

HƯỚNG DẪN CHẤM ĐỀ THI CHÍNH THỨC

MÔN: HOÁ HỌC, BẢNG A

Ngày thi thứ hai: 11.3.2005

Câu 1 (5,25 điểm):

1. Viết sơ đồ điều chế các axit sau đây:

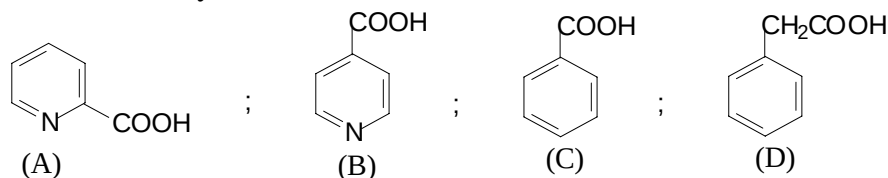
a) Axit: benzoic, phenyletanoic, 3-phenylpropanoic từ benzen và các hoá chất cần thiết khác.

b) Axit: xiclohexyletanoic, 1-metylciclohexan-cacboxylic từ metylenxiclohexan và các hoá chất cần thiết khác.

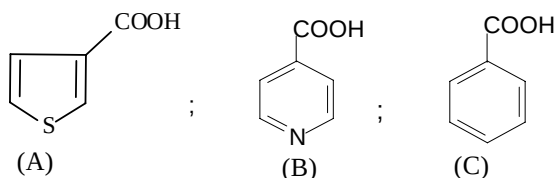
2. Sắp xếp (có giải thích) theo trình tự tăng dần tính axit của các chất trong từng dãy sau:

a) Axit: benzoic, phenyletanoic, 3-phenylpropanoic, xiclohexyletanoic, 1-metylciclohexan-cacboxylic.

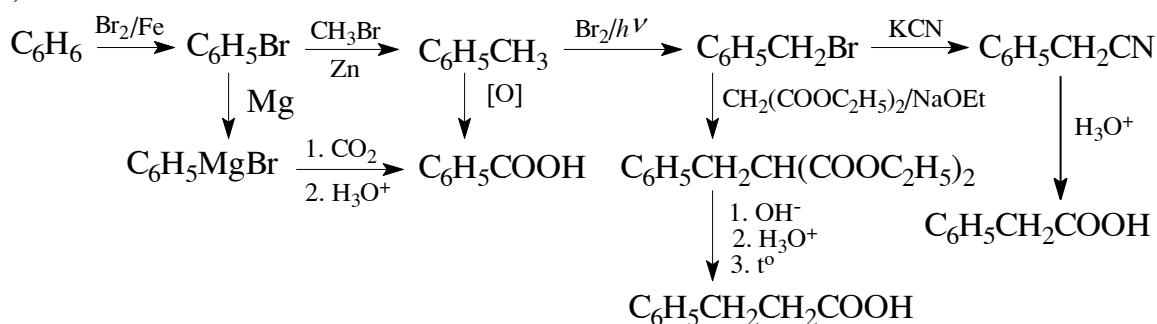
b)



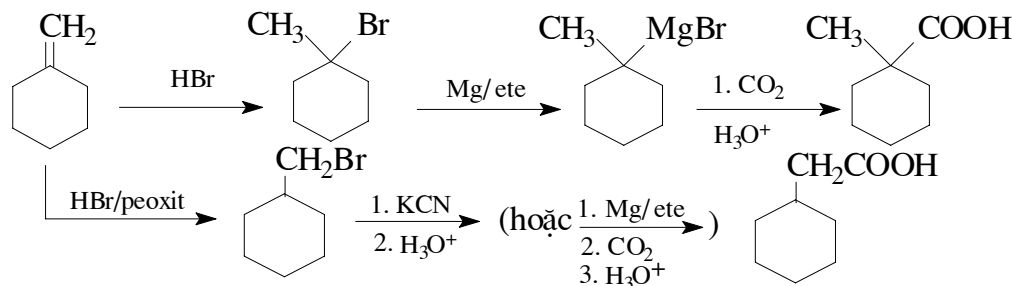
3. Sắp xếp (có giải thích) theo trình tự tăng dần nhiệt độ nóng chảy của các chất sau:

**Hướng dẫn giải:**

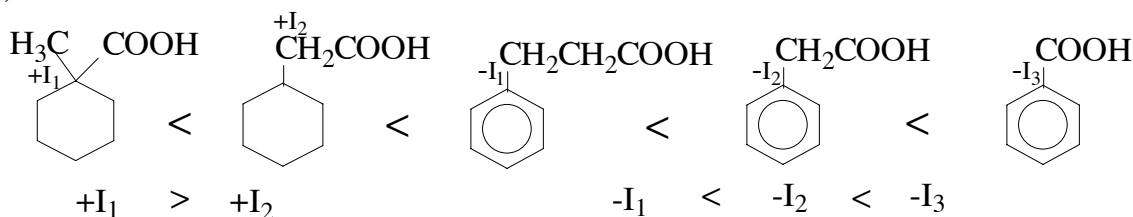
1. a)



b)

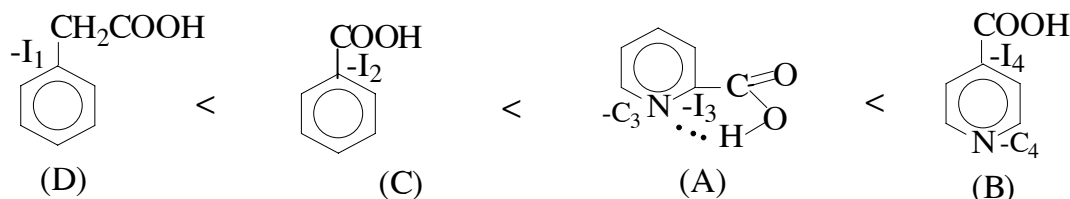


2. a)



Các gốc hidrocarbon có hiệu ứng +I lớn thì K_a giảm và -I lớn thì K_a tăng

b)

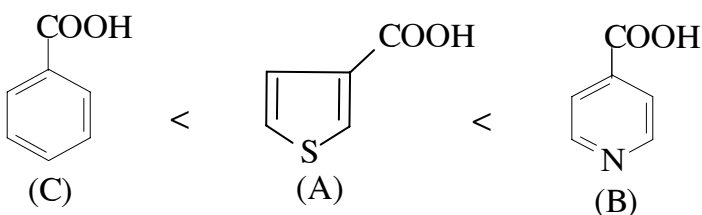


Vì: $-I_1 < -I_2$ nên (C) có tính axit lớn hơn (D).

(A) và (B) có N nên tính axit lớn hơn (D) và (C)

(A) có liên kết hidro nội phân tử làm giảm tính axit so với (B).

3. Tăng dần nhiệt độ nóng chảy của các chất:



Vì:

$M_C < M_A$.

(B) có thêm liên kết hidro liên phân tử với N của phân tử khác.

Câu 2 (4 điểm):

L-Prolin hay axit (S)-pirolidin-2-cacboxylic có $pK_1 = 1,99$ và $pK_2 = 10,60$. Pirolidin (C_4H_9N) là amin vòng no năm cạnh.

1. Viết công thức Fisor và công thức phối cảnh của L-prolin. Tính pH_1 của hợp chất này.

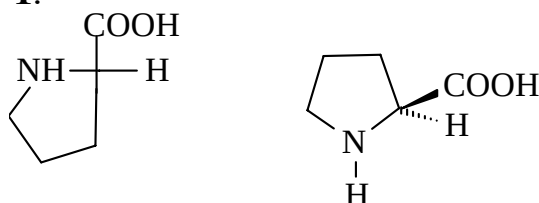
2. Tính gần đúng tỉ lệ dạng proton hoá H_2A^+ và dạng trung hoà HA của prolin ở $pH = 2,50$.

3. Tính gần đúng tỉ lệ dạng deproton hoá A^- và dạng trung hoà HA của prolin ở $pH = 9,70$.

4. Từ metylamin và các hoá chất cần thiết khác (benzen, etyl acrilat, natri etylat và các chất vô cơ), hãy viết sơ đồ điều chế N-metyl-4-phenylpiperidin.

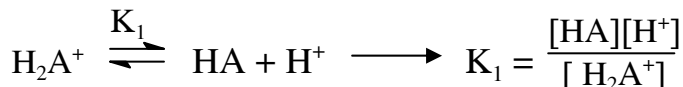
Hướng dẫn giải:

1.



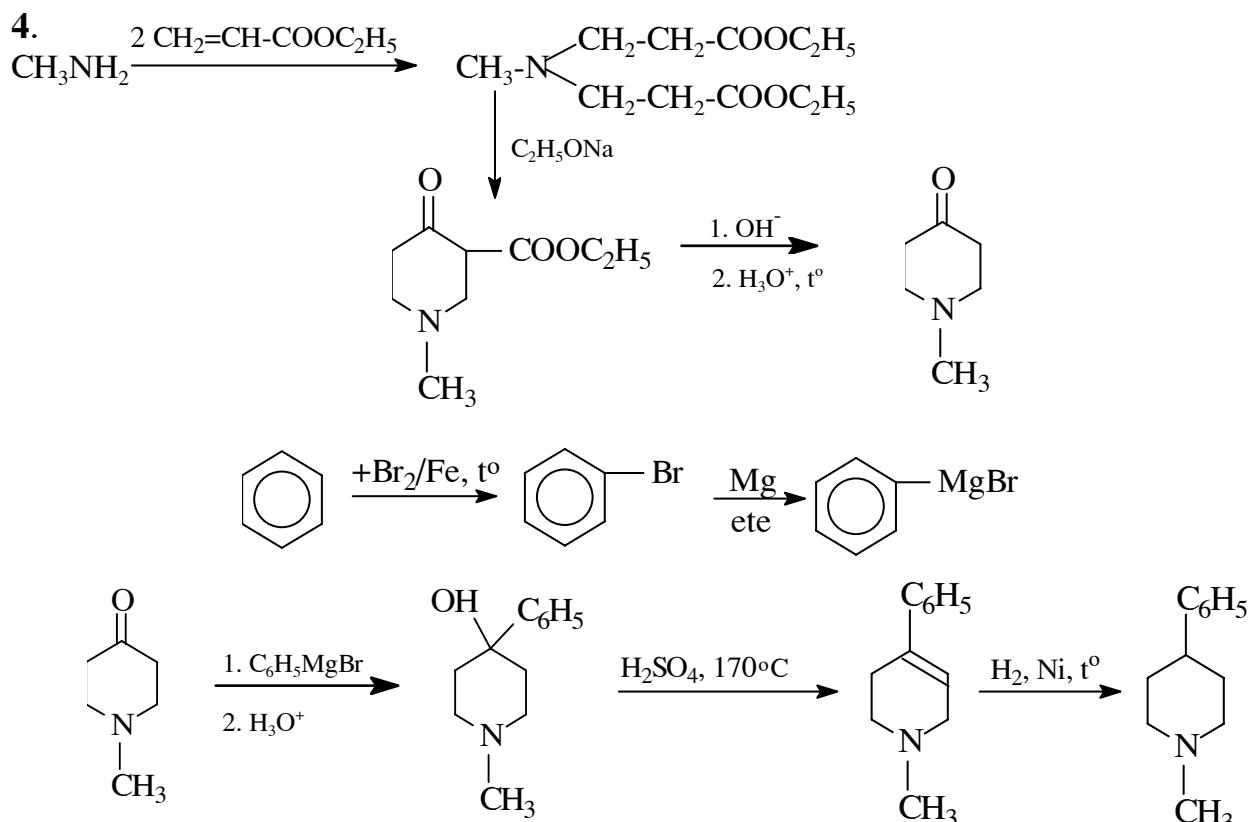
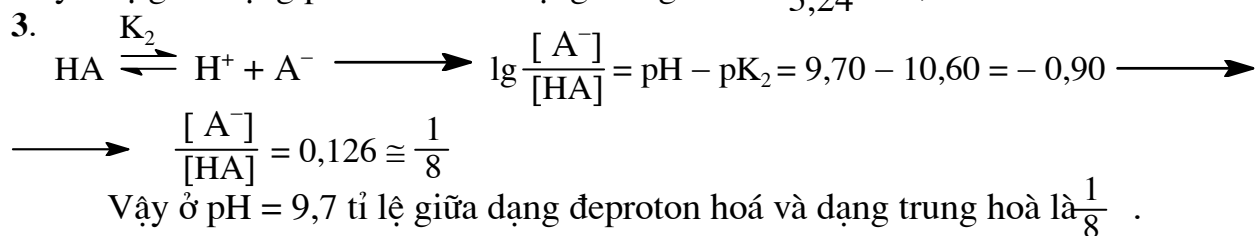
$$pH_1 = \frac{1,99 + 10,60}{2} = 6,30$$

2. Áp dụng phương trình Henderson - Hasselbalch



$$\lg \frac{[HA]}{[H_2A^+]} = pH - pK_1 = 2,50 - 1,99 = 0,51 \quad ; \quad \text{Suy ra: } \frac{[HA]}{[H_2A^+]} = 3,24$$

Vậy ở pH = 2,50 dạng trung hoà chiếm nhiều hơn dạng proton hoá 3,24 lần.
Hay tỉ lệ giữa dạng proton hoá và dạng trung hoà là $\frac{1}{3,24} = 0,309$



Câu 3 (3 điểm):

Hợp chất hữu cơ A chứa 79,59 % C; 12,25 % H; còn lại là O chỉ chiếm một nguyên tử trong phân tử. Ozon phân A thu được $HOCH_2CH=O$; $CH_3[CH_2]_2COCH_3$ và $CH_3CH_2CO[CH_2]_2CH=O$. Nếu cho A tác dụng với brom theo tỉ lệ mol 1:1 rồi mới ozon phân sản phẩm chính sinh ra thì chỉ thu được hai sản phẩm hữu cơ, trong số đó có một xeton. Đun nóng A với dung dịch axit dễ dàng thu được sản phẩm B có cùng công thức phân tử như A, song khi ozon phân B chỉ cho một sản phẩm hữu cơ duy nhất.

1. Xác định công thức cấu tạo và gọi tên A.

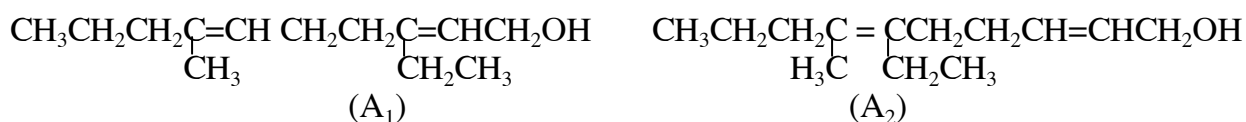
2. Tìm công thức cấu tạo của B và viết cơ chế phản ứng chuyển hoá A thành B.

Hướng dẫn giải:

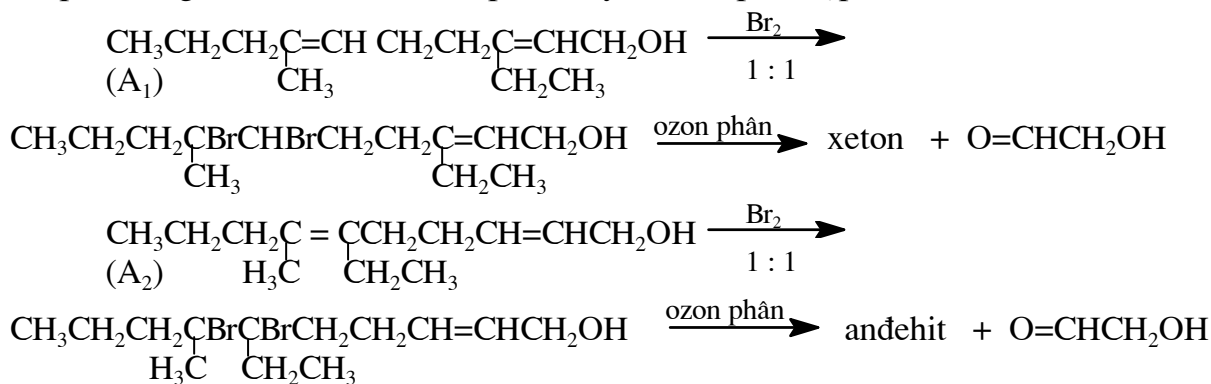
1. $\frac{79,59}{12} : \frac{12,25}{1} : \frac{8,16}{16} = 13 : 24 : 1$

A có công thức phân tử $C_{13}H_{24}O$.

Từ sản phẩm ozon phân tìm ra 2 công thức cấu tạo có thể phù hợp:

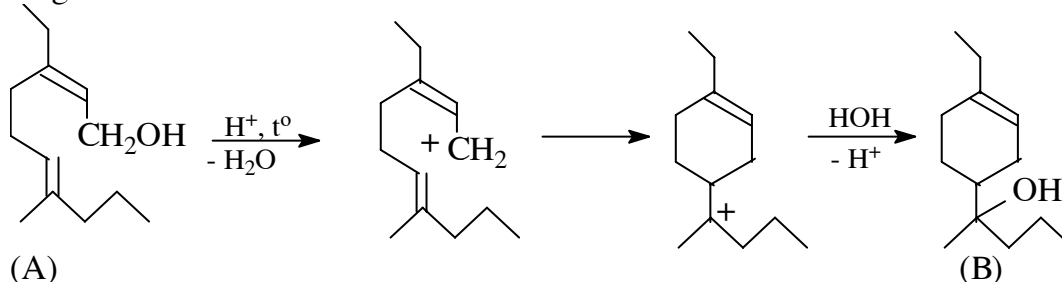


Từ phản ứng brom hoá rồi ozon phân suy ra (A₁) phù hợp, vì:



Tên của A: 3-Etyl-7-metylđeca-2,6-đien-1-ol

2. B phải là hợp chất mạch vòng có chứa 1 nối đôi trong vòng. B sinh ra từ A do phản ứng đóng vòng:



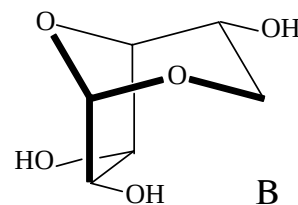
Câu 4 (4 điểm):

1. D-Galactozơ là đồng phân cấu hình ở vị trí số 4 của D-glucozơ. Trong dung dịch nước D-galactozơ tồn tại ở 5 dạng cấu trúc khác nhau trong một hệ cân bằng. Hãy dùng công thức cấu hình biểu diễn hệ cân bằng đó và cho biết dạng nào chiếm tỉ lệ cao nhất.

2. D-Galactozơ là sản phẩm duy nhất sinh ra khi thủy phân hợp chất A (C₁₂H₂₂O₁₁). Để thực hiện phản ứng này chỉ có thể dùng chất xúc tác là axit hoặc enzym β-galactozidaza. A không khử được dung dịch Fehling, song tác dụng được với CH₃I trong môi trường bazơ cho sản phẩm rồi đem thủy phân thì chỉ thu được 2,3,4,6-tetra-O-metyl-D-galactozơ.

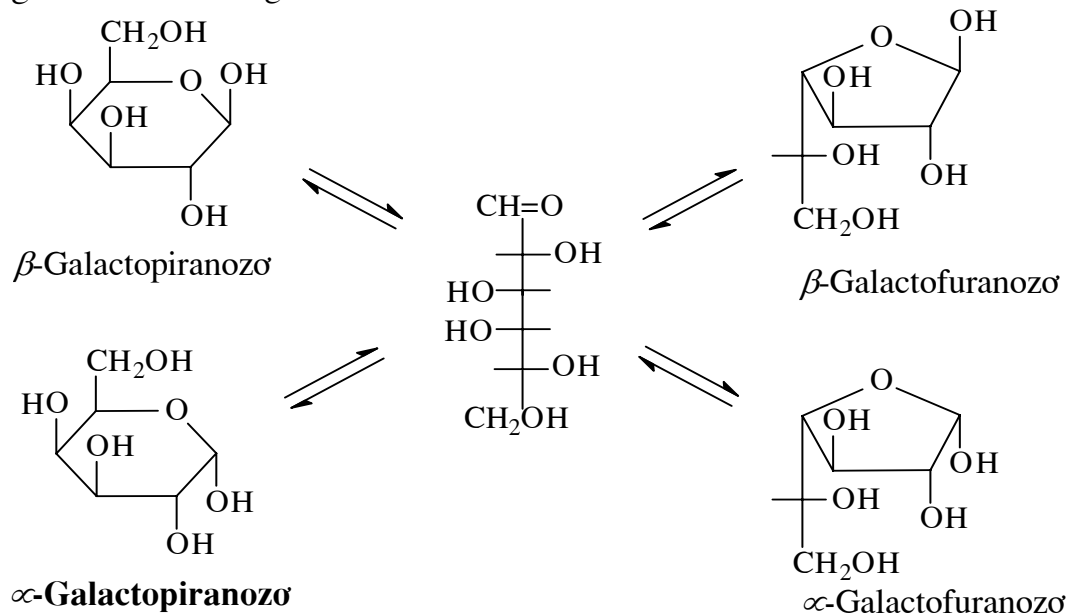
Hãy tìm cấu trúc của A, viết công thức vòng phẳng và công thức cấu dạng của nó.

3. Đun nóng D-galactozơ tới 165°C sinh ra một hỗn hợp sản phẩm, trong đó có một lượng nhỏ hợp chất B. Cho B tác dụng với CH₃I (có bazơ xúc tác) rồi thủy phân sản phẩm sinh ra thì thu được hợp chất C là một dẫn xuất tri-O-metyl của D-galactozơ. Hãy giải thích quá trình hình thành B và viết công thức Fischer của C.



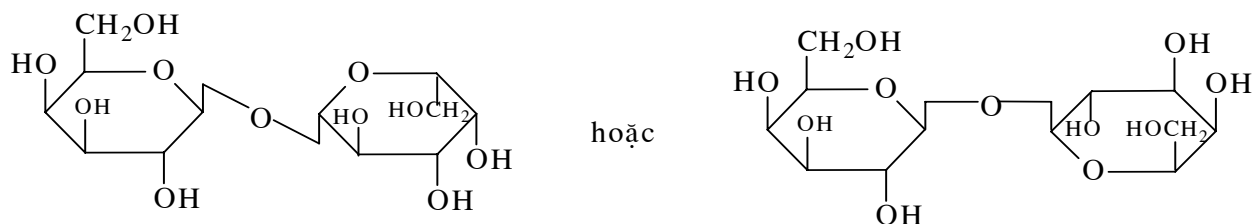
Hướng dẫn giải:

1. 5 dạng cấu trúc của D-galactozơ:

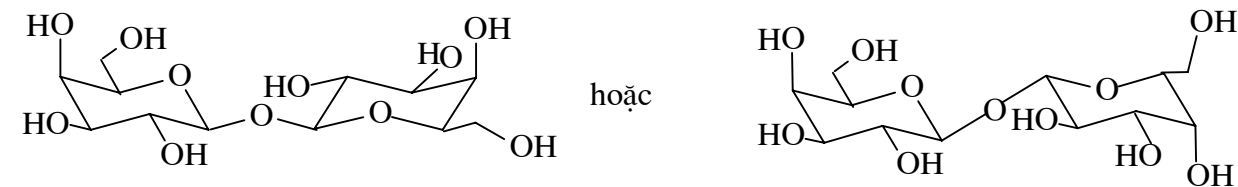


Chiếm tỉ lệ cao nhất là β -Galactopiranozo.

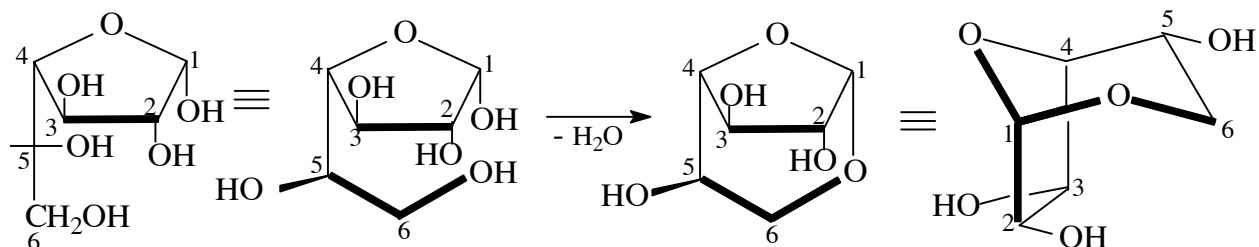
2. Các dữ kiện lần lượt cho biết A đisaccarit do 2 đơn vị D-galactozơ liên kết β -1,1 với nhau, cả hai đều ở dạng vòng piranozo. Từ đó viết công thức vòng phẳng:



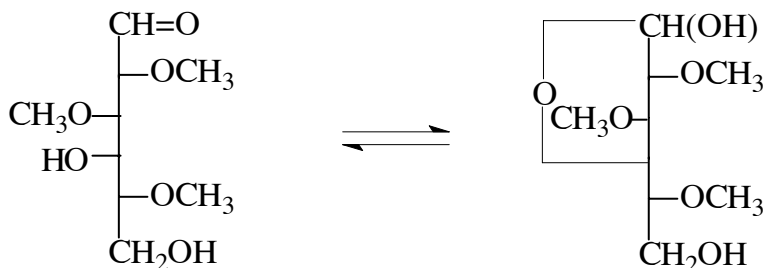
Công thức cấu dạng:



3.



Từ công thức cấu trúc trên suy ra rằng 3 nhóm OH bị methyl hoá là ở các vị trí 2, 3, 5. Do đó công thức Fisor của C:



2, 3, 5-Tri-O-metyl-D- galactozơ

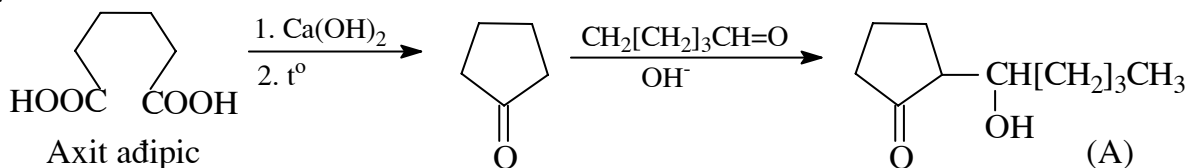
Câu 5 (3,75 điểm):

2-(1-Hiđroxipentyl)xiclopentanon (A) là chất trung gian trong quá trình tổng hợp một chất dùng làm hương liệu là methyl (3-oxo-2-pentylxiclopentyl)axetat (B).

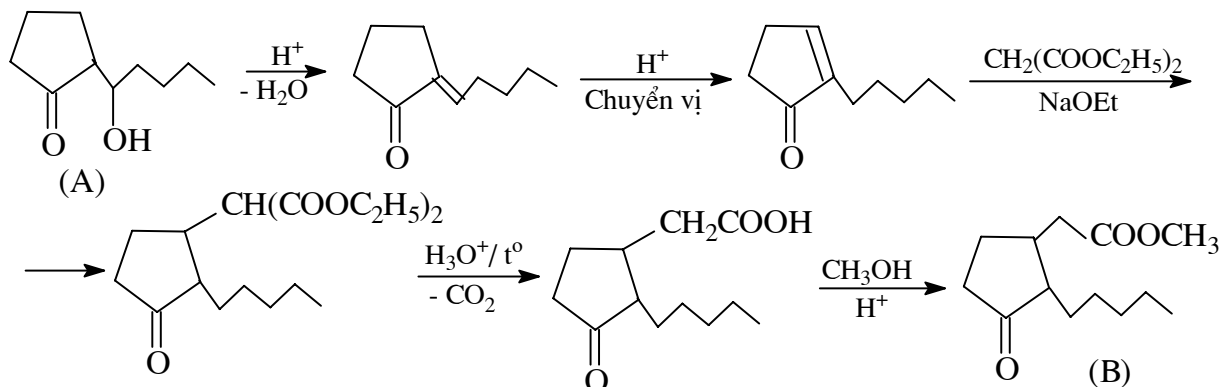
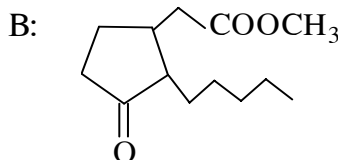
- Viết công thức cấu tạo của A và sơ đồ các phản ứng tổng hợp A từ axit adipic (hay axit hexandioic) với các chất không vòng và các chất vô cơ khác.
- Viết công thức cấu tạo của B và sơ đồ các phản ứng tổng hợp B từ A và các hoá chất cần thiết khác.
- B có tất cả bao nhiêu đồng phân cấu hình? Hãy viết công thức lập thể của đồng phân có cấu hình toàn là R.

Hướng dẫn giải:

1.



2.



3. B chứa 2 nguyên tử C* nên có 4 đồng phân quang học.

Đồng phân có cấu hình toàn R là:

