BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
ĐỀ THI CHÍNH THỨC

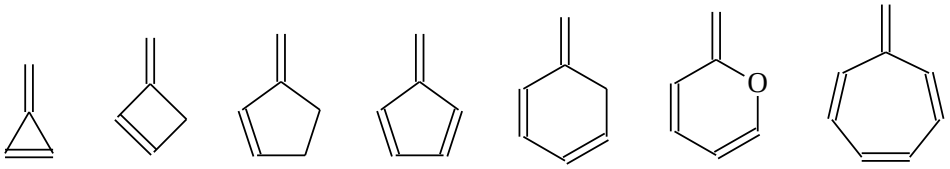
KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA THPT
NĂM 2015

Môn: **HOÁ HỌC**
Thời gian: **180** phút (*không kể thời gian giao đề)*
Ngày thi thứ hai: **09/01/2015**
(Đề thi có 03 trang, gồm 05 câu)

Một số kí hiệu viết tắt: dd: dung dịch, *l*: loãng, Me: metyl, Et: etyl, Ac: axetyl, *t*-Bu: *tert*-butyl, Ph: phenyl, Py: piriđin.

Câu I *(4,5 điểm)*

1. Cho các chất sau:



A1 **A2** **A3** **A4** **A5** **A6** **A7**

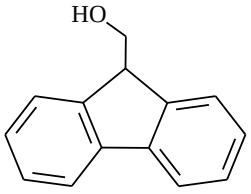
a) Mỗi chất trên trong phản ứng cộng electrophin với hợp chất loại E-Nu (E^+: tác nhân electrophin, Nu^-: tác nhân nucleophin) theo tỉ lệ mol 1:1 ở nhiệt độ thấp và ở nhiệt độ cao tạo ra các sản phẩm khác nhau. Hãy cho biết công thức cấu tạo sản phẩm chính và giải thích. Giả thiết trong quá trình phản ứng, khung cacbon của các chất ban đầu không thay đổi.

b) Những chất nào phản ứng cộng được với anhiđrit maleic theo tỉ lệ mol 1:1 ở nhiệt độ cao? Vẽ công thức lập thể của sản phẩm thu được. Biết rằng phản ứng cộng đóng vòng có sự tham gia đồng thời của 4n+2 electron π (n = 1, 2,...) thì dễ xảy ra.

2. Hiđrocacbon **H** ($C_{14}H_{10}$) tách ra từ nhựa than đá, chỉ gồm các vòng 6 cạnh, tồn tại ở dạng tinh thể hình lá, không màu, nóng chảy ở 101°C. Dung dịch của **H** trong benzen có khả năng phát huỳnh quang màu xanh. Khử **H** bằng Na/C_2H_5OH, thu được chất **I** ($C_{14}H_{12}$). Khi cho **H** phản ứng với HNO_3/H_2SO_4, thu được hỗn hợp các mononitro có cùng công thức phân tử $C_{14}H_9NO_2$. Khi cho **H** phản ứng với Br_2/CCl_4 ở nhiệt độ thấp, thu được hỗn hợp không quang hoạt gồm ba chất **X1**, **X2** và **X3** có cùng công thức phân tử $C_{14}H_{10}Br_2$. Dưới tác dụng của nhiệt, cả **X1**, **X2** và **X3** đều tạo ra chất **X** ($C_{14}H_9Br$). Oxi hóa **H** bằng $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$ trong điều kiện thích hợp, thu được chất **K** ($C_{14}H_8O_2$) ở dạng tinh thể hình kim, màu da cam, không mùi và nóng chảy ở 207°C. Xử lí **K** với dung dịch kiềm, sau đó axit hóa hỗn hợp sản phẩm thì thu được chất **L** ($C_{14}H_{10}O_3$) không quang hoạt. Đun nóng **L** có mặt H_2SO_4 đặc, thu được một trong các sản phẩm là chất **M** ($C_{28}H_{16}O_4$).

a) Xác định các hợp chất **H**, **I**, **K**, **L**, **M**, **X**, **X1**, **X2** và **X3**.

b) Khi xử lí 9-fluorencacbinol (công thức trong hình bên) trong môi trường axit thì thu được **H**. Đề xuất cơ chế giải thích quá trình tạo ra **H**.



9-Fluorencacbinol

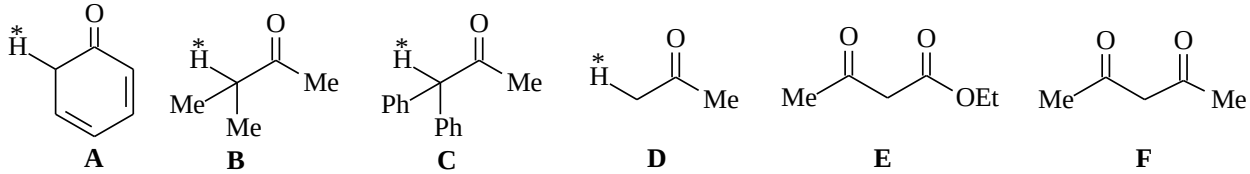
c) Viết sơ đồ điều chế **H** (các tác nhân vô cơ có sẵn):

(i) Từ *o*-nitrobenzanđehit và axit phenylaxetic.

(ii) Từ naphtalen và anhiđrit sucxinic.

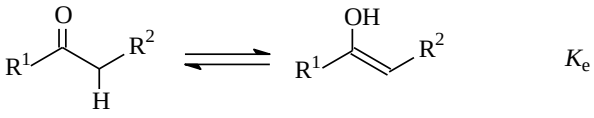
Câu II *(3,0 điểm)*

1. Cho các hợp chất cacbonyl sau:

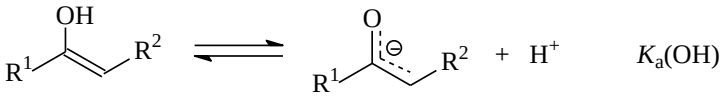


A **B** **C** **D** **E** **F**

Các hợp chất cacbonyl có nguyên tử hiđro ở vị trí α có thể chuyển hóa sang dạng enol theo cân bằng sau:



Nguyên tử hiđro trong nhóm OH enol phân li tạo anion enolat theo cân bằng sau:



a) So sánh (có giải thích) giá trị pK_e của các hợp chất **A**, **B**, **C** và **D** đối với quá trình enol hóa xảy ra với các nguyên tử hiđro được đánh dấu (*).

b) Cho:

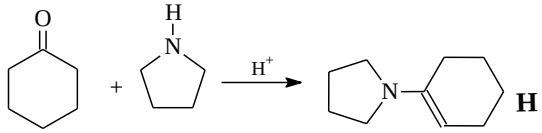
Chất	**D**	**E**	**F**
pK_e	8,33	1,00	-0,41
pK_a(OH)	10,94	10,00	9,41

Tính giá trị pK_a(CH) đối với sự phân li nguyên tử hiđro linh động nhất thuộc liên kết C-H của các hợp chất **D**, **E** và **F**.

c) Dựa trên các giá trị cho ở câu (**b**), tính gần đúng giá trị pK_e, pK_a(OH) và pK_a(CH) của đietyl malonat.

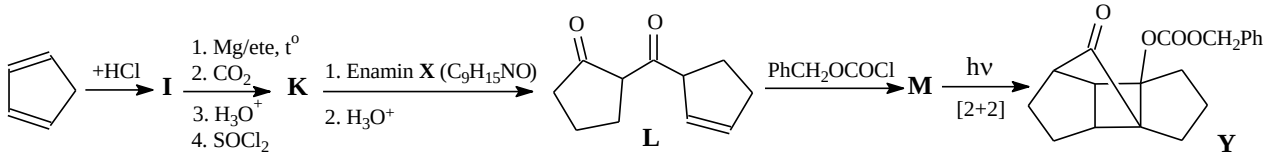
2. Enamin có thể được tạo thành khi cho anđehit hoặc xeton phản ứng với amin bậc hai có xúc tác axit.

a) Xiclohexanon phản ứng với piroliđin tạo ra enamin **H** theo sơ đồ sau:



Đề xuất cơ chế giải thích quá trình tạo thành enamin **H**.

b) Longifolen là một sesquitecpen có trong thành phần nhựa thông và tinh dầu của một số cây lá kim, được dùng trong công nghiệp hương liệu, mĩ phẩm,... Chất **Y** được sử dụng để tổng hợp longifolen. Từ xiclopentađien, chất **Y** được tổng hợp theo sơ đồ sau:



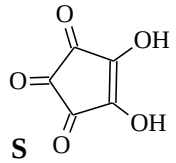
- Xác định các chất **I**, **K** và **M**.
- Xác định công thức cấu tạo của enamin **X**, biết **X** chứa vòng 6 cạnh.

Câu III *(4,0 điểm)*

1. Khi xử lí chất **A** ($C_{13}H_{18}O_2$) bằng dung dịch HCl loãng, thu được chất **B** ($C_{11}H_{14}O$) không quang hoạt. Khi **B** phản ứng với Br_2/NaOH, sau đó axit hóa sản phẩm phản ứng, thu được chất **C**. Khi đun nóng **B** với hiđrazin/KOH trong etylen glicol, thu được chất **D**. Đun **B** với benzanđehit trong môi trường kiềm, thu được chất hữu cơ **E** ($C_{18}H_{18}O$) duy nhất. Khi bị oxi hóa mạnh, các chất **B**, **C**, **D** và **E** đều cho axit phtalic (axit benzen-1,2-đicacboxylic). Xác định công thức cấu tạo của các chất **A**, **B**, **C**, **D** và **E**.

2. Từ hoa của cây nghệ tây *Crocus sativus* (là một loại gia vị nổi tiếng), người ta tách được picrocrocin là một glicozit có vị cay. Đun picrocrocin trong dung dịch HCl loãng, thu được D-glucozơ và hợp chất **M** (chứa nhóm -OH gắn với cacbon bậc hai). Khi đun picrocrocin trong dung dịch KOH loãng dễ dàng thu được safranal ($C_{10}H_{14}O$) và chất **N** ($C_6H_{10}O_5$). Cho safranal phản ứng với ozon, sau đó xử lí sản phẩm bằng $(CH_3)_2S$ thì thu được chất **P** ($C_7H_{10}O_4$) và chất **Q** ($C_3H_4O_2$). Đun nóng **P** trong điều kiện thích hợp, thu được 2,2-đimetylbutan-1,4-đial. Oxi hóa **Q** bằng CrO_3/H_2SO_4, thu được axit 2-oxopropanoic (axit pyruvic). Biết các nhóm metyl trong safranal đều ở vị trí β so với nhóm cacbonyl; liên kết glicozit trong picrocrocin và **N** có cùng cấu hình. Xác định cấu trúc (có thể có) của picrocrocin, **M** và **N**; công thức cấu tạo của **P**, **Q** và safranal.

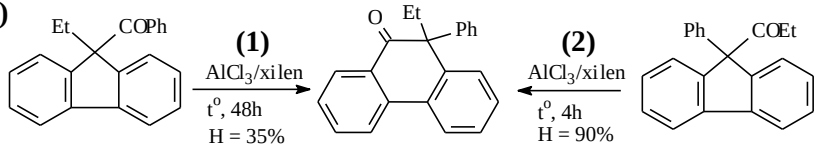
3. Điazometan được dùng nhiều trong tổng hợp hữu cơ. Khi cho điazometan dư phản ứng với chất **S** (công thức trong hình bên), thu được chất **X** ($C_9H_{10}O_5$) là sản phẩm chính. Xác định công thức cấu tạo của **X** và giải thích quá trình tạo ra **X**.



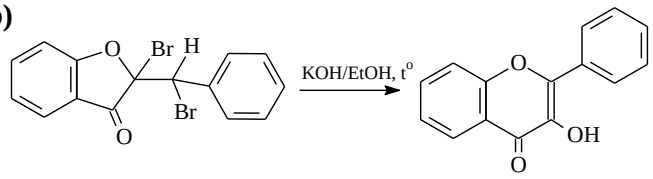
Câu IV *(4,5 điểm)*

1. Cho các quá trình phản ứng sau:

a)

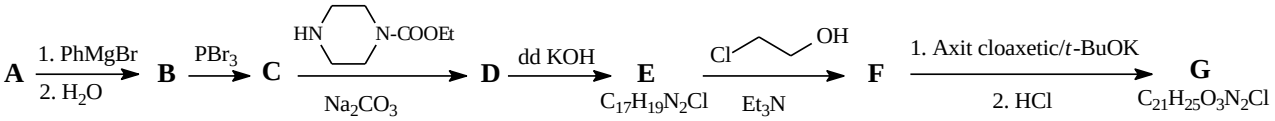


b)



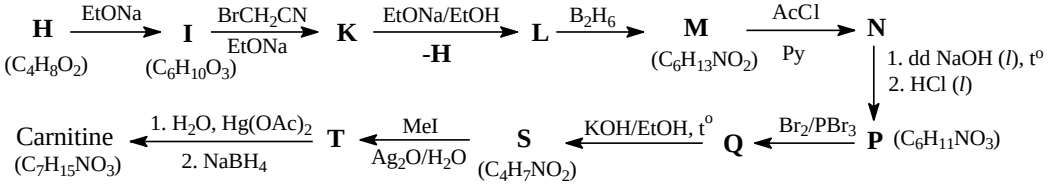
Đề xuất cơ chế để giải thích sự tạo thành sản phẩm trong các quá trình phản ứng trên. Giải thích rõ tại sao có sự khác biệt giữa thời gian và hiệu suất của phản ứng (**1**) và (**2**) (trong (**a**)), biết nhiệt độ thực hiện hai phản ứng là như nhau.

2. Chất **G** được sử dụng làm thuốc chống dị ứng. Từ *p*-clobenzanđehit (chất **A**) tổng hợp chất **G** theo sơ đồ sau:



Xác định công thức cấu tạo của các chất **B**, **C**, **D**, **E**, **F** và **G**.

3. L-Carnitine (vitamin B_T) là một amino axit có trong cơ thể người, đóng vai trò then chốt trong việc vận chuyển các axit béo vào ti thể (nơi sản xuất năng lượng cho tế bào), cung cấp năng lượng đến nhiều cơ quan trong cơ thể như tim, gan, cơ và các tế bào miễn dịch. Carnitine được tổng hợp theo sơ đồ sau:

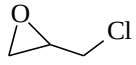


Biết **H** mạch hở, phản ứng được với dung dịch NaOH; carnitine tồn tại dưới dạng ion lưỡng cực.

a) Xác định công thức cấu tạo của các chất **H**, **I**, **K**, **L**, **M**, **N**, **P**, **Q**, **S**, **T** và carnitine.

b) Trình bày cơ chế của phản ứng tạo ra **I**.

c) Trình bày sơ đồ tổng hợp carnitine từ epiclohiđrin và các chất hữu cơ không quá 3 nguyên tử cacbon (các tác nhân vô cơ có sẵn).



epiclohiđrin

Câu V *(4,0 điểm)*

1. Phối tử (2-aminoetyl)photphin là phối tử hai càng. Viết các đồng phân hình học và đồng phân quang học của phức chất đicloro *bis*(2-aminoetyl)photphin niken(II).

2. Dựa vào đặc điểm cấu tạo, so sánh và giải thích khả năng tạo phức của các cặp chất sau:

a) NH_3 và NF_3;

b) PH_3 và PF_3.

3. Chiếu một chùm tia đơn sắc (có bước sóng λ xác định) qua dung dịch mẫu chất nghiên cứu thì cường độ của tia sáng tới I_o giảm đi chỉ còn là I. Tỉ số $T = \left(\frac{I}{I_0}\right)_\lambda$ được gọi là độ truyền qua. T phụ thuộc vào nồng độ mol C ($mol \cdot L^{-1}$) của chất hấp thụ ánh sáng trong dung dịch, chiều dày lớp dung dịch l (cm) và hệ số hấp thụ mol ε ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) đặc trưng cho bản chất của chất hấp thụ (định luật Lambert-Beer):

$$-\lg T = \varepsilon l C$$

Để xác định giá trị K_a của một axit hữu cơ yếu HA, người ta đo độ truyền qua của một chùm tia đơn sắc (tại bước sóng λ xác định) với dung dịch axit HA 0,05 M đựng trong thiết bị đo với chiều dày lớp dung dịch l = 1 cm. Kết quả cho thấy cường độ tia sáng khi đi qua khỏi lớp dung dịch giảm 70%. Giả thiết, chỉ có anion A^- hấp thụ tia đơn sắc tại bước sóng này và hệ số hấp thụ mol ε của A^- là 600 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$. Tính giá trị K_a của HA trong điều kiện thí nghiệm.

---------- HẾT ----------

** Thí sinh không được sử dụng tài liệu;*

** Giám thị không giải thích gì thêm.*