BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

ĐỀ THI CHÍNH THỨC

KỲ THI CHỌN HỌC SINH GIỎI QUỐC GIA
TRUNG HỌC PHỔ THÔNG
NĂM HỌC 2024-2025

Môn: **HÓA HỌC**
Thời gian: **180** phút (*không kể thời gian giao đề*)
Ngày thi thứ hai: **26/12/2024**
*Đề thi gồm 06 trang, 06 câu*

*Các chữ và kí hiệu viết tắt*: Ac: acetyl; Bn: benzyl; *n*-Bu: *n*-butyl; *s*-Bu: *sec*-butyl; *t*-Bu: *tert*-butyl; *p*-cymene: 4-isopropyltoluene; DCM: dichloromethane; DIBALH: diisobutylaluminium hydride; DIEA: diisopropylethylamine; DMAP: 4-dimethylaminopyridine; DME: dimethoxyethane; DMSO: dimethylsulfoxide; Et: ethyl; HMDS: hexamethyldisilazide; LDA: lithium diisopropylamide; Me: methyl; Ms: methanesulfonyl; PCC: pyridinium chlorochromate; PDC: pyridinium dichromate; Ph: phenyl; *i*-Pr: isopropyl; TBAF: tetrabutylammonium fluoride; TBHP: *tert*-butyl hydroperoxide; TES: triethylsilyl; Tf: trifluoromethanesulfonyl; 2-Th: 2-thienyl; THF: tetrahydrofuran; THP: tetrahydropyranyl; LiTMP: lithium 2,2,6,6-tetramethylpiperidide; TMS: trimethylsilyl; Tol: tolyl; Ts: 4-toluenesulfonyl.

*Cho*: H = 1,0; C = 12,0; N = 14,0; O = 16,0; Cl = 35,5; Cr = 52,0; Ag = 107,9; Ba = 137,3; $Z_N = 7$; $Z_O = 8$; $Z_{Cl} = 17$; $Z_{Cr} = 24$.

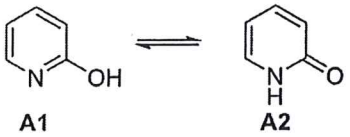
Bảng tín hiệu một số dao động hóa trị trên phổ hồng ngoại (IR):

| Liên kết | Số sóng ($cm^{-1}$) | Đặc điểm vân phổ | Liên kết | Số sóng ($cm^{-1}$) | Đặc điểm vân phổ |
|---|---|---|---|---|---|
| $-OH_{alcohol}$ | 3650 ÷ 3200 | Mạnh, tù | C=O | 1780 ÷ 1650 | Mạnh |
| $-OH_{carboxylic\ acid}$ | 3300 ÷ 2700 | Mạnh, tù rộng | $C=N_{imine,\ oxime}$ | 1690 ÷ 1630 | Trung bình |
| $CO-H_{aldehyde}$ | 2850 ÷ 2700 | Yếu | $C=C_{alkene,\ arene}$ | 1680 ÷ 1500 | Trung bình |

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

## Câu I (*3,5 điểm*) Cấu tạo và tính chất của hợp chất hữu cơ

**1.** Cân bằng giữa 2-hydroxypyridine (**A1**) và 2-pyridone (**A2**) được nghiên cứu trong những dung môi khác nhau. Kết quả phân tích hàm lượng **A2** (% **A2**) ở trạng thái cân bằng được tổng hợp trong bảng sau:

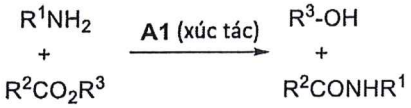


**A1** **A2**

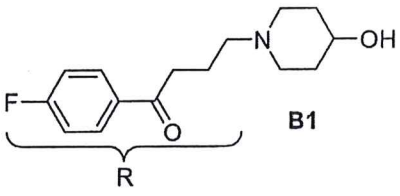
| Dung môi | cyclohexane | $CHCl_3$ | $H_2O$ |
|---|---|---|---|
| % **A2** | 63% | 86% | > 99% |

**a)** Chỉ ra (có giải thích) ảnh hưởng của dung môi tới cân bằng trên.

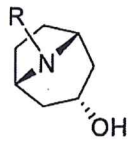
**b)** **A1** có thể xúc tác cho các phản ứng giữa ester và amine tạo thành amide ở nhiệt độ cao. Chỉ ra vai trò của các nhóm chức của **A1** trong quá trình xúc tác cho phản ứng này. *Biết*: trong cơ chế phản ứng, **A1** chuyển hóa thành **A2**.



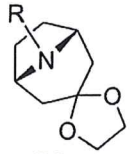

**2.** Dẫn xuất piperidine **B1**, được tổng hợp bởi Biel và các cộng sự, có hoạt tính an thần yếu. Hợp chất **B1** với vòng piperidine có cấu dạng linh hoạt, được cho là chưa phù hợp để phát triển thành thuốc. Các hợp chất **B2**, **B3** được tổng hợp nhằm khắc phục nhược điểm này.



**B1**



**B2**



**B3**

**a)** Bỏ qua ảnh hưởng cấu trúc mạch 4-F-$C_6H_4$-CO-$(CH_2)_3$– (kí hiệu là R–), vẽ cấu dạng bền nhất ở dạng ghế và cấu dạng bền nhất ở dạng thuyền của **B1** và giải thích yếu tố làm bền hóa của từng cấu dạng.

**b)** Việc biến đổi cấu trúc **B1** bằng cách đưa cầu nối –$CH_2CH_2$– vào vòng piperidine tạo thành các hợp chất **B2**, **B3** có khung phân tử kém linh hoạt hơn. Bỏ qua ảnh hưởng cấu trúc mạch R–, lập luận và vẽ cấu dạng bền nhất của **B2**, **B3**.

**c)** Hợp chất **B3** có thể được tổng hợp trực tiếp từ **B4** ($C_{17}H_{20}FNO_2$) nhờ phản ứng tạo thành ketal chọn lọc.

*i*) Xác định công thức cấu tạo **B4**.

*ii*) Giải thích tính chọn lọc của phản ứng tạo **B3** từ **B4**.

*iii*) Viết sơ đồ chuyển hóa và điều kiện cần thiết để tổng hợp **B2** từ **B4** (bỏ qua yếu tố lập thể).

**3.** Khi cho hợp chất **C1** phản ứng với phenyl lithium rồi xử lí chất trung gian với $MnO_2$ thu được hợp chất **C2**. Trong điều kiện chiếu tia tử ngoại, **C2** phản ứng với khí $CO_2$ ở nhiệt độ phòng thu được **C4** (chứa hai vòng). **C4** cũng có thể tạo thành với hiệu suất thấp khi cho **C3** (đồng phân cấu tạo của **C2**) phản ứng với khí $CO_2$ ở nhiệt độ cao.

Dữ kiện phổ của **C1-C4** được tổng kết trong bảng sau:

| **Hợp chất** | **Phổ khối** (m/z) | **Phổ hồng ngoại** ($cm^{-1}$ và đặc điểm vân phổ) |
|---|---|---|
| **C1** | 120 (peak ion phân tử) | 2820 (yếu), 2710 (yếu), 1700 (mạnh) |
| **C2** | 196 (peak ion phân tử) | 1670 (mạnh) |
| **C3** | 196 (peak ion phân tử) | ~3300 (mạnh, tù) |
| **C4** | 240 (peak ion phân tử) | ~3000 (mạnh, tù rộng), 1710 (mạnh) , 1670 (mạnh) |

**a)** Chỉ dựa vào dữ kiện phổ của **C1**, lập luận và vẽ các công thức cấu tạo có thể có của **C1**.

*Biết:* **C1** là dẫn xuất của benzene và chỉ chứa C, H và O trong phân tử.

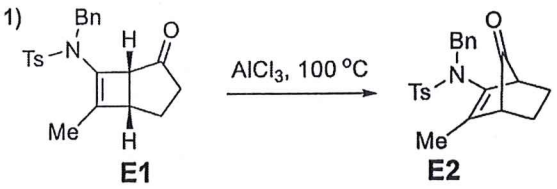
**b)** Lập luận để xác định công thức cấu tạo của **C1**, **C2**, **C3** và **C4**.

*Biết:* chuyển hóa từ **C2** sang **C4** xảy ra qua giai đoạn tạo thành lưỡng gốc (>ċ-ȯ).

**Câu II** (*2,0 điểm*) **Cơ chế phản ứng hữu cơ**

Vẽ cơ chế đề xuất cho các quá trình chuyển hoá sau:

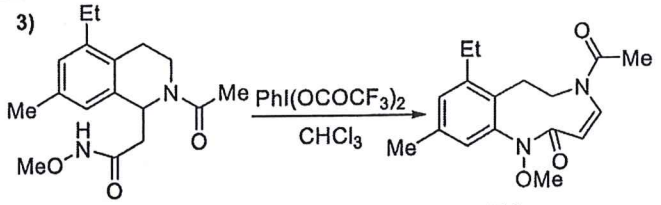
1)




**E1** **E2**

*Biết:* có qua giai đoạn tạo diene trung gian

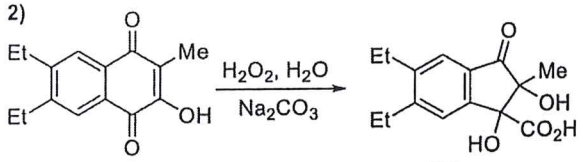
3)




**E5** **E6**

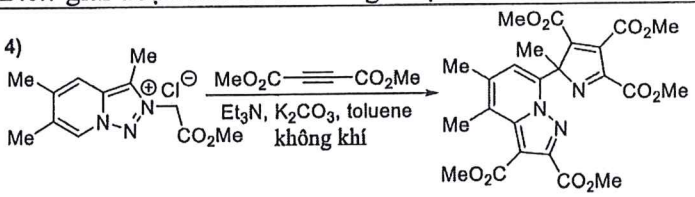
*Biết:* giai đoạn đầu có sinh ra gốc tự do $\cdot CF_3$

2)




**E3** **E4**

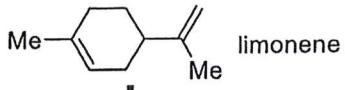
4)




**E7** **E8**

**Câu III** (*4,0 điểm*) **Hóa học của limonene**

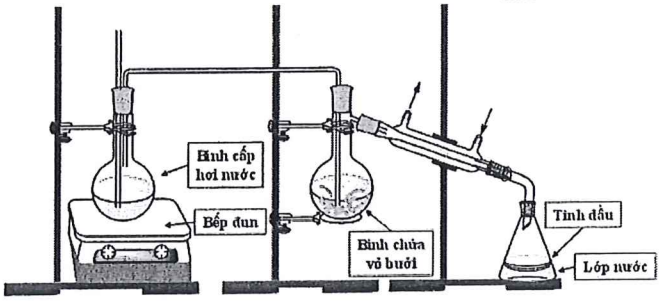
Limonene là một monoterpene lỏng không màu, là thành phần chính (chiếm khoảng 67 – 80%) trong tinh dầu bưởi. Limonene có tác dụng giảm đau đầu, tăng cường hệ miễn dịch, khử trùng, bảo quản thực phẩm,…




limonene

**1.** Một nhóm học sinh thực hiện tách tinh dầu bưởi trong phòng thí nghiệm theo các bước như sau:

*Bước 1:* Lấy 300 gam phần màu xanh của vỏ quả bưởi, cắt nhỏ, cho vào bình cầu có nhánh (không quá 2/3 dung tích bình). Cho nước vào bình cấp hơi nước rồi lắp bộ dụng cụ như *Hình 3.1*.




*Hình 3.1: Bộ chưng cất tinh dầu bưởi*

*Bước 2:* Thực hiện chưng cất lôi cuốn hơi nước trong 2,5 giờ bằng cách đun sôi bình cấp hơi nước để hơi nước đi qua bình chứa vỏ bưởi, cuốn theo tinh dầu và ngưng tụ ở sinh hàn.

*Bước 3:* Cho toàn bộ chất lỏng trong bình tam giác vào phễu chiết, thêm dung dịch NaCl bão hòa vào phễu chiết, lắc đều. Đặt phễu chiết lên giá đỡ 10 phút, tách lấy lớp tinh dầu ở phía trên vào bình tam giác khô.

*Bước 4:* Cho vào bình tam giác chứa tinh dầu một lượng vừa đủ $MgSO_4$ khan, lắc đều đến khi chất lỏng trong suốt, gạn lấy tinh dầu bưởi.

Hãy cho biết (*không cần giải thích*) mỗi phát biểu sau là **ĐÚNG** hay **SAI** và ghi kết quả vào bài làm:

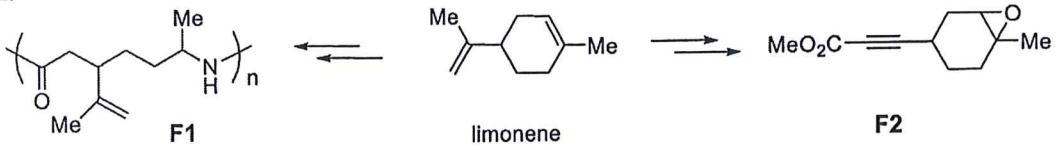
**a)** Phương pháp chưng cất lôi cuốn hơi nước dùng để tách tinh dầu bưởi ra khỏi hỗn hợp do tinh dầu bưởi không tan trong nước và dễ bay hơi với hơi nước.

**b)** Ở *bước 3*, thêm dung dịch NaCl bão hòa vào phễu chiết là để làm tăng khả năng hòa tan của tinh dầu bưởi trong nước.

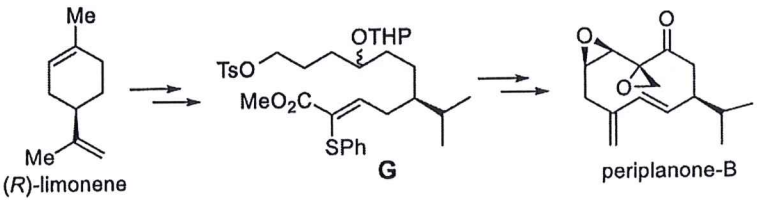
**c)** Ở *bước 3*, đặt phễu chiết lên giá đỡ 10 phút nhằm mục đích để phần tinh dầu bưởi còn phân bố trong nước di chuyển lên lớp tinh dầu ở phía trên.

**d)** $MgSO_4$ khan sử dụng trong *bước 4* có tác dụng hút nước để làm khô tinh dầu bưởi.

**2.** Từ limonene và các hợp chất hữu cơ không quá 4 nguyên tử carbon, đề xuất sơ đồ tổng hợp polymer **F1** và hợp chất **F2**.




**3.** Periplanone-B ($C_{15}H_{20}O_3$) là một hợp chất dẫn dụ sinh học được phân lập từ loài gián *Periplaneta americana* Châu Mĩ. Periplanone-B có thể được tổng hợp từ limonene qua chất trung gian **G** như sau:

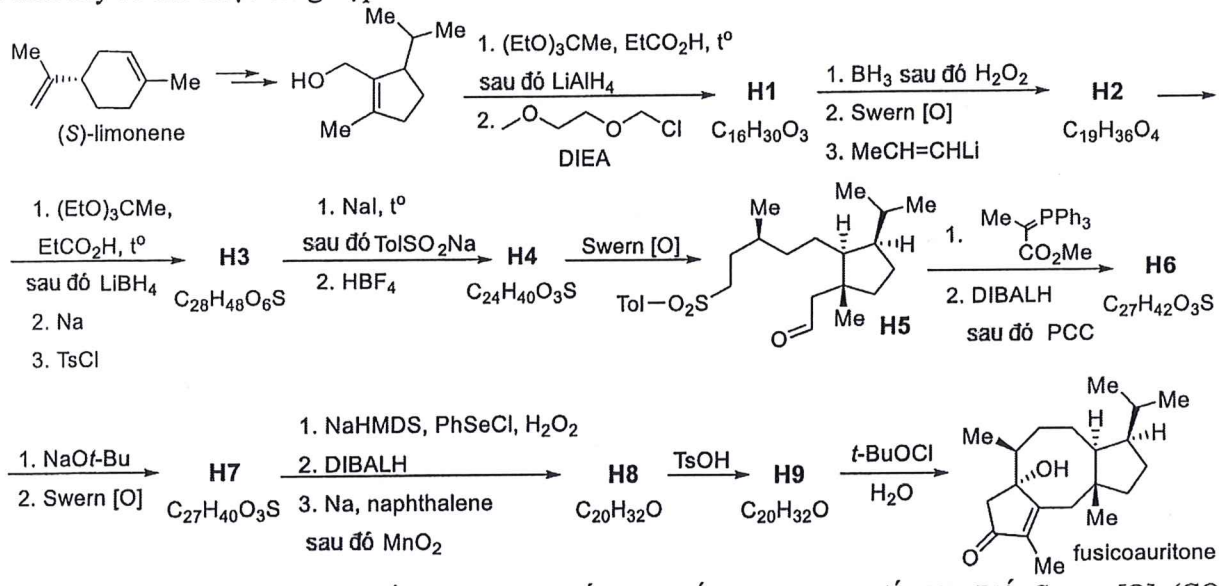



Đóng vòng hợp chất **G** bằng cách đun hồi lưu hỗn hợp **G** và NaHMDS trong DME thu được hợp chất **G1** ($C_{26}H_{38}O_4S$). Khử **G1** bởi $LiAlH_4$ rồi cho sản phẩm phản ứng với PhCOCl trong DMAP/pyridine, tiếp theo thủy phân sản phẩm trong môi trường acid thu được **G2** ($C_{27}H_{34}O_3S$). Xử lí **G2** với Na/naphthalene trong THF ở −78 °C thu được **G3** ($C_{14}H_{24}O$). Oxi hóa **G3** bằng PCC có mặt NaOAc trong DCM thu được **G4**. Cho **G4** phản ứng với $PhSSO_2Ph$ có mặt LiHMDS, oxi hóa sản phẩm thu được bằng $NaIO_4$ trong methanol được sản phẩm **G5** ($C_{20}H_{26}O_3S$). Đun hồi lưu hỗn hợp gồm **G5** và $CaCO_3$ trong toluene rồi xử lí sản phẩm với TBHP có mặt KH (potassium hydride) trong THF thu được **G6** ($C_{14}H_{20}O_2$). Khuấy hỗn hợp gồm **G6** và LiHMDS trong THF rồi thêm $MoO_5$/pyridine vào bình phản ứng, sản phẩm trung gian được xử lí tiếp với TMSCl có mặt imidazole trong THF thu được **G7** ($C_{17}H_{28}O_3Si$). Cho **G7** phản ứng với $Me_3SI$ có mặt *n*-BuLi trong THF rồi xử lí sản phẩm với TBAF thu được **G8** ($C_{15}H_{22}O_3$). Xử lí **G8** với PCC trong DCM thu được periplanone-B.

Bỏ qua yếu tố lập thể, vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **G1** đến **G8**.

*Biết*: $MoO_5$/pyridine là tác nhân oxi hóa $C_\alpha$-H của nhóm carbonyl.

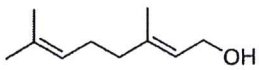
**4.** (+)-Fusicoauritone ($C_{20}H_{32}O_2$) là một diterpene có khả năng hoạt hóa huyết tương màng nhầy $H^+$–ATPase. Hợp chất này có thể được tổng hợp theo sơ đồ sau:



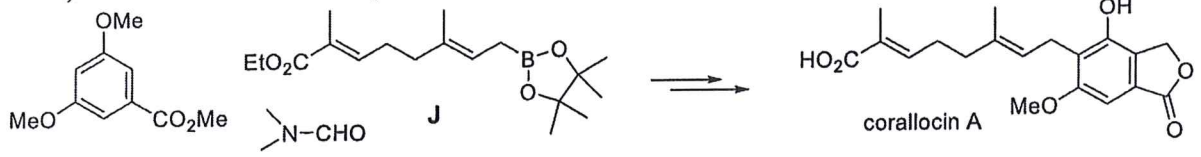

Bỏ qua yếu tố lập thể, vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **H1** đến **H4** và từ **H6** đến **H9**. *Biết*: Swern [O]: $(COCl)_2$, DMSO, $Et_3N$; quá trình tạo thành **H1** và **H3** có bước chuyển vị [3,3]; từ **H8** sang **H9** có tạo vòng năm cạnh.

**Câu IV** *(3,0 điểm)* **Nghiên cứu chuyển hóa geraniol**

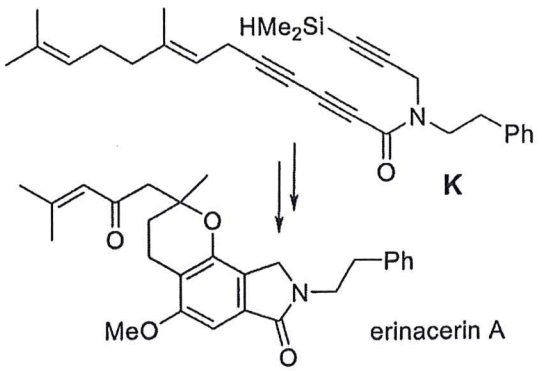
Geraniol là alcohol terpene có trong các tinh dầu của các loại cây có mùi thơm như: hoa hồng, sả palmarosa, sả java,...




**1.** Corallocin A là một meroterpenoid tìm thấy trong loài nấm *Hericium erinaceus* có tác dụng làm giảm sự căng thẳng thần kinh. Hãy lập sơ đồ tổng hợp corallocin A từ hợp chất **J** (được tổng hợp từ geraniol) và các chất cho dưới đây:

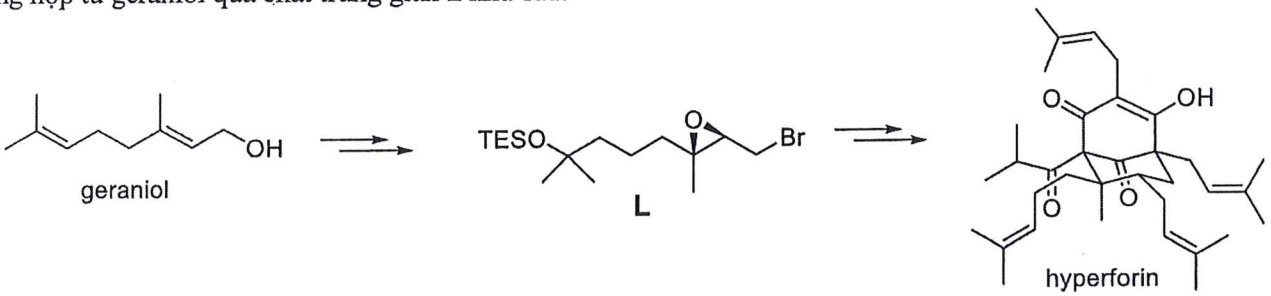


**2.** Từ geraniol tổng hợp được chất trung gian **K** rồi từ đó tổng hợp erinacerin A (có khả năng kháng tế bào ung thư) như sau: Đun nóng hợp chất **K** trong methanol ở 100 °C thu được hợp chất **K1** ($C_{29}H_{39}NO_2Si$). Xử lí **K1** với $[RuCl_2(p\text{-cymene})]_2$ trong methanol/nước, thu lấy sản phẩm rồi cho phản ứng tiếp với $H_2O_2$ có mặt TBAF trong methanol/THF thu được **K2** ($C_{27}H_{33}NO_3$). Đun hồi lưu **K2** trong benzene có mặt TsOH thu được **K3** là đồng phân cấu tạo của **K2**. Sục khí oxygen vào dung dịch **K3** trong DCM có mặt methylene xanh trong điều kiện chiếu sáng, rồi thêm tiếp $PPh_3$ vào hỗn hợp thu được **K4** ($C_{27}H_{33}NO_4$). Oxi hóa **K4** bằng PDC trong DCM thu được erinacerin A.

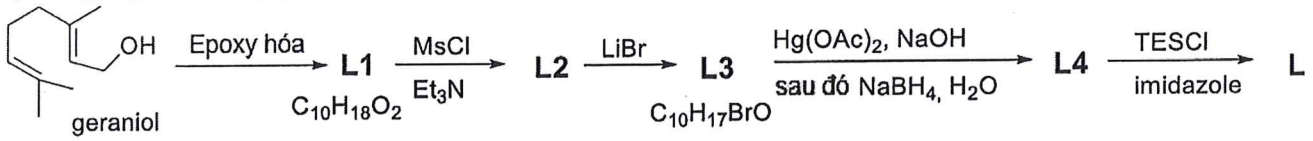



Bỏ qua yếu tố lập thể, vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **K1** đến **K4**. *Biết*: từ **K** thành **K1** có bước đóng vòng [4+2]; **K2** có chứa nhóm −OH; từ **K3** thành **K4** có phản ứng ene.

**3.** Hyperforin ($C_{35}H_{52}O_4$) là thuốc chống suy nhược, bổ gan, kháng khuẩn, điều trị bệnh lao,... Hyperforin có thể tổng hợp từ geraniol qua chất trung gian **L** như sau:

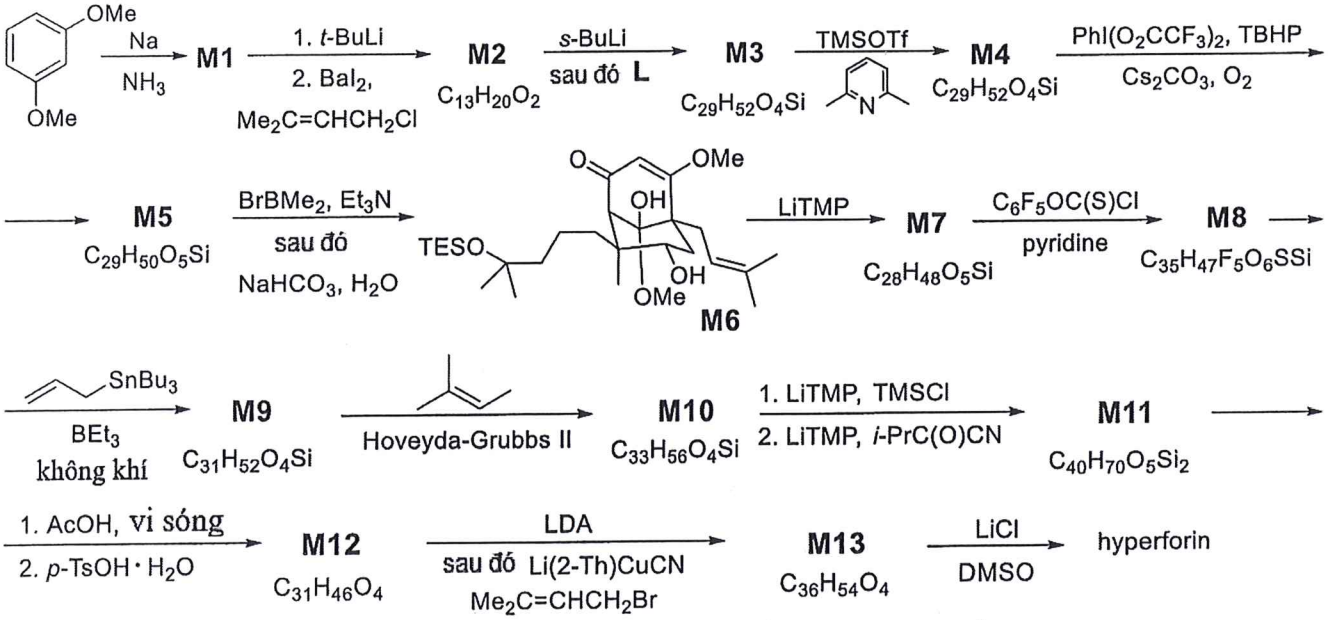



**a)** Tổng hợp chất trung gian **L** từ geraniol:




Bỏ qua yếu tố lập thể, vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **L1** đến **L4**.

**b)** Sơ đồ tổng hợp hyperforin từ chất trung gian **L**:



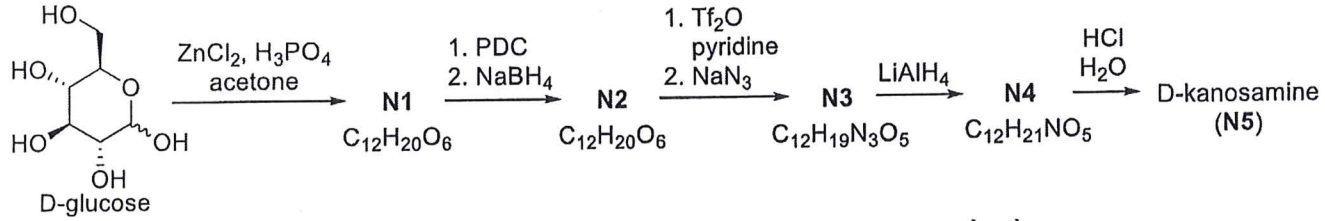

Bỏ qua yếu tố lập thể, vẽ công thức cấu tạo của các chất từ **M1** đến **M5** và từ **M7** đến **M13**.

*Biết*: từ **M3** thành **M4** có sự hoạt hóa vòng epoxy sau đó mở vòng epoxy nội phân tử rồi tạo thành ketal; từ **M4** thành **M5** là quá trình oxi hóa chọn lọc nhóm $-CH_2-$ allylic; tác nhân Hoveyda-Grubb II xúc tác cho phản ứng ghép chéo (cross-metathesis); tác nhân LiTMP, TMSCl dùng để silyl hóa $C_{sp2}$ ở vị trí α của nhóm C=O.

**Câu V** (*3,5 điểm*) **Hóa sinh và hợp chất cao phân tử**

**1.** Các nghiên cứu của Frost và cộng sự đã chỉ ra rằng một số hợp chất thiên nhiên có hoạt tính sinh học cao như mitomycin, rifamycin và ansamitocin có thể được hình thành theo con đường sinh tổng hợp aminoshikimate từ D-kanosamine (**N5**) (monosaccharide tạo thành khi thay thế nhóm –OH ở $C^3$ của D-glucose bằng nhóm $-NH_2$ và giữ nguyên lập thể $C^3$).

Nguyên liệu đầu D-kanosamine cho quá trình này được nhóm nghiên cứu tổng hợp hóa học theo sơ đồ sau:




**a)** Vẽ cấu trúc lập thể của **N1**, **N2**, **N3**, **N4** và **N5**. Biết rằng: **N1**, **N2**, **N3** và **N4** đều tồn tại ở dạng D-furanose.

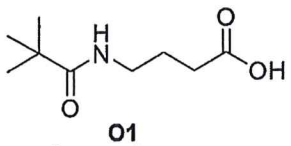
**b)** Gọi tên mối quan hệ lập thể giữa **N1** và **N2**.

**c)** Không sử dụng phương pháp oxi hóa rồi khử, đề xuất một hướng chuyển hóa khác nhằm tổng hợp **N2** từ **N1**.

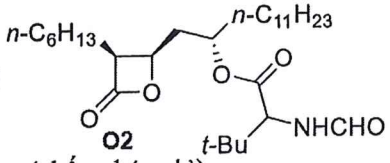
**2.** Protein, hợp chất cao phân tử, đóng vai trò quan trọng trong nhiều quá trình sinh hóa của cơ thể. Bản chất và lực tương tác giữa phân tử thuốc và protein đóng vai trò quyết định tới hiệu quả và thời gian hoạt động của thuốc. Giả thiết tương tác chỉ xảy ra giữa mạch nhánh của các đơn vị amino acid trong phân tử protein với phân tử thuốc. Các câu hỏi trong phần này liên quan tới một số amino acid, phân tử thuốc **O1** và **O2** dưới đây.

| Cấu tạo tổng quát | Amino acid | Mạch nhánh -R |
|---|---|---|
|  | asparagine | $-CH_2CONH_2$ |
| | glutamic acid | $-CH_2CH_2CO_2H$ |
| | lysine | $-[CH_2]_4-NH_2$ |
| | serine | $-CH_2OH$ |
| | valine | $-CH(CH_3)_2$ |






**O1**
(điều trị trầm cảm)




**O2**
(chống béo phì)

*Biết*: phân tử thuốc **O1** có thể tạo liên kết ion và phân tử thuốc **O2** tạo liên kết cộng hóa trị với những protein nhất định trong cơ thể; trong các amino acid trên, các nhóm carboxylic acid có p$K_a$ từ 2 đến 5, các nhóm ammonium có p$K_a$ từ 9 đến 11.

**a)** Chỉ ra dạng tồn tại chủ yếu của valine, glutamic acid và lysine ở pH 7,4.

**b)** Chỉ ra (có giải thích) đơn vị amino acid trong protein có thể tạo liên kết ion với **O1** trong môi trường sinh lí của cơ thể (giá trị pH ổn định ở 7,4).

**c)** Đơn vị serine trong protein có thể tạo liên kết cộng hóa trị với **O2**. Vẽ cơ chế và sản phẩm của tương tác này (chỉ thể hiện phần cấu trúc mạch nhánh của serine).

**3.** Trong điều kiện thích hợp, tác nhân ruthenium carbene, $CH_2=RuL_n$ ($L_n$ là phối tử trơ), có thể xúc tác cho phản ứng mở vòng – polymer hóa một số cycloalkene để hình thành hợp chất polymer với cấu tạo độc đáo.

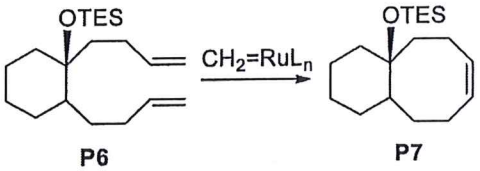
Tiến hành trùng hợp *(Z)*-cyclooctene (**P1**) dưới tác dụng của xúc tác $CH_2=RuL_n$ thu được polymer **P2**. Khi thêm một lượng nhỏ *(Z)*-1,2-diol-5-cyclooctene (**P3**) trong quá trình trùng hợp *(Z)*-cyclooctene (**P1**) với xúc tác trên thu được sản phẩm polymer **P4** có chứa nhóm –OH. Xử lý **P4** với $CrO_3/H_2SO_4$ thu được polymer **P5** có chứa nhóm carboxylic acid.

*Biết*: ruthenium carbene tham gia phản ứng [2+2] với cycloalkene; tác nhân $CrO_3/H_2SO_4$ trong điều kiện phản ứng không oxi hóa nối đôi của **P4** và giả thiết mỗi phân tử **P4** chỉ chứa duy nhất một đơn vị **P3**.

**a)** Vẽ công thức cấu tạo của polymer **P2**. Viết cơ chế cho sự hình thành **P2**.

**b)** Vẽ công thức cấu tạo của polymer **P4** và **P5**.

**c)** Xúc tác ruthenium carbene cũng được sử dụng trong phản ứng đóng vòng dẫn xuất diene **P6** để tạo thành cyclooctene **P7** theo sơ đồ bên. Chỉ ra (có giải thích) cần tiến hành phản ứng với nồng độ **P6** cao hay thấp để hạn chế sự polymer hóa có thể xảy ra trong phản ứng này.




**P6** **P7**

**Câu VI** *(4,0 điểm)* **Hóa học các hợp chất chromium**

Chromium là kim loại chuyển tiếp điển hình, có nhiều ứng dụng trong công nghiệp luyện kim, mạ điện... Trong hợp chất, chromium có nhiều số oxi hóa, trong đó số oxi hóa điển hình nhất là +3 và +6. Phức chất chromium (III) trơ, phản ứng trao đổi phối tử của chúng xảy ra rất chậm, nên có thể phân lập được nhiều dạng đồng phân.

*Biết*: *(s)*: rắn, *(aq)*: dung dịch nước.

**1.** Trong dung dịch, Cr(VI) có thể tồn tại ở dạng $Cr_2O_7^{2-}$, $HCrO_4^-$, $CrO_4^{2-}$ theo các cân bằng sau:

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2CrO_4^{2-} + 2H^+ \quad (6.1) \quad K = 10^{-14,64}$$

$$HCrO_4^- \rightleftharpoons H^+ + CrO_4^{2-} \quad (6.2) \quad K_a = 10^{-6,50}$$

Khi tham gia phản ứng oxi hóa khử, Cr(VI) thường bị khử thành Cr(III). Tùy thuộc vào pH, sản phẩm khử có thể tồn tại ở các dạng như $Cr^{3+}$, $Cr(OH)^{2+}$, $Cr(OH)_3$, $Cr(OH)_4^-$. Hằng số cân bằng của các quá trình như sau:

$$Cr^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Cr(OH)^{2+} + H^+ \quad (6.3) \quad \beta^* = 10^{-3,95}$$

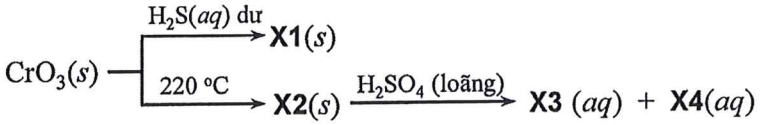
$$Cr(OH)_3(s) \rightleftharpoons Cr^{3+} + 3OH^- \quad (6.4) \quad K_s = 10^{-30,20}$$

$$Cr(OH)_3(s) + H_2O \rightleftharpoons Cr(OH)_4^- + H^+ \quad (6.5) \quad K_a = 10^{-14,30}$$

Sử dụng các cân bằng thích hợp từ (6.1) đến (6.5) và thế khử chuẩn của cặp $Cr_2O_7^{2-}$, $H^+/Cr^{3+}$ ($E^o = 1,33$ V), tính thế của điện cực Pt nhúng vào dung dịch **X** gồm $Cr_2O_7^{2-}$ $3,00\times10^{-2}$ M, $Cr^{3+}$ $8,00\times10^{-3}$ M có pH được duy trì cố định ở các giá trị pH = 2 và pH = 14.

**2.** Xét dãy chuyển hóa một số hợp chất chromium.

**a)** Xác định công thức hóa học các hợp chất của chromium từ **X1** đến **X4**. Cho biết **X2** chứa 54,93% khối lượng là Cr.




**b)** Cho $CrO_3$ tác dụng với $SOCl_2$ lỏng ở nhiệt độ thấp thu được hợp chất **X5** màu đỏ ánh đen. Hòa tan 1,571 gam **X5** trong lượng dư dung dịch $Ba(OH)_2$ thu được 1,520 gam kết tủa vàng và dung dịch xanh lục nhạt. Sau khi lọc bỏ kết tủa, cho $H_2O_2$ dư vào dịch lọc rồi đun nóng thấy xuất hiện thêm 0,760 gam kết tủa vàng.

*i)* Bằng tính toán, xác định **X5**. Cho biết phân tử **X5** chỉ chứa 1 nguyên tử Cr.

*ii)* Viết các phương trình phản ứng.

**3.** Phản ứng giữa $CrCl_2$ và dung dịch chứa $NH_3$ đặc và $NH_4Cl$ đặc trong không khí thu được phức chất **Y1**, còn trong khí quyển trơ thu được phức chất **Y2**. Từ phản ứng của **Y2** với dung dịch chứa $NaNO_2$ và $NH_4Cl$ có thể phân lập được hai phức chất **Y3** và **Y4**. Cho **Y4** tác dụng với dung dịch $H_2C_2O_4$ đặc thu được phức chất **Y5**. Đun nóng **Y5** trong HCl đặc, rồi sấy sản phẩm thu được ở khoảng 120 °C thu được phức chất **Y6**. Hòa tan $m_1$ gam mỗi phức chất vào nước rồi cho tác dụng ngay với dung dịch chứa lượng dư $AgNO_3$ thì thu được $m_2$ gam kết tủa AgCl. Hàm lượng Cr, Cl và tỉ lệ $m_2 : m_1$ của một số phức chất cho trong bảng sau:

| | **Y1** | **Y3** | **Y4** | **Y5** | **Y6** |
|---|---|---|---|---|---|
| % khối lượng Cr | 22,20 | 21,85 | 23,11 | 21,36 | 22,96 |
| % khối lượng Cl | 37,89 | 29,83 | 31,56 | 14,58 | 47,02 |
| $m_2 : m_1$ | 1,53 | 1,21 | 1,27 | 0,59 | 0,63 |

*Biết:* Các phức chất đều ở dạng khan, có cấu trúc bát diện và không chứa nước trong cầu nội. Trừ **Y1**, các chất còn lại đều là phức chất đơn nhân. Phức chất **Y2** chỉ chứa 1 loại phối tử. Phức chất **Y3** có moment từ $\mu = 1,74\ \mu_B$; với $\mu = \sqrt{n\times(n+2)}$, trong đó: $n$ là số electron độc thân.

**a)** Vẽ cấu trúc của các phức chất từ **Y1** đến **Y6**.

**b)** Thực nghiệm cho thấy nguyên tử Cr trong **Y3** có số oxi hóa +3, dựa vào đặc điểm cấu tạo, giải thích giá trị moment từ của **Y3**.

----------*HẾT*----------

** Thí sinh **KHÔNG** được sử dụng tài liệu;*

** Giám thị **KHÔNG** giải thích gì thêm.*