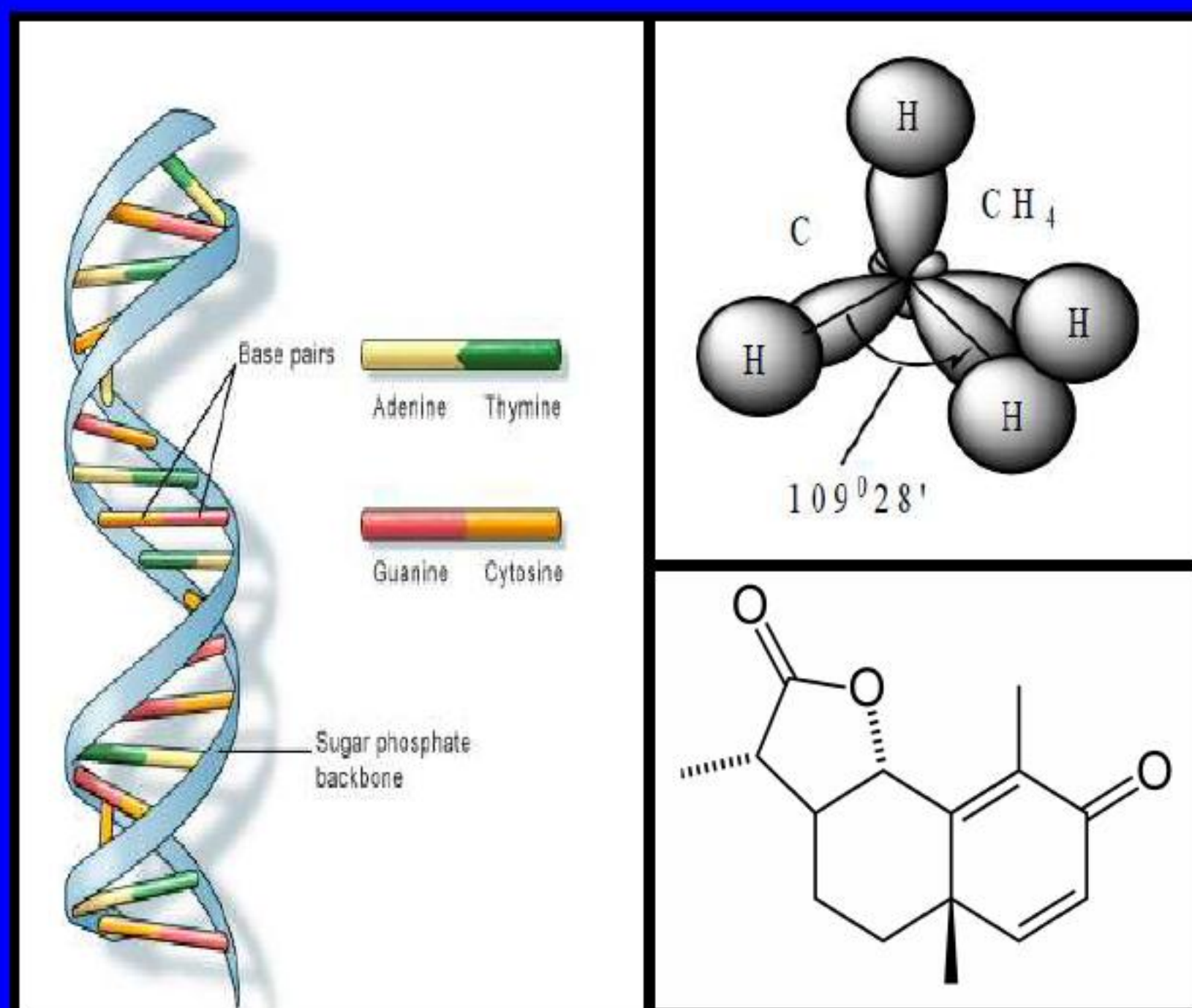


BÀI TẬP HÓA HỌC HỮU CƠ 1

Tài liệu dành cho:

- ♣ Học sinh chuyên Hóa.
- ♣ Sinh viên các trường Đại học.
- ♣ Giáo viên Hóa học.



Lời nói đầu

Hóa học hữu cơ là một trong những bộ môn rất quan trọng trong lĩnh vực Hóa học nói riêng và phạm trù Khoa học tự nhiên nói chung. Tuy nhiên hiện nay, các tài liệu tham khảo về bài tập hóa học hữu cơ là không nhiều. Vì vậy việc tổng hợp các tư liệu để có một tài liệu tham khảo bổ ích và dễ tiếp thu hơn là việc rất cần thiết.

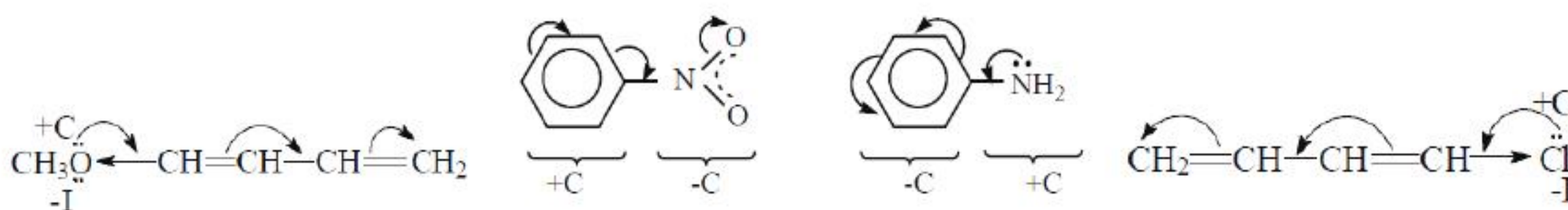
Bài tập Hóa học hữu cơ là một tài liệu được biên soạn dựa trên việc tổng hợp lại từ nhiều nguồn tư liệu khác nhau theo từng chuyên đề để học sinh, sinh viên dễ nắm bắt. Tài liệu gồm hai phần: Phần bài tập theo từng chuyên đề và phần hướng dẫn giải. Các bài tập trong từng chuyên đề được tuyển chọn kỹ lưỡng nhằm mục đích đảm bảo cho các dạng bài tập không trùng lặp và học sinh, sinh viên có thể tiếp cận nhiều hướng ra đề khác nhau từ cùng một dữ liệu kiến thức.

Bài tập Hóa học hữu cơ bao gồm hai tập:

- **Tập 1:** Gồm bảy chuyên đề tương ứng với nội dung thuộc phần đại cương hóa học hữu cơ và phần kiến thức hóa hữu cơ từ bài alkane đến cetone (theo chương trình hóa học phổ thông).
- **Tập 2:** Gồm các phần từ acid carboxylic đến các hợp chất dị vòng. Ngoài ra còn minh họa thêm một số bài tập nâng cao tổng hợp các chuyên đề.

Vì là tài liệu tổng hợp lại các bài tập nằm trong các giáo trình, sách tham khảo bài tập hữu cơ, các đề thi học sinh giỏi nên đáp án cho từng bài không thay đổi theo đáp án của từng tài liệu tham khảo. Vì vậy **Bài tập Hóa học hữu cơ** không phải là một tài liệu do một nhóm tác giả biên soạn mà chỉ là tài liệu tổng hợp có chọn lựa từ các nguồn tư liệu sẵn có. (Tổng hợp từ nguồn Internet – copyright © volcmttl@yahoo.com.vn).

Part: 1 HIỆU ỨNG HÓA HỌC



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

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

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

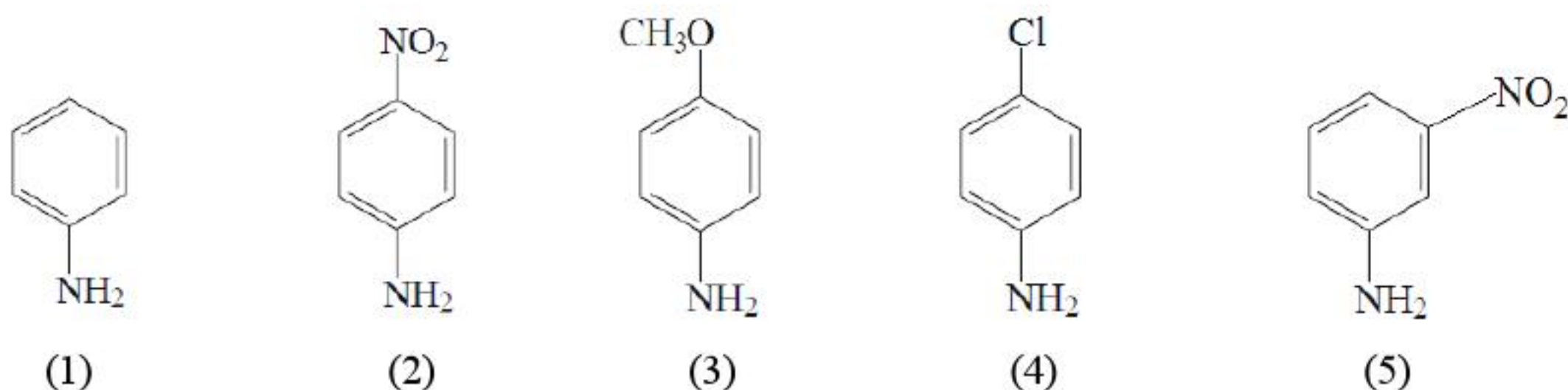
- a. CH₂=CH-CH₂-Cl. c. C₆H₅-CN.
 b. p-NO₂-C₆H₄-NH₂. d. C₆H₅-CH₃.

Bài 3: Giải thích tại sao những vị trí o- hay p- của hợp chất C₆H₅CH₂Cl tương đối giàu điện tử trong khi đó tại các vị trí o- hay p- của C₆H₅CCl₃ thì thiếu điện tử.

Bài 4: Dựa vào hiệu ứng điện tử, hãy so sánh tính acid của các chất sau đây:

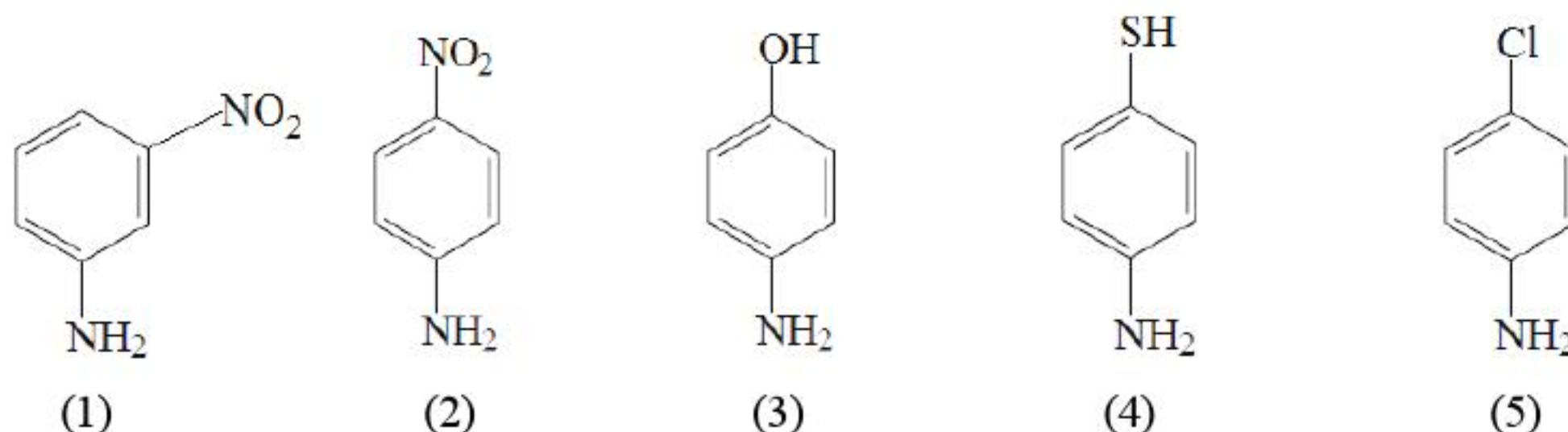
- a. C₆H₅OH (1), p-CH₃OC₆H₄OH (2), p-NO₂C₆H₄OH (3), p-CH₃COC₆H₄OH (4), p-CH₃C₆H₄OH (5).
 b. CH₃CH₂COOH (1), ClCH₂COOH (2), ClC₂H₄COOH (3), IC₂H₄COOH (4), ICH₂COOH (5).

Bài 5: Sắp xếp các chất sau theo thứ tự giảm dần tính base:



Bài 6: So sánh tính acid của các hợp chất sau: (1) (CH₃)₃C-COOH ; (2) CH₃CH=CHCH₂COOH ; (3) CH₃CH₂CH=CHCOOH ; (4) (CH₃)₂CH-COOH ; (5) CH₂=CHCH₂CH₂COOH.

Bài 7: So sánh tính base của các hợp chất sau:



Bài tập Hóa Hữu Cơ – Tài liệu dành cho sinh viên các trường Đại học

Bài 8: Người ta nhận thấy rằng alcohol tert-butyllic tác dụng ngay lập tức với acid HCl đậm đặc để tạo thành tert-butylchloride bền vững trong khi alcohol n-butyllic trong cùng điều kiện phản ứng rất chậm.

Bài 9: Xác định hiệu ứng của các nhóm thế sau khi liên kết với gốc phenyl: $-\text{Cl}$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{CHO}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$.

Bài 10: Dựa vào hiện tượng cộng hưởng, viết công thức giới hạn (nếu có) của các chất sau đây:

- Aniline.
- Buta-1,3-diene.
- Vinyl Bromide.
- Acrolein.

Bài 11: So sánh độ bền của các ion sau:

- (1) $\oplus\text{CH}_2\text{CH}_3$, (2) $\oplus\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, (3) $\oplus\text{C}(\text{CH}_3)_3$.
- (1) $\oplus\text{CH}_2\text{CH}_3$, (2) $\oplus\text{CH}_2\text{OCH}_3$, (3) $\oplus\text{CH}_2\text{NHCH}_3$.
- (1) $\oplus\text{C}(\text{CH}_3)_3$, (2) $\oplus\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, (3) $\oplus\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$.

Bài 12: Xác định base liên hợp của các acid sau theo quan điểm của Brønsted: H_2O , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^{(+)}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{H}_3\text{O}^{(+)}$.

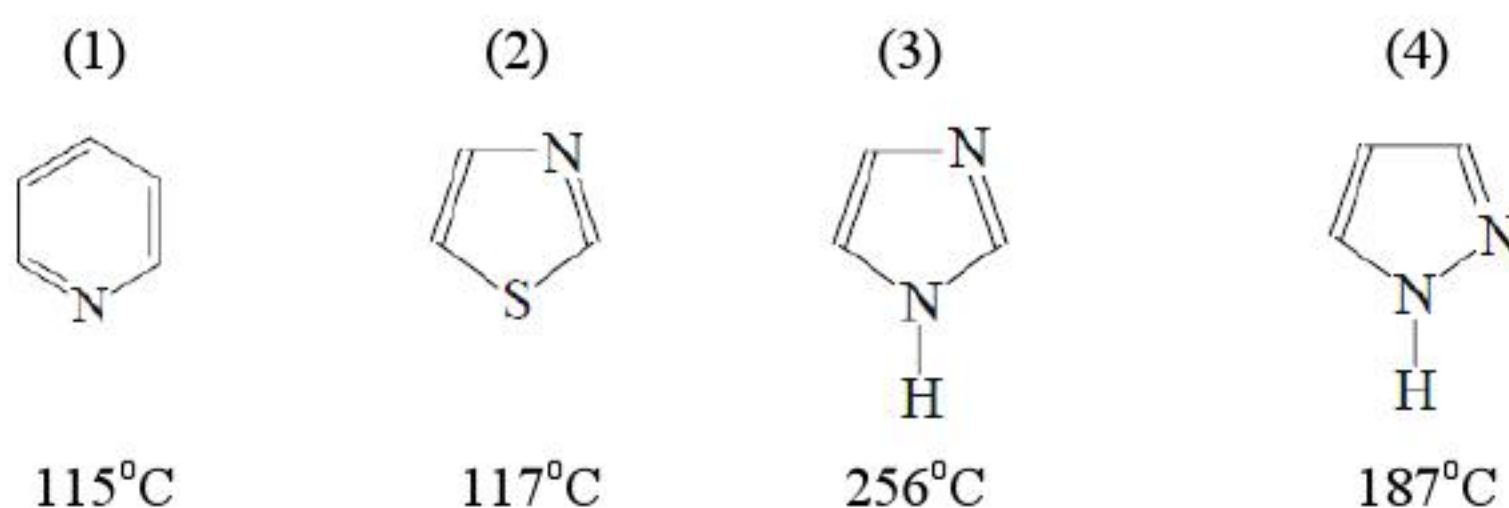
Bài 13: So sánh độ dài liên kết C-Cl trong $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ và $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$. Giải thích.

Bài 14: Giải thích sự tăng dần nhiệt độ sôi của các alcohol sau:

Alcohol	CH_3OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$
Nhiệt độ sôi ($^\circ\text{C}$)	65	78,5	97,2	138

Bài 15: Cho ba giá trị nhiệt độ sôi: 240°C , 273°C , 285°C . Gán ba giá trị trên vào ba đồng phân o-, m-, p- của benzenediol cho phù hợp. Giải thích ngắn gọn.

Bài 16: Giải thích sự khác nhau về nhiệt độ sôi trong dãy các chất sau:

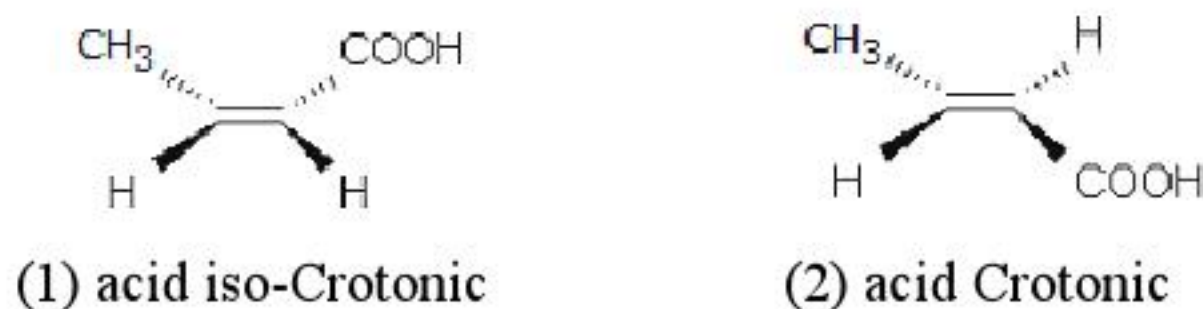


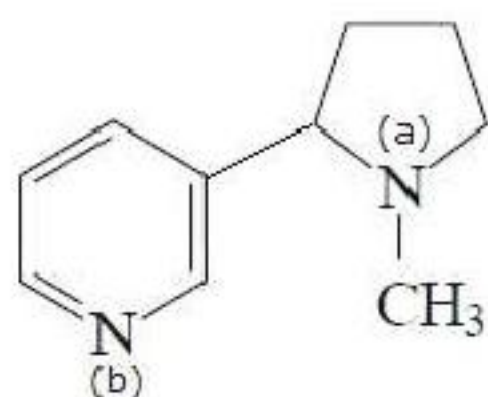
Bài 17: So sánh khả năng tan trong nước của các chất sau

- (1) $\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$, (2) $\text{HO}(\text{CH}_2)_3\text{CHO}$, (3) $\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$.
- (1) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$, (2) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, (3) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$.

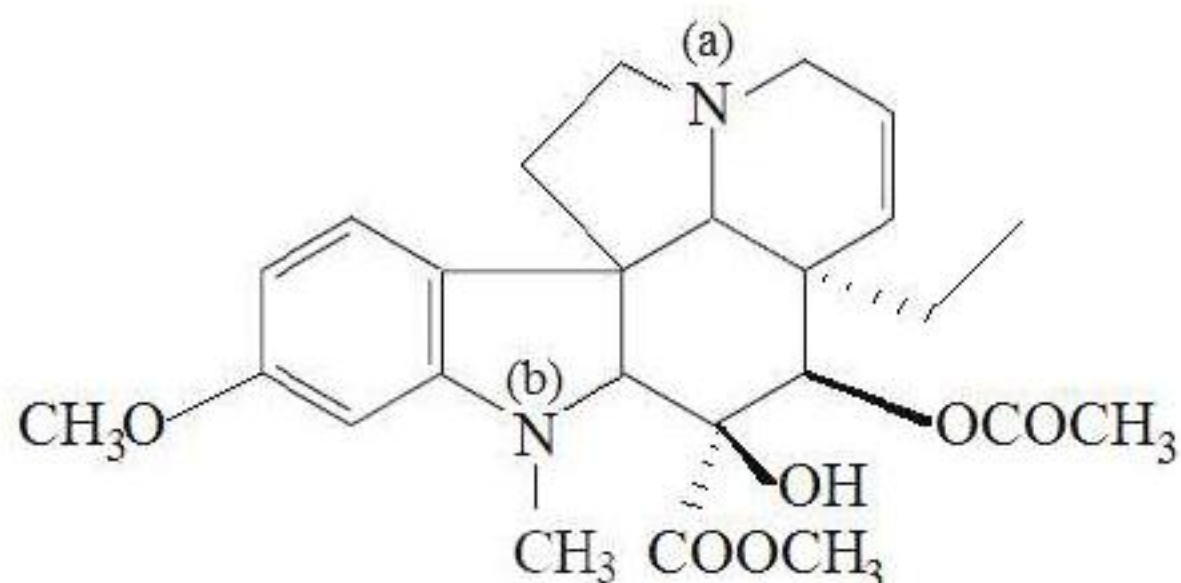
Bài 18: Acid fumaric và acid maleic có các hằng số phân li nấc 1 (k_1), nấc 2 (k_2). Hãy so sánh các cặp hằng số phân li tương ứng của hai acid này và giải thích.

Bài 19: So sánh nhiệt độ nóng chảy và trị số pK_a của 2 acid sau:





Nicotine



Vindoline

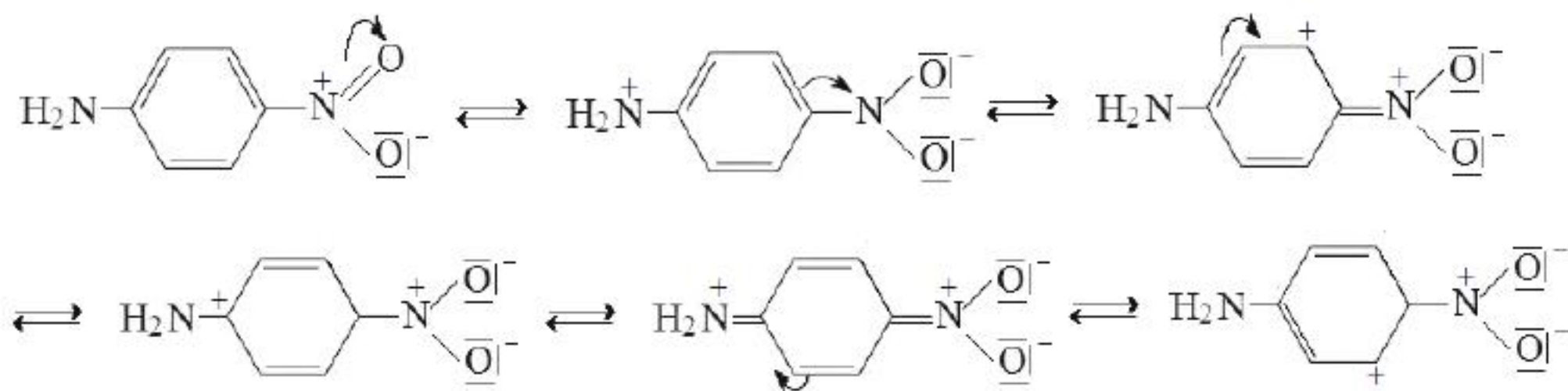
Part: 1 HƯỚNG DẪN GIẢI

Bài 1: Sắp xếp theo chiều tăng dần hiệu ứng điện từ:

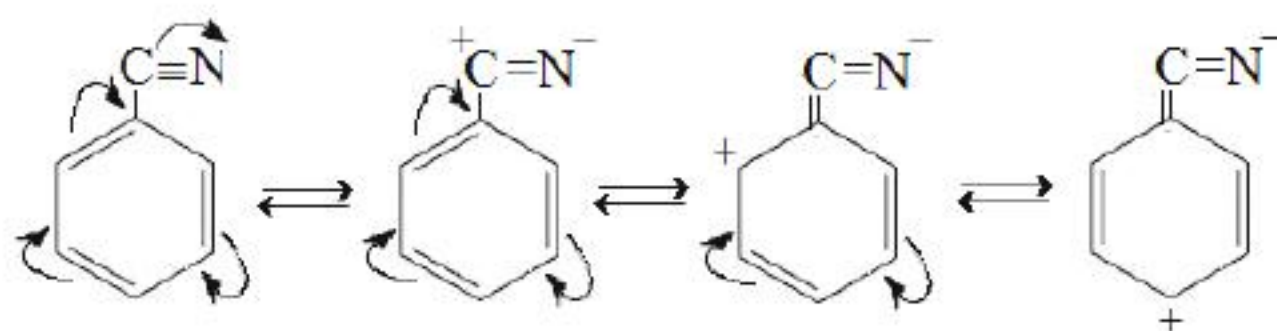
- (1) < (3) < (2).
- (2) < (3) < (1).
- (1) < (2) < (3).

Bài 2: Viết công thức giới hạn:

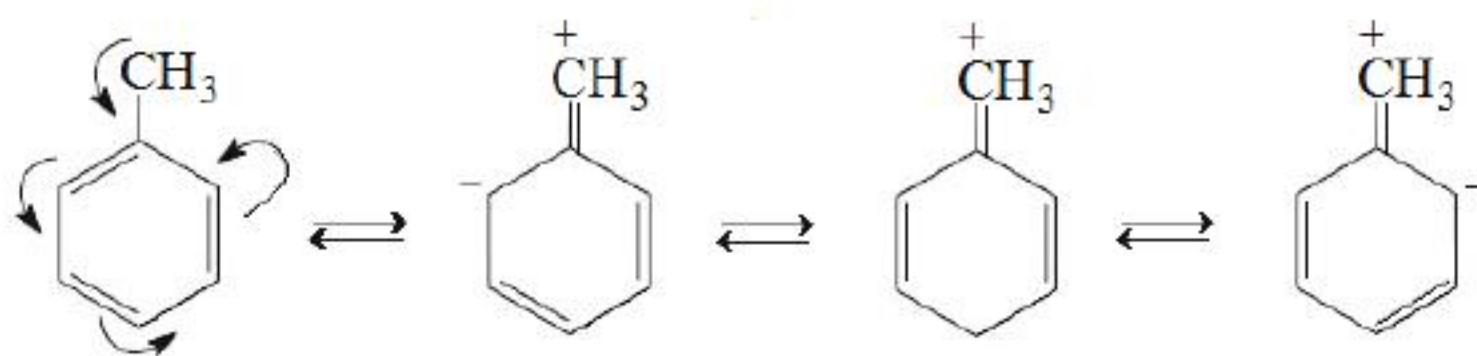
- Chất (a) không có công thức giới hạn.
- Công thức giới hạn của (b)



- Công thức giới hạn của (c)



- Công thức giới hạn của (d)



Bài tập Hóa Hữu Cơ – Tài liệu dành cho sinh viên các trường Đại học

Bài 3: Giải thích:

- Ở hợp chất $C_6H_5CH_2Cl$ có hiệu ứng siêu liên hợp dương +H của nhóm $-CH_2Cl$ với vòng benzene làm cho những vị trí o- hay p- của vòng trở nên giàu điện tử.
- Trong khi đó nhóm $-CCl_3$ hút điện tử mạnh (hiệu ứng siêu liên hợp âm -H) nên những vị trí o- hay p- của $C_6H_5CCl_3$ thì thiếu điện tử.

Bài 4: So sánh:

a. $(3) > (4) > (1) > (5) > (2)$.

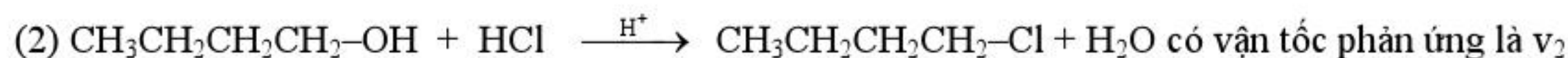
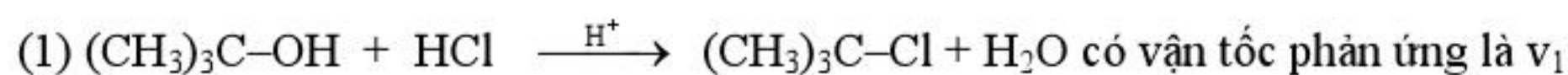
b. $(2) > (5) > (3) > (4) > (1)$.

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

Bài 6: Chiều tăng dần tính acid: $(1) < (4) < (3) < (5) < (2)$.

Bài 7: Chiều giảm dần tính base: $(3) > (4) > (5) > (1) > (2)$.

Bài 8: Xét 2 phản ứng sau:



Cơ chế phản ứng dù là S_N^1 hay S_N^2 đều trải qua giai đoạn tạo carbocation. Carbocation càng bền thì phản ứng xảy ra càng ưu tiên. Sở dĩ $v_1 \gg v_2$ là do carbocation $(CH_3)_3C^+$ bền hơn $CH_3CH_2CH_2CH_2^+$ nhiều.

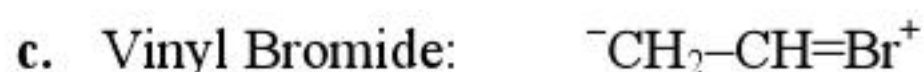
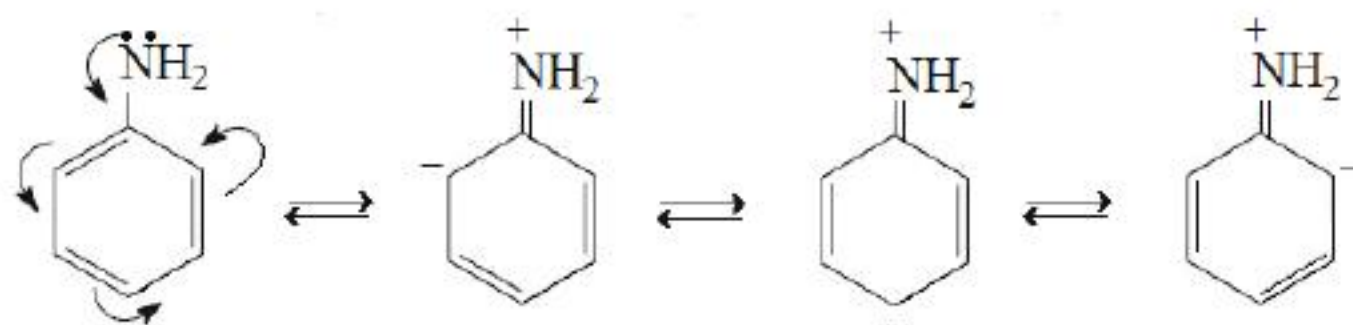
Điều này giải thích dựa vào +I của $(CH_3)_3C^+$ lớn hơn nhiều so với +I của $CH_3CH_2CH_2CH_2^+$.

Bài 9: Khi liên kết với gốc phenyl thì:

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

Bài 10: Công thức giới hạn:

a. Aniline



Bài 11: So sánh độ bền:

a. $(3) > (2) > (1)$.

b. $(3) > (2) > (1)$.

c. $(3) > (2) > (1)$.

Bài tập Hóa Hữu Cơ – Tài liệu dành cho sinh viên các trường Đại học

Bài 12: Xét bảng:

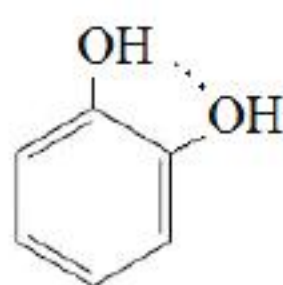
acid	H ₂ O	C ₆ H ₅ NH ₃ ⁽⁺⁾	C ₂ H ₅ OH	H ₃ O ⁽⁺⁾
base liên hợp	OH ⁻	C ₆ H ₅ NH ₂	C ₂ H ₅ O ⁻	H ₂ O

Bài 13: Độ dài liên kết C–Cl trong CH₂=CH–Cl ngắn hơn trong CH₃–CH₂–Cl vì:

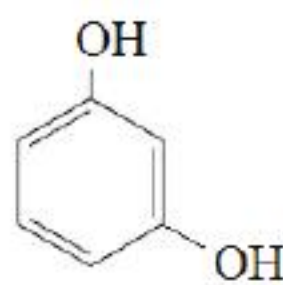
- CH₃–CH₂–Cl có hiệu ứng –I.
- $\text{CH}_2=\overset{\delta-}{\text{CH}}\rightarrow\overset{\delta+}{\text{Cl}}$ Ngoài hiệu ứng –I còn có thêm hiệu ứng +C làm giảm độ dài liên kết C–Cl (làm độ dài liên kết C–Cl ngắn hơn liên kết C–Cl bình thường đồng thời làm liên kết C=C dài hơn độ dài liên kết C=C bình thường).

Bài 14: Do cả 4 alcohol đều tạo có thể tạo được liên kết hydro liên phân tử nhưng do khối lượng phân tử của các alcohol tăng dần nên nhiệt độ sôi cũng tăng dần.

Bài 15: Ta có ba đồng phân o-, m-, p- của benzenediol



(1) 240°C



(2) 273°C



(3) 285°C

(1) có liên kết hydro nội phân tử nên nhiệt độ sôi là bé nhất.

(2), (3) đều có liên kết hydro liên phân tử nhưng liên kết hydro của (3) bền hơn của (2) do ít bị cản trở về mặt không gian.

Bài 16:

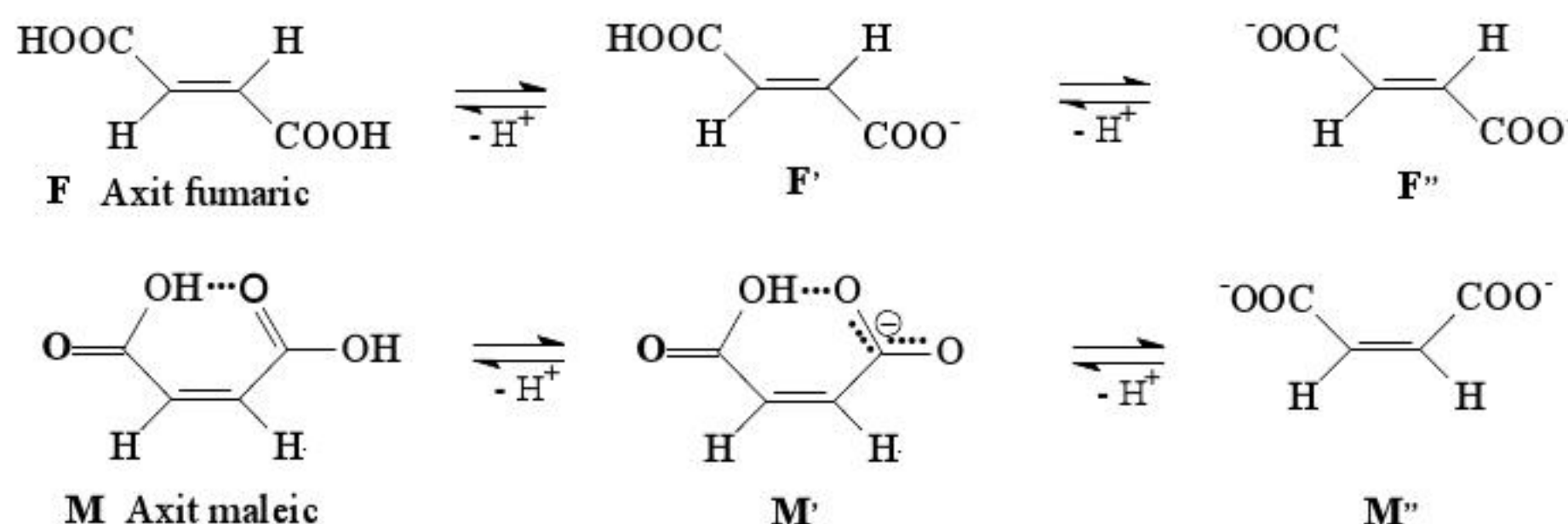
- Ta có nhiệt độ sôi của (1) < (2) là do hai chất này không tạo được liên kết hydro nên nhiệt độ sôi phụ thuộc vào khối lượng phân tử.
- Lại có, nhiệt độ sôi của (4) < (3) là do mặc dù cả hai chất đều có liên kết hydro liên phân tử nhưng liên kết hydro của (3) dạng polymer còn của (4) dạng dimer.

Bài 17: Khả năng tan trong nước của:

a. (1) > (2) > (3).

b. (1) > (3) > (2).

Bài 18: Xét các chuyển hóa:



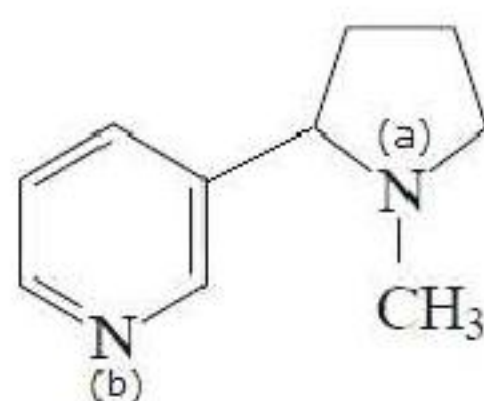
Bài tập Hóa Hữu Cơ – Tài liệu dành cho sinh viên các trường Đại học

- $k_1(M) > k_1(F)$ là do M có khả năng tạo liên kết hydro nội phân tử, liên kết O–H của M trong quá trình phân li thứ nhất phân cực hơn so với F và base liên hợp M' cũng bền hơn F'.
- $k_2(M) < k_2(F)$ là do liên kết hydro nội phân tử làm cho M' bền, khó nhường protone hơn so với F'. Ngoài ra, base liên hợp M'' lại kém bền hơn (do năng lượng tương tác giữa các nhóm $-\text{COO}^-$ lớn hơn) base liên hợp F''.

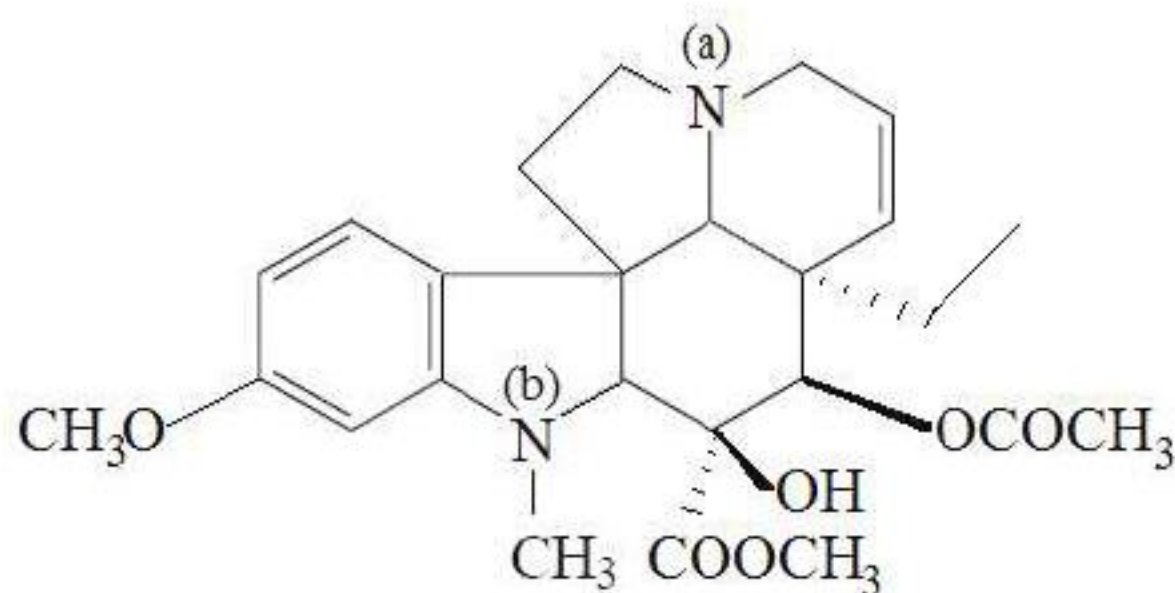
Bài 19: So sánh

- Nhiệt độ nóng chảy của (2) > (1).
- Tính acid của (1) > (2).

Bài 20: Xác định tâm base mạnh nhất



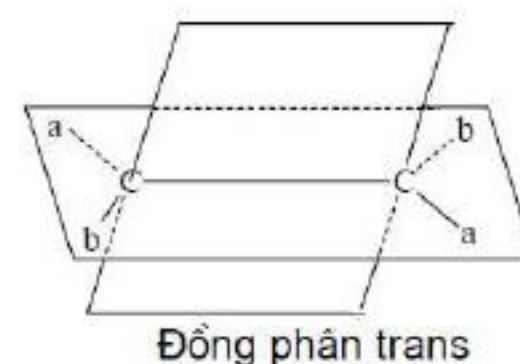
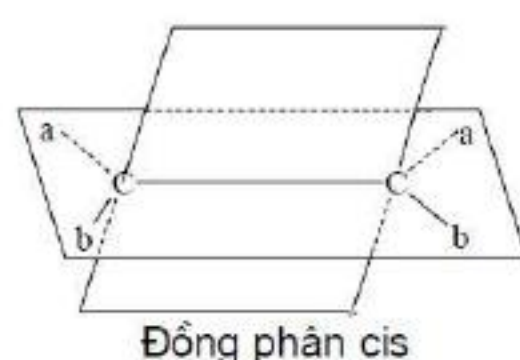
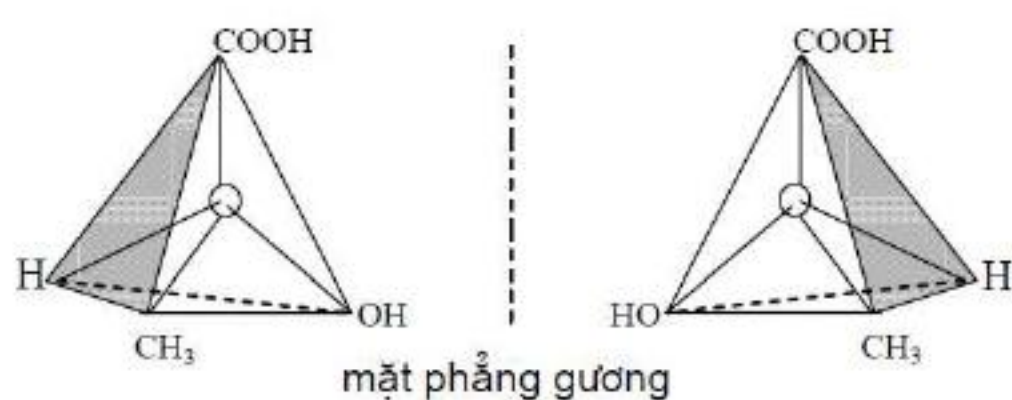
Nicotine



Vindoline

- Alkaloid là các base tự nhiên, tính base tập trung tại dị tố N cho nên nguyên tử N càng giàu electron thì tính base càng mạnh.
- Với Vindoline thì N(b) trong nhân indole có tham gia quá trình cộng hưởng nên nghèo electron hơn N(a) nên tâm base mạnh nhất của vindoline là N(a).
- Với Nicotine thì tính base của N(a) và N(b) gần bằng nhau tuy nhiên N(a) tham gia vào quá trình cộng hưởng cho nên tâm base mạnh nhất của Nicotine là N(b).

Part 2 ĐỒNG PHÂN



Bài 1: Viết các đồng phân cấu tạo của các chất sau:

- | | |
|---------------------------------|------------------|
| a. C_5H_{10} (chứa một vòng). | c. C_6H_{14} . |
| b. $C_5H_{11}OH$. | d. C_4H_9Cl . |

Bài 2: Chất nào sau đây có đồng phân hình học, gọi tên các đồng phân đó theo danh pháp Z, E.

- | | |
|-----------------------------|-----------------------------|
| a. $(CH_3)_2CH-CH=CH_2$ | f. Cao su thiên nhiên |
| b. $CH_3-CH=CH-CH_3$ | g. Nhựa Gutta-percha |
| c. $CH_3-CH=CH-F$ | h. $CH_3-CH=C=C=C=CH-CH_3$ |
| d. $C_2H_5-C(CH_3)=CH-CH_3$ | i. 1,2-dimethylcyclopropane |
| e. $CH_3-CH=C=CH-CH_3$ | |

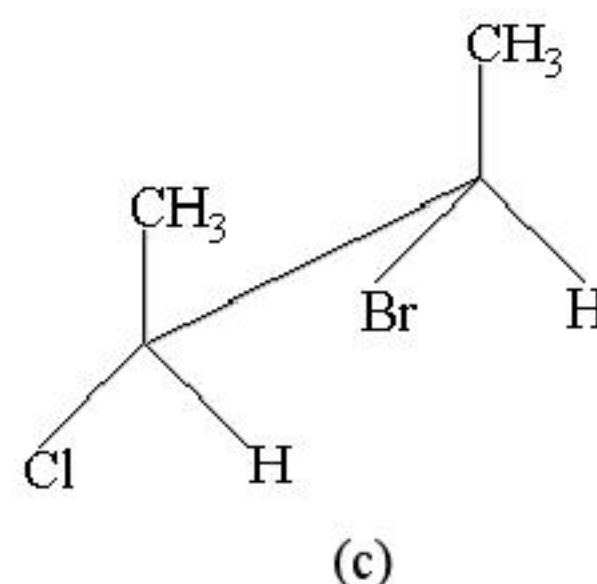
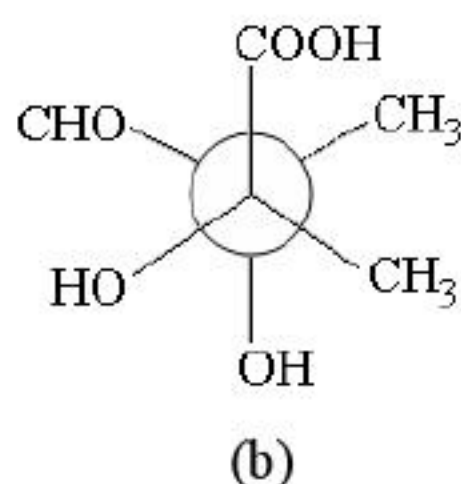
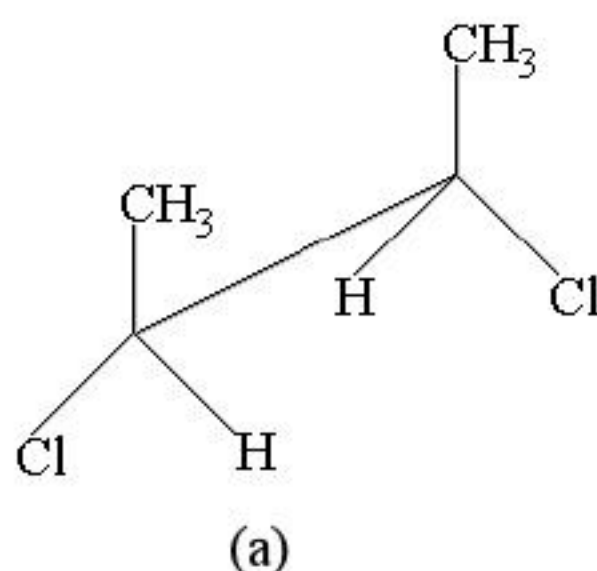
Bài 3: Dựa theo giá trị momen lưỡng cực của các đồng phân hình học, hãy cho biết trong các chất A, B sau đây đồng phân nào là cis, đồng phân nào là trans

- | | | |
|--|--------------------------|--------------------------|
| a. $FHC=CHF$ | $\mu_A = 0 \text{ D}$ | $\mu_B = 2,42 \text{ D}$ |
| b. $CH_3-CH=CH-Br$ | $\mu_A = 1,57 \text{ D}$ | $\mu_B = 1,69 \text{ D}$ |
| c. $p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH=CH-C}_6\text{H}_4$ | $\mu_A = 3,11 \text{ D}$ | $\mu_B = 4,52 \text{ D}$ |

Bài 4: Những chất sau đây có thể tồn tại bao nhiêu đồng phân lập thể.

- 1-phenylethanol.
- 2-chlorobut-2-ene.
- 1,2-dibromopentane.
- Alanine.

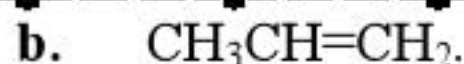
Bài 5: Trình bày công thức chiều Fischer và xác định cấu hình tuyệt đối của các đồng phân có cấu tạo sau



Bài 6: Viết công thức chiều Newman dạng bên của:

- $(CH_3)_2CHCH_2CH_3$.

Bài tập Hóa Hữu Cơ – Tài liệu dành cho sinh viên các trường Đại học

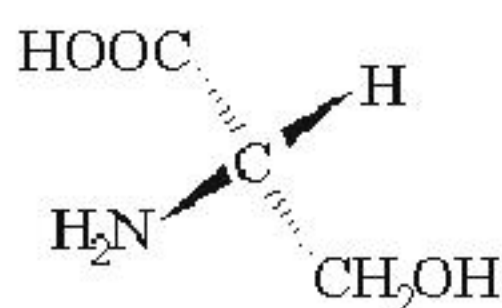


Bài 7: Chất A là một acid hữu cơ có nối đôi $\text{C}=\text{C}$ và không quang hoạt. Tuy nhiên A có đồng phân hình học và có công thức phân tử là $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$. Khi hydro hóa A thu được sản phẩm B có tính quang hoạt. Xác định hai chất A, B và viết phương trình phản ứng xảy ra.

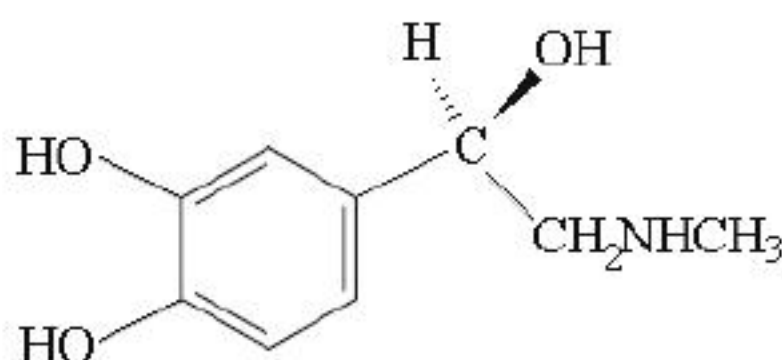
Bài 8: Viết các công thức hồ biến của:



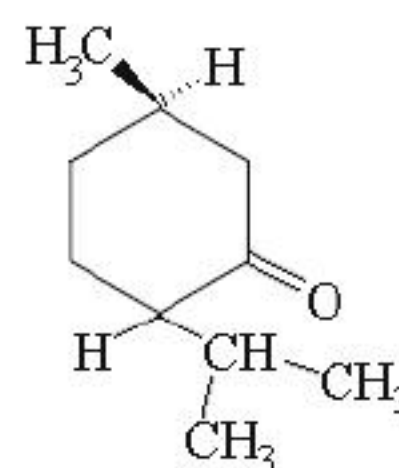
Bài 9: Hãy ghi dấu * vào bên cạnh nguyên tử carbon bất đối và xác định cấu hình tuyệt đối của Serine, Adrenaline, Menthone.



Serine

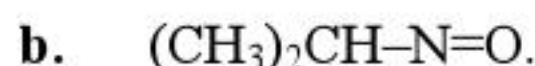


Adrenaline (Corticoid)

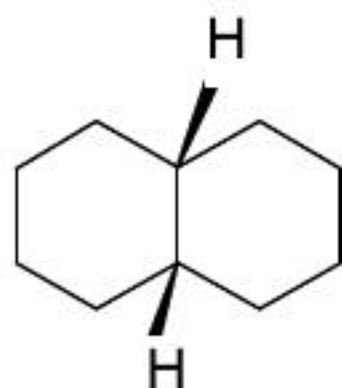


Menthone

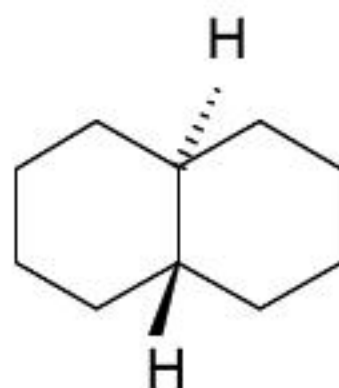
Bài 10: Viết công thức dạng hồ biến và cho biết loại hồ biến trong hai trường hợp sau:



Bài 11: Xác định cấu hình của A, B (dạng cis, trans) và viết cấu dạng ghế tương ứng

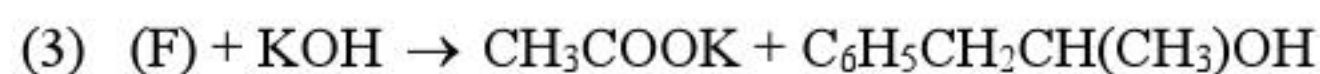
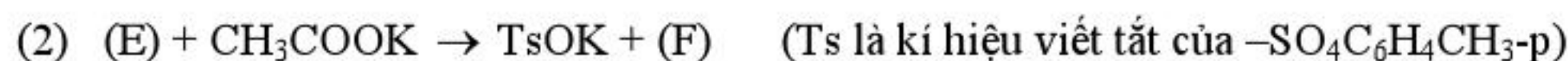
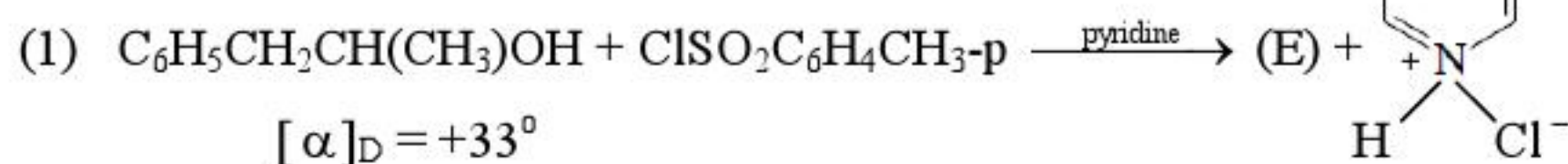


A



B

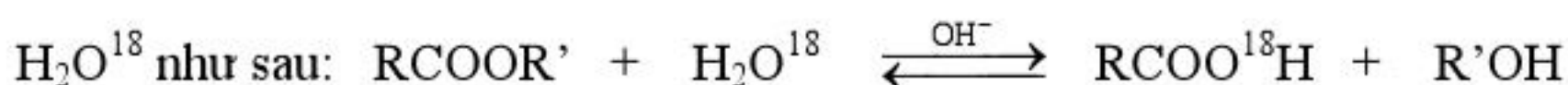
Bài 12: Cho các phản ứng sau:



$$[\alpha]_{\text{D}} = -32,2^\circ$$

a. Xác định cấu trúc của (E) và (F) và cho biết phản ứng (2) thuộc loại phản ứng gì.

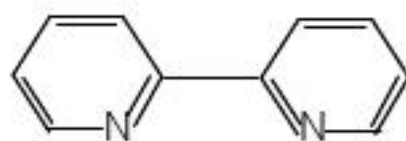
b. Cho biết phản ứng thủy phân các ester loại như (F) trong môi trường kiềm với sự hiện diện của



Bài tập Hóa Hữu Cơ – Tài liệu dành cho sinh viên các trường Đại học

Dựa vào các kết quả trên, hãy giải thích sự thay đổi dấu năng suất quay cực $[\alpha]_D$ của alcohol ban đầu và sản phẩm.

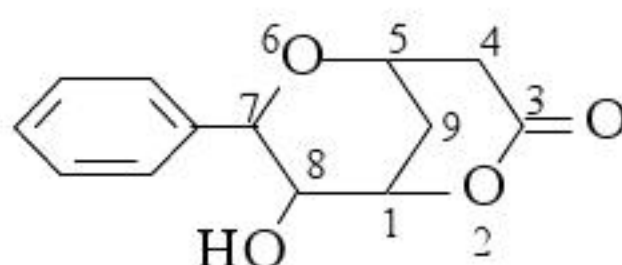
Bài 13: Viết tất cả các đồng phân của phức chất $[\text{Co}(\text{bipy})_2\text{Cl}_2]^+$ với bipy là:



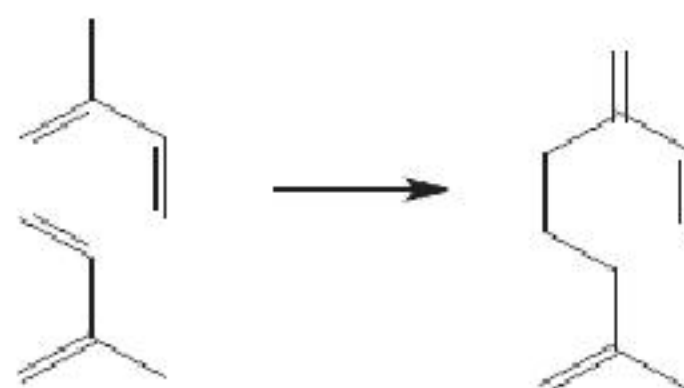
Bài 14: Quang phổ hấp thụ điện từ của formaldehyde có ba cực đại ở 295 nm, 185 nm và 155 nm. Nếu cho formaldehyde tác dụng với H_2 có xúc tác Pt thì ba cực đại này còn không. Giải thích.

Bài 15: Viết công thức cấu tạo các đồng phân mạch hở có công thức phân tử $\text{C}_3\text{H}_4\text{BrCl}$, có đồng phân quang học và chỉ có một carbon phi đối xứng trong phân tử.

Bài 16: Styryllactone được phân lập từ thực vật. Viết công thức cấu dạng các cặp đồng phân đối quang và gọi tên styryllactone theo danh pháp IUPAC.

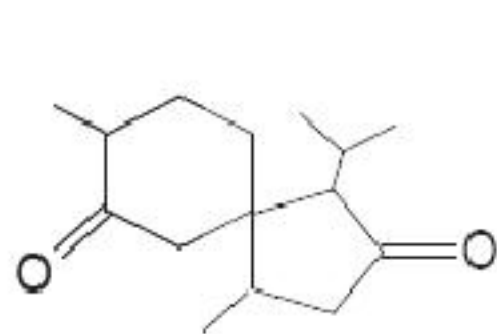


Bài 17: Khung carbon của các hợp chất terpene được tạo thành từ các phân tử isoprene kết nối với nhau theo quy tắc “đầu – đuôi”. Ví dụ, nếu tạm quy ước: (đầu) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$ (đuôi) $-\text{CH}=\text{CH}_2$ thì phân tử α -mycrene được kết hợp từ 2 đơn vị isoprene.

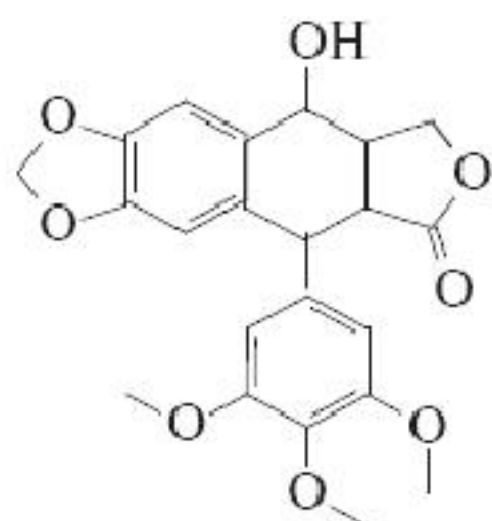


α -mycrene

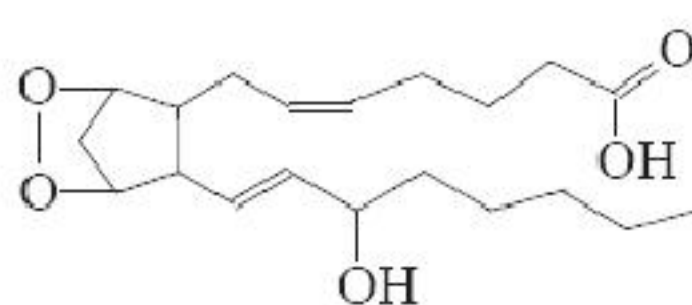
Dựa vào quy tắc trên hãy cho biết trong các chất sau đây, chất nào là terpene và chỉ ra đơn vị isoprene trong khung terpene đó.



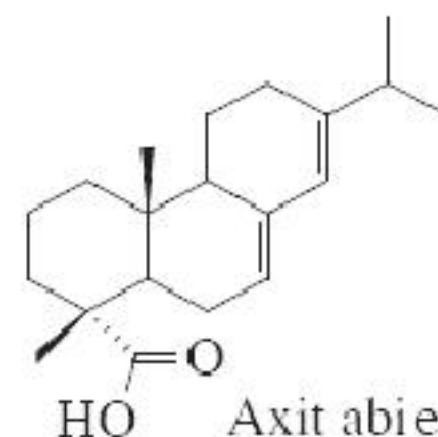
Acoron



Podophyllotoxin

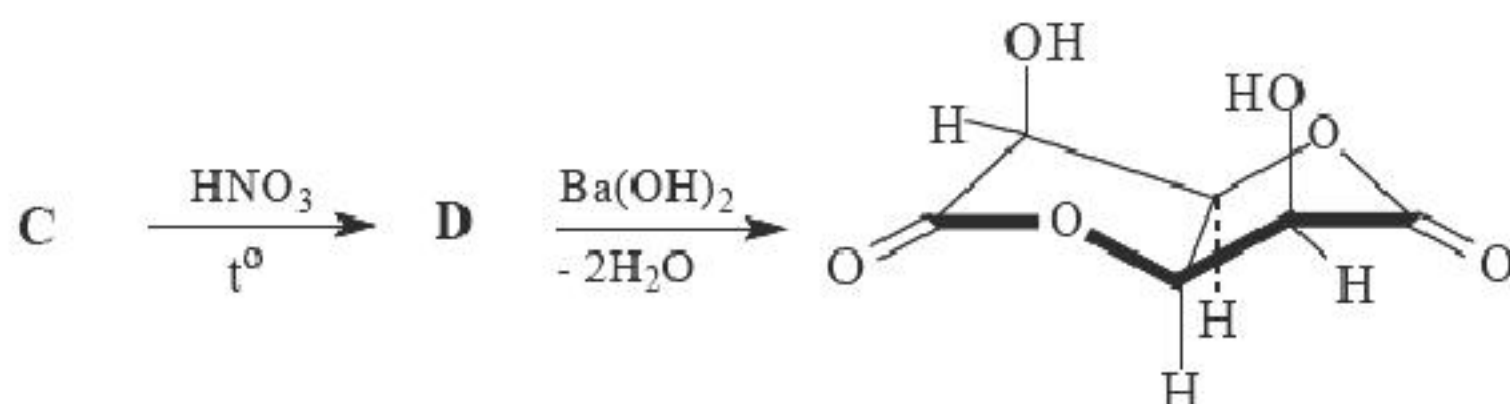


Prostaglandin PG-H2

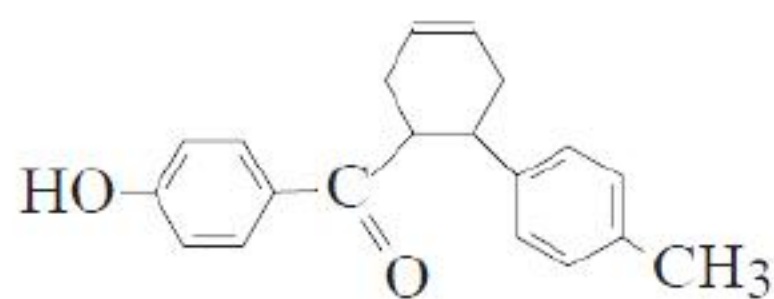


Axit abietic

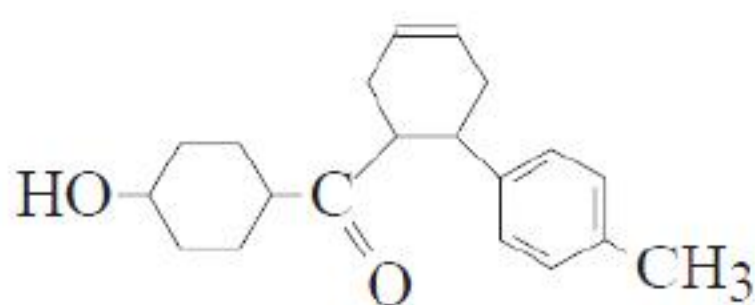
Bài 18: Viết công thức Fischer của các chất C và D trong dãy chuyển hóa sau:



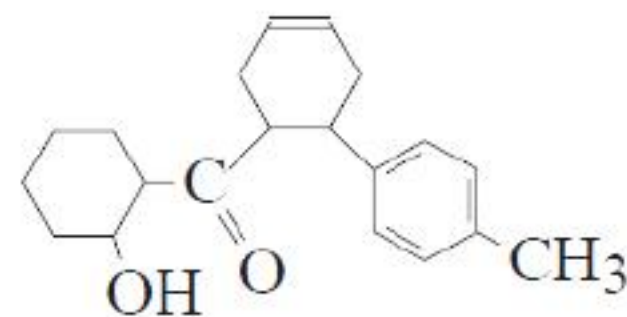
Bài 19: Viết công thức chiếu Fischer các đồng phân lập thể của acid 2-bromo-3-methylsuccinic và chỉ ra các cặp đồng phân đối quang và các cặp đồng phân không đối quang trong các đồng phân lập thể đó.



A



B



C

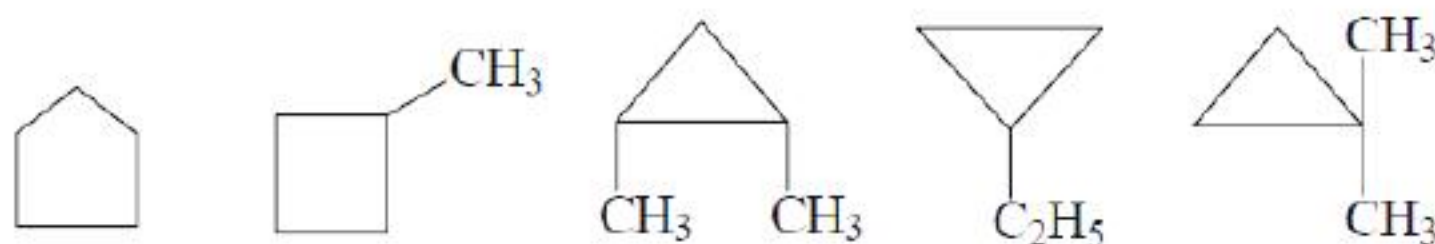
- Hãy so sánh tính acid của A và B.
- Hãy so sánh nhiệt độ sôi và độ tan trong dung môi không phân cực của B và C.
- Cho biết số đồng phân lập thể có thể có của A, B và C.

Part 2 HƯỚNG DẪN GIẢI

Bài 1: Viết các đồng phân cấu tạo:

- Độ bất bão hòa $\Delta = \frac{5 \times 2 + 2 - 10}{2} = 1$, theo đề C_5H_{10} có chứa một vòng ($\Delta = 1$) nên là cycloalkane.

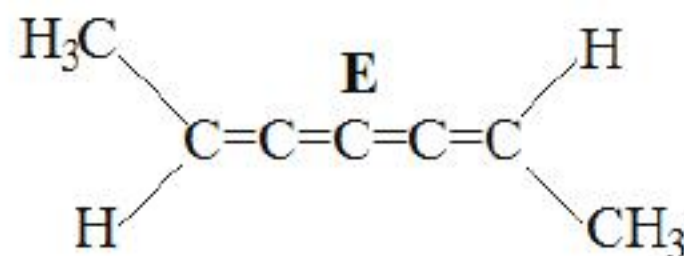
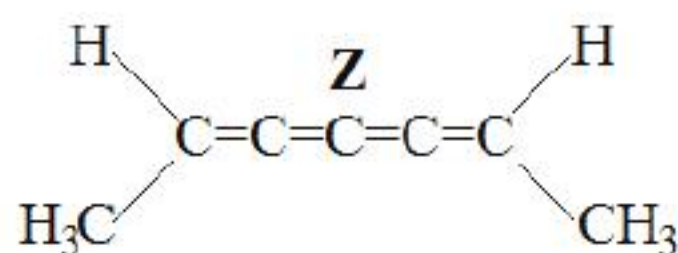
C_5H_{10} (có 1 vòng) có 5 đồng phân cấu tạo phù hợp:



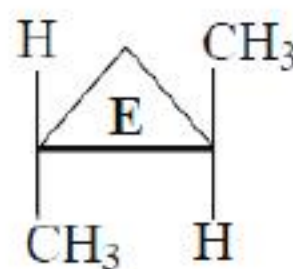
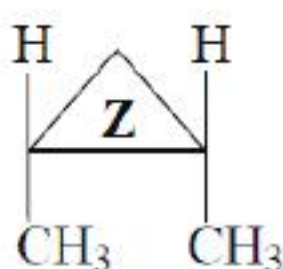
- $C_5H_{11}OH$ có độ bất bão hòa $\Delta = \frac{5 \times 2 + 2 - 12}{2} = 0$ nên là alcohol no đơn chức. Có 8 đồng phân.
- C_6H_{14} có $\Delta = 0$, có 5 đồng phân.
- C_4H_9Cl có $\Delta = 0$, có 4 đồng phân.

Bài 2: Các chất có đồng phân hình học là b, c, d, f, g, h, i

- Với b, c, d chỉ có 2 đồng phân hình học.
- f (cis-polyisoprene) có đồng phân là g (trans-polyisoprene) và ngược lại.
- h có đồng phân hình học vì có số lẻ liên kết $C=C$ liên nhau như một hệ cố định.



- i có hai đồng phân hình học do vòng cyclopropane phẳng (mặt cố định).



Bài 3: Xét bảng

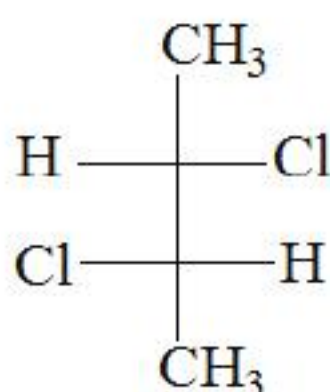
Đồng phân \ Câu	a	b	c
Cis	B	A	B
trans	A	B	A

Bài 4:

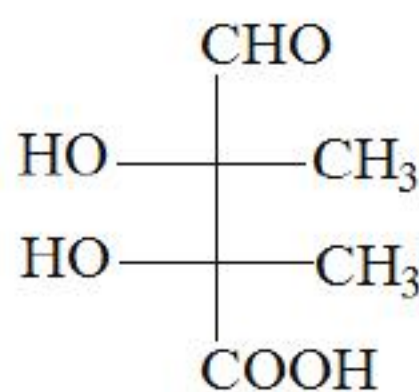
- (A) có 1 C^* nên có $2^1 = 2$ đồng phân quang học, (A) không có đồng phân hình học. Vậy (A) có 2 đồng phân lập thể.
- (B) có 2 đồng phân lập thể là 2 đồng phân hình học.
- (C) có 2 đồng phân lập thể là 2 đồng phân quang học.
- (D) có 2 đồng phân lập thể là 2 đồng phân quang học.

Bài 5: Cấu hình tuyệt đối

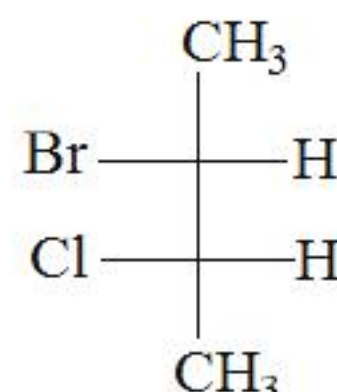
- (2S)(3S)-dichlorobutane.
- Acid (2R)(3R)-2,3-dihydroxy-2,3-dimethylbutane-4-al-1-oic.
- (2R)(3S)-2-bromo-3-chlorobutane.



(a)



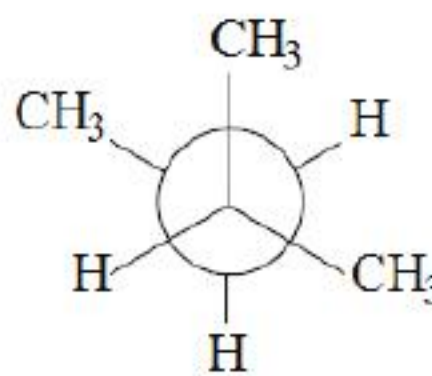
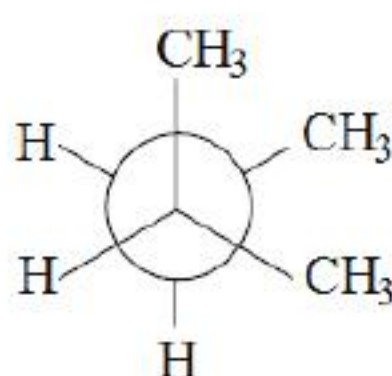
(b)



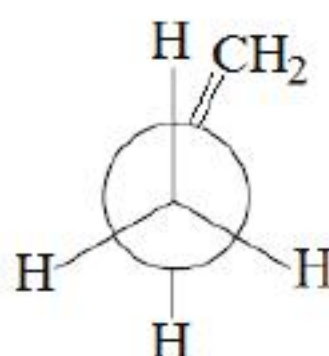
(c)

Bài 6: Viết công thức chiếu Newman

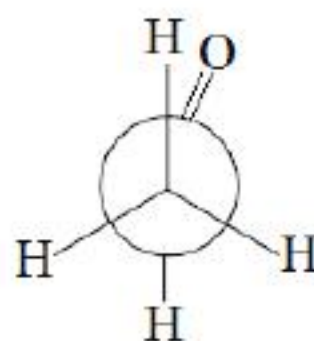
- (A) có 2 dạng bên:



- (B) có 1 dạng bên:



- (C) có 1 dạng bên:



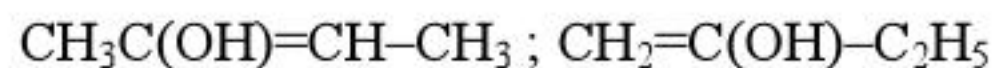
Bài 7:

A là $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$.

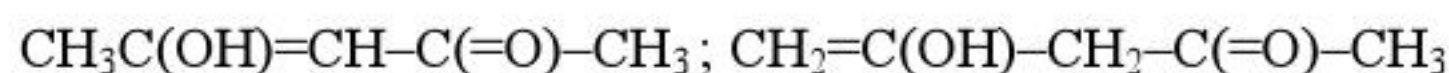
B là $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$.

Bài 8: Công thức hồ biến

a. Hồ biến ceto-enol của dạng ceto $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$ là các dạng enol



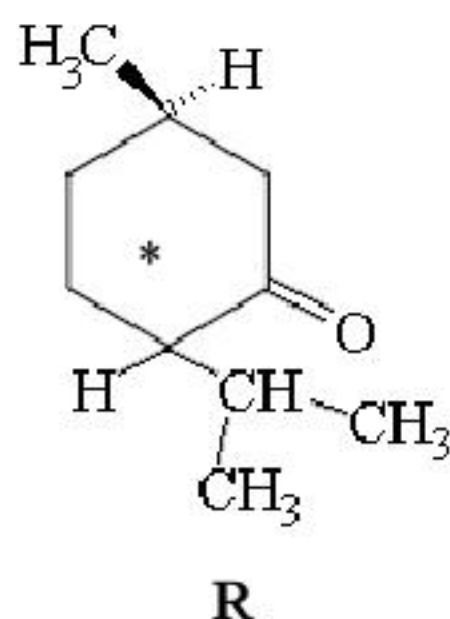
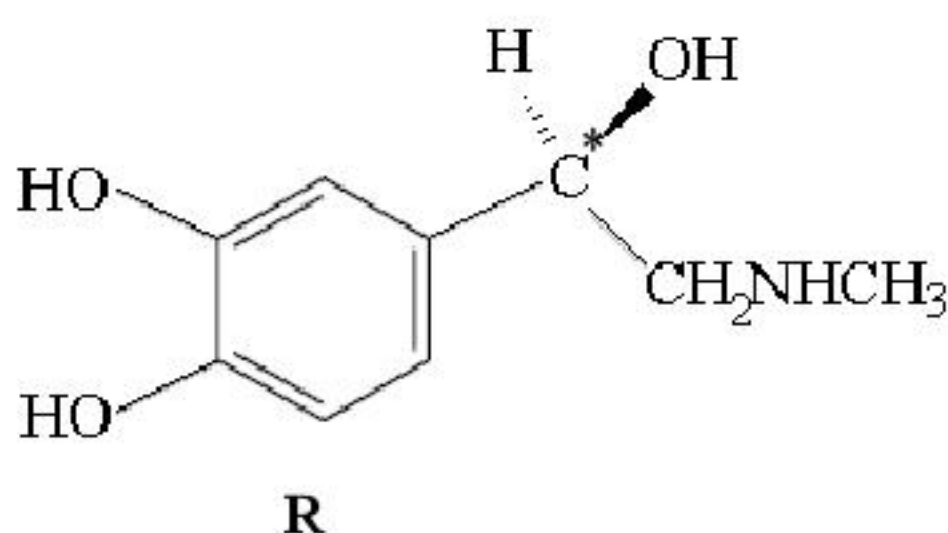
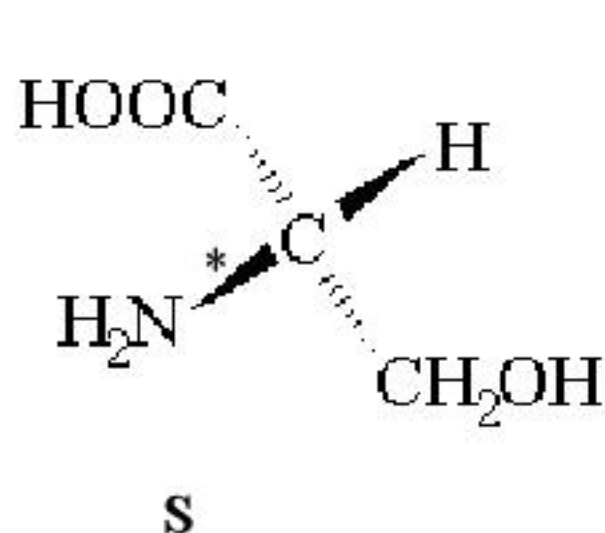
b. Hồ biến ceto-enol của dạng ceto $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ là các dạng enol



c. Hồ biến ceto-enol của dạng ceto $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCONHC}_6\text{H}_5$ là dạng enol

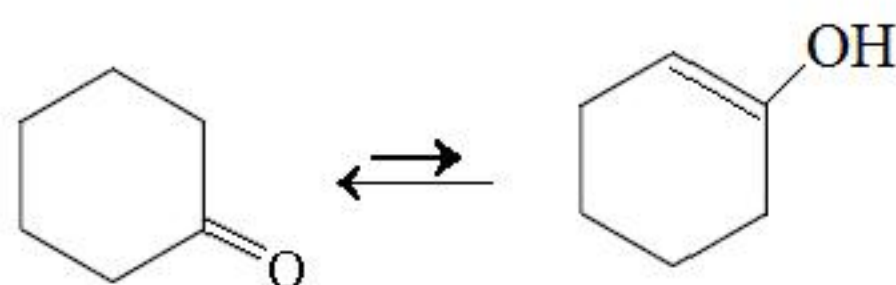


Bài 9: Ghi dấu * vào bên cạnh nguyên tử carbon bất đối và xác định cấu hình tuyệt đối:

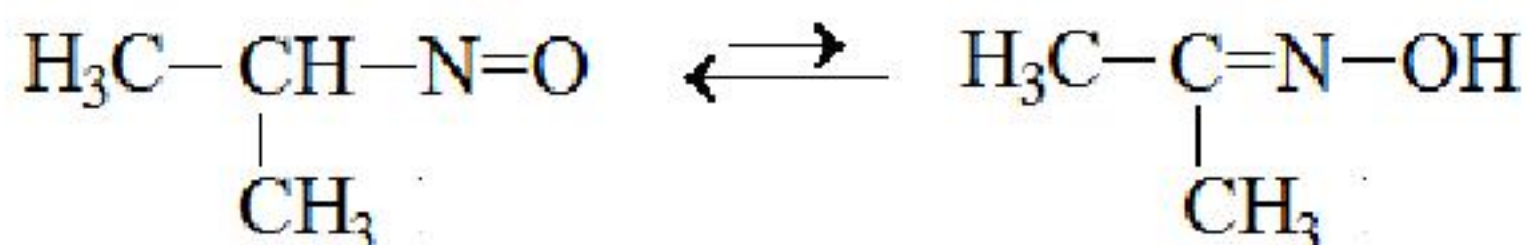


Bài 10: Công thức dạng hồ biến

a. Cyclohexanone. Hồ biến ceto-enol



b. $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{N}=\text{O}$. Hồ biến nitro-axi



Bài 11: Xác định cấu hình của A, B (dạng cis, trans) và viết cấu dạng ghê tương ứng

Bài tập Hóa Hữu Cơ – Tài liệu dành cho sinh viên các trường Đại học

- A là cis-decalin
- B là trans-decalin
- Cấu dạng ghế của (A), (B)



(A)

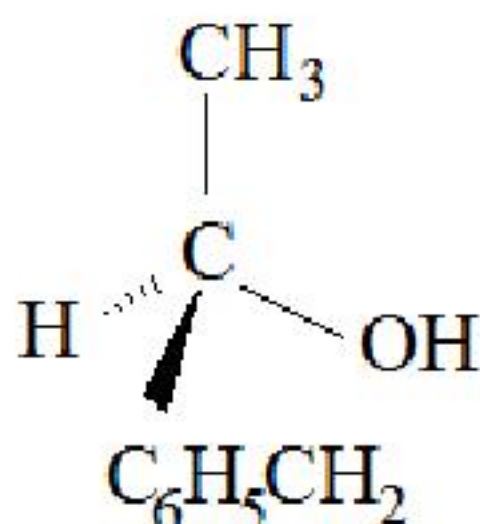


(B)

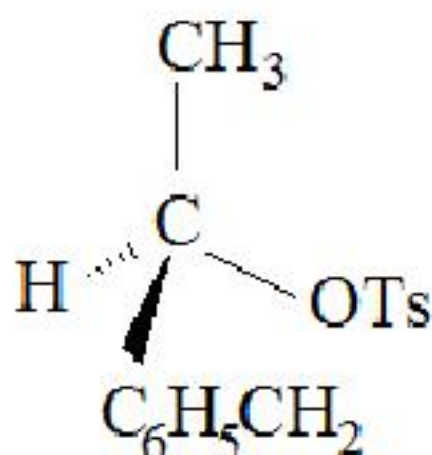
Bài 12:

- a. Giả sử alcohol ban đầu có $[\alpha]_D = +33^\circ$ ở cấu hình R $\Rightarrow$ (E) cũng có cấu hình R vì phản ứng không xảy ra tại C* mà tại O, trong khi đó (F) có cấu hình S tại phản ứng xảy ra tại C*.

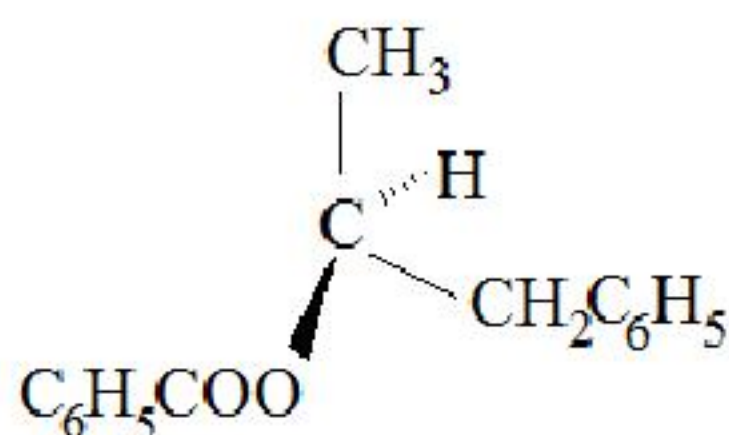
- Giả sử cấu trúc ban đầu của alcohol là:



- Cấu trúc của (E) là:



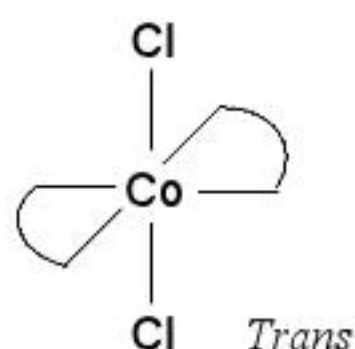
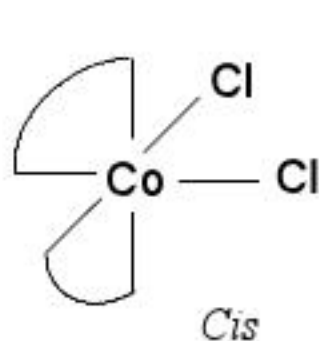
- Cấu trúc của (F) là:



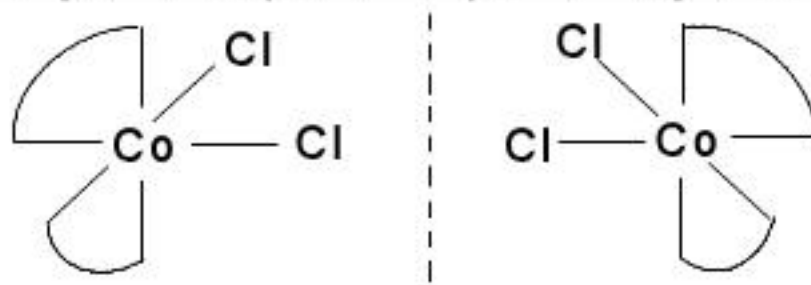
- Phản ứng (2) là phản ứng $S_N^2 \Rightarrow$ sản phẩm alcohol của phản ứng (3) có cấu hình nghịch với cấu hình alcohol ban đầu.
- b. Phản ứng (1) và (3) không làm nghịch cấu hình, ngược lại phản ứng (2) có sự nghịch đảo cấu hình do phản ứng xảy ra theo cơ chế S_N^2

Bài 13: Quy ước biểu diễn bipy bằng một cung lồi.

- a. Đồng phân cis, trans:

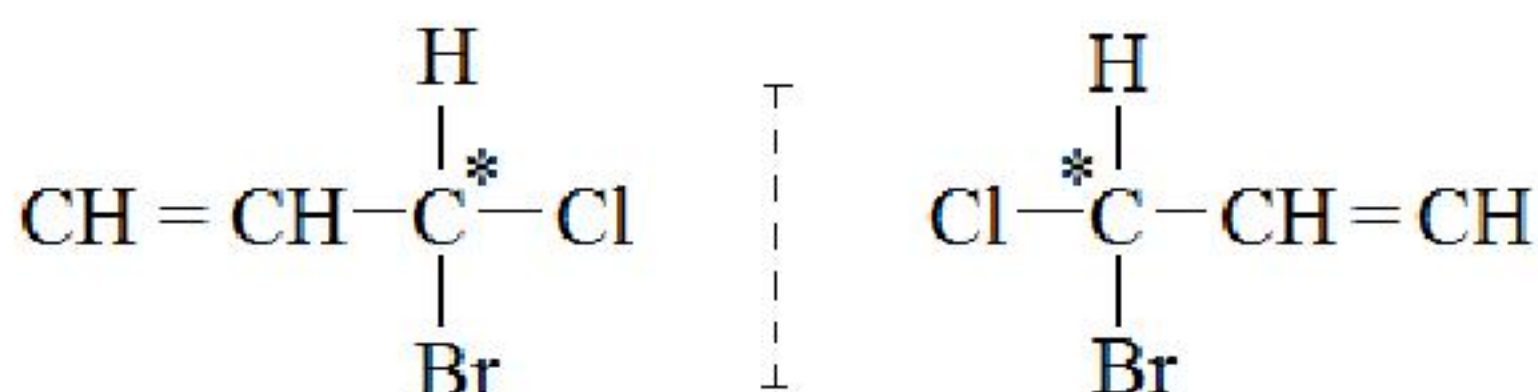


- b. Đồng phân quang học:



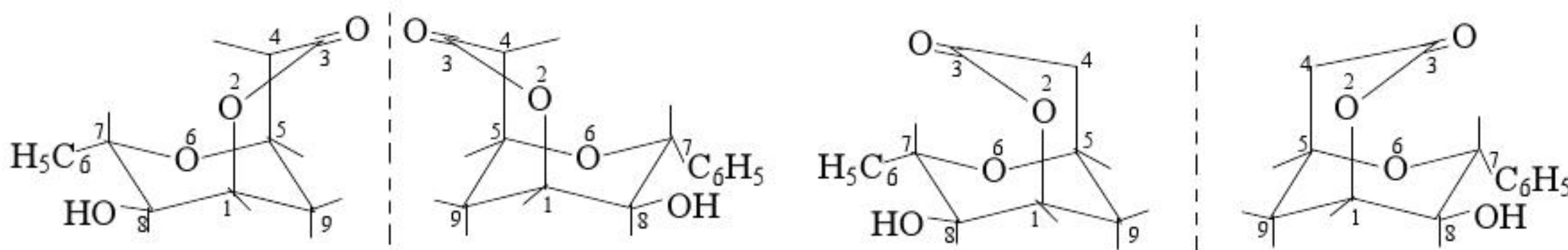
Bài 14: Ba cực đại hấp thụ 295 nm, 185 nm và 155 nm tương ứng với sự chuyển dời điện tử mức năng lượng: $n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$. Khi tác dụng với H_2/Pt tạo ra nhóm OH nên liên kết π không còn, do vậy ba cực đại không còn.

Bài 15: Đồng phân quang học:

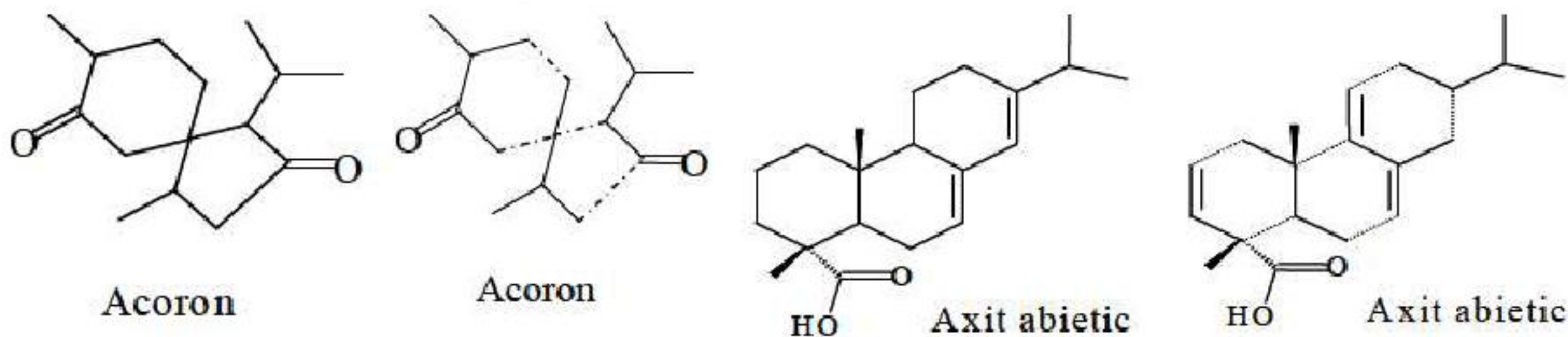


Bài 16:

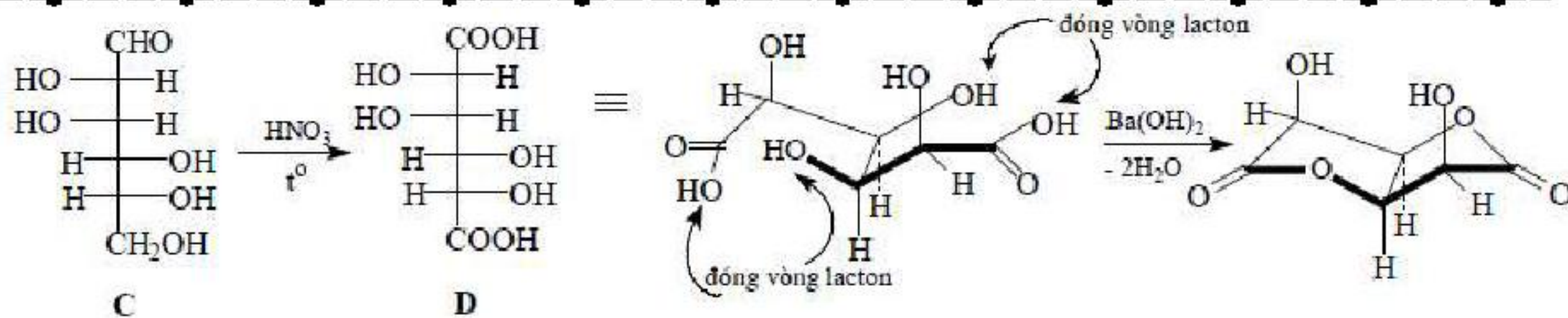
- Tên: 8-hydroxy-7-phenyl-2,6-dioxabicyclo[3.3.1]nonane-3-one
- Công thức cấu dạng:



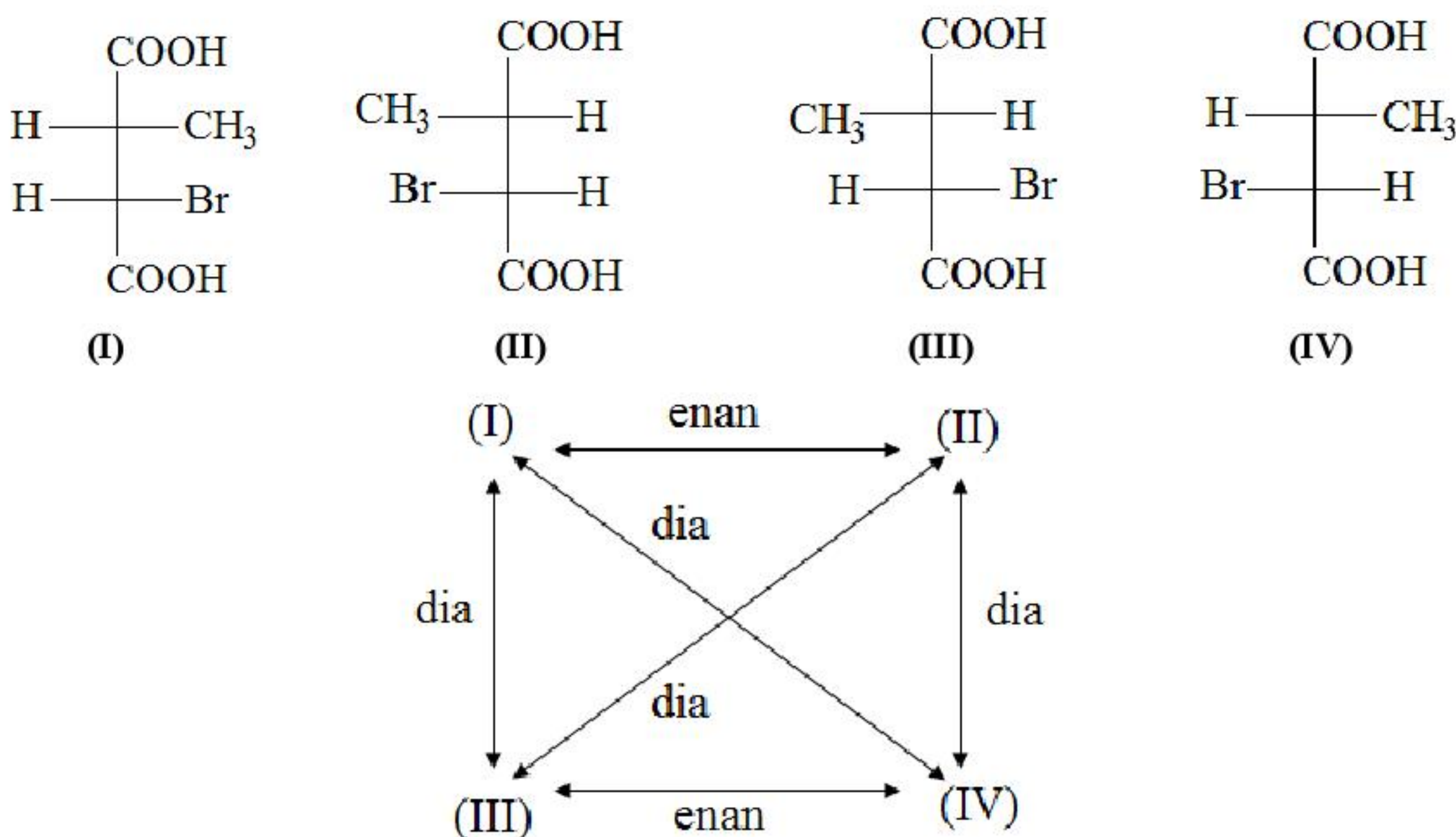
Bài 17: Acoron và acid abietic là terpene



Bài 18: Công thức Fischer của các hợp chất C, D

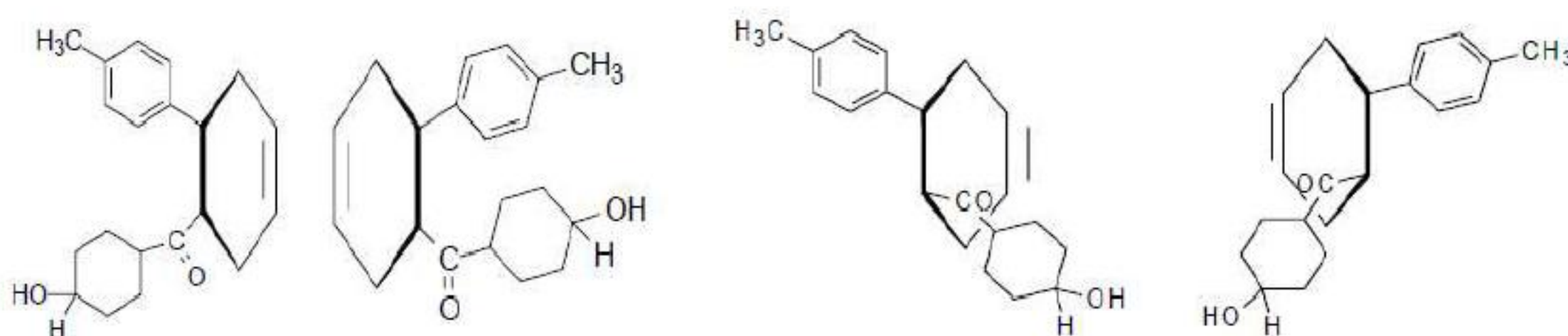


Bài 19: Ta có 4 đồng phân lập thể

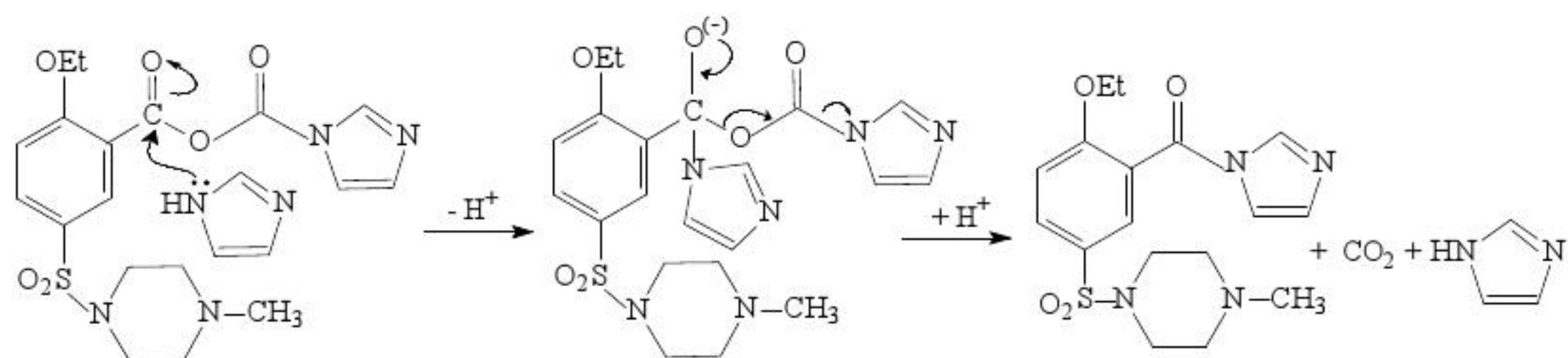


Bài 20: So sánh, giải thích

- Tính acid được đánh giá bởi sự dễ dàng phân li protone của nhóm $-OH$. Khả năng này thuận lợi khi có các hiệu ứng kéo electron ($-I$ hoặc $-C$) nằm kề nhóm $-OH$. Ở A vừa có hiệu ứng liên hợp ($-C$) và hiệu ứng cảm ứng ($-I$); ở B chỉ có hiệu ứng ($-I$). Tính acid của (A) > (B).
- Liên kết hydro làm tăng điểm sôi. Chất C có liên kết hydro nội phân tử, B có liên kết hydro liên phân tử nên nhiệt độ sôi của (C) bé hơn nhiệt độ sôi của (B). (C) có độ tan trong dung môi không phân cực lớn hơn (B).
- (A), (B) đều có 2 tâm bất đối, hai nhóm thế có thể nằm ở 2 phía khác nhau của vòng cyclohexene và chúng có thể tồn tại 4 đồng phân lập thể. (C) có 4 tâm bất đối có 16 đồng phân.



Part 3 CƠ CHẾ PHẢN ỨNG

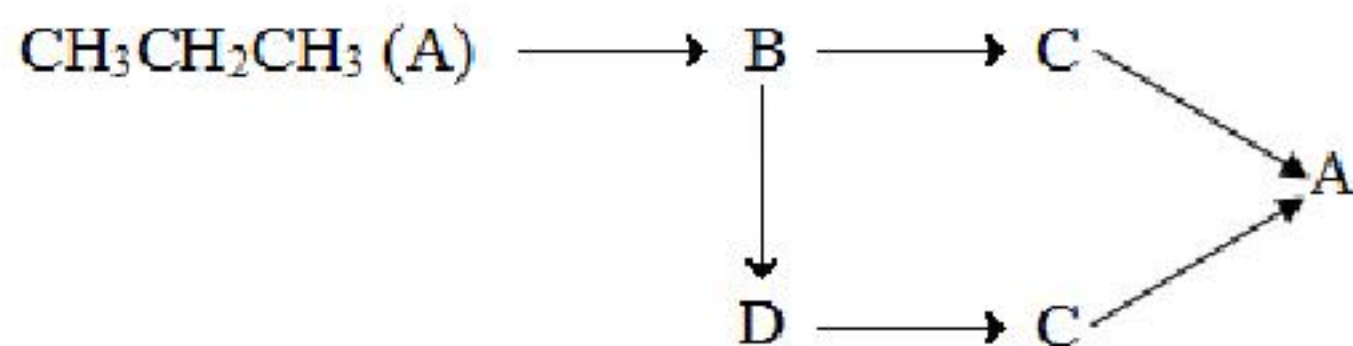


Bài 1: Cho biết các phản ứng sau xảy ra theo cơ chế gì. Viết cơ chế phản ứng.

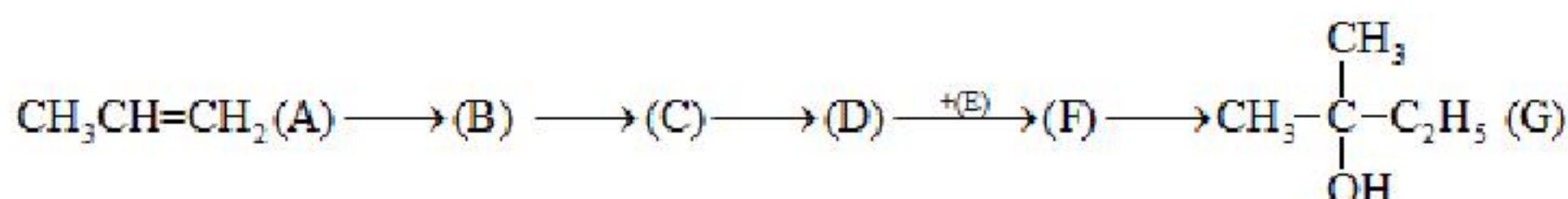
- $\text{CH}_3\text{-MgCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}_3 \rightarrow$
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{KCN} \rightarrow$
- $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{N-CH}_3 \rightarrow$
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{OH}^-}$
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow$
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow$
- $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \xrightarrow{\text{H}^+}$
- $\text{Pyridine} + \text{C}_2\text{H}_5\text{I} \rightarrow$
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{HCHO} \xrightarrow{\text{H}^+}$
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{CH}_3\text{CHO} \xrightarrow{\text{OH}^-}$
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{-OSO}_3\text{H})\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{I}^\circ}$
- $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{OH}^- \rightarrow$

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

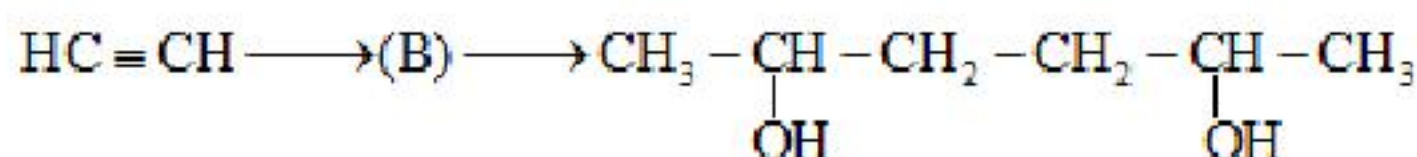
a. Hoàn thành sơ đồ sau:



b. Hoàn thành sơ đồ sau:



c. Hoàn thành sơ đồ sau:



Bài 3: Cho biết sản phẩm tạo thành trong các phản ứng sau, nêu cơ chế phản ứng

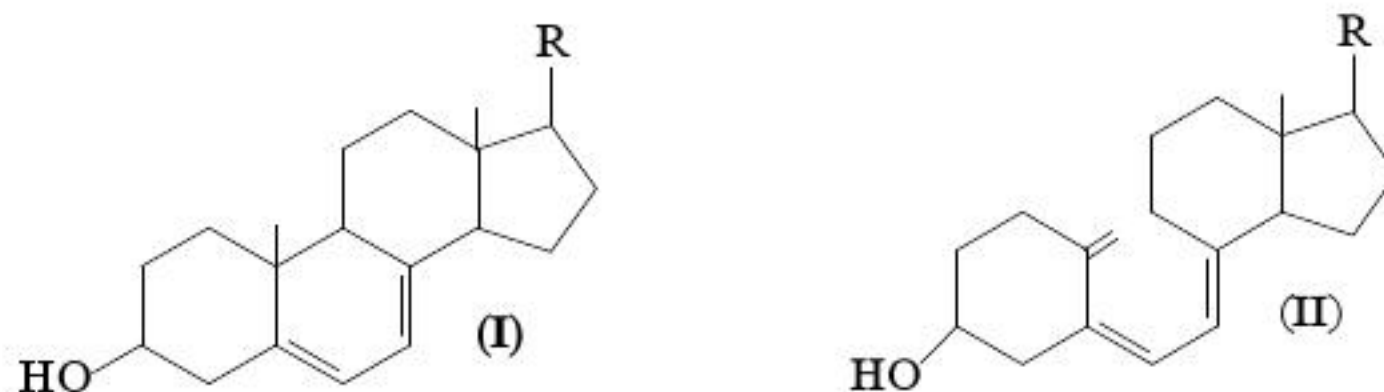
- $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2 + \text{Cl}_2 \xrightarrow[11]{600^\circ\text{C}}$
- $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 \xrightarrow[11]{\text{CCl}_4}$
- $\text{H}_2\text{C=CH-CH=CH}_2 + \text{Br}_2 \xrightarrow[11]{\text{CCl}_4}$
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{Cl}_2 \xrightarrow[11, \text{Fe, xt}]{\text{I}^\circ\text{C}}$

Bài tập Hóa Hữu Cơ – Tài liệu dành cho sinh viên các trường Đại học

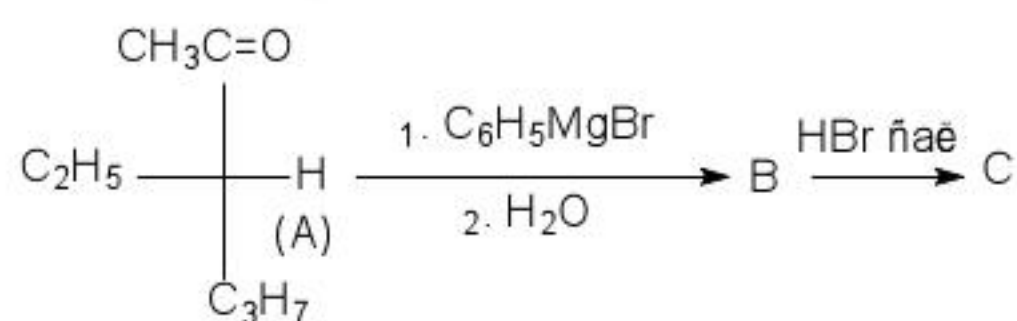
Bài 4: So sánh khả năng phản ứng của các cặp chất sau:

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

Bài 5: Dùng mũi tên cong chỉ rõ cơ chế chuyển 7-dehydrocholesterole (I) thành vitamine D₃ (II) và cho biết cấu dạng bền của nó. Biết trong công thức dưới đây: R là: $-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$



Bài 6: Cho sơ đồ phản ứng:

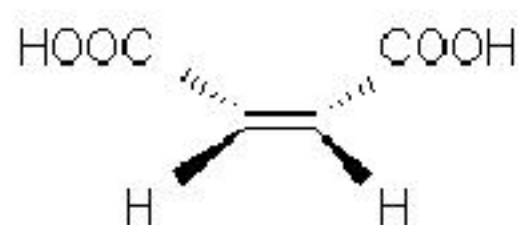


- Viết cơ chế phản ứng và công thức cấu tạo các sản phẩm.
- Gọi tên cấu hình của B, C theo danh pháp R, S.

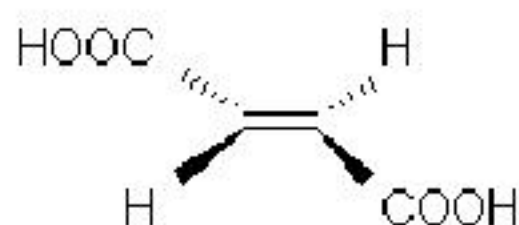
Bài 7: Hãy giải thích sự tạo thành nhanh chóng $2,4,6\text{-Br}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NH}_2$ (D) khi cho $p\text{-H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}$ (A) hoặc $p\text{-H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$ (B) tương tác với dung dịch nước Br_2 .

Bài 8: Hãy chỉ ra cơ chế phản ứng và sản phẩm cuối của phản ứng cộng Br_2 (1:1) với những chất sau:

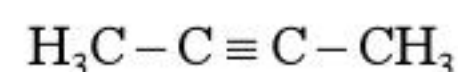
- Acid maleic (1).
- Acid fumaric (2).
- But-2-ine (3).



(1)



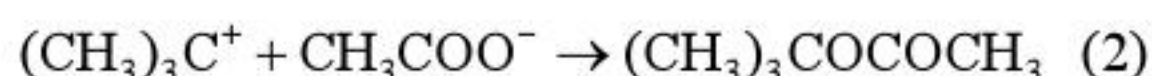
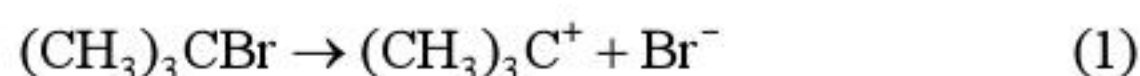
(2)



(3)

Bài 9: Xét phản ứng thế: $\text{RCl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{ROH} + \text{Cl}^-$ có biểu thức tốc độ phản ứng là: $v = k[\text{RCl}]$ hoặc $v = k[\text{RCl}][\text{OH}^-]$

- Cho một ví dụ cụ thể về RCl trong mỗi trường hợp, giải thích.
- Sự dung môi giải của tert-Butyl bromide trong acid acetic xảy ra theo cơ chế như sau:



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

Bài tập Hóa Hữu Cơ – Tài liệu dành cho sinh viên các trường Đại học

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

- Viết các phương trình phản ứng để minh họa và tên các hợp chất X, Y, Z, Q theo danh pháp IUPAC.
- Ozone phân Z và Q sẽ tạo thành 4 hợp chất, trong đó có acetone và formaldehyde, trình bày cơ chế.

Bài 11: Giải thích:

- Tại sao phản ứng sau không dùng để tổng hợp tert-butyl propyl ether.



- Sản phẩm chính của phản ứng này là gì.
- Hãy đề nghị phương pháp tổng hợp tert-butyl propyl ether tốt hơn.

Bài 12: Xử lí α -halogen cetone với base mạnh tạo thành các sản phẩm chuyển vị. Sự chuyển vị này gọi là phản ứng Favorski: α -chlorocyclohexanone sẽ chuyển vị thành methylcyclopentanecarboxylate khi có mặt CH_3ONa trong ether. Hãy xác định cơ chế của phản ứng này.

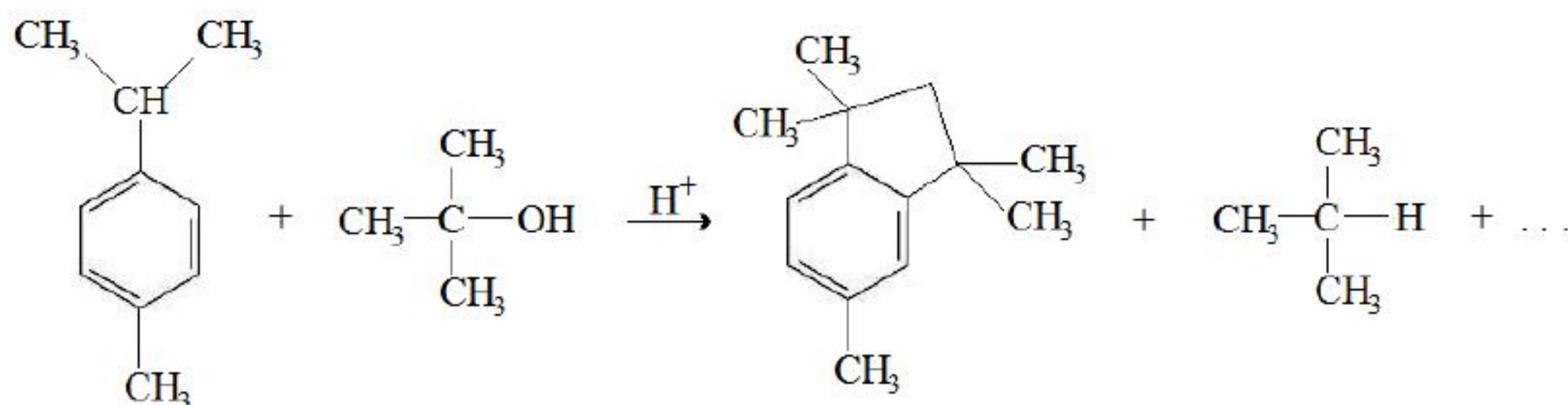


Bài 13: Cho các phản ứng sau: But-2-ine $\xrightarrow{LiAlH_4}$ A (1); But-2-ine $\xrightarrow[\text{Pd/CaCO}_3]{H_2}$ A (2). Trong đó A, B là 2 đồng phân lập thể. Khi chế hóa riêng biệt A và B bằng acid mạnh thì chúng đều chịu sự chuyển hóa sau: Đồng phân hóa vị trí, đồng phân hóa không gian.

- Xác định A, B và các sản phẩm chuyển hóa nêu trên.
- Viết cơ chế cho quá trình chuyển hóa trên.

Bài 14: Khi đun nóng 2-methylcyclohexane-1,3-dione với but-3-ene-2-one trong dung dịch kiềm người ta thu được một hợp chất hữu cơ (sản phẩm chính) có công thức $C_{11}H_{14}O_2$. Hãy viết công thức cấu tạo của sản phẩm này và giải thích quá trình tạo ra nó.

Bài 15: Có một phản ứng chuyển hóa theo phương trình sau:



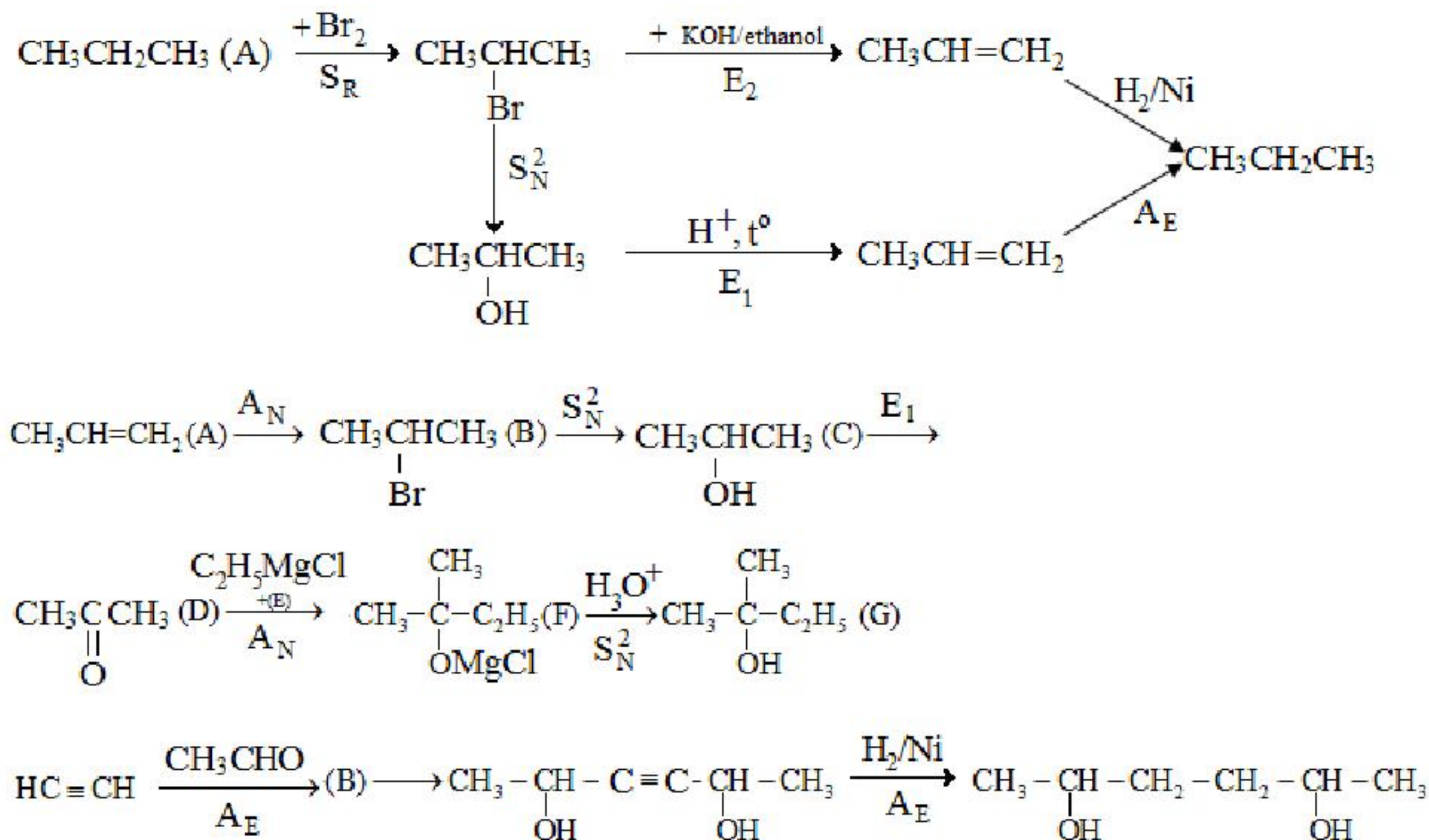
- Giải thích cơ chế.
- Nếu thay chất ban đầu là p-xylene thì sản phẩm nào tạo thành.

Part 3 HƯỚNG DẪN GIẢI

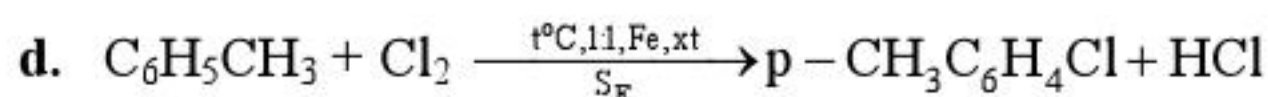
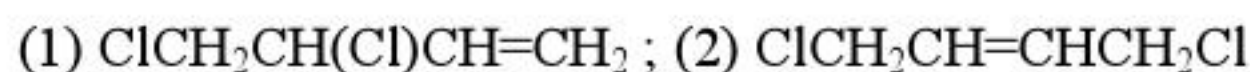
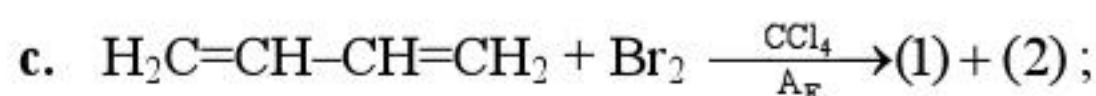
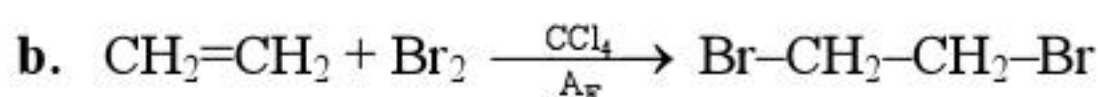
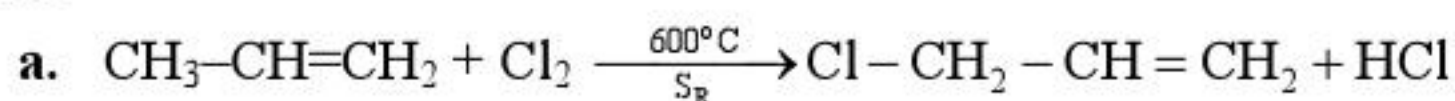
Bài 1:

- $\text{CH}_3\text{-MgCl} + \text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}_3 \xrightarrow{\text{A}_\text{N}} (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{-C}_2\text{H}_5)\text{OMgCl}$
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{KCN} \xrightarrow{\text{S}_\text{N}^2} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN} + \text{Cl}^-$
- $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{N-CH}_3 \xrightarrow{\text{S}_\text{N}^2} \text{CH}_3\text{HNCH}_3 + \text{HCl}$
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{S}_\text{N}^2} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{HCl}$
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + \text{CH}_3\text{I} \xrightarrow{\text{S}_\text{N}^2} + \text{NaI}$
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{\text{S}_\text{E}} \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH (o-, p-)} + \text{H}_2\text{O}$
- $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \xrightarrow{\text{S}_\text{N}^2} \text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Pyridine} + \text{C}_2\text{H}_5\text{I} \xrightarrow{\text{S}_\text{N}^2} [\text{pyridine(N}^+\text{)-C}_2\text{H}_5]\text{I}^-$
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{HCHO} \xrightarrow{\text{S}_\text{E}} (\text{o-, p-}) \text{CH}_2\text{OHC}_6\text{H}_4\text{OH}$
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{CH}_3\text{CHO} \xrightarrow{\text{A}_\text{N}} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH=CHCHO} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{-OSO}_3\text{H})\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{S}_\text{N}^1} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH(OH)CH}_3 + \dots$
- $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{OH}^- \xrightarrow{\text{S}_\text{N}^2} \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

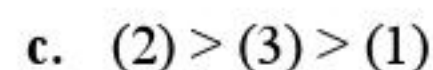
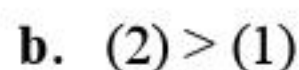
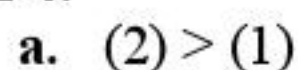
Bài 2:



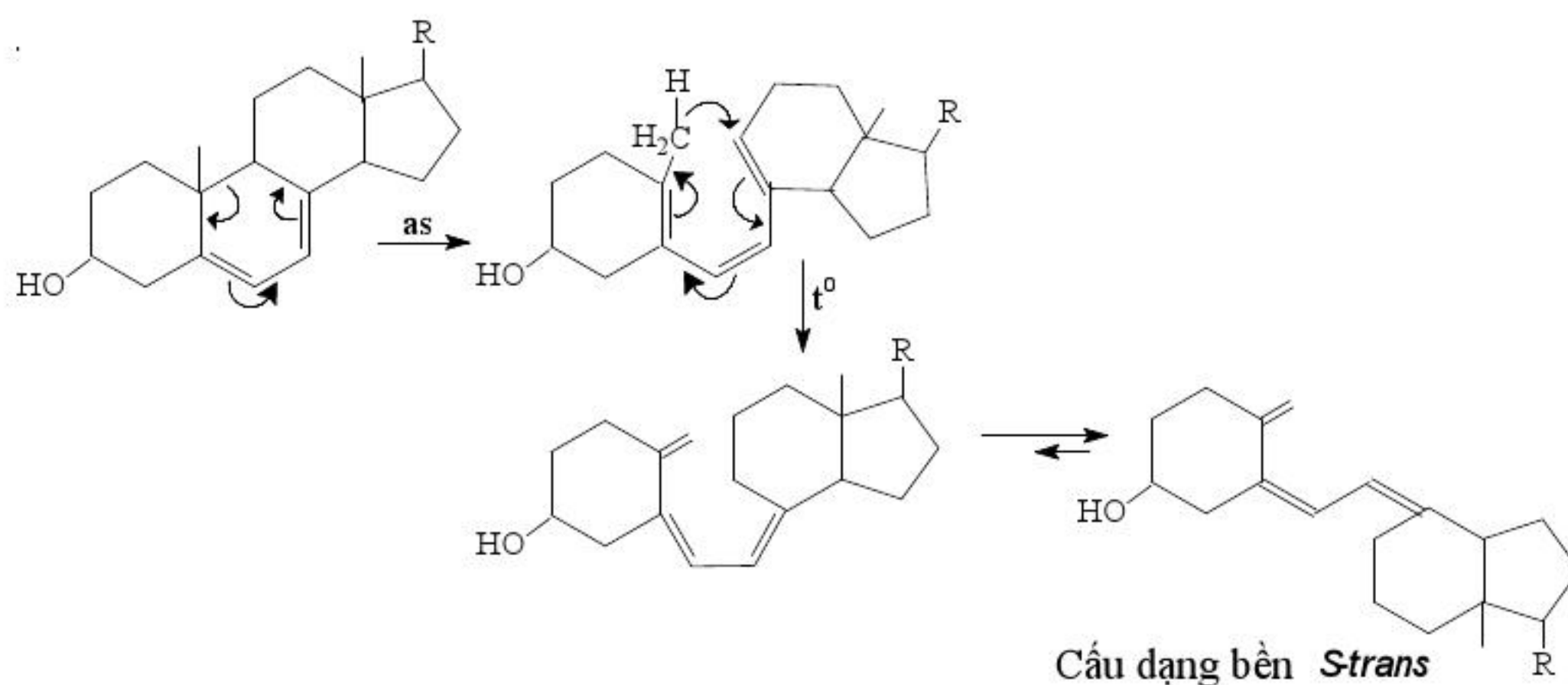
Bài 3:



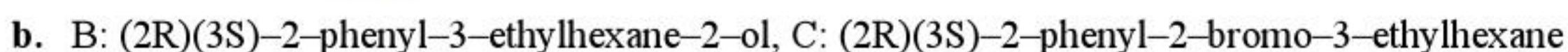
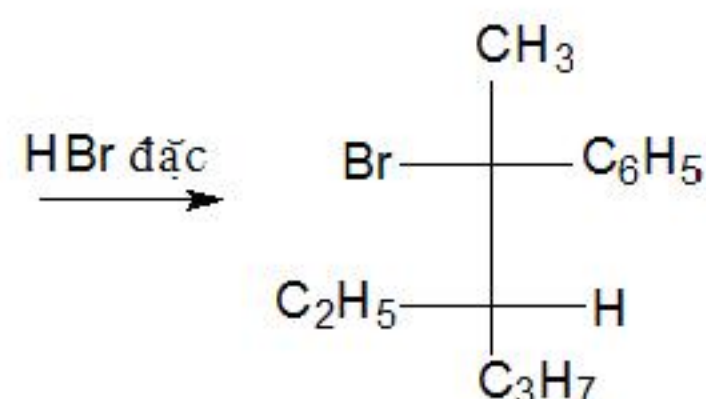
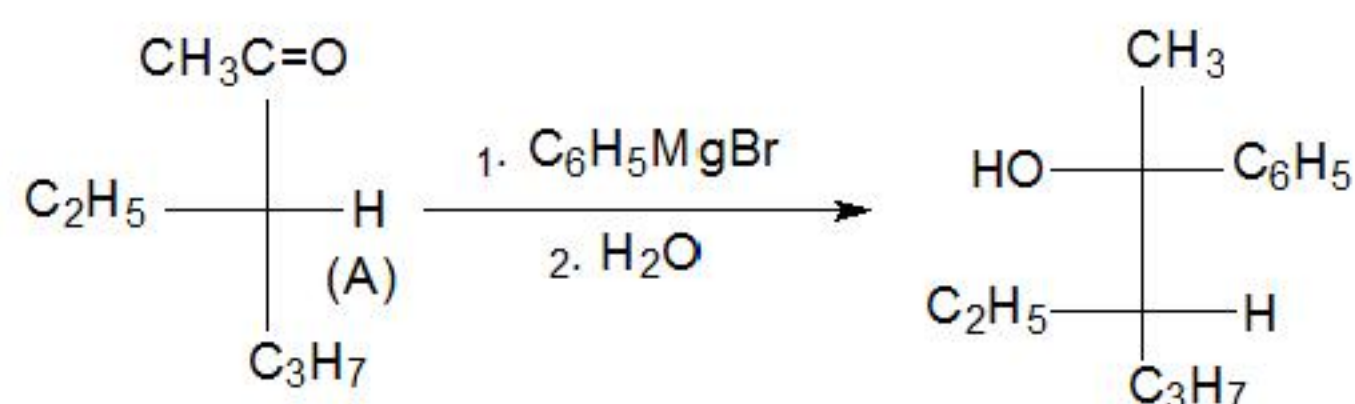
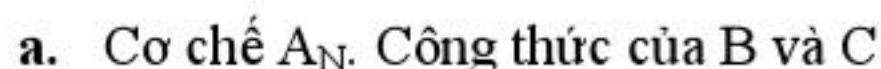
Bài 4:



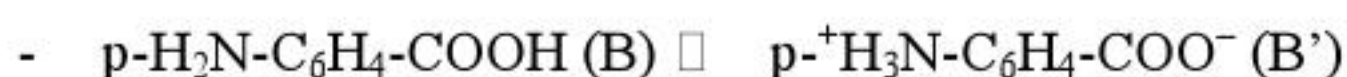
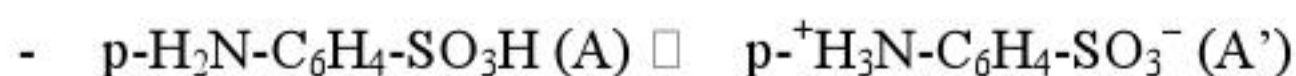
Bài 5:



Bài 6:



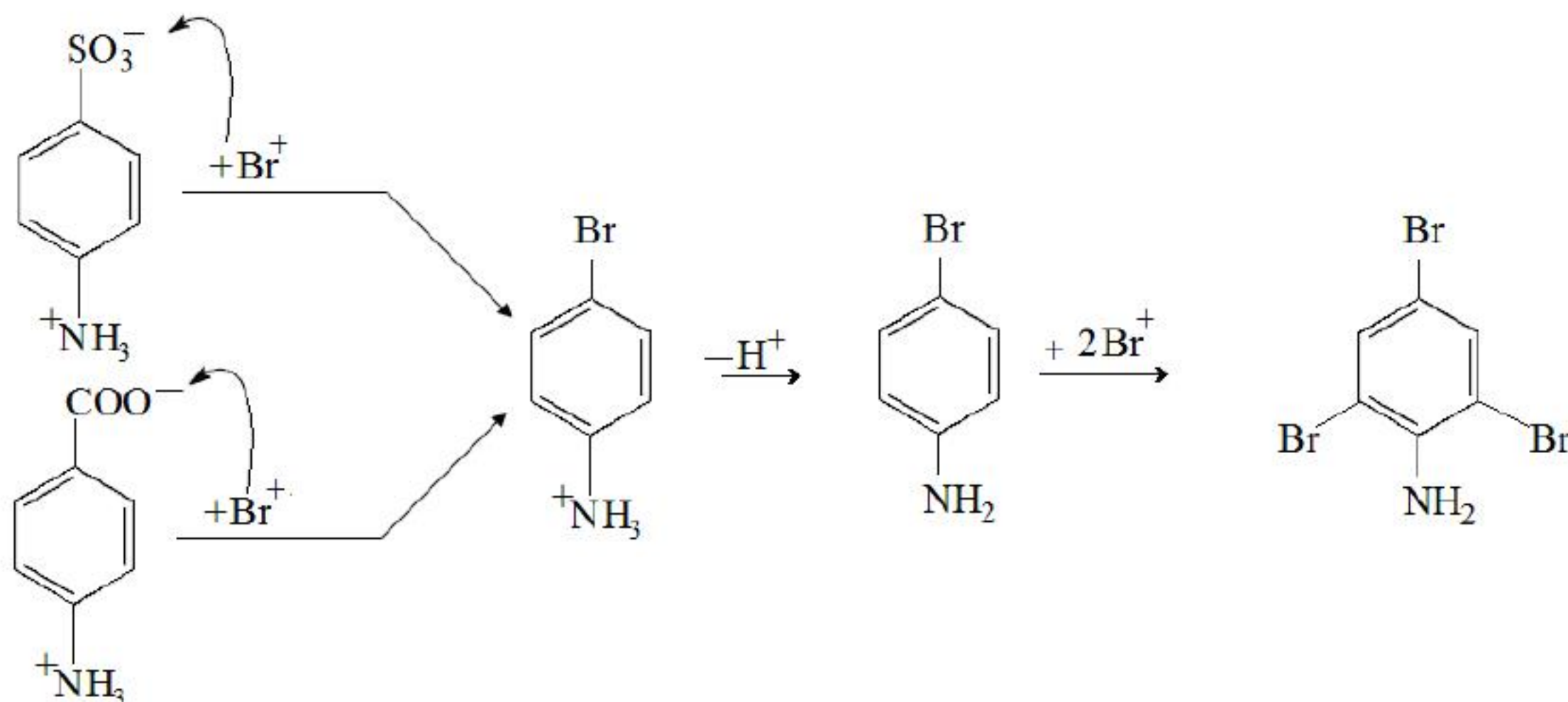
Bài 7: Trong nước (A), (B) tồn tại dạng ion lưỡng cực:



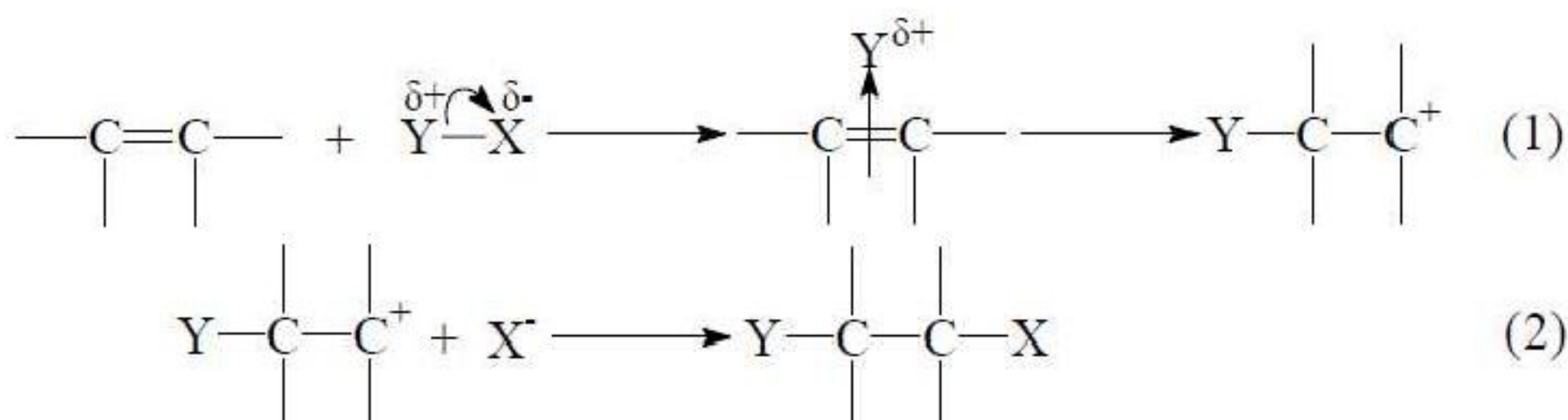
Mất nhóm SO_3^- trong A' hoặc COO^- trong B' là do: $\text{Br}_2 \rightarrow \text{Br}^+ + \text{Br}^-$

Bài tập Hóa Hữu Cơ – Tài liệu dành cho sinh viên các trường Đại học

Sau đó tác nhân electrophile (Br^+) sẽ tấn công vào nguyên tử carbon của nhân thơm để thế nhóm SO_3^- trong A' hoặc COO^- trong B'. Sau đó xảy ra quá trình tách H^+ để tạo thành nhóm $-\text{NH}_2$. Nhóm NH_2 với hiệu ứng $-\text{C}$ sẽ định hướng nhóm thế tiếp theo vào vị trí ortho- theo sơ đồ sau:



Bài 8: Cơ chế cộng Bromine vào nối đôi $\text{C}=\text{C}$ xảy ra theo cơ chế cộng hợp electrophile A_E , gồm 2 bước:



Trường hợp a, b xảy ra theo cơ chế A_E nêu trên.

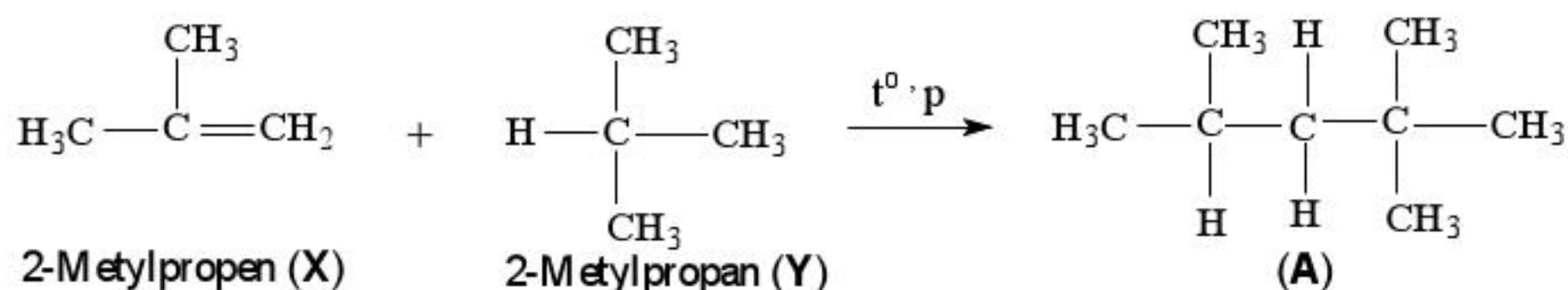
- Phản ứng tạo thành hỗn hợp racemic gồm 2 acid: acid (2R)(3R)-2,3-dibromobutanedioic và acid (2S)(3S)-2,3-dibromobutanedioic
- Cả 4 cách tấn công đều cho 1 sản phẩm duy nhất là acid (2R)(3S)-2,3-dibromobutanedioic
- Cũng tương tự cơ chế A_E nhưng sản phẩm là: (E)-2,3-dibromobut-2-ene.

Bài 9: a. Ta có:

- $v = k[\text{RCl}] \rightarrow$ phản ứng thế đơn phân tử S_N^1 , trường hợp thuận lợi là halogenide bậc III như $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$.
 - $v = k[\text{RCl}][\text{OH}^-] \rightarrow$ phản ứng thế lưỡng phân tử S_N^2 , trường hợp thuận lợi là halogenide bậc I như $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$
- b. Phản ứng theo S_N^1 , mà giai đoạn (1) là giai đoạn chậm quyết định tốc độ phản ứng và biểu thức tốc độ phản ứng không phụ thuộc $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ nên tăng nồng độ CH_3COONa không làm thay đổi tốc độ phản ứng.

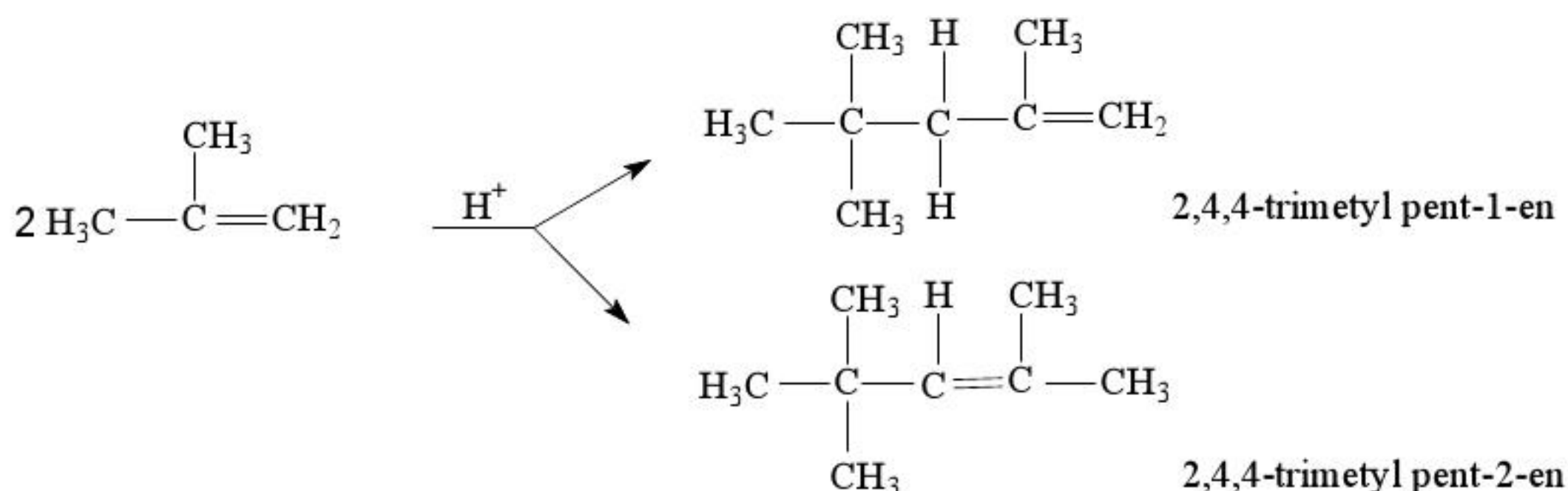
Bài 10:

a. Sản phẩm phản ứng

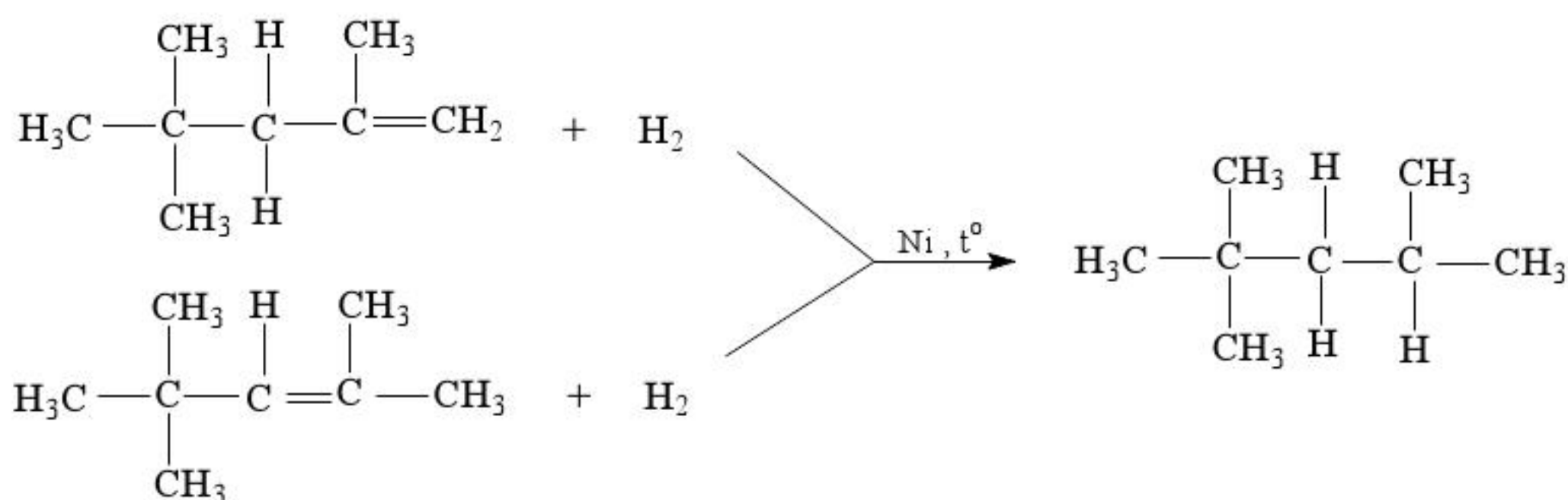


Phản ứng qua 2 bước:

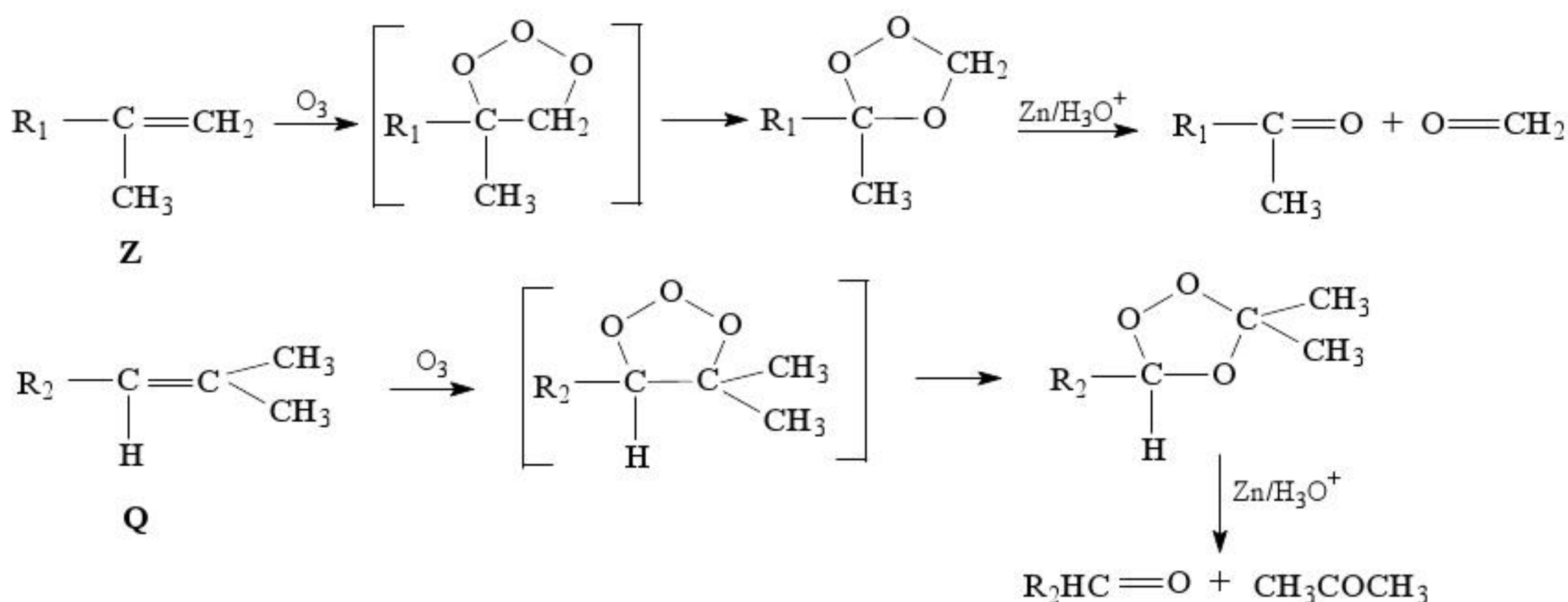
Bước thứ nhất gồm tương tác giữa hai phân tử trong môi trường acid:



Bước thứ hai hydro hoá Q và Z

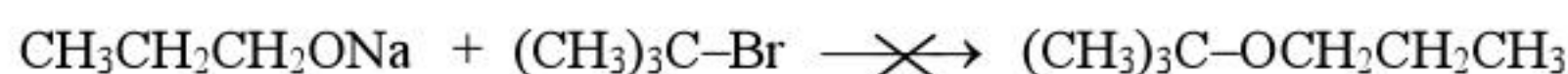


b. Cơ chế phản ứng



Bài 11:

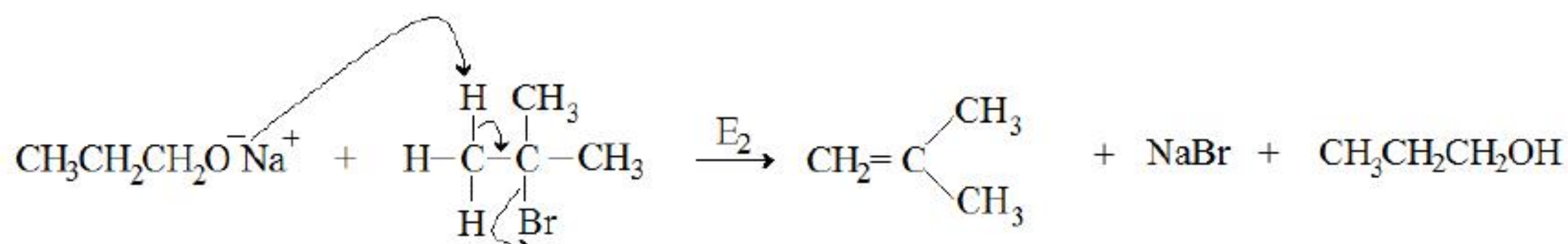
- a. Phản ứng sau không dùng để tổng hợp tert-butyl propyl ether.



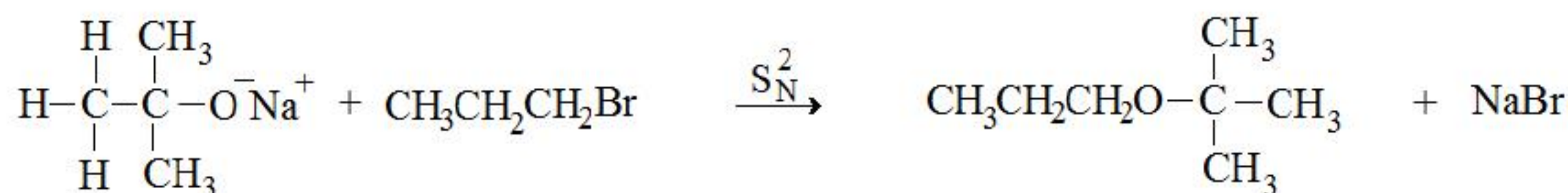
Natri propoxide tert-butyl bromide tert-butyl propyl ether.

Do phản ứng thế S_N^2 không thực hiện với alkyl halogenide bậc ba

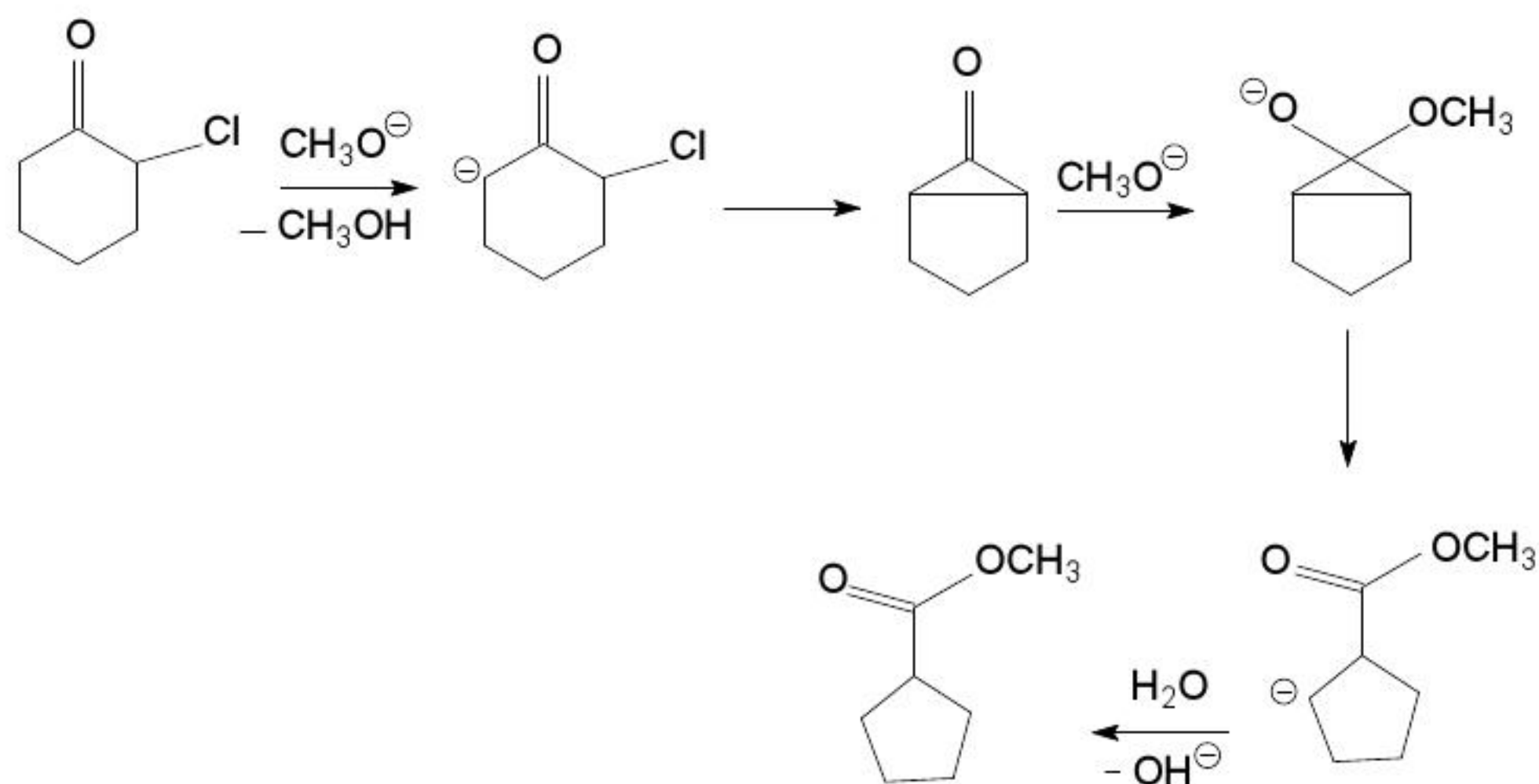
- b. Ion Alcoholate là một base mạnh, đó là tác nhân nucleophile nên phản ứng tách chiếm ưu thế nên sản phẩm chính của phản ứng này là sản phẩm tách E_2



- c. Phương pháp tổng hợp hiệu quả là dùng phân tử phản ứng S_N^2 có nhóm alkyl ít cản trở hơn và alcoholate cản trở nhiều hơn:



Bài 12:



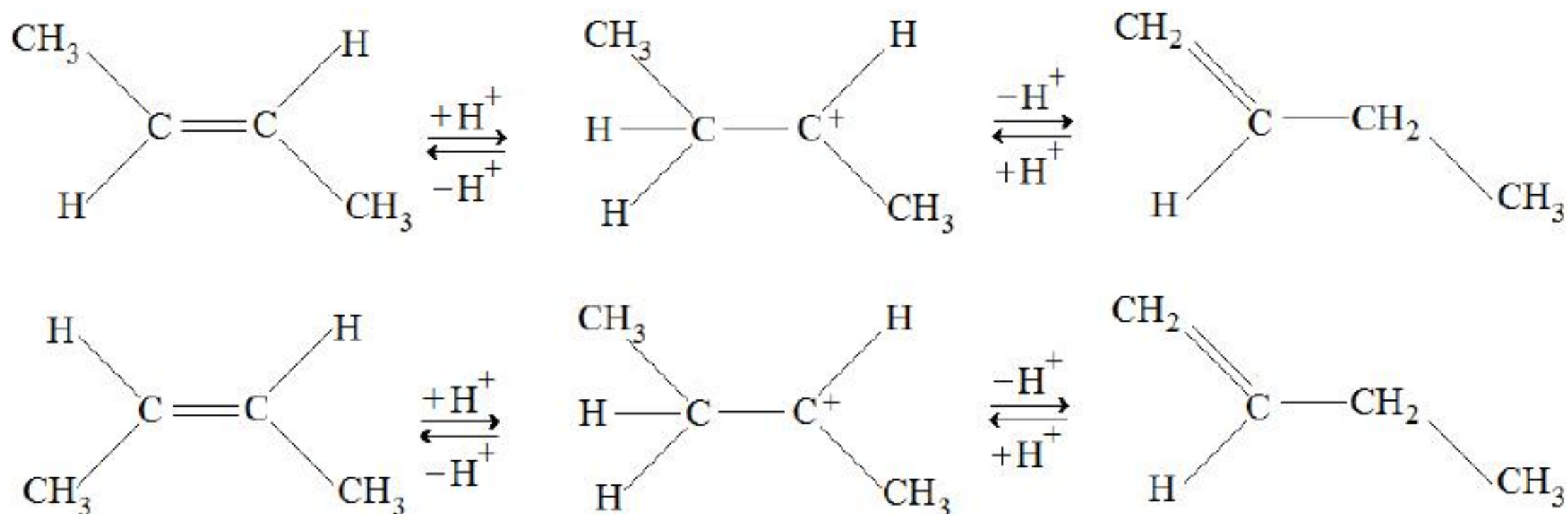
Bài 13:

- a. Giải thích cấu hình A, B
- Do phản ứng cộng LiAlH_4 là phản ứng cộng trans nên A là trans-But-2-ene.
 - Do phản ứng cộng H_2 xúc tác Pd/CaCO_3 là phản ứng cộng cis nên B là cis-But-2-ene.

- b. Cơ chế chuyển hóa A $\rightleftharpoons$ B

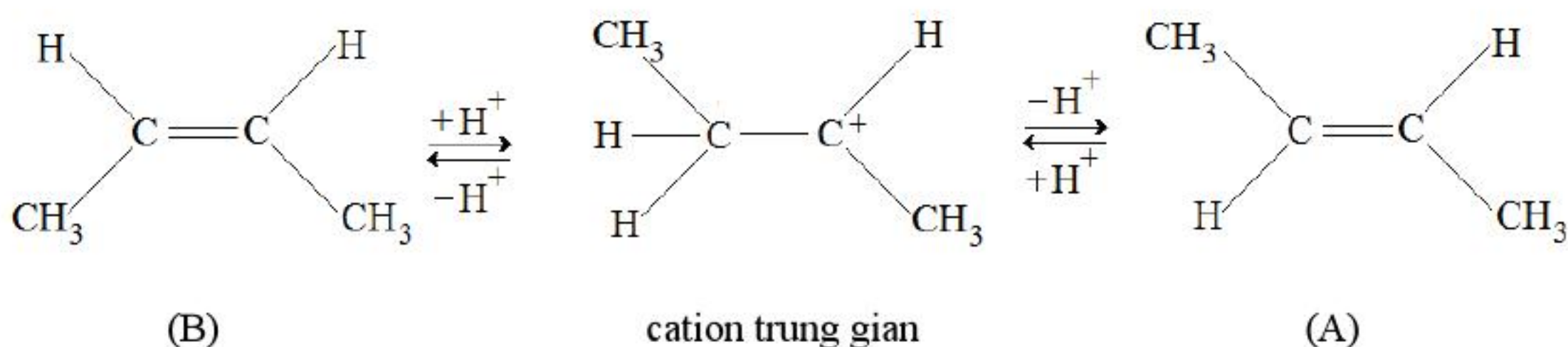
Bài tập Hóa Hữu Cơ – Tài liệu dành cho sinh viên các trường Đại học

- Đồng phân hóa vị trí

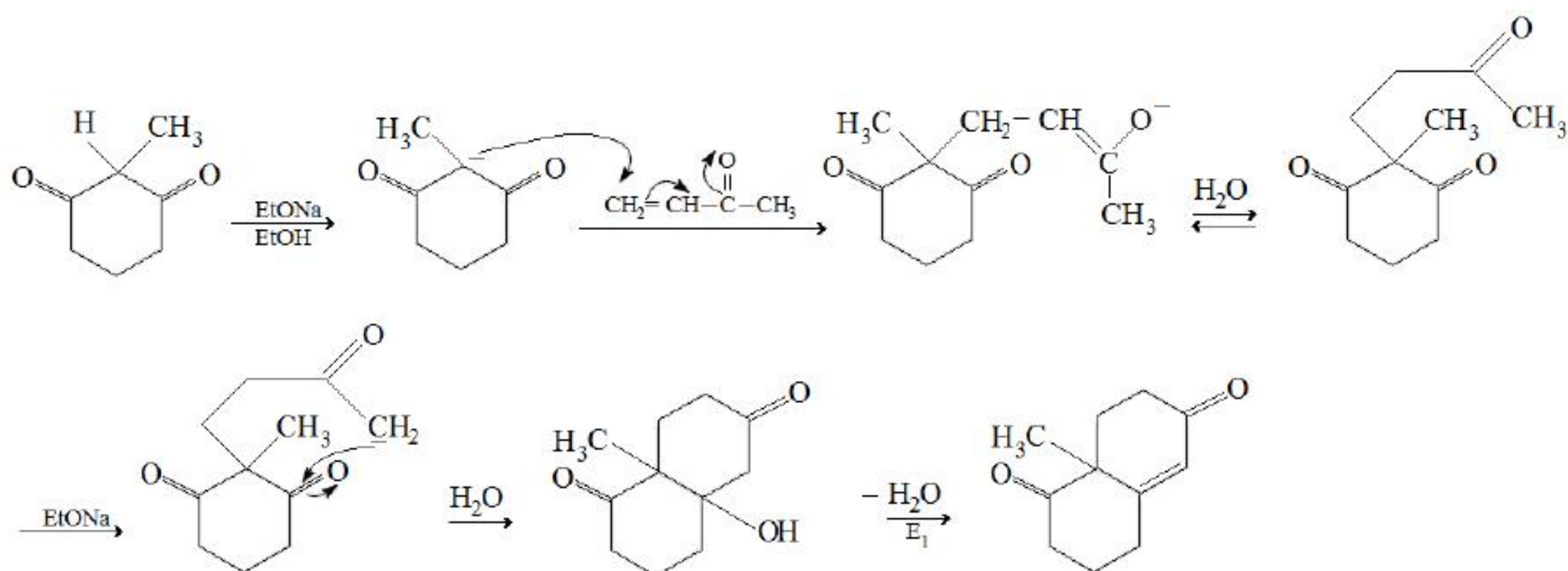


- Đồng phân hóa không gian

Hai cation trung gian hình thành khi protone hóa A và B là đồng nhất nên có thể chuyển hóa A thành B và ngược lại.

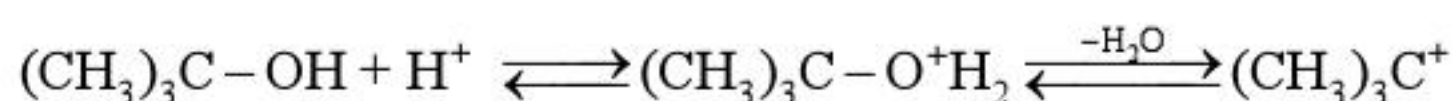


Bài 14: Khi đun nóng 2-methylcyclohexane-1,3-dione với but-3-ene-2-one trong dung dịch kiềm người ta thu được một hợp chất hữu cơ (sản phẩm chính) có công thức $C_{11}H_{14}O_2$.

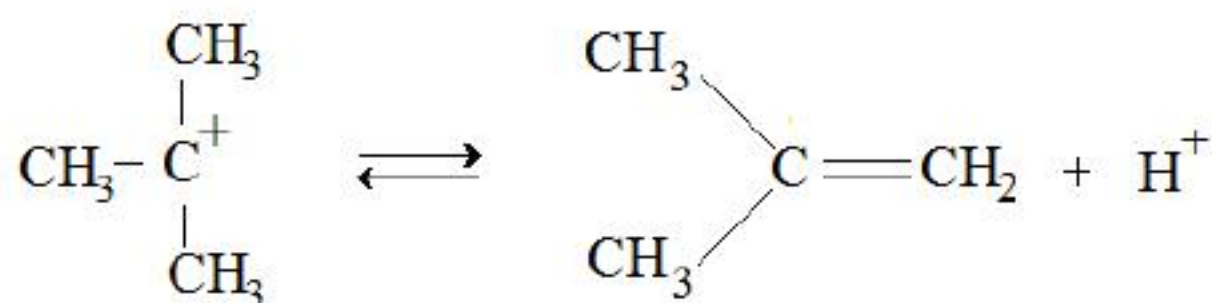


Bài 15: Cơ chế phản ứng

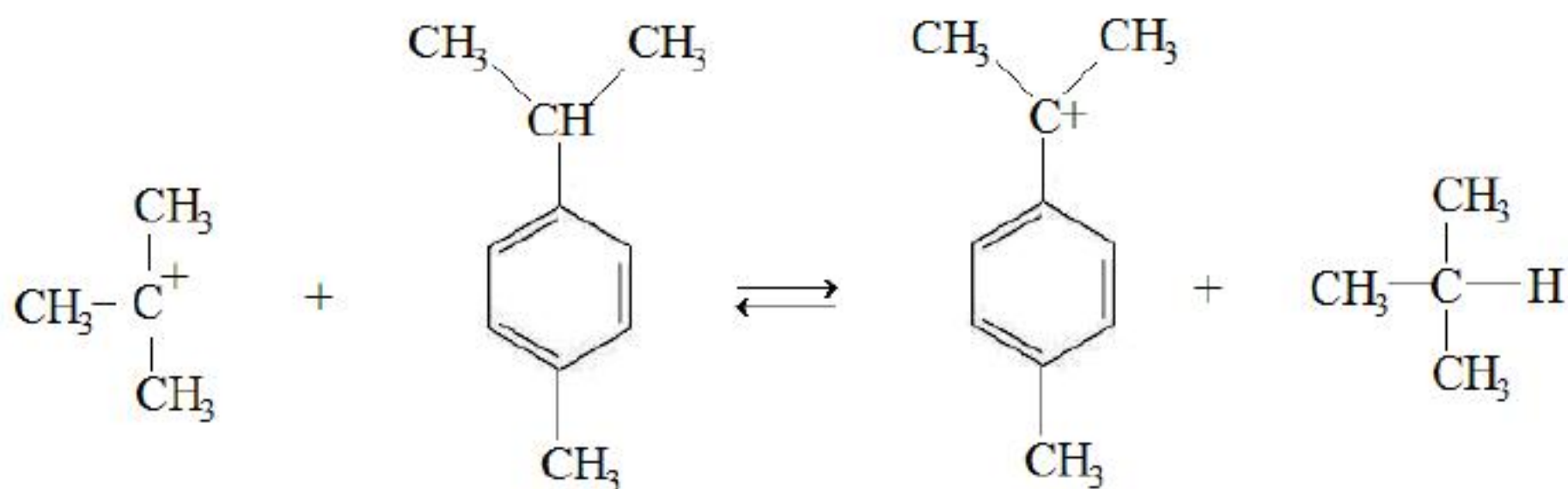
- Phản ứng xảy ra qua 4 bước
- Bước 1: Tạo carbocation



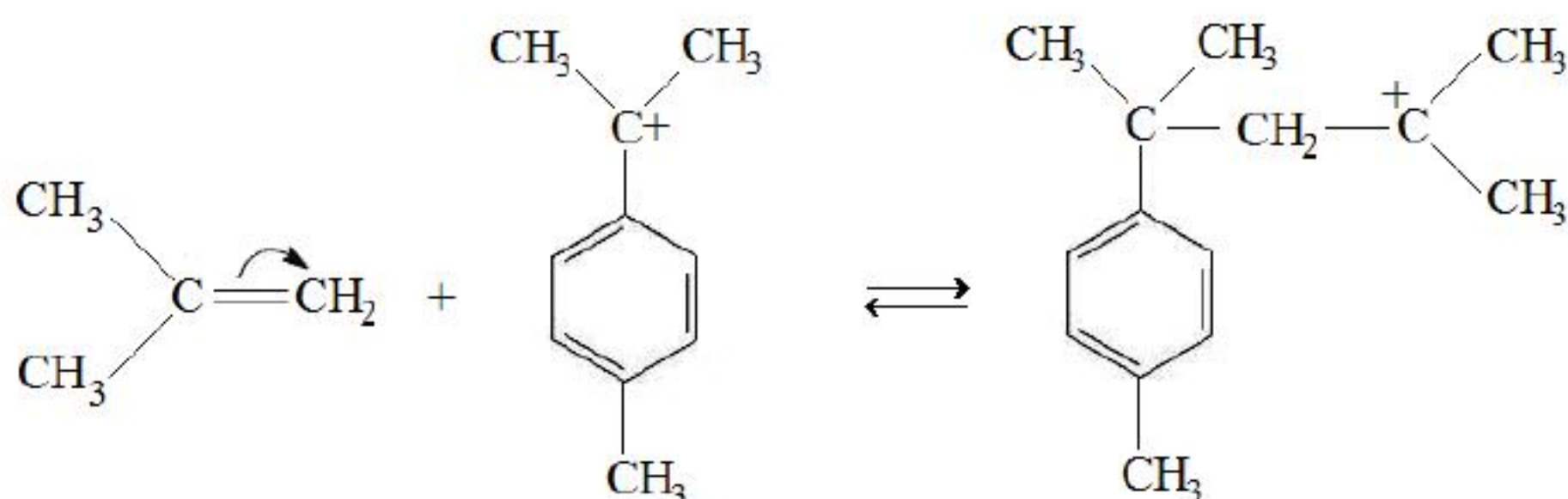
- Bước 2: Tạo isobutene và isobutane



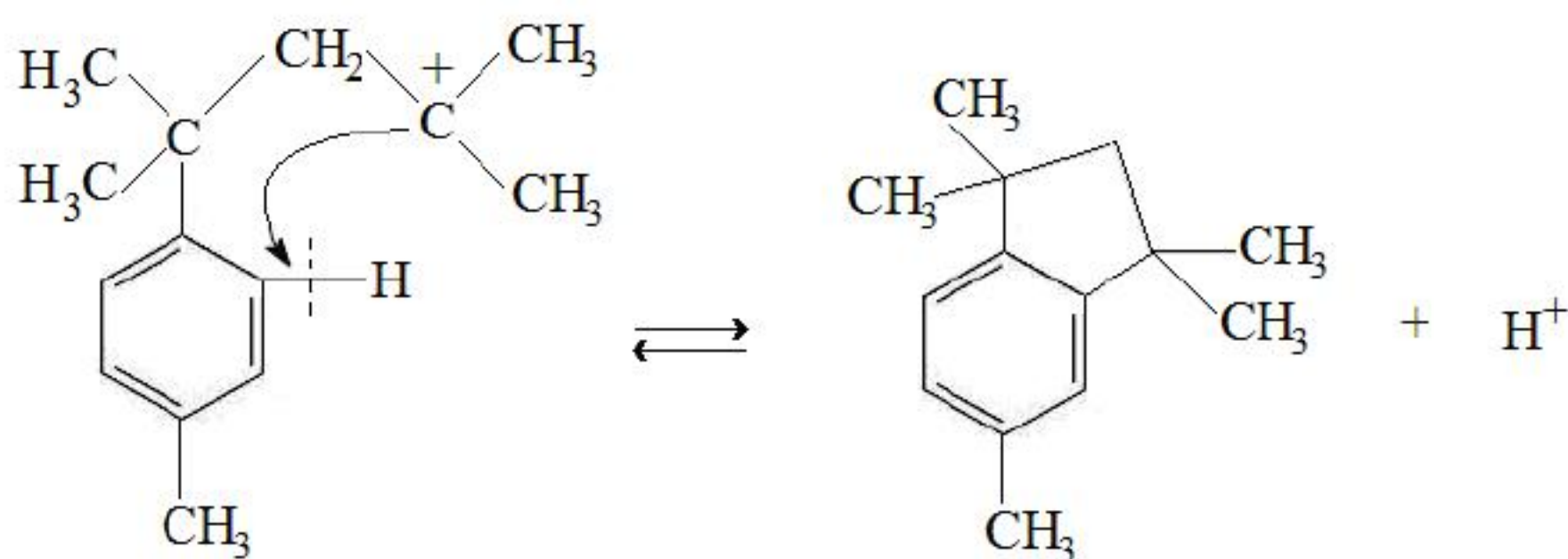
Và



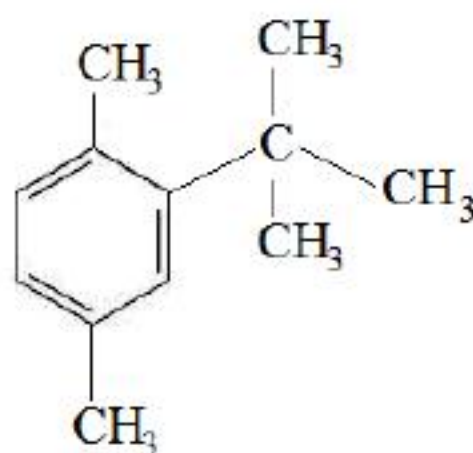
- Bước 3: Tạo carbocation trung gian



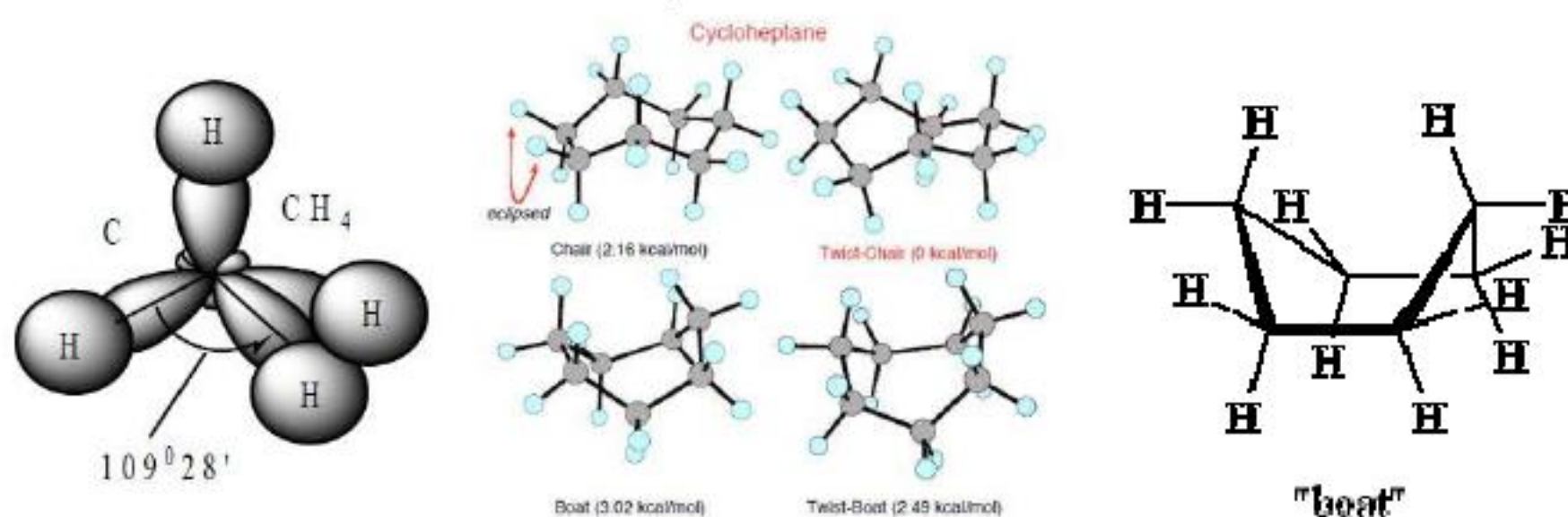
- Bước 4: Tạo sản phẩm



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



Part 4 ALKANE, CYCLOALKANE



Bài 1: Tính nhiệt phản ứng ΔH cho các phản ứng sau đây:

- a. $(\text{CH}_3)_3\text{CH} + \text{F}_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{CF} + \text{HF}$.
 b. $(\text{CH}_3)_3\text{CH} + \text{Cl}_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{CCl} + \text{HCl}$.
 c. $(\text{CH}_3)_3\text{CH} + \text{Br}_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{CBr} + \text{HBr}$.
 d. $(\text{CH}_3)_3\text{CH} + \text{I}_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{CI} + \text{HI}$.

Cho biết các giá trị năng lượng phân ly liên kết (Kcal/mol):

$(\text{CH}_3)_3\text{CH}$	=	93,60	$(\text{CH}_3)_3\text{CF}$	=	110,64	HF	=	135,84
F_2	=	37,20	$(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$	=	81,36	HCl	=	103,68
Cl_2	=	58,32	$(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$	=	67,44	HBr	=	87,60
Br_2	=	46,32	$(\text{CH}_3)_3\text{CI}$	=	52,32	HI	=	71,29
I_2	=	36,14						

Bài 2: Hoàn thành các phương trình phản ứng sau đây:

- a. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ}$
 b. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{HNO}_3 \longrightarrow$
 c. $(\text{CH}_3)_2\text{CH-Cl} + \text{Na} \longrightarrow$
 d. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I} + \text{HI} \xrightarrow{\text{P}_{(\text{red})}}$
 e. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C(=O)CH}_3 \xrightarrow{\text{Zn/HCl}}$
 f. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH(CH}_3)_2 + \text{Br}_2 \xrightarrow{h\nu}$

Bài 3: Cho biết sản phẩm tạo thành khi đun nóng hỗn hợp khí CH_3I và HI . Trình bày cơ chế và tính toán giá trị ΔH cho từng giai đoạn. Biết các giá trị phân ly liên kết (Kcal/mol): $\text{I-I} = 36,24$; $\text{CH}_3\text{-H} = 105,26$; $\text{H-I} = 71,29$; $\text{CH}_3\text{-I} = 57,17$.

Bài 4: Viết quá trình phản ứng Br hóa các chất sau với sự có mặt của benzoylperoxide

- a. Isopropylbenzene.
 b. p-chlorotoluene.

Bài 5: Cho isopentane tác dụng với Cl_2 (ánh sáng $h\nu$) thu được 4 sản phẩm với thành phần tỉ lệ như sau: 1-chloro-2-methylbutane (30%), 1-chloro-3-methylbutane (15%), 2-chloro-3-methylbutane (33%) và 2-chloro-2-methylbutane (22%).

- a. Cho biết sản phẩm nào dễ hình thành hơn, giải thích.
 b. Tính khả năng phản ứng tương đối của các nguyên tử hydro gắn với carbon bậc I, II, III.

Bài 6: Viết cơ chế phản ứng của 2-methylpropane và CCl_4 được thực hiện ở $130 \div 140^\circ \text{C}$ với sự có mặt của tert-butylperoxide.

Bài tập Hóa Hữu Cơ – Tài liệu dành cho sinh viên các trường Đại học

Bài 7: Từ cyclopropane, hãy điều chế 2,3-dimethylbutane.

Bài 8: Khả năng phản ứng tương đối của các hydro bậc I, II, III đối với phản ứng chloridize (phản ứng Cl hóa) là 1 : 3,8 : 5 tương ứng.

- Tính lượng tương đối của monochlorobutane nhận được khi Cl hóa n-butane
- Tính phần trăm của các sản phẩm khác nhau.
- Tính phần trăm các sản phẩm monochlorated (được Cl hóa một lần) khi Cl hóa 2-methylbutane.

Bài 9: Người ta chuyển hóa 100 g CH_4 thành CH_3Cl với hiệu suất là 40%. Sau đó cho toàn bộ lượng CH_3Cl vừa tạo thành tác dụng với Na để thu ethane (Hiệu suất 50%). Sau đó người ta Br hóa ethane, sau khi phản ứng kết thúc thấy thu được 60% bromoethane. Tính lượng bromoethane sau phản ứng Br hóa.

Bài 10: Từ isoamyl chloride, hãy viết sơ đồ điều chế 2,3,4,5-tetramethylhexane.

Bài 11: Viết công thức cấu tạo của các hợp chất sau:

- 2,6-dimethylspiro[4,5]decane.
- 1,4-dimethylspiro[2,2]pentane.
- Spiro[4,4]nonane.
- Spiro[3,4]oct-1-ene.
- Bicyclo[3.2.1]octane.
- 2,3-dimethyl-9-isopropylbicyclo[5.3.0]decane.

Bài 12: Từ hợp chất có 3 nguyên tử Carbon, viết phương trình tổng hợp bicyclo[4.1.0]heptane.

Bài 13: Hoàn thành các phương trình phản ứng sau và cho biết trong mỗi phản ứng, chất nào là chất trung gian hoạt động. Gọi tên loại phản ứng:

- $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{CH}_2\text{N}_2 \rightarrow$
- $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{CH}_2\text{I}_2 \xrightarrow{\text{Cu-Zn}}$

Bài 14: Viết công thức cấu trúc các sản phẩm của các phản ứng sau:

- 2-methylcyclopent-1-ene + $\text{CHCl}_3 \xrightarrow{(\text{CH}_3)_3\text{COK}} \text{A} + \text{B}$.
- 1-methylcyclopent-1-ene + $\text{CHClBr}_2 \xrightarrow{(\text{CH}_3)_3\text{COK}} \text{C} + \text{D}$.

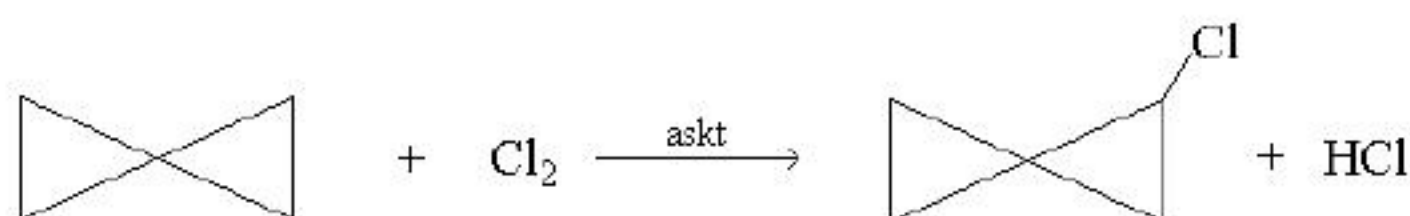
Bài 15: Cho n-butane phản ứng với Cl_2 theo tỷ lệ 1 : 1 có chiếu sáng thu được hỗn hợp A và hỗn hợp khí B. Để hấp thụ hết khí HCl trong B cần vừa đủ 1,6 l dung dịch NaOH 1,25M.

- Viết phương trình phản ứng thế của n-butane với Cl_2 (1 : 1) và nêu cơ chế phản ứng.
- Tính khối lượng hỗn hợp A.
- Sản phẩm chính trong phản ứng thế ở trên chiếm 72,72% khối lượng hỗn hợp A. Tính khối lượng của sản phẩm chính và phụ.
- Hãy cho biết nguyên tử H ở nguyên tử carbon bậc II tham gia phản ứng thế với Cl_2 dễ hơn nguyên tử H ở nguyên tử carbon bậc I bao nhiêu lần.

Bài 16: Hai cycloalkane A và B đều có tỷ khối hơi so với methane bằng 5,25. Khi Cl hóa (1 : 1, askt) thì A cho 4 chất còn B chỉ cho 1 chất. Xác định A, B và viết cấu dạng bền nhất sản phẩm Cl hóa từ B.

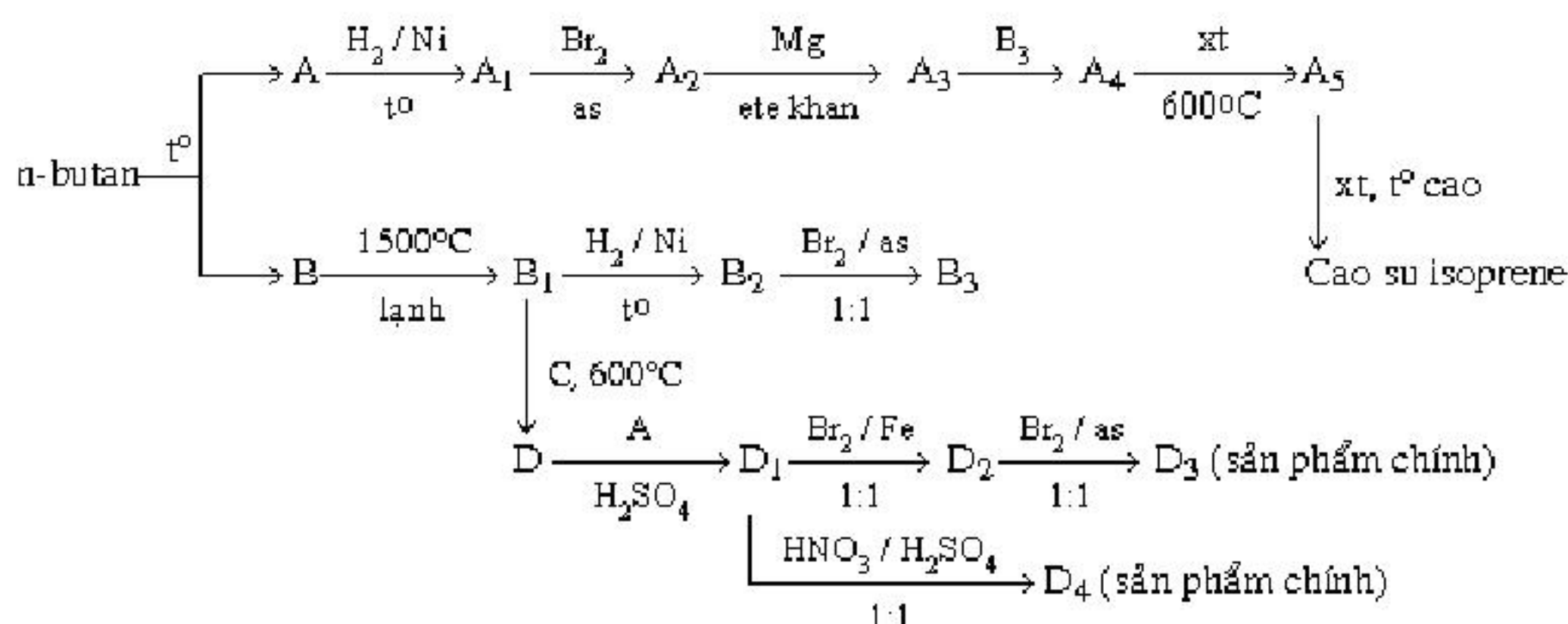
Bài tập Hóa Hữu Cơ – Tài liệu dành cho sinh viên các trường Đại học

Bài 17: Phản ứng giữa spiropentane với Cl_2 có chiếu sáng là một phương pháp để điều chế Chlorospiropentane (một sản phẩm monochlorated):



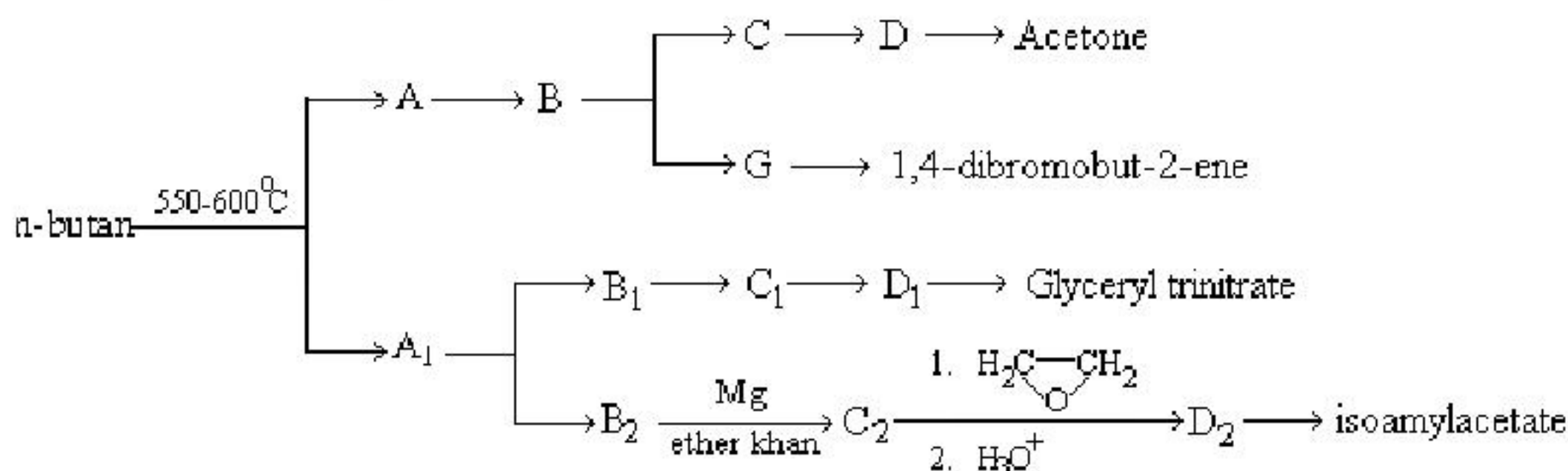
- Giải thích tại sao phản ứng trên thường được sử dụng để điều chế chlorospiropentane.
- Nếu có sản phẩm dichlorated (sản phẩm Cl hóa 2 lần) tạo thành. Hãy nêu phương pháp tách hai sản phẩm đó.
- Trình bày cơ chế phản ứng Cl hóa trên.

Bài 18: Cho sơ đồ sau:



- Viết các phương trình phản ứng theo sơ đồ chuyển hóa trên.
- Ở giai đoạn chuyển B₂ thành B₃, trong điều kiện có rất ít Br₂, ngoài B₃ người ta còn thu được một lượng nhỏ alkane B₄ khác. Hãy xác định B₄ và giải thích sự tạo thành B₄.

Bài 19: Hoàn thành sơ đồ phản ứng sau:



Trong sơ đồ trên: Các chất A, A₁, B, B₁, B₂...D₂ đều là các hợp chất hữu cơ.

Bài 20: Từ cyclopropane và các chất vô cơ thích hợp, viết các phương trình phản ứng để điều chế các chất sau:

- Diphenyl.
- Teflon (CF_2-CF_2)_n.

Part 4 HƯỚNG DẪN GIẢI

Bài 1: Tính nhiệt phản ứng ΔH (Kcal/mol):

- $(\text{CH}_3)_3\text{CH} + \text{F}_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{CF} + \text{HF} \quad \Delta H = -115 \text{ (Kcal/mol)}$
- $(\text{CH}_3)_3\text{CH} + \text{Cl}_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{CCl} + \text{HCl} \quad \Delta H = -33 \text{ (Kcal/mol)}$
- $(\text{CH}_3)_3\text{CH} + \text{Br}_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{CBr} + \text{HBr} \quad \Delta H = -15,12 \text{ (Kcal/mol)}$
- $(\text{CH}_3)_3\text{CH} + \text{I}_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{CI} + \text{HI} \quad \Delta H = 6,24 \text{ (Kcal/mol)}$

Bài 2: Hoàn thành các phương trình phản ứng:

- $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NO}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$, CH_3NO_2 .
- $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.
- CH_3-CH_3 .
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.
- $\text{CH}_3-\text{CH}_2-[(\text{Br})\text{C}(\text{CH}_3)]-\text{CH}_3$.

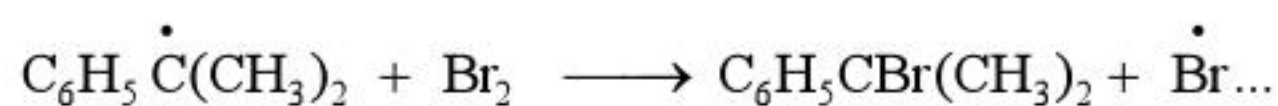
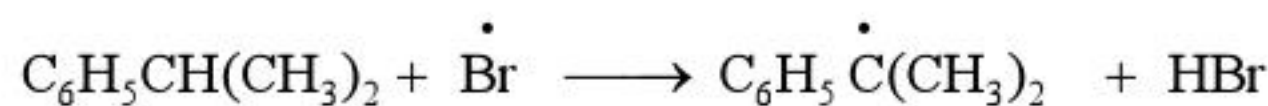
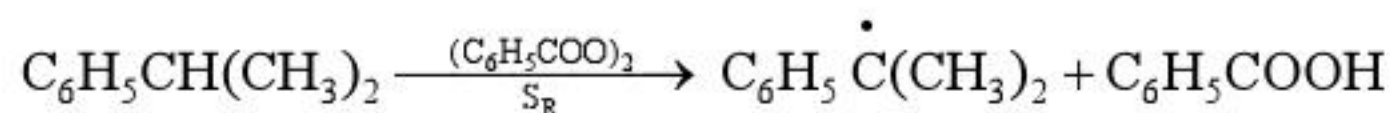
Bài 3: Cơ chế từng giai đoạn và hiệu ứng nhiệt phản ứng: $\text{CH}_3\text{I} \xrightarrow{t^\circ} \dot{\text{C}}\text{H}_3 + \dot{\text{I}}$

- $\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{HI} \longrightarrow \text{CH}_4 + \dot{\text{I}} \quad ; \quad \Delta H = 71,29 - 105,0 = -33,71 \text{ (Kcal/mol)}$
- $\dot{\text{I}} + \text{CH}_3\text{I} \longrightarrow \text{I}_2 + \dot{\text{C}}\text{H}_3 \quad ; \quad \Delta H = 57,00 - 36,00 = 21,00 \text{ (Kcal/mol)}$

$\Rightarrow$ Cộng (1) và (2) ta được phản ứng: $\text{CH}_3\text{I} + \text{HI} \longrightarrow \text{I}_2 + \text{CH}_4 \quad ; \quad \Delta H = -12,71 \text{ (Kcal/mol)}$

Bài 4:

- Ta có các quá trình



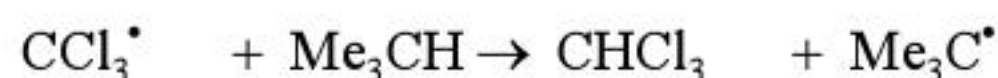
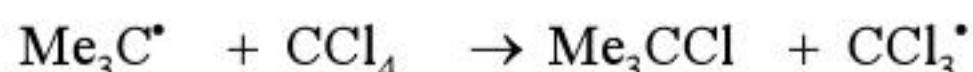
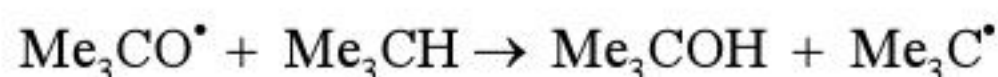
- Cơ chế tương tự câu a.

Bài 5:

- 2-chloro-2-methylbutane dễ tạo thành nhất vì trong phản ứng thế gốc S_R , gốc tự do càng bền thì sản phẩm càng ưu tiên, mà gốc $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{CH}_2\text{CH}_3$ có electron tự do nằm trên carbon bậc III nên bền nhất. Vì vậy sự kết hợp của gốc $\dot{\text{Cl}}$ với gốc $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{CH}_2\text{CH}_3$ là dễ xảy ra nhất.
- Khả năng phản ứng tương đối của các nguyên tử hydro gắn với carbon bậc I : bậc II : bậc III tương ứng tỷ lệ: 1 : 3,3 : 4,4.

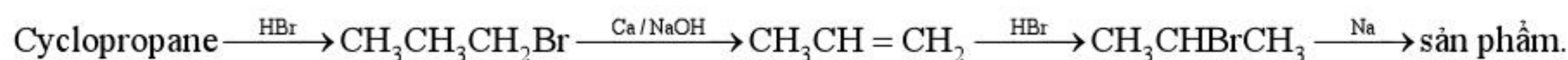
Bài tập Hóa Hữu Cơ – Tài liệu dành cho sinh viên các trường Đại học

Bài 6: Phản ứng được thực hiện theo cơ chế gốc tự do:



Quá trình phát triển dây chuyền cho đến khi các gốc tự do gặp nhau $\Rightarrow$ xảy ra sự ngắt mạch.

Bài 7: Điều chế



Bài 8:

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

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

- b. Phần trăm (A) và (B) là:

$$\% A = \frac{3}{10,6} \times 100\% \approx 28\%$$

$$\% B = \frac{7,6}{10,6} \times 100\% \approx 72\%$$

- c. Có 4 sản phẩm monochlorated khác nhau:

1-chloro-2-methylbutane (C)

2-chloro-3-methylbutane (E)

2-chloro-2-methylbutane (D)

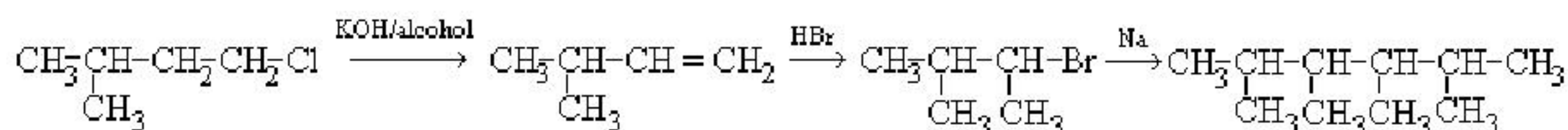
1-chloro-3-methylbutane (F)

Ta có lượng tương đối và % các sản phẩm là:

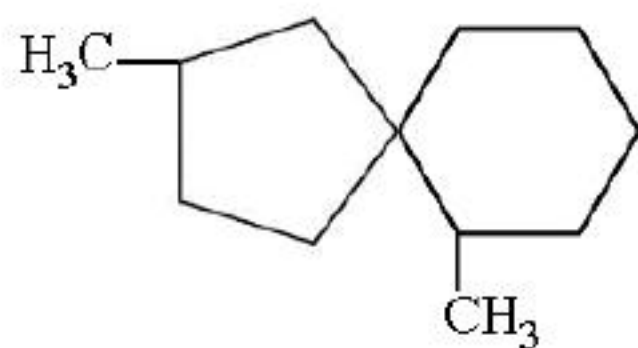
Chất	Lượng tương đối	Phần trăm
(C)	$6 \times 1 = 6$	$\frac{6}{21,6} \times 100\% \approx 28\%$
(D)	$1 \times 5 = 5$	$\frac{5}{21,6} \times 100\% \approx 23\%$
(E)	$2 \times 3,8 = 7,6$	$\frac{7,6}{21,6} \times 100\% \approx 35\%$
(F)	$3 \times 1 = 3$	$\frac{3}{21,6} \times 100\% \approx 14\%$

Bài 9: Đáp số: 40,9 g

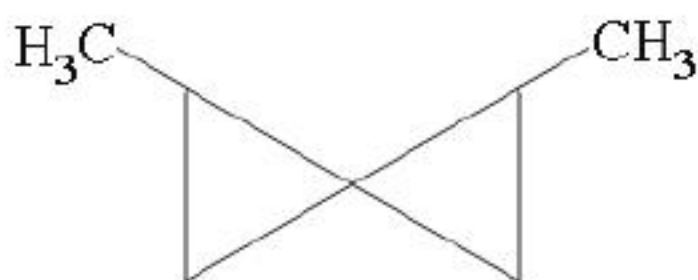
Bài 10: Điều chế:



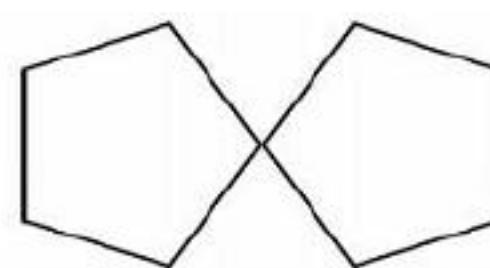
Bài 11: Viết công thức cấu tạo:



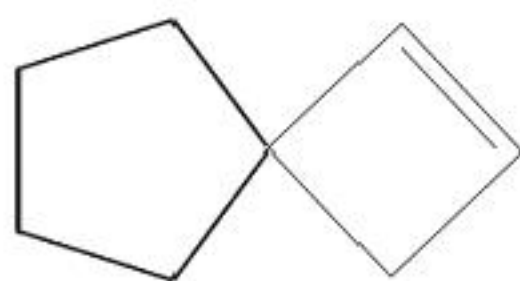
(a)



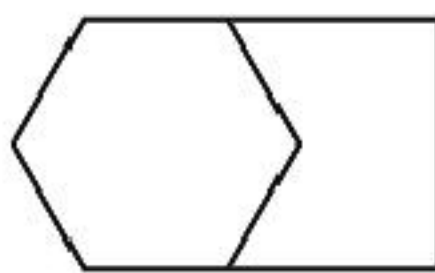
(b)



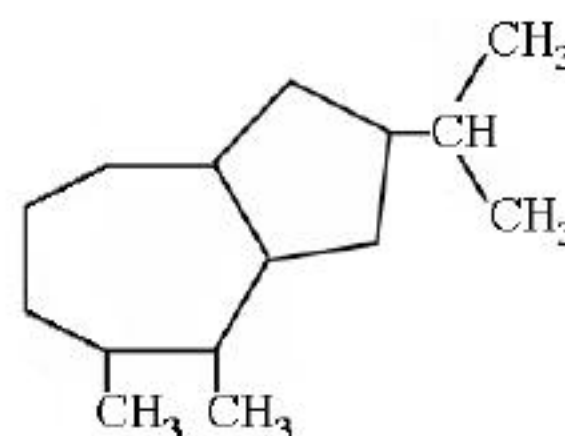
(c)



(d)

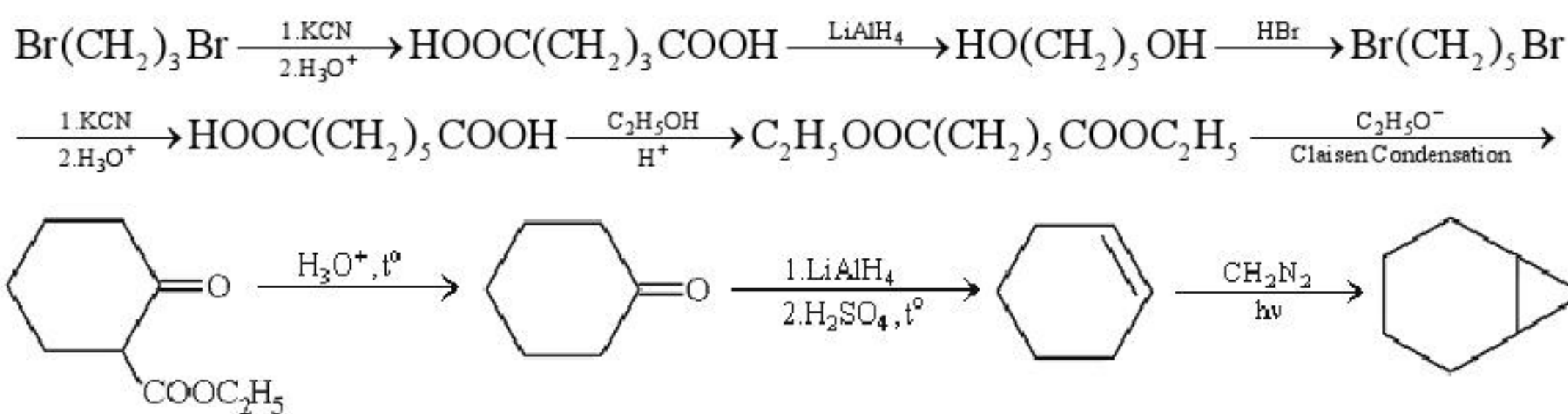


(e)



(f)

Bài 12:

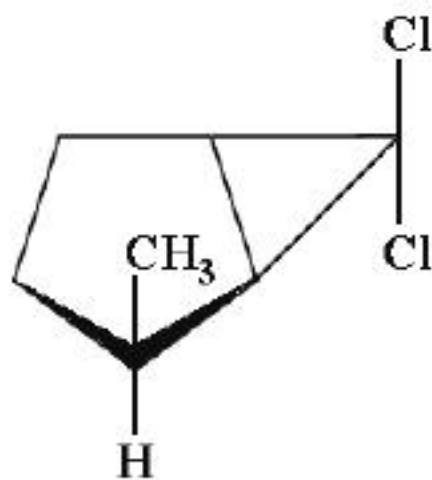


Bài 13:

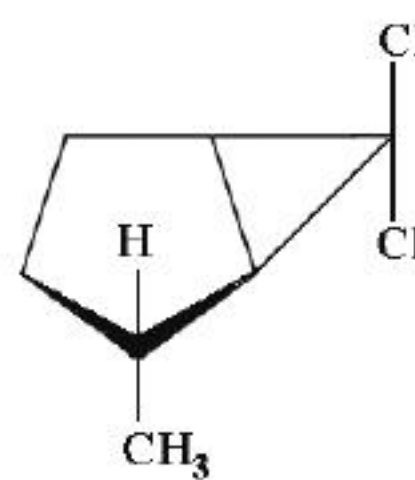
- (a) cyclopropane ; (b) methylcyclopropane.
- Chất trung gian hoạt động của phản ứng:
(a) là carbene $:\text{CH}_2$.
(b) là carbenoid ICH_2ZnI (tiền chất của carbene $:\text{CH}_2$).
- Loại phản ứng này là: Phản ứng cộng hợp đóng vòng.

Bài 14:

- a. $:\text{CCl}_2$ cộng hợp cis vào $\text{C}=\text{C}$, nhưng kết quả là vòng ba cạnh có thể ở vị trí cis hoặc trans với nhóm CH_3 để tạo (A) hoặc (B):

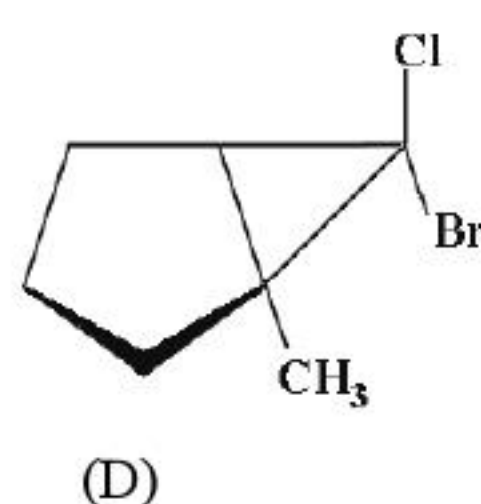
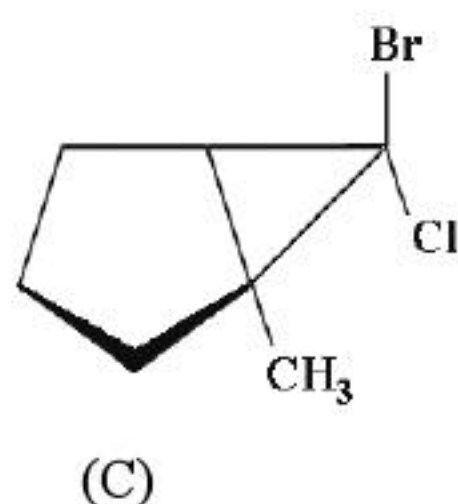


(A)



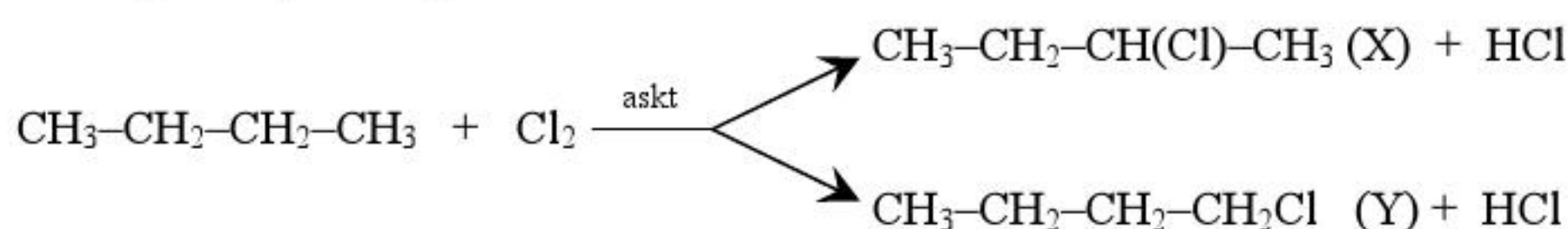
(B)

- b. Anion ClBr_2C : được tạo thành sẽ mất Br^- cho carbene ClBrC ; carbene này cộng vào $\text{C}=\text{C}$ và Cl hoặc Br sẽ ở vị trí cis so với nhóm CH_3 để được (C) hoặc (D):



Bài 15:

- a. Phương trình phản ứng:



Cơ chế phản ứng là cơ chế gốc tự do S_R : sản phẩm chính là (X), sản phẩm phụ là (Y).

- b. $m_\text{A} = 1,6 \times 1,25 \times 92,5 = 185$

- c. Khối lượng mỗi sản phẩm:

$$m_\text{X} = \frac{185 \times 72,72}{100} = 134,532\text{g}; m_\text{Y} = 185 - 134,532 = 50,468\text{g}$$

- d. Gọi khả năng phản ứng thế bởi Cl_2 của một nguyên tử H liên kết với nguyên tử carbon bậc II là a, bậc I là b ta có:

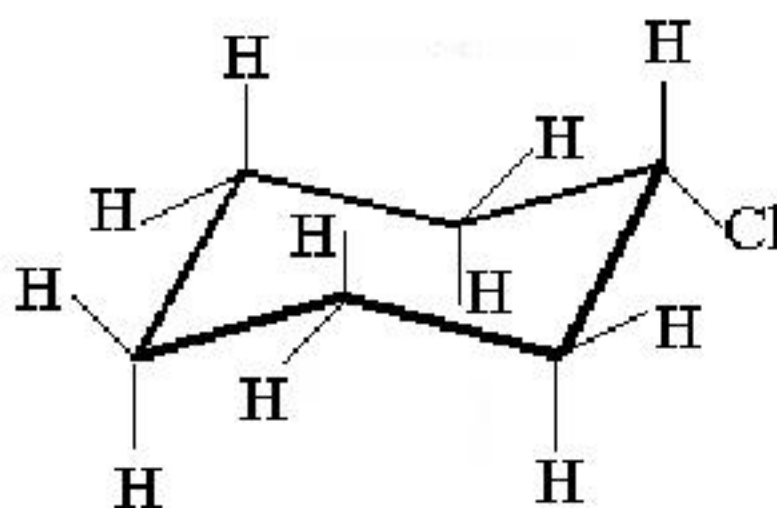
$$\frac{4a}{4a + 6b} \times 100 = 72,72 \Rightarrow 109,12a = 436,32b \Rightarrow \frac{a}{b} = 3,998 \approx 4$$

Bài 16:

- a. $M_\text{A} = M_\text{B} = 16,5,25 = 84 \text{ g/mol} \Rightarrow \text{A và B là đồng phân của nhau (vì đều là cycloalkane). Gọi CTPT của A, B là } \text{C}_x\text{H}_y \text{ (} x \geq 3; 6 \leq y \leq 2x \text{)} \Rightarrow 12x + y = 84 \Rightarrow \text{CTPT của A, B là } \text{C}_6\text{H}_{12}.$

- Khi mono-Cl hóa B thu được một hợp chất duy nhất $\Rightarrow \text{B là cyclohexane.}$
- Khi mono-Cl hóa A thu được 4 hợp chất $\Rightarrow \text{Vì vậy A có thể là methylcyclopentane hoặc A là iso-propylcyclopropane.}$

- b. Cấu dạng (ghế) bền nhất của sản phẩm mono-Cl hóa từ B là e-chlorocyclohexane.

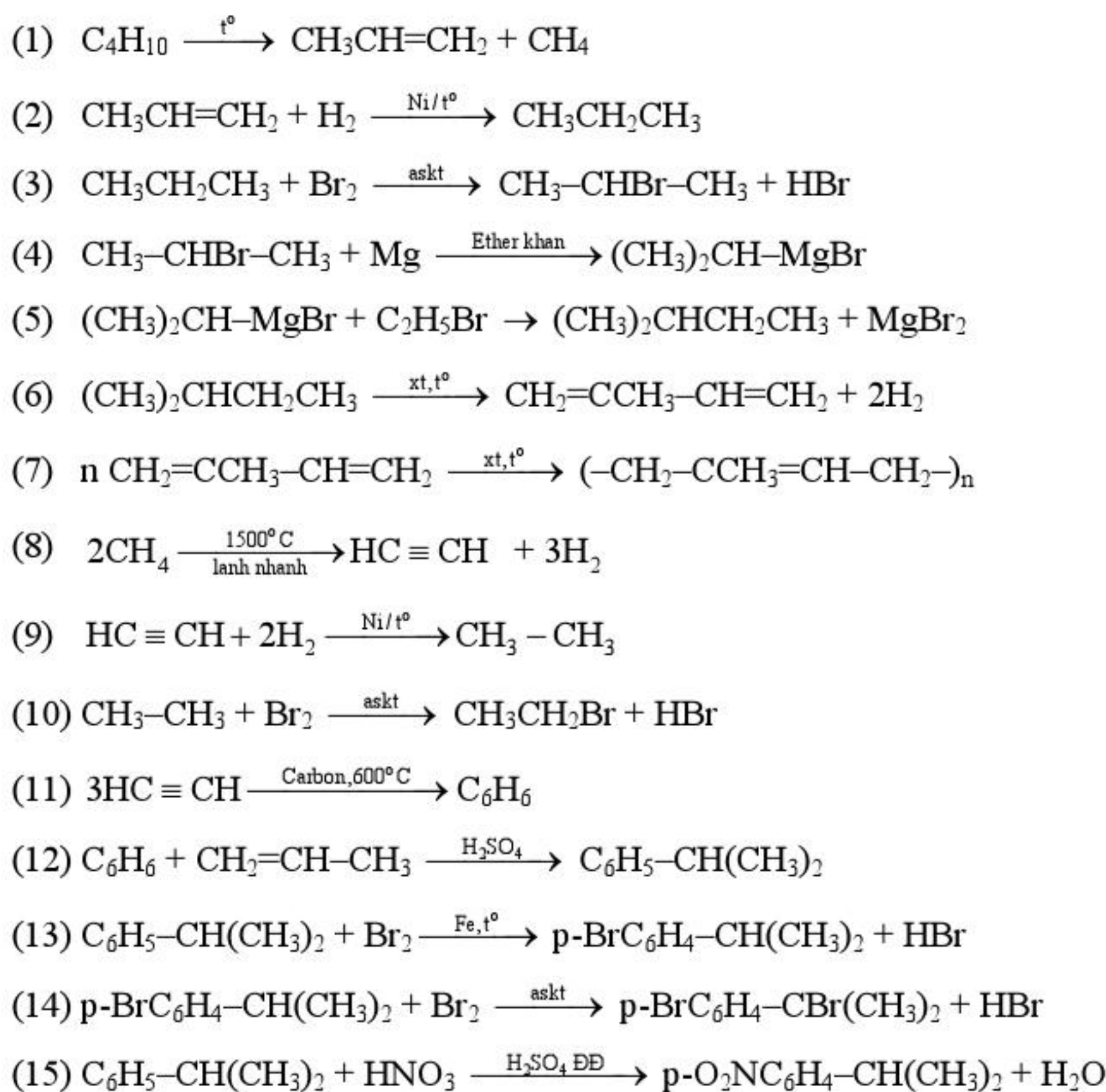


Bài 17:

- Do cấu trúc của spiropentane là đối xứng, các nguyên tử H trên nhóm methylene đều như nhau, do đó phản ứng mono-Cl hóa có thể xảy ra trên bất cứ nhóm methylene nào.
- Tách bằng phương pháp chưng cất phân đoạn vì sản phẩm mono-Cl hóa có nhiệt độ sôi thấp hơn sản phẩm di-Cl hóa.
- Phản ứng xảy ra theo cơ chế gốc tự do S_R .

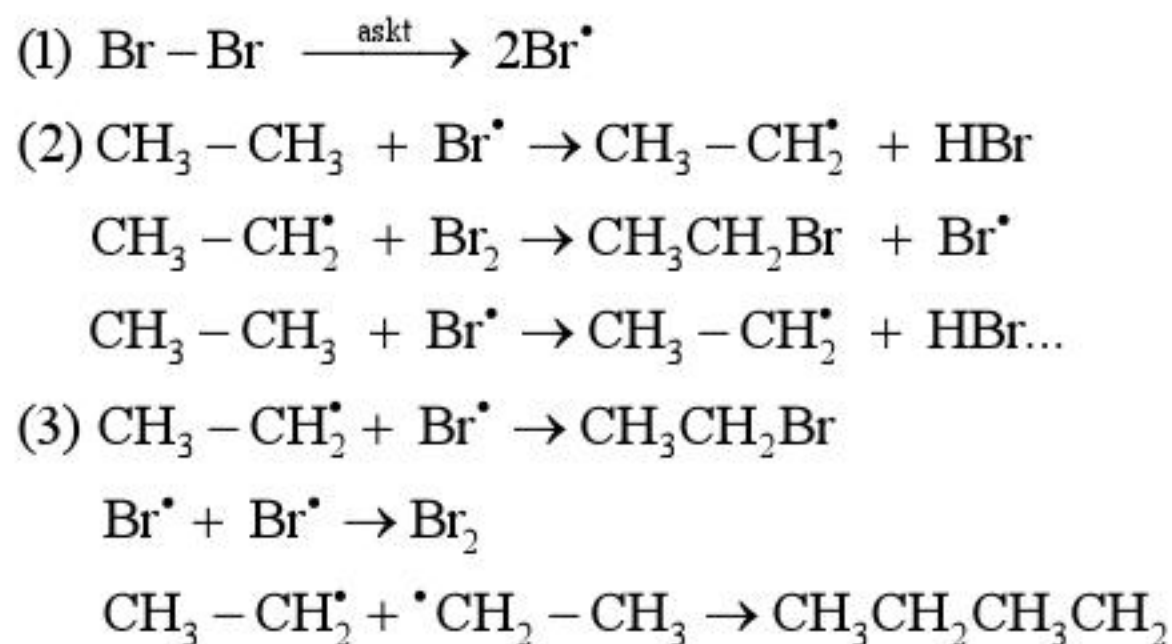
Bài 18:

- Hoàn thành sơ đồ phản ứng:



- B_4 là n-butane

Tạo thành B_4 là do phản ứng gốc tự do S_R của C_2H_6 với Br_2 như sau:



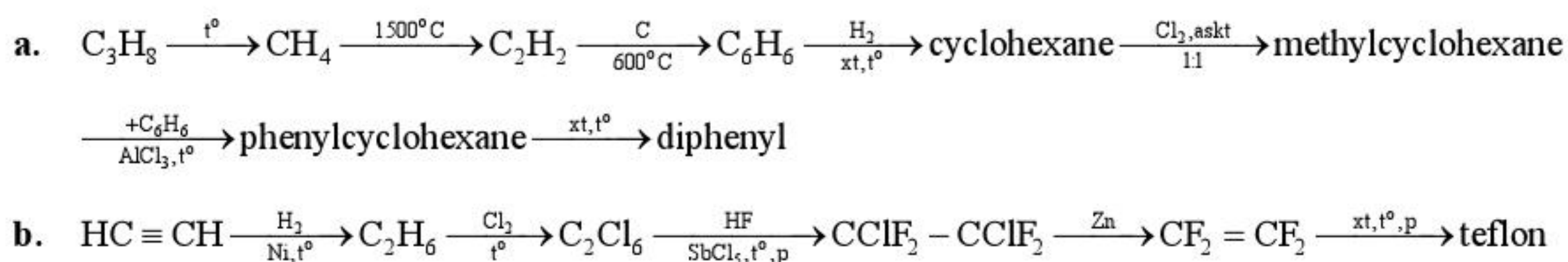
Bài 19:

Chất	Công thức cấu tạo	Chất	Công thức cấu tạo
A	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	B ₁	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$
B	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	C ₁	$\text{ClCH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{Cl}$
C	CH_3CHO	D ₁	$\text{HOCH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$
D	CH_3COOH	B ₂	$\text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CH}_3$
G	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	C ₂	$(\text{CH}_3)_2\text{CHMgCl}$
A ₁	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	D ₂	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

Ngoài ra:

- Nếu C là CH_3COOH thì D là $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$
- Nếu A là CH_4 thì B là $\text{HC} \equiv \text{CH}$, C là CH_3CHO ...

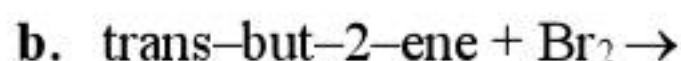
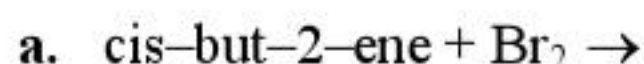
Bài 20:



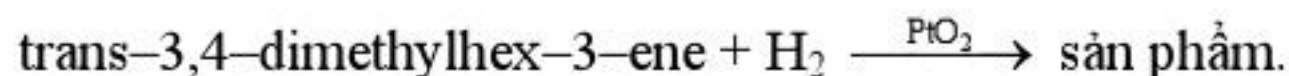
Part 5 ALKENE, ALKINE, DIENE, TERPENE

Bài tập Hóa Hữu Cơ – Tài liệu dành cho sinh viên các trường Đại học

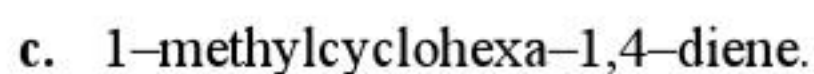
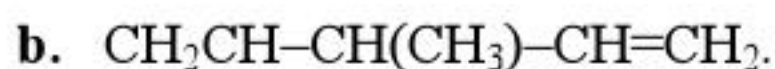
Bài 1: Hoàn thành các phương trình phản ứng dưới đây và biểu diễn đồng phân lập thể của các sản phẩm tạo thành bằng công thức chiếu Fischer.



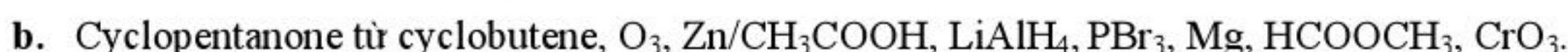
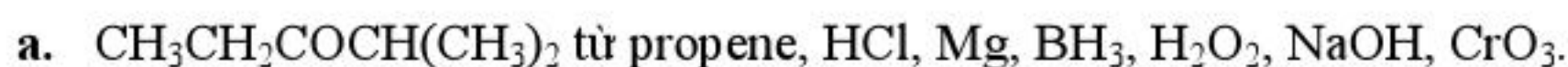
Bài 2: Phản ứng sau cho sản phẩm là hợp chất mesomeric hay biến thể racemic:



Bài 3: Cho biết sản phẩm tạo thành khi ozone hóa các hợp chất sau đây:

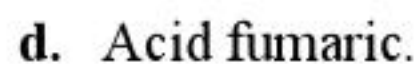
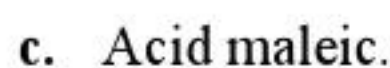
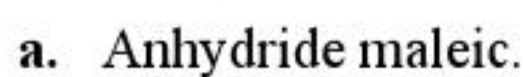


Bài 4: Viết các quá trình để điều chế:

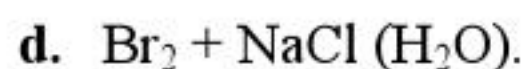
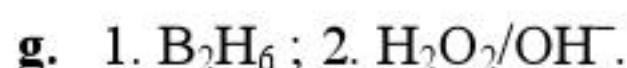
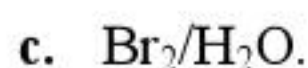
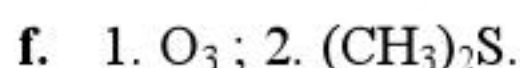
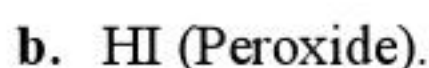
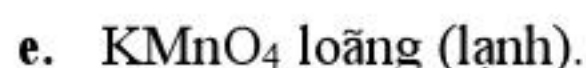
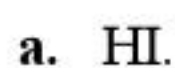


Bài 5: Đem dẫn xuất halogen $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{I}$ đun nóng với dung dịch KOH/alcohol thu được sản phẩm (A). Cho (A) tác dụng với O_3 thấy tạo thành hợp chất ozonide (B). Thủy phân (B) cho CH_3CHO và aldehyde isobutyric. Xác định công thức cấu tạo của $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{I}$, (A) và (B).

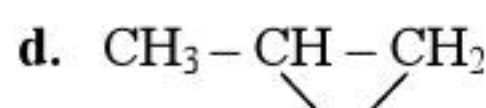
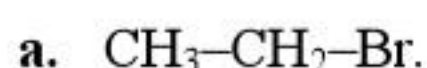
Bài 6: Viết phản ứng Diels-Alder của Buta-1,3-diene với các hợp chất sau đây:



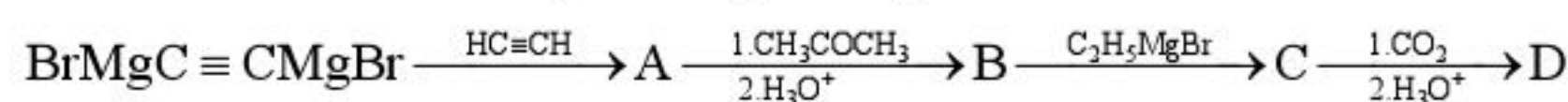
Bài 7: Cho biết sản phẩm tạo thành khi cho isobutene tác dụng với các chất sau:



Bài 8: Cho biết sản phẩm chính tạo thành khi cho $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CLi}$ tác dụng với các hợp chất sau đây:



Bài 9: Hoàn thành chuỗi phản ứng sau đây:



Bài 10: Khi cho isobutene vào dung dịch có hòa tan HBr, NaCl, CH₃OH có thể tạo ra những chất gì, giải thích và viết cơ chế phản ứng.

Bài 11: Cho dẫn xuất halogen CH₃CH=CHCH₂Cl (A)

- Cho (A) tác dụng với dung dịch Cl₂ trong bóng tối. Viết công thức cấu tạo của sản phẩm.
- Nếu đun nóng (A) với dung dịch kiềm loãng thu được monoalcohol tương ứng. Cho thêm kiềm vào, tốc độ phản ứng không thay đổi. Hãy cho biết cơ chế phản ứng và so sánh khả năng phản ứng của (A) với n-CH₃CH₂CH₂CH₂Cl và CH₂=CH-CH₂Cl trong cùng điều kiện phản ứng, giải thích.

Bài 12: Hydrocarbon (X) có trong tinh dầu thảo mộc. Khi cho (X) tác dụng với lượng dư acid HCl thu được sản phẩm duy nhất có chứa 2 nguyên tử chlorine trong phân tử. Ozone phân (X) thu được hỗn hợp (CH₃)₂CH-CO-CH₂CHO và CH₃-CO-CH₂.

- Xác định công thức cấu tạo của (X). Viết các phương trình phản ứng xảy ra.
- Hydrocarbon (Y) cũng có cùng công thức phân tử với (X). Khi ozone phân (Y) thu được (Z) có công thức phân tử C₁₀H₁₆O₂. Cho biết (Z) có cấu tạo đối xứng và có mạch carbon không phân nhánh. Xác định công thức cấu tạo của (Y) và (Z).

Bài 13: Khi đun nóng hỗn hợp Buta-1,3-diene và ethene thấy xảy ra phản ứng đóng vòng Diels-Alder tạo thành cyclohexene. Phản ứng này trở nên dễ dàng hơn nếu thay H trong ethene bằng nhóm hút electron như -COOH, -COOR, -CHO, ... và thay H trong buta-1,3-diene bằng nhóm đẩy electron như -CH₃, -C₂H₅, ...

- Viết phương trình phản ứng xảy ra khi cho Buta-1,3-diene tác dụng với ethene, cho biết cấu trúc của Buta-1,3-diene trước phản ứng (s-cis hay s-trans).
- Đun nóng trans-penta-1,3-diene với acid acrylic CH₂=CH-COOH, viết cấu tạo sản phẩm chính.
- So sánh tốc độ phản ứng của mỗi diene sau với acid acrylic.
 - 2-methylbuta-1,3-diene và 2-chlorobuta-1,3-diene.
 - Cis-penta-1,3-diene và trans-penta-1,3-diene.

Bài 14: Khi trùng hợp Buta-1,3-diene để tạo cao su Buna thường tạo ra sản phẩm phụ là vòng 6 cạnh chưa no (phản ứng Diels-Alder), khi phản ứng với H₂ dư xúc tác Ni thì tạo ra ethylcyclohexane. Viết các phương trình phản ứng và cho biết điều kiện để phản ứng đóng vòng Diels-Alder xảy ra dễ dàng.

Bài 15: Có 2 hydrocarbon (A), (B) đều có công thức phân tử là C₇H₁₄. Biết rằng:

- Oxygen hóa (A) bằng dung dịch KMnO₄/H₂SO₄ tạo ra 2 chất CH₃CH₂COCH₃ và CH₃CH₂COOH.
- (B) có cấu tạo mạch thẳng và khi oxygen hóa bằng dung dịch K₂Cr₂O₇/HCl tạo ra CO₂.

Xác định công thức cấu tạo của (A), (B) và hoàn thành các phương trình phản ứng.

Bài 16: Một alkene sau khi ozone phân tạo ra sản phẩm hữu cơ duy nhất là CH₃CHO. Khi cộng hợp với Br₂ trong bình làm bằng vật liệu phân cực thì chỉ tạo ra một sản phẩm là một đồng phân không quang hoạt. Hãy cho biết công thức phân tử của alkene đó và viết công thức cấu tạo của sản phẩm theo Fischer, Newman rồi gọi tên sản phẩm.

Bài 18: Khi cyclotrimer hóa buta-1,3-diene với sự có mặt của chất xúc tác cơ kim, người ta điều chế được (Z, E, E)-cyclodeca-1,5,9-triene. Đây là một phương pháp đơn giản để điều chế hydrocarbon vòng lớn. Khi dùng các chất xúc tác thích hợp là các phức π -allyn của kim loại chuyển tiếp, người ta điều chế được (E, E, E)-cyclodeca-1,5,9-triene và (Z, Z, E)-cyclodeca-1,5,9-triene. Viết công thức cấu tạo của các hợp chất trên.

$$\text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array}}{\text{CH}} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{O}$$

- Xác định công thức cấu tạo của (A).
- Viết công thức các đồng phân cấu tạo trong hỗn hợp (X).

1. Hợp chất A ($C_{10}H_{18}O$) được phân lập từ một loại tinh dầu ở Việt Nam. A không làm mất màu nước bromine và dung dịch thuốc tím loãng, cũng không tác dụng với hydro có xúc tác Ni, nhưng lại tác dụng với HCl đậm đặc sinh ra 1-chloro-4-(1-chloro-1-methylethyl)-1-methylcyclohexane. Hãy đề xuất cấu trúc của A.
2. Hợp chất B ($C_{10}H_{20}O_2$) có trong một loại tinh dầu ở Nam Mỹ. Từ B có thể tổng hợp được A bằng cách đun nóng với acid.
 - a. Viết công thức cấu tạo và gọi tên B.
 - b. Dùng công thức cấu trúc, viết phương trình phản ứng và trình bày cơ chế đầy đủ của phản ứng tổng hợp A.
3. Hợp chất B thường được điều chế từ C (2,6,6-trimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-ene) có trong dầu thông. Dùng công thức cấu tạo, viết phương trình phản ứng và chỉ rõ các liên kết của C bị đứt ra.

Bài tập Hóa Hữu Cơ – Tài liệu dành cho sinh viên các trường Đại học

4. Trong cây long não có hợp chất D tên là 1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-one. Viết sơ đồ các phản ứng tổng hợp D từ C và cho biết cơ chế của giai đoạn đầu.
5. Về cấu tạo hóa học, các hợp chất A, B, C và D ở trên có đặc điểm gì chung nhất. Minh họa vắn tắt đặc điểm đó trên các công thức cấu tạo của chúng.

Bài 22: Anethole có phân tử khối là 148,2 và hàm lượng các nguyên tố: 81,04% C, 8,16% H, 10,8% O. (Biết H = 1,008 ; C = 12,000 ; O = 15,999). Hãy:

- Xác định công thức phân tử của anethole.
- Viết công thức cấu trúc của anethole dựa vào các thông tin sau:
 - Anethole làm mất màu nước bromine.
 - Anethole có hai đồng phân hình học.
 - Sự oxygen hóa anethole tạo ra acid methoxybenzoic (M) và sự nitro hóa M chỉ cho duy nhất acid methoxynitrobenzoic.
- Viết phương trình của các phản ứng: (1) anethole với bromine trong nước ; (2) oxygen hóa anethole thành acid methoxybenzoic ; (3) nitro hóa M thành acid methoxynitrobenzoic. Viết tên của anethole và tất cả các sản phẩm hữu cơ nêu trên theo danh pháp IUPAC.
- Vẽ cấu trúc hai đồng phân hình học của anethole.

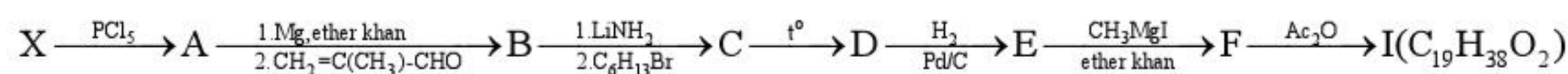
Bài 23: Tiến hành phản ứng giữa 3,5,5-trimethylcyclohex-2-enone và *n*-butylmagnesiumiodide. Sau đó, thủy phân hỗn hợp bằng dung dịch HCl 4M thu được hợp chất B. B bị chuyển thành năm đồng phân, kí hiệu từ D₁ đến D₅ có công thức phân tử C₁₃H₂₂. Viết công thức cấu tạo của các đồng phân D₁, D₂, D₃, D₄, D₅ và giải thích sự hình thành chúng.

Bài 24: Một monoterenoid mạch hở A có công thức phân tử C₁₀H₁₈O (khung carbon gồm hai đơn vị isoprene nối với nhau theo qui tắc đầu–đuôi). Oxygen hoá A thu được hỗn hợp các chất A₁, A₂ và A₃. Chất A₁ (C₃H₆O) cho phản ứng iodoform và không làm mất màu nước bromine. Chất A₂ (C₂H₂O₄) phản ứng được với Na₂CO₃ và với CaCl₂ cho kết tủa trắng không tan trong acid acetic ; A₂ làm mất màu dung dịch KMnO₄ loãng. Chất A₃ (C₅H₈O₃) cho phản ứng iodoform và phản ứng được với Na₂CO₃.

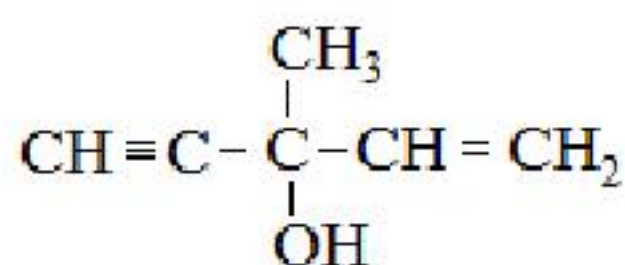
- Viết công thức cấu tạo của A₁, A₂ và A₃.
- Vẽ công thức các đồng phân hình học của A và gọi tên theo danh pháp IUPAC.

Bài 25: Từ benzene và các hợp chất hữu cơ có số C ≤ 3, viết sơ đồ tổng hợp cis-1-phenylhex-2-ene.

Bài 26: Hoàn thành sơ đồ phản ứng sau, xác định các hợp chất từ A đến I:



Cho biết: X là:



A có 1H ethylenic, B có 5H ethylenic, D có 1H ethylenic.

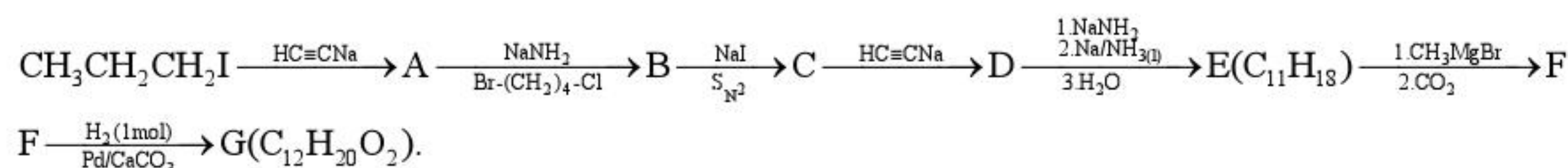
Bài tập Hóa Hữu Cơ – Tài liệu dành cho sinh viên các trường Đại học

Bài 27: A, B là hai hydrocarbon được tách từ dầu mỏ có các tính chất vật lý và dữ kiện phân tích như sau:

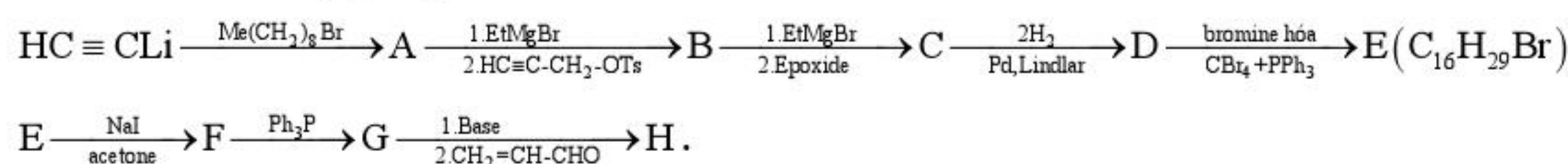
	$t_s (^{\circ}\text{C})$	$t_{nc} (^{\circ}\text{C})$	%C	%H
A	68,6	-141	85,63	14,34
B	67,9	-133	85,63	14,34

A cũng như B làm mất màu nhanh chóng dung dịch KMnO_4 và nước bromine, khi ozone phân cho sản phẩm giống nhau. Xác định cấu trúc của A, B.

Bài 28: Hoàn thành sơ đồ phản ứng sau:



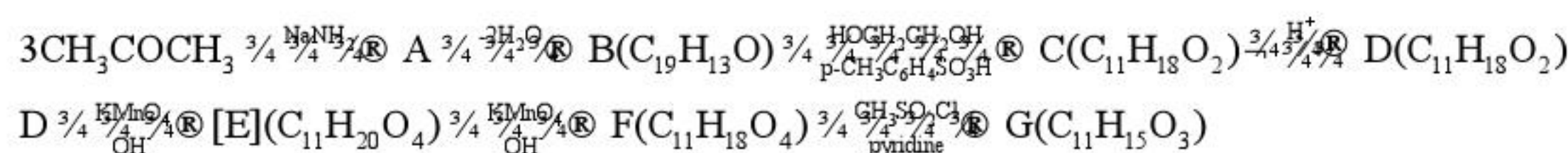
Bài 29: Pheromol (H) được Bestmann điều chế năm 1982 như sau:



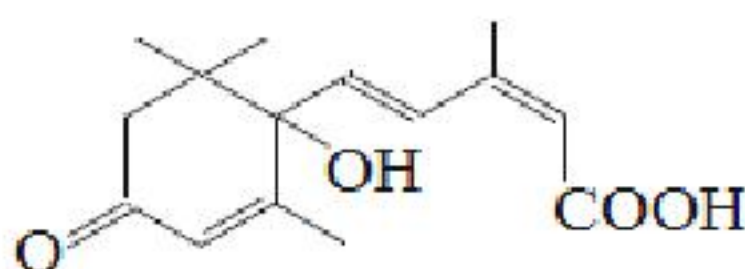
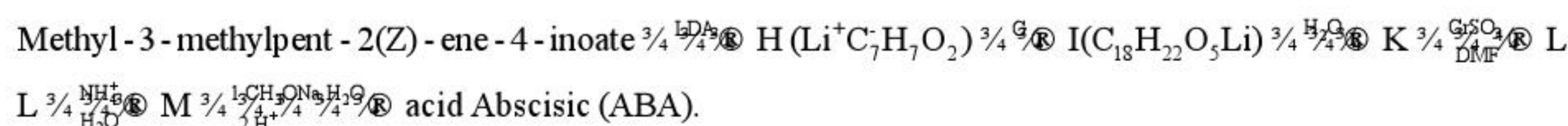
Xác định công thức cấu tạo các chất từ A đến G. Biết H là:



Bài 30: Acid Absciscic (ABA) thuộc loại sesquiterpenoid có nhiều trong giới thực vật có tác dụng điều chỉnh giấc ngủ đông của cây cối và cho phép cây tồn tại trong môi trường bất lợi. Có nhiều phương pháp để tổng hợp ABA. Ở đây dẫn ra phương pháp đi từ acetone.



Tiếp theo sẽ nối mạch để tạo thành acid như sau:

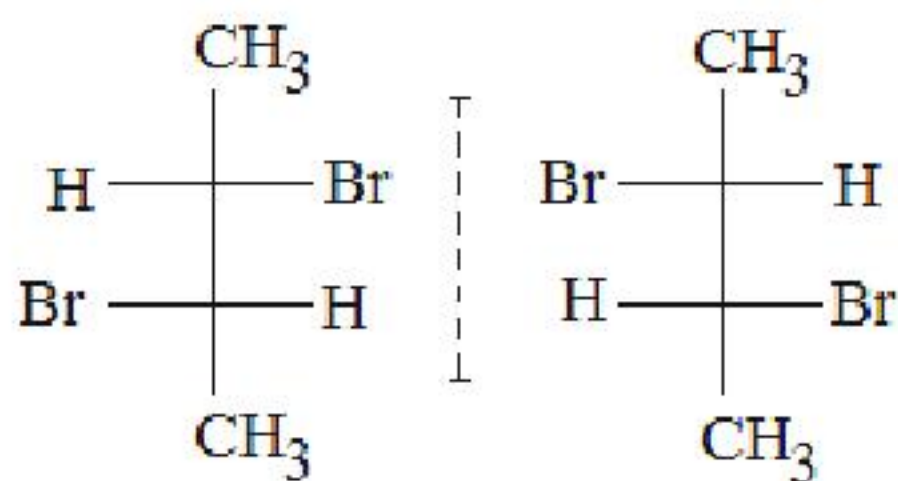


- Viết CTCT các chất từ A đến M biết rằng hỗn hợp methanesulfonyl chloride/pyridine dùng để tách nước alcohol bậc ba.
- Acid Absciscic có tính quang hoạt hay không, nó có cấu hình như thế nào.

Part 5 HƯỚNG DẪN GIẢI

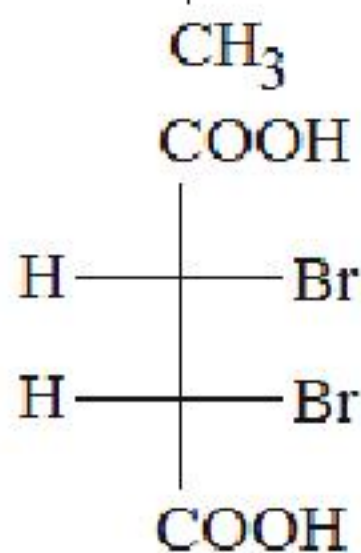
Bài 1: Biểu diễn cấu hình sản phẩm bằng công thức chiều Fischer:

a.



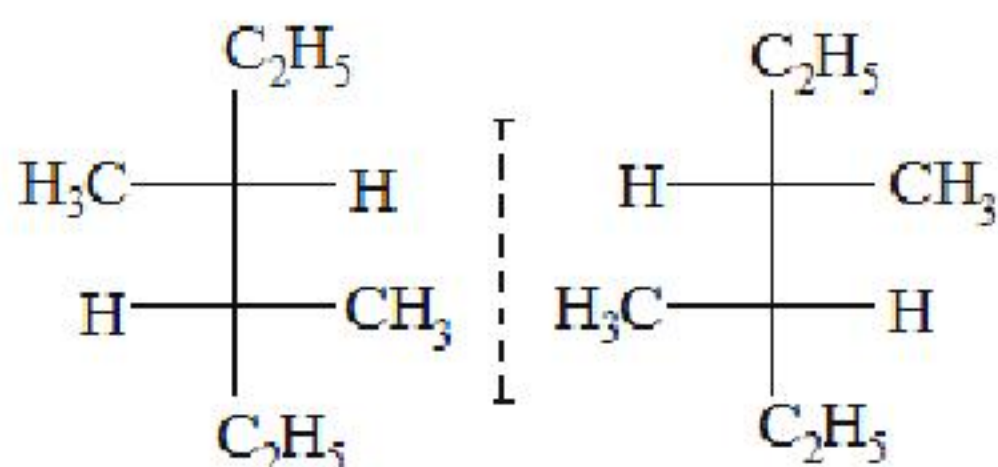
b. Đồng phân mesomeric

c.



d. Hỗn hợp racemic

Bài 2: Hỗn hợp racemic



Bài 3:

- $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{HCHO}$.
- $\text{OHC}-\text{CHCH}_3-\text{CHO} + 2\text{HCHO}$.
- $\text{OHC}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3 + \text{OHC}-\text{CH}_2-\text{CHO}$

Bài 4:

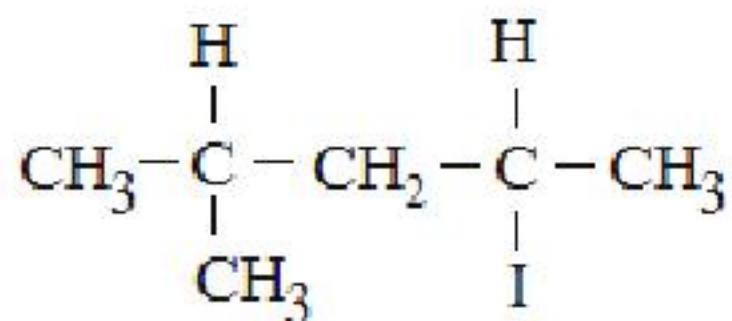
- $$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{HCl}} \text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{Mg}} \text{CH}_3-\text{CH}(\text{MgCl})-\text{CH}_3 \quad (1)$$

$$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow[2. \text{H}_2\text{O}_2, \text{OH}^-]{1. \text{BH}_3} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{CrO}_3} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO} \quad (2)$$

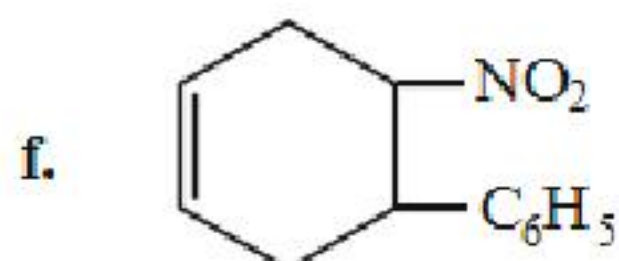
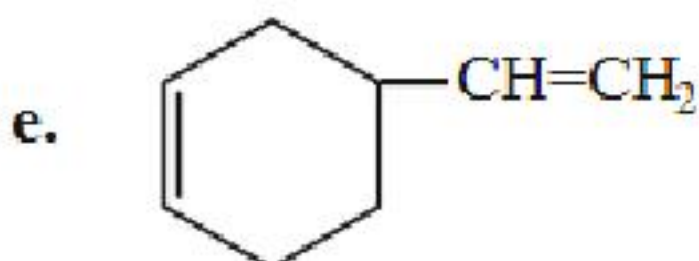
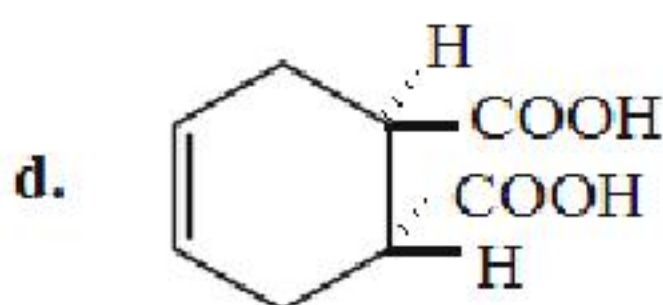
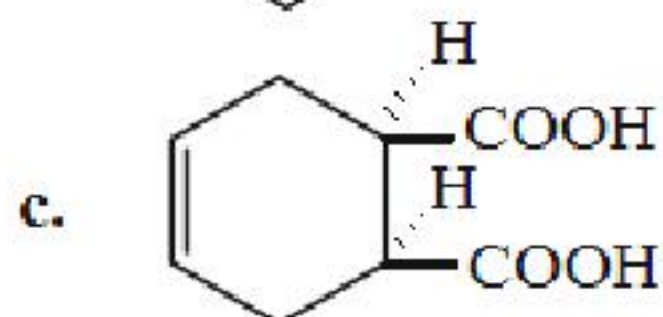
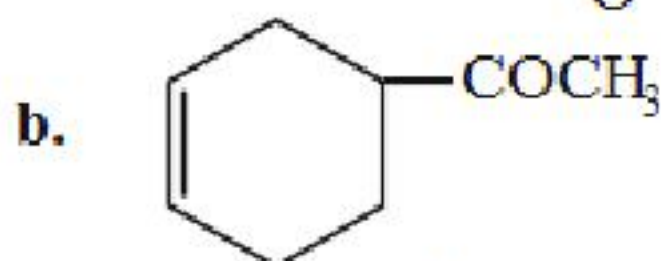
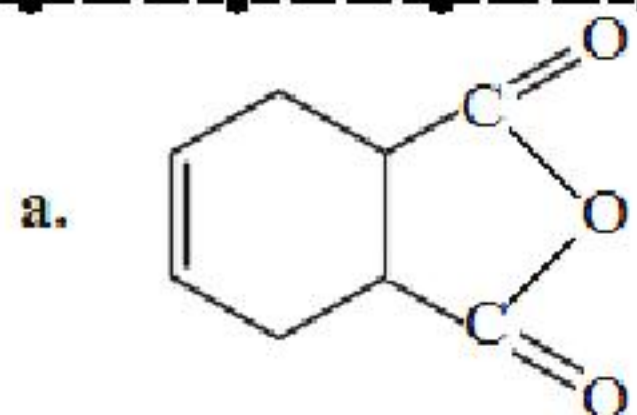
$$(1) + (2) \xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+} \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \xrightarrow{\text{CrO}_3} \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2.$$
- $$\text{cyclobutene} \xrightarrow[2. \text{Zn}/\text{CH}_3\text{COOH}]{1. \text{O}_3} \text{OHCCH}_2\text{CH}_2\text{CHO} \xrightarrow{\text{LiAlH}_4} \text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH} \xrightarrow[2. 2\text{Mg}]{1. \text{PBr}_3} \text{BrMg}(\text{CH}_2)_4\text{MgBr}$$

$$\xrightarrow[2. \text{H}_3\text{O}^+]{1. \text{HCHO}} \text{cyclopentan-2-ol} \xrightarrow{\text{CrO}_3} \text{cyclopentan-2-one}.$$

Bài 5: $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{I}$ là



Bài 6:

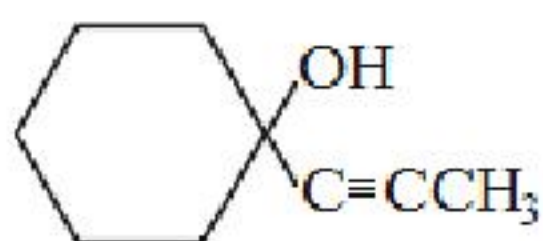


Bài 7:

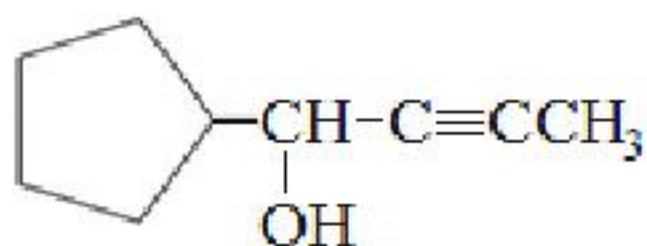
- tert-butyliodide.
- Tert-butyliodide.
- 1-bromo-2-methylpropanol.
- 1-bromo-2-chloro-2-methylpropane, 1,2-dibromo-2-methylpropane, 1-bromo-2-methylpropanol.
- 2-methylpropan-1,2-diol.
- Acetone và formaldehyde.
- Isobutanol.

Bài 8:

- $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$.
- Sản phẩm là



- Sản phẩm là



- $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$

Bài 9:

A là $\text{HC} \equiv \text{CMgBr}$; B là $\text{CH}_3 - \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3) - \text{C} \equiv \text{CH}$; C là $\text{CH}_3 - \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3) - \text{C} \equiv \text{CMgBr}$; D là $\text{CH}_3 - \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3) - \text{C} \equiv \text{C} - \text{COOH}$

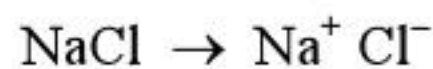
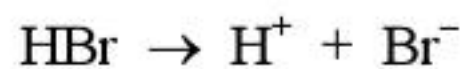
Bài 10: Sản phẩm phản ứng

Bài tập Hóa Hữu Cơ – Tài liệu dành cho sinh viên các trường Đại học

(CH₃)₃C-Br ; (CH₃)₃C-OH ; CH₃-(HO-)C(-Cl)-CH₃ ; (CH₃)₃C-OCH₃

Giải thích dựa vào cơ chế phản ứng:

- Trong dung dịch có các quá trình phân ly:



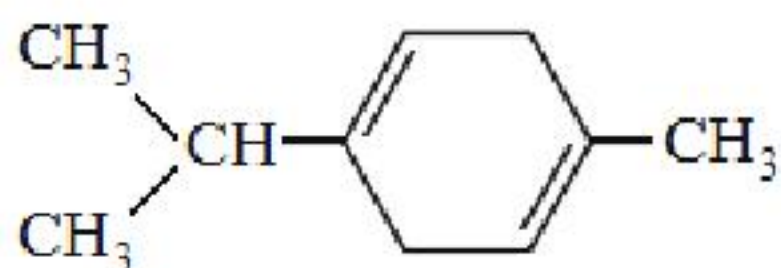
- Do đó trong dung dịch có 4 tác nhân là Br⁻, Cl⁻, H₂O và CH₃OH có khả năng kết hợp với carbocation. Phản ứng theo cơ chế cộng electrophile (A_E).
- Đầu tiên, H⁺ tấn công vào C^{δ-} để tạo carbocation (CH₃)₃C⁺ (giai đoạn chậm.)
- Sau đó 4 tác nhân trong dung dịch sẽ kết hợp carbocation tạo sản phẩm (giai đoạn nhanh).

Bài 11:

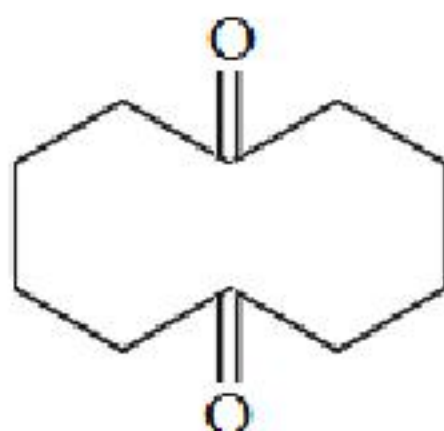
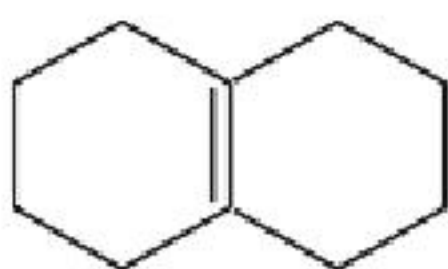
- CH₃CHClCHClCH₂Cl. Cơ chế A_E.
- Cơ chế S_N¹: CH₃CH=CHCH₂Cl > CH₂=CHCH₂Cl > CH₃CH₂CH₂CH₂Cl.

Bài 12:

- Công thức của X là:

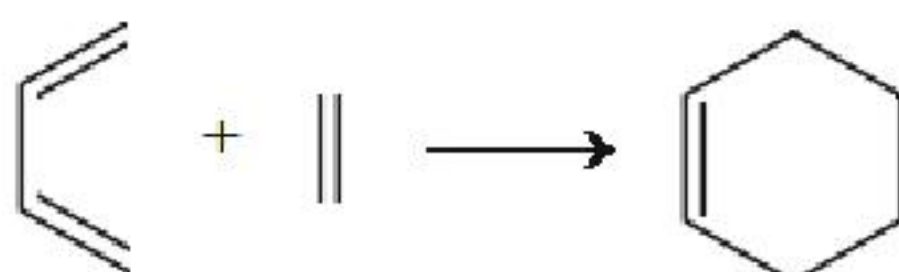


- Công thức của Y và Z lần lượt là:

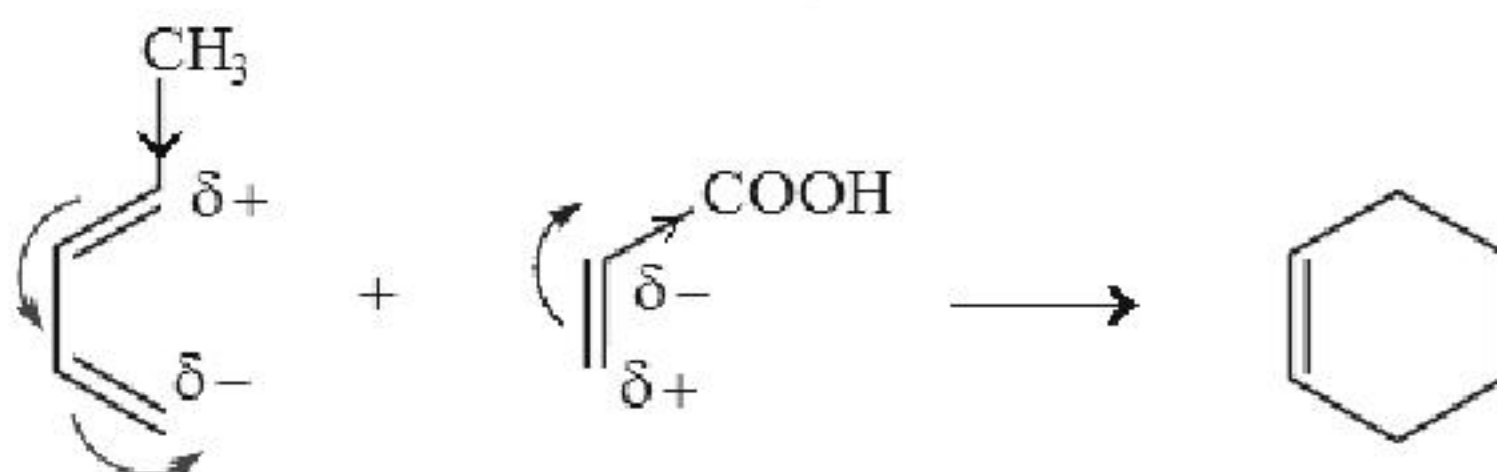


Bài 13:

- Buta-1,3-dien dạng s-cis. Phản ứng:



- Phân tử penta-1,3-diene có nhóm CH₃ đẩy electron còn acid acrylic có nhóm COOH hút electron nên có sự phân cực các liên kết theo chiều mũi tên cong. Sản phẩm chính tạo thành do các nguyên tử C mang điện tích trái dấu kết hợp với nhau.



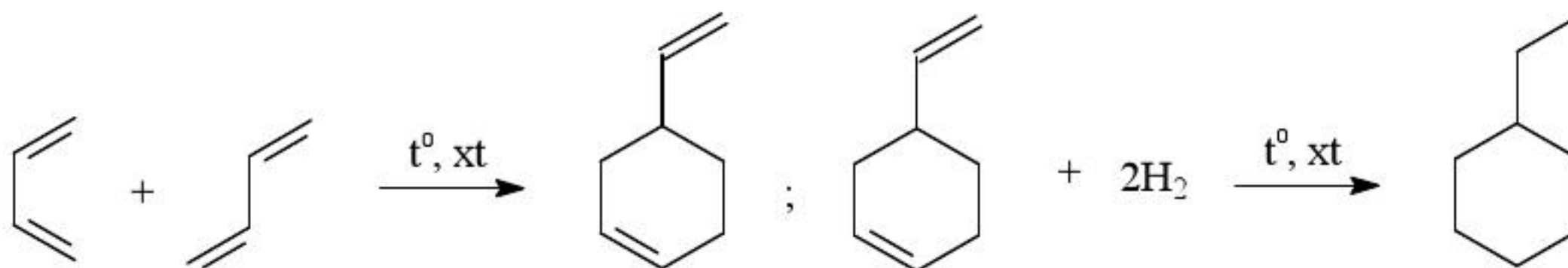
- So sánh khả năng phản ứng:

Bài tập Hóa Hữu Cơ – Tài liệu dành cho sinh viên các trường Đại học

- 2-methylbuta-1,3-diene > 2-chlorobuta-1,3-diene.
- Cis-penta-1,3-diene < trans-penta-1,3-diene.

Bài 14:

a. Phương trình phản ứng:



b. Điều kiện: Hợp chất diene (A) phải có cấu hình s-cis. Phản ứng này trở nên dễ dàng hơn nếu thay H trong dienophile bằng nhóm hút electron như $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$, $-\text{CHO}$, ... và thay H trong diene bằng nhóm đẩy electron như: $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, ...

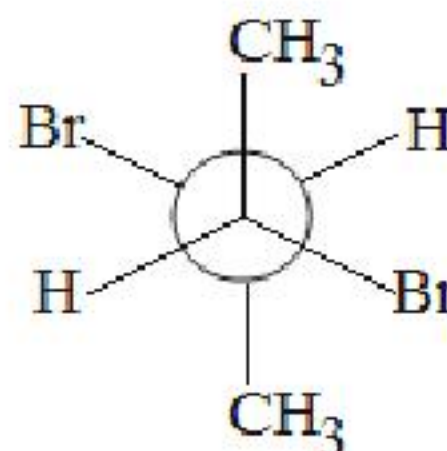
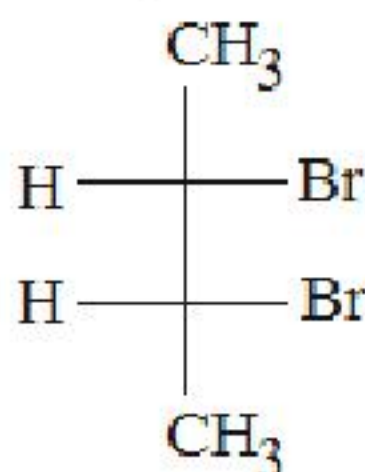
Bài 15:

A là 3-methylhex-3-ene.

B là Hept-1-ene.

Bài 16:

- Alkene là But-2-ene
- Phản ứng cộng Br_2 vào But-2-ene là cộng trans nên để tạo đồng phân không quang hoạt thì alkene But-2-ene phải ở dạng trans. Công thức Fischer, Newman lần lượt là:



Bài 17:

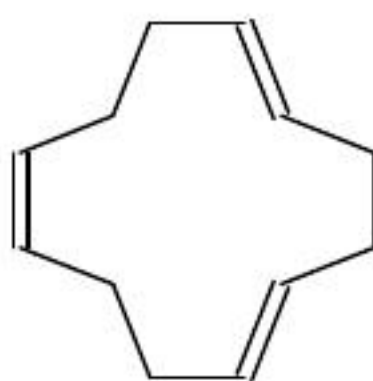
(A) là: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$.

(C) là: $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHCH}_3$.

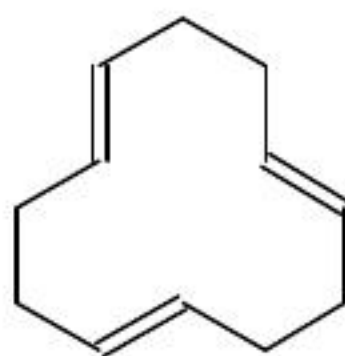
(B) là: $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CHBr}-\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{CH}_3$.

(D) là: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}=\text{CCH}_2\text{CH}_3$.

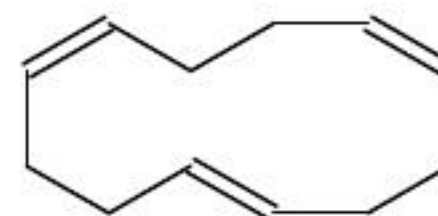
Bài 18: Công thức cấu tạo:



Z, E, E



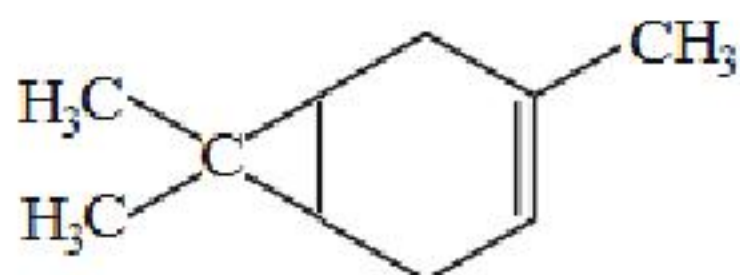
E, E, E



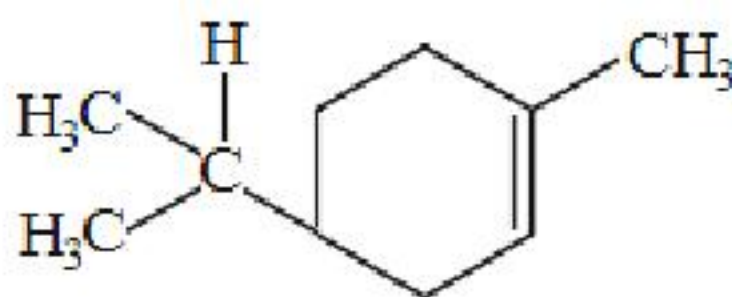
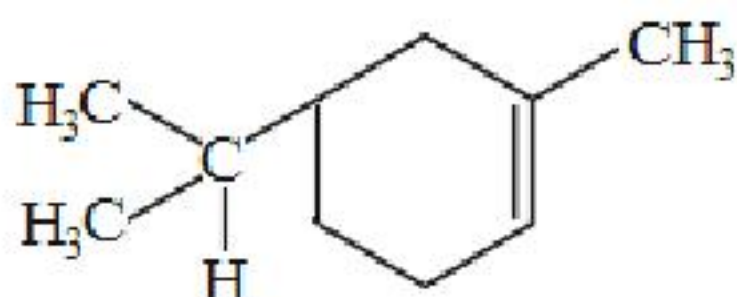
Z, Z, E

Bài 19:

a. Công thức cấu tạo của A:



b. Hỗn hợp X:



Bài 20:

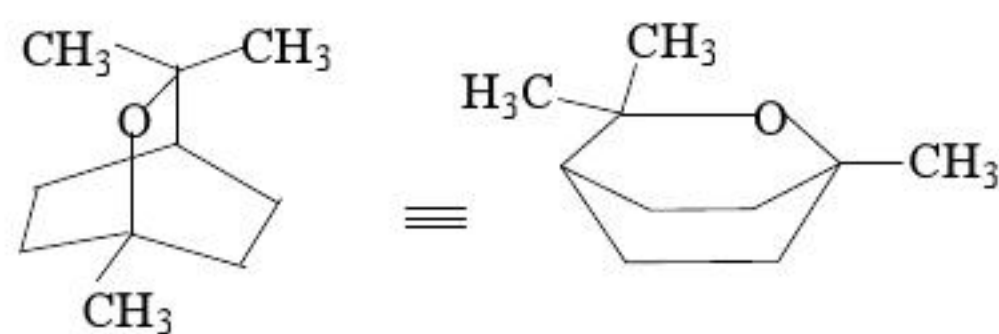
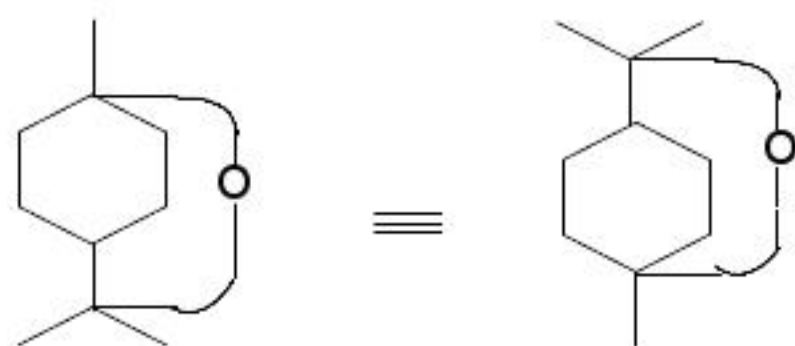
(A) là trans- $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$.

(B) là cis- $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$.

Bài 21:

1. Xác định công thức cấu trúc của A ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$). A có $\Delta = 2$.

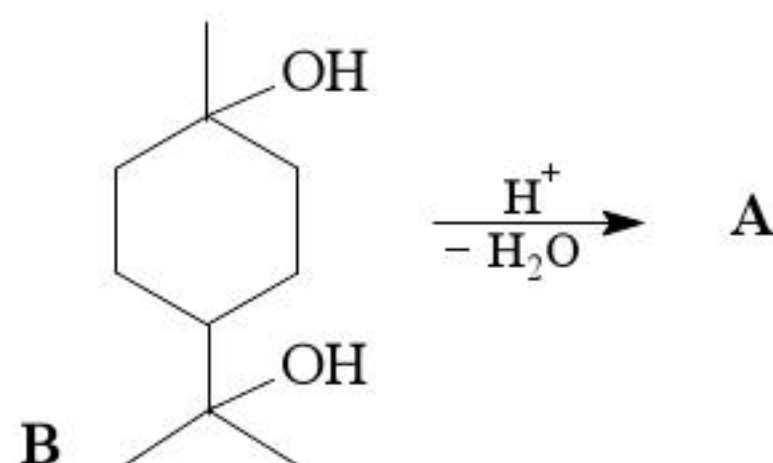
- A không làm mất màu dung dịch nước bromine và dung dịch thuốc tím loãng chứng tỏ trong A không có nối đôi hay nối ba.
- A không tác dụng với hydro trên chất xúc tác Ni chứng tỏ trong A không có nhóm chức carbonyl.
- A tác dụng với acid HCl đặc được 1-chloro-4-(1-chloro-1-methylethyl)-1-methylcyclohexane nên trong A có vòng no và có liên kết ether.
- Suy ra công thức cấu trúc của A



2.a. Viết công thức cấu tạo, gọi tên B

B là một diol có bộ khung carbon như A

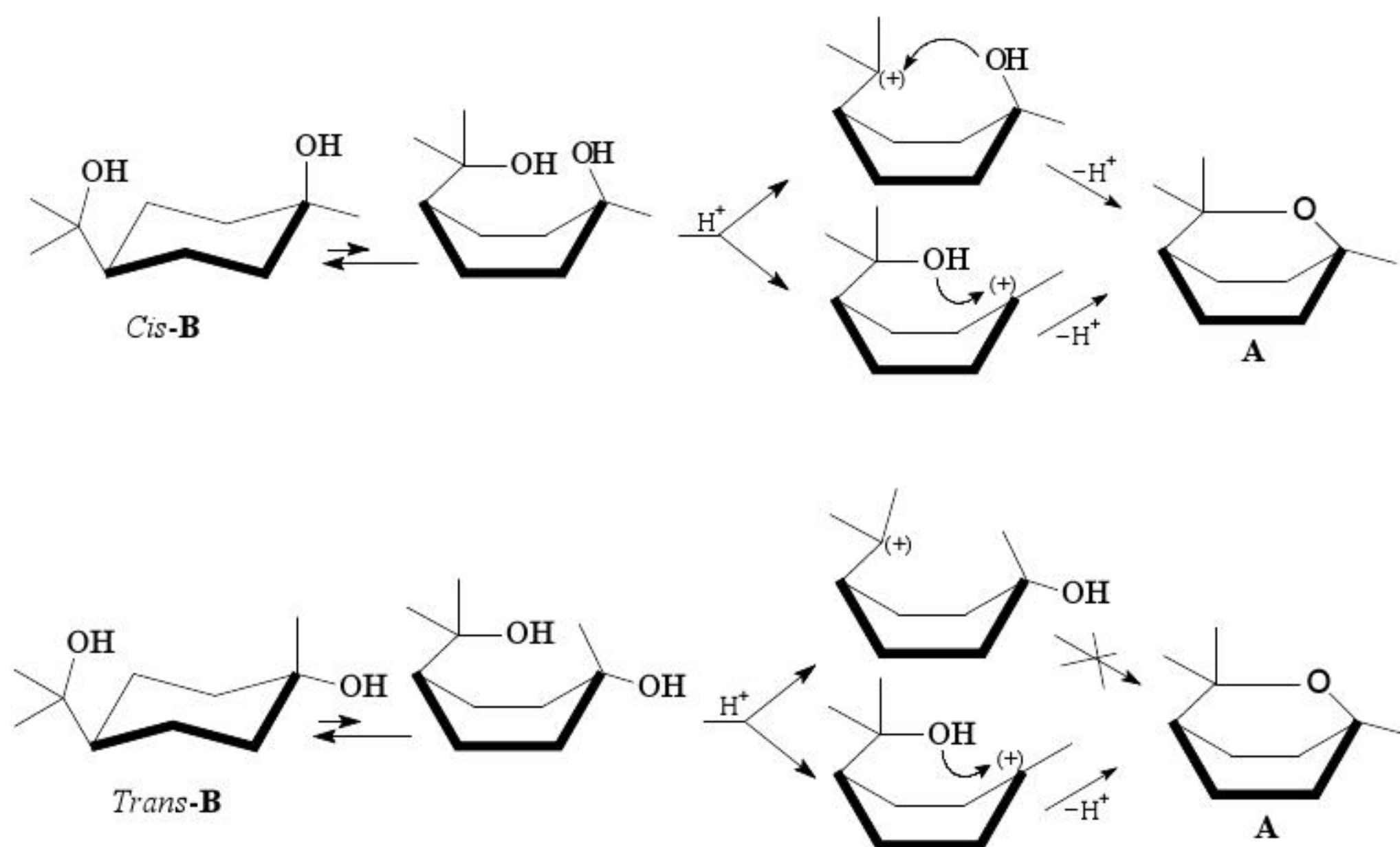
Gọi tên B: 1-hydroxy-4-(1-hydroxy-1-methylethyl)-1-methylcyclohexane.



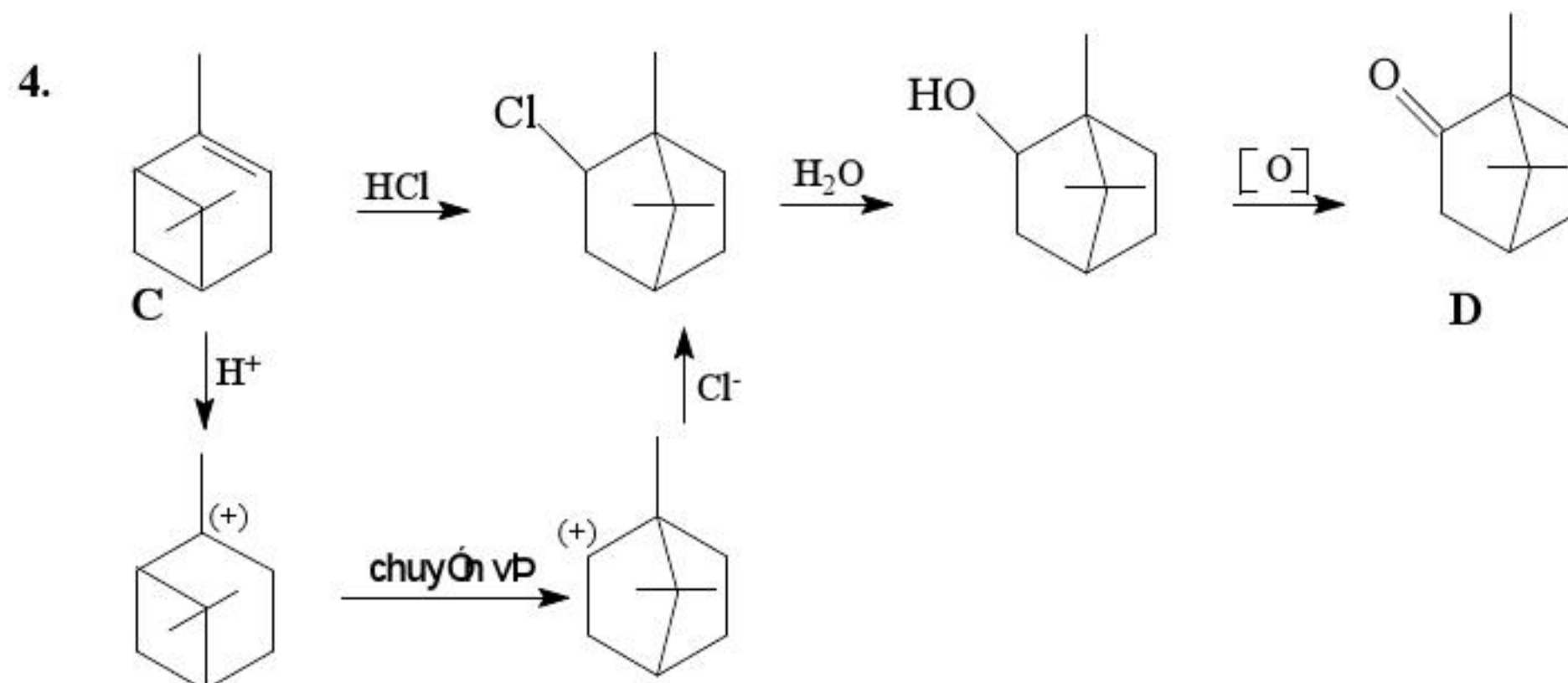
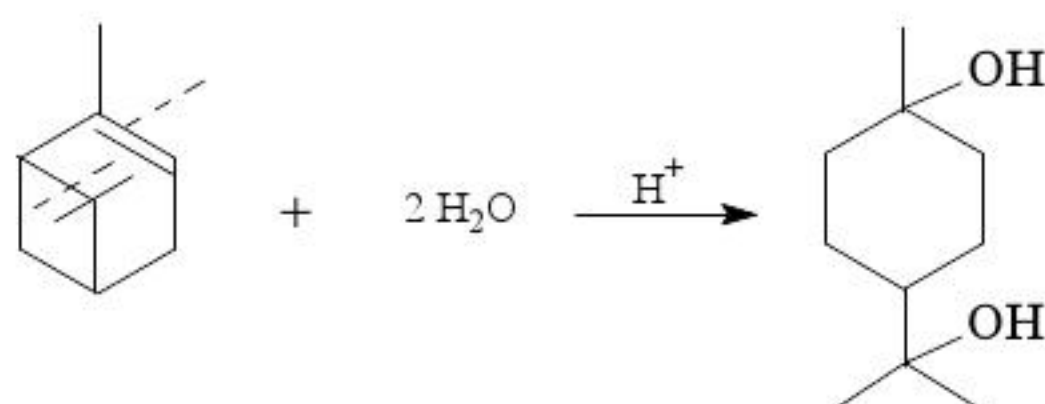
2. b. Dùng công thức cấu trúc, viết phương trình phản ứng và trình bày cơ chế đầy đủ của phản ứng.

Bài tập Hóa Hữu Cơ – Tài liệu dành cho sinh viên các trường Đại học

- Cả 2 dạng trans và cis của B đều ở cấu dạng ghế bền vững, tuy vậy cấu dạng ghế không thể tham gia đóng vòng mà phải đi qua dạng thuyền kém bền.
- Dạng thuyền sẽ tham gia phản ứng S_N1 nội phân tử.



3. Liên kết của C bị đứt ở các đường chấm chấm:



5. Đặc điểm chung nhất về cấu tạo hoá học: mỗi phân tử gồm 2 đơn vị isoprene (hoặc isopentane) nối với nhau.

Bài 22:

Bài tập Hóa Hữu Cơ – Tài liệu dành cho sinh viên các trường Đại học

a. Xác định công thức phân tử:

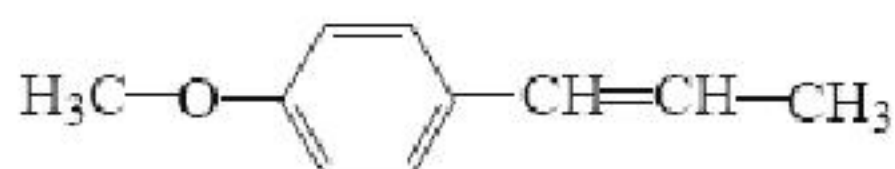
$$C = (81,04/12,00) = 6,75 ; H = (8,16/1,01) = 8,08 ; O = (10,8/16,0) = 0,675$$

$$C = 6,75/0,675 = 10 ; H = (8,08/0,675) = 12 ; O = 1 \Rightarrow C_{10}H_{12}O$$

b. Viết công thức cấu trúc của anethole:

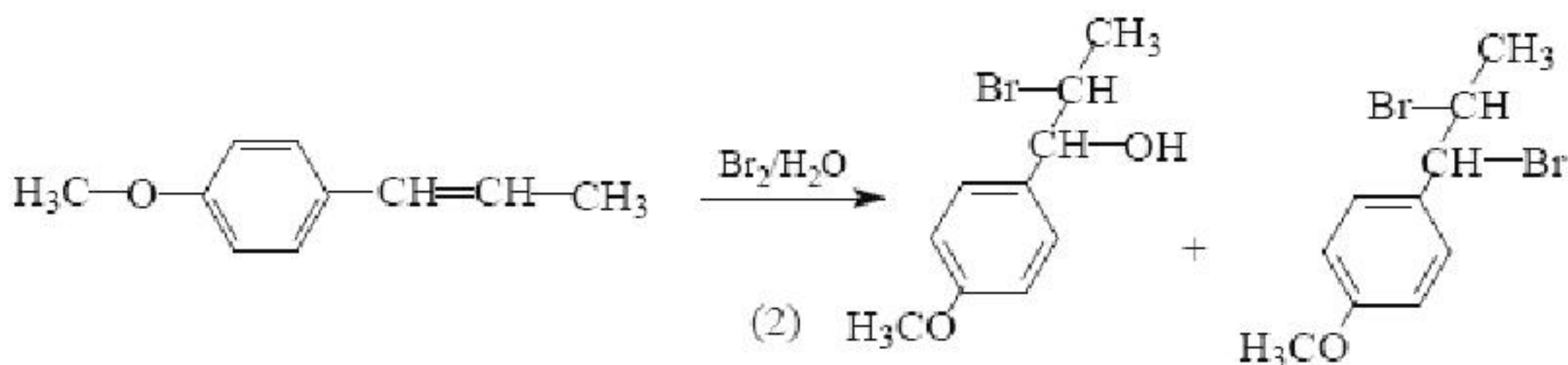
Anethole làm mất màu nước bromine nên có liên kết đôi ; vì tồn tại ở dạng hai đồng phân hình học (liên kết đôi, π) và khi oxygen hóa cho acid nên có liên kết đôi ở mạch nhánh ; vì chỉ cho 1 sản phẩm sau khi nitro hóa nên nhóm methoxy ở vị trí 4 (COOH- nhóm thế loại 2, methoxy nhóm thế loại 1. Đó là acid 4-methoxy-3-nitrobenzoic.

Vậy anethole là:

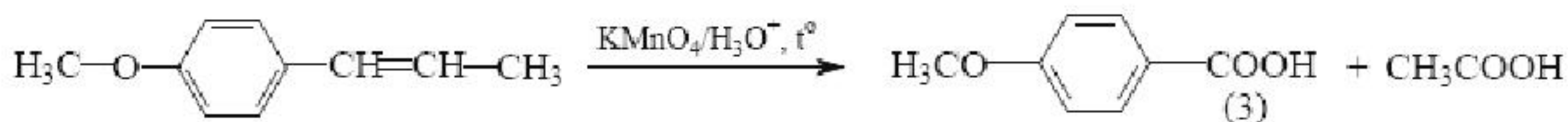


c. Các phương trình phản ứng:

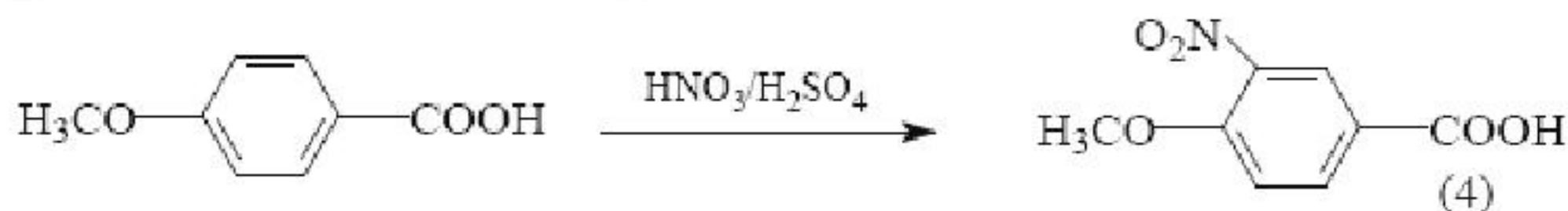
(1) anethole với Br_2/H_2O



(2) oxygen hóa anethole thành acid methoxybenzoic:



(3) nitro hóa M thành acid methoxynitrobenzoic:

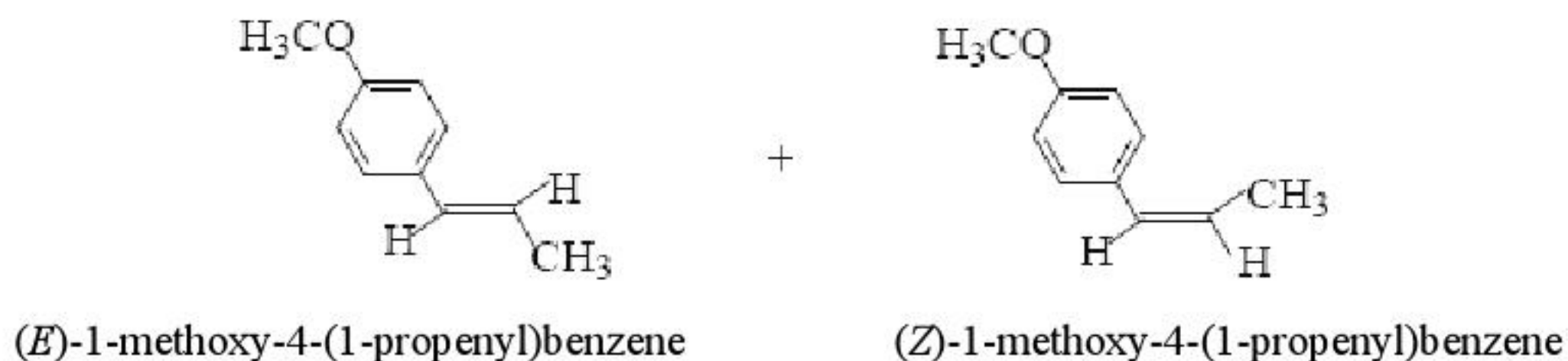


Tên của anethole và tất cả các sản phẩm hữu cơ nêu trên theo danh pháp IUPAC:

(2) 2-Bromo-1-(4-methoxyphenyl) propan-1-ol.

(3) Acid 4-methoxybenzoic ; (4) Acid 4-methoxy-3-nitrobenzoic.

d. Hai đồng phân hình học của anetol:

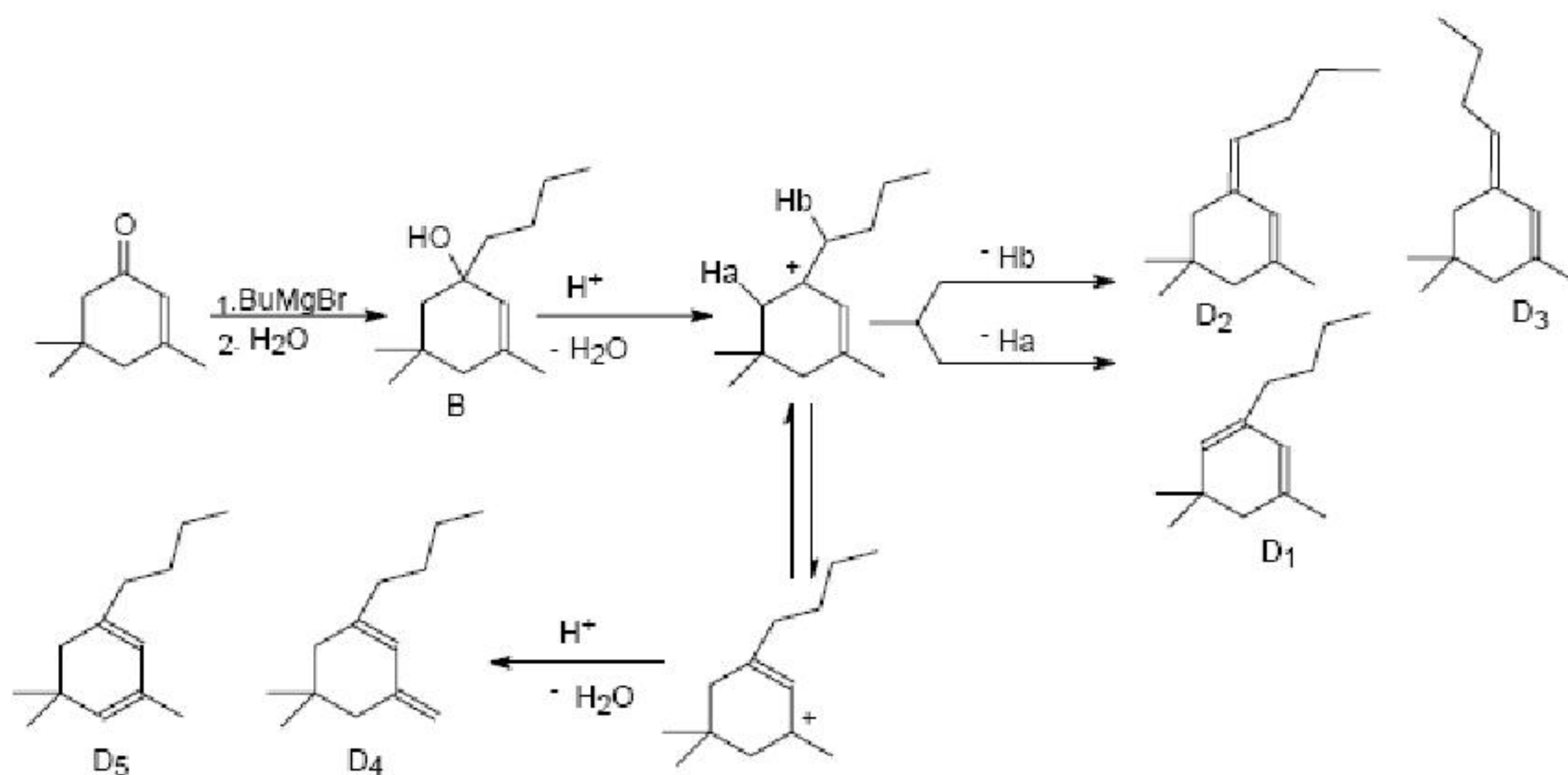


Bài tập Hóa Hữu Cơ – Tài liệu dành cho sinh viên các trường Đại học

hoặc (*E*)-1-(4-methoxyphenyl) prop-1-ene

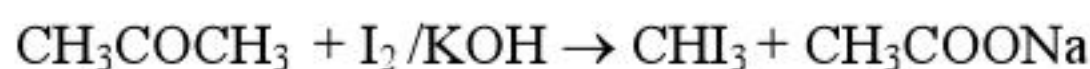
hoặc (*Z*)-1-(4-methoxyphenyl) prop-1-ene

Bài 23: Công thức cấu tạo của 5 đồng phân, kí hiệu từ D₁, D₂, D₃, D₄ đến D₅

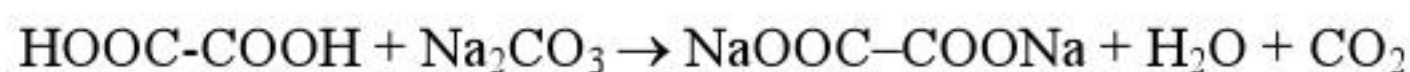


Bài 24: a. Xác định A₁, A₂, A₃

- A là hợp chất mạch hở nên có 2 nối đôi
- A₁ tham gia phản ứng iodoform nên A₁ là hợp chất methyl xeton



- A₂ phản ứng với natri cacbonat nên đây là một acid, dựa vào công thức phân tử đây là một diacid



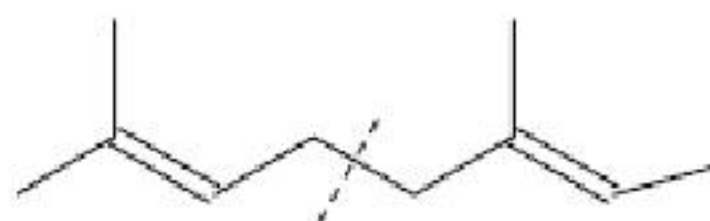
- A₃, C₅H₈O₃, cho phản ứng iodoform, phản ứng được với Na₂CO₃. A₃ vừa có nhóm chức methyl ketone vừa có nhóm chức acid.

Vậy A₁: CH₃COCH₃, A₂: HOOC-COOH, A₃: CH₃COCH₂CH₂COOH

b. A là monoterpene mạch hở nên có bộ khung carbon là:



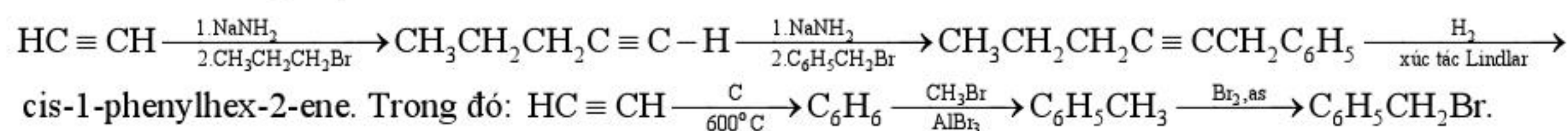
Đầu đuôi Đầu đuôi



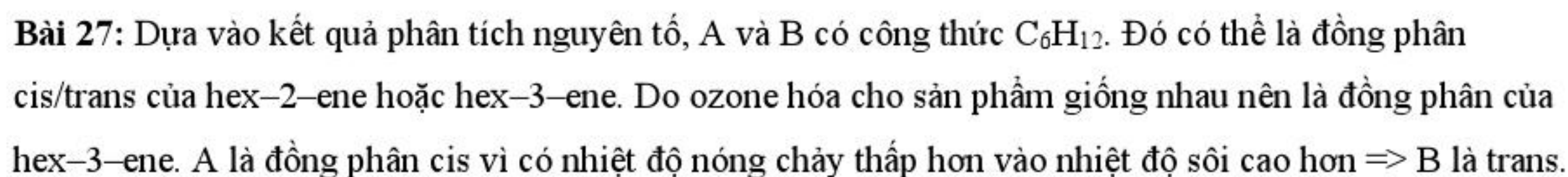
Dựa vào cấu tạo của A₁, A₂, A₃ nên xác định được vị trí các liên kết đôi trong mạch carbon (hình trên):

Vì có sự hình thành acid oxalic nên A có thể là: (*E*) hoặc (*Z*)-3,7-dimethylocta-2,6-dienol

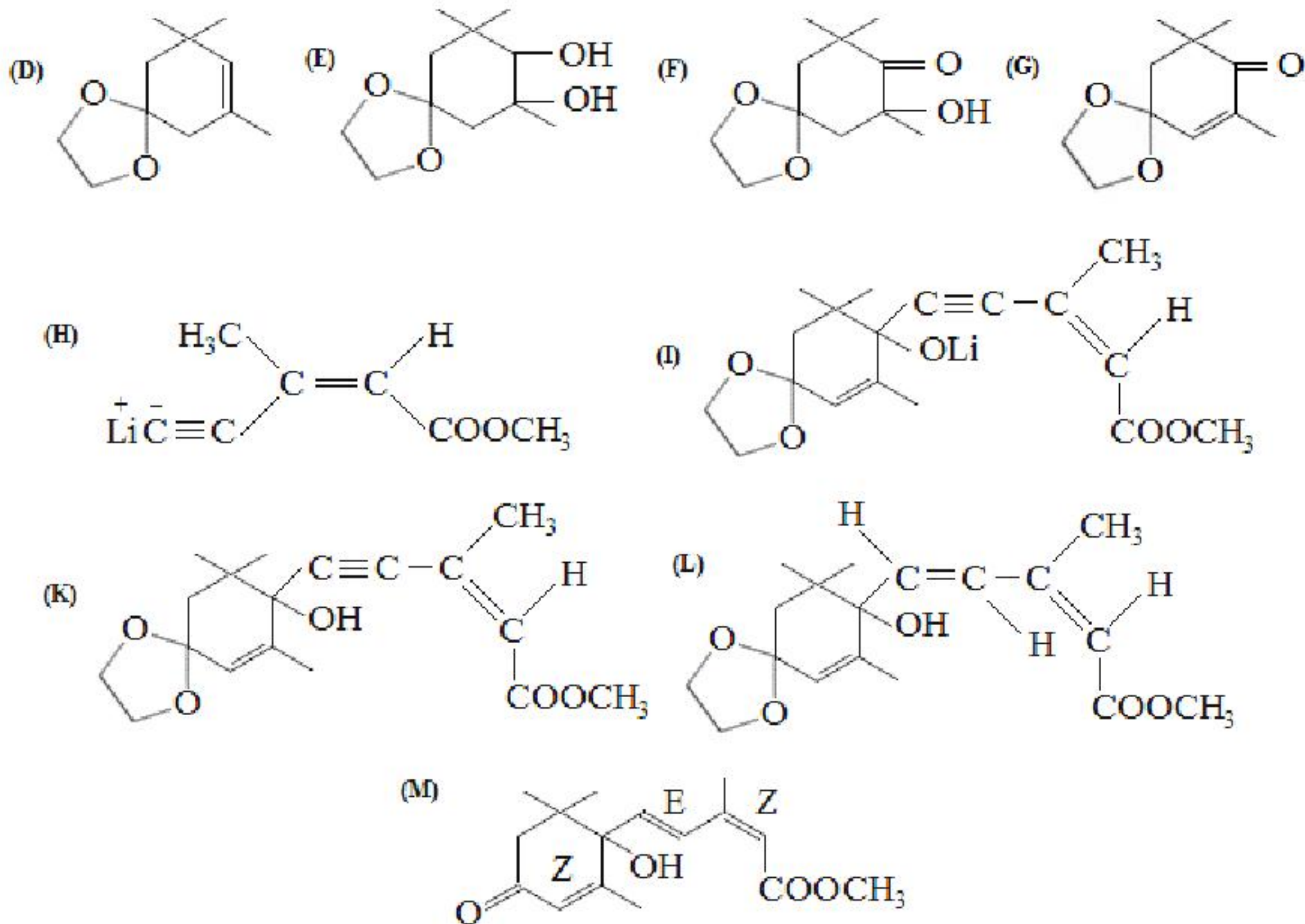
Bài 25: Sơ đồ tổng hợp:



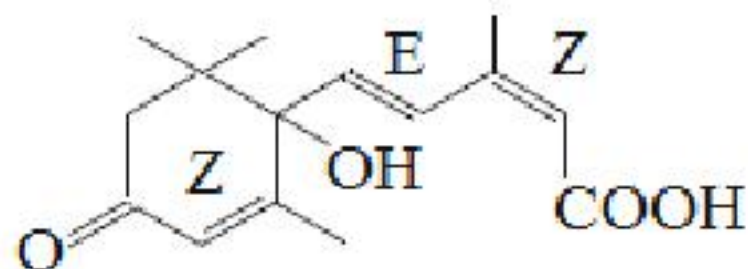
Bài 26:


$$\begin{aligned} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I} &\xrightarrow{\text{HC}\equiv\text{CNa}} \text{C}_3\text{H}_7\text{C}\equiv\text{CH} \xrightarrow[\text{Br}\cdot(\text{CH}_2)_4\cdot\text{Cl}]{\text{NaNH}_2} \text{n-PrC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{S}_{\text{N}}^2]{\text{NaI}} \text{n-PrC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{I} \\ &\xrightarrow{\text{HC}\equiv\text{CNa}} \text{n-PrC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{C}\equiv\text{CH} \xrightarrow[3.\text{H}_2\text{O}]{1.\text{NaNH}_2, 2.\text{Na}/\text{NH}_3(l)} \text{Trans-n-PrCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{C}\equiv\text{CH} \xrightarrow[2.\text{CO}_2]{1.\text{CH}_3\text{MgBr}} \\ &\text{Trans-n-PrCH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{COOH} \xrightarrow[\text{Pd/CaCO}_3]{\text{H}_2(1\text{mol})} \text{Acid dodeca-2Z,8E-dienoic (C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2). \end{aligned}$$
$$\begin{aligned} \text{HC} \equiv \text{CLi} &\xrightarrow{\text{RBr}} \text{HC} \equiv \text{CR(A)} \xrightarrow[\text{2 HC} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OTs}]{\text{1 EtMgBr}} \text{HC} \equiv \text{CCH}_2\text{C} \equiv \text{CR(B)} \xrightarrow[\text{2 Epoxide}]{\text{1 EtMgBr}} \text{RC} \equiv \text{CCH}_2\text{C} \equiv \text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OH(C)} \\ &\xrightarrow[\text{Pd, Lindlar}]{\text{2H}_2} (\text{Z,Z})\text{RCH} = \text{CHCH}_2\text{CH} = \text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH(D)} \xrightarrow[\text{CBr}_4 + \text{PPh}_3]{\text{bromine hóa}} (\text{Z,Z})\text{RCH} = \text{CHCH}_2\text{CH} = \text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{Br(E)} \\ &\xrightarrow[\text{acetone}]{\text{NaI}} (\text{Z,Z})\text{RCH} = \text{CHCH}_2\text{CH} = \text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{I(F)} \xrightarrow{\text{Ph}_3\text{P}} (\text{Z,Z})\text{RCH} = \text{CHCH}_2\text{CH} = \text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{P}^+\text{Ph}_3\text{I}^-(\text{G}) \end{aligned}$$

(A)



b. ABA là hỗn hợp racemic không có tính quang hoạt, có cấu hình Z, E, Z.



Part 6 HYDROCARBON THƠM, DẪN XUẤT

HALOGEN, HỢP CHẤT CƠ KIM.

Bài 1: Giải thích các dữ kiện sau:

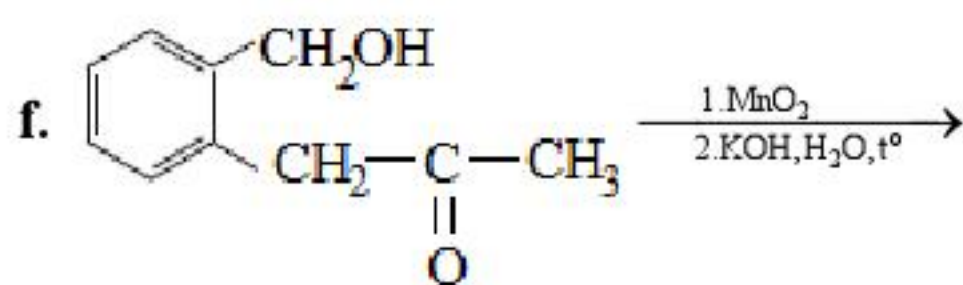
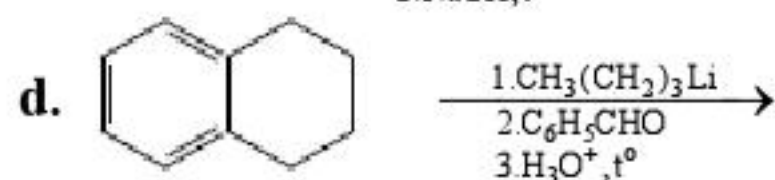
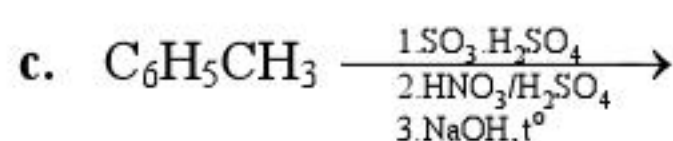
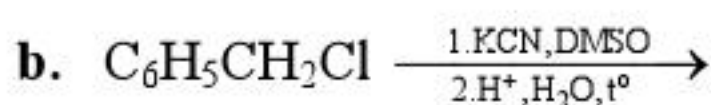
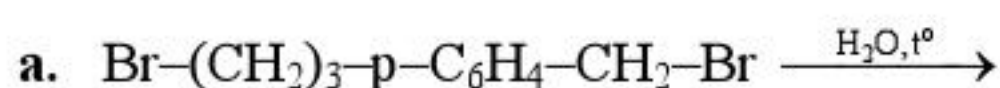
- Khả năng phản ứng của chlorobenzene kém benzene trong phản ứng thế ái điện tử, dù rằng định hướng vẫn ưu tiên o-, p-.
- Ion phenolate tham gia phản ứng thế ái điện tử ở các vị trí o-, p-.
- Phản ứng thế ái điện tử của acid benzoic ưu tiên cho sản phẩm m-.
- Phenol dễ bị Br hóa hơn benzene.
- Các dẫn xuất halogen của hydrocarbon thơm khó tham gia phản ứng thế ái nhân hơn dẫn xuất alkylhalogenide.

Bài 2: Ba hợp chất trimethylbenzene sau, chất nào có khả năng hoạt hóa mạnh nhất trong phản ứng thế điện tử S_E : (1) 1,2,3-trimethylbenzene ; (2) 1,2,4-trimethylbenzene ; (3) 1,3,5-trimethylbenzene.

Bài 3: Viết các sản phẩm tạo thành của các phản ứng sau đây:

- Phản ứng sulfonic hóa p-methylcumene.
- Phản ứng sulfonic hóa p-acetyltoluene.

Bài 4: Hoàn thành các phản ứng chuyển hóa sau:



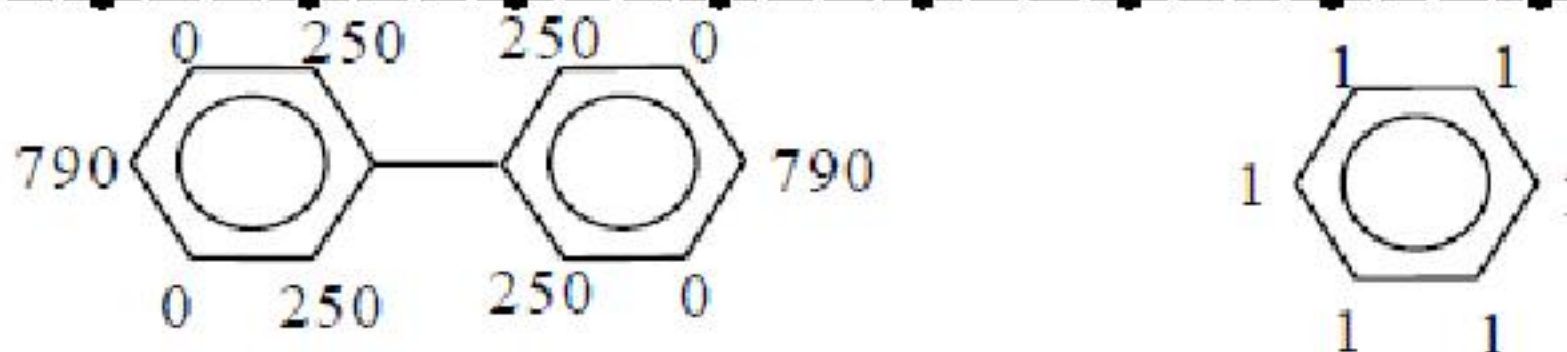
Bài 5: Từ benzene hoặc methylbenzene, hãy viết phương trình điều chế:

- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$.
- $\text{p-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-CONH}_2$.
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-p-C}_6\text{H}_4\text{-COOCH}_3$.
- Acid 2,6-dibromobenzoic.

Bài 6: Chất A có công thức C_8H_6 và làm mất màu nước Br_2 , phản ứng với $\text{AgNO}_3/\text{NH}_3$ cho kết tủa, oxygen hóa thu được acid benzoic. Xác định công thức cấu tạo của chất A.

Bài 7: Khi đun nóng 1,4-dibromobutane với Na_2S sẽ tạo thành thiophene $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$. Bằng phương pháp trên, hãy điều chế α -methylthiophene.

Bài 8: Trong phản ứng Cl hóa nhờ chất xúc tác FeCl_3 , khả năng phản ứng tương đối tại các vị trí khác nhau trong các phân tử biphenyl và benzene như sau:



- Trình bày cơ chế phản ứng Cl hóa biphenyl theo hướng ưu tiên nhất.
- Tốc độ mono-Cl hóa biphenyl và benzene hơn kém nhau bao nhiêu lần.
- Trong một phản ứng mono-Cl hóa biphenyl thu được 10 grams 2-chlorobiphenyl thì sẽ thu được bao nhiêu grams 4-chlorobiphenyl.

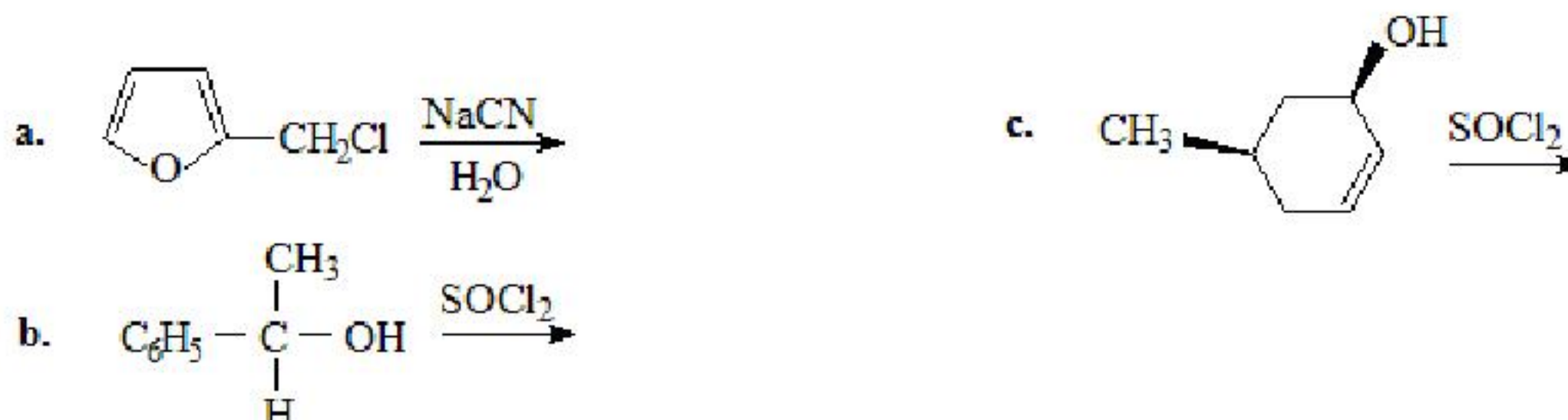
Bài 9: Hoàn thành các chuỗi phản ứng sau:

- $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3 \xrightarrow{\text{SO}_2\text{Cl}_2} (\text{A}) \xrightarrow{\text{KCN}} (\text{B}) \xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+} (\text{C})$.
- $\text{I}(\text{CH}_2)_4\text{I} \xrightarrow{\text{KCN}/\text{alcohol}} (\text{A}) \xrightarrow{\text{CH}_2=\text{CH}_2} (\text{B})$.

Bài 10: Viết phương trình phản ứng của ethylmagnesiumbromide với các chất sau:

- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$.
- CH_3COCl .
- $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CHCH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$.
- $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$.
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}_3$.

Bài 11: Cho biết sản phẩm của các phản ứng sau:



Bài 12: Indene C_9H_8 được tách từ nhựa than đá, có phản ứng với KMnO_4 và làm mất màu Br_2/CCl_4 . Tiến hành hydro 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 oxygen hóa indene được acid phthalic.

- Xác định indene, indan, C_9H_{16} và viết các phương trình phản ứng xảy ra.
- Từ indene, hãy điều chế azulene $\text{C}_{16}\text{H}_{10}$.



Bài 13: Cho cumene tác dụng với $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ thu được các sản phẩm monomethyl hóa trong đó có A. Khi cho A tác dụng với KMnO_4 đun nóng thu được chất B có công thức $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4\text{K}_2$. Cho A tác dụng với Br_2 (xúc tác bột Fe) thu được hai sản phẩm mono-Br C và D. Viết công thức cấu tạo, gọi tên A, B, C, D và hoàn thành các phương trình phản ứng minh họa.

Bài tập Hóa Hữu Cơ – Tài liệu dành cho sinh viên các trường Đại học

Bài 14: Cho cetone (I) $C_5H_{10}O$ tác dụng với ethylmagnesiumbromide rồi tách nước hợp chất carbonyl tạo thành đề thu được alkene (II), chất này ozone hóa rồi thủy phân cho diethylcetone và acetaldehyde. Viết cấu trúc của các hợp chất (I), (II).

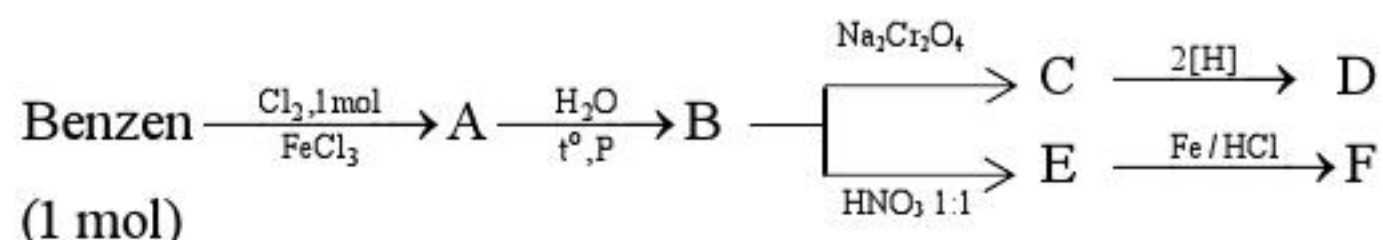
Bài 15: Viết phương trình phản ứng của isobutylchloride với:

- $AgOH$.
- H_2O (khi đun sôi).
- KOH/C_2H_5OH .
1. KCN ; 2. H_3O^+ .
- NH_3 (đun trong ống hàn kín).
- Na kim loại trong hexane.
- Mg trong ether khan.
- CH_3COONa .
- KHS.

Bài 16: Methyl ether của p-cresol (A) có chứa O^{18} là một hợp chất quý không may bị trộn lẫn với iodobenzene. Hãy dùng phương pháp thuận tiện nhất để có thể tách riêng hai chất trên. Biết nhiệt độ sôi của hai chất gần bằng nhau và lượng chất quá ít nên không thể dùng phương pháp sắc kí điều chế.

Bài 17: Chất A có công thức phân tử là C_9H_{14} . Khi oxygen hóa bằng $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ ta thu được cetodiacid X mạch thẳng (có ít hơn A một carbon), A cộng hợp H_2 tạo ra n-propylcyclohexane. A phản ứng với $KMnO_4$ loãng thu được Y (190 g/mol) có cùng số carbon với A. Y phản ứng với CH_3COOH xúc tác H_2SO_4 chỉ tạo chất Z ($C_{15}H_{24}O_7$). Viết phương trình phản ứng, xác định A.

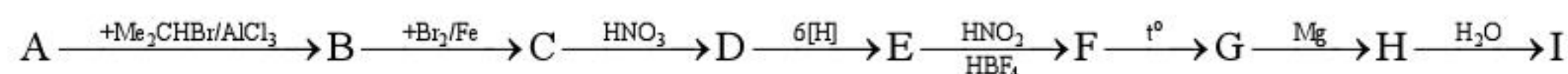
Bài 18: Tìm các chất A, B, C, D, E, F và viết các phương trình phản ứng xảy ra theo sơ đồ sau:



Bài 19: Oxygen hoá hydrocarbon thơm A (C_8H_{10}) bằng oxygen có xúc tác cobalt acetate cho sản phẩm B. Chất B có thể tham gia phản ứng: với dung dịch $NaHCO_3$ giải phóng khí CO_2 ; với ethanol (dư) tạo thành D; đun nóng B với dung dịch NH_3 tạo thành E. Thủy phân E tạo thành G, đun nóng G ở nhiệt độ khoảng $160^\circ C$ tạo thành F. Mặt khác, khi cho B phản ứng với khí NH_3 (dư) cũng tạo thành F. Hãy viết các công thức cấu tạo của A, B, D, G, E và F.

Bài 20: 3-iodo-2,2-dimethylbutane khi phản ứng với $AgNO_3$ trong C_2H_5OH sẽ cho 3 sản phẩm. Viết công thức cấu tạo của 3 sản phẩm ấy và cho biết sản phẩm nào chiếm tỉ lệ lớn nhất.

Bài 21: m-Fluor-isopropylbenzene (I) được tổng hợp theo 8 bước đi từ benzene (A). Hãy hoàn thiện sơ đồ phản ứng này:



Bài 22: Xuất phát từ Bromobenzene chứa C^{14} ở vị trí 1 và các chất vô cơ cần thiết không chứa C^{14} , hãy điều chế các hợp chất thơm chứa C^{14} ở vị trí 3.

- Aniline.
- Iodobenzene.
- Acid benzoic.

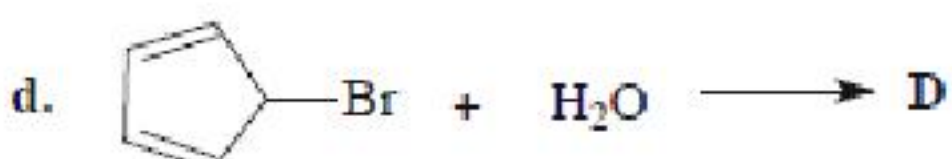
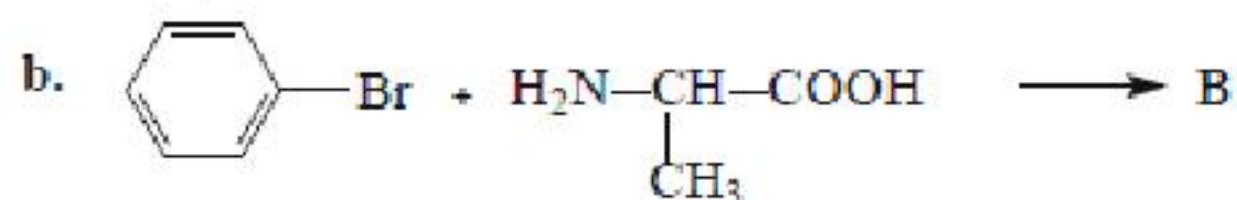
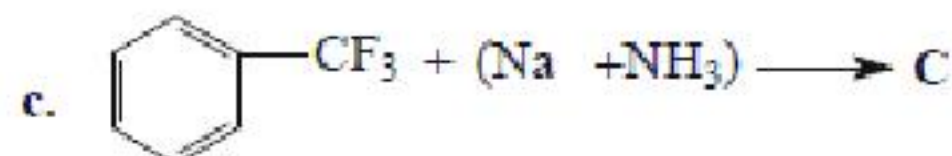
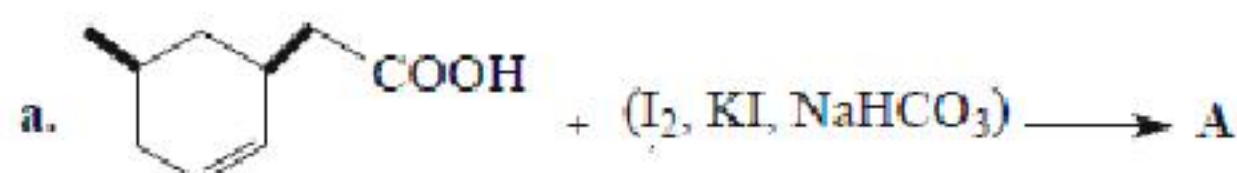
Bài tập Hóa Hữu Cơ – Tài liệu dành cho sinh viên các trường Đại học

Bài 23: Ephedrine (G) là một hoạt chất dùng làm thuốc chữa bệnh về hô hấp được chiết từ cây ma hoàng.

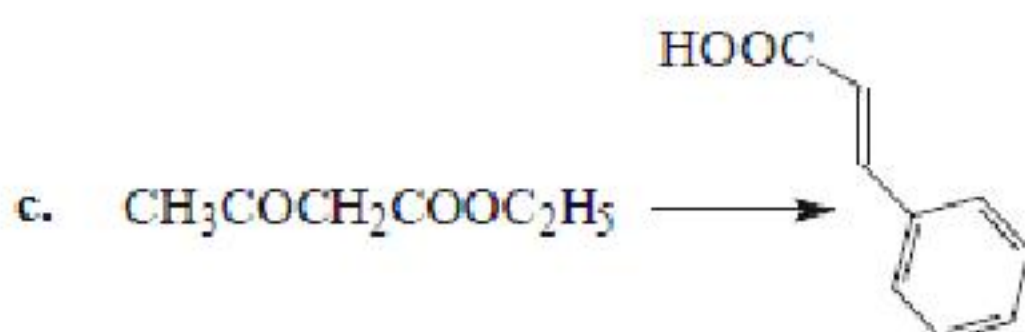
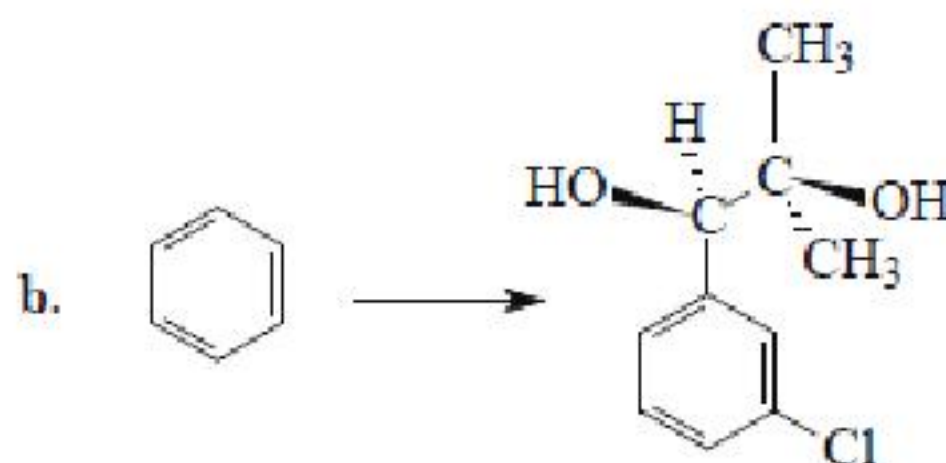
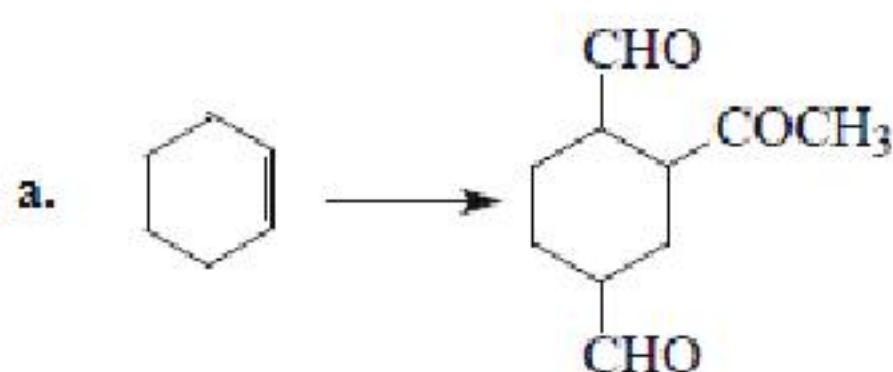
Ephedrine được tổng hợp như sau: $C_6H_6 \xrightarrow{CO, HCl / AlCl_3} D \xrightarrow{CH_3CH_2NO_2, OH^-} E \xrightarrow{H_2 / Ni} F \xrightarrow{CH_3Br} G$

- Viết công thức cấu tạo của D, E, F và G trong sơ đồ trên.
- Viết cơ chế phản ứng của các giai đoạn tạo thành D và E.
- Đi từ benzene, acid propanoic và các tác nhân cần thiết khác, hãy đưa ra một sơ đồ tổng hợp ephedrine.

Bài 24: Viết công thức cấu tạo sản phẩm cuối (nếu có) của các phản ứng sau:



Bài 25: Viết các phản ứng để tổng hợp sản phẩm từ các chất ban đầu cho dưới đây:



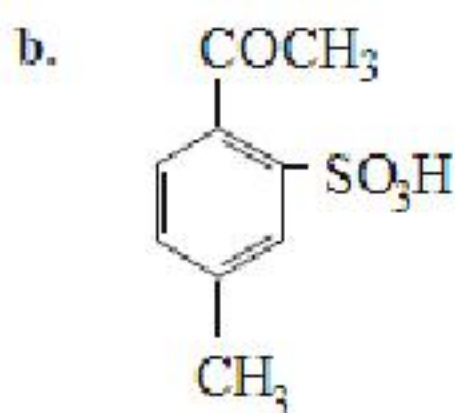
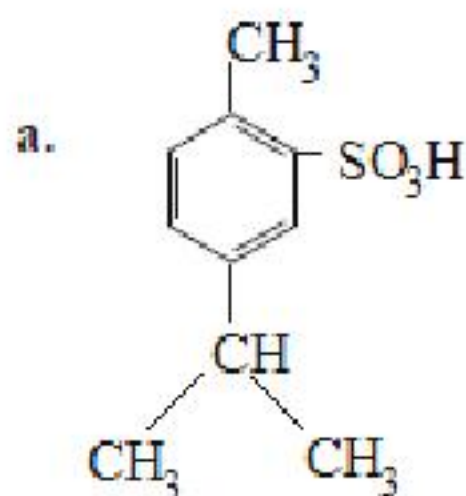
Part 6 HƯỚNG DẪN GIẢI

Bài 1:

- Do nguyên tử Cl có hiệu ứng +C.
- Do ảnh hưởng đẩy điện tử của O, cộng hưởng làm cho các vị trí o-, p- có thể mang điện tích âm (công thức giới hạn).
- Do ảnh hưởng hút điện tử của nhóm CHO làm cho vị trí o-, p- có thể mang điện tích dương (công thức giới hạn).
- Do hiệu ứng +C của nhóm OH.
- Do nguyên tử Cl có hiệu ứng +C.

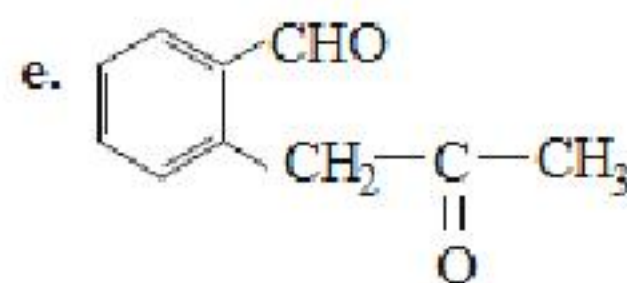
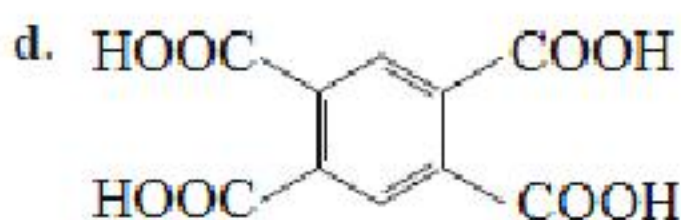
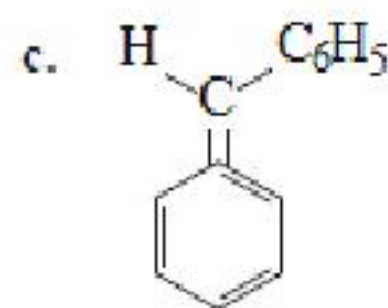
Bài 2: (3) > (2) > (1).

Bài 3: Viết các sản phẩm tạo thành:

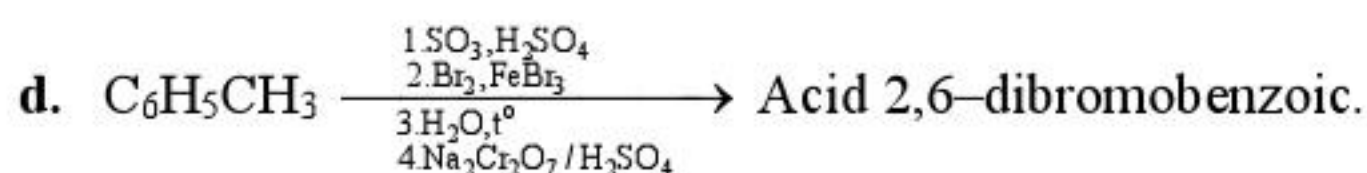
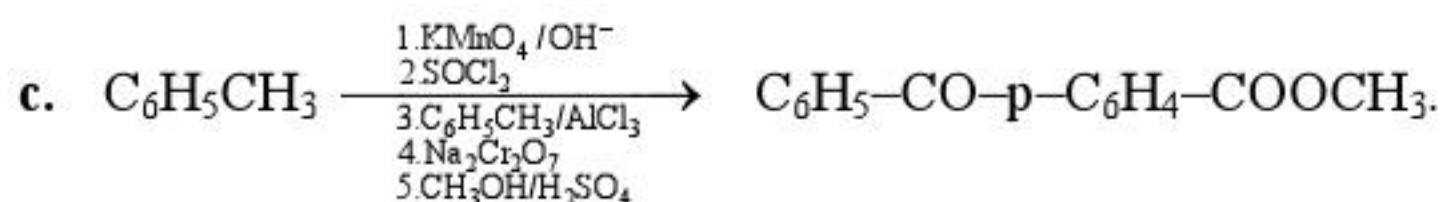
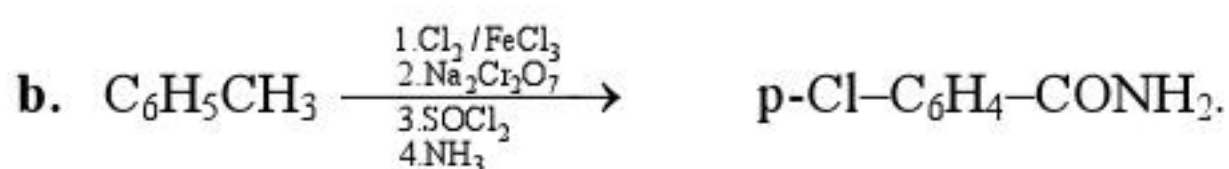
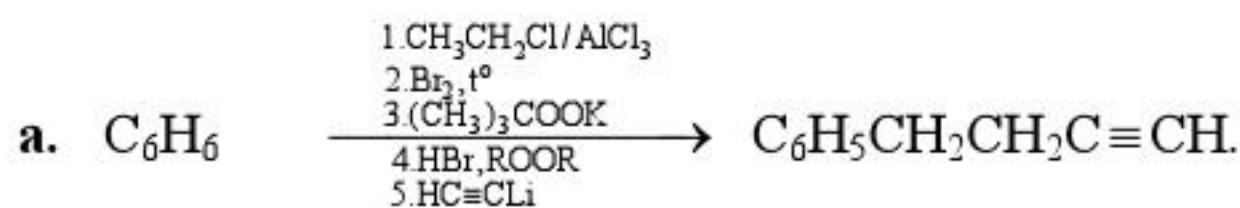


Bài 4:

- $\text{Br}-(\text{CH}_2)_3-\text{p}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{OH}$.
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$.



Bài 5:

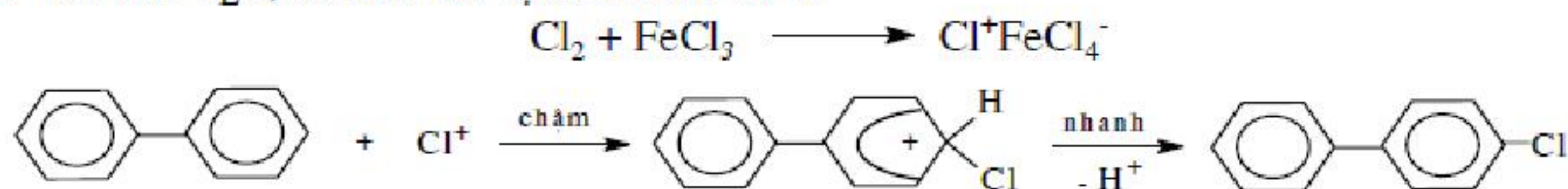


Bài 6: Công thức cấu tạo của A là: $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}\equiv\text{CH}$.

Bài 7: $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{HBr}} \text{CH}_3-\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br} \xrightarrow{\text{Na}_2\text{S}} \alpha\text{-Methylthiophene}$.

Bài 8:

- a. Cơ chế S_E2 , ưu tiên vào vị trí carbon số 4.



$$\frac{k_{\text{biphenyl}}}{k_{\text{benzene}}} = \frac{(250 \times 4) + (790 \times 2)}{1 \times 6} = \frac{430}{1}$$

- b. Tốc độ mono-Cl hoá của biphenyl hơn benzene 430 lần.

- c. Đặt x là số grams 4-chlorobiphenyl, ta có:

$$\frac{x}{10} = \frac{790 \times 2}{250 \times 4} \longrightarrow x = \frac{790 \times 2 \times 10}{1000} = 15,8 \text{ (g)}$$

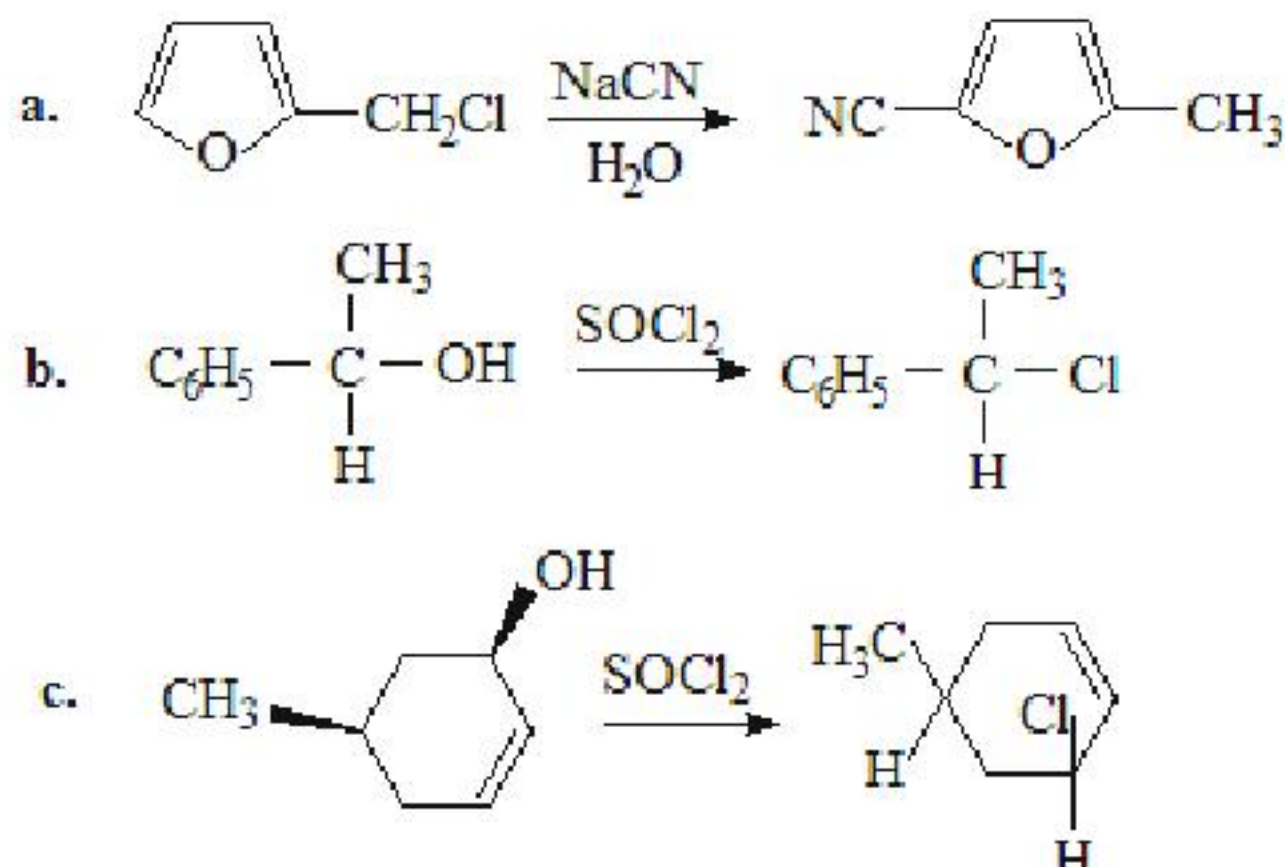
Bài 9: Hoàn thành các chuỗi phản ứng:

- a. $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3 \xrightarrow{\text{SO}_2\text{Cl}_2} \text{CH}_3\text{CHClCH}_3 \xrightarrow{\text{KCN}} \text{CH}_3\text{CHCNCH}_3 \xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+} \text{CH}_3\text{CHCOOHCH}_3$.
- b. $\text{I}(\text{CH}_2)_4\text{I} \xrightarrow{\text{KCN/alkohol}} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{CH}_2=\text{CH}_2} \text{cyclohexene}$.

Bài 10:

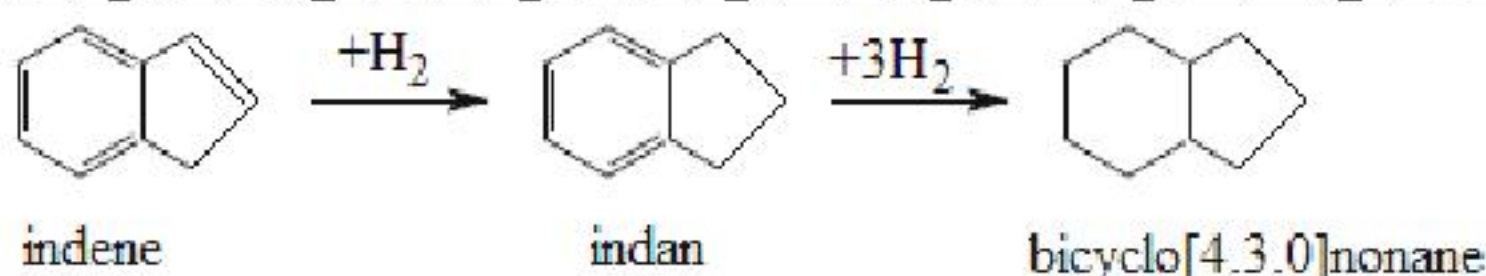
- a. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$.
- b. $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$.
- c. $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CHCH}_3-\text{C}\equiv\text{CMgBr} + \text{C}_2\text{H}_6$
- d. $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$.
- e. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_3$.

Bài 11: Cho biết sản phẩm của các phản ứng:

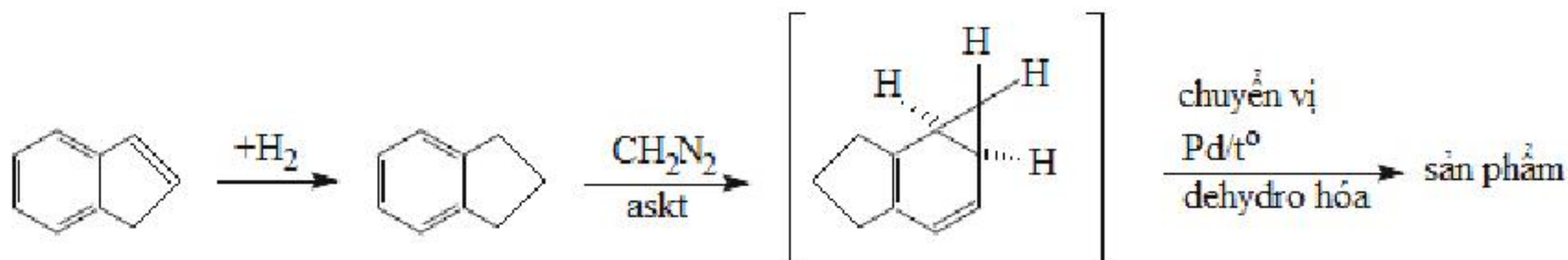


Bài 12:

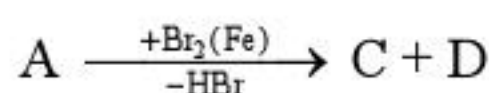
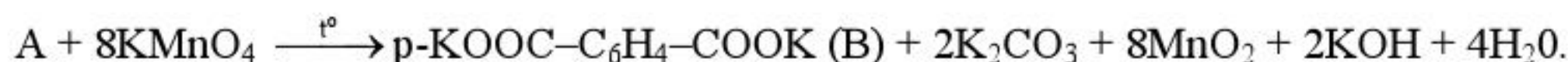
- a. Công thức cấu tạo:



b. Điều chế:



Bài 13: A là p-methylcumene. Các phản ứng:



Trong đó: C là o-Bromo-p-methylcumene. D là m-Bromo-p-methylcumene.

Bài 14: Công thức cấu tạo các chất: (I) là diethylketone. (II) là 3-ethylpent-2-ene.

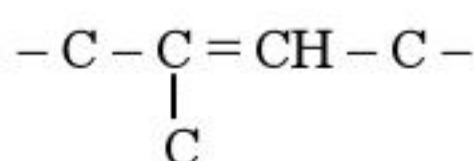
Bài 15:

- | | |
|--|--|
| a. $\text{CH}_3\text{-CHCH}_3\text{-CH}_2\text{OH}.$ | f. $\text{CH}_3\text{-CHCH}_3\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-CHCH}_3\text{-CH}_3.$ |
| b. $\text{CH}_3\text{-CHCH}_3\text{-CH}_2\text{OH}.$ | g. $\text{CH}_3\text{-CHCH}_3\text{-CH}_2\text{MgCl}.$ |
| c. $\text{CH}_3\text{-CHCH}_3\text{=CH}_2.$ | h. $\text{CH}_3\text{-CHCH}_3\text{-CH}_2\text{OCOCH}_3.$ |
| d. $\text{CH}_3\text{-CHCH}_3\text{-CH}_2\text{COOH}.$ | i. $\text{CH}_3\text{-CHCH}_3\text{-CH}_2\text{SH}.$ |
| e. $\text{CH}_3\text{-CHCH}_3\text{-CH}_2\text{NH}_2.$ | |

Bài 16: Hòa tan hỗn hợp trong ether và thêm một lượng Mg vừa đủ, khi đó iodobenzene chuyển thành phenylmagnesiumiodide. Thêm nước vào hỗn hợp sau phản ứng, khi đó phenylmagnesiumiodide có thể chuyển thành benzene trong khi đó methyl ether của p-cresol không thay đổi. Hỗn hợp lúc này gồm có Benzene ($t_s^\circ = 80^\circ\text{C}$) và methyl ether của p-cresol ($t_s^\circ = 175^\circ\text{C}$) có thể phân tách dễ dàng bằng phương pháp chưng cất.

Bài 17:

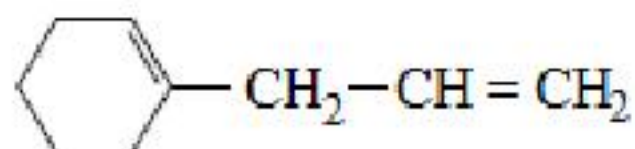
- Từ dữ kiện A cộng hợp $\text{H}_2 \rightarrow$ n-propylcyclohexane và oxygen hóa bằng $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$ ta thu được cetodiacid X mạch thẳng (ít hơn A một carbon) $\Rightarrow$ A có ít nhất một liên kết đôi đầu mạch.
- Vì X là cetodiacid $\Rightarrow$ A có 2 liên kết đôi hoặc 1 nối đôi trong vòng và phải có nhóm:



- A phản ứng với KMnO_4 loãng thu được Y (190 g/mol) có cùng số carbon với A $\Rightarrow$ số nhóm OH trong Y là $(M_Y - M_A)/17 = 4 \Rightarrow$ CTPT của Y là $\text{C}_9\text{H}_{14}(\text{OH})_4$.
- Y phản ứng với CH_3COOH xúc tác H_2SO_4 chỉ tạo chất Z ($\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_7$) $\Rightarrow$ Z có 3 nhóm ester của acid acetic và trong phân tử còn 1 nhóm OH không tạo ester. Nhóm OH đó liên kết với C (III).

Bài tập Hóa Hữu Cơ – Tài liệu dành cho sinh viên các trường Đại học

- Vậy công thức cấu tạo của A là:



- Viết các phương trình phản ứng dựa vào A là hợp chất vừa tìm được ở trên.

Bài 18: Hoàn thành sơ đồ phản ứng:

A là chlorobenzene.

D là hydroquinone.

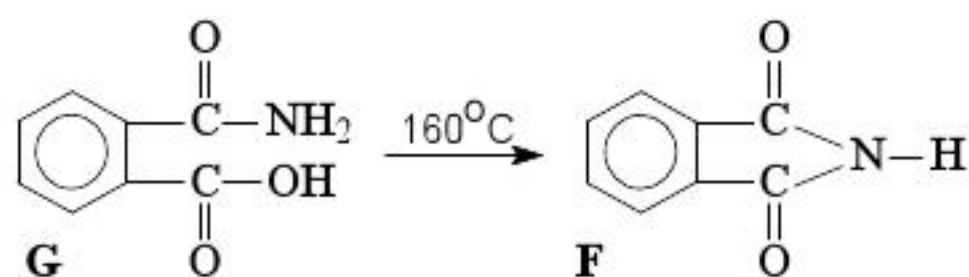
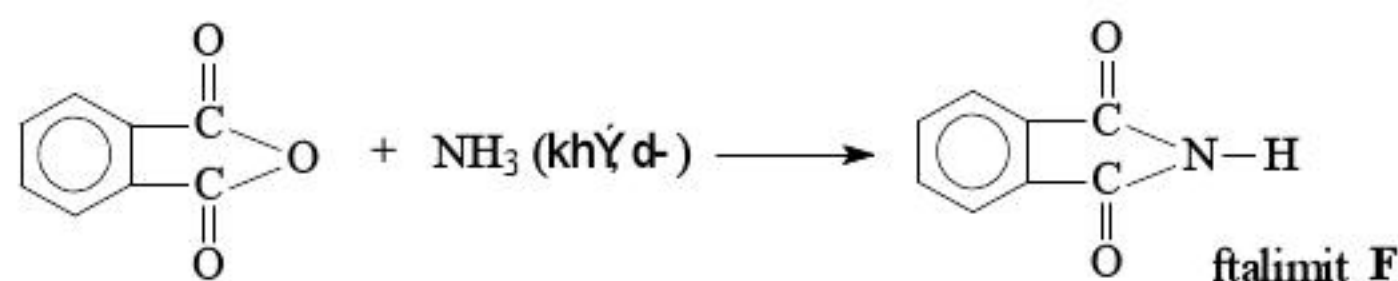
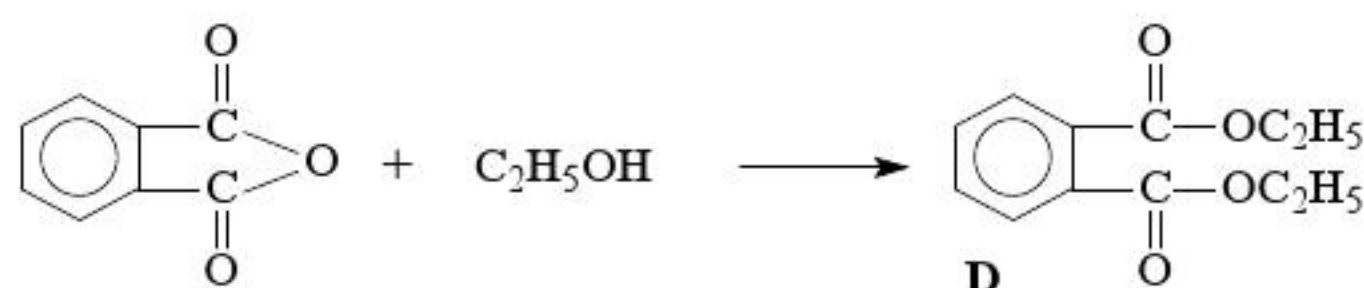
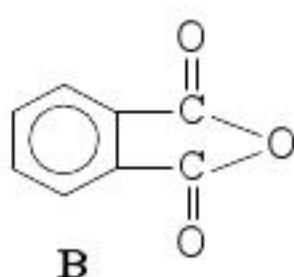
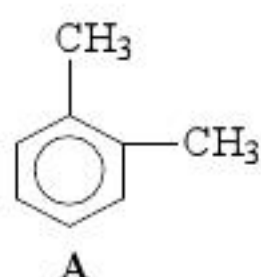
B là phenol.

E là p-nitrophenol.

C là p-benzoquinone.

F là p-aminophenol.

Bài 19: Công thức cấu tạo của các chất:



Bài 20: $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CHI}-\text{CH}_3 + \text{Ag}^+ \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_3 + \text{AgI}$.

- $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (A).
- $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}_3$ (chuyển vị CH_3^-) $\rightarrow \text{CH}_3-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} (\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
Sản phẩm (B) là chính.
- $\text{CH}_3-\text{C}^+\text{H}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (C).

Bài 21: Hoàn thành sơ đồ phản ứng:

A là benzene.

E là p-bromo-m-aminocumene.

B là cumene.

F là p-Br-m- N_2BF_4^- - $\text{C}_6\text{H}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

C là p-bromocumene.

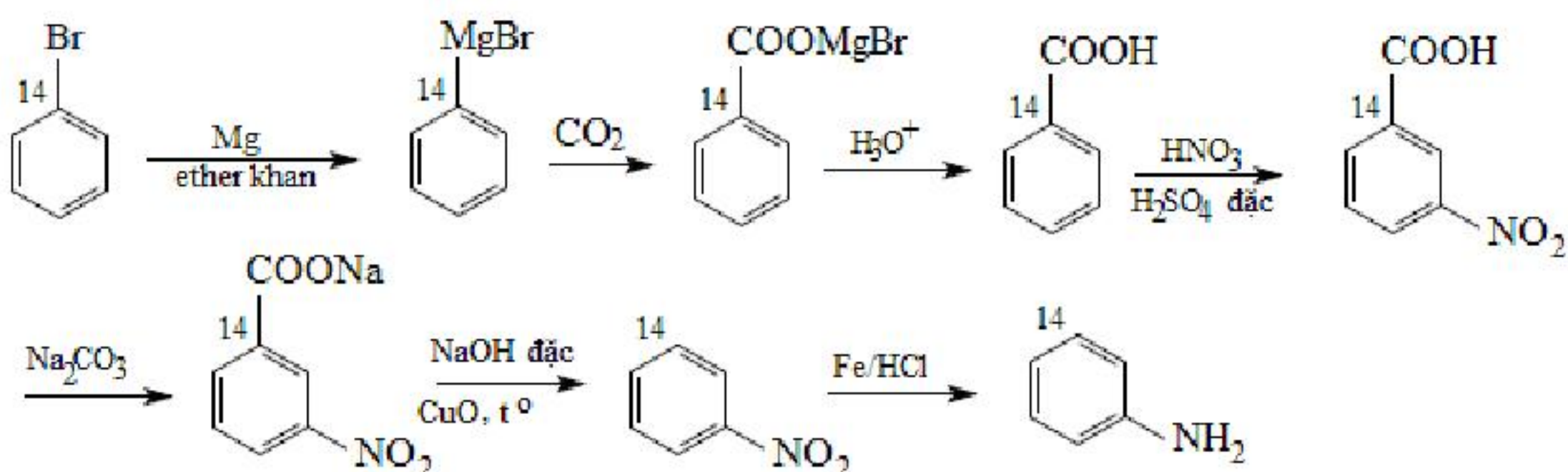
G là p-bromo-m-fluorocumene.

D là p-bromo-m-nitrocumene.

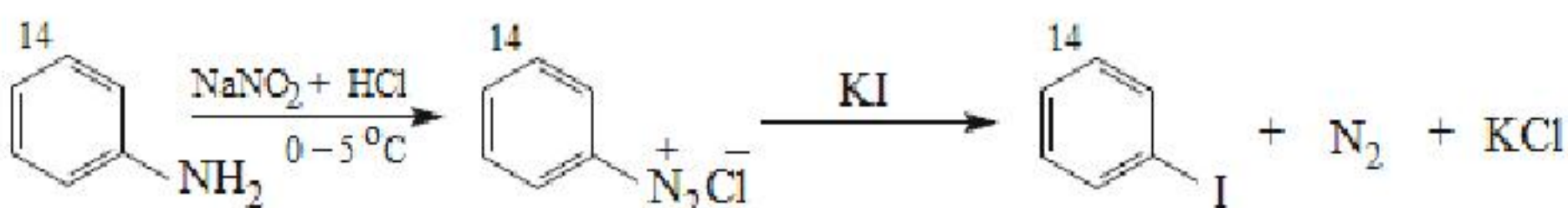
H là m-fluor-p-magnesiumbromocumene.

Bài 22: Sơ đồ tổng hợp

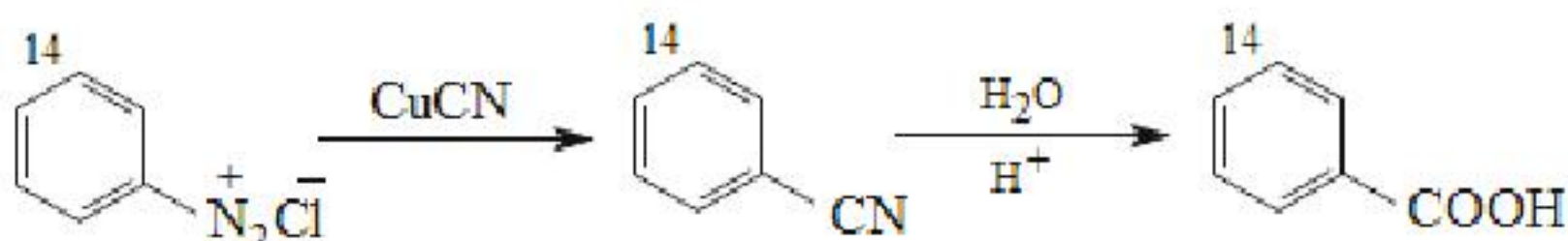
a. Aniline:



b. Iodobenzene:

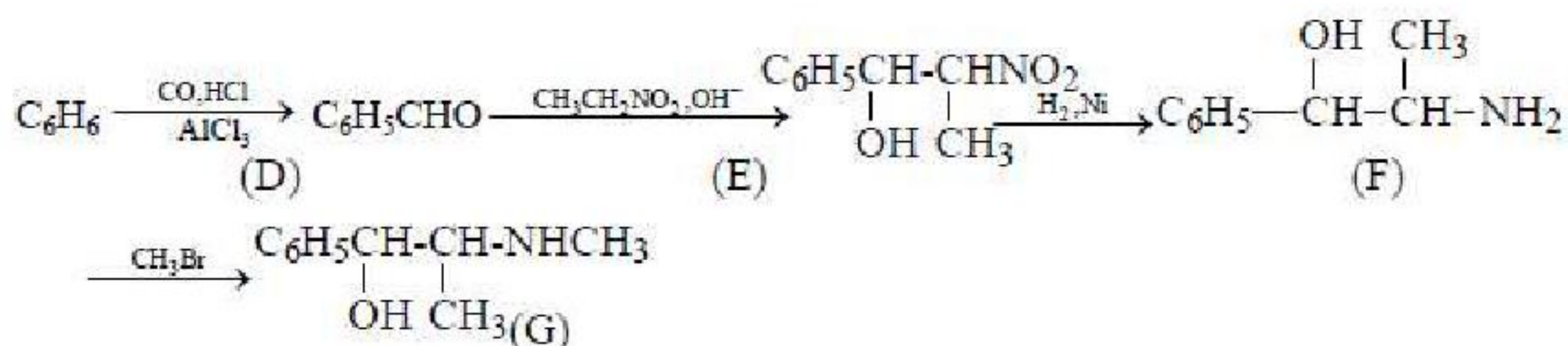


c. Acid benzoic:



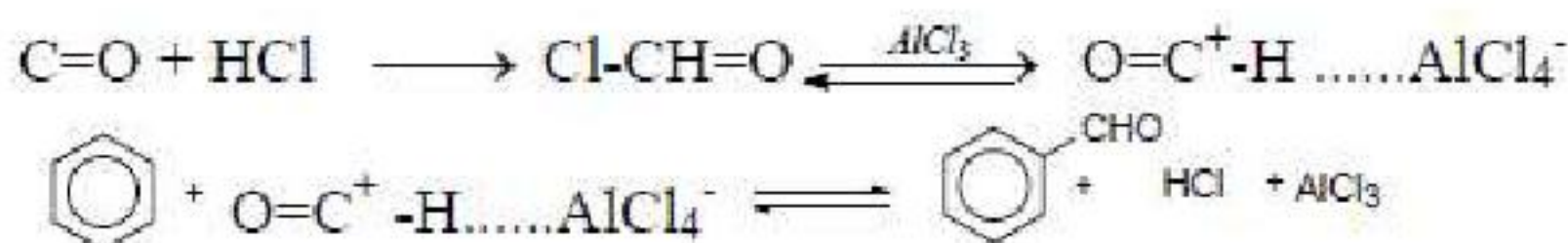
Bài 23:

a. Tổng hợp ephedrine:

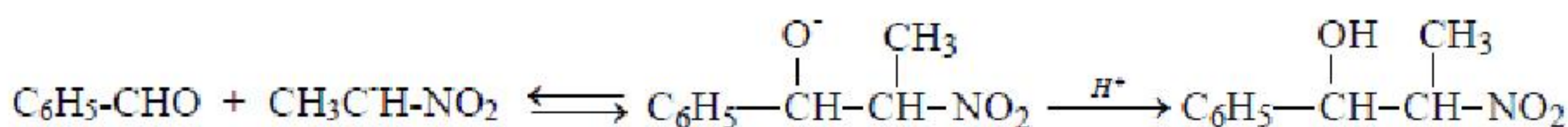


b. Cơ chế phản ứng:

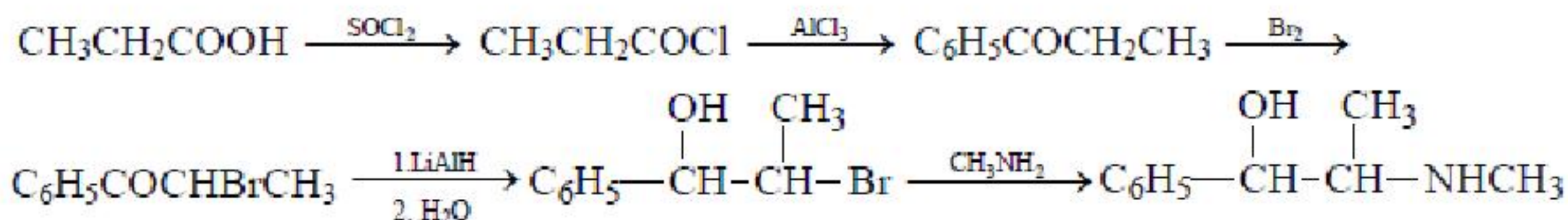
Cơ chế phản ứng tạo thành D: phản ứng thế electrophile vào nhân thơm, S_E :



Cơ chế phản ứng tạo thành E: phản ứng cộng nucleophile vào nhóm carbonyl, A_N :

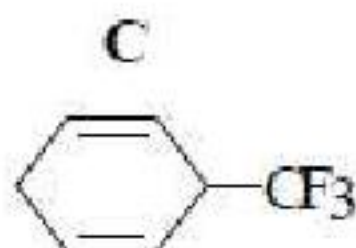
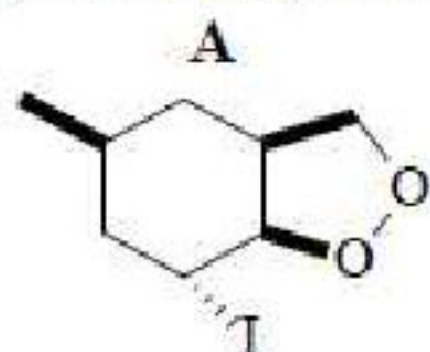


c. Sơ đồ tổng hợp khác đi từ acid propanoic và các tác nhân cần thiết khác:



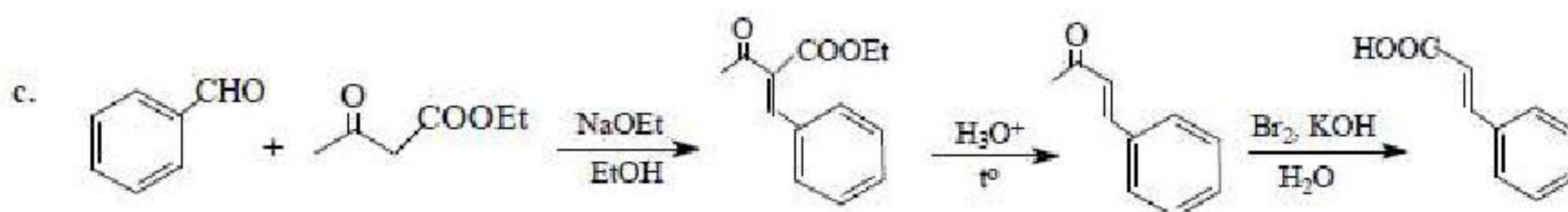
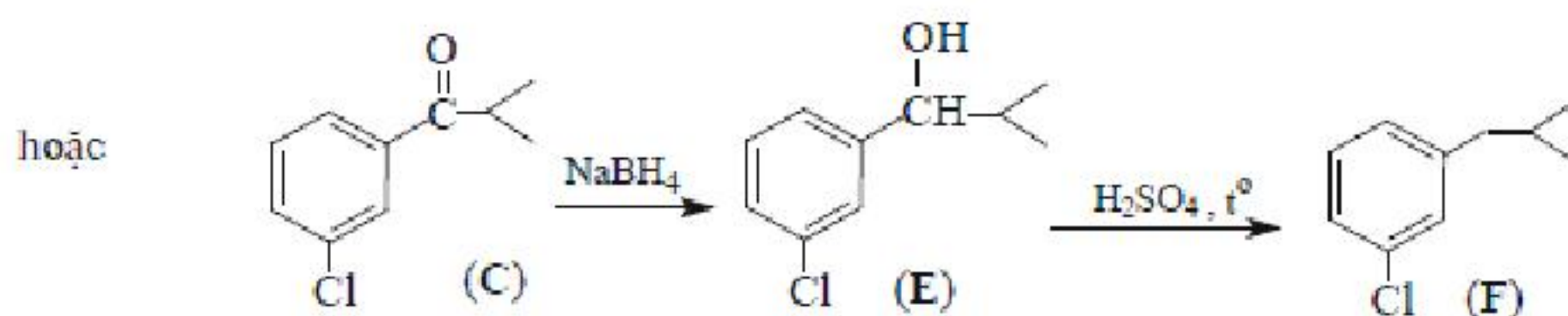
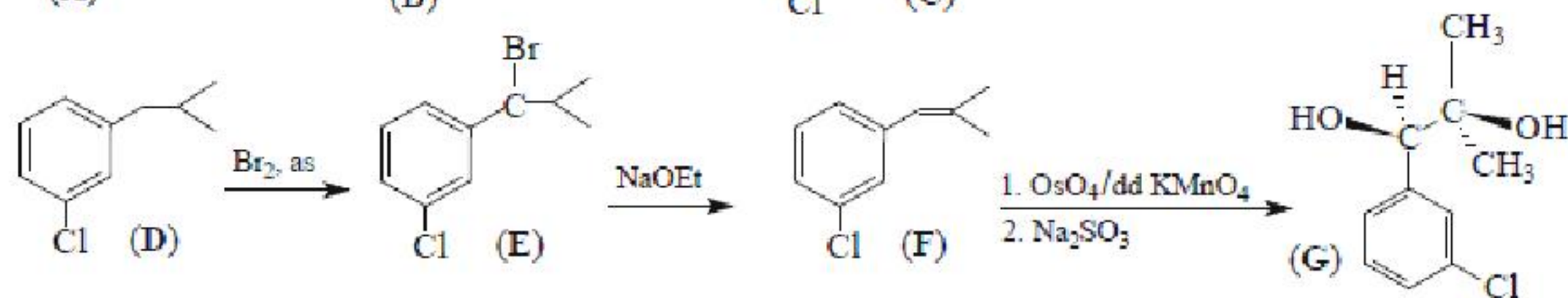
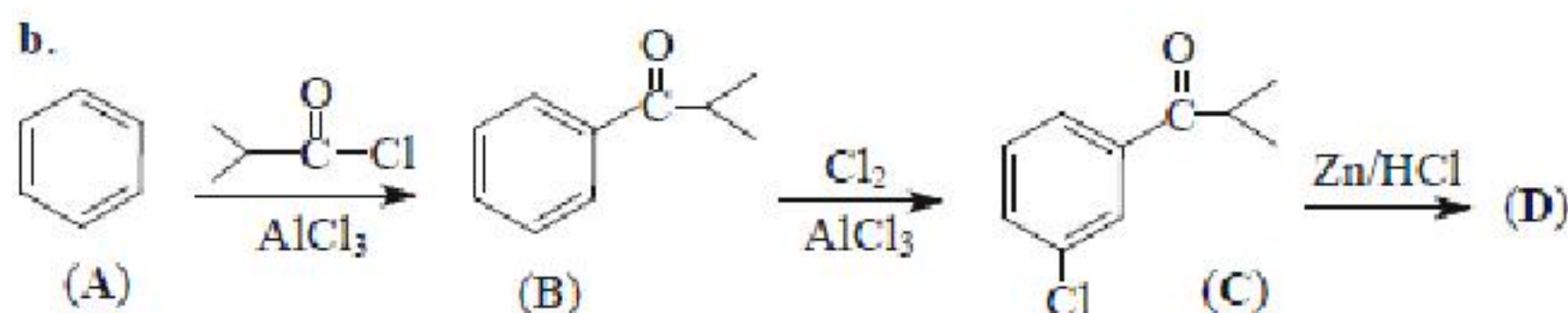
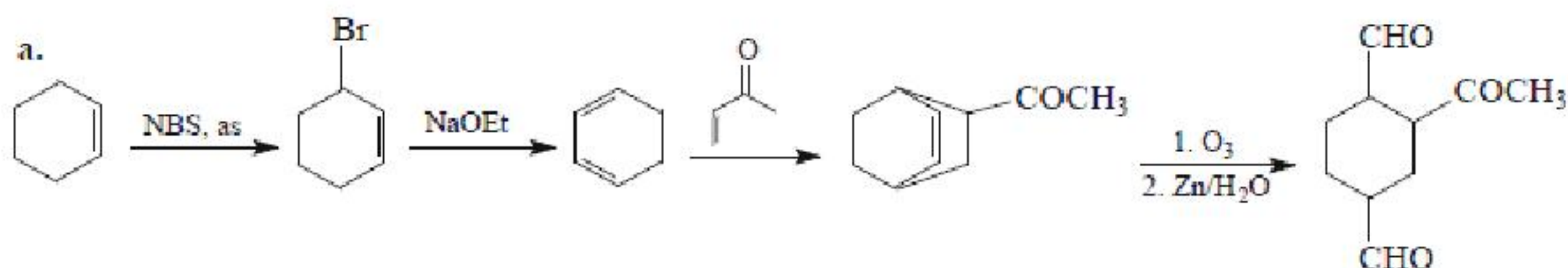
Bài 24: Viết công thức cấu tạo sản phẩm cuối (nếu có) của các phản ứng:

Công thức cấu tạo của sản phẩm:



Các phản ứng b. và d. không xảy ra.

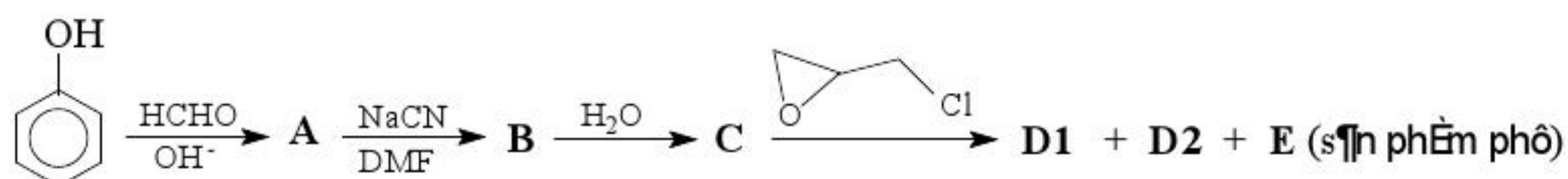
Bài 25: Viết các phản ứng tổng hợp:



Part 7 ALCOHOL – PHENOL ALDEHYDE – CETONE

Bài 1: Cho các alcohol: (1) $p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{OH}$, (2) $p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{OH}$, (3) $p\text{-CN-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{OH}$ và (4) $p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{OH}$. So sánh khả năng phản ứng của các alcohol trên với HBr và giải thích.

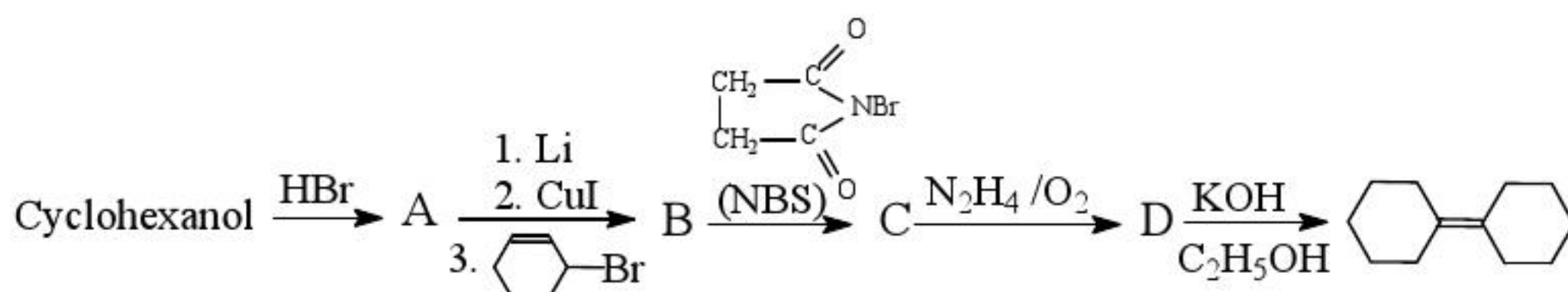
Bài 2: Cho sơ đồ các phản ứng sau:



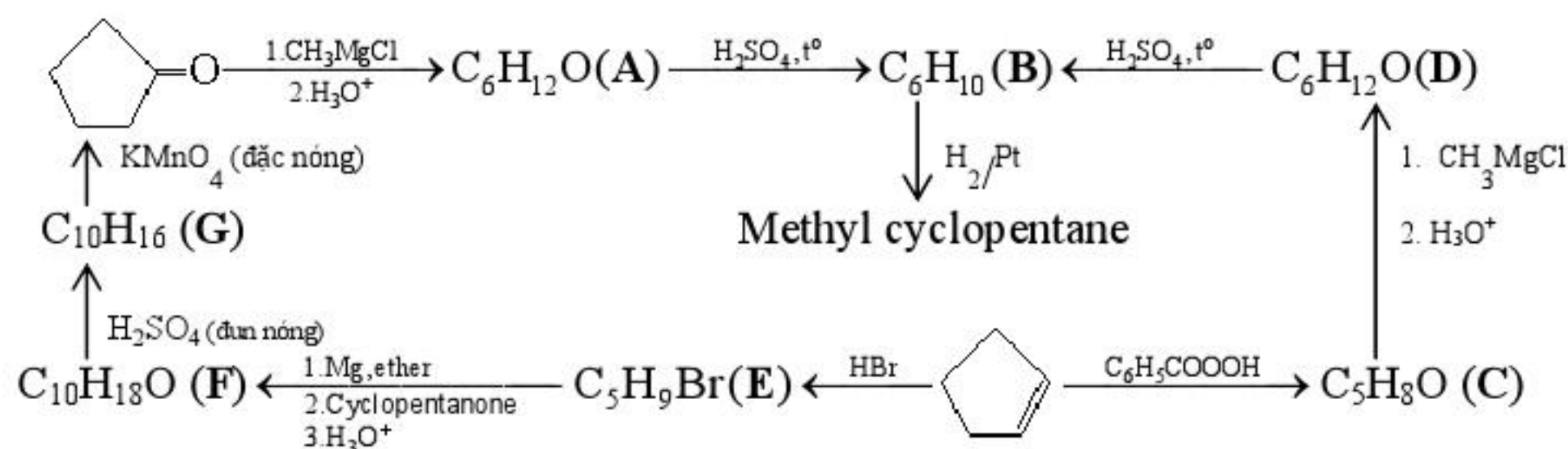
Hãy viết công thức cấu tạo của A, B, C, D1, D2 và E. Biết E có công thức phân tử $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{N}_2$.

Bài 3: Hợp chất A ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$) quang hoạt, không tham gia phản ứng tráng bạc, tác dụng với anhydride acetic tạo ra dẫn xuất monoacetate. Khi đun nóng với methanol, A chuyển thành chất B ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4$). Dưới tác dụng của acid vô cơ loãng, B cho methanol và C ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$). C tác dụng với anhydride acetic tạo ra dẫn xuất triacetate, tác dụng với NaBH_4 tạo ra D ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4$) không quang hoạt. C tham gia phản ứng tráng bạc tạo thành acid carboxylic E ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_5$). Xử lý amide của E bằng dung dịch loãng sodium hypochlorite tạo ra D-(+)-glyceraldehyde ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) và ammonia.

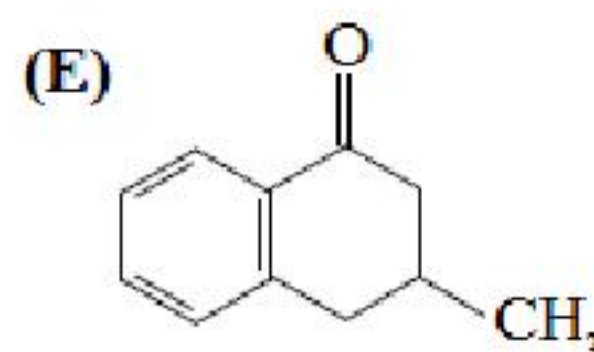
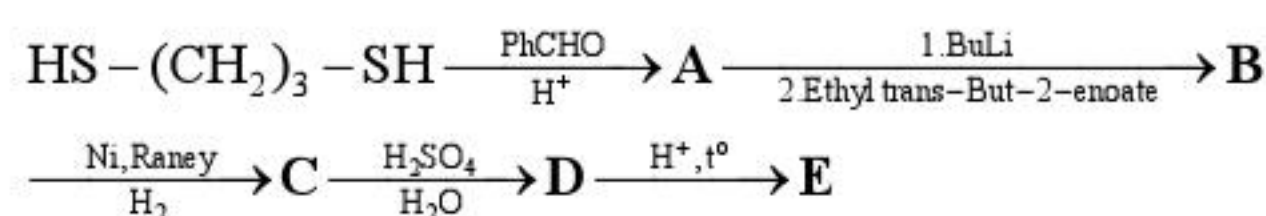
Bài 4: Viết công thức cấu tạo các sản phẩm hữu cơ A, B, C và D trong sơ đồ sau:



Bài 5: Xác định các chất từ A đến G và hoàn thành các phương trình phản ứng trong chuỗi biến hóa sau:

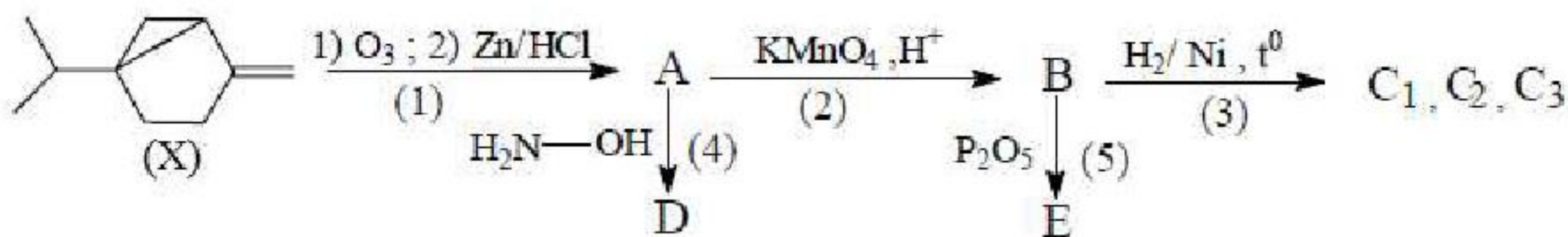


Bài 6: Thực hiện dãy chuyển hóa sau:



Bài tập Hóa Hữu Cơ – Tài liệu dành cho sinh viên các trường Đại học

Bài 7: Từ nhựa thông, người ta tách được chất hữu cơ (X) và chuyển hóa (X) theo sơ đồ sau:



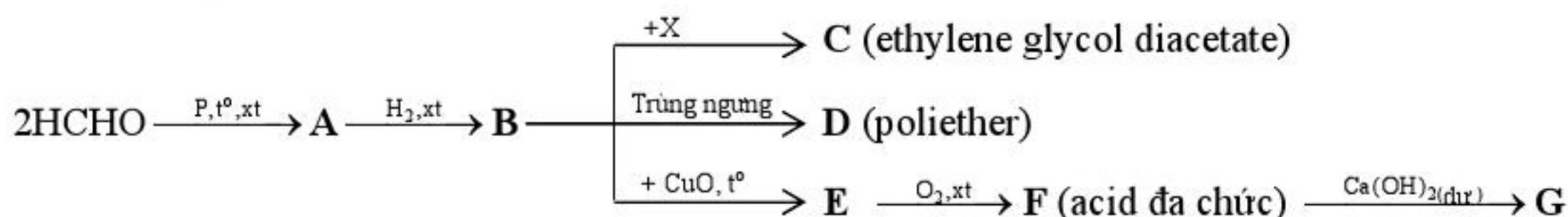
Biết A có công thức phân tử là $C_9H_{14}O$.

- Viết công thức cấu tạo các sản phẩm hữu cơ A, B, C_1 , C_2 , C_3 , D, E.
- Sản phẩm nào có tạo thành đồng phân và chỉ rõ số lượng đồng phân của mỗi sản phẩm.

Bài 8: Hợp chất hữu cơ A chứa 79,59 % C ; 12,25 % H ; còn lại là O chỉ chiếm một nguyên tử trong phân tử. Ozone phân A thu được $HOCH_2CH=O$; $CH_3[CH_2]_2COCH_3$ và $CH_3CH_2CO[CH_2]_2CH=O$. Nếu cho A tác dụng với Br_2 theo tỷ lệ mol 1:1 rồi mới ozone phân sản phẩm chính sinh ra thì chỉ thu được hai sản phẩm hữu cơ, trong đó có một cetone. Đun nóng A với dung dịch acid dễ dàng thu được sản phẩm B có cùng công thức phân tử như A, song khi ozone phân B chỉ cho một sản phẩm hữu cơ duy nhất.

- Xác định công thức cấu tạo và gọi tên A.
- Tìm công thức cấu tạo của B và viết cơ chế chuyển A thành B.

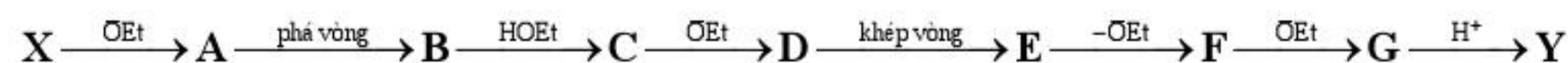
Bài 9: Viết các phương trình phản ứng theo sơ đồ sau:



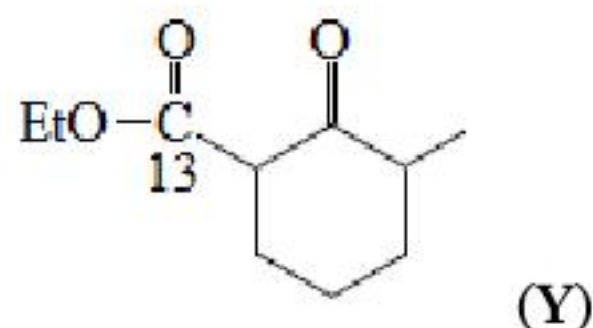
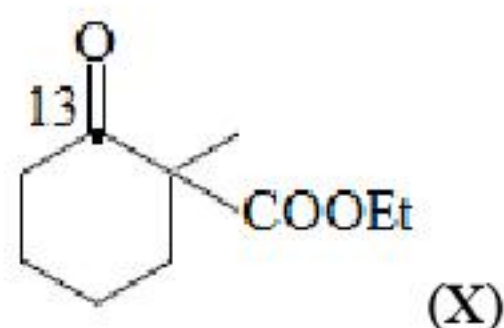
Bài 10: Khi cho cis và trans-3,3-dimethyl-2-bromocyclohexanol phản ứng nhanh với base mạnh sẽ thu được 2 sản phẩm riêng biệt. Sản phẩm tạo thành từ cis-bromoalcohol có vân hấp thụ ở 1710 cm^{-1} , còn sản phẩm kia không có vân hấp thụ này và cũng không có vân hấp thụ ở 3350 cm^{-1} . Xác định công thức cấu tạo của các sản phẩm trên.

Bài 11: Hợp chất A phản ứng với PCl_3 cho ra B, khử hóa B bằng H_2/Pd nhận được benzaldehyde. Mặt khác cho B tác dụng với NH_3 được C, xử lý C với Br_2 trong môi trường kiềm được D. Từ B có thể nhận được E bằng cách cho phản ứng với benzene xúc tác $AlCl_3$. E chuyển thành F khi xử lý với hydroxylamine, trong môi trường acid F chuyển thành G. Viết công thức cấu trúc các hợp chất trên.

Bài 12: Viết công thức cấu trúc của các sản phẩm trung gian và dùng mũi tên chỉ rõ sự tương tác của nhân với trung tâm phản ứng:



Trong đó X, Y lần lượt là:



Bài tập Hóa Hữu Cơ – Tài liệu dành cho sinh viên các trường Đại học

Bài 13: Tiến hành ngưng tụ giữa benzaldehyde và ethyl methyl ketone lần lượt trong môi trường acid và môi trường base người ta thu được 2 sản phẩm khác nhau. Viết CTCT các sản phẩm tạo thành, giải thích.

Bài 14: Hợp chất A $C_4H_8O_3$ quang hoạt, tan tốt trong nước tạo thành dung dịch phản ứng acid với giấy quỳ. Đun mạnh dung dịch, A chuyển thành chất B $C_4H_6O_2$ không quang hoạt tan vừa phải trong nước và cũng cho phản ứng acid với giấy quỳ. B phản ứng với $KMnO_4$ mãnh liệt hơn A. Oxygen hóa A bằng dung dịch H_2CrO_4 loãng sẽ thành chất lỏng bay hơi C C_3H_6O . C không phản ứng với $KMnO_4$ nhưng cho phản ứng với I_2 trong dung dịch kiềm. Viết CTCT các chất và phương trình phản ứng xảy ra. Các dữ kiện trên đã đủ điều kiện để xác định cấu trúc của A chưa, giải thích.

Bài 15: Hợp chất hữu cơ A có công thức $C_{17}H_{30}O$ bị oxygen hóa nhẹ cho 2 acid là: acid octandioic và acid nonandioic. Hãy gọi tên A theo danh pháp IUPAC và chuyển hỗn hợp đồng phân của nó thành cis-A.

Bài 16: Hợp chất X C_6H_9OBr phản ứng với methanol trong môi trường acid sinh ra Y $C_8H_{15}O_2Br$. Cho Y phản ứng với Mg trong ether khan, sau đó cho phản ứng tiếp với aldehyde formic được chất E. Thủy phân E trong môi trường acid được F, dehydrate hóa F thu được 2-vinylcyclopentanone

a. Xác định CTCT của X

b. Nếu muốn điều chế F từ X có nhất thiết phải qua các giai đoạn như trên không, vì sao.

Bài 17: Có 5 lọ không nhãn được kí hiệu từ A đến E chứa riêng lẻ 5 hợp chất thơm sau: $C_6H_5COCH_2CH_3$, C_6H_5COOH , $C_6H_5COCH_3$, $C_6H_5CH(OH)CH_3$ và C_6H_5CHO . Dựa vào các kết quả thí nghiệm sau đây nhận biết hóa chất có trong mỗi lọ:

- Cho vào mỗi lọ 1 giọt dung dịch $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ rồi lắc đều. Sau vài phút thấy lọ A và C biến đổi dung dịch màu da cam thành xanh lục.
- Cho vào mỗi chất một ít dung dịch NaOH loãng thì chỉ riêng lọ B tan được.
- Khi cho tác dụng với I_2 trong dung dịch kiềm thì lọ A và E cho kết tủa vàng.
- Lọ C, D và E đều tác dụng với 2,4-dinitrophenylhydrazine cho kết tủa đỏ, da cam.

Bài 18: Có 4 hợp chất thơm: C_6H_5OH ; C_6H_6 ; $C_6H_5CH_3$; $C_6H_5NO_2$. Xét bảng sau:

Chất phản ứng	A	B	C	D
Nước Br_2	Không phản ứng	Có phản ứng	Không phản ứng	Không phản ứng
Br_2/Fe	Có phản ứng	Phản ứng ở $0^\circ C$ và không cần xúc tác Fe	Chỉ phản ứng khi đun nóng	Có phản ứng
HNO_3/H_2SO_4	Có phản ứng	Phản ứng với cả dung dịch HNO_3 loãng	Chỉ phản ứng khi đun nóng	Có phản ứng không cần H_2SO_4

a. Xác định kí hiệu A, B, C, D cho mỗi chất.

b. Hãy sắp xếp các chất theo thứ tự tăng dần về khả năng tham gia phản ứng thế ở vòng benzene.

Giải thích sự ảnh hưởng của các nhóm thế đến khả năng đó.

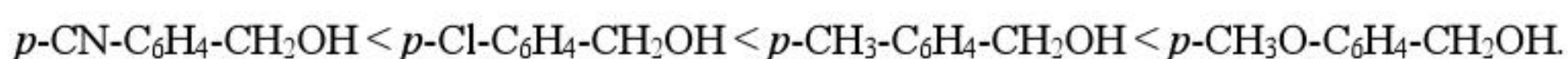
Bài 19: Từ hạt tiêu người ta tách được hợp chất A ($C_{17}H_{19}NO_3$) là chất trung tính. Ozone phân A thu được các hợp chất: ethadial, B, D. Thủy phân B thu được $OHC-COOH$ và hợp chất dị vòng 6 cạnh piperidine ($C_5H_{11}N$). Cho D tác dụng với dung dịch HI đặc thu được 3,4-dihydroxybenzaldehyde. Hãy xác định công thức cấu tạo của A, B, D và cho biết có bao nhiêu đồng phân lập thể của A.

Bài 20: Từ các chất ban đầu có số nguyên tử carbon ≤ 3 , viết các phương trình phản ứng (ghi rõ điều kiện nếu có) điều chế: Acid cyclobutanecarboxylic và Cyclopentanone.

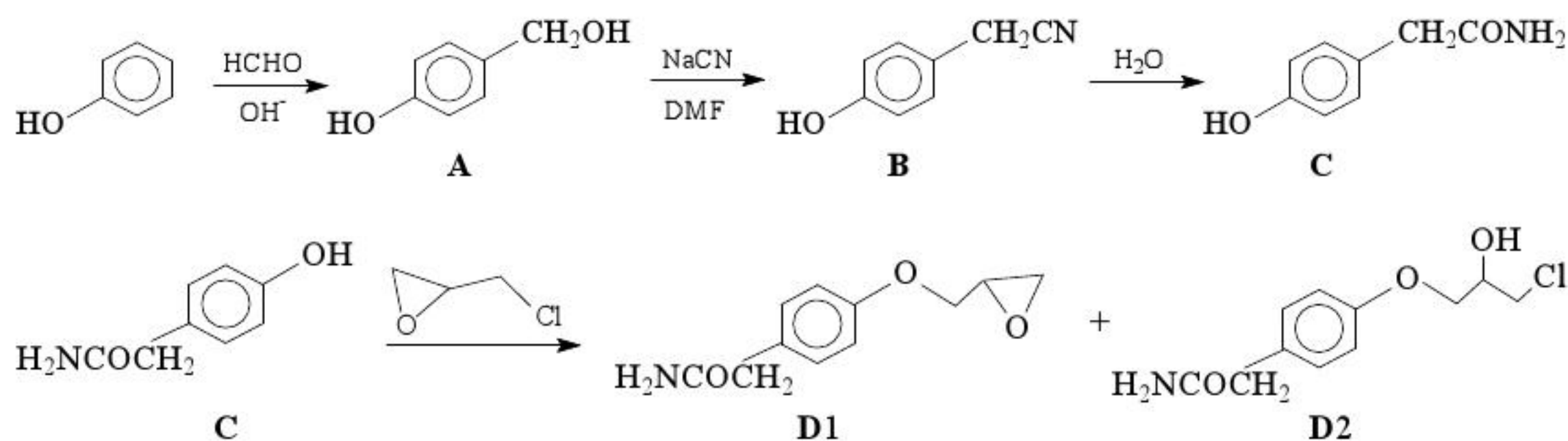
Part 7 HƯỚNG DẪN GIẢI

Bài 1: Phản ứng giữa các alcohol đã cho với HBr là phản ứng thế theo cơ chế S_N . Giai đoạn trung gian tạo carbocation benzylic. Nhóm $-OCH_3$ đẩy electron (+C) làm bền hoá carbocation này nên khả năng phản ứng tăng. Nhóm CH_3 có (+I) nên cũng làm bền hóa carbocation này nhưng kém hơn nhóm $-OCH_3$ vì $(+C) > (+I)$. Các nhóm $-Cl$ ($-I > +C$) và $-CN$ ($-C$) hút electron làm carbocation trở nên kém bền do vậy khả năng phản ứng giảm, nhóm $-CN$ hút electron mạnh hơn nhóm $-Cl$.

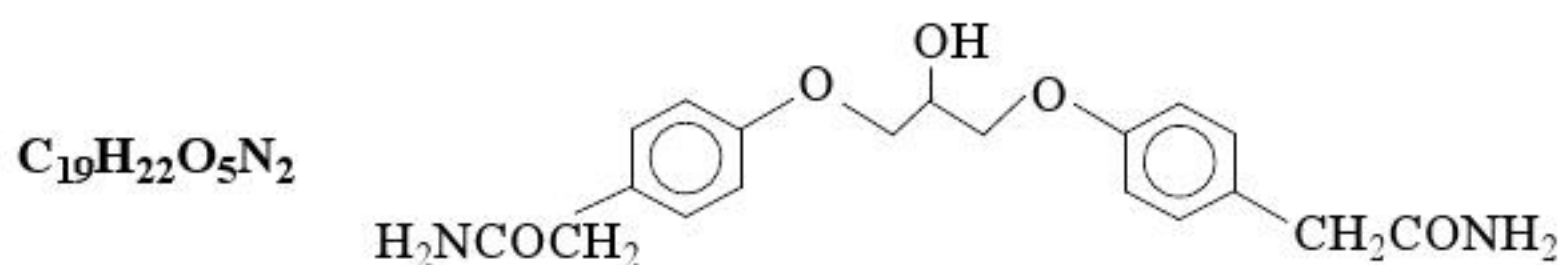
Vậy sắp xếp theo trật tự tăng dần khả năng phản ứng với HBr là:



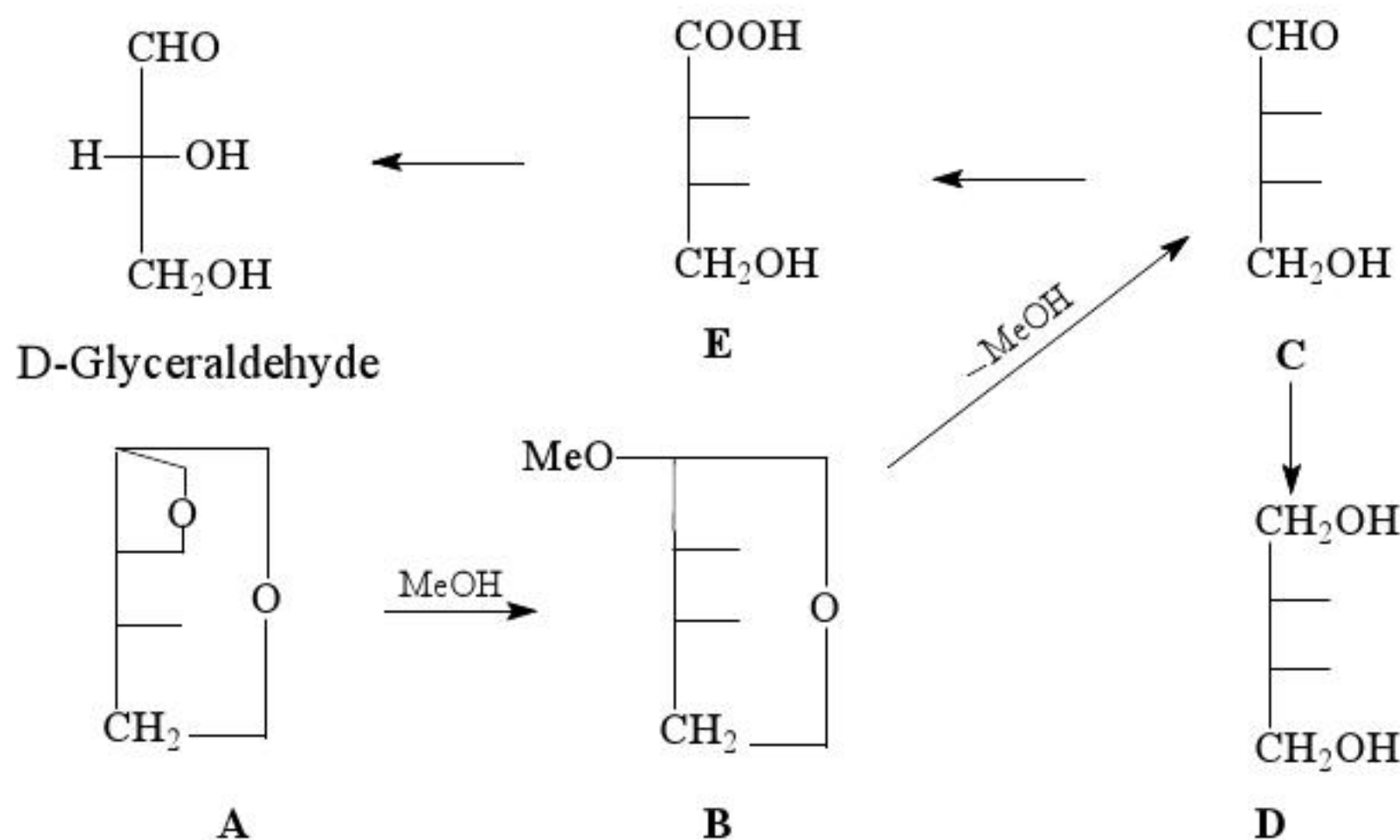
Bài 2: Sơ đồ điều chế *p*-hydroxyphenylacetamide



Sản phẩm phụ:

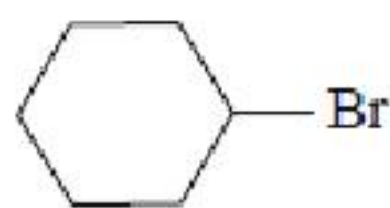


Bài 3: Sơ đồ chuyển hóa giữa các chất:

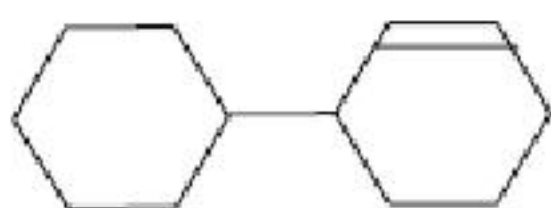


Bài tập Hóa Hữu Cơ – Tài liệu dành cho sinh viên các trường Đại học

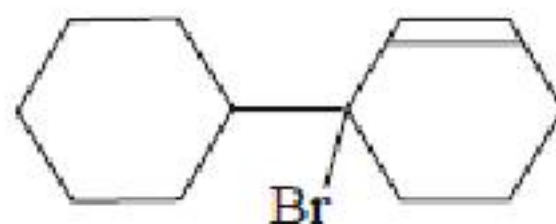
Bài 4: Công thức cấu tạo các sản phẩm:



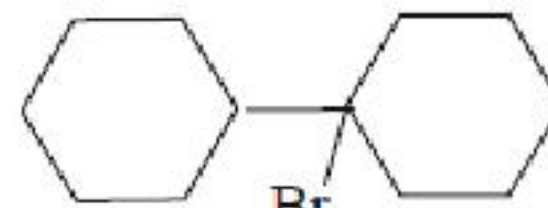
A



B

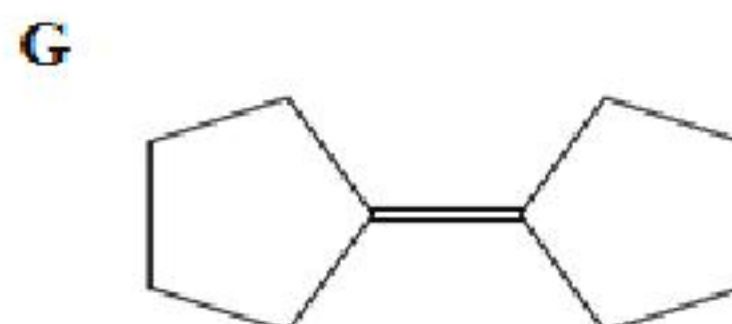
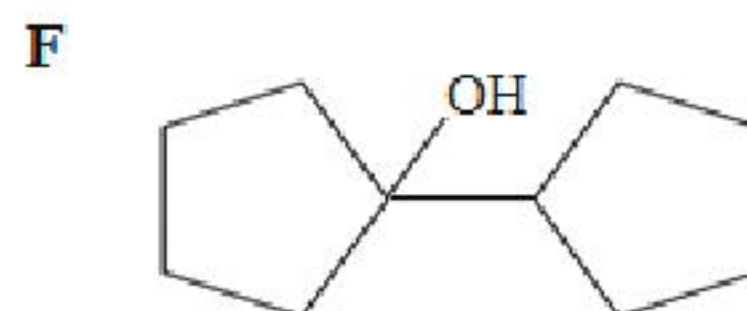
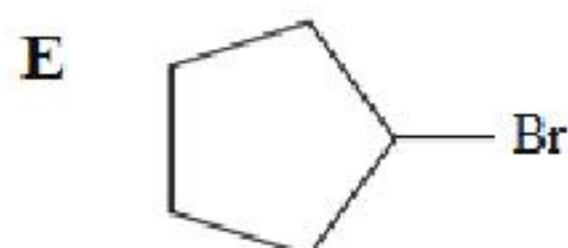
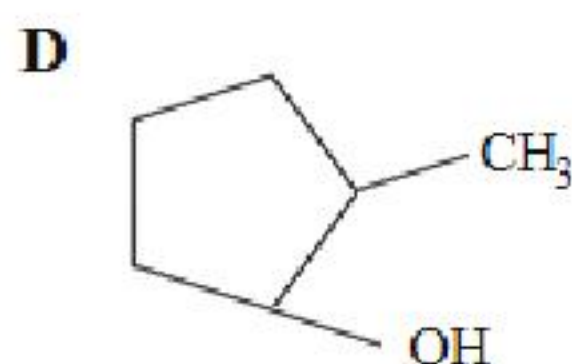
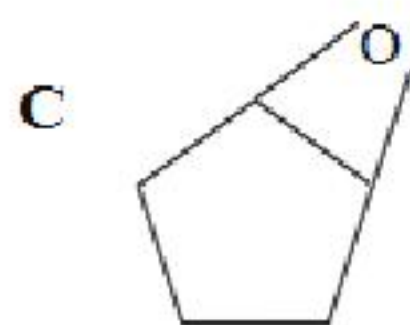
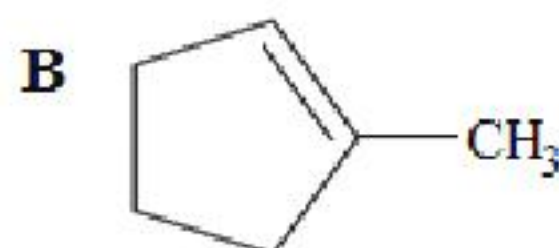
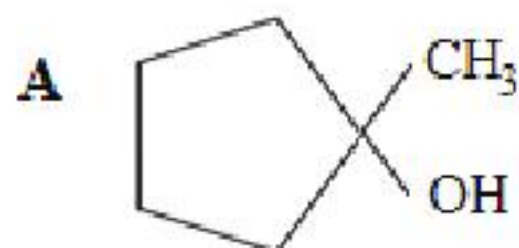


C

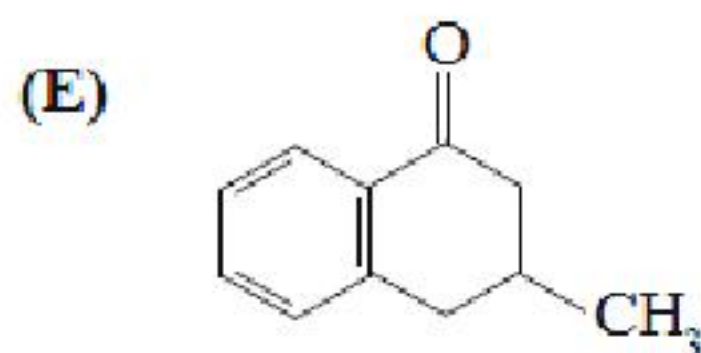
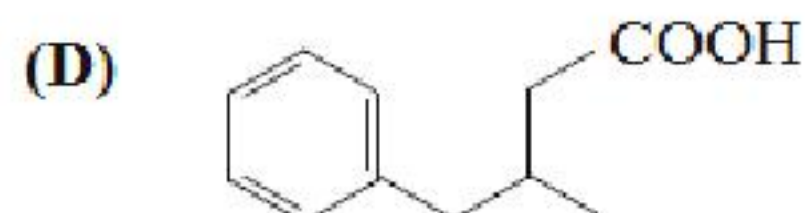
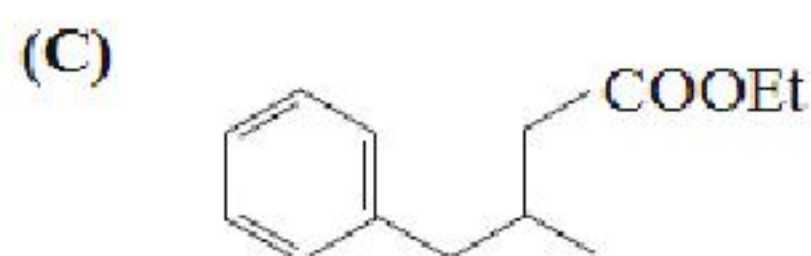
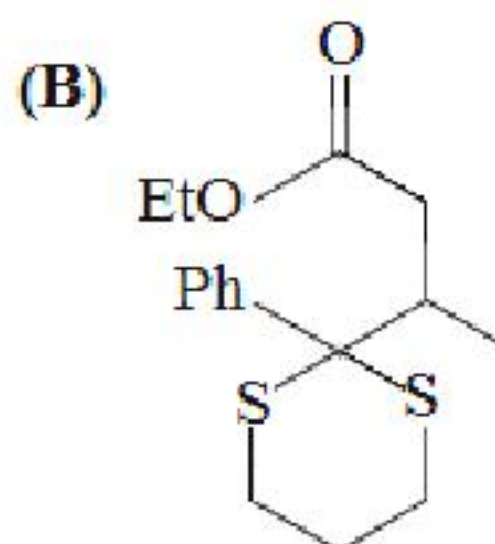
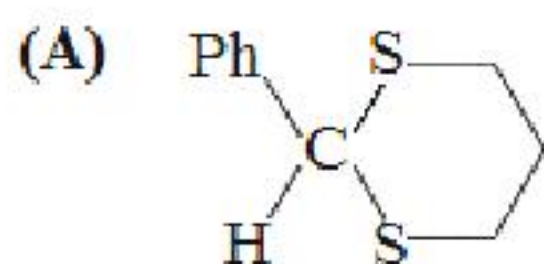


D

Bài 5: Công thức cấu tạo các chất trong sơ đồ:

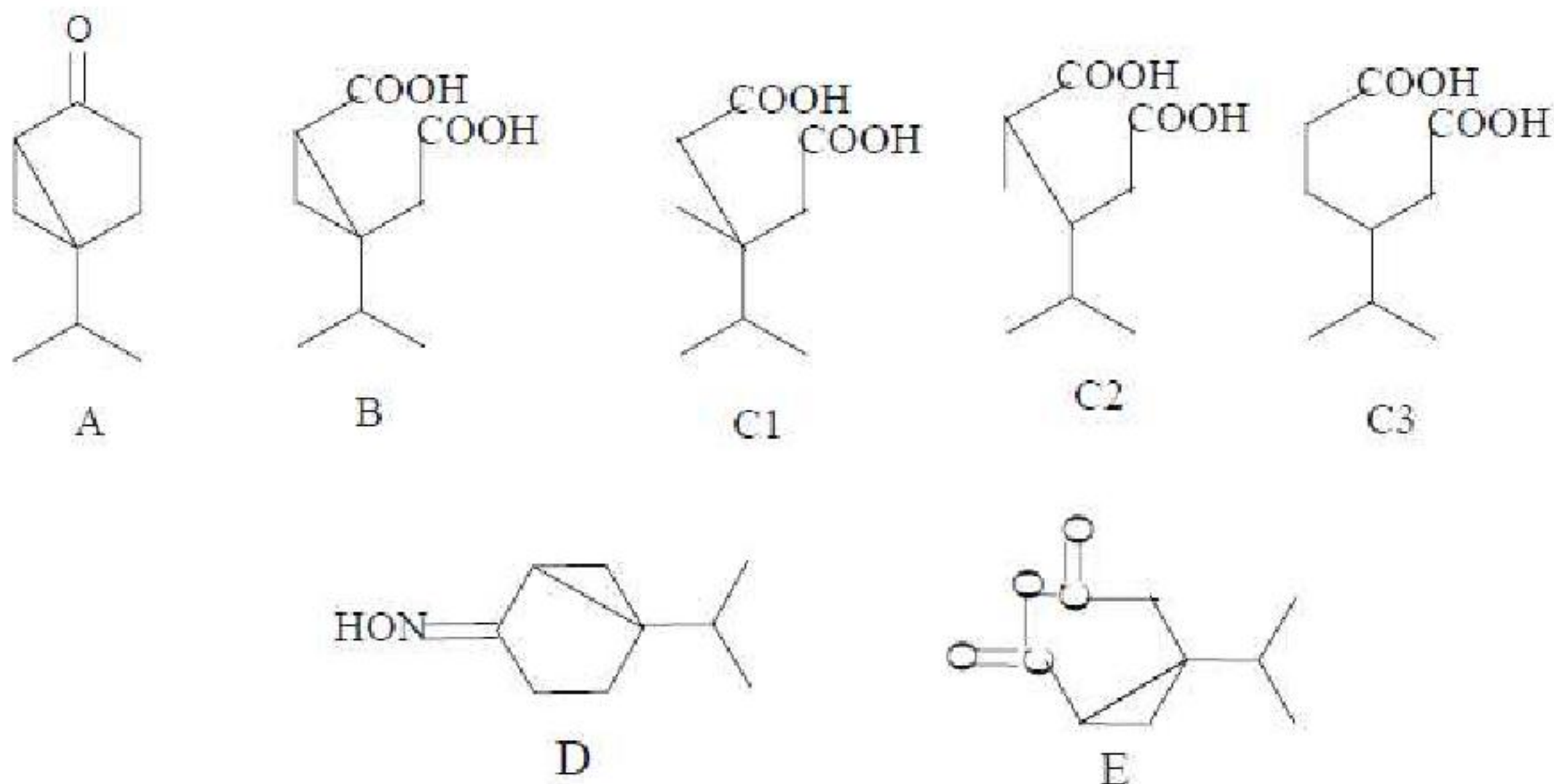


Bài 6: Công thức cấu tạo các chất trong sơ đồ:



Bài 7:

a. Công thức cấu tạo sản phẩm:



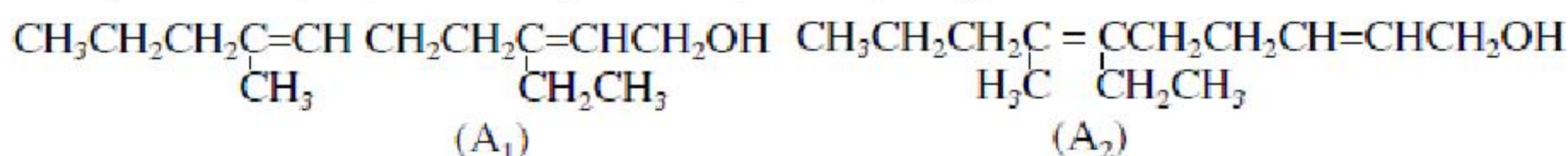
b. Các sản phẩm tạo thành có đồng phân:

- C₃ có 2 đồng phân quang học
- C₂ có 4 đồng phân quang học
- D có đồng phân E, Z.

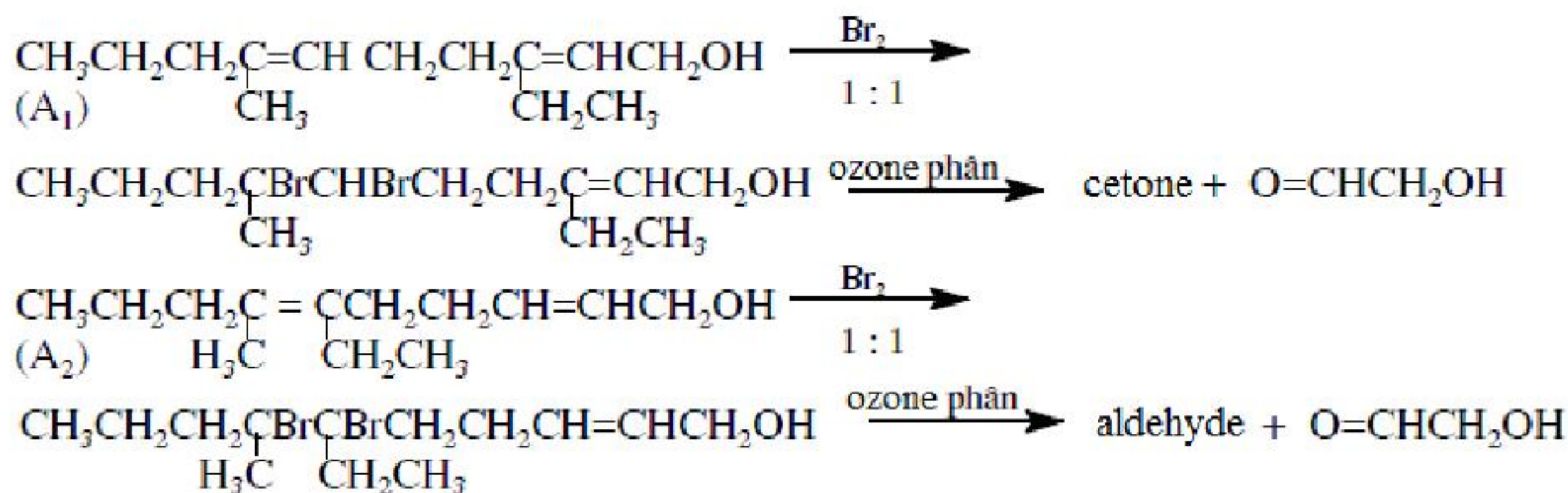
Bài 8:

$$\frac{79,59}{12} = \frac{12,25}{1} = \frac{8,16}{16} = 13 : 24 : 1 \Rightarrow \text{A có công thức phân tử là } C_{13}H_{24}O$$

Từ sản phẩm ozone phân, tìm ra 2 công thức cấu tạo có thể phù hợp:

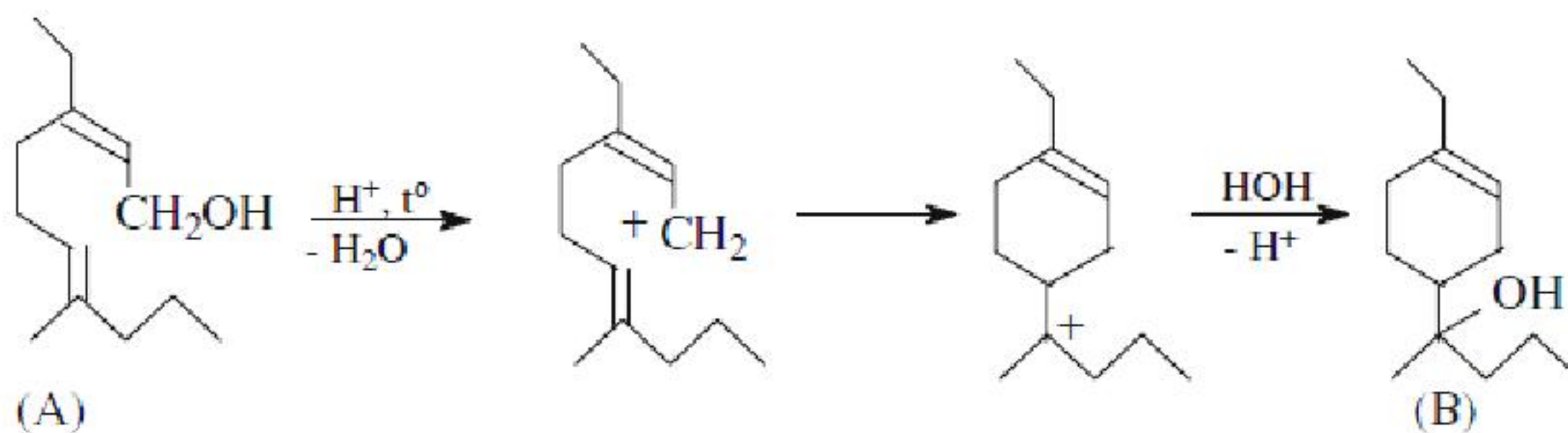


Từ sản phẩm Br hóa rồi ozone phân $\Rightarrow A_1$ phù hợp vì:

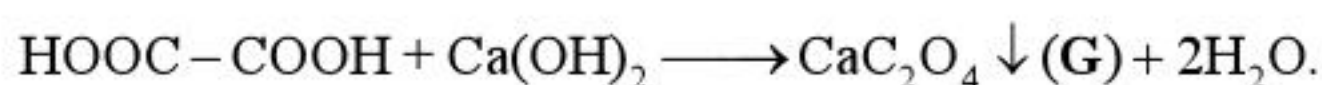
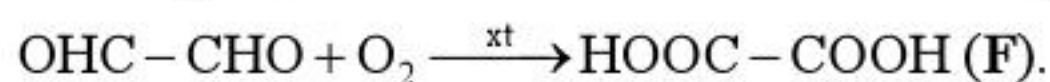
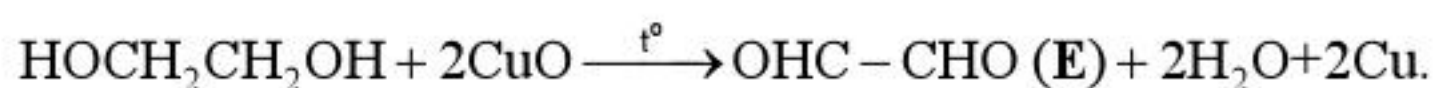
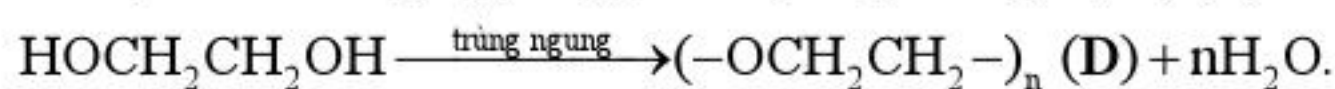
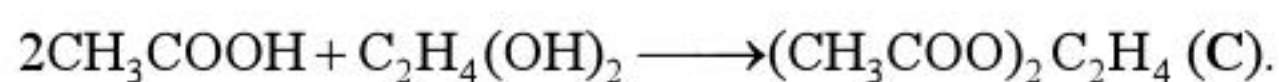
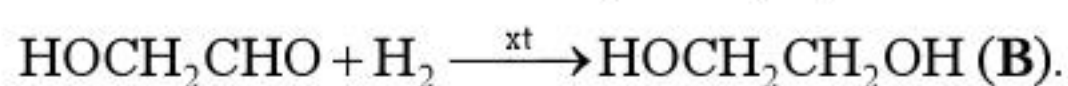
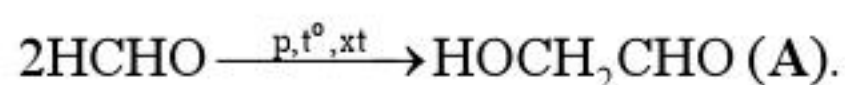


Tên của A: 3-Ethyl-7-methyldeca-2,6-diene-1-ol

b. B phải là hợp chất mạch vòng chứa một nối đôi trong vòng, B sinh ra từ A do phản ứng đóng vòng

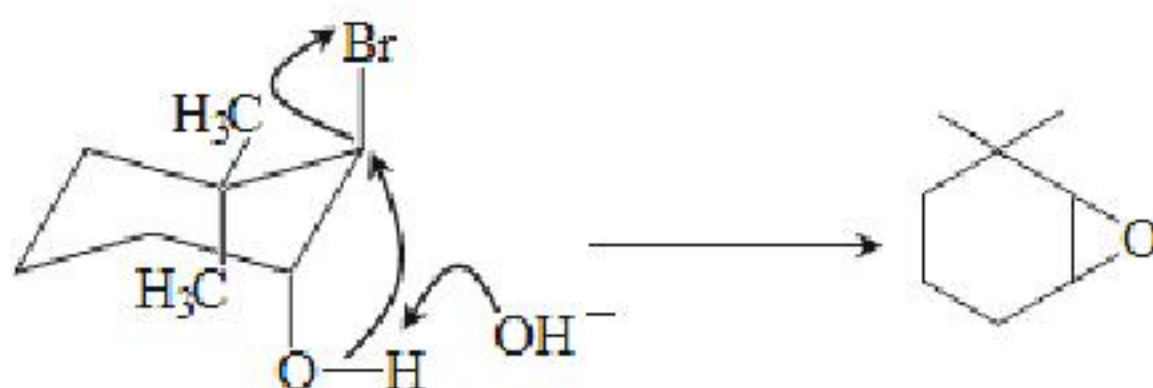


Bài 9:

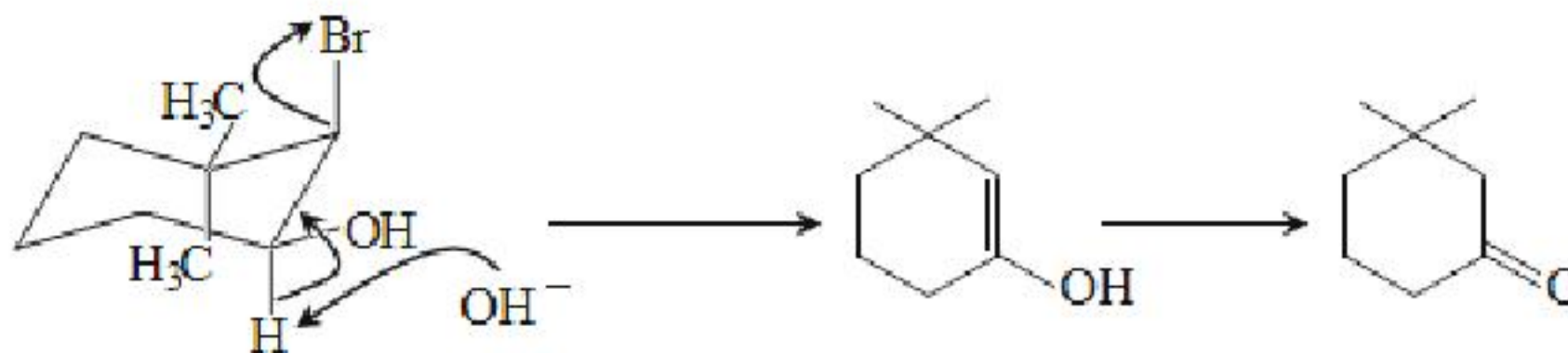


Bài 10:

- trans-3,3-đimethyl-2-bromocyclohexanol không bị tách HBr mà có thể phản ứng S_N^2 nội phân tử



- cis-3,3-đimethyl-2-bromocyclohexanol tách HBr tạo enol không bền chuyển thành cetone (hỗ biến ceto-enol) có vân hấp thụ ở 1710cm^{-1} .

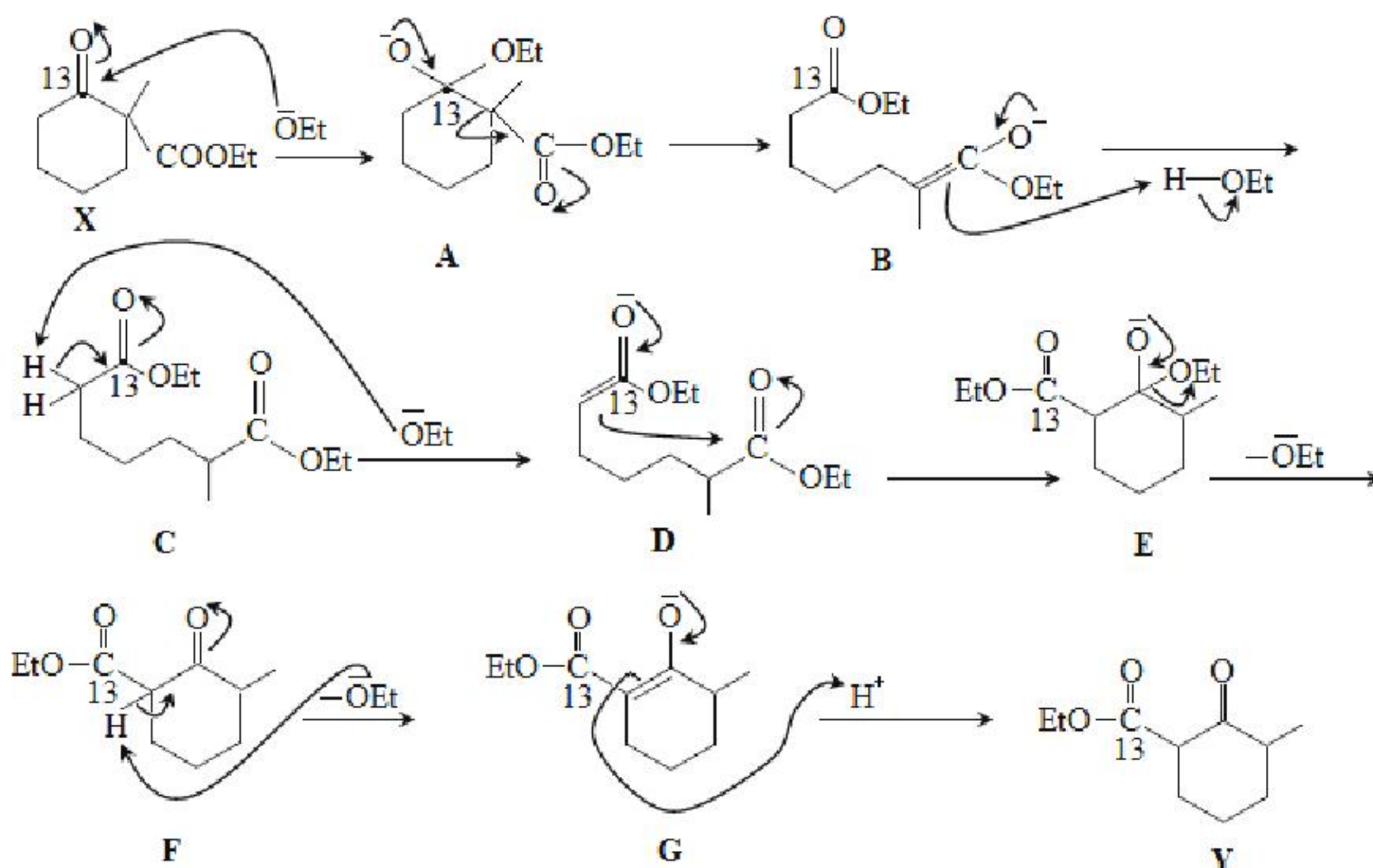


Bài 11:

- A là PhCOOH .
 - B là PhCOCl .
 - C là PhCONH_2 .
 - D là $\text{PhNH}_2 (+\text{CO}_2)$.
 - E là PhCOPh .
 - F là $\text{Ph}_2\text{C=N-OH}$.
 - G là PhCONHPh .
- (F $\rightarrow$ G chuyển vị Beckman)

Bài tập Hóa Hữu Cơ – Tài liệu dành cho sinh viên các trường Đại học

Bài 12: Viết công thức cấu trúc của các sản phẩm trung gian và dùng mũi tên chỉ rõ sự tương tác của nhân với trung tâm phản ứng:



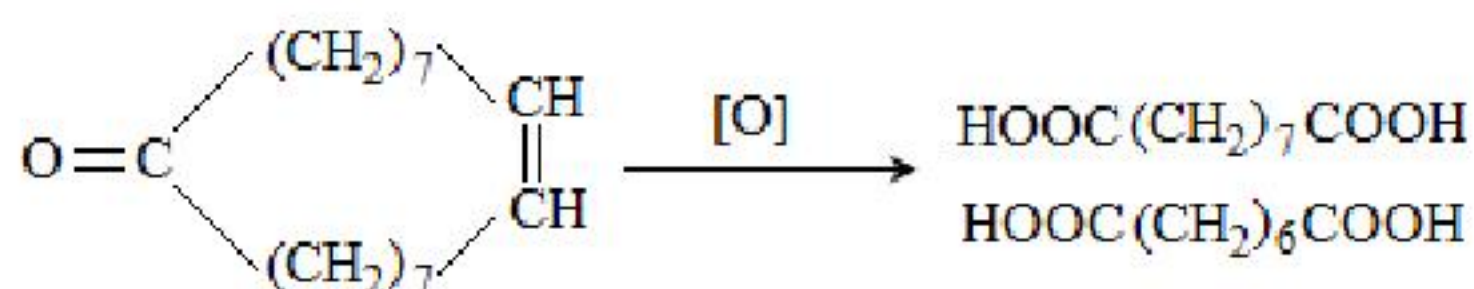
Bài 13:

- Trong môi trường base: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{I}^-]{\text{OH}^-} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$.
H của CH_3 có tính acid mạnh hơn H của CH_2 .
- Trong môi trường acid: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{I}^-]{\text{H}^+} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$.
Khi có xúc tác acid, cetone sẽ bị enol hóa mà $\text{CH}_3=\text{C}(\text{OH})-\text{CHCH}_3$ bền hơn.

Bài 14:

- C là acetone CH_3COCH_3 .
- A là $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{COOH}$.
- B là $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOH}$ (cis/trans).
- Đã đủ điều kiện để xác định A vì chỉ có β -cetoacid thì nhóm $-\text{COOH}$ mới dễ bị decarboxyl hóa vì vậy A chỉ có thể là acid 3-hydroxybutanoic thay vì acid 2-hydroxybutanoic.

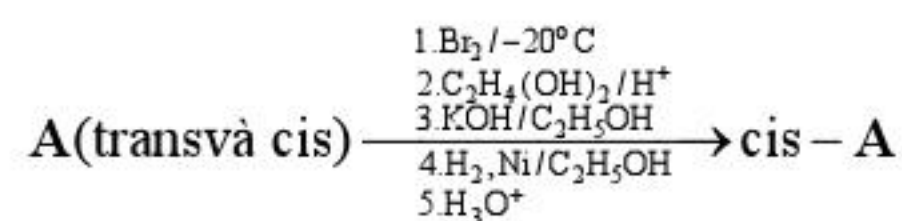
Bài 15:



Vậy A là cycloheptadec-9-enone.

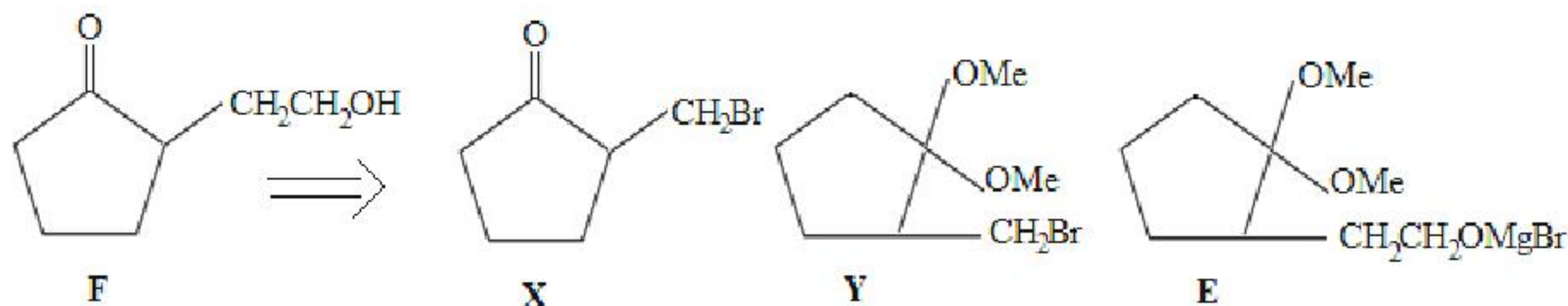
Bài tập Hóa Hữu Cơ – Tài liệu dành cho sinh viên các trường Đại học

Chuyên hỗn hợp các đồng phân về cis:



Bài 16:

- a. Chất Y chứa nhiều hơn X 2 nguyên tử carbon, 6 nguyên tử hydro và 1 nguyên tử oxygen, suy ra X phản ứng với 2 CH₃OH và tách loại 1 phân tử H₂O dẫn đến sự hình thành acetal methylic từ X. Chất F sau khi dehydrate hóa tạo ra 2-vinylcyclopentanone. Vậy F phải có công thức cấu tạo là:



- b. Khi điều chế nhất thiết phải qua các giai đoạn trên vì nếu không qua giai đoạn tạo Y thì hợp chất cơ magnesium sẽ phản ứng với nhóm C=O. Nếu đưa 1 C qua phản ứng với KCN thì nhóm C=O cũng có thể phản ứng với KCN.

Bài 17:

- A là C₆H₅CHOHCH₃
- B là C₆H₅COOH
- C là C₆H₅CHO
- D là C₆H₅COC₂H₅
- E là C₆H₅COCH₃

Bài 18:

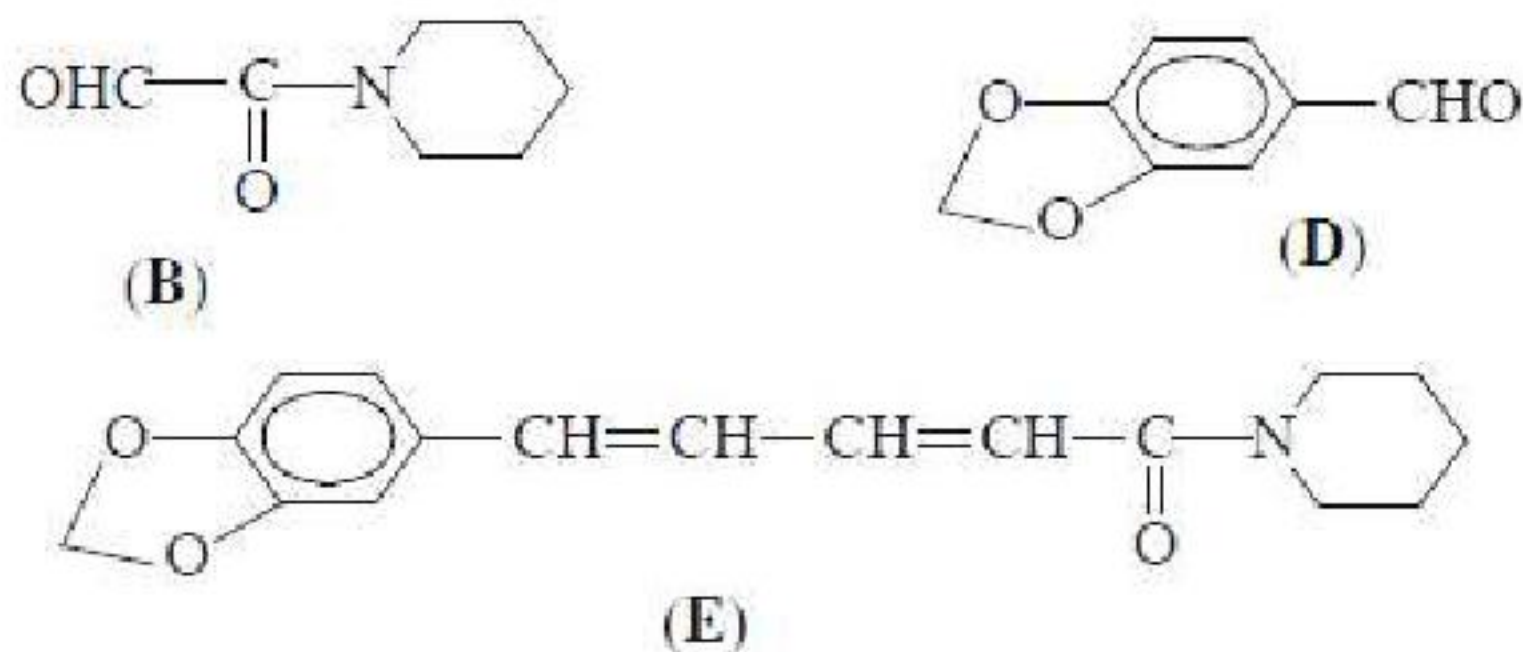
- a. A là C₆H₆; B là C₆H₅OH; C là C₆H₅NO₂; D là C₆H₅CH₃
- b. Khả năng phản ứng thế vòng benzene tăng dần theo thứ tự: C < A < D < B

Giải thích:

- Phản ứng thế H ở vòng benzene theo cơ chế S_E.
- Tác nhân electrophile tấn công vào electron π của nhân thơm. Do đó nguyên tử hay nhóm nguyên tử nào làm tăng mật độ electron của nhân benzene (nhất là vị trí ortho-, para-) phản ứng càng dễ dàng.
- Lấy C₆H₆ làm mốc so sánh, ta thấy nhóm CH₃ có hiệu ứng +I và nhóm OH có nhóm +C đẩy electron mạnh hơn nhóm CH₃. Hai nhóm này làm tăng mật độ electron của nhân thơm tại các vị trí ortho-, para-. Vì vậy ta có phản ứng thế của B > D > A.
- Nhóm NO₂ có hiệu ứng -I, -C hút electron mạnh và làm giảm mật độ electron của nhân thơm, làm giảm khả năng phản ứng thế H ở vòng benzene so với C₆H₆ ⇒ C < A.

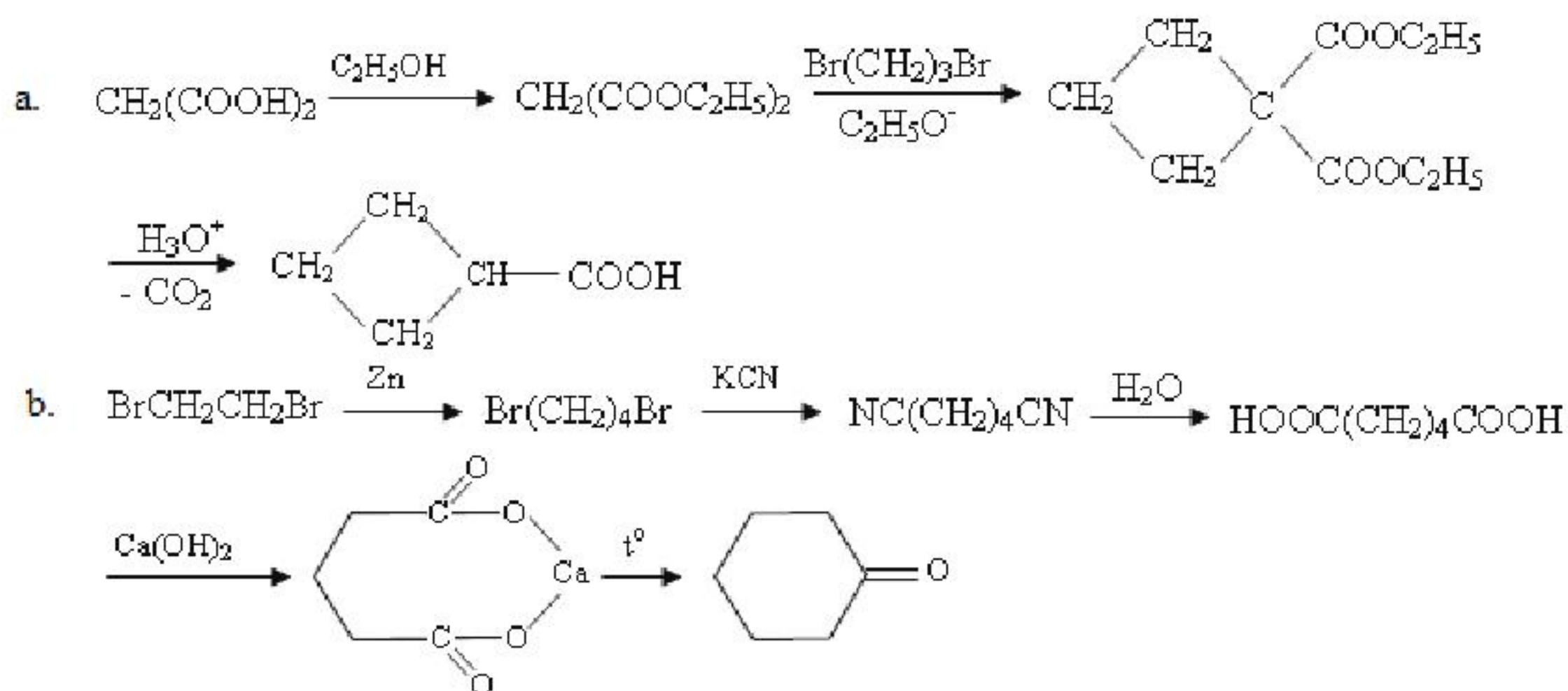
Bài tập Hóa Hữu Cơ – Tài liệu dành cho sinh viên các trường Đại học

Bài 19: Ozone phân A thu được ethadial chứng tỏ trong A có nhóm $=CH-CH=$. Thủy phân B thu được $OHC-COOH$ và piperidine, suy ra B có liên kết $O=C-N-$ và N nằm trong vòng 6 cạnh. D phản ứng với HI thu được 3,4-dihydroxybenzaldehyde. Vậy có các công thức cấu tạo:



Trong A có 2 liên kết đôi, số đồng phân hình học là 4: ZZ, EE, ZE, EZ.

Bài 20: Sơ đồ điều chế:



TÀI LIỆU THAM KHẢO:

1. Bài tập Lí thuyết và Thực nghiệm, tập 2: Hóa Học Hữu Cơ – Cao Cự Giác – NXB Giáo Dục 2006.
2. Bài tập Hóa Hữu Cơ – Trần Thị Việt Hoa, Trần Văn Thanh – NXB Đại Học Quốc Gia TP Hồ Chí Minh 2003.
3. Bộ đề thi HSG Quốc gia lớp 12 THPT.
4. Bộ đề thi Olympic 30/4 các tỉnh phía nam.
5. Bài tập Hóa Hữu Cơ, tập 1 – Ngô Thị Thuận – NXB Đại học Quốc Gia Hà Nội 1999.
6. Bài tập Hóa Hữu Cơ, tập 2 – Ngô Thị Thuận – NXB Khoa học và Kỹ thuật 2008.
7. Bài tập Hóa Hữu Cơ – Đại Học Y Dược TP Hồ Chí Minh 2001.
8. Tổng hợp Hữu Cơ – Nguyễn Minh Thảo. NXB Đại học Quốc Gia Hà Nội 2001.
9. Một số câu hỏi và bài tập Hoá hữu cơ - Đào Văn Ích, Triệu Quý Hùng - NXB Đại Học Quốc Gia Hà Nội.

MỤC LỤC

LỜI MỞ ĐẦU

Phần 1: HIỆU ỨNG HÓA HỌC

BÀI TẬPTrang 1

ĐÁP ÁNTrang 3

Phần 2: ĐỒNG PHÂN

BÀI TẬPTrang 7

ĐÁP ÁNTrang 10

Phần 3: CƠ CHẾ PHẢN ỨNG

BÀI TẬPTrang 15

ĐÁP ÁNTrang 19

Phần 4: ALKANE – CYCLOALKANE

BÀI TẬPTrang 26

ĐÁP ÁNTrang 28

Phần 5: ALKENE – ALKINE – DIENE – TERPENE

BÀI TẬPTrang 34

ĐÁP ÁNTrang 39

Phần 6: HYDROCARBON THƠM – DẪN XUẤT HALOGEN – HỢP CHẤT CƠ KIM

BÀI TẬPTrang 49

ĐÁP ÁNTrang 53

Phần 7: ALCOHOL – PHENOL – ALDEHYDE – CETONE

BÀI TẬPTrang 58

ĐÁP ÁNTrang 61

TÀI LIỆU THAM KHẢOTrang 64

MỤC LỤCTrang 65

----- Hết tập 1 -----