

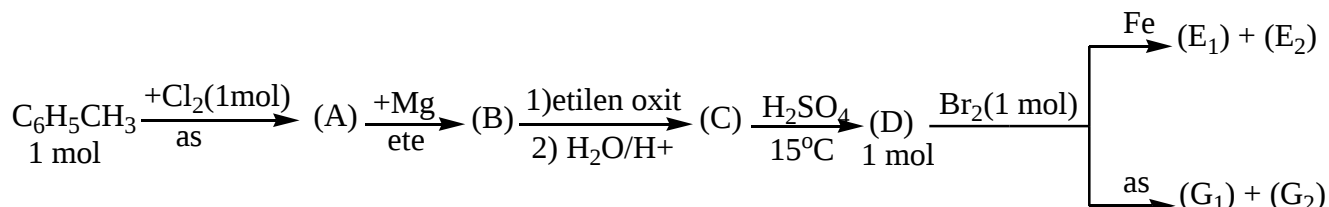
Bài 1: (3,0 điểm)

1. Clorofom tiếp xúc với không khí ngoài ánh sáng sẽ bị oxi hóa thành photgen rất độc. Để ngừa độc người ta bảo quản clorofom bằng cách cho thêm một lượng nhỏ ancol etylic để chuyển photgen thành chất không độc.

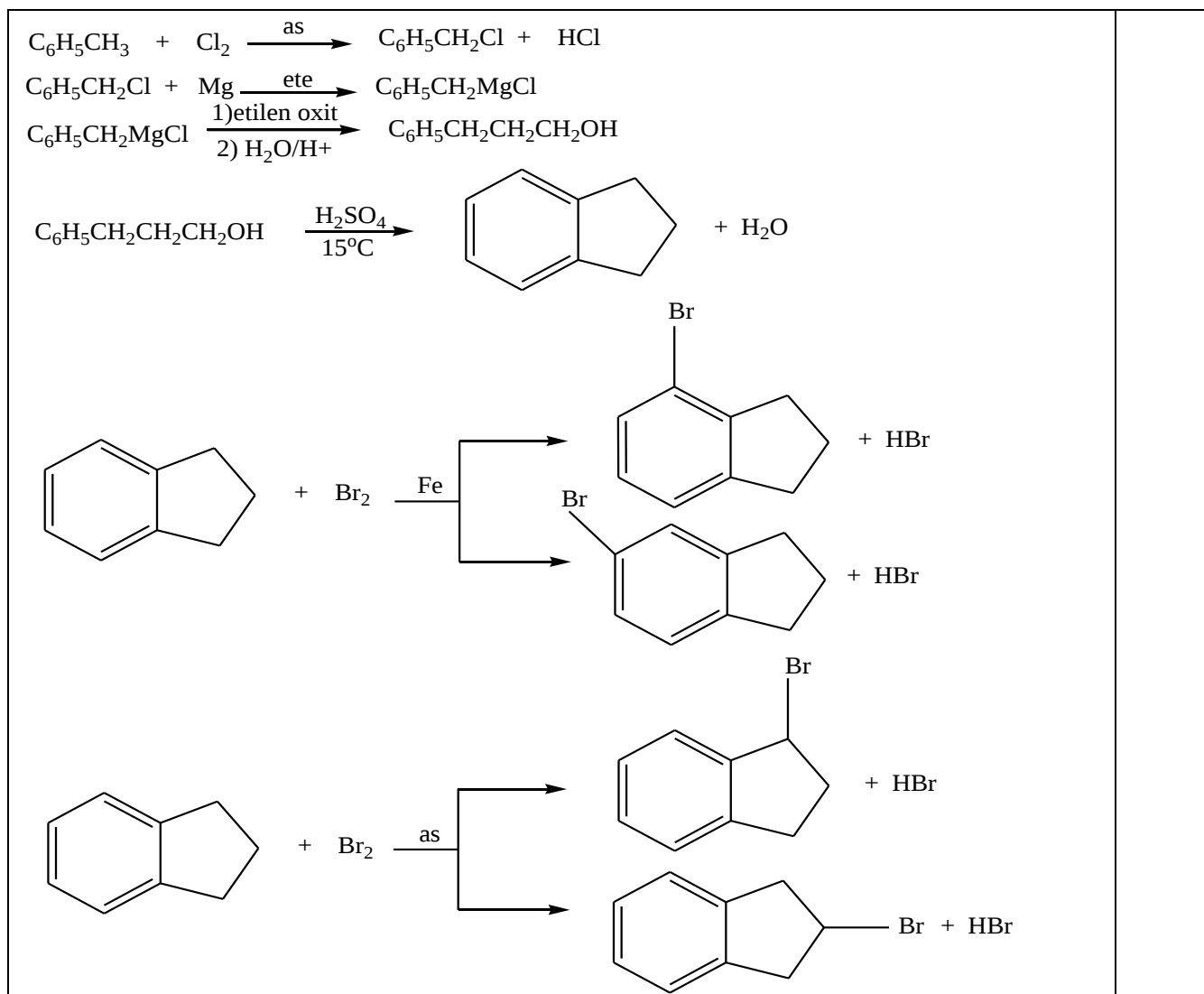
Viết phương trình phản ứng oxi hóa clorofom bằng oxi không khí thành photgen, phản ứng của photgen với ancol etylic và gọi tên sản phẩm.

2. Đun nóng vài giọt clorofom với lượng dư dung dịch NaOH, sau đó nhỏ thêm vài giọt dung dịch KMnO₄ thấy hỗn hợp xuất hiện màu xanh. Viết các phương trình phản ứng và giải thích sự xuất hiện màu xanh.

3. Viết các phương trình phản ứng theo sơ đồ chuyển hoá sau (các chất từ A, ... G₂ là các hợp chất hữu cơ, viết ở dạng công thức cấu tạo) :



Đáp án		Điểm
1.	$\begin{array}{l} 2 \text{CHCl}_3 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{as}} 2 \text{COCl}_2 + 2 \text{HCl} \\ \text{COCl}_2 + 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{O}=\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2 + 2 \text{HCl} \end{array}$ Dietyl cacbonat	0,75 điểm
2.	$\begin{array}{l} \text{CHCl}_3 + 4 \text{NaOH} \xrightarrow{t^\circ} \text{HCOONa} + 3 \text{NaCl} + 2 \text{HOH} \\ \text{HCOONa} + 2 \text{KMnO}_4 + 3 \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{Na}_2\text{MnO}_4 + 2 \text{HOH} \end{array}$ Anion MnO_4^{2-} cho màu xanh.	0,75 điểm
3.		1,5 điểm



Bài 2: (5,5 điểm)

1. Thủy phân hợp chất **A** ($\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$) trong môi trường axit HCl loãng cho hợp chất **B** ($\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$). Khi **B** phản ứng với brom trong NaOH, sau đó axit hóa thì thu được axit **C**. Nếu đun nóng **B** với hỗn hợp hidrazin và KOH trong glicol thì cho hidrocarbon **D**. Mặt khác, **B** tác dụng với benzandehit trong dung dịch NaOH loãng (có đun nóng) thì tạo thành **E** ($\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}$). Khi **A**, **B**, **C**, **D** bị oxi hóa mạnh thì đều cho axit phtalic.

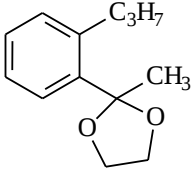
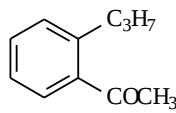
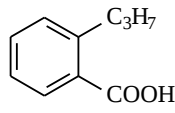
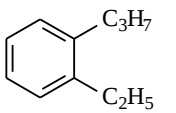
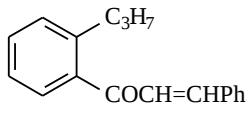
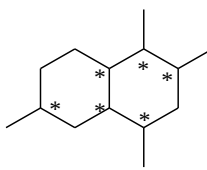
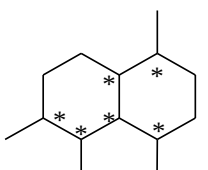
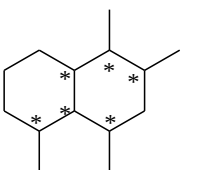
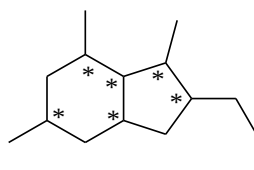
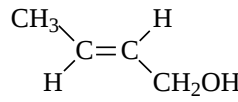
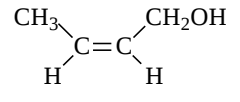
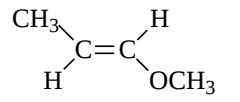
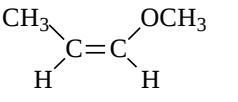
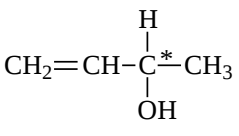
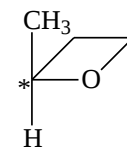
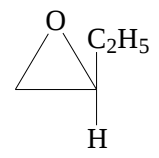
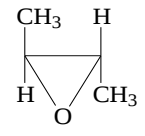
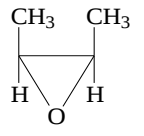
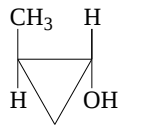
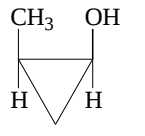
Hãy viết công thức cấu tạo của các hợp chất từ **A** đến **E** và trình bày rõ các bước chuyển hóa.

2. Hidrocarbon no **X** ($\text{C}_{14}\text{H}_{26}$) có nhiều đồng phân cấu tạo. Hãy viết một công thức cấu tạo của hai hidrocarbon no **X** ($\text{C}_{14}\text{H}_{26}$) mà có hơn 50 đồng phân quang học.

3. Viết các đồng phân cấu trúc có cùng công thức phân tử $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ trong các trường hợp sau:

- Là các đồng phân hình học.
- Là các đồng phân quang học.
- Vừa là đồng phân hình học, vừa là đồng phân quang học.

Đáp án	Điểm
1. Sự tạo thành axit phtalic cho thấy các hợp chất là dẫn xuất của benzen bị thế hai lần ở vị trí ortho. B là một xeton có nhóm $\text{CH}_3\text{CO}-$. $\text{B} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} \xrightarrow{\text{HO}^-} \text{E} (\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O})$ Cho thấy B chỉ ngưng tụ với một phân tử benzandehit, vậy nhóm $\text{CH}_3\text{CO}-$ sẽ dính trực tiếp	1,5 điểm

vào nhân benzen và xeton B phải là $o\text{-C}_3\text{H}_7\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$.  A  B  C  D  E	
2. Nếu X có n cacbon bất đối thì số đồng phân quang học tối đa của X là 2^n. Theo bài ra ta có: $2^n > 50$, vậy $n \geq 6$. → Một số công thức cấu tạo có thể có của X thỏa mãn điều kiện của bài    	1,0 điểm
3. Các hợp chất bền có công thức phân tử $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ thỏa mãn các điều kiện sau: a) Là đồng phân hình học:  E  Z  E  Z b) Là đồng phân quang học:    c) Vừa là đồng phân hình học , vừa là đồng phân quang học:  $\pm$  <i>meso</i>  $\pm$  $\pm$	3,0 điểm

Bài 3: (4, 5 điểm)

1. Có 3 polime sau :

a) Nilon-6,6 được hình thành từ axit adipic và hexametylendiamin.

b) Nilon-6 được hình thành từ ϵ -caprolactam.

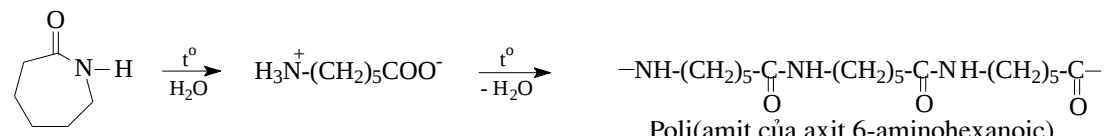
c) Đacron được hình thành từ dimetyl terephthalat và etylen glicol.

Hãy cho biết các polime trên thuộc loại nào? Viết phương trình phản ứng tạo thành sản phẩm, chỉ ra công thức một đoạn mạch của polime và gọi tên theo danh pháp IUPAC các polime trên

2. 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 brom và dung dịch thuốc tím loãng, cũng không tác dụng với hiđro có xúc tác niken, nhưng lại tác dụng với axit clohidric đậm đặc sinh ra 1-clo-4-(1-clo-1-metyletyl)-1-metylciclohexan.

a) Xác định công thức cấu tạo của **A**.

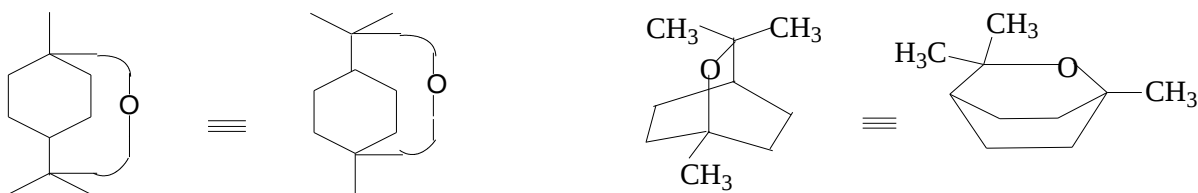
b) Hợp chất **B** ($C_{10}H_{20}O_2$) có trong một loại tinh dầu ở Nam Mỹ. Từ **B** có thể tổng hợp được **A** bằng cách đun nóng với axit. Viết công thức cấu tạo và gọi tên **B**.

Đáp án	Điểm
1. a) Nilon-6,6 là poliamit do phản ứng của cả 2 nhóm $-COOH$ của axit adipic phản ứng với cả 2 nhóm $-NH_2$ của hexametylendiamin. Các liên kết $-CONH-$ được hình thành do tách loại H_2O. $nHOOC(CH_2)_4COOH + nH_2N(CH_2)_6NH_2 \xrightarrow{t^o, p, xt} 2nH_2O +$ $\left[CO(CH_2)_4CO-NH(CH_2)_6NH \right]_n$ Một đoạn mạch của polime : $\text{---} CO(CH_2)_4CO-NH(CH_2)_6NH \text{---}$ b) Nilon-6 cũng là poliamit nhưng được hình thành từ monome ϵ-caprolactam. hoặc axit ϵ-aminocaproic.  ϵ-caprolactam Poli(amit của axit 6-aminoheptanoic) Một đoạn mạch của polime: $-NH-(CH_2)_5-C(=O)-$ c) Đacron là polieste do phản ứng chuyển đổi este giữa đimetyl terephthalat với etylen glycol. $HO-CH_2CH_2OH + H_3COOC-C_6H_4-COOCH_3 + HO-CH_2CH_2OH + H_3COOC-C_6H_4-COOCH_3$ $\xrightarrow[t^o]{-CH_3OH} -O-CH_2CH_2-O-C(=O)-C_6H_4-C(=O)-O-CH_2CH_2-O-C(=O)-C_6H_4-C(=O)-$ Poli(etylen terephthalat) Một đoạn mạch của polime: $-C(=O)-C_6H_4-C(=O)-O-CH_2CH_2-O-$	1,5 điểm
2. a) Xác định công thức cấu trúc của A ($C_{10}H_{18}O$) - A có độ chưa bão hoà là 2; - A không làm mất màu dung dịch nước brom và dung dịch thuốc tím loãng chứng tỏ trong A không có nối đôi hay nối ba; - A không tác dụng với hiđro trên chất xúc tác niken chứng tỏ trong A không có nhóm	3,0 điểm

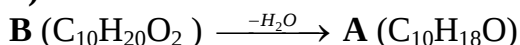
chức cacbonyl và không có vòng 3 hoặc 4 cạnh

- **A** tác dụng với axit clohidric đậm đặc sinh ra 1-clo-4-(1-clo-1-metyletyl)-1-metylciclohexan, trong **A** có vòng no và có liên kết ete.

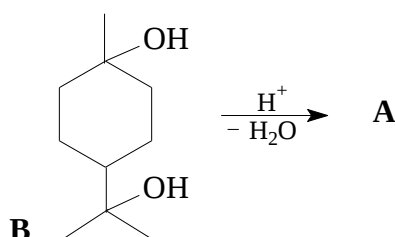
→ công thức cấu tạo của **A** là



b)



→ **B** là một diol có bộ khung cacbon như **A**



Gọi tên **B**: 1-hidroxi-4-(-1-hidroxi-1-metyletyl)-1-metylciclohexan

Bài 4: (4,0 điểm)

1. Ancol *tert*-butylic cũng như *iso*-butilen khi đun nóng với metanol có H_2SO_4 xúc tác đều cho sản phẩm chính là **A** ($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$). Ngoài ra, tùy thuộc chất đầu là ancol *tert*-butylic hay *iso*-butilen mà còn tạo ra các sản phẩm phụ khác như **B** ($\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}$), **C** ($\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}$), **D** (C_8H_{16}) . . . Khi cho **A**, **B**, **C**, **D** tác dụng với CH_3MgI đều không thấy khí thoát ra.

a) Hãy xác định công thức cấu tạo của **A** và giải thích vì sao **A** lại là sản phẩm chính trong cả hai trường hợp đã cho.

b) Dùng công thức cấu tạo để viết sơ đồ phản ứng giải thích sự hình thành sản phẩm phụ trong trường hợp dùng ancol *tert*-butylic và trường hợp dùng *iso*-butilen.

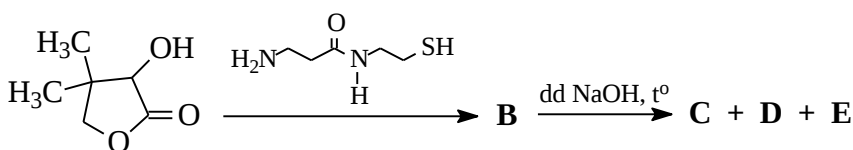
2. Hợp chất **A** ($\text{C}_5\text{H}_9\text{OBr}$) khi tác dụng với dung dịch iốt trong kiềm tạo kết tủa màu vàng. **A** tác dụng với dung dịch NaOH tạo ra 2 xeton **B** và **C** cùng có công thức phân tử $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$.

B, **C** đều không làm mất màu dung dịch kalipemanganat ở điều kiện thường, chỉ có **B** tạo kết tủa màu vàng với dung dịch iốt trong kiềm.

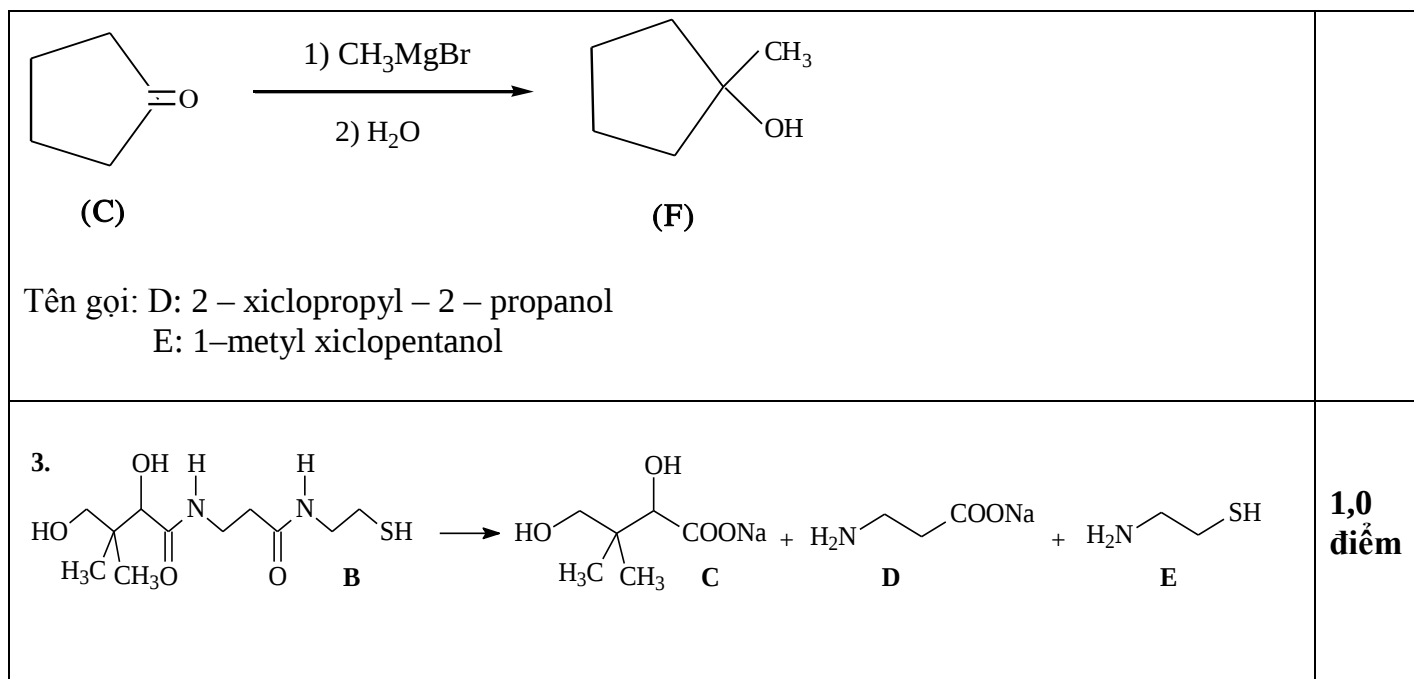
a) Xác định công thức cấu tạo của **A**, **B**, **C**.

b) Cho **B**, **C** lần lượt tác dụng với CH_3MgBr rồi với H_2O . Viết phương trình phản ứng và gọi tên sản phẩm tạo thành theo danh pháp IUPAC.

3. Viết công thức cấu tạo của các hợp chất hữu cơ **B**, **C**, **D**, **E** theo sơ đồ chuyển hóa sau:

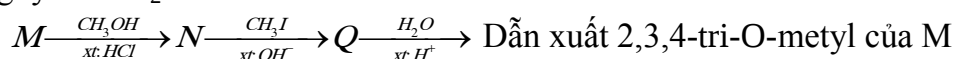


Đáp án	Điểm
1. $ \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{OH} \xrightleftharpoons[\text{-H}_2\text{O}]{\text{H}^+} \text{CH}_3 - \overset{+}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{CH}_3 \xrightleftharpoons{\text{H}^+} \text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH}_3 \\ \downarrow \text{CH}_3\text{OH} \\ \text{CH}_3 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{O} - \text{CH}_3 \quad (\text{A}) \qquad \text{CH}_3\text{OH} \xrightleftharpoons[\text{-H}_2\text{O}]{\text{H}^+} \text{CH}_3^+ \end{array} $ $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ bền hơn $^+\text{CH}_3$; $(\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{OH}$ công kênh hơn $\text{CH}_3 - \text{OH}$ Vì vậy, phản ứng chính là: $ \begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{C}^+ + \text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{-\text{H}^+} \text{CH}_3 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{O} - \text{CH}_3 \quad (\text{A}) \\ (\text{CH}_3)_3\text{C}^+ + \text{CH}_3 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{OH} \xrightarrow{-\text{H}^+} \text{CH}_3 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{O} - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{CH}_3 \quad (\text{B}) \\ (\text{CH}_3)_3\text{C}^+ + \text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH}_3 \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{CH}_2 - \overset{+}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{CH}_3 \xrightarrow{-\text{H}^+} (\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{CH} = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH}_3 \quad (\text{D}) \\ \downarrow \text{CH}_3\text{OH} \quad -\text{H}^+ \\ \text{CH}_3 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{O} - \text{CH}_3 \quad (\text{C}) \end{array} $	1,5 điểm
2. $ \begin{array}{c} \text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{Br}}{\text{CH}_2} \xrightarrow[\text{OH}^-]{-\text{H}_2\text{O}} \text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \overset{-}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{Br}}{\text{CH}_2} \xrightarrow{-\text{Br}^-} \text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \text{Cyclopropyl} \quad (\text{B}) \\ \text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{Br}}{\text{CH}_2} \xrightarrow{-\text{Br}^-} \text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \text{Cyclopentyl} \quad (\text{C}) \\ \text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} - \text{Cyclopropyl} \xrightarrow[2) \text{H}_2\text{O}]{1) \text{CH}_3\text{MgBr}} \text{CH}_3 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}} - \text{Cyclopropyl} \quad (\text{D}) \end{array} $	1,5 điểm

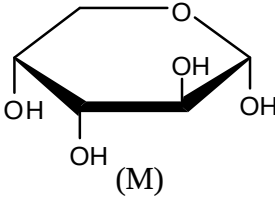
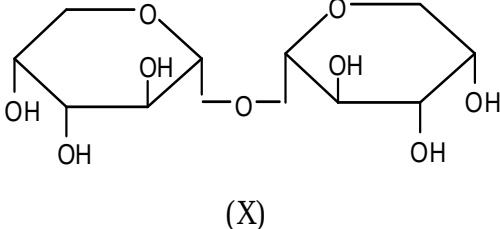
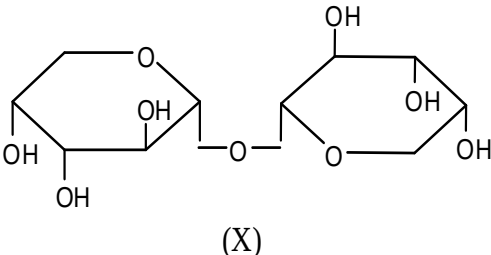


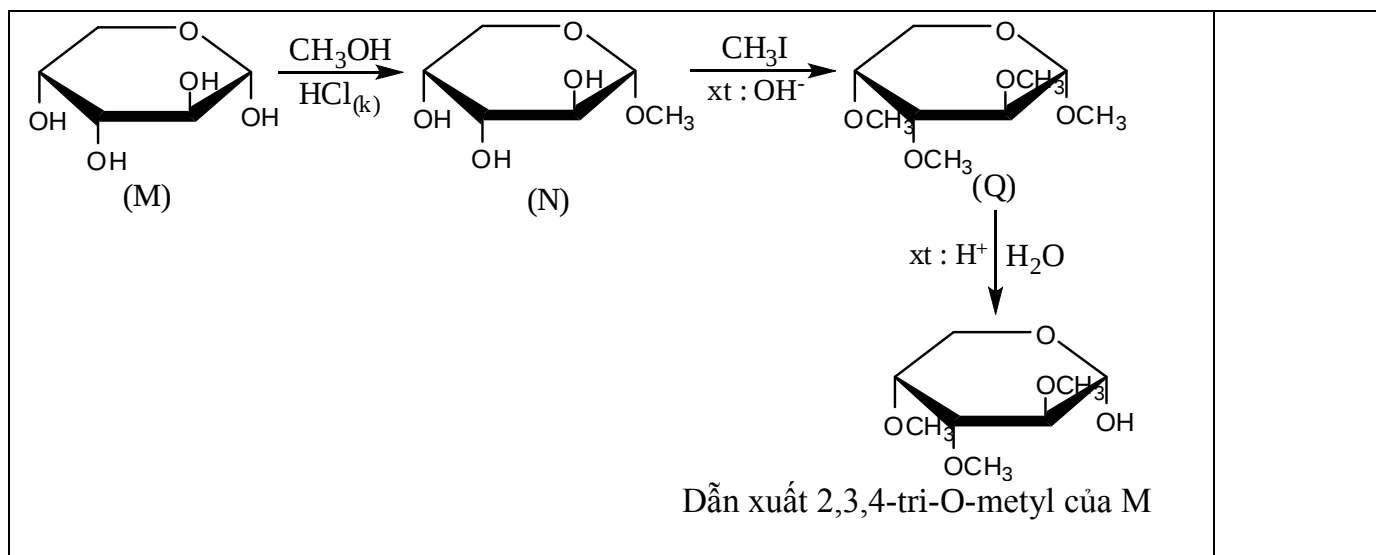
Bài 5: (3,0 điểm)

X là một disaccarit không khử được AgNO_3 trong dung dịch NH_3 . Khi thủy phân X tạo ra sản phẩm duy nhất là M (D-andozơ, có công thức vòng ở dạng α). M chỉ khác D – ribozơ ở cấu hình nguyên tử C_2 . Biết:



Xác định công thức của M, N, Q và X (dạng vòng phẳng) và viết sơ đồ các phản ứng đã xảy ra.

Đáp án	Điểm
Vì X không khử được $\text{AgNO}_3/\text{NH}_3$ nên X không còn $-\text{OH}$ hemiacetal. Mặt khác : M chỉ khác D – ribozơ ở cấu hình nguyên tử C_2 và dựa vào dẫn xuất 2,3,4-tri-O-metyl của M nên M có dạng vòng 6 cạnh :  (M)  (X) hay  (X) Sơ đồ phản ứng:	1,0 điểm 2.0 điểm



————— HẾT —————