

第 34 届中国化学奥林匹克（决赛）试题二

(2020 年 11 月 16 日 14:00-18:00 杭州)

第 1 题 (15 分) 硅是地壳中除氧外丰度最高的元素，单质硅是电子工业尤其是芯片制造的核心原料，硅化学是化学科学一个重要的研究领域。

1-1 电子工业中硅器件的腐蚀可以使用重铬酸盐溶液（反应 1）或者氢氟酸和浓硝酸的混合液（反应 2），写出反应 1 的离子反应方程式和反应 2 的化学反应方程式。

1-2 硅酸盐的结构和性质研究是无机化学内一个重要的方向。

1-2-1 硅酸盐基本结构单元 $[\text{SiO}_4]^-$ 中的 Si—O 平均键长为 162 pm，从 Si、O 原子间的成键特征角度解释为何该平均键长小于 Si 和 O 原子的共价单键半径之和(190pm)。

1-2-2 上述硅酸盐结构中的 Si(IV)被 Al(III)部分同构取代后会产生 Brønsted（布朗斯特）酸位，有如下图所示的模型 A 和 B 被提出来解释该酸性的产生。哪种模型结构中的羟基更易脱去质子？原因是什么？

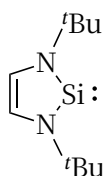


1-3 硅烷是一类重要的有机硅化合物，以 π 型官能化硅烷和杂原子型官能化硅烷为配体合成得到的配位化合物在催化和光电领域有可观的应用。

1-3-1 研究表明，以硅原子为桥的二茂铁配合物 $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{SiR}_2]$ （R 为烷基）可发生开环聚合而生成配位聚合物。画出 R 为甲基时该配合物和相应聚合产物的结构式。

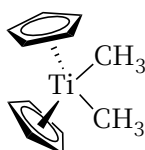
1-3-2 配合物 $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_4)_2\text{SiR}_2]$ 的 R 基团为乙基时生成的配位聚合物记为 A，R 基团为正丁基时生成的配位聚合物记为 B；A 和 B 的聚合度相同。A 和 B 中哪一种具有较低的玻璃化转变温度？简述理由。

1-3-3 如下图所示的杂原子官能化硅烯在正己烷溶液中和羰基配合物 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ，发生配体取代反应释放出等物质的量的 CO，生成化合物 C；C 继续和该硅烯发生配体取代反应释放出等物质的量的 CO，生成化合物 D；上述反应前后配合物的空间构型不变，画出化合物 C 和 D 的结构式。

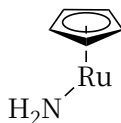


第 2 题 (15 分) 二氧化碳的固定活化及化学转化具有重要的实际意义。二氧化碳可“插入”到过渡金属配合物的某个键内或者与特定化合物发生加成反应而实现固定，这是二氧化碳催化活化及转化的重要步骤。

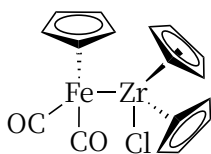
2-1 等物质的量的二氧化碳可和钛配合物 Cp_2TiMe_2 （下图）在戊烷溶液中光照(350 nm)条件下发生“插入”反应。画出该反应产物的结构式。



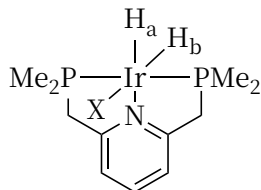
2-2 二氧化碳“插入”到过渡金属配合物中的 M—N 键中生成相应的配合物。一个例子是配合物 $\eta^5\text{-CpRu}(\text{NH}_2)\text{dcpe}$ ($\text{dcpe} = \text{Cy}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PCy}_2$, Cy : 环己基, 见下图, 配体 dcpe 省略) 和二氧化碳在 THF (四氢呋喃) 中的反应。画出该反应的关键中间体和产物的结构式。



2-3 二氧化碳可“插入”到双金属配合物内的 M—M' 键得以固定。有研究表明, Fe-Zr 双金属配合物 $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-Zr}(\text{Cl})\text{Cp}_2$ (下图) 中插入等物质的量的二氧化碳的反应过程经过一四元环过渡态进而形成产物。画出该过渡态和产物的结构式。



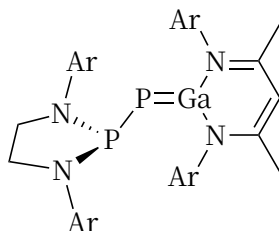
2-4 用于二氧化碳催化转化的钳型铱配合物 $(\text{PN}^{\text{Py}}\text{P})\text{IrH}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Me}, \text{OH}$; Me 为甲基) 的结构如下图所示。研究表明, 该结构中 Ir-H_a 键的键长较 Ir-H_b 键为短。



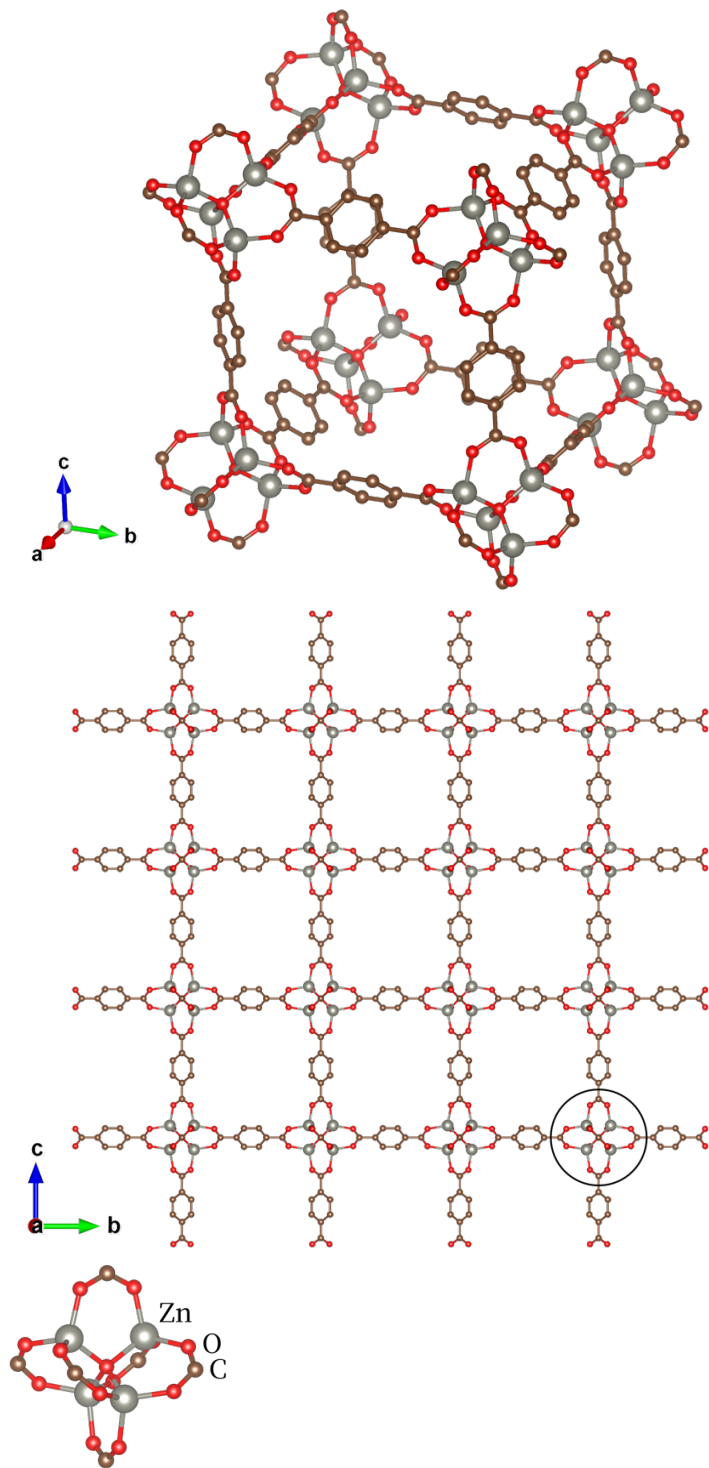
2-4-1 该配合物可以和等物质的量的二氧化碳发生“插入”反应。画出相应产物的结构式。

2-4-2 配合物 $(\text{PN}^{\text{Py}}\text{P})\text{IrH}_2\text{X}$ 中配体 X 为 Me 时记为 **A**, X 为 OH 时记为 **B**。A 和 B 哪个更易发生上述二氧化碳“插入”反应?

2-5 二氧化碳和如下图所示的化合物 ($\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) 在甲苯中发生 1:1 加成反应; 较之反应物, 产物内的磷-磷键长变短而磷-镓键长变长。画出该产物的结构式。



第 3 题 (10 分) 金属-有机框架材料(MOFs)是近 20 年来研究十分热门的领域, 在储气、分离、催化沙漠地区富集水分等功能材料领域具有重要潜在应用意义。MOFs 是三维配位聚合物, 典型的 MOFs 材料有 **MOF-5** 和 **HKUST-1**。MOF-5 材料是利用三乙胺扩散进入 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 和对苯二甲酸(H_2BDC)在 DMF (甲基甲酰胺) 氯苯溶剂的混合溶液中, 并加入少量 H_2O_2 合成的; 但多种研究表明如果使用 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 并不需要加入三乙胺和少量 H_2O_2 。合成的金属有机框架材料经加热完全除去溶剂后的框架结构标记为 **MOF-5**, 含有溶剂分子的配合物的化学式记为 **MOF-X**。



图中黑圈部分为：

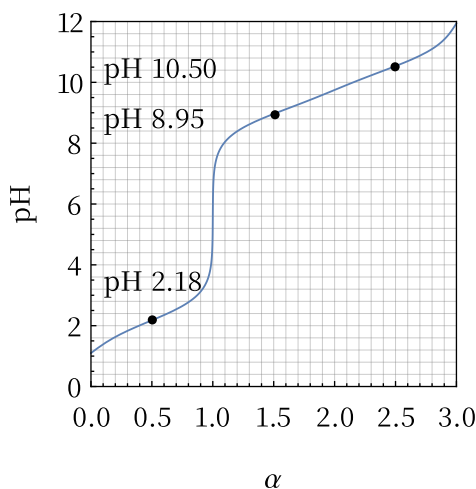
3-1 MOF-5 的晶体结构如上图所示，写出 MOF-5 的化学式。

3-2 MOF-5 具有较大的孔洞，制备过程中溶剂分子会占据孔洞，已知 MOF-X 的密度为 1.153 g cm^{-3} 。

MOF-X 的晶胞参数如下： $a = 2566.90 \text{ pm}$ ， $V = 1.69132 \times 10^{10} \text{ pm}^3$ ， $Z = 8$ ；含氯量为 2.42%。推断一个正当晶胞中溶剂分子的数目与种类。

3-3 MOF-5 具有可以容纳直径为 1510 pm 球状分子的孔洞，孔洞的体积约占晶体总体积的 55%；通过加热等手段完全除去溶剂分子的 MOF-5 能稳定存在。按照堆积理论这样的结构很不稳定，但实验发现如此高孔隙率的 MOF-5 却能稳定存在，说明原因。

第4题 (10分) 赖氨酸又名2,6-二氨基己酸(简写 Lys, $C_6H_{14}N_2O_2$), 是种人体必需氨基酸, 在水溶液中有4种分布形式(用 H_2A^{2+} , HA^+ , A 和 A^- 表示)。若用 1.00 mol L^{-1} 的 NaOH 溶液滴定等浓度的 H_2A^{2+} , 得到如下曲线(横坐标为滴定分数 $\alpha = \frac{(cV)_{\text{NaOH}}}{(cV)_{H_2A^{2+}}}$, 纵坐标为溶液 pH) :



4-1 根据该曲线, 计算赖氨酸的等电点 pI 以及 $\text{pH} = 9.60$ 时赖氨酸4种分布形式的平衡浓度。

4-2 实验室现有 0.10 mol L^{-1} NaOH 溶液、 0.10 mol L^{-1} HCl 溶液、草酸基准物质($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, 126.07 g mol^{-1})、邻苯二甲酸氢钾基准物质($KHC_8H_4O_4$, 204.22 g mol^{-1})、三(羟甲基)氨基甲烷基准物质(简称 Tris, $(HOCH_2)_3CNH_2$, $K_b = 1.15 \times 10^{-6}$, 121.14 g mol^{-1})、碳酸钠基准物质(Na_2CO_3 , 105.99 g mol^{-1}), 以及酚酞、甲基橙和甲基红等三种指示剂液。欲用酸碱滴定法测定某化学纯赖氨酸试样的含量。

4-2-1 指出合适的滴定剂并简要说明理由, 写出滴定反应化学方程式。

4-2-2 计算滴定终点时溶液 pH, 根据计算结果选择最佳指示剂。

4-2-3 假设所选滴定剂的消耗量 25 mL, 通过计算所需基准物质的质量及其称量的相对误差确定最佳基准物质。

4-2-4 假设实验中准确称取 $m\text{ g}$ 赖氨酸试样(其摩尔质量用符号 M 表示), 滴定至终点时消耗 $V\text{ mL}$ 浓度为 $c\text{ mol L}^{-1}$ 的所选滴定剂标准溶液, 写出该试样中赖氨酸质量分数(w)的计算式。

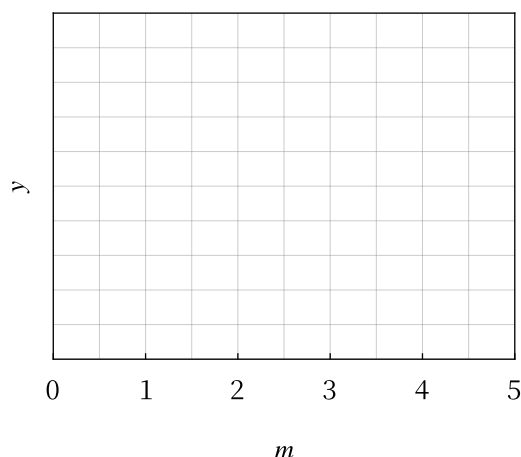
第5题 (16分) 化学家 Fritz Haber 奠定了合成氨理论基础, Carl Bosch 实现了合成氨工业过程, Gerhard Ertl 在催化剂表面化学研究领域做出了开拓性贡献; 他们分别获得 1918 年、1931 年和 2007 年的诺贝尔化学奖。近年来, 电化学合成氨等新的氨合成方法得到快速发展。

5-1 已知 298.15 K 时, $N_2(g)$ 、 $H_2(g)$ 和 $NH_3(g)$ 的标准摩尔熵 S_m^\ominus 分别为 $191.61\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ 、 $130.68\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$ 和 $192.45\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$, $NH_3(g)$ 的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 为 $-46.11\text{ kJ mol}^{-1}$ 。计算 298.15 K 时合成氨反应 $0.5 N_2(g) + 1.5 H_2(g) \rightarrow NH_3(g)$ 的标准平衡常数。

5-2 假设上述合成氨反应在 298.15~723.15 K 温度范围内的标准摩尔反应焓为 $-49.31\text{ kJ mol}^{-1}$ 。计算 723.15 K 时的标准平衡常数。

5-3 以 $H_2(g)$ 和 $N_2(g)$ 的物质的量之比为 $m:1$ 投入原料气(除催化剂外, 不含其他组分), 在 723.15 K 和 30.0 MPa 下反应, 平衡气相中 $NH_3(g)$ 的物质的量分数为 y 。试推导出仅含 y 与 m 为变量的关系式。

5-4 绘出上述 y 随 m 变化曲线的示意图(须标注出极值点的坐标)。

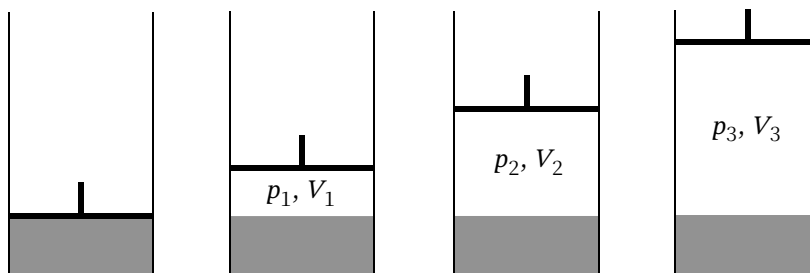


5-5 实验测得合成氨反应 $0.5 \text{ N}_2(\text{g}) + 1.5 \text{ H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g})$ 在 723.15 K 和不同压力下 $K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{N}_2}^{1/2} p_{\text{H}_2}^{3/2}}$ 如下表。试解释不同压力下的 K_p 为何不是常数。

p/MPa	1.01	3.04	5.07	10.1	30.4
$K_p/(10^{-5} \text{ kPa}^{-1})$	6.60	6.67	6.81	7.16	8.72

5-6 以水和氮气为原料，采用合适的催化剂，可以实现常温常压非均相催化电化学合成氨，从而实现氨的绿色合成。若以 NaHCO_3 水溶液为电解质，试写出两个电极上的反应。

第 6 题 (4 分) “三级膨胀法”是工业上测定液体蒸气压的一种方法。如下图所示，将一定体积的饱和了空气的液体试样注入有活塞的测试筒中，密封测试筒后，在恒定温度下，通过活塞分三级控制平衡气相体积分别为 V_1 、 V_2 和 V_3 ，测得相应的平衡总压分别为 p_1 、 p_2 和 p_3 。设液相体积保持不变，气相视作理想气体。



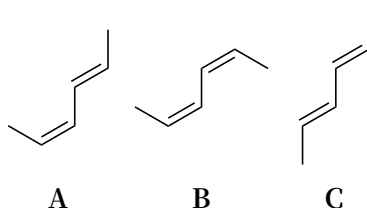
实验测得乙醇在 37.8 °C 的一组数据如下表：

i	1	2	3
V_i/mL	1.70	2.50	5.00
p_i/kPa	35.98	25.31	19.54

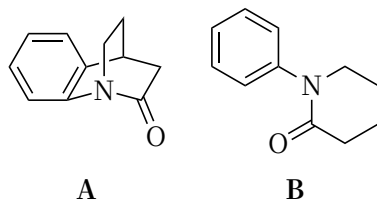
乙醇在该温度下的饱和蒸气压 $p^* =$ _____。

第 7 题 选择题 (14 分)

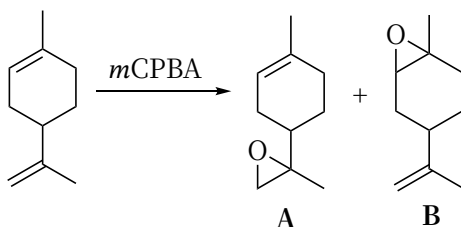
7-1 下面 3 种共轭二烯与丙烯腈发生 Diels-Alder 反应速率最快的是 _____。



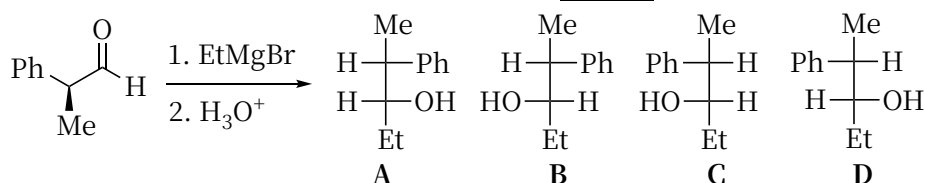
7-2 下面 2 种内酰胺在碱性条件下水解的反应速率较快的是 _____。



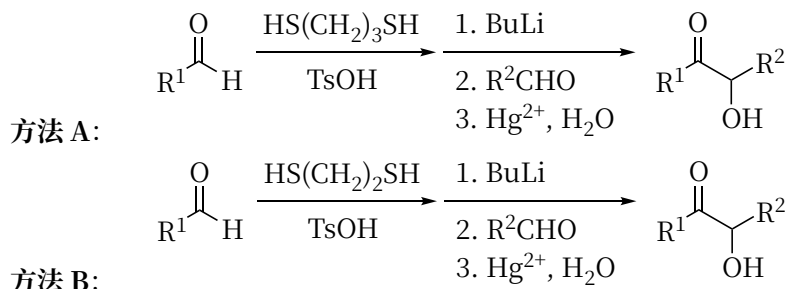
7-3 如下二烯烃与间氯过氧苯甲酸(mCPBA)发生环氧化反应的主要产物是_____。



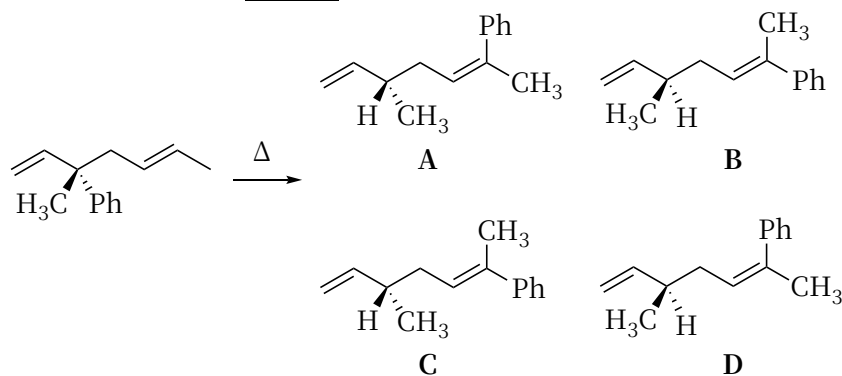
7-4 下面 2-苯基丙醛与乙基格氏试剂反应, 生成的主要产物是_____。



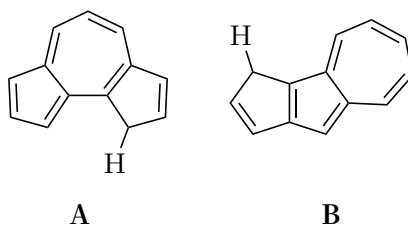
7-5 下面 2 种 α -羟基酮的合成方法 (A 和 B) 合理的是_____。



7-6 下面 Cope 重排反应的主要产物是_____。

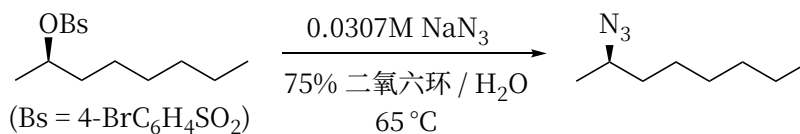


7-7 下面 2 种化合物中酸性较强的是_____。

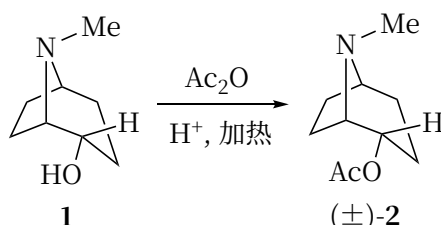


第 8 题 (16 分)

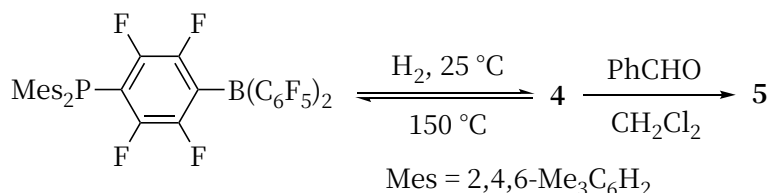
8-1 如下光学纯(*R*)-对溴苯磺酸酯在 75% 的 1,4-二氧六环水溶液中与 NaN_3 反应, 得到构型保持产物(*R*)-2-叠氮辛烷。画出该反应中间体的结构简式。



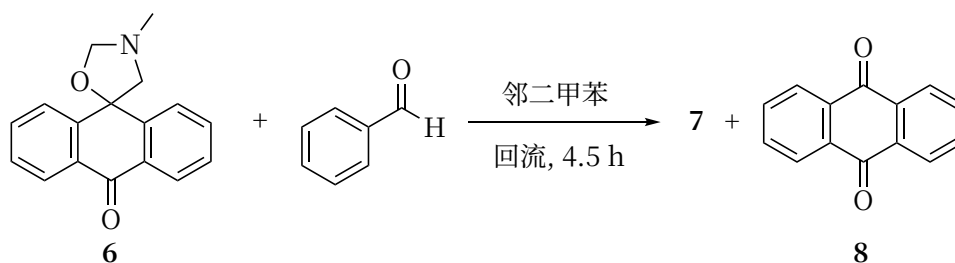
8-2 如下光学纯桥环化合物 **1** 在酸性条件下与乙酸酐反应, 得到外消旋的酯 **2**。画出该反应关键中间体的结构简式。



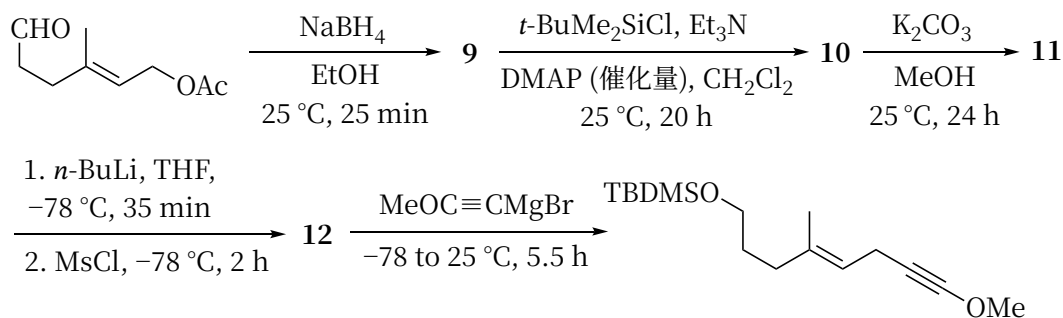
8-3 化合物 **3** 是一种“受阻 Lewis 酸碱对”, 能够在室温下活化氢气并形成 **4**; 当加热到 150 °C 时, **4** 可释放出氢气。**4** 与苯甲醛在二氯甲烷溶液中反应生成 **5**。画出 **4** 和 **5** 的结构结构简式。



8-4 螺环化合物 **6** 与苯甲醛在邻二甲苯中加热回流, 反应生成化合物 **7** 和 **8**。画出产物 **7** 以及反应中间体的结构简式。



8-5 霉酚酸的全合成关键中间体 **13** 的合成路线如下。画出中间产物 **9**、**10**、**11** 和 **12** 的结构简式。



(TBDMS = *t*-BuMe₂Si; *n*-BuLi = *n*-C₄H₉Li; DMAP = 4-二甲氨基吡啶; Ms = MeSO₂)