BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

Hướng dẫn chấm gồm 16 trang

KỲ THI CHỌN ĐỘI TUYỂN OLYMPIC NĂM 2019
HƯỚNG DẪN CHẤM ĐỀ THI CHÍNH THỨC
Môn HÓA HỌC
Ngày thi thứ hai: **30/3/2019**

I. Hướng dẫn chung

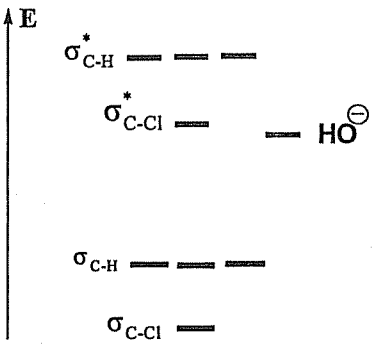
1. Cán bộ chấm thi chấm đúng như đáp án – thang điểm của Bộ Giáo dục và Đào tạo.
2. Nếu có câu nào, ý nào mà thí sinh có cách trả lời khác so với đáp án nhưng vẫn đúng thì vẫn cho điểm tối đa của câu, ý đó theo thang điểm.
3. Cán bộ chấm thi không quy tròn điểm thành phần, điểm của từng câu cũng như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

II. Đáp án – thang điểm

Các chữ và kí hiệu viết tắt trong đề thi: Ac: acetyl; Bn: benzyl; Boc: *tert*-butoxycarbonyl; *n*-Bu: *n*-butyl; *t*-Bu: *tert*-butyl; *m*-CPBA: acid *m*-chloroperbenzoic; Cp: Cyclopentadienyl; DDQ: 2,3-dichloro-5,6-dicyanobenzoquinone; DIBAL-H: diisobutyl nhôm hydride; DCC: dicyclohexylcarbodiimide; DMF: dimethylformamide; Et: ethyl; LDA: lithium diisopropylamide; NBS: *N*-bromosuccinimide; Me: methyl; Ph: phenyl; *i*-Pr: isopropyl; PCC: pyridinium chlorochromate; TBSCl: *tert*-butyldimethylsilyl chloride; THF: tetrahydrofuran; TMSCl: trimethylsilyl chloride; Ts: tosyl; dd: dung dịch; xt: xúc tác; eq: đương lượng.

Câu I *(3,0 điểm)*

1. Giản đồ mức năng lượng orbital phân tử (MO) của phân tử CH_3Cl và ion HO^- được cho ở hình bên. 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.

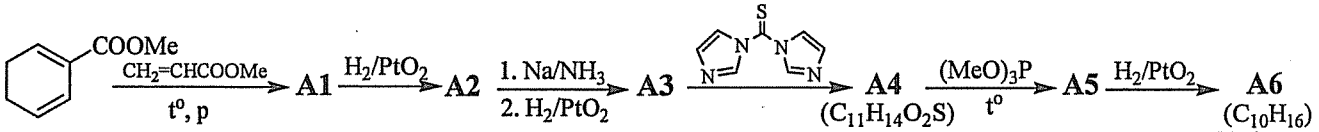


a) Biểu diễn sự phân bố electron trên các MO; từ đó giải thích vì sao phản ứng thế giữa CH_3Cl và NaOH xảy ra theo cơ chế S_N2.

b) Dựa vào mô hình phản ứng thế của CH_3Cl và NaOH, cho biết tương quan về hóa lập thể của chất đầu và sản phẩm khi phản ứng S_N2 xảy ra ở carbon bất đối. Trong tiến trình phản ứng, độ dài liên kết C-Cl, C-OH và bậc liên kết của C-Cl và C-OH biến đổi theo chiều hướng nào? Giải thích.

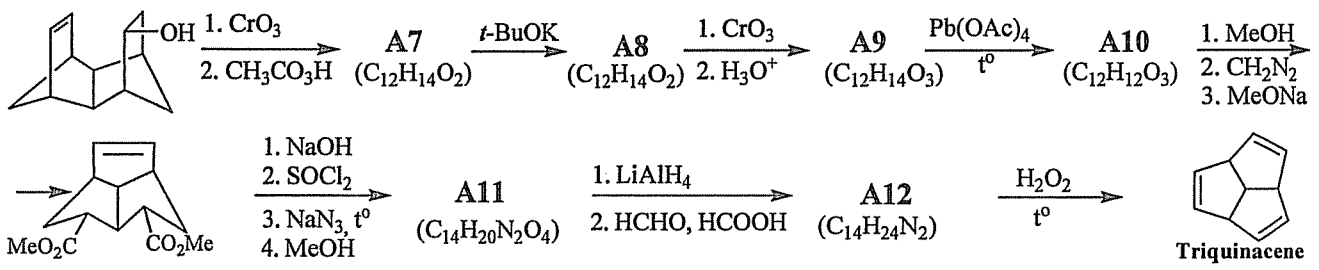
2. Twistane và Triquinacene là các hydrocarbon đa vòng được sử dụng trong nghiên cứu lý thuyết hóa hữu cơ và làm trung gian trong tổng hợp hóa học.

a) Twistane được tổng hợp theo sơ đồ sau:



Vẽ cấu tạo các chất **A1**, **A2**, **A3**, **A4**, **A5** và **A6** (không cần xét đến yếu tố lập thể).
Gọi tên theo danh pháp IUPAC hợp chất Twistane **A6**.

b) Triquinacene được tổng hợp theo sơ đồ sau:



Vẽ cấu tạo các chất **A7**, **A8**, **A9**, **A10**, **A11** và **A12**.

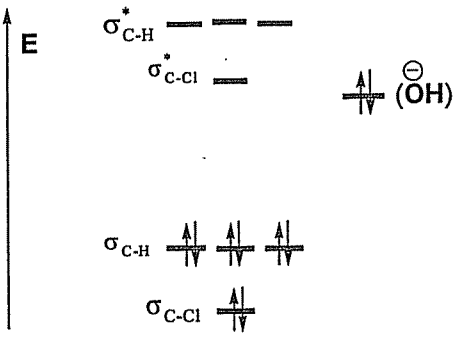
3. Chất **B** ($C_{26}H_{29}NO$) được sử dụng để sản xuất thuốc điều trị ung thư vú. Cho **B** phản ứng với ozone rồi khử hóa hoặc oxi hóa ozonide, đều thu được **B1** ($C_9H_{10}O$) và **B2** ($C_{17}H_{19}NO_2$). Cho **B1** phản ứng với NH_2OH rồi đun nóng sản phẩm trung gian với xúc tác H_2SO_4, sau đó thủy phân sản phẩm tạo thành, thu được aniline và acid propanoic. Cho **B2** phản ứng với *m*-CPBA sau đó thủy phân sản phẩm tạo thành, thu được acid benzoic và 4-(2-(dimethylamino)ethoxy)phenol.

a) Xác định cấu tạo các chất **B1**, **B2** và **B**.

b) Phương pháp Hassan tổng hợp chọn lọc lập thể chất **B** có cấu hình *Z* (kí hiệu là (*Z*)-**B**) như sau: Trimethyl(phenylethynyl)silane được alkyl hóa bằng Et_2AlCl có mặt xúc tác Cp_2TiCl_2 sau đó brom hóa bằng NBS, thu được **B3**. Ghép nối **B3** với PhZnCl có mặt xúc tác $Pd(Ph_3P)_4$, thu được **B4**. Brom hóa **B4** bằng Br_2 có mặt NaOEt trong dung môi MeOH, thu được **B5**. Cho **B5** phản ứng với 4-$MeOC_6H_4ZnCl$, thu được **B6**. Cho **B6** phản ứng với NaSEt để loại nhóm methyl, thu được **B7**. Cho **B7** phản ứng với 2-chloro-*N*,*N*-dimethylethanamine, thu được (*Z*)-**B**.
Vẽ cấu trúc các chất **B3**, **B4**, **B5**, **B6**, **B7** và (*Z*)-**B**.

Hướng dẫn chấm

1. a) Biểu diễn sự phân bố electron trên các MO; từ đó giải thích vì sao phản ứng thế giữa CH_3Cl và NaOH xảy ra theo cơ chế S_N2.



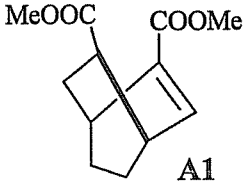
+ Trong tiến trình phản ứng, HOMO của nhóm OH^- tương tác với LUMO của CH_3Cl là orbital σ^*_{C-Cl} còn trống do mức năng lượng của hai orbital σ^*_{C-Cl} và orbital (n) của OH^- gần nhau, vì thế tốc độ tạo thành trạng thái trung gian phụ thuộc vào tốc độ tạo liên kết C-OH và tốc độ gãy C-Cl. Do đó bậc phản ứng là bậc 2, cơ chế của phản ứng là S_N2.

+ Phần orbital σ^*_{C-Cl} ở carbon và σ_{C-Cl} định hướng ngược chiều nhau và hướng về hai phía của trục liên kết C-Cl, do đó nhóm OH^- tấn công vào phần orbital σ^*_{C-Cl} phía đối diện so với orbital σ_{C-Cl}, vì thế sản phẩm bị nghịch đảo cấu hình (Cấu hình *R* thành cấu hình *S* và ngược lại).

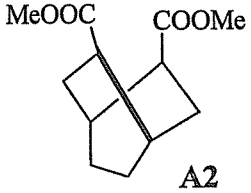
b) Dựa vào mô hình phản ứng thế của CH_3Cl và NaOH, cho biết tương quan về hóa lập thể của chất đầu và sản phẩm khi phản ứng S_N2 xảy ra ở carbon bất đối. Trong tiến trình phản ứng, độ dài liên kết C-Cl, C-OH và bậc liên kết của C-Cl và C-OH biến đổi theo chiều hướng nào? Giải thích.

Trong tiến trình phản ứng, bậc liên kết C-Cl giảm dần từ 1 về 0 còn bậc liên kết C-OH tăng dần từ 0 đến 1 (Bậc liên kết là số electron trên orbital liên kết trừ đi số electron trên orbital phản liên kết chia cho hai). Trong tiến trình phản ứng, mật độ electron từ OH^- chuyển vào obital σ^*_{C-Cl} tăng dần, dẫn tới bậc liên kết C-Cl giảm dần nên độ dài liên kết C-Cl tăng dần đến khi bị đứt (khi toàn bộ 2e của OH^- chuyển vào σ^*_{C-Cl}), đây cũng chính là thời điểm liên kết C-OH được hình thành.

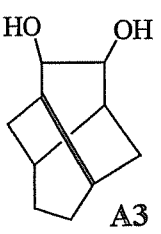
2.a) Vẽ cấu tạo các chất **A1**, **A2**, **A3**, **A4**, **A5** và **A6** (không cần xét đến yếu tố lập thể).
Gọi tên theo danh pháp IUPAC hợp chất Twistane **A6**



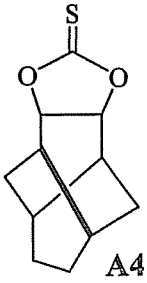
A1



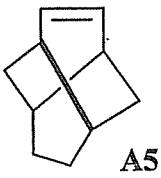
A2

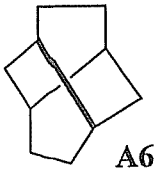


A3



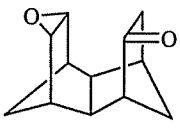
A4


A5

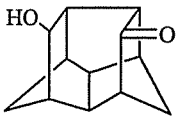

A6

Gọi tên theo danh pháp IUPAC hợp chất Twistane **A6**: Tricyclo [4,4,0,$0^{3,8}$]decane

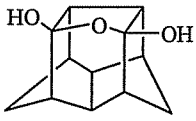
b) Tổng hợp Triquinacene. Vẽ cấu tạo các chất **A7, A8, A9, A10, A11** và **A12.**



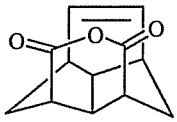
A7



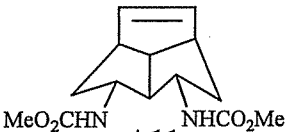
A8



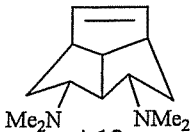
A9



A10

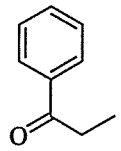


A11

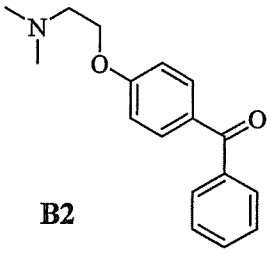


A12

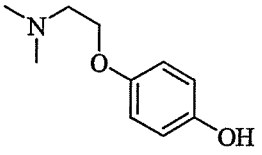
3. a) Xác định cấu tạo các chất **B1, B2** và **B**



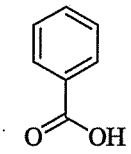
B1



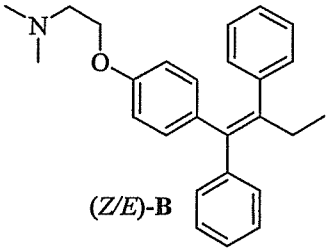
B2



4-(2-(dimethylamino)ethoxy)phenol

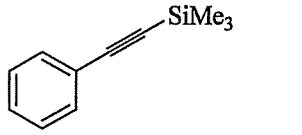


acid benzoic

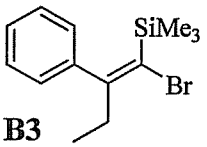


(*Z/E*)-B

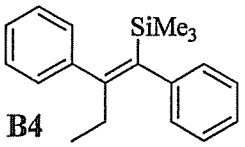
b) Vẽ cấu trúc các chất **B3, B4, B5, B6, B7** và **(*Z*)-B.**



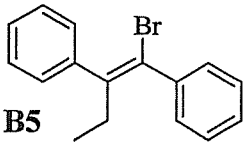
Trimethyl(phenylethynyl)silane



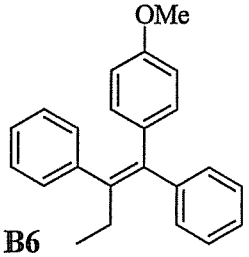
B3



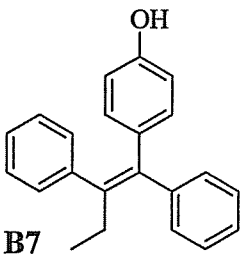
B4



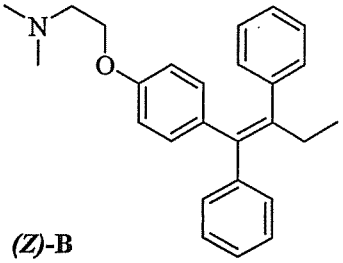
B5



B6



B7



(*Z*)-B

Câu II *(3,5 điểm)*

1. a) Từ 1-(3,4-dimethoxyphenyl)ethanone và các chất vô cơ cần thiết, viết sơ đồ phản ứng tổng hợp acid 2-amino-2-(3,4-dimethoxyphenyl)propanoic ở dạng hỗn hợp racemic **C.**

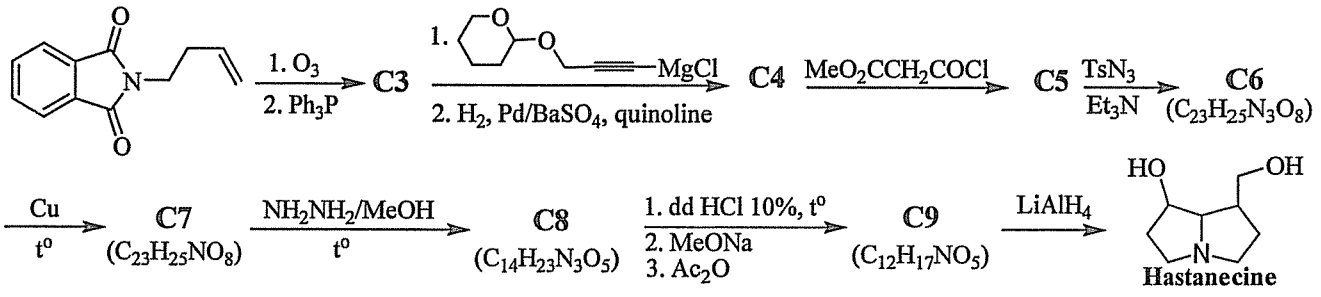
b) Vì sao khó tách ra được hai đồng phân tinh khiết quang học từ **C** bằng phương pháp kết tinh?

c) Để thu được hai đồng phân tinh khiết quang học, xử lý hỗn hợp racemic **C** với Ac_2O dư rồi lấy sản phẩm cho tác dụng với natri (1*S*,2*S*,5*R*)-5-isopropyl-2-methylcyclohexanolate. Sau phản ứng, làm bay hơi bớt dung môi, thu được đồng phân **C1** kết tinh. Xử lý nước lọc, thu được đồng phân **C2.** Khi thủy phân hai đồng phân **C1** và **C2** trong điều kiện thích hợp, thu được hai đồng phân tinh khiết quang học tương ứng của acid 2-amino-2-(3,4-dimethoxyphenyl)propanoic.

Vẽ cấu trúc của **C1** và **C2.** Giải thích tại sao tách **C1** khỏi **C2** dễ dàng hơn so với tách hai đối quang từ hỗn hợp racemic **C**?

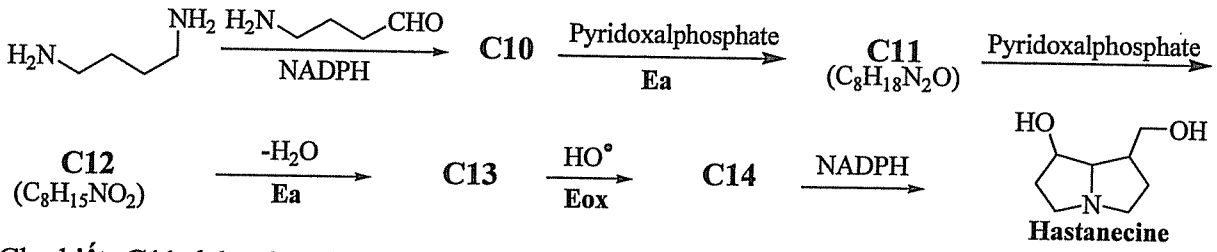
2. Hastanecine là một alkaloid có mặt trong một số loài thực vật và có tác dụng phòng vệ cho cây.

a) Hastanecine được tổng hợp hóa học theo sơ đồ sau:



Vẽ cấu tạo các chất **C3, C4, C5, C6, C7, C8** và **C9** (không cần xét đến yếu tố lập thể).

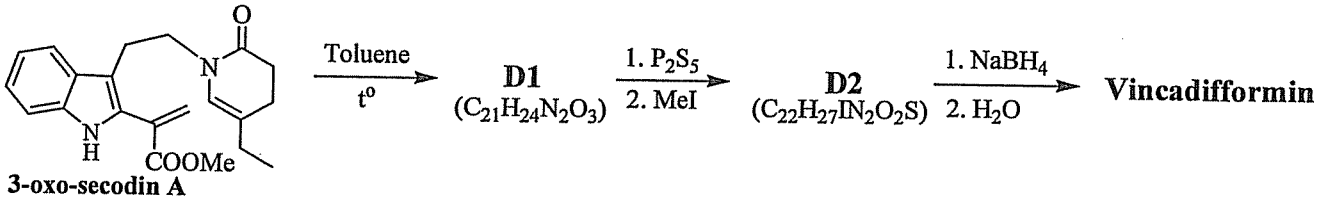
b) Hastanecine được sinh tổng hợp theo sơ đồ sau:



Cho biết: **C11** chứa vòng 5 cạnh; **Ea** là enzyme xúc tác acid-base cho phản ứng ngưng tụ, đóng vòng và dehydrate hóa; pyridoxalphosphate là enzyme deaminase, NADPH có vai trò như $NaBH_4$, **Eox** là enzyme oxi hóa.

Vẽ cấu tạo các chất **C10, C11, C12, C13** và **C14.**

3. Vincadifformin là một alkaloid có hoạt tính sinh học được phân lập từ loài thực vật *Vinca difformis*. Vincadifformin được bán tổng hợp từ 3-oxo-secodin-A theo sơ đồ sau:

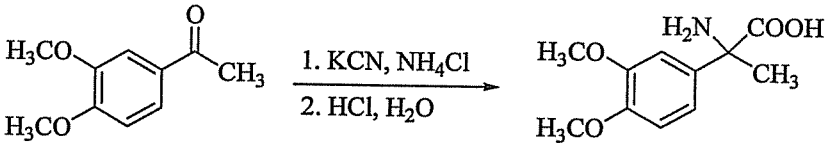


3-oxo-secodin A

Vẽ cấu tạo các chất **D1, D2** và Vincadifformin.

Hướng dẫn chấm

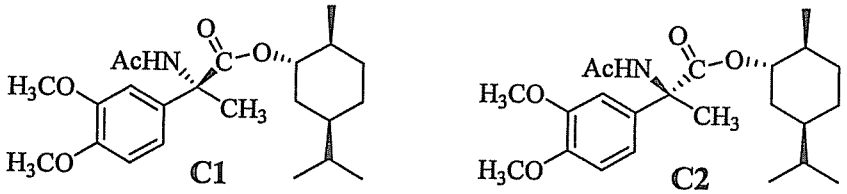
1. a) Sơ đồ phản ứng tổng hợp acid 2-amino-2-(3,4-dimethoxyphenyl)propanoic ở dạng hỗn hợp racemic (**C**)



b) Vì sao khó tách ra được hai đồng phân tinh khiết quang học từ **C** bằng phương pháp kết tinh?

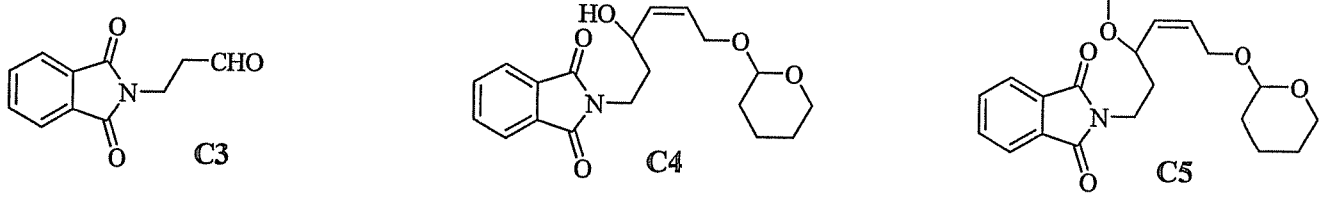
Hai đối quang tinh khiết có hầu hết các tính chất vật lý như độ tan, khối lượng riêng, nhiệt độ nóng chảy,... giống nhau nên khó tách khỏi nhau trong quá trình tinh chế thông thường.

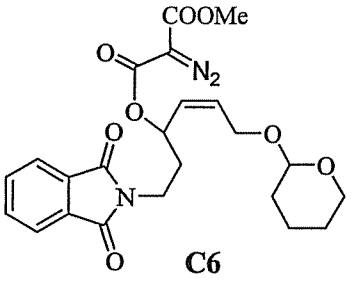
c) Vẽ cấu trúc của **C1** và **C2**. Giải thích tại sao tách **C1** khỏi **C2** dễ dàng hơn so với tách hai đối quang từ hỗn hợp racemic **C**?

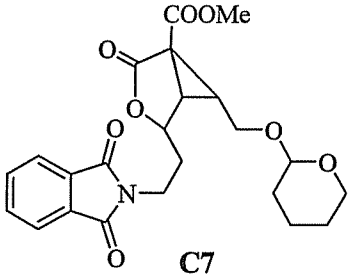


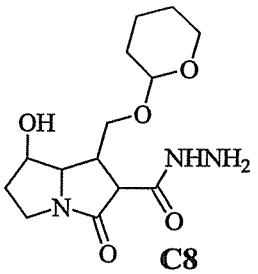
C1 và **C2** là 2 đồng phân *dia* (diastereoisomer) của nhau, có các tính chất vật lý khác nhau nên dễ dàng tách khỏi nhau khi kết tinh.

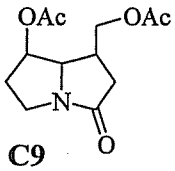
2. a) Tổng hợp Hastanecine. Vẽ cấu tạo các chất **C3, C4, C5, C6, C7, C8** và **C9.**



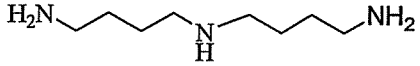

C6

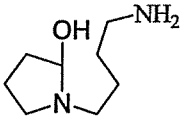

C7

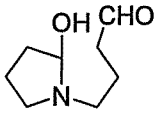

C8

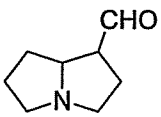

C9

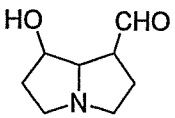
b) Sinh tổng hợp Hastanecine. Vẽ cấu tạo các chất **C10, C11, C12, C13** và **C14.**


C10

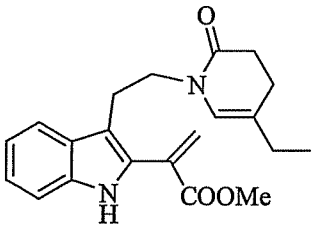

C11

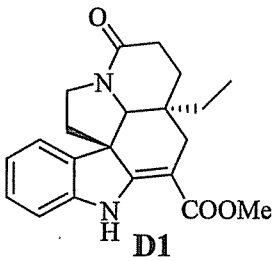

C12

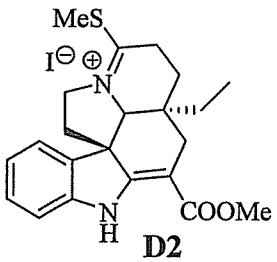

C13

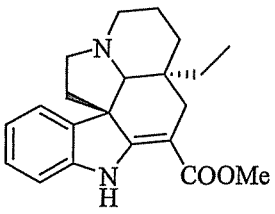

C14

3. Vẽ cấu tạo các chất **D1, D2** và Vincadifformin.


3-oxo-secodin A


D1


D2

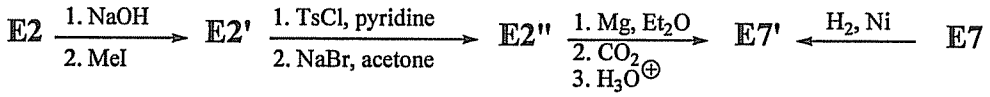

Vincadifformin

Câu III *(3,5 điểm)*

1. Verbacosit **E** ($C_{29}H_{36}O_{15}$) có tác dụng giảm béo và lợi sữa cho phụ nữ sau sinh, được tách ra từ chè vằng. **E** được tạo nên từ hợp phần disaccharide và hai hợp phần polyphenol. Thủy phân **E** bằng enzyme β-glycosidase, thu được **E1** ($C_{21}H_{28}O_{13}$) và **E2** ($C_8H_{10}O_3$). Methyl hóa hoàn toàn **E1**, thu được **E3**. Thủy phân **E3** bằng enzyme α-glycosidase, thu được **E4** ($C_9H_{18}O_5$) và **E5** ($C_{20}H_{28}O_9$).

a) Oxi hóa **E4** bằng HNO_3, thu được chủ yếu là acid (2*R*,4*R*)-2,3,4-trimethoxypentandioic, acid *meso*-2,3-dimethoxybutandioic và acid acetic. Cho biết **E4** là dẫn xuất monosaccharide có cấu hình *L*.
Xác định cấu trúc của **E4**.

b) Thủy phân liên kết glycoside của **E5** với xúc tác acid, thu được sản phẩm không phản ứng với HIO_4. Thủy phân **E5** bằng dung dịch NaOH loãng, thu được **E6** ($C_9H_{18}O_6$) và **E7** ($C_{11}H_{12}O_4$). **E7** (có cấu hình *trans*) có thể được tổng hợp từ phản ứng của 3,4-dimethoxybenzaldehyde và anhydride acetic (có xúc tác natri acetate) rồi acid hóa. **E2** và **E7** cùng tạo được sản phẩm **E7'** trong chuyển hóa dưới đây:

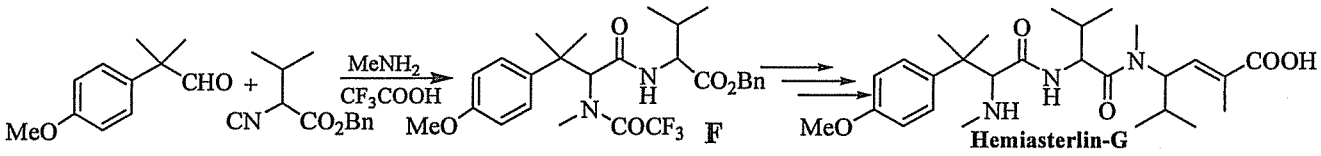


Xác định cấu trúc của **E2** và **E7**.

c) Thủy phân hoàn toàn **E** thu được một trong các sản phẩm là chất đường **E8** ($C_6H_{12}O_6$), cũng có trong thành phần của phản ứng thủy phân *D*-saccarozơ (*D*-sucrose). Cho **E8** phản ứng với NaCN/HCl sau đó khử hóa bằng H_2/Pd/$BaSO_4$ và thủy phân với xúc tác acid, thu được hai đồng phân lập thể không đối quang **E9a** và **E9b**. Oxi hóa các chất **E9a** và **E9b** bằng HNO_3 thu được hai sản phẩm tương ứng **E10a** ($C_7H_{12}O_9$) không quang hoạt và **E10b** quang hoạt.
Xác định cấu trúc các chất **E8, E9a, E9b, E10a, E10b.**

d) Oxi hóa **E6** bằng HIO_4 rồi thủy phân sản phẩm của phản ứng với xúc tác acid, thu được 2-methoxypropandial ($C_4H_6O_3$), (*R*)-2-hydroxy-3-methoxypropanal ($C_4H_8O_3$) và methanol.
Xác định cấu trúc của **E1**, **E3**, **E5**, **E6** và Verbacosit **E**, trong đó hợp phần đường được biểu diễn bởi công thức Haworth.

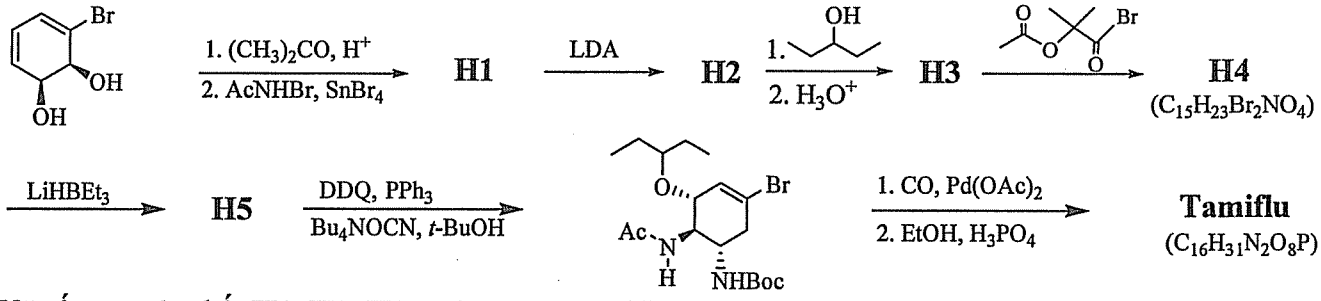
2. Hemiasterlin là dãy các hợp chất tripeptide có hoạt tính kháng ung thư được tách ra từ loài bọt biển. Hemiasterlin-G còn được tổng hợp qua trung gian **F** bằng phản ứng đa tác nhân Ugi xuất phát từ isonitrile theo sơ đồ sau:



a) Đề xuất cơ chế phản ứng tạo thành sản phẩm trung gian **F**.

b) Từ phenol, valine (acid 2-amino-3-methylbutanoic), DCC, Boc_2O, BnOH và các hợp chất chứa không quá 3 nguyên tử carbon, đề xuất sơ đồ tổng hợp Hemiasterlin-G.

3. Tamiflu được sử dụng để sản xuất thuốc trị cúm và được tổng hợp theo sơ đồ sau:

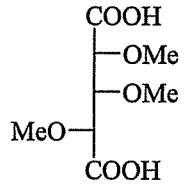


Vẽ cấu tạo các chất **H1**, **H2**, **H3**, **H4**, **H5** và Tamiflu.

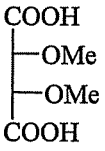
Hướng dẫn chấm

1. a) Xác định cấu trúc của **E4**

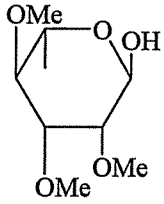
E4 ($C_9H_{18}O_5$) là dẫn xuất monosaccharide có cấu hình *L*. Oxi hóa **E4** bằng HNO_3, thu được chủ yếu là acid (2*R*,4*R*)-2,3,4-trimethoxypentanđioic, acid *meso*-2,3-dimethoxybutandioic và acid acetic.
Cấu trúc của **E4** (là dẫn xuất methyl hóa của *L*-Rhamnose):



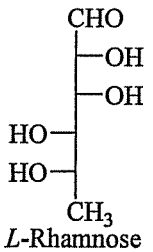
acid (2*R*, 4*R*)-2,3,4-trimethoxypentandioic



acid *meso* dimethoxybutandioic

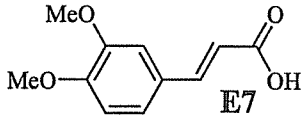


E4



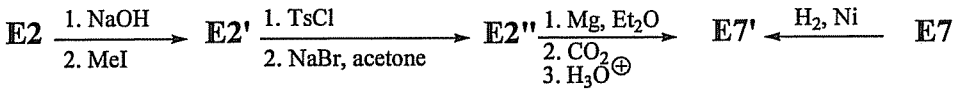
L-Rhamnose

b) Xác định cấu tạo của **E2** và **E7**.

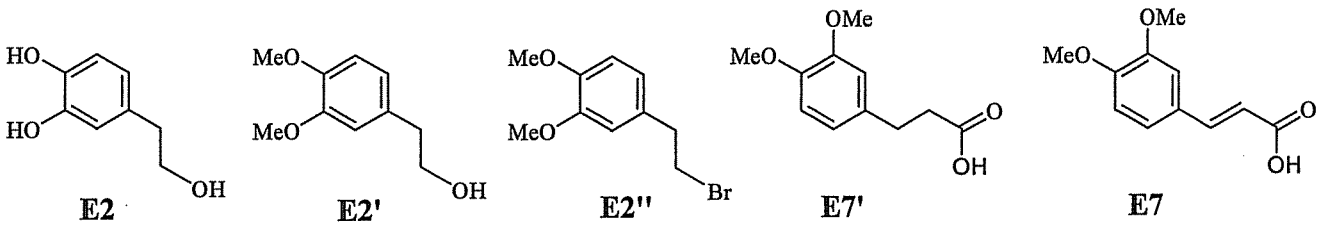


E7

E2 được xác định từ sơ đồ chuyển hóa và cấu trúc của **E7**

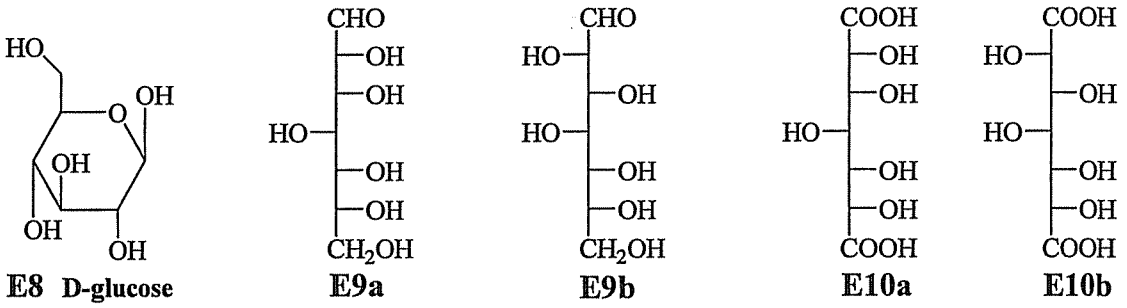


Cấu tạo của **E2** và các trung gian khác như sau:



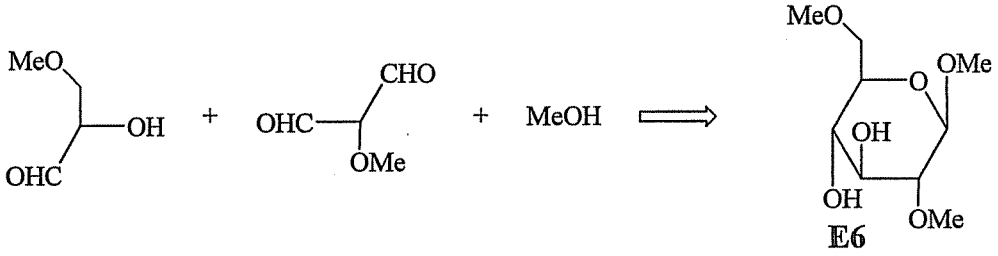
c) Xác định cấu trúc các chất **E8, E9a, E9b, E10a, E10b**

E8 cũng có trong thành phần của phản ứng thủy phân *D*-sucrose nên **E8** có thể là *D*-glucose hoặc *D*-fructose. Từ ý nghĩa của phương pháp tổng hợp Kilian-Fisher, vì **E10** không quang hoạt nên cấu trúc của **E8** (*D*-glucose), **E9a**, **E9b**, **E10a** và **E10b** là:

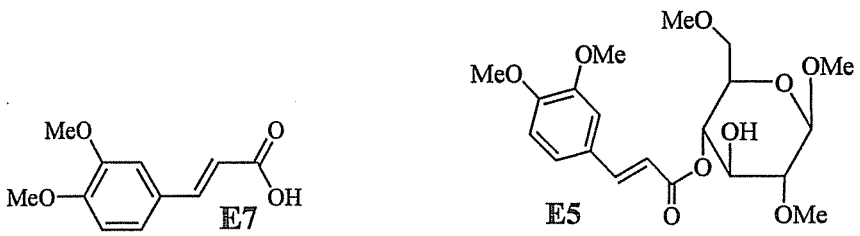


d) Xác định cấu trúc của **E1**, **E3**, **E5**, **E6** và Verbacosit E, trong đó hợp phần đường được biểu diễn bởi công thức Haworth.

E6 là dẫn xuất của *D*-glucose, oxi hóa **E6** bằng HIO_4 sau đó thủy phân với xúc tác acid, thu được 2-methoxypropandial ($C_4H_6O_3$), (*R*)-2-hydroxy-3-methoxypropanal ($C_4H_8O_3$) và methanol. Do đó, thực hiện ghép mảnh thu được cấu trúc của **E6** là:

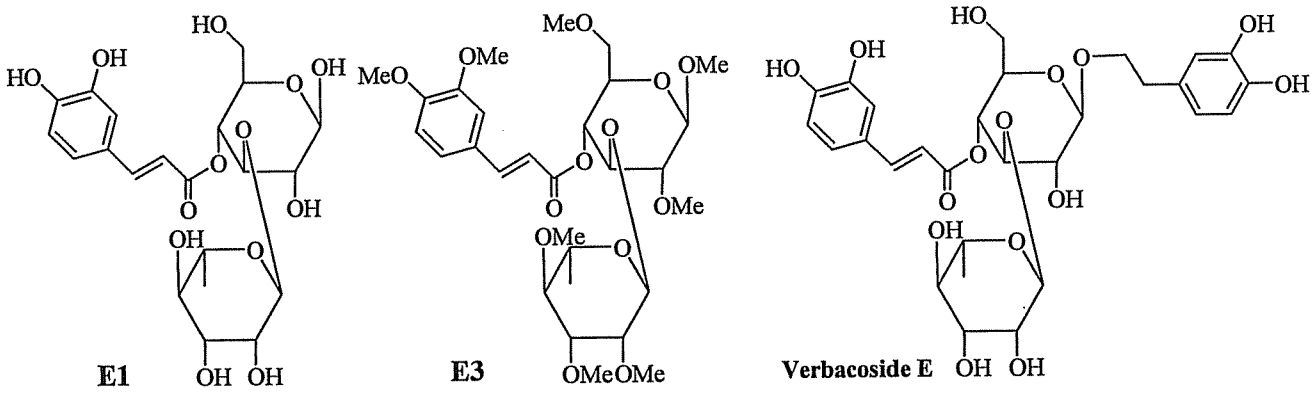


Cấu trúc của **E5** (chứa hợp phần **E7**) là:



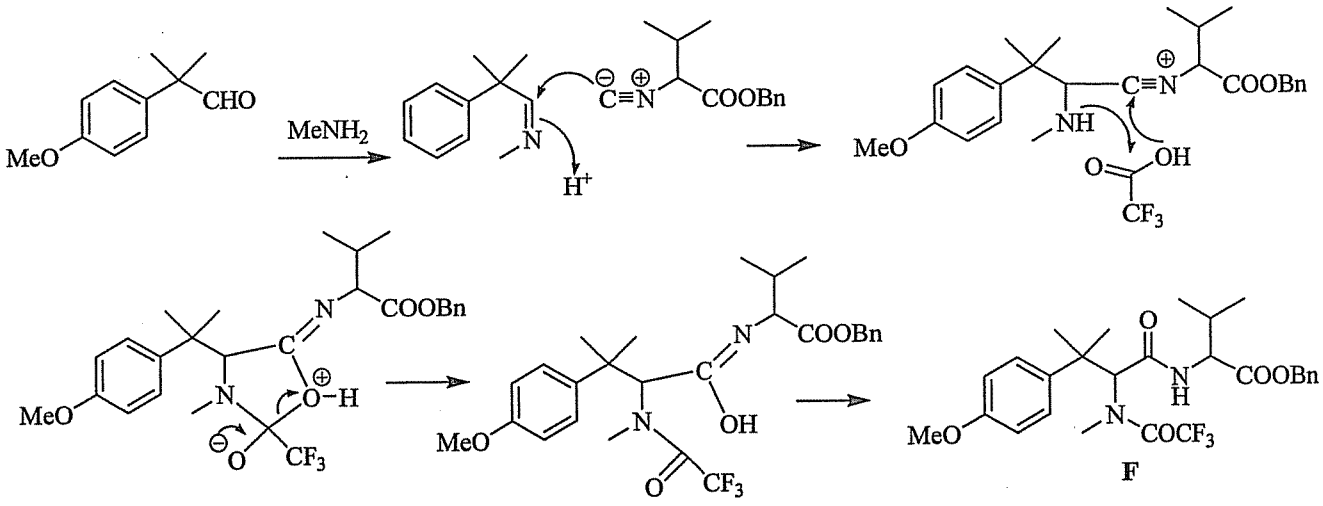
Thủy phân liên kết glycoside của **E3** với xúc tác acid thu được sản phẩm không có khả năng phản ứng với HIO_4. Do đó, nhóm ester ở vị trí C4-OH.

Cấu trúc của **E1**, **E3** và Verbacoside E như sau:

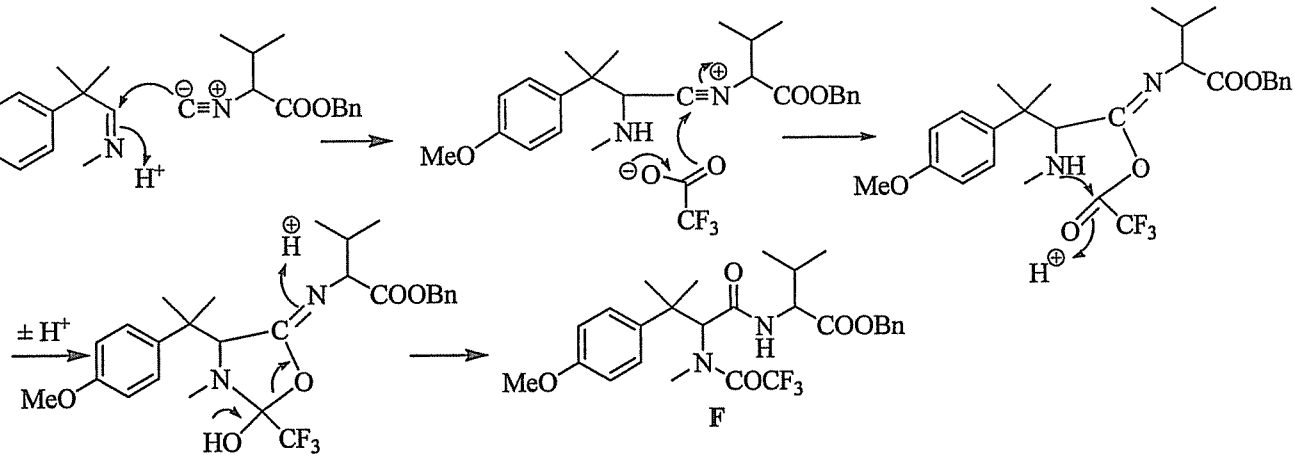


2. a) Đề xuất cơ chế phản ứng tạo thành sản phẩm trung gian **F**.

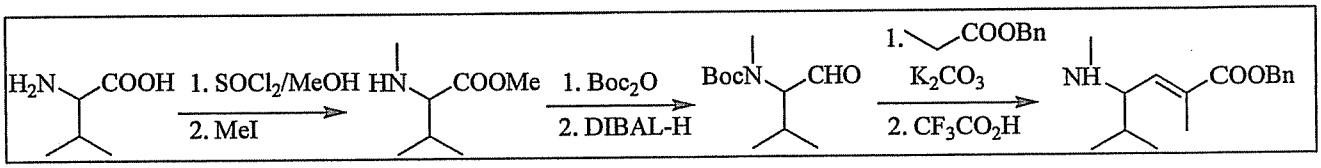
Đề xuất 1:

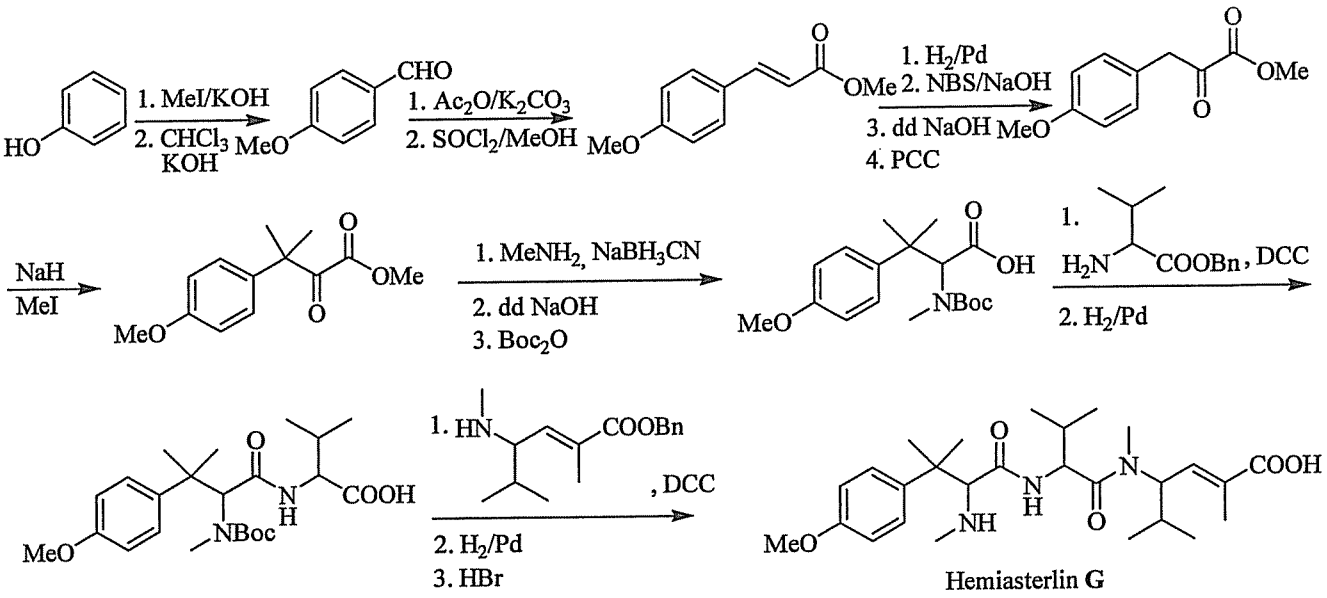


Đề xuất 2:

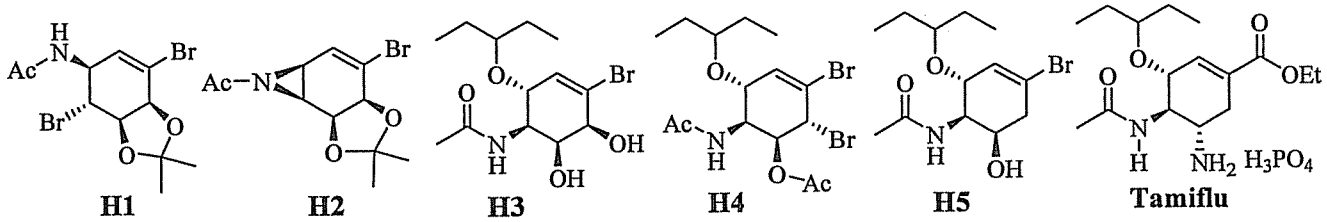


b) Từ phenol, valine (acid 2-amino-3-methylbutanoic), DCC, Boc_2O, BnOH và các hợp chất chứa không quá 3 nguyên tử carbon, đề xuất sơ đồ tổng hợp Hemiasterlin-G.



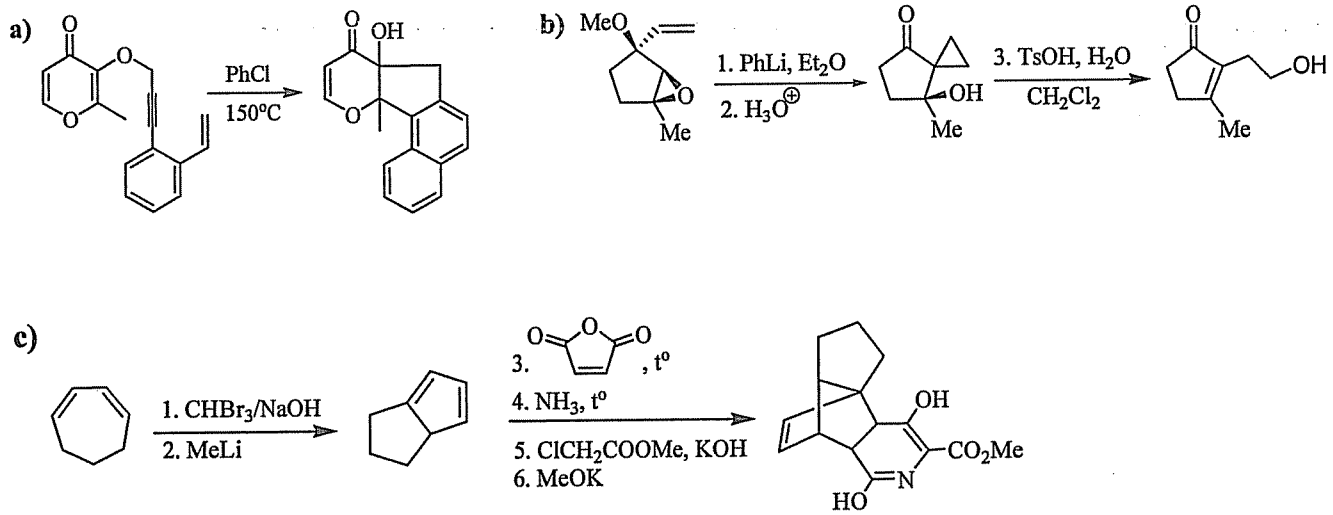


3. Vẽ cấu tạo các chất **H1, H2, H3, H4, H5** và Tamiflu.

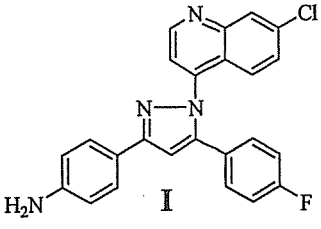


Câu IV *(3,0 điểm)*

1. Đề nghị cơ chế của các phản ứng sau:



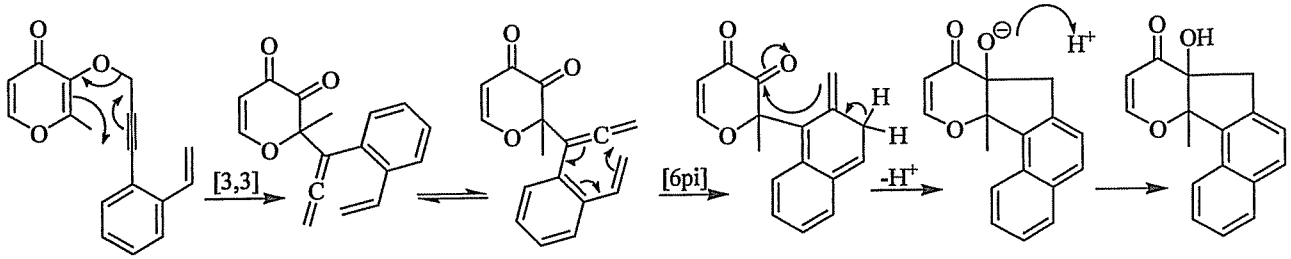
2. Chất **I** có hoạt tính kháng sốt rét là một dẫn xuất mới của chloroquine. Từ 4-aminoacetophenone, 4-fluorobenzaldehyde, 3-chloroaniline, diethyl 2-(ethoxymethylene)propandioate, Ac_2O và các hợp chất chứa không quá 3 nguyên tử carbon, đề xuất sơ đồ tổng hợp **I**. Cho biết các chất vô cơ và điều kiện phản ứng có đủ.



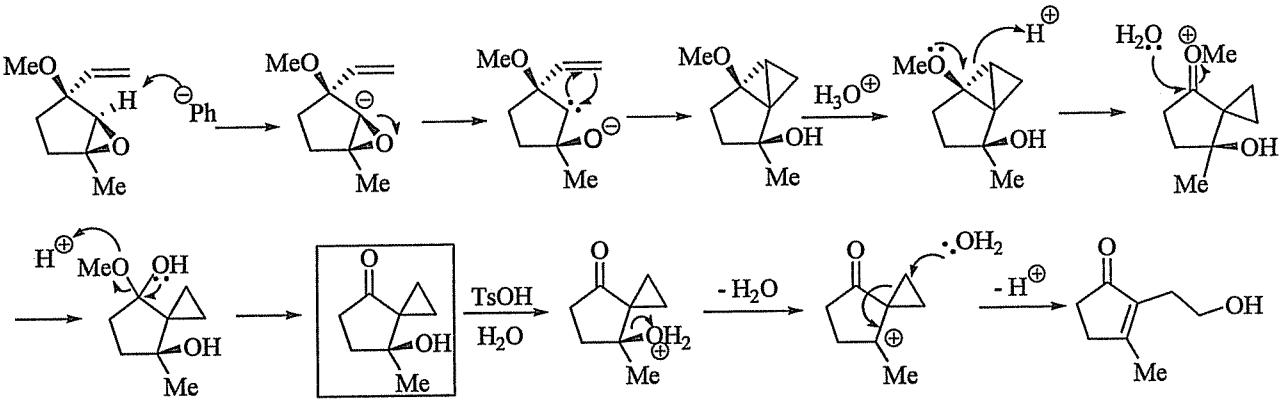
Hướng dẫn chấm

1. Đề nghị cơ chế của các phản ứng

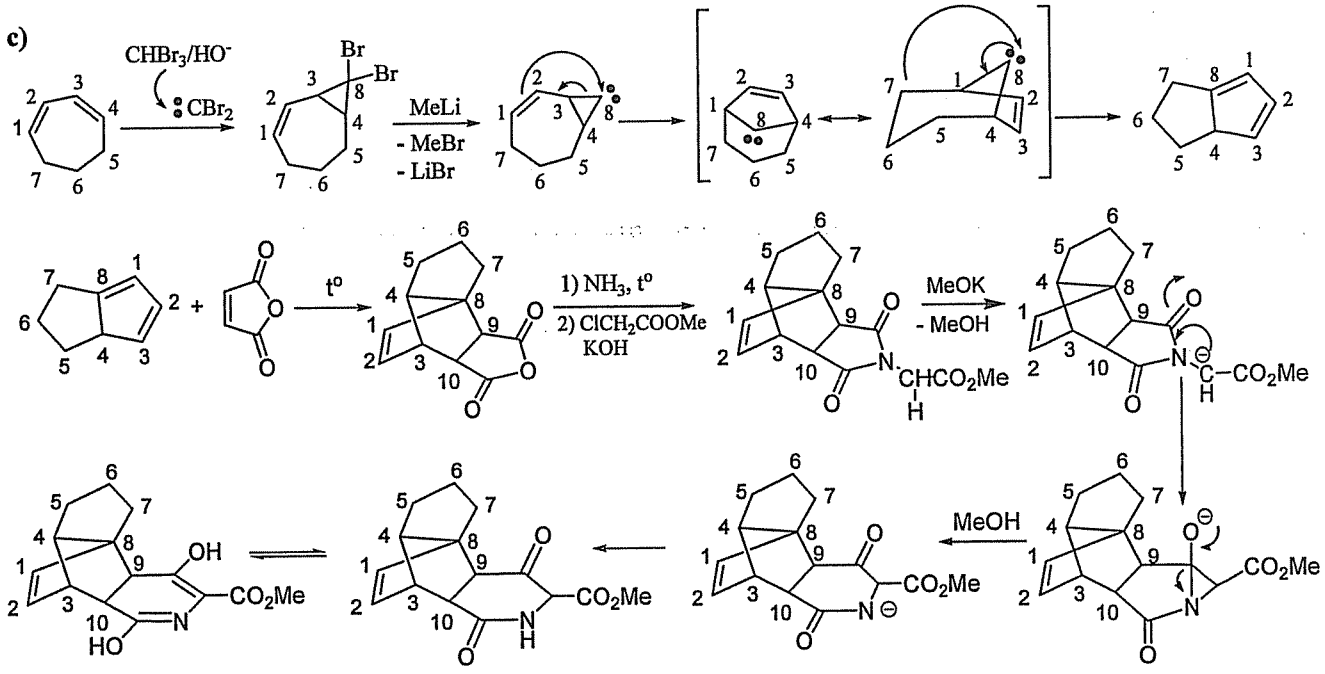
a)



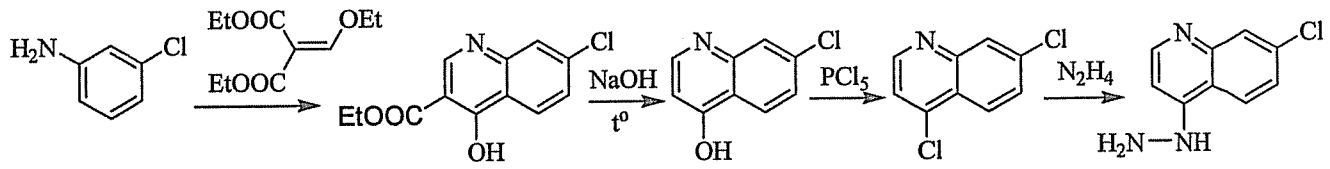
b)

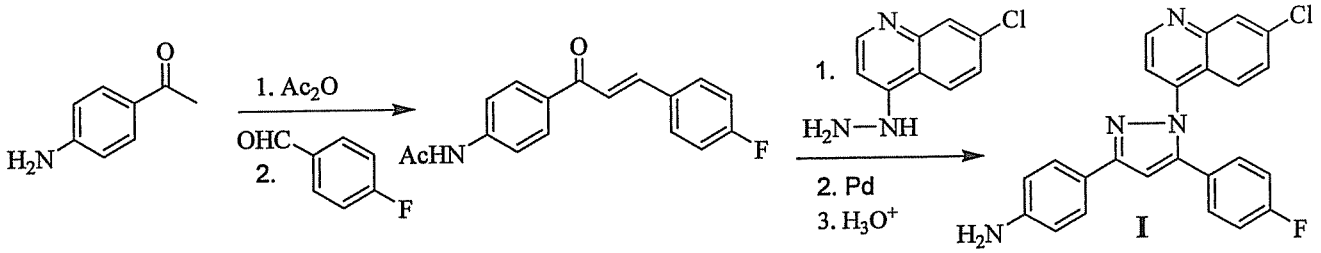


c)



2. Đề xuất sơ đồ tổng hợp I

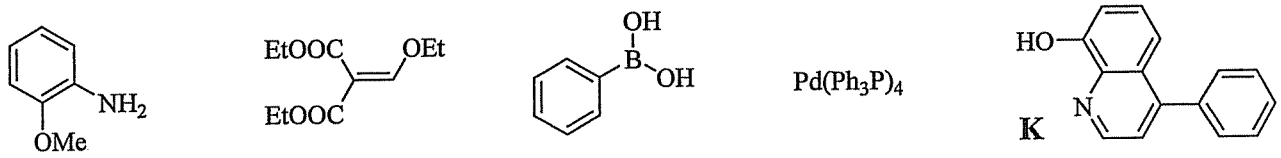




Câu V *(3,0 điểm)*

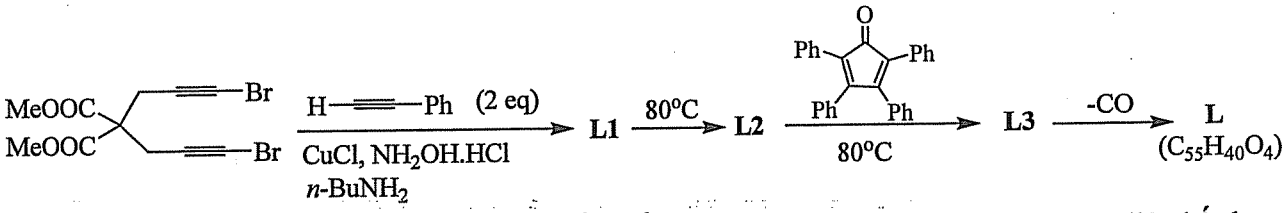
Công nghệ diode phát quang hữu cơ (OLED) tạo ra hình ảnh có màu sắc chân thực, bảo vệ mắt, tiết kiệm điện. Vật liệu để chế tạo diode gồm các lớp bán dẫn hữu cơ là polymer hoặc vật liệu phân tử được đặt giữa hai điện cực.

1. a) Đề xuất một sơ đồ tổng hợp chất **K** (là sản phẩm trung gian để chế tạo vật liệu bán dẫn hữu cơ) từ các hóa chất được cho dưới đây. Cho biết các chất vô cơ và điều kiện phản ứng có đủ.



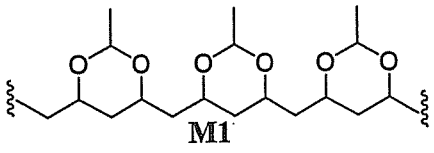
b) Phức chất **K1** và **K2** là hai đồng phân hình học của nhau được sử dụng làm vật liệu chế tạo diode phát quang hữu cơ. **K1** và **K2** được tạo thành khi **K** phản ứng với $Al(O\textit{i}\text{-}Pr)_3$.
Vẽ cấu trúc các chất **K1** và **K2**.

2. Chất **L** được sử dụng để chế tạo diode phát quang hữu cơ màu xanh và được tổng hợp theo sơ đồ sau:



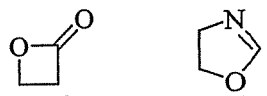
Vẽ cấu tạo các chất **L1**, **L2**, **L3** và **L**. Cho biết chất **L** chứa bộ khung naphthalene, một liên kết ba và 6 nhóm phenyl.

3. a) Đề xuất sơ đồ tổng hợp polymer **M1** từ vinyl acetate. Cho biết các chất vô cơ và điều kiện phản ứng có đủ.



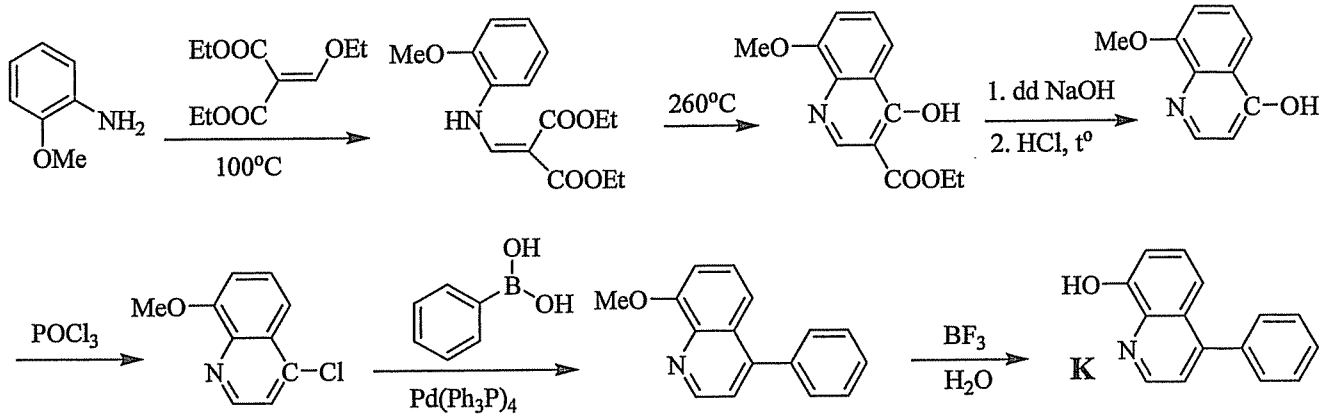
b) Polymer hóa (*S*)-2-methyloxirane (C_3H_6O) trong môi trường kiềm cho sản phẩm polymer **M2**.
Viết cơ chế phản ứng tạo thành một đoạn mạch polymer **M2** kèm theo yếu tố lập thể và cho biết polymer thuộc loại lập thể nào trong số isotactic, syndiotactic hoặc atactic.
Thực hiện phản ứng polymer hóa monomer trên trong môi trường acid thì polymer thu được có lập thể như thế nào? Giải thích bằng cơ chế phản ứng.

c) Hai hợp chất oxetan-2-one và 4,5-dihydrooxazole có thể tự tương tác với nhau theo tỷ lệ mol 1:1 để hình thành copolymer **M3**. Cho biết cơ chế của phản ứng polymer hóa và cấu trúc của copolymer hình thành trong phản ứng trên.

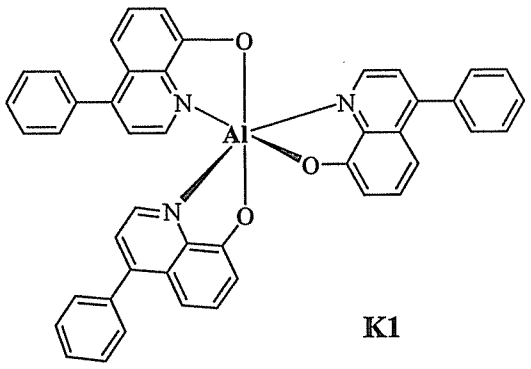


Hướng dẫn chấm

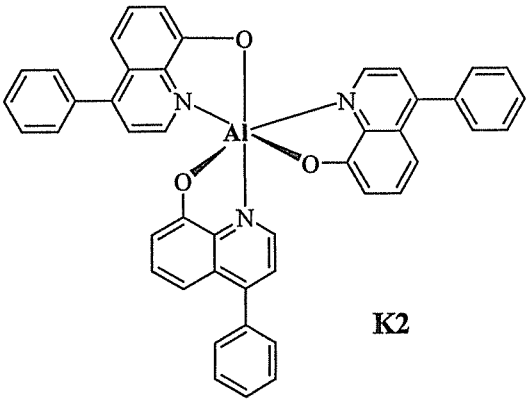
1. a) Đề xuất một sơ đồ tổng hợp chất **K**



b) Vẽ cấu trúc các chất **K1** và **K2**



K1

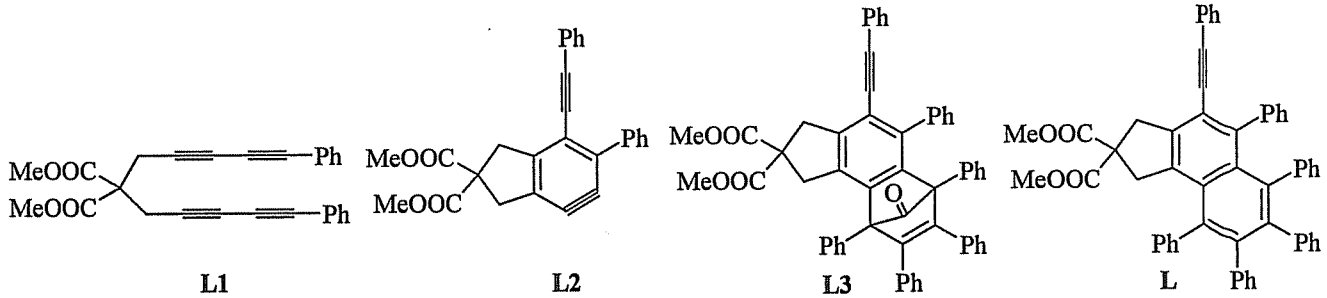


K2

Tuy nhiên, **K1** và **K2** còn có các đồng phân quang học tương ứng với hai đồng phân hình học là:



2. Vẽ cấu tạo các chất **L1**, **L2**, **L3** và **L**.

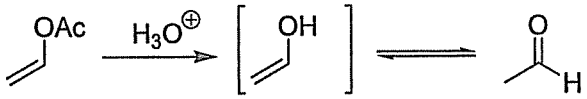


L1 **L2** **L3** **L**

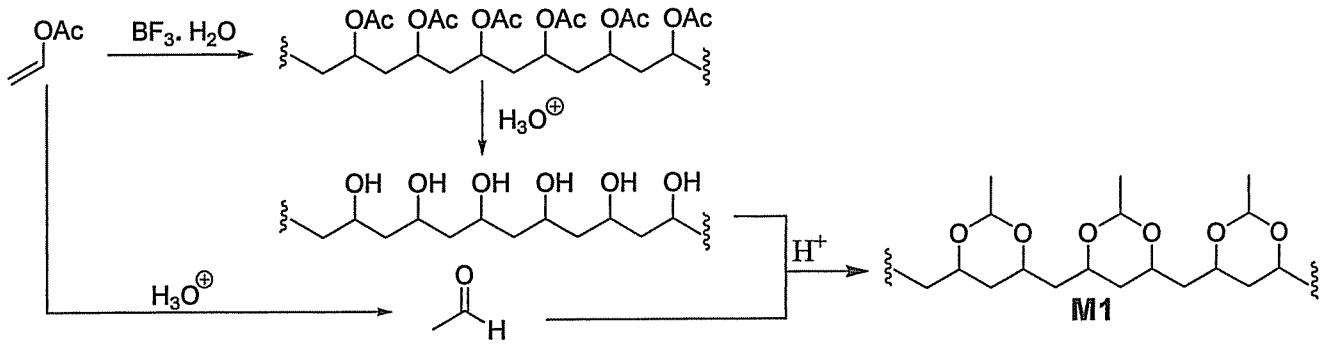
3. a) Đề xuất sơ đồ tổng hợp polymer **M1** từ vinyl acetate

Polymer hoá vinyl acetate trước tiên tạo thành poly(vinyl acetate). Sau đó, poly(vinyl acetate) bị thủy phân trong điều kiện phản ứng để tạo thành poly(vinyl alcohol).

Cũng trong điều kiện phản ứng, một phần vinyl acetate bị thủy phân tạo thành một enol và enol dễ dàng bị tautomer hóa tạo thành acetaldehyde:

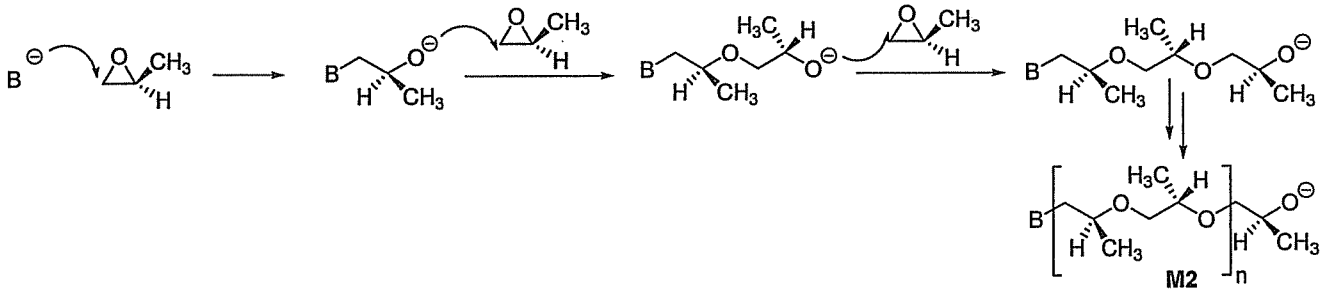


Phản ứng giữa poly(vinyl alcohol) và acetaldehyde tạo thành polymer có cấu tạo như mong muốn. Quá trình phản ứng được mô tả như sau:



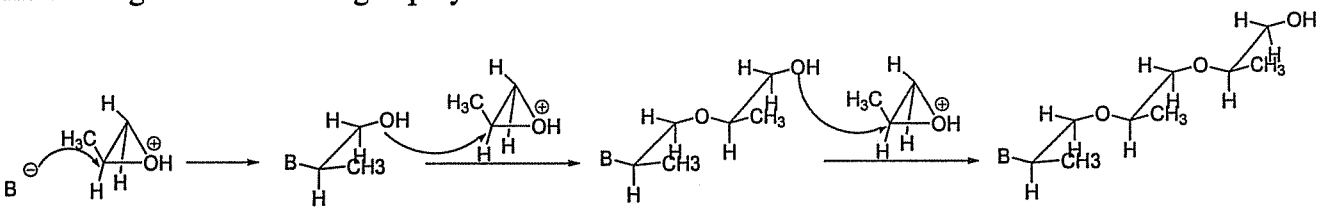
b) Polymer hóa (*S*)-2-methyloxirane (C_3H_6O) trong môi trường kiềm cho sản phẩm polymer **M2**.

Trong môi trường base, base đóng vai trò tác nhân nucleophile mở vòng epoxide theo cơ chế S_N2: tác nhân tấn công ở carbon ít bị án ngữ không gian mà không tấn công vào carbon bất đối. Vì thế, cấu hình của carbon bất đối được giữ nguyên và các carbon bất đối trong phân tử polymer có cùng cấu hình. Polymer vì thế thuộc loại isotactic.

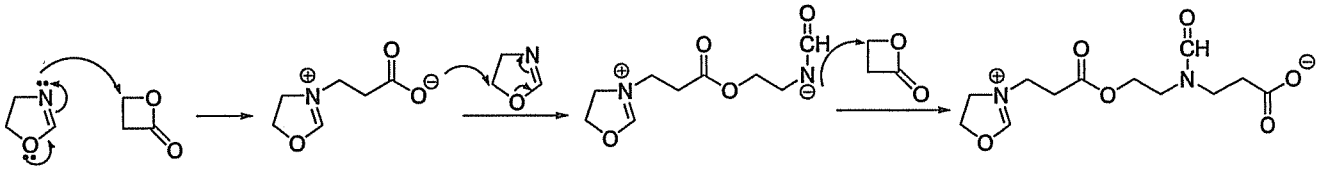


Thực hiện phản ứng polymer hóa monomer trên trong môi trường acid thì polymer thu được có lập thể như thế nào? Giải thích bằng cơ chế phản ứng.

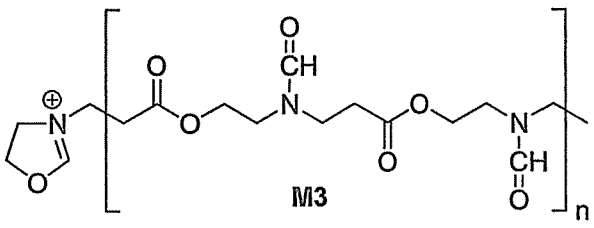
Trong môi trường acid, epoxide bị proton hóa và tác nhân tấn công vào carbon bất đối (là carbon có nhiều nhóm thế hơn) từ phía đối diện với liên kết C-O. Polymer tạo thành vì thế cũng có các tâm lập thể có cùng cấu hình và cũng là polymer isotactic.



c) Cơ chế phản ứng polymer hóa tạo thành polymer trong phản ứng giữa 4,5-dihydrooxazole và propanolactone theo tỷ lệ mol 1:1 được biểu diễn như sau:



Phản ứng tiếp tục lặp lại như trên và polymer tạo thành có cấu trúc:



Câu VI *(4,0 điểm)*

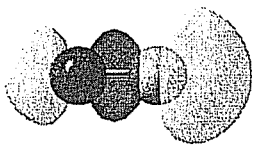
1. Isonitrile là đối tượng lý thú cho tính toán lý thuyết và là tác nhân quan trọng trong phản ứng đa tác nhân Ugi và tổng hợp các hợp chất dị vòng nitơ. Xét phản ứng quang đồng phân hóa:

$$(CH_3)_3C{-}NC \quad \rightleftharpoons \quad (CH_3)_3C{-}CN \quad (*)$$

isonitrile nitrile

Các gốc $(CH_3)_3C^\bullet$ và $[NC]^\bullet$ được tìm thấy trong phản ứng quang hóa này.

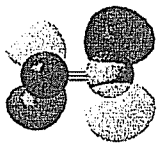
a) Các hình ảnh dưới đây là ba MO gồm HOMO, HOMO-1 và LUMO của $[NC]^\bullet$ và một MO của $(CH_3)_3C^\bullet$. Phần không gian MO màu tối hơn là phần mang dấu dương (+), phần màu sáng hơn là phần mang dấu âm (−).



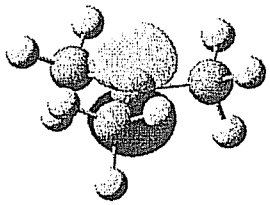
P1



P2



P3



P4

Cho biết: HOMO: Orbital phân tử bị chiếm có năng lượng cao nhất.
HOMO-1: Orbital phân tử bị chiếm có năng lượng gần nhất với HOMO.
LUMO: Orbital phân tử không bị chiếm có mức năng lượng thấp nhất.

i) Sử dụng các kí hiệu: σ (xichma), π (pi), *n* (không liên kết), lk (liên kết), plk (phản liên kết) để gán tên gọi cho mỗi MO nêu trên; xác định số lượng electron thuộc mỗi MO này. Giải thích.

ii) Trong các hình ảnh **P1**, **P2** và **P3**, nguyên tử nitơ nằm bên trái, nguyên tử carbon nằm bên phải. Một cách gần đúng có thể coi MO là khu vực không gian của phân tử mà electron chuyển động với xác suất cao nhất. Cho biết xác suất tìm thấy electron độc thân là 30% và 70% trên mỗi nguyên tử. Gán các giá trị xác suất này cho mỗi nguyên tử C và N, giải thích.

iii) Giải thích vì sao $(CH_3)_3C^\bullet$ phản ứng với $[NC]^\bullet$ tạo ra đồng thời hai sản phẩm, trong đó sản phẩm $(CH_3)_3C{-}CN$ là sản phẩm chính.

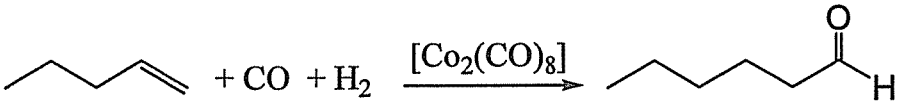
b) Phản ứng (*) có biến thiên nội năng $\Delta U^\circ_{298} = -74{,}5\ \text{kJ.mol}^{-1}$ và biến thiên năng lượng Gibbs $\Delta G^\circ_{298} = -71{,}5\ \text{kJ.mol}^{-1}$.

i) Giải thích vì sao giá trị của ΔG°_{298} xấp xỉ với ΔU°_{298}.

ii) Tính hằng số cân bằng K_{cb} của phản ứng (*) ở 298 K.

Chỉ từ chất đầu là $(CH_3)_3C{-}NC$, trạng thái cân bằng có được thiết lập khi không chiếu sáng hay không? Giải thích. Tính phần trăm mol mỗi chất ở trạng thái cân bằng.

2. Phức chất $[Co_2(CO)_8]$ xúc tác cho phản ứng hydroformyl hóa alkene bởi CO và H_2 ở áp suất cao dùng để sản xuất aldehyde trong công nghiệp. Phản ứng hydroformyl hóa pent-1-ene xảy ra như sau:



Phản ứng trên trải qua nhiều giai đoạn khác nhau. Ban đầu, $[Co_2(CO)_8]$ phản ứng với H_2 sinh ra phức chất **Q1**. Giai đoạn đầu tiên trong chu trình xúc tác, **Q1** được dự đoán xảy ra phản ứng tách phối tử tạo nên phức chất kém bền **Q2** (không phân lập được). Sản phẩm ở các giai đoạn sau (**không theo thứ tự**) là phức chất **Q3**, **Q4**, **Q5**. Hàm lượng Co trong **Q3**, **Q4**, **Q5** lần lượt là 21,85%, 24,38%, 27,57%. Cho biết ở giai đoạn cuối của chu trình xúc tác, phức chất **Q1** được tái tạo từ một trong các phức chất **Q3**, **Q4**, **Q5**.

a) Xác định các chất **Q1**, **Q3**, **Q4**, **Q5** và vẽ cấu trúc của chúng. Biết **Q1**, **Q3**, **Q4**, **Q5** là phức chất đơn nhân, thỏa mãn qui tắc 18 e; alkene có thể tạo liên kết π-nhận tương tự CO.

b) Biết rằng, tốc độ tạo thành n-$C_5H_{11}CHO$ giảm khi tăng áp suất riêng phần của CO; quá trình **Q1** chuyển thành **Q2** là thuận nghịch. Dự đoán cấu trúc của chất **Q2** và giải thích.

c) Viết các phương trình phản ứng mô tả chu trình xúc tác tổng hợp n-$C_5H_{11}CHO$ từ pent-1-ene, CO và H_2.

Cho: H = 1,0; C = 12,0; Co = 59,0; O = 16,0; R = 8,3145 J.mol^{-1}.K^{-1}.

Hướng dẫn chấm

1.a) i)

- Đối với $[NC]^{\bullet}$: Áp dụng giản đồ 2 của dạng phân tử AB các nguyên tố chu kì 2 có cấu hình electron phân tử $\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\pi_{xy}^4\sigma_z^1\pi_{xy}^*$ (kí hiệu dấu * cho MO phản liên kết, không có dấu * cho MO liên kết). Do vậy HOMO là σ_z, LUMO là π^*, và HOMO - 1 là π.

+ **P2** là HOMO-1, kí hiệu π^{lk} (hay π): Hình ảnh MO cho thấy sự xen phủ bên giữa 2 AO p cùng dấu (xen phủ dương) của N và C; electron chiếm vùng không gian ở giữa 2 nguyên tử, tương ứng với sự hình thành liên kết. MO này chứa 2 electron.

+ **P3** là LUMO, kí hiệu π^{plk} (hay π^*): Hình ảnh MO cho thấy sự xen phủ bên giữa 2 AO p trái dấu (xen phủ âm) của N và C; electron không chiếm vùng không gian giữa 2 nguyên tử, tương ứng với MO phản liên kết. MO này không chứa electron.

+ **P1** là HOMO, kí hiệu σ: Hình ảnh MO cho thấy sự xen phủ dương giữa 2 AO p của N và C; tương ứng với sự hình thành liên kết. MO này chứa 1 electron.

- Đối với $(CH_3)_3C^{\bullet}$: **P4** là MO n không liên kết: Hình ảnh MO cho thấy AO p thuần khiết của C, không xen phủ với bất kì AO nào khác. MO này chứa electron độc thân.

ii) Hình ảnh HOMO σ của $[NC]^{\bullet}$ cho thấy phần thể tích MO bên phía C lớn hơn bên N, do vậy xác suất tìm thấy electron độc thân trên C sẽ lớn hơn, là 70% so với bên N (30%).

iii)

- Phản ứng giữa 2 gốc tự do tạo thành sản phẩm theo hướng ghép đôi 2e độc thân.
- Do electron độc thân tồn tại đồng thời trên cả C và N nên sẽ tạo thành 2 sản phẩm.
- Xác suất tìm thấy electron độc thân trên C lớn hơn trên N nên sản phẩm $(CH_3)_3C$-CN có xác suất hình thành lớn hơn, nên được tạo ra nhiều hơn (sản phẩm chính).

b) i)

$\Delta H_{298}^0 = \Delta U_{298}^0 + p\Delta V$, do $\Delta V = 0 \rightarrow \Delta H_{298}^0 = \Delta U_{298}^0$.

$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0$, do phản ứng diễn ra ở nhiệt độ thấp (298K), lại không có sự biến đổi thể tích nên $\Delta S_{298}^0 \approx 0$. Từ đó $\Delta G_{298}^0 \approx \Delta H_{298}^0 = \Delta U_{298}^0$.

ii)

- Sử dụng hệ thức $\Delta G_T^0 = -RT\ln K \rightarrow K = \exp\left(-\frac{\Delta G_T^0}{RT}\right) = 3{,}41.10^{12}$ với $T = 298$ K.
- Mặc dù $\Delta G_{298}^0 < 0$ nhưng không đảm bảo cho phản ứng xảy ra (đây chỉ là điều kiện nhiệt động). Việc chiếu sáng để cung cấp năng lượng cần thiết vượt qua rào thế năng để có sự phân li liên kết C-NC và C–CN, khi các phản ứng thuận và nghịch xảy ra thì mới thiết lập được trạng thái cân bằng.
- Từ $K = 3{,}41.10^{12}$ dễ dàng tính được hàm lượng % của $(CH_3)_3C$–NC là 2,93.10^{-11} %, còn lại là $(CH_3)_3C$–CN.

2. a) Trừ chất Q2, các chất còn lại đều là các phức chất tương đối bền nên tuân theo qui tắc 18e.

Q1 là $[Co^I(CO)_4H]$, phù hợp qui tắc 18e (8 + 2.4 + 2 = 18).

Các phức chất Q3, Q4, Q5 là đơn nhân, sẽ chứa các hợp phần sau: Co (M = 59), CO (M = 28), C_5H_{10} (M = 70) , H^- (M =1) hoặc H_2 (M =2). Khối lượng phân tử của Q3, Q4, Q5 tính theo hàm lượng Co và qui gán thành phần hóa học của chúng như sau:

	Q3	Q4	Q5
Phân tử lượng	270	242	214
Thành phần	$Co^{I} + 5CO + H^{-} + C_5H_{10}$	$Co^{I} + 4CO + H^{-} + C_5H_{10}$	$Co^{I} + 3CO + H^{-} + C_5H_{10}$

Lưu ý: H/s qui gán thành phần **Q3**: $\{Co^{I} + H^{-} + 3C_5H_{10}\}$ sẽ không thỏa mãn qui tắc 18 e.

- **Q5**: Thỏa mãn 18 e

+Nên **Q5** là $[Co(CO)_3H(C_5H_{10})]$

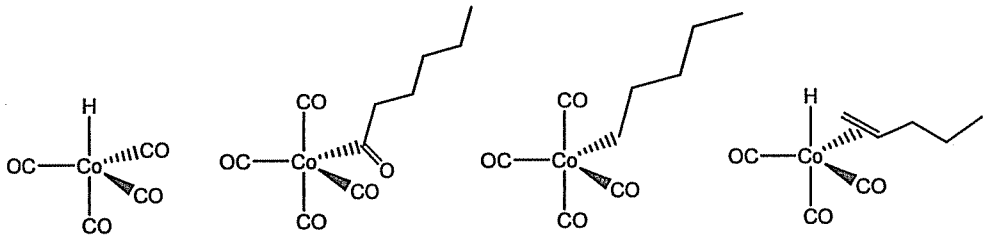
- **Q4**: Dư 2 e nên hai hợp phần của nó phải phản ứng với nhau. CO không phản ứng được với C_5H_{10}. H^{-} khi kết hợp với C_5H_{10} tạo $\{C_5H_{11}\}^{-}$ hoặc với CO tạo nên $\{C(H)O\}^{-}$. Trường hợp sau không phù hợp vì sẽ sinh ra sản phẩm andehit focmic.

+Nên **Q4** là $[Co(CO)_4(C_5H_{11})]$

Q3: Hơn **Q4** một CO, lập luận tương tự, CO phải phản ứng với $C_5H_{11}^{-}$

+ Nên **C** là $[Co(CO)_4(C(O)C_5H_{11})]$

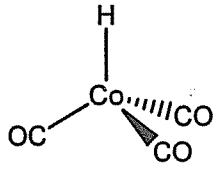
Cấu trúc của **Q1, Q3, Q4, Q5** là:



Q1 **Q3** **Q4** **Q5**

b) Chất **Q2** kém bền vì không đạt cấu hình 18 e. Theo đề bài, **Q1** hoặc tách H_2 hoặc tách CO để tạo thành **Q2**. Do khi tăng áp suất của CO, tốc độ tạo sản phẩm giảm nên ta dự đoán ở giai đoạn đầu, **Q1** sẽ tách CO.

+ Vậy **Q2** là $[Co^{I}(CO)_3H]$. Cấu trúc của **Q2** là:



c) Các phản ứng hóa học:

Giai đoạn 0 - $[Co_2(CO)_8] + H_2 \longrightarrow 2\,[Co^{I}(CO)_4H]$ (**Q1**)

Giai đoạn 1 - $[Co^{I}(CO)_4H] \rightleftharpoons [Co^{I}(CO)_3H]^*$ (**Q2**) + CO

Giai đoạn 2 - $[Co^{I}(CO)_3H]^* + C_5H_{10} \longrightarrow [Co^{I}(CO)_3H(C_5H_{10})]$(**Q5**)

Giai đoạn 3 - $[Co^{I}(CO)_3H(C_5H_{10})] + CO \longrightarrow [Co^{I}(CO)_4(C_5H_{11})]$(**Q4**)

Giai đoạn 4 - $[Co^{I}(CO)_4(C_5H_{11})] + CO \longrightarrow [Co^{I}(CO)_4\{C(O)C_5H_{11}\}]$(**Q3**)

Giai đoạn 5 - $[Co^{I}(CO)_4\{C(O)C_5H_{11}\}] + H_2 \longrightarrow 2\,[Co^{I}(CO)_4H]$ (**Q1**) + $C_5H_{11}CHO$

---------- HẾT ----------