

## 第 35 届中国化学奥林匹克（初赛）试题

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 砷化稼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。

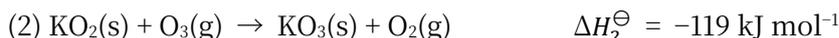
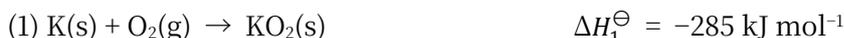
1-3-2 Fe<sup>3+</sup> 将磁黄铁矿（用 Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> 表示）中的硫直接氧化成硫酸根离子。

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。

第 2 题（6 分）多样的氧物种

常见的氧单质有 O<sub>2</sub> 和 O<sub>3</sub>。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：



2-1-1 计算反应(5)  $\text{K(s)} + \text{O}_3(\text{g}) \rightarrow \text{KO}_3(\text{s})$  的标准摩尔焓变  $\Delta H_5^\ominus$ 。

2-1-2 计算反应(6)  $\text{O}_3(\text{g}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + \text{O}(\text{g})$  的标准摩尔焓变  $\Delta H_6^\ominus$ 。

2-2 高压 (~50 GPa) 下： $\text{CaO(s)} + \text{O}_2(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}_3(\text{s})$ ，CaO<sub>3</sub> 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<sub>3</sub> 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<sub>3</sub> 中阴离子的 Lewis 结构。

2-2-3 CaO<sub>3</sub> 中，Ca<sup>2+</sup> 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。

第 3 题（12 分）硼的化合物

B(OH)<sub>3</sub> 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<sub>2</sub> 的化合物，结构研究发现，这类物质主要以二聚(HBS<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (A) 或三聚(HBS<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (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。

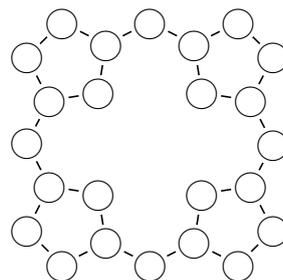
3-2 A 和 BCl<sub>3</sub> 按计量系数 1:1 反应，得到相同计量系数的 H<sub>2</sub>S 和另一产物 C（反应 1），C 受热分解为 D 和 BCl<sub>3</sub>（反应 2）。在低温惰性介质中 D 可以单分子形式存在，结构中有且仅有二次旋转轴以及过二次轴的两个镜面。

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 °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（见右图，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。

#### 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，如右图所示。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*。

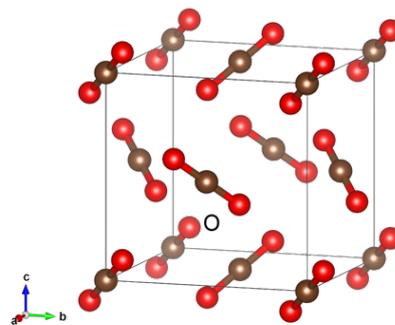
4-1-4 计算图中标出的那一个氧原子的坐标参数。

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 = 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。



#### 第 5 题（7 分）确定未知元素

4.38 g 元素 A 的单质在 HNO<sub>3</sub> 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。

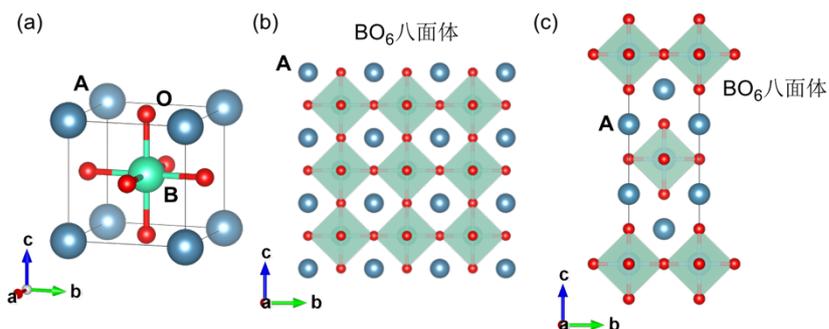
#### 第 6 题（8 分）钙钛矿及其衍生结构

钙钛矿是常见结构类型之一，下图(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 Ruddlesden-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  $a = 387.3$  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。

### 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  $280\text{ }^\circ\text{C}$  反应, 在金属表面形成一层深棕红色固体 X。X 在  $300\text{ }^\circ\text{C}$  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。

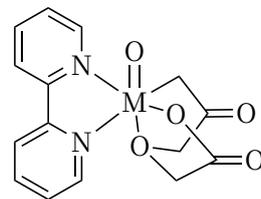
将 M 的一种硫酸盐和双齿有机配体 2,2'-联吡啶 (简称为 bipy, 分子量 156.2) 充分反应后, 在该体系中加入足量 KI 的甲醇溶液, 得到绿色晶体 A。A 和 Mg 反应得到蓝色固体 B, B 在 THF 中被  $\text{LiAlH}_4$  进一步还原, 得到红色固体 C。若 B 和碘单质反应, 先得到另一种红色固体 D, D 进一步与碘单质反应, 又变回绿色晶体 A。元素分析结果表明, A 可以看成 Y 结合 bipy 的配合物, 与 Y 相比, A 增重 157%, 其中不含溶剂分子。磁化率测定显示, A 的有效磁矩为  $3.75\ \mu_B$ , C 显抗磁性。

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, 如右图所示的 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。

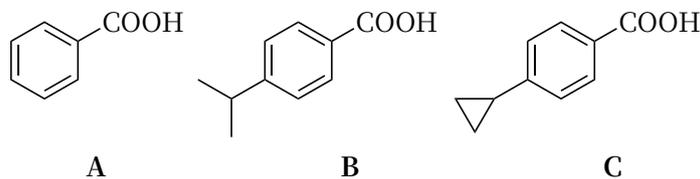


### 第 8 题 (6 分)

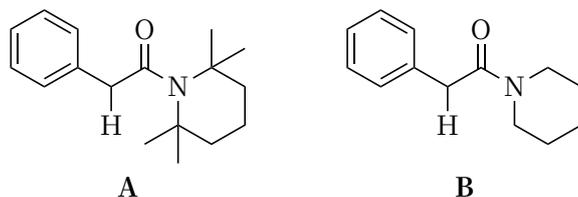
8-1 画出此反应的环状中间体 A 和扩环重排产物 B 的结构。



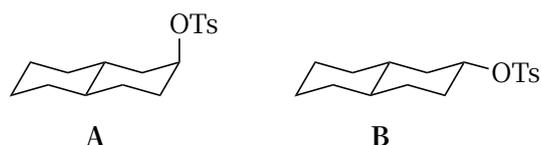
8-2 在水溶液中苯甲酸及其衍生物哪一个酸性最弱。



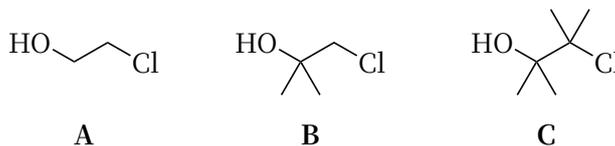
8-3 下列化合物中哪一个羰基  $\alpha$  位氢的酸性较弱。



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。

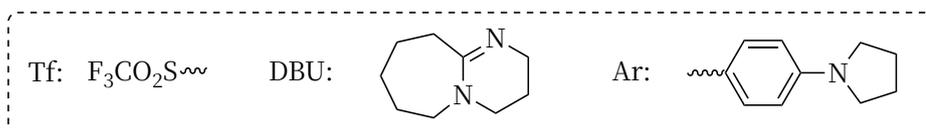
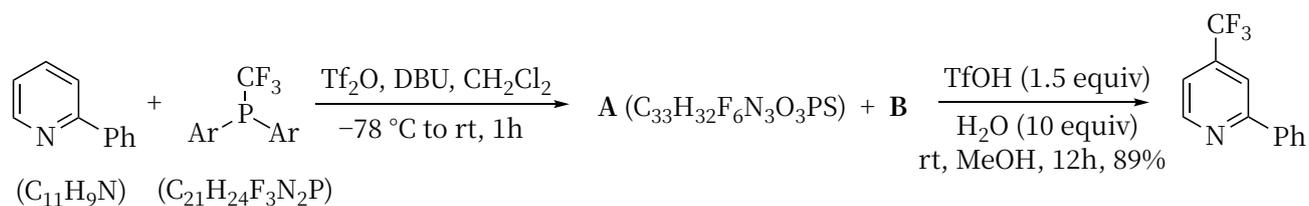


8-5 下列氯代醇衍生物在碱性条件下哪个形成环氧乙烷衍生物的反应速率最快。



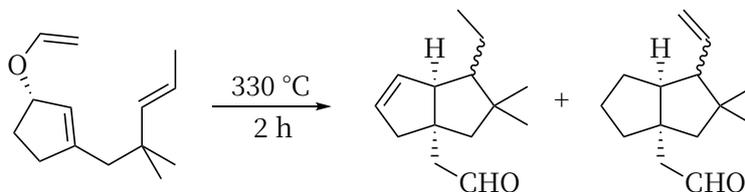
### 第9题 (12分)

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:

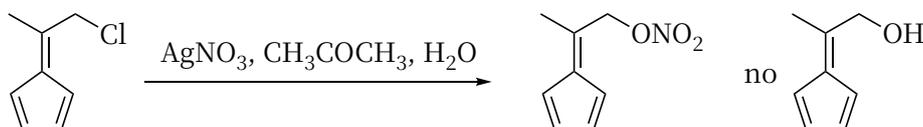


实验结果表明, 只有当二芳基三氟甲基膦中苯基的 C4 位有给电子基取代时, 反应才可以顺利进行, 高区域选择性发生在吡啶的 C4 位。画出 A 和 B 的结构简式 (用 Ar 代表 P 上的芳基, 两个产物均为盐)。

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:



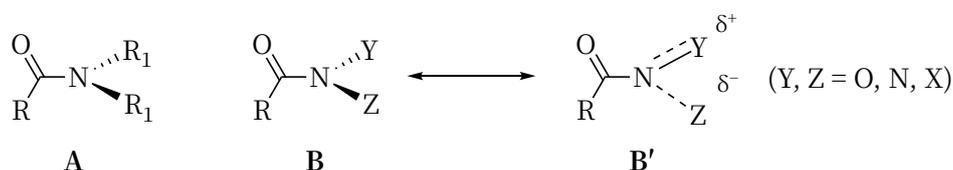
9-3 如下化合物在硝酸银作用下, 只得到 5% 硝酸酯, 未得到烯丙醇衍生物:



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<sub>9</sub>H<sub>12</sub>的产物。该产物的 <sup>1</sup>H-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。

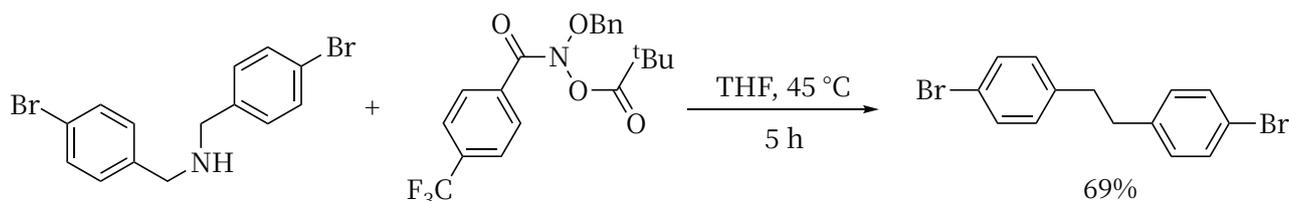


10-2 当酰胺 B 氮原子与两个原子连接时，杂原子上孤对电子会产生端基效应，从而可以在酰胺的氮原子上进行亲核取代反应。

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？

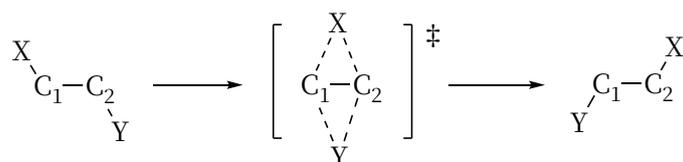
10-2-2 当酰胺转化为磺酰胺时，此类端基效应是增强还是降低？简述理由。

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：

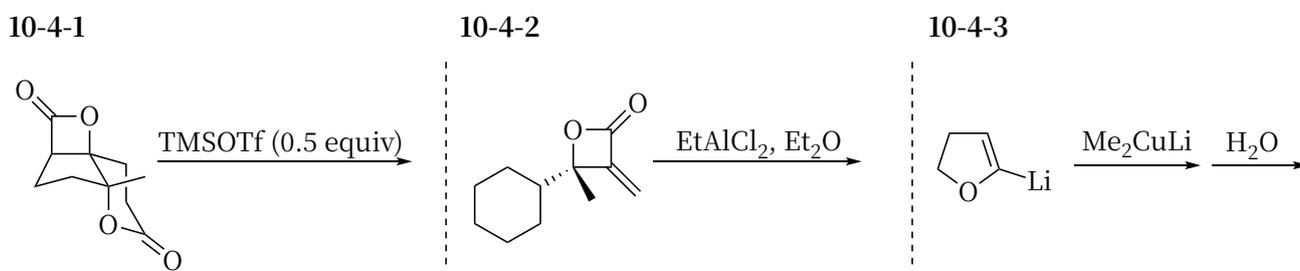


研究表明，C—C 键的形成采用了紧密自由基对机理，即“删除”氮原子的过程中，形成了两个自由基，然后两个自由基结合形成产物。画出此转化过程中必定经过的两个关键中间体。

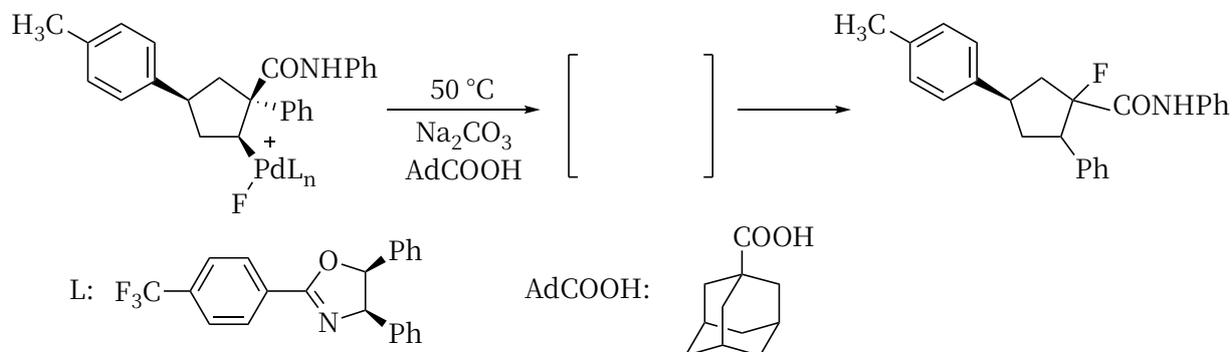
10-4 双重重排反应（Dyotropic 重排反应）是指相邻两个原子上的键发生协同重排骨架上取代基的位置发生相应的改变。其反应通式如下图所示：



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）：



10-4-4 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：



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