

CHUYÊN ĐỀ 10. ĐẠI CƯƠNG HÓA HỌC HỮU CƠ**Phần I: HỆ THỐNG LÝ THUYẾT CƠ BẢN VÀ NÂNG CAO**

Hợp chất của carbon là hợp chất hữu cơ (trừ một số các hợp chất như carbon monoxide (CO), carbon dioxide (CO₂), muối carbonate (CO_3^{2-}), cyanide (CN^-), carbide (CaC₂),...)



Đường mía chứa saccharose
(C₁₂H₂₂O₁₁)



Dung dịch sát khuẩn chứa
ethanol (C₂H₅OH)



Giấm táo chứa acetic acid
(CH₃COOH)

A. CÔNG THỨC PHÂN TỬ, CÔNG THỨC CẤU TẠO HỢP CHẤT HỮU CƠ.**I. CÔNG THỨC PHÂN TỬ****1. Khái niệm**

Công thức phân tử cho biết thành phần nguyên tố và số lượng nguyên tử của mỗi nguyên tố trong phân tử.

Ví dụ: khí propane: C₃H₈; khí butane: C₄H₁₀;...

2. Cách biểu diễn công thức phân tử hợp chất hữu cơ

a) Công thức tổng quát: Cho biết các nguyên tố có trong phân tử hợp chất hữu cơ.

Ví dụ: C_xH_yO_z (x,y,z là các số nguyên dương) hợp chất hữu cơ có 3 nguyên tố C, H, O.

b) Công thức đơn giản nhất: cho biết tỉ lệ tối giản số nguyên tử của các loại nguyên tố trong phân tử hợp chất hữu cơ.

Ví dụ: CTPT: C₂H₄O₂ ⇒ Công thức đơn giản nhất là CH₂O.

3. Quan hệ giữa CTPT & CTĐGN: CTPT = (CTĐGN)_n, n: số nguyên dương

	Ethane	Glucose	Ethylamine	Alanine
Công thức phân tử	C ₂ H ₆	C ₆ H ₁₂ O ₆	C ₂ H ₇ N	C ₃ H ₇ O ₂ N
Công thức đơn giản nhất	CH ₃	CHO	C ₂ H ₇ N	C ₃ H ₇ O ₂ N
Công thức tổng quát	C _x H _y	C _x H _y O _z	C _x H _y N _z	C _x H _y O _z N _t

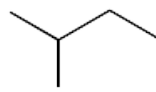
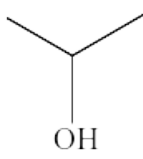
⇒ Công thức phân tử có thể trùng với công thức đơn giản nhất hoặc gấp công thức đơn giản nhất một số lần.

II. CÔNG THỨC CẤU TẠO**1. Khái niệm**

Công thức cấu tạo biểu diễn cách liên kết và thứ tự liên kết giữa các nguyên tử trong phân tử.

2. Cách biểu diễn cấu tạo phân tử hợp chất hữu cơ

Công thức cấu tạo đầy đủ	Công thức cấu tạo thu gọn	
	Dạng 1: Cấu tạo thu gọn (hay dùng). Các nguyên tử, nhóm nguyên tử cùng liên kết với một nguyên tử carbon được viết thành một nhóm	Dạng 2: Khung phân tử (ít dùng) Chỉ biểu diễn liên kết giữa nguyên tử carbon với nhóm chức. Mỗi đầu một đoạn thẳng hoặc điểm gấp khúc ứng với một nguyên tử carbon (không biểu thị số nguyên tử hydrogen liên kết với mỗi nguyên tử carbon).

$ \begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array} $	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	
$ \begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ & & & \\ \text{H} & \text{C} & \text{H} & \text{H} \\ & & & \\ & \text{H} & & \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	
$ \begin{array}{cccc} \text{H} & & & \text{H} \\ & & & \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array} $	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	
$ \begin{array}{cccc} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \\ & & & \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ & & & \\ \text{H} & \text{O} & \text{H} & \\ & & & \\ & \text{H} & & \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array} $	

3. Liên kết đơn, đôi, ba

- Liên kết đơn: gồm 1 liên kết **sigma (δ)**: “—”.
- Liên kết đôi: gồm 1 liên kết **sigma (δ)** + 1 liên kết **pi (π)**: “=”
- Liên kết ba: gồm 1 liên kết **sigma (δ)** + 2 liên kết **pi (π)**: “≡”

B. ĐỒNG ĐẲNG – ĐỒNG PHÂN – CẤU DẠNG.

I. ĐỒNG PHÂN

1. Khái niệm: Những chất khác nhau (cấu tạo hoặc sự phân bố nguyên tử, nhóm nguyên tử) nhưng có cùng công thức phân tử được gọi là các chất đồng phân của nhau.

2. Phân loại

a) Đồng phân cấu tạo

Cách tính độ bất bão hòa (tổng số liên kết **pi (π)** và số vòng)

- Độ bất bão hòa chính là tổng số liên kết **pi (π)** và số vòng trong hợp chất hữu cơ, kí hiệu là **k**.

- Công thức chung tính k:
$$k = \frac{2.IV + 2 + 1.III - I}{2}$$
 (IV, III, I lần lượt là số nguyên tử hóa trị IV, III, I)

- Với **hợp chất hữu cơ** có công thức $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z\text{N}_t\text{Cl}_u$, biểu thức tính k như sau:

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

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

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

b) Đồng phân hình học

- Điều kiện xuất hiện đồng phân hình học:
 - + Điều kiện cần: Phân tử phải có liên kết đôi hoặc vòng no.
 - + Điều kiện đủ: Ở mỗi nguyên tử **carbon** của liên kết đôi và ở ít nhất hai nguyên tử **carbon** của vòng no phải có 2 nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử khác nhau.
- Các trường hợp có liên kết đôi:
 - + Trường hợp có một liên kết đôi

- Hệ $ab\text{C}=\text{C}ef$ ($a \neq b$; $e \neq f$), hệ này có 2 ĐPHH.
- Hệ $ab\text{C}=\text{N}f$ ($a \neq b$), hệ này có 2 ĐPHH
- Hệ $a\text{N}=\text{N}b$, hệ này có 2 ĐPHH dù $a = b$ hay $a \neq b$

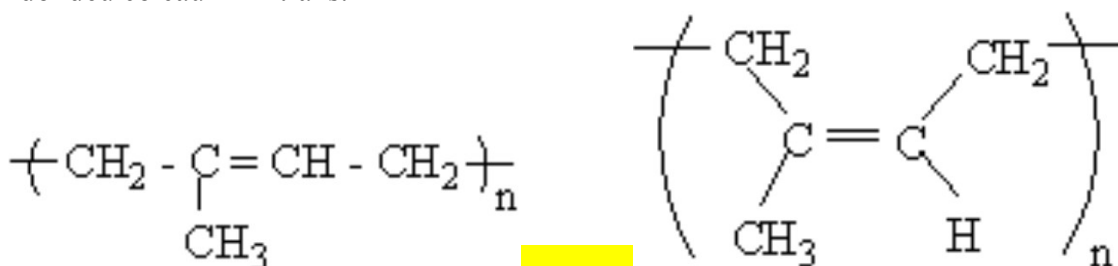
+ Trường hợp có nhiều liên kết đôi

- Hệ gồm **một số** liên kết $\text{C}=\text{C}$ liên nhau dạng $ab\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}ef$. Hệ này có vai trò tương tự một liên kết $\text{C}=\text{C}$ nên nếu $a \neq b$, $e \neq f$ sẽ có **2 đồng phân hình học**.
- Hệ gồm **hai hoặc nhiều** liên kết $\text{C}=\text{C}$ **liên hợp** dạng $ab\text{C}=\text{CH}-[\text{CH}=\text{CH}]_{n-2}-\text{CH}=\text{C}ef$.
 - Nếu cặp a, b không đồng nhất với cặp e, f sẽ có **2 đồng phân hình học**.
 - Nếu cặp a, b đồng nhất với cặp e, f số **đồng phân hình học** sẽ ít hơn 2^n .

** Ứng với dạng $a[-\text{CH}=\text{CH}]_ne$ thì số đồng phân hình học $\text{N} = 2^{n-1} + 2^{p-1}$.

** Nếu n chẵn thì $p = \frac{n}{2}$ nếu n lẻ thì $p = \frac{n-1}{2}$.

- Hệ có **nhiều** liên kết $\text{C}=\text{C}$ **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 **đồng phân hình học**. 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 Gutta-percha các nối đôi đều có cấu hình trans.



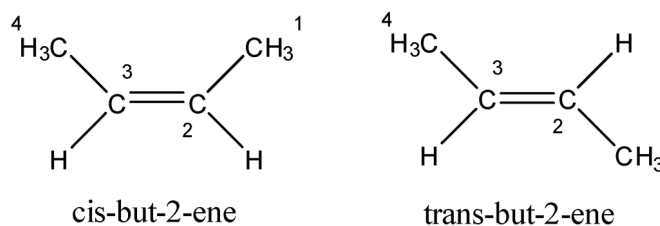
Cao su thiên nhiên

Danh pháp cis/trans: Theo hệ danh pháp này, nếu mạch chính thuộc về cùng một phía (phía trên hoặc phía dưới) ta được đồng phân cis; nếu mạch chính nằm khác phía ta được đồng phân 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 là trans, nếu cùng bên là cis. Hệ danh pháp cis/trans gặp khó khăn trong các trường hợp như $\text{ClBrC}=\text{CBrI}$, ...

* **Đồng phân hình học có 3 loại:**

i. Đồng phân cis – trans

+ Đồng phân cis – trans xuất hiện ở các nối đôi $\text{C}=\text{C}$ khi có hai nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử nằm cùng phía hoặc khác phía của mặt phẳng π .

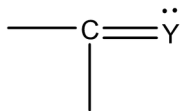


cis-but-2-ene

trans-but-2-ene

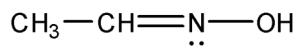
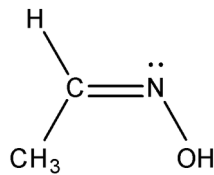
+ Trường hợp phần cứng nhắc của phân tử là một nối đơn hoặc một phần vòng trong các hợp chất vòng.

ii. Đồng phân syn-anti

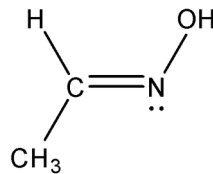


Danh pháp syn-anti: dùng cho nối đôi có một cặp điện tử không phân chia như đối với loại hợp chất andoxim, xetoxim không đối xứng, hydrazone, hợp chất azo có liên kết C=N, N=N (syn-cùng phía, anti-khác phía)

VD:



syn-



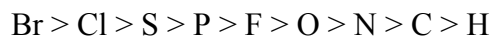
anti-

iii. Đồng phân E-Z

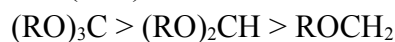
Trường hợp không dùng được danh pháp cis-trans thì dùng danh pháp chung gọi là danh pháp Z-E.

Danh pháp Z-E dựa trên tính hơn cấp của nguyên tố đính với carbon. Nhóm thế có nguyên tố có số thứ tự nguyên tố cao hơn (hay có khối lượng nguyên tử hoặc phân tử lớn hơn) thì có tính hơn cấp cao hơn. Nếu hai nhóm thế có tính hơn cấp ở cùng một phía của mặt phẳng là đồng phân Z, khác phía là đồng phân E.

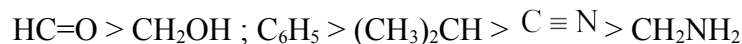
- Nhóm thế có nguyên tử đính với C lai hóa sp^2 có số thứ tự hay điện tích hạt nhân lớn hơn sẽ hơn cấp hơn:



- Nếu các nguyên tử liên kết trực tiếp giống nhau thì xét lớp thứ hai:

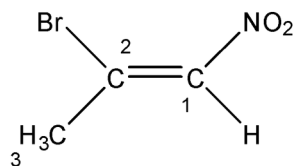
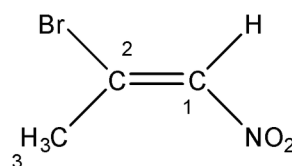
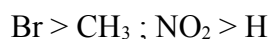


- Các nguyên tử có chứa liên kết bội được tính bội lần:



- Trong số các đồng vị, nguyên tử có số khối lớn hơn là hơn cấp hơn $\text{D} > \text{H}$.

VD:

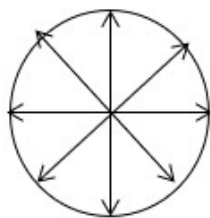


c) Đồng phân không gian

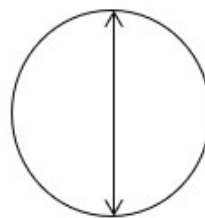
i. Đồng phân quang học

- **Khái niệm:** Những hợp chất có cấu trúc và tính chất vật lý, hóa học giống nhau nhưng khác nhau về khả năng quay mặt phẳng ánh sáng phân cực gọi là đồng phân quang học

- Ánh sáng là dao động sóng của trường điện và từ. Khi một electron tương tác với ánh sáng thì có dao động theo tần số của ánh sáng theo hướng của trường điện. Ánh sáng thường có vector trường điện của sóng ánh sáng trong tất cả các hướng của mặt phẳng. Ánh sáng phân cực có vectơ của trường điện của tất cả các sóng ánh sáng trong cùng một mặt phẳng, gọi là mặt phẳng phân cực.



Ánh sáng thường



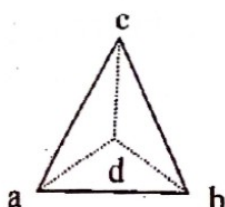
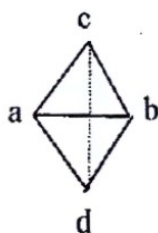
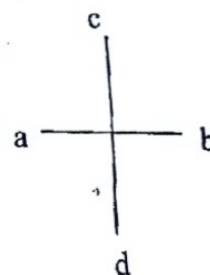
Ánh sáng phân cực

- Điều kiện để có đồng phân quang học:

- + Điều kiện cần: Phải có trung tâm bất đối (nguyên tử bất đối, phân tử bất đối hay tinh thể bất đối).
- + Điều kiện đủ: Phải được phân bố theo công thức chiếu Fiso.

- Quy tắc chiếu Fiso:

- + Mạch chính biểu diễn ở cạnh nằm dọc.
- + Nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử có số oxi hóa cao thì được biểu diễn ở phía trên, ngược lại thì biểu diễn ở phía dưới.
- + Qui ước: Các nhóm nguyên tử ở đường kẻ ngang (a và b) ở phía gần người quan sát, còn các nhóm nguyên tử ở đường dọc (c và d) ở phía xa hơn. Muốn chuyển công thức hình tứ diện sang công thức Fiso ta dùng phương pháp chiếu các nhóm nguyên tử của tứ diện lên mặt phẳng giấy. Khi ấy cần chú ý là tứ diện phải được phân bố như thế nào đó một cạnh nằm ngang của tứ diện ở gần người quan sát.

**II. ĐỒNG ĐẲNG**

– **Đồng đẳng** là hiện tượng các chất có cấu tạo và tính chất tương tự nhau, nhưng CTPT hơn kém nhau một hay nhiều nhóm CH_2 . Các chất đó hợp thành dãy chất gọi là dãy đồng đẳng.

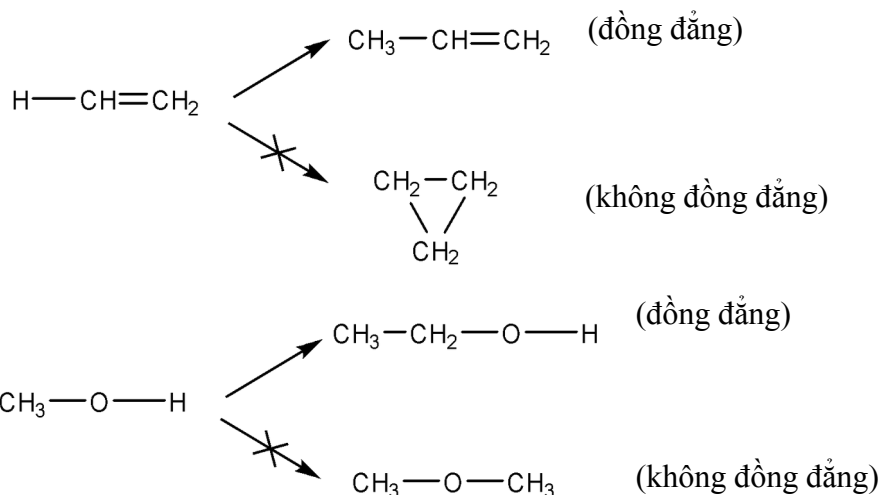
VD: Dãy đồng đẳng của alkane ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$): CH_4 , $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$, $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$, ...

Dãy đồng đẳng của alcohol no, đơn chức, mạch hở ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$): CH_3OH , $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH}$, ...

- Như vậy đồng đẳng được tạo ra do sự phân cắt liên kết để đưa nhóm $-\text{CH}_2-$ vào phân tử, khi đó cần lưu ý

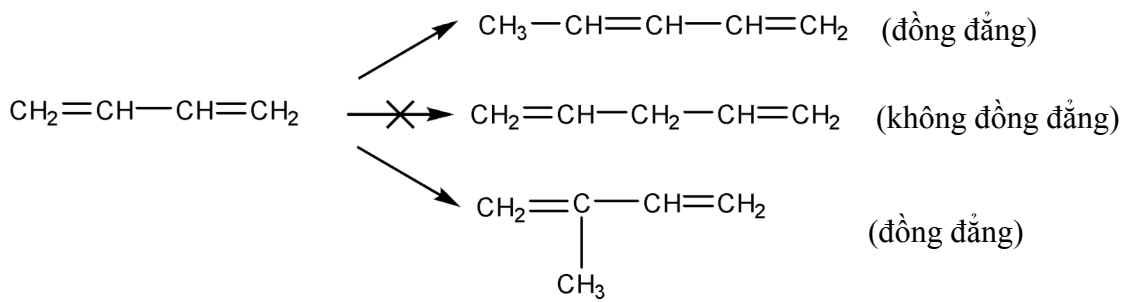
a) Liên kết bị cắt phải là liên kết đơn giữa các carbon với carbon hoặc với nguyên tử khác.

VD:

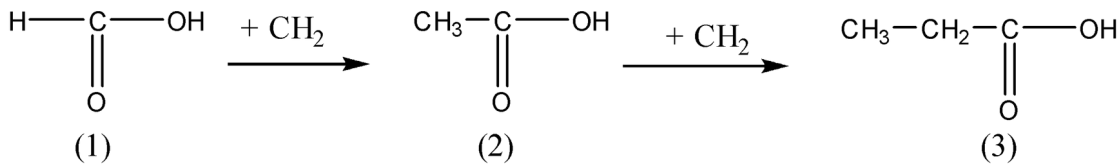


b) Không được cắt liên kết đơn trong hệ liên hợp (vì phạm tính liên hợp).

VD:



c) Nếu nguyên tử carbon duy nhất có liên kết bị cắt lại là nguyên tử carbon trong nhóm định chức thì sự tương tự về tính chất ít nhiều bị vi phạm.



(1), (2), (3) đều là đồng đẳng của nhau nhưng:

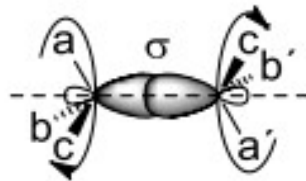
+ (1) có tính acid mạnh gấp 10 lần (2) và (3).

+ (1) có tính khử nhưng (2) và (3) không thể hiện tính chất này.

III. CẤU DẠNG

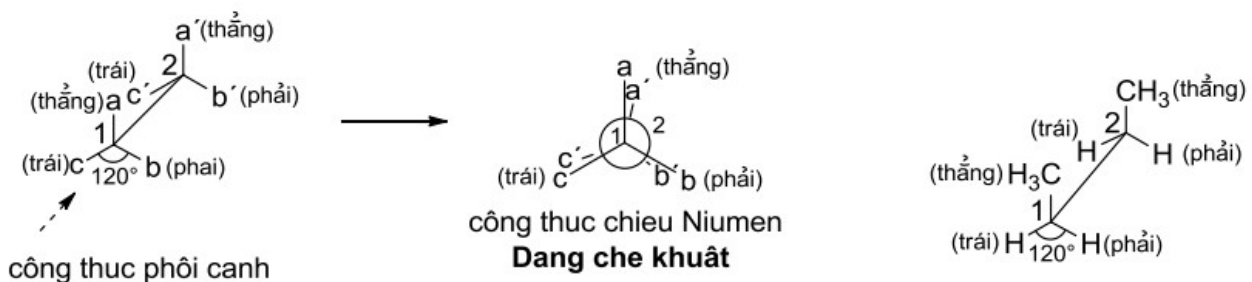
1. Khái niệm

- Cấu dạng là những dạng cấu trúc không gian (dạng hình học) khác nhau của một phân tử tạo ra do các nguyên tử liên kết với nhau bằng liên kết đơn có thể quay quanh trục liên kết đó. Các dạng đó là đồng phân cấu dạng của nhau.

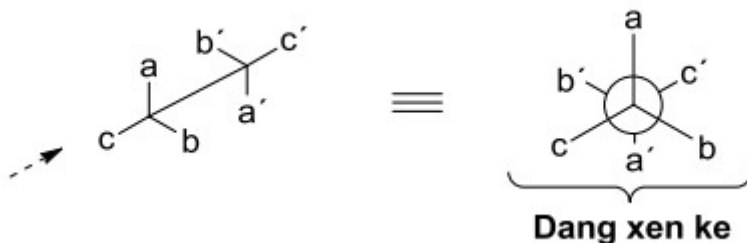


- Có hai dạng cấu dạng đáng quan tâm: dạng che khuất và xen kẽ.

i. Dạng che khuất: là cấu dạng mà nếu nhìn phân tử theo trục liên kết C-C trong công thức chiếu Niumen thì thấy các nhóm nguyên tử ở nguyên tử C này hoàn toàn che khuất các nhóm nguyên tử ở nguyên tử C kia. Các orbital liên kết ở gần nhau đẩy nhau và lực tương tác Van der Waals giữa các nguyên tử và nhóm nguyên tử làm tăng năng lượng nội phân tử. Dạng che khuất là cấu dạng kém bền nhất trong số tất cả các cấu dạng có thể có của phân tử. Lấy ví dụ với $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$.

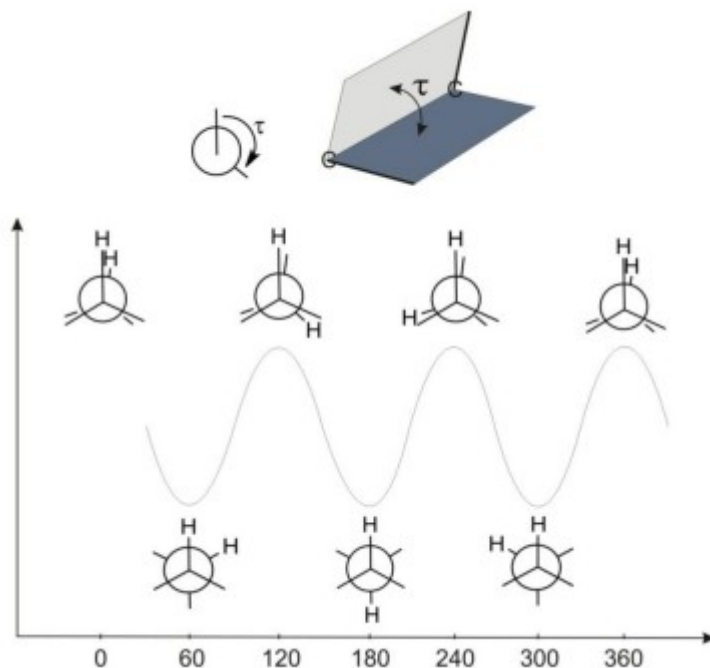


ii. Dạng xen kẽ: là cấu dạng mà nếu nhìn phân tử theo trục liên kết C-C trong công thức chiếu Niumen sẽ thấy các nhóm nguyên tử ở 2 nguyên tử C này nằm xen kẽ với nhau (góc nhị diện 60°). Các nhóm nguyên tử thuộc 2 nguyên tử nằm xa nhau nhất, lực đẩy nội phân tử là nhỏ nhất nên dạng xen kẽ là cấu dạng bền nhất của phân tử. Lấy ví dụ với $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$.



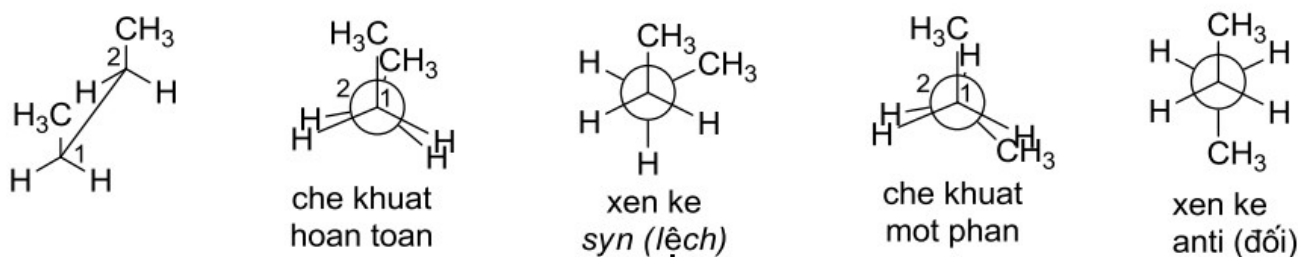
2. Cấu dạng của các hợp chất dạng CXJ-CX3: etan

Lập giản đồ năng lượng các cấu dạng của etan ứng với sự biến thiên góc nhị diện.

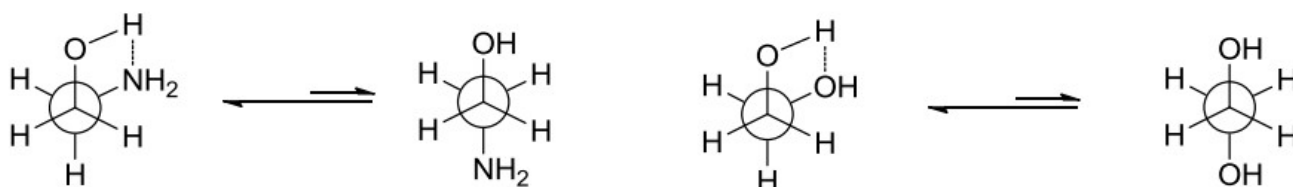


3. Cấu dạng của CH₂X-CH₂X: CH₃CH₂CH₂CH₃, CH₂ClCH₂Cl, CH₂OHCH₂OH.

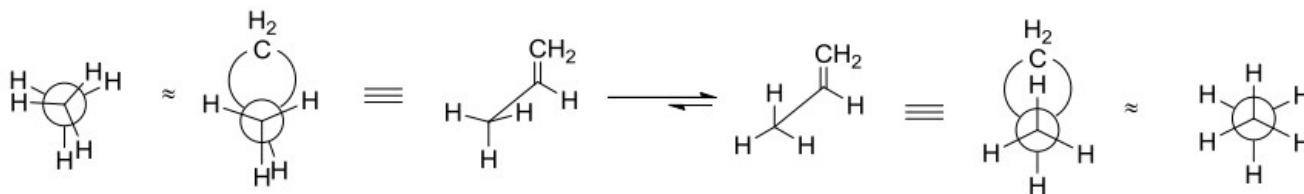
- Xét các cấu dạng chủ yếu của butan



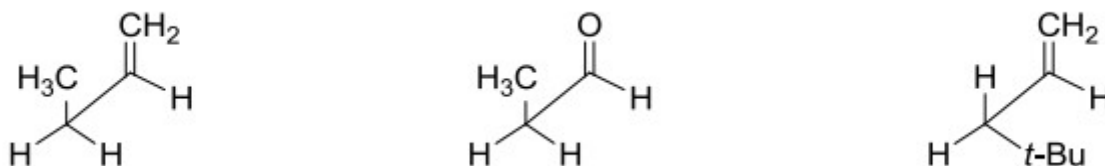
- Bên cạnh yếu tố không gian, độ bền tương đối của các đồng phân cấu dạng còn phụ thuộc vào tương tác giữa các nhóm thế, trong đó liên kết hydrogen nội phân tử có vai trò quan trọng



- Với các hợp chất có liên kết π như ethanol, propene thì cấu dạng ưu tiên lại là sự che khuất của các liên kết đôi C=O (hay C=CH₂) với liên kết σ C-H. Điều này được giải thích là do liên kết đôi là liên kết kiểu quả chuối.



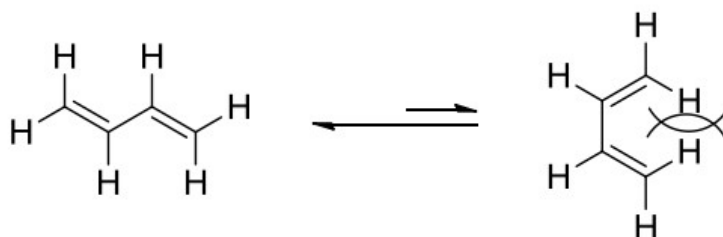
Tuy nhiên propanal và but – 1 – ene thì cấu dạng ưu tiên lại là cấu dạng nhóm methyl, chứ không phải nguyên tử H, ở vị trí che khuất với liên kết đôi:



- Với các ketone, cấu dạng chủ yếu là gốc alkyl che khuất nhóm C=O:



- Các diene liên hợp có hai dạng S-cis và S-trans:



C. ĐẠI CƯƠNG VỀ DANH PHÁP HỢP CHẤT HỮU CƠ.

1. ALKANE

- Alkane (hay parafin) là những hydrocarbon no không có mạch vòng.

- Công thức chung: C_nH_{2n+2} ($n \geq 1$)

- Cách gọi tên:

+ Chọn mạch chính: mạch carbon dài nhất có nhiều nhánh nhất.

+ Đánh số mạch chính: từ phía phân nhánh sớm hơn.

+ Gọi tên:

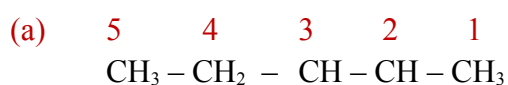
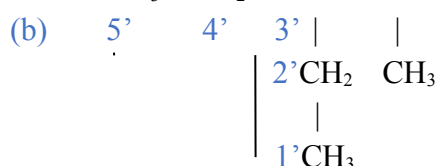
Phần nhánh	Phần mạch chính
Vị trí nhánh – tên nhánh	Tên mạch chính + ane

- Lưu ý:

+ Gọi tên mạch nhánh (tên nhóm alkyl) theo thứ tự vần chữ cái

+ Số chỉ vị trí nhánh nào đặt ngay trước gạch nối với tên nhánh đó.

VD:



+ Chọn mạch chính:

Mạch (a): 5C, 2 nhánh $\Rightarrow$ Đúng

Mạch (b): 5C, 1 nhánh $\Rightarrow$ Sai

+ Đánh số mạch chính: Số 1 từ phía bên phải vì phân nhánh sớm hơn bên trái

+ Gọi tên nhánh theo thứ tự chữ cái (nhánh Ethyl trước nhánh Methyl) sau đó đến tên mạch C chính rồi đến đuôi ane $\Rightarrow$ 3-ethyl-2-methylpentane

2. ALKENE

- Alkene là hydrocarbon mạch hở trong phân tử có một liên kết đôi C=C.

- Công thức phân tử chung: C_nH_{2n} ($n \geq 2$).

a) Tên thông thường

- Tên thường của alkene đơn giản lấy từ tên của alkane tương ứng nhưng đổi đuôi ane thành đuôi ylene.

VD:

$CH_2=CH_2$	ethylene
$CH_2=CH-CH_3$	propylene
$CH_2=CH-CH_2-CH_3$	α -butylene
$CH_3-CH=CH-CH_3$	β -butylene
$CH_2=C(CH_3)-CH_3$	isobutylene

b) Tên thay thế

- Cách gọi tên:

+ Chọn mạch chính: mạch carbon dài nhất có chứa liên kết đôi và có nhiều nhánh nhất.

+ Đánh số mạch chính: từ phía gần liên kết đôi hơn.

+ Gọi tên:

Phần nhánh	Phần mạch chính
Vị trí nhánh – tên nhánh	Tên mạch chính – vị trí liên kết đôi – ene

- Lưu ý:

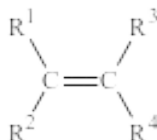
+ Gọi tên mạch nhánh (tên nhóm alkyl) theo thứ tự vần chữ cái. Số chỉ vị trí nhánh nào đặt ngay trước gạch nối với tên nhánh đó.

+ Khi mạch chính chỉ có 2 hoặc 3 nguyên tử C thì không cần ghi vị trí liên kết đôi.

VD:

$CH_2=CHCH_2CH_2CH_3$	pent-1-ene
$CH_3CH=CHCH_2CH_3$	pent-2-ene
$CH_2=C(CH_3)-CH_2CH_3$	2-methylbut-1-ene
$CH_3C(CH_3)=CHCH_3$	2-methylbut-2-ene

- Đồng phân hình học của alkene: để có đồng phân hình học thì $R^1 \neq R^2$ và $R^3 \neq R^4$.

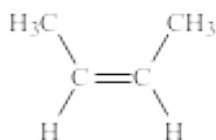


+ Mạch chính ở cùng một phía của liên kết đôi: đồng phân cis

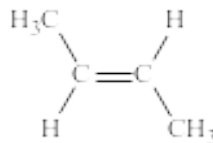
+ Mạch chính ở về hai phía của liên kết đôi: đồng phân trans

(Cis – Cùng; Trans – Trái)

VD: But-2-ene



Cis-but-2-ene



Trans-but-2-ene

3. ALKADIENE

- Alkadiene là hydrocarbon mạch hở có hai liên kết đôi C=C trong phân tử.
- Công thức phân tử chung: C_nH_{2n-2} ($n \geq 3$).

a) Tên thông thường

VD:

$CH_2=C=CH_2$	allene
$CH_2=CH-CH=CH_2$	butadiene
$CH_2-C(CH_3)=CH=CH_2$	isoprene

b) Tên thay thế

- Cách gọi tên:
 - + Chọn mạch chính: mạch carbon dài nhất có chứa hai liên kết đôi và có nhiều nhánh nhất.
 - + Đánh số mạch chính: từ phía gần liên kết đôi hơn.
 - + Gọi tên:

Phần nhánh	Phần mạch chính
Vị trí nhánh – tên nhánh	Tên mạch chính + a – vị trí các liên kết đôi – diene

- Lưu ý:

- + Gọi tên mạch nhánh (tên nhóm alkyl) theo thứ tự vần chữ cái. Số chỉ vị trí nhánh nào đặt ngay trước gạch nối với tên nhánh đó.
- + Khi mạch chính chỉ có 3 nguyên tử C thì không cần ghi vị trí các liên kết đôi.

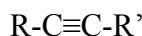
VD:

$CH_2=C=CH_2$	propadiene
$CH_2=CH-CH=CH_2$	buta-1,3-diene
$CH_2-C(CH_3)=CH=CH_2$	2-methylbuta-1,3-diene
$CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$	penta-1,4-diene

4. ALKYNE

- Alkyne là hydrocarbon mạch hở trong phân tử có một liên kết ba $C \equiv C$.
- Công thức phân tử chung: C_nH_{2n-2} ($n \geq 2$).

a) Tên thông thường



Tên R, R' + acetylene (viết liền)

VD:

$CH \equiv CH$	acetylene
$CH_3-C \equiv C-C_2H_5$	ethylmethylacetylene
$CH \equiv C-CH=CH_2$	vinylacetylene

b) Tên thay thế

- Quy tắc gọi tên alkyne tương tự như gọi tên alkene, nhưng dùng đuôi yne để chỉ liên kết ba.
- Cách gọi tên:
 - + Chọn mạch chính: mạch carbon dài nhất có chứa liên kết ba và có nhiều nhánh nhất.

+ Đánh số mạch chính: từ phía gần liên kết ba hơn.

+ Gọi tên:

Phần nhánh	Phần mạch chính
Vị trí nhánh – tên nhánh	Tên mạch chính – vị trí liên kết ba – yne

- Lưu ý:

+ Gọi tên mạch nhánh (tên nhóm alkyl) theo thứ tự vần chữ cái. Số chỉ vị trí nhánh nào đặt ngay trước gạch nối với tên nhánh đó.

+ Khi mạch chính chỉ có 2 hoặc 3 nguyên tử C thì không cần ghi vị trí liên kết ba.

VD:

$\text{CH}\equiv\text{CH}$	ethyne
$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	propyne
$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	but-1-yne
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	but-2-yne

- Trong một chất vừa có liên kết đôi và liên kết ba, vẫn -ene được gọi trước -yne, nhưng lược bỏ 'e'.

VD:

$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	pent-3-en-1-yne
$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	but-1-en-3-yne

5. HYDROCARBON THƠM

- Hydrocarbon thơm (Aromatic hydrocarbon) là những hydrocarbon trong phân tử có chứa một hay nhiều vòng benzene.

a) Tên thông thường

- Những hợp chất thơm, một số lớn không có tên hệ thống mà thường dùng tên thông thường.

b) Tên thay thế

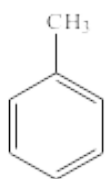
- Cách gọi tên:

Tên nhóm alkyl + benzene

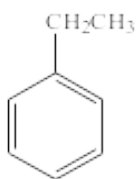
- Nếu vòng benzene liên kết với nhiều nhóm alkyl thì trong tên gọi cần chỉ rõ vị trí các nhóm alkyl bằng các chữ số hoặc các chữ cái o, m, p.

- Đánh số các nguyên tử C trong vòng sao cho tổng chỉ số trong tên gọi là nhỏ nhất.

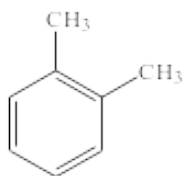
- Các nhóm thế được gọi theo thứ tự chữ cái đầu tên gốc alkyl.



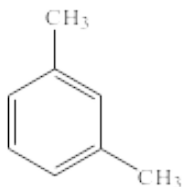
Methylbenzene
(Toluene)



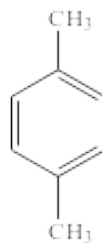
Ethylbenzene



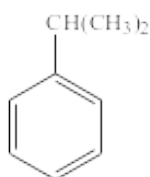
1,2-dimethylbenzene
o-dimethylbenzene
(*o*-xylene)



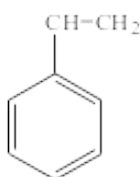
1,3-dimethylbenzene
m-dimethylbenzene
(*m*-xylene)



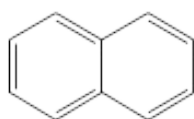
1,4-dimethylbenzene
p-dimethylbenzene
(*p*-xylene)



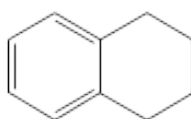
isopropylbenzene
(Cumene)



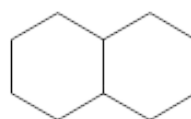
vinylbenzene, phenylethylene
(Styrene)



$C_{10}H_8$: Naphthalene



$C_{10}H_{12}$: Tetralin



$C_{10}H_{18}$: Decalin

6. DẪN XUẤT HALOGEN CỦA HYDROCARBON

- Khi thay thế nguyên tử hydrogen của hydrocarbon với các nguyên tử halogen thu được dẫn xuất halogen của hydrocarbon (*Halogen derivatives of hydrocarbons*)

a) Tên thông thường

VD:

$CHCl_3$	cloroform
$CHBr_3$	bromineoform
CHI_3	iodoform

b) Tên gốc chức

Tên gốc hydrocarbon halogen + ide

VD:

CH_2Cl_2	methylene chloride
$CH_2=CH-F$	vinyl fluoride
$C_6H_5-CH_2-Br$	benzyl bromineide

c) Tên thay thế

- Xem các nguyên tử halogen là những nhóm thế dính vào mạch chính.

Vị trí nhóm thế - tên nhóm thế + Tên hydrocarbon

VD:

$\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	1-fluorobutane
$\text{CH}_3\text{CHFCH}_2\text{CH}_3$	2-fluorobutane
$\text{FCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$	1-fluoro-2-methylpropane
$(\text{CH}_3)_3\text{C-F}$	2-fluoro-2-methylpropane
ClFC-CHBrI	2-bromineo-1-chloro-1,1-difluoro-2-iodoethane
$\text{BrF}_2\text{C-CCIFI}$	1-bromineo-2-chloro-1,1,2-trifluoro-2-iodoethane

7. ALCOHOL

- Alcohol là những hợp chất hữu cơ trong phân tử có nhóm hydroxyl -OH liên kết trực tiếp với nguyên tử carbon no.

- Công thức phân tử chung alcohol no, đơn chức, mạch hở $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ hay $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ ($n \geq 1$)

a) Tên thông thường

Tên gốc hydrocarbon tương ứng alcohol

b) Tên thay thế

- Mạch chính: mạch carbon dài nhất có chứa nhóm -OH.

- Đánh số mạch chính: từ phía gần nhóm -OH hơn.

- Gọi tên:

Phần nhánh	Phần mạch chính
Vị trí nhánh – tên nhánh	Tên mạch chính – vị trí nhóm OH – ol

Công thức	Tên thông thường	Tên thay thế	Alcohol khác
CH_3OH	Methyl alcohol	Methanol	Benzyl alcohol
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Ethyl alcohol	Ethanol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{OH}$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Propyl alcohol	Propan-1-ol	Allyl alcohol
$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	Isopropyl alcohol	Propan-2-ol	$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-OH}$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Butyl alcohol	Butan-1-ol	Ethylene glycol
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	sec-butyl alcohol	Butan-2-ol	(1,2-ethanediol)
$(\text{CH}_3)_3\text{C-OH}$	tert-butyl alcohol	Methylpropan-2-ol	$\text{CH}_2\text{OH-CH}_2\text{OH}$
$(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Isoamyl alcohol	3-methylbutan-1-ol	Glycerol
			(1, 2, 3-propanetriol)
			$\text{CH}_2\text{OH-CHOH-CH}_2\text{OH}$

8. ETHER

a) Tên thay thế

- Tên của ether $\text{R}^1\text{-O-R}^2$ là tổ hợp tên của nhóm $\text{R}^1\text{O-}$ ở dạng tiền tố và mạch chính R^2 .

VD:

$\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{CH}_3$	methoxyethane
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-O-CH=CH}_2$	ethoxyethene
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2$	dimethoxybenzene

b) Tên gốc chức

- Tên của ether $\text{R}^1\text{-O-R}^2$ là tổ hợp tên của các gốc R^1 , R^2 và “ether”.

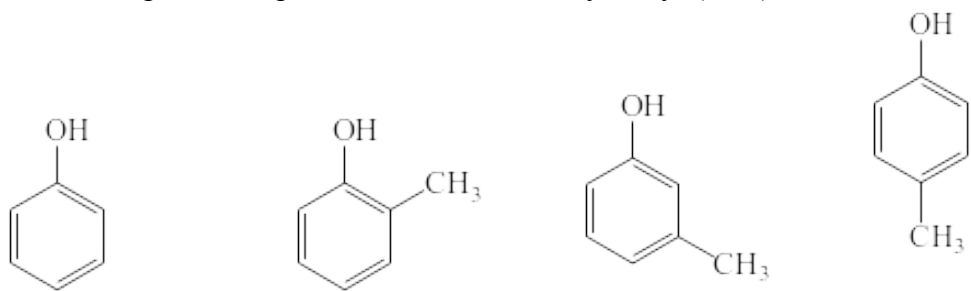
Tên gốc R^1 , R^2 ether

VD:

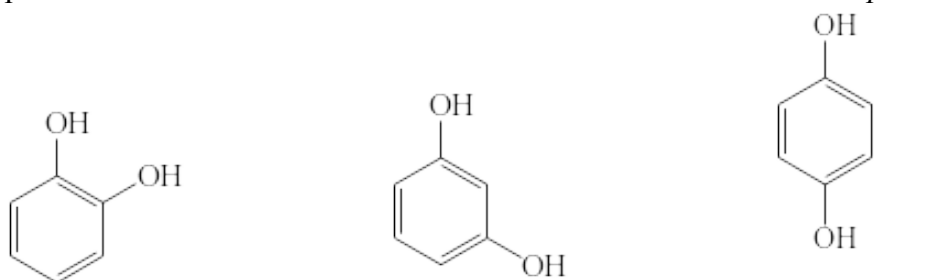
$\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$	dimethyl ether
$\text{CH}_3\text{-O-C}_2\text{H}_5$	ethyl methyl ether

9. PHENOL

- Phenol là loại hợp chất mà phân tử có chứa nhóm hydroxyl (-OH) liên kết trực tiếp với vòng benzene.



phenol

o-cresol*m*-cresol*p*-cresol

pyrocatechol

resorcinol

hydroquinone

10. ALDEHYDE

- Aldehyde là những hợp chất hữu cơ mà phân tử có nhóm -CH=O liên kết trực tiếp với nguyên tử carbon hoặc nguyên tử hydrogen.

- Công thức phân tử chung aldehyde no, đơn chức, mạch hở $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ ($n \geq 1$) hay $\text{C}_m\text{H}_{2m+1}\text{CHO}$ ($m \geq 0$)

a) Tên thông thường

- Một số aldehyde đơn giản hay được gọi theo tên thông thường (xuất phát từ tên thông thường của acid), có liên quan đến nguồn gốc tìm ra chúng.

Cách 1: Tên acid tương ứng (bỏ acid) aldehyde (viết cách)

Cách 2: Tên acid tương ứng (bỏ acid, bỏ đuôi “ic” hoặc “oic”) + aldehyde (viết liền)

b) Tên thay thế

- Cách gọi tên:

+ Chọn mạch chính: mạch carbon dài nhất có chứa nhóm -CH=O (nhóm cacbaldehyde) và có nhiều nhánh nhất.

+ Đánh số mạch chính: từ nhóm -CH=O .

+ Gọi tên:

Tên của hydrocarbon tương ứng + al

Công thức cấu tạo	Tên thông thường	Tên thay thế
H-CHO	Formic aldehyde (formaldehyde)	Methanal
$\text{CH}_3\text{-CHO}$	Acetic aldehyde (axetaldehyde)	Ethanal
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-CHO}$	Propionic aldehyde (propionaldehyde)	Propanal
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_2\text{-CHO}$	Butyric aldehyde (butiraldehyde)	Butanal
$\text{CH}_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CHO}$	Isobutyric aldehyde (isobutiraldehyde)	2-methylpropanal
$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_3\text{-CHO}$	Valeric aldehyde (valeraldehyde)	Pentanal
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH=O}$	Isovaleric aldehyde (isovaleraldehyde)	3-methylbutanal

OHC-(CH ₂) ₂ -CHO	Succinic aldehyde (succinaldehyde)	Butanedial
--	------------------------------------	------------

Lưu ý: khi kết thúc tên hydrocarbon là nguyên âm (ane, ene, yne,...) thì chuyển thành (an, en, yn,...) sau đó thêm al

11. KETONE

- Ketone là những hợp chất hữu cơ mà phân tử có nhóm $>C=O$ liên kết trực tiếp với hai nguyên tử carbon.

a) Tên thông thường

VD:



b) Tên gốc chức

Tên gốc R, R' đính với nhóm $>C=O$ ketone (viết cách)

c) Tên thay thế

- Cách gọi tên:

+ Chọn mạch chính: mạch dài nhất chứa nhóm -CO- (nhóm carbonyl).

+ Đánh số mạch chính từ phía gần nhóm -CO-.

Tên hydrocarbon tương ứng (tính cả C của -CO-) - vị trí nhóm $>C=O$ - one

VD:

Công thức cấu tạo	Tên thay thế	Tên gốc chức
CH ₃ -CO-CH ₃	propan-2-one	dimethyl ketone
CH ₃ -CO-C ₂ H ₅	butan-2-one	ethyl methyl ketone
CH ₃ -CO-CH=CH ₂	but-3-en-2-one	methyl vinyl ketone
CH ₃ -CO-C ₆ H ₅	acetophenone	methyl phenyl ketone

12. CARBOXYLIC ACID

- Carboxylic acid là những hợp chất hữu cơ mà phân tử có nhóm carboxyl (-COOH) liên kết trực tiếp với nguyên tử carbon hoặc nguyên tử hydrogen.

- Công thức phân tử chung acid no, đơn chức, mạch hở C_nH_{2n}O₂ (n ≥ 1) hay C_mH_{2m+1}COOH (m ≥ 0)

a) Tên thông thường

- Có liên quan đến nguồn gốc tìm ra chúng.

VD:

HCOOH	Formic acid	Acid có trong nọc độc của ong và vòi đốt của kiến
CH ₃ COOH	Acetic acid	Acid có trong giấm

b) Tên thay thế

Tên của hydrocarbon tương ứng + oic acid (viết cách)

* Tên một số acid no và không no

Công thức	Tên thông thường	Tên thay thế
H-COOH	Formic acid	Methanoic acid
CH ₃ -COOH	Acetic acid	Ethanoic acid
CH ₃ CH ₂ COOH	Propionic acid	Propanoic acid
CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	Butyric acid	Butanoic acid
(CH ₃) ₂ CH-COOH	Isobutyric acid	2-methylpropanoic acid
CH ₃ -[CH ₂] ₃ -COOH	Valeric acid	Pentanoic acid
CH ₂ =CH-COOH	Acrylic acid	Propenoic acid
CH ₂ =C(CH ₃)-COOH	Methacrylic acid	2-methylpropenoic acid

* Tên thông thường một số acid chứa vòng benzene

Công thức cấu tạo	Tên thường
C_6H_5-COOH	Benzoic acid
Ortho- $C_6H_4(COOH)_2$	Phthalic acid
Meta- $C_6H_4(COOH)_2$	Isophthalic acid
Para- $C_6H_4(COOH)_2$	Terephthalic acid
Ortho- $C_6H_4(OH)(COOH)$	Salicylic acid

* Tên thông thường một số acid đa chức

Công thức cấu tạo	Tên thường
$HOOC-COOH$	Oxalic acid
$HOOC-CH_2-COOH$	Malonic acid
$HOOC-(CH_2)_2-COOH$	Succinic acid
$HOOC-(CH_2)_3-COOH$	Glutaric acid
$HOOC-(CH_2)_4-COOH$	Adipic acid

* Tên thông thường một số acid béo

Công thức cấu tạo	Tên thường
$C_{15}H_{31}COOH$	Palmitic acid
$C_{17}H_{35}COOH$	Stearic acid
$C_{17}H_{33}COOH$	Oleic acid
$C_{17}H_{31}COOH$	Linoelic acid
$C_{17}H_{29}COOH$	Linolenic acid

13. ESTER

- Khi thay nhóm OH ở nhóm carboxyl của carboxylic acid bằng nhóm OR thì được ester.

- Công thức chung của ester đơn chức: $RCOOR'$.

- CTTQ dạng $C_nH_{2n+2-2k}O_{2a}$

(trong đó n là số carbon trong phân tử ester $n \geq 2$, nguyên; k là tổng số liên kết π và số vòng trong phân tử $k \geq 1$, nguyên; a là số nhóm chức ester $a \geq 1$, nguyên)

+ Ester đơn chức: $C_nH_{2n+2-2k}O_2$; $C_xH_yO_2$ ($y \leq 2x$) hoặc $RCOOR'$

+ Ester no, đơn chức, mạch hở: $C_nH_{2n}O_2$ ($n \geq 2$) hoặc $C_nH_{2n+1}COOC_mH_{2m+1}$ ($n \geq 0, m \geq 1$)

- Cách gọi tên:

Tên gốc R' + tên gốc acid RCOO đuôi ate (viết liền)

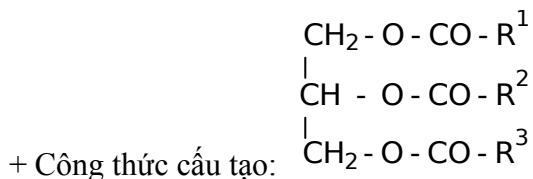
VD:

$HCOO-C_2H_5$	ethyl formate
$CH_3COO-CH=CH_2$	vinyl acetate
$C_6H_5COO-CH_3$	methyl benzoate
$CH_3COO-CH_2-C_6H_5$	benzyl acetate
$HCOOCH_2CH_2CH_2CH_3$	butyl formate
$HCOOCH_2CH(CH_3)_2$	isobutyl formate
$HCOOCH(CH_3)CH_2CH_3$	sec-butyl formate
$HCOOC(CH_3)_3$	tert-butyl formate
$CH_3COOCH_2CH_2CH_3$	propyl acetate
$CH_3COOCH(CH_3)_2$	isopropyl acetate
$CH_3CH_2COOC_2H_5$	ethyl propionate

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ methyl butyrate

 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOCH}_3$ methyl isobutyrate

- Chất béo là triester của glycerol với acid béo (acid béo là acid đơn chức có mạch carbon dài, không phân nhánh), gọi chung là triglyceride hay triacylglycerol.



+ Công thức trung bình: $(\overline{\text{RCOO}})_3\text{C}_3\text{H}_5$

- Một số chất béo thường gặp:

$(\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO})_3\text{C}_3\text{H}_5$	tripalmitin	tripalmitoylglycerol	no	806 g/mol
$(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_3\text{C}_3\text{H}_5$	tristearin	tristearoylglycerol	no	890 g/mol
$(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_3\text{C}_3\text{H}_5$	triolein	trioleoylglycerol	không no	884 g/mol

14. CARBOHYDRATE

Tên gọi	Công thức phân tử	Cấu tạo
Glucose	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	$\text{CH}_2\text{OH}-[\text{CHOH}]_4-\text{CHO}$
Fructose	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	$\text{CH}_2\text{OH}-[\text{CHOH}]_3-\text{CO}-\text{CH}_2\text{OH}$
Sucrose	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	1 gốc α -glucose liên kết với 1 gốc β -fructose
Mantose	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	2 gốc α -glucose liên kết với nhau
Starch (Tinh bột)	$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$	các gốc α -glucose liên kết với nhau.
Cellulose	$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3]_n$	các gốc β -glucose liên kết với nhau

15. AMINE

- Khi thay thế nguyên tử hydrogen trong phân tử NH_3 bằng gốc hydrocarbon thu được amine.

a) Tên thông thường

VD:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ Aniline

b) Tên gốc chức

Tên gốc hydrocarbon + amine (viết liền)

c) Tên thay thế

Tên của hydrocarbon tương ứng + vị trí nhóm chức + amine (viết liền)

Hợp chất	Tên gốc - chức	Tên thay thế
CH_3NH_2	Methylamine	Methanamine
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	Ethylamine	Ethanamine
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	Propylamine	Propan-1-amine
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$	Isopropylamine	Propan-2-amine
$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	Hexamethylenediamine	Hexane-1,6-diamine
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	Phenylamine	Benzenamine
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$	Methylphenylamine	N-methylbenzenamine

$C_2H_5NHCH_3$	Ethylmethylanine	N-methylethanamine
----------------	------------------	--------------------

16. AMINO ACID

- Amino acid là loại hợp chất hữu cơ tạp chức, phân tử chứa đồng thời nhóm amino ($-NH_2$) và nhóm carboxyl ($-COOH$).

Công thức	Tên thường (Kí hiệu)	M	Quỳ tím	Tên bán hệ thống	Tên thay thế
H_2N-CH_2-COOH	Glycine (Gly)	75	Không đổi màu	aminoacetic acid	aminoethanoic acid
$CH_3-\underset{\substack{ \\ NH_2}}{CH}-COOH$	Alanine (Ala)	89	Không đổi màu	α -aminopropionic acid	2-aminopropanoic acid
$CH_3-\underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH}-\underset{\substack{ \\ NH_2}}{CH}-COOH$	Valine (Val)	117	Không đổi màu	α -aminoisovaleric acid	2-amino-3-methylbutanoic acid
$HO-\underset{\substack{ \\ O}}{C}-[CH_2]_2-\underset{\substack{ \\ NH_2}}{CH}-COOH$	Glutamic acid (Glu)	147	Hóa đỏ	α -aminoglutaric acid	2-aminopentandioic acid
$H_2N-[CH_2]_4-\underset{\substack{ \\ NH_2}}{CH}-COOH$	Lysine (Lys)	146	Hóa xanh	α,ϵ -diaminocaproic acid	2,6-diaminohexanoic acid
$H_2N-(CH_2)_5-COOH$	ϵ -aminocaproic acid; 6-aminohexanoic acid (trùng ngưng tạo nilon-6)				
$H_2N-(CH_2)_6-COOH$	ω -aminoenantoic acid; 7-aminohexanoic acid (trùng ngưng tạo nilon-7)				

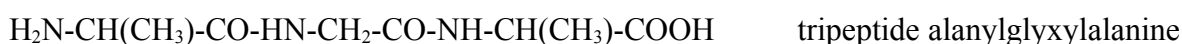
Một số α -amino acid khác:

$(CH_3)_2CHCH_2CH(NH_2)COOH$	α -aminoisocaproic acid (Leucine kí hiệu Leu-L)
$CH_3CH_2CH(CH_3)CH(NH_2)COOH$	α -amino- β -methylvaleric acid (Isoleucine kí hiệu Ile-I)
$HOCH_2CH(NH_2)COOH$	α -amino- β -hydroxypropionic acid (Serine kí hiệu Ser-S)
$CH_3CH(OH)CH(NH_2)COOH$	α -amino- β -hydroxybutyric acid (Threonine kí hiệu Thr-T)
$HS-CH_2CH(NH_2)COOH$	α -amino- β -mercaptopropionic acid (Cysteine kí hiệu Cys-C)
$CH_3-S-[CH_2]_2CH(NH_2)COOH$	α -amino- γ -methylthiobutyric acid (Methionine kí hiệu Met-M)
$HOOC-CH_2CH(NH_2)COOH$	α -aminosuccinic acid (Aspartic acid kí hiệu Asp-D)
$C_6H_5CH_2CH(NH_2)COOH$	Phenylalanine kí hiệu Phe-F

17. PEPTIDE

- Peptide là loại hợp chất chứa từ 2 đến 50 gốc α -amino acid liên kết với nhau bởi các liên kết peptide.
 - Tên của peptide được gọi bằng cách ghép tên các gốc axyl bắt đầu từ amino acid đầu còn tên amino acid đuôi được giữ nguyên vẹn

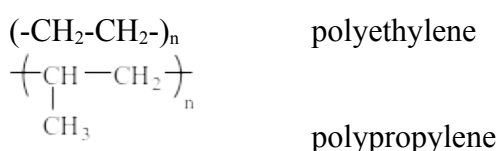
VD:



18. POLYMER

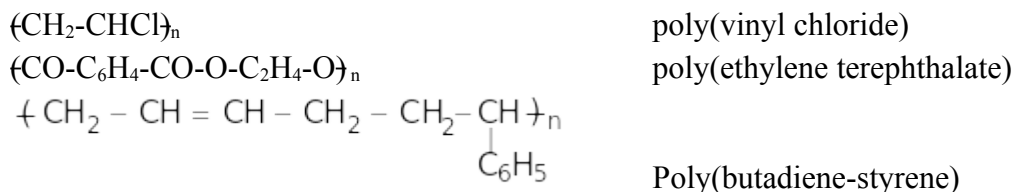
- Polymer là những hợp chất có phân tử khối rất lớn do nhiều đơn vị cơ sở (gọi là mắt xích) liên kết với nhau tạo nên.
 - Ghép từ poly trước tên monomer.

VD:



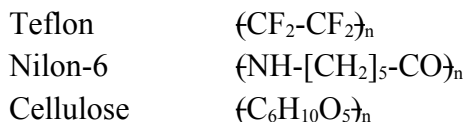
- Nếu tên monome gồm 2 từ trở lên hoặc từ 2 monome tạo nên polymer thì tên monomer phải để ở trong ngoặc đơn.

VD:



- Một số polymer có tên riêng (tên thông thường).

VD:



D. HIỆU ỨNG ELECTRON, HIỆU ỨNG KHÔNG GIAN. ẢNH HƯỞNG CỦA HIỆU ỨNG ELECTRON LÊN MỘT SỐ TÍNH CHẤT VẬT LÝ, KHẢ NĂNG PHẢN ỨNG HOÁ HỌC.

Trong phân tử hợp chất hữu cơ, các nguyên tử có ảnh hưởng trực tiếp hoặc gián tiếp lẫn nhau mà phần lớn do sự khác nhau độ âm điện giữa hai nguyên tử liên kết. Các ảnh hưởng gián tiếp như vậy được gọi là hiệu ứng electron. Ngoài ra, do ảnh hưởng của kích thước các nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử còn có hiệu ứng không gian.

I. HIỆU ỨNG ELECTRON

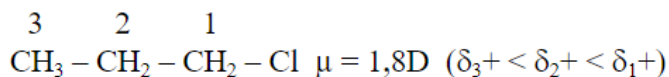
Electron là tiểu phân linh động nhất trong phân tử, dù chưa tham gia liên kết hóa học hoặc đã tham gia liên kết nó đều có thể bị dịch chuyển bởi ảnh hưởng tương hỗ của các nguyên tử trong phân tử.

Sự dịch chuyển mật độ electron được phân thành hiệu ứng cảm ứng, hiệu ứng liên hợp, hiệu ứng siêu liên hợp và hiệu ứng trường.

1. Hiệu ứng cảm ứng (Kí hiệu: I, tên tiếng anh là Inductive effect)

1.1. Bản chất của hiệu ứng cảm ứng

VD: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ $\mu = 0$



- Liên kết $^1\text{C}-\text{Cl}$ bị phân cực về phía Cl làm C hơi dương và Cl hơi âm, ảnh hưởng đến liên kết $^1\text{C}-^2\text{C}$ và $^3\text{C}-^2\text{C}$

- Sự phân cực của một liên kết cộng hóa trị là nguyên nhân chuyển dịch mật độ electron của các liên kết σ bên cạnh về phía nguyên tử âm điện hơn. Ảnh hưởng lưỡng cực của liên kết cộng hóa trị truyền theo mạch các liên kết σ theo cơ chế cảm ứng.

→ Vậy bản chất của hiệu ứng cảm ứng là sự phân cực các liên kết σ lan truyền theo mạch carbon do sự khác nhau về độ âm điện liên kết

1.2. Phân loại và quy luật của hiệu ứng cảm ứng

Quy ước: nguyên tử hydrogen liên kết với carbon trong C-H có hiệu ứng I = 0 (thực tế : liên kết C-H có phân cực nhưng rất yếu)

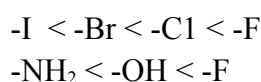
Các nhóm thế chuyển dịch mật độ electron của liên kết σ mạnh hơn hydrogen thể hiện hiệu ứng -I: $^+\text{NR}_3$, -OR, -SR, -NR₂, -X...

8+ 8-

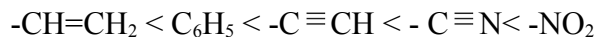
C → Y: Nhóm -I

+ Hiệu ứng -I có độ lớn tăng theo độ âm điện của nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử gây ra hiệu ứng đó

VD:



$$C_{sp^3} < C_{sp^2} < C_{sp}$$



- Các nhóm thế cho electron làm nâng cao mật độ electron trong mạch liên kết σ so với nguyên tử hydrogen, thể hiện hiệu ứng +I. Hiệu ứng +I tăng theo bậc gốc hydrocarbon.

1.3. Đặc điểm

- Hiệu ứng cảm ứng có đặc điểm là giảm nhanh khi mạch carbon truyền hiệu ứng đó kéo dài.

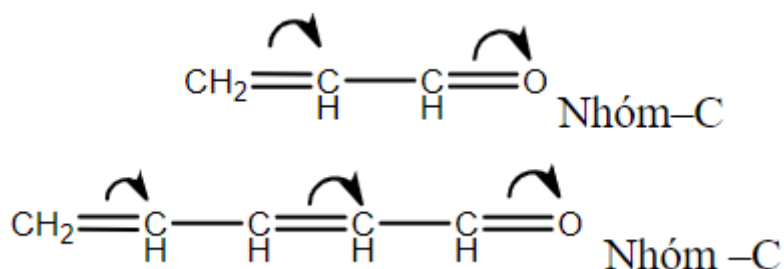
Lưu ý: Hiệu ứng cảm ứng coi như không bị cản trở bởi các yếu tố không gian

2. Hiệu ứng liên hợp (Kí hiệu: C, tên tiếng anh là: Conjugative effect)

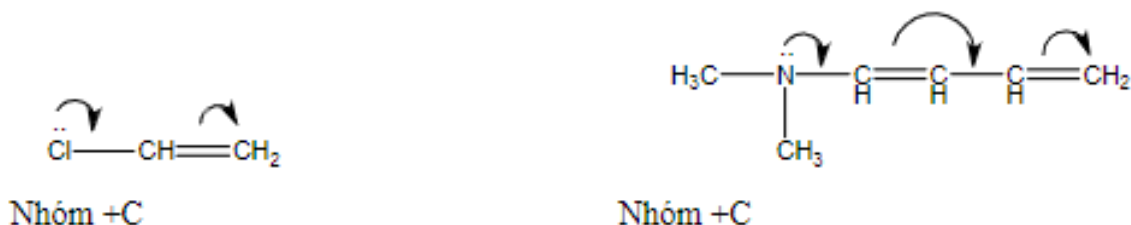
2.1. Bản chất và phân loại hiệu ứng liên hợp

Trong hệ liên hợp $\pi-\pi$ (liên kết đôi, liên kết ba xen kẽ các liên kết σ) hoặc nguyên tử còn cặp electron không phân chia liên kết với liên kết đôi hoặc liên kết ba) nếu có nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử hút electron về phía nó (do độ âm điện lớn) các liên kết π trong hệ đó sẽ phân cực theo chiều nhất định (được biểu thị bằng mũi tên cong) gọi là hiệu ứng liên hợp âm (-C)

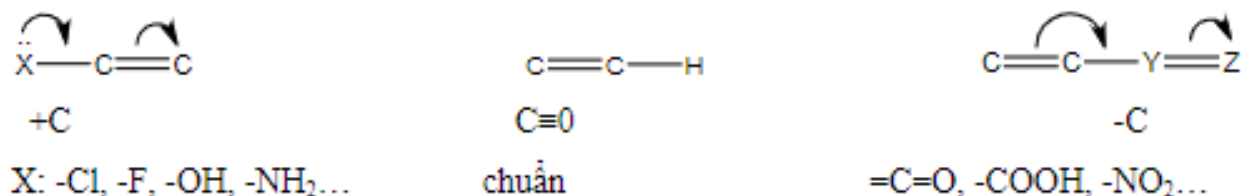
VD:



- Trong hệ liên hợp $n-\pi$ nguyên tử hay nhóm nguyên tử chứa cặp electron n luôn đẩy cặp electron đó về phía liên kết π của hệ liên hợp. Ta nói rằng nguyên tử hoặc nhóm nguyên tử đó đã gây ra hiệu ứng liên hợp dương (+C)

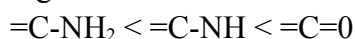
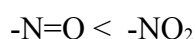


- Phân loại

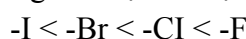


2.2. Quy luật so sánh của hiệu ứng liên hợp

- Hiệu ứng $-\text{C}$ của nhóm $-\text{Y}=\text{Z}$ tăng theo độ phân cực của nhóm đó



- Hiệu ứng +C của X giảm theo chiều tăng kích thước nguyên tử (kích thước của obitan n) và giảm theo chiều tăng của độ âm điện nếu kích thước nguyên tử như nhau.



2.3. Đặc điểm

- Khác với hiệu ứng cảm ứng, hiệu ứng liên hợp truyền qua hệ liên hợp chỉ thay đổi ít khi mạch liên hợp được kéo dài.
- Hiệu ứng liên hợp còn khác hiệu ứng cảm ứng ở chỗ nó chỉ xuất hiện trên hệ liên hợp phẳng hay gần phẳng tức là hệ liên hợp trong đó trục của các orbital π và p song song hay gần như song song với nhau vì hệ phẳng mới có sự liên hợp.

Lưu ý: Hầu hết các nhóm +C đồng thời có cả hiệu ứng $-I$ nên thể hiện một hiệu ứng tổng quát bao gồm cả hai hiệu ứng đó.

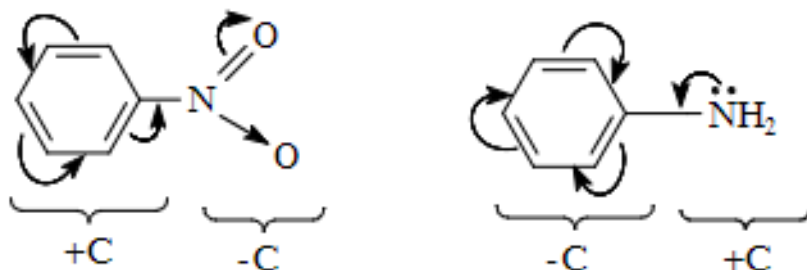
VD: CH_3O là nhóm đẩy electron nói chung ($-C > -I$)

Nhưng Chlorine là nhóm hút electron nói chung ($+C < -I$)



Clo chuyển electron n của mình sang liên kết $\text{Cl}-\text{C}$ gây nên sự dịch chuyển electron π của liên kết $\text{C}=\text{C}$ sang nhóm $=\text{CH}_2$, Vì I của clo lớn hơn +C nên các nguyên tử này đều mang điện tích dương.

- Các nhóm -C thường có đồng thời cả hiệu ứng $-I$ nên tính hút electron càng mạnh.
- Một số nhóm có hiệu ứng C với dấu không cố định như vinyl, phenyl...



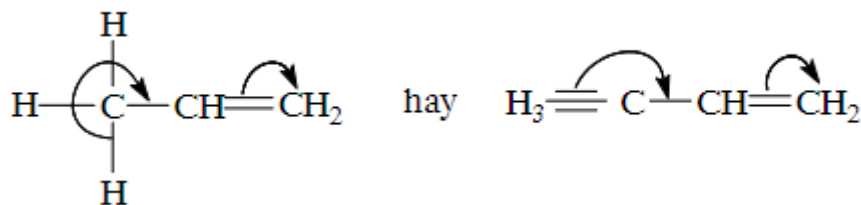
- Kết hợp tác động tổng hợp của hai hiệu ứng và liên hợp của một số nhóm thế cụ thể

Nhóm thế	Hiệu ứng cảm ứng	Hiệu ứng liên hợp	Tác động tổng hợp
Nhóm alkyl R	+I	-	
-O-	+I	+C	Cho electron
$-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$	-I	+C	
$-\text{OH}$, $-\text{OR}$	-I	+C	
$-\text{NH}_3^+$, $-\text{NR}_3^+$	-I	-	
Halogen	-I	+C	Nhận electron
$=\text{C}=\text{O}$	-I	-C	
$-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$	-I	-C	
$-\text{NO}_2$	-I	-C	
$-\text{C}\equiv\text{N}$	-I	-C	
$-\text{SO}_3\text{H}$	-I	-C	

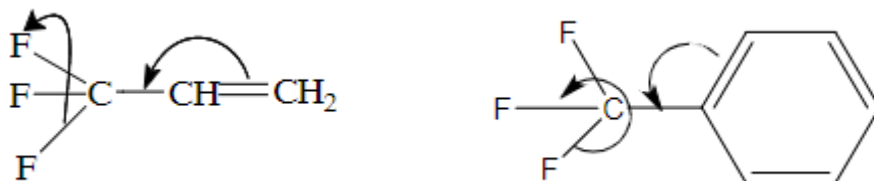
3. Hiệu ứng siêu liên hợp

3.1. Bản chất và phân loại

- Khi ở vị trí α đối với nguyên tử carbon không no có các liên kết $\text{C}_\alpha-\text{H}$ thì xuất hiện sự liên hợp giữa $\text{C}_\alpha-\text{H}$ với $\text{C}=\text{C}$. Người ta nói rằng nhóm $-\text{CH}_3$ đã gây hiệu ứng siêu liên hợp dương (+H). Hiệu ứng này biểu diễn bằng mũi tên cong cắt ngang qua liên kết $\text{C}_\alpha-\text{H}$.



- Khi ở vị trí α đối với nguyên tử C có các liên kết $C_\alpha - F$ thì nhánh $-CF_3$ sẽ gây hiệu ứng siêu liên hợp âm (-H)



3.2. Quy luật

- Hiệu ứng +H sẽ yếu khi giảm số liên kết $C_\alpha - H$



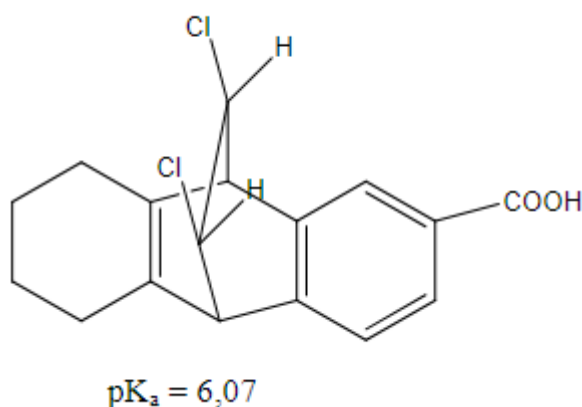
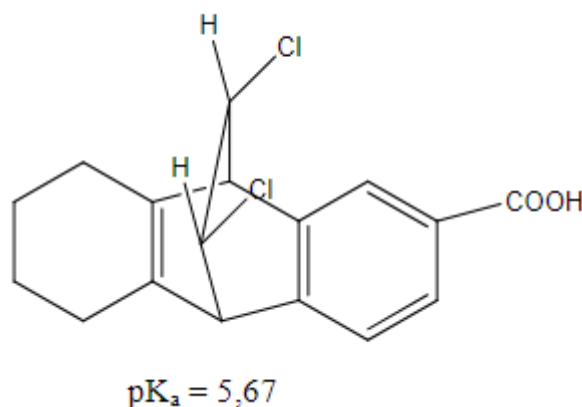
4. Hiệu ứng trường

- Ảnh hưởng của nhóm thế đến trung tâm phản ứng được truyền không phải qua liên kết mà trực tiếp qua không gian hoặc qua phân tử dung môi theo cơ chế tương tác lưỡng cực – lưỡng cực tạo nên hiệu ứng trường, kí hiệu F.

- Việc phân biệt hiệu ứng cảm ứng và hiệu ứng trường rất khó về mặt thực nghiệm. Hiệu ứng trường phụ thuộc vào hình học của phân tử và vị trí tác dụng khi các nhóm tương tác gần nhau trong không gian

- Chứng minh cho sự tồn tại của hiệu ứng trường là ảnh hưởng của các nhóm thế đến hằng số phân li của nhóm carboxyl trong hệ cứng khi vị trí không gian và nhóm thế được cố định.

VD:



Vì lý do: rất khó để phân biệt hiệu ứng trường và hiệu ứng cảm ứng nên hiện giờ đã dùng khái niệm hiệu ứng cảm ứng và hiểu rằng đó là tác dụng phối hợp qua liên kết và qua không gian.

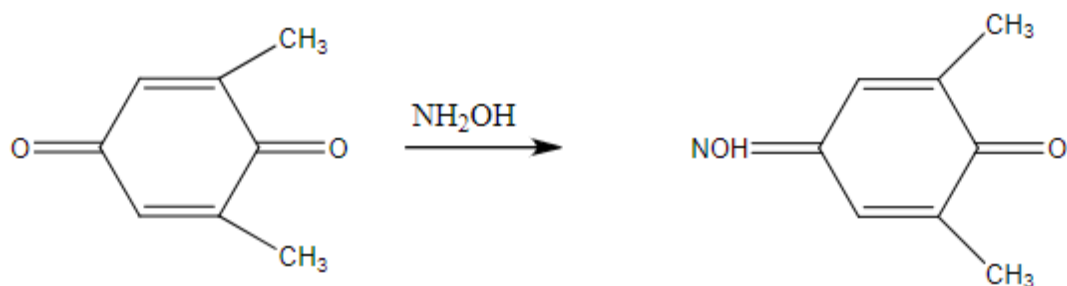
II. HIỆU ỨNG KHÔNG GIAN

- Hiệu ứng không gian là loại hiệu ứng do kích thước của nhóm nguyên tử gây nên, kí hiệu là S (Steric effect).

1. Hiệu ứng không gian loại I (S1)

- Là hiệu ứng của những nhóm thế có kích thước tương đối lớn, chiếm những khoảng không gian đáng kể và do đó cản trở (hay hạn chế) không cho một nhóm chức nào đó của phân tử tương tác với tác nhân phản ứng.

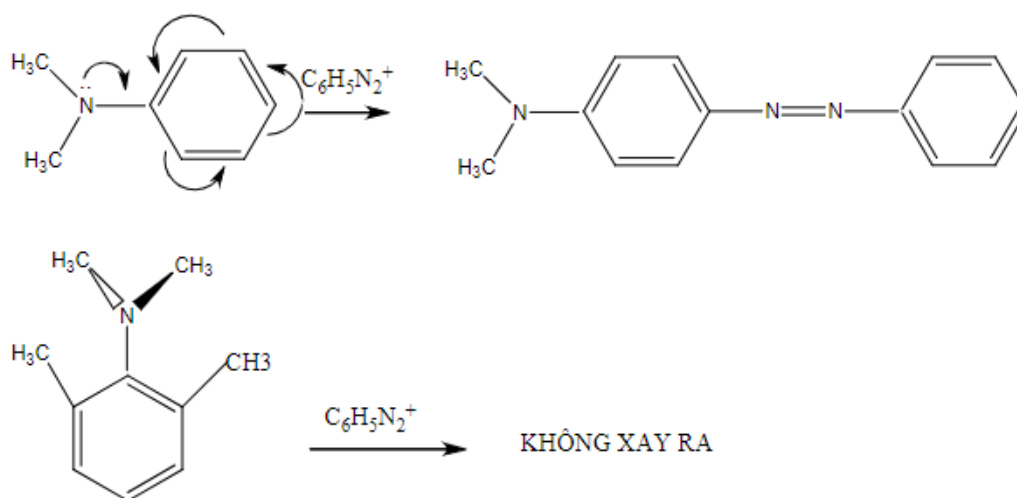
VD: 2,6-dimethyl – 1,4 – quinone có hai nhóm carbonyl nhưng chỉ có một nhóm carbonyl là có khả năng phản ứng với hydroxylamine.



2. Hiệu ứng không gian loại II (S₂)

- Là hiệu ứng của những nhóm thế có kích thước lớn đã vi phạm tính song song của trục các đám mây electron π và p trong hệ liên hợp (làm giảm hiệu ứng liên hợp của các nhóm thế khác).

VD: N-dimethylaniline dễ tham gia phản ứng ghép đôi với muối diazoni ở vị trí para do hiệu ứng +C của nhóm $-N(CH_3)_2$. Trong khi đó dẫn xuất 2,6-dimethyl của amine này lại không tham gia phản ứng do hiệu ứng không gian đã làm cho nhóm $-N(CH_3)_2$ bị xoay đi làm cho sự xen phủ giữa các obitan π và p bị vi phạm và hiệu ứng +C bị giảm.



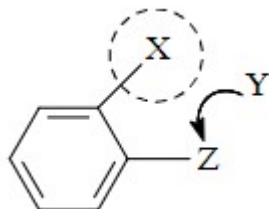
3. Hiệu ứng ortho

- Các nhóm thế ở vị trí ortho trong vòng benzene thường xảy ra những ảnh hưởng “bất ngờ” đến tính chất vật lý cũng như tính chất hóa học của phân tử (tính acid, tính base).

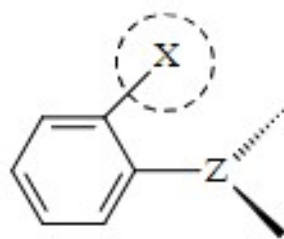
VD: các acid đồng phân ortho RC_6H_4COOH có hằng số K_a , luôn lớn hơn các đồng phân khác bất kể bản chất của nhóm thế là gì. Loại ảnh hưởng đặc biệt của các nhóm thế ở vị trí ortho như vậy gọi là hiệu ứng ortho.

- Hiệu ứng ortho không đơn thuần là hiệu ứng không gian mà là hiệu ứng hỗn hợp của nhiều yếu tố:

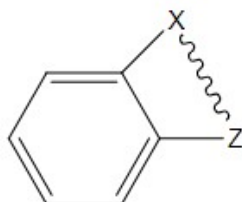
+ Hiệu ứng không gian loại I: nhóm X ở vị trí ortho cản trở sự tấn công của tác nhân Y vào nhóm chức Z.



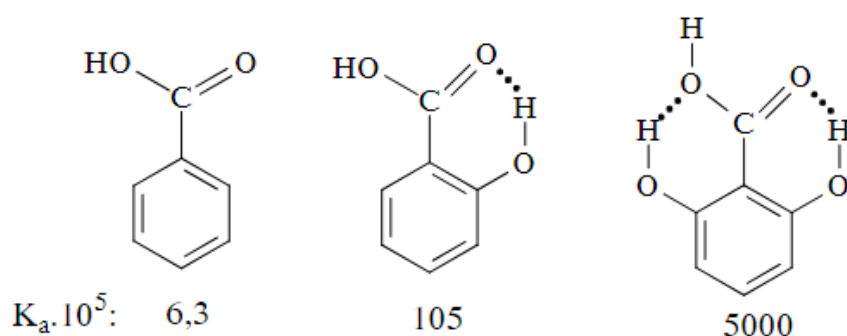
+ Hiệu ứng không gian loại II: nhóm X làm mất tính phẳng của hệ.



+ Hiệu ứng cảm ứng: Nhóm X ở vị trí ortho ở gần nhóm chức hơn nên thể hiện mạnh hơn ở các vị trí khác, ngoài ra còn tác dụng trực tiếp nhờ hiệu ứng trường.



+ Tạo liên kết hydrogen nội phân tử.



III. QUAN HỆ GIỮA HIỆU ỨNG CẤU TRÚC VÀ TÍNH CHẤT VẬT LÝ

1. Nhiệt độ sôi (t°_s)

a. Khái niệm

Nhiệt độ sôi của một chất là nhiệt độ tại đó áp suất hơi riêng phần của chất bằng áp suất khí quyển trên bề mặt chất lỏng.

b. Các yếu tố phụ thuộc

-Áp suất khí quyển trên bề mặt chất lỏng: áp suất càng thấp thì nhiệt độ sôi càng thấp. Tuy nhiên khi so sánh nhiệt độ sôi thì ta chỉ xét ở cùng một giá trị áp suất bên ngoài, chẳng hạn, áp suất khí quyển (1 atm). Sẽ là không chính xác nếu ta so sánh nhiệt độ sôi của một chất nào đó trên bề mặt trái đất và một chất ở nơi khác trên trái đất.

- Lực hút giữa các phân tử: các phân tử hút với nhau với một lực càng mạnh thì nhiệt độ sôi càng tăng. Sở dĩ các chất khác nhau có nhiệt độ sôi khác nhau là do lực hút giữa các phân tử đó khác nhau. Đây là nguyên nhân quan trọng để giải thích và so sánh nhiệt độ sôi của các chất.

c. Các yếu tố ảnh hưởng

- Liên kết hydro liên phân tử giữa các chất: Liên kết hydrogen càng bền thì nhiệt độ sôi càng tăng. Liên kết hydrogen được hiểu là lực hút tĩnh điện giữa một nguyên tử phi kim có độ âm điện lớn và một nguyên tử hydrogen linh động. Những chất có liên kết hydrogen mạnh như các chất hữu cơ: alcohol, carbonxylic acid,... hay các chất vô cơ: HF, H₂O, NH₃....

- Phân tử khối các chất (M): M càng lớn thì nhiệt độ sôi càng lớn. Đây là lực hút Van der Waals giữa các chất.

- Sự phân cực của phân tử: chất càng phân cực thì lực hút phân tử càng mạnh và nhiệt độ sôi càng tăng.

- Diện tích bề mặt phân tử: diện tích bề mặt càng lớn thì lực hút phân tử càng mạnh làm nhiệt độ sôi càng cao. Chất hữu cơ có mạch carbon càng phân nhánh thì diện tích bề mặt phân tử càng giảm nên nhiệt độ sôi giảm.

2. Nhiệt độ nóng chảy (t°_{nc})

a. Khái niệm

Nhiệt độ nóng chảy của một chất là nhiệt độ tại đó chất bắt đầu chuyển từ trạng thái rắn sang trạng thái lỏng.

b. Các yếu tố phụ thuộc

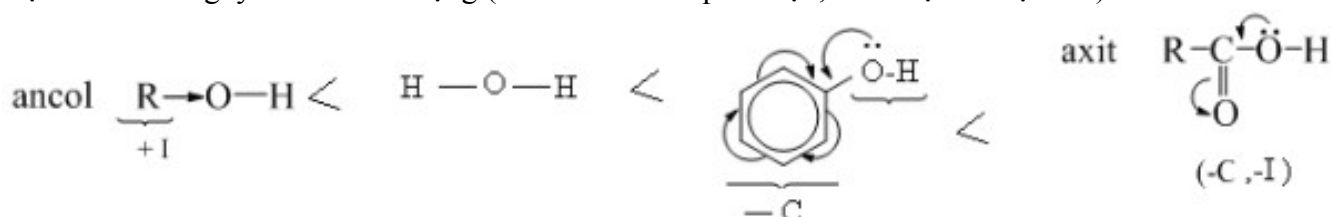
Sự sắp xếp giữa các phân tử hoặc nguyên tử trong mạng tinh thể tức là cấu trúc mạng tinh thể của chất (sắp xếp chặt khít hay kém chặt khít). Cấu trúc mạng tinh thể càng chặt khít thì nhiệt độ sôi càng cao

3. Một số quy luật về $t^{\circ}s$ và $t^{\circ}nc$ của hợp chất hữu cơ

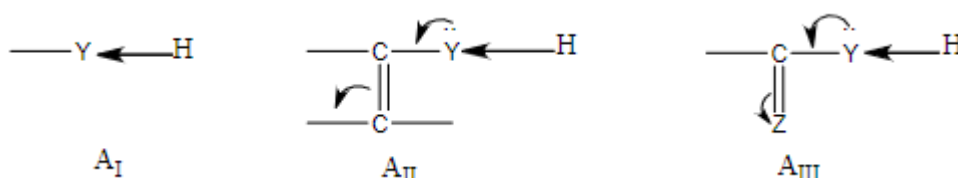
- Trong cùng dãy đồng đẳng, $t^{\circ}s$ và $t^{\circ}nc$ của các chất tỉ lệ với phân tử khối M.
- Các chất có liên kết hydrogen liên phân tử thường có $t^{\circ}s$ và $t^{\circ}nc$ cao hơn (do phải cung cấp thêm năng lượng để phá vỡ các liên kết hidro). Khi đó, liên kết hydrogen càng bền $t^{\circ}s$ và $t^{\circ}nc$ càng cao. Độ bền liên kết hydrogen $-\text{COOH} > -\text{OH} > -\text{NH}_2$.
- Số nhóm chức càng tăng thì liên kết hydrogen càng bền.
- Các amino acid đều là những chất kết tinh không bay hơi, nóng chảy (có sự phân hủy một phần) ở những nhiệt độ tương đối cao vì chúng tồn tại ở những dạng ion lưỡng cực.
- Các chất không có liên kết hydrogen thì dựa vào phân tử khối: nếu cấu trúc tương tự nhau thì phân tử khối càng lớn sẽ dẫn đến nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi càng cao.
- Khi phân tử khối xấp xỉ nhau thì dựa vào độ phân cực phân tử và một số đặc điểm cấu trúc sau đây:
 - + Đồng phân nào có độ phân nhánh càng cao thì nhiệt độ sôi càng thấp (vì làm tăng tính đối xứng cầu và giảm sự tiếp xúc giữa các phân tử).
 - + Nhiệt độ sôi và nhiệt độ nóng chảy của xicloalkane cao hơn alkane có cùng số nguyên tử carbon.
 - + Hiệu ứng -I của nhóm chức Y trong RY càng mạnh thì nhiệt độ sôi của RY càng cao do sự phân cực càng lớn..
 - + Dẫn xuất của benzene có nhiệt độ sôi tăng dần do phân tử khối tăng và độ phân cực hóa tăng, đồng thời nhiệt độ nóng chảy giảm dần do tính đối xứng phân tử giảm đi.
 - + Những dẫn xuất ortho-2 lần thế có khả năng tạo liên kết hydrogen nội phân tử có $t^{\circ}s$ và $t^{\circ}nc$ thấp hơn đồng phân para-một cách rõ rệt. Các đồng phân meta- và para- chỉ có liên kết hydrogen liên phân tử nhưng liên kết của đồng phân para- bền hơn do nhiệt độ sôi cao hơn.

IV . QUAN HỆ GIỮA HIỆU ỨNG CẤU TRÚC VỚI TÍNH acid, base**1. Tính acid.**

- acid là chất cho proton.
- Đặc điểm: Có nguyên tử H linh động (có liên kết A-H phân cực, A có độ âm điện lớn).



- Ta có thể phân chia các acid hữu cơ có proton thành ba nhóm, dựa theo sự khác nhau về cấu trúc như sau:



Y và Z là nguyên tử của những nguyên tố có độ âm điện lớn hơn carbon.

- Mọi yếu tố làm tăng sự phân cực của liên kết O - H và làm tăng độ bền của anion sinh ra đều làm tăng tính acid tức là làm tăng K_a , hay làm giảm pK_a ($pK_a = -\lg K_a$).

1.1. Nhóm A_I gồm các ancol, amin, halofom X,CH₃,...

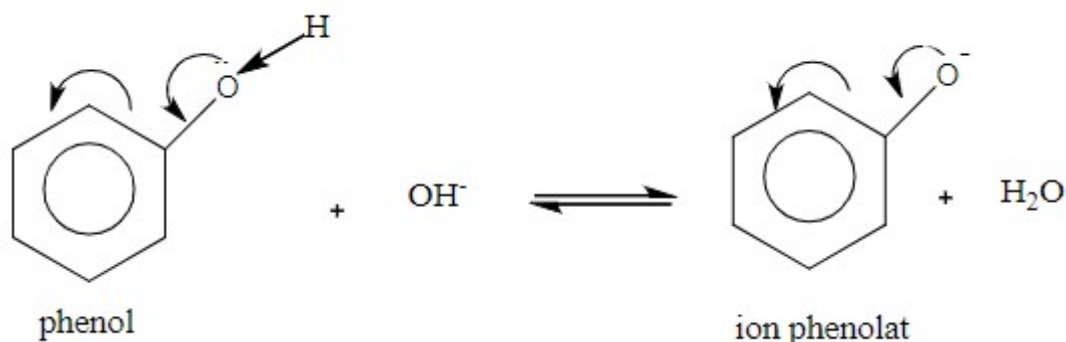
- Nguyên nhân của tính acid chỉ là sự phân cực liên kết $-\text{Y} \leftarrow \text{H}$ cho nên đây là nhóm acid hữu cơ yếu nhất. Tính acid của dãy này biến đổi theo hiệu ứng cảm ứng của gốc R liên kết với YH.

- CF_3 : gây hiệu ứng $-I$ làm tăng sự phân cực nhóm OH do đó làm tăng tính acid, trái lại $-\text{CH}_3$ gây hiệu ứng $+I$ giảm sự phân cực nhóm OH và giảm tính acid.
- Ta thấy các rượu có tính acid rất yếu, chúng chỉ tác dụng với Na mà không tác dụng với NaOH. Rượu ethylic có tính acid yếu hơn rượu methylic vì nhóm $-\text{C}_2\text{H}_5$ có $+I$ lớn hơn của $-\text{CH}_3$.

1.2. Nhóm An gồm các phenol, enol, amin thơm...

- Nguyên nhân của tính acid là sự phân cực liên kết $-\text{Y} \leftarrow \text{H}$ và sự liên hợp n, π trong phân tử acid cũng như anion sinh ra.

VD:



- Nhờ có sự liên hợp n, π như trên, các acid nhóm A_{II} mạnh hơn các acid nhóm A_{I} . Chẳng hạn: phenol có tính acid mạnh hơn ethanol, aniline còn tính acid mạnh hơn methylamine.
- Khi đưa nhóm thế hút electron vào vòng benzen tính acid sẽ tăng lên.

1.3. Với các hợp chất có chứa chức COOH

- Nguyên nhân của tính acid ở đây cũng tương tự như acid nhóm A_{II} . Tuy nhiên A_{III} có tính acid mạnh hơn $\text{A}_{\text{I}}, \text{A}_{\text{II}}$ vì Z có độ âm điện lớn hơn carbon do đó $\text{C}=\text{Z}$ gây hiệu ứng $-C$ và $-I$ mạnh hơn $\text{C}=\text{C}$.

VD: carbonxylic acid có tính acid mạnh hơn ancol và phenol.

- Nhóm có khả năng hút e làm tăng sự phân cực của liên kết O-H sẽ làm tăng tính acid.
- Nhóm có khả năng đẩy e làm giảm sự phân cực của liên kết O-H sẽ làm giảm tính acid.

a. Với dãy acid béo no R-COOH

- Bậc của R càng lớn, $+I$ càng mạnh, tính acid càng giảm.



- Nếu có nhóm thế có $-I$, tính acid sẽ tăng.



b. Với dãy acid béo không no R-COOH

- acid không no thường có tính acid mạnh hơn acid no (vì độ âm điện của của $\text{C}_{\text{sp}} > \text{C}_{\text{sp}^2} > \text{C}_{\text{sp}^3}$), nhất là acid β, γ do vị trí này chỉ có $-I$, không $+C$ (vị trí α vừa $-I$ và $+C$).
- Giữa 2 đồng phân cis và trans của acid α - không no, đồng phân cis có tính acid mạnh hơn (do hiệu ứng không gian làm ảnh hưởng $+C$ của nối đôi).

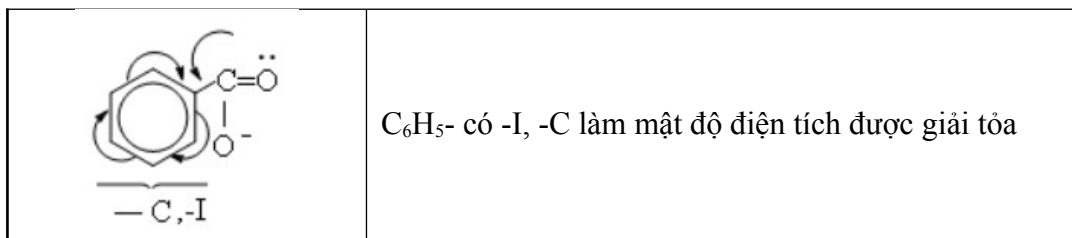
c. Với acid thơm

STT	Acid	pK_a
1	H-COOH	3,75
2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$	4,18
3	$\text{CH}_3\text{-COOH}$	4,76

$1 < 2$ do H không có hiệu ứng còn C_6H_5 có $-I < +C$ (do COOH là nhóm phản hoạt hóa).

$2 < 3$ do trạng thái động thì

$\text{CH}_3\text{-COO-}$	CH_3 có $+I$ làm mật độ điện tích âm tăng lên, anion không bền.
---------------------------	--



- Với dẫn xuất của Benzoic acid $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$, thì tùy thuộc vào bản chất X và vị trí của X mà tính acid có thể tăng hay giảm..

- Quy luật: Dù X đẩy e hay hút e nhưng X ở vị trí ortho thì luôn làm tăng tính acid (đồng phân ortho luôn có tính acid lớn hơn Benzoic acid và lớn hơn các đồng phân còn lại), do hiệu ứng ortho (tổng hợp của nhiều yếu tố như -I, hiệu ứng không gian, liên kết hydrogen nội phân tử....).

2. Tính base

- base là chất nhận proton H.

- Đặc điểm: Có nguyên tử Z có cặp e tự do

Thường gặp: - Nhóm 1: Anion của các acid yếu như $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$, OH^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$, CH_3COO^- ...

- Nhóm 2: Amine, alcohol, phenol.

- Nguyên nhân tính base của các amin cũng như của NH_3 là do cặp electron tự do của nguyên tử nitrogen có thể nhường electron của nitrogen và làm bền cation sinh ra đều làm tăng tính base của amine.

2.1. Nhóm 1.

- Anion của các acid yếu được coi là base liên hợp của acid HA



Acid Base liên hợp

- acid càng yếu thì base liên hợp có tính base càng mạnh.

Tính acid: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} < \text{H}-\text{OH} < \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} < \text{CH}_3\text{COOH}$

Tính base: $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} > \text{NaOH} > \text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} > \text{CH}_3\text{COONa}$

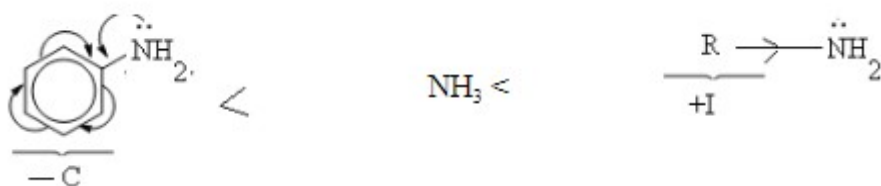
2.2. Nhóm 2

Amin có tính base mạnh hơn alcohol và phenol, nhưng lại yếu hơn các alcoholate và phenolate:



Xét riêng trường hợp amin

- Tính base của các amin bậc 3 > NH_3 > Amin bậc 1



- Amin bậc 2 có tính base mạnh hơn amin bậc 1 (vì có 2 nhóm gây hiệu ứng +I) và hơn cả amin bậc 3 (vì amin bậc 3 có 3 gốc R làm cation sinh ra được hydrat hóa không bền do ảnh hưởng không gian).

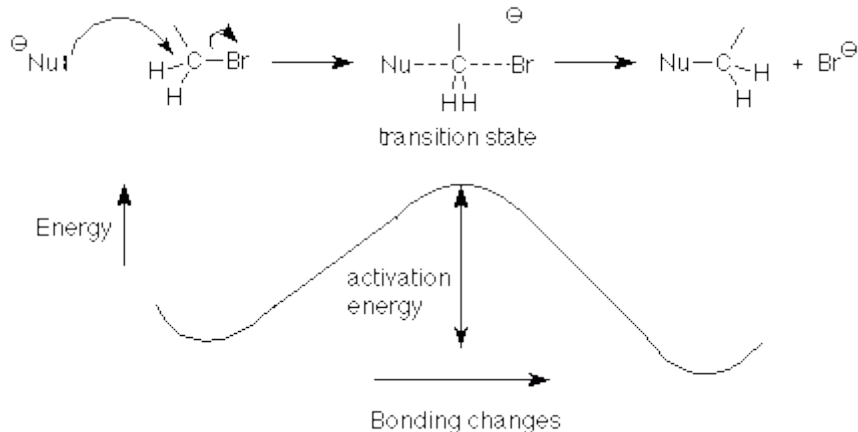
- Đưa thêm nhóm hút e vào gốc R (-I, -C) sẽ làm cho tính base giảm đi.

- Amin bậc 3: Nhóm thế hút e gắn vào nhân thơm là giảm tính base và ngược lại

E. CƠ CHẾ PHẢN ỨNG.

I. CƠ CHẾ 1. Phản ứng S_N^2 .

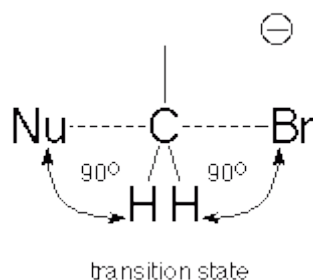
- Phản ứng này chỉ xảy ra trong một bước. Để cho phản ứng xảy ra thì tác nhân nucleophilin phải tiến đến đủ gần chất phản ứng để có sự hình thành liên kết, nhưng bên cạnh đó thì liên kết carbon – halogen cũng sẽ bị bẻ gãy. Cả hai quá trình này đều cần có sự cung cấp năng lượng. Cơ chế của phản ứng và giản đồ năng lượng được mô tả như sau:



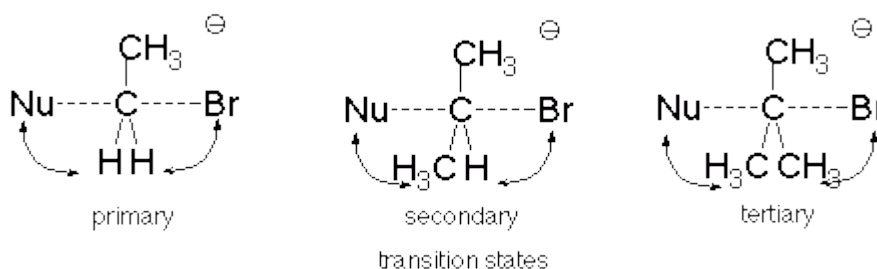
- Phản ứng tiếp diễn, năng lượng tiếp tục tăng lên cho đến khi hình thành liên kết giữa carbon và tác nhân nucleophin. Năng lượng giải phóng ra đủ để bù lại mức năng lượng cần thiết để bẻ gãy liên kết carbon – halogen. Ở thời điểm hình thành trạng thái chuyển tiếp thì năng lượng đạt cực đại, đó là thời điểm mà 1/2 liên kết carbon – halogen bị bẻ gãy và 1/2 liên kết carbon – nucleophin được hình thành. Lúc này sẽ có hai con đường làm giảm năng lượng của hệ là trở lại chất phản ứng hoặc hình thành sản phẩm. Bức tranh về trạng thái chuyển tiếp chính là chìa khóa để hiểu rõ tính chất của phản ứng này.

- Mức năng lượng cần thiết để đưa chất phản ứng và tác nhân nucleophin đến trạng thái chuyển tiếp (transition state) được gọi là năng lượng hoạt hóa của phản ứng. Phản ứng xảy ra càng nhanh khi năng lượng hoạt hóa càng nhỏ.

- Cấu trúc của trạng thái chuyển tiếp:

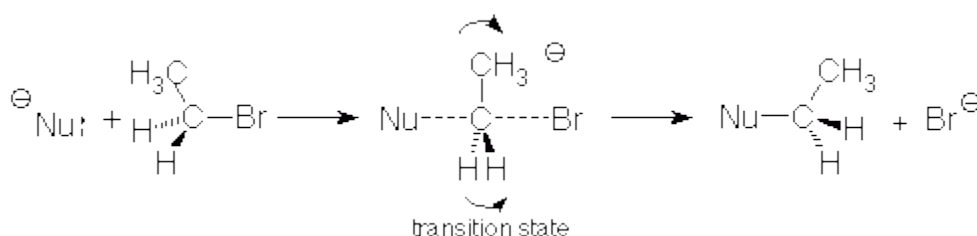


Khi hai nhóm thế chính gắn vào carbon bị ảnh hưởng bởi nguyên tử hydro thì lực tương tác giữa nguyên tử hydro và nhóm thế nhỏ và không cần phải tốn nhiều năng lượng để thắng lực này—> năng lượng hoạt hóa thấp. Khi thay H bằng một nhóm -CH₃ chẳng hạn thì năng lượng hoạt hóa sẽ tăng lên, phản ứng xảy ra chậm hơn. Chính vì vậy thứ tự tham gia phản ứng S_N² như sau: methyl > dẫn xuất bậc 1 > dẫn xuất bậc 2 > dẫn xuất bậc 3.



-Nghiên cứu về trạng thái chuyển tiếp của phản ứng S_N² sẽ cho ta thấy một tính chất khác của phản ứng này. Hãy lưu ý rằng là tác nhân nucleophin tấn công từ phía sau so với hướng mà nhóm halogen đi ra. .

- Kết quả của quá trình này là sự đảo quay. Nếu chúng ta vẽ công thức 3D thì sẽ dễ dàng thấy được tính chất này. Ví dụ:



Nếu như chất phản ứng có cấu hình R thì sản phẩm sẽ có cấu hình S và ngược lại. Tức là nếu như chúng ta hiểu được cấu hình của chất đầu thì chúng ta sẽ dễ dàng suy ra được cấu hình của sản phẩm và ngược lại nếu trong một phản ứng thế mà có sự đổi quay thì đó là phản ứng S_N^2 .

- Nguyên tử carbon ở chất phản ứng có trạng thái lai hóa sp^3 và điều này cũng được giữ nguyên ở sản phẩm. Ở trạng thái chuyển tiếp thì ba nhóm thế đính với C không tham gia phản ứng hầu như là phẳng, điều này là do nguyên tử carbon lúc này ở trạng thái lai hóa sp^2 . Chính vì vậy ta có thể kết luận rằng phản ứng thế S_N^2 chỉ có thể xảy ra ở nguyên tử carbon lai hóa sp^3 mà thôi.

- Tốc độ của phản ứng phụ thuộc vào nồng độ của chất ban đầu và sản phẩm theo biểu thức: $v = k[Nu][\text{dẫn xuất Halogen}]$

- Ở trạng thái chuyển tiếp thì liên kết carbon – halogen bị đứt ra cho nên nếu liên kết này càng dễ đứt thì phản ứng càng dễ. Vậy thứ tự tham gia phản ứng S_N^2 giảm theo thứ tự: $RI > RBr > RCl > RF$

- Liên kết C – F thì rất bền nên khó bị bẻ gãy, còn dẫn xuất iot thì rất hoạt động nên khó có thể bảo quản nó. Chính vì vậy sự lựa chọn tốt nhất là dẫn xuất bromine hay clo.

II. CƠ CHẾ 2 : Phản ứng S_N^1 .

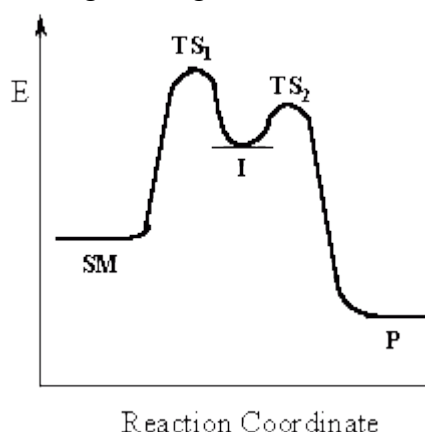
- S_N^1 là cơ chế phản ứng thế đơn phân tử, có tốc độ phản ứng được biểu diễn bởi biểu thức $v = k[R-X]$

- Đây là một cơ chế nhiều giai đoạn với những tính chất chính như sau.

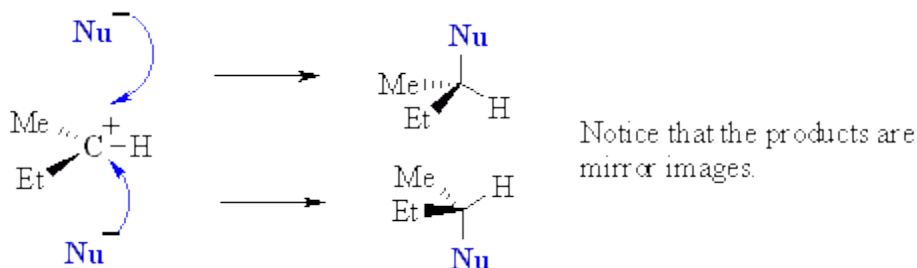
+ Bước 1: Giai đoạn chậm, sẽ xảy ra sự phân cắt dị li để tạo thành carboncation. Bước này quyết định tốc độ phản ứng.

+ Bước 2: Tác nhân nucleophin tấn công nhanh vào carboncation để hình thành nên liên kết sigma mới.

Giản đồ trạng thái chuyển tiếp của phản ứng có dạng:



Như ta đã biết, carboncation hình thành có cấu trúc phẳng nên tác nhân nucleophin có thể tấn công từ phía trên hoặc phía dưới mặt phẳng carboncation với xác suất như nhau nên nếu chất đầu là một chất quang hoạt thì sản phẩm hình thành sẽ là hỗn hợp racemic

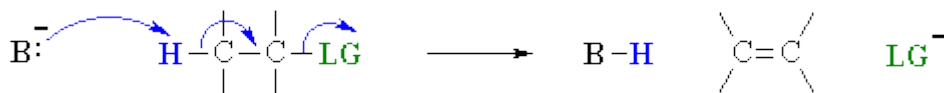


Chính vì trong tiến trình phản ứng có sự tạo thành carboncation nên sẽ xảy ra khả năng chuyển vị thành carboncation bền hơn. Điều này chúng ta sẽ xét sau.

III. CƠ CHẾ 3 : Phản ứng E_2

E_2 : Phản ứng tách lưỡng phân tử, tốc độ phản ứng tuân theo biểu thức $v = k.[B^-][R-LG]$ (LG: leaving group: nhóm đi ra)

Cơ chế của phản ứng được biểu diễn như sau:



Ta sẽ xem xét ảnh hưởng của các yếu tố đến phản ứng và hóa lập thể của phản ứng

1) Ảnh hưởng của nhóm R

Trong phản ứng E2 thì có sự chuyển đổi về dạng lai hóa của nguyên tử C, từ Csp^3 về Csp^2 . Chính vì vậy phản ứng tách E2 xảy ra dễ dàng nếu như carbon bị tách có bậc càng cao. Điều này thì giống với E1.

2) Ảnh hưởng của nhóm đi ra

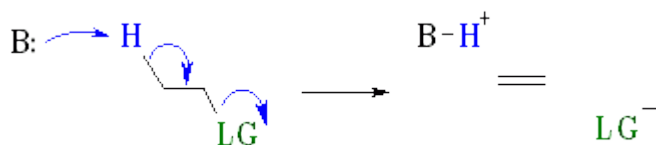
Liên kết C – LG bị bẻ gãy trong tiến trình phản ứng, chính vì vậy nhóm đi ra càng tốt thì tốc độ phản ứng càng tăng. Tuy nhiên nếu nhóm thế quá dễ dàng đi ra thì phản ứng sẽ xảy ra theo cơ chế E1.

3) Ảnh hưởng của base

Do trong biểu thức tốc độ phản ứng có sự xuất hiện nồng độ base nên độ mạnh của base là rất quan trọng trong phản ứng E2. Rất nhiều các base mạnh tham gia phản ứng E2.

4) Hóa lập thể

Phản ứng E2 xảy ra dễ dàng khi nguyên tử H và nhóm đi ra là ở vị trí đối anti trong cấu dạng Newman. Điều này sẽ làm cho liên kết đơn bị đứt ra hết sức dễ dàng để hình thành nên liên kết pi



- Phản ứng E2 xảy ra khi

+ Nồng độ base mạnh lớn

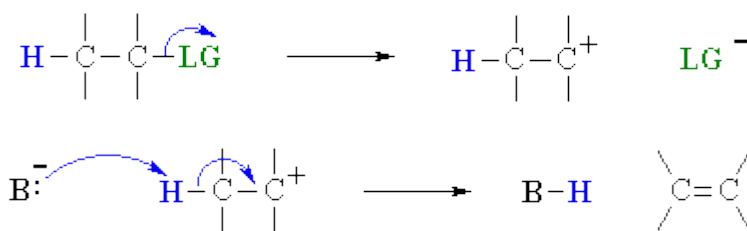
+ Nhóm đi ra khó

+ Sự cắt đứt liên kết R – LG không dẫn đến sự hình thành carboncation bền (E1)

IV. CƠ CHẾ 4 : Phản ứng E_1

- E_1 : Phản ứng tách đơn phân tử, tốc độ phản ứng tuân theo biểu thức $v = k.[R-LG]$ (LG: leaving group: nhóm đi ra).

- Cơ chế của phản ứng được biểu diễn như sau:



Sau đây ta sẽ xem xét ảnh hưởng của các yếu tố đến phản ứng và hóa lập thể của phản ứng

1) Ảnh hưởng của nhóm R

- Trong phản ứng E1 thì tốc độ phản ứng được quyết định ở giai đoạn 1, đó chính là giai đoạn loại bỏ nhóm đi ra để hình thành carbocation. Chính vì vậy carbocation càng bền thì tốc độ phản ứng càng lớn.

- Do có sự hình thành carbocation ở trạng thái chuyển tiếp cho nên trong phản ứng luôn kèm theo sự chuyển vị (ví dụ: chuyển vị 1,2 – hydride hay 1,2 – alkyl) để hình thành nên carbocation bền vững hơn

2) Ảnh hưởng của nhóm đi ra

- Trong phản ứng E1 thì việc tách nhóm đi ra là ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng, cho nên nhóm đi ra càng tốt thì phản ứng xảy ra theo cơ chế E1 càng dễ dàng.

3) Ảnh hưởng của base

- base không đóng một vai trò quan trọng trong phản ứng E1 do nó không hề tham gia vào biểu thức tốc độ phản ứng. Tuy nhiên nếu base càng mạnh thì phản ứng xảy ra theo E2 càng dễ.

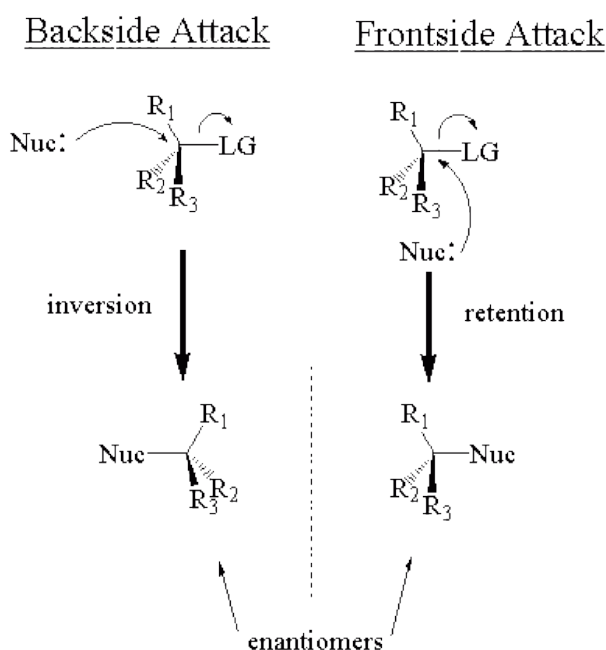
4) Hóa lập thể

- Phản ứng E1 xảy ra theo hướng ưu tiên tạo thành alkene bền hơn, đó chính là alkene nhiều lần thế hơn và đồng phân trans được ưu tiên tạo thành hơn đồng phân cis.
- Phản ứng E1 xảy ra khi
 - + base được sử dụng là base yếu
 - + Nhóm đi ra dễ
 - + Carboncation hình thành phải bền vững.

Một số vấn đề về cơ chế phản ứng Hóa lập thể động.

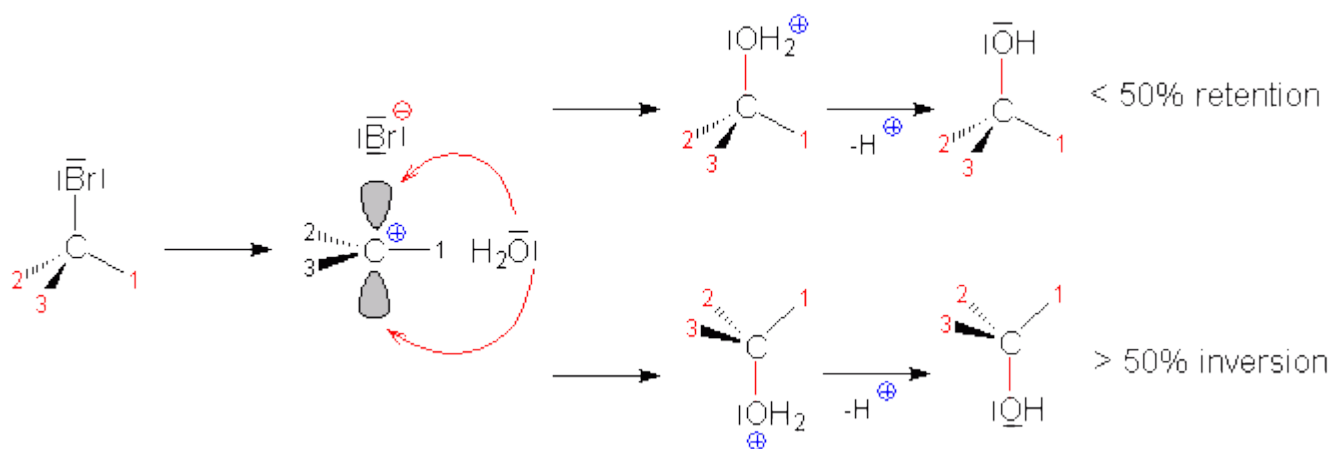
1) Phản ứng S_N^2 .

Ở đây như ta đã biết trong phản ứng S_N2 luôn có sự tấn công sau của nhóm thế, tạo thành sản phẩm có cấu hình ngược với cấu hình chất ban đầu. Nếu chất đầu có cấu hình R thì ngược lại sản phẩm phải có cấu hình là S.



2) Phản ứng S_N^1

Như đã biết phản ứng này đi qua trung gian carboncation phẳng nên tác nhân nucleophin có thể tấn công vào cả hai phía của nhóm thế tạo hỗn hợp racemic, tuy nhiên điều đó không hẳn đúng. Trong rất nhiều trường hợp người ta thu được các sản phẩm quay cấu hình trong S_N1 . Lý do vì trong quá trình tạo thành ion thì ion âm chưa đi ra xa hẳn carboncation nên chắn mất một phía tấn công, vì thế sản phẩm trong nhiều trường hợp là quay cấu hình.



3) Phản ứng S_Ni

Trong phản ứng thế nucleophin loại này thì thường sản phẩm thu được là giữ nguyên cấu hình do sự tấn công cùng một phía với nhóm đi ra. Hiện cơ chế chuyển vòng đã bị bác bỏ bởi nhiều lý do khác nhau, cơ chế được chấp nhận rộng rãi hiện nay là cơ chế đi theo sự tạo thành carboncation.

Tuy nhiên nếu trong hệ phản ứng có một tác nhân base như pyridin thì sẽ lại cho sản phẩm nghịch chuyển cấu hình như S_N^2 .

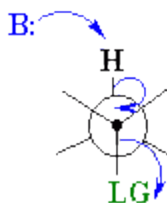
4) Phản ứng S_E :

- Thường phản ứng S_E hay gặp trong các hệ thơm và ít gây ra ảnh hưởng về sự thay đổi cấu hình nhưng nó lại làm thay đổi nhiều sự định hướng nhóm thế trong một số trường hợp vì kích thước nhóm thế quá lớn. Chẳng hạn như áp dụng phản ứng Friedel – Crafts vào tert-butylbenzen cho sản phẩm thế chủ yếu vào vị trí para

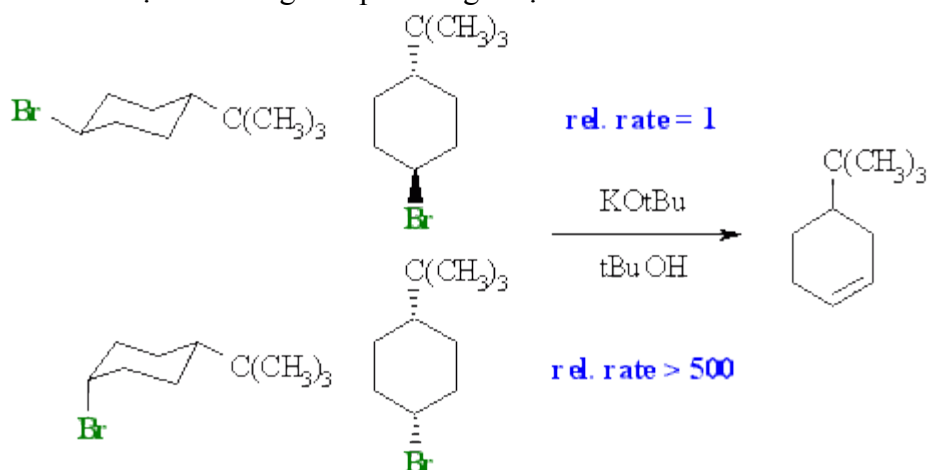
- Sau khi kết thúc phần phản ứng thế thì bây giờ chúng ta sẽ chuyển qua phản ứng tách. Có ba cơ chế phản ứng tách là E_1 , E_2 và E_{1cB} . **Trong đó chỉ có E_2 là đáng chú ý về mặt lập thể.**

- Hóa lập thể của cơ chế tách E_2 .

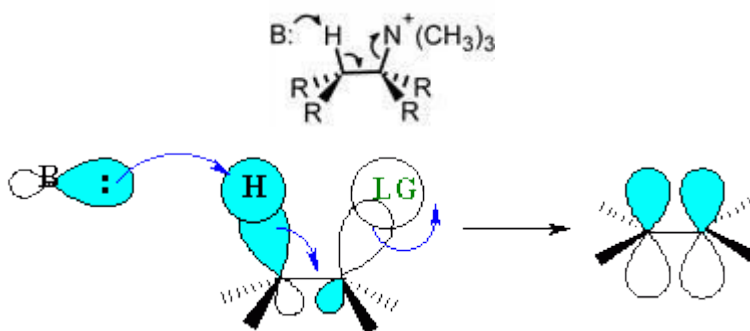
Phản ứng tách E_2 chỉ xảy ra khi các trung tâm phản ứng ở vị trí anti đối với nhau trong công thức chiếu Newman hay công thức chiếu phối cảnh, do ở trạng thái này thì sự xen phủ tạo liên kết pi là tốt nhất. Ví dụ:



Trong các hợp chất vòng xiclohexan thì sự tách E_2 chỉ xảy ra khi các nhóm thế ở vị trí diaxial đối với nhau, vì điều này thỏa mãn điều kiện các trung tâm phản ứng ở vị trí anti:

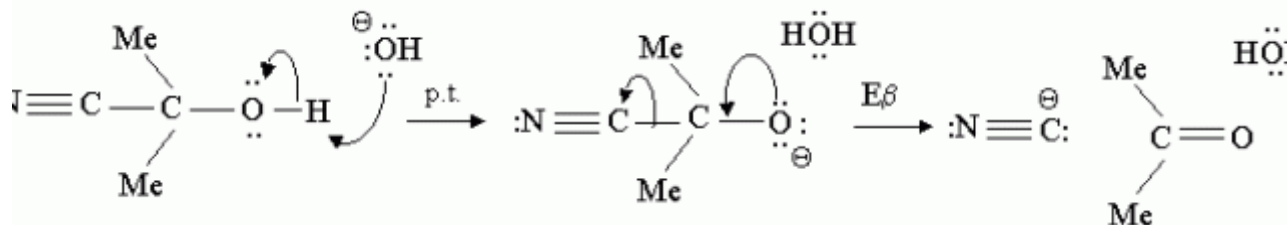


Ngoài ra người ta cũng đã tìm được một số phản ứng tách syn E_2 , nhưng ít được nghiên cứu do tính ít phổ biến của nó:



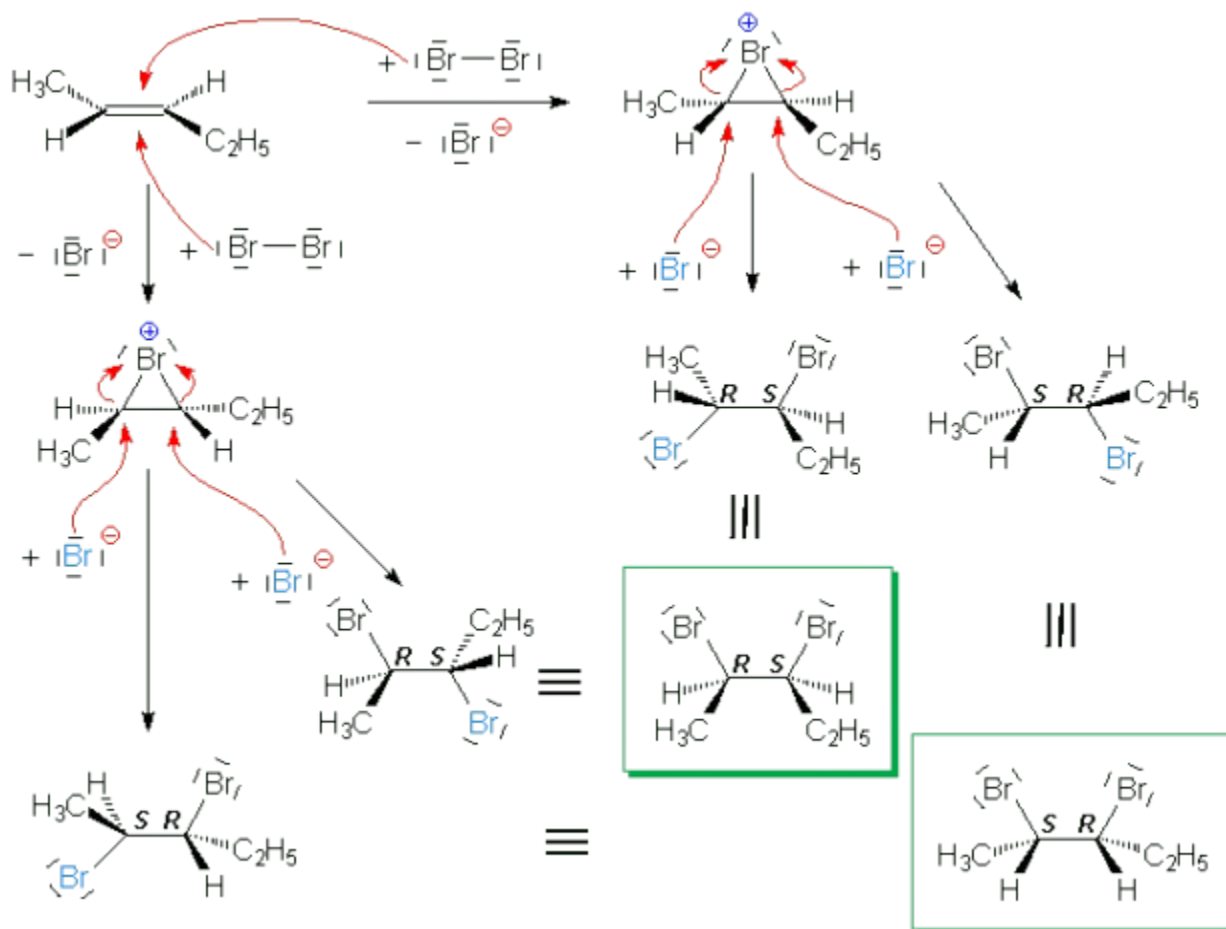
- Đối với phản ứng tách E_1 thì đi qua trung gian là carboncation, và hầu hết các phản ứng tách theo E_1 đều cho trans-alkene bền hơn

Phản ứng E_{1cB} thường xảy ra với các nhóm đi ra khó, và đi qua trung gian cacbanion ví dụ:



- Lập thể của phản ứng này cũng tương tự E_1

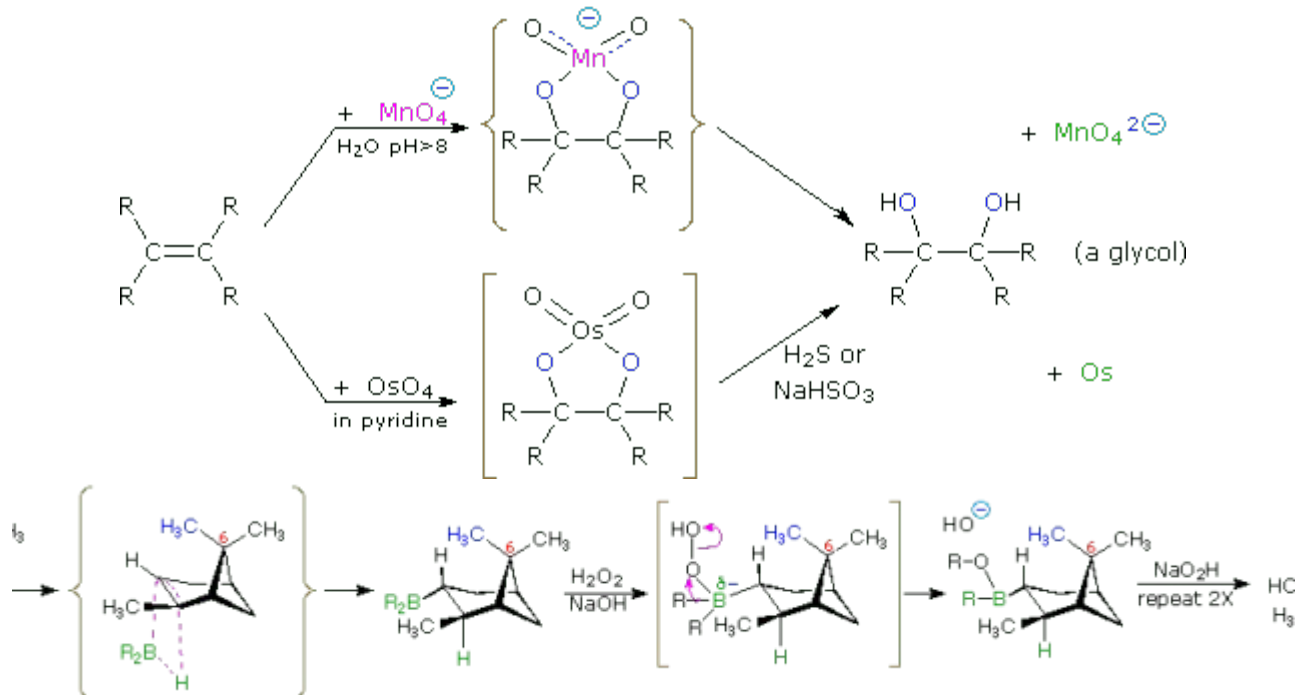
Với phản ứng cộng electrophin vào liên kết bội thì tùy từng tác nhân mà có thể quan sát được các mô hình lập thể khác nhau. Trường hợp hay gặp nhất là các phản ứng cộng trans khi cho alkene tác dụng với halogen. Các phản ứng này đi qua một cation oni vòng trung gian (chỉ có clo và bromine mới có được khả năng này). Các cation oni vòng này đã được thực nghiệm xác nhận bằng NMR, điều đó chứng minh tính đúng đắn của cơ chế này



- Sản phẩm của đồng phân trans là đồng phân meso, còn cis là một cặp đối quang

- Khi tiến hành cộng hydro halogenua vào alkene người ta cũng quan sát thấy hướng cộng trong đại đa số trường hợp là trans. Điều này dẫn tới một ý nghĩ là cơ chế sẽ đi qua một ion vòng cầu hydrogenoni trung gian gây cản trở lập thể. Thực tế điều này tuy được chấp nhận, nhưng số bằng chứng thực nghiệm hiện vẫn chưa nhiều:

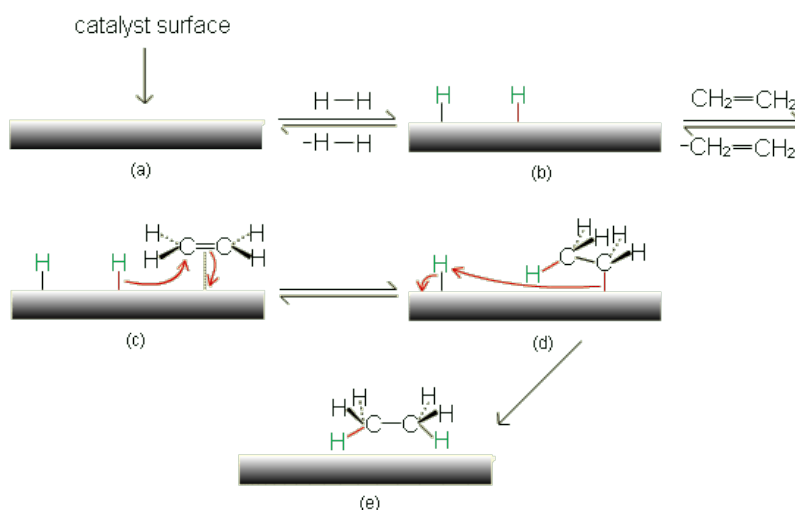
Ngoài ra người ta cũng quan sát được phản ứng cộng cis vào alkene, thuộc loại này là cơ chế oxy hóa alkene bởi OsO_4 , bởi KMnO_4 và phản ứng cộng B_2H_6 vào alkene



Đặc biệt là cơ chế phản ứng cộng hydro vào alkene là một quá trình cộng cis:

Đây là cơ chế cộng hydro vào alkene với xúc tác Wilkinson

Đây là cơ chế cộng hydro vào alkene với xúc tác hấp phụ (Ni, Pt...)



- Về phản ứng cộng A_N sẽ giới thiệu đôi chút về quy tắc Cram, là phương pháp hay gặp trong chương trình phổ thông, sau đó sẽ mở ra một mô hình hiện đại hơn là mô hình Felkin – Anh

Quy tắc Cram cho phản ứng cộng nucleophin vào hợp chất carbonyl có thể được minh họa như sau:

Và có thể được phát biểu dưới dạng: “Tác nhân nucleophin sẽ tấn công vào hướng ít bị chắn lấp thể nhất để tạo sản phẩm chính” (hướng giữa nhóm thế lớn nhất và bé nhất, hay hướng Si trên hình vẽ)

=> Hiện quy luật này chỉ còn đúng với phản ứng cộng hợp chất cơ magie ($RMgBr$) vào hợp chất carbonyl.

A. CÔNG THỨC PHÂN TỬ, CÔNG THỨC CẤU TẠO HỢP CHẤT HỮU CƠ.

Câu 1: . Hợp chất **X** ($C_{10}H_{18}O$) được phân lập từ một loại tinh dầu ở Việt Nam. **X** không làm mất màu nước bromine và dung dịch thuốc tím loãng, cũng không tác dụng với hydrogen khi có xúc tác niken, nhưng lại tác dụng với hydrochloric acid đậm đặc sinh ra 1-chloro-4-(1-chloro-1-methylethyl)-1-methylcyclohexane.

a) Hãy đề xuất cấu trúc của **X**.

b) Hợp chất **Y** ($C_{10}H_{20}O_2$) có trong một loại tinh dầu ở Nam Mỹ. Từ **Y** có thể tổng hợp được **X** bằng cách đun nóng với acid.

- Viết công thức cấu tạo và gọi tên **Y**.

- Dùng công thức cấu trúc, viết sơ đồ phản ứng và trình bày cơ chế đầy đủ của phản ứng tổng hợp **X** từ **Y**.

Hướng dẫn giải:

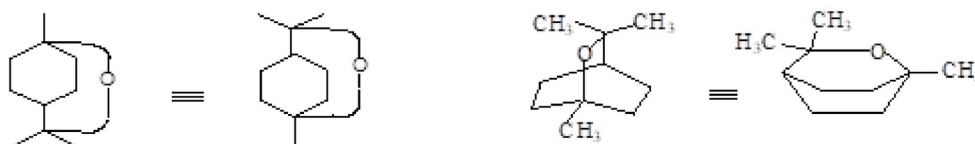
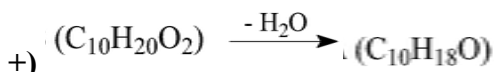
Xác định cấu trúc của **X** ($C_{10}H_{18}O$): $\Delta = 2$

- **X** không làm mất màu dung dịch nước bromine và dung dịch thuốc tím loãng chứng tỏ trong **X** không có nối đôi hay nối ba.

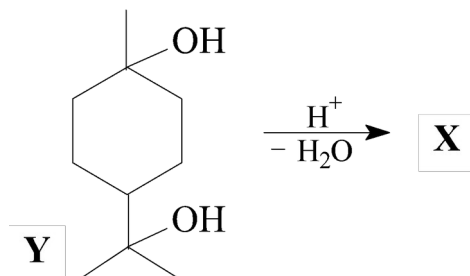
- **X** không tác dụng với hydrogen trên chất xúc tác niken chứng tỏ trong **X** không có nhóm chức carbonyl.

- **X** tác dụng với hydrochloric acid đậm đặc sinh ra 1-chloro-4-(1-chloro-1-methylethyl)-1-methylcyclohexane, trong **X** có vòng no và có liên kết eter.

=> Suy ra cấu trúc của **X**:



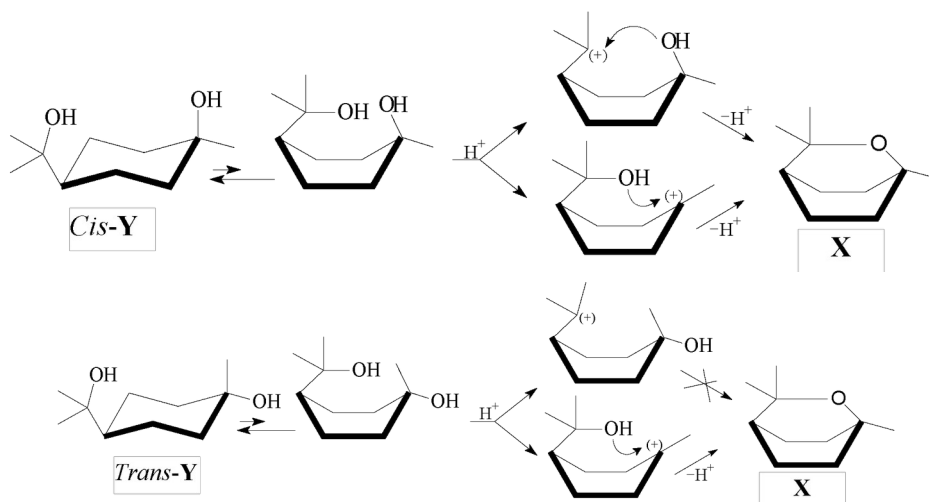
Suy ra **Y** là một diol có bộ khung carbon như **X**



Gọi tên **Y**: 1-hydroxy-4-(1-hydroxy-1-methylethyl)-1-methylcyclohexane

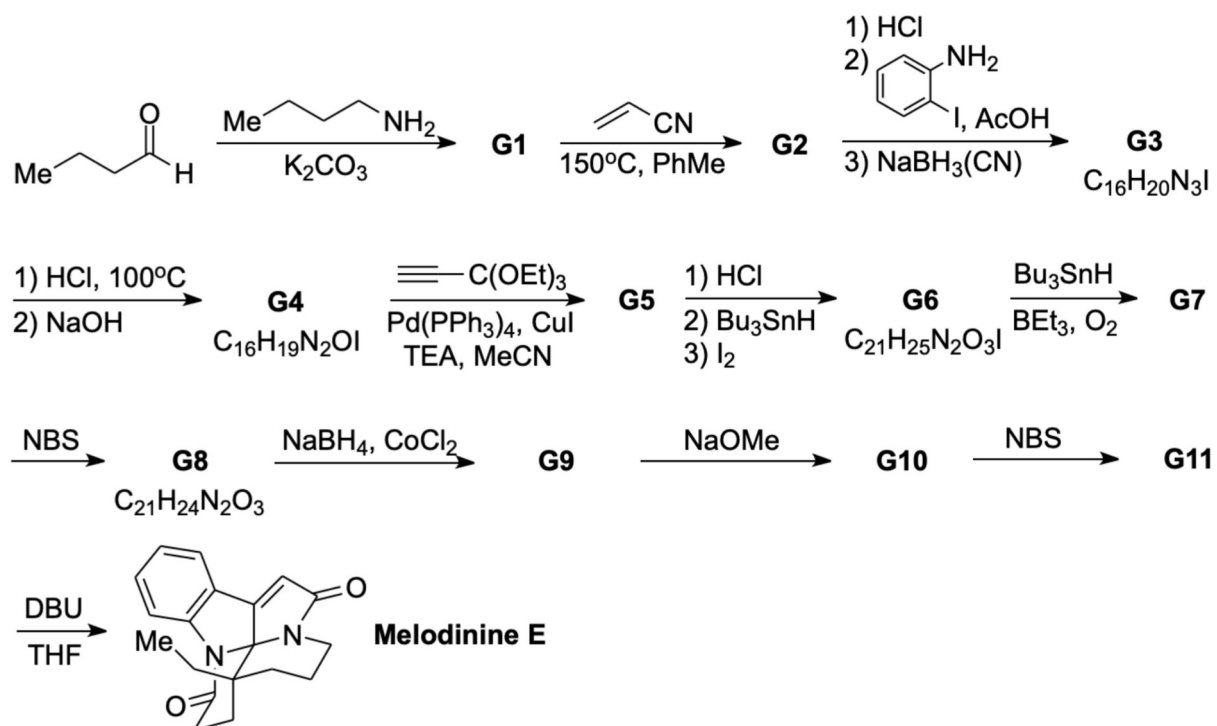
4-(1-hydroxy-1-methylethyl)-1-methylcyclohexane-1-ol

+)



Câu 2: Melodinine E là một alkaloid, được tìm thấy trong loài *Melodinus cochinchinensis*. Hợp chất này được tổng

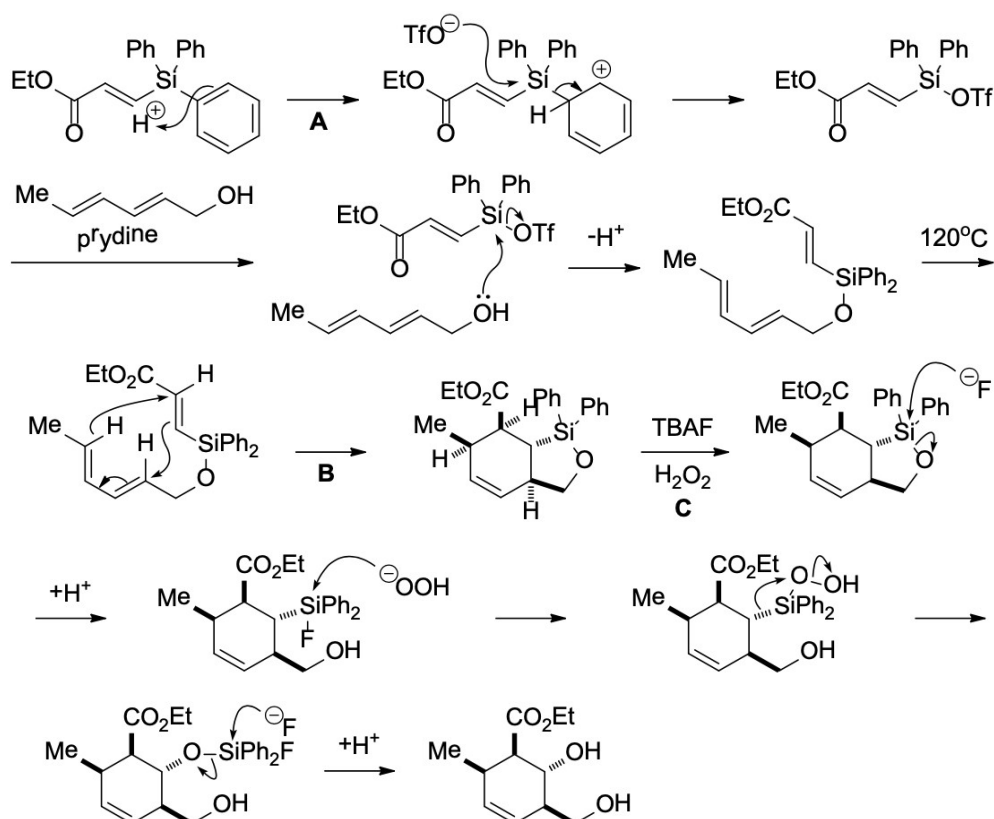
hợp vào năm 2019 theo sơ đồ sau:



Hướng dẫn giải:

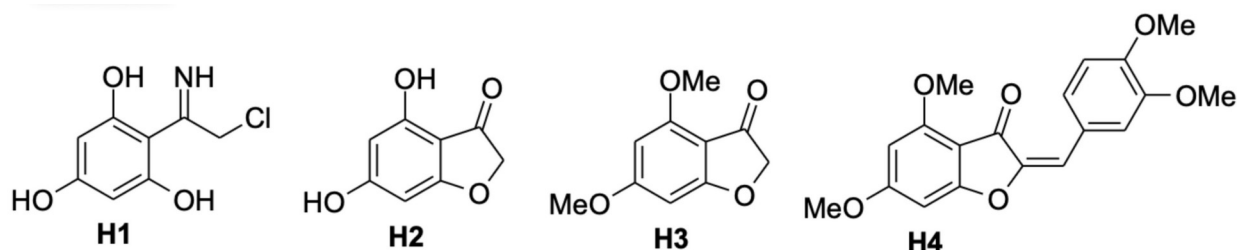
Xác định công thức cấu tạo của các chất từ G1 đến G11.

Hướng dẫn giải:



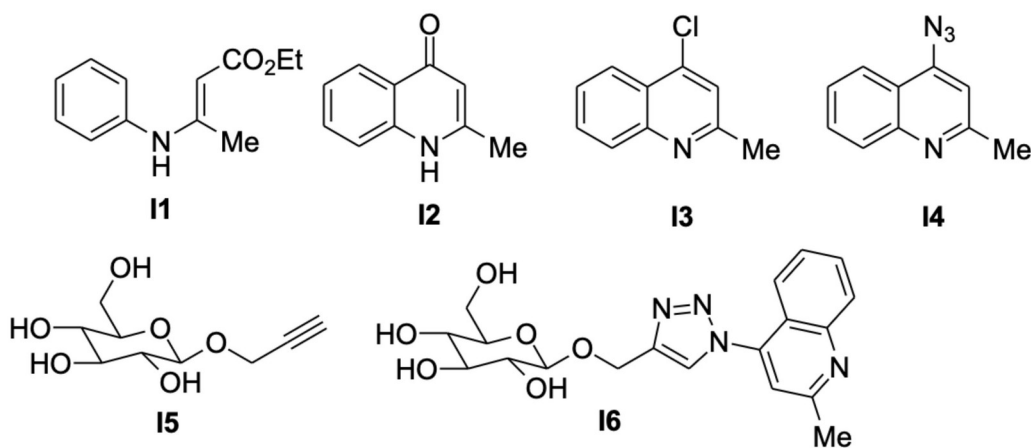
Câu 3: Cho phloroglucinol (1,3,5-trihydroxylbenzene) phản ứng với chloroacetonitrile (ClCH_2CN) khi có mặt ZnCl_2 thu được chất **H1** ($\text{C}_8\text{H}_8\text{NO}_3\text{Cl}$). Sục khí HCl vào dung dịch chứa chất **H1** rồi đun hồi lưu thu được chất **H2**. Đun hỗn hợp gồm **H2**, methyl iodide và K_2CO_3 trong DMF ở 80°C . Chiết sản phẩm bằng ethyl acetate rồi chưng cất loại dung môi thu được chất **H3**. Vừa khuấy vừa đun nhẹ ở 60°C trong 30 phút hỗn hợp gồm **H3** và 3,4-dimethoxybenzaldehyde trong methanol có cho thêm KOH thu được chất **H4** ($\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_6$).
Vẽ công thức cấu tạo các chất từ **H1** đến **H4**.

Hướng dẫn giải:



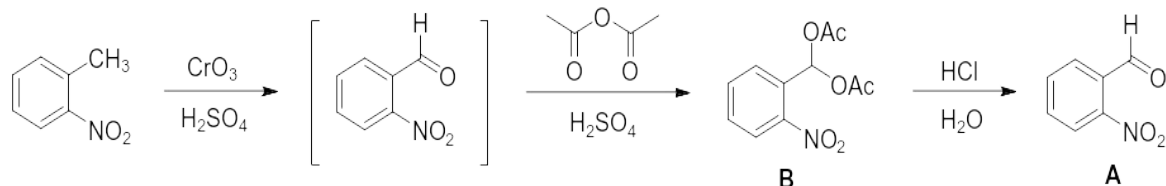
Câu 4: Cho aniline và ethyl acetoacetate vào bình phản ứng, thêm vài giọt HCl đặc rồi lắc mạnh 15 phút. Đặt bình phản ứng vào bình hút ẩm trong vòng 2 – 3 ngày nhận được hợp chất **I1**. Đun nóng **I1** trong dung môi thích hợp ở nhiệt độ cao thu được hợp chất **I2**. Đun nóng **I2** trong POCl₃ ở 70°C, sau đó trung hoà bằng NaOH thu được hợp chất **I3**. Cho **I3** phản ứng với NaN₃ với sự có mặt của một vài tinh thể KI trong dung môi DMF khan ở 70°C thu được hợp chất **I4**. Ở một thí nghiệm khác, làm lạnh hỗn hợp chứa β-D-glucopyranose pentaacetate với propargyl alcohol (HC≡CCH₂OH) trong dung môi DCM về 0°C rồi nhỏ từ từ BF₃.Et₂O vào hỗn hợp phản ứng. Sau khi phản ứng kết thúc thu được hợp chất **I5**. Thực hiện phản ứng “Click” chứa **I4** và **I5** với sự có mặt của Cu(I) sẽ thu được hợp chất **I6**. Vẽ công thức cấu tạo các chất từ **I1** đến **I6**.

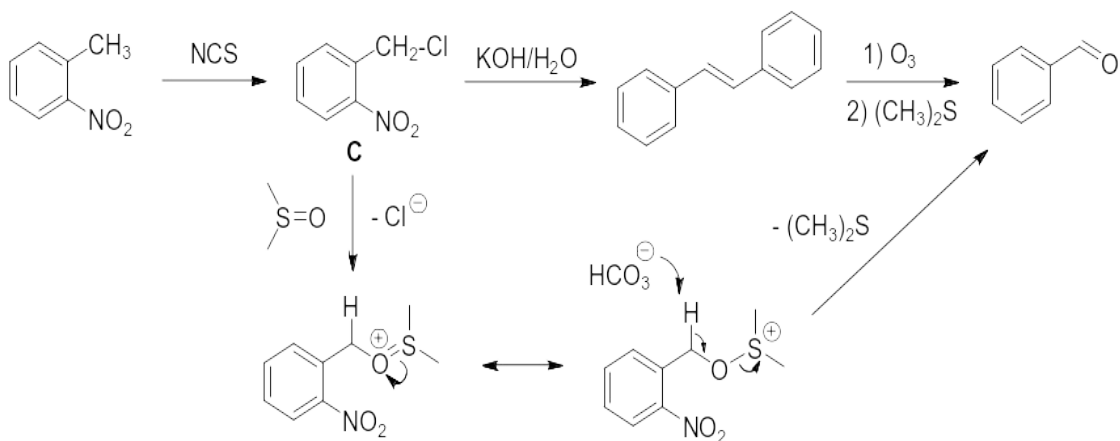
Hướng dẫn giải:



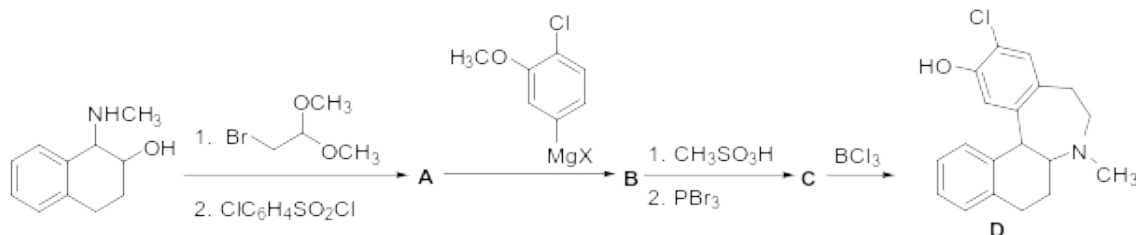
Câu 5: Xử lý một hỗn hợp gồm 2-nitrotoluene và isopropyl nitrite với MeONa/MeOH ở nhiệt độ thường, sau đó đun nóng với hỗn hợp thu được với một lượng dư dung dịch HCl đặc thì thu được hợp chất **A** (C₇H₅NO₂) từ hỗn hợp phản ứng. Khi xử lý 2-nitrotoluene với CrO₃ trong dung dịch AcOH/Ac₂O có mặt H₂SO₄ đặc ở 5 °C thu được hợp chất **B** (C₁₁H₁₄NO₆); Thủy phân **B** trong dung dịch HCl 10%/EtOH cũng tạo thành **A** nêu trên. Sục khí Cl₂ vào dung dịch 2-nitrotoluene trong CCl₄ và đun hồi lưu hỗn hợp phản ứng người ta thu được **C** (C₇H₆NO₂Cl); xử lý **C** với dung dịch KOH/EtOH thu được hợp chất **D** (C₁₄H₁₀N₂O₄). Ozon hóa **D** rồi chế hóa ozonide tạo thành với (CH₃)₂S cũng thu được **A** nêu trên. Hợp chất **A** còn được tạo thành trực tiếp từ **C** khi cho **C** tác dụng với DMSO/NaHCO₃. Hãy xác định công thức cấu tạo của các hợp chất từ **A** đến **D** nêu trên.

Hướng dẫn giải:



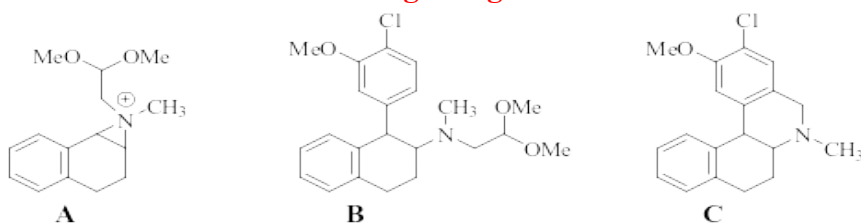


Câu 6: Hợp chất **D** được dùng làm thuốc giảm đau và được tổng hợp theo sơ đồ sau:

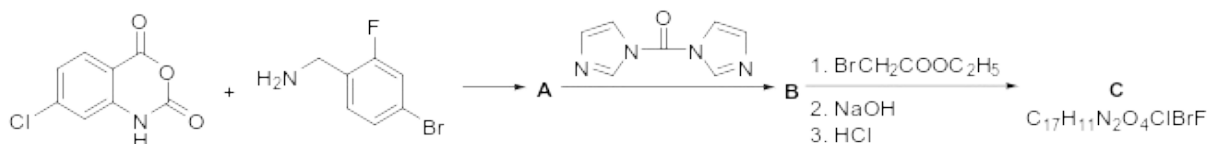


Vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **A** đến **C**. Cho biết PBr_3 là tác nhân khử.

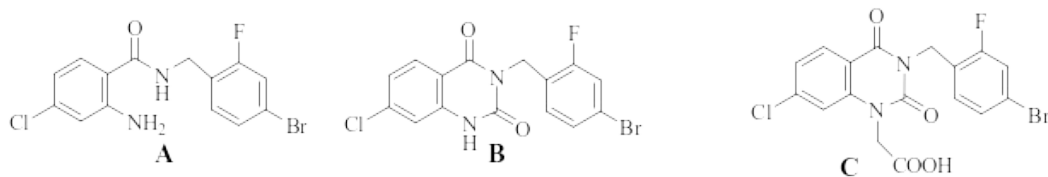
Hướng dẫn giải:



Câu 7: Vẽ công thức cấu tạo của các hợp chất từ **A** đến **C** trong sơ đồ tổng hợp thuốc zenarestat (**C**) sau đây:



Hướng dẫn giải:

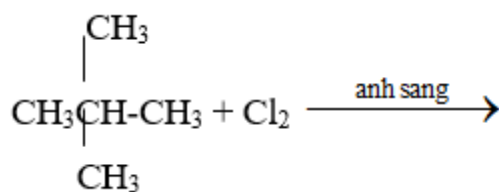


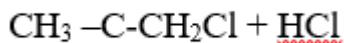
B. ĐỒNG ĐẲNG – ĐỒNG PHÂN – CẤU DẠNG.

Câu 1: Hai hydrocarbon A và B có cùng công thức phân tử C_5H_{12} tác dụng với Cl_2 theo tỉ lệ mol 1:1, trong đó A tạo ra 1 dẫn xuất duy nhất còn B thì cho 3 dẫn xuất. Hãy cho biết tên gọi của A và B?

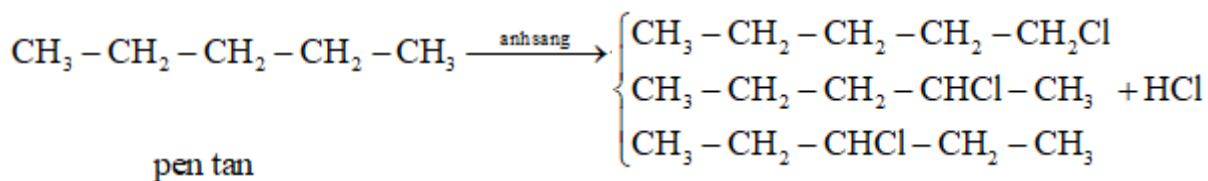
Hướng dẫn giải:

Chọn đáp án A





2, 2 – dimetyl propan



Đáp án: 2,2-dimethylpropane và pentane

Câu 2: Hỗn hợp khí X chứa hydrogen và một alkene. Tỉ khối hơi của X đối với hydrogen là 6. Đun nóng X có bột Ni xúc tác, thu được hỗn hợp khí Y có tỉ khối đối với hydrogen là 8 và không làm mất màu nước bromine. Biết các phản ứng xảy ra hoàn toàn. Công thức của alkene là gì?

Hướng dẫn giải:

Xét 1 mol hỗn hợp X: $m_X = n_X \cdot M_X = 1 \cdot (6 \cdot 2) = 12 \text{ gam}$

BTKL: $m_X = m_Y \Rightarrow 12 = n_Y \cdot (8 \cdot 2) \Rightarrow n_Y = 0,75 \text{ mol}$

Do hỗn hợp Y không làm mất màu Br_2 nên alkene phản ứng hết, H_2 còn dư

$\diamond n_{\text{alkene}(X)} = n_{\text{H}_2 \text{ dư}} = n_X - n_Y = 1 - 0,75 = 0,25 \text{ mol}$

$\diamond n_{\text{H}_2(X)} = 1 - n_{\text{alkene}} = 1 - 0,25 = 0,75 \text{ mol}$

Giả sử alkene có CTPT là C_nH_{2n} ($n \geq 2$)

$m_X = m_{\text{alkene}} + m_{\text{H}_2} \Rightarrow 14n \cdot 0,25 + 2 \cdot 0,75 = 12 \Rightarrow n = 3$

Vậy alkene là C_3H_6 .

Câu 3: Từ dầu mỏ, người ta tách được các hydrocarbon A, B, C. Dưới tác dụng của ánh sáng bromine hoá A (tỷ lệ 1:1), ta thu được sản phẩm A1. Phân tích định lượng A1: 55,81% C; 6,98% H; 37,21% Br. Bằng phương pháp vật lý cho biết A1 gồm hai loại phân tử với số lượng tương đương nhưng có khối lượng hơn kém nhau 2 đvC. B, C có nhiều hơn A hai nguyên tử H.

a) Xác định CTPT của A, B, C

b) Cả A, B, C đều không làm mất màu dung dịch bromine và chỉ chứa C bậc 2 và 3. Tỷ lệ giữa số nguyên tử C bậc III : C bậc II ở A là 2:3, còn ở B và C là 1:4. Cả 3 đều chỉ chứa vòng 6 cạnh ở dạng ghế. Hãy xác định CTCT của A, B, C.

Hướng dẫn giải:

a) Gọi CTPT của A1 là $\text{C}_x\text{H}_y\text{Br}_z$

Lập tỉ lệ:

$$x : y : z = \frac{55,81}{12} : \frac{6,98}{1} : \frac{37,21}{80}$$

$$\approx 4,65 : 6,98 : 0,465$$

$$\approx 10 : 15 : 1$$

→ A1 có công thức phân tử đơn giản nhất là $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Br}$

Vì A1 gồm 2 loại phân tử với số lượng tương đương nhưng có khối lượng hơn kém nhau 2 đvC

→ 2 loại đó là $\text{C}_{10}\text{H}_{15}^{79}\text{Br}$ và $\text{C}_{10}\text{H}_{15}^{81}\text{Br}$

→ Công thức phân tử A1 là $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Br}$

→ A có công thức phân tử đơn giản nhất là $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$

→ CTPT của B, C là $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$

b) A, B, C chỉ chứa bậc II, III không làm mất màu dung dịch bromine

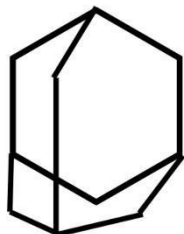
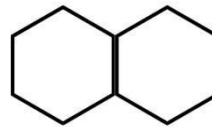
→ Chỉ chứa vòng, không có liên kết π

Độ bất bão hòa:

$$k_A = 3$$

$$k_B = k_C = 2$$

→ A có 3 vòng, B và C có 2 vòng



B,C

Câu 4: Một bình gas có 6 hydrocarbon A, B, C, D, E, F đều có công thức phân tử là C_4H_8 . Viết công thức cấu tạo thu gọn của 6 hydrocarbon trên và sản phẩm G biết rằng A, B, C, D phản ứng rất nhanh với dung dịch Br_2 , E phản ứng rất chậm còn F không phản ứng với dung dịch Br_2 , biết khi cho A, B, C lần lượt phản ứng hoàn toàn với H_2 có xúc tác Ni và nhiệt độ thích hợp đều thu được cùng sản phẩm G, B có nhiệt độ cao hơn C.

Hướng dẫn giải:

A: but-1-en

B: cis-but-2-en

C: trans-but-2-ene

D: methylpropene

E: methylcyclopropane

F: cyclobutane

Câu 5: Dựa theo giá trị momen lưỡng cực của các đồng phân hình học, hãy cho biết trong các chất A,B sau đây, đồng phân nào cis, đồng phân nào trans

a) $FHC=CHF$	$\mu_A = 0 \text{ D}$	$\mu_B = 2,42 \text{ D}$
b) $CH_3-CH=CH-Br$	$\mu_A = 1,57 \text{ D}$	$\mu_B = 1,69 \text{ D}$
c) $p-NO_2-C_6H_4-CH=CH-C_6H_4$	$\mu_A = 3,11 \text{ D}$	$\mu_B = 4,52 \text{ D}$

Hướng dẫn giải:

Câu	a	b	c
Đồng phân			
Cis	B	A	B
trans	A	B	A

Câu 6: Những chất nào sau đây tồn tại bao nhiêu đồng phân lập thể

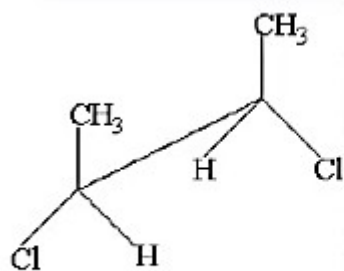
- 1-phenylethanol
- 2-chlorobut-2-ene
- 1,2-dibromineopentane
- Alanine

Hướng dẫn giải:

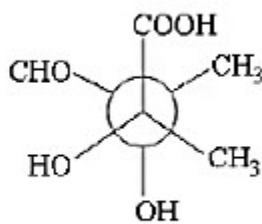
- (A) có $1C^*$ nên có $2^1 = 2$ đồng phân quang học, (A) không có đồng phân hình học. Vậy (A) có 2 đồng phân lập thể.
- (B) có 2 đồng phân lập thể là 2 đồng phân hình học
- (C) có 2 đồng phân lập thể là 2 đồng phân quang học

d) (D) có 2 đồng phân lập thể là 2 đồng phân quang học

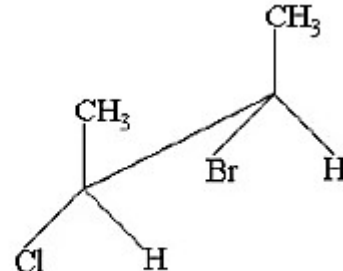
Câu 7: Trình bày công thức chiếu Fiso và xác định cấu hình tuyệt đối của các đồng phân có cấu tạo sau



(a)



(b)



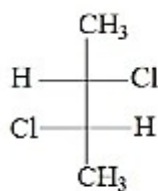
(c)

Hướng dẫn giải:

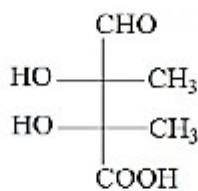
(a) (2S)(3S)-dichlorobutane

(b) Acid(2R)(3R)-2,3-dihydroxy-2,3-dimethylbutane-4-al-1-oic

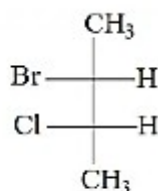
(c) (2R)(3S)-2-bromineo-chlorobutane



(a)

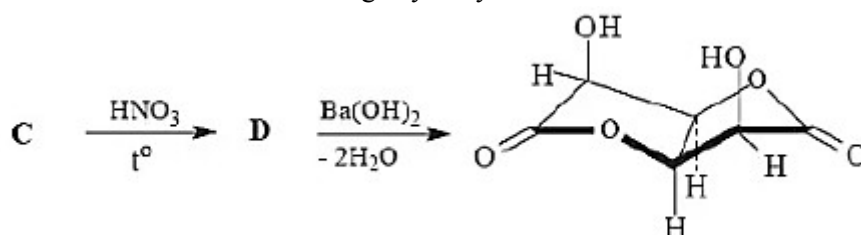


(b)

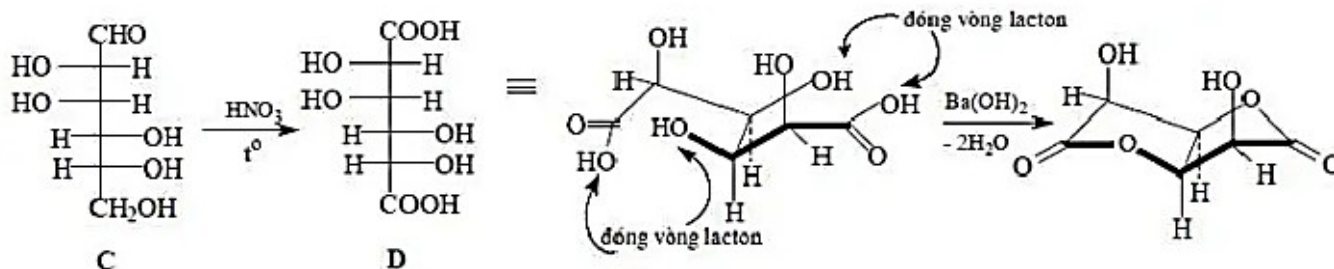


(c)

Câu 8: Viết công thức Fiso của các chất C và D trong dãy chuyển hóa sau:



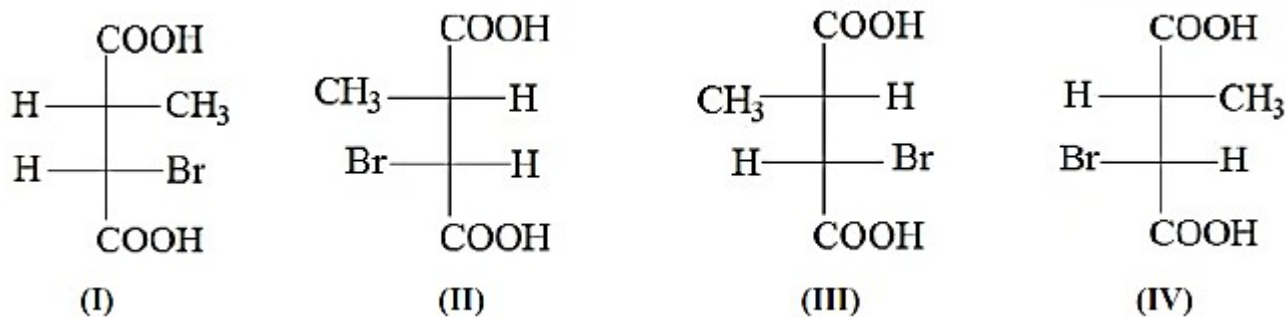
Hướng dẫn giải:



Câu 9: Viết công thức chiếu Fiso các đồng phân lập thể của acid 2-bromineo-3-methylsuccinic và chỉ ra các cặp đồng phân đối quang và các cặp đồng phân không đối quang trong các đồng phân lập thể đó.

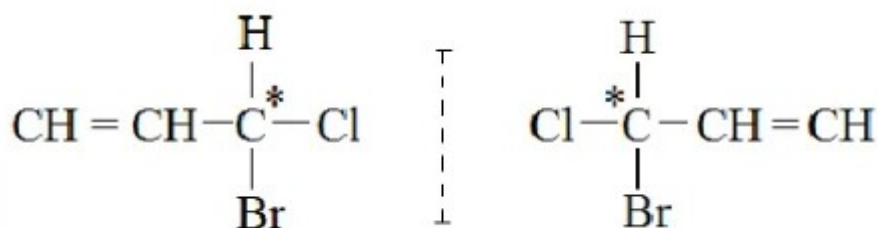
Hướng dẫn giải:

Ta có 4 đồng phân lập thể



Câu 10: Viết công thức cấu tạo các đồng phân mạch hở có công thức phân tử C_3H_4BrCl , có đồng phân quang học và chỉ có một carbon phi đối xứng trong phân tử

Hướng dẫn giải:



C. HIỆU ỨNG ELECTRON, HIỆU ỨNG KHÔNG GIAN. ẢNH HƯỞNG CỦA HIỆU ỨNG ELECTRON LÊN MỘT SỐ TÍNH CHẤT VẬT LÝ, KHẢ NĂNG PHẢN ỨNG HOÁ HỌC.

Câu 1: Sắp xếp các nhóm nguyên tử sau theo chiều tăng dần hiệu ứng tương ứng, biết trong câu a thì R nối tiếp với S

- a) Hiệu ứng -I của : (1) -SR (2) -SO₂R (3) -SOR
 b) Hiệu ứng -C của: (1) R₂NCO- (2) R₂NC(=NR)- (3) (R)₂NC(=NR₂)-
 c) Hiệu ứng +C của: (1) RCO-N(R)- (2) RC(=NR)-N(R)- (3) RCH₂-N(R)-

Hướng dẫn giải:

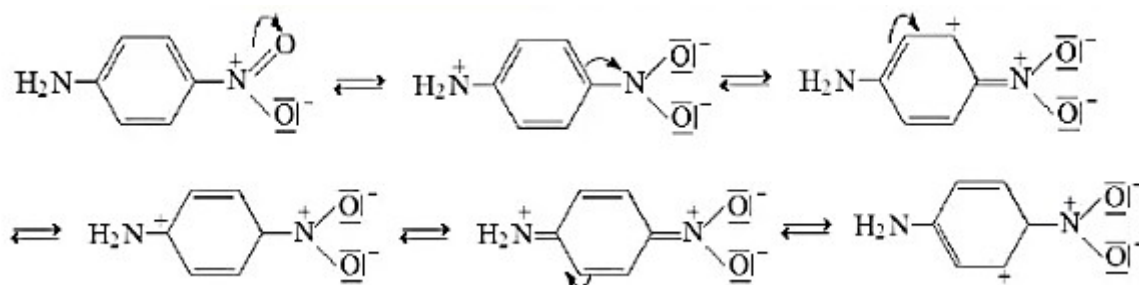
- a) (1) < (3) < (2)
 b) (2) < (3) < (1)
 c) (1) < (2) < (3)

Câu 2: Dựa vào hiện tượng cộng hưởng, viết công thức giới hạn (nếu có) của các chất sau đây:

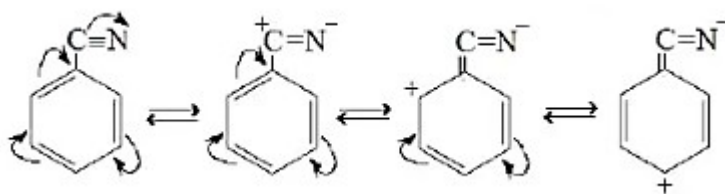
- a) $CH_2=CH-CH_2-Cl$.
 b) $p-NO_2-C_6H_4-NH_2$.
 c) C_6H_5-CN .
 d) $C_6H_5-CH_3$

Hướng dẫn giải:

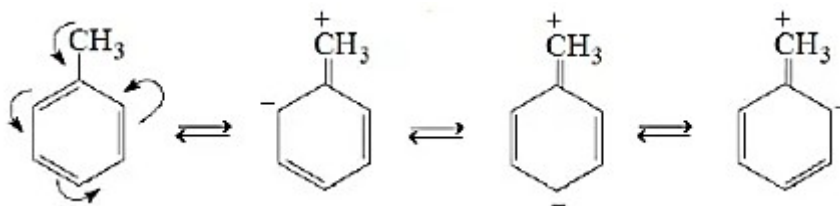
- a) Chất (a) không có công thức giới hạn
 b)



- c)



d)

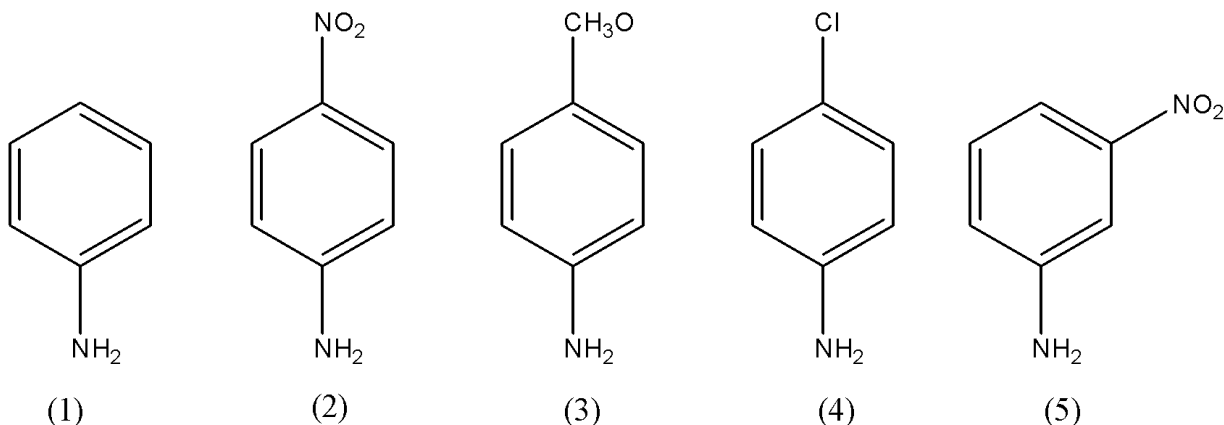


Câu 3: Giải thích tại sao những vị trí o- hay p- của hợp chất $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ tương đối giàu điện tử trong khi đó tại cái vị trí o- hay p- của $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$ thì thiếu điện tử.

Hướng dẫn giải:

- Ở hợp chất $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ có hiệu ứng siêu liên hợp dương +H của nhóm $-\text{CH}_2\text{Cl}$ với vòng benzene làm cho những vị trí o- hay p- của vòng trở nên giàu điện tử.
- Trong khi đó nhóm $-\text{CCl}_3$ hút điện tử mạnh (hiệu ứng siêu liên hợp âm -H) nên những vị trí o- hay p- của $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$ thì thiếu điện tử.

Câu 4: Sắp xếp các chất sau theo thứ tự giảm dần tính base:



Hướng dẫn giải:

Chiều giảm dần tính base: (3) > (1) > (4) > (5) > (2)

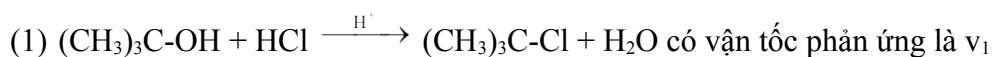
Câu 5: So sánh tính acid của các hợp chất sau: (1) $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{COOH}$; (2) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{COOH}$; (3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCOOH}$; (4) $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{COOH}$; (5) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

Hướng dẫn giải:

Chiều tăng dần tính acid: (1) < (4) < (3) < (5) < (2)

Câu 6: Người ta nhận thấy rằng alcohol tert-butylic tác dụng ngay lập tức với acid HCl đậm đặc để tạo thành tert-butylchloride bền vững trong khi alcohol n-butylic trong cùng điều kiện phản ứng rất chậm.

Hướng dẫn giải:



Cơ chế phản ứng dù là S_N^1 hay S_N^2 đều trải qua giai đoạn tạo carbocation. Carbocation càng bền thì phản ứng xảy ra càng ưu tiên. Sở dĩ $v_1 \gg v_2$ là do carbocation $(CH_3)_3C^+$ bền hơn $CH_3CH_2CH_2CH_2^+$ nhiều. Điều này giải thích dựa vào +I của $(CH_3)_3C^+$ lớn hơn nhiều so với +I của $CH_3CH_2CH_2CH_2^+$.

Câu 7: Xác định hiệu ứng của các nhóm thế sau khi liên kết với gốc phenyl: $-Cl$, $-C(CH_3)_3$, $-CHO$, $-NO_2$, $-C \equiv N$, $-CH_2CH_3$, $-N^+(CH_3)_3$.

Hướng dẫn giải:

Khi liên kết với gốc phenyl thì

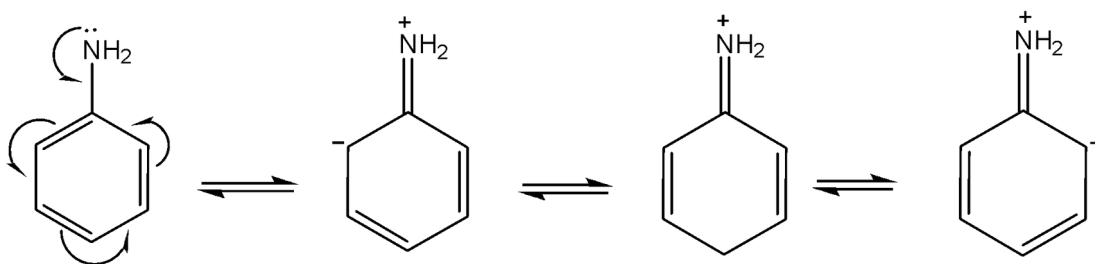
- $-CHO$, $-NO_2$, $-C \equiv N$ gây hiệu ứng -I, -C
- $-Cl$ gây hiệu ứng -I, +C
- $-N^+(CH_3)_3$ gây hiệu ứng -I
- $-C(CH_3)_3$ gây hiệu ứng +I
- $-CH_2CH_3$ gây hiệu ứng +I, +H

Câu 8: Dựa vào hiện tượng cộng hưởng, viết công thức giới hạn (nếu có) của các chất sau đây:

- a) Aniline
- b) Buta-1,3-dien
- c) Vinylbromineide
- d) Acrolein

Hướng dẫn giải:

- a) Aniline



- b) Buta-1,3-diene: $^+CH_2-CH=CH-CH_2^-$
- c) Vinyl Bromineide: $^-CH_2-CH=Br^+$
- d) Acrolein: $^+CH_2-CH=CH-O^-$

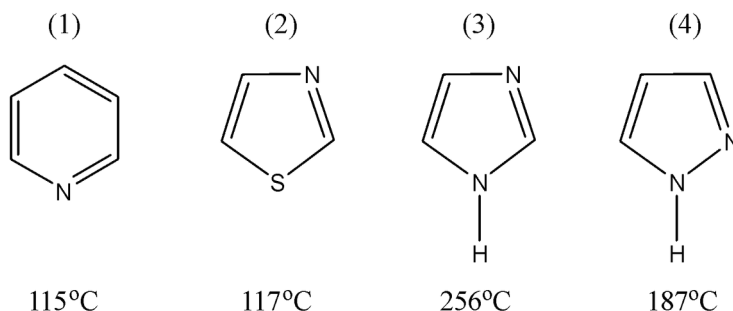
Câu 9: So sánh độ bền của các ion sau:

- a) (1) $^+CH_2CH_3$, (2) $^+CH(CH_3)_2$, (3) $^+C(CH_3)_3$
- b) (1) $^+CH_2CH_3$, (2) $^+CH_2-O-CH_3$, (3) $^+CH_2-NH-CH_3$
- c) (1) $^+C(CH_3)_3$, (2) $^+CH_2C_6H_5$, (3) $^+CH(C_6H_5)_2$.

Hướng dẫn giải:

- a) (3) > (2) > (1)
- b) (3) > (2) > (1)
- c) (3) > (2) > (1)

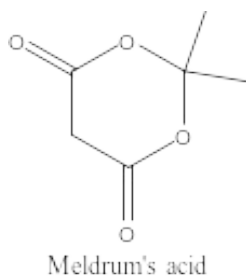
Câu 10: Giải thích sự khác nhau về nhiệt độ sôi trong dãy các chất sau:



Hướng dẫn giải:

- Ta có nhiệt độ sôi của (1) < (2) là do hai chất này không tạo được liên kết hydro nên nhiệt độ sôi phụ thuộc vào khối lượng phân tử.
- Lại có, nhiệt độ sôi của (4) < (3) là do mặc dù cả hai chất đều có liên kết hydro liên phân tử nhưng liên kết hydro của (3) dạng polymer còn của (4) dạng dimer.

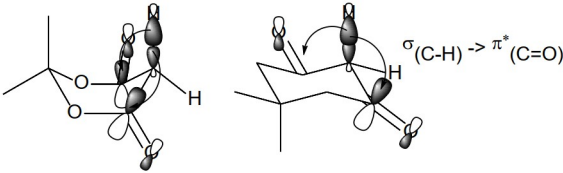
Câu 11: Meldrum's acid (A) có $pK_a = 7.3$ có tính acid cao bất thường so với các dẫn chất diester, ví dụ như dimethyl malonate (B) ($pK_a = 15.9$), trong khi đó 5,5-dimethyl-1,3-cyclohexadione (C) và pentane-2,4-dione (D) lại có tính acid không quá khác biệt ($pK_a = 11.2$ so với 13.43).



1. Nêu các lí do chung gây ra tính acid của các nguyên tử H trong các hợp chất trên.
2. Hãy giải thích lý do vì sao A và C lại có tính acid cao hơn so với các hợp chất mạch hở tương ứng B và D.
3. Giải thích lý do vì sao Meldrum's acid lại có tính acid cao bất thường.

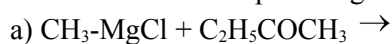
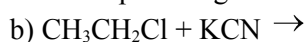
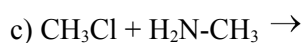
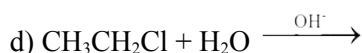
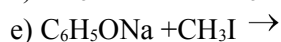
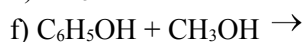
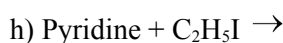
Hướng dẫn giải

1.	<p>2 lý do chung gây ra tính acid của các nguyên tử H kể trên:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Độ bền của liên kết C–H: Các liên kết C–H trên bị làm kém bền do sự siêu liên hợp vào hai nhóm C=O kề cận, cụ thể là tương tác $\sigma_{C-H} \rightarrow \pi^*_{C=O}$. - Độ bền của base liên hợp: Điện tích âm của các base liên hợp tương ứng được bền hóa bởi hiệu ứng –C của hai nhóm C=O kề cận. - Lưu ý: Không cho điểm nếu học sinh giải thích dựa vào độ phân cực của liên kết C–H.
2.	<p>Giải thích:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Trong cấu dạng vòng 6 cạnh bền của A và C, MO σ_{C-H} (tương ứng với liên kết C–H nằm ở vị trí trục giữa 2 nhóm C=O) có định hướng rất phù hợp để xen phủ cực đại với hai MO $\pi^*_{C=O}$ (tương ứng với 2 liên kết C=O kề cận). B và D là các hợp chất mạch hở, cấu dạng của chúng có chuyển động quay linh hoạt hơn, do đó các tương tác $\sigma_{C-H} \rightarrow \pi^*_{C=O}$ không đạt được hình học xen phủ tối ưu.
	<ul style="list-style-type: none"> - Vẽ cấu dạng của A và C để minh họa cho sự xen phủ $\sigma_{C-H} \rightarrow \pi^*_{C=O}$. Yêu cầu vẽ đúng hình dạng của các MO, đặc biệt là $\pi^*(C=O)$.

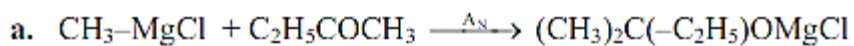
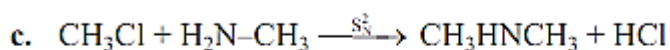
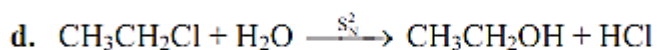
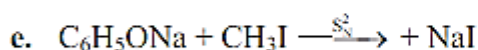
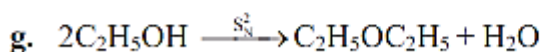
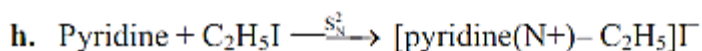
	 <p>- Do đó, A và C đều có tính acid cao hơn so với các hợp chất mạch hở tương ứng là B và D.</p> <p>- Học sinh có thể giải thích rằng base liên hợp của A và C thoáng lập thể hơn, do đó được solvate hóa tốt hơn B và D.</p>
3.	<p>- Trong cấu dạng thuyền cứng nhắc, các tương tác $nO \rightarrow \pi^*_{C=O}$ và $nO \rightarrow \sigma^*_{C-O}$ đều không thuận lợi, do đó tương tác $\sigma_{C-H} \rightarrow \pi^*_{C=O}$ trong A không bị ảnh hưởng như ở C. Học sinh có thể vẽ hình minh họa phù hợp.</p>
	<p>- Mặt khác, base liên hợp của A được bền hóa bởi tương tác $n_o \rightarrow \sigma^*_{C-O}$ (hiệu ứng anomeric).</p>

D. CƠ CHẾ PHẢN ỨNG.

Câu 1: Cho biết các phản ứng sau xảy ra theo cơ chế gì. Viết cơ chế phản ứng:

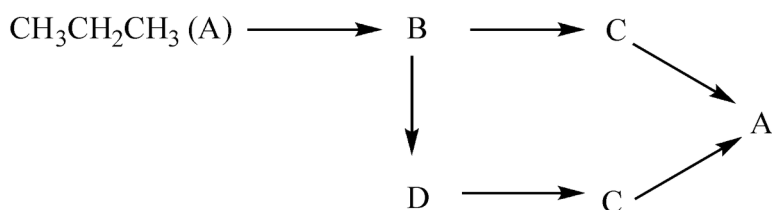


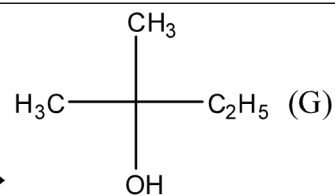
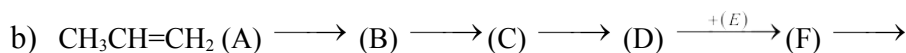
Hướng dẫn giải:



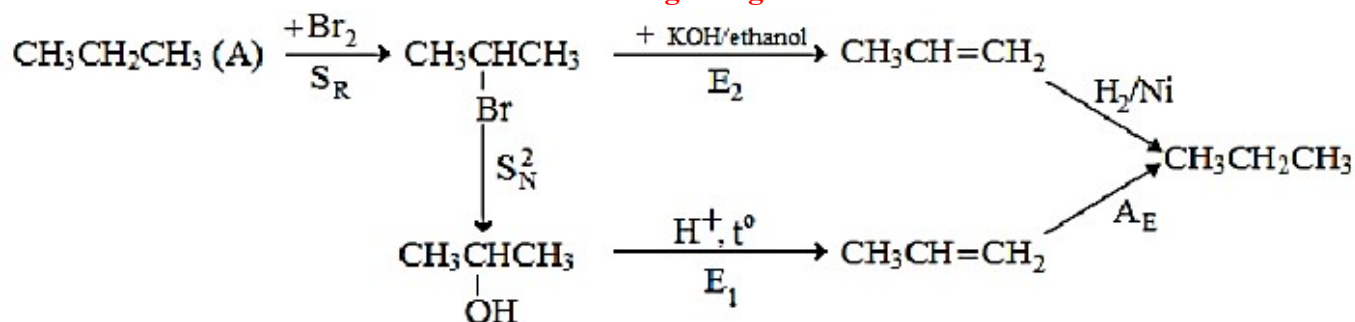
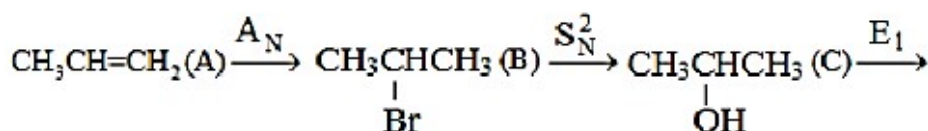
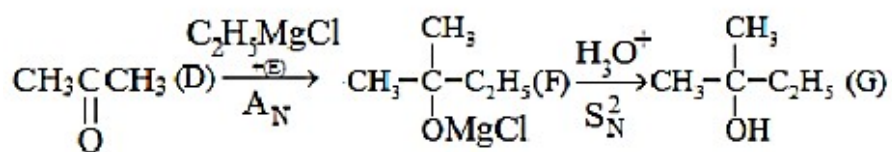
Câu 2: Xác định các chất còn lại trong các sơ đồ sau và nêu cơ chế tạo ra chúng

a)





Hướng dẫn giải:



Câu 3: So sánh khả năng phản ứng của các cặp chất sau:

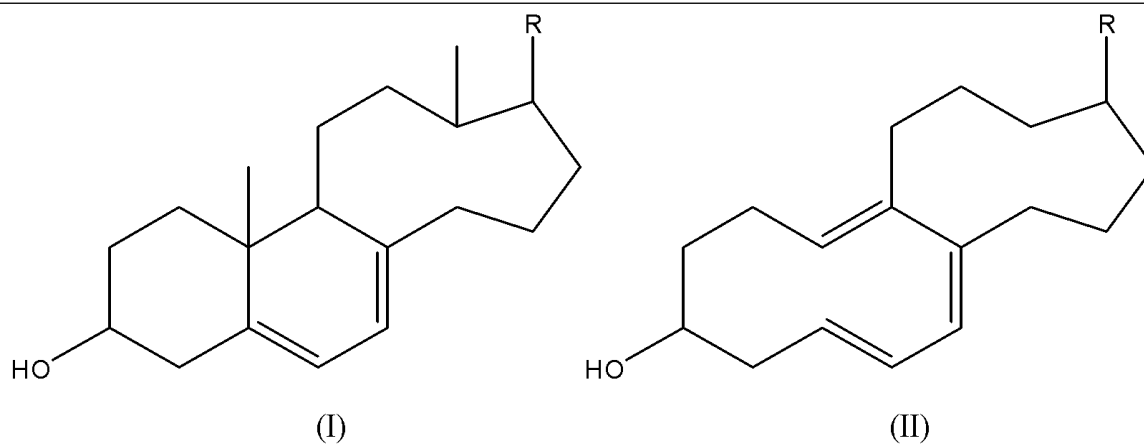
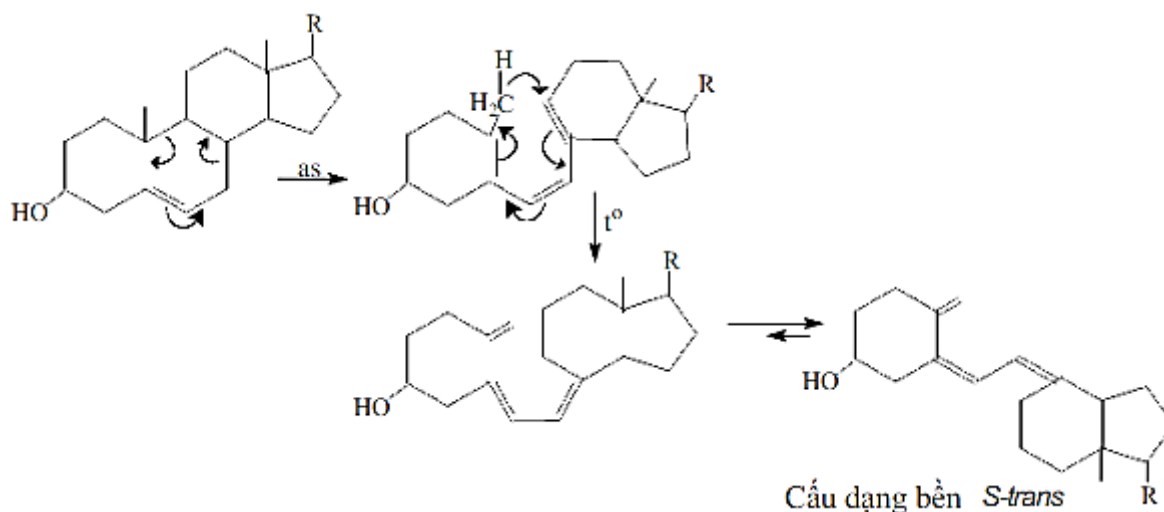
- a) Theo S_N^1 : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (1) ; $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ (2)
 b) Theo S_N^2 : $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ (1) ; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ (2)
 c) Theo S_N^1 : $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$ (1) ; $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$ (2) ; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (3)

Hướng dẫn giải:

- a) (2) > (1)
 b) (2) > (1)
 c) (2) > (3) > (1)

Câu 4: Dùng mũi tên cong chỉ rõ cơ chế chuyển 7-dehydrocholesterole (I) thành vitamin D_3 (II) và cho biết cấu dạng bền của nó. Biết trong công thức dưới đây:

R là $-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

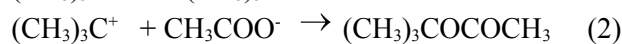
**Hướng dẫn giải:**

Câu 5: Xét phản ứng thế: $\text{RCl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{ROH} + \text{Cl}^-$ có biểu thức tốc độ phản ứng là

$$v = k[\text{RCl}] \text{ hoặc } v = k[\text{RCl}][\text{OH}^-]$$

a) Cho ví dụ cụ thể về RCl trong mỗi trường hợp, giải thích.

b) Sự dung môi giải của tert-butyl bromide trong acetic acid xảy ra theo cơ chế như sau



Hãy giải thích tại sao, khi tăng hàm lượng Sodiumacetate (CH_3COONa) thì không làm tăng tốc độ phản ứng

Hướng dẫn giải:

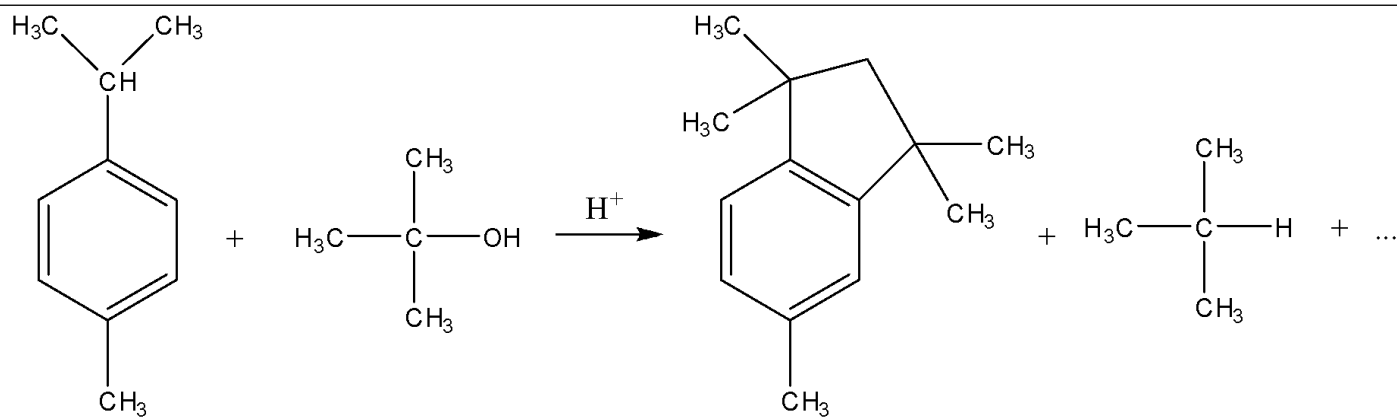
a) Ta có:

$v = k[\text{RCl}] \rightarrow$ phản ứng thế đơn phân tử S_N^1 , trường hợp thuận lợi là halogenide bậc III như $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$.

$v = k[\text{RCl}][\text{OH}^-] \rightarrow$ phản ứng thế lưỡng phân tử S_N^2 , trường hợp thuận lợi là halogenide bậc I như $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$

b) Phản ứng theo S_N^1 , mà giai đoạn (1) là giai đoạn chậm quyết định tốc độ phản ứng và biểu thức tốc độ phản ứng không phụ thuộc $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ nên tăng nồng độ CH_3COONa không làm thay đổi tốc độ phản ứng.

Câu 6: Có một phản ứng chuyển hóa theo phương trình sau:

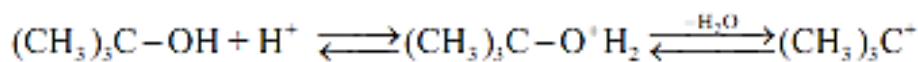


- a) Giải thích cơ chế
b) Nếu thay chất ban đầu là p-xylene thì sản phẩm nào tạo thành.

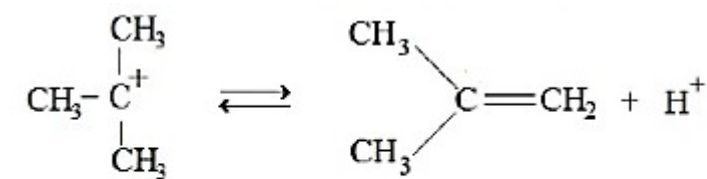
Hướng dẫn giải:

a) Phản ứng xảy ra 4 bước

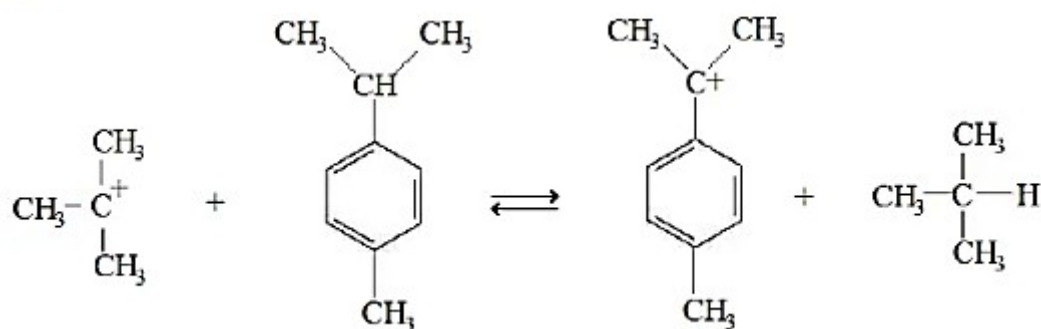
- Bước 1: Tạo carbocation



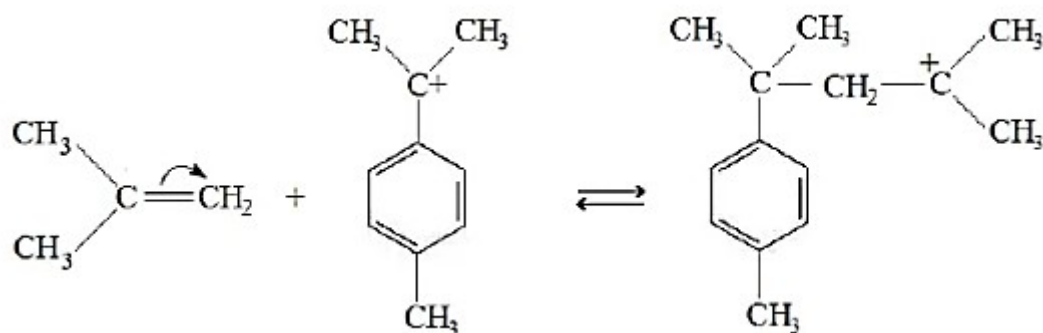
- Bước 2: Tạo isobutene và isobutane



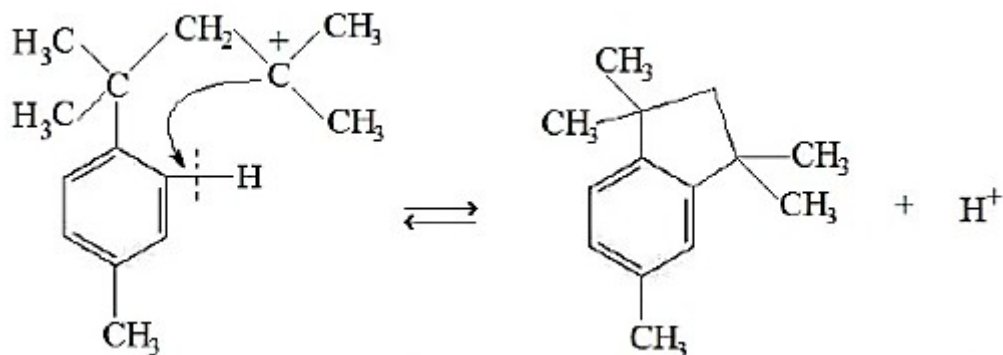
Và



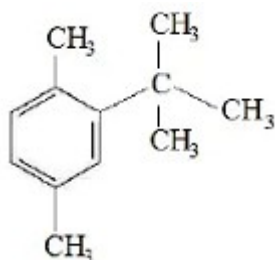
- Bước 3: Tạo carbocation trung gian



- Bước 4: Tạo sản phẩm



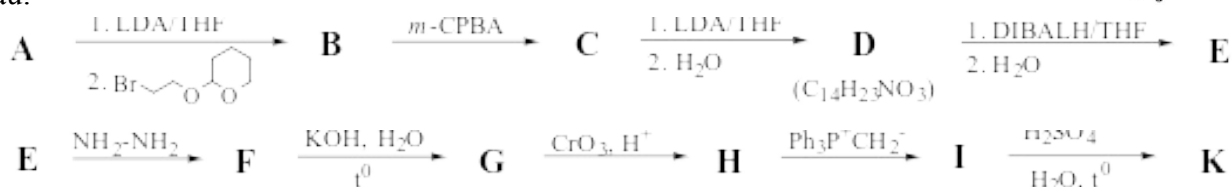
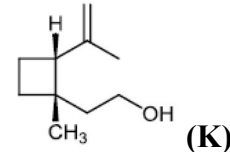
b) Nếu thay bằng p-xylene thì phản ứng theo cơ chế S_E thông thường vì sự lấy ion hydride từ nhóm methyl là không thể được. Sản phẩm là:



Câu 7:

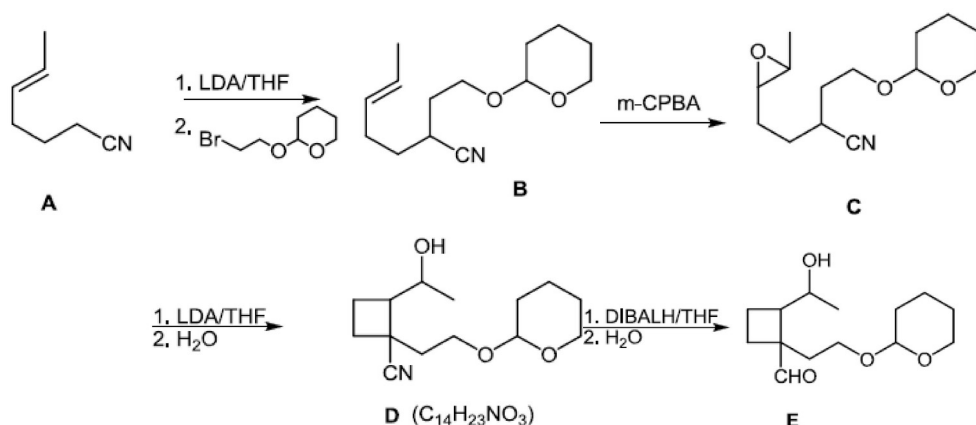
Công thức của (+)-Grandisol (**K**) một chất dụ dẫn của loài bọ cái, sống trên cây bông được cho như hình bên.

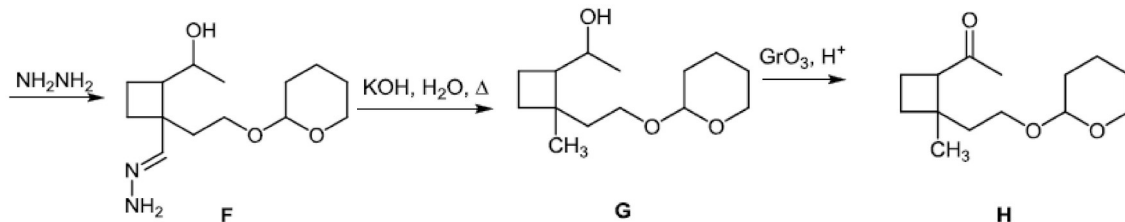
Hỗn hợp racemic Grandisol được điều chế từ hept-5-enitrin (**A**) làm chất đầu theo sơ đồ sau:



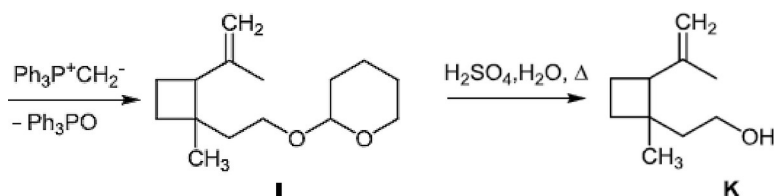
Xác định công thức cấu tạo các chất chưa biết (không cần biểu diễn hóa lập thể), viết cơ chế phản ứng của chuyển hóa từ **C** → **D**.

Hướng dẫn giải:

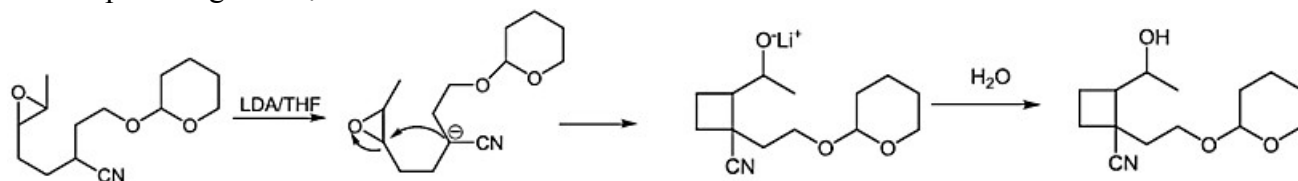




Khử C=O, Wolff-Kischner



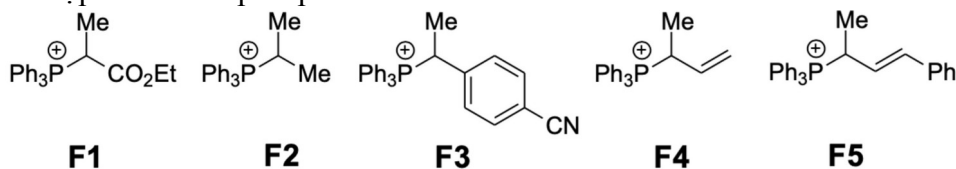
Cơ chế phản ứng từ C tạo D



Phần III: HỆ THỐNG BÀI TẬP TỪ CÁC ĐỀ THI HSG CHÍNH THỨC CỦA TỈNH, OLYMPIC,...

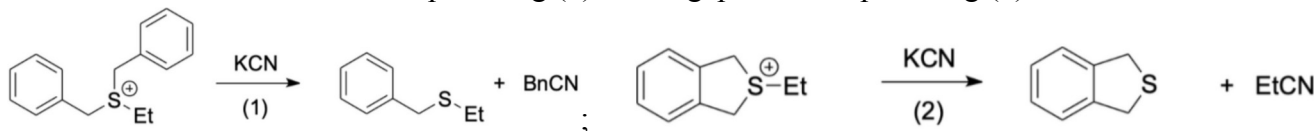
Câu 1 (2,5 điểm) (Trích Đề thi chọn HSG 11 các trường THPT chuyên duyên hải & đồng bằng Bắc Bộ, lần thứ XIV, năm 2023 – Đề chính thức)

1.1. Gán các giá trị pK_a đo được trong dung môi DMSO: 9,3; 13,0; 15,6; 18,5; 21,2 (không theo thứ tự) cho các hợp chất muối phosphonium **F1** – **F5** ở hình bên dưới.



1.	Các giá trị pK_a ứng với từng chất:						0,5
1	Chất	F1	F2	F3	F4	F5	
	pK_a	9,3	21,2	13,0	18,5	15,6	

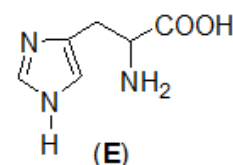
1.2. Giải thích tại sao tốc độ của phản ứng (1) nhanh gấp 8000 lần phản ứng (2)?



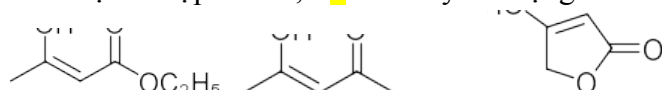
1.2	Trong 2 trạng thái chuyển tiếp C hoá trị V của phản ứng S_N2 của 2 phản ứng, trạng thái chuyển tiếp của phản ứng (1) có sự liên hợp với vòng phenyl, trong khi phản ứng (2) không có nên phản ứng (1) thuận lợi về mặt động học hơn rất nhiều so với phản ứng (2), làm cho tốc độ phản ứng (1) nhanh hơn rất nhiều so với phản ứng (2).	0,5
-----	---	-----

1.3. Cho cấu tạo của hợp chất hữu cơ E như hình bên.

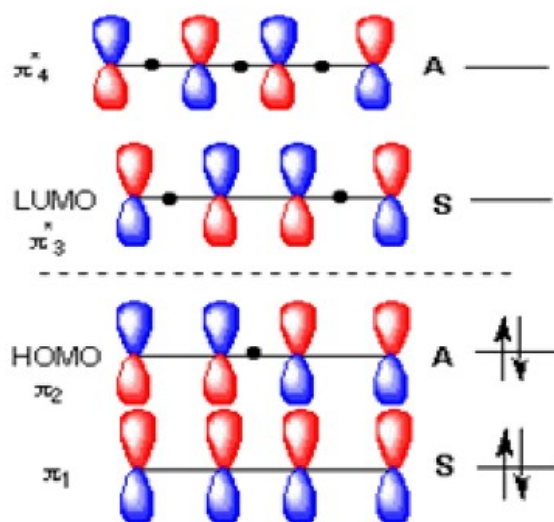
Hãy chỉ rõ trạng thái lai hóa của từng nguyên tử N ở cấu tạo E và ghi giá trị pK_a (ở 25°C): 1,8; 6,0; 9,2 vào từng trung tâm **acid** trong công thức tương ứng với E. Giải thích.



1.4. Một số hợp chất 1,3-dicarbonyl có dạng enol như hình bên:



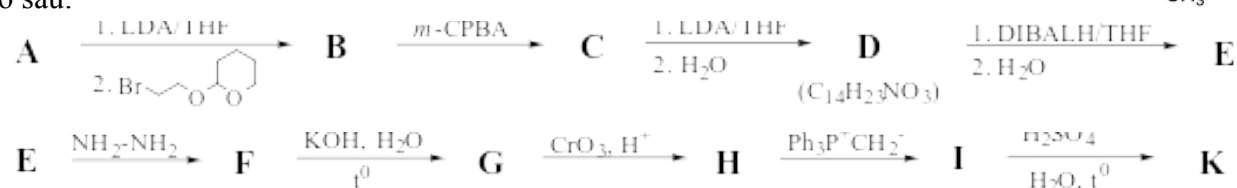
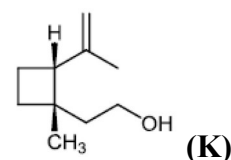
1.5. Vẽ giản đồ theo MO- π và chỉ rõ LUMO, HOMO trong phân tử buta-1,3-đien



0,5

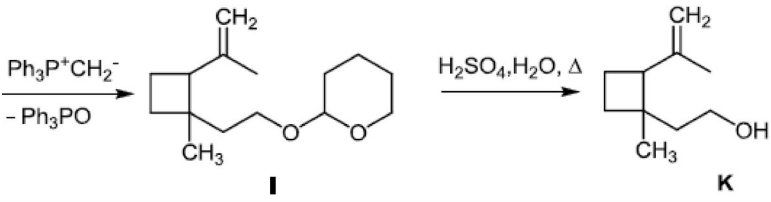
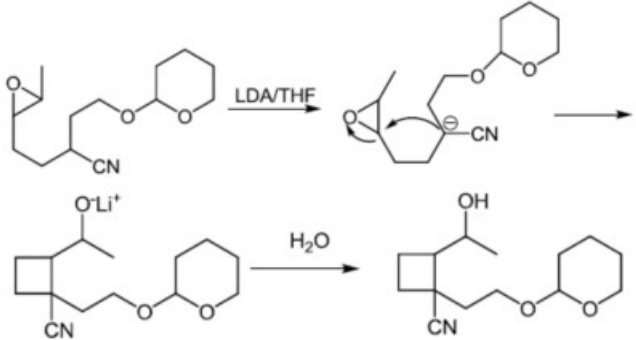
2.1. Công thức của (+)-Grandisol (K**)** một chất dụ dẫn của loài bọ cái, sống trên cây bông được cho như hình bên.

Hỗn hợp racemic Grandisol được điều chế từ hept-5-enitrin (**A**) làm chất đầu theo sơ đồ sau:

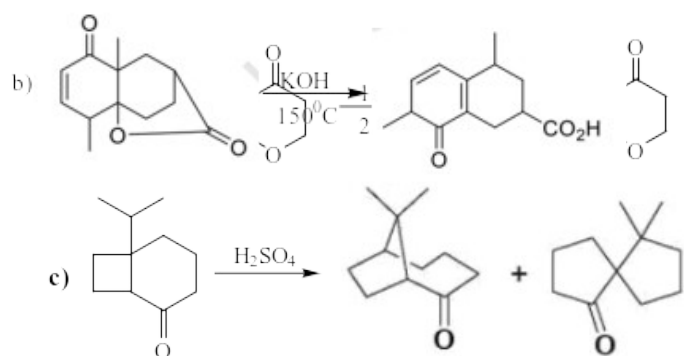


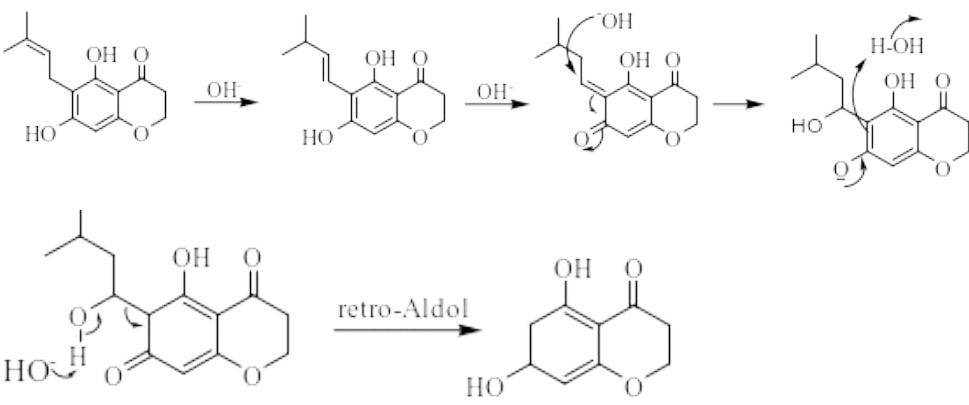
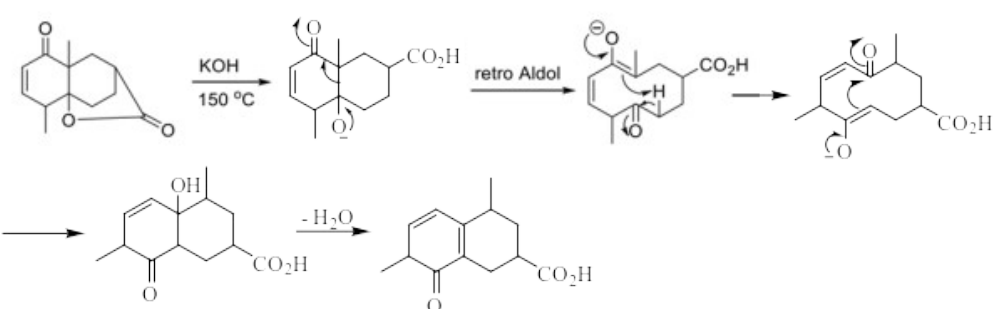
Xác định công thức cấu tạo các chất chưa biết (không cần biểu diễn hóa lập thể), viết cơ chế phản ứng của chuyển hóa từ **C** $\rightarrow$ **D**.

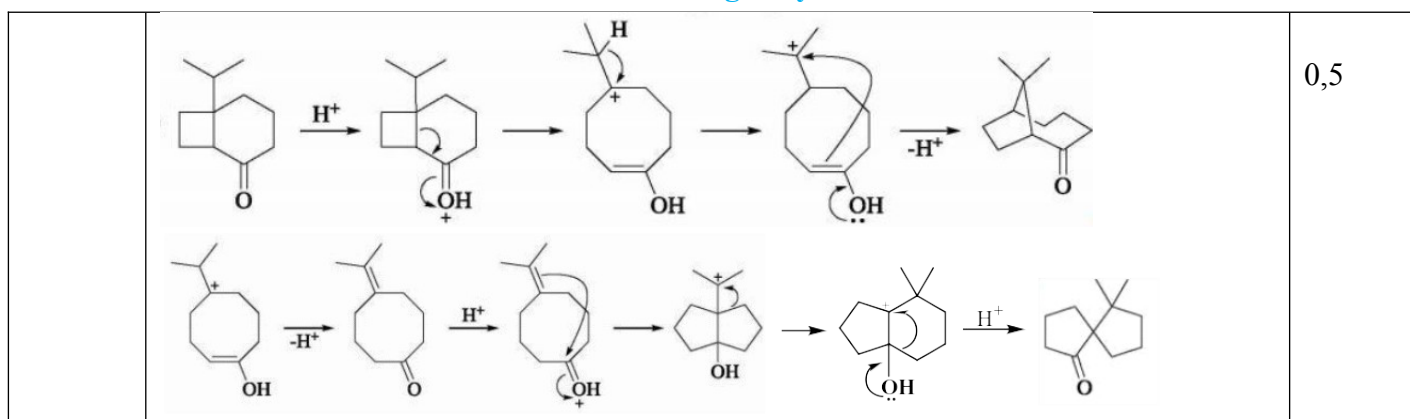
2.1	Nội dung	Điểm
	<p>Reaction scheme showing the synthesis of compound H from 4-methylpent-1-en-3-yn-1-ol (A) through intermediates B, C, D, E, F, and G.</p> <p>Reagents and conditions:</p> <ul style="list-style-type: none"> A → B: 1. LDA/THF, 2. BrCH₂CH₂OCH₂CH₂OCH₂CH₂OH B → C: m-CPBA C → D: 1. LDA/THF, 2. H₂O D (C₁₄H₂₃NO₃) → E: 1. DIBALH/THF, 2. H₂O E → F: NH₂NH₂ F → G: KOH, H₂O, Δ G → H: GrO₃, H⁺ <p>Structure H is a bicyclic ketone with a 4-methylpent-1-en-3-yn-1-ol derivative.</p>	1 điểm/10 chất (mỗi chất 0,1 điểm)

 <p style="text-align: center;">I K</p>	
<p>Cơ chế phản ứng từ C tạo D</p> 	0,5

2.2. Đề xuất cơ chế cho các phản ứng sau:



2.2.	<p>a.</p> 	0,25
	<p>b.</p> 	0,25
	<p>c.</p>	



0,5

Câu 3 (2,5 điểm) (Trích Đề thi chọn HSG 11 các trường THPT chuyên duyên hải & đồng bằng Bắc Bộ, lần thứ XIV, năm 2023 – Đề chính thức)

3.1. Hydrocarbon A (C_6H_{10}) không có đồng phân lập thể, 1 mol **A** chỉ làm mất màu 1 mol $KMnO_4$ (trong nước) hoặc 1 mol Br_2 (trong CCl_4) ở nhiệt độ thường. **A** phản ứng với lượng dư H_2 /xúc tác Ni tạo thành các hợp chất là đồng phân cấu tạo của nhau có cùng công thức phân tử C_6H_{14} . Trong dung dịch H_3PO_4 50%, **A** chuyển thành **C** ($C_6H_{12}O$) không làm mất màu dung dịch $KMnO_4$ hoặc dung dịch Br_2/CCl_4 ở nhiệt độ thường. Chế hóa **C** với CrO_3 /piridin thu được **D**. Xử lý **D** với *m*-CPBA thu được 2 sản phẩm **E1** và **E2** là đồng phân cấu tạo của nhau có cùng công thức phân tử $C_6H_{10}O_2$, trong đó **E1** là sản phẩm chính. Khử hóa **E1** và **E2** bằng $LiAlH_4$ thu được **F1** và **F2** có cùng công thức phân tử $C_6H_{14}O_2$; **F1** hoặc **F2** phản ứng với PCC hoặc $C_5H_5N \cdot SO_3$ thu được sản phẩm tương ứng **X1** và **X2**, trong đó **X1** có phản ứng iodoform. Xác định công thức cấu tạo của các chất nêu trên.

Câu 3	Nội dung	Điểm
	<p>hydrocacbon A (C_6H_{10}, $\Delta = 2$) không có đồng phân lập thể, 1 mol A chỉ làm mất màu 1 mol $KMnO_4$ (dung dịch) hoặc 1 mol Br_2 (trong dung dịch CCl_4) ở nhiệt độ thường. A phản ứng với lượng dư H_2/xúc tác Ni tạo thành các hợp chất là đồng phân cấu tạo của nhau có cùng CTPT C_6H_{14} ($\Delta = 0$) $\Rightarrow$ A có 1 vòng 4 cạnh và có 1 liên kết đôi.</p> <p>$\Rightarrow$ Các CTCT có thể có của A là:</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> A₁ </div> <div style="text-align: center;"> A₂ </div> <div style="text-align: center;"> A₃ </div> <div style="text-align: center;"> A₄ </div> </div>	<p>Lập luận 0,1 điểm</p>
3.1	<p>Trong dung dịch acid H_3PO_4 50%, A chuyển thành C ($C_6H_{12}O$) không làm mất màu dung dịch $KMnO_4$ hoặc dung dịch Br_2/CCl_4 ở nhiệt độ thường. Chế hóa C với CrO_3/piridin thu được D. Nên:</p> <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>C:</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>D:</p> </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center; margin-top: 10px;"> <div style="text-align: center;"> <p>D</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p><i>m</i>-CPBA</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>E1</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>E2</p> </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center; margin-top: 10px;"> <div style="text-align: center;"> <p>F1</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>F2</p> </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center; margin-top: 10px;"> <div style="text-align: center;"> <p>X1</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>X2</p> </div> </div>	<p>9 chất: 0,9 điểm</p>

3.2. Hợp chất **X** ($C_{10}H_{18}O$) được phân lập từ một loại tinh dầu ở Việt Nam. **X** không làm mất màu nước brom và dung dịch thuốc tím loãng, cũng không tác dụng với **hydrogen** khi có xúc tác **nikel**, nhưng lại tác dụng với **hydrochloric acid** đậm đặc sinh ra 1-chloro-4-(1-chloro-1-methylethyl)-1-methylcyclohexane.

a) Hãy đề xuất cấu trúc của **X**.

b) Hợp chất **Y** ($C_{10}H_{20}O_2$) có trong một loại tinh dầu ở Nam Mỹ. Từ **Y** có thể tổng hợp được **X** bằng cách đun nóng với **acid**.

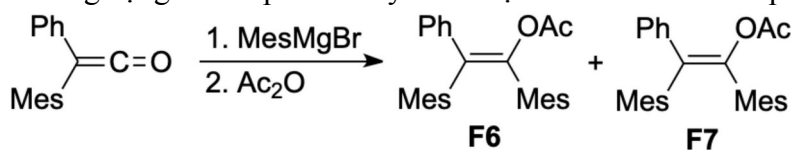
- Viết công thức cấu tạo và gọi tên **Y**.

- Dùng công thức cấu trúc, viết sơ đồ phản ứng và trình bày cơ chế đầy đủ của phản ứng tổng hợp **X** từ **Y**.

<p>Câu 3.2</p>	<p>Xác định cấu trúc của X ($C_{10}H_{18}O$): $\Delta = 2$</p> <ul style="list-style-type: none"> - X không làm mất màu dung dịch nước brom và dung dịch thuốc tím loãng chứng tỏ trong X không có nối đôi hay nối ba. - X không tác dụng với hydrogen trên chất xúc tác nikel chứng tỏ trong X không có nhóm chức cacbonyl. - X tác dụng với hydrochloric acid đậm đặc sinh ra 1-chloro-4-(1-chloro-1-methylethyl)-1-methylcyclohexane, trong X có vòng no và có liên kết ether. <p>=> Suy ra cấu trúc của X:</p> <div style="text-align: center;"> </div>	<p>0,25</p> <p>0,25</p>
	<p>+) $(C_{10}H_{20}O_2) \xrightarrow{-H_2O} (C_{10}H_{18}O)$</p> <p>Suy ra Y là một diol có bộ khung carbon như X</p> <div style="text-align: center;"> </div> <p>Gọi tên Y: 1-hydroxyl-4-(-1- hydroxyl -1-methylethyl)-1-methylcyclohexane 4-(1- hydroxyl -1-methylethyl)-1-methylcyclohexan-1-ol</p> <p>+) </p> <div style="text-align: center;"> </div>	<p>0,25</p> <p>0,25</p> <p>0,25</p>

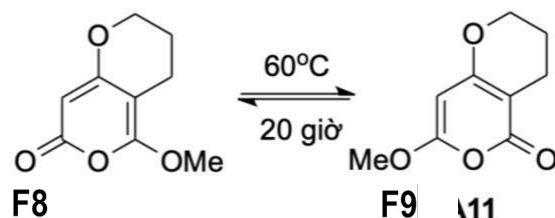
Câu 4 (Trích Đề thi chọn HSG 11 các trường THPT chuyên duyên hải & đồng bằng Bắc Bộ, lần thứ XIV, năm 2023 – Đề đề xuất từ trường THPT chuyên Amsterdam)

4.1. Dưới đây là một phản ứng cộng nucleophile – acyl hoá một ketene sinh ra sản phẩm **F6** và **F7**:



Tỉ lệ sản phẩm **F6** : **F7** = 3 : 1. Tại sao **F6** lại sinh ra nhiều hơn?

4.2. Các hợp chất **F8** và **F9** có thể chuyển hoá qua lại với nhau trong một thời gian dài ở 60°C theo cân bằng ở hình bên:



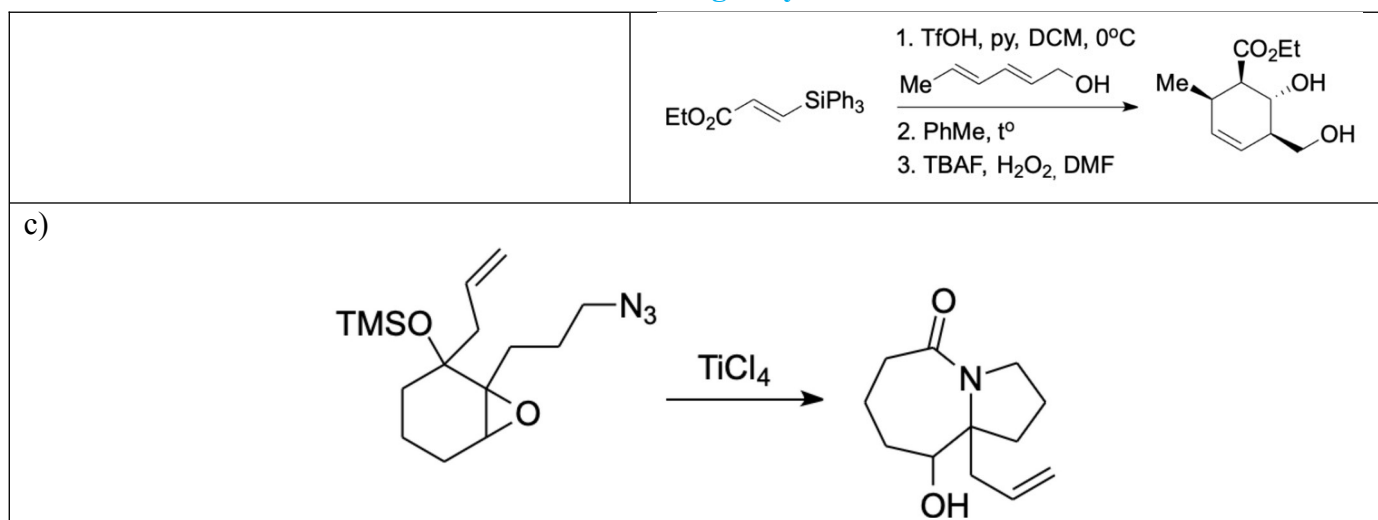
- a) Đề xuất cơ chế cho chuyển hoá này, biết rằng chuyển hoá không thông qua cơ chế liên phân tử.
b) Tại cân bằng, tỉ lệ $[F9] : [F8] > 20 : 1$. Giải thích.

<p>4.1</p>	<p>– Ở chất phản ứng ketene ban đầu, xuất hiện tương tác đẩy giữa nhóm phenyl và nhóm mesityl, thêm vào đó còn xuất hiện tương tác đẩy giữa nhóm C=O và nhóm mesitylene, do đó nhóm mesitylene phải quay ra khỏi mặt phẳng liên hợp.</p> <p>– Do tấn công từ góc Burgi–Dunitz (tác nhân nucleophile và nhóm C=O tạo thành một góc 107°) vào orbital π^* của nhóm C=O, MesMgBr, một tác nhân nucleophile cộng kênh sẽ ưu tiên tấn công ketene vào bên nào ít bị cản trở không gian hơn, vốn là bên có nhóm Mes do nhóm Mes đã bị lệch ra khỏi mặt phẳng liên hợp. Sau khi tiến hành acyl hoá các enolate tạo thành, sản phẩm F6 sẽ được tạo thành nhiều hơn do ứng với sản phẩm cộng Nu cùng nhóm Mes.</p>	
<p>4.2</p>	<p>a) Cơ chế đề xuất:</p> <p>b) Sự xem phủ của cặp electron không liên kết của oxygen vào orbital σ^* của liên kết C là một tương tác nội phân tử làm bền hoá phân tử:</p>	

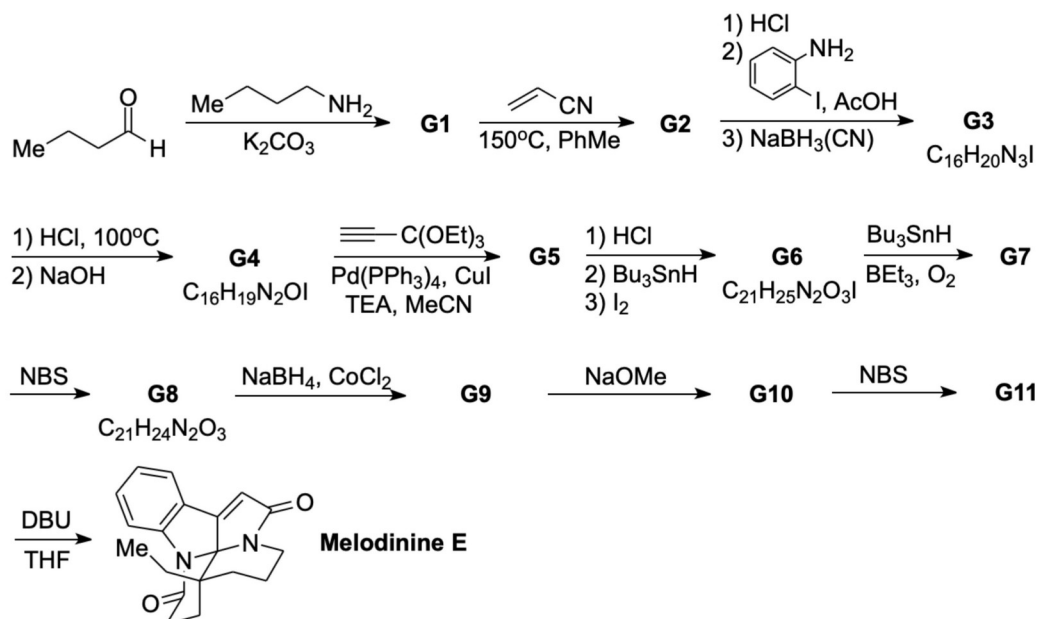
Câu 5 (Trích Đề thi chọn HSG 11 các trường THPT chuyên duyên hải & đồng bằng Bắc Bộ, lần thứ XIV, năm 2023 – Đề đề xuất từ trường THPT chuyên Amsterdam)

5.1. Đề xuất cơ chế cho các phản ứng dưới đây:

<p>a)</p>	<p>b)</p>
-----------	-----------



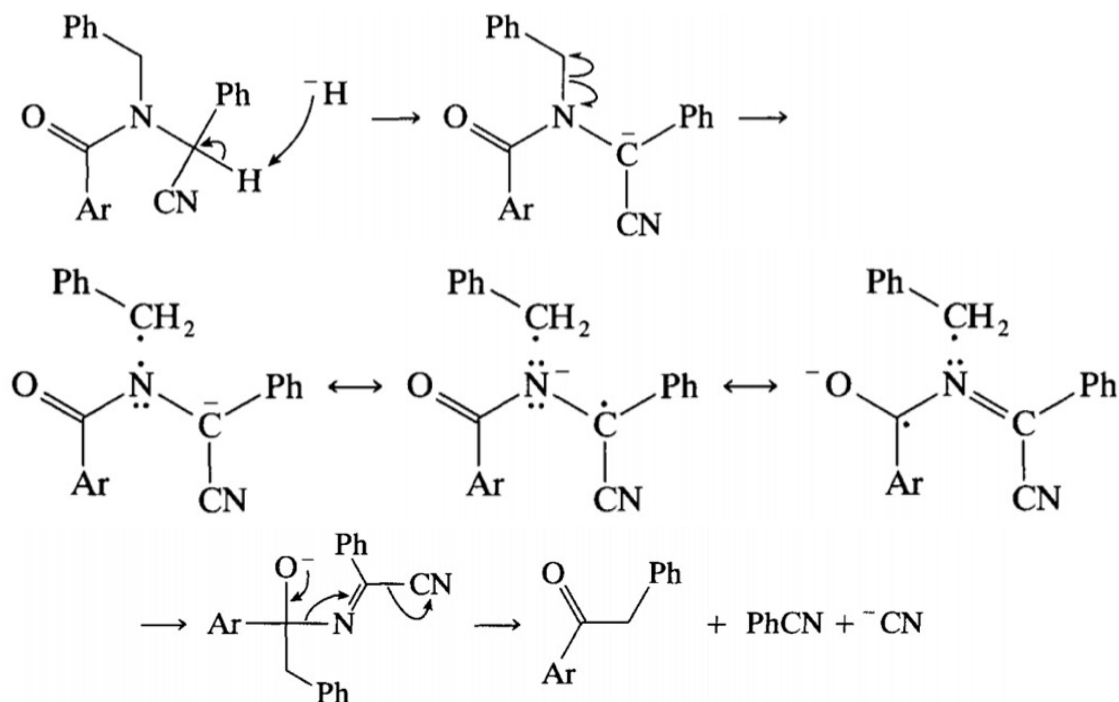
5.2. Melodinine E là một alkaloid, được tìm thấy trong loài *Melodinus cochinchinensis*. Hợp chất này được tổng hợp vào năm 2019 theo sơ đồ sau:



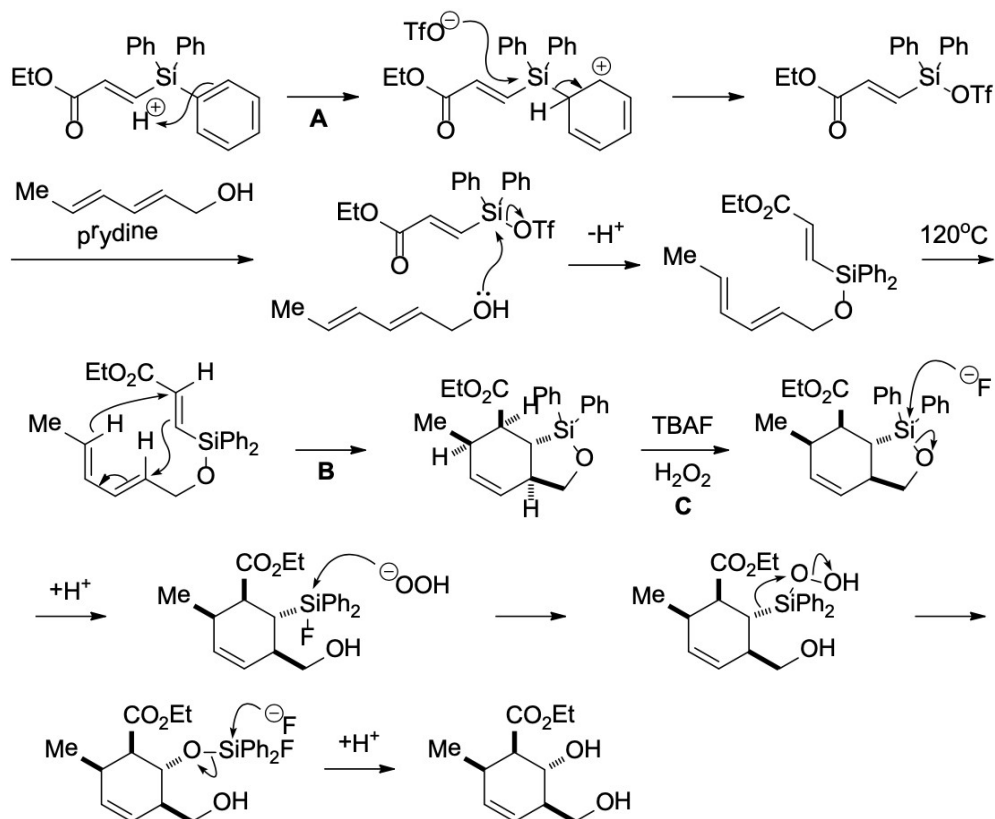
Xác định công thức cấu tạo của các chất từ **G1** đến **G11**.

HDG: 5.1. Cơ chế đề xuất:

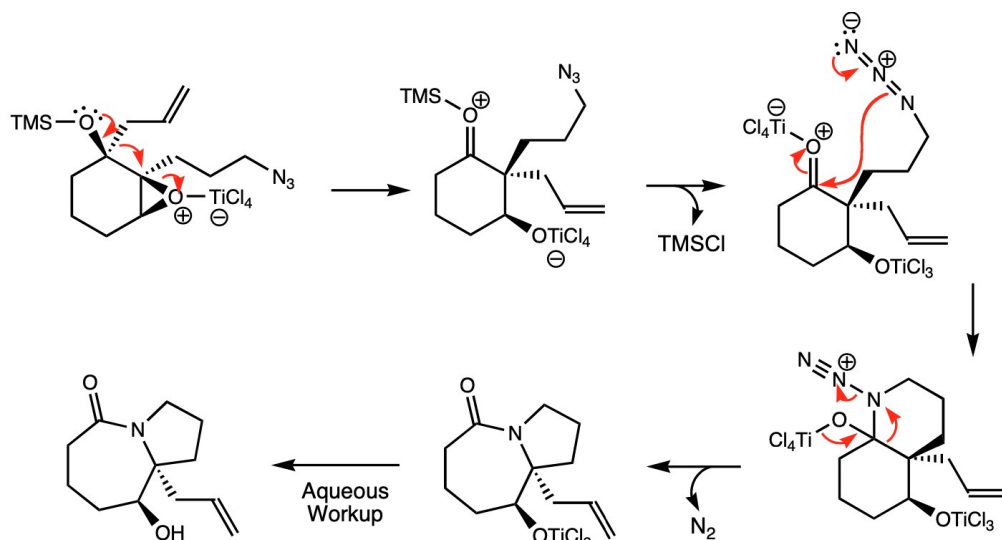
a)



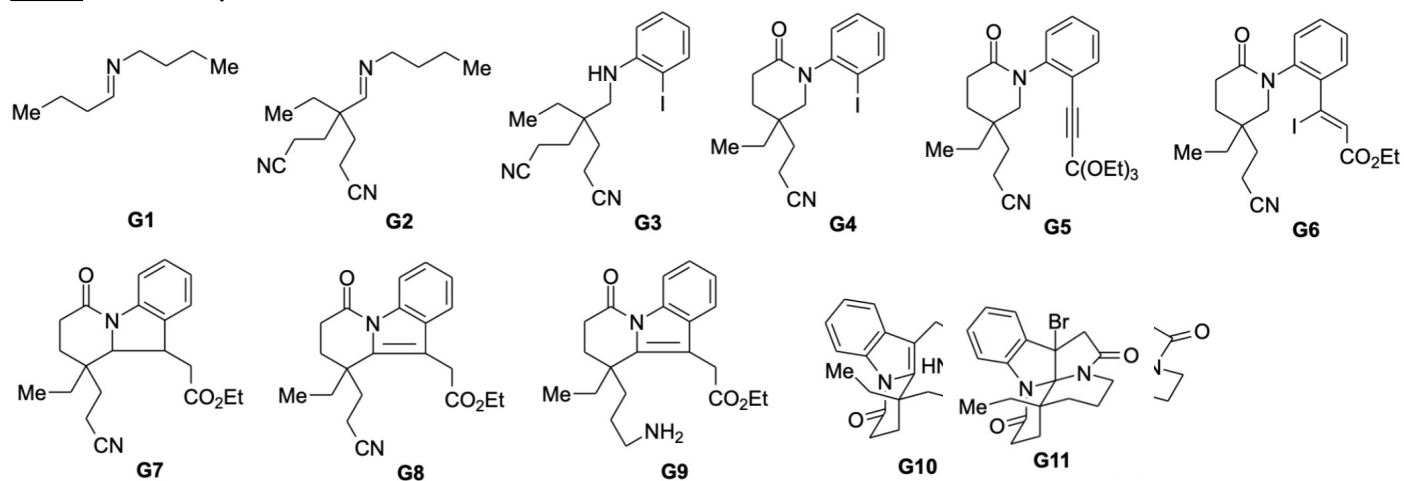
b)



c)

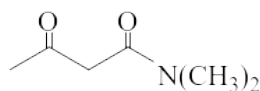


HDG 5.2. Cấu tạo các chất:

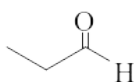


Câu 6. (2,5 điểm) (Trích Đề thi chọn HSG 11 các trường THPT chuyên duyên hải & đồng bằng Bắc Bộ, lần thứ XIV, năm 2023 – Đề đề xuất từ trường THPT chuyên Bắc Giang)

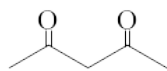
6.1. a) So sánh tính acid của hydrogen linh động trong các hợp chất sau



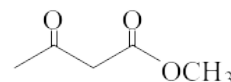
(A)



(B)



(C)



(D)

b) So sánh độ bền của các hợp chất A_1 , A_2 , A_3 , A_4 , A_5 (sắp xếp theo giá trị $|\Delta H_{\text{cháy}}|$ tăng dần) và giải thích ngắn gọn.


(A₁)

(A₂)

(A₃)

(A₄)

(A₅)

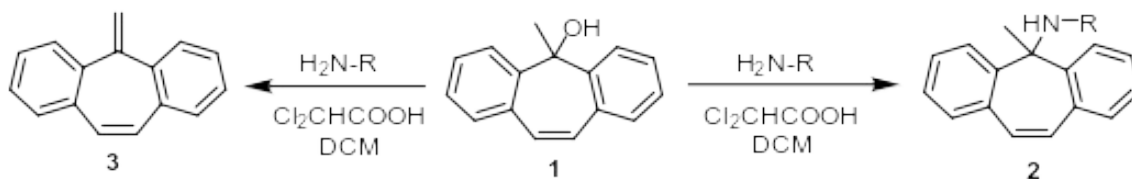
6.2. a) N_2F_2 có thể tồn tại hai đồng phân cis hoặc trans:



Đồng phân nào bền hơn, giải thích sự lựa chọn của bạn.

b) Một hợp chất khác là hydrazine cũng chứa liên kết N-N. Hydrazine tồn tại chủ yếu 2 cấu dạng là anti và gauche. Hãy vẽ 2 cấu dạng gauche và anti. Cấu dạng nào có năng lượng thấp hơn, giải thích?

6.3. Phản ứng thế nucleophile giữa một alcohol với một nucleophile chứa nitrogen thông thường khó xảy ra. Tuy nhiên, 5-methyldibenzosuberone (1) có khả năng thực hiện được phản ứng thế hoặc tách với các nucleophile có chứa nitrogen (**A – D**) trong cùng một điều kiện ở nhiệt độ phòng.



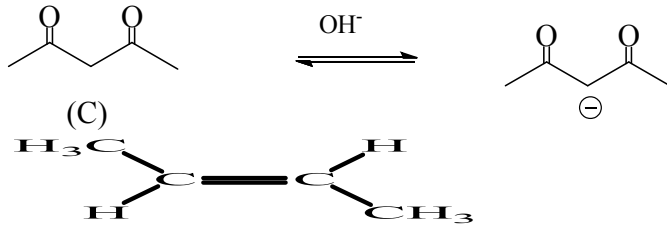
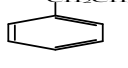
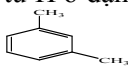
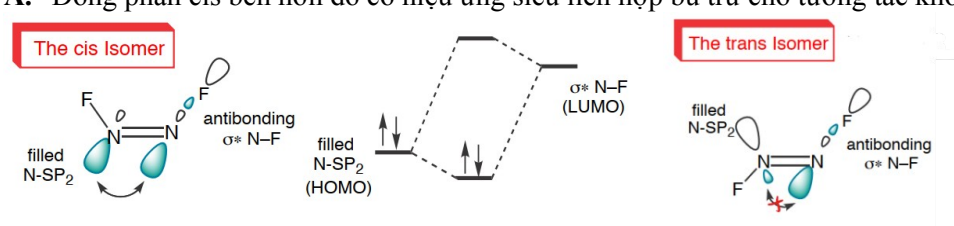
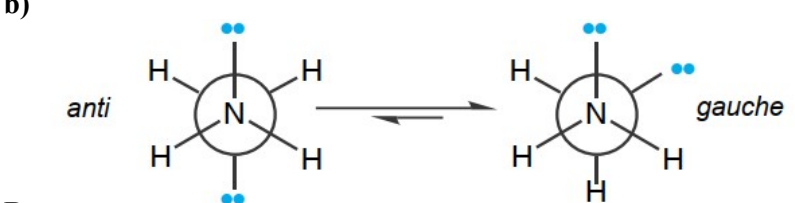
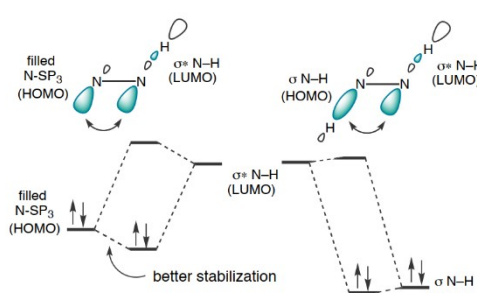
a) Hãy so sánh tính base của các chất sau: $PhCH_2NH_2$ (**A**), NH_2OH (**B**), NH_2NH_2 (**C**) và $CO(NH_2)_2$ (**D**). Không cần giải thích.

b) Vì sao chất **1** có khả năng cho phản ứng rất nhanh trong môi trường acid ở nhiệt độ phòng?

c) Trong các chất **A**, **B**, **C** và **D**, chỉ có hai chất có khả năng phản ứng thế với chất **1** (theo điều kiện ở đầu bài) để tạo thành chất **2**, trong khi hai chất còn lại thì chỉ cho duy nhất sản phẩm tách **3**. Hãy xác định hai chất cho phản ứng thế và giải thích vì sao hai chất còn lại không thể tham gia phản ứng thế.

d) Khi thực hiện phản ứng từ **1** sang **2** với tác nhân nucleophile phù hợp, nếu sử dụng acid trifluoroacetic (CF_3COOH) và acid acetic (CH_3COOH) thay cho acid dichloroacetic, không có acid nào cho sản phẩm thế mong muốn. Hãy giải thích hiện tượng trên.

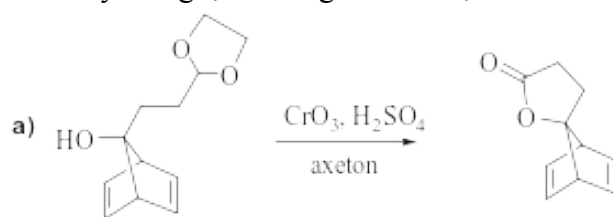
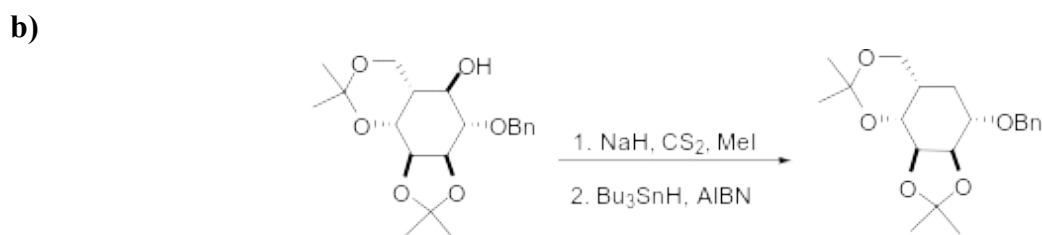
Câu	Nội dung	Điểm
6.1	<p>a)</p> <p>(A)</p> <p>(B)</p>	0,5

	 <p>Cacbanion của (B) chỉ có 1 nhóm cacbonyl nên mật độ điện tích âm được giải tỏa ít nhất làm cho cacbanion kém bền nhất.</p> <p>Hiệu ứng +C của nhóm $N(CH_3)_2 > OCH_3$ làm cho mật độ electron của O trong nhóm $C=O$ bên phải của (A) giàu hơn (D) làm giảm hiệu ứng +C của cacbanion vào $C=O$ bên phải dẫn đến cacbanion (A) kém bền hơn so với (D).</p> <p>$\Rightarrow$ Tính của hydrogen linh động: (C) > (D) > (A) > (B)</p>	
	<p>b) Ta có: $\Delta H_{\text{cháy}} = \sum E_{\text{lk}} (\text{chất đầu}) - \sum E_{\text{lk}} (\text{sản phẩm})$. Sản phẩm thu được giống nhau, do vậy chất đầu càng kém bền thì $\sum E_{\text{lk}} (\text{chất đầu})$ càng nhỏ dẫn đến $\Delta H_{\text{cháy}}$ càng âm, khi đó $\Delta H_{\text{cháy}}$ càng lớn. Như vậy hợp chất càng kém bền thì $\Delta H_{\text{cháy}}$ càng lớn.</p> <p>So sánh độ bền: $A_2 > A_1 > A_3 > A_4 > A_5 \Rightarrow \Delta H_{\text{cháy}} : A_2 < A_1 < A_3 < A_4 < A_5$.</p> <p>Nguyên nhân:</p> <p>sức căng Bayer (sức căng góc) nhỏ, sức căng Pitzer (liên kết xen kẽ) nhỏ</p>  <p>sức căng Bayer (sức căng góc) nhỏ, sức căng Pitzer (liên kết xen kẽ) nhỏ, những các sức căng này lớn hơn so với A_2</p>  <p>sức căng Bayer lớn, sức căng Pitzer (liên kết che khuất) lớn. Hai nguyên tử H ở dạng cis gần nhau nên lực đẩy nhỏ hơn so với A_4.</p>  <p>sức căng Bayer lớn, sức căng Pitzer (liên kết che khuất) lớn. Nguyên tử H ở gần nhóm Me nên lực đẩy lớn hơn so với A_3.</p>  <p>sức căng Bayer rất lớn, sức căng Pitzer (liên kết che khuất hoàn toàn) rất lớn.</p>	<p>0,25</p> <p>0,25</p>
6.2	<p>a)</p> <p>A. Đồng phân cis bền hơn do có hiệu ứng siêu liên hợp bù trừ cho tương tác không gian:</p> 	0,25
6.3	<p>b)</p>  <p>B.</p> <p>Cấu dạng gache bền hơn do có tương tác giữa n_N với σ^*_{N-H} hiệu quả hơn σ_{N-H} với σ^*_{N-H}</p> 	0,25

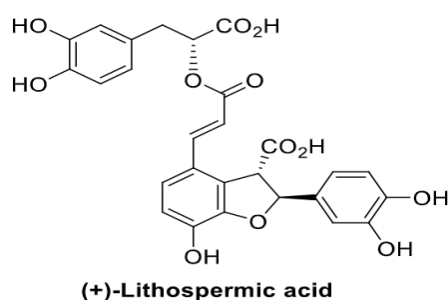
a) A > C > B > D	0,25
b) Trong môi trường acid, chất 1 có khả năng tạo thành carbocation thơm (14 electron π) bền vững nên sự ra đi của OH xảy ra rất nhanh.	0,25
c) Hai nucleophile có khả năng tạo sản phẩm 2 là: B và C . Chất A có tính base quá mạnh nên trong môi trường acid bị proton hóa gần như hoàn toàn. Chất D có tính nucleophile quá yếu do cặp electron trên nitrogen liên hợp vào nhóm C=O nên sự tách proton diễn ra nhanh hơn. Chỉ có chất B và C có tính nucleophile mạnh và tính base vừa phải để phản ứng với carbocation thơm.	0,25
d) TFA có tính acid quá mạnh nên nucleophile bị proton hóa gần như hoàn toàn, không thể tham gia phản ứng. Acid acetic quá yếu nên không thể proton hóa được chất 1 để tạo thành carbocation.	0,25

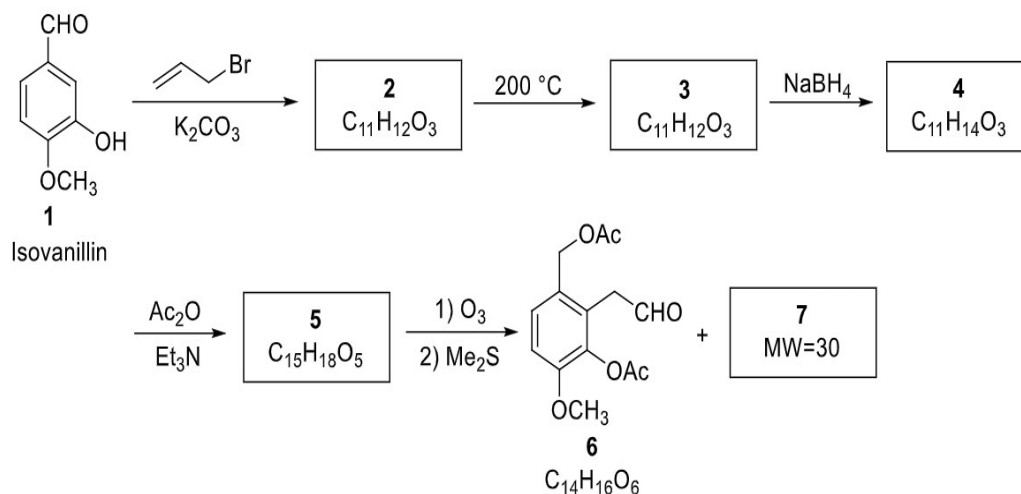
Câu 7. (2,5 điểm) (Trích Đề thi chọn HSG 11 các trường THPT chuyên duyên hải & đồng bằng Bắc Bộ, lần thứ XIV, năm 2023 – Đề đề xuất từ trường THPT chuyên Bắc Giang)

7.1. Hãy đề nghị cơ chế giải thích sự hình thành sản phẩm sau:

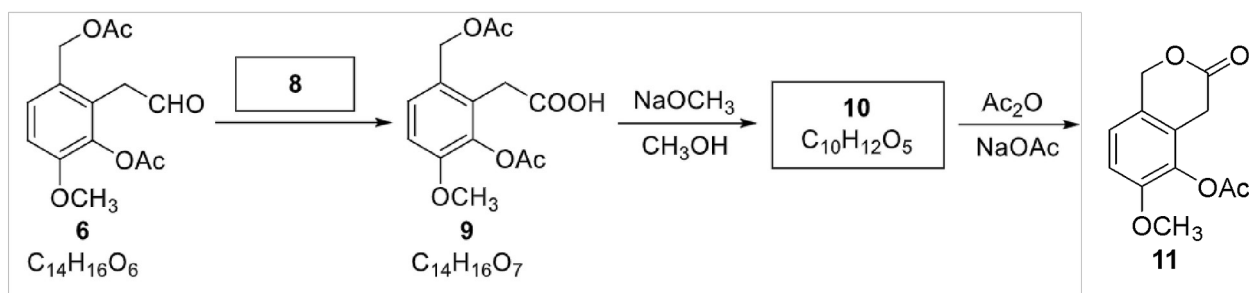


7.2. Lithospermic acid được Johnson và cộng sự phân lập từ một loại thảo dược Trung Hoa với nhiều đặc tính sinh học quan trọng. Sơ đồ dưới đây biểu diễn một phần chuỗi tổng hợp toàn phần phân Lithospermic acid.





a. Vẽ cấu trúc của chất số 2, 3, 4, 5 và 7 biết chất số 7 có phân tử khối $M = 30$ gam/mol.

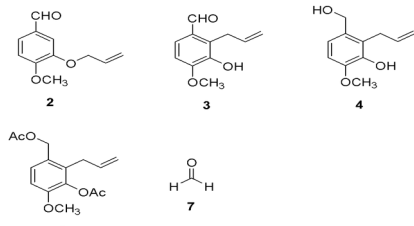
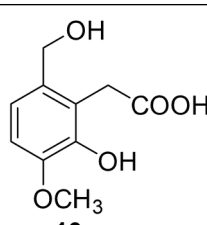


b. Chọn đáp án đúng cho điều kiện của chuyển hóa số 8:

A. $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$. B. $CrO_3 \cdot (Pyridine)_2$. C. H_2CrO_4/H_2O . D. $CH_3COCH_3, Al[O^iPr]_3$.

c. Vẽ cấu trúc của chất số 10.

Câu	Nội dung	Điểm
7.1	a)	0,5
	b)	0,5
	R-O-CS ₂ Me xanthate=> tách Ei tạo anken hoặc chất tạp gốc Khởi mào	

	Phát triển mạch:	
7.2	<p>a)</p>  <p>b) C. H₂CrO₄/H₂O</p> <p>c)</p> 	<p>1,0</p> <p>0,25</p> <p>0,25</p>

Câu 8. (2,5 điểm) (Trích Đề thi chọn HSG 11 các trường THPT chuyên duyên hải & đồng bằng Bắc Bộ, lần thứ XIV, năm 2023 – Đề đề xuất từ trường THPT chuyên Bắc Giang)

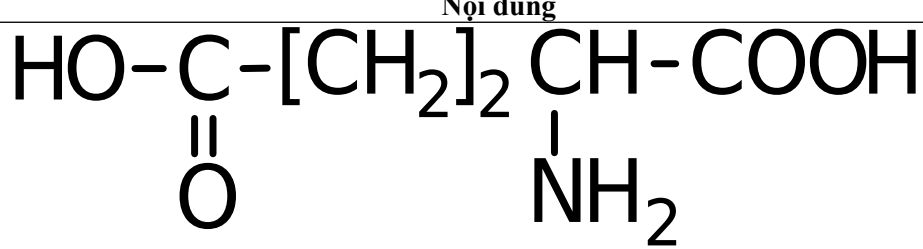
Cho hợp chất **A** (C₆H₈O₂, chỉ có một loại hydrogen) tác dụng với một đương lượng chất **B** (C₂H₆O₂, có 2 loại hydrogen với tỉ lệ 2:1) trong môi trường acid thì thu được chất **C** (C₈H₁₂O₃). Xử lý **C** với một đương lượng hợp chất Grignard **D** (RMgBr) thì thu được hợp chất **E** (C₁₀H₁₆O₃, phổ ¹H-NMR của **E** được trình bày bên dưới). Đun nóng **E** trong hỗn hợp acetone/nước với xúc tác acid trong 2 tiếng thì thu được sản phẩm **F** (C₈H₁₂O₂).

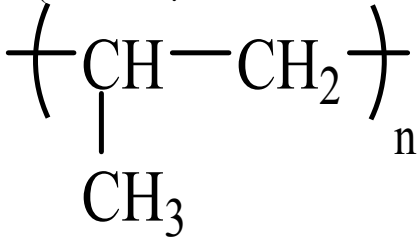
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ (**E**) 5.97 (dd, *J* = 17.4, 10.8 Hz, 1H), 5.28 (dd, *J* = 17.3, 1.4 Hz, 1H), 5.04 (dd, *J* = 10.7, 1.4 Hz, 1H), 3.99 – 3.88 (m, 4H), 1.95 (td, *J* = 12.6, 4.2 Hz, 2H), 1.77 (td, *J* = 13.0, 4.0 Hz, 2H), 1.69 – 1.62 (m, 2H), 1.62 – 1.54 (m, 2H).

a) Xác định công thức cấu tạo của các chất từ **A** đến **F**.

b) Một nhóm nghiên cứu ở trong trường ĐH X không có sẵn máy cộng hưởng từ hạt nhân (NMR) mà chỉ có máy phổ hồng ngoại (IR). Bằng thiết bị nghiên cứu sẵn có, làm thế nào để biết phản ứng tạo thành chất **E** đã xảy ra hoàn toàn (không còn nguyên liệu **C** trong hỗn hợp phản ứng)?

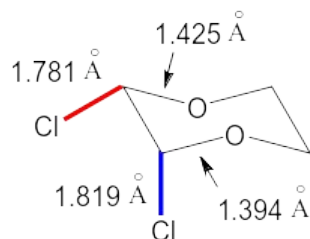
c) Cho biết số lượng tín hiệu proton mà chất **F** cho trên phổ ¹H-NMR? Biểu diễn cấu trúc phân tử để chỉ rõ các tín hiệu proton và giải thích.

Câu 8	Nội dung	Điểm
	 <p>a)</p> <p>b) Sử dụng phổ hồng ngoại, ta quan sát thấy:</p>	<p>0,5</p> <p>0,25</p>

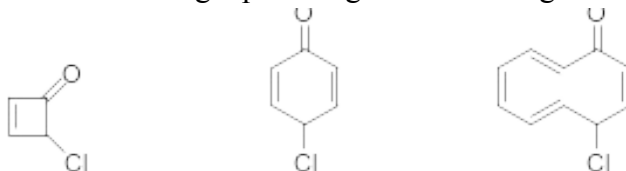
<ul style="list-style-type: none"> - Trên hợp chất C có tín hiệu mạnh ở vùng 1700 – 1650 cm^{-1} của nhóm carbonyl. - Trên hợp chất E có tín hiệu mạnh ở vùng khoảng 1600 cm^{-1} của olefin hoặc tín hiệu từ và rộng từ 3500 – 3200 cm^{-1} của nhóm OH. <p>Nếu trên phổ hồng ngoại không còn quan sát thấy tín hiệu của nhóm carbonyl nữa mà xuất hiện tín hiệu của alkene hay OH thì chứng tỏ phản ứng đã xảy ra hoàn toàn.</p>	
<p>c) Chất F có 8 tín hiệu proton. (Cho nếu học sinh trả lời 6 – 7 tín hiệu proton)</p> <div style="text-align: center;">  </div> <p>Giải thích: trong cấu dạng bền nhất của F, các hydrogen ở vị trí trục sẽ cho tín hiệu khác các hydrogen ở vị trí biên.</p>	0,25

Câu 9 (2,5 điểm) Đại cương hữu cơ. (Trích Đề thi chọn HSG 11 các trường THPT chuyên duyên hải & đồng bằng Bắc Bộ, lần thứ XIV, năm 2023 – Đề đề xuất từ trường THPT chuyên Chu Văn An - BĐ)

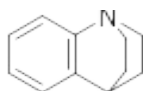
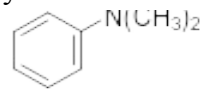
9.1. Nghiên cứu cấu trúc hợp chất (2*R*,3*S*)-2,3-dichloro-1,4-dioxane dưới đây bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, người ta thấy độ dài của liên kết C-Cl trục (1.819 Å) lớn hơn của liên kết C-Cl biên (1.781 Å). Đồng thời, độ dài của liên kết C-O của nguyên tử C mang liên kết C-Cl trục (1.394 Å) lại ngắn hơn liên kết C-O của nguyên tử C mang liên kết C-Cl biên (1.425 Å). Giải thích các giá trị thực nghiệm này.



9.2. Hãy cho biết hợp chất nào dễ tham gia phản ứng $\text{S}_{\text{N}}1$ nhất trong số ba hợp chất dưới đây?



9.3. Hãy giải thích sự biến đổi lực base của các hợp chất dưới đây:



pKa 10,58

7,79

5,06

9.4. a) Cho biết sản phẩm của các phản ứng sau đây:

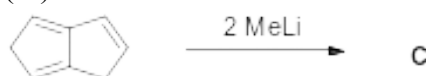
(i)



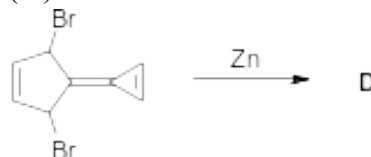
(ii)



(iii)



(iv)

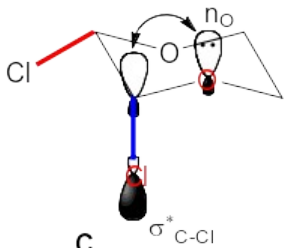
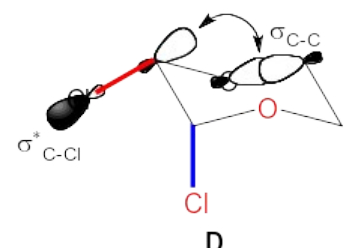
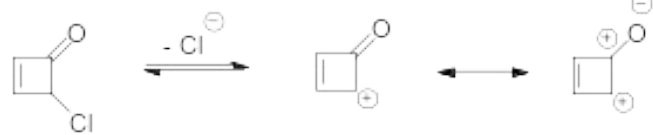
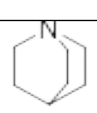
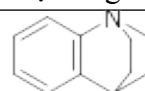
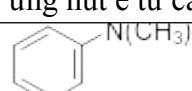


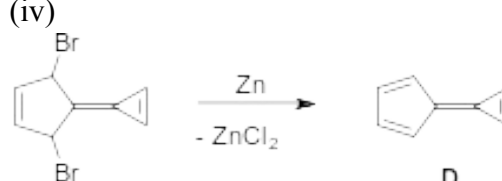
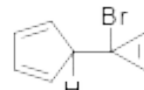
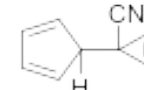
b) Sản phẩm ở ý 1.2_(iv) là calicene. Momen lưỡng cực của calicene theo tính toán lý thuyết là 4,66 D; biết rằng giá trị moment lưỡng cực của formaldehyde là 2,33 D, của acetone là 2,88 D. Giải thích độ lớn bất thường của momen lưỡng cực của calicene.

c) Hãy viết phương trình phản ứng của calicene với:

c1) HBr;

c2) i. NaCN, ii. H_3O^+ .

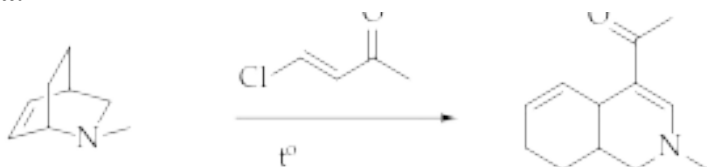
Câu	Nội dung	Điểm
9.1	<p>Mật độ electron dịch chuyển vào orbital phản liên kết bằng hiệu ứng siêu liên hợp sẽ làm yếu (và làm tăng độ dài) của liên kết tương ứng.</p> <ul style="list-style-type: none"> - Đối với liên kết trực C-Cl, orbital phản liên kết của liên kết C-Cl ($\sigma^*_{\text{C-Cl}}$) có sự xem phủ với orbital không liên kết (n_{O}) của nguyên tử oxy. - Đối với liên kết biên C-Cl, $\sigma^*_{\text{C-Cl}}$ có sự xem phủ của cặp e-n với orbital liên kết của liên kết C-C ($\sigma_{\text{C-C}}$). <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>C</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>D</p> </div> <div style="margin-left: 20px;"> <p>— σ^*</p> <p>— π^*</p> <p>— n</p> <p>— π</p> <p>— σ</p> </div> </div> <ul style="list-style-type: none"> - Tương tác $n_{\text{O}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C-Cl}}$ mạnh hơn $\sigma_{\text{C-C}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C-Cl}}$ (xem giản đồ năng lượng bên phải hình), mật độ electron dịch chuyển vào $\sigma^*_{\text{C-Cl}}$ của liên kết C-Cl trực nhiều hơn, do đó, liên kết C-Cl trực có độ dài lớn hơn liên kết C-Cl biên. - Cũng do sự tương tác $n_{\text{O}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C-Cl}}$ mạnh hơn $\sigma_{\text{C-C}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C-Cl}}$ nên liên kết C-O của nguyên tử C mang liên kết C-Cl trực (1.394 Å) có tính chất của liên kết đôi nhiều hơn và do đó ngắn hơn liên kết C-O của nguyên tử C mang liên kết C-Cl biên (1.425 Å). 	0,75
9.2	<p>4-Chlorocyclobut-2-enone:</p> 	0,25
9.3	<div style="display: flex; align-items: center;">  <div style="margin-left: 10px;"> <p>pKa = 10,58</p> <p>Nguyên tử nitơ ở trạng thái lai hóa sp^3. Mật độ e trên nguyên tử nitơ được tăng cường bởi ba nhóm ankyl đẩy e. Mặt khác, do có cấu trúc vòng nên các nhóm ankyl không gây hiệu ứng không gian đối với nguyên tử nitơ.</p> </div> </div> <div style="display: flex; align-items: center;">  <div style="margin-left: 10px;"> <p>pKa = 7,79</p> <p>Nguyên tử nitơ lai hóa sp^3 (lưu ý: nguyên tử nitơ trong hợp chất này không thể lai hóa sp^2 do nằm ở đỉnh của 2 vòng no. Mật độ e trên nguyên tử nitơ giảm do hiệu ứng cảm ứng hút e từ các nguyên tử Csp^2 vòng benzene).</p> </div> </div> <div style="display: flex; align-items: center;">  <div style="margin-left: 10px;"> <p>pKa = 5,06</p> <p>Nguyên tử nitơ ở trạng thái lai hóa sp^2, có độ âm điện lớn hơn nitơ sp^3. Mặt khác, mật độ e trên nguyên tử nitơ giảm mạnh do hiệu ứng liên hợp âm (-C) của vòng benzene.</p> </div> </div>	0,25 0,25 0,25
9.4	<p>a) Cho biết sản phẩm của các phản ứng sau đây:</p> <p style="text-align: center;">(ii)</p>	0,25

(iii)	 <p style="text-align: center;">A B</p>	
	<p>(iv)</p>  <p style="text-align: center;">D</p> <p>b) Calicene tồn tại ở một dạng công thức cộng hưởng với hai vòng thơm mang điện tích. Như vậy, calicene giống như một hợp chất lưỡng cực nên có momen lưỡng cực lớn.</p>  <p>c) Căn cứ vào sự phân cực trong phân tử calicene, có thể dự đoán sản phẩm trong hai phản ứng là:</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;"> <p>c1)</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>c2)</p>  </div> </div>	<p>0,25</p> <p>0,25</p>

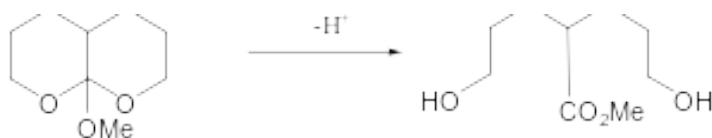
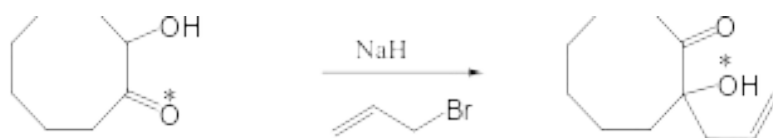
Câu 10 (2,5 điểm) Sơ đồ tổng hợp hữu cơ. Cơ chế phản ứng hóa hữu cơ. (Trích Đề thi chọn HSG 11 các trường THPT chuyên duyên hải & đồng bằng Bắc Bộ, lần thứ XIV, năm 2023 – Đề đề xuất từ trường THPT chuyên Chu Văn An - BĐ)

10.1. Viết cơ chế giải thích sự tạo thành các sản phẩm ở mỗi phản ứng sau:

a.



b.



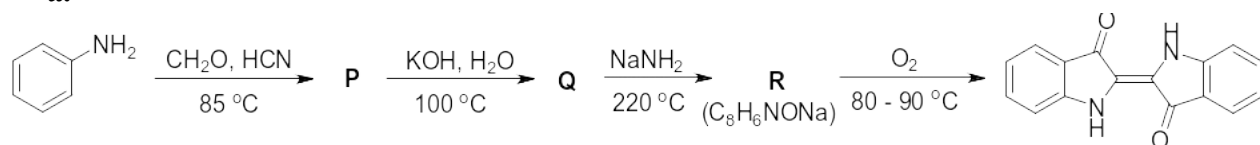
c.

d.

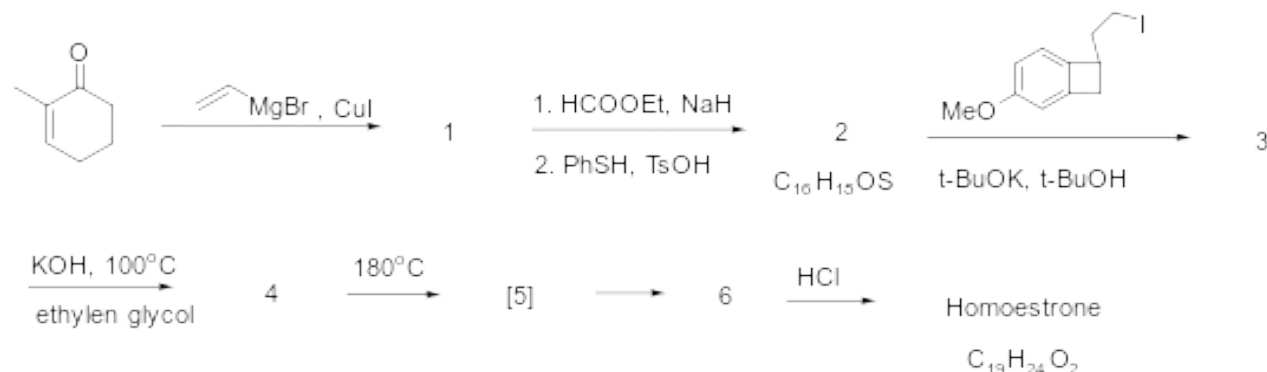


10.2. Hoàn thành sơ đồ tổng hợp các hợp chất trong các dãy phản ứng sau:

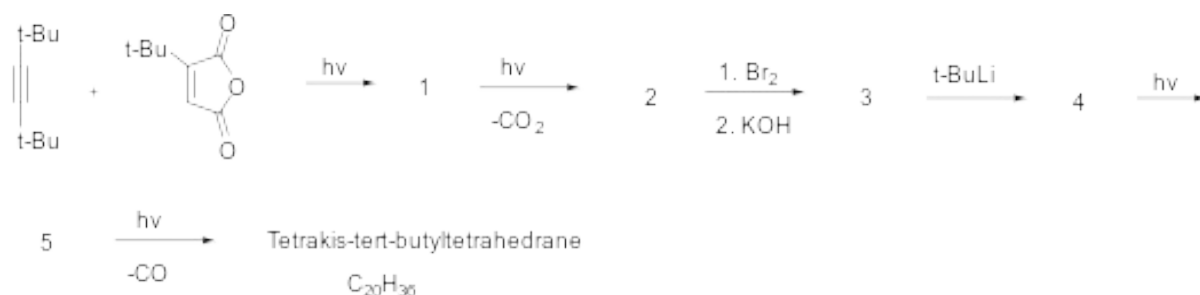
a.



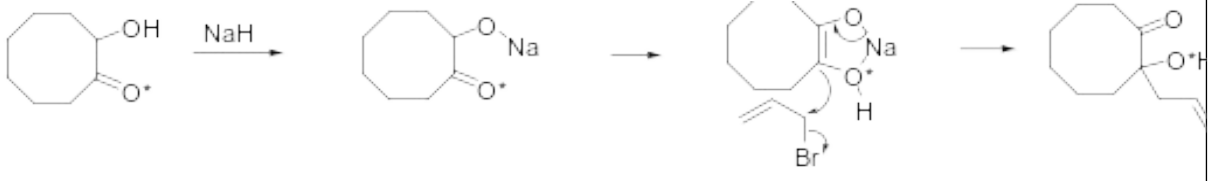
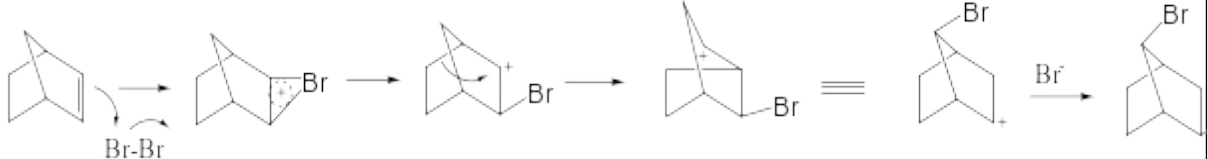
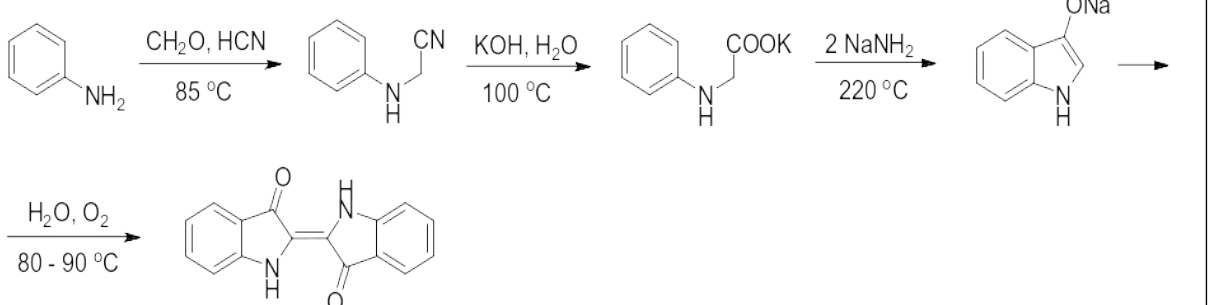
b.



c.



Câu	Nội dung	Điểm
10.1	<p>a.</p>	0,25
	<p>b.</p>	0,25
	<p>c.</p>	0,25

		0,25
	<p>d.</p> 	
10.2	<p>a.</p> 	0,25

Câu 11 (2,5 điểm) Xác định cấu trúc các chất hữu cơ (mô tả sơ đồ tổng hợp bằng lời dẫn)
(Trích Đề thi chọn HSG 11 các trường THPT chuyên duyên hải & đồng bằng Bắc Bộ, lần thứ XIV, năm 2023 – Đề đề xuất từ trường THPT chuyên Chu Văn An - BĐ)

11.1. Xử lý một hỗn hợp gồm 2-nitrotoluen và isopropyl nitrit với MeONa/MeOH ở nhiệt độ thường, sau đó đun nóng với hỗn hợp thu được với một lượng dư dung dịch HCl đặc thì thu được hợp chất **A** ($C_7H_5NO_2$) từ hỗn hợp phản ứng. Khi xử lý 2-nitrotoluen với CrO_3 trong dung AcOH/ Ac_2O có mặt H_2SO_4 đặc ở 5 °C thu được hợp chất **B** ($C_{11}H_{14}NO_6$); Thủy phân **B** trong dung dịch HCl 10%/EtOH cũng tạo thành **A** nêu trên. Sục khí Cl_2 vào dung dịch 2-nitrotoluen trong CCl_4 và đun hồi lưu hỗn hợp phản ứng người ta thu được **C** ($C_7H_6NO_2Cl$); xử lý **C** với dung dịch KOH/EtOH thu được hợp chất **D** ($C_{14}H_{10}N_2O_4$). Ozon hóa **D** rồi chế hóa ozonit tạo thành với $(CH_3)_2S$ cũng thu được **A** nêu trên. Hợp chất **A** còn được tạo thành trực tiếp từ **C** khi cho **C** tác dụng với DMSO/ $NaHCO_3$. Hãy xác định công thức cấu tạo của các hợp chất từ **A** đến **D** nêu trên.

11.2. Cho Tropon (*Tên hệ thống*: xiclohepta-2,4,6-trienon) tác dụng với Cl_2/CCl_4 với tỉ lệ 1 : 1 thu được hợp chất **A** ($C_7H_6Cl_2O$). Trong môi trường phân cực, **A** chuyển thành hợp chất dạng muối hydroclorua **B** có cùng công thức phân tử. Xử lý **B** với dung dịch $NaHCO_3$ thu được 2-clorotropon.

a. Hãy xác định cấu tạo của **A**, **B** và giải thích sự hình thành của chúng.

b. Khi chiếu sáng tropon người ta thu được một lượng nhỏ chất lỏng **C** (C_6H_6) và một chất khí **D** với số mol bằng nhau. Hãy xác định cấu tạo và giải thích sự hình thành **C** và **D**.

11.3. Khi cho xiclohepta-2,4,6-trien tác dụng với PCl_5 người ta thu được hợp chất **E** (C_7H_7Cl). Xử lý **E** với dung dịch NaOH thì thu được hợp chất **F** ($C_{17}H_{14}O$). Trong môi trường HCl 20%, chất **F** dễ dàng chuyển hóa thành tropon và xiclohepta-2,4,6-trien. Hãy xác định cấu tạo của **E** và **F**.

11.4. Tropolon (*Tên hệ thống*: 2-hydroxyxiclohepta-2,4,6-trienon) là một dẫn xuất của tropon. Hợp chất này được tổng hợp dễ dàng qua hai giai đoạn: Đầu tiên, phản ứng của xiclopenta-1,3-dien với 2,2-đicloaxetyl clorua ($Cl_2CHCOCl$) có mặt Et_3N trong *n*-hexan ở 0 – 5 °C tạo ra sản phẩm trung gian **G** ($C_7H_6Cl_2O$). Tiếp đó, xử lý **G** với CH_3COONa trong môi trường CH_3COOH/H_2O thì thu được tropolon. Xác định cấu tạo của **G** và giải thích sự hình thành **G** và tropolon bằng cơ chế phản ứng.

Câu	Nội dung	Điểm
-----	----------	------

11.1		0,5
11.2	<p>a. Giải thích sự hình thành 2-clotropon:</p> <p>b. Giải thích sự hình thành benzen (C) và khí CO (D):</p>	0,5
11.3		0,5
11.4		0,5

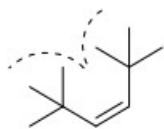
Câu 12. (2,5 điểm) (Trích Đề thi chọn HSG 11 các trường THPT chuyên duyên hải & đồng bằng Bắc Bộ, lần thứ XIV, năm 2023 – Đề đề xuất từ trường THPT chuyên Bắc Ninh)

12.1. So sánh và giải thích độ bền hai đồng phân hình học của

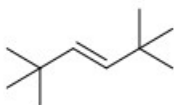
- a) 2,2,5,5-tetramethyl-3-hexene b) cyclooctene

c) Cyclodecene có thể tồn tại ở dạng cis và trans, nhưng cyclohexene thì không.

HDG: a) Trong cả hai trường hợp, đồng phân trans đều bền hơn đồng phân cis. Chênh lệch về độ bền đồng phân cis-trans trở nên rõ ràng hơn nhiều trong hợp chất tetramethyl. Biểu diễn cấu tạo của cis-2,2,5,5-tetramethyl-3-hexene, sẽ nhận thấy sức căng không gian lớn gây ra bởi các nhóm methyl.



cis-2,2,5,5-tetramethyl-3-hexene

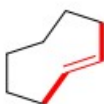


trans-2,2,5,5-tetramethyl-3-hexene

b) Tồn tại sức căng xoắn làm cho phân tử trans kém bền hơn cis



cis-cyclooctene

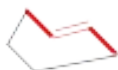


trans-cyclooctene

c) Với cyclohexen vòng 6 cạnh quá nhỏ, gây ra sức căng vòng lớn nên trans kém bền hơn cis

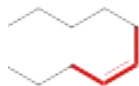


cis-cyclohexene

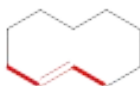


trans-cyclohexene

Cyclodecene là vòng đủ lớn, đủ linh hoạt để đáp ứng cấu hình đồng phân cis và trans

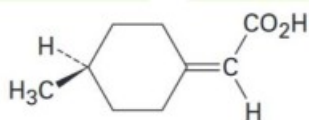


cis-cyclodecene



trans-cyclodecene

12.2. Cho biết 4-methylcyclohexylideneacetic acid có quang hoạt không? Vẽ và giải thích

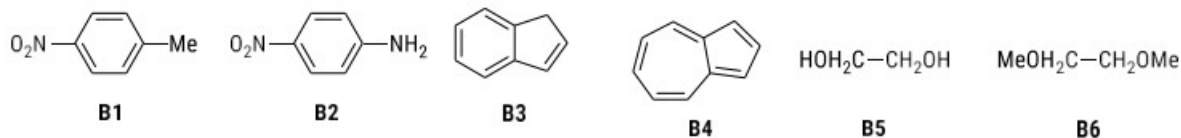
**4-Methylcyclohexylideneacetic acid**

HDG: Nguyên nhân gây ra tính quang hoạt của 4-methylcyclohexylideneacetic acid là không có

mặt phẳng đối xứng và không thể chồng khít với ảnh gương của mình. Cũng tương tự như trường hợp allene, hai nhóm ở một đầu của phân tử nằm trên mặt phẳng vuông góc với mặt phẳng chứa hai nhóm của đầu kia.

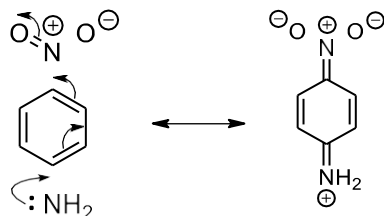


12.3. Cho các chất dưới đây:

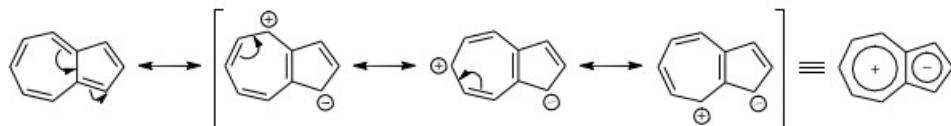


Chất nào trong mỗi cặp (**B1**, **B2**), (**B3**, **B4**) và (**B5**, **B6**) có giá trị moment lưỡng cực lớn hơn? Giải thích.

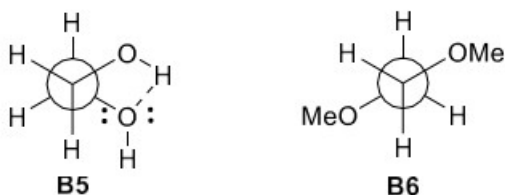
HDG: **B2** có moment lưỡng cực lớn hơn **B1**: do **B2** có cộng hưởng kéo dài liên quan đến NH₂ và NO₂.



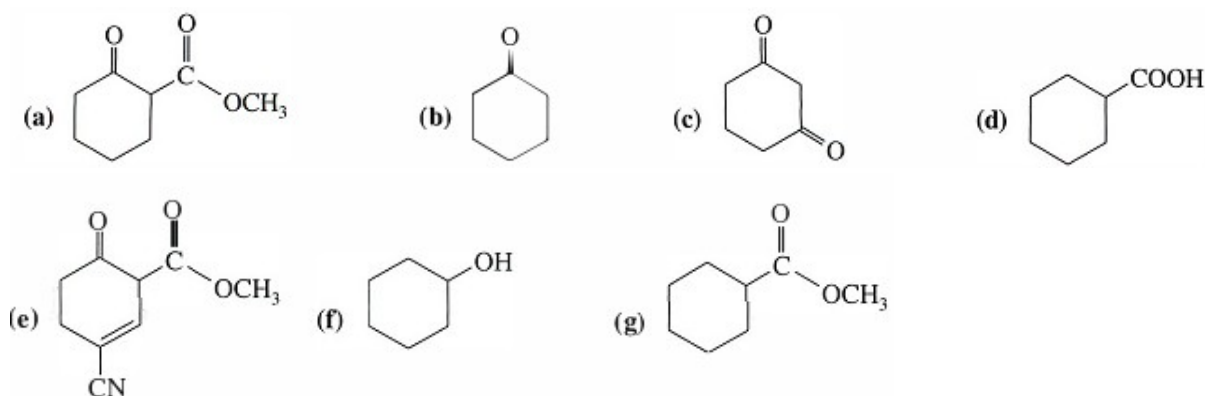
B4 có moment lưỡng cực lớn hơn **B3**: Do **B4** có thể chuyển thành hệ thơm, điện tích (–) ở vòng 5 cạnh và (+) ở vòng 7 cạnh.



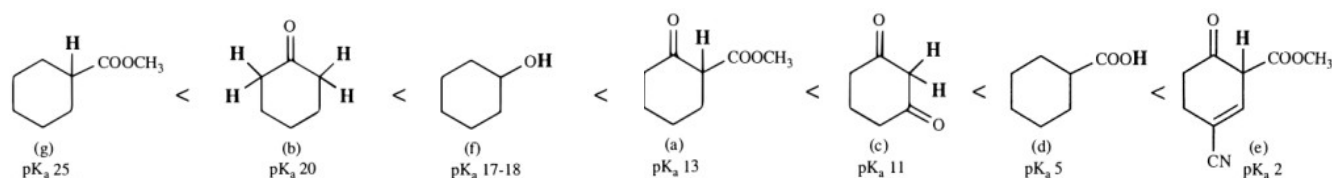
B5 có moment lưỡng cực lớn hơn **B6** do **B5** có khả năng tạo liên kết H nội phân tử khi hai nhóm OH ở vị trí syn. **B6** không tạo được liên kết H nội phân tử nên 2 nhóm OMe ở vị trí anti



12.4. Cho các giá trị pK_a: 2, 5, 11, 13, 18, 20, 25. Ghép pK_a phù hợp cho mỗi hợp chất sau, hợp chất nào đã cho sẽ bị proton hóa 99% trong dung dịch EtONa/EtOH ?



HDG: - Sắp xếp pK_a



-Để proton hóa 99%, phải có pK_a thấp hơn/bằng 13, nên a, c, d, e sẽ thỏa mãn.

12.5. Xác định và giải thích dạng bền của các cân bằng cấu dạng sau đây



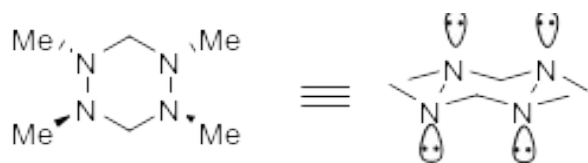
a.

HDG:

a.

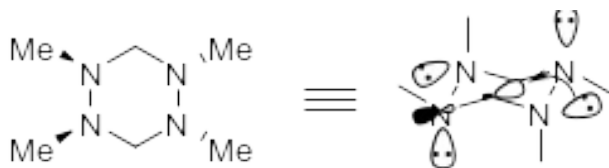


Đối với dạng 1



Ở dạng này không có sự tương tác xen phủ nào giữa các orbital.

Đối với dạng 2:

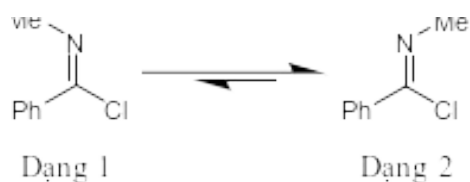
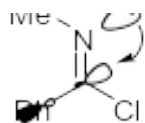


- Không có tương tác 1,3-diaxial nào.

- Có 4 tương tác $n_N \rightarrow \sigma_{C-N}^*$ làm bền phân tử.

→ Dạng 2 bền hơn và chiếm ưu thế trong cân bằng

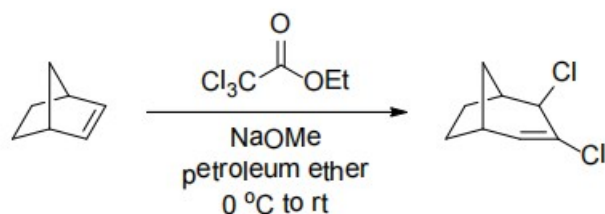
b.

Dạng 1 có tương tác xen phủ $n_N \rightarrow \sigma_{C-Ph}^*$ Dạng 2 có tương tác xen phủ $n_N \rightarrow \sigma_{C-Cl}^*$

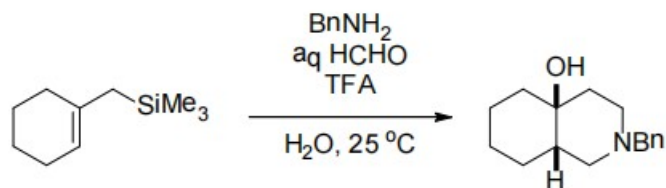
→ Dạng 2 bền hơn và chiếm ưu thế trong cân bằng

12.1. Viết cơ chế

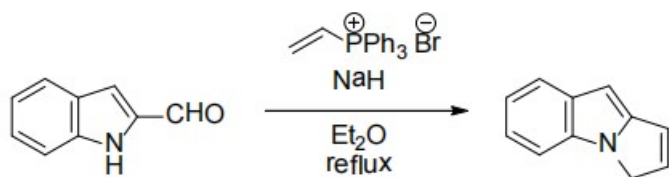
(1)



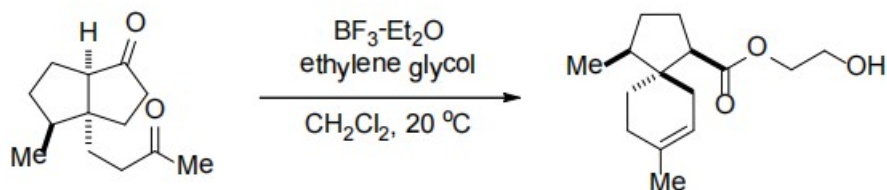
(2)



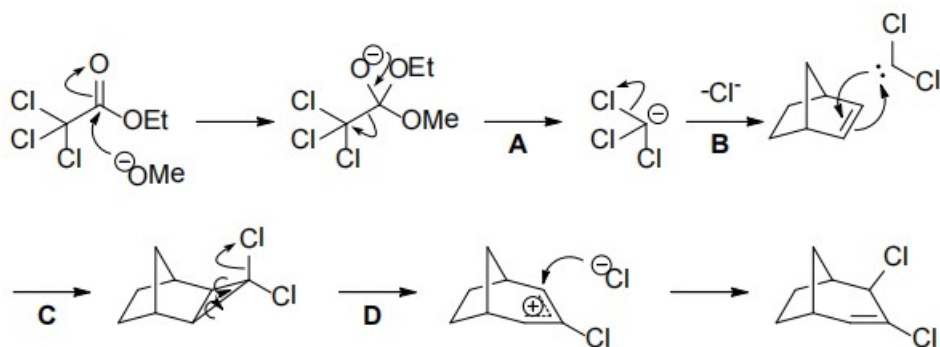
(3)



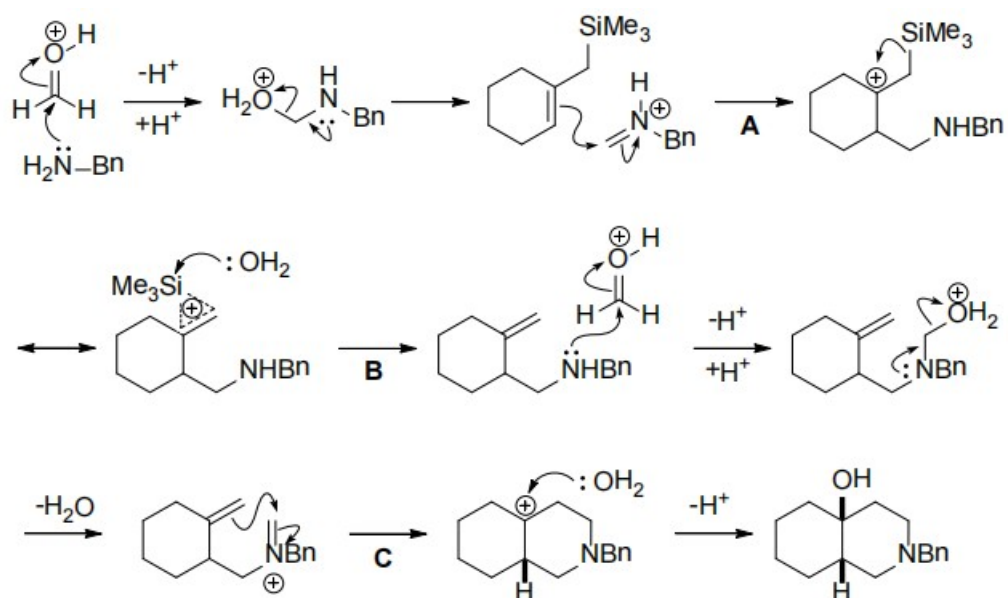
4.



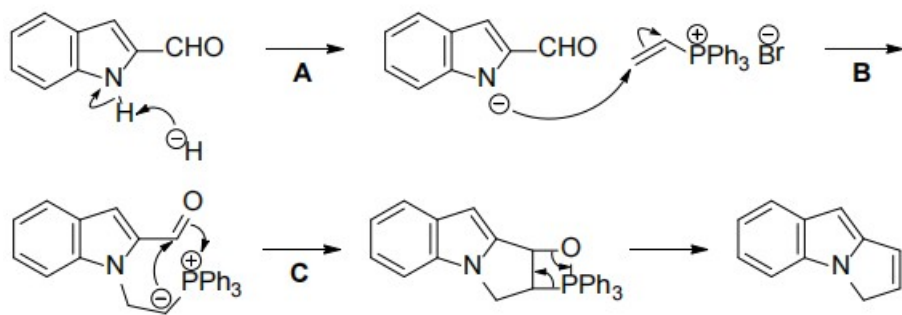
HDG: (1)



(2)

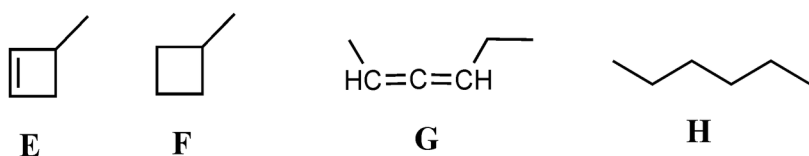


(3)

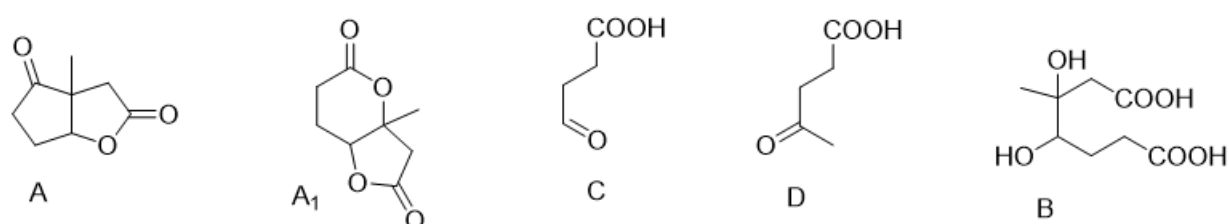


(4)

HDG:



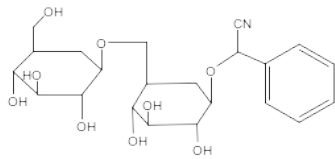
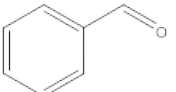
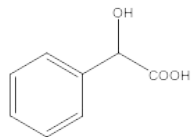
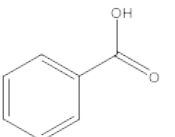
HDG:



Câu 13 (2,0 điểm): Hợp chất thiên nhiên (Trích Đề thi chọn HSG 11 các trường THPT chuyên duyên hải & đồng bằng Bắc Bộ, lần thứ XIV, năm 2023 – Đề đề xuất từ trường THPT chuyên Hạ Long – Quảng Ninh)

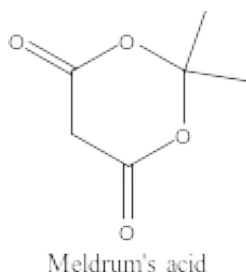
Amygladin (A), $C_{20}H_{27}O_{11}N$ là một disaccharide thiên nhiên không có tính khử và chỉ chứa liên kết β -glycoside. Thủy phân A bằng dung dịch acid loãng thu được Glucose và hợp chất B (C_7H_6O) làm mất màu nước brom. Khi đun A với dung dịch acid đặc thì thu được glucose và hợp chất C ($C_8H_8O_3$). Oxy hóa C bằng dung dịch $KMnO_4$, sau đó acid hóa thì thu được D không làm mất màu dung dịch nước brom. Cho A tác dụng với MeI dư trong môi trường kiềm, sau đó thủy phân trong môi trường acid, rồi cho các sản phẩm tạo thành tác dụng với HIO_4 dư thì thu được 1 số sản phẩm trong đó có 2,3,4,6-tetra-O-methyl-D-glucose, 2,3-dimethoxybutandial và methoxyetanal.

Hãy xác định cấu tạo của Amygladin (A), B, C và D.

Câu	Hướng dẫn chấm	Điểm
13.	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start;"> <div style="text-align: center;"> <p>A:</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>B:</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>C:</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>D:</p>  </div> </div>	0,5 điểm/1 chất

Câu 14 (2,0 điểm): Đại cương hữu cơ (Trích Đề thi chọn HSG 11 các trường THPT chuyên duyên hải & đồng bằng Bắc Bộ, lần thứ XIV, năm 2023 – Đề đề xuất từ trường THPT chuyên Hạ Long – Quảng Ninh)

Meldrum's acid (A) có $pK_a = 7.3$ có tính acid cao bất thường so với các dẫn chất diester, ví dụ như dimethyl malonate (B) ($pK_a=15,9$), trong khi đó 5,5-dimethyl-1,3-cyclohexadione (C) và pentane-2,4-dione (D) lại có tính acid không quá khác biệt ($pK_a=11.2$ so với 13.43).

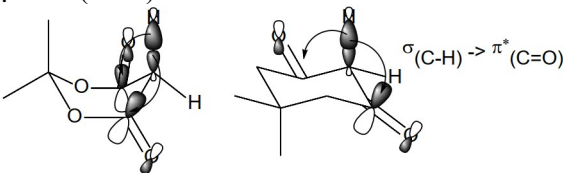


14.1. Nêu các lí do chung gây ra tính acid của các nguyên tử H trong các hợp chất trên.

14.2. Hãy giải thích lý do vì sao A và C lại có tính acid cao hơn so với các hợp chất mạch hở tương ứng B và D.

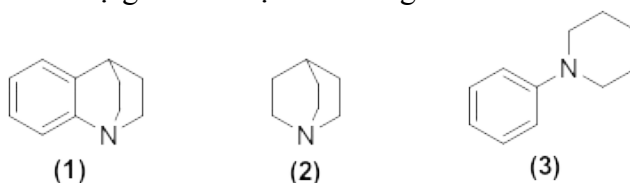
14.3. Giải thích lý do vì sao Meldrum's acid lại có tính acid cao bất thường.

Ý	Hướng dẫn chấm	Điểm
14.1.	2 lý do chung gây ra tính acid của các nguyên tử H kể trên: - Độ bền của liên kết C–H: Các liên kết C–H trên bị làm kém bền do sự siêu liên hợp vào hai nhóm C=O kề cận, cụ thể là tương tác $\sigma_{C-H} \rightarrow \pi^*_{C=O}$.	0,25
	- Độ bền của base liên hợp: Điện tích âm của các base liên hợp tương ứng được bền hóa bởi hiệu ứng –C của hai nhóm C=O kề cận. - Lưu ý: Không cho điểm nếu học sinh giải thích dựa vào độ phân cực của liên kết C–H.	0,25
14.2.	Giải thích: - Trong cấu dạng vòng 6 cạnh bền của A và C, MO σ_{C-H} (tương ứng với liên kết C–H nằm ở vị trí trục giữa 2 nhóm C=O) có định hướng rất phù hợp để xen phủ cực đại với hai MO $\pi^*_{C=O}$ (tương ứng với 2 liên kết C=O kề cận). B và D là các hợp chất mạch hở, cấu dạng của chúng có chuyển động quay linh hoạt hơn, do đó các tương tác $\sigma_{C-H} \rightarrow \pi^*_{C=O}$ không đạt được hình học xen phủ tối ưu.	0,5

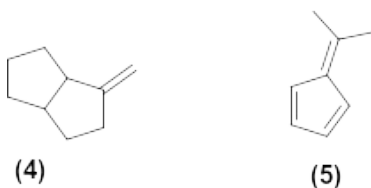
	<p>- Vẽ cấu dạng của A và C để minh họa cho sự xen phủ $\sigma_{C-H} \rightarrow \pi^*_{C=O}$. Yêu cầu vẽ đúng hình dạng của các MO, đặc biệt là $\pi^*(C=O)$.</p>  <p>- Do đó, A và C đều có tính acid cao hơn so với các hợp chất mạch hở tương ứng là B và D. - Học sinh có thể giải thích rằng base liên hợp của A và C thoáng lập thể hơn, do đó được solvate hóa tốt hơn B và D.</p>	0,5
14.3.	- Trong cấu dạng thuyền cứng nhắc, các tương tác $nO \rightarrow \pi^*_{C=O}$ và $nO \rightarrow \sigma^*_{C-O}$ đều không thuận lợi, do đó tương tác $\sigma_{C-H} \rightarrow \pi^*_{C=O}$ trong A không bị ảnh hưởng như ở C. Học sinh có thể vẽ hình minh họa phù hợp.	0,25
	- Mặt khác, base liên hợp của A được bền hóa bởi tương tác $n_o \rightarrow \sigma^*_{C-O}$ (hiệu ứng anomeric).	0,25

Câu 15 (2,5 điểm). Đại cương hữu cơ (Trích Đề thi chọn HSG 11 các trường THPT chuyên duyên hải & đồng bằng Bắc Bộ, lần thứ XIV, năm 2023 – Đề đề xuất từ trường THPT chuyên Biên Hòa - Hà Nam)

15.1. Sắp xếp các chất sau theo thứ tự giảm dần lực base và giải thích.

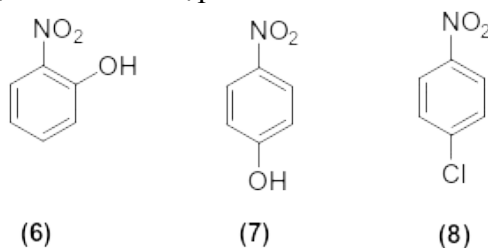


15.2. Cho các chất sau đây:

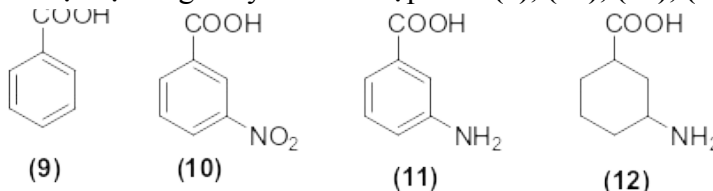


So sánh lực giữa (4) và (5). Giải thích.

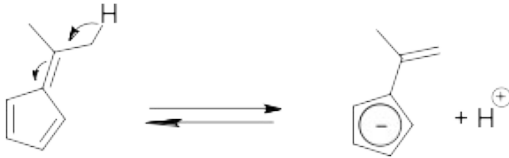
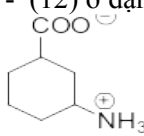
15.3. So sánh và giải thích nhiệt độ sôi của các hợp chất sau:



15.4. So sánh và giải thích nhiệt độ nóng chảy của các hợp chất (9), (10), (11), (12).

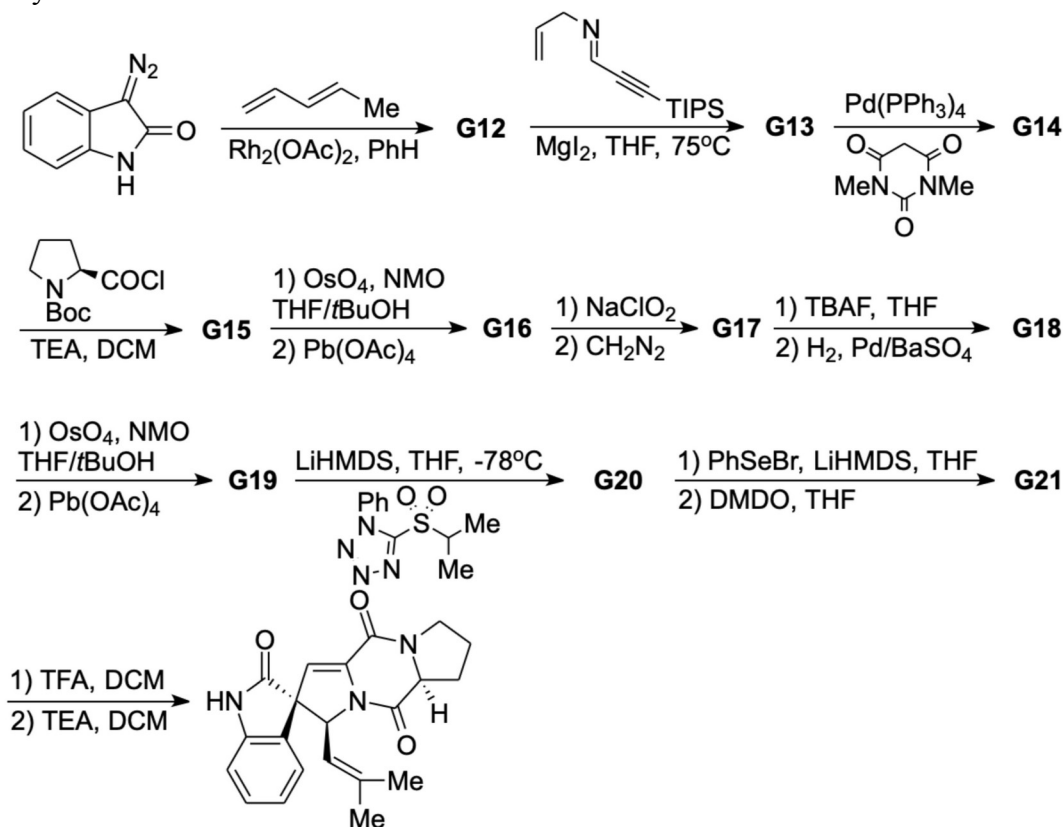


Câu	Đáp án	Điểm
15.1.	- Thứ tự giảm dần lực base: (2) > (1) > (3).	0,125
	- Giải thích: + (2) có hiệu ứng +I gây ra bởi gốc hydrogencarbon no (amin bậc III mạch vòng) nên tính chất base mạnh nhất.	0,125
	+ Chất (1): Có hiệu ứng +I của gốc hydrogencarbon no và hiệu ứng -I của vòng benzen , nên lực base của chất (1) yếu hơn lực base của chất (2).	0,125
	+ Chất (3): Có hiệu ứng +I của gốc hydrogencarbon no và hiệu ứng -C giữa nguyên tử N với vòng benzen, tạo thành hệ liên hợp p- π , làm mật độ electron trên N giảm mạnh $\rightarrow$ Lực base giảm mạnh. Chất (1) không có hiệu ứng -C do cấu trúc không đồng phẳng nên lực	0,125

	base của chất (1) mạnh hơn lực base của chất (3).	
15.2.	<ul style="list-style-type: none"> - Lực của (5) mạnh hơn lực của (4). - Giải thích: Vì (5) có khả năng tách proton H^+ tạo hệ có tính thơm.  <p>(5)</p>	0,125 0,25 0,125
15.3.	<ul style="list-style-type: none"> - Thứ tự nhiệt độ sôi của các chất: $t^\circ \text{sôi (7)} > t^\circ \text{sôi (6)} > t^\circ \text{sôi (8)}$. - (8) không có liên kết hydrogen, (6) có liên kết hydrogen nội phân tử, (7) có liên kết hydrogen liên phân tử nên có nhiệt độ sôi cao nhất. 	0,25 0,25 0,25
15.4.	<ul style="list-style-type: none"> - Thứ tự nhiệt độ nóng chảy của các chất: $t^\circ_{nc} (12) > t^\circ_{nc} (11) > t^\circ_{nc} (10) > t^\circ_{nc} (9)$. - (12) ở dạng ion lưỡng cực nên có nhiệt độ nóng chảy lớn nhất.  <p>(12)</p> <ul style="list-style-type: none"> - (10) và (11) đều có khối lượng lớn hơn và nhiều liên kết hydrogen liên phân tử hơn (9) nên nhiệt độ nóng chảy của (10), (11) cao hơn (9). - Nhóm NH_2 ở (11) vừa làm tăng momen lưỡng cực, vừa tạo nhiều liên kết hydrogen liên phân tử hơn so với nhóm NO_2 ở (10) vì vậy nhiệt độ nóng chảy của (11) cao hơn của (10). 	0, 25 0,25 0,125 0,125

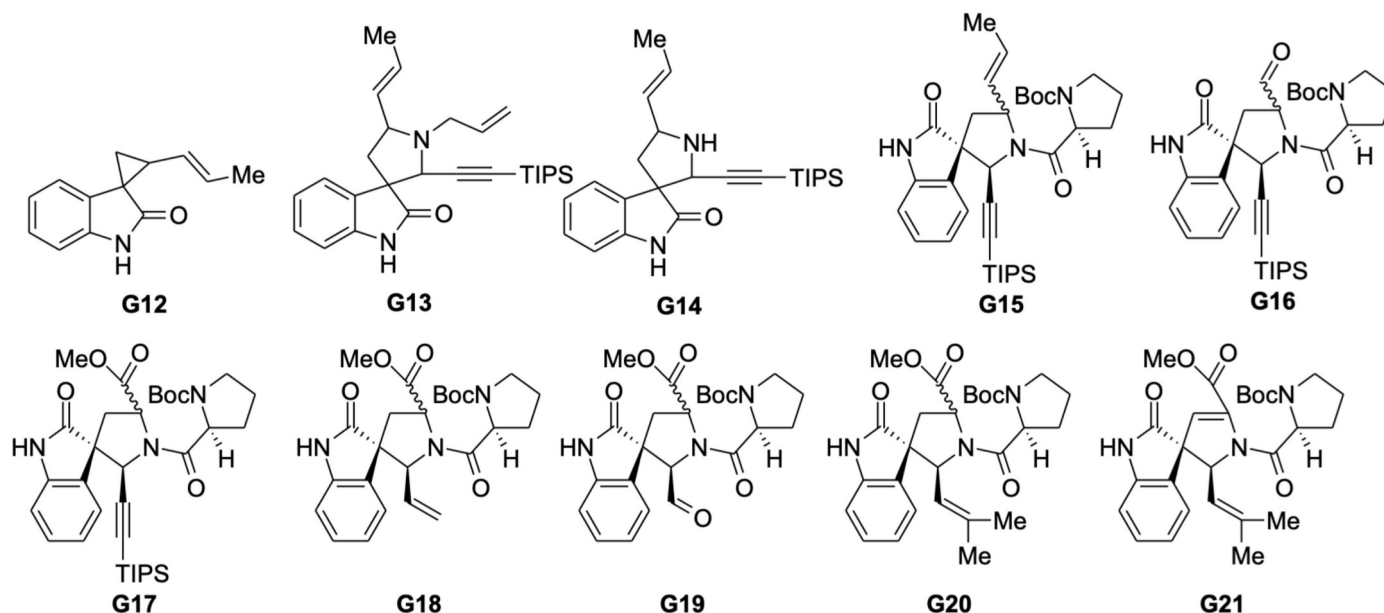
Phần IV: BÀI TẬP CÓ THÔNG TIN ỨNG DỤNG THỰC TẾ

Câu 1 (Trích Đề thi chọn HSG 11 các trường THPT chuyên duyên hải & đồng bằng Bắc Bộ, lần thứ XIV, năm 2023 – Đề đề xuất từ trường THPT chuyên Amsterdam) Các carbenoid và vòng nhỏ được sử dụng rộng rãi dưới dạng các trung gian quý giá trong tổng hợp hữu cơ. Một ví dụ của việc ứng dụng lớp chất này vào việc tổng hợp một alkaloid tự nhiên được chiết xuất từ loài nấm thuộc chi *Asperigillus* được đưa ra dưới đây:



Vẽ công thức cấu tạo của các chất từ G12 đến G14 và công thức cấu trúc của các chất từ G15 đến G21.

HDG: Cấu tạo và cấu trúc các chất:



Câu 2: (Trích Đề thi chọn HSG 11 các trường THPT chuyên duyên hải & đồng bằng Bắc Bộ, lần thứ XIV, năm 2023 – Đề đề xuất từ trường THPT chuyên Amsterdam)

2.1. Cho α -D-glucopyranose phản ứng với hỗn hợp $\text{Ac}_2\text{O}/\text{HBr}$ thu được chất **K1**. Chất này tiếp tục phản ứng với triethylamine cho chất **K2**. **K2** dưới ảnh hưởng của dung dịch nước $\text{Ba}(\text{OH})_2$ thu được chất **K3** ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$). Chất **K3** không có khả năng phản ứng với thuốc thử Fehling và không tham gia vào quá trình lên men rượu. 1 mol **K2** phản ứng được với 2 mol HIO_4 cho ra **K4** và 1 mol HCO_2H . Oxi hóa **K4** bằng Br_2 đầu tiên cho ra sản phẩm **K5**, oxi hóa tiếp chất này thu được hỗn hợp đẳng số mol của $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ và acid $\text{CHOH}(\text{CO}_2\text{H})_2$. Hãy xác định cấu trúc các chất từ **K1** đến **K5**.

2.2. Nấu ăn ở nhà lẫn trong công nghiệp có thể tạo thành các chất có khả năng tổn hại con người. Những chất này có thể được tạo thành ở nhiệt độ cao, môi trường pH khắc nghiệt và từ các hợp chất không có mặt trong thiên nhiên (ví dụ như các chất bảo quản).

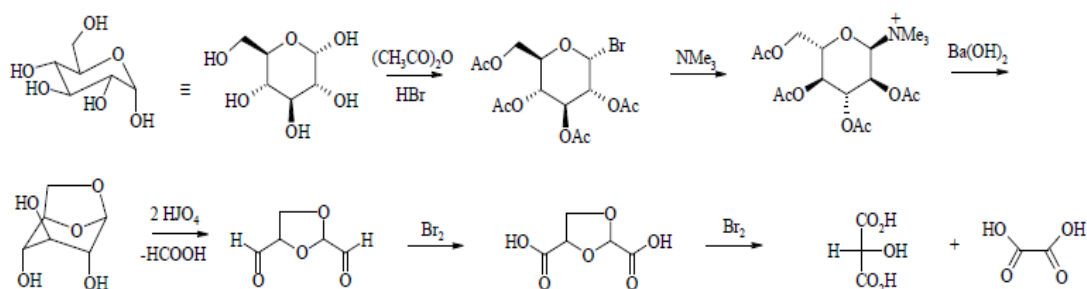
Một α -amino acid **L1** không có mặt trong tự nhiên chứa 40,44% carbon; 7,92% hydrogen; 15,72% nitrogen và 35,92% oxygen về khối lượng được tạo thành từ amino acid **L2** có trong tự nhiên, ví dụ từ quá trình hạt đậu nành chuyển hoá thành sản phẩm thủy phân của nó.

a) Vẽ công thức cấu trúc của **L1** và **L2**, nếu như biết rằng phản ứng tạo thành **L1** chỉ sử dụng **L2**.

L1 là một chất phản ứng trong sự tổng hợp sinh hoá của dipeptide **L3** (chứa 26,1% C; 52,2% H và 13,0% O về số mol). **L3** được tìm trong thành tế bào peptidoglycan dưới vai trò là một cận cuối, và vô cùng quan trọng đối với sự bền của vi khuẩn. Thủy phân **L3** bằng kiềm trong môi trường khắc nghiệt dẫn tới sự hình thành sản phẩm duy nhất là một hợp chất không hoạt động quang học, **L4**.

b) Vẽ công thức cấu trúc của **L3** và **L4**.

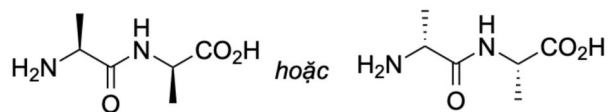
HDG: 2.1. Dựa vào công thức phân tử chất **K3** có thể thấy rằng nó là sản phẩm dehydrate hóa của glucose. Rất có khả năng đây là sự tạo thành một liên kết ether từ hai nhóm alcohol. Việc chất **K3** không có khả năng lên men cũng như cho kết quả âm tính với thuốc thử Fehling cho thấy nhóm hydroxyl ở **K4** đã tham gia phản ứng loại nước này. Các dữ kiện oxy hóa tiếp theo bằng HIO_4 và dung dịch Br_2 cho thấy rằng chất **K4** là 1,2,3-triol, tức nhóm OH tham gia phản ứng ete hóa với OH ở C_1 là OH ở C_6 . Vậy **K3** chính là 1,6-anhydro- β -D-pyranose. Như vậy sơ đồ phản ứng sẽ như sau:



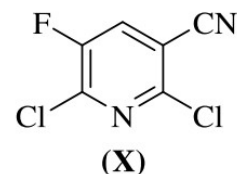
2.2. a) Trong amino acid **L1**: C : H : N : O = 3 : 7 : 1 : 2. **L1** là đồng phân alanine không có trong tự nhiên, D-alanine, còn **L2** là L-alanine.

b) Từ % số mol, tính được trong **L3**: C : H : N : O = 6 : 12 : 2 : 3, ứng với sự ngưng tụ của 2 phân tử Ala, do đó dipeptide **L3** bao gồm 2 mắt xích Ala.

L4 không hoạt động quang học, do đó **L4** là hỗn hợp racemix của Ala, ứng với dipeptide **L3** được hình thành từ L-alanine và D-alanine, do đó **L3** có thể có 2 cấu tạo:



Câu 3: (1,5đ) (Trích Đề thi chọn HSG 11 các trường THPT chuyên duyên hải & đồng bằng Bắc Bộ, lần thứ XIV, năm 2023 – Đề đề xuất từ trường THPT chuyên Bắc Giang) Gemifloxacin ($C_{18}H_{20}N_5O_4F$) là một loại thuốc kháng sinh để chữa bệnh viêm phế quản và được tổng hợp theo các giai đoạn sau:



- Giai đoạn 1: Thủy phân **X** trong dung dịch H_2SO_4 , thu được **47**. Cho **47** phản ứng với $SOCl_2$ và sau đó với $NaCH(COOEt)_2$, thu được **48**. Đun **48** trong dung dịch TsOH ở $140^\circ C$, thu được **49**. Xử lí **49** với $HC(OEt)_3$ trong Ac_2O , tạo ra **50**. Cho **50** phản ứng với xiclopropyl amin trong EtOH, thu được **51** ($C_{14}H_{13}N_2O_3Cl_2F$). Thực hiện phản ứng đóng vòng nội phân tử với **51** trong t-BuOK và dioxan, thu được **52** ($C_{12}H_8N_2O_3ClF$).

- Giai đoạn 2: Cho etyl 2-aminoetanoat phản ứng với acrylonitrin có mặt KOH trong nước, thu được **53** ($C_7H_{12}N_2O_2$). Bảo vệ nhóm amin bằng cách cho **53** tác dụng với Boc_2O trong $CHCl_3$, thu được **54**. Khi có mặt EtONa trong EtOH, **54** sẽ ngưng tụ nội phân tử để tạo ra **55**. Khử **55** bằng lượng dư $LiAlH_4$, tạo ra **56**. Tiếp tục bảo vệ nhóm amin mới tạo thành bằng cách cho **56** tác dụng với Boc_2O trong hỗn hợp dioxan và nước, thu được **57**. Oxi hóa **57** bằng PCC rồi cho tác dụng tiếp với $MeONH_2.HCl$ có mặt $NaHCO_3$ trong EtOH và THF, thu được **58**. Xử lí **58** với $AcCl$ trong MeOH để gỡ bỏ các nhóm bảo vệ, thu được **59** ($C_6H_{13}N_3O$).

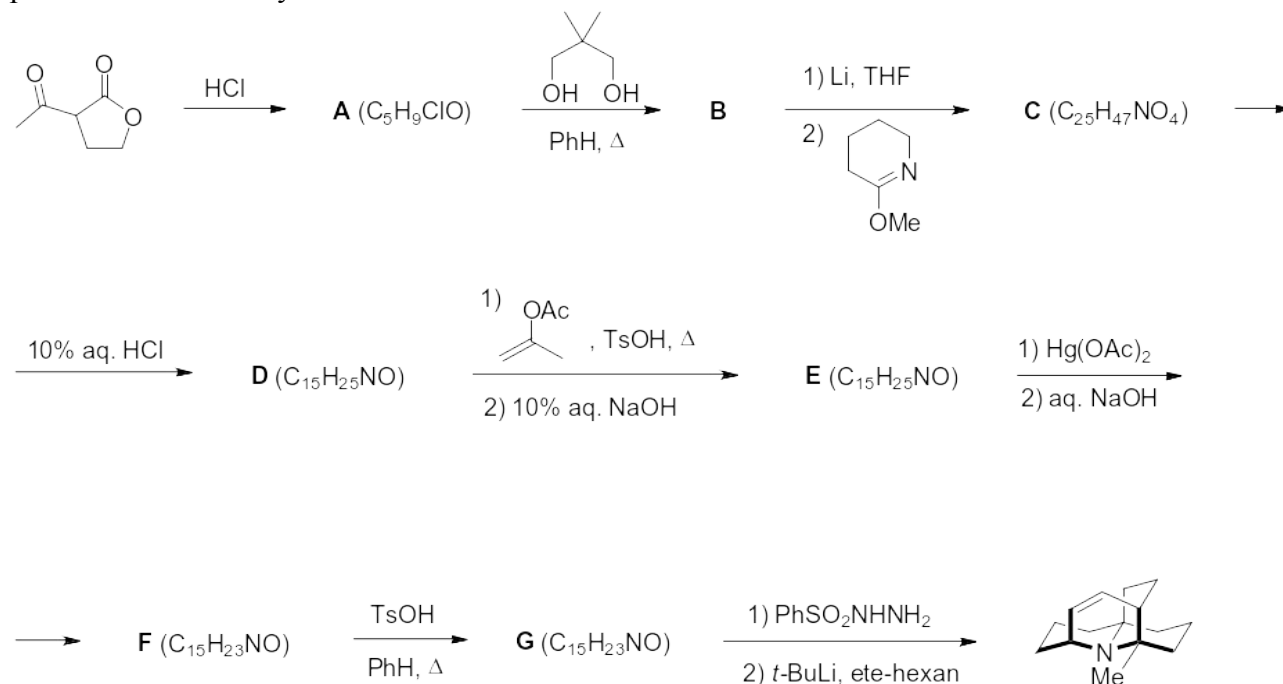
- Giai đoạn 3: Cho **52** phản ứng với **59** trong CH_3CN và có mặt DBU, sẽ thu được gemifloxacin.

Biết trong phân tử gemifloxacin có một nhóm amino và một nhóm cacboxyl. Vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **47** đến **59** và gemifloxacin.

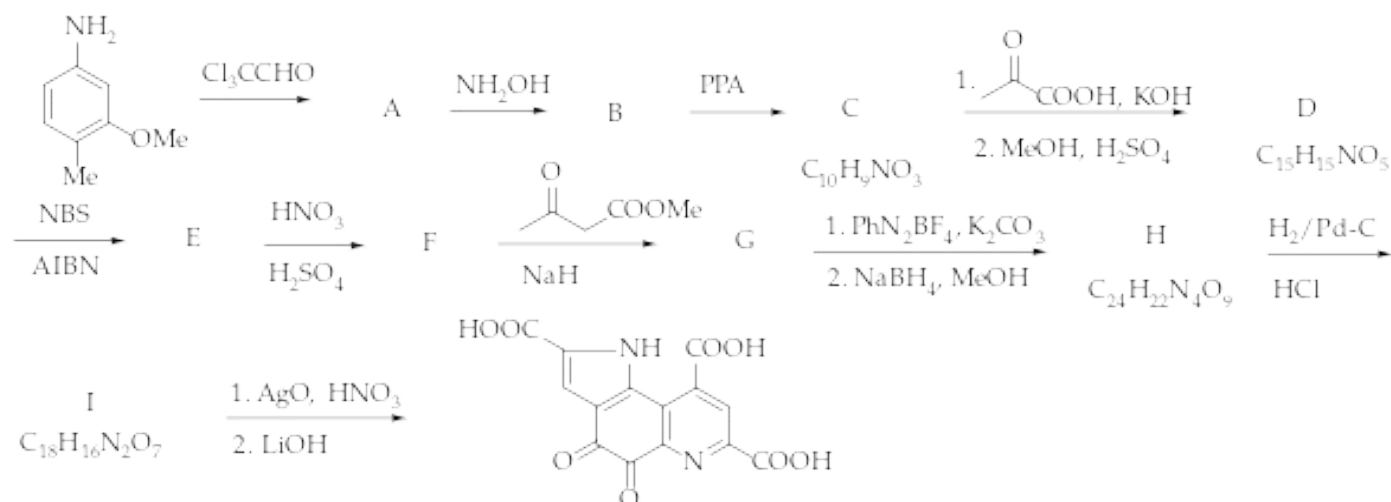
Nội dung	Điểm
	1,50

Câu 4 (2,5điểm) Hóa học các hợp chất thiên nhiên (Cacbohidrat các hợp chất hữu cơ chứa nito đơn giản) (Trích Đề thi chọn HSG 11 các trường THPT chuyên duyên hải & đồng bằng Bắc Bộ, lần thứ XIV, năm 2023 – Đề đề xuất từ trường THPT chuyên Chu Văn An - BĐ)

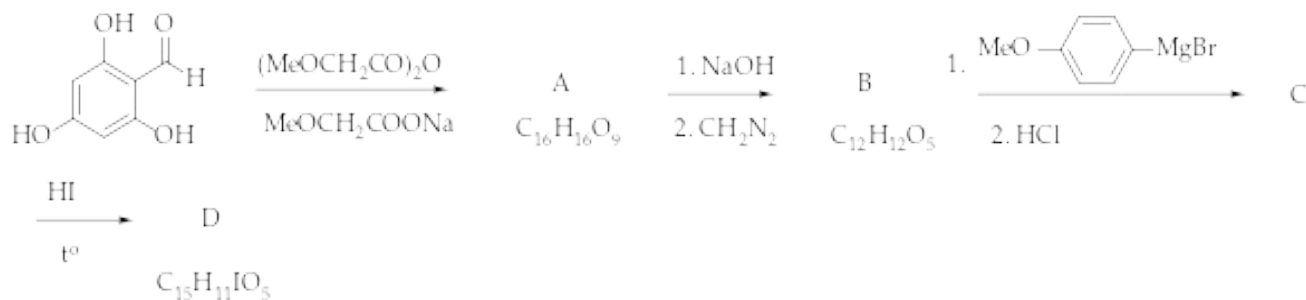
4.1. Porantherine là một alkaloid nhóm Euphorbaseae được phân lập từ cây bụi thân gỗ *poranthera corymbosa* Brogn. Porantherine gây ngộ độc cho gia súc và được phát hiện lần đầu ở New South Wales và Queensland, Australia. Theo công bố của Stevens, các liên kết C-C và C-N trong phân tử porantherine được tổng hợp đi qua enol (hoặc enolate) và ion iminium (hoặc imine) dựa vào hiệu ứng siêu liên hợp của liên kết C-C đang hình thành với cặp e-n trên nguyên tử nitơ. Hãy hoàn thành sơ đồ phản ứng tổng hợp porantherine dưới đây:



4.2. Pyrroloquinoline quinone (PQQ), còn được gọi là methoxatin, là một cofactor thực hiện vai trò trong quá trình oxy hóa khử, tương tự NADH hay NADPH. Nó được tìm thấy trong đất và thực phẩm như quả kiwi, cũng như sữa mẹ. Dưới đây là dãy tổng hợp methoxatin



4.3. Pelargonidin là một anthocyanidin, một loại sắc tố thực vật tạo ra màu cam đặc trưng, được sử dụng trong thực phẩm và thuốc nhuộm công nghiệp. Pelargonidin có thể được tìm thấy trong các loại quả mọng như quả mâm xôi chín và dâu tây. Dưới đây là 2 sơ đồ tổng hợp hóa học Pelargonidin

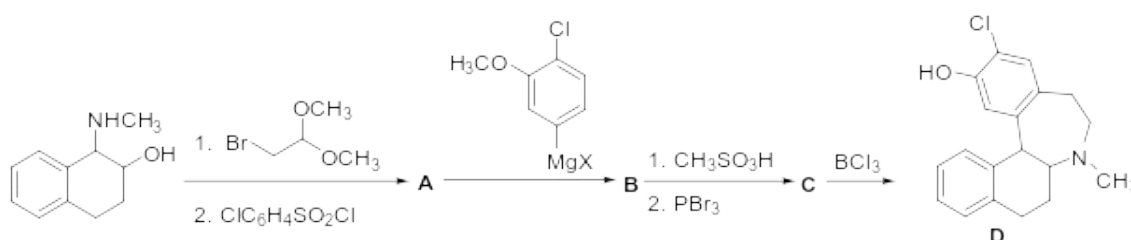


Câu	Nội dung	Điểm
4.1		1
4.2		1

4.3		0,5
-----	--	-----

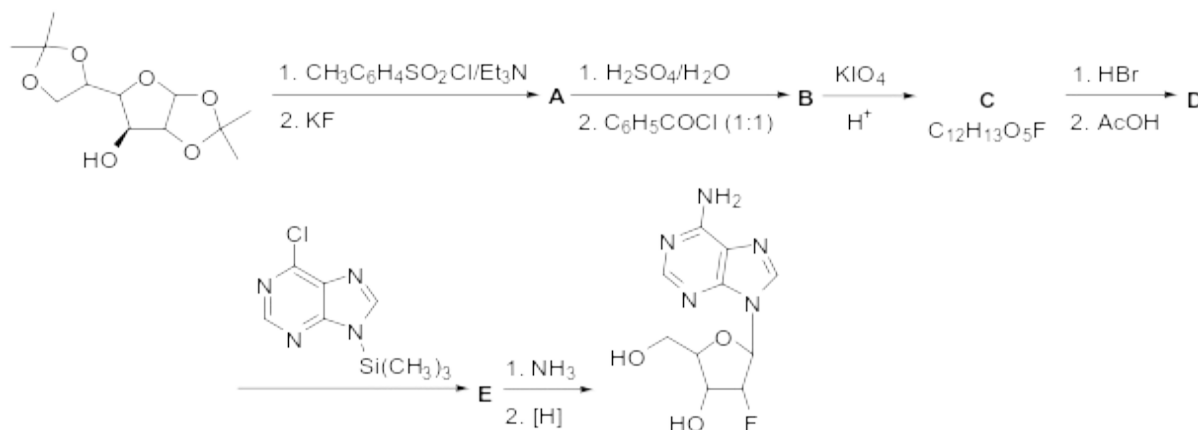
Câu 5: (2,5 điểm) Hoá học các hợp chất thiên nhiên (Carbohydrate và hợp chất hữu cơ chứa Nitrogen đơn giản).

5.1. Hợp chất **D** được dùng làm thuốc giảm đau và được tổng hợp theo sơ đồ sau:



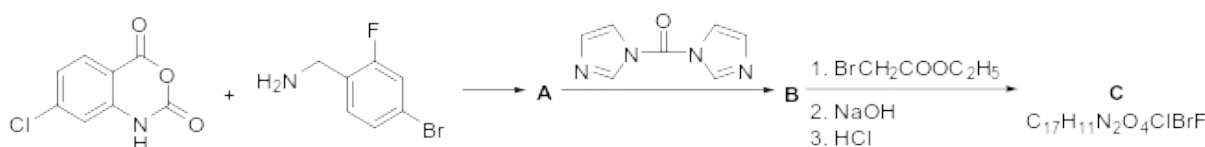
Về công thức cấu tạo của các chất từ **A** đến **C**. Cho biết PBr_3 là tác nhân khử.

5.2. Hợp chất **F** có tác dụng ức chế sự phát triển của tế bào ung thư và được tổng hợp theo sơ đồ dưới đây:

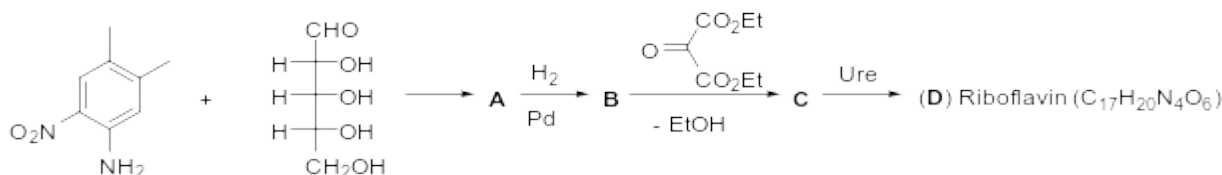


Về công thức cấu tạo của các chất từ **A** đến **E**.

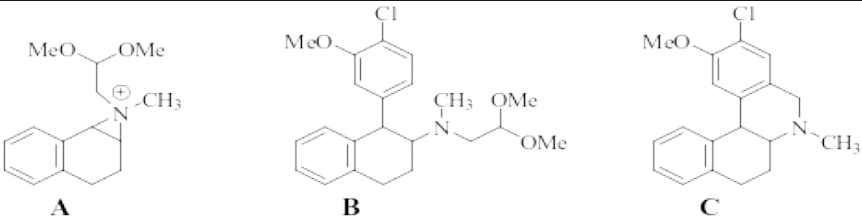
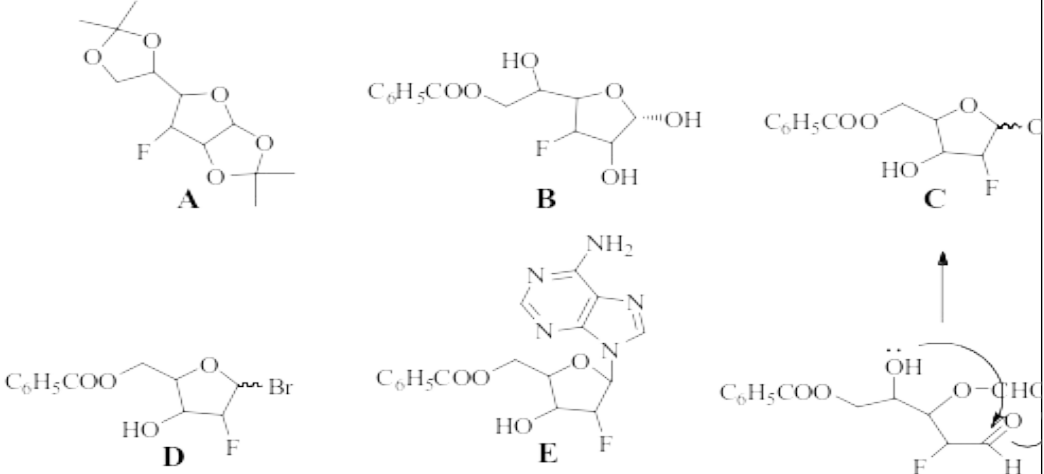
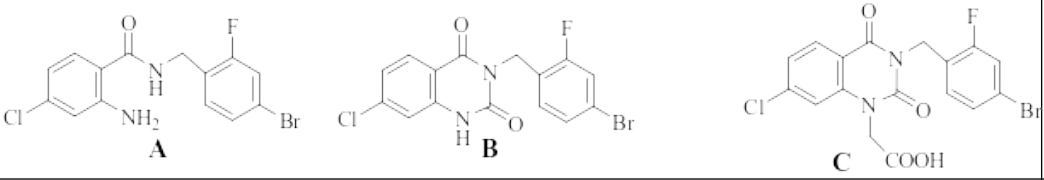
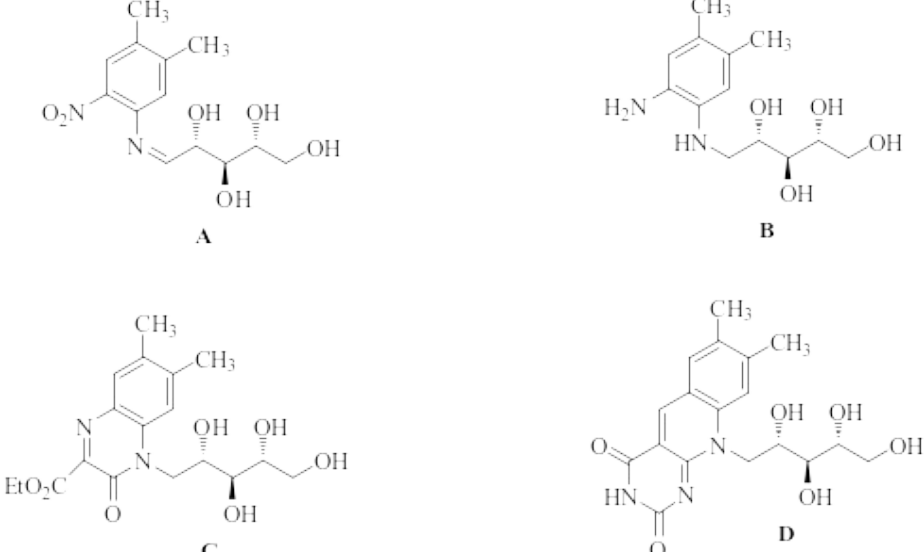
5.3. Vẽ công thức cấu tạo của các hợp chất từ **A** đến **C** trong sơ đồ tổng hợp thuốc zenarestat (**C**) sau đây:



5.4. Hoàn thành sơ đồ tổng hợp Riboflavin (**D**) là thành phần cofactor trong các phân tử sinh học sau đây:



Câu	Nội dung	Điểm
-----	----------	------

5.1	 <p>A B C</p>	0,5
5.2	 <p>A B C D E</p>	1,0
5.3	 <p>A B C</p>	0,5
5.4	 <p>A B C D</p>	0,5

Phần V: BÀI TẬP TRẮC NGHIỆM (ÍT NHẤT 20 CÂU)

Câu 1: Trong quá trình chưng cất dầu thô, người ta thu được nhiều phân đoạn dầu mỏ trong đó có xăng (thành phần chính là hỗn hợp các hydrocarbon có số nguyên tử C từ 4 đến 12, nhiệt độ sôi khoảng từ 40 °C đến 200 °C) và dầu hoả (thành phần chính là hỗn hợp các hydrocarbon có số nguyên tử C từ 12 đến 16, nhiệt độ sôi khoảng từ 200 °C đến 250 °C). Sản phẩm thu được ở 150 °C đến 200 °C là

- A. xăng. B. xăng và dầu hoả. C. dầu hoả. D. dầu hoả và xăng.

Câu 2: Ngâm củ nghệ với ethanol nóng, sau đó lọc bỏ phần bã, lấy dung dịch đem cô để làm bay hơi bớt dung môi. Phần dung dịch còn lại sau khi cô được làm lạnh, để yên một thời gian rồi lọc lấy kết tủa curcumin màu vàng. Từ mô tả ở trên, hãy cho biết, người ta đã sử dụng các kỹ thuật tinh chế nào để lấy được curcumin từ củ nghệ.

- A. Chiết, chưng cất và kết tinh. B. Chiết và kết tinh.
C. Chưng cất và kết tinh. D. Chưng cất, kết tinh và sắc kí.

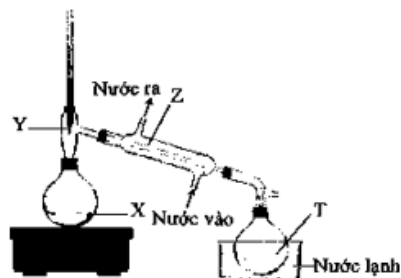
Câu 3: Xét ba yêu cầu: (a) không hoà tan tạp chất; (b) không có tương tác hoá học với chất kết tinh; (c) dễ

bay hơi, dễ kiểm, rẻ tiền. Trong ba yêu cầu này, có bao nhiêu yêu cầu là cần thiết đối với dung môi được lựa chọn trong phương pháp kết tinh?

- A. 0. B. 1. C. 2. D. 3.

Câu 4: Một học sinh tiến hành chưng cất để tách CHCl_3 ($t_s = 61^\circ\text{C}$) ra khỏi $\text{CHCl}_2\text{CHCl}_2$ ($t_s = 146^\circ\text{C}$) bằng bộ dụng cụ như ở Hình 9.1. Khi bắt đầu thu nhận CHCl_3 vào bình hứng thì nhiệt độ tại vị trí nào trong hình đang là 61°C ?

- A. Vị trí X. B. Vị trí Y.
C. Vị trí Z. D. Vị trí T.



Hình 9.1

Câu 5: Pent-1-ene và dipentyl ether đồng thời được sinh ra khi đun nóng pentan-1-ol với dung dịch H_2SO_4 đặc. Biết rằng nhiệt độ sôi của pentan-1-ol, pent-1-ene và dipentyl ether lần lượt là $137,8^\circ\text{C}$; $30,0^\circ\text{C}$ và $186,8^\circ\text{C}$. Từ hỗn hợp phản ứng, các chất được tách khỏi nhau bằng phương pháp chưng cất. Các phân đoạn thu được (theo thứ tự từ trước đến sau) trong quá trình chưng cất lần lượt là

- A. pentan-1-ol, pent-1-ene và dipentyl ether. B. pent-1-ene, pentan-1-ol và dipentyl ether.
C. dipentyl ether, pent-1-ene và pentan-1-ol. D. pent-1-ene, dipentyl ether và pentan-1-ol.

Câu 6: Việc tách các chất ra khỏi nhau bằng phương pháp sắc kí dựa trên đặc tính nào sau đây của chất?

- A. Phân tử khối. B. Nhiệt độ sôi.
C. Khả năng hấp phụ và hòa tan. D. Nhiệt độ nóng chảy.

Câu 7: Phổ MS của chất Y cho thấy Y có phân tử khối bằng 60. Công thức phân tử nào dưới đây không phù hợp với Y?

- A. $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$. B. $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$. C. $\text{C}_3\text{H}_7\text{F}$. D. $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$.

Câu 8: Công thức phân tử của methyl formate và glucose lần lượt là $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ và $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Công thức đơn giản nhất của hai chất này là

- A. CH_2O . B. $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$. C. $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$. D. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

Câu 9: Freon-12 là một loại chất CFC được sử dụng khá phổ biến, có chứa 31,40% fluorine và 58,68% chlorine về khối lượng. Công thức phân tử của freon-12 là

- A. CCl_3F . B. CCl_2F_2 . C. CClF_3 . D. $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$.

Câu 10: Glyoxal có thành phần phần trăm khối lượng các nguyên tố là: 41,4% C; 3,4% H và 55,2% O. Công thức nào dưới đây phù hợp với công thức thực nghiệm của glyoxal?

- A. CHO . B. CH_2O . C. CH_2O_2 . D. $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$.

Câu 11: Một hợp chất hữu cơ A chứa 32% C, 4% H và 64% O về khối lượng. Biết một phân tử A có 6 nguyên tử oxygen, công thức phân tử của A là

- A. $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3$. B. $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$. C. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. D. $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6$.

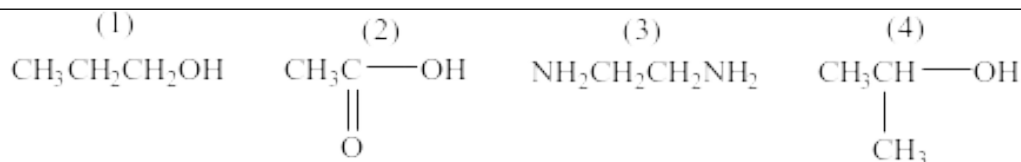
Câu 12: Cặp chất nào dưới đây là đồng phân loại nhóm chức?

- A. CH_3OCH_3 và $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. B. CH_3COOH và HCOOCH_3 .
C. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ và $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$. D. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ và $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$.

Câu 13: Cặp chất nào dưới đây là đồng phân vị trí nhóm chức?

- A. $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$ và $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. B. CH_3COCH_3 và $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{O}$.
C. $\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$ và $\text{CH}_3\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2\text{CH}_3$. D. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ và $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$.

Câu 14: Chọn phát biểu đúng về bốn chất (đều có phân tử khối là 60) sau đây.



A. Chất (1) và chất (4) là đồng phân của nhau.

B. Chất (1), chất (2) và chất (4) là đồng phân của nhau.

C. Chất (1) và chất (2) là đồng phân của nhau.

D. Cả bốn chất đều là đồng phân của nhau.

Câu 15: Số đồng phân mạch hở có cùng công thức phân tử $\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2$ là

A. 1.

B. 2.

C. 3.

D. 4.

Câu 16: Carboxylic acid A có công thức đơn giản nhất là $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$. A có công thức phân tử là :

A. $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$.

B. $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$.

C. $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_{18}$.

D. $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_{12}$.

Câu 17: Một hợp chất hữu cơ Z có % khối lượng của C, H, Cl lần lượt là : 14,28% ; 1,19% ; 84,53%. CTPT của Z là :

A. CHCl_2 .

B. $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$.

C. $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$.

D. một kết quả khác.

Câu 18: Nạp một hỗn hợp khí có 20% thể tích alkane A ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$) và 80% thể tích O_2 (dư) vào khí nhiên kế. Sau khi cho nổ rồi cho hơi nước ngưng tụ ở nhiệt độ ban đầu thì áp suất trong khí nhiên kế giảm đi 2 lần. Công thức phân tử của ankan A là :

A. CH_4 .

B. C_2H_6 .

C. C_3H_8 .

D. C_4H_{10} .

Câu 19: Trong một bình kín chứa hơi ester no, đơn chức, mạch hở A ($\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$) và một lượng O_2 gấp đôi lượng O_2 cần thiết để đốt cháy hết A ở nhiệt độ 140°C và áp suất 0,8 atm. Đốt cháy hoàn toàn A rồi đưa về nhiệt độ ban đầu, áp suất trong bình lúc này là 0,95 atm. A có công thức phân tử là :

A. $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$.

B. $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$.

C. $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$.

D. $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$.

Câu 20: Những hợp chất nào sau đây có đồng phân hình học ?

(I) $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$

(II) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$

(III) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$

(IV) $\text{CH}_3\text{CBr}=\text{CHCH}_3$

(V) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$

(VI) $\text{CHCl}=\text{CH}_2$

A. (II).

B. (II) và (VI).

C. (II) và (IV).

D. (II), (III), (IV) và (V).

Câu 21: Cho các chất sau :

(1) $\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CH}$

(2) $\text{CH}_2=\text{CHCl}$

(3) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$

(4) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$

(5) $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$

(6) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHBr}$

Chất nào sau đây có đồng phân hình học ?

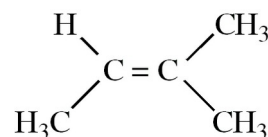
A. 2, 4, 5, 6.

B. 4, 6.

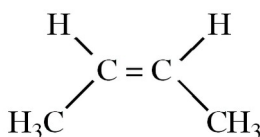
C. 2, 4, 6.

D. 1, 3, 4.

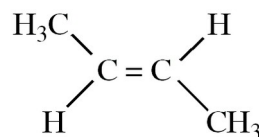
Câu 22: Những chất nào sau đây là đồng phân hình học của nhau ?



(I)



(II)



(III)

A. (I), (II).

B. (I), (III).

C. (II), (III).

D. (I), (II), (III).

Câu 23: Hợp chất hữu cơ nào sau đây **không** có đồng phân cis-trans ?

A. 1,2-dichloroethene.

B. 2-methylpent-2-ene.

C. but-2-ene.

D. pent-2-ene