	– 1	+ 15	+ 31
c) CH ₃ [•] + X ₂ → CH ₃ X + X [•]	– 60	– 23	– 21	– 17
Tổng (b) + (c)	– 93	– 24	– 6	+ 14

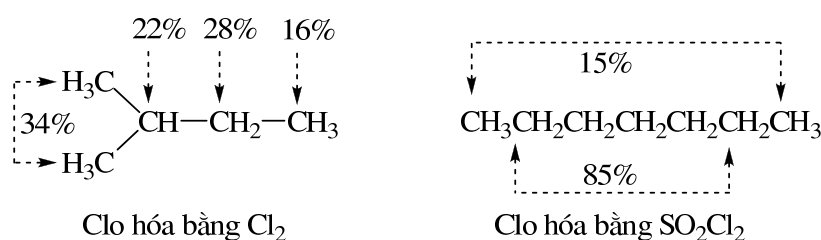
+ Ảnh hưởng về cấu tạo đến KNPU

Bậc của cacbon chứa nguyên tử hidro bị thay thế có ý nghĩa quyết định đến KNPU tương đối của hợp chất no.

Bảng 2.4. KNPU' tương đối của các halogen vào bậc cacbon khác nhau

Halogen	Nhiệt độ, °C	Bậc của cacbon trong nhóm C-H		
		I	II	III
Flo	25	1	1,2	1,4
Clo	27	1	3,9	5,1
Brom	100	1	4,3	7,0
Iot	127	1	82	1600

Từ bảng 2.4 ta thấy KNPU' càng tăng khi năng lượng phân li liên kết C-H càng nhỏ hay là khi độ bền của gốc cacbo tự do trung gian càng lớn. Độ bền đó tăng từ gốc bậc I đến gốc bậc II và gốc bậc III. Khi halogen hóa các đồng đẳng của metan từ propan trở đi người ta được hỗn hợp những dẫn xuất monohalogen ĐP của nhau, trong hỗn hợp đó dẫn xuất bậc cao nhiều khi lại chiếm tỉ lệ cao (mặc dù số lượng nguyên tử hydro cùng loại lại ít) nhất là trong PU' brom hóa. Ví dụ:



Biết KNPU' tương đối của từng nguyên tử hydro ở điều kiện tiến hành PU' người ta có thể tính được hiệu suất tương đối của mỗi ĐP. Hiệu suất đó phụ thuộc vào hai yếu tố là số lượng nguyên tử hydro cùng loại và KNPU' của mỗi loại. Ví dụ với propan nếu biết KNPU' clo hóa của hydro ở cacbon là 1 (bậc I), 4,3 (bậc II), ta tính được hiệu suất tương đối của propyl clorua và isopropyl clorua như sau: (Số nguyên tử H ở cacbon bậc một × 1) + (số nguyên tử H ở cacbon bậc hai × 4,3) = (6 × 1) + (2 × 4,3) = 14,6

$$\text{Propyl clorua chiếm } \frac{6 \times 1 \times 100}{14,6} = 41,1\%$$

$$\text{Isopropyl clorua chiếm } \frac{2 \times 4,3 \times 100}{14,6} = 58,9\%$$

Các nhóm thế đẩy electron ở nhân thơm làm tăng KNPU' và nguyên tử halogen có tính chất electrophin sẽ ưu tiên tấn công vào những vị trí giàu mật độ electron hơn. (xem bảng 2.5)

Bảng 2.5. KNPU' tương đối ở các vị trí khác nhau trong mạch cacbon khi halogen hóa 1-X-butan

X	Brom hóa ở 150°C			Clo hóa ở 75°C			
	H	F	CF ₃	H	F	CF ₃	Cl
X-CH ₂	1	9	0,1	1	0,9	0,04	1
CH ₂	80	7	7	3,6	1,7	1,2	0,8
CH ₂	80	90	90	3,6	3,7	4,3	16,8
CH ₃	1	1	1	1	1	1	8,1

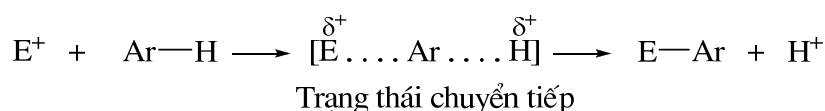
Quy luật vừa nêu có tính tổng quát và áp dụng được cho cả các axit cacboxylic và dẫn xuất của chúng.

- PU' thế ở nhân thơm

+ Vòng thơm kiểu benzen là vòng liên hợp kín rất bền vững và có năng lượng thơm hóa khá lớn. Vì vậy, đối với một hợp chất thơm như benzen chẳng hạn, PU' thế dễ xảy ra hơn PU' cộng vì trong PU' cộng hệ thơm bị phá vỡ. Những PU' thế ở vòng thơm có thể là PU' thế electrophin S_EAr, thế nucleophin S_EAr hoặc thế gốc S_RAr. Tuy vậy, do vòng thơm có mật độ electron cao và dễ tương tác với những tiểu phân electrophin, cho nên PU' thế đặc trưng và phổ biến hơn cả ở các hợp chất thơm là PU' electrophin.

+ Cơ chế PU' thế electrophin: Về lý thuyết PU' giữa hợp chất thơm ArH và tác nhân E⁺ tạo sản phẩm ArE và H⁺, có thể xảy ra theo ba cơ chế khác nhau:

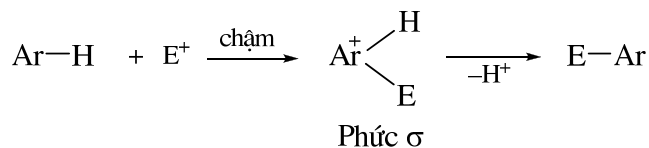
Cơ chế một giai đoạn: Tương tự cơ chế S_N2 ở dãy no:



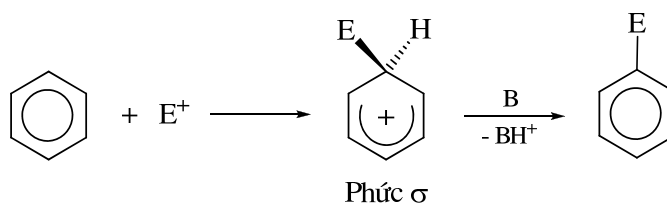
Cơ chế hai giai đoạn: Tương tự cơ chế S_N1 ở dãy no:



Cơ chế hai giai đoạn lưỡng phân tử còn gọi là cơ chế phức σ :

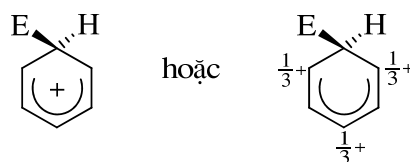


Các kết quả nghiên cứu bằng thực nghiệm cho thấy rằng hầu hết các PU thế electrophin ở nhân thơm đều xảy ra theo cơ chế phức σ . Xét đối với benzen, cơ chế phức σ như sau:

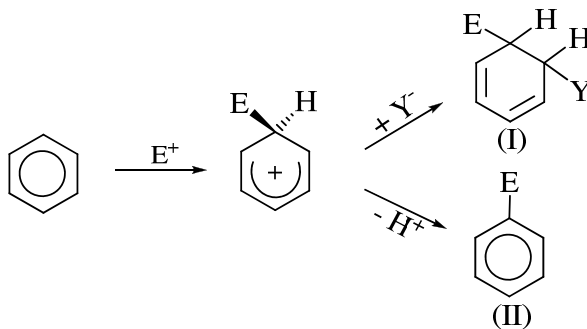


B là một bazơ trong PU, B có thể là HSO_4^- , NO_3^- , Hal^- ,

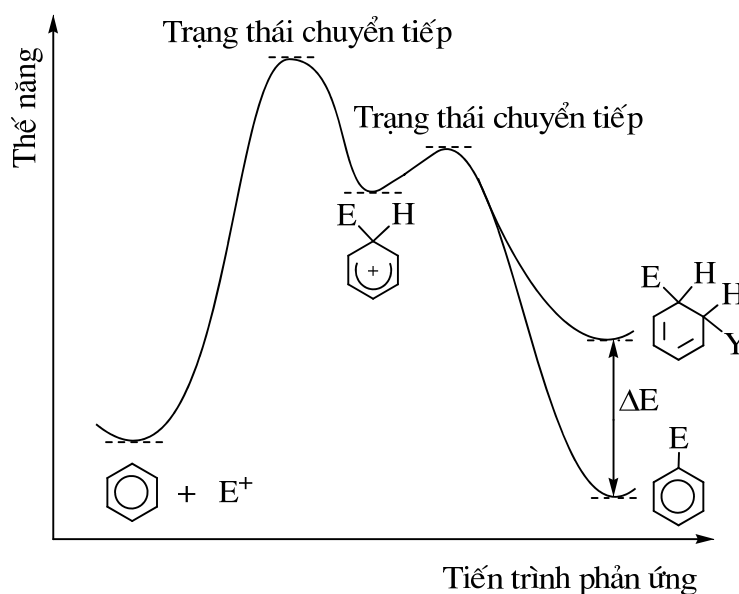
Phức σ là sản phẩm trung gian không bền của PU thế, là một cation vòng chưa no, trong đó bốn electron π phân bố ở năm nguyên tử cacbon, còn nguyên tử cacbon thứ sáu thì ở trạng thái lai hóa sp^3 , có cấu tạo tứ diện:



Sự tạo thành trạng thái phức σ từ benzen cần tiêu hao năng lượng vì hệ liên hợp bị phá vỡ, tạo ra một hệ liên hợp không thơm. Phức σ có thể cộng anion Y^- để thành hệ xiclohexadien (I) có năng lượng liên hợp $\approx 3,5$ kcal/mol hoặc tách proton để tái tạo hệ thống liên hợp thơm (II), có năng lượng liên hợp 36 kcal/mol.

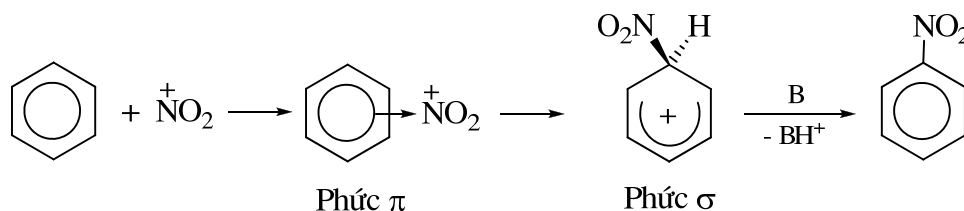


Dựa vào giản đồ năng lượng PU' (hình 2.4) có thể so sánh hai hướng đó. Để đơn giản hóa ta giả thiết rằng hai TTCT tương ứng với các bước tạo ra (I) và (II) từ phức σ có năng lượng bằng nhau. Khi ấy, ta dễ dàng nhận thấy rằng phản ứng không chạy theo hình thành hệ thống (I) không thơm và giàu năng lượng, mà theo hướng tách proton để tạo ra hệ thống thơm (II) nghèo năng lượng hơn nhiều.

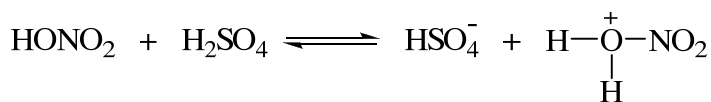


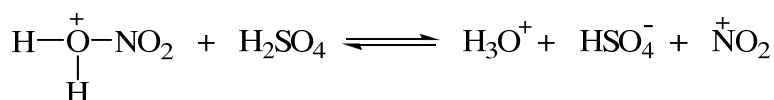
Hình 2.10. Giản đồ năng lượng của các PU' cộng và thế vào nhân benzen

+ Cơ chế PU' nitro hóa: Các chất nitro hóa có thể là HNO_3 đậm đặc, hỗn hợp HNO_3 với H_2SO_4 hoặc anhidrit axetic, P_2O_5 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$, ... nhưng phổ biến hơn cả hỗn hợp HNO_3 đậm đặc và H_2SO_4 đậm đặc tới 95%. Tất cả các chất nitro hóa đều tạo ion NO_2^+ là tác nhân nitro hóa trực tiếp. Nitro hóa benzen có thể mô tả như sau:



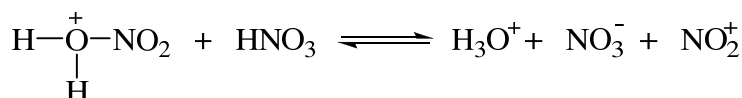
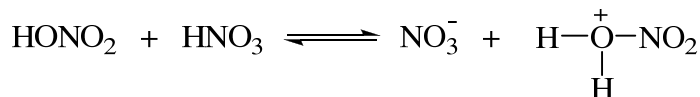
H_2SO_4 đặc cùng với HNO_3 tạo ra ion nitroni theo PU' sau (H_2SO_4 đặc không tác dụng với benzen, cũng không dùng để hút nước):





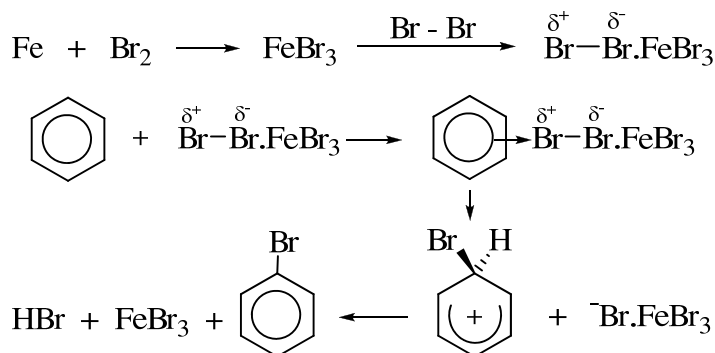
Hay viết tổng quát: $\text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{NO}_2^+ + 2\text{HSO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$

Khi không có H_2SO_4 thì cũng tạo được một lượng nhỏ ion NO_2^+

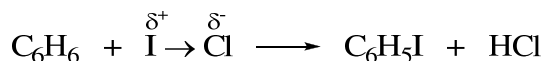


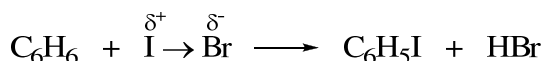
Nếu cho thêm NO_3^- vào thì TĐPU nitro hóa chậm vì cân bằng dịch chuyển về bên trái, sẽ làm giảm nồng độ NO_2^+ . Trái lại, nếu thêm H_2SO_4 đậm đặc vào, TĐPU tăng lên do cân bằng dịch chuyển về bên phải.

Cơ chế PU halogen hóa: PU halogen hóa nhân thơm (clo hóa, brom hóa) xảy ra khi có mặt bột sắt. Thực ra bột sắt không phải là chất xúc tác mà chỉ tạo ra clorua hoặc bromua sắt (III). Các muối đó cũng như nhiều axit Liuyt khác (AlCl_3 , ZnBr_2 , ...) mới chính là xúc tác. Chất xúc tác làm phân cực hoặc phân li phân tử halogen tạo ra tác nhân electrophin trực tiếp cho PU thế.

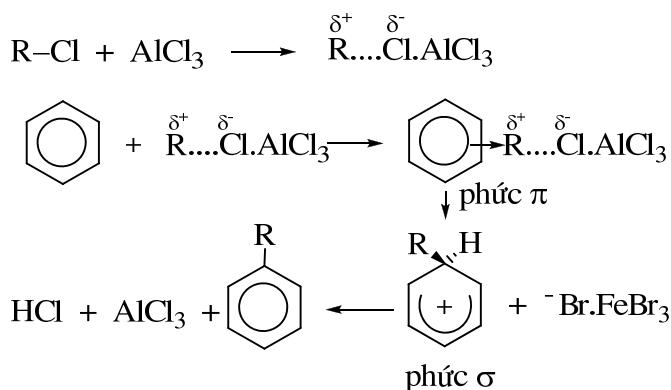


Phù hợp với cơ chế trên, khi dùng các hợp chất liên halogen (ICl , BrCl , IBr) làm chất halogen hóa ta có thể gắn vào vòng thơm nguyên tử halogen nào có độ âm điện nhỏ hơn. Ví dụ:

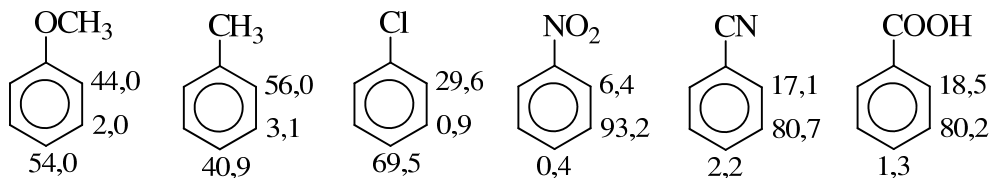




Cơ chế PU ankyl hóa: Có thể ankyl hóa hợp chất thơm bằng ankyl halogenua, ancol, anken và một số HCHC khác. Khi dùng ankyl halogenua làm chất ankyl hóa cần phải có là một axit Liuyt. KNPU của các ankyl halogenua nói chung biến đổi theo thứ tự $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$, cơ chế tương tự PU halogen hóa. Trong trường hợp ankyl hóa benzen bằng R-Cl và AlCl_3 cơ chế PU như sau:



Ảnh hưởng của nhóm thế trong vòng thơm đến KNPU thể electrophin: Nhóm thế sẵn có trên nhân benzen có thể làm tăng hay giảm TĐPU thể electrophin so với trường hợp của benzen. Nhóm thế đó có thể định hướng nhóm thế mới vào các vị trí *ortho*, *para* hay *meta*. Điều đó phụ thuộc vào bản chất electron của nhóm sẵn có trên nhân thơm thể quyết định. Các nhóm thế có HU +I hoặc +C hoặc +H (CH_3- , C_2H_5- , $\text{Hal}-$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NR}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{O}^-$, ...) định hướng cho nhóm thế mới ưu tiên thế vào các vị trí *ortho* và *para*. Các nhóm thế có HU -I hoặc -C hoặc -H ($-\text{CHO}$, $-\text{COR}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{CF}_3$, $-\text{R}_3\text{N}^+$, ...) định hướng cho nhóm thế mới ưu tiên thế vào các vị trí *meta*. Ví dụ:



Sự tăng mật độ electron trong vòng benzen làm cho tương tác giữa vòng đó với tác nhân electrophin trở nên dễ dàng hơn. Các nhóm định hướng *ortho*, *para* (trừ halogen) đều có tác dụng làm tăng mật độ electron trong vòng. Các nhóm định

hướng *meta* và các halogen, trái lại đều làm giảm mật độ electron trong vòng benzen.

Tỉ lệ đồng phân *ortho* và *para*: Tỉ lệ *o/p* luôn luôn nhỏ hơn 2 và nhiều khi nhỏ hơn 1. Sở dĩ có hiện tượng giảm tỉ lệ *o/p* so với lý thuyết có thể do HU không gian loại I gây ra bởi nhóm định hướng hoặc bởi tác nhân electrophin. Nhóm định hướng và tác nhân càng cồng kềnh thì PU thế ở vị trí *ortho* càng khó khăn so với vị trí *para* (Xem ví dụ ở các bảng 2.6)

Bảng 2.6. Tỉ lệ *o/p* khi nitro hóa và brom hóa các ankybenzen khác nhau C_6H_5-R

R	CH_3	C_2H_5	$CH(CH_3)_2$	$C(CH_3)_3$
Phản ứng				
Nitro hóa	1,37	0,93	0,48	0,22
Brom hóa	0,69	0,22	0,12	—

Bảng 2.7. Tỉ lệ *o/p* khi thế một số hợp chất thơm bằng các tác nhân electrophin khác nhau

Tác nhân	Cl^+	NO_2^+	Br^+	SO_3
Hợp chất thơm				
$C_6H_5-CH_3$	—	1,4	0,7	0,5
C_6H_5-Cl	0,7	0,4	0,1	$\approx 0,0$
C_6H_5-Br	0,9	0,6	0,2	$\approx 0,0$

Yếu tố tốc độ phản và yếu tố chọn lựa: Dựa vào TĐPU tương đối ta biết được KNPU của vòng benzen có nhóm thế so với benzen không có nhóm thế. Dựa vào phần trăm các sản phẩm thế ĐP của nhau ta biết được sự định hướng của một nhóm thế sẵn có trên vòng benzen. Sự tổ hợp hai đại lượng đó sẽ cho ta một đại lượng mới nói lên KNPU của một vị trí nào đó trong vòng benzen với nhóm thế R không những so với một vị trí khác trong vòng đó, mà còn so với một vị trí trong vòng benzen không có nhóm thế. Đại lượng đó gọi là yếu tố tốc độ phản, kí hiệu bằng f_x^R (f: từ tiếng Anh là factor, R chỉ nhóm thế, x chỉ vị trí trong vòng). Yếu tố

tốc độ phản được xác định theo biểu thức:

$$f_x^R = \frac{k \text{ tương đối} \times \% \text{ đồng phân } x}{\text{số lượng các vị trí } x \text{ trong vòng}} \times \frac{6}{100}$$

Ví dụ: Đối với PU brom hóa toluen trong CH_3COOH 85% ở 25°C , tốc độ tương đối ($k_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3} / k_{\text{C}_6\text{H}_6}$) là 606; tỉ lệ các ĐP bromtoluen là $p = 66,6\%$; $m = 0,3\%$; $o = 33,1\%$. Ta tính được:

$$f_p^{\text{CH}_3} = \frac{606 \times 66,6 \times 6}{1 \times 100} = 2420$$

$$f_m^{\text{CH}_3} = \frac{606 \times 0,3 \times 6}{2 \times 100} = 5,5$$

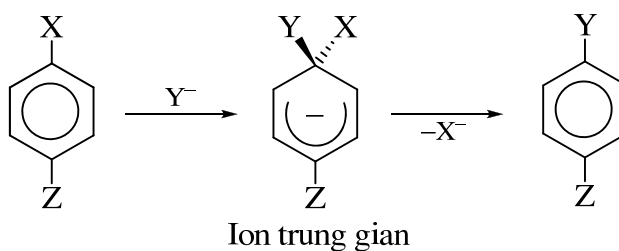
$$f_o^{\text{CH}_3} = \frac{606 \times 33,1 \times 6}{2 \times 100} = 600$$

Đối với benzen $f = 1$.

Các số liệu tính trên nói lên rằng vị trí *para* trong toluen có KNPU cao hơn một vị trí trong benzen 2420 lần, vị trí *ortho* thì cao hơn 600 lần, còn vị trí *meta* chỉ cao hơn 5,5 lần. Để nói lên mối liên hệ giữa tốc độ thế ở vị trí *para* với tốc độ thế ở vị trí *meta* người ta đề ra một hằng số gọi là yếu tố lựa chọn, kí hiệu là S_f và được xác định theo biểu thức: $S_f = \lg (f_p / f_m)$.

+ Cơ chế PU thế nucleophin

PU thế nucleophin vòng ở thơm có thể xảy ra với liên kết C–H (thế H) hoặc liên kết C–X (thế nguyên tử khác H). PU thế nucleophin nguyên tử X quan trọng và phổ biến hơn PU thế nucleophin nguyên tử H. Ứng với PU thế X có ba loại cơ chế sau: thế nucleophin lưỡng phân tử ($\text{S}_{\text{N}}2\text{Ar}$), thế nucleophin đơn phân tử ($\text{S}_{\text{N}}1\text{Ar}$), cơ chế tách–cộng (aryne). Chủ yếu xét cơ chế thế nucleophin lưỡng phân tử.

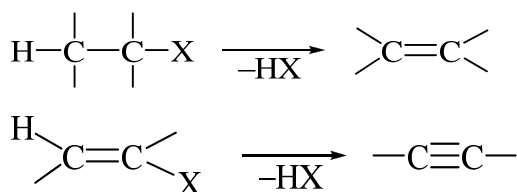


Nhóm Z làm giải tỏa điện tích âm nên ion trung gian được ổn định. Nhóm

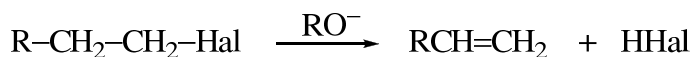
Z càng hút electron mạnh, anion trung gian càng ổn định, PU xảy ra càng mạnh. Ảnh hưởng của nhóm Z thể hiện mạnh mẽ nhất khi nó ở vị trí *para* đối với với nhóm bị thế X.

c) Cơ chế phản ứng tách

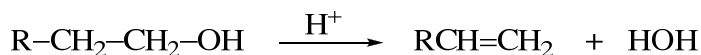
Đối với PU tách, quan trọng và phổ biến nhất là PU tách một nhóm X và nguyên tử H ở vị trí β tạo liên kết bội cacbon–cacbon.



+ PU tách HX (X là halogen) nhờ tác dụng của bazơ:



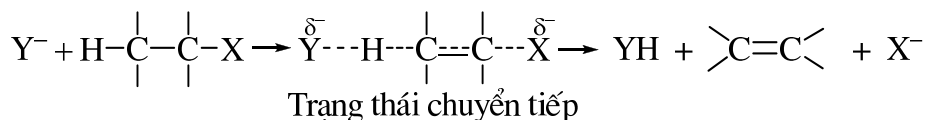
+ PU tách nước các ancol nhờ tác dụng của axit:



Các PU trên thường xảy ra theo hai loại cơ chế. Loại thứ nhất, thường xảy ra trong dung dịch, gồm các cơ chế E2, E1, E1cb. Loại thứ hai, thường xuất hiện khi nhiệt phân ở tương khí, chủ yếu là cơ chế Ei.

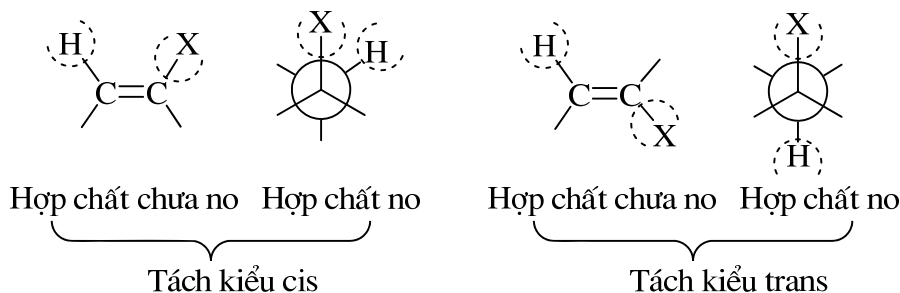
- Cơ chế phản ứng tách E1, E2, E1cb

+ Cơ chế E2: Cơ chế tách E2 có những nét tương tự cơ chế PU thế $\text{S}_{\text{N}}2$ vì cũng là PU một giai đoạn và đi qua phức hoạt động. Khác với $\text{S}_{\text{N}}2$, trong E2 phức hoạt động sinh ra do tương tác giữa tác nhân Y^- và nguyên tử H_β trong phân tử chất PU, phức này tách proton cùng với Y^- và nhóm X, đồng thời tạo sản phẩm chưa no:

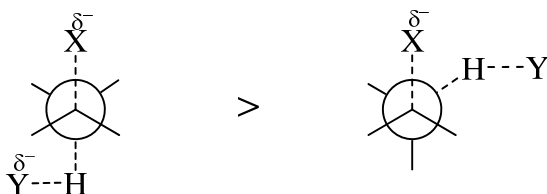


X có thể là F, Cl, Br, I, OSO_2R , R_3N^+ , ...; Y^- là một anion hay phân tử trung hòa với cặp electron chưa liên kết như OH^- , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$, C_6H_5^- , NR_3 , ... Về mặt lập thể của PU, X có thể bị tách ra cùng nguyên tử H_β ở cùng phía (tách kiểu

cis hay *syn*) hoặc khác phía với nó (tách kiểu *trans* hay *anti*):



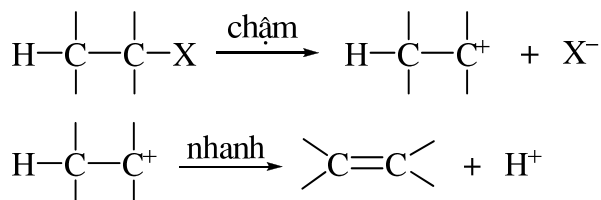
PU E2 xảy ra theo kiểu *trans* vì nếu so sánh năng lượng các trạng thái chuyển tiếp thì trạng thái ứng với sự tách kiểu *trans* ổn định hơn trạng thái ứng với sự tách kiểu *cis*, không có sự đẩy nhau giữa các nhóm C...H...Y và C...X.



Trạng thái chuyển tiếp *trans* Trạng thái chuyển tiếp *cis*

Hơn nữa, tách theo kiểu *trans* thì sự tạo thành các obitan π sẽ thuận lợi hơn. Như vậy, sự tách lưỡng phân tử chỉ xảy ra dễ dàng khi nào bốn trung tâm tham gia PU (H-C-C-X) nằm trong một mặt phẳng, nghĩa là nhóm bị tách ở vị trí *trans* (hay *anti*) đối với nhau.

+ Cơ chế E1: Cơ chế tách đơn phân tử E1 tương tự cơ chế thế S_N1 về giai đoạn chậm tạo cacbocation, nhưng ở giai đoạn sau thì khác về hướng của PU. Trong PU E1, cacbocation tách proton tạo sản phẩm chưa no:



X là Cl, Br, I, OSO_2R , R_2S^+ , H_2O^+ , ...

Trong các giai đoạn trên, dung môi giữ vai trò solvat hóa rất quan trọng.

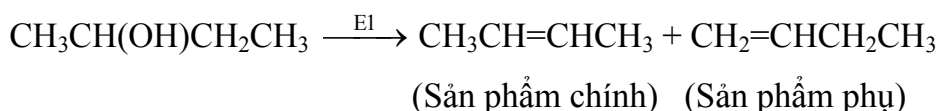
Những yếu tố làm thuận lợi S_N1 nói chung cũng làm thuận lợi cho PU E1. Về phương diện hóa lập thể, các PU E1 trong dung dịch không có tính đặc thù như PU E2, vì cacbocation trung gian sinh ra có cấu trúc phẳng, do đó sự tách không

phụ thuộc vào cấu hình của phân tử ban đầu. Khác với E2 nhóm X và hiđro bị tách đồng thời, còn E1 nhóm X bị tách trước proton.

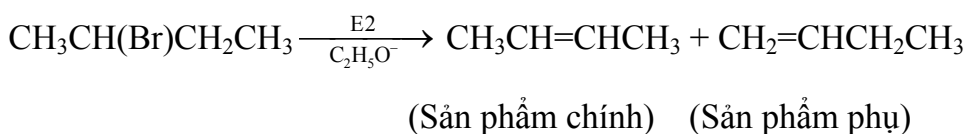
- Ảnh hưởng của cấu tạo đến hướng và TĐPU' tách

+ Các quy tắc về hướng tách:

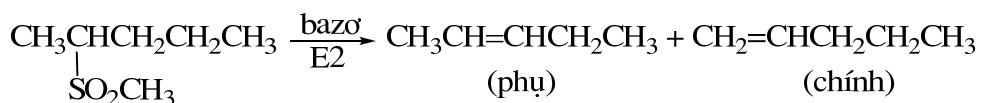
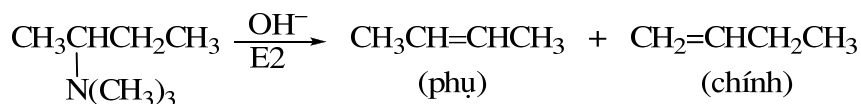
Quy tắc Zaixep: Trong PU' tách E1, nhóm X bị tách ra cùng với nguyên tử H_β ở cacbon bậc cao nhất và tạo nối đôi có nhiều nhóm thế nhất. Ví dụ:



Trường hợp X là nhóm thế không mang điện tích như Cl, Br, I, ... và không có sự án ngữ không gian thì PU' E2 cũng chạy theo hướng như PU' E1, nghĩa là X bị tách cùng nguyên tử H_β ở bậc cao nhất (quy tắc Zaixep).



Quy tắc Hopman: Trong trường hợp X là nhóm thế mang điện tích dương và khó bị tách hoặc công kênh như R₃N⁺, R₂S⁺, SO₂R, ... PU' tách E2 chạy theo hướng trái ngược với quy tắc Zaixep, nghĩa là X bị tách cùng với nguyên tử H_β ở cacbon bậc thấp hơn. Ví dụ:



Bất luận cơ chế như thế nào, nếu trong phân tử đã có sẵn một nối đôi (C=C hoặc C=O) có thể liên kết với nối đôi mới sinh ra thì sản phẩm liên hợp thường là sản phẩm chính. Bất luận cơ chế như thế nào và có tuân theo quy tắc 1 hay 2 hay không, PU' tách không chạy theo hướng tạo ra các sản phẩm rất kém bền.

+ Ảnh hưởng về cấu tạo đến tốc độ và hướng tách

Nếu nhóm X bị tách ở vị trí α, còn proton bị tách ở vị trí β trong phân tử thì các nhóm thế ở những vị trí đó có thể gây nên những ảnh hưởng khác nhau đối với

PU tách: làm ổn định hay mất ổn định nối đôi đang hình thành (các vị trí α , β); làm ổn định hay mất ổn định cacbanion và làm thay đổi tính axit của β -proton (các nhóm ở vị trí β) (không có ý nghĩa đối với E1); làm ổn định hay mất ổn định cacbocation sinh ra (chỉ các nhóm ở vị trí α); gây các HU không gian (các nhóm ở vị trí α , β) (có ý nghĩa quan trọng ở E2).

Khi đưa một nhóm ankyl vào vị trí α hoặc β của ankyl halogenua bậc II hay bậc III ta thấy TĐPU E2 tăng lên, nhất là khi các nhóm này ở vị trí α . Mặt khác, ta thấy sự tách H_β ở các dẫn xuất bậc II hay bậc III có thể xảy ra ở mạch ngắn hay dài. Khi đó, TĐPU tách ở mạch ankyl dài (hiệu suất tạo anken) thường lớn hơn hẳn so với sự tách ở phía ankyl mạch ngắn, nghĩa là PU tuân theo quy tắc Zaixep.

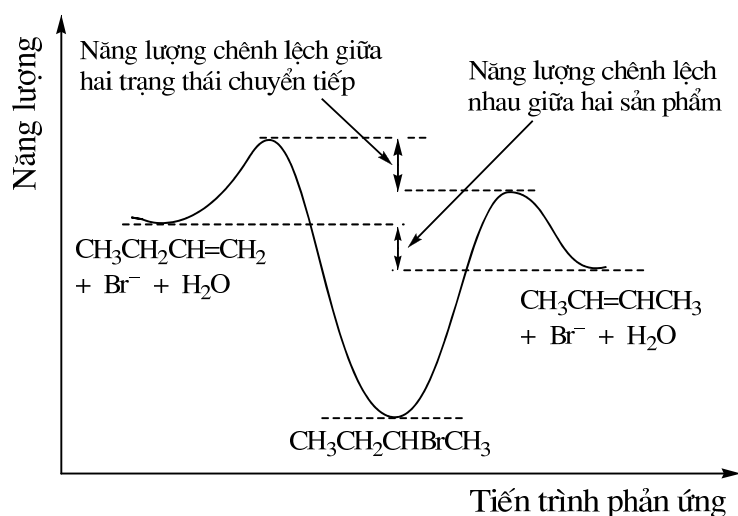
Bảng 2.8. Hằng số tốc độ ($l/mol^{-1}.s^{-1}$) của PU E2 trong dung dịch $C_2H_5OH-C_2H_5ONa$ 1N ở 25^0C

Dẫn xuất halogen	Sản phẩm chính (tách mạch dài)	$10^5.k_2$ (chung)	$10^5.k_2^\beta$ (mạch dài)	$10^5.k_2^{\beta'}$ (mạch ngắn)
$CH_3CHBrCH_3$	$CH_3CH=CH_2$	0,236	$0,118 \times 2$	—
$CH_3CHBrCH_2CH_3$	$CH_3CH=CHCH_3$	0,347	0,281	0,065
$CH_3CHBrCH_2CH_2CH_3$	$CH_3CH=CHCH_2CH_3$	0,276	0,196	0,080
$CH_3CH_2CHBrCH_2CH_3$	$CH_3CH=CHCH_2CH_3$	0,400	$0,20 \times 2$	—
$CH_3CBr(CH_3)_2$	$CH_2=C(CH_3)_2$	3,00	$1,00 \times 2$	—
$(CH_3)_2CBrCH_2CH_3$	$(CH_3)_2C=CHCH_3$	5,90	4,20	$0,85 \times 2$

TĐPU E2 cũng phụ thuộc vào bản chất của nhóm bị tách X. Đối với dãy halogen TĐPU giảm theo thứ tự $I > Br > Cl > F$. Mặt khác, hướng đặc thù của PU theo quy tắc Zaixep cũng giảm theo chiều đó, đồng thời hướng của PU theo quy tắc Hopman tăng lên. Ví dụ cho 2-halogenpentan tác dụng với natrietylát trong etanol ta thu được các penten theo phần trăm như sau:

	I	Br	Cl	F
Pent-2-en	80	75	64	18
Pent-1-en	20	25	36	82

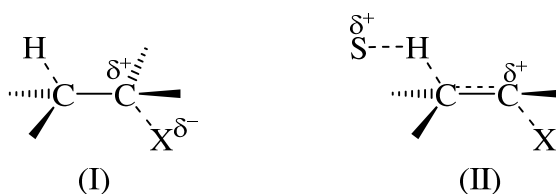
Đối với PU E1 thì dù trường hợp nào sản phẩm tách cũng tuân theo quy tắc Zaixep.



Hình 2.11. Giảm đồ năng lượng của PU tách HBr từ 2-brombutan

Đối với quy tắc Hopman trong PU E2: hầu hết các hợp chất bị tách E2 theo quy tắc Hopman đều chứa nhóm X với kích thước lớn như R_3N^+ , R_2S^+ , SO_2R , ... Ở hợp chất này muốn cho PU E2 chạy theo kiểu *trans*, tạo sản phẩm Zaixep phải đi từ trạng thái chuyển tiếp ít bền của RX. Nếu muốn tạo sản phẩm theo Hopman lại có thể xen phủ từ hình thể bền hơn và do đó thuận lợi hơn.

Quy tắc Zaixep trong PU E1: Trong PU E1 của mọi dẫn xuất RX dù hướng tách theo quy tắc Zaixep hay quy tắc Hopman cũng sinh ra một cacbocation trung gian. Như vậy yếu tố quyết định hướng tách không phải trạng thái chuyển tiếp (I) mà là trạng thái chuyển tiếp (II) và độ bền tương đối của sản phẩm tách.

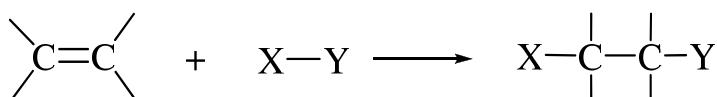


Xét độ bền tương đối của các trạng thái chuyển tiếp cũng như các sản phẩm ta đều thấy PU chạy theo quy tắc Zaixep.

d) Cơ chế phản ứng cộng

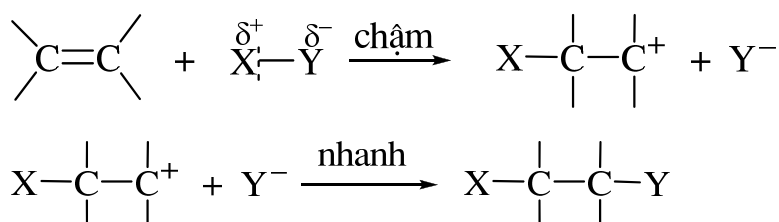
- Cơ chế PU cộng electrophin

+ PU cộng nhiều giai đoạn: Khi cộng X-Y vào nối đôi hay nối ba thì có thể giả thuyết rằng X, Y tấn công theo nhiều giai đoạn hoặc đồng thời vào nối đôi.

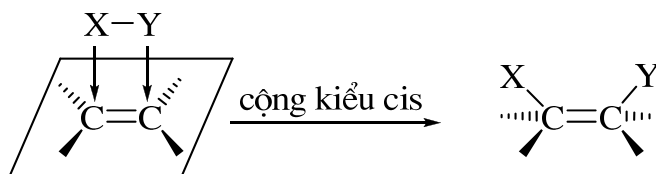


X-Y có thể Hal-Hal, H-Hal, H-OH, Hal-OH, ...

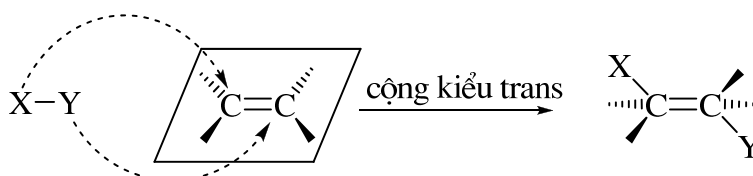
Theo cơ chế PU cộng electrophin thì phân mang điện tích dương X^+ tấn công vào nối đôi hay nối ba làm đứt liên kết π và hình thành liên kết σ mới, tạo ra cacbocation. Tiếp theo cacbocation sẽ kết hợp với tiểu phân mang cặp electron dư, thường là tiểu phân mang điện âm, tương tự như giai đoạn hai của PU $\text{S}_{\text{N}}1$:



X, Y không tấn công đồng thời vào nối đôi mà theo nhiều giai đoạn nối tiếp nhau, trong đó giai đoạn chậm quyết định TĐPU cộng là giai đoạn tấn công của X^+ tạo thành cacbocation. Nếu sự cộng xảy ra đồng thời thì PU phải chạy theo kiểu *cis* (kiểu *syn*), nghĩa là X, Y tấn công cùng một phía nhất định của nối đôi:

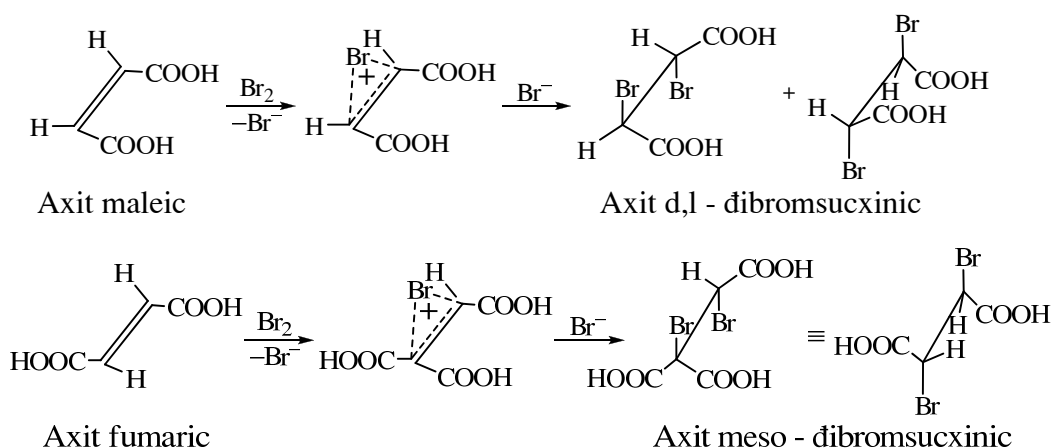


Nếu như X, Y cộng không đồng thời thì PU có thể chạy theo kiểu *cis* (*syn*) hay kiểu *trans* (*anti*):



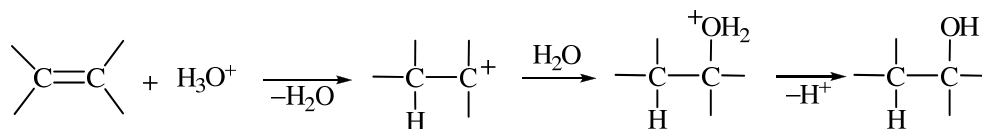
Có nhiều dữ kiện thực nghiệm chứng tỏ cộng vào nối đôi theo kiểu *trans*.

+ PU cộng halogen và axit hipohalogenơ: Clo, brom có thể cộng vào anken theo cơ chế gốc hoặc cơ chế electrophin. PU cộng của brom vào anken dễ dàng nhất, ngay ở t^0 thường, tuân theo quy luật là cộng theo kiểu *trans*. Ví dụ:



+ PU cộng hidro halogenua: Cả bốn hidro halogenua đều PU được với anken ở t⁰ thường. Giai đoạn chậm của PU là giai đoạn tấn công của H⁺ vào nối đôi, vì vậy KNPU của các HHal tăng theo lực axit HF < HCl < HBr < HI. PU cộng hidro halogenua cho sản phẩm cộng có thể theo kiểu *cis* hoặc kiểu *trans*.

+ PU cộng nước: Nước trong dung dịch loãng của axit mạnh PU với anken



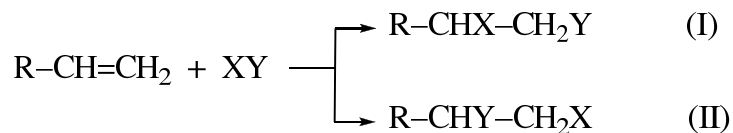
Chất xúc tác dùng trong PU hydrat hóa thường là HNO₃, H₂SO₄. Dùng HHal không thuận tiện vì bản thân HHal có thể cộng vào nối đôi. Khi muốn hydrat hóa những anken có ít nhóm thế ở nối đôi người ta thường dùng H₂SO₄ đậm đặc để cộng vào nối đôi, sau đó thủy phân axit ankylsunfuric thu được. Nếu dùng dư anken ankylsunfuric có thể cộng vào nối đôi tạo ra sunfatđiankyl. Cơ chế cộng axit sunfuric hoặc axit ankylsunfuric vào anken cũng tương tự PU cộng HHal.

- Khả năng phản ứng và hướng cộng electrophin

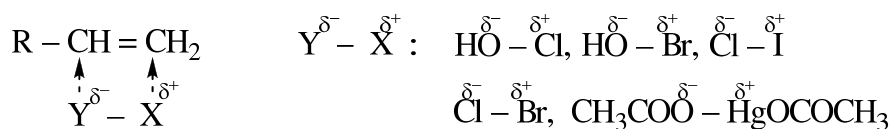
+ KNPU: Nếu mật độ electron ở liên kết bội càng cao và nếu cation trung gian càng ổn định thì PU càng dễ xảy ra. Các nhóm đẩy electron làm tăng KNPU của anken, các nhóm thế hút electron sẽ có ảnh hưởng ngược lại.

Các quy luật về ảnh hưởng của nhóm thế đến KNPU cộng electrophin của anken nói chung cũng có thể áp dụng cho các ankin. So với anken thì ankin có KNPU cộng electrophin thấp hơn.

Hướng cộng electrophin: Khi cộng một tác nhân không đối xứng (ICl, HCl, HI, H₂SO₄, ...) vào phân tử anken đối xứng chỉ có thể tạo ra một sản phẩm cộng duy nhất. Nhưng nếu anken không đối xứng thì PU' cộng có thể xảy ra theo hai hướng khác nhau:



PU' ưu tiên chạy theo hướng nào là tuân theo quy tắc Maccopnhicop. Theo quy tắc này, khi cộng một anken không đối xứng với tác nhân không đối xứng thì sản phẩm chính ứng với phần mang điện tích dương của tác nhân đánh vào cacbon mang nối đôi đã được hiđro hóa nhiều hơn (tức là có ít gốc R hơn), phần mang điện tích âm của tác nhân sẽ đánh vào cacbon mang nối đôi ít bị hiđro hóa hơn (tức là có nhiều gốc R hơn):



2.1.4.3. Phương pháp sử dụng chuyên đề

- GV tổ chức cho HS tự đọc giáo trình, thảo luận trên lớp theo nhóm, GV hệ thống, giải đáp chi tiết các nội dung HS chưa nắm vững, còn thắc mắc. Đảm bảo để mọi HS đều hiểu và nắm được vấn đề. Một số nội dung GV cần lưu ý và tổ chức cho HS thảo luận để hiểu sâu hơn: các loại cơ chế PU', các yếu tố ảnh hưởng, tranh chấp đến các cơ chế PU'; khi nào PU' tuân theo quy tắc Zaixep, quy tắc Hopman; hướng cộng, ...

- Tổ chức cho HS vận dụng giải các bài tập sau:
 - + Cơ chế PU' thế bài số 1, 6, 7 trong chuyên đề 4 của luận văn.
 - + Cơ chế PU' tách bài số 2, 4 trong chuyên đề 4 của luận văn.
 - + Cơ chế PU' cộng bài số 3 trong chuyên đề 4 của luận văn.
 - + Các bài tập còn lại HS có thể làm thêm ở nhà, ngoài ra các em làm các bài tập trong sách giáo khoa chuyên, sách tham khảo.

2.1.4.4. Bài tập vận dụng

XÁC ĐỊNH CƠ CHẾ, SẢN PHẨM CHÍNH, PHỤ

Bài 1. Lấy ví dụ minh họa cho các PU' theo cơ chế: Thế nucleophin đơn phân tử (S_N1); thế nucleophin lưỡng phân tử (S_N2); thế electrophin (S_E); cơ chế thế gốc (S_R); cộng electrophin (A_E); cộng gốc (A_R); cộng nucleophin (A_N); tách đơn phân tử ($E1$); tách lưỡng phân tử ($E2$).

Bài 2. Cho PU' của 2-brombutan trong KOH/C₂H₅OH.

- a) Viết CTCT của anken thu được.
- b) Chọn sản phẩm chính, sản phẩm phụ và giải thích.
- c) Khi tách HX, hãy cho biết thứ tự ưu tiên tách nguyên tử H trong phân tử ankyllhalogenua.
- d) Cho biết sản phẩm theo quy tắc Zaixep và sản phẩm theo quy tắc Hopman trong PU' trên.
- e) Nếu thay C₂H₅OH bằng (CH₃)₂CHOH thì phần trăm tương đối sản phẩm theo quy tắc Zaixep và theo quy tắc Hopman thay đổi như thế nào?

Bài 3. Cho but-2-en vào dung dịch gồm HBr, C₂H₅OH hòa tan trong nước thu được các chất hữu cơ nào? Trình bày cơ chế PU' tạo thành các chất trên.

Bài 4. Có thể điều chế C₂H₄ từ C₂H₅Cl bằng PU' tách HCl trong môi trường kiềm, ancol: $C_2H_5Cl + KOH \xrightarrow[t^0]{\text{ancol}} C_2H_4 + KCl + H_2O$

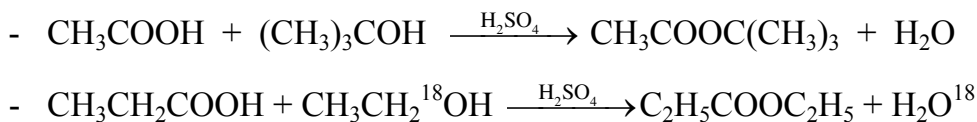
- a) Viết phương trình tổng quát.
- b) Phân loại và nêu cơ chế PU'.
- c) Bazơ nào thường được dùng cho PU' trên? Nhóm được thay thế là tác nhân nucleophin, vậy tác nhân nucleophin thường gặp những ion nào để có thể tách HX tạo anken?
- d) Giải thích tại sao ancol không bị khử nước trong môi trường bazơ như RX khử HX trên.

Bài 5.

a) Cho các chất: CH₃CH₂CH₂Cl; CH₂=CHCH₂Cl; CH₃CH=CHCl. Hãy sắp xếp KNPU' thủy phân các chất trên.

b) Tại sao but-2-in được hidro hóa có xúc tác tạo ra butan nhưng trong cùng điều kiện xúc tác đó có thêm dimetyl sunfua lại cho *cis*-but-2-en?

c) Hãy đánh giá các PU' sau, PU' nào đúng, PU' nào sai? Nếu có PU' thứ hai tranh chấp thì hãy viết phương trình và chỉ ra quá trình của các PU' đó.



SO SÁNH KHẢ NĂNG PHẢN ỨNG, TÍNH PHẦN TRĂM SẢN PHẨM

Bài 6. Khi cho clo tác dụng với isopentan có chiếu sáng thu được hỗn hợp các sản phẩm sau: 30% 1-clo-2-metylbutan; 15% 1-clo-3-metylbutan; 33% 2-clo-3-metylbutan và 22% 2-clo-2-metylbutan.

a) Viết phương trình PU' tạo ra các sản phẩm trên và cơ chế của từng PU'. Cho biết sản phẩm nào dễ hình thành hơn? Giải thích.

b) Tính KNPU' tương đối của các nguyên tử hidro ở nguyên tử cacbon bậc I, bậc II và bậc III trong các PU' trên.

Bài 7.

a) Trộn 2-metylpropan với clo theo tỉ lệ 1 : 1 về thể tích và tiến hành PU' khi đun nóng. Các sản phẩm của PU' là 2-clo-2-metylpropan và 1-clo-2-metylpropan được tạo ra theo tỉ lệ phân tử khối lần lượt 1 : 2. Cho biết nguyên tử hidro ở cacbon bậc I hay bậc III dễ PU' hơn?

b) Viết CTCT của các dẫn xuất monoclo sinh ra khi clo hóa 2,2,4-trimetylpentan. Tính thành phần phần trăm các dẫn xuất monoclo đó nếu tỉ lệ TĐPU' thể hidro ở các nguyên tử cacbon bậc I, bậc II và bậc III lần lượt là 1 : 3,3 : 4,4.

BÀI TẬP TỔNG HỢP (Xem đĩa CD)

2.1.5. Chuyên đề 5: Hidrocacbon

(Thời lượng: 15 tiết)

2.1.5.1. Mục tiêu của chuyên đề

a) Kiến thức

- Đối với hidrocarbon no HS nắm được:
 - + Khái niệm, đồng đẳng, ĐP của ankan, xicloankan; danh pháp mở rộng của ankan và xicloankan; đặc điểm cấu trúc của hidrocarbon no.
 - + Nguyên nhân tính trơ về mặt HH của các hidrocarbon no; cơ chế PU thế halogen vào phân tử ankan.
 - + Mở rộng điều chế ankan, xicloankan; vòng bền và vòng không bền, giải thích tại sao.
- Đối với hidrocarbon không no HS nắm được:
 - + Khái niệm, đồng đẳng, ĐP của anken, tecpen, ankin. Đối với ankadien nắm được bản chất của ankadien liên hợp; danh pháp *cis/trans* và *Z/E* của anken, ankadien, tecpen, ankin.
 - + Cấu trúc electron của liên kết đôi, liên kết ba và liên kết đôi liên hợp; nguyên nhân tính không no của các hidrocarbon không no; hiểu và vận dụng đúng quy tắc Maccopnhicop.
 - + Cơ chế cộng electrophin mức độ đơn giản (A_E); PU ozonit.
 - + Có thể đề cập đến lai hóa của cacbon, độ âm điện của cacbon lai hóa, các dạng xen phủ trong các phân tử anken, ankadien và ankin.
- Đối với hidrocarbon thơm học sinh cần nắm:
 - + Danh pháp của hidrocarbon thơm, tên các toluen, xilen. Cách đánh số trong các phân tử naphtalen, antraxen, biphenyl từ đó đọc tên một số dẫn xuất.
 - + Cấu trúc vòng benzen, các công thức đã được dùng để mô tả cấu tạo của benzen. Ưu, nhược điểm của công thức Kelule. Quan niệm hiện nay về cấu trúc vòng benzen.
 - + PU thế và quy tắc thế ở vòng benzen; cấu trúc nhân benzen quyết định tính chất “thơm” của các hidrocarbon thơm; mức độ đơn giản của cơ chế PU thế electrophin (S_E).

b) Kỹ năng

- Gọi tên một số ankan, xicloankan, anken, ankadien, ankin, hidrocarbon thơm làm cơ sở cho việc gọi tên các hidrocarbon khác và dẫn xuất hidrocarbon sau này.

- Nghiên cứu bản chất tính chất hóa học (TCHH) của các chất trong cùng dãy đồng đẳng làm cơ sở cho việc nghiên cứu các dãy đồng đẳng khác.
- Rèn kỹ năng viết các phương trình thể hiện cơ chế PU' của ankan, xicloankan, anken, ankadien, ankin, hidrocarbon thơm.
- Giải thích KNPU' của các hidrocarbon không no, hidrocarbon thơm.
- Lựa chọn sản phẩm chính trong các PU' theo quy tắc Maccopnhicop cũng như tính các yếu tố liên quan đến KNPU', phần trăm sản phẩm.
- Giải thích hướng thế và lựa chọn các sản phẩm chính trong PU' thế vào nhân thơm.
- Rèn luyện khả năng suy luận, khái quát hóa trong học tập.

c) Phương pháp nhận thức

- Hidrocarbon không no và sản phẩm trùng hợp hidrocarbon không no có nhiều ứng dụng trong đời sống và sản xuất vì vậy GV giúp HS thấy được tầm quan trọng của việc nghiên cứu hidrocarbon không no từ đó cho HS niềm hứng thú học tập, tìm tòi sáng tạo để chiếm lĩnh kiến thức.
- Giáo dục cho HS lòng yêu quê hương đất nước, ý thức tiết kiệm nguồn nguyên liệu, tinh thần ham học chiếm lĩnh tri thức khoa học.

2.1.5.2. Hệ thống lý thuyết cơ bản

HIDROCARBON NO

Hidrocarbon no là hidrocarbon chỉ chứa liên kết σ trong phân tử, gồm 2 loại là ankan (mạch hở) và xicloankan (mạch vòng).

a) Ankan

Ankan (hay parafin) là hidrocarbon no, mạch hở, có công thức chung C_nH_{2n+2} ($n \geq 1$). Ankan sau khi mất 1 nguyên tử H sẽ tạo thành gốc hidrocarbon (gốc ankyl).

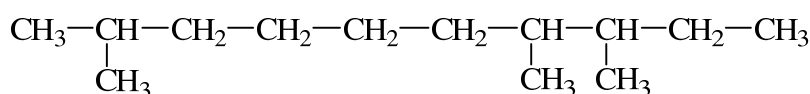
- Đồng phân, danh pháp, tính chất vật lý
- + Đồng phân: Từ C_4H_{10} trở lên mới có ĐP mạch cacbon. Số nguyên tử cacbon (n) trong ankan (C_nH_{2n+2}) càng lớn thì số ĐPCT (t) càng tăng mạnh. Ví dụ:

n	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20
t	1	2	3	5	9	18	35	75	4347	366319

+ Danh pháp: Nguyên tắc gọi tên

Xác định mạch chính: Dài nhất, nhiều nhánh nhất.

Đánh số cacbon mạch chính: Xuất phát từ đầu gần mạch nhánh để cho chỉ số về vị trí nhánh là nhỏ nhất. Nếu có nhiều nhánh mà cách đánh khác nhau dẫn tới hai bộ chỉ số khác nhau thì chọn bộ nào có chỉ số nhỏ hơn trong lần gặp đầu tiên (cho dù tổng chỉ số có lớn hơn). Ví dụ:

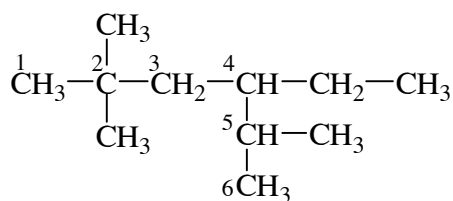


Cách đánh đúng ứng với nhánh 2, 7, 8 (tổng 17).

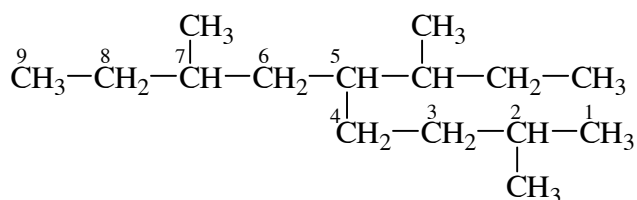
Cách đánh không đúng ứng với nhánh 3, 4, 9 (tổng 16).

Gọi tên theo thứ tự: Số chỉ vị trí nhánh + tên nhánh + tên cacbon mạch chính + “an”.

Lưu ý: Nếu có 2, 3, 4, 5, ... nhánh giống nhau thêm *di*, *tri*, *tetra*, *penta*, ... vào trước tên của nhánh đó. Nếu có nhiều nhánh khác nhau thì gọi tên các nhánh theo thứ tự chữ cái đầu tiên (không theo thứ tự của các tiền tố *di*-, *tri*-, *sec*-, *tert*-, ...). Giữa số chỉ vị trí nhánh với tên nhánh ngăn cách bằng dấu gạch nối, giữa các chữ số ngăn cách bằng dấu phẩy. Ví dụ:



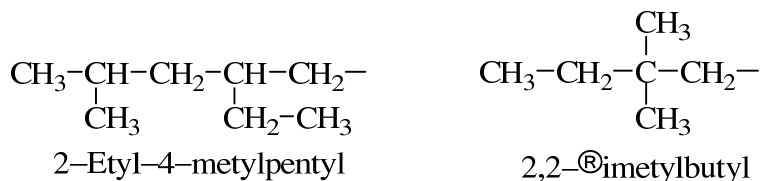
4-Etyl-2,2,5-trimethylhexan



5-*Sec*-butyl-2,7-dimethylnonan

Tên các gốc ankyl hóa trị I có nhánh: Mạch chính là mạch có chứa hóa trị tự

do và dài nhất; đánh số xuất phát từ nguyên tử cacbon hóa trị tự do. Gọi tên các mạch nhánh theo thứ tự chữ cái, kèm theo số chỉ vị trí của nhánh đó rồi đến tên nhóm chứa mạch chính. Ví dụ:



+ Tính chất vật lí (TCVL): Phân tử ankan hầu như không phân cực ($\mu \approx 0$). Ở điều kiện thường, từ C_1 đến C_4 (khí), C_5 đến C_{19} (lỏng), từ C_{20} trở lên (rắn). Mạch ankan bị phân nhánh, t^0 s của ankan giảm đi. Các ankan đều nhẹ hơn nước, khối lượng riêng tăng theo mạch cacbon, song giới hạn tối đa bằng 0,8 g/ml.

- Tính chất hóa học

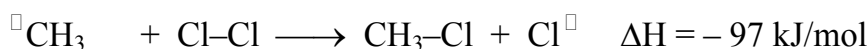
+ PU' thể: Thế clo, brom: Xét $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2$: PU' xảy ra theo cơ chế gốc, gồm ba bước. Bước 1: *Bước khơi mào PU'*: Cl_2 hấp thụ năng lượng ánh sáng bị phân cắt thành hai nguyên tử clo.



Bước 2: *Bước phát triển mạch dây chuyền của PU'*: Nguyên tử clo hoạt động mạnh lấy đi nguyên tử H của CH_4 tạo HCl và gốc tự do $\cdot\text{CH}_3$



Gốc $\cdot\text{CH}_3$ PU' với Cl_2 khác tạo ra CH_3Cl và Cl^\cdot

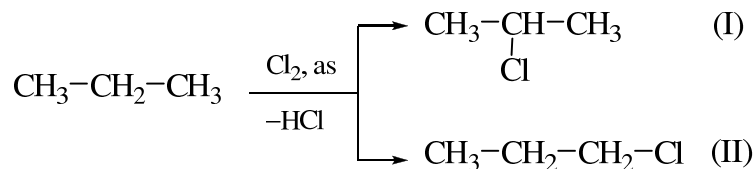


Bước 3: *Bước tắt mạch PU'*: Các nguyên tử và gốc tự do kết hợp với nhau tạo thành các phân tử bền vững.



Nếu có nhiều sản phẩm monohalogen thì tỉ lệ % các sản phẩm phụ thuộc vào số lượng nguyên tử H cùng loại n_i và KNPU' r_i của những nguyên tử hidro đó.

KNPU' tăng theo trình tự $^{\text{I}}\text{C-H} < ^{\text{II}}\text{C-H} < ^{\text{III}}\text{C-H}$ vì bậc cacbon càng cao, gốc tự do trung gian sinh ra càng bền và càng làm tăng TĐPU'. Ví dụ:



Giữa tỉ lệ % sản phẩm thế với n_i và r_i có mối quan hệ sau

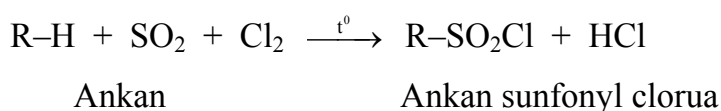
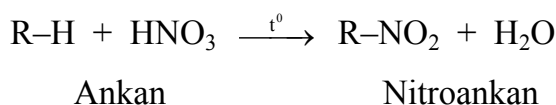
$$\% = \frac{100 r_i n_i}{\sum r_i n_i}$$

$$\% \text{ (I)} = \frac{100 \times 1 \times 6}{1 \times 6 + 4,3 \times 2} = 41\% ;$$

$$\% \text{ (II)} = \frac{100 \times 4,3 \times 2}{1 \times 6 + 4,3 \times 2} = 59\%$$

Nếu brom hóa thì PU' thế hầu như chỉ xảy ra ở $^{\text{II}}\text{C-H}$.

Nitro hóa và sunfoclo hóa: Xảy ra theo cơ chế gốc, tạo hợp chất nitro và clorua của axit ankansunfonic.



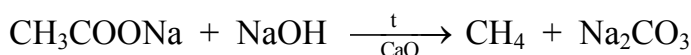
+ PU' tách

Tách H_2 : Thường xảy ra với ankan mạch ngắn và cần xúc tác Cr_2O_3 , Cu, Pt, ... tạo hidrocarbon không no. Riêng trường hợp CH_4 không thể có PU' tách bình thường mà tùy điều kiện có thể thu được axetilen hoặc muội than với hidro.

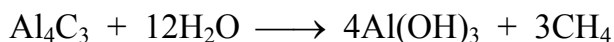
PU' crackinh: Bẻ gãy mạch cacbon của ankan để tạo ra hỗn hợp các ankan và anken có mạch cacbon ngắn hơn. PU' crackinh gồm crackinh nhiệt (xảy ra theo cơ chế gốc) và crackinh xúc tác (xảy ra theo cơ chế dị li).

- Điều chế ankan

+ Nung khan muối natri của axit cacboxylic với NaOH (ở dạng vôi tôi xút): Thường dùng điều chế ankan thấp.



+ Riêng metan có thể điều chế bằng cách thủy phân Al_4C_3 .



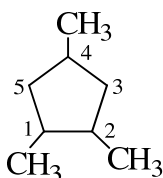
b) Xicloankan

Xicloankan là hidrocacbon no, có một hay nhiều vòng.

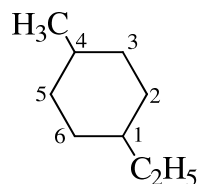
- Danh pháp và đồng phân

+ Danh pháp

Xicloankan đơn vòng: Lấy từ tên ankan tương ứng chỉ thêm tiền tố xiclo. Nếu vòng có nhánh thì gọi tên nhánh trước. Nếu nhiều nhánh, cần đánh số sao cho tổng số các chỉ số nhỏ nhất. Ví dụ



1,2,4-Trimetylxiclopentan

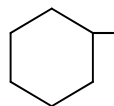


1-Etyl-4-trimetylxiclohexan

Tên các gốc hóa trị một được lấy từ tên xicloankan tương ứng chỉ đổi đuôi “an” thành “yl”.

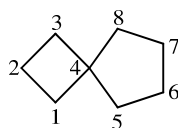


Xiclopropyl

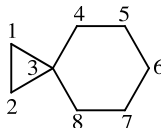


Xiclohexyl

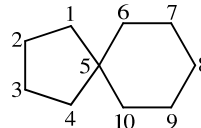
Xicloankan loại hai vòng có chung một nguyên tử mắc vòng: Công thức gọi tên: spiro + số nguyên tử C của riêng từng vòng (được ghi từ số nhỏ đến lớn) + tên hidrocacbon mạch hở tương ứng. Ví dụ:



Spiro[3.4]octan

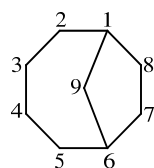


Spiro[2.5]octan

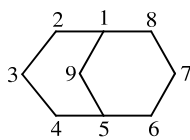


Spiro[4.5]đectan

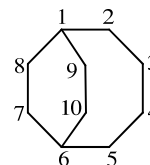
Xicloankan loại hai vòng có chung cầu nối: Công thức gọi tên: bixiclo + số cacbon ở các cầu nối (được ghi từ số lớn đến nhỏ) + tên của hidrocacbon mạch hở tương ứng. Ví dụ:



Bicyclo[4.2.1]nonan



Bicyclo[3.3.1]nonan



Bicyclo[4.2.2]đecan

+ ĐPCT: Xicloankan đơn vòng có các loại ĐP về độ lớn của vòng, vị trí nhóm thế trong vòng, ĐP mạch nhánh. Xicloankan loại hai vòng cũng có ĐPCT tương tự xicloankan đơn vòng, bên cạnh đó có thêm ĐP về cách phân chia hai vòng.

+ ĐPLT: Xicloankan cũng có ĐPHH với phần cứng nhắc là vòng xiclo.

- Độ bền của các vòng xicloankan (xem mục 2.1.1.2. c) của luận văn)

- Tính chất hóa học của xicloankan đơn vòng

+ PU' cộng mở vòng: Chỉ có xiclopropan và xiclobutan có PU' cộng mở vòng, các PU' tương tự hidrocarbon không no. Vòng 5, 6 cạnh trở lên không tham gia PU' cộng mở vòng. Vòng 4 cạnh chỉ PU' cộng mở vòng với tác nhân là H_2 , vòng 3 cạnh có thể cộng mở vòng với tác nhân H_2 , Br_2 , HBr , H_2SO_4 , ...

+ PU' thế: Vòng bền tham gia PU' thế như ankan.

HIDROCACBON KHÔNG NO

Hiđrocacbon không no là hiđrocacbon có chứa liên kết đôi hoặc liên kết ba hoặc cả hai loại liên kết đó trong phân tử.

a) Anken

Anken (hay olefin) là hiđrocacbon không no, có một liên kết đôi $C=C$, mạch hở, công thức chung C_nH_{2n} ($n \geq 2$).

- Đồng phân: Anken có hai loại ĐP: ĐPCT và ĐPHH.

+ ĐPCT: So với ankan, anken còn có thêm ĐP liên kết đôi.

+ ĐPHH: (xem mục 2.2.2.2. của luận văn). Các hiđrocacbon có các nhóm nguyên tử khác nhau gắn vào các bon nối đôi $C=C$ sẽ có ĐPHH.

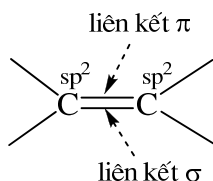
- Danh pháp

+ Danh pháp thường: Gọi tương tự ankan nhưng đổi hậu tố “an” thành “ilen”.

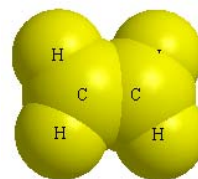
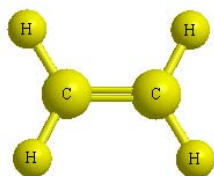
+ Danh pháp IUPAC: Gọi tương ankan, thay hậu tố “an” thành “en” và có thêm số chỉ vị trí liên kết đôi (từ buten trở lên). Đánh số từ phía gần liên kết đôi

hơn. Nếu có ĐPHH thì ghi *cis*– hoặc *trans*– trước tên gọi. Tên gốc hidrocarbon có hậu tố “enyl”, mạch nhánh được đánh số từ nguyên tử cacbon mang hóa trị tự do. Ví dụ $\text{CH}_2=\text{CH}-$: etenyl hay vinyl; $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-$: prop-1-enyl; $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$: Prop-2-enyl hay anlyl; $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-$: 1-metylprop-2-enyl.

- Cấu trúc phân tử
- + Cấu tạo liên kết đôi $\text{C}=\text{C}$



So với liên kết đơn $\text{C}-\text{C}$ thì liên kết đôi $\text{C}=\text{C}$ có độ dài liên kết ngắn hơn (tương ứng 1,34 và 1,54 Å^o); năng lượng liên kết đôi $\text{C}=\text{C}$ nhỏ hơn nhiều (tương ứng 616 và 696 kJ/mol). Điều đó chứng tỏ rằng liên kết π linh động hơn và dễ bị đứt ra trong các PUHH.



Hình 2.12. Mô hình rỗng và mô hình đặc của phân tử etilen.

- Tính chất vật lí

So với ankan thì ank-1-en có t^0 và t^0_{nc} thấp hơn, tỉ khối lớn hơn. Các *trans*-anken có t^0_{nc} cao hơn nhưng t^0 lại thấp hơn so với các ĐP *cis* tương ứng.

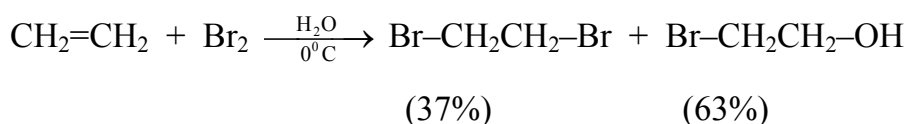
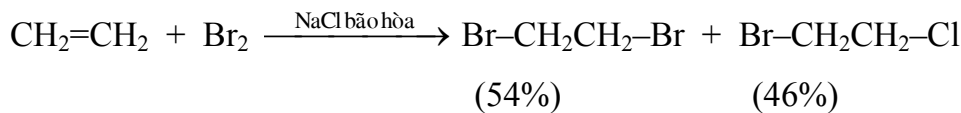
- Tính chất hóa học

Trung tâm PU của anken là nối đôi, liên kết π dễ đứt ra và dễ dàng tác dụng với tác nhân nucleophin. PU đặc trưng nhất của anken là PU cộng vào nối đôi, đặc biệt là cộng tác nhân nucleophin. PU trùng hợp về bản chất cũng là một dạng của PU cộng. PU oxi hóa ở nối đôi xảy ra khá dễ dàng và có ý nghĩa quan trọng.

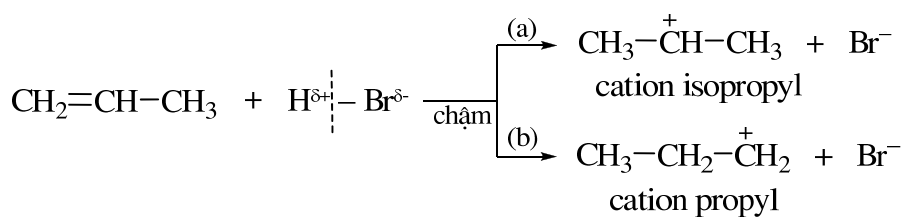
- + PU cộng hidro, brom, clo, hidro halogenua,

Cộng brom và clo: PU dễ xảy ra trong các dung môi CCl_4 , CHCl_3 , H_2O , ...

Nếu trong hỗn hợp PU' có chất nucleophin như Cl^- , I^- , H_2O , CH_3OH , ... thì sẽ sinh ra sản phẩm cộng chất nucleophin đó.

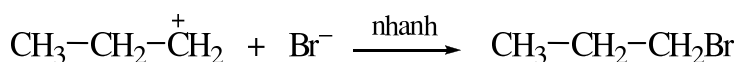
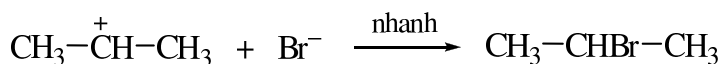


Cộng hidro halogenua: Đây là PU' cộng electrophin, nếu có nhiều sản phẩm, sản phẩm chính tuân theo quy tắc Maccopnhicop. Cơ chế PU' cộng electrophin như sau: Giai đoạn 1: H^+ hoặc $\text{H}^{\delta+}$ cộng vào một trong hai cacbon của nối đôi, tạo ra cacbocation:

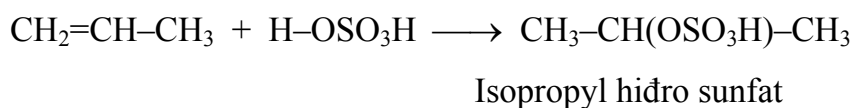


Cation isopropyl bền hơn nên PU' ưu tiên theo hướng (a).

Giai đoạn 2: Các cacbocation tạo ra đều không bền nên chúng kết hợp ngay với Br^- để tạo thành sản phẩm:

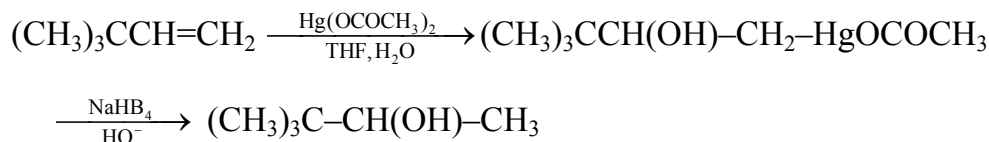


Khi cộng hidro halogenua vào anken, HI tác dụng dễ dàng nhất, còn HF khó khăn nhất: $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} \gg \text{HF}$. Vì vậy ngay cả HCl 37% cũng không cộng vào etilen, chỉ khi dùng HCl khan có chất xúc tác (AlCl_3 , ...) PU' cộng mới xảy ra. Các PU' cộng H_2SO_4 , H_2O (xúc tác H^+) cũng xảy ra theo cơ chế cộng electrophin như trên và cũng tuân theo quy tắc Maccopnhicop.



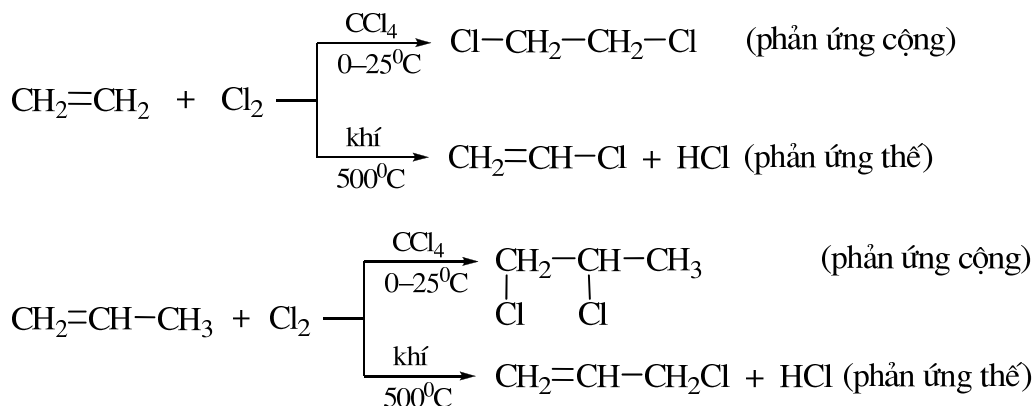
Muốn thu được ancol từ anken mà nhóm $-\text{OH}$ dính vào C bậc cao hơn,

ngoài PU' cộng H_2O , người ta thường cho $Hg(OCOCH_3)_2$ tác dụng với anken, sau đó khử sản phẩm sinh ra bằng $NaBH_4$:

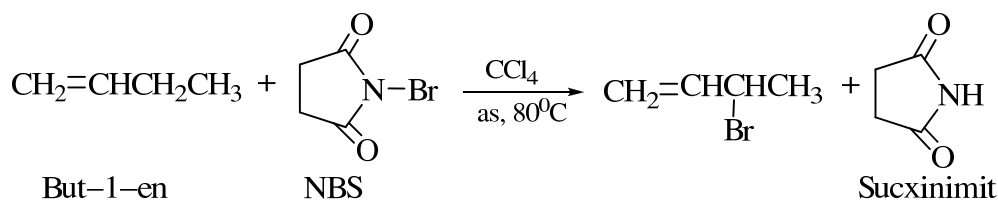


Muốn thu được ancol từ anken mà nhóm $-OH$ dính vào C bậc thấp hơn, người ta thường cho boran tác dụng anken, sau đó oxi hóa sản phẩm sinh ra bằng H_2O_2 : $3CH_3CH=CH_2 + BH_3 \rightarrow (CH_3CH_2CH_2)_3B \xrightarrow[HO^-]{H_2O_2} 3CH_3CH_2CH_2OH$

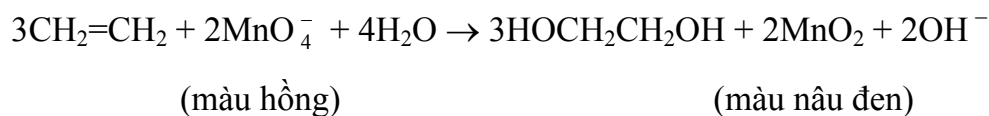
+ PU' thế: Ở nhiệt độ cao ($500-600^\circ C$) một số anken đầu dãy đồng đẳng có thể tham gia PU' thế bởi clo.



Để thực hiện PU' thế brom vào vị trí anlyl (hoặc vị trí benzyl) tốt hết nên dùng N-bromsuccinimit (viết tắt NBS).

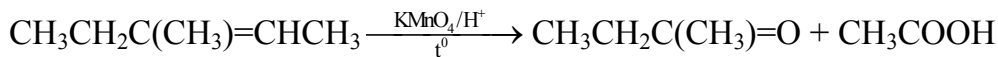


+ PU' oxi hóa: Oxi hóa bằng $KMnO_4$: trong nước hoặc kiềm loãng, nguội, oxi hóa nối đôi của anken thành 1,2-diol.



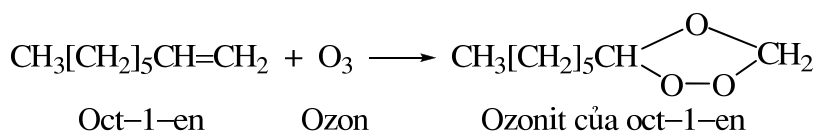
Dựa vào sự biến đổi màu (dung dịch màu hồng sang kết tủa nâu đen) PU'

trên dùng để nhận biết sự có mặt của nối đôi, nối ba. Dung dịch KMnO_4 trong axit (đun nóng) oxi hóa mạnh làm đứt mạch cacbon chỗ nối đôi.

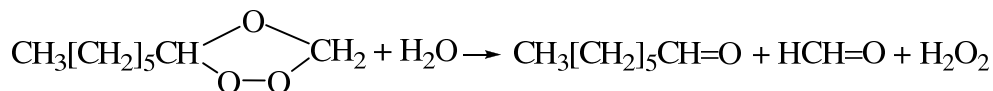


PU' này dùng để xác định vị trí của nối đôi dựa vào cấu tạo của sản phẩm oxi hóa.

Oxi hóa bằng ozon: Ozon có thể cộng vào nối đôi để tạo thành ozonit.



Ozonit là chất không bền, tác dụng với nước (đặc biệt là khi có chất khử như Zn) sinh ra andehit (nếu cacbon nối đôi bậc II) hoặc xeton (nếu cacbon nối đôi bậc III).



Nếu cho thêm vào hỗn hợp PU' một chất oxi hóa như H_2O_2 thì các andehit sinh ra sẽ chuyển ngay thành axit cacboxylic tương ứng. PU' cộng O_3 rồi thủy phân như trên được gọi là PU' ozon phân và cũng được dùng để xác định cấu tạo của hợp chất không no bằng cách suy ngược từ cấu tạo các sản phẩm.

b) Ankađien

Ankađien (hay dien) là hiđrocacbon không no, có hai liên kết đôi $\text{C}=\text{C}$, mạch hở, công thức chung $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ ($n \geq 3$).

- Phân loại và danh pháp

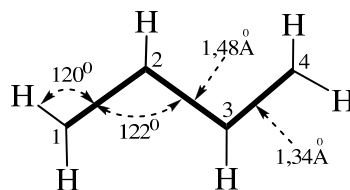
Dựa vào vị trí giữa hai nối đôi, có thể chia ankađien thành 3 loại:

- + Hai nối đôi liền nhau (gọi là anlen): $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$
- + Hai nối đôi cách nhiều nối đơn (dien biệt lập): $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$.
- + Hai nối đôi cách một nối đơn (dien liên hợp): $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$.

Trong ba loại trên, loại quan trọng hơn cả là ankađien liên hợp.

- Cấu trúc phân tử buta-1,3-ankađien: Các liên kết π , liên kết σ trong phân tử

buta-1,3–dien đều nằm trên một mặt phẳng.

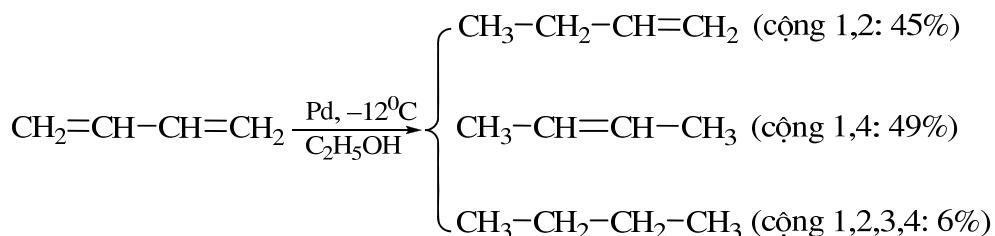


Tuy nhiên, các obitan 2p trong phân tử buta-1,3–dien không những xen phủ nhau tạo thành liên kết π giữa các nguyên tử C_1-C_2 và C_3-C_4 mà còn xen phủ giữa các nguyên tử C_2-C_3 . Do đó, đã xuất hiện obitan π bao trùm tất cả bốn nguyên tử cacbon chứ không phải chỉ bao trùm hai cặp nguyên tử cacbon. Hiện tượng xen phủ obitan như trên gọi là hiện tượng liên hợp.

- Tính chất hóa học

Tương tự anken, ankadien cũng có PU cộng, PU trùng hợp, PU oxi hóa. Ngoài ra, ankadien còn có PU vừa cộng, vừa đóng vòng gọi là PU Diels–Alder.

+ Cộng hiđro: Nếu dùng lượng hạn chế hiđro và điều kiện êm dịu thì sản phẩm như sau:



Để thực hiện PU khử chọn lọc vào vị trí 1,4 có thể dùng chất khử là $\text{Na}(\text{Hg})/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ hoặc Na/NH_3 lỏng.

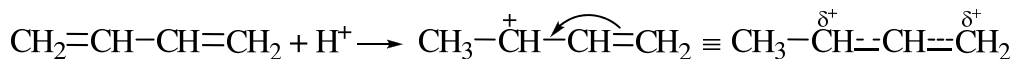
+ Cộng halogen, hiđro halogenua: Tỷ lệ hai sản phẩm cộng 1,2 hoặc 1,4 phụ thuộc vào t° .



Nhiệt độ:	sản phẩm cộng 1,2	sản phẩm cộng 1,4
40°C	20%	80%
-80°C	80%	20%

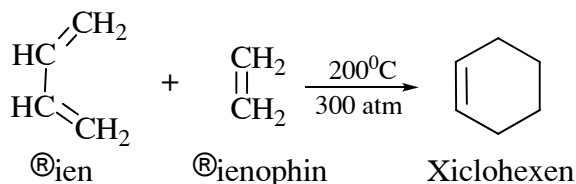
t° và phần trăm sản phẩm tương ứng nếu thay Br_2 bằng HCl . Nếu đun sản phẩm cộng 1,2 lên 40°C nó sẽ chuyển thành sản phẩm cộng 1,4 theo một cân bằng.

PU' trên xảy ra theo cơ chế cộng electrophin tạo cacbocation liên hợp nên có thể cho cả hai sản phẩm cộng -1,2 hoặc -1,4.

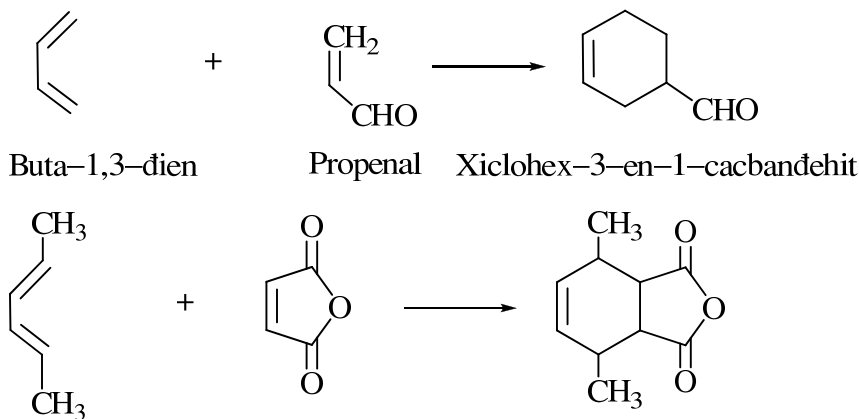


Vì vậy, Br^- có thể cộng vào C_2 (tạo sản phẩm cộng -1,2) hoặc vào C_4 (tạo sản phẩm cộng -1,4). Ở $t^0 -80^0\text{C}$, PU' cộng -1,2 xảy ra nhanh hơn, song ở 40^0C sản phẩm cộng -1,4 lại bền hơn.

+ PU' cộng đóng vòng Diels-Alder: PU' Diels-Alder là PU' cộng -1,4 của một liên kết bội (thường là $\text{C}=\text{C}$) của hợp phần gọi là dienophin và một dien liên hợp để tạo ra hợp chất vòng 6 cạnh. Ví dụ:

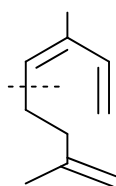


Nếu trong phân tử dien có mấy nhóm thế đẩy electron (CH_3- , $\text{CH}_3\text{O}-$, ...) còn trong phân tử dienophin có nhóm thế hút electron ($-\text{COOH}$, $-\text{CHO}$, $-\text{CN}$, ...) thì PU' xảy ra dễ dàng hơn. Ví dụ:

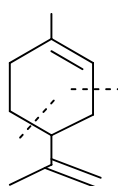


- Khái niệm về tecpen

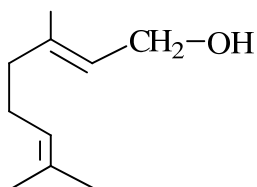
+ Tecpen là tên gọi nhóm hidrocarbon không no thường có công thức chung $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$ ($n \geq 2$), thường gặp trong giới thực vật, nhất là trong tinh dầu thảo mộc như dầu thông, sả, quế, chanh, ... Dù mạch hở hay mạch vòng, tecpen đều đường như do các đơn vị isopren C_5H_8 nối với nhau theo kiểu “đầu nối với đuôi”. Ví dụ:



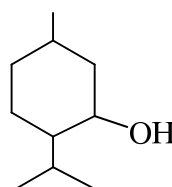
Oximen $C_{10}H_{16}$
(trong tinh dầu lá húng quế)



Limonen $C_{10}H_{16}$
(trong tinh dầu vỏ bưởi, cam, ...)



Geraniol $C_{10}H_{18}O$
(trong tinh dầu hoa hồng)



Mentol $C_{10}H_{20}O$
(trong tinh dầu bạc hà)

+ Để lấy tecpen từ thực vật, PP thường dùng nhất là PP chưng cất lôi cuốn hơi nước để thu tinh dầu, sau đó chưng cất tinh dầu dưới áp suất thấp.

c) Ankin

Ankin là hidrocarbon không no, có một liên kết ba $C\equiv C$, mạch hở, công thức chung là C_nH_{2n-2} ($n \geq 2$).

- Đồng phân, danh pháp, cấu trúc

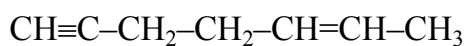
+ Các ankin không có ĐPHH.

+ Danh pháp thường: Tên của gốc hidrocarbon + axetilen

+ Danh pháp IUPAC: Tên ankan tương ứng, đổi “an” thành “in”, có thêm vị trí nối ba khi cần thiết. Nếu có hai, ba, ... nối ba ta dùng adiin, atriin. Nếu có mặt cả nối đôi và nối ba ta dùng enin.



Pent-1-en-5-in



Hex-5-en-1-in

+ Tên gốc hóa trị một: Tên ankin + “yl”. $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$: but-3-in-1-yl
 + Phân tử ankin có liên kết ba do hai nguyên tử C_{sp} tạo nên, về độ âm điện thì $\text{C}_{\text{sp}} > \text{C}_{\text{sp}^2} > \text{C}_{\text{sp}^3}$. Vì vậy phân tử axetilen hai nguyên tử C và hai nguyên tử H nằm trên đường thẳng, liên kết $\text{C}_{\text{sp}}-\text{H}$ phân cực mạnh hơn liên kết $\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{H}$.

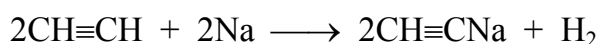
+ Năng lượng liên kết ba (bằng 813 kJ/mol) nhỏ hơn nhiều so với năng lượng của ba liên kết đơn ($3 \times 348 = 1044$ kJ/mol). Điều đó chứng tỏ rằng liên kết π trong ankin linh động và dễ đứt trong PU hóa học.

- Tính chất hóa học

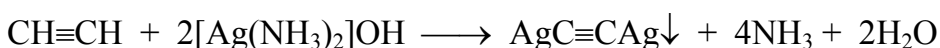
+ Cộng hiđro, halogen (clo và brom), nước: Nếu dùng xúc tác là Pd, nhất là khi dùng PbCO_3 hoặc BaSO_4 , PU sẽ dừng lại ở giai đoạn tạo anken. Cộng halogen xảy ra theo hai giai đoạn, giai đoạn sau xảy ra khó khăn hơn giai đoạn trước. Nói chung ankin làm mất màu nước brom chậm hơn anken. Các đồng đẳng của ankin cộng nước tạo xeton, riêng axetilen tạo andehit.

+ PU thế bằng ion kim loại

Do sự phân cực của liên kết $\text{C}_{\text{sp}}-\text{H}$ các ank-1-in có hiđro linh động hơn ở ankan và anken cho nên có thể tham gia PU thế nguyên tử H bằng kim loại.

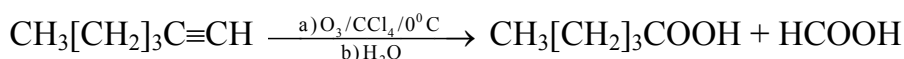


Có thể thay Na bằng NaNH_2 (natri amđua).



PU trên dùng để nhận biết các ank-1-in do tạo kết tủa màu vàng nhạt.

+ PU oxi hóa: Tương tự anken, ankin dễ bị oxi hóa bởi KMnO_4 (màu tím mất đi, tạo kết tủa màu nâu đen, đồng thời tạo CO_2 , $\text{HOOC}-\text{COOH}$, ...). PU ozon phân: Ankin PU với ozon rồi thủy phân sinh ra axit cacboxylic. Khi ấy mạch cacbon bị đứt ở liên kết ba.



PU này dùng để xác định cấu tạo của ankin.

HIDROCACBON THƠM

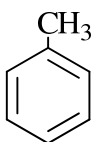
Hiđrocacbon thơm (aren) là hiđrocacbon mạch vòng có tính thơm.

Hidrocarbon thơm cũng có tính không no nhưng cần được xét riêng vì tính chất của nó rất đặc trưng, rất khác với anken và ankin.

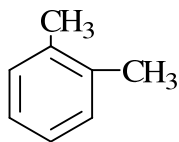
a) Đồng phân, danh pháp, cấu trúc của aren

- Đồng phân, danh pháp

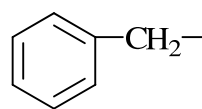
+ Đồng đẳng benzen: Thường được gọi tên theo benzen: Tên gốc ankyl + benzen. Nếu phải đánh số trên vòng benzen thì theo quy tắc tổng các số chỉ vị trí là nhỏ nhất. Nếu có hai nhóm thì có thể dùng các tiền tố *ortho*-, *meta*-, *para*- thay cho các vị trí 1,2-, 1,3-, 1,4-. Một số tên thông dụng được IUPAC lưu dùng: toluen (metylbenzen), xilen (đimetylbenzen), cumen (isopropylbenzen), ... Các gốc thơm hóa trị một được gọi là aryl.



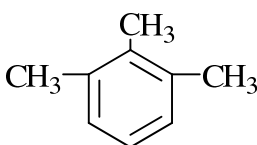
Phenyl



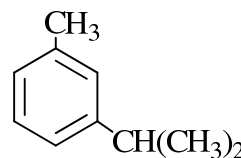
o-Tolyl



Benzyl

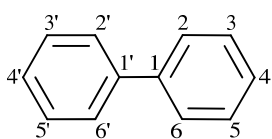


2,6-Xilyl

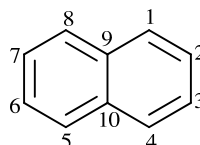


m-Cumenyl

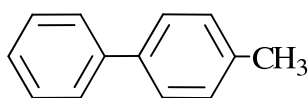
Hidrocarbon thơm đa vòng có cách gọi tên, đánh số khác nhau.



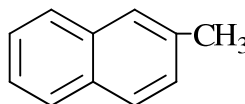
Biphenyl



Naphtalen



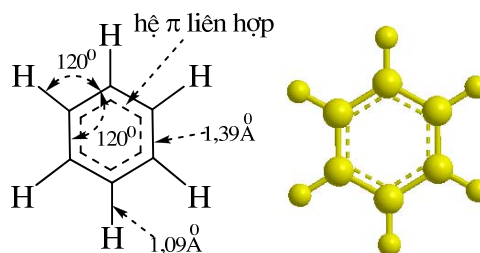
Biphenyl-4-yl



2-Naphtyl

- Cấu trúc benzen – tính thơm

Cấu trúc benzen



Hình 2.13. Cấu trúc benzen

Tính thơm là tính chất của những hệ vòng chưa no tương đối bền vững; hệ vòng này dễ tham gia các PU thế, khó tham gia PU cộng và khó bị oxi hóa; các nhóm thế trong vòng có ảnh hưởng rõ rệt và đặc trưng đến PU thế của vòng.

b) Tính chất hóa học của benzen và các chất đồng đẳng

PU đặc trưng của benzen là PU thế bởi các chất electrophin.

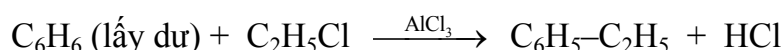
- Phản ứng thế

+ Với clo, brom (PU halogen hóa): Benzen không PU với nước brom nhưng PU được với brom nguyên chất khi có mặt bột sắt (hoặc FeBr_3 , FeCl_3 , AlCl_3 , ZnCl_2 , ...). Trong điều kiện như trên, toluen tham gia PU dễ dàng hơn và tạo hỗn hợp hai ĐP *ortho*, *para*. Nếu chiếu sáng (không có Fe), toluen và etylbenzen lại tham gia PUT ở nhánh dễ dàng hơn metan.

+ Với axit nitric (PU nitro hóa): Đun nhẹ benzen với hỗn hợp HNO_3 đặc và H_2SO_4 đặc sẽ xảy ra PU thế tạo thành nitrobenzen. Với toluen, PU thế xảy ra ngay ở t^0 phòng và sinh ra hỗn hợp 3 ĐP vị trí, trong đó sản phẩm là *ortho*- (56%), *para*-nitro (41%).

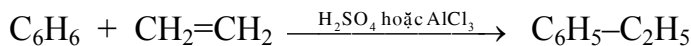
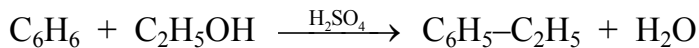
+ Với H_2SO_4 hoặc SO_3 (PU sunfo hóa): Đun nóng benzen với H_2SO_4 đặc đồng thời chưng cất nước sẽ thu được axit benzenesulfonic ($\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$).

+ Với dẫn xuất halogen hoặc ancol (PU ankyl hóa Frیدن-Crap): Benzen tác dụng với etyl clorua có mặt AlCl_3 khan làm xúc tác thu được etylbenzen và lượng nhỏ diethylbenzen.

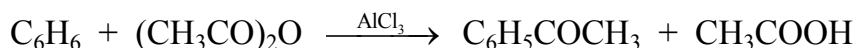
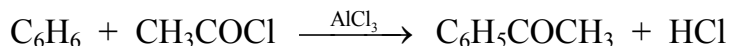


Nếu dùng propyl clorua sẽ thu được hỗn hợp propylbenzen và isopropylbenzen với tỉ lệ mol 1 : 2. Có thể thay các dẫn xuất halogen bằng ancol

hoặc anken để ankyl hóa benzen.



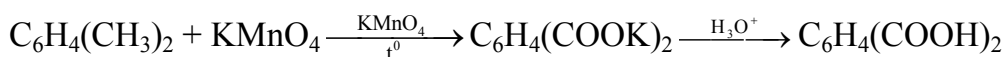
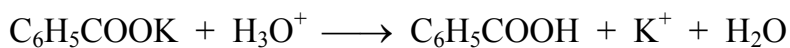
+ Với clorua axit và anhydrit axit (PU axyl hóa Friden–Crap): Xúc tác là AlCl_3 khan, sinh ra sản phẩm là xeton thơm.



+ Cơ chế PU thế: Các PU trên đều là PU thế electrophin vì các tác nhân trực tiếp tấn công vào vòng benzen đều là những tiểu phân mang điện tích dương như Br^+ , NO_2^+ , $\delta^+\text{SO}_3$, CH_3CH_2^+ , $\text{CH}_3\text{C}^+=\text{O}$, ...

- Phản ứng oxi hóa

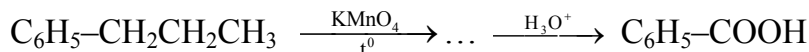
+ Khác với etilen và axetilen, benzen không PU với dung dịch KMnO_4 nhưng toluen và các đồng đẳng khác của benzen khi đun nóng với dung dịch KMnO_4 (hoặc $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) lại bị oxi hóa ở nhóm ankyl sinh ra muối của axit hữu cơ.



Xilen

Axit benzêdicarboxylic

+ Ba ĐP của xilen có t^0 rất gần nhau nên khó phân biệt, trái lại ba ĐP của axit benzêdicarboxylic lại có t^0 nc rất khác nhau. Do đó, dùng PU oxi hóa trên có thể nhận ra từng ĐP của xilen. Nếu nhóm ankyl ở vòng benzen dài hơn nhóm $-\text{CH}_3$ như $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, ... PU oxi hóa vẫn ưu tiên xảy ra ở vị trí α đối với vòng, nghĩa là chuyển tất cả các nhóm đó thành nhóm $-\text{COOH}$.



+ Benzen cũng tham gia PU ozon phân, cụ thể là tác dụng với ozon sinh ra triozonit, sau đó thủy phân khử triozonit thu được glioxal $(\text{CHO})_2$.

2.1.5.3. Phương pháp sử dụng chuyên đề

- GV tổ chức cho HS tự đọc giáo trình, thảo luận trên lớp theo nhóm, GV hệ thống, giải đáp chi tiết các nội dung HS chưa nắm vững, còn thắc mắc. Đảm bảo để mọi HS đều hiểu và nắm được vấn đề. GV cần lưu ý một số nội dung quan trọng sau để tổ chức cho các em thảo luận, tiếp thu bài tốt hơn: tính KNPƯ; PƯ ozon phân; cơ chế PƯ thế electrophin vào vòng benzen.

- Tổ chức cho HS vận dụng giải các bài tập sau:
 - + Ankan, xicloankan bài 1, 2 trong chuyên đề 5 của luận văn.
 - + Anken, ankadien, ankin bài 3, 4, 5, 6 trong chuyên đề 5 của luận văn.
 - + Hidrocacbon thơm bài 7, 8 trong chuyên đề 5 của luận văn.
 - + Các bài tập còn lại HS có thể làm thêm ở nhà, ngoài ra các em làm các bài tập trong sách giáo khoa chuyên, sách tham khảo.

2.1.5.4. Bài tập vận dụng

BÀI TẬP VỀ CƠ CHẾ, PHẢN ỨNG OZON PHÂN

Bài 1. Đốt cháy một hidrocacbon A với lượng vừa đủ oxi. Toàn bộ sản phẩm cháy được dẫn qua bình CaCl_2 khan dư thì thể tích giảm đi hơn một nửa.

a) Xác định CTCT của A. Biết trong A cacbon chiếm 80% về khối lượng.

b) Một đồng đẳng B của A mà hàm lượng cacbon trong phân tử nhỏ hơn hàm lượng cacbon trong A là 5%. Cho B tác dụng với rất ít clo ngoài ánh sáng, trong số các sản phẩm thu được có A. Giải thích.

c) Hai xicloankan M và N đều có tỉ khối hơi so với metan bằng 5,25. Khi monoclo hóa (có chiếu sáng) thì M cho 4 hợp chất, N chỉ cho một hợp chất duy nhất.

- Hãy xác định CTCT của M và N.
- Cho biết cấu dạng bền nhất của hợp chất tạo thành từ N. Giải thích.

Bài 2.

a) Khi clo hóa isopentan theo tỉ lệ 1 : 1 thu được các dẫn xuất monoclo với thành phần như sau: 30% 1-clo-2-metylbutan; 15% 1-clo-3-metylbutan; 33% 2-clo-3-metylbutan; 22% 2-clo-2-metylbutan. Hãy so sánh khả năng thế của các nguyên tử hydro ở cacbon bậc I, bậc II, bậc III.

b) Khi cho isobutilen vào dung dịch HBr trong H₂O có hòa tan NaCl, CH₃OH có thể tạo ra những hợp chất gì?

Bài 3. A, B, C, D, E, F là sáu hidrocarbon ĐP. Đốt cháy hoàn toàn A với O₂ dư, sau khi ngưng tụ nước và đưa về điều kiện ban đầu thì thể tích hỗn hợp khí còn lại giảm 30% so với hỗn hợp ban đầu, tiếp tục cho qua dung dịch KOH dư thì thể tích hỗn hợp giảm $\frac{4}{7}$ số còn lại.

a) Xác định CTPT của A.

b) Xác định CTPT của các hidrocarbon trên biết khi tác dụng với Br₂ trong CCl₄ thì A, B, C, D làm mất màu nhanh, E làm mất màu chậm, còn F hầu như không phản ứng. Các sản phẩm thu được từ B và C với Br₂ là những ĐPLT của nhau, B có t⁰ cao hơn C. Khi tác dụng với H₂ (xúc tác Ni, đun nóng) thì A, B, C đều cho cùng một sản phẩm G.

Bài 4. Đốt cháy hoàn toàn 5,6 gam HCHC X rồi dẫn toàn bộ sản phẩm cháy qua bình đựng 300 ml dung dịch Ca(OH)₂ 1M thu được kết tủa và khối lượng bình tăng 24,8 gam. Nếu dẫn sản phẩm cháy trên vào 500 ml dung dịch Ba(OH)₂ 1M thì kết tủa đạt cực đại.

a) Xác định CTPT của X biết tỉ khối hơi của X so với heli bằng 28.

b) Xác định CTCT đúng của X biết X có cấu hình *trans* và sau khi ozon phân X chỉ thu được một sản phẩm hữu cơ duy nhất là butanal.

Bài 5. Phân tích hoàn toàn 1,240 gam một HCHC A mạch hở bằng CuO, đun nóng thì lượng chất rắn giảm 4,160 gam. Sản phẩm phân tích chỉ gồm CO₂ và 1,44 gam H₂O. Mặt khác, hòa tan 0,775 gam A trong 25 gam benzen thì thu được một dung dịch đông đặc ở 4,22⁰C. Biết rằng benzen đông đặc ở 5,5⁰C và có hằng số nghiệm lạnh là 5,12.

a) Xác định CTPT của A.

b) Tiến hành ozon phân A rồi khử sản phẩm bằng Zn trong dung dịch HCl thì thu được ba chất B, C, D không quang hoạt.

- Khi B, C, D lần lượt tác dụng với I₂ trong môi trường kiềm thì thấy xuất hiện

kết tủa vàng ở B và D, lượng kết tủa thu được từ B gấp hai lần lượng kết tủa thu được từ D.

- Khi cho B, C, D lần lượt tác dụng với dung dịch AgNO_3 trong NH_3 dư, đun nóng thì lượng kết tủa thu được từ C gấp hai lần lượng kết tủa từ D.

Xác định CTCT có thể có của B.

Biết B còn có khả năng hòa tan được $\text{Cu}(\text{OH})_2$ tạo thành dung dịch trong suốt. Xác định CTCT đúng của A, B, C, D.

c) HCHC A có tính quang hoạt không? Giải thích.

Bài 6.

a) Anken A có CTPT là C_6H_{12} có ĐPHH, tác dụng với dung dịch brom cho hợp chất đibrom B. Cho B tác dụng với dung dịch KOH trong ancol, đun nóng thu được ankadien C và một ankin D. Khi C bị oxi hóa bởi dung dịch $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ và đun nóng thu được axit axetic và khí CO_2 .

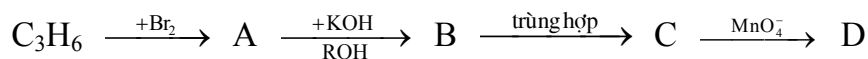
- Xác định CTCT của A, gọi tên và viết phương trình PU.
- Viết CTCT các ĐPHH của C.

b) Khi tiến hành trùng hợp buta-1,3-đien ngoài các sản phẩm polime còn thu được một sản phẩm A. Hãy xác định CTCT của A biết:

- A có KNPU' trùng hợp.
- A tác dụng với H_2 tạo thành một đồng đẳng của xiclohexan.
- Khi bị oxi hóa bằng dung dịch KMnO_4 trong môi trường H_2SO_4 thu được hợp chất $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOH})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$.

Bài 7.

a) Hoàn thành sơ đồ chuyển hóa sau



Biết C là một dẫn xuất của benzen, đốt cháy hoàn toàn 1 mol D thu được 207 gam chất rắn.

b) Cho biết mức độ KNPU' tương đối ở các vị trí *ortho*, *meta*, *para* trong phân tử clobenzen so với benzen là $2,7 \cdot 10^{-3}$; $9 \cdot 10^{-5}$; $1,242 \cdot 10^{-2}$. Tính thành phần % các sản phẩm thế mononitro vào clobenzen.

Bài 8. Hợp chất X có CTPT $C_{10}H_{16}$ có thể PU được với ba phân tử hidro. Ozon phân rồi khử hóa X được axeton, andehit fomic và 2-oxopentadiol.

a) Viết CTCT của các hợp chất X khi thỏa mãn các tính chất trên.

b) Hidrat hóa hoàn toàn 2,72 gam chất X rồi lấy sản phẩm cho tác dụng với $I_2/NaOH$ thu được 15,76 gam kết tủa vàng. Dùng CTCT của chất X viết các phương trình PU (chỉ dùng các sản phẩm chính, hiệu suất PU bằng 100%).

BÀI TẬP TỔNG HỢP (Xem CD)

2.1.6. Chuyên đề 6: Ancol, phenol, etc

(Thời lượng: 7 tiết)

2.1.6.1. Mục tiêu của chuyên đề

a) Kiến thức

- Danh pháp mở rộng cho các ancol không no, đa chức, mạch vòng, phenol, etc, các phenol của benzen, naphtalen, ...
- Cấu trúc phân tử của ancol, phenol.
- Bản chất, các tính chất bất thường liên quan đến liên kết hidro liên phân tử.
- TCHH của ancol, phenol, etc. Nắm được sự ảnh hưởng qua lại giữa các nhóm nguyên tử trong phân tử các phenol.
- Tính chất của phenol, nhắc lại ở mức độ đơn giản cơ chế S_E .
- Mở rộng các cách điều chế ancol, phenol, etc. Chú ý cách phân biệt ancol bậc I, II, III bằng thuốc thử Lucas.
- Hiểu sâu hơn các quy tắc Maccopnhicop, quy tắc Zaixep.

b) Kỹ năng: Rèn các kỹ năng

- Vận dụng cấu tạo để suy luận TCHH.
- Đọc tên, viết CTCT và ngược lại.
- Viết đúng bản chất và cơ chế PU thế, tách, oxi hóa.
- Giải các bài tập về ancol, phenol, etc ở mức độ khó, dùng trong việc bồi dưỡng HSG.

c) Phương pháp nhận thức

- Thông qua việc nghiên cứu về ancol, phenol, etc HS cảm nhận một cách tự

nhiên môi quan hệ biện chứng giữa cấu tạo và tính chất, ảnh hưởng qua lại của các nguyên tử trong phân tử. Cảm nhận này kết hợp với các tác động giáo dục khác của xã hội giúp HS tự xác định được cách sống tốt trong cộng đồng.

- Mỗi chất là ancol, phenol đều có ích lợi và tính độc hại của nó đối với con người và môi trường sống. Thông qua việc học các chất này, HS thấy rõ phải có kiến thức về chúng để sử dụng chúng phục vụ con người một cách an toàn đồng thời bảo vệ môi trường sống.

2.1.6.2. Hệ thống lý thuyết cơ bản

Thay hiđro ở nguyên tử cacbon no của hiđrocacbon bằng nhóm hiđroxyl ta được ancol (ROH), còn khi thay hiđro ở nhân benzen ta được phenol (ArOH).

a) Ancol

- Định nghĩa, phân loại

+ Ancol là HCHC có nhóm hiđroxyl liên kết với nguyên tử cacbon no của gốc hiđrocacbon.

+ Cơ sở phân loại ancol:

Dựa vào gốc hiđrocacbon ta có ancol no, không no, thơm.

Dựa vào số lượng nhóm –OH ta có monoancol (ancol đơn chức), điol (ancol hai chức), ...poliancol (ancol đa chức).

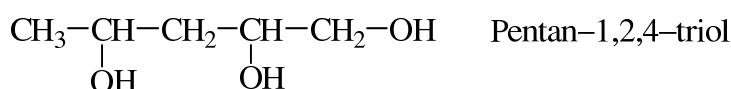
Dựa vào bậc cacbon mà nhóm –OH gắn vào ta có ancol bậc I, II, III.

- Danh pháp

+ Danh pháp thay thế: Tên của ancol: Tên cacbon mạch chính + “ol”.

Mạch chính: Chứa nhiều nhóm –OH nhất và dài nhất.

Đánh số cacbon mạch chính: Xuất phát từ đầu gần –OH nhất.



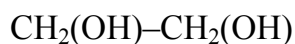
+ Danh pháp loại nhóm chức: Gọi theo công thức: Ancol + tên gốc hiđrocacbon tương ứng + “ic”.

$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{OH}$: ancol isopropylic; $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$: ancol allylic

$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$: ancol isobutylic; $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH}$: ancol *tert*-butylic

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$: ancol *sec*-butylic; $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{OH}$: ancol benzylic

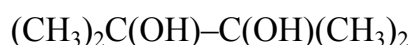
+ Danh pháp thông thường



Etilen glicol



Glixerol

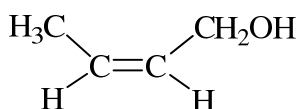


Pinacol

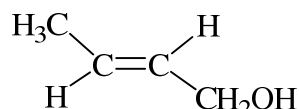


- Đồng phân lập thể

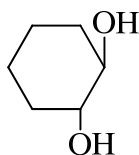
+ Đồng phân *cis/trans*



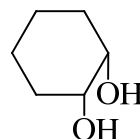
cis-hoặc (Z)-But-2-en-1-ol



trans-hoặc (E)-But-2-en-1-ol

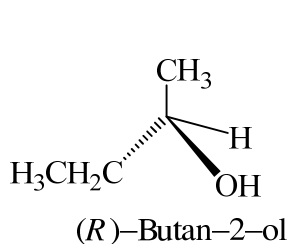


cis-hoặc (Z)-Xiclohexan-1,2-điol

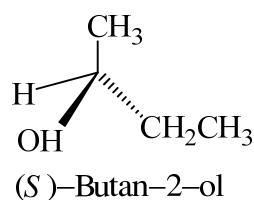


trans-hoặc (E)-Xiclohexan-1,2-điol

+ DP *R/S*: Trong phân tử ancol có nguyên tử cacbon nối với 4 nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử khác nhau (C^*) thì phân tử tồn tại ở hai dạng đối xứng nhau là dạng (*R*) và dạng (*S*).



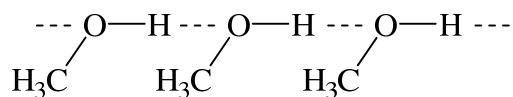
mặt phẳng
đối xứng



- Cấu trúc

+ Nhóm $-\text{OH}$ ancol nối với C_{sp^3} và có cấu trúc hình học gần giống với phân tử nước. Nguyên tử oxi có độ âm điện lớn hơn C, H nên các liên kết $\text{C}-\text{O}$, $\text{H}-\text{O}$ luôn phân cực về phía oxi ($\text{C} \rightarrow \text{O} \leftarrow \text{H}$). Vì vậy trong các PƯHH các liên kết đó dễ dàng bị phân cắt theo kiểu dị li và nhóm $-\text{OH}$ quyết định TCHH của ancol.

+ Do sự phân cực nhóm $-OH$ nên giữa các phân tử ancol có liên kết hiđro. Liên kết này ảnh hưởng đến nhiều TCVL của ancol (trạng thái, t^0 , tính tan, ...)



- Tính chất vật lí

+ t^0 s của ancol tăng theo phân tử khối (tăng theo chiều dài mạch cacbon). Các ancol mạch nhánh sôi ở t^0 thấp hơn ancol mạch thẳng. Poliancol có t^0 s cao hơn monoanol. So với hiđrocacbon hoặc dẫn xuất halogen có phân tử khối tương đương, ta thấy t^0 s của ancol cao hơn rất nhiều (do ancol có liên kết hiđro).

	C_2H_5OH	$CH_3CH_2CH_3$	CH_3Cl	C_2H_5F
$t^0s (^0C):$	78,3	-42	-24	-37

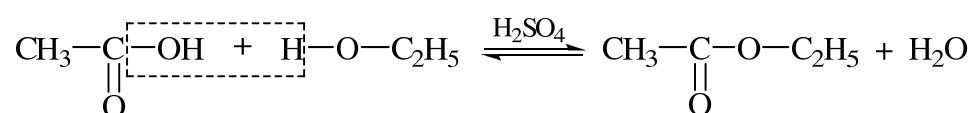
+ Các ancol đầu dãy đồng đẳng tan vô hạn trong nước do sự tạo thành liên kết hiđro làm cho các phân tử ancol dễ dàng tách khỏi nhau và hòa tan vào nước. Các đồng đẳng từ C_4H_9OH trở lên chỉ tan có hạn hoặc không tan trong nước vì gốc R khá lớn làm ancol có tính chất gần giống với hiđrocacbon. Tất cả các monoanol đều nhẹ hơn nước, trong khi đó ancol thơm và các poliancol nặng hơn nước.

- Tính chất hóa học

+ PU' thể nguyên tử hiđro trong nhóm $-OH$

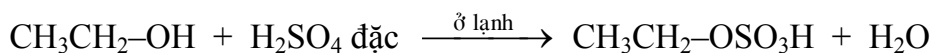
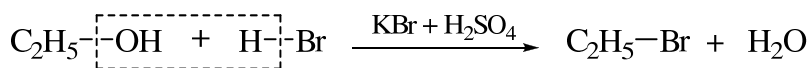
Với kim loại kiềm: Ancol tác dụng được với những kim loại mạnh như Na, K, Li, không PU' với dung dịch kiềm. Các ancolat kim loại kiềm có tính bazơ mạnh hơn NaOH nên dễ bị thủy phân tạo ancol. Các ancolat tác dụng với dẫn xuất halogen tạo ete theo phương trình: $C_2H_5-ONa + I-CH_3 \rightarrow C_2H_5-O-CH_3 + NaI$

PU' với axit hữu cơ

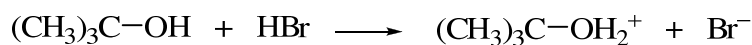


+ PU' thể cả nhóm $-OH$

Với axit vô cơ mạnh: Ancol PU' với các axit mạnh như HI, HBr, HCl, H_2SO_4 , ... tạo sản phẩm thế và nước.



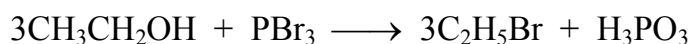
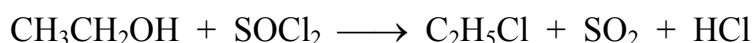
Trong các PU trên ancol đóng vai trò như một bazơ và thường xảy ra theo cơ chế S_N1, nhất là đối với ancol bậc II, III.



KNPU giảm theo thứ tự: HI > HBr > HCl; ancol bậc III > ancol bậc II > ancol bậc I.

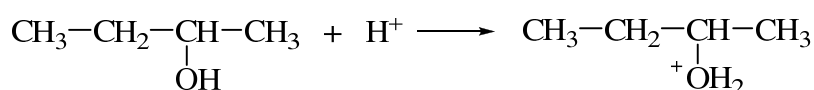
Để phân biệt ancol thuộc ba bậc khác nhau người ta dùng thuốc thử Lucas: (HCl đậm đặc và ZnCl₂ khan). Vai trò của ZnCl₂ là làm cho liên kết C–OH dễ đứt, ngoài ra còn làm tăng tính axit của HCl nhờ tạo H⁺(ZnCl₃)[–]. Phương trình chung: ROH + HCl $\xrightarrow{\text{ZnCl}_2}$ RCl + H₂O. Ancol bậc III PU nhanh ở t⁰ thường, cho ngay lớp chất lỏng dạng dầu của dẫn xuất clo nổi lên trên mặt dung dịch nước. Ancol bậc II PU chậm ở t⁰ thường, mới đầu chỉ làm cho dung dịch hơi đục. Ancol bậc I không PU ở t⁰ thường, dung dịch vẫn còn trong.

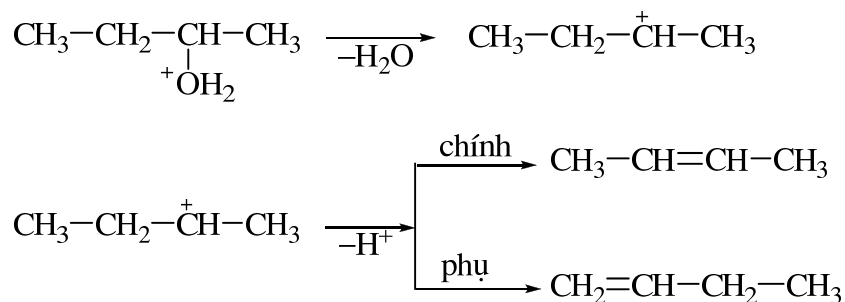
Với PCl₅, PBr₃, PI₃, SOCl₂: Ancol PU với các hợp chất halogen trên sinh ra dẫn xuất halogen tương ứng



+ PU tách nước

Nếu dùng H₂SO₄ đặc, t⁰ 170–180⁰C (hoặc Al₂O₃ ở 400⁰C), ancol bị tách nước tạo anken. Đối với các ancol tạo nhiều sản phẩm thì sản phẩm chính tuân theo quy tắc Zaixep: Nhóm –OH tách cùng H ở C_β bậc cao. PU tách nước thường xảy ra theo cơ chế E1.





Nếu t^0 thấp hơn, ở khoảng $130-140^0\text{C}$ thì sẽ xảy ra PU' tách nước giữa hai phân tử ancol tạo ete (PU' thế). Nếu có k ancol khác nhau sẽ thu được $\frac{k(k+1)}{2}$ ete khác nhau, trong đó có k ete đối xứng, còn lại ete bất đối xứng.

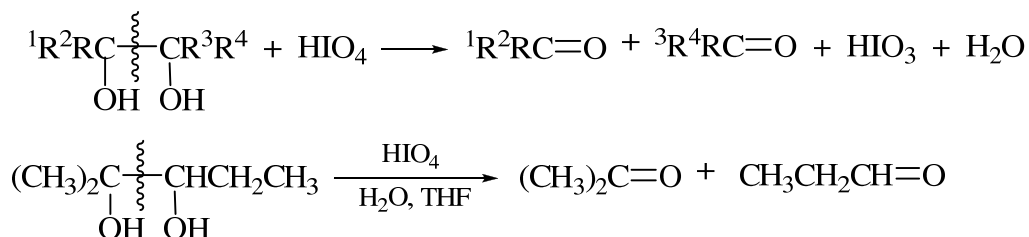
+ PU' oxi hóa

Ancol bậc I, II dễ bị oxi hóa bởi nhiều chất oxi hóa như $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (môi trường axit), KMnO_4 (môi trường axit hoặc bazơ), CuO , ... Ancol bậc I bị oxi hóa thành andehit rồi axit cacboxylic; ancol bậc II cho xeton; còn ancol bậc III không PU'. Để oxi hóa ancol bậc I thành andehit người ta dùng PCC (viết tắt của piridin clorocromat) $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}^+\text{HClCrO}_3^-$ hoặc PDC (viết tắt của piridin đicromat) $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}]^{2+}\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Ngay cả khi trong phân tử ancol có nhóm chức nhạy cảm đối với chất oxi hóa mà dùng PCC hoặc PDC thì cũng chỉ PU' ở nhóm $-\text{OH}$ mà thôi.

+ PU' đặc trưng của poliancol

PU' tạo phức: Các ancol có 2 nhóm OH liên tiếp tác dụng với $\text{Cu}(\text{OH})_2$ tạo ra dung dịch phức chất màu xanh lam rất đặc trưng.

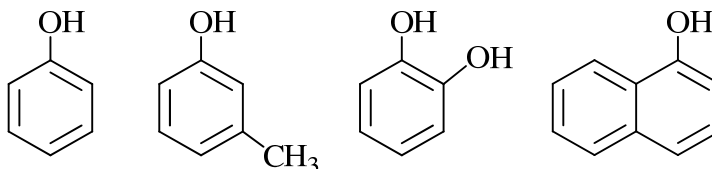
PU' oxi hóa cắt mạch: Poliancol có hai hay nhiều nhóm $-\text{OH}$ liên tiếp có thể bị oxi hóa bởi HIO_4 làm đứt liên kết $-\text{C}(\text{OH})-\text{C}(\text{OH})-$ như kiểu ozon phân liên kết $-\text{C}=\text{C}-$.



b) Phenol

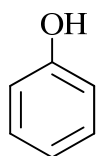
- Định nghĩa, danh pháp, cấu trúc

+ Định nghĩa: Phenol là HCHC có nhóm $-OH$ liên kết trực tiếp với vòng benzen.

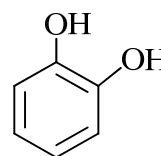


Nếu nhóm $-OH$ gắn vào mạch nhánh của vòng benzen ta được ancol thơm.

+ Danh pháp: Tên thay thế của phenol xuất phát từ tên hiđrocacbon thơm tương ứng có thêm hậu tố “ol”.

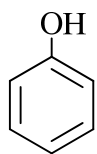


Benzenol

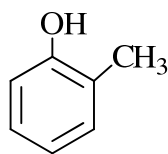


Benzen-1,2-di-ol

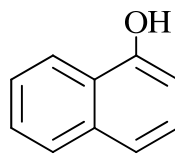
Một số tên thông thường của phenol được IUPAC lưu dùng.



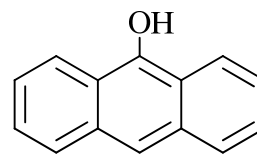
Phenol
(Benzenol)



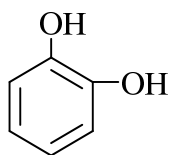
o-Crezol
(2-Metyl benzenol)



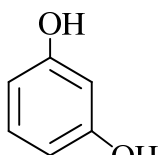
1-Naphtol
(Naphtalen-1-ol)



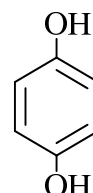
9-Antról
(Antraxen-9-ol)



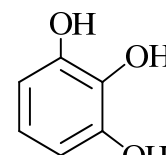
Pirocatechol
(Benzen-1,2-di-ol)



Resoxinol
(Benzen-1,3-di-ol)



Hidroquinon
(Benzen-1,4-di-ol)



Pirogalol
(Benzen-1,2,3-triol)

+ Cấu trúc: Nhóm $-OH$ trong phân tử phenol phân cực về phía O, nguyên tử oxi này có cặp electron n. Khác với ancol, cặp electron n của oxi trong phenol cùng với các electron π của vòng benzen tạo nên một hệ liên hợp, nhóm $-OH$ gây HU' +C làm dịch chuyển electron về phía vòng benzen. Kết quả là nhóm $-OH$ càng phân cực, mật độ electron trên vòng benzen tăng lên, đặc biệt là các vị trí 2,4,6.



Hình 2.14. Cấu trúc và mô hình phân tử phenol

- Tính chất hóa học

+ PU' của nhóm hydroxyl

Tính axit: Do HU' +C của nhóm –OH và –C của C₆H₅, phenol có tính axit mạnh hơn ancol. Tính axit càng mạnh khi có những nhóm hút electron, càng yếu khi có những nhóm đẩy electron. Tính axit của phenol rất yếu nên phenol không làm đổi màu quỳ tím, không tác dụng với NaHCO₃, axit cacbonic có thể đẩy phenol ra khỏi muối phenolat. Phenol có thể tạo phức màu tím với FeCl₃.

PU' tạo thành ete: Muốn điều chế ete của phenol ta không thể đun nóng phenol với H₂SO₄ đặc được mà phải cho muối phenolat tác dụng với dẫn xuất halogen theo phương trình: C₆H₅O–Na + Br–C₂H₅ → C₆H₅–O–C₂H₅ + NaBr

PU' trên xảy ra theo cơ chế S_N2 do đó dẫn xuất halogen bậc I dễ PU' hơn bậc II và nhất là dẫn xuất bậc III (trong điều kiện trên sẽ cho PU' tách).

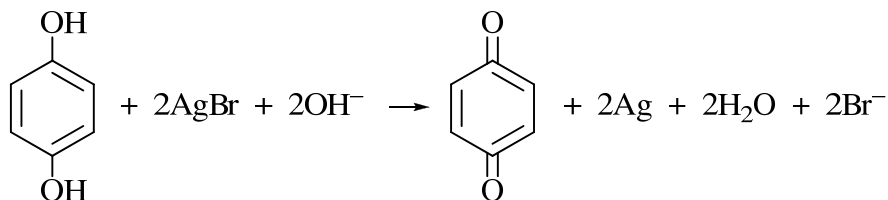
PU' tạo thành este: Do HU' +C của nhóm –OH nên phenol không thể tham gia PU' trực tiếp với HCl, HBr, CH₃COOH, ... như ancol. Muốn điều chế este của phenol với axit axetic phải dùng anhiđrit axit hoặc clorua axit.

+ PU' ở vòng benzen

PU' thế: Nhóm –OH định hướng các nhóm thế khác vào các vị trí *ortho* và *para*. Phenol tác dụng ngay với nước brom (dung môi là nước) cho kết tủa trắng là 2,4,6-tribromphenol. Nếu PU' xảy ra trong dung môi kém phân cực như CCl₄, CHCl₃, CS₂, ... sẽ sinh ra hỗn hợp *o*-bromphenol và *p*-bromphenol. Nếu dùng dung dịch HNO₃ đặc (có H₂SO₄ đặc) thu được chất rắn màu vàng là 2,4,6-trinitrophenol (axit picric).

PU' oxi hóa: Phenol rất dễ bị oxi hóa ngay cả bởi oxi không khí, tạo các sản phẩm màu, có cấu tạo phức tạp. Khi bị oxi hóa mạnh bằng K₂Cr₂O₇ (môi trường

axit), phenol cho *p*-hiđroquinon, chất này dễ bị oxi hóa bởi AgBr sinh ra *p*-benzoquinon và bạc kim loại.



PU' này được dùng trong kĩ thuật ảnh.

c) Ete

- Định nghĩa, danh pháp

+ Công thức chung là R-O-R', trong đó R, R' có thể là gốc ankyl, ankenyl, aryl, ... Khi nguyên tử O của ete nằm trong vòng ta có ete vòng. Những ete vòng có 3 cạnh có KNPU' cao nên được xếp vào loại riêng gọi là epoxi (hay oxiran).

+ Tên thay thế của ete: Tên gốc ankoxi RO- + tên mạch chính.

C₂H₅-O-C₂H₅: Etoxiestan; CH₃-O-CH₂-CH₂-CH₃: 1-Metoxipropen

- Tính chất hóa học

Ete có PU' phân cắt liên kết C-O bằng axit (HI > HBr) tạo thành sản phẩm thế nucleophin nhóm ankoxi: R-O-R' + HI $\xrightarrow{t^0}$ R-I + R'-OH

Ancol tạo thành nếu có dư HI sẽ tiếp tục PU' tạo R'-I.

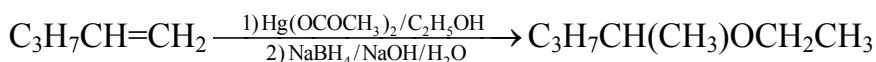
- Điều chế

+ Cho natri ancolat hoặc phenolat tác dụng với dẫn xuất halogen bậc I hoặc bậc II.

+ Cộng ancol đơn giản vào anken.



+ Thủy phân hóa anken rồi loại bỏ thủy ngân.



2.1.6.3. Phương pháp sử dụng chuyên đề

- GV tổ chức cho HS tự đọc giáo trình, thảo luận trên lớp theo nhóm, GV hệ thống, giải đáp chi tiết các nội dung HS chưa nắm vững, còn thắc mắc. Đảm bảo để mọi HS đều hiểu và nắm được vấn đề. Một số nội dung khó GV cần tổ chức thảo

luận và giảng giải kĩ cho các em: PU' oxi hóa cắt mạch bởi tác nhân HIO_4 ; ảnh hưởng qua lại các nhóm nguyên tử trong phenol.

- Tổ chức cho HS vận dụng giải các bài tập sau:
 - + Ancol bài số 1, 3, 4, 5 trong chuyên đề 6 của luận văn.
 - + Phenol bài số 6, 7 trong chuyên đề 6 của luận văn.
 - + Ete bài số 2 trong chuyên đề 6 của luận văn.
 - + Các bài tập còn lại HS có thể làm thêm ở nhà, ngoài ra các em làm các bài tập trong sách giáo khoa chuyên, sách tham khảo.

2.1.6.4. Bài tập vận dụng

XÁC ĐỊNH CÔNG THỨC CẤU TẠO, CƠ CHẾ PHẢN ỨNG

Bài 1. A, B, C, D là 4 ancol ĐP có CTPT $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$. Tiến hành oxi hóa thì A, B đều cho axit, C cho xeton còn D không bị oxi hóa. Sau khi loại nước và ozon phân A cho axeton còn B cho axit propionic. Hãy xác định CTCT của A, B, C, D.

Bài 2. Đốt cháy hoàn toàn 2,7 gam hợp HCHC A phải dùng vừa hết 4,76 lít O_2 (đktc). Sản phẩm thu được chỉ gồm CO_2 và H_2O . Biết khối lượng của H_2O và CO_2 chênh lệch nhau 5,9 gam.

- Xác định CTPT của A biết phân tử khối của A nhỏ hơn phân tử khối của glucosơ.
- Xác định CTCT của A biết A không PU' được với Na, NaOH và khi PU' với nước Br_2 thu được hai sản phẩm B, C có cùng CTPT $\text{C}_7\text{H}_7\text{OBr}$. Xác định CTCT của B, C biết hàm lượng B nhiều hơn C.
- Hãy đề nghị PP điều chế A từ CH_4 và các chất vô cơ, điều kiện khác có đủ.

Bài 3. HCHC X có CTPT là $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_4$. Cho hơi của X đi qua ống sứ đựng CuO đốt nóng thu được HCHC Y có khối lượng mol nhỏ hơn khối lượng mol của X là 8 gam. Khi cho 2,56 gam Y tác dụng hết với dung dịch AgNO_3 trong NH_3 , thu được 17,28 gam Ag. Cho X vào dung dịch NaBr bão hòa, sau đó thêm từ từ dung dịch H_2SO_4 đặc, thu được HCHC Z không chứa oxi. Đun nóng Z với bột Zn được chất hữu cơ Q có tỉ khối hơi so với H_2 nhỏ hơn 45. Xác định CTCT của X, Y, Z, Q.

Bài 4. Linalol là một chất quang hoạt có CTPT $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, ($t_s = 198 \div 199^\circ\text{C}$).

Dạng quay trái có trong tinh dầu hoa hồng, dạng quay phải có trong tinh dầu hoa cam. Linalol thể hiện tính chất của ancol bậc 3 khi tác dụng với thuốc thử Lucas.

a) Xác định cấu trúc của linalol biết

- Linalol cộng được với 2 phân tử Br_2 .
- Khi oxi hóa linalol bằng KMnO_4 sản phẩm thu được gồm axit levulic $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, axeton, andehit fomic và khí CO_2 .
- Hidro hóa linalol, sau đó dehidrat hóa và cuối cùng ozon phân anken tạo ra nhiều sản phẩm trong đó có metyl isohexylxeton.

b) Geraniol là một ĐP của linalol. Trong môi trường axit, linalol dễ dàng ĐP hóa thành geraniol, viết phương trình PU xảy ra.

c) Khi đun nóng linalol với $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ tạo thành este geranylaxetat. Viết phương trình PU xảy ra.

Bài 5. Từ tinh dầu bạc hà, người ta chiết được mentol chứa 76,92% cacbon; 12,82% hidro và 10,26% oxi về khối lượng. Mentol có phân tử khối bằng 156 đvC. Mentol còn được điều chế từ *m*-crezol bằng cách cho *m*-crezol tác dụng với ancol isopropylic (xúc tác H_2SO_4), rồi hidro hóa sản phẩm (có xúc tác) thu được mentol có sườn cacbon đối xứng.

a) Xác định CTPT và CTCT của mentol.

b) Viết công thức các ĐP *cis/trans* của mentol.

c) Đun nóng mentol với H_2SO_4 đặc thu được hai chất ĐP. Viết CTCT của hai chất đó và viết cơ chế PU.

Bài 6.

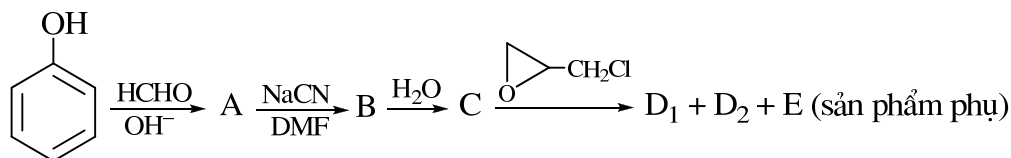
a) Hợp chất 2,2,4-trimetylpentan (A) được sản xuất với quy mô lớn bằng PP tổng hợp xúc tác từ C_4H_8 (X) với C_4H_{10} (Y). A cũng có thể được điều chế từ X theo hai bước: thứ nhất, khi có xúc tác axit vô cơ, X tạo thành Z và Q; thứ hai, hidro hoá Q và Z.

- Viết các PUHH để minh họa và gọi tên các hợp chất X, Y, Z, Q theo danh pháp IUPAC.

- Ozon phân Z và Q sẽ tạo thành 4 hợp chất, trong đó có axeton và andehit

fomic. Viết cơ chế PU'.

b) Cho sơ đồ các PU' sau



Hãy viết CTCT của A, B, C, D₁, D₂ và E. Biết E có CTPT C₁₉H₂₂O₅N₂.

Bài 7. Viết phương trình PU' điều chế các hợp chất sau:

- a) Benzylmetyl ete từ metylbenzoat.
- b) 1-Phenylpropan-2-ol từ brombenzen và ancol isopropylic.
- c) 1-Etyl-3-phenylpropyl ete (1-etoxi-3-phenylpropan) từ ancol benzylic và etanol.



BÀI TẬP TỔNG HỢP

(Xem CD)

2.1.7. Chuyên đề 7: Anđehit, xeton

(Thời lượng: 5 tiết)

2.1.7.1. Mục tiêu của chuyên đề

- a) Kiến thức
 - Danh pháp mở rộng, cấu trúc phân tử của anđehit, xeton.
 - Ảnh hưởng qua lại giữa các nhóm nguyên tử trong phân tử, chú ý sự chuyển hóa giữa anđehit và xeton qua enol như đường glucozo và fructozo.
 - PU' haloform ở cả anđehit và xeton.
 - Cách điều chế anđehit, xeton.
- b) Kỹ năng: Rèn các kỹ năng:
 - Dựa vào sản phẩm PU' để xác định CTCT ban đầu của HCHC.
 - Nhận xét cấu trúc, các số liệu, ... để rút ra quy luật của PU'.
 - Vận dụng các TCHH để đưa ra cách điều chế, cách nhận biết.
- c) Phương pháp nhận thức

- Thông qua việc nghiên cứu về anđehit, xeton HS cảm nhận một cách tự nhiên mối quan hệ biện chứng giữa cấu tạo và tính chất, ảnh hưởng qua lại của các nguyên tử trong phân tử. Cảm nhận này kết hợp với các tách động giáo dục khác của xã hội giúp HS tự xác định được cách sống tốt trong cộng đồng.

- Mỗi chất anđehit, xeton đều có tính ích lợi và tính độc hại của nó với con người và môi trường sống. Thông qua việc học các chất này, HS thấy rõ phải có kiến thức về chúng để sử dụng chúng phục vụ con người một cách an toàn đồng thời bảo vệ môi trường.

2.1.7.2. Hệ thống lý thuyết cơ bản

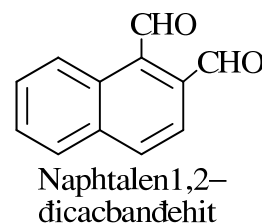
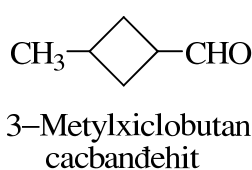
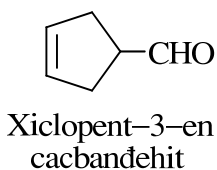
Anđehit và xeton đều là những hợp chất chứa nhóm cacbonyl $C=O$. Vì vậy chúng được gọi là hợp chất cacbonyl.

a) Anđehit

- Định nghĩa, danh pháp, cấu trúc

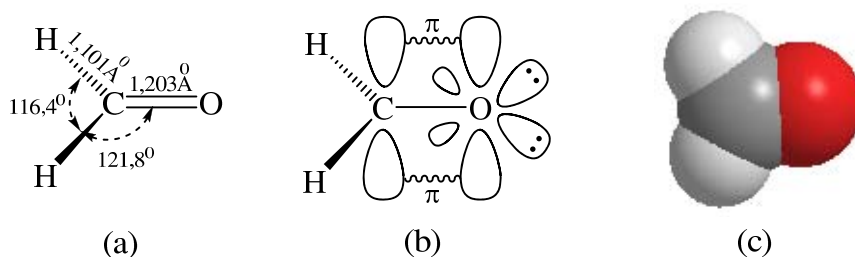
+ Anđehit là HCHC có chứa nhóm $-CH=O$ liên kết với nguyên tử cacbon (hay nguyên tử H) trong phân tử.

+ Danh pháp anđehit: Tên hiđrocacbon tương ứng + “al”. Nếu nhóm $-CHO$ gắn trực tiếp vào vòng, người ta thêm hậu tố “cacbandehit” vào tên của hiđrocacbon tương ứng (không tính nguyên tử cacbon của nhóm anđehit).



+ Những anđehit mà axit tương ứng có tên thường thì có thể gọi tên theo cách thay axit thành anđehit: $CH_2=CH-CHO$: anđehit acrylic; $CH_2=C(CH_3)-CHO$: anđehit metacrylic; $CH_3CH=CH-CHO$: anđehit crotonic.

+ Nguyên tử C trong nhóm $-CHO$ ở trạng thái lai hóa sp^2 , góc hóa trị $\approx 120^\circ$.



Hình 2.15. Cấu trúc phân tử fomandehit

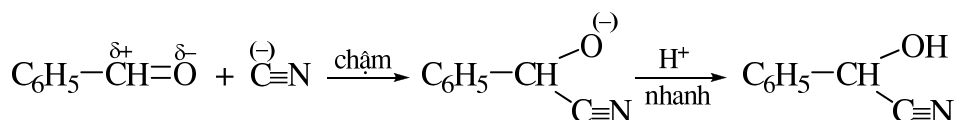
(a) Hình học phân tử; (b) Các obitan π và obitan n ; (c) Mô hình phân tử

+ Liên kết $C=O$ luôn phân cực về phía oxi. Do các đặc điểm trên nhóm cacbonyl quyết định những tính chất đặc trưng của andehit.

- Tính chất hóa học

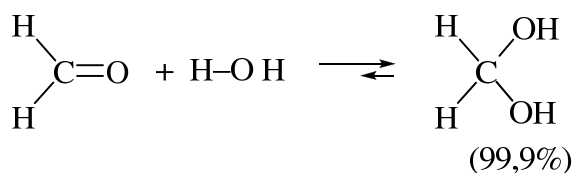
+ PU' cộng các chất nucleophin: Do sự phân cực liên kết $C=O$ làm xuất hiện điện tích dương ở nguyên tử C nên andehit có thể cộng nhiều tác nhân nucleophin khác nhau.

Cơ chế PU' cộng nucleophin: PU' qua hai giai đoạn: Giai đoạn 1: Giai đoạn chậm, trong đó phần mang điện tích âm của tác nhân nucleophin tấn công vào nguyên tử C của nhóm cacbonyl. Giai đoạn 2: Diễn ra rất nhanh do anion vừa mới sinh ở giai đoạn trước tương tác với tiểu phân mang điện tích dương của tác nhân hoặc của dung môi tạo thành sản phẩm. Ví dụ:



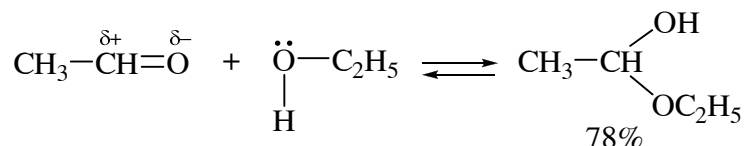
Trong PU' A_N , gốc hidrocarbon R càng lớn (càng đẩy electron) PU' càng chậm; nếu càng hút electron PU' càng nhanh. Tác nhân nucleophin có thể là H_2O (tạo hidrat); ancol (tạo hemiaxetal); natri hidro sunfit ($NaHSO_3$); hợp chất cơ magie ($RMgX$); hidro xianua $HC\equiv N$ (tạo xianohidrin).

Cộng nước

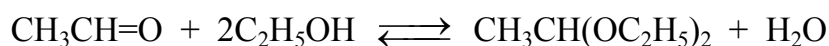


Các đồng đẳng của fomandêhit cộng nước khó hơn nhiều.

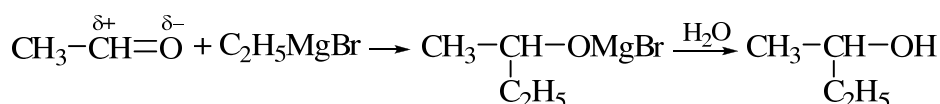
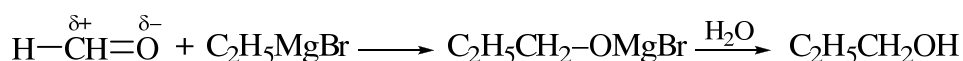
Cộng ancol: Tạo thành hemiaxetal $RCH(OH)OR'$. Ví dụ:



Gốc hiđrocacbon trong phân tử andêhit càng lớn, cân bằng càng lệch về bên trái. Nếu nhóm $-CO-$ và nhóm $-OH$ cùng có mặt trong một phân tử và ở vị trí có thể tạo vòng 5 hoặc 6 cạnh (bền) thì PU cộng nội phân tử sẽ xảy ra rất thuận lợi. Nếu PU giữa andêhit và ancol theo tỉ lệ 1 : 2 sẽ cho sản phẩm là axetal $RCH(OR')_2$.

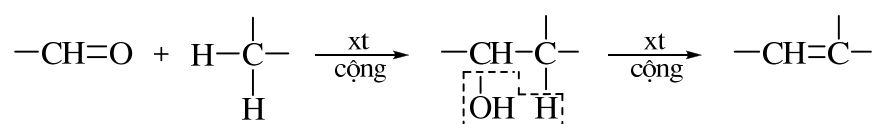


Cộng hợp chất cơ magie $RMgX$, sau đó thủy phân cho ancol

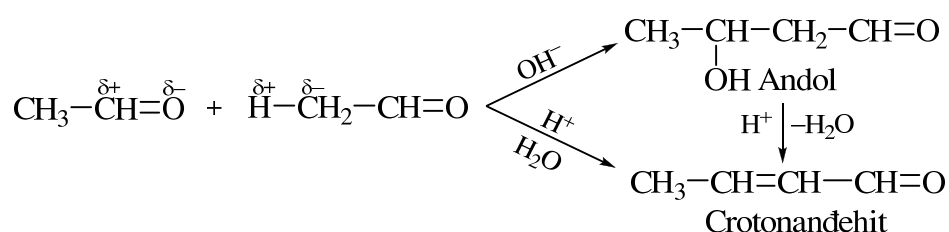


+ PU thể nguyên tử oxi của nhóm $C=O$

Tạo liên kết cacbon–cacbon: Bản chất: PU xảy ra giữa một phân tử andêhit và một phân tử khác có nhóm $C-H$ linh động tức $C-H$ ở bên cạnh một nhóm hút electron như $-C=O$, $-NO_2$, ... PU qua hai giai đoạn với xúc tác là axit hoặc bazơ.

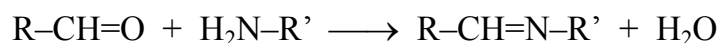


PU có thể dừng lại ở giai đoạn cộng hoặc tiếp diễn tạo sản phẩm thế.



Tạo liên kết cacbon–nitơ (PU ngưng tụ với dẫn xuất của amoniac $R'-NH_2$).

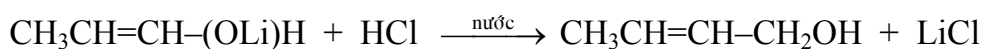
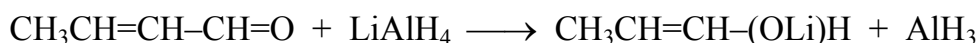
Phương trình chung:



R' có thể là -OH (cho oxim); C₆H₅; -NH-C₆H₅ (phenylhydrazin); R' có thể là hai hoặc nhiều gốc hidrocacbon liên kết trực tiếp với N trong nhóm -NH₂ trên.

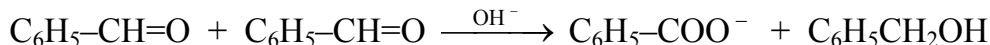
+ PU' khử và oxi hóa

PU' khử: Tương tự anken, andehit có thể cộng hidro tạo ancol bậc I. Khác anken, andehit có thể bị khử bởi LiAlH₄ tạo ancol bậc I.



PU' oxi hóa: Andehit dễ bị oxi hóa thành axit tương ứng hoặc muối của axit tương ứng. Chất oxi hóa có thể là KMnO₄, [Ag(NH₃)₂]⁺ (có trong thuốc thử Tollens), Cu²⁺ (có trong thuốc thử Felling), Cu(OH)₂, ... Với Cu²⁺ hoặc Cu(OH)₂ thì Cu²⁺ bị khử thành Cu⁺ dạng Cu₂O đỏ gạch).

PU' oxi hóa-khử: Các andehit không có H_α như C₆H₅-CHO, HCHO, (CH₃)₃C-CHO, ... khi gặp kiềm đặc sẽ oxi hóa, khử lẫn nhau tạo thành muối của axit và ancol tương ứng (PU' Canizaro).



b) Xeton

- Định nghĩa, danh pháp, cấu trúc

+ Xeton là hợp chất cacbonyl có chứa nhóm -CO- liên kết với hai nguyên tử cacbon R-CO-R'.

+ Danh pháp thay thế: Tên hidrocacbon tương ứng + “on”.



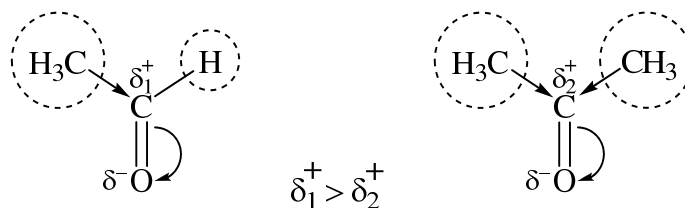
+ Danh pháp loại chức: Tên các gốc hidrocacbon + “xeton”.

+ Danh pháp thông thường của một số xeton được IUPAC lưu dùng



+ Về cấu trúc, nhóm cacbonyl trong xeton tương tự như andehit. Tuy nhiên, nguyên tử C trong nhóm cacbonyl của xeton bị che chắn nhiều hơn và điện tích

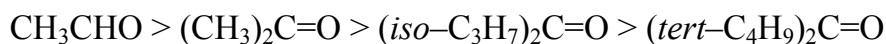
đương cũng bị giảm nhiều bởi hai gốc hidrocacbon.



- Tính chất hóa học

Do có nhóm C=O như andehit nên xeton có một số tính chất tương tự andehit (cộng vào C=O, thế nguyên tử oxi trong C=O, ...). Tuy vậy, KNPU' của xeton kém so với andehit. Bên cạnh đó, xeton khó bị oxi hóa vì không có nguyên tử hidro nối với nhóm C=O.

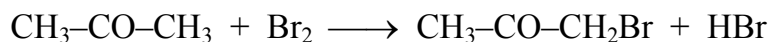
+ PU' cộng nucleophin: Xeton có khả năng cộng tác nhân nhiệt phân như andehit. Khả năng cộng của xeton so với andehit như sau:



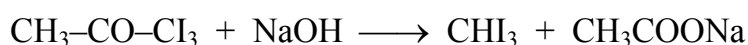
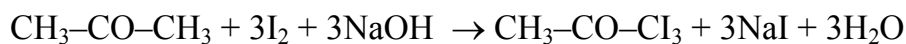
+ PU' thế nguyên tử oxi của nhóm cacbonyl: Nhóm cacbonyl của xeton không tham gia PU' thế tạo thành liên kết cacbon-cacbon (trừ axeton và một số xeton khác), song có thể PU' với dẫn xuất của amoniac tương tự andehit.

+ Các PU' khử và oxi hóa: Tương tự andehit, xeton cũng bị khử bởi H_2 (Ni), LiAlH_4 , ... (tạo ancol bậc II). Khác với andehit, xeton không bị oxi hóa bởi các chất oxi hóa yếu như $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, ...

+ PU' ở gốc hidrocacbon no: Nguyên tử hidro ở vị trí α đối với nhóm C=O trong phân tử xeton (andehit cũng vậy) dễ bị thế bởi clo, brom hoặc iot.



Nếu dùng dư halogen và PU' thực hiện trong môi trường kiềm, các hợp chất cacbonyl kiểu $\text{CH}_3\text{--CO--R}$ (R: hidro, ankyl, aryl, ...) có PU' cho dẫn xuất trihalogen $\text{CX}_3\text{--CO--R}$, dẫn xuất này bị kiềm cắt ngay thành CHX_3 và RCOONa .



PU' trên gọi là PU' iodoform dùng để nhận biết nhóm $\text{CH}_3\text{CO--}$ trong xeton hoặc andehit hoặc nhóm $\text{CH}_3\text{CHOH--}$ trong phân tử ancol (trong điều kiện của PU')

iodofom nhóm $\text{CH}_3\text{CHOH-}$ bị oxi hóa thành $\text{CH}_3\text{CO-}$).

2.1.7.3. Phương pháp sử dụng chuyên đề

- GV tổ chức cho HS tự đọc giáo trình, thảo luận trên lớp theo nhóm, GV hệ thống, giải đáp chi tiết các nội dung HS chưa nắm vững, còn thắc mắc. Đảm bảo để mọi HS đều hiểu và nắm được vấn đề. Một số nội khó GV cần tổ chức cho các em trao đổi, thảo luận kĩ hơn dưới sự hướng dẫn của GV: cơ chế của PU cộng nucleophin; PU thể nguyên tử oxi của nhóm C=O , cơ chế PU oxi hóa cắt mạch bởi KMnO_4 .

- Tổ chức cho HS vận dụng giải các bài tập sau:
 - + Andehit bài 1, 3, 5 trong chuyên đề 7 của luận văn.
 - + Xeton bài số 2, 4 trong chuyên đề 7 của luận văn.
 - + Các bài tập còn lại HS có thể làm thêm ở nhà, ngoài ra các em làm các bài tập trong sách giáo khoa chuyên, sách tham khảo.

2.1.7.4. Bài tập vận dụng

BÀI TẬP VỀ TÍNH CHẤT HÓA HỌC, CƠ CHẾ PHẢN ỨNG

Bài 1. Từ tinh dầu chanh người ta tách được hai chất ĐP X và Y. Phân tích X, Y thu được kết quả: 78,90% C; 10,59% H; còn lại là oxi (phần trăm về khối lượng). Tỷ khối hơi của X so với khí hydro bằng 76.

a) Tìm CTPT của X và Y.

b) X và Y đều cho PU với dung dịch AgNO_3 trong NH_3 cho kết tủa Ag và muối của axit hữu cơ. Khi bị oxi hóa mạnh X cũng như Y cho một hỗn hợp sản phẩm gồm axeton, axit oxalic, axit levulic ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$). Lập luận để viết CTCT phù hợp của X, Y, nếu khi cho X (hoặc Y) tác dụng với dung dịch Br_2 (trong dung môi CCl_4) theo tỉ lệ mol 1 : 1 chỉ thu được 2 dẫn xuất đibrom.

Bài 2. Khử axeton bằng magie kim loại (môi trường axit), thu được sản phẩm A. Trong môi trường axit, A mất một phân tử nước để cho B. Khi có mặt của iot trong môi trường kiềm, B sẽ biến thành một axit có CTPT $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ và iodoform (CHI_3). Hidro hóa B cho ra C. Trong môi trường axit, C bị khử nước cho ra D. D tác dụng với dung dịch KMnO_4 loãng sẽ tái tạo lại A. Xác định A, B, C, D và viết

các phương trình PU'.

Bài 3.

a) Andehit benzoic tác dụng với hidroxylamin tạo benzandoxim.

- Benzandoxim có ĐPHH không? Nếu có hãy chỉ rõ tên gọi của hai dạng ĐP đó.

- Hãy cho biết sản phẩm và cơ chế quá trình chuyển vị Becman của hai ĐP của benzandoxim.

b) Axit cacboxylic A ($C_5H_8O_2$) tồn tại ở hai dạng ĐPLT A_1 và A_2 . Ozon phân A thu được andehit axetic, axit 2-oxopropanoic. Khi hidro hóa xúc tác cả A_1 và A_2 đều cho axit B (BTR).

- Xác định cấu trúc của A_1 , A_2 và gọi tên chúng.
- Viết công thức Fisor của B và chỉ rõ cấu hình.
- Cho từng ĐP A_1 , A_2 tác dụng với Cl-Br. Viết CTCT của sản phẩm tạo thành.
- Từ but-2-en hãy viết các phương trình PU' điều chế B.

Bài 4.

a) So sánh t^0 của propan-2-ol, propanon, 2-metylpropen.

b) Giải thích tại sao fomandehit ($M = 30$) có t^0_s (-21^0C) cao hơn metan ($M = 30$) (-89^0C), của decan-2-ol ($M = 156$) (210^0C), còn undecan ($M = 155$) (196^0C).

c) So sánh tính tan của hợp chất cacbonyl với ankan và ancol trong nước.

Bài 5.

a) Viết cơ chế PU' của axetandehit với HCN.

b) Nếu đặc tính của PU' trên.

c) Tại sao HCl dễ cho PU' cộng với liên kết $C=C$ nhưng khó tham gia PU' với $C=O$.

d) Tại sao PU' thích hợp ở $pH = 9 \div 10$.

BÀI TẬP TỔNG HỢP (Xem CD)

2.1.8. Chuyên đề 8: Axit cacboxylic, este

(Thời lượng: 8 tiết)

2.1.8.1. Mục tiêu của chuyên đề

a) Kiến thức

- Danh pháp các loại axit, este.
- Chú ý mở rộng PU tách nước tạo anhidrit axit và PU khử bằng LiAlH_4 .
- Cơ chế PU thủy phân este trong môi trường kiềm và môi trường axit.
- Điều chế các loại axit, este.

b) Kỹ năng

- Vận dụng mối liên hệ giữa hidrocarbon và một số dẫn xuất hidrocarbon để chuyển hóa giữa các loại hidrocarbon; chuyển hóa giữa hidrocarbon, dẫn xuất halogen, dẫn xuất chứa oxi.
- Biết tính toán khối lượng, lượng chất liên quan đến axit, este.
- Biết xác định cơ chế PU este hóa, PU xà phòng hóa.

c) Phương pháp nhận thức

Qua chuyên đề này giúp HS hệ thống lại mối liên hệ giữa hidrocarbon và dẫn xuất hidrocarbon, tìm ra mối liên quan chuyển hóa lẫn nhau giữa các chất hữu cơ quan trọng nhất mà HS đã được học. Nắm vững tính chất và cấu tạo của mỗi loại chất và quan hệ biện chứng giữa chúng giúp các em có thể chủ động tập dượt, thiết kế sơ đồ điều chế một số chất theo yêu cầu bài tập. Từ đó giúp các em thêm lòng tin vào khoa học, tự tin ở năng lực của bản thân mình và năng lực của con người đối với thiên nhiên.

2.1.8.2. Hệ thống lý thuyết cơ bản

- Axit cacboxylic là những HCHC có nhóm $-\text{COOH}$ liên kết với nguyên tử H hoặc gốc hidrocarbon.
- Các dẫn xuất ở nhóm chức $-\text{COOH}$ của axit cacboxylic là những sản phẩm thay thế nhóm $-\text{OH}$ hoặc cả nhóm $-\text{OH}$ lẫn nguyên tử oxi mang nối đôi bằng một nguyên tử hay nhóm nguyên tử khác. Bao gồm este ($\text{R}-\text{CO}-\text{OR}'$), clorua axit ($\text{R}-\text{CO}-\text{Cl}$), anhidrit axit ($\text{R}-\text{CO}-\text{O}-\text{COR}$), amit ($\text{R}-\text{CO}-\text{NH}_2$), nitrin ($\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$), ... Trong chuyên đề này tập trung chủ yếu phần este.

a) Axit cacboxylic

- Danh pháp, cấu trúc

+ Danh pháp: Danh pháp thay thế: Axit + tên hiđrocacbon tương ứng (kể cả C của nhóm COOH) + “oic”.

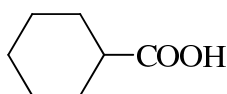
$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_6\text{COOH}$: axit octanoic; $\text{HOOC}[\text{CH}_2]_4\text{COOH}$: axit hexanđioic

Nếu bằng cách nào đó tách được nhóm $-\text{OH}$ ra khỏi nhóm $-\text{COOH}$ của axit $\text{R}-\text{COOH}$ thì phần còn lại của axit gọi là nhóm axyl $\text{R}-\text{CO}-$. Tên của nhóm axyl: Tên của hiđrocacbon tương ứng + “oyl”. $\text{CH}_3\text{CO}-$: etanoyl; $-\text{OC}[\text{CH}_2]_5\text{CO}$: heptanđioyl.

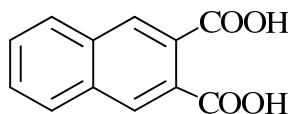
Các axit chứa ≥ 3 nhóm $-\text{COOH}$ nối với mạch hở và axit chứa ≥ 1 nhóm $-\text{COOH}$ nối với mạch vòng: Axit + tên hiđrocacbon tương ứng (không tính C của nhóm $-\text{COOH}$) + hậu tố “-cacboxylic”, “-dicacboxylic”, ...



Axit butan-1,2,4-tricacboxylic

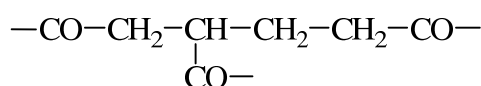


Axit xiclohexan-cacboxylic

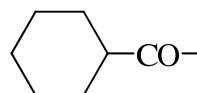


Axit naphtalen-2,3-dicacboxylic

Tên nhóm axyl tương ứng: Tên hiđrocacbon tương ứng + “cacbonyl”.



Butan-1,2,4-tricacbonyl

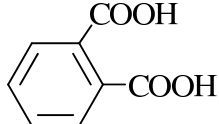


Xiclohexancacbonyl

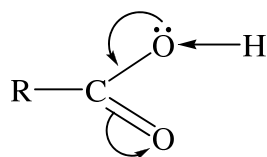
Danh pháp thông thường: Hầu hết tên thông dụng của axit có liên quan đến nguồn gốc tìm ra axit.

Bảng 2.9. Tên thay thế, tên thông dụng của các axit

Công thức	Tên thay thế	Tên thông dụng	
		Axit	Gốc axyl
HCOOH	Axit metanoic	Axit fomic	Fomyl
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	Axit propanoic	Axit propionic	Propionyl
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$	Axit-2-metyl propanoic	Axit isobutiric	Isobutiryl
$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{10}\text{COOH}$	Axit đodecanoic	Axit Lauric	Lauroyl
$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{14}\text{COOH}$	Axit haxadecanoic	Axit panmitic	Panmitoyl

$\text{CH}_3[\text{CH}_2]_{16}\text{COOH}$	Axit otađecanoic	Axit stearic	Stearoyl
HOOCCOOH	Axit etandioic	Axit oxalic	Oxalyl
$\text{HOOC}[\text{CH}_2]_4\text{COOH}$	Axit hexandioic	Axit ađipic	Ađipoyl
$\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$	Axit propenoic	Axit acrylic	Acryloyl
$\begin{array}{c} \text{CH}[\text{CH}_2]_7\text{COOH} \\ \\ \text{CH}[\text{CH}_2]_7\text{CH}_3 \end{array}$	Axit <i>cis</i> -octađek-9-enoic	Axit oleic	Oleoyl
	Axit benzen-1,2-đicacboxylic	Axit phtalic	Phtaloyl

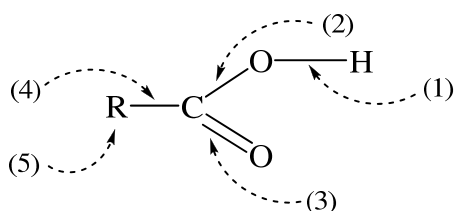
+ Cấu trúc: Nhóm $-\text{COOH}$ là sự tổ hợp của nhóm cacbonyl và nhóm hiđroxyl do đó có tên là cacboxyl. Tương tự anđehit và ancol, các liên kết $-\text{OH}$ và $-\text{CO}-$ luôn phân cực về phía nguyên tử oxi. Ngoài ra, nhóm $-\text{OH}$ và nhóm $-\text{CO}-$ lại có ảnh hưởng lẫn nhau: cặp electron n của oxi trong nhóm $-\text{OH}$ liên hợp với cặp electron π của nhóm $-\text{CO}-$ làm mật độ electron dịch chuyển về phía nhóm $-\text{CO}-$ làm cho nhóm $-\text{OH}$ phân cực lại càng phân cực hơn.



Do đặc điểm trên nên nhóm $-\text{COOH}$ có thể tạo liên kết hiđro giữa các phân tử axit với nhau hoặc giữa axit với chất khác.

- Tính chất hóa học

Các PUHH của axit cacboxylic có thể xảy ra theo 5 hướng khác nhau, tùy theo liên kết bị đứt trong PU



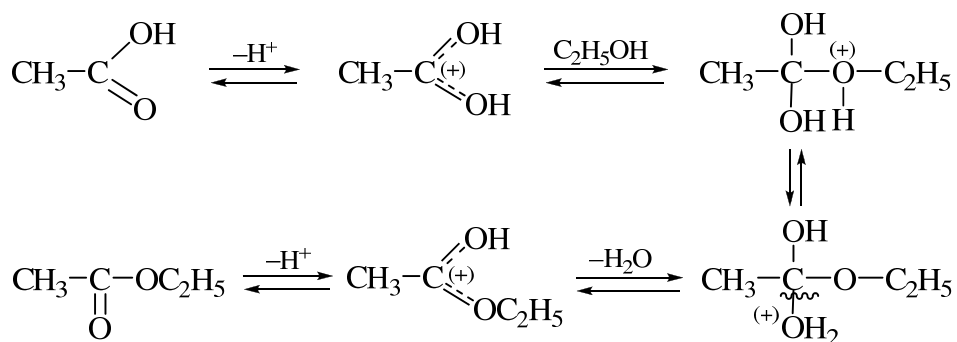
Do sự liên hợp trong nhóm $-\text{COOH}$ nên các PU theo hướng (1) của axit cacboxylic dễ xảy ra hơn ancol, trái lại các PU theo hướng (2) và (3) lại lần lượt khó hơn ancol và anđehit – xeton; KNPU (4) lại phụ thuộc vào cấu trúc R, ngược lại KNPU và chiều hướng của các PU theo (5) xảy ra ở R lại phụ thuộc vào ảnh

hưởng của nhóm $-\text{COOH}$.

+ PU' làm đứt liên kết $\text{O}-\text{H}$: Thể hiện tính axit của axit cacboxylic.

+ PU' làm đứt liên kết $-\text{CO}-\text{OH}$

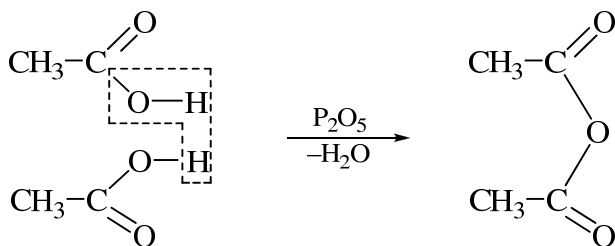
Phản ứng este hóa: Cơ chế: Gồm hai giai đoạn: Cộng nucleophin ancol vào nhóm cacboxyl đã được hoạt hóa bằng H^+ ; tách nước từ sản phẩm cộng để thu được este ở dạng proton hóa, dạng này tách proton cho este. Ví dụ:



Đặc điểm của PU' este hóa: Rất chậm ở điều kiện thường và là PU' thuận nghịch.

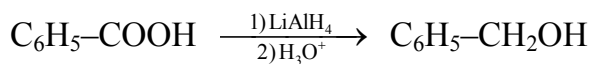
PU' tạo thành clorua axit hay axyl clorua: Axyl clorua $\text{R}-\text{CO}-\text{Cl}$ là sản phẩm thay thế $-\text{OH}$ của axit cacboxylic bằng nguyên tử clo nhờ tác dụng của PCl_5 hoặc SOCl_2 .

PU' tạo thành anhiđrit axit: Anhiđrit axit là sản phẩm tách một phân tử H_2O từ hai phân tử axit cacboxylic nhờ tác dụng của P_2O_5 , POCl_3 , ...



PU' tạo thành amit: Amit là sản phẩm thay thế $-\text{OH}$ của axit cacboxylic bằng nhóm $-\text{NH}_2$.

+ PU' khử nhóm $-\text{COOH}$: Ta không thể khử nhóm $-\text{COOH}$ bằng hiđro và các chất khử thông thường nhưng có thể khử bằng LiAlH_4 tạo thành ancol bậc I. Về bản chất, đây là PU' cộng nucleophin vào nhóm $-\text{CO}-$, thoát tiên tạo anđehit, sau đó anđehit lại cộng nucleophin sinh ra ancol. Ví dụ:



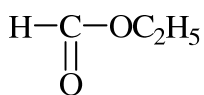
PU' làm đứt liên kết R | --COOH : PU' làm đứt liên kết R | --COOH chỉ dễ xảy ra đối với HCOOH , HOOC--COOH , ... và những axit $\text{X--CH}_2\text{--COOH}$, trong đó X là nhóm hút electron mạnh.

b) Este

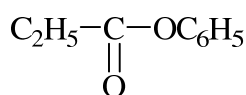
- Định nghĩa, danh pháp

+ Este là sản phẩm thay thế nhóm --OH của nhóm cacboxyl của axit bằng nhóm --OR' (R là gốc hidrocarbon).

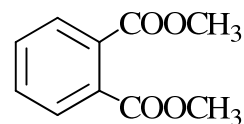
+ Tên este: Tên gốc hidrocarbon của ancol + tên axit tương ứng (đổi "ic" thành "at").



Etyl fomát
(Etyl metanoat)

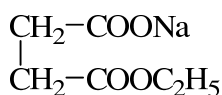


Phenyl propionat
(Phenyl propanoat)

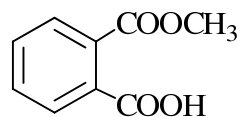


®imetyl phtalat

+ Ngoài este hữu cơ, còn có este của axit vô cơ (gốc axit vô cơ liên kết cộng hóa trị với gốc hidrocarbon). Các este không toàn phần của điaxit (este axit, este muối) có tên gọi theo cách tương tự este trung hòa và muối axit, theo trình tự: cation (este muối), nhóm ankyl hoặc aryl, hidro (este axit), anion.



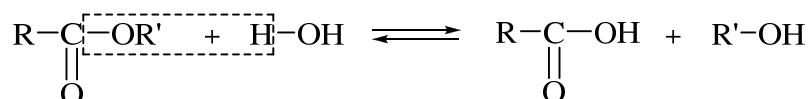
Natri etyl succinat



Metyl hidro phtalat

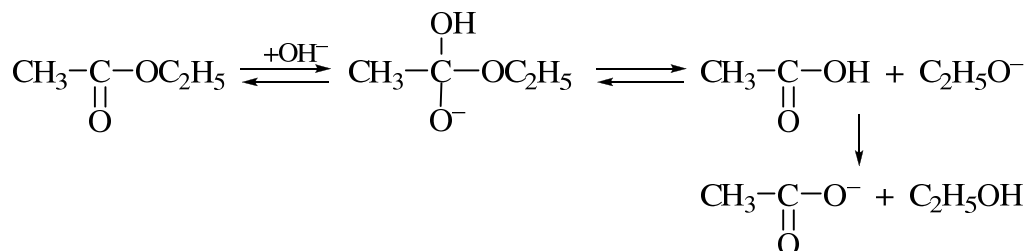
- Tính chất hóa học

+ Các PU' của nhóm este: Thủy phân: Tính chất quan trọng nhất của este là PU' thủy phân tạo axit cacboxylic và ancol (hoặc phenol).



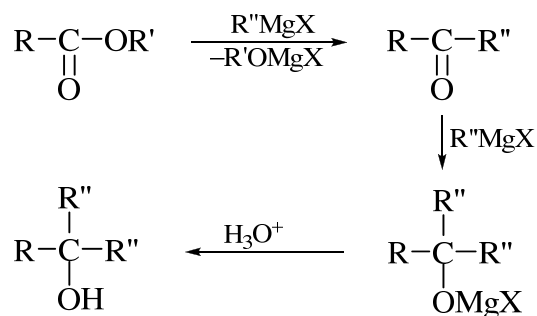
Thủy phân este chính là quá trình nghịch của PU' este hóa. Cơ chế PU' thủy phân este chính là chiều nghịch của cơ chế este hóa. PU' thủy phân không những

thuận nghịch mà còn rất chậm. Để chuyển dịch cân bằng về phía tạo axit và ancol ta dùng lượng nước dư; để tăng TĐPU thủy phân ta đun nóng hỗn hợp với chất xúc tác axit. Để PU xảy ra một chiều và tăng TĐPU ta đun este với dung dịch kiềm (PU xà phòng hóa). Cơ chế PU xà phòng hóa



Các giai đoạn đầu của cơ chế là PU thuận nghịch, song giai đoạn cuối cùng (axit tác dụng bazơ mạnh) là PU bất thuận nghịch nên toàn bộ PU là bất thuận nghịch. Vì vậy, ta không thể thực hiện PU este hóa trong môi trường kiềm.

Tác dụng hợp chất cơ magie (tạo ancol bậc III)



Khử nhóm este: Este không những bị khử bởi LiAlH_4 như axit cacboxylic mà còn bị khử bởi Na /etanol hoặc bằng hiđro trên bề mặt chất xúc tác “đồng cromit”. Tất cả các phản ứng đó đều tạo ancol bậc I.



+ Phản ứng của H_α : Nhờ tác dụng của bazơ mạnh không nước như $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$, hai phân tử este có thể ngưng tụ với nhau tạo thành β -xeto este.

2.1.8.3. Phương pháp sử dụng chuyên đề

- GV tổ chức cho HS tự đọc giáo trình, thảo luận trên lớp theo nhóm, GV hệ thống, giải đáp chi tiết các nội dung HS chưa nắm vững, còn thắc mắc. Đảm bảo để mọi HS đều hiểu và nắm được vấn đề. GV cần chú các phần khó sau và tổ chức thảo luận để HS nắm vững: cơ chế PU este hóa, vai trò H_2SO_4 , cơ chế PU tạo

anhydrit axit, cơ chế PU thủy phân, tác dụng hợp chất cơ magie.

- Tổ chức cho HS vận dụng giải các bài tập sau:
 - + Axit cacboxylic bài số 1, 2, 3 trong chuyên đề 8 của luận văn.
 - + Este bài số 4, 5, 6 trong chuyên đề 8 của luận văn.
 - + Các bài tập còn lại HS có thể làm thêm ở nhà, ngoài ra các em làm các bài tập trong sách giáo khoa chuyên, sách tham khảo.

2.1.8.4. Bài tập vận dụng

BÀI TẬP VỀ TÍNH CHẤT HÓA HỌC, CƠ CHẾ PHẢN ỨNG

Bài 1. Khi cho 1 mol axit axetic tác dụng với 1 mol etanol, người ta nhận thấy hỗn hợp khi đạt tới trạng thái cân bằng có chứa $\frac{2}{3}$ mol H_2O .

a) Tính tỉ lệ axit axetic phải dùng để 90% etanol được biến đổi thành etyl axetat.

b) Khi cho 1 mol axit axetic tác dụng với 1 mol etanol và 1 mol metanol, người ta được hỗn hợp cân bằng có chứa 0,86 mol H_2O . Xác định thành phần của hỗn hợp.

c) Người ta cho 1 mol axit axetic tác dụng với 1 mol metanol. Tính thành phần của hỗn hợp có trong trường hợp này.

Bài 2.

a) Cho 3,3–đimetylbut–1–en tác dụng với HBr. Viết CTCT sản phẩm có thể có, sản phẩm chính, đề nghị CCPU.

b) Khi oxi hóa một hỗn hợp 2 hidrocarbon đồng phân bằng dung dịch $KMnO_4$ (môi trường axit) thu được 11,2 lít CO_2 (đktc); 24,4 gam axit benzoic; 16,6 gam axit terephtaic. Xác định CTCT của hai hidrocarbon.

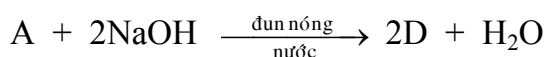
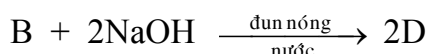
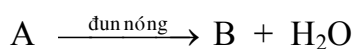
c) Công thức đơn giản nhất của chất M là $C_3H_4O_3$ và chất N là $C_2H_3O_3$. Hãy tìm CTPT của M, N biết M là một axit no, đa chức, N là một axit no chứa đồng thời nhóm chức –OH; M và N đều mạch hở. Viết CTCT của N và M.

Bài 3. Một HCHC A có phân tử khối nhỏ hơn 170 đvC. Đốt cháy hoàn toàn 0,486 gam A thu được 405,2 ml CO_2 (đktc) và 0,27 gam H_2O .

a) Xác định CTPT của A.

b) A tác dụng với dung dịch NaHCO_3 và với natri đều sinh ra chất khí với số mol đúng bằng số mol A đã dùng. Những nhóm chức nào của A đã phản ứng với NaHCO_3 và với Na? Số lượng mỗi nhóm chức đó trong phân tử là bao nhiêu? Viết phương trình phản ứng.

c) A và B tham gia các phản ứng theo hệ số tỉ lệ như sau:



Những nhóm chức nào của A và B đã tham gia các phản ứng trên? Hãy dùng các công thức đã tìm ra viết phương trình phản ứng đó và suy ra CTCT của D, A, B. Biết rằng trong phân tử D có nhóm metyl.

Bài 4. Để thủy phân hoàn toàn 0,74 gam một hỗn hợp este của 2 axit monocarboxylic cần 7,0 gam dung dịch KOH 8% trong nước. Khi đun nóng hỗn hợp este nói trên với axit H_2SO_4 80% sinh ra khí X. Làm lạnh X, đưa về điều kiện thường và đem cân, sau đó cho khí lội từ từ qua dung dịch brom dư trong nước thì thấy khối lượng khí giảm $\frac{1}{3}$, trong đó khối lượng riêng của khí gần như không đổi.

a) Tính khối lượng mol của hỗn hợp este, xác định thành phần hỗn hợp khí sau khi đã làm lạnh và tính khối lượng của chúng.

b) Xác định thành phần hỗn hợp este ban đầu.

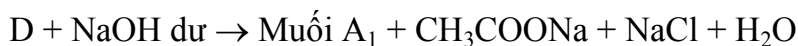
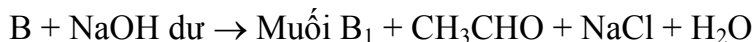
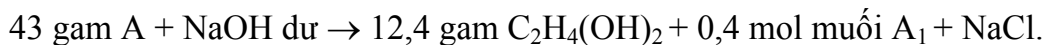
c) Nêu phản ứng để phân biệt 2 este trên. Viết phương trình phản ứng.

Bài 5. Đốt cháy hoàn toàn 4,3 gam một HCHC X thu được hỗn hợp khí CO_2 , H_2O , HCl. Dẫn hỗn hợp sản phẩm vào bình đựng dung dịch AgNO_3 dư có mặt HNO_3 ở 0°C thu được 5,74 gam kết tủa và khối lượng bình dung dịch AgNO_3 tăng thêm 2,54 gam. Khí thoát ra khỏi bình dung dịch AgNO_3 dẫn vào 5 lít dung dịch Ca(OH)_2 0,02M thấy xuất hiện kết tủa, lọc bỏ kết tủa, dung dịch còn lại cho tác dụng với dung dịch Ba(OH)_2 dư lại thấy xuất hiện thêm kết tủa, tổng khối lượng kết

tủa ở 2 thí nghiệm sau là 13,94 gam.

a) Xác định CTPT của X, biết phân tử khối của X nhỏ hơn 287 đvC và số nguyên tử clo trong X chẵn.

b) A, B, D là các đồng phân của X thỏa mãn các điều kiện sau



Lập luận tìm CTCT của A, B, D và viết các phương trình phản ứng xảy ra.

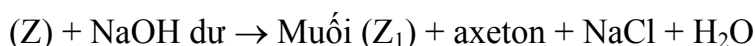
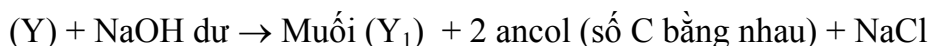
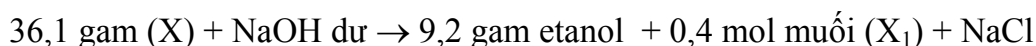
Bài 6.

a) Xà phòng hóa một este A đơn chức, no bằng một lượng vừa đủ dung dịch NaOH, chỉ thu được một sản phẩm duy nhất B. Cô cạn dung dịch sau phản ứng, nung B với vôi tôi trộn xút thu được ancol Z và một muối vô cơ. Đốt cháy hoàn toàn ancol Z thu được CO₂ và H₂O có tỉ lệ thể tích 3 : 4 trong cùng điều kiện.

- Viết phương trình phản ứng tổng quát và xác định CTCT có thể có của este A. Biết phân tử của A có mạch C không phân nhánh.

- Hợp chất đơn chức A' là đồng phân khác nhóm chức của A. Biết A' có khả năng tham gia phản ứng trùng hợp và có ĐPHH. Xác định CTCT của A'.

b) Cho 3 chất X, Y, Z là các đồng phân của nhau và đều có CTPT là C₆H₉O₄ thỏa mãn các điều kiện sau:



Hãy lập luận để tìm CTCT của X, Y, Z. Biết rằng Z làm quỳ tím hóa đỏ. Viết phương trình phản ứng xảy ra.

BÀI TẬP TỔNG HỢP (Xem CD)

2.1.9. Chuyên đề 9: Cacbohidrat

(Thời lượng: 6 tiết)

2.1.9.1. Mục tiêu của chuyên đề

a) Kiến thức

- Cấu trúc phân tử của các hợp chất cacbohidrat: glucozơ, fructozơ, saccarozơ, mantozơ, tinh bột, xenlulozơ, cả dạng mạch hở lẫn mạch vòng. Cơ chế đóng vòng, mở vòng để có thể suy ra dẫn xuất nào có thể mở vòng, đóng vòng.

- Từ các dữ kiện thực nghiệm HS xác định được CTCT của các hợp chất cacbohidrat. Hiểu được các nhóm chức chứa trong phân tử các hợp chất monosaccarit, disaccarit, polisaccarit. Từ cấu tạo các hợp chất trên, dự đoán được các TCHH của các hợp chất cacbohidrat.

- Sự ảnh hưởng của các nhóm $-OH$ hemiaxetal đến KNPU' của các hợp chất cacbohidrat. TCHH đặc trưng ở các hợp chất cacbohidrat khi ở dạng mạch vòng.

b) Kỹ năng

- Rèn kỹ năng viết CTCT dạng mạch hở (mạch thẳng, mạch nhánh) và mạch vòng của các hợp chất cacbohidrat. Rèn kỹ năng viết các phương trình PU'.

- Kỹ năng quát sát, phân tích các thí nghiệm, chứng minh, so sánh, phân biệt các hợp chất cacbohidrat. Giải các bài toán về các hợp chất cacbohidrat.

- Xác định cấu trúc của các hợp chất cacbohidrat dựa vào các dữ kiện đề cho.

- PU' oxi hóa cắt mạch của chất oxi hóa mạnh là HIO_4 , qua PU' này HS xác định được kích thước vòng của cacbohidrat.

c) Phương pháp nhận thức

- Có ý thức tìm tòi, khám phá thế giới vật chất để tìm ra bản chất của sự vật, hiện tượng trong tự nhiên. Xây dựng lòng tin vào khả năng khám phá khoa học của con người.

- Rèn cho HS tính cẩn thận, trung thực và nghiêm túc trong khoa học.

2.1.9.2. Hệ thống lý thuyết cơ bản

- Cacbohidrat là tên gọi một loại HCHC rất quan trọng và phổ biến trong cơ thể sinh vật. Đa số chúng có công thức chung $C_n(H_2O)_m$. Nhiều cacbohidrat rất quen thuộc với chúng ta và được gọi là chất đường. Chất đường theo tiếng La tinh là *saccharum* vì vậy cacbohidrat còn có tên là *saccarit*.

- Dựa vào cách gọi tên trên, người ta chia cacbohidrat thành ba loại: monosaccarit: Những cacbohidrat không có khả năng thủy phân. Ví dụ: glucozơ,

fructozơ, ...; oligosaccarit: những cacbohidrat khi bị thủy phân hoàn toàn cho từ 2 đến 10 phân tử monosaccarit. Ví dụ: saccarozơ, mantozơ, lactozơ, ...; polisaccarit: những cacbohidrat mà khi thủy phân đến cùng cho ta trên 10 phân tử monosaccarit. Ví dụ: xenlulozơ, tinh bột, ...

a) Monosaccarit

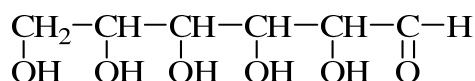
- Định nghĩa, phân loại

+ Monosaccarit dạng mạch hở là HCHC tạp chức, trong phân tử có chứa nhóm --CO-- và nhiều nhóm --OH kề nhau. Nếu --CO-- ở dạng anđehit ta gọi monosaccarit là anđozơ; nếu dạng xeton ta gọi xetozơ. Ví dụ: $\text{CH}_2\text{OH}[\text{CHOH}]_n\text{CH=O}$: anđozơ; $\text{CH}_2\text{OH}[\text{CHOH}]_n\text{CO--CH}_2\text{OH}$: xetozơ.

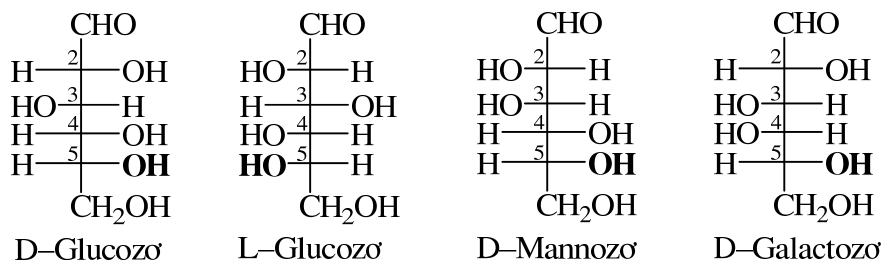
+ Tùy theo số nguyên tử cacbon trong phân tử, monosaccarit được gọi là triozơ (3C), tetrozơ (4C), pentozơ (5C), hexozơ (6C), heptozơ (7C), ... Những monosaccarit quan trọng đều là hexozơ và sau đó pentozơ. Ví dụ: glucozơ $\text{CH}_2\text{OH}[\text{CHOH}]_4\text{CHO}$ (anđohexozơ); fructozơ $\text{CH}_2\text{OH}[\text{CHOH}]_3\text{COCH}_2\text{OH}$ (xetohexozơ); ribozơ $\text{CH}_2\text{OH}[\text{CHOH}]_3\text{CHO}$ (anđopentozơ).

+ Ngoài ĐPCT, monosaccarit còn có ĐPQH.

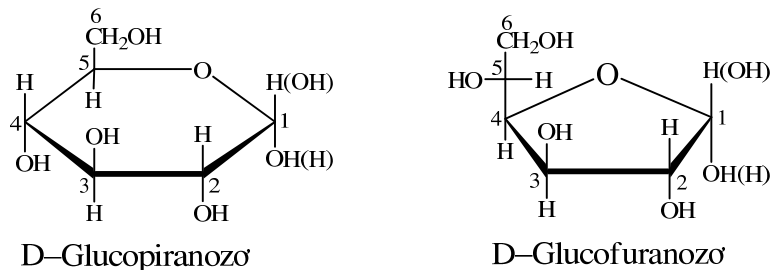
- Cấu trúc: Cấu trúc dạng mạch hở của glucozơ: Từ kết quả thực nghiệm, người ta xác định được CTCT của glucozơ như sau:



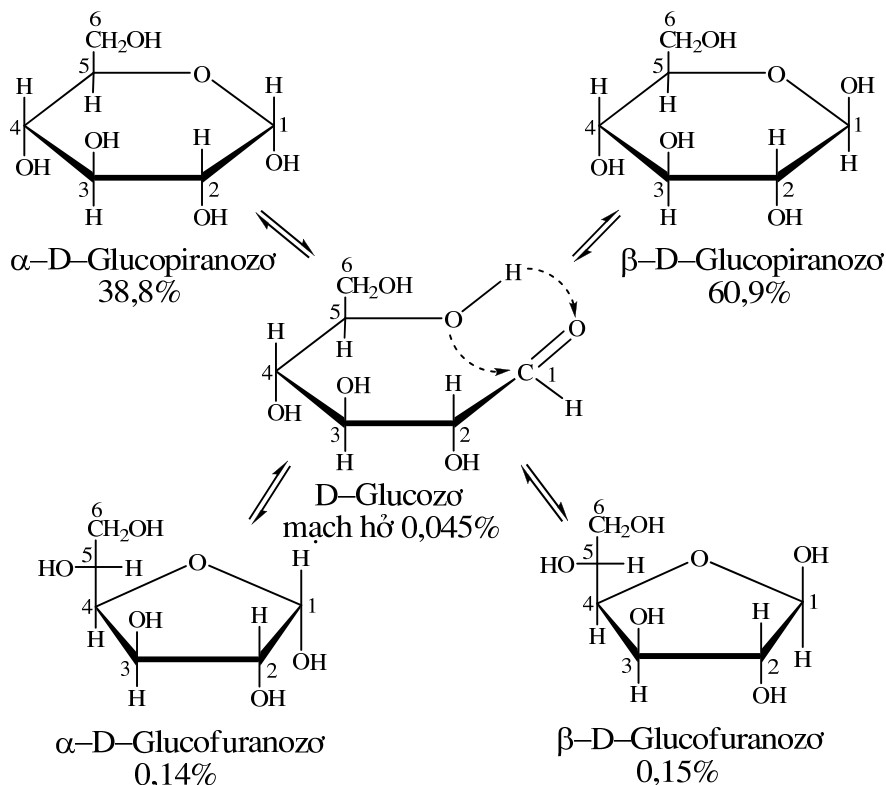
Về mặt cấu trúc không gian, do sự phân bố khác nhau của các nhóm --OH trong không gian, glucozơ có nhiều ĐPLT. Sự thay đổi không gian của bất kì nhóm --OH ancol bậc II nào cũng dẫn tới ĐP cấu hình của glucozơ. Công thức Fisor của các monosaccarit:



+ Cấu trúc dạng mạch vòng của glucozơ: Ngoài dạng mạch hở, glucozơ còn có dạng mạch vòng 5 hoặc 6 cạnh. Vòng 6 cạnh được gọi là glucopiranozơ (có dạng vòng piran), vòng 5 cạnh được gọi là glucofuranozơ (có dạng vòng furan). Công thức dạng vòng phẳng của glucozơ:



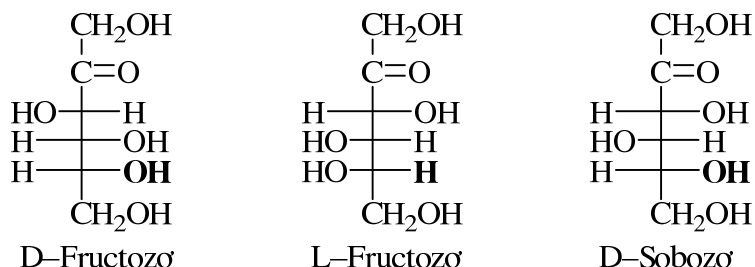
Glucofuranozơ kém bền rất nhiều so với glucopiranozơ. Trong dung dịch nước hầu như chỉ có glucopiranozơ gồm hai dạng α - ($t_{nc} = 146^{\circ}\text{C}$) và β - ($t_{nc} = 150^{\circ}\text{C}$) (khác nhau về vị trí không gian của nhóm $-\text{OH}$ ở C_1), cùng lượng nhỏ dạng mạch hở và hai dạng glucofuranozơ. Các dạng này luôn tồn tại qua cân bằng sau:



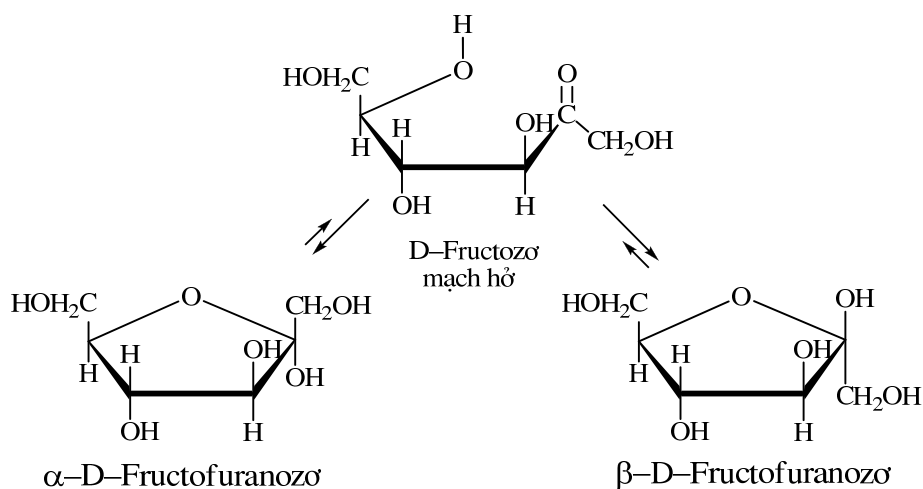
Hình 2.16. Các dạng tồn tại của glucozơ

+ Cấu trúc phân tử fructozơ: Fructozơ trong thiên nhiên được gọi D-Fructozơ

(-OH ở C₅ nằm bên phải) để phân biệt với L-Fructozơ. Sự thay đổi nhóm -OH ancol bậc II dẫn đến ĐP cấu hình của fructozơ:

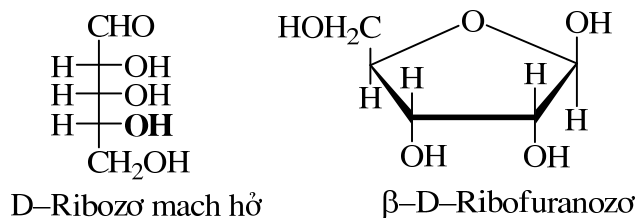


Ngoài dạng mạch hở, fructozơ cũng có các dạng mạch vòng 6 cạnh (α - và β -fructopiranozơ), 5 cạnh (α - và β -fructofuranozơ). Dạng fructofuranozơ quan trọng hơn vì nó tồn tại ở gốc fructozơ trong phân tử disaccarit như saccarozơ và polisaccarit như inulin, ...



Hình 2.17. Các dạng tồn tại của fructozơ

+ Cấu trúc phân tử ribozơ: Ribozơ cũng có dạng mạch hở và các dạng vòng 5, 6 cạnh, song trong axit ribonucleic nó tồn tại ở dạng β -ribofuranozơ:



Ribozơ có các ĐP cấu hình ở C₂ là D-arabinozơ (có trong thành phần cấu tạo của polisaccarit pentozan) và dẫn xuất 2-đeoxy là 2-đeoxy-D-ribozơ (có trong thành phần của AND).

- Tính chất hóa học

+ PU' của nhóm -CHO

PU' khử: Glucozơ có thể bị khử bởi NaBH₄ hoặc H₂/Ni hoặc hỗn hống (Na/Hg) sinh ra poliancol là sobitol. Trong điều kiện trên mannozơ bị khử thành mannitol, còn fructozơ bị khử cho hỗn hợp gồm sobitol và mannitol.

PU' oxi hóa thành axit andoric: Dưới tác dụng của AgNO₃ trong NH₃; Cu²⁺ (Cu(OH)₂ trong thuốc thử Felling), Br₂ (nước brom), ... nhóm -CHO bị oxi hóa thành nhóm -COOH. Tương tự glucozơ, mannozơ bị oxi hóa cho axit manonic. Fructozơ cũng bị oxi hóa bởi dung dịch AgNO₃ (trong NH₃) và Cu(OH)₂ (trong môi trường kiềm fructozơ bị ĐP hóa một phần thành glucozơ và mannozơ) nhưng không bị oxi hóa bởi nước brom.

PU' oxi hóa thành axit andaric: Axit nitric nóng oxi hóa cả nhóm -CHO lẫn nhóm -CH₂OH tạo thành axit tetrahiđroxihexandioic gọi là axit andaric.

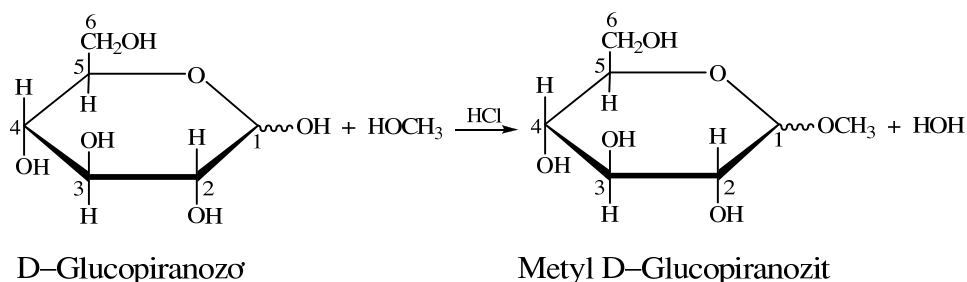


PU' tương tự với mannozơ cho axit mannaric, fructozơ cho hỗn hợp sản phẩm.

+ PU' của các nhóm -OH

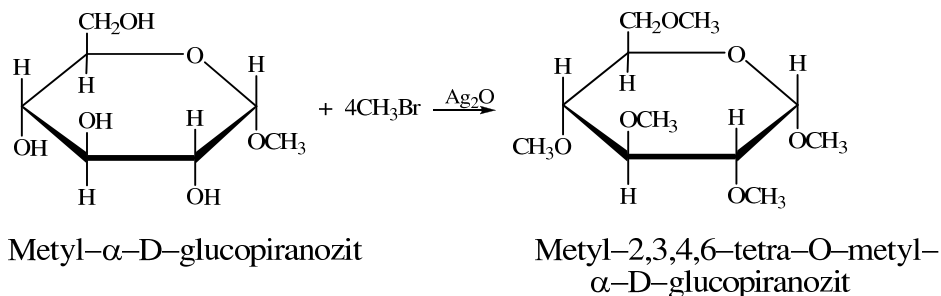
Các monosaccarit đều có các nhóm -OH cạnh nhau nên đều PU' được với Cu(OH)₂ tạo dung dịch phức với Cu²⁺ màu xanh lam. Dạng vòng glucozơ có 5 nhóm -OH trong phân tử. Do ảnh hưởng của nguyên tử O trong vòng, nhóm -OH ở C₁, gọi là nhóm -OH hemiaxetal, có KNPU' cao hơn hẳn các nhóm -OH khác.

PU' tạo thành glucozit: Đun nóng α- hoặc β-glucozơ với metanol có HCl khan, nhóm -OH hemiaxetal sẽ được thay thế bằng nhóm -OCH₃, sản phẩm thu được có tên metyl glucozit.

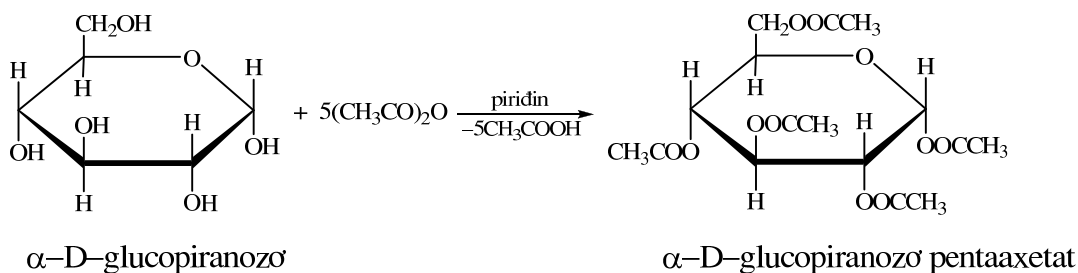


Metyl glucozit không thể tự mở vòng được nên không khử được AgNO_3 trong NH_3 . Metyl glucozit bền vững trong môi trường bazơ, nhưng lại dễ dàng bị thủy phân trong dung dịch axit để tái tạo lại glucozơ và metanol. Mannozơ và fructozơ cũng có tính chất tương tự glucozơ, lần lượt sinh ra metyl mannozít và metyl fructozít.

PU' tạo thành ete: Các metyl glucozit tác dụng với CH_3Br hoặc $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ trong môi trường kiềm tạo thành metyl ete của các nhóm $-\text{OH}$ còn lại.



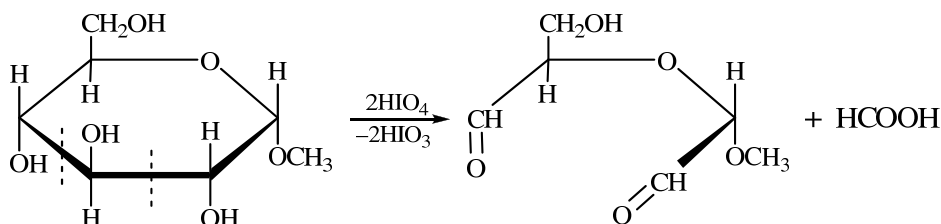
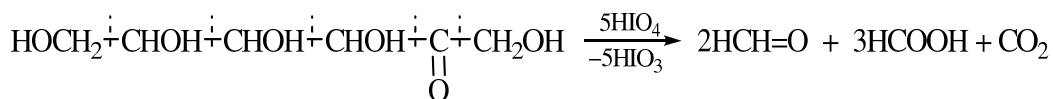
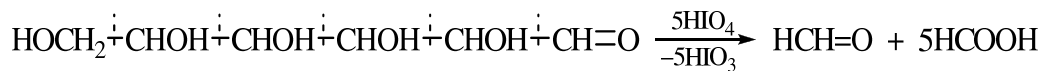
PU' tạo thành este: Glucozơ tác dụng với anhidrit axit sinh ra glucopiranozơ pentaaxetat:



Nhóm axetoxi ở C₁ hoạt động hóa học mạnh hơn các nhóm axetoxi khác nên khi cho pentaaxetat tác dụng với HBr trong axit axetic ở lạnh, nhóm này bị thay thế bằng –Br.

+ PU cắt mạch cacbon: Oxi hóa bằng axit periodic: chất oxi hóa HIO_4 có khả năng oxi hóa cắt mạch $-\text{CHOH}-\text{CHOH}-$ và $-\text{CHOH}-\text{CH}=\text{O}\dots$ khi đó nhóm $-$

CHOH– và –CH=O trở thành HCOOH, nhóm –CH₂OH cho HCHO, còn nhóm –CO– cho CO₂.



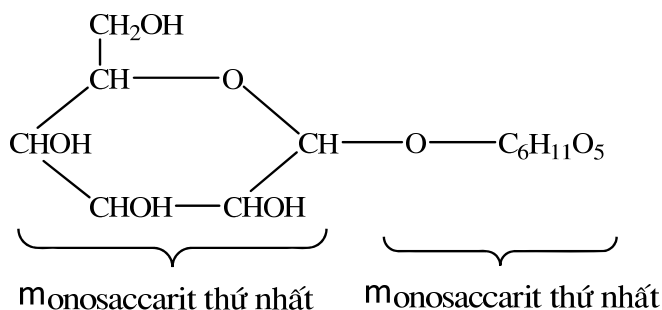
Metyl-α-D-glucopiranozit

PU' này dùng để xác định kích thước vòng của cacbohidrat.

b) Disaccarit

Disaccarit là những cacbohidrat mà phân tử được cấu thành bởi hai đơn vị monosaccarit. Tiêu biểu là saccarozơ, mantozơ, lactozơ, ... chúng đều có công thức C₁₂H₂₂O₁₁ và tồn tại phổ biến trong tự nhiên.

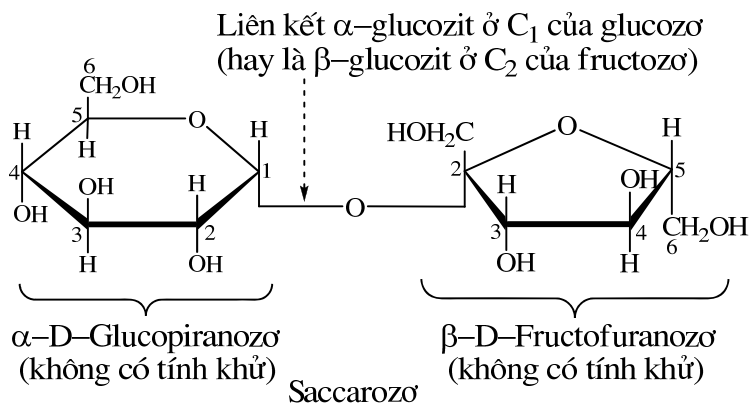
- Cấu trúc: Phân tử disaccarit do hai đơn vị monosaccarit nối với nhau bằng liên kết glucozit giữa hai nguyên tử C₁ của monosaccarit thứ nhất với nguyên tử oxi ở cacbon (C₂ hoặc C₄, ...) của monosaccarit thứ hai. Thường thì monosaccarit thứ nhất là một hexopiranozơ (vòng 6 cạnh), monosaccarit còn lại là một hexozơ (6C) nào đó.



Cấu trúc của các disaccarit khác nhau về các mặt sau: bản chất của các đơn vị monosaccarit thứ nhất (glucozơ hay một ĐP không gian của glucozơ); monosaccarit ở dạng α hay β. Bản chất của đơn vị monosaccarit thứ hai (glucozơ

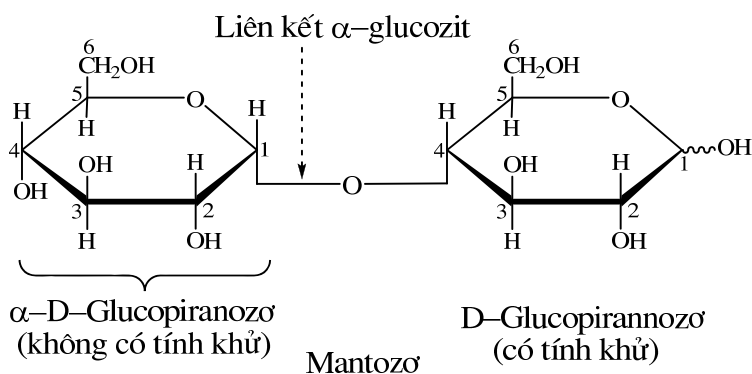
hay fructozơ, ...); monosaccarit này có vòng 5 hay 6 cạnh; dạng α hay β . Vị trí của đơn vị monosaccarit thứ hai (C_1 , C_2 , C_4 hay C_6 , ...) nối với C_1 của đơn vị monosaccarit thứ nhất qua nguyên tử oxy.

+ Saccarozơ (hay (α -D-glucopiranozyl)- β -D-fructofuranozit hoặc (β -D-fructofuranozyl)- α -D-glucopiranozit):



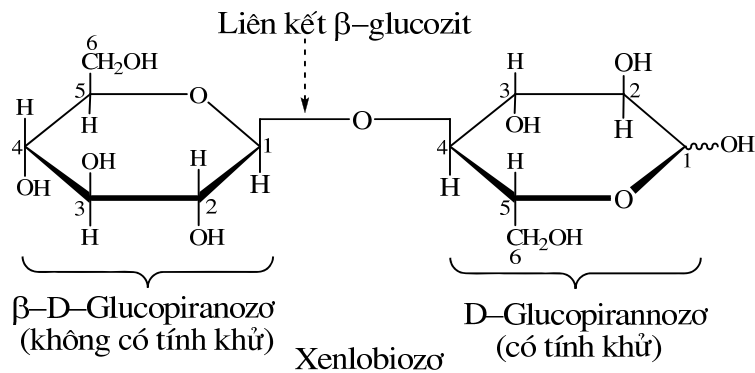
Trong phân tử saccarozơ không còn nhóm $-OH$ hemiaxetal tự do nên không có dạng mạch hở, do đó không có tính chất của nhóm cacbonyl. Saccarozơ là một disaccarit không có tính khử.

+ Mantozơ (hay 4-O-(α -D-glucopiranozyl)-D-glucopiranozơ hoặc α -D-glucopiranozyl-(1 \rightarrow 4)-D-glucopiranozơ):



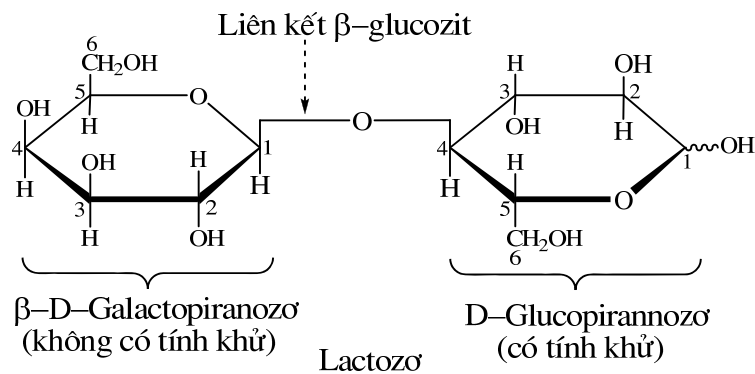
Trong phân tử mantozơ, monosaccarit thứ hai có nhóm $-OH$ hemiaxetal tự do, do đó có thể có dạng mạch hở. Vì vậy mantozơ thuộc loại disaccarit có tính khử.

+ Xenlobiozơ (hay 4-O-(β -D-glucopiranozyl)-D-glucopiranozơ hoặc β -D-glucopiranozyl-(1 \rightarrow 4)-D-glucopiranozơ):



Tương tự mantozơ, xenlobiozơ thuộc loại đisaccarit có tính khử.

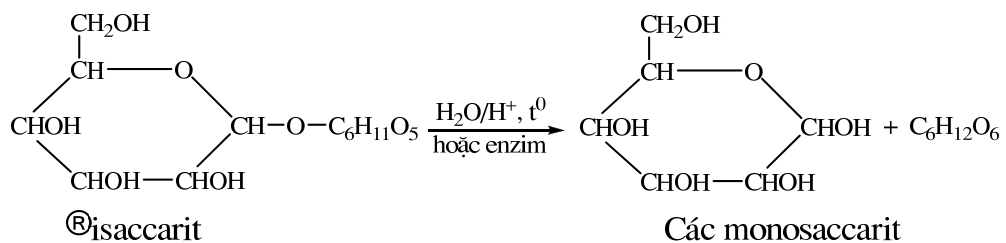
+ Lactozơ (hay 4-O-(β -D-galactopiranozyl)-D-glucopiranozơ hoặc β -D-glucopiranozyl-(1 \rightarrow 4)-D-glucopiranozơ:



Lactozơ là đisaccarit có tính khử.

- Tính chất hóa học

+ PU thủy phân: Vì có liên kết glucozit nên tất cả các đisaccarit đều dễ dàng bị thủy phân tạo thành hai phân tử monosaccarit khi đun nóng với dung dịch axit vô cơ loãng hoặc nhờ tác dụng xúc tác của enzym thích hợp:



Sản phẩm sau khi thủy phân: Saccarozơ cho glucozơ và fructozơ; mantozơ cho glucozơ; lactozơ cho galactozơ và glucozơ; xenlobiozơ cho glucozơ.

+ PU của các nhóm -OH: Tương tự các monosaccarit, các đisaccarit cũng tác

dụng với $\text{Cu}(\text{OH})_2$ tạo dung dịch xanh lam. Các đisaccarit có thể tham gia PU este hóa và PU ete hóa.

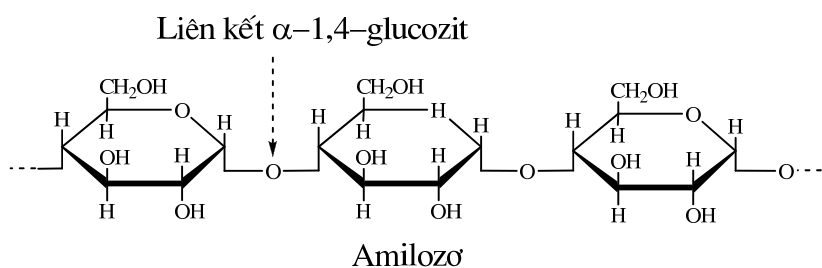
+ PU của nhóm $-\text{CHO}$: Những đisaccarit có tính khử, tức là có nhóm $-\text{OH}$ hemiaxetal tự do như mantozơ, lactozơ, ... thể hiện các tính chất của nhóm $-\text{CHO}$. Những đisaccarit không có tính khử như saccarozơ do không còn nhóm $-\text{OH}$ hemiaxetal do đó không chuyển sang dạng mạch hở được nên không có các tính chất của nhóm $-\text{CHO}$.

c) Polisaccarit

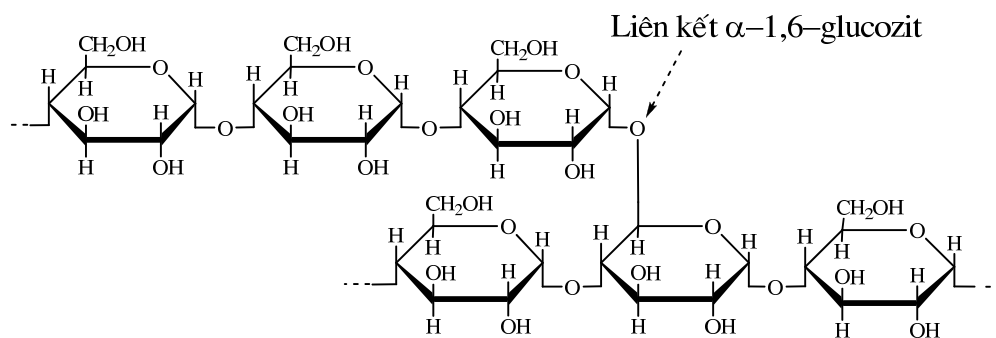
Polisaccarit là những poli cacbohidrat được cấu thành từ nhiều monosaccarit nối với nhau bằng liên kết glucozit. Nếu các monosaccarit giống nhau ta có homopolisaccarit (tinh bột, xenlulozơ, glicogen, ...); nếu không giống nhau hoặc có chứa các gốc axit như gốc axit sunfuric, photphoric, axetic, ... ta có heteropolisaccarit. Quan trọng hơn cả là các homopolisaccarit như tinh bột, xenlulozơ và glicogen.

- Tinh bột

+ Cấu trúc: Tinh bột có phân tử khối rất lớn, khi thủy phân đến cùng, tinh bột cho glucozơ. Tinh bột là hỗn hợp của hai loại polisaccarit là amilozơ và amilopectin. Amilozơ là polime có mạch không phân nhánh, phân tử khối khoảng 200000 đvC, còn amilopectin có mạch phân nhánh, mỗi nhánh gồm từ 20 – 25 đơn vị $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, phân tử khối khoảng 1000000 đvC.



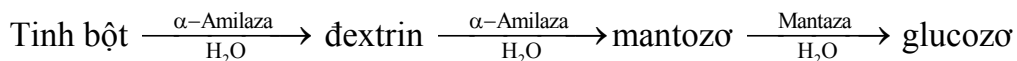
Trong phân tử amilozơ các mắc xích α -glucozơ nối với nhau bằng liên kết α -1,4-glucozit. Tương tự amilozơ, amilopectin cũng do các mắc xích α -glucozơ nối với nhau bằng liên kết α -1,4-glucozit. Song amilopectin có mạch nhánh, ở chỗ phân nhánh đó có thêm liên kết α -1,6-glucozit:



Amilopectin

+ Tính chất hóa học

PU thủy phân: Khi đun nóng tinh bột $(C_6H_{10}O_5)_n$ với axit vô cơ loãng (HCl, H_2SO_4 , ...), tinh bột thủy phân theo nhiều giai đoạn cho sản phẩm cuối cùng là glucozơ. Ở các giai đoạn trung gian có thể sinh ra đextrin $(C_6H_{10}O_5)_x$ ($x < n$) và mantozơ.



PU màu với iot: Nhỏ một giọt iot vào hồ tinh bột ta thấy xuất hiện màu xanh tím đặc trưng. Đó là màu của “hợp chất bọc” sinh ra do phân tử amilozơ ở dạng lo xo đã “bọc” lấy các phân tử iot. Khi đun nóng màu xanh biến mất vì phân tử amilopectin duỗi ra, không có khả năng “bọc”. Để nguội, lại có màu vì tái tạo “hợp chất bọc” do phân tử lại cuộn lại. Các đextrin cũng tạo màu với iot, song màu đó biến đổi theo giá trị của x. Khi x giảm màu biến đổi theo trình tự: xanh – tím, tím, đỏ tía, da cam, ...

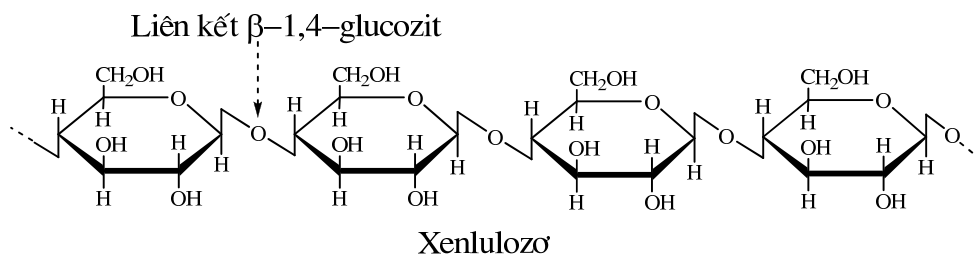
- Glicogen

Glicogen còn gọi là tinh bột động vật, là một dạng dự trữ ở động vật và người, tập trung chủ yếu ở gan. Phân tử glicogen có cấu trúc gần với amilopectin. Tuy vậy, khác với amilopectin, phân tử glicogen có nhiều nhánh hơn, các nhánh ngắn hơn, phân tử khối lớn hơn amilopectin. Glicogen cho PU thủy phân tương tự tinh bột. Với iot, glicogen cho màu đỏ nâu.

- Xenlulozơ

+ Cấu trúc: Tương tự tinh bột, xenlulozơ là polisaccarit do các mắc xích $C_6H_{10}O_5$ tạo nên và có công thức $(C_6H_{10}O_5)_n$ hoặc $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$ (mỗi mắc xích

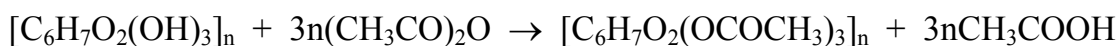
có chứa ba nhóm $-OH$ tự do. Khác với tinh bột (do α -glucozơ tạo nên), phân tử xenlulozơ gồm các mắc xích β -D-glucozơ nối với nhau chỉ bằng liên kết β -1,4-glucosit và do đó không có mạch nhánh. Phân tử khối của xenlulozơ rất lớn 200000 – 2000000 đvC), lớn hơn phân tử khối của tinh bột:



+ Tính chất hóa học

PU thủy phân: Đun nóng tinh bột với dung dịch axit sunfuric, các liên kết β -glucosit bị đứt thành sản phẩm cuối cùng là glucozơ.

PU với một số axit hoặc anhidrit axit tạo thành este HNO_3 đặc (có H_2SO_4 đặc): tùy điều kiện mà một, hai hoặc cả ba nhóm $-OH$ trong mỗi mắc xích $C_6H_{10}O_5$ được thay thế bằng nhóm $-ONO_2$ tạo thành các este xenlulozơ nitrat. $(CH_3CO)_2O$: sản phẩm thu được có thể là xenlulozơ mono-, di- hoặc triaxetat.



2.1.9.3. Phương pháp sử dụng chuyên đề

- GV tổ chức cho HS tự đọc giáo trình, thảo luận trên lớp theo nhóm, GV hệ thống, giải đáp chi tiết các nội dung HS chưa nắm vững, còn thắc mắc. Đảm bảo để mọi HS đều hiểu và nắm được vấn đề. GV cần chú các phần khó sau và tổ chức thảo luận để HS nắm vững: cấu trúc của các hợp chất cacbohidrat (chỉ rõ nhóm $-OH$ hemiaxetal); PU oxi hóa cắt mạch bởi HIO_4 .

- Tổ chức cho HS vận dụng giải các bài tập sau:

- + Monosaccarit bài số 1, 2, 3 trong chuyên đề 9 của luận văn.
- + Disaccarit, polisaccarit bài số 4, 5 trong chuyên đề 9 của luận văn.
- + Các bài tập còn lại HS có thể làm thêm ở nhà, ngoài ra các em làm các bài tập trong sách giáo khoa chuyên, sách tham khảo.

2.1.9.4. Bài tập vận dụng

PHẢN ỨNG OXI HÓA CẮT MẠCH BỞI TÁC NHÂN HIO_4 , XÁC ĐỊNH CẤU TRÚC, TRẬT TỰ LIÊN KẾT CỦA CÁC CACBOHIDRAT

Bài 1.

a) Hãy cho biết các sản phẩm thu được khi cho glucozơ tác dụng với HIO_4 . Cần bao nhiêu phân tử HIO_4 để PU hoàn toàn?

b) Hãy xác định CTCT của các chất A, B, C, D biết rằng:

- $\text{A} + 4\text{HIO}_4 \longrightarrow 3\text{HCOOH} + \text{HCHO} + \text{HOC-COOH}$
- $\text{B} + 5\text{HIO}_4 \longrightarrow 4\text{HCOOH} + 2\text{HCHO}$
- $\text{C} + 3\text{HIO}_4 \longrightarrow 2\text{HCOOH} + 2\text{HOC-COOH}$
- $\text{D} + 4\text{HIO}_4 \longrightarrow 4\text{HCOOH} + \text{HOC-COOH}$

Bài 2. Hợp chất A ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4$) quang hoạt, tác dụng với anhidrit axit cho điaxetat, nhưng không PU tráng bạc. Khi cho A PU với axit loãng sẽ nhận được metanol và B ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$). B quang hoạt, khử được $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ và tạo thành triaxetat khi tác dụng với anhidrit axit. Khử hóa B nhận được C ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4$) không quang hoạt. Oxi hóa B trong điều kiện êm dịu sẽ nhận được axit D ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_5$). Xử lí amit của D bằng dung dịch natri hipoclorơ loãng được D-glixerandehit $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$. Dựa trên các dữ kiện đã cho hãy xác định cấu trúc và cấu hình hóa lập thể của các hợp chất A, B, C, D.

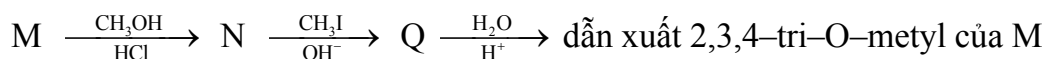
Bài 3. D-idozơ có cấu hình khác D-glucozơ ở C_2 , C_3 và C_4 .

a) Hãy viết cấu dạng ghế của D-idozơ. Cho biết ĐP nào bền hơn? Vì sao?

b) D-idozơ có thể chuyển thành 2-xetozơ (D-socbozơ). Hãy vẽ dạng furanozơ của D-socbozơ.

c) Khi đun nóng D-idozơ mất nước thuận nghịch và tồn tại chủ yếu dưới dạng 1,6-đihidro-D-iodopiranozơ. Hãy cho biết PU này thích hợp với dạng ĐP nào? Viết CTCT của chất ấy. Với glucozơ có PU này không? Vì sao?

Bài 4. X là đisaccarit không khử được dung dịch AgNO_3 trong NH_3 . Khi thủy phân X tạo ra sản phẩm duy nhất là M (D-andozơ, có cấu trúc vòng dạng α). M chỉ khác D-ribozơ ở cấu hình C_2 . Biết từ M có sơ đồ sau:



a) Xác định công thức của M, N, Q và X (dạng vòng phẳng).

b) Hoàn thành sơ đồ PU trên.

Bài 5. Trong mật mía có chứa đường không khử (+)-rafinozơ ($\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_{16}$) bị thủy phân trong axit cho D-fructozơ, D-galactozơ và D-glucozơ, thủy phân bằng men α -galactozidaza cho α -galactozơ và saccarozơ, bằng men invertaza cho D-fructozơ và disaccarit melibiozơ, khi metyl hóa rafinozơ rồi thủy phân cho 1,3,4,5-tetra-O-metyl-D-fructozơ; 2,3,4,6-tetra-O-metyl-D-galactozơ và 2,3,4-tri-O-metyl-D-glucozơ. Xác định cấu trúc của rafinozơ.

BÀI TẬP TỔNG HỢP (Xem CD)

2.1.10. Chuyên đề 10: Amin, amino axit, peptit, protein

(Thời lượng: 12 tiết)

2.1.10.1. Mục tiêu của chuyên đề

a) Kiến thức

- Khái niệm hợp chất amin, amino axit, peptit. Danh pháp các loại trên. Cho các chất cụ thể để đọc tên rồi suy ra những chất tương tự.
- Cấu tạo phân tử và các tính chất, cách điều chế các amin.
- Chú ý mở rộng tính chất ở nhân thơm của amin thơm. Tác dụng với HNO_2 .
- Với amino axit, TCHH cần mở rộng phản ứng với HNO_2 , tách bằng điện di, tác dụng của nhiệt.
- Cấu trúc phân tử và tính chất cơ bản của các peptit, protein, cũng như vai trò của chúng trong cuộc sống.

b) Kỹ năng

- Gọi tên theo danh pháp thông thường và danh pháp quốc tế các hợp chất amin, amino axit, peptit.
- Phân tích, tổng hợp, so sánh tính chất giữa amin, amino axit, peptit, protein.
- Giải các bài tập về amin, amino axit, peptit, tính các giá trị pH ở điểm đẳng điện.
- Rèn kỹ năng viết các phản ứng dưới tác dụng nhiệt của amin, amino axit.

c) Phương pháp nhận thức

- Tầm quan trọng của các hợp chất chứa nitơ. Những khám phá về cấu tạo phân tử, tính chất của nó sẽ tạo cho HS lòng ham muốn và say mê tìm hiểu về các hợp chất amin, amino axit, các hợp chất peptit và protein.

- Rèn cho HS tính cẩn thận, trung thực và nghiêm túc trong khoa học.

2.1.10.2. Hệ thống lý thuyết cơ bản

a) Amin

- Định nghĩa, phân loại

+ Khi thay nguyên tử H trong NH_3 bằng các gốc hidrocacbon ta được amin. Tùy theo số lượng gốc hidrocacbon liên kết trực tiếp với nguyên tử N ta được amin bậc I (có một gốc), amin bậc II (có hai gốc) và amin bậc III (có ba gốc).

+ Nếu nguyên tử nitơ liên kết với bốn gốc hidrocacbon ta sẽ có ion amoni bậc bốn, trong các hợp chất tương ứng là bazơ amoni bậc bốn và muối amoni bậc bốn ($[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+\text{OH}^-$, $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+\text{Cl}^-$).

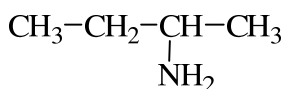
- Danh pháp

+ Amin bậc I: Danh pháp loại chức: Tên các nhóm R + amin.

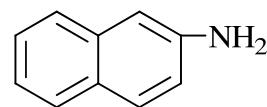
Danh pháp thay thế: Tên hidrocacbon tương ứng + amin.



Etylamin
Etanamin



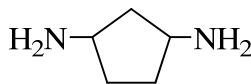
sec-Butylamin
Butan-2-amin



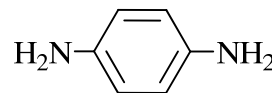
2-Naphtylamin
Naphtalen-2-amin



Tetrametylendiamin
Butan-1,4-điamin

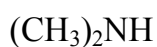


1,3-Xiclopentylendiamin
Xiclopentan-1,3-điamin



p-Phenyldiamin
Benzen-1,4-điamin

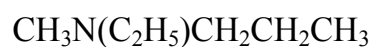
+ Amin bậc II và amin bậc III: Tên amin: Tên các gốc hidrocacbon (theo trình tự chữ cái) + amin.



Dimetylamin



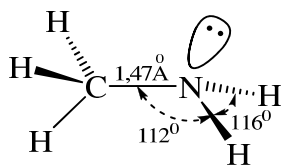
Etylmetylamin



Etylmetylpropylamin

Khi không phải là nhóm chức chính, nhóm -NH_2 có tên là amino.

- Cấu trúc: Tương tự amoniac, phân tử amin có nguyên tử nitơ với cấu trúc hình tháp mang cặp electron n ở trạng thái lai hóa sp^3 . Ví dụ:



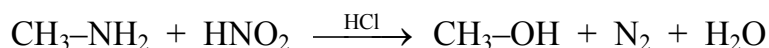
Khác với amoniac, trong phân tử amin còn có một hay nhiều gốc hidrocacbon, những gốc gây hiệu ứng +I làm tăng mật độ electron ở nguyên tử nitơ, có những gốc thơm có hiệu ứng -C làm giảm mật độ electron trên nguyên tử nitơ.

- Tính chất hóa học

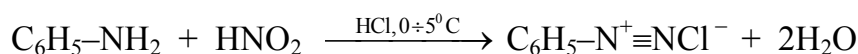
+ Tính bazơ: Tương tự amoniac, các amin đều có tính bazơ do có cặp electron tự do n. Các nhóm gây hiệu ứng +I hoặc +C làm cho tính bazơ tăng lên, ngược lại nếu hiệu ứng -I hoặc -C làm cho tính bazơ giảm đi. Do có tính bazơ nên amin tác dụng với axit tạo muối amoni. Vì bazơ yếu nên các muối này dễ dàng bị bazơ mạnh hơn đẩy ra khỏi muối.

+ Phản ứng với axit nitơ: Các amin có bậc khác nhau phản ứng với axit nitơ theo những cách khác nhau nhờ đó có thể phân biệt các bậc amin.

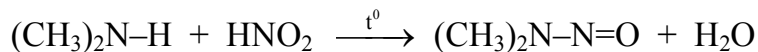
Amin bậc I: Amin bậc I dãy béo: Tạo ancol tương ứng và khí nitơ.



Amin bậc I dãy thơm: Tạo muối diazoni $\text{Ar-N}^+\equiv\text{NX}^-$. Ví dụ:

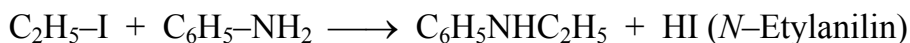


Amin bậc II dãy béo cũng như dãy thơm đều tạo nitroamin (màu vàng).



Amin bậc III: Amin bậc III dãy béo: Không tác dụng với axit nitơ. Amin bậc III dãy thơm: Cho sản phẩm thế ở nhân.

+ Phản ứng thế hiđro của nhóm amin bằng nhóm ankyl (phản ứng ankyl hóa): Tương tự amoniac, amin tác dụng với dẫn xuất halogen theo cơ chế thế nucleophin, đầu tiên sinh muối amoni, sau tạo thành amin bậc cao hơn nếu có dư amin ban đầu.

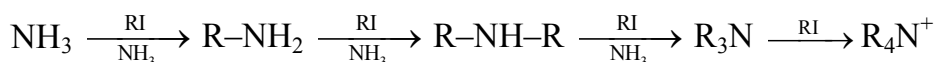


Amin bậc II tác dụng với dẫn xuất halogen tương tự amin bậc I tạo amin bậc III; còn amin bậc III tác dụng với dẫn xuất halogen chỉ tạo muối amoni bậc IV.

+ PU thế ở gốc thơm: Trên vòng benzen có các nhóm --NH_2 , --NHCH_3 , ... sẽ làm nhân thơm được hoạt hóa và định hướng các nhóm thế vào vị trí *ortho* và *para*. Tác nhân thế có thể là dẫn xuất halogen (anilin tác dụng với brom tạo kết tủa trắng 2,4,6-tribrom anilin); hoặc H_2SO_4 (phản ứng sunfo hóa).

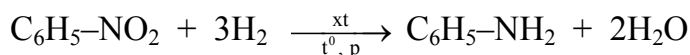
- Điều chế

+ Ankyll hóa amoniac và amin bậc thấp hơn: Dẫn xuất halogen tác dụng với amoniac và với amin tạo thành một hỗn hợp amin có bậc khác nhau và muối amoni bậc bốn theo sơ đồ:

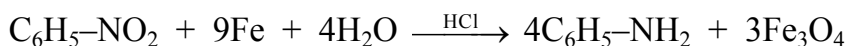


Nếu dùng dư amoniac thì amin bậc I chiếm ưu thế.

+ Khử hợp chất nitro: Có hai cách khử nitrobenzen trong công nghiệp
Khử bằng khí hiđro có chất xúc tác là kim loại (Pt, Ni, Cu, ...)



Khử bằng vỏ bào sắt có mặt axit clohidric.

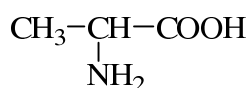


b) Amino axit

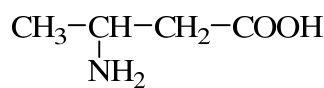
- Định nghĩa, phân loại, danh pháp, đồng phân

+ Định nghĩa, phân loại: Amino axit là những HCHC tạp chức chứa đồng thời nhóm cacboxyl và nhóm amino trong phân tử. Tùy thuộc vào vị trí của nhóm --NH_2 so với nhóm --COOH người ta phân ra α -amino, β -amino, ... Loại α -amino phổ biến và có nhiều ứng dụng quan trọng nên chủ yếu nghiên cứu loại này.

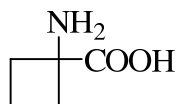
+ Danh pháp: Danh pháp thay thế: Nhóm --COOH được chọn làm nhóm chức chính, nhóm --NH_2 xem như nhánh.



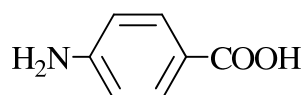
Axit 2-aminopropanoic



Axit 3-aminobutanoic

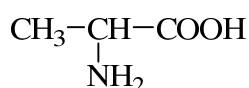


Axit 1-aminocyclobutanecarboxylic

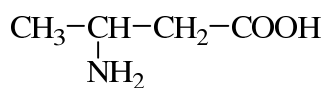


Axit 4-aminobenzoic

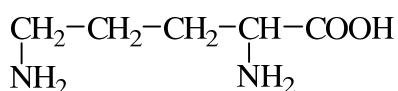
Danh pháp nửa hệ thống: Dùng các chữ α , β , ... để chỉ vị trí nhóm $-\text{NH}_2$.



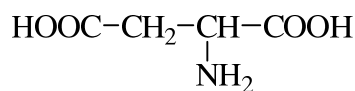
Axit α -aminopropionic



Axit β -aminobutyric

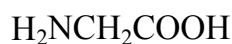


Axit α,ϵ -diaminovaleric
(Axit-2,5-diaminopentanoic)



Axit aminosuccinic
(Axit aminobutanoic)

Danh pháp thông thường: Các α -amino axit thiên nhiên còn được gọi theo tên thông thường (thường tận cùng bằng "in"). Các tên này được IUPAC lưu dùng, hơn thế nữa còn được kí hiệu bằng ba chữ cái đầu, hoặc bằng một chữ cái (thường là chữ cái đầu). Ví dụ:



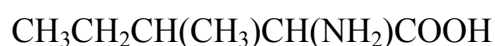
Glyxin hoặc Gly (G)



Alanin hoặc Ala (A)



Valin hoặc Val (V)

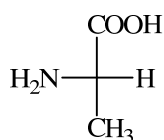


Isoleuxin hoặc Ile (I)

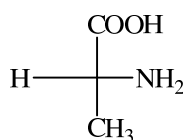


Axit glutamic hoặc Glu (E)

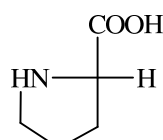
+ Đồng phân: Ngoài ĐPCT, amino axit còn có ĐPLT (trừ glyxin) vì đều chứa C^* trong phân tử.



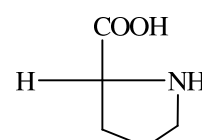
L-Alanin
hay (S)-Alanin



D-Alanin
hay (R)-Alanin



L-Prolin
hay (S)-Prolin



D-Prolin
hay (R)-Prolin

Hầu hết các amino axit khi gặp trong thiên nhiên đều thuộc dãy L.

- Tính chất hóa học
- + Tính chất axit, bazơ. Điểm đẳng điện

Ở một pH trung gian nào đó có sự ngang bằng giữa dạng anion và dạng cation, lúc này amino axit tồn tại chủ yếu ở dạng lưỡng cực. pH đó được gọi là điểm đẳng điện kí hiệu là pH_I hoặc pI .



Dạng cation (pH thấp) Ion lưỡng cực (pH_I) Dạng anion (pH cao)

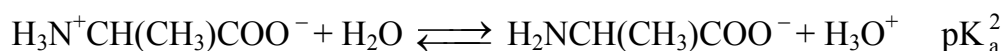
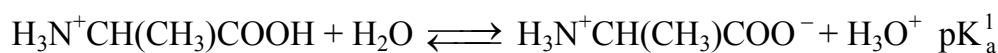
Đa số các amino axit có điểm đẳng điện trong khoảng $5,0 \div 6,5$. Người ta có thể tính được điểm đẳng điện trên cơ sở các giá trị pK_a của amino axit là pK_a^1 (α -COOH), pK_a^2 (α -NH₃⁺), pK_a^3 (R). Đối với các axit monoaminomonocacboxylic với nhánh R là trung tính hoặc axit rất yếu (Gly, Ala, Ser, Cys, ...) pH_I là trung bình cộng của pK_a^1 (α -COOH) và pK_a^2 (α -NH₃⁺):

$$pH_I = \frac{pK_a^1(\alpha - COOH) + pK_a^2(\alpha - NH_3^+)}{2}$$

Đối với các axit monoaminodicacboxylic có nhánh R chứa nhóm chức axit với $pK_a^1(R) < pK_a^2(\alpha - NH_3^+)$ (như Asp, Glu), pH_I là trung bình cộng của pK_a^1 (α -COOH) và pK_a^3 (R). Còn đối với axit diaminomonocacboxylic có nhánh R chứa nhóm chức bazơ với $pK_a^3(R) > pK_a^1(\alpha - COOH)$ (như Lys, Arg, ...), pH_I là trung bình cộng của pK_a^2 (α -NH₃⁺) và pK_a^3 (R). Nếu biết pK_a của một amino axit HA nào đó ta có thể tính được phần trăm của các dạng cation H_2^+A , trung hòa (ion lưỡng cực) và dạng anion (A^-) ở pH bất kì dựa vào biểu thức gọi là phương trình Henderson – Hatxenban.

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} \quad \text{hay} \quad \log \frac{[A^-]}{[HA]} = pH - pK_a$$

Ví dụ: Dạng proton hóa (cation) của alanin với $pK_a^1 = 2,34$, còn dạng trung hòa (ion lưỡng cực) với $pK_a^2 = 9,69$ ứng với các quá trình sau:



Trong một dung dịch alanin 1,00M có pH = 1, ta có:

$$\log \frac{[\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COO}^-]}{[\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}]} = \text{pH} - \text{pK}_a^1 = 1,00 - 2,34 = -1,34$$

Ta được $[\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}] = 0,965$ hay 96,5% và $[\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COO}^-] = 0,044$ hay 4,4%.

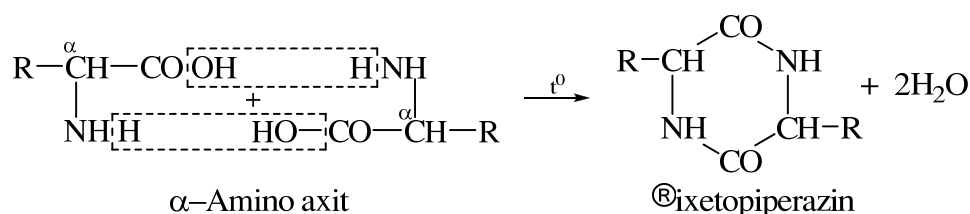
+ Phản ứng của nhóm amino: Phản ứng với axit nitơ: Amino axit tác dụng với axit nitơ tương tự như amin (chuyển nhóm $-\text{NH}_2$ thành nhóm $-\text{OH}$).

+ Phản ứng của nhóm cacboxyl: Tương tự axit, amino axit tác dụng được với ancol khi có mặt axit vô cơ mạnh làm xúc tác tạo thành este.

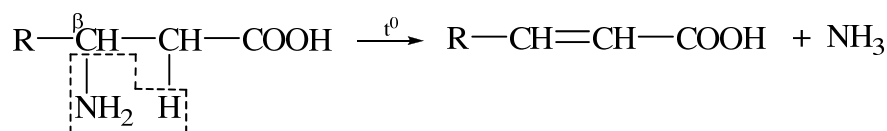
+ Phản ứng liên quan đến cả phân tử

Phản ứng màu ninhidrin: Tất cả các α -amino axit đều phản ứng với ninhidrin cho sản phẩm có màu tím xanh (riêng prolin cho màu vàng).

Tác dụng của nhiệt: Khi đun nóng, α -amino axit bị tách nước giữa hai phân tử sinh ra điamit vòng sáu cạnh còn gọi là đixetopiperazin.



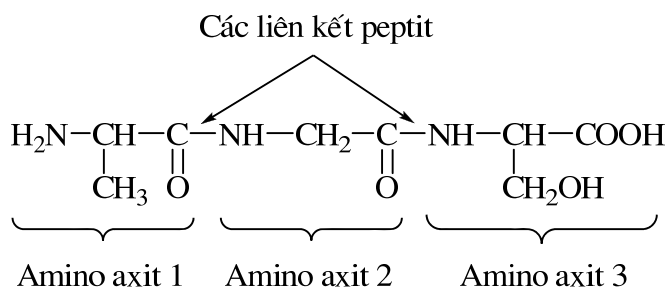
β -Amino axit bị tách NH_3 cho axit không no.



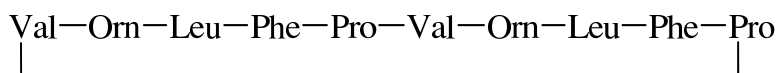
c) Peptit

- Định nghĩa, đồng phân, danh pháp, cấu trúc

+ Định nghĩa: Peptit là những polime của α -amino axit, trong phân tử có chứa từ 2 đến 50 amino axit nối với nhau bằng liên kết peptit ($-\text{CO}-\text{NH}-$).



Trong phân tử peptit, đơn vị amino axit chứa nhóm $\alpha\text{-NH}_2$ được gọi là amino axit đầu N, còn một đầu chứa nhóm $\alpha\text{-COOH}$ được gọi là amino axit đầu C (hoặc đuôi C). Khi viết công thức của peptit ở dạng cấu tạo đầy đủ và dạng kí hiệu, người ta quy ước viết đầu N bên trái, còn đầu C bên phải. Những peptit có mạch phân tử khép vòng nhờ liên kết peptit giữa amino axit đầu N với amino axit đầu C được gọi là xiclopeptit (peptit vòng).



+ Đồng phân và danh pháp: Trong phân tử peptit, các đơn vị amino axit liên kết peptit với nhau có thể là đồng nhất, song thường không đồng nhất. Nếu tất cả n đơn vị amino axit trong phân tử đều không đồng nhất, số peptit đồng phân cấu tạo sẽ là giai thừa n!

n:	2	3	4	5	6	9	12
n!:	2	6	24	120	720	3.628.800	479.001.600

Ứng với hai amino axit là Gly và Ala sẽ có 2 đồng phân dipeptit là Gly-Ala và Ala-Gly. Nếu có ba amino axit thì số đồng phân dipeptit là 6.

Nếu trong phân tử có i cặp amino axit đồng nhất, số ĐPCT sẽ nhỏ hơn n! tới n^i lần. Lúc này số ĐPCT bằng $\frac{n!}{2^i}$. Ví dụ, tripeptit tạo từ Gly, Gly và Ala là $\frac{3!}{2^1} =$

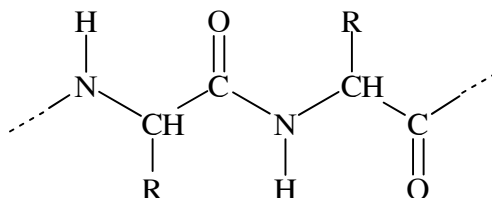
3 đồng phân, tetrapeptit tạo từ Gly, Gly, Ala, Ala chỉ có $\frac{4!}{2^2} = 6$ đồng phân.

+ Tên của các peptit được hình thành bằng cách nêu tên các nhóm axyl của amino axit, bắt đầu từ amino axit đầu N, chỉ trừ amino axit đầu C là được giữ nguyên tên: Gly-Ala: Glyxylalanin; Ala-Gly: Alanylglyxin

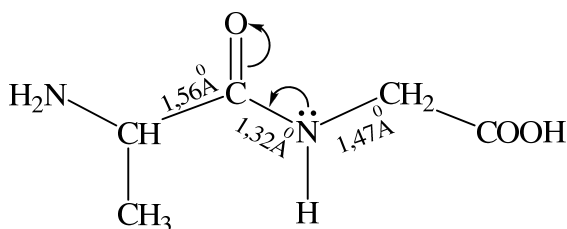
Ala-Gly-Ser-Leu: Alanylglyxylserylleuxin

Leu-Ser-Gly-Ala: Leuxylserylglyxylalanin.

+ Cấu trúc: Phân tử peptit do các đơn vị α -amino axit kết hợp với nhau nhờ liên kết peptit:



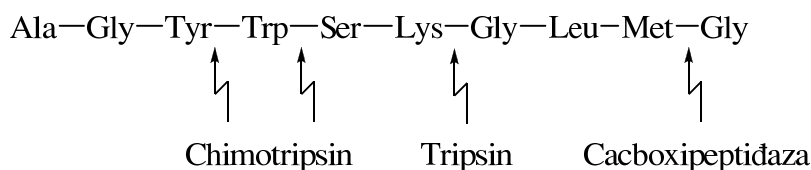
Do sự liên hợp p, π làm cho liên kết C-N peptit ngắn hơn liên kết C-N amin và nhóm peptit có cấu tạo phẳng, trong đó nguyên tử O và nguyên tử H ở vị trí *anti*:



Tương tự amino axit, peptit cũng tồn tại ở dạng ion lưỡng cực, song để thuận tiện có thể viết công thức ở dạng phân tử không mang điện.

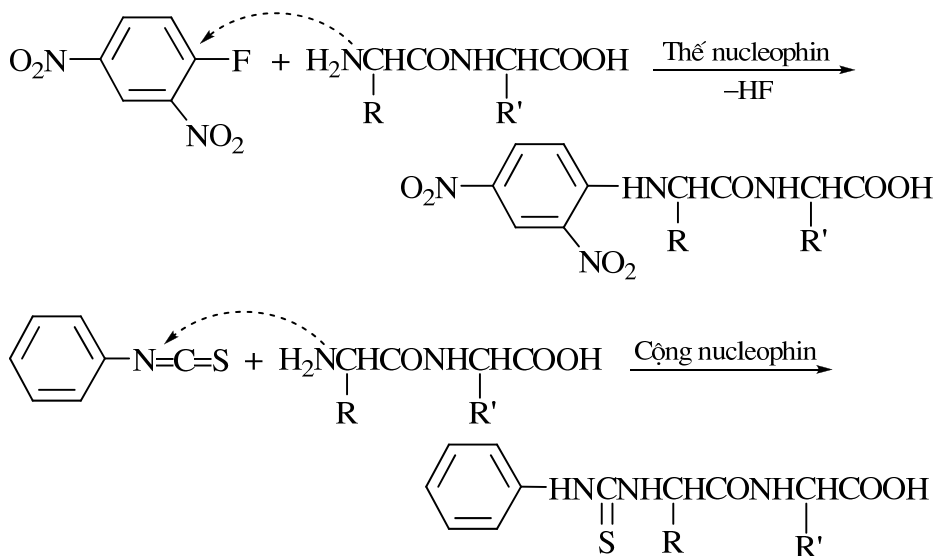
- Tính chất hóa học

+ Phản ứng thủy phân: Do có liên kết peptit nên các peptit có thể bị thủy phân hoàn toàn (tạo hỗn hợp các amino axit) hoặc thủy phân từng phần (tạo hỗn hợp các peptit ngắn hơn). Chất xúc tác để thủy phân hoàn toàn có thể là axit (phản ứng chậm) hoặc bazơ (nhanh hơn nhưng có nhiều sản phẩm phụ). Để thủy phân từng phần cần dùng enzym, mỗi loại enzym chỉ xúc tác cho sự phân cắt một số liên kết peptit nào đó. Chẳng hạn: tripsin xúc tác cho sự thủy phân liên kết peptit tạo bởi nhóm cacboxyl của các α -amino axit có mạch bên R mang tính bazơ như Lys và Arg. Chimotripsin xúc tác cho sự phân cắt liên kết peptit tạo bởi nhóm cacboxyl của amino axit có mạch bên R chứa vòng thơm như Phe, Tyr, Trp. Cacboxipeptidaza chỉ xúc tác làm phân cắt peptit để giải phóng amino axit đầu C. Ví dụ các hướng thủy phân một decapeptit bởi các enzym khác nhau:



Các phản ứng thủy phân dùng nhiều trong phân tích peptit.

+ Phản ứng của nhóm $-\text{NH}_2$: Nhờ có cặp electron n ở nguyên tử nitơ, nhóm $-\text{NH}_2$ của peptit có thể tấn công TNN một dẫn xuất halogen hoạt động là 1-fluoro-2,4-dinitrobenzen hoặc một hợp chất có nhóm $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ là phenyl isothioxianat:



Các phản ứng trên cũng dùng để phân tích peptit.

+ Phản ứng màu biure: Những peptit có từ hai nhóm peptit trở lên đều có phản ứng với dung dịch CuSO_4 trong môi trường kiềm sinh ra phức chất có màu tím hoặc tím đỏ. Phản ứng này dùng để định lượng peptit và protein.

- Xác định cấu trúc

Phân tích cấu trúc của một peptit đòi hỏi phải xác định rõ: Những amino axit nào có mặt trong phân tử? Lượng tương đối của một amino axit là bao nhiêu? Trình tự sắp xếp các đơn vị amino axit như thế nào? Để trả lời cho các câu hỏi sau cần thực hiện các bước sau:

+ Xác định thành phần các amino axit có trong phân tử peptit: Để xác định bản chất của các amino axit và tỉ lệ của mỗi amino axit cần thủy phân hoàn toàn peptit, sau đó nhận diện và chuẩn độ các amino axit sinh ra bằng các PP khác nhau,

chủ yếu là sắc kí. Ví dụ đối với nonapeptit bradikinin tìm thấy kết quả sau: Arg₂ Gly₁ Phe₂ Pro₃ Ser₁, những con số ghi ở góc dưới bên phải của kí hiệu amino axit là số mol tương đối.

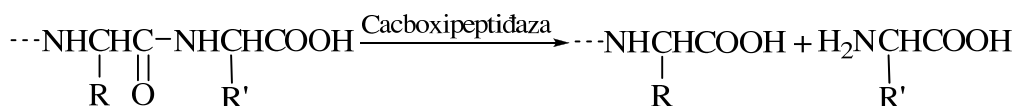
+ Xác định các amino axit ở hai đầu của phân tử peptit

Xác định amino axit đầu N: PP Sanger: Cho peptit tác dụng với 1-fluoro-2,4-dinitrobenzen tạo dẫn xuất 2,4-dinitrophenyl của peptit. Dem thủy phân dẫn xuất này sẽ thu được hỗn hợp gồm dẫn xuất 2,4-dinitrophenyl của amino axit đầu N và các amino axit còn lại ở dạng tự do, từ đó nhận ra amino axit đầu N nhờ PP sắc kí.

PP Edman: Cho peptit tác dụng với C₆H₅N=C=S, xảy ra PUCN, đem xử lí sản phẩm cộng với HCl sẽ thu được sản phẩm gọi là phenylthiohidantoin (PTH) từ amino axit đầu N và một peptit ngắn hơn. PTH đem phân tích từ đó thu được amino axit đầu N.

Ngoài hai PP trên còn PP enzym: Dùng aminopeptidaza sẽ giải phóng amino axit đầu N, còn lại một peptit ngắn hơn.

Xác định amino axit đầu C: PP tốt nhất hiện nay để xác định amino axit đầu C là dùng enzym cacboxipeptidaza để phân cắt peptit giải phóng amino axit đầu C.



Amino axit tự do được tách ra, đem đi phân tích. Enzim còn lại tiếp tục gây phản ứng.

+ Thủy phân từng phần mạch peptit và tổ hợp kết quả: Dùng một số enzym đặc hiệu để xúc tác cho sự phân cắt liên kết peptit ở những vị trí nhất định: như tripsin (phân cắt liên kết peptit của Lys, Arg), chimotripsin (phân cắt liên kết peptit của Phe, Tyr, Trp), pepsin (phân cắt liên kết peptit của các amino axit như với chimotripsin, ngoài ra còn có Leu, Met, ...). Đáng chú ý là có thể dùng hóa chất là xianogen bromua (N≡CBr) để phân cắt các liên kết peptit thuộc về Met. Sau khi đã biết được các amino axit ở hai đầu của phân tử peptit và các peptit ngắn hơn sinh ra khi phân cắt mạch peptit, ta tổ hợp các kết quả sẽ tìm ra cấu trúc của peptit khảo sát.

2.1.10.3. Phương pháp sử dụng chuyên đề

- GV tổ chức cho HS tự đọc giáo trình, thảo luận trên lớp theo nhóm, GV hệ thống, giải đáp chi tiết các nội dung HS chưa nắm vững, còn thắc mắc. Đảm bảo để mọi HS đều hiểu và nắm được vấn đề. GV cần chú các phần khó sau và tổ chức thảo luận để HS nắm vững: Phản ứng với axit nitro (HNO_2), điểm đẳng điện của amino axit, công thức cũng như cách tính các giá trị pH, phản ứng tác dụng nhiệt của amino axit, xác định cấu trúc của peptit, amino axit đầu C, đầu N.

- Tổ chức cho HS vận dụng giải các bài tập sau:
 - + Amin bài số 1, 2, 3 trong chuyên đề 10 của luận văn.
 - + Amino axit bài số 4, 5 trong chuyên đề 10 của luận văn.
 - + Peptit bài số 6, 7 trong chuyên đề 10 của luận văn.
 - + Các bài tập còn lại HS có thể làm thêm ở nhà, ngoài ra các em làm các bài tập trong sách giáo khoa chuyên, sách tham khảo.

2.1.10.4. Bài tập vận dụng

BÀI TẬP AMIN

Bài 1. Hãy chỉ ra cấu trúc của các amin sau

- a) Amin có thể phân hủy, metyl hóa với ba đương lượng MeI, sau đó tách loại Hopman được A. Ozon hóa khử A thu được fomandehit và butanal.
- b) $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}$ phản ứng với một đương lượng MeI, kết quả cho propen.
- c) $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}$ phản ứng với hai đương lượng MeI và Ag_2O (đun nóng) cho etilen và amin bậc ba. Amin tiếp tục phản ứng với một đương lượng MeI cho propen.

Bài 2. Hoàn thành các phương trình phản ứng sau

- a) $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2 + \text{HNO}_2$.
- b) $(\text{CH}_3)_2\text{NNHCH}_3 + \text{HNO}_2$.
- c) $(\text{CH}_3)_2\text{NN}(\text{CH}_3)_2 + \text{HNO}_2$.
- d) $\text{CH}_3\text{CONHNH}_2 + \text{Br}_2 + \text{NaOH}$.

Bài 3. Từ $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COOH}$ và các chất vô cơ cần thiết khác hãy điều chế

- | | |
|---|---|
| a) $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2$ | b) $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NH}_2$ |
| c) $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_2$ | d) $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}(\text{NH}_2)\text{C}_7\text{H}_{15}$ |
| e) $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NHC}_7\text{H}_{15}$ | f) $(\text{C}_7\text{H}_{15})_2\text{NH}$ |

BÀI TẬP AMINO AXIT

Bài 4. Khi pha glyxin vào nước cất được dung dịch có $\text{pH} < 7$.

a) Hãy giải thích và viết phương trình phản ứng.

b) Thêm HCl vào dung dịch glyxin cho đến $\text{pH} = 1$. Viết phương trình phản ứng, khi đó glyxin chủ yếu tồn tại ở dạng nào?

c) Thêm NaOH vào dung dịch glyxin cho đến khi $\text{pH} = 11$. Viết phương trình phản ứng, khi đó glyxin chủ yếu tồn tại ở dạng nào?

Bài 5.

a) Xistein ($\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$) có các pK_a là 1,96; 8,18; 10,28. Các chất tương đồng với nó là serin ($\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$), selenoxistein ($\text{HSeCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$), axit xisteic ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_5\text{S}$). Hãy xác định cấu hình R/S đối với serin và axit xisteic.

Hãy qui kết các giá trị pK_a cho từng nhóm chức trong phân tử xistein. Viết công thức của xistein khi ở $\text{pH} = 1,5$ và $5,5$.

b) Sắp xếp 4 amino axit trên theo thứ tự tăng dần giá trị pH_I và giải thích sự sắp xếp đó.

c) Thủy phân hoàn toàn một nonapeptit X thu được Arg, Ala, Met, Ser, Lys, Phe₂, Val, và Ile. Sử dụng phản ứng của X với 1-fluor-2,4-dinitrobenzen xác định được Ala. Thủy phân X với tripsin thu được pentapeptit (Lys, Met, Ser, Ala, Phe), dipeptit (Arg, Ile) và dipeptit (Val, Phe). Thủy phân X với BrCN dẫn đến sự tạo thành một tripeptit (Ser, Ala, Met) và một hexapeptit. Thủy phân với cacboxipeptidaza cả X và hexapeptit đều cho Val. Xác định thứ tự các amino axit trong X.

BÀI TẬP PEPTIT, PROTEIN

Bài 6. Hãy cho biết cấu trúc bậc I của polipeptit theo kết quả phân tích sau

- Thủy phân hoàn toàn peptit ta được 5 amino axit là Gly, Ala, Arg, Leu, Tyr.
- Cho peptit tác dụng với 1-fluor-2,4-dinitrobenzen ta thấy glyxin bị tách ra khỏi peptit.
- Thủy phân peptit nhờ enzym cacboxipeptidaza thì alanin bị tách ra. Khi xử lí

peptit bằng tripsin thu được hỗn hợp tripeptit, còn khi hóa giải bằng chimotripsin thu được các dipeptit.

Bài 7. Bradikinin có tác dụng làm giảm huyết áp, đó là một mono-peptit có công thức viết tắt là Arg-Pro-Pro-Gly-Phe-Ser-Pro-Phe-Arg. Khi thủy phân peptit này có thể thu được những tripeptit nào có chứa phenylalanin.

BÀI TẬP TỔNG HỢP (Xem CD)

2.2. Các dạng bài tập bồi dưỡng học sinh giỏi hóa học

2.2.1. Bài tập rèn luyện năng lực nhận thức

Bài 1. Hợp chất X (C, H, O) có phân tử khối bằng 74 đvC. Hãy xác định các CTCT phù hợp với X trong các trường hợp sau:

- a) X PU' với Na nhưng không PU' với NaOH.
- b) X không PU' với cả Na và NaOH.
- c) X tham gia PU' với Na_2CO_3 nhưng không có PU' tráng bạc.
- d) X tham gia PU' tráng bạc và PU' với NaOH, không PU' với Na.
- e) X tham gia PU' với Na và PU' được với dung dịch AgNO_3 trong NH_3 nhưng không PU' với NaOH.
- f) X tham gia PU' tráng bạc, PU' với Na, PU' với NaOH.

Gợi ý: Gọi công thức của X là $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$, ta có

$$12x + y + 16z = 74$$

- Ta biện luận với các trường hợp sau:
 - Nếu $z = 1$ ta có $12x + y = 58 \Rightarrow$ Công thức phân tử $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$.
 - Nếu $z = 2$ ta có $12x + y = 42 \Rightarrow$ Công thức phân tử $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$.
 - Nếu $z = 3$ ta có $12x + y = 26 \Rightarrow$ Công thức phân tử $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3$.
- X PU' với Na nhưng không PU' với NaOH nên X là ancol. Ứng với $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ sẽ có 4 ĐP ancol.
- X không PU' với cả Na và NaOH nên X thuộc loại ete. Ứng với $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ sẽ có 3 ĐP ete.
- X tham gia PU' với Na_2CO_3 nhưng không có PU' tráng bạc nên X là axit cacboxylic. Ứng với $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ sẽ có 1 ĐP axit.

- X tham gia PU trắng bạc và PU với NaOH, không PU với Na nên X là este fomat. Ứng với $C_3H_6O_2$ sẽ có 1 ĐP este fomat.

- X tham gia PU với Na và PU được với dung dịch $AgNO_3$ trong NH_3 nhưng không PU với NaOH nên X thuộc loại tạp chức andehit và ancol. Ứng với $C_3H_6O_2$ sẽ có 2 ĐP tạp chức andehit và ancol.

- X tham gia PU trắng bạc, PU với Na, PU với NaOH nên X thuộc loại tạp chức andehit và axit. Ứng với $C_2H_2O_3$ sẽ có 1 ĐP tạp chức andehit và axit.

Bài 2. Có bốn hợp chất thơm C_6H_5-OH , C_6H_6 , $C_6H_5-CH_3$, $C_6H_5-NO_2$ với các tính chất sau:

Hóa chất	A	B	C	D
Nước Br_2	Không PU	Có PU	Không PU	Không PU
Br_2/Fe	Có PU	PU ở $0^\circ C$ (không cần Fe)	Chỉ PU khi đun nóng	Có PU
HNO_3/H_2SO_4	Có PU	PU với cả HNO_3 loãng	Chỉ PU khi đun nóng	Có PU không cần H_2SO_4

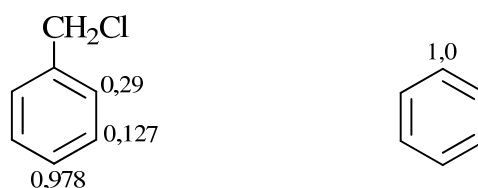
a) Xác định kí hiệu A, B, C, D cho mỗi chất.

b) Hãy sắp xếp các chất theo thứ tự tăng dần về khả năng tham gia PU thế ở vòng benzen. Từ đó giải thích ảnh hưởng của các nhóm thế đến khả năng đó.

Gợi ý: Dựa vào các đặc điểm PU trên ta xác định được: A là C_6H_5 ; B là C_6H_5OH ; C là $C_6H_5NO_2$; D là $C_6H_5CH_3$.

PU thế nguyên tử H ở vòng benzen theo cơ chế thế electrophin, tức là tương tác giữa hệ electron π của vòng benzen với tác nhân mang điện tích dương nên mật độ electron trong vòng benzen càng lớn thì PU càng dễ dàng. Do đó thứ tự tăng dần khả năng tham gia PU thế ở vòng benzen là $C_6H_5-NO_2 < C_6H_6 < C_6H_5-CH_3 < C_6H_5-OH$.

Bài 3. Khi nitro hóa benzyl clorua được các giá trị KNPU tương đối như sau:



So sánh KNPU' của benzen và benzyl clorua. Sự định hướng của nhóm clometyl ($-\text{CH}_2\text{Cl}$) như thế nào?

Gợi ý: Yếu tố tốc độ phân, KNPU' tương đối đối với benzen

$$k_{td} = \frac{2f_0 + 2f_m + f_p}{6} = \frac{2.0,29 + 2.0,127 + 0,978}{6} = 0,302$$

$$\text{- Phần trăm ĐP } ortho \text{ \%đp } o = \frac{2.0,29.100}{2.0,29 + 2.0,127 + 0,978} = 32\%$$

$$\text{- Tương tự, ta có \%đp } m = 14,02\%; \%đp p = 53,98\%$$

Vậy nhóm $-\text{CH}_2\text{Cl}$ định hướng vào vị trí *para*.

Bài 4. Có thể điều chế C_2H_4 từ $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ bằng phản ứng tách HCl trong môi trường kiềm, ancol theo phương trình: $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{KOH} \xrightarrow[t^0]{\text{ancol}} \text{C}_2\text{H}_4 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$.

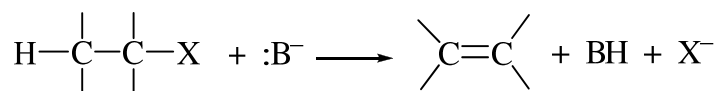
a) Viết phương trình tổng quát về cơ chế PU', từ đó phân loại và nêu cơ chế.

b) Bazơ nào thường được dùng cho PU' trên? Nhóm được thay thế là tác nhân nucleophin, vậy tác nhân nucleophin thường gặp những ion nào để có thể tách HX tạo anken?

c) Giải thích tại sao ancol không bị khử nước trong môi trường bazơ như RX khử HX trên.

Gợi ý: Dẫn xuất halogen tác dụng với dung dịch kiềm/ancol đây là loại PU' tách lưỡng phân tử (cơ chế E_2). Tác nhân nucleophin thường dùng là các bazơ Brosted như Cl^- , Br^- , I^- .

a) Phương trình tổng quát:



Bản chất của PU' trên là tách H^+ và X^- từ hai nguyên tử C cạnh nhau (tách H_β). Cơ chế là tách lưỡng phân tử E_2 .

b) Bazơ và tác nhân nucleophin thường dùng

Bazơ thường dùng KOH trong $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ hoặc $\text{C}_2\text{H}_5\text{OK}$ trong $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Tác

nhân nucleophin X^- phải là bazơ Brosted rất yếu như Cl^- , Br^- , I^- (trừ F^-), ...

Bazơ càng yếu nhóm X^- càng dễ bị tách.

c) Giải thích: Với ROH thì nhóm tách ra là OH^- là một bazơ mạnh nên PU không thể tiến hành được.

Bài 5. Cho hỗn hợp gồm khí clo, etilen và metan vào một ống nghiệm, sau đó đem úp ngược ống nghiệm vào một chậu nước muối (trong đó có để sẵn một mẫu giấy quỳ tím) rồi đưa ra ánh sáng. Nêu hiện tượng xảy ra.

Gợi ý: Các phương trình xảy ra:



- CH_4 tác dụng với Cl_2 nên lượng Cl_2 giảm dần, màu vàng của Cl_2 nhạt dần, PU tạo HCl nên quỳ tím hóa đỏ.

- Các PU xảy ra, lượng khí giảm dần, áp suất tăng lên nên mực nước trong ống nghiệm dâng cao.

Vậy hiện tượng là màu vàng lục của clo nhạt dần, quỳ tím hóa đỏ, mực nước trong ống nghiệm dâng lên.

Bài 6. Đốt cháy hoàn toàn hỗn hợp X gồm CH_4 và C_2H_4 thu được khí CO_2 và hơi H_2O theo tỉ lệ thể tích bằng 5 : 8. Đốt cháy hoàn toàn 7,6 gam hỗn hợp X trên rồi hấp thụ toàn bộ sản phẩm cháy thu được vào dung dịch chứa 29,6 gam $Ca(OH)_2$. Sau khi hấp thụ khối lượng dung dịch trong bình thay đổi như thế nào?

Gợi ý: Đề cho tỉ lệ CO_2 và H_2O , cho số mol $Ca(OH)_2$. Có thể giải nhanh bài toán này như sau:

- Gọi số mol của x, y lần lượt là số mol của CH_4 và C_2H_4 .

Từ tỉ lệ CO_2 và H_2O ta có

$$\frac{n_{CO_2}}{n_{H_2O}} = \frac{x + 2y}{2x + 2y} = \frac{5}{8}$$

Từ khối lượng hỗn hợp ta được $16x + 28y = 7,6$

$$\Rightarrow y = 0,1 \text{ và } x = 0,3$$

$$\Rightarrow n_{CO_2} = 0,5 \text{ mol và } n_{H_2O} = 0,8 \text{ mol}$$

- Khi cho sản phẩm cháy qua bình đựng Ca(OH)_2 , ta thấy do lượng Ca(OH)_2 ít hơn lượng CO_2 nên lượng kết tủa thu được cũng ít.

\Rightarrow Khối lượng dung dịch sau PU' sẽ tăng.

$$\text{Khối lượng tăng} = m_{\text{CO}_2} + m_{\text{H}_2\text{O}} - m_{\text{CaCO}_3} = 6,4 \text{ gam.}$$

Bài 7. Khi thực hiện PU' este hóa 1 mol CH_3COOH và 1 mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, lượng este lớn nhất thu được là $\frac{2}{3}$ mol. Để đạt hiệu suất cực đại là 90% (tính theo axit) khi tiến hành este hóa 1 mol CH_3COOH cần số mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ là (biết các PU' este hóa thực hiện ở cùng t^0)

Gợi ý: Đối với bài toán trên không thể lí luận một cách đơn thuần là dùng 1 mol axit axetic thì cũng sẽ dùng 1 mol ancol etylic được.

- Đề cho các giá trị về số mol axit, ancol, este nhằm giúp tính hằng số cân bằng K của PU' este hóa. Từ hằng số K ta có thể tính được các yêu cầu của đề bài.



Ở thời điểm cân bằng, ta có:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = \frac{1}{3} \Rightarrow K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} = \frac{\frac{2}{3} \times \frac{2}{3}}{\frac{1}{3} \times \frac{1}{3}} = 4$$

Khi hiệu suất đạt 90%, ta gọi số mol ancol cần dùng là x mol. Vậy ở thời điểm cân bằng ta có: $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,1$; $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] = (x - 0,9)$; $[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] = [\text{H}_2\text{O}] = 0,9$.

$$\text{Ta có: } K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} = \frac{0,9 \times 0,9}{0,1 \times (x - 0,9)} = 4$$

$$\Rightarrow x = 2,925 \text{ mol.}$$

2.2.2. Bài tập rèn luyện năng lực tư duy, trí thông minh

Bài 1. Khi crackinh hoàn toàn một thể tích ankan X thu được ba thể tích hỗn hợp Y (các thể tích khí đo ở cùng điều kiện t^0 và áp suất); tỉ khối của Y so với H_2 bằng 12. Xác định CTPT của X.

Gợi ý: Một thể tích ankan khi crackinh thu được ba thể tích sản phẩm như

vậy chứng tỏ ankan không thể là propan vì với propan thì từ một thể tích propan sẽ thu được hai thể tích sản phẩm.

- Khi crackinh hoàn toàn ankan mà thể tích sản phẩm lại gấp hơn 2 lần thể tích của ankan chứng tỏ ankan thu được sau PU tiếp tục tách H_2 .

- Nếu chọn cách giải viết các phương trình thì hơi phức tạp vì phải viết nhiều phương trình PU và phải gọi nhiều các ẩn số. Có thể giải bài này đơn giản như sau:

Thể tích của ankan và sản phẩm Y tương 1 : 3; $M_Y = 24$ đvC.

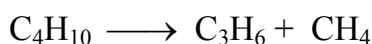
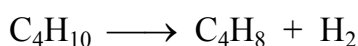
Ta có phân tử khối và thể tích tỉ lệ nghịch với nhau nên nếu thể tích gấp ba lần thì phân tử khối kém ba lần.

$$\Rightarrow M_{\text{ankan}} = 3M_Y = 72 \text{ đvC} \Rightarrow \text{Ankan là } C_5H_{12}.$$

Bài 2. Crackinh V lít butan được 45 lít hỗn hợp khí X gồm H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 , C_4H_{10} . Dẫn hỗn hợp X này vào bình đựng dung dịch Br_2 dư thì còn lại 25 lít hỗn hợp khí (các thể tích khí đều đo ở cùng t^0 , áp suất). Xác định hiệu suất của quá trình crackinh.

Gợi ý: Trong quá trình crackinh xảy ra cả hai loại PU là tách H_2 và PU bẻ gãy mạch cacbon.

- Bài toán chưa cho hiệu suất nên sản phẩm có cả C_4H_{10} .



- Ta nhận thấy $V_{\text{anken}} = V_{(CH_4 + C_2H_6 + H_2)} = V_{C_4H_{10} \text{ phản ứng}}$

- Hỗn hợp khí qua bình brom dư, các anken sẽ bị hấp thụ, thể tích còn lại 25 lít
 $\Rightarrow V_{\text{anken}} = 20 \text{ lít} \Rightarrow V_{\text{butan dư}} = 5 \text{ lít} \Rightarrow V_{\text{butan ban đầu}} = 20 + 5 = 25 \text{ lít}$

- Hiệu suất của PU: $H = \frac{20}{25} \times 100\% = 80\%$

Bài 3. Hỗn hợp X gồm 0,12 mol C_2H_2 và 0,18 mol H_2 . Nung nóng X với bột Ni thu được hỗn hợp khí Y, dẫn hỗn hợp Y qua dung dịch Br_2 dư thấy khối lượng bình đựng Br_2 tăng lên m gam và còn lại khí Z. Đốt cháy hoàn toàn khí Z thu được 0,12 mol CO_2 và 0,2 mol H_2O . Xác định giá trị của m.

Gợi ý: Nung hỗn hợp C_2H_2 và H_2 với xúc tác Ni nhưng chưa cho hiệu suất nên hỗn hợp khí B gồm C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 dư và H_2 dư.

- Dẫn hết Y qua dung dịch Br_2 thì C_2H_2 và C_2H_4 bị giữ lại, khí Z thoát ra gồm C_2H_6 và H_2 . Có thể dựa vào các PU đốt cháy của H_2 và ankan để xác định số mol các chất này.

- Từ các số mol C_2H_6 và H_2 , viết các PU tạo C_2H_6 và C_2H_4 . Dựa vào số mol của C_2H_2 ban đầu, H_2 ban đầu, C_2H_6 tạo thành, ta xác định được số mol của C_2H_2 dư và số mol C_2H_4 . Từ đó tính được m. Cách giải như trên phải viết các phương trình PU nên tốn nhiều thời gian. Bài toán này có thể giải nhanh chóng bằng cách sau:

Bảo toàn khối lượng ta thấy khối lượng X bằng khối lượng Y.

Các chất trong Y được chia thành hai phần, một phần vào dung dịch Br_2 (có khối lượng m, cần tìm), phần còn lại là Z. Z được tạo từ hai loại nguyên tố là C và H nên khối lượng của Z bằng tổng khối lượng của hai nguyên tố trên:

$$m_Z = m_C + m_H = 12.0,12 + 2.0,2 = 1,84 \text{ gam}$$

Dùng bảo toàn khối lượng, ta được: $m_X = m_Y = m + m_Z$

$$\Rightarrow m = m_X - m_Z = 26.0,12 + 2.0,18 - 1,84 = 1,64 \text{ gam.}$$

Bài 4. Đốt cháy hoàn toàn 0,25 mol amin đơn chức X cần 46,2 lít O_2 , thu được 55 gam CO_2 và 2,8 lít N_2 . Các khí đo điều kiện tiêu chuẩn. Xác định CTPT của X.

Gợi ý: Bảo toàn nguyên tố oxi ta được $2n_{O_2} = 2n_{CO_2} + n_{H_2O}$

$$\Rightarrow n_{H_2O} = 1,625 \text{ mol}$$

Bảo toàn khối lượng ta được:

$$m_{\text{amin}} = 55 + 29,25 + 0,125 \times 28 - 2,0625 \times 32 = 21,75 \text{ gam}$$

$$\Rightarrow M_{\text{amin}} = 87 \text{ đvC} \Rightarrow \text{CTPT amin là } C_5H_{13}N.$$

Bài 5. Đun nóng p gam hỗn hợp hai ancol với H_2SO_4 đặc thu được V hỗn hợp hai anken. Đốt cháy hoàn toàn hỗn hợp anken đó thu được x lít CO_2 và y gam H_2O . Lập biểu thức liên quan giữa p, V, x, y (biết các thể tích đo điều kiện tiêu chuẩn).

Gợi ý: Đây là bài tập tương đối phức tạp, có thể HS sẽ chọn cách giải gọi công thức các ancol, đặt các ẩn số, lập hệ phương trình. Việc giải như vậy sẽ rất

phức tạp và có thể không thu được kết quả. Bài này nếu HS nắm vững kiến thức các em cũng có thể suy luận theo hướng sau:

Đối với anken ($k = 1$) nên số mol H_2O bằng số mol CO_2

$$\Rightarrow \frac{x}{22,4} = \frac{y}{18}$$

Đối với PU' tách nước ta được số mol H_2O tách ra bằng số mol anken và cũng bằng số mol ancol

$$\text{Số mol } H_2O \text{ tách} = \frac{V}{22,4} = \text{số mol ancol}$$

Tổng số mol H_2O nếu đốt cháy ancol = số mol H_2O tách + số mol H_2O do anken tạo ra khi đốt cháy $\Rightarrow \text{Số mol } H_2O \text{ đốt cháy ancol} = \frac{y}{18} + \frac{V}{22,4}$

Bây giờ bài toán xem như là đốt cháy ancol, dùng bảo toàn nguyên tố oxi tính được số mol O_2 PU':

$$n_{O_2} = \frac{2 \cdot \frac{x}{22,4} + \frac{y}{18} + \frac{V}{22,4} - \frac{V}{22,4}}{2} = \frac{x}{22,4} + \frac{y}{36}$$

Dùng bảo toàn khối lượng ta tìm được biểu thức liên quan giữa các ẩn số trên

$$p + \left(\frac{x}{22,4} + \frac{y}{36} \right) \times 32 = \frac{x}{22,4} \times 44 + \left(\frac{y}{18} + \frac{V}{22,4} \right) \times 18$$

$$p = \frac{12x}{22,4} + \frac{y}{18} + \frac{18V}{22,4}$$

Bài 6. G là hỗn hợp gồm ba ancol đồng đẳng liên tiếp. Đun hoàn toàn 54 gam G với H_2SO_4 đặc ở $140^\circ C$, thu được 47,25 gam hỗn hợp các ete có số mol bằng nhau.

a) Xác định số mol của mỗi ete.

b) Xác định CTPT của các ancol trong G.

Gợi ý: Để tính được số mol mỗi ete ta phải biết số ete tạo từ hỗn hợp 3 ancol trên. Với 3 ancol khác nhau ta có số ete thu được là 6 ete.

- Nếu phải viết phương trình, gọi các ẩn số để giải thì bài toán rất phức tạp.
- Nếu để ý ta sẽ tính được ngay khối lượng H_2O bằng bảo toàn khối lượng

$$m_{H_2O} = m_{ancol} - m_{ete} = 6,75 \text{ gam.}$$

- Phương trình tổng quát tạo ete: $2ROH \xrightarrow[140^{\circ}C]{H_2SO_4} R_2O + H_2O$
- Từ phương trình trên ta được $n_{ancol} = 2 n_{ete} = 2 n_{H_2O} = 0,75 \text{ mol}$. Số mol mỗi ete $\frac{0,375}{6} = 0,625 \text{ mol}$.
- Phân tử khối trung bình của ancol bằng 72 đvC.
- Các ete có số mol bằng nhau nên các ancol cũng có số mol bằng nhau.
- Khi các ancol có số mol bằng nhau thì phân tử khối trung bình chính là trung bình cộng phân tử khối của ba ancol và phân tử khối trung bình chính bằng phân tử khối của ancol giữa (do đồng đẳng liên tiếp).

$$\overline{M}_{ancol} = \frac{M_1 + M_2 + M_3}{3} = M_2$$

Vậy ba ancol là C_3H_6O , C_4H_8O , $C_5H_{10}O$.

Bài 7. Hỗn hợp X gồm ba ancol đơn chức A, B, C có tổng số mol bằng 0,08 mol và khối lượng bằng 3,38 gam. Ancol B và C có cùng số nguyên tử cacbon, số mol ancol A bằng $\frac{5}{3}$ tổng số mol của ancol B và C. Xác định CTPT của ba ancol trên.

Gợi ý: $\overline{M}_{ancol} = 42,23 \Rightarrow$ Trong X có chứa CH_3OH .

- $n_A = \frac{5}{3} (n_B + n_C) \Rightarrow n_A = \frac{5}{3+5} n_X = 0,05 \text{ mol}$.
- $m_{(B+C)} = 1,78 \text{ gam} \Rightarrow \overline{M}_{(B+C)} = 59,3$
- B và C có cùng số nguyên tử cacbon nên có thể gọi công thức của B, C là C_xH_yOH

$$12x + \overline{y} = 42,3$$

- Biện luận thấy chỉ có $x = 3$ là phù hợp, lúc đó $\overline{y} = 6,3$.
- B, C có thể là $CH_2=CH-CH_2OH$ và C_3H_7OH hoặc $CH\equiv C-CH_2OH$ và C_3H_7OH .

Bài 8. X là HCHC đơn chức, chứa (C, H, O). Đốt cháy hoàn toàn 0,5 mol X cần

50,4 lít O₂ (đktc), thu được khí CO₂ và hơi nước theo tỉ lệ thể tích là 4 : 3 (đo cùng điều kiện t⁰ và áp suất). Dẫn toàn bộ sản phẩm cháy qua bình đựng dung dịch NaOH dư, thấy khối lượng bình tăng m gam. Tính giá trị của m.

Gợi ý: HCHC X đơn chức nhưng chưa biết thuộc loại nhóm chức gì nên số nguyên tử oxi có thể là 1 hoặc 2. Bài toán có hai trường hợp xảy ra:

- Trường hợp 1: Nếu X có 1 nguyên tử oxi.

Áp dụng định luật bảo toàn nguyên tố O, ta có:

$$n_X + 2n_{O_2} = 2n_{CO_2} + \frac{3}{4}n_{CO_2} \Rightarrow n_{CO_2} = 1,82 \text{ mol} \Rightarrow n_{H_2O} = 1,365 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow m = m_{CO_2} + m_{H_2O} = 104,65 \text{ gam.}$$

- Trường hợp 2: Nếu X có 2 nguyên tử oxi.

Áp dụng định luật bảo toàn nguyên tố O, ta có:

$$2n_X + 2n_{O_2} = 2n_{CO_2} + \frac{3}{4}n_{CO_2} \Rightarrow n_{CO_2} = 2 \text{ mol} \Rightarrow n_{H_2O} = 1,5 \text{ mol}$$

$$\Rightarrow m = m_{CO_2} + m_{H_2O} = 115 \text{ gam.}$$

Bài 9. Hỗn hợp A gồm etilen, propen và hiđro có tỉ khối hơi so với hiđro bằng d_A g/ml. Khi cho hỗn hợp đó đi qua niken, đun nóng thu được hỗn hợp khí B. Để B không làm mất màu dung dịch brom thì giá trị của d_A như thế nào?

Gợi ý: Gọi x, y, z lần lượt là số mol của C₂H₄, C₃H₆ và H₂.

$$\frac{28x + 42y + 2z}{(x + y + z)} = 2d_A$$

Để B không làm mất màu dung dịch brom thì số mol H₂ ≥ số mol hai anken thì z ≥ x + y.

- Trường hợp 1: Nếu z = x + y, tức PU' xảy ra vừa đủ.

$$\frac{28x + 42y + 2(x + y)}{(x + y + x + y)} = 2d_A \Rightarrow \frac{30x + 44y}{x + y} = 4d_A$$

$$\Rightarrow 30 < \frac{30x + 44y}{x + y} = 4d_A < 44 \Rightarrow 7,5 < d_A < 11$$

- Trường hợp 2: z > x + y ⇒ 4d_A càng giảm ⇒ d_A ≤ 7,5

Bài 10. Đốt cháy hoàn toàn một hỗn hợp gồm hai hiđrocacbon có cùng số nguyên tử cacbon và cùng số mol trong oxi dư, thu được 1,792 lít CO_2 (đktc) và 1,62 gam H_2O . CTPT của 2 hiđrocacbon là

A. C_4H_{10} và C_4H_8 .

B. C_8H_{18} và C_8H_{14} .

C. C_3H_6 và C_3H_4 .

D. C_5H_6 và C_5H_{12} .

Gợi ý: Số mol H_2O lớn hơn số mol CO_2 nên có ít nhất 1 hiđrocacbon là ankan ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$). Công thức của hiđrocacbon còn lại là $\text{C}_n\text{H}_{2n+2-2k}$.

- Dựa vào số mol H_2O và số mol CO_2 , ta có hệ phương trình: $2nt = 0,08$ và $(n+1)t + (n+1-k)t = 0,09$

$$\Rightarrow n = 8 - 4k$$

- Biện luận ta được giá trị của $k = 1$ và $n = 4$ là phù hợp. Vậy CTPT phù hợp của hai hiđrocacbon là C_4H_{10} và C_4H_8 .

Bài 11. Dẫn 8 lít hỗn hợp khí A ở điều kiện chuẩn gồm hiđro, etan và axetilen đi qua bột niken nung nóng thì thu được 5 lít chất khí duy nhất. So với không khí thì phân tử khối của hỗn hợp khí A ban đầu (các thể tích khí đo cùng điều kiện)

A. nhẹ hơn 0,8 lần.

B. nặng hơn 0,6 lần.

C. nhẹ hơn 0,65 lần.

D. nặng hơn 1,15 lần.

Gợi ý: Để tính tỉ khối hơi của hỗn hợp ban đầu với không khí cần tính được thể tích cụ thể của từng khí. Chất khí duy nhất thu được là $\text{C}_2\text{H}_6 \Rightarrow$ PU' giữa C_2H_2 và H_2 đạt hiệu suất 100% và tỉ lệ mol giữa C_2H_2 và H_2 lần lượt là 1 : 2.

- Gọi t là thể tích của C_2H_2 thì thể tích H_2 là $2t \Rightarrow$ Thể tích của $\text{C}_2\text{H}_6 = 8 - 3t$

- Thể tích giảm đó chính là thể tích của $\text{H}_2 \Rightarrow 2t = 3 \Rightarrow t = 1,5$

Vậy thể tích của hỗn hợp đầu gồm 1,5 lít C_2H_2 ; 3 lít H_2 và 3,5 lít C_2H_6 .

- Tỉ khối hơi của A so với không khí:

$$d_{\frac{A}{KK}} = \frac{2 \times 3 + 30 \times 3,5 + 26 \times 1,5}{8 \times 29} = 0,65$$

Vậy A nhẹ hơn không khí 0,65 lần.

Bài 12. Thủy phân hoàn toàn 1 mol HCHC X trong dung dịch HCl, thu được 1 mol ancol Y và x mol axit hữu cơ đơn chức Z. Trung hòa 0,3 gam Z cần 10 ml dung dịch KOH 0,5M. Đốt cháy hoàn toàn 1 mol Y cần x mol O_2 . Đốt cháy hoàn toàn 0,5 mol một hidrocarbon có CTPT như gốc hidrocarbon của Y vẫn 3,75 mol O_2 . Số nguyên tử C và O có trong X lần lượt là

A. 12 và 12.

B. 18 và 12.

C. 12 và 6.

D. 6 và 6.

Gợi ý: Đây là bài tập khó, các dữ kiện đề cho hơi khó nhìn nhận. Nếu HS chọn cách giải bằng cách gọi các công thức rồi viết từng phương trình, đặt ẩn để giải thì bài toán trở nên khá phức tạp. Có thể giải bài toán trên như sau:

- Nếu gọi công thức ancol là $R(OH)_z$ thì công thức hidrocarbon là R. Bảo toàn nguyên tố oxi, ta được:

$$\text{Với } R \Rightarrow 2.2.3,75 = 2.t + 1.t' \quad (t, t' \text{ lần lượt là số mol } CO_2 \text{ và } H_2O)$$

$$\text{Với } R(OH)_z \Rightarrow 1.z + 2.z = 2.t + 1.(t' + z/2)$$

$$\Rightarrow \frac{5}{2}z = 15 \Rightarrow z = 6$$

- R còn có công thức C_xH_y . Từ phương trình đốt cháy tính được $x = y = 6$

- $M_{\text{axit}} = 60 \text{ đvC} \Rightarrow$ Axit là CH_3COOH . CTPT của X là $(CH_3COO)_6C_6H_6$. Vậy số nguyên tử C và O trong X lần lượt là 18 và 12.

Bài 13. Xà phòng hóa hoàn toàn 13,6 gam một este đơn chức X cần vừa đủ 50 ml dung dịch NaOH 4M. Xác định CTCT của X.

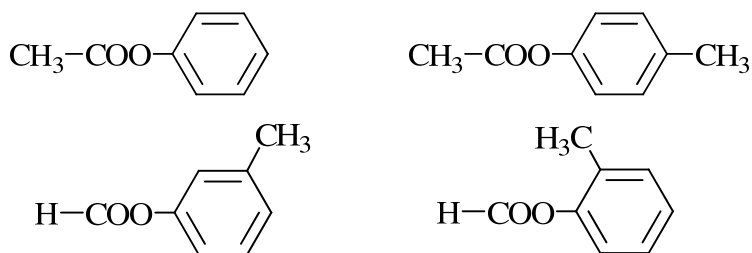
Gợi ý: Có este đơn chức nào khi thủy phân cho hai muối không. Nếu không biết kiến thức này thì bài toán trên không có đáp án nào phù hợp. Este đơn chức tác dụng với NaOH theo tỉ lệ 1 : 1 hoặc tỉ lệ 1 : 2 (trường hợp este có vòng benzen gắn trực tiếp vào nhóm $-COO-$). Vậy có hai trường hợp xảy ra:

- Trường hợp 1: Nếu tỉ lệ mol este và NaOH là 1 : 1 $\Rightarrow M_{\text{este}} = 68 \text{ đvC} \Rightarrow$

Không có este phù hợp.

- Trường hợp 2: Nếu tỉ lệ mol là 1 : 2 $\Rightarrow M_{\text{este}} = 136 \text{ đvC} \Rightarrow$ CTPT $C_8H_{12}O_2$.

- Các CTCT có thể có là



Bài 14. HCHC X đơn chức, phân tử chứa C, H, O và chỉ chứa một loại nhóm chức. Cho X PU' vừa đủ với dung dịch KOH tạo ra dung dịch Y. Cô cạn dung dịch Y, thu được chất rắn Z có khối lượng 23 gam. Đốt cháy hoàn toàn Z thu được 13,8 gam K_2CO_3 và hỗn hợp hơi. Cho toàn bộ lượng hơi trên vào dung dịch nước vôi trong dư thu được 70 gam kết tủa. Xác định CTPT của X.

Gợi ý: Đây là bài toán đòi hỏi phải biện luận các trường hợp xảy ra bởi vì X có thể là axit cacboxylic hoặc este, tuy nhiên điều này không quan trọng vì ta đều gọi công thức dạng $RCOOR'$. Điều quan trọng hơn hết là X có thể PU' với KOH theo tỉ lệ 1 : 1 hoặc 1 : 2. Để đi đến đáp án nhanh hơn trong bài toán này cần sử dụng bảo toàn nguyên tố.

- Trường hợp 1: Nếu X PU' với KOH theo tỉ lệ mol 1 : 1.

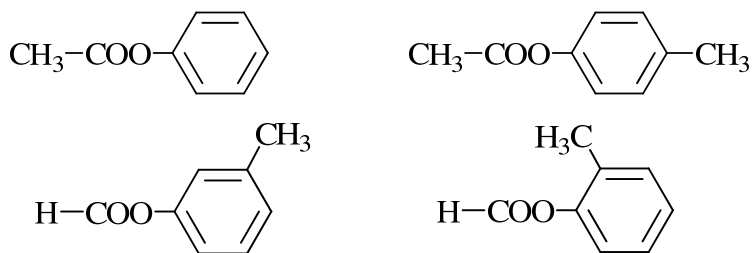
Muối Z là $RCOOK$, dùng bảo toàn nguyên tố K ta được $n_Z = 2n_{K_2CO_3} = 0,2$ mol $\Rightarrow M_Z = 115$ đvC $\Rightarrow R = 32 \Rightarrow$ vô lí.

- Trường hợp 2: X PU' với KOH theo tỉ lệ mol 1 : 2.

Muối Z gồm $RCOOK$ (x mol) và $R'OK$ (x mol), dùng bảo toàn nguyên tố K ta được $n_{RCOOK} + n_{R'OK} = 2n_{K_2CO_3} = 0,2$ mol $\Rightarrow x = 0,1$

Gọi n, m lần lượt là số nguyên tử cacbon trong hai muối, bảo toàn nguyên tố cacbon ta được $0,1.n + 0,1m = 0,1.1 + 0,7 \Rightarrow n + m = 8$

- CTCT có thể có của X là:



Bài 15. X là ancol no, đa chức, mạch hở. Khi đốt cháy hết 1 mol X cần 3,5 mol O_2 . Xác định CTPT của X.

Gợi ý: Công thức ancol có thể là $C_nH_{2n+2}O_z$.

Từ điều kiện bài toán và phương trình đốt cháy ta được:

$$\frac{3n+1-z}{2} = 3,5 \Rightarrow 3n - 6 = z$$

Đối với ancol thì số nguyên tử oxi không vượt quá số nguyên tử cacbon nên ta có $z \leq n$.

n	2	3	4
z	0	3	6
$0 < z \leq n$			
Công thức	$C_3H_8O_3$		

Vậy công thức ancol là $C_3H_5(OH)_3$.

Bài 16. Đốt cháy hoàn toàn m gam hỗn hợp X gồm 2 ancol, đơn chức, mạch hở, dẫn hết sản phẩm cháy qua bình một đựng H_2SO_4 đặc, rồi qua bình hai đựng nước vôi trong dư, thấy bình một tăng 1,98 gam, bình hai có 8 gam kết tủa. Mặt khác, nếu oxi hóa hết m gam hỗn hợp X trên bằng CuO , đun nóng rồi cho hết sản phẩm qua dung dịch $AgNO_3$ trong NH_3 dư thu được 2,16 gam kết tủa. Xác định giá trị của m và CTCT của hai ancol đó.

Gợi ý:

Đây là bài tập rất hay để rèn luyện năng lực tư duy của HS, hình thành cho các em tính cẩn thận, xem xét tất cả các khía cạnh của bài toán đưa ra để xem xét các trường hợp có thể xảy ra.

Công thức hai ancol là $C_{\bar{n}}H_{2\bar{n}+2}O$.

Số mol $CO_2 = \bar{n}x = 0,08$ mol; số mol $H_2O = (\bar{n} + 1)x = 0,11$ mol

$$\Rightarrow m = (14\bar{n} + 18)x = 1,66 \text{ gam} \Rightarrow \bar{n} = 2,67$$

Nhận xét các trường hợp có thể có xảy ra:

- Nếu ancol là CH_3OH thì $CH_3OH \longrightarrow HCHO \longrightarrow 4Ag$
- Nếu ancol bậc I nhưng không phải CH_3OH thì $RCH_2OH \longrightarrow RCHO \longrightarrow 2Ag$

- Nếu ancol bậc II hoặc bậc III thì sản phẩm oxi hóa không tham gia PU' tráng bạc. Vậy ta sẽ xét các trường hợp sau:

- Trường hợp 1: Cả 2 đều là ancol bậc I, trong đó không có CH_3OH . Kiểm tra thấy vô lí.

- Trường hợp 2: Nếu có 1 ancol bậc I nhưng không phải CH_3OH , ancol còn lại không phải là ancol bậc I. Dựa vào \bar{n} ta thấy trong hỗn hợp đầu phải có $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (vì đã giả sử không có CH_3OH). Ta tìm được ancol còn lại là $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ứng với CTCT là ancol bậc II.

- Trường hợp 3: Nếu có 1 ancol là CH_3OH , ancol còn lại không phải ancol bậc I. Từ các dữ kiện đề bài tính được ancol còn lại là $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (bậc II).

- Trường hợp 4: Nếu 1 ancol là CH_3OH , ancol còn lại là ancol bậc I. Căn cứ vào các dữ kiện thấy trường hợp này vô lí.

Vậy có CTCT của hai ancol ứng với hai trường hợp sau:

CH_3OH và $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (bậc II) hoặc $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ và $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (bậc II).

2.2.3. Bài tập rèn luyện năng lực quan sát, thực hành, vận dụng kiến thức

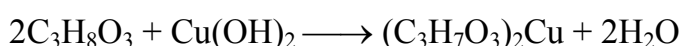
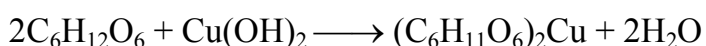
Bài 1. Cho các chất gồm glucozơ, glixerol, anđehit oxalic, axeton. Chỉ dùng một thuốc thử hãy phân biệt các chất trên.

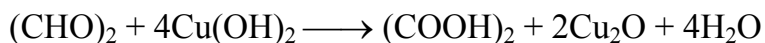
Gợi ý:

Glucozơ thuộc loại hợp chất tạp chức có các tính chất của ancol đa chức và anđehit. Thuốc thử có thể chọn là $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

- Cho các hóa trên lần lượt vào $\text{Cu}(\text{OH})_2$, nhóm tạo dung dịch xanh lam là glucozơ và glixerol, nhóm không có hiện tượng là axeton và anđehit oxalic.

- Đun nóng hai nhóm trên, ở nhóm tạo dung dịch xanh lam có kết tủa đỏ gạch thì chất ban đầu là glucozơ, chất không có kết tủa đỏ gạch là glixerol. Ở nhóm còn nếu có kết tủa đỏ gạch là anđehit oxalic, còn lại là axeton.

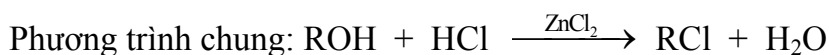




Bài 2. Có thể phân biệt nhanh nhất các ancol bậc I, bậc II, bậc III bằng thuốc thử nào? Hãy trình bày cách phân biệt đó.

Gợi ý:

Vì đây là các ancol nên các PU' thường gặp không thể phân biệt được, cả ba đều cho hiện tượng giống nhau. Để phân biệt ancol thuộc ba bậc khác nhau người ta dùng thuốc thử Lucas: (HCl đậm đặc và ZnCl_2 khan). Vai trò của ZnCl_2 là làm cho liên kết C–OH dễ đứt, ngoài ra còn làm tăng tính axit của HCl nhờ tạo $\text{H}^+(\text{ZnCl}_3)^-$.



Ancol bậc III PU' nhanh ở t^0 thường, cho ngay lớp chất lỏng dạng dầu của dẫn xuất clo nổi lên trên mặt dung dịch nước. Ancol bậc II PU' chậm ở t^0 thường, mới đầu chỉ làm cho dung dịch hơi đục. Ancol bậc I không PU' ở t^0 thường, dung dịch vẫn còn trong.

Bài 3. Tổng hợp isoamyl axetat (để làm dầu chuối) gồm ba giai đoạn như sau: giai đoạn 1: cho 60 ml axit axetic (axit 100%, $D = 1,05 \text{ g/ml}$), 108,6 ml 3-metylbutan-1-ol (ancol isoamylic, $D = 0,81 \text{ g/ml}$) và 1 ml H_2SO_4 vào bình cầu có lắp máy khuấy, ống sinh hàn rồi đun sôi trong vòng 8 giờ. Giai đoạn 2: sau khi để nguội, lắc hỗn hợp thu được với nước, chiết bỏ lớp nước, rồi lắc với dung dịch NaCl bão hòa, chiết bỏ lớp dung dịch nước, lại lắc hỗn hợp thu được với nước, chiết bỏ lớp nước. Giai đoạn 3: chưng cất lấy sản phẩm ở $142 - 143^0\text{C}$, thu được 60 ml isoamyl axetat. Isoamyl axetat là chất lỏng $D = 0,87 \text{ g/ml}$, sôi ở $142,5^0\text{C}$, có mùi thơm như mùi chuối chín (mùi dầu chuối).

a) Hãy dự đoán các hiện tượng xảy ra và giải thích.

b) Tính hiệu suất của PU'.

Gợi ý:

PU' trên là PU' thuận nghịch xảy ra không hoàn toàn nên cần đun nóng để PU' xảy ra nhanh hơn.

- Khi nhỏ NaCl bão hòa vào thấy có lớp este không màu, có mùi thơm nổi lên trên hỗn hợp PU'. Khi cho ancol tác dụng với axit cacboxylic tạo este isoamyl axetat

nhẹ hơn nước ($D = 0,87 \text{ g/ml}$), không tan trong NaCl bão hòa nên nổi lên phía trên và có mùi thơm.

$$\text{- So sánh thấy H tính theo ancol: } H = \frac{53,2}{130} \times 100\% = 40,15\%$$

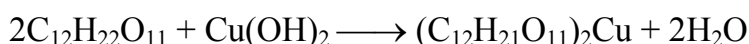
Bài 4. Cho biết hiện tượng xảy ra và giải thích các thí nghiệm sau:

a) Thí nghiệm 1: Nhỏ 8 giọt dung dịch saccarơ 1% vào ống nghiệm (1) chứa một ít Cu(OH)_2 lắc nhẹ, sau đó đun nóng.

b) Thí nghiệm 2: Nhỏ 3 ml dung dịch H_2SO_4 10% vào ống nghiệm (2) chứa 10 giọt dung dịch saccarơ trên, đun nóng 2, 3 phút và để nguội, sau đó thêm một thìa nhỏ tinh thể NaHCO_3 vào và khuấy đều bằng đũa thủy tinh. Cho Cu(OH)_2 ở trên vào ống nghiệm (2), đun nóng.

Gợi ý:

a) Thí nghiệm 1: Saccarơ có nhiều nhóm $-\text{OH}$ liên tiếp nên PU' với Cu(OH)_2 tạo dung dịch xanh lam.

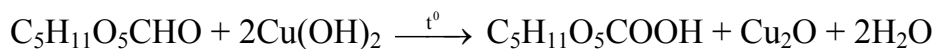


Đun nóng không có hiện tượng gì thêm.

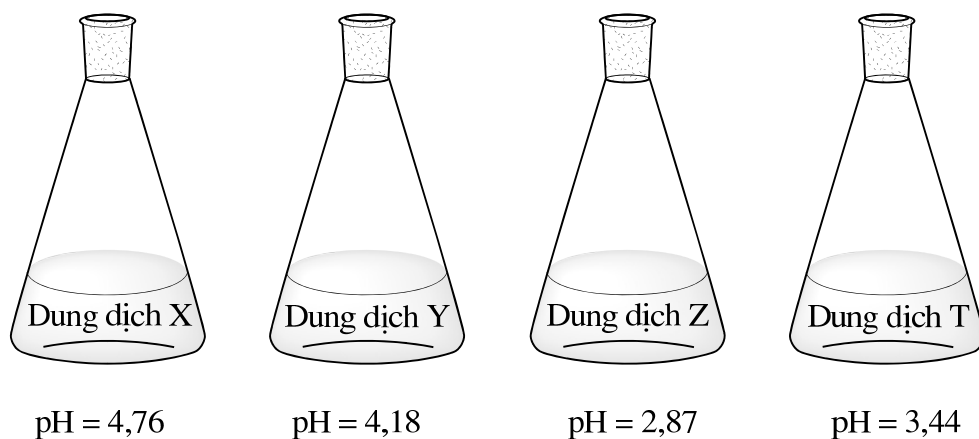
b) Khi cho H_2SO_4 vào dung dịch saccarơ thì saccarơ bị thủy phân tạo glucozơ và fructozơ: $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$

Khi cho tinh thể NaHCO_3 vào thì sẽ có khí thoát ra do NaHCO_3 PU' với lượng dư H_2SO_4 : $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaHCO}_3 \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Khi đun nóng thì glucozơ và fructozơ PU' tạo kết tủa đỏ gạch Cu_2O .



Bài 5. Có bốn HCHC là CH_2ClCOOH , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, CH_3COOH , $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ được kí hiệu ngẫu nhiên là X, Y, Z, T. Dung dịch của các chất đó có giá trị pH được cho dưới đây:



Hãy lí luận và cho biết X, Y, Z, T lần lượt là kí hiệu của các chất nào?

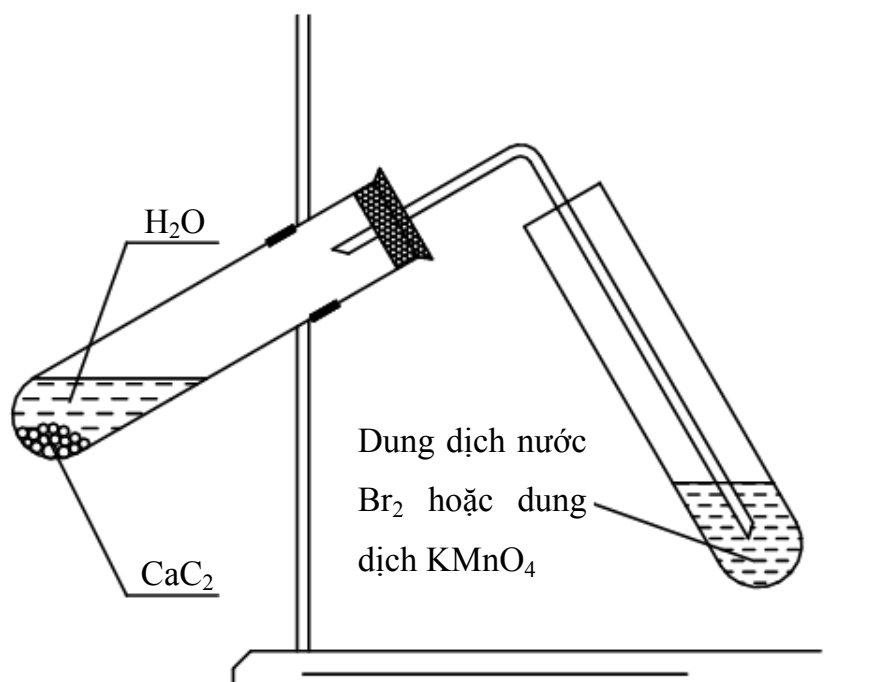
Gợi ý:

Đây là dạng bài tập so sánh tính axit của các HCHC. pH có thể xem là đại lượng đo độ mạnh yếu của các axit. Giá trị của pH càng lớn thì tính axit càng yếu và ngược lại. Dựa vào các giá trị của pH trên ta được thứ tự tăng dần tính axit như sau: $X < Y < T < Z$. Tính axit của Z là mạnh nhất, X yếu nhất.

Bây giờ dựa vào các kiến thức về HƯ cấu trúc ta xem xét tính axit của các chất cụ thể trên: nhóm $-CH_3$ đẩy electron nên tính axit của CH_3COOH yếu nhất \Rightarrow pH lớn nhất $\Rightarrow CH_3COOH$ là X. Gốc phenyl và clo đều hút electron, tuy nhiên khả năng hút của Cl trong trường hợp này mạnh hơn nên tính axit của C_6H_5COOH yếu hơn tính axit của $CH_2ClCOOH$, $p-NO_2C_6H_4COOH \Rightarrow C_6H_5COOH$ là Y.

So sánh giữa $CH_2ClCOOH$, $p-NO_2C_6H_4COOH$, ta được tính axit của $CH_2ClCOOH$ mạnh hơn tính axit của $p-NO_2C_6H_4COOH \Rightarrow p-NO_2C_6H_4COOH$ là T và $CH_2ClCOOH$ ứng với Z.

Bài 6. Cho 4 chất hữu cơ sau:



a) Hãy cho biết tên của thí nghiệm trên. Thí nghiệm này có thể dùng điều chế khí gì?

b) Có thể điều chế khí etilen theo mô hình trên không? Nếu được thì cần những điều kiện nào?

Gợi ý:

a) Dựa vào phương trình PU: $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ca(OH)}_2$

Ta kết luận khí thu được từ thí nghiệm trên là axetilen. Khí này được dẫn qua ống nghiệm chứa dung dịch Br_2 hoặc dung dịch KMnO_4 và hiện tượng thu được là dung dịch Br_2 (hoặc dung dịch KMnO_4) mất màu. Vậy tên của thí nghiệm trên là thí nghiệm chứng tỏ axetilen làm mất màu dung dịch Br_2 hoặc dung dịch KMnO_4 .

b) Cũng có thể dùng mô hình thí nghiệm trên để điều chế khí etilen, tuy nhiên cần có các sự thay đổi sau:

- Về hóa chất: Thay H_2O , CaC_2 bằng $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 90⁰, H_2SO_4 đặc, cát.
- Về dụng cụ: PU điều chế etilen cần đun sôi nên phải có đèn cồn.
- Điều kiện PU: Cần có đun sôi và có H_2SO_4 đặc.

Bài 7. Một HS đã tiến hành các thí nghiệm sau:

- Đặt ba ống nghiệm trên giá để ống nghiệm, cho vào mỗi ống một thìa

C_6H_5OH (phenol) rắn.

- Cho nước vào ống nghiệm (1), dung dịch NaOH vào ống nghiệm (2) và (3), lắc nhẹ.

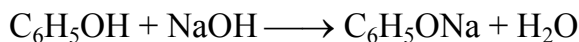
- Sục khí CO_2 từ dụng cụ điều chế khí vào ống nghiệm (3).

Hãy cho biết ý nghĩa của các việc làm trên.

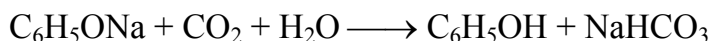
Gợi ý:

- Thí nghiệm 1: Cho H_2O vào C_6H_5OH rắn nhằm chứng minh khả năng tan trong nước của phenol. Thực tế, phenol rất ít tan trong nước nên ở ống nghiệm (1) ta vẫn thấy phenol rắn tồn tại.

- Thí nghiệm 2: Cho NaOH vào phenol, việc làm này có hai ý nghĩa: thứ nhất, phenol tan được trong dung dịch NaOH (phenol tan hết trong dung dịch NaOH); thứ hai chứng tỏ phenol có tính axit; thứ ba tính axit của phenol mạnh hơn của ancol:



- Thí nghiệm 3: Sục CO_2 vào ống nghiệm chứa C_6H_5ONa , thực tế hiện tượng quan sát được là thấy dung dịch bị vẩn đục do có phenol tách ra.



- Tóm lại, qua các thí nghiệm trên nhằm chứng minh các điều sau:

+ Phenol có tính axit mạnh hơn ancol (PU' được với NaOH).

+ Phenol có tính axit yếu hơn tính axit của axit cacbonic (bị axit này đẩy ra khỏi muối phenolat).

2.2.4. Bài tập rèn luyện năng lực vận dụng kiến thức giải quyết các vấn đề thực tiễn

Bài 1.

a) Tại sao trên các thùng đựng xăng của các xe hơi có ghi hàng chữ: “Xăng etyl hóa! Chất độc!”? Khi sử dụng chất xăng này phải tuân theo một cách nghiêm ngặt những nguyên tắc nào?

b) Tại sao mỡ để lâu hay có mùi hôi và làm thế nào để hạn chế hiện tượng này?

Gợi ý:

a) Xăng etyl hóa là xăng trong đó cho thêm một chất đặc biệt là tetraetyl chì, chất này làm tăng khả năng chống nổ của xăng (khi động cơ làm việc trong xi lanh nếu có sự nổ bất thường sẽ gây ra sự cháy không hoàn toàn của nhiên liệu làm giảm công suất của động cơ). Tetra chì là chất độc, xăng etyl hóa đặc biệt nguy hiểm vì những dấu hiệu ngộ độc ở người bị nạn không thể phát hiện được ngay tức khắc mà phải vài giờ sau đó hoặc có khi sau vài ngày. Vì vậy, trong mọi trường hợp đều cấm nghiêm ngặt không được để xăng etyl hóa dây ra quần áo, ngoài da và trong đời sống.

b) Mỡ (một thành phần của chất béo) là hỗn hợp các este trung tính được tạo từ glixerol và các axit béo. Mỡ để lâu có thể có các khuynh hướng chuyển hóa sau: PU thủy phân có xúc tác của men lipaza sinh ra glixerol và các axit béo. PU oxy hóa các nối đôi của axit không no tương tự như PU oxy hóa các olefin sinh ra hợp chất chứa oxi có mùi hôi.

Bài 2.

a) Chất chống đông là những chất gì và được ứng dụng ở đâu?

b) Có thể phân biệt tơ tự nhiên và tơ nhân tạo bằng những PP đơn giản nào?

Gợi ý:

c) Chất chống đông là dung dịch của ancol và glixerol (hoặc etilen glicol) tan trong nước, đông đặc ở t^0 rất thấp. Người ta dùng chất chống đông để thay cho nước để đổ vào các bộ phận tỏa nhiệt của xe hơi và máy kéo trong mùa đông ở những vùng có mùa đông lạnh giá.

d) Khi đốt sợi tơ tự nhiên, ta ngửi thấy mùi hắc giống tóc cháy; còn nếu đốt tơ nhân tạo thì có mùi của giấy hoặc sợi bông.

Bài 3.

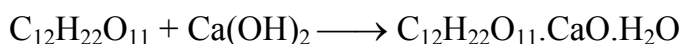
a) Trong quá trình sản xuất đường từ cây mía, nước mía thu được có lẫn các axit hữu cơ, các protit, khi đó người ta thêm vôi vào nước mía. Trước khi tẩy màu dung dịch đường thu được người ta phải sục CO_2 vào dung dịch nước đường. Hãy giải thích các việc làm trên.

b) Tại sao nói tecpen là những chất mang hương sắc cho đời?

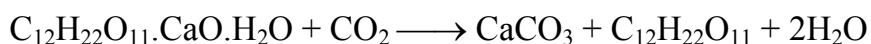
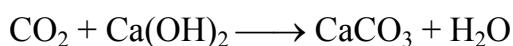
Gợi ý:

c) Nước mía sản xuất đường có lẫn các tạp chất là các axit hữu cơ, các protit nên độ tinh khiết của đường không cao.

- Người ta cho vôi vào nước mía mục đích quan trọng nhất là làm kết tủa các axit hữu cơ, các protit rồi loại bỏ. Lúc này saccarzo (thành phần chính của nước mía) chuyển thành muối saccarat theo phương trình:



- Việc sục CO_2 có các ý nghĩa sau: trung hòa lượng vôi dư có trong mía, tạo kết tủa $CaCO_3$ và loại bỏ; biến saccarat thành saccarzo.



d) Từ cổ xưa con người ta đã ưa thích sử dụng các loại dầu thơm tách từ các thực vật. Hương thơm mà các công chúa, công nương đến các cô thôn nữ đều ưa thích là hương thơm của hoa hồng. Các hợp phần chính tạo nên mùi thơm của tinh dầu thực vật, của hoa hồng và các loài hoa khác thường là dẫn xuất chứa oxi của tecpen.

- Trên đĩa thức ăn, bên cạnh màu sắc tươi mát của rau xanh, người ta thường điểm thêm sắc thắm của cà chua, cà rốt. Màu đỏ của cà chua, cà rốt, quả gấc, quả ớt thường do những tetratecpen có hàng chục liên kết đôi $C=C$ liên hợp mà có.

- Thị giác giúp ta phân biệt được sáng, tối, chiêm ngưỡng được cảnh quan quanh ta với bao màu sắc huyền ảo của nó. Điểm mấu chốt trong hóa học của thị giác có liên quan mật thiết với retinen, dẫn xuất chứa oxi loại diterpen được tạo thành từ vitamin A hoặc từ tetratecpen màu đỏ có trong cà chua, cà rốt, ... Như vậy, thật không ngoa khi nói rằng “Tecpen là những chất mang hương sắc cho đời”.

Bài 4.

a) Vì sao khi ném đất đèn xuống ao làm cá chết?

b) Vì sao nước rau muống xanh khi vắt chanh vào thì chuyển sang màu đỏ?

Gợi ý:

c) Đất đèn có thành phần chính là cacxi cacbua (CaC_2), khi tác dụng với nước

sinh ra khí axetilen và canxi hiđroxit: $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ca(OH)}_2$

Axetilen có thể tác dụng với H_2O tạo ra anđehit axetic, các chất này làm tổn thương đến hoạt động hô hấp của cá vì vậy có thể làm cá chết.

d) Trong rau muống và một số loại rau khác có chứa một số hợp chất hóa học gọi là chất chỉ thị màu, chúng làm cho dung dịch thay đổi màu khi độ axit thay đổi. Trong chanh có chứa khoảng 7% axit xitric. Vắt chanh vào nước rau làm thay đổi độ axit, do đó làm thay đổi màu của nước rau. Khi chưa vắt chanh, nước rau muống có màu xanh lất là do chứa chất kiềm canxi.

Bài 5.

a) Vì sao không dùng nước chè khi uống tân dược?

b) Vì sao vắt chanh vào cốc sữa đặc có đường sẽ thấy có kết tủa?

Gợi ý:

a) Trong lá chè có chứa 20% tanin và từ 1 đến 1,5% cafein, các chất này có thể liên kết với một số hoạt chất tân dược, do đó làm giảm hiệu quả của thuốc.

b) Trong sữa có thành phần protein gọi là casein. Khi vắt chanh vào sữa sẽ làm tăng độ chua tức làm giảm độ pH của dung dịch sữa. Tới pH đúng với điểm đẳng điện của casein thì chất này sẽ kết tủa. Khi làm phomat người ta cũng tách casein rồi cho lên men tiếp. Việc làm đậu phụ cũng theo nguyên tắc tương tự như vậy.

Bài 6. Giải thích tại sao:

a) Khi lắc anilin với nước thì thu được hỗn hợp đục như sữa, nếu thêm axit sunfuric vào thì hỗn hợp tạo thành dung dịch trong suốt, sau đó nếu thêm NaOH thì dung dịch lại bị vẩn đục.

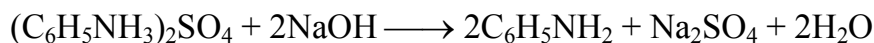
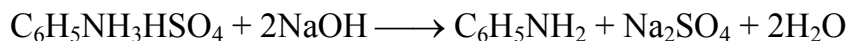
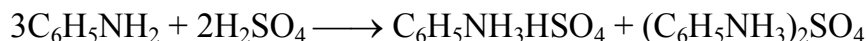
b) Ở đáy các chai đựng fomalin thường xuất hiện kết tủa dưới dạng màu trắng.

c) Ở các lọ đựng benzandehit (chất lỏng) thường xuất hiện những tinh thể chất rắn bám vào thành lọ, nơi mặt thoáng của chất lỏng.

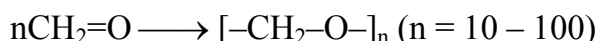
Gợi ý: Bài tập này rèn cho HS khả năng suy luận các TCHH của anilin và anđehit, từ đó giải thích đúng các hiện tượng.

a) Anilin rất ít tan trong nước. Khi lắc với nước tạo thành nhũ tương đục, trắng như sữa. Khi thêm H_2SO_4 và sẽ tạo muối sunfat tan trong nước. Dung dịch kiềm sẽ

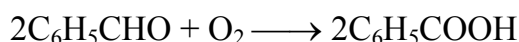
đẩy anilin ra khỏi muối:



b) Fomandehit tự trùng hợp thành polime không tan trong nước:



c) Benzandehit oxi hóa bởi không khí tạo thành axit benzoic:



Bài 7. Khi chế biến ngô bằng PP hóa học người ta được những chất gì?

Gợi ý: Ngô không đơn thuần chỉ là ngũ cốc, mà còn là nguyên liệu rất quý đối với công nghiệp hóa học. Ở nhà máy rượu, từ hạt ngô người ta đã điều chế thành ancol etylic, dầu thơm (để làm các hương phẩm quý), cacbon đioxit và bã rượu (một thức ăn tốt cho gia súc).

- Ở nhà máy tinh bột, người ta đã chế biến hạt ngô thành tinh bột, dextrin, glucozơ (đường nho), đường mật để làm kẹo và nhiều mặt hàng bánh mứt khác.

- Ở nhà máy thủy phân, người ta chế biến các lõi ngô thành ancol etylic, ancol metylic, cacbon đioxit, furfurol (một chất lỏng cần thiết đối với các ngành sản xuất hóa học về tơ nylon, chất dẻo và rất nhiều hóa chất khác nữa).

Bài 8.

a) Benzen có rất nhiều ứng dụng trong thực tế, nó là một hóa chất quan trọng trong hóa học, tuy nhiên benzen cũng là một chất rất độc. Khi benzen đi vào trong cơ thể, nhân thơm có thể bị oxi hóa theo những cơ chế phức tạp và có thể gây ung thư. Trước đây trong các phòng thí nghiệm hữu cơ vẫn hay dùng benzen làm dung môi, nay hạn chế tính độc do dung môi người ta thay benzen bằng toluen. Vì sao toluen lại ít độc hơn?

b) Tại sao không nên giặt quần áo nylon, len, tơ tằm bằng xà phòng có độ kiềm quá cao, không nên giặt bằng nước quá nóng hoặc là (ủi) quá nóng các đồ trên?

Gợi ý: Vận dụng các kiến thức liên quan đến benzen, đồng đẳng của benzen; các kiến thức liên quan đến các loại tơ hóa học, các kiến thức về protein để giải

thích các hiện tượng trên.

c) Tính độc của benzen gây ra là do nó bị oxi hóa theo những cơ chế khác nhau vào nhân thơm tạo các nhóm chức phenol độc. Khi thay benzen bằng toluen làm dung môi thì khi toluen xâm nhập vào cơ thể, do có nhóm $-\text{CH}_3$ dễ bị oxi hóa thành axit benzoic, nên hạn chế khả năng oxi hóa vào nhân thơm. Vì vậy toluen ít gây độc hơn.

d) Do tơ nilon (bản chất poliamit), len, tơ tằm (bản chất protit) đều chứa nhóm $-\text{NH}-\text{CO}-$ trong phân tử. Các nhóm này đều dễ bị thủy phân trong môi trường axit hoặc môi trường kiềm. Vì vậy độ bền của quần áo sản xuất từ nilon, len, tơ tằm sẽ giảm rất nhiều khi giặt bằng xà phòng có độ kiềm cao.

- Mặt khác nilon, len, tơ tằm có độ bền nhiệt kém do đó không nên giặt bằng nước quá nóng hoặc là (ủi) quá nóng các loại đồ trên.

Bài 9. Etilen được dùng để kích thích trái cây mau chín. Nó đồng thời cũng là một trong các sản phẩm sinh ra khi trái cây chín. Trong thực tế người ta có thể kích thích trái cây chín bằng cách để vào chỗ trái cây một ít đất đèn. Có thể rút ra kết luận gì? Điều gì xảy ra khi để những trái cây chín bên cạnh những trái cây xanh?

Gợi ý: Khi để đất đèn ngoài không khí nó có thể tác dụng với hơi nước tạo thành axetilen. Như vậy axetilen cũng có tác dụng kích thích trái cây mau chín. Thực tế người ta sử dụng C_2H_2 chứ không phải C_2H_4 là do C_2H_2 có thể dễ dàng, thuận lợi điều chế từ đất đèn. Một lí do nữa là sử dụng đất đèn, đất đèn (CaC_2) PU với H_2O , đây là PU tỏa nhiệt cũng góp phần làm trái cây mau chín.

- Khi để những trái cây chín bên cạnh những trái cây xanh thì C_2H_4 sinh ra từ trái cây chín sẽ kích thích những trái cây xanh chín nhanh hơn.

Bài 10.

a) Vì sao rượu càng để lâu càng ngon?

b) Tại sao khi ăn cơm nhai càng lâu lại càng cảm thấy vị ngọt? Vì sao ăn cơm cháy có vị ngọt hơn cơm bình thường? Khi ta ăn bánh mì thì ta ăn phần nào ngon hơn?

Gợi ý: Vận dụng các kiến thức về ancol, về tinh bột, glucozơ để giải thích

các hiện tượng trên.

c) Quá trình lên men rượu từ đường là một quá trình phức tạp, diễn ra theo nhiều giai đoạn, trong đó có qua các giai đoạn trung gian tạo andehit. Andehit làm giảm chất lượng, mùi vị của rượu, vì vậy nếu hàm lượng andehit càng thấp thì rượu càng ngon.

- Rượu càng để lâu thì quá trình lên men rượu càng xảy ra hoàn toàn, các sản phẩm andehit trung gian cũng sẽ chuyển thành rượu, do đó rượu càng để lâu càng ngon.

d) Tiêu hóa là quá trình biến đổi thức ăn từ dạng phức tạp thành dạng đơn giản.

- Cơm có thành phần chính là tinh bột, thực chất đó là một loại polisaccarit. Khi ta ăn cơm, đầu tiên tinh bột sẽ bị thủy phân một phần bởi các enzym trong tuyến nước bọt. Sau đó chúng lại tiếp tục bị thủy phân khi đi vào dạ dày và ruột. Vì vậy nếu ta nhai càng lâu thì quá trình thủy phân bởi enzym trong nước bọt càng mạnh, một phần tinh bột đã chuyển thành đường, vì vậy chúng ta càng cảm thấy ngọt. Trong cháo cơm thì lại hơi khác, ở đây dưới tác dụng của nhiệt, một phần tinh bột đã biến thành dextrin (oligosaccarit) nên khi ta ăn chúng dễ bị thủy phân thành saccarit ngay bởi các enzym trong nước bọt. Vì vậy cơm cháo có vị ngọt hơn so với cơm bình thường.

2.3. Giáo án thực nghiệm

Để giúp GV thực nghiệm sư phạm thuận lợi và đánh giá hiệu quả hơn các chuyên đề TNSP, chúng tôi đã thiết kế các giáo án giảng dạy như sau:

2.3.1. Giáo án chuyên đề 1: Cấu hình, cấu dạng hợp chất hữu cơ

2.3.1.1. Mục tiêu của chuyên đề

a) Kiến thức

- HS nắm được các khái niệm cơ bản về cấu tạo hóa học, cấu hình, cấu dạng, cấu trúc của HCHC.

- Các loại công thức biểu diễn cấu trúc không gian HCHC như công thức Niumen, công thức phối cảnh, công thức Fischer. Cách chuyển đổi giữa các loại công thức trên.

- Nắm được các loại cấu dạng bền của một số HCHC quen thuộc, đặc biệt là các loại cấu dạng của hợp chất xiclohexan.

- Đối với xiclohexan phải hiểu được các loại cấu dạng thuyền, ghế, các loại liên kết biên, liên kết trục. Dạng bền, kém bền.

b) Kỹ năng

- Rèn kỹ năng viết cấu dạng của HCHC, đặc biệt là cấu dạng của hợp chất xiclohexan.

- Rèn kỹ năng viết và chuyển đổi linh hoạt giữa các loại công thức biểu diễn cấu trúc không gian HCHC.

- Rèn cho HS làm các bài tập về so sánh, giải thích độ bền cũng như tìm mối quan hệ giữa các loại cấu dạng.

c) Phương pháp nhận thức

- Rèn đức tính cẩn thận, tỉ mỉ.

- Có được hiểu biết khoa học đúng đắn, cách nhìn sâu rộng về sự tồn tại của các HCHC trong tự nhiên.

d) Phương pháp giảng dạy

- Mục 1: Các công thức biểu diễn cấu trúc không gian: Giao tài liệu cho HS đọc trước. GV chia lớp thành các nhóm, mỗi nhóm 4, 5 HS, tổ chức cho các em thảo luận, rút ra ý nghĩa từng loại công thức, đặc biệt mối quan hệ và cách chuyển đổi giữa các loại công thức trên.

- Mục 2: Cấu dạng một số HCHC: GV yêu cầu HS đọc trước và chuẩn bị thảo luận tại lớp. Cấu dạng các HCHC khác GV cho HS tự trao đổi, riêng cấu dạng xiclohexan GV cần tổ chức theo kiểu hướng dẫn để các em hiểu và viết được cấu dạng đúng.

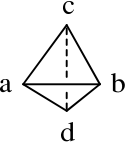
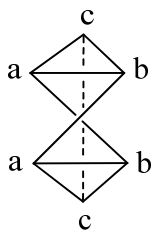
- Kết thúc mỗi mục GV lồng ghép các bài tập để các em đều hiểu và vận dụng đúng.

e) Một số nội dung khó cần lưu ý

- Cách chuyển đổi giữa các loại công thức viết cấu trúc của HCHC.

- Cách viết cấu dạng của xiclohexan.

2.3.1.2. Các hoạt động dạy học

CÁC HOẠT ĐỘNG CỦA THẦY VÀ TRÒ	NỘI DUNG
<p>Hoạt động 1: Một số khái niệm cơ bản</p> <p>I – Một số khái niệm cơ bản</p> <ul style="list-style-type: none"> - GV giao tài liệu cho HS tự đọc. - GV có thể hỏi nhanh HS về: phân biệt các khái niệm về cấu hình, cấu dạng, cấu trúc. <p>Hoạt động 2: Các công thức biểu diễn cấu trúc không gian</p> <p>II – Các công thức biểu diễn cấu trúc không gian</p> <p>GV định hướng cho HS thảo luận các câu hỏi sau:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Dựa vào những quy ước nào để biểu diễn công thức dưới dạng công thức phối cảnh, công thức Niumen, công thức Fiso? <p>GV tổng kết và yêu cầu các em nắm các ý bên.</p>	<p>I – Một số khái niệm cơ bản</p> <ul style="list-style-type: none"> - Cấu hình: Cho biết sự phân bố các nguyên tử hay nhóm nguyên tử quanh một trung tâm cố định nào đó. - Cấu hình: Cho biết sự phân bố các nguyên tử hay nhóm nguyên tử quanh một trung tâm cố định nào đó. - Cấu dạng: Những dạng cấu trúc không gian sinh ra do sự quay một nguyên tử quanh liên kết đơn giữa chúng mà không làm đứt liên kết đó. <p>II – Các công thức biểu diễn cấu trúc không gian</p> <ul style="list-style-type: none"> - Công thức tứ diện của phân tử dạng Cabcd hoặc Cabc–Cacb. <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>(a)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(b)</p> </div> </div> <ul style="list-style-type: none"> - Công thức phối cảnh trong không gian ba chiều:

<p>- Để chuyển từ công thức phối cảnh sang công thức Fisor ta cần lưu ý những điểm nào?</p> <p>- Để chuyển từ công thức tứ diện sang công thức Fisor ta cần lưu ý những điểm nào?</p>	<div data-bbox="845 264 1369 425"> </div> <p>- Công thức phân tử theo Sawhorse:</p> <div data-bbox="845 504 1436 660"> </div> <p>- Công thức Niumen:</p> <div data-bbox="1077 728 1268 952"> </div> <p>- Cách chuyển từ công thức phối cảnh sang công thức Fisor:</p> <div data-bbox="845 1075 1412 1243"> </div> <p>- Cách chuyển từ công thức tứ diện sang công thức Fisor:</p> <p>+ Trường hợp 1C*:</p> <div data-bbox="877 1444 1428 1668"> </div> <p>+ Trường hợp 2C*:</p>
---	---

- Để chuyển từ công thức phối cảnh sang công thức Niumen ta cần lưu ý những điểm nào?

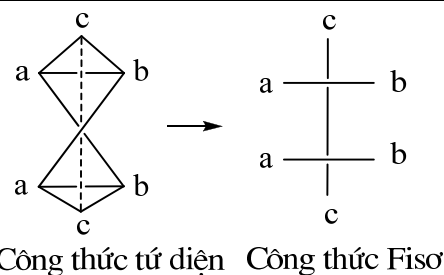
Bài tập vận dụng: Bài số 1, 2 trong chuyên đề 1 của luận văn.

Hoạt động 3: Cấu dạng của một số hợp chất

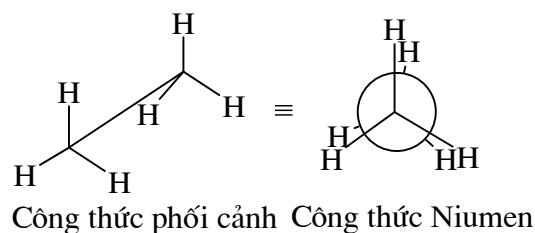
III – Cấu dạng của một số hợp chất quen thuộc

GV định hướng cho HS thảo luận các câu hỏi sau:

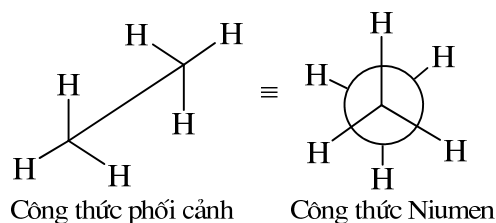
- Hãy cho biết cấu dạng bền của etan, butan?



- Cách chuyển từ công thức phối cảnh sang công thức Niumen:

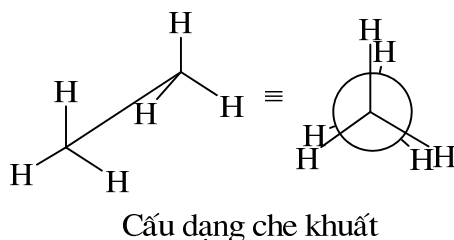


Hoặc:



III – Cấu dạng của một số hợp chất quen thuộc

- Etan tồn tại hai cấu dạng: Che khuất (không bền); xen kẽ (bền).



<p>- Cho biết tính bền của các vòng xiclopropan, xiclobutan, xiclopentan? Giải thích.</p>	<div data-bbox="917 264 1380 448"> </div> <p>Cấu dạng xen kẽ</p> <p>- Butan có nhiều cấu dạng trong đó có 2 cấu dạng xen kẽ (bền) và 2 cấu dạng che khuất (kém bền).</p> <div data-bbox="909 694 1372 884"> </div> <p>Dạng bền nhất (anti)</p> <div data-bbox="901 963 1412 1153"> </div> <p>Dạng bền (syn)</p> <p>- Vòng xiclopropan là vòng kém bền nhất.</p> <p>- Vòng xiclobutan cũng kém bền.</p> <p>- Vòng xiclopentan là vòng bền vững.</p> <div data-bbox="853 1512 1412 1758"> </div> <p>Cấu dạng xiclopropan Cấu dạng xiclobutan</p>
---	---

<p>- Vòng xiclohexan chủ yếu tồn tại ở dạng nào? Vì sao?</p> <p>- Quan hệ và tính bền của dạng ghế và dạng thuyền của xiclohexan.</p> <p>- Trình bày cách viết cấu dạng ghế của xiclohexan.</p> <p>GV tổng kết và yêu cầu các em nắm các ý bên.</p> <p>Bài tập vận dụng: Bài số 3, 4 trong chuyên đề 1 của luận văn.</p>	<div data-bbox="1018 264 1295 488" data-label="Chemical-Block"> </div> <p>Cấu dạng xiclobutan</p> <p>- Vòng xiclohexan chủ yếu tồn tại ở dạng ghế bền vững.</p> <div data-bbox="868 689 1126 855" data-label="Chemical-Block"> </div> <p>Dạng ghế</p> <div data-bbox="1171 689 1423 855" data-label="Chemical-Block"> </div> <p>Dạng thuyền</p> <p>- Dạng ghế bền hơn dạng thuyền.</p> <p>- Cách viết cấu dạng ghế của xiclohexan các em thực hiện như tài liệu đã cung cấp.</p>
---	--

2.3.2. Giáo án chuyên đề 2: Các loại hiệu ứng trong hợp chất hữu cơ

2.3.2.1. Mục tiêu của chuyên đề

a) Kiến thức

- HS nắm được bản chất, cách phân loại, đặc điểm, quy luật của HƯCU.
- HS nắm được bản chất, cách phân loại, đặc điểm, quy luật của HULH cũng như một số hệ liên hợp thường gặp để có thể phát hiện được trường hợp nào có HULH hay không có HƯ này.
- HS nắm được bản chất, quy luật của HUSLH và một số trường hợp có HUSLH thường gặp.
- Thông qua một số bài tập HS hiểu thêm sự ảnh hưởng của HƯ không gian.

b) Kỹ năng

- Rèn luyện cho HS phát hiện và biểu diễn sự dịch chuyển electron của các loại HƯ cấu trúc đối với các HƯCU.

- Vận dụng kiến thức tổng hợp về các loại HU' để giải thích và sắp xếp tính axit, bazơ của các chất; giải thích t^0 s, độ tan, độ bền của các sản phẩm trung gian, sự định hướng các nhóm thế trong PU' thế, ...

c) Phương pháp nhận thức

- Giáo dục lòng say mê khoa học, thích khám phá, tìm tòi, sáng tạo.
- Giúp HS có hiểu biết khoa học đúng đắn, bản chất về quan hệ giữa tính chất các chất với cấu trúc không gian. Từ đó các em có niềm tin và sự hứng thú đối với môn học.

- Có ý thức vận dụng các kiến thức đã học về HU' cấu trúc để giải thích các tính chất như axit, bazơ, độ bền các sản phẩm trung gian, ...

d) Phương pháp giảng dạy

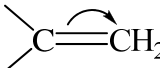
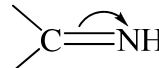
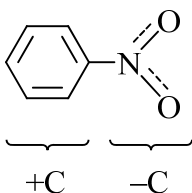
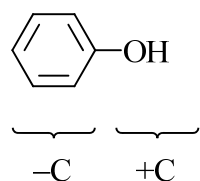
- Mục 1: Hiệu ứng cảm ứng: GV giao tài liệu cho HS tự nghiên cứu trước ở nhà. Trong phần này GV nên tổ chức cho các em thảo luận và lấy các ví dụ minh họa phần quy luật của HƯCU'.

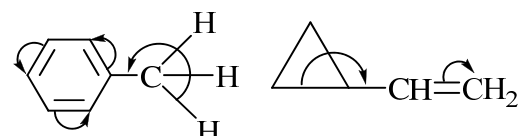
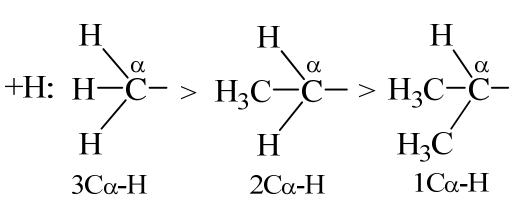
- Mục 2: Hiệu ứng liên hợp: GV giao tài liệu cho HS đọc trước. Tổ chức cho các em thảo luận các phần như nhận ra một số hệ liên hợp trong các HCHC, quy luật của HƯLH.

2.3.2.2. Các hoạt động dạy học

HOẠT ĐỘNG CỦA THẦY VÀ TRÒ	NỘI DUNG
<p>Hoạt động 1: Hiệu ứng cảm ứng</p> <p>I – Hiệu ứng cảm ứng</p> <p>- GV giao tài liệu cho HS tự đọc và nêu một số câu hỏi để các em định hướng thảo luận như sau:</p> <p>- Bản chất của HƯCU' là gì?</p>	<p>I – Hiệu ứng cảm ứng</p> <p>- Bản chất: Sự phân cực các liên kết σ do sự khác nhau về độ âm điện.</p> <p>- Phân loại: HƯCU' dương (+I) và HƯCU' âm (-I).</p>

<p>- Nếu đặc điểm của HƯCU. Lấy các ví dụ minh họa.</p> <p>- HƯCU tuân theo những quy luật nào? Hãy lấy các ví dụ minh họa.</p> <p>GV tổng kết và yêu cầu các em nắm các ý bên .</p> <p>Bài tập vận dụng: Bài số 1 a), b) trong chuyên đề 3 của luận văn.</p> <p>Hoạt động 2: Hiệu ứng liên hợp</p> <p>II – Hiệu ứng liên hợp</p> <p>GV định hướng cho HS thảo luận các câu hỏi sau:</p> <p>- Bản chất của HƯLH?</p> <p>- Kể tên một số hệ liên hợp thường gặp.</p>	<p>- Đặc điểm: Giảm nhanh khi mạch cacbon kéo dài.</p> <p>- Quy luật: Các nhóm ankyl gây +I, HƯ càng tăng khi mạch C càng dài và càng phân nhánh.</p> $-\text{CH}_3 < -\text{C}_2\text{H}_5 < -\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3 < -\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ <p>+ -I càng tăng khi độ âm điện càng tăng. Ví dụ: $-\text{NH}_2 < -\text{OH} < -\text{F}$.</p> <p>II – Hiệu ứng liên hợp</p> <p>- Bản chất: HƯLH là sự dịch chuyển và phân bố lại mật độ π trên hệ liên hợp do sự khác nhau độ âm điện.</p> <p>- Phân loại: HƯLH dương: +C và HƯLH âm: -C.</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $\ddot{\text{X}}-\text{CH}=\text{C}$ +C </div> <div style="text-align: center;"> $\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\ddot{\text{Z}}$ -C </div> </div> <p>- Các hệ liên hợp thường gặp:</p> <p>+ Hệ π, π:</p> $\underline{\underline{\pi}} \quad \underline{\delta} \quad \underline{\underline{\pi}} \quad (\pi, \pi)$ <p>+ Hệ π, p:</p> $\underline{\underline{\pi}} \quad \underline{\delta} \quad \ddot{\text{X}} \quad (\pi, p)$ <p>+ Hệ $\pi, +$:</p> $\underline{\underline{\pi}} \quad \underline{\delta} \quad \ddot{\text{X}} \quad (\pi, p)$
--	---

<p>- Đặc điểm của HULH?</p> <p>- HULH biến đổi tuân theo những quy luật nào?</p> <p>GV tổng kết và yêu cầu các em nắm các ý bên .</p> <p>Bài tập vận dụng: Bài số 1 c), d), 2, 3, 4 trong chuyên đề 3 của luận văn.</p> <p>Hoạt động 3: Hiệu ứng siêu liên hợp</p> <p>III – Hiệu ứng siêu liên hợp</p> <p>GV định hướng cho HS thảo luận các câu hỏi sau:</p> <p>- Bản chất của HUSLH là gì?</p>	<p>- Đặc điểm: HULH hầu như không đổi (hoặc giảm rất ít) khi hệ liên hợp kéo dài, chịu sự ảnh hưởng của không gian.</p> <p>- Quy luật:</p> <p>+ Các nguyên tử, nhóm nguyên tử có cặp electron chưa chia (e_n) thường gây HULH +C;</p> <p>+ HULH –C phụ thuộc vào độ âm điện của nhóm Z. Nếu Z có độ âm điện càng lớn thì HULH –C càng lớn.</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>(1)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(2)</p> </div> </div> <p>+ Hai hay nhiều nhóm tương tự nhau, nhóm nào có điện tích dương lớn hơn sẽ có HULH –C lớn hơn. HULH –C phụ thuộc vào bản chất của nhóm liên kết với nó.</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="text-align: center;">  </div> </div> <p>III – Hiệu ứng siêu liên hợp</p> <p>- Bản chất: HUSLH là HULH đặc biệt giữa các e_δ của liên kết $C_\alpha-H$ hoặc $C-C$</p>
---	---

<p>- Nêu một số trường hợp có HƯSLH?</p> <p>- Trật tự biến đổi HƯSLH tuân theo quy luật nào?</p> <p>Bài tập vận dụng: Bài số 6 trong chuyên đề 3 của luận văn.</p>	<p>(của vòng 3, 4 cạnh) với các e_{π} (nối đôi hoặc vòng benzen).</p>  <p>- Quy luật: HƯSLH dương càng mạnh khi số liên kết $C_{\alpha}-H$ càng nhiều.</p> 
---	---

2.3.3. Giáo án chuyên đề 3: Ancol, phenol

2.3.3.1. Mục tiêu của chuyên đề

a) Kiến thức

- Danh pháp mở rộng cho các ancol không no, đa chức, mạch vòng, phenol, ete, các phenol của benzen, naphthalen, ...
- Cấu trúc phân tử của ancol, phenol.
- Bản chất, các tính chất bất thường liên quan đến liên kết hidro liên phân tử.
- TCHH của anol, phenol, ete. Nắm được sự ảnh hưởng qua lại giữa các nhóm nguyên tử trong phân tử các phenol.
- Tính chất của phenol, nhắc lại ở mức độ đơn giản cơ chế S_E .
- Mở rộng các cách điều chế ancol, phenol, ete. Chú ý cách phân biệt ancol bậc I, II, III bằng thuốc thử Lucas.
- Hiểu sâu hơn các quy tắc Maccopnhicop, quy tắc Zaixep.

b) Kỹ năng: Rèn các kỹ năng

- Vận dụng cấu tạo để suy luận TCHH.
- Đọc tên, viết CTCT và ngược lại.
- Viết đúng bản chất và cơ chế PU thế, tách, oxi hóa.
- Giải các bài tập về ancol, phenol, ete ở mức độ khó, dùng trong việc bồi

duỡng HSG.

c) Phương pháp nhận thức

- Thông qua việc nghiên cứu về ancol, phenol, ete HS cảm nhận một cách tự nhiên mối quan hệ biện chứng giữa cấu tạo và tính chất; ảnh hưởng qua lại của các nguyên tử trong phân tử. Cảm nhận này kết hợp với các tác động giáo dục khác của xã hội giúp HS tự xác định được cách sống tốt trong cộng đồng.

- Mỗi chất là ancol, phenol đều có ích lợi và tính độc hại của nó đối với con người và môi trường sống. Thông qua việc học các chất này, HS thấy rõ phải có kiến thức về chúng để sử dụng chúng phục vụ con người một cách an toàn đồng thời bảo vệ môi trường sống.

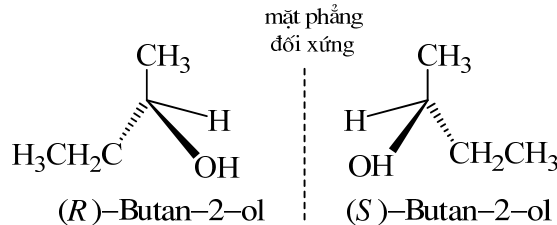
d) Phương pháp giảng dạy và một số nội dung cần lưu ý

- GV tổ chức cho HS tự đọc giáo trình, thảo luận trên lớp theo nhóm, GV hệ thống, giải đáp chi tiết các nội dung HS chưa nắm vững, còn thắc mắc. Đảm bảo để mọi HS đều hiểu và nắm được vấn đề.


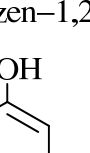
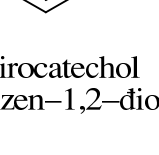
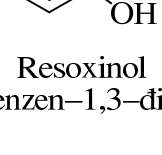
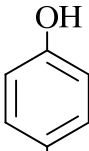
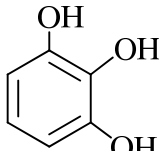
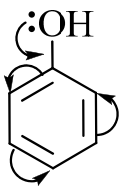
- Một số nội dung khó: PU oxi hóa cắt mạch bởi tác nhân HIO_4 ; ảnh hưởng qua lại các nhóm nguyên tử trong phenol.

2.3.3.2. Các hoạt động dạy học

HOẠT ĐỘNG CỦA THẦY VÀ TRÒ	NỘI DUNG
<p>Hoạt động 1: Định nghĩa, danh pháp, đồng phân, cấu trúc, tính chất vật lí của ancol</p> <p>I – Ancol</p> <p>1. Định nghĩa, danh pháp, cấu trúc, tính chất vật lí</p> <p>GV giao tài liệu cho HS tự đọc và nêu một số câu hỏi để các em định hướng thảo luận như sau:</p> <p>- Ancol được gọi tên theo những cách</p>	<p>I – Ancol</p> <p>1. Định nghĩa, danh pháp, cấu trúc, tính chất vật lí</p> <p>- Danh pháp: Danh pháp thay thế: Tên</p>

<p>nào? Trình bày các cách gọi tên đó.</p> <p>- Ancol có ĐPLT không? Nếu có thì trong trường hợp nào? Mỗi nhóm lấy 1 ví dụ minh họa và gọi tên cho các ĐPLT đó?</p> <p>- Trình bày cấu trúc ancol. Với cấu trúc này có thể gây ra những tính chất vật lý nào của ancol?</p> <p>Hoạt động 2: Tính chất hóa học của ancol</p> <p>2. Tính chất hóa học</p> <p>GV định hướng để các em thảo luận các yêu cầu sau:</p>	<p>của ancol: Tên cacbon mạch chính + “ol”. Danh pháp loại chức: Ancol + tên gốc hidrocarbon tương ứng + “ic”.</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$ <p>2-Etylbut-2-en-1-ol</p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \text{OH} \end{array}$ <p>Pentan-1,2,4-triol</p> <p>- ĐPLT: Nếu phân tử ancol có chứa liên kết π liên kết với các nhóm khác nhau thì ancol sẽ có ĐPHH. Nếu phân tử ancol có chứa nguyên tử C^* thì ancol có ĐPQH.</p> <div style="text-align: center;">  <p>(R)-Butan-2-ol (S)-Butan-2-ol</p> </div> <p>- Cấu trúc: Cấu trúc ancol gần giống với cấu trúc của nước. Liên kết $-\text{O}-\text{H}$ liên kết mạnh về phía O nên ancol tạo được liên kết hiđro với ancol hoặc với nước. Một số ancol có NĐS cao và tan tốt trong nước.</p> $\begin{array}{c} \text{---O---H---O---H---O---H---} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{H}_3\text{C} \quad \text{H}_3\text{C} \end{array}$ <p>2. Tính chất hóa học</p> <p>- Ancol có thể tham gia PU thể nguyên</p>
---	---

<p>- Ancol có những TCHH nào?</p> <p>- Viết các phương trình dạng tổng quát và nêu cơ chế PU' của từng loại?</p> <p>- Đối với PU' thể nhóm –OH hãy biết KNPU' của các ancol theo quy luật nào? Từ đó cho biết làm thế nào phân biệt được các ancol với bậc khác nhau?</p> <p>- Trình bày các hiểu biết của nhóm em về PU' tách của ancol (tạo ete, anken). Lấy các ví dụ minh họa.</p> <p>- PU' oxi hóa ancol có những điểm nào nổi bật? Nêu ví dụ minh họa.</p> <p>- Nêu các PU' đặc trưng của poliancol? Nêu các ví dụ minh họa.</p> <p>Bài tập vận dụng: Bài số 1, 3, 4, 5 trong chuyên đề 6 của luận văn.</p> <p>Hoạt động 3: Danh pháp, cấu trúc phenol</p> <p>II – Phenol</p> <p>1. Danh pháp, cấu trúc</p> <p>GV giao tài liệu cho HS tự đọc và yêu cầu các em trả lời một số câu hỏi sau:</p> <p>- Mỗi tổ hãy lấy 5 ví dụ về phenol và 2 ví dụ về ancol thơm?</p>	<p>tử H trong nhóm –OH, PU' thể nhóm –OH; PU' tách nước; PU' oxi hóa.</p> <p>- PU' thể nhóm –OH: KNPU' của ancol bậc III > bậc II > bậc I; dẫn xuất HI > HBr > HCl.</p> <p>- Để phân biệt các ancol với bậc khác nhau ta dùng thuốc thử Lucas: ancol bậc III PU' nhanh ở t⁰ thường tạo chất lỏng dạng dầu; ancol bậc II PU' chậm ở t⁰ thường; ancol bậc I không PU'.</p> <p>- PU' tách nước: Tùy thuộc vào điều kiện PU' mà sản phẩm có thể là anken (ancol no, đơn chức, mạch hở) hoặc ete.</p> <p>- PU' oxi hóa: Ancol bậc I, II dễ bị oxi hóa bởi nhiều chất oxi hóa mạnh như KMnO₄, K₂Cr₂O₇, CuO, ...</p> <p>- Ancol đa chức có PU' oxi hóa cắt mạch bởi HIO₄.</p> $R^1R^2C(OH)-C(OH)R^3R^4 + HIO_4 \longrightarrow R^1R^2C=O + R^3R^4C=O + HIO_3 + H_2O$ <p>II – Phenol</p> <p>1. Danh pháp, cấu trúc</p> <p>- Phenol là HCHC có nhóm –OH liên kết trực tiếp với vòng benzen; ancol thơm ứng với nhóm –OH liên kết qua nhánh của vòng benzen.</p>
---	---

<p>- Các em hãy trình bày tên các phenol vừa cho ví dụ.</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start;"> <div style="text-align: center;">  <p>Benzenol</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Benzen-1,2-điol</p> </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start; margin-top: 20px;"> <div style="text-align: center;">  <p>Pyrocatechol (Benzen-1,2-điol)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Resorcinol (Benzen-1,3-điol)</p> </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start; margin-top: 20px;"> <div style="text-align: center;">  <p>Hydroquinon (Benzen-1,4-điol)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>Pyrogallol (Benzen-1,2,3-triol)</p> </div> </div>
<p>- Phân tích sự chuyển dịch electron trong phân tử phenol C_6H_5OH.</p> <p>Hoạt động 4: Tính chất hóa học</p> <p>2. Tính chất hóa học</p> <p>GV giao tài liệu cho HS tự đọc và nêu một số câu hỏi để các em định hướng thảo luận như sau:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Mỗi nhóm cử đại diện lên bảng nêu 1 TCHH của phenol, lấy ví dụ minh họa và thảo luận về tính chất đó. <p>Dựa vào tài liệu HS biết được phenol có</p>	<p>- Nhóm $-OH$ gây HU' +C đối với vòng benzen.</p> <div style="text-align: center; margin: 10px 0;">  </div> <p>2. Tính chất hóa học</p> <ul style="list-style-type: none"> - Phenol có tính axit mạnh hơn ancol tuy nhiên tính axit của phenol rất yếu; phenol tạo phức màu tím với dung dịch $FeCl_3$; - PU' tạo ete (phenol tác dụng với dẫn xuất halogen).

<p>các tính chất như: tính axit, PU' tạo ete, este, PU' thế vòng benzen, PU' oxi hóa trên vòng.</p> <p>Bài tập vận dụng: Bài số 6 ,7 trong chuyên đề 6 của luận văn.</p>	<p>- PU' tạo este: Muốn tạo este của phenol ta cần lấy phenol với anhidrit axit hoặc clorua axit.</p> <p>- PU' vòng benzen: Nhóm –OH định hướng các nhóm thế vào vòng benzen ở vị trí <i>ortho</i> và <i>para</i>.</p>
---	--

TIỂU KẾT CHƯƠNG 2

Trong chương này chúng tôi đã thực hiện một số công việc như sau:

- Xây dựng HTLT và BTHH bồi dưỡng HSG ứng với 10 chuyên đề. Các chuyên đề được lựa chọn và tổng hợp từ các đề thi HSG quốc gia, đề thi Olympic quốc tế. Mỗi chuyên đề bao gồm bốn phần chính: mục tiêu của chuyên đề; HTLT cơ bản; PP sử dụng chuyên đề và BTHH vận dụng.
- Về mục tiêu của chuyên đề, chúng tôi đã chỉ rõ ứng với mỗi chuyên đề cần truyền đạt đến HS những kiến thức, kỹ năng gì. Qua chuyên đề đó giáo dục HS PP nhận thức nào.
- Về HTLT, chúng tôi đã xây dựng được HTLT với gần như đầy đủ các vấn đề trọng tâm trong các đề thi HSG quốc gia, thi Olympic quốc tế. Trong phần này chúng tôi đặc biệt chú trọng đến các nội dung khó và quan trọng trong đề thi, các nội dung này đều có bài tập vận dụng lồng ghép với việc học lý thuyết nên HS nắm vấn đề được tốt hơn.
- Để HS tiếp thu bài tốt hơn và nắm vững trọng tâm, sau khi kết thúc mỗi chuyên đề chúng tôi đã đề ra PP sử dụng chuyên đề cho phù hợp. Trong mỗi chuyên đề chúng tôi có lưu ý và nêu cách thực hiện những nội dung khó, quan trọng. Nội dung nào nên để HS tự đọc, nội dung dung nào GV cần tổ chức cho các em thảo luận, trao đổi sâu hơn. Kết thúc nội dung đó thì cần cho HS làm những bài tập nào.
- Về hệ thống BTHH, trong chương này chúng tôi đã xây dựng được 140 bài tập với đầy đủ các dạng trong đề thi. Ứng với mỗi chuyên đề, hệ thống BTHH được đưa vào theo trình tự các bài từ đơn giản đến phức tạp. Trong đó có những bài tập chuyên sâu giúp HS nắm vững chắc từng nội dung để các em có đủ kiến thức tham gia các kì thi quan trọng. Riêng phần nhận xét, hướng dẫn giải từng bài tập được đưa ở phần phục lục của luận văn; bài tập tổng hợp và hướng dẫn giải được đưa vào đĩa CD.
- Xây dựng các dạng bài tập bồi dưỡng HSGHH với bốn dạng năng lực khác nhau: bài tập rèn luyện năng lực nhận thức; bài tập rèn luyện năng lực tư duy, trí

thông minh; bài tập rèn luyện năng lực quan sát, thực hành, vận dụng kiến thức; bài tập rèn luyện năng lực vận dụng kiến thức giải quyết các vấn đề thực tiễn. Trong phần này chúng tôi đã xây dựng được 42 bài tập ứng với từng dạng năng lực cần rèn luyện cho HS.

- Xây dựng các giáo án dùng cho TNSP. Chúng tôi đã xây dựng 3 giáo án thực nghiệm ứng với các chuyên đề: cấu hình, cấu dạng của HCHC; các loại hiệu ứng trong HCHC; ancol, phenol. Các giáo án này sẽ giúp người dạy chủ động hơn trên lớp khi dạy bồi dưỡng HSG, ngoài ra còn giúp việc TNSP đạt hiệu quả tốt hơn.

Chương 3: THỰC NGHIỆM SƯ PHẠM

3.1. Mục đích, nhiệm vụ thực nghiệm

Trên cơ sở những nội dung đã đề xuất ở phần trước, chúng tôi đã tiến hành TNSP nhằm giải quyết một số vấn đề sau:

- Đánh giá HTLT, BTHH theo nhiều trình độ khác nhau của HS. Đánh giá tính khả thi và tác dụng của đề tài nghiên cứu.
- Sử dụng HTLT và BTHH có tác dụng phát triển tư duy nhằm nâng cao chất lượng của việc dạy học, tăng cường hứng thú học tập của HS đối với môn hóa học, kích thích HS từng bước đi vào con đường tìm tòi sáng tạo.

3.2. Đối tượng thực nghiệm

- Chúng tôi tiến hành TNSP tại lớp 11 – Hóa; 12 – Hóa của hai trường THPT chuyên Nguyễn Bình Khiêm (Quảng Nam); trường THPT chuyên Lê Khiết (Quảng Ngãi).
- Ở lớp thực nghiệm: Dạy theo nội dung kiến thức và BTHH được biên soạn trong luận văn.
- Ở lớp đối chứng: Dạy theo nội dung của GV giảng dạy vẫn thường dùng.

Trường thực nghiệm	Lớp thực nghiệm	Lớp đối chứng	Giáo viên dạy
THPT chuyên Lê Khiết	11 – Hóa	12 – Hóa	Lê Thị Mỹ Trang
THPT chuyên Nguyễn Bình Khiêm	11 – Hóa 12 – Hóa	12 – Hóa 11 – Hóa	Vũ Thị Linh

3.3. Tiến hành thực nghiệm

3.3.1. Thời gian thực nghiệm

Chúng tôi đã tiến hành TNSP từ tháng 11 năm 2008 đến tháng 3 năm 2009 tại hai trường THPT chuyên Nguyễn Bình Khiêm – Quảng Nam và trường THPT chuyên Lê Khiết – Quảng Ngãi.

3.3.2. Các chuyên đề dạy thực nghiệm

- Chuyên đề 1: Cấu hình, cấu dạng của HCHC.
- Chuyên đề 2: Các loại hiệu ứng trong HHHC.
- Chuyên đề 3: Ancol, phenol.

3.3.3. Kiểm tra thực nghiệm

- Kết thúc chuyên đề 1 và 2 có bài kiểm tra số 1. Thời lượng mỗi đề kiểm tra: 90 phút.
- Kết thúc chuyên đề 3 có bài kiểm tra số 2 và bài kiểm tra số 3. Thời lượng mỗi đề kiểm tra: 90 phút.
- Đã tiến hành ba bài kiểm tra tại bốn lớp gồm hai lớp thực nghiệm và hai lớp đối chứng.

(Đề kiểm tra và đáp án chấm có ở phụ lục 1 và phụ lục 2 của luận văn)

3.3.4. Phương pháp xử lý số liệu

Để xử lý số liệu cần tính các tham số đặc trưng sau:

3.3.4.1. Điểm trung bình \bar{X} (trung bình cộng)

- Tham số đặc trưng cho sự tập trung của số liệu.
- Công thức:

$$\bar{X} = \frac{n_1x_1 + n_2x_2 + \dots + n_kx_k}{n_1 + n_2 + \dots + n_k} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^k n_i x_i$$

n_i : Tần số của các giá trị x_i .

n : Tổng của $n_1 + n_2 + \dots + n_k$.

3.3.4.2. Độ lệch chuẩn S và phương sai S^2

- Độ lệch chuẩn S và phương sai S^2 là các số đo độ phân tán của các số liệu quanh giá trị trung bình.
- Công thức:

$$S = \sqrt{\frac{\sum n_i (x_i - \bar{X})^2}{n-1}}$$

$$S^2 = \frac{\sum n_i (x_i - \bar{X})^2}{n-1}$$

- S càng nhỏ số liệu càng ít phân tán. Nếu hai bảng có số liệu \bar{X} bằng nhau thì nhóm nào có độ lệch chuẩn S nhỏ hơn thì nhóm đó có chất lượng tốt hơn.

3.3.4.3. Hệ số biến thiên V

- Hệ số biến thiên V dùng để so sánh độ phân tán trong trường hợp hai bảng số liệu có giá trị điểm trung bình cộng khác nhau.

- Công thức: $V = \frac{S}{\bar{X}} \times 100\%$

- Giá trị của V càng nhỏ thì độ phân tán càng ít. Nếu $V < 30\%$ thì độ dao động đáng tin cậy.

3.3.4.4. Sai số tiêu chuẩn m

- Công thức: $m = \frac{S}{\sqrt{n}}$

- Điểm trung bình thật sự là nằm trong khoảng $\bar{X} - m$ và $\bar{X} + m$.

3.3.4.5. Kiểm định t – student

- Để khẳng định sự khác nhau giữa hai giá trị \bar{X}_{TN} và \bar{X}_{DC} là có ý nghĩa với mức ý nghĩa α , chúng tôi dùng phép thử t – student. Công thức như sau:

$$t = (\bar{X}_{TN} - \bar{X}_{DC}) \times \sqrt{\frac{n}{S_{TN}^2 + S_{DC}^2}}$$

- Chọn giá trị α từ 0,01 đến 0,05, tra bảng phân phối student thì giá trị $t_{\alpha,k}$ với độ lệch tự do $k = 2n - 2$. Lúc đó có hai trường hợp xảy ra:

+ Nếu $t > t_{\alpha,k}$ thì sự khác nhau giữa \bar{X}_{TN} và \bar{X}_{DC} là có ý nghĩa với mức ý nghĩa α .

+ Nếu $t < t_{\alpha,k}$ thì sự khác nhau giữa \bar{X}_{TN} và \bar{X}_{DC} là chưa đủ ý nghĩa với mức ý nghĩa α .

3.4. Kết quả thực nghiệm

3.4.1. Bảng phân phối tần số, tần suất

Bảng 3.1. Bảng điểm kiểm tra

Đề số	Lớp	Số HS	Điểm										
			0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	11H (TN)	32	0	0	0	0	0	2	6	10	8	3	3
	12H (ĐC)	35	0	0	0	2	2	10	8	8	3	2	0
2	12H (TN)	35	0	0	0	0	1	6	5	10	7	4	2
	11H (ĐC)	32	0	1	0	2	3	9	11	5	1	0	0
3	11H (TN)	32	0	0	0	0	0	3	5	5	9	7	3
	12H (ĐC)	15	0	0	0	1	1	4	3	4	1	1	0

Bảng 3.2. Bảng điểm trung bình

Đề số \ Lớp	Lớp thực nghiệm	Lớp đối chứng
1	7,41	6,00
2	7,03	5,41
3	7,66	6,00

Bảng 3.3. Bảng % học sinh đạt điểm khá, giỏi, trung bình, yếu, kém

Đề số	Lớp	% học sinh giỏi	% học sinh khá	% học sinh trung bình	% học sinh yếu, kém
1	11H (TN)	18,7%	56,3%	25,0%	0,0%
	12H (ĐC)	5,7%	31,4%	51,4%	11,5%
2	12H (TN)	17,1%	48,6%	31,4%	2,9%
	11H (ĐC)	0,0%	18,8%	62,5%	18,7%
3	11H (TN)	31,3%	43,7%	25,0%	0,0%
	12H (ĐC)	6,7%	33,3%	46,7%	13,3%

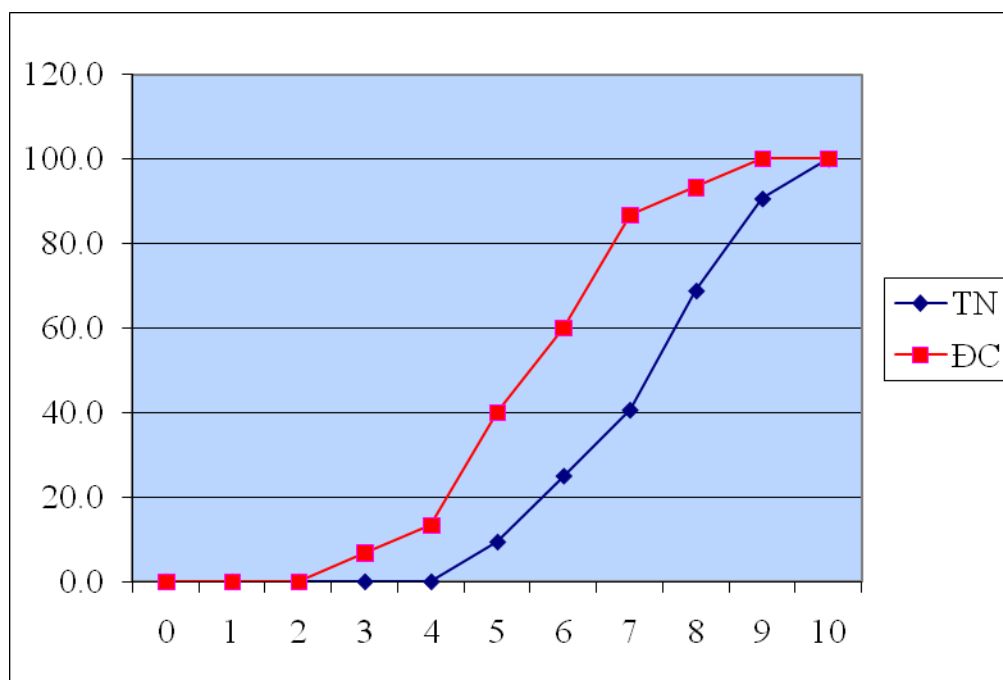
Bảng 3.4. Bảng tỉ lệ % học sinh đạt điểm x_i trở xuống

Đề số	Lớp	Điểm										
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	TN	0	0	0	0	0	6,3	25,0	56,3	81,3	90,6	100
	ĐC	0	0	0	5,7	11,4	40,0	62,9	85,7	94,3	100	100
2	TN	0	0	0	0	2,9	20,0	34,3	62,9	82,9	94,3	100
	ĐC	0	3,1	3,1	9,4	18,8	46,9	81,3	96,9	100	100	100
3	TN	0	0	0	0	0	9,4	25,0	40,6	68,8	90,6	100
	ĐC	0	0	0	6,7	13,3	40,0	60,0	86,7	93,3	100	100

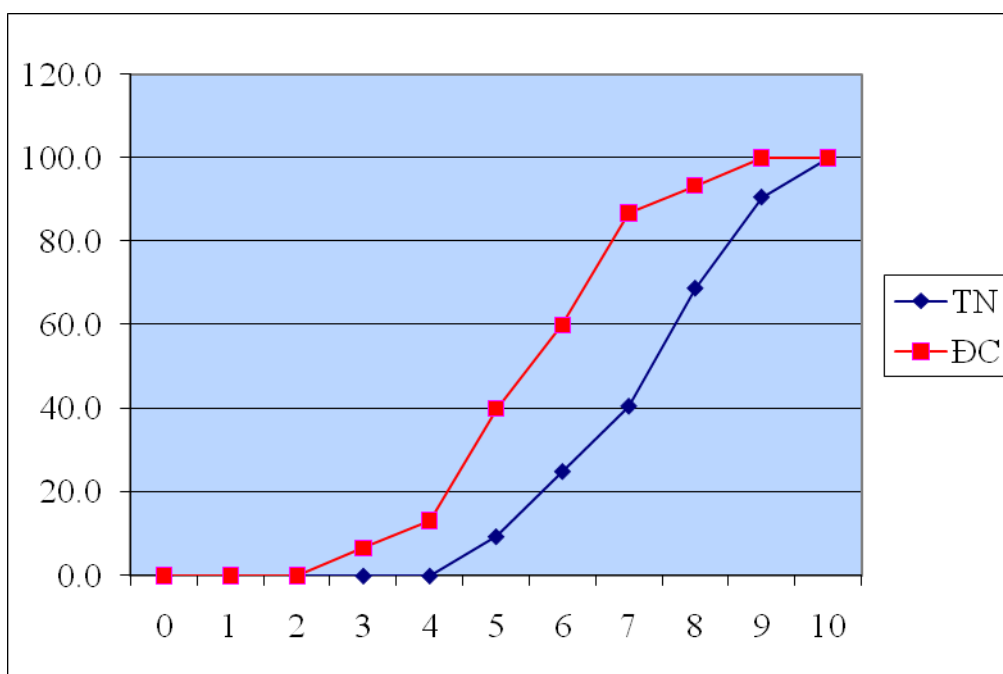
Bảng 3.5. Bảng tổng hợp các tham số đặc trưng

Đề số	$\bar{X} \pm m$		S		V (%)		T
	ĐC	TN	ĐC	TN	ĐC	TN	
1	6,00±0,25	7,41±0,23	1,48	1,34	24,67	18,08	3,99
2	5,41±0,24	7,03±0,25	1,41	1,52	26,06	21,62	4,62
3	6,00±0,40	7,66±0,25	1,56	1,47	24,50	19,19	4,38

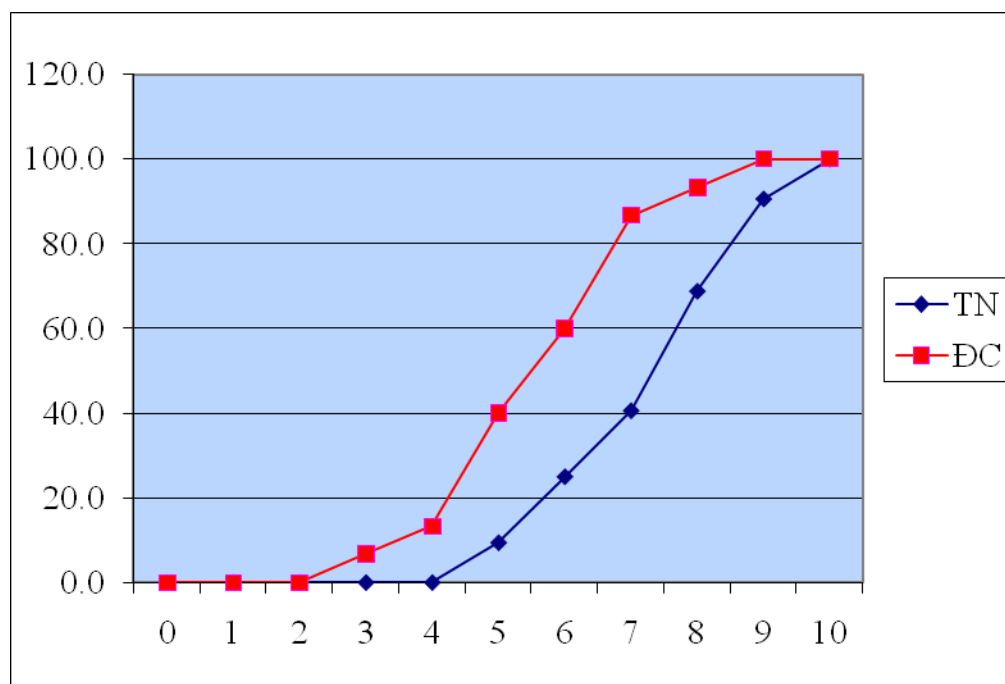
3.4.2. Biểu diễn kết quả bằng đồ thị



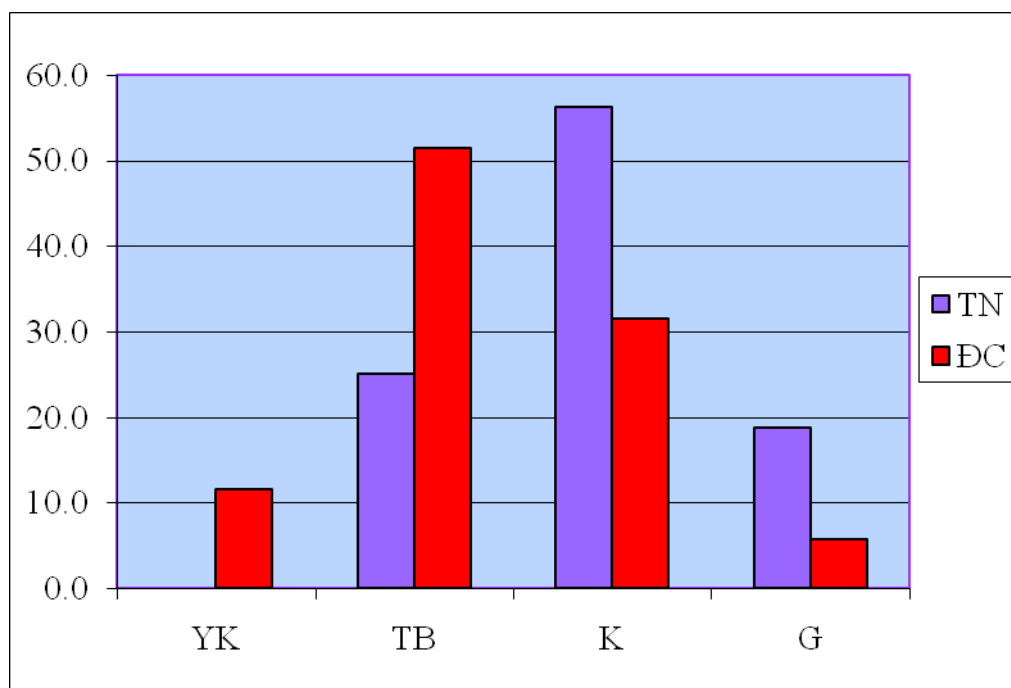
Hình 3.1. Đồ thị đường lũy tích so sánh kết quả kiểm tra đề số 1



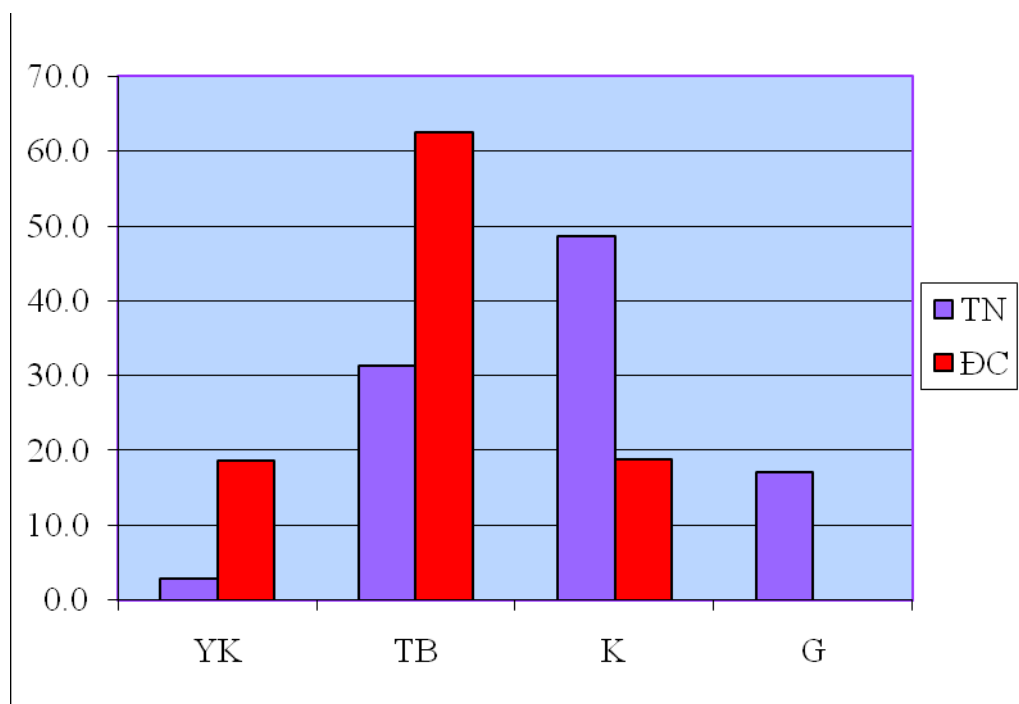
Hình 3.2. Đồ thị đường lũy tích so sánh kết quả kiểm tra đề số 2



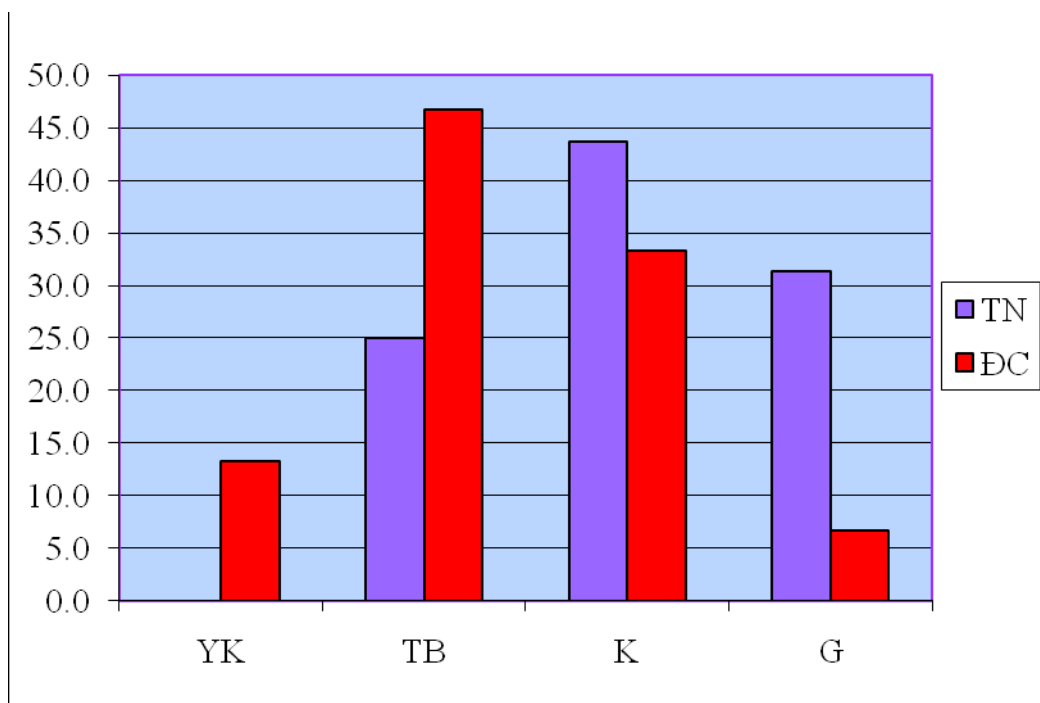
Hình 3.3. Đồ thị đường lũy tích so sánh kết quả kiểm tra đề số 3



Hình 3.4. Đồ thị cột so sánh kết quả kiểm tra đề số 1



Hình 3.5. Đồ thị cột so sánh kết quả kiểm tra đề số 2



Hình 3.6. Đồ thị cột so sánh kết quả kiểm tra đề số 3

3.5. Đánh giá kết quả thực nghiệm

3.5.1. Chất lượng học tập của lớp đối chứng và lớp thực nghiệm

Qua kết quả thực nghiệm cho thấy chất lượng học tập của HS các lớp thực nghiệm cao hơn HS các lớp đối chứng, cụ thể:

- Tỷ lệ phần trăm HS trung bình, yếu, kém của lớp thực nghiệm luôn thấp hơn ở lớp đối chứng (xem bảng 3.3).
- Tỷ lệ phần trăm HS khá, giỏi của lớp thực nghiệm luôn cao hơn ở lớp đối chứng (xem bảng 3.3).
- Đồ thị đường lũy tích của khối lớp thực nghiệm luôn nằm bên phải và phía dưới đường lũy tích của khối đối chứng (xem hình 3.1, 3.2, 3.3).
- Điểm trung bình cộng của HS khối lớp thực nghiệm tăng dần và luôn cao hơn so với điểm trung bình cộng của HS lớp đối chứng (xem bảng 3.2).

3.5.2. Nhận xét

Từ kết quả TNSP cho phép chúng tôi rút ra một số nhận xét như sau:

- Sử dụng PP giảng dạy mới: Điểm trung bình kiểm tra đạt mức khá, giỏi đều cao hơn, cụ thể thấp nhất là 65,7% và cao nhất là 75,0%. Điểm trung bình thấp nhất là 7,03 và cao nhất là 7,66. Phân bố điểm hầu như tập trung trong khoảng 6 đến 10 điểm. Điểm có xác suất lớn nhất là 7, 8, 9. Đó là điểm trong khoảng khá, giỏi và sự phân hóa rõ ràng.
- Sử dụng PP giảng dạy bình thường: Điểm trung bình kiểm tra đạt mức trung bình, khá chiếm chủ yếu. Điểm trung bình thấp nhất là 5,41 và cao nhất là 6,00. Phân bố điểm hầu như tập trung trong khoảng 5 đến 7 điểm. Điểm có xác suất lớn nhất là 5, 6, 7. Đó là điểm trong khoảng trung bình, khá và sự phân hóa không rõ ràng.
- Việc sử dụng các biện pháp có hiệu quả và HTLT, BTHH đa dạng, phong phú, có hệ thống sẽ giúp HS nắm bắt kiến thức một cách sâu sắc, tạo điều kiện cho HS phát huy được năng lực tư duy của bản thân, góp phần hình thành thói quen tư duy cho HSGHH.

TIỂU KẾT CHƯƠNG 3

Trong chương này chúng tôi đã trình bày quá trình và kết quả TNSP, cụ thể:

- Chúng tôi đã tiến hành TNSP ở hai trường chuyên với bốn lớp (hai lớp đối chứng và hai lớp thực nghiệm), thời gian tiến hành TNSP từ tháng 11 năm 2008 đến tháng 3 năm 2009.

- Chúng tôi đã xử lí kết quả TNSP của ba bài kiểm tra và thấy được kết quả học tập của HS khối lớp thực nghiệm luôn cao hơn kết quả của HS khối lớp đối chứng. Kết quả như sau:

- + Lớp thực nghiệm: Điểm trung bình thấp nhất là 7,03 và cao nhất là 7,66. Điểm trung bình đạt mức khá, giỏi đều cao hơn, cụ thể thấp nhất là 65,7% và cao nhất là 75,0%. Tính toàn bộ thì điểm trung bình đạt mức khá, giỏi đạt 71,9%. Phân bố điểm hầu như tập trung trong khoảng 6 đến 10 điểm. Điểm có xác suất lớn nhất là 7, 8, 9. Đó là điểm trong khoảng khá, giỏi và sự phân hóa rõ ràng.

- + Lớp đối chứng: Điểm trung bình thấp nhất là 5,41 và cao nhất là 6,00. Điểm trung bình đạt mức khá, giỏi đều thấp hơn, cụ thể thấp nhất là 18,8% và cao nhất là 40,0%. Tính toàn bộ thì điểm trung bình đạt mức khá, giỏi đạt 31,96%. Phân bố điểm hầu như tập trung trong khoảng 5 đến 7 điểm. Điểm có xác suất lớn nhất là 5, 6, 7. Đó là điểm trong khoảng trung bình, khá và sự phân hóa không rõ ràng.

Bước đầu, qua thực TNSP chúng tôi đã đạt được một số kết quả tin cậy.

KẾT LUẬN VÀ ĐỀ XUẤT

1. Kết luận

Thực hiện mục đích nghiên cứu của luận văn, đối chiếu với các nhiệm vụ của đề tài, chúng tôi đã giải quyết được những vấn đề về lí luận và thực tiễn như sau:

- Nêu lên được những cơ sở lí luận về việc bồi dưỡng HSG; tầm quan trọng, những khó khăn trong công tác bồi dưỡng HSG; các phẩm chất, năng lực quan trọng cần có của HSG.
- Nêu được vấn đề bồi dưỡng HSG ở Việt Nam từ các kì thi HSG quốc gia đến kì thi Olympic quốc tế.
- Nêu được những kĩ năng cần thiết của GV khi tham gia bồi dưỡng HSG.
- Nêu được một số biện pháp phát hiện và bồi dưỡng HSGHH với các ví dụ minh họa cụ thể.
- Xây dựng HTLT và BTHH bồi dưỡng HSG với 10 chuyên đề quan trọng với hơn 140 bài tập thường gặp trong các đề thi HSG Olympic 30 tháng 4, thi HSG quốc gia, thi Olympic quốc tế. Cụ thể với từng chuyên đề đã nêu được: mục tiêu của chuyên đề (kiến thức, kĩ năng, phương pháp nhận thức); HTLT cơ bản; PP sử dụng chuyên đề (tổ chức dạy học chuyên đề, vận dụng bài tập vào từng mục, thời gian dành cho chuyên đề); bài tập vận dụng. Điểm nổi bật nhất của mỗi chuyên đề là xây dựng được hệ thống BTHH đa dạng, phong phú với nhiều nội dung quan trọng, rải đều trong các kì thi HSG quốc gia, thi Olympic quốc tế. Các BTHH được hướng dẫn hoặc gợi ý để HS nắm bắt được bản chất vấn đề.
- Xây dựng các dạng bài tập bồi dưỡng năng lực, kĩ năng cho HSGHH với 42 bài tập minh họa.
- Tiến hành TNSP tại hai trường THPT chuyên Nguyễn Bình Khiêm (Quảng Nam), THPT chuyên Lê Khiết (Quảng Ngãi) với bốn lớp. Chúng tôi đã áp dụng các biện pháp đề xuất, phân tích kết quả nhằm đánh giá hiệu quả của các biện pháp đã

nêu đối với HS các lớp chuyên hóa học. Kết quả thu được tương đối phù hợp với mức độ đánh giá.

2. Đề xuất

Qua kết quả nghiên cứu của đề tài chúng tôi có một số đề xuất sau:

- Nên có giới hạn kiến thức thông báo trước trong đề thi của mỗi năm. Ví dụ thi Olympic quốc tế hàng năm vẫn có tài liệu chuẩn bị thi, trong đó nêu những kiến thức hoặc dạng bài có thể thi.
- Nên có chương trình giáo khoa phù hợp hơn, có hệ thống, khoa học và PP sử dụng hiệu quả dành riêng cho đối tượng HS chuyên.
- Nên tổ chức nhiều hơn (ở mức toàn quốc hoặc mức cụm) các lớp bồi dưỡng hoặc các hội nghị trao đổi, học hỏi giữa các GV trực tiếp bồi dưỡng HSG.
- Nên có một tạp chí (hoặc tập san) thuộc lĩnh vực này giúp cho các GV trao đổi, học hỏi lẫn nhau (kiểu như báo “Toán học tuổi trẻ”).
- Đầu tư cao hơn nữa cho các phòng học bộ môn, các thiết bị, hóa chất thí nghiệm tạo điều kiện cho HS làm quen và làm thực nghiệm đạt kết quả cao.
- Nên sớm có chính sách cụ thể và rõ ràng để động viên kịp thời các GV trực tiếp bồi dưỡng HSG, nhất là khi có kết quả tốt.

Sau một thời gian nghiên cứu đề tài, chúng tôi đã đạt được một số kết quả nhất định. Mặc dù có nhiều cố gắng nhưng còn hạn chế về thời gian cũng như chương trình bồi dưỡng HSG quá rộng, kinh nghiệm nghiên cứu chưa nhiều nên luận văn chắc chắn không tránh khỏi những thiếu sót. Chúng tôi rất mong nhận được những nhận xét, đánh giá và góp ý chân thành của các chuyên gia, các thầy cô và các bạn đồng nghiệp nhằm bổ sung và hoàn thiện hơn luận văn này. Hi vọng rằng những kết quả của đề tài nghiên cứu sẽ góp phần vào việc đổi mới PP dạy học để không ngừng nâng cao chất lượng bồi dưỡng HSGHH của nước nhà.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Tiếng Việt

1. Nguyễn Duy Ái, Hoàng Nhâm, Trần Quốc Sơn (1995), *Hóa học lớp 12* (Ban KHTN), NXB Giáo dục.
2. Nguyễn Duy Ái, Đỗ Đình Răng (1998), *Tư liệu giảng dạy hóa học 11*, NXB Giáo dục.
3. Nguyễn Duy Ái, Từ Ngọc Ánh, Trần Quốc Sơn (1996), *Bài tập hóa học 12* (Ban KHTN), NXB Giáo dục.
4. Nguyễn Duy Ái, Nguyễn Tinh Dung, Trần Thành Huế, Trần Quốc Sơn, Nguyễn Văn Tòng (2000), *Một số vấn đề chọn lọc của hóa học tập 1, 2, 3*, NXB Giáo dục.
5. Đặng Đình Bạch (2002), *Những vấn đề hóa học hữu cơ*, NXB Khoa học và Kỹ thuật.
6. Vũ Ngọc Ban (1993), *Phương pháp chung giải các bài toán hóa học PTTH*, NXB Giáo dục.
7. Vũ Ngọc Ban, Nguyễn Văn Đậu, Lê Kim Long, Từ Vọng Nghi, Lâm Ngọc Thiềm, Trần Văn Thạch (2008), *Một số chuyên đề hóa học nâng cao THPT*, NXB Giáo dục.
8. Lê Huy Bắc, Nguyễn Văn Tòng (1986), *Bài tập hóa hữu cơ*, NXB Giáo dục.
9. Huỳnh Bé (2007), *Bài tập chuyên hóa hữu cơ*, NXB Đại học Quốc gia Hà Nội.
10. Bộ Giáo dục và Đào tạo (2005), *Một số chuyên đề hóa học bồi dưỡng học sinh giỏi hệ THPT* (Tài liệu dùng cho lớp bồi dưỡng giáo viên THPT chuyên - Hè 2005), Hà Nội.
11. Bộ Giáo dục và Đào tạo, *Đề thi tuyển sinh đại học, cao đẳng từ năm 1996 đến năm 2009*.
12. Bộ Giáo dục và Đào tạo, *Đề thi học sinh giỏi quốc gia từ năm 2000 đến năm 2008*.
13. Bộ Giáo dục và Đào tạo, *Đề thi chọn đội tuyển Olympic quốc tế từ năm 2000*

đến năm 2008.

14. Bộ Giáo dục và Đào tạo (2006), *Một số chuyên đề hóa học bồi dưỡng học sinh giỏi hệ THPT* (Tài liệu dùng cho lớp bồi dưỡng giáo viên THPT chuyên - Hè 2006), Hà Nội.
15. Bộ Giáo dục và Đào tạo, *Tài liệu bồi dưỡng học sinh giỏi THPT*, vụ PTTH 1997.
16. Nguyễn Thạc Cát, Hoàng Minh Châu, Đỗ Tất Hiền, Nguyễn Quốc Tín (2002), *Từ điển hóa học phổ thông*, NXB Giáo dục.
17. Nguyễn Đình Chi (2000), *Bồi dưỡng hóa học 11*, NXB ĐHQG TP.HCM.
18. Nguyễn Cương (1999), *Phương pháp dạy học và thí nghiệm hóa học*, NXB Giáo dục.
19. Nguyễn Cương, Nguyễn Mạnh Dung, Nguyễn Thị Sửu (2000), *Phương pháp dạy học hóa học tập 1, 2*, NXB Giáo dục.
20. Nguyễn Cương (2007), *Phương pháp dạy học hóa học ở trường phổ thông và đại học*, NXB Giáo dục.
21. Nguyễn Tinh Dung, Trần Quốc Sơn, Dương Xuân Trinh, Nguyễn Đức Vận (1989), *Bài tập hóa học tổng hợp*, NXB Giáo dục.
22. Lê Văn Dũng (2000), *Phá vỡ chướng ngại nhận thức để nâng cao khả năng thông hiểu kiến thức hóa học*, Nghiên cứu giáo dục.
23. Lê Văn Dũng (2001), *Bồi dưỡng năng lực suy luận logic cho học sinh qua giảng dạy hóa học*, Nghiên cứu giáo dục.
24. Trần Quốc Đắc (2007), *Hướng dẫn thí nghiệm hóa học 11*, NXB Giáo dục.
25. Lê Văn Đăng (2005), *Chuyên đề một số hợp chất thiên nhiên*, NXB Đại học Quốc gia Tp.HCM.
26. Geoffrey Petty, *Dạy học ngày nay*, NXB Stanley Thomes.
27. Cao Cự Giác (2004), *Bài tập lý thuyết và thực nghiệm hóa học tập 2*, NXB Giáo dục.
28. Cao Cự Giác (2008), *Thiết kế bài giảng hóa học 12 nâng cao tập 1*, NXB Hà Nội.

29. Lê Thanh Hải (2009), *Hướng dẫn sử dụng hiệu quả sách giáo khoa hóa 12 nâng cao tập 1*, NXB Trẻ.
30. Đỗ Tất Hiển, Trần Quốc Sơn (1991), *Hóa học 11*, NXB Giáo dục.
31. Hội Hóa học Việt Nam, *Hóa học và ứng dụng từ năm 2006 đến năm 2008*.
32. Hội Hóa học Việt Nam, *Hóa học ngày nay số 7, 13, 14, 15, 18, 20, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42*.
33. Hội Hóa học Việt Nam (1997), *Những vấn đề cần bồi dưỡng cho học sinh đội tuyển thi olympic hóa học quốc tế*.
34. Hội Hóa học Việt Nam, *Olympic hóa học Việt Nam và quốc tế tập I, II, III, IV, V (2000, 2002)*, NXB Giáo dục.
35. Lê Văn Hồng (2003), *Thực hành hóa học 12 (dùng cho lớp chuyên)*, NXB Giáo dục.
36. Trần Thành Huế (1997), *Tuyển tập các bài toán hóa học nâng cao*, NXB Trẻ.
37. Trần Thành Huế, Nguyễn Văn Tông, Nguyễn Đức Vận, Nguyễn Xuân Trường, Nguyễn Hữu Đình, Phùng Ngọc Trác (1999), *Tuyển tập các bài tập hóa học nâng cao*, NXB Trẻ.
38. Nguyễn Thanh Khuyến (1998), *Phương pháp giải toán hóa học hữu cơ*, NXB Trẻ.
39. Lecner I.I (1997), *Dạy học nêu vấn đề*, NXB Giáo dục.
40. Đặng Thị Oanh, Nguyễn Thị Sửu (2006), *Phương pháp dạy học các chương mục quan trọng trong chương trình sách giáo khoa hóa học phổ thông*, Hà Nội.
41. A.T.Pilipenko, V.I.Pochinoc, I.P.Xeređa, P.D.Sepchenco (1984), *Sổ tay hóa học sơ cấp*, NXB Đại học và Trung cấp chuyên nghiệp, Hà Nội.
42. Procofiiep (chủ biên) (1990), *Từ điển bách khoa nhà hóa học trẻ tuổi*, NXB Giáo dục.
43. Nguyễn Ngọc Quang (1982), *Phương pháp giảng và lý luận về bài toán hóa học*, NXB Giáo dục.
44. Đỗ Đình Răng, Đặng Đình Bạch, Nguyễn Thị Thanh Phong (2006), *Hóa học*

hữu cơ 2, NXB Giáo dục.

45. Đỗ Đình Răng, Đặng Đình Bạch, Lê Thị Anh Đào, Nguyễn Mạnh Hà, Nguyễn Thị Thanh Phong (2006), *Hóa học hữu cơ 3*, NXB Giáo dục.
46. Robert J.M, Debra J.P, Jane E.P (2005), *Các phương pháp dạy học hiệu quả*, NXB Giáo dục.
47. Sở Giáo dục và Đào tạo thành phố Hồ Chí Minh, *Tuyển tập đề thi Olympic 30 tháng 4 lần 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 (từ năm 1999 đến năm 2008)*, NXB Giáo dục.
48. Trần Quốc Sơn (2008), *Tài liệu giáo khoa chuyên hóa học 11, 12* tập 1, NXB Giáo dục.
49. Trần Quốc Sơn (1977, 1979), *Cơ sở lý thuyết hóa hữu cơ* tập 1, 2, NXB Giáo dục.
50. Trần Quốc Sơn (1989), *Giáo trình cơ sở lý thuyết hóa học hữu cơ*, NXB Giáo dục.
51. Nguyễn Trọng Thọ (2000), *Hóa hữu cơ phần 2*, NXB Giáo dục.
52. Đỗ Ngọc Thống, “Bồi dưỡng nhân tài nhìn từ một số nước phát triển”, *Dạy và học ngày nay*, (9), tr.10–17.
53. Ngô Thị Thuận (2008), *Hóa học hữu cơ* tập 2, NXB Khoa học và Kỹ thuật.
54. Lê Trọng Tín (2000), *Phương pháp dạy học môn hóa học ở trường phổ thông trung học*, NXB Giáo dục.
55. Thái Doãn Tĩnh (2006), *Bài tập cơ sở hóa học hữu cơ* tập 2,3, NXB Khoa học và Kỹ thuật.
56. Thái Doãn Tĩnh (2008), *Cơ chế và phản ứng hóa học hữu cơ* tập 1, 2, 3, NXB Khoa học và Kỹ thuật.
57. Nguyễn Văn Tòng (1995), *Bài tập hóa hữu cơ*, NXB ĐHQG Hà Nội.
58. Lê Xuân Trọng, Nguyễn Hữu Đình (2002), *Bài tập nâng cao hóa học 12* tập 1, NXB Giáo dục.
59. Lê Xuân Trọng, *Sách giáo viên hóa học 11 nâng cao*, NXB Giáo dục.

60. Lê Xuân Trọng, *Sách giáo viên hóa học 12 nâng cao*, NXB Giáo dục.
61. Lê Xuân Trọng, Nguyễn Xuân Trường, *Tài liệu bồi dưỡng giáo viên thực hiện chương trình, sách giáo khoa lớp 10 môn Hóa học*, NXB Giáo dục.
62. Lê Xuân Trọng, Nguyễn Xuân Trường, *Tài liệu bồi dưỡng giáo viên thực hiện chương trình, sách giáo khoa lớp 11 môn Hóa học*, NXB Giáo dục.
63. Thế Trường (2004), *Hóa học các câu chuyện lí thú*, NXB Giáo dục.
64. Nguyễn Xuân Trường (1992), *Bài tập hóa học thực nghiệm định lượng*, Nghiên cứu giáo dục.
65. Nguyễn Xuân Trường (1998), *Bài tập hóa học phổ thông*, NXB ĐHQG Hà Nội.
66. Trường Đại học Sư phạm Hà Nội (2007), *Tài liệu hội thảo về đào tạo giáo viên và phương pháp dạy học hiện đại*, Viện nghiên cứu sư phạm.
67. Vũ Anh Tuấn (2008), *Hướng dẫn thực hiện chương trình, sách giáo khoa lớp 12 môn Hóa học*, NXB Giáo dục.
68. Vũ Anh Tuấn (2004), *Xây dựng hệ thống bài tập hóa học nhằm rèn luyện tư duy trong việc bồi dưỡng học sinh giỏi hóa học ở trường THPT*, luận án tiến sĩ khoa học giáo dục, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội.
69. Viện khoa học giáo dục Việt Nam (1994), *Quan niệm và xu thế phát triển phương pháp dạy học trên thế giới*, Hà Nội.
70. Viện khoa học giáo dục Việt Nam (1999), *Một số vấn đề về phương pháp giảng dạy*, Hà Nội.
71. Đào Hữu Vinh, Từ Vọng Nghi, Đỗ Hữu Tài, Nguyễn Thị Minh Tâm (1996), *121 bài tập hóa học dùng bồi dưỡng học sinh giỏi hóa lớp 10, 11, 12 tập 1, 2*, NXB Đồng Nai.

Tiếng Anh

72. 29th International chemistry olympiad preparatory problems, Canada, 1997.
73. 30th International chemistry olympiad preparatory problems, Australia, 1998.
74. 31th International chemistry olympiad preparatory problems, Thailand, 1999.
75. 32th International chemistry olympiad preparatory problems, Denmark, 2000.

- 76.** 33th International chemistry olympiad preparatory problems, Indian, 2001.
- 77.** 34th International chemistry olympiad preparatory problems, Holland, 2002.
- 78.** 35th International chemistry olympiad preparatory problems, Greece, 2003.
- 79.** 36th International chemistry olympiad preparatory problems, Germany, 2004.
- 80.** 37th International chemistry olympiad preparatory problems, Taiwan, 2005.
- 81.** 38th International chemistry olympiad preparatory problems, Korea, 2006.
- 82.** 39th International chemistry olympiad preparatory problems, Russia, 2007.
- 83.** 40th International chemistry olympiad preparatory problems, Hungary, 2008.
- 84.** 41th International chemistry olympiad preparatory problems, England, 2009.

PHỤ LỤC 1: CÁC ĐỀ KIỂM TRA THỰC NGHIỆM
ĐỀ 1: THỜI GIAN 90 PHÚT
NỘI DUNG: CẤU HÌNH, CẤU DẠNG, ĐỒNG PHÂN, HIỆU ỨNG

Bài 1. Viết công thức phối cảnh và công thức Fisor của các hợp chất sau:

- a) Axit 2R, 3S-2,3-đibrom succinic.
- b) 3R, 4R-xetopentozơ $[\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_2\text{COCH}_2\text{OH}]$.

Các hợp chất trên có tính quang hoạt không? Viết đồng phân đối quang tương ứng (nếu có).

Bài 2. Viết công thức các đồng phân quang học và cho biết số đồng phân của mỗi chất sau đây:

- a) $\text{HOOC}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{COOH}$.
- b) $\text{CH}_3-(\text{CHBr})_3-\text{CH}_3$.
- c) $\text{CH}_3-(\text{CHOH})_3-\text{COOH}$.
- d) $\text{CH}_3-(\text{CHCl})_4-\text{CH}_3$.

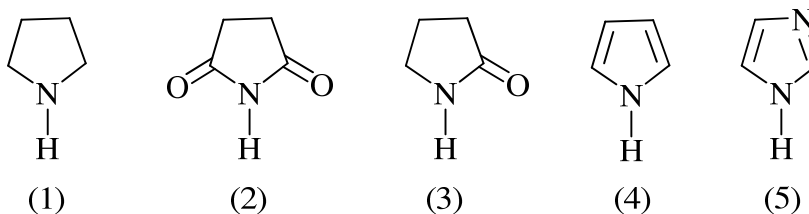
Viết công thức các đồng phân đó bằng công thức Fisor.

Bài 3. Cho hợp chất 4,6-đicloheptan-2-ol.

a) Hợp chất trên có bao nhiêu đồng phân quang học? Hãy liệt kê bằng cách dùng các chữ *R*, *S*.

b) Dùng công thức phối cảnh để biểu diễn một đồng phân trong số các đồng phân đó, có ghi kí hiệu *R*, *S* vào cacbon bất đối.

Bài 4. Sắp xếp (có giải thích ngắn gọn) theo trình tự tăng dần tính axit của các hợp chất sau:



Bài 5.

a) Dựa vào các loại hiệu ứng hóa học, hãy cho biết sự định hướng trong các phản ứng thế $S_E (A)$ của phenol với tác nhân thế.

b) Giải thích sự định hướng tác nhân thế vào nhân benzen khi cho toluen tác dụng với HNO_3 , xúc tác anhidrit axetic.

c) Khi cho nitro benzen tác dụng với HNO_3 có H_2SO_4 đặc làm xúc tác, đun nóng. Hãy cho biết có những sản phẩm nào tạo thành? Sản phẩm nào là sản phẩm chính?

ĐỀ 2: THỜI GIAN 90 PHÚT
NỘI DUNG: HIDROCACBON, ANCOL, PHENOL

Bài 1. Có bốn hợp chất thơm C_6H_5-OH , C_6H_6 , $C_6H_5-CH_3$, $C_6H_5-NO_2$ với các tính chất sau:

Hóa chất	A	B	C	D
Nước Br_2	Không phản ứng	Có phản ứng	Không phản ứng	Không phản ứng
Br_2/Fe	Có phản ứng	Phản ứng ở $0^\circ C$ (không cần Fe)	Chỉ phản ứng khi đun nóng	Có phản ứng
HNO_3/H_2SO_4	Có phản ứng	Phản ứng với cả HNO_3 loãng	Chỉ phản ứng khi đun nóng	Có phản ứng không cần H_2SO_4

a) Xác định kí hiệu A, B, C, D cho mỗi chất.

b) Hãy sắp xếp các chất theo thứ tự tăng dần về khả năng tham gia phản ứng thế ở vòng benzen. Từ đó giải thích ảnh hưởng của các nhóm thế đến khả năng đó.

Bài 2.

a) Trong hỗn hợp etanol và phenol có mấy loại liên kết hiđro? Loại nào bền nhất? Giải thích.

b) Giải thích vì sao khi cho etanol vào nước thì thể tích hỗn hợp (dung dịch) thu được lại giảm so với tổng thể tích hai chất ban đầu.

Bài 3. Cho phản ứng của 2-brombutan trong KOH/C_2H_5OH .

a) Viết công thức cấu tạo của anken thu được.

- b)** Chọn sản phẩm chính, sản phẩm phụ và giải thích.
- c)** Khi tách HX, hãy cho biết thứ tự ưu tiên tách nguyên tử H trong phân tử ankyhalogenua.
- d)** Cho biết sản phẩm theo qui tắc Zaixep và sản phẩm theo qui tắc Hopman trong phản ứng trên.
- e)** Nếu thay C_2H_5OH bằng $(CH_3)_2COH$ thì phần trăm tương đối sản phẩm theo qui tắc Zaixep và theo qui tắc Hopman thay đổi như thế nào?

Bài 4. Khi cho clo tác dụng với isopentan có chiếu sáng thu được hỗn hợp các sản phẩm sau: 30% 1-clo-2-metylbutan; 15% 1-clo-3-metylbutan; 33% 2-clo-3-metylbutan và 22% 2-clo-2-metylbutan.

a) Viết phương trình phản ứng tạo ra các sản phẩm trên và cơ chế của từng phản ứng. Cho biết sản phẩm nào dễ hình thành hơn? Giải thích.

b) Tính khả năng phản ứng tương đối của các nguyên tử hiđro ở nguyên tử cacbon bậc I, bậc II và bậc III trong các phản ứng trên.

Bài 5. Linalol là một chất quang hoạt có công thức phân tử $C_{10}H_{18}O$, nhiệt độ sôi ($t_s = 198 \div 199^\circ C$). Dạng quay trái có trong tinh dầu hoa hồng, dạng quay phải có trong tinh dầu hoa cam. Linalol thể hiện tính chất của ancol bậc III khi tác dụng với thuốc thử Lucas.

- a)** Xác định cấu trúc của linalol biết:
- Linalol cộng được với 2 phân tử Br_2 .
 - Khi oxi hóa linalol bằng $KMnO_4$ sản phẩm thu được gồm axit levulic $CH_3COCH_2CH_2COOH$, axeton, andehit fomic và khí CO_2 .
 - Hiđro hóa linalol, sau đó dehidrat hóa và cuối cùng ozon phân anken tạo ra nhiều sản phẩm trong đó có metyl isohexylxeton.
- b)** Geraniol là một đồng phân của linalol. Trong môi trường axit, linalol dễ dàng đồng phân hóa thành geraniol, viết phương trình phản ứng xảy ra.

ĐỀ 3: THỜI GIAN 90 PHÚT
NỘI DUNG: ANCOL, PHENOL

Bài 1. A, B, C, D là bốn ancol đồng phân có cùng CTPT $C_4H_{10}O$. Tiến hành oxi hóa thì A, B đều cho axit, C cho xeton còn D không bị oxi hóa. Sau khi loại nước và ozon phân A cho axeton còn B cho axit propionic. Hãy xác định công thức cấu tạo của A, B, C, D.

Bài 2. Từ tinh dầu bạc hà, người ta chiết được mentol có chứa 76,92% cacbon; 12,82% hiđro và 10,26% oxi về khối lượng. Mentol có phân tử khối bằng 156 đvC. Mentol còn được điều chế từ *m*-crezol bằng cách cho *m*-crezol tác dụng với ancol isopropylic (xúc tác H_2SO_4), rồi hiđro hóa sản phẩm (có xúc tác) thu được mentol có mạch cacbon đối xứng.

- a) Xác định công thức phân tử và viết công thức cấu tạo của mentol.
- b) Viết công thức các đồng phân *cis/trans* của mentol.
- c) Đun nóng mentol với H_2SO_4 đặc thu được hai chất đồng phân. Viết công thức cấu tạo của hai chất đó và viết cơ chế phản ứng.

Bài 3.

a) Một ankadien có công thức phân tử C_6H_{10} sau khi ozon hóa rồi thủy phân thủy phân ozonit tạo thành đã thu được một trong các sản phẩm là anđehit succinic ($HOC-CH_2-CH_2-CHO$). Hãy cho biết công thức cấu tạo ban đầu của ankadien.

b) Hai hidrocarbon A, B đều làm mất màu dung dịch nước brom và đều có khả năng tác dụng với ozon. Khi thủy phân các ozonit của chúng thấy từ 1 mol ozonit của A thu được 1 mol $CH_3-CO-CHO$ và 2 mol $HCHO$; từ 1 mol ozonit của B cho 1 mol $HOC-CHO$ và 2 mol $HCHO$. Xác định công thức cấu tạo của A và B. Viết phương trình phản ứng xảy ra.

Bài 4. Hợp chất A ($C_7H_{14}O_2$) phản ứng được với anhidrit axetic tạo thành hợp chất B ($C_7H_{13}O(OCOCH_3)$); A không phản ứng với phenyl hidrazin. Khi chế hóa A bằng chì tetraxetat, thu được hợp chất C ($C_7H_{12}O_2$). C phản ứng với hidroxylamin tạo thành $C_7H_{12}(=N-OH)_2$; C khử được dung dịch Felling và khi chế hóa bằng NaOI thì 1 mol C phản ứng với 4 mol tác nhân tạo thành iodoform và muối của axit adipic. Hãy lí giải ngắn gọn các hiện tượng quan sát thấy ở trên và đưa ra kết luận về công thức cấu tạo của C và A.

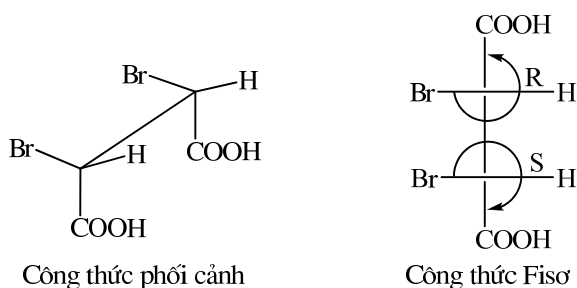
PHỤ LỤC 2: HƯỚNG DẪN CHẤM ĐỀ KIỂM TRA
ĐỀ 1: THỜI GIAN 90 PHÚT
NỘI DUNG: CẤU HÌNH, CẤU DẠNG, ĐỒNG PHÂN, HIỆU ỨNG

Bài 1. (1,5 điểm)

a) Axit 2R, 3S-2,3-đibrom succinic.

0,5 điểm

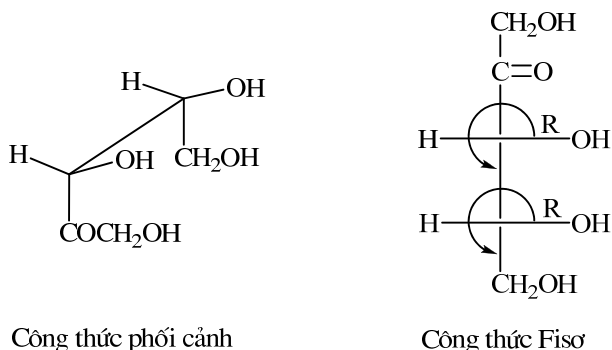
CTPT $\text{HOOC-CHBr-CHBr-COOH} \Rightarrow$ có hai nguyên tử C^* .



b) 3R, 4R-xetopentozơ

0,5 điểm

CTPT $[\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_2\text{COCH}_2\text{OH}] \Rightarrow$ có hai nguyên tử C^* .



Tính quang hoạt của các hợp chất:

- Trường hợp axit 2R, 3S-2,3-đibrom succinic do có 2C^* giống nhau nên có ĐP meso nên không có tính quang hoạt.

0,25 điểm

- Trường hợp 3R, 4R-xetopentozơ do có 2C^* khác nhau nên có hai cặp biến thể raxemic nên có tính quang hoạt.

0,25 điểm

Bài 2. (2,0 điểm)

a) Hợp chất $\text{HOOC-CHOH-CHOH-COOH}$

0,5 điểm

Có hai nguyên tử C^* , tuy nhiên hai nguyên tử này giống nhau nên chỉ có 3

ĐPLT gồm một cặp đối quang; một ĐP meso và một biến thể raxemic.

b) Hợp chất $\text{CH}_3-(\text{CHBr})_3-\text{CH}_3$ 0,5 điểm

Có ba nguyên tử C^* nhưng có hai nguyên tử giống nhau nên có 4 ĐPLT gồm một cặp đối quang; một biến thể raxemic và hai ĐP meso.

c) Hợp chất $\text{CH}_3-(\text{CHOH})_3-\text{COOH}$ 0,5 điểm

Có ba nguyên tử C^* nên số ĐPLT là 8 gồm bốn cặp đối quang và 4 biến thể raxemic.

d) Hợp chất $\text{CH}_3-(\text{CHCl})_4-\text{CH}_3$ 0,5 điểm

Có bốn nguyên tử C^* nhưng được chia làm hai loại C^* nên số ĐPLT là 6 gồm bốn cặp đối quang; bốn biến thể raxemic và hai ĐP meso.

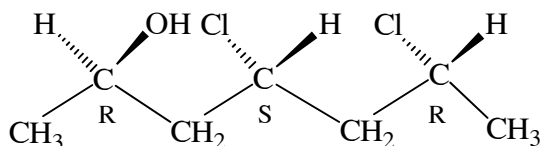
Bài 3. (1,5 điểm)

a) Hợp chất 4,6-dicloheptan-2-ol 0,75 điểm

Có ba nguyên tử C^* nên có $2^3 = 8$ ĐPLT. Các ĐP trên gồm:

RRR; RRS; RSR; SRR
SSS; SSR; SRS; RSS

b) Công thức của ĐP RSR là 0,75 điểm



Bài 4. (2,0 điểm) Sắp xếp tính axit

- Các nhóm liên kết làm cho liên kết N-H kém bền, dễ bị cắt đứt thì H trở nên linh động, tính axit càng mạnh.

- Nhóm C=O gây HU' -C; càng nhiều nhóm C=O thì HU' -C càng mạnh.

- Vòng không no có nhiều liên kết π gây HU' -C càng mạnh. Vòng no gây HU' +I.

- Thứ tự tính axit như sau:

+ Tính axit của (1) yếu nhất vì vòng no gây HU' +I làm cho liên kết N-H kém phân cực. 0,5 điểm

+ Nhóm C=O trong chất (3) gây HU' -C, cặp electron tự do trên N cũng tham

gia vào hệ liên hợp này nên độ phân cực của N–H tăng so với (1). Chất (2) có 2 nhóm C=O nên gây HU' –C mạnh hơn làm cho tính axit (2) mạnh hơn (3).

0,5 điểm

+ Chất (4) có 2 liên kết π nên khả năng tạo HU' –C với N mạnh hơn (3).

+ Chất (5), ngoài tạo được HU' –C thì nguyên tử N mới còn tạo được HU' –I nên tính bazơ (5) mạnh hơn (4).

0,5 điểm

+ Chất (2) có HU' –C của 2 nhóm C=O nên tính axit mạnh nhất.

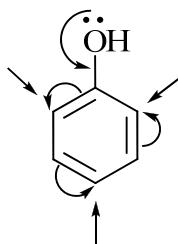
Thứ tự tăng dần tính axit như sau: (1), (3), (4), (5), (2).

0,5 điểm

Bài 5. (3,0 điểm)

a) Sự định hướng trong PU' thể S_E (A) của phenol với tác nhân thế.

- Các loại HU' trong các hai hợp chất trên:

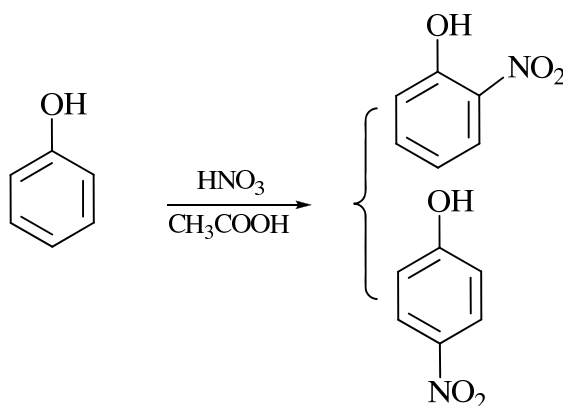


- Cặp electron tự do trên nguyên tử O của nhóm O–H gây HU' +C với vòng benzen, làm cho mật độ electron trên vòng benzen giàu hơn, PU' thể xảy ra dễ hơn, đặc biệt các vị trí *ortho* và *para*.

0,5 điểm

- Khi cho phenol tác dụng với HNO_3 , xúc tác CH_3COOH , chỉ thu được *o*-nitro phenol và *p*-nitro phenol.

0,5 điểm



b) Sự định hướng của nhóm thế khi cho toluen tác dụng với HNO_3

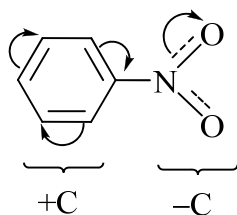
- Nhóm CH_3- gây HU' +H đến vòng benzen làm tăng mật độ electron ở trên vòng benzen tại các vị trí *ortho* và *para*, vị trí *meta* ít electron. Tác nhân thế dễ tấn công vào vòng benzen tại vị trí *ortho* và *para*. **0,75 điểm**

- Phần trăm sản phẩm *ortho*, *para*, *meta* lần lượt là 63%, 34%, 3%.

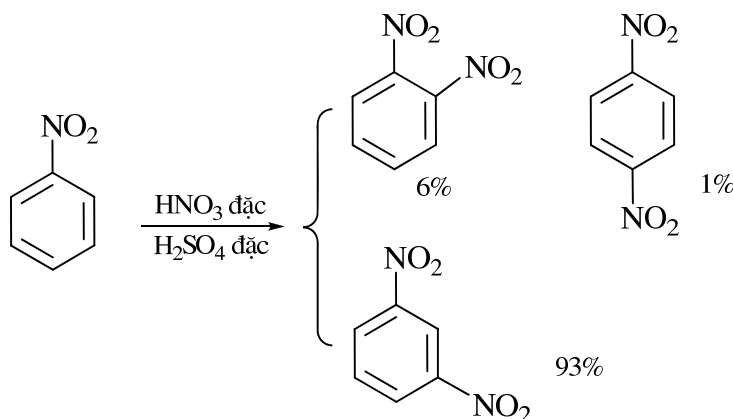
c) Các sản phẩm tạo thành

- Các loại HU' trong phân tử nitro benzen:

0,5 điểm



- Nhóm $-\text{NO}_2$ gây HU' $-\text{C}$ nên hút electron từ vòng benzen về nhóm $-\text{NO}_2$, mật độ electron trên vòng benzen giảm, khả năng tham gia PU' thế khó sẽ khó hơn. PU' chủ yếu xảy ra ở vị trí *meta*. **0,75 điểm**



ĐỀ 2: THỜI GIAN 90 PHÚT
NỘI DUNG: HIĐROCACBON, ANCOL, PHENOL

Bài 1. (1,5 điểm)

a) Công thức các chất A là C_6H_6 ; B là C_6H_5OH ; C là $C_6H_5NO_2$; D là $C_6H_5CH_3$.

0,75 điểm

b) PU' thể nguyên tử H ở vòng benzen theo cơ chế thể electrophin, tức là tương tác giữa hệ electron π của vòng benzen với tác nhân mang điện tích dương nên mật độ electron trong vòng benzen càng lớn thì PU' càng dễ dàng. Do đó thứ tự tăng dần khả năng tham gia PU' thể ở vòng benzen là $C_6H_5-NO_2 < C_6H_6 < C_6H_5-CH_3 < C_6H_5-OH$.

0,75 điểm

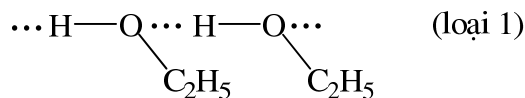
Bài 2. (2,0 điểm)

a) Số lượng liên kết hiđro

- Trong hỗn hợp etanol và phenol có 4 loại liên kết hiđro:

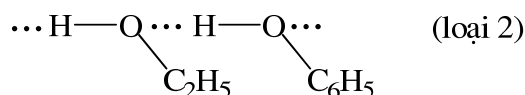
+ Liên kết hiđro giữa etanol-etanol:

0,25 điểm



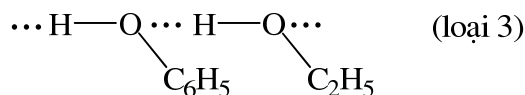
+ Liên kết hiđro giữa etanol-phenol:

0,25 điểm



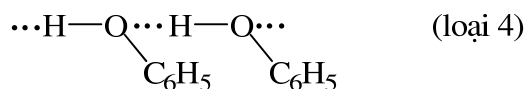
+ Liên kết hiđro giữa phenol-etanol:

0,25 điểm



+ Liên kết hiđro giữa phenol-phenol:

0,25 điểm



- Liên kết hiđro bền nhất: Liên kết hiđro giữa etanol-phenol (loại 2) bền nhất.

0,25 điểm

- Giải thích:

+ Gốc C_2H_5- gây HU' +I mạnh hơn C_6H_5- nên điện tích âm tập trung trên O trong phân tử C_2H_5OH nhiều nhất.

+ Gốc C_6H_5- gây HU' -C nên điện tích dương tập trung trên H (nhóm -OH) trong phân tử C_6H_5OH nhiều nhất.

+ Bản chất liên kết hydro là lực hút tĩnh điện nên liên kết hydro giữa etanol-phenol bền nhất.

0,25 điểm

b) Thể tích giảm

0,25 điểm

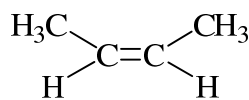
Giải thích: Khi cho ancol vào nước thì thể tích dung dịch thu được giảm so với tổng thể tích hai chất ban đầu. Vì ancol với nước tạo được thêm hai loại liên kết hydro nữa giữa ancol với nước. Các loại liên kết hydro này bền chặt hơn, giúp kéo các phân tử nước và ancol lại gần nhau hơn. Do đó, thể tích giảm so với tổng thể tích ban đầu.

0,25 điểm

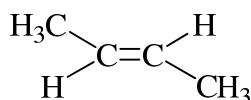
Bài 3. (2,5 điểm)

a) CTCT anken :

0,5 điểm



Y: *cis*



Z: *trans*

b) Sản phẩm chính, sản phẩm phụ:

0,5 điểm

Sản phẩm chính ưu tiên tạo ra anken có độ bền lớn hơn (C_{sp^2} ở nối đôi liên kết với nhiều nhóm R đẩy electron). Vậy X là sản phẩm phụ bởi có 1 gốc R (C_2H_5-) và kém bền Y, Z (có 2 nhóm CH_3-); Z là sản phẩm chính vì dạng *trans* bền hơn dạng *cis* do hai nhóm CH_3- ở xa nhau nên ổn định hơn (tương tác đẩy electron kém hơn).

c) Thứ tự ưu tiên các sản phẩm:

0,5 điểm

- Sản phẩm tách ứng với nguyên tử H liên kết với C bậc III > bậc II > bậc I.
- Quy tắc Zaixep: Trong PU' tách HX, nguyên tử X bị tách cùng nguyên tử H ở cacbon kế cận bậc cao (hay ít nguyên tử H nhất).

d) Sản phẩm theo Zaixep và theo Hopman 0,5 điểm

- Sản phẩm có nhiều nhóm thế Y, Z là sản phẩm Zaixep.
- Sản phẩm có ít nhóm thế X là sản phẩm Hopman.

e) Sự thay đổi phần trăm các sản phẩm 0,5 điểm

Nếu thay C_2H_5OH bằng $(CH_3)_2COH$ thì phần trăm của but-1-en tăng do sự án ngữ không gian của nhóm $(CH_3)_2CO^-$ đã làm cho nó gặp khó khăn khi tấn công vào vị trí H ở C bậc II. Kết quả là TĐPU' tạo Y, Z chậm lại và H ở C bậc I có ưu thế bị tách do ít bị ngăn cản, phần trăm của X tăng lên.

Bài 4. (2,0 điểm)

a) Các PU' trên xảy ra theo cơ chế thế gốc (S_R) 0,25 điểm

- PU' xảy ra dễ nhất ở nguyên tử cacbon bậc III. **0,25 điểm**
- Để tính KNPU' tương đối với các nguyên tử cacbon từng bậc cần tính số nguyên tử bị thay thế ở các bậc cacbon đó.

- Sản phẩm dễ hình thành là 2-clo-2-metylbutan. **0,25 điểm**

b) KNPU' tương đối của các nguyên tử hidro.

Đối với cacbon bậc I có hai hợp chất chứa nguyên tử hidro ở cacbon bậc I bị thay thế là chất 1-clo-2-metylbutan và 1-clo-3-metylbutan. Số cacbon bậc I trong mỗi chất là 9 nên KNPU' tương đối của nguyên tử cacbon bậc I là $(30 + 15) : 9 = 5$

0,5 điểm

Tương tự, đối với cacbon bậc II, số nguyên tử hidro bị thay thế là 2 nên KNPU' tương đối của nguyên tử cacbon bậc II là $33 : 2 = 16,5$. Nguyên tử hidro ở cacbon bậc III là 1 nên KNPU' tương đối của nguyên tử cacbon bậc III là $22 : 1 = 22$.

0,5 điểm

Vậy KNPU' tương đối của các nguyên tử hidro ở cacbon bậc I, bậc II, bậc III lần lượt là $5 : 16,5 : 22$ hay $1 : 3,3 : 4,4$. Do đó, KNPU' thế xảy ra dễ nhất ở nguyên tử cacbon bậc III.

0,25 điểm

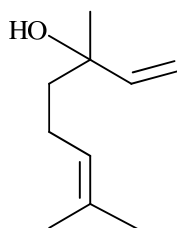
Bài 5. (2,0 điểm)

a) CTCT linalol: $C_{10}H_{18}O$ có $k = 2$.

- Linalol cộng được 2 phân tử Br_2 nên linalol là hợp chất mạch hở, có 2 liên kết π . Khi oxi hóa thu được axit levulic, axeton, andehit fomic và khí CO_2 nên linalol có cấu tạo dạng $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ **0,5 điểm**

- Hidro hóa linalol, sau đó dehidrat hóa và cuối cùng ozon phân anken tạo ra nhiều sản phẩm trong đó có metyl isohexylxeton. Đây là PP xác định vị trí của nhóm ancol bậc III. Nên cấu tạo viết lại như sau: $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ **0,5 điểm**

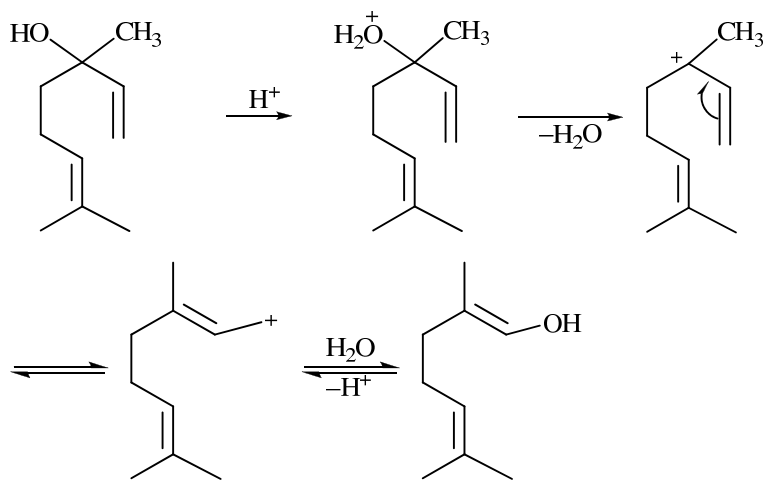
Vậy CTCT của linalol là:



0,25 điểm

b) Công thức geraniol:

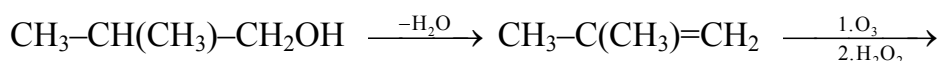
0,75 điểm



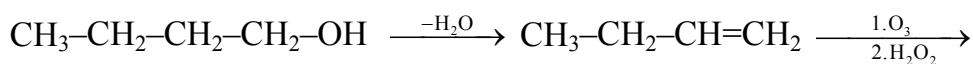
ĐỀ 3: THỜI GIAN 90 PHÚT
NỘI DUNG: ANCOL, PHENOL

Bài 1. (2,5 điểm)

- Oxi hóa ancol cho axit thì ancol đó là ancol bậc I (qua trung gian andehit).
- C là ancol bậc II có công thức $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH(OH)--CH}_3$. **0,5 điểm**
- D không bị oxi hóa nên là ancol bậc III, công thức $\text{CH}_3\text{--C(OH)(CH}_3\text{)--CH}_3$. **0,5 điểm**
- Loại nước ancol sẽ thu được anken, ozon hóa rồi thủy phân sẽ được xeton hoặc andehit, trong môi trường axit oxi hóa andehit thành axit. **0,25 điểm**
- Khi ozon phân cho xeton chứng tỏ trong phân tử có nguyên tử cacbon bậc II. Vậy A là 2-metylpropan-1-ol. Còn B sẽ butan-1-ol. **0,75 điểm**
- PU' ozon phân A:

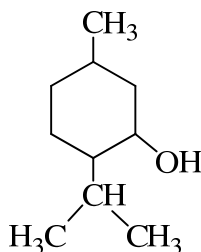


- PU' ozon phân B:

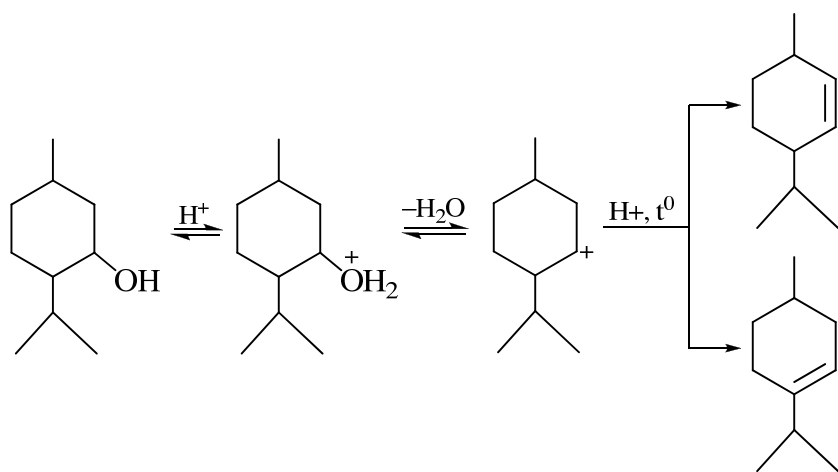


Bài 2. (2,5 điểm)

- CTPT của mentol là $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$. **0,5 điểm**
- CTCT của mentol là: **0,5 điểm**



- Hai chất thu được khi cho mentol tác dụng với H_2SO_4 đặc: **1,5 điểm**



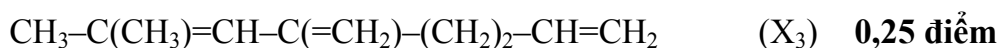
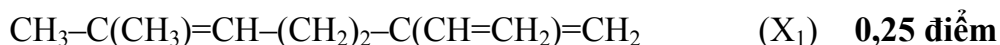
Bài 3. (2,5 điểm)

- Ta thấy X có ba liên kết π , theo các sản phẩm ozon phân ta thấy X có cấu tạo mạch hở và tạo được 2 mol andehit fomic nên X có hai nhóm $\text{CH}_2=\text{C}$.

- $M_X = 272$ đvC nên số mol X bằng 0,01 mol. Hidrat hóa hoàn toàn chất X rồi lấy sản phẩm cho tác dụng với I_2/NaOH thu được kết tủa vàng ứng với công thức CHI_3 với số mol = 0,04 mol. Vậy sản phẩm hidrat hóa X phải có chứa 2 nhóm $\text{CH}_3-\text{CHOH}-$.

0,5 điểm

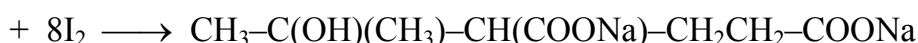
- Ứng với các tính chất trên X có thể có ba CTCT sau:



- CTCT phù hợp với X là công thức của X_2 . **0, 5 điểm**



- Các phương trình xảy ra:



0,75 điểm

Bài 4. (2,5 điểm)

- A không PU' với phenyl hidrazin chứng tỏ A không có nhóm cacbonyl. A PU'

với $(\text{CH}_3\text{COO})_4\text{Pb}$ nên A có hai nhóm $-\text{OH}$ liên kết với hai nguyên tử cacbon liên tiếp nhau. **0,5 điểm**

- A PU' với anhidrit axetic tạo thành hợp chất $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}(\text{OCOCH}_3)$, chứng tỏ A có một nhóm $-\text{OH}$ được este hóa, nên trong hai nhóm $-\text{OH}$, phải có một nhóm $-\text{OH}$ bậc III. **0,5 điểm**

- C PU' với thuốc thử Felling và có PU' iodoform nên C có một nhóm $-\text{COCH}_3$ và một nhóm $-\text{CHO}$. **0,5 điểm**

- Sự tạo thành muối của axit adipic chứng tỏ C có mạch cacbon không phân nhánh. CTCT của C là $\text{CH}_3-\text{CO}-[\text{CH}_2]_4-\text{CHO}$. **0,5 điểm**

- CTCT của A là (hai nhóm $-\text{OH}$ ở vị trí *cis*):



0,5 điểm

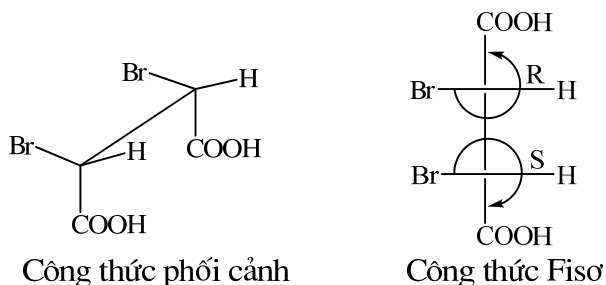
PHỤ LỤC 3: HƯỚNG DẪN GIẢI VÀ ĐÁP SỐ BÀI TẬP

2.1.1. Chuyên đề 1: Cấu hình, cấu dạng của hợp chất hữu cơ

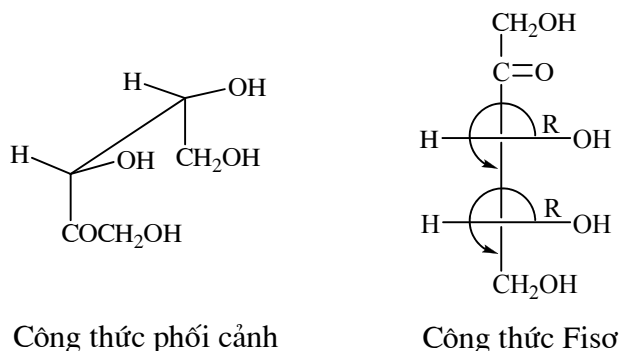
2.1.1.1. Viết các công thức biểu diễn cấu trúc không gian

Bài 1.

a) Axit 2R, 3S-2,3-đibrom succinic có CTPT $\text{HOOC}-\text{CHBr}-\text{CHBr}-\text{COOH} \Rightarrow$ có hai nguyên tử C^* .



b) 3R, 4R-xetopentozơ $[\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_2\text{COCH}_2\text{OH}] \Rightarrow$ có hai nguyên tử C^* .



c) Tính quang hoạt của các hợp chất

- Trường hợp axit 2R, 3S-2,3-đibrom succinic do có 2C^* giống nhau nên có ĐP meso nên không có tính quang hoạt.

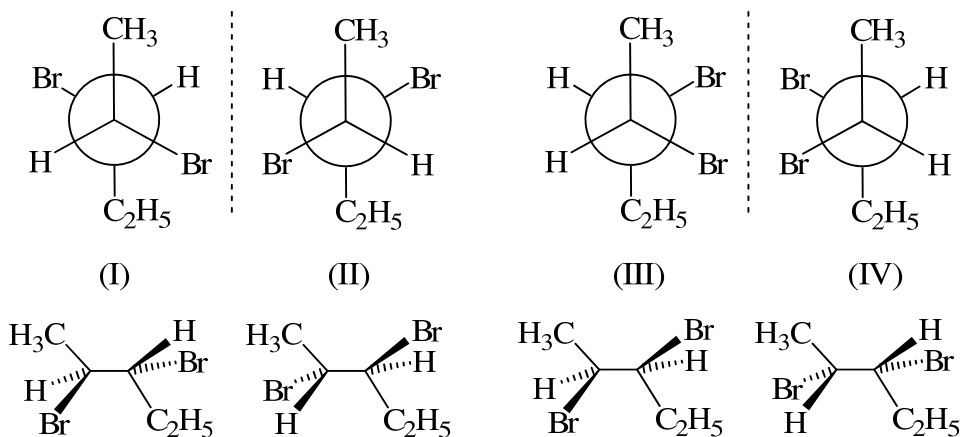
- Trường hợp 3R, 4R-xetopentozơ do có 2C^* khác nhau nên có hai cặp biến thể raxemic nên có tính quang hoạt.

Bài 2.

- Cần xác định hợp chất 2,3-đibrompentan có bao nhiêu nguyên tử C^* . Đối với hợp chất này ta xác định được có 2 nguyên tử C^* .

- Khi xem xét mối quan hệ giữa các loại ĐPQH cần nắm vững kiến thức về các loại ĐPQH và mối quan hệ giữa chúng.

- Các loại ĐPQH:



- (I) và (II); (III) và (IV) là các đối quang. (I) và (III); (I) và (IV); (II) và (III); (II) và (IV) là các ĐPQH không đối quang (hay ĐP địa).

2.1.1.2. Các loại cấu dạng, độ bền cấu dạng

Bài 3.

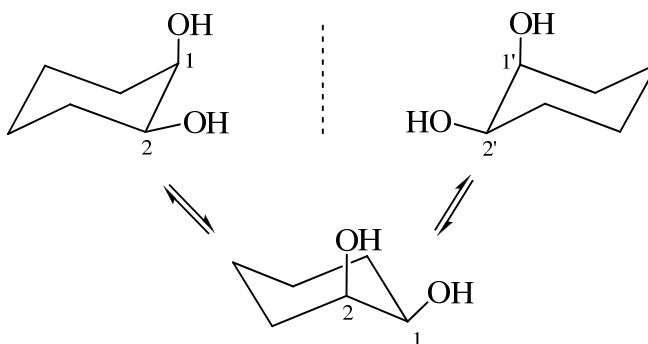
- (I): một trong các đối quang erythro; (II): một trong các đối quang threo.
- (III) Đối quang của (I); (IV) ĐP cấu dạng của (II); (V): ĐP cấu dạng của (I).

Bài 4.

a) Xiclohexan-1,2-điol có liên kết hidro nội phân tử nên loại trừ cấu dạng *a*, *a* (vì các nhóm -OH ở xa nhất). Vậy cấu dạng phù hợp là ba cấu dạng còn lại.

b) Xiclohexan-1,2-điol được tách từ hai đối quang.

- Cấu dạng dạng *cis* đều tìm thấy đối quang của nó.



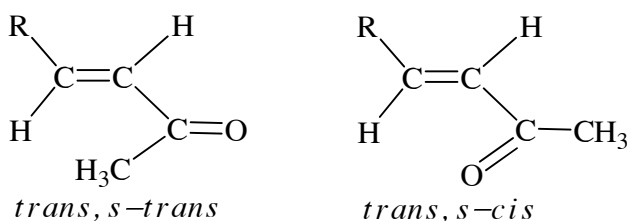
- Cân bằng cấu dạng cho phép bất cứ lúc nào chuyển đổi quang đã cho thành

ảnh gương của nó. Do đó dẫn xuất *cis*-1,2 không thể tách thành đối quang mà đó là dạng *meso*.

- Ngược lại, dẫn xuất *trans (e,e)*-1,2 có thể vẽ ảnh gương, đó là đối quang có thể tách được. Mặc dù tồn tại cân bằng cấu dạng nhưng ảnh của hai đối quang ấy không thể trùng khít lên nhau. Dẫn xuất *trans (e,e)* tồn tại ở hai dạng quang hoạt và có thể tách ra được. Đây là cấu dạng thuận lợi nhất về mặt không gian vì ở vị trí này các nhóm hiđroxi có thể tích tương đối lớn ở xa nhau nhất và xa các phần khác của vòng.

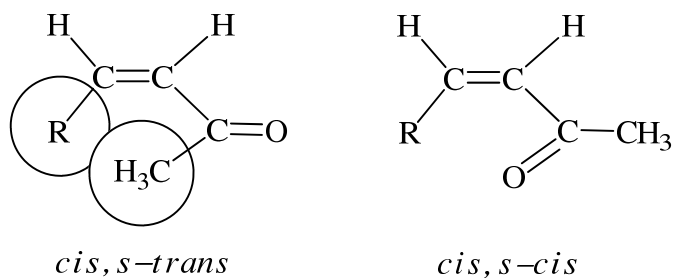
Bài 5.

a) Có hai cấu dạng:



Cấu dạng *s-trans* bền hơn nếu nó không bị ảnh hưởng của các yếu tố không gian. Do đó, xeton liên hợp như thế sẽ tồn tại ở dạng *trans, s-trans*.

b) Hai cấu dạng *cis*-ankyliđenaxeton, một dạng *s-trans* sẽ không thuận lợi về mặt không gian vì có HƯ kiểu “mezityl oxit”.



Vì vậy cấu dạng hợp lý với loại xeton này là *cis, s-cis*.

c) β -Metylankyliđenaxeton có thể tồn tại ở bốn cấu dạng là *trans, s-trans*; *cis, s-trans*; *trans, s-cis*; *cis, s-cis*. Cấu dạng *cis, s-trans* không thuận lợi vì có HƯ “mezityl oxit”. Ba cấu dạng còn lại không có HƯ không gian nhưng thuận lợi nhất vẫn là *s-trans*. Cấu dạng phù hợp là *trans, s-trans*.

d) α -Metylankyliđenaxeton có thể tồn tại ở bốn cấu dạng là *trans, s-trans*; *cis, s-trans*; *trans, s-cis*; *cis, s-cis*.

s-trans; *trans, s-cis*; *cis, s-cis*. Cấu dạng phù hợp là *trans, s-trans*.

e) Cấu dạng bền hơn sẽ là cấu dạng có cấu hình *trans*. Do đó, α -xeton không no thể hoàn toàn sẽ có cấu dạng *trans, s-cis*.

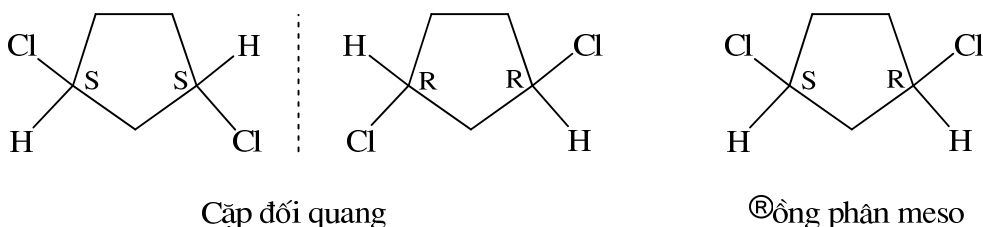
2.1.1.3. Bài tập tổng hợp (xem đĩa CD)

2.1.2. Chuyên đề 2: Đồng phân trong hợp chất hữu cơ

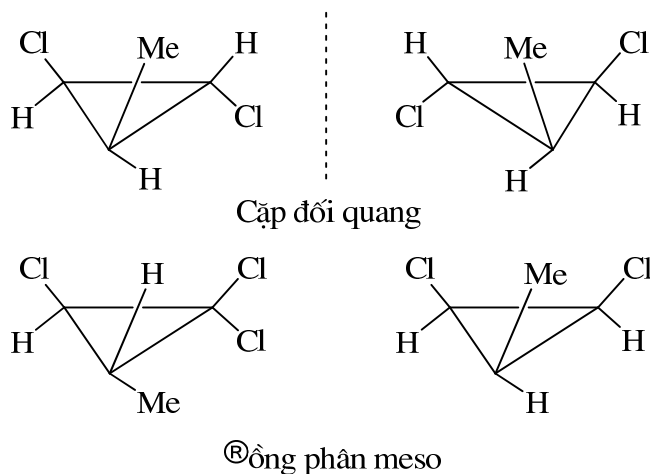
2.1.2.1. Xác định số đồng phân lập thể, viết cấu hình, gọi tên đồng phân

Bài 1.

a) Hợp chất 1,3-dicloxiclopentan có hai nguyên tử C^* , tuy nhiên hai nguyên tử này hoàn toàn giống nhau nên số lượng ĐPQH chỉ là 3.



b) Hợp chất 1,2-diclo-3-metylxiclopropan có ba nguyên tử C^* , nhưng trong đó có hai C^* giống nhau nên còn lại một cặp đối quang và hai ĐP meso.



Bài 2.

a) Hợp chất $HOOC-CHOH-CHOH-COOH$ có hai nguyên tử C^* , tuy nhiên hai nguyên tử này giống nhau nên chỉ có ba ĐPLT gồm một cặp đối quang; một ĐP meso và một biến thể raxemic.

b) Hợp chất $CH_3-(CHBr)_3-CH_3$ có ba nguyên tử C^* nhưng có hai nguyên tử giống nhau nên có bốn ĐPLT gồm một cặp đối quang; một biến thể raxemic và hai

ĐP meso.

c) Hợp chất $\text{CH}_3-(\text{CHOH})_3-\text{COOH}$ có ba nguyên tử C^* nên số ĐPLT là tám gồm bốn cặp đối quang và bốn biến thể raxemic.

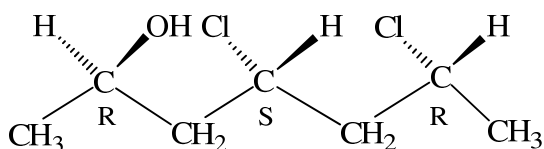
d) Hợp chất $\text{CH}_3-(\text{CHCl})_4-\text{CH}_3$ có bốn nguyên tử C^* nhưng được chia làm hai loại C^* nên số ĐPLT là sáu gồm bốn cặp đối quang; bốn biến thể raxemic và hai ĐP meso.

Bài 3.

a) Hợp chất 4,6-dicloheptan-2-ol có ba nguyên tử C^* nên có $2^3 = 8$ ĐPLT. Các ĐP trên gồm:

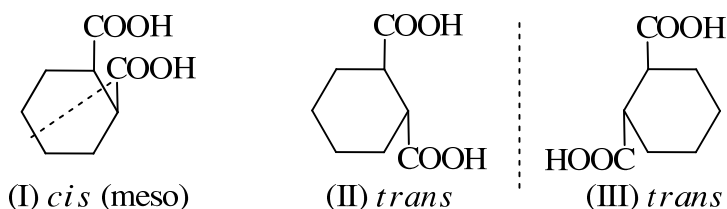
RRR; RRS; RSR; SRR
SSS; SSR; SRS; RSS

b) Công thức của ĐP RSR là:



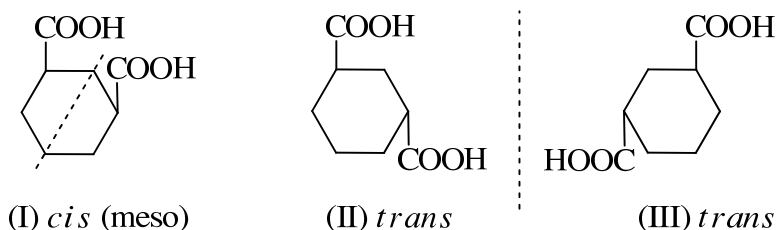
Bài 4.

a) Axit xiclohexan-1,2-đicacboxylic:



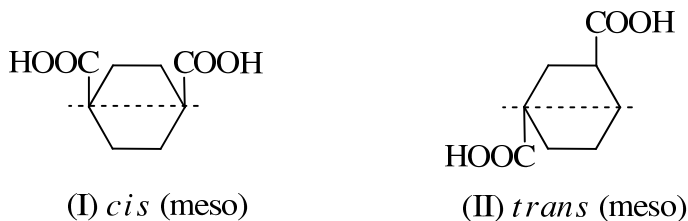
Vậy axit xiclohexan-1,2-đicacboxylic có một ĐP meso (I); hai đối quang (II) và (III); một biến thể raxemic (II) và (III).

b) Axit xiclohexan-1,3-đicacboxylic:



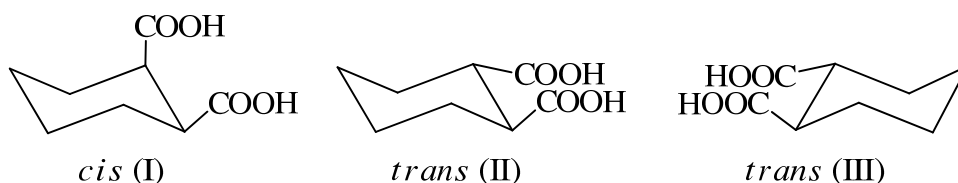
Vậy axit xiclohexan-1,3-đicacboxylic cũng có một ĐP meso (I); hai đối quang (II) và (III); một biến thể raxemic (II) và (III).

c) Axit xiclohexan-1,4-đicacboxylic:



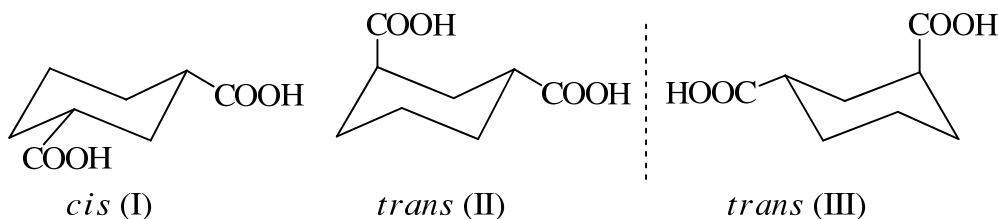
Vậy axit xiclohexan-1,4-đicacboxylic có hai ĐP meso (I) và (II).

- Các cấu hình của axit xiclohexan-1,2-đicacboxylic:



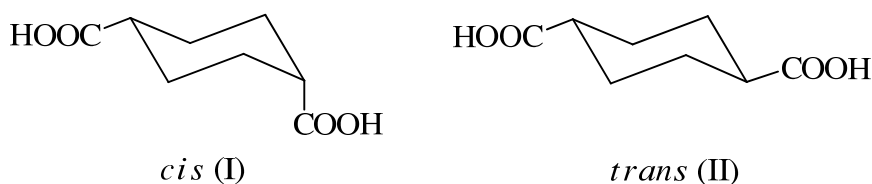
Cấu hình của axit xiclohexan-1,2-đicacboxylic ứng với (II) và (III) bền hơn cấu hình (I) vì các nhóm -COOH đều thuộc vị trí *e*.

- Các cấu hình của axit xiclohexan-1,3-đicacboxylic:



Cấu hình (I) (ứng với các vị trí *e* của nhóm -COOH) nên bền hơn cấu hình (II) và (III).

- Các cấu hình của axit xiclohexan-1,4-đicacboxylic:



Cấu hình ứng với (II) bền hơn (I).

Bài 5. Hợp chất $\text{C}_3\text{H}_4\text{BrCl}$ có $k = 1$ nên có thể có một liên kết π hoặc một vòng no.

Dễ dàng viết được 8 ĐP mạch hở và 2 ĐP mạch vòng, trong đó có 6 chất thỏa mãn điều kiện có ĐPHH và 2 chất thỏa mãn điều kiện có ĐPQH.

2.1.2.2. Bài tập tổng hợp (xem đĩa CD)

2.1.3. Chuyên đề 3: Các loại hiệu ứng trong hợp chất hữu cơ

2.1.3.1. Giải thích tính axit, bazơ, nhiệt độ sôi, khả năng phản ứng

Bài 1.

a) So sánh tính axit các ancol $\text{CH}_3\text{--OH}$; $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--OH}$; $\text{CH}_3\text{--CH}(\text{CH}_3)\text{--OH}$.

- Các gốc ankyl gây HU' +I, các gốc ankyl càng nhiều cacbon sẽ gây HU' +I càng mạnh, tính axit sẽ càng yếu. Thứ tự giảm dần tính axit như sau:



- Thực nghiệm, pK_a của các ancol trên theo thứ tự lần lượt là: 16; 18 và > 18 .

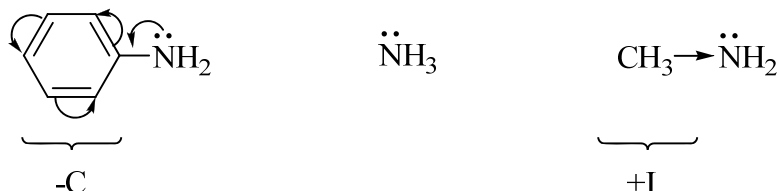
b) So sánh tính bazơ của các amin $\text{CH}_3\text{--NH}_2$; $\text{CH}_3\text{--NH--CH}_3$; $(\text{CH}_3)_3\text{N}$.

- Các nhóm ankyl gây HU' +I, HU' tăng theo thứ tự gốc ankyl như sau: $\text{CH}_3\text{--} < (\text{CH}_3)_2\text{--} < (\text{CH}_3)_3\text{--}$.

Vậy thứ tự tăng dần tính bazơ: $\text{CH}_3\text{--NH}_2 < \text{CH}_3\text{--NH--CH}_3 < (\text{CH}_3)_3\text{N}$.

c) Sắp xếp theo thứ tự tăng dần tính bazơ

- Các loại HU' trong các hợp chất trên:



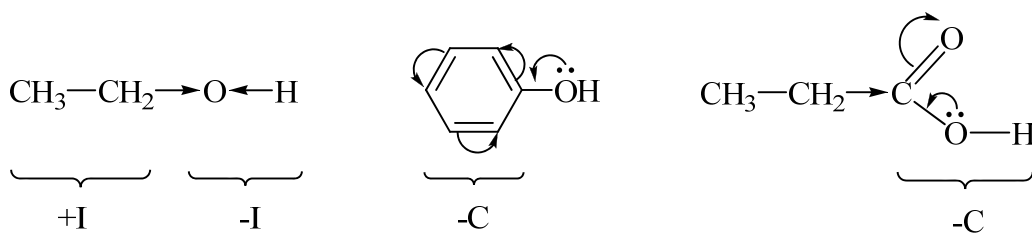
- Mật độ electron trên NH_3 được chọn làm chuẩn, không đẩy, không hút electron.

- Vòng benzen trong anilin gây HU' --C , hút electron trên nguyên tử N làm giảm mật độ electron. Kết quả tính bazơ của anilin yếu hơn tính bazơ của NH_3 .

- Nhóm $\text{CH}_3\text{--}$ gây HU' + I, đẩy electron về phía nguyên tử N nên tính bazơ của $\text{CH}_3\text{--NH}_2$ mạnh hơn tính bazơ của NH_3 .

Vậy thứ tự tính bazơ tăng theo thứ tự: (1) < (2) < (3).

d) So sánh tính axit, bazơ



- Ancol etylic: Nhóm $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--}$ gây $\text{HU}' +\text{I}$ nên làm cho liên kết --O--H kém phân cực, tính axit rất yếu, $\text{pK}_a (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = 18$.
- Phenol: Vòng benzen trong phenol gây $\text{HU}' \text{--C}$ nên làm cho liên kết --O--H phân cực về phía vòng nên tính axit tăng, $\text{pK}_a (\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 10$.
- Axit axetic: Nhóm C=O gây $\text{HU}' \text{--C}$ và HU' này lớn hơn $\text{HU}' \text{--C}$ của nhóm $\text{C}_6\text{H}_5\text{--}$ nên so với phenol, tính axit của CH_3COOH mạnh hơn, $\text{pK}_a (\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,76$.

Bài 2.

- Các nhóm liên kết làm cho liên kết N--H kém bền, dễ bị cắt đứt thì H trở nên linh động, tính axit càng mạnh.
- Nhóm C=O gây $\text{HU}' \text{--C}$; càng nhiều nhóm C=O thì $\text{HU}' \text{--C}$ càng mạnh.
- Vòng không no có nhiều liên kết π gây $\text{HU}' \text{--C}$ càng mạnh. Vòng no gây $\text{HU}' +\text{I}$.
- Thứ tự tính axit như sau:
 - + Tính axit của (1) yếu nhất vì vòng no gây $\text{HU}' +\text{I}$ làm cho liên kết N--H kém phân cực.
 - + Nhóm C=O trong chất (3) gây $\text{HU}' \text{--C}$, cặp electron tự do trên N cũng tham gia vào hệ liên hợp này nên độ phân cực của N--H tăng so với (1). Chất (2) có 2 nhóm C=O nên gây $\text{HU}' \text{--C}$ mạnh hơn làm cho tính axit (2) mạnh hơn (3).
 - + Chất (4) có 2 liên kết π nên khả năng tạo $\text{HU}' \text{--C}$ với N mạnh hơn (3).
 - + Chất (5), ngoài tạo được $\text{HU}' \text{--C}$ thì nguyên tử N mới còn tạo được $\text{HU}' \text{--I}$ nên tính bazơ (5) mạnh hơn (4).
 - + Chất (2) có $\text{HU}' \text{--C}$ của 2 nhóm C=O nên tính axit mạnh nhất.
- Thứ tự tăng dần tính axit như sau: (1), (3), (4), (5), (2).

Bài 3.

a) t^0_s của $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--OH}$ và $\text{CH}_3\text{--CH}(\text{CH}_3)\text{--CH}_2\text{--OH}$.

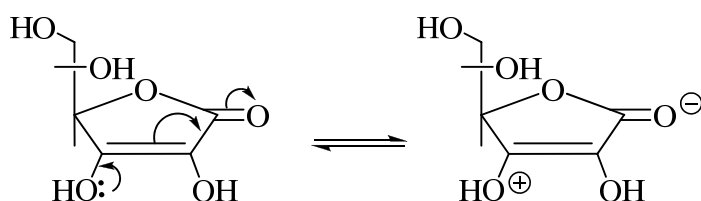
- Cả hai loại ancol đều tạo được liên kết hiđro và có cùng phân tử khối.
- Các gốc $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$; $\text{CH}_3\text{--CH}(\text{CH}_3)\text{--CH}_2\text{--}$ đều gây ra $\text{HU}' + \text{I}$.
- Do đặc điểm của $\text{HU}'\text{CU}'$ nên gốc $\text{CH}_3\text{--CH}(\text{CH}_3)\text{--CH}_2\text{--}$ gây $\text{HU}' + \text{I}$ mạnh hơn $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--}$ vì vậy nhóm --OH (trong $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--OH}$) phân cực mạnh hơn nhóm --OH (trong $\text{CH}_3\text{--CH}(\text{CH}_3)\text{--CH}_2\text{--OH}$), liên kết hiđro bền chặt hơn. Kết quả là t^0_s của $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--OH}$ cao hơn.

b) *o*-nitrophenol có t_s và độ tan thấp hơn các ĐP *meta* và *para* của nó.

- Các nhóm --NO_2 trên vòng benzen đều gây $\text{HU}'\text{--C}$ đối với vòng benzen.
- Nhóm --NO_2 ở vị trí *ortho* tạo được liên kết hiđro nội phân tử với nhóm --OH , khó tạo liên kết hiđro giữa các phân tử. Vì vậy *o*-nitrophenol có t^0_s và độ tan thấp hơn các ĐP *meta* và *para* của nó.

Bài 4.

a) Trong dung dịch, vitamin C tồn tại cân bằng sau:

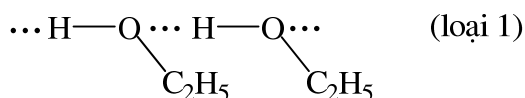


Do $\text{HU}'\text{LH}$ $p\text{--}\pi$ giữa cặp electron tự do trên --OH với liên kết π trong vòng nên H liên kết nhóm --OH trở nên linh động. Vì vậy vitamin C có tính axit.

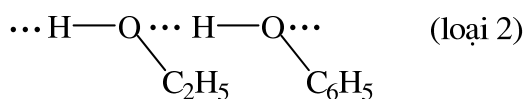
b) Số lượng liên kết hiđro

- Trong hỗn hợp etanol và phenol có 4 loại liên kết hiđro

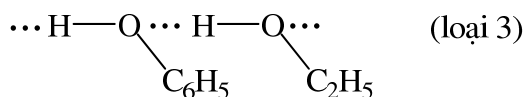
+ Liên kết hiđro giữa etanol-etanol:



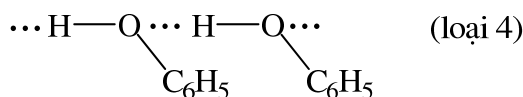
+ Liên kết hiđro giữa etanol-phenol:



+ Liên kết hiđro giữa phenol-etanol:



+ Liên kết hidro giữa phenol–phenol:



- Liên kết hidro bền nhất

+ Liên kết hidro giữa etanol–phenol (loại 2) bền nhất.

+ Gốc C_2H_5- gây $\text{H}^{\delta+}$ +I mạnh hơn C_6H_5- nên điện tích âm tập trung trên O trong phân tử $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ nhiều nhất.

+ Gốc C_6H_5- gây $\text{H}^{\delta+}$ –C nên điện tích dương tập trung trên H (nhóm $-\text{OH}$) trong phân tử $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ nhiều nhất.

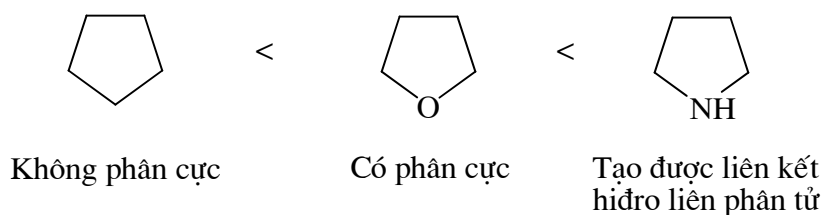
- Bản chất liên kết hidro là lực hút tĩnh điện nên liên kết hidro giữa etanol–phenol bền nhất.

c) Thể tích giảm

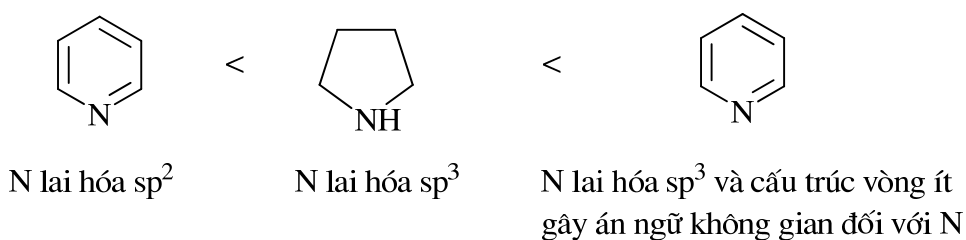
- Khi cho ancol vào nước thì thể tích dung dịch thu được giảm so với tổng thể tích hai chất ban đầu.

- Khi cho ancol vào nước thì sẽ tạo được thêm hai loại liên kết hidro nữa giữa ancol với phenol. Các loại liên kết hidro này bền chặt hơn, giúp kéo các phân tử nước và ancol lại gần nhau hơn. Do đó, thể tích giảm so với tổng thể tích ban đầu.

Bài 5. Trật tự tăng t^0_s là



- Trật tự tăng độ mạnh tính bazơ:



Bài 6.

a) Giải thích mức độ PU

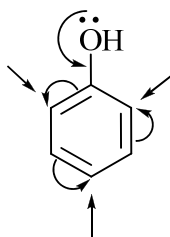
- Carbon liên kết với X là cacbon ở trạng thái lai hóa sp^2 .
- X là các nguyên tố halogen nên độ phân cực lệch về X.
- X càng hút electron thì điện tích dương trên cacbon liên kết với X càng lớn.
- Điện tích dương càng lớn tác nhân càng dễ tấn công nên TĐPU' nhanh.

b) Xét khả năng phản ứng

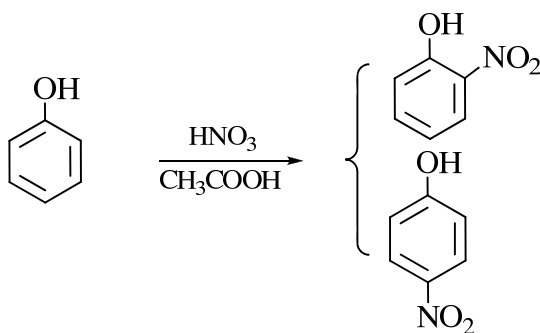
- Trong metyl clorua, chỉ có $HU' + I$ của nhóm CH_3-CH_2- làm cho nguyên tử cho dễ tham gia PU'. PU' (1) xảy ra dễ nhất.
- Vinyl clorua và phenyl clorua đều có $HU'LH$ làm cho nguyên tử Cl được giữ bền chặt nên KNPU' của (2) và (3) khó xảy ra. Riêng PU' (3) muốn xảy ra thì NaOH ở trạng thái nóng chảy, t_s khoảng $200^\circ C$, 200 atm.

Bài 7.

a) Sự định hướng trong PU' thể $S_E (A)$ của phenol với tác nhân thế.



- Cặp electron tự do trên nguyên tử O của nhóm O-H gây $HU' + C$ với vòng benzen, làm cho mật độ electron trên vòng benzen giàu hơn, PU' thể xảy ra dễ hơn, đặc biệt các vị trí *ortho* và *para*.
- Khi cho phenol tác dụng với HNO_3 , xúc tác CH_3COOH , chỉ thu được *o*-nitro phenol và *p*-nitro phenol.



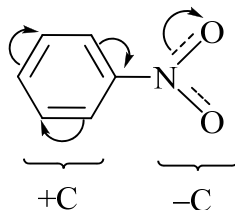
b) Sự định hướng của nhóm thế khi cho toluen tác dụng với HNO_3

- Nhóm CH_3 gây HU' +H đến vòng benzen làm tăng mật độ electron ở trên vòng benzen tại các vị trí *ortho* và *para*, vị trí *meta* ít electron. Tác nhân thế dễ tấn công vào vòng benzen tại vị trí *ortho* và *para*.

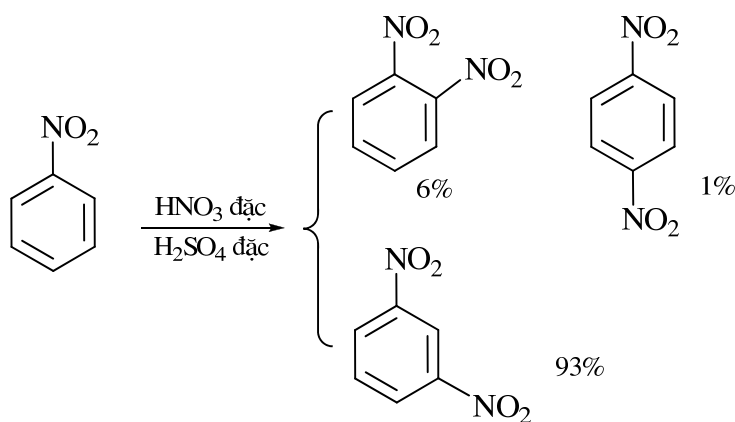
- Phần trăm sản phẩm *ortho*, *para*, *meta* lần lượt là 63%, 34%, 3%.

c) Các sản phẩm tạo thành

- Các loại HU' trong phân tử nitro benzen:



- Nhóm $-\text{NO}_2$ gây HU' $-\text{C}$ nên hút electron từ vòng benzen về nhóm $-\text{NO}_2$, mật độ electron trên vòng benzen giảm, khả năng tham gia PU' thế khó sẽ khó hơn. PU' chủ yếu xảy ra ở vị trí *meta*.



2.1.3.1. Bài tập tổng hợp (xem đĩa CD)

2.1.4. Chuyên đề 4: Phản ứng hữu cơ – sơ lược cơ chế

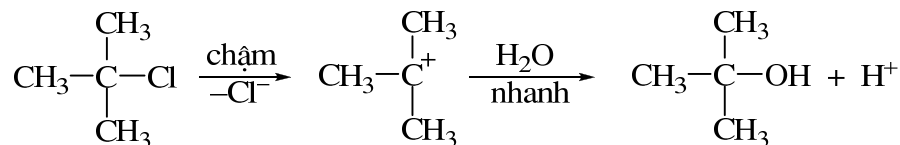
2.1.4.1. Xác định cơ chế, sản phẩm chính, phụ

Bài 1.

a) Thế nucleophin đơn phân tử $\text{S}_{\text{N}}1$

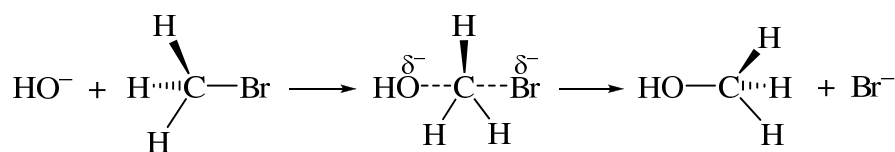
- Cơ chế S_{N} thường gặp ở dẫn xuất halogen, ancol, este, axit cacboxylic.
 - Cơ chế $\text{S}_{\text{N}}1$: Sự đứt liên kết cũ $\text{C}-\text{X}$ và hình thành liên kết mới $\text{C}-\text{Y}$ xảy ra không đồng thời, PU' xảy ra hai giai đoạn qua sản phẩm trung gian (cacbocation),

giai đoạn chậm quyết định TĐPU. Ví dụ:



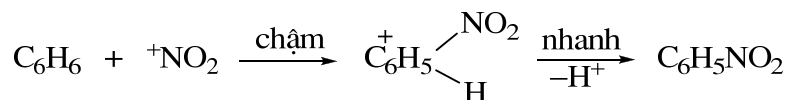
b) Thế nucleophin lưỡng phân tử S_N2

Sự đứt liên kết cũ C–X và tạo thành liên kết mới C–Y xảy ra đồng thời, PU một giai đoạn đi qua trạng thái chuyển tiếp (phức hoạt động), tạo sản phẩm có cấu hình ngược với ban đầu.



c) Thế electrophin S_E

Cơ chế thế electrophin thường gặp ở các PU thế vòng thơm.

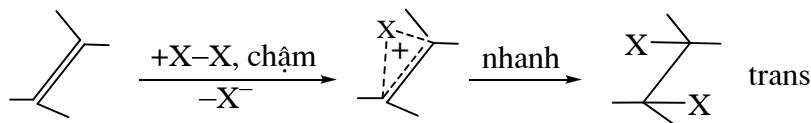


d) Thế gốc S_R

Thường gặp ở hiđrocacbon no hoặc nhánh no của hiđrocacbon thơm. Ví dụ PU clo hóa metan.

e) Cộng electrophin A_E

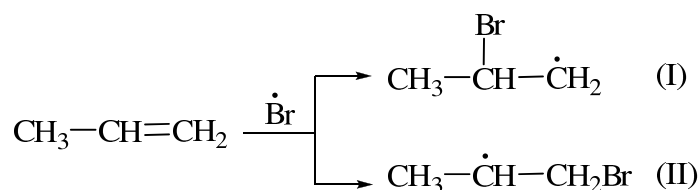
- Thường gặp ở anken, ankin, ...



- Khi cộng hợp các anken không đối xứng với hiđrohalogenua thì sản phẩm chính tuân theo quy tắc Maccopnhicop.

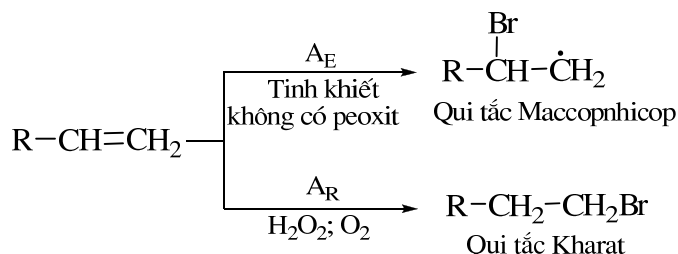
f) Cộng gốc A_R

- Thường gặp ở hiđrocacbon không no, khi có mặt peoxit. Ví dụ:



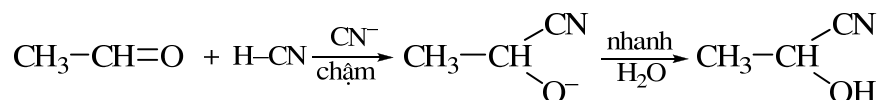
- Thực tế (II) chiếm ưu thế vì gốc tự do trong trường hợp (II) có năng lượng nhỏ hơn, bền hơn và còn có sự cản trở không gian nhỏ hơn gốc tự do (I). Đây là sự cộng hidrohalogenua vào anken không đối xứng theo quy tắc Kharat (ngược với quy tắc Maccopnhicop).

- PU A_R chỉ xảy ra với HBr vì PU cộng HBr vào anken là quá trình tỏa nhiệt, nhờ vậy so với PU A_E thì PU A_R chiếm ưu thế tuyệt đối.



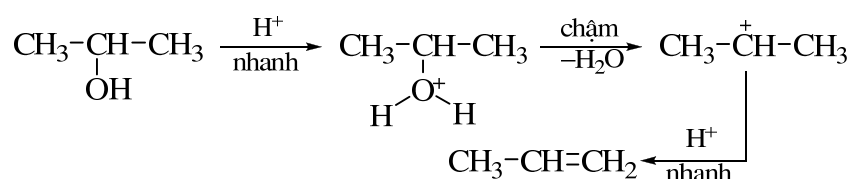
g) Cộng nucleophin A_N

Thường gặp ở andehit, xeton, ...



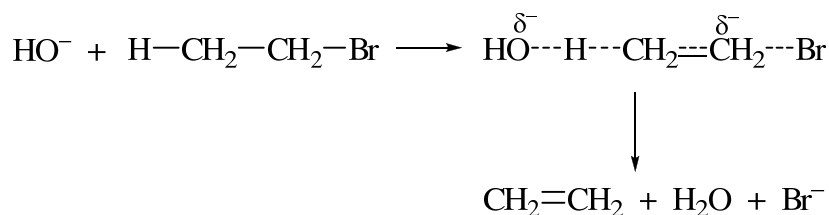
h) Tách đơn phân tử E1

Thường gặp ancol và dẫn xuất halogen, ...



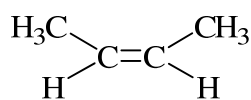
i) Tách lưỡng phân tử E2

Thường gặp ở dẫn xuất halogen bậc thấp và một số ancol, ...

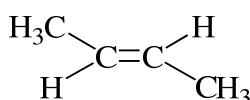


Bài 2.

a) Công thức cấu tạo:



Y: *cis*



Z: *trans*

b) Sản phẩm chính, sản phẩm phụ

Sản phẩm chính ưu tiên tạo ra anken có độ bền lớn hơn (C_{sp^2} ở nối đôi liên kết với nhiều nhóm R đẩy electron). Vậy:

- X là sản phẩm phụ bởi có 1 gốc R (C_2H_5-) và kém bền Y, Z (có 2 nhóm CH_3-).

- Z là sản phẩm chính vì dạng *trans* bền hơn dạng *cis* do hai nhóm CH_3- ở xa nhau nên ổn định hơn (tương tác đẩy electron kém hơn).

c) Thứ tự ưu tiên các sản phẩm

- Sản phẩm tách ứng với nguyên tử H liên kết với C bậc III > bậc II > bậc I.
- Quy tắc Zaixep: Trong PU' tách HX, nguyên tử X bị tách cùng nguyên tử H ở cacbon kế cận bậc cao (hay ít nguyên tử H nhất).

d) Sản phẩm theo Zaixep và theo Hopman

- Sản phẩm có nhiều nhóm thế Y, Z là sản phẩm Zaixep.
- Sản phẩm có ít nhóm thế X là sản phẩm Hopman.

e) Sự thay đổi phần trăm các sản phẩm

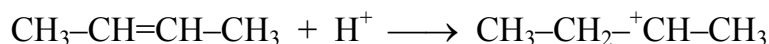
Nếu thay $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ bằng $(\text{CH}_3)_2\text{COH}$ thì phần trăm của but-1-en tăng do sự án ngữ không gian của nhóm $(\text{CH}_3)_2\text{CO}^-$ đã làm cho nó gặp khó khăn khi tấn công vào vị trí H ở C bậc II. Kết quả là TĐPU' tạo Y, Z chậm lại và H ở C bậc I có ưu thế

bị tách do ít bị ngăn cản, phần trăm của X tăng lên.

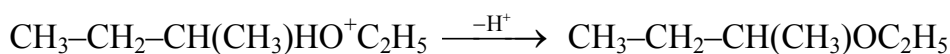
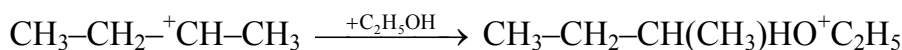
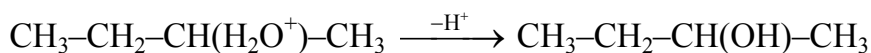
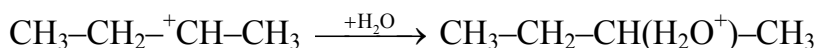
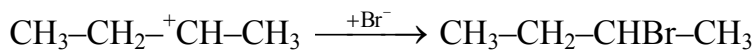
Bài 3.

- Giai đoạn chậm tạo cacbocation; cacbocation này sẽ lần lượt PU' với các tác nhân nucleophin tạo sản phẩm.

- Tác nhân nucleophin có thể là Br^- , có thể là H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.
- Các PU' xảy ra như sau:



Cacbocation tạo thành sẽ lần lượt PU' với Br^- , H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ theo các phương trình sau:



Bài 4.

a) Phương trình tổng quát:



b) Cơ chế PU': Bản chất của PU' trên là tách H^+ và X^- từ hai nguyên tử C cạnh nhau (tách H_β). Cơ chế là tách lưỡng phân tử E2.

c) Bazơ và tác nhân nucleophin thường dùng

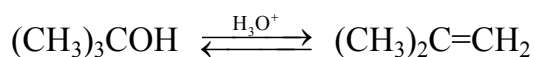
- Bazơ thường dùng KOH trong $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ hoặc $\text{C}_2\text{H}_5\text{OK}$ trong $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.
- Tác nhân nucleophin X^- phải là bazơ Brosted rất yếu như Cl^- , Br^- , I^- (trừ F^-), ... Bazơ càng yếu nhóm X^- càng dễ bị tách.

d) Giải thích: Với ROH thì nhóm tách ra là OH^- là một bazơ mạnh nên PU' không thể tiến hành được.

Bài 5. KNPU' thủy phân: $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCl} < \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} < \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$

a) Gốc sunfua S^{2-} gây “ngộ độc” xúc tác vì sunfua bị xúc tác hấp thụ mạnh hơn và nó chiếm vị trí của xúc tác.

b) Đánh giá KNPU: Phương trình thứ nhất: Este hóa ancol bậc III, PU này xảy ra chậm vì lí do lập thể nên anken được tạo ra trong môi trường axit.



Isobutilen được sử dụng như một ancol để tạo ra este theo cơ chế PU cộng.



2.1.4.2. So sánh khả năng phản ứng, tính phần trăm các sản phẩm

Bài 6. Các PU trên xảy ra theo cơ chế thế gốc (S_R).

- PU xảy ra dễ nhất ở nguyên tử cacbon bậc III.
- Để tính KNPU tương đối cần tính đối với các nguyên tử cacbon từng bậc cần tính số nguyên tử bị thay thế ở các bậc cacbon đó.
- Sản phẩm dễ hình thành là 2-clo-2-metylbutan.
- KNPU tương đối của các nguyên tử hiđro.

Đối với cacbon bậc I có hai hợp chất chứa nguyên tử hiđro ở cacbon bậc I bị thay thế là chất 1-clo-2-metylbutan và 1-clo-3-metylbutan. Số cacbon bậc I trong mỗi chất là 9 nên KNPU tương đối của nguyên tử cacbon bậc I là $(30 + 15) : 9 = 5$.

Tương tự, đối với cacbon bậc II, số nguyên tử hiđro bị thay thế là 2 nên KNPU tương đối của nguyên tử cacbon bậc II là $33 : 2 = 16,5$. Nguyên tử hiđro ở cacbon bậc III là 1 nên KNPU tương đối của nguyên tử cacbon bậc III là $22 : 1 = 22$. Vậy KNPU tương đối của các nguyên tử hiđro ở cacbon bậc I, bậc II, bậc III lần lượt là $5 : 16,5 : 22$ hay $1 : 3,3 : 4,4$. Do đó, KNPU thế xảy ra dễ nhất ở nguyên tử cacbon bậc III.

Bài 7.

- a) KNPU của hiđro ở cacbon bậc I và bậc III.
- Phân tử khối tương ứng 1 : 2 nên phần trăm các sản phẩm tạo thành lần lượt là 33,3% 2-clo-2-metylpropan; 66,6% 1-clo-2-metylpropan.
 - KNPU tương đối ở cacbon bậc I là $66,6 : 9 = 7,4$.

- KNPƯ' tương đối ở cacbon bậc III là $33,3 : 1 = 33,3$.
- Vậy PU' thể xảy ra ở cacbon bậc III dễ hơn.

b) Hàm lượng các ĐP

- ĐP $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

$$\% \text{đp} = \frac{9.1.100}{(15.1+2.3.3+1.4,4)} = 34,6$$

- ĐP $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{Cl}$

$$\% \text{đp} = \frac{6.1.100}{(15.1+2.3.3+1.4,4)} = 23$$

- ĐP $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CHCl}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

$$\% \text{đp} = \frac{2.3,3.100}{(15.1+2.3.3+1.4,4)} = 25,4$$

- ĐP $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CCl}(\text{CH}_3)_2$

$$\% \text{đp} = \frac{1.4,4.100}{(15.1+2.3.3+1.4,4)} = 16,9$$

2.1.4.3. Bài tập tổng hợp (xem đĩa CD)

2.1.5. Chuyên đề 5: Hidrocacbon

2.1.5.1. Các bài tập về cơ chế, phản ứng ozon phân

Bài 1.

a) Công thức cấu tạo của A

- Dẫn sản phẩm đốt cháy hidrocacbon A qua bình đựng CaCl_2 khan, thấy thể tích giảm hơn một nửa, vậy A là ankan.

- Từ phần trăm cacbon ta được A là C_2H_6 .

b) Công thức phân tử B và cơ chế phản ứng

- B là ankan có chứa 75% cacbon về khối lượng. Vậy B là CH_4 .

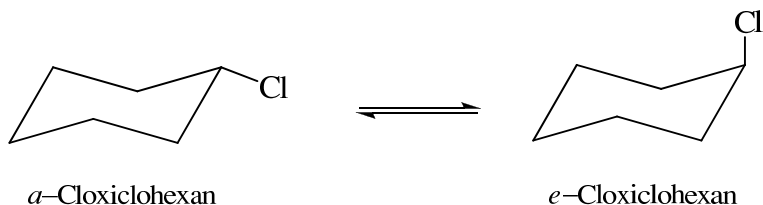
- Cơ chế PU' là $\text{S}_{\text{N}}1$. Giai đoạn tắt mạch các gốc tự do CH_3 kết hợp với nhau được C_2H_6 .

c) Xicloankan M và N

- Phân tử khối của M và N đều bằng 84 đvC nên chúng là ĐP và có CTPT là

C_6H_{12} .

- Khi clo hóa, N cho 1 hợp chất nên N là xiclohexan; M cho 4 sản phẩm nên M là metylxiclopentan hoặc isopropylxiclopropan.
- Hợp chất N tồn tại hai cấu dạng ghế như sau:



- Dạng $e\text{-}$ bền hơn dạng $a\text{-}$. Điều này được giải thích là do nguyên tử Cl khi ở vị trí $a\text{-}$ thì sẽ gần với hai nguyên tử hiđro ở C_3 và C_5 nên có sự đẩy nhau. Còn nguyên tử Cl ở vị trí $e\text{-}$ không gây tương tác như vậy.

Bài 2.

a) So sánh KNPU' thế

- Trong phân tử isopentan $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$ có 9 nguyên tử H ở cacbon bậc I nên hàm lượng trung bình của dẫn xuất monoclo ứng với 1 nguyên tử H ở cacbon bậc I là:

$$\frac{30\% + 15\%}{9} = 5\%$$

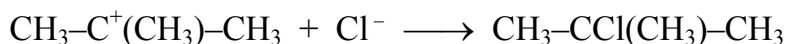
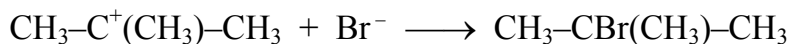
- Có 2 nguyên tử H ở cacbon bậc II nên hàm lượng trung bình của dẫn xuất monoclo ứng với 1 nguyên tử H ở cacbon bậc II là:

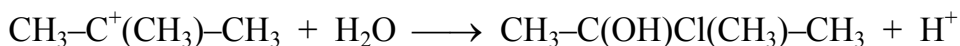
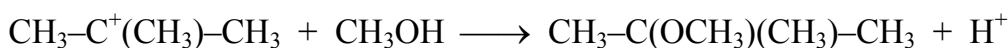
$$\frac{33\%}{2} = 16,5\%$$

- Có 1 nguyên tử H ở cacbon bậc III ứng với hàm lượng là 22%.
- Vậy nguyên tử H ở cacbon bậc III dễ bị thế hơn nguyên tử H ở cacbon bậc II và dễ hơn nguyên tử H ở cacbon bậc I.

b) Các sản phẩm thu được

- Giai đoạn 1: $CH_3-CH(CH_3)=CH_2 + H^+ \longrightarrow CH_3-C^+(CH_3)-CH_3$.
- Giai đoạn 2: Cacbocation tạo ra sẽ PU' với Br^- , Cl^- , CH_3OH , H_2O .





Bài 3.

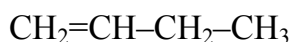
a) Công thức phân tử của A

- Gọi công thức của A là C_xH_y : a mol; O_2 ban đầu: b mol
- Sản phẩm khí sau khi ngưng tụ gồm: CO_2 : ax mol; O_2 dư: $b - (x + \frac{y}{4})a$ mol.
- Hỗn hợp khí qua KOH chỉ có CO_2 bị hấp thụ. Vậy thể tích giảm là thể tích CO_2 .

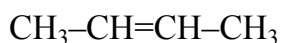
$$V_{\text{giảm}} = V_{\text{CO}_2} = \frac{4}{7}(V_{\text{CO}_2} + V_{\text{O}_2 \text{ dư}})$$

- Từ các dữ kiện trên ta có: $y = 3x - 4$
- + $x = 2 \Rightarrow y = 2 \Rightarrow A$ là C_2H_2 .
- + $x = 4 \Rightarrow y = 8 \Rightarrow A$ là C_4H_8 .
- A có sáu ĐP nên A là C_4H_8 .

b) Công thức cấu tạo của các chất



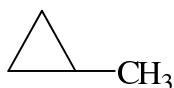
But-1-en



But-2-en



2-Metylpropen



Metyl xiclopropan



Xiclobutan

- A, B, C, D làm mất màu Br_2 nhanh nên A, B, C, D là anken, E, F là xicloankan.
- E làm mất màu Br_2 chậm nên E là 2-metylxiclopropan, F hầu như không PU nên là xiclobutan.
- B, C là các ĐPLT nên cùng là but-2-en. B có t^0 cao hơn C nên B là *cis*-but-2-en. Vậy C là ĐP *trans*-but-2-en.
- A, B, C tác dụng với H_2 thu được cùng một sản phẩm nên A là but-1-en.

Vậy D là 2-metylpropen.

Bài 4.

a) Công thức phân tử X

- Gọi công thức X là C_xH_y , $M_X = 112$ đvC.
- Khối lượng bình tăng là khối lượng CO_2 và H_2O

$$\Rightarrow 44.0,05x + 18.0,025y = 24,8$$

- Dẫn sản phẩm vào 0,3 mol $Ca(OH)_2$ thu được kết tủa, nếu dẫn qua 0,5 mol $Ba(OH)_2$ thì kết tủa cực đại:

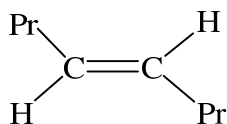
$$\Rightarrow 0,3 < n_{CO_2} \leq 0,5 \Rightarrow 6 < x \leq 10$$

- Từ các dữ kiện trên ta được $x = 8$, $y = 16$.

$$\Rightarrow X: C_8H_{16}.$$

b) Công thức cấu tạo của X

X có cấu hình *trans* và khi bị ozon phân chỉ cho một sản phẩm duy nhất là butanal nên CTCT của X là:



Bài 5.

a) Công thức phân tử A

- Khối lượng rắn giảm chính là khối lượng oxi PU'.
- Bảo toàn khối lượng tính được khối lượng $CO_2 = 3,96$ gam.
- Phân tử khối của A:

$$M_A = 5,12. \frac{0,775. \frac{1000}{25}}{1,28} = 124 \text{ đvC}$$

- CTPT của A là C_9H_{16} .

b) Công thức cấu tạo của A, B, C, D

- A có $k = 2$ và mạch hở nên A có 2 liên kết đôi $C=C$.
- B, D tham gia PU' idofom nên B, D có nhóm CH_3-CO- . Lượng kết tủa từ B gấp hai lần từ D nên B có 2 nhóm CH_3-CO- , còn D có 1 nhóm CH_3-CO- (dạng

$\text{CH}_3\text{--CO--R--CO--CH}_3$).

- C, D có PU' trắng bạc và lượng kết tủa thu được từ C gấp hai lần từ B nên C là HCHO , D là CH_3CHO .

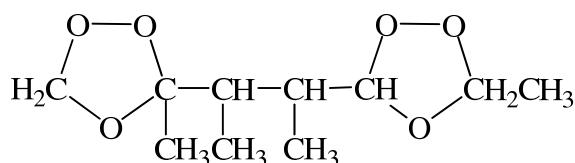
- CTCT của B có thể là $\text{CH}_3\text{--CO--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CO--CH}_3$ hoặc $\text{CH}_3\text{--CO--CH(CH}_3\text{)--CO--CH}_3$.

- $\text{B} + \text{Cu(OH)}_2$ tạo phức chất nên CTCT của B là $\text{CH}_3\text{--CO--CH(CH}_3\text{)--CO--CH}_3$.

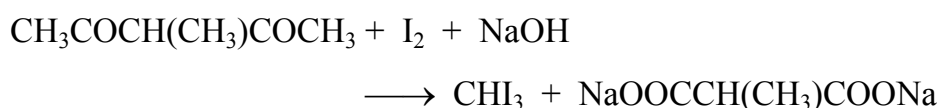
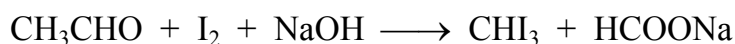
- CTCT của A là $\text{CH}_2\text{=C(CH}_3\text{)--CH(CH}_3\text{)--C(CH}_3\text{)CH=CH}_2$.

- Các phương trình:

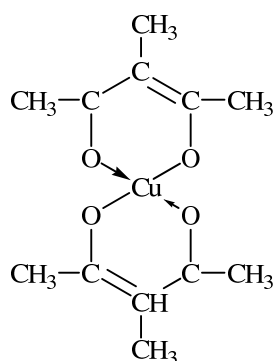
+ Sản phẩm khi tác dụng với ozon:



+ Khử hợp chất trên ta được HCHO , CH_3CHO , $\text{CH}_3\text{--CO--CH(CH}_3\text{)--CO--CH}_3$ và H_2O :



+ $\text{B} + \text{Cu(OH)}_2$ tạo sản phẩm:



c) Tính quang hoạt của A

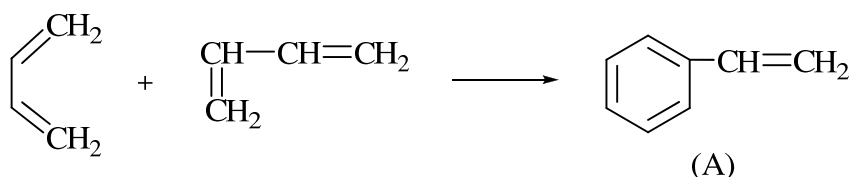
A có tính quang hoạt do có C^* ở vị trí C_3 của mạch chính.

Bài 6.

a) C và D ứng với công thức phân tử C_6H_{10} .

- CTCT của C là $CH_3-CH=CH-CH=CH-CH_3$.
- CTCT của D là $CH_3-CH_2-C\equiv C-CH_2-CH_3$.
- C có 3 ĐPHH là *trans-trans*; *cis-tran*; *cis-cis*.

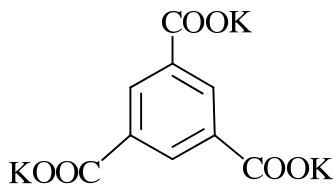
b) Ngoài sản phẩm polime còn có sản phẩm cộng đóng vòng 2 phân tử buta-1,3-ankadien (PU Diels-Alder)



Bài 7.

a) Công thức cấu tạo các chất

- Do C là dẫn xuất của benzen nên B thuộc loại ankin, do đó A là dẫn xuất đibrom ở hai cacbon kế cận. Vậy C_3H_6 là anken.
- CTCT của D là:



b) Phần trăm các sản phẩm thế

- KNPƯ thế vào benzen là 1 (benzen có cấu trúc đối xứng), mỗi vị trí là $\frac{1}{6}$.
- Đối với clobenzen, tỉ lệ phần trăm sản phẩm tạo ra so với benzen là:
 - + Vị trí *ortho* là: $2.2,7.10^{-3} \cdot \frac{1}{6} = 0,9.10^{-3}$.
 - + Vị trí *meta* là: $2.9.10^{-5} \cdot \frac{1}{6} = 0,03.10^{-3}$.
 - + Vị trí *para* là: $1.1,242.10^{-2} \cdot \frac{1}{6} = 2,07.10^{-3}$.
- Khi thế mononitro vào clobenzen ta có:

$$+ \% \text{ sản phẩm thế } ortho = \frac{0,9 \cdot 10^{-3}}{3 \cdot 10^{-3}} \times 100 = 30\%$$

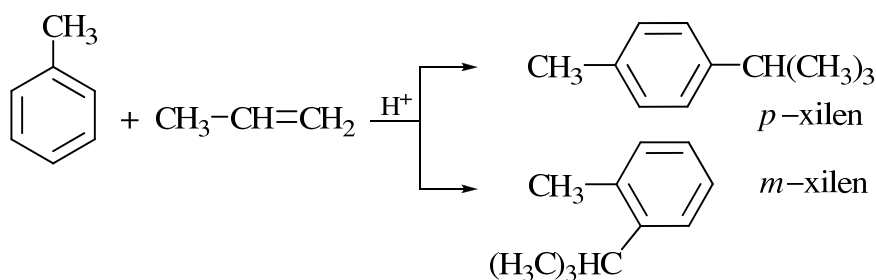
$$+ \% \text{ sản phẩm thế } meta = \frac{0,03 \cdot 10^{-3}}{3 \cdot 10^{-3}} \times 100 = 1\%$$

$$+ \% \text{ sản phẩm thế } para = \frac{2,07 \cdot 10^{-3}}{3 \cdot 10^{-3}} \times 100 = 69\%.$$

Bài 8.

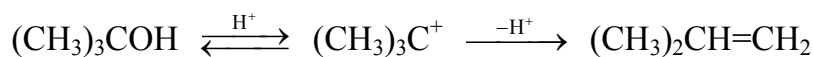
a) Công thức phân tử X là C_7H_8 , có tên là toluen.

b) Công thức cấu tạo và tên Y



c) Các giai đoạn phản ứng

- PU' tạo tác electrophin.



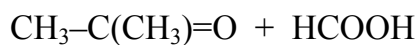
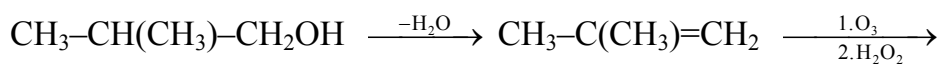
- Cơ chế PU' S_E .

2.1.5.2. Bài tập tổng hợp (xem đĩa CD)

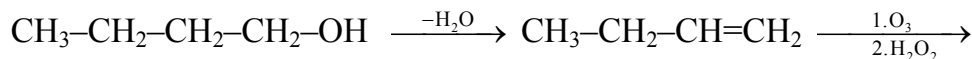
2.1.6. Chuyên đề 6: Ancol, phenol, etc

Bài 1.

- Oxi hóa ancol cho axit thì ancol đó là ancol bậc I (qua trung gian andehit).
 - C là ancol bậc II, D không bị oxi hóa nên là ancol bậc III.
 - Loại nước ancol sẽ thu được anken, ozon hóa rồi thủy phân sẽ được xeton hoặc andehit, trong môi trường axit oxi hóa andehit thành axit.
 - Khi ozon phân cho xeton chứng tỏ trong phân tử có nguyên tử cacbon bậc II.
- Vậy A là 2-metylpropan-1-ol; B sẽ là butan-1-ol.
- PU' ozon phân A:



- PU' ozon phân B:



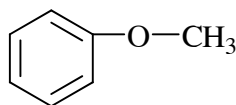
Bài 2.

- Khối lượng CO_2 luôn lớn hơn khối lượng H_2O .
- CTPT của A là $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$.
- A không PU' với Na và NaOH nên A là ete có công thức $\text{C}_6\text{H}_5\text{-O-CH}_3$.
- Bảo toàn khối lượng ta có tổng khối lượng H_2O và CO_2 .

Khối lượng CO_2 – khối lượng $\text{H}_2\text{O} = 5,9$ gam.

Từ các dữ kiện trên ta tính được CTPT của A là $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$.

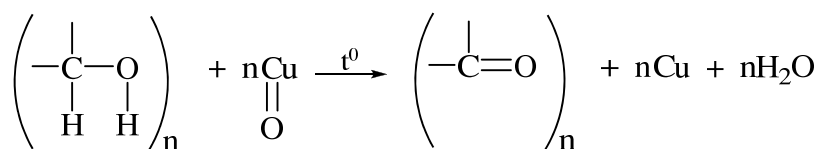
- CTCT phù hợp của A là:



Nhóm $-\text{OCH}_3$ gây HU' +I và đặc biệt là HU' +C đã làm cho mật độ electron ở các vị trí *ortho* và *para* giàu electron hơn nên sẽ dễ thế vào các vị trí này. Do HU' không gian của nhóm $-\text{OCH}_3$ nên sản phẩm chính là sản phẩm thế *p*-.

Bài 3.

- X PU' với CuO nên X là ancol bậc I hoặc II.
- Sơ đồ PU':



Theo sơ đồ trên: 1 mol X PU' làm giảm $2n$ gam.

$$\Rightarrow 2n = 8 \Rightarrow n = 4$$

- Y tham gia PU' tráng bạc nên có công thức dạng $\text{R}(\text{CHO})_t$

$$\Rightarrow M_Y = 136 - 8 = 128 \text{ đvC.}$$

- Ta tính được $t = 4$. Vậy CTCT của X là

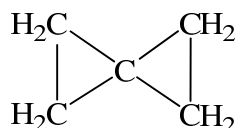


CTCT của Y là $\text{C}(\text{CHO})_4$.

- X PU' với $\text{NaBr}/\text{H}_2\text{SO}_4$ tạo Z (không chứa oxi), công thức của Z là:



- Phân tử khối $Q < 90 \Rightarrow Q$ không chứa Br, công thức của Q là:



Bài 4.

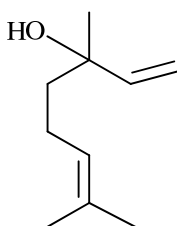
- a)** Công thức cấu tạo linalol: $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ có $k = 2$.

- Linalol cộng được 2 phân tử Br_2 nên linalol là hợp chất mạch hở, có 2 liên kết π . Khi oxi hóa thu được axit levulic, axeton, andehit fomic và khí CO_2 nên linalol có cấu tạo dạng: $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$.

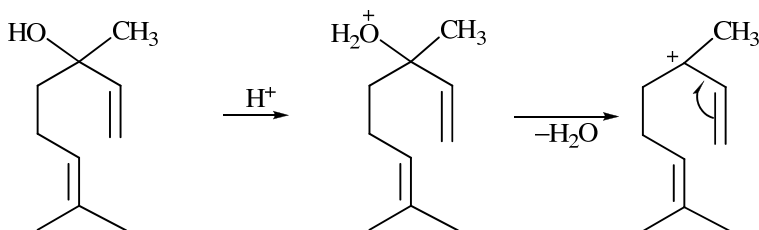
- Hidro hóa linalol, sau đó dehidrat hóa và cuối cùng ozon phân anken tạo ra nhiều sản phẩm trong đó có metyl isohexylxeton. Đây là PP xác định vị trí của nhóm ancol bậc III. Nên cấu tạo viết lại như sau:

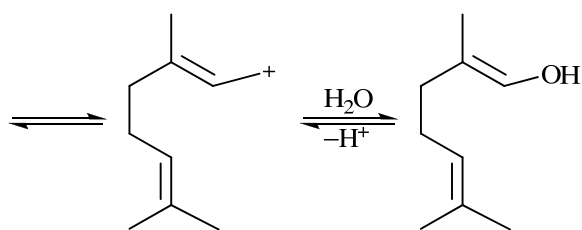


- Vậy CTCT của linalol là:

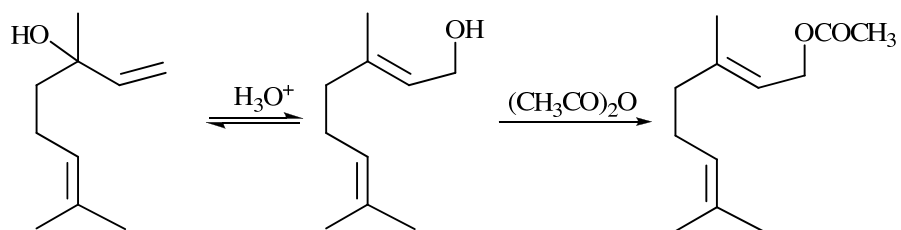


- b)** Công thức geraniol



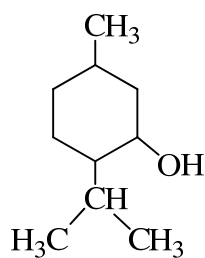


c) Phương trình tạo este geranylaxetat

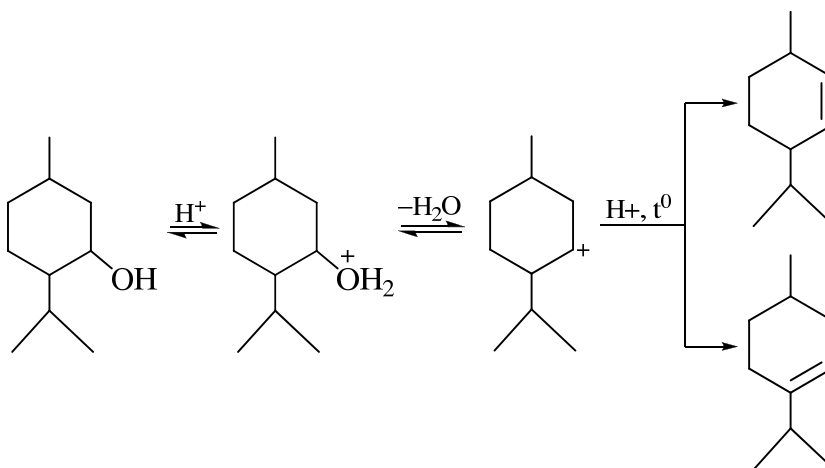


Bài 5.

- CTPT của mentol là $C_{10}H_{20}O$.
- CTCT của mentol là:

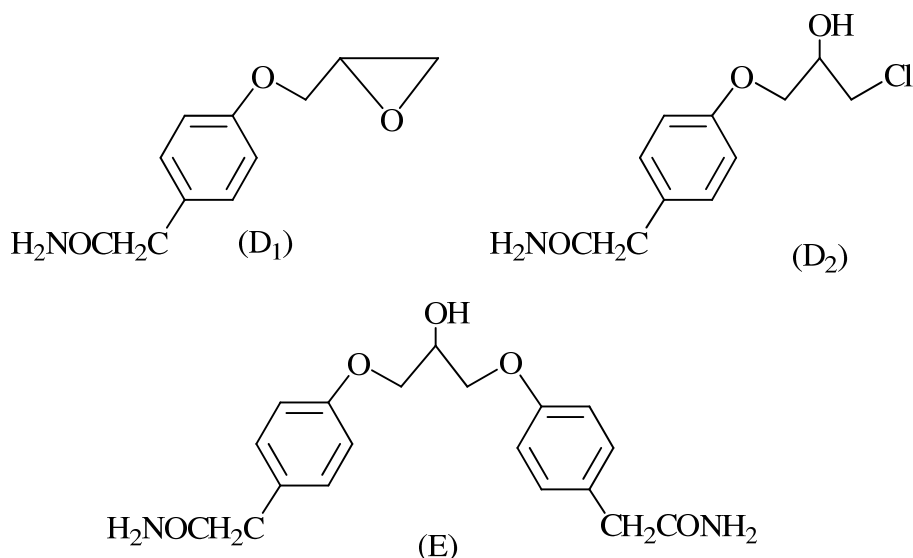


- Hai chất thu được khi cho mentol tác dụng với H_2SO_4 đặc



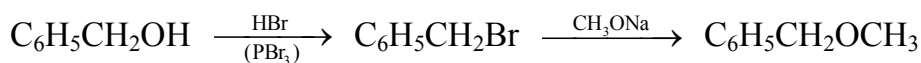
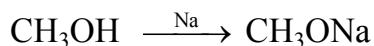
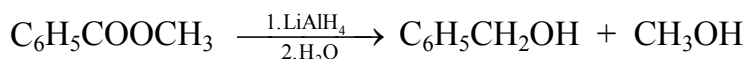
Bài 6.

- CTCT của D_1 , D_2 và E:

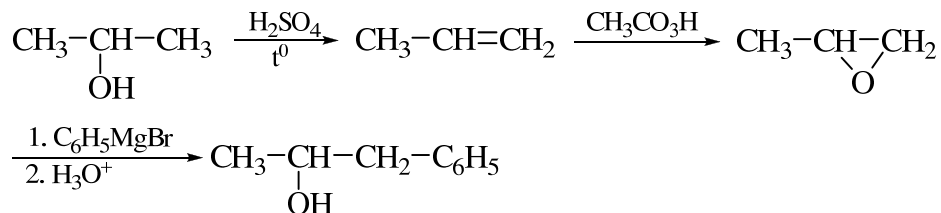


Bài 7.

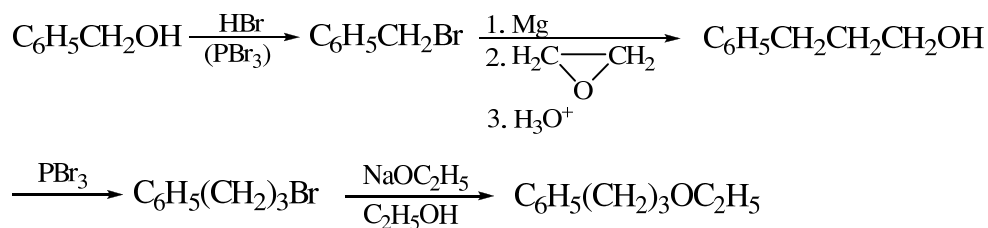
a) Benzylmetyl ete từ metylbenzoat



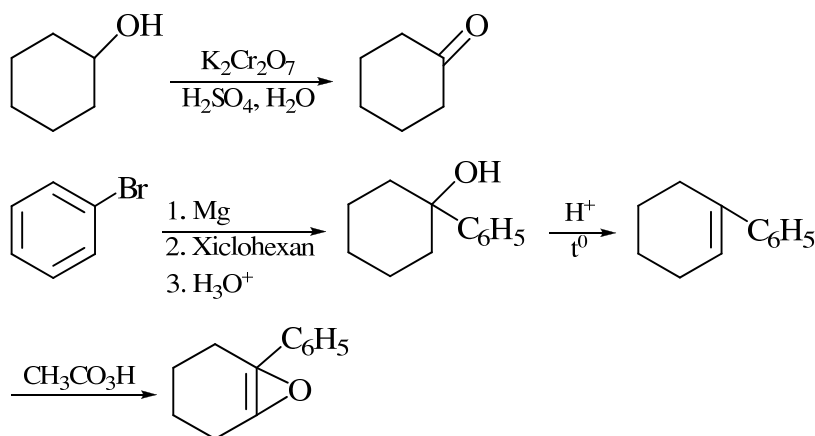
b) 1-Phenylpropan-2-ol từ brombenzen và ancol isopropylic



c) 1-Etyl-3-phenylpropyl ete (1-etoxi-3-phenylpropan) từ ancol benzylic và etanol



d)



2.1.6.1. Bài tập tổng hợp (xem đĩa CD)

2.1.7. Chuyên đề 7: Anđehit, xeton

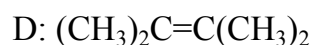
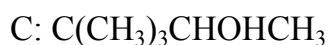
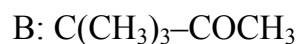
2.1.7.1. Bài tập về tính chất hóa học, cơ chế phản ứng

Bài 1.

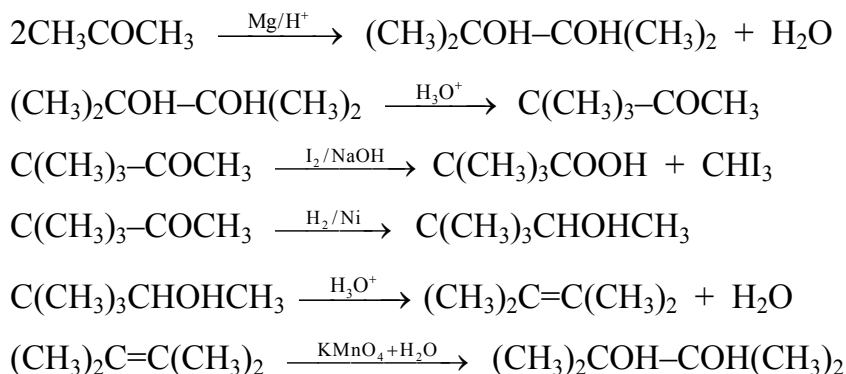
- a) Công thức phân tử của X, Y là $C_{10}H_{16}O$ ($k = 3$)
- b) Công thức cấu tạo của X, Y
- X, Y đều tham gia PU tráng bạc nên có chứa 1 nhóm $-CHO$.
 - Các sản phẩm oxi hóa ứng với các công thức: axeton: $(CH_3)_2CO$ (A); axit oxalic $(COOH)_2$ (B); axit levulic $(CH_3COCH_2CH_2COOH)$ (C).
 - Ứng với 3 sản phẩm oxi hóa trên có thể có các CTCT sau:
 - + $CH_3-C(CH_3)=CH-CH=C(CH_3)-CH_2-CH_2-CHO$ (A, B, C) (1)
 - + $CH_3-C(CH_3)=C(CH_3)-CH_2-CH_2-CH=CH-CHO$ (A, C, B) (2)
 - + $CH_3-C(CH_3)=CH-CH_2-CH_2-C(CH_3)=CH-CHO$ (A, C, B) (3)
 - (1) có dạng ankadien liên hợp không đối xứng nên cho 3 sản phẩm cộng. Chỉ có (2) và (3) mỗi chất cho được hai sản phẩm dibrom. Vậy X, Y ứng với hai công thức ở trường hợp (2) và (3).

Bài 2.

- Công thức các chất là:

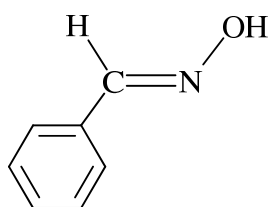


- Các phương trình:

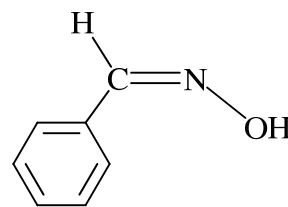


Bài 3.

- Benzandoxim có hai ĐPHH.

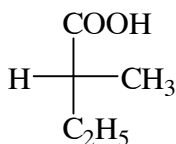


syn-Benzandoxim

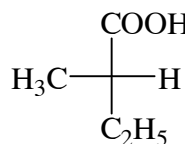


anti-Benzandoxim

- Cơ chế: PU xảy ra theo kiểu *anti* (hay kiểu *trans*) tức là nhóm $-\text{OH}$ và nhóm thế R ở vị trí *anti* chuyển chỗ cho nhau.
- CTCT của A là $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$.
- Cặp biến thể raxemic B:



Axit *R*-2-metylbutanoic



Axit *S*-2-metylbutanoic

Bài 4.

- a)** So sánh t^0 của propan-2-ol, propanon, 2-metylpropen.

t^0 của ancol lớn nhất do có liên kết hiđro. Với xeton và anken thì do xeton có lực hút lưỡng cực lớn hơn nên xeton có t^0 cao hơn.

- b)** Giải thích t^0 của anđehit fomic, metan, đecan-2-ol và undecan.

- CH_2O phân cực mạnh hơn metan nên t^0 cao hơn.
- Sự khác nhau về momen lưỡng cực của đecan-2-ol và undecan (phân tử

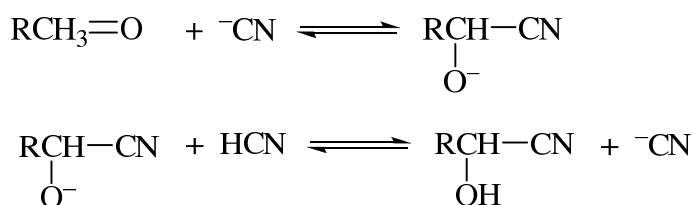
khối gần bằng nhau) ít hơn so với sự khác nhau của metan và andehit fomic nhưng khi tăng phân tử khối trong dãy đồng đẳng thì nhóm chức có vai trò nhỏ hơn, phần hidrocarbon càng trở nên quyết định nên t^0 s dần dần đi đến t_s của hidrocarbon.

c) So sánh tính tan của hợp chất cacbonyl với ankan và ancol.

Hợp chất cacbonyl có liên kết hidro giữa H của nước với C=O nên tan tốt hơn ankan nhưng không có liên kết hidro giữa O của nước với H như ancol với nước nên tan kém hơn ancol.

Bài 5.

a) Cơ chế PU cộng nucleophin, xúc tác OH^- , tác nhân nucleophin là CN^- .



b) PU đều cân bằng nên dùng NaCN trong một lượng nhỏ H_2SO_4 đặc.

c) HCl cộng vào nhóm cacbonyl cho sản phẩm cộng nhưng chuyển dịch mạnh về phía bên trái. Điều đó có thể thấy Cl là nhóm đi ra tốt hơn CN. Nếu tính năng lượng tạo thành sản phẩm cộng thì cộng HCl có $\Delta H = 12 \text{ kcal/mol}$, còn cộng HCN có $\Delta H = 2 \text{ kcal/mol}$ do sự khác nhau về năng lượng liên kết H-Cl và C-Cl so với H-CN và C-CN.

d) PU cần một lượng nhỏ bazơ để chuyển HCN thành NC^- , NC^- sau đó tái tạo. Khi dư kiềm, xianhidrin bị phân hủy bởi kiềm, cân bằng chuyển về trái. Do đó, nếu là kiềm mạnh thì PU cân bằng.

2.1.7.2. Bài tập tổng hợp (xem đĩa CD)

2.1.8. Chuyên đề 8: Axit cacboxylic, este

2.1.8.1. Bài tập liên quan đến tính chất hóa học, cơ chế phản ứng

Bài 1.

a) Lượng axit axetic đã dùng

- Hằng số cân bằng của PU este hóa được tính theo công thức:

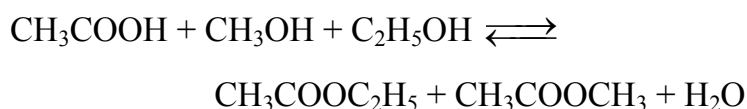
$$K_{cb} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} = \frac{\frac{2}{3} \cdot \frac{2}{3}}{\frac{1}{3} \cdot \frac{1}{3}} = 4$$

- Giả sử số mol hỗn hợp axit và ancol là 1 mol và nếu số mol ancol là x thì số mol axit là 1 – x. Dựa vào K_{cb} tính được x = 0,255 mol.

Vậy để 90% etanol PU' phải dùng 0,225 mol etanol và 0,745 mol axit axetic.

b) Xác định thành phần của hỗn hợp

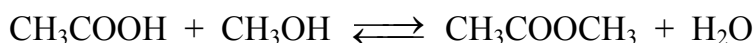
- Theo đề thu được 0,86 mol H_2O nên đã có 0,86 mol axit và 0,86 mol ancol (metanol và etanol) tham gia PU' và tạo ra 0,86 mol este (etyl axetat và metyl axetat). Gọi số mol etyl axetat tạo thành trong hỗn hợp là y, este còn lại có số mol là (0,86 – y).



- Đối với cân bằng của axit axetic với etanol thì $K_{cb} = 4$. Dựa vào cân bằng này ta tính được y = 0,394. Vậy hỗn hợp cân bằng gồm có 0,394 mol etyl axetat; 0,466 mol metyl axetat; 0,86 mol H_2O ; 0,14 mol axit axetic; 0,6 mol etanol; 0,534 mol metanol.

c) Thành phần của hỗn hợp

- Phương trình PU':



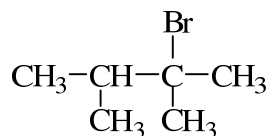
- Hằng số cân bằng của PU' trên là:

$$K_{cb} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOCH}_3] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \cdot [\text{CH}_3\text{OH}]} = \frac{0,466 \cdot 0,86}{0,14 \cdot 0,535} = 5,35$$

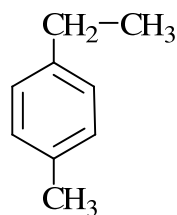
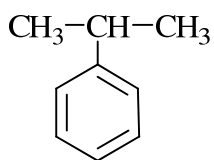
- Gọi z là số mol este tạo thành, dựa vào K_{cb} ta tính được z = 0,7. Vậy khi este hóa 1 mol axit axetic với 1 mol metanol ta được hỗn hợp cân bằng gồm 0,7 mol metyl axetat; 0,7 mol H_2O ; 0,3 mol metanol ; 0,3 mol axit axetic.

Bài 2.

a) Sản phẩm chính có CTCT là:



b) CTCT của hai hiđrocacbon:



c) M là $\text{C}_3\text{H}_5(\text{COOH})_3$; N là $\text{HOOC}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{COOH}$.

Bài 3.

a) CTPT của A là $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$.

b) Các nhóm chức có trong A

- A tác dụng với dung dịch NaHCO_3 tạo khí $\text{CO}_2 \Rightarrow$ A có nhóm COOH .
- A tác dụng với NaHCO_3 hoặc với Na đều thu được số mol khí bằng số mol A

ban đầu \Rightarrow A có 1 nhóm COOH và 1 nhóm OH .

- Công thức của A dạng $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2(\text{COOH})(\text{OH})$.

c) CTCT của D, A, B

- A đun nóng tạo B: $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \xrightarrow{\text{đun nóng}} \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$

\Rightarrow Đây là PU este hóa nội phân tử tạo este vòng.

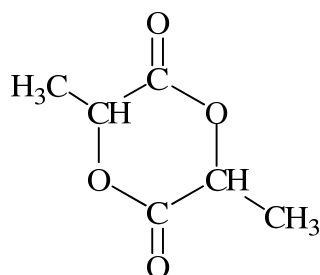
- A tác dụng với NaOH theo tỉ lệ 1 : 2 \Rightarrow A chứa 1 nhóm chức axit và 1 nhóm chức este.

- $\text{A} + 2\text{NaOH} \longrightarrow 2\text{D} + \text{H}_2\text{O}$ nên A có CTCT: $\text{HO}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{COOH}$.

- Vì trong phân tử D có nhóm metyl \Rightarrow B, D đều có nhóm metyl.

\Rightarrow A có công thức cấu tạo đúng là $\text{HO}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$

\Rightarrow CTCT của B là:



⇒ CTCT của D là HO-CH(CH₃)-COONa.

Bài 4.

- Có hai khả năng xảy ra: cả hai este đều có phân tử khối bằng 74 đvC hoặc một trong hai este có phân tử khối < 74 đvC.
- Trong cả hai trường hợp đều có HCOOCH₃.
- Khi đun nóng với H₂SO₄ đặc, HCOOCH₃ bị phân hủy tạo CO (M = 28), ngoài ra còn một khí bị brom hấp thụ và khối lượng riêng không đổi nên khí đó là C₂H₄.
- Nếu hỗn hợp có HCOOC₂H₅ thì có phương trình sau:



Như vậy sau khi qua nước brom thì khối lượng khí giảm $\frac{1}{2}$ khối lượng ban đầu (vô lí).

⇒ Vậy gốc HCOO- và -C₂H₅ phải thuộc về hai este khác nhau.

Vậy hỗn hợp este gồm HCOOCH₃ và C₂H₅COOC₂H₅.

Bài 5.

CTPT của X là C₆H₈O₄Cl₂; CTPT của A, B, D:

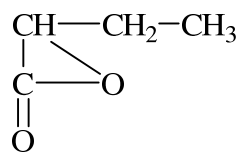
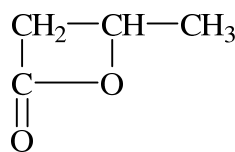
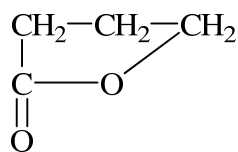
A: ClCH₂COOCH₂CH₂OOCCH₂Cl hoặc ClCH₂COOCH₂COOCH₂CH₂Cl.

B: CH₃CHClOOC-COOCHClCH₃.

D: CH₃COOCH₂COOCCl₂CH₃.

Bài 6.

- CTCT có thể có của A là:



- CTCT của X là $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_5$.

2.1.8.2. Bài tập tổng hợp (xem đĩa CD)

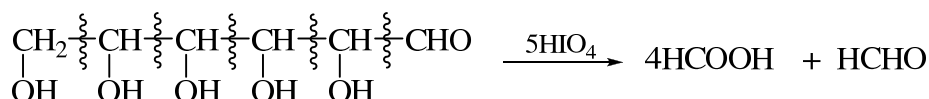
2.1.9. Chuyên đề 9: Cacbohidrat

2.1.9.1. Bài tập liên quan đến phản ứng oxi hóa cắt mạnh bởi HIO_4

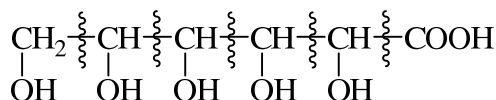
Bài 1.

Chất oxi hóa HIO_4 có khả năng oxi hóa cắt mạch $-\text{CHOH}-\text{CHOH}-$ và $-\text{CHOH}-\text{CH}=\text{O}$, khi ấy nhóm $-\text{CHOH}-$ và $-\text{CH}=\text{O}$ trở thành HCOOH , nhóm $-\text{CH}_2\text{OH}$ cho HCHO , còn nhóm $-\text{CO}-$ cho CO_2 .

- a) Sản phẩm thu được khi glucozo tác dụng với HIO_4 :

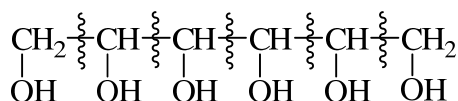


- b) Công thức cấu tạo của A:



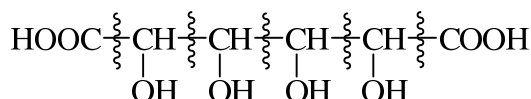
Axit gluconic

- CTCT của B:



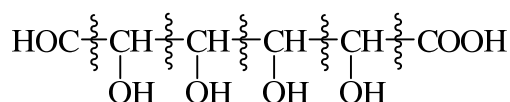
Gluxitol

- CTCT của C:



Axit glucaric

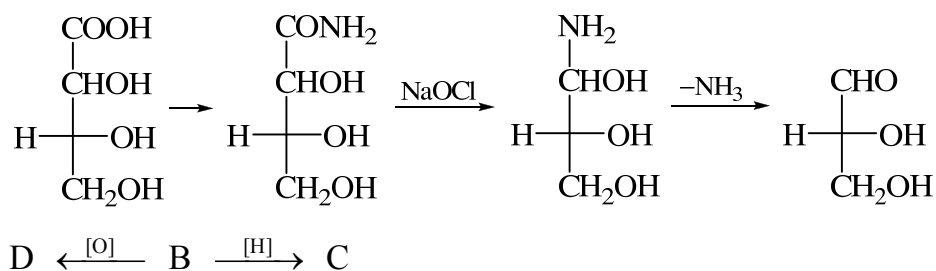
- CTCT của D:



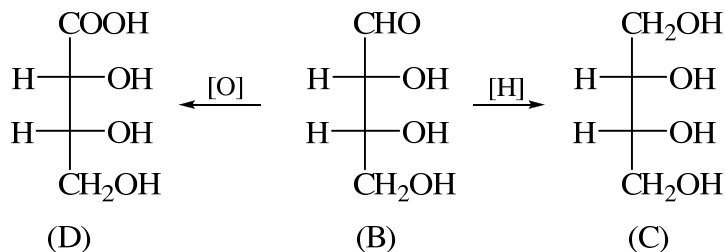
Axit glucuronic

Bài 2.

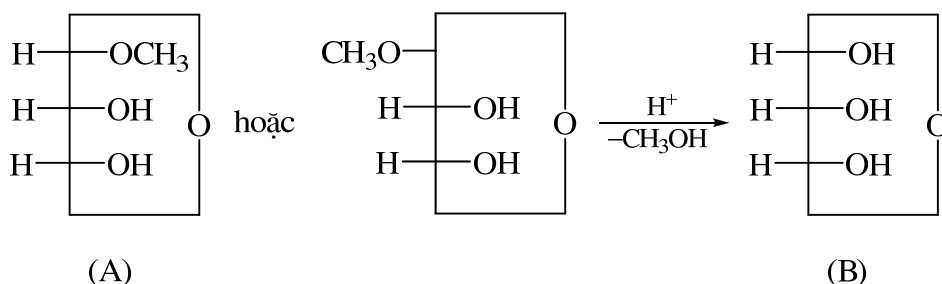
- Xử lý amit bằng NaOCl thường làm mất nguyên tử C của amit và tạo thành amin (thoái biến Hopman). Với amit của D là $C_3H_7O_3CONH_2$ sẽ cho glixerandehit, nghĩa là nhóm amino tạo thành đầu tiên sẽ bị thủy phân.



- Hợp chất B là sản phẩm đường khử có ba nhóm -OH tự do (tạo triaxetat) và nhóm andehit có thể bị khử để tạo thành C không quang hoạt nên nhóm -OH ở C_2 phải cùng phía với nhóm -OH ở C_3 . CTCT của các chất là:

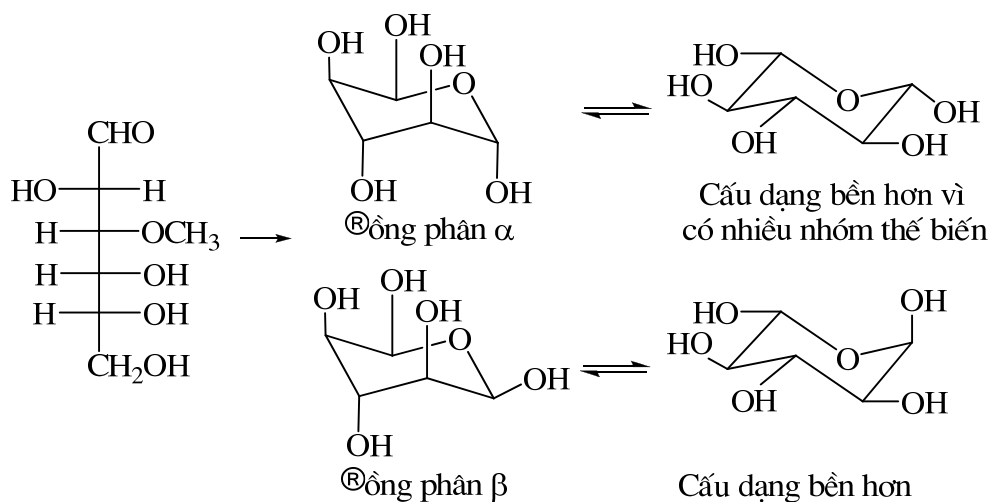


- Hợp chất B tạo thành từ A là do kết quả của sự thủy phân axit liên kết “axetal”. A là metyl glucosit. Cấu hình của A, B có thể là:

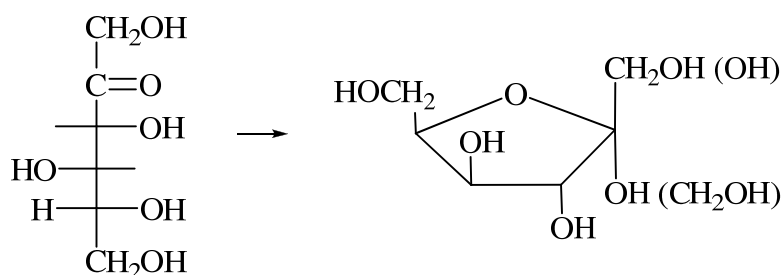


Bài 3.

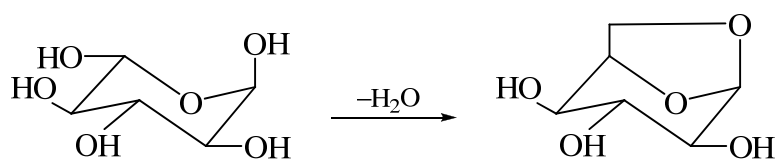
- a)** Hai cấu dạng ghế của D-đôzơ là:



b) Cấu dạng của D-socbofuranozo

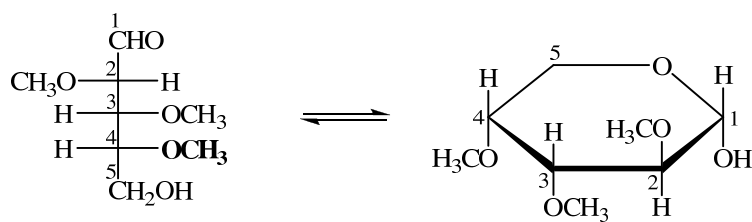


c) PU đề hydrat hóa đóng vòng nội phân tử thuận lợi khi nhóm $-\text{OH}$ ở C_1 và $-\text{CH}_2\text{OH}$ đều ở vị trí trục. Vậy β -D-idopiranozo sẽ thực hiện PU này, còn glucozo không thực hiện được:



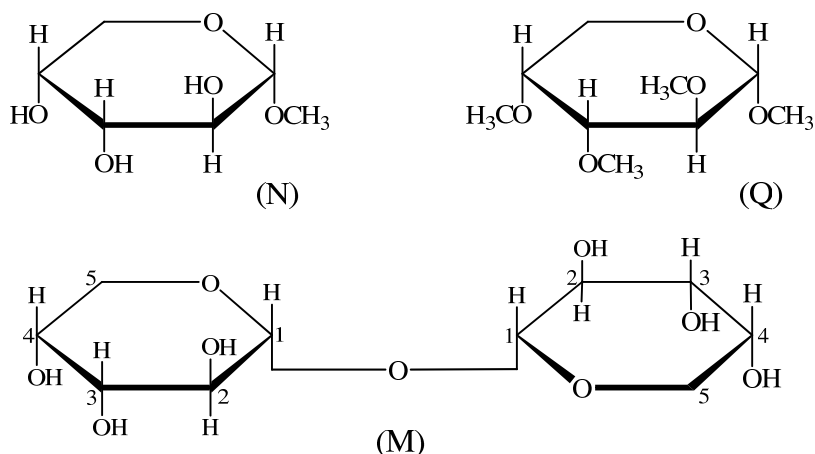
Bài 4.

- CTCT của dẫn xuất 2,3,4-tri-O-metyl của M là:

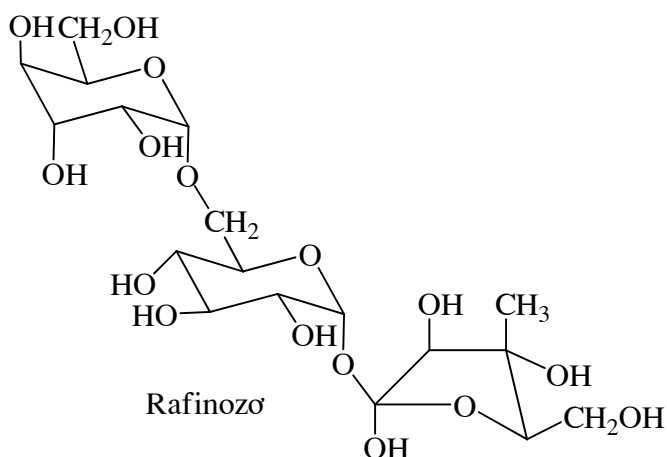


Dẫn xuất-2,3,4-tri-O-metyl của M

Vậy CTCT các chất còn lại là:



Bài 5.



2.1.9.2. Bài tập tổng hợp (xem đĩa CD)

2.1.10. Chuyên đề 10: Amin, amino axit, peptit, protein

2.1.10.1. Bài tập liên quan đến amin

Bài 1.

a) Kết quả PU ozon phân được anken là pent-1-en. Amin ban đầu là amin bậc I vì PU với ba đương lượng MeI để tạo ion amoni bậc IV. Amin có thể phân hủy và NH_2 liên kết với C^* . Vậy hợp chất amin có cấu tạo $\text{CH}_3\text{--CH}(\text{NH}_2)\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_3$.

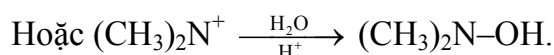
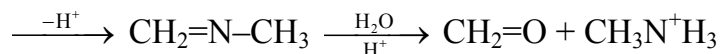
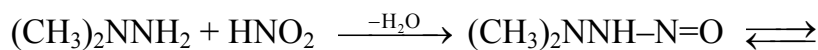
Một amin khác là $\text{CH}_3\text{--}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$ cũng cho cùng một anken như trên nhưng không quang hoạt.

b) Amin ban đầu là amin bậc ba có CTPT là $\text{C}_3\text{H}_7\text{NMe}_2$ (gốc $\text{C}_3\text{H}_7\text{--}$ có thể có mạch thẳng hoặc mạch nhánh).

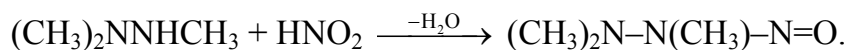
c) Hợp chất amin có CTPT $C_3H_7NHC_2H_5$.

Bài 2.

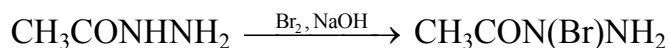
a) $(CH_3)_2NNH_2 + HNO_2$



b) $(CH_3)_2NNHCH_3 + HNO_2$

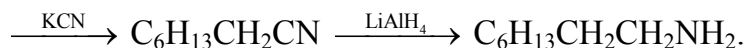
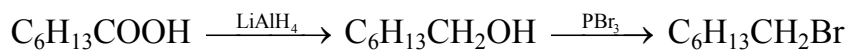


d) $CH_3CONHNH_2 + Br_2 + NaOH$

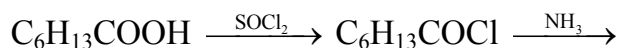


Bài 3.

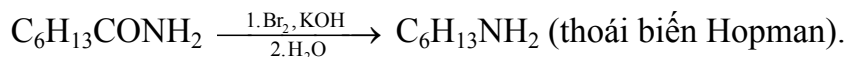
a) Điều chế $C_8H_{17}NH_2$



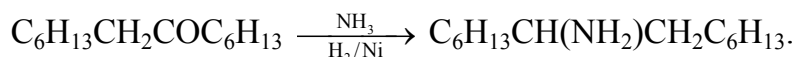
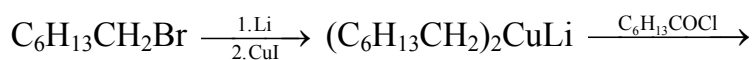
b) Điều chế $C_7H_{15}NH_2$



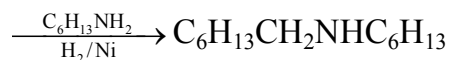
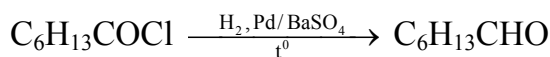
c) $C_6H_{13}NH_2$



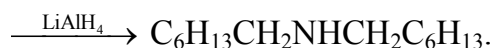
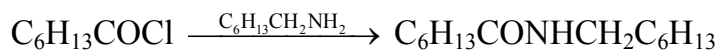
d) $C_6H_{13}CH(NH_2)C_7H_{15}$



e) $C_6H_{13}NHC_7H_{15}$



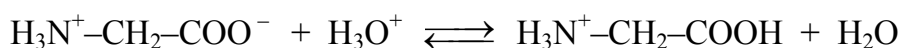
f) $(\text{C}_7\text{H}_{15})_2\text{NH}$



2.1.10.2. Bài tập liên quan amino axit

Bài 4.

- Ở trạng thái rắn, glyxin tồn tại ở dạng ion lưỡng cực $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COO}^-$. Khi hòa tan vào nước có PU' tạo ra một lượng nhỏ H_3O^+ nên dung dịch có $\text{pH} < 7$.
- Cho axit vào có phương trình sau:



- Ở môi trường có $\text{pH} = 1$, tính axit mạnh, cân bằng trên dịch chuyển theo chiều thuận (sang phải) nên dạng $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COOH}$ chiếm ưu thế.
- Tương tự, ở $\text{pH} = 11$, dạng $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ chiếm ưu thế.

Bài 5.

- L-serin ứng cấu hình S; Axit L-xisteic ứng cấu hình R.
- pK_a của xistein: 1,96 (COOH); 8,18 (SH); 10,28 (NH_2).
- CTCT của X là Ala-Ser-Met-Phe-Lys-Ile-Arg-Phe-Val.

2.1.10.3. Bài tập xác định cấu trúc phân tử của peptit, protein

Bài 6.

- Peptit tác dụng với 1-flo-2,4-đinitrobenzen ta thấy glyxin bị tách ra khỏi peptit \Rightarrow Amino axit đầu N là glyxin.
- Thủy phân peptit nhờ enzym cacboxipeptidaza thì alanin bị tách ra \Rightarrow Amino axit đầu C là alanin.
- Khi xử lí peptit bằng tripsin thu được hỗn hợp tripeptit \Rightarrow hexapeptit trong đó amino axit thứ ba phải là Arg.
- Khi hóa giải bằng chimotripsin thu được các dipeptit \Rightarrow Amino axit thứ hai

và thứ tư phải là Tyr.

- Thủy phân hoàn toàn peptit ta được 5 amino axit là Gly, Ala, Arg, Leu, Tyr
⇒ Amino axit thứ năm là Leu.

Vậy cấu tạo của hexapeptit là Gly–Tyr–Arg–Tyr–Leu–Ala.

Bài 7.

Có thể thu được 5 tripeptit có chứa phenylalanin là Gly–Phe–Ser; Pro–Gly–Phe; Phe–Ser–Pro; Ser–Pro–Phe; Pro–Phe–Arg.

2.1.10.4. Bài tập tổng hợp (xem đĩa CD)