

BẢN CHÍNH

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO KỶ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA THPT
NĂM HỌC 2020 - 2021

ĐỀ THI CHÍNH THỨC

Môn: HÓA HỌC

Thời gian: 180 phút (không kể thời gian giao đề)

Ngày thi thứ nhất: 25/12/2020

(Đề thi có 04 trang, gồm 06 câu)

Cho: H = 1; C = 12; N = 14; O = 16; Cl = 35,5; K = 39; Co = 59; Ag = 108; Z_C = 6; Z_{Co} = 27;
 $c = 3.10^8 \text{ m s}^{-1}$; $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$; $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $1 \text{ u} = 1,6605.10^{-27} \text{ kg} = 931,5 \text{ MeV } c^{-2}$;

$1 \text{ eV} = 1,602.10^{-19} \text{ J}$; $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$; ở 298 K: $\frac{2,303RT}{F} = 0,0592$.

Các kí hiệu viết tắt: dd: dung dịch; k: khí; l: lỏng; r: rắn.

Câu I (3,0 điểm)

1. Cho phản ứng sau:



($\Delta E = -1,118 \text{ MeV}$ là năng lượng giải phóng từ độ hụt khối lượng)

a) Xác định hạt nhân X và tính khối lượng của X (theo u).

b) Để phản ứng trên xảy ra, động năng (KE) của hạt α dùng để bắn phá ${}^1_7\text{N}$ đứng yên phải thỏa mãn điều kiện sau:

$$KE \geq |\Delta E| \left(1 + \frac{m_\alpha}{m_N} \right)$$

Trong đó: m_α và m_N lần lượt là khối lượng của hạt α và ${}^1_7\text{N}$.

Tính tốc độ (theo m s^{-1}) tối thiểu của hạt α để phản ứng trên xảy ra.

c) Các hạt α có năng lượng thấp (không gây phản ứng hạt nhân khi va chạm với nguyên tử) vẫn gây nguy hiểm với sinh vật sống. Giải thích nguyên nhân gây nguy hiểm của hạt α trong trường hợp này.

Cho biết: khối lượng của các hạt nhân: ${}^1_1\text{H} = 1,0081 \text{ u}$; $\alpha = 4,0039 \text{ u}$; ${}^1_7\text{N} = 14,0075 \text{ u}$.

2. Cacbon tạo hợp chất ion MC_2 với nhiều kim loại. Độ dài liên kết C-C trong một số hợp chất được liệt kê trong bảng sau:

Hợp chất MC_2	CaC_2	LaC_2	UC_2
Ion kim loại trong MC_2	Ca^{2+}	La^{3+}	U^{4+}
Độ dài liên kết C-C (Å)	1,19	1,29	1,35

a) Sử dụng thuyết obitan phân tử (thuyết MO), giải thích sự khác biệt về độ dài liên kết C-C trong CaC_2 , LaC_2 và UC_2 .

b) Giải thích vì sao khi thủy phân CaC_2 chỉ sinh ra axetilen, trong khi thủy phân LaC_2 và UC_2 tạo ra hiđro và hỗn hợp hidrocarbon trong đó có axetilen.

Câu II (3,0 điểm)

1. Khi đốt cháy hoàn toàn 0,704 g propan bằng lượng vừa đủ O_2 trong nhiệt lượng kế (đẳng tích, đoạn nhiệt), nhiệt độ của nhiệt lượng kế tăng từ 298 K lên 303,18 K. Bỏ qua sự nhận nhiệt của các sản phẩm cháy.

a) Tính nhiệt đốt cháy đẳng tích và nhiệt đốt cháy đẳng áp tại 298 K của propan (theo kJ mol^{-1}) trong điều kiện đã cho.

b) Tính năng lượng phân li trung bình của liên kết C-H (theo kJ mol^{-1}) của propan ở điều kiện 298 K, 1,0 bar. Coi nhiệt đốt cháy chuẩn đẳng áp ở 298 K của propan bằng giá trị tính được từ ý 1a).

Cho biết:

+ Nhiệt dung của nhiệt lượng kế: $C_{\text{NLK}} = 6834 \text{ J K}^{-1}$.

+ Nhiệt hình thành chuẩn của các chất:

$$\Delta_f H_{298, \text{C}(k)}^\circ = 715,00 \text{ kJ mol}^{-1}; \Delta_f H_{298, \text{CO}_2(k)}^\circ = -393,51 \text{ kJ mol}^{-1}; \Delta_f H_{298, \text{H}_2\text{O}(l)}^\circ = -285,82 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

+ Năng lượng phân ly trung bình của các liên kết ở 298 K, 1,0 bar: $E_{\text{H-H}} = 434,72 \text{ kJ mol}^{-1}$;

$$E_{\text{C-C}} = 345,81 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Giả sử: Mỗi chất khí và hỗn hợp khí đều xử sự như khí lí tưởng.

2. Một thiết bị hình hộp chữ nhật chứa khí được chia thành hai khoang A và B bằng một vách ngăn. Khoang A chứa 5,0 mol không khí ở 1,0 bar. Khoang B chứa 0,025 mol propan và 2,0 mol khí argon ở 1,0 bar. Hai khoang được cân bằng nhiệt ở 298 K.

a) Entropy của hệ tăng hay giảm khi mở vách ngăn giữa hai khoang? Giải thích.

b) Bỏ vách ngăn và đốt cháy hoàn toàn propan. Tính áp suất cuối của hệ nếu nước sinh ra trong sự cháy của propan ở thể lỏng. Bỏ qua sự bay hơi của nước và thể tích của nước lỏng. Giả sử không có sự trao đổi nhiệt giữa thiết bị và môi trường ngoài. Coi nhiệt đốt cháy chuẩn đẳng tích ở 298 K của propan bằng giá trị tính được từ ý 1a).

3. Vẫn hệ thiết bị ở ý 2, nhưng vách ngăn được thay bằng một piston đoạn nhiệt và có khả năng dịch chuyển không ma sát. Cấp nhiệt từ từ cho hỗn hợp khí trong khoang A làm piston dịch chuyển rất chậm về phía khoang B, tới khi thể tích khoang B giảm một nửa so với ban đầu, dừng cấp nhiệt. Trong quá trình cấp nhiệt hỗn hợp khí ở khoang A, hỗn hợp khí trong khoang B luôn được ổn nhiệt bởi một thiết bị điều nhiệt.

a) Tính công do hỗn hợp khí trong khoang A tạo ra. Tính nhiệt độ cuối của hỗn hợp khí trong khoang A.

b) Tính nhiệt và biến thiên nội năng của hỗn hợp khí trong khoang B.

c) Tính biến thiên entropy của cả hệ và môi trường xung quanh.

Cho biết:

+ Nhiệt dung của thiết bị: $C_{TB} = 1047,5 \text{ J K}^{-1}$.

+ Nhiệt dung riêng đẳng áp (không phụ thuộc vào nhiệt độ) của các chất:

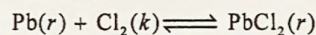
Chất	$\text{H}_2\text{O}(l)$	$\text{N}_2(k)$	$\text{O}_2(k)$	$\text{Ar}(k)$	$\text{CO}_2(k)$	$\text{C}_3\text{H}_8(k)$
$C_p^\circ (\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$	75,31	29,13	29,34	20,79	37,11	73,50

+ Với nước lỏng: $C_{p,\text{H}_2\text{O}(l)}^\circ = C_{v,\text{H}_2\text{O}(l)}^\circ$.

Giả sử: Mỗi chất khí và hỗn hợp khí đều xử sự như khí lí tưởng; oxi chiếm 20% thể tích không khí, còn lại là nitơ.

Câu III (3,0 điểm)

1. Xét phản ứng:



a) Viết sơ đồ pin điện hóa sao cho khi pin hoạt động thì có phản ứng tổng quát trên. Viết các quá trình oxi hóa và khử xảy ra trên mỗi điện cực.

b) Tính công cực đại của pin hoạt động ở 298 K và 1,0 bar khi tiêu thụ hết 1 mol Pb? Biết ở 298 K, $pK_{\text{sp}(\text{PbCl}_2)} = 4,77$; $E_{\text{Cl}_2(k)/\text{Cl}^-(dd)}^\circ = 1,360\text{V}$ và $E_{\text{Pb}^{2+}(dd)/\text{Pb}(r)}^\circ = -0,126\text{V}$.

c) Sức điện động chuẩn của pin $E^\circ(\text{V})$ phụ thuộc vào nhiệt độ $T(\text{K})$ theo phương trình sau:

$$E^\circ = E_{298,\text{pin}}^\circ - 4,99 \times 10^{-4} \times (T - 298) - 3,45 \times 10^{-5} \times (T - 298)^2$$

Xác định ΔG° , ΔS° , ΔH° của phản ứng xảy ra trong pin ở 298 K.

Cho biết: liên hệ giữa E_T° , T và ΔS_T° : $\frac{dE_T^\circ}{dT} = \frac{\Delta S_T^\circ}{nF}$.

d) Bằng tính toán hãy chỉ ra rằng, ở 298 K, nếu phản ứng trên xảy ra một cách không thuận nghịch nhiệt động (không xảy ra trong pin) trong điều kiện đẳng áp thì nhiệt kèm theo phản ứng sẽ thay đổi nhưng biến thiên nội năng ΔU° không đổi.

Chú ý: nếu thí sinh không tính được ý 1c), có thể lấy $\Delta G_{298}^\circ = -180 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S_{298}^\circ = -80 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $\Delta H_{298}^\circ = -200 \text{ kJ mol}^{-1}$ để làm ý này.

2. Phương pháp điện phân thường được sử dụng để tinh chế kim loại. Ở 298 K, để tinh chế đồng chứa một lượng nhỏ niken và coban, người ta thiết lập một bình điện phân gồm một điện cực là tấm đồng cần tinh chế và điện cực còn lại là một tấm đồng nguyên chất. Dung dịch điện phân là hỗn hợp của CuSO_4 0,5 M và H_2SO_4 0,5 M.

a) Viết sơ đồ bình điện phân và các quá trình oxi hóa và khử có thể xảy ra ở anot và catot.

b) Tính khoảng giới hạn của thế anot lý thuyết và khoảng giới hạn của thế catot lý thuyết để quá trình tinh chế đồng xảy ra mà không có sự thoát khí ở hai cực. Lượng ion Cu^{2+} trong dung dịch biến đổi như thế nào trong quá trình điện phân?

Cho biết: ở 298 K, $E_{\text{O}_2(k),\text{H}^+(dd)/\text{H}_2\text{O}(l)}^\circ = 1,23\text{V}$; $E_{\text{Cu}^{2+}(dd)/\text{Cu}(r)}^\circ = 0,34\text{V}$; $E_{\text{Ni}^{2+}(dd)/\text{Ni}(r)}^\circ = -0,23\text{V}$;

$E_{\text{Co}^{2+}(dd)/\text{Co}(r)}^\circ = -0,28\text{V}$; $pK_{\text{a}(\text{HSO}_4^-)} = 2$.

Câu IV (3,0 điểm)

Hydro peoxit (H₂O₂) thường được dùng để xử lý các chất hữu cơ độc hại, khó phân hủy gây ô nhiễm môi trường. Người ta thực hiện những thí nghiệm dưới đây để nghiên cứu động học của quá trình phân hủy một loại kháng sinh HR bằng H₂O₂ thành các sản phẩm không độc hại.

1. Thí nghiệm 1 được thực hiện để xác định bậc động học của phản ứng phân hủy HR bằng H₂O₂.

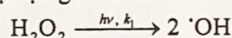
Cho vào bình phản ứng một thể tích xác định dung dịch chứa HR 8,69.10⁻³ M, H₂O₂ 3,0 M trong dung dịch đệm để ổn định pH của hệ. Hỗn hợp phản ứng được chiếu ánh sáng từ ngoại để phân hủy H₂O₂ thành gốc tự do [•]OH có tính oxi hóa mạnh. Sau mỗi khoảng thời gian nhất định, một lượng nhỏ hỗn hợp phản ứng được lấy ra để xác định nồng độ của HR. Kết quả thu được như sau:

Thời gian (phút)	0	12	62	96	160	320	400	575
Nồng độ HR (M)	8,69.10 ⁻³	8,50.10 ⁻³	7,70.10 ⁻³	7,30.10 ⁻³	6,50.10 ⁻³	5,20.10 ⁻³	4,77.10 ⁻³	3,95.10 ⁻³

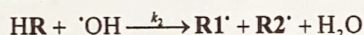
Tính bậc và hằng số tốc độ *k* của phản ứng trong điều kiện thí nghiệm.

2. Nghiên cứu cho thấy gốc [•]OH được sinh ra trong quá trình quang phân của H₂O₂ và tương tác với HR diễn ra như sau:

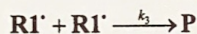
Bước 1: H₂O₂ hấp thụ ánh sáng từ ngoại tạo gốc [•]OH:



Bước 2: Gốc [•]OH chỉ tác dụng với HR:



Bước 3: Gốc R1[•] chỉ tham gia và chuyển hóa ngay thành sản phẩm cuối cùng P (chỉ được tạo thành từ gốc R1[•]):

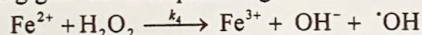


Gốc R2[•] tiếp tục tham gia các phản ứng tạo các sản phẩm khác.

Thí nghiệm 2 được thực hiện như thí nghiệm 1 và sau 45 giây kể từ khi bắt đầu chiếu sáng nồng độ sản phẩm P đo được là 1,25.10⁻⁵ M và tốc độ tạo thành P không đổi trong phút đầu tiên. Biết hằng số tốc độ *k*₂ = 3,0.10⁷ M⁻¹ s⁻¹.

Tính tốc độ tạo gốc [•]OH và nồng độ của gốc [•]OH.

3. Tốc độ phân hủy bởi ánh sáng của H₂O₂ tạo gốc [•]OH thường rất chậm, nên một lượng nhỏ ion Fe²⁺ được thêm vào nhằm tăng lượng gốc [•]OH theo phản ứng:



Thí nghiệm 3 được thực hiện như thí nghiệm 2 nhưng thêm một lượng nhỏ ion Fe²⁺ vào hỗn hợp phản ứng.

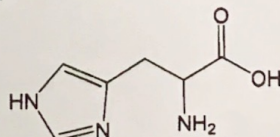
a) Biết hằng số tốc độ *k*₄ = 60 M⁻¹ s⁻¹. Nồng độ của P trong 45 giây chiếu sáng đầu tiên là 3,75.10⁻⁵ M và tốc độ tạo thành P không đổi trong phút đầu tiên. Xác định nồng độ của ion Fe²⁺ được thêm vào hỗn hợp phản ứng.

b) Xác định tốc độ đầu của sự hình thành P nếu nồng độ Fe²⁺ thêm vào hỗn hợp phản ứng là 6,5.10⁻⁹ M.

Giả sử: Trong thí nghiệm 2 và thí nghiệm 3, nồng độ của gốc [•]OH không đổi trong tiến trình phản ứng. Bỏ qua sự thay đổi nồng độ của HR trong phút đầu tiên.

Câu V (4,0 điểm)

1. Histidin có công thức cấu tạo như sau:



a) Trong dung dịch nước, histidin tồn tại ở dạng ion lưỡng cực (trung hòa điện) kí hiệu là HA. Khi axit hóa dung dịch, histidin bị proton hóa lần lượt thành H₂A⁺ và H₃A²⁺. Vẽ công thức cấu tạo của dạng H₃A²⁺ và dạng trung hòa điện (thể hiện các nhóm chức mang điện).

b) Tính pH của dung dịch HA 0,0100 M.

c) Tính nồng độ HClO₄ cần thiết lập trong dung dịch HA 0,0100 M để dung dịch có pH = 2,0 (dung dịch X). Tính nồng độ cân bằng của dạng histidin trung hòa điện trong dung dịch X.

2. Sự tạo phức của ion Cu^{2+} với histidin đóng vai trò quan trọng trong sự tương tác của ion này với protein. Histidin có thể tạo với ion Cu^{2+} phức chất CuA^+ và CuA_2 .

a) Trộn 20,00 mL dung dịch X với 20,00 mL dung dịch Cu^{2+} 0,0100 M và pha loãng thành 50,00 mL thu được dung dịch Y. Tính phần trăm ion Cu^{2+} tạo phức với histidin trong dung dịch Y.

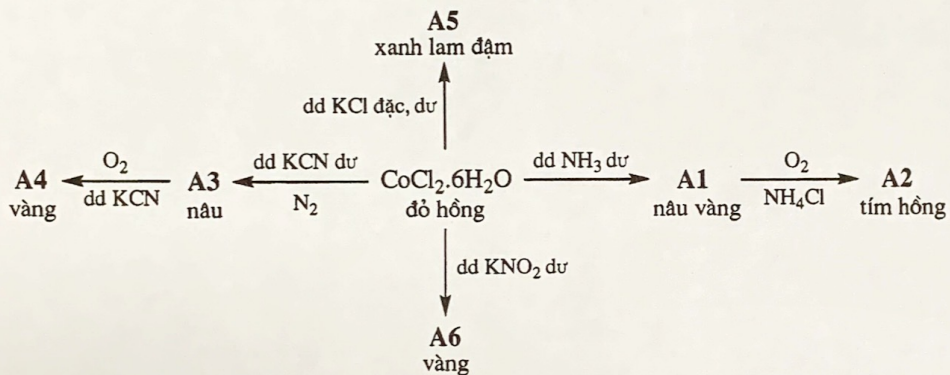
b) Trộn 20,00 mL dung dịch X với 20,00 mL dung dịch Cu^{2+} 0,0100 M, thêm từ từ 1,00 mL dung dịch NH_3 0,680 M và pha loãng thành 50,00 mL thu được dung dịch Z. Tính nồng độ cân bằng của các dạng tồn tại của ion Cu^{2+} trong dung dịch Z. Chỉ ra vai trò của NH_3 trong quá trình tạo phức của ion Cu^{2+} với histidin ở điều kiện đã cho.

Cho biết: ở 298 K, H_3A^{2+} có: $\text{p}K_{a1} = 1,82$; $\text{p}K_{a2} = 6,00$; $\text{p}K_{a3} = 9,17$; $\text{p}K_{a(\text{NH}_4^+)} = 9,24$; $K_w = 10^{-14}$;

$\text{p}K_{s(\text{Cu}(\text{OH})_2)} = 19,8$; $\log \beta_{\text{Cu}(\text{OH})^+} = -8$; $\log \beta_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+} = 11,75$; $\log \beta_{\text{CuA}^+} = 10,11$; $\log \beta_{\text{CuA}_2} = 18,01$.

Câu VI (4,0 điểm)

Phức chất của coban đóng vai trò quan trọng trong sự phát triển của Hóa học Phức chất. Xét sơ đồ chuyển hóa sau liên quan đến một số phức chất thường gặp của coban.



Các chất từ A1 đến A6 đều là phức chất đơn nhân. Khi hòa tan 3,507 g A2 trong nước và cho phản ứng với dung dịch AgNO_3 dư thu được 4,018 g kết tủa trắng. Các chất từ A2 đến A6 ở thể rắn khan có phần trăm khối lượng coban và nitơ được cho trong bảng sau:

	A2	A3	A4	A5	A6
% Co	23,553	19,281	17,771	21,147	13,053
% N	27,944	22,876	25,301	0	18,584

a) Xác định các chất từ A1 đến A6 và viết phương trình phản ứng xảy ra. Biết phản ứng tạo ra A6 (theo sơ đồ trên) giải phóng khí không màu, hóa đỏ nâu trong không khí.

b) Vẽ cấu trúc (chỉ rõ nguyên tử cho và dạng hình học) và sử dụng thuyết liên kết hóa trị (thuyết VB) để mô tả sự hình thành liên kết phối trí trong A1, A3, A5 và A6. Biết: A1 và A5 là phức chất spin cao, A3 và A6 là phức chất spin thấp. Độ dài tất cả liên kết N-O trong A6 như nhau.

c) Từ phản ứng oxi hóa A1 trong dung dịch NH_4Cl , ngoài A2 còn tách được 3 phức chất khan, đơn nhân, nghịch từ có thành phần gần với A2 là X1 (vàng), X2 (tím) và X3 (xanh lục). Dung dịch nước của từng phức chất đều tạo kết tủa trắng với dung dịch AgNO_3 . Xác định và vẽ cấu trúc của X1, X2 và X3. Biết: X2 và X3 là đồng phân hình học của nhau và ion phức trong X3 có tâm đối xứng.

d) Từ phản ứng oxi hóa A3 thành A4 trong dung dịch KCN ở nhiệt độ thấp bằng oxi, tách được phức chất hai nhân, nghịch từ Y1, trong đó carbon chiếm 18,634%, nitơ chiếm 21,739%, oxi chiếm 4,969% theo khối lượng và phần còn lại là các kim loại. Khi hòa tan trong dung dịch H_2SO_4 loãng, Y1 phân hủy thành phức chất đơn nhân, nghịch từ Y2 có thành phần gần với A4. Biện luận xác định cấu trúc của Y1, Y2. Biết ion trung tâm trong Y1 và Y2 đều có số phối trí 6.

HẾT

* Thí sinh không được sử dụng tài liệu;

* Giám thị không giải thích gì thêm.

BẢN CHÍNH

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

**KỶ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA THPT
NĂM HỌC 2020-2021**

ĐỀ THI CHÍNH THỨC

Môn: **HÓA HỌC**

Thời gian: **180 phút** (không kể thời gian giao đề)

Ngày thi thứ hai: **26/12/2020**

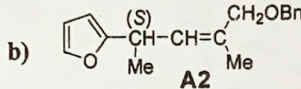
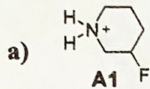
(Đề thi có 04 trang, gồm 06 câu)

Các chữ và kí hiệu viết tắt: Ac: acetyl; Bn: benzyl; Bu: butyl; *i*-Bu: *iso*-butyl; *t*-Bu: *tert*-butyl; DCE: 1,2-dicloetan; DCM: diclometan; DDQ: 2,3-diclo-5,6-dicianobenzoquinon (là chất oxi hoá); DIAD: diisopropyl azodicarboxylat; DMF: *N,N*-dimetylformamit; DMSO: dimetylsunfoxit; Et: etyl; IBX: axit *o*-iodoxybenzoic (là chất oxi hoá); Me: metyl; Ms: Mesyl; Ph: phenyl; *i*-Pr: *iso*-propyl; TBAB: tetra-*n*-butylamon bromua; TFAA: anhidrit trifloaxetic; TMS: trimetylsilyl; Ts: tosyl; THF: tetrahydrofuran.
Cho: H = 1; He = 4; C = 12; N = 14; O = 16; F = 19; S = 32; Cl = 35,5.

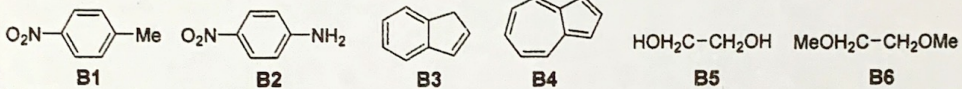
Trong các quy trình tổng hợp hữu cơ, có đủ các chất vô cơ, dung môi, xúc tác và điều kiện cần thiết.

Câu I (2,75 điểm)

1. Vẽ dạng cấu trúc bền nhất của mỗi tiểu phân sau đây. Giải thích tại sao dạng cấu trúc đó bền nhất.

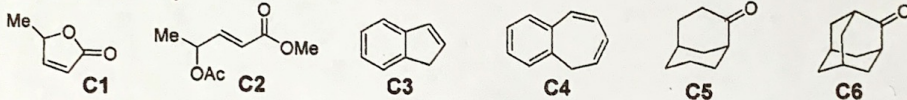


2. Cho các chất dưới đây:



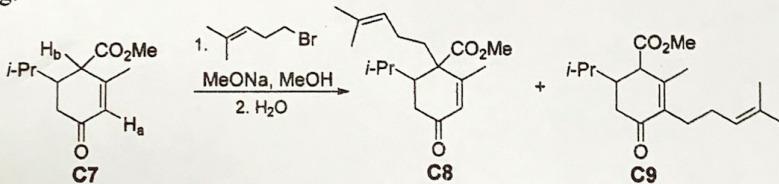
Chất nào trong mỗi cặp (**B1, B2**), (**B3, B4**) và (**B5, B6**) có giá trị momen lưỡng cực lớn hơn? Giải thích.

3. a) Cho các chất dưới đây:



Chất nào trong mỗi cặp (**C1, C2**), (**C3, C4**) và (**C5, C6**) có tính axit mạnh hơn? Giải thích.

b) Cho phản ứng:

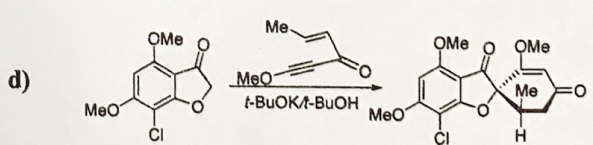
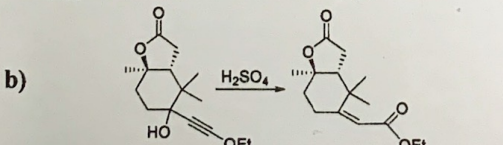
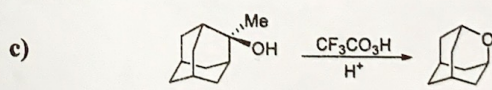
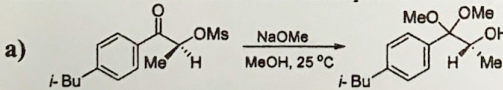


b1) Trong hợp chất **C7**, H_a hay H_b có pK_a lớn hơn? Giải thích.

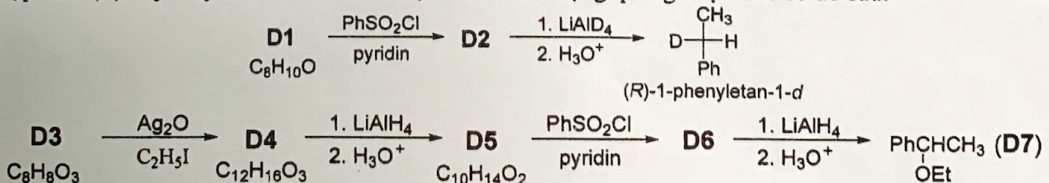
b2) Trong các sản phẩm **C8** và **C9**, chất nào là sản phẩm chính? Giải thích.

Câu II (3,75 điểm)

1. Đề xuất cơ chế hình thành sản phẩm cho mỗi quá trình sau:

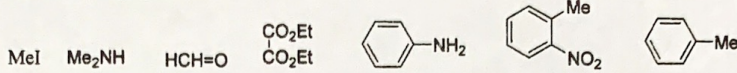
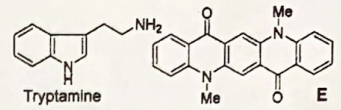


2. Hợp chất (*R*)-1-phenyletan-1-ol có thể được điều chế ở dạng quang hoạt theo sơ đồ sau:



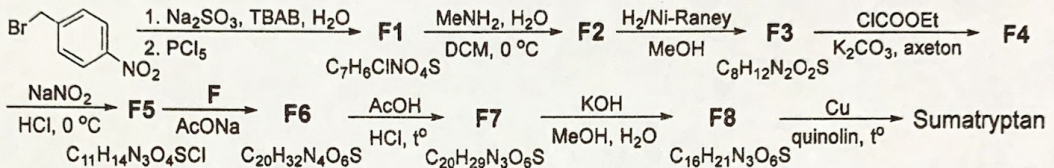
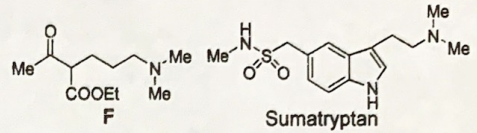
Vẽ cấu trúc lập thể của các hợp chất từ **D1** đến **D7**, biết rằng hợp chất **D7** cũng có thể thu được khi cho hợp chất **D1** tác dụng với kali kim loại rồi sau đó với etyl iodua.

3. Tryptamine là tiền chất phổ biến đối với nhiều hormon và là chất dẫn truyền thần kinh. Hợp chất **E** có thể được dùng làm vật liệu phát quang hữu cơ trong các màn hình OLED. Hãy viết sơ đồ phản ứng tổng hợp tryptamine và hợp chất **E** từ các chất cho dưới đây:



Câu III (3,0 điểm)

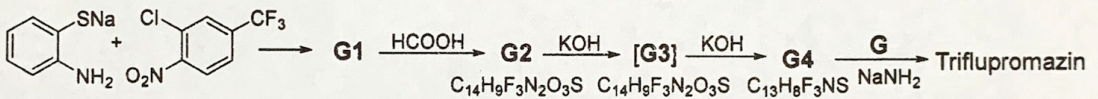
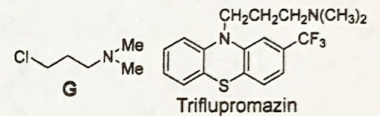
1. Nhóm thuốc tryptan thường được dùng để điều trị chứng đau nửa đầu. Sumatryptan là hợp chất thuộc nhóm thuốc tryptan, được thử nghiệm lâm sàng lần đầu tiên vào năm 1991. Sumatryptan là một dẫn xuất của indole, có thể được tổng hợp theo sơ đồ sau:



a) Vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **F1** đến **F8**.

b) Đề xuất cơ chế phản ứng tạo thành **F6** từ **F** và **F5**.

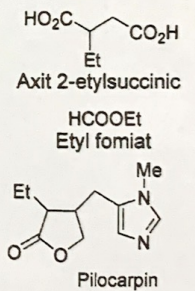
2. Triflupromazin - dẫn xuất của dị vòng thiomorpholin - là thuốc điều trị các bệnh loạn thần, tâm thần phân liệt, chứng loạn thần kinh. Có thể tổng hợp triflupromazin theo sơ đồ dưới đây:



a) Vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **G1** đến **G4**.

b) Đề xuất cơ chế phản ứng tạo thành **G3** từ **G2**.

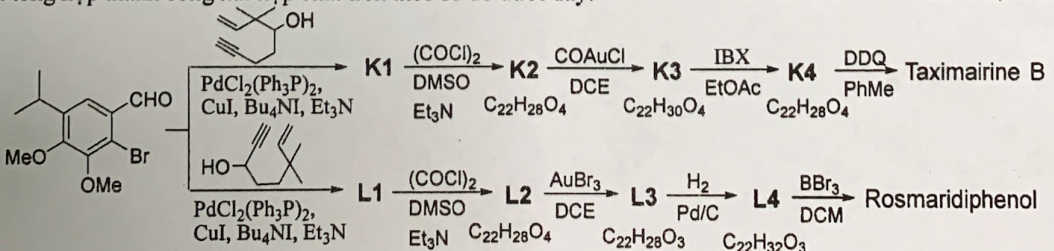
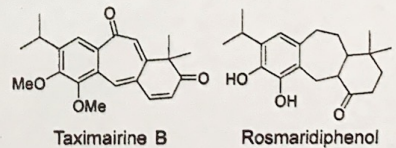
3. Khi điều trị các bệnh về mắt, để giảm thiểu tác dụng phụ, người ta thường sử dụng pilocarpin - một ancaloit - dẫn xuất của imidazole. Để thu được chất này, đầu tiên người ta cho axit 2-etylsuccinic phản ứng với etanol dư có mặt H₂SO₄ đặc, rồi lấy sản phẩm thu được cho tác dụng với etyl fomiat có bazơ làm xúc tác tạo thành hợp chất **H1** (C₁₁H₁₈O₅). Tiếp theo, **H1** được khử thành hợp chất **H2** (C₁₁H₂₀O₅) rồi chuyển **H2** thành lacton **H3**. Cho sản phẩm của phản ứng thủy phân **H3** phản ứng với SOCl₂ rồi với diazometan (CH₂N₂) thu được hợp chất **H4** (C₈H₁₀N₂O₃). Dưới tác dụng của Ag₂O trong etanol, **H4** chuyển thành hợp chất **H5** (C₁₀H₁₆O₄). Lấy sản phẩm của phản ứng thủy phân **H5** cho phản ứng với SOCl₂ và diazometan thu được hợp chất **H6** (C₉H₁₂N₂O₃). Khi có mặt Ac₂O, **H6** chuyển thành hợp chất **H7** (C₁₁H₁₆O₃). Thực hiện phản ứng giữa **H7** với hỗn hợp amoniac và fomandehit (HCHO) thu được hợp chất **H8** (C₁₀H₁₄N₂O₂). Metyl hóa **H8** bởi MeI thu được pilocarpin.



Vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **H1** đến **H8**.

Câu IV (3,75 điểm)

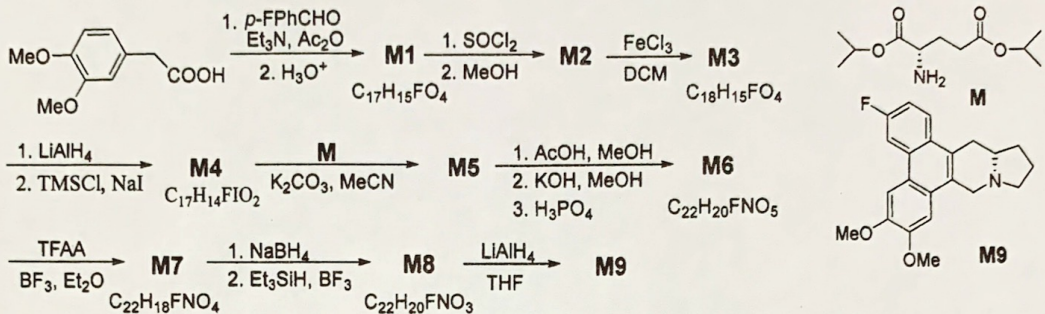
1. Taximairine B được tách từ cây hoa môi. Rosmaridiphenol thu được từ cây hương thảo. Hai hợp chất này có cấu trúc khung phân tử tương tự nhau và đều có hoạt tính kháng khuẩn, kháng nấm, chống oxy hóa, chống ung thư và kháng HIV. Năm 2020, các nhà khoa học đã tổng hợp thành công hai hợp chất trên theo sơ đồ dưới đây:



a) Vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **K1** đến **K4** và từ **L1** đến **L4**.

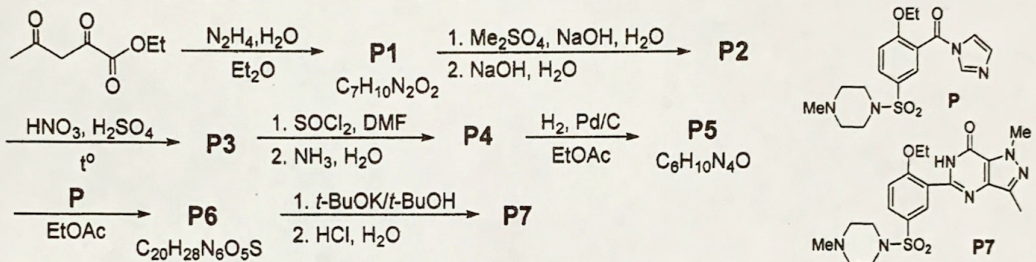
b) Đề xuất cơ chế phản ứng chuyển hợp chất **L2** thành **L3**, biết rằng ở bước đầu tiên chức ankin phối trí với AuBr₃.

2. Các dẫn xuất của deoxytylophorinine (chứa khung phenanthren) thường có hoạt tính chống ung thư khá tốt. Hợp chất **M9** - một dẫn xuất của deoxytylophorinine - được tổng hợp theo sơ đồ phản ứng dưới đây:



Vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **M1** đến **M4** và cấu trúc lập thể của các chất từ **M5** đến **M8**.

3. Hợp chất đa vòng ngưng tụ **P7** có thể tổng hợp theo sơ đồ sau:

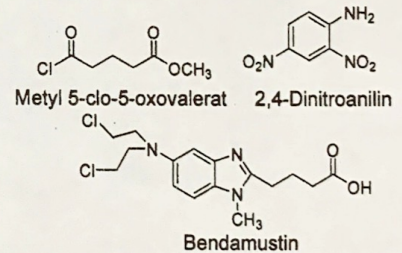


a) Vẽ cấu tạo của các hợp chất từ **P1** đến **P6**.

b) Trong giai đoạn đầu tiên của quy trình tổng hợp trên, ngoài sản phẩm **P1** còn thu được sản phẩm phụ **P1'** có công thức phân tử $C_5H_6N_2O_2$. Vẽ công thức cấu tạo của **P1'** và đề xuất cơ chế phản ứng tạo thành **P1'**.

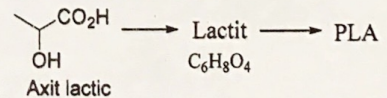
Câu V (2,75 điểm)

1. Bendamustin là một loại dược phẩm được dùng điều trị bệnh bạch cầu lympho mãn tính. Hợp chất này có thể tổng hợp theo các bước sau: Đun hồi lưu hỗn hợp gồm 2,4-dinitroanilin và methyl 5-clo-5-oxoalerat trong dung môi toluen thu được hợp chất **Q1** ($C_{12}H_{13}N_3O_7$). Cho **Q1** phản ứng với dimetyl sunfat trong MeCN ở nhiệt độ phòng có mặt kali cacbonat thu được hợp chất **Q2**. Hydro hóa **Q2** dưới áp suất 3 atm, xúc tác Pd/C trong dung môi metanol thu được hợp chất **Q3** ($C_{13}H_{19}N_3O_3$), trong phân tử **Q3** có chứa dị vòng. Xử lí **Q3** với HCl đặc trong metanol rồi trung hòa thu được hợp chất **Q4** ($C_{13}H_{17}N_3O_2$). Cho **Q4** phản ứng với hỗn hợp BH_3/THF và axit cloaxetic ($ClCH_2COOH$) dư thu được hợp chất **Q5** ($C_{17}H_{23}Cl_2N_3O_2$). Đun nóng **Q5** với dung dịch HCl thu được bendamustin monohydroclorua.



Viết công thức cấu tạo của các chất từ **Q1** đến **Q5** và của bendamustin monohydroclorua.

2. PLA là một polyme thân thiện môi trường có khả năng phân hủy sinh học. Hiện nay PLA chiếm khoảng 25% tổng lượng polyme phân hủy sinh học trên thế giới. PLA có thể tổng hợp từ axit lactic theo sơ đồ bên.

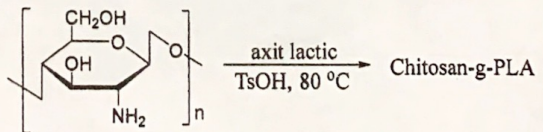


a) Hãy viết công thức cấu tạo một đoạn mạch của PLA.

b) Biểu diễn các dạng đồng phân của lactit nếu ban đầu dùng hỗn hợp racemic của axit *D*-lactic và axit *L*-lactic.

c) Chitosan là polysaccharit chứa các đơn vị

D-glucosamin. Chitosan thu được khi xử lí vỏ các loài giáp xác (tôm, cua,...) trong môi trường kiềm. Chitosan có thể phản ứng với axit lactic thu được polyme ghép (graft polymer) chitosan-g-PLA theo sơ đồ phản ứng bên. Kết quả thực nghiệm cho thấy phản ứng không xảy ra ở nhóm OH gắn trực tiếp vào vòng no.



Biểu diễn các công thức cấu tạo có thể có của chitosan-g-PLA.

3. Cho biết công thức và kí hiệu của một số amino axit như ở bảng sau:

Tên	Công thức	Kí hiệu	Tên	Công thức	Kí hiệu
Alanin	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$	Ala	Glutamin	$\text{H}_2\text{NC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$	Gln
Asparagin	$\text{H}_2\text{NC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$	Asn	Glyxin	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	Gly
Axit aspartic	$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$	Asp	Leucin	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$	Leu
Axit glutamic	$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$	Glu	Tyrosin	$(4\text{-OH-Ph})\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$	Tyr
Cystein	$\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$	Cys	Valin	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H}$	Val
Cystin	$(\text{SCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{H})_2$	Không có	-	-	-

Peptit **X** có khối lượng phân tử nhỏ hơn 1000 u. Khi thủy phân hoàn toàn **X** bằng axit thu được các amino axit: Ala, Asp, Cystin, Glu, Gly, Leu, Tyr và Val với số mol bằng nhau. Oxi hoá **X** với HCO_3H chỉ cho **Y**, trong **Y** chứa hai gốc axit cysteic (kí hiệu **Cya**, là một dẫn xuất của cystein với nhóm thiol đã bị oxi hoá thành axit sunfonic). Thủy phân không hoàn toàn **Y** cho một số di- và tripeptit từ **Y1** đến **Y6** với trình tự các amino axit như sau:

Y1 Asp-Cya **Y2** Cya-Tyr **Y3** Leu-Gly **Y4** Val-Glu **Y5** Cya-Ala-Leu **Y6** Tyr-Val-Glu

Mặt khác, thủy phân **Y** với một enzym từ vi khuẩn Gram (+) *Bacillus subtilis* cho **Y7**, **Y8**, **Y9** với thành phần như sau:

Y7: Gly-NH₂ (Glyxinamid) **Y8**: Cya, Glu, Tyr, Val **Y9**: Ala, Asp, Cya, Leu

a) Xử lí **Y8** với 2,4-dinitroflobenzen (DNFB) rồi thủy phân hoàn toàn bằng axit thu được DNP-Cya. Biết rằng DNFB chỉ phản ứng với amino axit đầu N. Xác định trình tự các amino axit trong **Y8**.

b) Nếu các amino axit đầu N và đầu C của **Y9** lần lượt là Asp và Leu. Xác định trình tự các amino axit trong **Y9**.

c) Đề xuất cấu tạo của **X** (sử dụng các kí hiệu ở bảng trên), chỉ rõ vị trí của liên kết disulfua.

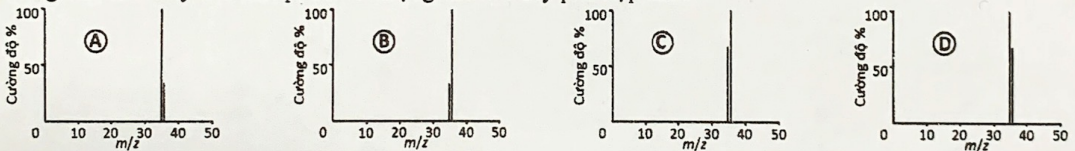
d) Khối lượng phân tử của **X** tính theo trình tự như trên luôn lớn hơn 2 đơn vị so với thực nghiệm. Mặt khác, khảo sát kỹ hỗn hợp thu được sau khi thủy phân hoàn toàn **X** trong môi trường axit cho thấy ngoài các amino axit thu được như lúc đầu, còn có 3 đương lượng mol amoniac được tạo thành. Viết cấu tạo đúng của **X**.

Câu VI (4,0 điểm)

1. Phương pháp phổ khối lượng được sử dụng rộng rãi trong phân tích hóa học.

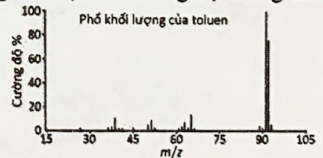
a) Một trong các ứng dụng của phương pháp phổ khối lượng là xác định hàm lượng các đồng vị bền của một nguyên tố hóa học. Nguyên tố clo (Cl) có nguyên tử khối trung bình là 35,5 u gồm hai đồng vị bền ³⁵Cl và ³⁷Cl. Đề ghi phổ khối lượng của clo, phân tử Cl₂ được phân li thành các nguyên tử Cl, rồi những nguyên tử này bị ion hóa thành ion Cl⁺. Các tín hiệu thu được sau quá trình phân tách ion đồng vị được chuyển thành đồ thị (phổ đồ). Trục hoành biểu thị tỉ số giữa khối lượng ion đồng vị theo đơn vị u (m) và điện tích (z) của ion đồng vị đó, tỉ số này được kí hiệu là m/z. Trục tung biểu thị cường độ tương đối, tỉ lệ thuận với phân trăm số mol của các đồng vị.

Bảng tính toán hãy cho biết phổ khối lượng nào sau đây phù hợp nhất.



b) Phân tử Cl₂ cũng có thể bị ion hóa thành cation Cl₂⁺. Hãy cho biết số lượng tín hiệu và cường độ tương đối của các tín hiệu trên phổ khối lượng tương ứng với cation Cl₂⁺.

c) Phổ khối lượng của toluen thu được bằng cách ion hóa phân tử này thành ion dương cũng như phá vỡ phân tử thành các ion dương nhỏ hơn. Trên phổ khối lượng của toluen (Hình bên), hai vạch phổ có cường độ cao nhất gồm: vạch m/z = 91 và vạch m/z = 92. Dự đoán cấu tạo và giải thích tính bền của các ion dương ứng với hai vạch phổ này.



2. Đun nóng hỗn hợp lưu huỳnh và AgF ở 125 °C thu được khí **Z1** có tỉ khối hơi so với khí heli bằng 25,5. Khi có mặt lượng dư KF, **Z1** dễ đồng phân hóa thành **Z2**. Các axit Lewis như HF, BF₃ xúc tác sự phân hủy **Z2** thành lưu huỳnh và khí **Z3**. Đun nóng **Z3** với ClF ở 380 °C được khí **Z4** khá hoạt động hóa học, chứa ba loại nguyên tố. **Z4** bị khử quang hóa bằng H₂ tạo ra chất lỏng **Z5** không phân cực, không chứa clo. Khi hòa tan **Z3** trong HF lỏng rồi tiến hành điện phân trong điều kiện thích hợp được khí **Z6**, nặng hơn **Z3**, trở về mặt hóa học. Phần trăm khối lượng lưu huỳnh trong **Z3**, **Z4** và **Z5** lần lượt là 29,630%, 19,692% và 25,197%. Trong **Z3**, **Z4** và **Z6**, mỗi phân tử chỉ chứa 1 nguyên tử lưu huỳnh.

a) Xác định cấu tạo của **Z1**, **Z2** và đề xuất cơ chế đồng phân hóa **Z1** thành **Z2**.

b) Xác định và vẽ cấu trúc của **Z3**, **Z4**, **Z5** và **Z6**. Giải thích sự khác biệt về độ hoạt động hóa học giữa **Z4** và **Z5**.

c) Viết phương trình hóa học cho các phản ứng sau:

- Điện phân **Z3** trong HF lỏng tạo ra **Z6**

- Khử quang hóa **Z4** bằng H₂ tạo ra **Z5**

- Đun nóng riêng rẽ **Z3**, **Z4**, **Z5** trong dung dịch NaOH đặc.

----- HẾT -----

* Thí sinh không được sử dụng tài liệu;

* Giám thị không giải thích gì thêm.