

## 第 35 届中国化学奥林匹克（初赛）试题

### 答案与评分细则

**第 1 题 (10 分)** 根据所给条件按照要求书写化学反应方程式(要求系数之比为最简整数比)。

**1-1** 砷化镓是一种重要的半导体材料,可利用气相外延法制备。常用工艺中,采用 Ga、AsCl<sub>3</sub> 在 H<sub>2</sub> 中制备。

**1-2** 二氯二甲基硅烷水解,得到线性聚合物。

**1-3** 研究发现,在酸性溶液中,Fe<sup>3+</sup> 离子在溶解多种硫化物矿的过程中起着重要作用。以下给出两个例子。

**1-3-1** Fe<sup>3+</sup>将辉银矿(Ag<sub>2</sub>S)中的硫氧化成硫磺并使银离子转入溶液。

**1-3-2** Fe<sup>3+</sup>将磁黄铁矿(用 Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> 表示)中的硫直接氧化成硫酸根离子。

**1-4** “发蓝”是钢铁表面处理的一种方法:将洁净的铁件浸入一定浓度的 NaOH 和 NaNO<sub>2</sub> 溶液中(必要时加入其他辅助物质),加热到适当温度并保持一定时间,在铁件的表面形成均匀稳定且防锈的氧化膜 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,显现棕黑或蓝黑色光泽,处理过程有无色刺激性气体放出。

**统一说明:**

- 1) 每个正确的方程式 2 分;
- 2) 可以采用等号代替箭头。
- 3) 可以采用化学式(书写正确)表示反应物和生成物。
- 4) 如果方程式未配平,不得分。

<b>1-1</b>	$2\text{Ga} + 2\text{AsCl}_3 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{GaAs} + 6\text{HCl}$	(2 分)
<b>1-2</b>	$n \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Cl}-\text{Si}-\text{Cl} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} + (n+1) \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HO} \left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si}-\text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_n \text{H} + 2n \text{HCl}$	(2 分)
	在方程式书写正确的前提下,如果不封端,书写正确,不扣分;	
	$n \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Cl}-\text{Si}-\text{Cl} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} + n \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si}-\text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_n + 2n \text{HCl}$	
	如采用 Cl 封端,书写正确,只得 1 分。	
	$n \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Cl}-\text{Si}-\text{Cl} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} + (n-1) \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Cl} \left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si}-\text{O} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_n \text{H} + (2n-1) \text{HCl}$	
<b>1-3-1</b>	$\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{Fe}^{3+} \rightarrow 2\text{Ag}^+ + 2\text{Fe}^{2+} + \text{S}$	(2 分)
	如果产物硫写成 S <sub>8</sub> , 对应的化学方程式书写正确,不扣分。	
	$8\text{Ag}_2\text{S} + 16\text{Fe}^{3+} \rightarrow 16\text{Ag}^+ + 16\text{Fe}^{2+} + \text{S}_8$	
<b>1-3-2</b>	$\text{Fe}_7\text{S}_8 + 32\text{H}_2\text{O} + 62\text{Fe}^{3+} \rightarrow 69\text{Fe}^{2+} + 64\text{H}^+ + 8\text{SO}_4^{2-}$	(2 分)
<b>1-4</b>	$9\text{Fe} + 8\text{H}_2\text{O} + 4\text{NO}_2^- \rightarrow 3\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{OH}^- + 4\text{NH}_3$	(2 分)
	写成 $9\text{Fe} + 8\text{H}_2\text{O} + 4\text{NaNO}_2 \rightarrow 3\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{NaOH} + 4\text{NH}_3$ 亦可	

## 第2题 (6分) 多样的氧化物

常见的氧单质有  $O_2$  和  $O_3$ 。氧可参与形成氧化物、过氧化物、超氧化物、臭氧化物，等等。

2-1 臭氧化钾生成与分解。已知如下反应及其标准摩尔焓变：

(1) $K(s) + O_2(g) \rightarrow KO_2(s)$ $\Delta H_1^\circ = -285 \text{ kJ mol}^{-1}$	(2) $KO_2(s) + O_3(g) \rightarrow KO_3(s) + O_2(g)$ $\Delta H_2^\circ = -119 \text{ kJ mol}^{-1}$
(3) $O_2(g) \rightarrow 2O(g)$ $\Delta H_3^\circ = 498 \text{ kJ mol}^{-1}$	(4) $2KO_3(s) \rightarrow 2KO_2(s) + O_2(g)$ $\Delta H_4^\circ = -46 \text{ kJ mol}^{-1}$

2-1-1 计算反应(5)  $K(s) + O_3(g) \rightarrow KO_3(s)$  的标准摩尔焓变  $\Delta H_5^\circ$ 。

2-1-2 计算反应(6)  $O_3(g) \rightarrow O_2(g) + O(g)$  的标准摩尔焓变  $\Delta H_6^\circ$ 。

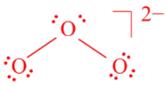
2-2 高压 (~50 GPa) 下:  $CaO(s) + O_2(s) \rightarrow CaO_3(s)$ ,  $CaO_3$  中钙仍保持+2价。

2-2-1 指出促使上述反应发生的主要因素 (单选):

(a)  $CaO_3$  比  $CaO$  晶格能大; (b) 反应的放热效应显著; (c) 反应的熵增大; (d) 反应中体积减小。

2-2-2 画出  $CaO_3$  中阴离子的 Lewis 结构。

2-2-3  $CaO_3$  中,  $Ca^{2+}$  位于氧原子形成的立方体空隙中, 写出阴离子端基氧的化学环境。

2-1-1 1分	$\Delta H^\circ(5) = \Delta H^\circ(1) + \Delta H^\circ(2) = -404 \text{ kJ mol}^{-1}$ (1分)
2-1-2 2分	$\Delta H^\circ(6) = \Delta H^\circ(2) + 1/2 \Delta H^\circ(3) + 1/2 \Delta H^\circ(4) = 107 \text{ kJ mol}^{-1}$ (2分)
2-2-1 1分	d (1分)
2-2-2 1分	 (1分) <p>写成直线形, 不扣分; 不写孤对电子, 不得分。 电荷(-)分别标在端氧上, 亦可; 若未标出负电荷, 扣0.5分。</p>
2-2-3 1分	<p>端基氧与1个氧原子、4个 <math>Ca^{2+}</math> 相连接 (1分)</p> <p>端基氧处在由1个氧原子和4个 <math>Ca^{2+}</math> 组成的四方锥中。</p>

### 第3题 (12分) 硼的化合物

$B(OH)_3$  是一种重要的无机化合物。在尝试合成硫代硼酸的过程中，得到了最简式为  $HBS_2$  的化合物，结构研究发现，这类物质主要以二聚 $(HBS_2)_2$ (**A**)或三聚 $(HBS_2)_3$ (**B**)的形式存在，其中的 **B** 均为三配位。

3-1 画出 **A** 和 **B** 的结构。

3-2 **A** 和  $BCl_3$  按计量系数 1:1 反应，得到相同计量系数的  $H_2S$  和另一产物 **C**(反应 1)，**C** 受热分解为 **D** 和  $BCl_3$ (反应 2)。在低温惰性介质中 **D** 可以单分子形式存在，结构中有且仅有二次旋转轴以及过二次轴的两个镜面。

3-2-1 写出 **C** 生成(反应 1)和分解(反应 2)的反应方程式。

3-2-2 **C** 易水解。写出 **C** 发生水解的反应方程式。

3-2-3 画出 **C** 和 **D** 的结构。

3-3 **D** 和单质  $S$  在  $300^\circ C$  反应，生成白色固体 **E**，**E** 的分子采用类似卟吩的平面大环结构(见图 1，每个圆圈代表一个原子)。

3-3-1 写出 **E** 的分子式(要求给出表示其组成特点的结构简式，并示出元素的氧化态。)

3-3-2 画出 **E** 的经典 Lewis 结构(只需给出一种)。

3-3-3 依据休克尔规则判断此结构是否有芳香性。

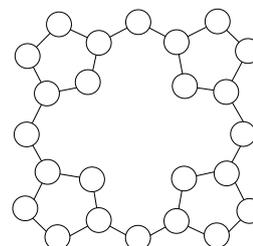
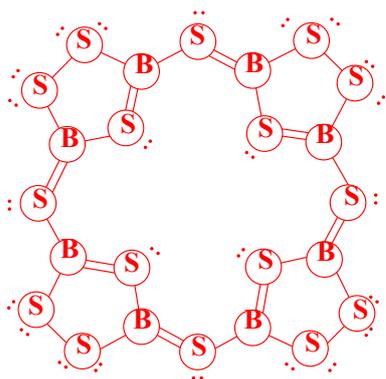


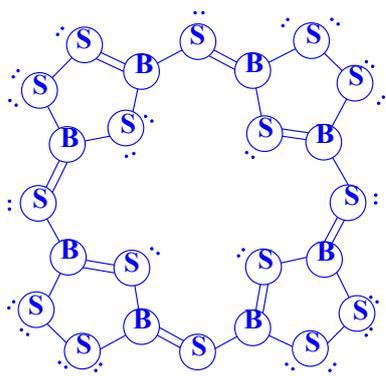
图 1 卟吩大环骨架

3-1 共 2分	<p><b>A</b></p> <p>(1分)</p> <p>在如上骨架结构的基础上，如果在环中示出 S 向 B 的一个配键(写成 <math>B=S</math> 亦可)，不扣分。</p>	<p><b>B</b></p> <p>(1分)</p> <p>在如上骨架结构的基础上，如果在环中示出 S 向 B 的一个配键(写成 <math>B=S</math> 亦可)，不扣分。</p>
3-2-1 共 2分	<p>反应 1: <math>(HBS_2)_2 + BCl_3 \rightarrow H_2S + (BSCl)_3</math> (1分)</p> <p>反应 2: <math>(BSCl)_3 \rightarrow BCl_3 + B_2S_3</math> (1分)</p>	
3-2-2 1分	<p><math>(BSCl)_3 + 9H_2O \rightarrow 3 B(OH)_3 + 3H_2S + 3HCl</math> (1分)</p> <p><math>(BSCl)_3</math> 写作 <math>B_3S_3Cl_3</math>, <math>B(OH)_3</math> 写作 <math>H_3BO_3</math>, 亦可</p> <p>如果写成部分水解的反应: <math>(BSCl)_3 + 3H_2O \rightarrow B_3S_3(OH)_3 + 3HCl</math> 只得 0.5 分</p>	
3-2-3 共 2分	<p><b>C</b></p> <p>(1分)</p> <p>在如上骨架结构的基础上，如果在环中示出 S 向 B 的配键，不扣分。</p>	<p><b>D</b></p> <p>(1分)</p> <p>在如上骨架结构的基础上，如果两端的 S 对称向上弯折，不扣分。</p> <p>其他结构不得分。</p>
3-3-1 共 2分	<p><math>B_8S_8(S_2)_4</math> 2分      氧化数数字采用罗马数字 I, II, III 标出，不扣分；写成 <math>B_8S_8(S_2)_4</math> 但未标氧化数，只得 1 分。</p> <p><math>B_8S_8(S_8)</math> 不扣分。</p>	

3-3-2  
共  
2分



(2分) 这是一种画法。满足要求的结构可有不同画法, 例如:



**要求: 骨架结构正确, 结构中电子分配合理且标出双键和孤对电子。圆圈不要求。**

但万变不离其宗。参考如下说明, 可以对结构是否正确做出快速判断。

1. 正确的骨架结构是: B 处在三连接位置, S 均为二连接。
2. 合理的电子分配是指: 每个原子满足 8 电子。这就要求必须有 8 个双键且只在 B-S 之间——通过 S 向 B 提供电子对而实现, 双键不可以相邻; 提供电子对的 S 上只带有一个孤对电子, 不参与 B=S 双键形成的 S 带有两个孤对电子。
3. 如果骨架结构错误, 不管电子分配是否合理, 不得分。
4. 如果骨架结构正确, 但电子分配错误, 只得 1 分。

3-3-3  
1分

无 (或没有) 芳香性

(1分)

#### 第4题 (13分) 碳的经典化合物与新的碳单质

4-1 在一定条件下, CO<sub>2</sub>分子可形成俗称干冰的晶体。在干冰的立方晶胞中, 碳原子位于顶点和面心位置, 分子轴平行于立方体的体对角线, 如图2所示。其中, C-O键长为116 pm。

4-1-1 写出干冰的结构基元。

4-1-2 写出干冰的点阵型式。

4-1-3 已知干冰的密度为1.64 g cm<sup>-3</sup>, 计算干冰的晶胞参数  $a$  和两个分子中心之间的最短距离  $L$ 。

4-1-4 计算图中所标出的那一个氧原子的坐标参数。

4-2 有趣的碳氧物种 存在一类通式为(C<sub>n</sub>O<sub>n</sub>)<sup>2-</sup> (n=3, 4, 5, 6)的环状阴离子, 呈平面结构。这些物种在合成化学中起着重要的作用。

4-2-1 画出 H<sub>2</sub>C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>[方酸]的结构。

4-2-2 画出方酸根的结构, 要求给出所有稳定的共振式。

4-3 探索新的碳单质 全碳环[18](记为 **O**)是一种环状结构的碳单质。

1960年代就已提出, 在2019年由科学家借助原子力显微镜(AFM)技术,

通过对碳氧化物 C<sub>24</sub>O<sub>6</sub> (记为 **P**)进行原子尺度的操作而得以实现。在全碳环[18]的探索中, 正是借助于方酸的衍生物(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>4</sub>O<sub>4</sub> 以及 Li-C≡C-SiR<sub>3</sub> (R = <sup>t</sup>Pr, Me)等试剂, 科学家巧妙设计反应路线, 制得环状分子 **P**。

**P**分子中有三次旋转轴, 在 **P**转化为 **O**的过程中, 主要有4种途径, 涉及两个中间体 **X**和 **Y**, **X**的质量比 **P**减少14.6%, **Y**则减少29.2%。画出 **O**、**P**、**X**和 **Y**的结构。

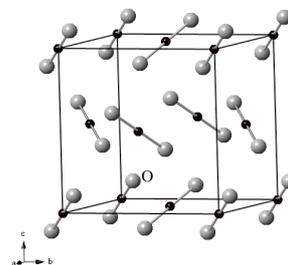
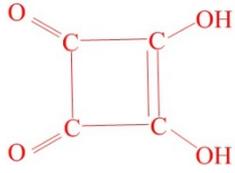
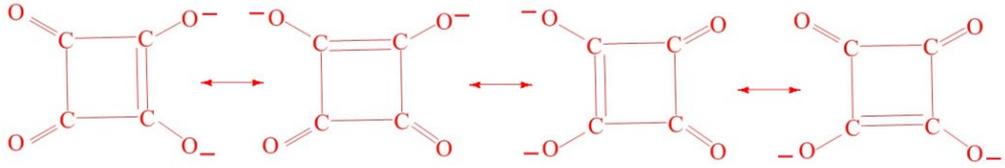
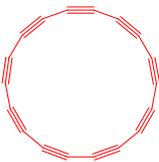
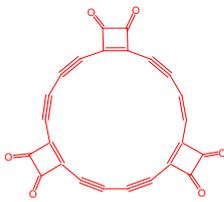
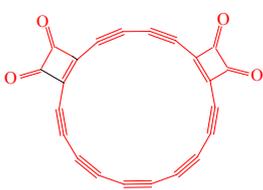
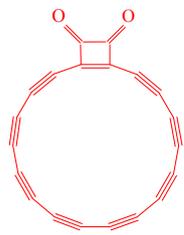


图2 干冰的结构

4-1-1 1分	4个CO <sub>2</sub> 分子构成一个结构基元, 分别位于顶点及与顶点相近的面心 (1分)
4-1-2 1分	简单立方 或 $cP$ (1分)
4-1-3 共3分	$\rho = \frac{4M_{\text{CO}_2}}{N_A a^3} \text{ 或者 } a^3 = \frac{4M_{\text{CO}_2}}{\rho N_A} \quad (1\text{分})$ $a = \sqrt[3]{\frac{4M_{\text{CO}_2}}{\rho N_A}} = \sqrt[3]{\frac{4 \times 44.01 \text{ g mol}^{-1}}{6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 1.64 \text{ g cm}^{-3}}} = 563 \text{ pm} \quad (1\text{分})$ $L = \frac{\sqrt{2}}{2} a = 398 \text{ pm} \quad (1\text{分})$ <p>采用其他计算方式, 公式合理, 分析合乎逻辑, 结果正确, 亦得满分</p>
4-1-4 共3分	<p>该氧原子处在对角线上, 它到顶点距离为116 pm。设其在z方向投影长度为 <math>l</math>, 有</p> $l : 116 \text{ pm} = 1 : 3^{1/2} \quad (1\text{分})$ $l = 67.0 \text{ pm}; \quad (0.5\text{分})$ $x = y = z = 67.0 / 563 = 0.119, \quad (1\text{分})$ <p>此原子的坐标参数为(0.119, 0.119, 0.119) (0.5分)</p> <p>采用其他计算方式, 公式合理, 分析合乎逻辑, 结果正确, 亦得满分</p>

<p>4-2-1 1分</p>	 <p style="text-align: right;">(1分)</p>	
<p>4-2-2 1分</p>	 <p style="text-align: right;">(1分)</p> <p>只要有错误答案，就不得分。</p>	
<p>4-3 共 3分</p>	<p><b>O</b></p>  <p style="text-align: right;">(1分)</p>  <p>如果画成累积双键 只得 0.5 分</p>	<p><b>P</b></p>  <p style="text-align: right;">(1分)</p> <p>不要求圆形，环的连接结构正确即可。</p> <p>如果环画成累积双键且方酸基团在环上对应的 C-C 是单键，不扣分。 其他结构不得分。</p>
<p><b>X</b></p>  <p style="text-align: right;">(0.5分)</p> <p>不要求圆形，环的连接结构正确即可。 如果环画成累积双键且方酸基团在环上对应的 C-C 是单键，不扣分。 其他结构不得分。</p>	<p><b>Y</b></p>  <p style="text-align: right;">(0.5分)</p> <p>不要求圆形，环的连接结构正确即可。 如果环画成累积双键且方酸基团在环上对应的 C-C 是单键，不扣分。 其他结构不得分。</p>	

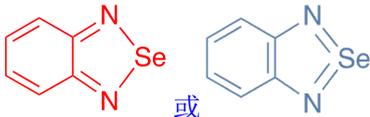
**第5题 (7分) 确定未知元素**

4.38 g 元素 **A** 的单质在  $\text{HNO}_3$  中加热，完全反应后得到 6.16 g 固体 **B** (**A** 的氧化物)，并放出红棕色的气体 (**反应 1**)。 **A** 也可以与氢氧化钠反应，发生歧化，生成两种盐 **C** 和 **D** (**反应 2**)，**C** 中 **A** 元素的氧化数与其在 **B** 中相同。 **B** 与邻苯二胺反应生成 **E**，**E** 含元素 **A** 且具有特征的荧光光谱，据此可进行苯二胺异构体共存下邻苯二胺的含量分析。

**5-1** 通过计算和分析，确定元素 **A**。

**5-2** 分别写出 **A** 在酸和碱中反应的方程式。

**5-3** 画出化合物 **E** 的结构简式。

<b>5-1</b> 共 4分	设 <b>B</b> 的组成为 $\text{AO}_x$ ，设 <b>A</b> 的原子量为 $M_A$ $M_A / (M_A + 16.0x) = 4.38/6.16$ (1分) 得: $M_A / x = 39.4$ ，或 $M_A = 39.4x$ (1分) 因为 <b>A</b> 既可以和酸也可以和碱反应，且在碱中歧化，则 <b>A</b> 很可能是 p 区元素 1分									
	$x$	1/3	1/2	1	1.33	1.5	2	2.5	3	
	$M_A$	13.1	19.7	39.4	52.4	59.0	78.8	98.5	118.2	
		无	无	无	52.0 (Cr) 不歧化	58.9, 58.7 不歧化	78.97 硒, 符合	无	118.7 锡 不符合	
(1分)										
采用其他计算方式，公式合理，分析合乎逻辑，结果正确，亦得满分										
<b>5-2</b> 共 2分	反应 1: $\text{Se} + 4\text{HNO}_3 = \text{SeO}_2 + 4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (1分) 写成 $\text{Se} + 2\text{HNO}_3 = \text{SeO}_2 + \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 不扣分									
	反应 2: $3\text{Se} + 6\text{NaOH} = 2\text{Na}_2\text{Se} + \text{Na}_2\text{SeO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ (1分)									
<b>5-3</b> 1分	 或 (1分)									
其他结构不得分。										

### 第6题 (8分) 钙钛矿及其衍生结构

钙钛矿是常见结构类型之一，图3(a)和(b)分别示出其结构的不同表达方式：(a)是钙钛矿的一个晶胞，其中，A位阳离子半径较大，通常是碱土金属、稀土元素的离子；B位阳离子半径较小，通常是过渡金属离子；浅灰色的球是氧离子(O<sup>2-</sup>)；(b)给出多面体连接以显示钙钛矿的结构特点，B离子处在八面体中心。钙钛矿结构可以形成各种衍生结构。例如，可将钙钛矿结构沿垂直于四重轴的平面分开，所得层沿四重轴方向投影均与图(b)中相同，然后将相邻层间沿a, b方向各平移1/2周期，使正负离子相对，连接形成名为Ruddosden-Popper的系列化合物(简称RP相)；(c)是含有钙钛矿单层(n=1)的RP相衍生物结构示意图。

6-1 写出(c)所示结构的化学式。

6-2 如果A位离子价态保持不变，当结构由(a)变为(c)时，B位离子的价态如何变化？

6-3 (a)中，立方晶胞参数  $a = 387.3 \text{ pm}$ ，求(c)中所示结构的晶胞参数。已知(c)结构中，沿c方向相邻层间A-O距离是其在(a)中的95.0%。

6-4 RP相系列结构中，钙钛矿层也可以为双层(n=2)、三层(n=3)或多层(n)，写出该系列化合物的组成通式。

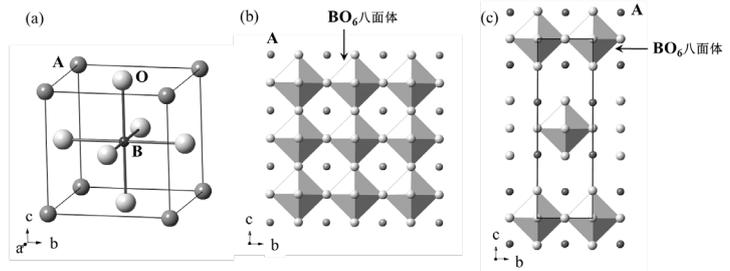


图3 钙钛矿及其衍生结构

6-1	$A_2BO_4$ (即为一层钙钛矿与一层 NaCl 的组合: $(ABO_3)(AO)$ (1分)
6-2 共 3分	<p><b>解答思路 1:</b> 因为 C 化学式为 <math>(ABO_3)(AO)</math>，与钙钛矿相比多出一层 AO，氧为-2价，要保持电荷平衡，若 A 的价态为+1，AO 层带负电荷，则要求钙钛矿层带正电荷，所以 B 位离子的价态升高； (1分)</p> <p>若 A 的价态为+2，AO 层电荷平衡，则钙钛矿层可保持已有的电中性，B 位离子价态不变。 (1分)</p> <p>若 A 的价态为+3，AO 层带正电荷，则要求钙钛矿层带负电荷，所以 B 位离子的价态降低； (1分)</p> <p>上述三种情况，分别采用 A 的价态小于、等于和大于 2 说法，亦可。</p> <p><b>解答思路 2:</b> 采用函数表示。</p> <p>RP 相: <math>V_{B(2)} = 8 - 2V_A</math> 钙钛矿: <math>V_{B(1)} = 6 - V_A</math> (1分)</p> <p>二者之间差值: <math>\Delta V_B = V_{B(2)} - V_{B(1)} = 2 - V_A</math> (1分)</p> <p>当 <math>V_A = +1</math>, <math>\Delta V_B = +1</math>, 升高; <math>V_A = 2</math>, <math>\Delta V_B = 0</math>, 不变; <math>V_A = 3</math>, <math>\Delta V_B = -1</math>, 降低 (1分)</p>
6-3 共 3分	<p>在衍生结构 c 中，钙钛矿层保持不变，晶胞参数 <math>a = b = a_{\text{perov}} = 387.3 \text{ pm}</math> 保持不变 (1分)</p> <p>结构 c 中，钙钛矿表面层原子 A-O 间距离:</p> $l = 0.950 d(A-O) = 0.950 \times \frac{\sqrt{2}}{2} a_{\text{perov}} = 260.2 \text{ pm} \quad (1分)$ <p>相邻层之间发生了 <math>(a/2+b/2)</math> 的位移，沿 c 方向有 2 层钙钛矿和 2 个 A-O 间距。</p> <p>单层钙钛矿厚度 <math>l_{\text{perov}} = 387.3 \text{ pm}</math>,</p> $c = 2 l_{\text{perov}} + 2 l_{\text{NaCl}} = 2 (387.3 + 260.2) \text{ pm} = 1295 \text{ pm} \quad (1分)$ <p>采用其他计算方式，公式合理，分析合乎逻辑，结果正确，亦得满分</p>
6-4 1分	<p>衍生结构中的钙钛矿层分别为双层 (<math>n=2</math>)、三层 (<math>n=3</math>) 或多层 (<math>n</math>)，该系列化合物的通式为:</p> $A_{n+1}B_nO_{3n+1} \text{ 或者 } (ABO_3)_n(AO) \quad (1分)$

### 第7题 (11分) 过渡金属元素的化学

石英管中,碘与过渡金属 **M** 单质薄片在 280 °C 反应,在金属表面形成一层深棕红色固体 **X**。**X** 在 300 °C 的真空中加热,分解出红色固体 **Y**和紫色气体,失重 29.4%; **Y**与干燥的空气接触转变为深红色物质 **Z**,增重 5.25%, **Z**比 **Y**多一个氧原子。

将 **M** 的一种硫酸盐和双齿有机配体 2,2'-联吡啶(简称为 bipy,分子量 156.2)充分反应后,在该体系中加入足量 KI 的甲醇溶液,得到绿色晶体 **A**。**A**和 Mg 反应得到蓝色固体 **B**,**B**在 THF 中被 LiAlH<sub>4</sub>进一步还原,得到红色固体 **C**。若 **B**和碘单质反应,先得到另一种红色固体 **D**,**D**进一步与碘单质反应,又变回绿色晶体 **A**。元素分析结果表明,**A**可以看成 **Y**结合 bipy 的配合物,与 **Y**相比,**A**增重 157%,其中不含溶剂分子。磁化率测定显示,**A**的有效磁矩为 3.75 μ<sub>B</sub>,**C**显抗磁性。

7-1 通过计算,推出 **X**、**Y**、**Z** 的化学式。

7-2 通过计算,推出 **A** 的化学式。

7-3 写出 **B**、**C**、**D** 的化学式(配体用简写符号表示)。

7-4 在抗肿瘤药物研究中,如图 4 所示的 **M** 的配合物受到关注,写出该配合物中 **M** 的氧化数和价电子组态。

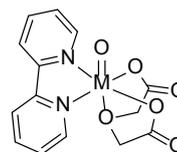


图 4 **M** 的一种配合物

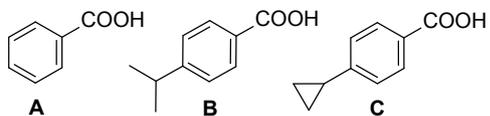
7-1 共 5分	设 <b>X</b> 的组成为 $M I_n$ , 分子量 $M_X$ , <b>Y</b> 的组成为 $M I_m$ 分子量 $M_Y$ , <b>Z</b> 的组成为 $M O I_m$ 。 因为 <b>Z</b> 比 <b>Y</b> 增重 5.25%, 有: $16.0 / M_Y = 5.25\%$ , $M_Y = 305$ (0.5分) <b>X</b> 变为 <b>Y</b> 失重 29.4%, 有: $(M_X - M_Y) / M_X = 29.4\%$ , $M_X = 432$ (0.5分) <b>X</b> 变为 <b>Y</b> 失去的是碘, 变化的碘原子数: $(n - m) = (M_X - M_Y) / 126.9 = 1$ (0.5分) 设 <b>M</b> 的原子量为 $A_M$ , $(A_M + 126.9 n) = 305$ 或 $[A_M + 126.9(n + 1)] = 432$ (0.5分) $n = 1$ , $A_M = 178$ , 对应铪; $n = 2$ , $A_M = 51$ , 误差范围内, 可能是 V(50.9)或者 Cr(52.0) (0.5分) 由于 <b>A</b> 的有效磁矩为 3.75 μ <sub>B</sub> , $\sqrt{n(n+2)} = 3.75$ , 未成对电子数 $n = 3$ (0.5分) 即 $M^{2+}$ 有 3 个未成对电子, 只有 <b>V</b> 元素符合, 故 <b>M</b> 为 <b>V</b> (0.5分) <b>X</b> : $V I_3$ (0.5分) <b>Y</b> : $V I_2$ (0.5分) <b>Z</b> : $V O I_2$ (0.5分) 采用其他计算方式, 公式合理, 分析合乎逻辑, 结果正确, 亦得满分		
7-2 共 2分	设 <b>A</b> 的组成为 $V(\text{bipy})_x I_2$ , $x = M_Y \times 157\% / 156.2 = 305 \times 157\% / 156.2 = 3.07 = 3$ (1分) <b>A</b> 的化学式为: $V(\text{bipy})_3 I_2$ (1分) 采用其他计算方式, 公式合理, 分析合乎逻辑, 结果正确, 亦得满分		
7-3 共 3分	<b>B</b> $V(\text{bipy})_3$ (1分)	<b>C</b> $Li[V(\text{bipy})_3]$ (1分)	<b>D</b> $[V(\text{bipy})_3]I$ (1分)
7-4 1分	<b>M</b> 的价态: +4 (0.5分) 价电子组态: $3d^1$ (0.5分) 写成 $t_{2g}^1$ 或 $t_{2g}^1 e_g^0$ 不扣分		

第 8 题 (6 分)

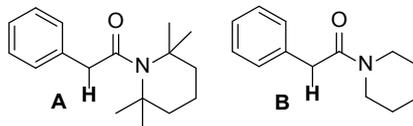
8-1 画出此反应的环状中间体 **A** 和扩环重排产物 **B** 的结构。



8-2 在水溶液中苯甲酸及其衍生物哪一个酸性最弱。



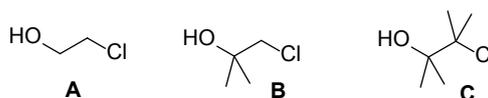
8-3 下列化合物中哪一个羰基  $\alpha$  位氢的酸性较弱。



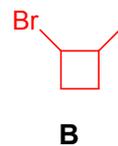
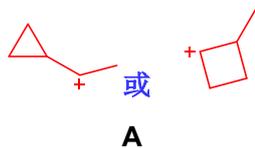
8-4 下列化合物中哪一个在乙酸钠/乙酸中溶剂解反应的速率较快。



8-5 下列氯代醇衍生物在碱性条件下哪一个形成环氧乙烷衍生物的反应速率最快。



8-1 (共 2 分)



1 分。其他答案不得分

1 分。如果在产物中表示了顺反，没有画出全部四个化合物，得 0.5 分；如果在上面这个化合物中只添加了(±)符号，得 0.5 分。其他答案不得分。

8-2 (1 分)

8-3 (1 分)

8-4 (1 分)

8-5 (1 分)

C

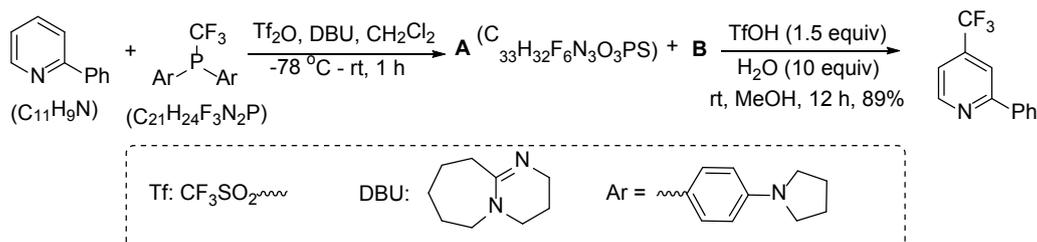
B

A

C

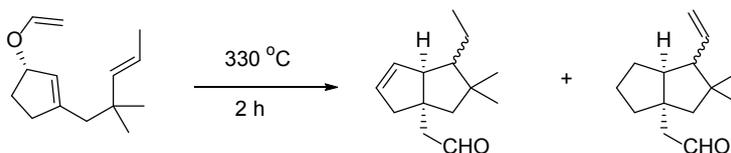
### 第9题 (12分)

9-1 二芳基三氟甲基膦可以有效实现吡啶 C4 位的三氟甲基化：

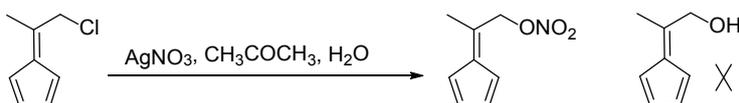


实验结果表明，只有当二芳基三氟甲基膦中苯基的 C4 位有给电子基取代时，反应才可以顺利进行，高区域选择性发生在吡啶的 C4 位。画出 **A** 和 **B** 的结构简式(用 Ar 代表 P 上的芳基，两个产物均为盐)。

9-2 在以下的转换中，最终得到了两个产物，比例为 1:1。画出此转换的中间体 **A** 的立体结构和由 **A** 转化为最终产物所经过的过渡态 **B** 和 **C** 的立体结构：



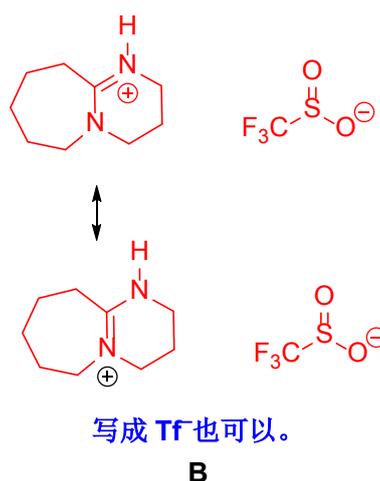
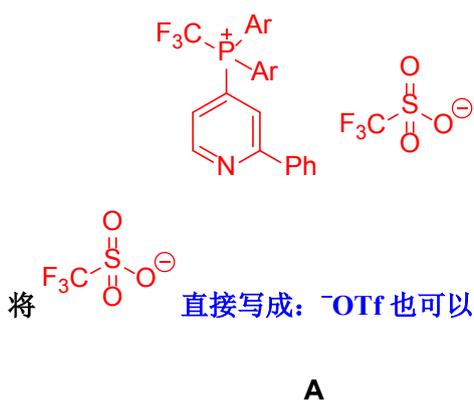
9-3 如下化合物在硝酸银作用下，只得到 5% 硝酸酯，未得到烯丙醇衍生物：



随着试剂的亲核性增强，亲核取代反应的产率将会逐步提升；然而，当亲核试剂为 MeLi 时，则会发生一个与以上转换不一样的反应，得到一个分子式为  $C_9H_{12}$  的产物。该产物的  $^1H$  NMR 谱表明，在化学位移 0.89 ppm 处有六个氢。画出此产物的结构简式。

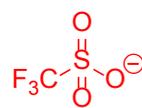
### 第9题 (12分)

#### 9-1 (共4分)

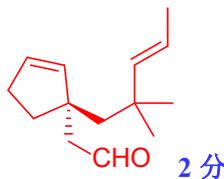
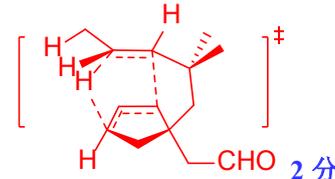
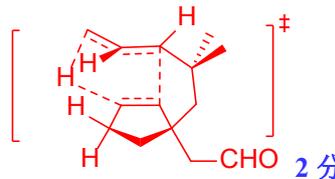


阳离子 1 分，阴离子 1 分，共 2 分。  
其他答案不得分。

阳离子 1 分，阴离子 1 分，共 2 分。  
阳离子任何一个共振式均可；如果将阴离子画成

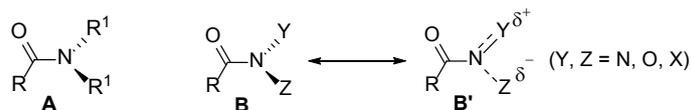


或  $^-OTf$ ，不得分。其他答案不得分。

9-2 (共 6 分)		
 <p><b>A</b> 2分</p>	 <p><b>B</b> 2分</p>	 <p><b>C</b> 2分</p>
骨架正确得 1 分；手性正确得 1 分；骨架错误，即使立体化学正确也不得分；其他结构不得分。	骨架正确得 1 分；方括号 0.5 分，过渡态符号‡ 0.5 分；结构式中须示出六元环过渡态(不要求船式或椅式)，还必须示出实线和虚线；骨架错误，即使立体化学等正确也不得分；其他结构不得分。	骨架正确得 1 分；方括号 0.5 分，过渡态符号‡ 0.5 分；结构式中须示出六元环过渡态(不要求船式或椅式)，还必须示出实线和虚线；骨架错误，即使立体化学等争取也不得分；其他结构不得分。
B 和 C 可以互换		
9-3 (2 分)		
 <p>其他结构不得分</p>		

## 第 10 题 (15 分)

10-1 画出酰胺 **A** 的共振式。

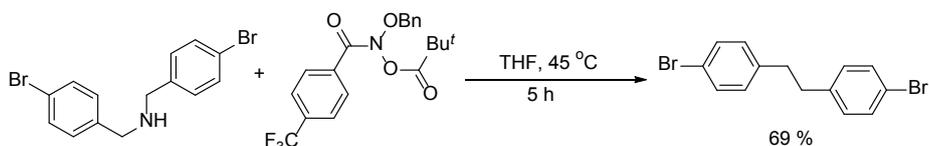


10-2 当酰胺 **B** 氮原子与两个杂原子连接时，杂原子上孤对电子会产生端基效应，从而可以在酰胺的氮原子上进行亲核取代反应。

10-2-1 当 **Y** 为乙氧基时，**Z** 分别为含 N、O 的基团或 F 原子，判断这三种杂原子中哪一个杂原子取代的酰胺具有最强的端基效应？

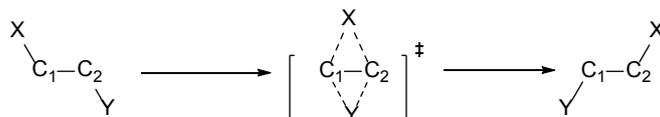
10-2-2 当酰胺转化为磺酰胺时，此类端基效应是增强还是降低？简述理由。

10-3 分子编辑在合成化学方面展示出巨大的潜力。最近，科学家利用具有端基效应的酰胺对二级胺骨架进行编辑，直接“删除”氮原子，放出氮气，形成 C-C 键，突破了传统逆合成法的思路：



研究表明，C-C 键的形成采用了紧密自由基对机理，即“删除”氮原子的过程中，形成了两个自由基，然后两个自由基结合形成产物。画出此转化过程中必定经过的两个关键中间体。

10-4 双重重排反应 (Dyotropic 重排反应)是指相邻两个原子上的  $\sigma$  键发生协同重排，骨架上取代基的位置发生相应的改变。其反应通式如下图所示：



该反应具有高度的立体专一性，被广泛应用于复杂分子的合成。

依据以上信息，完成以下反应式 (须画出产物的立体结构，并标明手性中心的立体构型)：

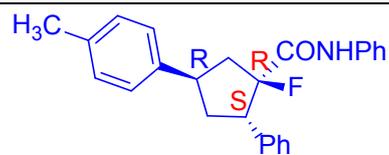
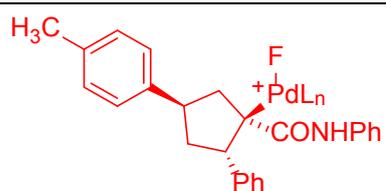
<p><b>10-4-1</b></p>	<p><b>10-4-2</b></p>	<p><b>10-4-3</b></p>
<p><b>10-4-4</b> 画出如下转换过程中的中间体结构，判断产物结构中未标明立体化学的不对称碳原子的立体构型：</p>		

题目中缩写符号说明：Ar: 芳基；Bn: 苄基；<sup>t</sup>Bu: 叔丁基；0.5 equiv: 为底物的 0.5 倍；Et: 乙基；Me: 甲基；Ph: 苯基；THF: 四氢呋喃；TMS 为三甲基硅基；Ts: 对甲苯磺酰基。

第 10 题 (15 分)

10-1 (1 分)	10-2-1 (1 分)	10-2-2 (1 分)
<p>如画成 其他答案不得分。</p>	<p><b>F</b> 其他答案不得分。</p>	<p>降低 (0.5 分), 磺酰基具有更强的吸电子效应 (0.5 分)。 共 1 分, 其他答案不得分。</p>
<p><b>10-3 (4 分)</b></p>		
<p>(2 分) Ar: 对溴苯基。Ar 不说明也得分。 其他答案不得分。</p>	<p>(2 分) Ar: 对溴苯基。Ar 不说明也得分。 画出以上两个结构中的任意一个均可以得满分。 其他答案不得分。</p>	
<p><b>10-4-1 (2 分)</b></p>	<p><b>10-4-2 (2 分)</b></p>	
<p>画出其中一个即可; 共 2 分。 结构式正确: 三个手性构型也判断准确得 2 分; 立体构型判断只要有 1 个错误只得 1 分。 骨架错误, 无论立体构型正确与否均不得分; 其他结构不得分。</p>	<p>画出其中一个即可; 共 2 分。结构式正确: 手性构型也判断准确得 2 分; 立体构型判断错误只得 1 分。 骨架错误, 无论立体构型正确与否均不得分; 其他结构不得分。</p> <p style="text-align: center;">如画成: (次要)</p>	
	<p>画出其中一个即可得分; 共 1 分。结构式正确: 手性构型也判断准确得 1 分; 立体构型判断错误只得 0.5 分。 骨架错误, 无论立体构型正确与否均不得分;</p>	
	<p>特别提示: 如果上述两种答案均给出却未指出主次, 按照后面 (次要) 的答案评分。</p>	
<p><b>10-4-3 (1.5 分)</b></p>		
<p>共 1.5 分。结构式正确: 双键的反式构型也准确得 1.5 分; 双键构型错误只得 1 分。 骨架错误, 无论立体构型正确与否均不得分; 其他结构不得分。</p>		

## 10-4-4 (2.5 分)



共 1.5 分。

结构式 1.5 分，不要求必须画 L<sub>n</sub> 和正电荷，但要求 C-Pd-F 的链接方式和立体化学；骨架错误，无论立体构型正确与否均不得分；其他结构不得分。

只需要给出右边两个手性中心的绝对构型，分别为 R 和 S，每个立体构型 0.5 分，共 1 分。

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在 [www.chemsoc.org.cn](http://www.chemsoc.org.cn) 网站上公布。