**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO**

*Hướng dẫn chấm gồm 26 trang*

**KỲ THI CHỌN ĐỘI TUYỂN OLYMPIC NĂM 2021**
**HƯỚNG DẪN CHẤM ĐỀ THI CHÍNH THỨC**
**Môn HÓA HỌC**
Ngày thi thứ hai: **02/4/2021**

## I. Hướng dẫn chung

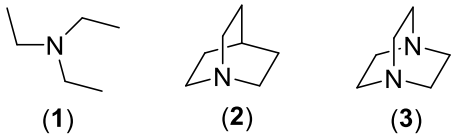
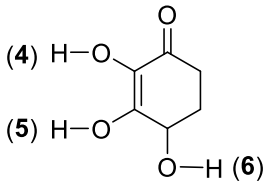
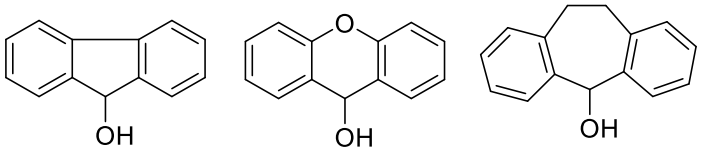
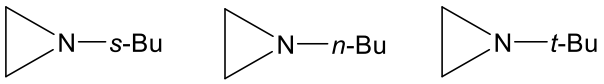
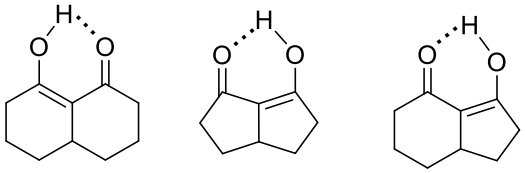
1. Giám khảo chấm đúng như đáp án – thang điểm của Bộ Giáo dục và Đào tạo.
2. Nếu có câu nào, ý nào mà thí sinh có cách trả lời khác so với đáp án nhưng vẫn đúng thì vẫn cho điểm tối đa của câu, ý đó theo thang điểm.
3. Giám khảo không quy tròn điểm thành phần, điểm của từng câu cũng như điểm toàn bài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

## II. Đáp án – thang điểm

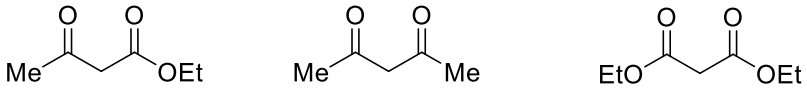
| Các chữ và kí hiệu viết tắt | Tên đầy đủ | Các chữ và kí hiệu viết tắt | Tên đầy đủ |
|---|---|---|---|
| CAN | Ceric (IV) ammonium nitrate | Tol | *p*-Tolyl |
| CDI | *N,N'*-Carbonyldiimidazole | TsOH | *p*-Toluenesulfonic acid |
| DAIB | Diacetoxyiodosobenzene | Ac | Acetyl |
| DCM | Dichloromethane | Bn | Benzyl |
| DCE | 1,2-Dichloroethane | *s*-Bu | *sec*-Butyl |
| DHP | Dihydropyran | *n*-Bu | *n*-Butyl |
| DMAP | 4-(*N,N*-Dimethylamino)pyridine | *t*-Bu | *tert*-Butyl |
| DMP | Dess-Martin periodinane | Cy | Cyclohexyl |
| DMF | *N,N*-Dimethylformamide | Et | Ethyl |
| DMSO | Dimethylsulfoxide | Me | Methyl |
| LDA | Lithium diisopropylamide | Ms | Mesyl |
| LTMP | Lithium 2,2,6,6-tetramethylpiperidide | Ph | Phenyl |
| IBX | *o*-Iodoxybenzoic acid | *i*-Pr | Isopropyl |
| mCPBA | *m*-Chloroperbenzoic acid | TBS | *tert*-Butyldimethylsilyl |
| NBS | *N*-Bromosuccinimide | Tf | Trifluoromethanesulfonyl |
| PCC | Pyridinium chlorochromate | Xt | Xúc tác |
| TBAF | Tetrabutylammonium fluoride | Lawesson's reagent | 2,4-Bis-(4-methoxyphenyl)-[1,3,2,4]dithiadiphosphetane - 2,4-disulfide |
| THF | Tetrahydrofuran | - | - |

| Câu 1 3,0 điểm | Ý | 1.1 | 1.2 | 1.3 | 1.4 | 1.5 | Tổng |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Thang điểm | 10/8 | 4/8 | 3/8 | 3/8 | 4/8 | **3,0** |
| | Điểm chấm | | | | | | |

**1.1.** Sắp xếp các tính chất của các chất thuộc mỗi dãy trong bảng sau theo thứ tự giảm dần:

| Tính chất | Dãy các chất | Sắp xếp theo thứ tự giảm dần |
|---|---|---|
| Lực base |  (**1**) (**2**) (**3**) | (**2**) > (**3**) > (**1**) *(2/8 điểm)* |
| Lực acid |  (**4**) (**5**) (**6**) | (**5**) > (**4**) > (**6**) *(2/8 điểm)* |
| Khả năng tách nước trong môi trường acid |  (**7**) (**8**) (**9**) | (**8**) > (**9**) > (7) *(2/8 điểm)* |
| Năng lượng hoạt hóa của quá trình nghịch đảo cấu trúc tại nguyên tử nitrogen |  (**10**) (**11**) (**12**) | (**11**) > (**10**) > (**12**) *(2/8 điểm)* |
| Độ bền của liên kết hydrogen |  (**13**) (**14**) (**15**) | (**13**) > (**15**) > (**14**) *(2/8 điểm)* |

**1.2.** Các hợp chất 1,3-dicarbonyl thường tồn tại ở dạng enol với một tỉ lệ nhất định.


**A1** **A2** **A3**

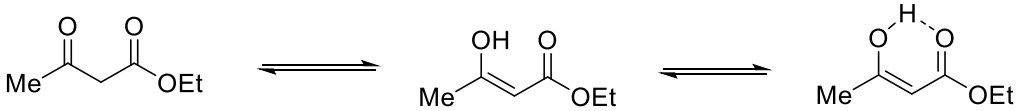
Sắp xếp các hợp chất **A1**, **A2** và **A3** theo thứ tự tỉ lệ **enol/keto** giảm dần. Giải thích.

Sắp xếp các hợp chất **A1**, **A2** và **A3**: *(2/8 điểm)*

**A2 > A1 > A3**

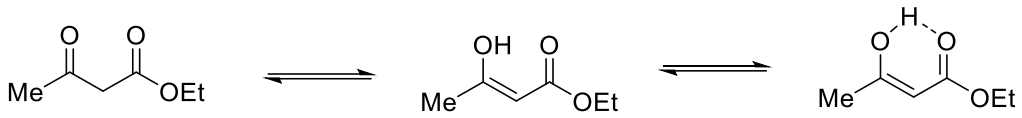
Giải thích: *(2/8 điểm)*

Trong hợp chất **A2**, nhóm $CH_3$ có hiệu ứng +I làm tăng độ bền của liên kết hydrogen nội phân tử. Do đó, tỉ lệ enol/keto tăng lên.

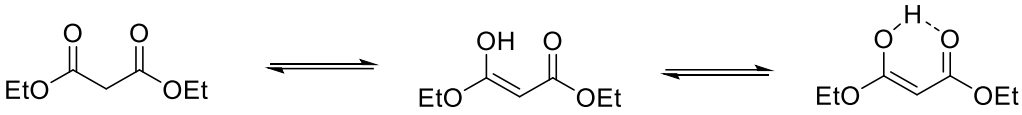


Tương tự như hợp chất **A2**, trong hợp chất **A1** hiệu ứng +I của nhóm $CH_3$ làm tăng cường mật độ e của nguyên tử oxy keton và do đó tăng độ bền của liên kết hydrogen nội phân tử. Tuy nhiên, do khả năng hút

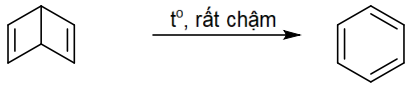
electron của σ* C–O của nhóm –OEt làm giảm mật độ điện tích trên nguyên tử O của nhóm C=O (hiệu ứng –I) làm giảm khả năng tạo liên kết hydrogen nội phân tử của **A1** so với **A2**. Do đó tỉ lệ enol/keto của **A1** nhỏ hơn **A2**. *(Thí sinh phải so sánh được hiệu ứng khác nhau giữa nhóm Me và OEt thì mới được điểm phần giải thích)*




Trong hợp chất **A3**, 2 nhóm –OEt làm giảm khả năng tạo liên kết hydrogen nội phân tử so với **A2**, do đó tỉ lệ enol/keto thấp hơn.



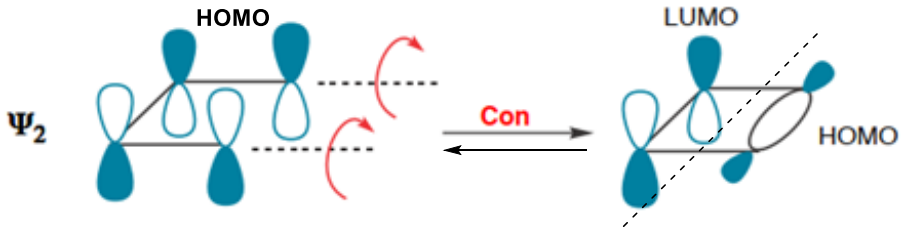

**1.3.** Dewar benzene là đồng phân của benzene. Tuy nhiên, để chuyển dewar benzene thành benzene thì phải đun chất này ở nhiệt độ khá cao. Hãy giải thích lí do.



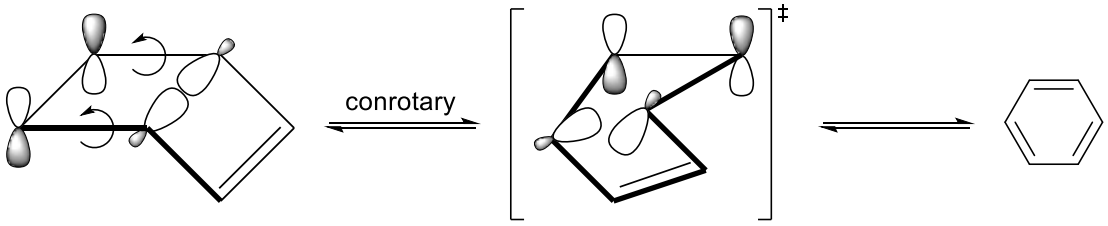

Dewar benzene Benzene

Giải thích: *(3/8 điểm)*

Theo cơ sở lý thuyết phản ứng vòng chuyển tiếp, các dẫn xuất 1,3-butadiene và <u>cyclobutene chuyển hóa thuận nghịch khi cấp nhiệt theo nguyên tắc đồng quay (conrotary)</u> để đảm bảo tính đối xứng orbital:



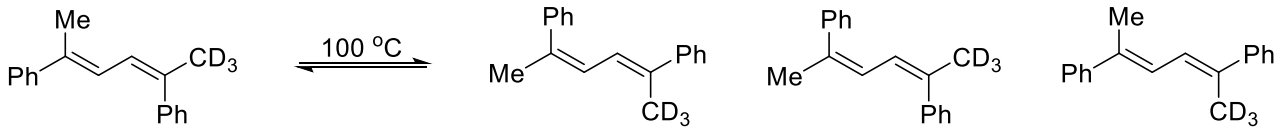

Trong trường hợp cân bằng giữa dewar benzene và benzene; khi dewar benzene chuyển thành benzene qua quá trình đồng quay, thì đi qua <u>trạng thái chuyển tiếp vòng xoắn, rất kém bền</u>, tương đương với việc năng lượng hoạt hóa của quá trình sẽ cao. Bởi vậy dewar benzene khá bền về mặt động học và khi được tổng hợp ra rồi thì khó chuyển hóa nhiệt về dạng benzene, dù rằng benzene là sản phẩm bền nhiệt động.




Vòng xoắn, kém bền, năng lượng cao

*(Thí sinh chỉ vẽ hình sau mà không vẽ hình nguyên tắc chung ở trên và lập luận về sự kém bền của trạng thái chuyển tiếp do quá trình đồng quay gây ra thì vẫn cho đủ 3/8 điểm)*

**1.4.** Khi đun nóng đồng phân **B1** ở 100 °C, người ta chỉ thu được hỗn hợp gồm đồng phân **B1** và một trong số các đồng phân **B2**, **B3** hoặc **B4**.



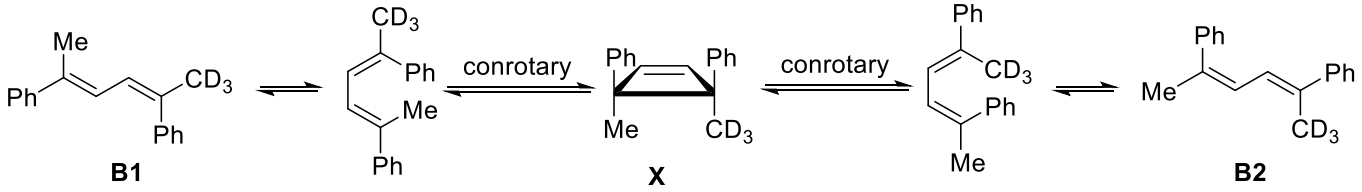

**B1** **B2** **B3** **B4**

Hãy cho biết đồng phân thu được cùng với đồng phân **B1** sau khi đun nóng là đồng phân nào? Giải thích.

Đồng phân thu được cùng với đồng phân **B1** là **B2** . *(1/8 điểm)*

Giải thích: *(2/8 điểm)*

Khi đun nóng, đồng phân **B1** chuyển thành hợp trung gian là dẫn xuất cyclobutene thế **X** theo nguyên tắc đồng quay. Tiếp tục đun nóng thì **X** chuyển thành **B2** cũng theo nguyên tắc đồng quay. Vì thế, sau khi đun nóng thì chỉ thu được đồng phân **B2** cùng với đồng phân **B1**.




**1.5.** Người ta có thể phân tách alanin trong dung dịch bằng phương pháp điện di dựa trên nguyên tắc dịch chuyển ion trong điện trường. Với cùng một mẫu dung dịch chứa alanin ở pH cố định 8,0, hãy cho biết nhiệt độ của hệ cần đặt ở 20 °C hay 30 °C để thu được lượng alanin nhiều hơn trong cùng một khoảng thời gian (các yếu tố ảnh hưởng khác là như nhau). Giải thích. Trong điều kiện này thì alanin dịch chuyển về cực âm hay cực dương của hệ điện di?

*Cho biết*: Ở 298 K, alanin có $pK_{a1} = 2{,}33$; $pK_{a2} = 9{,}71$.

Nhiệt độ của hệ cần đặt ở**: 30 (°C).** *(1/8 điểm)*

Giải thích: *(2/8 điểm)*

Ở pH = 8,0, hai dạng tồn tại chính của alanin là $H_3N^+–R–COO^–$ và $H_2N–R–COO^–$. Do dạng $H_3N^+–R–COO^–$ là dạng lưỡng cực nên không bị dịch chuyển mà chỉ có dạng $H_2N–R–COO^–$ dịch chuyển.

Xét cân bằng:

$$H_3N^+–R–COO^– + H_2O = H_3O^+ + H_2N–R–COO^– \qquad \Delta G = –RT\ln K = +55{,}393 \text{ kJ mol}^{–1}. \quad (1)$$

Cho rằng $\Delta S$ không đáng kể

$\Rightarrow \Delta H = \Delta G = +55{,}393$ kJ mol$^{–1}$. Quá trình thuận là quá trình thu nhiệt.

– Theo nguyên lí chuyển dịch cân bằng Le Châterlier, ***khi tăng nhiệt độ***, cân bằng (1) sẽ dịch chuyển theo chiều thuận. Đó là chiều làm tăng lượng ion $H_2N–R–COO^–$ trong dung dịch nên thời gian điện di sẽ giảm đi.

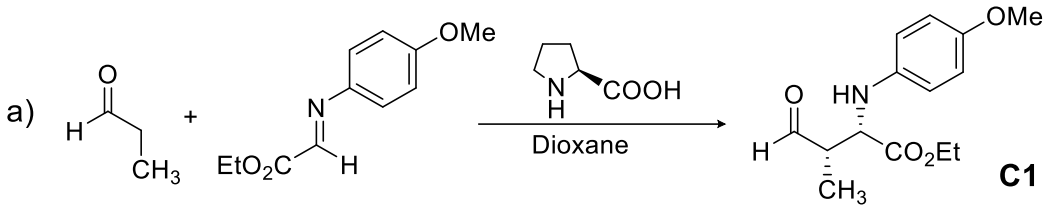
*Chú ý: Nếu thí sinh chỉ sử dụng giá trị Ka và lập luận chỉ ra quá trình thuận là quá trình thu nhiệt hoặc dựa trên sự linh động của ion thì vẫn cho đủ 2/8 điểm.*

- Alanin dịch chuyển về phía cực dương của hệ điện di. *(1/8 điểm)*

| Câu 2<br>4,0 điểm | Ý | 2.1.a | 2.1.b | 2.2.a | 2.2.b | 2.3.a | 2.3.b | 2.3.c | 2.3.d | 2.4 | 2.5 | Tổng |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Thang điểm | 3/8 | 3/8 | 3/8 | 3/8 | 3/8 | 3/8 | 4/8 | 3/8 | 3/8 | 4/8 | **4,0** |
| | Điểm chấm | | | | | | | | | | | |

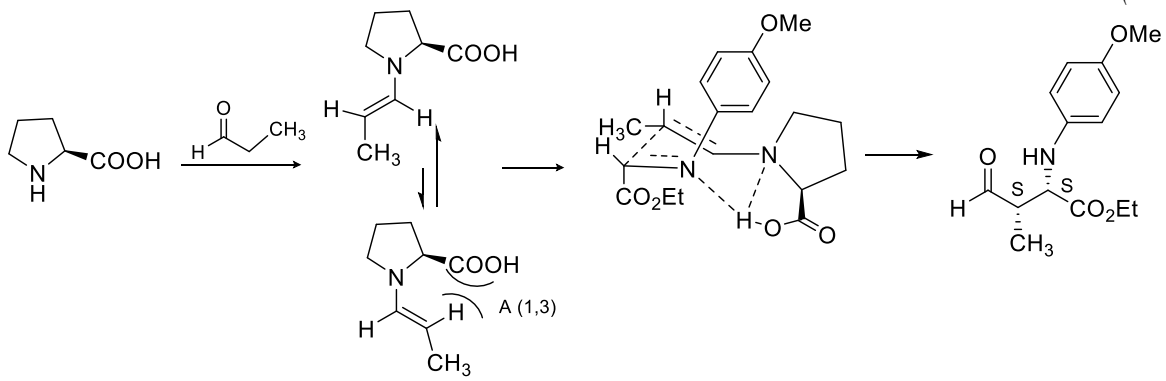
**2.1.** Giải thích quá trình tạo thành sản phẩm với đầy đủ yếu tố lập thể của hai phản ứng sau:

a)



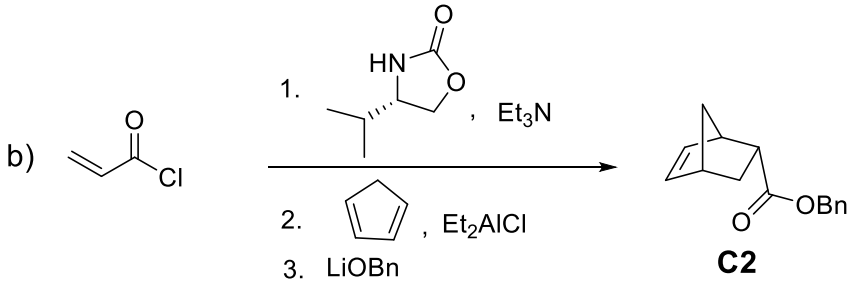

**C1**

Giải thích: *(3/8 điểm)*



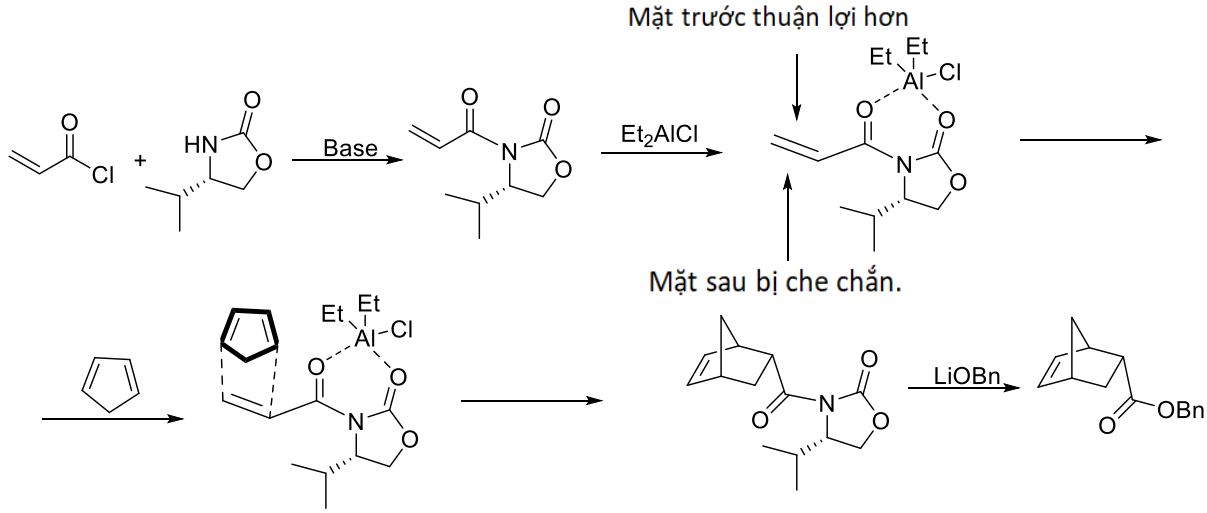

*(Cấu hình enamine: 1/8 điểm; trạng thái chuyển tiếp: 2/8 điểm)*

b)




**C2**

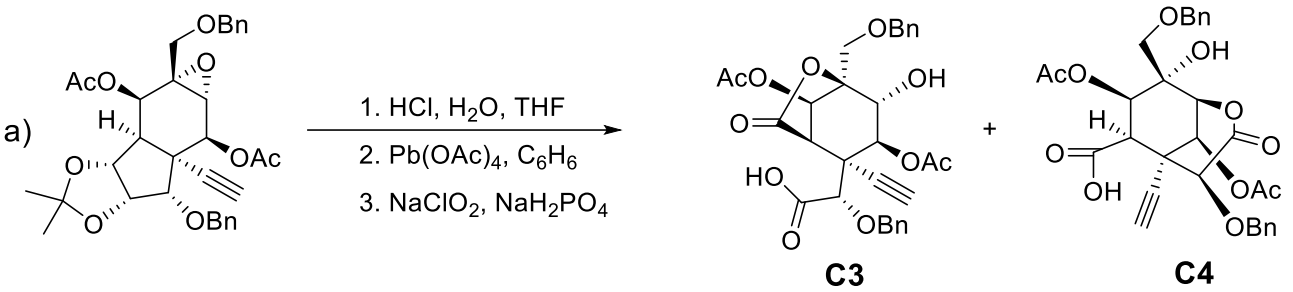
Giải thích: *(3/8 điểm)*




*(Sự che chắn, tạo phức với muối nhôm: 2/8 điểm; cộng endo: 1/8 điểm)*

**2.2.** Xác định và giải thích quá trình tạo thành sản phẩm chính với đầy đủ yếu tố lập thể của hai phản ứng sau:

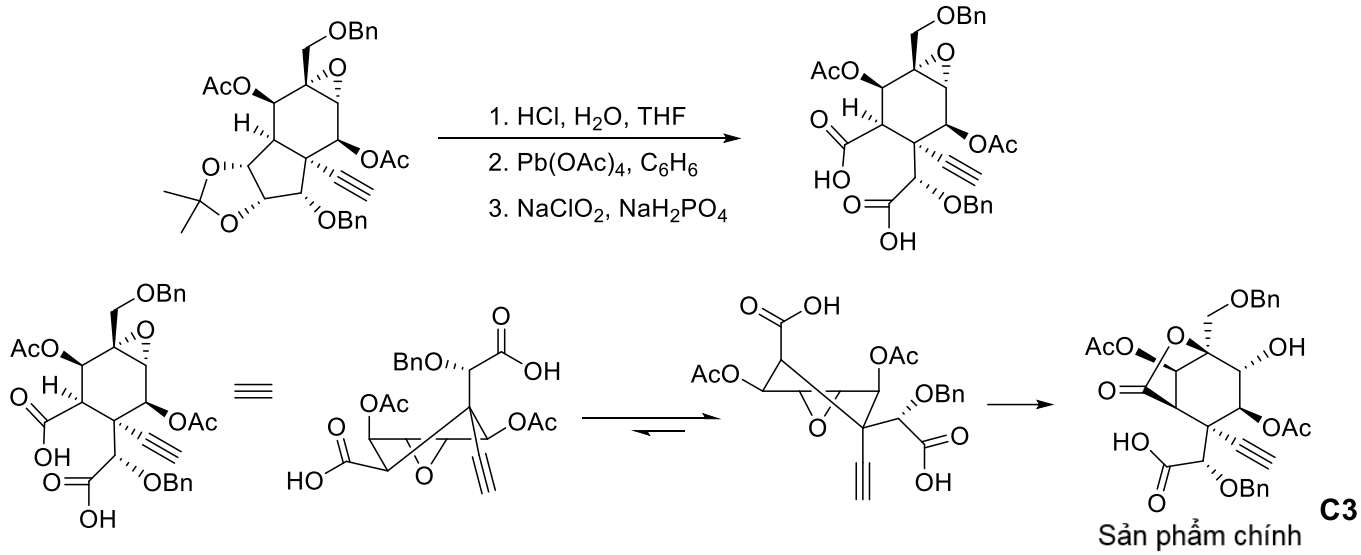
a)




**C3** + **C4**

Sản phẩm chính là **C3** . *(1/8 điểm)*

Giải thích: *(2/8 điểm)*



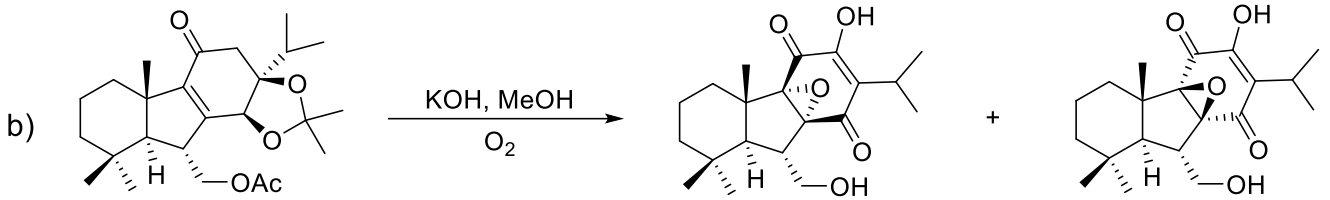

**C3**

Sản phẩm chính

Không vẽ nhóm $BnOCH_2$- để hình dễ nhìn

*(Thí sinh chọn sai sản phẩm chính thì không được điểm toàn ý 2.2.a)*

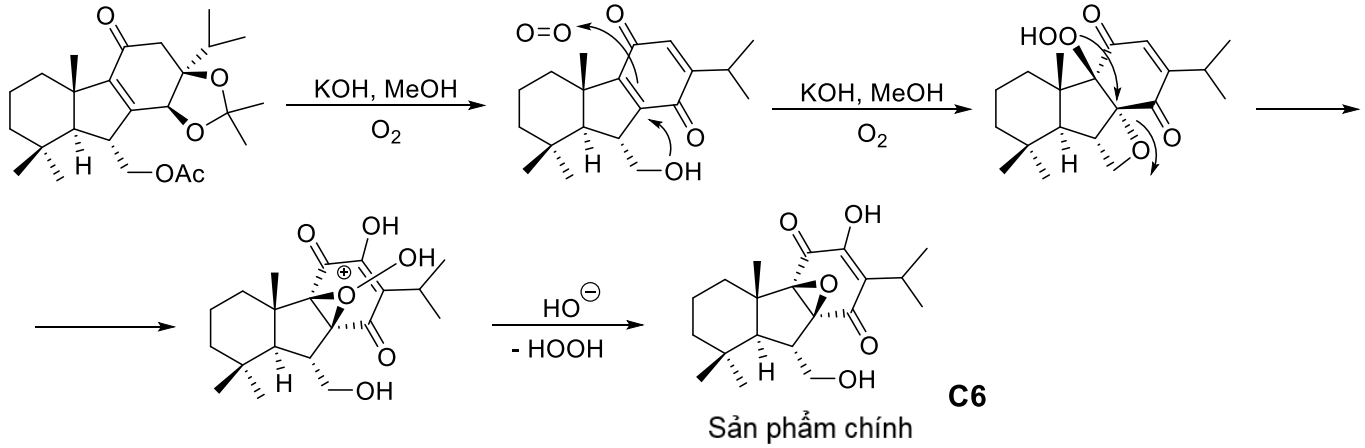
b)




**C5** + **C6**

Sản phẩm chính là **C6** . *(1/8 điểm)*

Giải thích: *(2/8 điểm)*



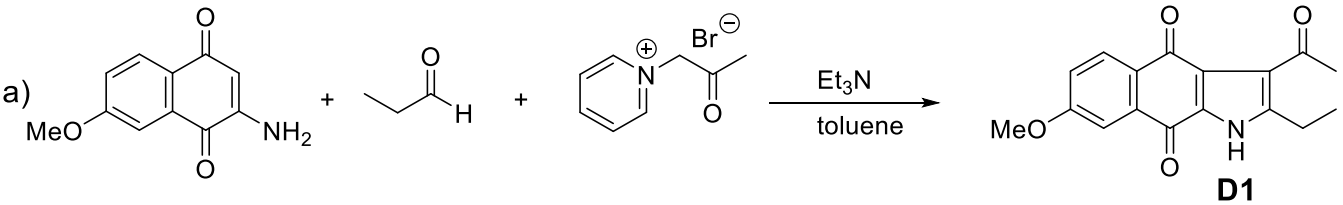

**C6**

Sản phẩm chính

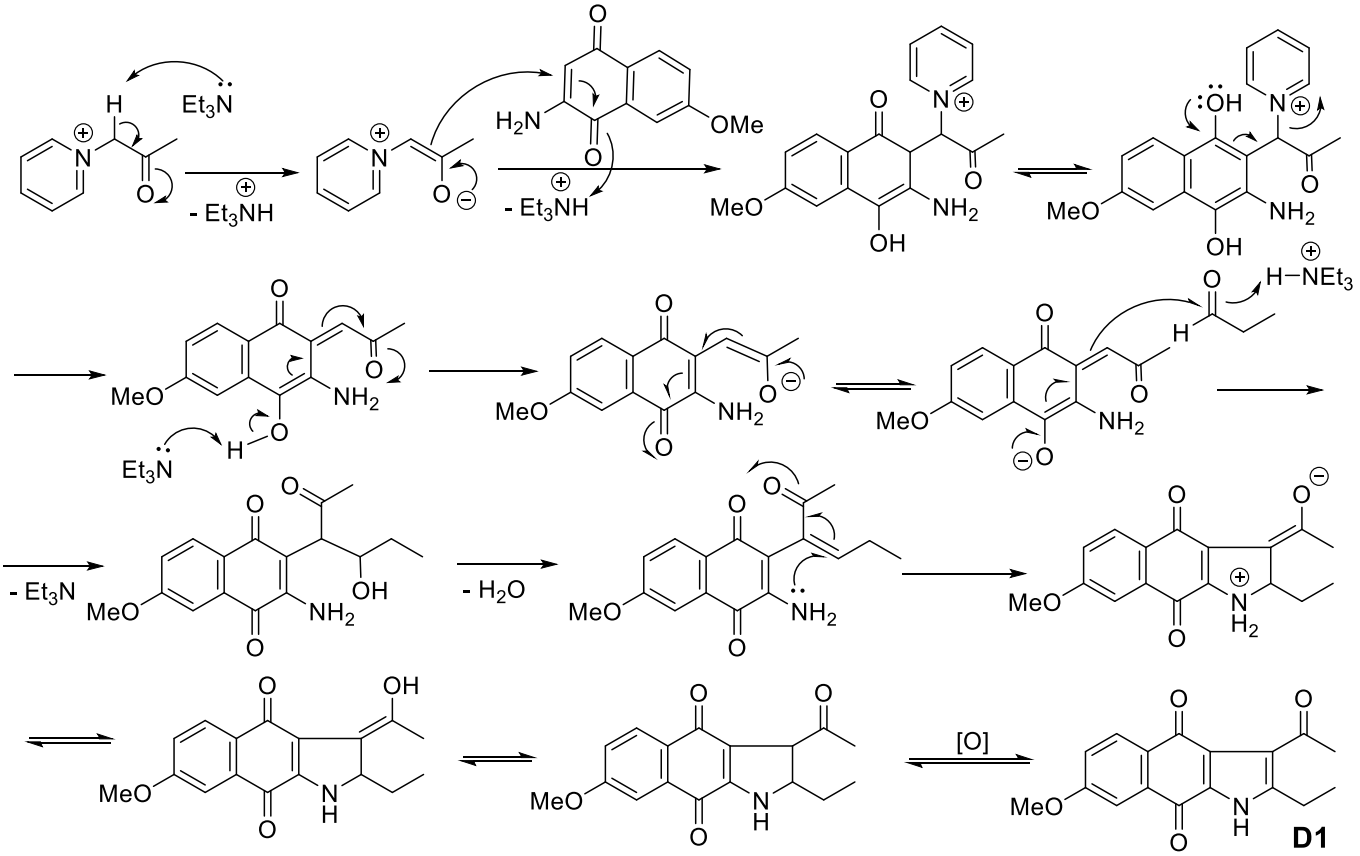
*(Thí sinh chọn sai sản phẩm chính thì không được điểm toàn ý 2.2.b)*

**2.3.** Đề xuất cơ chế tạo thành sản phẩm cho mỗi quá trình sau:

a)

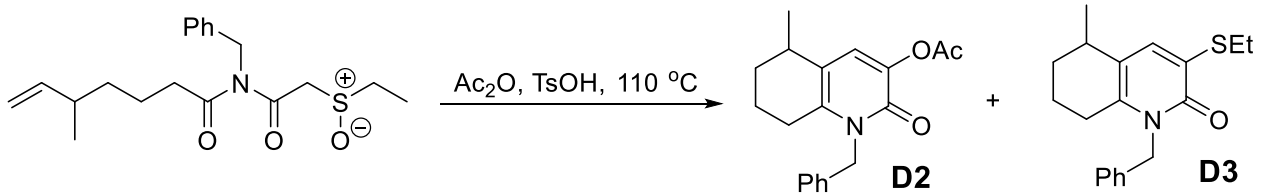



Cơ chế tạo thành **D1**: *(3/8 điểm)*

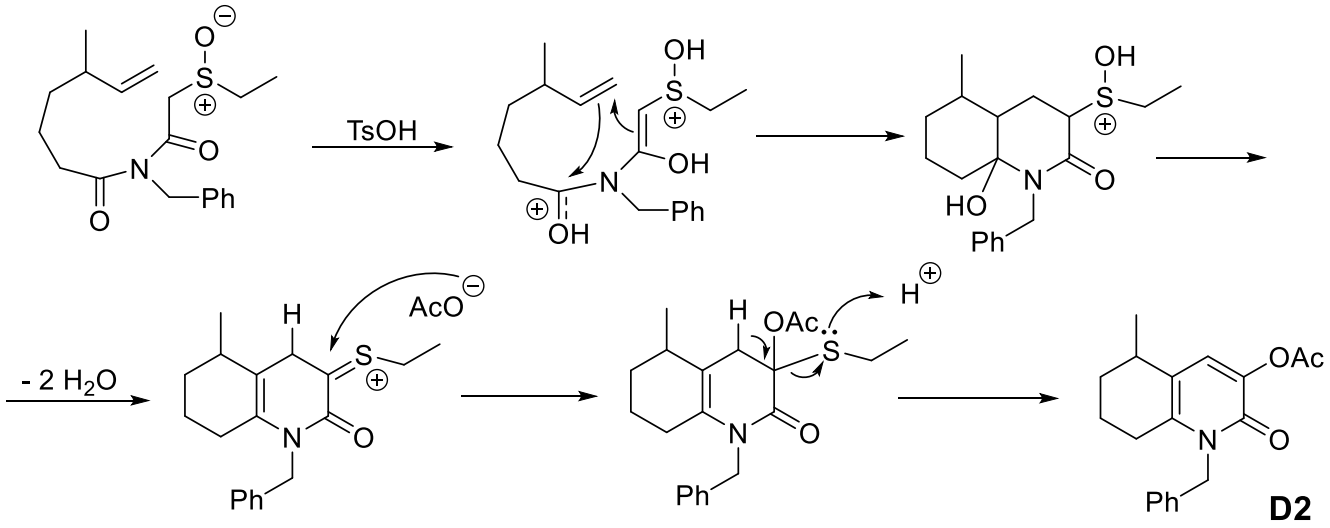



*(Thí sinh viết phản ứng ngưng tụ với aldehyde trước vẫn cho đủ điểm)*

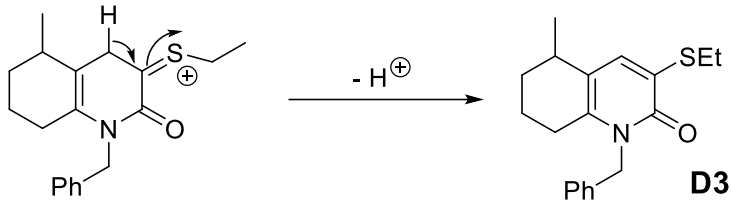
b)




Cơ chế tạo thành **D2**: *(2/8 điểm)*

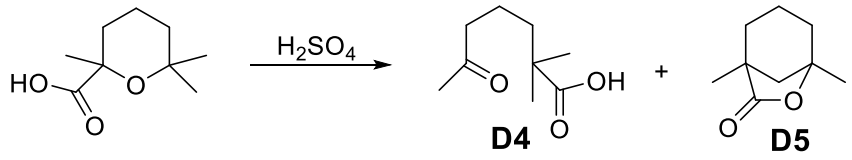



Cơ chế tạo thành **D3**: *(1/8 điểm)*

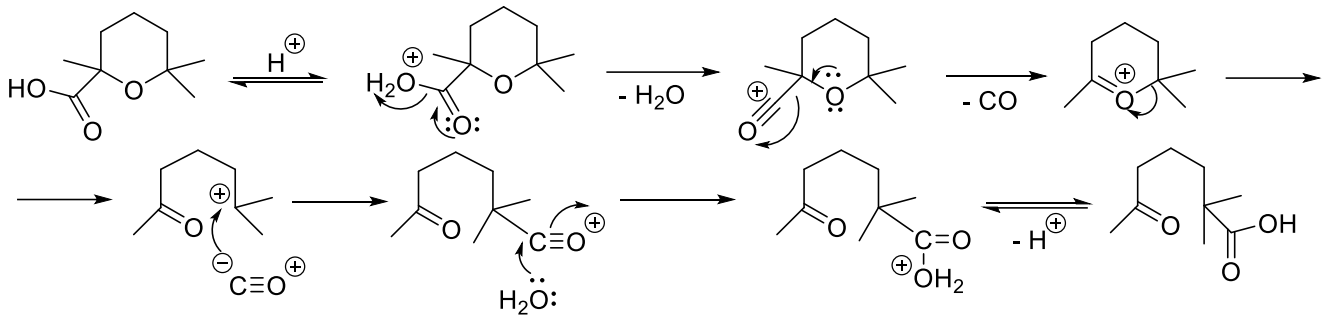



*(Ở giai đoạn đầu, nếu viết dạng >$S^+$-OAc vẫn cho điểm; Ở giai đoạn đóng vòng, nếu viết theo cơ chế [4+2] vẫn cho đủ điểm.)*

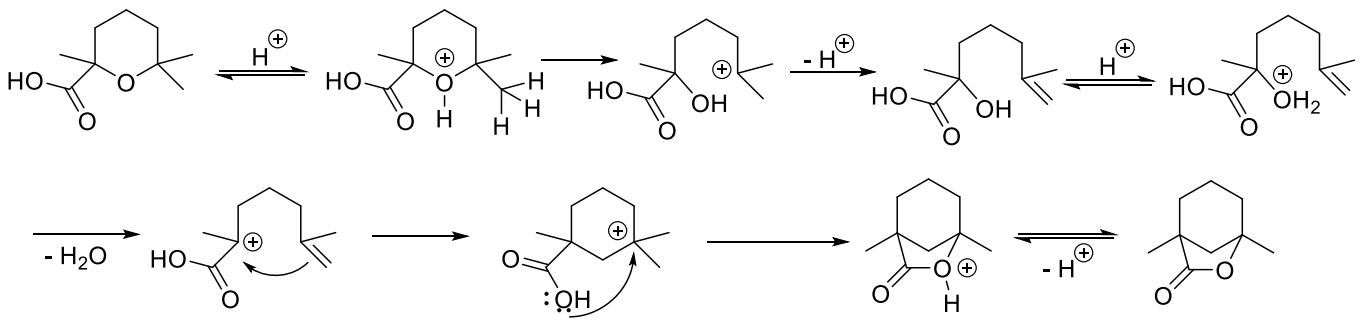
c)




Cơ chế tạo thành **D4**: *(2/8 điểm)*

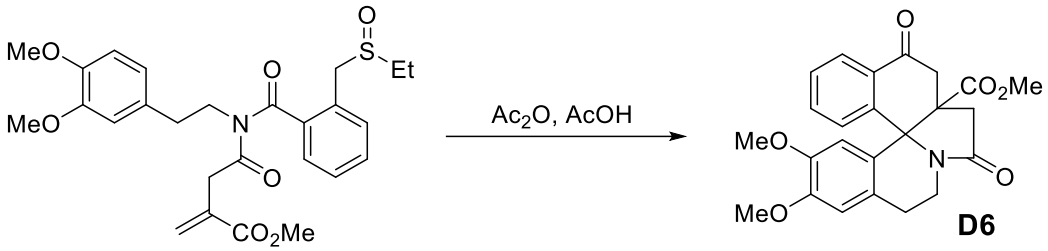



Cơ chế tạo thành **D5**: *(2/8 điểm)*

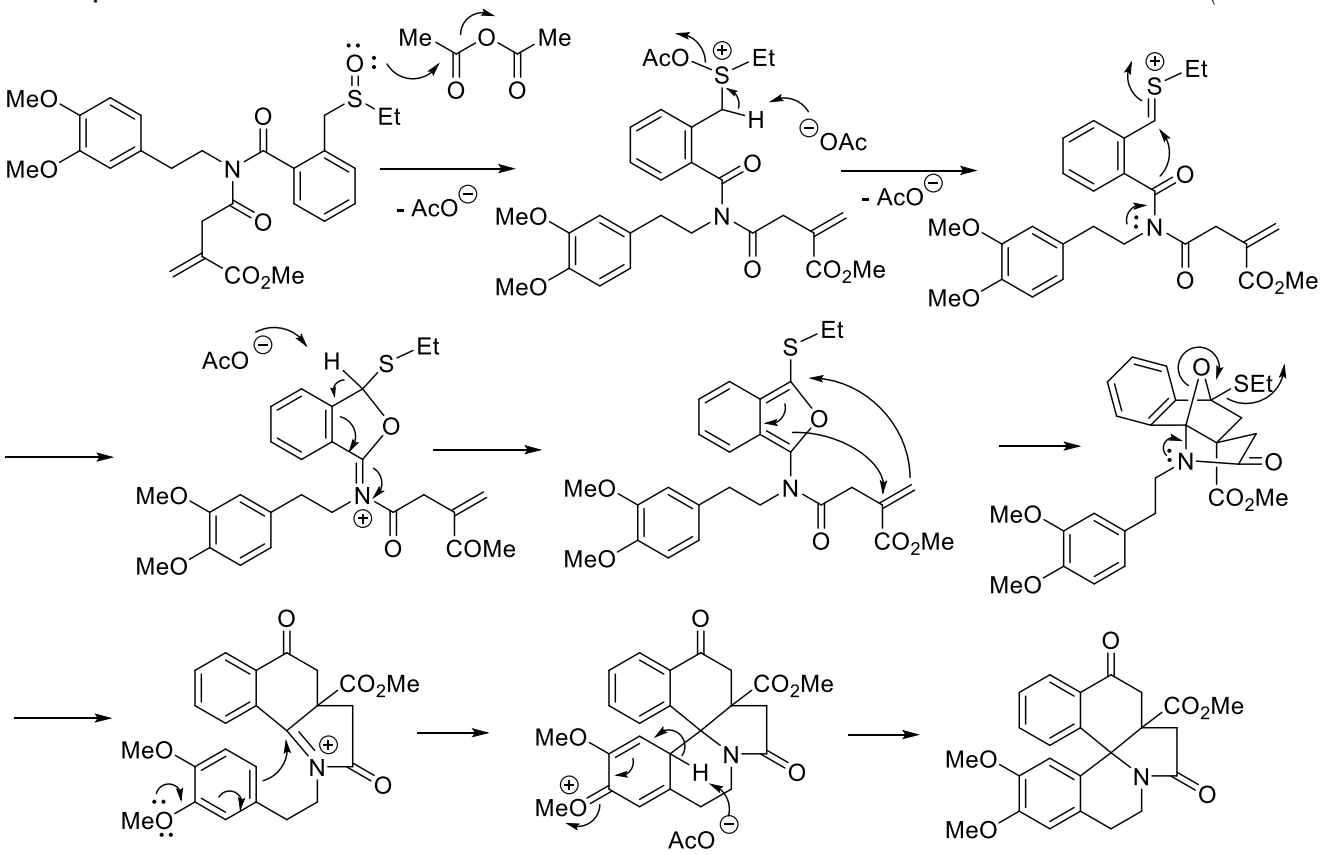



*(Ở giai đoạn đóng vòng, nếu viết theo cơ chế [3+2] vẫn cho đủ điểm.)*

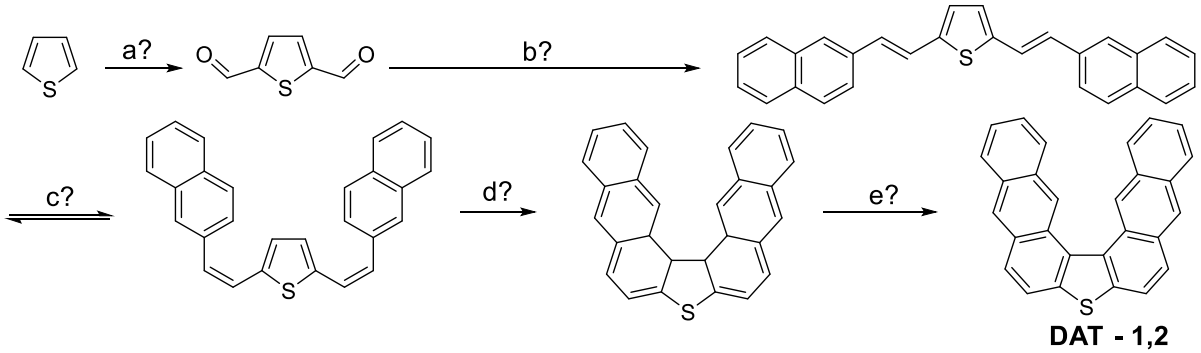
d)



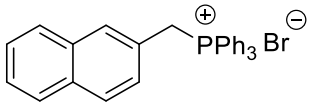

Cơ chế tạo thành **D6**: *(3/8 điểm)*



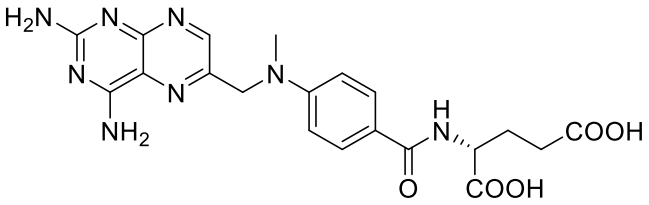

**2.4.** Dianthra[2,1-*b*:1',2'-*d*]thiophene (**DAT-1,2**) là một dẫn xuất thienoacene thường được sử dụng trong nghiên cứu vật liệu bán dẫn hữu cơ để chế tạo transistor. **DAT-1,2** có thể được tổng hợp đi từ thiophene theo sơ đồ sau:




Bổ sung các điều kiện và tác nhân phản ứng (mỗi giai đoạn có thể theo nhiều bước) trong sơ đồ điều chế **DAT-1,2**.

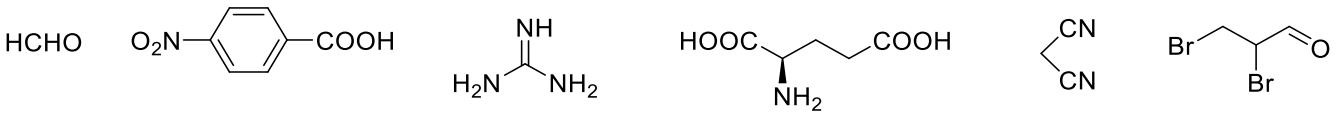
| a? | b? | c? | d? | e? |
|---|---|---|---|---|
| 1. *n*-BuLi<br>2. DMF<br>3. HCl, $H_2O$<br>*(1/8 điểm)* | <br>*n*-BuLi, -78 °C, THF<br>*(1/8 điểm)* | Ánh sáng | Nhiệt độ | [O]<br>$I_2$ , <br>*(1/8 điểm)* |

**2.5.** Methotrexate có khả năng cản trở sự tăng trưởng của một số loại tế bào trong cơ thể, đặc biệt là các tế bào tăng sinh nhanh chóng. Do đó, methotrexate thường được sử dụng để điều trị ung thư vú, ung thư da và ung thư phổi. Thuốc này cũng được sử dụng để điều trị bệnh vảy nến và viêm khớp.

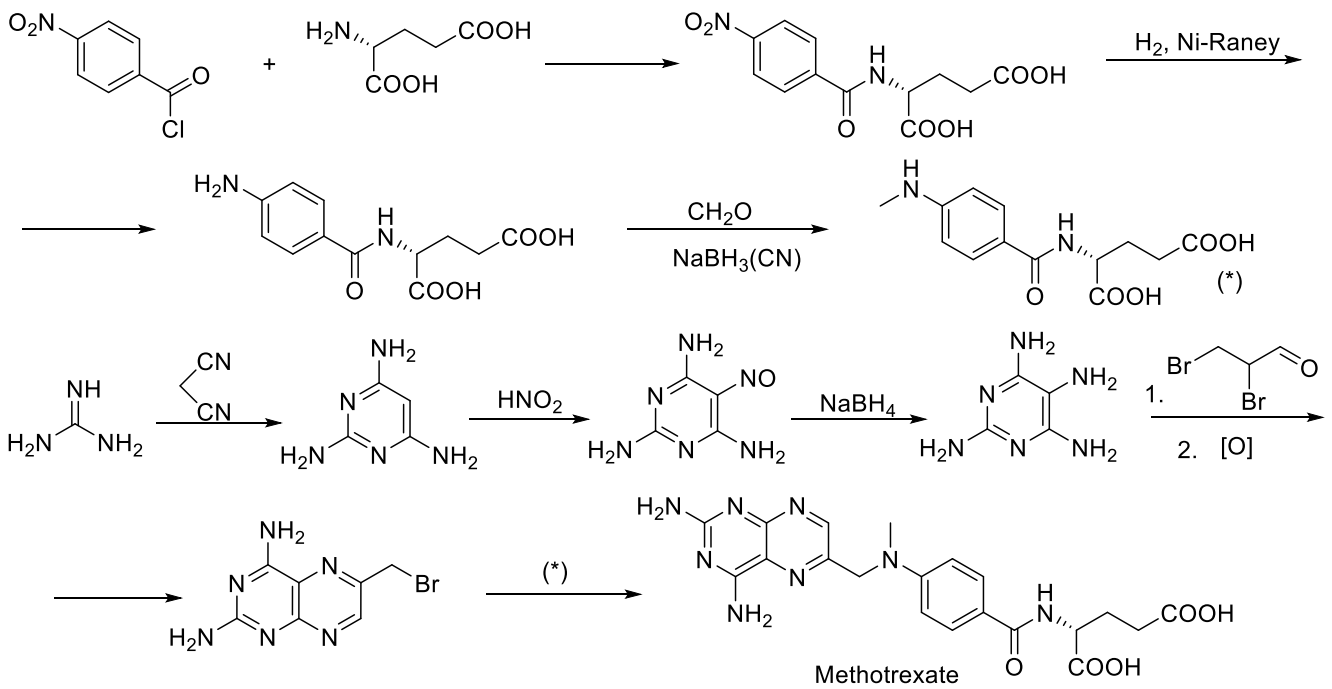


Methotrexate

Hãy lập sơ đồ tổng hợp methotrexate từ các chất cho dưới đây với đầy đủ các tác nhân và điều kiện cần thiết khác:



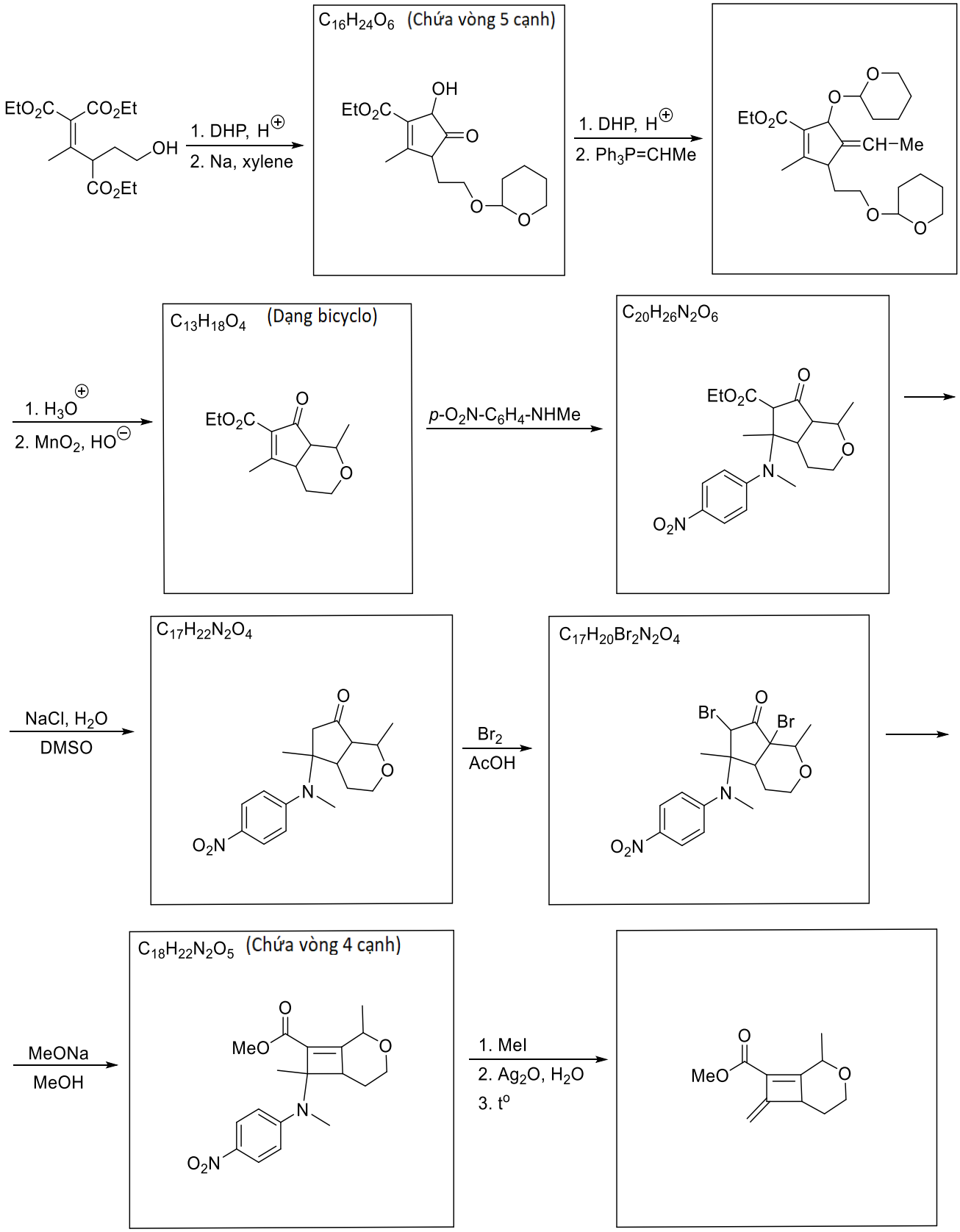
Sơ đồ tổng hợp methotrexate: *(4/8 điểm)*



*(Cứ mỗi phản ứng sai trừ 1/8 điểm)*

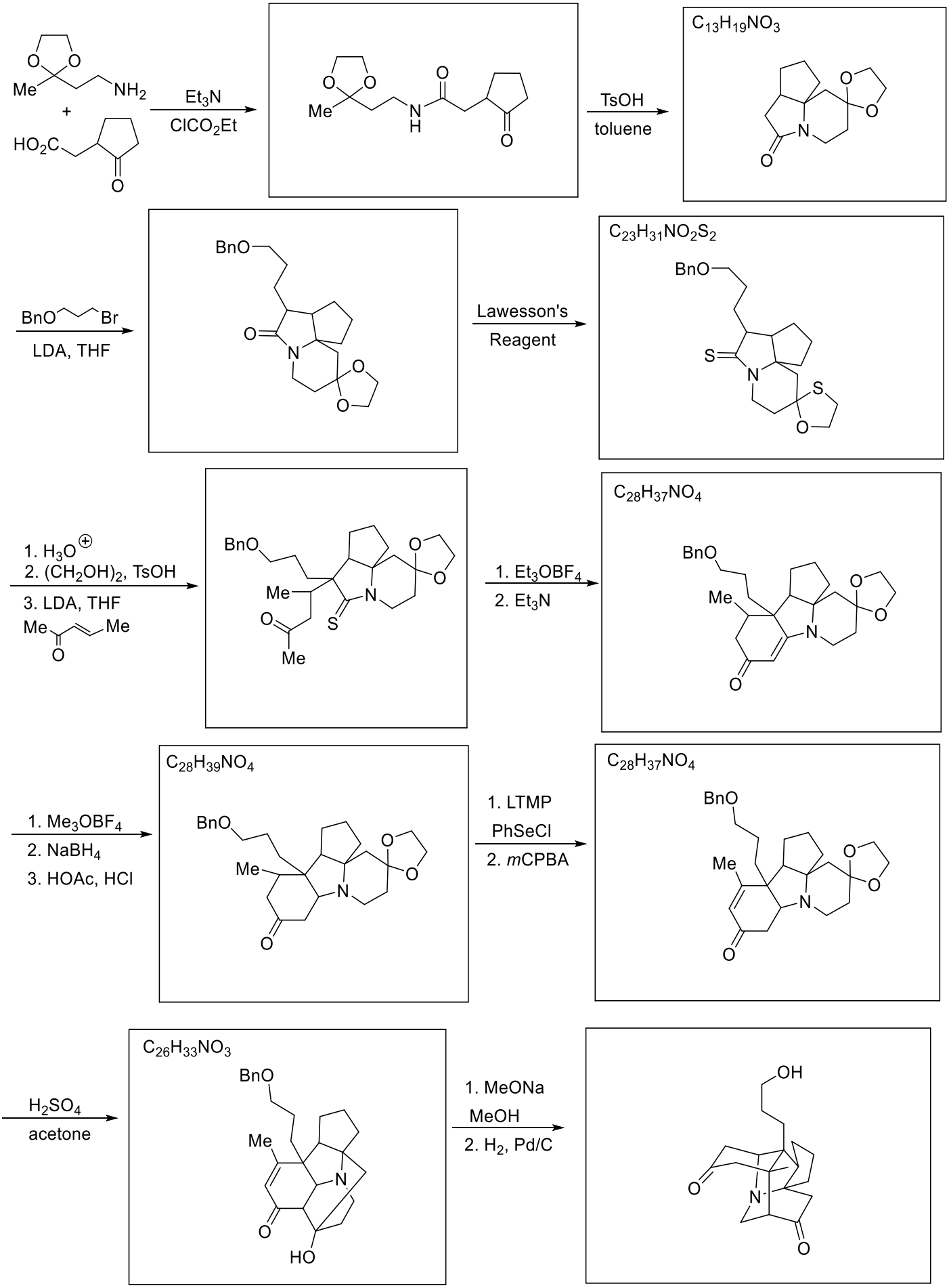
| Câu 3<br>3,75 điểm | Ý | 3.1 | 3.2 | 3.3 | 3.4 | Tổng |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Thang điểm | 7/8 | 8/8 | 7/8 | 8/8 | **3,75** |
| | Điểm chấm | | | | | |

**3.1.** Bỏ qua yếu tố lập thể, vẽ công thức cấu tạo các chất trong sơ đồ phản ứng sau: *(7/8 điểm)*



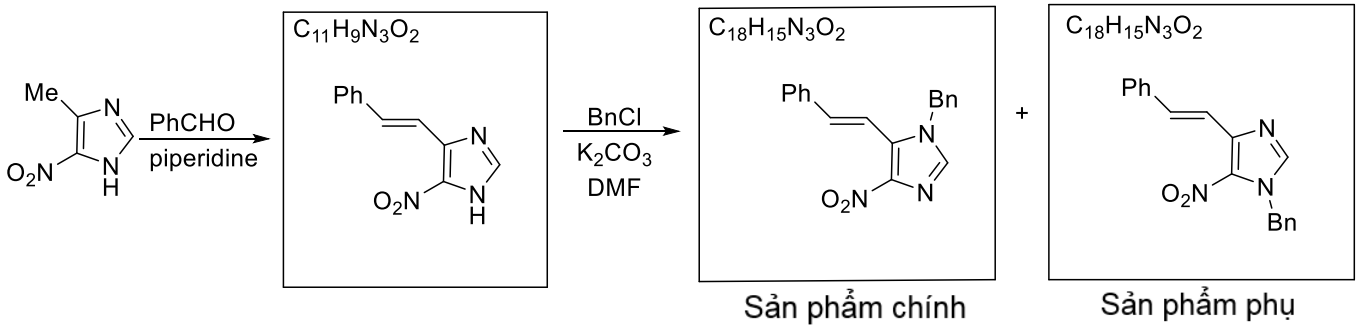

*(Mỗi công thức đúng cho 1/8 điểm)*

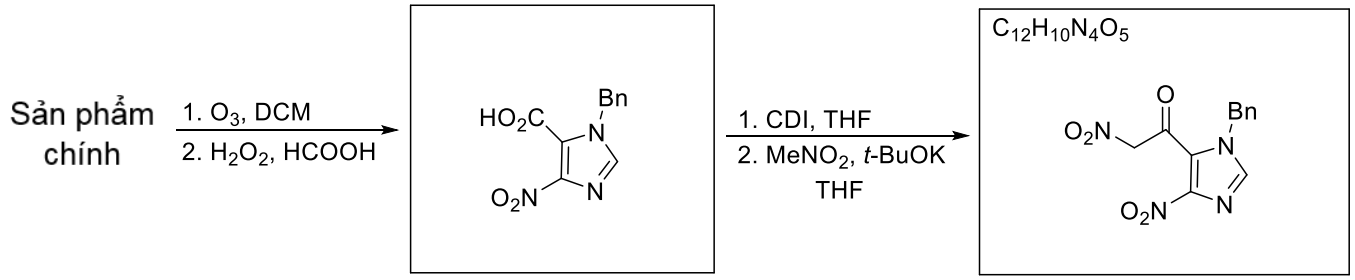
**3.2.** Bỏ qua yếu tố lập thể, vẽ công thức cấu tạo các chất trong sơ đồ phản ứng sau: *(8/8 điểm)*

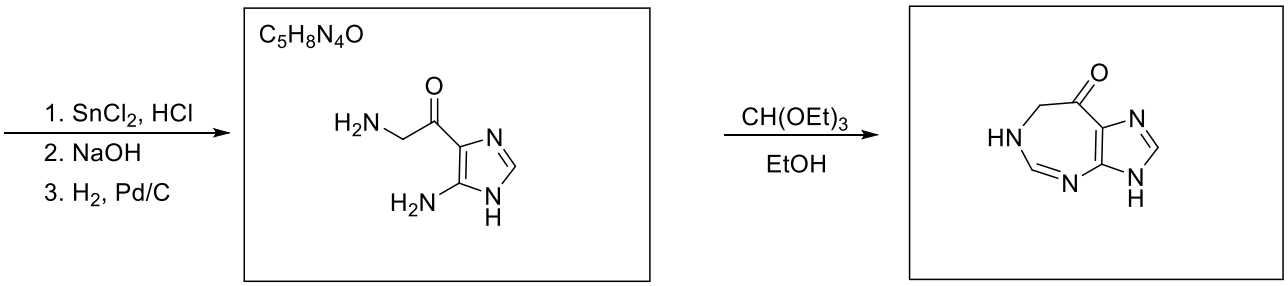


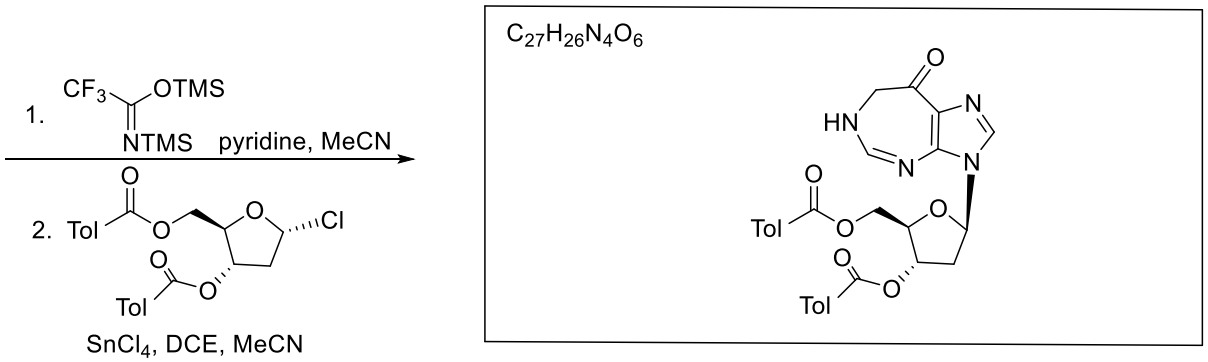

*Vẽ dạng keton tự do vẫn cho điểm; Mỗi công thức đúng cho 1/8 điểm.*

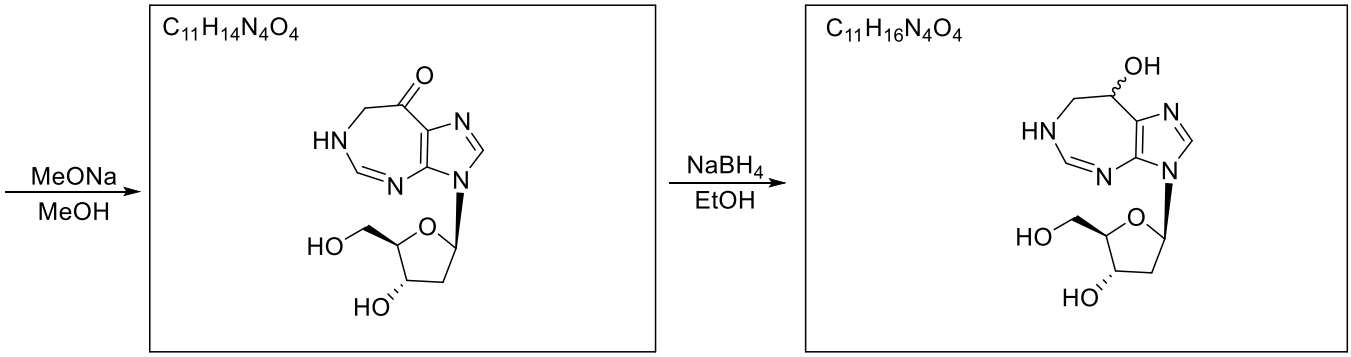
**3.3.** Vẽ công thức cấu trúc các chất trong sơ đồ phản ứng sau: *(7/8 điểm)*



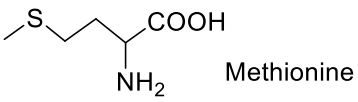



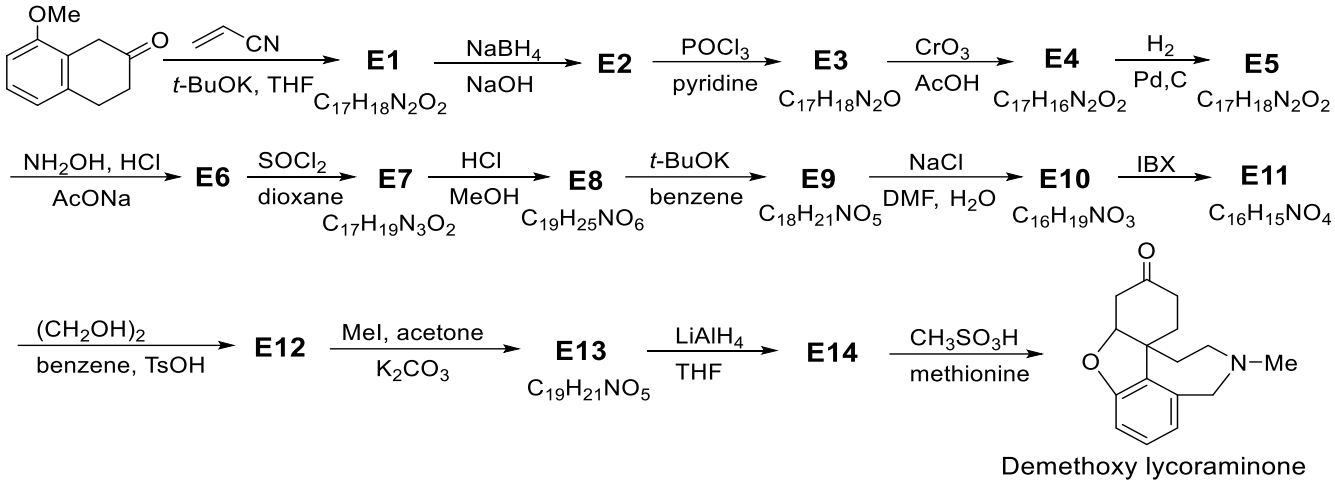




*Nếu xác định sai sản phẩm chính và sản phẩm phụ thì trừ điểm, các giai đoạn sau vẫn cho đủ số điểm.*
*CTCT 1&2: 1/8 điểm; 3&4: 1/8 điểm; 5-9: 1/8 điểm/CTCT.*

**3.4.** Demethoxy lycoraminone là một alkaloid được sử dụng trong điều trị bệnh alzheimer và các bệnh rối loạn trí nhớ. Hợp chất này được tổng hợp theo sơ đồ phản ứng sau:



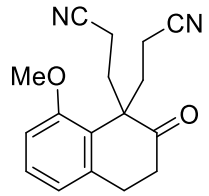
Methionine



Demethoxy lycoraminone

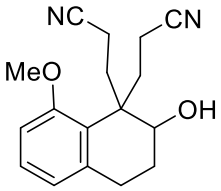
Biết rằng **E7** có nhóm C=O liên hợp vòng thơm, **E11** có chứa đoạn mạch –CO-NH-CO-.
Bỏ qua yếu tố lập thể, vẽ công thức cấu tạo các chất từ **E1** đến **E14**. *(8/8 điểm)*

**E1**



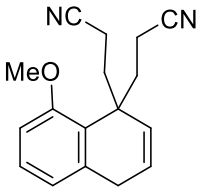
*(1/16 điểm)*

**E2**



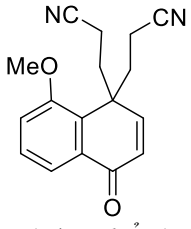
*(1/16 điểm)*

**E3**



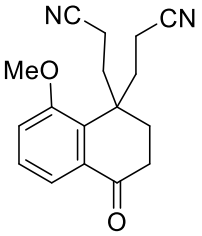
*(1/16 điểm)*

**E4**



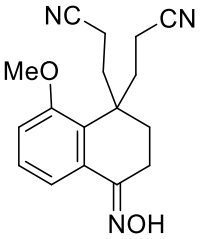
*(1/16 điểm)*

**E5**



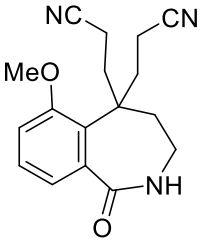
*(1/16 điểm)*

**E6**



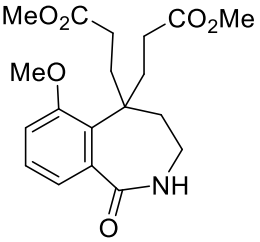
*(1/16 điểm)*

**E7**



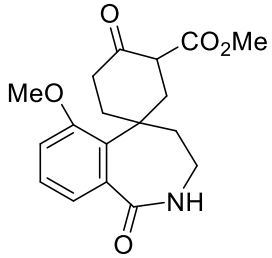
*(1/16 điểm)*

**E8**



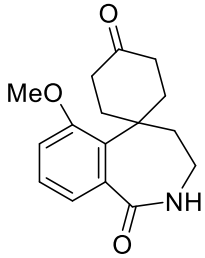
*(1/16 điểm)*

**E9**



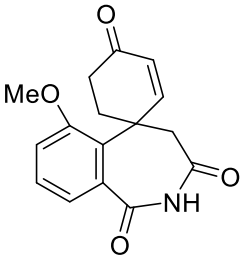
*(1/16 điểm)*

**E10**



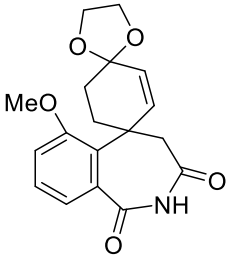
*(1/16 điểm)*

**E11**



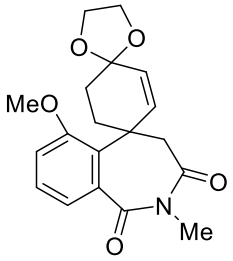
*(1/16 điểm)*

**E12**



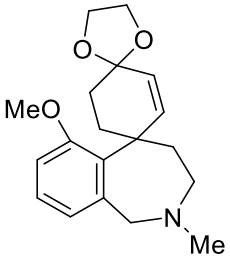
*(1/16 điểm)*

**E13**



*(1/8 điểm)*

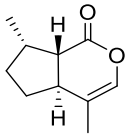
**E14**



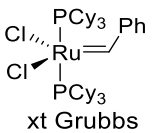
*(1/8 điểm)*

| Câu 4<br>3,0 điểm | Ý | 4.1 | 4.2 | 4.3 | Tổng |
|---|---|---|---|---|---|
| | Thang điểm | 8/8 | 8/8 | 8/8 | **3,0** |
| | Điểm chấm | | | | |

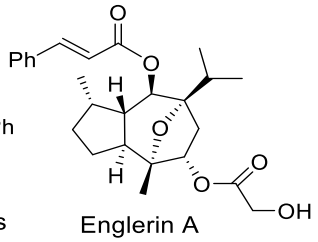
**4.1.** Năm 2009, các nhà khoa học Đức đã tổng hợp thành công englerin A, hợp chất có khả năng ức chế sự phát triển của tế bào ung thư tuyến thượng thận theo sơ đồ sau:



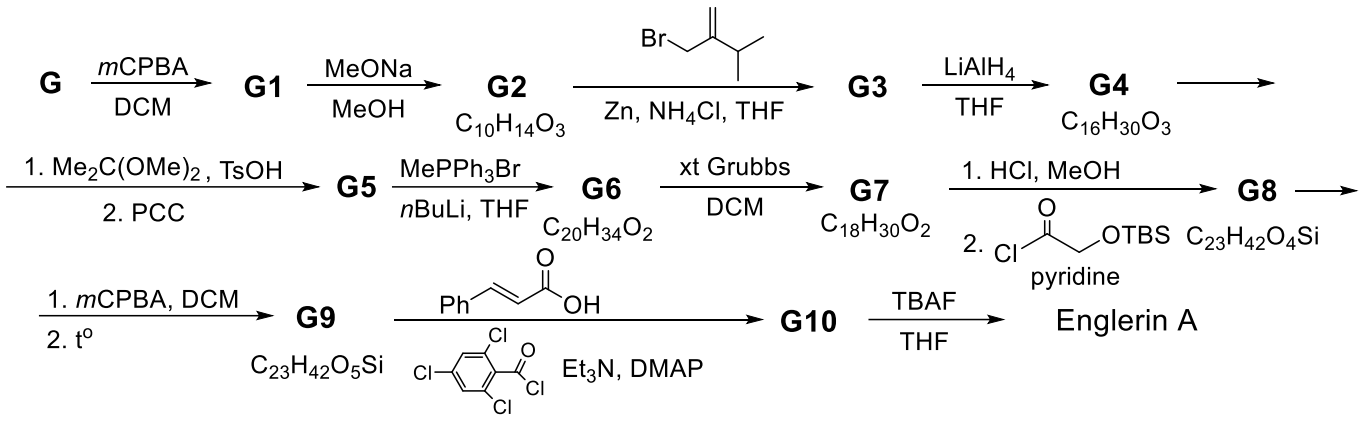
**G**



xt Grubbs



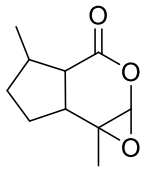
Englerin A




Biết rằng chất **G2** không chứa vòng 6 cạnh.

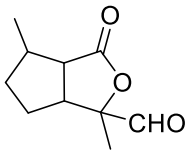
Bỏ qua yếu tố lập thể, vẽ cấu tạo các chất từ **G1** đến **G10**:

**G1**



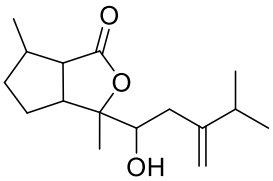
*(1/16 điểm)*

**G2**



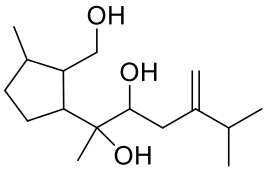
*(1/16 điểm)*

**G3**



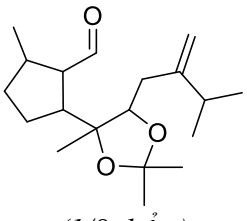
*(1/16 điểm)*

**G4**



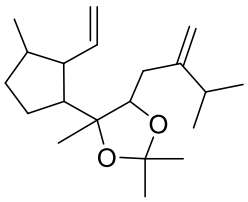
*(1/16 điểm)*

**G5**



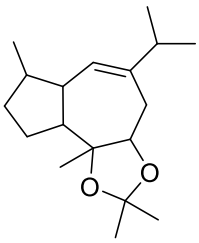
*(1/8 điểm)*

**G6**



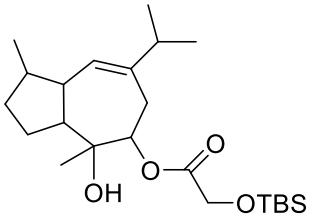
*(1/8 điểm)*

**G7**



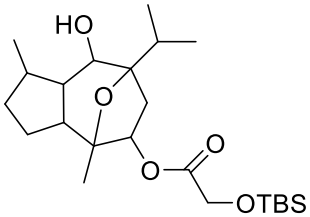
*(1/8 điểm)*

**G8**



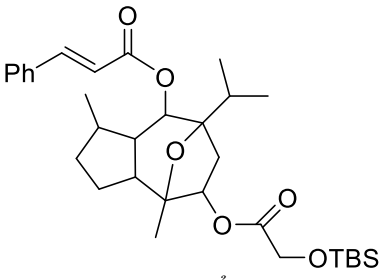
*(1/8 điểm)*

**G9**



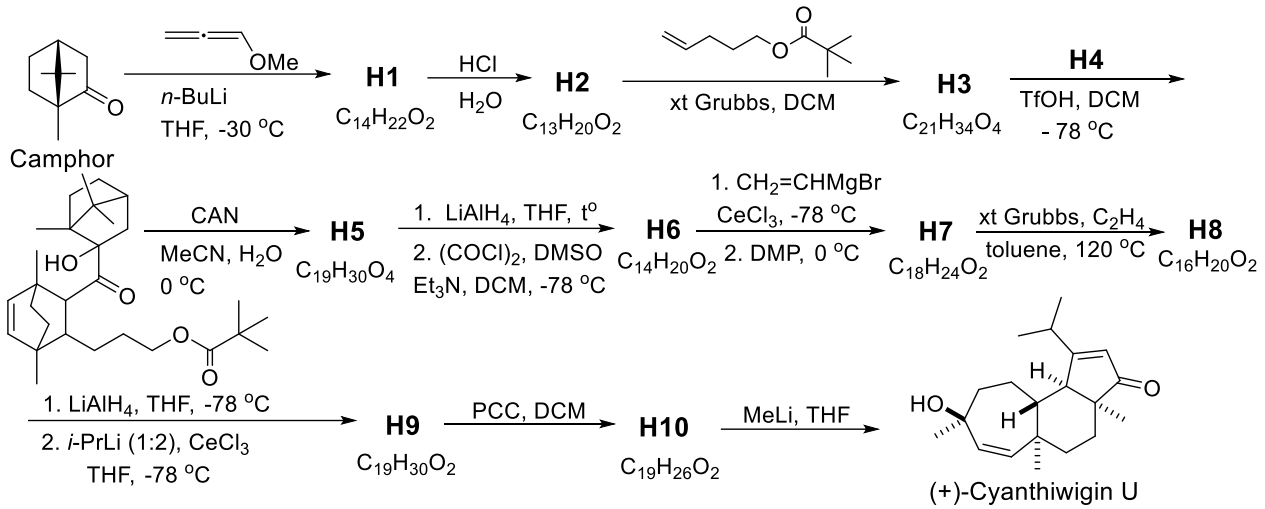
*(1/8 điểm)*

**G10**

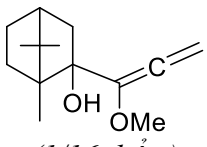
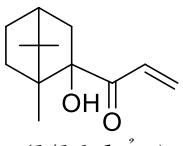
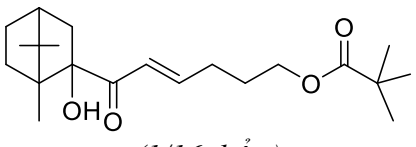
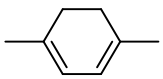
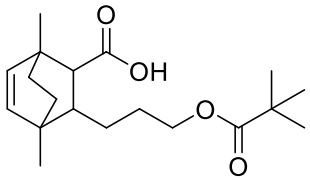
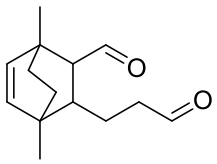
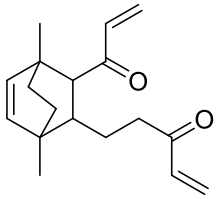
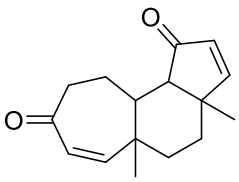
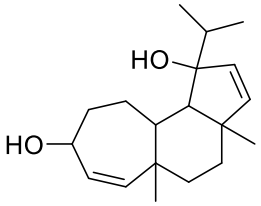
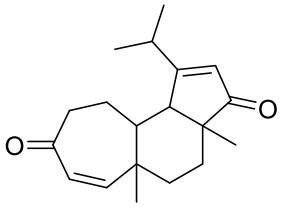


*(1/8 điểm)*

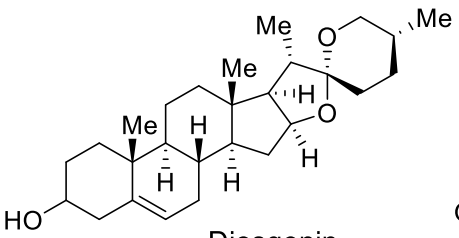
**4.2.** Hợp chất (+)-cyanthiwigin U được phân lập từ loài bọt biển *Myrmekioderma styx* ở Jamaica vào năm 2002. Hợp chất này có hoạt tính kháng virus gây bệnh viêm gan B, virus gây suy giảm hệ miễn dịch ở người (HIV-1) và virus gây bệnh lao. Theo công bố gần đây, (+)-cyanthiwigin U đã được tổng hợp thành công theo sơ đồ sau:

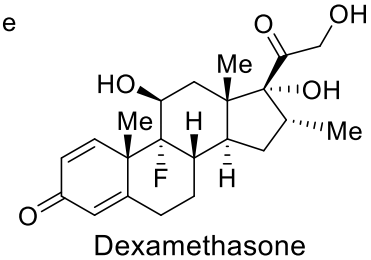



Bỏ qua yếu tố lập thể, vẽ cấu tạo các chất từ **H1** đến **H10**:

| | | |
|---|---|---|
| **H1**  *(1/16 điểm)* | **H2**  *(1/16 điểm)* | **H3**  *(1/16 điểm)* |
| **H4**  *(1/16 điểm)* | **H5**  *(1/8 điểm)* | **H6**  *(1/8 điểm)* |
| **H7**  *(1/8 điểm)* | **H8**  *(1/8 điểm)* | **H9**  *(1/8 điểm)* |
| | | **H10**  *(1/8 điểm)* |

**4.3.** Dexamethasone là một hoạt chất làm giảm triệu chứng bệnh COVID-19. Hợp chất này được tổng hợp từ diosgenin (một sapogenin steroid có thể được chiết xuất từ củ khoai lang) như sau:


Diosgenin


Dexamethasone

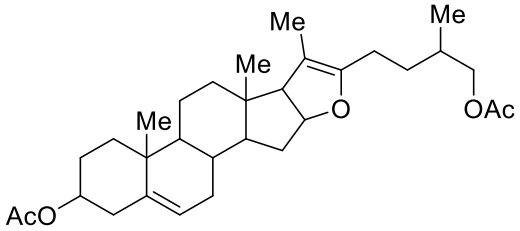
Cho diosgenin phản ứng với acetic anhydride ở 200 °C thu được hợp chất **K1** ($C_{31}H_{46}O_5$, chứa 2 liên kết C=C), sau đó xử lí **K1** với $CrO_3$ trong acetic acid thu được **K2** ($C_{31}H_{46}O_7$). Hợp chất **K3** ($C_{21}H_{30}O_2$) thu được khi xử lí **K2** với NaOH trong ethanol. Tiếp theo, cho **K3** tác dụng với $H_2O_2$ trong NaOH/MeOH thu được **K4** ($C_{21}H_{30}O_3$). Cho **K4** phản ứng tiếp với nhôm isopropylate có mặt cyclohexanone thu được đồng phân bền nhiệt động **K5** ($C_{21}H_{28}O_3$). Dưới tác dụng của men *Rhizipus nigricans* và không khí, hợp chất **K5** chuyển thành **K6** ($C_{21}H_{28}O_4$). Cho **K6** vào môi trường có vi khuẩn

*Corynebacterium* được **K7** ($C_{21}H_{26}O_4$). Chế hóa **K7** với Cr kim loại trong dung dịch HCl thu được hợp chất **K8** ($C_{21}H_{26}O_3$). Chuyển hóa **K8** với mesyl chloride trong diethylamine thu được **K9** ($C_{21}H_{24}O_2$). Cho **K9** phản ứng với NBS trong dung dịch nước của $HClO_4$ thu được **K10** ($C_{21}H_{25}BrO_3$), sau đó cho **K10** phản ứng với $K_2CO_3$ trong MeOH thu được **K11** ($C_{21}H_{24}O_3$). Xử lí **K11** với MeMgCl/CuCl trong THF sau đó với $O_2$ có mặt $(MeO)_3P$ thu được hợp chất **K12** ($C_{22}H_{28}O_4$). Cho **K12** phản ứng với dung dịch HF trong DMF thu được **K13**. Chuyển hóa **K13** bằng phản ứng với $I_2$ trong MeOH có mặt CaO sau đó với AcOK thu được **K14**. Sau cùng cho **K14** phản ứng với $K_2CO_3$ trong MeOH thu được dexamethasone.

Biết rằng men *Rhizipus nigricans* xúc tác quá trình tạo nhóm OH ở vòng no; *Corynebacterium* là vi khuẩn xúc tiến quá trình đề hydrogen hoá.

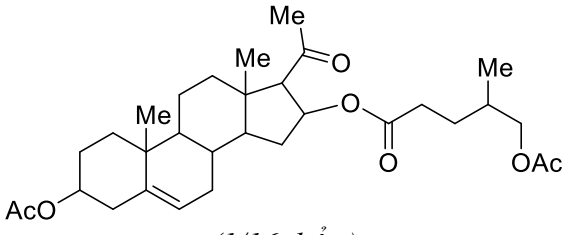
Bỏ qua yếu tố lập thể, vẽ công thức cấu tạo các chất từ **K1** đến **K14**:

**K1:**



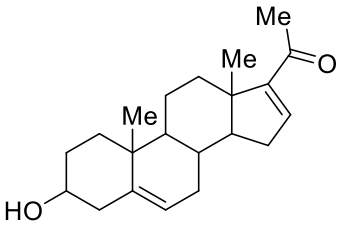

*(1/16 điểm)*

**K2:**



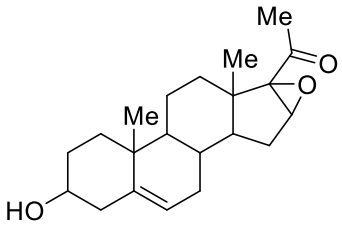

*(1/16 điểm)*

**K3:**



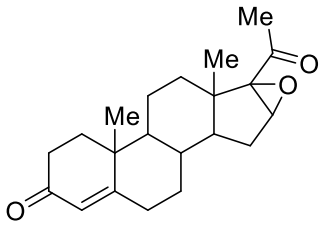

*(1/16 điểm)*

**K4:**



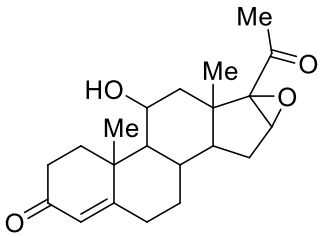

*(1/16 điểm)*

**K5:**



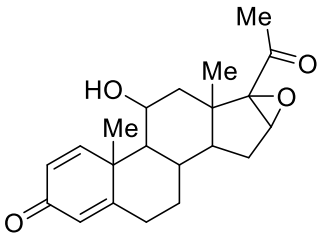

*(1/16 điểm)*

**K6:**



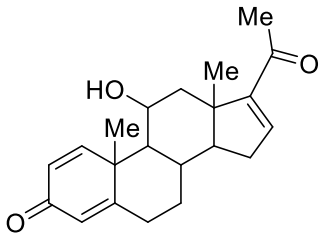

*(1/16 điểm)*

**K7:**



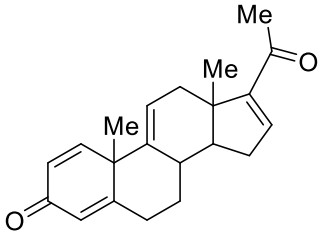

*(1/16 điểm)*

**K8:**



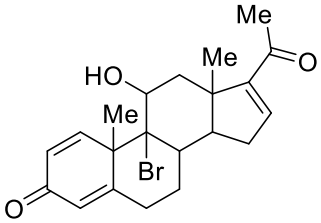

*(1/16 điểm)*

**K9:**



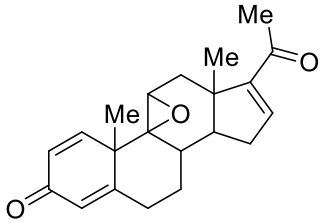

*(1/16 điểm)*

**K10:**



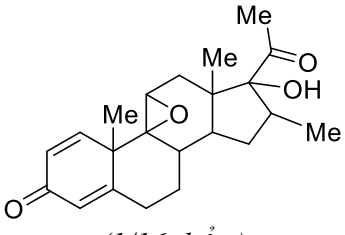

Nếu thí sinh viết đổi vị trí OH và Br vẫn cho 1/16 điểm

**K11:**



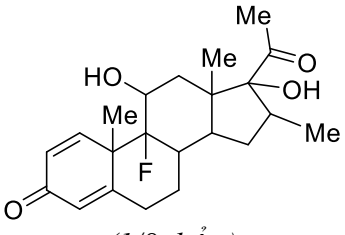

*(1/16 điểm)*

**K12:**



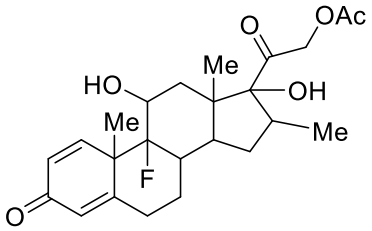

*(1/16 điểm)*

**K13:**




*(1/8 điểm)*

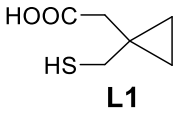
**K14:**



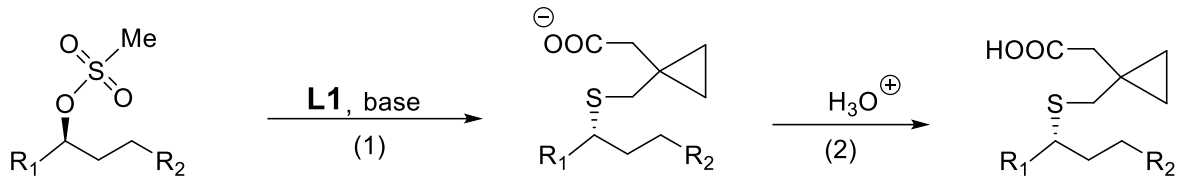

*(1/8 điểm)*

| Câu 5 2,25 điểm | Ý | 5.1.a | 5.1.b | 5.1.c | 5.2.a | 5.2.b | 5.3.a | 5.3.b | 5.4 | Tổng |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Thang điểm | 1/8 | 2/8 | 1/8 | 1/8 | 1/8 | 1/8 | 2/8 | 9/8 | **2,25** |
| | Điểm chấm | | | | | | | | | |

**5.1.** Hợp chất **L1** là tác nhân trung gian trong quá trình tổng hợp một loại thuốc trị hen suyễn. Trong quá trình tổng hợp xảy ra các phản ứng sau:




**L1**




**L2** **L3** **L4**

**a)** Dựa vào cấu trúc lập thể của chất đầu **L2** và sản phẩm **L3**, hãy đề xuất tên cơ chế phù hợp nhất cho phản ứng (1).

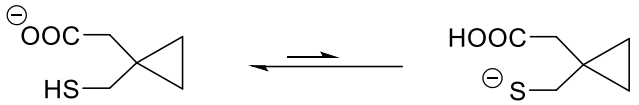
Tên cơ chế phản ứng: *(1/8 điểm)*

$S_N2$

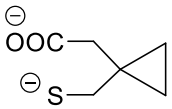
**b)** Khi tìm điều kiện tối ưu cho phản ứng, người ta thấy rằng nếu sử dụng tỉ lệ đương lượng giữa base : **L1** là 2:1 thì tốc độ phản ứng (1) tăng lên đáng kể so với khi dùng tỉ lệ là 1:1. Giải thích.

Giải thích: *(2/8 điểm)*

+ Khi sử dụng tỉ lệ đương lượng base : **L1** là 1:1 thì **L1** chuyển chủ yếu thành <u>muối carboxylate</u>:



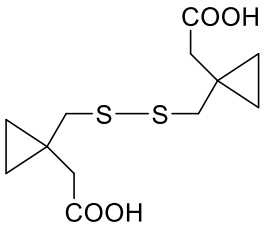

+ Khi sử dụng tỉ lệ đương lượng base:**L1** là 2:1 thì **L1** chuyển chủ yếu thành <u>muối trung hòa</u>:



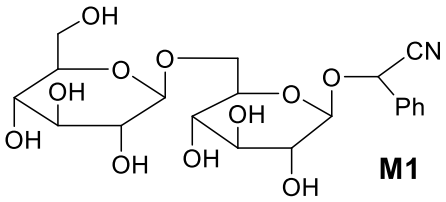

$S^-$ có tính nucleophil mạnh hơn –SH nên phản ứng xảy ra nhanh hơn.

**c)** Trong quá trình phản ứng trên có thể xảy ra phản ứng nhị hợp oxi hóa của **L1**. Vẽ công thức cấu tạo sản phẩm nhị hợp oxi của hóa của **L1**.

Công thức cấu tạo sản phẩm nhị hợp oxi hóa của **L1**: *(1/8 điểm)*

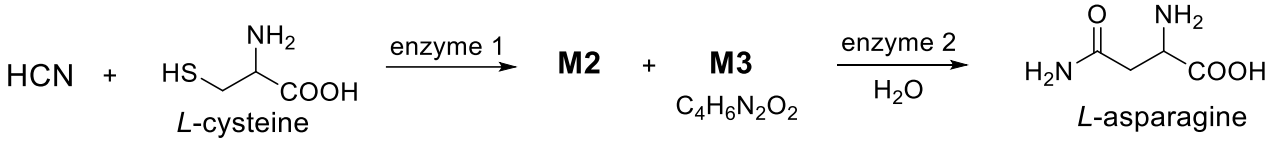


**5.2.** Hợp chất hữu cơ **M1** là một glycozide có độc tính được tìm thấy trong cây sắn, có công thức cấu trúc như sau:




**M1**

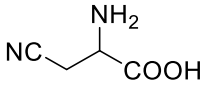
**a)** Tính độc của glycozide **M1** là do hợp chất HCN rất độc được giải phóng trong quá trình thủy phân **M1**. Sự khử độc HCN trong cây xanh có sự tham gia của *L*-cysteine (bỏ qua yếu tố lập thể) theo quá trình sau:




*L*-cysteine

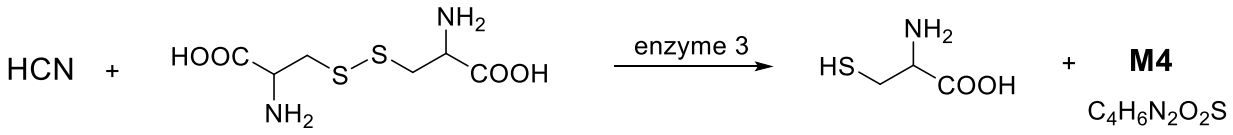
*L*-asparagine

Vẽ công thức cấu tạo các chất **M2** và **M3**.

| **M2** *(1/16 điểm)* | **M3** *(1/16 điểm)* |
|---|---|
| $H_2S$ |  |

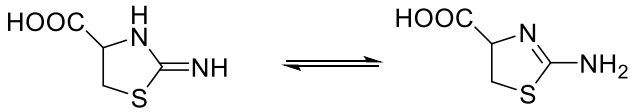


**b)** Trong cơ thể người, một lượng nhỏ HCN có thể được giải độc bằng phản ứng với cystine (bỏ qua yếu tố lập thể) như sau:



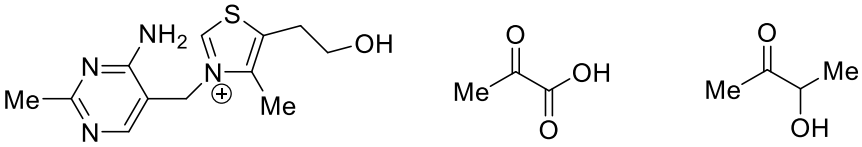

Cystine

Vẽ công thức cấu tạo của hợp chất **M4**.




*(1/8 điểm)*

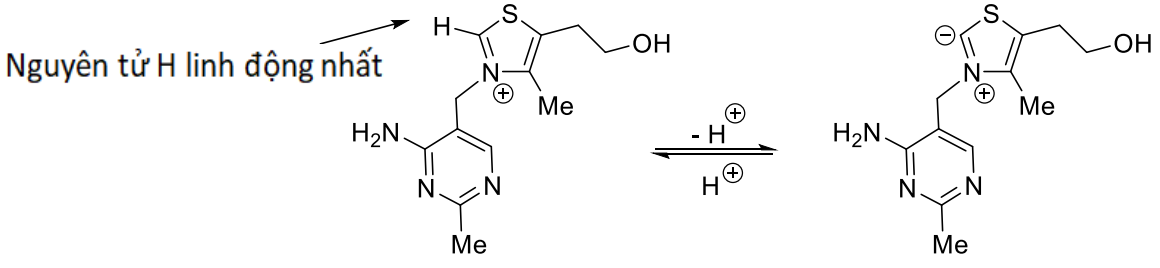
**5.3.** Base liên hợp của thiamine có vai trò xúc tác trong quá trình chuyển hóa pyruvic acid thành acetoin trong ruột. Cho công thức cấu tạo của thiamine, pyruvic acid và acetoin như sau:




Thiamine Pyruvic acid Acetoin

**a)** Hãy chỉ ra nguyên tử hydrogen linh động nhất và vẽ công thức cấu tạo base liên hợp tương ứng của thiamine.

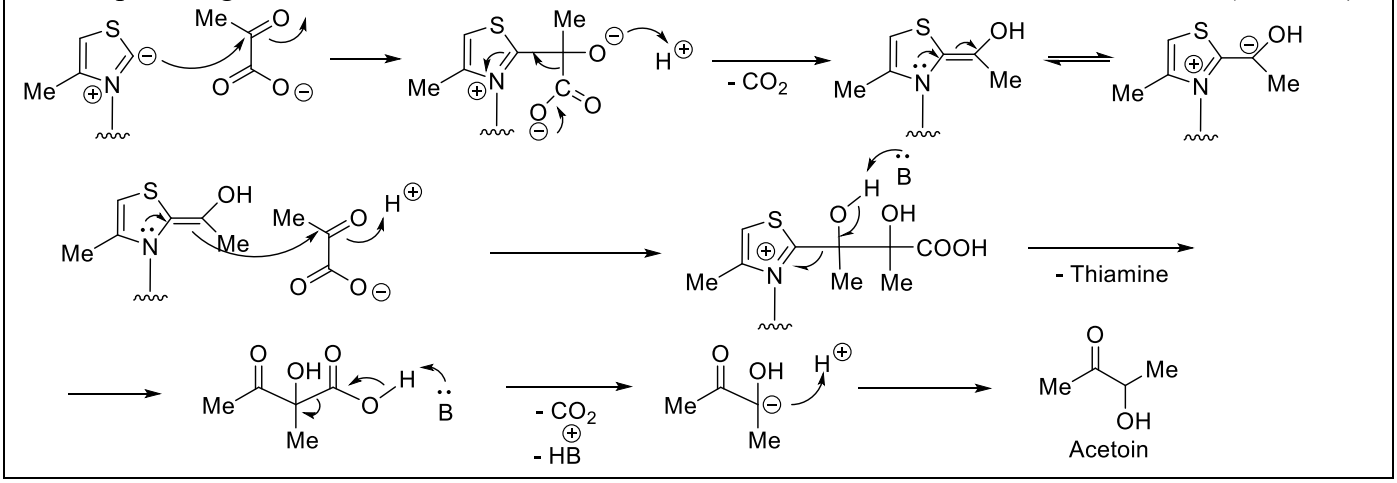
Cấu tạo base liên hợp của thiamine: *(1/8 điểm)*



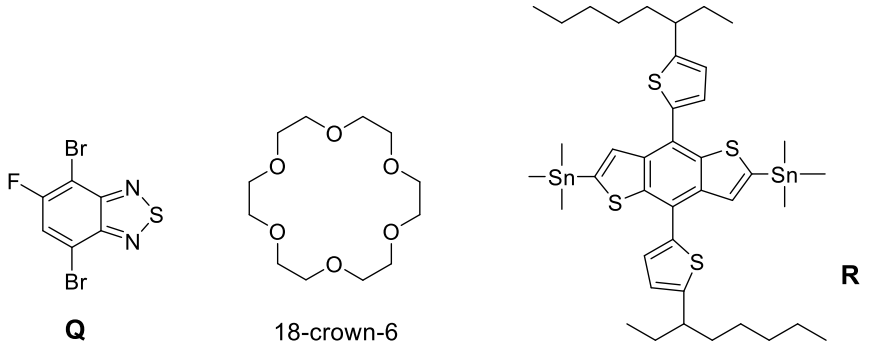

Acid Base liên hợp

**b)** Hãy đề xuất cơ chế của quá trình chuyển hóa pyruvic acid thành acetoin với xúc tác là base liên hợp của thiamine.

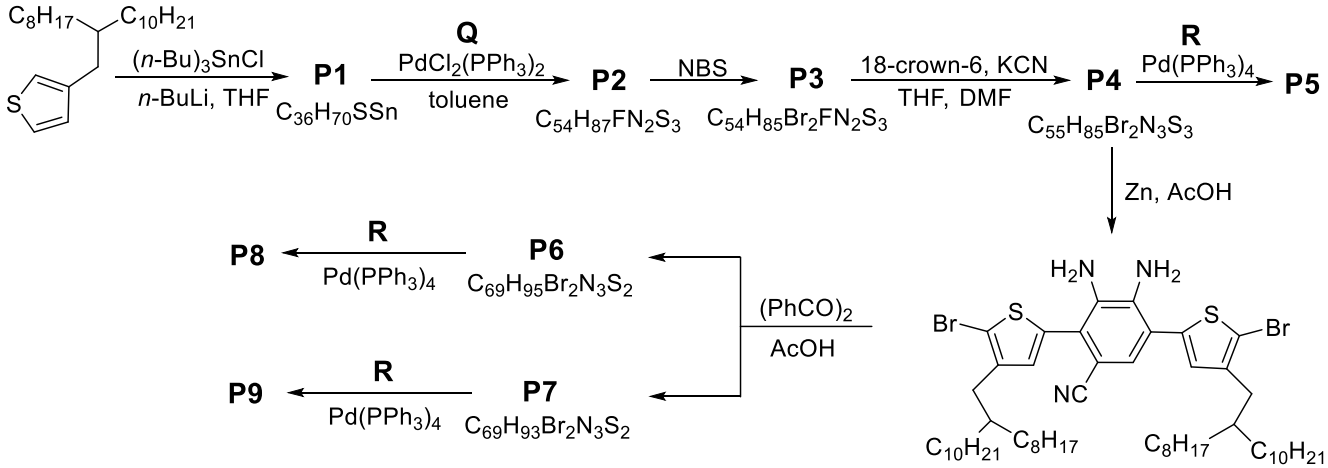
Cơ chế phản ứng: *(2/8 điểm)*




**5.4.** Trong vài thập kỷ qua, pin mặt trời polymer hữu cơ rất được quan tâm nghiên cứu. Những nỗ lực gần đây đã nâng cao đáng kể hiệu suất hấp thụ quang của pin mặt trời bằng vật liệu này. Theo hướng đó, người ta đã tổng hợp được một số polymer dùng làm pin mặt trời theo sơ đồ sau:

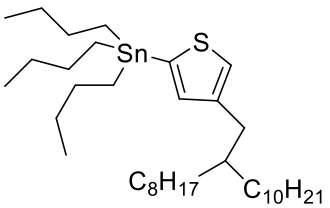


**Q** 18-crown-6 **R**



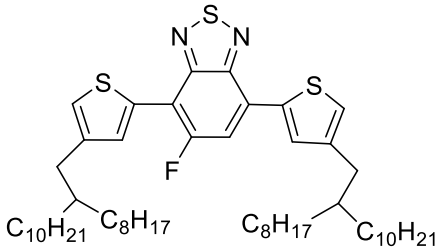

Vẽ công thức cấu tạo các chất từ **P1** đến **P9**. Biết rằng các chất **P5**, **P8** và **P9** là những polymer.

**P1**



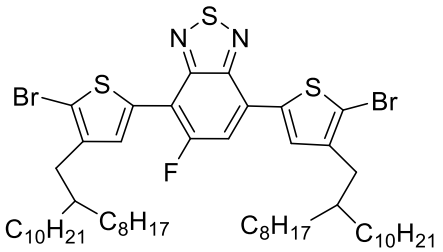
*(1/8 điểm)*

**P2**



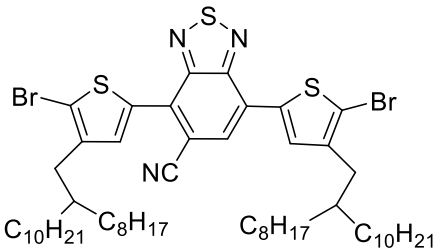
*(1/8 điểm)*

**P3**



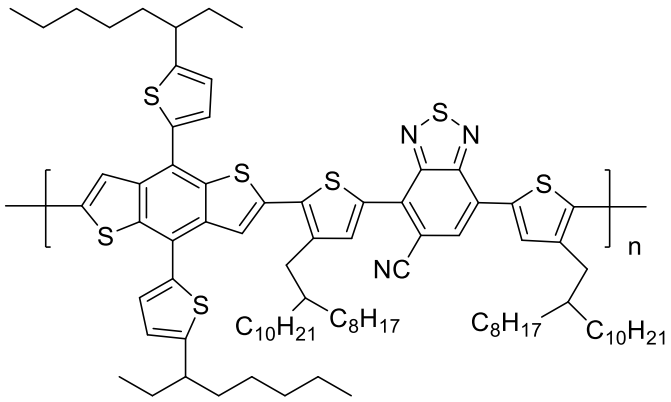

*(1/8 điểm)*

**P4**



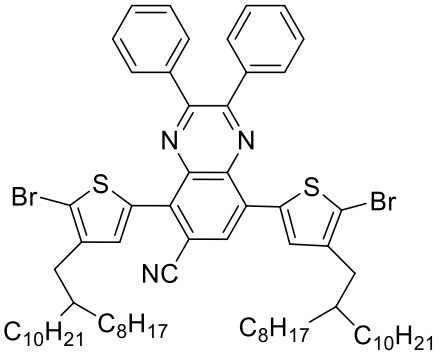

*(1/8 điểm)*

**P5**



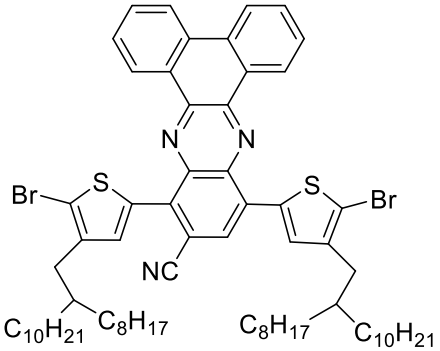

*(1/8 điểm)*

**P6**



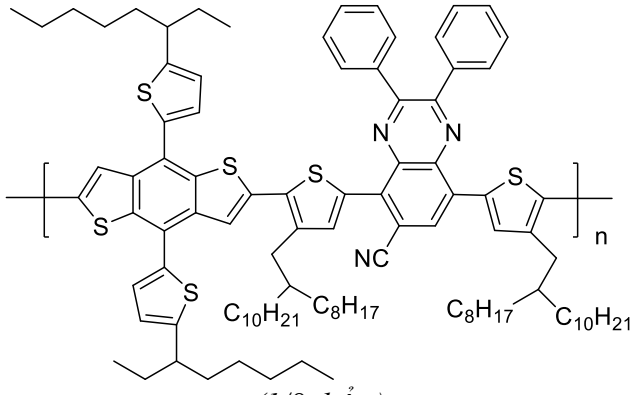

*(1/8 điểm)*

**P7**



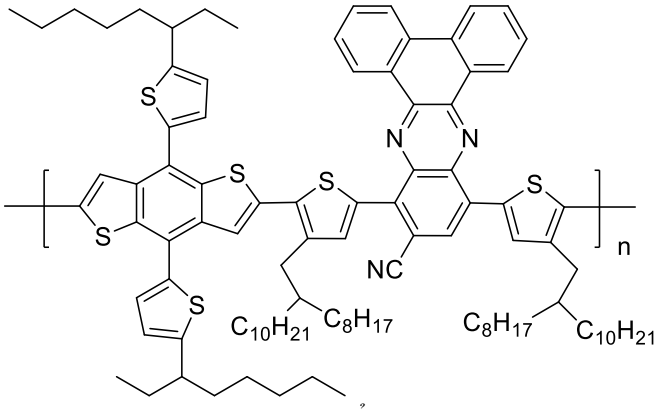

*(1/8 điểm)*

**P8**




*(1/8 điểm)*

**P9**




*(1/8 điểm)*

| Câu 6<br>4,0 điểm | Ý | 6.1.a | 6.1.b | 6.1.c | 6.2.a | 6.2.b | 6.2.c | 6.2.d | 6.3.a | 6.3.b | 6.3.c | 6.3.d | 6.3.e | Tổng |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Thang điểm | 2/8 | 2/8 | 2/8 | 2/8 | 4/8 | 2/8 | 2/8 | 2/8 | 4/8 | 2/8 | 4/8 | 4/8 | **4,00** |
| | Điểm chấm | | | | | | | | | | | | | |

**6.1.** Mặc dù CO là một Lewis base yếu nhưng có thể tạo những phức chất carbonyl bền vững. Trong phân tử phức chất carbonyl, phối tử CO có thể chỉ tạo liên kết với một nguyên tử kim loại (CO đầu mút) hoặc đồng thời tạo liên kết với hai hay nhiều nguyên tử kim loại (CO cầu nối).

**a)** Sử dụng giản đồ MO để giải thích khả năng tạo phức chất của CO với các kim loại chuyển tiếp họ d.

**Giản đồ MO của CO:**

– Vẽ giản đồ MO của CO.

– Cấu hình electron của CO: $\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\pi_{xy}^4\sigma_z^2\pi_{xy}^{*\,0}$ .

– Liên kết M–CO bền bởi vì ngoài liên kết σ cho CO → M (giữa đôi e trên MO $\sigma_Z$ liên kết của CO với obitan d trống của M) còn có liên kết π nhận M → CO (giữa đôi e trên obitan d của M và MO phản liên kết π* trống của CO).

**b)** Trong phức chất, CO tạo liên kết phối trí với kim loại qua nguyên tử nào? Giải thích.

**Nguyên tử tạo liên kết phối trí:**

CO tạo liên kết phối trí qua nguyên tử C

**Giải thích:** Do mức năng lượng của MO $\pi_x^*\pi_y^*$ và AO 2p của C gần nhau hơn, nên AO 2p của C góp phần nhiều hơn (hệ số tổ hợp lớn hơn) trong hàm sóng MO $\pi_x^*\pi_y^*$. Do đó liên kết π nhận được tạo thành qua nguyên tử C.

**c)** Phổ hấp thụ hồng ngoại thuộc loại phổ dao động, được sử dụng nhiều trong nghiên cứu cấu trúc và cơ chế phản ứng hóa học. Phổ hấp thụ hồng ngoại được sử dụng dựa trên nguyên tắc: (i) Sự dao động của mỗi loại liên kết hấp thụ bức xạ hồng ngoại trong một khoảng số sóng ($cm^{-1}$) đặc trưng; (ii) Đối với các liên kết cùng loại, liên kết càng bền thì dao động của nó sẽ hấp thụ bức xạ có số sóng càng lớn.

Sắp xếp (có giải thích) theo thứ tự giảm dần độ lớn số sóng ứng với dao động của CO (kí hiệu là $\bar{\nu}_{CO}$) trong các phức chất ở mỗi dãy sau:

i) $[Cr(CO)_6]$, $[Mn(CO)_6]Cl$ và $Na[V(CO)_6]$.

ii) $[Ni(CO)_3(PF_3)]$, $[Ni(CO)_3(PMe_3)]$ và $[Ni(CO)_3(PPh_3)]$.

Cho: $Z_V = 23$; $Z_{Cr} = 24$; $Z_{Mn} = 25$ và $Z_{Ni} = 28$.

i) **So sánh:**

$\bar{\nu}_{CO}$ $[Mn(CO)_6]Cl$ > $\bar{\nu}_{CO}$ $[Cr(CO)_6]$ > $\bar{\nu}_{CO}$ $Na[V(CO)_6]$

**Giải thích:**

Tăng điện tích âm trên kim loại (có cùng cấu hình $d^6$) làm tăng khả năng cho e vào MO $\pi_x^*\pi_y^*$ của CO, làm giảm bậc liên kết CO. Do vậy, $\bar{\nu}_{CO}$ giảm theo chiều tăng điện tích âm của nguyên tử kim loại.

ii**) So sánh:**

$\bar{\nu}_{CO}$ $[Ni(CO)_3(PF_3)]$> $\bar{\nu}_{CO}$ $[Ni(CO)_3(PPh_3)]$ > $\bar{\nu}_{CO}$ $[Ni(CO)_3(PMe_3)]$

**Giải thích:** Phối tử photphin 'hút e' làm giảm khả năng cho e vào MO $\pi_x^*\pi_y^*$ và làm tăng số sóng của $\nu_{CO}$. Do vậy, số sóng của $\nu_{CO}$ giảm theo chiều giảm khả năng nhận e của phối tử photphin.

**6.2.** Anion phức chất *cis*–$[RhI_2(CO)_2]^-$ (**A**$^-$) xúc tác cho phản ứng tổng hợp $CH_3COOH$ trong công nghiệp từ CO và $CH_3OH$ (phương pháp Monsanto):

$$CH_3OH + CO \longrightarrow CH_3COOH$$

**a)** Tại sao anion **A**$^-$ lại hoạt động hóa học? Cho $Z_{Rh}$ = 45.

**Giải thích:**

*cis*–$[RhI_2(CO)_2]^-$ là phức chất cacbonyl chỉ có 16 e nên không bền, có khả năng phản ứng cao để tạo phức chất 18e.

**b)** Phản ứng tổng hợp $CH_3COOH$ được hoạt hóa bởi lượng nhỏ HI. Trong giai đoạn đầu, $CH_3OH$ tác dụng với HI theo phản ứng thuận nghịch:

$$CH_3OH + HI \rightleftharpoons CH_3I + H_2O$$

Sử dụng phương pháp khối phổ để nghiên cứu cơ chế, thấy trong hỗn hợp phản ứng ngoài anion **A**$^-$ còn có mặt các anion **B**$^-$, **C**$^-$ có khối lượng lần lượt là 555 *u*, 583 *u* và anion **D**$^{2-}$ có khối lượng 1110 *u*.

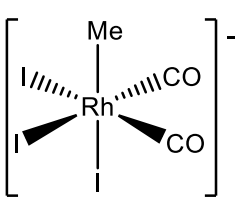
Vẽ cấu trúc của **B**$^-$, **C**$^-$ và **D**$^{2-}$ biết chúng là các phức chất trung gian trong chu trình xúc tác và đều thỏa mãn qui tắc 18e. Cho biết, các đồng vị $^{103}Rh$, $^{127}I$, $^{16}O$, $^{12}C$, $^{1}H$ đều có hàm lượng xấp xỉ 100% đồng vị bền của nguyên tố tương ứng.

**Cấu trúc của B$^-$, C$^-$ và D$^{2-}$ :**

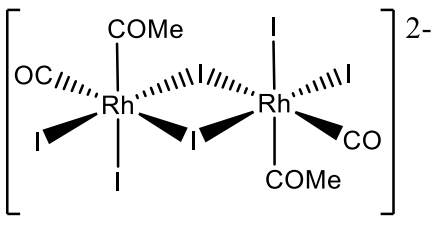
M (*cis*–$[RhI_2(CO)_2]^-$) = 413; $M_{B^-} = M_{A^-} + M_{MeI}$ = 555u ; $M_{C^-} = M_{B^-} + M_{CO}$ = 583 ; $M_{D2^-} = 2\ M_{B^-}$

Các **B**$^-$, **C**$^-$ và **D**$^{2-}$ đều là phức chất bát diện của $Rh^{3+}$.

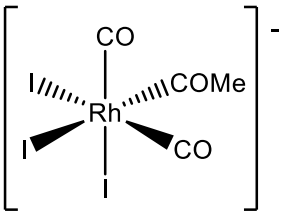
Cấu trúc của **B**$^-$, **C**$^-$ và **D**$^{2-}$




**B**$^-$




**D**$^{2-}$




**C**$^-$

Chú ý: Học sinh có thể vẽ các dạng đồng phân khác thỏa mãn điều kiện và không cần tính toán.

**c)** So sánh độ lớn của $\bar{\nu}_{CO}$ trong $\mathbf{A}^-$ với $\bar{\nu}_{CO}$ trong $\mathbf{B}^-$, $\mathbf{C}^-$ và $\mathbf{D}^{2-}$ bằng cách điền dấu <, >, = vào ô vuông.

**So sánh:**

$\bar{\nu}_{CO}$ ($\mathbf{A}^-$) < $\bar{\nu}_{CO}$ ($\mathbf{B}^-$)

$\bar{\nu}_{CO}$ ($\mathbf{A}^-$) < $\bar{\nu}_{CO}$ ($\mathbf{C}^-$)

$\bar{\nu}_{CO}$ ($\mathbf{A}^-$) < $\bar{\nu}_{CO}$ ($\mathbf{D}^{2-}$)

Do khả năng cho e của $Rh^{+1}$ tốt hơn $Rh^{+3}$

**d)** Xúc tác anion *cis*–$[RhI_2(CO)_2]^-$ bị mất dần trong quá trình phản ứng do tác dụng với HI, tạo nên anion phức chất đơn nhân $\mathbf{E}^-$. Sau đó, $\mathbf{E}^-$ bị phân hủy, sinh ra muối vô cơ **F**. Biết rằng cả hai quá trình này đều là phản ứng thuận nghịch. Để ngăn cản sự hao hụt của xúc tác, người ta thêm một lượng nhỏ $H_2$ vào hỗn hợp phản ứng và tăng áp suất khí CO. Hãy xác định công thức $\mathbf{E}^-$, **F** và viết phương trình phản ứng.

**Công thức $\mathbf{E}^-$:** $[RhI_4(CO)_2]^-$

**Phản ứng:**

*cis*–$[RhI_2(CO)_2]^-$ + 2HI $\rightleftharpoons$ $[RhI_4(CO)_2]^-$ + $H_2$

**Muối F:** $RhI_3$

**Phản ứng:**

$[RhI_4(CO)_2]^-$ $\rightleftharpoons$ $RhI_3$ + $I^-$ + 2CO

**6.3.** Một vật thể có nhiệt độ $T$ sẽ bức xạ năng lượng với công suất trên một đơn vị diện tích tuân theo biểu thức Stefan–Boltzmann: $P = \sigma \times T^4$.

**a)** Tính tổng công suất (J $s^{-1}$) bức xạ năng lượng mà Mặt Trời có thể phát ra.

*Cho biết*: Hằng số Stefan–Boltzmann $\sigma = 5{,}67\times10^{-8}$ W $m^{-2}$ $K^{-4}$; Mặt Trời là hình cầu có bán kính $7{,}48\times10^8$ m; Nhiệt độ bề mặt Mặt Trời là 5800 K.

**Hướng dẫn giải**

Công suất bức xạ năng lượng trên mỗi $m^2$ của bề mặt Mặt Trời là:

$P = \sigma.T^4 = 5{,}670.10^{-8}\times5800^4 = 6{,}416.10^7$ (J $s^{-1}$ $m^{-2}$).

Diện tích bề mặt Mặt Trời là $S_{mt} = 4\,\pi.R^2 = 4.3{,}14.(7{,}48.10^8)^2 = 7{,}027.10^{18}$ ($m^2$).

Tổng công suất (J $s^{-1}$) mà Mặt Trời có thể phát ra là:

$P_{total} = \sigma.T^4.S_{mt} = 6{,}416.10^7\times7{,}027.10^{18} = 4{,}509.10^{26}$ (J $s^{-1}$).

**Tổng công suất bức xạ (J $s^{-1}$) mà Mặt Trời có thể phát ra là: <u>4,509.10^26 (J s^-1).</u>**

**b)** Cho rằng khoảng cách từ tâm Mặt Trời tới bề mặt Trái Đất gấp 200 lần bán kính Mặt Trời. Tính công suất cực đại (J $s^{-1}$ $m^{-2}$) của ánh sáng Mặt Trời trên bề mặt Trái Đất.

**Hướng dẫn giải**

$\frac{P_{td}}{P_{mt}} = \frac{S_{mt}}{S_{td}} = \frac{1}{200^2}$ Công suất cực đại (J $s^{-1}$ $m^{-2}$) của ánh sáng Mặt Trời trên bề mặt Trái Đất là:

$P_{td} = \frac{1}{200^2}P_{mt} = \frac{1}{200^2}6{,}416.10^7 = 1{,}604.10^3$ (J·$s^{-1}$ $m^{-2}$).

**Công suất cực đại của ánh sáng Mặt Trời trên bề mặt Trái Đất là <u>1,604.10^3 (J s^-1 m^-2).</u>**

**c)** Các nhà máy điện mặt trời thường sử dụng vật liệu bán dẫn silicon (Si) làm pin mặt trời với hiệu suất chuyển hóa quang năng thành điện năng là 20 %. Tính công suất cực đại của nhà máy điện mặt trời ($J\ s^{-1}$) nếu tổng diện tích pin mặt trời là 1,00 $km^2$.

**Hướng dẫn giải**

Công suất cực đại ($J\ s^{-1}\ m^{-2}$) của ánh sáng mặt trời trên bề mặt trái đất là $1{,}604.10^3$ ($J\ s^{-1}\ m^{-2}$).

Với hiệu suất chuyển hóa quang năng thành điện năng là 20%.

Công suất cực đại ($J\ s^{-1}$) nếu tổng diện tích pin mặt trời là 1,00 $km^2$ là:

$$1{,}604.10^3 \times 10^6 \times 0{,}2 = 3{,}208.10^8\ (J s^{-1}).$$

**Công suất cực đại của nhà máy điện mặt trời là: <u>$3{,}208.10^8$ ($J\ s^{-1}$).</u>**

**d)** Trong vật liệu rắn, khoảng cách năng lượng HOMO – LUMO gọi là band gap (kí hiệu là $E_g$). $TiO_2$ có $E_g$ là 3,20 eV được sử dụng phổ biến làm vật liệu quang xúc tác để chuyển hóa năng lượng mặt trời thành năng lượng cho phản ứng hóa học.

Tính bước sóng lớn nhất (nm) của bức xạ mặt trời để kích hoạt xúc tác $TiO_2$.

**Hướng dẫn giải**

Band gap của $TiO_2$ là $E_g = 3{,}20$ (eV) $= 3{,}20 \times 1{,}602.10^{-19}$ (J) $= 5{,}1264.10^{-19}$ (J).

Để kích thích được electron từ HOMO lên LUMO thì cần năng lượng của ánh sáng $\geq E_g$ của $TiO_2$.

$$\frac{hc}{\lambda} = \frac{6{,}626.10^{-34}.2{,}998.10^8}{\lambda} \geq 5{,}1264.10^{-19}\,(\mathrm{J}).$$

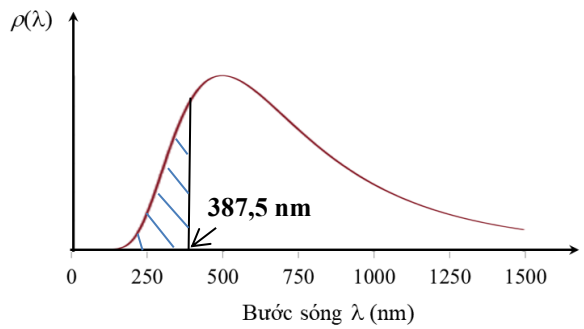
$$\Rightarrow\ \lambda \leq \frac{6{,}626.10^{-34}.2{,}998.10^8}{5{,}1264.10^{-19}} = 3{,}875.10^{-7}\ (\mathrm{m}) = 387{,}5\ (\mathrm{nm}).$$

**Bước sóng lớn nhất là <u>$\lambda = 387{,}5$ nm.</u>**

**e)** Hình dưới mô tả đồ thị phân bố mật độ năng lượng $\rho(\lambda)$ của ánh sáng Mặt Trời theo bước sóng ($\lambda$). Có thể tính được năng lượng từ mật độ năng lượng trong khoảng bước sóng $\lambda_1$ đến $\lambda_2$ theo biểu thức:

$$E = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \rho(\lambda) d\lambda$$

Hãy biểu diễn vùng năng lượng mà xúc tác $TiO_2$ có thể được kích hoạt bằng cách gạch chéo vùng thích hợp trên đồ thị mật độ năng lượng (ở hình dưới).




Đồ thị phân bố mật độ năng lượng ρ(λ) của ánh sáng Mặt Trời

**f)** Khi thêm một lượng nhỏ  nguyên tố kim loại hoặc phi kim khác vào $TiO_2$ sẽ làm thay đổi $E_g$ của $TiO_2$. Để tăng hoạt tính quang xúc tác của $TiO_2$ thì cần tăng hay giảm giá trị $E_g$? Giải thích.

**Đáp số**

Phương án chọn: Tăng $E_g$: ☐ Giảm $E_g$: ☑

**Giải thích:** Do $TiO_2$ có band gap là 3,2 eV nên chỉ các photon có bước sóng nhỏ hơn bước sóng cực đại 387,5 nm mới có khả năng hoạt hóa quang xúc tác. Từ quang phổ của bức xạ mặt trời, chỉ một phần nhỏ năng lượng mặt trời được sử dụng. Do vậy cần doping để giảm band gap của $TiO_2$, nghĩa là tăng bước sóng dài nhất có thể hoạt hóa quang $TiO_2$. Điều nãy có nghĩa ta có thể sử dụng được nhiều năng lượng mặt trời hơn để cung cấp cho phản ứng hóa học khi sử dụng xúc tác quang.

**Chú ý:** Học sinh chỉ cần trả lời ngắn gọn là giảm $E_g$ để tăng bước sóng dài nhất có thể hoạt hóa quang $TiO_2$ và sử dụng được nhiều năng lượng mặt trời hơn.