

第 36 届中国化学奥林匹克（初赛）试题 第二场

(2022 年 10 月 3 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。如需要，合理补充反应物和产物。

2) 可能用到的常数：法拉第常数 $F = 9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ ；阿佛加德罗常数 $N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

第 1 题 (10 分) 参照所给条件和现象，书写反应方程式。

- 1-1 金属铝和 FeCl_2 在 NaCl 熔融体中反应，制得 Al_2Fe 合金。
- 1-2 氧化铜和羟胺作用，产生砖红色固体并放出氮气。
- 1-3 将氧化锌投入硝酸银溶液中，光照下得到黑色沉淀并放出氧气。
- 1-4 利用 Sb_2O_3 和足量氯化亚砷在 150°C 封闭管中加热制备 SbCl_5 ，产物中有 S_2Cl_2 。
- 1-5 钾长石(KAlSi_3O_8)被足量氢氧化钾分解，产生三聚偏硅酸盐——其中阴离子为环状结构。

第 2 题 (8 分) 锂离子电池的电解质材料

电解质是电池的重要组份之一。锂离子电池中，最常用的电解质为锂盐 X 。 X 中阴离子为正八面体构型，其组成元素均为短周期元素。 X 的合成方法之一如下：具有三角锥形分子结构的化合物 A 与化合物 B 发生复分解反应，生成 C 和 HCl ， C 与黄绿色气体 D 按照 1:1 的比例反应生成 E ， E 具有数种异构体。 E 进一步与 B 反应，获得具有三角双锥结构的 F 和 HCl ， F 和 LiF 反应得到 X 。

- 2-1 写出 $\text{A}\sim\text{F}$ 以及 X 的化学式。
- 2-2 写出 E 的异构体数目并画出所有异构体的结构。

第 3 题 (8 分) 铍的化合物

碳化铍(Be_2C)可以视为由 Be^{2+} 与 C^{4-} 构成的反萤石型离子晶体。 Be_2C 的结构中包含独立的 C^{4-} 阴离子，遇水时会产生 CH_4 和化合物 A 。 Be_2C 也可作碳源用于制备金属有机化合物， Be_2C 与 HgCl_2 的盐酸溶液反应可以得到直线型有机汞化合物 B 和化合物 C (反应 1)。 C 也可以通过化合物 A 与 HCl 的反应得到。 C 和 $(\text{Ph}_4\text{P})\text{Cl}$ (氯化四苯基磷) 反应所得产物的阴离子 D 为双核离子，它由两个以铍离子为中心的四面体共棱连接而成。 D 与 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{N}_3$ 按 1:3 计量比反应可以得到四核阴离子 E ，副产物为 $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{Cl}$ 和 Cl^- (反应 2)。 E 含有 N_3^- 和 Cl^- 两种配体， N_3^- 配体只有一个 N 作为配位原子。已知 E 的对称性与甲烷相同。

- 3-1 写出化合物 $\text{A}\sim\text{C}$ 的化学式，画出阴离子 D 和四核配合物 E 的结构。(提示： E 中 N_3^- 可作为整体示出)
- 3-2 写出反应 1 和反应 2 的离子方程式并配平。

第 4 题 (9 分) 确定未知碘化物

金属 M 与单质碘在无水醋酸中反应，得到化合物 MI_n ，提纯干燥后测得其熔点为 144.5°C 。为确定 MI_n 的组成，进行以下实验：称取 0.6263 g MI_n ，置于特制的梨形瓶中，加入 $50 \text{ mL } 6 \text{ M}$ 的盐酸，同时加入适量 CCl_4 ，用 0.1000 M 的碘酸钾溶液进行滴定。随着碘酸钾溶液的加入，可观察到 CCl_4 层呈紫色，后逐渐变浅，滴至紫色褪去为终点，此时 CCl_4 层呈淡黄色，滴定消耗碘酸钾溶液 20.00 mL 。在 CCl_4 中显黄色的物种历史上曾被误认为 Br_2 。

- 4-1 依据滴定过程中所观察到的现象，分别写出紫色出现 (反应 1) 和紫色消失 (反应 2) 所发生反应的离子方程式。写出滴定反应的总离子方程式 (反应 3)。
- 4-2 通过计算，确定金属元素 M 及其碘化物 MI_n 的化学式。

4-3 将 MI_n 与 $(CH_3)_3SI$ 按计量比 1:2 反应, 得到一种稳定、无毒、高效的化合物 **T**, **T** 可用作染料太阳能电池中的空穴传输材料。写出 **T** 的化学式。

第 5 题 (12 分) 镍的高价化合物

镍在化合物中的常见氧化数是+2, 但在一定条件下, 可制得其高价化合物。将 KCl 和 $NiCl_2$ 按一定计量比混合与 F_2 反应, $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下得到紫色顺磁性晶体 **A** (反应 1), $275\text{ }^\circ\text{C}$ 下得到红色抗磁性晶体 **B** (反应 2)。**A** 和 **B** 中的络离子均为正八面体构型。**A** 和 **B** 遇水均放出氧气, 并得到具有金红石型结构的化合物 **C** (反应 3 和反应 4)。若在真空下处理, **A** 可以稳定到 $450\text{ }^\circ\text{C}$, 而 **B** 在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 即分解

(反应 5), 放出浅黄色气体, 固体中检出 **A** 和 **C** 且二者摩尔比为 2:1。**A** 在液态 HF 中发生歧化 (反应 6), 产物中含 **B** 和 **C**, 而 **B** 在液态 HF 中与足量 BF_3 发生反应形成红色沉淀 (反应 7)。**B** 还可与强 Lewis 酸 BiF_5 混合形成固体推进剂, 引发后放出浅黄色气体 (反应 8)。

5-1 写出 **A** 的化学式和磁矩 (单位: μ_B)。写出 **B** 的化学式及其中镍离子价层电子组态 (要求: 用 $t_{2g}^x e_g^y$ 方式表示, x 和 y 分别代表电子数)。(提示: **A** 和 **B** 中络离子的晶体场分裂能近似相等。)

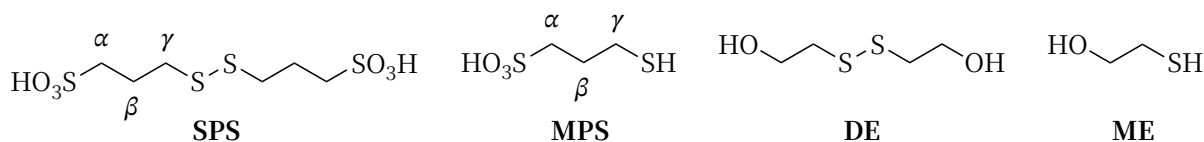
5-2 写出反应 1~8 的反应方程式并配平。

第 6 题 (9 分) 半导体工业与电镀铜

电镀铜是电子工业中的关键技术之一。电镀铜的基本电化学过程如下:



在电解体系中引入各种有机配体或者添加剂可以改进电解效率和镀层品质。末端含有磺酸基团的短碳链的二硫化物或硫醇 (分子式见下表), 如 SPS (二硫二丙烷磺酸) 和 MPS (3-巯基-1-丙烷磺酸), 常用做镀铜工艺的加速剂。有研究认为 SPS 或 MPS 加速电镀铜沉积的原因是因为它们能促进 Cu^+ 还原为 Cu 的反应。



鉴于难以采用电化学方法直接测定该电对的电极电势, 研究人员设计了巧妙的方法, 通过 1H -NMR 谱的定量分析 (谱峰面积正比于氢原子的数目), 间接求算电极电势。该方法具体实验如下: 298 K 下, 在氮气保护下将 SPS 和 ME (巯基乙醇) 在密封容器中混合, 二者起始浓度分别为 10.0 mM 和 20.0 mM 。待反应达平衡后, 测试混合体系的 1H -NMR, 发现 MPS 和 SPS 的 β 位氢原子的谱峰 (分别在 2.02 ppm 和 2.15 ppm 处) 面积比为 $1.00:1.00$ 。ME 氧化产物为 DE, 已知 $E^\ominus(DE/ME) = 0.153\text{ V}$ 。

6-1 写出 SPS 和 ME 反应的方程式。计算该反应的平衡常数。(提示: 可以采用简写符号。)

6-2 计算电极反应 $SPS + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2MPS$ 的标准电极电势。

6-3 实验中观察到 Cu^{2+} 可以将 MPS 氧化为 SPS 并形成配合物 $Cu(MPS)$ (反应 1) 而吸附在镀件表面, $Cu(MPS)$ 获得电子在镀件表面发生电沉积并放出 MPS (反应 2), 写出反应方程式。

第 7 题 (10 分) 珍贵的嫦娥石

2022 年 9 月 9 日, 国家航天局、国家原子能机构联合发布: 我国科学家在嫦娥五号月壤样品中发现一种新矿物, 命名为“嫦娥石”, 英文名称 Changesite-(Y)。嫦娥石是一种磷酸盐矿, 属于陨磷钠镁钙石(Merrillite)族。

7-1 Merrillite 理想组成为 $\text{Ca}_9\text{NaMg}(\text{PO}_4)_7$ ，晶体结构属三方晶系，晶胞参数 $a = 1.029 \text{ nm}$ ， $c = 3.687 \text{ nm}$ 。晶胞示意图见图 7.1，其中(b)给出 Mg^{2+} 在晶胞中的分布，可以看成沿 c 方向采用 ABCABC 方式排布。

7-1-1 写出晶胞中化学式的数目。

7-1-2 写出图 7.1 所示晶胞中所有 Mg^{2+} 的分数坐标。（注意坐标轴的关系。要求按 z 值从小到大排列。）

7-1-3 计算 Mg^{2+} 离子之间的最短距离。

7-2 有趣的是，嫦娥石中含有稀土元素钇，这也是其英文名称后缀 Y 的由来。若 Merrillite 中所有 Mg^{2+} 均被 Fe^{2+} 取代， $1/9$ 的 Ca^{2+} 被 Y^{3+} 取代同时脱除 Na^+ 以保持电荷平衡，即为嫦娥石，基本晶体结构和晶胞参数保持不变。

7-2-1 写出嫦娥石的化学式。

7-2-2 计算嫦娥石的密度（单位： g cm^{-3} ）。

7-3 初步研究表明，嫦娥石中含有 ^3He ， FeO_6 和 PO_4 可能是其吸附位置。 ^3He 已用于中子探测，也很可能成为人类未来的能源。 ^3He 与中子作用产生质子和氦，写出核反应方程式。

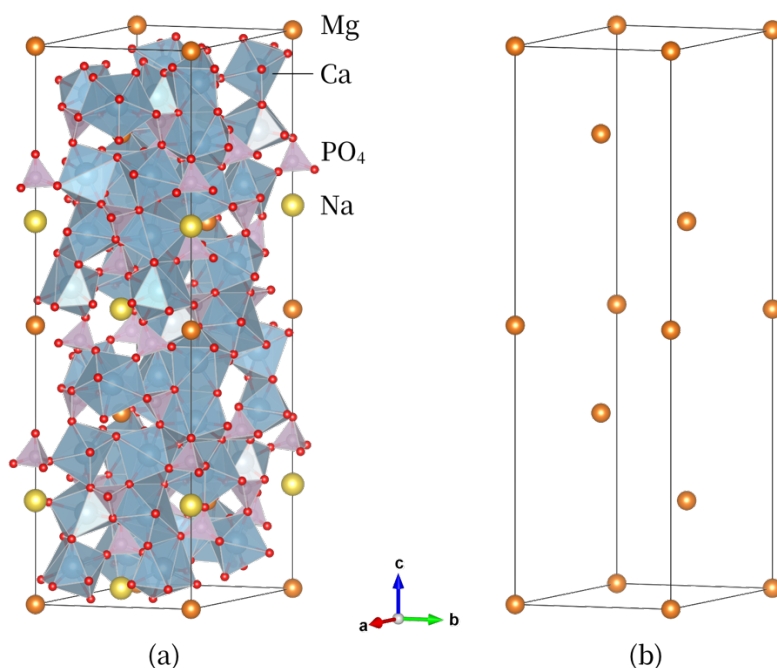
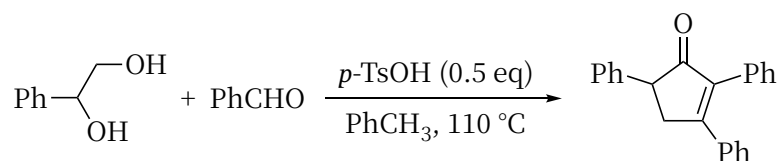


图 7.1 陨磷钠镁钙石(Merrillite)的结构

第 8 题 (10 分) 环戊烷-2-烯-1-酮骨架的构建

以芳香醛和 1-苯基乙-1,2-二醇为原料在酸性条件下可以构建环戊烷-2-烯-1-酮衍生物：

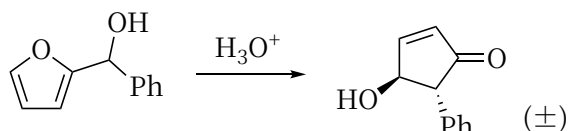


该反应在对甲苯磺酸(*p*-TsOH)催化下, 在甲苯中回流后得到产物(产率 70%)。研究表明, 苯基环氧乙烷代替 1-苯基乙-1,2-二醇在相同条件下反应也转化为同一产物(产率 75%)。依据这些信息, 回答以下问题:

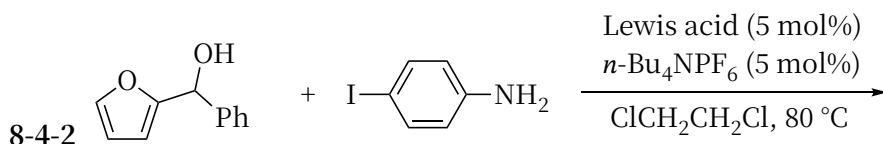
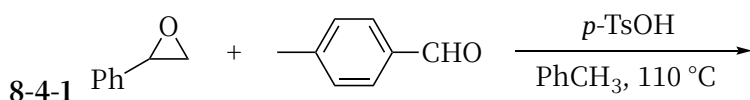
8-1 在酸性条件下, 1-苯基乙-1,2-二醇和苯基环氧乙烷均转化为同一中间产物, 此中间产物随后与苯甲醛反应转化为最终产物 2,4,5-三苯基环戊烷-2-烯-1-酮。画出此中间产物的结构式。

8-2 此反应中苯基环氧乙烷与苯甲醛的比例至少应该为多少?

8-3 以下转换经历了类似的过程, 为以下转换提供关键中间体:

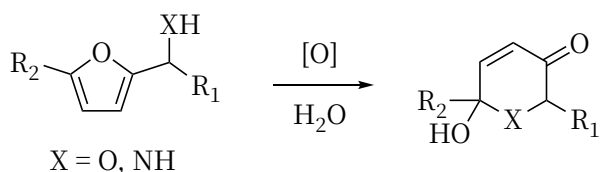


8-4 依据 8-1 和 8-2 的信息, 请完成以下反应式(要求立体化学):



第 9 题 (11 分) 杂环化合物

如下所示, 呋喃衍生物发生 Achmatowicz (AchR) 重排是制备六元杂环化合物的有效方法:



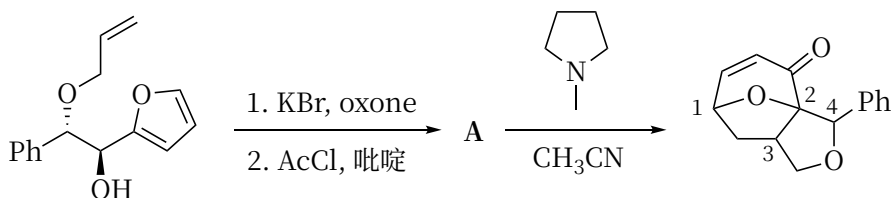
9-1 AchR 重排的氧化试剂多种多样。如下反应试剂中不可能用于 AchR 重排的有?

- (a) HOBr (b) NBS (N-溴代丁二酰亚胺) (c) *m*-CPBA (d) $\text{CeBr}_3/\text{H}_2\text{O}$

9-2 利用 oxone/KBr (oxone: $\text{K}_2\text{SO}_4/\text{KHSO}_4/2\text{KHSO}_5$) 作氧化剂, 具有绿色、高效等特点, 预测下列 AchR 重排反应的主要产物(要求立体化学)。(TIPS: 三异丙基硅基)

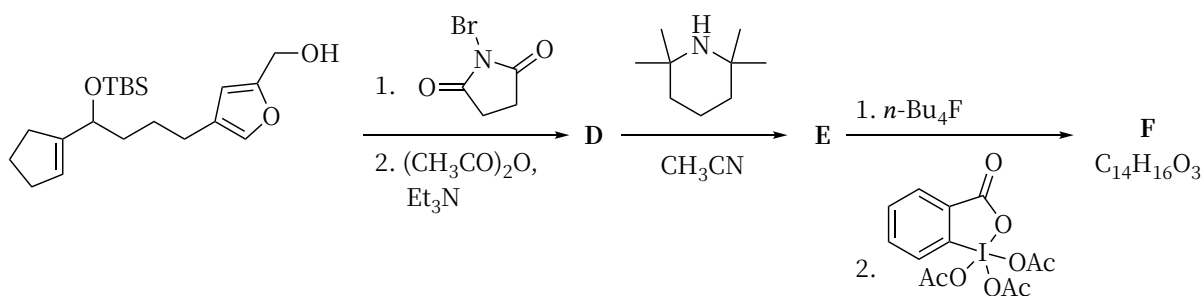


9-3 AchR 重排和[5+2]环加成反应相结合, 可以构筑[3.2.1]双环骨架。(Ac: CH_3CO)



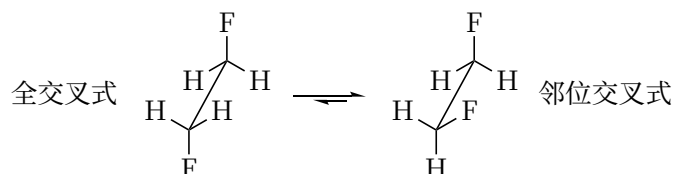
画出 A 的结构和由 A 转化成 B 的关键中间体, 并标注产物 B 中手性碳的绝对构型。

9-4 当呋喃环 C4 位有取代基时, 也可以进行类似 9-3 的反应, 画出 D、E、F 的结构(要求立体化学)。

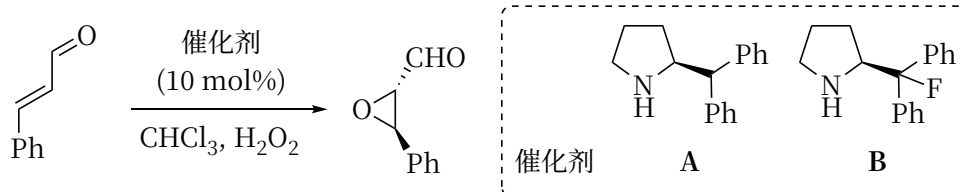


第10题 (13分) 氟化学

10-1 下图是1,2-二氟乙烷的邻位交叉式构象和全交叉式构象，其中邻位交叉式构象更稳定，此现象称为邻位交叉效应。写出1,2-二氟乙烷邻位交叉式构象稳定的理由。

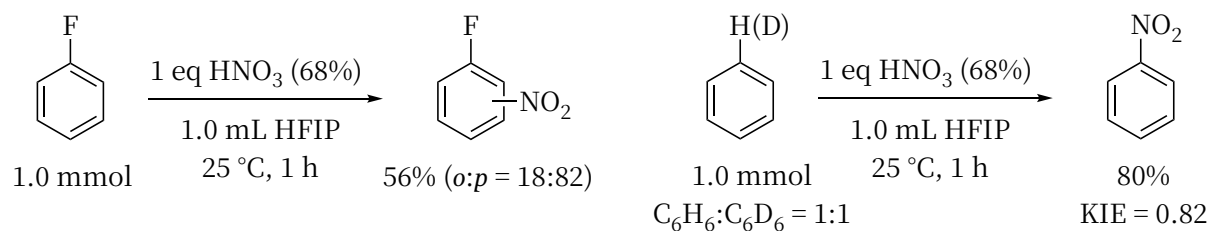


10-2 氟和亚胺正离子之间的邻位交叉效应使得不对称诱导效果得到大幅提高。以下反应用A做催化剂，对映体过量值为84%；用B做催化剂，对映体过量值为96%。画出B做催化剂时亚胺盐中间体的稳定构象。

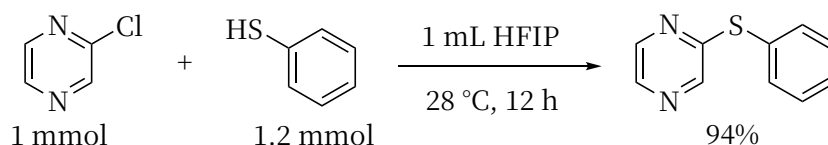


10-3 1,1,1,3,3,3-六氟异丙醇(HFIP)是独特的有机溶剂，它既是氢键给体又是氢键受体；和异丙醇相比，其介电常数($\epsilon = 16.7$)小，沸点(bp = 58.6 °C)低，酸性强($pK_a = 9.3$)。HFIP有多少个氢键供体，多少个氢键受体？

10-4-1 利用HFIP作溶剂，芳香烃的硝化反应条件变得更加温和(如下所示)，画出苯硝化反应决速步的过渡态结构，写出HFIP在稳定这个过渡态结构中的作用。



10-4-2 HFIP还能促进芳香亲核取代反应。用异丙醇作溶剂时，反应不发生；用HFIP作溶剂时，产物的收率为94%。画出2-氯吡嗪与苯硫酚反应决速步的过渡态结构，写出HFIP在稳定这个过渡态结构中的作用。



10-5 HFIP的参与能提高反应的非对映选择性。如下所示的亲电环化反应，产率为72%，非对映选择性大于95:5。画出产物A的结构(要求立体化学)。

