



Hướng dẫn chung



- Thí sinh chỉ sử dụng bút và máy tính được phát không có chức năng lập trình
- Phần thi lí thuyết này gồm **63 trang** không kể phần Hướng dẫn chung
- Phần thi gồm **9 bài**
- Thí sinh có **5 tiếng** để hoàn thành phần thi này.
- Thí sinh **chỉ được phép viết** khi có thông báo lệnh **START**.
- Tất cả kết quả và câu trả lời phải được viết rõ ràng bằng bút trong khung được thiết kế tương ứng ở **phiếu trả lời** (answer sheets). Viết ra ngoài khung này sẽ không được tính điểm. Nếu thí sinh cần giấy nháp, có thể dùng mặt sau của cuốn đề thi. Lưu ý rằng, phần viết nháp sẽ không được tính điểm.
- Trình bày tính toán cụ thể trong các ô tương ứng khi cần. Câu trả lời chỉ cho đầy đủ điểm khi lời giải được trình bày đầy đủ.
- Giám thị sẽ thông báo **30 phút** trước khi lệnh "STOP" được thông báo.
- Thí sinh **phải dừng** làm bài ngay lập tức khi có lệnh "**STOP**". Nếu tiếp tục làm thì phần thi lí thuyết sẽ không được chấm điểm.
- Thí sinh chỉ có thể yêu cầu bản tiếng Anh chính thức của cuốn đề thi lí thuyết này cho việc làm rõ.
- Thí sinh chỉ được ra khỏi chỗ khi có sự cho phép của giám thị. Nếu thí sinh cần trợ giúp (ví dụ hỏng máy tính, đi vệ sinh, v.v...) hãy giơ tay và đợi tại chỗ cho đến khi giám thị đến.

GOOD LUCK!



Bài & Phân bố điểm

Bài số	Tiêu đề	Điểm lẻ	% Điểm tổng
1	Hai "mỹ nhân" của Thổ Nhĩ Kỳ: mèo Van và mèo Ankara	24	8
2	Câu chuyện về một chất trung gian hoạt động	77	10
3	(±)-Coerulescine	51	8
4	Đối xứng thật quan trọng!	66	10
5	Konya, Cà rốt, Beta-Carotene, Vitamin-A, hệ thống miễn dịch, và thị giác	100	14
6	Nhiệt động học từ chuyển du hành giữa các vì sao	80	12
7	Phthalocyanines	85	12
8	Các hợp chất của Boron và Lưu trữ Hydrogen	58	14
9	Xác định hàm lượng các ion kim loại nặng	100	12
	TỔNG	641	100



Các tác giả

ALANYALIOĞLU, Murat, *Atatürk University*

AYDOĞAN, Abdullah, *İstanbul Technical University*

BURAT, Ayfer Kalkan, *İstanbul Technical University*

DAĞ, Ömer, *Bilkent University*

DAŞTAN, Arif, *Atatürk University*

KILIÇ, Hamdullah, *Atatürk University*

METİN, Önder, *Koç University*

SARAÇOĞLU, Nurullah, *Atatürk University*

TÜRKMEN, Yunus Emre, *Bilkent University*

ÜNLÜ, Caner, *İstanbul Technical University*

YILMAZ, İsmail, *İstanbul Technical University*

YURTSEVER, Mine, *İstanbul Technical University*

Biên tập

SARAÇOĞLU, Nurullah, *Atatürk University*



Các hằng số vật lý và phương trình

Số Avogadro	$N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$
Hằng số Boltzmann	$k_B = 1.3807 \times 10^{-23} \text{J K}^{-1}$
Hằng số khí lí tưởng	$R = 8.3145 \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1} = 0.08205 \text{atm L K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
Tốc độ ánh sáng	$c = 2.9979 \times 10^8 \text{m s}^{-1}$
Hằng số Planck	$h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{J s}$
Hằng số Faraday	$F = 9.6485 \times 10^4 \text{C mol}^{-1}$
Khối lượng electron	$m_e = 9.1093 \times 10^{-31} \text{kg}$
Áp suất chuẩn	$P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Áp suất không khí	$P_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr}$
0 độ C	273.15 K
1 picometer (pm)	$10^{-12} \text{ m}; 1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
1 nanometer (nm)	10^{-9} m
	$1 \text{ eV} = 1.6021 \times 10^{-19} \text{ J}$
	$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$
	$1 \text{ amu} = 1.6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Điện tích electron	$1.6021 \times 10^{-19} \text{ C}$
Phương trình khí lí tưởng	$PV = nRT$



Các hằng số vật lý và phương trình

Enthalpy	$H = U + PV$
Năng lượng tự do Gibbs	$G = H - TS$
	$\Delta_r G = \Delta G^0 + RT \ln Q$
	$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -nFE_{cell}^0$
Biến thiên Entropy	$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$, trong đó q_{rev} là nhiệt của quá trình thuận nghịch
Biến thiên Entropy	$\Delta S = nR \ln \frac{v_2}{v_1}$ (cho quá trình giãn nở đẳng nhiệt của khí lí tưởng)
Phương trình Nernst	$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{oxidation}}{C_{reduction}}$
Năng lượng của photon	$E = \frac{hc}{\lambda}$
Định luật tốc độ dạng tích phân	
Bậc không	$[A] = [A]_0 - kt$
Bậc nhất	$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$
Bậc hai	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$
Phương trình Arrhenius	$k = Ae^{-E_a/RT}$
Phương trình đường tuyến tính	$y = mx + n$
Phương trình Lambert-Beer	$A = \varepsilon lc$



Bảng tuần hoàn các nguyên tố

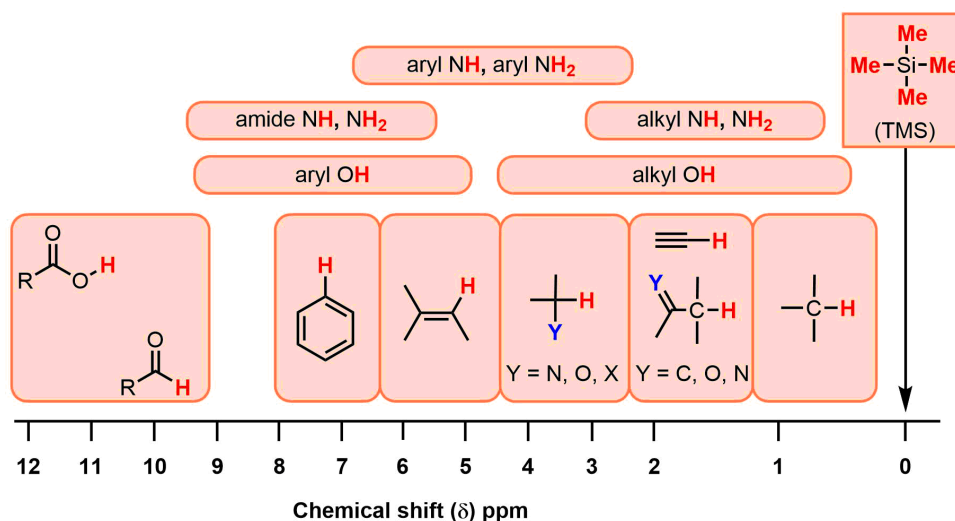
1																										18									
1 H 1.008		2		atomic number Symbol atomic weight										13		14		15		16		17		2 He 4.003											
3 Li 6.94		4 Be 9.01												5 B 10.81		6 C 12.01		7 N 14.01		8 O 16.00		9 F 19.00		10 Ne 20.18											
11 Na 22.99		12 Mg 24.31		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		13 Al 26.98		14 Si 28.09		15 P 30.97		16 S 32.06		17 Cl 35.45		18 Ar 39.95	
19 K 39.10		20 Ca 40.08		21 Sc 44.96		22 Ti 47.87		23 V 50.94		24 Cr 52.00		25 Mn 54.94		26 Fe 55.85		27 Co 58.93		28 Ni 58.69		29 Cu 63.55		30 Zn 65.38		31 Ga 69.72		32 Ge 72.63		33 As 74.92		34 Se 78.97		35 Br 79.90		36 Kr 83.80	
37 Rb 85.47		38 Sr 87.62		39 Y 88.91		40 Zr 91.22		41 Nb 92.91		42 Mo 95.95		43 Tc -		44 Ru 101.1		45 Rh 102.9		46 Pd 106.4		47 Ag 107.9		48 Cd 112.4		49 In 114.8		50 Sn 118.7		51 Sb 121.8		52 Te 127.6		53 I 126.9		54 Xe 131.3	
55 Cs 132.9		56 Ba 137.3		57-71		72 Hf 178.5		73 Ta 180.9		74 W 183.8		75 Re 186.2		76 Os 190.2		77 Ir 192.2		78 Pt 195.1		79 Au 197.0		80 Hg 200.6		81 Tl 204.4		82 Pb 207.2		83 Bi 209.0		84 Po -		85 At -		86 Rn -	
87 Fr -		88 Ra -		89-103		104 Rf -		105 Db -		106 Sg -		107 Bh -		108 Hs -		109 Mt -		110 Ds -		111 Rg -		112 Cn -		113 Nh -		114 Fl -		115 Mc -		116 Lv -		117 Ts -		118 Og -	

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

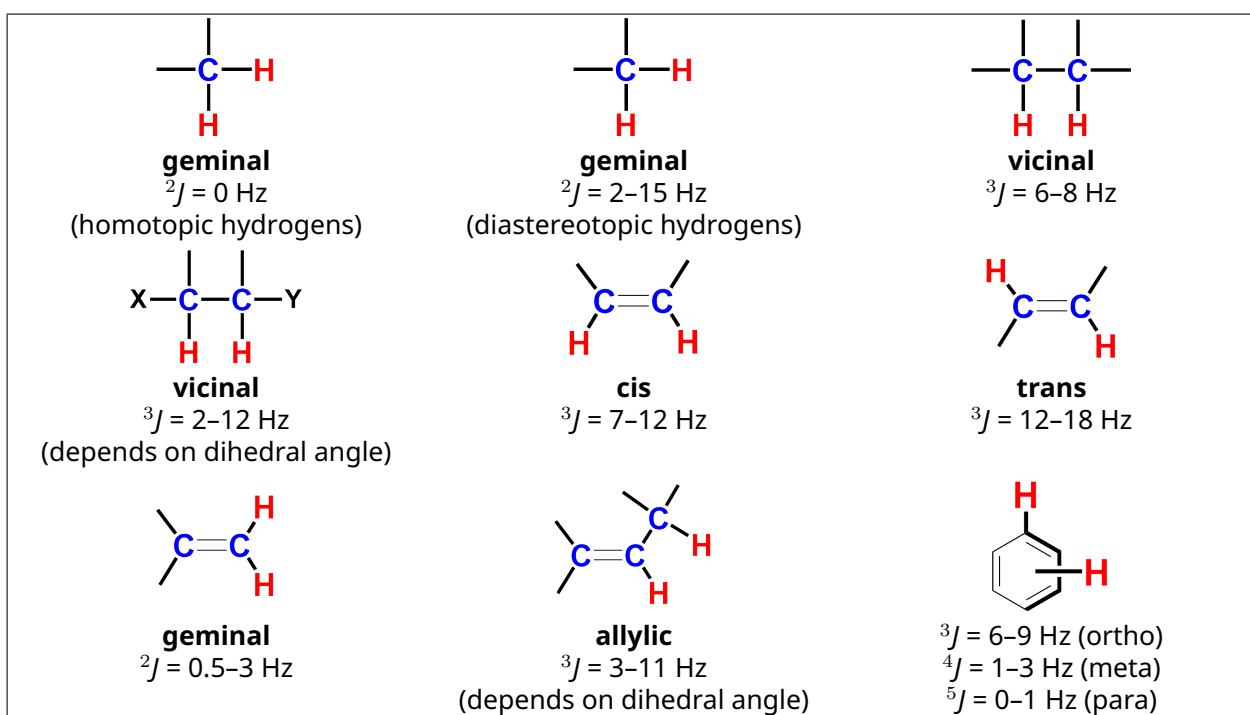




Độ chuyển dịch hoá học trên phổ

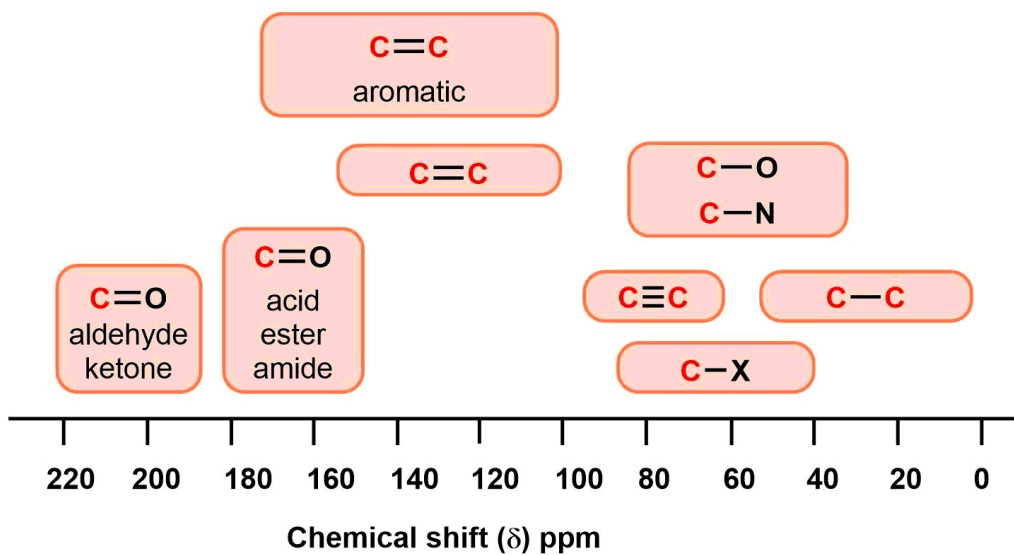


Hằng số ghép đôi H-H





Độ chuyển dịch hoá học trên phổ





Bảng tần số hấp thụ trên phổ IR

Nhóm chức	Loại dao động	Vùng tần số hấp thụ (cm ⁻¹)	Cường độ
Alcohol			
O-H	(stretch, H-bonded)	3600-3200	mạnh, rộng
	(stretch, free)	3700-3500	mạnh, sắc
C-O	(stretch)	1150-1050	mạnh
Alkane			
C-H	stretch	3000-2850	mạnh
	bending	1480-1350	thay đổi
Alkene			
=C-H	stretch	3100-3010	trung bình
	bending	1000-675	mạnh
C=C	stretch	1680-1620	thay đổi
Alkyl Halide			
C-F	stretch	1400-1000	mạnh
C-Cl	stretch	800-600	mạnh
C-Br	stretch	600-500	mạnh
C-I	stretch	500	mạnh
Alkyne			
C-H	stretch	3300	mạnh, sắc
C≡C	stretch	2260-2100	thay đổi, không xuất hiện ở ankyne đối xứng



Bảng tần số hấp thụ trên phổ IR

Amine			
N-H	stretch	3500-3300	trung bình (amines bậc nhất có 2 tín hiệu, amine bậc hai có 1 tín hiệu, thường là rất yếu)
C-N	stretch	1360-1080	trung bình - yếu
N-H	bending	1600	trung bình
Aromatic			
C-H	stretch	3100-3000	trung bình
C=C	stretch	1600-1400	trung bình - yếu, nhiều tín hiệu
Carbonyl			
C=O	stretch	1820-1670	mạnh
Acid			
C=O	stretch	1725-1700	mạnh
O-H	stretch	3300-2500	mạnh, rất rộng
C-O	stretch	1320-1210	mạnh
Aldehyde			
C=O	stretch	1740-1720	mạnh
C-H	stretch	2850-2820 & 2750-2720	trung bình, 2 peak
Amide			
C=O	stretch	1690-1640	mạnh
N-H	stretch	3500-3100	không có nhóm thế: 2 tín hiệu
	bending	1640-1550	

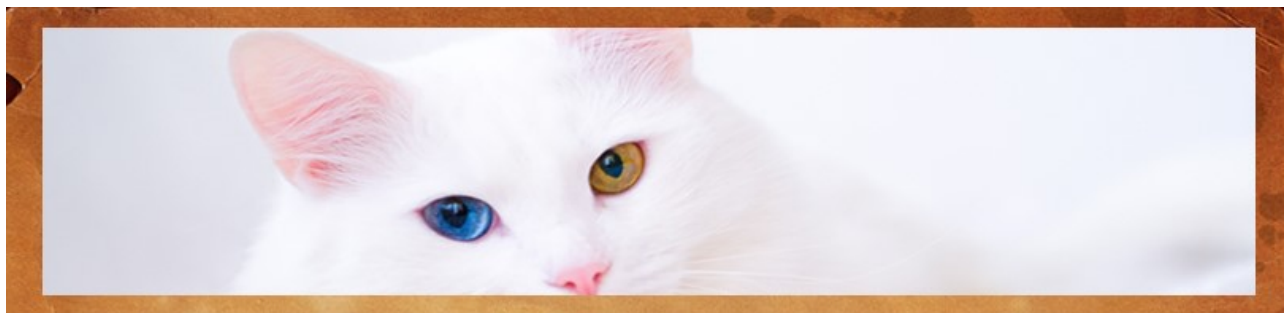


Bảng tần số hấp thụ trên phổ IR

Anhydride			
C=O	stretch	1830-1800 & 1775-1740	2 tín hiệu
Ester			
C=O	stretch	1750-1735	mạnh
C-O	stretch	1300-1000	2 tín hiệu hoặc nhiều hơn
Ketone			
acyclic	stretch	1725-1705	strong
cyclic	stretch	3-membered - 1850	mạnh
	stretch	4-membered - 1780	mạnh
	stretch	5-membered - 1745	mạnh
	stretch	6-membered - 1715	mạnh
	stretch	7-membered - 1705	mạnh
α, β -không no	stretch	1685-1665	mạnh
hệ liên hợp chuyển dịch về số sóng thấp hơn			
aryl ketone	stretch	1700-1680	mạnh
Ether			
C-O	stretch	1300-1000 (1150-1070)	mạnh
Nitrile			
C $\equiv$ N	stretch	2260-2210	trung bình
Nitro			
N-O	stretch	1560-1515 & 1385-1345	mạnh, 2 tín hiệu



Bài 1. Hai “mỹ nhân” Thổ Nhĩ Kỳ: Mèo Van và Mèo Ankara



Loài mèo đẹp nhất là mèo Van, chúng là giống thuần chủng chỉ sống ở lưu vực hồ Van. Một giống mèo đặc hữu khác là mèo Ankara. Thường gọi là mèo Angora. Đặc điểm quan trọng nhất của hai giống mèo này là có màu hai mắt khác nhau.

Van cat



Ankara cat

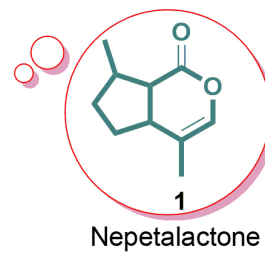
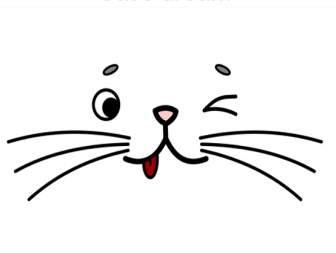
*Nepeta cataria* (catnip)

Cũng giống như con người, loài mèo đôi khi có thể bị căng thẳng và tức giận. Nếu như loài người cảm thấy hạnh phúc bởi melatonin, sự căng thẳng của mèo có thể giảm đi và chúng có thể thấy hạnh phúc nhờ một hợp chất thiên nhiên. Nepetactone là hợp chất hữu cơ được phân lập từ cây catnip (*Nepeta cataria*), hoạt động như một chất hấp dẫn mèo. Nepetactone là monoterpeneoid mười carbon có nguồn gốc từ isoprene với hai vòng chung cạnh: vòng cyclopentane và một lactone.

Cat eating catnip in the garden

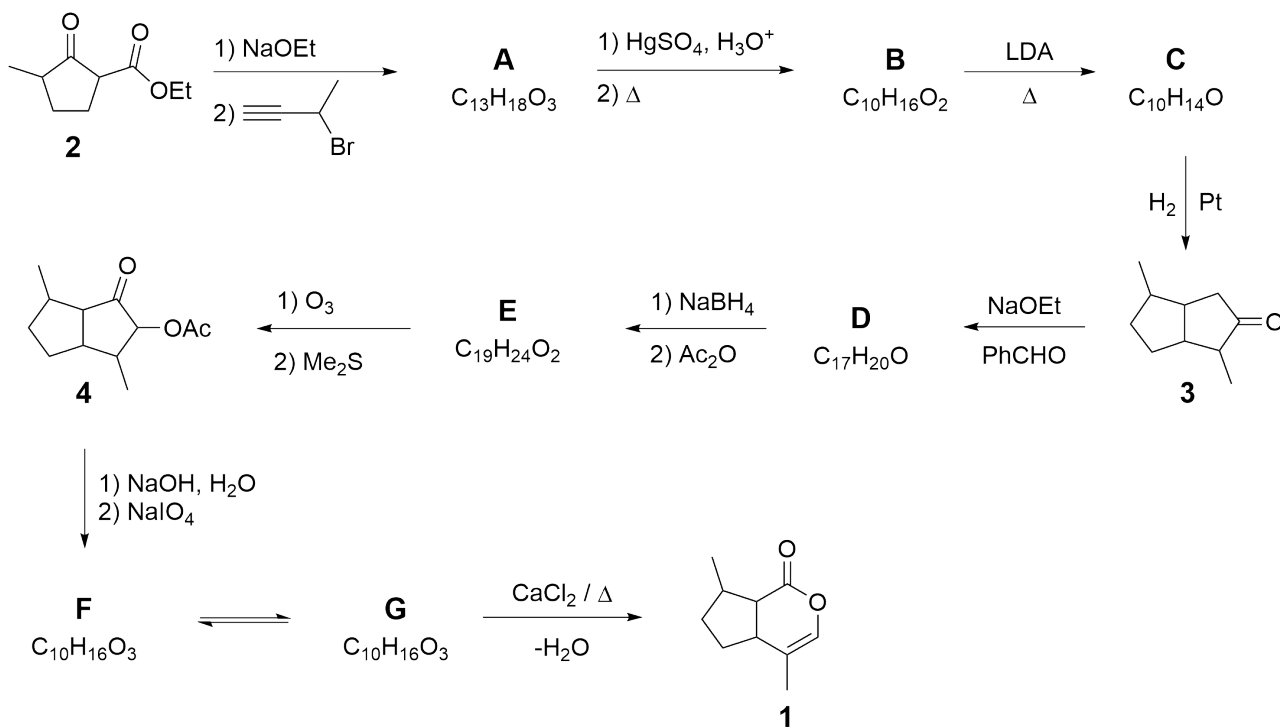


Cat's dream





Tổng hợp toàn phần nepetalactone:



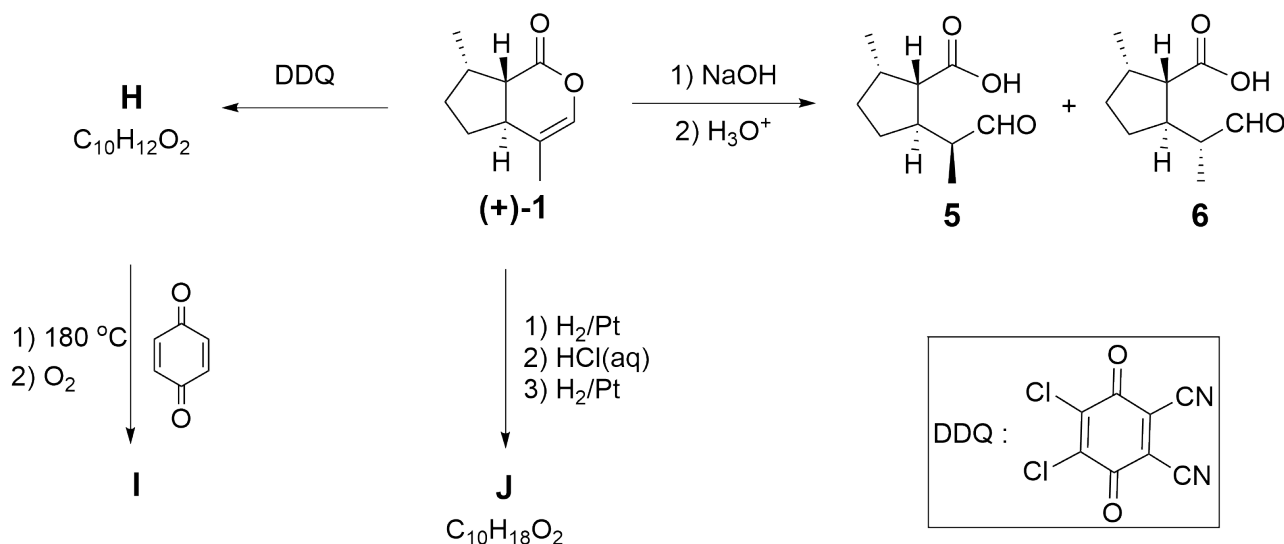
1.1 Sơ đồ trên mô tả quá trình tổng hợp toàn phần nepetalactone. Vẽ cấu tạo của các hợp chất **A–G**, không cần vẽ chi tiết cấu trúc lập thể. 14.0pt

Gợi ý:

- Hợp chất **A** có tín hiệu hấp thụ mạnh và sắc nét ở 3300 cm^{-1} trên phổ IR.
- A**, **B** và **F** là các hợp chất đơn vòng (monocyclic), trong khi **C**, **D**, **E** và **G** là các hợp chất hai vòng (bicyclic).
- F** có một tín hiệu đôi (doublet) ở 9.8 ppm trên phổ 1H -NMR.



Phản ứng của nepetalactone:



Sơ đồ trên bao gồm các phản ứng của một trong những đồng phân đối quang của nepetalactone **1**. Ba trong số các sản phẩm phản ứng (**5**, **6** và **J**) được sử dụng làm thuốc chống côn trùng trong công nghiệp.

- 1.2** Đối với mối quan hệ giữa các đồng phân **5** và **6**, (những) đáp án nào sau đây là đúng? Đánh dấu vào ô bên cạnh (những) đáp án đúng trên phiếu trả lời của bạn. 4.0pt

Phản ứng của **1** với DDQ cho hợp chất **H** liên hợp rộng. Ngoài ra, phản ứng nhiệt của **H** trong sự có mặt của *p*-quinone tạo thành **I** có khối lượng mol phân tử là 226.28 g/mol.

- 1.3** Vẽ các cấu trúc của **H**, **I** và **J**, chỉ rõ cấu trúc lập thể của chúng. 6.0pt

Gợi ý:

- Trong quá trình tạo thành **I**, liên tiếp xảy ra các phản ứng vòng chuyển tiếp (pericyclic) và một phản ứng oxy hoá (do sự có mặt của O_2), tạo ra một chất khí thường gặp (well-known gas).
- J** có dải hấp thụ mạnh và rất rộng trong khoảng từ 3300 đến 2500 cm^{-1} trên phổ IR.



Bài 1. Hai “mỹ nhân” Thổ Nhĩ Kỳ: Mèo Van và Mèo Ankara

1.1 (14.0 pt)

A	B
C	D
E	F
G	



A1-2

VNM (Vietnam)

1.2 (4.0 pt)

- ☐ Cặp đồng phân đối quang (enantiomers)
- ☐ Những đồng phân lập thể không đối quang (đồng phân đia, diastereomers)
- ☐ Là cùng một chất (identical)
- ☐ Những đồng phân lập thể (stereoisomers)

1.3 (6.0 pt)

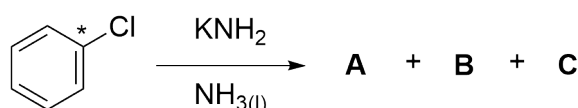
H	I
J	



Bài 2. Câu chuyện về một chất trung gian hoạt động

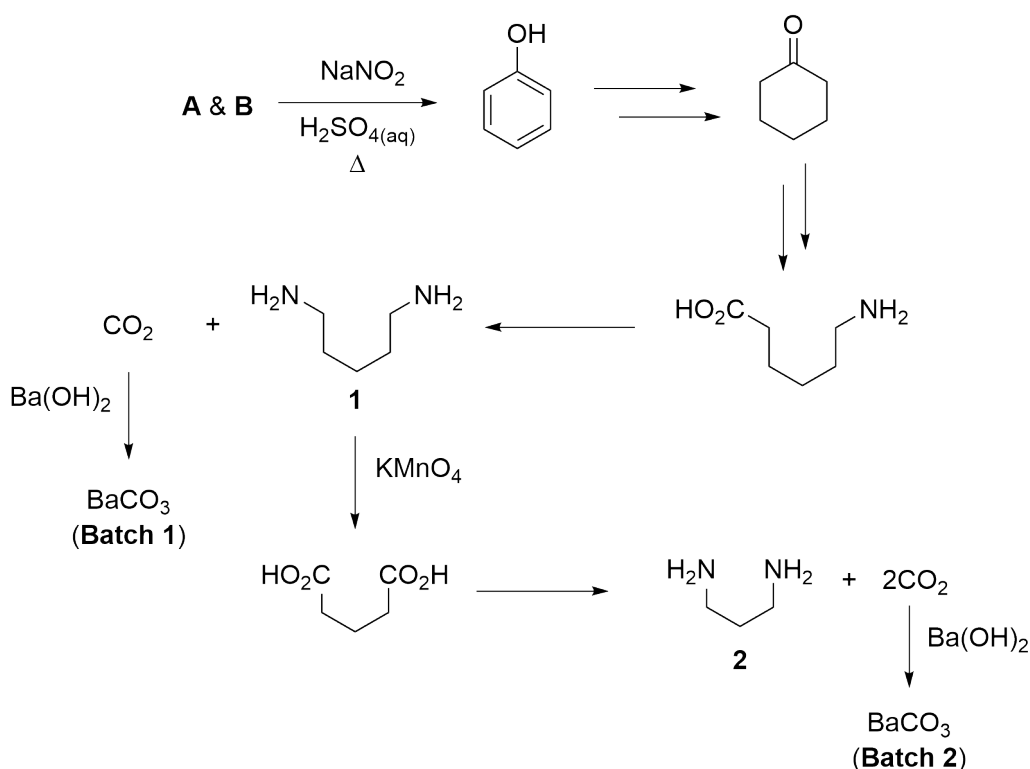
Arynes tạo thành một lớp chất trung gian hoạt động đặc biệt. Bằng chứng thực nghiệm đầu tiên về cấu trúc của một aryne (benzyne) đã được chứng minh vào năm 1953 thông qua các thí nghiệm nguyên tử đánh dấu rất sáng tạo của John D. Roberts và cộng sự.

Trong một thí nghiệm, chlorobenzene, có carbon ở vị trí số 1 được đánh dấu bởi đồng vị ^{14}C , phản ứng với KNH_2 trong NH_3 lỏng để tạo ra lượng gần như bằng nhau của các đồng phân vị trí **A** và **B** cùng với muối vô cơ **C**. Phản ứng này diễn ra thông qua sự hình thành aryne trung gian **D**.



2.1 Vẽ cấu tạo của các chất **A**, **B** và **D**, và cho biết công thức của **C**. **Chỉ rõ** (các) vị trí của (các) nguyên tử đánh dấu ^{14}C bằng dấu sao (*) ở vị trí phù hợp. 7.0pt

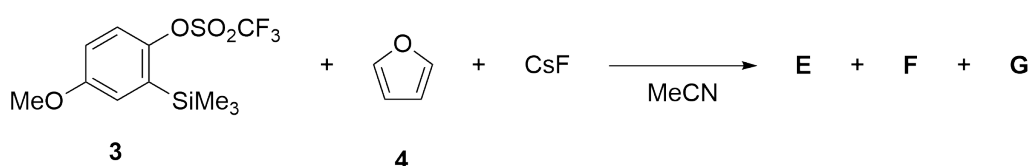
Việc phân tích (các) sản phẩm đồng vị đánh dấu ^{14}C được thực hiện thông qua các thí nghiệm thoái biến (nguyên tử cacbon ^{14}C không được chỉ ra trên cấu trúc ở hình đề bài). Tính phóng xạ của các chất trung gian và sản phẩm cuối cùng đã được kiểm tra.





2.2 Đánh dấu vào các ô thích hợp trên phiếu trả lời cho các sản phẩm trung gian và sản phẩm mà bạn cho rằng có tính phóng xạ. 9.0pt

Với mục đích tạo điều kiện cho sự hình thành aryne, Kobayashi và cộng sự đã phát triển phương pháp tạo aryne dùng fluoride xúc tiến. Bằng cách này, dẫn xuất của benzen **3** phản ứng với furan (**4**), trong sự có mặt của CsF, tạo thành **E**, **F** và **G**.



- Phân tích nguyên tố chất **E** cho thấy thành phần phần trăm khối lượng của các nguyên tố như sau: 75.8% carbon, 5.8% hydro và 18.4% oxy.
- **E** không có proton có thể trao đổi với D₂O trên phổ ¹H-NMR.
- **F** là hợp chất ion.

2.3 Xác định cấu tạo của E, F và G (không cần vẽ lập thể).

8.0pt

Khi không có nucleophile hoặc tác nhân bẫy, arynes có thể tự phản ứng đóng vòng đime hoá [2 + 2] hoặc đóng vòng trime hoá [2 + 2 + 2] trong các điều kiện thích hợp. Dẫn xuất aryne thu được khi **3** phản ứng với 1 đương lượng CsF trong MeCN, về nguyên tắc, tạo thành bốn sản phẩm đime và trime hoá (**H-K**).

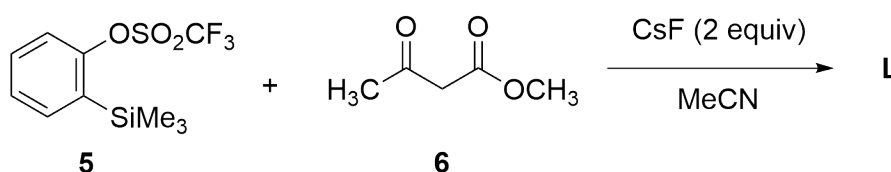
- **H** có hai mặt phẳng đối xứng.
- **I** có thể có 21 tín hiệu trên phổ ^{13}C -NMR.
- Cả **I** và **J** đều thể hiện giá trị m/z là 318.1 trên phổ khối của chúng.

2.4 Xác định cấu tạo của H-K.

16pt

Khi cho **5** phản ứng với β -ketoester **6** trong sự có mặt của 2 đương lượng CsF ở 80 °C thì thu được sản phẩm chính **L**. Dữ liệu phổ $^1\text{H-NMR}$ và $^{13}\text{C-NMR}$ của **L**, trong CDCl_3 , như sau:

- ¹H-NMR: δ 7.79 (dd, *J* = 7.6, 1.5 Hz, 1H), 7.47–7.33 (m, 2H), 7.25–7.20 (m, 1H), 3.91 (s, 2H), 3.66 (s, 3H), 2.56 (s, 3H) ppm.
- ¹³C-NMR: δ 201.3, 172.0, 137.1, 134.4, 132.8, 132.1, 130.1, 127.5, 51.9, 40.2, 28.8 ppm.



2.5 Xác định cấu tạo của **L**.

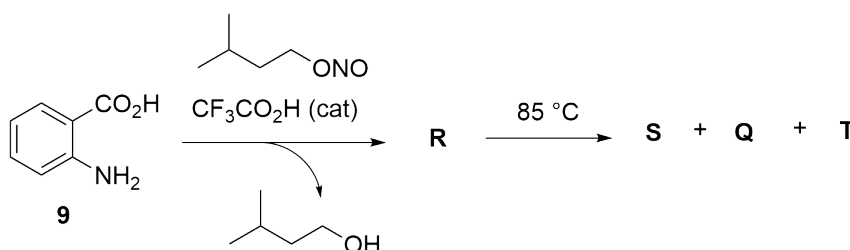
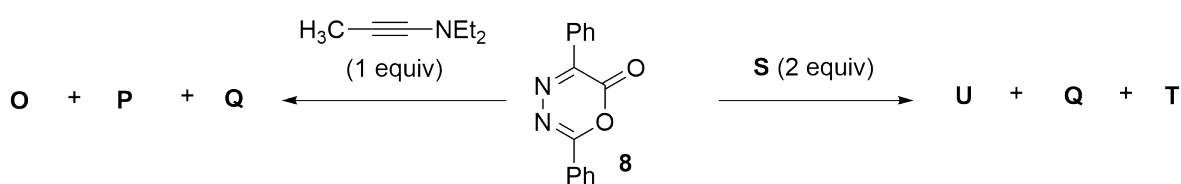
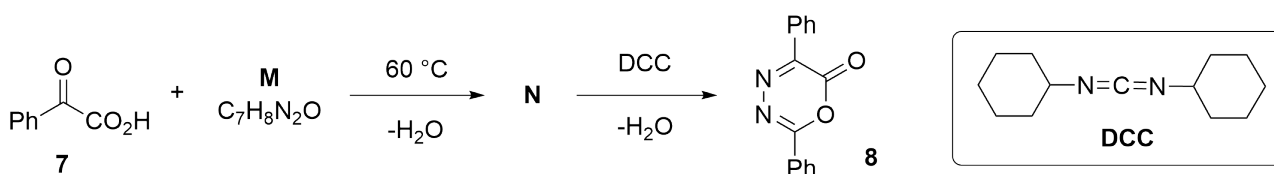
5.0pt

2.6 Trong phản ứng ở 2.5, (những) mệnh đề nào trong bộ câu trả lời sau mô tả vai trò của CsF? 4.0pt

- Giá trị pK_a của HF và β -ketoester **6** trong dimethyl sulfoxide (DMSO) lần lượt là khoảng 15 và 14.

Dẫn xuất diazapyrone **8** là một tác nhân hữu dụng cho việc xây dựng các hệ khung carbon mạch vòng. Quá trình điều chế **8** từ axit phenylglyoxylic (**7**) và ứng dụng của chất này trong hai phản ứng khác nhau được mô tả dưới đây.

- **Q** và **T** là các khí ở điều kiện thường.
- **O** và **P** là các đồng phân cấu tạo.
- **Q** không có tín hiệu trên phổ IR.
- Đun nóng 1 mol **R** ở 85 °C tạo ra 1 mol chất trung gian hoạt động **S**.
- Phản ứng của **8** với hai đương lượng **S** tạo thành **U**, **Q** và **T**.



Lưu ý:

equiv= đương lượng

cat= xúc tác

2.7 Xác định cấu tạo của **M-U**.

28.0pt

**Bài 2: Câu chuyện về một chất trung gian hoạt động****2.1** (7.0 pt)

A	B
C	D

2.2 (9.0 pt)Chỉ xét **A**:

- ☐ Hợp chất **1**
- ☐ BaCO_3 (ở mẻ phản ứng-Batch **1**)
- ☐ Hợp chất **2**
- ☐ BaCO_3 (ở mẻ phản ứng-Batch **2**)

Chỉ xét **B**:

- ☐ Hợp chất **1**
- ☐ BaCO_3 (ở mẻ phản ứng-Batch **1**)
- ☐ Hợp chất **2**
- ☐ BaCO_3 (ở mẻ phản ứng-Batch **2**)



2.3 (8.0 pt)

E	F
G	

2.4 (16.0 pt)

H	I
J	K



2.5 (5.0 pt)

L

2.6 (4.0 pt)

- ☐ F^- thuỷ phân nhóm trifluoromethanesulfonate (O_3SCF_3) của **5**.
- ☐ F^- tấn công nhóm $-\text{SiMe}_3$ của **5**.
- ☐ F^- đóng vai trò base để đề proton hoá **6**.
- ☐ F^- đóng vai trò nucleophil tấn công nhóm este của **6**.



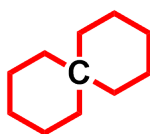
2.7 (28.0 pt)

M	N
O và P	Q
R	S
T	U



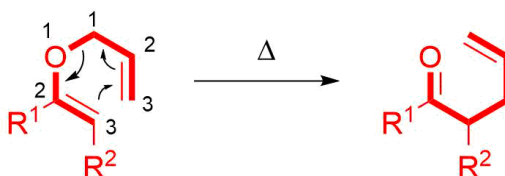
Bài 3. (±)-Coerulescine

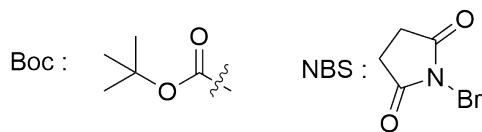
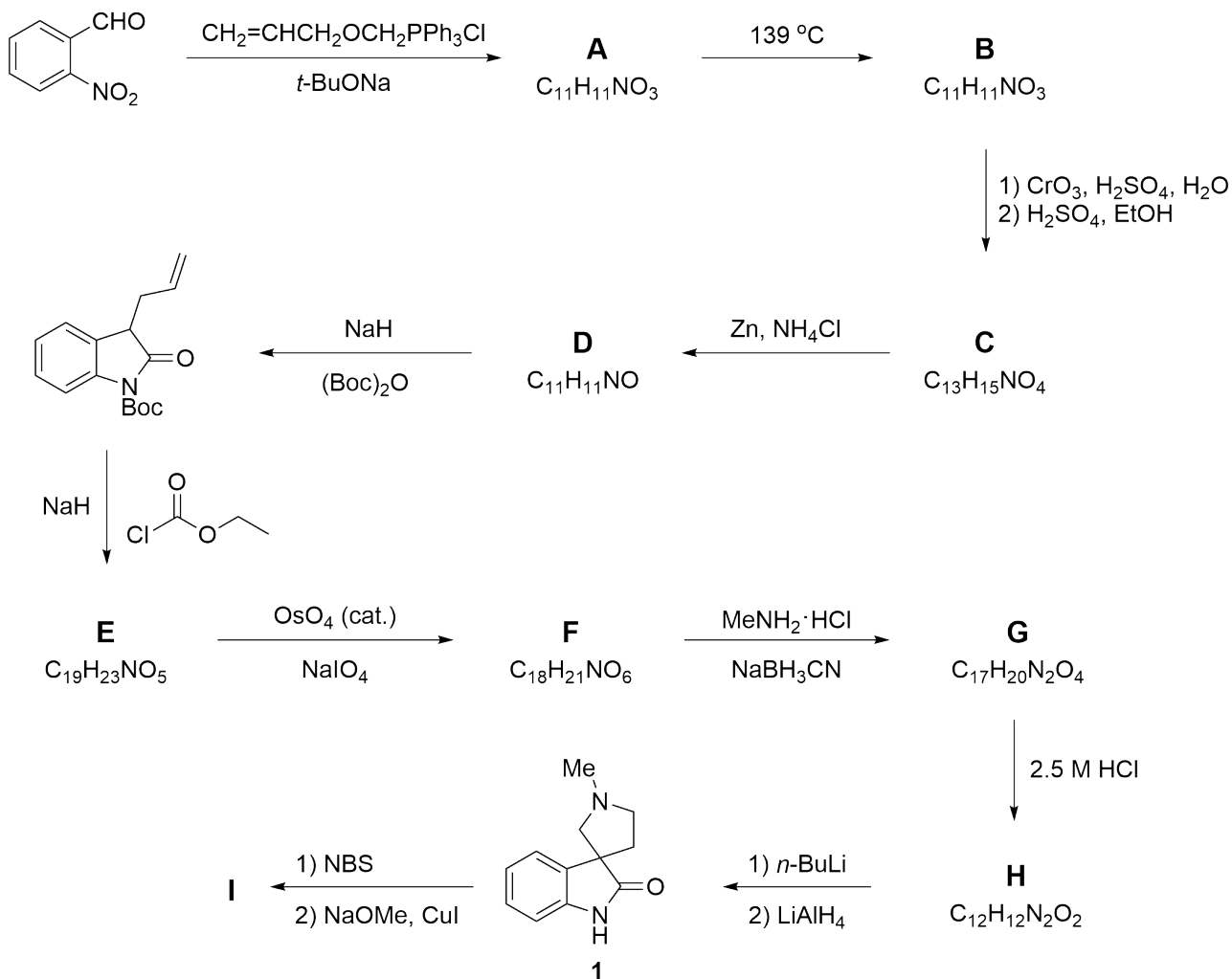
Hợp chất spiro là chất hữu cơ chứa các vòng liên kết với nhau bởi một nguyên tử chung (nguyên tử spiro) như dưới đây. Hệ thống vòng spiro [pyrrolidin-3,3'-oxindole] là cấu phần được gắn trong một số alkaloid ức chế tế bào và các hợp chất không tự nhiên. Coerulescine (**1**) và horsfiline là những chất nguyên mẫu đơn giản nhất của chi này. Chúng có thể được tổng hợp theo con đường dưới đây.



Chuyển vị Claisen hoặc chuyển vị sigmatropic- [3,3] là phản ứng tạo liên kết carbon-carbon quan trọng. Trong quá trình này, vinyl allyl ether được chuyển thành hợp chất cacbonyl không bão hòa dưới tác dụng của nhiệt như Sơ đồ dưới đây. Khi đun nóng **A**, phản ứng chuyển vị Claisen xảy ra tạo thành cacbonyl **B**.

Thí sinh không cần vẽ cấu trúc lập thể khi trả lời toàn bộ câu hỏi này.







3.1 Vẽ cấu tạo của **A** và **B**.

8.0pt

- **A** là hỗn hợp không phân tách được của các đồng phân *cis/trans*.
- **B** có đỉnh hấp thụ hồng ngoại ở 1726 cm^{-1} .

3.2 Vẽ các cấu tạo của **C**, **D**, **E** và **F**.

16.0pt

- **D-F** có cấu trúc hai vòng (bicyclic).

3.3 Chọn thứ tự phản ứng đúng cho quá trình chuyển hoá **F** thành **G**.

4.0pt

3.4 Vẽ cấu tạo của **G** và **H** (hai chất đều ở dạng spiro).

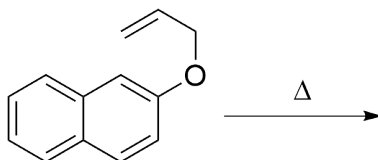
8.0pt

3.5 Vẽ cấu tạo của chất trung gian được tạo thành khi **H** phản ứng với *n*-BuLi trong bước **H** → **Coerulescine (1)**. 5.0pt

Coerulescine (1) phản ứng với N-bromosuccinimide (NBS) sinh ra dẫn xuất bromo. Đun nóng dẫn xuất này với natri methoxide trong sự có mặt của đồng iodide tạo thành **horsfiline (I)** với hiệu suất 60%.

3.6 Chọn cấu tạo đúng cho hợp chất **I** phù hợp với một phần dữ liệu chọn lọc từ phổ $^1\text{H-NMR}$: δ 7.05 (d, $J = 1.4\text{ Hz}$, 1H), 6.78 (d, $J = 8.0\text{ Hz}$, 1H), 6.72 (dd, $J = 8.0, 1.4\text{ Hz}$, 1H) ppm. 5.0pt

3.7 Khi đun nóng allyl ether của 2-naphthol, xảy ra phản ứng chuyển vị sigmatropic. Vẽ cấu tạo của sản phẩm chính phân lập được từ phản ứng này. 5.0pt





Bài 3. ($\pm$)-Coerulescine

3.1 (8.0 pt)

A

B

3.2 (16.0 pt)

C

D

E

F



3.3 (4.0 pt)

- ☐ Tạo imine, sau đó khử hoá, rồi amid hóa
- ☐ Amin hoá, sau đó tạo imine, rồi khử hoá
- ☐ Khử hoá, sau đó amid hóa, rồi tạo imine

3.4 (8.0 pt)

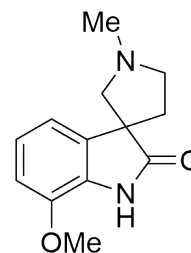
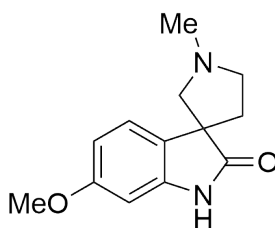
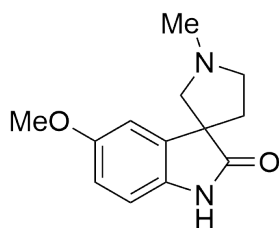
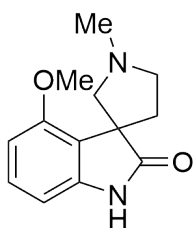
G

H

3.5 (5.0 pt)



3.6 (5.0 pt)

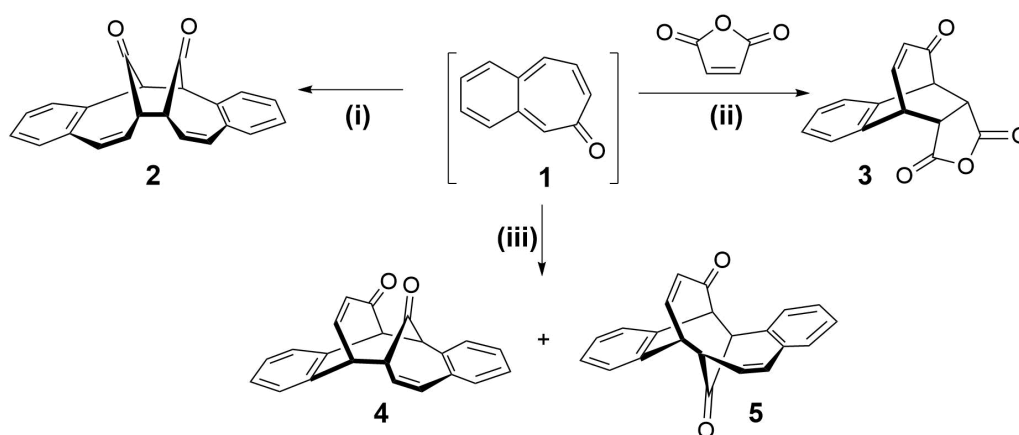


3.7 (5.0 pt)



Bài 4. Đối xứng thật quan trọng!

Có rất nhiều phản ứng hữu cơ đi qua trạng thái chuyển tiếp vòng và chúng được phân loại thành hệ phản ứng vòng chuyển tiếp (pericyclic reactions). Các quy tắc phát triển bởi Robert B. Woodward và Roald Hoffmann (qui tắc Woodward-Hofmann), được sử dụng để giải thích đặc tính hóa lập thể và năng lượng hoạt hoá của những phản ứng này.



Các qui tắc Woodward–Hoffmann				
	Các phản ứng electrocyclic		Các phản ứng cộng vòng (Cycloadditions)	
Số electron	Nhiệt (Δ)	Quang hoá ($h\nu$)	Nhiệt (Δ)	Quang hoá ($h\nu$)
$4n$ ($n = 1, 2, \dots$)	Đồng quay (con)	Nghịch quay	Không thuận lợi	Thuận lợi
$4n+2$ ($n = 1, 2, \dots$)	Nghịch quay (dis)	Đồng quay	Thuận lợi	Không thuận lợi

4.1 Điền vào bảng sau thông tin về phản ứng (i)–(iii) hoặc sản phẩm 2–5:

12.0pt

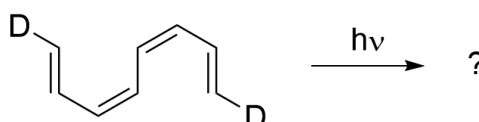
Có thể có ba đồng phân benzotropone. Mặc dù hai trong số các đồng phân của benzotropone đã được phân lập, nhưng vẫn chưa phân lập được 3,4-benzotropone (**1**). Tính không bền của hợp chất này được quy cho cấu trúc *o*-quinoidal của **1** vì nó không có hệ thống 6 electron trong vòng benzen.

4.2 Vẽ cấu tạo của các đồng phân benzotropone bền **A** (có 6 tín hiệu trên phổ ^{13}C -NMR) và **B** (có 11 tín hiệu trên phổ ^{13}C -NMR).

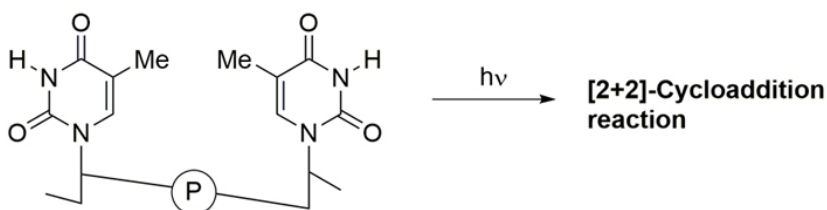
6.0pt



- 4.3** Khi tetraene sau đây phản ứng trong điều kiện quang hóa, (những) sản phẩm đối xứng orbital được phép (symmetry-allowed product), ứng với ba kích thước vòng, có thể được tạo thành theo quy tắc Woodward–Hoffmann. **Đánh dấu** vào (những) câu trả lời đúng trên mỗi dòng. 6.0pt

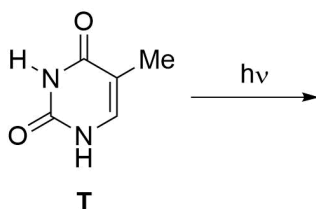


Prof. Dr. Aziz Sancar



Giải thưởng Nobel hóa học năm 2015 đã được trao cho Giáo sư Aziz Sancar, Thổ Nhĩ Kỳ, nhà khoa học Tomas Lindahl, Thụy Sĩ, và Giáo sư Paul Modrich, Mỹ cho những “Nghiên cứu cơ chế sửa chữa DNA” của họ. Các base pyrimidine trong DNA có thể tham gia **phản ứng quang hóa cộng vòng [2 + 2]** (xem hình trên) khi tia UV chiếu vào da người, làm hỏng DNA, cuối cùng có thể dẫn đến ung thư da. Nghiên cứu của Giáo sư Aziz Sancar tập trung vào cơ chế sửa chữa DNA cho loại hư hại này.

Thymine (**T**) là một trong những base nitơ (nucleobase) có thể tham gia phản ứng quang hóa dưới tác động của tia UV. Giả sử rằng chúng ta có dung dịch của thymine tự do đã được chiếu tia UV.

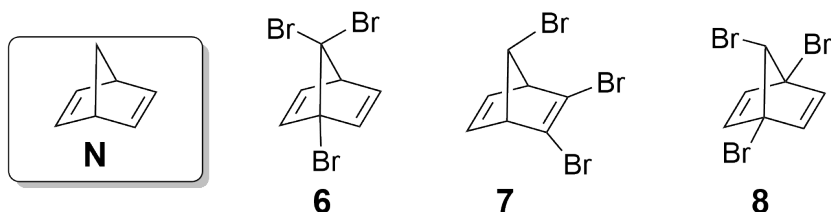


- 4.4** Khảo sát hoá lập thể, **vẽ** cấu trúc của **tất cả các sản phẩm có thể tạo thành** từ phản ứng giữa hai phân tử thymine (**T**) tự do. **Khoanh tròn** (những) hợp chất chiral (có tính không trùng vật ảnh). Chỉ cần khoanh một đồng phân của mỗi cặp đối quang là đủ. Lưu ý rằng chỉ có liên kết C = C tham gia phản ứng này. 16.0pt

Một loạt các dẫn xuất halogen của norbornadiene (**N**) đã được công bố. Tribromo-norbornadiene ($C_7H_5Br_3$) có sáu đồng phân không quang hoạt (meso). Ba trong số các đồng phân này (**6**, **7** và **8**) được



vẽ dưới đây.

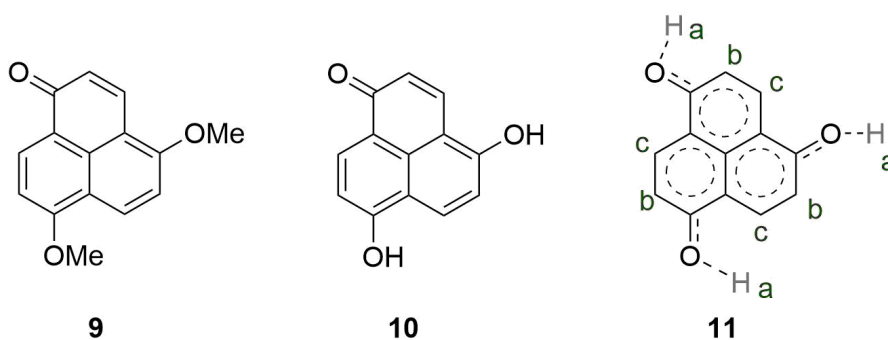


4.5 Theo bạn, có bao nhiêu tín hiệu trên phổ ^{13}C -NMR của **6**, **7** và **8**? Điền vào các ô sau. 9.0pt

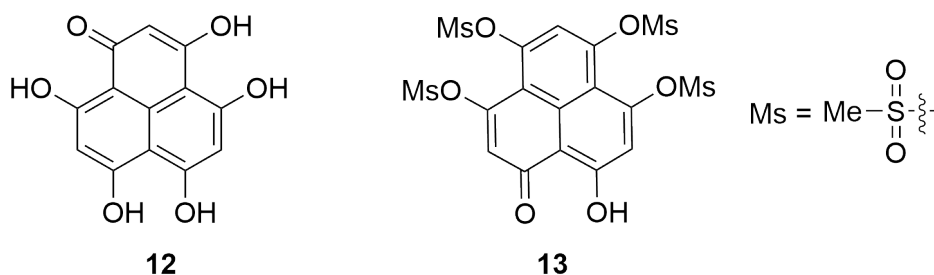
4.6 Vẽ các cấu trúc của những đồng phân không quan hoạt (meso) còn lại (**C**, **D** và **E**) của tribromo-norbornadiene ($\text{C}_7\text{H}_5\text{Br}_3$) ngoài **6–8** trên khung đã cho trong các ô sau. 9.0pt

Phổ NMR của ether **9** khá phức tạp. Hai nhóm MeO khác nhau cũng như tất cả các nguyên tử hydro trên hệ vòng.

Tuy nhiên, diphenol **10** có phổ NMR rất đơn giản và chỉ có ba loại proton (được đánh dấu a, b và c). Cấu trúc trung bình **11** đại diện cho cho tất cả các cấu trúc cộng hưởng và tính đối xứng của hợp chất **10**.



4.7 Theo bạn, có bao nhiêu tín hiệu trên phổ ^{13}C và ^1H -NMR của **12** và **13**? 8.0pt





Bài 4. Đối xứng thật quan trọng!

4.1 (12.0 pt)

Phản ứng	Sản phẩm	[? + ?] cộng hợp vòng	Δ hay $h\nu$
i	2		
ii	3		
iii	4		
	5		

4.2 (6.0 pt)

A	B
----------	----------

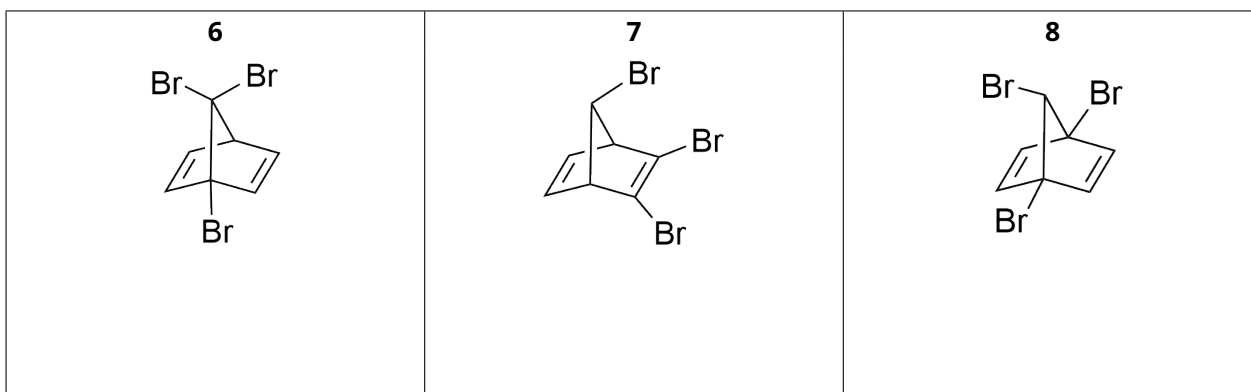
**4.3** (6.0 pt)

☐		☐	
☐		☐	
☐		☐	

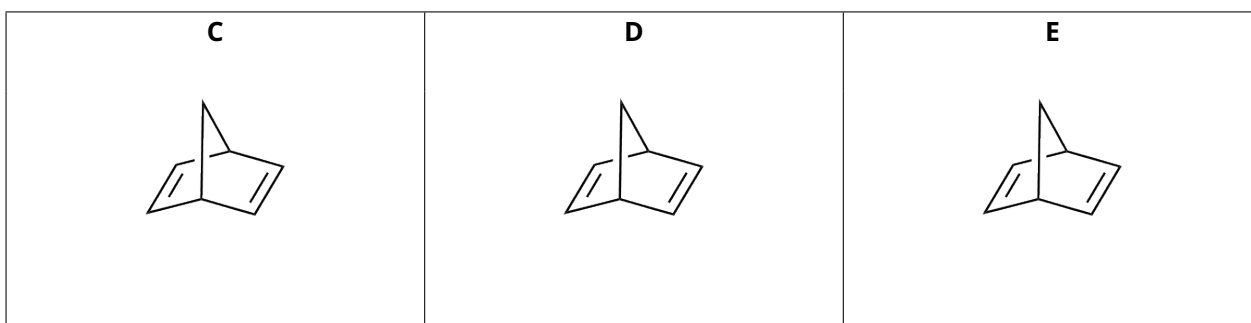
4.4 (16.0 pt)



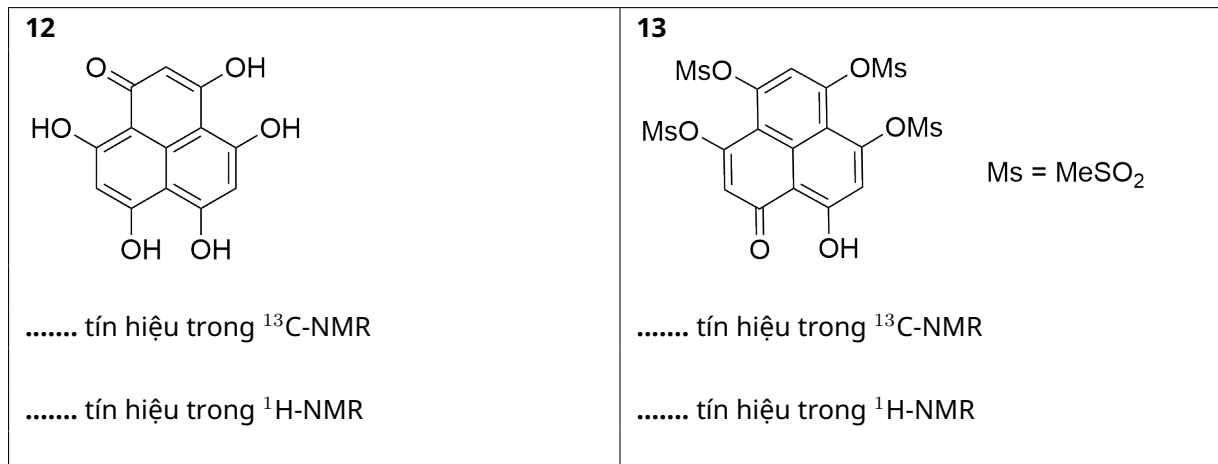
4.5 (9.0 pt)



4.6 (9.0 pt)

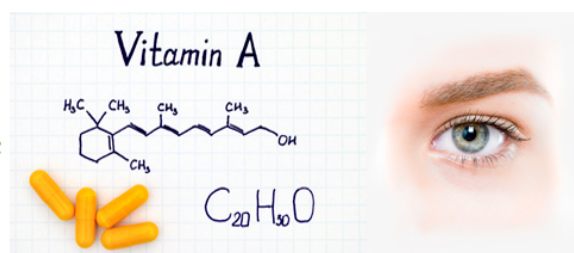


4.7 (8.0 pt)





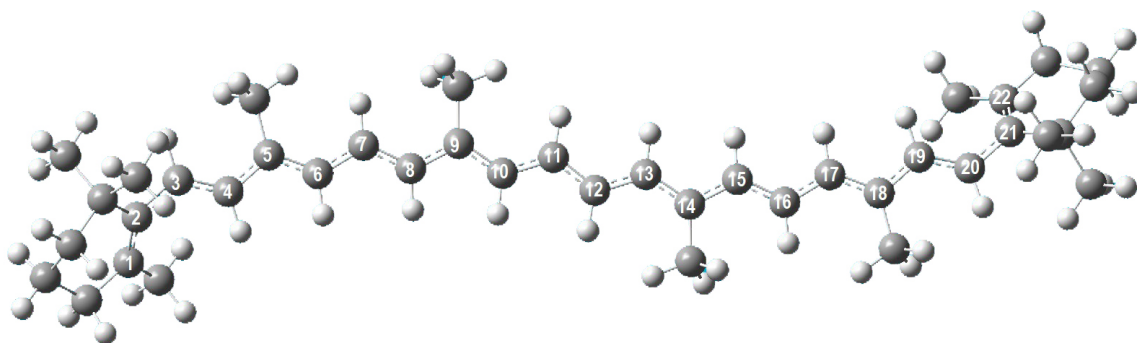
Bài 5. Konya, Cà rốt, Beta-Carotene, Vitamin A, hệ thống miễn dịch và thị giác



Mevlana (Rumi) là một nhà thơ huyền bí và vĩ đại, người đã sống ở Konya vào thế kỷ 13. Konya là thành phố cung cấp 65% sản lượng cà rốt của đất nước, từ đây thu được một trong những vitamin thiết yếu (vitamin A).

Cà rốt là một nguồn quan trọng cung cấp β -carotene, làm cho rau củ có màu cam. Phân tử này là sắc tố màu đỏ cam tự nhiên được tìm thấy trong thực vật, và là một loại tiền vitamin A. β -carotene được chuyển đổi thành vitamin A, rất cần thiết cho sự tăng trưởng và phát triển bình thường, cũng như của hệ thống miễn dịch và chức năng thị giác.

β -Carotene có chuỗi polyene với 22 nguyên tử carbon. Đây là một hệ liên hợp với liên kết đơn và đôi luân phiên. Bước sóng hấp thụ cực đại thực nghiệm của nó (λ_{max}) là 455 nm. Cho rằng tất cả các liên kết giữa C_1 và C_{22} là liên kết liên hợp. Như vậy có 22 electron π trong phân tử (Hình 1).



Hình 1. Biểu diễn dạng quả cầu và que nối của cấu trúc β -carotene. Hình cầu xám và trắng biểu diễn cho các nguyên tử carbon và hydro tương ứng. Các nguyên tử carbon được đánh số thuộc đoạn mạch liên hợp π của phân tử.

Một cách gần đúng, các electron trong AO C-2Pz, vuông góc với mặt phẳng phân tử, di chuyển dọc theo toàn bộ phân tử, không tương tác với nhau. Chúng được coi là các hạt độc lập chuyển động tự do trong phân tử, dọc theo trục x hệ một chiều. Những đặc điểm này của các electron π này làm cho chúng đủ điều kiện để sử dụng được mô hình **hạt chuyển động tự do trong hộp thể một chiều**.

Hàm sóng và năng lượng lượng tử hóa của hạt trong hộp thể một chiều được cho như sau:

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \quad (\text{Eq.1})$$



với n là số lượng tử, $n=1,2,3,4,\dots,\infty$, và L là chiều dài hộp thế.

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2} \quad (\text{Eq.2})$$

Với hạt chuyển động tự do trong hệ hai chiều (2D), hàm sóng được biểu diễn dưới dạng tích của các hàm sóng một chiều và năng lượng dưới dạng tổng của các năng lượng một chiều. Các mức năng lượng của hộp hai chiều được cho như sau:

$$E_{n_x, n_y} = \left[\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right] \left\{ \frac{h^2}{8m_e} \right\} \quad (\text{Eq.3})$$

trong đó n_x, n_y là các số lượng tử và là các số nguyên dương. L_x, L_y là kích thước của hộp trong mô hình 2D. Chúng là những số dương.

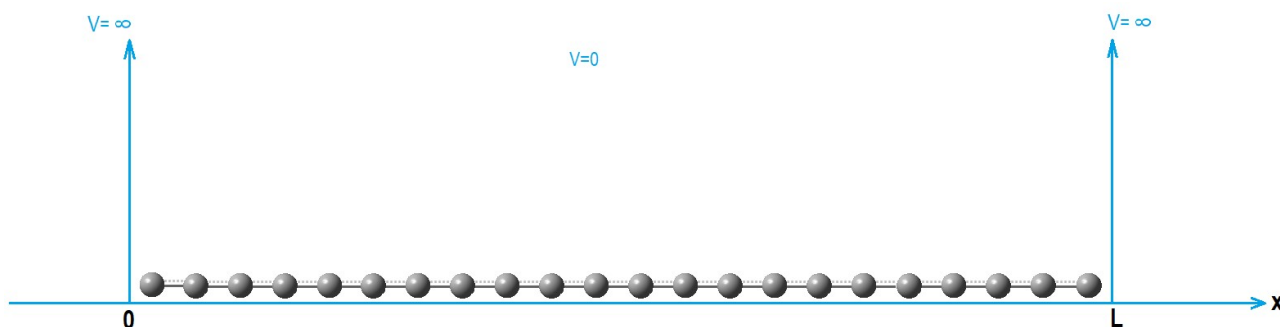
5.1 Hai phát biểu nào dưới đây là đúng? **Chỉ đánh dấu** vào một câu trả lời chứa hai phát biểu đúng trong phiếu. 13.0pt

Phân tử β -carotene có màu cam vì:

- i) nó hấp thụ ánh sáng trong vùng khả kiến của phổ điện từ.
- ii) Chuyển dời HOMO $\rightarrow$ LUMO xảy ra do sự hấp thụ photon IR.
- iii) khoảng cách giữa các mức năng lượng thứ 22 và 23 bằng với năng lượng của photon IR của bước sóng màu da cam.
- iv) nó hấp thụ ánh sáng xanh lá cây/xanh da trời và cho truyền qua ánh sáng màu đỏ/vàng.
- v) nó hấp thụ trong vùng UV-Vis vì mômen lưỡng cực phân tử bằng zero.

Mặc dù không thực tế, giả sử rằng đoạn liên hợp của phân tử là thẳng và được xử lý bởi mô hình hạt trong hộp một chiều như trong hình 2. Trong trường hợp này, chiều dài của hộp có thể xấp xỉ bằng $L = 1.40 \times n_C$ (theo Å), trong đó n_C là số lượng nguyên tử carbon trong đoạn mạch liên hợp

Sử dụng thông tin này để trả lời các câu hỏi từ 5.2–5.6.



Hình 2. Biểu đồ của đoạn mạch carbon liên hợp thẳng của β -carotene trong hộp một chiều có chiều dài L .

5.2 **Tính** năng lượng (theo J) của hai mức năng lượng thấp nhất. 13.0pt

5.3 **Vẽ** các hàm sóng của hai mức năng lượng thấp nhất và viết các nhãn chỉ vị trí đặc trưng trên trục x . 15.0pt

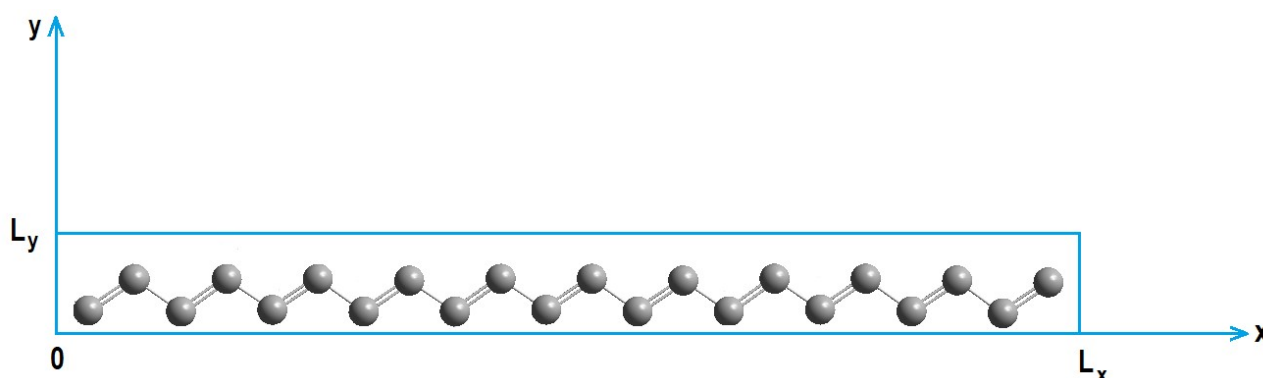


5.4 **Vẽ** sơ đồ mức năng lượng đến $n = 4$ với khoảng cách phù hợp giữa các mức. 8.0pt

5.5 Tổng năng lượng π (theo J) của phân tử là bao nhiêu? 12.0pt

5.6 **Tính** bước sóng (theo nm) tương ứng với dịch chuyển giữa HOMO và LUMO. 10.0pt

Sử dụng hạt trong mô hình hộp thế hai chiều để trả lời các câu hỏi 5.7–5.8.



Hình 3. Biểu đồ các nguyên tử carbon liên hợp của β -carotene trong hộp thế hai chiều.

Giả sử rằng đoạn mạch liên hợp tạo thành từ các nguyên tử carbon sắp xếp như hình 3. Ở đó, các electron π chuyển động trong hộp hình chữ nhật hai chiều với kích thước $L_x = 26.0 \text{ \AA}$, $L_y = 3.0 \text{ \AA}$ (Hình 3).

5.7 **Tính** năng lượng (theo J) các mức năng lượng HOMO, LUMO và bước sóng (theo nm) tương ứng với chuyển dịch giữa HOMO và LUMO. 17.0pt

5.8 Giá trị L_x (theo $\text{\AA}$) phải là bao nhiêu để phân tử hấp thụ ánh sáng ứng với $\lambda_{max} = 455 \text{ nm}$ nếu L_y được giữ không đổi là $3.0 \text{ \AA}$. (Giả sử rằng các số lượng tử của HOMO và LUMO giống như ở câu hỏi 5.7). 12.0pt



Bài 5: Konya, Cà rốt, Beta-Carotene, Vitamin A, hệ thống miễn dịch và thị giác

5.1 (13.0 pt)

- | | | | |
|---------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|
| ☐ a) i và ii | ☐ b) i và iii | ☐ c) i và iv | ☐ d) i và v |
| ☐ e) ii và iii | ☐ f) ii và iv | ☐ g) ii và v | ☐ h) iii và iv |
| ☐ j) iii và v | ☐ k) iv và v | | |

5.2 (13.0 pt)

Viết ra quá trình tính toán:

5.3 (15.0 pt)



5.4 (8.0 pt)

5.5 (12.0 pt)



5.6 (10.0 pt)

Viết ra quá trình tính toán:

5.7 (17.0 pt)

Viết ra quá trình tính toán:



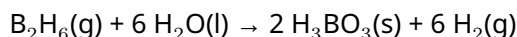
5.8 (12.0 pt)



Bài 6. Nhiệt động lực học từ chuyển du hành giữa các vì sao

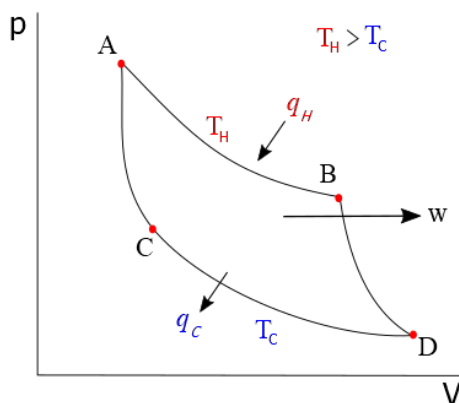
Phần 1

Trong một giả thuyết vũ trụ, một lượng diborane chưa xác định tham gia vào phản ứng sau:



Giả sử rằng trong giả thuyết này, $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{s})$ từ phản ứng trên thăng hoa hoàn toàn ở 300 K. Năng lượng cần thiết cho sự thăng hoa nhận từ công được giải phóng bởi **một chu trình** của một động cơ nhiệt lí tưởng, trong đó một mol khí đơn nguyên tử lí tưởng được sử dụng thông qua chu trình được mô tả trong sơ đồ áp suất (P) - thể tích (V) dưới đây:

- A $\rightarrow$ B; giãn nở đẳng nhiệt thuận nghịch, nhận 250 J bằng cách truyền lượng nhiệt (q_H) từ một nguồn nóng 1000 K (T_H).
- B $\rightarrow$ D; giãn nở đoạn nhiệt thuận nghịch.
- D $\rightarrow$ C; nén đẳng nhiệt thuận nghịch ở nhiệt độ 300 K (T_C) giải phóng một lượng nhiệt (q_C) tới một bồn lạnh.
- C $\rightarrow$ A; nén đoạn nhiệt thuận nghịch.

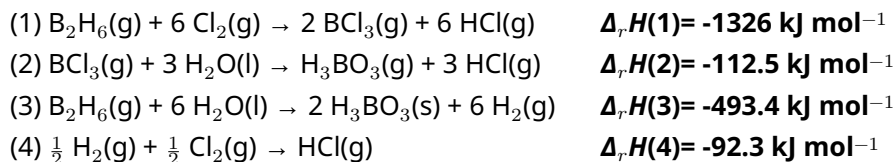


Sau các quá trình truyền nhiệt, năng lượng còn lại được giải phóng dưới dạng công (w). Ngoài ra, q_H và q_C có liên hệ tới T_C và T_H như sau:

$$\frac{|q_H|}{|q_C|} = \frac{T_H}{T_C}$$

Hiệu suất của chu trình chính là tỉ số giữa công được giải phóng bởi chu trình (w) chia cho nhiệt hấp thụ bởi chu trình (q_H).

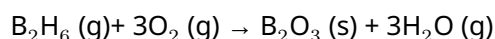
Cho biến thiên enthalpy của các phản ứng sau ở 300 K.



6.1	Tính enthalpy mol thăng hoa (theo kJ mol ⁻¹) của H ₃ BO ₃ ở 300 K.	5.0pt
6.2	Tính Δ _r U (nội năng) theo kJ mol ⁻¹ ở 300 K của phản ứng (2) và (4) đã cho ở trên (giả thiết rằng các chất khí được coi là khí lí tưởng).	12.0pt
6.3	Tính công tổng thể được sinh ra bởi động cơ nhiệt (w) theo J và lượng nhiệt tổng thể giải phóng tới bồn lạnh (q _C) theo J.	6.0pt
6.4	Tính hiệu suất của động cơ nhiệt được mô tả ở trên.	3.0pt
6.5	Tính biến thiên entropy (ΔS) cho các quá trình A → B và D → C trong động cơ nhiệt theo đơn vị J K ⁻¹ .	6.0pt
6.6	Tính biến thiên năng lượng Gibbs (ΔG) theo J cho quá trình A → B và D → C trong động cơ nhiệt.	6.0pt
6.7	Tính tỉ số áp suất tại điểm A và B trong chu trình (áp suất chuẩn: 1 bar).	5.0pt
6.8	Tính lượng H ₂ (g) (theo mol) sinh ra ở phản ứng ban đầu trong 1 chu trình của động cơ.	3.0pt

Phần 2

Những chuyến du hành giữa các vì sao có thể được thực hiện bằng cách sử dụng diborane làm nhiên liệu tên lửa. Phản ứng cháy của diborane như dưới đây:



Phản ứng đốt cháy diborane được thực hiện trong bình kín 100 L ở các nhiệt độ khác nhau và các điều kiện cân bằng đã được ghi lại.

	8930 K	9005 K
B ₂ H ₆ (g)	0.38 mol	0.49 mol
H ₂ O(g)	0.20 mol	0.20 mol



Áp suất riêng phần của O_2 (g) được ổn định ở 1 bar và giữ không đổi trong mọi điều kiện. Cho rằng trong giả thiết vũ trụ này; $\Delta_r S^\circ$ và $\Delta_r H^\circ$ là không phụ thuộc nhiệt độ, entropy mol chuẩn (S°) của $B_2O_3(s)$ không thay đổi theo áp suất, các khí được coi là khí lí tưởng, các chất vẫn ở pha ban đầu, không bị phân hủy thêm trước hoặc sau phản ứng, ở mọi nhiệt độ sau đó:

6.9	Tính K_p (hằng số cân bằng theo áp suất) tại 8930 K và 9005 K.	8.0pt
6.10	Tính $\Delta_r G^\circ$ của phản ứng theo kJ mol^{-1} tại 8930 K và 9005 K. (Nếu bạn không tính được K_p , sử dụng K_p (8930 K) = 2, K_p (9005 K) = 0.5)	6.0pt
6.11	Tính $\Delta_r G^\circ$ (theo kJ mol^{-1}), $\Delta_r H^\circ$ (theo kJ mol^{-1}), và $\Delta_r S^\circ$ (theo $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) của phản ứng cháy ở 298 K. (Nếu bạn không tính được K_p , sử dụng K_p (8930 K) = 2, K_p (9005 K) = 0.5)	6.0pt
6.12	Đánh dấu vào câu trả lời đúng trong bảng bằng cách xác định xem các phản ứng đốt cháy thuận lợi hay không thuận lợi tại nhiệt độ T cho dưới đây ở áp suất chuẩn (1 bar).	8.0pt
6.13	Tính $\Delta_f H$ (kJ mol^{-1}) và S° ($\text{kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) của $H_2O(g)$ sử dụng các giá trị cho ở bảng dưới đây. ($\Delta_f H$ = enthalpy hình thành, S° = entropy chuẩn) (Nếu bạn không tính được $\Delta_r H^\circ$ và $\Delta_r S^\circ$ của phản ứng cháy, sử dụng $\Delta H^\circ = 1000 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\circ = 150 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)	6.0pt

	$\Delta_f H$ (298 K)	S° (298 K)
B_2H_6 (g)	36.40 kJ mol^{-1}	0.23 $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
O_2 (g)	0.00 kJ mol^{-1}	0.16 $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
B_2O_3 (s)	-1273 kJ mol^{-1}	0.05 $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$



Bài 6. Nhiệt động lực học từ chuyển du hành giữa các vì sao

6.1 (5.0 pt)

Viết ra quá trình tính toán:

6.2 (12.0 pt)

Viết ra quá trình tính toán:

6.3 (6.0 pt)

Viết ra quá trình tính toán:



6.4 (3.0 pt)

Viết ra quá trình tính toán:

6.5 (6.0 pt)

Viết ra quá trình tính toán:

6.6 (6.0 pt)

Viết ra quá trình tính toán:



6.7 (5.0 pt)

Viết ra quá trình tính toán:

6.8 (3.0 pt)

Viết ra quá trình tính toán:



6.9 (8.0 pt)

Viết ra quá trình tính toán:



6.10 (6.0 pt)

Viết ra quá trình tính toán:

6.11 (6.0 pt)

Viết ra quá trình tính toán:



6.12 (8.0 pt)

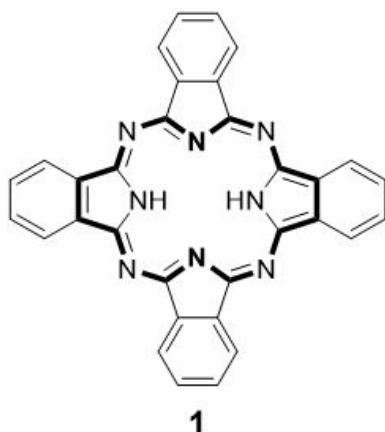
	thuận lợi	không thuận lợi
298 K	☐	☐
8930 K	☐	☐
9005 K	☐	☐
9100 K	☐	☐

6.13 (6.0 pt)

Viết ra quá trình tính toán:



Bài 7. Phthalocyanines

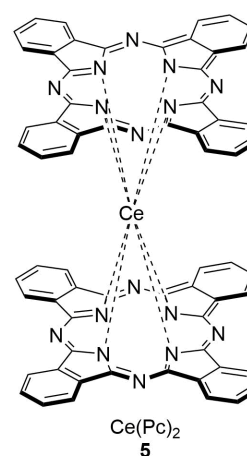
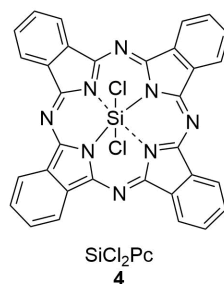
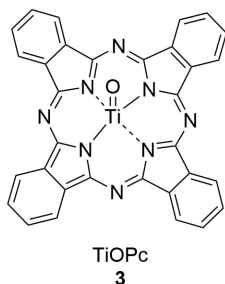
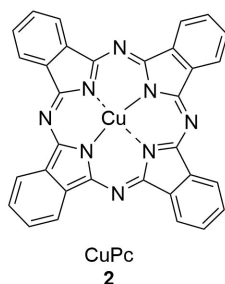


*Emeritus Professor Özer
Bekaroğlu*

Thuật ngữ phthalocyanine (Pc) có nguồn gốc từ tiếng Hy Lạp “naphtha”, có nghĩa là dầu đá, và “cyanine”, có nghĩa là màu xanh đậm. Nhà khoa học Thổ Nhĩ Kỳ Özer Bekaroğlu được coi là tiên phong của hóa học Pc ở Thổ Nhĩ Kỳ.

Phthalocyanine không chứa kim loại (**1**, H_2Pc) là một hợp chất vòng lớn phẳng với công thức $(C_8H_4N_2)_4H_2$.

7.1 Có bao nhiêu electron π trong vùng in đậm của phân tử H_2Pc trong hợp chất **1** 4.0pt
nêu trên?





Những Pc chứa một hoặc hai ion kim loại được gọi là metallo-phthalocyanines (MPcs), chúng có một số dạng hình học khác nhau ở trên.

7.2 Hoàn thành bảng trong phiếu trả lời bằng cách xác định số phối trí của các ion trung tâm của các chất từ **2 – 5**. 8.0pt

7.3 Hoàn thành bảng trong phiếu trả lời bằng cách xác định số oxi hóa của mỗi kim loại (Cu, Ti và Ce) trong **2, 3 và 5**. 6.0pt

7.4 Hoàn thành bảng trong phiếu trả lời bằng cách xác định dạng hình học của các hợp chất từ **2 – 5**. 8.0pt

7.5 Hoàn thành bảng trong phiếu trả lời bằng cách xác định tính chất từ của các hợp chất từ **2 – 5**. 8.0pt

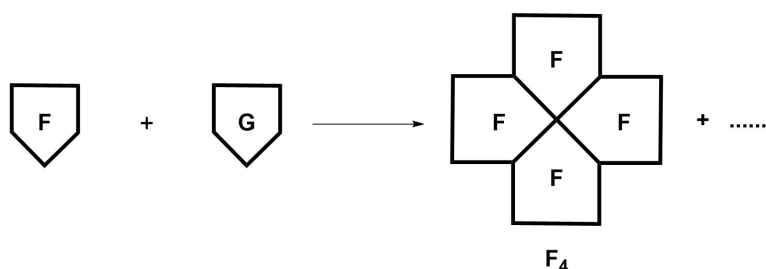
- Sử dụng chữ "**p**" cho thuận từ và chữ "**d**" cho tính nghịch từ.

7.6 Viết cấu hình electron trạng thái cơ bản của ion silic (Si) trong hợp chất **4** và tìm tất cả các số lượng tử cho từng electron 2p ở trạng thái cơ bản. 14.0pt

Phthalocyanine không chứa kim loại (**1**, H_2Pc) thường được hình thành thông qua quá trình đóng vòng 4 phân tử phthalonitriles. Mặt khác, các Pc chứa các nhóm thế khác nhau được gọi là không đối xứng, có thể được điều chế bằng phản ứng đóng vòng ngẫu nhiên của hai phthalonitriles khác nhau. Phương pháp này không có tính chọn lọc và sản phẩm là hỗn hợp của tất cả các đồng phân có thể.

7.7 Vẽ các sản phẩm có thể xuất hiện trong phương pháp đóng vòng ngẫu nhiên bằng cách sử dụng **F** và **G**. Nếu là đồng phân lập thể thì ghi thêm *cis*- hoặc *trans*-. 19.0pt

- F** và **G** đại diện cho phthalonitriles đối xứng.
- Một trong những sản phẩm là **F₄** như dưới đây.
- Vẽ các sản phẩm khác theo cùng cách vẽ như **F₄**.



Những Pc được sử dụng làm chất nhạy quang trong trị liệu quang động lực (PDT) bệnh ung thư do khả năng hấp thụ mạnh của chúng trong phổ nhìn thấy và hệ số hấp thụ mol cao. PDT bao gồm ba thành phần chính: **chất cảm quang**, ánh sáng và oxy. Không thành phần riêng nào là độc hại, nhưng khi kết hợp với nhau thì gây ra phản ứng quang hóa tạo oxy singlet (1O_2), một chất gây độc tế bào có tác dụng



tiêu diệt tế bào ung thư.

(độ bội) $^1\text{O}_2$

- Độ bội được định nghĩa là $2S+1$
- Nếu 2 spin là song song ($\uparrow\uparrow$), $S = 1$, và nếu là đối song ($\uparrow\downarrow$), $S = 0$.

7.8	Vẽ giản đồ orbital phân tử (MO) của trạng thái singlet (độ bội bằng 1) có năng lượng thấp nhất của dioxygen ($^1\text{O}_2$) và tính bậc liên kết. • Không còn electron độc thân ở trạng thái này!	12.0pt
------------	---	--------

7.9	Nếu bước sóng của ánh sáng cần thiết để kích thích triplet oxygen (độ bội bằng 3) tới singlet oxygen là 1270 nm, tính năng lượng (theo kJ/mol) cần thiết cho chuyển dịch này.	6.0pt
------------	--	-------



Bài 7. Phthalocyanines

7.1 (4.0 pt)

Số electron π ở vùng bôi đen trong một phân tử H_2Pc :

7.2 (8.0 pt)

Ion trung tâm	Ion đồng	Ion Titanium	Ion Silicon	Ion Cerium
Số phối trí				

7.3 (6.0 pt)

Kim loại trong các hợp chất	2	3	5
Số oxi hóa			

7.4 (8.0 pt)

Hình học	Hợp chất
Bát diện	
Lăng trụ vuông	
Tháp đáy vuông	
Vuông phẳng	

Theory IChO 2020



A7-2
VNM (Vietnam)

7.5 (8.0 pt)

Hợp chất	Tính chất từ
2	
3	
4	
5	

7.6 (14.0 pt)

[illegible]



7.7 (19.0 pt)

Các sản phẩm



7.8 (12.0 pt)

Giản đồ MO:

Bậc liên kết:

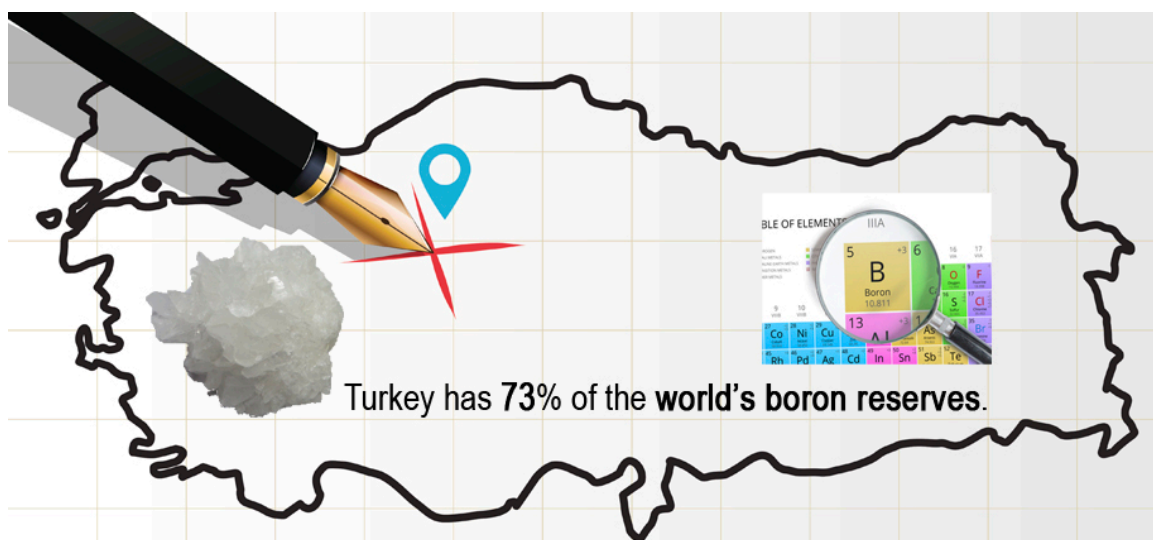
7.9 (6.0 pt)

Viết ra các quá trình tính toán

Năng lượng = kJ/mol



Bài 8. Các hợp chất Boron và Lưu trữ Hydrogen



Sodium borohydride (NaBH_4) và ammonia borane (BNH_6) là hai vật liệu hoá học lưu trữ hydrogen được nghiên cứu nhiều nhất. Trong bài này, bạn sẽ khám phá hoá học của boron và ứng dụng các hợp chất boron trong vật liệu lưu trữ hydrogen.

Borax ngậm nước ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) là một loại khoáng được sản xuất bởi công ty Khoáng chất ETI ở Thổ Nhĩ Kỳ. NaBH_4 có thể được tổng hợp bằng cách khử borax khan với natri kim loại trong khí quyển hydrogen ở áp suất cao và sự có mặt của silicon dioxide (silica) ở 700°C , được gọi là quy trình Bayer. Trong quy trình này, toàn bộ hydrogen được lưu trữ trong NaBH_4 . Mặt khác, ammonia borane (BNH_6) có thể được tổng hợp bằng phản ứng giữa NaBH_4 và ammonium sulfate trong tetrahydrofuran khô (THF) ở 40°C (**Gợi ý:** Phản ứng tổng hợp BNH_6 phải được thực hiện trong tủ hút vì trong quy trình có sản phẩm là khí dễ cháy được sinh ra). Trong khi NaBH_4 là hợp chất ionic, ammonia borane là sản phẩm cộng acid-base Lewis.

8.1 Viết và cân bằng phương trình phản ứng tổng hợp NaBH_4 từ borax khan. 3.0pt

8.2 Viết và cân bằng phương trình phản ứng tổng hợp ammonia borane từ NaBH_4 . 3.0pt

8.3 Vẽ công thức lập thể của ion BH_4^- và phân tử BNH_6 . 4.0pt

8.4 Tính phần trăm khối lượng (wt%) của hydrogen trong NaBH_4 và BNH_6 . 4.0pt

Hydrogen được lưu trữ trong cả hai hợp chất trên có thể được giải phóng thông qua các phản ứng thủy phân với sự có mặt của chất xúc tác thích hợp ở nhiệt độ phòng. Phản ứng thủy phân 1 mol NaBH_4 thu được 4 mol khí H_2 , thủy phân 1 mol BNH_6 thu được 3 mol khí H_2 , cùng với một anion metaborate có chứa các liên kết B-O (ở cả hai phản ứng).



8.5 Viết và cân bằng các phương trình phản ứng thủy phân NaBH_4 và BNH_6 . 4.0pt

Một trong những borate bền và đơn giản nhất là diboron trioxide (B_2O_3). Các borate cao hơn như là $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ có cấu trúc vòng chứa liên kết B-O. Vì B_2O_3 là hợp chất có tính axit, nó rất dễ phản ứng với nước để sinh ra boric acid (H_3BO_3). Mặt khác, ở nhiệt độ và áp suất cao phản ứng của B_2O_3 với ammonia sinh ra boron nitride (bo nitrua) 2 chiều, có cấu trúc tấm phẳng giống kiểu graphit trong đó các nguyên tử B và N sắp xếp xen kẽ.

8.6 Viết và cân bằng các phương trình phản ứng tổng hợp boric acid và boron nitride. 4.0pt

8.7 Vẽ công thức cấu tạo của ion $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$, boric acid, và một tấm phẳng boron nitride 2 chiều. **Gợi ý:** vẽ ít nhất 10 nguyên tử B trong cấu trúc boron nitride. 6.0pt

Hơn nữa, các hợp chất B-H, được gọi là borane, là một loại hợp chất quan trọng của boron. Borane bền đơn giản nhất là diborane (B_2H_6), nhiều loại boran cao hơn có thể được điều chế bằng cách nhiệt phân diborane. Diborane có thể được tổng hợp thông qua phản ứng trao đổi của boron halide (bo halogenua) và hợp chất hydride (hidrua).

8.8 Viết và cân bằng phương trình phản ứng tổng hợp diborane từ phản ứng của BF_3 và LiBH_4 . **Gợi ý:** cả hai sản phẩm đều là hợp chất của boron. 3.0pt

8.9 Vẽ cấu trúc lập thể của phân tử diborane. **Gợi ý:** không có liên kết B-B trong phân tử. 2.0pt

BH_3 (borane) là một phân tử không bền và rất hoạt động. Do đó, không thể phân lập BH_3 trong điều kiện thường. Tuy nhiên, nó có thể được làm bền thông qua phản ứng với carbon monoxide để tạo ra hợp chất borane carbonyl (BH_3CO), là một sản phẩm cộng của borane. Việc điều chế BH_3CO đóng một vai trò quan trọng trong việc khám phá hóa học của borane vì nó chỉ ra sự tồn tại của phân tử borane.

8.10 Vẽ công thức Lewis của phân tử BH_3CO chỉ rõ điện tích hình thức. 3.0pt

8.11 Phát biểu nào sau đây là đúng về liên kết C—O của phân tử CO sau khi hình thành liên kết giữa BH_3 và CO? 2.0pt

Borazine công thức là $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ có cấu trúc tương tự benzene, trong đó các liên kết B—N đơn và đôi xếp xen kẽ và các nguyên tử hydrogen liên kết với các nguyên tử B và N. Borazine có thể được tổng hợp theo quy trình gồm hai bước, đầu tiên là tổng hợp các dẫn xuất thế triclo đối xứng của borazine ($\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$) từ phản ứng của ammonium chloride và boron trichloride, sau đó khử $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$ bằng LiBH_4 trong THF.



8.12 **Viết** và cân bằng các phương trình trong qui trình 2 bước để tổng hợp borazine bắt đầu từ ammonium chloride trong THF (tetrahydrofuran). **Gợi ý:** THF làm bền một trong số sản phẩm của phản ứng do tạo một hợp chất cộng acid-base Lewis. 4.0pt

8.13 **Vẽ** công thức cấu tạo của borazine và dẫn xuất thể triclo đối xứng của nó. 4.0pt

Chất xúc tác là các chất làm tăng tốc độ phản ứng bằng cách cho phép chúng tiến hành theo con đường năng lượng thấp hơn. Hoạt tính xúc tác của các chất xúc tác thường được xác định bởi tần số quay vòng (TOF), được tính bằng cách chia số mol của sản phẩm cho số mol của chất xúc tác hoạt động và thời gian ($\text{TOF} = \text{số mol sản phẩm} / (\text{số mol chất xúc tác} \times \text{thời gian})$). Thực hiện phản ứng thủy phân 10.0 mL dung dịch BNH_6 100.0 mM có mặt 5.0 mg chất xúc tác CuPt/C (hạt nano hợp kim CuPt được phủ trên muội carbon chứa 8.2 % Pt về khối lượng) thì có 67.25 mL khí hydrogen sinh ra trong 5 phút.

8.14 Giả thiết phản ứng xúc tác được thực hiện trong điều kiện tiêu chuẩn (1 atm và 273.15 K), **tính** giá trị TOF (min^{-1}) của xúc tác CuPt/C **theo nguyên tử Pt** trong quá trình thủy phân BNH_6 bằng cách sử dụng thể tích của hydrogen sinh ra trong quá trình. 4.0pt

Việc phân tích cấu trúc tinh thể của các hạt nano hợp kim Cu_xPt_y (các chỉ số dưới chính là tỷ lệ mol của các nguyên tử trong cấu trúc hợp kim) cho thấy một ô mạng lập phương tâm mặt (fcc) được tạo nên bởi các nguyên tử Pt với các nguyên tử Cu ở mặt của ô mạng fcc được thay thế hết bằng các nguyên tử Cu. Từ các dữ kiện này, hãy trả lời các câu hỏi sau đây.

8.15 **Xác định** thành phần của hạt nano hợp kim bằng cách tìm các giá trị x và y trong công thức Cu_xPt_y . 2.0pt

8.16 **Vẽ** một ô mạng tinh thể của các hạt nano hợp kim Cu_xPt_y được mô tả như trên có thể hiện rõ vị trí của các nguyên tử trong ô mạng. 2.0pt

8.17 Một hợp kim có thành phần khác là Cu_2Pt_1 . Giả thiết là hợp kim này có ô mạng fcc với chiều dài ô mạng là 380 pm, trong đó nguyên tử Cu và Pt sắp xếp ngẫu nhiên trong ô mạng. **Tính** khối lượng riêng của hợp kim theo g/cm^3 . 4.0pt



Bài 8. Các hợp chất Boron và Lưu trữ Hydrogen

8.1 (3.0 pt)

8.2 (3.0 pt)

8.3 (4.0 pt)

8.4 (4.0 pt)



8.5 (4.0 pt)

8.6 (4.0 pt)

8.7 (6.0 pt)

$\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$	Boric acid	Boron nitride



8.8 (3.0 pt)

8.9 (2.0 pt)

8.10 (3.0 pt)



8.11 (2.0 pt)

- ☐ Liên kết dài ra vì có sự cho electron π ngược lại từ BH_3 đến CO.
- ☐ Liên kết dài ra vì CO cho BH_3 electron liên kết π .
- ☐ Không có hoặc thay đổi rất ít vì CO cho BH_3 cặp electron không liên kết.
- ☐ Liên kết ngắn lại vì CO cho BH_3 electron phản liên kết π^* .

8.12 (4.0 pt)

8.13 (4.0 pt)

8.14 (4.0 pt)



8.15 (2.0 pt)

8.16 (2.0 pt)

8.17 (4.0 pt)



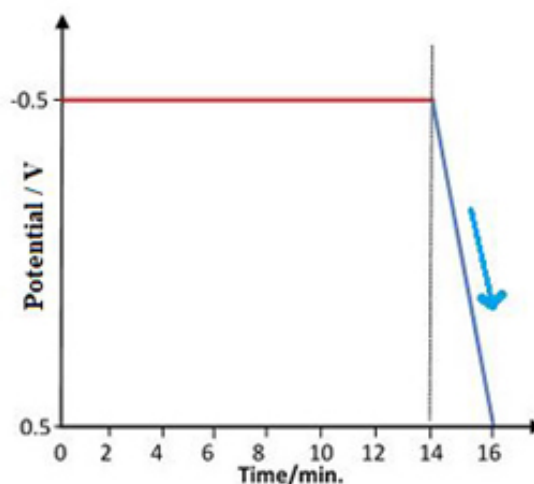
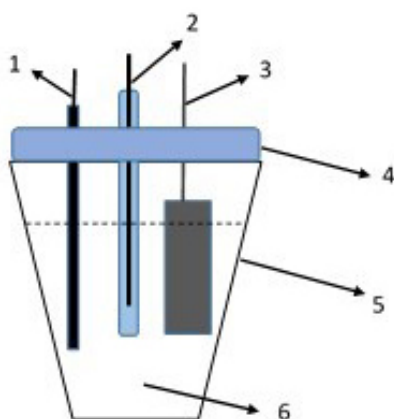
Bài 9. Xác định hàm lượng các ion kim loại nặng

Để định lượng các ion kim loại trong bể nước thải của một nhà máy, người ta thực hiện theo qui trình sau ở 298 K:

Bước 1) Lấy tại 5 địa điểm khác nhau trong bể nước thải, mỗi địa điểm lấy 10-mL mẫu và trộn đều các mẫu trong cốc 100-mL, khuấy trong 5 phút bằng khuấy từ.

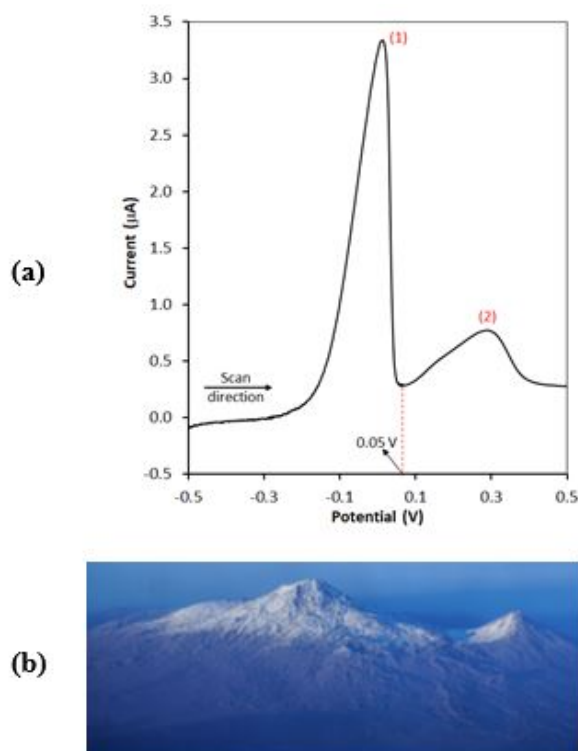
Bước 2) Lấy 10-mL mẫu ở trong cốc 100-mL ở trên, thêm 142 mg Na_2SO_4 và khuấy đều, sau đó chuyển sang bình đo chứa 3 điện cực như Hình 1a. Trong bình này, điện cực làm việc là dây Pt, điện cực so sánh là Ag/AgCl (KCl 3M) và điện cực đối là bản Pt.

Bước 3) Các điện cực này được nối với máy đo, và đặt thế cố định là -0.50 V so với Ag/AgCl trong 14 phút như Hình 1b (đường nằm ngang). Giả thiết rằng 14 phút là đủ để các phản ứng điện hoá xảy ra hoàn toàn.



Hình 1. a) Thiết kế bình đo điện hoá; 1) Điện cực làm việc (dây Pt), 2) điện cực so sánh (Ag/AgCl, KCl 3M), 3) điện cực đối (bản Pt), 4) nắp đậy, 5) bình đo, 6) 10-mL dung dịch mẫu. **b)** Thế của điện cực làm việc thay đổi theo thời gian. Trục-y: potential/V vs Ag/AgCl (Thế/V so với Ag/AgCl), trục-x: time/min (thời gian/phút).

Bước 4) Hệ điện cực này được lấy ra, rồi rửa bằng nước cất và đặt vào một bình đo khác chứa 10-mL dung dịch H_2SO_4 0.1 M, và quét thế từ -0.50 đến $+0.50$ V trong 2 phút, như Hình 1b (đường dốc xuống). Đường dòng – thế thu được ở bước này được cho trong Hình 2a, có hình dáng giống với một khung cảnh kì vĩ của ngọn núi cao nhất ở Thổ Nhĩ Kỳ là *Đỉnh Ararat (Ağrı Dağı)* (Hình 2b).

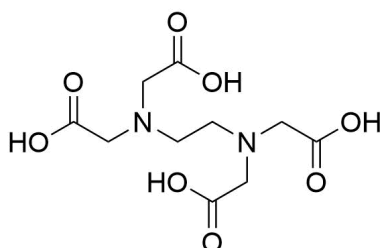


Hình 2. a) Dòng điện thu được khi quét thế của điện cực làm việc trong dung dịch H_2SO_4 0.1 M sau khi thế được giữ cố định ở -0.50 V trong 10-mL mẫu nước thải như Hình 1b (đường nằm ngang). Trục-y: current/ μA (dòng/ μA), trục-x: potential/V vs Ag/AgCl (thế/V so với Ag/AgCl), **b)** Hình ảnh của hai ngọn núi Great and Little Ararat.

Bước 5) Lấy 10-mL mẫu khác từ *bước 1*, thực hiện lần lượt *bước 2* và *3* tương tự như trên. Hệ điện cực được rửa bằng nước cất và đặt vào 10-mL dung dịch H_2SO_4 0.1M. Thế của điện cực làm việc được giữ cố định ở $+0.05$ V trong 14 phút. Giả thiết rằng 14 phút là đủ để các phản ứng điện hoá xảy ra hoàn toàn.

Bước 6) Sau khi thực hiện *bước 5*, dung dịch trong bình đo được đặt vào lò thích hợp để làm bay hơi ở 150°C cho đến khi thu được chất rắn khô.

Bước 7) Thêm 5-mL dung dịch EDTA (H_4Y , ethylenediaminetetraacetic acid) (Hình 3) vào chất rắn thu được ở *bước 6* và lắc cho đến tan hoàn toàn. Biết rằng 1-mL dung dịch EDTA tương đương với 3.85 mg/mL BaCO_3 . Sau đó, điều chỉnh pH của dung dịch đến 10.0. Lượng dư EDTA được chuẩn độ với dung dịch chuẩn $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 0.0010 M thì hết 95.60 mL dung dịch $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ để đến điểm cuối chuẩn độ.



Hình 3. Cấu trúc của EDTA (H_4Y).



- Trong nước bão hoà H_2S , nồng độ cân bằng của $[\text{H}_2\text{S}]$ là 0.1 M.
- $K_{sp}(\text{NiS}) = 4.0 \times 10^{-20}$; $K_{sp}(\text{CuS}) = 1.0 \times 10^{-36}$
- $K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = 9.6 \times 10^{-8}$; $K_{a2}(\text{HS}^-) = 1.3 \times 10^{-14}$

Phản ứng	E° / V (ở 298 K)
$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	-0.83
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0.24
$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0.00
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0.34
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$	+0.80
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.23

9.1 Phát biểu nào sau đây là đúng cho peak 1 và peak 2 trong Hình 2a? **Đánh dấu** vào ô đúng trong phiếu trả lời. 5.0pt

9.2 Quá trình nào xảy ra nếu ở giai đoạn thứ nhất (đường nằm ngang) trong Hình 1b thì thế được áp là -1.2 V thay cho -0.5 V? **Đánh dấu** vào ô đúng trong phiếu trả lời. 5.0pt

9.3 **Tính** tốc độ quét của phép đo thu được kết quả ở Hình 2a theo mV/s ở 298 K. 8.0pt

Thế của pin có sơ đồ như sau đo được là 0.437 V.

$\text{Pt}, \text{H}_2 (0.92 \text{ bar}) | \text{HCl} (1.50 \times 10^{-2} \text{ M}), \text{AgCl}(\text{sat}) | \text{Ag}$

9.4 **Tính** giá trị thế điện cực chuẩn (V) của nửa phản ứng $\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-$ ở 298 K. 16.0pt
Chú ý: Các tính toán phải được ghi chi tiết

9.5 Mục đích chính của bước 5 trong qui trình phân tích là gì? **Đánh dấu** vào ô đúng trong phiếu trả lời. 5.0pt

9.6 **Viết** các phương trình ion cho phản ứng tạo phức và phản chuẩn độ ngược ở bước 7 vào phiếu trả lời. 6.0pt

9.7 **Tính** nồng độ Ni^{2+} theo mg/L trong nước thải của nhà máy. 25.0pt
Chú ý: Các tính toán phải được ghi chi tiết.



- 9.8** **Tính** giá trị pH tối thiểu cần thiết lập cho dung dịch thu được ở *bước 5* để khi sục khí H_2S vào dung dịch đến bão hoà thì bắt đầu kết tủa ion Ni^{2+} trong dung dịch. Nếu bạn không giải được câu **9.7**, dùng nồng độ Ni^{2+} 20 mg/L cho câu này. *Chú ý:* Các tính toán phải được ghi chi tiết. 30.0pt

**Bài 9. Xác định hàm lượng các ion kim loại nặng****9.1** (5.0 pt)

- ☐ Peak 1: sự khử của Ni / Peak 2: sự khử của Cu
- ☐ Peak 1: sự khử của Cu / Peak 2: sự khử của Ni
- ☐ Peak 1: sự khử của Ni / Peak 2: sự oxi hoá của Cu
- ☐ Peak 1: sự oxi hoá của Ni / Peak 2: sự oxi hoá của Cu
- ☐ Peak 1: sự oxi hoá của Cu / Peak 2: sự oxi hoá của Ni

9.2 (5.0 pt)

- ☐ Giải phóng NO
- ☐ Giải phóng NO₂
- ☐ Giải phóng khí Nitơ
- ☐ Giải phóng khí Oxy
- ☐ Giải phóng khí Hidro

9.3 (8.0 pt)

Tính toán cụ thể:

Tốc độ quét = mV/s



9.4 (16.0 pt)

Tính toán cụ thể:

Thế điện cực chuẩn = V

9.5 (5.0 pt)

- ☐ Phủ dây Pt bằng màng hợp kim Ni-Cu
- ☐ Phủ dây Pt bằng màng Ni
- ☐ Quá trình hoà tan điện hoá cả Cu và Ni từ dây Pt phủ Cu-Ni vào dung dịch.
- ☐ Quá trình hoà tan điện hoá Cu từ dây Pt phủ Cu-Ni vào dung dịch.
- ☐ Quá trình hoà tan điện hoá Ni từ dây Pt phủ Cu-Ni vào dung dịch.

9.6 (6.0 pt)

Quá trình tạo phức:

Chuẩn độ ngược:



9.7 (25.0 pt)

Tính toán cụ thể:

Nồng độ Ni^{2+} : mg/L:



9.8 (30.0 pt)

Tính toán cụ thể:

Giá trị pH tối thiểu: