**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA THPT NĂM 2013**

**HƯỚNG DẪN CHẤM ĐỀ THI CHÍNH THỨC**

Môn: **HOÁ HỌC**

Ngày thi thứ hai: **12/01/2013**

**Câu 1:** *(2,5 điểm)*

**1**. **a)**

- Ở **A** cả 4C và O đều ở trạng thái sp2 tạo thành một vòng phẳng. Một obitan p của O chứa 2e và 4 obitan p của 4C chứa 4e xen phủ với nhau tạo thành hệ liên hợp khép kín thỏa mãn công thức 4n + 2. Vậy **A** là một

hợp chất thơm.

- Mật độ e π ở mỗi vị trí của **A** (6e/5 vị trí) lớn hơn ở mỗi vị trí trong vòng benzen (6e/6 vị trí) nên **A** dễ tham gia phản ứng thế electrophin hơn benzen.

- Sự tạo thành phức σ ở vị trí 2 (ở giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng) bền hơn ở vị trí 3 do điện tích dương

được giải tỏa ở nhiều vị trí hơn:

E E E

E E

E H H

O H O H O

H O O O

**b)** Độ lớn momen lưỡng cực của **B** > **C** > **A**. Giải thích:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| (**A**)  O O | (**B**)  O | (**C**)  O |
| Hiệu ứng –I của O làm nguyên tử  này tích điện âm, nhưng hiệu ứng liên hợp thơm ngược chiều lại làm giảm mật độ e π của nó. Vì O có độ âm điện lớn nên sự giảm đó không làm đổi chiều của momen lưỡng cực. Tổng hợp lại thì phía O vẫn là đầu mang điện tích âm của lưỡng cực nhưng độ lớn giảm nhiều. | Hiệu ứng – I của O làm cho  nó tích điện âm và là đầu âm của lưỡng cực. Các hợp phần của momen lưỡng cực đều hướng về phía O nên tổng hợp lại thành một momen lớn nhất. | Hiệu ứng không gian khiến hai  nhóm metyl không ở gần nhau làm cho các hợp phần của momen lưỡng cực không luôn hướng về phía O. Tổng hợp lại momen lưỡng cực của **C** có độ lớn nhỏ hơn của **B** nhưng lớn hơn của **A**. |

**c)** - Nhiệt độ nóng chảy: **G** > **E** > **D** > **A** > **B** > **C**

- Nhiệt độ sôi: **G** > **E** > **D** > **B** > **C** > **A**

- Giải thích: **G**, **E** và **D** có phân tử khối lớn hơn và có nhiều nhóm phân cực hơn so với **A**, **B**, **C**; **G** tạo liên kết hiđro liên phân tử mạnh hơn **E** nên tonc và tos đều biến đổi theo thứ tự: **G** > **E** > **D** > **A**, **B**, **C**. Ở trạng thái rắn, lực Van deVan (Fv~ p.p’/rn với n ≥ 4) phụ thuộc chủ yếu vào khoảng cách giữa các phân tử (r). Vì rA < rB

< rC nên tonc theo giảm theo thứ tự **A** > **B** > **C**. Ở trạng thái sôi, lực Van deVan phụ thuộc chủ yếu vào điện tích p và p’ của lưỡng cực (vì khi đó khoảng cách giữa các phân tử quá lớn). Vì µ**B**> µ**C**> µ**A** nên tos giảm theo thứ tự **B** > **C** > **A**.

**2.** Trong cả hai phân tử, nguyên tử N trong dị vòng đều quyết định lực bazơ của phân tử tương ứng.

- Ở trạng thái tĩnh, nhóm NH2 ở vị trí octo gây hiệu ứng không gian với nguyên tử N trong dị vòng, đồng thời hiệu ứng –I của nhóm này cũng phát huy tác dụng mạnh hơn vị trí para, nên làm giảm mật độ e của N trong dị vòng.

- Ở trạng thái động, xét độ bền của axit liên hợp của hai hợp chất này:

δ+

H δ+

H2N

N + H

δ+

H δ+

N N H H

δ+

NH2

N + H

N H

N Hδ+

Ở dạng axit liên hợp của đồng phân octo xuất hiện lực đẩy tĩnh điện giữa hai trung tâm mang điện tích dương là các nguyên tử H của nhóm NH2 và nguyên tử H ở nguyên tử N bị proton hóa. Lực đẩy tĩnh điện này làm giảm độ bền của axit liên hợp, làm cân bằng dịch chuyển theo chiều nghịch, làm giảm lực bazơ của bazơ tương ứng.

**3.** Hợp chất đã cho có 6 đồng phân lập thể. Trong các đồng phân này, các vòng 6 cạnh tồn tại ở dạng ghế:

1) 2)

3) 4)

5) 6)

**Câu 2.** *(3,5 điểm)*

**1.** Đốt cháy hoàn toàn **X** thu được

*nCO*

= 2*nH O* . Suy ra số nguyên tử C bằng số nguyên tử H. Gọi công thức

phân tử của **X** là: CxHxOz. Ta có:

2 2

*z* = 282.17, 02 = 3 .

16.100

- Vì MX= 13x + 3.16= 282, suy ra x= 18. Công thức phân tử của **X** là C18H18O3.

- Theo đề bài, MY - MX = 6, như vậy, khi bị khử, **X** đã nhận thêm 6H, chứng tỏ trong phân tử **X** có 3 nhóm

>C=O của anđehit hoặc xeton.

- Theo đề bài, MZ-MX= 32, chứng tỏ khi bị ozon phân, **X** nhận thêm 2 nguyên tử O để tạo thành **Z**. Vậy liên kết đôi C=C ở trong vòng và ở liên kết đôi này không còn H.

- Cấu trúc của **X** như sau:

O

O O

- Các phản ứng của **X**:

O

OH (iPrO )3Al

iPrOH

**(Y)**

OH OH

O O (**X**)

1) O3

2) Zn/HCl hay

H2O 2/H+

O O

O O

**(Z)**

NaBH4

O

OH OH

OH OH

NaIO4

OH

CHO

O

NH2

- NH3

OHC(CH2)5CH(OH)(CH2)2CHO +

O O

- NH2

CHO

O

O O (**X**)

O

O H2/Pd-C

O O H-NH2

HO

OH

OH

HO H2SO4 £c

- 2H2O

O **(X1)** OH

**(P)**

**2. a)**

O

**b)**

Mg-Hg benzen

OH OH

H

- H2O O

H O

- H3O

O H OH2

H

O BrMg

OMgBr +

H3O

(**B**)

1) MgBr

O 2) H3O OH

OH

(**D**): C6H14O

(**C**): C10H22O

+ OMgBr

O

+ OMgBr

1) 2) H3O O

OH

(**D**): C6H14O

OH O

(**E**): C12H24O2

**Câu 3.** *(6,5 điểm)*

**1. Dãy chuyển hóa:**

**a)**

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| N | O | N |  | N |  | N |  |  |
| **A** |  | **B** | **D1** |  | **D**2 |  | **E1** | **E2** |

***Cơ chế phản ứng hình thành A:***

H

O

O NH2 N O H , - H3O

O H COOH

H

HOOC COOH

N - H OH

COO H

o

COO H N O

OH COO H

H

- H2O

N O - H N

O t

- 2CO2

N O (**A**)

COOH

COO H

**b)**

H3CO OC O

O

COO CH3

dd HCl

CH3COO H

HOOC O

**A**

O

COOH

HgO, Br2, CCl4

to

O

1) KOH, H2O

2) HCl

HOO C

COOH

HgO , Br2, CCl4

Br t Br

o

Br O

Br

**B C D**

**2.Tổng hợp hữu cơ:**

**a)**

OCH3

OCH

3

O CH3

COO C2H5 Br

OCH3

(1:1)

C2H5ONa

C2H5OOC

3

OCH3

1) H+, to,- CO2

2) C H OH, H+

C2H5OOC

OCH3

COO C2H5

1) CH3ONa/CH3OH

OCH3 O

COOC2H5

OCH3 NH3+H2

2 5

OCH3 NH2

OCH3

2) HO- , to 3) H+,- CO2 H3CO OCH3

3 3

Pd H3CO OCH3

3

C2H5OOC COOC2H5

O

H2O, pH 5,5

N

H5C2OOC

COO C2H5

O

1) HO-, to

2) H+, to,- CO2

N (C6H5)3P=CH2

- (C6H5)3P=O

O

N

(**X**)

**b)** O

O H

O OH

O

+H , -H2O O O

O

H O O OH

O O O

±H ±H ±H

O

O O (**Y**) O

**3. Cơ chế phản ứng:**

**a)** O H O H OH

O ,H N

N

H

N trao ±i enamin

v‡ enol hÛa N

- H2O

- H

N

O

HO

CH3-I

HO O N

OH HO O O

N

-

N

Một trong các cách giải thích về quá trình trao đổi enamin:

N

N - N

N O N O H

N O H N H2

H

N N N

N O H N O O

H -

N H

**b)**

H

H

-H

**Câu 4.** *(2,0 điểm)*

- Minh họa dữ kiện đầu bài:

CO OH

**A** (C7H12O6)

HIO4 dﬂ

H3O CHO

**B** +

CHO

OH (1) CH2OH

COOCH3

COOCH3

**A** (C7H12O 6)

(CH3)2SO4 dﬂ

**C**

1) O3

H3CO

2 *( S)*

+ *( R)*

5 OH

(2)

HO 2) Zn/H3O

1 CHO

CH2OCH3

**D E**

- Từ sơ đồ phản ứng (2) suy ra mạch cacbon của hợp chất **C** chứa 6 nguyên tử cacbon với liên kết C=C ở

giữa, mạch cacbon của hợp chất **A** cũng chứa 6 nguyên tử cacbon, nguyên tử cacbon thứ 7 ở hợp chất **A** nối với mạch cacbon phải qua nguyên tử oxi. Vì đã dùng (CH3)2SO4 dư nên ở hợp chất **C** không còn nhóm OH ancol, vậy nhóm OH ancol ở hợp chất **E** đã được sinh ra trong môi trường của phản ứng ozon phân do bị thủy phân bởi H3O+. Do đó, trước khi bị thủy phân, nhóm nguyên tử O-C5 ở hợp chất **E** liên kết với C1 ở hợp chất **D**, nguyên tử O-C1 ở hợp chất **D** liên kết với nhóm CH3 (để đủ 7 nguyên tử cacbon). Khi ozon phân hợp chất **C** đã tạo ra một nhóm O=COCH3 ở hợp chất **D** và một nhóm O=COCH3 ở hợp chất **E**. Vậy hợp chất **C** có công thức như dưới đây, với chú ý rằng thứ tự độ hơn cấp xung quanh nguyên tử C2 ở hợp chất **D** và hợp chất **C** là khác nhau nên cấu hình của C2 trong hai hợp chất này cũng khác nhau, đồng thời cấu hình của C1 phải khác C2 theo đầu bài:

H3CO

C C O CH3

CH2OCH3

*( R)* 5 O

2

H3CO

*( R)*

H3CO

*(R)* 5

O

*( R)* 1

(*S*)

3 2 OCH3

CH2OCH3

(**C**)

CHOCH3

1

H3CO

OCH3

- Ở sơ đồ phản ứng (1), hợp chất **B** thu được khi chế hóa hợp chất **A** với HIO4 dư nên hợp chất **B** không thể

có hai nhóm >C=O cạnh nhau, hai nhóm –OH cạnh nhau, hoặc một nhóm >C=O cạnh một nhóm –OH. Vậy,

một trong hai nhóm -CH=O ở glioxal và một trong hai nhóm –OH ancol ở axit D-glyxeric được tạo ra do phản ứng thủy phân xetan, suy ra hợp chất **B** là một xetan. Nhóm –COOH ở axit D-glyxeric được tạo ra từ nhóm >C=O xeton cạnh nhóm -CHOH. Nhóm >C=O này khi bị hiđrat hóa tạo ra cấu trúc 1,1,2-triol với nhóm -CHOH bên cạnh và bị phân cắt bởi HIO4.

- Hợp chất **A** ở dạng xeton vì theo đầu bài, trong phân tử **A** phải có hai nguyên tử cacbon bất đối ở cấu hình

*S*. Trong dung dịch kiềm, hợp chất **A** hỗ biến thành dạng **A’** rồi bị metyl hóa thành hợp chất **C**.

Vậy cấu trúc của **A** và **B** như sau:

CH2OH

CH2OH

CH2OH

*( R)* 5

HO

3

O

*(R)* 1

2

(*S*) OCH3

*( R)*

O

(*S*)

O

*(R)*

(*S*) OCH3

HIO4 dﬂ

*( R)* 5

O

OH

O

1 (*S*)

2

OCH3

+ HCOOH

HO OH

OH OH O

**A' A B**

**Câu 5.** *(1,5 điểm)*

**1.** Tổng hợp methionin

O

C2H5OOC Br2

C2H5OOC

O

C2H5OOC C2H5OOC

CO OC2H5

NK

O Br

1) HO , to

O

COOC2H5

N

COOC2H5

O

C2H5ONa/C2H5OH ClCH2CH2SCH3

N CH2CH2SCH3

CO OC2H5

O

2) H , to

CH3SCH2CH2CH(NH2)COOH

**2.** Hoàn thành các phản ứng trong qui trình tổng hợp đipeptit Ala-Gly:

**i)** Bảo vệ nhóm -NH2 của alanin:

COO H

O O COOH

NH2

O O O

(C2H5)3N

- CO2,- (CH3)3COH

HN O

O

**ii)** Bảo vệ nhóm –COOH của glyxin:

OH O COOH

O

NH2

H , to

NH2

**iii)** Tạo liên kết peptit giữa các amino axit đã được bảo vệ nhóm chức:

O

COOH HN O

O

H H N N

-

O

N C N

O

O N

H O

O NH

O N HN O

O

O

NH2

HN O

O

**iv**) Loại các nhóm bảo vệ để thu được đipeptit Ala-Gly

O

O N

H O

HN O

O

CF3COOH, H2O

- CO2,- (CH3)2C=CH2,

- C6H5CH2OH

O

OH N

H

NH2 O

*(Nếu học sinh sử dụng các phương pháp tổng hợp peptit khác một cách hợp lý thì vẫn cho điểm tối đa).*

**3.** Trình tự của tetrađecapeptit **A**:

Ala

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| G ly Cys | Lys Asn | Phe | Phe | Trp | Lys | Thr | Phe | Thr | Ser | Cys |
| S |  |  |  |  |  |  |  |  |  | S |

**Câu 6.** *(4,0 điểm)*

**1. a)** Các phản ứng hoá học:

CH COOCH + H O **** CH3COOH + CH3OH

NaOH + HCl → NaCl + H2O

NaOH + CH3COOH → CH3COONa + H2O

NaOH + CH3COOCH3 → CH3COONa + CH3OH

**b)** Để chứng minh phản ứng thuỷ phân este là phản ứng bậc 1, ta thay nồng độ của este được xác định bằng thực nghiệm ở những thời điểm khác nhau vào phương trình động học của phản ứng bậc 1 ta phải thu được giá trị của hằng số tốc độ phản ứng không đổi.

Phương trình tính hằng số tốc độ phản ứng:

*k* = 1 ln *a*

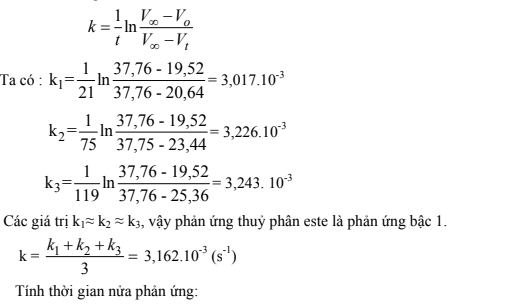
*t a* − *x*

trong đó a là nồng độ đầu của este; (a-x) là nồng độ este ở thời điểm t

- Ở thời điểm t= ∞ thì V∞ là thể tích ứng với sự kết thúc thuỷ phân este trong môi trường axit.

- Ở thời điểm t= 0 ứng với Vo, thì hiệu thể tích V∞ - Vo sẽ tỉ lệ với nồng độ đầu của este, còn V∞ - Vt

sẽ tỉ lệ với nồng độ este tại thời điểm t. Do đó



Ta có (a-x)= a/2 → phương trình

****

**2. a)** AgCl và Cr(OH)3 không tan trong nước, nhưng tan trong dung dịch amoniac do tạo thành các phức chất theo phản ứng sau:

AgCl + 2NH3 → [ Ag (NH3)2]Cl

Cr(OH)3 + 6NH3 → [Cr(NH3)6](OH)3

Giải thích sự tạo thành liên kết giữa ion Ag+, Cr3+ và các phân tử amoniac trong các phức chất.

- Trong phức chất [Ag(NH3)2]+, ion Ag+ lai hoá sp. Mỗi obitan lai hoá sp của Ag+ (không có electron) xen phủ với obitan lai hoá sp3 có cặp electron chưa tham gia liên kết của N trong NH3. tạo ra liên kết cho nhận giữa NH3 và Ag+

Ag (Z=47): [Kr]4d105s1 → Ag+: [Kr]4d105so5po

sp

4d 5s 5p

Ag+ (4d10)

Ag+









































H3N NH3

NH3 NH3

- Trong phức chất [Cr(NH3)6]3+, ion Cr3+ lai hoá d2sp3. Mỗi obitan lai hoá của Cr3+ (không có electron) xen phủ với obitan lai hoá sp3 có cặp electron chưa tham gia liên kết của N trong NH3. tạo ra liên kết cho nhận giữa NH3 và Cr3+

Cr (Z=24): [Ar]3d54s1 → Cr3+: [Ar]3d3

