

Câu 1 (5,25 điểm):

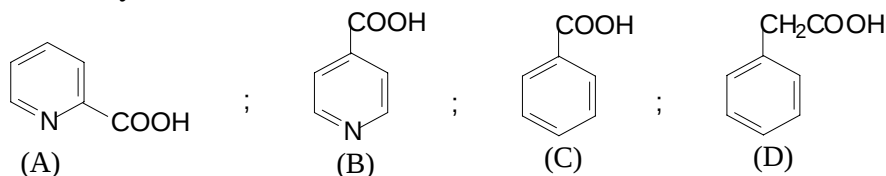
1. Viết sơ đồ điều chế các axit sau đây:

- a) Axit: benzoic, phenyletanoic, 3-phenylpropanoic từ benzen và các hoá chất cần thiết khác.
b) Axit: xiclohexyletanoic, 1-metylciclohexan-cacboxylic từ metylenxiclohexan và các hoá chất cần thiết khác.

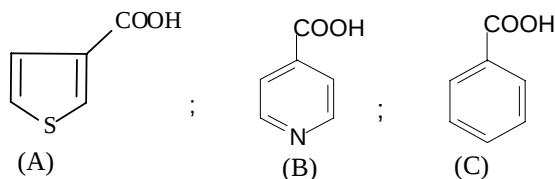
2. Sắp xếp (có giải thích) theo trình tự tăng dần tính axit của các chất trong từng dãy sau:

- a) Axit: benzoic, phenyletanoic, 3-phenylpropanoic, xiclohexyletanoic, 1-metylciclohexan-cacboxylic.

b)



3. Sắp xếp (có giải thích) theo trình tự tăng dần nhiệt độ nóng chảy của các chất sau:



Câu 2 (4 điểm):

L-Prolin hay axit (S)-pirolidin-2-cacboxylic có $pK_1 = 1,99$ và $pK_2 = 10,60$. Pirolidin (C_4H_9N) là amin vòng no năm cạnh.

- Viết công thức Fisor và công thức phối cảnh của L-prolin. Tính pH_I của hợp chất này.
- Tính gần đúng tỉ lệ dạng proton hoá H_2A^+ và dạng trung hoà HA của prolin ở $pH = 2,50$.
- Tính gần đúng tỉ lệ dạng deproton hoá A^- và dạng trung hoà HA của prolin ở $pH = 9,70$.
- Từ metylamin và các hoá chất cần thiết khác (benzen, etyl acrilat, natri etylat và các chất vô cơ), hãy viết sơ đồ điều chế N-metyl-4-phenylpiperidin.

Câu 3 (3 điểm):

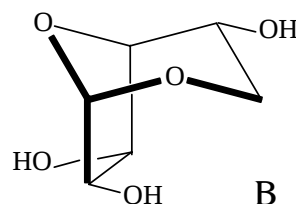
Hợp chất hữu cơ A chứa 79,59 % C; 12,25 % H; còn lại là O chỉ chiếm một nguyên tử trong phân tử. Ozon phân A thu được $HOCH_2CH=O$; $CH_3[CH_2]_2COCH_3$ và $CH_3CH_2CO[CH_2]_2CH=O$. Nếu cho A tác dụng với brom theo tỉ lệ mol 1:1 rồi mới ozon phân sản phẩm chính sinh ra thì chỉ thu được hai sản phẩm hữu cơ, trong số đó có một xeton. Đun nóng A với dung dịch axit dễ dàng thu được sản phẩm B có cùng công thức phân tử như A, song khi ozon 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 phản ứng chuyển hoá A thành B.

Câu 4 (4 điểm):

1. D-Galactozơ là đồng phân cấu hình ở vị trí số 4 của D-glucozơ. Trong dung dịch nước D-galactozơ tồn tại ở 5 dạng cấu trúc khác nhau trong một hệ cân bằng. Hãy dùng công thức cấu hình biểu diễn hệ cân bằng đó và cho biết dạng nào chiếm tỉ lệ cao nhất.
2. D-Galactozơ là sản phẩm duy nhất sinh ra khi thủy phân hợp chất A ($C_{12}H_{22}O_{11}$). Để thực hiện phản ứng này chỉ có thể dùng chất xúc tác là axit hoặc enzym β -galactozidaza. A không khử được dung dịch Fehling, song tác dụng được với CH_3I trong môi trường bazơ cho sản phẩm rồi đem thủy phân thì chỉ thu được 2,3,4,6-tetra-O-metyl-D-galactozơ.
- Hãy tìm cấu trúc của A, viết công thức vòng phẳng và công thức cấu dạng của nó.

3. Đun nóng D-galactozơ tới $165^\circ C$ sinh ra một hỗn hợp sản phẩm, trong đó có một lượng nhỏ hợp chất B. Cho B tác dụng với CH_3I (có bazơ xúc tác) rồi thủy phân sản phẩm sinh ra thì thu được hợp chất C là một dẫn xuất tri-O-metyl của D-galactozơ. Hãy giải thích quá trình hình thành B và viết công thức Fisor của C.

**Câu 5 (3,75 điểm):**

2-(1-Hidroxi-pentyl)xiclopentanon (A) là chất trung gian trong quá trình tổng hợp một chất dùng làm hương liệu là methyl (3-oxo-2-pentylxiclopentyl)axetat (B).

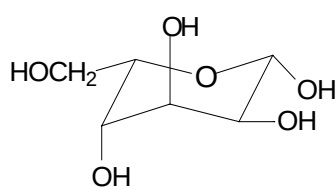
- Viết công thức cấu tạo của A và sơ đồ các phản ứng tổng hợp A từ axit adipic (hay axit hexandioic) với các chất không vòng và các chất vô cơ khác.
- Viết công thức cấu tạo của B và sơ đồ các phản ứng tổng hợp B từ A và các hoá chất cần thiết khác.
- B có tất cả bao nhiêu đồng phân cấu hình? Hãy viết công thức lập thể của đồng phân có cấu hình toàn là R.

BẢNG B:

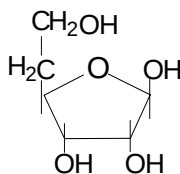
Câu 4 (4 điểm): 1. Dùng cơ chế phản ứng để giải thích các kết quả thực nghiệm sau:

- Hằng số tốc độ dung môi phân 3-metylbut-2-enyl clorua trong etanol lớn hơn dung môi phân anlyl clorua 6000 lần.
 - Sau khi hoà tan but-3-en-2-ol trong dung dịch axit sunfuric rồi để yên một tuần thì thu được cả but-3-en-2-ol và but-2-en-1-ol.
 - Xử lí but-2-en-1-ol với hiđro bromua thì thu được hỗn hợp 1-brombut-2-en và 3-brombut-1-en.
 - Xử lí but-3-en-2-ol với hiđro bromua cũng thu được hỗn hợp 1-brombut-2-en và 3-brombut-1-en.
2. Cho biết sản phẩm nào là sản phẩm chính trong mỗi hỗn hợp sau khi xử lí but-2-en-1-ol, but-3-en-2-ol với hiđro bromua ở trên? Vì sao?

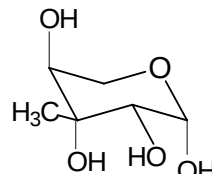
Câu 5 (3,75 điểm): 1. Viết công thức chiếu Fisor của dạng mạch hở các chất sau:



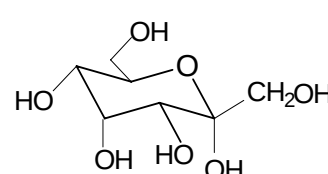
(A)



(B)



(C)



(D)

2. Trong các chất (A), (B), (C), (D) trên, chất nào:

a) thuộc dãy L? b) là đường deoxi? c) là đường có mạch nhánh?

d) thuộc loại xetozơ? **e)** có dạng furanozơ? **g)** có cấu hình α ở nhóm anomeric?