

第 32 届中国化学奥林匹克（决赛）试题

(2018 年 11 月 30 日 济南)

第 1 题 (12 分) 近年来, 研究人员制得了一系列含 Ir 的化合物。

1-1 在该系列化合物中, $[\text{IrO}_4]^+$ 有 A、B、C 三种异构体。A 无对称中心, Ir—O 键的键长均为 170.8 pm。B 中 Ir 的配位数为 4, 氧化态为 +7, 只有两种 Ir—O 键, 键长分别为 188.8 pm 和 168.0 pm。C 中只有一个镜面, 也只有两种 Ir—O 键, 键长分别为 209.6 pm 和 167.9 pm。画出 A, B, C 的结构。

1-2 IrBr_3 与 N_2O_5 可在室温下反应, 得到一紫色配合物 $\text{Ir}_3\text{O}(\text{NO}_3)_{10}$, 同时产生一红棕色的液体单质, 并释放出具有顺磁性的无色气体。写出该反应的方程式。

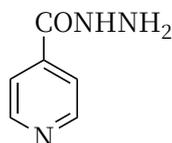
1-3 具有三方双锥构型的 $\text{Cr}(\text{CO})_x(\text{NO})_y$ 配合物, 满足 18 电子规则。计算 x 和 y 。

第 2 题 (17 分)

2-1 在一定条件下, AlMe_3 与 H_2NMe 反应生成 A。A 的分子式为 $\text{Al}_8\text{C}_{16}\text{N}_8\text{H}_{48}$ 。A 是多面体分子, 多面体的骨干由四边形和六边形构成, 分子中除一条四次反轴外, 没有其他独立的对称元素。写出生成 A 的化学反应方程式, 画出 A 多面体骨干的结构, 结构中的原子用元素符号表示。

2-2 最近研究发现, 在 200 GPa 压力下生成分子式为 N_2F_8 的 B。B 中存在 N—N 键, 但 2 个 N 原子的配位数不同。画出该分子的结构, 结构中的原子用元素符号表示, 不在纸面上的化学键用楔型键表示。

2-3 胍的制备一般采用 Raschig 反应, 即在强碱性溶液中用 NaOCl 氧化 NH_3 来制取。反应分两步进行, 第一步生成含 Cl 的中间体 (方程式 1), 中间体与 NH_3 进一步反应生成胍 (方程式 2)。含 Cl 中间体与生成的胍会发生副反应 (方程式 3)。有的工厂用尿素代替 NH_3 来生产胍, 写出用尿素生产胍的化学反应方程式 (方程式 4)。异烟胍 (结构如下) 可以与银氨溶液发生银镜反应, 写出化学反应方程式 (方程式 5)。



2-4 通过 X-射线衍射测定了晶体 $\text{W}(\text{N}_3)_6$ 的结构, 结果发现, $\text{W}(\text{N}_3)_6$ 属于三方晶系, 其六方晶胞参数为: $a = b = 969.62 \text{ pm}$, $c = 722.25 \text{ pm}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ 。已知晶体的密度为 $2.622 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。该晶体的点阵形式是简单六方, 通过计算推断结构基元。(阿伏伽德罗常数 $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

第 3 题 (10 分) 硼成键复杂, 形成的化合物多种多样, 许多化合物具有独特的结构。

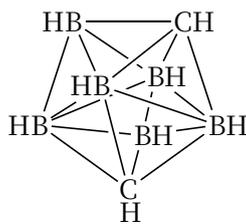
3-1 迄今为止对称性最高的封闭笼形硼烷负离子 (与 C_{60} 对称性一样) 与 Cs^+ 形成的盐 X, 可由 CsB_3H_8 来制备。X 与 H_2O_2 反应 (方程式 1), B—H 键上的 H 全部被 OH 取代, 转变成另一种盐 Y。 $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ 在 270 K 与水反应, 得到产物, 其稳定构象是椅式六元环, 具有三重旋转轴。Z 加热到 373K 左右发生分解 (方程式 2), 重新生成具有平面六元环结构的化合物。

3-1-1 写出上述两个反应的方程式。

3-1-2 Y 在水中的溶解度很小, 说明原因。

3-1-3 画出 CsB_3H_8 中负离子的结构。

3-2 封闭笼形碳硼烷 1,7- $\text{C}_2\text{B}_6\text{H}_8$ (结构如下图) 在一定条件下, 与 CoCl_2 、 NaC_5H_5 反应, 扩笼生成了另一种笼型分子 $[\text{Co}\{(\text{C}_5\text{H}_5)\}_2(\text{C}_2\text{B}_6\text{H}_8)]$, 分子中存在金属-金属键, 每个 Co 的配位原子数是 10, 处于笼骨干上的每个 C 原子是 5, 都只与 1 个 Co 原子配位。画出 $[\text{Co}\{(\text{C}_5\text{H}_5)\}_2(\text{C}_2\text{B}_6\text{H}_8)]$ 的结构。



第4题 (9分) 采用乙酰丙酮光度法测定废水中的甲醛含量，实验步骤如下：

4-1 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的标定。

移取 25.00 cm^3 浓度为 $8.333 \times 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$ 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液于 250 cm^3 碘量瓶中，加入 KI，用硫酸酸化，至反应完全，生成 I_3^- ，用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定，消耗 24.22 cm^3 。计算 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的浓度。

4-2 甲醛标准储备液的标定。

移取 20.00 cm^3 甲醛标准储备液于 250 cm^3 碘量瓶中，加入 50.00 cm^3 浓度为 0.025 mol dm^{-3} 碘溶液和适量 NaOH 溶液使反应完全，然后加入适量稀硫酸酸化至弱酸性。用上述 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定至终点，消耗 22.02 cm^3 。用相同步骤做空白实验，消耗 48.10 cm^3 。写出碱性条件下甲醛与碘溶液反应方程式，计算甲醛标准储备液的浓度 (HCHO , mg cm^{-3})

4-3 废水中甲醛含量的测定。

将甲醛标准储备液用去离子水逐级稀释 100 倍得甲醛标准使用液。向数支 25 cm^3 的比色管中分别加入不同体积的甲醛标准使用液，加水至标线，分别加入 2.50 cm^3 乙酰丙酮显色剂溶液，混匀，于 $45\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中加热 30 min ，取出冷却。于 414 nm 波长处，以去离子水作参比，用 1 cm 比色皿测定吸光度 A 。

另移取废水 25.00 cm^3 的比色管中，按上述步骤进行显色和吸光度测量，所得数据如下：

甲醛标准使用液的体积/ cm^3	0.00	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	6.00	废水样
吸光度 A	0.019	0.067	0.131	0.259	0.396	0.522	0.801	0.412

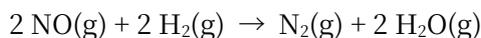
计算出标准曲线的回归方程，并计算废水中甲醛的含量 (HCHO , mg dm^{-3})。

提示：标准曲线的回归方程中 a 为直线的截距， b 为直线的斜率，其中 a 与 b 可按下式求解。

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x}$$

第5题 (18分) NO 氢化还原反应为



实验得到了起始反应速率的一组数据如下：

实验序号	NO 起始浓度/ (mol dm^{-3})	H_2 起始浓度	起始反应速率
I	6.4×10^{-3}	2.2×10^{-3}	2.6×10^{-5}
II	12.8×10^{-3}	2.2×10^{-3}	1.0×10^{-4}
III	6.4×10^{-3}	4.5×10^{-3}	5.1×10^{-5}

5-1 根据以上实验结果，求出反应物的反应级数（取整数），并计算反应的平均速率常数。

5-2 NO 氢化还原反应的动力学研究发现：

- (a) NO 为含有奇数电子的分子，易于发生聚合，并达到平衡。
- (b) 反应中间产物除了 NO 聚合产物外，还有其他氮氧化物。
- (c) NO 并非直接被还原变成产物 N_2 及 H_2O ，而是通过中间产物的还原实现的。

5-2-1 根据上述事实，提出 NO 氢化还原反应的机理。

5-2-2 根据提出的反应机理（紧接平衡反应的步骤为速控步骤），推导反应速率方程，并与实验测定的反应速率方程进行比较，说明反应机理的合理性。

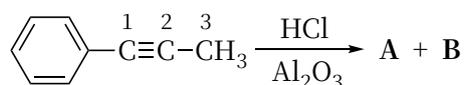
5-2-3 根据推导的反应速率方程，推算反应表观活化能与相关基元步骤活化能之间的关系。

5-2-4 HN_3 是非直线型分子，NO 能够取代 HN_3 中的 H 形成 N_4O ，画出 N_4O 分子最稳定的结构式，并按 N-O 键键长由长到短的顺序排列 NO、 NO^+ 和 N_4O 。

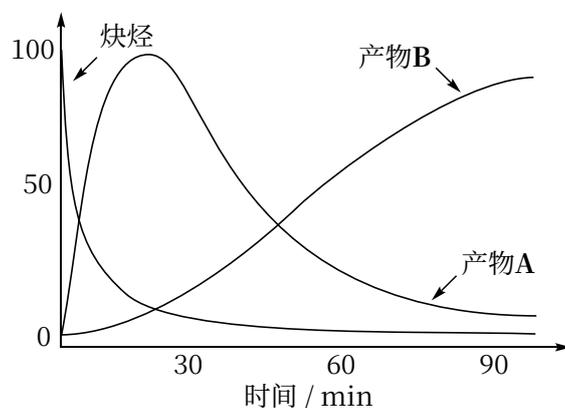
第 6 题 (12 分) 一般地，炔烃与卤化氢的反应比较慢，且因卤代炔烃更容易发生加成反应，所以卤代炔烃的产率不高。而在氧化铝存在下，炔烃的氢卤化反应能够很好地得到控制，生成产物为卤代烯烃。

根据如下实验结果：

在三氧化二铝存在下，1-苯基丙炔与氯化氢反应，主要产物为氯代烯烃 A 和 B。



1-苯基丙炔及产物的含量随时间延长而变化，达到平衡时 A 与 B 的含量之比为 1:35，如下图所示：



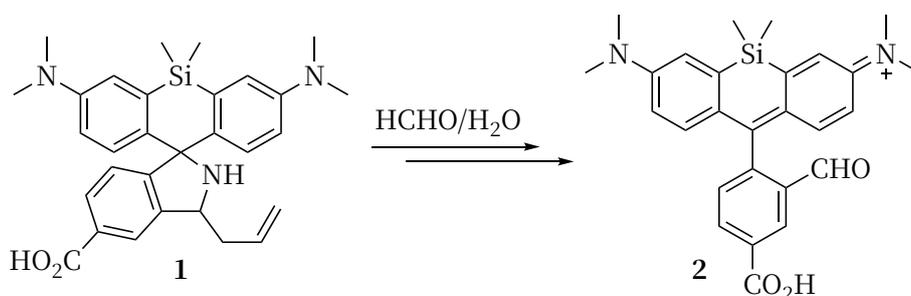
6-1 写出主要产物 A 和 B 的结构简式，指出其几何构型 (Z 或 E)。

6-2 写出生成产物 A 的中间体，画出其中 1, 2 号碳原子形成 π 键的原子轨道重叠示意图，解释反应初期主要生成 A 的主要原因。

6-3 写出反应机理，解释随时间延长，A 的含量减少而 B 的含量增加。

第 7 题 (11 分)

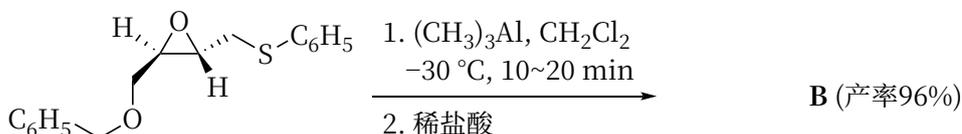
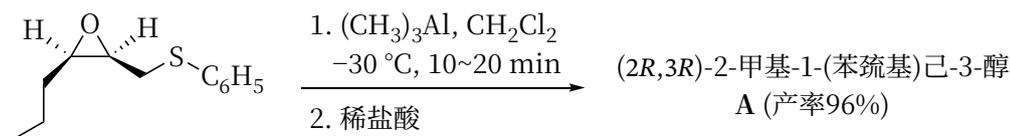
7-1 某些物质吸收光后，电子从基态跃迁至激发态，而由激发态跃迁回基态时，以产生荧光的形式将能量释放出。研究发现， $\lambda_{\text{max}} = 645 \text{ nm}$ 的光激发下，化合物 1 几乎不产生荧光，但是化合物 1 与甲醛反应生成的化合物 2 能产生很强的荧光。据此，化合物 1 能够高选择性识别甲醛。



7-1-1 简要解释化合物 1 几乎不产生荧光，而化合物 2 能产生很强的荧光。

7-1-2 写出化合物 1 与甲醛反应生成化合物 2 的反应机理。

7-2 化合物 1 和化合物 2 分别与 $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ 按摩尔比 1:3 投料, 发生下列反应:

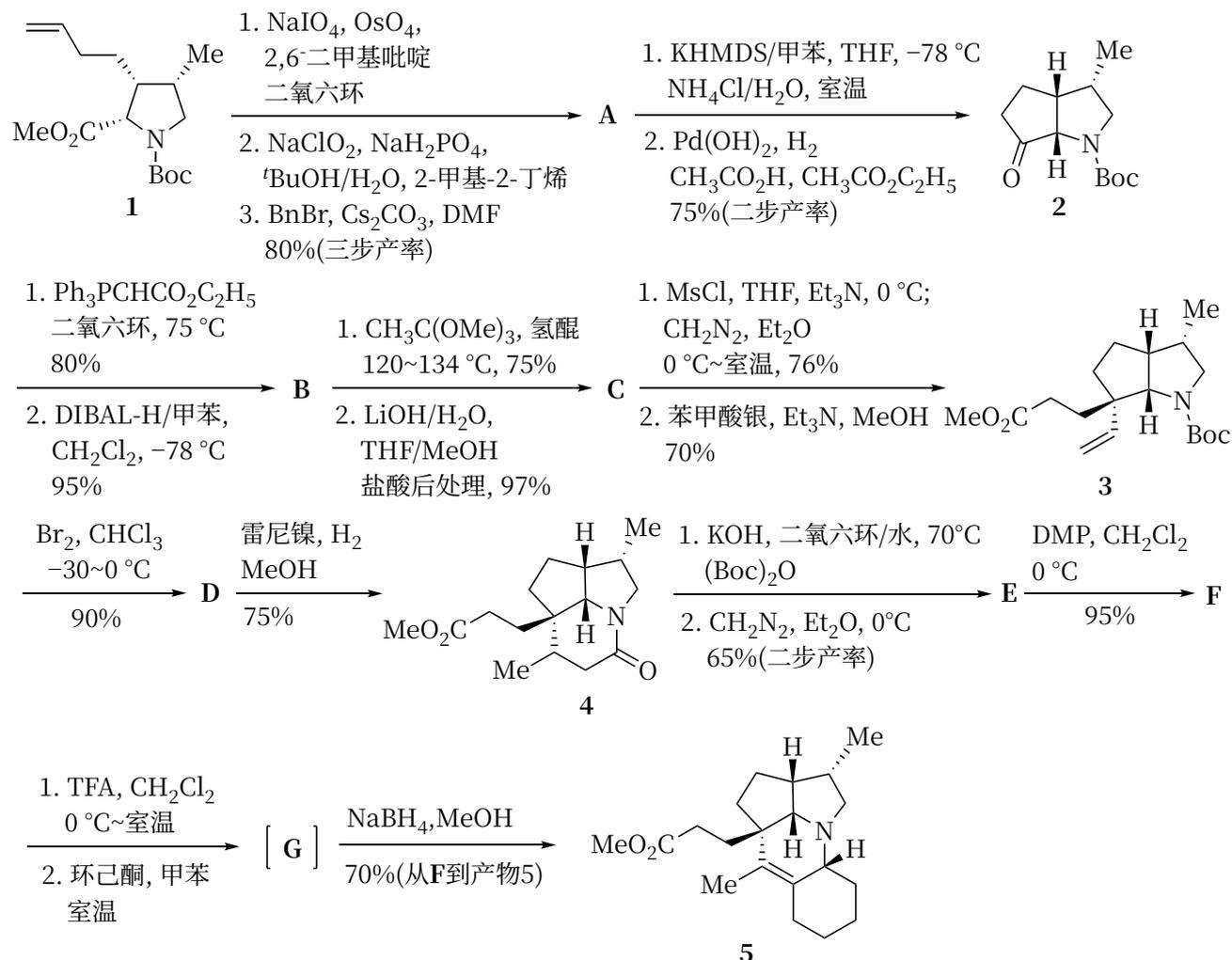


7-2-1 写出产物 A, B 的结构简式, 标注 B 中不对称碳原子的绝对构型 (R或S)。

7-2-2 写出生成 A 和 B 的反应机理, 解释反应的区域选择性和立体选择性。

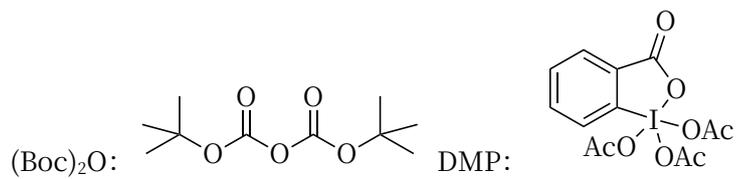
7-2-3 用正己烷作溶剂 (其他条件相同), A 和 B 的产率很低, 并有大量原料未反应。解释溶剂对反应过程的影响。

第 8 题 (11 分) 天然产物全合成是有机化学中最为活跃的研究方向之一。下面是一个天然产物全合成的部分路线。



注释: 合成路线中的反应条件是指主要条件。

$t\text{BuOH}$: 叔丁醇; BnBr : 溴化苄; DMF : N,N -二甲基甲酰胺; THF : 四氢呋喃; DIBAL-H : 二异丁基氢化铝; MsCl : 甲基磺酰氯; Et_3N : 三乙胺; TFA : 三氟乙酸; KHMDS : $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NK}$; AcO : 乙酸根离子;



8-1 写出 A、B、C、D、E、F、G 的结构简式。

8-2 由 A 到化合物 2 的第一步反应属于哪种反应类型？写出中间产物的结构简式。

8-3 写出由 C 到化合物 3 转化的第一步反应产物的结构简式。