BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA THPT NĂM 2018

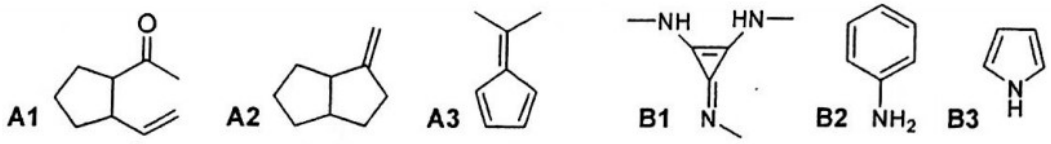
Môn: **HOÁ HỌC**

Ngày thi thứ hai: **12/01/2018**

Một số kí hiệu viết tắt: Me: metyl; Et: etyl; Ac: axetyl; PCC: piriđini clocromat, 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:



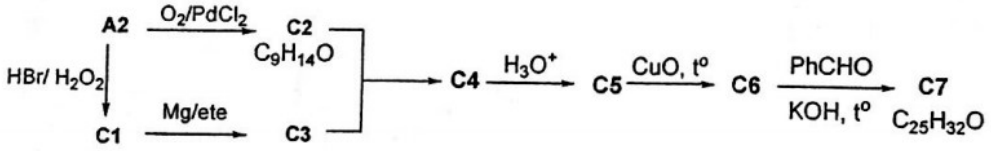
a) Giữa **A1** và **A2**, chất nào dễ tham gia phản ứng hơn với Br_2 theo cơ chế cộng electrophin (vào liên kết đôi C=C)? Giải thích.

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.

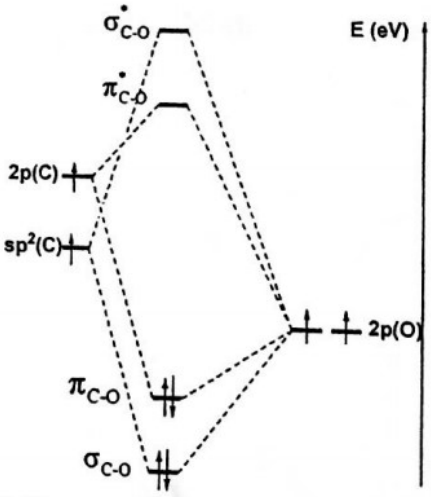
d) Đề xuất sơ đồ tổng hợp **A2** từ **A1**.

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 $CH_3CH{=}O$, $[CH_3CH{=}OH]^+$ (khi $CH_3CH{=}O$ được hoạt hóa bằng axit), CN^- và giá trị năng lượng của AO 1s của H^+ được cho trong bảng sau:



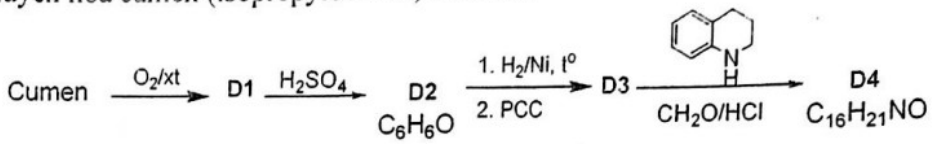
	$CH_3CH{=}O$	$[CH_3CH{=}OH]^+$	CN^-	H^+
HOMO (eV)	−13,44	−14,04	−12,46	0,00
LUMO (eV)	−9,50	−9,74	−8,47	

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 $CH_3CH{=}O$ thì cơ chế của phản ứng là A_N (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 $CH_3CH{=}O$ 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:

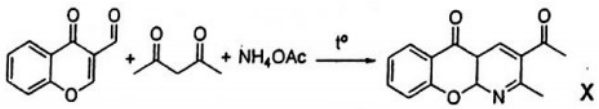


Vẽ (không cần giải thích) công thức cấu tạo của các chất **D1**, **D2**, **D3** và **D4**.

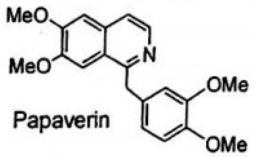
Câu II *(3,0 điểm)*

1. Cho *cis*-2-aminoxiclohexanol phản ứng với dung dịch $NaNO_2/HCl$, thu được chất **A** và chất **B** đều có công thức phân tử $C_6H_{10}O$. Cho *trans*-2-aminoxiclohexanol phản ứng với dung dịch $NaNO_2/HCl$, thu được chất **A**. Cả **A** và **B** đều phản ứng với thuốc thử 2,4-đinitrophenylhiđrazin. Xác định công thức cấu tạo của **A** và **B**. Đề xuất cơ chế giải thích sự tạo thành **A** và **B**.

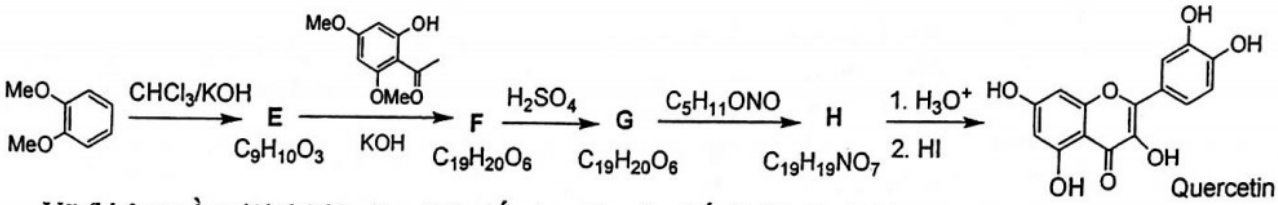
2. Phản ứng đa tác nhân là một phương pháp để tổng hợp các dị vòng. Dị vòng **X** được điều chế theo phản ứng ở hình bên. Đề xuất cơ chế để giải thích sự tạo thành **X**.



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-đimetoxibenzen và các hợp chất hữu cơ chứa không quá 2 nguyên tử cacbon.



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



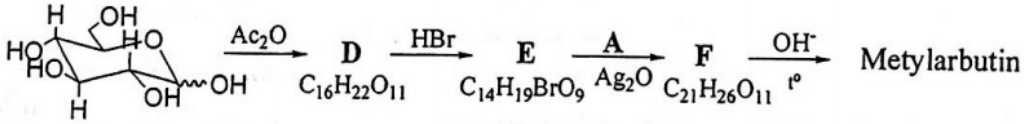
Vẽ (không cần giải thích) công thức cấu tạo của các chất **E**, **F**, **G** và **H**.

Câu III *(3,0 điểm)*

1. Metylarbutin ($C_{13}H_{18}O_7$) được tìm thấy trong quả lê, không phản ứng với thuốc thử Tollens (Tolen). Khi thủy phân metylarbutin bằng enzim *β*-glucoziđaza, thu được D-glucozơ và hợp chất thơm **A** ($C_7H_8O_2$). Cho **A** phản ứng với HI, thu được chất **B** ($C_6H_6O_2$) 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 oxi hóa tạo thành sản phẩm có màu da cam. Cho metylarbutin phản ứng với lượng dư đimetyl 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*-metylglucozơ 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:

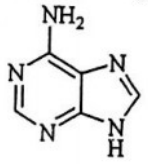


+ Vẽ (không cần giải thích) cấu trúc của các chất **D**, **E** và **F**.

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

2. Thủy phân hoàn toàn một axit **X** ($C_{10}H_{14}O_7N_5P$), thu được adenine (hình dưới), cacbohiđrat **Y** ($C_5H_{10}O_5$) và axit photphoric theo tỉ lệ 1:1:1 về số mol. Axit **X** không phản ứng với thuốc thử Tollens (Tolen). **Y** tham gia phản ứng tráng gương; oxi hóa **Y** bằng nước brom, thu được axit $C_5H_{10}O_6$ quang hoạt; oxi hóa **Y** bằng HNO_3, thu được axit $C_5H_8O_7$ không quang hoạt. **Y** và cacbohiđrat **X1** (chất so sánh) có cấu hình thuộc dãy D và cùng tạo thành một osazon. Thoái phân Wohl **X1**, sau đó oxi hóa sản phẩm tạo thành, thu được hợp chất $C_4H_6O_6$ không quang hoạt. Thủy phân không hoàn toàn **X**, thu được adenine và **X2** ($C_5H_{11}O_8P$). Khử hóa **X2** bằng H_2/Pd, thu được chất **X3** ($C_5H_{13}O_8P$) không quang hoạt. Thủy phân **X** bằng dung dịch NH_3 loãng, thu được muối amoni của H_3PO_4 và adenosine. Xử lí adenosine bằng $Me_2SO_4/NaOH$, thu được chất **X4**. Thủy phân **X4** trong axit, thu được chất **X5** ($C_8H_{16}O_5$). Khi oxi hóa mạnh **X5**, thu được axit 2,3-đimetoxibutanđioic không quang hoạt.

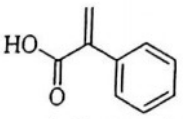
Xác định (có giải thích) cấu trúc của **X, Y, X1, X2, X5** và adenosine, trong đó hợp phần cacbohiđrat **Y** được biểu diễn dưới dạng công thức Haworth (Havooc). Biết nguyên tử C1 của hợp phần cacbohiđrat trong axit **X** có cấu hình β và adenine tạo liên kết tại vị trí nguyên tử N có lực bazơ yếu nhất.



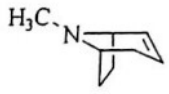
Adenine

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 đehiđrat hóa tropin, thu được tropiden (hình bên).



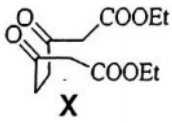
Axit atropic



Tropiden

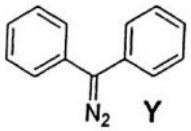
a) Vẽ (không cần giải thích) công thức cấu tạo của tropin và atropin.

b) Đề xuất sơ đồ tổng hợp tropin từ $MeNH_2$ và chất **X** (hình bên).



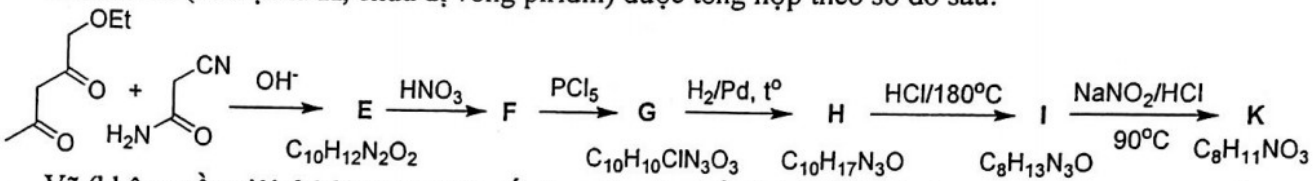
X

c) 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.



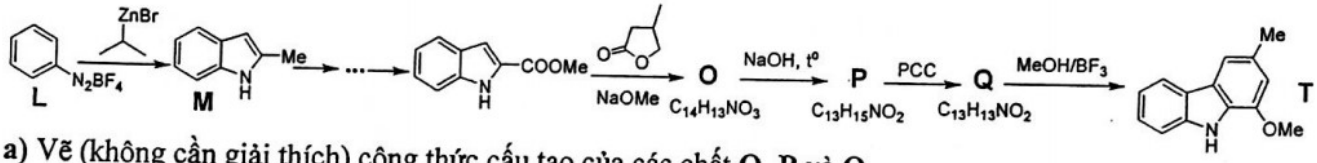
Y

2. Vitamin B6 (kí hiệu là **K**, chứa dị vòng piriđin) 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:



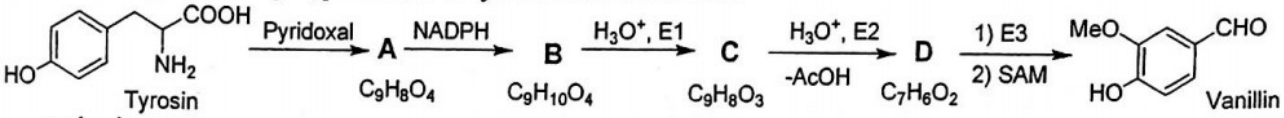
a) Vẽ (không cần giải thích) công thức cấu tạo của các chất **O, P** và **Q**.

b) 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:

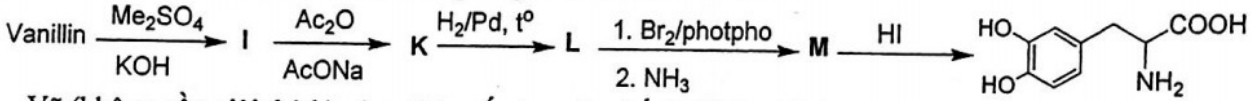


Biết rằng, pyridoxal là enzim đeaminaza, NADPH có tính khử tương tự như $NaBH_4$, E1 là enzim đehiđrat hóa, E2 là enzim hiđrat hóa, E3 là enzim, SAM là tác nhân metyl hóa tương tự như MeI/Ag_2O.

+ Vai trò của enzim 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 đihiđroxiphenylalanin theo sơ đồ sau:

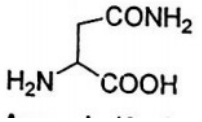


Vẽ (không cần giải thích) công thức cấu tạo các chất **I, K, L** và **M**.

2. Glicozit thiên nhiên **X** chứa hợp phần quercetin (xem công thức ở Câu **II.4**). Thủy phân **X** bằng enzim α-glicoziđaza, thu được chất **X1** ($C_6H_{12}O_5$) và chất **X2**. Thủy phân **X2** bằng enzim β-glucoziđaza, 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 (2*R*,4*R*)-2,3,4-trimetoxipentanđioic, axit *meso*-2,3-đimetoxibutanđioic và axit axetic. Oxi hóa **X5** bằng HNO_3 tạo thành axit *meso*-2,3,4-trimetoxipentanđioic. 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 cacbohiđrat được biểu diễn dưới dạng công thức Haworth (Havooc).

3. Peptit tự nhiên **Y** có cấu trúc ^{1}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}Peptit và Peptit^2 không bị biến đổi trong điều kiện trên.



Câu VI *(4,0 điểm)*

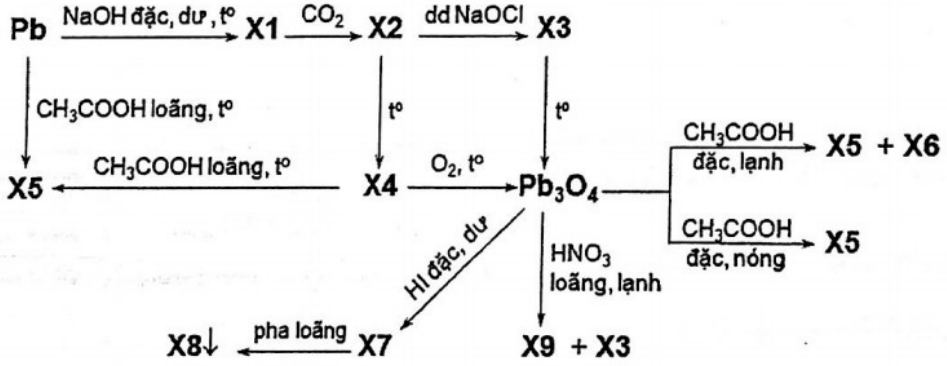
1. Cho các hệ lượng tử **X**: H, Li^{2+}, B^{4+}. Kí hiệu năng lượng electron của mỗi hệ là E_n[**X**] (đơn vị eV); *n* là số lượng tử chính. Kết hợp lí thuyết với thực nghiệm, người ta thu được dãy giá trị năng lượng cho mỗi hệ như sau:

	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[**X**] với số lượng tử chính *n* trong mỗi dãy trên. Tính E_4[**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 ($M_{Pb_3O_4}$ = 685 g·mol^{-1}) trong dung dịch HI đặc, dư. Điều chỉnh pH của dung dịch sau phản ứng về khoảng 4 ÷ 5 rồi chuẩn độ ngay dung dịch thu được bằng dung dịch $Na_2S_2O_3$ 0,10 M thì hết *V* mL. Tính *V*.