

第 37 届中国化学奥林匹克(初赛)

试题、答案、说明与评分细则

(2023 年 9 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。

2) 可能用到的常数: 法拉第常数 $F = 9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$; 气体常数 $R = 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
阿佛加德罗常数 $N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; 玻尔兹曼常数 $k_B = R/N_A$

关于反应方程式评判的统一说明:

- 1) 方程式正确且合乎要求, 得满分。
- 2) 如果方程式中反应物和生成物书写全部正确, 只是未配平, 得一半分。
- 3) 反应物和生成物之间可以用箭头、等号均可。
- 4) 如果将要求的化学反应式写为离子方程式且书写正确, 可不扣分。
- 5) 如果将要求的离子方程式写为一般化学反应式且书写正确, 得一半分。

关于计算题的统一说明:

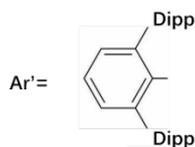
解答给出的是分步计算, 便于评判。如果采用其他计算方式, 公式合理, 分析合乎逻辑, 结果正确, 亦得满分。如果没有计算过程, 即使结果正确, 也不得分。

第1题 (14分, 占7%) 镓的化合物

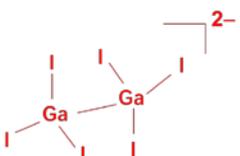
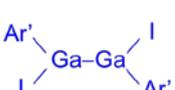
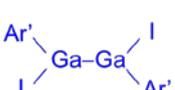
1-1 半导体工业中通过刻蚀制造微纳结构。GaN 是重要的半导体材料, 通常采用含氯气体在放电条件下进行刻蚀。写出利用 Ar-Cl₂ 混合气体放电刻蚀 GaN 的化学方程式。

1-2 金属镓熔点很低但沸点很高, 其中存在二聚体 Ga₂。1990 年, 科学家将液态 Ga 和 I₂ 在甲苯中超声处理, 得到了组成为 GaI 的物质。该物质中含有多种不同氧化态的 Ga, 具有两种可能的结构, 分子式分别为 Ga₄I₄ (A) 和 Ga₆I₆ (B), 二者对应的阴离子分别为 C 和 D, 两种阴离子均由 Ga 和 I 构成且其中所有原子的价层均满足 8 电子。写出 A 和 B 组成特点的结构简式并标出 Ga 的氧化态, 画出 C 和 D 的结构。

1-3 GaI 常用于合成低价 Ga 的化合物。将 GaI 与 Ar'Li (Ar' 基如图所示, 解答中直接采用简写 Ar') 在 -78 °C 的甲苯溶液中反应, 得到晶体 E, E 中含有 2 个 Ga 原子; E 在乙醚溶液中与金属钠反应得到晶体 F, X 射线晶体学表明, F 中的 Ga-Ga 键长比 E 中短 0.028 nm。关于 F 中 Ga-Ga 的键级历史上曾有过争议, 其中一种观点认为, F 中的 Ga 价层满足 8 电子。基于该观点, 画出 E 和 F 的结构式。



第1题 (14分, 占7%)

1-1	$2\text{GaN} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{GaCl}_3 + \text{N}_2$ (2分)	
1-2	A Ga ₄ I ₄ : $\text{Ga}^{(0)}_2\text{Ga}^{(+1)}[\text{Ga}^{(+3)}\text{I}_4]$ (2分) 若写成 $\text{Ga}^{(+1/3)}_3[\text{Ga}^{(+3)}\text{I}_4]$ 或 $\text{Ga}_3^{(+1)}[\text{Ga}^{(+3)}\text{I}_4]$, 或其中阳离子 $\text{Ga}_3^{(+1)}$ 表示成三元环结构, 亦可。 若氧化数标在对应元素周围 (如上方或下方等) 且正确, 或者用罗马数字表示, 亦可。	B Ga ₆ I ₆ : $\text{Ga}^{(0)}_2\text{Ga}^{(+1)}_2[\text{Ga}^{(+2)}_2\text{I}_6]$ (2分) 若写成 $\text{Ga}^{(+1/2)}_4[\text{Ga}^{(+2)}_2\text{I}_6]$ 或 $\text{Ga}_4^{(+2)}[\text{Ga}^{(+2)}_2\text{I}_6]$, 或其中阳离子 $\text{Ga}_4^{(+2)}$ 表示成四元环结构, 亦可。 若氧化数标在对应元素周围 (如上方或下方等) 且正确, 或者用罗马数字表示, 亦可。
	C  (2分) 若结构正确但未标出电荷, 得 1 分	D  (2分) 若结构正确但未标出电荷, 得 1 分
1-3	E $\text{Ar}'\text{Ga}=\text{GaAr}'$ (2分) 写成 $\text{Ar}'\text{Ga}-\text{GaAr}'$ (Ga-Ga 单键)  或  (Ga-Ga 单键), 得 1 分	F $\text{Na}_2(\text{Ar}'\text{Ga}\equiv\text{GaAr}')$ (2分)

第 2 题 (12 分, 占 6%) 复盐的组成

在 $\text{NH}_4\text{Cl}\text{-CuCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系中, 结晶出一种淡蓝色的物质 **A**, 其组成可表示为 $x\text{NH}_4\text{Cl}\cdot\text{CuCl}_2\cdot y\text{H}_2\text{O}$ 。称取 1.4026 g 晶体 **A**, 溶于水并在 250 mL 容量瓶中定容。 Cl^- 分析: 移取 25.00 mL 溶液, 加入 2 滴 0.5% 荧光黄的乙醇溶液和一滴稀 NaOH 溶液, 再加 2 mL 0.5% 淀粉溶液, 用 $0.1036 \text{ mol L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 溶液滴定(反应 1), 至出现粉红色, 消耗 19.52 mL; Cu^{2+} 分析: 移取 25.00 mL 溶液, 加入 $1 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液 5 mL, 再加固体 KI 1.5 g, 混匀并放置(反应 2), 用 $0.02864 \text{ mol L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定(反应 3), 至棕色较浅时加入 2 mL 0.5% 淀粉溶液, 继续滴至蓝紫色恰好消失, 消耗 17.65 mL。

2-1 写出反应 1-3 的方程式。

2-2 通过计算确定 **A** 中 x 和 y 的值。(NH_4Cl 式量 53.49, CuCl_2 式量 134.5)

第 2 题 (12 分, 占 6%)

<p>2-1 共 6 分</p>	<p>反应 1: $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}$ (2 分) 反应 2: $2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- = 2\text{CuI} + \text{I}_2$ (2 分) 或: $2\text{Cu}^{2+} + 5\text{I}^- = 2\text{CuI} + \text{I}_3^-$ 反应 3: $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ (2 分) 或: $\text{I}_3^- + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 3\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$</p>
<p>2-2 共 6 分</p>	<p>根据上述反应的计量关系, 有: $n(\text{Cl}^-) = n(\text{Ag}^+) = 0.1036 \times 19.52 \times 250.0 / 25.00 = 20.22 \text{ (mmol)}$ (1 分) $n(\text{Cu}^{2+}) = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0.0286 \times 17.65 \times 250.0 / 25.00 = 5.055 \text{ (mmol)}$ (1 分) $n(\text{Cl}^-) / n(\text{Cu}^{2+}) = x+2 = 20.22 / 5.055 = 4.000 = 4 \quad x = 2$ (1 分) 1.4026 g 晶体 A 中, 水的含量: $m(\text{H}_2\text{O}) = 1.4026 \text{ g} - 5.055 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 2 \times 53.49 \text{ g mol}^{-1} - 5.055 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 134.5 \text{ g mol}^{-1}$ $= 0.1816 \text{ g}$ (1 分) $n(\text{H}_2\text{O}) = 0.1816 \text{ g} / (18.01 \text{ g mol}^{-1}) = 0.01008 \text{ mol}$ (1 分) $y = 0.01008 \text{ mol} / (5.055 \times 10^{-3} \text{ mol}) = 1.990 = 2$ (1 分) 答案中有效数字与解答不一致但合理, 不扣分。 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。 如果没有计算过程, 即使结果正确, 也不得分。</p>

第3题 (13分, 占8%) 海水中锂的提取

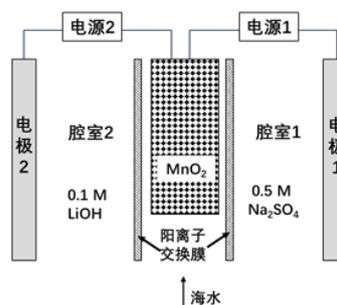
随着锂电池的广泛应用, 锂已成为重要的战略资源, 被称为白色石油。据估计, 海水中锂的总含量为陆地锂总含量的5000倍以上, 但海水中锂的质量浓度仅为0.1–0.2 ppm, 从海水提取锂首先需要对低浓度的Li⁺进行选择富集。Li⁺能够嵌入某些氧化物并在一定条件下脱出, 据此可以进行Li⁺的富集。

3-1 以Li₂CO₃和MnO₂为原料, 充分混合后在720 °C下煅烧3 h, 冷至室温后即可得到复合氧化物LiMn₂O₄ (LMO)。用1 mol L⁻¹的HCl在60 °C处理LMO, 将其中所有Li⁺置换后得到HMO, HMO可以和Li⁺反应再生成LMO, 然后LMO与酸作用脱出Li⁺从而实现Li⁺富集。如此, 可以循环处理。

3-1-1 写出合成LiMn₂O₄的方程式。

3-1-2 用酸处理LMO时, 除离子交换反应之外, 也会发生一个副反应, 该副反应导致固体中Mn的平均氧化态有所升高, 写出副反应对应的化学方程式。这一副反应对再生后的HMO的锂富集性能有何影响?

3-2 利用电化学富集锂也是有效的方法之一。某电化学系统如图所示, 其包含两个电池单元, 中间区域置有具有一维孔道结构的λ-MnO₂, 该孔道可以容纳合适的阳离子进出。MnO₂电极通过阳离子交换膜与两个电化学池中的对电极隔开, 腔室1和2中的电解质分别为0.5 M的Na₂SO₄和0.1 M的LiOH。该电化学系统的工作步骤如下: 1) 向MnO₂所在腔室通入海水, 启动电源1, 使海水中的Li⁺进入MnO₂结构而形成Li_xMn₂O₄; 2) 关闭电源1和海水通道, 启动电源2, 同时向电极2上通入空气, 使Li_xMn₂O₄中的Li⁺脱出进入腔室2。



电化学锂富集装置示意图

3-2-1 为衡量MnO₂对Li⁺的富集效果, 将0.50 M的LiCl溶液通入MnO₂ (4.8 mg)所在腔室, 启动电源1, 使电流恒定在5.0 mA, 累计工作325 s后发现MnO₂的电极电势快速下降, 计算所得Li_xMn₂O₄中的x。

3-2-2 写出上述过程中发生腔室2中阴极和阳极上的电极反应。

第3题 (13分, 占8%)

3-1-1	$2\text{Li}_2\text{CO}_3 + 8\text{MnO}_2 = 4\text{LiMn}_2\text{O}_4 + 2\text{CO}_2 + \text{O}_2$ (2分)
3-1-2 共3分	$2\text{LiMn}_2\text{O}_4 + 4\text{H}^+ = 3\text{MnO}_2 + 2\text{Li}^+ + \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ (2分) 如果按如下所示分开写, 亦可 (每个正确是式子1分) $\text{LiMn}_2\text{O}_4 + \text{H}^+ = \text{HMn}_2\text{O}_4 + \text{Li}^+$ $2\text{HMn}_2\text{O}_4 + 2\text{H}^+ = 3\text{MnO}_2 + \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ Mn(III)歧化造成Mn ²⁺ 的流失, 导致锂富集性能下降。 (1分)
3-2-1 共4分	腔室1中MnO ₂ 电极上的反应: $2\text{MnO}_2 + x\text{Li}^+ + xe = \text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ (1分) 嵌入的Li的摩尔数 $n_{\text{Li}} = 5.0 \times 10^{-3} \times 325 / 96485 = 1.68 \times 10^{-5} \text{ mol}$ (1分) $n(\text{Mn}_2\text{O}_4) = 4.8 \times 10^{-3} \text{ g} / [(54.94 \times 2 + 16.00 \times 4) \text{ g mol}^{-1}] = 2.76 \times 10^{-5} \text{ mol}$ (1分) $x = n_{\text{Li}} / n(\text{Mn}_2\text{O}_4) = 1.68 \times 10^{-5} / 2.76 \times 10^{-5} = 0.61$ (1分) 结果在0.60~0.62之间的都得分 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。 如果没有计算过程, 即使结果正确, 也不得分。
3-2-2 共4分	阴极: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = 4\text{OH}^-$ (2分) 阳极: $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4 - xe = 2\text{MnO}_2 + x\text{Li}^+$ (2分) 阳极反应中的x采用3-2-1中求得的数值也得分。只要求阴阳极电荷各自平衡。

第 4 题 (14 分, 占 7%) Pt 的多核配合物

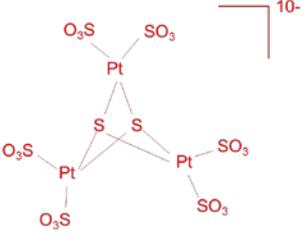
向 $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ 水溶液中加入足量的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液, 调整 pH 至 11.4, 在高压水热釜中 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 17 h, 得到一种深棕色的晶体 ($\text{A} \cdot n\text{H}_2\text{O}$)。A 是一种钠盐, 式量为 1359.4, A 的阴离子 B 是一种含三个 Pt 原子的多核络离子, 仅含 Pt、S、O 三种元素, B 中所有 Pt 的化学环境一致, 配位原子均为 S 且 Pt 的配位数与典型的单核 Pt 配合物相同, 存在两种化学环境不同的 S, 不存在 Pt-Pt 键和 S-S 键。

4-1 通过计算和分析确定络离子 B 的组成。

4-2 画出 B 的结构式。

4-3 写出生成配合物 A 的化学方程式。

第 4 题 (14 分, 占 7%)

<p>4-1 共 7 分</p>	<p>由题意及生成反应特性可以推测配合物中 S 的存在状态为 S^{2-} 和 SO_3^{2-} (1 分) Pt 价态为 +2 (1 分) 或直接给出: 配合物阴离子可写成: $[\text{Pt}_3\text{S}_x(\text{SO}_3)_y]^{(2x+2y-6)-}$, x 和 y 均为自然数 (亦得上述 2 分) A 的组成为 $\text{Na}_{(2x+2y-6)}[\text{Pt}_3\text{S}_x(\text{SO}_3)_y]$ (1 分) 根据分子量, 有: $23.0(2x+2y-6)+195.1 \times 3+32.1x+80.0y = 1359.4$ (1 分) 整理得: $78.1x + 126.0y = 1359.1$ (1 分) 代入数值尝试:</p> <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <thead> <tr> <th>x</th> <th>y</th> <th>x</th> <th>y</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1</td> <td>6.6</td> <td>4</td> <td>4.8</td> </tr> <tr> <td style="color: red;">2</td> <td style="color: red;">6</td> <td>5</td> <td>4.1</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>5.4</td> <td>6</td> <td>3.5</td> </tr> </tbody> </table> <p style="text-align: center;">故 $x=2, y=6$ (1 分) 或者配合物中 Pt 原子化学环境等价, 表明 x 或 y 其中之一为 3 的倍数 (得上述 1 分) 因此 B 的组成为 $[\text{Pt}_3\text{S}_2(\text{SO}_3)_6]^{10-}$ (1 分) 如直接给出 B 的正确组成, 并利用式量进行检验, 亦得满分, 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。 如果没有计算或者验算过程, 即使结果正确, 也不得分。</p>	x	y	x	y	1	6.6	4	4.8	2	6	5	4.1	3	5.4	6	3.5
x	y	x	y														
1	6.6	4	4.8														
2	6	5	4.1														
3	5.4	6	3.5														
<p>4-2 共 3 分</p>	<div style="text-align: center;">  </div> <p>如果 SO_3 基团未写成整体而是正确示出 S-O 连接关系, 得满分; 结构错误不得分; 结构正确但未标出电荷, 扣 1 分。</p>																
<p>4-3 4 分</p>	<p>$12\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6 + 17\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 10\text{NaOH} = 4\text{Na}_{10}[\text{Pt}_3\text{S}_2(\text{SO}_3)_6] + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 53\text{H}_2\text{O}$ 产物正确 2 分, 配平正确 2 分。 Na_2SO_4 写成其他合理的氧化产物, 如 Na_2SO_3、$\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$、$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ 等且配平, 均可得满分。 $6\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6 + 9\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 6\text{NaOH} = 2\text{Na}_{10}[\text{Pt}_3\text{S}_2(\text{SO}_3)_6] + 2\text{Na}_2\text{SO}_3 + 27\text{H}_2\text{O}$ $3\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6 + 6\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{Na}_{10}[\text{Pt}_3\text{S}_2(\text{SO}_3)_6] + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 12\text{H}_2\text{O}$ $9\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6 + 13\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 6\text{NaOH} = 3\text{Na}_{10}[\text{Pt}_3\text{S}_2(\text{SO}_3)_6] + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 + 39\text{H}_2\text{O}$</p>																

第 5 题 (32 分, 占 15%) 简单的分子 复杂的反应

同为常见小分子, NO 星光熠熠, H₂S 却臭名昭著。然而, 近期研究发现, 在生命体系中 NO 与 H₂S 窃窃私语。研究二者的相互作用对于解开生命起源、理解生理过程的奥秘至关重要。NO 与 H₂S 之间的反应及产物非常复杂, 这里我们一起关注一些重要的基本问题。

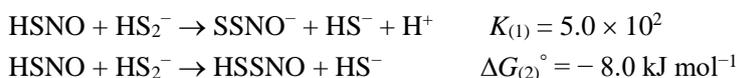
5-1 早在 19 世纪, NO 与 H₂S 的反应就受到关注。依赖于反应条件甚至容器 (表面可能作为催化剂), 可以得到多种产物。最简单的一种就是产物中出现两种单质 (**反应 1**), 而反应过程出现笑气也是绕不开的步骤 (**反应 2**), 条件适当的时候, 还会产生硫化铵 (**反应 3**)。写出**反应 1-3**的方程式。

5-2 研究发现, HNO、HSNO、HSSNO、HS₂⁻等均是生理过程的关键物种, 可由 NO 与 H₂S 作用产生。

5-2-1 HSNO(**A**)表达式给出的原子次序就是其连接方式。画出 **A** 及其共轭碱(**B**)的 Lewis 结构式 (要求最稳定的形式)。

5-2-2 尽管 **A** 是最稳定的形式, 但是通过低温下光解反应, 也可以得到其他键合方式不同的异构体。画出 **A** 所有其他合理异构体的骨架结构。

5-2-3 据信 SSNO⁻ 参与多个生理过程。其中涉及 SSNO⁻ 形成及变化的可能反应及热力学常数如下:



计算 298 K 下 HSSNO 的酸解离常数 K_a。

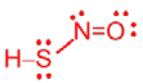
5-3 为理解金属离子在相关过程的作用, 开展了如下研究: 空气中, 在络离子 **A** ([Ru(EDTA)(OH)]²⁻, EDTA 为乙二胺四乙酸根) 的溶液中, 加入 NaHS 溶液并充分搅拌, 溶液变为蓝绿色, 对应于双核络离子 **B** 的生成 (**反应 4**)。分别取 **A** 和 **B** 的溶液, 在惰性气体保护下, 加入被 NO 饱和的磷酸盐缓冲液 (pH = 8.2), 充分反应, **A** 转化为 **C**, **B** 转化为 **D** (**反应 5**)。借助于质谱分析, 计算出四个络离子的式量分别为 **A**: 406.3, **B**: 842.7, **C**: 419.3, **D**: 451.4。磁性测量发现, **C** 为抗磁性, **D** 为顺磁性。

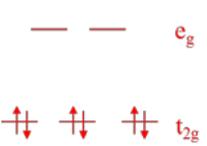
5-3-1 写出络离子 **B**、**C**、**D** 的结构简式。

5-3-2 写出**反应 4**和**5**的离子方程式。

5-3-3 画出 **C** 和 **D** 中金属离子 d 轨道在八面体场 (近似看作正八面体) 中的分裂图并给出 d 电子排布。

第 5 题 (32 分, 占 15%)

<p>5-1 共 6 分</p>	<p>反应 1: $2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{S} = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{S}$ (2分) 反应 2: $2\text{NO} + \text{H}_2\text{S} = \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{S}$ (2分) 反应 3: $2\text{NO} + 6\text{H}_2\text{S} = (\text{NH}_4)_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} + 5\text{S}$ (2分)</p>	
<p>5-2-1 共 4 分</p>	<p>A</p>  <p>(2分)</p> <p>骨架和电子对全部正确, 得 2 分; 骨架错误, 得 0 分; 骨架正确但成键和孤对电子分配不合理, 得 1 分</p>	<p>B</p>  <p>或者 (2分)</p> <p>骨架和电子对及电荷分配正确, 得 2 分; 其他答案不得分。</p>
<p>5-2-2</p>	 <p>每个 1 分, 共 4 分。只要求骨架原子连接方式, 不要求成键方式。</p> <p>其他结构不得分也不扣分。</p>	

<p>5-2-3 共 4 分</p>	<p>(2) $\text{HSNO} + \text{HS}_2^- \rightarrow \text{HSSNO} + \text{HS}^- \quad \Delta G^\circ_{(2)} = -8.0 \text{ kJ mol}^{-1}$</p> <p>$K_{(2)} = \exp(-\Delta G^\circ_{(2)}/RT)$ (1 分)</p> <p>$= \exp[-(-8.0 \times 10^3)/(8.314 \times 298)] = 2.5 \times 10$ (1 分)</p> <p>(1)-(2)得到 HSSNO 电离方程</p> <p>(3) $\text{HSSNO} \rightarrow \text{SSNO}^- + \text{H}^+$ (1 分)</p> <p>$K_a = K_1/K_2 = 5.0 \times 10^2 / (2.5 \times 10) = 2.0 \times 10^1$ (1 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。 例如：采用如下计算过程亦可。 若利用 $K_{(1)}$ 计算出 $\Delta G^\circ_{(1)} = -RT \ln(5.0 \times 10^2) = -15 \text{ kJ mol}^{-1}$， 再算出 $\Delta G^\circ_{(3)} = \Delta G^\circ_{(1)} - \Delta G^\circ_{(2)} = -7 \text{ kJ mol}^{-1}$ $K_a = \exp[-(-7.0 \times 10^3)/(8.314 \times 298)] = 1.7 \times 10^1$</p> <p>如果没有计算过程，即使结果正确，也不得分。</p>		
<p>5-3-1 共 6 分</p>	<p>B (2 分) [(EDTA)Ru-S-S-Ru(EDTA)]⁴⁺</p>	<p>C (2 分) [(EDTA)RuNO]⁻</p>	<p>D (2 分) [(EDTA)Ru(SNO)]²⁻ 或 [(EDTA)Ru(NSO)]²⁻ 或者[(EDTA)Ru(NOS)]²⁻亦可</p>
<p>以上三个络离子各 2 分。给分原则如下：</p> <p>1) 分数分配：组成和电荷均正确，得 2 分；组成正确但电荷错误，得 1 分。组成错误不管电荷如何均不得分；</p> <p>2) B 中 -S-S- 写成 -S₂- 不扣分。</p> <p>3) 如果画出的是结构式且组成正确，亦可。此处 EDTA 配位若画成六配位，不扣分；</p> <p>4) D 中对配体(SNO⁻)配位方式不做要求，写成(NSO⁻)或(NOS)]²⁻亦可。</p> <p>补充说明：本题目所涉配合物中 EDTA 均以五齿配体的方式参与配位，其中有一个羧基不参与配位；因此中心离子结合另外的小分子配体后为六配位，近似为正八面体形。</p>			
<p>5-3-2 共 4 分</p>	<p>反应 1: $4[\text{Ru}(\text{EDTA})(\text{OH})]^{2-} + 8\text{HS}^- + \text{O}_2 = 2 [(\text{EDTA})\text{Ru-S-S-Ru}(\text{EDTA})]^{4+} + 6\text{H}_2\text{O} + 4\text{S}^{2-}$ 或者: $4[\text{Ru}(\text{EDTA})(\text{OH})]^{2-} + 4\text{HS}^- + \text{O}_2 = 2 [(\text{EDTA})\text{Ru-S-S-Ru}(\text{EDTA})]^{4+} + 6\text{H}_2\text{O} + 4\text{OH}^-$ (2 分)</p> <p>反应 2: $[(\text{EDTA})\text{Ru-S-S-Ru}(\text{EDTA})]^{4+} + 2\text{NO} = 2[(\text{EDTA})\text{Ru}(\text{SNO})]^{2-}$ (2 分)</p> <p>对(SNO⁻)配位方式不做要求。同上，写成[(EDTA)Ru(NSO)]²⁻或者[(EDTA)Ru(NOS)]²⁻亦可。</p>		
<p>5-3-3</p>	<p>C</p>  <p>2 分 未标轨道符号或标错扣 1 分</p>	<p>D</p>  <p>2 分 未标轨道符号或标错扣 1 分</p>	

第 6 题 (26 分, 占 13%) 层状金属碳化物和 MXene 材料

MAX 相是一大类具有层状结构的金属碳化物或氮化物的总称, 其中 M 为 Ti、V、Nb 等前过渡金属, X 为碳或氮, A 为 Al、Sn、Ge、Sb 等 p 区元素。MAX 的结构中, M 原子形成理想的密置层, M 层之间采取密堆积(可连续分布)与简单六方堆积(通常以单层呈现)按一定方式有序堆叠形成三维结构。结构中, X 填充在 M 层密堆积形成的所有八面体空隙中, A 则有序占据 M 层简单六方堆积所形成空隙的一半。将其中的 A 元素选择性除去, 可以分离得到二维的层状结构, 称为 MXene。MXene 层中, 最外层 M 可进一步与卤素、羟基等 -1 价端基 T 按 1:1 结合, 形成端基 T 功能化的 MXene (T-MXene)。因此, MXene 的组成和结构多样且可调控, 是当前二维材料的研究热点。

6-1 若 MAX 相中, M 和 A 的原子数比为 n , 写出 MAX 相(O)、二维 MXene 层(P)和 T-MXene(Q)的组成通式。Q 中 T 为 -1 价端基。

6-2 某碳化物 MAX 相 $Ti_xAl_yC_z$ 结构属六方晶系, Ti 层的排列方式为...ABCCBAABCCBA...。

6-2-1 写出 $Ti_xAl_yC_z$ 晶胞的组成。

6-2-2 已知 $Ti_xAl_yC_z$ 晶胞参数 $a = 0.306 \text{ nm}$, $c = 1.856 \text{ nm}$ 。将 M 层密堆积形成的八面体近似为正八面体, 计算简单六方排布相邻层的间距 d (单位: nm)。

6-2-3 $Ti_xAl_yC_z$ 结构中, 碳原子处在 Ti 层密堆积形成的八面体中心。若将晶胞原点选在处于堆积中 B 层的 Ti 上, 此时所有的 Al 恰好均处在 c 轴上。写出晶胞中所有碳原子的坐标参数。

6-2-4 将 $Ti_xAl_yC_z$ 在 HF 溶液中超声处理, 可选择性去除其中的 Al 层, 得到二维结构的 MXene 片层 Ti_xC_z (反应 1), Ti_xC_z 进一步与 F 反应, 形成 F-MXene (反应 2)。写出反应 1 和 2 的化学方程式。

6-2-5 T-MXene 的性质与端基 T 密切相关。利用熔融 $ZnCl_2$ 与 $Ti_xAl_yC_z$ 在 550°C 反应 5 h, 可以得到 Cl 为端基的 Cl-MXene (反应 3)。将 Cl-MXene 在 CsCl-KCl-LiCl 混合熔盐与 Li_2Se 反应 18 h, 可以得到端基为 Se 的 Se-MXene (反应 4)。写出反应 3 和 4 的化学方程式。

6-2-6 对于 6-2-4 中用 HF 水溶液处理得到的 F-MXene, 能否发生与 6-2-5 中反应 4 类似的反应? 简述原因。

第 6 题 (26 分, 占 13%)

6-1 共 6 分	O M_nAX_{n-1} (2 分)	P M_nX_{n-1} (2 分)	Q $M_nX_{n-1}T_2$ (2 分) 若写成带电荷形式: $M_nX_{n-1}T_2^{2-}$ 只得 1 分
6-2-1 共 2 分	$Ti_6Al_2C_4$ (写成 6 个 Ti, 2 个 Al, 4 个 C, 也可以) (2 分)		
6-2-2 共 4 分	Ti_6C 正八面体中: $d(\text{Ti-Ti}) = a$ (1 分) 八面体中心 (C 位置) 到面心的距离: $l = \frac{\sqrt{6}}{6}a = \frac{\sqrt{6}}{6} \times 0.306 \text{ nm} = 0.125 \text{ nm}$ (1 分) 简单六方排布相邻层的间距 d : $d = (c - 8l)/2$ (1 分) $= (1.856 \text{ nm} - 8 \times 0.125 \text{ nm}) / 2 = 0.428 \text{ nm}$ (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。 无计算过程, 即使结果正确, 亦不得分。		
6-2-3 共 4 分	晶胞中有 4 个碳原子, 坐标参数分别为: 各 1 分, 共 4 分 $(2/3, 1/3, 0.0673)$ $(2/3, 1/3, 0.433)$ $(1/3, 2/3, 0.567)$ $(1/3, 2/3, 0.933)$ 或者另一套: $(1/3, 2/3, 0.0673)$ $(1/3, 2/3, 0.433)$ $(2/3, 1/3, 0.567)$ $(2/3, 1/3, 0.933)$		

	<p>评判提示与注意事项:</p> <p>1) 提示: 先看参数 z, 根据其对错可以进行初步判断; 若仅仅因为 6-2-2 中八面体中心 (C 位置) 到面心的距离 l 计算错误, 但基于此参数算出的 z_1 及后续 $z_2 \sim z_4$ 均合理, 不扣分。</p> <p>2) 注意: C 原子坐标参数 x 和 y 的对应关系及其变化;</p> <p>3) 答案数目 小于等于 4, 对几个给几分;</p> <p>4) 答案数目 大于 4, 即答案数目 $4+n$, 其中正确答案数目为 m, 则得分为 $m-n$, 扣至零分。</p> <p>4 个 C 原子的 z 参数的计算 (卷面上不要求):</p> <p>$z_1: \quad = l/c = 0.1250 \text{ nm}/1.856 \text{ nm} = 0.0673$</p> <p>$z_2: \quad 0.5 - z_1 = 0.5 - 0.0673 = 0.433$</p> <p>$z_3: \quad 0.5 + z_1 = 0.5 + 0.0673 = 0.567$</p> <p>$z_4: \quad 1 - z_1 = 1 - 0.0673 = 0.933$</p>
<p>6-2-4 共 4 分</p>	<p>反应 1: $2\text{Ti}_3\text{AlC}_2 + 6\text{HF} = 2\text{Ti}_3\text{C}_2 + 3\text{H}_2 + 2\text{AlF}_3$ (2 分)</p> <p>说明: AlF_3 在 HF 中可形成 AlF_4^-、AlF_6^{3-} 络离子, 据此将 AlF_3 变为 HAlF_4、H_3AlF_6 并配平也可得分</p> <p>$2\text{Ti}_3\text{AlC}_2 + 8\text{HF} = 2\text{Ti}_3\text{C}_2 + 3\text{H}_2 + 2\text{HAlF}_4$</p> <p>$2\text{Ti}_3\text{AlC}_2 + 12\text{HF} = 2\text{Ti}_3\text{C}_2 + 3\text{H}_2 + 2\text{H}_3\text{AlF}_6$</p> <p>反应 2: $\text{Ti}_3\text{C}_2 + 2\text{HF} = \text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_2 + \text{H}_2$ (2 分)</p> <p>若在方程式中 Ti_3AlC_2 以及与其相关的物种仍采用 $\text{Ti}_x\text{Al}_y\text{C}_z$ 及相关表示且计量系数正确, 不扣分。</p>
<p>6-2-5 共 4 分</p>	<p>反应 3: $2\text{Ti}_3\text{AlC}_2 + 5\text{ZnCl}_2 = 2\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_2 + 5\text{Zn} + 2\text{AlCl}_3$ (2 分)</p> <p>说明: AlCl_3 在 ZnCl_2 中可形成 AlCl_4^- 络离子, 据此将 AlCl_3 变为 $\text{Zn}[\text{AlCl}_4]_2$ 并配平也可得分</p> <p>$2\text{Ti}_3\text{AlC}_2 + 6\text{ZnCl}_2 = 2\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_2 + 5\text{Zn} + \text{Zn}[\text{AlCl}_4]_2$</p> <p>反应 4: $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Cl}_2 + \text{Li}_2\text{Se} = \text{Ti}_3\text{C}_2\text{Se} + 2\text{LiCl}$ (2 分)</p> <p>若在方程式中 Ti_3AlC_2 以及与其相关的物种仍采用 $\text{Ti}_x\text{Al}_y\text{C}_z$ 及相关表示且计量系数正确, 不扣分。</p>
<p>6-2-6 共 2 分</p>	<p>不能 (1 分);</p> <p>因 HF 刻蚀得到 F-MXene, Ti-F 键 远强于 Ti-Cl 键, 难以发生后续端基取代反应 (1 分)。</p> <p>或者 F 是较硬的 Lewis 碱而高价的 Ti 是较硬的 Lewis 酸, 使得 F 和 Ti 结合较稳定, 难以被较软的 Se^{2-} 置换。</p>

第7题 (20分, 占10%) 生命过程中的物质

生命体中, 各种物质的结构和功能都与基础化学密切相关。磷脂和蛋白质就是其中的重要代表。

7-1 磷脂双层膜是由两亲性的磷脂分子以“尾部朝里, 头朝外”的方式组成的双层膜结构, 它起到对细胞进行包裹保护以及对物质进行选择传递的作用。构成该双层膜结构的磷脂分子和磷脂双层膜结构的示意图以及其相关的脂质体如右所示。

7-1-1 依据磷脂双层膜结构的特征, 解释为什么水溶液中的离子无法自由通过磷脂双层膜。

7-1-2 细胞膜是由磷脂双层膜组成, 由于细胞内外离子浓度分布的不均匀性, 造成了膜两边形成了一定的电势差, 被称为膜电位。由离子 A^{n+} 浓差形成的膜电位 (定义细胞外的电势为零) 可以通过如下方程计算:

$$\varphi_{A^{n+}} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A^{n+}]_{\text{外}}}{[A^{n+}]_{\text{内}}}$$

神经元细胞内和细胞外的钠离子和钾离子浓度分别为 $[Na^+]_{\text{内}} = 12.0 \text{ mmol L}^{-1}$, $[K^+]_{\text{内}} = 155 \text{ mmol L}^{-1}$, $[Na^+]_{\text{外}} = 145 \text{ mmol L}^{-1}$, $[K^+]_{\text{外}} = 4.00 \text{ mmol L}^{-1}$, 计算 $37.0 \text{ }^\circ\text{C}$ 下此种细胞的膜电位 (注明正负)。

7-1-3 在水溶液中, 磷脂双层膜会自发卷曲成球形, 该结构被称为脂质体, 其结构如 **7-1** 中之图所示。通过测量脂质体在不同粘度溶液中自由扩散运动的扩散系数 (D), 可以计算得到其粒径。自由扩散运动符合布朗运动规律, 遵循 Stokes-Einstein 方程, 有 $d = k_B T / (3\pi\eta D)$, 其中 d 为脂质体直径, η 是溶液粘度 (单位为 cp, $1 \text{ cp} = 1 \times 10^{-3} \text{ m}^{-1} \text{ kg s}^{-1}$)。 $20.0 \text{ }^\circ\text{C}$ 下测得某脂质体在不同粘度溶液中的扩散系数如右表所示, 计算其直径 (忽略磷脂双层膜厚度)。

某脂质体在不同粘度溶液中的扩散速率

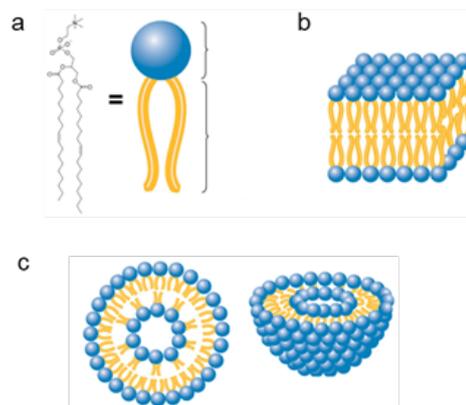
D ($\mu\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$)	η (cp)
0.389	7.18
0.281	9.85
0.188	14.1
0.146	20.8
0.091	33.5

7-1-4 称取 725.6 mg 磷脂分子 (式量 786.1), 制备成 1.000 mL 脂质体水溶液。取 $10.00 \mu\text{L}$ 该溶液, 测得其中含有 1.12×10^{14} 个脂质体颗粒, 直径为 100 nm 。假设所有磷脂分子都形成了脂质体, 计算脂质体外表面磷脂分子的排布密度 (单位: 个 m^{-2})。

7-2 某蛋白质可发生可逆的二聚化反应, $2M(\text{单体}) = D(\text{二聚体})$ 。 $\text{pH} = 7.5$ 时, 测得该二聚化反应在 $15 \text{ }^\circ\text{C}$, $30 \text{ }^\circ\text{C}$, $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 下的平衡常数均为 $K_c^\circ = 5.6 \times 10^3$ 。假设二聚反应的焓变与熵变均与温度无关。

7-2-1 计算在 $\text{pH} = 7.5$ 和体温 $37.0 \text{ }^\circ\text{C}$ 下二聚反应的标准摩尔焓变 (单位: kJ mol^{-1}) 与熵变 (单位: $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)。

7-2-2 指明反应是焓驱动反应还是熵驱动反应, 解释上述二聚反应熵变化的原因。



(a) 磷脂分子, (b) 磷脂双分子层, (c) 脂质体

第7题 (20分, 占10%)

7-1-1 共2分	<p>磷脂双层膜中间是疏水区 (1分)</p> <p>水合离子无法直接通过疏水区 (或者水合离子因排斥作用难以通过) (1分)。</p>																																				
7-1-2 共4分	<p>两种离子分别形成的膜电位为:</p> $\varphi_{K^+} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{[K^+]_{外}}{[K^+]_{内}} = \frac{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times (273.15 + 37.00) \text{ K}}{1 \times 96485.3 \text{ C mol}^{-1}} \left(\ln \frac{4.00}{155} \right) = -97.7 \text{ mV} \quad (1 \text{ 分})$ $\varphi_{Na^+} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Na^+]_{外}}{[Na^+]_{内}} = \frac{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times (273.15 + 37.00) \text{ K}}{1 \times 96485.3 \text{ C mol}^{-1}} \left(\ln \frac{145}{12.0} \right) = 66.6 \text{ mV} \quad (1 \text{ 分})$ <p>将 Na^+ 和 K^+ 的电导率近似看作相等, 有:</p> $\varphi_{内} - \varphi_{外} = (\varphi_{Na^+} + \varphi_{K^+}) / 2 = -15.6 \text{ mV} \quad (2 \text{ 分})$ <p>若写成: $\varphi_{内} - \varphi_{外} = (\varphi_{Na^+} + \varphi_{K^+}) = -31.1 \text{ mV}$ 不扣分 (2分)</p>																																				
7-1-3 共4分	<p>根据所给方程 $d = \frac{k_B T}{3\pi D \eta}$</p> $k_B = R/N_A = (8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) / (6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \quad (1 \text{ 分})$ <p>结合表中数据的五组数据, 分别计算得到:</p> $d_1 = 154 \text{ nm}; d_2 = 155 \text{ nm}; d_3 = 162 \text{ nm}; d_4 = 141 \text{ nm}; d_5 = 141 \text{ nm}; \quad (2 \text{ 分})$ <p>取平均值得 $\bar{d} = \frac{d_1 + d_2 + d_3 + d_4 + d_5}{5} = 151 \text{ nm} \quad (1 \text{ 分})$</p> <p>或者采用线性回归: 对方程 $d = \frac{k_B T}{3\pi D \eta}$ 进行变换, 得到 $D = \frac{k_B T}{3\pi d \eta} \quad (1 \text{ 分})$</p> <p>对 $D \sim 1/\eta$ 线性回归得: $D / (\text{m}^2 \text{ s}^{-1}) = 2.70 \times 10^{-15} \frac{1}{\eta / (\text{m}^{-1} \text{ kg s}^{-1})} + 8.61 \times 10^{-15} \quad (2 \text{ 分})$</p> <p>解得 $d = 159 \text{ nm} \quad (1 \text{ 分})$</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; text-align: center;"> <thead> <tr> <th>$D (\mu\text{m}^2/\text{s})$</th> <th>$\eta (\text{cp})$</th> <th>$1/\eta (\text{cp})^{-1}$</th> <th>$1/\eta (\text{m kg}^{-1} \text{ s})$</th> <th>$d (\text{nm})/k_B$</th> <th>$d (\text{nm})$</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0.389</td> <td>7.18</td> <td>0.139</td> <td>1.39×10^2</td> <td>2.13×10^{25}</td> <td>154</td> </tr> <tr> <td>0.281</td> <td>9.85</td> <td>0.102</td> <td>1.02×10^2</td> <td>2.14×10^{25}</td> <td>155</td> </tr> <tr> <td>0.188</td> <td>14.1</td> <td>0.0709</td> <td>7.09×10</td> <td>2.24×10^{25}</td> <td>162</td> </tr> <tr> <td>0.146</td> <td>20.8</td> <td>0.0481</td> <td>4.81×10</td> <td>1.95×10^{25}</td> <td>141</td> </tr> <tr> <td>0.091</td> <td>33.5</td> <td>0.0299</td> <td>2.99×10</td> <td>1.95×10^{25}</td> <td>141</td> </tr> </tbody> </table> <p>若只选择一个数据处理, 过程正确, 亦得满分。 $d_{\text{最小}} = 141 \text{ nm}; d_{\text{最大}} = 162 \text{ nm}$</p> <p>若给出的 d 是含有波尔兹曼常数 k_B 的关系式 (未算出 d 值) 且表达式正确, 只得 2 分。</p>	$D (\mu\text{m}^2/\text{s})$	$\eta (\text{cp})$	$1/\eta (\text{cp})^{-1}$	$1/\eta (\text{m kg}^{-1} \text{ s})$	$d (\text{nm})/k_B$	$d (\text{nm})$	0.389	7.18	0.139	1.39×10^2	2.13×10^{25}	154	0.281	9.85	0.102	1.02×10^2	2.14×10^{25}	155	0.188	14.1	0.0709	7.09×10	2.24×10^{25}	162	0.146	20.8	0.0481	4.81×10	1.95×10^{25}	141	0.091	33.5	0.0299	2.99×10	1.95×10^{25}	141
$D (\mu\text{m}^2/\text{s})$	$\eta (\text{cp})$	$1/\eta (\text{cp})^{-1}$	$1/\eta (\text{m kg}^{-1} \text{ s})$	$d (\text{nm})/k_B$	$d (\text{nm})$																																
0.389	7.18	0.139	1.39×10^2	2.13×10^{25}	154																																
0.281	9.85	0.102	1.02×10^2	2.14×10^{25}	155																																
0.188	14.1	0.0709	7.09×10	2.24×10^{25}	162																																
0.146	20.8	0.0481	4.81×10	1.95×10^{25}	141																																
0.091	33.5	0.0299	2.99×10	1.95×10^{25}	141																																
7-1-4 共4分	<p>磷脂分子的式量 $M_w = 786.11$</p> <p>脂质体球面积 $4 \times \pi \times 50^2 \times 10^{-18} = 3.14 \times 10^{-14} (\text{m}^2) \quad (1 \text{ 分})$</p> <p>$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, 脂质体总磷脂分子个数:</p> $n = 0.7256 \text{ g} / (786.1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 5.559 \times 10^{20} \quad (1 \text{ 分})$ <p>脂质体水溶液中所有颗粒的总表面积</p> $s = 1.12 \times 10^{14} \times 1.000 / 0.01000 \times 3.14 \times 10^{-14} \text{ m}^2 = 352 \text{ m}^2 \quad (1 \text{ 分})$ <p>忽略厚度, 外表面磷脂分子密度:</p> $\rho = 5.559 \times 10^{20} / 352 \text{ m}^2 = 7.90 \times 10^{17} \text{ m}^{-2} \quad (1 \text{ 分})$ <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> <p>无计算过程, 即使结果正确, 亦不得分。</p>																																				
7-2-1 共4分	<p>因为平衡常数与温度无关, 可得反应焓变为零。 (1分)</p> $\Delta_r G_m^\circ = -RT \ln K_c^\circ \quad (1 \text{ 分})$ $\Delta_r G_m^\circ = \Delta_r H_m^\circ - T \Delta_r S_m^\circ = -T \Delta_r S_m^\circ \quad (1 \text{ 分})$ $\Delta_r S_m^\circ = R \ln K_c^\circ = 72 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (1 \text{ 分})$																																				
7-2-2 共2分	<p>焓变等于零, 熵变大于零, 反应为熵驱动反应 (1分)</p> <p>二聚后释放出更多溶剂分子, 导致熵增 (1分)</p>																																				

有机部分缩写:

Ac: 乙酰基; Bn: 苄基(苯甲基); Bu: 丁基; Cy: 环己基; equiv.: 当量; Et: 乙基; Me: 甲基; OTf: 三氟甲磺酰基; Ph: 苯基; R: 烷基; TBS: *t*BuMe₂Si-; THF: 四氢呋喃; TMS: 三甲基硅基; Ts: 对甲苯磺酰基。

第 8 题 有机化合物基本概念和反应 (27 分, 占 10%)

对题目 8-1 至 8-5 所提问题进行判断并提供合理的解释。对题目 8-6 和 8-7 则按所给条件和要求解答。

8-1 丙酮和六氟丙酮中哪个分子偶极矩更大?

8-2 2,4-戊二酮的烯醇含量在水中还是在正己烷中高? 将溶剂水换成二甲亚砜, 2,4-戊二酮的 pK_a 是降低还是升高?

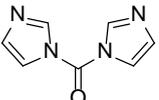
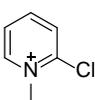
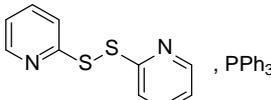
8-3 (2*E*,4*Z*,6*E*)-辛-2,4,6-三烯在光照下关环后两个甲基是顺式的还是反式的?

8-4 乙酸乙酯、乙酰氯、*N,N*-二甲基乙酰胺中哪个化合物 α-氢酸性最强?

8-5 吡啶和六氢吡啶中哪个分子偶极矩更大?

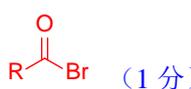
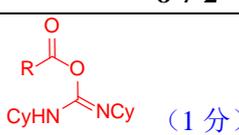
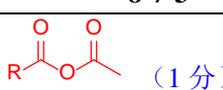
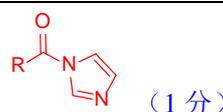
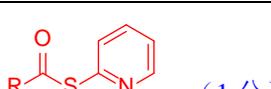
8-6 2-氟-5-三氟甲基吡啶与乙醇钠/乙醇的反应速率要比 2,5-二氟吡啶快得多。为什么?

8-7 以下列出了酰胺化反应中常见的活化试剂。画出 RCOOH 被以下等量试剂活化后的中间体结构式(接下来与胺反应形成酰胺):

8-7-1	PPh ₃ , CBrCl ₃	8-7-2	CyN=C=NCy	8-7-3	(CH ₃ CO) ₂ O
8-7-4		8-7-5		8-7-6	

第 8 题 (27 分, 占 10%)

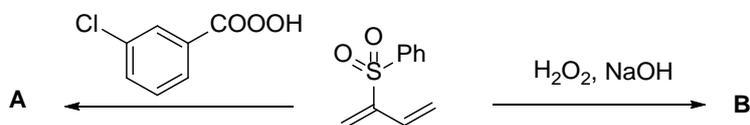
8-1 共 3 分	<p>丙酮偶极矩大 (2 分)</p> <p>解释: 丙酮中超共轭作用强 (1 分)</p> <p>或答 丙酮的 C-H 成键轨道和 C=O 反键轨道的相互作用强 (超共轭效应) 使丙酮的分子偶极矩比六氟丙酮大。</p>
8-2 共 6 分	<p>正己烷中烯醇含量高 (2 分)</p> <p>解释: 正己烷中戊二酮烯醇式存在分子内氢键 (1 分)</p> <p>或答 水溶液中酮式的氢键比烯醇式多。</p> <p>补充说明: 酮式中有四对孤电子对可以和水形成氢键, 而烯醇式中只有三对孤电子对。水中酮式通过分子间氢键得到稳定; 正己烷中, 戊二酮烯醇式通过分子内氢键得到稳定。2,4-戊二酮分子在水溶液中烯醇含量为 20% 左右, 在正己烷中烯醇含量为 80% 左右。因此, 戊二酮在正己烷中烯醇含量高。</p> <p>pK_a 升高了 (2 分)</p> <p>解释: 水的介电常数比 DMSO 大 (1 分)</p> <p>或答 负离子能与水形成氢键, 更稳定 (1 分)</p> <p>补充说明: 2,4-戊二酮分子在水中去质子得到负离子, 负离子溶剂化程度越高, 酸性越强。水的介电常数比 DMSO 大, 更易溶剂化稳定电离质子后的负离子, 故 2,4-戊二酮分子在水中酸性更强。</p>

	2,4-戊二酮分子在水中 pKa 为 9, 在 DMSO 中 pKa 为 13.3。		
8-3 共 3 分	反式 (2分) 解释: 顺旋关环。(1分) 补充说明: 光照条件下, 对 6 电子的共轭链而言, 其 ψ_4 的两个最外端轨道成镜面反对称, 因此只能采取顺旋的方式成键关环, 导致两个甲基成反式。		
8-4 共 3 分	乙酰氯 (2分) 解释: 乙酰氯中羰基碳最缺电子 (1分) 或答氯的吸电子能力最强、共轭给电子能力最弱。		
8-5 共 3 分	吡啶 (2分) 解释: C=N 键的共轭吸电子和诱导吸电子的共同作用使吡啶的偶极矩更大。(1分) 补充说明: 只答共轭吸电子效应即可; 吡啶 2.2 D, 六氢吡啶 1.17 D。		
8-6 共 3 分	三氟甲基具有特殊的稳定负电荷中间体的作用, 原因是三个 C-F 键反键轨道可以接受电子, 超共轭效应使负离子中间体更为稳定。(2分) C5-氟的诱导吸电子有利于负离子的稳定, 而 C5-氟的共轭给电子不利于负离子的稳定, 导致 2,5-二氟吡啶反应速率最慢。(1分)		
8-7 共 6 分	8-7-1	8-7-2	8-7-3
	 (1分)	 (1分)	 (1分)
	8-7-4	8-7-5	8-7-6
 (1分)	 (1分)	 (1分)	

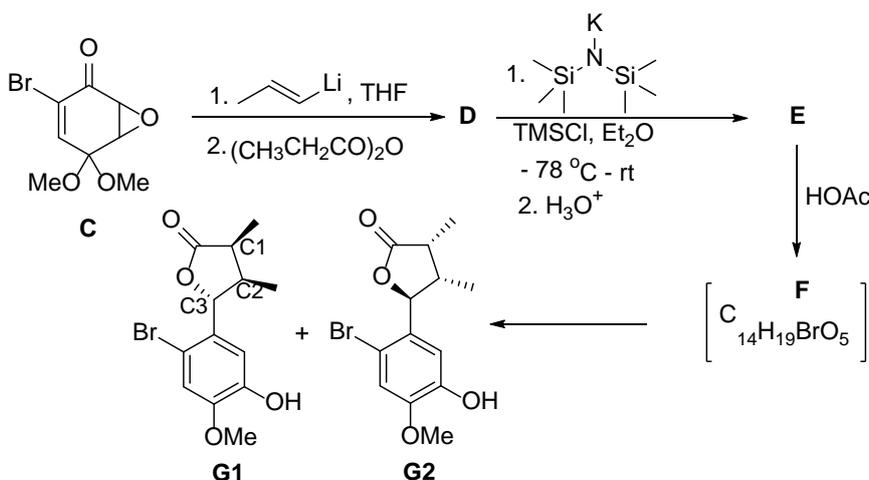
第9题 有机合成的选择性 (29分, 占11%)

有机合成涉及的选择性主要有化学选择性、区域选择性和立体选择性等, 是学习的重点。

9-1 画出以下两个氧化反应主要产物 **A** 和 **B** 的结构式:



9-2 烯基环氧化物(烯基与环氧直接相连)是重要的合成前体。如下由消旋底物 **C** 为原料制备烯基环氧化物 **E** 的路线具有很好的非对映选择性(非对映选择性过量值 $> 10:1$)。随后, **E** 可以在乙酸的作用下转化为内酯 **G1** 和 **G2**。

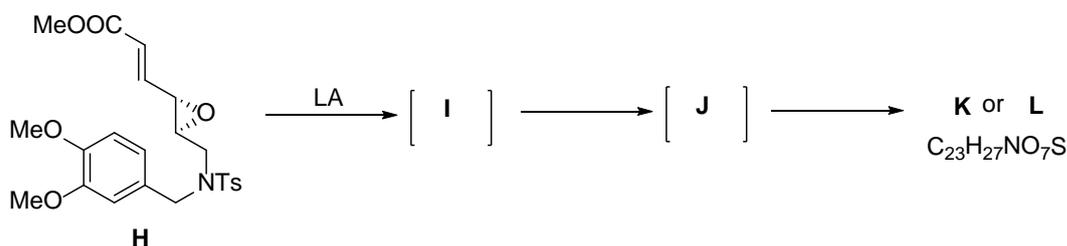


9-2-1 画出产物 **D** 的立体结构式, 并判断哪些属于主要产物(在你所画的结构式上圈出即可)。

9-2-2 由 **D** 到 **E** 的转化过程属于哪类重排反应类型?

9-2-3 画出关键中间体 **F** 的立体结构式, 并判断产物 **G1** 中三个手性中心的绝对构型。

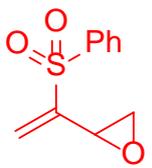
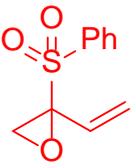
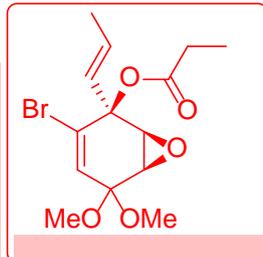
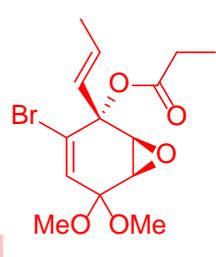
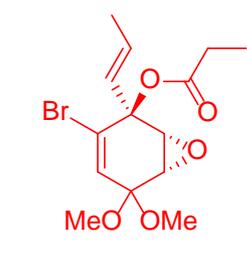
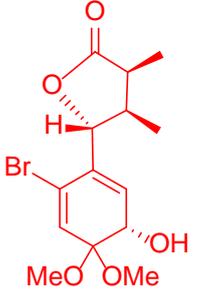
9-3 烯基环氧化物 **H** 在 Lewis 酸(LA)催化下经中间体 **I** 和 **J** 转化为产物; 但不同的 Lewis 酸会形成不同的产物, 如 LA 为 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 时主要产物为 **K**; 而 TMSOTf 催化下则为 **L**。



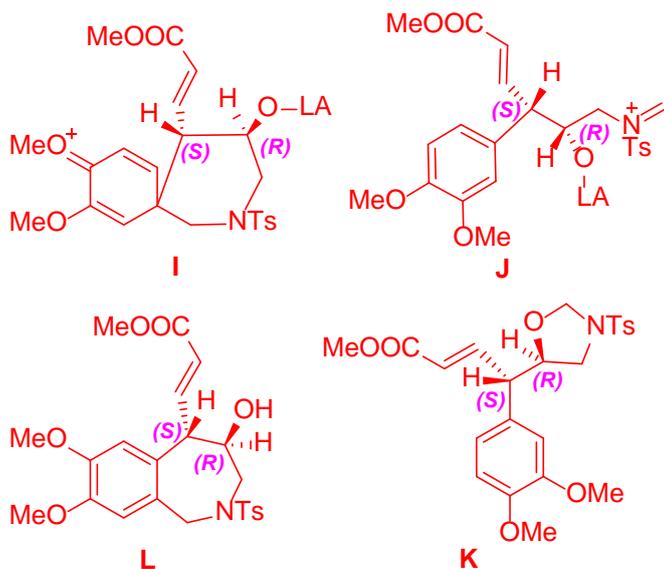
9-3-1 依据以上信息, 画出关键中间体 **I** 和 **J** 及产物 **K** 和 **L** 的立体结构式 (分离后没有得到六元环并六元环的产物, **K** 含氧杂氮杂五元环, **L** 含六元环并七元环)。

9-3-2 简述为何在 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 催化下的产物为 **K**。

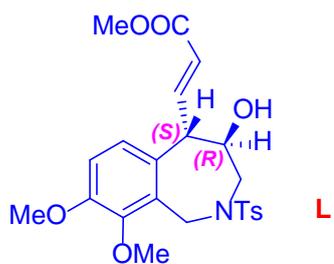
第9题 (29分, 占11%)

<p>9-1 共4分</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>A</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>B</p> </div> </div> <p>酸性条件下, 双键给出电子参与反应; 碱性条件下, 双键接受电子参与反应。 每个结构2分, 共计4分, 其他结构不得分。</p>
<p>9-2-1 共6分</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid red; padding: 5px;">  </div> <div style="border: 1px solid red; padding: 5px;">  </div> <div>  </div> <div>  </div> </div> <p style="text-align: center;">D</p> <p>每个1分, 圈出前面两个为主产物, 2分; 共6分; 立体化学错误不得分。</p>
<p>9-2-2 共1分</p>	<p>[3,3]-σ重排, Claisen重排; Ireland-Claisen重排; σ重排, 都可以。1分</p>
<p>9-2-3 共9分</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="text-align: center;">  </div> </div> <p style="text-align: center;">F</p> <p>每个结构式3分: 其中骨架2分, 立体化学1分, 小计6分, 如果只写一个, 然后用(\pm), 也给满分。</p> <div style="float: right; width: 200px;"> <p>C1: S</p> <p>C2: R</p> <p>C3: R</p> <p>每个1分, 小计3分。</p> </div>

9-3-1
共 8 分



(其中每个结构的骨架 1 分，立体化学 1 分，共 8 分)。



如果 L 画的是这个，不得分。

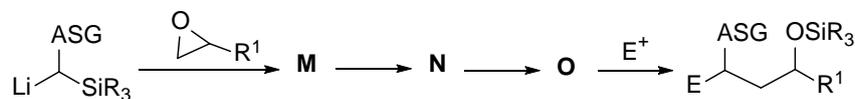
9-3-2
共 1 分

由于 BF_3 和氧之间具有更多的离子键性质，提高了氧的亲核能力。(1 分)
或者 由于 BF_3 具有强的 Lewis 酸性
或者 由于 TMS 和氧之间具有更多的共价键性质，降低了氧的亲核能力。

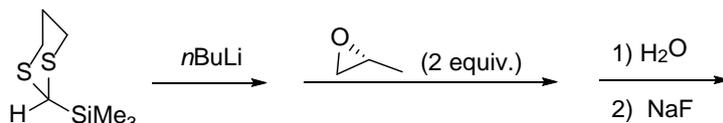
第 10 题 多组分反应 (27 分, 占 13%)

利用阴离子传递 (ARC) 的多组分反应可以高效构筑复杂分子的骨架体系。

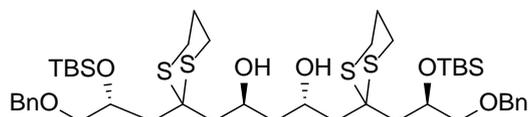
10-1 如下反应步骤是基于 ARC 的多组分反应 (ASG 为碳负离子稳定基团, E^+ 为亲电试剂), 写出此反应关键中间体 **M**、**N**、以及 **O** 的结构式。



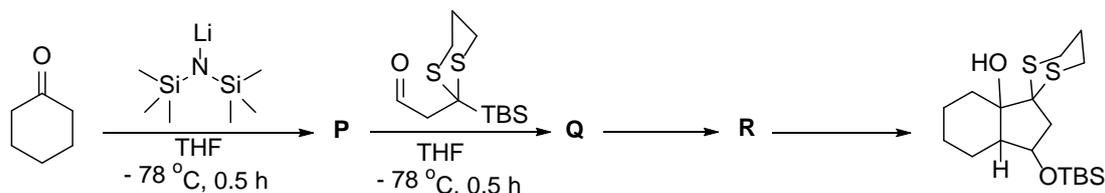
10-2 根据以上信息, 画出下列反应主要产物的结构式(要求立体化学)。



10-3 依据以上信息, 画出构建如下产物所需三个反应原料的结构式 (要求立体化学)。

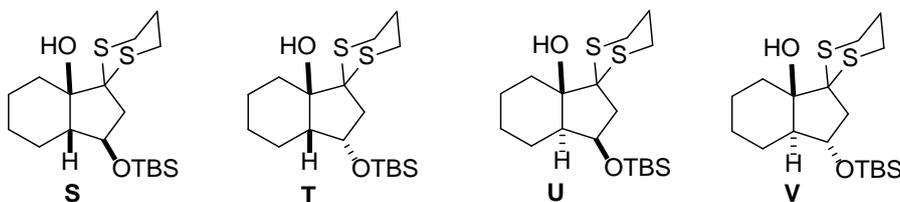


10-4 将 ARC 策略和羟醛缩合反应相结合, 可以一锅法高效构筑双环骨架(如下图所示)。



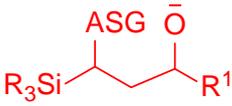
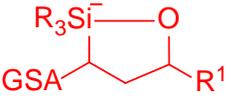
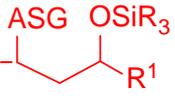
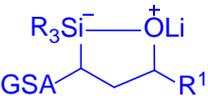
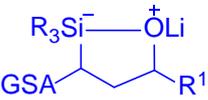
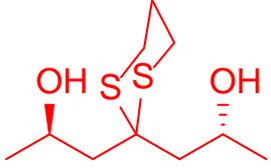
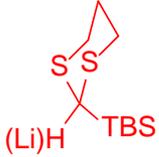
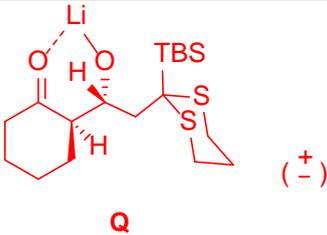
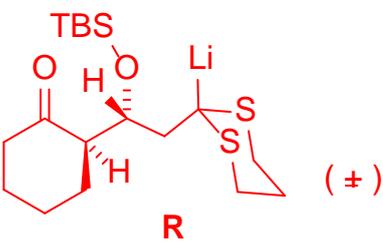
10-4-1 写出中间体 **P**、**Q** 及 **R** 的结构式。

10-4-2 判断 **S** - **V** 中的哪一个为此转换的主要产物。



10-5 **S** 和 **T** 两者之间的关系为: a) 对映异构体; b) 差向异构体; c) 非对映异构体。

第 10 题 (27 分, 占 13%)

<p>10-1 共 6 分</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>M</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>N</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>O</p> </div> </div> <p>每个 2 分, 共计 6 分。</p> <div style="text-align: center;">  </div> <p>如果将 N 画成  得 1 分</p>		
<p>10-2 共 3 分</p>	<div style="text-align: center;">  </div> <p>骨架 2 分, 立体化学 1 分, 共计 3 分。若氧上还连接硅保护剂, 只得 1 分。 不涉及碳原子的手性, 碳原子的绝对构型保留。</p>		
<p>10-3 共 6 分</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>(Li)H TBS</p> </div> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="text-align: center;">  </div> </div> <p>第一个原料骨架 2 分; 第二个和第三个原料骨架 1 分, 立体化学 1 分, 共计 6 分。</p>		
<p>10-4-1 共 8 分</p>	<div style="text-align: center;">  <p>P</p> </div> <p>P: 2 分; 不写 Li, 画成烯醇负离子也给 2 分; 其他答案不得分</p>	<div style="text-align: center;">  <p>Q (+)</p> </div> <p>Q: 3 分; 骨架 2 分, (±) 1 分; 要求 2 个手性中心必须成反式; 顺式, 不得分; 如果写出 1 对对映体, 也给满分; 不写 Li, 画成氧负离子也给分; 其他答案不得分。</p>	<div style="text-align: center;">  <p>R (±)</p> </div> <p>R: 3 分; 骨架 2 分, (±) 1 分; 要求 2 个手性中心必须成反式; 顺式, 不得分; 如果写出 1 对对映体, 也给满分; 不写 Li, 画成负离子也给分; 其他答案不得分。</p>
<p>10-4-2 共 2 分</p>	<p>主要产物为 T (2 分) 其他不得分。</p>		
<p>10-5 共 2 分</p>	<p>b 和 c 选 a/ab/ac 得 0 分; 选 b/c/abc 得 1 分; 选 bc 得 2 分。</p>		

本试题和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分别于 **2023 年 9 月 3 日 14:00 和 9 月 10 日 14:00** 在 www.chemsoc.org.cn 网站上公布。