BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO **KÌ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA LỚP 12 THPT NĂM 2004**

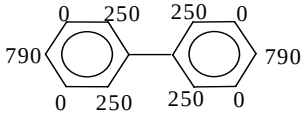
HƯỚNG DẪN CHẤM ĐỀ THI CHÍNH THỨC
MÔN: HOÁ HỌC HỮU CƠ - BẢNG A

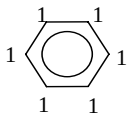
Câu I *(4 điểm):* **1**. *1,25 điểm ;* **2**. *1 điểm ;* **3**. *1,75 điểm*

1. 3-metylbuten-1 tác dụng với axit clohidric tạo ra các sản phẩm, trong đó có A là 2-clo-3-metylbutan và B là 2-clo-2-metylbutan. Bằng cơ chế phản ứng, hãy giải thích sự tạo thành hai sản phẩm A và B.

2. 2-metylbuten-2 phản ứng với axit clohidric. Trình bày cơ chế của phản ứng, cho biết sản phẩm chính và giải thích?

3. Trong phản ứng clo hoá nhờ chất xúc tác $FeCl_3$, khả năng phản ứng tương đối ở các vị trí khác nhau trong các phân tử biphenyl và benzen như sau:





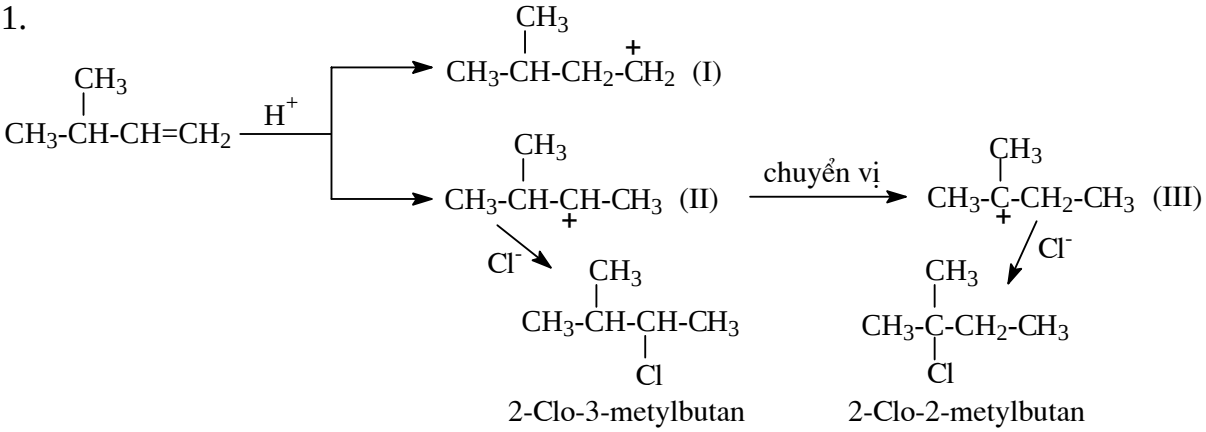
a) Trình bày cơ chế phản ứng clo hoá biphenyl theo hướng ưu tiên nhất.

b) Tốc độ monoclo hoá biphenyl và benzen hơn kém nhau bao nhiêu lần?

c) Trong một phản ứng clo hoá biphenyl thu được 10 gam 2-clobiphenyl, sẽ thu được bao nhiêu gam 4-clobiphenyl?

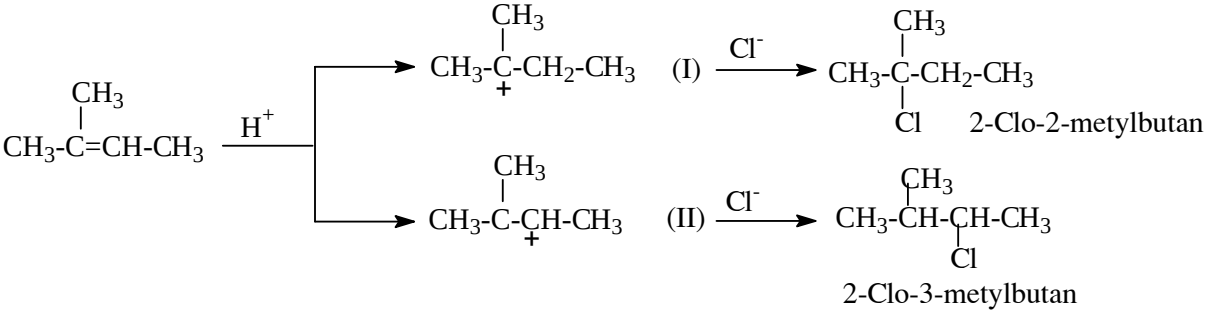
Hướng dẫn giải:

1.



Do cacbocation bậc hai (II) có khả năng chuyển vị hiđrua tạo thành cacbocation bậc ba (III) nên tạo thành hai sản phẩm A, B.

2.



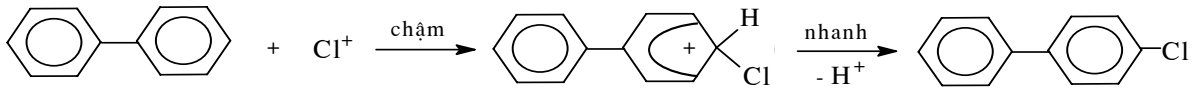
2-Clo-2-metylbutan là sản phẩm chính.

Do cacbocation bậc ba (I) bền hơn cacbocation bậc hai (II), mặt khác do cacbocation bậc hai (II) có khả năng chuyển vị hiđrua tạo thành cacbocation bậc ba (I) nên sản phẩm 2-clo-2-metylbutan là sản phẩm chính.

3.

a) Cơ chế S_E2 , ưu tiên vào vị trí cacbon số 4.

$$Cl_2 + FeCl_3 \longrightarrow Cl^+FeCl_4^-$$



b) $\dfrac{k_{biphenyl}}{k_{benzen}} = \dfrac{(250 \times 4) + (790 \times 2)}{1 \times 6} = \dfrac{430}{1}$

Tốc độ monoclo hoá của biphenyl hơn benzen 430 lần.

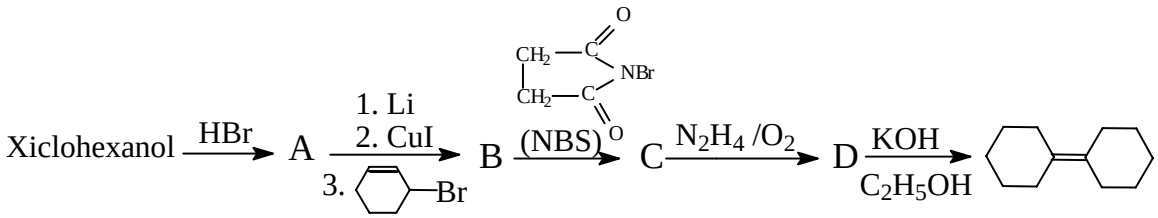
c) Đặt x là số gam 4-clobiphenyl, ta có:

$$\frac{x}{10} = \frac{790 \times 2}{250 \times 4} \longrightarrow x = \frac{790 \times 2 \times 10}{1000} = 15{,}8\ (g)$$

<u>Câu II</u> *(4,75 điểm):* **1**. *1 điểm ;* **2**. *1 điểm ;* **3**. *2,75 điểm*

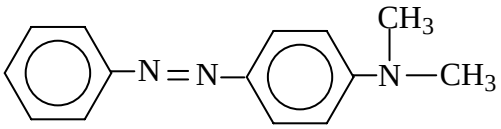
1. Từ etilen và propilen có xúc tác axit, platin và điều kiện cần thiết, hãy viết sơ đồ tổng hợp isopren.

2. Cho sơ đồ sau:



Viết công thức các sản phẩm hữu cơ A, B, C và D.

3. Từ axetilen và các hoá chất vô cơ cần thiết, hãy viết các phương trình phản ứng tạo ra p-(đimetylamino)azobenzen:



Hướng dẫn giải:

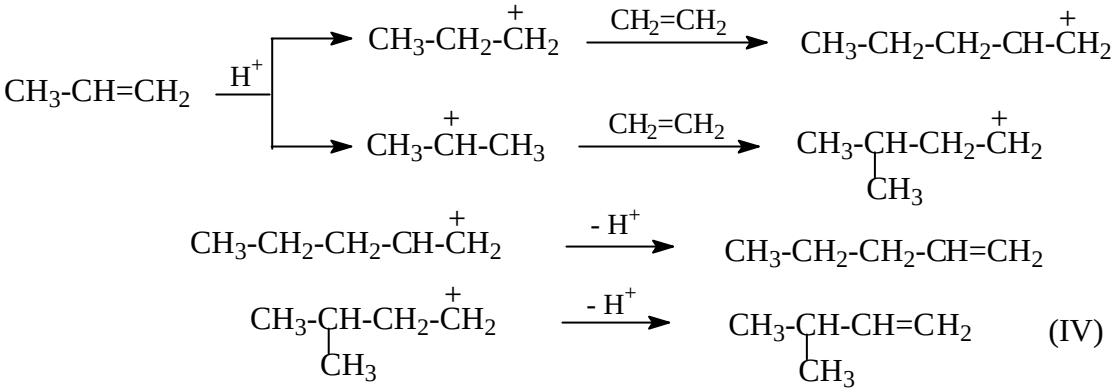
1.

$$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow{H^+} CH_3\text{-}\overset{+}{C}H_2$$

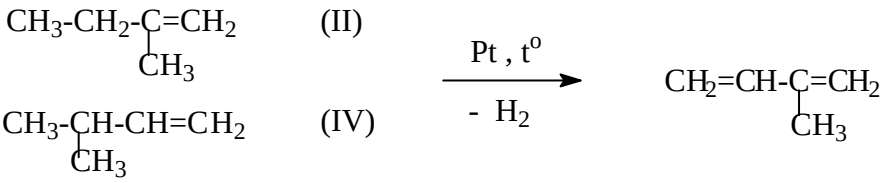
cacbocation này alkyl hoá propen

$$CH_3\text{-}\overset{+}{C}H_2 \xrightarrow{CH_2{=}CH\text{-}CH_3} CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}\overset{+}{C}H\text{-}CH_3 \xrightarrow{-H^+} CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_3$$

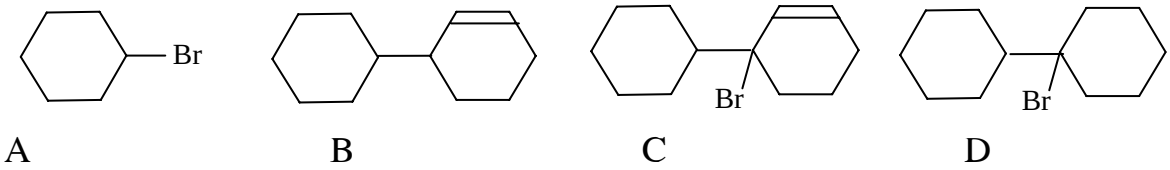
$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}\underset{CH_3}{\overset{+}{C}H}\text{-}CH_2 \xrightarrow{-H^+} CH_3\text{-}CH_2\text{-}\underset{CH_3}{C}{=}CH_2 \quad (II)$$



Tách (II) và (IV) ra khỏi hỗn hợp:

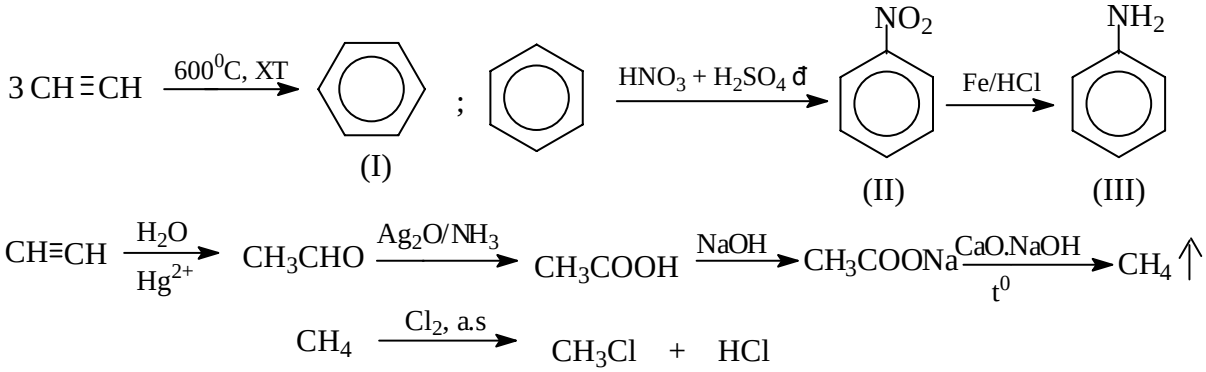


2.

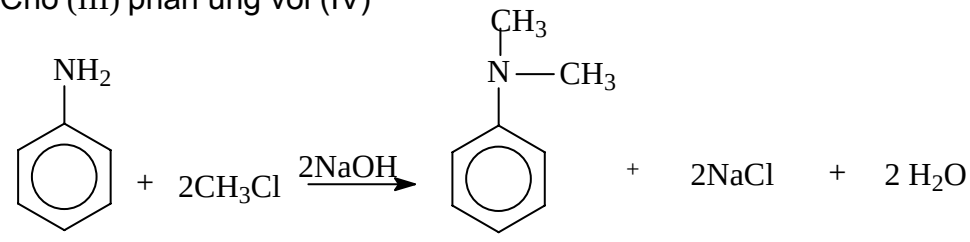


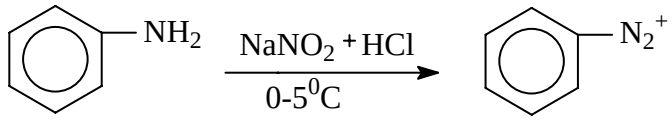
A B C D

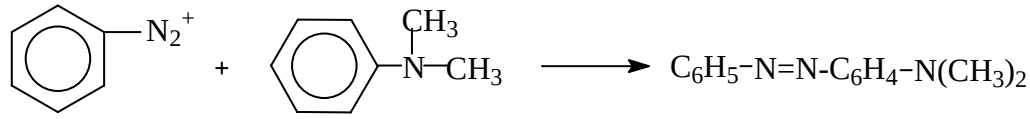
3.



Cho (III) phản ứng với (IV)







<u>Câu III</u> *(3,5 điểm):* **1**. *0,75 điểm ;* **2**. *1,25 điểm ;* **3**. *0,75 điểm ;* ***4***. *0,75 điểm*

Monosaccarit A (đặt là glicozơ A) có tên là (2S,3R , 4S , 5R)—2,3,4,5,6—
—pentahiđroxihexanal. Khi đun nóng tới 100^0C, A bị tách nước sinh ra sản phẩm B có tên là 1,6—anhiđroglicopiranozơ. D—glucozơ không tham gia phản ứng này. Từ A có thể nhận được các sản phẩm E ($C_5H_{10}O_5$) và G ($C_5H_8O_7$) theo sơ đồ phản ứng:

$$A \xrightarrow[H_2O]{Br_2} C \xrightarrow{CaCO_3} D \xrightarrow{H_2O_2} E \xrightarrow{HNO_3} G$$

1. Viết công thức Fisơ của A và B.

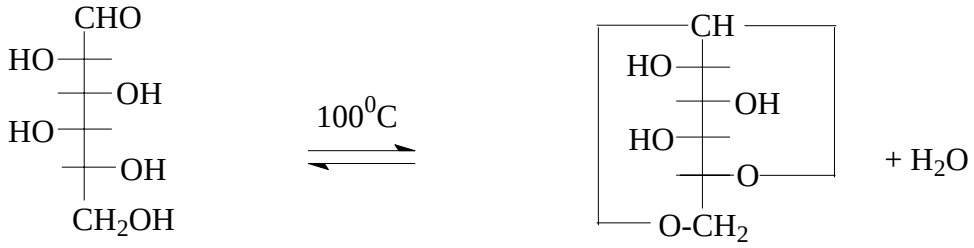
2. A tồn tại ở 4 dạng ghế (D-glicopiranozơ). Viết công thức của các dạng đó và cho biết dạng nào bền hơn cả?

3. Dùng công thức cấu dạng biểu diễn phản ứng chuyển hoá A thành B. Vì sao D—glucozơ không tham gia phản ứng tách nước như A?

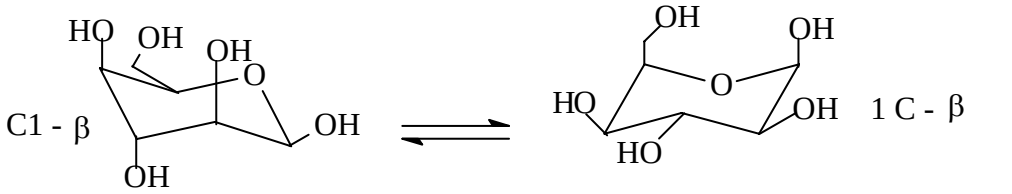
4. Viết công thức cấu trúc của E và G. Hãy cho biết chúng có tính quang hoạt hay không?

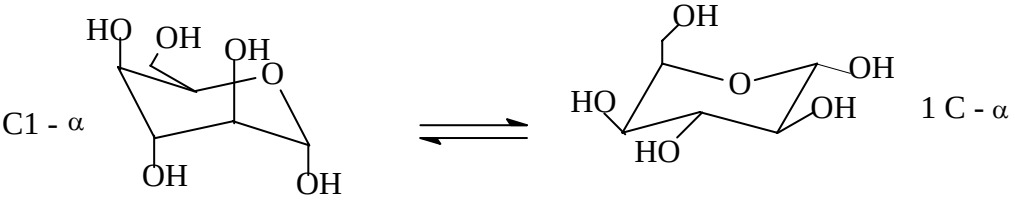
Hướng dẫn giải:

1.



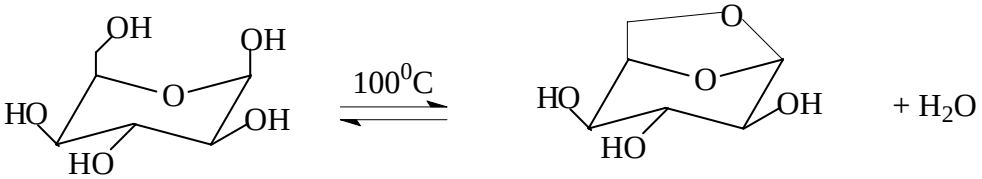
2





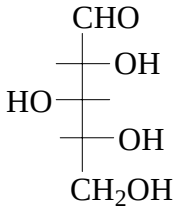
1 C - α Bền nhất vì số liên kết e — OH nhiều nhất

3.

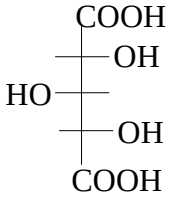


D- Glucozơ không phản ứng tách nước vì các nhóm — OH ở C1 và C6 luôn ở xa nhau.

4.



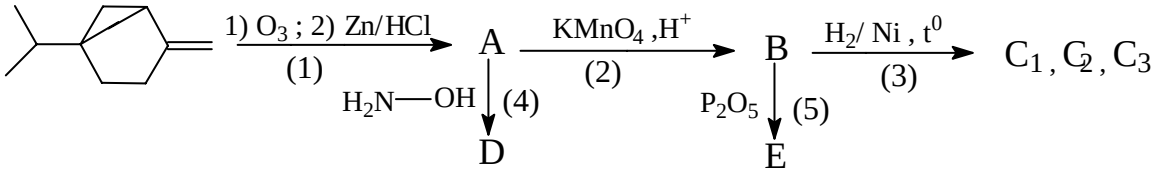
Quang hoạt



Không quang hoạt

<u>Câu IV</u> *(4 điểm)*: **1**. *2,5 điểm* ; **2**. *1,5 điểm*

1. Từ nhựa thông người ta tách được xabinen và chuyển hoá theo sơ đồ sau:

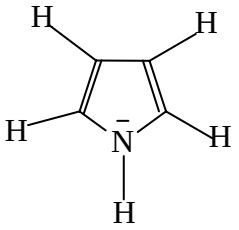


A có công thức $C_9H_{14}O$.

a) Viết công thức cấu tạo của các sản phẩm hữu cơ: A , B , C_1 , C_2 , C_3 , D , E .

b) Sản phẩm nào có tạo thành đồng phân và chỉ rõ số lượng đồng phân của mỗi sản phẩm.

2. Pirol là một hợp chất dị vòng với cấu trúc nêu trong hình vẽ. Pirol phản ứng với axit nitric khi có mặt anhiđrit axetic tạo thành sản phẩm X với hiệu suất cao .



a) Viết phương trình phản ứng tạo thành X .

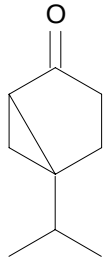
b) Phản ứng này thuộc loại phản ứng gì ? Giải thích dựa trên cấu tạo của pirol.

c) Giải thích vị trí của pirol bị tấn công khi tiến hành phản ứng này bằng các chất trung gian và độ bền của chúng.

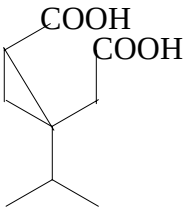
d) So sánh phản ứng nêu trên với phản ứng nitro hoá của benzen và toluen bằng hỗn hợp HNO_3 /H^+.

<u>Hướng dẫn giải:</u>

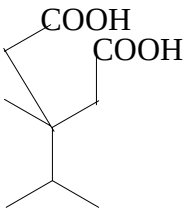
1.



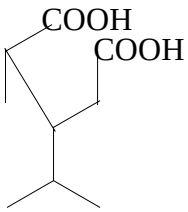
A



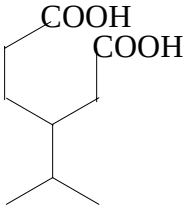
B



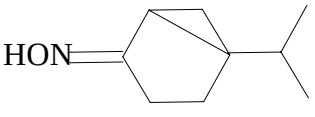
C1



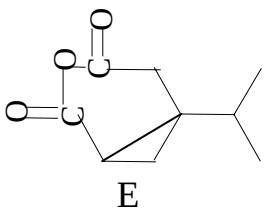
C2



C3



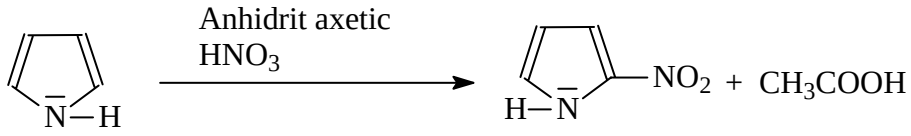
D



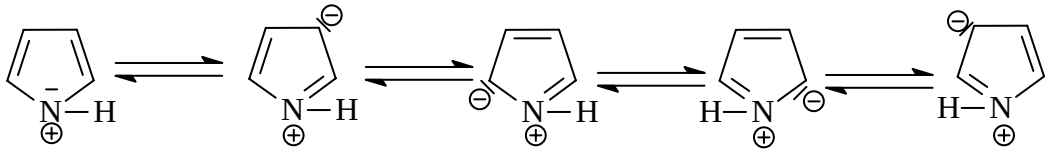
E

C3 có 2 đồng phân quang học.

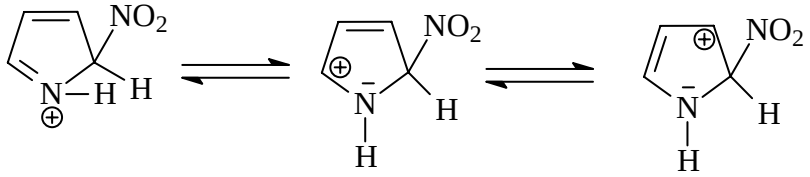
C2 có 4 đồng phân quang học.
D có đồng phân E, Z.
2. a)



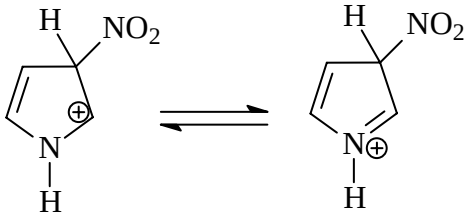
b) Đây là phản ứng thế electrophin vì pirol là một hợp chất dị vòng có tính thơm do có 2 cặp electron π và cặp electron chưa tham gia liên kết của nitơ.



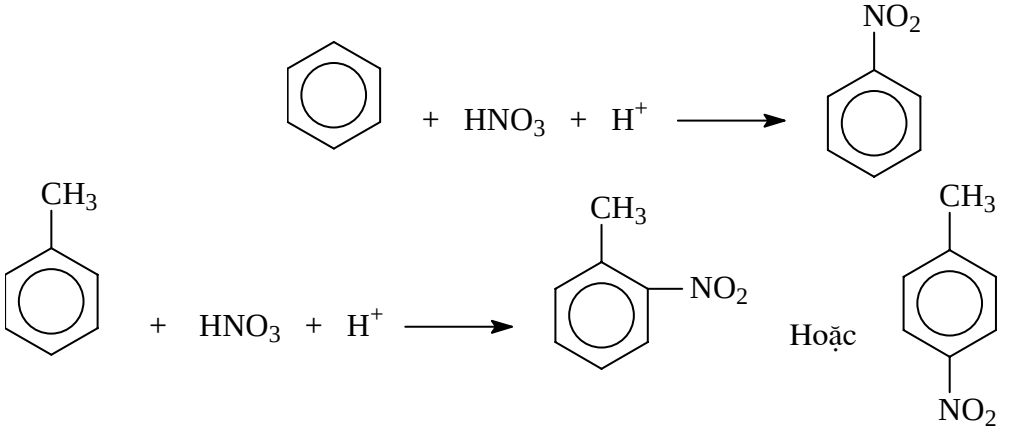
c) Phản ứng thế electrophin của pirol và vị trí ortho đối với nguyên tử nitơ, tức là ở cacbon cạnh nguyên tử nitơ do cacbocatron trung gian bền hơn nhờ 3 cấu trúc liên hợp



Nếu nhóm NO_2^+ tấn công ở cacbon số 3 so với nitơ chỉ có 2 cấu trúc liên hợp kém bền và không ưu tiên.



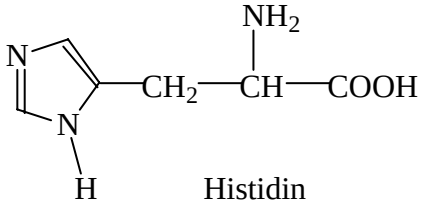
d)



Do hiệu ứng liên hợp của đôi electron không liên kết trên nitơ của pirol nên vòng pirol có mật độ electron cao hơn so với vòng benzen vì vậy phản ứng thế electrophin của pitrol dễ hơn của benzen.
Vòng benzen của toluen có thêm nhóm —CH_3 đẩy electron định hướng nhóm NO_2 vào vị trí ortho như pirol hoặc có thể định hướng vào para.

Câu V *(3,75 điểm):* **1.** *1,75 điểm* ; **2.** *2 điểm*

1. Các aminoaxit phản ứng với nhau tạo thành polipeptit. Hãy cho biết cấu trúc của các đipeptit tạo thành từ leuxin $(CH_3)_2CHCH_2CH(NH_2)COOH$ và histiđin (hình bên).



Histidin

2. Gọi A, B là các α-aminoaxit ở môi trường axit, bazơ tương ứng và X là ion lưỡng cực.

a) Xác định tỉ số nồng độ của A và B ở điểm đẳng điện.

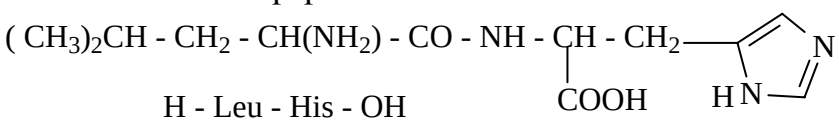
b) Vết alanin chuyển về cực nào khi pH < 5 và pH > 8?

c) Xác định hàm lượng tương đối của ion lưỡng cực X của alanin ở điểm đẳng điện, biết rằng hằng số axit của alanin: $pK_1 = 2,35$ đối với cân bằng $A \rightleftharpoons X + H^+$

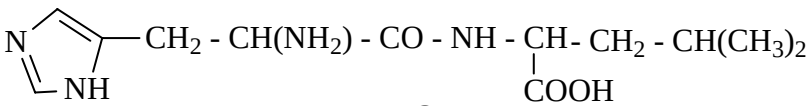
$pK_2 = 9,69$ đối với cân bằng $X \rightleftharpoons B + H^+$.

Hướng dẫn giải:

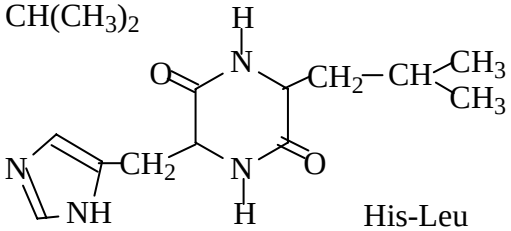
1. Cấu trúc của các đipeptit :



H - Leu - His - OH

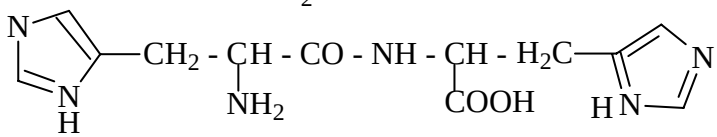


H - His - Leu - OH



His-Leu

Leu - Leu

His - His 

2.

a) Vết của aminoaxit ở điểm đẳng điện không dịch chuyển về phía catot cũng như anot nên nồng độ các ion trái dấu phải bằng nhau :

$$[A] = [B] \text{ nên tỉ số bằng đơn vị; } \frac{[A]}{[B]} = 1 \qquad (1)$$

b) Lập biểu thức tính các hằng số axit

$$K_1 = \frac{[X]\,[H^+]}{[A]} \;;\; [H^+] = \frac{K_1\,[A]}{[X]} \quad (2) \qquad K_2 = \frac{[B]\,[H^+]}{[X]} \;;\; [H^+] = \frac{K_2\,[X]}{[B]} \quad (3)$$

$$[H^+]^2 = \frac{K_1\,K_2\,[A]\,[X]}{[X]\,[B]} \quad \text{từ (1) , (2) , (3) có } [H^+] = (K_1K_2)^{1/2}$$

$$pH_I = \frac{pK_1 + pK_2}{2} \quad ; \quad \text{Đối với alanin: } pH_I = \frac{2,35 + 9,69}{2} = 6,02$$

Vì điểm đẳng điện của alanin là 6,02 nên vết di chuyển về phía cực âm khi pH < 5, và theo hướng cực dương khi pH > 8

c) Từ (2): $\frac{[X]}{[A]} = \sqrt{\frac{K_1}{K_2}} = \sqrt{\frac{10^{-2,35}}{10^{-9,69}}} = 4680$

Như vậy nồng độ tương đối của [X] là: $\frac{[X]}{[A] + [B] + [X]} = \frac{1}{2\ \frac{[A]}{[X]} + 1} = 0,9996 \sim 1$

.....