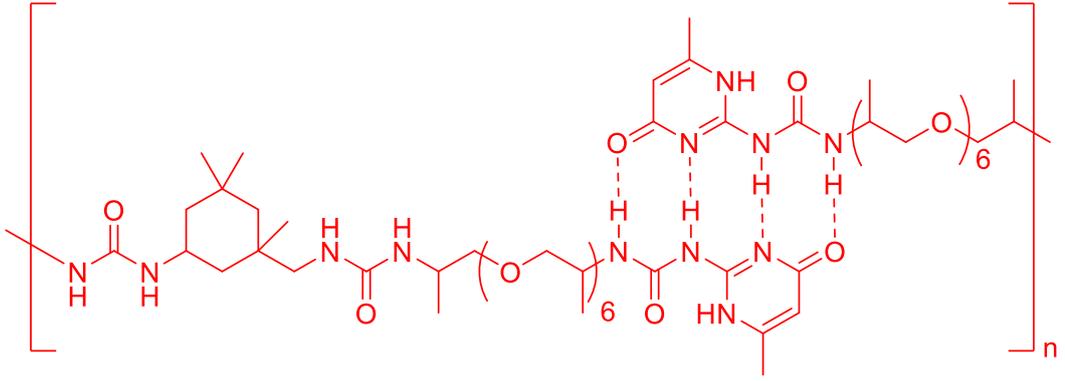


<p>1-3-1 共 2 分</p>	 <p>2 分 正确写出四重氢键，得 1 分；环己烷结构左右调换也得分；如果整体结构错误，不得分。</p>
<p>1-3-2 共 1 分</p>	<p>A、C、D 共聚合后得到共价交联网络结构（0.5 分），不能进行热加工和循环利用。A、B、C、D 共聚合的结构中具有四重氢键的连接基元，由于（四重）氢键是弱相互作用力，加热的条件下四重氢键可以发生动态的解离与缔合（0.5 分），从而使得聚合物材料能够具备可热加工和循环利用的性能。两个基本要点各 0.5 分。</p>

第2题(10分) 书写反应方程式 (提示:要求系数为最简整数比;2-1和2-2中自然条件复杂,合理选择即可)。

2-1 关于地球的演化,目前主要的观点是,原始地球上没有氧气,在无氧或氧气含量很低时,原核生物可利用自然存在的有机质(用 CH_2O 表示)和某些无机物反应获得能量。例如, SO_4^{2-} 和 MnO_2 可分别作为上述过程的氧化剂,前者生成黄色浑浊物,二者均放出无色无味气体。

2-1-1 写出 SO_4^{2-} 参与的释能反应的离子方程式。

2-1-2 写出 MnO_2 参与的释能反应的离子方程式。

2-2 约27亿年前光合作用开始发生,随着这一过程的进行,地球上氧气不断积累,经过漫长的演变终达到如今的含量。氧气的形成和积累,导致地球上自然物质的分布发生变化。

2-2-1 溶解在海洋中的 Fe^{2+} 被氧化转变成针铁矿 $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ 而沉积,写出离子方程式。

2-2-2 与铁的沉积不同,陆地上的 MoS_2 被氧化而导致钼溶于海洋且析出单质硫,写出离子方程式。

2-3 2020年8月4日晚,贝鲁特港口发生了举世震惊的大爆炸,现场升起红棕色蘑菇云,破坏力巨大。目前认定大爆炸为该港口存储的约2750吨硝酸铵的分解。

另外,亚硝酸铵受热亦发生分解甚至爆炸,若小心控制则可用在需要充气的过程如乒乓球制造之中。

2-3-1 写出硝酸铵分解出红棕色气体的反应方程式。

2-3-2 写出亚硝酸铵受热分解用于充气的反应方程式。

2-1-1 共2分	$3\text{CH}_2\text{O}(\text{aq}) + 2\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{S} + 3\text{CO}_2(\text{g}) + 5\text{H}_2\text{O} \quad 2\text{分}$ 若认为原核生物中存在磷酸盐缓冲体系 $\text{HPO}_4^{2-}\text{—H}_2\text{PO}_4^-$, 写作: $3\text{CH}_2\text{O}(\text{aq}) + 2\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightarrow 2\text{S} + 3\text{CO}_2(\text{g}) + 5\text{H}_2\text{O} + 4\text{HPO}_4^{2-} \quad \text{亦得} 2\text{分}$
2-1-2 共2分	$\text{CH}_2\text{O}(\text{aq}) + 2\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O} \quad 2\text{分}$ 同2-1-1, 若认为原核生物中存在磷酸盐缓冲体系: $\text{HPO}_4^{2-}\text{—H}_2\text{PO}_4^-$, 写作: $\text{CH}_2\text{O}(\text{aq}) + 2\text{MnO}_2 + 4\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightarrow 2\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + \text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{HPO}_4^{2-} \quad \text{亦得} 2\text{分}$
2-2-1 共2分	$4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\alpha\text{-FeOOH} + 8\text{H}^+ \quad 2\text{分}$ $\alpha\text{-FeOOH}$ 写成 FeOOH , 不扣分。 若写成 $4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 8\text{OH}^- \rightarrow 4\alpha\text{-FeOOH} + 2\text{H}_2\text{O}$, 亦可 若认为自然体系中存在 HCO_3^- 或/和 CO_3^{2-} , 写作 $4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 8\text{HCO}_3^- \rightarrow 4\alpha\text{-FeOOH} + 2\text{H}_2\text{O} + 8\text{CO}_2$ $4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{CO}_3^{2-} \rightarrow 4\alpha\text{-FeOOH} + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{CO}_2 \quad \text{均可}$
2-2-2 共2分	$2\text{MoS}_2 + 3\text{O}_2 + 4\text{OH}^- \rightarrow 2\text{MoO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{S} \quad 2\text{分}$ 若认为自然体系中存在 HCO_3^- 或/和 CO_3^{2-} , 写作 $2\text{MoS}_2 + 3\text{O}_2 + 4\text{HCO}_3^- \rightarrow 2\text{MoO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{S} + 4\text{CO}_2$ $2\text{MoS}_2 + 3\text{O}_2 + 2\text{CO}_3^{2-} \rightarrow 2\text{MoO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{S} + 2\text{CO}_2 \quad \text{均可}$ 若写成 $2\text{MoS}_2 + 3\text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{MoO}_4^{2-} + 4\text{S} + 4\text{H}^+$, 亦可 如果 MoO_4^{2-} 写成多钼酸根, 方程式正确也得分。例如: $6\text{MoS}_2 + 9\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-} + 12\text{S} + 2\text{H}^+$
2-3-1 共1分	$4\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow 3\text{N}_2 + 2\text{NO}_2 + 8\text{H}_2\text{O} \quad 1\text{分}$
2-3-2 共1分	$\text{NH}_4\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \quad 1\text{分}$

第3题 (8分)

X 是金属 **M** 的碱式碳酸盐，不含结晶水。称取质量相等的样品两份，分别进行处理：一份在 H_2 中充分处理(反应 1)，收集得 0.994 g 水，剩余残渣为金属 **M** 的单质，重 2.356 g；另一份则在 CO 中处理(反应 2)，完全反应后得 1.245 L CO_2 (101.325 kPa, $0^\circ C$)，剩余残渣和反应 1 的完全相同。

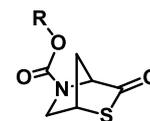
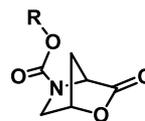
3-1 通过计算，推出 **X** 的化学式。

3-2 写出 **X** 分别和 H_2 、 CO 反应的方程式(要求系数为最简整数比)。

3-1 共 7 分	反应 1 产生 H_2O 的物质的量： $0.994\text{ g} \div 18.01\text{ g mol}^{-1} = 0.05519\text{ mol}$ (或 0.552)	0.5 分
	反应 2 产生 CO_2 的物质的量： $1.245\text{ L} \div 22.41\text{ L mol}^{-1} = 0.05556\text{ mol}$ (或 0.556)	0.5 分
	可见，反应 1 产生的 H_2O 和反应 2 产生的 CO_2 的物质的量相等。	
	X 是金属 M 的碱式碳酸盐，直接分解可得金属氧化物、水和二氧化碳。由于反应 1 和 2 中， H_2 和 CO 均还原金属氧化物，且二者 1 个分子均分别得 2 个电子，故还原产生的 H_2O 和 CO_2 的物质的量相等，可知， X 中阴离子分解产生的 H_2O 和 CO_2 的物质的量也相等。	1 分
	因此，在 X 中， OH^- 和 CO_3^{2-} 的物质的量之比为 2:1	1 分
	或者直接给出下式： X 的化学式可设为 $M_n[(OH)_2CO_3]$	也得 1 分
	有：	
	反应(1): $M_n(OH)_2CO_3 + 2H_2 \rightarrow nM + 3H_2O + CO_2$	0.5 分
	反应(2): $M_n(OH)_2CO_3 + 2CO \rightarrow nM + H_2O + 3CO_2$	0.5 分
	设 M 的原子量为 A_M ，有 $(2.356/A_M) : 0.0554 = n : 3$ ，	0.5 分
$A_M = 2.356 \times 3 / (0.05533 n) = 127.7/n$	0.5 分	
设 $n=2$ ，则 M 的原子量 $A_M = 63.87$ ，查元素周期表为铜 (63.55)，符合题意	1 分	
X 的化学式： $Cu_2(OH)_2CO_3$	1 分	
如果采用其他解析方式，推理合理，答案正确，也得满分。		
其他答案说明		
设 $n=2/3$ ，则 M 的原子量 $A_M = 191.6$ ，查元素周期表为铱 (192.2)，差别较大，且对应的物质 $Ir_2(OH)_6(CO_3)_3$ 中铱为(+VI)氧化态，此条件下应为氧合离子，故答案不合理。	不得分	
$n=1$ ，则 M 的原子量 $A_M = 127.7$ ，查元素周期表为碲 (127.6)，不符合题意，舍去		
设 $n=4/3$ ，则 M 的原子量 $A_M = 95.77$ ，查元素周期表为钼 (95.95)，原子量符合较好，可以写出 $Mo_4(OH)_6(CO_3)_3$ ，但 $Mo(III)$ 还原性强，很难得到。	最后的 2 分仅可得 1 分	
设 $n=1.5$ ，则 M 的原子量 $A_M = 85.1$ ，查元素周期表为 Rb (95.95)，不合题意		
设 $n=3$ ，则 M 的原子量 $A_M = 42.57$ ，查元素周期表，无对应金属元素		
设 $n=4$ ，则 M 的原子量 $A_M = 31.85$ ，查元素周期表，无对应金属元素		
3-2 共 1 分	$Cu_2(OH)_2CO_3 + 2H_2 \rightarrow 2Cu + 3H_2O + CO_2$	0.5 分
	$Cu_2(OH)_2CO_3 + 2CO \rightarrow 2Cu + H_2O + 3CO_2$	0.5 分
	若此处采用自己推出的含 Mo 或 Ir 的化学式写出相关反应式，方程式正确，也得满分	

第4题 (7分)

A 和 **B** (如右图所示)可由同一种氨基酸 (羟脯氨酸) 制得,通过这类单体的链式开环聚合,有望得到可降解的聚酯或聚硫酯 (R = 叔丁基)。



4-1 比较 **A** 与 **B** 开环聚合时热力学驱动力的大小。简述原因。

4-2 在有机弱碱的催化作用下,苄硫醇作为引发剂, **B** 在室温下可发生活性开环聚合,形成聚合产物。画出产物的结构式。

4-3 聚合 ($\mathbf{B}'_{n-1} \rightarrow \mathbf{B}'_n$) 过程中, $\Delta H^\circ = -15.6 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\circ = -40.4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。计算室温 (298K) 下反应的平衡常数 K 。设反应达平衡时单体浓度 $[\mathbf{B}]_{\text{eq}}/c^\circ$ 等于 $1/K$, 若起始单体浓度为 2.00 mol L^{-1} , 引发剂浓度为 $0.0100 \text{ mol L}^{-1}$, 计算达平衡时产物的平均聚合度 n 。

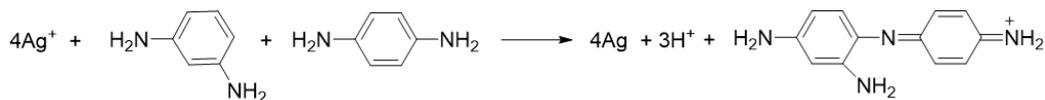
4-4 提高单体 **B** 开环聚合转化率的方法有:

a) 升高温度; b) 降低温度; c) 增加 **B** 的起始浓度; d) 延长反应时间

4-1 共2分	开环聚合的热力学驱动力 A 大于 B (1分)。开环聚合的热力学驱动力主要来自环张力,因为 C-O 键比 C-S 键短 (或者 C-S 键比 C-O 键长,硫的原子半径比氧大)(0.5分), A 比 B 环张力大(0.5分)。
4-2 共2分	<p>(说明: 不要求楔形键。)</p> <p>2分; 未示出封端基团 (H 或 SH), 扣 0.5 分。</p> <p>其他结构不得分。</p>
4-3 共2分	$\mathbf{B}'_{n-1} \rightarrow \mathbf{B}'_n \quad \Delta H^\circ = -15.6 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta S^\circ = -40.4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ $\Delta G^\circ = -15.6 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} - 298 \text{ K} \times (-40.4) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = -3.56 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$ 0.5分 $K = e^{-(\Delta G^\circ/RT)} = 4.22$ 0.5分 平衡时, 单体浓度: $[\mathbf{B}]_{\text{eq}} = 1/4.22 (\text{mol L}^{-1}) = 0.237 \text{ mol L}^{-1}$ 0.5分 因为是活性聚合, 平均聚合度 n 为已转化单体与引发剂的相对比值 $n = (2.00 - 0.237) \text{ mol L}^{-1} / 0.0100 \text{ mol L}^{-1} = 176$ 0.5分
4-4 共1分	b) 降低温度 c) 增加 B 的起始浓度 各 0.5分 推荐标准: 本题中 d 不做要求, 不管是否选 d, 既 not 扣分也不得分。只要包含错误答案, 得 0分, 即任何答案只要选择中包含 a, 就得 0分。只要未选 a, 选择中有 b 和 c, 得 1分; 如果 b 或 c 只选一个, 不管是否选 d, 只得 0.5分。 说明: 对于选项 c 是否做选择要求, 各省自主确定, 但一定要对本省所有学生标准一致。

第 5 题 (10 分)

25 °C, 银离子在溶液中与间苯二胺和对苯二胺定量发生如下反应:



氧化得到的偶联产物在 550 nm 波长处的摩尔消光系数为 $1.8 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 。利用这一反应, 通过分光光度法可测定起始溶液中的银离子浓度。

5-1 25 °C, 在纯水中配得乙酸银的饱和水溶液。取 1.00 mL 溶液, 按计量加入两种苯二胺, 至显色稳定后, 稀释定容至 1 L。用 1 cm 的比色皿, 测得溶液在 550 nm 处的吸光度为 0.225。计算乙酸银的溶度积 K_{sp} 。(提示: 可合理忽略副反应。)

朗伯-比尔方程 $A = \epsilon lc$, A 吸光度; ϵ 摩尔消光系数; l 光通过溶液的路径长; c 溶液浓度。

5-2 室温下将乙酸银与 4-三甲铵基苯硫醇的六氟磷酸盐(HL^+)(PF_6^-) ($\text{HL}^+ = [\text{HSC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+$) 混合研磨, 两种固体发生反应, 得到一种淡黄色粉末。粉末用乙腈处理, 结晶出无色溶剂合物 **A**, 化学式为 $[\text{Ag}_9\text{L}_8(\text{CH}_3\text{CN})_x](\text{PF}_6)_y \cdot n\text{CH}_3\text{CN}$ 。元素分析结果给出, **A** 中 C, H, N, P 的含量(质量分数, %)分别为: C 27.40, H 3.35, N 6.24, P 6.90。室温下在真空中小心处理 **A**, **A** 可脱去外界的溶剂分子, 失重 2.0%。

5-2-1 通过计算, 确定 **A** 的化学式。(提示: 元素分析中, 氢含量测定误差常常较大。)

5-2-2 写出两种固体发生反应生成淡黄色粉末的方程式(要求系数为最简整数比)。

第 5 题 (10 分)

<p>5-1 共 3 分</p>	<p>由朗伯-比尔方程 $A = \epsilon lc$, 计算出吸光度为 0.225 的溶液中偶联产物的浓度为: $c = 0.225 / (1\text{cm} \times 1.8 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}) = 1.3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ 1 分 乙酸银饱和水溶液的 $[\text{Ag}^+] = 4 \times 1.3 \times 10^{-5} \times 1000 = 5.2 \times 10^{-2} (\text{mol L}^{-1})$ 1 分 $K_{\text{sp}} = \{ [\text{Ag}^+]/c^\ominus \} \times \{ [\text{CH}_3\text{COO}^-]/c^\ominus \} = 2.7 \times 10^{-3}$ 1 分</p>
<p>5-2-1 共 6 分</p>	<p>由元素分析结果知 A 中物质的量之比: $n_{\text{C}} : n_{\text{H}} : n_{\text{N}} : n_{\text{P}} = (27.40/12.0) : (3.35/1.01) : (6.24/14.0) : (6.90/31.0)$ $= 2.28 : 3.32 : 0.445 : 0.223$ 1 分 利用 $[\text{Ag}_9\text{L}_8(\text{CH}_3\text{CN})_x](\text{PF}_6)_y \cdot n\text{CH}_3\text{CN}$ 中的碳氮比: $[9 \times 8 + 2(x+n)] / [8 + (x+n)] = 2.28/0.445 = 5.12$ 1 分 解得: $x + n = 9.95 = 10$ 0.5 分 利用 $[\text{Ag}_9\text{L}_8(\text{CH}_3\text{CN})_x](\text{PF}_6)_y \cdot n\text{CH}_3\text{CN}$ 中的氮磷比: $(8+x+n) / y = 0.445/0.223;$ 0.5 分 解得: $y = 9$ 0.5 分 A 的分子量为 W_{A}: $(31.0 \times 9) / W_{\text{A}} = 6.90\%$ 0.5 分 $W_{\text{A}} = 4.04 \times 10^3$ 0.5 分 或用 N 的数据求解, $(14.0 \times 18) / W_{\text{A}} = 6.24\%$; $W_{\text{A}} = 4.04 \times 10^3$ 同样得分 用 C 亦可: $(12.0 \times 92) / W_{\text{A}} = 27.04\%$; $W_{\text{A}} = 4.08 \times 10^3$ 同样得分 CH_3CN 的分子量为 41.0, 则 A 中含溶剂分子数为: $n = [4.04 \times 10^3 \times 2.0\%] / 41.0 = 2.0 = 2$ 0.5 分 则: $x = 8$ 0.5 分 A 的化学式: $[\text{Ag}_9\text{L}_8(\text{CH}_3\text{CN})_8](\text{PF}_6)_9 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ 0.5 分 如果采用其他解析方式, 推理合理, 答案正确, 也得满分。</p>
<p>5-2-2 共 1 分</p>	<p>$9 \text{CH}_3\text{COOAg} + 9 \text{HLPF}_6 \rightarrow [\text{Ag}_9\text{L}_8](\text{PF}_6)_9 + 8 \text{CH}_3\text{COOH} + \text{HLCH}_3\text{COO}$ 1 分 或: $9 \text{CH}_3\text{COOAg} + 9 \text{HLPF}_6 \rightarrow [\text{Ag}_9\text{L}_8](\text{PF}_6)_9 + 9 \text{CH}_3\text{COOH} + \text{L}$ 也得 1 分 HLCH_3COO 写成 CH_3COOHL 或 CH_3COOLH, 亦可。CH_3COOH 写成 HAc, HOAc 都可以。</p>

第6题 (10分) 金属元素 **A** 的单质为面心立方结构，晶胞参数 $a = 383.9 \text{ pm}$ ，密度为 22.50 g cm^{-3} 。**A** 与氟气反应得到一种八面体构型的氟化物分子 **B**。**B** 与氢气按 2:1 计量关系反应，得到分子 **C**，**C** 为四聚体，其理想模型有四次旋转轴。**A** 在空气中加热得氧化物 **D**，**D** 属四方晶系，晶胞如下图所示。**B** 与水反应亦可得到 **D**。**C** 与 **A** 的单质按 1:1 计量关系在 400°C 下反应得化合物 **E**。近期在质谱中捕捉到 **A** 的一种四面体型氧合正离子 **F**。(阿佛加德罗常数 $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

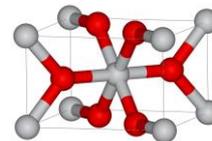
6-1 通过计算，确定 **A** 是哪种元素。

6-2 写出 **B~F** 的分子式(或化学式)。

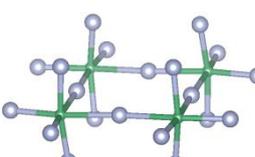
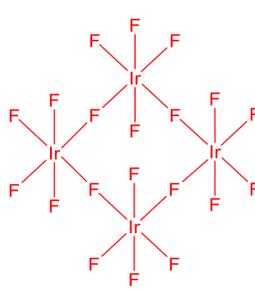
6-3 画出 **C** 分子的结构示意图。

6-4 写出如下反应方程式(要求系数为最简整数比)。

(1) **B** 与水反应；(2) **C** 和 **A** 反应生成 **E**

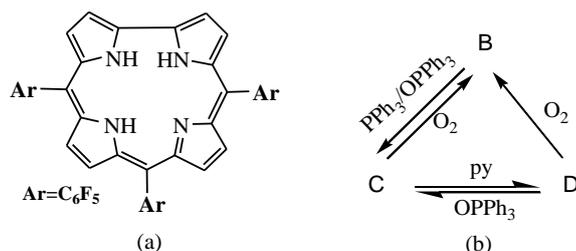


第6题 (10分)

<p>6-1 共3分</p>	<p>$D_A = zM_A/VN_A$</p> <p>$M_A = D_A V N_A / z = D_A a^3 N_A / z$ 1分</p> <p>$= 22.50 \text{ g cm}^{-3} \times (383.9 \times 10^{-10} \text{ cm})^3 \times 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \div 4$ 0.5分</p> <p>$= 191.5 \text{ g mol}^{-1}$ 0.5分</p> <p>查原子量数据，可知 A 是金属铱(或 Ir) 1分</p> <p>如果采用其他解题方式，推理合理，答案正确，也得满分。</p> <p>判断错误，错误之处不得分。</p>				
<p>6-2 共3分</p>	<p>B</p>	<p>C</p>	<p>D</p>	<p>E</p>	<p>F</p>
	<p>IrF_6</p>	<p>Ir_4F_{20} 或 IrF_5</p>	<p>IrO_2</p>	<p>IrF_4</p>	<p>IrO_4^+</p>
	<p>0.5分</p>	<p>0.5分</p>	<p>0.5分</p>	<p>0.5分</p>	<p>1分</p>
<p>说明：在这一步，元素判断错误，均不得分！</p>					
<p>6-3 共1分</p>	<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: space-around;"> <div style="text-align: center;">  <p>Ir_4F_{20}</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>或</p>  </div> <div style="text-align: right;"> <p>1分</p> </div> </div> <p>(示出的结构中，不要求 Ir-F-Ir 一定是直线)</p> <p>说明：在此结构中，若用错误元素，但结构框架正确，不扣分</p>				
<p>6-4 共3分</p>	<p>(1) $2\text{IrF}_6 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 12\text{HF} + \text{O}_2\uparrow + 2\text{IrO}_2$ 2分</p> <p>说明：在此反应式中，若采用 6-2 推出的对应物质，但方程式正确，不扣分</p> <p>(2) $\text{Ir} + \text{Ir}_4\text{F}_{20} \rightarrow 5 \text{IrF}_4$ 1分</p> <p>说明：在此反应式中，若采用 6-2 推出的对应物质，但方程式正确，不扣分</p>				

第7题 卟咯(corrole)及其配合物 (15分)

作为人工合成的大环配体之一，卟咯的合成及其与金属离子的配位化学备受关注。利用卟咯作为反应配体，可实现过渡金属离子的非常规氧化态，制备功能材料，探索新型催化剂，等等。下图(a)给出三(五氟苯基)卟咯分子(A)的示意图，简称为 $H_3(tpfc)$ 。它与金属离子结合时四个氮原子均参与配位。室温下，空气中， $Cr(CO)_6$ 和 A 在甲苯中回流得到深红色晶体 B (反应 1)，B 显顺磁性，有效磁矩为 $1.72 \mu_B$ ，其中金属离子的配位几何为四方锥；在惰性气氛保护下，B 与三苯基膦 (PPh_3) 和三苯基氧膦 ($OPPh_3$) 按 1:1:1 在甲苯中反应得到绿色晶体 C (反应 2)；在氩气保护下， $CrCl_2$ 和 A 在吡啶 (简称为 py) 中反应，得到深绿色晶体 D (反应 3)，D 中金属离子为八面体配位，配位原子均为氮原子。在一定的条件下，B、C 和 D 之间可以发生转化 (下图 b)，这一过程被认为有可能用于 O_2 的活化或消除。



7-1 A 中的卟咯环是否有芳香性？与之对应的 π 电子数是多少？

7-2 写出 B、C、D 的化学式 (要求：配体均用简写符号表示)。

7-3 写出 B、C、D 中金属离子的价电子组态 (均用 d^n 方式表示)。

7-4 写出制备 B、C、D 的反应方程式 (要求：配体均用简写符号,系数为最简整数比)。

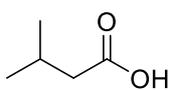
7-5 利用电化学处理，B 可以得电子转化为 B^- ，也可以失去电子转化 B^+ 。与预期的磁性相反， B^+ 依然显示顺磁性。进一步光谱分析发现，与卟咯环配体相关的吸收峰位置发生显著了变化。推测金属离子的价电子组态 (用 d^n 方式表示)，指出磁性与光谱变化的原因。

第7题 卟咯(corrole)及其配合物 (15分)

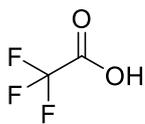
7-1 共2分	有芳香性 (1分)，对应的 π 电子数是 18 (1分)		
7-2 共3分	B $CrO(tpfc)$ 1分	C $Cr(tpfc)(OPPh_3)_2$ 1分	D $Cr(tpfc)(py)_2$ 1分
7-3 共1.5分	B d^1 0.5分	C d^3 0.5分	D d^3 0.5分
7-4 共6分	反应 1 $2Cr(CO)_6 + 2H_3(tpfc) + O_2 \rightarrow 2CrO(tpfc) + 3H_2 + 12CO$ 2分 若将 H_2 变成水，得 1 分。其他答案不得分。		
	反应 2 $CrO(tpfc) + PPh_3 + OPPh_3 \rightarrow Cr(tpfc)(OPPh_3)_2$ 2分		
	反应 3 $2CrCl_2 + 2H_3(tpfc) + 8 py \rightarrow 2Cr(tpfc)(py)_2 + H_2 + 4 [pyH]^+Cl^-$ 2分 $[pyH]^+Cl^-$ 写成 $pyHCl$ 或 $py \cdot HCl$ ，亦可。		
7-5 共2.5分	推测金属离子的价电子组态: d^1 0.5分 由于 B^+ 显示顺磁性且光谱分析发现与卟咯环配体相关的吸收峰位置发生变化，可见氧化反应发生在配体上，即配体失去一个电子而出现单电子 (1分)，导致共轭体系的改变而使光谱发生变化，由于 d 轨道及配体均有单电子，故显顺磁性 (1分)。		

第 8 题 (8 分)

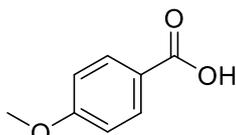
8-1 请按酸性从强到弱给以下化合物排序：



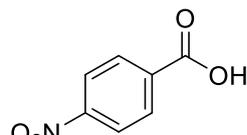
A



B

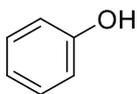


C

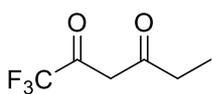


D

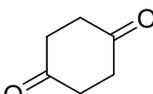
8-2 请按酸性从强到弱给以下化合物排序：



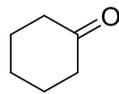
A



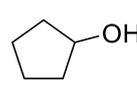
B



C

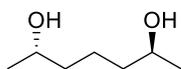


D

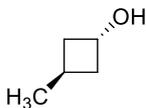


E

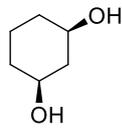
8-3 判断以下化合物哪些具有光活性(手性)、哪些没有光活性(非手性)、哪些是内消旋体。



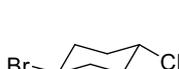
A



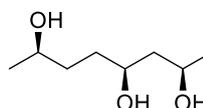
B



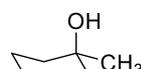
C



D



E



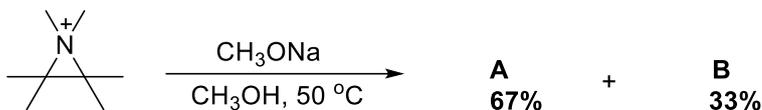
F

第 8 题 (8 分)

8-1 共 2 分	<u> B </u> > <u> D </u> > <u> C </u> > <u> A </u> 每个空格 0.5 分，空格中字母填对得 0.5 分，共 2 分。		
8-2 共 2.5 分	<u> B </u> > <u> A </u> > <u> E </u> > <u> C </u> > <u> D </u> 每个空格 0.5 分，空格中字母填对得 0.5 分，共 2.5 分。		
8-3 共 3.5 分	手性： A、E 每个正确选项 0.5 分，共 1 分；每出现一个错误选项扣 0.5 分，扣至 0 分为止。	非手性： B、C、D、F 每个正确选项 0.5 分，共 2 分；每出现一个错误选项扣 0.5 分，扣至 0 分为止。	内消旋体： C 每个正确选项 0.5 分，共 0.5 分；每出现一个错误选项扣 0.5 分，扣至 0 分为止。

第9题 (8分)

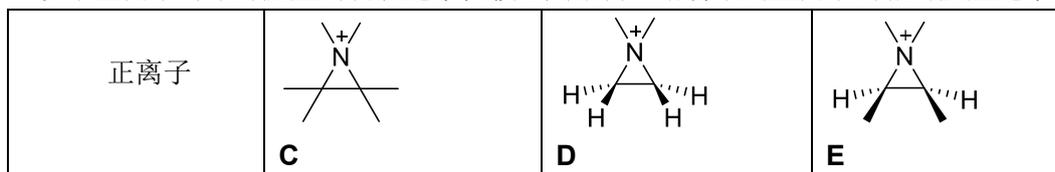
9-1 氮杂环丙烷正离子可以进行以下反应：



动力学研究表明，以上反应为双分子反应。然而，氮杂环丙烷正离子与甲醇反应只生成化合物 A。

9-1-1 画出化合物 A 和 B 的结构简式。

9-1-2 以下正离子与甲醇反应的转换速率依赖于其结构。请将下列正离子的相对反应速率进行排序。

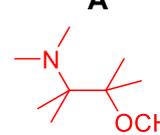
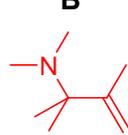
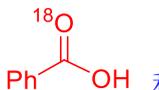
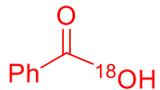
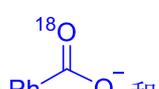
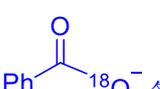
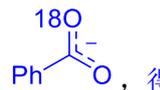
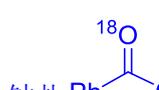
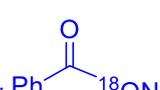
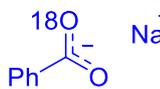


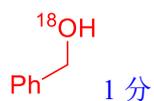
9-2 Cannizzaro (康尼查罗)反应是醛在强碱浓溶液中发生的歧化反应。以苯甲醛为底物，根据所给条件和信息，回答以下问题：

9-2-1 当反应在重水中进行，产物苯甲醇是否含有氘？

9-2-2 当反应在 H_2^{18}O 中进行，画出含 ^{18}O 产物的结构简式。

9-2-3 动力学研究发现，该反应的速率方程可以表达为： $v = k_a (\text{PhCHO})^2 (\text{OH}^-) + k_b (\text{PhCHO})^2 (\text{OH}^-)^2$ 。解释此方程中出现这两项的原因。

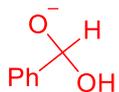
<p>9-1-1 共 2 分</p>	<p>A</p>  1 分；其他答案不得分。	<p>B</p>  1 分；其他答案不得分。
<p>9-1-2 共 1.5 分</p>	<p><u> C </u> > <u> E </u> > <u> D </u></p> <p>每个空格 0.5 分，空格中字母填对得 0.5 分，共 1.5 分。</p>	
<p>9-2-1 共 0.5 分</p>	<p>有 0.5 分，其他答案不得分</p>	
<p>9-2-2 共 2 分</p>	<p style="text-align: center;">  和  各 0.5 分，共 1 分； </p> <p>若画成羧酸根负离子</p> <p style="text-align: center;">  和  各 0.5 分，共 1 分 </p> <p>或一个共振式（一个即可），得 1 分</p> <p>钠盐  和  各 0.5 分，共 1 分</p> <p>或共振式（一个即可），也得 1 分</p>	



若写出 $\text{Ph}-\overset{\text{18O}}{\text{C}}=\text{18OH}$ ，此式不得分也不扣分。

9-2-3
共 2 分

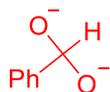
氢氧根负离子对羰基亲核加成形成四面体中间体 (1 分)，在氢氧根负离子相对浓度较低情况下，直接进行负氢迁移，因此氢氧根负离子为一级动力学过程；此处，如果利用如下中间体的结构简式表达也可以：



四面体中间体

而在氢氧根负离子浓度较高的情况下，氢氧根负离子与中间体中羟基反应，形成双负离子中间体 (1 分)，使得氢氧根负离子为二级动力学过程。

此处，如果利用中间体的结构简式表达也可以：

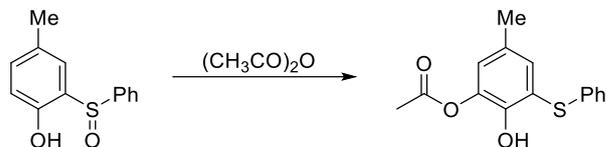


双负离子中间体

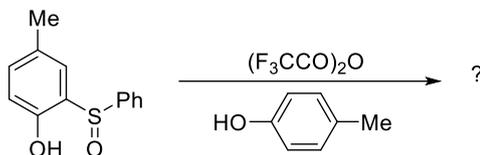
其他答案不得分。

第 10 题 (16 分) 反应中间体和反应式

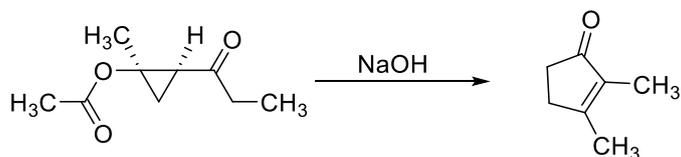
10-1 请为以下转换提供合理的中间体。



10-2 参照 10-1 中的转换方式，画出以下反应主要产物的结构简式。

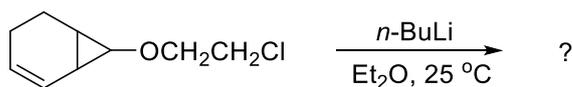


10-3 以下反应是天然产物顺式茉莉酮全合成中的一步：

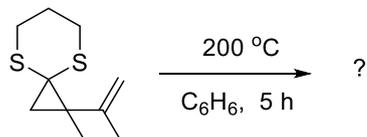


仔细分析这个反应转换过程三元环的作用，并在此基础上完成 10-3-1 和 10-3-2 中的反应，画出主要产物的结构简式（不考虑产物的立体化学）：

10-3-1



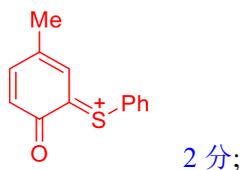
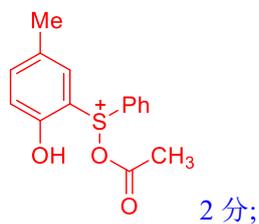
10-3-2

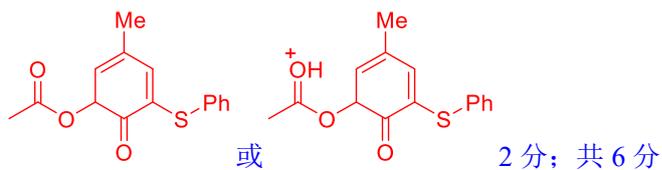


10-3-3 画出 10-3-1 转换中中间体的结构简式。

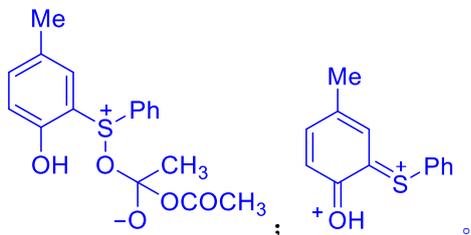
第 10 题 (16 分)

10-1 共 6 分

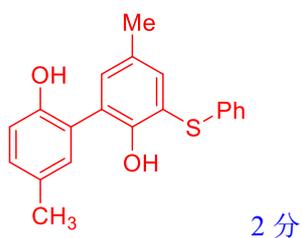




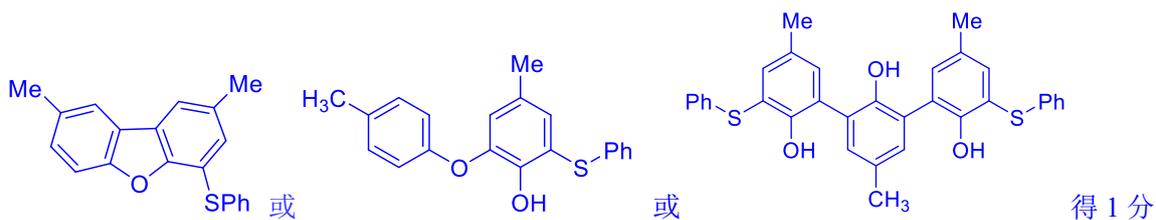
若多画出以下两个结构式, 不得分, 也不扣分:



10-2



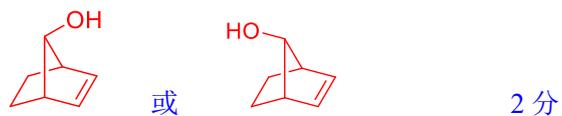
如果画成



说明: 能准确画出碳碳键形成的位置 (即两个酚羟基的邻位成键), 可得1分。

其他答案不得分。

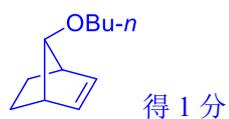
10-3-1



若画成锂盐

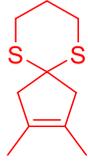


如果氧负离子接着被丁基化,



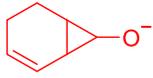
其他答案不得分。

10-3-2

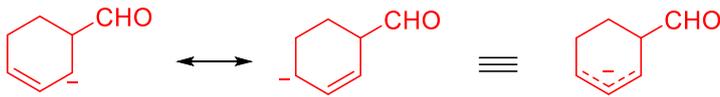


2分，其他答案不得分。

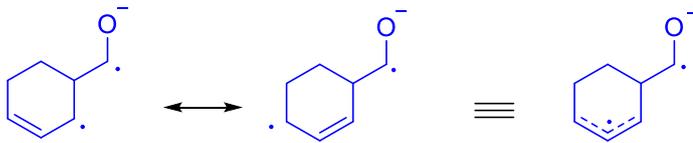
10-3-3



2分



若画出上述共振式中任意一个，即可得2分



画成以上双自由基中任意一个，也得2分。

若多画出如下三个结构式不得分，也不扣分。

