**KỲ THI HỌC SINH GIỎI CÁC TRƯỜNG THPT CHUYÊN**

 **KHU VỰC DUYÊN HẢI VÀ ĐỒNG BẰNG BẮC BỘ**

 **LẦN THỨ X, NĂM 2023**

 **ĐỀ THI MÔN: HÓA HỌC - KHỐI 11**

 *Thời gian: 180 phút.*

 *Đề thi gồm có: 08 câu, 09 trang.*

**SỞ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO TỈNH BÌNH DƯƠNG**

**TRƯỜNG THPT CHUYÊN HÙNG VƯƠNG**

**ĐỀ THI ĐỀ XUẤT**

**HƯỚNG DẪN CHẤM**

**Câu 1: (2.5 điểm) Tốc độ phản ứng.**

* 1. Phản ứng sau đây có thể được sử dụng để phân tích nồng độ ion iodide:

Khảo sát tốc độ phản ứng trên ở 25 oC và nhận được các kết quả sau đây:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Thí nghiệm |  |  |  |  |
| 1 | 0,010 | 0,100 | 0,010 | 0,60 |
| 2 | 0,040 | 0,100 | 0,010 | 2,40 |
| 3 | 0,010 | 0,300 | 0,010 | 5,40 |
| 4 | 0,010 | 0,10 | 0,020 | 2,40 |

1. Viết biểu thức tốc độ phản ứng và tính hằng số tốc độ .
2. Năng lượng hoạt hóa của phản ứng trên là 84 kJ/mol ở 25 oC. Hằng số tốc độ phản ứng tăng bao nhiêu khi năng lượng hoạt hóa giảm đi 10 kJ/mol.

**1.2** Trong một số trường hợp, trạng thái dừng có thể được giả định như là một phép xấp xỉ trong nghiên cứu động học. Điều kiện tiên quyết là trong hầu hết thời gian phản ứng, nồng độ của tất cả các tiểu phân trung gian không thay đổi.

Phương pháp này có thể được sử dụng đặc biệt cho các phản ứng hóa sinh kiểu như sau:



Trong đó: S là cơ chất (ví dụ Penicillin).

 E là enzyme (ví dụ ).

 ES là phức chất cơ chất – enzyme.

 P là sản phẩm.

Gọi là tổng nồng độ của E (). Giả sử cân bằng được thiết lập rất nhanh, phản ứng ngược của P thành ES có thể được bỏ qua, và nồng độ của S lớn hơn E rất nhiều.

1. Hãy dẫn ra phương trình Michaelis - Menten từ các dữ kiện đã biết:

với hằng số Michaelis

1. Thông thường, mối liên hệ giữa và được rút ra từ biểu thức Lineweaver – Burk:

Tìm biểu thức Lineweaver – Burk*.*

1. Trong một thí nghiệm với nồng độ enzyme M, tốc độ đầu được xác định như là một hàm số của nồng độ đồ S:

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 3,0 | 5,0 | 10 | 20 |
|  | 1,06 | 1,55 | 2,37 | 3,21 |

Tính hằng số Michael và hằng số tốc độ từ biểu thức Lineweaver – Burk.

1. Trong một phản ứng enzyme khác, xác định được hằng số Michaelis Tính tỉ lệ số phân tử enzyme đã liên kết với cơ chất, biết rằng nồng độ của cơ chất là .

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ý** | **Nội dung** | **Điểm** |
| **1.1** | **a)** **+** Ở thí nghiệm 1 và 2: Khi nồng độ ion và được giữ không đổi, nồng độ ion tăng 4 lần thì tốc độ phản ứng tăng 4 lần.Như vậy phản ứng bậc 1 theo ion .+ Ở thí nghiệm 1 và 3: Khi nồng độ ion và được giữ không đổi, nồng độ ion tăng 3 lần thì tốc độ phản ứng tăng 9 lần.Như vậy phản ứng bậc 2 theo ion .+ Ở thí nghiệm 1 và 4: Khi nồng độ ion và được giữ không đổi, nồng độ ion tăng 2 lần thì tốc độ phản ứng tăng 4 lần.Như vậy phản ứng bậc 2 theo ion .Biểu thức tốc độ phản ứng: => => (mol-4.L4.s-1) **b)** Trước: Sau: => Vậy  |  **0,1****0,1** **0,1** **0,1****0,1** **0,2****0,1** |
| 1.2 | a) Áp dụng nguyên lý nồng độ dừng:với hằng số Michaelis b) c)

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 3,0 | 5,0 | 10 | 20 |
|  | 1,06 | 1,55 | 2,37 | 3,21 |

Tính hồi quy tuyến tính với ta được:**d)** Tỉ lệ số phân tử enzyme đã liên kết với cơ chất:  |   **0,2**      **0,5****0,1****0,2****0,2****0,2****0,3** |

**Câu 2: (2.5 điểm) Cân bằng và phản ứng trong dung dịch, Pin điện – Điện phân.**

**2.1** Các đồng xu cổ được làm từ vàng Nordic, một hợp kim của đồng, kẽm, nhôm và thiếc. Hàm lượng (phần trăm theo khối lượng) của hợp kim này có thể được xác định như sau:

Hòa tan đồng xu nặng 4,100 g vào dung dịch hydrochloric acid loãng. Quá trình này tạo ra 363,9 mL hydrogen (áp suất 1,013 bar, 298 K). Bả rắn không tan (chỉ gồm một kim loại màu đỏ) được hòa tan hoàn toàn vào nitric acid đặc và được đem điện phân (sau quá trình tiền xử lý phù hợp). Để kết tủa hoàn toàn trên cathode, cần tiến hành điện phân trong 16,71 phút với dòng điện 13 A, hiệu suất dòng 85%.

Thiếc hòa tan trong hydrochloric acid có thể được kết tủa bởi N – benzoyl – N – phenylhydr-oxylamine (C6H5CON(OH)C6H5) ở dạng phức chất (C13H11O2N)2SnCl2 (M = 616,11 g/mol). Lọc kết tủa thu được 0,213 g phức chất.

1. Viết các phản ứng lần lượt diễn ra trong quá trình hòa tan các phần của đồng xu trong hydrochloric acid.
2. Chỉ ra kim loại nào bị điện phân và tính hàm lượng của nó trong hợp kim.
3. Tính hàm lượng của thiếc và hai kim loại còn lại trong đồng xu.
4. Một đồng xu làm từ vàng thật không tan cả trong hydrochloric acid lẫn nitric acid. Một giản đồ Latimer chưa hoàn chỉnh của vàng ở pH = 0 được đưa ra dưới đây:



Tính giá trị thế *x* còn thiếu.

1. Vàng không hòa tan được trong nitric acid, thay vào đó là trong nước cường toan (một hỗn hợp theo tỉ lệ 3:1 của hydrochloric acid đặc và nitric acid đặc) được các nhà giả kim thuật phát minh để hòa tan vàng. Phản ứng với nước cường toan tạo thành phức chất và khí có màu nâu đỏ. Viết phương trình phản ứng hòa tan và tính hằng số tạo phức của ở 298 K, biết .

**2.2** Chứng minh rằng không thể hoà tan 0,1 mol CuS bằng 1,00 L dung dịch HCl 1,000 M nhưng có thể hoà tan nó bằng 1,00 L dung dịch HNO3 1,000 M. Cho rằng ion Cu2+ không tạo phức bền với ion Cl‑ trong điều kiện trên, quá trình hoà tan này diễn ra ở 25 C và không làm thay đổi thể tích dung dịch.

*Cho biết:* pKa (HSO4-) = 1,99; \*; pKs (Fe(OH)3) = 37,00; pKai (H2S) = 7,02; 12,9; \*; pKs (CuS) = 35,2; .

Độ tan của NO trong nước ở 25 C là 2,530.10-2 M.

Độ tan của H2S trong nước ở 25 C là 0,100 M.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ý** | **Nội dung** | **Điểm** |
| **2.1** | **a)****b)** Trong các kim loại, chỉ có đồng không phản ứng với hydrochloric acid. Nên đồng là kim loại bị điện phân: Do hiệu suất dòng là 85% nên ta có khối lượng Cu thực tế bị điện phân là:%**c)**  %SnGọi lần lượt là số mol của Zn và Al trong đồng xu Từ (1) và (2) => Vậy: **d)** **e)**     |   **0,1x3****0,1****0,2****0,1****0,2****0,1****0,1****0,2****0,1****0,2** |
| **2.2** | Khi hoà tan CuS trong HCl (không có phản ứng oxy hoá – khử hay tạo phức):CuS + 2HCl CuCl2 + H2S K1 = 10-35,2.107,02.1012,9 = 10-15,28Giả sử có thể hoà tan được hoàn toàn 0,1 mol CuS bằng 1,00 L dung dịch HCl 1,000 M.Sau phản ứng: C(H+) = 0,800 M, C(Cu2+) = 0,100 M, C(H2S) = 0,100 M.H2S HS- + H+ Ka1= 10-7,02Cu2+ + H2O Cu(OH)+ + H+ \*HS- S2 + H+ Ka2 = 10-12,9H2O H+ + OH- Kw= 10-14Do C(H+) ; nên pH quyết định bởi [H+] = C(H+) = 0,800 M => pH = 0,10Môi trường acid (pH = 0,10) có h \* => bỏ qua sự tạo thành phức hydroxo của Cu2+.[Cu2+] M.[S2-] M.[Cu2+].[S2-] > Ks (CuS) Như vậy, có kết tủa xuất hiện trở lại trong dung dịch nên không thể hoà tan 0,1 mol CuS bằng 1,00 L dung dịch HCl 1,000 M.Khi hoà tan CuS bằng HNO­3,có phản ứng oxy hoá - khử xảy ra: 3CuS + 8H+ + 2NO3- 3Cu2+ + 3S + 2NO + 4H2O. K2 10-35,2..Phản ứng xảy ra hoàn toàn, sau phản ứng: C(Cu2+) = 0,100 M, C(H+) = 0,733 M, C(NO3‑) = 0,933, C(NO) = 0,0253 M.Do C(H+) nên pH quyết định bởi [H+] = C(H+) = 0,733 M.pH = 0,13[NO3-] = 0,933 M, [Cu2+] = 0,100 M, [NO] = 0,0253 M.3S2- + 8H+ + 2NO3- 3S + 2NO + 4H2O K = K M.[Cu2+].[S2-] = = Ks (CuS).Như vậy, không có kết tủa xuất hiện trở lại trong dung dịch, tức có thể hoà tan được 0,1 mol CuS bằng 1,00 L dung dịch HCl 1,000 M.  |  **0,1** **0,1****0,1** **0,1****0,1****0,1****0,1****0,1****0,1** |

**Câu 3: (2.5 điểm) Nhiệt động học và cân bằng hóa học.**

Enthalpy hóa hơi của một dung môi phụ thuộc vào nồng độ của các chất hòa tan trong đó. Các phép đo không phải lúc nào cũng dễ dàng. Một phương pháp thú vị là dùng thiết bị bay hơi cột bong bóng được mô tả như hình bên.

Bơm các bong bóng khí khô có đường kính 1 – 3 mm vào một dung dịch muối từ bên dưới. Trong vài phần mười giây, bên trong các bong bóng đã bão hòa hơi nước. Quá trình bay hơi này loại bỏ nhiệt từ các bong bóng và nước, và nhiệt độ ở ở phần trên của thiết bị thí nghiệm () thấp hơn nhiệt độ phần dưới (). Sau một thời gian, đạt được trạng thái bền, tại đó cả hai nhiệt độ đều không thay đổi. Nhiệt được cung cấp bởi các bong bóng khô sau đó chỉ dùng để làm bay hơi nước. Dung dịch không còn bị mất nhiệt nữa. Do đó, có một cân bằng năng lượng:

Năng lượng các bong bóng mất đi = Enthalpy hóa hơi

Trong đó: = – là chênh lệch nhiệt độ giữa phần dưới và phần trên,

 là nhiệt dung riêng của khí và bằng 1204 J.m-3.K-1,

 là chênh lệch áp suất giữa khí vào và khí ra ở áp suất khí quyển,

 là khối lượng riêng của hơi nước và bằng 1,030 mol.m-3 ở .

Chia biểu thức cho V thì được năng lượng trên mỗi đơn vị thể tích.

*Cho biết: ,* , áp suất đầu vào () là 105453 Pa, áp suất đầu ra () là 101325 Pa và tốc độ dòng khí là 0,18 L/s.

1. Hãy tính số lượng bong bóng khí được được bơm vào mỗi giây, giả sử bong bóng có đường kính trung bình là 2 mm.
2. Tính giá trị xác định được qua thí nghiệm này.
3. Tính áp suất hơi nước tinh khiết ở biết rằng enthalpy hóa hơi của nước tinh khiết là 2463,0 kJ/kg.
4. Các nhà nghiên cứu cũng đã xem xét để sử dụng thiết bị như vậy ở quy mô lớn hơn cho việc làm mát bay hơi, như một loại điều hòa không khí. Tiến hành một thí nghiệm với tốc độ dòng khí 150 m3/h, tính công suất làm mát của thiết bị.

**2.2** Cho cân bằng: PCl5(k) ⇌ PCl3(k) + Cl2(k) KP = 1,85 atm ở 525 K

Thực hiện ba thí nghiệm:

*+ Thí nghiệm 1:* Cho 1 mol PCl5 vào bình chân không có dung tích không đổi. Lúc đạt cân bằng ở 525 K, áp suất trong bình là 2 atm.

*+ Thí nghiệm 2:* Làm giống thí nghiệm 1 nhưng cho thêm vào bình 1 mol khí argon và vẫn duy trì nhiệt độ là 525 K.

*+ Thí nghiệm 3:* Khi cân bằng ở thí nghiệm 2 được thiết lập nguời ta vẫn duy trì nhiệt độ của bình là 525 K nhưng tăng dung tích của bình lên sao cho áp suất cân bằng là 2 atm.

Tính số mol PCl5 và Cl2 khi cân bằng trong mỗi thí nghiệm

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ý** | **Nội dung** | **Điểm** |
| **3.1** | **a)** Từ hình ta nhận thấy các bong bóng khí có hình cầu với thể tích mỗi bóng bóng là:Tốc độ dòng khí là 0,18 L/s tức mỗi giây có 0,18 L bong bóng khí được bơm vào, do đó số bong bóng được bơm vào mỗi giây là:**b)** J/mol kJ/mol**c)** Ở điều kiện áp suất khí quyển (101325 Pa), nước tinh khiết hóa hơi ở 373 K2277,61 Pa**d)** Năng lượng tiêu thụ trên mỗi đơn vị thể tích bong bóng mất đi: J/m3Công suất làm mát: W |  **0,2** **0,2****0,25****0,25****0,25****0,25** |
| **3.2** | *+ Thí nghiệm 1:*PCl5(k) ⇌ PCl3(k) + Cl2(k) Cân bằng: 1 – *x* *x* *x* (mol)Có: mol mol*+ Thí nghiệm 2:* Thêm Ar vào ở T, V không đổi nên áp suất riêng phần của từng chất và hằng số Kp không đổi. Cân bằng không chuyển dịch, kết qủa giống thí nghiệm 1. *+ Thí nghiệm 3:*PCl5(k) ⇌ PCl3(k) + Cl2(k) + Ar Cân bằng: 1 – *x* *x* *x* 1 (mol)Có: mol mol |  **0,15** **0,2****0,4****0,15****0,2** |

**Câu 4: (2.5 điểm) Hóa nguyên tố (Kim loại, phi kim nhóm IVA, VA). Phức chất.**

Các chất lưỡng nguyên tố **X**, **Y**, **W** - chứa nguyên tố **Z** có đơn chất là chất khí nhẹ nhất ở điều kiện chuẩn. Hàm lượng của nguyên tố nặng hơn trong **X**, **Y**, **W** lần lượt là 82.35%, 78.28% và 91.18%. **X**, **Y**, **W** có công thức thực nghiệm tương tự nhau.

**W** và **X** không phản ứng trong điều kiện thường, nhưng khi **X** phản ứng với chất **C** thì thu được muối của **B** - cũng có cation như trong muối của **X1**, được tạo thành từ phản ứng của **X** với hydrochloric acid. Muối **B** là sản phẩm cộng của **X**, **W**, **Y** theo tỉ lệ mol 1:1:1. **X** và **Y** phản ứng với nhau tạo thành hợp chất **D** chứa một liên kết cho-nhận (donor-acceptor).

Chlor hóa **Y** tạo thành khí **Y1** chứa cùng số nguyên tử như **W**. Phản ứng của **Y** với sodium hydride tạo thành muối **Y2** chứa cùng anion như muối **A**. Trong trường hợp này, từ 131 mL **Y** (ở 320 K và 1491,06 mm Hg) tạo ra 370 mg muối **Y2**. Muối này có thể được sử dụng để tạo thành chất **D** màu trắng bởi phản ứng với **X1** trong ether. Từ 1.31 g **Y2** và một lượng đẳng mol **X1** thu được sodium chloride và đơn chất khí của **Z** nặng 0.069 g và **D**. Khi đun nóng, **D** mất khoảng 20% khối lượng, tạo thành chất lưỡng nguyên tố **F**.

Phản ứng của **X** và **Y** tạo thành hợp chất ion **A**, chứa một cation phức đơn điện tích, có cấu trúc tương tự như anion của muối **B**. **A** phản ứng với **X1** trong ether, tương tự **Y2**, tạo thành **D** và muối **E** - là chloride của cation chứa trong **A**. Hàm lượng hydrogen và chlorine trong **E** lần lượt là 9.72% và 43.13%.

Chất **W** dễ bị oxi hóa bởi nhiều tác chất khác nhau. Khi **W** bị chlor hóa và fluor hóa, sẽ lần lượt tạo thành các chloride **W1** và fluoride **W2** của cùng nguyên tố ở số oxi hóa cao hơn. Trong đó, hàm lượng của nguyên tố này trong fluoride cao hơn 1.62 lần so với trong chloride. **W1** kết hợp với **Y1** tạo thành muối **H**, với cation và anion có hình dạng giống nhau.

Một muối kì lạ có thể được tạo thành từ sản phẩm fluor hóa **X** trên xúc tác đồng, là khí **X2** cũng chứa nhiều nguyên tử như trong **W**. Khi fluor hóa hỗn hợp **X2** và **W2** theo tỉ lệ 1:1, thu được muối **K** chứa 80.85% fluorine. Cation của muối **K** có 6 mặt phẳng đối xứng và anion có 9 mặt phẳng đối xứng và có tâm đối xứng.

1. Xác định công thức các hợp chất **X**, **Y**, **W**, **Z**, **X1**, **X2**, **Y1**, **Y2**, **W1**, **W2**, **A** – **K**. Cho biết tỉ khối hơi của **X2** với không khí lớn hơn 2.
2. So sánh độ phân cực của các phân tử **X**, **Y**, **W** theo chiều tăng dần độ phân cực.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ý** | **Nội dung** | **Điểm** |
| **a)** | Ở điều kiện chuẩn, đơn chất **Z** là chất khí nhẹ nhất là khí hydrogen => **Z**: HTừ phần trăm nguyên tố nặng hơn H trong **X**, **Y**, **W** ta tìm được:**X:** NH3 **Y:** B2H6 **W:** PH3Muối **B** là sản phẩm cộng của **X**, **W**, **Y** theo tỉ lệ mol 1:1:1 => **B:** NH4[PH2(BH3)2]**C:** PH3-BH3**Y1:** BCl3**=> Y2:** NaBH4**X1:** NH4Cl **D:** NH3-BH3 mất 20% khối lượng => **F:** BN**E** có H:Cl g/mol**=> E:** [NH3BH2NH3]Cl và **A**: [NH3BH2NH3]BH4**W1:** PCl5 và**W2:** PF5**W1** + **Y1** => **H:** [PCl4][BCl4]**X2:** NF3 + **W2**=> **K:** [NF4][PF6] (%F = 80,85%) | **0,125x18** |
| **b)** | B2H6 < PH3 < NH3 (độ âm điện B < P < N) | **0,25** |

**Câu 5: (2.5 điểm) Đại cương hữu cơ.**

**5.1** Trong thời gian gần đây, các nhà hóa học hữu cơ ở Trung Quốc đã tiến hành nghiên cứu và phát triển một loạt các tác nhân hữu cơ mới, bao gồm chuỗi *CpFluors*, được sử dụng để fluor hóa các hợp chất hữu cơ. Trong danh sách các tác nhân fluor hóa này, *CpFluor-2* đã được chứng minh phản ứng với các chất alcohol một cách hiệu quả và đạt được hiệu suất cao cùng độ chọn lọc tốt để tạo ra các sản phẩm fluor hóa:



1. Giải thích ngắn gọn tại sao liên kết C–F trong *CpFluor-2* dễ bị phân cắt dị ly, từ đó đề xuất cơ chế cho phản ứng fluor hóa 3-phenylpropanol trên.

Các nghiên cứu chỉ ra rằng có một sản phẩm phụ quan trọng trong phản ứng trên, có cấu trúc như sau:

****

1. Đề xuất cơ chế phản ứng tạo thành sản phẩm phụ này

*Lưu ý: Bạn có thể dùng kí hiệu Ar thay cho nhóm thế nhân thơm trong CpFluor-2 để đơn giản hóa việc vẽ cấu trúc.*

**5.2** Chọn một hay nhiều hơn một trong những cấu hình sau đây để minh họa cho các khái niệm sau:

1. Đồng phân cấu tạo (structural isomer)
2. Đồng phân vị trí (positional isomer)
3. Đồng phân lập thể (stereoisomer)
4. Đồng phân hình học
5. Đồng phân quang học có đối quang (enantiomer)
6. Đồng phân quang học không đối quang (diastereomer)
7. Hợp chất không trùng với ảnh trong gương (chiral compound)
8. Hợp chất trùng với ảnh trong gương (achiral compound)
9. Đồng phân meso
10. Hỗn hợp racemic

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ý** | **Nội dung** | **Điểm** |
| **5.1** | **a)** Vì khi phân cắt dị ly liên kết C–F tạo thành cation có tính thơm bền.**b)**  |  **0,125****0,125** **0,25** |
| **5.2** | **a) A** là đồng phân cấu tạo của tất cả các cấu hình khác**b)** Các cặp đồng phân vị trí của nhau có thể là (**B** và **C**), (**B** và **D**), (**C** và **D**), (**C** và **E**) **c) D** và **E** là đồng phân lập thể của nhau**d)** Các cặp đồng phân hình học của nhau có thể là (**C** và **F**), (**D** và **E**)**e) F** và **G** là một cặp đồng phân quang học đối quang**f)** Các cặp đồng phân quang học không đối quang có thể là (**C** và **F**), (**D** và **E**), (**C** và **G**)**g)** Hợp chất không trùng với ảnh trong gương là **F** và **G****h)** Hợp chất trùng với ảnh trong gương là **A**, **B**, **D** và **E****i)** Đồng phân meso là **C****j)** 50% của **F** và **G** là hỗn hợp racemic | **Mỗi câu 0,2đ** |

**Câu 6: (2.5 điểm) Sơ đồ tổng hợp hữu cơ. Cơ chế phản ứng hữu cơ.**

**6.1** *Anammox* là viết tắt của sự oxy hoá ammonium kị khí – *ANA*erobic *AMM*onium *OX*idation. Mặc dù là một phần quan trọng của chu trình nitrogen, vi khuẩn chịu trách nhiệm cho quá trình này chỉ mới được xác định gần đây, vào năm 1999. Trong màng tế bào của các vi khuẩn này, đã tìm thấy một nhóm các lipid bất thường. Các lipid này chứa những vòng cyclobutane dung hợp. Các phân tử như vậy được gọi là các ladderane do chúng có sự sắp xếp các vòng như cầu thang (ladder). Để hiểu thêm về các lipid được tìm thấy trong các vi khuẩn này, một nhóm nghiên cứu đã tổng hợp *[5]-Ladderanoic acid* – một thành phần then chốt của các lipid như vậy. Quy trình tổng hợp được biểu diễn như sau:

Xác định công thức cấu tạo các chất từ **A** – **K** và *[5]-Ladderanoic acid.*

**6.2** Xác định công thức cấu tạo của **A**, **B**, **C** trong chuỗi chuyển hóa sau:



Hãy dùng dấu \* để ký hiệu cho 13C.

**6.3** *Swainsonine* là một hợp chất alkaloid thuộc tự nhiên được tìm thấy trong một số loài thực vật, đặc biệt là cây locoweeds (chi Astragalus). Nó được cô lập lần đầu từ cây*Swainsona canescens*, nơi mà tên gọi của nó xuất phát. *Swainsonine* có tiềm năng trong lĩnh vực nghiên cứu y học. Đặc tính ức chế enzyme alpha-mannosidase của nó đã làm nổi bật khả năng sử dụng nó như một chất chống ung thư tiềm năng. Nghiên cứu cho thấy rằng *swainsonine* có thể can thiệp vào quá trình xử lý glycoprotein trong tế bào ung thư, gây ra sự gián đoạn trong sự phát triển và di căn của khối u.



Xác định công thức cấu trúc của **A**, **B**, **[C1]**, **[C2]** và **C** trong chuỗi tổng hợp *swainsonine* trên. Biết rằng ở giai đoạn đun hồi lưu, phản ứng đi qua các trung gian **[C1]**, **[C2]** để hình thành sản phẩm cuối là **C**.

***\*Mỗi chất đúng được 0,125đ***

|  |  |
| --- | --- |
| **Ý** | **Nội dung** |
| **6.1** |  |
| **6.2** |  |
| **6.3** |  |

**Câu 7: (2.5 điểm) Xác định cấu trúc các chất hữu cơ (mô tả sơ đồ tổng hợp bằng lời dẫn).**

**7.1** Chất **A** được sử dụng trong bảo quản thực phẩm có mùi hăng. Trong môi trường acid, A phản ứng với chất **B** (1) tạo thành nước và hợp chất **C**, có mùi thơm ngọt ngào dễ chịu. Hợp chất **B** được tạo thành bởi sự lên men đường glucose (2) và **A** được tạo thành từ **B** khi có mặt oxygen (3). Chất **A** tạo thành một nhóm các hợp chất hữu cơ, gồm cả **B**, các chất có mùi vị trái cây chín mọng dễ chịu. Các đồng đẳng lớn hơn của **B** là **D**, **E**, **F** với mạch carbon thẳng, lần lượt phản ứng với **A** tạo thành các chất **G** (mùi lê), **H** (mùi táo) và **I** (mùi cam). **A** phản ứng với **J** (chất này được tạo thành bởi phản ứng khử benzoic acid) tạo thành **K**, được sử dụng rộng rãi để làm mỹ phẩm và nước hoa nhờ mùi hương hoa nhài dễ chịu của nó.

**a)** Viết các phương trình phản ứng (1), (2), (3).

**b)** Vẽ cấu tạo các chất **A** – **K**, biết rằng **B, D, E** là các đồng đẳng liên tiếp và **F** chứa số carbon gấp đôi **E**.

**7.2.** *2,4,5-trichloriphenoxyacetic acid* (2,4,5-T) và *2,4-dichlorophenoxyacetic acid* (2,4-D) là hai chất diệt cỏ chính có trong chất độc màu da cam (Agent Orange) được quân đội Mỹ sử dụng trong chiến tranh Việt Nam. Để tổng hợp chất diệt cỏ 2,4,5-T ta đun nóng **A** (C6H2Cl4) với dung dịch NaOH đặc ở nhiệt độ và áp suất cao tạo thành **B**, sau đó cho **B** phản ứng với chloroacetic acid trong môi trường kiềm NaOH ở 140 oC thu được **C**, acid hóa **C** ta được 2,4,5-T.

**a)** Xác định công thức cấu tạo của **A**, **B**, **C** và 2,4,5-T.

**b)** Vì nhiệt độ của quy trình trên không được kiểm soát nghiêm ngặt, một sản phẩm phụ không mong muốn là TCDD (C12H4Cl4O2) đã được tạo thành. Mặc dù chỉ xuất hiện trong chất diệt cỏ với hàm lượng khoảng 13 ppm nhưng TCDD có độc tính rất cao, gây ra thảm họa nhân đạo lâu dài cho nhiều thế hệ của người Việt Nam và cả quân đội Mỹ tham chiến bị phơi nhiễm và sử dụng nguồn nước, thực phẩm có chứa chất độc màu da cam. Biết rằng TCDD có 2 mặt phẳng đối xứng, hãy xác định công thức cấu trúc của sản phẩm phụ này.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ý** | **Nội dung** | **Điểm** |
| **7.1** | **a)** **b)**  |  **0,25x3****0,1****x11** |
| **7.2** | **a)** **b)** |  **0,125x4** **0,15** |

**Câu 8: (2.5 điểm) Hóa học các hợp chất thiên nhiên (Carbohydrate và các hợp chất hữu cơ chứa nitogen đơn giản).**

**8.1** Amino acid tự nhiên **X** là nguồn chính của nhóm amino để tổng hợp các amino acid khác trong các cơ thể sống. Amino acid này được tạo thành, cùng với các chất khác, bởi phản ứng của hợp chất **A** với ion , sau đó khử hóa xúc tác bởi một enzyme phù hợp (gọi là transaminase). Trong phản ứng này, tác nhân khử là phân tử NAPDH, bị oxy hóa thành NADP+ (các phân tử kiểu này liên kết với enzyme và cần thiết cho hoạt tính của nó, chúng được gọi là các coenzyme).





Hợp chất **A** là một trung gian trong chu trình citric acid (còn gọi là chu trình Krebs), ở dạng phi-ion, được tạo thành bởi carbon (41,11% khối lượng), oxygen (54,75% khối lượng) và hydrogen. Nó là đồng đẳng của một tiền chất amino acid quan trọng khác – hợp chất **B3**, cũng tham gia vào chu trình Krebs, trong đó nó được tạo thành qua ba giai đoạn (dehydrogen hóa, cộng nước, oxy hóa) từ succinic acid (butanedioic acid). Hợp chất **B3** có thể được tạo thành trong phòng thí nghiệm hóa học, ví dụ, bởi sự cộng nước acetylenedicarboxylic acid với xúc tác phù hợp. Hợp chất **B1** làm mất màu dung dịch nước bromine.



Hợp chất **B3** phản ứng với amino acid **X** khi có mặt enzyme phù hợp, tạo thành hợp chất **A** và amino acid **Y**.



Trong một phản ứng tương tự, hợp chất **C** tạo thành amino acid **Z** với thành phần nguyên tố như sau (theo % khối lượng): 40,44% C; 35,91 % O; 15,72% N; 7,92 % H.



1. Xác định công thức các hợp chất **A**, **B1**, **B2**, **B3**, **C**, **X**, **Y** và **Z** (không cần xét đến cấu hình tuyệt đối của các nguyên tử bất đối).
2. Biểu diễn cấu trúc của các đối quang D và L của amino acid **X**, **Y**, **Z** ở dạng công thức chiếu Fischer.
3. Cho biết cơ chế khử hóa của NAPDH thành NAPD+, có thể dùng ký hiệu để đơn giản hóa việc vẽ cấu trúc?

**8.2** Amino acid là những hợp chất hữu cơ tạo thành các thành phần cơ bản của protein. Chúng bao gồm một nhóm amino (-NH2), một nhóm carboxyl (-COOH) và một chuỗi phụ (còn được gọi là nhóm R) gắn vào một nguyên tử carbon trung tâm. Có 20 amino acid chuẩn thường gặp trong protein, mỗi amino acid đều có một chuỗi phụ độc đáo mang lại các đặc tính riêng.

**a)** Các amino acid sau có cấu hình R hay S?



 **b)** Hpg, Dpg, và β-OH-Cl-Tyr là các amino acid phi-tiêu chuẩn. Hpg có cấu trúc tương tự như Tyr, nhưng M(Tyr) - M(Hpg) = 14 g/mol. Dpg có cấu trúc tương tự Dpg với khối lượng lớn hơn 16 g/mol. Tất cả các nhóm thế của Dpg trên vòng phenyl đều có khoảng cách với nhau bằng nhau. Cấu trúc của β-OH-Cl-Tyr dựa trên cấu trúc Tyr, với nhóm hydroxyl gắn vào nguyên tử β-carbon và vòng phenyl bị chlorine hóa ở vị trí ortho tương ứng với nhóm OH. Xác định công thức cấu tạo của Hpg, Dpg và β-OH-Cl-Tyr.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Ý** | **Nội dung** | **Điểm** |
| **8.1** | **a) B1** làm mất màu dung dịch nước bromine nên **B1** có nối đôi C=C.**A** có C:H:O => **A**: Mà **A** là đồng đẳng của một tiền chất amino acid quan trọng **B3** và phản ứng **A** với ion , sau đó khử hóa tạo thành amino acid **X** nên **A**: **Z** có C:H:N:O => **Z**: Do **Z** là amino acid nên **Z**: Từ đó có thể suy ra được **C** là:**b)** **c)**  | **0,125****x8** **0,25****0,25** |
| **8.2** | **a)** Asn: R; Leu: R; Thr: 2S, 3R và Tyr: S **b)**  | **0,4** **0,2x3** |

*Chú ý:*

* *Học sinh giải theo các khác, đúng vẫn cho đủ điểm.*
* *Trong các tính toán, chấp nhận sai số không quá 1%.*