

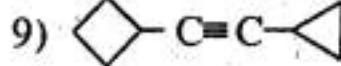
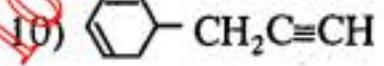
ANKYN

5.1. 1) Xác định công thức chung của ankyn.

- 2) Công thức chung có đồng phân với hydrocacbon nào.
- 3) Tiếp vĩ ngữ của ankyn.
- 4) Xác định độ không no.
- 5) Xác định nhóm chức của ankyn.

5.2. Viết những đồng phân của hợp chất có công thức chung là C_4H_6 . Gọi tên.

5.3. Gọi tên các hợp chất sau đây theo danh pháp thông thường và IUPAC:

- | | | |
|--|--|--|
| 1) $HC\equiv CCH_3$ | 2) $C_6H_5C\equiv CH$ | 3) $(CH_3)_3CC\equiv CCH_2CH_3$ |
| 4) $BrCH_2CH_2CH_2CH_2C\equiv CH$ | 5)  | 6) $CH_2=CH-C\overset{Cl}{ }-C\equiv CH$ |
| 7) $HOCH_2C\equiv CCH_2OH$ | 8) $CH_2=CHCH_2CH_2C\equiv CH$ | |
| 9)  | 10)  | |

5.4. Gọi tên các gốc sau:

- 1) $-C\equiv CH$; 2) $-CH_2C\equiv CH$; 3) $-C\equiv CCH_3$; 4) $-C\equiv CCH_2CH_3$

5.5. Viết cấu trúc của mỗi chất có tên sau đây:

- | | |
|---|-----------------------------------|
| 1) metyletylaxetylen | 2) vinylaxetylen |
| 3) 3-metoxy-1-pentyn | 4) 2,2,5,5-tetrametyl-3-hexyn |
| 5) pent-1-en-3-yn | 6) (<i>R</i>)-3-methyl-1-pentyn |
| 7) 4-metyl-2-pentyn | 8) Cyclopentyletyn |
| 9) <i>cis</i> -1-methyl-2-(1-propenyl)cyclohexan. | |

5.6. Viết các đồng phân ankyn có công thức phân tử là C_6H_{10} . Gọi tên theo IUPAC và dẫn xuất axetylen. Chỉ rõ đồng phân ankyn cuối mạch. Đồng phân nào là *chiral* (viết cấu trúc).

- 5.7. 1) Tại sao ankyn không có đồng phân hình học. Viết đồng phân hình học của ankyn có 5 cacbon có nối đôi.
- 2) Tại sao xyclohexyn không tồn tại. Viết đồng phân hình học của ankyn có 6 cacbon với vòng 3 cạnh.

5.8. 1) Ankyn có mấy loại liên kết.

2) Xác định obitan lai hoá của C của axetylen và cấu trúc của liên kết ba.

3) So sánh tính chất của liên kết ba và đôi.

4) So sánh liên kết: C-H, ≡C-H, =C-H.

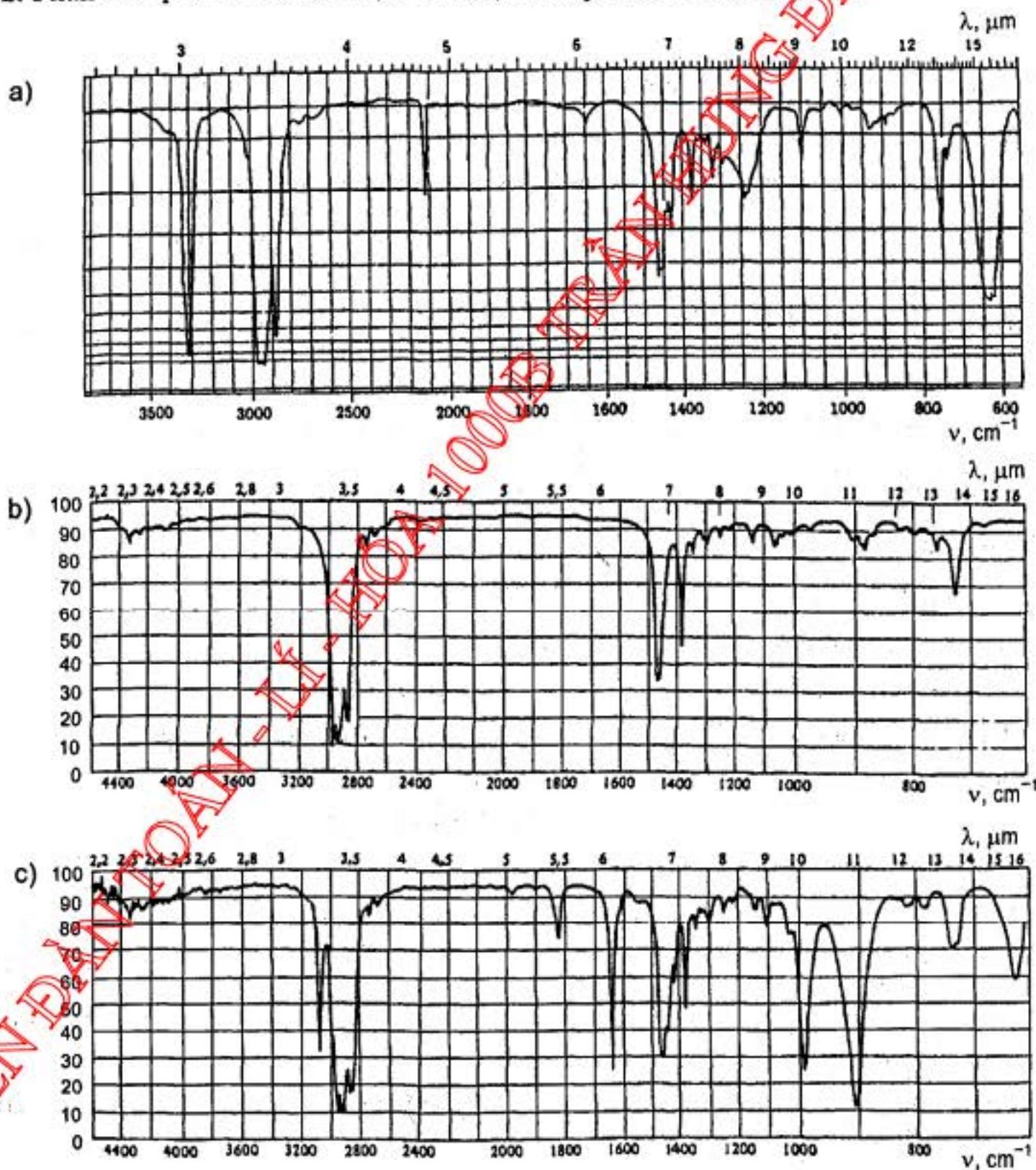
5.9. So sánh momen lưỡng cực của 1-butyn với 1-buten.

5.10. 1) Xác định cấu trúc của ankyn $C_{10}H_{18}$ có singlet trong phổ.

2) Xác định cấu trúc của chất có thông báo về phổ sau: C_4H_6 không vòng, một 1H và hai tín hiệu ^{13}C -NMR.

5.11. So sánh tính chất vật lý của ankyn, anken, ankan.

5.12. Phân tích phổ của *n*-hexan, 1-hexen, 1-hexyn sau. Giải thích.



- 5.13. Viết phản ứng điêu chế axetylen từ CaCO_3 , và C. Phản ứng thuộc loại gì. Giải thích.
- 5.14. Viết phản ứng tổng hợp axetylen trong công nghiệp từ metan. Nếu điều kiện và giải thích.
- 5.15. Tìm phương pháp tổng hợp 1-butyn từ dẫn xuất dihalogen tương ứng.
- Từ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHBrCH}_2\text{Br}$ với NaNH_2
 - Từ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHBr}_2$ với NaNH_2
- 5.16. 1) Trong phản ứng trên, nếu dùng KOH - rượu thì phản ứng có gì thay đổi. Giải thích.
- 2) Nếu chỉ dùng một đương lượng KOH - rượu thì thu được vinylhalogenua gì?
- 5.17. Từ metan và các hoá chất vô cơ cần thiết khác, lập sơ đồ tổng hợp:
- $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$;
 - CH_3COCH_3 ;
 - $\text{CH}_3\text{COCOCH}_2\text{CH}_3$;
 - cis*-2-butene;
 - trans*-2-butene;
 - $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$;
 - 2-methyl-2-butene.
- 5.18. 1) Viết các phản ứng sau của propyn với các tác nhân: a) Na trong *n*-hexan, b) NaNH_2 trong NH_3 lỏng, c) $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ \text{HO}^-$, d) $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+ \text{HO}^-$
- 2) Giải thích phản ứng. Ứng dụng của phản ứng.
- 5.19. Những phản ứng nào dưới đây có thể xảy ra và tại sao:
- $\text{HC}\equiv\text{C}^- \text{Na}^+ + \text{CH}_3\text{OH}$;
 - $\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{CH}_3\text{Li}$;
 - $\text{HC}-\text{CH} + \text{NaH}$;
 - $\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{NaCN}$;
 - $\text{HC}\equiv\text{CNa} + \text{CH}_3\text{COOH}$.
- 5.20. So sánh tính axit của ankan, alken, alkyn. Giải thích. Tính axit có liên quan gì với năng lượng phân ly liên kết.
- 5.21. Cho tác dụng mỗi hydrocacbon là etan, etylen và axetylen với amidua natri trong amoniac rồi cho tác dụng tiếp với metyl iodua thì sẽ thu được sản phẩm gì. Viết phản ứng và giải thích. Từ đó suy ra tính axit của các chất đó.
- 5.22. 1) Viết phản ứng của anion $\text{HC}\equiv\text{C}^- \text{Na}^+$ với:
- CH_3Br ;
 - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$;
 - $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$.
- Phản ứng thuộc loại phản ứng gì?
- 2) Viết phản ứng trên với:
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$;
 - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$;
 - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$.
- 3) Viết phản ứng trên với: a) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Br}$; b) $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$; c) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHICH}_3$.
- 5.23. 1) Viết phản ứng của propyn với: a) CH_3CHO ; b) CH_3COCH_3 rồi thuỷ phân.
- 2) Từ những alkyn và hợp chất cacbonyl nào tổng hợp ra các alkynol sau:
- $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$;
 - $\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$;
 - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COH}(\text{CH}_3)\text{C}\equiv\text{CCH}_3$.

5.24. Tổng hợp các ankyn:

1) a) 4-metyl-2-hexyn; b) 5-metyl-2-hexyn từ muối ankynua và ankyl halogenua thích hợp.

2) a) 4-octyn ; b) cyclodexyn từ axetylen và ankylhalogenua thích hợp.

5.25. Tổng hợp: 1) $\text{DC}\equiv\text{CH}$ và $\text{DC}\equiv\text{CD}$; 2) propyn và 2-butyn từ $\text{HC}\equiv\text{CH}$.

5.26. 1) Viết phản ứng của 1-butyn với 1 mol và 2 mol butyl liti (BuLi).

2) Tổng hợp 3-metyl-1-hexyn từ 1-pentyn.

5.27. 1) Viết phản ứng khử của 2-butyn bằng H_2 trên xúc tác Ni hay Pt.

2) Tính ΔH° của hai giai đoạn phản ứng.

3) Tại sao phản ứng không dừng lại ở giai đoạn tạo thành anken.

4) Bằng cách nào có thể điều chế ankyn thành anken bằng khử hydro xúc tác.

5) Đặc tính lập thể của phản ứng.

6) Giải thích tại sao phản ứng khử xúc tác ankyn dễ hơn anken.

5.28. 1) Viết phản ứng khử 2-butyn bằng Na hay kim loại kiềm trong etanol.

2) Đặc tính lập thể của phản ứng. Đề nghị cơ chế của phản ứng.

5.29. Viết sản phẩm chính khi cộng HBr theo cơ chế gốc và ion vào các chất sau:

1) methylaxetylen ; 2) triflomethylaxetylen ; 3) cloaxetylen.

5.30. Trong phản ứng 1) bài 5.29 ở trên, tại sao cả hai giai đoạn A_E đều tuân theo Markovnikov, trong phản ứng A_E có hai giai đoạn khác nhau. Tại sao.

Có thể rút ra quy tắc chung cho các giai đoạn.

5.31. 1) Viết phản ứng cộng một lượng HBr vào 1-penten-4-yn.

2) Rút ra hoạt tính của ankyn và anken trong phản ứng A_E và giải thích.

5.32. 1) Giải thích tại sao axetylen không giống etylen là không tan trong axit H_2SO_4 đặc.

2) Tại sao các ankyn khác, chẳng hạn như 2-butyn, lại tan trong axit sunfuric đặc.

5.33. Phản ứng của *tert*-butylaxetylen với axit clohydric có tạo thành một lượng nhỏ 3-clo-2,3-dimetyl-1-buten. Giải thích tại sao nó tạo thành.

5.34. 1) Viết phản ứng hydrat hoá của axetylen, 1-butyn và 2-butyn.

2) Tổng quát hoá sản phẩm hình thành khi hydrat hoá ankyn.

5.35. 1) Viết sản phẩm hydrat hoá của 2-hexyn với HgSO_4 trong H_2SO_4 loãng.

2) Từ những ankyn nào có thể hydrat hoá để thu được các xeton có hiệu suất cao nhất.

a) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH}_3$; b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

3) Phản ứng hydrat hoá có phải là phản ứng oxi hoá khử.

- ĐIỂM ĐẠT**
- TRẦN HƯNG DUY**
- ĐIỂM ĐẠT**
- 5.36.** 1) Viết phản ứng của 2-butyn với phức $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$
 2) Nêu loại phản ứng và đặc tính lập thể.
 3) Viết phản ứng của 1-butyn với $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$.
 4) Bằng phương pháp nào có thể dừng ở giai đoạn anken.
- 5.37.** 1) Viết phản ứng của B_2H_6 trong THF với các ankyn và anken $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ và $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ rồi phản ứng tiếp với H_2O ; $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}^-$; CH_3COOH ; CO và $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HO}^-$.
 2) Nêu sự khác nhau giữa các phản ứng đó. So với phản ứng cộng vào anken, nên dùng tác nhân bo như thế nào để tránh được các sản phẩm phụ.
- 5.38.** Viết sản phẩm và đặc tính lập thể của phản ứng ankenylboran với CH_3COOH .
- 5.39.** Viết sản phẩm hydrobo hoá - oxi hoá của:
 1) 2-butyn, 1-butyn với DBSia_2 và $\text{H}_2\text{O}_2, \text{HO}^-$
 2) 1-pentyn, 2-pentyn, 3-hexyn với $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ và $\text{H}_2\text{O}_2, \text{HO}^-$
 3) Rút ra kết luận chung về sản phẩm của hydrobo hoá - oxi hoá.
- 5.40.** Thực hiện các chuyển hoá sau:
 1) (*Z*)-2-deuteri-2-buten từ 2-butyn.
 2) (*Z*)-2,3-deuteri-2-buten từ 2-butyn.
 3) (*E*)-1-deuteri-1-buten từ 1-butyn.
 4) 2-deuteri-1-buten từ 1-butyn.
- 5.41.** 1) Viết các phản ứng của CH_3O^- trong CH_3OH với các chất sau:
 a) $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$; b) $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$; c) $\text{CF}_3\text{C}\equiv\text{CCF}_3$.
 2) Xác định cơ chế của phản ứng.
 3) So sánh khả năng phản ứng của ba chất trên.
 4) Xác định hướng phản ứng.
- 5.42.** Viết phản ứng của propyn với NBS và xác định cơ chế của phản ứng.
- 5.43.** Đề nghị cơ chế cho các phản ứng sau:
 1) $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{HC}\equiv\text{C}-\text{Cl}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}-\text{CH}=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$
 2) $\text{CH}_3\text{NH}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CBr}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$
- 5.44.** 1) Viết cấu trúc sản phẩm hình thành khi oxi hoá 2-pentyn bằng: (a) KMnO_4 ở môi trường trung tính ở nhiệt độ thường, (b) trong môi trường axit hay kiềm ở nhiệt độ cao.
 2) Khái quát hoá phản ứng.
 3) Khi dùng tác nhân oxi hóa khác như O_3 , $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$.

5.45. So sánh phản ứng của 1-butyn và 2-butyn với các tác nhân sau đây:

- | | |
|--------------------------|---------------------------------------|
| 1) H_2/Ni ; | 2) dung dịch $AgNO_3$, NH_4OH ; |
| 3) Na , NH_3 lỏng ; | 4) H_2/pd , $BaSO_4$, quinolin ; |
| 5) n -butylliti, THF ; | 6) $1-B_2H_6$, $2-H_2O_2$, $NaOH$; |
| 7) 2 mol HBr ; | 8) $HgSO_4$, H_2SO_4 , H_2O . |

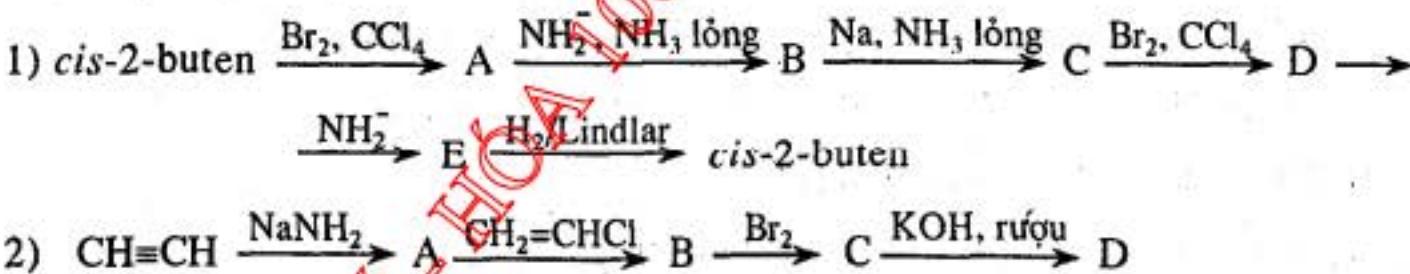
5.46. Phản ứng của (*Z*)-1,5-dibrom-1-penten với etanolat cho sản phẩm chính là (*Z*)-1-brom-5-etoxy-1-penten, 5-etoxy-1-penten và 2,5-dietoxy-1-penten phụ thuộc vào điều kiện phản ứng. Giải thích. Tại sao 1,5-dietoxy-1-penten không phải là sản phẩm chính trong các điều kiện đó.

5.47. Dùng các thuốc thử đơn giản để nhận biết từng chất trong dãy sau:

- 1) 1-pentyn và 2-pentyn;
- 2) 1-pentyn, 1-penten và pentan;
- 3) 1-pentyn, 2-pentyn và tetrametylmetan;
- 4) 1-clopropyn và 1-clopropan.

5.48. Nhiệt tạo thành etan, etylen và axetylen tương ứng là -20 , $+12$ và $+54$ kcal/mol. Điều đó có liên quan gì tới tính bền của sản phẩm. Nhiệt tạo thành CO_2 và H_2O là -94 và -58 kcal/mol. Tính nhiệt của phản ứng đốt cháy hoàn toàn các hydrocacbon đó thành CO_2 và nước. Hydrocacbon nào có nhiệt lớn hơn và tại sao lại dùng axetylen trong hàn xì.

5.49. Thực hiện dãy chuyển hoá sau:



5.50. So sánh các phản ứng sau và cấu hình của sản phẩm:

- 1) $CH_3CH=CH-CH_2$ và $CH_3C\equiv CCH_3$ khi tác dụng với H_2/Ni và Na/NH_3 lỏng;
- 2) $CH_3CH=CHCH_3$ và $CH_3C\equiv CCH_3$ khi tác dụng với HBr hay Br_2 trong CCl_4 ;

5.51. Hợp chất E có công thức C_7H_{12} , phản ứng với HCl ở $-25^\circ C$ cho F có công thức $C_7H_{13}Cl$. Hợp chất F phản ứng với kali *tert*-butoxit trong *tert*-butanol cho một lượng nhỏ E và một lượng lớn G có công thức C_7H_{12} . Ozon hoá G cho cyclohexanon và fomandehit. Xác định công thức của E và G.

5.52. Viết cấu trúc và tên gọi của những ankyn có số C nhỏ nhất (ngoài axetylen) có cấu trúc sau:

- 1) ankyn chiral;

- 2) ankyn chỉ cho một sản phẩm trong phản ứng với $\text{Na}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ hay $\text{H}_2/\text{Ni-B}$;
 3) ankyn chỉ cho một sản phẩm khi phản ứng với B_2H_6 và $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}^-$ hay $\text{H}_2\text{O}/\text{Hg}^{2+}/\text{H}^+$;
 4) ankyn cho hai sản phẩm với tác nhân ở 2 và 3.
 5) ankyn có đồng phân dia.

- 5.53.** Tìm phương pháp tổng hợp các hợp chất sau đây từ axetylen và các chất vo co:
- 1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{D}$; 2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$;
 3) 3-hexyn; 4) meso- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOH}-\text{CHOHCH}_2\text{CH}_3$;
 5) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$; 6) threo- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHCHOHCH}_2\text{CH}_3$

- 5.54.** Từ axetylen, tổng hợp ra:

- 1) butan; 2) butanol; 3) butanon; 4) (*Z*)-3-hexen; 5) (*E*)-3-hexen.

- 5.55.** Từ butan, tổng hợp các chất sau:

- 1) (*E*)-2-buten; 2) (*Z*)-2-buten; 3) meso-2,3-dideuteributan;
 4) D,L-2,3-dideuteributa; 5) meso-2,3-dibrombutan, 6) D,L-2,3-dibrombutan.

- 5.56.** Phác hoạ sơ đồ phản ứng hóa học chuyển đổi (*Z*)-2-buten thành (*E*)-2-buten và ngược lại.

- 5.57.** Tổng hợp: 1) cis-1,2-diethylcyclopropan và 2) trans-1,2-dimethylcyclopropan từ 3-hexyn.

- 5.58.** Hãy phân tích dùng phổ IR để xác định cấu trúc của hydrocacbon như thế nào?

- 5.59.** Xác định cấu tạo hợp chất (A) $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$ mà khi oxi hoá chỉ cho một axit $\text{CH}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$ (B).

- 5.60.** Tổng hợp 1-hexen-5-yn từ $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$.

- 5.61.** Tổng hợp $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CC}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ từ 1-butyn.

- 5.62.** Tìm phương pháp tổng hợp (*S*)(*E*)-4-deuteri-2-hexen từ ankyn và dẫn xuất halogen chiral.

- 5.63.** Xác định công thức cấu tạo của 2-metyl-1-penten-5-yn. Tổng hợp hợp chất từ chất ban đầu có ít hơn 3C.

- 5.64.** Từ 2-brombutan tổng hợp ra (*E*)-2-buten và (*Z*)-2-buten.

ANKADIEN

- 6.1. 1) Xác định công thức của ankadien. 2) Có mấy loại dien.
 3) Công thức đồng phân của dien. 4) Loại dien đặc trưng nhất.
 5) Tại sao không có loại allen vòng.
- 6.2. Viết công thức cấu tạo của những dien có công thức C_5H_8 . Gọi tên các đồng phân và chỉ rõ cacbon lai hoá sp .
- 6.3. Tổng hợp 1,3-butadien: 1) tổng hợp công nghiệp ; 2) từ axetylen ; 3) từ 1-buten.
- 6.4. Từ metan điều chế ra các dien liên hợp ở bài 6.2.
- 6.5. Viết phản ứng tổng hợp dien từ những diol sau:
 1) $CH_3CH(OH)CH(OH)CH_3$; 2) $(CH_3)_2C(OH)C(OH)(CH_3)_2$;
 3) $HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH$; 4) $HOCH_2CH_2CH(OH)CH_3$;
- 6.6. Viết phản ứng tổng hợp dien từ:
 1) $CH_2BrCH_2CHBrCH_3$; 2) $CH_3CHBr-CHBr-CH_2CH_3$;
 3) $(CH_3)_2CHCHClCH_2CH=CH_2$
- 6.7. Phản ứng cộng HBr vào vinylaxetylen cho hai sản phẩm A và B.
 1) Xác định cấu trúc của sản phẩm chính biết rằng khi cộng HBr thu được sản phẩm không cho kết tủa với $Cu(NH_3)_2^+HO^-$;
 2) Giải thích hướng phản ứng đó ;
 3) Tại sao có phản ứng B ;
 4) Sản phẩm nào bền hơn.
- 6.8. Viết tất cả những đồng phân cấu hình của các hợp chất sau và gọi tên:
 1) 2,4-heptadien ; 2) 5-clo-1,3-hexadien ;
 3) 1,3-dicloallen ; 4) 2,3,4-hexatrien .
- 6.9. So sánh và giải thích độ bền của các dien từ các giá trị nhiệt hydro hoá ΔH_h° của:
 1) $CH_3CH_2CH=C=CH-CH_2$ (-70 kcal/mol); 2) $CH_3CH=CH-CH=CH_2$ (-54 kcal/mol);
 3) $H_2C=CHCH_2CH=CH_2$ (-61 kcal/mol).
- 6.10. 1) Giải thích kết quả trên (bài 6.9) bằng cấu trúc obitan và bằng cộng hưởng.

2) Tính năng lượng liên hợp hay năng lượng giải toả.

6.11. Tính nhiệt đốt cháy của các đồng phân loại ankyn, allen, dien liên hợp có công thức C_4H_6 theo nhiệt tạo thành: 2-butyn (34 kcal/mol), 1,3-butadien (26 kcal/mol), 1,2-butadien (38 kcal/mol).

6.12. Khi đun nóng lâu 2-pentyn hay 1,2-pentadien trong KOH đều thu được cân bằng hỗn hợp hai sản phẩm:



1) Đề nghị cơ chế cho chuyển hóa trên.

2) Tại sao 1-pentyn không hình thành.

3) Tại sao không hình thành 2,3-pentadien.

6.13. So sánh độ bền của 1,3,6-heptatrien và 1,3,5-heptatrien.

6.14. 1) So sánh và giải thích sự khác nhau về chiều dài liên kết σ trong các hợp chất sau:

a) H_3C-CH_3 (0,153) ; b) $H_3C-CH=CH_2$ (0,150) ; c) $H_2C=CH-CH=CH_2$ (0,148).

2) Kết quả trên có liên quan gì tới tính bền của dien liên hợp và không liên hợp.

6.15. Tiêu chuẩn độ bền của liên kết là bậc liên kết π , nên liên kết đơn σ có bậc liên kết π bằng 0, liên kết đôi bằng 1. Vậy bậc của liên kết π của liên kết C_2-C_3 trong 1,3-butadien và phenantren như thế nào?

6.16. 1) Butadien có loại đồng phân nào?

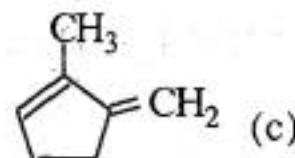
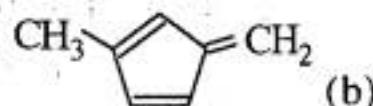
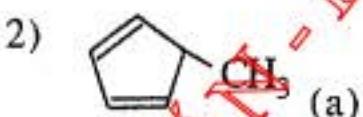
2) So sánh độ bền của các đồng phân.

3) Tại sao cấu dạng *cis* lại tham gia vào phản ứng Diels - Alder. Phản ứng của một đồng phân kém bền lại cho hiệu suất cao trong phản ứng.

6.17. Hàng số cân bằng giữa đồng phân *cis-trans* là 50. Sự khác nhau về năng lượng giữa *s-cis*- và *s-trans*-1,3-butadien là bao nhiêu. Cấu dạng nào bền hơn. Giải thích.

6.18. So sánh tính axit trong từng cặp chất sau đây:

1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (a) và $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ (b)



6.19. Công thức cộng hưởng nào có đóng góp lớn vào sự lai hoá cộng hưởng:

1) $[\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CHCH}_3 \leftrightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}^+\text{CH}_3]$

2) $[\text{CF}_3-\text{CH}-\text{CH}=\text{CHCH}_3 \leftrightarrow \text{CF}_3\text{CH}-\text{CH}^-\text{CHCH}_3]$

3) $[\text{CF}_3^+\text{CH}-\text{CH}=\text{CHCH}_3 \leftrightarrow \text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}^+\text{CH}_3]$

4) $[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_3 \leftrightarrow \text{CH}_2-\text{CH}^-\text{O}^+\text{CH}_3]$

6.20. Xác định sự liên hợp trong các hợp chất sau:

- 1) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$; 2) $\text{H}_2\text{NCH}=\text{CH}_2$
 3) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_3$; 4) $\text{H}_2\text{NCH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$
 5) $\text{CH}_3\text{OCH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$; 6) $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$
 7) $\text{ClCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}\equiv\text{CH}$

6.21. Các dien cách biệt trong môi trường axit có khả năng vòng hoá, chẳng hạn từ 2,6-dimethyl-2,6-octadien cho 1,2,3,3-tetramethylxyclohexan.

- 1) Viết cơ chế của phản ứng trên.
 2) Viết phản ứng vòng hoá của 2,7-dimethyl-2,6-octadien. Giải thích sự hình thành sản phẩm.

6.22. Viết phản ứng và gọi tên sản phẩm khi tác dụng 1,3-butadien với tác nhân sau:

- 1) 1 mol $\text{Br}_2/\text{CCl}_4/40^\circ\text{C}$ 2) dư Br_2/CCl_4
 3) 1 mol H_2/Pt 4) 1 mol D_2/Pt
 5) dư H_2/Pt 6) 1 mol $\text{DCl}(40^\circ\text{C})$
 7) dư DCl 8) dư $\text{CH}_3\text{OH}/\text{trifluoxetat thuỷ ngân}$, rồi BH_4^-
 9) dư ozon (khi có chất khử và oxi hoá).

6.23. Từ giản đồ năng lượng cộng brom vào 1,3-butadien (hình 6.5 giáo trình). Vẽ giản đồ năng lượng cộng hợp brom vào 2-metyl-1,3-butadien.

- 1) Viết cơ chế phản ứng.
 2) Giải thích sự cạnh tranh giữa phản ứng cộng 1,4 và 1,2.
 3) So sánh khả năng phản ứng của 2-metyl-1,3-butadien với đồng phân 1,4-pentadien và 1,3-pentadien. Giải thích.
 4) So sánh cấu hình của sản phẩm.
 5) Nếu xuất phát từ *s-cis* và *s-trans*-dien.

6.24. Viết phản ứng tạo carbocation bền khi cộng Br^+ vào các polyen và viết tất cả những cấu trúc cộng hưởng cho mỗi carbocation hình thành:

- 1) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ 2) $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{C}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{=}}} \text{CH}_2$
 3)

6.25. 1) Viết sản phẩm chính tạo thành khi cộng HBr vào butadien: (a) ở -80°C , (b) ở 40°C , (c) ở -80°C rồi tăng nhiệt độ đến 40°C .

- 2) Giải thích sản phẩm khống chế động học và nhiệt động học.

6.26. Cho phản ứng cộng một lượng Br_2 vào 1,3,5-hexatrien.

- 1) Xác định cấu trúc của sản phẩm tạo thành.
 2) Sản phẩm nào là khống chế nhiệt động học.

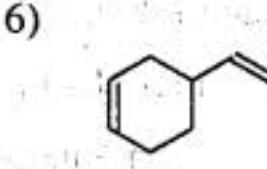
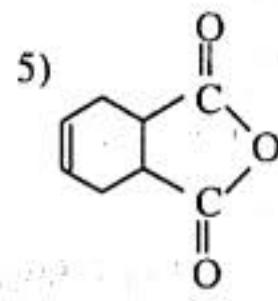
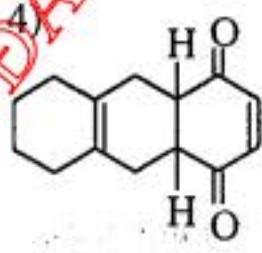
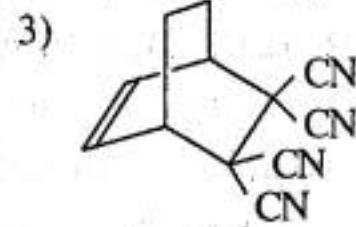
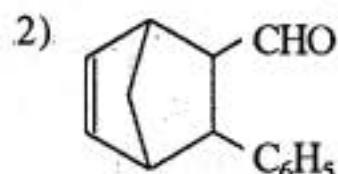
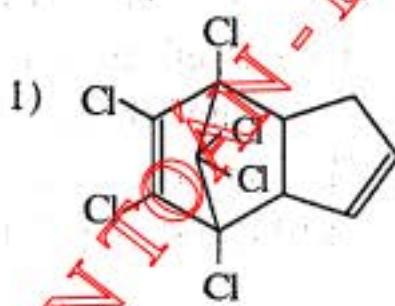
- 6.27. Thực hiện chuyển hoá 2,4-hexadien thành *D,L*-2,5-dibrom-3,4-dideuterihexan.
- 6.28. Khi 1,3-butadien phản ứng với HCl trong axit axetic ở nhiệt độ phòng thu được hỗn hợp gồm 22% 1-clo-2-buten và 78% 3-clo-1-buten. Xử lý hỗn hợp đó với clorua sắt hay dun nóng lâu với HCl sẽ thu được hỗn hợp gồm 75% 1-clo-2-buten và 25% 3-clo-1-buten. Giải thích.
- 6.29. 1) Viết sản phẩm phản ứng của 1,3-butadien với: (a) HBr có peroxit; (b) BrCCl_3 có peroxit.
2) Viết cơ chế chung và quá trình hình thành sản phẩm.
- 6.30. Phản ứng của 3-metyl-1,2-butadien với Cl_2 dưới điều kiện gốc tự do cho 3-clo-2-metyl-1,3-butadien. Viết cơ chế thích hợp cho phản ứng.
- 6.31. Viết phản ứng của allen và dimethylallen với các tác nhân sau đây:
1) $\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+$; 2) HCl ; 3) Br_2 .
- 6.32. 1) Viết các phản ứng:
a) allen + axit hypoclorơ (1 mol);
b) 1,3-pentadien + axit hypoclorơ (1 mol);
c) allen + HCl .
2) Giải thích tại sao allen cộng hợp với HCl theo quy tắc Markovnikov tạo thành 2-clopopen mà không có 3-clopopen.
- 6.33. Viết phản ứng của allen, methylallen và dimethylallen với:
1) $\text{NaNH}_2, \text{NH}_3$; 2) $\text{KOH}, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
Có sự khác nhau nào giữa hai phản ứng và giải thích.
- 6.34. Hợp chất tinh khiết 1-clo-3-metyl-2-buten và 3-clo-3-metyl-1-buten phản ứng với dung dịch cacbonat natri loãng thì mỗi chất đều tạo hỗn hợp A và B. Nếu cho A hay B tinh khiết này tác dụng với axit thì lại tạo nên hỗn hợp A và B. Phân tích kết quả.
- 6.35. Phản ứng của 2,3-dimetyl-1,3-butadien với Cl_2 trong tối ở -20°C cho 45% 1,4-diclo-2,3-dimetyl-2-buten và thêm 54% chất A và 1% chất B có công thức là $\text{C}_6\text{H}_9\text{Cl}$. Dữ liệu phổ NMR cho biết: hợp chất A có $\delta = 1,9 \text{ ppm}(3\text{H})$ và $\delta = 4,2 \text{ ppm}(2\text{H})$ và 4 pic ở $\delta = 6,06; 6,19; 6,22; 6,30 \text{ ppm}(4\text{H})$ còn B có $\delta = -1,78 \text{ ppm}(3\text{H})$, $1,85 \text{ ppm}(3\text{H})$ và $6,20 \text{ ppm}(1\text{H})$ và hai pic ở $\delta = 5,08; 5,00 \text{ ppm}(2\text{H})$.
Xác định A và B. Giải thích?
- 6.36. 1) Xác định phản ứng pericyclic;
2) Các loại phản ứng của phản ứng penycyclic. Cho ví dụ;
3) Đặc điểm của phản ứng pericyclic;
4) Cho biết nội dung quy tắc Woodward - Hoffmann áp dụng cho phản ứng pericyclic.

- 6.37. 1) Viết phản ứng vòng hoá của 1,3-butadien;
 2) Sản phẩm tạo thành;
 3) Điều kiện để butadien vòng hoá;
 4) Sự thay đổi liên kết khi vòng hoá;
 5) Giải thích phản ứng trên cơ sở thuyết obitan.
- 6.38. Viết cấu hình của sản phẩm vòng hoá của: 1) *cis-trans*-2,4-hexadien;
 2) *trans-trans*-2,4-hexadien khi có nhiệt và ánh sáng.
- 6.39. 1) Viết phản ứng vòng hoá của etylen thành xyclobutan khi có nhiệt và ánh sáng;
 2) Viết phản ứng vòng hoá của butadien và etylen khi có nhiệt và ánh sáng;
 3) So sánh hai phản ứng trên;
 4) Đặc điểm của phản ứng Diels - Alder.
- 6.40. Viết phản ứng Diels - Alder sau:
 1) 1,3-butadien + acrolein;
 2) 1,3-butadien + benzoquinon;
 3) 1,3-xcyclohexadien + anhydrit maleic;
 4) 1,3-xcyclohexadien + methylacrylat.

Từ các phản ứng trên, rút ra sự định hướng và tính đặc thù lập thể.

- 6.41. Xác định sản phẩm thích hợp cho các phản ứng Diels - Alder sau:
 1) 1,3-butadien + methylacrylat;
 2) 1,3-butadien + dietylaxetylendicacboxylat;
 3) 2,4-hexadien + dietylaxetylendicacboxylat;
 4) xcyclopentadien + acrylonitrin;
 5) xcyclopentadien.

- 6.42. Tìm những dien và dienophilin hình thành nên các sản phẩm cộng Diels - Alder sau:



6.43. Xác định cấu hình của sản phẩm khi cộng hợp theo Diels - Alder:

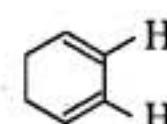
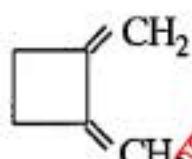
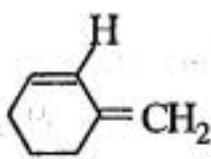
diethylmaleinat và diethylfumarat với 2,3-diphenyl-1,3-butadien.

6.44. Phản ứng cộng Diels - Alder cho hai sản phẩm *endo* và *exo*. Vẽ hai định hướng của anhydrit maleic với 1,3-butadien. Hướng cộng nào ưu tiên hơn. Giải thích. Tại sao ở nhiệt độ cao thì sản phẩm *exo* lại ưu thế.

6.45. Phản ứng Diels - Alder được xem như là phản ứng cộng 1,4, song ~~cũng~~ còn có phản ứng cộng vòng theo kiểu cộng 1,2. Hãy giải thích tại sao phản ứng của 1,3-butadien với tetrafloetylen cho hai sản phẩm cộng: 4,4,5,5-tetraflo-1-xyclohexen và 1,1,2,2-tetraflo-3-vinylbutan.

6.46. So sánh sự hình thành sản phẩm khi cộng 1,3-butadien và isopren với acrolein. Giải thích.

6.47. Hợp chất nào dưới đây có thể cộng 1,4- hay 1,2- với tetraxyanetylen:



- 1) metylenyclohexen; 2) 1,2-dimetylenyclobutan; 3) 1,3-xyclohexadien

6.48. Giải thích tại sao O₂ không cộng vòng ~~được~~ với 1,3-butadien khi không có ánh sáng UV.

6.49. Bằng phương pháp hoá học, phân biệt các cặp chất sau:

- 1) 2-Hexyn và 2-hexen ; 2) 1,4-Pentadien và 1-penten ;
3) 3-Octyn và 4-octyn ; 4) 2,4-Hexadien và 2-hexyn ;
5) 2,4-Hexadien và 2,4-hexadiyn ; 6) 1-Hexyn và 2-hexyn .
7) CH₃CH₂CH(CH₃)C≡CCOOH và CH₃(CH₂)₃C≡CCOOH ;
8) CH₃CH₂CH=C=CHCOOH và CH₂=CHCH(COOH)CH=CH₂ .

6.50. Cho biết sản phẩm oxi hoá bằng ozon các dien sau:

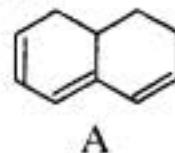
- 1) 1,5-hexadien ; 2) 2-metyl-1,4-pentadien ; 3) 2,3-dimetyl-1,3-butadien ;
4) 2-etyl-1,3-butadien ; 5) 3-metyl-1,4-pentadien ; 6) 4-metyl-1,3-pentadien .

6.51. 1) Viết phản ứng trùng hợp butadien khi có xúc tác gốc (a) (RCOO)₂ và (b) anion NaNH₂.

- 2) Giải thích quá trình trùng hợp cao su Buna.

6.52. Hai hydrocacbon đồng phân A và B có công thức C₆H₁₀ đều làm mất màu nước brom và có khả năng tác dụng với ozon. Khi phân tích ozonit của A có chất khử cho một sản phẩm là andehit suxinic OCHCH₂CH₂CHO và hai phân tử CH₂O. Khi phân tích ozonit của B cho 3 sản phẩm CH₃CO-CHO, CH₂O và CH₃CHO. Xác định cấu trúc của A và B.

- 6.53. Hydro hoá trien A $C_{10}H_{14}$ bằng một đương lượng H_2 cho ba đồng phân. Tìm các giá trị λ_{max} để phân biệt các đồng phân đó.



- 6.54. *trans*-Piperylen $CH_2=CH-CH=CH-CH_3$, phản ứng với anhydrit maleic ở $0^\circ C$ (trong benzen) cho một hiệu suất định lượng sản phẩm cộng Diels - Alder, trong khi đó thì *cis*-piperylen đun nóng trong 8 giờ ở $100^\circ C$ với anhydrit maleic chỉ cho 5% sản phẩm. Giải thích nguyên nhân của sự khác nhau.

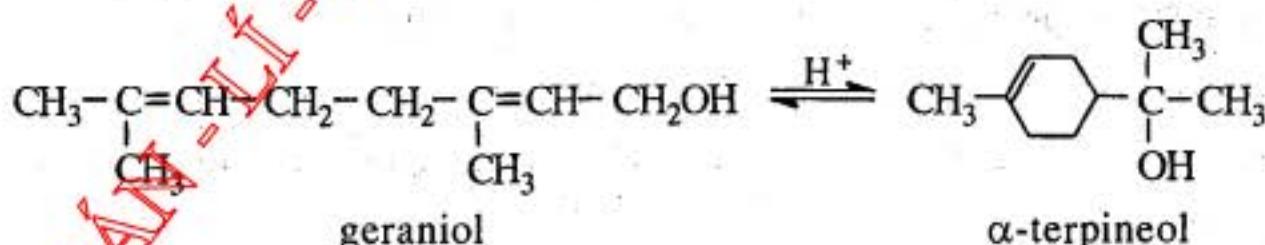
- 6.55. Một hợp chất hữu cơ (A) C_8H_{12} quang hoạt, khi hydro hoá cho (B) C_8H_{18} không quang hoạt, không cho kết tủa với $Ag(NH_3)_2^+HO^-$ và khi hydro hoá trên Ni/B cho (C) C_8H_{14} không quang hoạt.

- 1) Xác định cấu trúc và tên gọi của A, B, C.
- 2) C có hoạt động quang hoạt không nếu A phản ứng với Na/ROH.
- 3) Xác định cấu trúc của A khi phản ứng với H_2 trên Ni/B hay Na/ROH cho C quang hoạt.

- 6.56. 1,3-xyclopentadien không bền ở nhiệt độ phòng và phân tích nó sẽ phát nhiệt và cho sản phẩm A có gấp đôi khối lượng của 1,3-xyclopentadien. Đun nóng A đến $200^\circ C$ chỉ tạo nên 1,3-xyclopentadien. Hợp chất A hấp thụ 2 mol hydro ở xúc tác hydro hoá tạo hợp chất B không cho thuốc thử Bayer. Chất A có thể phân tích ra enantiome. Oxy hoá A bằng $KMnO_4$ khi đun nóng cho hợp chất C ($C_{10}H_{12}O_8$) tan trong axit sunfuric đặc và dung dịch kiềm loãng. Xác định cấu trúc của C.

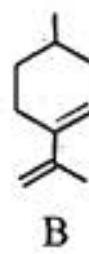
- 6.57. Dihydromirxen tạo thành do hydro hoá 1 mol hydro vào mirxen. Hydro hoá xúc tác dihydromirxen tạo thành $C_{19}H_{22}$. Oxi hoá dihydromirxen thu được $CH_3COCH_2CH_2COOH$, CH_3COOH , CH_3COCH_3 . Xác định cấu trúc dihydromirxen.

- 6.58. Khi có tác dụng của axit, geraniol chuyển hoá thành α -terpineol có cấu trúc sau:

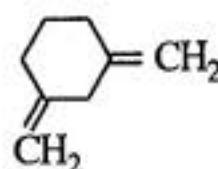


Đề nghị cơ chế cho quá trình chuyển hoá này.

- 6.59. Hãy phân biệt hai đồng phân A và B. Tính λ_{max} và có thể dùng phô này để phân biệt hai đồng phân.



- 6.60. β -Caroten là hợp chất màu vàng của cà rốt có 11 liên kết đôi và hấp thụ ở 454 nm trong vùng phổ khả kiến. Giải thích sự chuyển dịch hấp thụ trong vùng khả kiến. Màu bị hấp thụ là màu gì.
- 6.61. Tổng hợp 1,3-xyclohexadien từ cyclohexan.
- 6.62. Tìm phương pháp tổng hợp 1,4-xyclohexadien theo phản ứng Diels - Alder.
- 6.63. Viết cơ chế đồng phân hoá 1,4-xyclohexadien thành 1,3-xyclohexadien khi có xúc tác axit.
- 6.64. Viết cấu trúc sản phẩm của (1) xyclopentadien và (2) 1-metyl-1,3-xyclohexadien tác dụng với 1 đương lượng (a) Br_2 ; (b) HBr ; (c) $\text{HBr}/\text{peroxit}$; (d) H_2S , peroxit.
- 6.65. Một hydrocacbon A (C_7H_{10}) bị hydro hoá cho C_7H_{14} nhưng không phản ứng với H_2 , Ni/B , oxi hoá mạnh bằng KMnO_4 cho $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{COOH}$. Xác định các cấu trúc có thể có của A và giải thích.
- 6.66. Xác định cấu trúc và tên của hydrocacbon đơn giản nhất thuộc loại cumulen có đồng phân *dia*.
- 6.67. Hợp chất $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C=CHCl}$ không có C chiral nhưng phân tử là chiral. Giải thích bằng cấu trúc obitan.
- 6.68. Vẽ giản đồ obitan của các obitan π của 1,3-butadien liên hợp. Xác định sự phân bố electron và các nút. So sánh năng lượng tương đối của các obitan phân tử so với eten và dien cách biệt.
- 6.69. Áp dụng quy tắc Woodward - Hoffmann xác định phản ứng sau là nhiệt hoá hay quang hoá và cho cấu trúc sản phẩm.
- 1) $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + [\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2]$
 - 2) $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + [\text{CH}_2=\text{CHCH}_2^+]$
 - 3) $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + (\text{Z})-\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
- 6.70. 1) Một dien 2-metyl-2,6-octadien phản ứng với H_2SO_4 cho 4 đồng phân cấu trúc C_9H_{18} phản ứng được với một đương lượng H_2/Pd . Viết công thức cấu tạo của các đồng phân vòng.
- 2) Nếu đi từ 2-metyl-2,6-heptadien thì thu được sản phẩm gì.
- 6.71. 1) Viết tất cả các đồng phân có thể có khi cộng 1,4 của HBr vào 3-metylen-xyclohexen ở 45°C .
- 2) Chỉ rõ carbocation nào bền hơn.
- 3) Sản phẩm nào là chính.
- 6.72. Có bao nhiêu đồng phân tìm thấy khi hydro hoá xúc tác cả hai liên kết đôi của hợp chất sau:



- 6.73. 1) Cho biết tên sản phẩm của phản ứng vòng hoá 1,3,5-hexatrien.
- 2) Xác định hướng quay của obitan *p* cuối mạch để vòng hoá nếu phản ứng có nhiệt và ánh sáng.
- 3) Cho biết sản phẩm vòng hoá nhiệt của *trans-cis-trans*-2,4,6-octatrien.
- 4) Cho biết sản phẩm vòng hoá khi có ánh sáng của *trans-cis-cis*-4,6-octatrien.
- 6.74. 1) Viết công thức cấu tạo (a) và khung C (b) của isopren C_5H_8 có trong thành phần cao su.
- 2) Viết công thức cấu tạo và xác định thành phần isopren trong các chất (a) limonen, (b) myrten, (c) α -phellandren, (d) vitamin A.
- 3) Xác định công thức phân tử của các chất đó.

DIỄN ĐÀN TOÁN - LÍ - HÓA 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO QUỐC NHƠN

AREN

7.1. 1) Định nghĩa aren.

- 2) Xác định công thức chung của aren.
- 3) Tại sao gọi aren là hydrocacbon thơm.
- 4) Phân loại aren.

7.2. 1) Viết cấu trúc cộng hưởng Kekulé và lai hoá cộng hưởng của benzen và 1,2-dimethylbenzen.

- 2) Xác định bậc của C.
- 3) Có thể tách hai hợp chất 1,2-dimethylbenzen trên ra không.
- 4) Viết sản phẩm ozon hoá của 1,2-dimethylbenzen.
- 5) Cấu trúc cộng hưởng lai hoá của benzen khác với cyclohexatrien giả thiết như thế nào.

7.3. Nhiệt đốt cháy thực nghiệm của benzen là $-789,1 \text{ kcal/mol}$ và nhiệt đốt cháy lý thuyết của một nhóm $\text{C}=\text{C}$ là $-117,7$; $\text{C}-\text{C}$ là $-49,3$ và $\text{C}-\text{H}$ là -54 kcal/mol .

- 1) Viết phương trình cháy của benzen.
- 2) Tính ΔH_c° theo lý thuyết và giải thích sự khác nhau với thực nghiệm.

7.4. 1) Tính ΔH_h° của phản ứng cộng 1 mol H_2 vào (a) benzen, (b) 1,3-cyclohexadien, cho biết ΔH_h° của cyclohexen là $-28,6 \text{ kcal/mol}$, của 1,3-cyclohexadien là $-55,4 \text{ kcal/mol}$ và benzen là $-49,8 \text{ kcal/mol}$.

- 2) Tốc độ hydro hoá của benzen, cyclohexen và 1,3-cyclohexadien thay đổi như thế nào.

3) Nếu benzen chỉ phản ứng với 1 mol H_2 thì có thể tách sản phẩm ra không?

7.5. 1) Tính năng lượng cộng hưởng của benzen từ nhiệt hydro hoá cyclohexen so với nhiệt hydro hoá của cyclohexatrien giả thiết và nhiệt hydro hoá thực nghiệm của benzen. Giá trị sẽ thu được như thế nào nếu tính từ năng lượng liên kết và nhiệt phân huỷ của benzen là $+1318 \text{ kcal/mol}$.

- 2) Nhiệt hydro hoá của cycloocten thành cyclooctan là $-23,3 \text{ kcal/mol}$, còn của 1,3,5,7-cyclooctatetraen là $-100,9 \text{ kcal/mol}$. Dùng nhiệt hydro hoá của cyclohexen

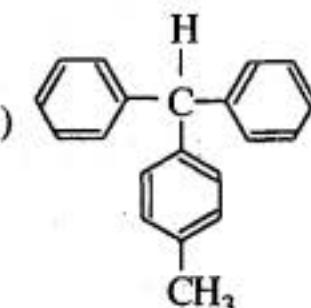
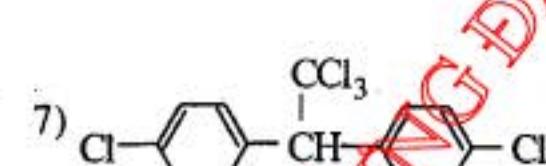
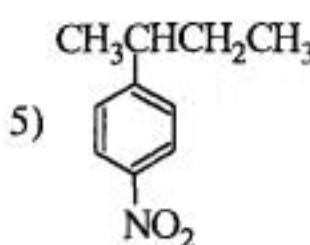
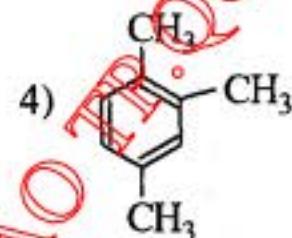
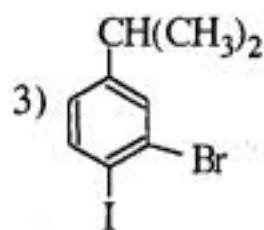
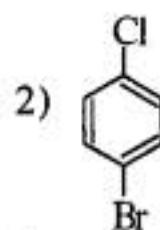
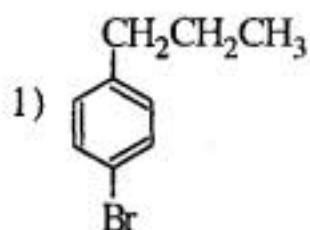
để tính năng lượng cộng hưởng của cyclooctatetraen. Giải thích kết quả khi so sánh với benzen.

7.6. 1) Viết cấu trúc obitan của benzen.

2) Giải thích tính bền đặc biệt của benzen.

3) Tính bền biểu hiện ở những tính chất hóa học đặc biệt nào.

7.7. Gọi tên các hợp chất sau đây:



7.8. Viết cấu trúc của các hợp chất có tên sau đây:

1) 2,4-dinitrotoluen ;

2) *m*-divinylbenzen ;

3) *m*-floanizol ;

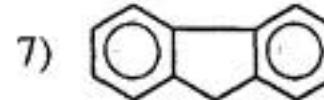
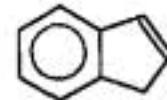
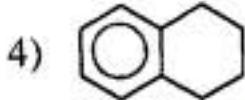
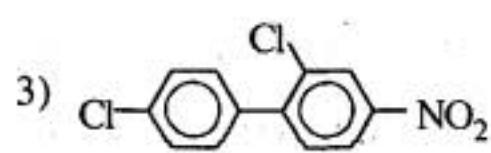
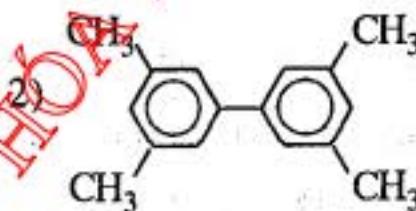
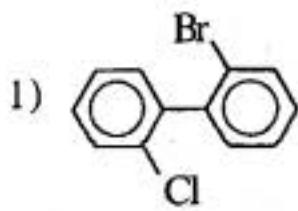
4) *o*-diisopropylbenzen ;

5) α -brometylbenzen ;

6) 2-brom-6-cloanilin ;

7) (*R*)-2-(4-bromophenyl)butan; 8) 1,2-dibrom-3-phenylbenzen.

7.9. Gọi tên các hợp chất sau:



7.10. Viết công thức cấu tạo của các hợp chất có công thức phân tử sau đây:

1) C₈H₁₀ chỉ cho một dẫn xuất mononitro khi nitro hoá.

2) C₆H₃Br₃ cho 3 dẫn xuất khi nitro hoá.

3) C₆H₃Cl₃ cho một dẫn xuất nitro khi nitro hoá.

7.11. Gọi tên và viết cấu trúc cho đúng các hợp chất sau:

1) 2,4,6-trinitrobenzen; 2) 4-clo-*meta*-xylen; 3) 2-aminonitrobenzen;

4) 1-etyl-4-butylbenzen; 5) 1-clo-2-clopropylbenzen.

7.12. Gọi tên và viết cấu trúc một số chất có tên riêng thường dùng:

- 1) TNT; 2) DDT; 3) PABA.

7.13. Gọi tên các gốc sau:

- 1) C_6H_5- ; 2) $C_6H_5CH_2-$; 3) $(C_6H_5)_2CH-$; 4) $(C_6H_5)_3C-$; 5) C_6H_5CH- ; 6) C_6H_5C- ;
7) C_6H_5CH- ; 8) $C_6H_5CH_2CH_2-$; 9) $C_6H_5CH=CH-$; 10) $C_6H_5CH=CHCH_2-$
 CH_3

7.14. 1) Nguồn sản phẩm tự nhiên của benzen và ankyl benzen.

- 2) Viết phản ứng tổng hợp benzen theo Diels - Alder.

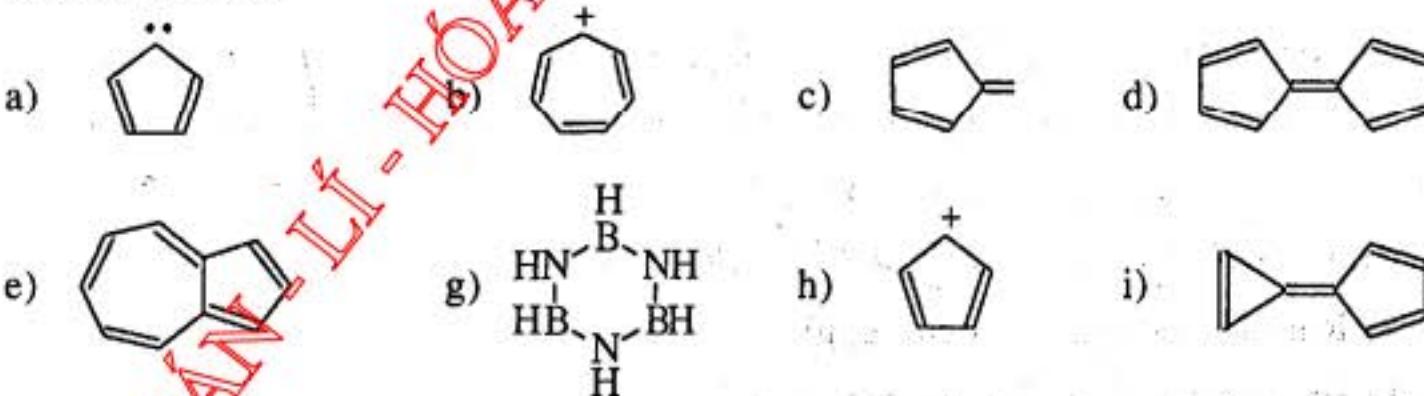
7.15. 1) Tìm phương pháp tổng hợp benzen từ axetylen (a); *n*-hexan (b); xyclohexan (c).

- 2) Khi cho axetylen đi qua ống nung nóng sẽ tạo thành một lượng nhỏ benzen.

Tính ΔH của phản ứng. Giá trị thay đổi entropi là $\Delta S = -79,7 \text{ J.v.e}$. Tại sao entropi âm. Tính ΔG của phản ứng ở 25°C . Tính hằng số cân bằng ở nhiệt độ phòng. Nêu lý do tại sao phản ứng không xảy ra tức thời.

7.16. Xác định các khái niệm sau:

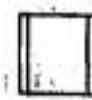
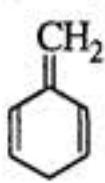
- 1) Quy tắc Huckel
2) Tính thơm
3) Tính phản thơm
4) Tính không thơm
5) Năng lượng cộng hưởng
6) Tại sao etylen đáp ứng quy tắc Huckel nhưng không phải là hợp chất thơm?
7) Xác định hợp chất nào là thơm, không thơm, phản thơm và có khả năng xuất hiện tính thơm.



7.17. 1) Giải thích tính thơm và không thơm bằng mức năng lượng obitan phân tử.

- 2) Dùng quy tắc hình đa giác (quy tắc Frost) để xác định tính thơm và phản thơm.

7.18. Giải thích các chất sau là không thơm hay phản thơm



1) xycloheptatrien

2) 3-metylen-1,4-xyclohexadien

3) xyclobutadien

- 7.19. Tìm hợp chất thơm nào có số cacbon nhỏ nhất? Giải thích tại sao nó là hợp chất thơm.
- 7.20. 1) Viết công thức cộng hưởng Kekulé của hợp chất C_8H_8 .
 2) Giải thích tính bền trên cơ sở cấu trúc đó.
 3) Tính năng lượng cộng hưởng theo ΔH_h^o từ ΔH_h^o của xycloocten là $-23,3$ kcal/mol và ΔH_h thực nghiệm là $-100,9$ kcal/mol để suy ra tính bền của nó.
 4) Giải thích tại sao xyclooctatetraen là không thơm.
- 7.21. 1) Giải thích tại sao 7-bromxycloheptatrien (bromua tropyli) hoàn toàn phân ly trong nước để cho kết tủa với $AgNO_3$, tương tự như hợp chất mạch hở 3-brom-1,4-pentadien.
 2) Giải thích tính axit của H ở nhóm CH_2 của xycloheptatrien kém hơn hydro allylic.
- 7.22. 1) Giải thích tại sao xycopentadien có $K_a = 10^{-15}$, axit lớn hơn 1,3-xyclohexadien.
 2) Xác định cấu trúc electron trên MO của anion xycopentadienyl.
 3) Giải thích tại sao cation xycopentadienyl là gốc kép.
- 7.23. Benzen có ba *pic* hấp thụ trong phổ UV với: (1) $\lambda_{max} = 164$ nm, $\epsilon_{max} = 68,00$;
 (2) $\lambda_{max} = 204$ nm, $\epsilon_{max} = 8800$; (3) $\lambda_{max} = 254$ nm, $\epsilon_{max} = 200 \div 300$. Giải thích nguồn gốc các *pic* đó.
- 7.24. 1) Viết sản phẩm oxi hoá (a) benzen và (b) *o*-xylen bằng O_2/V_2O_5 khi đun nóng và bằng $KMnO_4$ hay CrO_3 .
 2) Viết sản phẩm khử (a) benzen, (b)toluen, (c) axit benzoic bằng Na trong rượu và NH_3 lỏng.
 3) Cơ chế chung của phản ứng khử này.
- 7.25. 1) Viết sản phẩm oxi hoá các chất sau bằng $KMnO_4$ hay KCr_2O_7 nóng :
 a) m - $O_2NC_6H_4CH_2CH_2CH_3$; b) $C_6H_5CH(CH_3)_2$; c) $C_6H_5C(CH_3)_3$;
 d) p - $CH_3C_6H_4CH_3$; e) $C_6H_5CH=CHCH_2CH_3$.
 2) Rút ra được tính chất chung gì?
- 7.26. 1) Định nghĩa phản ứng thế electrophin.
 2) Tác nhân nào thích hợp cho phản ứng thế vào nhân benzen.
 3) Tại sao phản ứng thế H của benzen là thế electrophin.
 4) Viết cơ chế chung cho phản ứng thế electrophin.
- 7.27. Từ cơ chế trên:
 1) Xác định giai đoạn quyết định tốc độ.
 2) Cấu trúc của tiểu phân trung gian.