

第 26 届中国化学奥林匹克（决赛）试题

(2012 年 12 月 1 日 天津)

第 1 题 (25 分) 2011 年中国科学院上海硅酸盐研究所报道合成了长达 600 mm 的世界最大的锗酸铋单晶。锗酸铋单晶由于密度大，化学稳定性好，有较好的压电性能、热学性能和光学性能而在高能物理、核物理、核医学等领域获得广泛应用。

1-1 铋所在族各元素氢化物按沸点由高到低顺序为：() > () > NH_3 > () > ()，它们的键角从大到小顺序为：_____。

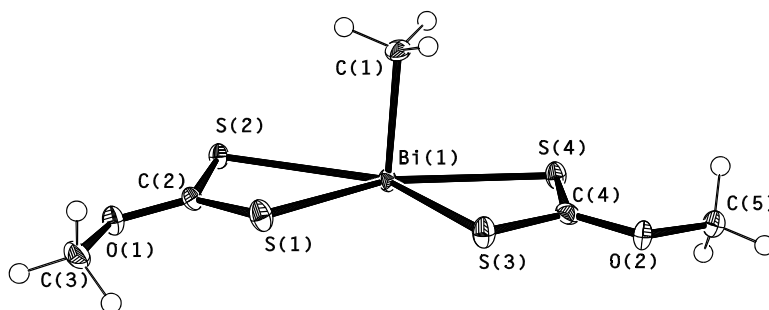
1-2 铋的高价化合物具有很强的氧化性，酸性介质中可用 NaBiO_3 氧化 Mn(II) 得到 Mn(VII) 以鉴定锰。写出该反应的离子反应方程式。

1-3 卤氧化铋作为一类新型光化学催化剂，具有较高的催化活性和稳定性，近几年备受关注。已知 $\varphi_{\text{BiOCl}^\ominus/\text{Bi}}^\ominus = 0.17 \text{ V}$ ， $\varphi_{\text{BiO}^\ominus/\text{Bi}}^\ominus = 0.32 \text{ V}$ ，求算 BiOCl 的溶度积。

1-4 ^{213}Bi 可作为治疗小型肿瘤的放疗药剂，与蛋白质形成生物超分子，可在目标细胞内特定区域释放 α 粒子。写出 ^{213}Bi 的衰变方程式。

1-5 溶出伏安法用于测定金属离子浓度，其原理是将待测金属离子还原为单质沉积在电极表面的汞膜内而达到富集的效果。为了减少污染，可以用铋膜代替汞膜，利用电解将铋离子还原为单质铋沉积在圆柱形电极的底面上均匀成膜。设电极直径为 3 mm，电流强度为 1 mA，电解 2 min，计算电极上沉积的铋膜厚度（已知铋密度为 9.8 g cm^{-3} ）。

1-6 使用二氯甲基铋与甲基黄原酸钠盐或钾盐 $\text{M}(\text{S}_2\text{COMe})$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}$) 在苯中反应可得到结构如图 1.1 所示的化合物 A。



1-6-1 根据图 1.1 写出化合物 A 的结构简式。

1-6-2 写出制备 A 的化学方程式。

1-6-3 说明反应不用水作溶剂的原因。

1-6-4 若用 La^{3+} 取代 A 中的 Bi^{3+} 产物是否能稳定存在？说明理由（ Bi^{3+} 和 La^{3+} 的半径均为 117 pm）。

1-7 锗酸铋本质上是复合氧化物，此类氧化物有多种不同组成的晶体。其中有两种属立方晶系，对空气、水、高能辐射和热稳定，熔点高于 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ ，是重要的光学材料，以下简称 B 和 D。B 的晶胞参数 $a = 1014.5 \text{ pm}$ ，密度 $d = 9.22 \text{ g cm}^{-3}$ ，晶胞中有 2 个 Ge 原子；D 的晶胞参数为 $a = 1059.4 \text{ pm}$ ， $d = 6.93 \text{ g cm}^{-3}$ ，每个 O 原子键连 1 个 Bi 和 1 个 Ge。根据以上信息推出 B 和 D 的化学式（整比化合物，须写出推求过程）。

1-8 Bi^{3+} 在水溶液里与 O^{2-} 和/或 OH^- 结合形成复杂多样的离子。离子 E 是 Bi^{3+} 与 OH^- 形成的多核离子，离子电荷 +6，具有与立方体相同的对称性（忽略 H 的取向）。E 中 Bi—Bi 的核间距相等（370 pm，对比：金属铋

中 Bi—Bi 核间距为 307 和 353 pm)，Bi—O 的核间距也相等。写出 E 的化学式并画出其立体结构图（用 OH 表示 O—H）。

第 2 题 (9 分) 用 EDTA 标准溶液测定铅铋合金中铅、铋的含量。用 0.02000 mol L⁻¹ EDTA 滴定 25.00 mL 含有未知浓度的 Bi³⁺和 Pb²⁺的混合溶液。以二甲酚橙为指示剂，用 EDTA 滴定 Bi³⁺，消耗 22.50 mL。在滴定完 Bi³⁺后，溶液的 pH = 1.00。加入六次甲基四胺，调节溶液的 pH 到 5.60，再用 EDTA 滴定 Pb²⁺，消耗 22.80 mL。(CH₂)₆N₄的 pK_b = 8.85（计算中不考虑滴定过程中所加水及指示剂所引起的体积变化）。

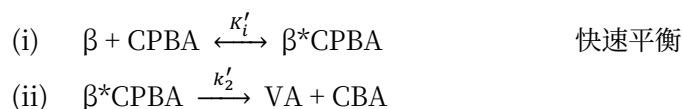
2-1 计算应加入多少克六次甲基四胺使溶液的 pH 从 1.00 变到 5.60。

2-2 计算未知液中 Bi³⁺和 Pb²⁺的浓度(g L⁻¹)。

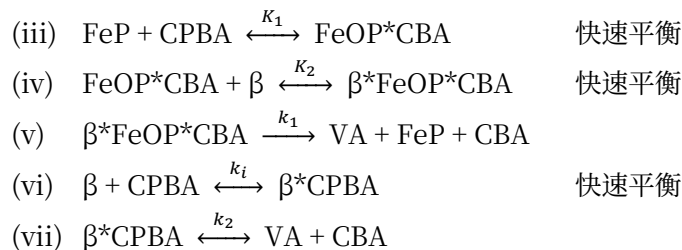
第 3 题 (20 分) 铁卟啉(FeP)是细胞色素(P-450)的活性中心，具有将各种氧供体的氧原子活化并转移至底物的能力。研究人员为模拟活体内的加氧酶催化 β-胡萝卜素(P)分解为维生素 A (VA)的反应，以 FeP 为催化剂、间氯过氧化苯甲酸(CPBA)为氧化剂，研究了 β-胡萝卜素的分解反应动力学。研究中 FeP 和 CPBA 的浓度可视为不变。无论是否存在催化剂 FeP，该分解反应对 β-胡萝卜素均为一级反应。

已知：若 $y = ax + b$ ，则 $\frac{dy}{dt} = a \frac{dx}{dt}$ 。式中， a 、 b 均为与 t 无关的常数。

实验 A. 在无 FeP 情况下，β-胡萝卜素-间氯过氧化苯甲酸反应体系(β-CPBA)的反应机理 1 如下（其中 β*CPBA 为反应中间物，CBA 为间氯苯甲酸）：



实验 B. 以 FeP 为催化剂，β-胡萝卜素-间氯过氧化苯甲酸-铁卟啉反应体系(β-CPBA-FeP)的反应机理 2 如下（其中 FeOP*CBA、β*FeOP*CBA、β*CPBA 为反应中间物）：



对该体系的实验结果进行曲线拟合，可得表 3-1 数据（ k_{obs} 为反应的表观速率常数）；

表 3-1

T/K	k_1/s^{-1}	k_2/s^{-1}	$k_{\text{obs}}/\text{s}^{-1}$
293.2	4.869×10^{-3}	1.350×10^{-4}	5.865×10^{-4}
301.2	7.731×10^{-3}	2.398×10^{-4}	9.795×10^{-4}

3-1 对 β-CPBA 体系，根据实验测得的表观速率常数 $k'_{\text{obs}}(293.2 \text{ K}) = 4.795 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ， $k'_{\text{obs}}(301.2 \text{ K}) = 8.285 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 。求反应的表观活化能 $E'_{a,\text{obs}}$ 。

3-2 根据反应机理 2 推导 $-\frac{d[\beta]}{dt}$ 与 $[\beta]$ 间关系的速率方程，并给出 k_{obs} 的表达式。

3-3 已知 β-CPBA-FeP 体系反应的表观活化能 $E_{a,\text{obs}} = 47.02 \text{ kJ mol}^{-1}$ 和机理 2 中(v)步的活化能 $E_{a,1} = 42.43 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，计算(vii)步的活化能 $E_{a,2}$ 。

3-4 分别根据以下条件，说明 β-CPBA 和 β-CPBA-FeP 中哪一个体系反应更为有利。

3-4-1 $E_{a,1}$ 与 $E_{a,2}$ 的结果及题中所给其他数据。

3-4-2 $E'_{a,obs}$ 与 $E_{a,obs}$ 的结果及题中所给其他数据。

实验 C. 在金属卟啉催化氧化反应体系中加入一些含氮小分子，会加速反成。为揭示反应机理，研究了 FeP 与咪唑类(Im)含氮小分子的配位反应热力学。

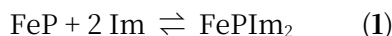


表 3-2

T/K	293.2	297.2	301.2	305.2
K_t^\ominus	2.775×10^5	1.012×10^5	4.080×10^4	1.458×10^4

3-5 请根据表 3-2 中 293.2 K 和 301.2K 的平衡常数计算反应 1 的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 。已知 273~400 K 间 $\Delta C_p^\ominus = 0$ 。

3-6 用表 3-2 中所给数据和 3-5 的计算结果分别解释温度对反应 1 的影响。

3-7 已知在一定温度下反应方向会发生变化，请计算反应的转向温度。

第 4 题 (15 分) 冰有十六种晶型。冰中每个水分子与周围 4 个水分子形成氢键，氢键键长可表示为通过氢键相连接的两个氧原子的核间距。

4-1 自然界中最常见的冰是冰- I_h ，属六方晶系 (图 4.1)，晶胞参数 $a = b = 449.75 \text{ pm}$ ， $c = 732.24 \text{ pm}$ 。

4-1-1 设冰- I_h 中键角均为 109.5° ，计算氢键键长。

4-1-2 冰- I_h 理想模型中与每个氧原子相连的 4 个氧原子构成正四面体。计算实际晶体与理想模型的晶胞参数 c 的相对偏差 (用百分数表示)。

4-2 冰-XI 是冰- I_h 在低温下的平衡结构，可在低于 72 K，常压下从 KOH 稀溶液中析出，其网状结构与冰- I_h 相似，但氢原子位置是有序的。冰-XI 属正交晶系，晶胞参数 $a = 450.19 \text{ pm}$ ， $b = 779.78 \text{ pm}$ ， $c = 732.80 \text{ pm}$ ，计算该晶胞中水分子的个数。

4-3 冰- I_c 是一种亚稳态，在 -80°C 由水蒸汽凝结而成，属立方晶系，晶体内所有氢键键长均相等，晶胞参数 $a = 635.80 \text{ pm}$ 。计算氢键键长并给出该晶体的点阵类型 (不考虑氢原子，须写出简要的分析过程)。

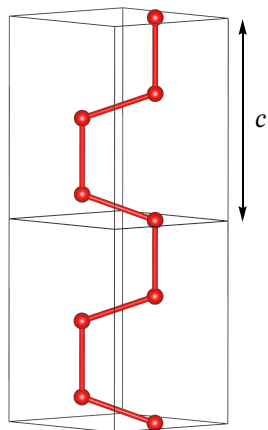
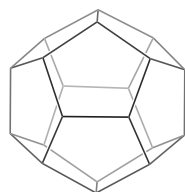
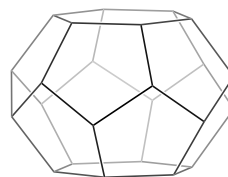


图 4.1 小球为 O 原子



五角十二面体



十四面体

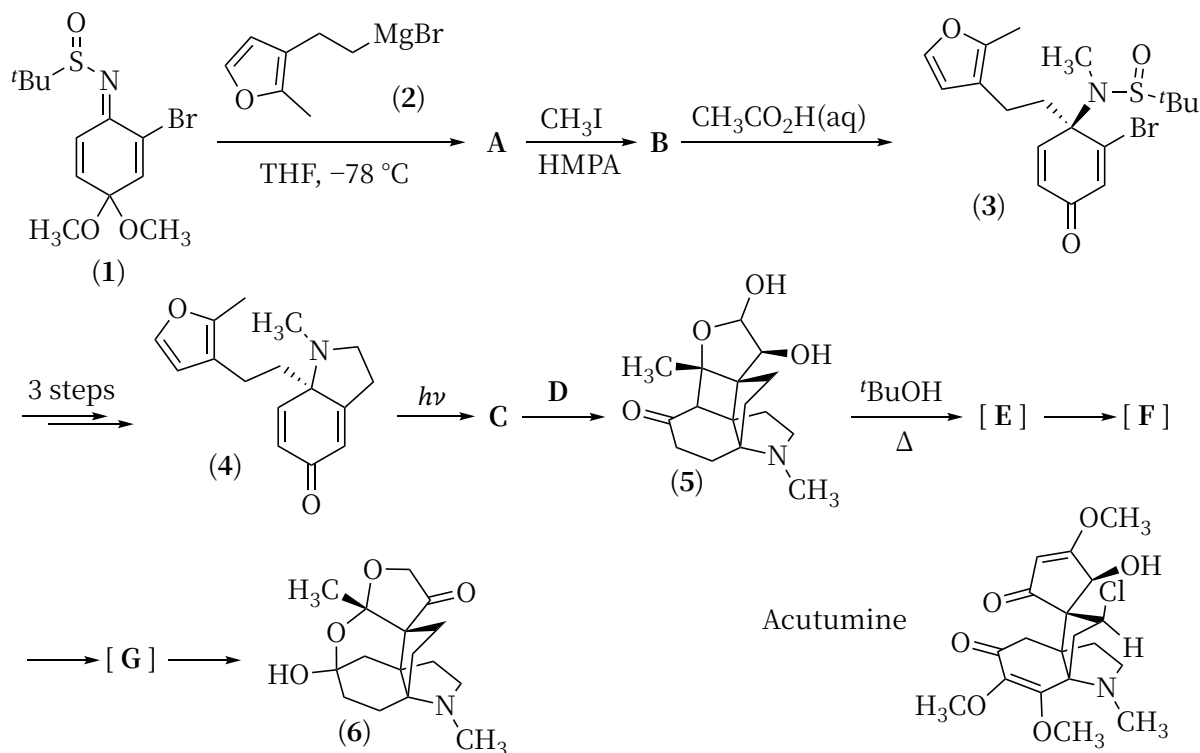
图 4.2

4-4 在高压下，可得到立方晶系的冰-X，晶胞参数 $a = 278.50 \text{ pm}$ 。在冰-X 中，所有氢键键长均相等，且氢原子在相邻两个氧原子的中点。求冰-X 的密度与冰- I_c 密度的比值并确定其点阵类型 (须写出简要的分析过程)。

4-5 水与一些气体形成笼状化合物晶体。气体 A 与水形成的晶体由五角十二面体和十四面体两种水笼 (图 4.2) 构成，每个水笼中心均包含一个 A 分子 (视为球形)，X 射线衍射表明该晶体属立方晶系，晶胞中心为对

称中心，体对角线为3次旋转轴。已知其中两个A的分数坐标分别为0, 0, 0和0, 1/2, 1/4。写出该晶胞所有A的分数坐标及相应水笼的类型；不考虑氢原子，写出该晶体的点阵类型（须写出简要的分析过程）。

第5题 (14分) 尖防己碱(Acutumine)是一类氯代氮杂螺桨烷生物碱，1929年首次由Goto和Sudzuki从中草药青风藤中分离得到，该分子官能团密集，具有多种重要的生理活性。尖防己碱合成难度大，其合成工作引起了科学家们广泛的研究兴趣。在设计合成尖防己碱环骨架的过程中，曾进行了如下的研究工作：



解答以下问题时不考虑反应过程中的立体化学。

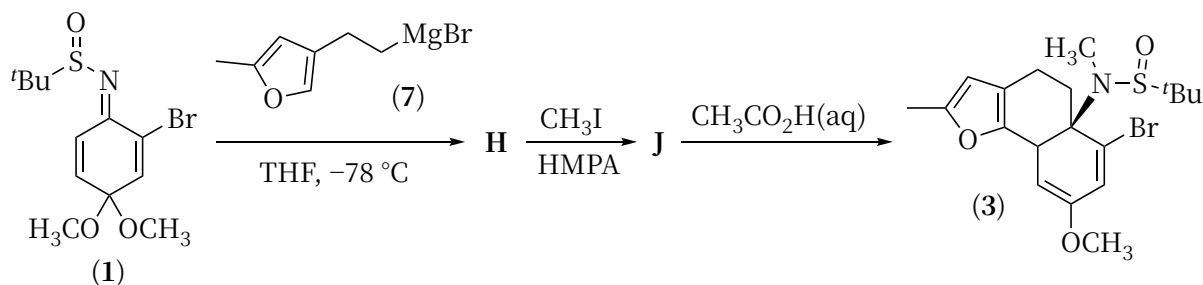
5-1 写出A、B、C的结构和D代表的反应条件。

5-2 化合(5)在叔丁醇中加热处理，依次经3个中间物E、F、G，生成产物(6)，E和G各含3个羰基，F含2个羰基。

5-2-1 请写出E、F、G的结构。

5-2-2 用电子转移箭头标明G到(6)的机理。

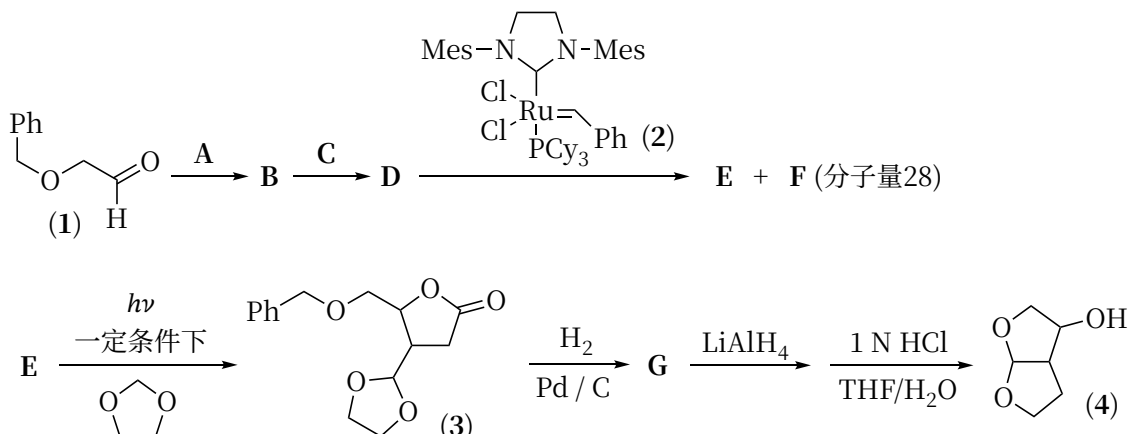
5-3 用格氏试剂(7)和化合物(1)反应，然后依次用CH₃I、CH₃COOH处理，得到化合物(8)，如下式所示：



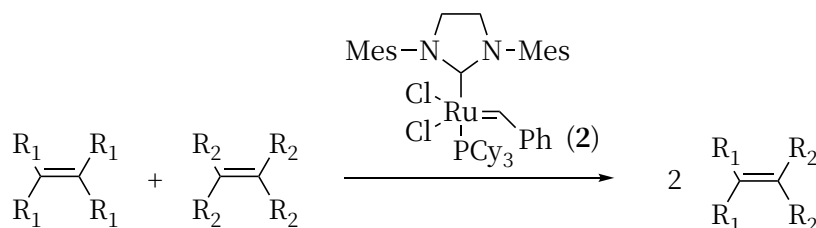
请写出从J到(8)的反应历程，用弯箭头标明电子转移的方向，并说明(1)与(2)和(1)与(7)反应，为何采用相同的反应条件，却得到不同类别的反应产物(3)和(8)（用结构简式表示）。

第6题 (17分) 对艾滋病进行化疗，通常采用逆转录酶抑制 HIV 蛋白酶作用的机制，但易产生抗药性。近年来，科学家们设计合成了一类基于双四氢呋喃配体的 HIV 酶抑制剂，具有很好的抗 HIV 病毒活性。这类化合物合成的关键中间物(4)，可通过如下两条路线合成。

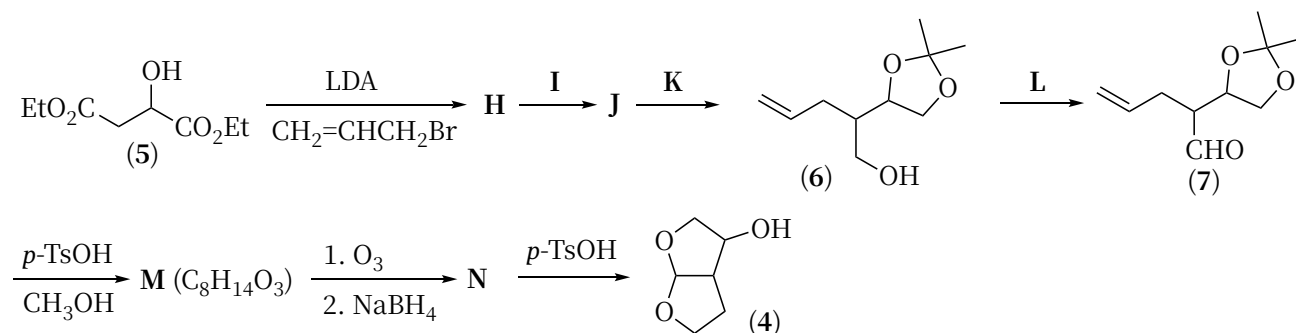
路线 1:



其中 $\text{D} \rightarrow \text{E} + \text{F}$ 的反应为烯烃复分解反应 (2005 年诺贝尔化学奖)。以下是烯烃复分解反应的一个实例 (Ru 配合物(2)为烯烃复分解反应的催化剂) :



路线 2:



(LDA 为二异丙基胺基锂，是一个位阻比较大的强碱；*p*-TsOH 为对甲苯磺酸)

6-1 写出路线 1 中 B、D、E、F、G 的结构 (不考虑反应过程中的立体化学) 和反应条件 A 和 C。

6-2 写出路线 2 中 H、J、M、N 的结构 (不考虑反应过程中的立体化学) 和反应条件 I、K、L。

6-3 化合物(4)的一种立体异构体(4-1)，在温和条件下氧化得化合物 Q，化合物 Q 经 NaBH₄ 还原得化合物(4-2)。



画出化合物 Q 和(4-2)的立体构型，并解释为何得到该立体构型的产物。