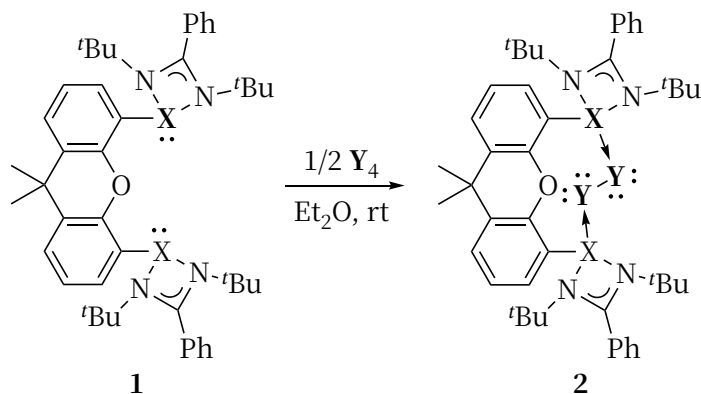


第 34 届中国化学奥林匹克（决赛）试题一

(2020 年 11 月 16 日 8:00-12:00 杭州)

第 1 题 (14 分) 具有 $R_2C:$ 形式的有机中间体称为卡宾, M. Driess 等报道了基于咕吨骨架的双 X 卡宾 **1** 和 Y_4 进行反应, 首次分离得到双 X 卡宾稳定的零价 Y_2 加合物 **2**。单晶 X 射线衍射实验测定显示, **2** 中 $Y-Y$ 键长为 223.69 pm, 两个 $X-Y$ 键长分别为 213.07 pm 和 212.63 pm, $C-O-C$ 键角为 121.1° 。已知某些原子的共价单键半径(pm)为: B, 82; C, 77; N, 75; O, 73; F, 72; Al, 118; Si, 117; P, 106; S, 102; Cl, 99

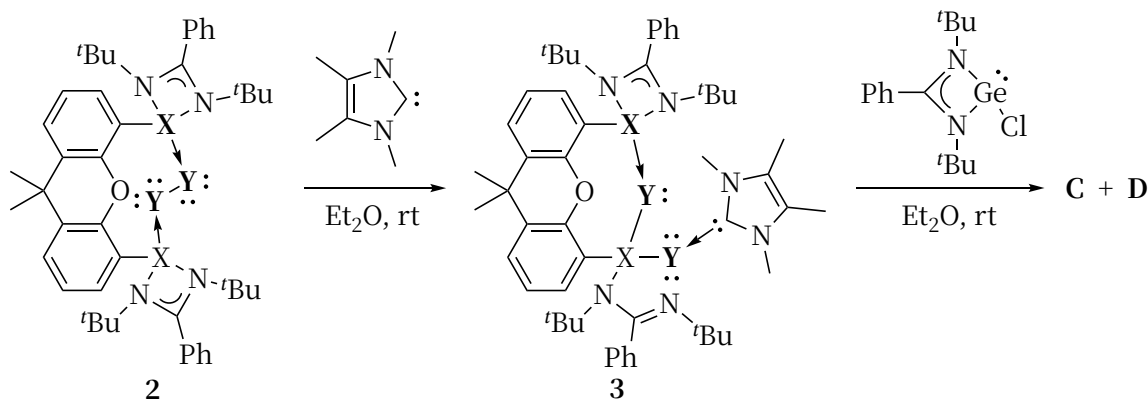


1-1 工业上利用直接还原的方法将 Y 矿中的 Y 元素转化为单质 Y_4 。写出 X 和 Y 元素并画出 Y_4 的几何构型, 描述 Y_4 中的 $Y-Y$ 化学键形状。

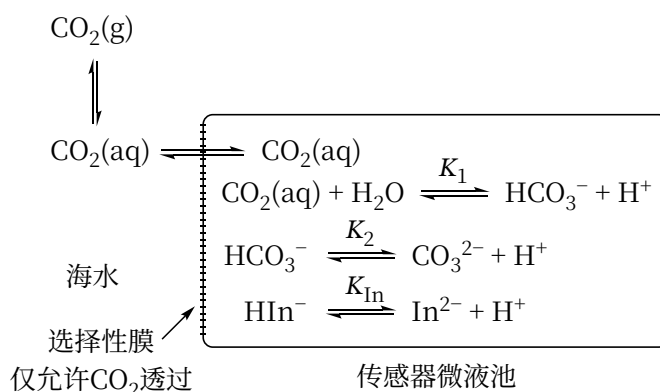
1-2 研究发现, Li_3N 和 Y_2S_5 按摩尔比 3:2 混合球磨反应 1 h, 产生 Li_2S 、红色 Y 、氮气、化合物 **A**; 进一步球磨, **A** 与 Li_2S 反应产生 **B** 和红色 Y 。**A** 和 **B** 可用于全固态锂离子可充电电池材料。**A** 中阴离子含有 $Y-Y$ 键, **A** 中 Y 含量为 21.95%; **B** 中 Y 的含量为 17.20%, **B** 中阴离子具有四面体结构。推断 **A** 和 **B** 的化学式。

1-3 写出化合物 **2** 中 O 和 X 的杂化轨道。

1-4 化合物 **2** 与 N -杂环卡宾作用产生化合物 **3**, 化合物 **3** 进一步与 $[PhC(N^tBu)_2]GeCl$ 作用生成化合物 **C** 和含 Ge 的 **D**; **C** 和 **D** 含 Y 的质量百分数分别为 3.90% 和 6.74%, **D** 中 Ge 的配位数为 3。写出 **C** 和 **D** 的结构。



第 2 题 (12 分) 二氧化碳是造成温室效应的主要物质, 随着化石燃料的燃烧以及森林的破坏, 大气层中和海水中溶解的 CO_2 浓度持续增加。研究发现, 海洋中 pH 已从工业化前的 8.16 降至目前的 8.04。科学家预言, 如果再不引起重视, 到 2100 年海洋中 pH 将降至 7.7 左右, 这将导致海洋中某些浮游生物和珊瑚等的严重破坏。为了检测深海中的 CO_2 浓度, 设计了一种基于光学监测的 CO_2 传感器, 结构示意图如下:



该传感器的微液池内含 $50.0 \mu\text{mol L}^{-1}$ 的溴百里酚蓝（用 NaHIn 表示）和 $42.0 \mu\text{mol L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液。海水中溶解的 CO_2 透过选择性膜进入传感器微液池（其他物质均不能透过），达到相应酸碱解离平衡。指示剂 HIn^- 形式和 In^{2-} 形式分别在 434 nm 和 620 nm 处有最大吸收， H_2In 形式在中性至碱性条件下，浓度忽略不计。通过测定 620 nm 和 434 nm 的吸光度比值 $R_A = A_{620}/A_{434}$ ，可检测海水中溶解的 CO_2 浓度（即平衡浓度 $[\text{CO}_2(\text{aq})]$ ）。

已知 HIn^- 和 In^{2-} 在最大吸收波长处的摩尔吸光系数如下：

$$\epsilon_{434}^{\text{HIn}^-} = 8.00 \times 10^3 \text{ mol L}^{-1} \text{ cm}^{-1}, \quad \epsilon_{620}^{\text{HIn}^-} = 0$$

$$\epsilon_{434}^{\text{In}^{2-}} = 1.90 \times 10^3 \text{ mol L}^{-1} \text{ cm}^{-1}, \quad \epsilon_{620}^{\text{In}^{2-}} = 1.70 \times 10^4 \text{ mol L}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$K_1 = 3.0 \times 10^{-7}; \quad K_2 = 3.0 \times 10^{-11}; \quad K_{\text{In}} = 2.0 \times 10^{-7}; \quad K_w = 6.7 \times 10^{-15};$$

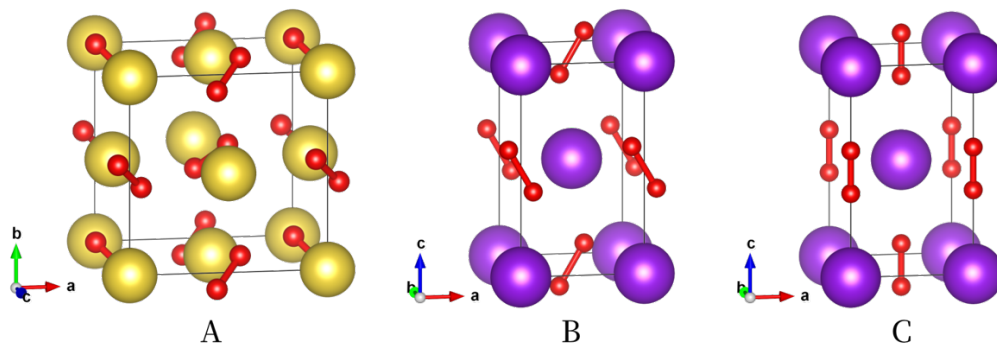
实验测得 $R_A = 2.84$ 。

- 2-1 计算传感器微池内溶液的 pH。
- 2-2 写出传感器微池内溶液的电荷平衡方程式。
- 2-3 计算海水中溶解的 CO_2 平衡浓度。

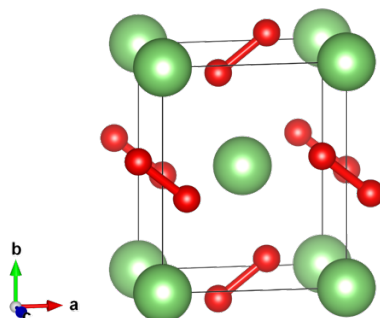
第 3 题 (13 分) 双氧阴离子指超氧离子和过氧离子等，含有超氧离子的化合物是氧分子的单电子还原产物，广泛存在于自然界中，例如超氧化物歧化酶存在于生物体内，是活性氧清除系统中第一个发挥作用的抗氧化酶；又例如碱金属(M)- O_2 电池具有长的循环寿命和超高能量密度，但放电过程会形成碱金属超氧化物，如何调控 MO_2 的稳定性保证氧气还原反应在固态催化剂表面持续高效进行是 M-O_2 电池的一项重大挑战。

3-1 利用分子轨道理论写出单线态 O_2 和三线态 O_2 的电子排布；写出 O_2^- 激发态的电子排布；比较单线态与三线态 O_2 的能量高低。

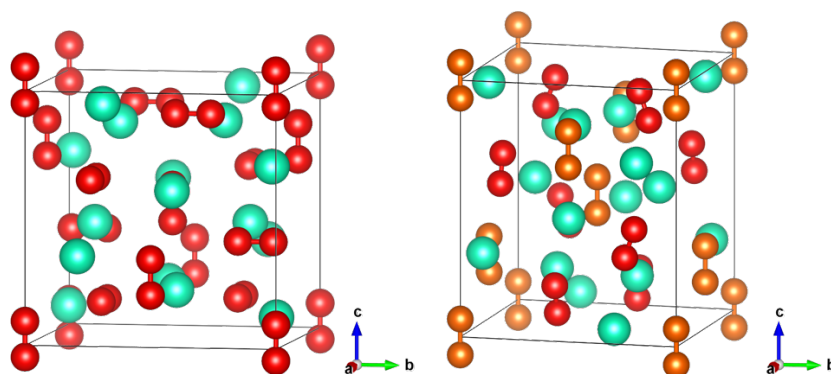
3-2 下列三个图 A、B、C 是 Na 或 K 的超氧化物的晶体结构示意图（大球表示金属原子，小球表示氧原子），写出每个晶体结构的结构基元和点阵。已知 NaO_2 属于立方晶系， KO_2 属于四方晶系。



3-3 下图是 LiO_2 的晶体结构，属正交晶系，晶体的密度为 2.217 g cm^{-3} 。已知晶胞参数 $b > a > c$ ，且 a 、 c 晶胞参数小于 420 pm ； Li-O_2 距离有 2 种： 252 pm 和 239 pm 。求 LiO_2 晶体结构的正当晶胞参数。



3-4 Cs 的过氧和/或超氧化物的晶体结构如下图，在一定温度或压力作用下电荷无序(charge-disordered)的立方相（只有一种 O—O 键长）可以转变为电荷有序(charge ordered)的四方相（存在二种 O—O 键长：分别用红色和橙色表示）。图 A 的立方相中的双氧阴离子 O_2^{n-} 有三种取向（对称性等价），分别平行于晶轴（绿球表示铯原子，红球表示氧原子）；图 B 四方相中的 O_2^- 、 O_2^{2-} 有序排列，除顶点以及四个面上各有一个 O_2^{n-} 外其它所有原子都在正当晶胞内（绿球表示铯原子，其它球表示氧原子）。



图A

图B

3-4-1 写出四方相能表示出超氧和过氧特点的化学式；写出立方相晶体结构中双氧负离子的氧化数。

3-4-2 指出四方相中平行于 c 轴的 O_2^{n-} 是 O_2^- 还是 O_2^{2-} ？

第四题（8分） 铝粉可作为制备火箭推进剂和炸药等的高能组分，不同尺度的铝粉在不同环境中的氧化、点火和燃烧等研究备受关注。在 100 kPa 下， Al 、 Al_2O_3 的熔点分别为 933 K 和 2327 K ，熔化焓分别为 $10.71 \text{ kJ mol}^{-1}$ 和 $111.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，沸点分别为 2790 K 和 3253 K ， Al 的气化焓为 $294.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ， AlN 易升华。下表中给出有关物质在 298.15 K 的标准摩尔生成焓、标准摩尔熵，以及指定温区内的平均热容。

物质	$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	$S_m^\ominus / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\bar{C}_{p,m}^\ominus / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
Al(g)	329.70	164.55	20.77 (2790~6000 K)
Al(l)	10.56	39.55	31.75 (933~2790 K)
Al(s)	0	28.30	28.07 (298~933 K)
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})$	-1620.57	67.24	192.46 (2327~3253 K)
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$	-1675.7	50.92	130.08 (298~2327 K)
AlN(g)	523.00	228.50	37.76 (298~6000 K)

AlN(s)	-317.98	20.14	43.52 (298~900 K)
O ₂ (g)	0	205.20	36.77
N ₂ (g)	0	191.6	34.91

4-1 计算 3000 K 下 Al(g) 的标准摩尔熵。

4-2 在 298.15 K 和 100 kPa 下, 将超细铝粉与空气 (设空气中氧气和氮气的摩尔分数分别为 0.200 和 0.800) 混合后装入特定装置中进行点火燃烧试验, 火焰温度可超过 2500 K。收集燃烧试验中全部组分, 冷却至室温, 测得固体中各组分 (忽略其他组成形式) 的质量分数为: Al, 0.100; Al₂O₃, 0.700; AlN, 0.200。若燃烧试验中氧气刚好耗尽, 求体系可能达到的最高温度。

4-3 关于从普通铝粉(b-Al)转变为纳米铝粉(n-Al)的过程及它们的有关性质, 正确的是:

- A. $\Delta H < 0$ B. $\Delta S > 0$ C. $\Delta G < 0$ D. 熔点: n-Al < b-Al
E. 燃烧焓: n-Al > b-Al

第 5 题 (10 分) 过氧化氢酶普遍存在于能呼吸的生物体内, 可催化过氧化氢分解为氧气和水, 从而使细胞免遭过氧化氢的毒害。关于过氧化氢酶催化过氧化氢分解的具体机制尚未有统一的认识, 目前至少提出了 3 种可能的反应机理:

(1) 机理 I:



其中, E 为过氧化氢酶; S 为过氧化氢底物; ES 为酶-底物中间体; P 为产物。

(2) 机理 II:



(3) 机理 III:



其中, ESS 为酶-底物三元复合物。

5-1 根据上述 3 种反应机理, 分别推导反应速率(r)与底物过氧化氢浓度([S])之间的关系 (表达式中可以含过氧化氢酶的初始浓度[E]₀, 但不能含[E])。

5-2 某课题组开展了 25 °C 过氧化氢酶催化过氧化氢分解的动力学实验, 发现 r 与[S]之间存在如下关系: $r \propto [S]^{1.5}$ 。试分析判断上述哪一样反应机理最有可能解释该实验结果。

5-3 已知有过氧化氢酶参与时, 过氧化氢分解反应 $H_2O_2(l) \rightarrow H_2O(l) + \frac{1}{2} O_2(g)$ 的活化能为 8.36 kJ mol⁻¹, 无催化剂参与时, 其活化能为 71.06 kJ mol⁻¹, 过氧化氢分解反应放热 94.60 kJ mol⁻¹。速率常数符合阿伦尼乌斯(Arrhenius)方程, 指前因子与催化剂存在与否无关。

5-3-1 计算 25 °C 下加催化剂时的反应速率是不加催化剂时的倍数。

5-3-2 分别计算有催化剂和无催化剂时逆反应的活化能。

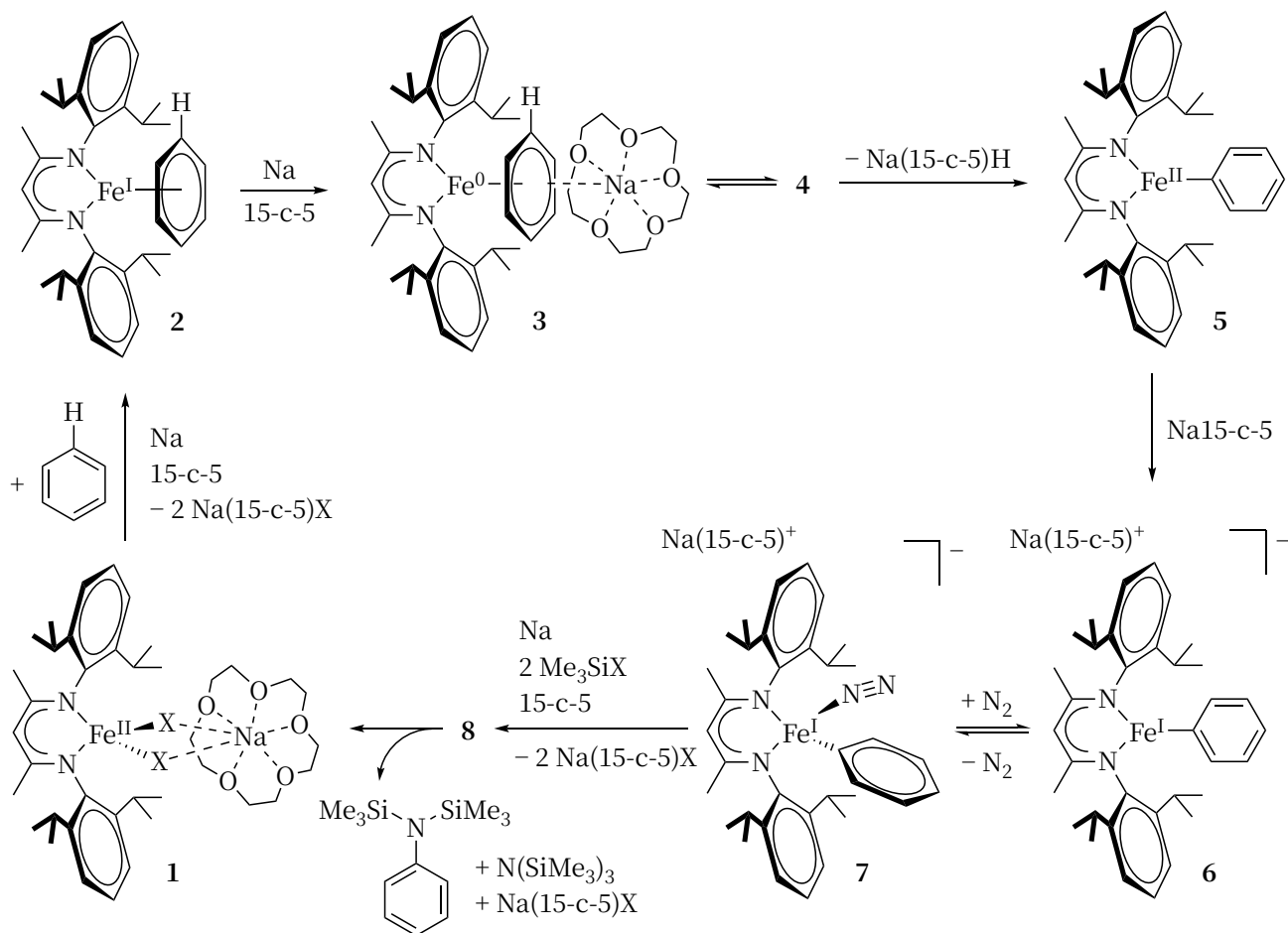
5-3-3 下列关于过氧化氢酶对正、逆反应速率的影响, 正确的说法是_____。

- A. 正反应速率增加的倍数大于逆反应速率增加的倍数;
B. 逆反应速率增加的倍数大于正反应速率增加的倍数;
C. 正、逆反应速率增加的倍数相等;
D. 数据不足, 无法判断。

第6题 (13分)

6-1 利用廉价的铁催化剂与原料（苯和 N_2 ）合成苯胺具有许多优越性，缺点是此反应需要较为苛刻的条件，实用性不大；但对于固氮、C—H 键活化、铁催化剂开发等三个研究领域有重要意义。

下图是利用铁催化剂以苯和 N_2 为原料合成苯胺的可能机理图（依据实验结果拟定）；配合物 **1** 在钠还原条件下与苯反应生成中间体 **2**。**2** 在 15-冠-5 (15c5) 中被过量的钠还原为中间体 **3**。零价铁中间体对苯环 C—H 键氧化加成，**3** 被转化为中间体 **4**（中间体 **4** 中 Na15c5 没有直接与铁配位）。中间体 **4** 中的铁为二价、配位数为 4。中间体 **4** 失去氢负离子后被还原生成中间体 **5**。**5** 进一步被还原为中间体 **6**。中间体 **6** 与 N_2 结合生成中间体 **7**，在强 Lewis 酸作用下， $N\equiv N$ 三键被活化。中间体 **7** 上的苯环发生迁移进而生成中间体 **8**。在还原性条件下，中间体 **8** 中的 N—N 键被还原从而生成苯胺衍生物和配合物 **1**，**1** 继续参与催化循环。



依据上述可能机理回答下述问题：

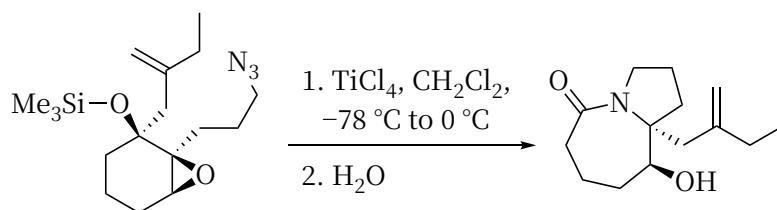
6-1-1 化合物 **7** 中 N_2 的配位方式是端位；若 N_2 是侧基配位（其它配体的配位方式不变），写出中心 Fe 原子的配位数。

6-1-2 推断化合物 **4** 和 **8** 的结构。其中化合物 **8** 是一个胍类化合物。

6-1-3 若用 $^{15}N_2$ 和 C_6D_6 作为底物，依据上述可能的机理，推断苯胺衍生物的结构。

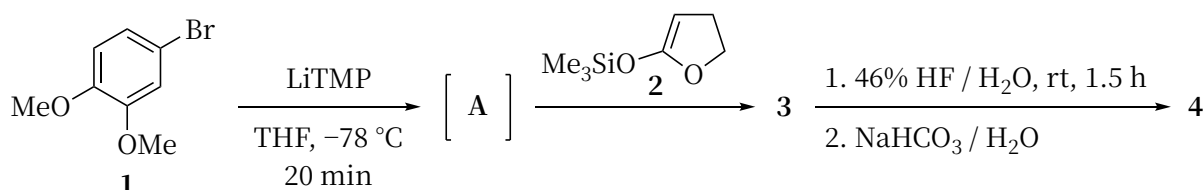
6-2 上述活化 N_2 的方法，所用条件较为苛刻。最近中国科学家利用铜系金属和生族元素协同裂解 N_2 ，不使用外部还原剂实现了室温 N_2 的活化分裂；以 H_2O 作为质子源，可从含氮裂解产物制备出含氮有机物和氨，反应过程示意如下：（ P^iPr_2 为二异丙基膦基，TMEDA 为四甲基乙二胺）

7-3 画出下面反应的关键中间体结构简式（考虑反应的立体化学）。

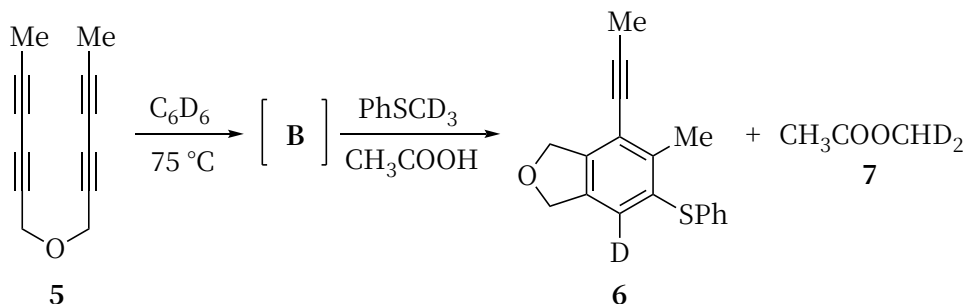


第8题 (13分)

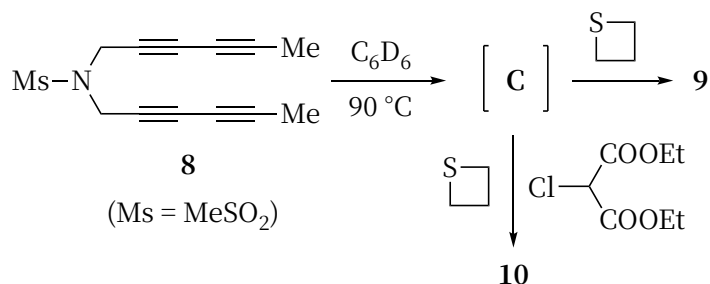
8-1 化合物 **1** 和 **2** 在低温下加入 2,2,6,6-四甲基哌啶锂(LiTMP)，反应 20 分钟生成一中间产物 **3**，然后向反应液中加入 HF 水溶液，温室下继续反应 1.5 小时，得到化合物 **4**。画出该反应关键中间体 **A** 以及化合物 **3** 和 **4** 的结构简式。



8-2 化合物 **5** 在加热条件下发生[4+2]环加成反应，形成活泼中间体 **B**，**B** 被氘代硫醚 PhSCD₃ 捕获得到氘代产物 **6** 和 **7**。画出 **B** 以及由 **B** 到产物 **6** 转化过程所经历的关键中间体的结构简式。

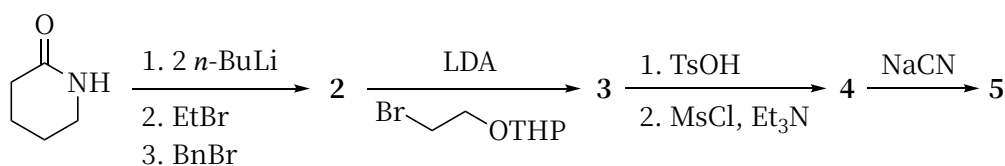


8-3 化合物 **8** 在加热条件下形成活泼中间体 **C**，**C** 被硫杂环丁烷捕获得到产物 **9**；若反应体系中存在 2-氯丙二酸二乙酯时，则得到三组分反应产物 **10**。画出中间体 **C** 以及产物 **9** 和 **10** 的结构简式。



第9题 (7分)

9-1 画出下面转化中间产物 **2**、**3**、**4** 和产物 **5** 的结构简式。



上式中 $n\text{-BuLi} = n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$; $\text{Bn} = \text{PhCH}_2$; $\text{LDA} = (\text{Me}_2\text{CH})_2\text{NLi}$; $\text{THP} =$

9-2 上述产物 5 与化合物 6 在三氟甲磺酸三甲基硅酯(TMSOTf)存在下作用生成 7。画出该反应的关键中间体结构简式。

