BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO **KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA THPT NĂM 2015**

HƯỚNG DẪN CHẤM ĐỀ THI CHÍNH THỨC
Môn: **HOÁ HỌC**
Ngày thi thứ hai: **09/01/2015**

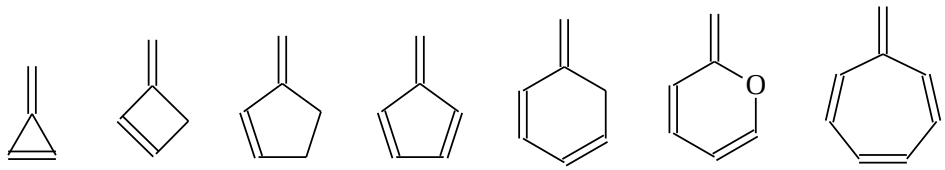
I. Hướng dẫn chung

1. Cán bộ chấm thi chấm đúng như Hướng dẫn chấm, đáp án, thang điểm của Bộ Giáo dục và Đào tạo.
2. Đối với câu, ý mà thí sinh có cách trả lời khác so với đáp án nhưng đúng thì vẫn cho điểm tối đa của câu, ý đó theo thang điểm.
3. Cán bộ chấm thi không quy tròn điểm thành phần, điểm từng câu, điểm của bài thi và tổng điểm hai bài thi của thí sinh.

II. Hướng dẫn cụ thể

Câu I *(4,5 điểm)*

1. Cho các chất sau:



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

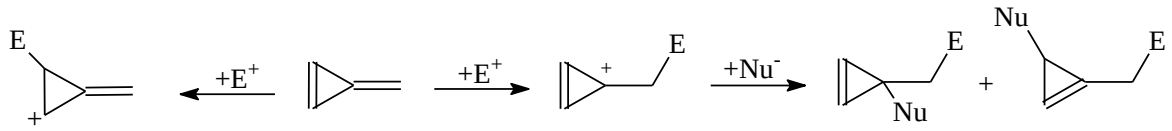
a) Mỗi chất trên trong phản ứng cộng electrophin với hợp chất loại E-Nu (E^+: tác nhân electrophin, Nu^-: tác nhân nucleophin) theo tỉ lệ mol 1:1 ở nhiệt độ thấp và ở nhiệt độ cao tạo ra các sản phẩm khác nhau. Hãy cho biết sản phẩm chính và giải thích. Giả thiết trong quá trình phản ứng, khung cacbon 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 đóng vòng có sự tham gia đồng thời của 4n+2 electron π (n = 1, 2,...) thì dễ xảy ra.

Hướng dẫn giải

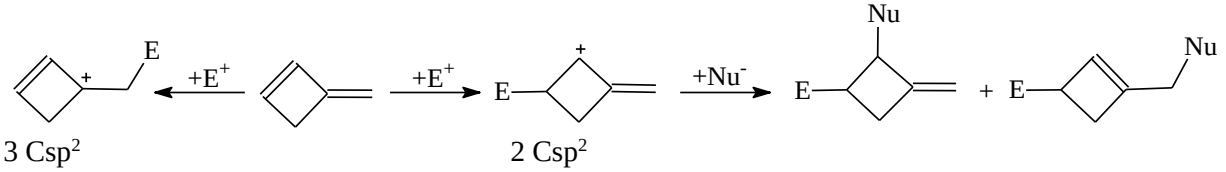
a) **Nguyên tắc:** Đây là phản ứng cộng A_E vào hệ liên hợp, hướng chính của phản ứng là hướng tạo cacbocation bền hơn; nhiệt độ thấp ưu tiên tạo ra sản phẩm cộng 1,2; nhiệt độ cao ưu tiên tạo sản phẩm bền nhiệt động tức tạo ra sản phẩm cộng vào đầu và cuối mạch liên hợp.

- Phản ứng của chất **A1**:

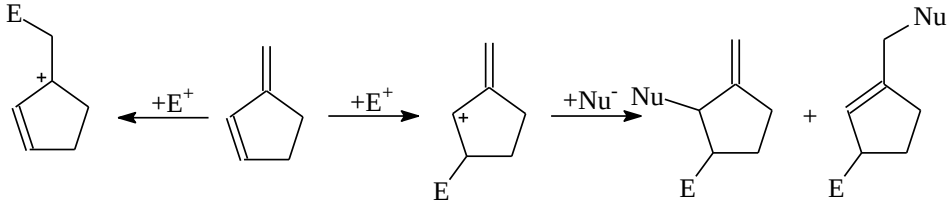


Không thơm Thơm Cộng 1,2 Cộng 1,4

- Phản ứng của chất **A2** và **A3**: Đối với **A2** và **A3**, trong vòng có 3 cacbon sp^2 (ứng với góc lai hóa 120^0), khi E^+ tấn công vào cacbon trong vòng thì tạo ra cacbocation mà trong vòng chỉ còn 2 cacbon sp^2 làm giảm được sức căng góc nên hướng đó là hướng chính:



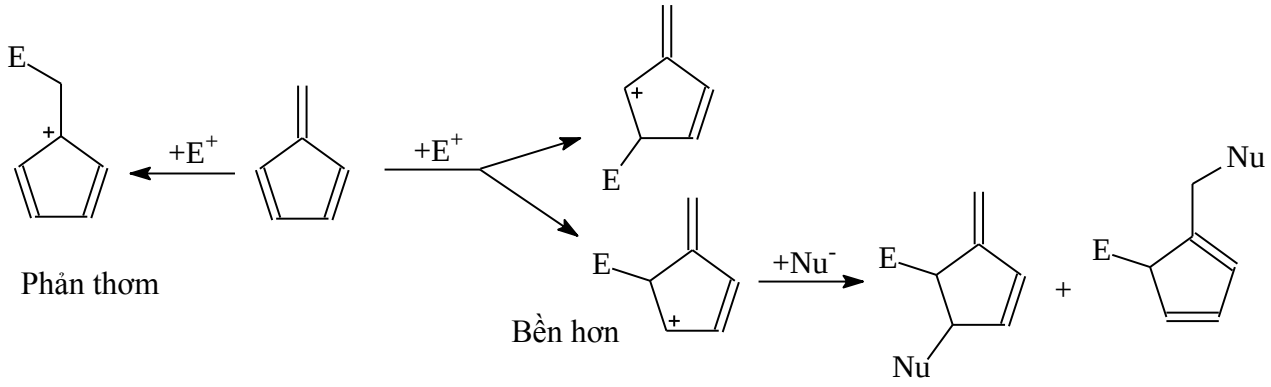
3 Csp^2 2 Csp^2



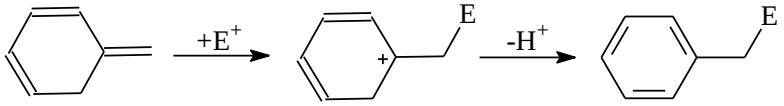
3 Csp^2 2 Csp^2

(Điện tích dương ở cacbocation bậc II và III đối với hai trường hợp trên đều được giải tỏa do liên hợp với C=C là chủ yếu vì thế hiệu ứng +I, +H ở những cacbocation đó không cần tính đến).

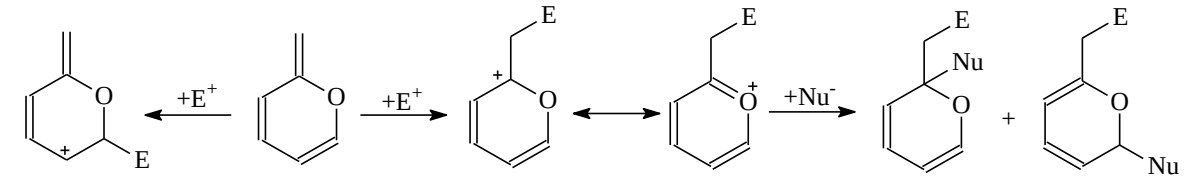
- Phản ứng của chất **A4**: Ion phản thơm không được tạo thành, ion mà điện tích dương được giải tỏa nhiều hơn (nhiều công thức cộng hưởng hơn) thì bền hơn nên phản ứng theo hướng đó:

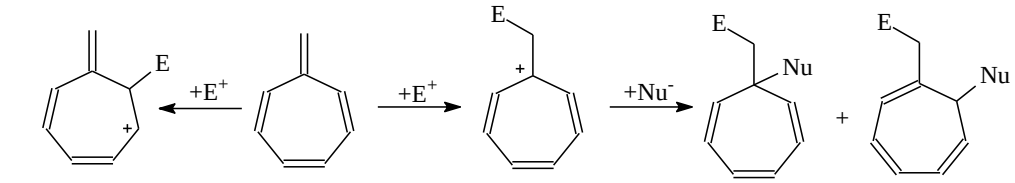


- Phản ứng của chất **A5**: Sau khi E^+ tấn công thì việc mất H^+ để tạo ra hợp chất thơm là hướng chính:

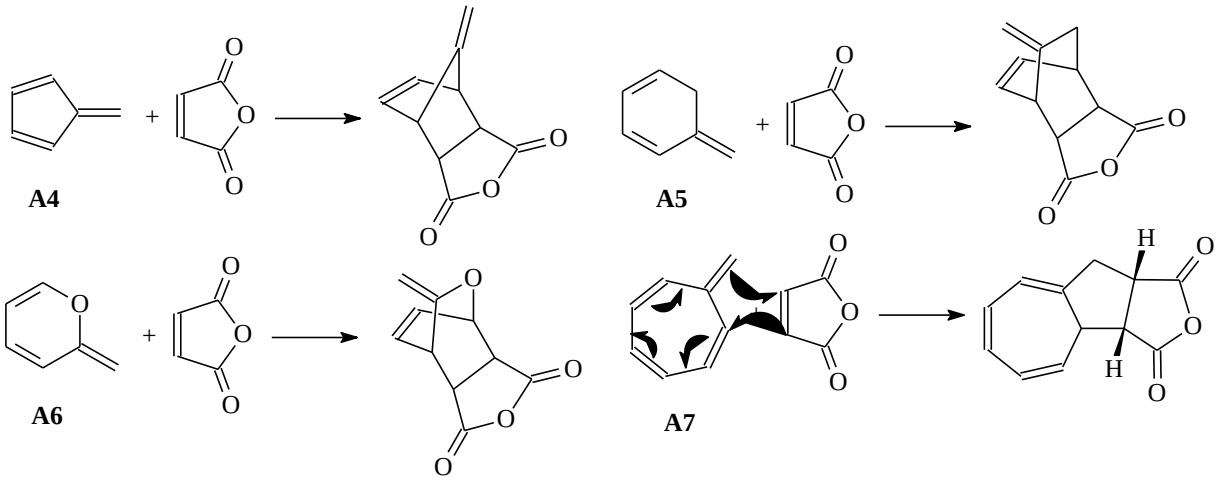


- Phản ứng của chất **A6 và A7**: Khi E^+ tấn công vào đầu mạch nhánh thì tạo ra cacbocation thơm nên sản phẩm chính tạo thành theo hướng đó:





b) Các chất **A4**, **A5**, **A6** có thể đóng vòng với sự tham gia đồng thời 6 electron π, còn **A7** đóng vòng với sự tham gia của 10 electron π.



Chú ý: Khi viết công thức lập thể của phản ứng giữa **A7** và anhiđrit maleic mà học sinh không viết lập thế của 2 nguyên tử hiđro cũng cho điểm.

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** ($C_{28}H_{16}O_4$).

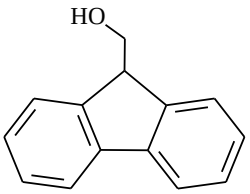
a) Xác định các hợp chất **H**, **I**, **K**, **L**, **M**, **X**, **X1**, **X2** và **X3**.

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**.

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

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

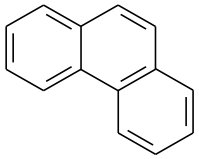
(ii) Từ naphtalen và anhiđrit sucxinic.



9-Fluorencacbinol

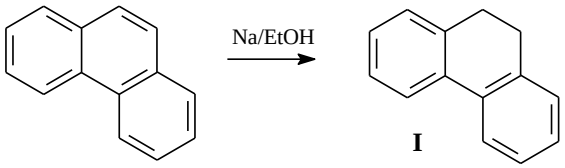
Hướng dẫn giải

a) Hợp chất **H** là hiđrocacbon thơm phenantren với 3 vòng 6 cạnh.

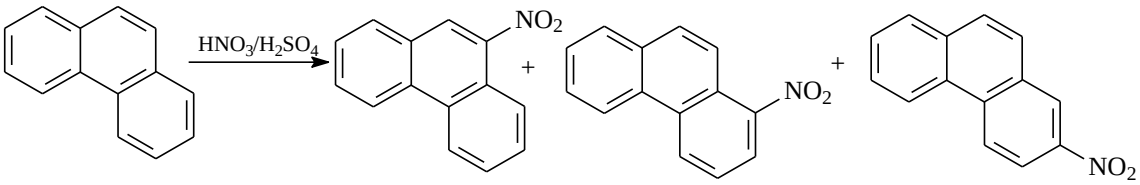


- Các phản ứng của **H**:

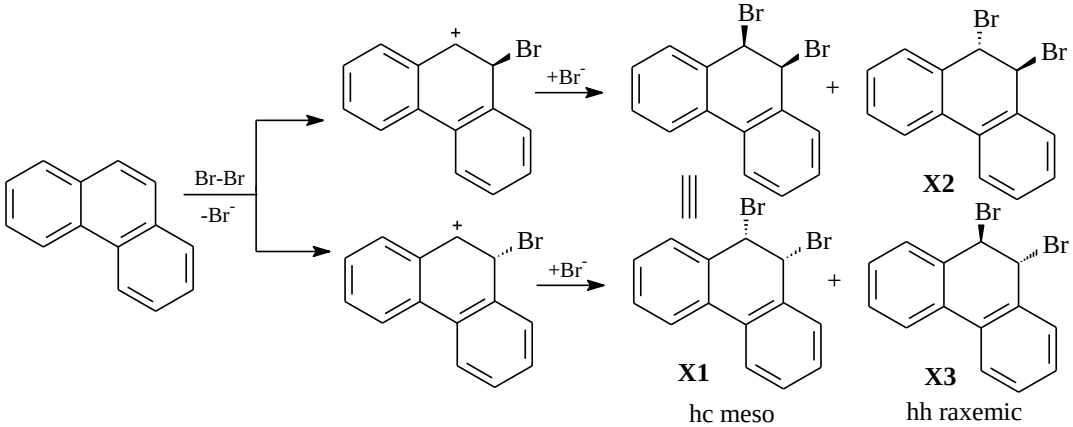
+ Phản ứng khử:



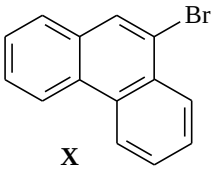
+ Phản ứng nitro hóa



+ Phản ứng brom hóa: Giai đoạn đầu tiên là phản ứng cộng electrophin vào nối đôi C9-C10 tạo cacbocation (được bền hóa bởi hiệu ứng +C của vòng benzen nên ít tồn tại ở dạng cation bromoni). Do cacbocation phẳng nên mỗi trường hợp tạo ra hai sản phẩm cộng đibrom. Kết quả thu được hỗn hợp không quang hoạt gồm hợp chất meso **X1** và cặp đối quang **X2**, **X3**.

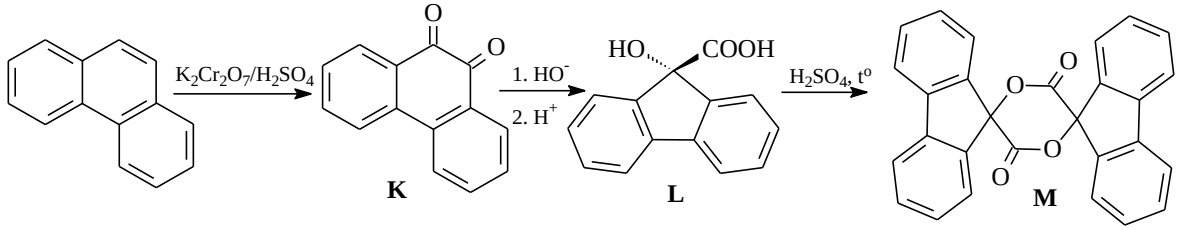


- Sản phẩm tách HBr từ **X1**, **X2** và **X3**:



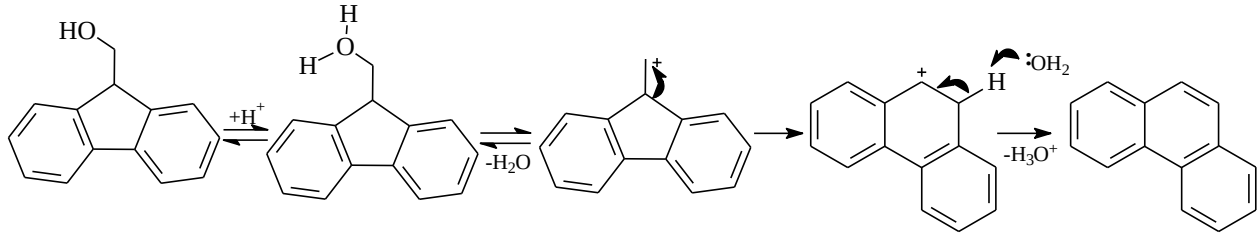
X

- Phản ứng oxi hóa **H** và chuyển hóa các sản phẩm:



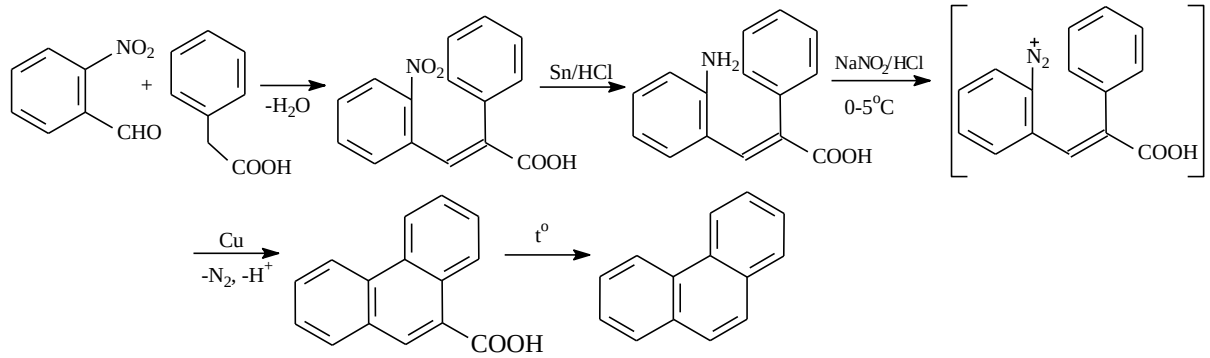
K **L** **M**

b) Cơ chế của quá trình chuyển hóa 9-fluorencacbinol thành **H** trong môi trường axit:

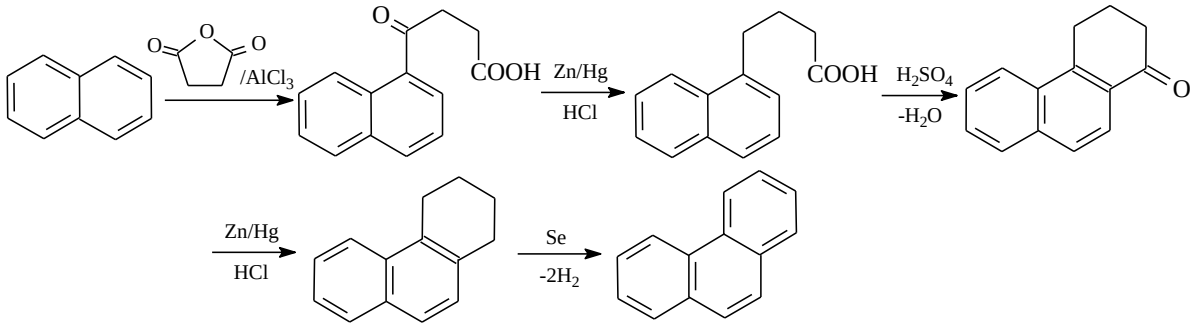


c) Tổng hợp phenantren

- *Từ o-nitrobenzanđehit và axit phenylaxetic:*

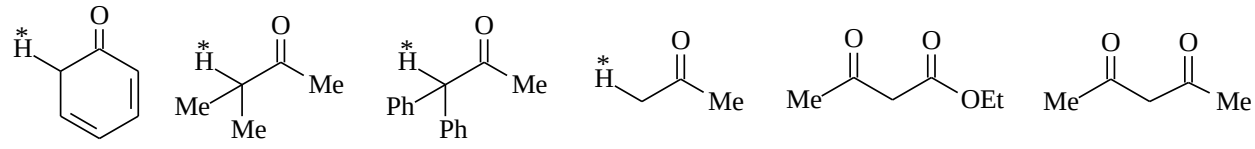


- *Từ naphtalen và anhiđrit sucxinic:*



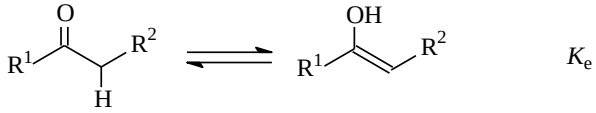
Câu II *(3,0 điểm)*

1. Cho các hợp chất cacbonyl sau:



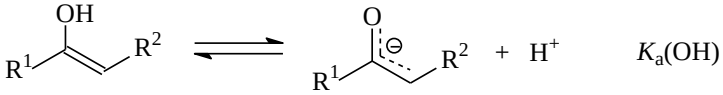
A **B** **C** **D** **E** **F**

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



K_e

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



$K_a(OH)$

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:

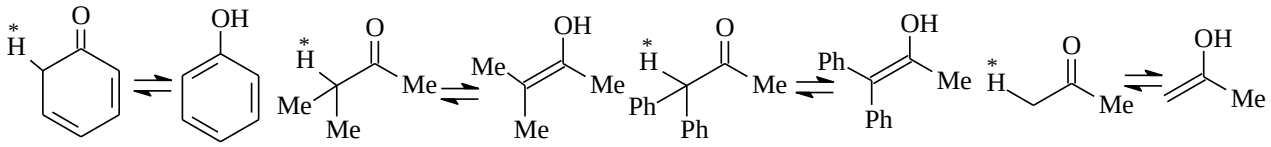
Chất	**D**	**E**	**F**
pK_e	8,33	1,00	-0,41
pK_a(OH)	10,94	10,00	9,41

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.

Hướng dẫn giải

a)



A **B** **C** **D**

Dạng enol của **A** là phenol chứa nhóm OH gắn với nhân thơm do vậy H* trong **A** dễ enol hóa nhất → K_e(**A**) lớn nhất → pK_e(**A**) nhỏ nhất.

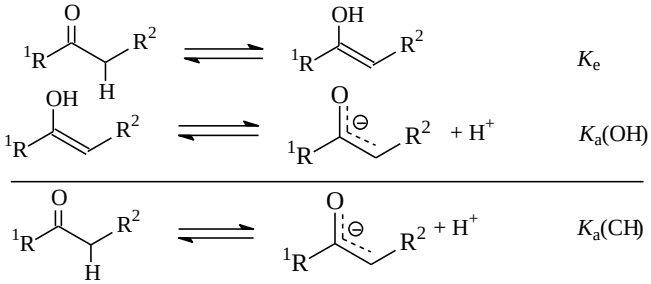
Dạng enol của **C** chứa nối đôi C=C liên hợp với 2 gốc Ph nên H* trong **C** dễ enol hóa hơn H* trong **B** và H* trong **D** → K_e(**C**) > K_e(**B**), K_e(**D**) → pK_e(**C**) < pK_e(**B**), pK_e(**D**).

Dạng enol của **B** có nối đôi với 4 nhóm thế nên bền hơn dạng enol của **D** (do dạng enol của **D** có nối đôi chỉ chứa 2 nhóm thế) → K_e(**B**) > K_e(**D**) → pK_e(**B**) < pK_e(**D**).

Thứ tự tăng dần: pK_e(**A**) < pK_e(**C**) < pK_e(**B**) < pK_e(**D**)

(Giá trị thực nghiệm: pK_e(**A**) = -12,40; pK_e(**C**) = 2,30; pK_e(**B**) = 7,30; pK_e(**D**) = 8,33).

b) Xét cân bằng tổng quát:



K_e

$K_a(OH)$

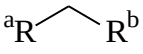
$K_a(CH)$

Ta có: $K_a(CH) = K_e.K_a(OH)$ → pK_a(CH) = pK_e + pK_a(OH) (*)

Từ (*) ta có:

- Đối với chất **D**: pK_a(CH) (**D**) = pK_e (**D**) + pK_a(OH) (**D**) = 8,33 + 10,94 = 19,27
- Đối với chất **E**: pK_a(CH) (**E**) = pK_e (**E**) + pK_a(OH) (**E**) = 1,00 + 10,00 = 11,00
- Đối với chất **F**: pK_a(CH) (**F**) = pK_e (**F**) + pK_a(OH) (**F**) = (-0,41) + 9,41 = 9,00

c) Nhận xét: Chất **E**, **F** và đietyl malonat (**G**) đều có cấu tạo chung là



- Với chất **E**: R^a = -COMe, R^b = -CO_2Et
- Với chất **F**: R^a = R^b = -COMe

Như vậy khi chuyển chất **F** sang thành chất **E**, tức chuyển 1 nhóm -COMe thành nhóm -CO_2Et thì giá trị pK_e tăng 1,00 - (-0,41) = 1,41; giá trị pK_a(OH) tăng = 10,00 – 9,41 = 0,59; giá trị pK_a(CH) tăng 11,00 - 9,00 = 2,00.

- Với chất **G**: $R^a = R^b = -CO_2E$

Một cách gần đúng như trên, khi chuyển **E** thành **G** tức chuyển 1 nhóm -COMe thành nhóm -CO_2Et thì giá trị pK_e tăng 1,41; giá trị pK_a(OH) tăng 0,59; giá trị pK_a(CH) tăng 2,00. Do đó:

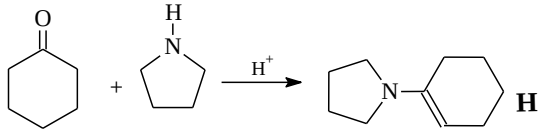
p*K*e (**G**) ≈ p*K*e (**E**) + 1,41 = 1,00 + 1,41 = 2,41

p*K*a (OH) (**G**) ≈ p*K*a (OH) (**E**) + 0,59 = 10,00 = 0,59 = 10,59

p*K*a (CH) (**G**) ≈ p*K*a (CH) (**E**) + 2,00 = 11,00 + 2,00 = 13,00

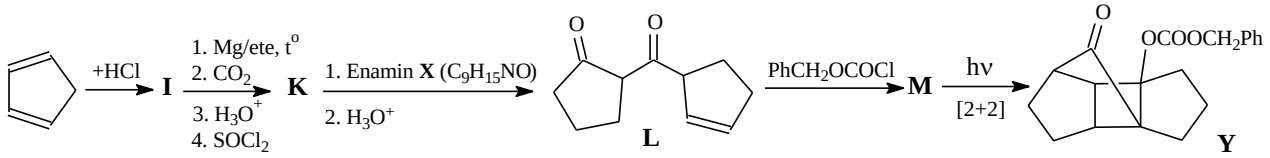
2. Enamin có thể được tạo thành khi cho anđehit hoặc xeton phản ứng với amin bậc hai có xúc tác axit.

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.**

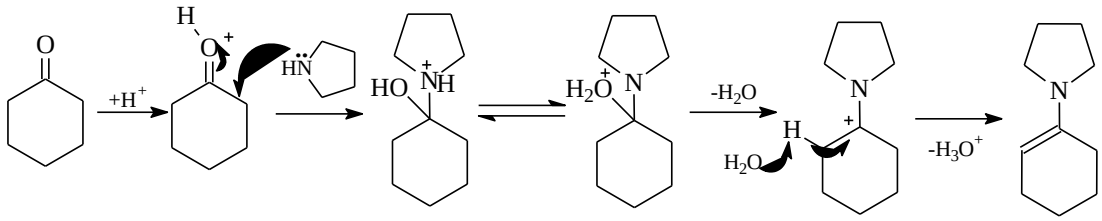
b) Longifolen là một sesquitecpen có trong thành phần nhựa thông và tinh dầu của một số cây lá kim, được dùng trong công nghiệp hương liệu, mĩ phẩm,... Chất **Y** được sử dụng để tổng hợp longifolen. Từ xiclopentađien, chất **Y** được tổng hợp theo sơ đồ sau:



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

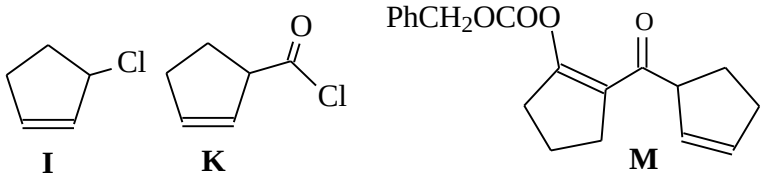
Hướng dẫn giải

a)



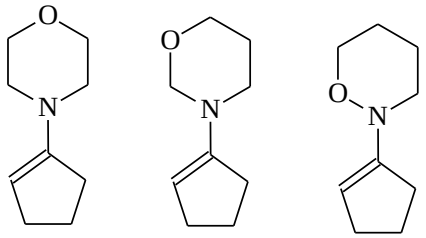
b)

- Công thức cấu tạo của các hợp chất **I**, **K** và **M** trong sơ đồ:



- Công thức cấu tạo của enamin **X**:

Do **L** chứa 2 vòng 5 cạnh (một vòng thuộc **K**) do vậy enamin **X** phải chứa 1 vòng 5 cạnh không chứa nguyên tử nitơ → nguyên tử nitơ trong enamin **X** phải nằm bên vòng 6 cạnh. **X** có công thức phân tử $C_9H_{15}NO$ với độ không no k = 3 nên **X** chứa vòng xiclopenten và 1 vòng 6 cạnh no chứa 1 nguyên tử oxi và 1 nguyên tử nitơ trong vòng. Cấu tạo của X có thể là:

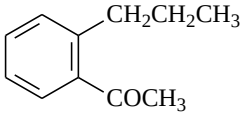


Câu III *(4,0 điểm)*

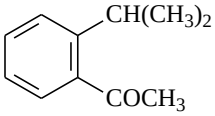
1. Khi xử lí chất **A** ($C_{13}H_{18}O_2$) bằng dung dịch HCl loãng, thu được chất **B** ($C_{11}H_{14}O$) không quang hoạt. Khi **B** phản ứng với Br_2/NaOH, sau đó axit hóa sản phẩm phản ứng, thu được chất **C**. Khi đun nóng **B** với hiđrazin/KOH trong etylen glicol, thu được chất **D**. Đun **B** 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**.

Hướng dẫn giải

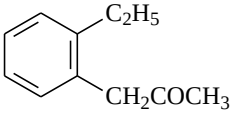
Khi bị oxi hóa mạnh, các hợp chất **B**, **C**, **D** và **E** đều cho axit phtalic chứng tỏ các hợp chất này là dẫn xuất của benzen bị thế hai lần ở vị trí 1,2. **B** có độ không no k = 5 và có phản ứng bromofom nên **B** có thể là:



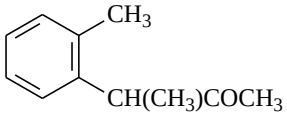
B1



B2

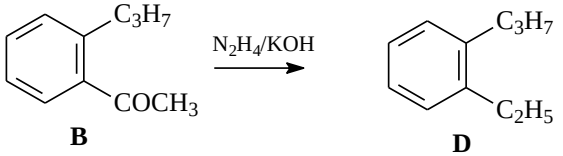


B3

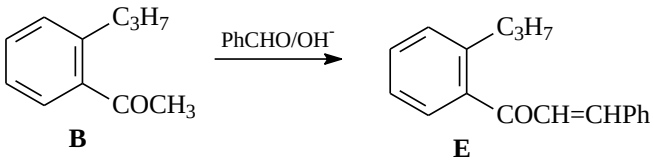


B4

Do **B** không quang hoạt nên loại **B4.** Đun **B** với benzanđehit trong môi trường kiềm, thu được chất hữu cơ **E** ($C_{18}H_{18}O$) duy nhất nên loại **B3** do **B3** ngưng tụ với benzanđehit tạo ra 2 sản phẩm hữu cơ khác nhau.

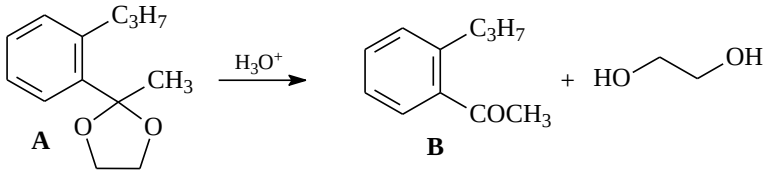


B **D**



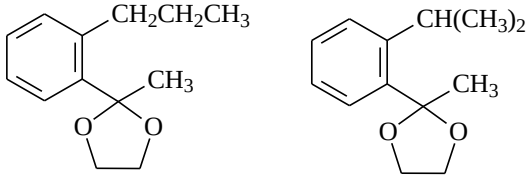
B **E**

Khi xử lí hợp chất **A** ($C_{13}H_{18}O_2$) bằng dung dịch HCl loãng thu được hợp chất **B** chính là phản ứng thủy phân xetal.



A **B**

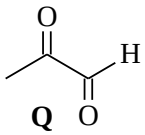
Vậy **A** là một trong hai công thức dưới đây:



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.

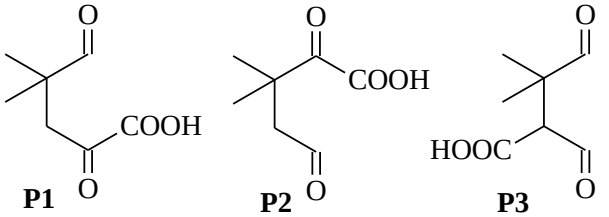
Hướng dẫn giải

Khi oxi hóa **Q** bằng CrO_3/H_2SO_4 thu được axit pyruvic (axit 2-oxopropanoic), chứng tỏ **Q** là:



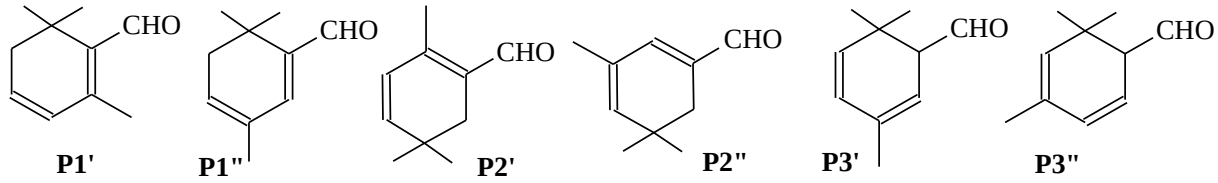
Q

Do **P** có công thức phân tử $C_7H_{10}O_4$, 2,2-đimetylbutan-1,4-đial có công thức phân tử $C_6H_{10}O_2$ nên phản ứng đun nóng **P** là phản ứng đecacboxyl hóa. Do đó **P** chứa nhóm –COOH ở gần nhóm C=O. Do vậy **P** có thể là:



P1 **P2** **P3**

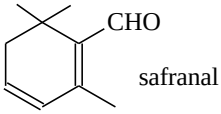
Từ **P** và **Q**, suy ra công thức của safranal có thể là:



P1' **P1"** **P2'** **P2"** **P3'** **P3"**

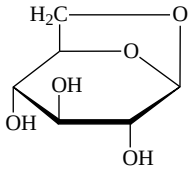
Chú ý: Khi xử lí với ozon, nhóm –CHO trong **P** chuyển thành nhóm –COOH trước khi đưa $(CH_3)_2S$ vào.

Do các nhóm metyl trong safranal đều ở vị trí số β so với nhóm cacbonyl nên công thức cấu tạo đúng của safranal là:



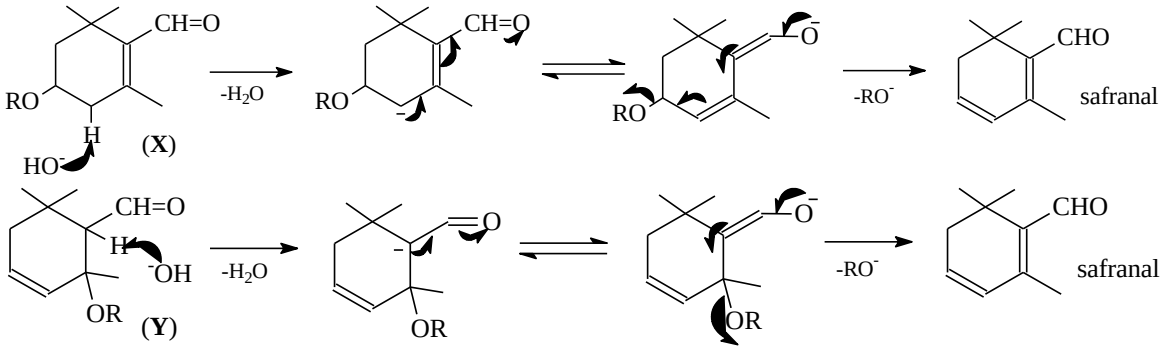
safranal

Đun picrocrocin trong dung dịch HCl loãng thu được D-glucozơ nên trong phân tử của picrocrocin có nhân D-glucozơ. D-glucozơ có công thức phân tử $C_6H_{12}O_6$ mà **N** có công thức phân tử $C_6H_{10}O_5$ đồng thời phản ứng này xảy ra trong môi trường kiềm nên không có hiện tượng mở vòng glucozơ. Do vậy **N** vẫn chứa cấu trúc vòng vốn có của glucozơ nhưng có quá trình tạo liên kết glicozit nội phân tử giữa nhóm –OH tại C6 của vòng glucozơ. Do vậy liên kết glicozit trong **N** phải là liên kết β. Công thức của **N** là:



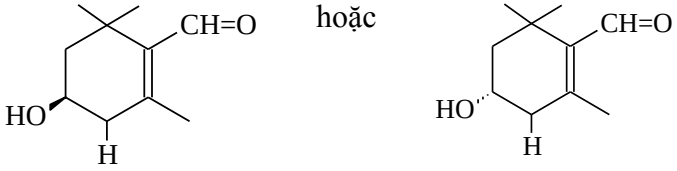
Công thức đúng của **P** là **P2**.

Theo đầu bài, **M** là ancol bậc hai sinh ra do quá trình thủy phân picrocrocin trong môi trường axit, do đó safranal chính là sản phẩm đehiđrat của **M**. Để picrocrocin thực hiện phản ứng tách trong dung dịch KOH loãng thì nhóm RO- (R là phần glucozơ) phải nằm ở một trong hai vị trí sau (để cacbanion tạo thành được làm bền bởi nhóm cacbonyl).

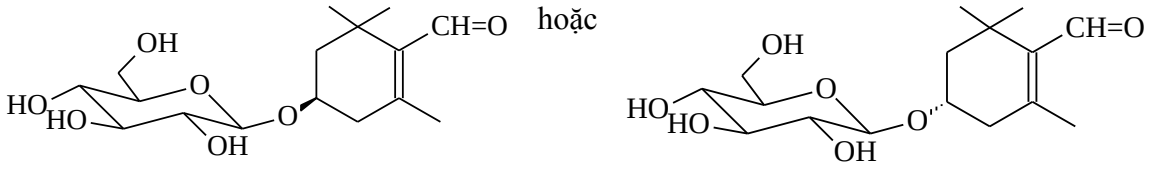


(**X**) (**Y**)

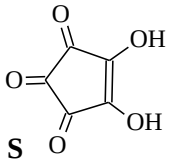
Tuy nhiên, **M** chứa ancol bậc hai nên công thức (**X**) thỏa mãn và **M** có cấu trúc như sau:



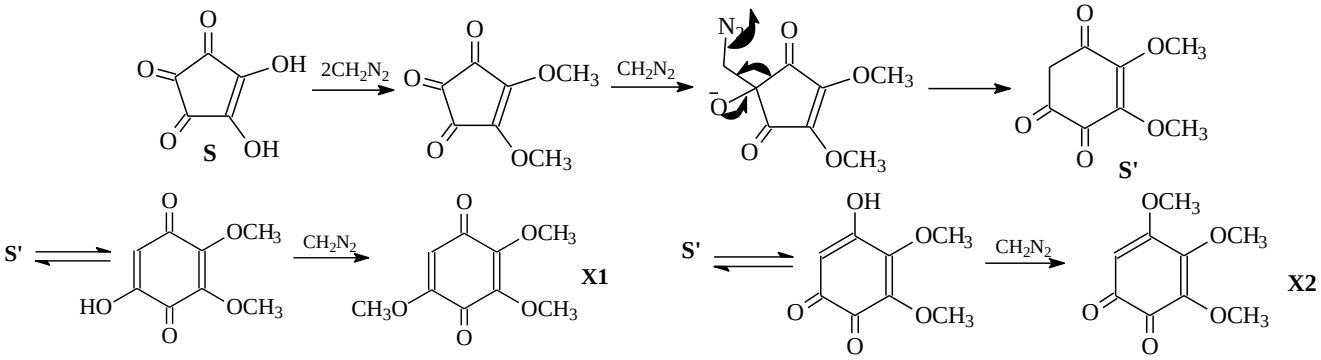
Cấu trúc có thể có của picrocrocin như sau:



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**.



Hướng dẫn giải

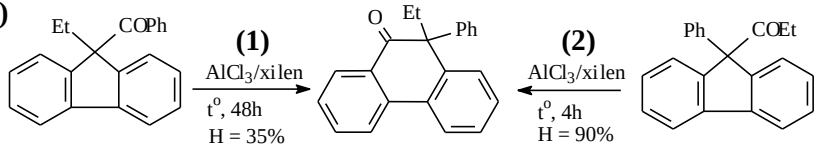


Do sản phẩm **X** là sản phẩm chính nên **X** chính là **X1** (do **X1** bền hơn **X2**).

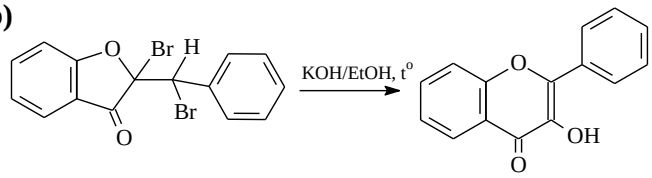
Câu IV *(4,5 điểm)*

1. Cho các quá trình phản ứng sau:

a)



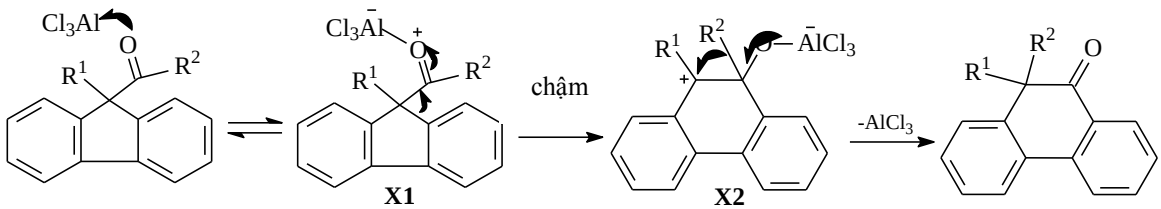
b)



Dùng 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.

Hướng dẫn giải

a)

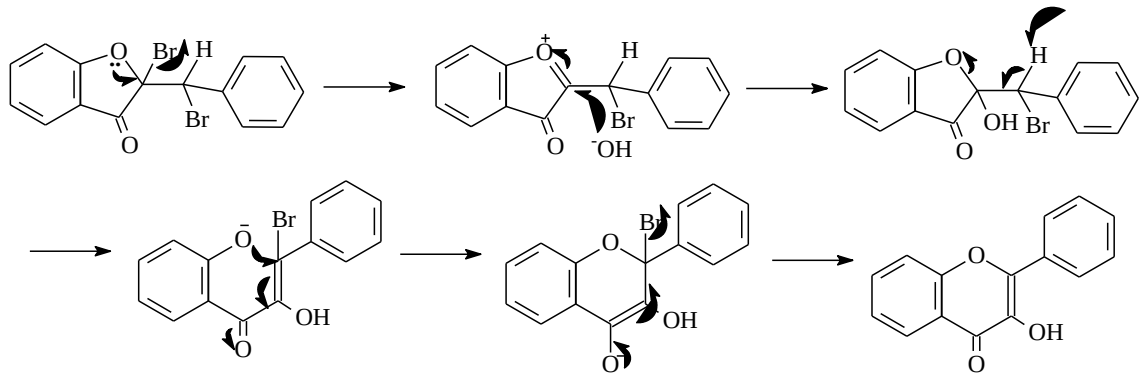


Giai đoạn chậm quyết định tốc độ chung cho cả quá trình là giai đoạn hình thành cacbocation (**X2**). Nếu sản phẩm trung gian **X1** bền thì quá trình sinh ra cacbocation **X2** khó khăn và do đó tốc độ

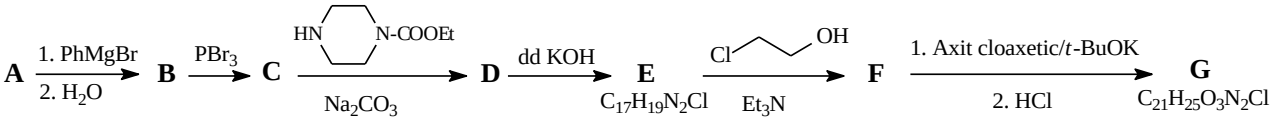
phản ứng chậm (do có hàng rào thế năng cao hơn). Khi R^2 là nhóm phenyl thì **X1** được ổn định bằng hiệu ứng +C, do vậy quá trình sinh ra **X2** khó khăn và thời gian phản ứng dài hơn. Do vậy phản ứng (**1**) xảy ra lâu hơn phản ứng (**2**). Do hàng rào thế năng thấp hơn nên sự tạo thành cacbocation **X2** trong phản ứng (**2**) cũng dễ dàng hơn, đồng thời **X2** sinh ra cũng bền hơn khi R^1 là gốc phenyl (do cacbocation **X2** được ổn định bằng hiệu ứng +C) và do vậy hiệu suất của phản ứng (**2**) cao hơn.

Chú ý: Học sinh chỉ so sánh độ bền của cacbocation X2 trong hai trường hợp phản ứng cũng cho điểm (dựa vào định đề Hemmond).

b)

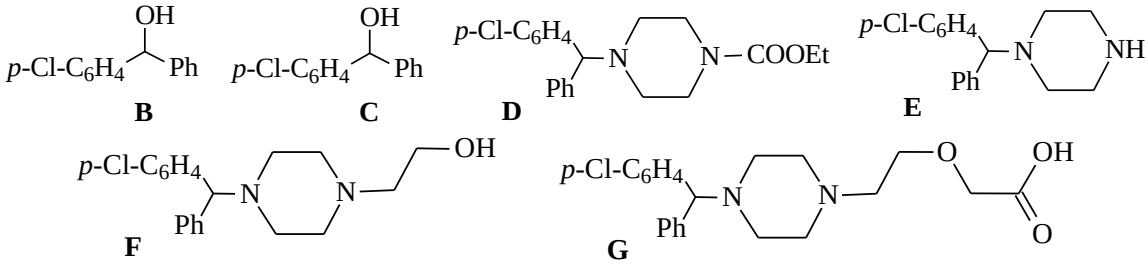


2. Chất **G** được sử dụng làm thuốc chống dị ứng. Từ *p*-clobenzanđehit (chất **A**) tổng hợp chất **G** theo sơ đồ sau:

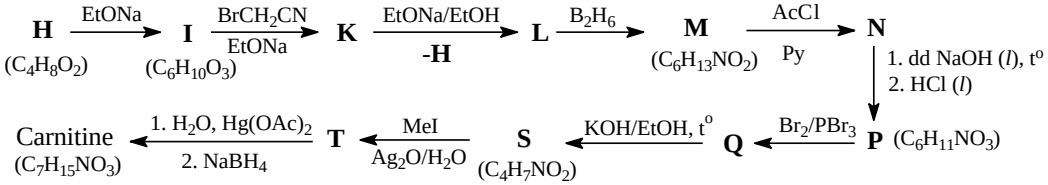


Xác định công thức cấu tạo của các chất **B**, **C**, **D**, **E**, **F** và **G**.

Hướng dẫn giải



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:

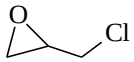


Biết **H** mạch hở, phản ứng được với dung dịch NaOH; carnitine tồn tại dưới dạng ion lưỡng cực.

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**.

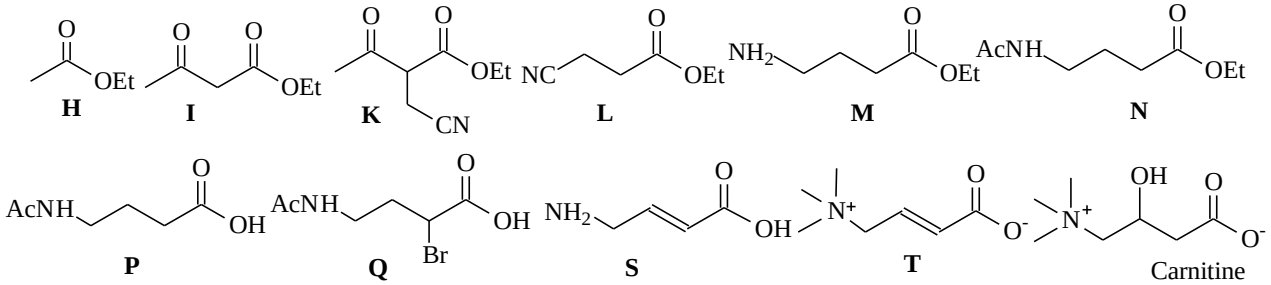
c) Trình bày sơ đồ tổng hợp carnitine từ epiclohiđrin và các chất hữu cơ không quá 3 nguyên tử cacbon (các tác nhân vô cơ có sẵn).



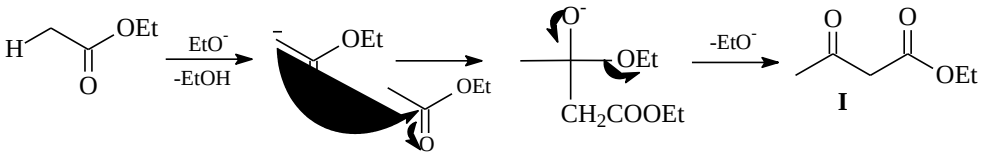
epiclohiđrin

Hướng dẫn giải

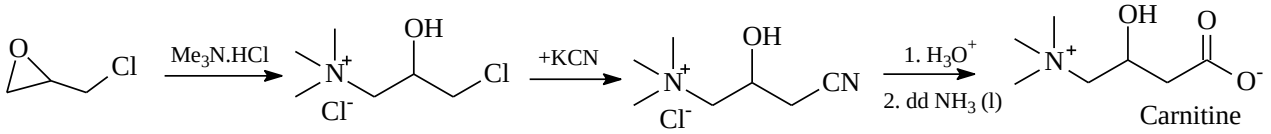
a) Do **H** mạch hở, phản ứng được với dung dịch NaOH nên **H** là axit hoặc este. **H** có độ bất bão hòa bằng 1, khi phản ứng có mặt của EtONa tạo **I** ($C_6H_{10}O_3$) có độ bất bão hòa bằng 2 do vậy phản ứng từ **H** sang **I** không phải là phản ứng thế, **H** không phải axit và EtONa không phải tác nhân phản ứng mà là xúc tác. Như vậy 2 phân tử **H** phản ứng với nhau mất đi hai nguyên tử cacbon do vậy **H** là AcOEt và phản ứng này là phản ứng ngưng tụ Claisen.



b) Cơ chế của phản ứng tạo ra **I** (cơ chế ngưng tụ Claisen):



c) Sơ đồ tổng hợp carnitine từ 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):

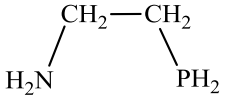
$$-\lg T = \varepsilon l C$$

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 70% tia sáng tới bị hấp thụ. 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.

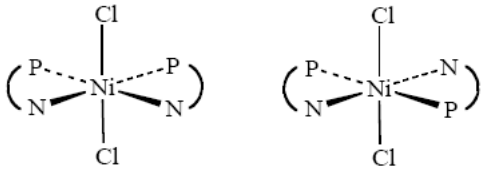
Hướng dẫn giải

1- Các đồng phân hình học và đồng phân quang học của phức chất đicloro *bis* (2-aminoetyl) photphin) niken(II)

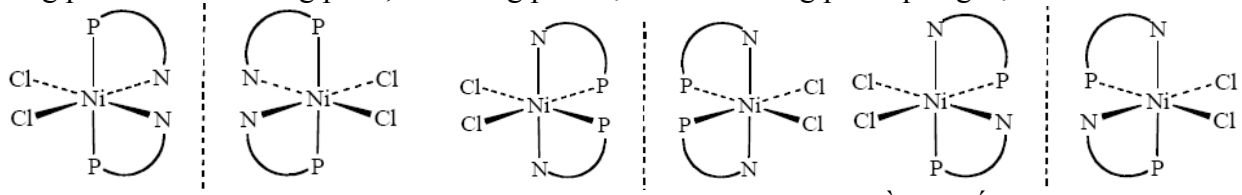
Phối tử (2-aminoetyl)photphin là phối tử 2 càng:



Đồng phân *trans*: 2 đồng phân



Đồng phân *cis*: có 3 đồng phân, mỗi đồng phân lại có thêm đồng phân quang học



2- Khả năng tạo phức của $NH_3 > NF_3$: do trong phân tử NH_3 và NF_3 đều có cấu trúc tương tự nhau, nguyên tử N còn một cặp electron chưa liên kết nằm trên obitan lai hóa sp^3. Nhưng trong NF_3, nguyên tử F có độ âm điện lớn, hút electron làm giảm khả năng cho cặp electron trên N.

- Khả năng tạo phức $PF_3 > PH_3$:

- Trong phân tử PH_3, nguyên tử P hầu như không lai hóa sp^3, phân tử có dạng cầu, góc HPH =93,7°, cặp electron chưa liên kết của P nằm trên obitan 3s, khả năng tạo phức của PH_3 là rất yếu.

- Trong phân tử PF_3, nguyên tử P ở trạng thái lai hóa sp^3, trên P còn cặp electron chưa liên kết nằm trên obitan lai hóa sp^3, hướng về một đỉnh của hình tứ diện nên có khả năng tạo liên kết cho nhận với obitan trống của kim loại (liên kết σ cho). Ngoài ra, trong PF_3, nguyên tử P còn obitan d trống nên có khả năng nhận cặp electron trên obitan d của kim loại, tạo liên kết π (liên kết π ngược), giống phối tử CO. Vì vậy PF_3 có khả năng tạo phức mạnh.

3. Gọi cường độ ánh sáng ban đầu là I_o, cường độ ánh sáng sau khi đi qua dung dịch là I. Theo đầu bài, cường độ ánh sáng sau khi đi qua dung dịch có giá trị:

$I = I_o - 70\%I_o = 30\%I_o$

Từ định luật Lambert-Beer ta có:

$$D = 600.1.C_{A^-} = -\lg\left(\frac{30\%I_o}{I_o}\right) = 0,5229$$

Từ đó, nồng độ của A^- tại cân bằng là: $8,715.10^{-4}$ (M);

Xét cân bằng:

	HA	$\rightleftharpoons$	H^+	+	A^-	K_a
[ ]	$0,05 - 8,715.10^{-4}$		$8,715.10^{-4}$		$8,715.10^{-4}$	

Từ đó:

$$K_a = \frac{\left(8,715.10^{-4}\right)^2}{(0,05 - 8,715.10^{-4})} = 1,55.10^{-5}$$

Vậy, hằng số phân li của axit HA là $K_a = 1,55.10^{-5}$.

---------- HẾT ----------