|  |  |
| --- | --- |
| **TRƯỜNG THPT CHUYÊN LÊ QUÝ ĐÔN**  **TỈNH BÌNH ĐỊNH**  ĐÁP ÁN ĐỀ THI ĐỀ XUẤT  *(Đáp án đề thi gồm 19 trang)* | **KỲ THI HỌC SINH GIỎI CÁC TRƯỜNG THPT CHUYÊN**  **KHU VỰC DUYÊN HẢI VÀ ĐỒNG BẰNG BẮC BỘ**  **LẦN THỨ XIV, NĂM 2023**  **ĐỀ THI MÔN: HÓA HỌC LỚP 11**  Thời gian: 180 phút *(Không kể thời gian phát đề)* |

**Câu 1 (2,5 điểm) *Tốc độ phản ứng*.**

Tiến hành nghiên cứu động học của phản ứng nhiệt phân trong pha khí của hai đồng phân có công thức phân tử C4H6O4, mạch carbon không vòng, không chứa liên kết O–H. Biết:

- Mỗi đồng phân đều bị phân cắt đồng li thành hai mảnh với cấu tạo giống hệt nhau, đây là giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng.

- Cả hai đồng phân đều tạo thành cùng sản phẩm nhiệt phân: một chất vô cơ và một alkane với tỉ lệ mol 2:1.

Tiến hành khảo sát: loại bỏ hoàn toàn không khí khỏi một bình phản ứng với dung tích 1L không đổi ở nhiệt độ thường (khoảng 20 °C) bằng khí argon cho đến khi đạt đến áp suất cuối 5943,2 Pa. Đun nóng bình phản ứng đến 220 °C, sau đó đưa vào 288 mg của một trong hai đồng phân (dạng hơi) và bắt đầu đếm thời gian, sau 3831 giây, áp suất bình phản ứng đạt 30000 Pa. Đun nóng bình phản ứng lên 234 °C và bắt đầu đếm thời gian, sau 1218 giây nữa thì áp suất bình phản ứng đạt đến 35852 Pa.

Trong thí nghiệm tương tự với đồng phân còn lại, các nhà nghiên cứu quan sát thấy rằng ở 90 °C, một nửa chất phản ứng đã bị tiêu hao 3820 giây, trong đó ở 100 °C chỉ cần 1260 giây để tiêu hao lượng chất như trên.

a) Xác định cấu tạo của hai đồng phân.

b) Đề xuất và viết cơ chế gốc gồm 3 giai đoạn cho phản ứng nhiệt phân của mỗi đồng phân.

c) Tính giá trị hằng số tốc độ tương ứng và giá trị năng lượng hoạt hóa của phản ứng nhiệt phân mỗi đồng phân.

d) Gán cho mỗi đồng phân giá trị năng lượng tạo thành mol trong giản đồ dưới đây và vẽ giản đồ năng lượng của phản ứng tương ứng với mỗi đồng phân.

A screenshot of a computer

Description automatically generated

e) Bằng các tính toán đơn giản, tính năng lượng tạo thành mol các mảnh phân tử cho mỗi đồng phân.

Để đơn giản bài toán, xem H . Các chất khí là khí lí tưởng.

Năng lượng trung bình Eb (kJ.mol-1) của liên kết: C–O = 358; C–C = 347; O–O = 146.

T = 273 + t°C ; R = 0,082 L.atm.mol-1.K-1 = 8,314 J.mol-1.K-1; 1 cal = 4,18 J.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu** | **Hướng dẫn chấm** | **Điểm** |
| **1**  **(2,5đ)** | **a)**    dimethyl oxalate diacetyl peroxide | 0,25 |
|  | **b)** Cơ chế:  CH3-O-CO-CO-O-CH3 2 CH3-O-C•=O  CH3-O-C• = O → H3C• + CO2  2H3C• → CH3-CH3  Và CH3-CO-O-O-CO-CH3  2CH3-CO-O•  CH3-CO-O• → H3C• + CO2  2H3C• → CH3-CH3 | 0,25 |
|  | **c)** Ở 20 °C, bình phản ứng có Ar ở 5943,2 Pa; đun nóng đến 220 °C thì áp suất tăng:  PV = nRT => = const => = ; V = const => =   * P2 = P1. => (PAr)493K = 5943,2 Pa. 104 Pa   Áp suất riêng phần của 288 mg C4H6O4 (2,441.10-3 mol) được nạp vào bình phản ứng 1L ở 220 °C:  PV = nRT   * P = = 104 Pa | 0,25 |
|  | Áp suất riêng phần (t = 0) của C4H6O4 ở 493K:  = 104 Pa  Áp suất bình phản ứng tổng khi bắt đầu đếm giờ ở 220 °C:  = (PAr)493K +  = 104 + 104 = 2.104 Pa  Khi quá trình nhiệt phân diễn ra, áp suất tăng theo hệ số tỉ lượng:   |  |  |  |  | | --- | --- | --- | --- | |  | C4H6O4 → | C2H6 + | 2CO2 | | Ban đầu (t=0) |  | 0 | 0 | | Thời điểm  (t) | (1-x). |  |  |   Do đó, áp suất tổng trong bình phản ứng ở thời điểm t là  (Ptổng)t = PAr + (1 + 2x)  Sau 3831 giây: x = = 0,5  Một nửa lượng chất phản ứng đã tiêu thụ, vậy (t1/2)493K = 3831 s  Theo đề bài đã cho ở trên, giai đoạn phân cắt đồng li đầu tiên là giai đoạn quyết định, đây là phản ứng 1 chiều bậc 1, nên: t1/2 = ln2 / k1   * (k1)493K = ln2 / 3831 = 1,81.10-4 s-1   Sau t1/2 = 3831s, đun nóng đến 220°C (493K): áp suất tổng là 3000Pa, trong đó lượng đồng phân C4H6O4 chưa phản ứng chiếm  / 2 = 5000 Pa.  Do nhiệt độ của bình phản ứng tăng tức thời lên 234 °C (507 K), nên toàn bộ hỗn hợp khí bị giãn nở, do đó áp suất tổng sẽ đạt  = 30000 Pa. = 30852 Pa  Trong đó lượng đồng phân C4H6O4 chưa phản ứng chiếm  5000 Pa. = 5142 Pa  Đây là các giá trị mới (Ptổng)t=0;507K; ở thời điểm bắt đầu của lần đếm thời gian thứ hai.  Thay x = = = 0,5  Dẫn đến (t1/2)507K = 1218 s .  Từ đó: (k1)507K = ln2 /(t1/2)507K = 5,69.10-4 s-1  Tính Ea:  = => Ea = 169,93 kJ.mol-1  Tính tương tự đối với sự nhiệt phân đồng phân thứ hai, ta có:  (t1/2)363K = 3820 s-1 ; (k1’)363K = 1,81.10-4 s-1  (t1/2)373K = 1260 s-1 ; (k1’)373K = 5,5.10-4 s-1   * Ea’ = 125,1 kJ.mol-1 | 0,25  0,5 |
|  | **d)**    Dimethyl oxalate diacetyl peroxide  Độ bền tương đối của phân tử các đồng phân này có thể được ước tính bằng cách xét đến sự khác biệt về cấu tạo ở mức độ các liên kết hóa học:   |  |  |  |  |  | | --- | --- | --- | --- | --- | |  | C-C | C-O | O-O | Năng lượng liên kết trung bình | | dimethyl oxalate | 1 | 4 | 0 | EC-C + 4.EC-O = 1779 | | diacetyl peroxide | 2 | 2 | 1 | 2EC-C + 2.EC-O + EO-O  = 1556 |   Từ kết quả ta thấy, dimethyl oxalate có năng lượng được giải phóng để tạo thành các liên kết lớn hơnnên phân tử bền hơn. Chênh lệch về năng lượng tạo thành giữa các đồng phân chỉ ra rằng dimethyl oxalate bền hơn (với giá trị được tính rất gần với chênh lệch của các giá trị trong giản đồ -535 – (-756) = 221 kJ.mol-1 | 0,25  0,25 |
|  | e) Ta có:  E(CH3-O-C•=O) = (-756 + 170) / 2 = -293 kJ.mol-1  E(CH3-O-C-O•) = (-535 + 125) / 2 = -205 kJ.mol-1 | 0,5 |

**Câu 2 (2,5 điểm) *Cân bằng và phản ứng trong dung dịch. Pin điện - Điện phân*.**

**2.1.** Silver oxalate (Ag2C2O4) là muối ít tan trong nước. Ở 25 oC, độ tan của silver oxalate trong pH = 7 là 2,06.10-4 mol/L. Một trong các yếu tố ảnh hưởng đến độ tan của muối là pH, bởi anion oxalate (C2O42-) phản ứng với các ion H+. Tính độ tan của silver oxalate ở 25 oC trong nước được acid hóa với pH = 5.

Biết các hằng số acid của oxalic acid: Ka1 = 5,6.10-2 và Ka2 = 6,2.10-5.

**2.2.** Để chế tạo pin nhiên liệu với hoạt động của butane và oxygen, người ta đã khảo sát một pin với cathode được nạp oxygen và anode được nạp butane. Nước tạo thành được dẫn ra từ ngăn cathode. Khoảng giữa các điện cực được tách ra bởi một màng mà chỉ các ion H+ lọt qua được, nên có thể dẫn được điện. Giả định rằng quá trình khảo sát ở nhiệt độ chuẩn 298K và áp suất chuẩn 1 bar, tất cả các khí đều là khí lí tưởng, và nước được tạo thành ở trạng thái lỏng.

a) Viết các phương trình bán phản ứng ở cathode và anode.

b) Tính suất điện động chuẩn (EMF) của pin nhiên liệu butane - oxygen.

c) Tính hiệu suất nhiệt động học lí tưởng của pin nhiên liệu butane. Hiệu suất nhiệt động học lí tưởng là tỉ lệ giữa công suất tối đa và năng suất tỏa nhiệt của các pin nhiên liệu ở nhiệt độ chuẩn 298 K. Bỏ qua sự phụ thuộc của enthalpy và entropy vào nhiệt độ trong tất cả các tính toán.

Cho biết: Hằng số Faraday F = 96485

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | C4H10(*g*) | O2(*g*) | H2O(*l*) | CO2(*g*) | C(*s*) | H2(*g*) |
| ΔfH° (kJ.mol−1) | −126 |  | −286 | −393 |  |  |
| S° (J.K−1.mol−1) |  | 205 | 70 | 214 | 6 | 131 |
| ΔfG° (kJ.mol−1) | −17 |  |  |  |  |  |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu** | **Hướng dẫn chấm** | **Điểm** |
| **2.1**  **(1,0 đ)** | Ag2C2O4(*s*) ⇌ 2Ag+(*aq*) + C2O42-(*aq*)  [ ] 2S S  C2O42-  + H+ ⇌ HC2O4- Ka2-1  HC2O4-  + H+  ⇌ H2C2O4 Ka1-1  Ta có: C(C2O42-) = S = [C2O42-] + [ HC2O4- ] + [H2C2O4]   * [C2O42-] = S. = S.α   Ở 25°C, pH = 7 => [H+] = 10-7 mol/L => α 1 => [C2O42-] S   * Ks = [Ag+]2.[C2O42-] = 4S3 = 4.(2,06.10-4)3 = 3,5.10-11   Ở 25°C, pH = 5 => [H+] = 10-5 mol/L => α 0,861   * Ks = [Ag+]2.[C2O42-] = 4S’3α = 4.S’3.0,861 * S’ = 2,166.10-4 mol/L. | 0,5  0,5 |
| **2.2**  **(1,5 đ)** | **a)** Cathode: O2 + 4H+ + 4e → 2H2O  Anode: C4H10 + 8H2O → 4 CO2 + 26H+ + 26e | 0,5 |
| **b)** Phản ứng trong pin là: 2C4H10 + 13O2 → 8 CO2 + 10H2O  Ở nhiệt độ 298K, ta có:  ΔfG°(H2O(*l*)) = - 286 - 298.[70 – (131 + ½.205)].10-3  = -237,3 kJ.mol-1  ΔfG°(CO2(*g*)) = -393 – 298.[214 – (6+205)].10-3 = -393,9 kJ.mol-1  ΔfG°(C4H10(*g*)) = -17 kJ.mol-1 ; ΔfG°(O2(*g*)) = 0  => ΔrG°(CO2(*g*)) = 8. ΔfG°(CO2(*g*)) + 10. ΔfG°(H2O(*l*))  – 2. ΔfG°(C4H10(*g*)) – 13. ΔfG°(O2(*g*))  = [8.(-393,9) + 10.(-237,3)] – [2.(-17) + 13.0]  = -5490 kJ.mol-1  = = 1,09V | 0,5 |
| c) Hiệu suất nhiệt động lí tưởng là:  ηt = = = 0,954 | 0,5 |

**Câu 3 (2,5 điểm) *Nhiệt động học và cân bằng hóa học*.**

**3.1.** A. Wexler (J.Res.Natl.Bur.Stand. A Phys.Chem., 1976, 80A, 775-785) đã thực hiện các phép đo áp suất hơi nước ở các nhiệt độ khác nhau và các dữ kiện được cho trong giản đồ bên dưới. Trong bình dung tích 100 L, một chất khí bền được bão hòa hơi nước ở nhiệt độ 40 °C và áp suất tổng bằng 1000 mmHg. Xác định khối lượng nước được ngưng tụ trong điều kiện đẳng áp nếu nhiệt độ của hỗn hợp khí giảm đi 15 °C.

A screen shot of a computer

Description automatically generated with medium confidence

*Giản đồ áp suất hơi nước*

**3.2.** Đốt cháy hoàn toàn 1 mol alkane trong khí oxygen tạo thành hỗn hợp sản phẩm chỉ chứa các chất khí. Xác định công thức phân tử của alkane. Biết enthalpy phản ứng ΔrH (kJ.mol-1) ở 25 °C và 327 °C lần lượt là -1560,0; -1554,2. Và các giá trị nhiệt động của các chất cho trong bảng sau:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Cấu tử | CO2(*g*) | H2O(*g*) | O2(*g*) | alkane(*g*) |
| CP = (cal.K-1.mol-1) | 8,87 | 8,03 | 7,02 | 12,58 |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu** | **Hướng dẫn chấm** | **Điểm** |
| **3.1**  **(1,5 đ)** | Ta có:  - TT ban đầu (1), ở t = 40 °C: khí(1), H2O(1), = 7366 Pa  - TT cuối (2), ở t = 25 °C: khí(2), H2O(2), = 2995 Pa  Và: =>  Sau khi nhiệt độ giảm và một phần hơi nước bị ngưng tụ sẽ còn lại lượng chất khí là nkhí(2).  ntổng = nkhí(2) + Δ => nkhí(2) = ntổng – Δ  Số mol nước ngưng tụ: Δ = –  Ta có: Δ= – (nkhí(tổng) – Δ).  Δ= – + Δ.  Δ– Δ. = ( –  Δ= = .  Ta được: n = = 5,13 mol   * Δ= 5,13. = 0,17 mol * = 3,06 gam | 0,5  0,5  0,5 |
| **3.2**  **(1,0 đ)** | Ta có: = +   * = = 19,21   Từ phương trình đốt cháy alkane:  CnH2n+2 + → nCO2 + (n+1) H2O      Alkane cần xác định là C2H6 (ethane). | 1,0 |

**Câu 4 (2,5 điểm) *Hóa nguyên tố (Kim loại, phi kim nhóm IVA, VA). Phức chất.***

**4.1.** **A1** là một phức chất ngậm nước của đồng (copper). Khi cho dung dịch **A1** tác dụng với dung dịch barium chloride thu được kết tủa trắng **A2** không tan được trong acid và kiềm. Nung **A2** ở nhiệt độ 700 °C với lượng dư carbon thu được **A3**. **A3** tan trong hydrochloric acid giải phóng khí **A4** có mùi đặc trưng. Khí **A4** tác dụng với dung dịch **A1** thu được kết tủa đen **A5** không tan trong hydrochloric acid. Đun nóng dung dịch **A1** với kiềm thì tạo được khí **A6** và kết tủa màu đen **A7**. Biết rằng tỉ lệ khối lượng **A5** và **A7** thu được từ cùng một lượng chất **A1** ban đầu là 1,2 : 1. **A7** tan trong hydrochloric acid tạo thành dung dịch chất **A8**. Khi cho dung dịch **A8** tác dụng với dung dịch sodium carbonate, thu được khí **A9** và một kết tủa **A10** có màu.

Nung **A10** lại thu được khí **A9** và chất rắn màu đen **A7**. Khi nung **A1** ở 150 °C – 200 °C, thu được một chất bột màu trắng **A11** có khối lượng bằng 0,65 lần khối lượng **A1**. **A11** dễ tan trong nước tạo thành dung dịch có màu và hỗn hợp sản phẩm dễ bay hơn **A12**. **A12** có tỉ khối hơi so với hydrogen là 8,6 và **A12** được hấp thụ hoàn toàn bằng sulfuric acid đặc.

a) Xác định công thức hóa học của các chất từ **A1** đến **A12**. Giải thích ngắn gọn.

b) Viết các phương trình hóa học tạo thành các chất từ **A2** đến **A12** trong bài.

**4.2.** Từ kim loại M (có số hiệu nguyên tử ZM < 37), thực hiện các sơ đồ chuyển hóa sau:



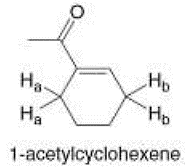
a) Xác định chất B. Biết một hợp phần trong B có cấu trúc tứ diện, carbon chiếm 19,512% khối lượng B.

b) Cho A phản ứng với dicyclopentadiene, đun nóng thu được D và hỗn hợp khí Y (CO, H2) và có tỉ khối so với H2 là 85/7. Ở điều kiện thường, D là tinh thể màu đỏ tím đậm, dễ dàng hòa tan trong các dung môi hữu cơ phân cực vừa phải như chloroform, pyridine, ít tan trong các dung môi không cực (như benzene, CCl4) và không tan trong nước. Sản phẩm của sự khử D bằng kim loại kiềm hoặc hydride được sử dụng rộng rãi vì khả năng dễ alkyl hóa, acyl hóa của nó. Viết các đồng phân tương ứng của D.

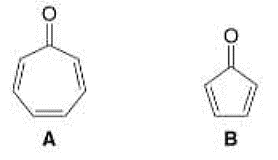
|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu** | **Hướng dẫn chấm** | **Điểm** |
| **4.1**  **(2,0 đ)** | a) Xác định **A1**:  - **A1** + NaOH tạo khí **A6** => **A1** là phức của ion Cu với NH3.  - **A1** + BaCl2 => kết tủa trắng **A2** không tan được trong acid và kiềm  => **A2** là BaSO4  Vậy, **A1** là [Cu(NH3)4]SO4. xH2O  Xác định **A12**:  **A12** có M = 17,2; **A12** là hỗn hợp sản phẩm nên có thể chứa H2O và một khí có Mkhí < 17. **A12** được hấp thụ hoàn toàn bằng sulfuric acid đặc => **A12** chứa NH3 và H2O.  - Với MA12 = 17,2 => tỉ lệ số mol NH3 : H2O = 4 : 1 => phù hợp với thành phần A1. Vậy với x = 1 thì **A1**: [Cu(NH3)4]SO4. H2O  Ta có tỉ lệ khối lượng **A5** : **A7** = 96 : 80 = 1,2 => **A5**: CuS ; **A7**: CuO  Vậy, các chất từ **A2** đến **A12**:  **A2**: BaSO4 ; **A3**: BaS ; **A4**: H2S ; **A5**: CuS;  **A6**: NH3; **A7**: CuO; **A8**: CuCl2 ; **A9**: CO2;  **A10**: [Cu(OH)]2CO3; **A11**: CuSO4; **A12**: NH3 + H2O. | 0,25  0,75 |
| b) Các phương trình phản ứng tạo chất A2 đến A12:  [Cu(NH3)4]SO4 + BaCl2 → [Cu(NH3)4]Cl2 + BaSO4  BaSO4 + 4C → BaS + 4CO  BaS + 2HCl → BaCl2 + H2S  [Cu(NH3)4]SO4 + H2S (dư) → CuS + (NH4)2SO4 + (NH4)2S  [Cu(NH3)4]SO4 + 2NaOH CuO + 4NH3 + Na2SO4 + H2O  CuO + 2HCl → CuCl2 + H2O  2CuCl2 + 2Na2CO3 + H2O → [Cu(OH)2]CO3 + CO2 + 4NaCl  [Cu(OH)2]CO3 2CuO + CO2 + H2O  [Cu(NH3)4]SO4.H2O CuSO4 + 4NH3 + H2O | 1,0 |
| **4.2**  **(0,5 đ)** | a) A có CTTQ: M(CO)n  Từ phương trình phản ứng: M(CO)n + 4KOH → B + C + 2H2O  => C là muối K2CO3 => B: K2[M(CO)n-1] mà [M(CO)n-1]2- có cấu trúc tứ diện => n-1 = 4 hay n = 5.  Trong B: %C = 19,512% => M = 56 (Fe)  Vậy B là K2[Fe(CO)4] | 0,25 |
| b) D là Fe2(CO)4(C5H5)2 | 0,25 |

**Câu 5 (2,5 điểm) *Đại cương hữu cơ*.**

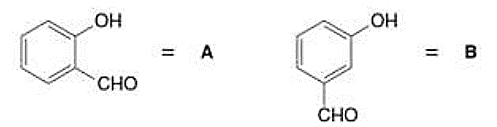
**5.1.** Tại sao pKa của các proton Ha trong 1-acetylcyclohexene cao hơn pKa của các proton Hb?



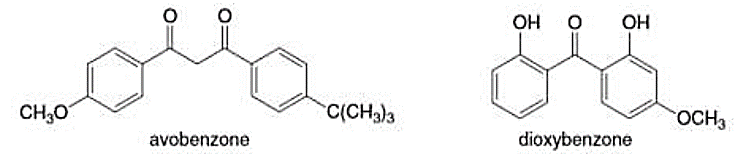
**5.2.** Giải thích tại sao hơn chất A bền hơn hợp chất B nhiều?



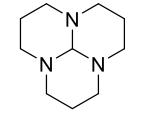
**5.3.** Giải thích tại sao A kém tan trong nước hơn B, mặc dù cả hai hợp chất này có các nhóm chức giống nhau.



**5.4.** Avobenzone và dioxybenzone là hai loại kem chống nắng thương mại. Sử dụng những nguyên lí về tính tan, dự đoán loại kem chống nắng nào dễ bị rửa trôi khi người dùng đi bơi. Giải thích lựa chọn của bạn.



**5.5.** Hợp chất X dưới đây có khả năng tác dụng với acid để giải phóng hydrogen. Hãy giải thích điều này dựa trên cấu trúc của nó.



|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu** | **Hướng dẫn** | **Điểm** |
| **5.1**  **(0,5đ)** | Sự tách loại Ha tạo thành 2 cấu trúc cộng hưởng mà điện tích âm không bao giờ ở trên O. Sự tách loại Hb tạo thành 3 cấu trúc cộng hưởng mà một trong số đó có điện tích âm ở trên O, làm cho base liên hợp bền hơn. Chính vì vậy Hb có tính acid mạnh hơn (pKa thấp hơn.) | **0,25**  **0,25** |
| **5.2**  **(0,5đ)** | Cấu trúc cộng hưởng thứ hai của **A** cho thấy nó có vòng liên hợp hoàn toàn với 6 π electron, vòng này có tính thơm và rất bền. Tương tự, với cấu trúc **B** thì vòng liên hợp nhưng chỉ có 4 π electron (phản thơm), chính vì vậy rất kém bền. | **0,25**  **0,25** |
| **5.3**  **(0,5đ)** | Trong **A**, các nhóm OH và CHO đủ gần nhau để tạo thành liên kết hydrogen nội phân tử. Trong **B**, hai nhóm này xa nhau. Do hai nhóm chức phân cực tham gia tạo liên kết hydrogen nội phân tử nên **A** khó tạo liên kết hydrogen với nước hơn **B**. Điều này dẫn đến độ tan trong nước của **A** < **B** (có sẵn hai nhóm chức để tạo liên kết hydrogen với dung môi H2O) | **0,25**  **0,25** |
| **5.4**  **(0,5đ)** | So sánh các nhóm chức trong 2 thành phần của kem chống nắng. Dioxybenzone có khả năng bị rửa bởi nước nhất nó chứa 2 nhóm hydroxy và tan trong nước nhiều hơn. | **0,25**  **0,25** |
| **5.5**  **(0,5đ)** | Cấu dạng của X như sau:    Lúc này carbocation hình thành ở carbon trung tâm sẽ được bền hóa mạnh do tương tác với ba cặp electron của ba nguyên tử N kế cận khiến cho liên kết C - H trung tâm rất dễ phân ly nên có thể tương tác được với acid để sinh ra H2. | **0,25**  **0,25** |

**Câu 6 (2,5 điểm) *Sơ đồ tổng hợp hữu cơ. Cơ chế phản ứng hóa hữu cơ.***

**6.1.** Cadien [C15H24] được tìm thấy trong tinh dầu một số loại thực vật, đề hydrogen hóa Cadien bằng S tạo thành Cadalen [C15H18]. Hoàn thành sơ đồ tổng hợp Cadalen từ Cavone theo dãy sau:

A screenshot of a computer

Description automatically generated

**6.2.** Giải thích cơ chế trong các phản ứng sau:

|  |  |
| --- | --- |
| a) |  |
| b) |  |
| c) |  |
| d) |  |

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu** | **Hướng dẫn** | **Điểm** |
| **6.1**  **(1,0đ)** | *Mỗi chất 0,1 đ x 10 chất = 1,0 điểm* |  |
| **6.2**  **(1,5đ)** | a) | 0,5 |
|  | b) | 0,25 |
|  | c) | 0,25 |
|  | d) | 0,5 |

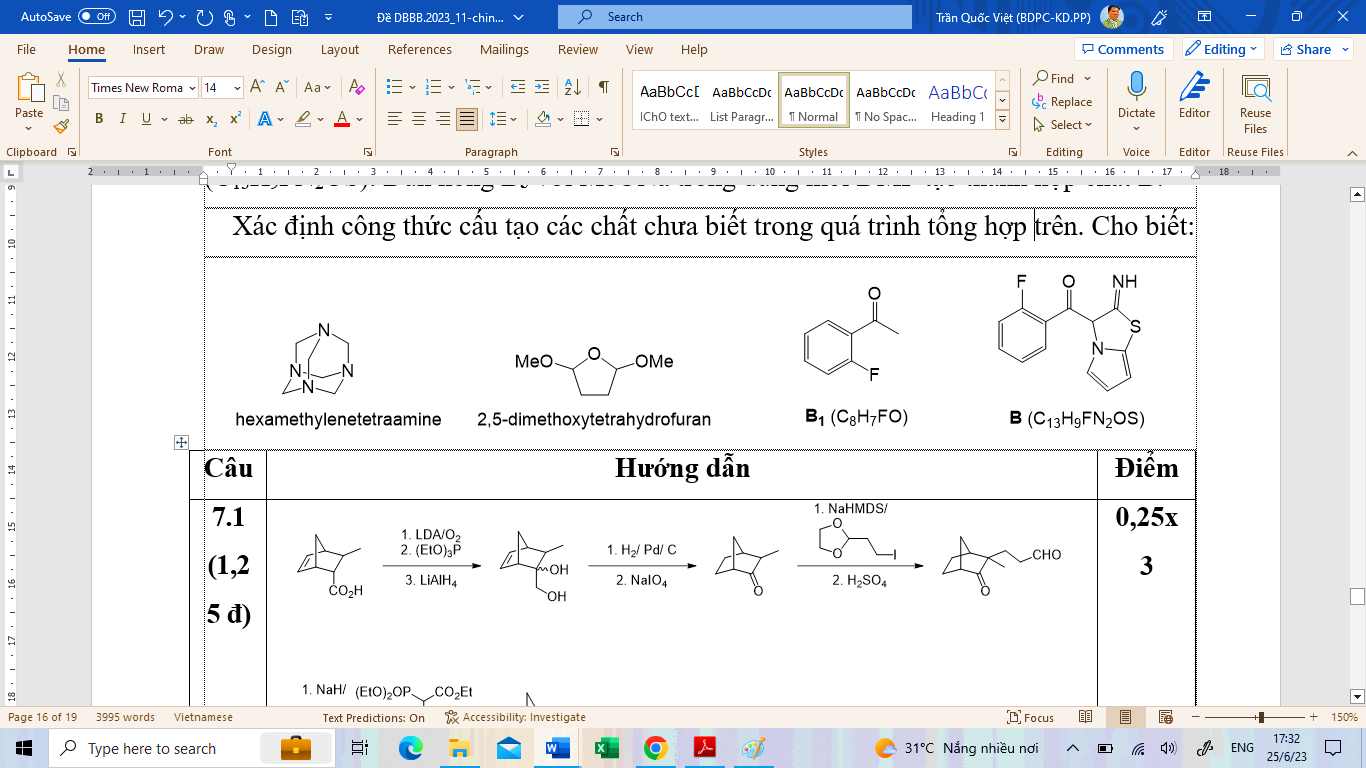
**Câu 7 (2,5 điểm) *Xác định cấu trúc các chất hữu cơ (mô tả sơ đồ tổng hợp bằng lời dẫn)***

**7.1.** Đun hồi lưu but-2-enoic acid với cyclopenta-1,3-dien rồi cho sản phẩm phản ứng với O2 singlet/LDA thu được hợp chất **A**. Khử hóa **A** lần lượt bằng (EtO)3P và LiAlH4 thu được vic-diol **B**. Hydrogen hóa **B** bằng H2, Pd/C rồi oxi hóa bằng NaIO4 thu được hợp chất **C**. Ở điều kiện -78oC, **C** phản ứng với 2-(2-ethyl iodide)-1,3-dioxolan/NaHMDS rồi xử lí hỗn hợp phản ứng bằng sulfuric acid loãng thu được hợp chất **D**. Tiếp tục cho **D** phản ứng với ethyl-2-(dietoxyphosphoryl)propanoate/NaH, tách lấy đồng phân Z cho phản ứng với CH2Br2/Zn/TiCl4 rồi cuối cùng khử hóa bằng LiAlH4 thu được β-santalol.

Xác định cấu trúc các chất **A**, **B**, **C**, **D** và β – santalol.

**7.2.** Hợp chất **B** là dẫn xuất của hệ vòng thiazole được sử dụng làm thuốc an thần. **B** có thể được tổng hợp theo quy trình như sau: Bromine hóa **B1** bằng dung dịch Br2 trong dung môi CH3COOH thu được hợp chất **B2**. Cho **B2** phản ứng với hexamethylenetetraamine rồi thủy phân sản phẩm muối ammonium bậc IV bằng dung dịch HCl loãng cho hợp chất **B3** (C8H8FNO). Đun nóng hỗn hợp **B3** và 2,5-dimethoxytetrahydrofuran có mặt xúc tác acetic acid cho sản phẩm **B4** (C12H10FNO). Xử lý hợp chất **B4** với Cu(SCN)2 thu được **B5** (C13H9FN2OS). Đun nóng **B5** với MeONa trong dung môi DMF tạo thành hợp chất **B**.

Xác định công thức cấu tạo các chất chưa biết trong quá trình tổng hợp trên. Cho biết:



|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu** | **Hướng dẫn** | **Điểm** |
| **7.1**  **(1,25 đ)** |  | **0,25x3**  **0,5** |
| **7.2.**  **(1,25 đ)** |  | **0,25x2**  **0,25x3** |

**Câu 8 (2,5 điểm) *Hóa học các hợp chất thiên nhiên (Cacbohidrat và các hợp chất hữu cơ chứa nito đơn giản)***

**8.1.** Tiến hành phân cắt trực tiếp một disaccharide **A** (C12H22O11) quan trọng trong công nghiệp và trong đời sống bằng HIO4 thấy cần dùng 3 mol HIO4 sinh ra một sản phẩm **B** và 1 mol HCOOH. Xử lý **B** bằng dung dịch bromine rồi sau đó thủy phân thu được hỗn hợp ba chất gồm D-glyceric acid, glyoxylic acid, hydroxypyruvic acid với tỉ lệ số mol lần lượt là 2 : 1 : 1. Biết rằng disaccharide **A** không có tính khử, và khi bị thủy phân bằng enzym α-glucoxidase thu được hai đường mà khi tác dụng với PhNHNH2 cho cùng một osazon như *D*-glucose. Hãy xác định công thức Haworth của **A** và **B**.

**8.2.** Nhóm Azanthracene là các hợp chất thiên nhiên thu hút được nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học trên tất cả các phương diện nhờ những đặc tính dược lí đặc biệt. Ngay từ năm 1999, loại cây Hao-Laam trồng ở Thailand đã được ghi nhận là có chứa Markanin A (**I**), có khả năng chống ung thư và sốt rét. Năm 2000, Kalasinamide (**II**) được phân lập từ cây *Polyalthia suberosa*, được sử dụng là tiền chất của Markanin A. Quy trình tổng hợp đơn giản các hợp chất này từ naphthoquinone-1,4 đã được các nhà khoa học Đức công bố năm 2009 theo sơ đồ sau:

A picture containing text, line, font, diagram

Description automatically generated

Hoàn thành sơ đồ tổng hợp Kalasinamide (**II**) và Markanin A (**I**) và xác định cấu tạo các chất **A** - **I**. Biết rằng ammonium cerium (IV) nitrate - sử dụng trong giai đoạn cuối của quy trình - là một chất oxi hóa mạnh.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Câu** | **Hướng dẫn** | **Điểm** |
| **8.1**  **(1,0đ)** | Dựa vào sản phẩm cắt mạch disaccharide bằng HIO4 có thể thấy rằng disaccharide này được tạo thành từ một đơn vị pyranose nối với một đơn vị furanose qua liên kết α – glycozit giữa hai đầu C1. Chỉ có ba đường tạo cùng một osazon với D-glucose là D-glucose, D-mannose và D-fructose.  Do disaccharide này chiếm vai trò quan trọng trong cuộc sống cũng như trong công nghiệp nên nó chỉ có thể là sucrose gồm một đơn vị glucopyranose nối với một đơn vị fructofuranose. | **0,25**  **0,25**  **0,25**  **0,25** |
| **8.2**  **(1,5đ)** | A picture containing diagram, sketch, pattern  Description automatically generated  A picture containing diagram, line, pattern, origami  Description automatically generated | **0,5**  **0,25**  **0,25**  **0,25**  **0,25** |

--------------------

Giáo viên ra đề:

1. Đặng Họa My – 0982142309
2. Nguyễn Thị Kim Thu – 0972159219