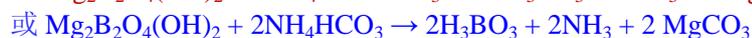
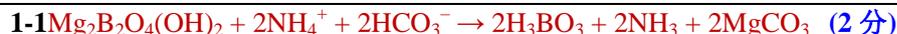


## 第 31 届中国化学奥林匹克(初赛)试题、解答与评分说明

**第 1 题 (10 分)** 根据条件书写化学反应方程式。

**1-1** 工业上用碳酸氢铵和镁硼石 [ $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ ] 在水溶液中反应制备硼酸。



若写成:  $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_4(\text{OH})_2 + \text{NH}_4^+ + \text{HCO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NH}_3 + \text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  不扣分。

$\text{NH}_3$  写成  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  且  $\text{H}_2\text{O}$  合理出现在方程式中, 不扣分。

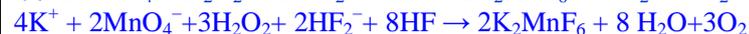
**1-2** 从乏燃料提取钚元素的过程中, 利用亚硝酸钠在强酸溶液中将  $\text{Pu}^{3+}$  氧化为  $\text{Pu}^{4+}$ , 放出笑气。



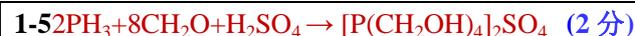
**1-3**  $\text{NaBH}_4$  与氯化镍 (摩尔比 2:1) 在水溶液中反应, 可得到两种硼化物: 硼化镍和硼酸 (摩尔比 1:3)。



**1-4** 通过  $\text{KMnO}_4$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  在  $\text{KF-HF}$  介质中反应获得化学法制  $\text{F}_2$  的原料  $\text{K}_2\text{MnF}_6$ 。



**1-5** 磷化氢与甲醛的硫酸溶液反应, 产物仅为硫酸磷 (盐)。



若写成  $2\text{PH}_3 + 6\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow [\text{PH}(\text{CH}_2\text{OH})_3]_2\text{SO}_4$ , 可得 1 分。

写成其他的产物, 如磷 (盐) 为  $[\text{PH}_2(\text{CH}_2\text{OH})_2]_2\text{SO}_4$  或  $[\text{PH}_3(\text{CH}_2\text{OH})]_2\text{SO}_4$ , 不得分。

如果和氧结合, 产物是酯, 不合题意, 不得分。

**第 2 题 (10 分)**

**2-1** 氨晶体中, 氨分子中的每个 H 均参与一个氢键的形成。N 原子邻接几个氢原子? 1 摩尔固态氨中有几摩尔氢键? 氨晶体融化时固态氨是下沉还是漂浮在液氨的液面上?

**2-2**  $\text{P}_4\text{S}_5$  是个多面体分子, 结构中的多边形虽非平面状, 但仍符合欧拉定律, 两种原子成键后价层均满足 8 电子, S 的氧化数为 -2。画出该分子的结构图 (用元素符号表示原子)。

**2-1**

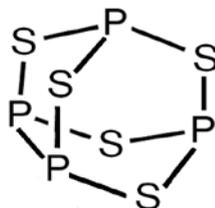
N 邻接氢原子数为 6; (1 分)

1 摩尔固态氨中有 3 摩尔氢键;

(0.5 分)

固态氨在液氨中会下沉。(0.5 分)

**2-2**



(3 分)

不要求立体结构, 但连接关系必须正确且为多面体。5 个 S 原子的成键数皆为 2, 分别和两个 P 连接; 4 个 P 原子的成键数皆为 3, 其中有 2 个 P 原子分别和 3 个硫原子连接, 另 2 个 P 原子相互连接并分别连接两个硫原子。其他答案不得分。

2-3 水煤气转化反应[  $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ ]是一个重要的化工过程。已知如下键能(BE)数据:  $\text{BE}(\text{C}\equiv\text{O})=1072 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\text{BE}(\text{O}-\text{H})=463 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\text{BE}(\text{C}=\text{O})=799 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\text{BE}(\text{H}-\text{H})=436 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。估算反应热。该反应低温还是高温有利? 简述理由。

$$2-3 \Delta U = \text{BE}(\text{C}\equiv\text{O}) + 2 \times \text{BE}(\text{O}-\text{H}) - 2 \times \text{BE}(\text{C}=\text{O}) - \text{BE}(\text{H}-\text{H})$$

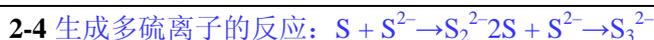
$$\Delta H = \Delta U + \Delta n RT, \Delta n = 0, \Delta H = \Delta U, \text{ 反应热:}$$

$$= 1072 \text{ kJ mol}^{-1} + 2 \times 463 \text{ kJ mol}^{-1} - 2 \times 799 \text{ kJ mol}^{-1} - 436 \text{ kJ mol}^{-1} = -36 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (1 \text{ 分})$$

热力学上**低温有利**, 因为**放热反应**。动力学上, 需要提高温度以加快反应进行。 (1分)

若没有计算过程, 不得分。第二步未写理由或者理由错误, 也不得分。

2-4 硫粉和  $\text{S}^{2-}$  反应可以生成多硫离子。在 10mL  $\text{S}^{2-}$  溶液中加入 0.080g 硫粉, 控制条件使硫粉完全反应, 检测到溶液中最大聚合度的多硫离子是  $\text{S}_3^{2-}$  且  $\text{S}_n^{2-} (n=1, 2, 3, \dots)$  离子浓度之比符合等比数列 1, 10, ...,  $10^{n-1}$ 。若不考虑其他副反应, 计算反应后溶液中  $\text{S}^{2-}$  的浓度  $c_1$  和其起始浓度  $c_0$ 。



由于溶液中最大聚合度的多硫离子是  $\text{S}_3^{2-}$  且各离子的浓度比符合等比数列 1, 10, ...,  $10^{n-1}$

$$\text{则 } c(\text{S}_2^{2-}) = 10 c(\text{S}^{2-}) = 10 c_1, \quad c(\text{S}_3^{2-}) = 100 c(\text{S}^{2-}) = 100 c_1$$

根据反应的计量关系, 可以列出以下方程:

$$\text{电荷}(\text{S}^{2-})\text{守恒: } c_1 + 10 c_1 + 100 c_1 = c_0 \quad (1 \text{ 分})$$

$$\text{物料}(\text{S})\text{守恒: } 10 c_1 + 2 \times 100 c_1 = 0.080/32 \text{ mol} / 0.010 \text{ L} = 0.25 \text{ mol L}^{-1} \quad (1 \text{ 分})$$

$$\text{解得: } c_1 = 1.2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \quad (0.5 \text{ 分})$$

$$c_0 = 0.13 \text{ mol L}^{-1} \quad (0.5 \text{ 分})$$

采用其他方法, 计算过程合理, 结果正确, 亦得 3 分; 没有计算过程, 即使答案正确, 也不得分。

第 3 题(12 分) 在金属离子  $\text{M}^{3+}$  的溶液中, 加入酸  $\text{H}_m\text{X}$ , 控制条件, 可以得到不同沉淀。pH<1, 得到沉淀  $\text{A}(\text{M}_2\text{X}_x \cdot y\text{H}_2\text{O}, y < 10)$ ; pH>7, 得到沉淀  $\text{B}[\text{MX}(\text{OH})]$ 。 $\text{A}$  在空气气氛中的热重分析显示, 从  $30^\circ\text{C}$  升温至  $100^\circ\text{C}$  失重 11.1%, 对应于失去 5 个结晶水(部分); 继续加热至  $300^\circ\text{C}$ , 再失重 31.2%, 放出无色无味气体, 残留物为氧化物  $\text{M}_2\text{O}_3$ 。 $\text{B}$  在氮气气氛中加热至  $300^\circ\text{C}$  总失重 29.6%。

3-1 通过计算, 指出  $\text{M}$  是哪种金属, 确定  $\text{A}$  的化学式。

3-2 写出  $\text{A}$  在空气中热解的反应方程式。

3-3 通过计算, 确定  $\text{B}$  在  $\text{N}_2$  气氛中失重后的产物及产物的定量组成(用摩尔分数表示)。

3-4 写出  $\text{B}$  在氮气气氛中分解的反应方程式。

3-1  $\text{A}$  在  $30\sim 100^\circ\text{C}$  之间脱去 5 个结晶水, 失重 11.1%, 可以算出  $\text{A}$  的摩尔质量  $M$ :

$$M(\text{A}) = 5 \times 18.0 / 11.1\% = 811 \text{ (g mol}^{-1}\text{)} \quad (1 \text{ 分})$$

$\text{A}$  在空气中变为  $\text{M}_2\text{O}_3$ , 总失重 42.3% (11.1% + 31.2%), 说明  $\text{M}_2\text{O}_3$  占 57.7%。(0.5 分)

$$\text{M}_2\text{O}_3 \text{ 的摩尔质量: } 811 \text{ (g mol}^{-1}\text{)} \times 57.7\% = 468 \text{ (g mol}^{-1}\text{)} \quad (0.5 \text{ 分})$$

$$\text{M 的摩尔质量: } (468 - 3 \times 16.0) / 2 = 210 \text{ (g mol}^{-1}\text{)} \quad (0.5 \text{ 分})$$

周期表中,  $\text{Bi}$  的原子量为 208.99, 综合判断, 可知  $\text{M}$  为  $\text{Bi}$  (0.5 分)

结合沉淀  $\text{B}[\text{MX}(\text{OH})]$  的信息, 可以判断  $\text{X}$  为二价阴离子,  $x = 3(m=2)$  (0.5 分)

$\text{A}$  失去 5 个结晶水后的产物中结晶水数目为  $n$ ,  $\text{A}$  的化学式可写为  $\text{Bi}_2\text{X}_3 \cdot (n+5)\text{H}_2\text{O}$

$$\text{有: } 2 \times 209 + 3 M(\text{X}) + 5 \times 18.0 + n \times 18.0 = (209 \times 2 + 3 \times 16.0) / 0.577 = 808 \quad (0.5 \text{ 分})$$

$$\text{或者: } 2 \times 210 + 3 M(\text{X}) + 5 \times 18.0 + n \times 18.0 = 811$$

$$3 M(\text{X}) + n \times 18.0 = 300 \text{ (或: } 3 M(\text{X}) + n \times 18.0 = 301) \quad (0.5 \text{ 分})$$

$n=1, M(\mathbf{X})=94.0$ (或  $n=1, M(\mathbf{X})=94.3$ )  
 $n=2, M(\mathbf{X})=88.0$ (或  $n=2, M(\mathbf{X})=88.3$ ) (0.5分)  
 $n=3, M(\mathbf{X})=82.0$ (或  $n=3, M(\mathbf{X})=82.3$ )  
 $n=4, M(\mathbf{X})=76.0$ (或  $n=3, M(\mathbf{X})=76.3$ )

因为 **A** 失重过程放出的是无色无味气体，常见的无色无味气体有  $\text{H}_2, \text{N}_2, \text{O}_2, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ，结合沉淀 **A** 的形成与其失重条件，推测二价阴离子 **X** 为由 **C** 和 **O** 组成（可以含氢）的含氧酸根。

$\text{CO}_3^{2-}$  的式量为 60； $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  的式量为 88.02，应该是草酸根， $n=2$ 。(0.5分)

若为丙二酸根，其式量为 102，水分子只能有 5 个，不符合题意。

**A** 的化学式为： $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (0.5分)

采用其他方法，计算过程合理，结果正确，亦得 6 分

没有计算过程，即使答案正确，也不得分。

**3-2A** 在空气中热解反应： $2\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Bi}_2\text{O}_3 + 12\text{CO}_2 + 14\text{H}_2\text{O}$  (1分)

若写成  $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Bi}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}_2 + 3\text{CO} + 7\text{H}_2\text{O}$ ，不扣分

若写成分步反应，各步正确且总反应正确，可得 1 分

若写成分步反应但只要有一步错误或加和得到的总反应错误，不得分。

**3-3 B** 为  $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH})$ ，摩尔质量  $209.0+12.01 \times 2+16.00 \times 5+1.01=314.0$  ( $\text{g mol}^{-1}$ ) (0.5分)

参考 **A** 失重产物  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ，若 **B** 失重产物也是  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ，则失重： $1-(209 \times 2+3 \times 16.0)/(2 \times 314.0)=0.258$

**B** 在氮气气氛中总失重 29.6%，则必有 **Bi** 产生。设失重后残留物总组成为  $\text{BiO}_x$

$$209.0 + 16.00x = 314.0 \times (1-0.296) \quad (1 \text{分})$$

$$x = 0.754 \quad (0.5 \text{分})$$

产物由 **Bi** 和  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  组成，设二者的摩尔比为  $y$ ，产物的总组成可以写为“ $\text{Bi}_{(2+y)}\text{O}_3$ ”

$$3/(2+y) = 0.754, \quad y = 1.98 \approx 2, \quad (0.5 \text{分})$$

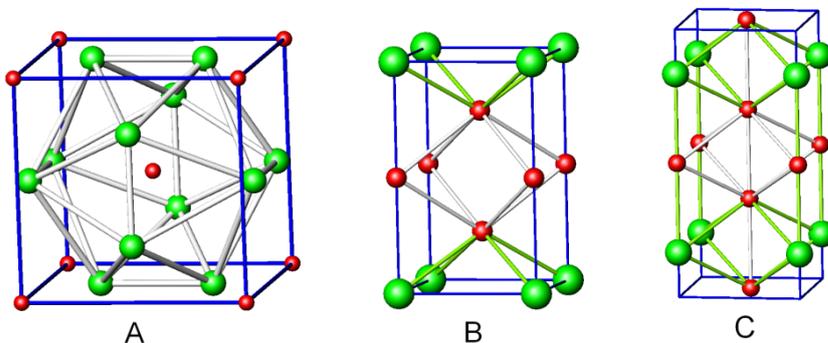
故产物中 **Bi** 和  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的摩尔分数分别为 0.66 和 0.34（或  $2/3$  和  $1/3$ ）(0.5分)

采用其他方法，计算过程合理，结果正确（必须指明产物的组成及各物相含量），亦得 3 分。

**3-4B** 在氮气中分解反应： $4\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{OH}) = 2\text{Bi} + \text{Bi}_2\text{O}_3 + 7\text{CO}_2 + \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$  (2分)

**第 4 题 (10 分)** 随着科学的发展和大型实验装置（如同步辐射和中子源）的建成，高压技术在物质研究中发挥着越来越重要的作用。高压不仅会引发物质的相变，也会导致新类型化学键的形成。近年来就有多个关于超高压下新型晶体的形成与结构的研究报道。

**4-1**  $\text{NaCl}$  晶体在 50~300GPa 的高压下和  $\text{Na}$  或  $\text{Cl}_2$  反应，可以形成不同组成、不同结构的晶体。下图给出其中三种晶体的晶胞(大球为氯原子，小球为钠原子)。写出 **A**、**B**、**C** 的化学式。



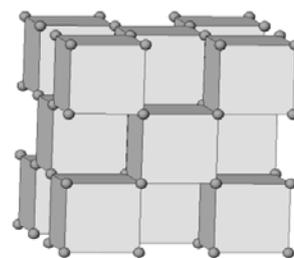
**4-1** 各 1 分，共 3 分

**A**  $\text{NaCl}_3$

**B**  $\text{Na}_3\text{Cl}$

**C**  $\text{Na}_2\text{Cl}$

4-2 在超高压(300GPa)下, 金属钠和氦可形成化合物。结构中, 钠离子按简单立方排布, 形成  $\text{Na}_8$  立方体空隙(如右图所示), 电子对( $2e^-$ )和氦原子交替分布填充在立方体的中心。



4-2-1 写出晶胞中的钠离子数。

4-2-2 写出体现该化合物结构特点的化学式。

4-2-3 若将氦原子放在晶胞顶点, 写出所有电子对 ( $2e^-$ ) 在晶胞中的位置。

4-2-4 晶胞边长  $a = 395 \text{ pm}$ , 计算此结构中 Na-He 的间距  $d$  和晶体的密度  $\rho$  (单位:  $\text{g cm}^{-3}$ )。

4-2	
4-2-1 晶胞中的钠离子数: 8 (2分)	4-2-2 $\text{Na}_2^+\text{He}(2e^-)$ (1分) 或 $\text{Na}_2\text{He}(2e^-)$ , $\text{Na}_2e_2\text{He}$ 若写成 $(\text{Na}e)_2\text{He}$ 或 $\text{Na}_2\text{He}$ , 不得分。
4-2-3 将 He 原子放在晶胞顶点, 所有电子对 ( $2e^-$ ) 在晶胞中的位置: $(1/2, 0, 0)$ $(0, 1/2, 0)$ $(0, 0, 1/2)$ $(1/2, 1/2, 1/2)$ (2分, 每个正确答案 0.5分) 若写成: 电子对 ( $2e^-$ ) 在晶胞的棱心和体心, 也得 2分。	
4-2-4 Na-He 间距: $d = 1/4 \times 1.732 \times 395 \text{ pm} = 171 \text{ pm}$ (1分) 晶体密度: $\rho = (23.0 \times 8 + 4.00 \times 4) / (395^3 \times 6.02 \times 10^{23} \times 10^{-30}) = 5.39 \text{ (g cm}^{-3}\text{)}$ (1分)	

第5题 (10分) 由元素 X 和 Y 形成的化合物 A 是一种重要的化工产品, 可用于制备润滑剂、杀虫剂等。A 可由生产 X 单质的副产物  $\text{FeP}_2$  与黄铁矿反应制备, 同时得到另一个二元化合物 B。B 溶于稀硫酸放出气体 C, 而与浓硫酸反应放出二氧化硫。C 与大多数金属离子发生沉淀反应。纯净的 A 呈黄色, 对热稳定, 但遇潮湿空气极易分解而有臭鸡蛋味。A 在乙醇中发生醇解, 得到以 X 为单中心的二酯化合物 D 并放出气体 C, D 与  $\text{Cl}_2$  反应生成制备杀虫剂的原料 E、放出刺激性的酸性气体 F 并得到 Y 的单质(产物的摩尔比为 1:1:1)。A 与五氧化二磷混合加热, 可得到两种与 A 结构对称性相同的化合物 G1 和 G2。

5-1 写出 A、C 到 F 以及 G1 和 G2 的分子式。

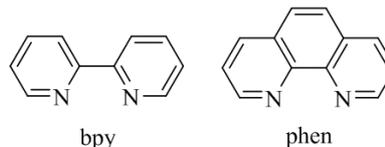
5-2 写出由生产 X 单质的副产物  $\text{FeP}_2$  与黄铁矿反应制备 A 的方程式。

5-3 写出 B 与浓硫酸反应的方程式。

5-1A、C 到 F 每式 1 分, G1 和 G2 各 0.5 分, 共 6 分		
A $\text{P}_4\text{S}_{10}$	C $\text{H}_2\text{S}$	DS= $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{SH}$ 或: $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{SH}$
ES= $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ 或 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{S})\text{Cl}$	F $\text{HCl}$	G1 和 G2 $\text{P}_4\text{S}_6\text{O}_4$ , $\text{P}_4\text{S}_4\text{O}_6$
5-2 $2\text{FeP}_2 + 12\text{FeS}_2 \rightarrow \text{P}_4\text{S}_{10} + 14\text{FeS}$ (2分)		
5-3 $2\text{FeS} + 10\text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓}) \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 9\text{SO}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ (2分) 或 $2\text{FeS} + 6\text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓}) \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{SO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{S}$ 若将 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 写为 $\text{Fe}(\text{HSO}_4)_3$ , 即 $2\text{FeS} + 13\text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓}) \rightarrow 2\text{Fe}(\text{HSO}_4)_3 + 9\text{SO}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ 或 $2\text{FeS} + 9\text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓}) \rightarrow 2\text{Fe}(\text{HSO}_4)_3 + 3\text{SO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{S}$ , 不扣分		

第6题(12分)钌的配合物在发光、光电、催化、生物等领域备受关注。

6-1 研究者制得一种含混合配体的 Ru(II)配合物 $[\text{Ru}(\text{bpy})_n(\text{phen})_{3-n}](\text{ClO}_4)_2$ (配体结构如下图)。元素分析结果给出 C、H、N 的质量分数分别为 48.38%、3.06%、10.54%。磁性测量表明该配合物呈抗磁性。



6-1-1 推算配合物化学式中的  $n$  值。

6-1-2 写出中心钌原子的杂化轨道类型。

6-1-1 根据配体组成, 可知  $n$  不同时, 配合物中 C:H:N 原子数之比不同。

当  $n = 1$  时, C:H:N = 34:24:6; 当  $n = 2$  时, C:H:N = 32:24:6

(1分)

元素分析结果: C:H:N =  $(48.38 \div 12.01) : (3.06 \div 1.01) : (10.54 \div 14.01)$

= 4.03:3.03:0.752 = 5.36 : 4.04 : 1 = 32.14 : 24.22 : 6  $\approx$  32:24:6, 故  $n = 2$  (1分)

采用其他方法, 计算过程合理, 结果正确, 亦得 2 分; 无计算过程, 即使结果正确, 也不得分  
配体信息: 2,2'-联吡啶(bpy):  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ , 式量 156.2; 1,10-邻菲啰啉(phen):  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ , 式量 180.2  
配合物  $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phen})(\text{ClO}_4)_2$  式量  $180.2 + 156.2 \times 2 + 101.7 + 35.45 \times 2 + 16.00 \times 8 = 793.2$

6-1-2  $d^2sp^3$ (1分)

6-2 利用显微镜观察生物样品时, 常用到一种被称为“钌红”的染色剂。钌红的化学式为  $[\text{Ru}_3\text{O}_2(\text{NH}_3)_{14}]\text{Cl}_6$ , 由  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  的氨水溶液暴露在空气中形成。钌红阳离子中三个钌原子均为 6 配位且无金属-金属键。

6-2-1 写出生成钌红阳离子的反应方程式。

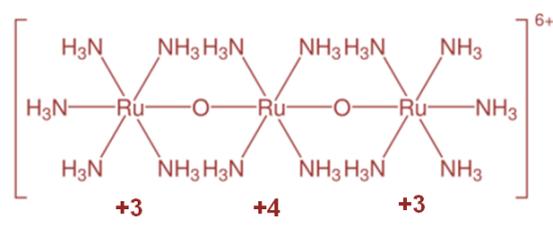
6-2-2 画出钌红阳离子的结构式并标出每个钌的氧化态。

6-2-3 写出钌红阳离子中桥键原子的杂化轨道类型。

6-2-4 经测定, 钌红阳离子中 Ru-O 键长为 187pm, 远小于其单键键长。对此, 研究者解释为: 在中心原子和桥键原子间形成了两套由 d 和 p 轨道重叠形成的多中心  $\pi$  键。画出多中心  $\pi$  键的原子轨道重叠示意图。

6-2-1  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + \text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4[\text{Ru}_3\text{O}_2(\text{NH}_3)_{14}]^{6+} + 12\text{NH}_4^+ + 4\text{NH}_3$  (2分)

6-2-2

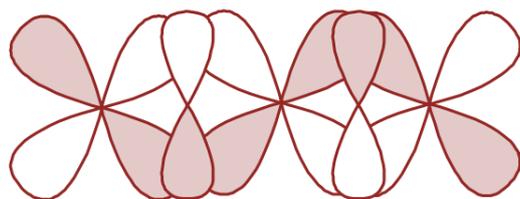


结构图正确, 得 3 分, 氧化态正确 (用罗马数字 III, IV, III 标出亦可), 得 1 分, 共 4 分;

结构图错误不得分。结构正确但未标电荷(6+), 扣 1 分; 结构正确但未标氧化态或氧化态标错扣 1 分。氧化态如果标为(3, 3, 4), (4, 3, 3) 或者(10/3, 10/3, 10/3), 扣 0.5 分

6-2-3 桥键原子的杂化轨道类型:  $sp$ (1分)

6-4 多中心  $\pi$  键的原子轨道重叠示意图: 两套分别是  $d_{xz}-p_x-d_{xz}-p_x-d_{xz}$  和  $d_{yz}-p_y-d_{yz}-p_y-d_{yz}$

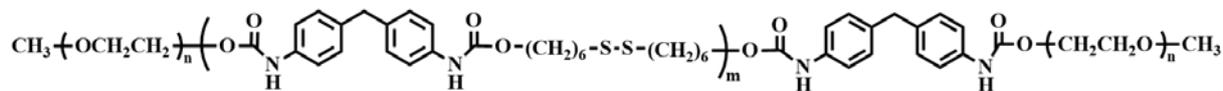


用正负号分别表示阴影和空白亦得 2 分。

若形状合理但无阴影空白, 也未标正负号, 可得 1 分。

若只给出  $d-p-d$ , 或者  $p-d-p$  三中心原子轨道重叠且正负标示正确, 可得 1 分。

**第7题(6分)**嵌段共聚物指由不同聚合物链段连接而成的聚合物。若其同时拥有亲水链段和疏水链段，会形成内部为疏水链段、外部为亲水链段的核-壳结构组装体（如胶束）。下图所示为一种 ABA 型嵌段共聚物，该嵌段共聚物在水中可以形成胶束并包载药物分子，在氧化或还原条件的刺激下，实现药物的可控释放。

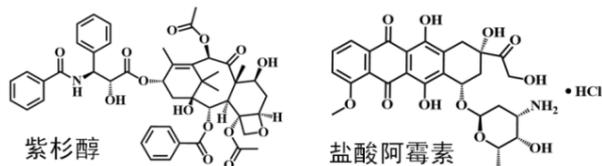


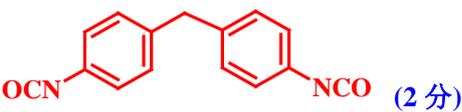
ABA 型三嵌段共聚物

**7-1** 该共聚物的合成方法如下：先使单体 **X** 与稍过量的单体 **Y** 在无水溶剂中进行加成聚合反应，形成中部的聚氨酯链段，随后加入过量聚乙二醇单甲醚  $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$  进行封端。写出单体 **X** 与 **Y** 的结构式。

**7-2** 在氧化或还原条件下二硫键可发生断裂，采用 R-S-S-R 简式，写出其断键后的氧化产物 **O** 和还原产物 **P**。

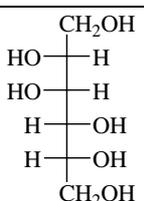
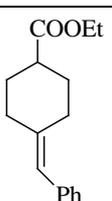
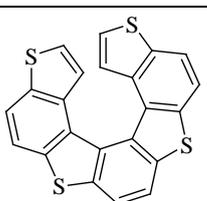
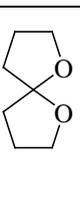
**7-3** 该嵌段共聚物所形成的胶束可以包载右图中哪种抗癌药物？简述理由。



<b>7-1</b>	
<b>X</b> <b>HO-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-S-S-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-OH (1分)</b>	<b>Y</b>  <b>(2分)</b>
<b>7-2</b>	
<b>O</b> <b>R-SO<sub>2</sub>H (1分)</b> 若写为 R-SOH 或 R-SO <sub>3</sub> H，也可得 1 分。若氧化产物写为负离子的形式(R-SO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , R-SO <sup>-</sup> , R-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )，不扣分。写成硫单质不得分。	<b>P</b> <b>R-SH (1分)</b> 若还原产物写为负离子的形式 R-S <sup>-</sup> ，不扣分。
<b>7-3</b> 可以包载 <b>紫杉醇</b> 。因为 <b>紫杉醇为疏水分子</b> （或说水溶性差、不溶于水等），可以进入组装体的疏水内核； <b>盐酸阿霉素为盐</b> ，亲水性强（水溶性好），故不能进入其疏水内核。 <b>(1分)</b> 不答理由或理由回答错误，不得分。	

**第8题 (13分)**

**8-1** 判断以下分子是否有手性。

1	2	3	4	5
				

**8-1** 每空 1 分，共 5 分。

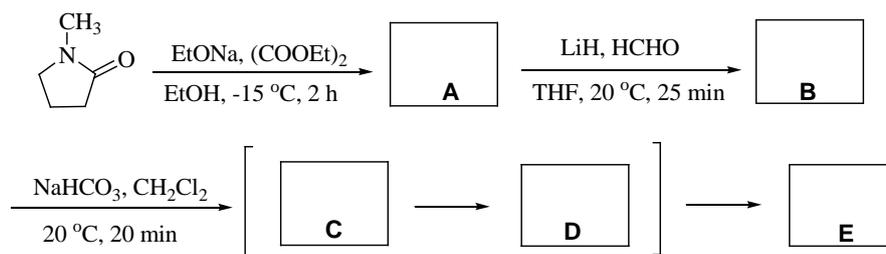
1	2	3	4	5
有	有	有	有	无

8-2 画出以下反应所得产物的立体结构简式，并写出反应类型(S<sub>N</sub>1 或 S<sub>N</sub>2)。

反应	原料	反应试剂	产物	反应类型
1		H <sub>2</sub> S/KOH		
2		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		
3		H <sub>2</sub> O		
4		CH <sub>3</sub> OH		

8-2		
反应	产物	反应类型
1	<p>(1分)</p> <p>画出硫杂环己烷但立体化学错误，得 0.5 分； 其他结构式不得分。</p>	S <sub>N</sub> 2 (1分)
2	<p>(1分)</p> <p>画出硫杂环己烷但立体化学错误，得 0.5 分； 其他结构（如七元环）不得分</p>	S <sub>N</sub> 2 (1分)
3	<p>(1分)；若画了  并与前一个答案等量则不得分；若标明此构型产物少，不扣分；多写了(±)不得分；其他结构也不得分</p>	S <sub>N</sub> 1 (1分)
4	<p>(1分，每个 0.5 分)</p> <p>写(±)的也可得 1 分； 其他结构简式不得分</p>	S <sub>N</sub> 1 (1分)

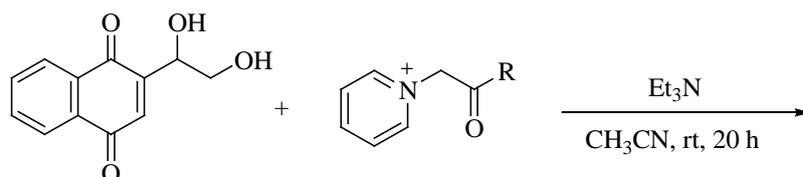
第9题 (10分) 画出以下转换的中间体和产物(A~E)的结构简式。



元素分析结果表明化合物 E 含 C, 64.84%; H, 8.16%; N, 12.60%。化合物 B 不含羟基。

<p>(2分)</p> <p>其他结构简式不得分</p> <p><b>A</b></p>	<p>(2分)</p> <p>其他结构简式不得分.</p> <p><b>B</b></p>	<p>(2分)</p> <p>画成              得 1 分;            其他结构简式不得分</p> <p><b>E</b></p>
<p>(2分)</p> <p>如画成</p> <p>得 1 分;</p> <p>其他结构简式不得分</p> <p><b>C</b></p>	<p>(2分)</p> <p>如画成</p> <p>或</p> <p>也得 2 分;</p> <p>其他结构简式不得分</p> <p><b>D</b></p>	

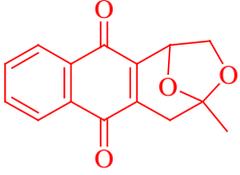
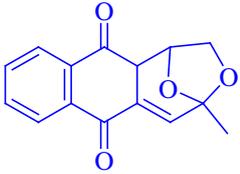
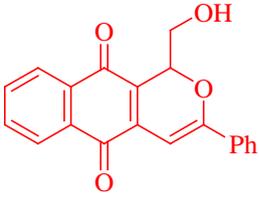
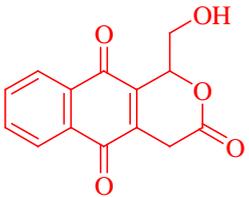
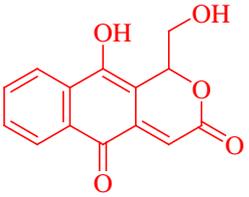
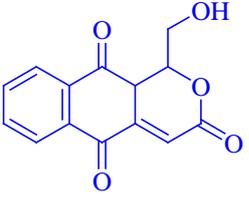
第10题 (7分) 影响有机反应的因素较多。例如, 反应底物中的取代基不同往往会使反应生成不同的产物。



10-1 当 R = CH<sub>3</sub> 时, 产物为 A, 分子式为 C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>。研究表明 A 不含羟基, 它的 <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm): δ 1.68 (3H), 2.73-2.88 (2H), 3.96-4.05 (2H), 5.57 (1H), 7.72-8.10 (4H)。画出 A 的结构简式。提示: δ 不同, 氢的化学环境不同。

**10-2** 当 R = Ph 时, 产物为 **B**, 分子式为  $C_{20}H_{14}O_4$ 。研究表明 **B** 含有一个羟基, 它的  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ , ppm):  $\delta$  2.16 (1H), 3.79 (1H), 4.07 (1H), 5.87 (1H), 6.68 (1H), 7.41-7.77 (5H), 7.82-8.13 (4H)。画出 **B** 的结构简式; 解释生成 **B** 的原因。

**10-3** 当 R = OEt 时, 产物为 **C**, 分子式为  $C_{14}H_{10}O_5$ 。参照以上实验结果, 画出 **C** 的结构简式。

<div style="text-align: center;">  <p>(2分)</p> </div> <p>画成</p> <div style="text-align: center;">  <p>得 1 分</p> </div> <p>其他结构简式不得分。</p> <p style="text-align: center;"><b>A</b></p>	<div style="text-align: center;">  <p>(2分)</p> </div> <p>其他结构简式不得分</p> <p style="text-align: center;"><b>B</b></p>
<div style="text-align: center;">  <p>或</p>  <p>(2分)</p> </div> <p>画成</p> <div style="text-align: center;">  <p>得 1 分;</p> </div> <p>其他结构简式不得分。</p> <p style="text-align: center;"><b>C</b></p>	<p>形成半缩酮后, 失水生成羰基正离子, 由于苯基的存在可以失去<math>\alpha</math>位质子形成更大的共轭体系, 从而生成烯醇醚。 (1分)</p>

郑重声明: 本试题及答案版权属中国化学会所有, 未经中国化学会化学竞赛负责人授权, 任何人不得翻印, 不得在出版物或互联网网站上转载、贩卖、赢利, 违者必究。本试题和相应答案将分别于 2017 年 8 月 27 日 14:00 和 9 月 3 日 14:00 在 [www.chemsoc.org.cn](http://www.chemsoc.org.cn) 网站上公布。