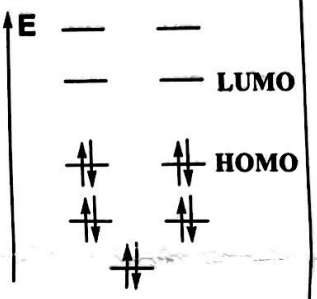
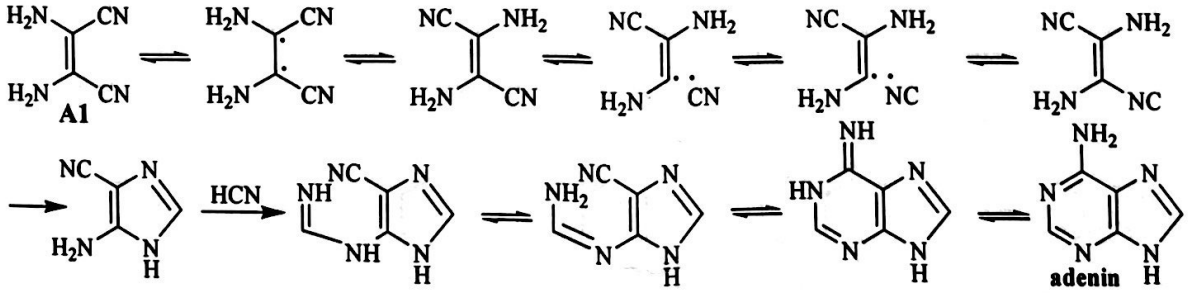
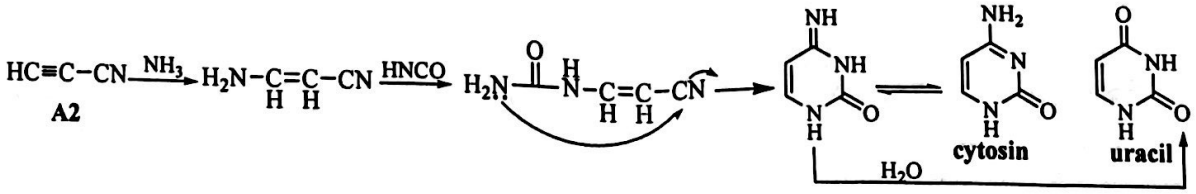
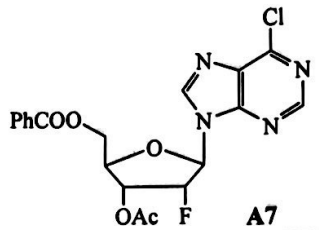
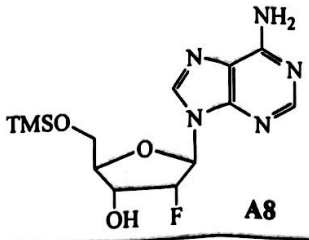
Câu	Nội dung	Điểm	Điểm tổng
I	**1.** a) A3 >A4 >A5 >A6 (**1/4**); Giải thích: A3 >A4; A5 >A6; A4 >A5 (**1/4**) So sánh: A3 >A4 vì A3 có hiđro liên kết với nitơ có độ âm điện cao và nitơ dương điện; A5 >A6 vì A5 có nguyên tử cacbon liền kề liên kết với nitơ độ âm điện cao; A4 >A5 vì A4 có hiđro liên kết với nitơ có độ âm điện cao hơn cacbon.	**2/4**	**3,0**
	b) Giản đồ, HOMO $n = \pm 2$; LUMO $n = \pm 3$ (**1/4**); biện luận đk 4n+2 (**1/4**) + Giản đồ mức năng lượng được vẽ ở hình bên + Hệ adenin có 10 electron π, phân bố vào các obitan: $n = 0$: 2 electron $n = \pm 1$: 4 electron $n = \pm 2$: 4 electron + Mức HOMO ứng với $n = \pm 2$; LUMO ứng với $n = \pm 3$. + Adenin có 10 electron π đều ghép đôi trên 5 orbital liên kết. Adenin cấu trúc phẳng, liên hợp hoàn toàn, 10 orbital π tổ hợp với nhau giải phóng phần năng lượng thơm hóa tạo thành hệ thơm. 	**2/4**	
	c) Cơ chế: **A1** thành adenin (**2/4**); **A2** thành cytocin và uracil (**2/4**) Cơ chế tóm tắt chuyển hóa **A1** thành adenin (Học sinh cần dùng mũi tên cong để biểu diễn): 	**2/4**	
	Cơ chế tóm tắt chuyển hóa **A2** thành cytocin và uracil (Học sinh cần dùng mũi tên cong để biểu diễn): 	**2/4**	

Scanned with CamScanner

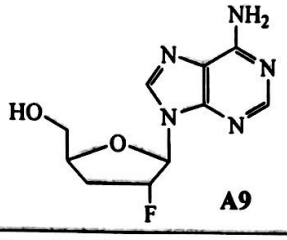
d) Cấu trúc A7, A8 (1/4) và A9(1/4)



A7



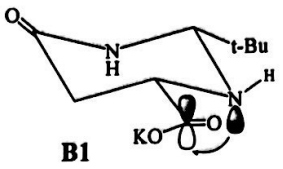
A8



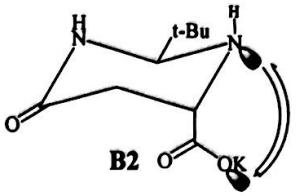
A9

2/4

2. Vẽ orbital, giải thích B1 bền hơn B2 (1/4); $\Delta_r H^\circ_{298}$ = +5443,8 J/mol (1/4)



B1



B2

Đồng phân **B1** bền hơn **B2**: các orbital tương tác mạnh với nhau phải đồng phương và khoảng cách cỡ độ dài của liên kết hóa học, **B1** có sự xen phủ của obital-*n* của NH amin vào orbital-π^* của C=O trong COOK; **B2** có tương tác đẩy giữa orbital-*n* của NH amin và orbital-*n* của oxi trong COOK.

Năng lượng Gibbs của cân bằng hoá học được tính theo biểu thức:

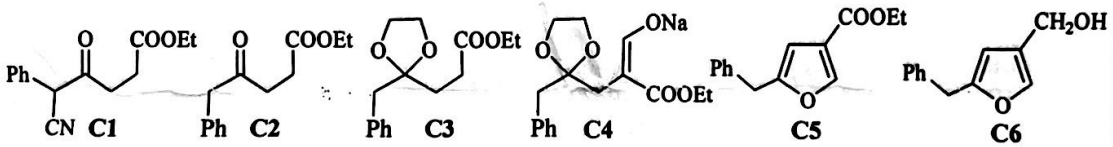
$\Delta_r G^\circ_{298} = \Delta_r H^\circ_{298} - T\Delta_r S^\circ_{298} = -RT\ln K_{cb}$.

Do hai đồng phân có cấu tạo giống nhau và phản ứng không thay đổi về số mol nên $\Delta_r S^\circ_{298} = 0$; $\Delta_r G^\circ_{298} = \Delta_r H^\circ_{298}$ = -8,314x298xln10/90= +5443,8 J/mol.

2/4

II

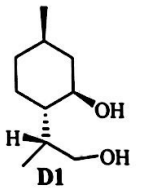
1. Cấu tạo C1, C2, C3 (1/4); C4, C5, C6 (1/4)



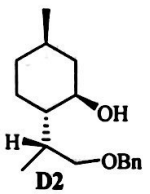
C1 C2 C3 C4 C5 C6

2/4

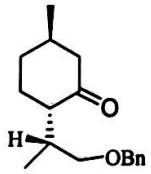
Cấu trúc D1,D2,D3(1/4);D4, D5, D6(1/4);D7,D8,D9(1/4); D10,D1 (1/4)



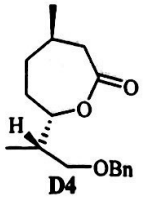
D1



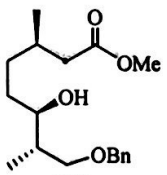
D2



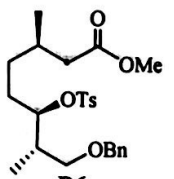
D3 $C_{17}H_{24}O_2$



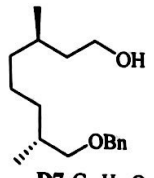
D4



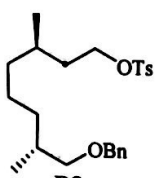
D5



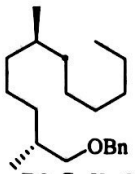
D6



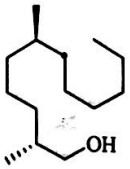
D7 $C_{17}H_{28}O_2$



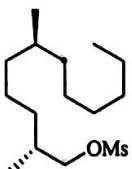
D8



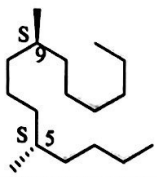
D9 $C_{21}H_{36}O$



D10



D11

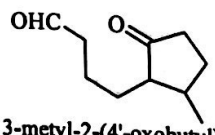


(5S,9S)-5,9-Dimetylpentadecan

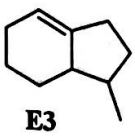
4/4

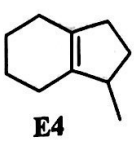
3,0

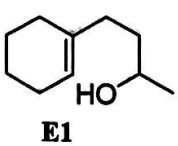
2. a) Cấu tạo E1, E2 (1/4) ; E3, E4(1/4)



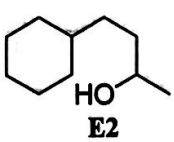
3-metyl-2-(4'-oxobutyl) xiclopentanon


E3


E4



E1

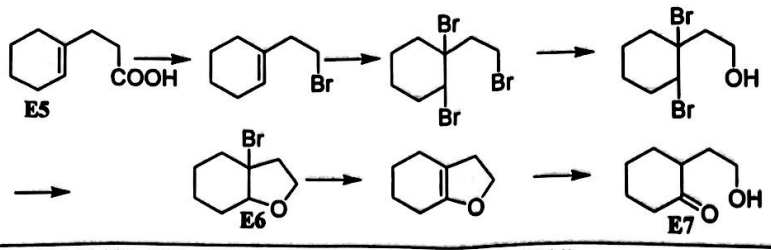


E2

2/4

Scanned with CamScanner

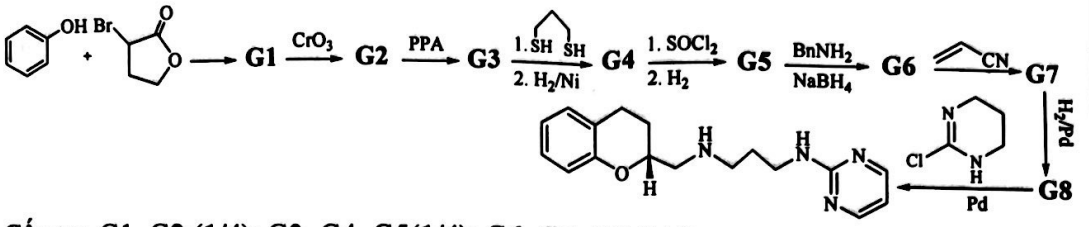
b) Cấu tạo E5, E6, E7 (1/4)



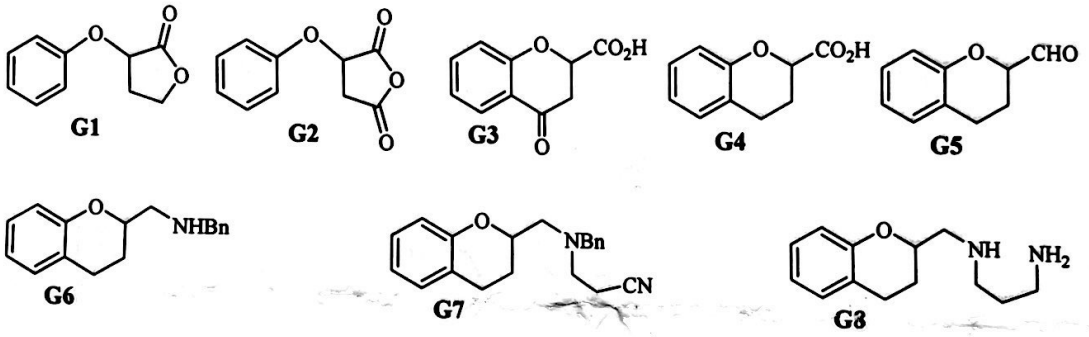
1/4

3. Cấu tạo G1, G2 (1/4); G3, G4, G5(1/4); G6, G7, G8 (1/4)

Sơ đồ phản ứng:



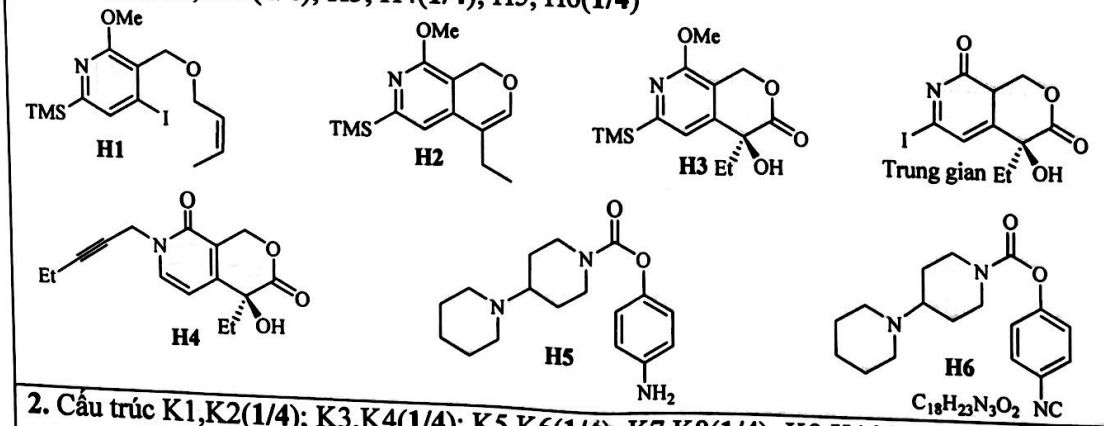
Cấu tạo G1, G2 (1/4); G3, G4, G5(1/4); G6, G7, G8 (1/4)



3/4

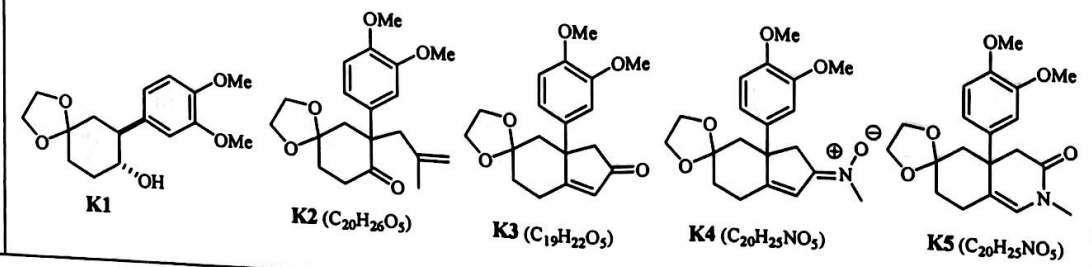
III

1. Cấu trúc H1, H2 (1/4); H3, H4(1/4); H5, H6(1/4)



3/4

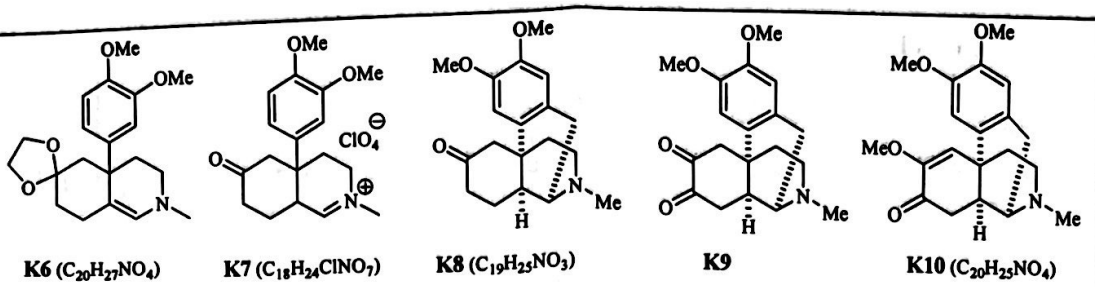
2. Cấu trúc K1,K2(1/4); K3,K4(1/4); K5,K6(1/4); K7,K8(1/4); K9,K10(1/4)



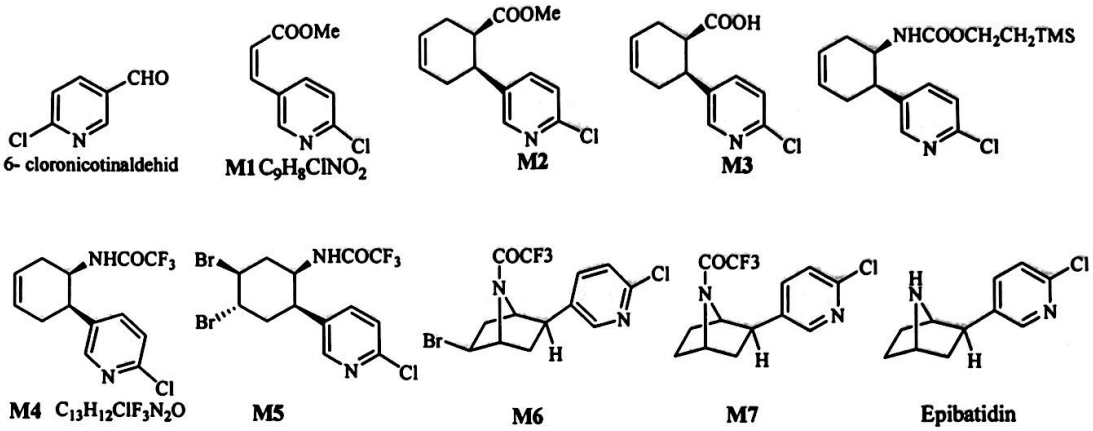
5/4

3,0

Scanned with CamScanner



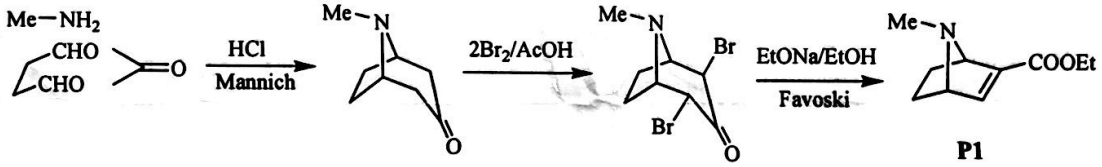
3. Cấu tạo M1(1/4); M2, M3(1/4); M4, M5(1/4); M6, M7(1/4)



4/4

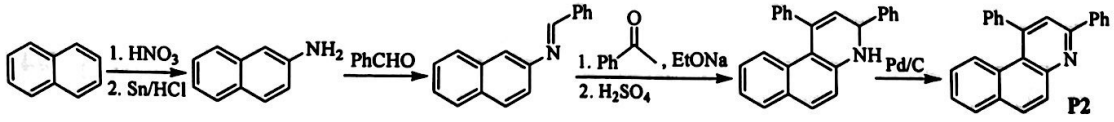
IV

1. a) Tổng hợp P1: Michael-Mannich (1/4); Favoski (1/4)



2/4

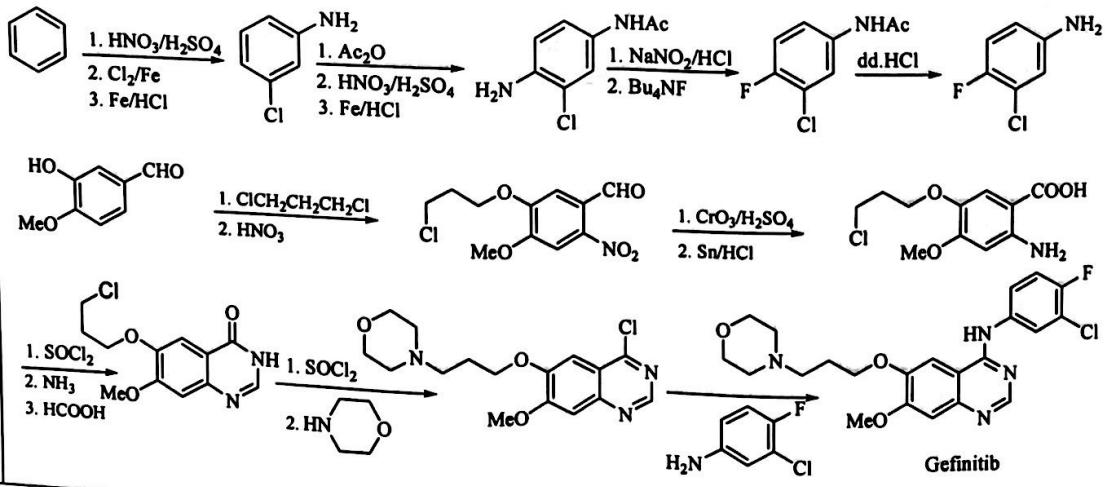
b) Tổng hợp P2: Imin hóa (1/4); Mannich-Đóng vòng (1/4)



2/4

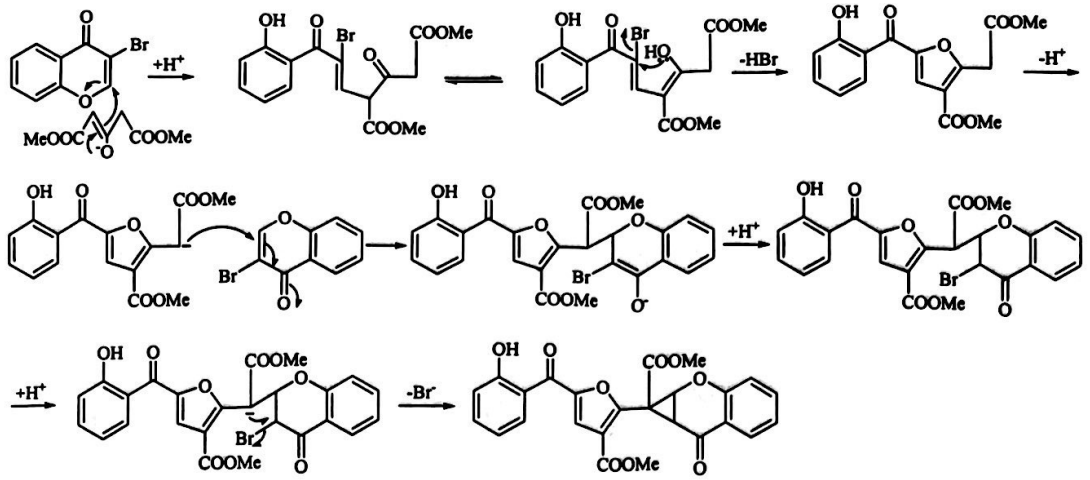
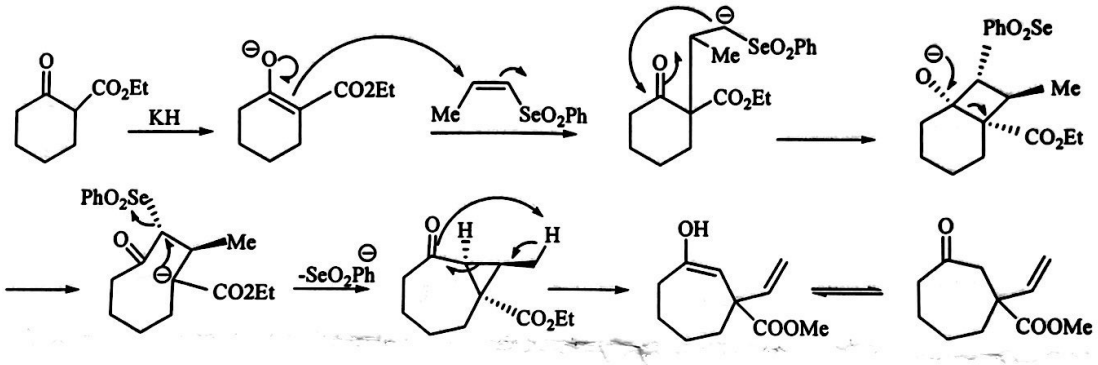
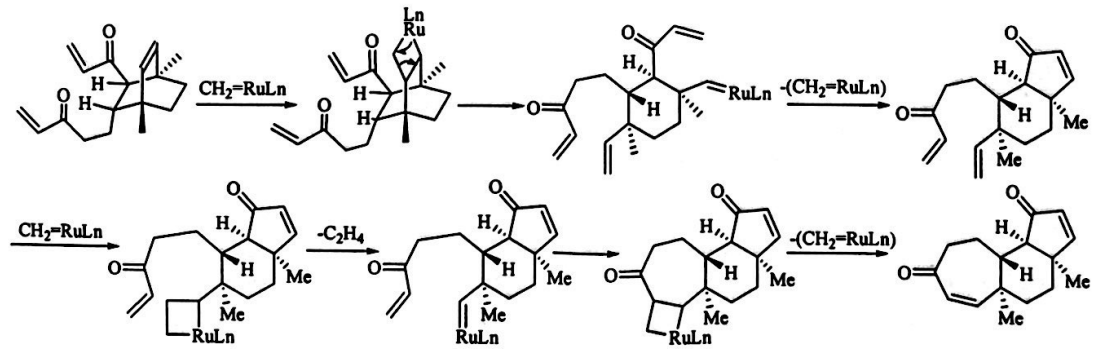
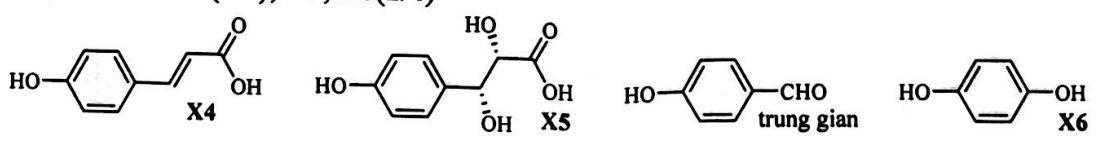
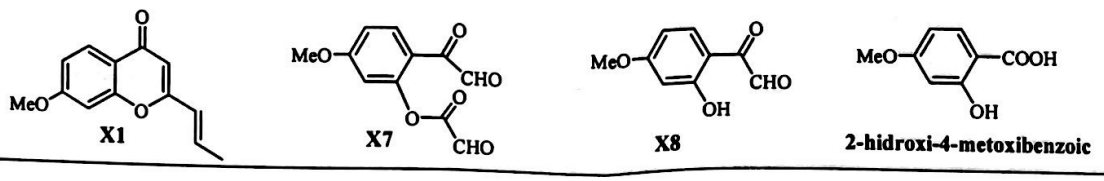
3,5

c) Tổng hợp gefinitib: Nhánh amin (1/4); Dị vòng (1/4); hoàn thiện (1/4)



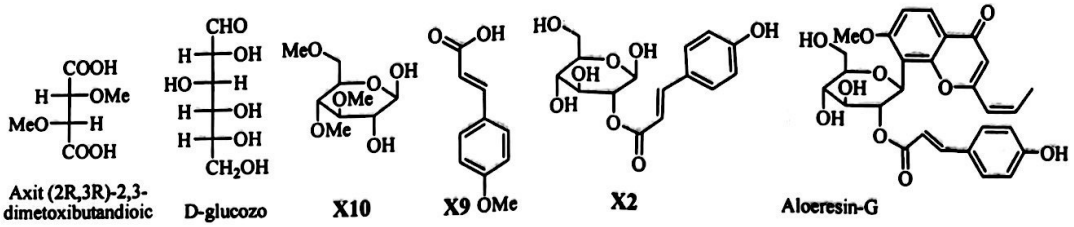
3/4

Scanned with CamScanner

	2. a) Cơ chế phản ứng: Michael (1/4); Vòng furan (1/4); Vòng 3 cạnh (1/4) 	3/4	
	b) Cơ chế phản ứng: Michael (1/4); Đóng mở vòng, chuyển H (1/4) 	2/4	
	c) Cơ chế phản ứng: Phá C=C vòng (1/4); Tạo 2 hệ Michael (1/4) 	2/4	
V	**1.** a) Cấu trúc X4(1/4); X5, X6(1/4) 	2/4	3,5
	b) Cấu trúc X1, X7(1/4); X8(1/4) 	2/4	

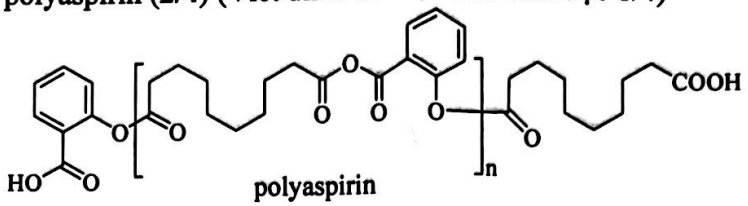
Scanned with CamScanner

c) Cấu trúc X2 (1/4), X9, X10(1/4); Aloeresin-G(1/4)



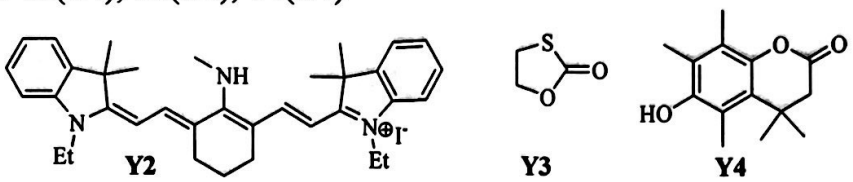
3/4

2. a) Cấu trúc polyaspirin (2/4) (Viết đime hóa tạo este thì được 1/4)



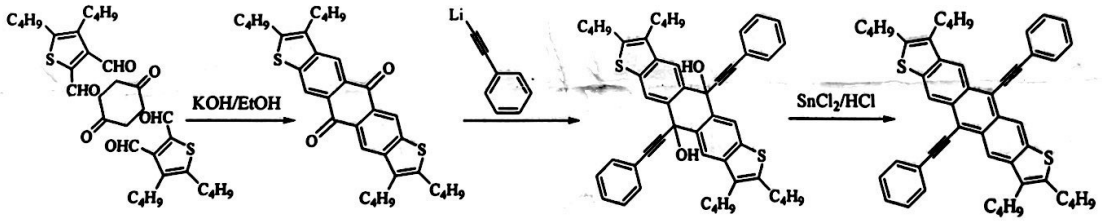
2/4

b) Cấu tạo Y2(1/4); Y3(1/4); Y4(1/4)



3/4

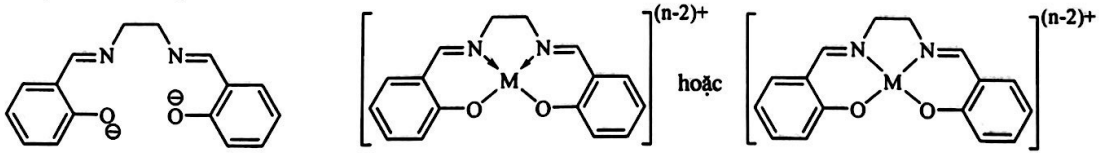
c) Tổng hợp Y5: andol, cơ kim (1/4); khử tách loại (1/4)



2/4

VI

1. a) Cấu trúc phức chất



2/4

b) Phương trình phản ứng; xác định nhóm thế R và chỉ số x

+ Phương trình phản ứng (1/4):

$$[Mn(salen^*)Cl_x] + \frac{x}{2}C_6H_8O_6 \rightarrow [Mn(salen^*)] + \frac{x}{2}C_6H_6O_6 + xHCl$$

$$KI_3 + C_6H_8O_6 \rightarrow KI + 2HI + C_6H_6O_6$$

+ Xác định nhóm thế R (1/4); chỉ số x (1/4):

$n_{\text{ascobic(tổng)}} = 0,30.5,00 = 1,50(mmol)$ $\quad n_{I_3^-} = 0,10.11,05 = 1,105(mmol)$

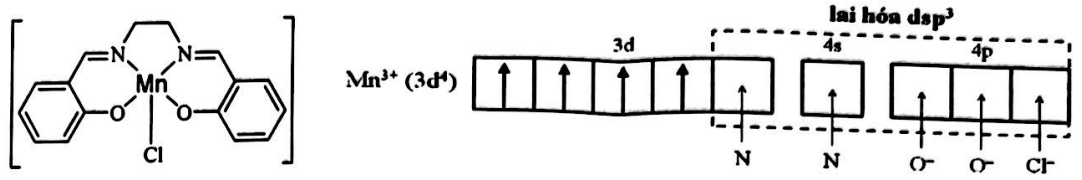
Vì $n_{\text{ascobic (tổng)}} = n_{I_3^-} + \frac{x}{2}.n_X = 1,105 + \frac{x}{2}.n_X = 1,50$

nên $n_X = \frac{0,79}{x}(mmol)$ và $M_X = \frac{351,2.10^{-3}}{\frac{0,79}{x}.10^{-3}} = 444,55x$

3/4

4,0

Scanned with CamScanner

	Công thức phân tử của T có dạng: $C_{16}H_{12}O_2N_2MnCl_xR_2$ nên $M_X = 319 + 35,5x + 2R$ Suy ra: $444,55x = 319 + 35,5x + 2R$; Do R là các gốc: -F; -COOH; -SO_3H nên $19 \le R \le 81$ suy ra $0,783 \le x \le 1,176$ nên $x = 1$; Với $x = 1$ có $R = 45$ và R là –COOH.		
	c) Biểu diễn dạng hình học (1/4) và thuyết VB (2/4) Phức chất [Mn(salen*)Cl] (T) là phức chất với số phối trí 5 dạng chóp đáy vuông của Mn(III). Vì ion Mn^{3+} có cấu hình electron hóa trị là $3d^4$, mà giá trị momen từ spin cho biết số electron độc thân là 4 nên [Mn(salen*)Cl] (T) là phức chất spin cao trong đó ion Mn^{3+} ở trạng thái lai hóa dsp^3.  	3/4	
	d) Dự đoán và giải thích moment từ spin của phức [Mn(salen*)] Tương tác giữa $(salen^*)^{2-}$ và Mn^{2+} yếu hơn tương tác giữa $(salen^*)^{2-}$ và Mn^{3+}. Như thấy ở ý c) phức [Mn(salen*)Cl] (T) của Mn^{3+} là phức chất spin cao nên tương tác giữa $(salen^*)^{2-}$ và Mn^{3+} không mạnh. Do vậy, tương tác giữa $(salen^*)^{2-}$ và Mn^{2+} yếu và [Mn(salen*)] cũng là phức spin cao. Vì Mn^{2+} có cấu hình electron hóa trị là $3d^5$ nên phức spin cao [Mn(salen*)] sẽ có 5 electron độc thân. Do đó, momen từ spin của [Mn(salen*)] là: $\mu_{spin} = \sqrt{5.(5+2)} \approx 5,92\ (BM)$	2/4	
	2. a) Tính bậc liên kết Từ giản đồ mức năng lượng các MO của CO_2 xác định được: + số electron trên MO liên kết: 8 (4 trên MO σ và 4 trên MO π) + số electron trên MO phản liên kết: 0 (MO 2s và MO 2p là các MO không liên kết). Vì vậy, tổng bậc liên kết trong phân tử CO_2: $$\text{Tổng bậc liên kết} = \frac{8-0}{2} = 4$$ Trong phân tử CO_2, nguyên tử C liên kết như nhau với hai nguyên tử O. Do đó, bậc liên kết giữa nguyên tử C và mỗi nguyên tử O là 2.	2/4	
	b) Giải thích kim loại làm xúc tác(1/4); liên kết π bị phá vỡ trước (1/4) Từ giản đồ năng lượng các MO, để làm yếu/phá vỡ liên kết C=O thì cần chuyển electron vào các MO σ* và π* để làm giảm độ bền của liên kết tương ứng. Vì kim loại có xu hướng nhường electron nên được chọn làm chất xúc tác. - Đầu tiên, electron từ chất xúc tác sẽ chuyển vào MO π* (LUMO), do đó độ biền liên kết π tương ứng giảm, dẫn đến liên kết π bị phá vỡ.	2/4	
	c) Tính $\Delta_r H^\circ_{298}$ (1/4), giải thích pư không xảy ra (1/4) $\Delta_r H^\circ_{298} = \Delta_f H^\circ_{298(HCOOH)} - \Delta_f H^\circ_{298(CO_2)} - \Delta_f H^\circ_{298(H_2)} = -424,72 - (-393,51) - 0 = -31,21$ (kJ $\Delta_r S^\circ_{298} = S^\circ_{298(HCOOH)} - S^\circ_{298(CO_2)} - S^\circ_{298(H_2)}$ $= 128,95 - 213,74 - 130,68 = -215,47\ (J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$. $\Delta G^\circ_{298} = \Delta_r H^\circ_{298} - T\Delta_r S^\circ_{298} = -31,21 - 298.10^{-3}.(-215,47) = 33,00\ (kJ \cdot mol^{-1})$. Do vậy, phản ứng trên không tự xảy ra ở điều kiện chuẩn.	2/4	
		Tổng điểm toàn bài	**80/4**	**20,0**

---------- HẾT ----------

Scanned with CamScanner