

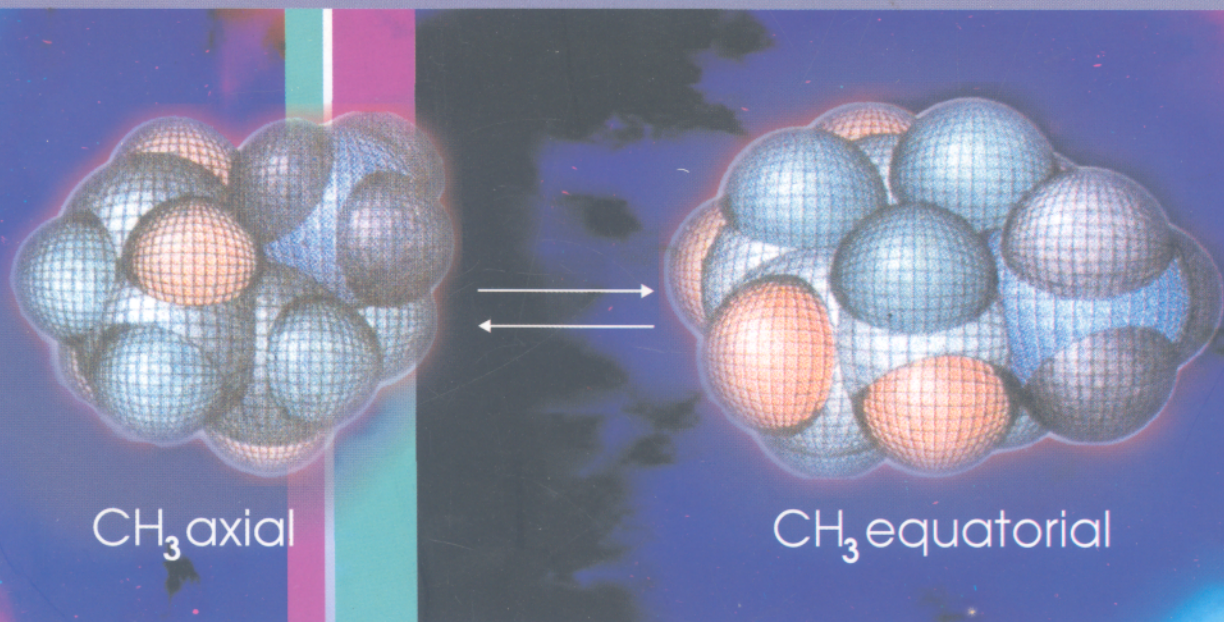
GS. TSKH. NGÔ THỊ THUẬN

HOÁ HỌC HỮU CƠ

PHẦN BÀI TẬP

TẬP 1

DÙNG CHO SINH VIÊN KHOA HÓA
CÁC TRƯỜNG ĐẠI HỌC VÀ CAO ĐẲNG



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

GS.TSKH. NGÔ THỊ THUẬN

HÓA HỌC HỮU CƠ

PHẦN BÀI TẬP

Tập 1

Dùng cho sinh viên Khoa Hóa các trường đại học, cao đẳng



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
HÀ NỘI

Lời nói đầu

Nhằm giúp sinh viên nắm vững giáo trình **Hóa học Hữu cơ** chúng tôi biên soạn cuốn : **Hóa học Hữu cơ, Phần Bài tập**.

Cuốn sách gồm ba phần : trong phần một chúng tôi tóm tắt một số phương pháp dùng để nối mạch và giảm mạch cacbon, các phản ứng chủ yếu của dẫn xuất halogen, hợp chất cơ magie và muối diazoni, vì đó là các hợp chất được dùng nhiều trong tổng hợp hữu cơ, cũng như các phương pháp bảo vệ một số nhóm chức.

Trong phần hai và phần ba là các bài tập kèm lời giải. Phần này gồm 14 chương được phân đều từ đại cương sang hidrocarbon rồi đến các chức. Có thể có nhiều cách giải bài tập khác nhau, ở đây chỉ đưa ra phương pháp mà theo chúng tôi là hợp lý hơn cả.

Cuốn sách này được dùng làm tài liệu học tập cho sinh viên, học viên cao học và nghiên cứu sinh ngành Hóa các trường đại học, ngoài ra còn dùng làm tài liệu tham khảo cho cán bộ giảng dạy các trường đại học, cao đẳng và giáo viên phổ thông trung học cũng như những ai quan tâm đến Hóa học Hữu cơ.

Tác giả xin chân thành cảm ơn GS.TSKH. Phan Tống Sơn, GS.TSKH Đặng Như Tại và GS.TSKH. Nguyễn Đức Huệ đã có nhiều đóng góp quý báu cho cuốn sách.

Chắc chắn cuốn sách không tránh khỏi những thiếu sót, tác giả mong nhận được những ý kiến đóng góp xây dựng.

Tác giả

MỤC LỤC

	Trang
Lời nói đầu	3

PHẦN MỘT

MỘT SỐ VẤN ĐỀ CHUNG

I. Các phương pháp nối mạch cacbon	8
1. Nối thêm một nguyên tử cacbon	8
2. Nối thêm một hoặc nhiều nguyên tử cacbon	8
II. Các phương pháp giảm mạch cacbon	9
1. Giảm một nguyên tử cacbon	9
2. Giảm một hoặc nhiều nguyên tử cacbon	9
III. Các phản ứng của ankyli- và aryl halogenua	10
IV. Các phản ứng của hợp chất cơ magie	10
V. Các phản ứng của muối diazoni	11
VI. Phương pháp bảo vệ nhóm chức trong tổng hợp hữu cơ	12
1. Nguyên tắc chung	12
2. Bảo vệ nhóm -OH	12
3. Bảo vệ nhóm -NH ₂ và -NHR	13
4. Bảo vệ nhóm >C=O	13
5. Bảo vệ nhóm -COOH	14

PHẦN HAI

BÀI TẬP

1. ĐẠI CƯƠNG	16
2. ANKAN	21
3. ANKEN	25
4. ANKIN	30
5. AREN	31
6. DẪN XUẤT HALOGEN	33
7. HỢP CHẤT CƠ MAGIE	38
8. ANCOL VÀ PHENOL	39
9. ANDEHIT VÀ XETON	45
10. AXIT CACBOXYLIC	49
11. HỢP CHẤT NITRO VÀ AMIN	52

12. HỢP CHẤT DỊ VÒNG	54
13. HỢP CHẤT TẠP CHỨC	56
14. BÀI TẬP LIÊN QUAN ĐẾN NHIỀU CHƯƠNG	58

PHẦN BA

BÀI GIẢI

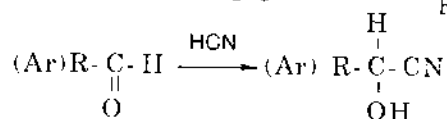
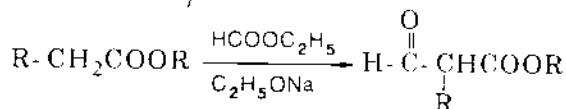
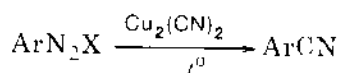
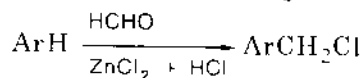
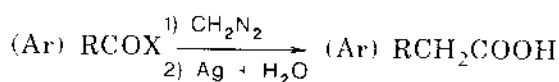
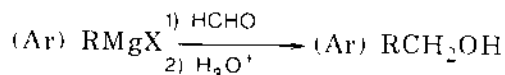
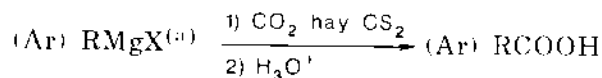
1. ĐẠI CƯƠNG	68
2. ANKAN	79
3. ANKEN	86
4. ANKIN	94
5. AREN	96
6. DẪN XUẤT HALOGEN	101
7. HỢP CHẤT CÓ MAGIE	109
8. ANCOL VÀ PHENOL	114
9. ANDEHIT VÀ XETON	125
10. AXIT CACBOXYLIC	133
11. HỢP CHẤT NITRO VÀ AMIN	142
12. HỢP CHẤT DỊ VÒNG	150
13. HỢP CHẤT TẠP CHỨC	158
14. BÀI TẬP LIÊN QUAN ĐẾN NHIỀU CHƯƠNG	160

Phần một

MỘT SỐ VẤN ĐỀ CHUNG

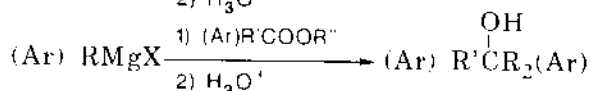
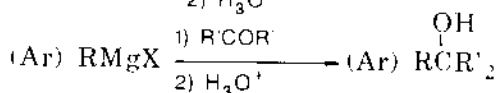
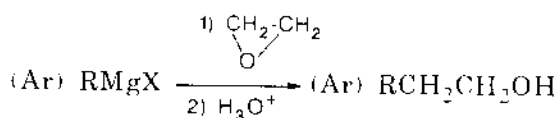
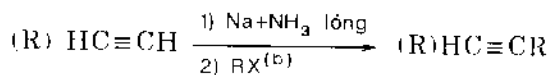
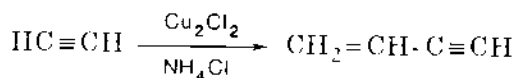
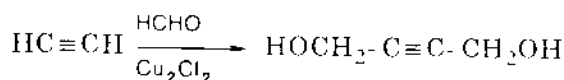
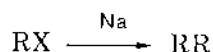
I. CÁC PHƯƠNG PHÁP NỐI MẠCH CACBON

1. Nối thêm một nguyên tử cacbon



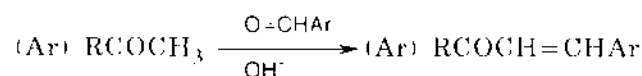
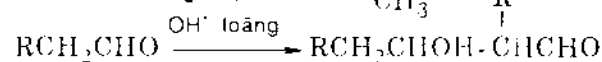
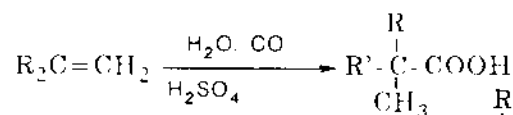
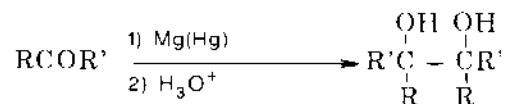
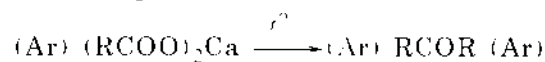
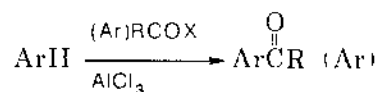
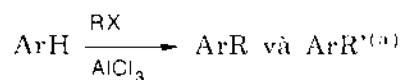
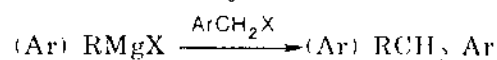
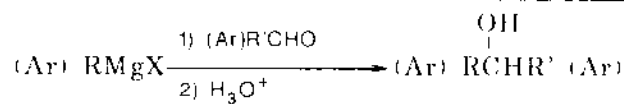
(Trường hợp này cũng dùng cho xeton)

2. Nối thêm một hoặc nhiều nguyên tử cacbon



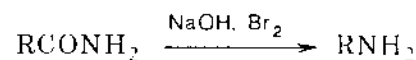
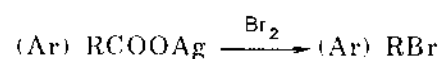
(a) (Ar) R có nghĩa là thay R bằng Ar.

(b) Chỉ xảy ra đối với ankyt halogenua bậc một và bậc hai.

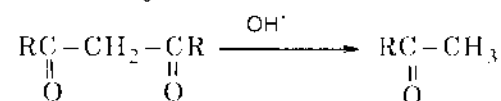
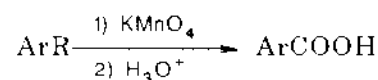
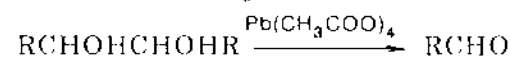
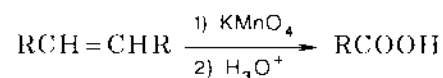


II. CÁC PHƯƠNG PHÁP GIẢM MẠCH CACBON

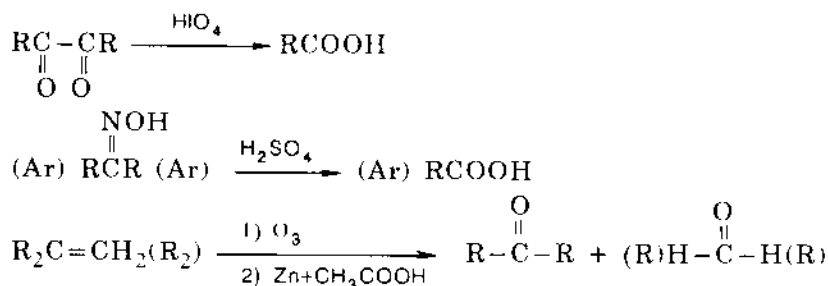
1. Giảm một nguyên tử cacbon



2. Giảm một hoặc nhiều nguyên tử cacbon



(a) Nếu gốc R có chứa hơn hai nguyên tử cacbon thì xảy ra chuyển vị



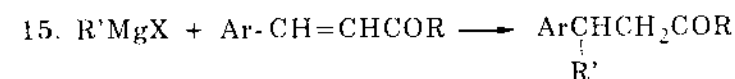
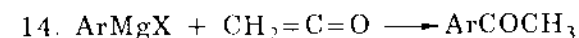
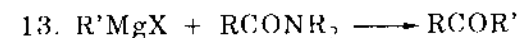
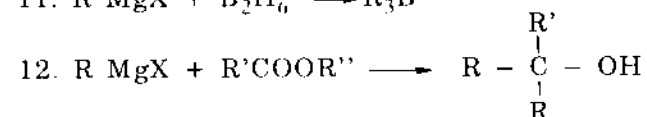
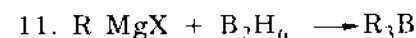
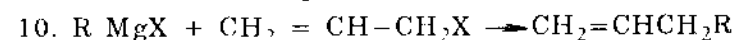
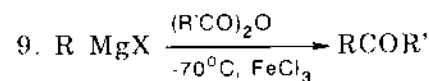
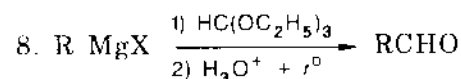
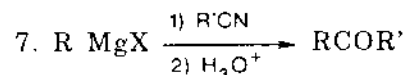
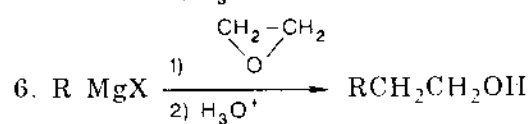
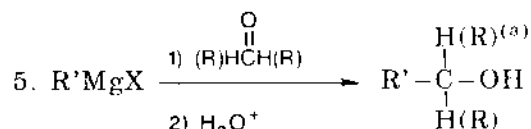
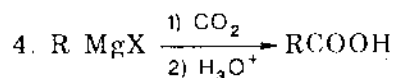
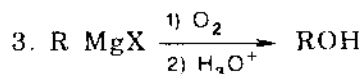
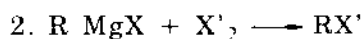
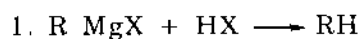
III. CÁC PHẢN ỨNG CỦA ANKYL- VÀ ARYL HALOGENUA

1. $\text{R-X}^{(a)} + \text{NaCN} \longrightarrow \text{R-CN}$
2. $\text{R-Br} + \text{Cu}_2(\text{CN})_2 \xrightarrow{\text{DMSO}^{(b)}} \text{R-CN}$
3. $\text{R-X}^{(a)} + \text{NaOH} \text{ (dd nước)} \longrightarrow \text{R-OH}$
4. $\text{R-X} + \text{NaOCOR}'(\text{Ar}) \longrightarrow \text{ROCOR}'(\text{Ar})$
5. $\text{R-X}^{(a)} + \text{NaOR}(\text{Ar}) \longrightarrow \text{ROR}(\text{Ar})$
6. $(\text{Ar}) \text{R-X} + \text{Mg} \longrightarrow (\text{Ar}) \text{RMgX}$
7. $(\text{Ar}) \text{R-X} + \text{Li} \longrightarrow (\text{Ar}) \text{RLi}$
8. $\text{R-X} + \text{LiH} \xrightarrow{\text{LiAlH}_4} \text{RH}$
9. $\text{RCH}_2-\text{CHX}-\text{CH}_2\text{R}' + \text{KOH(ancol)} \longrightarrow \text{RCH}_2\text{CH}=\text{CHR}' + \text{RCH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{R}'$
10. $\text{R-X}^{(a)} + \text{NaC}\equiv\text{CH} \xrightarrow{\text{NH}_3 \text{ lỏng}} \text{R-C}\equiv\text{CH}$
11. $(\text{Ar}) \text{R-X} + \text{NaNH} \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ (\text{Ar}, \text{R}) \end{array} \xrightarrow{\text{NH}_3 \text{ lỏng}} (\text{Ar})\text{RNH} \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ (\text{Ar}, \text{R}) \end{array}$
12. $\text{ArX} + \text{NaOH} \text{ (dd nước)} \xrightarrow[2) \text{H}_3\text{O}^+]{1) 350^\circ\text{C}, 280\text{atm}} \text{ArOH}$
13. $\text{R-X}^{(a)} + \text{NaN} \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{NCOR}'(\text{Ar}) \end{array} \longrightarrow \text{RNHCOR}'(\text{Ar})$
14. $(\text{CH}_2)_n \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2\text{X} \\ \diagdown \text{CH}_2\text{X} \end{array} + \text{NH}_3 \longrightarrow (\text{CH}_2)_n \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array} \text{NH} \quad (n = 2 \text{ hoặc } 3)$
15. $\text{RX}^{(a)} + \text{NaCH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 \longrightarrow \text{RCH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$
16. $\text{RCCl}_2\text{H}(\text{R}) \xrightarrow{\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-} \text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{H}(\text{R})$

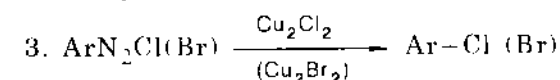
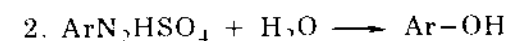
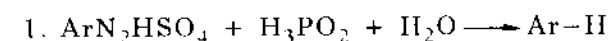
(a) Phản ứng này không dùng cho ankyhalogenua bậc ba vì nó bị chuyển thành olefin.

(b) Dimetylsunfoxit.

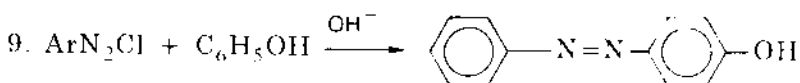
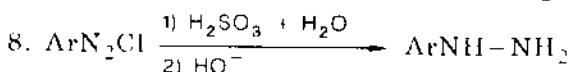
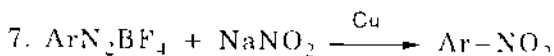
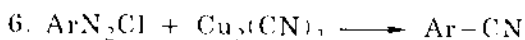
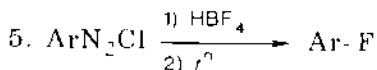
IV. CÁC PHẢN ỨNG CỦA HỢP CHẤT CƠ MAGIE



V. CÁC PHẢN ỨNG CỦA MUỐI DIAZONI



— (a) H(R) có nghĩa là thay H bằng R.

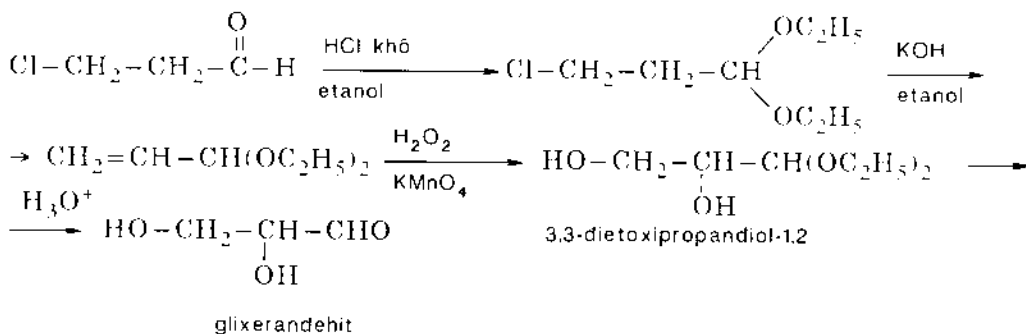


VI. PHƯƠNG PHÁP BẢO VỆ NHÓM CHỨC TRONG TỔNG HỢP HỮU CƠ

1. Nguyên tắc chung

Trong một số giai đoạn của tổng hợp hữu cơ, phân tử phản ứng thường "chịu tác động hóa học" một cách mạnh mẽ làm cho các nhóm chức cần được giữ lại bị phá hủy. Ví dụ từ $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{H}$ điều chế $\text{HO}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{H}$.

Phản ứng tách HCl xảy ra dưới tác dụng của bazơ, nhưng trong điều kiện này có thể xảy ra ngưng tụ andol. Để tránh quá trình không mong muốn này cần "bảo vệ" nhóm andehit thường rất nhạy cảm với tác động của bazơ, bằng cách chuyển nó thành axetal. Nói một cách khác, có thể bảo vệ một nhóm chức nào đó nếu chuyển nó thành dẫn xuất bền trong môi trường phản ứng, rồi sau đó tái tạo bằng cách loại nhóm bảo vệ ra khỏi phân tử. Với cách làm như thế ta có thể thực hiện sự chuyển hóa nêu trên như sau:



2. Bảo vệ nhóm -OH

Các ancol béo và thơm dễ bị oxi hóa cũng như dễ tác dụng với các tác nhân khác như với hợp chất cơ magie, kim loại, axit, v.v... Để bảo vệ nhóm hidroxyl trong ancol người ta thường chuyển chúng thành:

♦ *Dẫn xuất axetal hoặc xetal*: Axetal và xetal bền với nhiều tác nhân, ví dụ dung dịch kiềm trong nước và khan nước, thuốc thử Grinha, các chất oxi hóa khử

khác nhau v.v... Tuy vậy, chúng rất nhạy với tác dụng của axit, và chính vì vậy người ta dùng nó để loại các nhóm bảo vệ.

♦ *Dẫn xuất etc*: Các ete bền với tác dụng của đa số các chất oxi hóa trong môi trường trung tính và kiềm, vì vậy người ta cũng chuyển nhóm hidroxi thành ete. Các hợp chất thường dùng để tạo ete với ancol là tetrahidropiran, trimethylsilyl clorua (trong piridin), trityl (triphenyl metyl) clorua (trong piridin). Các ete này dễ dàng chuyển lại thành ancol khi đun với dung dịch axit loãng.

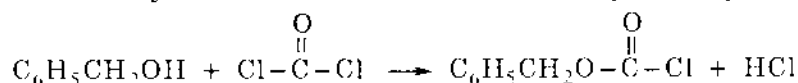
Với phenol người ta thường chuyển thành ete metylic khi phản ứng với diazometan hoặc dimetyl sunfat. Loại nhóm metyl bằng cách thủy phân axit.

♦ *Dẫn xuất este*: Các este khá bền trong môi trường axit nên cũng được dùng để bảo vệ nhóm $-OH$ khi nitro hóa, oxi hóa và tạo cloanhidrit của axit cacboxylic

3. Bảo vệ nhóm $-NH_2$ và $-NHR$

Trong lĩnh vực tổng hợp peptit người ta thường dùng các chất sau đây để bảo vệ nhóm amino:

♦ Cacbobenzoxyl clorua (điều chế từ ancol benzylic với photgen):



Phản ứng axyl hóa tiến hành trong môi trường kiềm loãng.

♦ *tert*-butoxycacboxazit $(CH_3)_3C-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-N_3$

Để hồi lại amin không thể, phải tiến hành phân hủy bằng hidro clorua trong axit axetic.

♦ Trityl clorua $(C_6H_5)_3CCl$

Muốn phân hủy phải đun sôi với axit axetic khan.

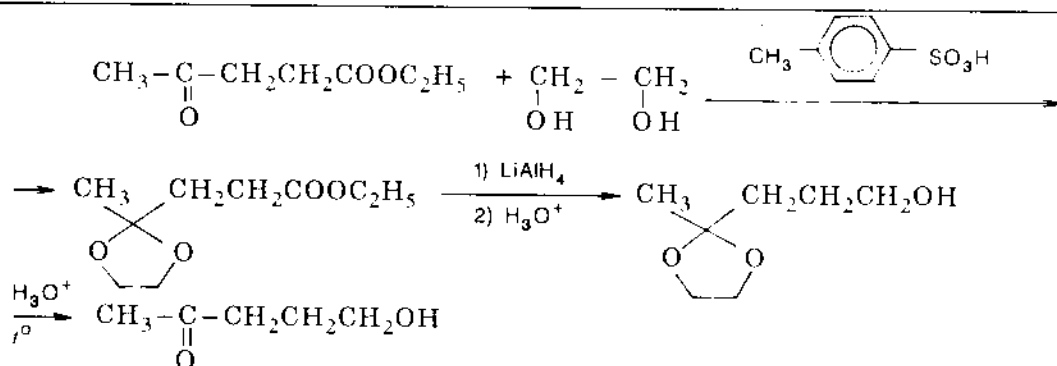
♦ Axyl, axetyl, amin rất nhạy với tác dụng của chất oxi hóa vì vậy khi xử lý với HNO_3 hoặc chất oxi hóa nào khác thì phải dùng nhóm axyl để bảo vệ.

♦ Với anilin khi tiến hành nitro hóa bằng HNO_3 thì phải khóa nhóm chức bằng cách chuyển thành axetanilit $C_6H_5NHCOCH_3$. Để hồi lại anilin phải tiến hành thủy phân axetanilit trong môi trường kiềm.

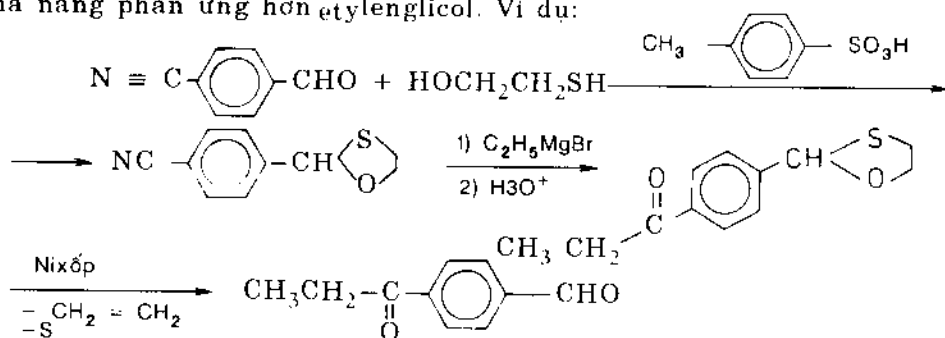
4. Bảo vệ nhóm $>C=O$

Nhóm cacbonyl rất nhạy với tác nhân nucleophin. Vì vậy trong hợp chất lưỡng chức chứa nhóm cacbonyl khi tác dụng với tác nhân nucleophin mà muốn giữ nguyên nhóm cacbonyl thì phải khóa nhóm chức lại. Thông thường người ta chuyển nhóm cacbonyl thành axetal và xetal bởi vì các dẫn xuất này bền trong môi trường trung tính, môi trường kiềm và trong thời gian ngắn có thể bền trong môi trường axit yếu (xem ví dụ ở phần nguyên tác chung).

Các axetal và xetal vòng bền hơn axetal và xetal không vòng vì vậy người ta thường dùng hơn. Ví dụ:



Người ta còn dùng rộng rãi monothioaxetal và xetal vòng vì các hợp chất này bị tách loại trong điều kiện êm dịu hơn. Cụ thể thường dùng β -mecaptoetanol có khả năng phản ứng hơn etylenglicol. Ví dụ:



Cần nhấn mạnh rằng thioaxetal vòng rất bền với tác dụng của hợp chất cơ magie.

5. Bảo vệ nhóm $-\text{COOH}$

Thông thường người ta chuyển nhóm $-\text{COOH}$ thành este metylic hay etylic. Tuy vậy, trong môi trường axit mạnh hoặc kiềm người ta hay sử dụng *tert*-butyl este, benzyl este hoặc tricloetyl este.

Phần hai

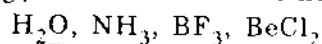
BÀI TẬP

1. ĐẠI CƯƠNG

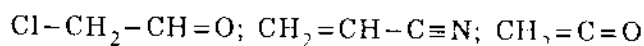
1.1. Hãy vẽ công thức cấu trúc Liuyt của:

- a) hidroxyamin NH_2OH ; d) HOCN
b) metanol; e) metylamin CH_3NH_2 .
c) nitrozyl clorua NOCl ;

1.2. Nguyên tố gạch dưới nào có lai hóa sp ?



1.3. Hãy cho biết kiểu lai hóa của các nguyên tử và loại liên kết (σ hoặc π) trong các hợp chất sau:



1.4. Hãy cho biết ở các phân tử sau các obitan nguyên tử nào đã xen phủ với nhau để tạo thành liên kết. Mô tả và gọi tên các obitan phân tử ấy:

- a) Cl_2 b) CO_2 c) CH_4 d) CCl_4 e) HCN
f) H_2CO_3 g) CH_3MgI h) N_2O_4 .

1.5. Đối với mỗi trường hợp dưới đây:

1. NH_4^+ ; 4. $\text{CH}_2 = \text{NH}$ và
2. CH_3NH_2 ; 5. $\text{H}-\text{C} \equiv \text{N}$;
3. $\text{CH}_2 = \text{O}$;

a) Hãy cho biết C và N đã dùng các obitan lai hóa nào ?

b) Hãy đoán biết hình dạng obitan của chúng.

1.6. Hãy cho biết kiểu obitan lai hóa của các nguyên tử C, N, S, B trong các hợp chất sau:

- a) CH_3-CH_3 ; f) NH_2OH ;
b) $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$; g) H_2S ;
c) $\text{CH} \equiv \text{CH}$; h) BF_4^- ;
d) C_6H_6 ; i) $\text{HIO}-\text{C} \equiv \text{N}$.
e) $\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH}_2$;

1.7. Hãy giải thích tại sao:

- a) Các nhóm $-\text{CH}_3$ trong etan lại có thể quay tự do được.
b) Độ dài liên kết C-H trong etan > etilen > axetilen.
(1,102) (1,079) (1,057)
c) Độ dài liên kết C-C trong etan > etilen > axetilen.

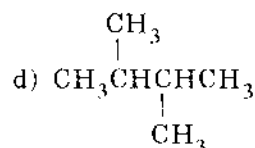
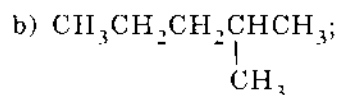
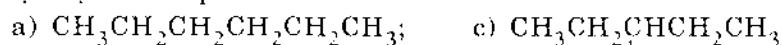
1.8. Dựa vào các dữ kiện phân tích dưới đây và dựa vào sự xác định phân tử khối của hai hợp chất chỉ chứa C, H, O, hãy tìm công thức thực nghiệm của chúng:

- a) %C = 65,55; 65,25.
%H = 5,65; 5,35.
M = 111; 115.
b) %C = 70,31; 69,95.
%H = 4,08; 4,18.
M = 185; 187.

1.9. Khi đốt cháy 10,02 mg hợp chất chứa oxi sẽ tạo thành 26,46 mg CO_2 và 10,82 mg H_2O . Hãy xác định công thức nguyên của hợp chất ấy.

1.10. Như chúng ta đã biết, giữa các phân tử thường tồn tại các loại lực: liên kết hidro, Van de Van, dipol-dipol và ion-dipol. Hãy cho biết các phân tử CH_3OH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ có loại lực nào mạnh nhất?

1.11. Các hợp chất sau đây, chất nào có nhiệt độ sôi cao nhất và chất nào có nhiệt độ sôi thấp nhất:



1.12. Hãy giải thích tại sao axit cloaxetic và axit nitroaxetic có tính axit mạnh hơn axit axetic.

1.13. Hãy sắp xếp các hợp chất sau theo thứ tự tăng $\text{p}K_{\text{a}}$ (giảm độ axit): phenol, axit axetic, $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, etanol, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$.

1.14. Ba axit xianaxetic (I), β -xianpropionic (II) và α -xianpropionic (III) có các hằng số phân li sau:

	$K_{\text{a}} (25^\circ\text{C})$
(I) $\text{NC-CH}_2\text{COOH}$	$3,4 \cdot 10^{-3}$
(II) $\text{NC-CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	$3,66 \cdot 10^{-5}$
(III) $\text{CH}_3\text{-}\underset{\text{CN}}{\text{CH}}\text{-COOH}$	$1,02 \cdot 10^{-4}$

Hãy giải thích tại sao:

a) Cả ba axit này đều mạnh hơn axit axetic ($1,34 \cdot 10^{-5}$).

b) Axit (II) yếu hơn axit (I).

c) Axit (III) mạnh hơn (II) nhưng yếu hơn (I).

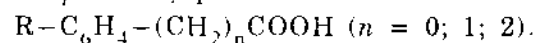
1.15. Giải thích tại sao p -nitroanilin có tính bazơ yếu hơn anilin ($\text{p}K_{\text{a}}$ là 1,02 và 4,58 tương ứng).

1.16. Tại sao N, N-dimetylanilin lại có lực bazơ nhỏ hơn lực bazơ của 2,4,6-trinitro-N,N-dimetylanilin ($\text{p}K_{\text{a}} = 5,06$ và 9,3 tương ứng) mặc dù amin sau lại chứa các nhóm hút electron mạnh ở trong nhân.

1.17. a) Chứng minh $\sigma_{\text{p-NO}_2} > 0$; $\sigma_{\text{p-CH}_3} < 0$.

b) Giải thích ρ của sự phân li các phenol lớn hơn của các axit thơm.

1.18. So sánh ρ của sự phân li các axit sau:



1.19. Cho dãy nhóm thế X: Cl, OCH_3 , O^- , NO_2 , $\text{N(CH}_3\text{)}_2$, CH_3 và các giá trị σ_{p} :

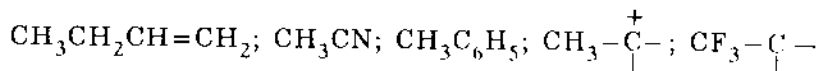
-0,17; -0,27; -0,7; 0,23; 0,78; 0,82. Hãy sắp xếp các giá trị σ_p ứng với từng nhóm thế. Giải thích.

1.20. Giải thích ý nghĩa của các hệ số và các thành phần trong các phương trình tương quan sau:

a) $\lg k = -1,23 + 2,3 \sigma^* - 6,2E^s$

b) $\lg k = 6,3 + 0,1 \sigma^* - 8,5E^s$

1.21. Hiệu ứng siêu liên hợp thể hiện như thế nào trong các phân tử và ion sau đây:



1.22. Hãy giải thích vì sao:

a) CO_2 không có momen lưỡng cực mà SO_2 lại có ($\mu = 1,60\text{D}$)

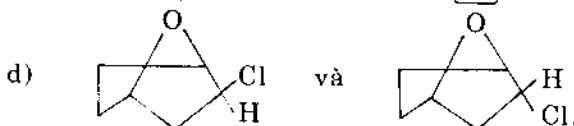
b) Momen lưỡng cực của NH_3 lớn hơn NF_3 (1,46D và 0,24D).

1.23. Hãy cho biết những chất nào trong từng đôi một dưới đây có momen lưỡng cực lớn hơn:

a) *m*- và *p*-clonitrobenzen;

b) 3,5- và 3,6-dimetylnitrobenzen;

c) $\text{NC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$ và $\text{CH}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COCH}_3$;

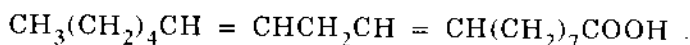


1.24. Trong các cặp chất sau đây, chất nào có nhiệt hidro hóa lớn hơn:

a) pentadien-1,4 và pentadien-1,3;

b) *cis*- và *trans*-4,4-dimethylpenten-2.

1.25. Axit linoleic có công thức cấu tạo sau:



Hãy cho biết với cấu tạo trên có thể tồn tại mấy đồng phân hình học. Viết công thức của tất cả các đồng phân đó.

1.26. Hãy phân biệt các khái niệm "cấu tạo", "cấu hình" và cho biết những hợp chất dẫn ra dưới đây, trường hợp nào chỉ "cấu tạo", trường hợp nào chỉ "cấu hình".

a) Axit lactic $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$ và axit β -hidroxipropionic;

b) Axit (+)-lactic và axit (-)-lactic;

c) 3-metylcyclohexanol và 4-metylcyclohexanol;

d) *cis*-3-metylcyclohexanol và *trans*-3-metylcyclohexanol;

e) (+)-*cis*-3-metylcyclohexanol và (-)-*cis*-3-metylcyclohexanol;

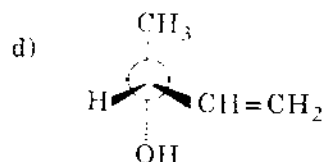
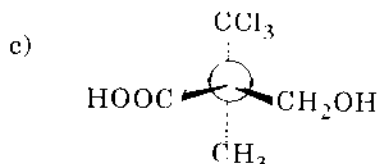
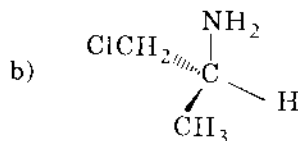
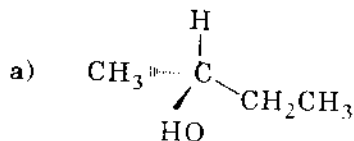
g) 1-clopropen, 2-clopropen và 3-clopropen;

h) *cis*-1-clopropen và *trans*-1-clopropen.

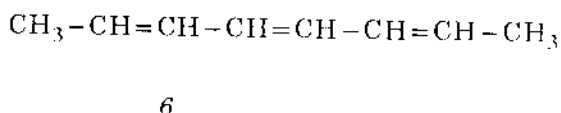
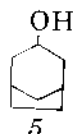
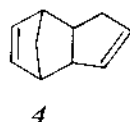
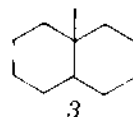
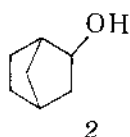
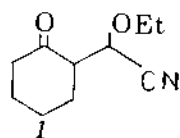
1.36. Hãy viết các công thức cấu trúc của các hợp chất không trùng vật – ảnh đơn giản nhất

- a) ankan; e) andehit ;
 b) anken; f) xeton ;
 c) ankin; g) axit cacboxylic ;
 d) ancol; h) amin .

1.37. Gọi tên theo *R* và *S* các hợp chất sau:

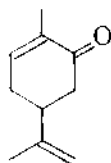


1.38. Hãy cho biết mỗi cấu trúc dẫn ra dưới đây có bao nhiêu đồng phân hình học:



1.39. Tính giá trị ΔG° của phản ứng clo hóa metan.

1.40. Dưới đây dẫn ra cấu trúc của một trong những đối quang của cacvon. Hãy chỉ ra nguyên tử C bất đối và xác định cấu hình của nó.



1.41. Khi đưa một trong hai đối quang của butanol-2 lên phân cực kế, người ta quan sát thấy góc quay $4,05^\circ$ ngược chiều kim đồng hồ. Dung dịch chất đối quang được chuẩn bị bằng cách pha loãng 6g (–)-butanol-2 đến 40 ml, chiều dài của ống đo trên phân cực kế là 200 mm. Hãy xác định độ quay cực riêng của đối quang này.

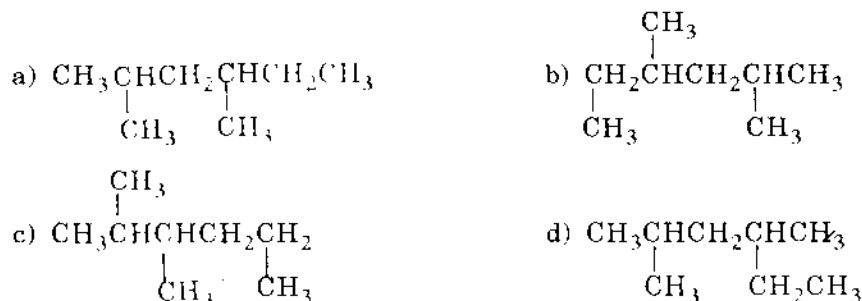
2. ANKAN

2.1. Viết công thức cấu tạo của $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; cho biết bậc của C, bậc của H, số H liên kết với C bậc 1,2,3,4.

2.2. Viết công thức của các nhóm và các chất sau đây:

- | | |
|------------------------|------------------------------|
| a) isobutyl; | f) 3-clo-2-methylhexan; |
| b) sec-butyl; | g) 2,3,4-trimethylpentan |
| c) tert-butyl; | h) 1,4-đibrom-2-methylbutan; |
| d) isopentyl(isoamyl); | i) 2,2-dimethylpentan |
| e) tert-pentyl; | k) 4-isopropylheptan. |

2.3. Trong bốn công thức sau, công thức nào là đồng phân của chất a, công thức nào là chính chất a:



2.4. a) Điều kiện cần thiết để một hợp chất biểu diễn được đồng phân cấu dạng?

b) Hãy xác định xem những hợp chất nào dưới đây có cấu dạng:

1. CH_3Cl ;
2. H_2O_2 ;
3. NH_2OH ;
4. $\text{CH}_2=\text{CH}_2$.

c) Vẽ ba cấu dạng của mỗi một hợp chất ấy.

2.5. Dựa vào năng lượng liên kết trung bình sau đây (kcal/mol) ở 25°C , hãy tính ΔH_{C}^0 (entanpi đốt cháy) của propan: $\text{O}=\text{O}$, 119; $\text{C}-\text{C}$, 83; $\text{C}-\text{H}$, 99; $\text{O}-\text{H}$, 111; $\text{C}=\text{O}$ từ CO_2 =192.

2.6. a) Hãy tính ΔH của phản ứng $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_3$. Năng lượng liên kết trung bình của $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}-\text{H}$ và $\text{H}-\text{H}$ tương ứng là: 83; 146; 99 và 104 kcal/mol.

b) ΔS là dương, âm hoặc bằng không?

2.7. Hãy cho biết phương pháp điều chế propan từ:

- a) anken;
- b) ankyl clorua.

2.8. Viết công thức cấu trúc của tất cả các anken có thể bị hidro hóa thành 2-methylpentan.

2.9. Khả năng phản ứng tương đối của các hidro bậc 1, 2, 3 đối với phản ứng clo hóa là 1 : 3, 8 : 5 tương ứng.

- Tính lượng tương đối của monoclobutan nhận được khi clo hóa *n*-butan.
- Tính phần trăm của các sản phẩm khác nhau.
- Tính phần trăm các sản phẩm monoclo hóa nhận được khi clo hóa 2-metylbutan.

2.10. Từ các chất vô cơ hãy điều chế :

- Metan.
- Isobutan.
- Xiclopropan.

2.11. Hãy gọi tên các hợp chất sau theo IUPAC và theo dẫn xuất của metan :

- $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
- $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
- $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
- $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{C}$
- $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CHCH}_3$
- $$\begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-\text{CH}(\text{CH}_2)_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$$

2.12. Viết công thức khai triển của các hợp chất sau :

- 4-(1,1-dimetyletyl)-heptan.
- 6-brom-5-clo-4-isopropyl-4-metyloctan.
- 1,7-diclo-4-(2-cloetyl)-heptan.

2.13. Hoàn chỉnh và cân bằng các phương trình phản ứng sau :

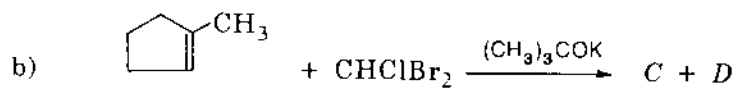
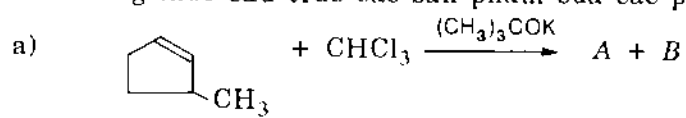
- Hexan + oxi $\xrightarrow{t^\circ}$
- 2-brompropan + 2Na
- Metan + axit nitric $\xrightarrow{500^\circ\text{C}}$
- Etyl magie iodua + nước
- Neopentyl clorua + hidro $\xrightarrow{\text{Pt}}$

2.14. Điều chế cacbon tetraclobua bằng cách cho 10 l khí CH_4 (đktc) tác dụng với một lượng dư clo. Ta sẽ thu được bao nhiêu gam CCl_4 nếu hiệu suất của phản ứng là 90%.

2.15. Người ta chuyển hóa 100 g CH_4 thành CH_3Cl với hiệu suất 40%. Số metyl clorua này cho tác dụng với natri để thu etan (hiệu suất phản ứng 50%). Brom hóa etan thu được 60% brometan. Hỏi lượng brometan thu được là bao nhiêu?

- 2.16. Tìm ba phương pháp điều chế isopentan từ metylisopropylxeton.
- 2.17. Từ isoamyl clorua hãy viết sơ đồ điều chế 2,3,4,5-tetrametylhexan.
- 2.18. Từ propan hãy điều chế 2,3,4,5-tetrametylhexan.
- 2.19. Từ propilen hãy điều chế spiropentan
- 2.20. Từ axetilen và butadien-1,3 hãy điều chế xiclohexan.
- 2.21. Từ axit axetic hãy điều chế etan.
- 2.22. Từ xiclopropan hãy điều chế 2,3-dimetylbutan.
- 2.23. Viết công thức các hợp chất sau:
- a) 2,6-dimetyl spiro [4,5] decan;
 - b) 1,4-dimetyl spiro [2,2] pentan;
 - c) Spiro [4,4] nonan;
 - d) Spiro [3,4] octen-1;
 - e) Bixiclo [3,2,1] octan;
 - f) 2,3-dimetyl-9-isopropyl-bixiclo [5,3,0] decan.
- 2.24. Từ hợp chất có 3 C viết phương trình phản ứng tổng hợp bixiclo[4,1,0]-heptan.
- 2.25. Hãy trình bày tối thiểu ba phương pháp điều chế *n*-butan trong phòng thí nghiệm.
- 2.26. Có bao nhiêu dẫn xuất thế một lần khi nitro hóa và clo hóa:
- a) butan;
 - b) 2-metylbutan.
- 2.27. Viết phương trình phản ứng giữa dietylmagie với metanol dư.
- 2.28. Hãy giải thích vì sao tetranitrometan là một chất nổ còn nitrometan thì không phải.
- 2.29. Tổng hợp *n*-butylbenzen từ một trong ba hợp chất thơm: benzen, brombenzen, benzandehit và một vài hợp chất mạch không vòng khác.
- 2.30. Từ phenylaxetandehit, axit malonic và axit axetic hãy điều chế *cis*-decalin.
- 2.31. Hãy viết công thức cấu trúc và gọi tên theo IUPAC các đồng phân hình học của:
- a) 2-clonocamphan (nobonan);
 - b) 2-metyl-7-clonocamphan.
- 2.32. a) Hoàn chỉnh các phương trình phản ứng sau:
1. $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{CH}_2\text{N}_2 \longrightarrow$
 2. $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{CH}_2\text{I}_2 \xrightarrow{\text{Cu-Zn}}$
- b) Trong mỗi phản ứng chất nào là chất trung gian hoạt động?
 - c) Gọi tên loại phản ứng.

2.33. Viết công thức cấu trúc các sản phẩm của các phản ứng sau:



3. ANKEN

3.1. Hãy viết công thức cấu trúc của các hợp chất sau:

- a) 3-metylenxiclopenten;
- b) Bixiclo [2,2,1] heptadien-2,5;
- c) 2-etenylbixiclo [4,4,0] decatrien-1,5,8;
- d) 1-metylciclohexen;
- e) 3-*n*-propylpentadien-1,4;
- f) 4,4,5-triclopenten-1.

3.2. a) Viết công thức của hidrocarbon etilenic có số C ít nhất nhưng tồn tại đồng thời đồng phân hình học và đồng phân quang học.

b) Hãy biểu diễn bằng công thức Fiso và gọi tên các đồng phân trên.

3.3. Viết công thức cấu trúc của:

- a) (*E*)(*S*)-5 brom-2,7-dimetylnonen-4;
- b) (*R*)-3-clobuten-1;
- c) (*E*)(*S*)-6-flu-3,7-dimetylocten-3.

3.4. Viết công thức cấu trúc và gọi tên theo IUPAC các đồng phân của C_5H_{10} .

3.5. Hãy suy ra công thức của các sản phẩm hidrobo hóa-brom hóa:

- a) (*Z*)- và (*E*)-2,3-didơteributen-2;
- b) 1,2-didơterixiclohexen.

3.6. Hoàn chỉnh và cân bằng các phương trình phản ứng sau:

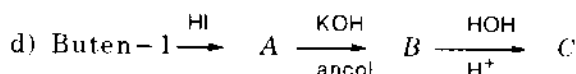
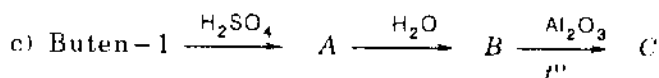
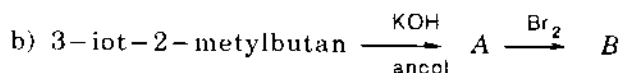
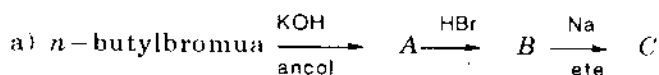
- a) Propen + HBr
- b) Isoamilen + HBr
- c) Buten-1 + HOCl
- d) Etilen + H_2SO_4
- e) Xiclobuten + ozon
- f) Propen + HI + peoxit
- g) 2-metyl-2-clopenten + dd CH_3ONa nóng
- h) Xiclohexanol + Al_2O_3 ở $350^\circ C$

3.7. Cho biết phương pháp thích hợp để thực hiện các chuyển hóa sau:

- a) Propen $\longrightarrow$ 2-iotpropan
- b) Buten-2 $\longrightarrow$ CH_3COOK
- c) Propen $\longrightarrow$ 1-brompropan
- d) 2-clobutan $\longrightarrow$ 2,3-dihidroxitbutan

- e) 1-brombutan $\longrightarrow$ 2-brombutan
 f) 2-hidroxiopropan $\longrightarrow$ 2,3-dimetylbutan
 g) Bromxiclohexan $\longrightarrow$ 1,2-dibromxiclohexan

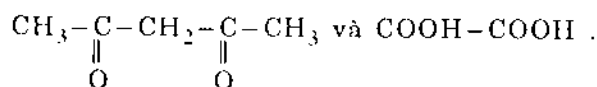
3.8. Hoàn chỉnh các sơ đồ phản ứng sau:



3.9. Cho biết sản phẩm cộng hợp chọn lọc một phân tử brom vào các hợp chất sau và giải thích sự cộng hợp chọn lọc đó:

- a) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CHBr}$;
 b) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$;
 c) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}=\text{CH}_2$.

3.10. Khi oxi hóa mạnh hidrocarbon C_7H_{10} , người ta thu được các sản phẩm sau:

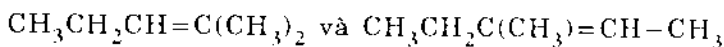


Hãy cho biết công thức cấu tạo của hidrocarbon đó.

3.11. Hidrocarbon C_6H_{12} làm mất màu dung dịch brom, tan trong H_2SO_4 , khi hidro hóa chuyển thành n -hexan, khi oxi hóa bằng KMnO_4 dư sẽ tạo thành hỗn hợp hai axit kiểu RCOOH . Cho biết công thức cấu tạo của hidrocarbon ấy.

3.12. Hidrocarbon $\text{C}_{11}\text{H}_{20}$ khi hidro hóa xúc tác, hấp thụ 2 mol hidro, khi oxi hóa cho các sản phẩm sau: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$; $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COCH}_3$ và $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$. Hãy cho biết công thức cấu tạo của nó.

3.13. Bằng phương pháp nào có thể phân biệt hai đồng phân sau:



3.14. Bằng cách nào có thể tinh chế mỗi một hidrocarbon sau:

- a) n -hexan có lẫn hexen-3;
 b) n -hexan có lẫn hexanol-1;
 c) Hexen-3 có lẫn n -hexan.

3.15. Hãy phân biệt các đồng phân sau đây của C_5H_{10} : penten-2; 1,2-dimetylcyclopropan và xiclopentan.

3.16. Isobutilen ngưng tụ với etilen và hidro clorua trong điều kiện phân cực

tạo thành 1-clo-3,3-dimetylbutan. Hãy đề nghị cơ chế của phản ứng này cho phù hợp với đặc tính của tác nhân, điều kiện phản ứng và sản phẩm tạo thành.

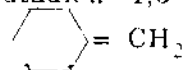
3.17. Viết công thức cấu tạo của các hợp chất sau đây:

- Triflocloetilen;
- Dineopentyletilen không đối xứng;
- Hexadien-1,4;
- 1,1-di-(1-xiclohexenyl)-eten;
- Trivinylanlen;
- 7-clobixiclo [2,2,1] heptadien-2,5.

3.18. Cho biết sản phẩm tách của các phản ứng sau:

- 2-clo-3-metylbutan + NaNH_2
- $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCl} + \text{R}_3\text{N}$:
- 1,2-dibromxiclohexan + Zn
- $\text{BrCH}_2\text{COBr} + \text{Mg}$
- 1,4-dihidroxiutan + $\text{BF}_3 \xrightarrow{t^\circ}$
- 2-metyl-2-brompropan + CH_3COO^-
- 3-brom-5-metylhexan + KOH

3.19. Cho biết sản phẩm của các phản ứng ozon phân sau đây:

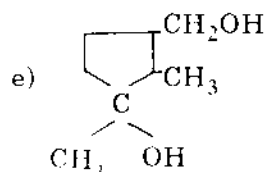
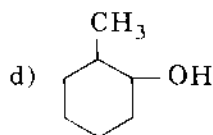
- Butadien-1,3
-  = CH_2
- 1,2-dimetylxiclohexen

3.20. Cân bằng các phương trình phản ứng sau:

- Etilen + $\text{KMnO}_4 \xrightarrow{t^\circ}$
- 2,3,3-trimetylpentadien-1,4 + $\text{KMnO}_4 \xrightarrow{t^\circ}$
- 1-metylxiclohexen-1 + $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$
- 3-anlylxiclohexen-1 + $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$

3.21. Cho biết những sản phẩm nào sẽ được tạo thành khi dehidrat hóa xúc tác (bằng axit) những ancol sau đây:

- $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$
- $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$



3.22. Hãy xác định công thức cấu trúc của hidrocarbon $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, biết rằng nó

không chứa một nhóm ankyl nào, có khả năng hấp thụ 1 mol hidro, còn khi ozon phân nó chuyển thành dixeton đối xứng có thành phần $C_{10}H_{16}O_2$.

3.23. Hãy cho biết công thức cấu tạo của hợp chất $C_7H_{14}Br_2$ biết rằng nó được chuyển thành C_7H_{14} khi cho tác dụng với Zn và tiến hành ozon hóa C_7H_{14} rồi thủy phân thì nhận được propanal và isobutanal.

3.24. Từ các hợp chất hữu cơ có số cacbon ≤ 5 và các hợp chất vô cơ cần thiết khác hãy tổng hợp 5-butynon-4.

3.25. Từ các hợp chất hữu cơ có số C ≤ 2 và các chất vô cơ cần thiết khác hãy tổng hợp:

- a) 2-metylbuten-2;
- b) 4-clo-4-metylpenten-2.

3.26. Từ canxi cacbua hãy điều chế butadien-1,3.

3.27. Từ axit xiclopropan cacboxylic hãy điều chế xiclopropan.

3.28. Sản phẩm nào được tạo thành khi cộng hợp HCl vào $CH_2 = CHNO_2$ hoặc $CH_2 = CHBr$.

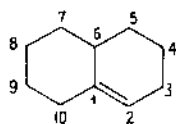
3.29. Viết phương trình phản ứng chuyển hóa butanol-1 thành 3-brombutanol-2.

3.30. Từ propen hãy điều chế:

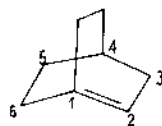
- a) 2-clopropan; d) 1,3-dibrom-2-clopropan;
- b) 1-clopropan; e) 1-brom-3-clopropanol-2
- c) 1,2,3-triclopropan;

3.31. Các anken nào là bền vững trong các hợp chất dưới đây:

a)



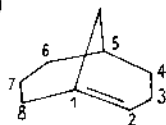
b)



c)

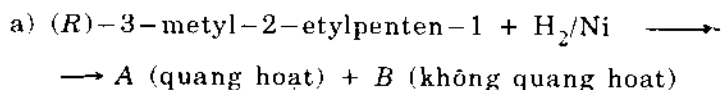


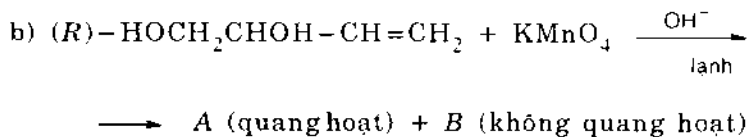
d)



3.32. Dùng công thức Fiso và công thức Niumen viết sơ đồ phản ứng và biểu diễn cấu trúc của sản phẩm, khi cho *trans*-stinben tác dụng với DCl.

3.33. Hãy cho biết cấu hình các sản phẩm của các phản ứng sau:





3.34. Một anken sau khi ozon phân sinh ra sản phẩm hữu cơ duy nhất là andehit axetic, khi cộng brom trong bình làm bằng vật liệu phân cực chỉ tạo ra sản phẩm là một đồng phân không quang hoạt. Hãy cho biết cấu trúc phân tử của anken đó và viết công thức của sản phẩm theo Fisor, Niumen và gọi tên sản phẩm.

3.35. Anken A C_6H_{12} có đồng phân hình học, tác dụng với Br_2 cho hợp chất đibrom B . B tác dụng với KOH trong ancol đun nóng cho dien C và một ankin C' . C bị oxi hóa bởi KMnO_4 đậm đặc và nóng cho axit axetic D và CO_2 E . Hãy cho biết cấu tạo của A .

4. ANKIN

4.1. Hãy viết công thức cấu tạo và gọi tên hidrocarbon có số C ít nhất (trừ axetilen) thỏa mãn điều kiện sau:

- a) Ankin không trùng vật ảnh (quang hoạt);
- b) Ankin khi phản ứng với B_2H_6 trong H_2O_2/OH^- hoặc $H_2O/Hg^{++}/H^+$ chỉ cho một sản phẩm duy nhất;
- c) Ankin cho cùng một sản phẩm khi phản ứng với $Na/etanol$ hoặc $H_2/Ni-B$;
- d) Ankin có các đồng phân lập thể không đối quang.

4.2. Từ metan và các hóa chất vô cơ cần thiết khác, viết sơ đồ phản ứng điều chế:

- a) Axetilen;
- b) Axetandehit;
- c) Butan;
- d) $CH_3CHOHCH_2OH$;
- e) Decan.

4.3. Từ axetilen, metyl iodua và các hóa chất vô cơ cần thiết khác, viết sơ đồ phản ứng điều chế:

- a) Propin;
- b) Butin-2;
- c) *Cis*-buten-2;
- d) $CH_3CH_2CBr_2CHBr_2$;
- e) Propanal;
- f) $CH_2=CH-COOH$;
- g) $CH_3-CBr_2-CH_3$.

4.4. Từ axetilen hãy điều chế 2-brombutan.

4.5. Viết các phương trình phản ứng sau:

a) Natri axetilua được điều chế từ lượng axetilen vừa đủ; cho dòng khí axetilen vào NH_3 lỏng và thêm từng mẩu nhỏ natri với tốc độ như thế nào đó để cho màu xanh da trời chỉ xuất hiện rất nhanh.

b) Thêm một đương lượng *n*-propyl iodua, rồi 1 đương lượng natri amidua và tiếp theo là một đương lượng 1-clo-3-brompropan.

4.6. Từ canxi cacbua hãy điều chế butin-1.

4.7. Từ *n*-butyl bromua hãy tổng hợp butin-2.

4.8. Từ axeton, metyl iodua và canxi cacbua hãy tổng hợp 3-metylbutin-1-ol-3.

5. AREN

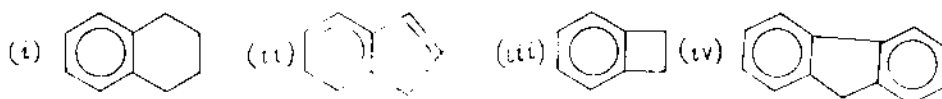
5.1. Hãy viết các công thức cấu tạo của tất cả các đồng phân của hidrocarbon thơm có công thức phân tử là C_9H_{12} và gọi tên chúng theo danh pháp thông thường và theo IUPAC.

5.2. Viết công thức cấu tạo và gọi tên các hợp chất sau:

a) TNT; c) DES (diethylstilbestrol);

b) DDT; d) PABA

5.3. a) Hãy gọi tên các hợp chất sau:



b) Trong các tên gọi này tại sao không có từ *ortho* đứng trước benzo ?

5.4. Những hidrocarbon thơm nào có thể tạo thành khi dehidro hóa đóng vòng các hợp chất sau:

a) *n*-octan;

b) 2,5-dimethylhexan;

c) 3-methylheptan.

5.5. Viết sơ đồ phản ứng điều chế các hợp chất sau:

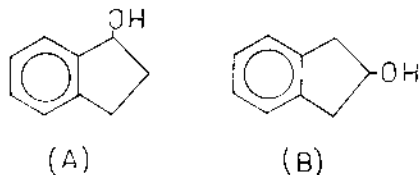
a) 1-metyl-2-sunfo-4-clobenzen từ benzen;

b) 2,6-dinitro-1-metyl-3-metoxi-4-*tert*-butylbenzen (xạ hương nhân tạo) từ ete metylic của *m*-crezol (*m*-metoxitoluen).

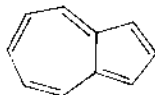
5.6. Inden C_9H_8 được tách ra từ nhựa than đá, có phản ứng với $KMnO_4$ và làm mất màu Br_2 trong CCl_4 . Tiến hành hidro hóa xúc tác trong điều kiện êm dịu sẽ nhận được indan C_9H_{10} và trong điều kiện mạnh hơn thì được C_9H_{16} . Khi oxi hóa inden sẽ thu được axit phtalic. Viết công thức cấu trúc của inden, indan và C_9H_{16} .

5.7. Từ inden hãy điều chế:

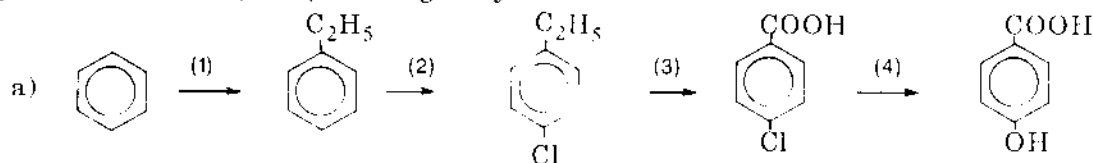
a) hai ancol đồng phân A và B:

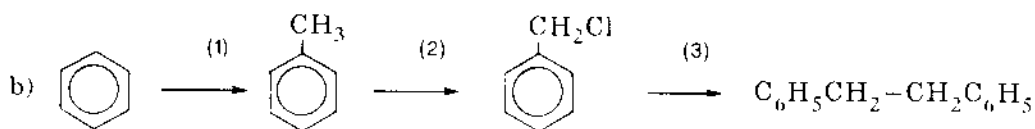


b) azulen:



5.8. Hãy cho biết phải dùng những hóa chất nào và trong những điều kiện nào người ta có thể thực hiện những chuyển hóa sau:





5.9. Cho biết các sản phẩm chính của các phản ứng sau:

- Clo hóa benzoclorua ($C_6H_5-CCl_3$) khi có mặt $FeCl_3$;
- Nitro hóa axit *p*-phenolsulfonic;
- Nitro hóa *m*-điclobenzen;
- Metyl hóa *p*-điclođiphenylmetan theo Friden-Crap;
- Sunfo hóa *p*-ximen.

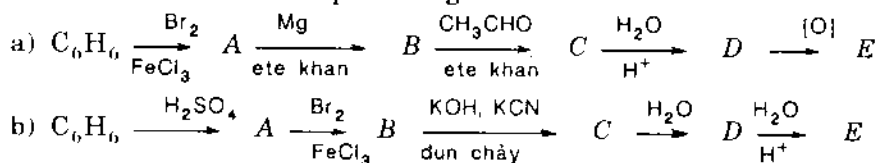
5.10. Từ benzen và các hóa chất cần thiết khác, hãy tổng hợp:

- n*-butylbenzen;
- m*-điclobenzen;
- o*-nitroanilin;
- o*-clonitrobenzen.

5.11. Từ toluen hãy điều chế:

- m*-bromtoluen;
- $p-(CH_3)_3CC_6H_4-COOH$.

5.12. Hoàn chỉnh các sơ đồ phản ứng sau:



5.13. a) Hidrocarbon thơm C_9H_8 làm mất màu nước Br_2 , cộng hợp hai mol Br_2 và khi oxi hóa tạo thành axit benzoic; với dung dịch amoniac của bạc nitrat cho kết tủa đặc trưng. Hãy viết công thức và gọi tên hidrocarbon ấy và các sản phẩm tạo thành và các sơ đồ phản ứng.

b) Một đồng phân của $C_{10}H_{10}$ cũng có phản ứng như mục a; viết công thức khai triển của đồng phân ấy ứng với điều kiện trên và sơ đồ phản ứng tương ứng.

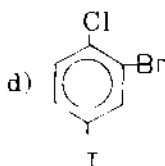
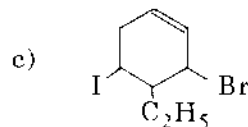
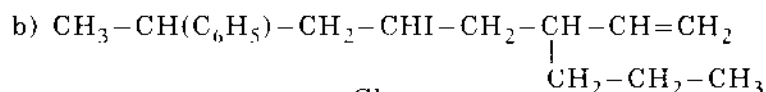
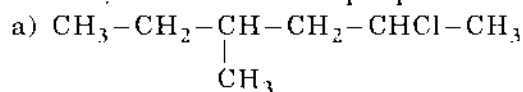
c) Hai hidrocarbon thơm có công thức phân tử $C_{10}H_{10}$ dễ dàng làm mất màu nước brom, và mỗi đồng phân đều cộng hợp 2 mol Br_2 . Khi cộng hợp 2 mol H_2 cả hai đều chuyển thành *p*-diethylbenzen. Một trong chúng tạo kết tủa với đồng (I) clorua trong amoniac. Hãy viết sơ đồ các phản ứng nói trên xác nhận cấu tạo của hidrocarbon.

5.14. Hãy cho biết các sản phẩm được hình thành khi *m*-crezol (*m*-metylphenol) phản ứng với:

- NaOH và sau đó với etyl bromua;
- axetyl clorua;
- Br_2 trong CCl_4 trong tối;
- Br_2 dư trong CCl_4 ngoài ánh sáng;
- $Na_2Cr_2O_7$ trong H_2SO_4 ;
- 2 đương lượng của *tert*-butylclorua và $AlCl_3$.

6. DẪN XUẤT HALOGEN

6.1. Gọi tên theo danh pháp IUPAC các hợp chất sau:

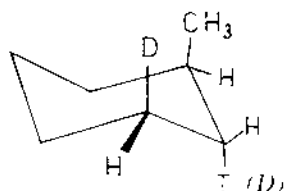


6.2. Viết công thức cấu trúc của các hợp chất sau:

- 2,3-dibrom-3-etylheptan;
- cis*-2-bromclometylxiclohexan;
- 1-brom-2-iotxiclobuten;
- trans*-9-clodecalin;
- 2-*exo*-3-*endo*-diclobixiclo [2,2,2] octan.

6.3. a) Viết các đồng phân lập thể không đối quang (đồng phân *di-a*) của 2-clo-1,3-dimetylxiclohexan và cho biết đồng phân nào không thực hiện được phản ứng tách E_2 , và các sản phẩm của phản ứng tách.

b) Hãy cho biết sản phẩm tách E_2 của hợp chất (D)



6.4. Từ các anken thích hợp hãy điều chế:

- 2-iot-2-metylpentan (A);
- 1-brom-3-metylbutan (B);
- 1-clo-1-metylxiclohexan (C).

6.5. Viết các phương trình phản ứng của isobutyl clorua với:

- Bạc hidroxit;
- Nước (khi đun sôi);
- Kali hidroxit trong etanol;
- Kali xianua rồi thủy phân;
- Amoniac (đun trong ống hàn kín);
- Natri kim loại (trong hexan);

g) Magie (trong ete khan);

h) Natri axetat;

i) Kali hidrosunfua.

6.6. Hãy thực hiện các chuyển hóa sau:

a) Từ butyl iodua thành butan, butanol-1, buten-1.

b) Từ 1,1-dibrompropan thành 2,2-dibrompropan.

c) Từ 1,3-diclopropan thành 2,2-diclopropan.

6.7. Hoàn chỉnh các phương trình phản ứng và phân loại các phản ứng; Giải thích.

a) Etyl iodua + CH_3OK dm CH_3OH

b) *tert*-butyl iodua + NaOH dm H_2O

c) Anlyl bromua + CH_3COONa dm H_2O

d) 1,2-dibrometan + Mg

e) Metyl iodua + KSCN dm $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

f) *tert*-amyl iodua + Ag_2O dm H_2O , t°

g) $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ sôi

6.8. Hãy sắp xếp các hợp chất sau đây theo thứ tự giảm khả năng phản ứng thế $\text{S}_{\text{N}}2$:

a) $\text{CH}_3-\text{CHBr}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

b) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$

c) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CBr}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

d) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$

6.9. Từ anlyl bromua và các chất cần thiết khác viết sơ đồ phản ứng điều chế những hợp chất sau:

a) 4-metylpenten-1;

b) 1,2,3-tribrompropan;

c) 1,3-dibrompropan;

d) 2,3-dibrompropen-1.

6.10. Viết tất cả các giai đoạn cần thiết để điều chế *p*-bromiotbenzen từ anilin.

6.11. Cho ba sản phẩm khác nhau của phản ứng clo hóa mạch nhánh của toluen tác dụng với kiềm, ta sẽ thu được những hợp chất nào?

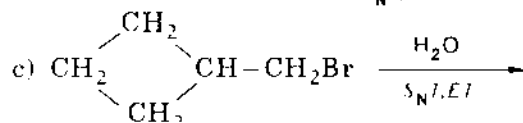
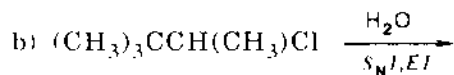
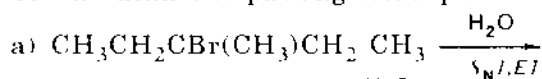
6.12. Bằng phương pháp nào có thể chuyển anizol thành 2-amino-4-bromanizol.

6.13. Hoàn chỉnh các sơ đồ phản ứng sau:

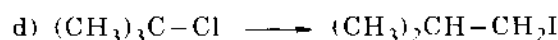
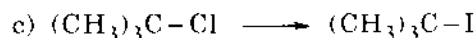
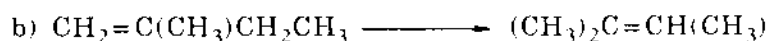
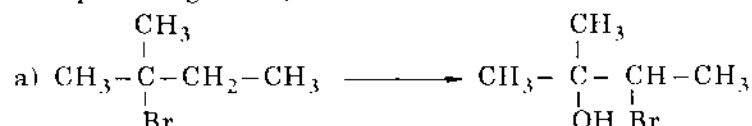
a) 3-metylbutanol-1 $\xrightarrow{\text{P} + 3\text{I}}$ X $\xrightarrow[\text{Etanol}]{\text{KOH}}$ Y $\xrightarrow{\text{Cl}_2}$ Z

b) Dimetylisobutylcacbinol $\xrightarrow{\text{HI}}$ X $\xrightarrow[\text{Etanol}]{\text{KOH}}$ Y $\xrightarrow{\text{Br}_2}$ Z

6.14. Hoàn chỉnh các phương trình phản ứng sau:

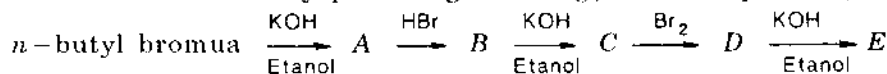


6.15. Cho biết các tác nhân, điều kiện phản ứng và cơ chế của các chuyển hóa sau (có thể qua vài giai đoạn):

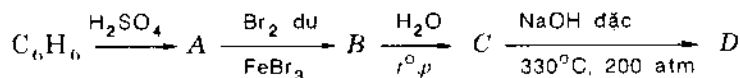


6.16. Hãy viết cơ chế, giải thích tác dụng xúc tác của ion iodua trong phản ứng tạo thành ancol *n*-butylic từ *n*-butyl clorua và NaOH.

6.17. Hoàn chỉnh dãy phản ứng sau và gọi tên sản phẩm tạo thành:



6.18. Hãy viết các công thức cấu tạo của những sản phẩm trung gian và cuối cùng trong sơ đồ phản ứng sau:



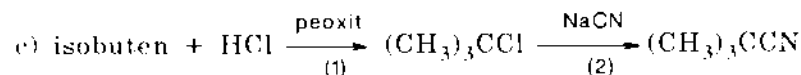
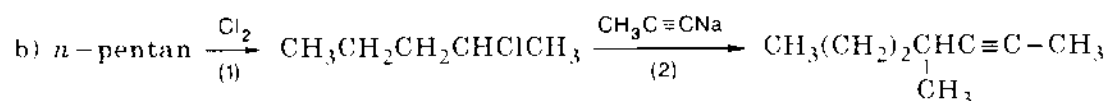
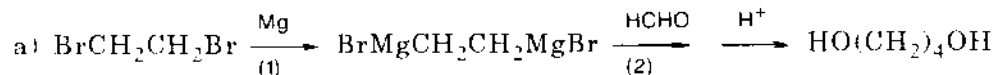
6.19. Hãy dùng *sec*-butyl bromua để minh họa cho các phản ứng sau đây:

a) Thủy phân theo $\text{S}_{\text{N}}1$

b) Tách *EI* với Ag^+

c) Phản ứng $\text{S}_{\text{N}}2$ với NaI

6.20. Hãy chỉ ra những chỗ sai trong các sơ đồ tổng hợp sau:

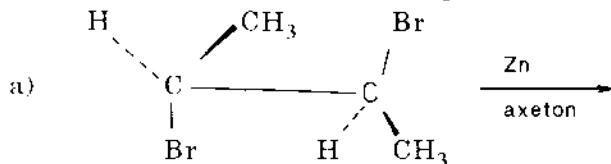


- a) (R,R) -2,3-dibrombutan;
 b) *meso*-(R,S)-2,3-dibrombutan.

6.30. Hãy cho biết sản phẩm của các phản ứng thế sau đây:

- a) (R) - $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{O}^- \longrightarrow$
 b) (S) - $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{O}^- \longrightarrow$
 c) *rac.*, *cis*-4-iodetylcyclohexan + $\text{OH}^- \longrightarrow$

6.31. Hãy cho biết cấu hình của sản phẩm sinh ra trong phản ứng tách sau đây:



- b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBrCH}_2\text{Br} \xrightarrow[\text{du}]{\text{NaNH}_2} \xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+}$
 c) (R) -*sec*-butylbromua $\xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-}$

6.32. Hoàn chỉnh các dãy phản ứng sau:

- a) $\text{CH}_3\underset{\text{CH}_3}{\underset{\text{OH}}{\text{CH}}}-\text{CH}-\text{CH}_3 \xrightarrow[400^\circ\text{C}]{\text{Al}_2\text{O}_3} (1a) \xrightarrow[-5^\circ\text{C}]{\text{KMnO}_4 \text{ loãng}} (1b)$
 b) $(\text{CH}_3)_3\text{CI} \xrightarrow[t^\circ]{\text{KOH dd}} (2a) \xrightarrow{\text{CH}_3\text{COOOH}} (2b) \xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+} (2c)$
 c) $\text{CH}_3\text{CHBrCHBrCH}_2\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{Zn}} (3a) \xrightarrow{\text{HCl}} (3b) \xrightarrow{\text{NaOH}} (3c) \xrightarrow[\text{H}^+]{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}} (3d)$
 d) $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3 \xrightarrow[t^\circ]{\text{H}_2\text{SO}_4} (4a) \xrightarrow[\text{peoxit}]{\text{HBr}} (4b) \xrightarrow{\text{Na}} (4c)$
 e) $\text{CH}_3\text{CH}_2\underset{\text{N}(\text{CH}_3)_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{chất chính}]{\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-} (5a) \xrightarrow[2) \text{H}_2\text{O}_2, \text{OH}^-]{1) \text{B}_2\text{H}_6} (5b)$
 f) $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl} \xrightarrow{\text{I}^-} (6a) \xrightarrow{\text{NBS}^{(a)}} (6b) \xrightarrow[\text{OH}^-]{\text{H}_2\text{O}} (6c)$

6.33. Với tác nhân nào sau đây khi tương tác với 2-clo-3-metylbutan sẽ cho phản ứng thế $\text{S}_{\text{N}}2$ hoặc tách $\text{E}2$:

- a) I^- ; d) CH_3NH_2 ;
 b) $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, t° ; e) NH_2^- ;
 c) CH_3S^- ;

(a) NBS : N-bromsuccinimit

7. HỢP CHẤT CƠ MAGIE

7.1. Cho biết sản phẩm phản ứng của đibromđimagieaxetilen với các hợp chất sau:

- a) Axetilen (1 mol);
- b) Axetonitrin (1 mol và 2 mol);
- c) Anlyl clorua (2 mol);
- d) Fomandehit (1 mol và 2 mol);

7.2. Viết sơ đồ phản ứng điều chế các hợp chất sau xuất phát từ propilen và các hóa chất vô cơ:

- a) Axit heptin-2-oi-1;
- b) Axit 2,5-dimetyladipic;
- c) 2-methylpentanol-2;
- d) Heptanon-4.

7.3. Từ axetilen và các hóa chất vô cơ cần thiết khác viết sơ đồ phản ứng điều chế.

- a) Axit axetilendicacboxylic;
- b) 2,5-dimethylhexin-3-diol-2,5;
- c) Dimetyletylcabinol.

7.4. Viết sơ đồ phản ứng điều chế.

- a) 3-methylheptanol-3 và 3-methylheptin-4-ol-3 từ buten-1.
- b) 2,5-dimetyl-1,6-diphenylhexin-3-diol-2,5 từ toluen và axetilen.

7.5. Cho xeton $C_5H_{10}O$ (I) tác dụng với etyl magie bromua rồi tách nước hợp chất cacbonyl tạo thành để thu được anken (II), chất này ozon hóa rồi thủy phân cho dietylketon và axetandehit. Hãy viết cấu trúc của hợp chất I và II.

7.6. Metyl ete của *p*-crezol (A) có chứa O^{18} là một hợp chất quý không may bị trộn lẫn với iotbenzen. Hãy tìm phương pháp thuận tiện nhất để tách A ra khỏi hỗn hợp. Biết rằng nhiệt độ sôi của hai chất gần bằng nhau, và lượng chất quá ít không đủ để dùng phương pháp sắc kí điều chế.

7.7. a) Xuất phát từ ancol ROH, bằng con đường tổng hợp cơ magie, hãy điều chế các ancol bậc một sau đây: RCH_2OH , RCH_2CH_2OH , $RCH_2CH_2CH_2OH$. Chú ý là không được dùng phương pháp nối mạch dần dần và chỉ được dùng ba phản ứng cơ magie khác nhau.

b) Từ các hợp chất có một nguyên tử C và ROH hãy điều chế: $RCH(CH_3)OH$, $RC(CH_3)_2OH$ và $RCH(CH_3)CH_2OH$. Đối với mỗi ancol hãy dẫn ra hai phương pháp điều chế.

c) Viết phương trình phản ứng tổng hợp 3,3,5-trimethylheptanol-1 nhờ hợp chất cơ magie, xuất phát từ etanol.

8. ANCOL VÀ PHENOL

8.1. Viết tất cả các đồng phân của pentanol và gọi tên (tên thường, tên IUPAC).

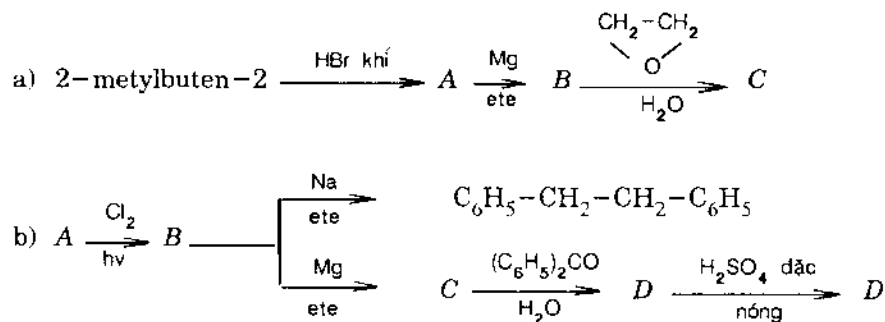
8.2. Viết sơ đồ phản ứng tổng hợp các hợp chất sau :

- Ancol isopropylic từ propan ;
- Ancol isopropylic từ etan ;
- Ancol *n*-propylic từ propan ;
- Propandiol-1,2 từ propan.

8.3. Từ các ancol có số C ≤ 3 và các hóa chất cần thiết khác, hãy tổng hợp :

- Isobutanol ;
- 2-metylbutanol-2 ;
- 2-metylbuten-2 ;
- 4-metylpenten-1 ;
- 2, 3, 4-trimetylpentan ;
- Neopentylancol.

8.4. Hoàn chỉnh các sơ đồ phản ứng sau :

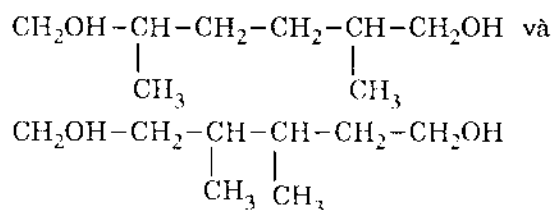


8.5. Ancol C₅H₁₁OH khi oxi hóa cho xeton, còn khi tách nước cho anken, mà anken này khi oxi hóa cho hỗn hợp xeton và axit. Hãy xác định cấu trúc của ancol đầu tiên.

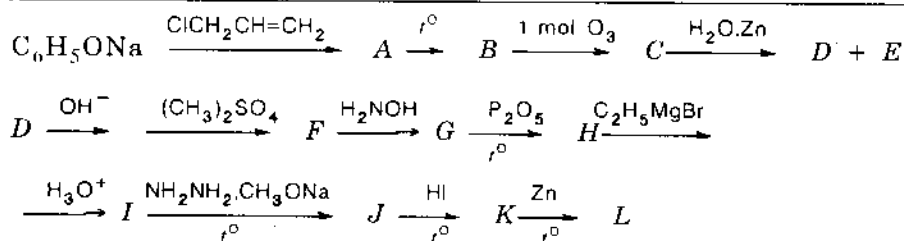
8.6. Viết sơ đồ phản ứng chuyển hoá *p*-aminophenol thành 2-brom-4-aminophenol.

8.7. Hãy tổng hợp octadien-2,6 từ xiclohexen.

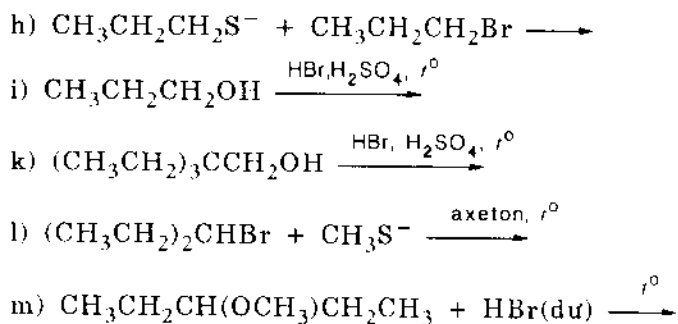
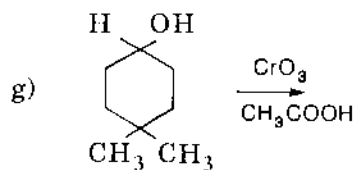
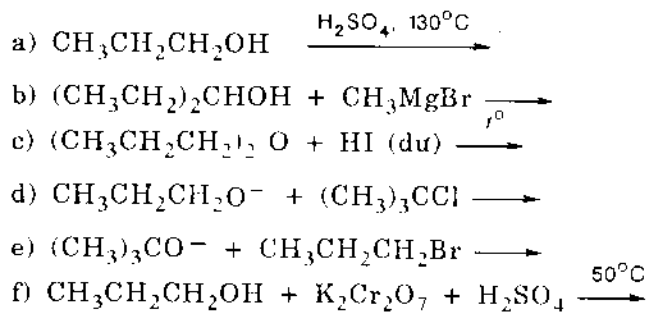
8.8. Bằng con đường thực nghiệm hãy phân biệt các đồng phân sau :



8.9. Hãy cho biết công thức cấu tạo các sản phẩm của mỗi bước phản ứng dưới đây :



8.10. Hãy cho biết sản phẩm (hoặc các sản phẩm) chính của từng phản ứng dưới đây:



8.11. Hãy cho biết con đường thực hiện các chuyển hóa sau:

- Clobenzen thành 2,4-dinitrophenol;
- Toluen thành *p*-crezol;
- Axetonitrin và rezocxinol thành 1,3-dihidroxi-4-etylbenzen;
- p*-crezol thành 4-metylciclohexanon;
- Propanal thành 2-metylpentandiol-1,3.

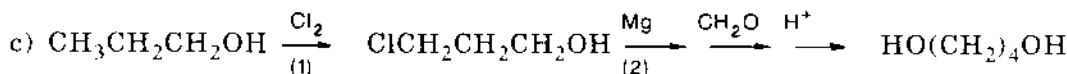
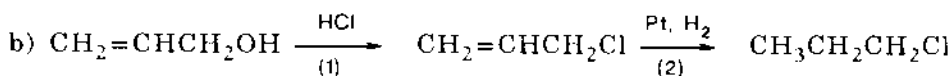
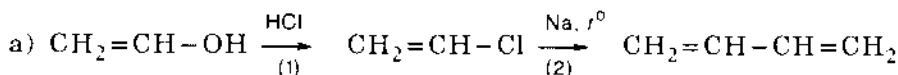
8.12. Viết công thức cấu trúc của các hợp chất sau:

- 2-metylbutandiol-2,3;
- Diisopropylcacbinol;
- 3-clo-4-brom-2,2-dimetyl-4-isopropylheptandiol-1,5.

8.13. Trong dung dịch ancol etylic và phenol có thể tồn tại những liên kết hidro

khác nhau giữa các phân tử. Hãy cho biết các liên kết hidro đó và dạng liên kết hidro nào bền vững hơn cả.

8.14. Hãy vạch ra những sai sót trong các phản ứng tổng hợp dưới đây:



8.15. Viết các phương trình đã được cân bằng cho các phản ứng sau:

- Etanol + thionyl clorua
- $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} + \text{HCl}$ đậm đặc
- $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} +$ khí HCl khan
- $\text{LiAlH}_4 +$ axeton
- Xiclopentanol + $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$

8.16. Từ etan và các hóa chất vô cơ cần thiết khác, hãy tổng hợp propanol-1 bằng bốn phương pháp.

8.17. Từ etan và các hóa chất cần thiết khác, hãy tổng hợp etandiol-1,2 (etilen glicol).

8.18. 3,4-dimetylpentanol-2 có thể điều chế bằng ba cách từ ba hợp chất cacbonyl khác nhau, trong đó có một hợp chất có khung carbon giống với ancol nói trên. Hãy viết ba phản ứng tạo thành ancol ấy và cho biết ancol có các đồng phân lập thể nào?

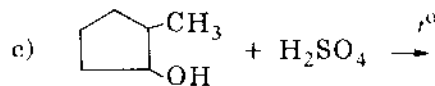
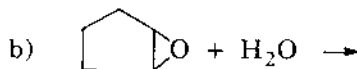
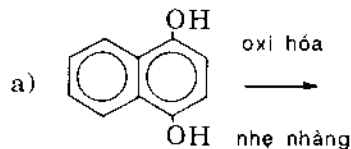
8.19. Từ etanol hãy điều chế:

- Pentaeritrit;
- 3-metylpentanol-3;
- 3-metylbutanol-1.

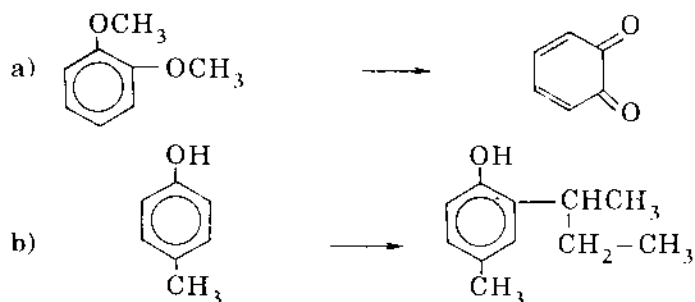
8.20. Từ propan hãy điều chế propandiol-1,2.

8.21. Hãy đề nghị phương pháp điều chế rezocxin (*m*-đihidroxibenzen) từ benzen, axit sunfuric và NaOH.

8.22. Cho biết sản phẩm của các phản ứng sau:



8.23. Hãy nêu phương án thực hiện các chuyển hóa sau:

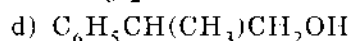
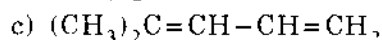
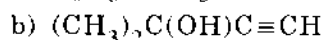
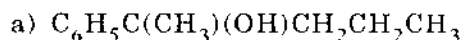


8.24. Hãy chuyển 1-metylciclohexanol thành 1-brom-2-metylciclohexan

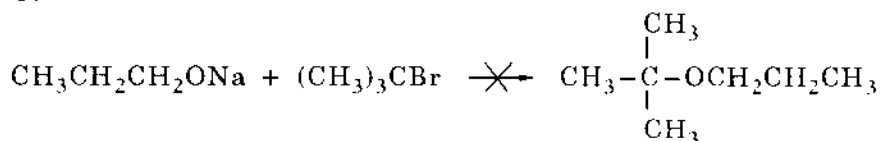
8.25. Từ xiclohexanol hãy điều chế 1-brom-2-metylciclohexan

8.26. Khi cho *trans*-2-metylciclohexanol tương tác với tosyl clorua trong KOC_2H_5 chỉ thu được 3-metylciclohexen. Tuy vậy, với *cis*-2-metylciclohexanol thì 1-metylciclohexen là sản phẩm chính. Hãy giải thích vì sao có các sản phẩm khác nhau này ?

8.27. Từ benzen, anhidrit axetic, axeton và các ankyt halogenua có số $\text{C} \leq 3$ hãy viết sơ đồ điều chế:



8.28. a) Tại sao phản ứng sau đây là không dùng được để tổng hợp *tert*-butyl propyl ete



b) Sản phẩm chính của phản ứng này là gì ?

c) Hãy đề nghị phương pháp tổng hợp *tert*-butyl propyl ete tốt hơn.

8.29. Hãy cho biết sản phẩm chính khi cho 1-metyl-1,2-epoxi-xiclopentan phản ứng với:

a) natri etylat trong etanol;

b) H_2SO_4 trong etanol.

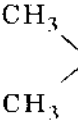
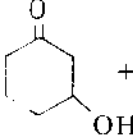
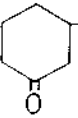
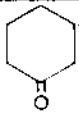
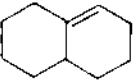
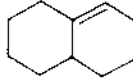
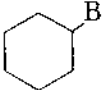
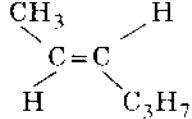
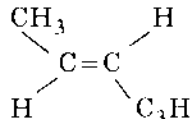
8.30. Viết sơ đồ phản ứng tổng hợp các chất sau:

a) $\text{BrCH}=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (A) từ propilen;

b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ (B) từ etilen và propilen;

c) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ (C) từ benzen và hợp chất béo bất kì.

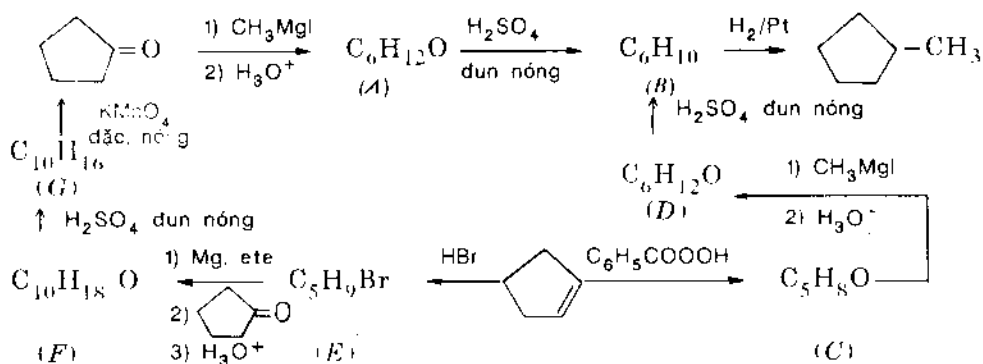
8.31. Hãy cho biết sản phẩm của các phản ứng sau (sau khi thủy phân):

- a) -MgBr + CH₂=O
- b) -MgCl + CH₃-C(=O)-C₃H₇
- c) CHMgI + C₆H₅CHO
- d)  + CH₃MgI
- e) 2C₄H₉MgCl + C₆H₅COCl
- f) C₆H₅MgBr + C₆H₅COC₆H₅
- g) 2C₆H₅MgBr + CH₃CH₂COOCH₃
- h)  + LiAlH₄
- i)  + NaBH₄
- j) CH-CHO + NaBH₄
- k)  $\xrightarrow[2) \text{NaBH}_4]{1) \text{Hg(OAc)}_2, \text{H}_2\text{O}}$
- l)  $\xrightarrow[2) \text{H}_2\text{O}_2, \text{OH}^-]{1) \text{BH}_3, \text{THF}}$
- m)  $\xrightarrow[\text{CH}_3\text{COOH}]{\text{Zn}}$
- n)  $\xrightarrow[\text{OH}^-]{\text{KMnO}_4, \text{lạnh}}$
- o)  $\xrightarrow[\text{H}_3\text{O}^+]{\text{HCOOOH}}$
- p) (CH₂=CH)₂CuLi + CH₃CH₂CH=CHCH₂Br

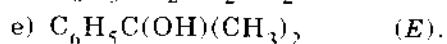
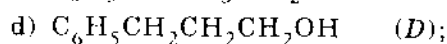
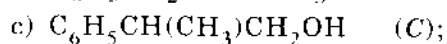
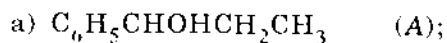
8.32. Hãy dự đoán chất nào trong các cặp sau đây có nhiệt độ sôi cao hơn và giải thích nguyên nhân:

- a) Hexanol-1 hay 3,3-dimetylbutanol-1;
 b) Hexanon-2 hay hexanol-2;
 c) Hexanol-2 hay hexandiol-1,5.

8.33. Hãy xác định cấu trúc của các hợp chất từ A đến G:



8.34. Từ hợp chất cacbonyl (hoặc etilen oxit) và tác nhân Grinha tùy ý chọn hãy điều chế:



8.35. Từ benzen và các hóa chất khác tùy ý chọn hãy điều chế các ancol của bài 8.34 (trừ phương pháp Grinha).

9. ANĐEHIT VÀ XETON

9.1. Viết các sơ đồ phản ứng tổng hợp sau:

- a) Axeton từ etanol.
- b) Etanal từ etan.
- c) Pentandial-1,5 từ xiclopentanol.
- d) Propanal từ etyl bromua.
- e) Pentanon-3 từ etanol.
- f) Butanon-2 từ axetilen.

9.2. Hãy chỉ ra những giai đoạn cần thiết để chuyển xiclohexanon thành xiclopentanon. Làm thế nào để thực hiện sự chuyển hóa ngược lại?

9.3. So sánh khả năng tiếp nhận phản ứng cộng nucleophin của nhóm cacbonyl ở những hợp chất sau: axeton, dietylaxeton, axetandehit, cloral, diisopropylaxeton.

9.4. Hãy chỉ ra phương pháp bảo vệ nhóm andehit trong hợp chất $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ khi chuyển nó thành andehitaxit $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$.

9.5. Hợp chất (A) $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ khi oxi hóa cho B; B phản ứng được với phenylhidrazin và cho phản ứng iodoform. Mặt khác A có thể bị tách nước đến hidrocaarbon C_5H_{10} (C); khi oxi hóa C sẽ được axeton. Viết công thức cấu tạo của A.

9.6. Hợp chất (A) $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ có thể tạo dioxim, cho phản ứng iodoform, phản ứng với bisunfit và cũng có khả năng chuyển thành *n*-pentan. Viết công thức cấu tạo của A.

9.7. Hidrocaarbon C_7H_{12} khi oxi hóa bằng axit cromic tạo thành axit xiclopentanacboxylic, khi tác dụng với H_2SO_4 đặc rồi thủy phân nó chuyển thành ancol $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$. Ancol này cho phản ứng iodoform. Viết công thức cấu tạo của hidrocaarbon ấy.

9.8. Hợp chất $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$ (A) phản ứng được với anhidrit axetic, tạo thành $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}(\text{OCOCH}_3)$ (B), không phản ứng với phenylhidrazin. Khi chế hóa bằng $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_4$, hợp chất A được chuyển thành $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$ (C) và C phản ứng với NH_2OH tạo thành $\text{C}_7\text{H}_{12}(=\text{N}-\text{OH})_2$, khử được dung dịch Fehling và khi chế hóa bằng NaOI phản ứng với 4mol tác nhân, tạo thành iodoform và axit adipic. Hãy giải thích ngắn gọn các hiện tượng quan sát thấy ở trên và đưa ra kết luận về cấu tạo của A.

9.9. Viết các sơ đồ phản ứng tổng hợp sau:

- a) Metyletylaxeton từ butanal;
- b) Propanal từ propen.

9.10. Khi oxi hóa một xeton người ta nhận được hỗn hợp các axit axetic, axit propionic, axit isobutyric và isovaleric. Xeton đó có cấu trúc như thế nào?

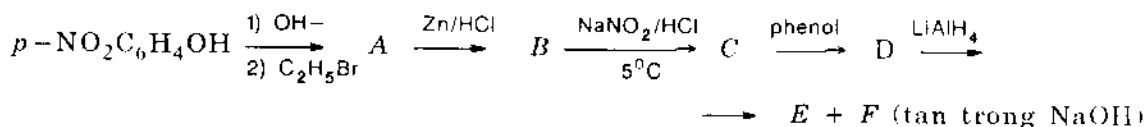
9.11. Từ benzen, ancol etylic và các chất vô cơ cần thiết khác hãy điều chế *p*-diaxetylbenzen; 2,5-dietylaxetophenon.

9.12. Từ axit axetic hãy điều chế:

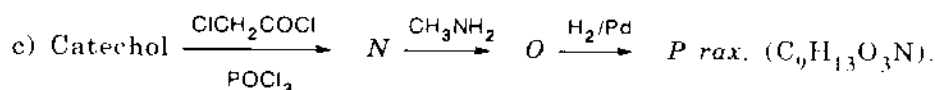
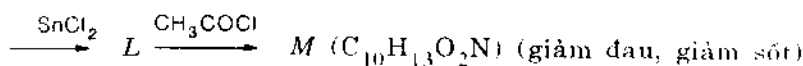
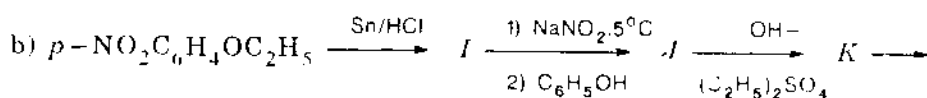
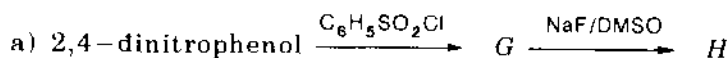
- Fomandehit;
- Pentandion-2,4 (axetyl axeton).

9.13. Từ xiclohexanol hãy điều chế xiclohexandion-1,2.

9.14. Hãy xác định các hợp chất từ A đến E trong dãy chuyển hóa sau:



9.15. Hãy xác định các chất từ G đến P trong các phản ứng sau:



N cũng phản ứng với NaOI sau đó phản ứng với H^+ cho axit 3,4-dihydroxibenzoic.

9.16. a) Viết công thức cấu trúc của B và C trong phản ứng sau:

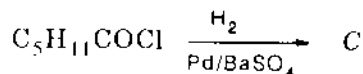
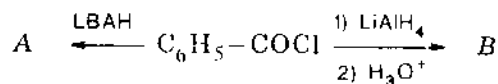


trong đó LBAH là liti tri-*tert*-butylat nhôm hidrua.

b) Giải thích tại sao có các sản phẩm khác nhau như thế?

c) Viết phương trình phản ứng điều chế LBAH.

9.17. Hãy cho biết sản phẩm của các phản ứng sau và gọi tên:

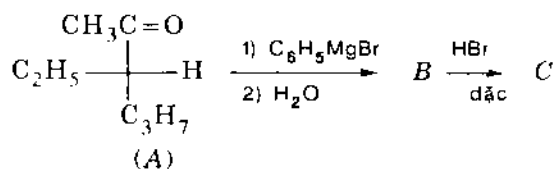


9.18. Từ các hợp chất hữu cơ cần thiết có số C ≤ 6 hãy tổng hợp:

- phenylxiclopentylxeton;
- 3-xiclopentylpropanal.

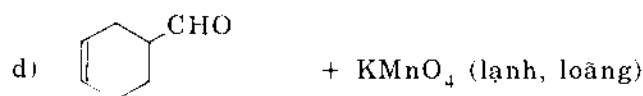
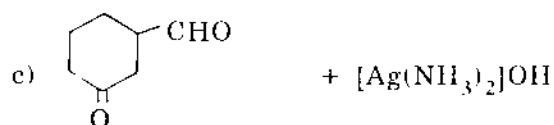
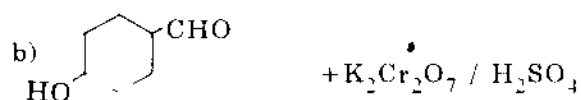
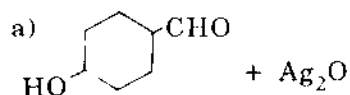
9.19. Dùng công thức Fiso và công thức Niumen biểu diễn cấu trúc của sản phẩm chính khi cho 2-bromopropanal tác dụng với HCN.

9.20. Cho sơ đồ phản ứng:

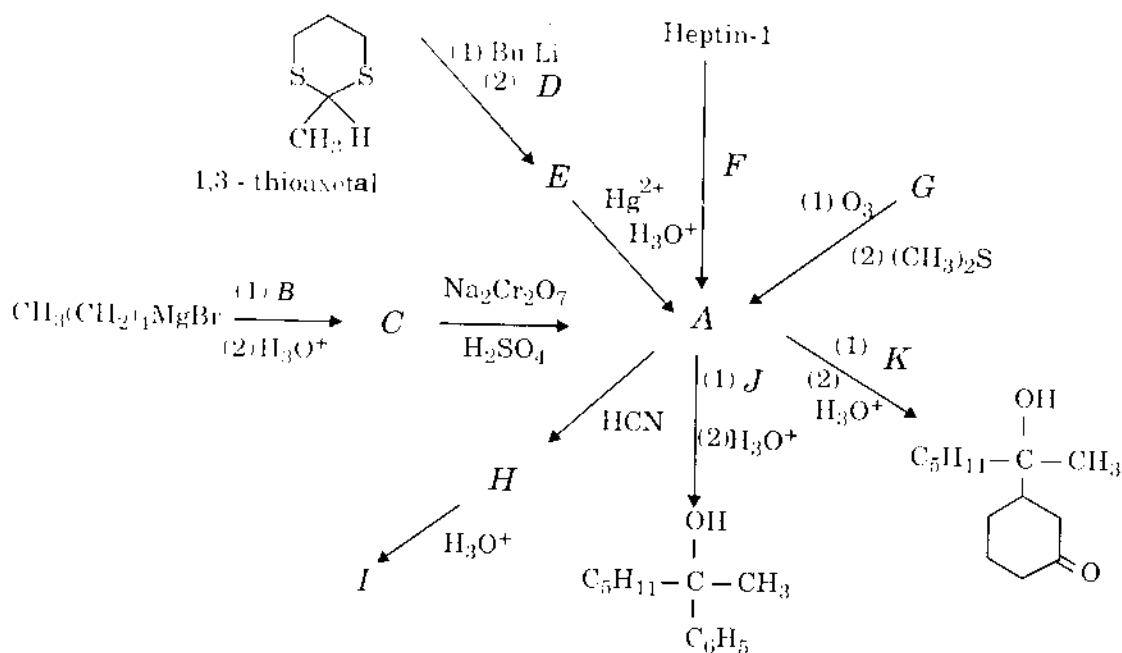


- a) Viết cơ chế phản ứng và công thức cấu tạo các sản phẩm;
 b) Gọi tên các cấu hình của B và C theo R, S.

9.21. Hãy cho biết sản phẩm chính của các phản ứng sau:



9.22. Hoàn chỉnh sơ đồ phản ứng sau và cho biết cấu trúc các hợp chất từ A đến K:



9.23. Hợp chất hữu cơ A chỉ gồm có C, H, O. Hòa tan 1,03 g A trong 50 g benzen rồi xác định nhiệt độ sôi của dung dịch thì thấy $t_s = 80,356^\circ\text{C}$, trong khi benzen nguyên chất có $t_s = 80,1^\circ\text{C}$. Đốt cháy hoàn toàn 21 mg hợp chất A thì thu được 0,0616 g CO_2 và 9,0 mg H_2O .

a) Xác định công thức phân tử của A, biết rằng hằng số nghiệm sôi trong trường hợp này là 2,61.

b) Biết rằng A có thể là: hợp chất diandehit, dixeton, diphenol, diancol và có khả năng cho phản ứng iodoform. Viết công thức các đồng phân tương ứng nói trên.

9.24. Từ ancol có $C \leq 3$ và axetilen hãy điều chế :

- a) Hexanon-3;
- b) Pentanal;
- c) 2-metylpentanon-3.

9.25. Từ xiclopentan và ancol có $C \leq 3$ hãy điều chế:

- a) Fomylxiclohexan;
- b) Pentandial-1,5;
- c) 5-oxohexanal.

10. AXIT CACBOXYLIC

10.1. Hãy viết các sơ đồ phản ứng tổng hợp các hợp chất sau:

- a) Axit propionic từ etanol;
- b) Axit valeric từ etanol;
- c) Propionyl clorua từ propan;
- d) Axit malonic từ axit axetic;
- e) Axit succinic từ canxi cacbua.

10.2. Từ etyl bromua hãy viết các phương pháp điều chế axit 2-ethylbutanoic.

10.3. Từ este malonic và dẫn xuất halogen tùy ý chọn, hãy viết sơ đồ phản ứng điều chế axit isovaleric và axit 2-methylbutanoic.

10.4. Hợp chất A có thành phần $C_4H_{10}O_4$ khi axetyl hóa bằng anhidrit axetic cho dẫn xuất có thành phần $C_{12}H_{18}O_8$. Hỏi trong hợp chất A có bao nhiêu nhóm hidroxi và cấu tạo của hợp chất như thế nào?

10.5. Từ axit succinic, viết sơ đồ phản ứng tổng hợp 2,5-dimethylhexadien-2,4.

10.6. Từ toluen và các hóa chất cần thiết khác, viết sơ đồ phản ứng tổng hợp

- a) Axit *m*-toluic;
- b) Axit *o*-brombenzoic;
- c) Axit 3,5-dinitrobenzoic;
- d) Axit 2-nitro-4-brombenzoic;
- e) Axit 4-nitro-2-brombenzoic.

10.7. Viết các phương trình phản ứng cần cho việc thực hiện các chuyển hóa dưới đây:

- a) Axit propionic thành propilenoxit;
- b) Axit axetic thành 1,1-dietoxietan;
- c) Axit propionic thành pentan;
- d) Axit hexanoic thành pentan;
- e) Axit hexanoic thành decan.

10.8. Hãy cho biết con đường thực hiện các chuyển hóa dưới đây:

- a) Propanol thành propionyl clorua;
- b) Propanol thành axit isobutyric;
- c) Axit butiric thành axit 2-butenic;
- d) Axit axetic thành axit 2-hidroxi-2-methylpropanoic;
- e) Axit axetic thành axit xitric.

10.9. Từ etanol hãy tổng hợp axit butanoic, axit 2-clobutanoic, axit 3-clobutanoic và axit 2,3-diclobutanoic.

10.10. Từ các chất đầu có số cacbon ≤ 3 , viết phương trình phản ứng điều chế:

- a) Axit xiclobutanacacboxylic;
- b) Xiclopentanon.

10.11. Hãy cho biết con đường thực hiện các chuyển hóa sau đây:

- a) Axit propionic thành propanal;
- b) Axit axetic thành propanol-2.

10.12. Từ benzen và các hóa chất cần thiết khác hãy viết sơ đồ phản ứng tổng hợp :

- a) Axit *p*-isopropylbenzoic;
- b) Axit *p*-brombenzoic;
- c) Axit *m*-brombenzoic;
- d) Axit 3-nitro-4-brombenzoic.

10.13. Axit valeric có mấy đồng phân, các đồng phân nào có thể phân biệt được với nhau và phân biệt bằng cách nào ?

10.14. Cho isobutanal tác dụng với axit malonic khi có mặt piridin rồi decarboxyl hóa nhiệt phân trong môi trường axit yếu, người ta nhận được hai hợp chất A và B. Chất A ($C_6H_{10}O_2$) khi oxi hóa cho axit oxalic, chất B là một lacton. Hãy viết các phương trình phản ứng tạo thành hai chất A và B.

10.15. Hãy viết công thức của sản phẩm phản ứng S_N của mỗi hợp chất dưới đây với natri methyl axetoaxetat.

- a) Anlyl clorua;
- b) Metyl bromaxetat;
- c) Brom axeton;
- d) Propionyl clorua;
- e) 1,2-dibrometan;
- f) Metyl α -bromsuxinat.

10.16. Hãy cho biết các sản phẩm có thể tạo thành khi thủy phân bằng axit các sản phẩm thu được ở bài 10.15.

10.17. Hãy cho biết các sản phẩm có thể tạo thành khi thủy phân bằng dung dịch kiềm đặc các sản phẩm thu được ở bài 10.15.

10.18. Khi muối natri của một hợp chất có nhóm metilen linh động được xử lí với I_2 thì xảy ra một phản ứng ghép nối hai phân tử lại với nhau. Hãy giải thích cơ chế của phản ứng này đối với:

- a) Este malonic;
- b) Este axetoaxetic;
- c) Thông qua phản ứng này este axetoaxetic có thể chuyển thành hexandion-2,5. Hãy viết các phương trình của chuỗi phản ứng này.

10.19. Hãy viết công thức cấu tạo của các sản phẩm mà số lượng được ghi ở bên của mỗi phản ứng ngưng tụ Claisen dưới đây:

- a) Etyl axetat và etyl butyrat, 4;
- b) Metyl fomiat và metyl axetat, 2;

- c) Etyl oxalat và etyl propionat, 2;
d) Etyl xiclobutanecarboxylat + bản thân chất này, 1;
e) Metyl malonat và metyl axetat, 4;
f) Dietyl adipat, 1;
g) Etyl isobutyrat và axetonitrin, 1.

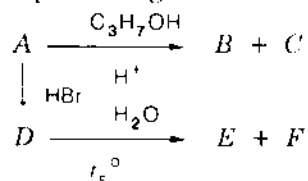
10.20. Hoàn chỉnh các phương trình phản ứng sau:

- a) Este axetoaxetic + hidrazin
b) Este axetoaxetic + LiAlH₄
c) Este axetoaxetic + CH₃NH₂ + H₂ + Pt
d) Este malonic + NH₃ + nhiệt
e) Natri este axetoaxetic + $\text{CH}_2-\underset{\text{S}}{\text{CH}_2}$
f) Este axetoaxetic + Br₂

10.21. Ở mỗi phản ứng dưới đây hãy điền thêm tác nhân vào và hãy phân loại phản ứng này (là phản ứng S_N , A_N , S_1 , A_1 hay E).

- | | | |
|-------------------|-------------------------|---|
| a) Natri butyrat | + ? $\rightarrow$ | Axit butyric + NaCl |
| b) C_2H_5I | + ? $\rightarrow$ | $CH_3COOC_2H_5$ + AgI |
| c) Axit butanoic | + ? $\rightarrow$ | $C_3H_7COOMgI$ + CH_3CH_3 |
| d) CO_2 | + ? $\xrightarrow{H^+}$ | axit hexanoic |
| e) $HO(CH_2)_4Cl$ | + ? $\rightarrow$ |  + NaCl + H_2O |
| f) $BrCH_2COOH$ | + ? $\rightarrow$ | O_2NCH_2COOH + ? |
| g) C_2H_5Br | + ? $\rightarrow$ | CH_3-CH_2-D + $LiAlD_4Br$ |
| h) CF_3COCH_3 | + ? $\rightarrow$ | HCF_3 + CH_3COONa |
| i) $CH_2=CHCN$ | + ? $\rightarrow$ | $BrCH_2-CH_2-CN$ |
| k) $(CH_3)_2CO$ | + ? $\xrightarrow{H^+}$ | $(CH_3)_3-CHOH$ + ? |

10.22. Cho sơ đồ phản ứng sau:

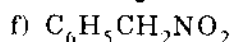
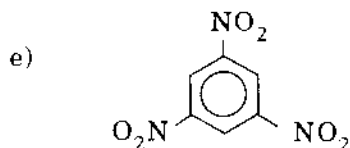
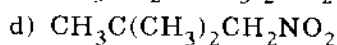
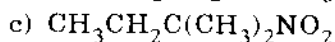
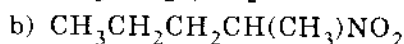
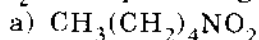


Hợp chất hữu cơ *A* chứa oxi có thành phần phần trăm cacbon và hidro tương ứng là 41,38% và 3,45%. *B* chứa 60% cacbon, 8% hidro và oxi, *E* chứa 35,82% cacbon, 4,48% hidro và oxi. Biết rằng 2,68g chất *E* phản ứng vừa đủ với 26,7 ml dung dịch NaOH 1,5M. Hãy xác định công thức cấu tạo và gọi tên tất cả các chất trong sơ đồ nếu biết thêm rằng khi đun nóng, chất *A* có thể tách nước. Viết tất cả các phương trình phản ứng.

Chất A còn có đồng phân nào khác không? Nếu có hãy gọi tên.

11. HỢP CHẤT NITRO VÀ AMIN

11.1. Gọi tên các hợp chất sau và cho biết chất nào tác dụng được với NaOH, với HNO_2 . Viết phản ứng:



11.2. Hãy viết sơ đồ phản ứng tổng hợp 2-nitrobutan từ:

a) Butanol-1;

b) 1-Nitropropan;

c) Axetilen.

11.3. Hãy sắp xếp các hợp chất sau theo thứ tự tăng dần lực bazơ của chúng: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{NH}_2$, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$, anilin, p -nitroanilin.

11.4. Tách hỗn hợp các amin bậc một, bậc hai, bậc ba bằng phương pháp hóa học.

11.5. Từ n -butanol và các hóa chất cần thiết khác, hãy viết:

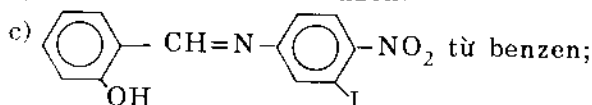
a) Ba sơ đồ phản ứng khác nhau tổng hợp n -amylamin;

b) Ba sơ đồ phản ứng khác nhau tổng hợp n -propylamin.

11.6. Viết sơ đồ phản ứng tổng hợp các hợp chất sau:

a) Metyl *sec*-butylamin từ etanol;

b) *m*-bromtoluen từ benzen.



d) 4-amino-2,5-dimetylphenol từ p -xilen.

11.7. Từ p -toluidin và các hóa chất cần thiết khác hãy tổng hợp:

a) Axit p -brombenzoic;

b) p -tolylhidrazin;

c) 3,5-dibromtoluen;

d) 4,4'-dimetyldiphenyl.

11.8. Từ o -toluidin hãy tổng hợp axit o -phtalic.

11.9. Tổng hợp p -bromphenol từ axetanilit.

11.10. Từ benzen hãy tổng hợp 2,4,5-trinitroanilin bằng hai phương pháp.

11.11. Từ toluen viết sơ đồ phản ứng tổng hợp *m*-toludin.

11.12. Từ xiclohexanol hãy điều chế 1,4-diaminobutan.

11.13. Từ axit đodecanoic hãy điều chế metyldodexylamin.

11.14. Từ benzen, metanol, axeton và propanol hãy đề nghị sơ đồ thích hợp để điều chế:

- a) 4,4'-diethylazobenzen;
- b) 2,4-dinitro-*n*-propylbenzen;
- c) *p*-nitrocumen.

11.15. Cho benzen, toluen và axetilen, hãy đề xuất sơ đồ tổng hợp các chất:

- a) *p*-nitrophenyl etyl xeton;
- b) *m*-etylanilin;
- c) 3-(4-nitrophenyl) propanol-1;
- d) Etyl *o*-metyl-*m*-nitroxinamat.

11.16. Từ benzen hoặc toluen hãy đề xuất sơ đồ điều chế các chất sau đi qua phản ứng tạo muối diazoni:

- a) *m*-floclobenzen;
- b) Axit 1,3-benzendicarboxylic;
- c) 3,3'-dinitrobiphenyl.

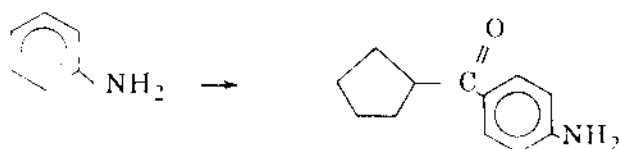
11.17. Hãy giải thích sự hình thành nhanh chóng 2,4,6-Br₃C₆H₂NH₂ (C) khi cho *p*-NH₂C₆H₄SO₃H (A) hoặc *p*-NO₂-C₆H₄COOH (D) tương tác với brom trong nước.

11.18. a) Phenyl diazoni clorua phân hủy trong nước, trong axit và trong môi trường phân cực tạo thành hai hợp chất A và B và nitơ. Thêm NaCl không ảnh hưởng đến tốc độ phân hủy (xác định theo tốc độ thoát khí N₂) nhưng lượng sản phẩm A tăng mạnh. Hãy cho biết bản chất của quá trình và viết sơ đồ tạo thành các hợp chất A và B.

b) *p*-axetylphenyldiazoni clorua trong các điều kiện như thế thì cho hai hợp chất A' và B'. Thêm NaCl trong trường hợp này cũng không ảnh hưởng đến tốc độ tạo thành N₂. Tuy vậy tốc độ phân hủy muối diazoni thay đổi so với trường hợp đầu, vậy thay đổi theo hướng nào?

c) Sự thêm NaBr rồi sau đó NaCN vào *p*-nitrophenyl diazoni clorua cho phép nhận được hai hợp chất mới C và D. Trong cả hai trường hợp tốc độ phân hủy diazoni clorua tăng với sự tăng nồng độ NaBr và NaCN, đồng thời trong trường hợp sau tăng nhanh hơn và tốc độ tỉ lệ với nồng độ của sự thêm xianua. Hãy giải thích các kết quả đó.

11.19. Làm thế nào thực hiện chuyển hóa sau với hiệu suất tốt nhất:



12. HỢP CHẤT DỊ VÒNG

12.1. Hãy điều chế các hợp chất sau đây bằng cách đun nóng hợp chất dicarbonyl-1,4 với các tác nhân vô cơ thích hợp. (Đây là phương pháp thường dùng để tạo dị vòng 5 cạnh.)

- 3,4-dimetylfuran.
- 2,5-dimetylthiophen
- 2,3-dimetylpirol

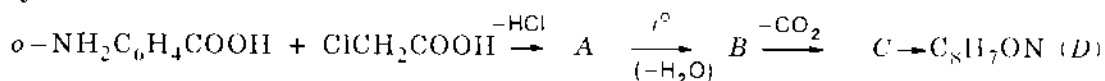
12.2. Từ axit succinic hãy điều chế pirol.

12.3. Điều chế α , α' , β , β' -tetrametylthiophen (A) từ etyl axetat và các hóa chất cần thiết khác.

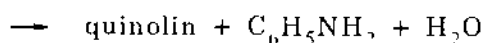
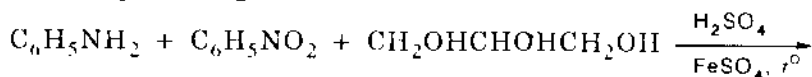
12.4. Từ piridin hoặc các đồng phân picolin hãy điều chế:

- 3-aminopiridin
- 3-xianpiridin (bằng hai phương pháp)
- 2-xianpiridin.

12.5. Hãy cho biết công thức cấu trúc của các hợp chất từ A đến C trong dãy chuyển hóa sau:



12.6. a) Hãy cho biết các bước phản ứng trong tổng hợp quinolin theo Skraup ở phương trình phản ứng sau:



b) Tại sao không dùng $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$ thay cho glixerin?

12.7. Hãy cho biết sản phẩm phản ứng của piridin với :

- HCl; b) $\text{B}(\text{CH}_3)_3$; c) CH_3I và d) *tert*-butyl clorua

12.8. Pirol được khử bằng Zn và CH_3COOH thành pirolin $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}$.

a) Hãy viết hai công thức cấu trúc của pirolin.

b) Chọn đồng phân đúng thỏa mãn điều kiện sau: khi ozon phân sẽ được $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$, chất này được tổng hợp từ 2 mol axit monocloaxetic và amoniac.

12.9. a) Piridin có bị ankyl hóa hoặc axyl hóa theo Friden-Crap không ?

b) Từ piridin hãy điều chế 2-*n*-butylpiridin và 2-*n*-butylpiperidin.

12.10. Từ 2-metylpiridin và hợp chất béo bất kì hãy điều chế :

- 2-axetylpiridin (A)
- 2-vinylpiridin (B)
- 2-fomylpiridin (C)
- 2-xiclopropylpiridin (D)

e) 2-Py $C(CH_3)=CHCH_3$ (E)

Không cần lập lại các tổng hợp đã có.

12.11. Từ piridin và các hợp chất béo bất kì hãy điều chế :

a) 2-piridon

b) 2-clopiridin

c) 2-Py $CH_2CH_2NH_2$

12.12. Từ fufural hãy điều chế:

a) Etyl-5-brom-2-furoat;

b) 1,2,5-tribrompentan;

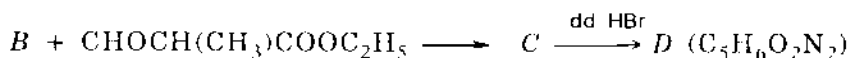
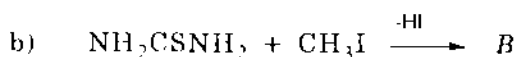
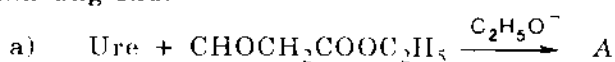
12.13. Từ quinolin và các hợp chất béo cần thiết hãy điều chế

a) 8-hidroxiquinolin bằng hai phương pháp;

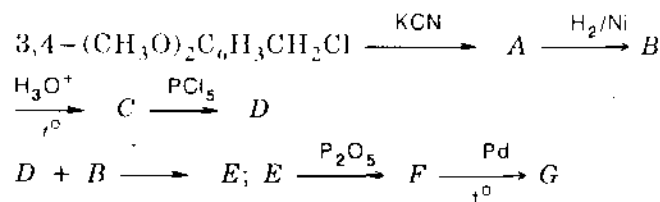
b) 2-aminoquinolin.

12.14. Hãy tổng hợp 2-metoxifuran từ metyl- α -furoat và các tác nhân cần thiết khác.

12.15. Viết công thức cấu trúc và gọi tên các hợp chất từ A đến D trong các phản ứng sau:



12.16. a) Hãy đề nghị công thức cấu trúc của các chất từ A đến G trong dãy tổng hợp papaverin, $C_{20}H_{21}O_4N$ (G)



b) Trong papaverin có dị vòng nào ?

13. HỢP CHẤT TẠP CHỨC

13.1. Hãy cho biết các bước chuyển hóa vanilin thành *rac*-3,4-dihydroxyphenylalanin.

13.2. Hãy điều chế:

a) Methionin từ acrolein;

b) Axit glutamic qua bước tổng hợp este của axit phthalimit malonic.

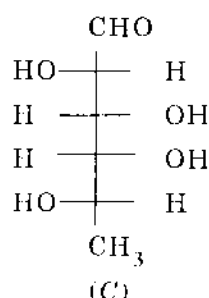
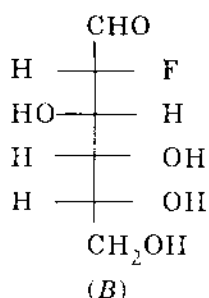
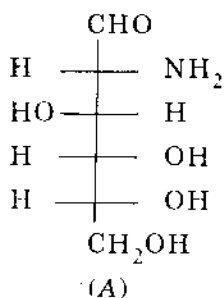
13.3. Viết công thức cấu trúc của hai lacton vòng 6 cạnh với cùng một kích thước vòng, được hình thành từ axit glucaric (axit andaric của glucozơ)

13.4. Mỗi lacton ở bài trên được khử thành axit andonic, lacton của axit này khi tương tác với Na/Hg và CO₂ sẽ cho andohexozơ. Hãy cho biết cấu trúc và chỉ rõ phá hệ của mỗi andohexozơ.

13.5. a) *L*-andozơ nào sẽ cho cùng một axit andaric như là *D*-manozơ?

b) Axit andaric của *D*- và *L*-mannozơ có quan hệ với nhau như thế nào?

13.6. Gọi tên các glucit A, B và C trong cấu trúc sau:



13.7. a) Vẽ cấu trúc mạch hở của ba đồng phân 2-xetohexozơ của *D*-fructozơ

b) Đồng phân nào không cho *meso* anditol khi khử?

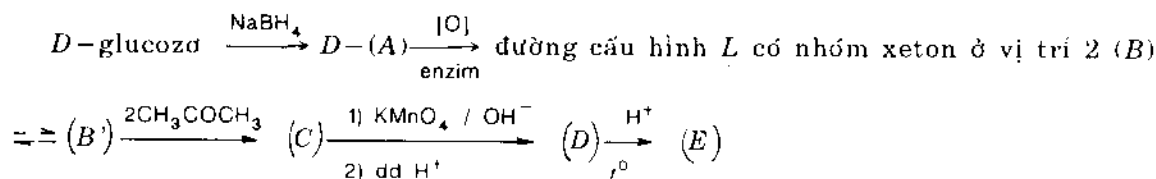
c) Đồng phân nào có cùng ozazon như *D*-galactozơ?

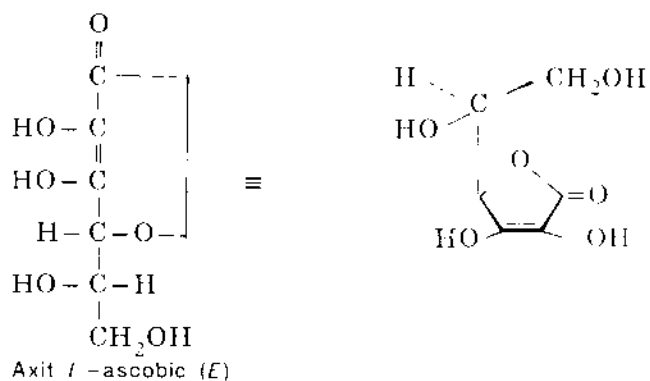
13.8. Các *D*-andohexozơ nào khi oxi hóa bằng HNO₃ sẽ cho axit *meso*-andaric.

13.9. Axit *L*-ascobic (vitamin C) là endiol có cấu trúc *E* như hình vẽ.

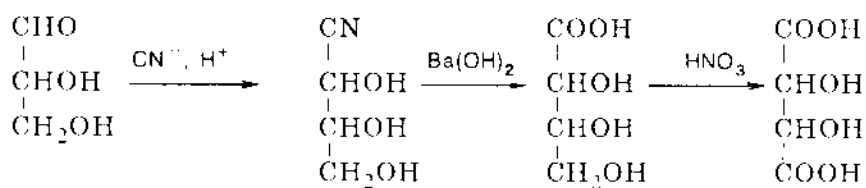
a) Hãy giải thích tính axit của axit *L*-ascobic ($pK_a = 4,21$) và cho biết nguyên tử H nào có tính axit.

b) Hãy cho biết công thức từ (A) đến (D) trong dãy tổng hợp axit *L*-ascobic:





13.10. Người ta thực hiện dãy chuyển hóa sau:



Hãy cho biết cấu hình của sản phẩm tạo thành nếu đi từ chất đầu là *D*-glixerandehit.

14. BÀI TẬP LIÊN QUAN ĐẾN NHIỀU CHƯƠNG

14.1. Hãy đề nghị một quy trình hóa học thích hợp để phân tách các hợp chất của mỗi hỗn hợp sau:

- a) Butyl axetoacetat, hexanamit, tributylamin, axit octanoic;
- b) Octanol, 1-nitrobutan, octanon-2, butyl hidro malonat.

14.2. Hãy đề nghị một phương pháp để phân tách các hỗn hợp dưới đây:

- a) Hexan, metanol, axit hexanoic, heptanal;
- b) Hexanon-2, hexanon-3, axit fomic, axit trietylaxetic.

14.3. Trình bày phương pháp tách hỗn hợp phenol, anilin, axit axetic và nitrobenzen.

14.4. Hãy vẽ sơ đồ tách và thu hồi với hiệu suất hầu như toàn lượng hỗn hợp các chất không tan trong nước: benzandehit, *N,N*-dimetylanilin, clobenzen, *p*-crezol và axit benzoic.

14.5. Hãy hoàn thiện và cân bằng các phương trình phản ứng sau:

- a) $(\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{CH}_3\text{CHBrCOOC}_2\text{H}_5 + \text{Zn}$
- b) Pentaerithritol + $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$
- c) Xiclohexadien-1,3 + HCOOOH
- d) $\text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{HCHO} + \text{OH}^-$
- e) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3 + \text{HNO}_2$
- f) Axit 3-brombutiric + NaOH
- g) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCOOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{nhiệt}$
- h) Axit α -hidroxi isobutiric + nhiệt + H_2SO_4

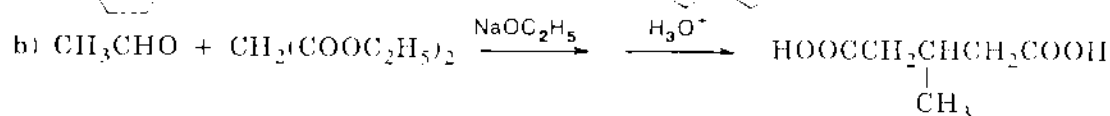
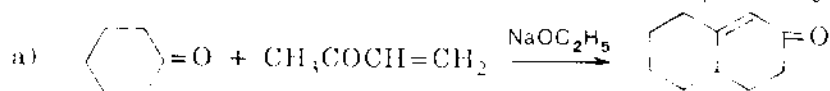
14.6. Cho phép sử dụng các hóa chất cần thiết, hãy viết sơ đồ phản ứng thực hiện các chuyển hóa sau:

- a) Axit suxinic thành axit adipic;
- b) Axit adipic thành axit suxinic;
- c) Axit axetic thành axit glicolic;
- d) Axeton thành $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$;
- e) Axit suxinic thành γ -butirolacton;
- f) Etilenoxit thành acrilonitrin;
- g) CH_3CHO thành axit β -hidroxibutiric;
- h) $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$ thành tetrametilendiamin;
- i) $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ thành γ -nitrobutironitrin;
- j) $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ thành $\beta\beta$ -diaxetylbutironitrin;
- k) Este malonic thành axit α,α' -dietylsuxinic;
- l) Etylbutyrat và etyloxalat thành $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCOOH}$;

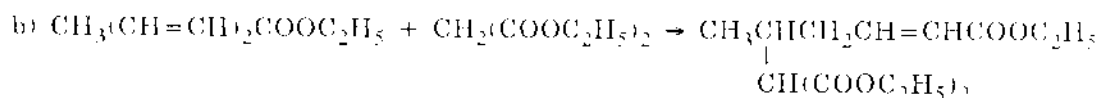
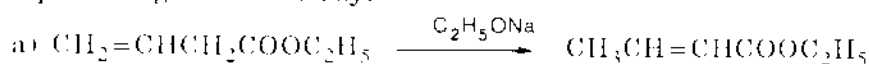
m) Axeton thành $\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CH}_2$;

n) Xiclohexanol thành $\text{HOOC}-(\text{CH}=\text{CH})_2-\text{COOH}$.

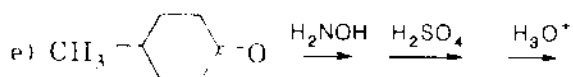
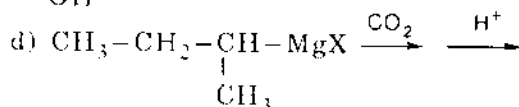
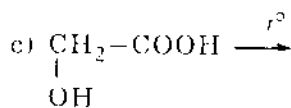
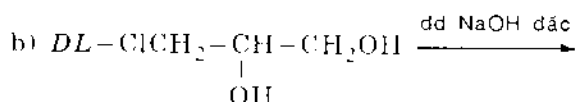
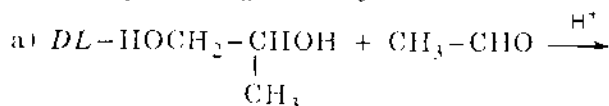
14.7. Đối với mỗi phản ứng dưới đây các sản phẩm được coi là một sự phối hợp của các phản ứng ngưng tụ andol và Claisen và các phản ứng cộng ái nhân. Hãy viết các phản ứng cần thiết để hình thành các sản phẩm này:



14.8. Hãy đề nghị một cơ chế để giải thích sự hình thành các sản phẩm trong mỗi phản ứng viết dưới đây:



14.9. Hãy biểu diễn cấu tạo của tất cả các đồng phân lập thể có thể tạo thành trong mỗi phản ứng sau đây:



14.10. Viết sơ đồ phản ứng của các phương pháp quan trọng nhất để đưa vào nhân benzen các nhóm thế sau đây: CH_3 , NO_2 , NH_2 , SO_3H , OH , Cl , I , CN , CHO , COCH_3 , COOH . Bằng cách nào có thể loại các nhóm đó ra khỏi nhân (thế bằng nguyên tử hidro).

14.11. Hãy cho biết những sản phẩm chính của các phản ứng sau:

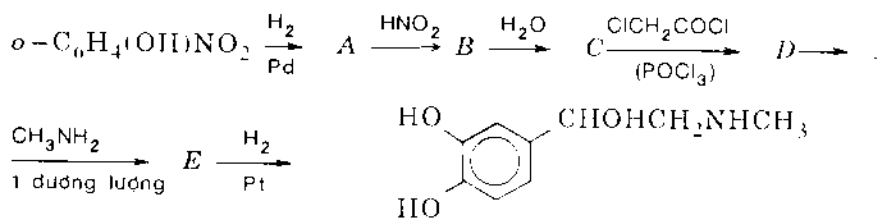
a) Nitro hóa dimetylete của rezocxin;

b) Monobrom hóa $p\text{-CH}_3\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{OCOCH}_3$;

c) Sunfo hóa $p\text{-metylxetophenon}$;

- d) Sunfo hóa p - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$;
 e) Nitro hóa axit p -phenolsunfonic;
 f) Axetyl hóa 1,2,4-trimetylbenzen với xúc tác AlCl_3 .
 g) Nitro hóa m -diclobenzen.
 h) Axyl hóa đezoxibenzoin $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ bằng anhidrit succinic theo Friden-Crap.
 i) Nitro hóa $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{NO}_3^-$

14.12. Viết công thức các hợp chất trung gian trong quá trình tổng hợp adrenalin:



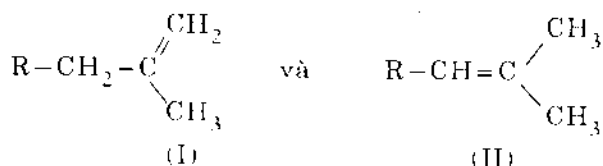
14.13. Hợp chất A ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$) tan dễ trong bazơ loãng, có tính quang hoạt; khi đun ở nhiệt độ cao thu được chất B ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$) không còn tính quang hoạt nhưng vẫn còn làm đỏ giấy quỳ xanh. Sự ozon phân chất B cho etanal và axit 2-fomylaxetic. A bị oxi hóa bằng axit cromic cho ta chất C, chất này cho 2,4-dinitrophenylhidrazon và phản ứng halofom. Viết công thức khai triển của A, B, C.

14.14. Công thức phẳng 1-metyl-3-clo-4-isopropyl xiclohexan ứng với hai hợp chất: mentyl clorua trong đó các nhóm thế chiếm vị trí e và neomentyl clorua trong đó clo chiếm vị trí a . Hãy cho biết đồng phân nào có khả năng tách E2 dễ hơn, các sản phẩm nào được tạo thành và tỉ lệ giữa chúng?

14.15. a) Từ axit 4-hidroxisvaleric và hợp chất cơ magie tùy ý chọn, hãy điều chế 2-metylhexandiol-2,5, biết rằng hợp chất đầu khi đun nóng sẽ chuyển thành chất A có các đặc trưng sau: phân tử khối 100, trong phổ hồng ngoại vạch $\nu_{\text{C=O}}$ dịch chuyển từ 1730 cm^{-1} đến 1780 cm^{-1} .

b) Cũng bằng phương pháp trên, hãy điều chế 2-metylhexandiol-2,5 từ axit 3-hidroxisvaleric, biết rằng khi đun axit này trong môi trường axit sẽ thu được hai chất B và C. Trong vùng dao động hóa trị $\nu_{\text{C=O}}$ và $\nu_{\text{C=C}}$ các chất này có vạch hấp thụ tương ứng ở 1705 và 1620 cm^{-1} và ở 1730 và 1650 cm^{-1} . Khi chưng cất chất C chuyển thành chất A. Hãy viết các phương trình phản ứng.

14.16. Dehidrobrom hóa hợp chất $\text{RCH}_2\text{CBr}(\text{CH}_3)_2$ trong dung dịch kiềm mạnh và dung môi ít phân cực xảy ra theo sự tách loại E2 sẽ thu được hai sản phẩm:



a) Nếu tác nhân nucleophin là kali etylat thì tỉ lệ I/II = ρ thay đổi như sau:

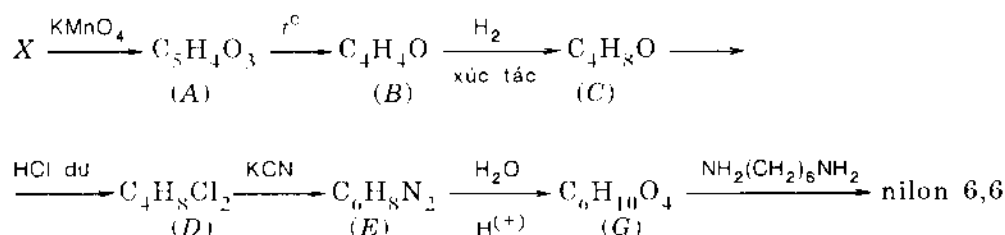
R	CH ₃	C ₃ H ₇	<i>tert</i> -C ₄ H ₉	<i>neo</i> -C ₅ H ₁₁
ρ	0,43	1	1,17	6,10

Hãy giải thích kết quả trên và từ đó hãy xác định ảnh hưởng không gian của nhóm thế đến sự định hướng của phản ứng dehidrobrom hóa.

b) ρ sẽ thay đổi như thế nào nếu dùng kali *tert*-butylat. Hãy xác định ảnh hưởng không gian của bazơ.

c) Với R là CH₃ và thay một nhóm metyl trong hợp chất trên bằng nhóm *n*-C₃H₇ ta được hợp chất B. Nếu cấu hình của B là R thì cấu hình của sản phẩm tách là gì? Gọi tên.

14.17. Hợp chất hữu cơ X có công thức C₅H₄O₂ phản ứng với thuốc thử Sip và với phenylhidrazin. Người ta thực hiện một loạt phản ứng chuyển hóa như sau:



A tan được trong dung dịch NaHCO₃, C tan được trong H₂SO₄ đặc, lạnh; không làm mất màu dung dịch KMnO₄, trên phổ hồng ngoại không có cực đại ở vùng 3200–3600 cm⁻¹. Hãy xác định cấu tạo của X và các sản phẩm từ A đến G.

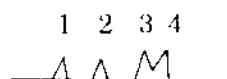
14.18. Hợp chất etilenic khi ozon phân cho metyletylxeton. Khi cộng hợp brom vào hợp chất này chỉ thu được một sản phẩm không quang hoạt.

a) Cho biết cấu tạo của anken ban đầu, nếu biết rằng phản ứng thứ hai xảy ra theo kiểu cộng hợp *trans*.

b) Tiến hành cộng hợp brom khi có mặt NaI trong metanol. Khi ấy người ta thấy rằng: – động học của phản ứng cộng hợp là bậc hai và tuân theo phương trình $v = k[\text{anken}][\text{Br}_2]$. – sản phẩm phản ứng không phải là một mà là ba. Hãy kết luận về cơ chế của phản ứng này, các sản phẩm nhận được và khả năng tạo thành các sản phẩm ấy.

c) Nếu brom và NaI hòa tan trong dung môi rất phân cực thì động học tương ứng với phản ứng bậc ba: $v = k[\text{anken}][\text{Br}_2]^2$. Hãy viết cơ chế phản ứng cộng hợp trong trường hợp này nếu biết rằng ion Br₃⁻ tham gia phản ứng.

14.19. a) Khi chế hóa hỗn hợp đẳng phân tử của đồng phân lập thể 2,3-dibrom-3-metylpentan với kẽm người ta nhận được hỗn hợp mà trên sắc kí đồ của sắc kí khí lỏng có các pic sau:



Các pic 3 và 4 ứng với hỗn hợp bromua ban đầu. Khi tiến hành cất hỗn hợp sản phẩm người ta thu được phân đoạn chứa sản phẩm ứng với pic 1 và 2, phổ hồng

ngoại của phân đoạn này có một vạch yếu ở 1670 cm^{-1} ứng với dao động $\nu_{\text{C}=\text{C}}$. Hãy cho biết đó là các chất gì và cơ chế phản ứng tạo thành các chất ấy (đùng công thức Niumen).

b) Sẽ nhận được sản phẩm nào bằng phản ứng tương tự như trên nếu xuất phát từ 2,4-dibrom-4-metylpentan ?

14.20. Butin-2 trong một phản ứng được khử bằng LiAlH_4 , còn trong phản ứng khác được khử bằng hidro với xúc tác Pd/CaCO_3 . Người ta nhận được hai đồng phân lập thể là các hợp chất không no *A* và *B*.

a) Các hợp chất *A* và *B* được chế hóa riêng biệt bằng axit mạnh, chịu các chuyển hóa sau: đồng phân hóa vị trí, đồng phân hóa không gian, polime hóa. Hãy cho biết cấu tạo của các hợp chất *A* và *B* và viết cơ chế của các chuyển hóa ấy.

b) Sự đồng phân hóa buten-2 thành buten-1 là thuận nghịch và chỉ xảy ra với tốc độ nhỏ. Làm thế nào để chuyển buten-1 thành buten-2 hoàn toàn và không thuận nghịch. Buten-2 khi ấy sẽ là đồng phân lập thể loại nào ?

c) Hãy đề nghị một phương pháp hóa học cho phép chuyển *A* thành *B* và *B* thành *A*. Trong cả hai trường hợp, đầu tiên hình thành hợp chất trung gian có thể tách ra được. Người ta cũng biết rằng sự thế trực tiếp halogen ở nối đôi bằng hidro có thể thực hiện nhờ natri trong amoniac lỏng và kèm theo sự thay đổi cấu hình.

14.21. Khi chế hóa 1-clo-2,3-dimetylpenten-2 bằng dung dịch 50% axeton trong nước người ta nhận được hỗn hợp các đồng phân lập thể ứng với hai ancol có cấu tạo khác nhau. Cho hỗn hợp này phản ứng với Br_2 trong CCl_4 thì được hai sản phẩm khác nhau, mỗi sản phẩm có bốn đồng phân.

a) Cho biết cơ chế tạo thành các ancol.

b) Cho biết các sản phẩm cuối cùng. Hãy dẫn ra các cấu hình có thể của các đồng phân và biểu diễn bằng công thức Niumen, và viết cơ chế tạo thành các sản phẩm cuối.

14.22. Hợp chất hữu cơ $\text{A}(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)$ tồn tại ở hai dạng đồng phân lập thể, cả hai dạng đó đều không có tính quang hoạt. Hidro hóa *A* người ta được hợp chất *B* có công thức $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$, có thể tách *B* thành hai đối quang của nhau.

a) Viết công thức cấu tạo của *A* (hai dạng) biết rằng *A* tác dụng được với NaHCO_3 giải phóng CO_2 .

b) Cho mỗi dạng của *A* tác dụng với brom. Hãy viết công thức Fiso, công thức phối cảnh và công thức Niumen của sản phẩm sinh ra trong mỗi trường hợp.

c) Nêu một phương pháp tổng hợp chất *B* xuất phát từ dẫn xuất halogen và các hóa chất cần thiết khác.

14.23. Hợp chất hữu cơ $\text{(A)}\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$ có tính quang hoạt, tác dụng với CH_3MgCl cho một chất khí, tác dụng với H_2SO_4 đun nóng cho hidrocaarbon *B*. Phản ứng ozon phân *B* cho chất $\text{(C)}\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ và $\text{(D)}\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$. Biết rằng *C* cho phản ứng halofom, nhưng *D* không cho phản ứng này. Viết công thức khai triển và gọi tên các chất từ *A* đến *D*.

14.24. a) Clo hóa toluen với tia tử ngoại thu được dẫn xuất dihalogen A. Thủy phân A trong môi trường kiềm loãng được B. Viết phương trình phản ứng và gọi tên A, B.

b) Cho benzyl magie bromua tác dụng với B và thủy phân bằng axit loãng thu được C. Viết công thức và gọi tên C.

c) Cho biết các sản phẩm tạo thành khi:

- Oxi hóa nhẹ C với CrO_3
- Oxi hóa mạnh C với KMnO_4 đậm đặc
- Loại nước C với H_2SO_4 loãng.

14.25. a) Để xác định công thức khai triển của hợp chất thơm (A) $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$ người ta thực hiện các phản ứng sau:

1. Oxi hóa mạnh chất A với KMnO_4 đậm đặc thu được hai axit $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ và $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$.

2. Cho A phản ứng với metyl magie bromua rồi thủy phân sẽ thu được ancol bậc 3 có 1C*.

Viết công thức cấu tạo và gọi tên A.

b) Cho A tác dụng với CH_3I dư trong môi trường bazơ mạnh NaNH_2 người ta cô lập được (B) $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$. Viết công thức và gọi tên chất B.

c) Chất B tác dụng với $(\text{CH}_3)_3\text{CMgCl}$ rồi thủy phân không thu được ancol tương ứng mà được ancol (C) $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$. Hãy giải thích?

14.26. a) Hợp chất hữu cơ A có công thức nguyên $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$ cho phản ứng halofom nhưng không cho phản ứng cộng với H_2 . Hãy cho biết chức hóa học của A.

b) Biết rằng A chỉ có 1 nguyên tử C*, hai nhóm CH_3 , không có đồng phân hình học loại xiclan và có vòng 5. Viết công thức khai triển của A.

c) Loại nước A khi có mặt H_2SO_4 đun nóng người ta nhận được 1,2-dimetyl-xiclohexen. Hãy đề nghị cơ chế phản ứng loại nước của A.

d) Hãy xác định sản phẩm chính tạo thành khi loại nước đồng phân của A là 2,2-dimetylciclohexanol (B).

14.27. a) Khi cho etyl magie iodua tác dụng với A có công thức $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$ thì thu được hỗn hợp hai chất B và C có công thức $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ sau khi trung hòa môi trường phản ứng. A không cho phản ứng đặc trưng của andehit và xeton. Viết công thức khai triển của A, B, C; trong hai sản phẩm B và C, chất nào được tạo thành nhiều nhất?

b) Oxi hóa chất chính sinh ra từ phản ứng trên bằng CrO_3 thì thu được chất D. D có phản ứng với 2,4-dinitrophenylhydrazin. Viết công thức khai triển của D.

c) Cho D phản ứng với brom trong môi trường kiềm và sau khi trung hòa thì được chất E, chất này tan dễ trong bazơ. Viết công thức khai triển của E.

d) Hãy điều chế E từ propilen và các hóa chất cần thiết khác.

14.28. a) Hợp chất (A) $C_5H_8O_3$ cho kết tủa với 2,4-dinitrophenylhydrazin và tan dễ trong bazơ loãng. Viết các đồng phân và gọi tên.

b) A cho phản ứng iodoform, hãy cho biết công thức khai triển nào phù hợp với nhận xét thực nghiệm ấy.

c) A không dễ mất CO_2 khi đun nóng, hãy cho biết công thức đúng của A.

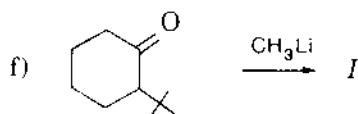
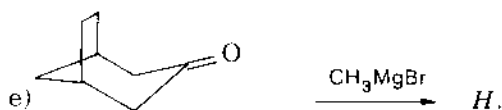
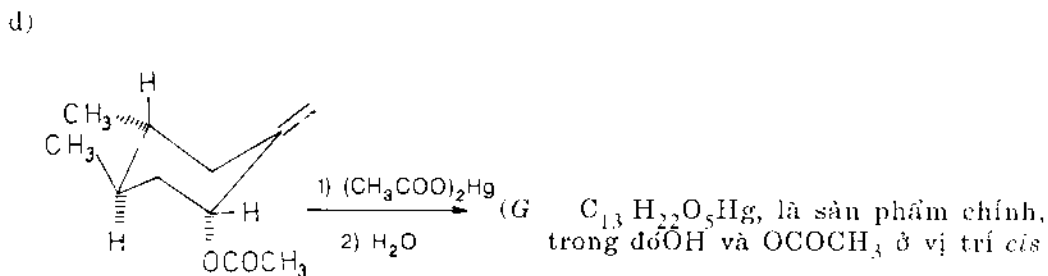
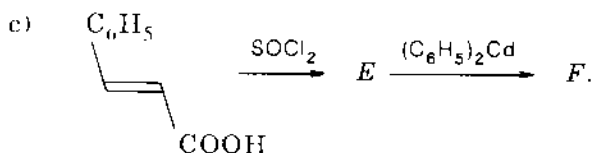
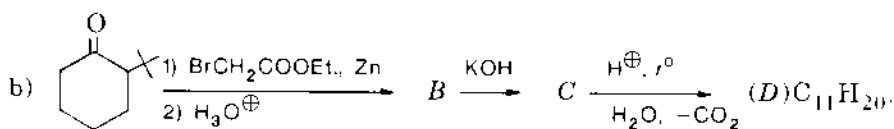
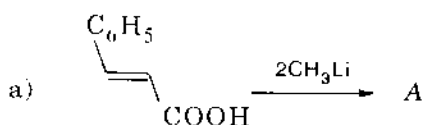
14.29. Hãy phân biệt:

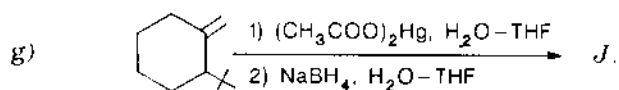
a) Axit propionic và metylaxetat;

b) Axetyl bromua và brombenzen

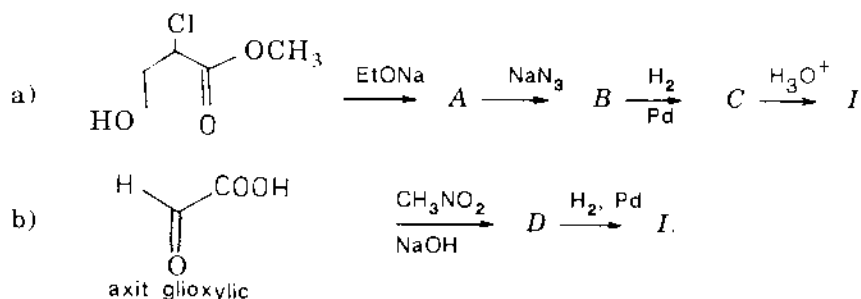
c) Axit isobutiric và butanon-2.

14.30. Hoàn thành các phản ứng sau đây và chỉ rõ cơ chế :



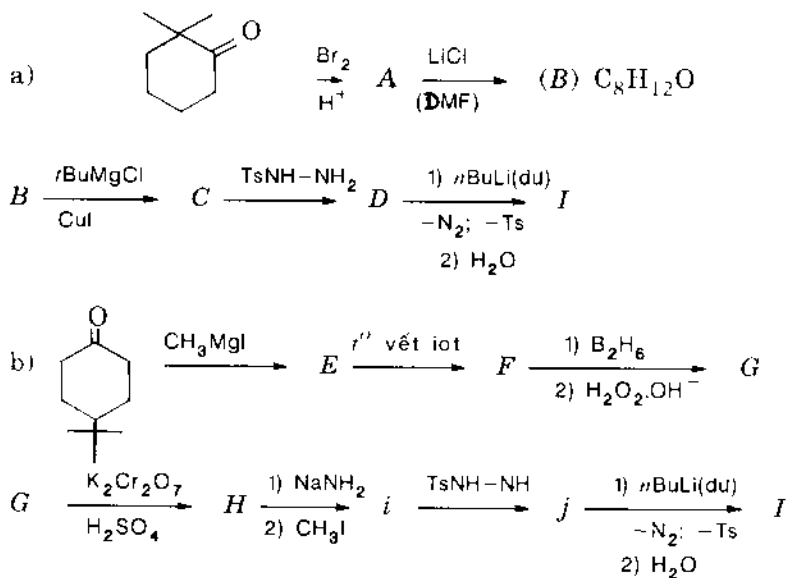


14.31. Tổng hợp (DL) isoserin *I* ($C_3H_7NO_3$) bằng hai phương pháp khác nhau:

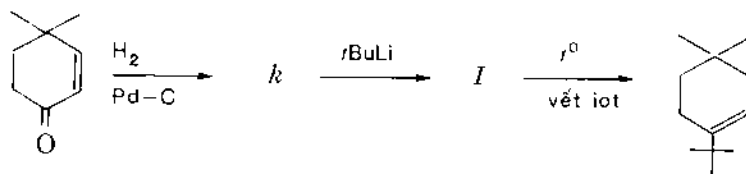


Hãy giải thích hai phương pháp tổng hợp này.

14.32. Hoàn chỉnh các phản ứng tổng hợp hidrocarbon vòng no $C_{12}H_{22}(I)$ bằng hai phương pháp sau:

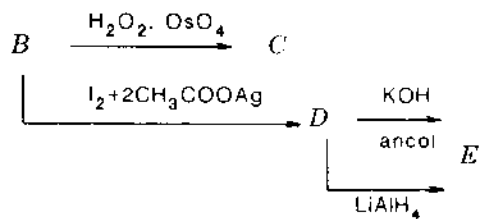
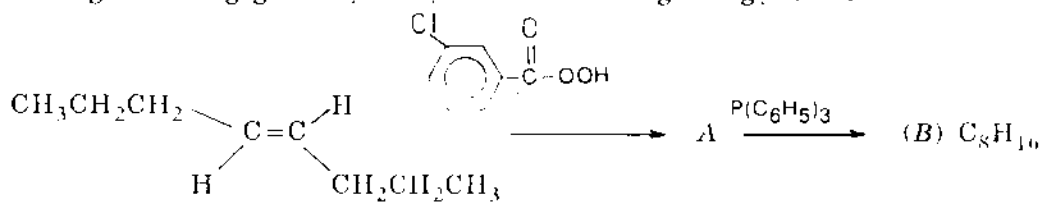


Một đồng phân của *I* cũng được điều chế như sau:



14.33. Hoàn chỉnh và cho biết cấu hình của mỗi một sản phẩm. Cho biết cơ chế

phản ứng của từng giai đoạn được biểu diễn bằng các gạch dài.



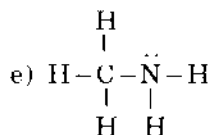
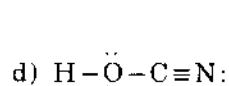
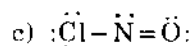
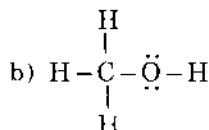
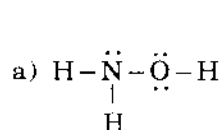
C và E là các đồng phân lập thể.

Phần ba

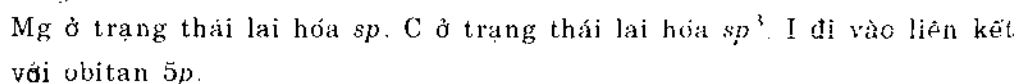
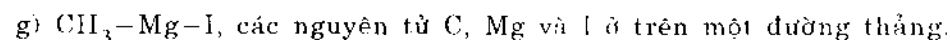
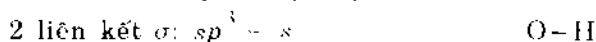
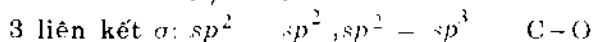
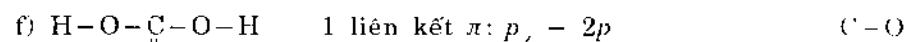
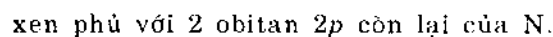
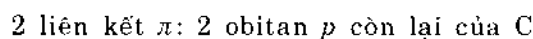
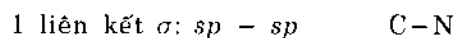
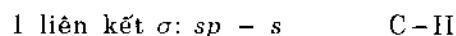
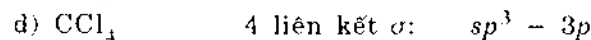
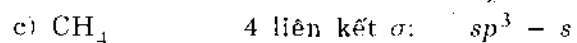
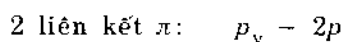
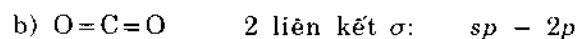
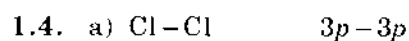
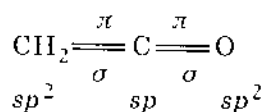
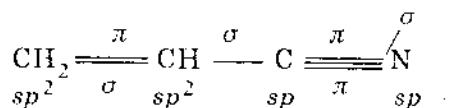
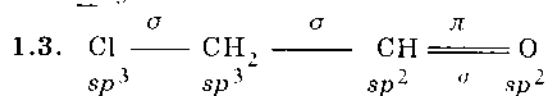
BÀI GIẢI

1. ĐẠI CƯƠNG

1.1. Trong công thức cấu trúc Liuyt, nét gạch ngang biểu diễn cặp đôi electron dùng chung, còn electron không chia sẻ như sau:

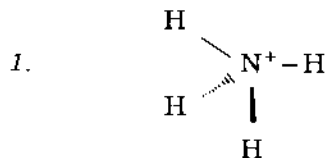


1.2. BF_3

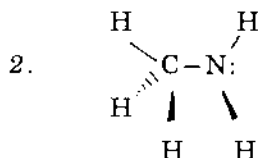


h) N_2O_4 , nitơ và oxi đều ở trạng thái lai hóa sp^2 .

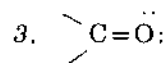
1.5. a)



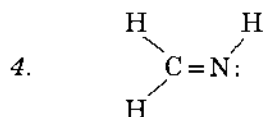
4 liên kết σ , sp^3



C, 4 liên kết σ , sp^3
N, 3 liên kết σ và một
đôi electron, sp^3

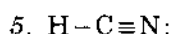


3 liên kết σ , sp^2



C, 3 liên kết σ , sp^2

N, 2 liên kết σ , một đôi
electron, sp^2



C, 2 liên kết σ , sp

N, 1 liên kết σ , một đôi electron, sp

b) 1. Tứ diện, góc liên kết $109,5^\circ$

2. C tứ diện liên kết với N hình tháp cho phân tử không phẳng. Các liên kết trên N có dạng hình tháp vì cặp đôi electron độc thân thay thế một trong bốn liên kết của tứ diện. Hình tháp và tứ diện có dạng tương tự nhau, chỉ khác ở chỗ là trong hình tháp nguyên tử trung tâm đáng lẽ phải ở tâm của tứ diện thì trong trường hợp này lại ở góc. Tất cả các góc liên kết vào khoảng 109° .

3. $CH_2=O$ là một phân tử tam giác phẳng, liên kết π được tạo thành bởi sự xen phủ bên của obitan nguyên tử p_z của C và O và các góc liên kết 120° .

4. Cả hai nguyên tử C và N đều có dạng tam giác và kết hợp qua các liên kết sp^2 tạo nên phân tử đồng phẳng với các góc 120° . Obitan nguyên tử p còn lại ở cacbon và nitơ xen phủ với nhau tạo thành liên kết π .

5. Dạng phân tử luôn luôn bị ức chế bởi trạng thái lai hóa các nguyên tử trung tâm, trong trường hợp này là nguyên tử C và không bao giờ là N ở cuối mạch. Các obitan lai hóa sp của C là diagonal và HCN là phân tử thẳng.

- 1.6. a) sp^3 ; d) sp^2 ; g) p ;
b) sp^2 ; e) sp^2 và sp ; h) sp^3 ;
c) sp ; f) sp^3 ; i) sp và sp .

1.7. a) Do obitan liên kết σ giữa C-C có tính đối xứng trục.

b); c) Do tỉ lệ obitan s trong obitan lai hóa của axetilen > etilen > etan.

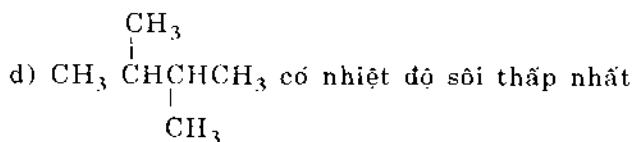
1.8. a) $C_6H_6O_2$ b) $C_{11}H_8O_3$

1.9. Công thức nguyên là $C_6H_{12}O$.

1.10. CH_3OH - lực liên kết hiđrô

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ – lực Van de Van

1.11. a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ có nhiệt độ sôi cao nhất



1.12. Cl và NO_2 là những nhóm thế hút electron, gây ảnh hưởng cảm ứng, làm cho H ở nhóm O–H dễ bị tách ra dưới dạng proton.

1.13. $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ($\text{p}K_a = 2,36$);

CH_3COOH ($\text{p}K_a = 4,76$);

$(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$ ($\text{p}K_a = 5,05$);

phenol ($\text{p}K_a = 9,95$);

$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ ($\text{p}K_a = 10,19$);

etanol ($\text{p}K_a = 15,8$);

$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$ ($\text{p}K_a \approx 25$).

1.14. a) Do nhóm CN có hiệu ứng $-I$ làm tăng khả năng tách proton $\rightarrow$ tính axit tăng

b) Do đặc điểm hiệu ứng cảm ứng: tắt nhanh theo chiều dài mạch cacbon

c) Do nhóm CN nằm gần nhóm COOH như axit (I) và nhóm CH_3 thể hiện hiệu ứng $+I$.

1.15. Do nhóm NO_2 thể hiện hiệu ứng $-I$ và $-C$ (hút electron mạnh).

1.16. Do hiệu ứng không gian loại II: hai nhóm NO_2 ở các vị trí 2,6 trong nhân benzen và hai nhóm CH_3 ở nguyên tử nitơ đã gây cản trở không gian làm cho các electron p của N không liên hợp được với các electron π của nhân thơm (trục của electron p không song song với trục của electron π , vi phạm nguyên tắc của hệ liên hợp) nên tính bazơ tăng.

1.17. a) Theo định nghĩa về σ thì:

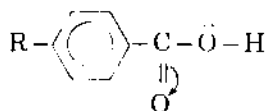
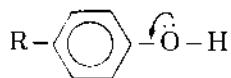
$$\sigma_{p\cdot\text{NO}_2} = \lg \frac{K_a(p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH})}{K_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})}$$

Nhóm NO_2 hút electron mạnh làm tăng tính axit của axit p -nitrobenzoic, nghĩa là $K_a p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH} > K_a \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$

$$\rightarrow \text{tỉ số } \frac{K_a(p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH})}{K_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})} > 1 \quad \text{vậy } \sigma_{p\cdot\text{NO}_2} > 0$$

Lập luận tương tự ta có ngay $\sigma_{p\cdot\text{CH}_3} < 0$

b) Xét hai phân tử:



Rõ ràng ảnh hưởng của R đến sự phân li của phenol mạnh hơn của axit thơm vì trong phenol R có ảnh hưởng vừa cảm ứng vừa liên hợp, còn trong axit chỉ có cảm ứng mà chiều dài mạch lại kéo dài $\rightarrow \rho$ phân li của phenol $> \rho$ phân li các axit thơm.

1.18. Lập luận tương tự như phần b) bài 1.17 sẽ thấy ngay:

$$\rho_{n=0} > \rho_{n=1} > \rho_{n=2}$$

1.19. Dựa vào độ âm điện và khả năng hút, đẩy electron của các nhóm thế ta sắp xếp cho các giá trị σ phù hợp với từng nhóm thế

– Nhóm đẩy electron : mạnh nhất là $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ rồi OCH_3 và CH_3 như vậy:

$$\begin{array}{ll} \sigma_p & \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 & - 0,7 \\ \text{OCH}_3 & - 0,27 \\ \text{CH}_3 & - 0,17 \end{array}$$

– Nhóm hút electron theo thứ tự sau: O^- , NO_2 , Cl tương ứng các giá trị σ_p : 0,82; 0,78 và 0,23.

1.20. Phương trình Tap cho biết ảnh hưởng của các hiệu ứng cảm ứng và không gian lên khả năng phản ứng của hợp chất hữu cơ là:

$$\lg k = \lg k_0 + \rho^* \sigma^* + \delta E^S$$

$\lg k$ – logarit hàng số tốc độ phản ứng nghiên cứu.

$\lg k_0$ – logarit hàng số tốc độ phản ứng chuẩn.

ρ^* – thông số, nói lên sự nhạy cảm của phản ứng đối với hiệu ứng cảm ứng của nhóm thế.

σ^* – hằng số cảm ứng của nhóm thế.

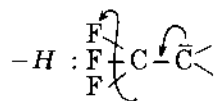
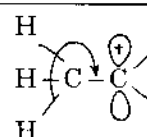
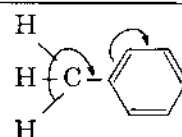
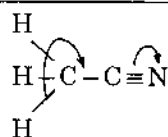
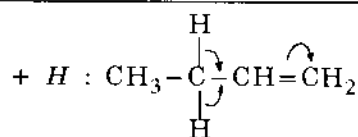
δ – thông số, nói lên sự nhạy cảm của phản ứng đối với hiệu ứng không gian của nhóm thế.

E^S – hằng số không gian của nhóm thế.

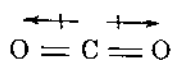
Trong hai phản ứng trên, các hệ số cảm ứng đều dương (2,3 và 0,1) nói lên các phản ứng này nhạy cảm với các nhóm thế hút electron trong đó dãy phản ứng a) nhạy cảm với hiệu ứng cảm ứng hơn là dãy phản ứng b).

Các hệ số không gian đều có giá trị tuyệt đối lớn (6,2 và 8,5; không cần xét dấu) nói lên phản ứng rất nhạy cảm với sự cản trở không gian của nhóm thế.

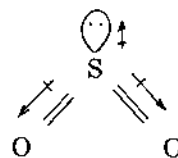
1.21.



1.22. a) C trong CO_2 là lai hóa sp và phân tử thẳng, các momen của liên kết C-O triệt tiêu nhau (hình a). S trong SO_2 là lai hóa sp^2 với hai liên kết σ tới O. Góc liên kết O-S-O khoảng 120° và các momen của S-O không triệt tiêu nhau (hình b)



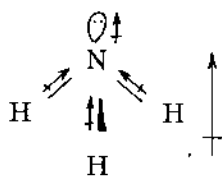
hình a



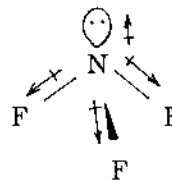
hình b

momen chung

b)

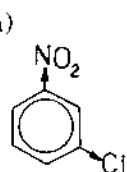


tổng momen cùng hướng



khác hướng

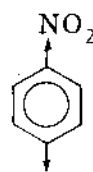
1.23. a)



(A)



Tổng momen



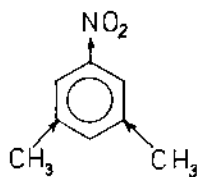
(B)

tức là $\mu_{(A)} > \mu_{(B)}$

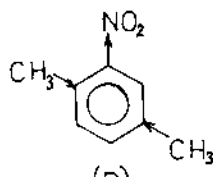
Tìm thấy

 $\mu_{(A)} = 3,69 \text{ D}; \mu_{(B)} = 2,78 \text{ D}$

b)

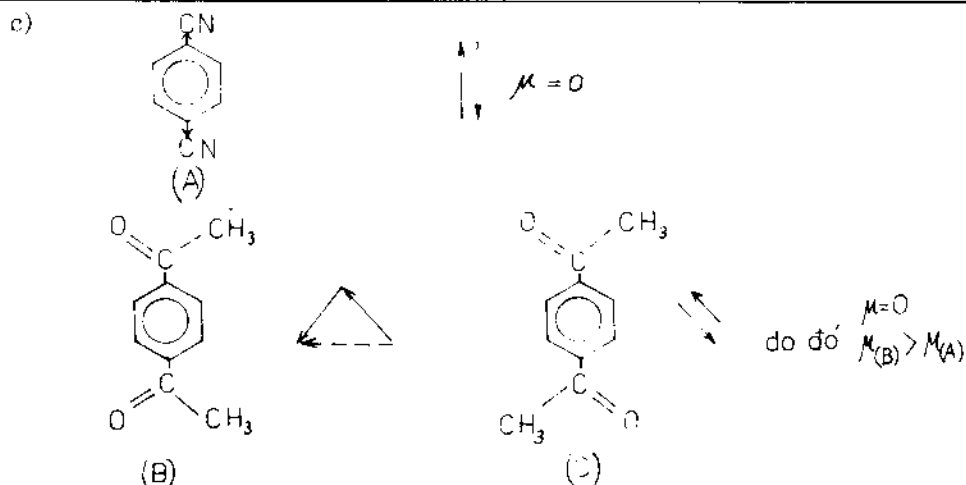


(A)

 $\mu_{(A)} > \mu_{(B)}$ 

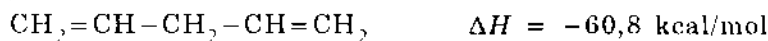
(B)



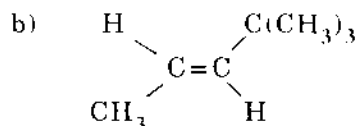


d) Trong hợp chất đầu các liên kết C-O và C-Cl hầu như hướng về một phía trong khi đó ở hợp chất sau, khác phía nên $\mu_{(A)} > \mu_{(B)}$.

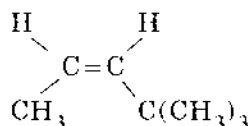
1.24. a) Nhiệt tạo thành tương đối của hai hợp chất đồng phân không chỉ có thể so sánh được nếu khi hidro hóa chúng cho cùng một sản phẩm và đo được nhiệt hidro hóa. Đồng phân ít bền nhất sẽ có nhiệt độ hidro hóa lớn hơn bởi vì khi ấy nội năng thoát ra nhiều hơn. Vì quá trình phát nhiệt nên nhiệt hidro hóa có dấu âm.



Diên liên hợp bền hơn vì vậy sự hidro hóa khó hơn đồng phân không liên hợp



$$\Delta H = -26,5 \text{ kcal/mol}$$



$$\Delta H = -30,8 \text{ kcal/mol}$$

cis-anken ít bền hơn đồng phân *trans* do có sức căng không gian là do sự đẩy của hai nhóm có thể tích lớn ở cùng phía với nối đôi. Hiệu số năng lượng của đồng phân *cis* và đồng phân *trans* biến đổi trong khoảng từ 1 kcal/mol đối với buten-2 đến 9,3 kcal/mol đối với 1,2-*ditert*-butyletilen.

1.25. Bốn đồng phân : *cis-cis*, *cis-trans*, *trans-cis* và *trans-trans*.

1.26. Khái niệm "cấu tạo" dùng để chỉ thứ tự liên kết các nguyên tử với nhau trong phân tử. Khái niệm "cấu hình" dùng để chỉ sự phân bố không gian của các nguyên tử hay các nhóm nguyên tử xung quanh trung tâm không đối xứng hoặc phần cứng nhắc (nối đôi hoặc vòng no) của phân tử.

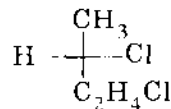
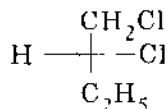
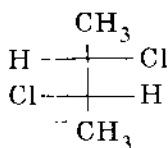
Cấu tạo: a, c, g

Cấu hình: b, d, e, h

1.27. Sáu đồng phân

1.28. a) Không có đồng phân

1.29. Chín đồng phân, trong đó có ba đồng phân quang học.



(*R*-1,2-diclobutan)

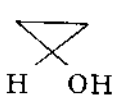
(*S*-1,3-diclobutan)

threo-2,3 diclobutan

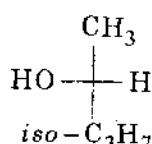
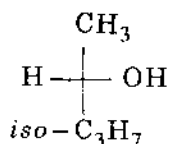
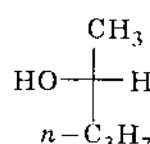
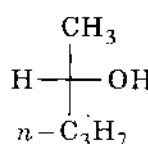
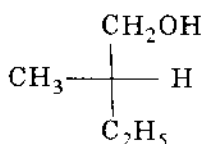
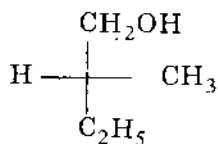
(2*S*-3*S*-diclobutan)

- 1.30. 1. a) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$; e) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_3$
 b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_3\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$; f) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$
 c) $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$; g) $\text{CH}_3\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}\text{CH}_3$
 d) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_3\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$; h) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N}$

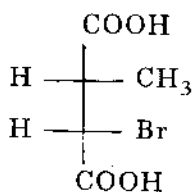
2. a) anken; b) ankyl clorua; c) ankin; d) ancôl;
 e) ete; f) andehit; g) xeton; h) nitrin.

- 1.31. a) ; b) $\text{H}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}_2$; c) ; d) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$

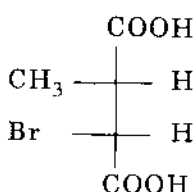
1.32.



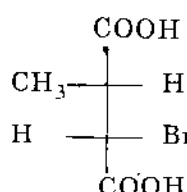
1.33.



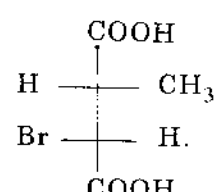
I



II



III



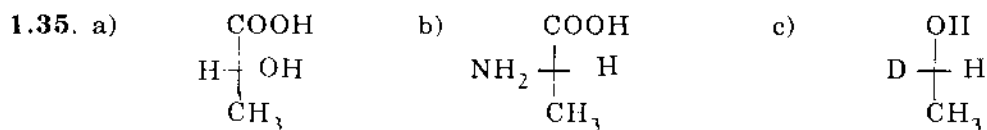
IV

I và II; III và IV là những đối quang;

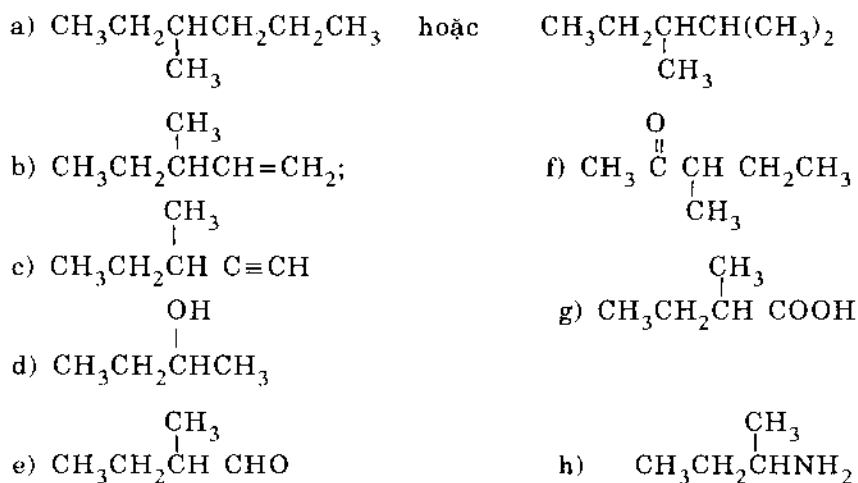
I đối với III và IV; II đối với III và IV; III đối với I và II;

IV đối với I và II là những đồng phân không đối quang.

- 1.34. a) *R*; e) *R*;
 b) *S*; f) *R*;
 c) *S*; g) (2*S*, 3*S*);
 d) *S*; h) (2*S*, 3*R*).

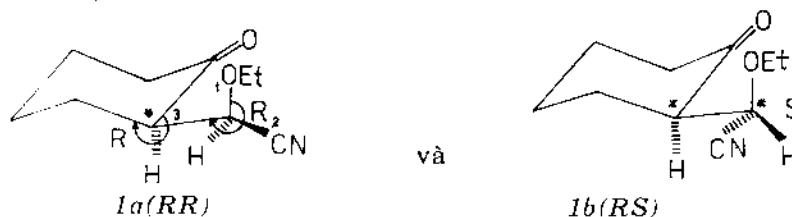


1.36.



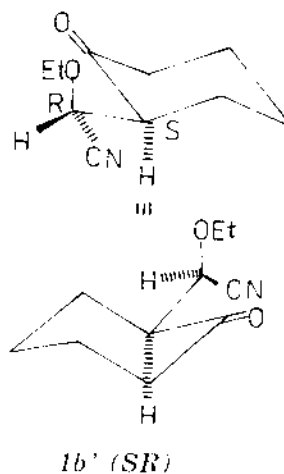
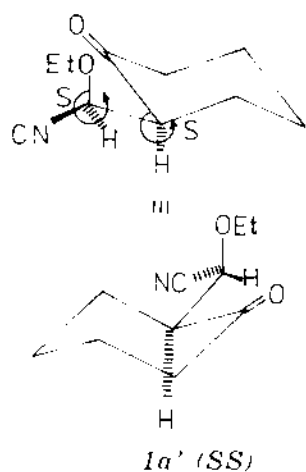
- 1.37. a) *R*; c) *S*;
 b) *S*; d) *R*

1.38. 1.

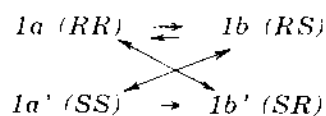


Đây là những đồng phân hình học theo kiểu *erythro-threo* khi sử dụng cấu hình tuyệt đối *1a* là *RR*; *1b* là *RS*, chúng là hai đồng phân lập thể không đối quang (đồng phân *di-a*). Nhưng *1a* và *1b* đều có tính quang hoạt.

Chú ý: Dưới đây dẫn ra các đối quang của những đồng phân lập thể *di-a* nói trên: *1a'* (*SS*) là đối quang của *1a* (*RR*) và *1b'* (*SR*) là đối quang của *1b* (*RS*).



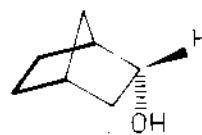
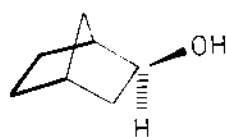
Mối quan hệ giữa các đồng phân lập thể *di-a*



Các hỗn hợp 50-50 của $1a-1a'$
 50-50 của $1b-1b'$ }

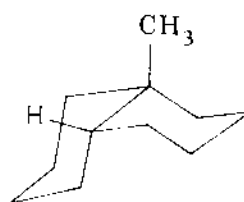
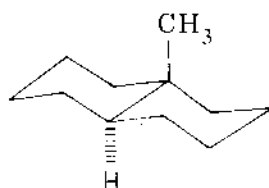
là những hỗn hợp thể *racemic*.

2.



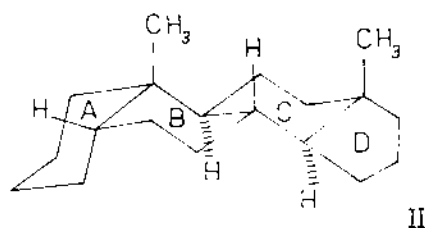
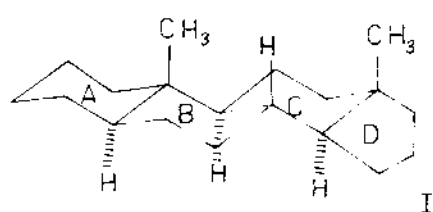
Là đồng phân hình học kiểu *cis-trans* ở dạng *bicyclic*. Chúng thuộc vào loại các hợp chất vòng có cầu nối.

3

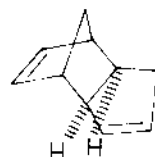
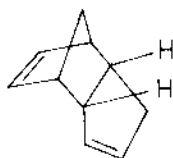


$3a$ và $3b$ là các vòng gấp; $3a$ là hai vòng gấp nhau *trans*, còn $3b$ là hai vòng gấp nhau *cis*.

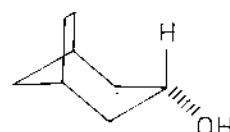
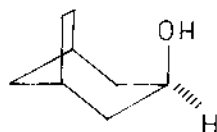
Tương tự như vậy ở đây các steroid



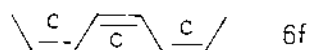
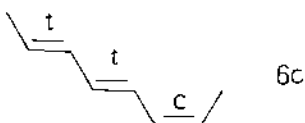
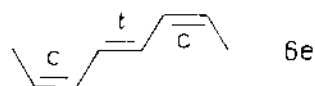
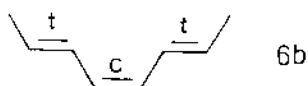
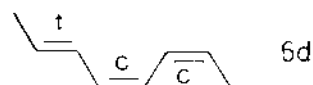
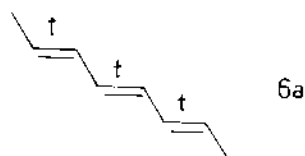
4)



5)



6)



Nếu dùng danh pháp *Z*, *E* thay cho *cis*, *trans* thì 6a là *E*, *E*, *E* và 6b là *E*, *Z*, *E* bởi vì ở đây có sự trùng hợp *E* là *trans* và *Z* là *cis*.

$$1.39. \quad \Delta G^\circ = -2,303RT (\log K_{cb})$$

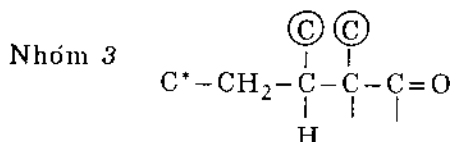
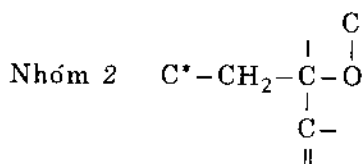
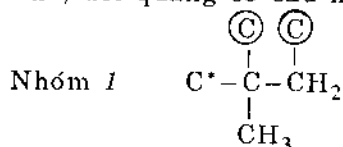
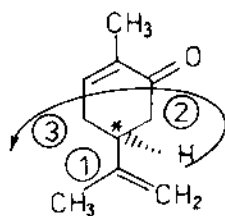
K_{cb} đối với phản ứng clo hóa là $1,1 \times 10^{19}$, và $\log K_{cb} = 19,04$ ở 25°C (khoảng 298K), giá trị RT là $RT = (1,987 \frac{\text{cal}}{\text{kenvin.mol}})(298 \text{ kenvin}) = 592 \text{ cal/mol}$ hay $0,592 \text{ kcal/mol}$.

Thay vào ta có:

$$\Delta G^0 = (-2,303)(0,592 \text{ kcal/mol})(19,04) = -25,9 \text{ kcal/mol } (-108 \text{ kJ/mol}).$$

Đó là một giá trị âm lớn đối với ΔG^0

1.40. Nguyên tử cacbon bất đối là một nguyên tử cacbon của vòng được đánh dấu sao trong cấu trúc dưới đây. Mặc dầu có hai nhóm $-\text{CH}_2-$ nối với cacbon, nhưng chúng khác nhau, một nhóm là $-\text{CH}_2-\text{CO}-$, còn nhóm kia là $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}$. Xét độ hơn cấp của các nhóm thế, đối quang có cấu hình (S):

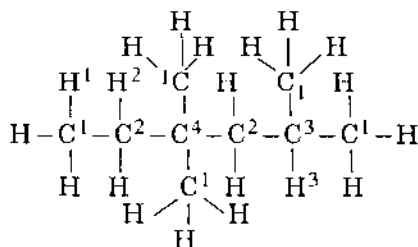


1.41. Chất đối quang làm quay thang chia độ trên phân cực kế ngược chiều kim đồng hồ, do đó chất nghiên cứu phải là $(-)$ -butanol-2. Nồng độ là 6 g trong 40 ml dung dịch = 0,15 g/ml, chiều dài của ống đựng chất là 200 mm = 2 dm. Độ quay cực riêng là:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{25} = \frac{-4,05^{\circ}}{(0,15)(2)} = -13,5^{\circ}$$

2. ANKAN

2.1.



Số H liên kết : 3, 2, 1 và 0
Bậc C : 1, 2, 3 và 4

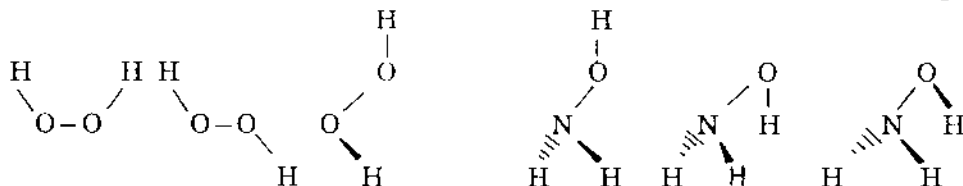
- 2.2. a) $\text{CH}_3\text{CH}-\text{CH}_2-$
 CH_3
 b) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3$
 c) $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$
 d) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2-$
 e) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$
 f) $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
 $\text{CH}_3 \quad \text{Cl}$
 g) $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3$
 $\text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3$
 h) $\text{BrCH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$
 CH_3
 i) $\text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
 CH_3
 k) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
 $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3$

2.3. c là đồng phân; b và d là chất a

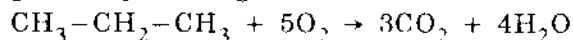
2.4. a) Cần phải có 4 nguyên tử liên tiếp liên kết với nhau chỉ bằng liên kết σ , nghĩa là A-B-C-D

b) CH_3Cl chỉ có 3 nguyên tử liên kết liên tiếp và $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ lại có liên kết π cùng với liên kết σ giữa hai nguyên tử C. Như vậy chỉ có 2 và 3 là có cấu dạng.

c)



2.5. Phương trình phản ứng như sau:



Sự đứt liên kết đòi hỏi tiêu tốn năng lượng, sự hình thành liên kết giải phóng năng lượng. Như vậy:

Các liên kết bị đứt:

$$2\text{C}-\text{C}(166) + 8\text{H}-\text{C}(796) + 5\text{O}=\text{O}(595) = +1553 \text{ kcal/mol}$$

Các liên kết được tạo thành:

$$6\text{C}=\text{O}(-1152) + 8\text{O}-\text{H}(-888) = -2040 \text{ kcal/mol}$$

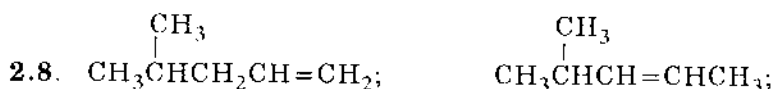
$$\Delta H_c^\circ = +1553 + (-2040) = -487 \text{ kcal/mol.}$$

2.6. a) $\Delta H = (146 + 104) + [-83 + 2(-99)] = -31 \text{ kcal/mol}$

b) ΔS âm.

2.7. a) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2$ với xúc tác Pt, Pd hoặc Ni

b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ hoặc $(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$ với Zn và H^+ hoặc LiAlH_4



2.9. a) Có 6 nguyên tử H để hình thành 1-clobutan (A) và 4H để hình thành 2-clobutan (B). Tỷ lệ của nguyên tử H bậc 1/bậc 2 là 3/2. Lượng tương đối của sản phẩm là:

$$(A) = 3 \times 1 = 3 \text{ và } (B) = 2 \times 3,8 = 7,6 \text{ hoặc } 3/7,6$$

b) Phần trăm (A) và (B) là:

$$\%A = \frac{3}{10,6} \cdot 100\% \approx 28\% \quad \%B = \frac{7,6}{10,6} \cdot 100\% \approx 72\%$$

c) Có bốn sản phẩm monoclo hóa khác nhau:

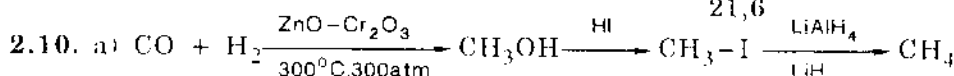
$\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ (C) là kết quả của 6 nguyên tử H bậc 1;

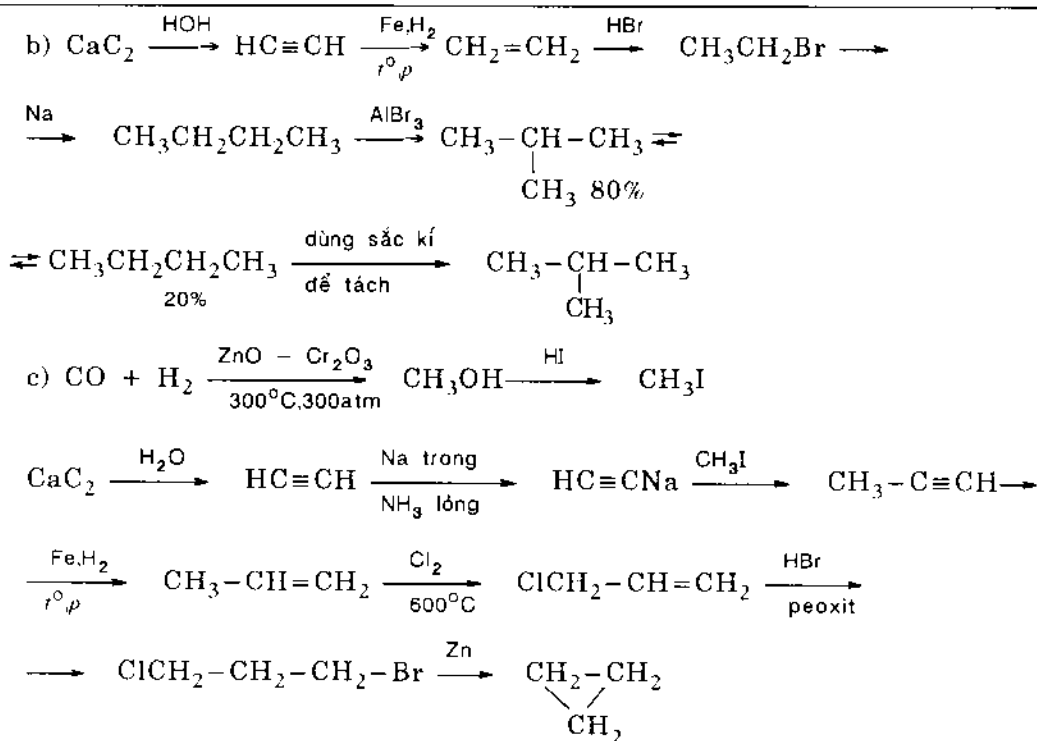
$(\text{CH}_3)_2\text{CClCH}_2\text{CH}_3$ (D) -1H bậc 3;

$(\text{CH}_3)_2\text{CHCHClCH}_3$ (E) -2H bậc 2

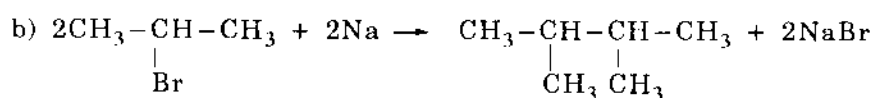
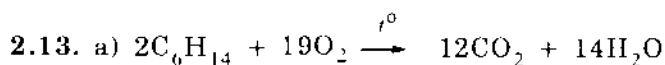
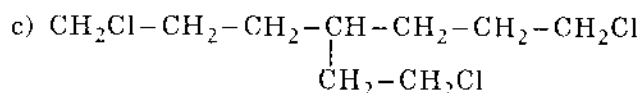
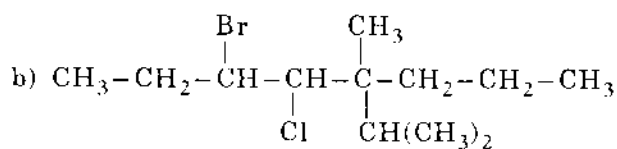
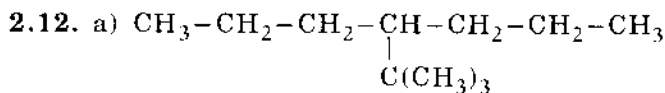
và $(\text{CH}_3)_3\text{CClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ (F) -3 nguyên tử H bậc 1

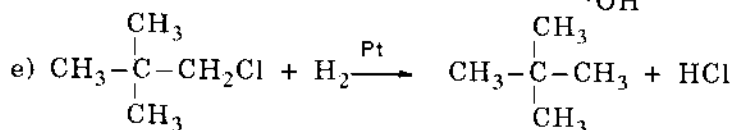
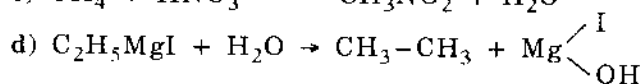
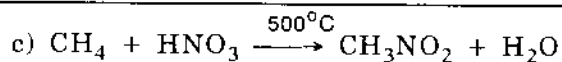
	Lượng tương đối	Phần trăm
(C)	$6 \times 1 = 6$	$\frac{6}{21,6} \cdot 100\% \approx 28\%$
(D)	$1 \times 5 = 5$	$\frac{5}{21,6} \cdot 100\% \approx 23\%$
(E)	$2 \times 3,8 = 7,6$	$\frac{7,6}{21,6} \cdot 100\% \approx 35\%$
(F)	$3 \times 1 = 3$	$\frac{3}{21,6} \cdot 100\% \approx 14\%$





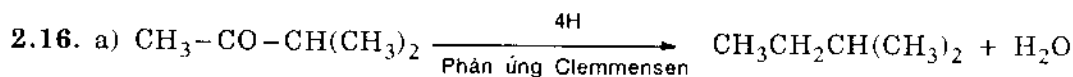
- 2.11. a) 2,5-dimethylhexan; isopropylisobutylmetan
 b) 2,2,4-trimethylpentan; isopropyl*tert*-butylmetan.
 c) 2,4-dimethylhexan; isopropyl*sec*-butylmetan.
 d) 4,4-di-*n*-propylheptan; tetra-*n*-propylmetan.
 e) 3-methylpentan; diethylmethylmetan.
 f) 2-metyl-5-isobutylnonan; *n*-butylisobutylisoamylmetan;
n-butylisobutyl-(2-methylpropyl)metan.



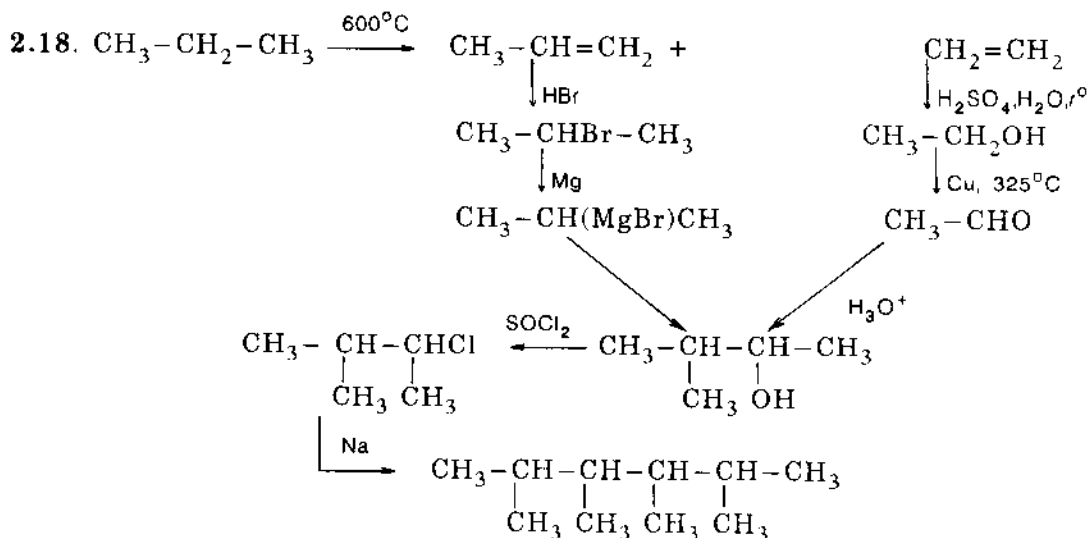
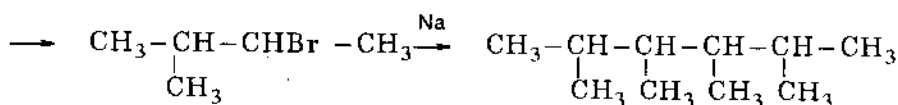
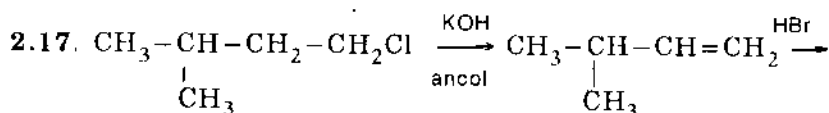
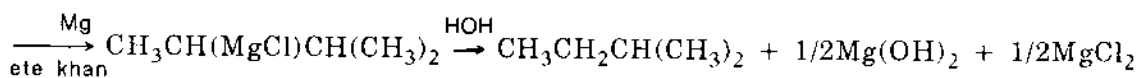
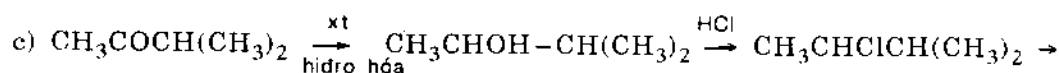
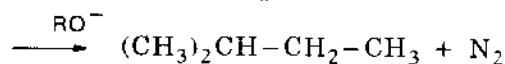
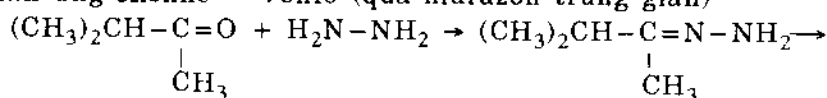


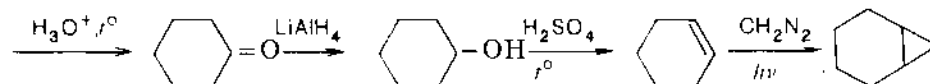
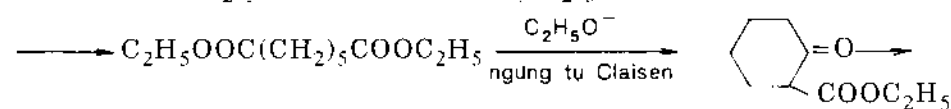
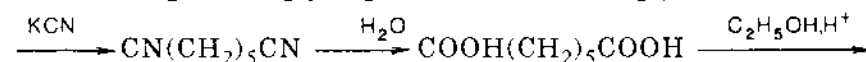
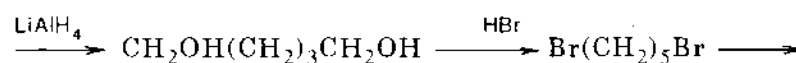
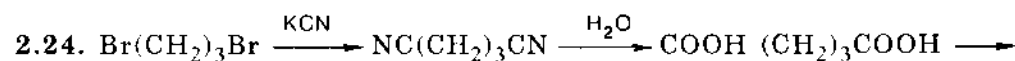
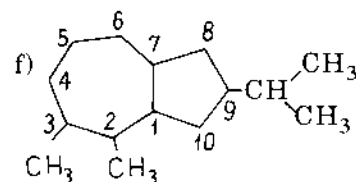
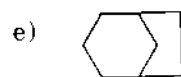
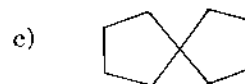
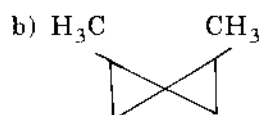
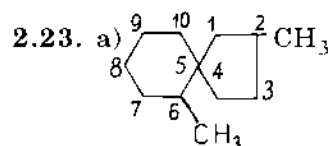
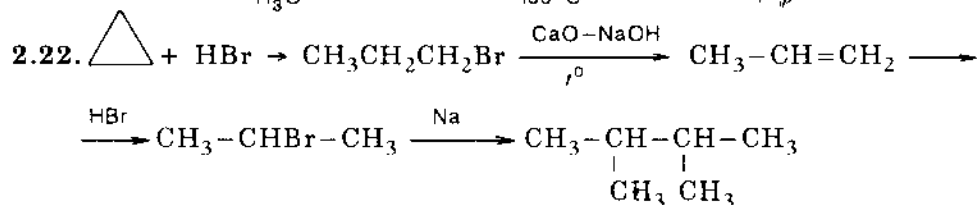
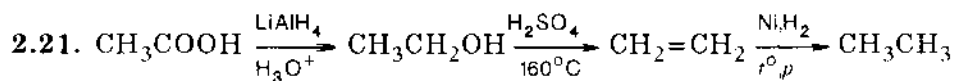
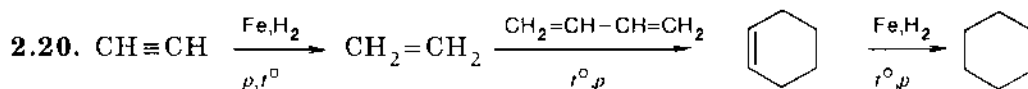
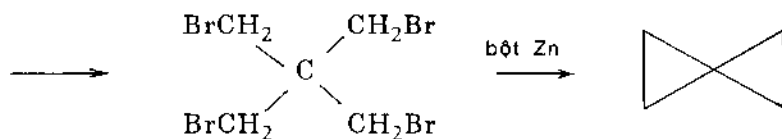
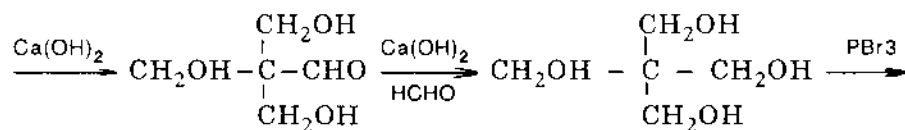
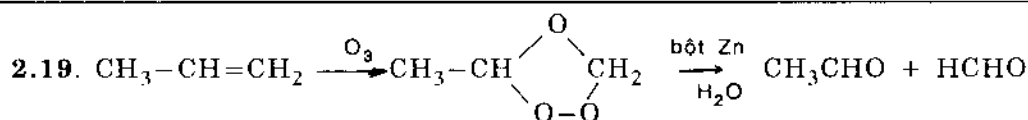
2.14. 61,92g

2.15. 40,9g

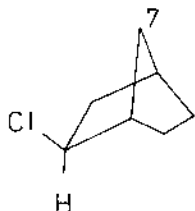


b) Phản ứng Kishner - Vonfơ (qua hidrazon trung gian)

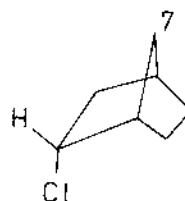




2.31. a) Cl có thể ở vị trí *exo* (*cis*) hoặc *endo* (*trans*) so với C⁷ của cầu nối, đó là cầu ngắn nhất

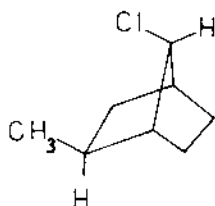


exo-2-clobixiclo[2,2,1]heptan

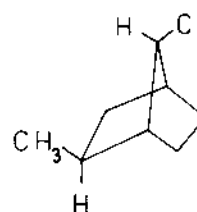


endo-2-clobixiclo [2,2,1] heptan

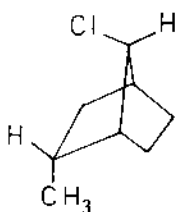
b) Cl ở C⁷ có thể là *syn* (*cis*) hoặc *anti* (*trans*) đối với cầu chứa nhóm thế (CH₃-)



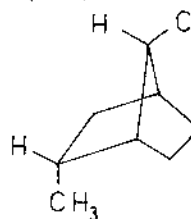
exo-2-metyl-*syn*-7-clobixiclo[2,2,1]heptan



exo-2-metyl-*anti*-7-clobixiclo[2,2,1]heptan



endo-2-metyl-*syn*-7-clobixiclo[2,2,1]heptan



endo-2-metyl-*anti*-7-clobixiclo[2,2,1]heptan

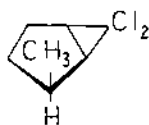
2.32. a) 1: xiclopropan; 2: metylxiclopropan

b) 1: cacben :CH₂; 2: ICH₂ZnI, hợp chất này được gọi là cacbenoit vì đó là tiền chất của cacben :CH₂.

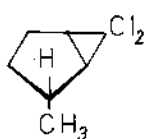
c) Phản ứng cộng hợp đóng vòng.

2.33. a) :CCl₂ cộng hợp *cis* vào C=C, nhưng kết quả là vòng ba cạnh có thể hoặc ở vị trí *cis* hoặc *trans* với nhóm CH₃ sẽ được A và B

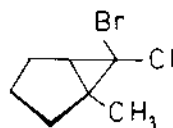
b) Anion ClBr₂C: được tạo thành sẽ mất Br⁻ cho cacben ClBrC: ; cacben này cộng vào C=C, Cl hoặc Br sẽ ở vị trí *cis* với nhóm CH₃ (C và D)



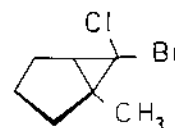
A



B

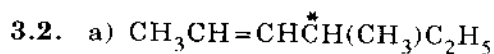
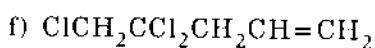
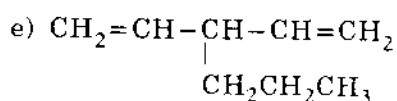
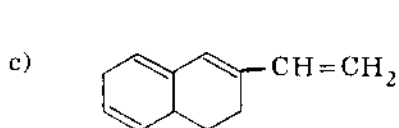
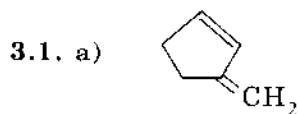


C

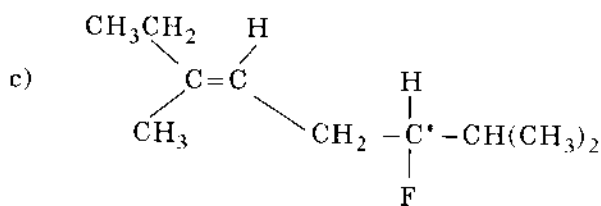
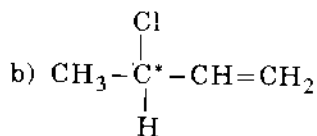
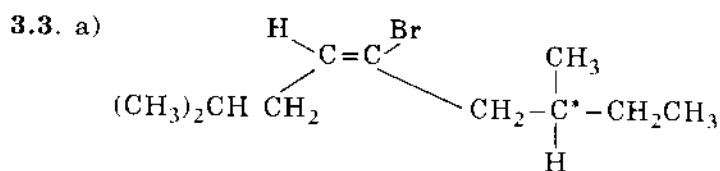
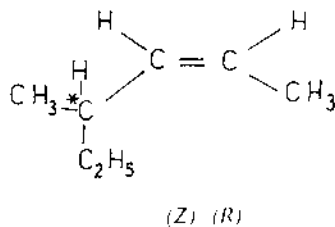
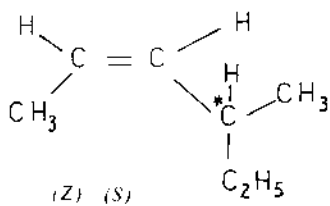
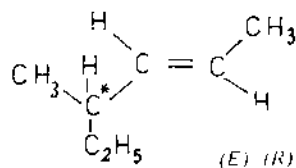
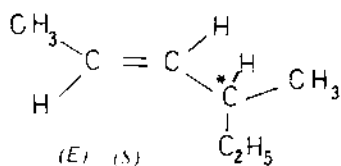


D

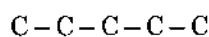
3. ANKEN



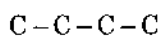
b) Có bốn đồng phân 4-methylhexen-2



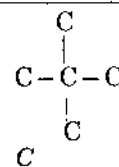
3.4. Các đồng phân của anken xuất phát từ khung C khác nhau rồi thêm nối đôi:



A

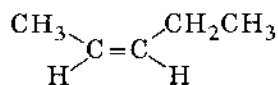
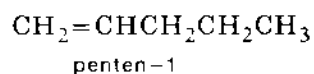


B



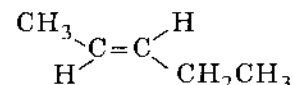
C

Từ A ta có



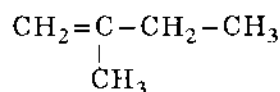
(Z)-penten-2

và

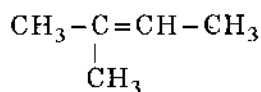


(E)-penten-2

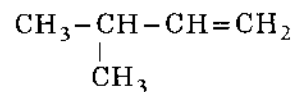
Từ B có ba đồng phân cấu tạo nhưng không có đồng phân hình học:



2-metylbuten-1



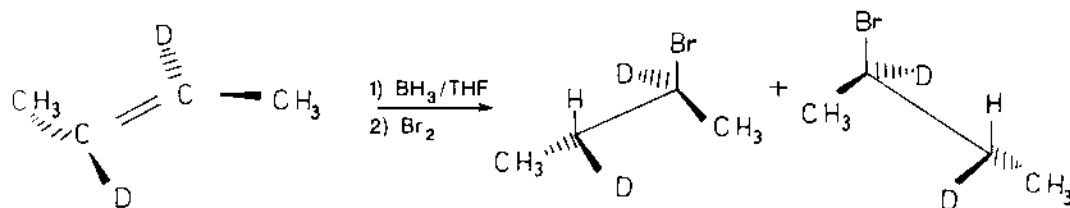
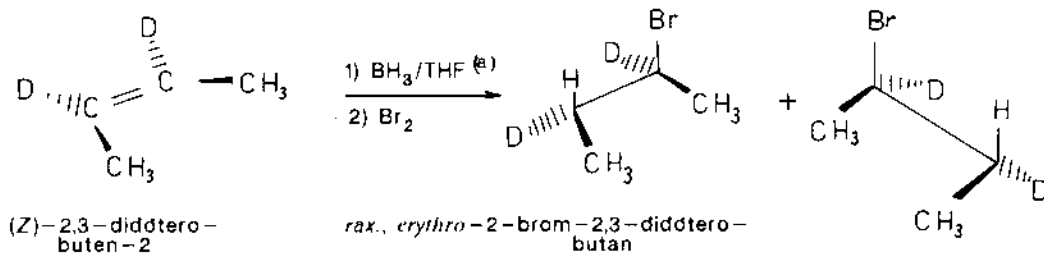
2-metylbuten-2



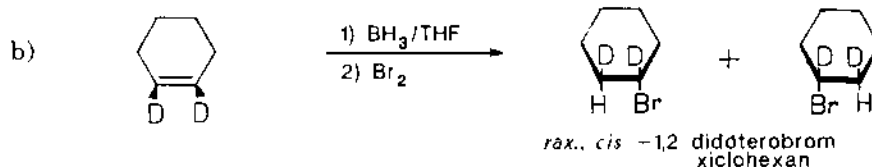
3-metylbuten-1

Carbon bậc bốn từ đồng phân C không thể có nối đôi.

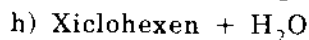
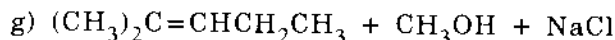
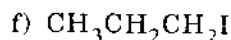
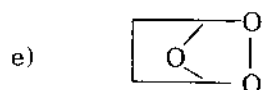
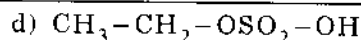
3.5. a)



(E)-2,3-didđtero-buten-2

rax., threo-2-brom-2,3-didđtero-butan3.6. a) $\text{CH}_3-\text{CHBr}-\text{CH}_3$ b) $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CHBr}-\text{CH}_3$ c) $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{Cl}$

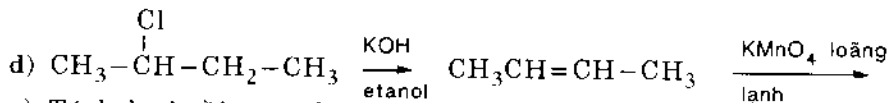
(a) THF: tetrahydrofuran



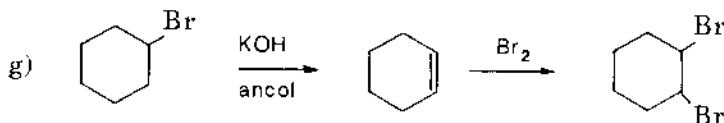
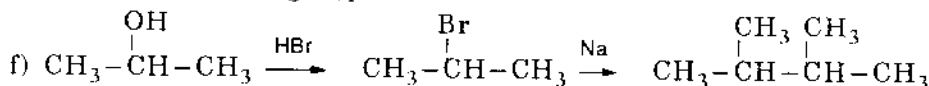
3.7. a) + HI

b) oxi hóa bằng KMnO_4 /kiềm

c) + HBr và peoxit



e) Tách loại rồi cộng hợp.



3.8. a) A: buten-1; B: 2-brombutan; C: 3,4-dimetylhexan.

b) A: 2-metylbuten-2; B: 2-metyl-2,3-dibrombutan.

c) A: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{OSO}_2\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_3$; B: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_3$; C: buten-2.

d) A: 2-iotbutan; B: buten-2; C: butanol-2.

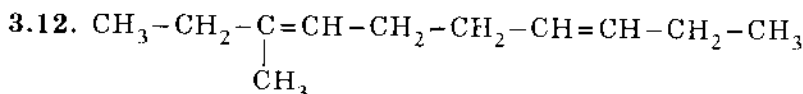
3.9. a) $\text{CH}_3\text{CHBr}-\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHBr}$

b) $(\text{CH}_3)_2\text{CBr}-\text{CHBr}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$

c) $\text{CH}_2=\text{CHCOOCHBr}-\text{CH}_2\text{Br}$

3.10. 1,4-dimetylxiclopentadien-1,3.

3.11. Hexen-2.



3.13. Khi oxi hóa mạnh hidrocarbon đầu tạo thành axit và xeton đều chứa 3C, còn hidrocarbon sau tạo thành axit chứa 2C, còn xeton có 4C.

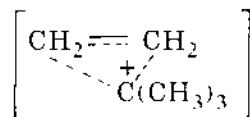
3.14. a) Rửa bằng H_2SO_4 đặc, vớt lớp axit ở dưới có chứa ROSO_2OH do cộng hợp vào olefin.

b) Cũng làm như câu a.

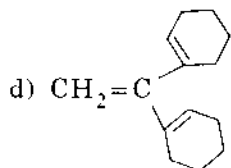
c) Tạo dibromua, tách khỏi n-hexan bằng cách cất phân đoạn và sau đó loại brom bằng kẽm.

3.15. Penten-2 và 1,2-dimetylcyclopropan làm mất màu dung dịch brom, cyclopentan không làm mất màu; penten-2 làm mất màu dung dịch KMnO_4

3.16. Qua trạng thái trung gian



3.17. b) $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-\underset{\begin{array}{c} | \\ \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3 \end{array}}{\text{C}}=\text{CH}_2$



c) $(\text{CH}_2=\text{CH})_5\text{C}=\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$



3.18. a) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$

d) $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$

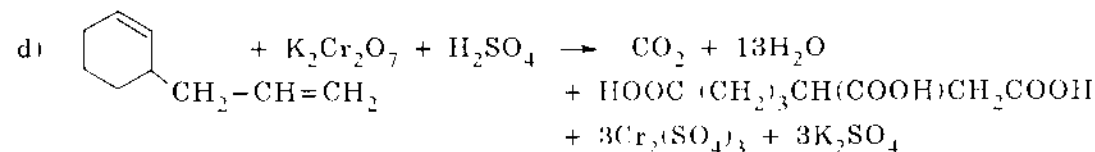
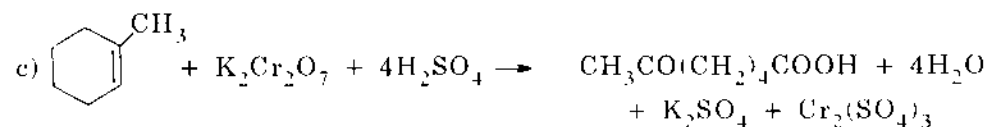
b) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$

e) Butadien-1,3

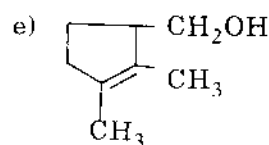
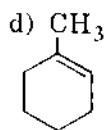
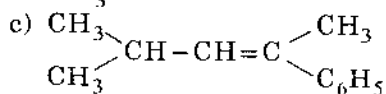
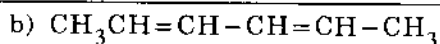
c) Xiclohexen

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

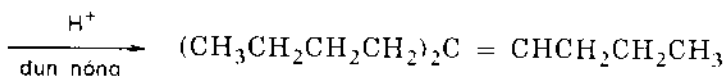
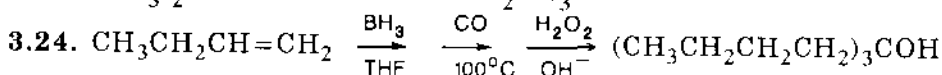
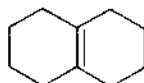
3.19. a) $2\text{CH}_3\text{O} + \text{CHO}-\text{CHO}$

b) Xiclohexanon + CH_3O c) $\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{COCH}_3$
$$3.20. \text{ a) } \text{CH}_2=\text{CH}_2 + 4\text{KMnO}_4 \xrightarrow{t^c} 2\text{K}_2\text{CO}_3 + 4\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$
$$\text{b) } \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2 + 6\text{KMnO}_4 \xrightarrow{t^\circ}$$
$$\rightarrow \text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_2\text{COOK} + 6\text{MnO}_2 + \text{KOH} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{K}_2\text{CO}_3$$


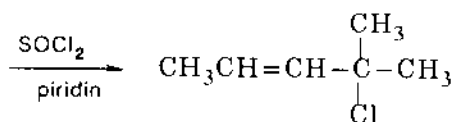
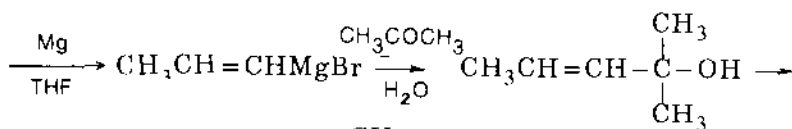
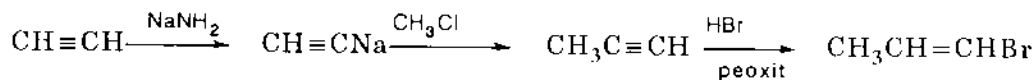
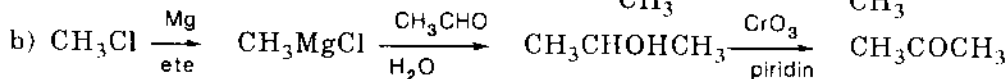
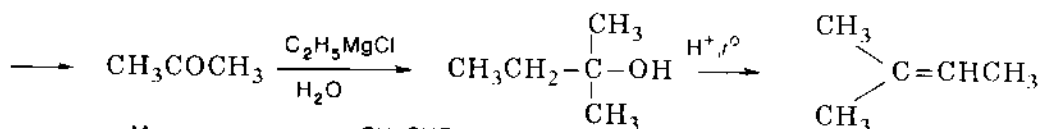
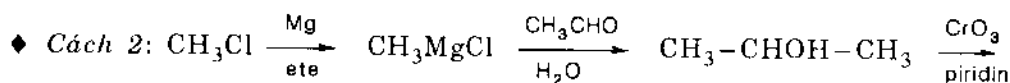
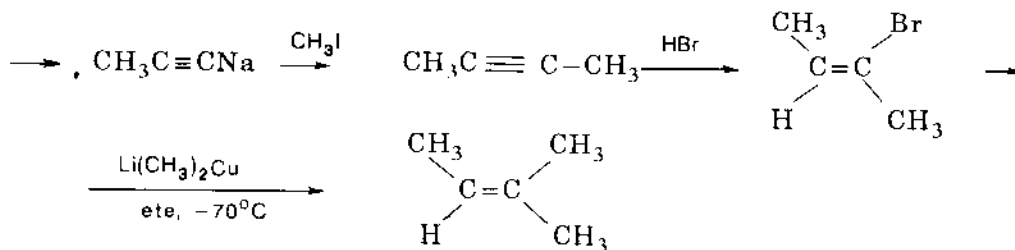
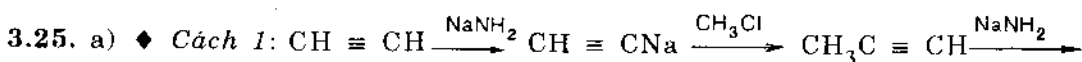
3.21. a) $C_6H_5CH_2CH_2CH = C(CH_3)_2$

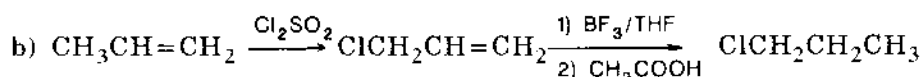
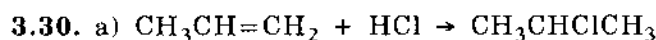
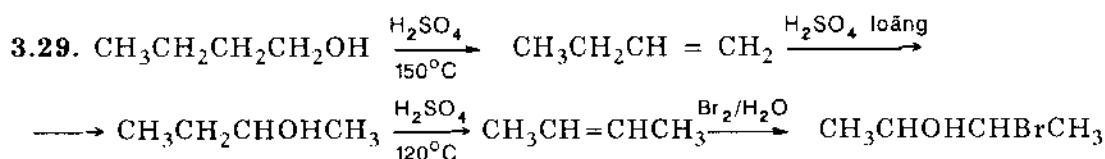
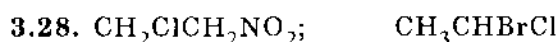
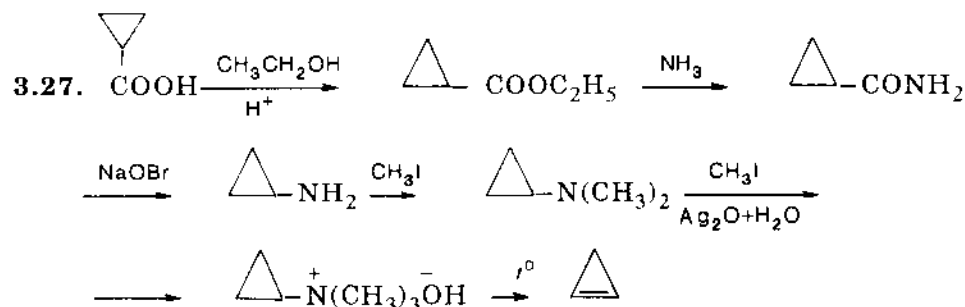
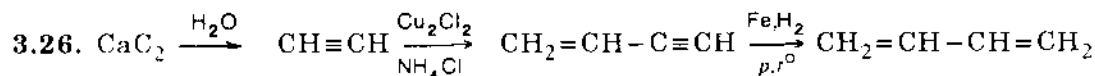


3.22.

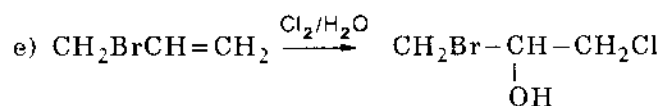
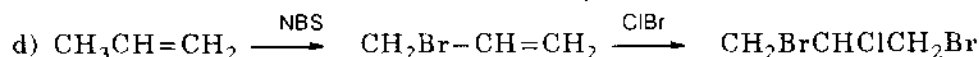
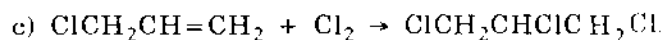


5-butylnonen-4





Xúc tác hidro hóa anlyl clorua sẽ hidro hóa phân hủy liên kết C-Cl và chỉ được propan.

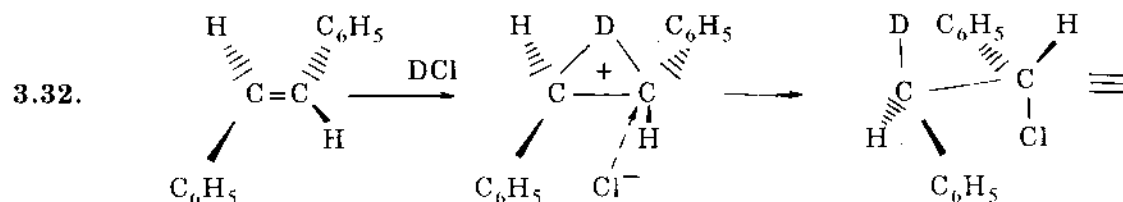


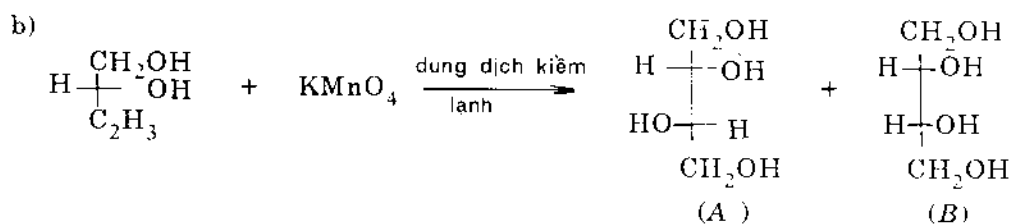
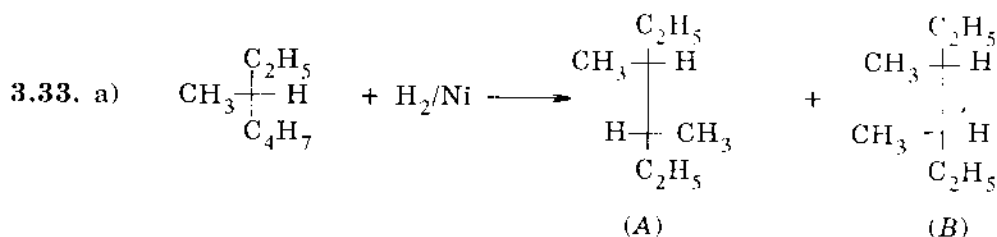
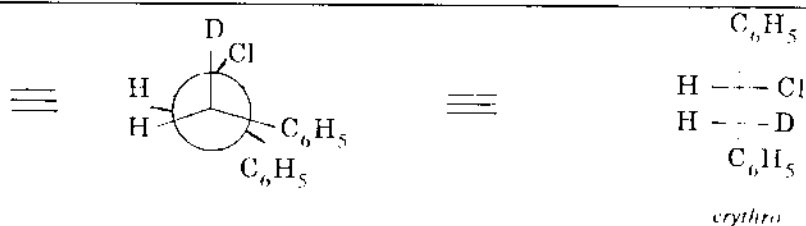
3.31. Hợp chất *a* bền. Mặc dầu nối đôi ở đầu cầu nhưng không phải hệ cầu bixiclic. Nối đôi *trans* là ở vòng 10C.

Hợp chất *b* vi phạm quy tắc Bret nên không bền. Vòng lớn nhất chỉ chứa 6C và nối đôi *trans* không bền ở vị trí đầu cầu này.

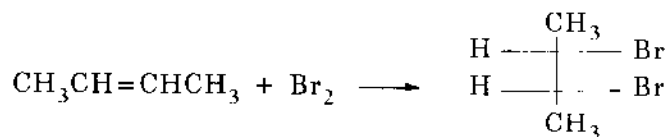
Hợp chất *c* (nobonen) bền. Nối đôi *cis* không ở C đầu cầu.

Hợp chất *d* bền. Mặc dầu nối đôi ở đầu cầu của hệ cầu bixiclic, nhưng vòng có 8C thích hợp với nối đôi *trans*



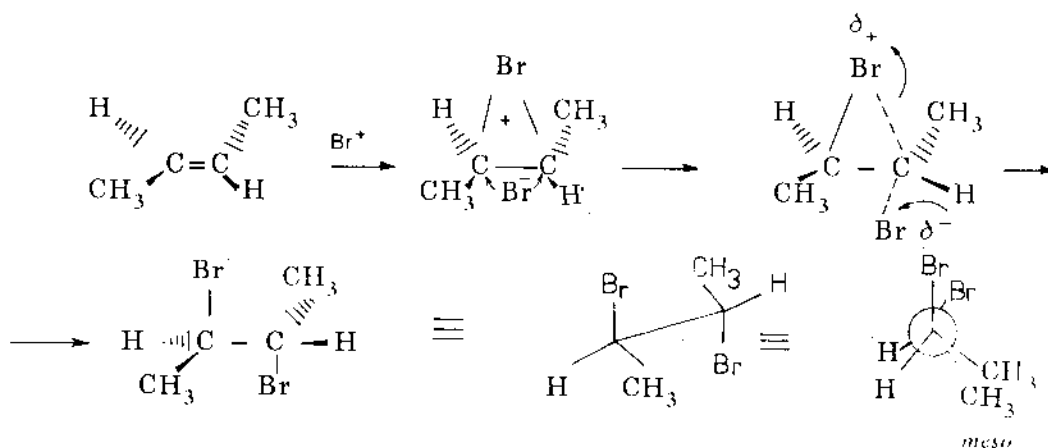


3.34. Anken phải là buten-2. Sản phẩm cộng brom:



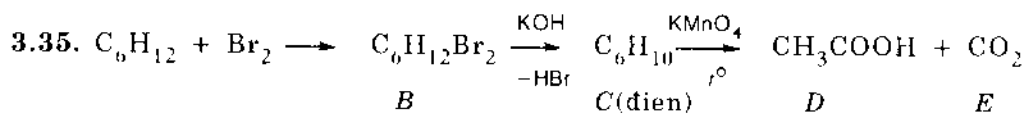
không quang hoạt

Giả sử anken có cấu hình *trans*:

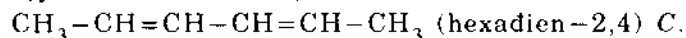


Vậy anken là *trans* -buten-2

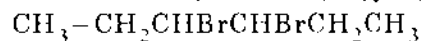
Sản phẩm là *meso*-2,3-dibrombutan



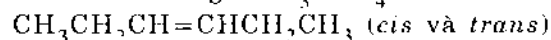
Sự oxi hóa điện có 6C cho ra CH_3COOH và CO_2 vậy phải có 2 mol CH_3COOH và 2 mol CO_2 . Muốn có CH_3COOH phải có hợp phần $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{}$, còn CO_2 là do $=\text{CH}-\text{CH}=\text{}$. Vậy dien sẽ có cấu tạo



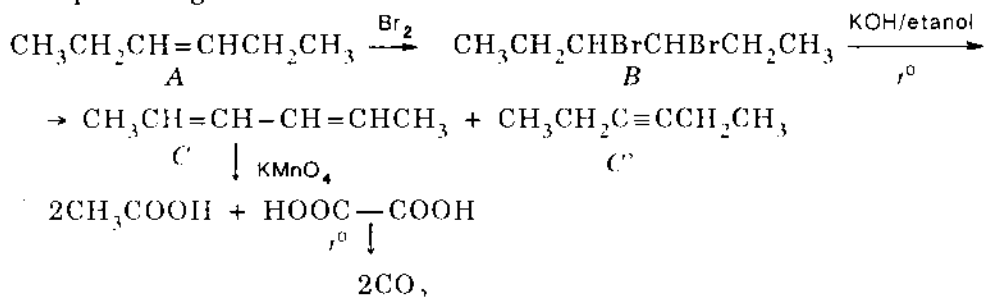
B phải có 2 brom ở C cạnh nhau, vậy vị trí Br là C_3 và C_4



Do đó A phải có nối đôi giữa C_3 và C_4

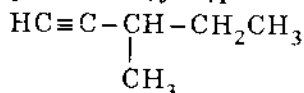


Các phản ứng:



4. ANKIN

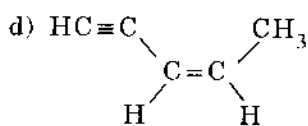
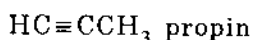
4.1. a) $\text{CH}\equiv\text{C}-$ phải là một trong các nhóm liên kết với C không trùng vật-ảnh cùng với hidro, metyl, etyl. Như vậy hợp chất phải là 3-metylpen-1



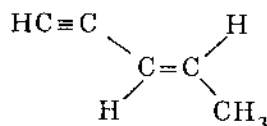
b) Hợp chất phải là ankin đối xứng có nối ba ở bên trong



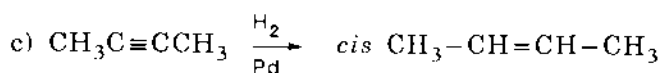
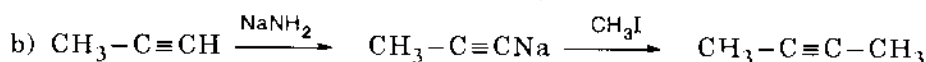
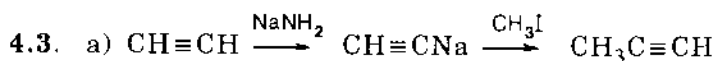
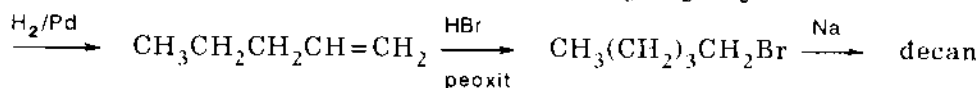
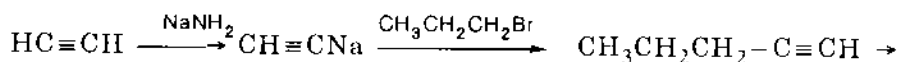
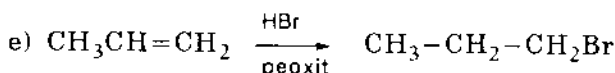
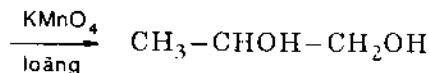
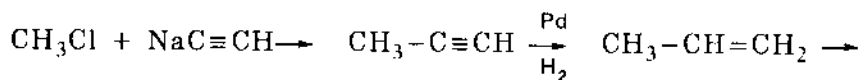
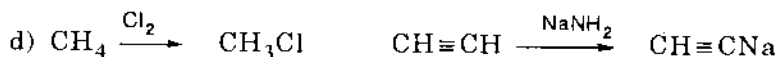
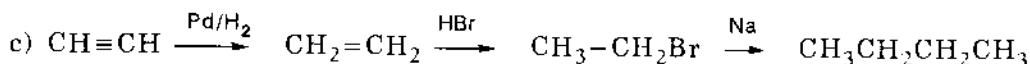
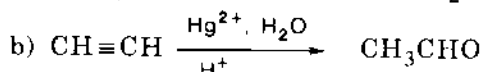
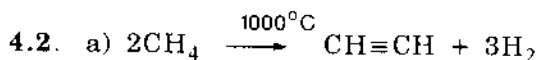
c) Nếu ankin có nối ba ở bên trong thì khi hidro hóa bằng các tác nhân đã cho sẽ thu được đồng phân *trans* và đồng phân *cis* tương ứng. Để tránh điều này thì nối ba phải ở đầu mạch.

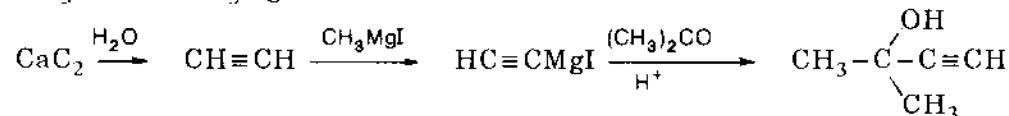
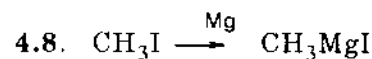
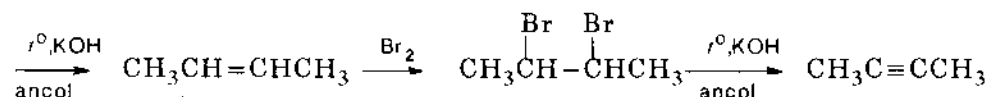
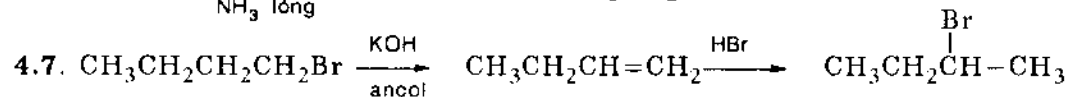
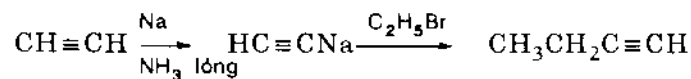
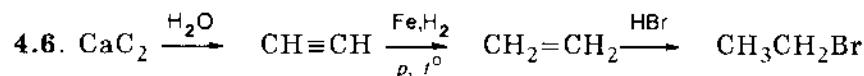
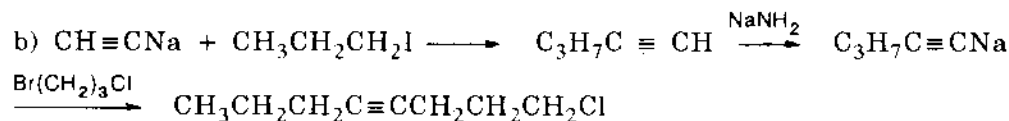
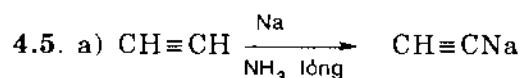
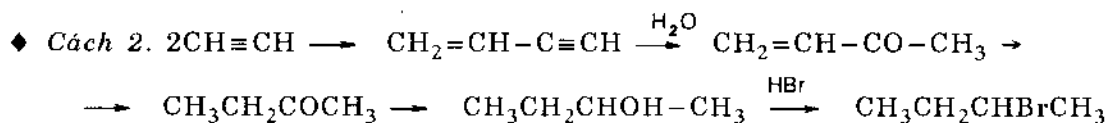
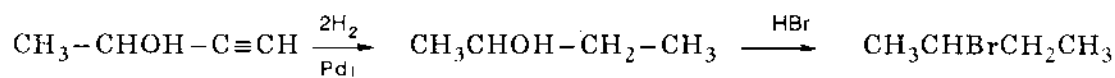
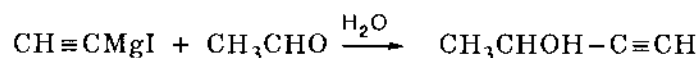
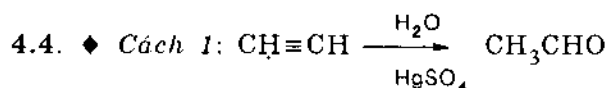
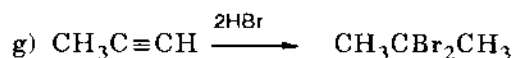
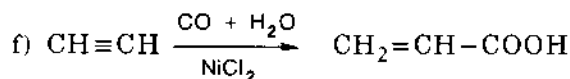
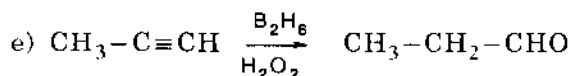
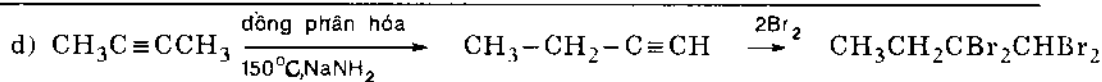


(Z)-penten-3-in-1



(E)-penten-3-in-1

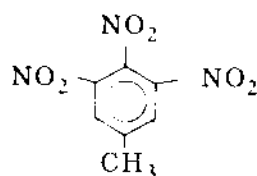




5. AREN

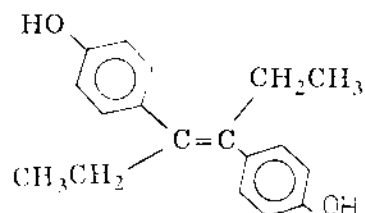
- 5.1. • Đồng phân một gốc ankyl:
 n -propylbenzen; isopropylbenzen.
- Đồng phân hai gốc ankyl:
 o -metyletylbenzen (1-metyl-2-etylbenzen);
 m -metyletylbenzen (1-metyl-3-etylbenzen);
 p -metyletylbenzen (1-metyl-4-etylbenzen).
- Đồng phân ba gốc ankyl
 1,2,3-trimetylbenzen; 1,2,4-trimetylbenzen;
 1,3,5-trimetylbenzen.

5.2. a)

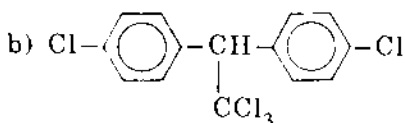


2,4,6-trinitrotoluen

c)

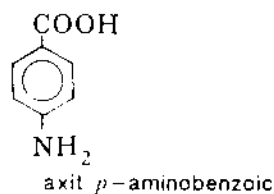


(E)-3,4-(4,4' dihidroxidiphenyl)hexen-3



4,4'-diclodiphenyltricloetan;

d)



axit p -aminobenzoic

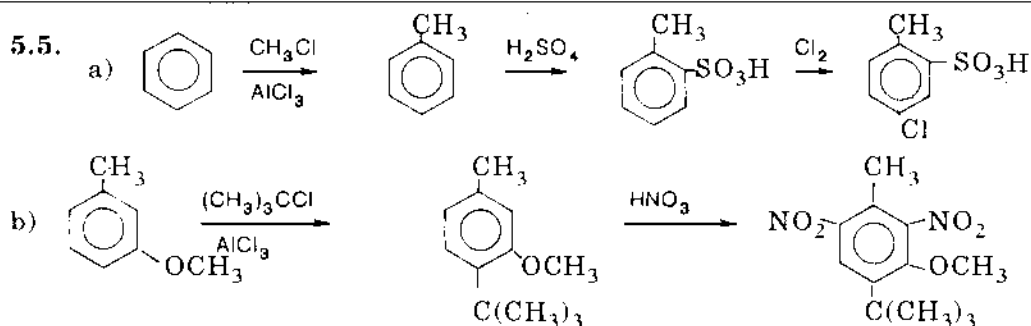
5.3. a) Vòng benzen loại giáp thường có tiền tố benzo ^(a)

- Tetralin hoặc 1,2,3,4-tetrahydronaphtalen;
- Inden hoặc benzoxiclopentadien;
- Benzociclobuten (xiclobuten vì C=C chung cho hai vòng được coi như trong vòng 4)
- Fluoren hoặc dibenzoxiclopentadien.

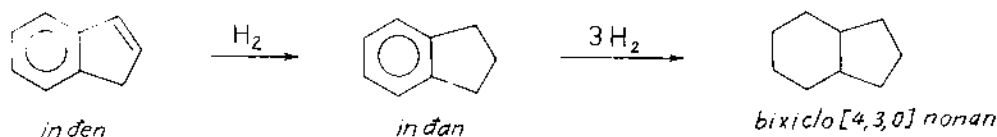
b) Từ *ortho* không được đưa vào vì việc giáp vòng chỉ thực hiện với hai vị trí này. Vị trí tiếp giáp nào khác thì phải đưa vào.

- 5.4. a) Etylbenzen; o -xilen;
 b) p -xilen;
 c) Etylbenzen; o -xilen; p -xilen.

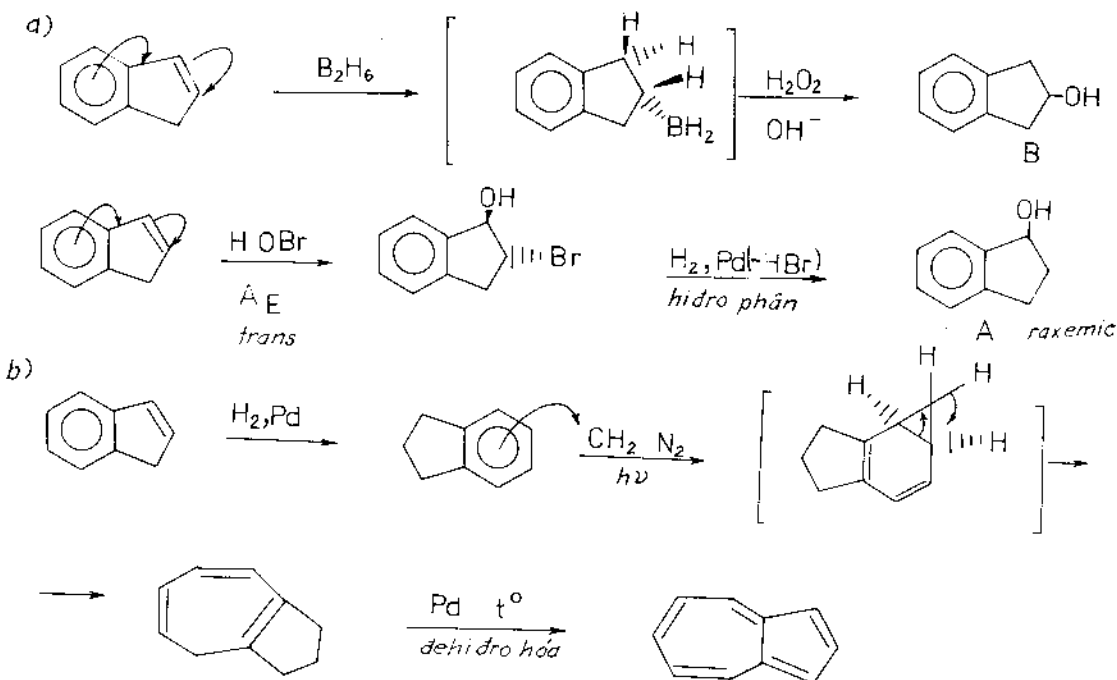
(a) Ngoại trừ trường hợp có tên thông thường như trong (i)



5.6. Công thức phân tử của hợp chất được hydro hóa hoàn toàn C_9H_{16} chứng tỏ sự có mặt hai vòng. Việc hình thành axit phtalic cho thấy một trong hai vòng phải là benzen và 3 cacbon còn lại phải là một phần của vòng 5 cạnh có một cạnh chung với vòng benzen.

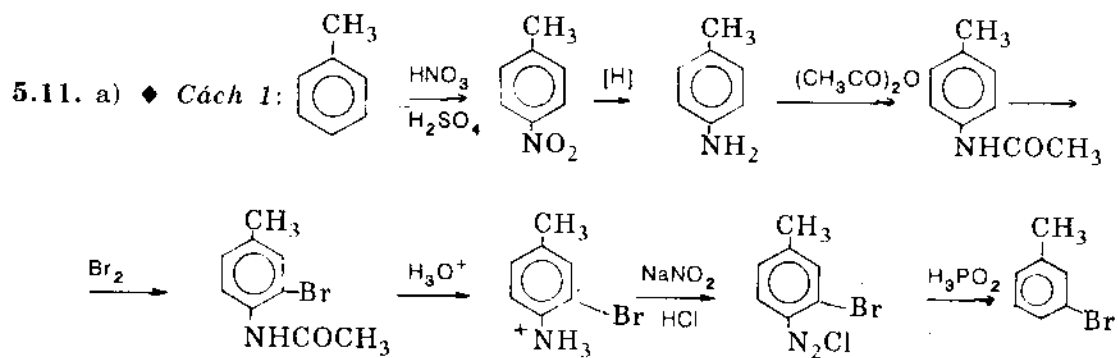
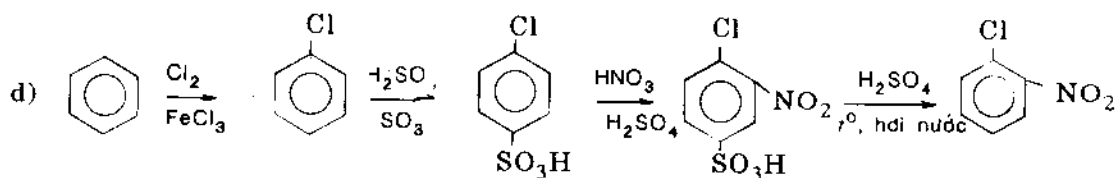
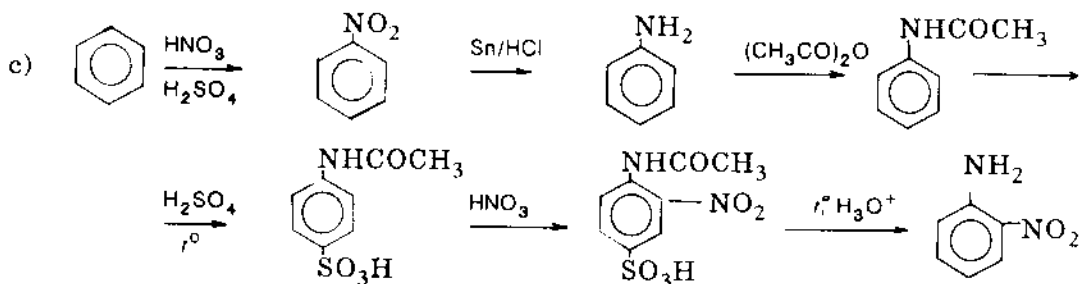
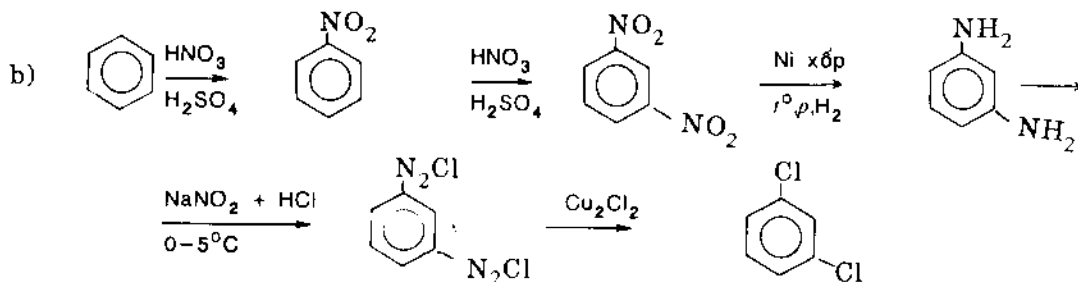
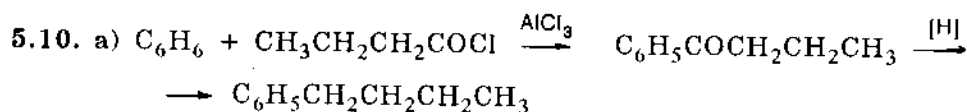


5.7.

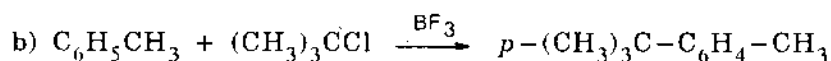
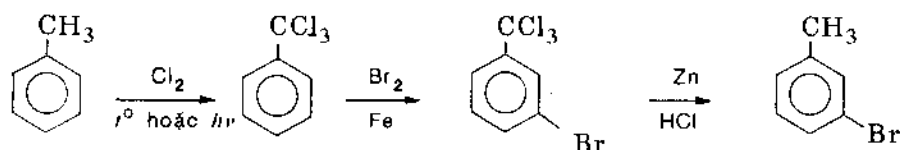


- 5.8. a) (1) C_2H_5Cl , $AlCl_3$; (2) Cl_2 , Fe;
 (3) $KMnO_4 + H_2SO_4$; (4) OH^- , p , t° .
 b) (1) CH_3Cl , $AlCl_3$; (2) Cl_2 , $h\nu$; (3) Na, etc.

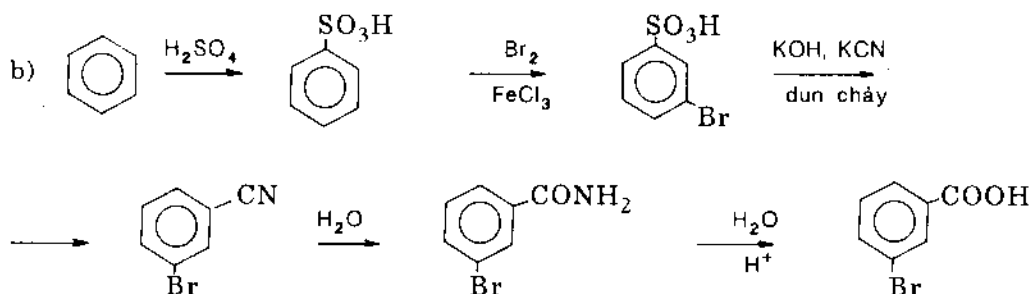
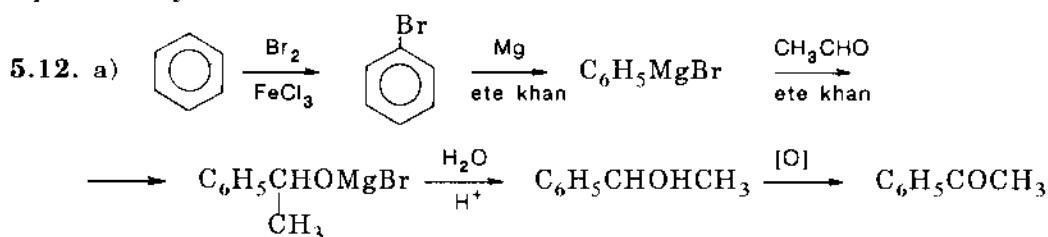
- 5.9. a) *m*-clobenzoclorua
 b) Axit picric
 c) 2,4-điclonitrobenzen
 d) *p*-clophenyl-*p*-tolylmetan
 e) Axit 2-metyl-5-isopropylbenzensunfonic



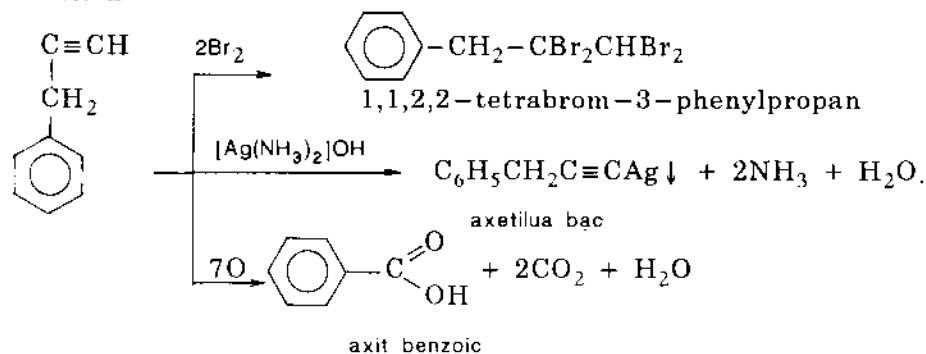
♦ *Cách 2:* Hoặc có thể tiến hành clo hóa nhóm $-\text{CH}_3$ bằng Cl_2 khi đun nóng hoặc chiếu sáng sẽ nhận được $-\text{CCl}_3$, nhóm này định hướng *meta*. Sau khi brom hóa, nhóm $-\text{CH}_3$ được phục hồi bằng phản ứng khử với Zn trong axit



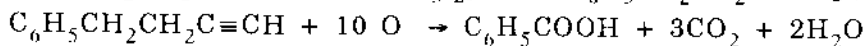
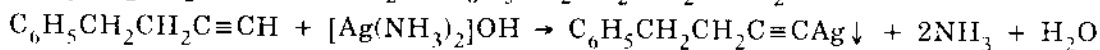
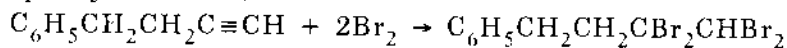
Nhóm *tert*-butyl bền với sự oxi hóa, do đó nhóm CH_3 bị oxi hóa trước thành axit *p-tert*-butylbenzoic.



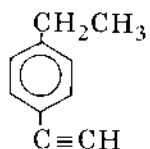
5.13. a) Hidrocacbon thơm C_9H_8 khi oxi hóa cho axit benzoic vậy chỉ có một mạch nhánh chứa 3 nguyên tử C (vì chứa hai mạch nhánh thì khi oxi hóa cho điaxit). Cộng hợp với 2 mol Br_2 vậy có thể là một nối ba hoặc hai nối đôi. Nhưng tác dụng với AgNO_3 trong NH_3 nên phải là một ankin ở đầu mạch. Vậy C_9H_8 là benzylaxetilen.



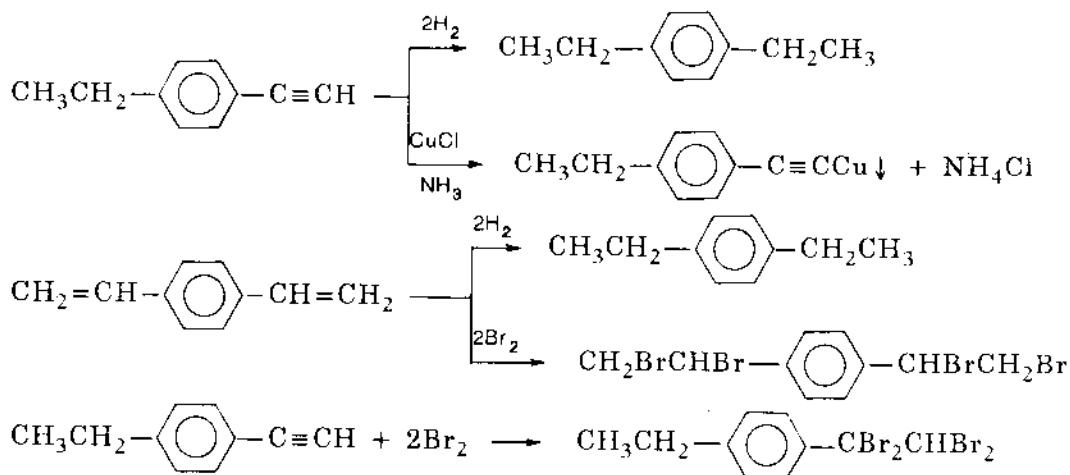
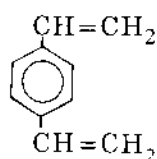
b) Lập luận như trên đồng phân $C_{10}H_{10}$ có công thức $C_6H_5CH_2CH_2C\equiv CH$ (4-phenyl butin-1)



c) Hai đồng phân là



và



5.14. a) 3-etoxitoluen

b) *m*-tolylaxetat

c) 2,4,6-tribrom-3-metylphenol

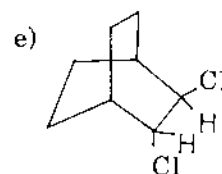
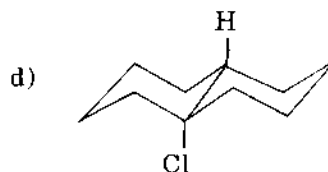
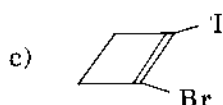
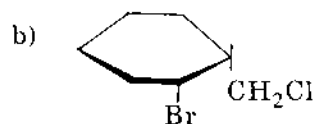
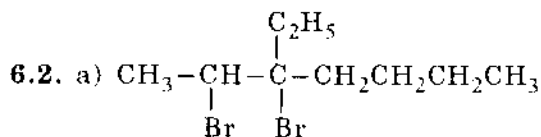
d) 2,4,6-tribrom-3-(tribrommetyl)phenol

e) 2-metyl-1,4-benzoquinon

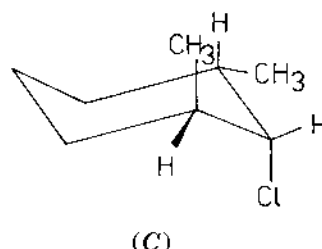
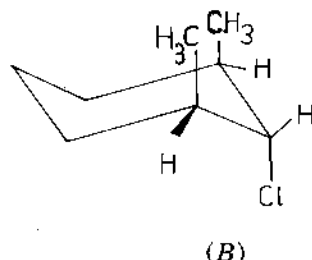
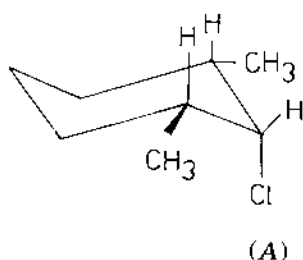
f) 2,4-ditert-butyl-3-metylphenol.

6. DẪN XUẤT HALOGEN

- 6.1. a) 4-metyl-2-clohexan;
 b) 2-phenyl-4-iot-6-vinylnonan;
 c) 3-brom-4-etyl-5-iot xiclohexen-1;
 d) 2-brom-4-iot-clobenzen.



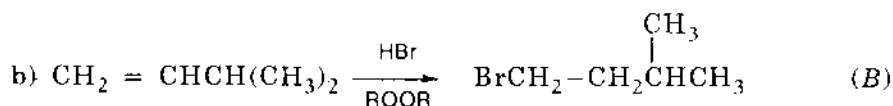
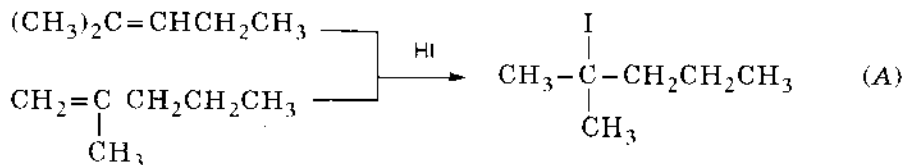
- 6.3. a) Có ba đồng phân lập thể không đối quang:



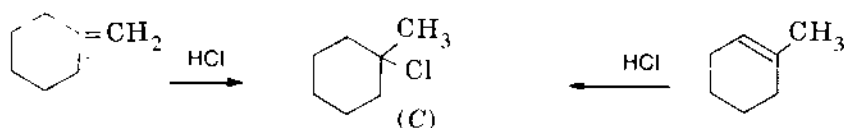
B không phản ứng vì các H bên cạnh ở vị trí *cis* và không đồng phẳng với Cl.
 A và C phản ứng được và cho 1,3-dimetylxiclohexen.



- 6.4. a) Có hai anken:



c) Có hai anken:

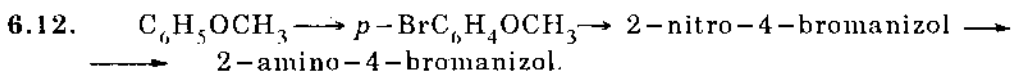
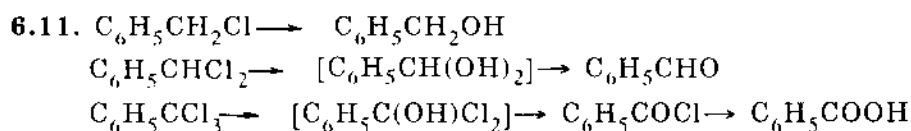
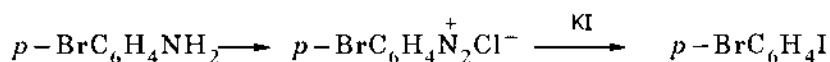
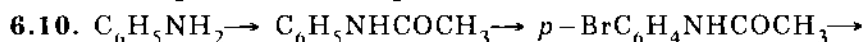


- 6.5. a) $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{Cl} \xrightarrow[\text{- AgCl}]{\text{+ AgOH}} \text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{OH}$
- b) $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{Cl} \xrightarrow[\text{- HCl}]{\text{+ H}_2\text{O (sôi)}} \text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{OH}$
- c) $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{Cl} \xrightarrow{\text{KOH/etanol}} \text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$
- d) $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{Cl} \xrightarrow{\text{+ KCN}} \text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{CN} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{COOH}$
- e) $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{Cl} \xrightarrow[\text{- NH}_4\text{Cl}]{\text{+ NH}_3} \text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{NH}_2$
- f) $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{Cl} \xrightarrow{\text{+ 2Na}} \text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$
- g) $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{Cl} \xrightarrow[\text{ete khan}]{\text{+ Mg}} \text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{MgCl}$
- h) $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{Cl} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{COONa}} \text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{OCOCH}_3$
- i) $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{Cl} \xrightarrow{\text{KSH}} \text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{SH}$
- 6.6. a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I} \xrightarrow{\text{Na/C}_2\text{H}_5\text{OH}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{HI}$
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O, sôi}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I} \xrightarrow{\text{KOH/etanol}} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$
- b) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHBr}_2 \xrightarrow{\text{KOH/etanol}} \text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH} \xrightarrow{\text{+ 2HBr}} \text{CH}_3\text{CBr}_2\text{CH}_3$
- c) $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl} \xrightarrow{\text{KOH/etanol}} \text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{2HCl}} \text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_3$

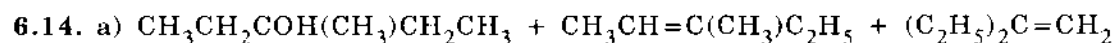
- 6.7. a) $\rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3 + \text{KI}$ S_N2
 b) $\rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{NaI}$ $E1$
 c) $\rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OCOCH}_3 + \text{NaBr}$ S_N1
 d) $\rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{MgBr}_2$ $E2$
 e) $\rightarrow \text{CH}_3\text{SCN} + \text{KI}$ S_N2
 f) $\rightarrow 2\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 + 2\text{AgI}$ $E1$
 g) $\rightarrow \text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{OH}$ S_N2

6.8. $d > b > a > c$

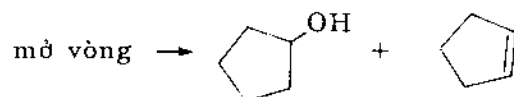
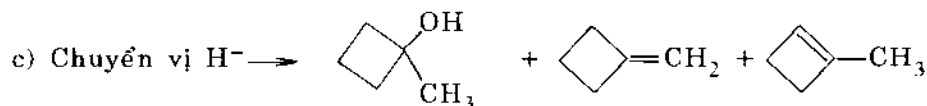
- 6.9. a) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br} + (\text{CH}_3)_2\text{CHMgBr}$
 b) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br} + \text{Br}_2$
 c) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br} + \text{HBr}$
 d) $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{Br} + \text{KOH/ancol}$



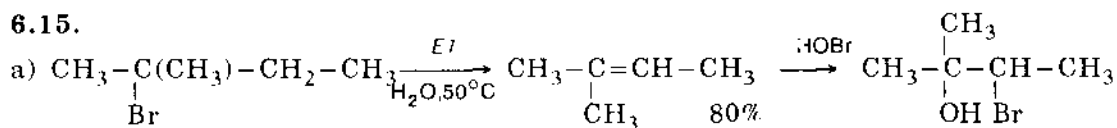
- 6.13. a) $X = \text{isoamyl iodua}; Y = \text{isopenten-1};$
 $Z = 1,2\text{-diclo-3-metylbutan.}$
 b) $X = 2,4\text{-dimetyl-2-iotpentan}; Y = 2,4\text{-dimetylpenten-2}$
 $Z = 2,4\text{-dimetyl-2,3-dibrompentan.}$

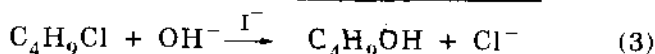
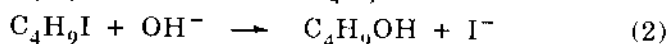
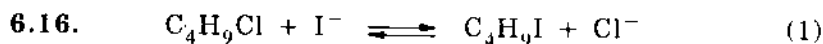
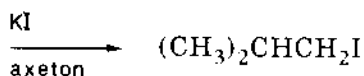
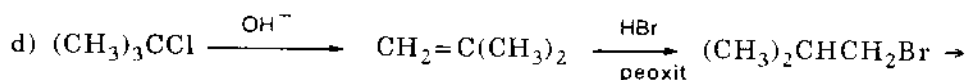
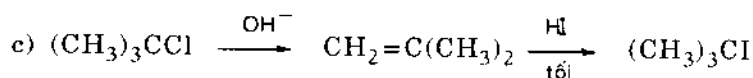
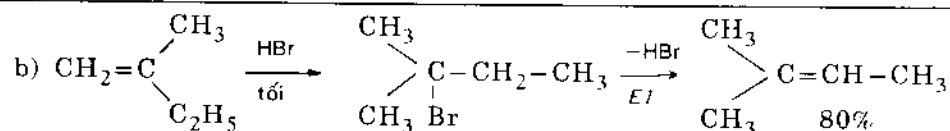


- b) Chuyển vị $\text{CH}_3 \rightarrow$ sản phẩm chính $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ và
 $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$



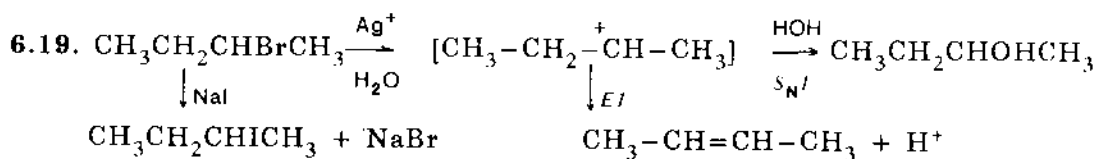
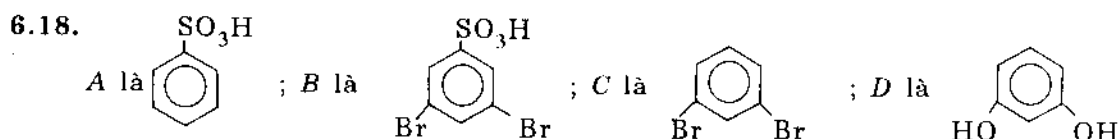
6.15.





Tác dụng xúc tác của I^- trong phản ứng (3) đó là kết quả của phản ứng (1) và (2), các phản ứng này xảy ra nhanh hơn phản ứng (3) nếu phản ứng (3) không có I^- xúc tác.

6.17. Dimetyloxetilen



6.20. a) Xây ra phản ứng tách cho $\text{CH}_2=\text{CH}_2$

b) Phản ứng clo hóa không chọn lọc mà cho một hỗn hợp clopentan.

Ở giai đoạn 2 xảy ra tách và cho penten-2.

c) Peoxit không có hiệu ứng với HCl. Giai đoạn 2 tách cho isobuten.

d) Giai đoạn 1 sai. Ở 2 không có khả năng tạo tác nhân Grinha.

6.21. (1) Sai vì hợp chất nitro không tiếp nhận phản ứng Friden-Crap.

(3) Sai vì phải halogen hóa cacbon bậc hai.

(5) Sai vì điều kiện tách nước là cần H_2SO_4 , nóng.

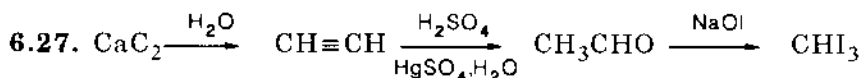
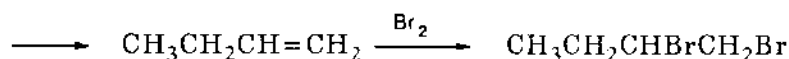
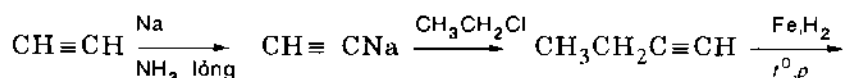
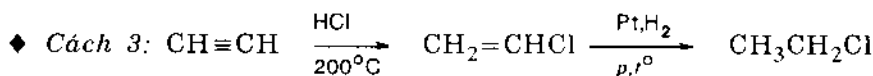
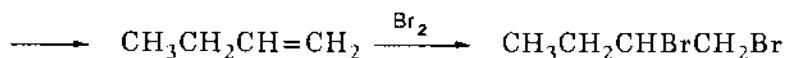
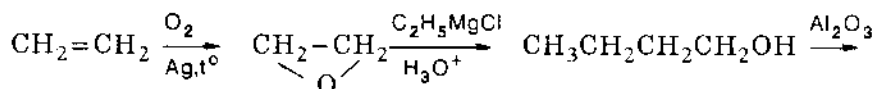
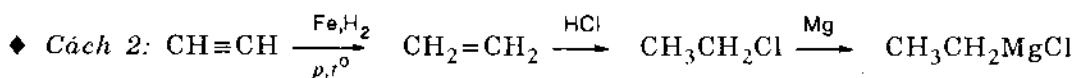
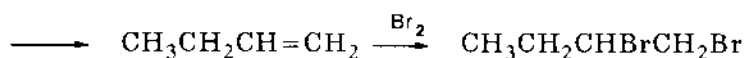
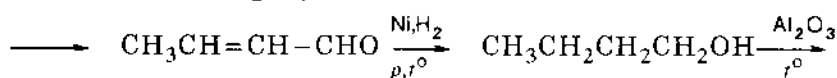
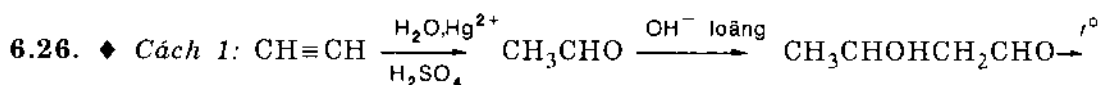
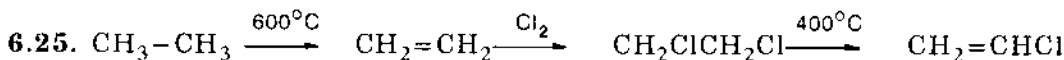
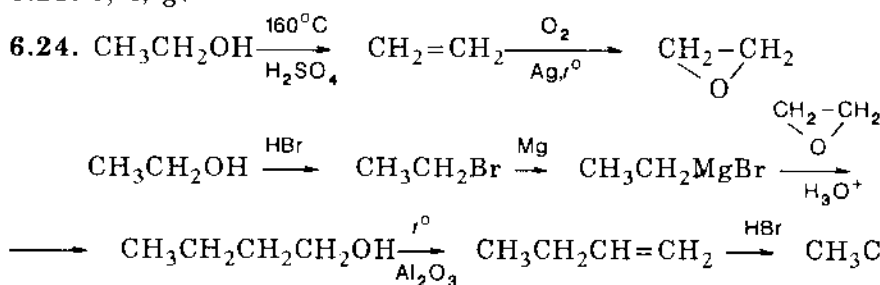
6.22. a) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$

b) $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$

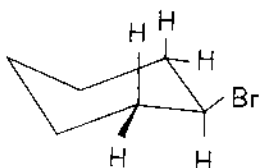
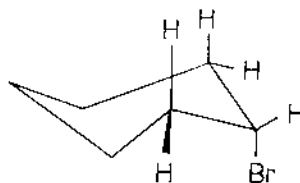
c) $\text{BrCH}_2\text{CBr}=\text{CH}_2$

d) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHBr} + \text{CO}_2$

6.23. b, e, g.

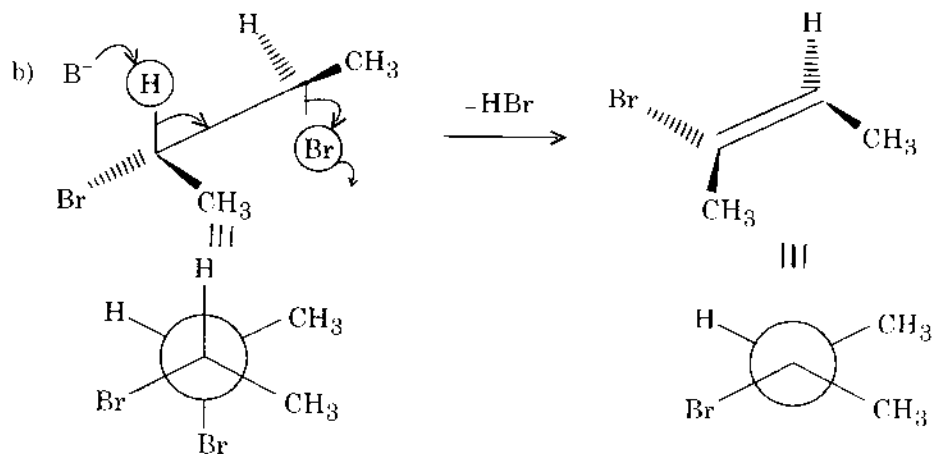
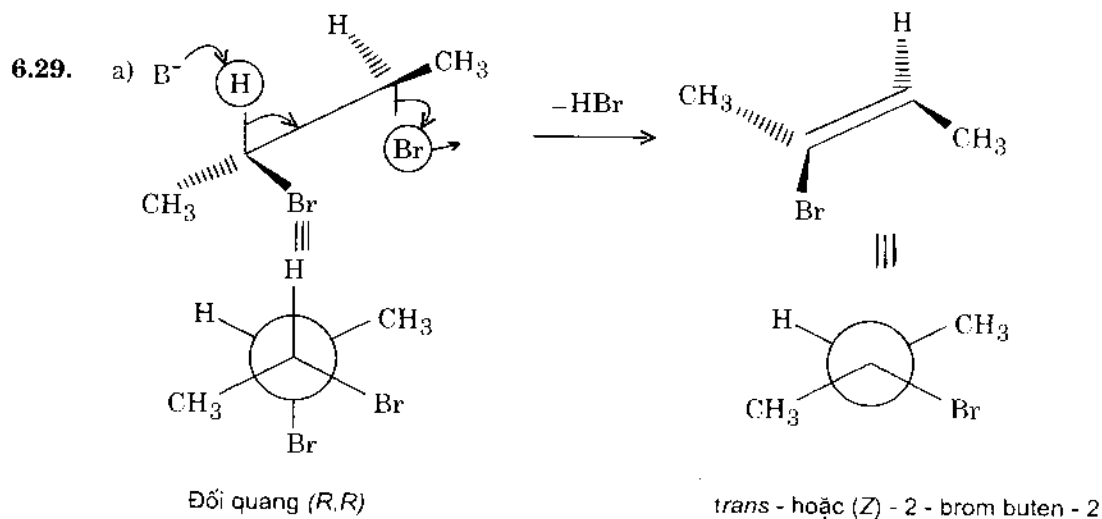
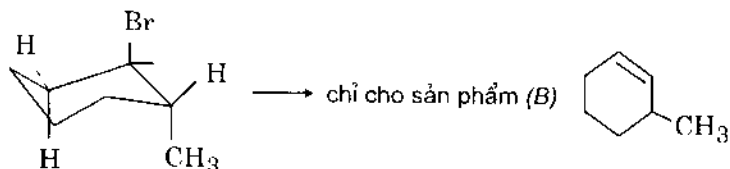
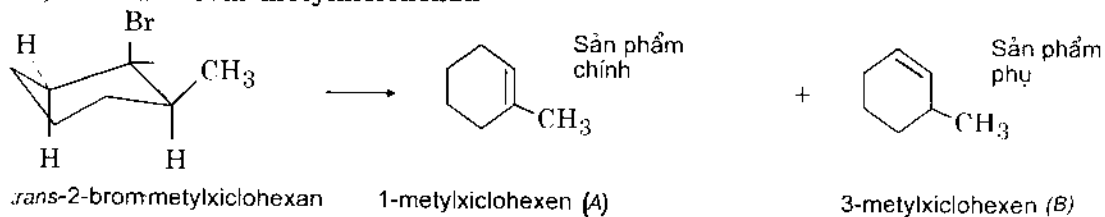


6.28. a) Dạng thuyền có năng lượng cao, kém bền nên chúng ta không quan tâm. Dạng ghế bền hơn và Br có thể ở vị trí e và a. Chỉ khi Br ở vị trí a mới có thể tách các H_a ở 2 C bên cạnh.

Br_e (không có trans-diaxial)Br_a (trans-diaxial)

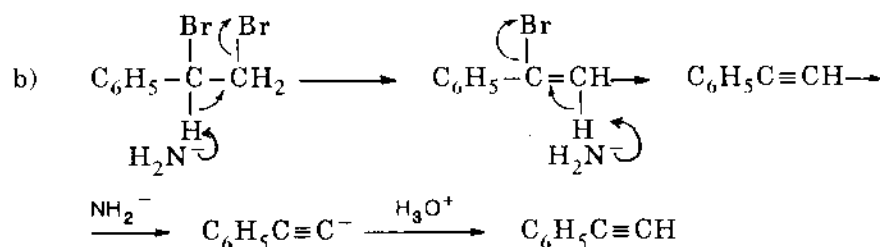
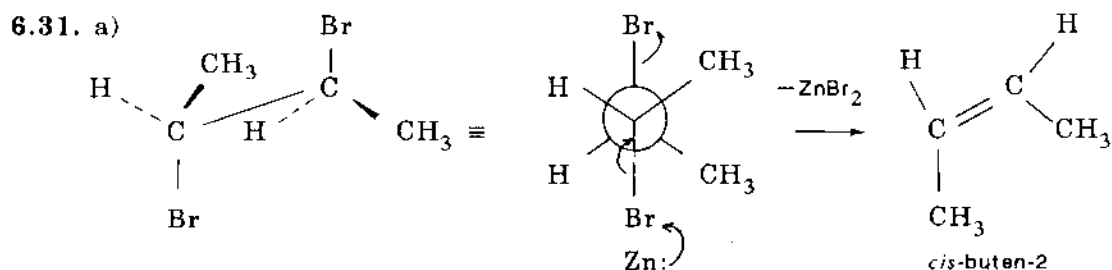
Vì Br_a có phản ứng tách nên Br_c chuyển dần sang Br_a cho đến khi phản ứng kết thúc (có cân bằng của hai dạng e và a)

b) *Cis*-2-brom metylxiclohexan



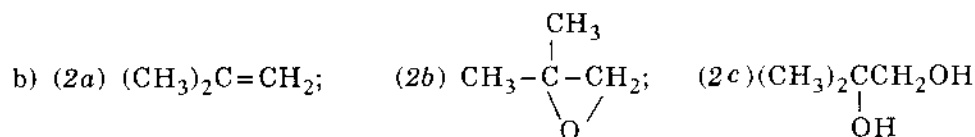
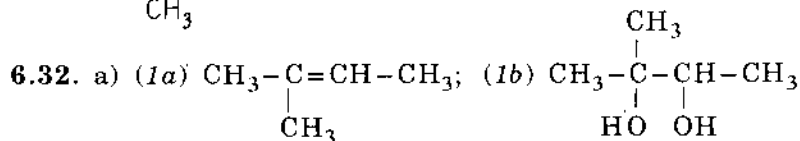
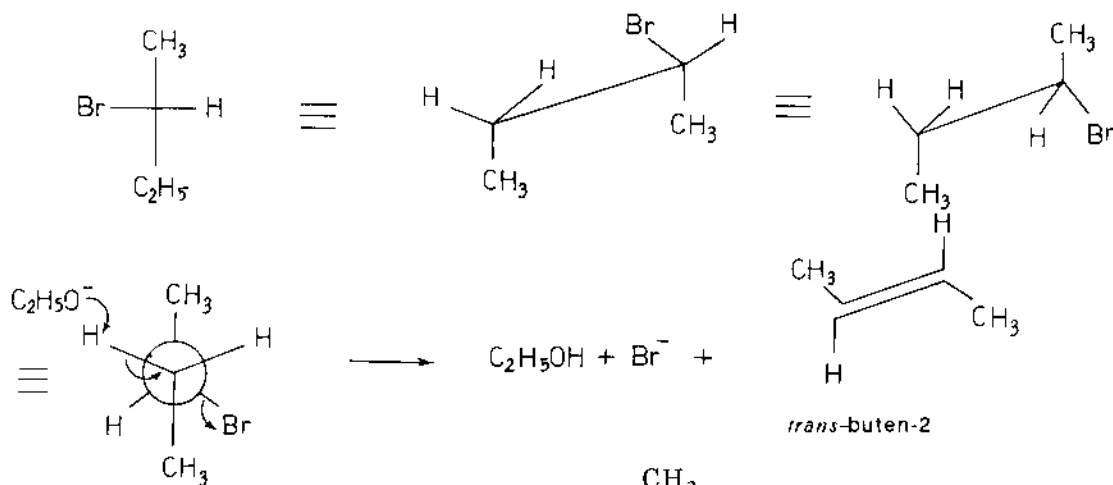
6.30. Đây là phản ứng thế S_N2 với sự quay cấu hình:

- a) (S) - $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$
 b) (R) - $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$
 c) *rax. trans*-4-etylxiolohexanol.



Vì H axetilenic có tính axit và trong điều kiện dư NaNH_2 sẽ tạo muối natri, nên để tách sản phẩm cuối cùng cần phải axit hóa.

c)



c) (3a) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5$; (3b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHClC}_2\text{H}_5$

(3c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_5$; (3d) $\text{CH}_3\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OCH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

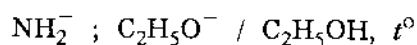
d) (4a) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$; (4b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$; (4c) *n*-hexan

e) (5a) buten-1 ; (5b) butanol-1

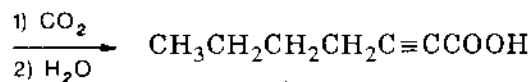
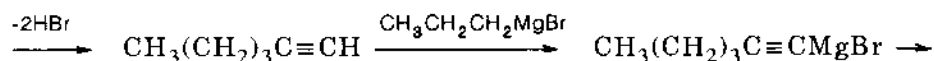
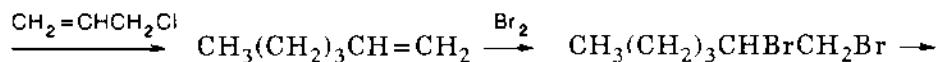
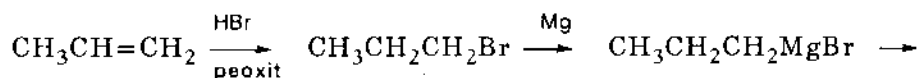
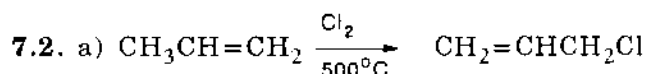
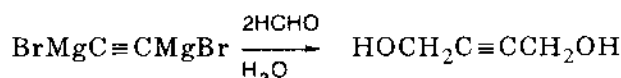
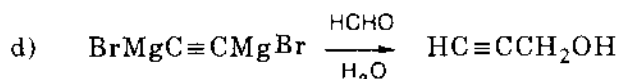
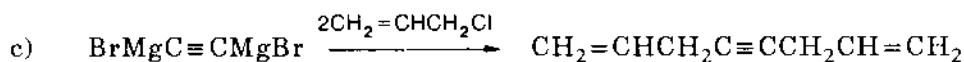
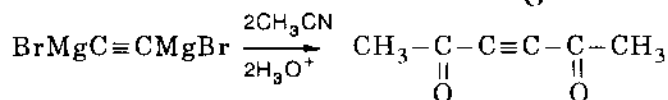
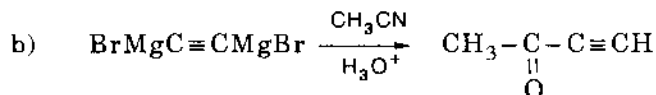
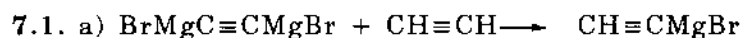
f) (6a) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$; (6b) $\text{BrCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$; (6c) $\text{HOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

6.33. Chất vừa có tính ái nhân tốt vừa có tính bazơ yếu sẽ có khuynh hướng cho phản ứng $\text{S}_{\text{N}}2$, đó là I^- ; CH_3NH_2 ; CH_3S^- .

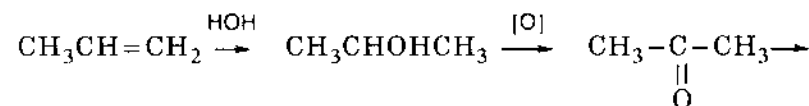
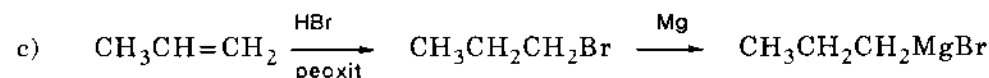
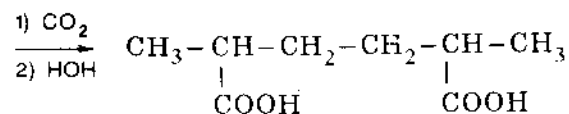
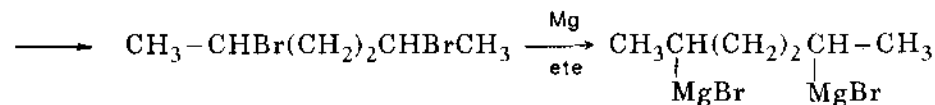
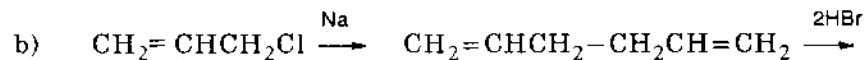
Chất vừa có tính ái nhân yếu vừa có tính bazơ mạnh có khuynh hướng cho phản ứng tách E2, đó là

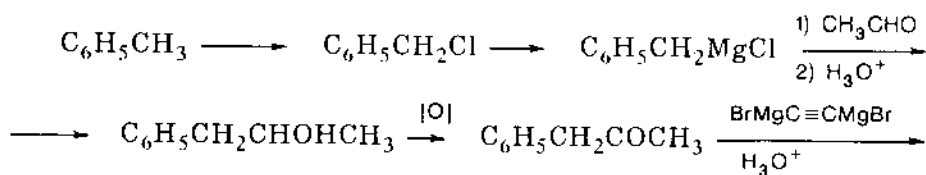
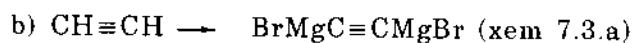
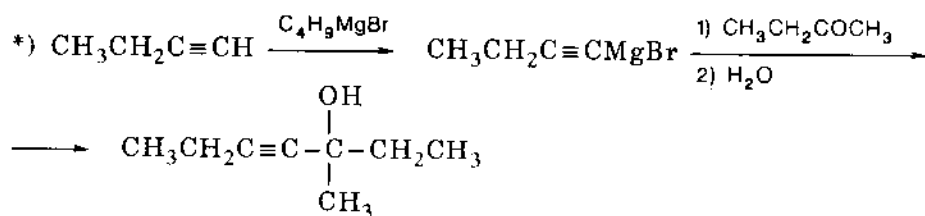
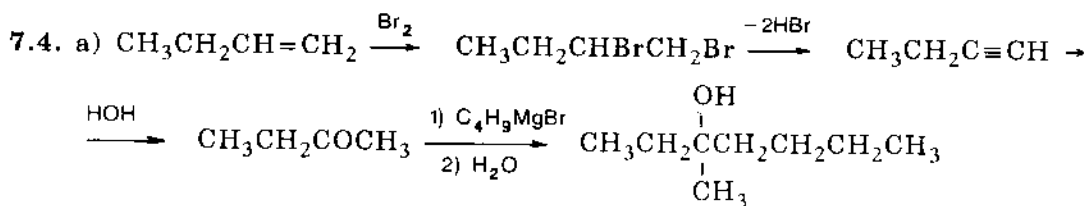
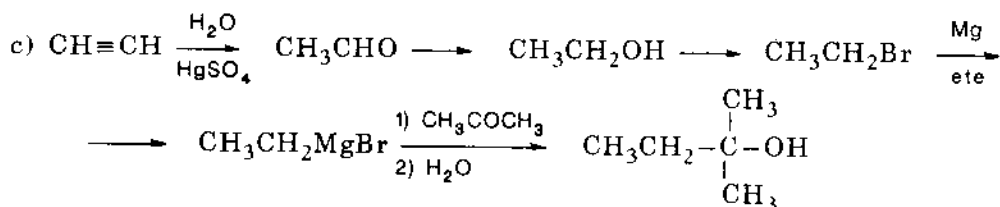
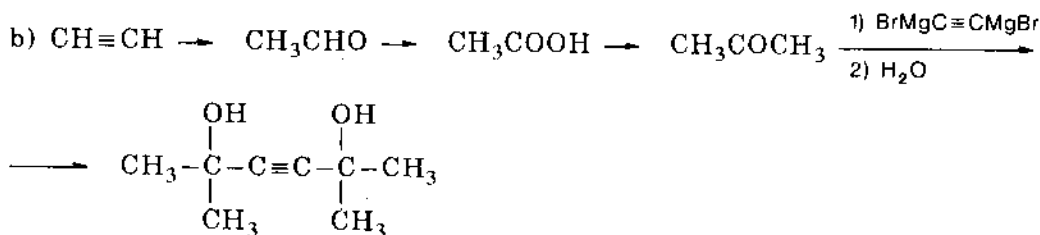
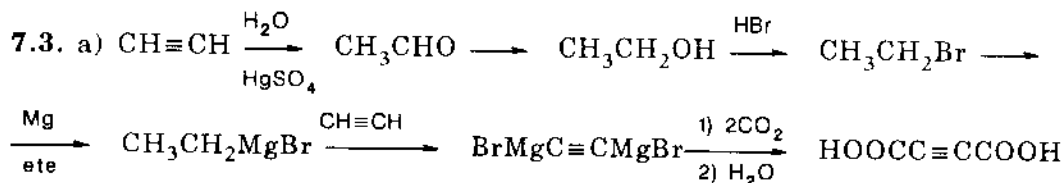
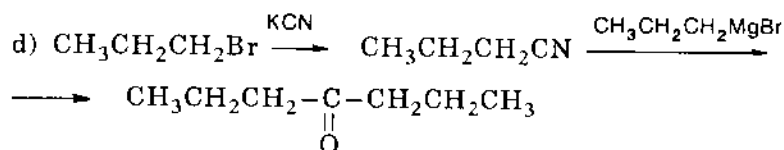
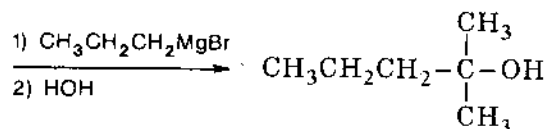


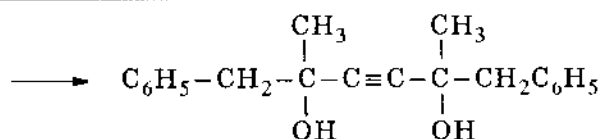
7. HỢP CHẤT CƠ MAGIE



axit heptin-2-ic-1

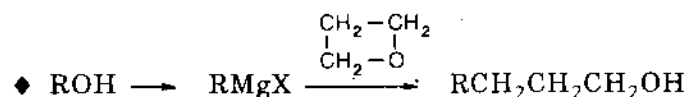
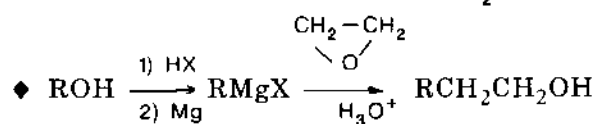
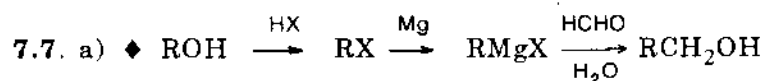
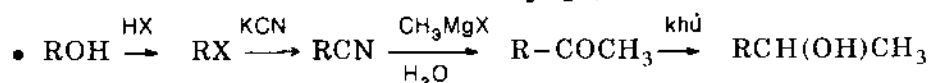
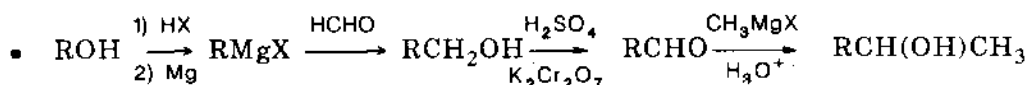
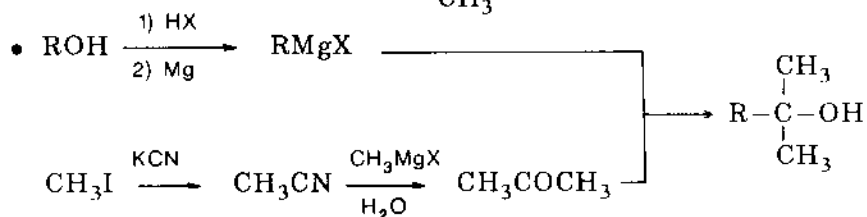
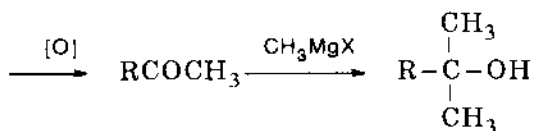
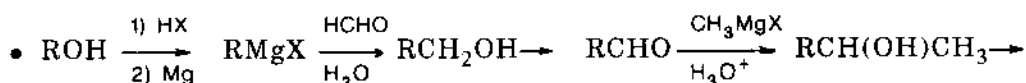


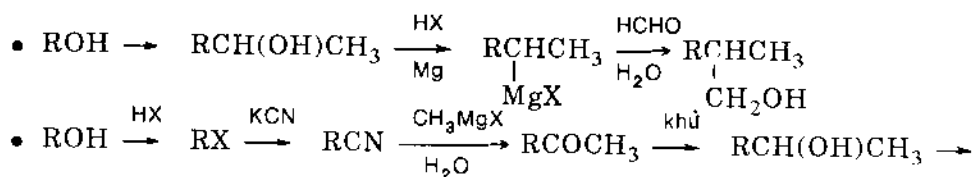




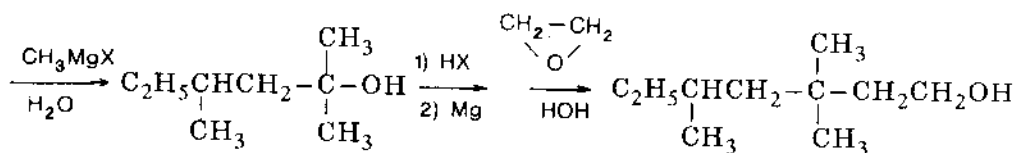
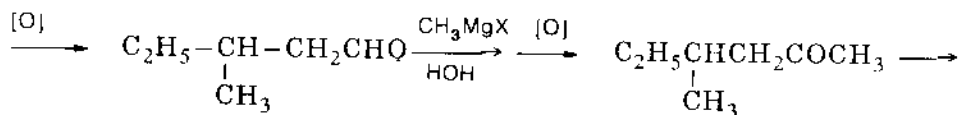
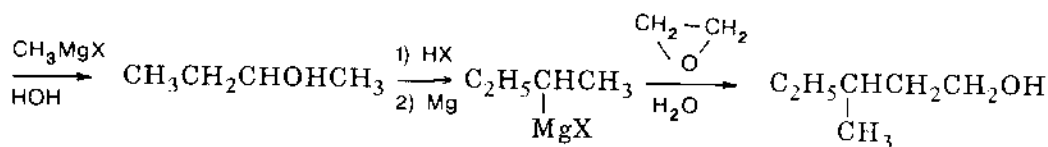
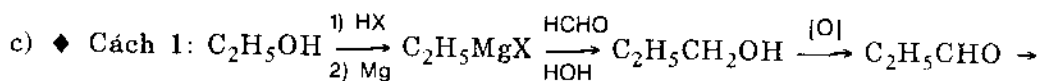
7.5. I. Diethylxeton; II. 3-ethylpenten-2.

7.6. Hòa tan hỗn hợp trong ete và thêm một lượng magie vừa đủ. Khi đó iotbenzen chuyển thành phenyl magie iodua. Thêm nước vào hỗn hợp phản ứng, phenyl magie iodua có thể chuyển thành benzen trong khi đó metyl ete của *p*-crezol không bị thay đổi. Hỗn hợp lúc này gồm có benzen ($t_s = 80^\circ\text{C}$) và metyl ete của *p*-crezol ($t_s = 175^\circ\text{C}$) có thể phân tách dễ dàng nhờ chưng cất.

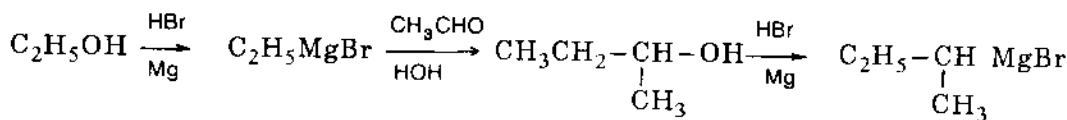
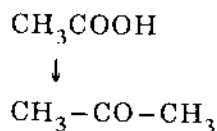
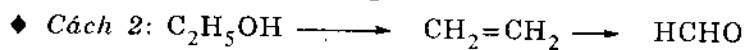
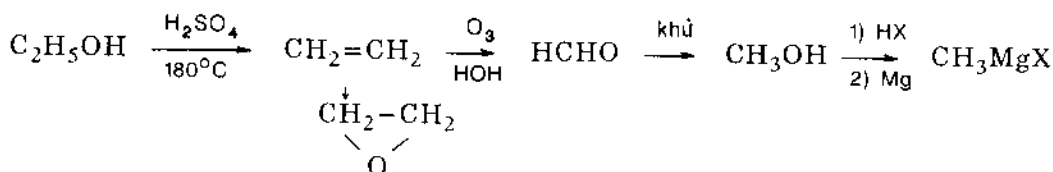
b) $\blacklozenge$ Điều chế $\text{RCH}(\text{CH}_3)\text{OH}$  $\blacklozenge$ Điều chế $\text{RC}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ 

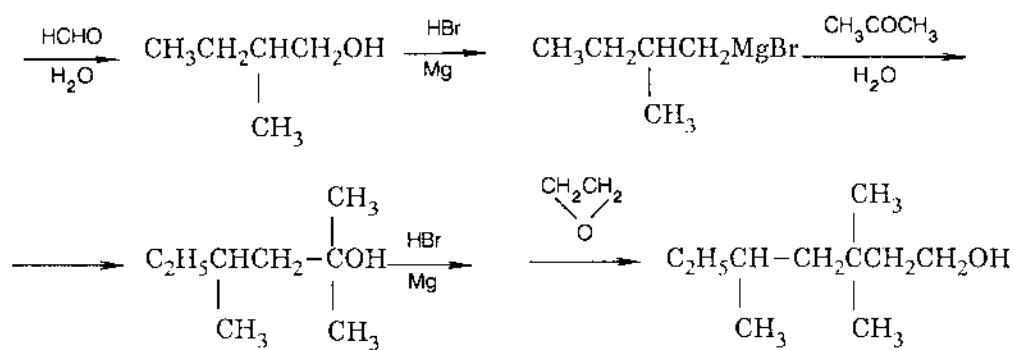
♦ Điều chế $RCH(CH_3)CH_2OH$ 

tiếp tục như trên.

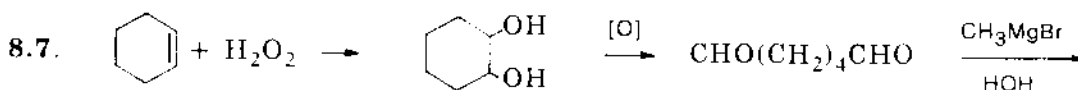
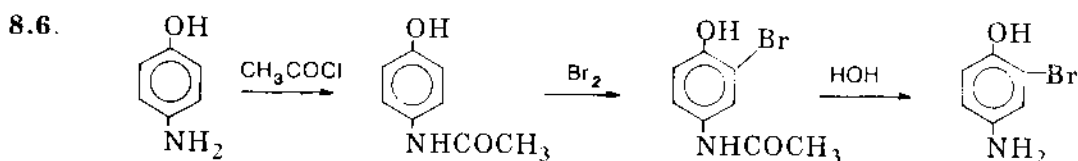
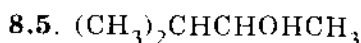
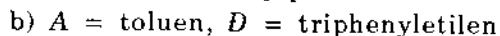
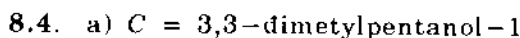
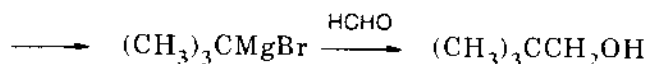
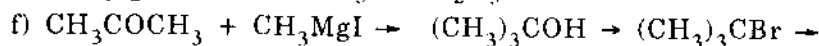
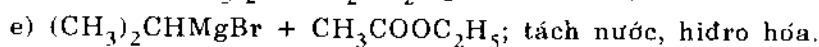
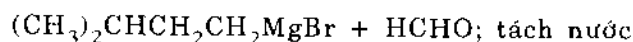
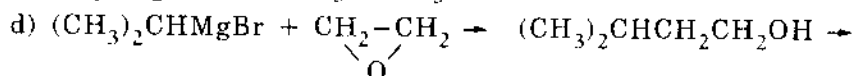
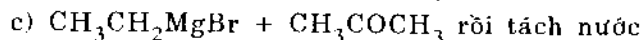
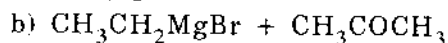
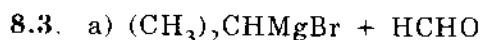
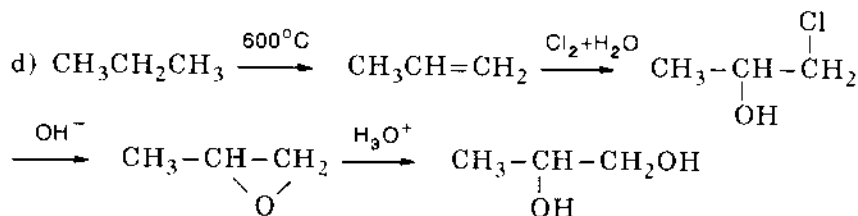
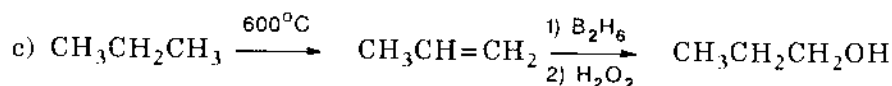
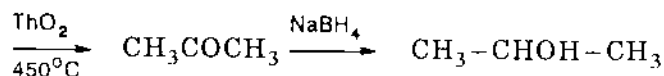
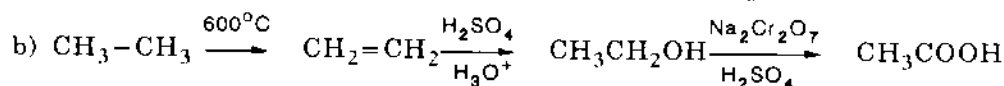
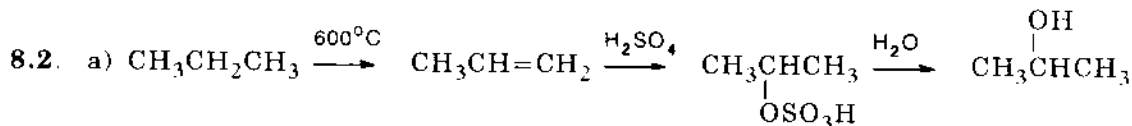


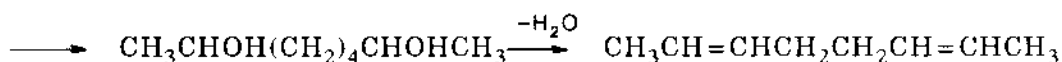
Fomandehit, etilen oxit và CH_3MgX điều chế từ etanol:



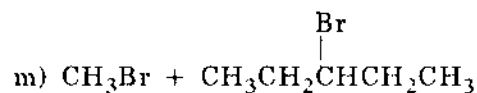
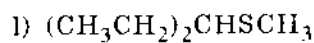
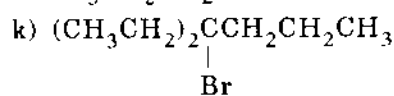
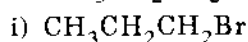
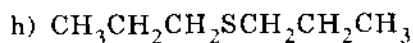
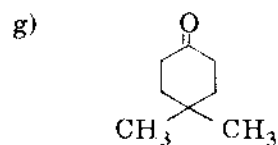
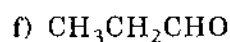
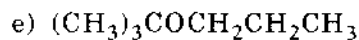
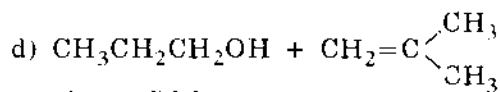
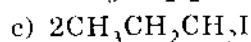
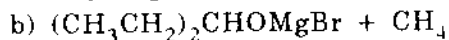
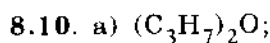
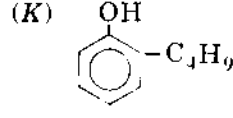
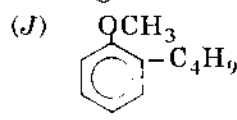
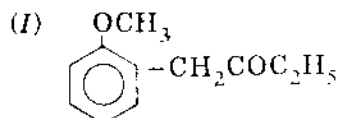
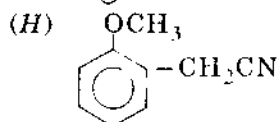
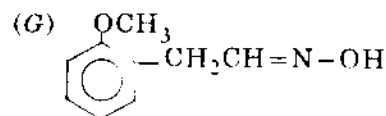
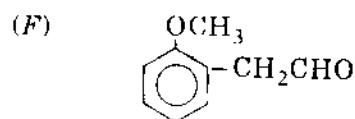
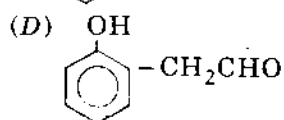
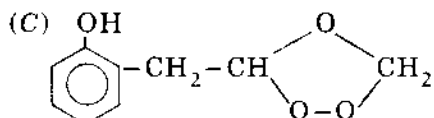
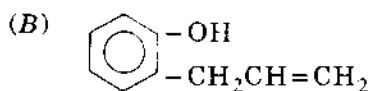
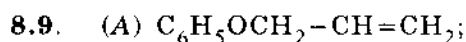


8. ANCOL VÀ PHENOL

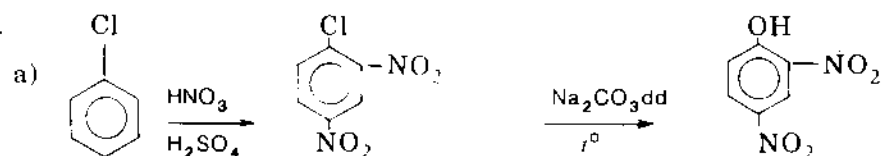


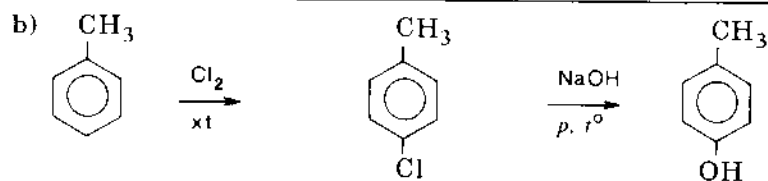


8.8. Khi dehidrat hóa thành dien, oxi hóa tiếp theo bằng axit cromic, diol đầu tiên cho dixeton C_6 ; còn diol thứ hai cho điaxit C_6 .

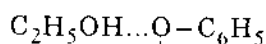
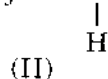
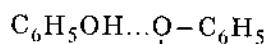
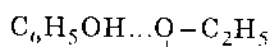
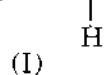
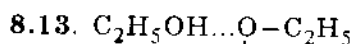
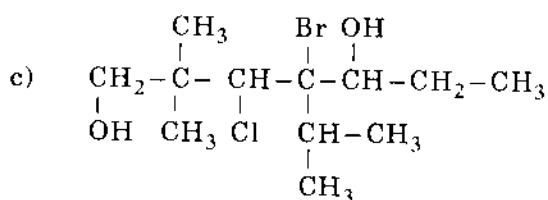
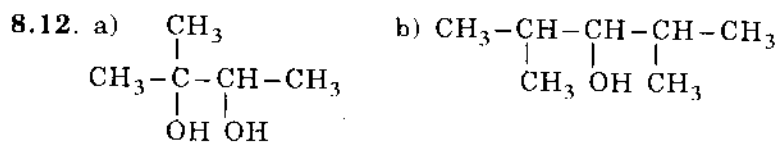
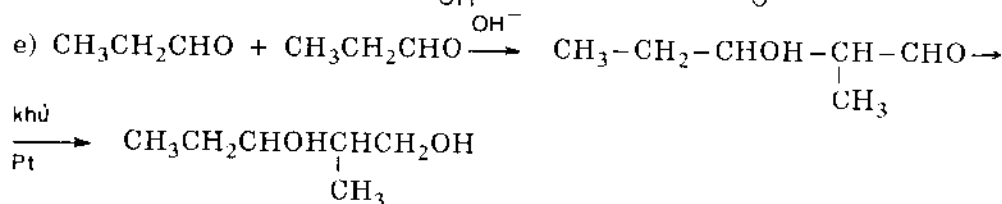
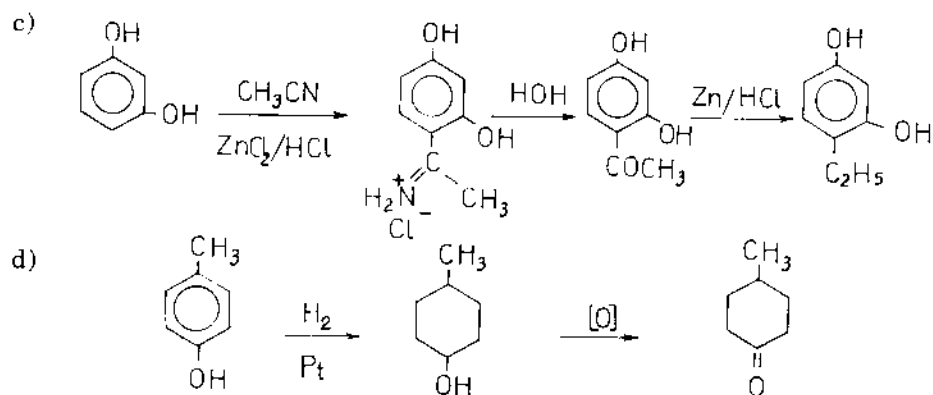


8.11.

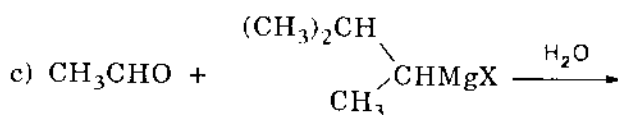
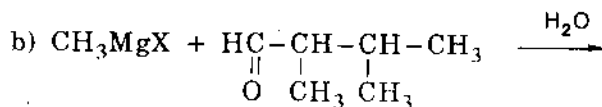
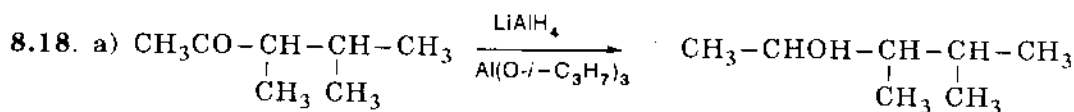
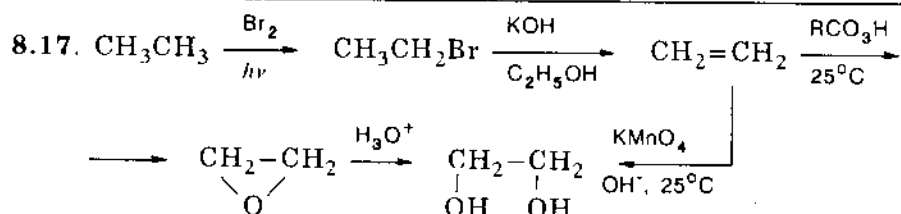




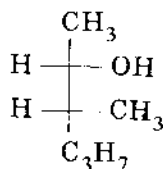
hoặc nitro hóa toluen và chuyển thành phenol thông qua muối diazoni



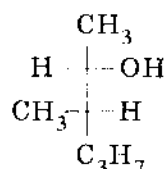
Dạng III bền vững nhất vì nguyên tử hydro trong nhóm OH của phenol có tính axit lớn hơn của ancol và nguyên tử oxi trong nhóm OH của ancol lại có tính bazơ lớn hơn của phenol.



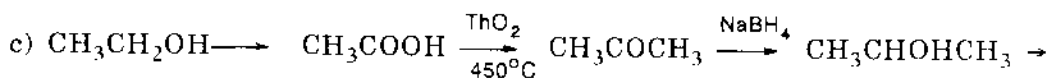
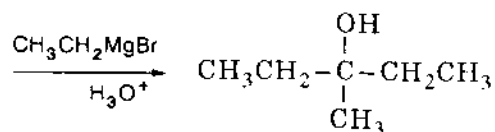
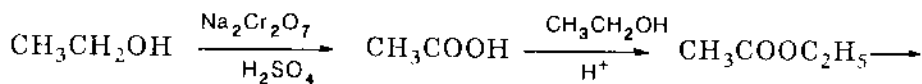
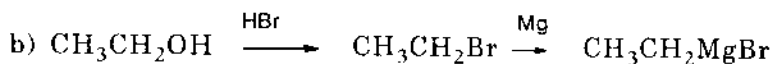
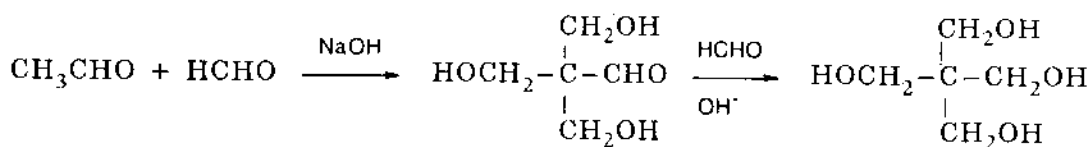
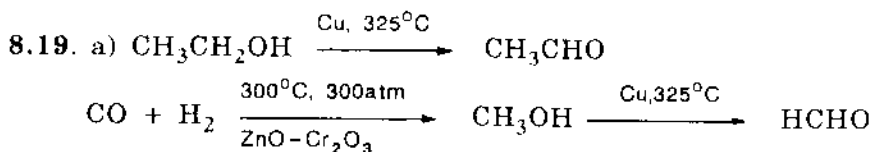
2 dạng đồng phân

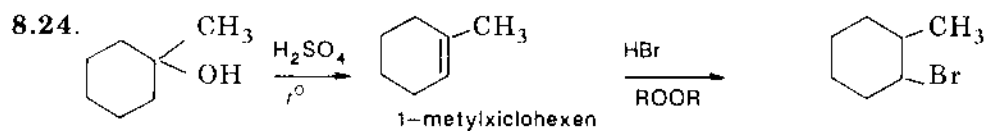
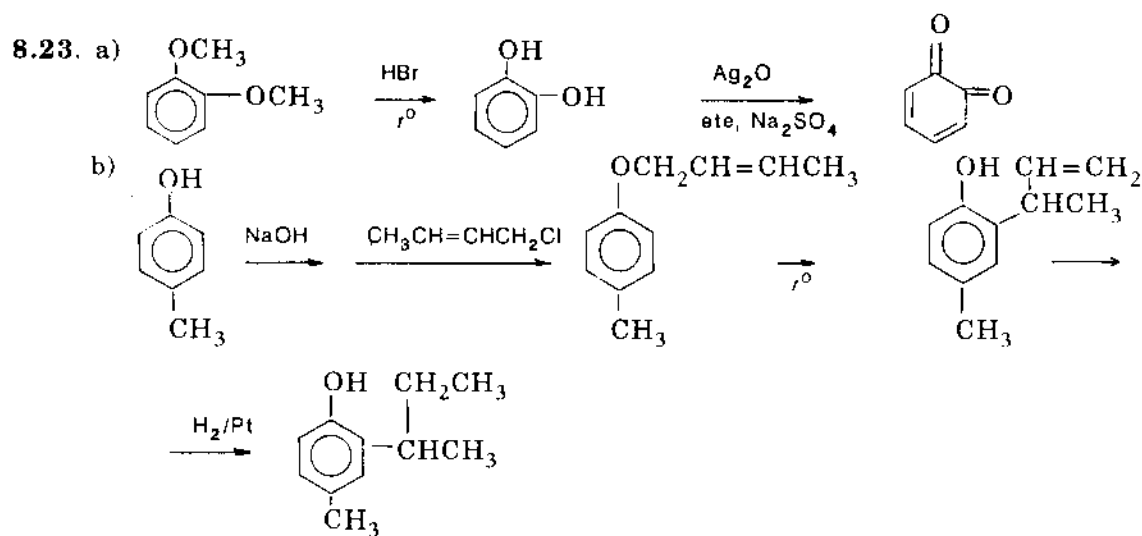
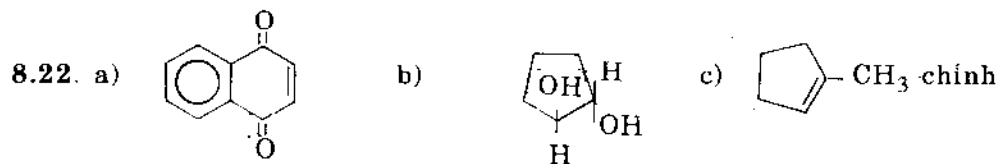
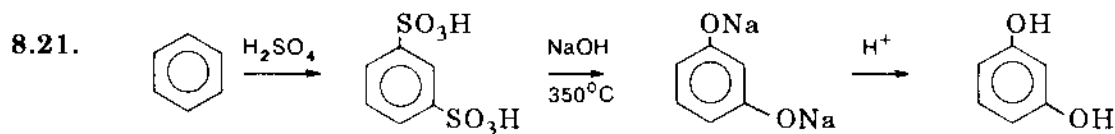
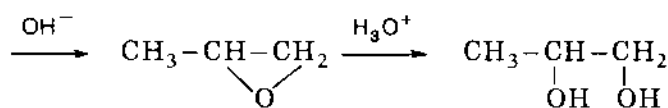
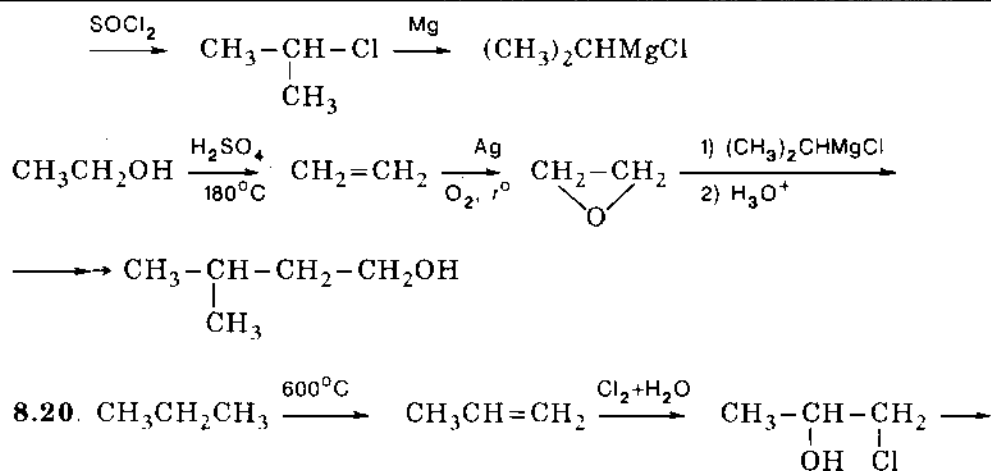


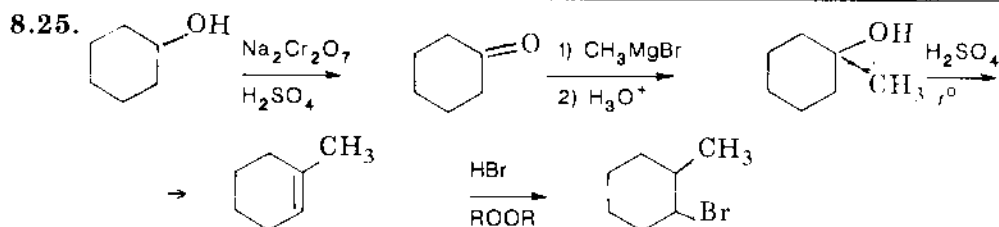
erythro



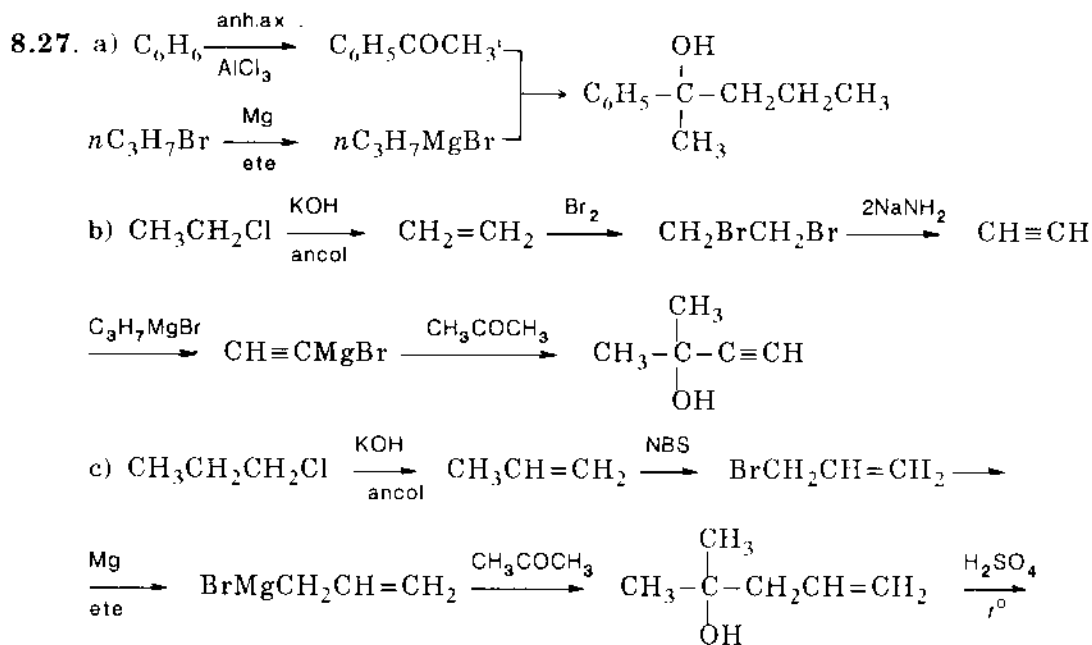
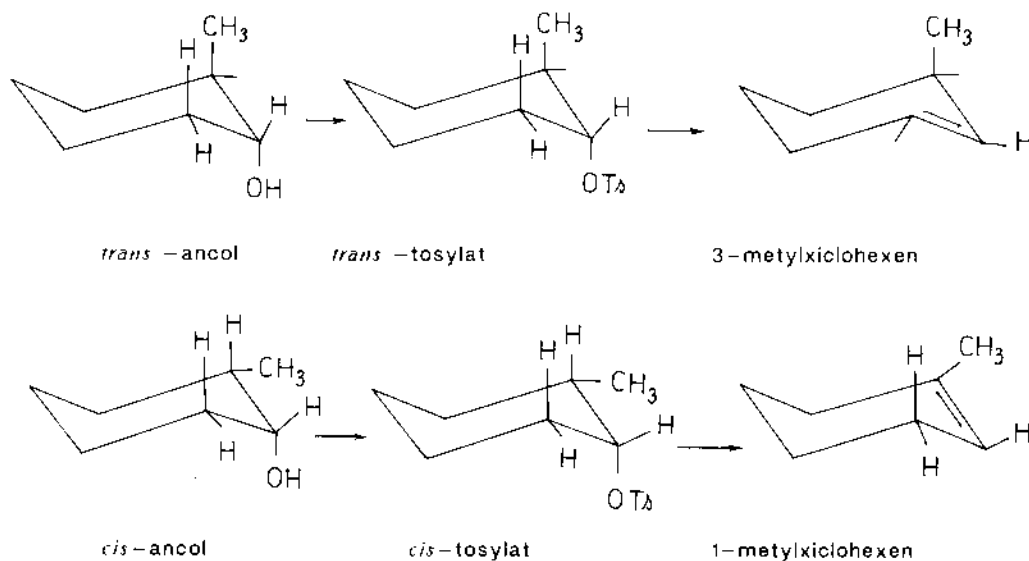
threo

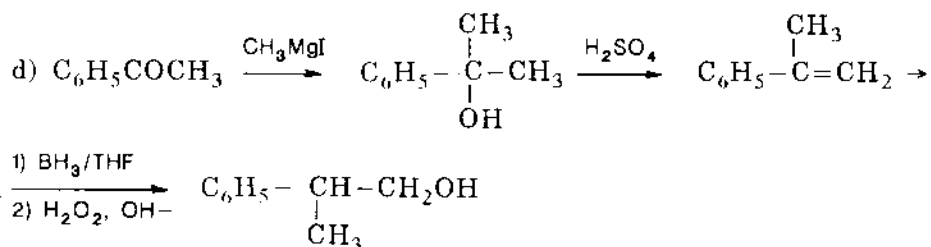
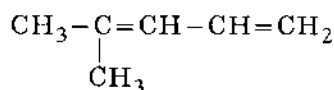






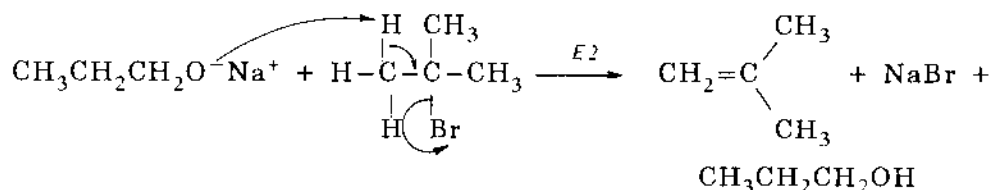
8.26. Mỗi một tosylat giữ nguyên cấu hình của ancol mà từ đó nó được tạo thành. Sự tách với etylat là tách E2, đòi hỏi đồng phẳng và OTs và H phải ở vị trí *trans*.



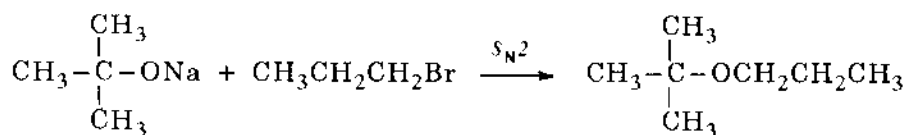


8.28. a) Phản ứng thế $\text{S}_{\text{N}}2$ không thực hiện với ankyt halogenua bậc ba.

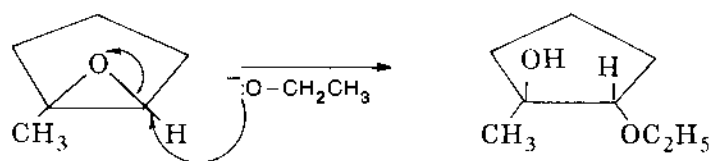
b) Ion ancolat là một bazơ mạnh, đó là tác nhân nucleophin và phản ứng tách chiếm ưu thế:



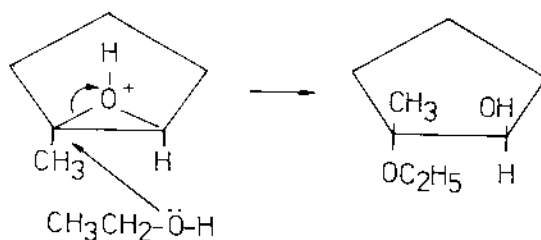
c) Phương pháp tổng hợp tốt hơn đó là dùng phân tử phản ứng $\text{S}_{\text{N}}2$ có nhóm ankyt ít cản trở hơn và ancolat có nhóm ankyt cản trở nhiều hơn.

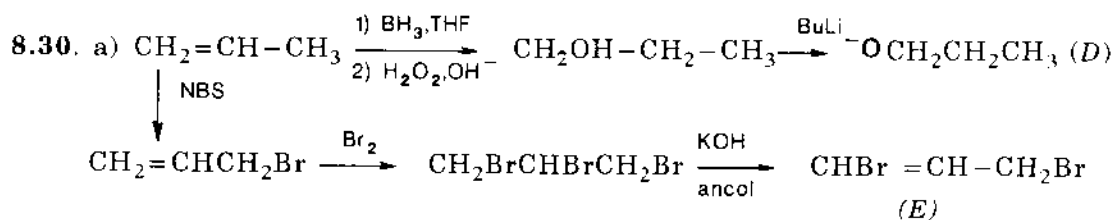


8.29. a) Natri etylat tấn công vào C bậc hai ít bị cản trở không gian hơn để cho sản phẩm là (E)-2-etoxi-1-metyl-xiclopentanol

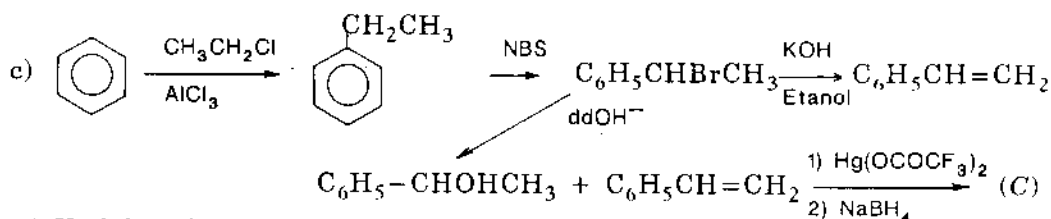
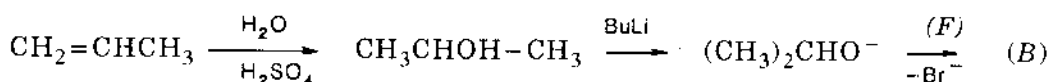
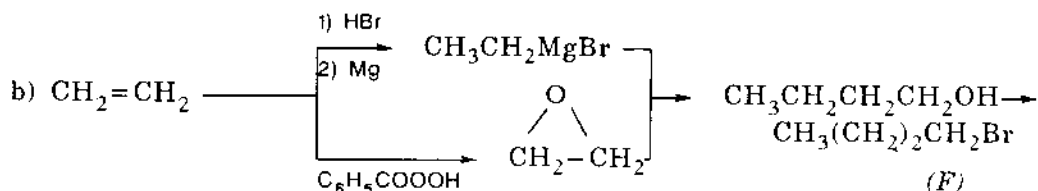


b) Dưới tác dụng của axit, ancol sẽ tấn công vào nguyên tử cacbon bậc ba ái electron hơn của epoxit đã được proton hóa. Sản phẩm là (E)-2-etoxi-2-metylcyclopentanol





(D) + (E) (brom anlylic phản ứng) $\rightarrow$ (A)



8.31. a) Xiclohexylmetanol;

b) 2-xiclopentylpentanol-2;

c) 2-metyl-1-phenylpropanol-1;

d) Metan + 3-hidroxiciclohexanon;

e) 5-phenylnonanol-5;

f) Triphenylmetanol;

g) 1,1-diphenylpropanol-1;

h) 3-(2-hidroxietyl)xiclohexanol;

i) Chỉ khử xeton, không khử este;

j) Isobutylancol;

k) Ancol bậc ba;

l) Ancol bậc hai;

m) Xiclohexan;

n) (2S, 3S) - hexandiol-2,3 + đối quang;

o) (2S, 3R) - hexandiol-2,3 + đối quang;

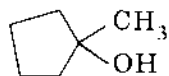
p) Heptadien-1,4.

8.32. a) Hexanol-1, diện tích bề mặt rộng;

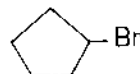
b) Hexanol-2, có liên kết hidro;

c) Hexandiol-1,5, hai nhóm OH.

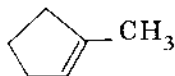
8.33. (A)



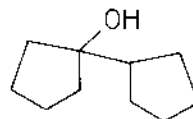
E)



(B)



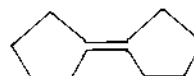
F)



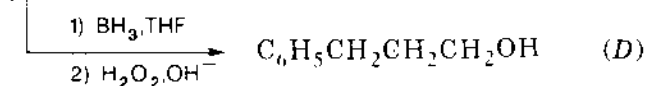
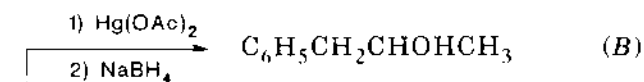
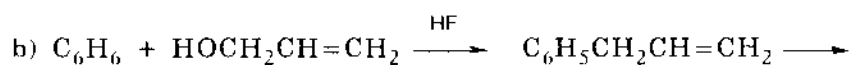
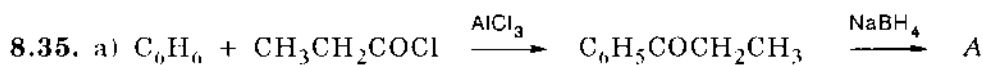
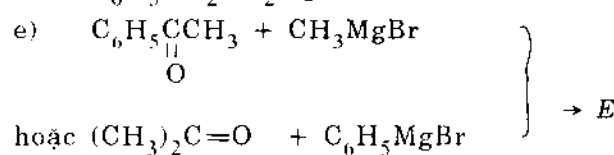
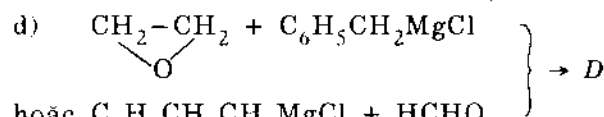
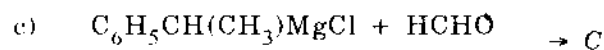
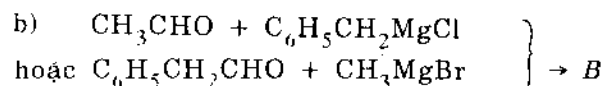
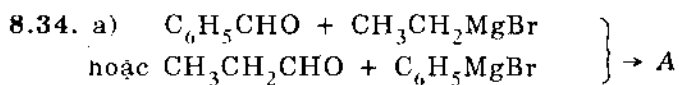
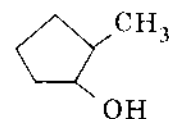
(C)

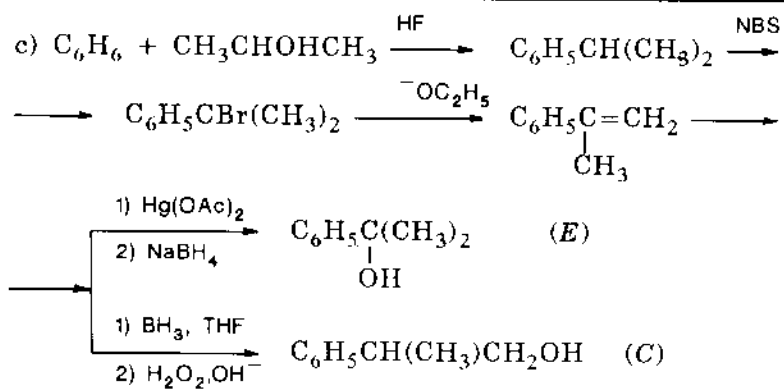


G)

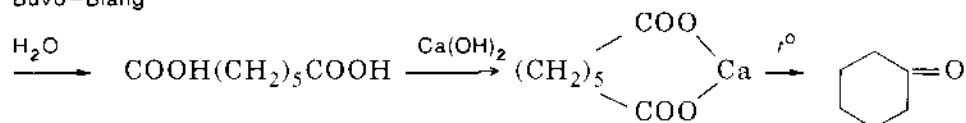
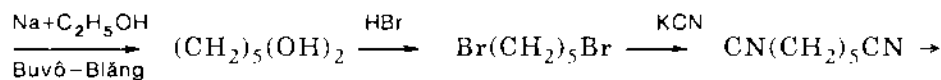
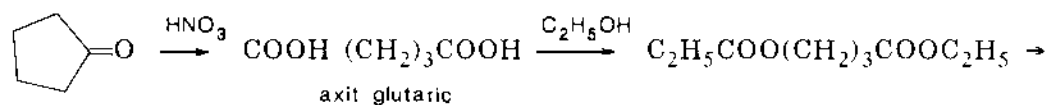
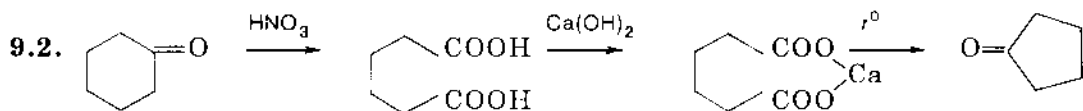
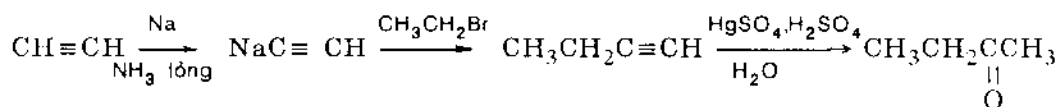
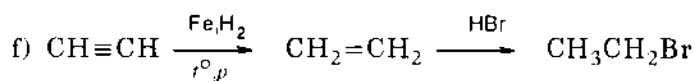
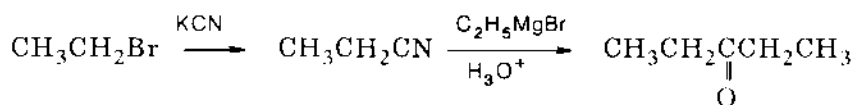
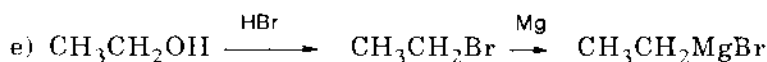
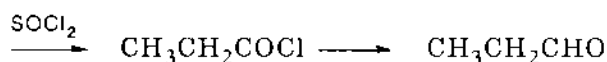
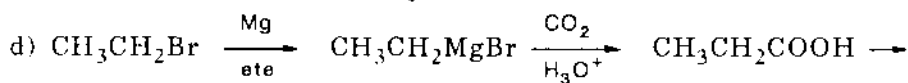
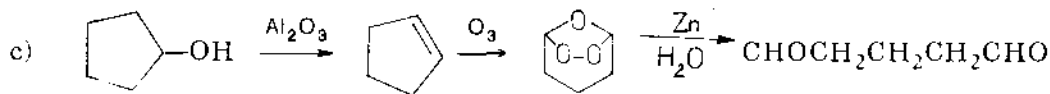
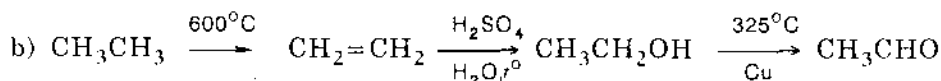
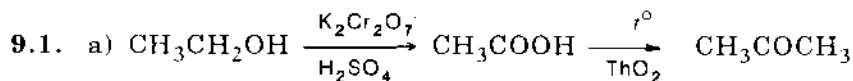


(D)

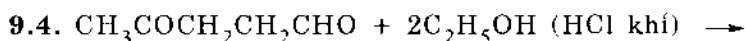


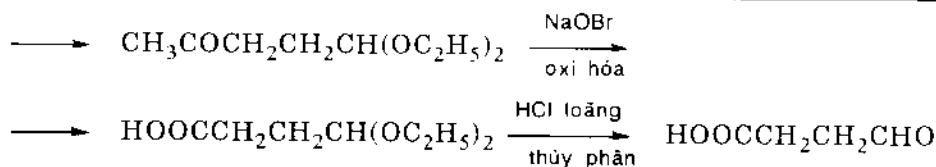


9. ANĐEHIT VÀ XETON



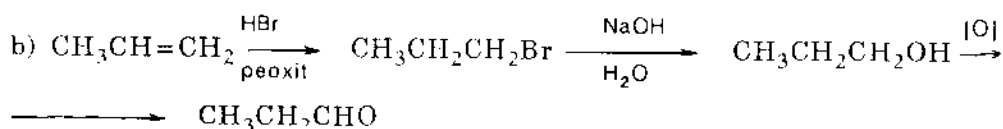
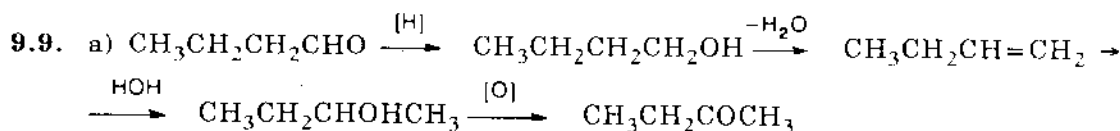
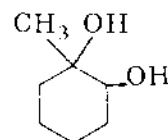
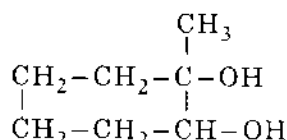
9.3. Cloral > axetandehit > axeton > diethylxeton > diisopropylxeton. Cloral cho sản phẩm cộng bền với nước và với NH_2OH , diisopropylxeton không cộng isopropyl magie bromua.



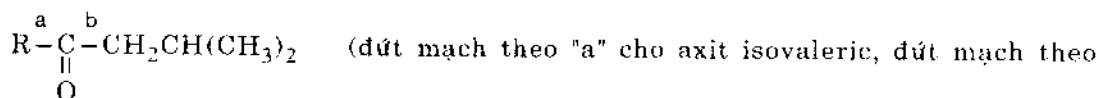
9.5. $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHOHCH}_3$ 9.6. $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$

9.7. Vinylxiclopentan.

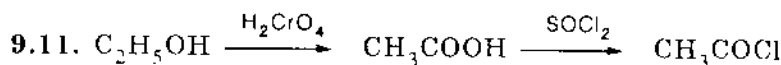
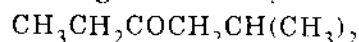
9.8. Sự tạo thành monoaxetat chứng tỏ có mặt nhóm ancol bậc một hay bậc hai; không phản ứng với phenylhidrazin chứng tỏ nguyên tử oxi thứ hai không phải của nhóm cacbonyl. Phản ứng với chỉ tetraaxetat đó là sự phân hủy glicol thành hai nhóm cacbonyl; bởi vì những nhóm cacbonyl này ở trong cùng một phân tử (C), nhóm glicol phải là một bộ phận của vòng. Phản ứng dương của Fehling chỉ ra rằng ít nhất có một nhóm cacbonyl là andehit, còn sự tạo thành iodoform cho thấy sự có mặt của nhóm metylxeton. Axit adipic $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ phải được tạo thành từ xetoandehit $\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CHO}$ còn glicol (A) phải có cấu tạo sau:

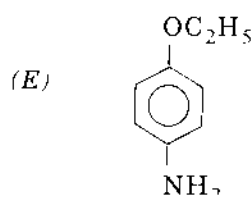
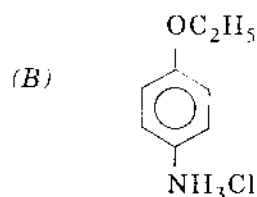
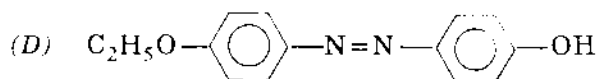
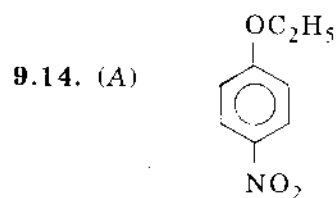
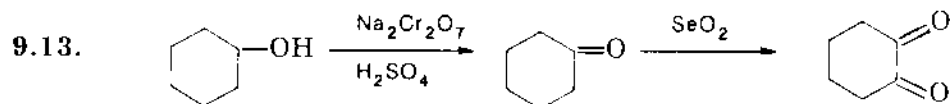
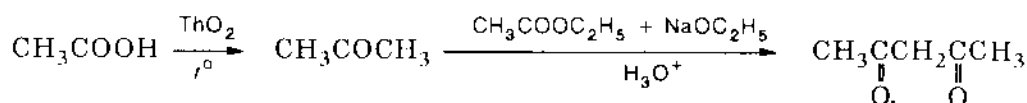
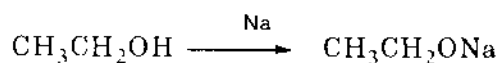
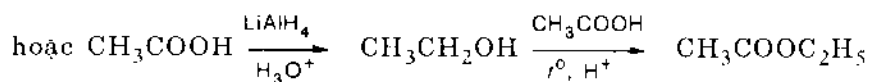
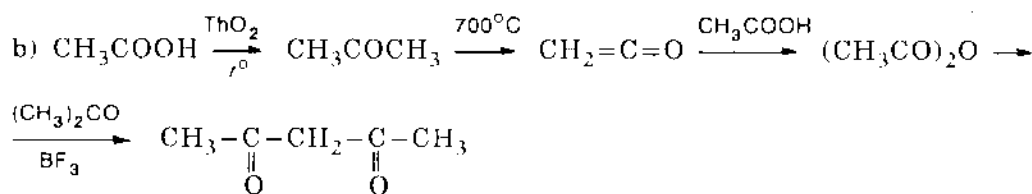
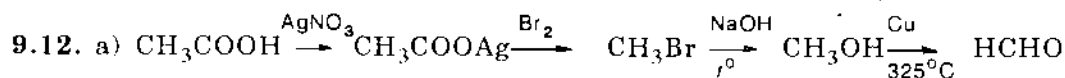
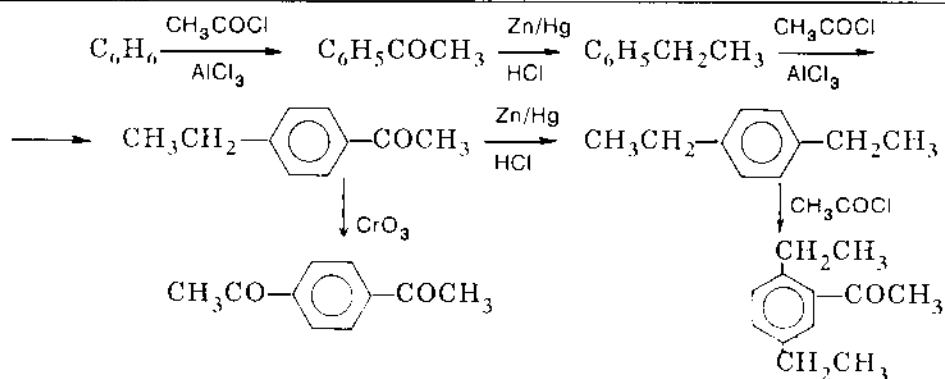


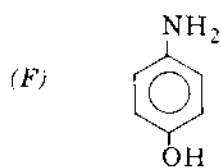
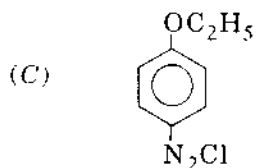
9.10. Nhóm cacbonyl của axit với mạch cacbon dài nhất phải chứa nguyên tử cacbon tham gia vào nhóm xeton. Vì sự oxi hóa phá hủy có thể xảy ra ở cả hai phía của nhóm cacbonyl nên trong hỗn hợp cần phải có một axit chứa ít hơn một nguyên tử cacbon so với chất trên. Trong trường hợp này đó là các axit isovaleric và isobutyric. Vì vậy một phần cấu trúc của xeton là:



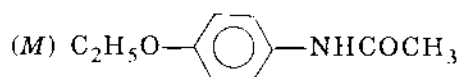
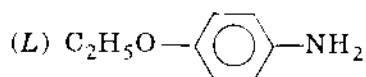
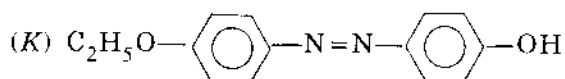
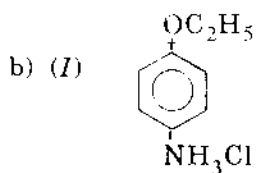
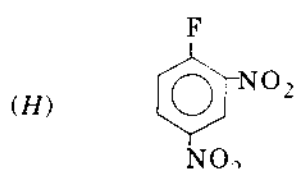
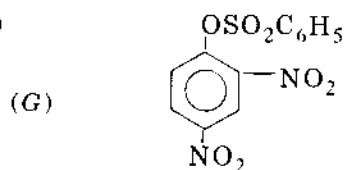
"b" cho axit isobutyric), tương tự như vậy cặp axit thứ hai cho axit axetic và axit propionic. Suy ra xeton có công thức cấu tạo:





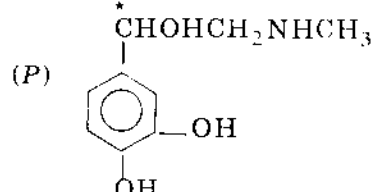
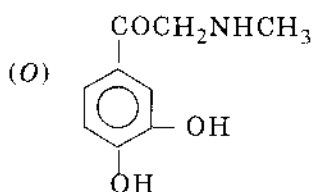
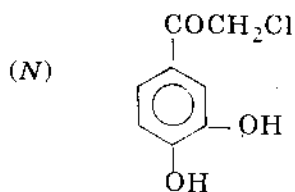


9.15. a)



c) Vì *N* phản ứng với NaOI nên nó phải là clometylketon 3,4-(OH)₂C₆H₃C(=O)CH₂Cl được hình thành bằng cách axyl hóa nhân thơm đã được

hoạt hóa. Một sản phẩm có thể khác là este *o*-OHC₆H₄OCOCH₂Cl, và ít có thể hơn là clorua axit, 3,4-(OH)₂C₆H₃CH₂COCl, là sản phẩm ankyl hóa



Chú ý rằng sự khử nhóm C=O gây nên trung tâm không trùng vật ảnh.

9.16. a) $B \equiv \text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHO}$; $C \equiv \text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$

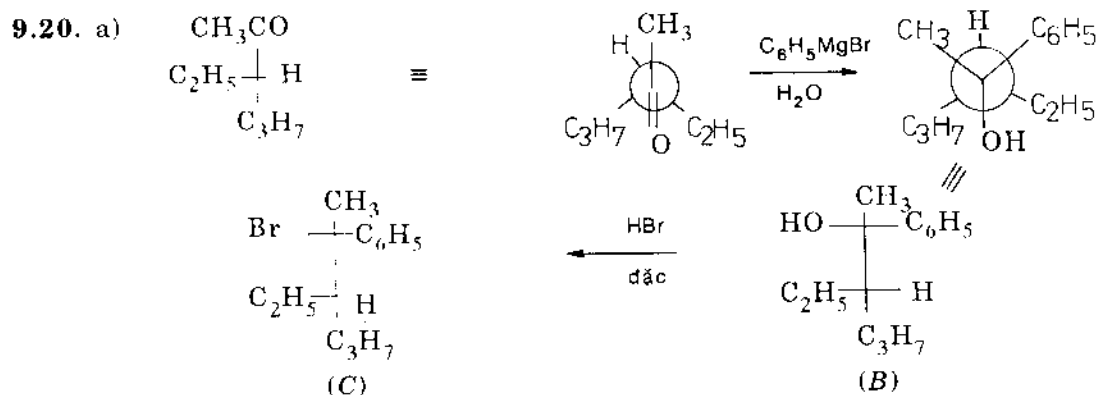
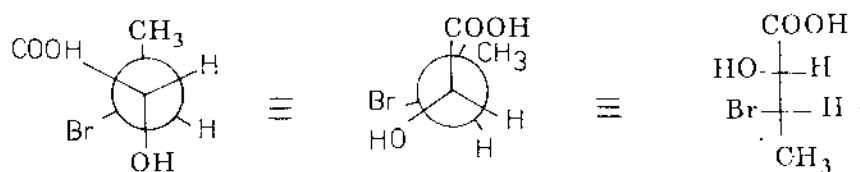
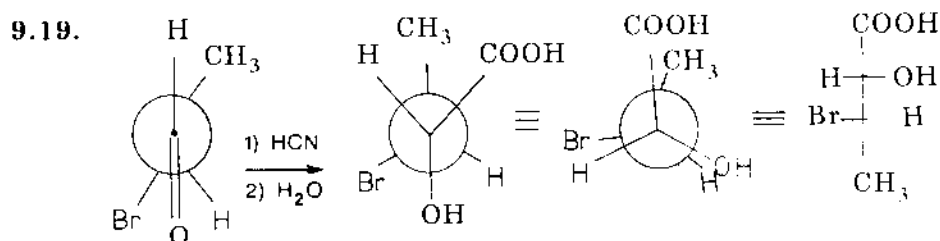
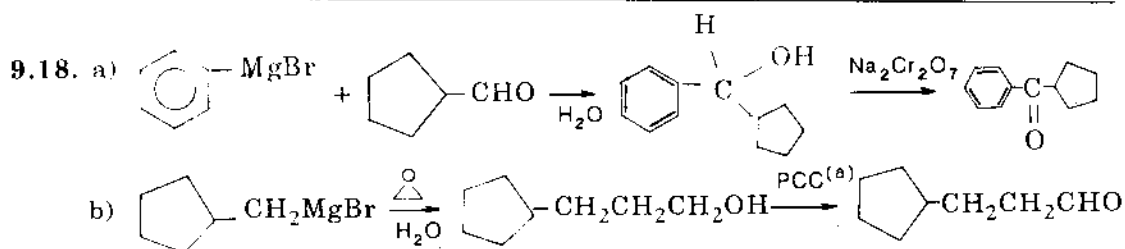
b) LBAH là tác nhân khử hóa kém hơn LiAlH_4

c) $\text{LiAlH}_4 + 3(\text{CH}_3)_3\text{COH} \rightarrow \text{Li}(\text{OCH}_3)_3\text{AlH} + 3\text{H}_2$

9.17. A là $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$;
benzandehit

B là $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$;

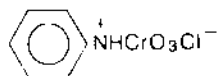
C là $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CHO}$
hexanal



- b) B là (2*R*,3*S*) - 2-phenyl-3-ethylhexanol-2;
C là (2*R*,3*S*)-2-phenyl-2-brom-3-ethyl hexan.

- 9.21. a) Axit 4-hidroxiciclohexanacacboxylic;
b) Axit 4-oxociclohexanacacboxylic;
c) Axit 3-oxociclohexanacacboxylic;
d) Axit *cis*-3,4-dihidroxiciclohexanacacboxylic.

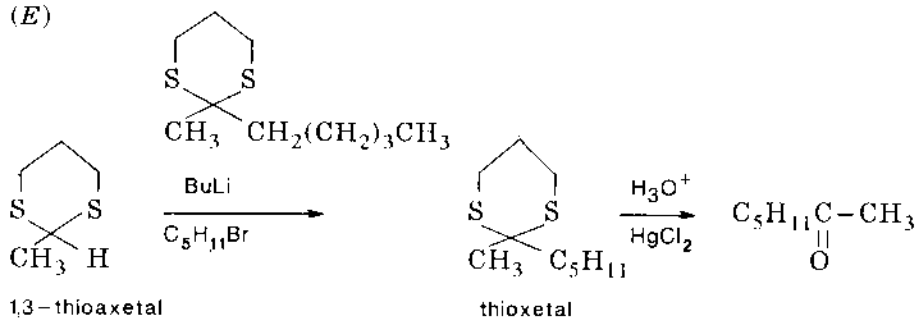
(a) PCC: piridin clo cromat



9.22. (A) heptanon-2

(B) CH_3CHO (C) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CHOHCH}_3$ (D) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{Br}$

(E)

(F) H_2O (G) $\text{C}_5\text{H}_{11}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{CH}_2$ (H) $\text{C}_5\text{H}_{11}-\overset{\text{CN}}{\underset{|}{\text{C}}}(\text{OH})-\text{CH}_3$ (I) $\text{C}_5\text{H}_{11}-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{CH}_3}{|}}\text{C}-\text{COOH}$

(K)

9.23. a) Tìm công thức A:

Trong 21 mg hợp chất A có:

$$m_{\text{C}} = \frac{12}{44} \cdot 0,0616 = 0,0168(\text{g})$$

$$m_{\text{H}} = \frac{2}{18} \cdot 0,009 = 0,001(\text{g})$$

$$m_{\text{O}} = 0,021 - (0,0168 + 0,001) = 0,0032(\text{g})$$

Đặt công thức của A là $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$:

$$x:y:z = \frac{0,0168}{12} : \frac{0,001}{1} : \frac{0,0032}{16}$$

$$x:y:z = 7 : 5 : 1$$

Công thức đơn giản nhất $\text{C}_7\text{H}_5\text{O} = 105$

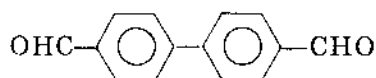
Theo định luật Raoult ta có:

$$M = K \frac{m}{\Delta t} = 2,61 \cdot \frac{1,03 \cdot 1000}{0,256 \cdot 50} = 210.$$

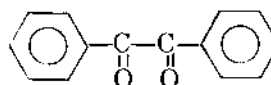
Vậy công thức phân tử của A là $C_{14}H_{10}O_2$

b) A có thể ứng với các chất sau:

- Hợp chất diandehit



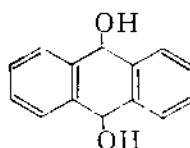
- Hợp chất dixeton



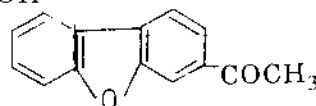
- Dihidroxi phenol



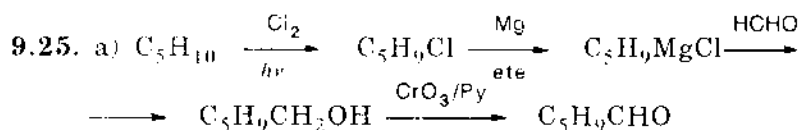
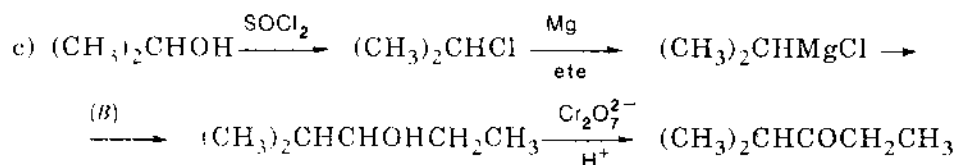
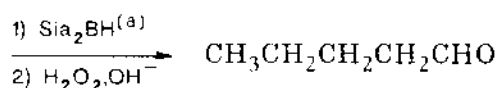
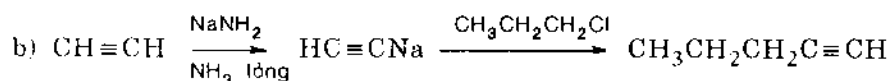
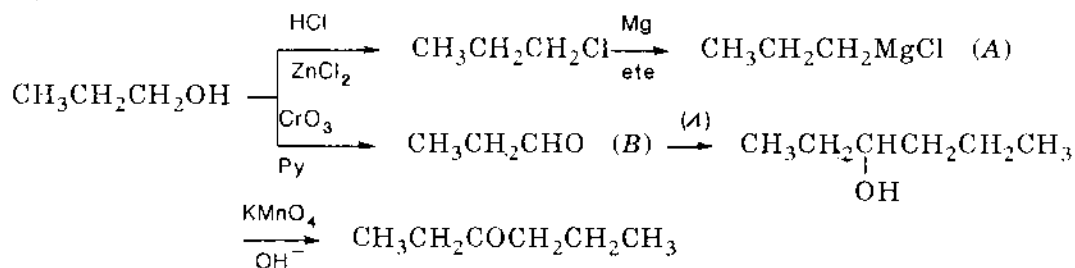
- Dihidroxi ancol



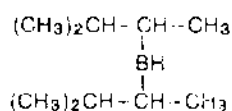
- Cho phản ứng iodoform

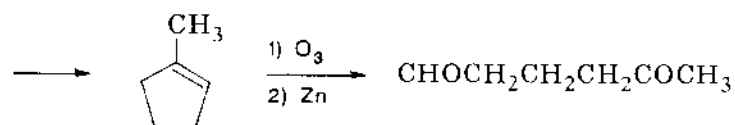
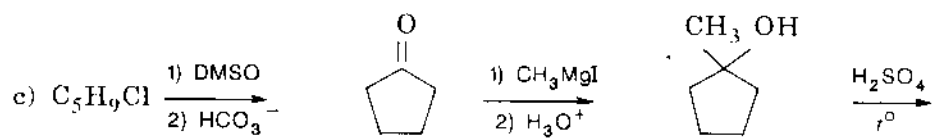
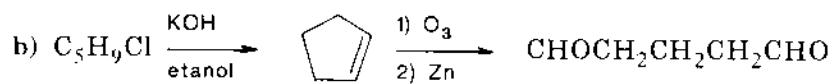


9.24. a)

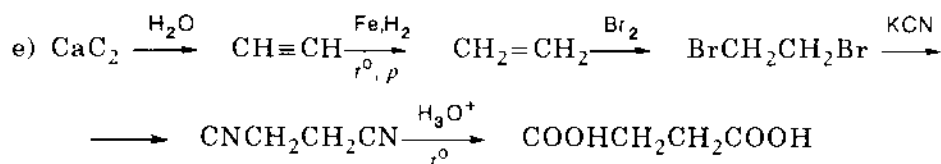
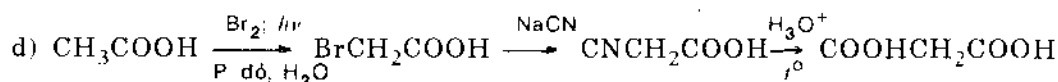
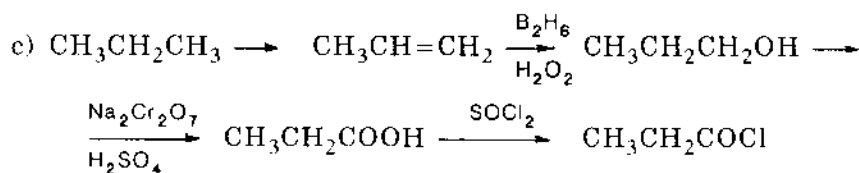
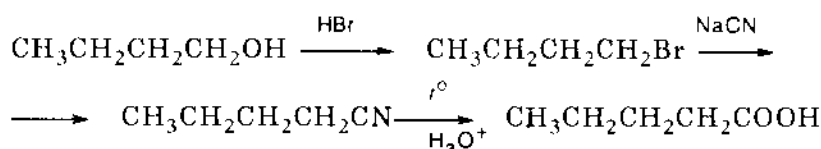
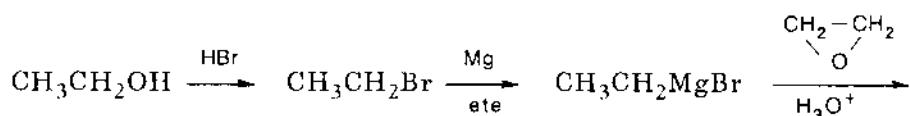
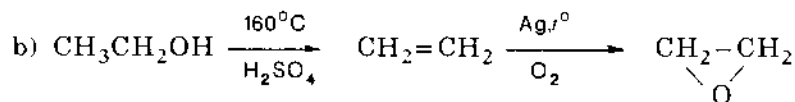
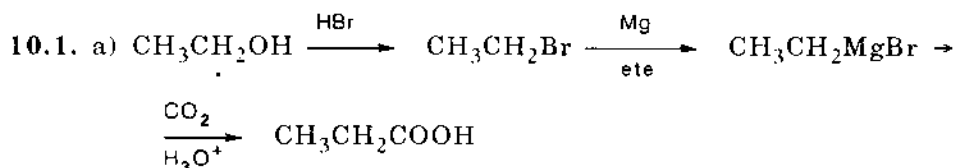


(a) Diisec - isoamyl)boran,

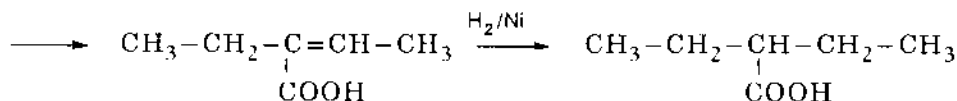
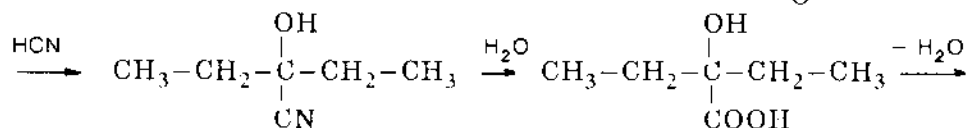
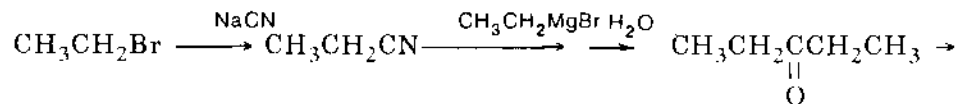




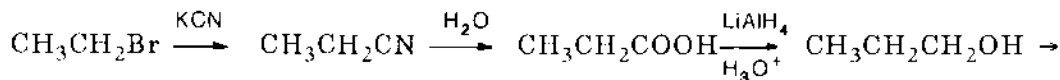
10. AXIT CACBOXYLIC

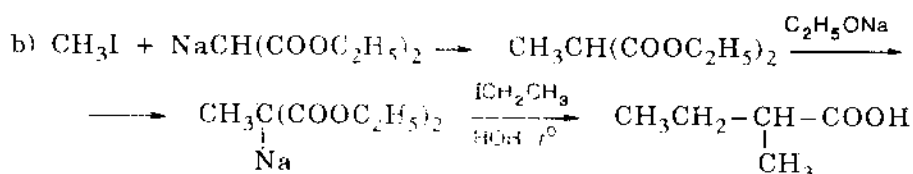
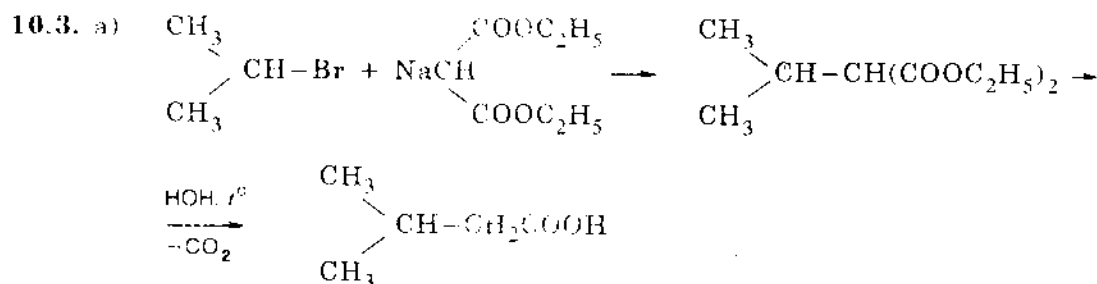
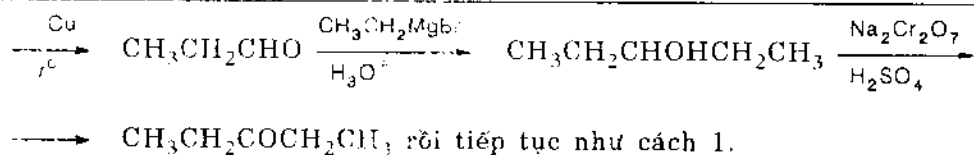


10.2. ♦ Cách 1:

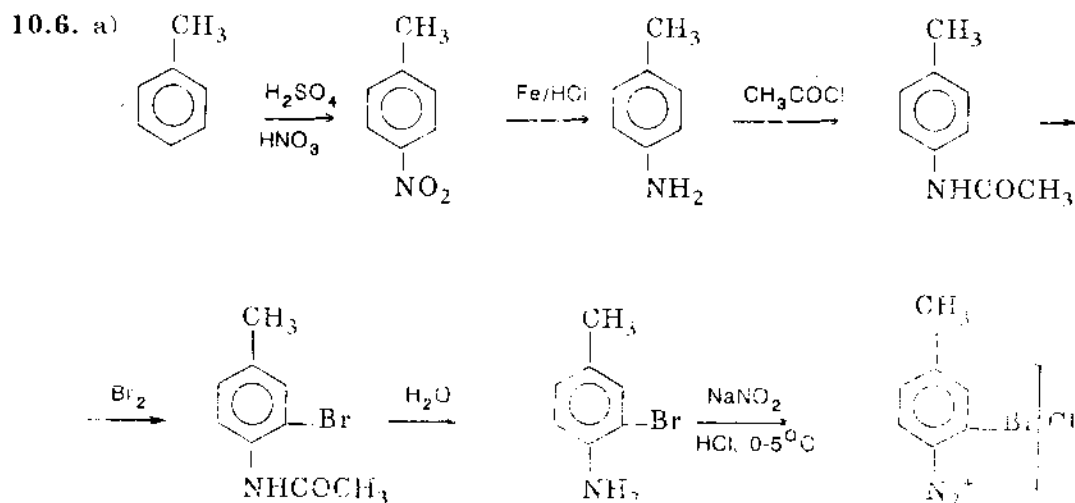
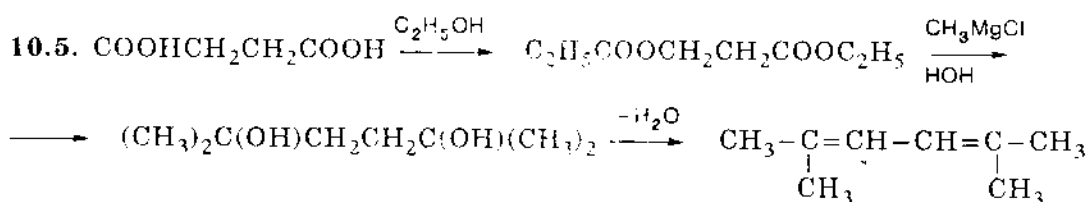


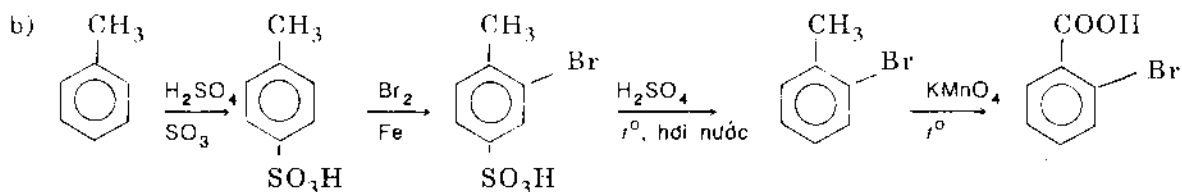
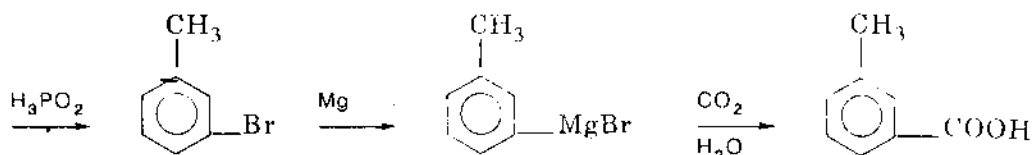
♦ Cách 2:



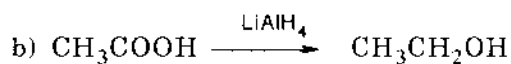
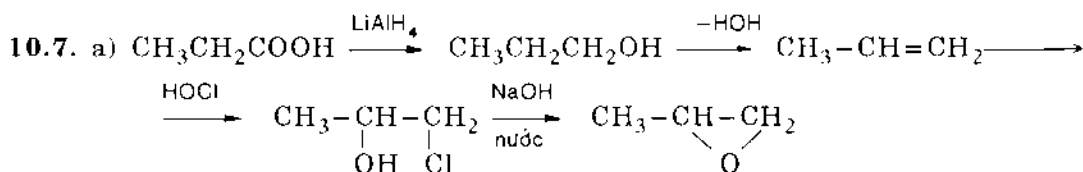
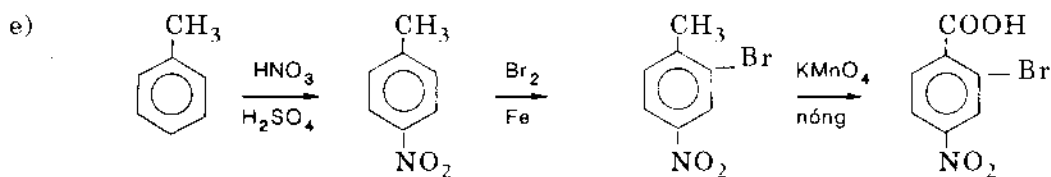
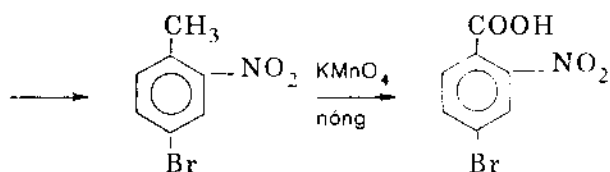
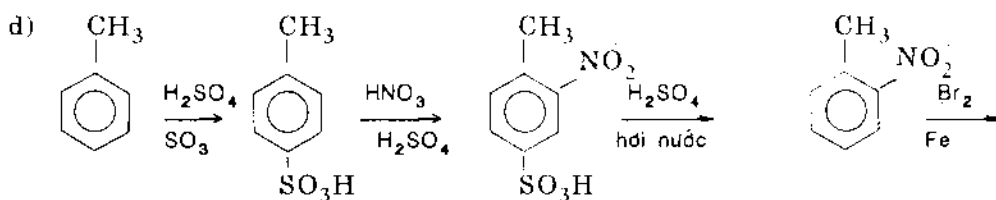
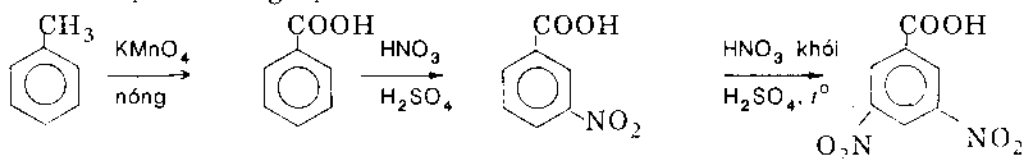


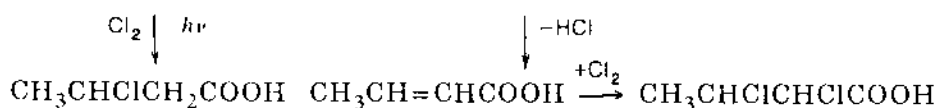
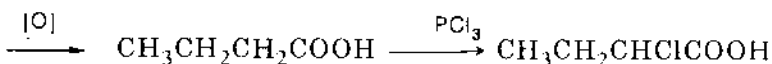
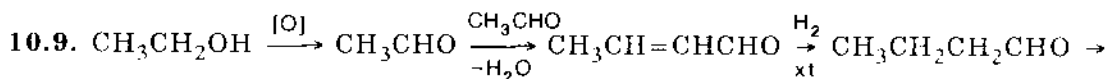
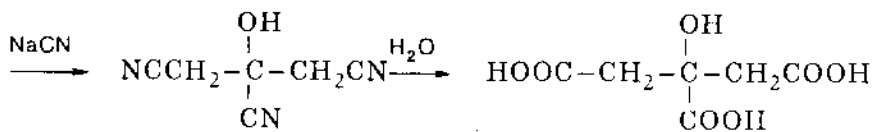
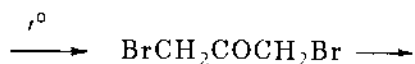
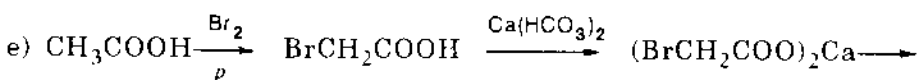
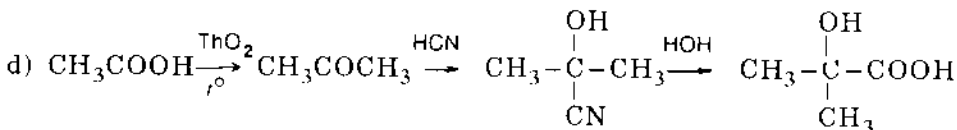
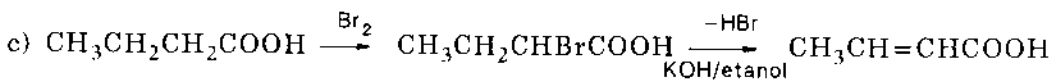
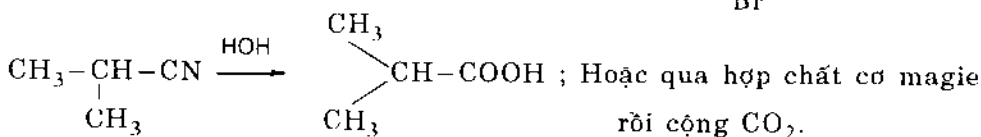
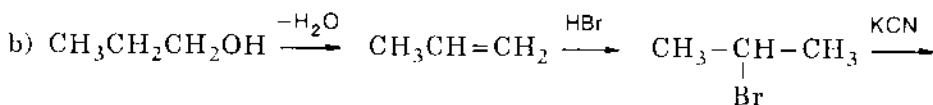
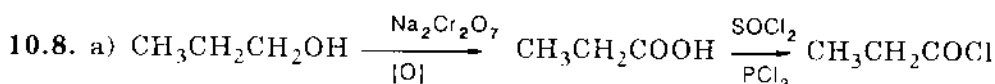
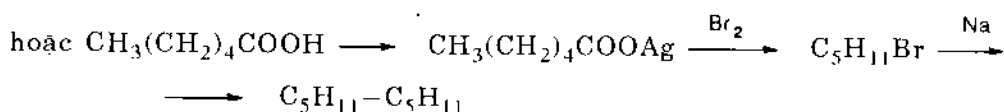
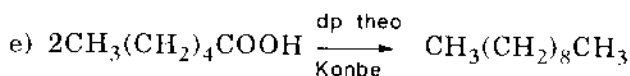
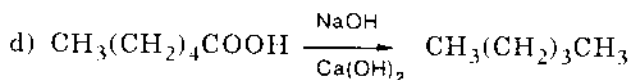
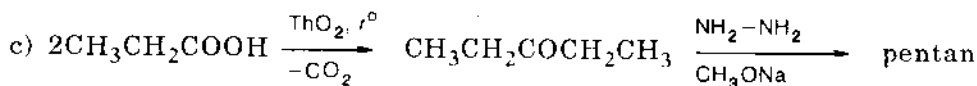
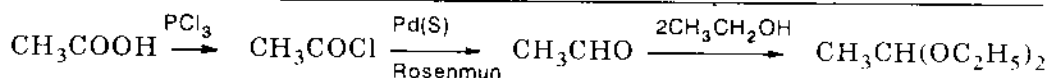
10.4. Khi axetyl hóa một nhóm hidroxi thì công thức phân tử tăng $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$. Như vậy có khả năng là bốn nhóm hidroxi được axetyl hóa. Ở đây hợp chất chỉ có 4C và mỗi một cacbon chỉ có thể đính với một nhóm hidroxi (*gem*-diol không bền), do đó cấu tạo của A phải là $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$. Cũng cần chú ý là công thức $(\text{HOCH}_2)_3\text{COH}$ bị loại trừ vì ancol bậc 3 không thể axetyl hóa khi cho tác dụng với anhidrit axetic.

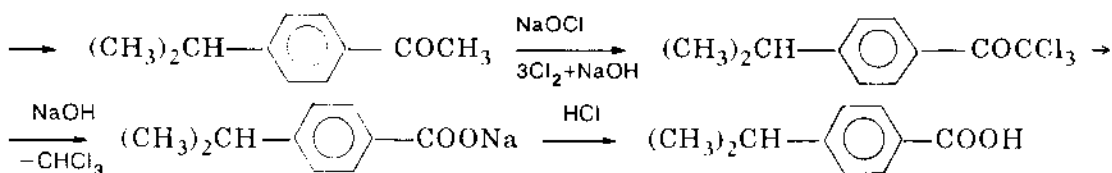
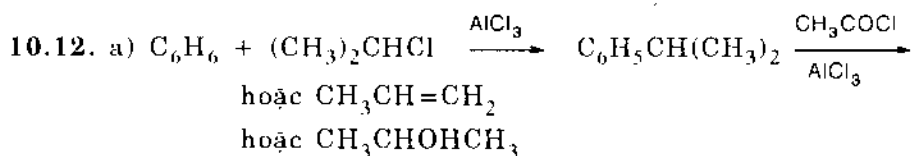
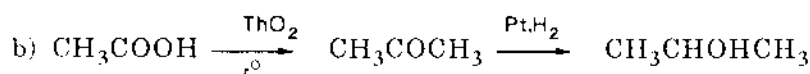
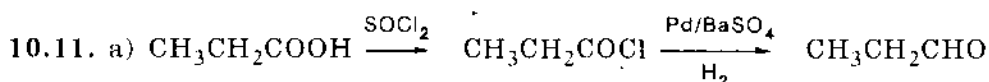
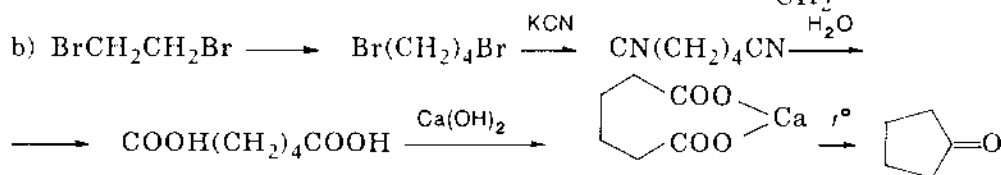
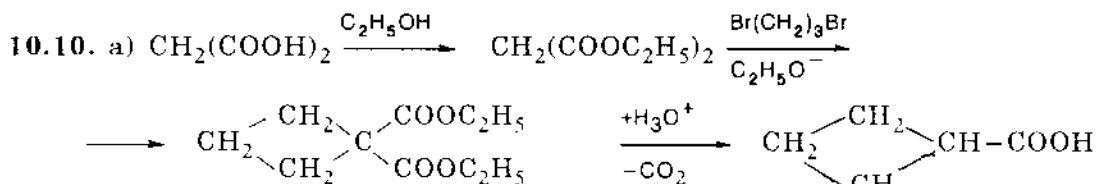




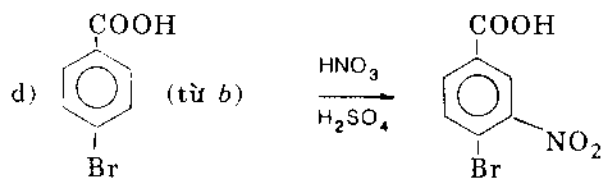
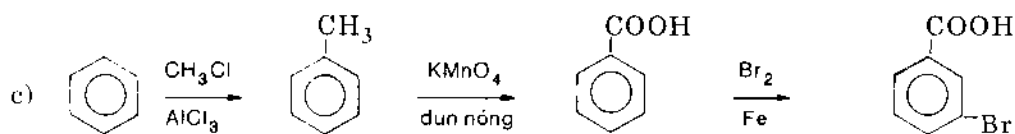
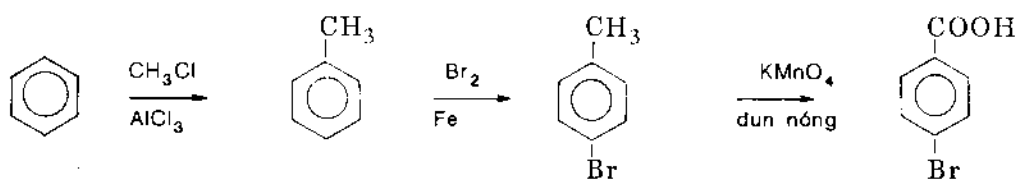
c) Việc nitro hóa nhân thơm có hai nhóm thế phản hoạt hóa là rất khó vì vậy đòi hỏi điều kiện khác nghiệt.



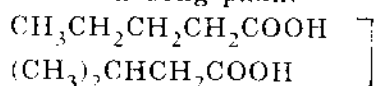
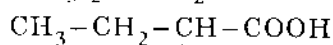




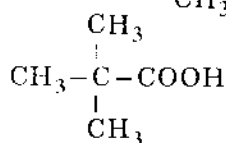
b) Brom hóa toluen thì hiệu quả hơn là ankyl hóa brombenzen vì brom phản hoạt hóa nhân thơm:



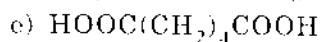
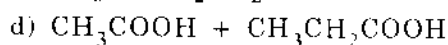
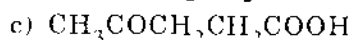
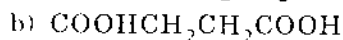
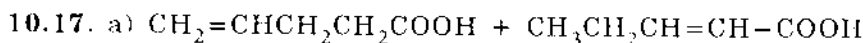
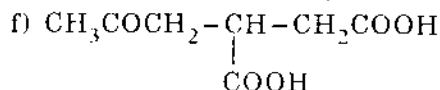
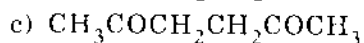
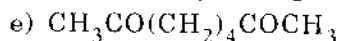
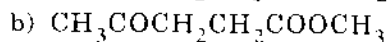
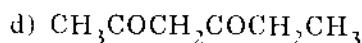
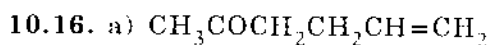
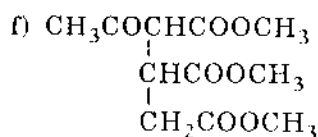
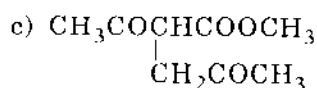
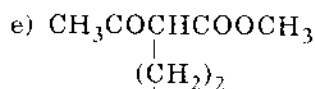
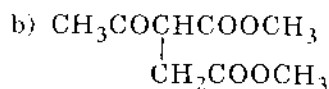
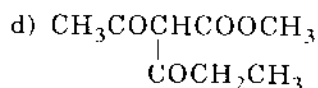
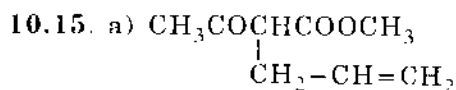
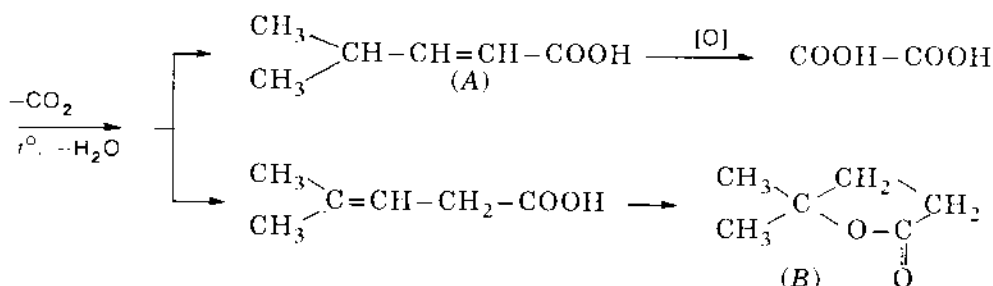
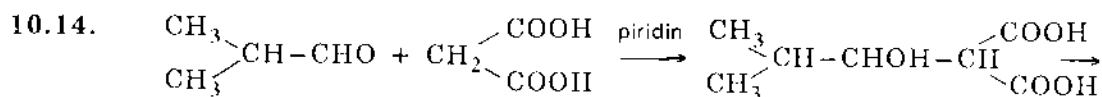
10.13. Có bốn đồng phân.

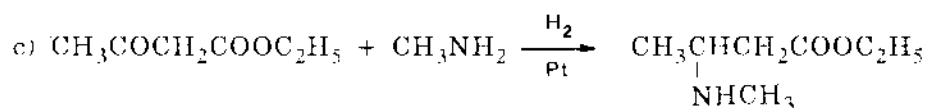
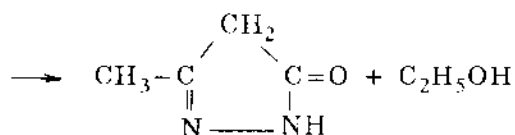
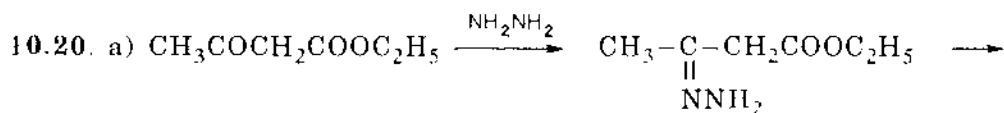
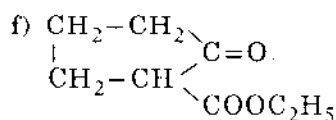
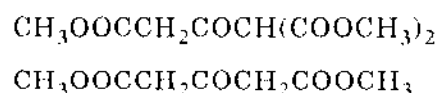
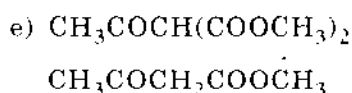
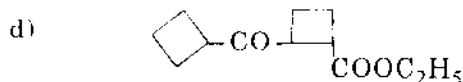
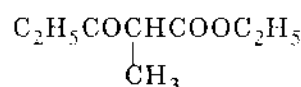
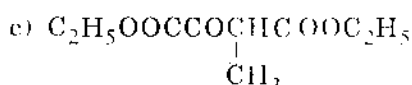
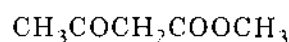
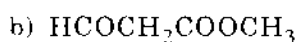
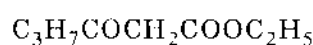
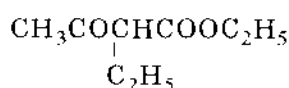
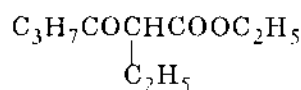
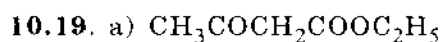
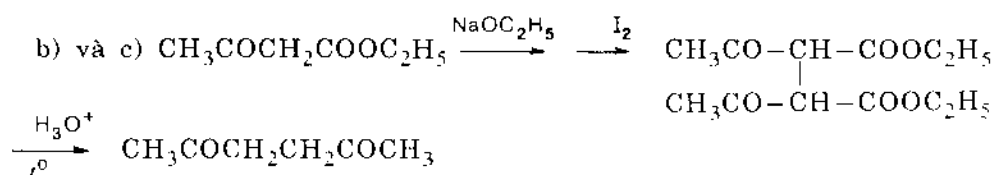
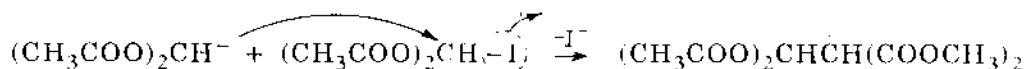
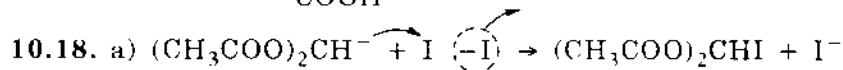
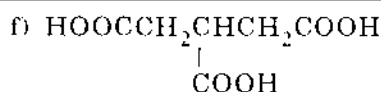
Không phân biệt được vì đều phản ứng
với 2Br

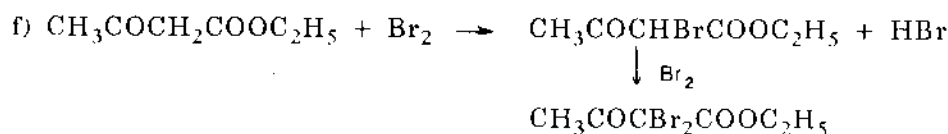
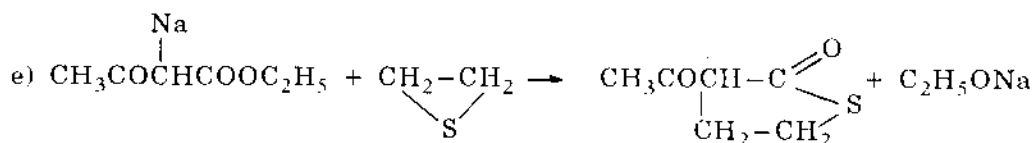
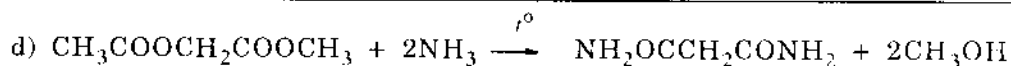
phản ứng với 1 Br



Không phản ứng với Br







- 10.21. a) HCl , S_{E} f) NaNO_2 , S_{N}
 b) CH_3COOAg , S_{N} g) LiAlD_4 , S_{N}
 c) $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgI}$, S_{N} h) NaOH , S_{N}
 d) $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{MgI}$, A_{N} i) HBr , A_{N}
 e) NaOH , S_{N} k) LiAlH_4 , A_{N}

10.22. • Gọi công thức của A là $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$,

$$x : y : z = \frac{41,38}{12} : \frac{3,45}{1} : \frac{55,17}{16} = 1 : 1 : 1$$

Công thức đơn giản của A là CHO .

• Gọi công thức của B là $\text{C}_{x'}\text{H}_{y'}\text{O}_{z'}$,

$$x' : y' : z' = \frac{60}{12} : \frac{8}{1} : \frac{32}{16} = 5 : 8 : 2$$

Công thức đơn giản của B là $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$.

• Tìm công thức của E

$$\text{Số mol NaOH} = 0,0267 \cdot 1,5 = 0,04 \text{ (mol)}$$

$$m_{\text{C}} = \frac{35,82 \cdot 2,68}{100} = 0,96 \text{ (g)}$$

$$m_{\text{H}} = \frac{4,48 \cdot 2,68}{100} = 0,12 \text{ (g)}$$

$$m_{\text{O}} = 2,68 - 0,96 - 0,12 = 1,6 \text{ (g)}.$$

Gọi công thức của E là $\text{C}_{x''}\text{H}_{y''}\text{O}_{z''}$.

Ta có hệ thức:

$$\frac{0,96}{12x''} = \frac{0,12}{y''} = \frac{1,6}{16z''}$$

Giải phương trình ta có:

$$x'' = \frac{2}{3}y'' \qquad z'' = \frac{5}{6}y''$$

x'' , y'' và z'' phải là một số nguyên, vì vậy tối thiểu $y'' = 6$, $x'' = 4$ và $z'' = 5$ và công thức phân tử tối thiểu nhất của E là:

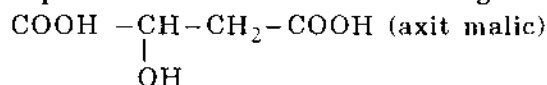
$$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5 = 134.$$

Nếu trong phân tử chất *E* chỉ chứa một nhóm COOH thì số gam chất *E* phản ứng với NaOH sẽ là :

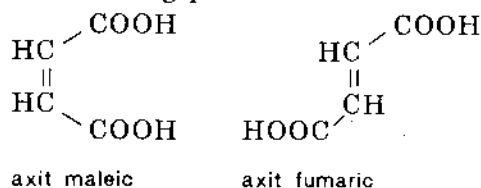
$$0,04 \cdot 134 = 5,36 \text{ g lớn hơn } 2,68 \text{ g sai với đầu bài.}$$

Nếu có hai nhóm COOH thì số mol $C_4H_6O_5 = 0,02 \cdot 134 = 2,68 \text{ g}$ đúng với điều kiện đầu bài.

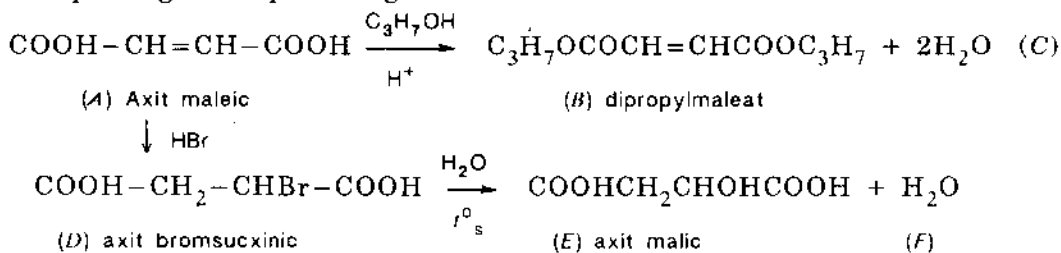
Vậy trong *E* phải có hai nhóm COOH và ứng với công thức



Vì *E* có 4C nên A cũng có 4C và công thức phân tử của A là $C_4H_4O_4$, khi tác dụng với propanol cho este có công thức đơn giản $C_5H_8O_2$ hoặc $C_{10}H_{16}O_4$, công thức này thỏa mãn với điều kiện C_4 tác dụng với 2 phân tử C_3 thành C_{10} . Nên chất A phải có hai nhóm COOH. Biết A có thể tách nước vậy A phải là đồng phân *cis*, đó là axit maleic. Còn đồng phân *trans* là axit fumaric



Các phương trình phản ứng:



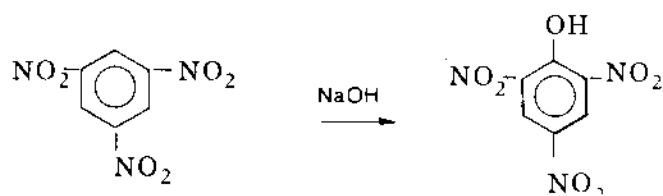
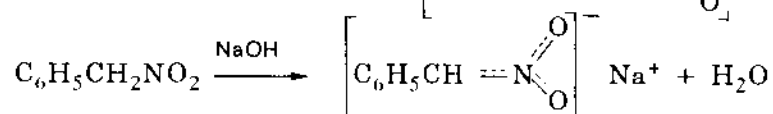
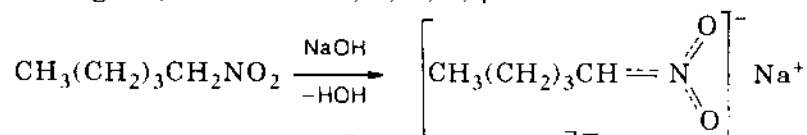
11. HỢP CHẤT NITRO VÀ AMIN

11.1. a) 1-nitropentan d) 1-nitro-2,2-dimetylpropan

b) 2-nitropentan e) 1,3,5-trinitrobenzen

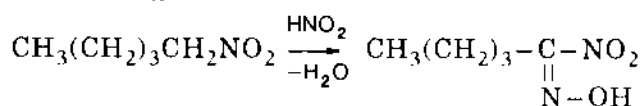
c) 2-nitro-2-metylbutan f) nitrophenylmetan

• Phản ứng được với kiềm: a, b, d, e, f

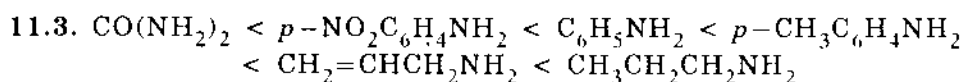
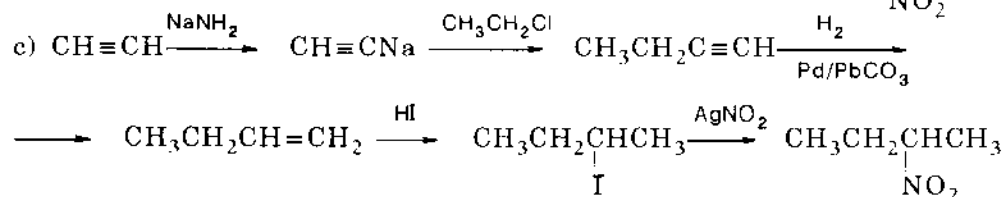
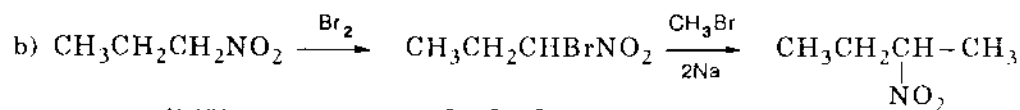
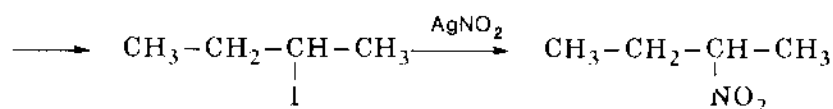
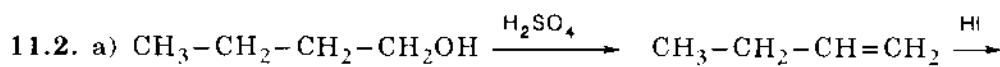
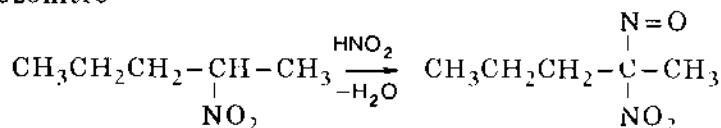


• Phản ứng được với HNO_2 :

a, d, f cho axit nitrolic

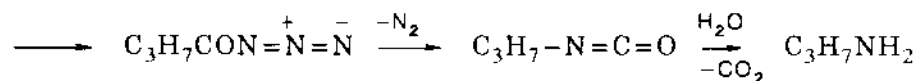
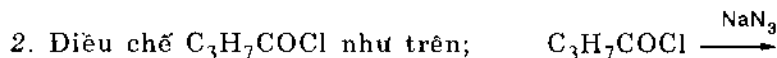
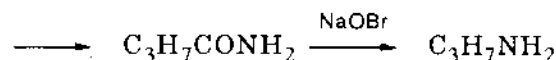
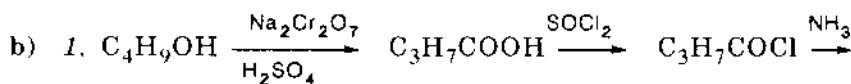
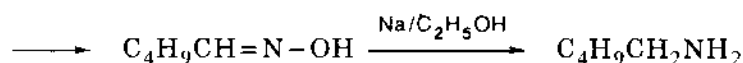
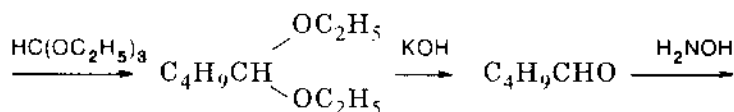
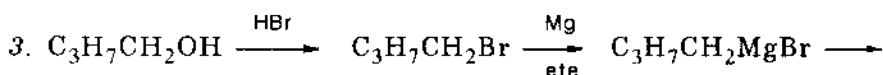
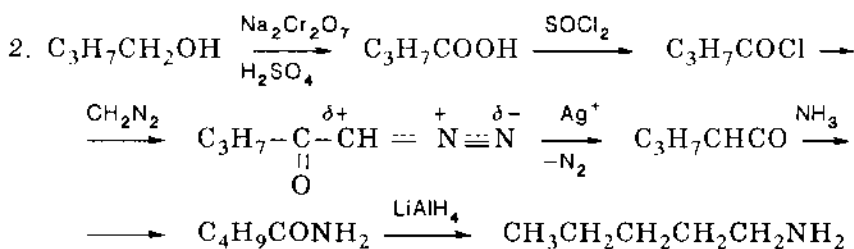
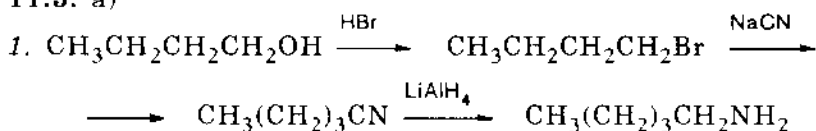


b cho nitrozonitro

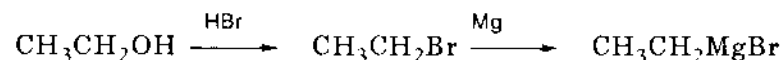
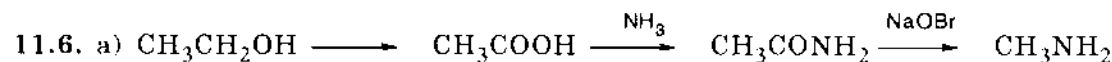
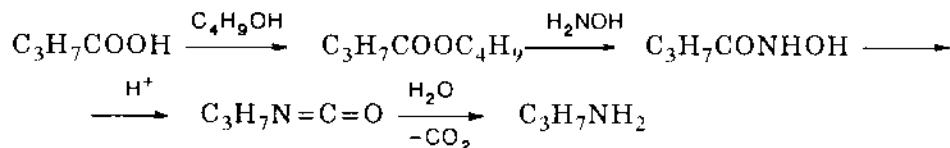


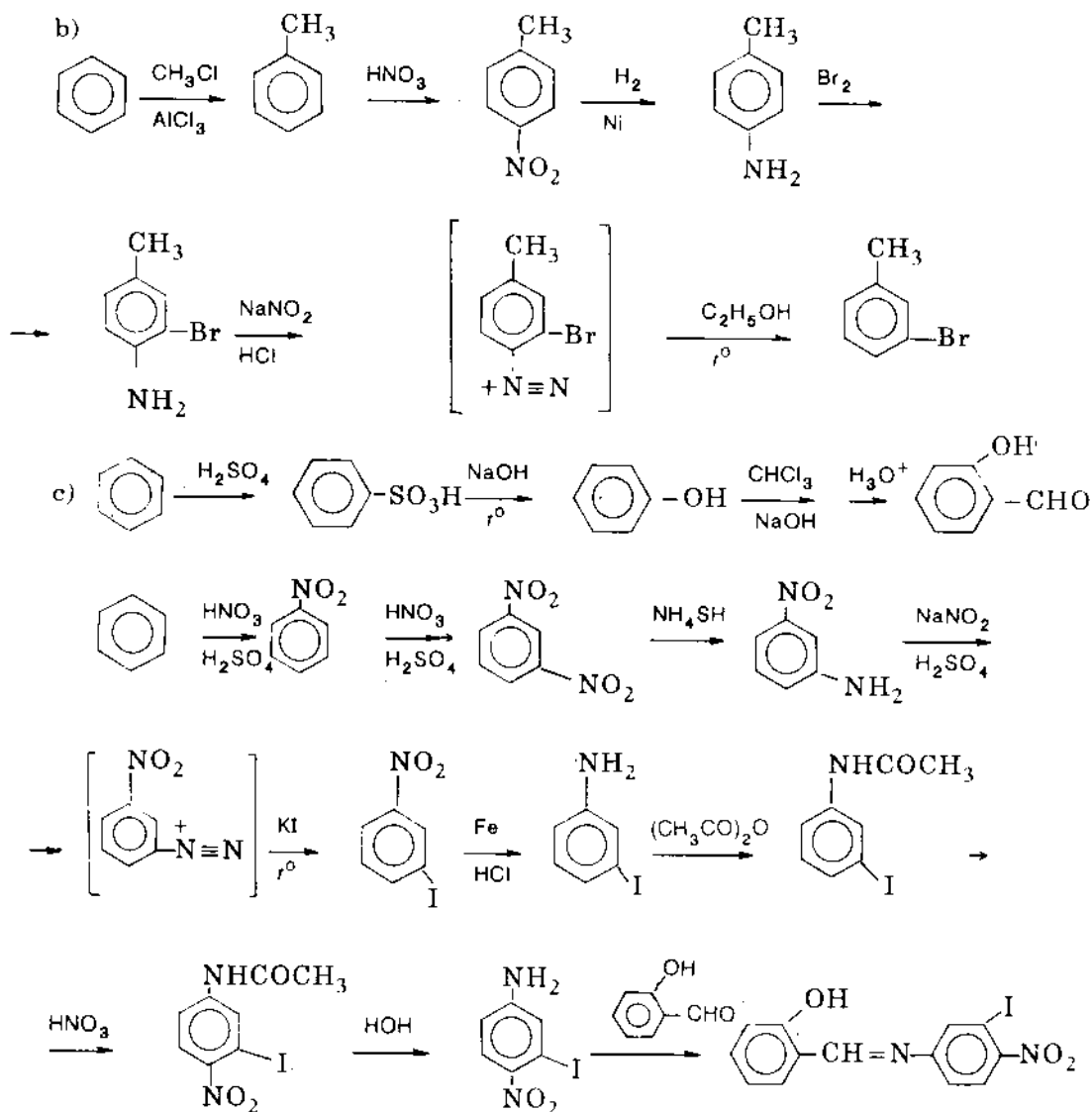
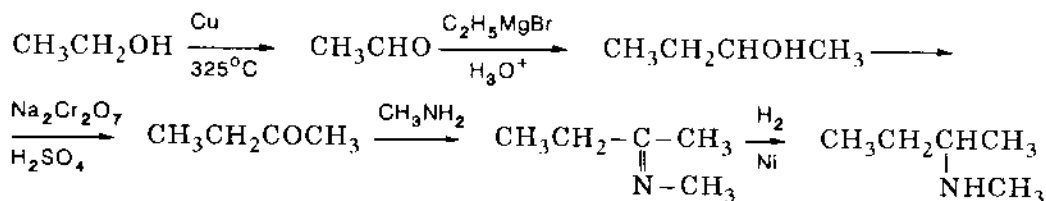
11.4. Cho hỗn hợp amin tác dụng với $C_6H_5SO_2Cl$. Amin bậc một tạo ankylsunfonamid tan trong kiềm. Amin bậc hai tạo diankylsunfonamid không tan trong kiềm. Amin bậc ba không tác dụng, được chưng cất ra. Phần còn lại đem lọc, nước lọc chứa muối natri của amin bậc một, đem axit hóa thu ankylsunfonamid. Phần trên giấy lọc là diankylsunfonamid, thu hồi lại amin tự do bằng cách đun hồi lưu các ankylsunfonamid và diankylsunfonamid với H_2SO_4 70% hoặc HCl 25% (cần viết tất cả các phản ứng).

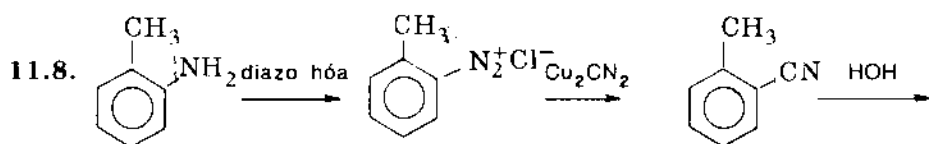
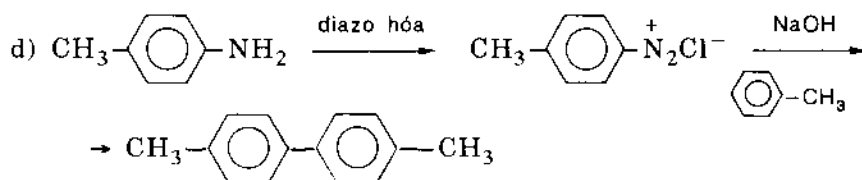
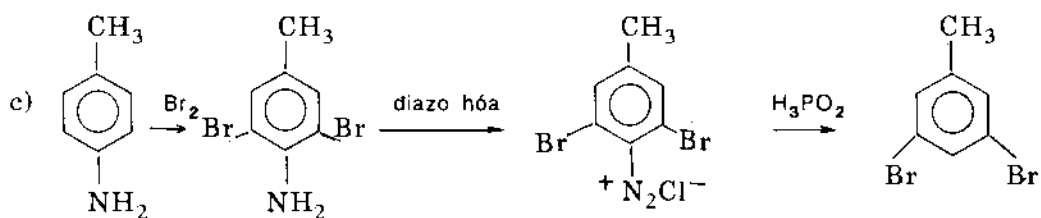
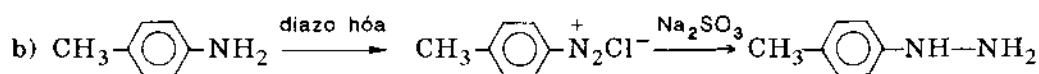
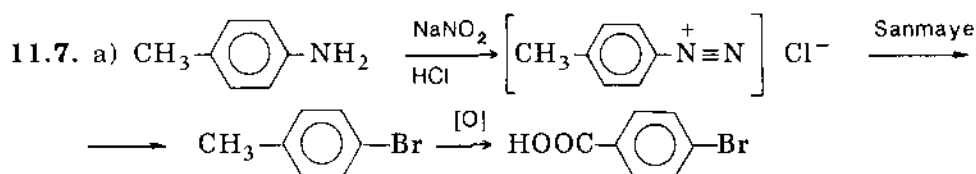
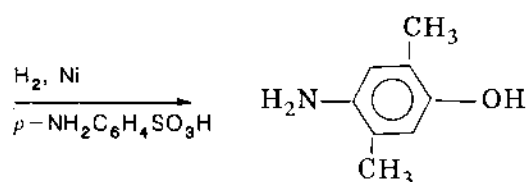
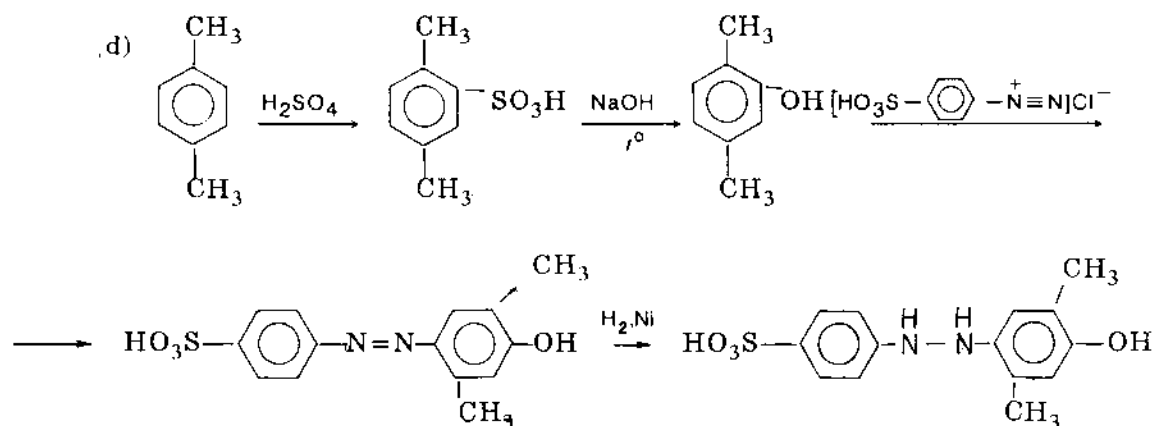
11.5. a)

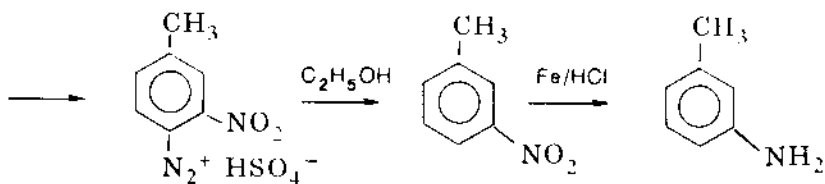
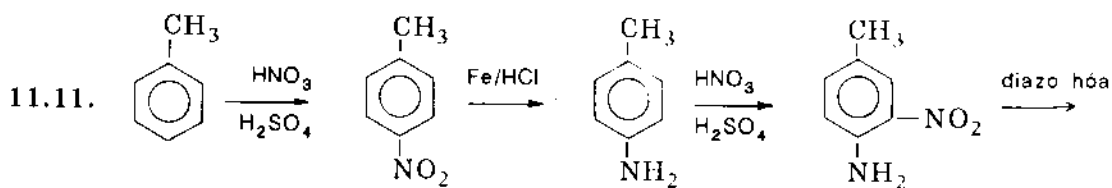
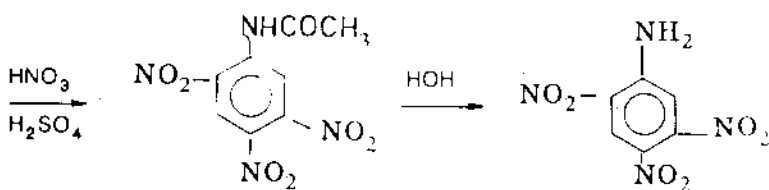
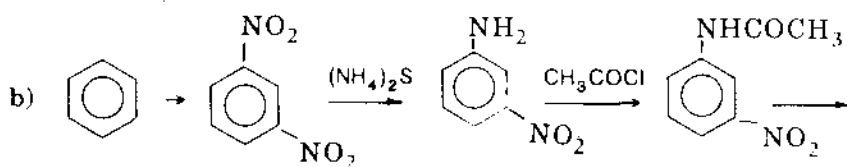
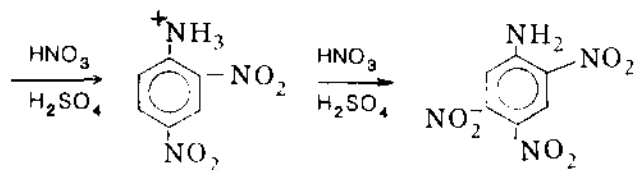
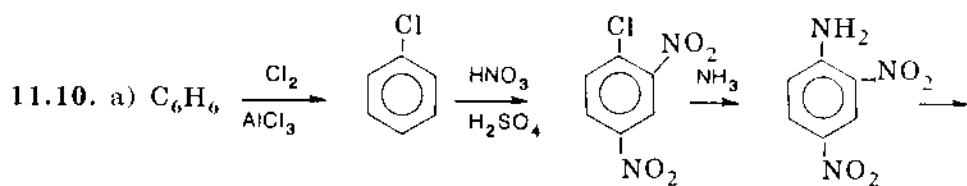
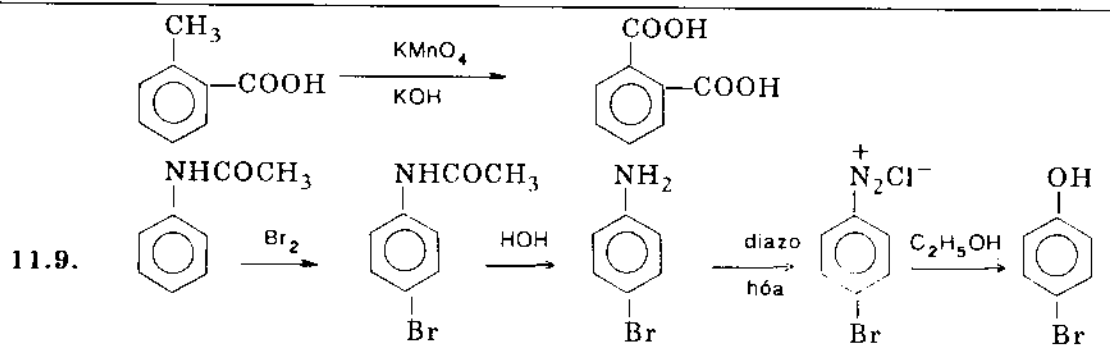


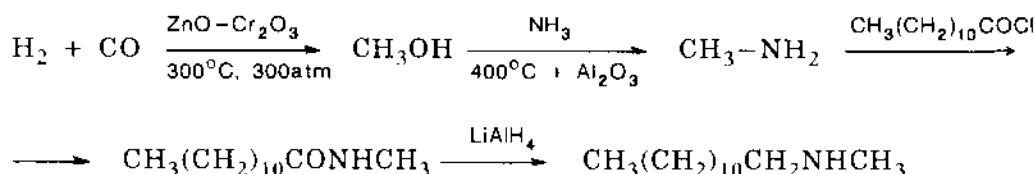
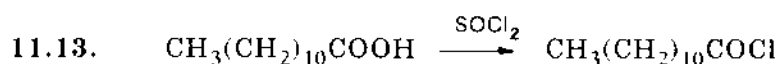
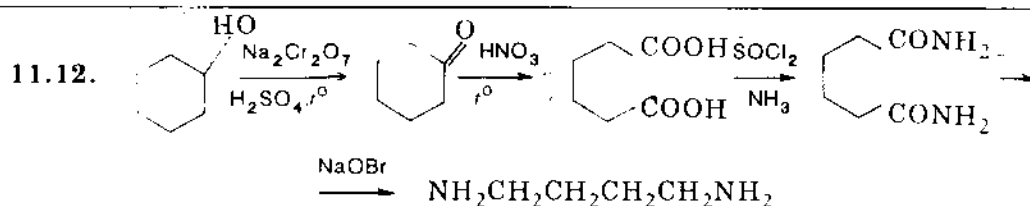
3. Điều chế C_3H_7COOH như trên











11.14. a) Anky hóa benzen theo Friden-Crap; nitro hóa, phân lập đồng phân *para*, khử với Zn/NaOH, diazo hóa; ghép đôi.

b) Axyl hóa lấy $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CH}_3$ rồi chuyển thành $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, nitro hóa.

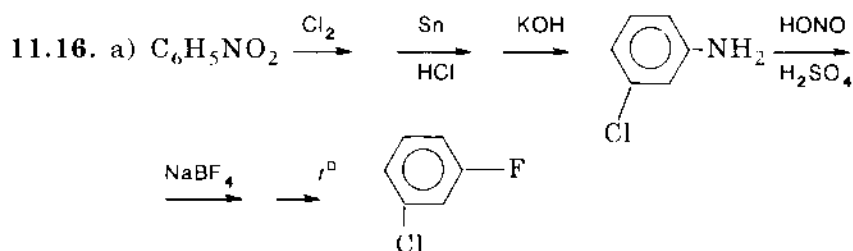
c) Benzen và isopropyl clorua chuyển thành cumen, nitro hóa cumen, đồng phân *para* hình thành chủ yếu.

11.15. a) Điều chế axit *p*-nitrobenzoic, rồi xeton bằng cách dùng $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cd}$ và clorua axit.

b) Axetyl hóa benzen theo Friden-Crap, nitro hóa và khử hóa (Kishe-Vonfơ, tiếp theo là H_2/Ni)

c) Điều chế $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ từ benzandehit và axetandehit. Axetyl hóa nhóm hidroxi trước khi nitro hóa.

d) Ngưng tụ *m*-nitrobenzandehit với etyl propionat với sự có mặt của một bazơ mạnh dưới các điều kiện không có nước.

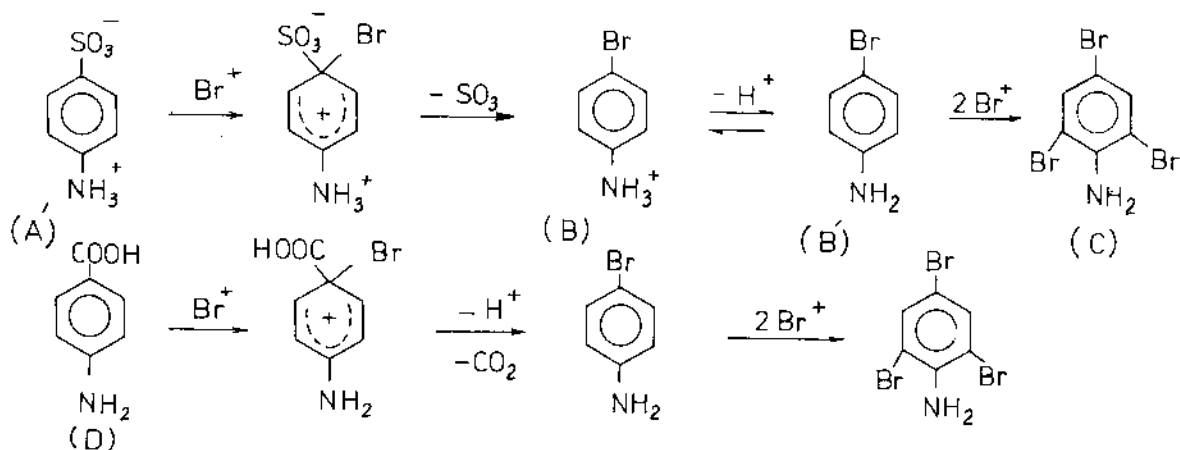


b) Oxi hóa toluen $\rightarrow$ axit benzoic, nitro hóa rồi chuyển nhóm nitro thành nhóm cacboxyl (thông qua phản ứng Sanmayer với Cu_2CN_2).

c) Điều chế *m*-nitroanilin bằng cách khử với NH_4SH chất *m*-dinitrobenzen. Diazo hóa và ghép thành dinitrobiphenyl nhờ Cu.

11.17. Tồn tại ion lưỡng cực $p\text{-H}_3\text{N}^+\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ (A'). Br^+ có khả năng tấn công

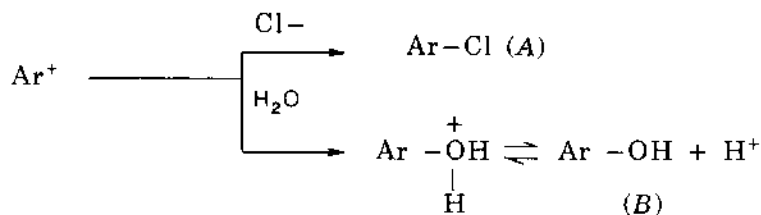
đầu tiên vào C của vòng để thế nhóm SO_3^- (nhóm đi ra dễ dàng). Ion *p*-bromanilini mới sinh $p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{NH}_3^+$ (B) là một axit đủ mạnh, mất proton để chuyển thành nhóm amino (trong B'), nhóm này hoạt hóa mạnh nhân thơm cho sự thế tiếp tục vào hai vị trí *ortho* khi tác dụng với Br^+ . Phản ứng tương tự được thực hiện với (D) hợp chất này mất CO_2 , cũng là nhóm đi ra dễ dàng



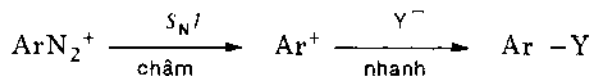
11.18. a) Phản ứng phân hủy xảy ra như sau:



Sau đó Ar^+ sẽ kết hợp với tác nhân ái nhân có trong dung dịch là Cl^- và H_2O :

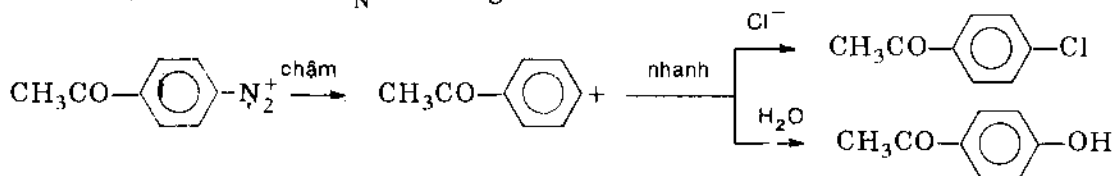


Sự tăng nồng độ Cl^- không ảnh hưởng đến tốc độ phân hủy muối diazoni, điều đó chứng tỏ giai đoạn chậm là giai đoạn phân hủy:

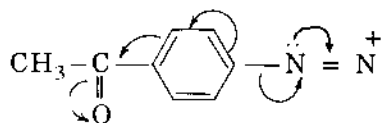


Ngược lại, sự tăng nồng độ Cl^- làm tăng khả năng kết hợp ion Ar^+ và Cl^- so với sự kết hợp Ar^+ với H_2O

b) Theo cơ chế S_N1 ta cũng có:



Tuy vậy nhờ khả năng hút electron của nhóm $\text{C}=\text{O}$ trong axetyl mà sự phân hủy muối diazoni sẽ nhanh hơn



c) Nhóm NO_2 hút electron mạnh hơn nhóm axetyl làm thúc đẩy quá trình phân hủy đầu tiên. Sự thúc đẩy này cùng với sự thêm các tác nhân nucleophin mạnh (Br^- , CN^-) làm thay đổi cơ chế phản ứng đến bậc 2.

Khi thêm NaBr tốc độ phản ứng chưa tỉ lệ với nồng độ $[\text{Br}^-]$ điều đó chứng tỏ sự phân hủy xảy ra đồng thời theo phản ứng bậc 1 và bậc 2.

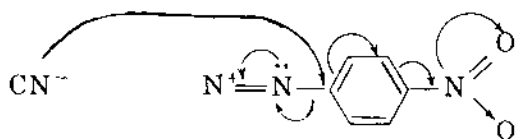
$$v_{\text{N}_2} = k_1[\text{muối diazoni}] + k_2[\text{muối diazoni}][\text{Br}^-] \text{ và sản phẩm C là } \text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Br}.$$

Khi thêm NaCN , tốc độ phân hủy muối diazoni thực tế tỉ lệ với nồng độ CN^- thêm vào, và sự phân hủy theo phản ứng bậc 1 thực tế không xảy ra.

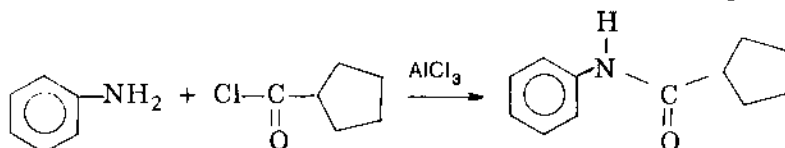
$$v_{\text{N}_2} = k_3[\text{muối diazoni}][\text{CN}^-]$$

và sản phẩm D là $\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$

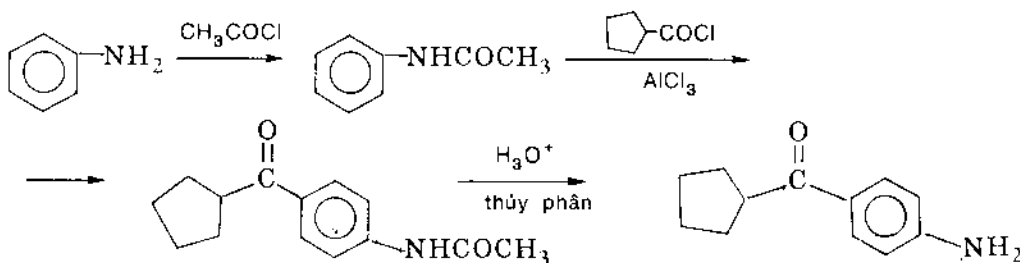
Cơ chế:



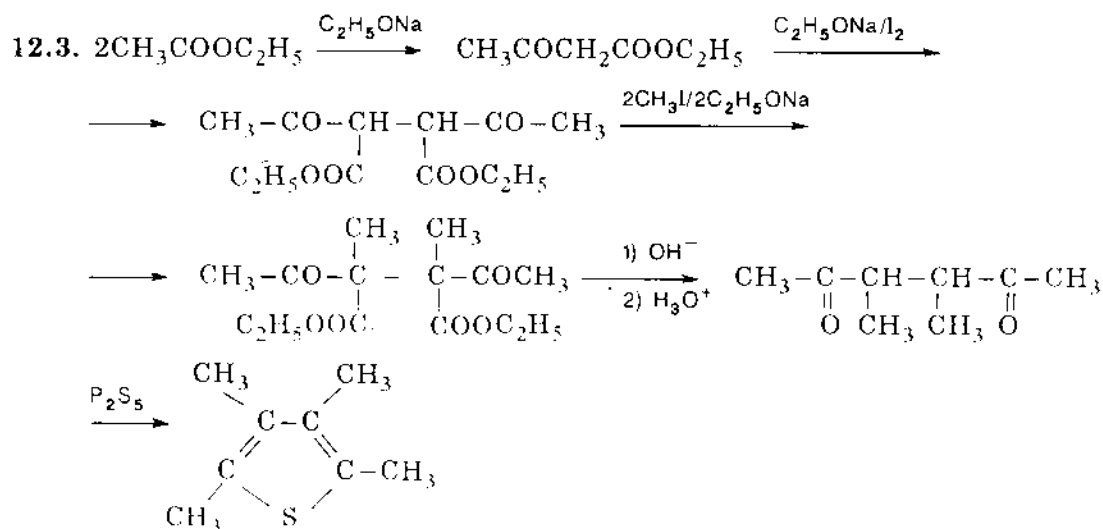
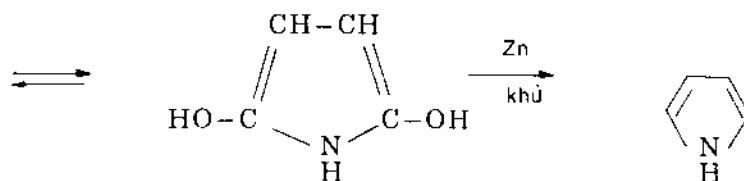
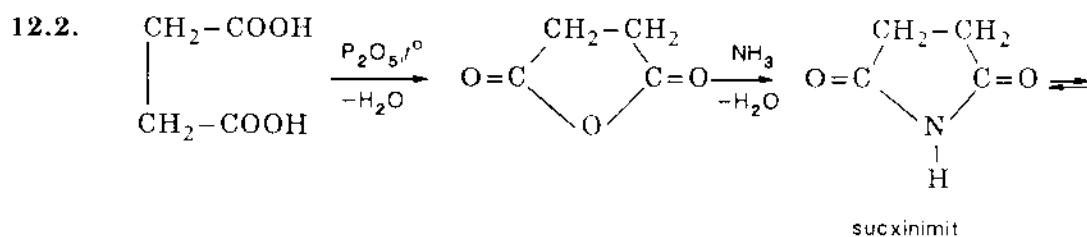
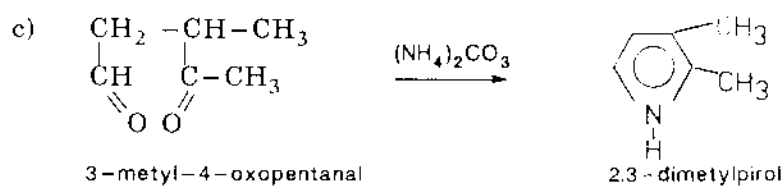
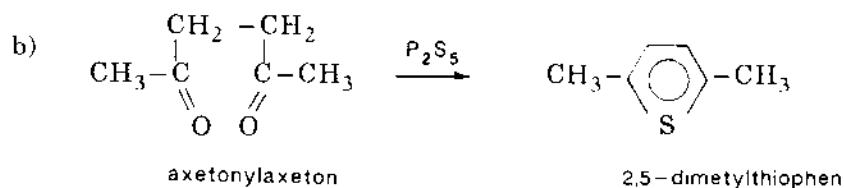
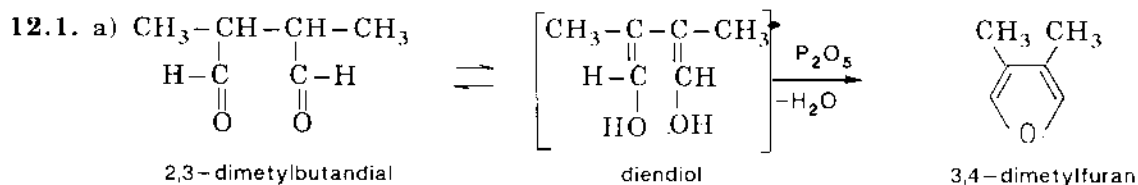
11.19. Nếu axyl hóa trực tiếp anilin thì sẽ thu được hợp chất sau:

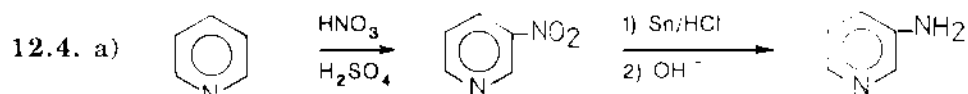


Vì vậy phải khóa nhóm amin, chuyển thành amit:

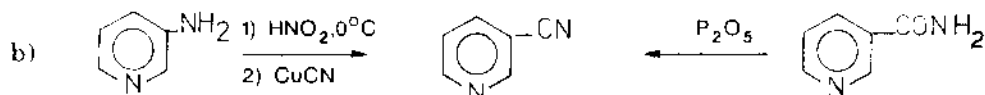
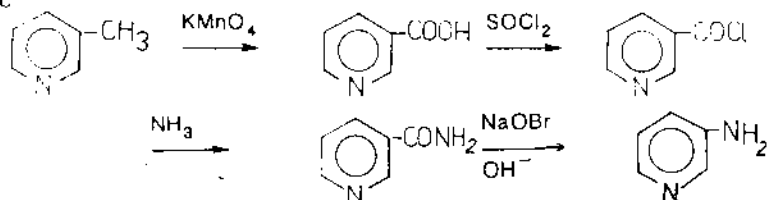


12. HỢP CHẤT DỊ VÒNG

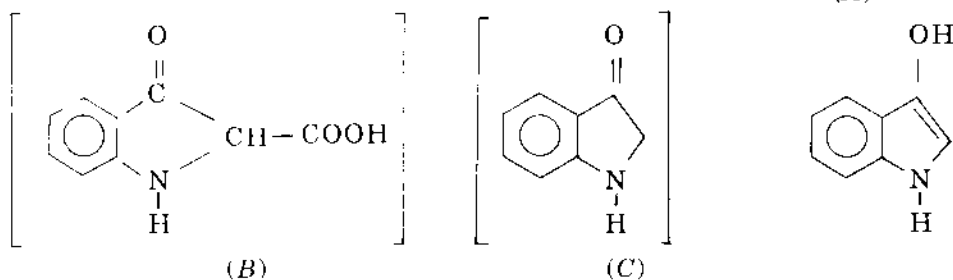
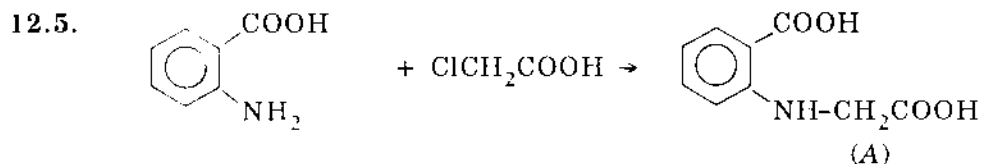
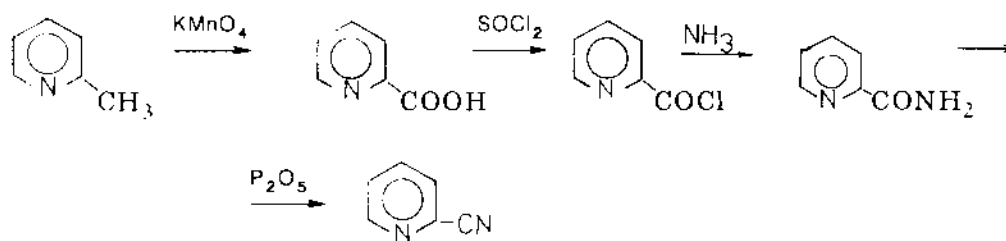




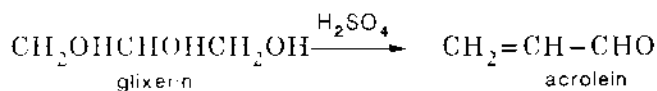
hoặc



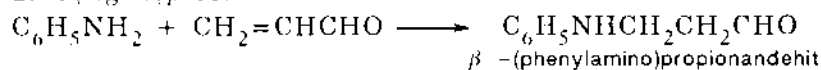
c) 2-aminopyridin không diazo hóa theo cách thông thường và không thể chuyển thành hợp chất xian. Nhóm xiano được điều chế từ amit là tốt nhất.



12.6. a) Bước 1: Dehidrat hóa

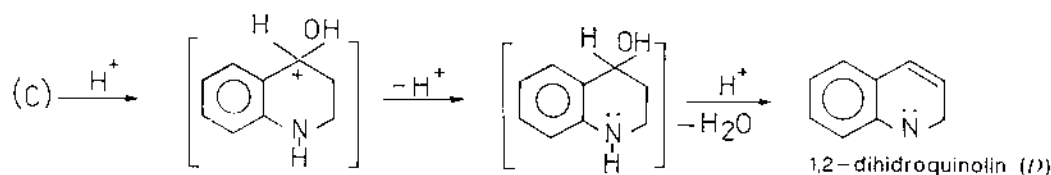


Bước 2: Cộng hợp Michael

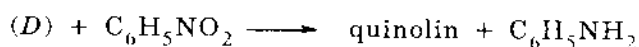


(C)

Bước 3: Sự tấn công electrophin:



Bước 4: Oxi hóa với $C_6H_5NO_2$



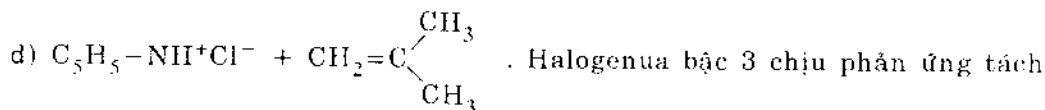
$C_6H_5NH_2$ được hình thành trong giai đoạn oxi hóa được đưa trở lại vào bước 2. Vì vậy $C_6H_5NO_2$ là bị tiêu tốn và chỉ cần một lượng nhỏ anilin để bắt đầu cho phản ứng. Nếu dùng chất oxi hóa khác nitrobenzen thì phải cần một lượng anilin, $FeSO_4$ điều chỉnh sự oxi hóa mạnh liệt.

b) Acrolein sẽ bị polime hóa thành axit.

12.7. a) Piridin là bazơ Bronstet, cho muối piridini clorua $C_5H_5NH^+Cl^-$

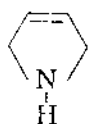
b) Piridin là tác nhân nucleophin, phản ứng với $B(CH_3)_3$ là axit Liuyt để cho $C_5H_5N-B(CH_3)_3$

c) Hình thành N-metylpiridini iodua $C_5H_5-NCH_3^+I^-$ trong phản ứng thế S_N2 .

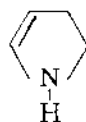


E2 thay cho phản ứng thế S_N2 .

12.8. a) Con số trong tên gọi chỉ vị trí H cộng hợp. Hai chất có thể là:



2,5-dihidropirol (A)

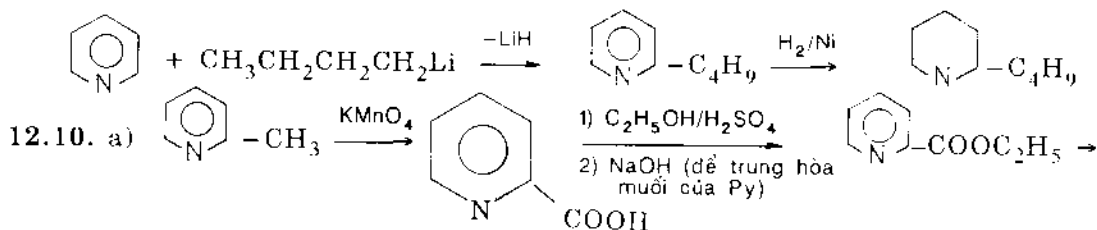


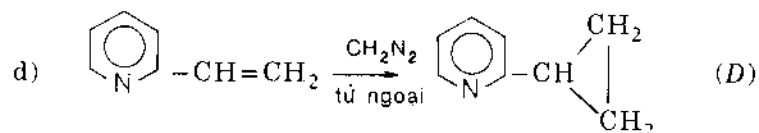
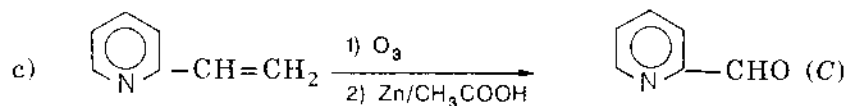
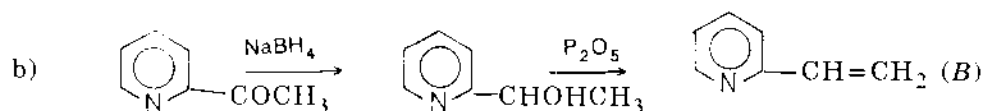
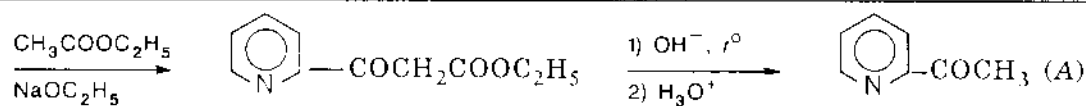
2,3-dihidropirol (B)

b) Đồng phân A cho $HOOCCH_2NHCCH_2COOH$ (C) và đồng phân B cho $HOOCCH_2CH_2NHCOOH$ (D). Chỉ có A có thể tổng hợp từ 2 mol $ClCH_2COOH$ và NH_3 . Vậy đồng phân A thỏa mãn

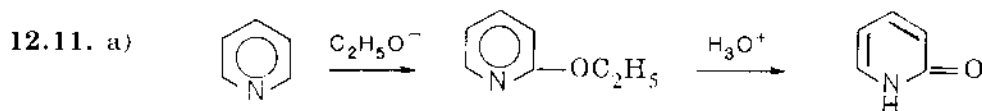
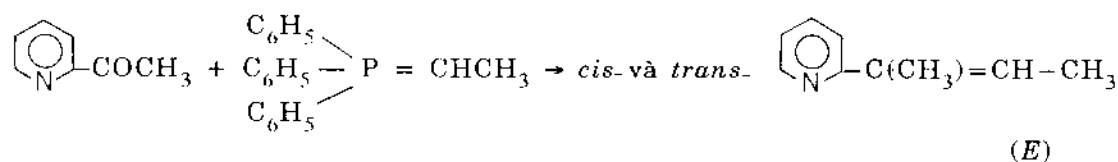
12.9. a) Piridin là hợp chất không hoạt hóa giống như nitrobenzen, và vì vậy nó không bị ankyl hóa hoặc axyl hóa.

b) Có thể ankyl hóa bằng sự thế nucleophin R^- (hoặc Ar^-)

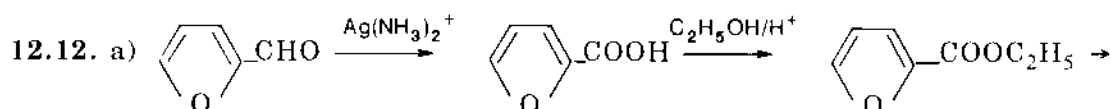
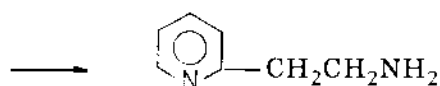
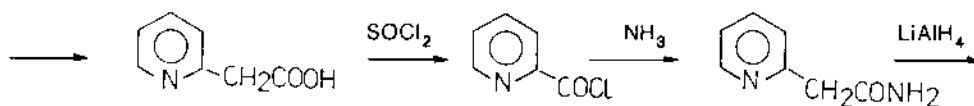
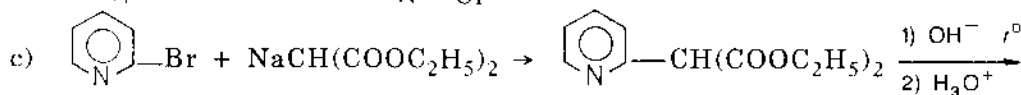
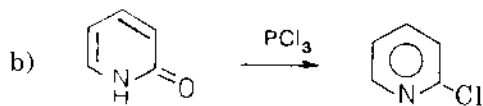


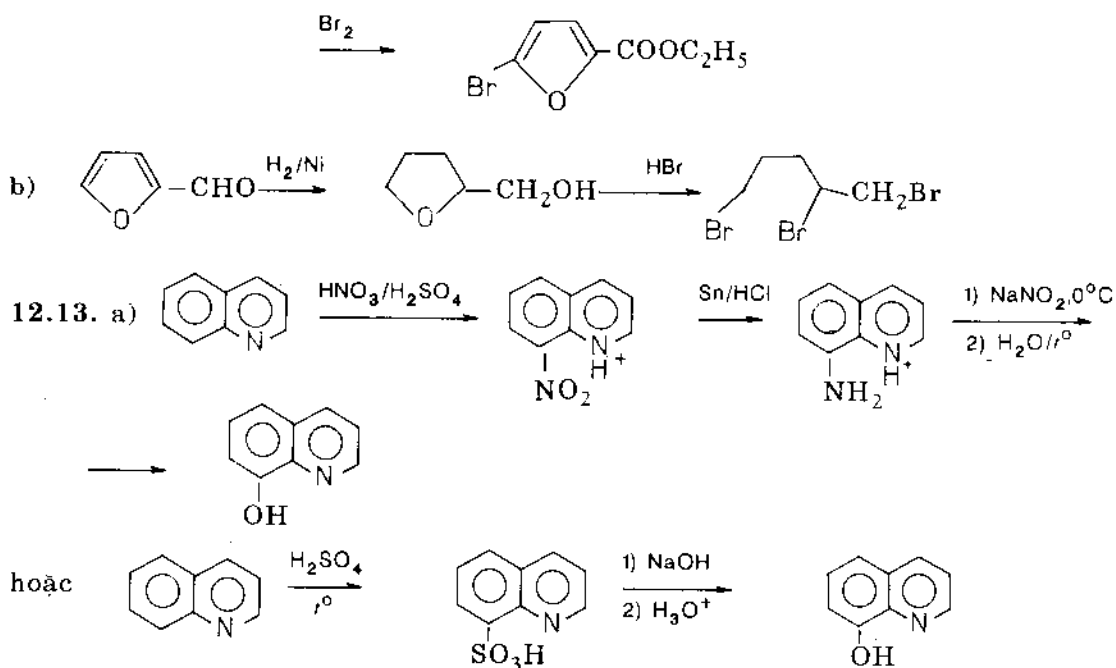


e) Dùng phản ứng Wittig:



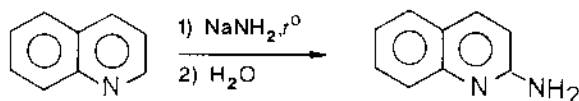
Hidroxyl hóa trực tiếp piridin cho hiệu suất thấp vì OH^- không phải là tác nhân nucleophin đủ mạnh.



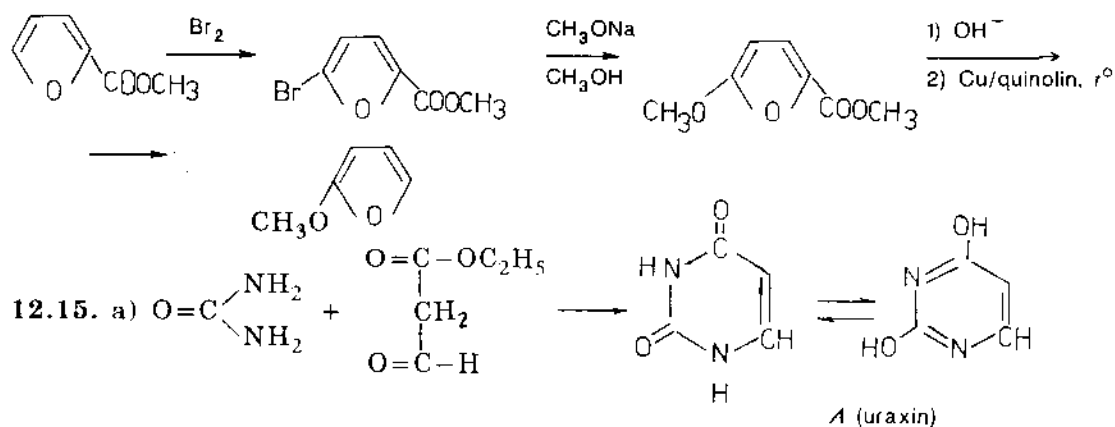


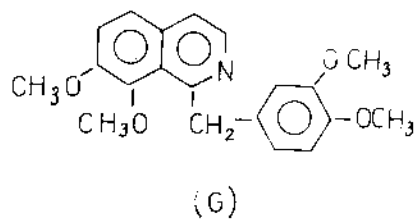
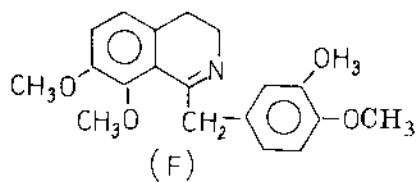
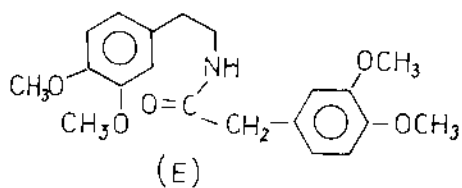
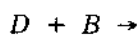
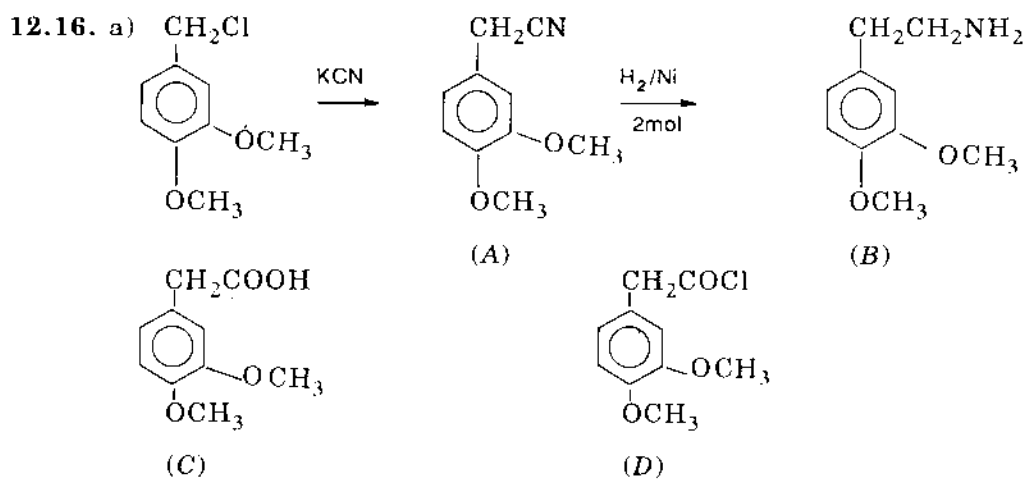
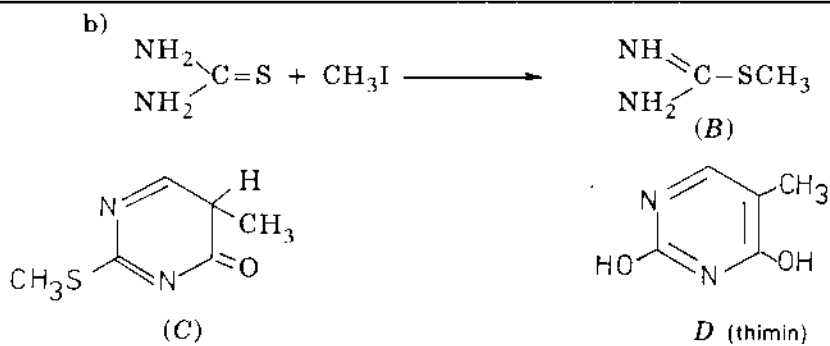
Chú ý: Trong cả hai trường hợp ở giai đoạn đầu cần loại đồng phân ở vị trí 5.

b) Cũng giống như piridin, quinolin tiếp nhận phản ứng thế nucleophin ở vị trí 2 và 4:



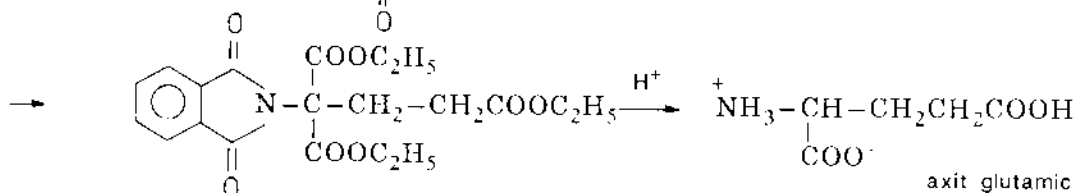
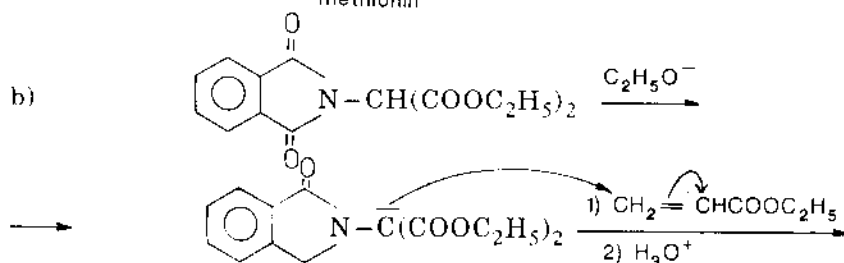
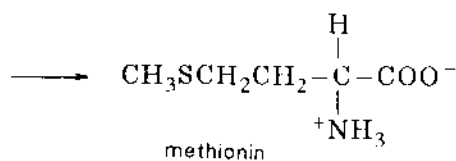
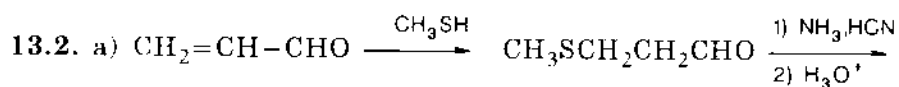
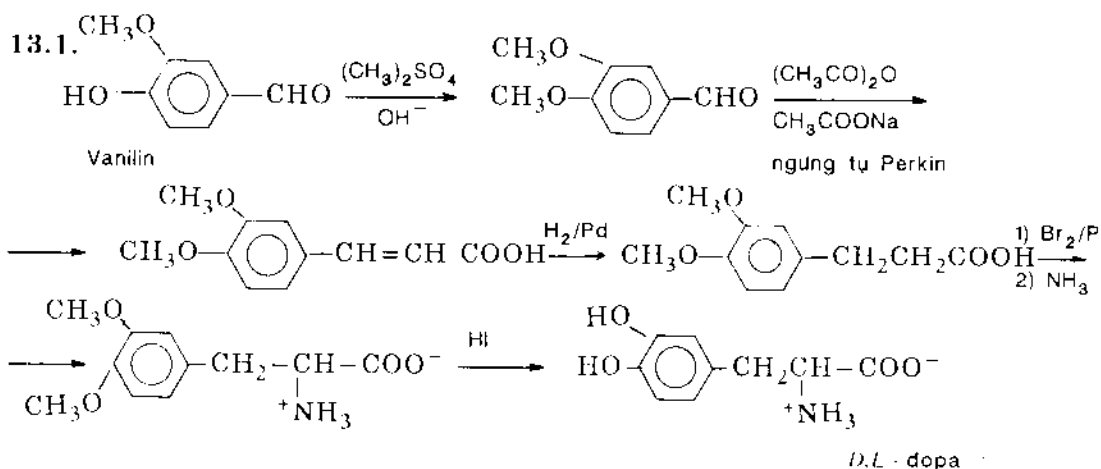
12.14. Furan là hợp chất đơn dị vòng thơm 5 cạnh điển hình và không giống piridin, nó không tiếp nhận phản ứng thế nucleophin. Tuy vậy, halogen có thể thế được nếu nhóm thế có thể làm bền hợp chất trung gian. Nhóm hoạt hóa được chọn là COOR(H) vì dễ bị tách ra.



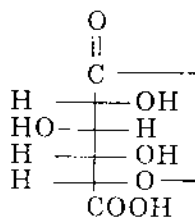
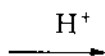
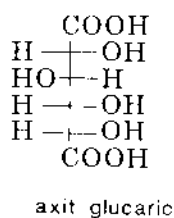


b) Chưa dị vòng isoquinolin.

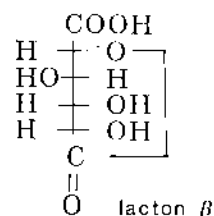
13. HỢP CHẤT TẠP CHỨC

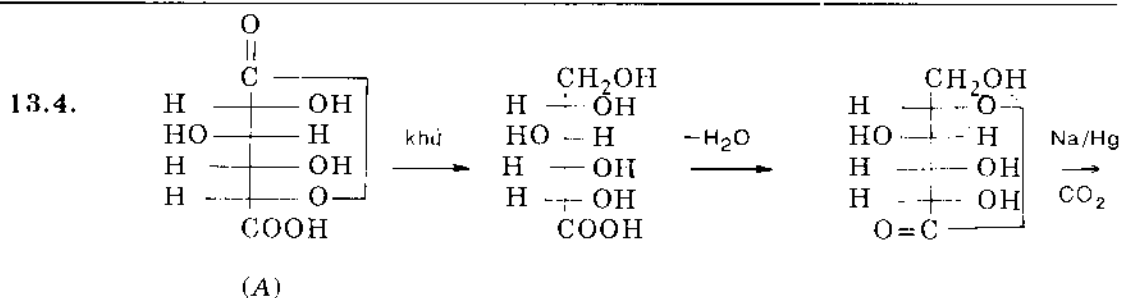


13.3.



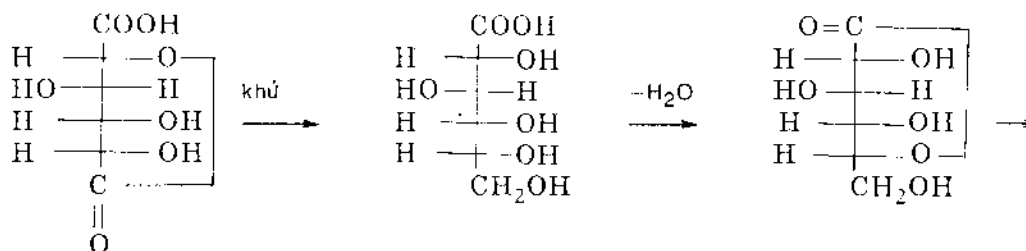
+



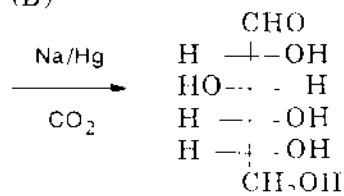


quay 180° theo
chiều kim đồng hồ

L-gulozơ



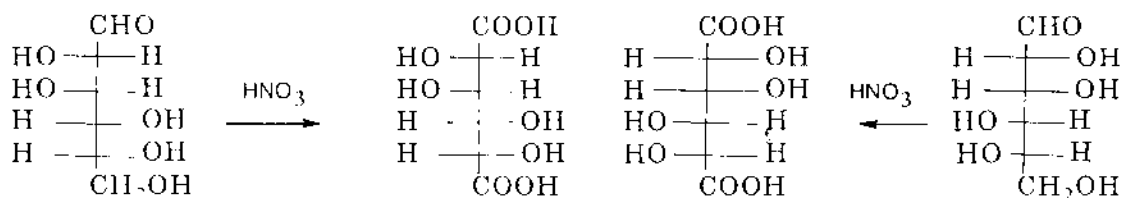
(B)



D-glucosơ

13.5. a) Không có

b) Chúng là các đối quang (xem hình vẽ)



D-mannosơ

axit D-andaric

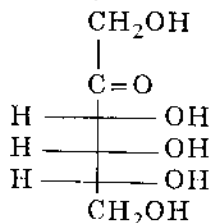
axit L-andaric

L-mannosơ

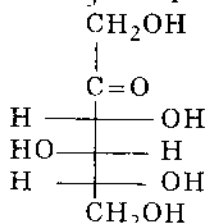
13.6. (A) 2-amino-2-dezoxi -D-glucosơ (D-glucosamin)

(B) 2-flu-2-dezoxi-D-glucosơ

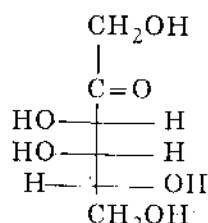
(C) 6-dezoxi-L-galactozơ (L-fucozơ)

13.7. a) Dãy D có nhóm OH ở C₅ bên phía phải :

D-pxicozơ

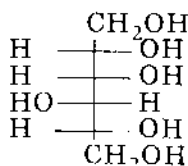


D-socbozơ

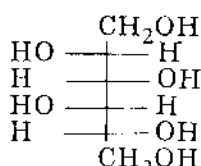


D-tagatozơ

b) D-socbozơ cho:



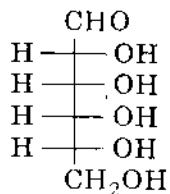
+



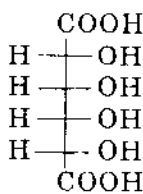
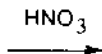
Cả hai đều là quang hoạt

c) D-tagatozơ.

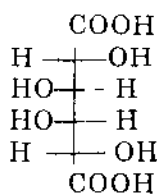
13.8. Có hai chất:



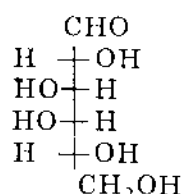
D-alozơ



axit meso-anlaric

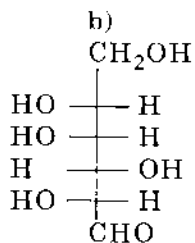
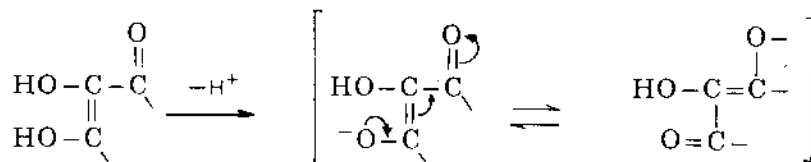
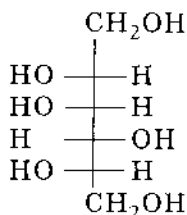
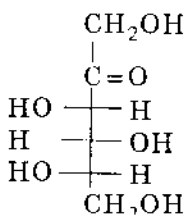
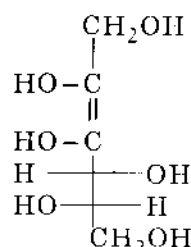


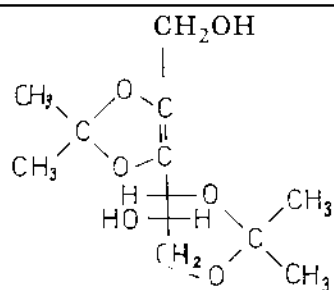
axit meso-galactaric



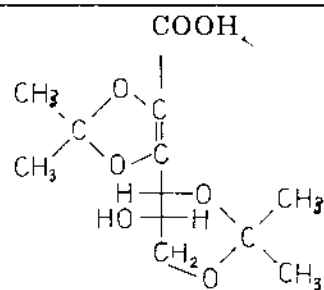
D-galactozơ

13.9. a) Anion được hình thành bởi sự tách H enolic là bền vì điện tích được giải tỏa đến O của C=O qua liên kết C=C

D-glucozơ
(quay 180°)D-socbitol
(A)L-socbozơ
(B)endiol của B
(B')

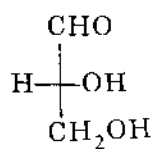


diaxetonua (C)

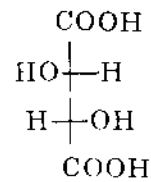
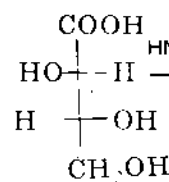
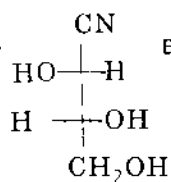


(D)

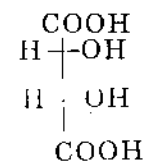
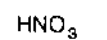
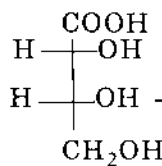
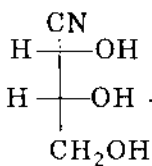
13.10.



75%

axit D(-) tartaric
(2S,3S)

25%



14. BÀI TẬP LIÊN QUAN ĐẾN NHIỀU CHƯƠNG

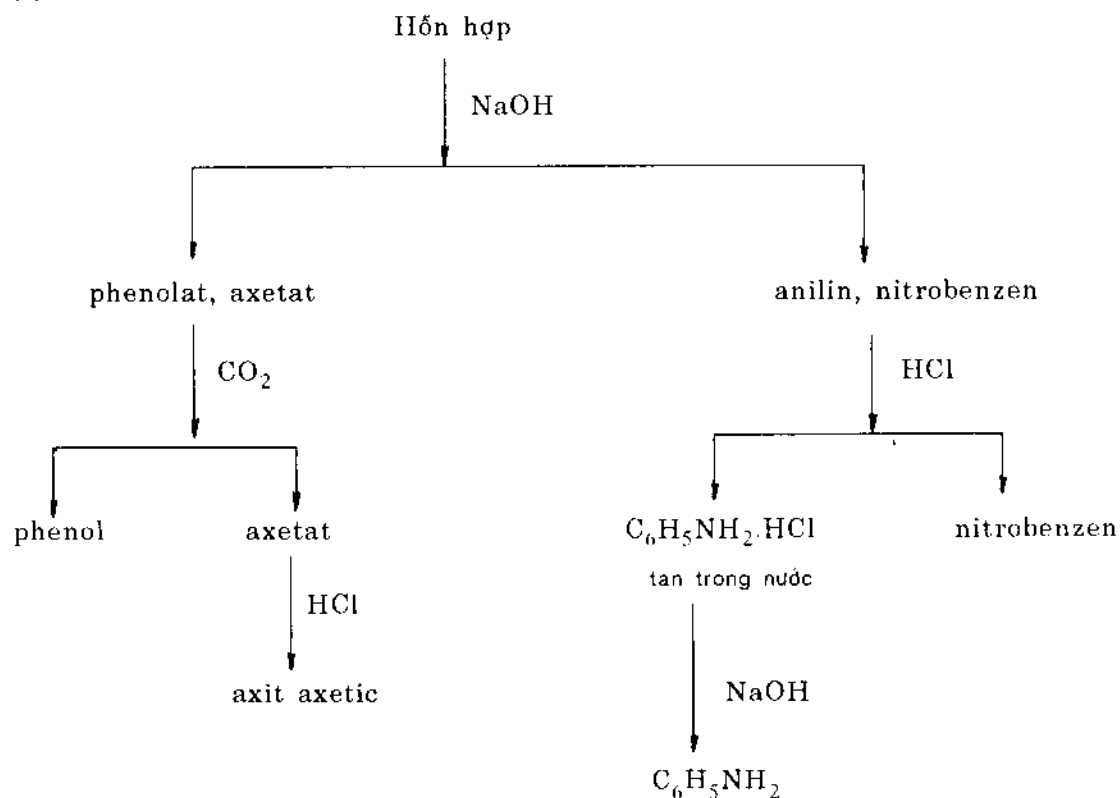
14.1. a) Chiết axit octanoic bằng natri bicacbonat. Sau đó chiết bằng NaOH, butyl axetoaxetat tạo được muối natri hòa tan. Chiết tributylamin bằng axit loãng.

b) Chiết butyl hidro malonat bằng dung dịch bicacbonat. Chiết 1-nitrobutan bằng dung dịch natri hidroxit. Sau đó tách octanon-2 bằng sản phẩm cộng bisunfit.

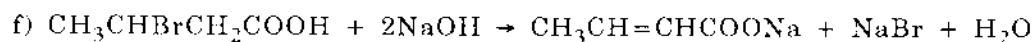
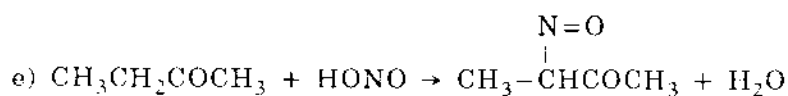
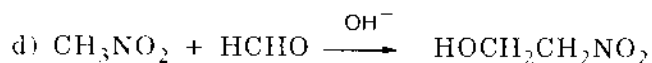
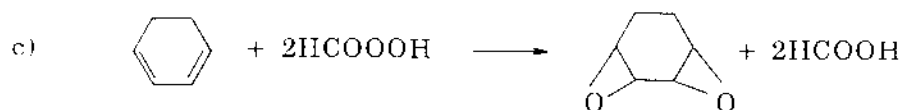
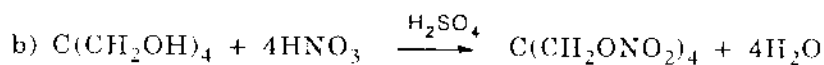
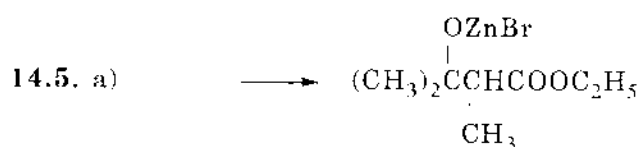
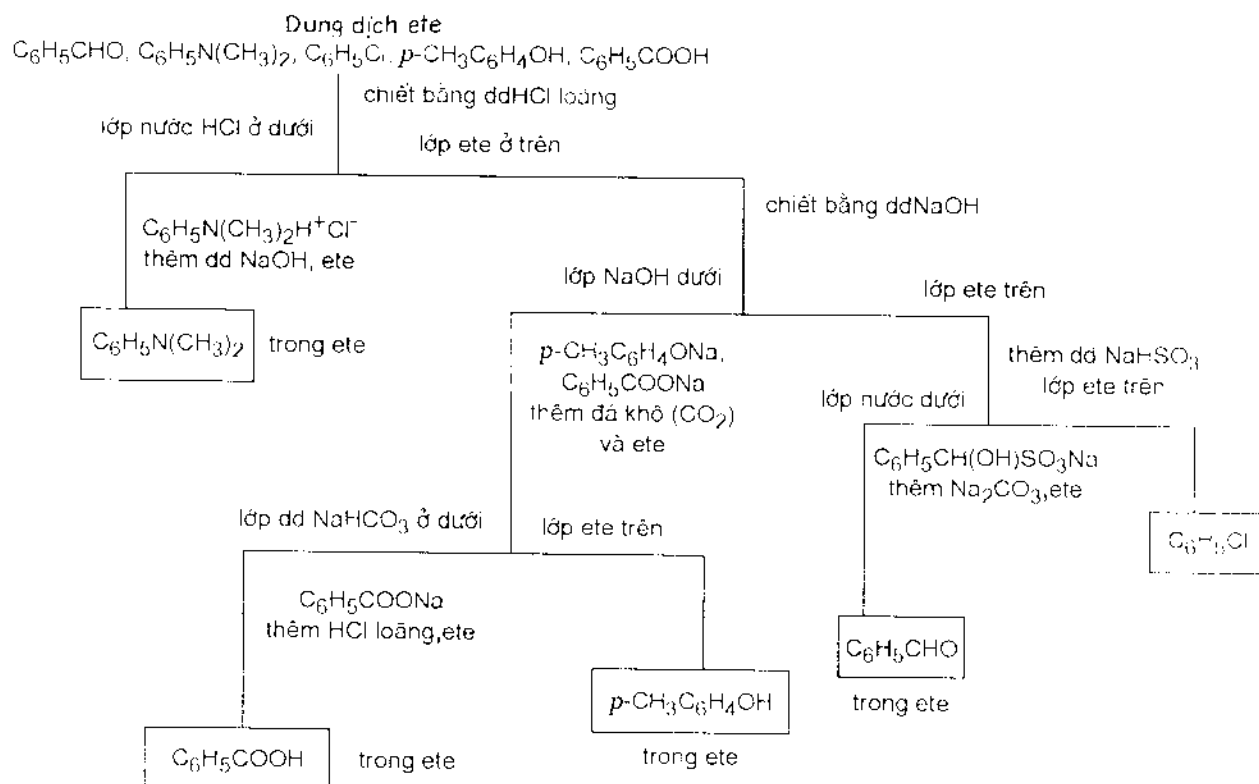
14.2. a) Chiết CH_3OH bằng nước, rồi axit hexanoic bằng dung dịch NaOH loãng. Phân tách andehit qua phản ứng cộng bisunfit.

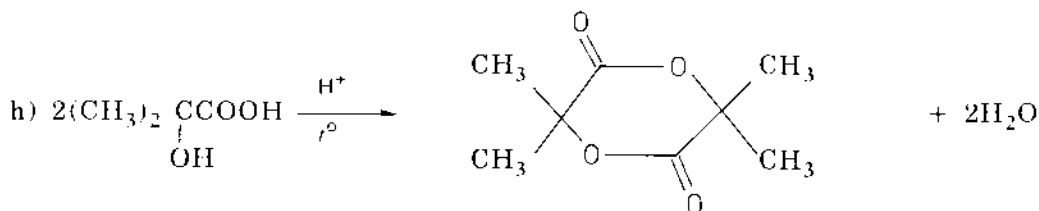
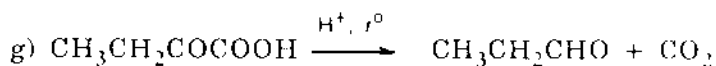
b) Chiết axit fomic bằng nước, axit trietylaxetic bằng dung dịch NaOH loãng. Hexanon-2 tạo sản phẩm cộng bisunfit (lọc thì loại được hexanon-3).

14.3.

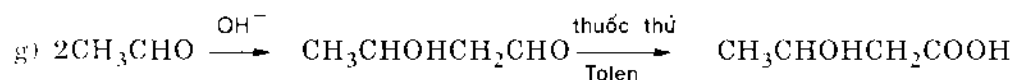
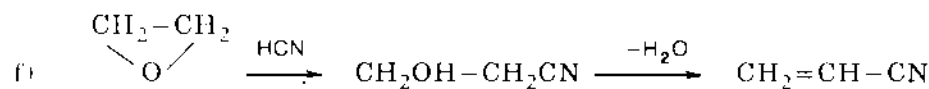
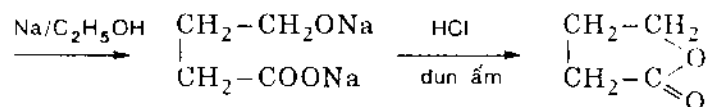
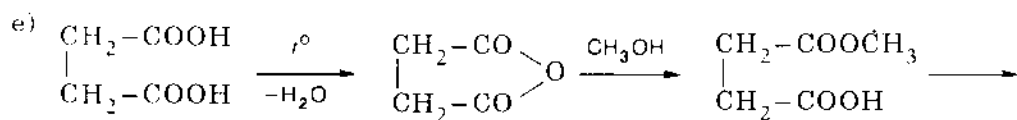
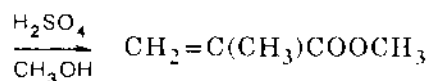
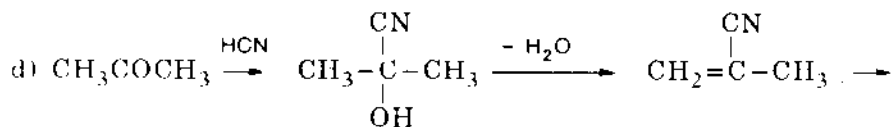
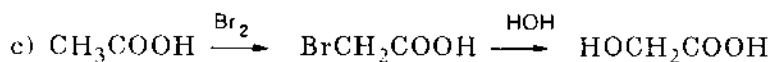
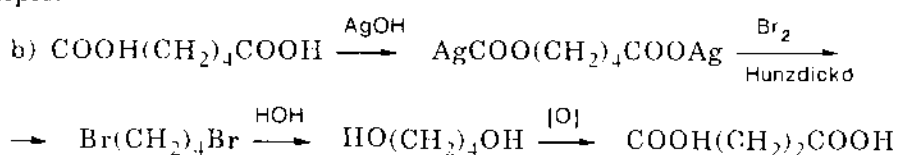


14.4.

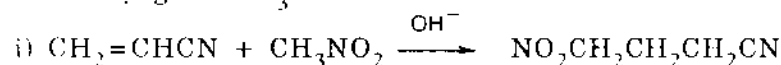




14.6. a) Dùng LiAlH_4 khử axit succinic thành diol; chuyển diol này thành dibromua, cho dibromua tác dụng với NaCN rồi thủy phân dinitrin thành axit adipic.

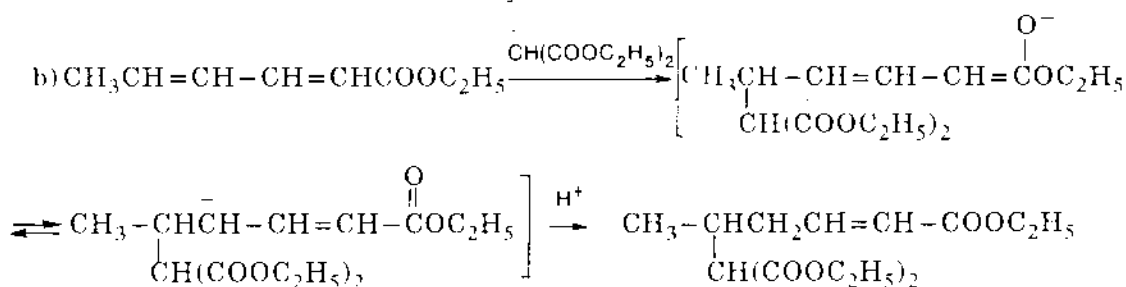
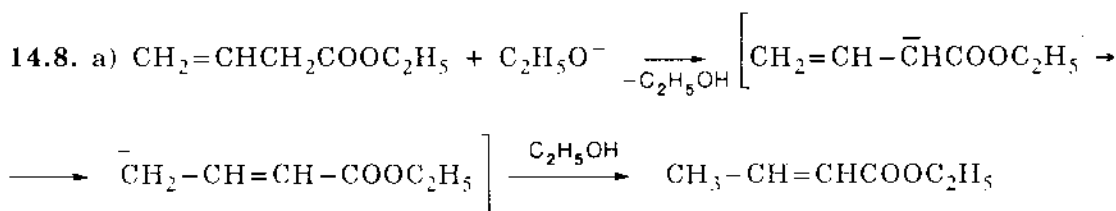
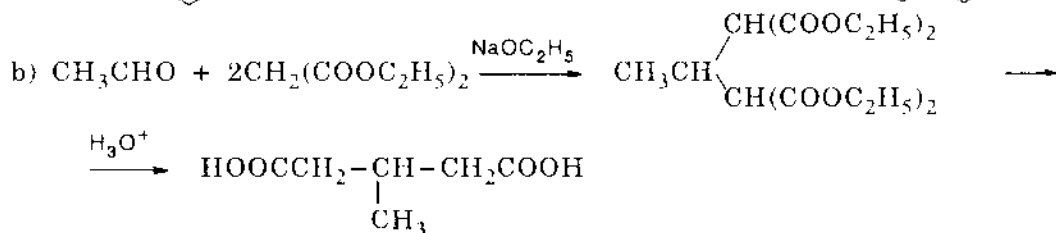
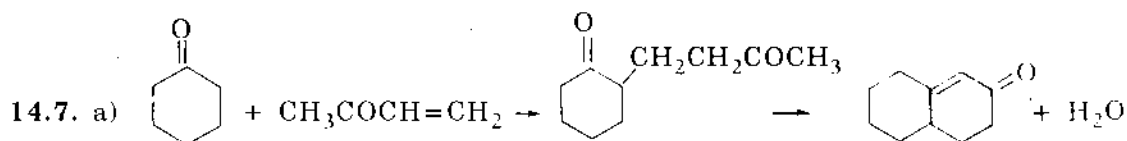
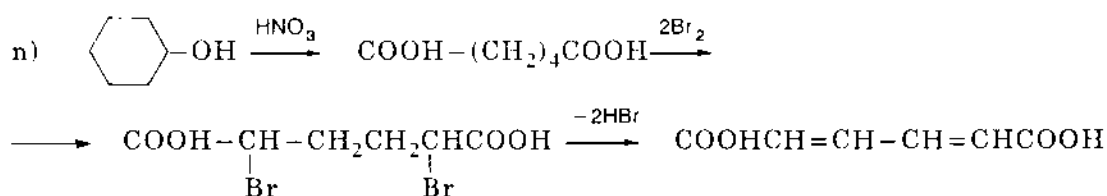
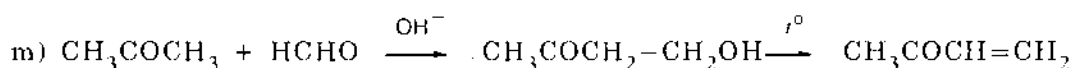
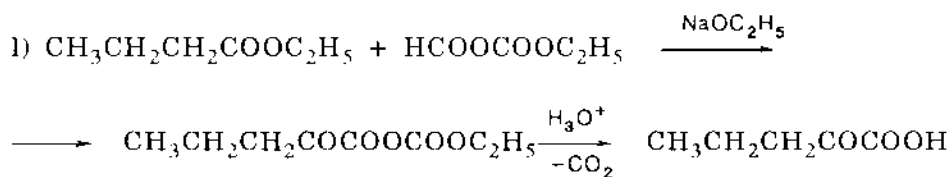


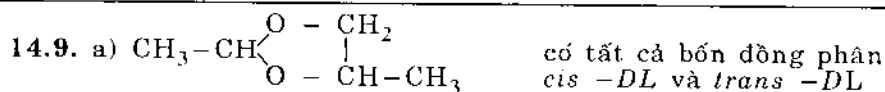
h) Cộng nitrometan theo cộng 1,4, rồi tiến hành phản ứng anky hóa nhờ khử hóa với lượng dư NH_3



j) Cộng pentandion-2,4 vào acrylonitrin nhờ chất xúc tác bazơ. Dion này được điều chế nhờ xử lí este axetoaxetic với axetyl clorua, rồi thủy phân bằng axit.

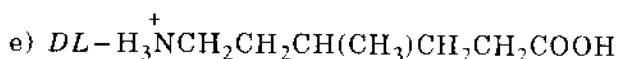
k) Ankyt hóa este malonic bằng C_2H_5I . Tạo muối natri của sản phẩm này và xử lí với I_2 . Thủy phân thu sản phẩm.





c) Một chất

d) Hỗn hợp *DL*



14.10. Chuyển các nhóm CH_3 , CN , CHO và COCH_3 thành nhóm cacboxyl rồi decarboxyl hóa. Chuyển nhóm nitro thành amino rồi loại bỏ qua hợp chất diazo. Tách nhóm SO_3H bằng thủy phân; tách nhóm hidroxi phenol bằng cách tương tác với diethyl este của axit photphorơ rồi khử sản phẩm của phản ứng bằng $\text{Li} + \text{NH}_3$ lỏng (hoặc chưng cất phenol với bột kẽm ở 400°C). Thế halogen bằng nhóm CN , nitrin được thủy phân thành axit cacboxylic rồi decarboxyl hóa. Khử I bằng tác dụng của HI . Loại brom bằng phản ứng hidro hóa dùng xúc tác.

14.11. a) 4-nitro-1,3-dimetoxibenzen.

b) Thế vào vị trí *ortho* của nhóm axetamino (định hướng mạnh hơn).

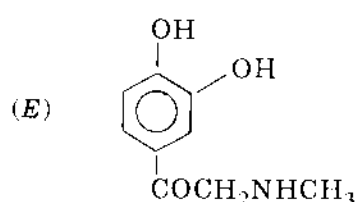
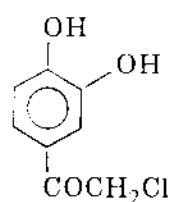
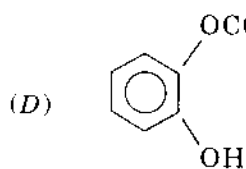
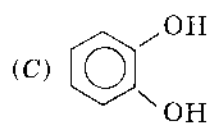
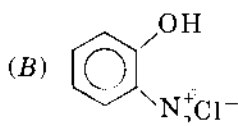
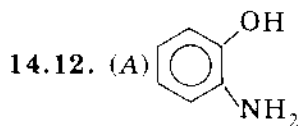
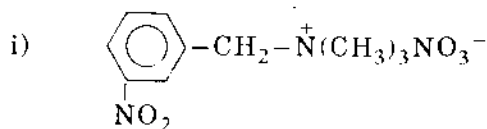
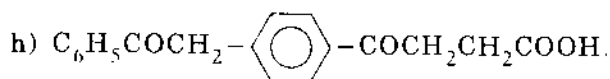
c) Thế vào vị trí *ortho* của nhóm metyl và vị trí *meta* của nhóm COCH_3 .

d) Thế vào vị trí *ortho* của nhóm CH_3 (thế tích nhỏ).

e) Trong điều kiện nhẹ nhàng được axit 2-nitrophenol-4-sunfonic; còn trong điều kiện mạnh hơn được 2,4-dinitrophenol, thậm chí đến axit picric.

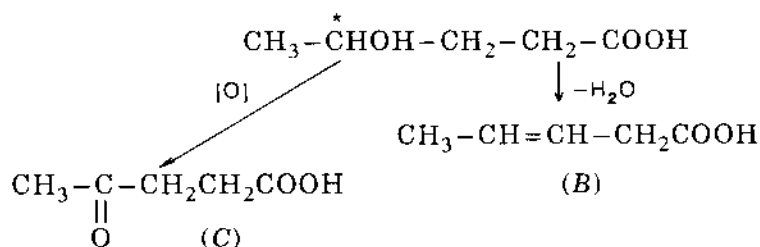
f) 2,4,5-trimetyloxetophenon.

g) 2,4-diclonitrobenzen.



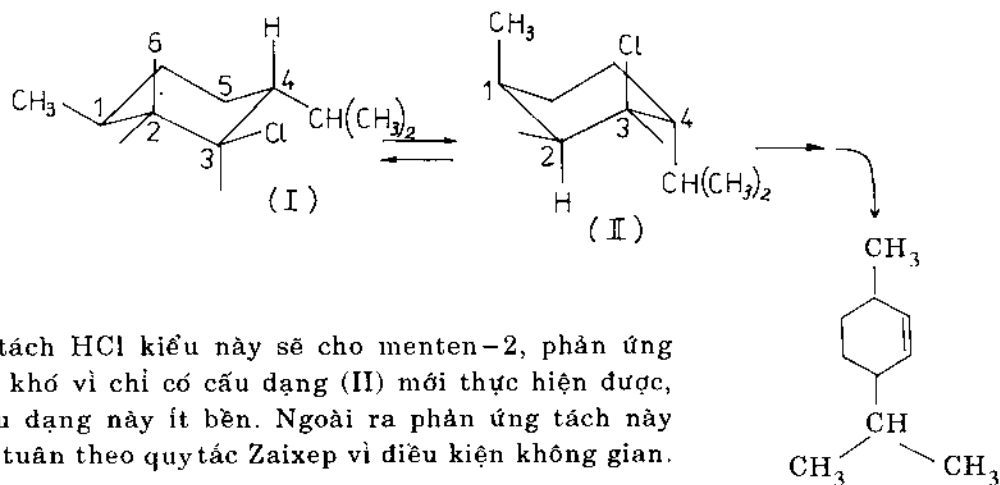
14.13. A là một axit vì tan trong bazơ, có nhóm OH vì xảy ra phản ứng loại nước. B là anken vì khi ozon phân ta thu được hai andehit CH_3CHO và $\text{CHO}-\text{CH}_2\text{COOH}$. C là một xeton có nhóm $\text{CH}_3\text{CO}-$ vì cho phản ứng halofom và 2,4-dinitrophenylhydrazon.

Vậy công thức của A là:



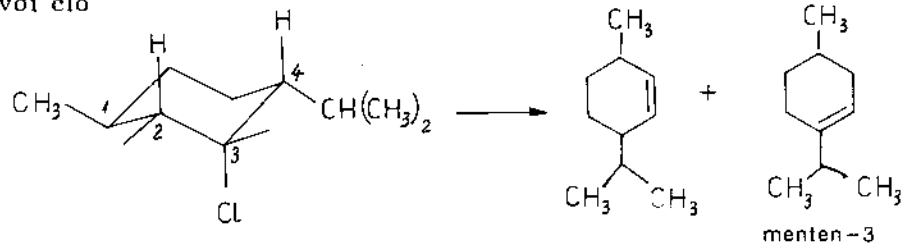
14.14. Khả năng phản ứng khác nhau của dẫn xuất halogen có thể giải thích là do yêu cầu hóa lập thể của phản ứng tách *E2*.

Mentyl clorua (I) chỉ có một khả năng tách loại *trans* HCl: tách clo ở C^3 và H ở C^2

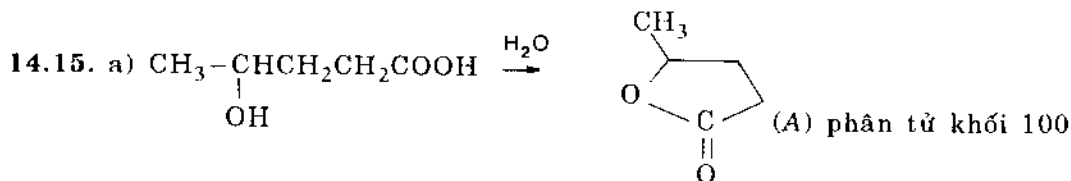


Sự tách HCl kiểu này sẽ cho menten-2, phản ứng xảy ra khó vì chỉ có cấu dạng (II) mới thực hiện được, mà cấu dạng này ít bền. Ngoài ra phản ứng tách này không tuân theo quy tắc Zaitsev vì điều kiện không gian.

Ngược lại, neomentyl clorua dễ dàng cho hỗn hợp sản phẩm menten-2 và menten-3 vì cả hai H đều ở vị trí *trans* so với clo

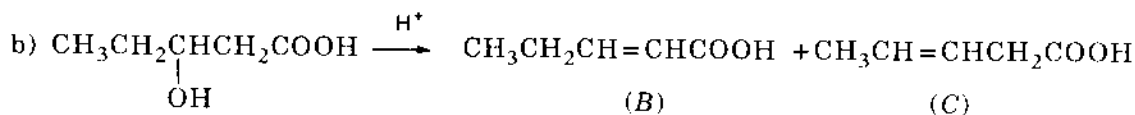
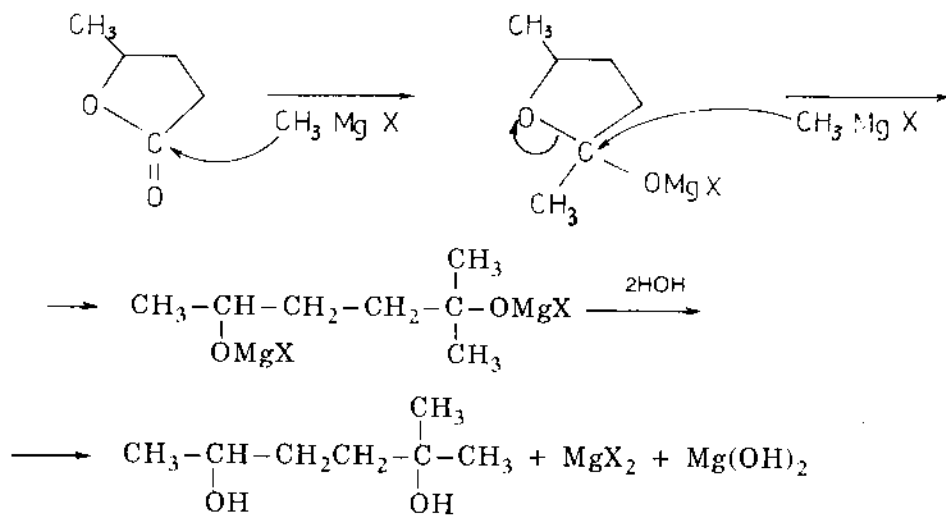


Menten-3 được tạo thành nhiều hơn menten-2, ở đây HCl được tách ra theo quy tắc Zaitsev, không có mâu thuẫn giữa yếu tố không gian và quy luật định hướng.



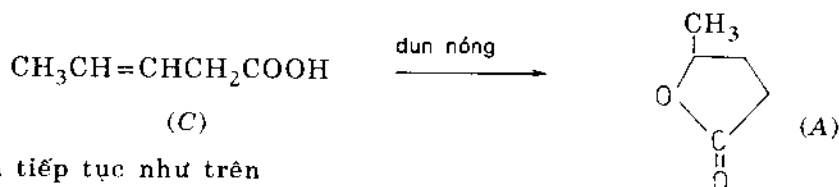
$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ của axit là 1730cm^{-1}

trong lacton có sự chuyển dịch hipsochrom $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1780cm^{-1}



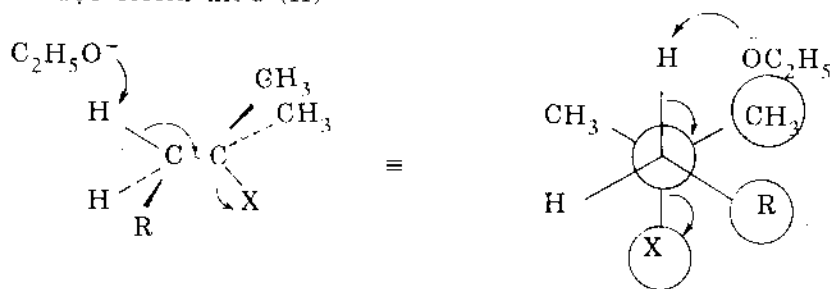
Phổ hồng ngoại của B có vạch $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ và $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ liên hợp

Phổ hồng ngoại của C có vạch $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ và $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ không liên hợp.

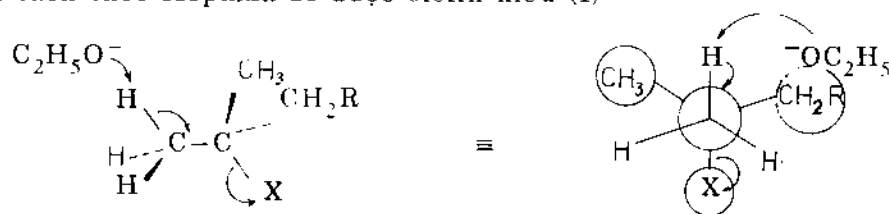


và tiếp tục như trên

14.16. a) Tách E2 là tách loại *trans*, có thể thực hiện theo hai hướng: tách theo Zaixep sẽ được olefin kiểu (II)



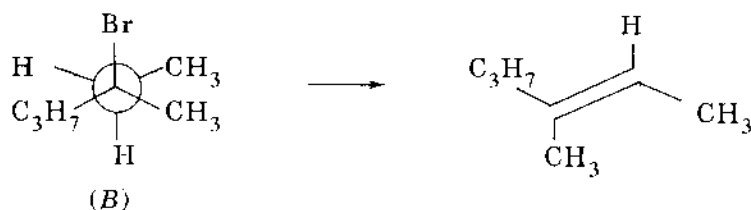
và tách theo Hopman sẽ được olefin kiểu (I)



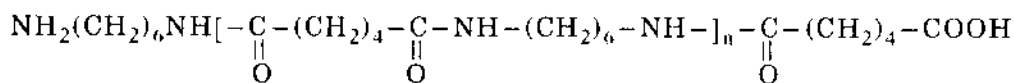
Rõ ràng trong trường hợp đầu có sự tương tác không gian giữa R, X và CH_3 mạnh hơn trong trường hợp sau. Nếu R là CH_3 sự phức tạp như thế không xảy ra, nó bắt đầu thể hiện khi R là C_3H_7 . Trong trường hợp này phản ứng tách đã có xu hướng theo Hopman và khuynh hướng này tăng khi tăng thể tích R.

b) So với kali etylat thì kali *tert*-butylat có thể tích lớn hơn nên sẽ làm tăng ρ rõ ràng hơn. *tert*-Butylat sẽ tấn công vào H của nhóm CH_3 ở đầu mạch (trong công thức phối cảnh rõ ràng R làm cản trở sự tấn công của bazơ khi tách theo Zaikep). Bazơ cho anion có thể tích lớn, sẽ hướng phản ứng theo con đường tạo thành olefin có ít nhóm thế.

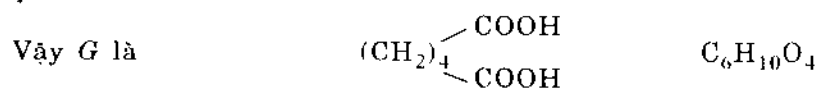
c) Nếu B có cấu hình R thì sản phẩm là *cis*-3-methylhexen-2.



14.17. Nilon 6,6 là một polipeptit:



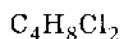
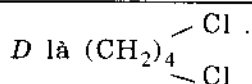
Nó được tạo thành do phản ứng trùng ngưng giữa hexametilendiamin và axit adipic



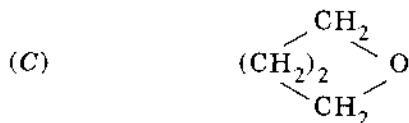
G được điều chế từ E. Vậy E là một đinitrin



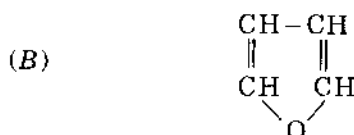
Hợp chất đinitrin được điều chế từ dẫn xuất halogen và KCN vậy D là dẫn xuất dihalogenua



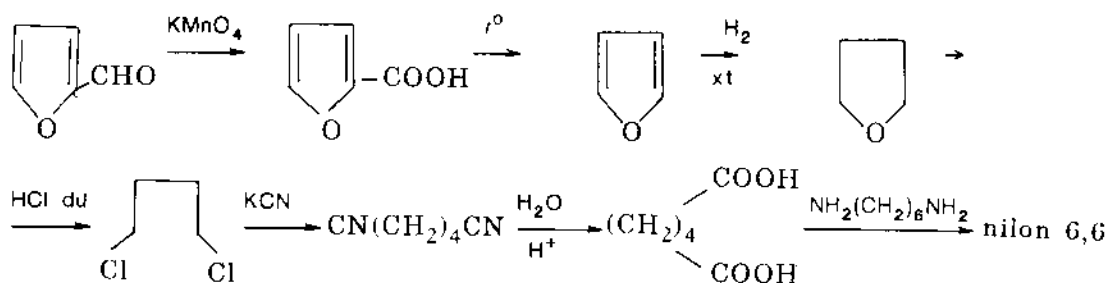
D được điều chế từ *C* khi tác dụng với lượng dư HCl . *C* có 1 nguyên tử oxi nhưng oxi không nằm trong nhóm chức OH (phổ hồng ngoại) và không bền với axit sunfuric đặc, lạnh. Vậy *C* có thể là một ete vòng kiểu



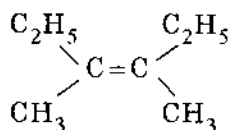
C nhận được là do cộng hợp *B* với hidro và xúc tác, vậy *B* là hợp chất chưa no:



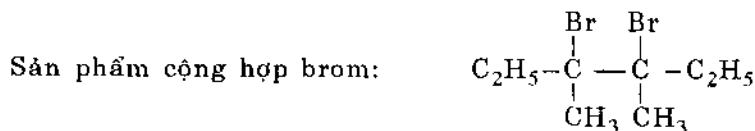
Theo đầu bài, *X* phải là một hợp chất có nhóm cacbonyl vì phản ứng với thuốc thử Síp và với phenylhidrazin. Với công thức $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$ có thể suy ra *X* là một fufurol. Khi oxi hóa fufurol ta sẽ được axit



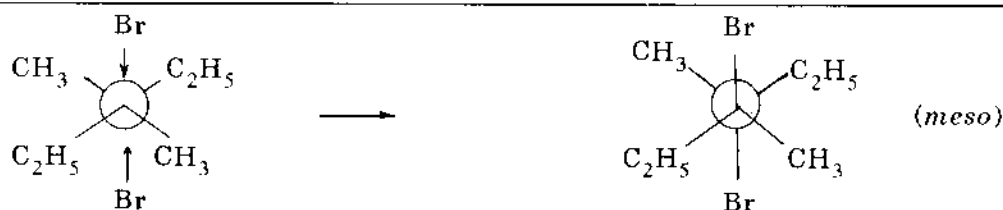
14.18. a) Hợp chất etilenic có cấu tạo:



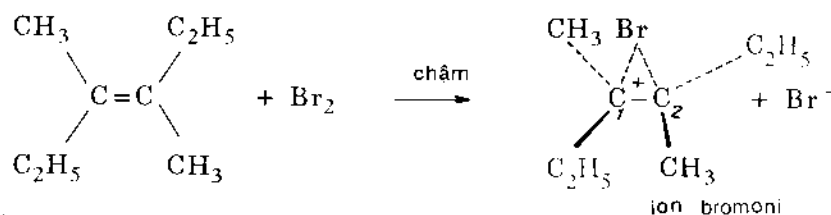
Thật vậy, khi ozon phân hợp chất này chỉ cho metyletylxeton.



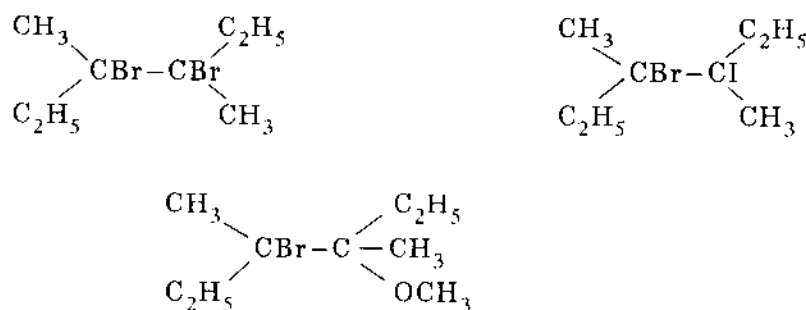
có 2 nguyên tử C^* cạnh nhau. Bởi vì đồng phân lập thể nhận được là không quang hoạt, còn sự brom hóa là sự cộng hợp *trans* vì vậy anken ban đầu phải có cấu hình *trans*



b) Vì phản ứng brom hóa là bậc hai nên giai đoạn chậm quyết định tốc độ phản ứng là lưỡng phân tử, đó là sự tấn công của brom vào anken.

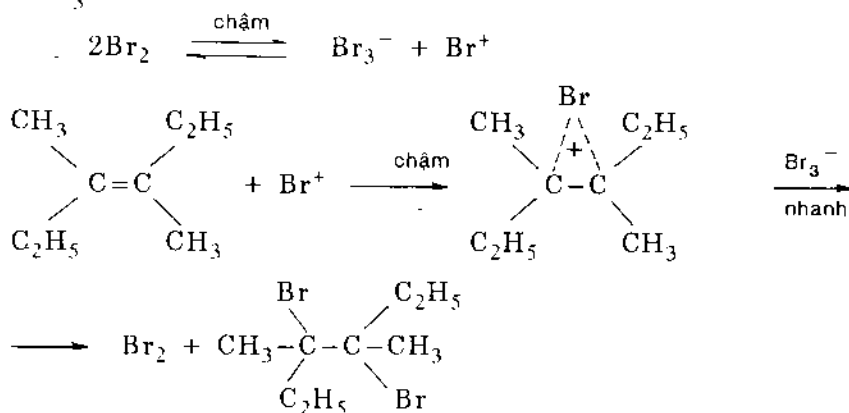


ba sản phẩm:

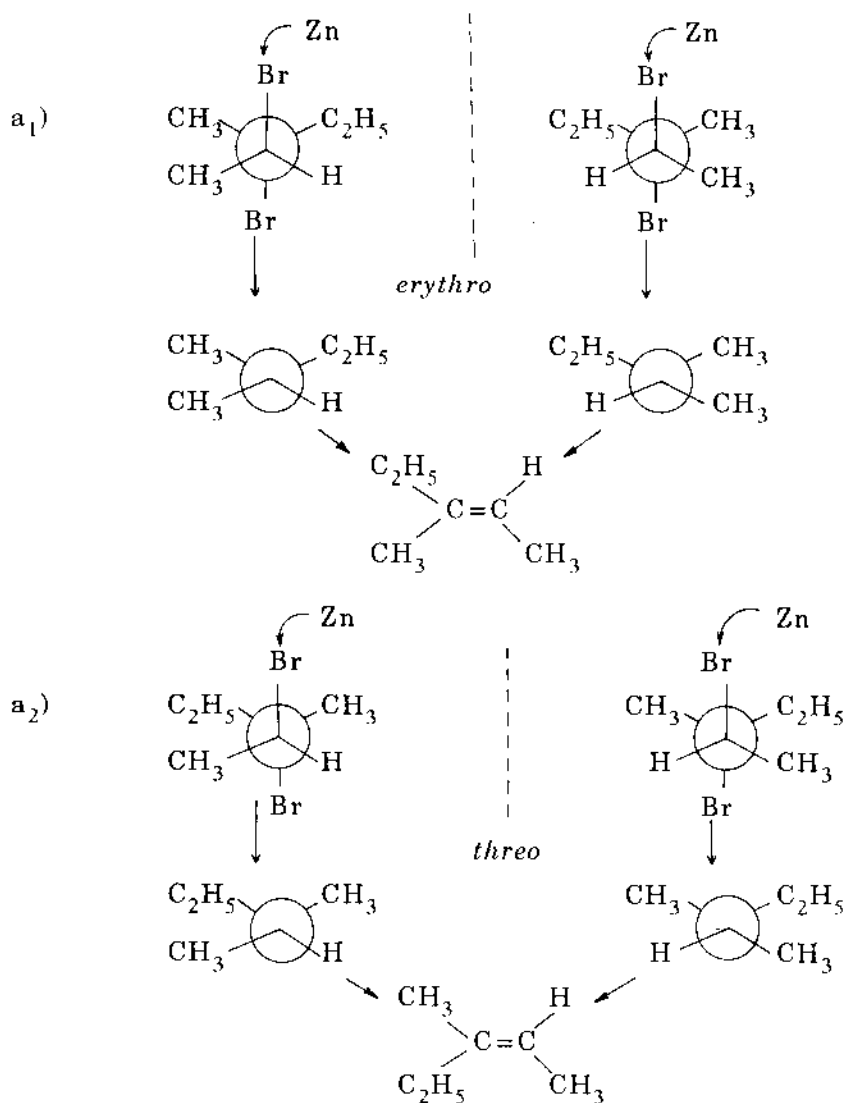


Việc tấn công vào nguyên tử C^1 hoặc C^2 là như nhau. Tỷ lệ sản phẩm của phản ứng cộng hợp phụ thuộc vào độ nucleophin của tác nhân tham gia ở giai đoạn nhanh. Độ nucleophin được xếp theo thứ tự $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{OCH}_3^-$ do đó tỷ lệ sản phẩm phản ứng như sau (%): bromiodua > dibromua > metoxibromua.

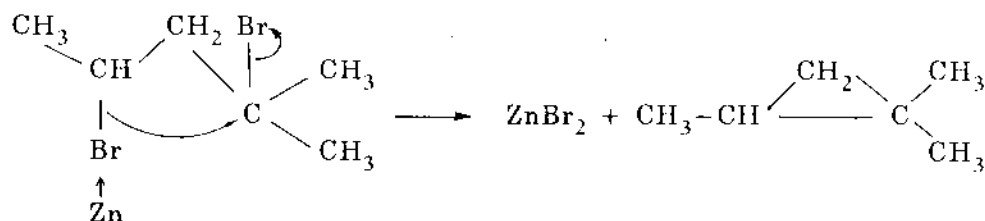
c) Hai phân tử Br_2 tham gia vào giai đoạn chậm của phản ứng, khi ấy sẽ tạo thành ion Br_3^-

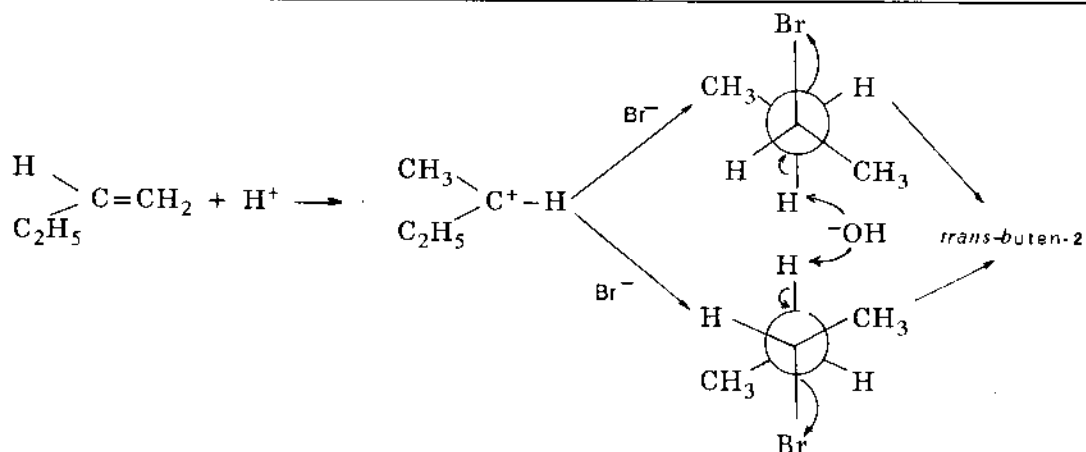


14.19. a) 2,3-dibrom-3-methylpentan $\text{CH}_3\overset{\text{Br}}{\underset{\text{Br}}{\text{CH}}}\overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$ có 2 nguyên tử C^* do đó có hai đối đối quang

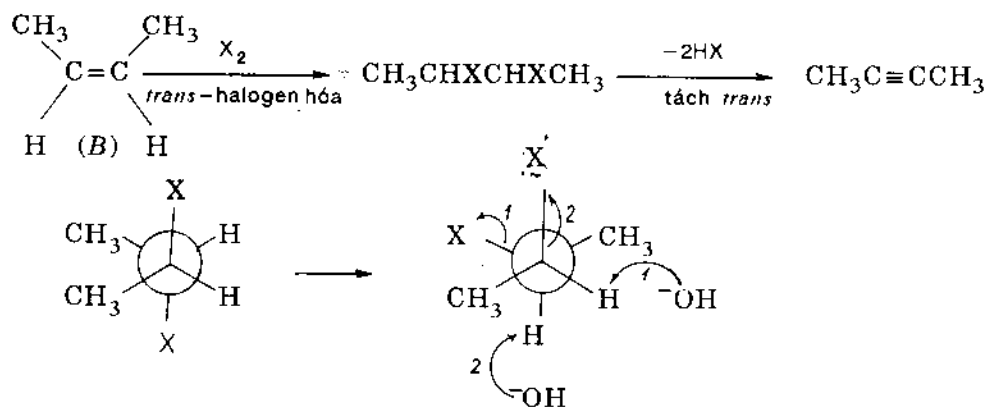


b) Khi chế hóa 2,4-dibrom-4-methylpentan với kẽm có thể xảy ra sự tách loại halogen dẫn đến sự tạo thành vòng xiclopropan (tách loại γ)

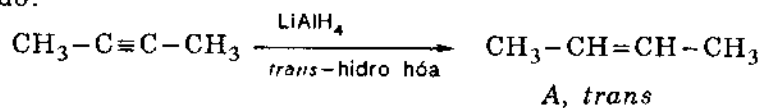




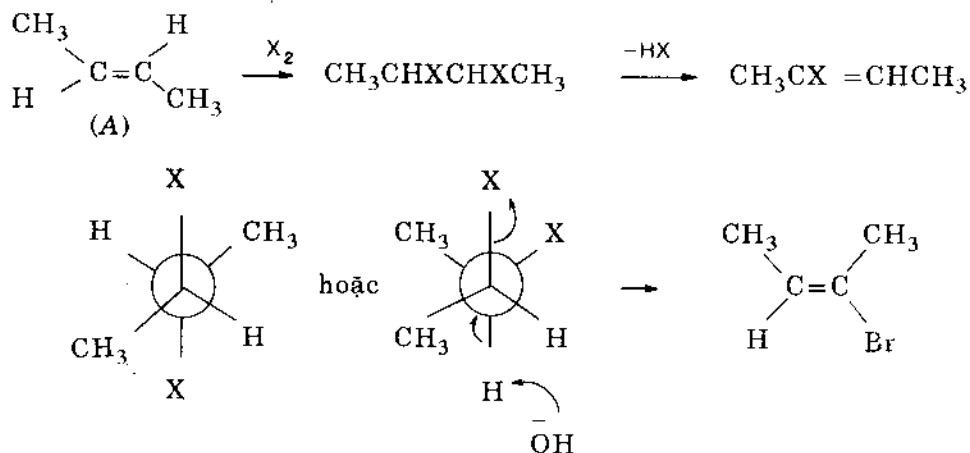
c) c_1 - Chuyển từ B sang A:



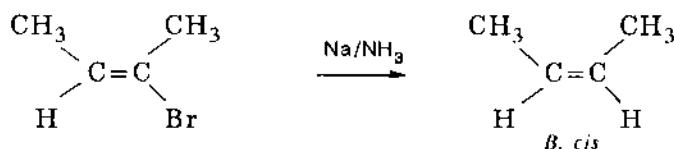
Sau đó:



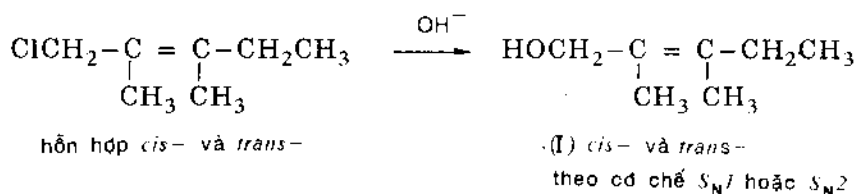
c_2 - Chuyển từ A sang B:



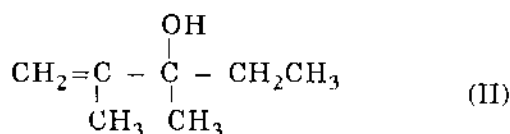
Không thể tách phân tử HX thứ hai vì không ở vị trí đối song song:



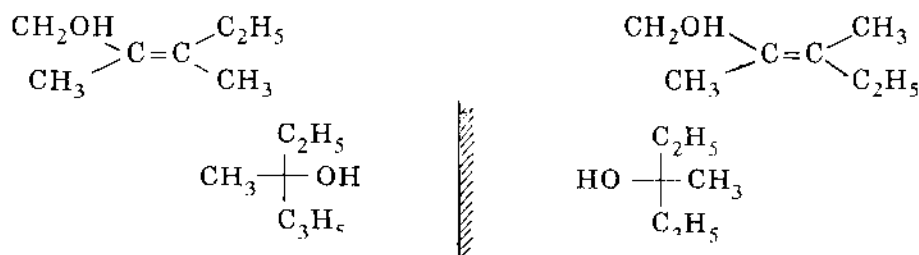
14.21. a) Cơ chế tạo thành các ancol:



Ngoài ra, khi theo cơ chế $\text{S}_{\text{N}}1$ còn kèm theo chuyển vị anlyl tạo ra ancol (II) racemic

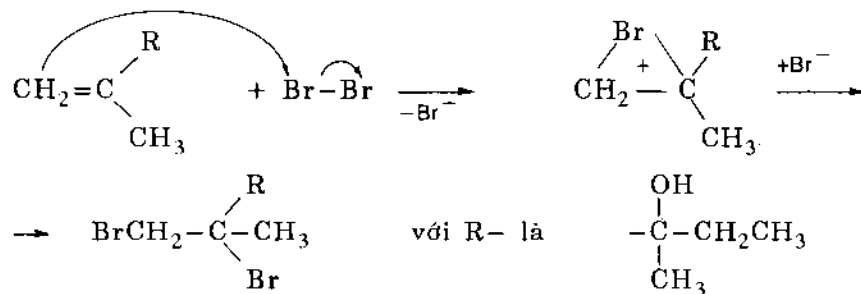


Kết quả có bốn đồng phân:

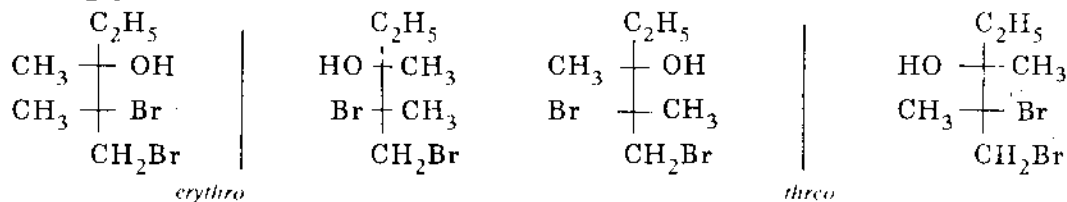


b) Khi cộng hợp với Br_2 trong CCl_4 ta có các sản phẩm sau:

♦ Từ các đồng phân của (II) ta có:

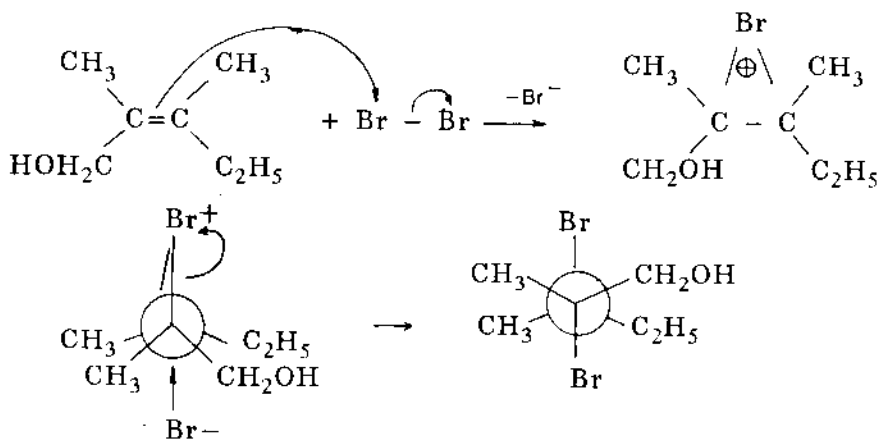


bốn đồng phân là:

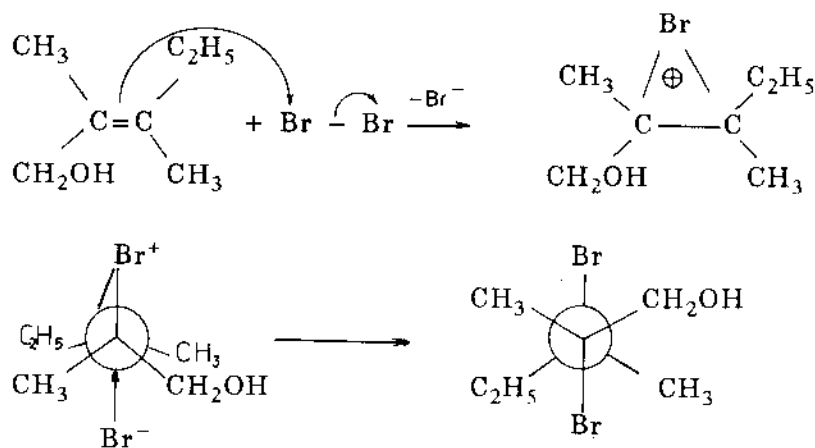


Với lượng khác nhau nên hỗn hợp hoạt động quang học

- ♦ Từ các đồng phân của (I) ta có:
- Hợp chất I *cis* cho sản phẩm cộng hợp có cấu hình *threo*

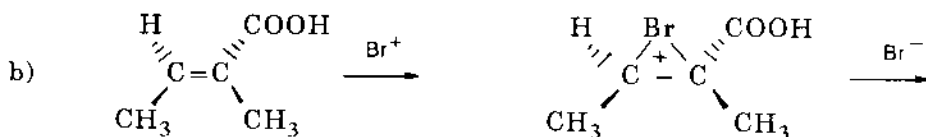
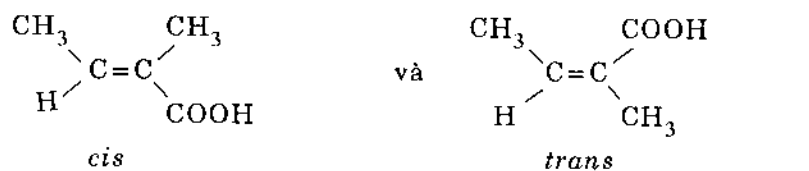


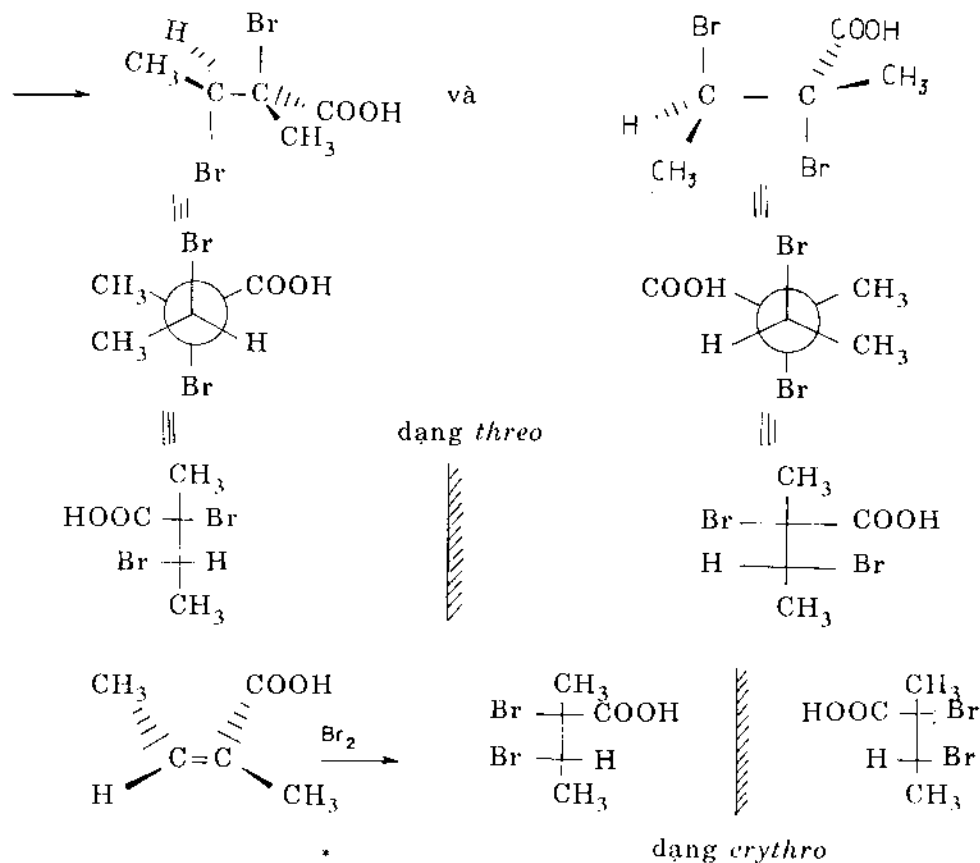
- Hợp chất I *trans* cho sản phẩm cộng hợp có cấu hình *erythro*



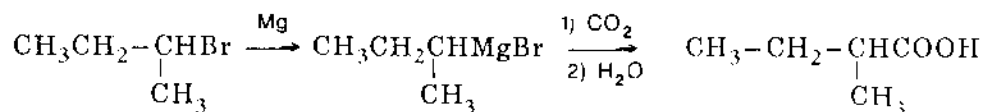
Các hợp chất này sẽ là *L* hoặc *D* do phụ thuộc vào Br^- sẽ tấn công vào nguyên tử C nào của ion bromoni, như vậy ta vẫn có bốn đồng phân.

14.22. a) A là một axit không no có hai đồng phân:



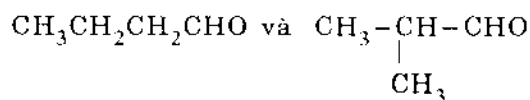


c) B là $\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{*}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}}\text{COOH}$

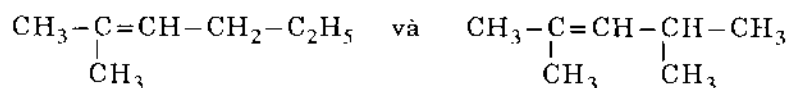


14.23. B là một anken vì cho phản ứng ozon phân. C cho phản ứng halofom nên có nhóm $\text{CH}_3-\underset{|}{\text{C}}=\text{O}$, do đó công thức khai triển của C là CH_3COCH_3 .

D không cho phản ứng halofom nên có thể là một trong hai công thức sau:

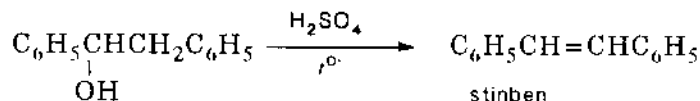
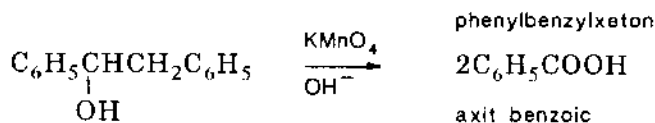
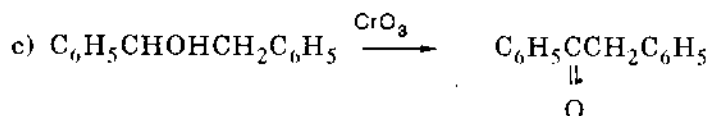
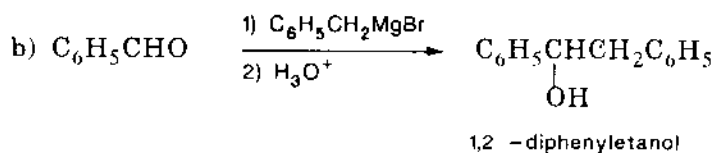
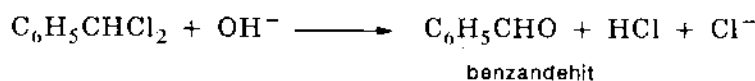
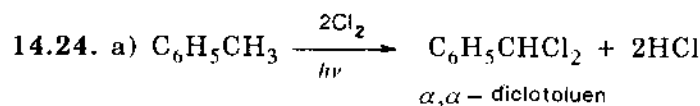
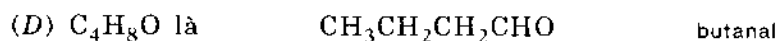
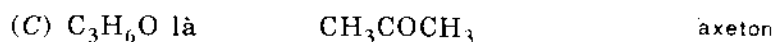
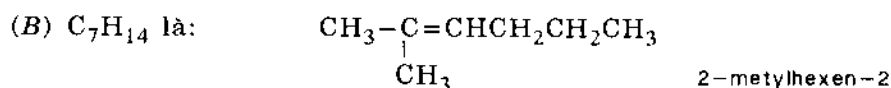
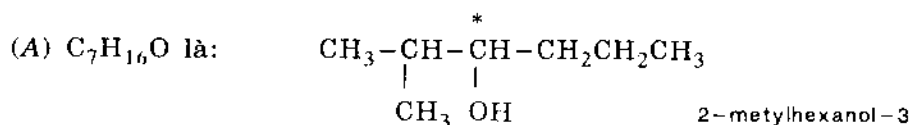


Do đó B có một trong hai công thức khai triển sau:



Chất khí được giải phóng ra từ CH_3MgCl và A là CH_4 . A có chứa 1 H linh động

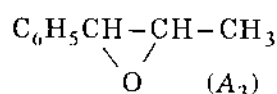
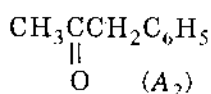
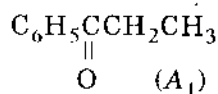
là của nhóm OH vậy A là một ancol no. Có thể kiểm tra được bằng phản ứng loại nước của A với H_2SO_4 đun nóng cho anken B. Có thể có bốn công thức khai triển của ancol nhưng chỉ có một chất là có tính quang hoạt. Vậy:



14.25. a) Công thức khai triển của $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$:

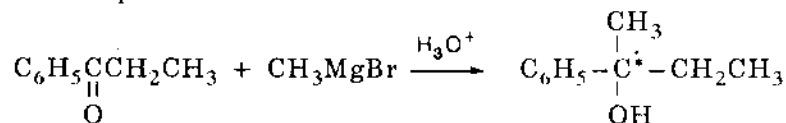
1. Phản ứng oxi hóa cho hai axit $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ và $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, đó là axit benzoic $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ và axit axetic CH_3COOH .

Điều này chứng tỏ hợp chất thơm chỉ có một nhóm thế và phản ứng oxi hóa thực hiện ở $\text{C}\alpha$. Vậy A có thể là;



2. Phản ứng với hợp chất Grinhia:

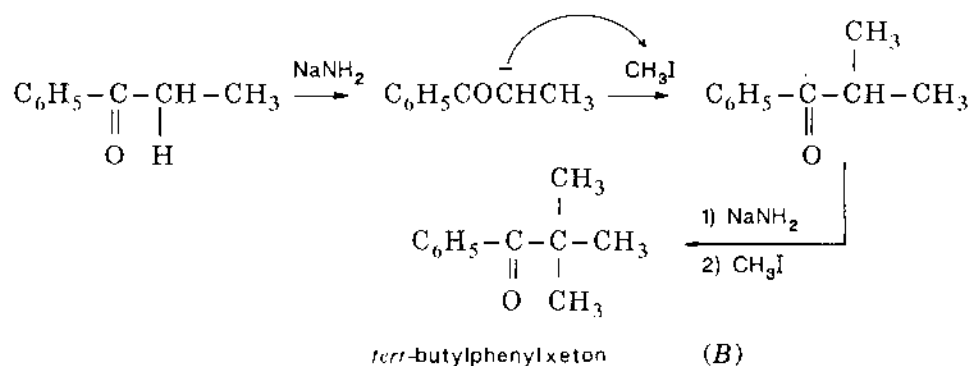
Chỉ có hợp chất A₁ cho ancol bậc 3 có 1C*



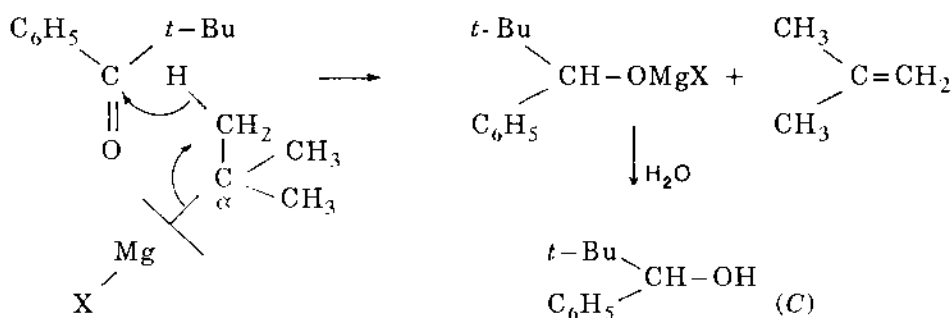
Vậy công thức khai triển của A là $\text{C}_6\text{H}_5\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\text{-CH}_2\text{CH}_3$
 propiophenonO (etylphenylxeton)

b) Công thức khai triển và tên chất C₁₁H₁₄O:

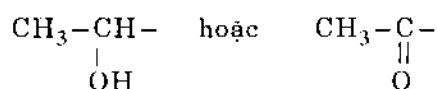
Trong môi trường bazơ mạnh các H α linh động được tách ra và tạo thành cacbanion. Ion này phản ứng với CH₃I theo phản ứng thế S_N2

c) Phản ứng của B với *tert*-butyl magie clorua

B có nhóm thế kích thước lớn và đặc biệt không có H α , hơn nữa *tert*-butyl magie clorua có kích thước lớn và có H β . Sự tấn công trực tiếp của R⁻ vào >C=O không xảy ra vì án ngữ không gian. Vì thế trong trường hợp này có phản ứng sau:

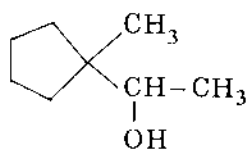


14.26. a) A cho phản ứng haloform nên có nhóm chức

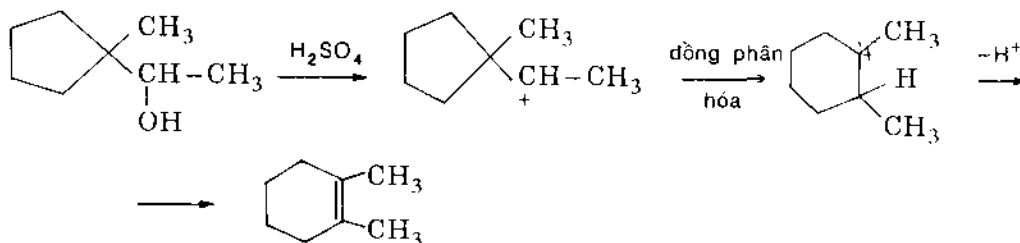


A không cho phản ứng cộng với H₂ nên A có vòng no và là một ancol bậc 2.

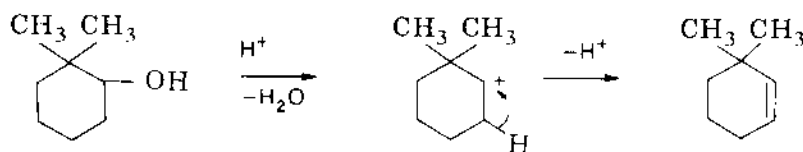
b) Công thức khai triển của A là



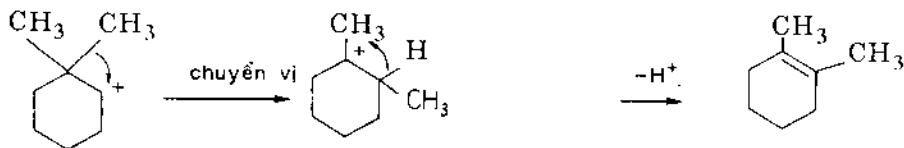
c) Cơ chế phản ứng loại nước:



d) Thông thường phản ứng tách nước xảy ra như sau:



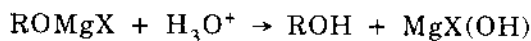
Nhưng cacbocation bậc 2 không bền và anken sinh ra cũng chỉ có 2H α ít bền nên khuynh hướng chuyển vị nhóm CH₃ tạo gốc bậc 3 bền hơn:



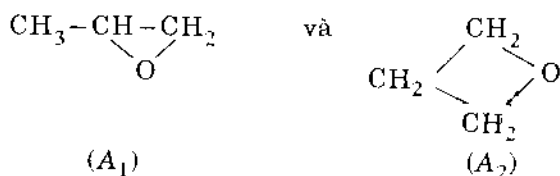
1,2-dimetylxiclohexen có 10H α bền hơn.

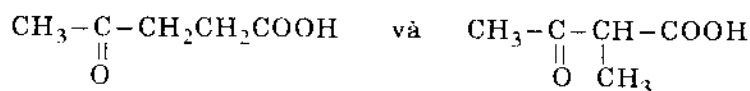
14.27. a) C₃H₆O có thể là andehit, xeton, ancol, etc...

- Có thể loại trừ andehit và xeton (theo đề bài).
- Loại bỏ ancol vì ancol phản ứng với hợp chất cơ magie rồi hoàn trở lại ancol sau khi trung hòa môi trường phản ứng.

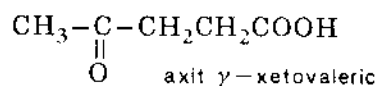


- A không thể là CH₃OCH₃ vì chất này không phản ứng với etyl magie iodua. Vậy A phải là một ete vòng có một trong hai cấu trúc sau:





c) A không mất CO_2 khi đun nóng vậy A không phải là β -xetoaxit. Vậy công thức chính của A là:



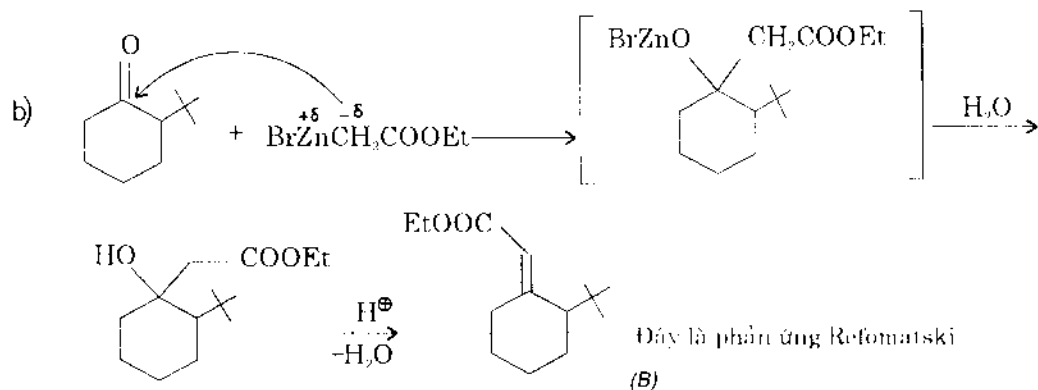
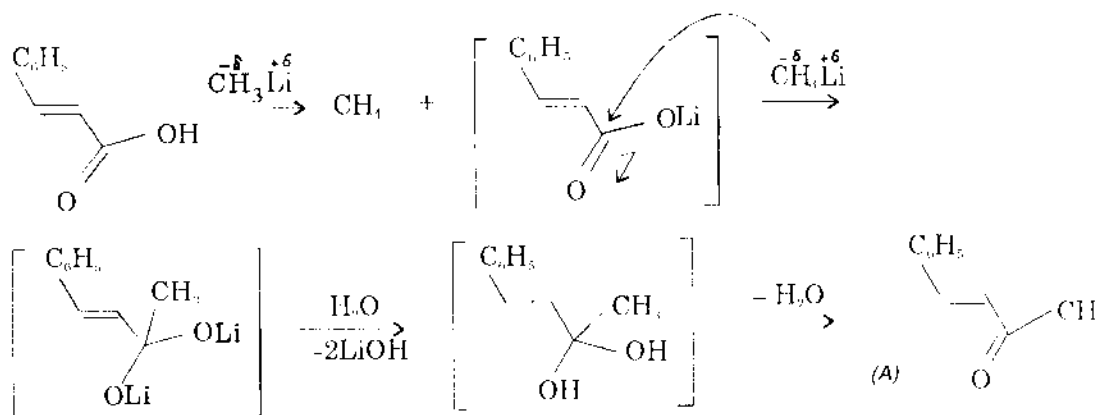
14.29. a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ tan trong bazơ loãng và lạnh, methyl axetat không tan

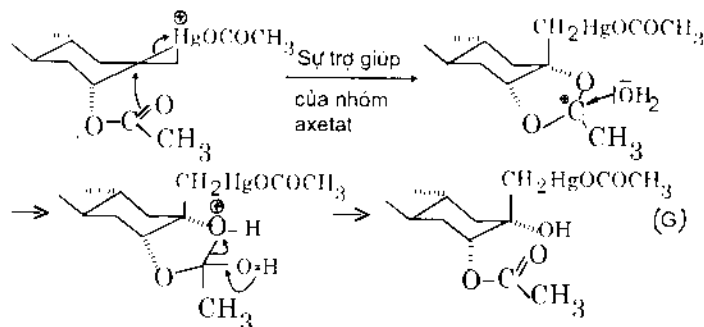
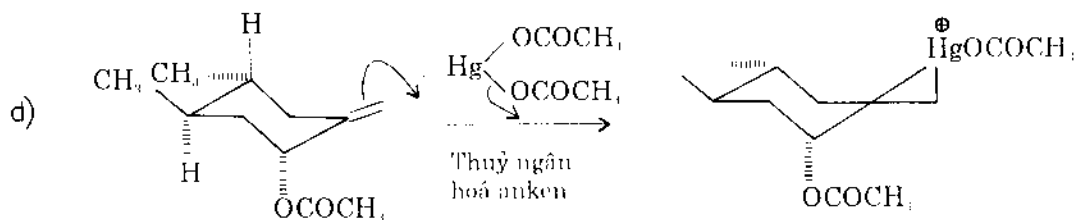
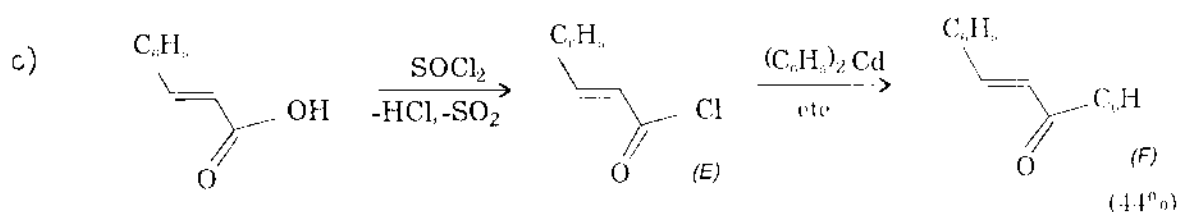
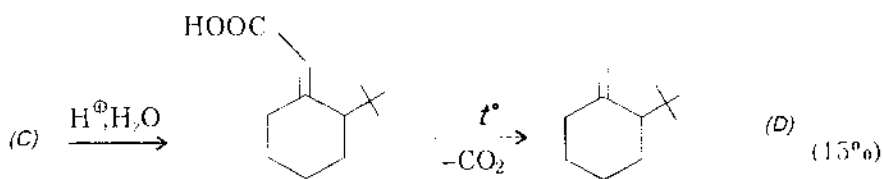
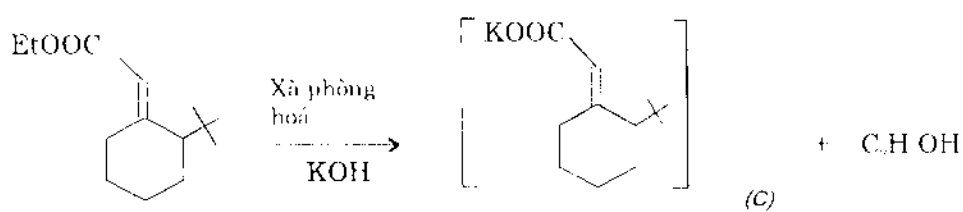
b) Axetyl bromua cho kết tủa AgBr ngay với AgNO_3 vì Br linh động, brombenzen khá trơ không cho kết tủa.

c) Axit isobutiric tan trong bazơ loãng, không cho kết tủa với 2,4-dinitrophenylhydrazin.

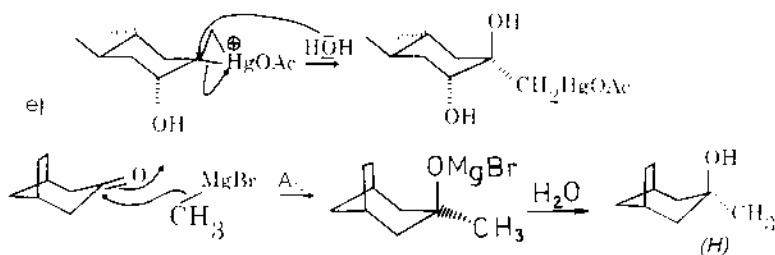
Butanon-2 cho phản ứng iodoform và cho phản ứng với 2,4-dinitrophenylhydrazin.

14.30. a)

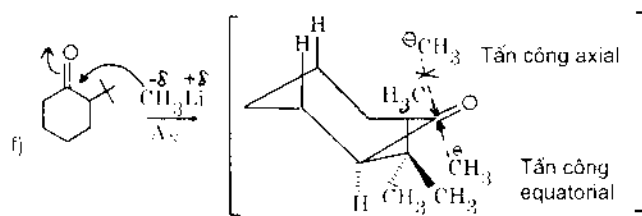




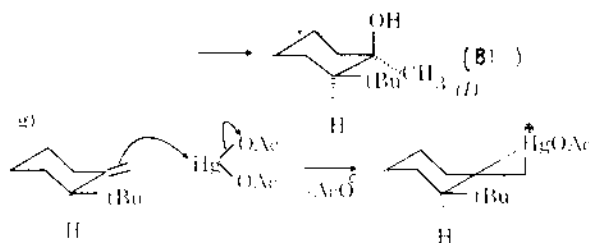
• Axetat là quan trọng bởi vì nếu thay OCOCH_3 bằng OH thì một phức thủy ngân ở vị trí *cis* đối với OH sẽ được tạo thành là chủ yếu và phản ứng sẽ tiến triển theo hướng khác.



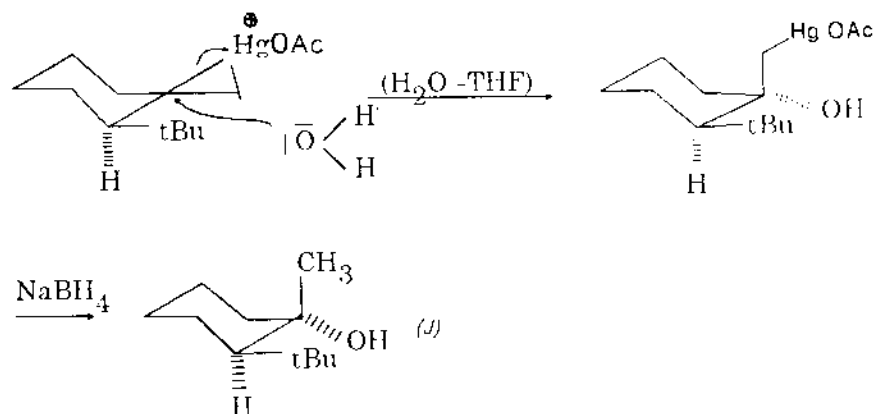
việc đi vào của nhóm metyl ngược với phía cầu etano



• Một nhóm metyl của *tert*-butyl quay lên chiếm một vị trí ngăn cản sự đi vào axial của nhóm metyl nucleophin CH_3^- . Do đó có sự tấn công equatorial của nhóm metyl.

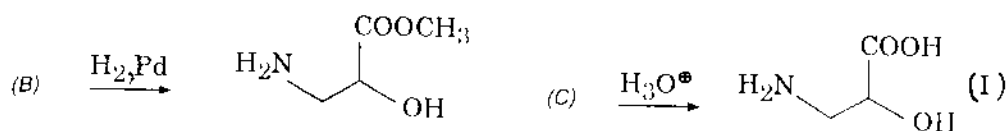
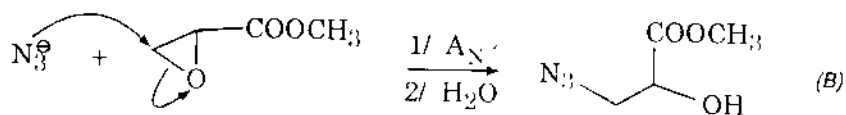
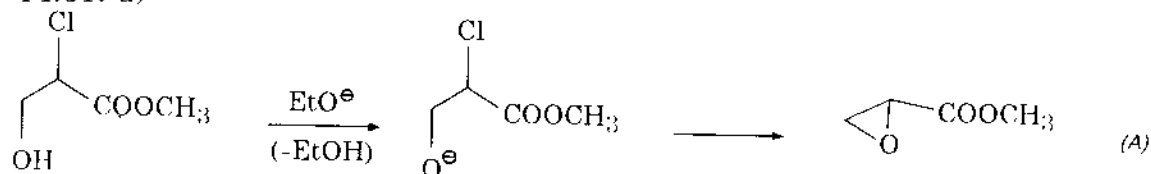


Ac là nhóm axetyl $\text{CH}_3\text{CO}-$



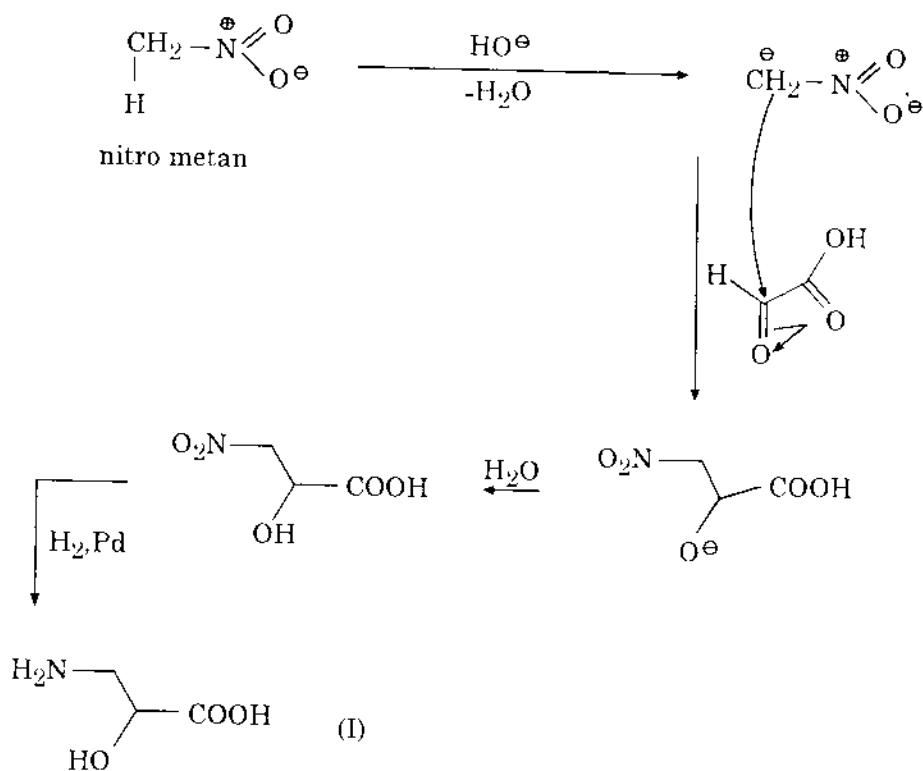
• Đây là phản ứng oxi thủy ngân hóa một anken và tiếp theo là phản ứng tách thủy ngân.

14.31. a)

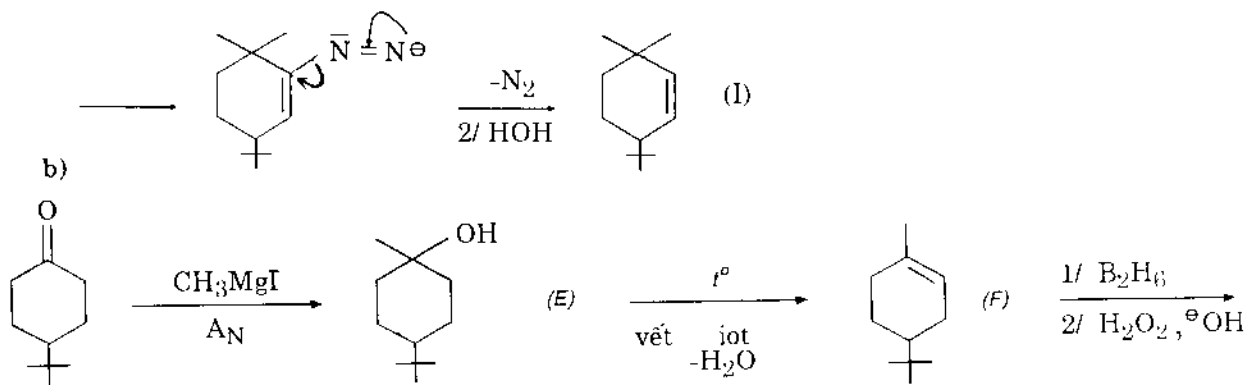
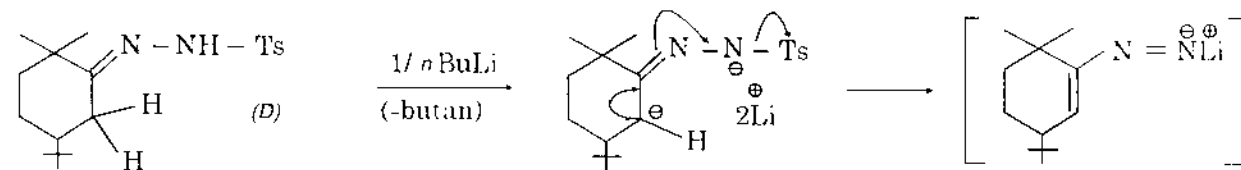
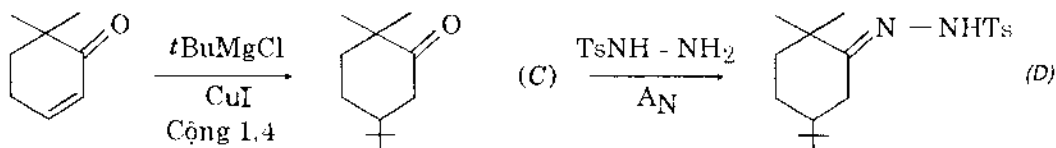
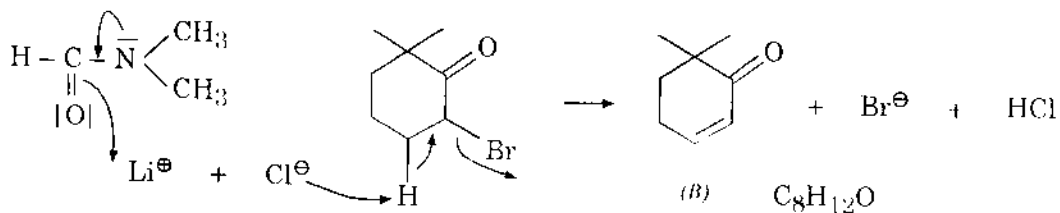
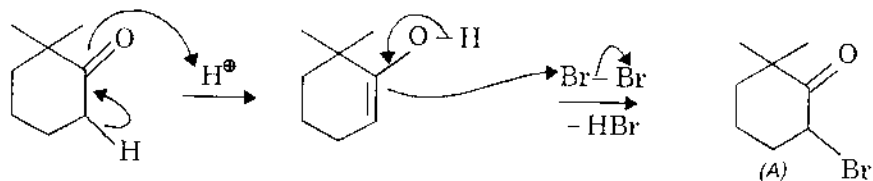


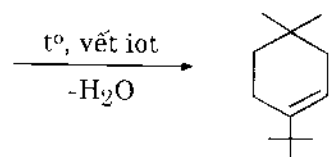
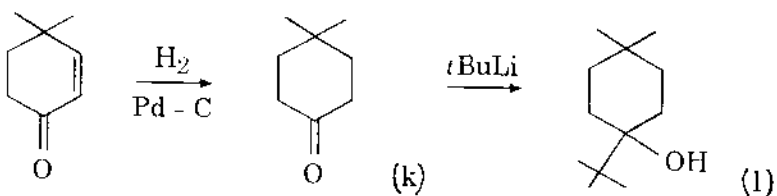
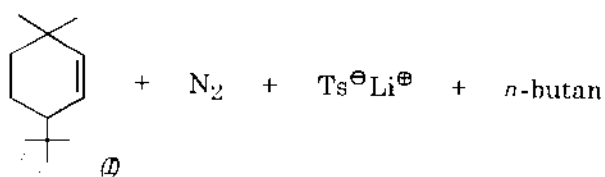
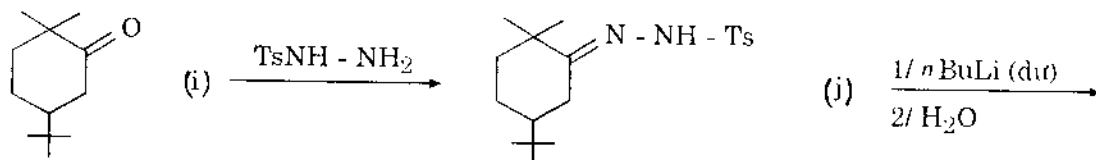
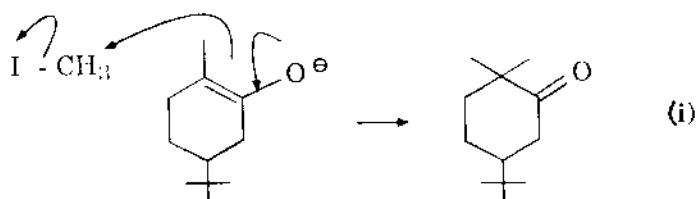
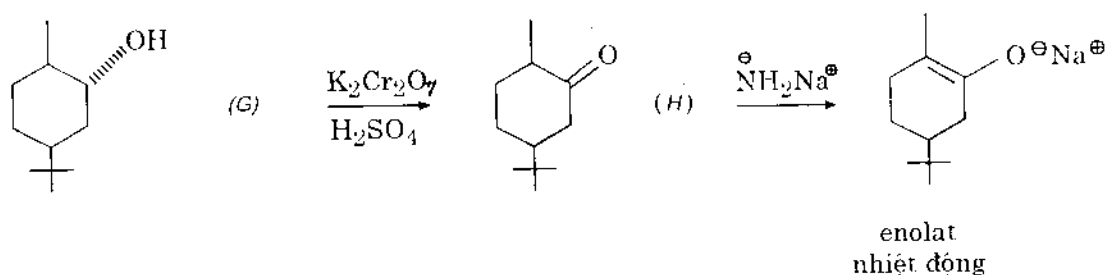
Natri azit NaN_3 $[\text{N}^\ominus=\text{N}=\text{N}]^-\text{Na}^+$ là tác nhân nucleophin

b)



14.32. a)



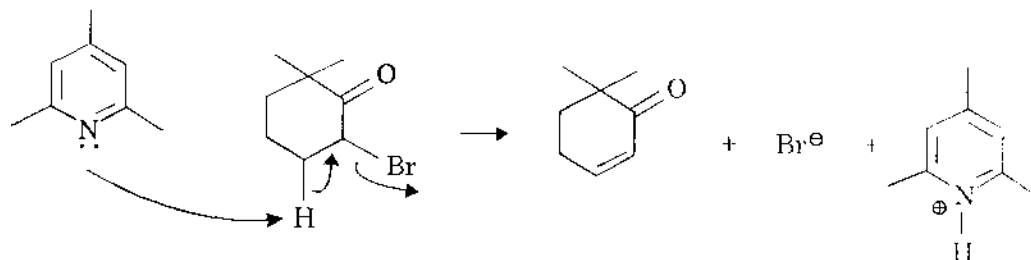


• Việc tổng hợp anken đi từ tosylhidrazon với sự có mặt proton ở $C\alpha$, là phản ứng Shapiro (chuyển *D* đến *I* và *i* đến *j*)

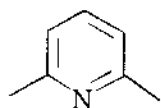
• Việc brom hóa xeton trong môi trường axit H^+ phải qua enol trung gian (tổng hợp A)

• Việc điều chế xiclohexanon *B* cũng có thể diễn ra với sự có mặt của một bazơ như collidin hay lutidin

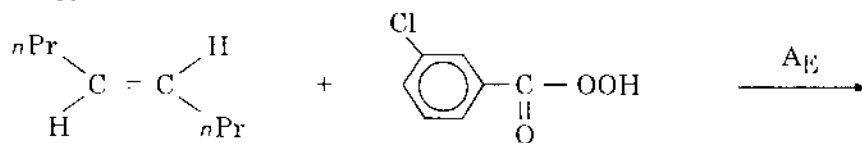
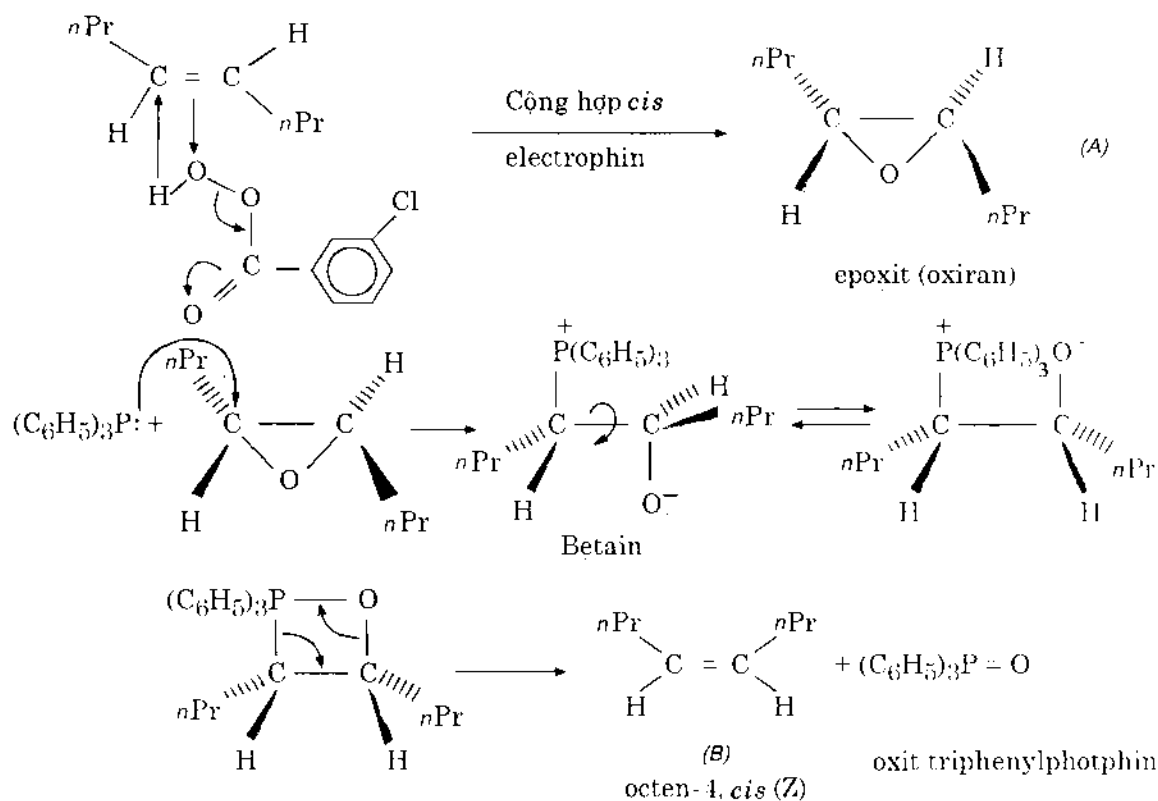
collidin



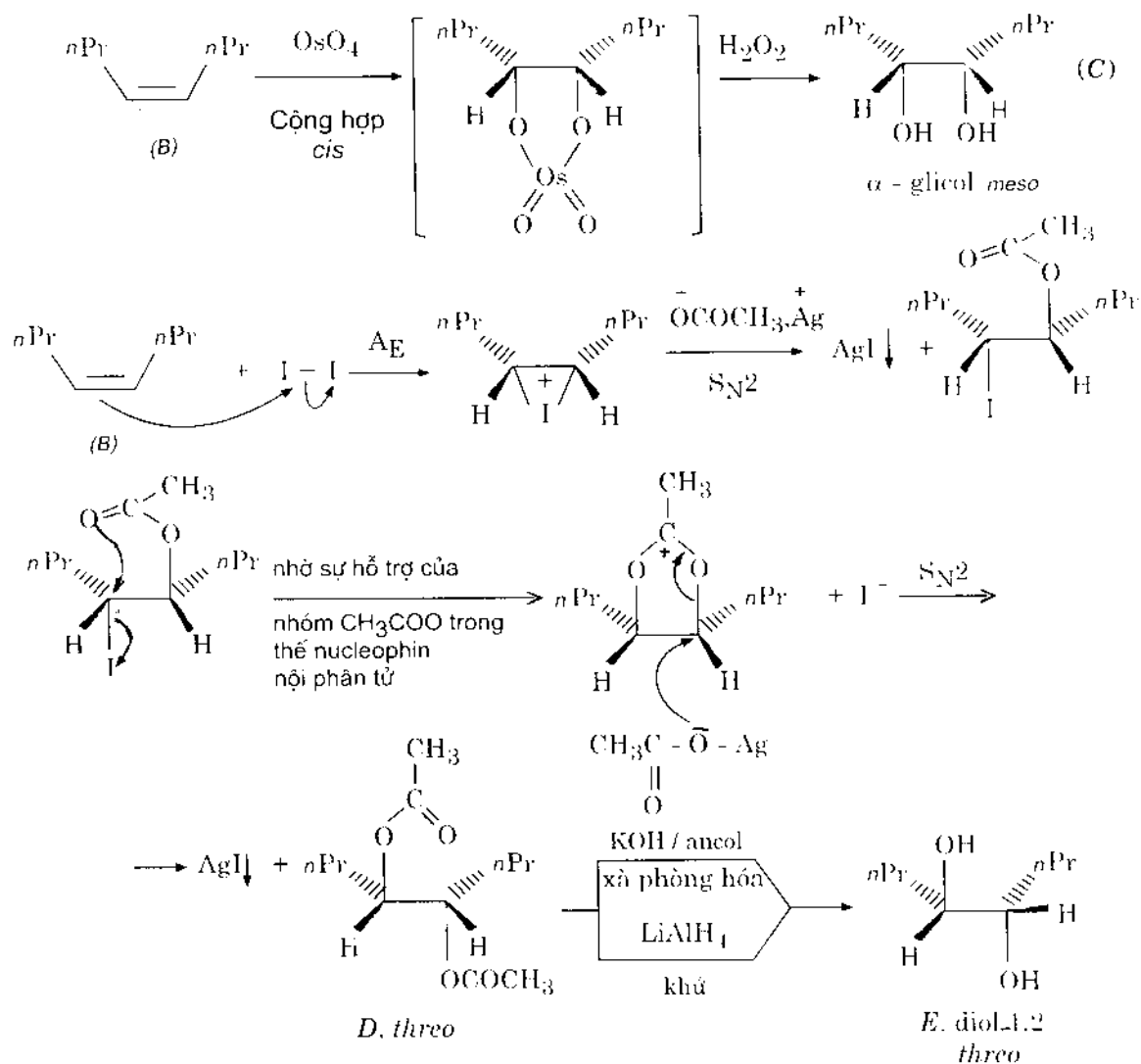
lutidin -2,6



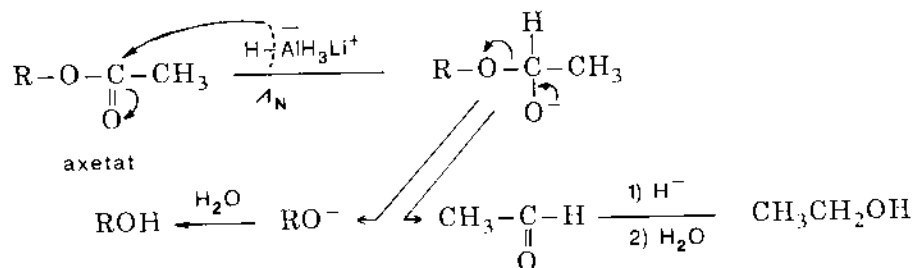
14.33.

octen - 4, *trans*(E)axit *m*-clopebenzoic

Đây là phản ứng Wittig cho phép đồng phân hóa anken *trans* thành *cis* ít bền hơn qua hợp chất trung gian epoxit



- Hợp chất C có cấu hình *meso*, nhận được từ *cis*-octen-4 do cộng hợp *cis* (hidroxyl hóa bằng osmi tetraoxit)
- Hợp chất E có cấu hình *threo* (phản ứng Prevost)
- ♦ Ghi chú: phản ứng xử phòng hóa cho ancol và axit. Phản ứng khử este bằng LiAlH_4 cho hai ancol



GS.TSKH. NGÔ THỊ THUẬN

HÓA HỌC HỮU CƠ

PHẦN BÀI TẬP

Chịu trách nhiệm xuất bản :

PGS.TS. TÔ ĐĂNG HẢI

Biên tập :

ThS. NGUYỄN HUY TIẾN

Sửa chế bản :

NGỌC LINH

Trình bày bìa :

HƯƠNG LAN

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
70 TRẦN HƯNG ĐẠO – HÀ NỘI

In 1000 cuốn, khổ 19 x 27cm, tại Xưởng in NXB Văn hóa Dân tộc

Quyết định xuất bản số: 136 - 2006/CXB/78 06/KHKP-17/ //2006

In xong và nộp lưu chiểu quý III năm 2006.

206246



Giá: 33.000đ