**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO** **KỲ THI CHỌN ĐỘI TUYỂN OLYMPIC NĂM 2022**

**HƯỚNG DẪN CHẤM ĐỀ THI CHÍNH THỨC**
Môn: **HÓA HỌC**
Ngày thi thứ hai: **27/4/2022**
*(Hướng dẫn chấm thi có 27 trang)*

## 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 |
|---|---|---|---|
| (+)-CSA | (+)-camphorsulfonic acid | IBX | iodosobenzoic acid |
| 9-BBN | 9-borabicyclo[3.3.1]nonane | $^{i}$Pr | isopropyl |
| Ac | acetyl | m-CPBA | *meta*-chloroperoxybenzoic acid |
| AIBN | *azo-bis*-isobutyronitrile | MDS | hexamethyldisilazide |
| Bn | benzyl | Me | methyl |
| Boc | *tert*-butoxycarbonyl | Ms | mesyl |
| CDMT | 6-chloro-2,4-dimethoxy-s-triazine | NBS | *N*□bromosuccinimide |
| DBU | 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene | NMO | *N*-methylmorpholine *N*-oxide |
| DCB | 1,2-dichlorobenzene | PMB | *p*-methoxybenzyl |
| DCC | 1,3-dicyclohexylcarbodiimide | Py | pyridine |
| DDQ | 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone | Ph | phenyl |
| DMAP | 4-(*N*,*N*-dimethylamino)pyridine | $^{s}$Bu | *sec*-butyl |
| DMF | *N*,*N*-dimethylformamide | TBAF | tetrabutylammonium fluoride |
| DMP | Dess-Martin periodinane | TBS | *tert*-butyldimethylsilyl |
| DMS | dimethyl sulfide | $^{t}$Bu | *tert*-butyl |
| DMSO | dimethyl sulfoxide | Tf | trifluoromethanesulfonyl |
| dppf | 1,1′-bis(diphenylphosphino)ferrocene | TFA | trifluoroacetic acid |
| EDC | 1,2-dichloroethane | TIPS | triisopropylsilyl |
| esp | α,α,α',α'-tetramethyl-1,3-benzenedipropanoate | TMS | trimethylsilyl |
| Et | ethyl | Ts | *p*-toluenesulfonyl |
| HFIP | hexafluoroisopropanol | THF | tetrahydrofuran |
| PCC | pyridinium chlorochromate | - | - |
| [A] | ký hiệu biểu diễn tiểu phân trung gian **A** của phản ứng | [B]$^{‡}$ | ký hiệu biểu diễn trạng thái chuyển tiếp **B** của phản ứng |



Scanned with CamScanner

| Câu 1<br>3,5 điểm | Ý | 1.1.a | 1.1.b | 1.1.c | 1.1.d | 1.2.a | 1.2.b | 1.2.c | 1.3 | 1.4 | Tổng |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Thang điểm | 1/8 | 1/8 | 1/8 | 1/8 | 1/8 | 3/8 | 4/8 | 8/8 | 8/8 | 3,5 |
| | Điểm chấm | | | | | | | | | | |

## Hóa học của allene và dẫn xuất

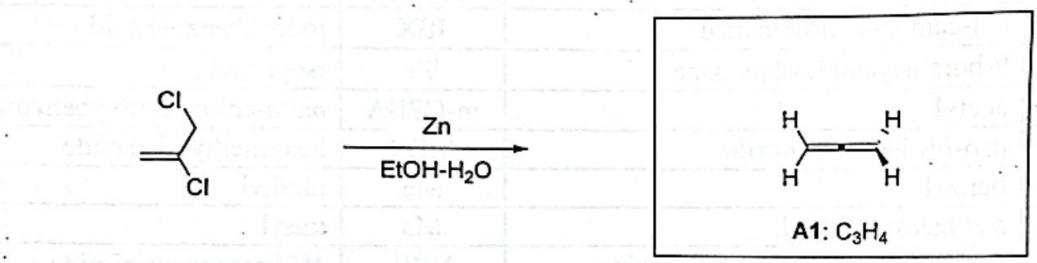
Allene là nhóm chất có vai trò quan trọng trong tổng hợp hữu cơ. Cấu trúc đặc biệt của allene cho phép nhóm chất này tham gia các quá trình tạo hợp chất cơ kim, phản ứng cộng nucleophile, cộng electrophile, cộng gốc tự do, đồng thời có thể tạo yếu tố không trùng vật-ảnh. Các allene bất đối xứng có thể được gán cấu hình $R_a$ hoặc $S_a$.

**1.1.** Các phản ứng dưới đây cho phép điều chế allene và dẫn xuất. Vẽ ***công thức cấu trúc*** các sản phẩm từ **A1** đến **A4** của các phản ứng sau. *(4/8 điểm)*

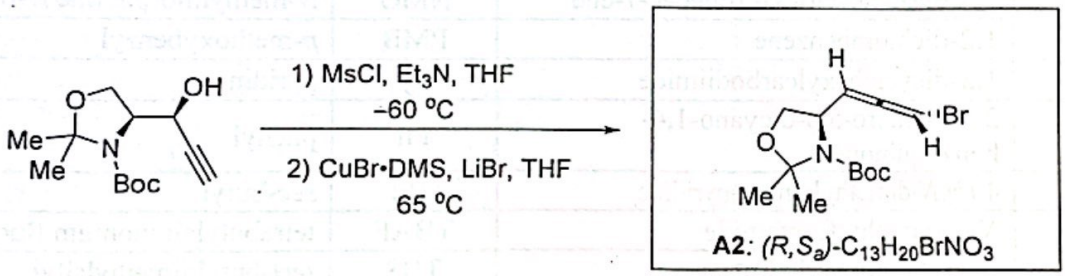
*Cho biết*: các ký hiệu *R*, *S*, $R_a$, $S_a$ thể hiện cấu hình đã cho trong công thức các chất từ **A2** đến **A4**.

*Hướng dẫn chấm: Mỗi công thức cấu trúc đúng được 1/8 điểm.*

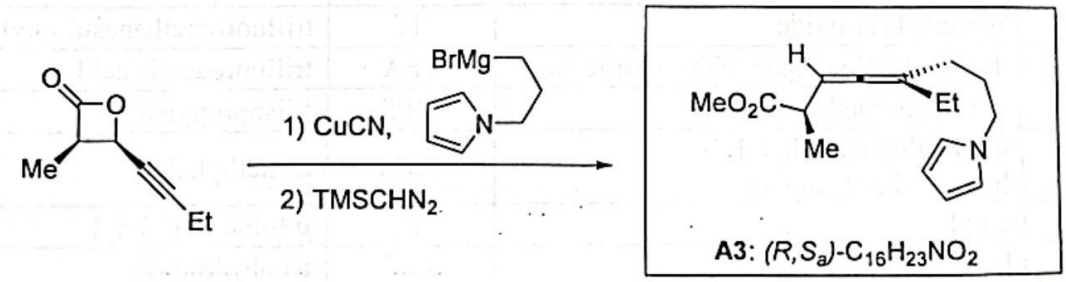
**a)** *(1/8 điểm)*



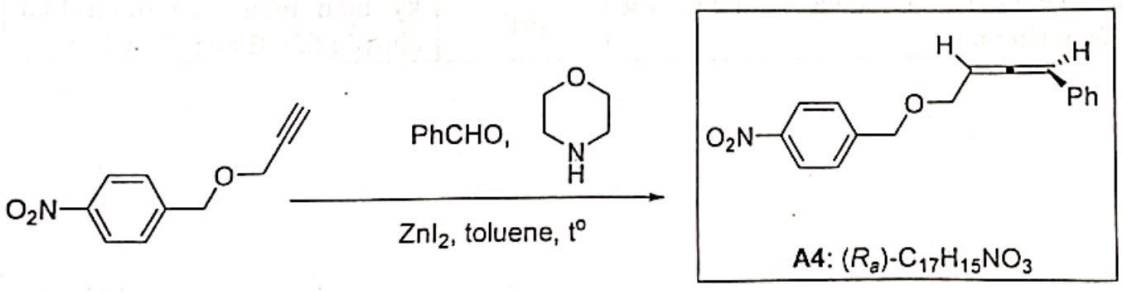

**b)** *(1/8 điểm)*




**c)** *(1/8 điểm)*




**d)** *(1/8 điểm)*





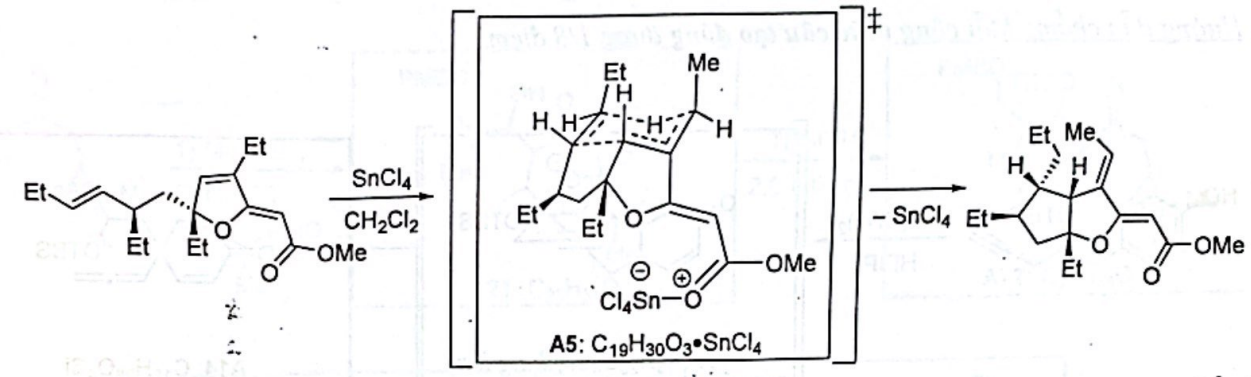

Scanned with CamScanner

**1.2. .** Vẽ ***công thức cấu trúc*** của **A5, A9, A11** và ***công thức cấu tạo*** của **A6, A7, A8, A10, A12** để hoàn thành các chuyển hóa dưới đây:

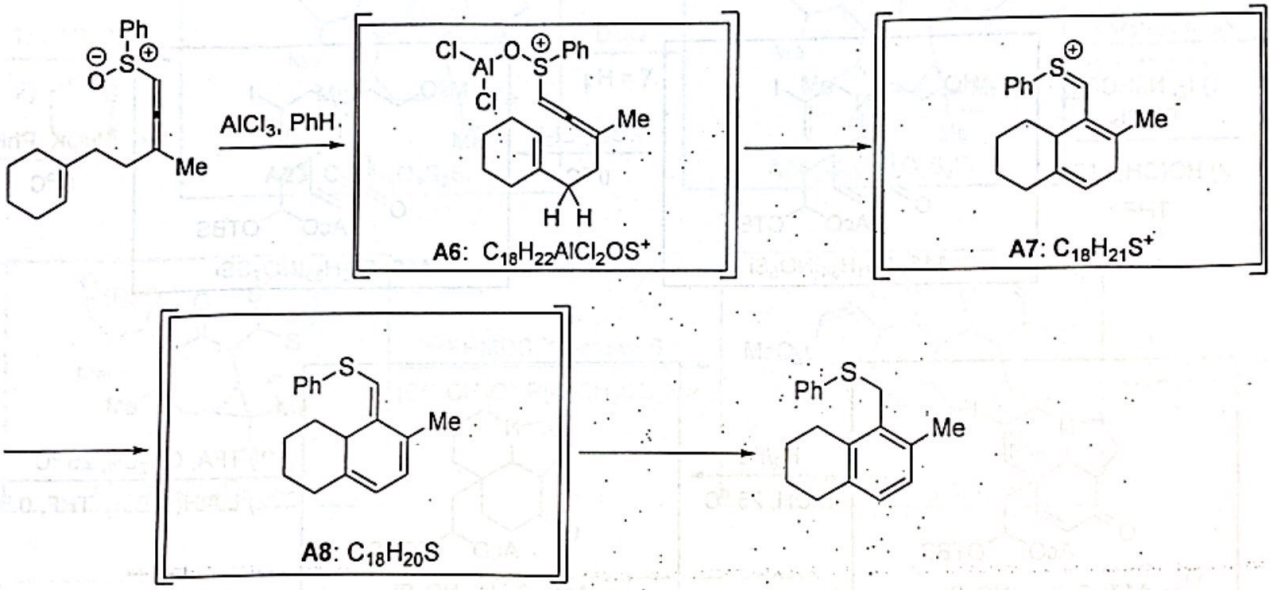
*Lưu ý*: Phải vẽ rõ sự phân bố trong không gian của các nhóm nguyên tử và dùng ký hiệu liên kết đứt "---" để chỉ sự tạo thành và đứt ra của các liên kết ở trạng thái chuyển tiếp **A5**.

*Hướng dẫn chấm: Mỗi công thức đúng được 1/8 điểm; Lưu ý kiểm tra kỹ cấu hình enolate* **E9** *và* **E11**.

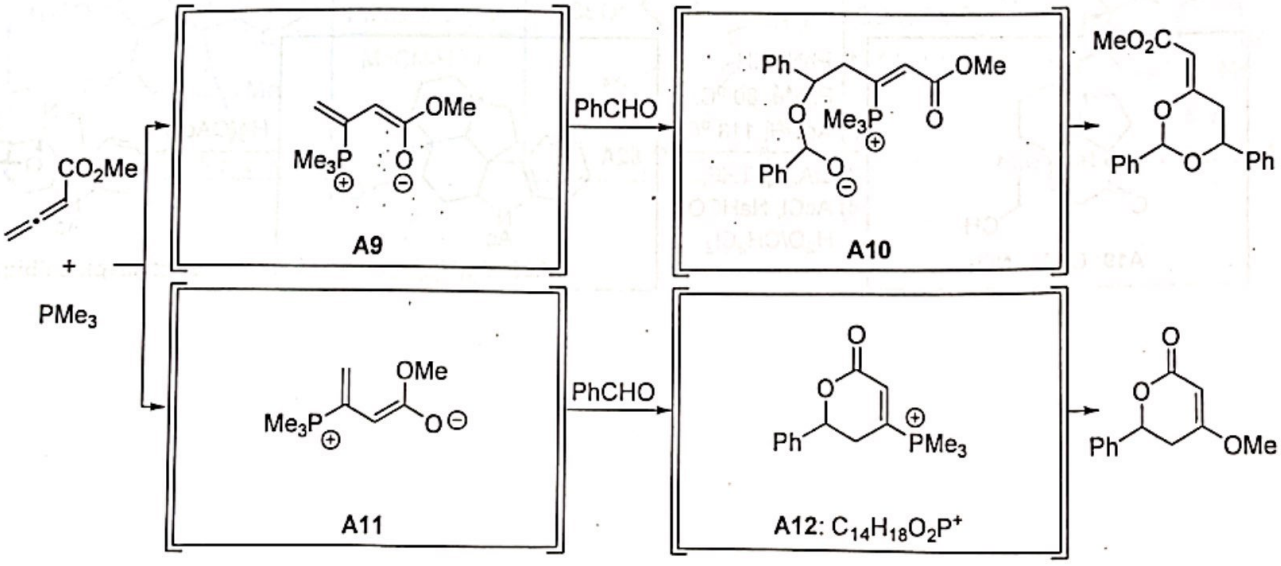
**a)** *(1/8 điểm)*




**b)** *(3/8 điểm)*




**c)** *(4/8 điểm)*





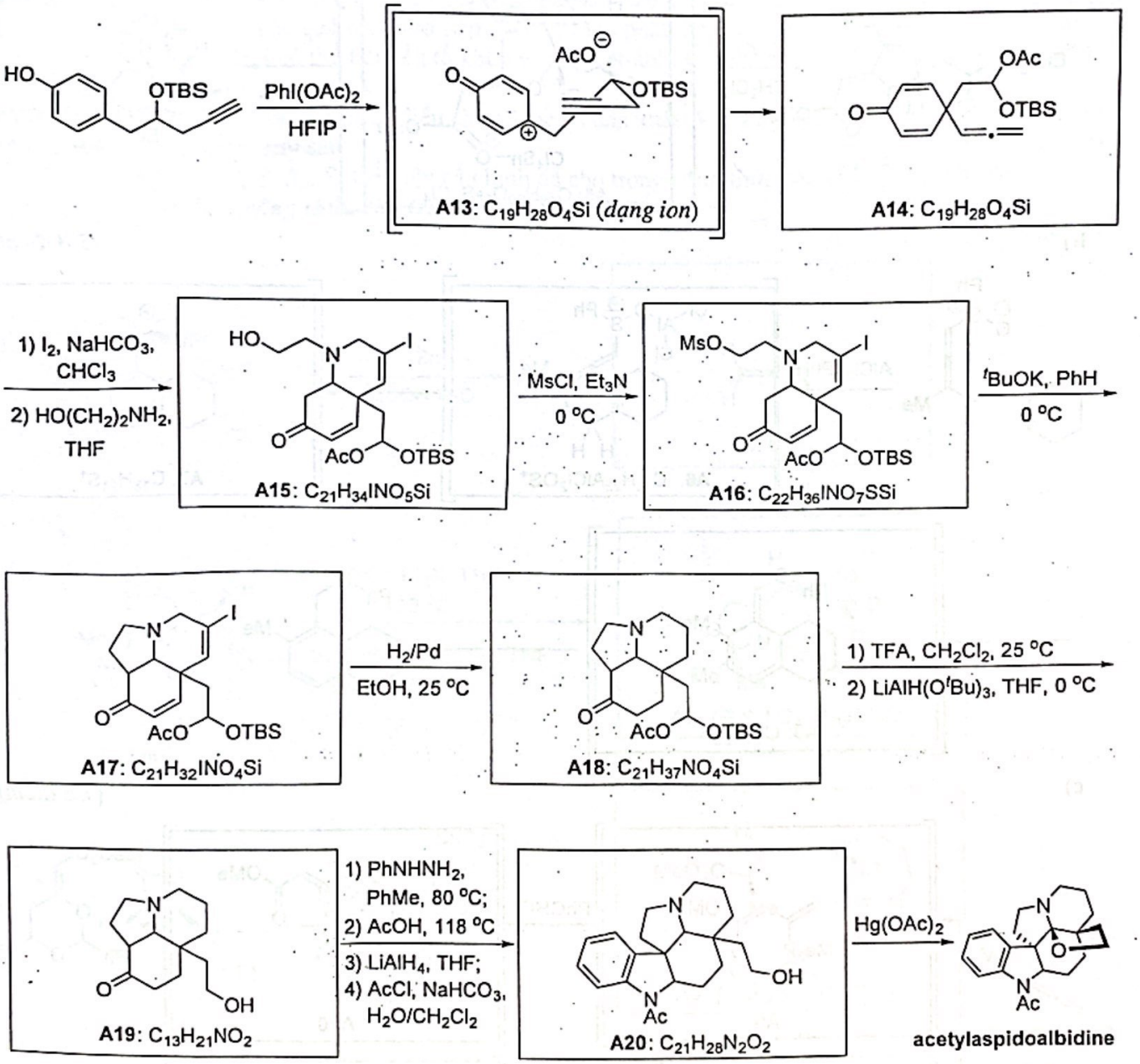

Scanned with CamScanner

**1.3.** Acetylaspidoalbidine thuộc dãy alkaloid có hoạt tính sinh học cao đã được tổng hợp bởi nhiều nhóm nghiên cứu. Năm 2015, nhóm của giáo sư Canesi, Đại học Quebec, Canada đã tổng hợp acetylaspidoalbidine theo sơ đồ dưới đây.

Vẽ ***công thức cấu tạo*** các chất và tiểu phân trung gian từ **A13** đến **A20**. ***(8/8 điểm)***

*Cho biết*: từ **A13** → **A14** có xảy ra sự chuyển vị; **A14** chứa nhóm allene $C_3H_3$- gắn với vòng; $Hg(OAc)_2$ giúp tạo liên kết C-O.

*Hướng dẫn chấm: Mỗi công thức cấu tạo đúng được 1/8 điểm.*



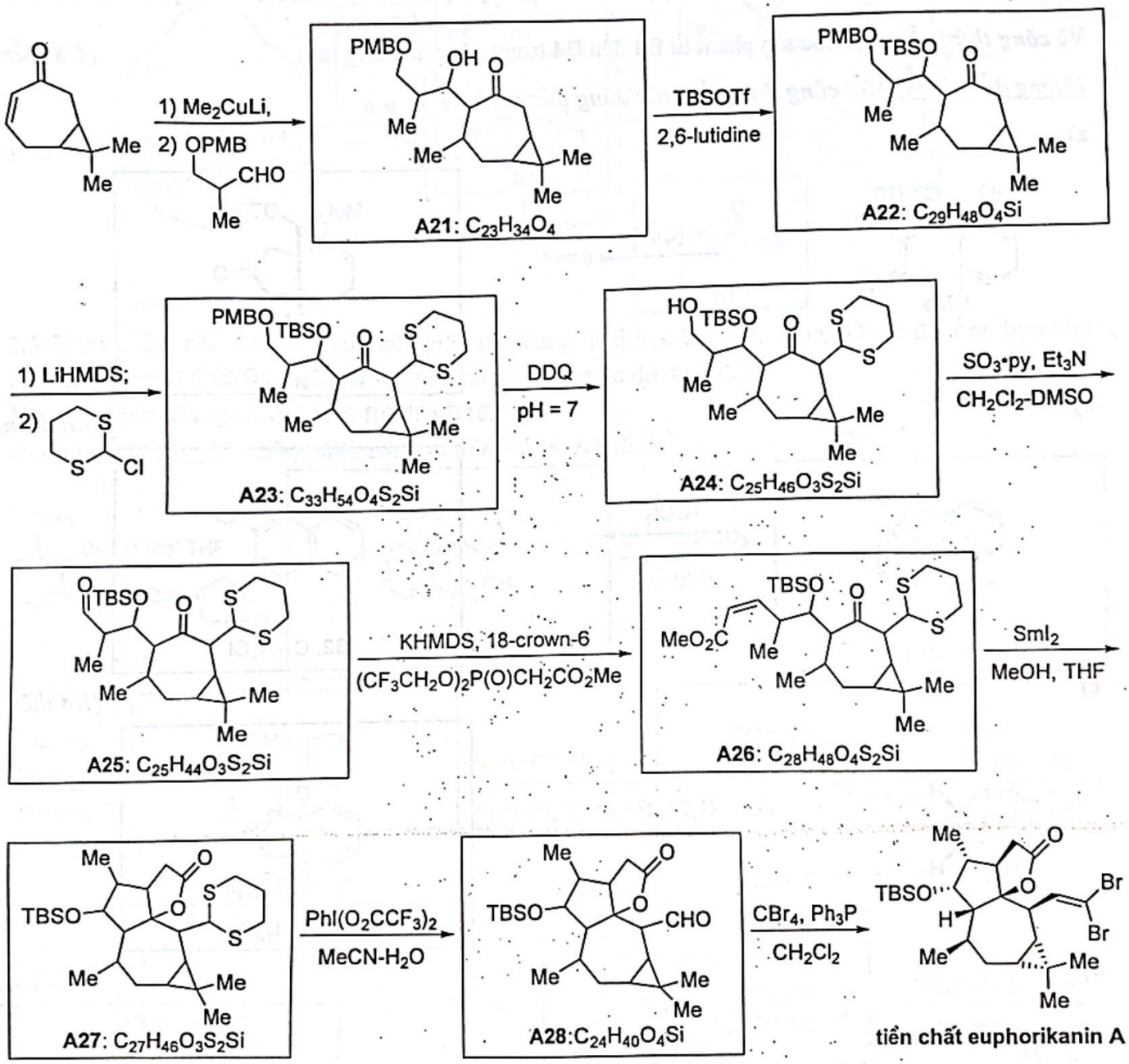



Scanned with CamScanner

**1.4.** Euphorikanin A là diterpenoid có nhiều hoạt tính sinh học và có tiềm năng làm thuốc chữa HIV, được phân lập năm 2016 từ rễ cây *Euphorbia kansui*. Euphorikanin A được tổng hợp năm 2021 bởi nhóm nghiên cứu của giáo sư Carreira, ETH Zurich, Thụy Sỹ. Sơ đồ dưới đây mô tả quá trình tổng hợp tiền chất của euphorikanin A.

Vẽ ***công thức cấu tạo*** các chất từ **A21** đến **A28**. *(8/8 điểm)*

*Hướng dẫn chấm: Mỗi công thức cấu tạo đúng được 1/8 điểm.*






Scanned with CamScanner

| Câu 2<br>3,0 điểm | Ý | 2.1.a | 2.1.b | 2.1.c | 2.1.d | 2.2 | 2.3 | 2.4.a | 2.4.b | Tổng |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Thang điểm | 1/8 | 1/8 | 1/8 | 1/8 | 4/8 | 8/8 | 4/8 | 4/8 | 3,0 |
| | Điểm chấm | | | | | | | | | |

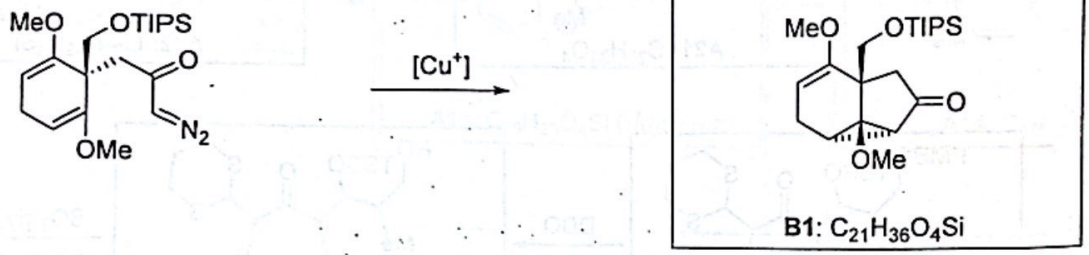
**2.1. Hóa học của dẫn xuất cyclopropane**

Các phản ứng dưới đây cho phép điều chế dẫn xuất cyclopropane cùng với một số chuyển hóa của chúng.

Vẽ ***công thức cấu trúc*** các sản phẩm từ **B1** đến **B4** trong các phản ứng sau: *(4/8 điểm)*

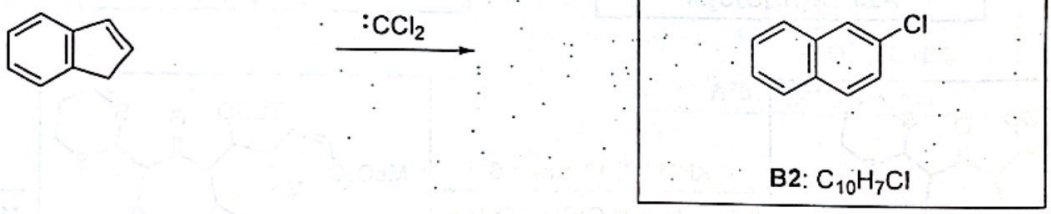
*<u>Hướng dẫn chấm:</u> Mỗi công thức cấu trúc đúng được 1/8 điểm.*

**a)** *(1/8 điểm)*



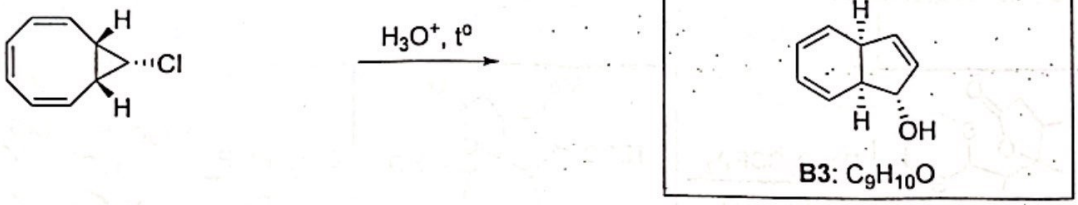

**B1**: $C_{21}H_{36}O_4Si$

**b)** *(1/8 điểm)*



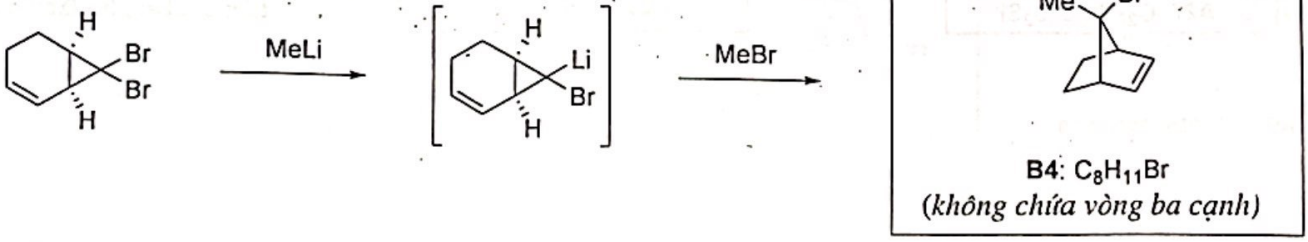

**B2**: $C_{10}H_7Cl$

**c)** *(1/8 điểm)*




**B3**: $C_9H_{10}O$

**d)** *(1/8 điểm)*

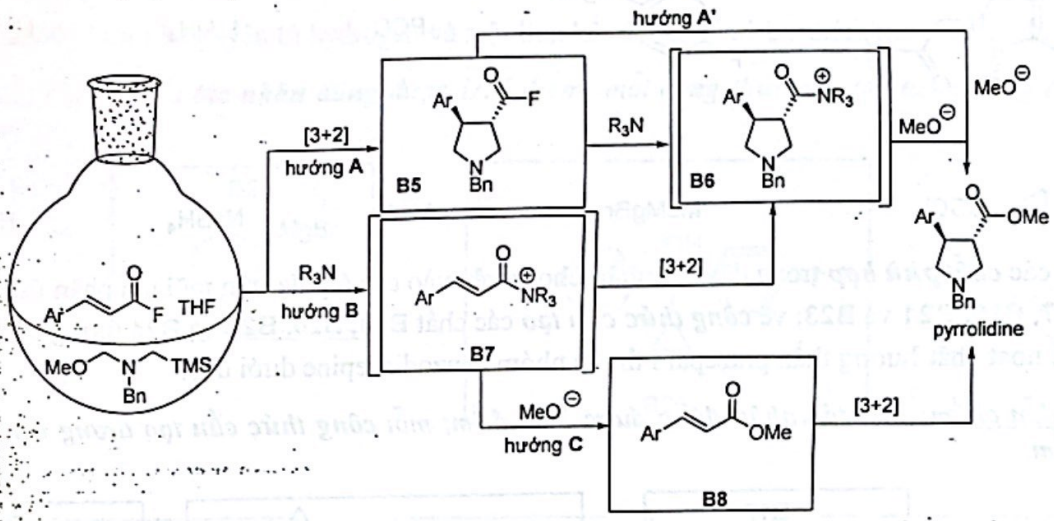



**B4**: $C_8H_{11}Br$
*(không chứa vòng ba cạnh)*

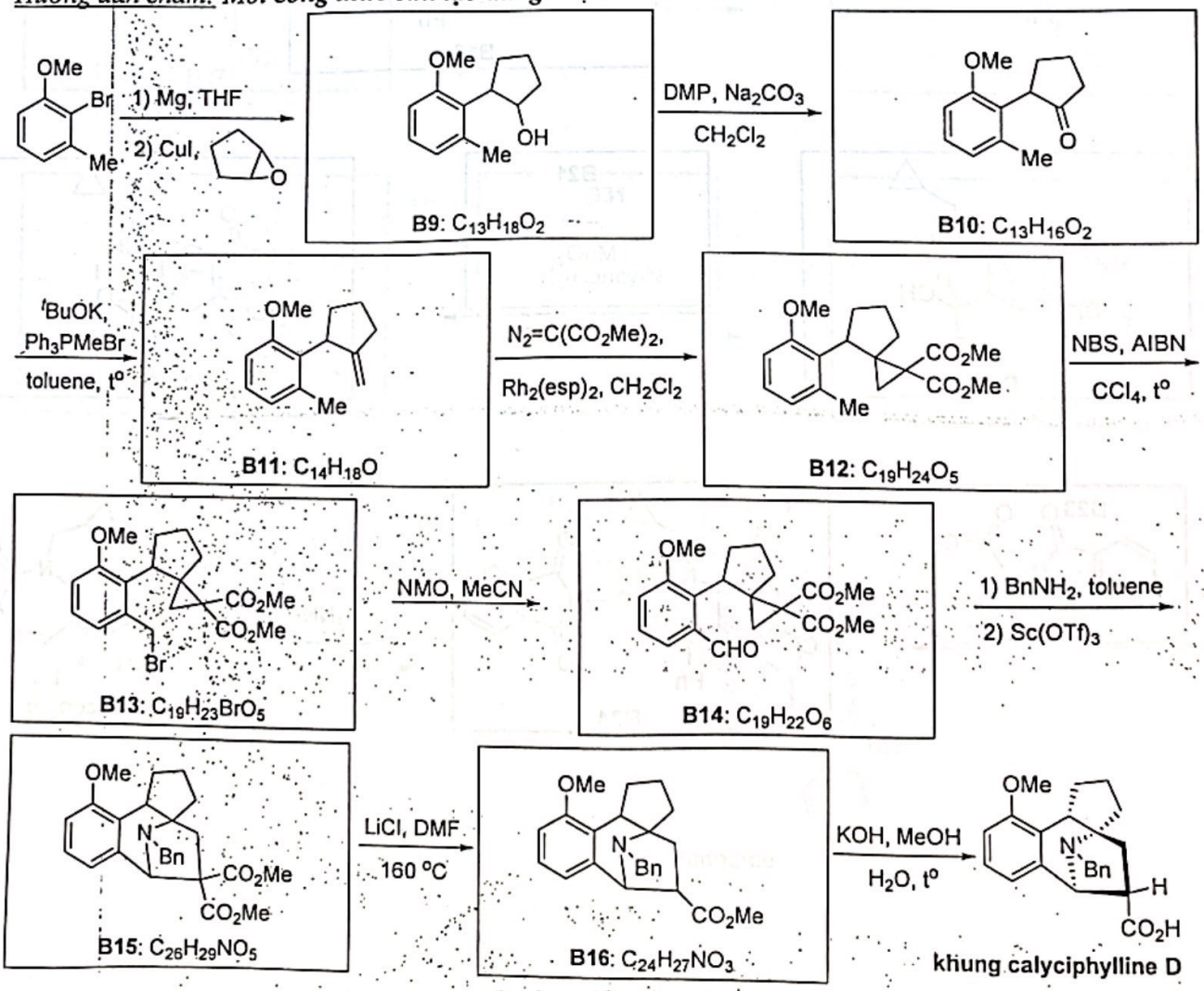


Scanned with CamScanner

**2.2.** Vẽ ***công thức cấu trúc*** các chất và tiểu phân trung gian từ **B5** đến **B8** để hoàn thành sơ đồ dưới đây.
*Cho biết*: **B5** và **B8** không phải là hợp chất ion; **B6** và **B7** là tiểu phân mang điện dương. ***(4/8 điểm)***
*Hướng dẫn chấm: Mỗi công thức cấu trúc đúng được 1/8 điểm.*



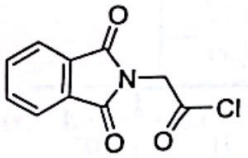

**2.3.** Năm 2021, nhóm nghiên cứu của giáo sư Wang, Đại học Nankai, Trung Quốc đã tổng hợp khung calyciphylline D thuộc dãy daphniphyllum alkaloid theo sơ đồ dưới đây.
Vẽ ***công thức cấu tạo*** các chất từ **B9** đến **B16**. ***(8/8 điểm)***
*Hướng dẫn chấm: Mỗi công thức cấu tạo đúng được 1/8 điểm.*

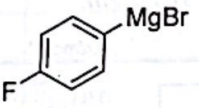




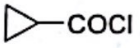

Scanned with CamScanner

**2.4.** Cho dãy tác nhân sau: *(8/8 điểm)*





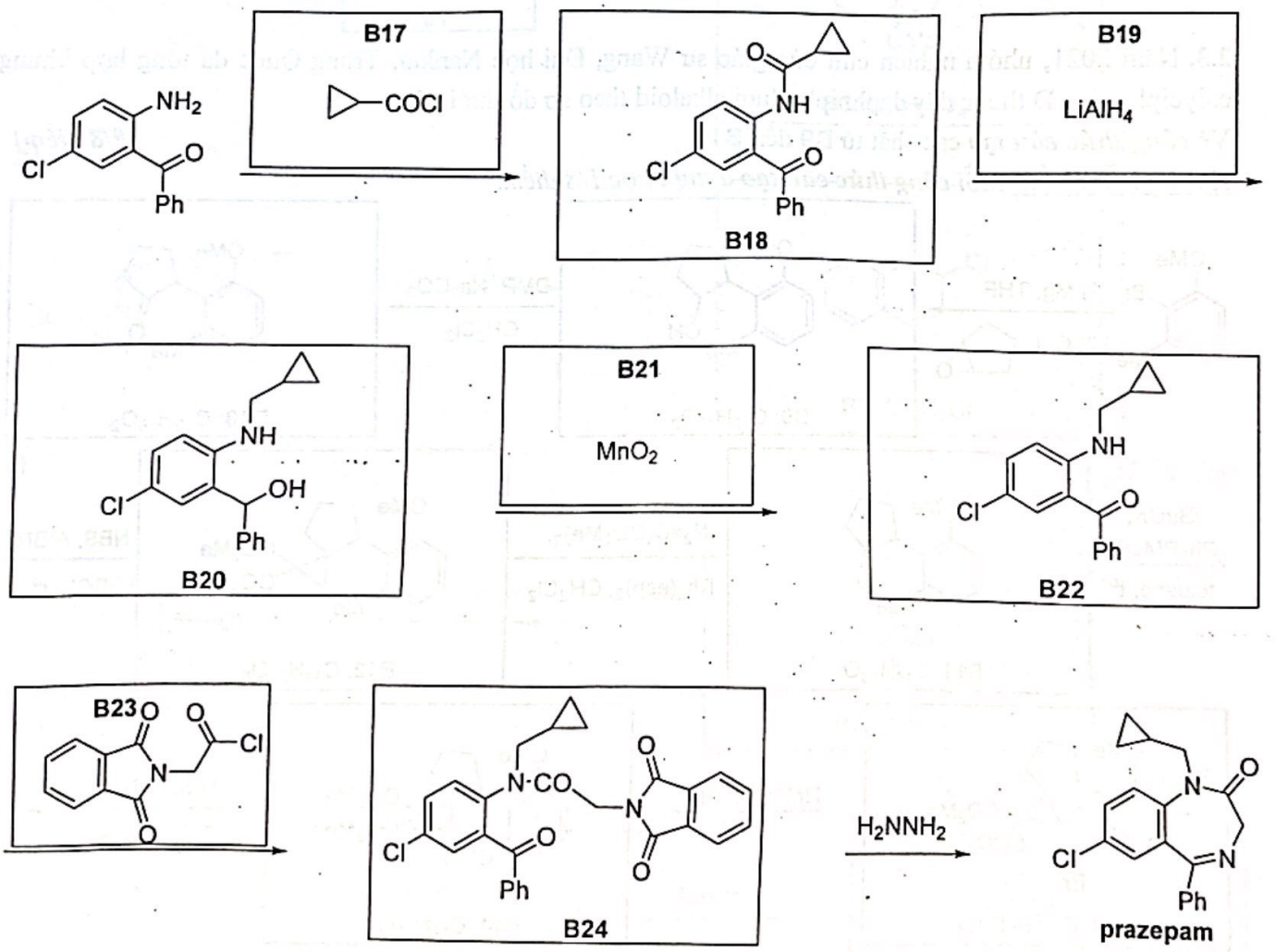
PCC LiAlH$_4$ H$_2$/Raney-Ni



MeMgBr $MnO_2$ NaBH$_4$ H$_2$/Pd-C

**a)** Điền các ***chất phù hợp*** trong dãy tác nhân cho ở trên vào các ô phía trên mũi tên phản ứng, ứng với ký hiệu **B17, B19, B21** và **B23**; vẽ ***công thức cấu tạo*** các chất **B18, B20, B22** và **B24** tương ứng trong sơ đồ điều chế hoạt chất hướng thần prazepam thuộc nhóm benzodiazepine dưới đây. *(4/8 điểm)*

*Hướng dẫn chấm: Mỗi **tác nhân đúng** được 1/16 điểm; mỗi **công thức cấu tạo tương ứng đúng** được 1/16 điểm.*

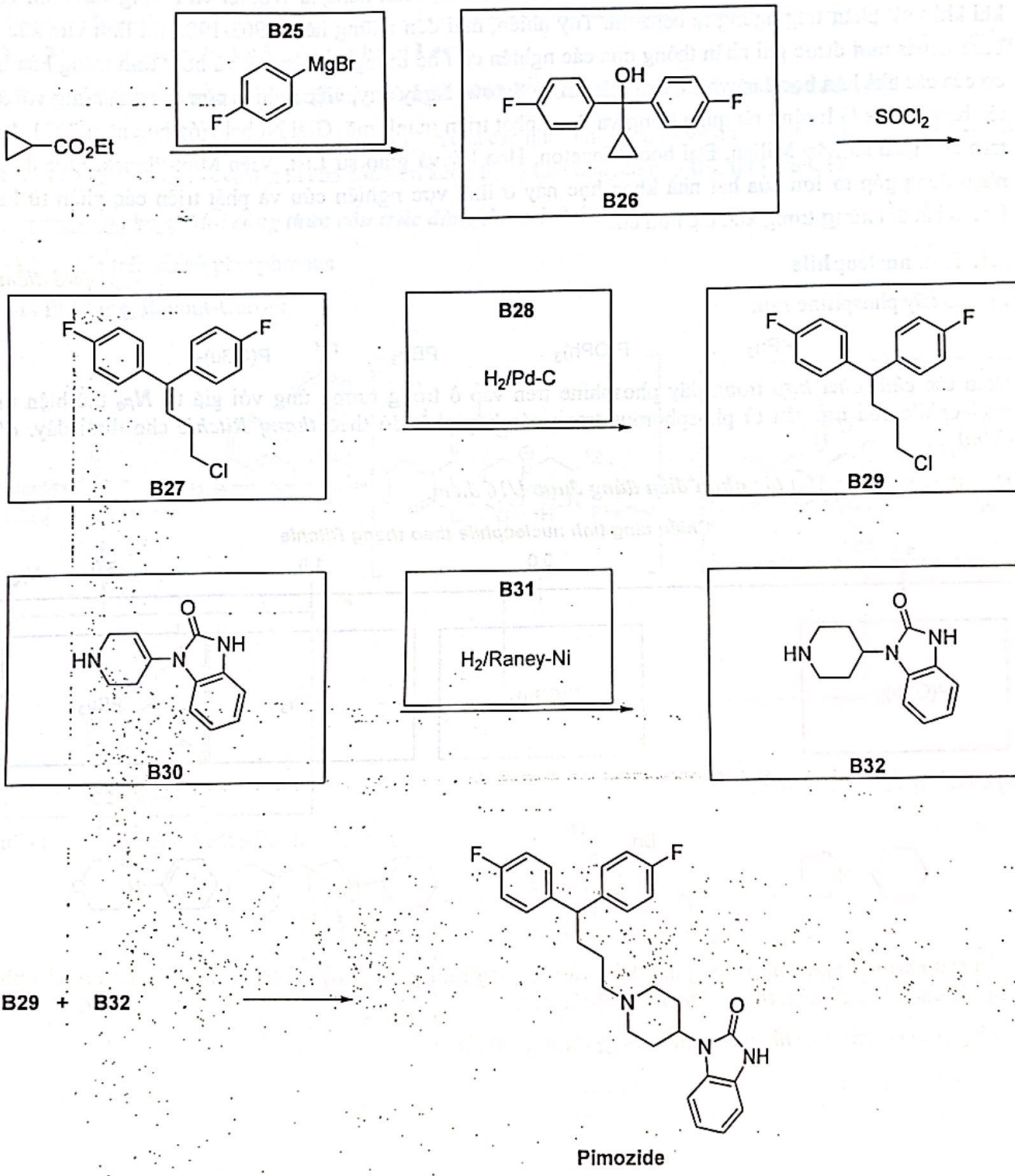



Scanned with CamScanner

**b)** Điền các ***chất phù hợp*** trong dãy tác nhân cho ở trên vào các ô phía trên mũi tên phản ứng, ứng với ký hiệu **B25, B28** và **B31**; vẽ ***công thức cấu tạo*** các chất **B26, B27, B29, B30** và **B32** trong sơ đồ điều chế hoạt chất pimozide dưới đây. *(4/8 điểm)*

*Cho biết*: **B30** chứa 13 nguyên tử hydrogen và một liên kết đôi C=C có ba nhóm thế trong phân tử.

*<u>Hướng dẫn chấm</u>: Mỗi tác nhân đúng được 1/16 điểm; mỗi công thức cấu tạo tương ứng đúng được 1/16 điểm.*






Scanned with CamScanner

| Câu 3 3,5 điểm | Ý | 3.1.a | 3.1.b | 3.2.a | 3.2.b | 3.3.a | 3.3.b | 3.4 | Tổng |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Thang điểm | 2/8 | 2/8 | 4/8 | 8/8 | 3/8 | 4/8 | 5/8 | 3,5 |
| | Điểm chấm | | | | | | | | |

**Xúc tác base Lewis**

Base Lewis làm xúc tác được phát hiện bởi hai nhà hóa học nổi tiếng là Wohler và Liebig vào năm 1832 khi khảo sát phản ứng ngưng tụ benzoin. Tuy nhiên, mãi đến những năm 1903-1905 thì lĩnh vực xúc tác base Lewis mới được ghi nhận thông qua các nghiên cứu hệ thống về liên kết và hoạt tính trong hóa hữu cơ của các nhà hóa học Lapworth, Rosenheim và Sarow. Ngày nay, việc nghiên cứu các phản ứng với xúc tác base Lewis là hướng rất quan trọng và đang phát triển mạnh mẽ. Giải Nobel Hóa học năm 2021 được trao cho giáo sư MacMillan, Đại học Princeton, Hoa Kỳ và giáo sư List, Viện Max-Planck, Đức để ghi nhận đóng góp to lớn của hai nhà khoa học này ở lĩnh vực nghiên cứu và phát triển các phân tử base Lewis bất đối xứng trong xúc tác hữu cơ.

**3.1. Tính nucleophile** ***(4/8 điểm)***

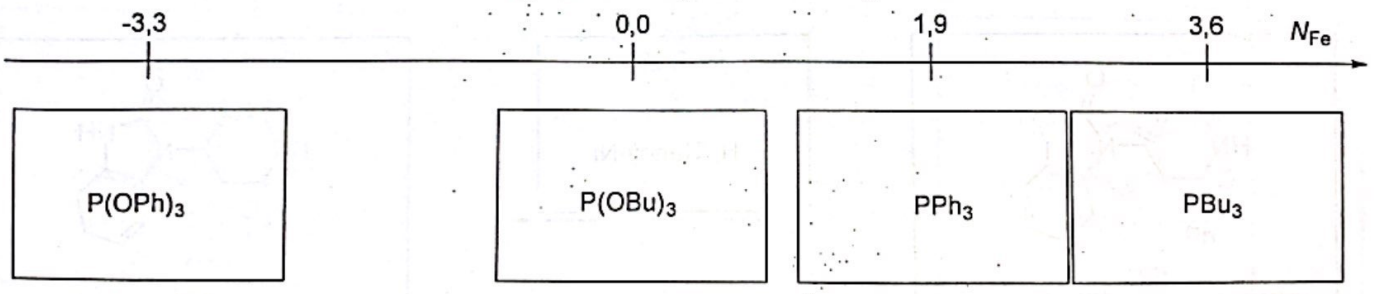
**a)** Cho dãy phosphine sau:

$PPh_3$ $P(OPh)_3$ $PBu_3$ $P(OBu)_3$

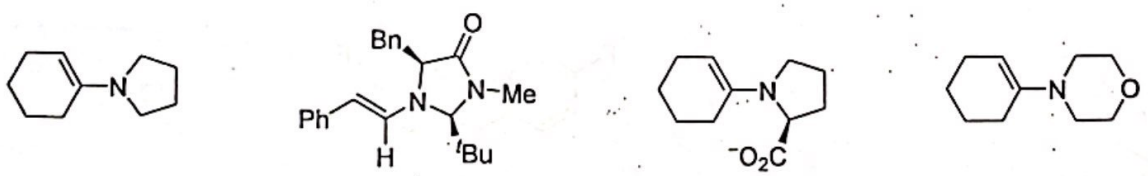
Điền các ***chất phù hợp*** trong dãy phosphine trên vào ô trống tương ứng với giá trị $N_{Fe}$ thể hiện tính nucleophile của nguyên tử phosphorous trong các hợp chất đó theo ***thang Ritchie*** cho dưới đây. *(2/8 điểm)*

*Hướng dẫn chấm: Mỗi **tác nhân điền đúng** được 1/16 điểm.*

***Chiều tăng tính nucleophile theo thang Ritchie***



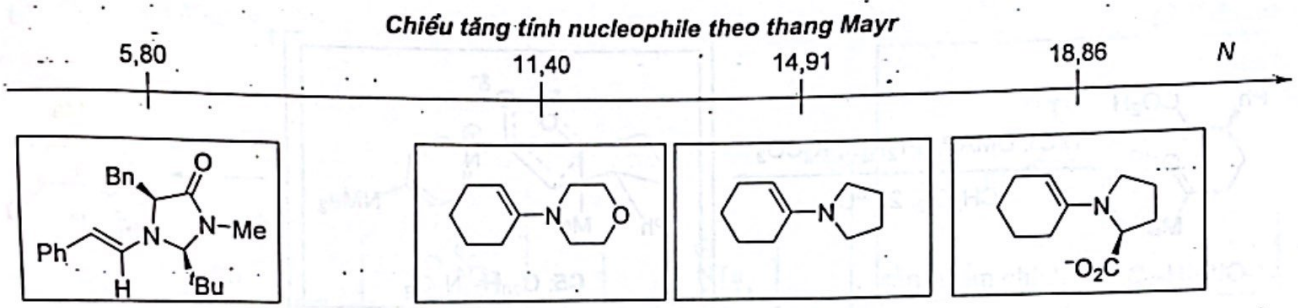

**b)** Cho dãy enamine sau:




Điền các ***enamine phù hợp*** trong dãy trên vào ô trống tương ứng với giá trị ***N*** thể hiện tính nucleophile của các enamine đó theo ***thang Mayr*** cho dưới đây. *(2/8 điểm)*

*Hướng dẫn chấm: Mỗi **tác nhân điền đúng** được 1/16 điểm.*

Scanned with CamScanner




**3.2. Một số chuyển hóa với xúc tác base Lewis** *(12/8 điểm)*

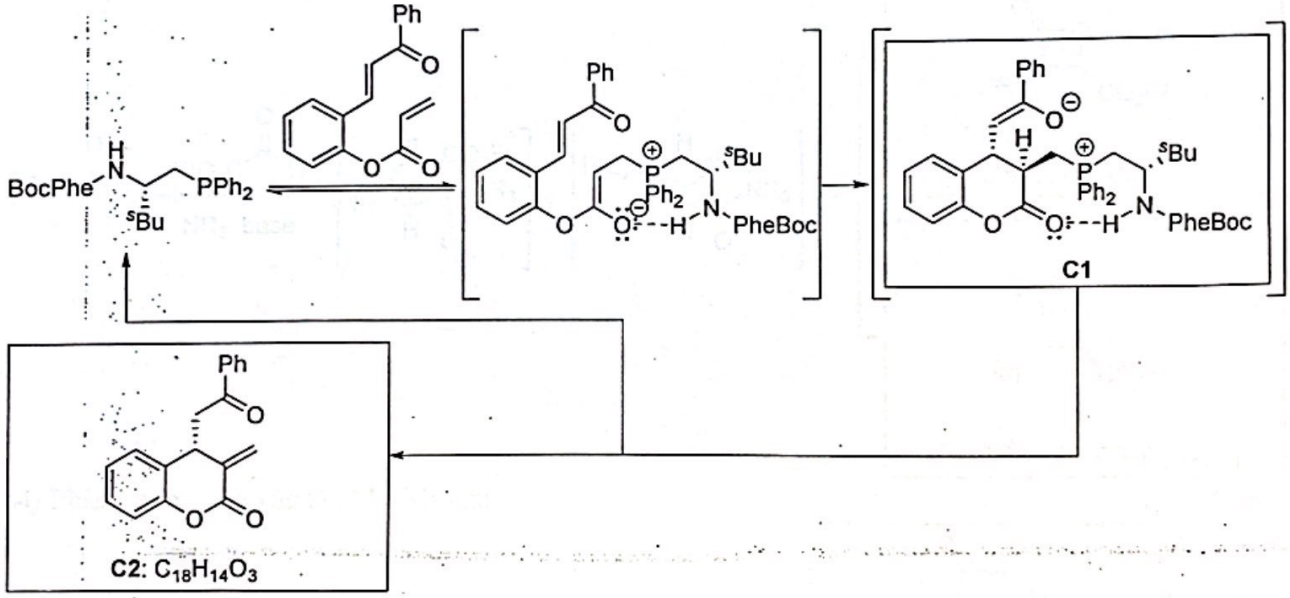
Vẽ ***công thức cấu trúc*** các tiểu phân từ **C1** đến **C12** để hoàn thành các chuyển hóa dưới đây.

*Lưu ý*: Phải vẽ rõ sự phân bố trong không gian của các nhóm nguyên tử và dùng ký hiệu liên kết đứt "---" để minh họa sự tạo thành và đứt ra của các liên kết ở trạng thái chuyển tiếp **C5**, **C11**, và **C12**.

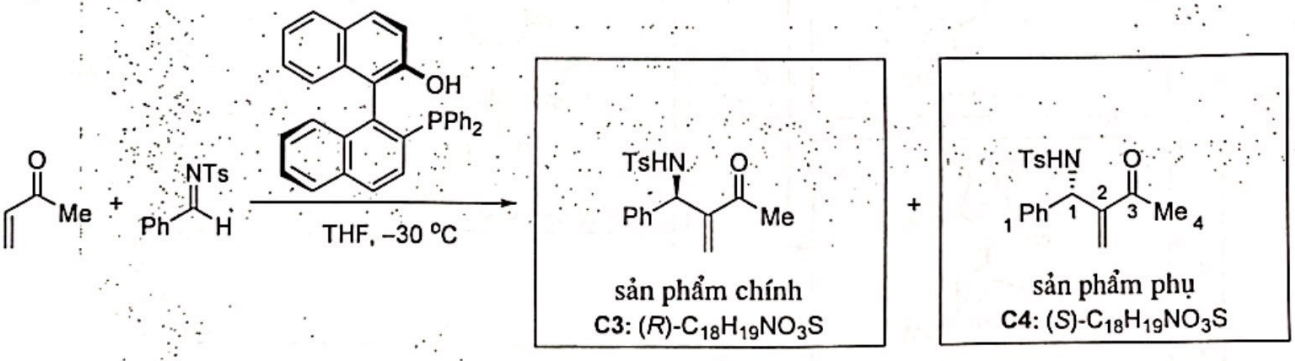
*Hướng dẫn chấm: **Mỗi công thức cấu trúc đúng** được 1/8 điểm.*

**a)** Xúc tác trên cơ sở phosphorous *(4/8 điểm)*

**a1)** Phản ứng Rauhut-Currier *(2/8 điểm)*




**a2)** Phản ứng aza-Morita-Baylis-Hilman *(2/8 điểm)*

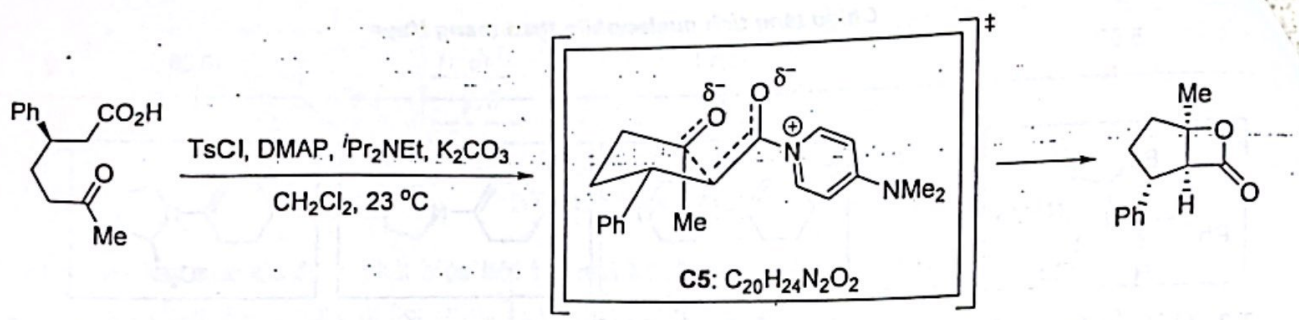



**b)** Xúc tác trên cơ sở nitrogen *(5/8 điểm)*

**b1)** Phản ứng aldol-lactone hóa nội phân tử *(1/8 điểm)*



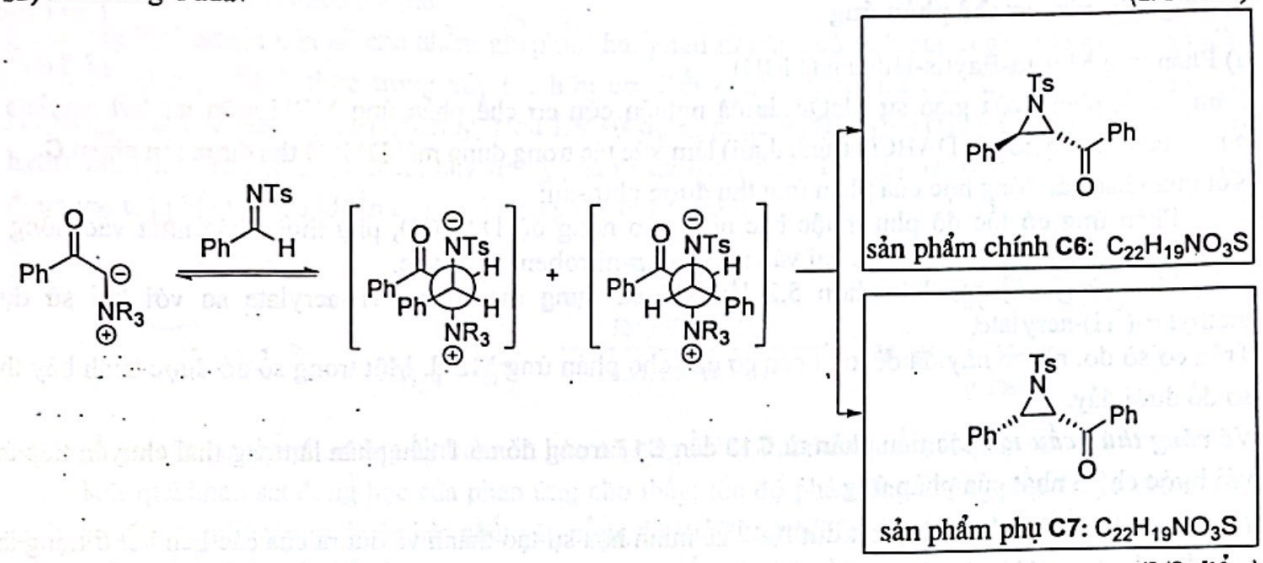
Scanned with CamScanner



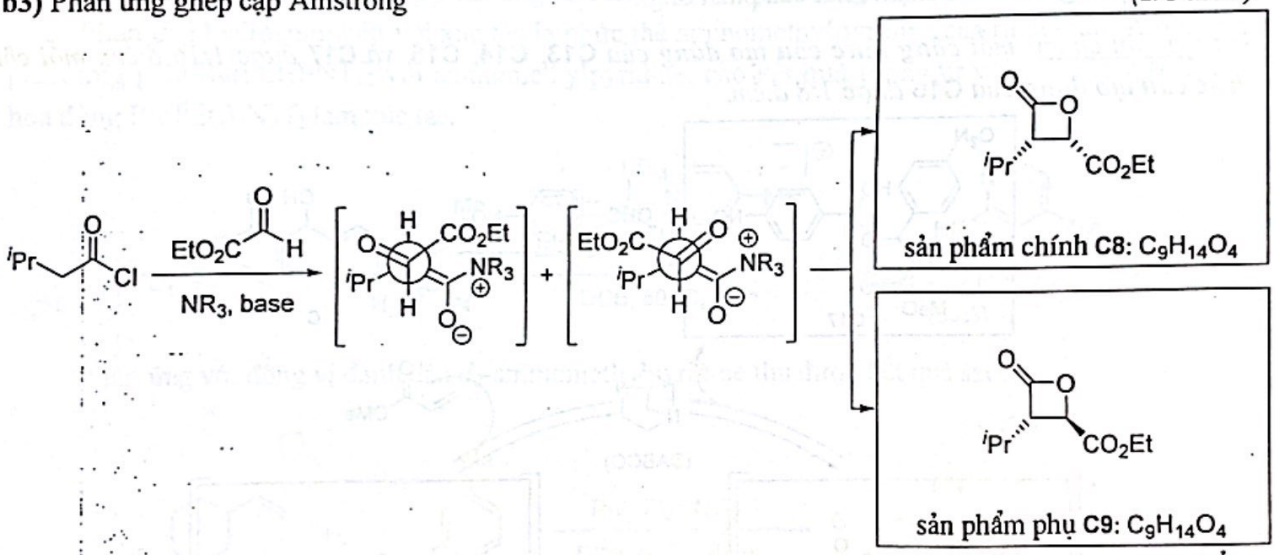



Scanned with CamScanner

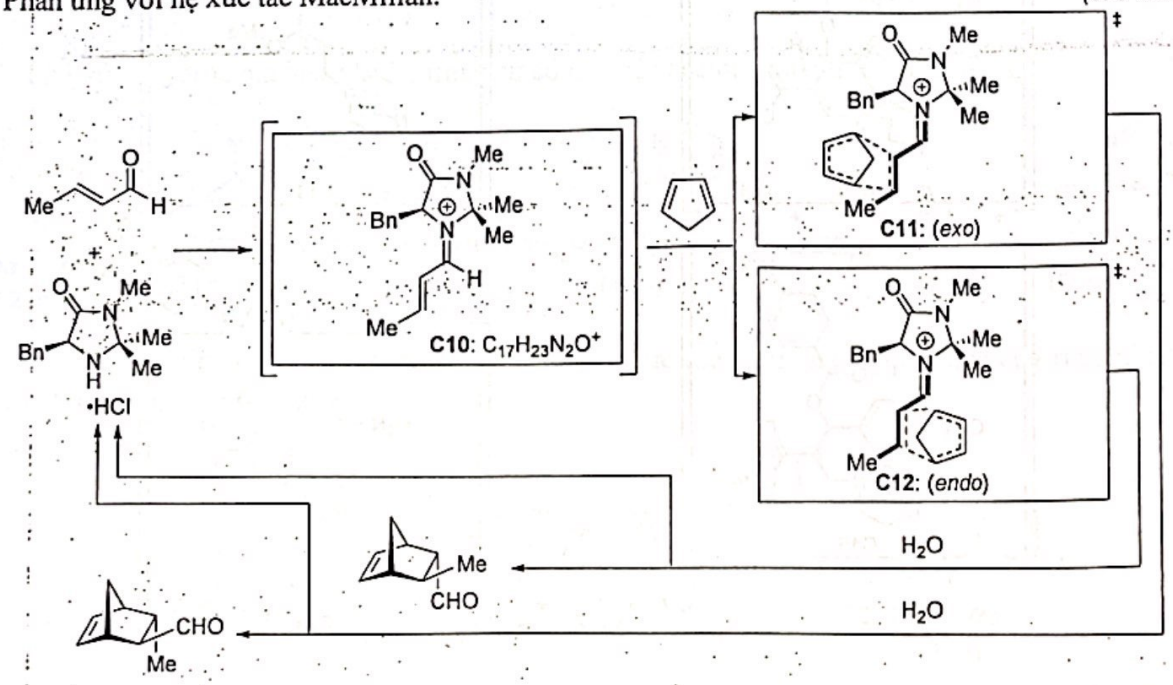
**b2)** Phản ứng Yadav *(2/8 điểm)*




**b3)** Phản ứng ghép cặp Amstrong *(2/8 điểm)*




**b4)** Phản ứng với hệ xúc tác MacMillan: *(3/8 điểm)*






Scanned with CamScanner

*(7/8 điểm)*

### 3.3. Nghiên cứu cơ chế phản ứng

*(3/8 điểm)*

**a)** Phản ứng Morita-Baylis-Hilman (MBH)

Năm 2005, nhóm của giáo sư McQuade đã nghiên cứu cơ chế phản ứng MBH giữa methyl acrylate và *p*-nitrobenzaldehyde với DABCO (hình dưới) làm xúc tác trong dung môi DMSO thu được sản phẩm **C**.

Kết quả khảo sát động học của phản ứng thu được như sau:

Phản ứng có tốc độ phụ thuộc bậc nhất vào nồng độ DABCO, phụ thuộc bậc nhất vào nồng độ methyl acrylate và phụ thuộc bậc hai vào nồng độ *p*-nitrobenzaldehyde.

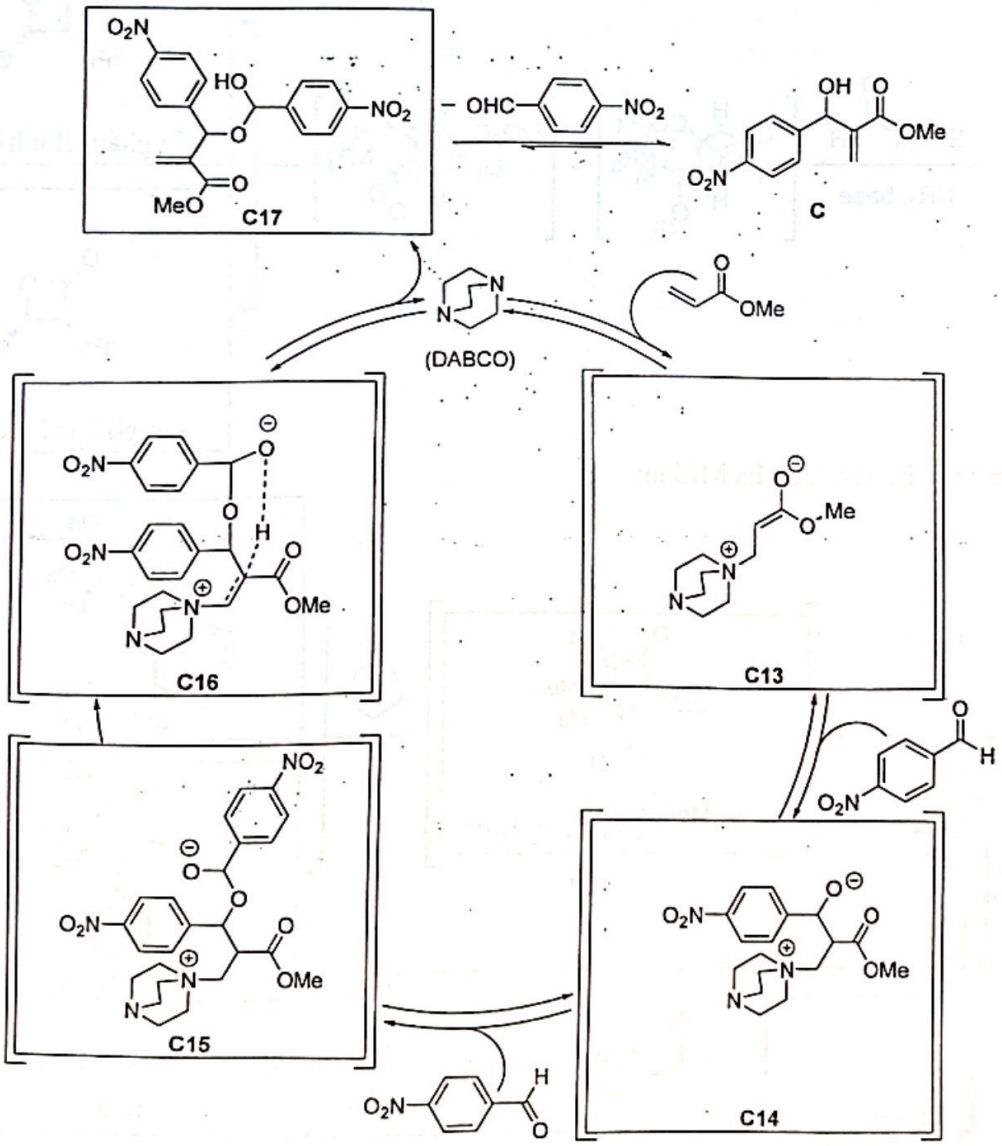
Phản ứng xảy ra chậm hơn 5,2 lần khi sử dụng methyl α-($^2$H)-acrylate so với khi sử dụng methyl α-($^1$H)-acrylate.

Trên cơ sở đó, nhóm này đã đề xuất các cơ chế cho phản ứng MBH. Một trong số đó được trình bày theo sơ đồ dưới đây.

Vẽ ***công thức cấu tạo*** các tiểu phân từ **C13** đến **C17** trong đó có 1 tiểu phân là trạng thái chuyển tiếp ứng với bước chậm nhất của phản ứng.

*Lưu ý*: Phải dùng ký hiệu liên kết đứt "---" để minh họa sự tạo thành và đứt ra của các liên kết ở trạng thái chuyển tiếp ứng với bước chậm nhất của phản ứng.

*Hướng dẫn chấm: mỗi **công thức cấu tạo đúng** của* **C13**, **C14**, **C15**, *và* **C17** *được 1/16 điểm, mỗi **công thức cấu tạo đúng** của* **C16** *được 1/8 điểm.*

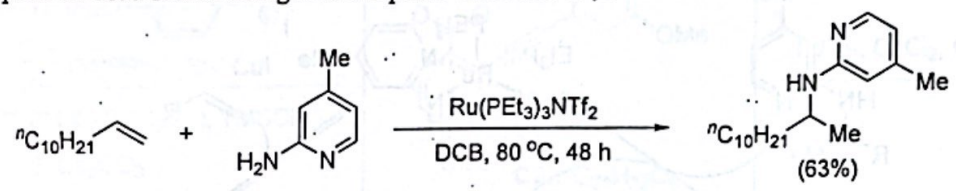





Scanned with CamScanner

**b)** Phản ứng hydroamin hóa alkene *(4/8 điểm)*

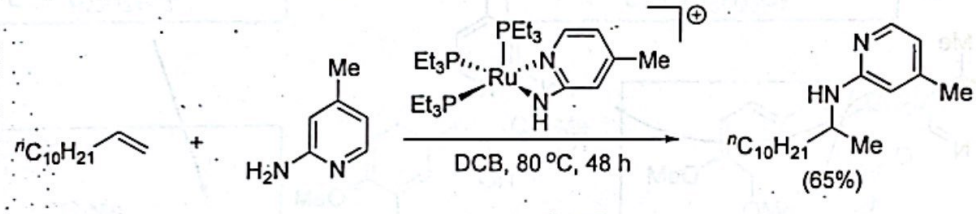
Phản ứng hydroamin hóa alkene nhằm ghép nối hai phân tử cùng có tính nucleophile là amine và alkene với nhau là một thách thức trong xúc tác hữu cơ. Kết quả nghiên cứu năm 2021 của nhóm giáo sư Hartwig, Đại học California-Berkeley, Hoa Kỳ sử dụng phức $Ru(PEt_3)_3NTf_2$ làm xúc tác cho quá trình hydroamin hóa alkene được trình bày trong phản ứng dưới đây. Trong quá trình này, base Lewis $Et_3P$ đóng vai trò phối tử điều khiển trong xúc tác phức chất kim loại.



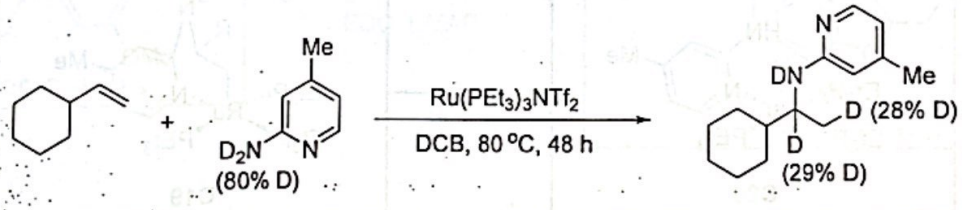

Khi nghiên cứu cơ chế phản ứng hydroamin hóa này, người ta thu được các kết quả sau:

Kết quả khảo sát động học của phản ứng cho thấy: tốc độ phản ứng không phụ thuộc vào nồng độ aminomethylpyridine; phụ thuộc bậc nhất vào nồng độ $Ru(PEt_3)_3NTf_2$ và phụ thuộc bậc nhất vào nồng độ alkene. Thêm $Et_3P$ dư vào hỗn hợp phản ứng làm chậm tốc độ phản ứng.

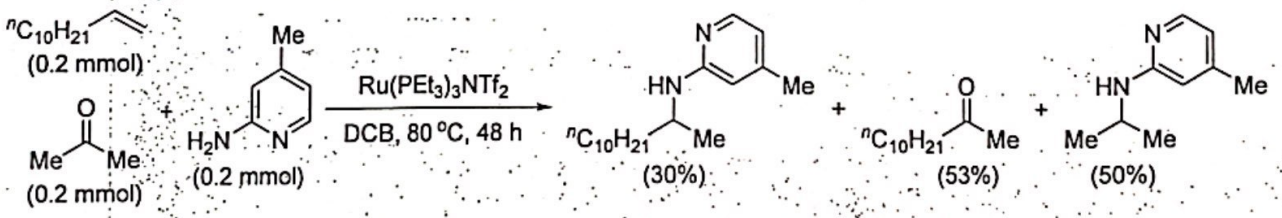
Phản ứng hydroamin hóa với xúc tác là phức thế aminomethylpyridine của ruthenium, tạo thành từ phản ứng giữa $Ru(PEt_3)_3NTf_2$ với aminomethylpyridine, cho kết quả tương tự với phản ứng hydroamin hóa dùng $Ru(PEt_3)_3NTf_2$ làm xúc tác.



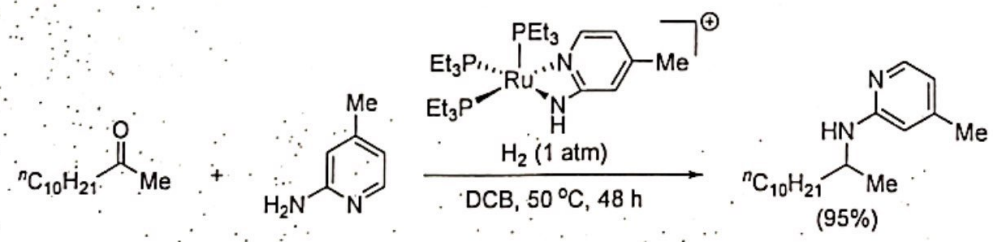

Phản ứng với đồng vị đánh dấu $d_2$-aminomethylpyridine thu được kết quả sau:




Phản ứng hydroamin hóa xúc tác trong sự có mặt của acetone thu được kết quả sau:




Phản ứng hydroamin hóa ketone với xúc tác là phức thế aminomethylpyridine của ruthenium thu được kết quả sau:



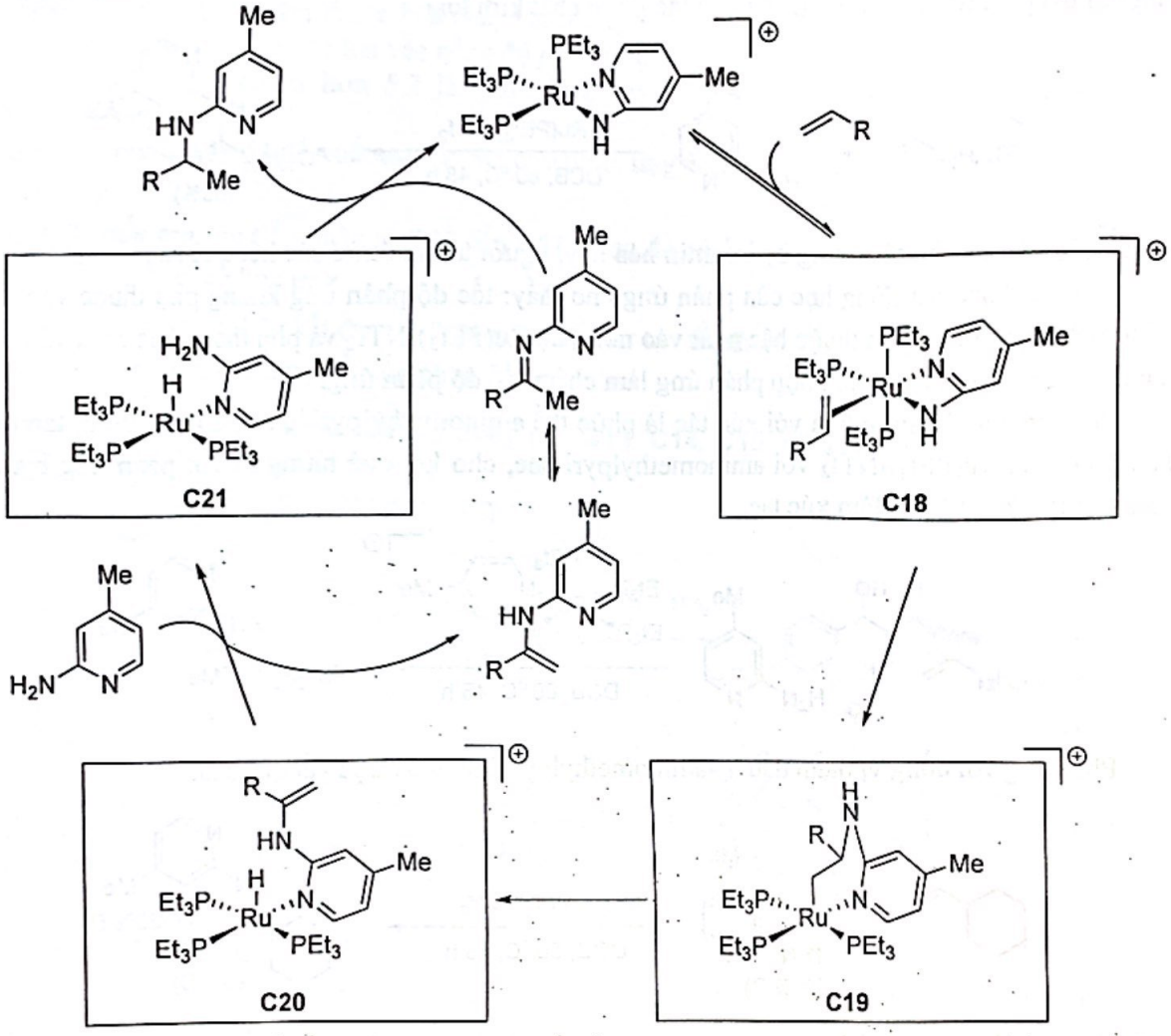



Scanned with CamScanner

Trên cơ sở đó, các nhà nghiên cứu đề xuất sơ đồ cơ chế dưới đây.

Điền đầy đủ ***các nhóm nguyên tử*** còn thiếu vào khung cho sẵn để hoàn thành cấu trúc các phức chất trung gian từ **C18** đến **C21**.

*Hướng dẫn chấm: **Mỗi cấu trúc phức trung gian đúng được 1/8 điểm.***



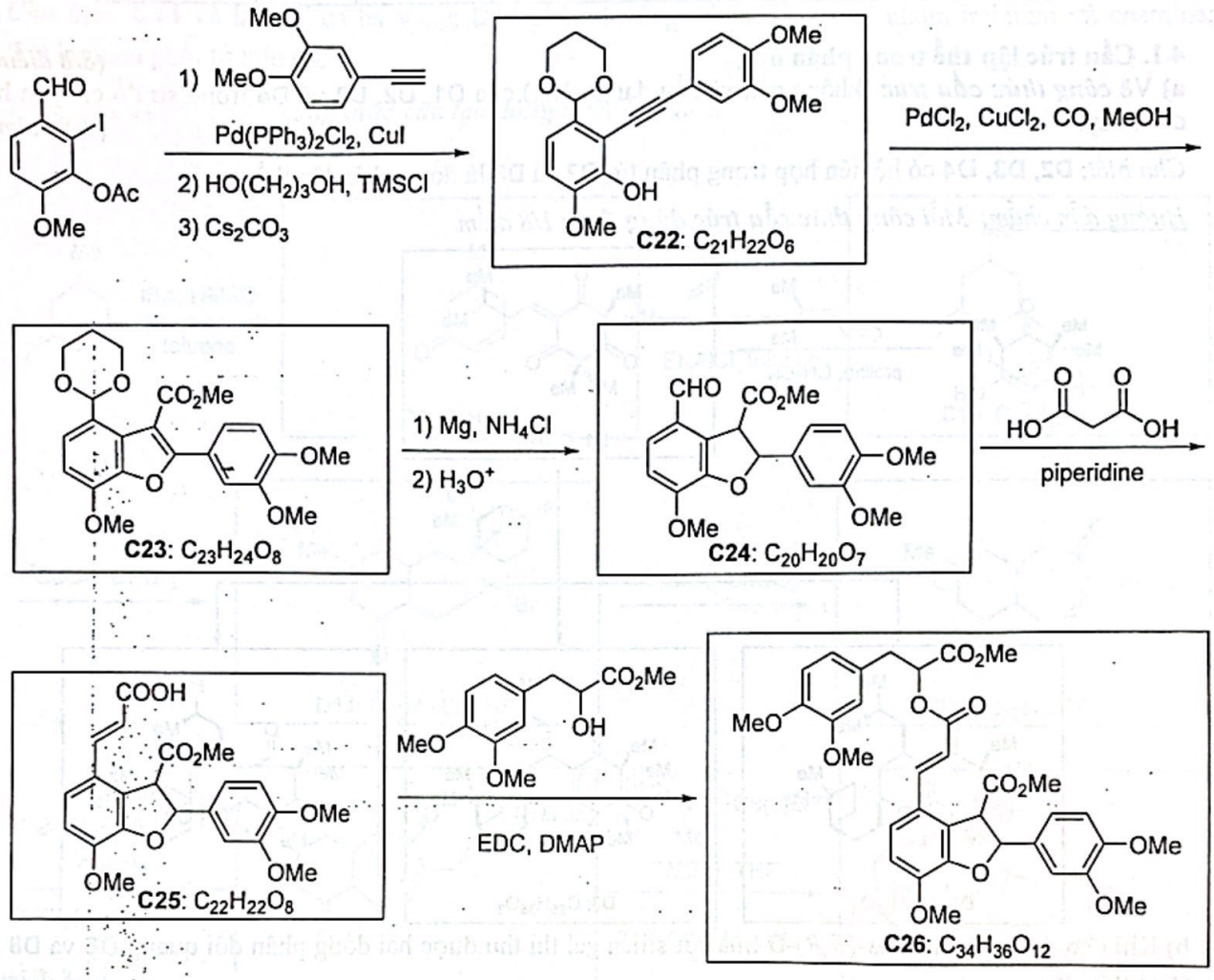



Scanned with CamScanner

**3.4.** Vẽ ***công thức cấu tạo*** các chất từ **C22** đến **C26** trong sơ đồ chuyển hóa cho dưới đây. ***(4/8 điểm)***

*Cho biết*: chất **C23** chứa nhóm $-CO_2Me$ và **C26** có chứa dị vòng năm cạnh.

*Hướng dẫn chấm: Mỗi công thức cấu tạo đúng được 1/8 điểm.*






Scanned with CamScanner

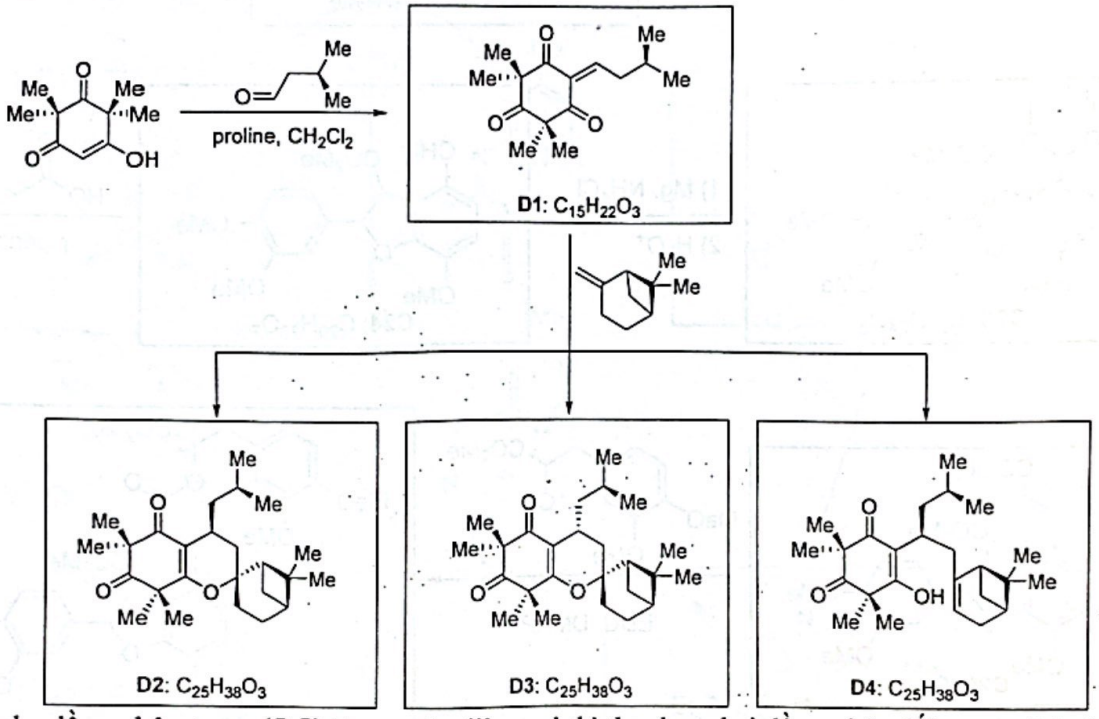
| Câu 4<br>3,0 điểm | Ý | 4.1.a | 4.1.b | 4.2 | 4.3 | Tổng |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Thang điểm | 4/8 | 4/8 | 8/8 | 8/8 | 3,0 |
| | Điểm chấm | | | | | |

**4.1. Cấu trúc lập thể trong phản ứng** *(8/8 điểm)*

**a)** Vẽ ***công thức cấu trúc*** (không cần vẽ cấu dạng vòng) của **D1, D2, D3** và **D4** trong sơ đồ chuyển hóa dưới đây. *(4/8 điểm)*

*Cho biết*: **D2, D3, D4** có hệ liên hợp trong phân tử; **D2** và **D3** là đồng phân lập thể.

*Hướng dẫn chấm: Mỗi **công thức cấu trúc đúng** được 1/8 điểm.*

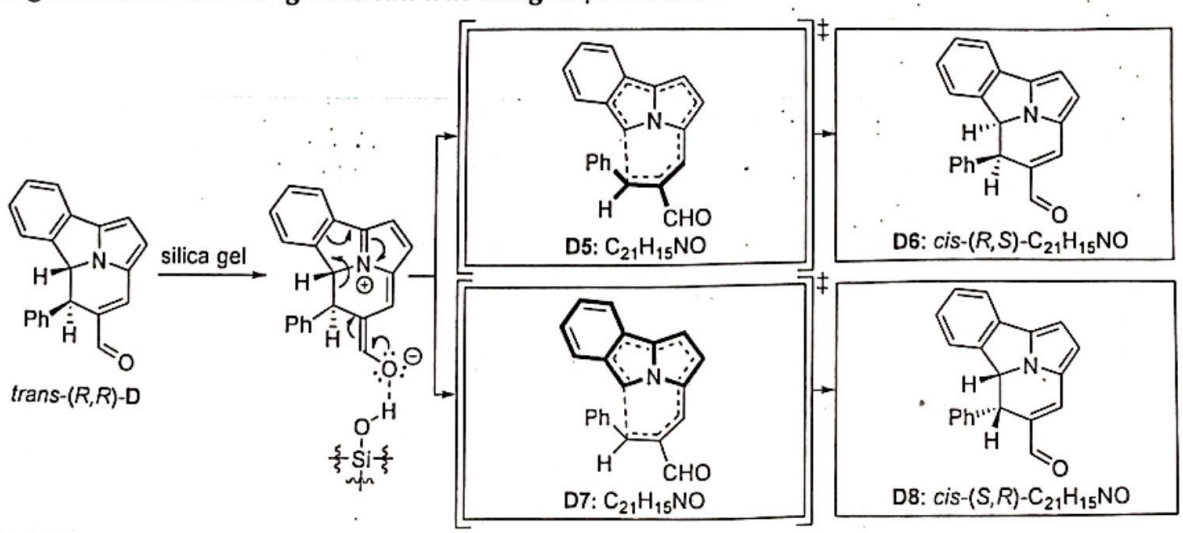



**b)** Khi cho đồng phân *trans*-(*R*,*R*)-**D** qua cột silica gel thì thu được hai đồng phân đối quang **D6** và **D8** có cấu hình *cis*-. *(4/8 điểm)*

Vẽ ***công thức cấu trúc*** của trạng thái chuyển tiếp **D5, D7** và sản phẩm **D6, D8** tương ứng.

*Lưu ý*: Phải vẽ rõ sự phân bố trong không gian của các nhóm nguyên tử và dùng ký hiệu liên kết đứt "---" để minh họa sự tạo thành và đứt ra của các liên kết ở trạng thái chuyển tiếp **D5** và **D7**.

*Hướng dẫn chấm: Mỗi **công thức cấu trúc đúng** được 1/8 điểm*





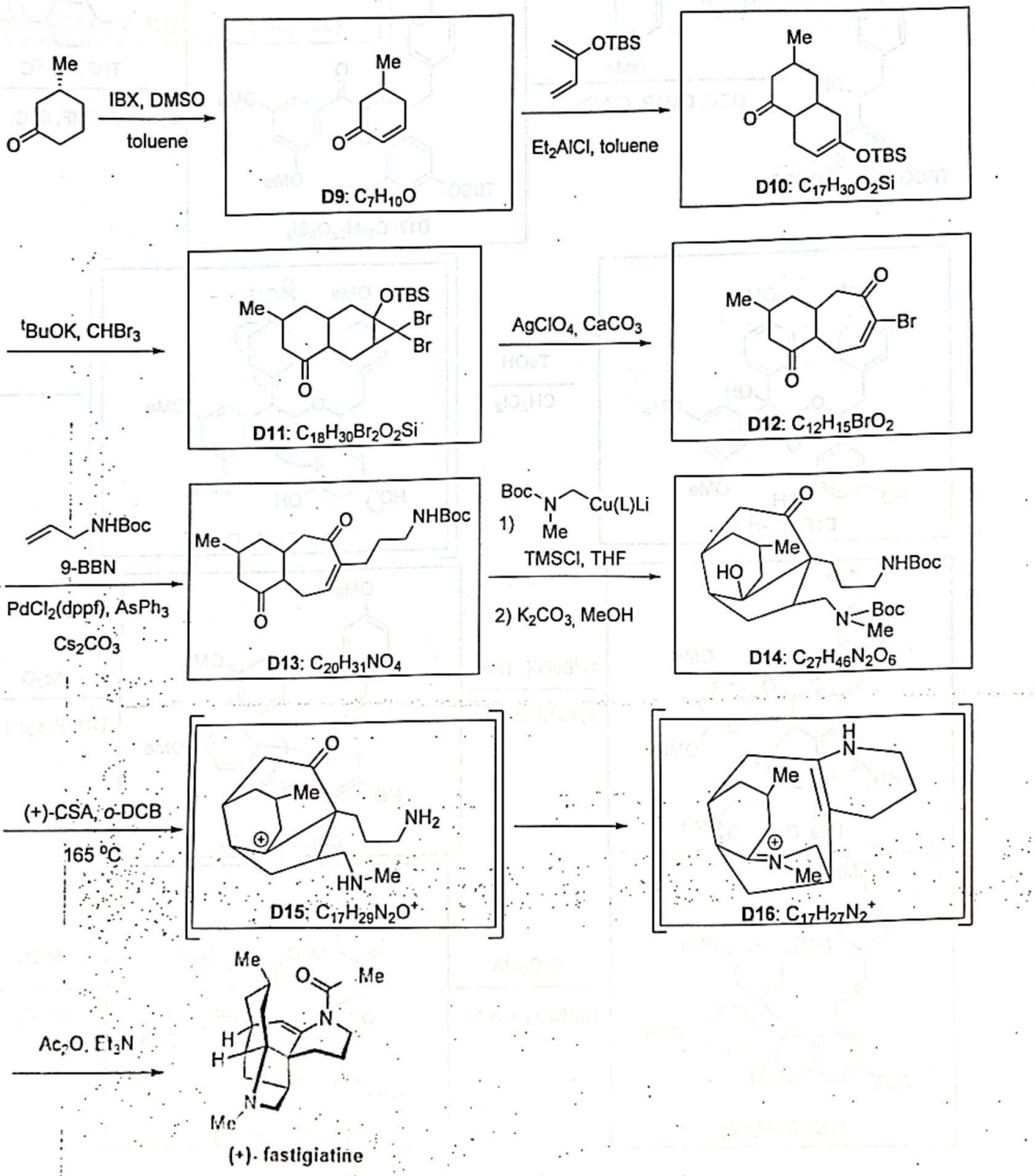

Scanned with CamScanner

**4.2.** Hợp chất thiên nhiên (+)-fastigiatine thuộc nhóm lycopodium alkaloid được giáo sư Rychnovsky và cộng sự tổng hợp năm 2016 từ (*R*)-3-methylcyclohexanone theo sơ đồ dưới đây.

Vẽ ***công thức cấu tạo*** các chất và tiểu phân trung gian từ **D9** đến **D16**. *(8/8 điểm)*

*Cho biết:* **D14** và **D15** chứa ba vòng; **D16** chứa 4 vòng, chứa đồng thời nhóm iminium và enamine; L là ký hiệu phối tử hữu cơ.

*Hướng dẫn chấm: Mỗi công thức cấu tạo đúng được 1/8 điểm.*



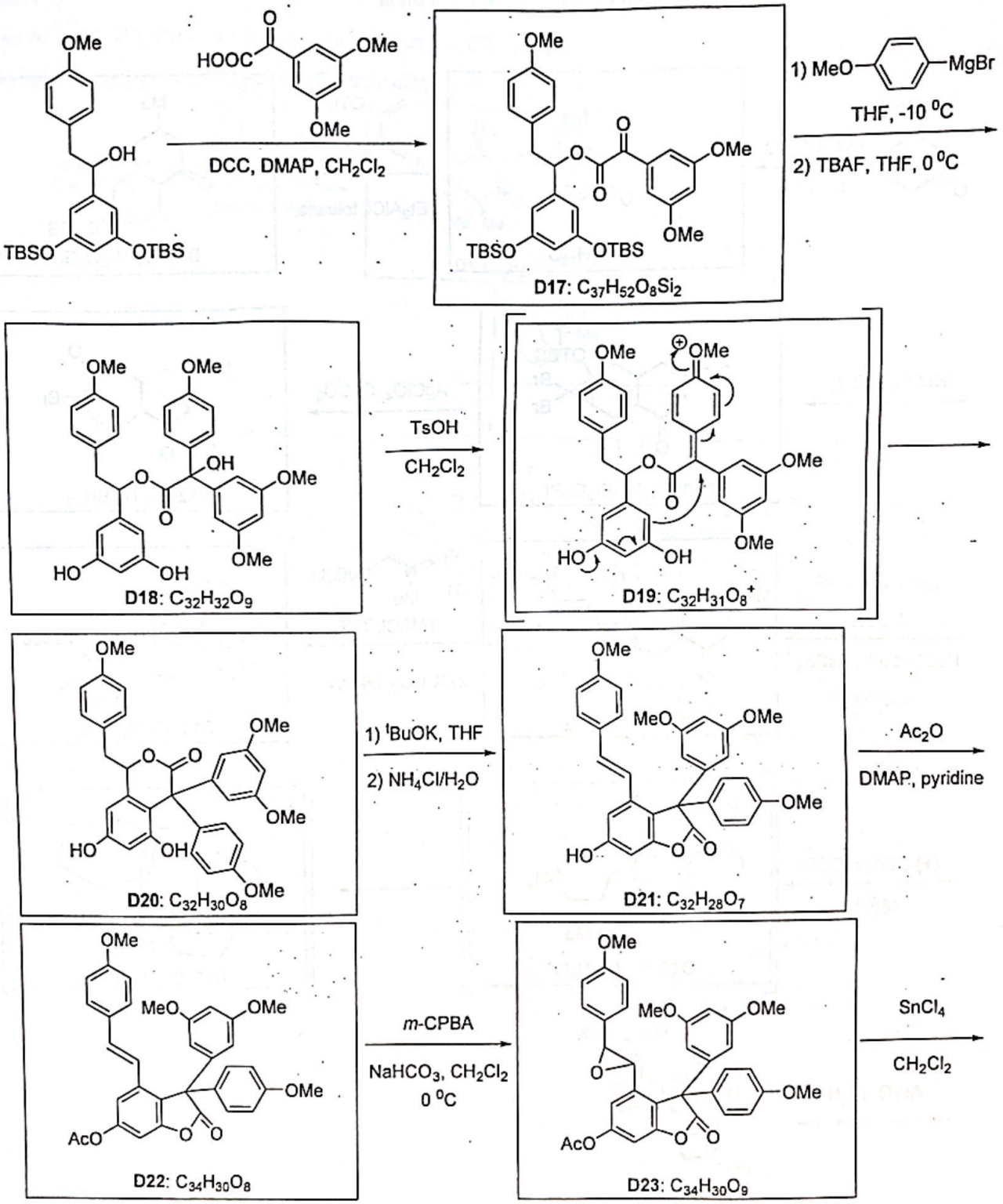



Scanned with CamScanner

**4.3.** Hợp chất **D25** là chất chìa khóa để tổng hợp hopeanol và hopeahainol A. **D25** được nhóm của giáo sư Nicolaou tổng hợp năm 2009 theo sơ đồ dưới đây.

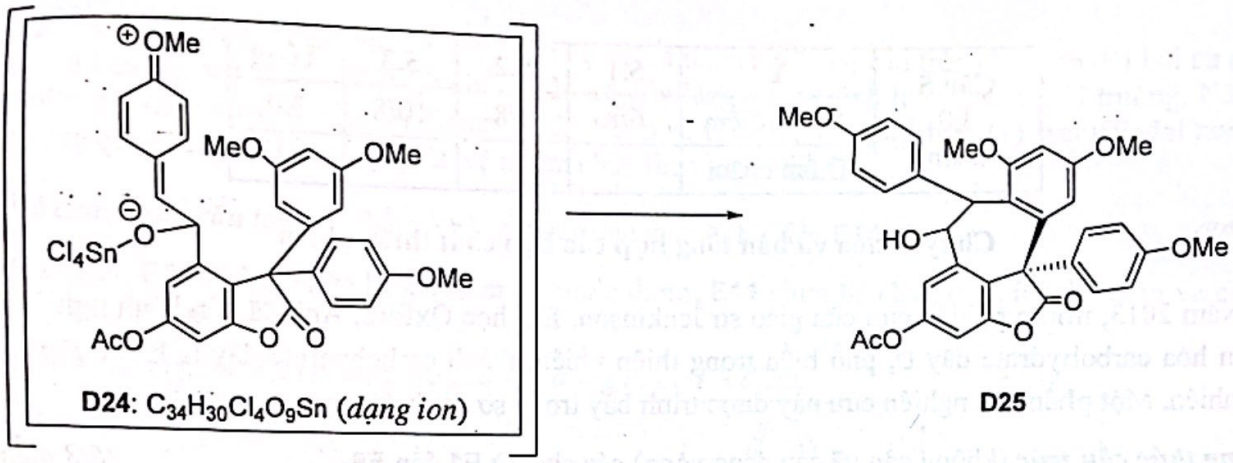
Vẽ ***công thức cấu tạo*** các chất và tiểu phân trung gian từ **D17** đến **D24.** *(8/8 điểm)*

*Hướng dẫn chấm: Mỗi **công thức cấu tạo đúng** được 1/8 điểm. Nếu thí sinh vẽ cấu tạo của **D19** và **D24** ở dạng cation benzylic thì vẫn cho đủ điểm.*






Scanned with CamScanner




**D24**: $C_{34}H_{30}Cl_4O_9Sn$ (*dạng ion*)

**D25**



Scanned with CamScanner

| Câu 5<br>3,0<br>điểm | Ý | 5.1 | 5.2 | 5.3 | Tổng |
|---|---|---|---|---|---|
| | Thang điểm | 6/8 | 8/8 | 10/8 | 3,0 |
| | Điểm chấm | | | | |

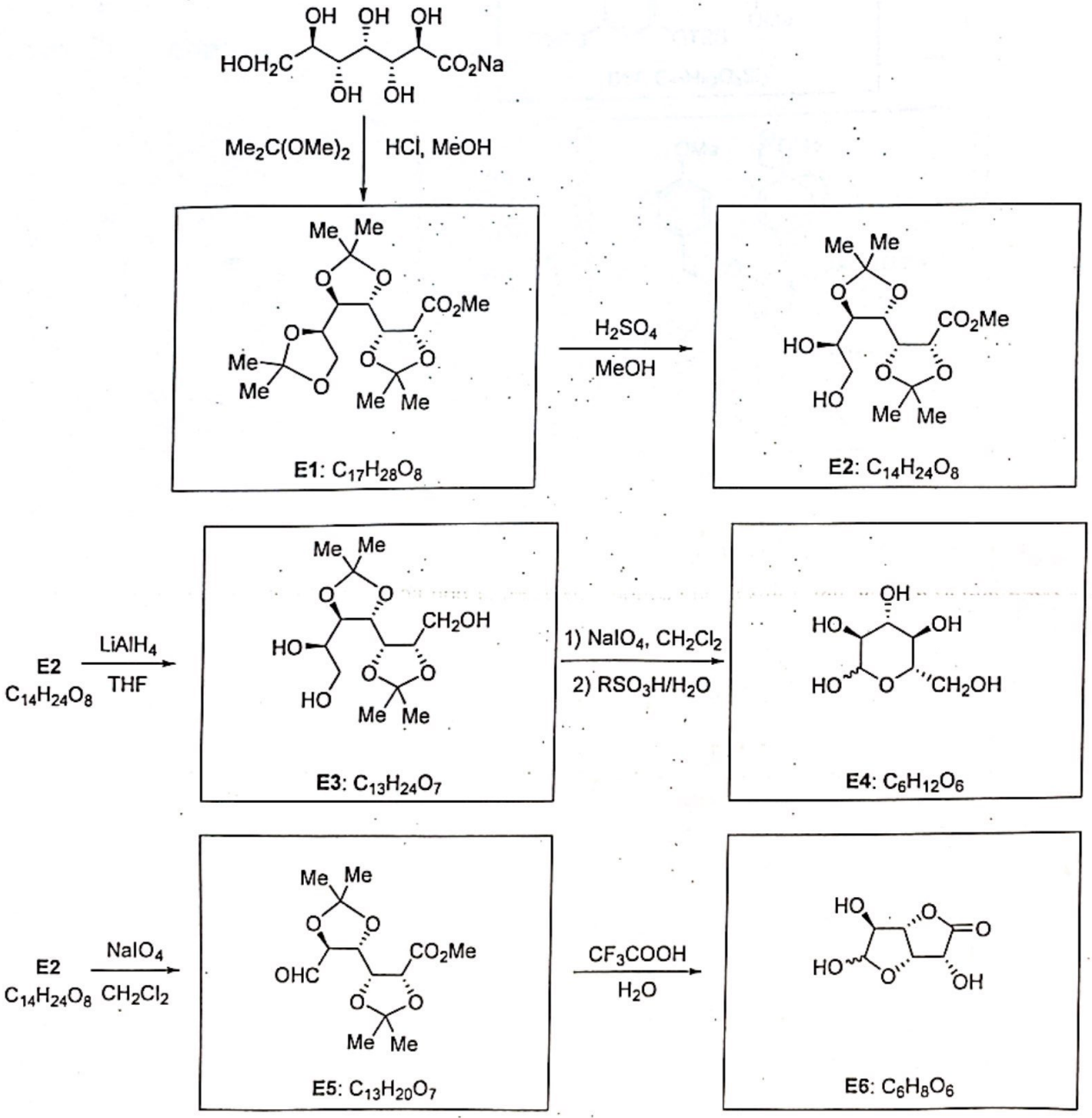
**Chuyển hóa và bán tổng hợp các hợp chất thiên nhiên**

**5.1.** Năm 2013, nhóm nghiên cứu của giáo sư Jenkinson, Đại học Oxford, Anh đã tiến hành nghiên cứu chuyển hóa carbohydrate dãy D, phổ biến trong thiên nhiên, thành carbohydrate dãy L, hiếm gặp trong thiên nhiên. Một phần của nghiên cứu này được trình bày trong sơ đồ dưới đây.

Vẽ ***công thức cấu trúc*** (không cần vẽ cấu dạng vòng) các chất từ **E1** đến **E6**. ***(6/8 điểm)***

*Cho biết*: **E4** có chứa một vòng, **E6** có chứa 2 vòng; **E4** và **E6** đều tồn tại ở dạng bền nhiệt động.

*Hướng dẫn chấm: Mỗi công thức cấu trúc đúng được 1/8 điểm.*





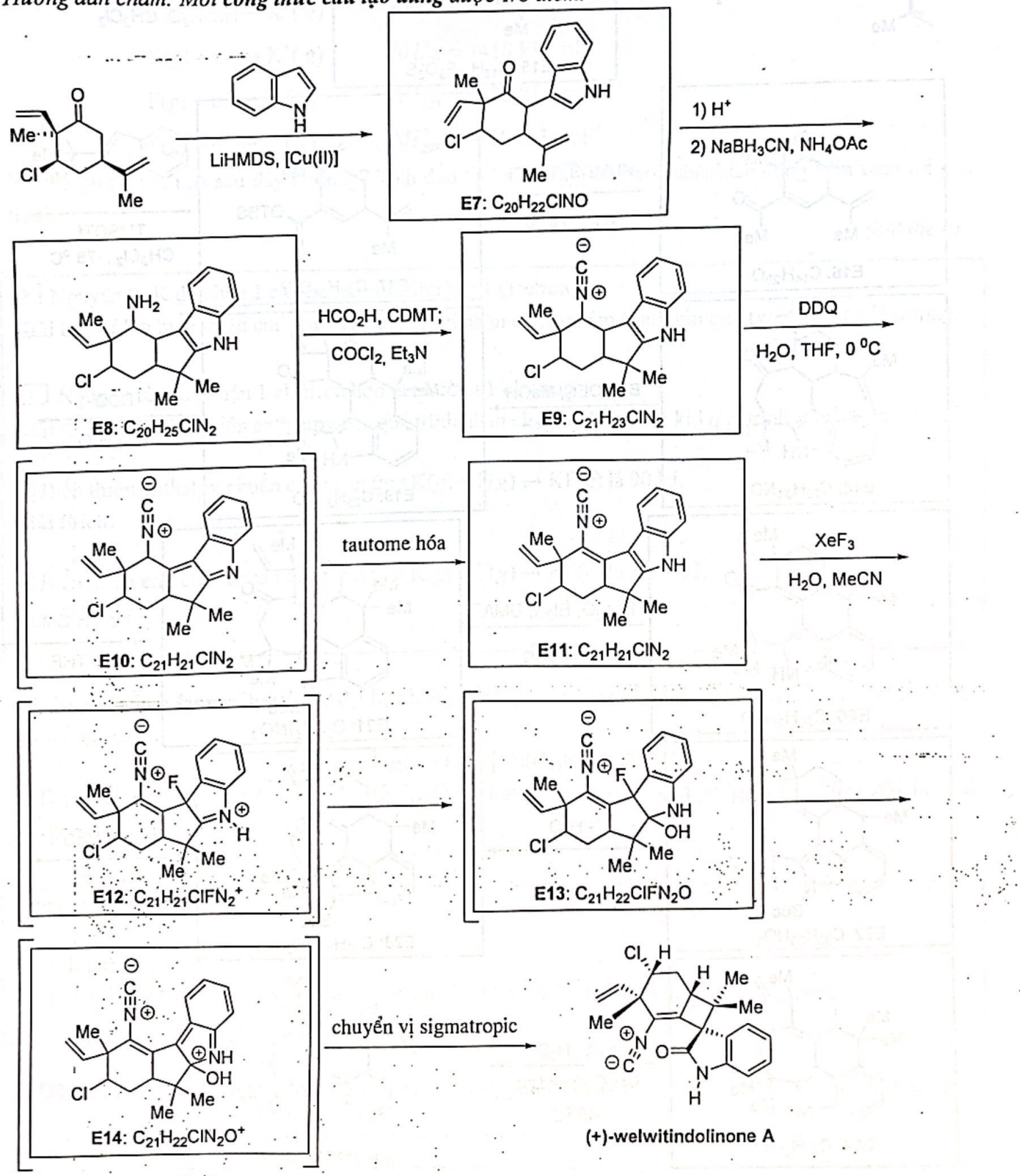

Scanned with CamScanner

**5.2.** Thông thường, quá trình tổng hợp các hợp chất thiên nhiên có cấu trúc phức tạp đòi hỏi sử dụng các nhóm bảo vệ, sau đó lại phải gỡ nhóm bảo vệ gây lãng phí và ảnh hưởng đến môi trường. Năm 2007, nhóm nghiên cứu của giáo sư Baran, Viện Scripps, Hoa Kỳ đã tổng hợp (+) welwitindolinone A mà không qua các bước bảo vệ/gỡ bảo vệ nhóm chức theo sơ đồ dưới đây.

Vẽ ***công thức cấu tạo*** các chất và tiểu phân trung gian từ **E7** đến **E14**. *(8/8 điểm)*

*Cho biết*: **E10** không chứa hệ electron π indole thơm; **E11** chứa hệ electron π indole thơm và có hệ liên hợp trải rộng nhất.

*Hướng dẫn chấm: Mỗi công thức cấu tạo đúng được 1/8 điểm.*





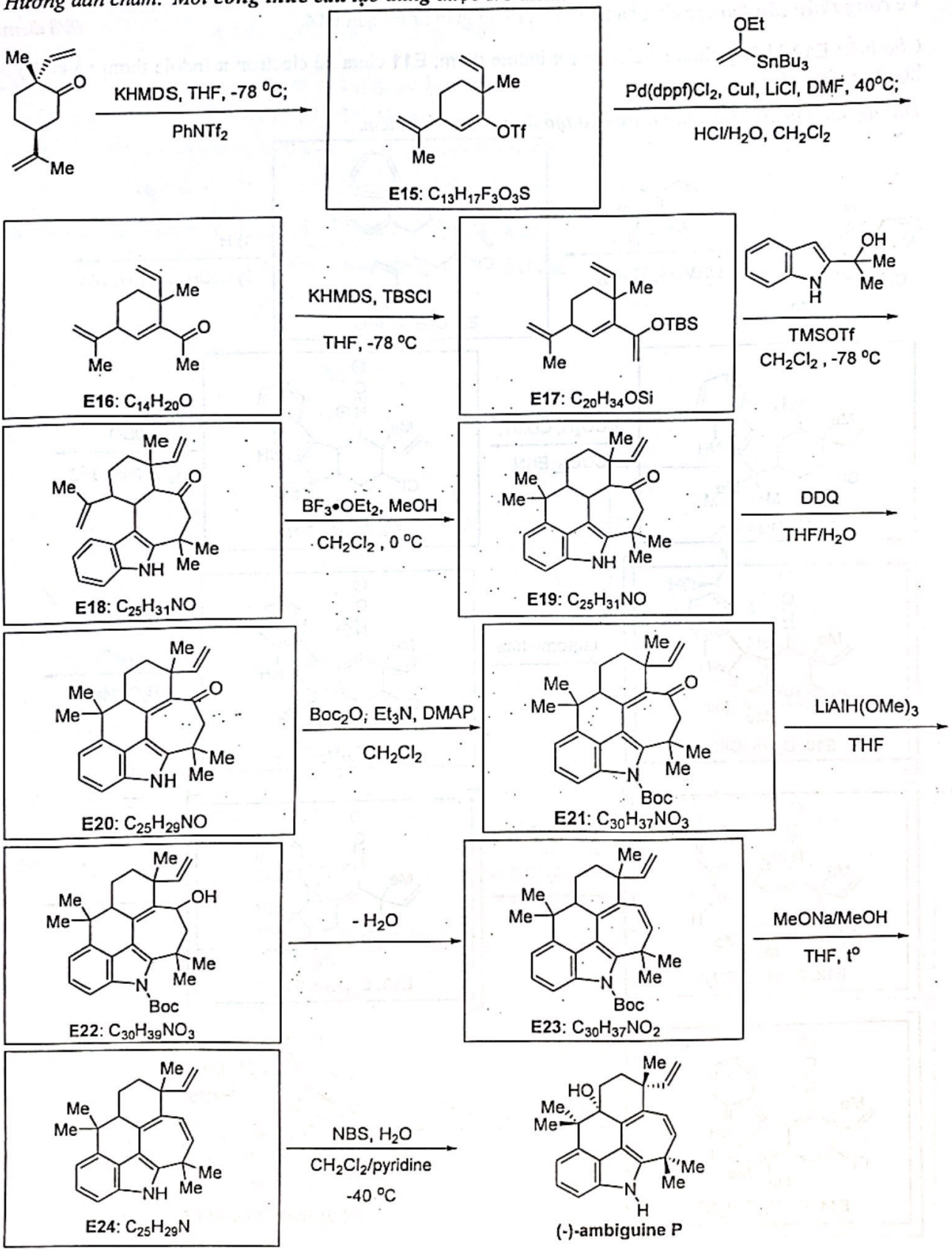

Scanned with CamScanner

**5.3.** Năm 2019, nhóm nghiên cứu của giáo sư Rawal, Đại học Chicago, Hoa Kỳ đã tổng hợp (-)-ambiguine P theo sơ đồ dưới đây.

*(10/8 điểm)*

Vẽ ***công thức cấu tạo*** các chất từ **E15** đến **E24**.

*Hướng dẫn chấm: Mỗi **công thức cấu tạo đúng** được 1/8 điểm.*






Scanned with CamScanner

| Câu 6 4,0 điểm | Ý | 6.1 | 6.2.a | 6.2.b | 6.3.a | 6.3.b | 6.3.c | 6.3.d | 6.3.đ | 6.3.e | Tổng |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Thang điểm | 8/8 | 4/8 | 4/8 | 1/8 | 3/8 | 1/8 | 4/8 | 3/8 | 4/8 | 4,0 |
| | Điểm chấm | | | | | | | | | | |

**6.1.** Các kim loại điển hình như K, Na,… được biết đến bởi tính chất đặc trưng là nhường electron trong khi các phi kim điển hình như F, Cl,…được biết đến bởi tính chất đặc trưng là nhận electron. Cho biết các giá trị thực nghiệm sau đây được xác định cho các nguyên tử K và F tự do ở trạng thái cơ bản.

$K(g) + e^- \rightarrow K^-(g)$ $\quad \Delta H^\circ_{298} = -48\ kJ\ mol^{-1}$

$K(g) - e^- \rightarrow K^+(g)$ $\quad \Delta H^\circ_{298} = +418\ kJ\ mol^{-1}$

$F(g) + e^- \rightarrow F^-(g)$ $\quad \Delta H^\circ_{298} = -328\ kJ\ mol^{-1}$

$F(g) - e^- \rightarrow F^+(g)$ $\quad \Delta H^\circ_{298} = +1681\ kJ\ mol^{-1}$

Những phát biểu nào sau đây là đúng? Tích dấu "×" vào ô ☐ ứng với phát biểu đúng kèm theo lời giải thích.

***(8/8 điểm)***

☒ Nguyên tử K dễ nhận 1 electron hơn là nhường 1 electron.
**Giải thích:** Do biến thiên enthanpy của quá trình nhận electron âm trong khi quá trình nhường là dương.

☒ Nguyên tử F dễ nhận 1 electron hơn là nhường 1 electron.
**Giải thích:** Do biến thiên enthanpy của quá trình nhận electron âm trong khi quá trình nhường là dương.

☐ Biến thiên enthalpy chuẩn của phản ứng $K(g) + F(g) \rightarrow KF(g)$ là 90 kJ.
**Giải thích:**

☐ Biến thiên enthalpy chuẩn của phản ứng $K(g) + F(g) \rightarrow KF(g)$ là 1633 kJ.
**Giải thích:**

**6.2.** Nhà hóa học James Dye thuộc đại học bang Michigan tìm ra một phức chất mới bằng cách thực hiện phản ứng sau:

$$2Na + C_{20}H_{36}O_6 \rightarrow [Na(C_{20}H_{36}O_6)]^+Na^-$$

**a)** Điện tích dương trong cầu nội $[Na(C_{20}H_{36}O_6)]^+$ tập trung chủ yếu ở nguyên tử nào? Giải thích. ***(4/8 điểm)***

**Nguyên tử:** Na

**Giải thích:**
Trên nguyên tử Na vì đây là nguyên tử nguyên tố có độ âm điện nhỏ nhất.

**b)** Đề xuất một con đường hình thành anion $Na^-$ trong phức chất trên. ***(4/8 điểm)***

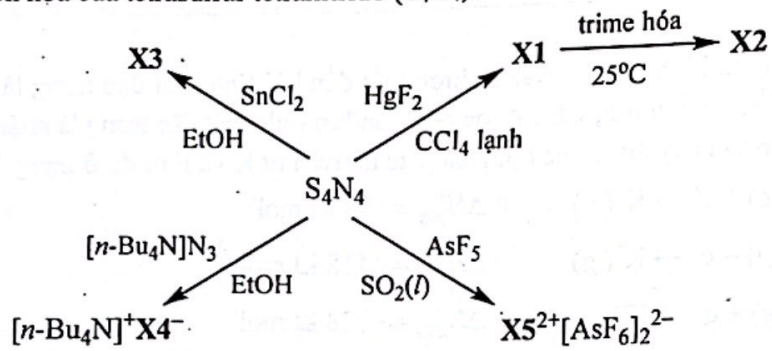
**Đề xuất:**



Scanned with CamScanner

Anion $Na^-$ hình thành bởi quá trình nhận electron từ nguyên tử Na trong cầu nội.
*(Nếu học sinh chỉ nêu Na nhận electron thì không cho điểm).*

**6.3.** Xét sơ đồ chuyển hóa của tetrasulfur tetranitride ($S_4N_4$):



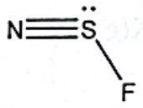

Biết: $S_4N_4$, **X2**, **X3**, $\mathbf{X4^-}$ và $\mathbf{X5^{2+}}$ có cấu tạo mạch vòng với các nguyên tử nitrogen và lưu huỳnh luân phiên. **X1** chỉ chứa một nguyên tử lưu huỳnh. Mỗi tiểu phân **X3** và $\mathbf{X5^{2+}}$ chứa bốn nguyên tử lưu huỳnh. Hai tiểu phân **X2** và $\mathbf{X4^-}$ chứa cùng số nguyên tử lưu huỳnh. Phần trăm khối lượng lưu huỳnh trong một số tiểu phân được cho trong bảng sau:

| Tiểu phân | X2 | X3 | $X4^-$ | $X5^{2+}$ |
|---|---|---|---|---|
| % *m*(S) | 49,23 | 68,09 | 69,57 | 69,57 |

Cho: H = 1,0; N = 14,0; F = 19,0; S = 32,0; $Z_H = 1$; $Z_N = 7$; $Z_F = 9$; $Z_S = 16$.

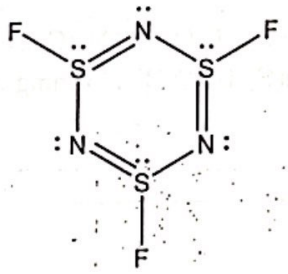
**a)** Vẽ cấu tạo của **X1**. Biết lưu huỳnh là nguyên tử trung tâm. ***(1/8 điểm)***

**Cấu tạo của X1:**

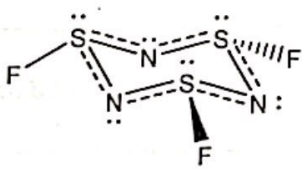


**b)** Dữ kiện phổ cho biết phân tử **X2** chỉ chứa một loại nguyên tử flourine (nghĩa là các nguyên tử flourine có vai trò tương đương nhau). Vẽ một công thức cộng hưởng bền nhất và các cấu trúc có thể có của **X2**. **(3/8 điểm)**

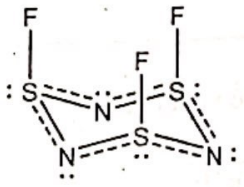
**Công thức cộng hưởng của X2:** (1/8 *điểm*)



**Các cấu trúc có thể của X2:** (2/8 *điểm*)



và

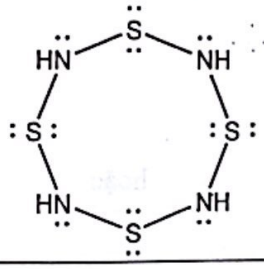




Scanned with CamScanner

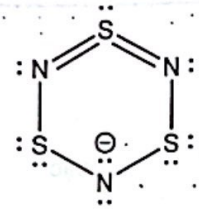
**c)** Vẽ cấu tạo của **X3**. Biết độ dài các liên kết S–N trong **X3** như nhau. *(1/8 điểm)*

**Cấu tạo của X3:**

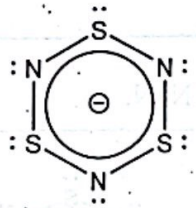


**d)** Vẽ một công thức cộng hưởng bền nhất và vẽ cấu trúc của $X4^-$ và $X5^{2+}$. *(4/8 điểm)*

**Công thức cộng hưởng của $X4^-$:** (1/8 *điểm*)

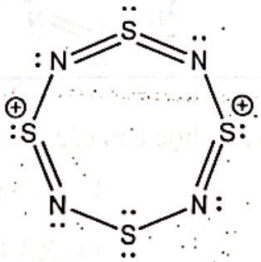


**Cấu trúc của $X4^-$:** (1/8 *điểm*)

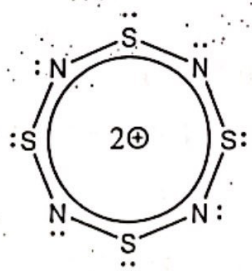


10 e

**Công thức cộng hưởng của $X5^{2+}$:** (1/8 *điểm*)



**Cấu trúc của $X5^{2+}$:** (1/8 *điểm*)



10 e



Scanned with CamScanner