

# 第 36 届中国化学奥林匹克（初赛）试题 第一场

(2022 年 9 月 4 日 9:00~12:00)

提示：1) 凡题目中要求书写反应方程式，须配平且系数为最简整数比。

2) 可能用到的常数：法拉第常数  $F = 9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ ；气体普适常数  $R = 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ；

阿佛加德罗常数  $N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

**第 1 题 (10 分)** 根据要求和所给条件，书写反应方程式。

1-1 为获得性能良好的纳米材料，利用团簇化合物  $\text{K}_{12}\text{Si}_{17}$  和  $\text{NH}_4\text{Br}$  反应制备纳米硅。

1-2 硒代硫酸根在酸性条件下被一定浓度的  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化，主产物与硫代硫酸根被  $\text{I}_2$  氧化的产物相似。

1-3 单质碲(Te)和  $\text{AsF}_5$  在溶剂  $\text{SO}_2$  中按计量比 6:3 反应，主产物为灰色抗磁性固体，其阴离子为八面体结构。

1-4 利用  $\text{XeF}_2$  和溴酸根溶液反应制备高溴酸根。

1-5 钼酸钠( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ )和硫代乙酰胺( $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ )混合溶液在水热条件下强酸性介质中发生反应，制备二维材料  $\text{MoS}_2$ 。（提示：分离  $\text{MoS}_2$  后的酸性溶液中加入  $\text{BaCl}_2$ ，出现白色沉淀。）

**第 2 题 (7 分)** 高压碳酸盐化学

常温常压下，碳酸根通常以分离的  $\text{CO}_3^{2-}$  基团形式存在，但在高压下可发生聚合，甚至改变配位方式形成类似于硅酸根及其多聚阴离子的结构。

2-1 在 20 Gpa 高压下，用激光加热  $\text{SrCO}_3$  和  $\text{SrO}$  的混合物，得到组成为  $\text{Sr}_3\text{CO}_5$  的物质，其结构类似于钙钛矿  $\text{ABX}_3$ ，其中  $\text{BX}_6$  八面体共顶点连接，写出  $\text{Sr}_3\text{CO}_5$  中分别对应于 A、B、X 的离子（须注明电荷）。

2-2 在 82~138 Gpa 的高压下， $\text{MgCO}_3$  中碳酸根形成环状三聚体(C)，画出 C 的结构示意图。在 30~40 Gpa 的高压下，用激光加热  $\text{MCO}_3$  ( $\text{M} = \text{Ca}$  或  $\text{Sr}$ ) 和干冰的混合物，得到组成为  $\text{MC}_2\text{O}_5$  的物质。 $\text{CaC}_2\text{O}_5$  中，碳酸根以四聚形式(D)存在； $\text{SrC}_2\text{O}_5$  中，碳酸根以二聚形式(E)存在，画出 D 和 E 的结构。

**第 3 题 (7 分)** 锗的团簇化合物

含锗化合物 A 的分子式可以表示为  $\text{Ge}_5(\text{NR}_2)_4$ ，R 为三异丙基硅基。该化合物中存在两种锗锗键，键长分别为 250 pm 和 234 pm。A 的合成方法如下：控制  $\text{GeCl}_2$  与  $\text{KNR}_2$  按 1:1 计量反应生成 B，B 被金属钾还原得到 A。在 B 转化为 A 的过程中，可能经过中间产物 C，C 中含两个锗原子；C 与 B 按 1:1 计量反应得到环状化合物 D，D 与 C 在金属钾还原下反应得到 A。若 B 与吡啶按 1:1 计量反应则得到 E，E 难以与金属钾进一步反应生成 A。化合物 A~E 中锗原子均满足 8 电子。

3-1 画出 A~E 的结构图。要求：如有锗锗键，须示出化学键是单键、双键还是三键；须示出 A 中团簇的立体结构。用 R 表示三异丙基硅基。

3-2 简述 E 难以进一步反应转化为 A 的原因。

**第 4 题 (8 分)** 二价铬氧化机理的探究

$\text{Cr}^{2+}$  在酸性水溶液中以  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  形式存在，与  $\text{O}_2$  反应可生成羟基桥连的双核配合物 A（反应 1），其中 Cr/O 比为 1:5，中心离子为六配位。机理研究表明  $\text{Cr}^{2+}$  的氧化反应涉及高价 Cr 的中间体。将较稀的  $\text{Cr}^{2+}$  溶液缓慢加入被  $\text{O}_2$  饱和的酸性溶液中， $\text{Cr}^{2+}$  与  $\text{O}_2$  配位得到较稳定的中间体 B（反应 2）。B 进一步与  $\text{Cr}^{2+}$  按 1:1 反应得到寿命较短的中间体 C（反应 3），C 与  $\text{Cr}^{2+}$  进一步反应是生成 A

最有可能的途径：C 也可以与  $\text{Ph}_3\text{P}$  (Ph 为苯基) 反应，重新转变为  $\text{Cr}^{2+}$ 。B 在酸性溶液中与  $\text{Fe}^{2+}$  按 1:1 反应得到 D (反应 4)，D 可以看成  $\text{H}_2\text{O}_2$  的衍生物，与  $\text{Ce}^{4+}$  反应重新得到 B。A~D 中金属离子均为铬离子。

4-1 写出生成 A 的离子方程式 (反应 1)，画出双核配合物 A 的结构 (示出配位几何)

4-2 写出 B~D 的化学式 (可忽略水分子)；写出生成 B~D 的离子方程式 (反应 2~4)

### 第 5 题 (14 分) 铁的化合物

在  $\text{N}_2$  保护和搅拌下，向 100 mL  $0.40 \text{ mol L}^{-1}$  浅绿色  $\text{FeSO}_4$  溶液中加入 40 mL  $0.80 \text{ mol L}^{-1}$  的  $\text{NaOH}$  溶液，得到  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  沉淀，保持通  $\text{N}_2$  升温至  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ，将气体切换为空气。随着空气通入，悬浊体系由浅绿色变深，形成蓝绿色沉淀 A (反应 1)，继续通入空气，沉淀颜色变化，最后转化为黄色固体 B (反应 2)。此时若停止通空气，向体系中补充适量  $\text{NaOH}$  并调控温度，B 可以进一步与体系中的物种反应再变为 A (反应 3)，也可转化为黑色磁性物质 C (反应 4)。B 在  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  彻底脱水形成砖红色氧化物 D，失重 10.0%。

A 是一种名为 GR-II (Green Rust, 绿锈, 简称 GR) 的物质，其结构可从  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  结构演变得到。 $\text{Fe}(\text{OH})_2$  为层状结构，层板由两层采取密堆积排布的 OH 构成， $\text{Fe}^{2+}$  占据层板中密堆积形成的所有八面体空隙，层间通过氢键连接。若层板中部分 Fe(II) 被氧化为 Fe(III)，会导致其带正电荷，因而需在层间引入阴离子平衡电荷，同时也带入水分子，形成绿锈。晶体衍射和谱学表征显示，GR-II 中 Fe(II) 和 Fe(III) 的原子比为 2:1。

5-1 写出 A~D 的化学式。(对 A 要求：价态不同的铁分开写并注明氧化数；此处可忽略层间水分子)。

5-2 写出反应 1~4 的离子方程式 (提示：注意起始加入反应物的计量关系，确定反应体系的组成。)

5-3 有研究者通过差热分析确定 GR-II 结构中层间水分子的数目。结果显示，在  $80\sim 140 \text{ }^\circ\text{C}$  之间出现一个热效应为  $420 \text{ J g}^{-1}$  的吸热峰，对应于水分子的脱去。在此范围水的蒸发焓为  $40.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，可近似当作此条件下上述脱水反应的摩尔焓变。通过计算确定 A 的化学式中所含水分子数  $n$ 。

5-4 若将起始反应物  $\text{FeSO}_4$  换成  $\text{FeCl}_2$ ，可形成类似层状结构的蓝绿色物质 GR-I。鉴于  $\text{Cl}^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的大小、形状和电荷不同，当其进入层间时，3 个  $\text{Cl}^-$  取代 2 个  $\text{SO}_4^{2-}$  并导致层内阳离子电荷和层间堆积方式的调整。推出 GR-I 的化学式 (价态不同的铁分开写并注明氧化数；忽略层间水分子)。

### 第 6 题 (9 分) 非水溶剂中的电极电势与热力学

随着金属有机化学的发展和锂离子电池的应用，非水体系的电化学研究越来越深入。水溶液中，以标准氢电极电势 (SHE) 为零点。在非水体系中，通常选用二茂铁  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  (简称为 Fc) 与其氧化态 (表示为  $\text{Fc}^+$ ) 组成的电对 (表示为  $\text{Fc}^{+/0}$ ) 作为内标， $E^\ominus(\text{Fc}^{+/0}) = 0.400 \text{ V}$  (对 SHE)。Fc<sup>+0</sup> 电对的利用，有效解决了有机溶剂中物质的电极电势、酸碱解离常数等参数测定的问题。

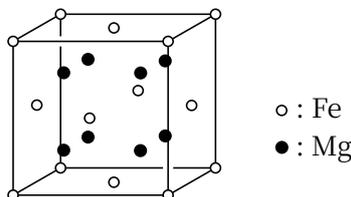
25 $^\circ\text{C}$ ，在水溶液(aq)和乙腈中(MeCN)中得到如下数据： $\text{Cp}^* = \text{C}_5(\text{CH}_3)_5$

电极反应 (solv 指溶剂)	$E^\ominus(\text{aq})/\text{V}$ 对 SHE	$E^\ominus(\text{MeCN})/\text{V}$ 对 $\text{Fc}^{+/0}$
$2 \text{H}^+(\text{solv}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0	-0.028
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{solv}) + 4\text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{solv})$	+1.23	+1.21
$\text{I}_2(\text{solv}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2 \text{I}^-(\text{solv})$	0.54	-0.14
$\text{Fe}(\text{Cp}^*)_2^+(\text{solv}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{Cp}^*)_2(\text{solv})$	—	-0.48

- 6-1 分别计算水溶液和乙腈溶液中  $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{solv})$  的标准电动势。
- 6-2 计算水溶于乙腈过程  $\text{H}_2\text{O}(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{MeCN})$  的标准摩尔 Gibbs 自由能变。
- 6-3 乙腈溶液中保持  $\text{O}_2(\text{g})$  和  $\text{H}_2\text{O}$  均为标态, 反应(2)的电极电势随  $\text{H}^+$  浓度发生变化:  $E/\text{V} = 1.21 - 0.0592 \text{ pH}$ 。在  $0.10 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$  的乙腈溶液中, 测得上述反应的电极电势为  $0.92 \text{ V}$ 。计算  $\text{HCl}$  在乙腈中的解离常数  $K_a$ 。
- 6-4 计算在  $25^\circ\text{C}$  的乙腈溶液中,  $\text{I}_2$  与  $\text{Fe}(\text{Cp}^*)_2$  反应的平衡常数。

**第 7 题 (11 分) “ $\text{Mg}_2\text{Fe}$ ” 的氢化物**

尽管 “ $\text{Mg}_2\text{Fe}$ ” 不稳定, 但在储氢材料的探索中得到了其稳定的具有客观储氢量的氢化物。这种氢化物结构属立方晶系, 面心立方点阵, 晶胞参数  $a = 644.58 \text{ pm}$ , 晶胞如下图所示(氢未示出)。可以认为, 结构中,  $\text{Fe}$  原子采取立方密堆积,  $\text{Mg}$  占据其堆积形成的所有四面体空隙且处于中心位置,  $\text{H}$  原子以正八面体的配位模式有序分布在  $\text{Fe}$  的周围,  $\text{H}$  原子与  $\text{Fe}$  原子之间的最短距离等于晶胞参数的  $1/4$ 。(要求: 以下凡涉及计算的, 结果均保留三位有效数字)



“ $\text{Mg}_2\text{Fe}$ ” 氢化物的晶胞 (氢未示出)

- 7-1 写出该氢化物的化学式和晶胞中  $\text{H}$  原子的总数  $m$ 。
- 7-2 计算  $\text{Fe}-\text{H}$  键长、 $\text{Mg}-\text{H}$  键长和  $\text{H}-\text{H}$  最短距离; 写出与  $\text{Mg}$  配位的  $\text{H}$  原子数  $n$ 。
- 7-3 计算该氢化物中氢的密度  $\rho$  (单位:  $\text{g cm}^{-3}$ ) 及标况 ( $1 \text{ atm}, 273 \text{ K}$ ) 下氢气密度  $\rho_0$ , 给出二者的比值  $R$ 。
- 7-4 判断下列说法是否合理, 给出正确的选项。
- 7-4-1 在描述结构时, 可以认为镁原子和氢原子共同形成立方密堆积:  
(a) 正确; (b) 错误。
- 7-4-2 结构中, 铁原子占据全部由氢原子形成的八面体空隙的一半且交替分布:  
(a) 正确; (b) 错误。

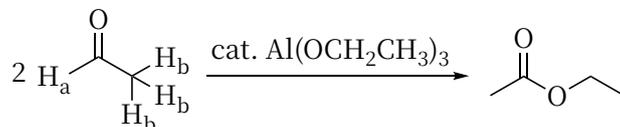
**第 8 题 (12 分) 有机合成中的 “负氢” 转移**

在有机合成中, “负氢” 转移的反应历史悠久, 如 1853 年的 Cannizzaro 反应和 1906 年的 Tishchenko 反应[在催化量( $\text{cat.}$ )  $\text{Al}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$  作用下, 含有  $\alpha\text{-H}$  的醛发生二聚成酯]。随着研究的深入, 底物范围不断扩大, 反应选择性也不断提高。1990 年, Evans 用  $\text{SmI}_2$  成功将  $\beta$ -羟基酮进行了非对映选择性的还原。

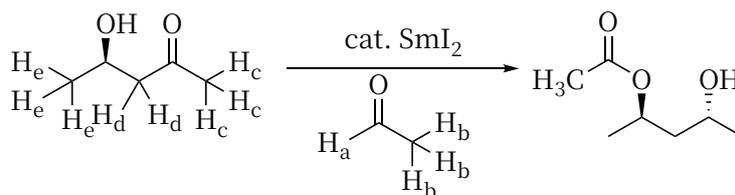
依据此信息, 解答以下问题:

- 8-1 以下反应均涉及 “负氢” 转移, 写出各反应中发生转移的 “负氢”。

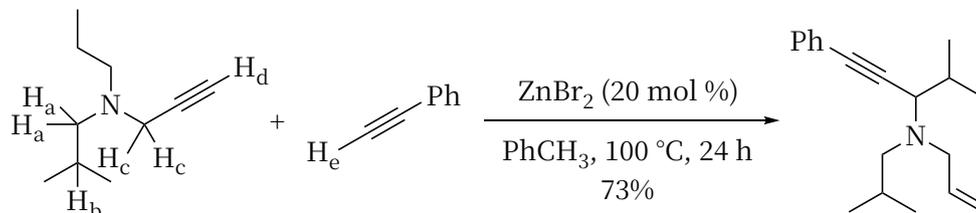
**8-1-1**



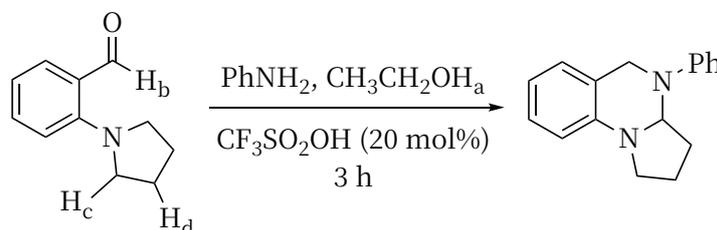
8-1-2



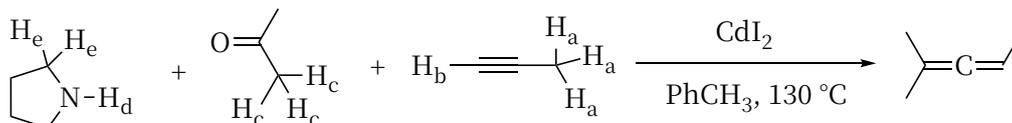
8-1-3



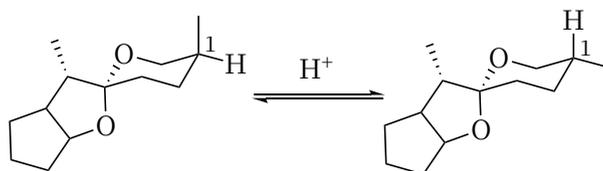
8-1-4



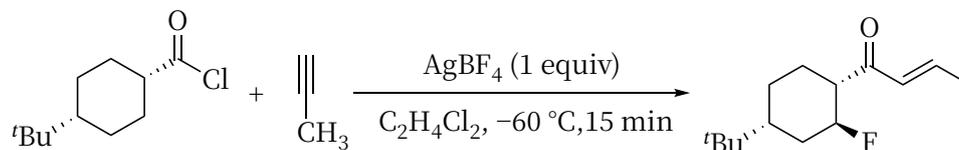
8-1-5



8-2 在酸的作用下，下列化合物中 C-1 位发生异构化，画出此过程中的关键中间体。

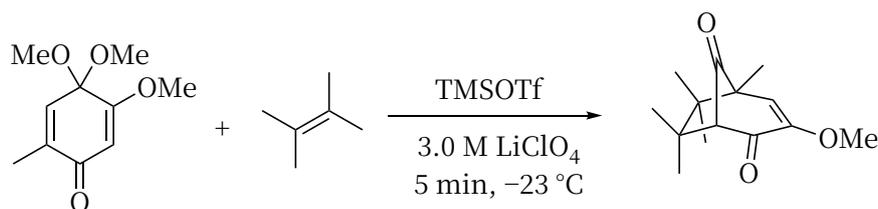


8-3 画出如下反应的关键中间体（不要求立体化学）。



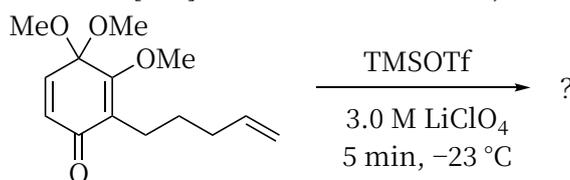
第9题 (11分) 环加成反应

(H<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>SiOSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> (TMSOTf)可以有效促进正离子的[5+2]环加成反应，形成含有双环[3.2.1]骨架的产物，如下所示：

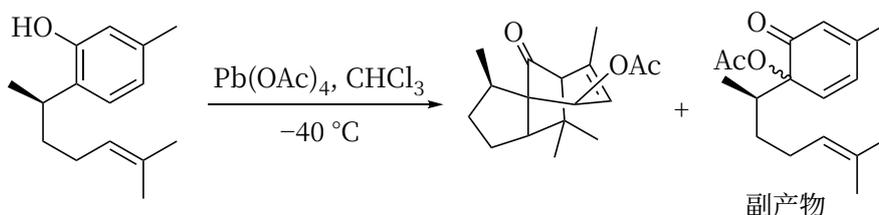


依据所给信息，解答以下问题（要求立体化学）：

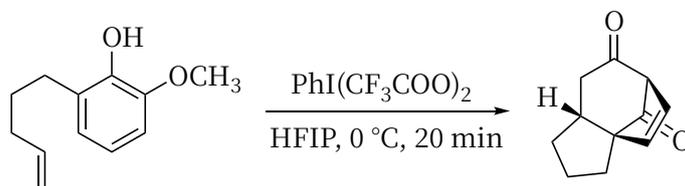
9-1 利用上述方法，可以进行分子内[5+2]环加成反应构建三环体系，画出以下反应产物的结构简式：



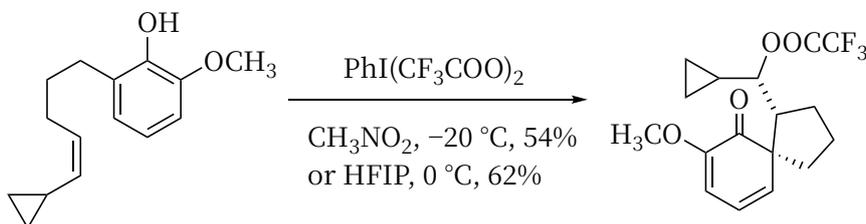
9-2 苯酚衍生物在四醋酸铅作用下氧化去芳构化，继而发生正离子[5+2]环加成反应，画出形成环加成产物的关键中间体。



9-3 将 9-2 中的环加成和重排反应相结合，应用于四环二萜天然产物的合成，其模型反应如下所示，画出此转换的关键中间体。

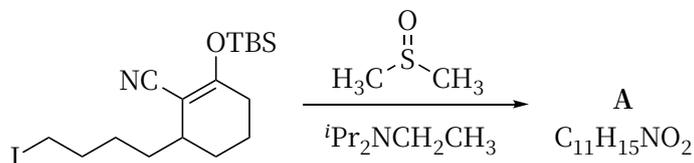


9-4 当底物含环丙基乙烯基时，不论是在硝基甲烷还是在六氟异丙醇(HFIP)溶剂中反应均得到螺环产物，画出此转换的关键中间体。



### 第 10 题 (11 分) 十氢合萜化学

在萜类天然产物中，氧化态升高与抗癌、抗病毒和免疫抑制的生物活性提高密切相关。以下反应发展了并环构建萜类化合物的方法 (TBS 为叔丁基二甲基硅基，*i*Pr 为异丙基)：



10-1 在环己烷椅式构象中， $\text{CH}_3\text{-H}$  之间 1,3-直立键的相互作用力和丁烷邻交叉作用力相当，在 298 K 下，假定丁烷的对交叉构象能量为  $0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，邻交叉构象能量约为  $3.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，重叠构象能量约为  $21.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

10-1-1 计算顺式十氢合萜与反式十氢合萜的能量差。

10-1-2 计算顺式 9-甲基十氢合萜与反式 9-甲基十氢合萜的能量差。

10-2 画出产物 A 的结构简式 (不要求立体化学)。写出 A 可能的立体异构体的数目。

10-3 画出上述转换的关键中间体 (不要求立体化学)。

10-4 画出以下转换中中间产物 B、C 和产物 D 的结构简式。

