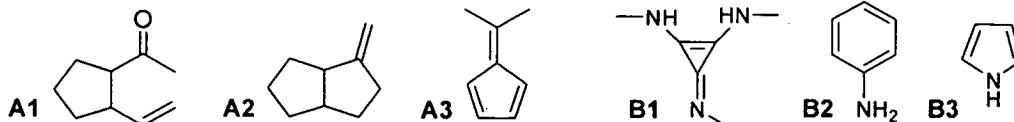


BẢN CHÍNH

Một số kí hiệu viết tắt: Me: metyl; Et: etyl; Ac: axetyl; PCC: piridini cloromat; Ph: phenyl.
Trong các quy trình tổng hợp hữu cơ, các chất vô cơ và điều kiện cần thiết có đủ.

Câu I (3,0 điểm)

1. Cho các chất sau đây:



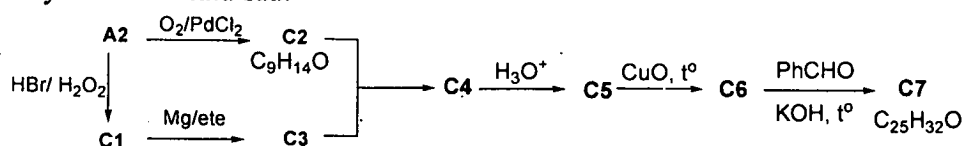
a) Giữa A1 và A2, chất nào dễ tham gia phản ứng hơn với Br_2 theo cơ chế cộng electrophin (vào liên kết đôi $\text{C}=\text{C}$)? Giải thích.

b) So sánh lực axit giữa A2 và A3. Giải thích.

c) Trong số các chất: B1, B2 và B3, chất nào có lực bazơ lớn nhất? Giải thích.

d) Đề xuất sơ đồ tổng hợp A2 từ A1.

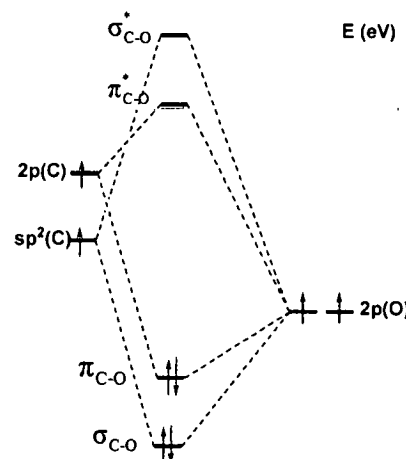
e) Cho sơ đồ chuyển hóa A2 như sau:



Vẽ (không cần giải thích) công thức cấu tạo của các chất C1, C2, C3, C4, C5, C6 và C7.

2. Giản đồ năng lượng orbital (obitan) phân tử (MO) của nhóm cacbonyl được cho ở hình bên. Giá trị năng lượng HOMO (orbital phân tử bị chiếm có mức năng lượng cao nhất) và LUMO (orbital phân tử không bị chiếm có mức năng lượng thấp nhất) của $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$, $[\text{CH}_3\text{CH}=\text{OH}]^+$ (khi $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$ được hoạt hóa bằng axit), CN^- và giá trị năng lượng của AO 1s của H^+ được cho trong bảng sau:

	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$	$[\text{CH}_3\text{CH}=\text{OH}]^+$	CN^-	H^+
HOMO (eV)	-13,44	-14,04	-12,46	0,00
LUMO (eV)	-9,50	-9,74	-8,47	

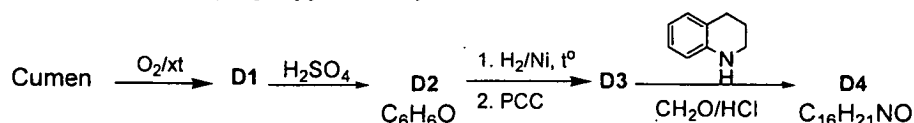


Biết rằng HOMO của phân tử (hoặc ion) này có thể tương tác với LUMO của phân tử (hoặc ion) kia. Khoảng cách năng lượng HOMO-LUMO càng gần thì tương tác càng mạnh.

a) Dựa vào các dữ kiện cho biết ở trên, giải thích vì sao trong phản ứng cộng giữa HCN và $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$ thì cơ chế của phản ứng là A_N (nhóm CN^- tấn công trước) mà không phải là A_E (H^+ tấn công trước).

b) Đưa ra minh chứng về mặt năng lượng để giải thích tại sao khi $\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$ được hoạt hóa bằng axit thì phản ứng cộng với CN^- xảy ra thuận lợi hơn.

3. Cho sơ đồ chuyển hóa cumen (isopropylbenzen) như sau:

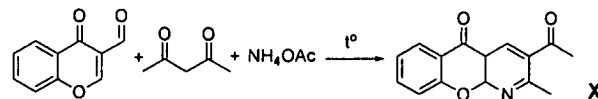


Vẽ (không cần giải thích) công thức cấu tạo của các chất D1, D2, D3 và D4.

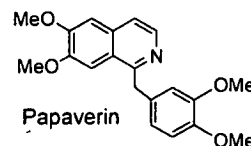
Câu II (3,0 điểm)

1. Cho *cis*-2-aminocyclohexanol phản ứng với dung dịch NaNO_2/HCl , thu được chất A và chất B đều có công thức phân tử $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$. Cho *trans*-2-aminocyclohexanol phản ứng với dung dịch NaNO_2/HCl , thu được chất A. Cả A và B đều phản ứng với thuốc thử 2,4-đinitrophenylhydrazin. Xác định công thức cấu tạo của A và B. Đề xuất cơ chế giải thích sự tạo thành A và B.

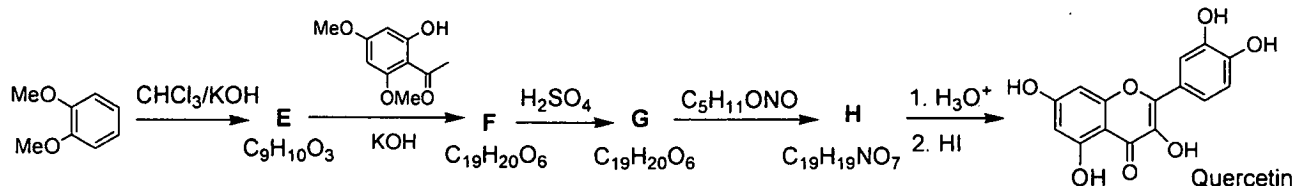
2. Phản ứng đa tác nhân là một phương pháp để tổng hợp các dị vòng. Dị vòng X được điều chế theo phản ứng ở hình bên. Đề xuất cơ chế để giải thích sự tạo thành X.



3. Papaverin (hình bên) là hoạt chất dùng để bào chế thuốc chống co thắt. Đề xuất sơ đồ tổng hợp papaverin từ 1,2-đimethoxybenzen và các hợp chất hữu cơ chứa không quá 2 nguyên tử cacbon.



4. Quercetin (chất chống oxy hóa và làm bền thành mạch máu) có thể được tổng hợp từ 1,2-đimethoxybenzen theo sơ đồ sau:



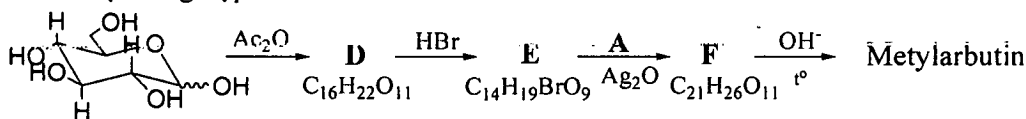
Vẽ (không cần giải thích) công thức cấu tạo của các chất E, F, G và H.

Câu III (3,0 điểm)

1. Metylarbutin ($\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_7$) được tìm thấy trong quả lê, không phản ứng với thuốc thử Tollens (Tollen). Khi thủy phân metylarbutin bằng enzym β -glucozidaza, thu được D-glucosơ và hợp chất thơm A ($\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$). Cho A phản ứng với HI, thu được chất B ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$) không màu, phân tử không phân cực, có tính axit và phản ứng được với nước brom. Khi để lâu trong không khí, chất B bị oxy hóa tạo thành sản phẩm có màu da cam. Cho metylarbutin phản ứng với lượng dư dimetyl sunfat trong môi trường kiềm, thu được chất C. Thủy phân C bằng dung dịch HCl loãng, thu được 2,3,4,6-tetra-O-metylglucosơ và chất A.

a) Xác định (có giải thích) công thức cấu tạo của A, B và cấu trúc của metylarbutin.

b) Metylarbutin được tổng hợp theo sơ đồ sau:

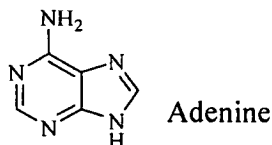


+ Vẽ (không cần giải thích) cấu trúc của các chất D, E và F.

+ Đề xuất cơ chế để giải thích sự hình thành E và F.

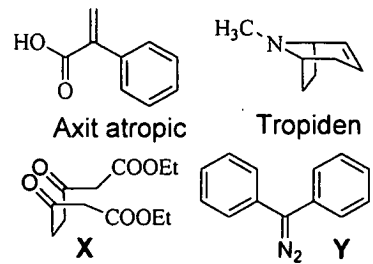
2. Thủy phân hoàn toàn một axit X ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{N}_5\text{P}$), thu được adenine (hình dưới), cacbohidrat Y ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$) và axit photphoric theo tỉ lệ 1:1:1 về số mol. Axit X không phản ứng với thuốc thử Tollens (Tollen). Y tham gia phản ứng tráng gương; oxy hóa Y bằng nước brom, thu được axit $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_6$ quang hoạt; oxy hóa Y bằng HNO_3 , thu được axit $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_7$ không quang hoạt. Y và cacbohidrat X1 (chất so sánh) có cấu hình thuộc dãy D và cùng tạo thành một osazon. Thoái phân Wohl X1, sau đó oxy hóa sản phẩm tạo thành, thu được hợp chất $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ không quang hoạt. Thủy phân không hoàn toàn X, thu được adenine và X2 ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_8\text{P}$). Khử hóa X2 bằng H_2/Pd , thu được chất X3 ($\text{C}_5\text{H}_{13}\text{O}_8\text{P}$) không quang hoạt. Thủy phân X bằng dung dịch NH_3 loãng, thu được muối amoni của H_3PO_4 và adenosine. Xử lý adenosine bằng $\text{Me}_2\text{SO}_4/\text{NaOH}$, thu được chất X4. Thủy phân X4 trong axit, thu được chất X5 ($\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_5$). Khi oxy hóa mạnh X5, thu được axit 2,3-đimethoxybutandioic không quang hoạt.

Xác định (có giải thích) cấu trúc của X, Y, X1, X2, X5 và adenosine, trong đó hợp phần cacbohidrat Y được biểu diễn dưới dạng công thức Haworth (Hawoc). Biết nguyên tử C1 của hợp phần cacbohidrat trong axit X có cấu hình β và adenine tạo liên kết tại vị trí nguyên tử N có lực bazơ yếu nhất.



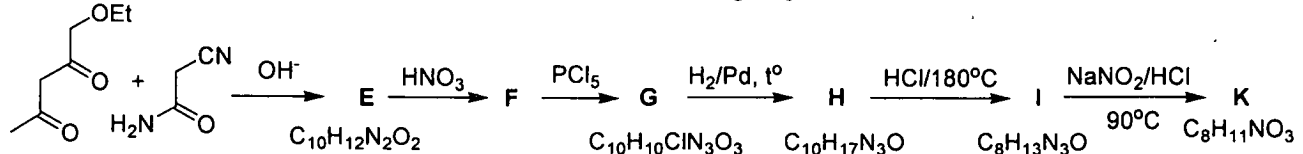
Câu IV (3,0 điểm)

1. Atropin ($C_{17}H_{23}NO_3$) là ancaloit thiên nhiên có độc tính, có tác dụng giãn cơ. Thủy phân atropin, thu được tropin, axit atropic (hình bên) và axit $C_6H_5CH(CH_2OH)COOH$. Tropin là ancol không quang hoạt. Khi dehidrat hóa tropin, thu được tropiden (hình bên).



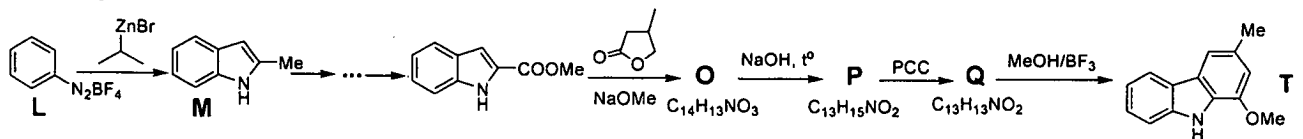
- Vẽ (không cần giải thích) công thức cấu tạo của tropin và atropin.
- Đề xuất sơ đồ tổng hợp tropin từ $MeNH_2$ và chất X (hình bên).
- Tropin phản ứng với Y (hình bên), thu được benztropin là hoạt chất dùng để bào chế thuốc chữa trị bệnh Parkinson. Vẽ (không cần giải thích) công thức cấu tạo của benztropin.

2. Vitamin B6 (kí hiệu là K, chứa dị vòng piridin) được tổng hợp theo sơ đồ sau:



Vẽ (không cần giải thích) công thức cấu tạo của các chất E, F, G, H, I và K.

3. Murrayafolin (T) là ancaloit được phân lập từ thực vật. Trong phòng thí nghiệm, murrayafolin được tổng hợp theo sơ đồ sau:

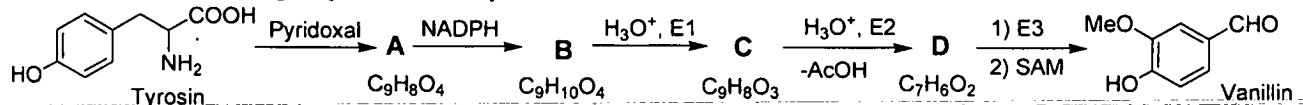


- Vẽ (không cần giải thích) công thức cấu tạo của các chất O, P và Q.
- Đề xuất cơ chế của phản ứng chuyển hóa L thành M.

Câu V (4,0 điểm)

1. Hợp chất thơm vanillin là tiền chất trong tổng hợp hóa học và sinh tổng hợp.

a) Con đường sinh tổng hợp vanillin từ tyrosin theo sơ đồ sau:

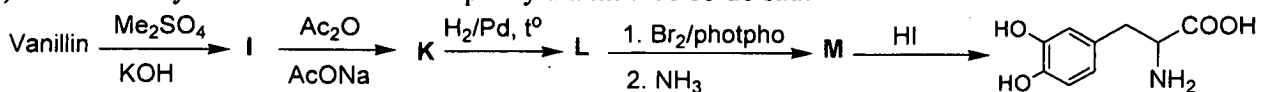


Biết rằng, pyridoxal là enzym deaminaza, NADPH có tính khử tương tự như $NaBH_4$, E1 là enzym dehidrat hóa, E2 là enzym hydrat hóa, E3 là enzym, SAM là tác nhân metyl hóa tương tự như MeI/Ag_2O .

+ Vai trò của enzym E3 là gì?

+ Vẽ (không cần giải thích) công thức cấu tạo của các chất A, B, C và D.

b) Vanillin chuyển hóa thành dihidroxiphenylalanin theo sơ đồ sau:

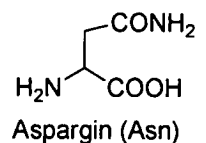


Vẽ (không cần giải thích) công thức cấu tạo các chất I, K, L và M.

2. Glicozit thiên nhiên X chứa hợp phần quercetin (xem công thức ở Câu II.4). Thủy phân X bằng enzym α -glicozidaza, thu được chất X1 ($C_6H_{12}O_5$) và chất X2. Thủy phân X2 bằng enzym β -glicozidaza, thu được chất X3 ($C_6H_{12}O_6$) và quercetin. Metyl hóa hoàn toàn X rồi thủy phân sản phẩm có xúc tác axit, thu được chất X4 ($C_9H_{18}O_5$), chất X5 ($C_9H_{18}O_6$) và chất X6. Oxi hóa X4 bằng HNO_3 , thu được chủ yếu là axit (2R,4R)-2,3,4-trimetoxipentandioic, axit meso-2,3-dimetoxibutandioic và axit axetic. Oxi hóa X5 bằng HNO_3 tạo thành axit meso-2,3,4-trimetoxipentandioic. Cho biết, X1 có cấu hình L, X3 có cấu hình D và X6 tồn tại ở một cân bằng xeto - enol.

Xác định (có giải thích) cấu trúc của các chất X1, X2, X3, X4, X5 và X, trong đó các hợp phần cacbohidrat được biểu diễn dưới dạng công thức Haworth (Havooc).

3. Peptit tự nhiên Y có cấu trúc $^1\text{Peptit-Asn-Gly-Peptit}^2$ để lâu trong môi trường kiềm nhẹ thì có sự giải phóng amoniac từ đoạn mạch Asn-Gly. Nếu để lâu thêm một thời gian nữa trong điều kiện này thì peptit Y chuyển hóa thành hai peptit mới Y1 và Y2 là đồng phân của nhau. Xác định cấu trúc của các peptit Y1 và Y2. Giải thích quá trình chuyển hóa Y thành Y1 và Y2. Biết các đoạn mạch $^1\text{Peptit}$ và $^2\text{Peptit}$ không bị biến đổi trong điều kiện trên.



Câu VI (4,0 điểm)

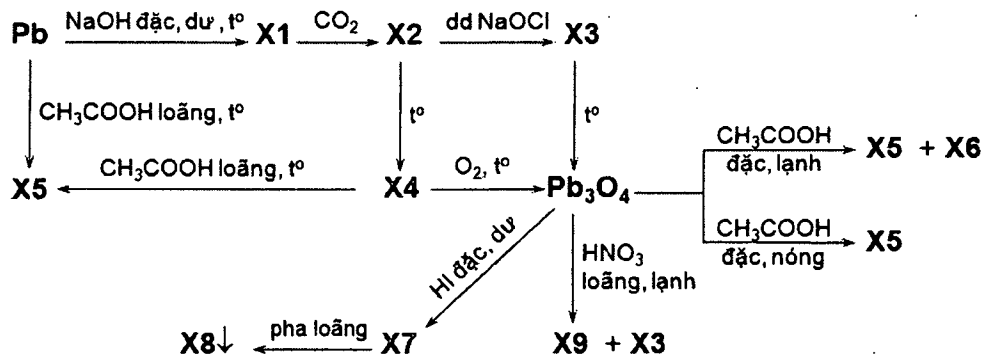
1. Cho các hệ lượng tử X: H, Li^{2+} , B^{4+} . Kí hiệu năng lượng electron của mỗi hệ là $E_n[\text{X}]$ (đơn vị eV); n là số lượng tử chính. Kết hợp lí thuyết với thực nghiệm, người ta thu được dãy giá trị năng lượng cho mỗi hệ như sau:

	E_1	E_2	E_3
Dãy a: B^{4+}	-340,0	-85,00	-37,77
Dãy b: H	-13,60	-3,40	-1,51
Dãy c: Li^{2+}	-122,4	-30,60	-13,60

a) Chỉ ra quy luật liên hệ (dạng biểu thức) giữa $E_n[\text{X}]$ với số lượng tử chính n trong mỗi dãy trên. Tính $E_4[\text{X}]$ cho mỗi dãy.

b) Dựa vào bảng trên, xác định giá trị năng lượng ion hóa của mỗi hệ. Giải thích.

2. Cho sơ đồ chuyển hóa sau:



Các chất từ X1 đến X9 đều là hợp chất của chì. Phản ứng nhiệt phân X2 tiến hành trong bình kín không chứa không khí.

a) Xác định công thức phân tử của các chất từ X1 đến X9 và viết phương trình hóa học của các phản ứng xảy ra.

b) Hòa tan hoàn toàn 0,5 gam Pb_3O_4 ($M_{\text{Pb}_3\text{O}_4} = 685 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) trong dung dịch HI đặc, dư. Điều chỉnh pH của dung dịch sau phản ứng về khoảng $4 \div 5$ rồi chuẩn độ ngay dung dịch thu được bằng dung dịch $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,10 M thì hết V mL. Tính V .

----- HẾT -----

* Thí sinh không được sử dụng tài liệu;

* Cán bộ coi thi không giải thích gì thêm.