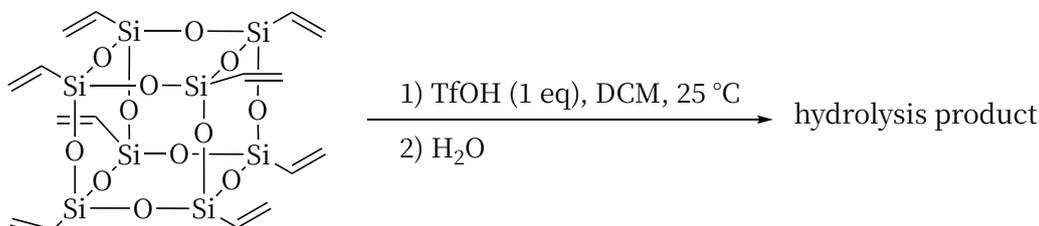


2022 年中学生化学金秋营试题 答案

2022 年 11 月 12 日上午 8:30-11:30 北京

第 1 题 (18 分) 结构化学中的数学

1-1 下图所示的化合物用 TfOH 处理, 再水解, 可以得到不同程度羟基化的产物。



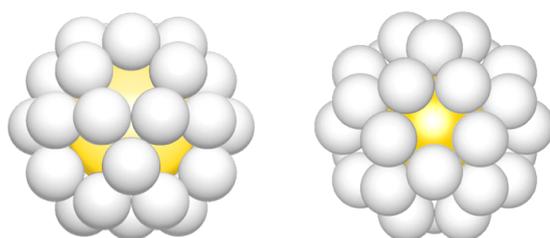
1-1-1 用 V 表示乙烯基, 写出 1 当量的 TfOH 处理后的水解产物的化学式。

1-1-2 写出双羟基化、三羟基化产物的异构体数目。

1-1-3 用正方体 (☐) 表示骨架, 黑点 (·) 表示羟基化的位置, 画出所有双羟基化产物的结构; 假设每个位点羟基化的概率相同, 写出这几种产物各自占的比例。

1-1-4 四羟基化产物有几种异构体 (包括光学异构)? 画出所有异构体的结构。

1-2 类似于 VSEPR 模型, 从事分子几何学研究的英国科学家 Ronold J. Gillespie 提出了“电子对区域理论”, 基于此又有“相切球模型”, 即分子中每个电子对都占有一定的空间, 与其余电子对尽可能远离。若简化考虑电子对占据的空间为球形, 即有“相切球”模型。我国台湾省某教授用中国传统的串珠工艺表示相切球模型, 下图是一种富勒烯的串珠模型, 其具有高度的对称性, 有五次旋转轴。



1-2-1 图中有几个小球? 推出这种富勒烯中碳原子的数目。

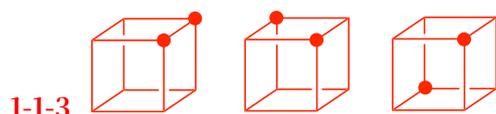
1-2-2 假设每个小球的半径均为 10.0 mm, 求算中间大球的半径。

1-2-3 已知碳原子的共价半径 77 pm 和 van der Waals 半径 150 pm, 求算这种富勒烯中能包含的最大的分子的半径。

1-1-1 $\text{Si}_8\text{O}_{12}\text{V}_7(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})$

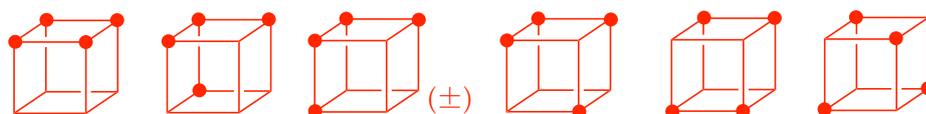
10.1039/a901308c

1-1-2 双羟基化 3 种、三羟基化 3 种。



3:3:1

1-1-4 6+1 种



1-2-1 30 个、 C_{20}

1-2-2 10 个小球围成一圈，内部刚好装下大球。绕小球中心一圈 200 mm，半径为 31.8 mm。去掉小球半径，粗略估算大球半径为 21.8 mm（精确结果为 $\sqrt{5}r$ ，22.36 mm）

1-2-3 C_{20} 中能寻找到 8 个 C 原子组成立方体，立方体边长为正五边形的斜对角长度，为 $(\sqrt{5} + 1)r = 249$ pm。因此立方体对角线长度为 431 pm。减去两倍范德华半径为内部原子直径，所以内部原子半径为 65 pm。

第 2 题 (18 分) Hg_2Br_2 的晶体学

Hg_2Br_2 是直线型分子，其晶体属于四方晶系，点阵结构为体心四方，分子沿着 c 轴形成长链。

晶胞参数： $a = b = 466.3$ pm， $c = 1113.3$ pm， $Hg-Br$ 键长为 270.8 pm， $Hg-Hg$ 键长为 249.0 pm。

2-1 从成键特点角度分析 Hg_2Br_2 分子为何为直线型。

2-2 写出该分子中所有对称元素的种类和数目。

2-3 计算分子间 Br 和 Br 的最短距离。

2-4 若以 $Hg-Hg$ 的中点为晶胞顶点，写出晶胞中所有原子的原子坐标。

2-5 若将 $Hg-Hg$ 中心和沿 c 轴方向的 Br 和 Br 中间均放一个金属 M 原子，将 Hg 和 Br 去掉，试写出这种金属晶体的点阵型式并计算晶胞参数。

2-1 Hg 电子构型为 $d^{10}s$ ，两个 s 电子用于形成 $Hg-Hg$ 键。 Br 提供电子对与 Hg_2^{2+} 成键，并将电子填入 Hg 的空 p_z 轨道（沿 $Hg-Hg$ 为 z 轴）。汞 p_z 轨道获得电子能进一步增加 $Hg-Hg$ 键强度，所以直线型更加稳定。

或： Hg 电子构型为 $d^{10}s^2$ ，使用 sp 杂化，与另一个 Hg 以及 Br 成键

2-2 分子属 $D_{\infty h}$ 点群，因此对称元素包括：

E 、 ∞ 个 C_{2h} 、 σ_h 、 ∞ 个 σ_d 、 C_{∞} 旋转轴、 i

2-3 $d = 322.7$ pm

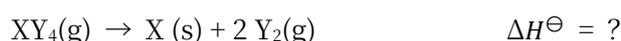
2-4 Hg : (0, 0, 0.1118)、(0, 0, 0.8882)、(0.5, 0.5, 0.6118)、(0.5, 0.5, 0.3882)

Br : (0, 0, 0.3551)、(0, 0, 0.6449)、(0.5, 0.5, 0.8551)、(0.5, 0.5, 0.1449)

2-5 为简单四方， $a = 315.6$ pm， $c = 556.6$ pm。

第 3 题 (14 分) 异世界的热力学计算

某外星上室温为 -20 °C，大气压为 2.0 bar，并规定 $p^{\ominus} = 2.0$ bar。



3-1 已知最后一个反应的 $\Delta S^{\ominus} = 150 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ，计算该反应的 ΔH^{\ominus} 、室温下的 ΔG^{\ominus} 、 K^{\ominus} 。

3-2 计算 500 K 下该反应的 K^{\ominus} 。

3-3 在某密闭容器内放入一定量的 XY_4 ，在 500 K 下达平衡，平衡时总压为 1.00 bar。求平衡时 XY_4 和 Y_2 的浓度、 XY_4 的转化率以及 XY_4 的初始浓度。

3-1 $2 \text{ ⑤} = \text{①} + \text{②} - \text{③} - \text{④}$ ，因此 $\Delta H_5^{\ominus} = 74.85 \text{ kJ mol}^{-1}$

在-20 °C下, 反应的 $\Delta G^\ominus = 36.88 \text{ kJ mol}^{-1}$, $K^\ominus = 2.45 \times 10^{-8}$

3-2 在 500 K 下, 反应的 $\Delta G^\ominus = -0.15 \text{ kJ mol}^{-1}$, $K^\ominus = 1.04$

3-3 总压为 $0.5 p^\ominus$, 平衡时 $p(Y_2) = 0.369 p^\ominus = 0.738 \text{ bar}$, $p(XY_4) = 0.131 p^\ominus = 0.262 \text{ bar}$ 。
 $c(Y_2) = p/RT = 0.0178 \text{ M}$, $c(XY_4) = p/RT = 0.0063 \text{ M}$, 初始浓度为 0.0209 M (0.869 bar)
 XY_4 的转化率为 84.9%

第 4 题 (16 分) 铜的电镀与配合物

某种电池的制造需要在 Si 表面覆盖一层 CuS 薄膜。

4-1 向 0.10 M 的硫酸铜溶液中通入 H_2S 达到饱和, 求此时溶液中铜离子浓度。已知数据: $K_{sp}(CuS) = 6.3 \times 10^{-36}$, H_2S 饱和浓度为 0.10 M, $K_{a1} = 1.1 \times 10^{-7}$, $K_{a2} = 1.3 \times 10^{-13}$, $K_a(HSO_4^-) = 0.01$ 。

4-2 上述方法在 Si 表面的效果并不理想。为使得 CuS 能够均匀地沉积在 Si 片上, 研究人员采用了下列方法: 在 $CuCl_2$ 溶液中加入 TAA (CH_3CSNH_2), 溶液中出现了浅黄色固体, 取此时的清液酸化后加入 $BaCl_2$ 有白色沉淀生成。有氧气时浅黄色固体会变成黑色沉淀。利用这种方法, 可以在 Si 片表面镀上一层光亮的镜面, 可以用于电池制造。

4-2-1 白色沉淀是什么? 推测浅黄色固体中铜的氧化态。

4-2-2 浅黄色固体实际上是一种 Cu 的配合物, 这种配合物由铜、氯、碳、硫、氮、氢组成, C、H、N 的质量分数分别为 13.80%、2.89%、8.04%, 推出其化学式。

4-2-3 事实上这种配合物是 Cu 的三核环状配合物, 每个铜原子都是三配位, 画出其结构。

4-2-4 写出 $CuCl_2$ 溶液中加入 TAA 出现浅黄色固体的离子方程式。

4-2-5 写出浅黄色固体在空气中变为 CuS 的离子方程式。

4-1 可以认为 Cu^{2+} 完全沉淀, 溶液成分为 0.10 M 的 H_2SO_4 、0.10 M H_2S 。

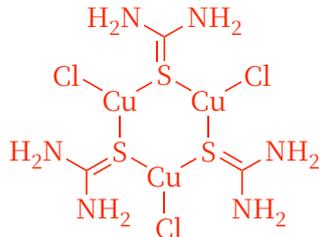
通过计算 HSO_4^- 的电离, 可知 $[H^+] = 0.1084 \text{ M}$, 因此 $\delta(S^{2-}) = 1.2 \times 10^{-18}$, $[S^{2-}] = 1.2 \times 10^{-19} \text{ M}$

溶液中 $[Cu^{2+}] = K_{sp} \div [S^{2-}] = 5.2 \times 10^{-17} \text{ M}$

4-2-1 $BaSO_4$, 发生了 S 的氧化, 所以 Cu 为 +I 价。

4-2-2 由质量分数可知 C:H:N = 2:5:1, 每个 C_2H_5N 单元以外还需要 131 u 的其他部分。剩下的元素包括 Cu、Cl 以及 S。考虑到 S 来自于配体 C_2SNH_5 , 可以认为每个 C_2H_5N 单元至少含一个 S。

每个 C_2H_5NS 单元以外还需要 99 u 的其他部分, 其为 $CuCl$, 其化学式为 $CuCl(CH_3CSNH_2)$



4-2-3

10.1021/cg060914i

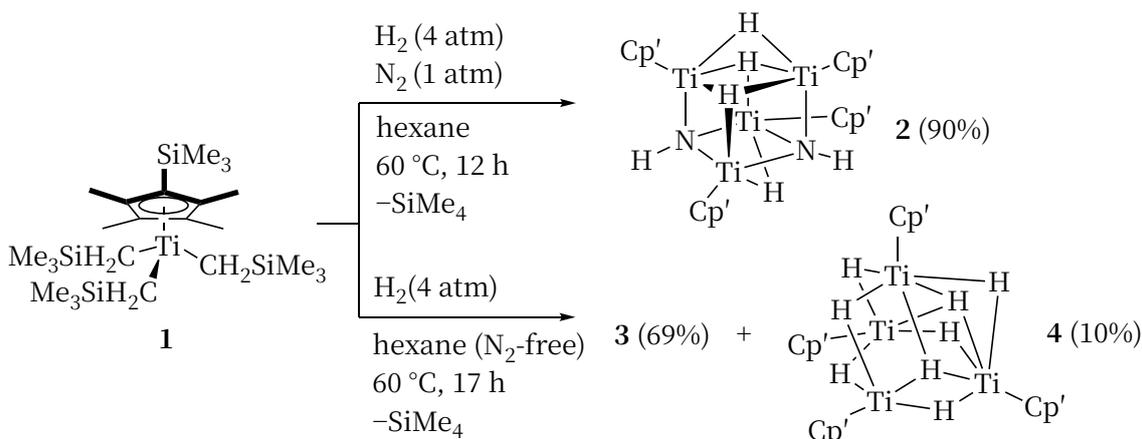
4-2-4 $8 Cu^{2+} + 9 TAA + 8 Cl^- + 8 H_2O \rightarrow 8 CuCl(TAA) + 2 CH_3COO^- + 2 NH_4^+ + SO_4^{2-} + 8 H^+$

或产生 CH_3CONH_2

4-2-5 $4 CuCl(TAA) + O_2 + 4 H_2O \rightarrow 4 CuS + 4 CH_3COO^- + 4 Cl^- + 4 NH_4^+$

第 5 题 (18 分) 过渡金属固氮

2013年,日本理化所的侯召民开发了一种通过钛簇合物固氮的方法,成果发表在《科学》杂志上。观察下列反应:



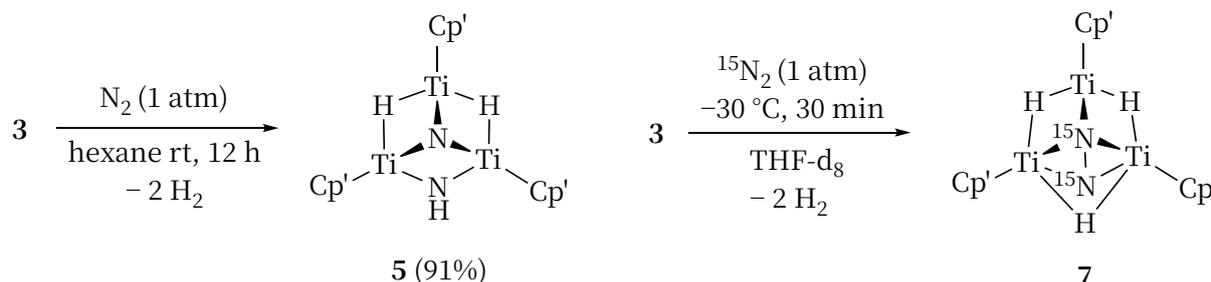
5-1 写出 **1** 转化为 **2** 的配平的反应方程式。

5-2 写出 **1**、**2** 中各个 Ti 原子的氧化态。

5-3 以上反应中哪些物质被氧化? 哪些物质被还原? 写出涉及到的元素的氧化态变化。

5-4 **1** 与 4 atm H₂ 反应, 得到 Ti 的三核配合物 **3**, 其中 H 有 2 种环境且数目比为 6:1, 每个 Ti 仍与一个 Cp' 相结合, 配位数为 6 (1 个 Cp' 配位数按 1 计) 画出 **3** 的结构。

5-5 **3** 与 N₂ 反应得到 **7** 和 **5**, 写出 **7** 和 **5** 中所有 Ti 的氧化态。



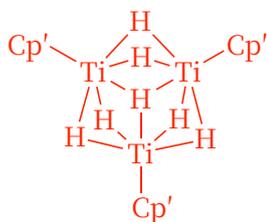
5-6 写出还原 N₂ 时 Ti 和 H 的作用。

5-1 $4 \text{ TiCp}'(\text{CH}_2\text{TMS})_3 + 9 \text{ H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{Ti}_4\text{N}_2\text{H}_6\text{Cp}'_4 + 12 \text{ CH}_3\text{TMS}$ 10.1126/science.1238663

5-2 化合物 **1**: +IV、化合物 **2**: 上方的两个为 17/6, 下方的两个为 19/6, 平均+III

5-3 H 被还原(Ti—H, 0 → -1)以及氧化(N—H 以及 C—H, 0 → +1)

Ti 被还原(+4 → +3), N 被还原(0 → -3)



5-4 $\text{Ti}_3(\mu_3\text{-H})(\mu_2\text{-6})\text{Cp}'_3$:

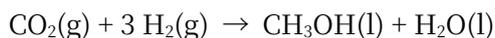
5-5 化合物 **5**: 上方的+3, 下方的两个平均 3.5,

化合物 **7**: 上方的+3, 下方的两个平均 3.5

5-6 Ti 首先被 H₂ 还原为低价态 (+3 与 +4 之间), 再将电子转移给 N₂。

第 6 题 (18 分) 锰配合物与绿色化学

6-1 二氧化碳的催化氢化是一个由来已久的课题。已知下列反应：



6-1-1 求该反应在 273K 的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 、 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。该反应在常温下是否能发生？已知热力学数据如下：

物质 (聚集态)	CO ₂ (g)	H ₂ (g)	CH ₃ OH(l)	H ₂ O(l)
$\Delta_r H_m^\ominus$ (kJ mol ⁻¹)	-393.5	0	-241.8	-200.7
S_m^\ominus (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	213.7	130.7	239.8	188.8

6-1-2 试判断降温还是升温对该反应有利。

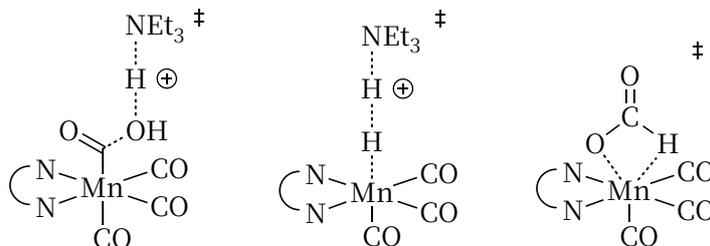
6-2 将 Mn(bipy)(CO)₃Br 记为 **Mn⁺Br**，它可以参与二氧化碳的还原，产物为 CO、HCOOH 和少量 H₂。

Mn⁺Br 在乙腈溶剂中，在 NEt₃、*i*-PrOH 存在下，以二茂铁为参比电极，在 φ_1 V 生成 (**Mn⁰**)₂，将电压提高到 φ_2 V 则生成 **Mn⁻**。当存在 CO₂ 时，则有利于产生 **MnH**，其机理涉及质子-电子协同转移机理(PCET)。

6-2-1 给出 (**Mn⁰**)₂ 的结构，提示：bipy 可用两个 N 原子间画弧线表示 $\overset{\curvearrowright}{\text{N}} \text{---} \text{N}$ 。

6-2-2 请解释为何存在 CO₂ 时有利于 **MnH** 的产生。

6-2-3 科学家针对二氧化碳的还原反应提出了如下过渡态。



请根据过渡态分别判断产物的化学式。

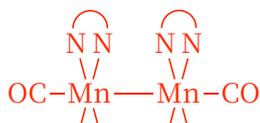
6-2-4 请解释为什么 **MnH** 能提高生成 HCOOH 产物的选择性。

6-3 med-H 是催化还原 CO₂ 的催化剂，它可以在氧化还原反应中可逆地结合 H⁺。BDFE 为 med-H 键的解离自由能，在实验过程中，研究人员通常采用 BDET 适中的 med-H 进行催化循环。请解释为什么拥有过高或过低的 BDET 的 med-H 不能提高催化还原二氧化碳的活性或提高生成 HCOOH 的选择性。

6-1-1 反应 $\Delta_r H_m^\ominus = -49.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ， $S_m^\ominus = -177.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

273 K 下反应 $\Delta_r G_m^\ominus = -0.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，反应可以发生

6-1-2 降温有利于反应



6-2-1 结构： $\text{OC}-\text{Mn}-\text{COOC}-\text{CO}$ ，存在 π - π 堆积

10.1002/anie.201103616

6-2-2 从 **Mn⁻** 转化为 **MnH** 需要甲酸 (来自 CO₂) 提供的酸性条件

10.1021/jacs.1c10805

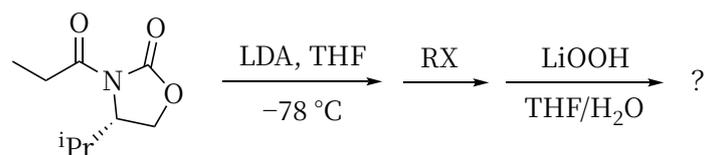
6-2-3 第一个为 CO、第二个为 H₂、第三个为 HCOOH

6-2-4 因为 **MnH** 插入 CO₂ 形成中间体 3 活化能较低

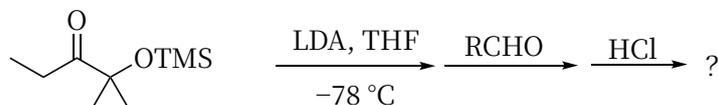
6-3 过高 BDET 不利于 CO₂ 的插入，催化活性低。过低 BDET 会导致形成其他副产物，降低选择性。

第 7 题 (12 分) 反应性与中间体

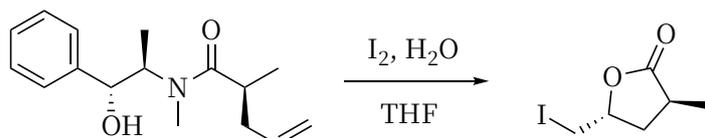
7-1 画出此反应中烯醇负离子中间体和产物的结构简式 (要求立体化学)。



7-2 画出此反应中烯醇负离子中间体和产物的结构简式（要求立体化学）。



7-3 给以下转换提供合适的键中间体。为什么此转换没有得到六元环产物？



7-1 10.1021/acs.oprd.9b00124

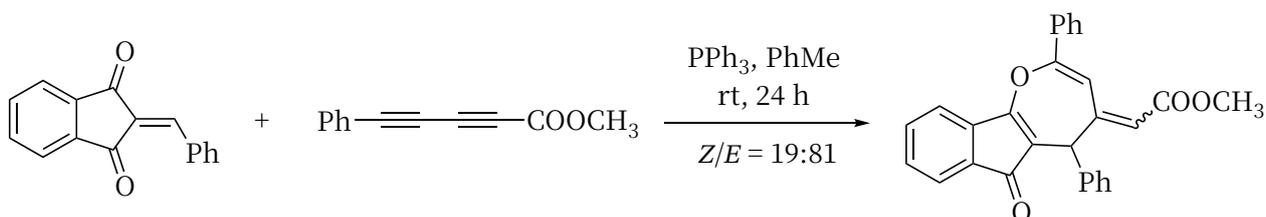
7-2 10.1021/jo00314a047

7-3 10.1021/ja0200721
10.1021/ja00316a044

因为形成六元环的过渡态接近 6-endo-tet，张力大所以不易进行

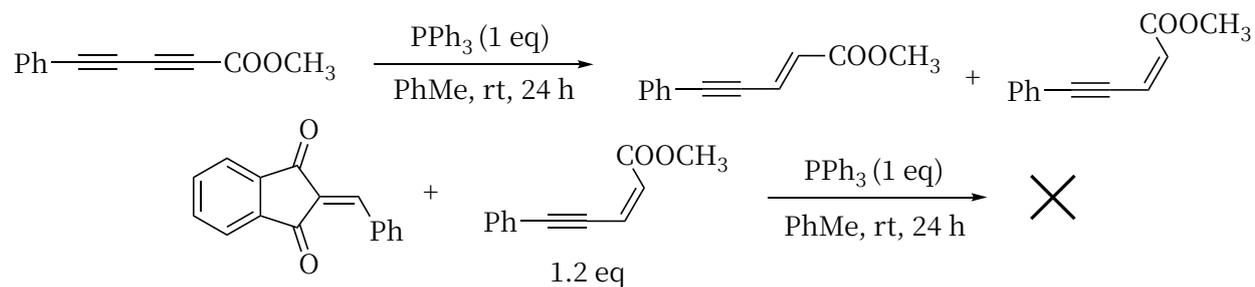
第 8 题 (18 分) 七元环醚的合成

有机磷催化是一类重要的方法学。许多天然产物中都存在七元环醚的结构，以下反应（反应 1）通过有机磷催化得到了七元环醚：



此反应在 PhMe 中进行产率最高，在 EtOH 中产率为 0；用 PCy₃ 或 PBu₃ 代替 PPh₃ 的产率为 0。

另有控制实验：



8-1 给反应 1 提供合适的的关键中间体。

8-2 为什么 EtOH 中产率为 0？

8-3 为什么使用 PCy₃ 或 PBu₃ 两种磷的产率为 0？

8-4 反应 1 缺少了何种原料？PPh₃ 以何种形式离去？

8-1

10.1021/acs.orglett.2c00893

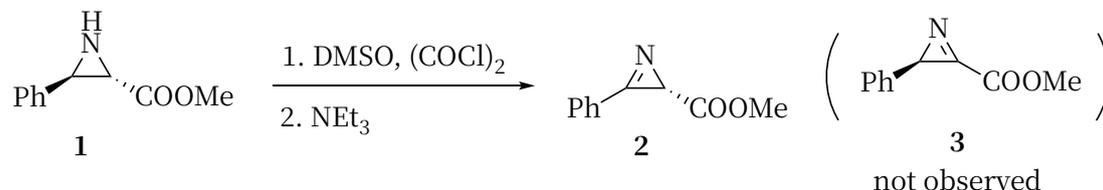
8-2 乙醇酸性太强，会质子化碳负离子中间体

8-3 它们亲核性太强，会导致 O⁻ 进攻其他位点

8-4 水，POPh₃

第 9 题 (8 分) 氧化反应的选择性

观察如下反应，写出该反应的关键中间体，并解释产物 3 未生成的原因。



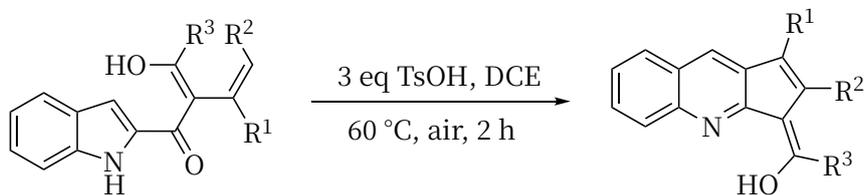
9-1

10.1016/0040-4039(95)00833-x

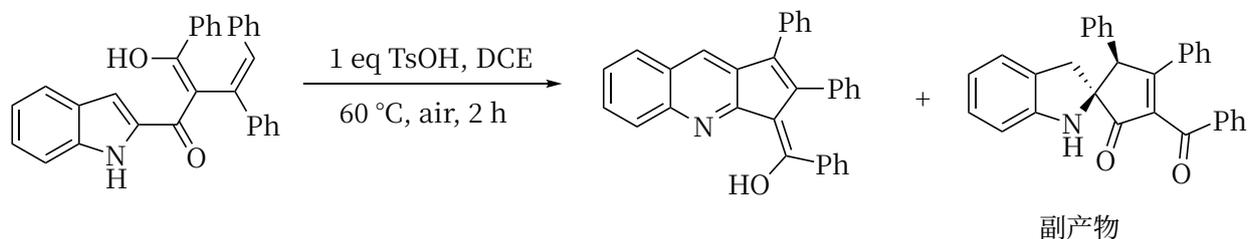
硫基团处于酯的同侧，反位消除得到 2 而不是 3（PS：文献中提到，*cis*-1 反应的产物仍然为 2，但作者没给出原因）

第 10 题 (12 分) Brønsted 酸催化的喹啉合成

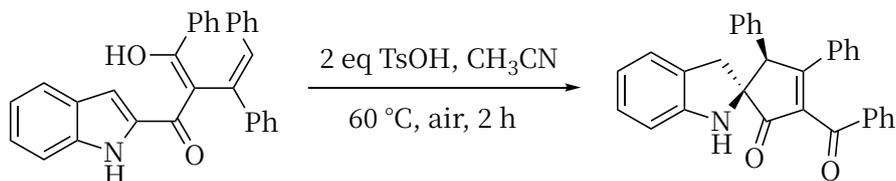
观察以下反应：



该反应对所用 Brønsted 酸的种类有一定要求，用 H_2SO_4 、 HClO_4 作质子酸降低了此反应产率，用 AcOH 、 CF_3COOH 作质子酸则此反应不能发生。此反应在 PhMe 或 DMF 中不能发生，在 MeCN 中只有痕量产物。并且， $\text{R}^1\sim\text{R}^3$ 的电性对反应的结果无影响；当 $\text{R}^3 = t\text{-Bu}$ 时，反应的温度需要提高；将酸的量缩减至 1 eq，得到副产物：



在 MeCN 中用 2 eq 酸参与反应，螺环产物为主产物；

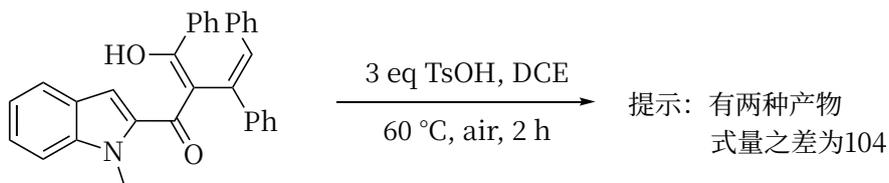
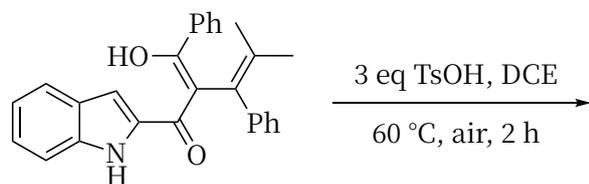


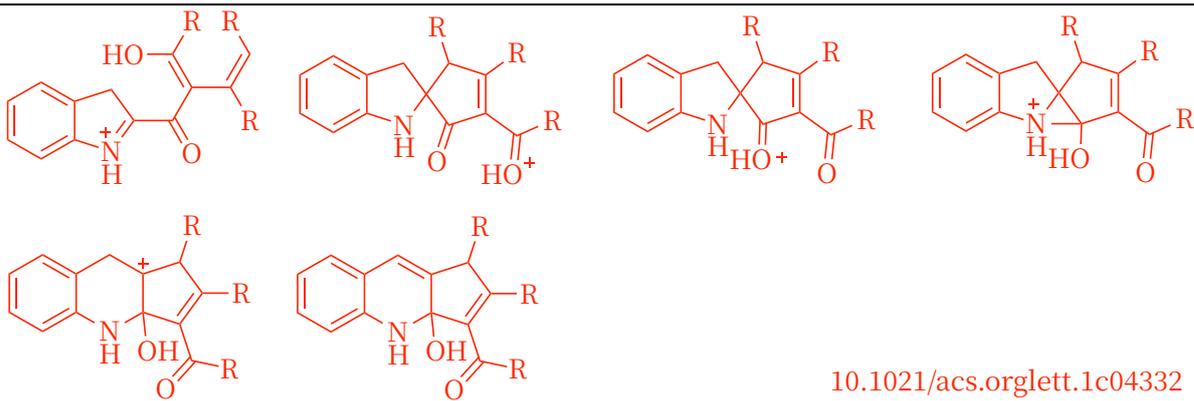
螺环产物用 3 eq 酸处理，转化为预期产物。

10-1 给第一个反应提供合适的的关键中间体。

10-2 解释为何在 MeCN 中用 2 eq 酸参与反应，螺环产物为主产物。

10-3 完成以下反应：

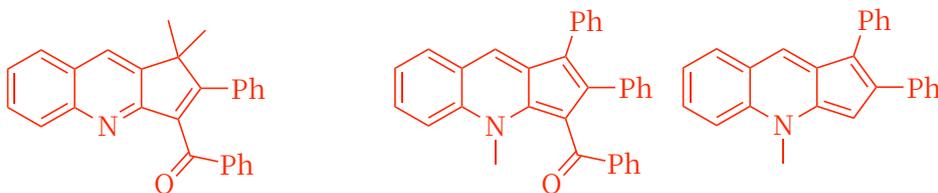




10-1

10.1021/acs.orglett.1c04332

10-2 降低 pH 有利于减少中间体的反应活性，使得产物停留在中间阶段。因此需要减少 TsOH 的用量，以及更换碱性更强的溶剂。



10-3