

第 37 届中国化学奥林匹克（初赛）试题

(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 $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

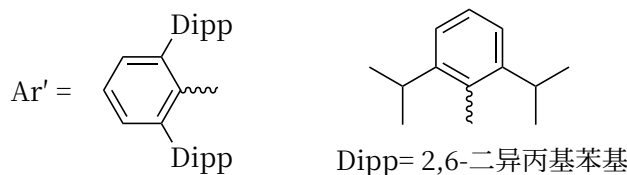
阿佛加德罗常数 $N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; 玻尔兹曼常数 $k_B = R/N_A$

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。写出示出 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 2 题 (12 分, 占 6%) 复盐的组成

在 NH₄Cl-CuCl₂-H₂O 体系中, 结晶出一种淡蓝色的物质 A, 其组成可表示为 xNH₄Cl·CuCl₂·yH₂O。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 mol L⁻¹ AgNO₃ 溶液滴定 (反应 1) 至出现粉红色, 消耗 19.52 mL; Cu²⁺ 分析: 移取 25.00 mL 溶液, 加入 1 mol L⁻¹ H₂SO₄ 溶液 5 mL, 再加固体 KI 1.5 g, 混匀并放置 (反应 2), 用 0.02864 mol L⁻¹ Na₂S₂O₃ 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 (NH₄Cl 式量 53.49, CuCl₂ 式量 134.5)。

第 3 题 (13 分, 占 8%) 海水中的提取

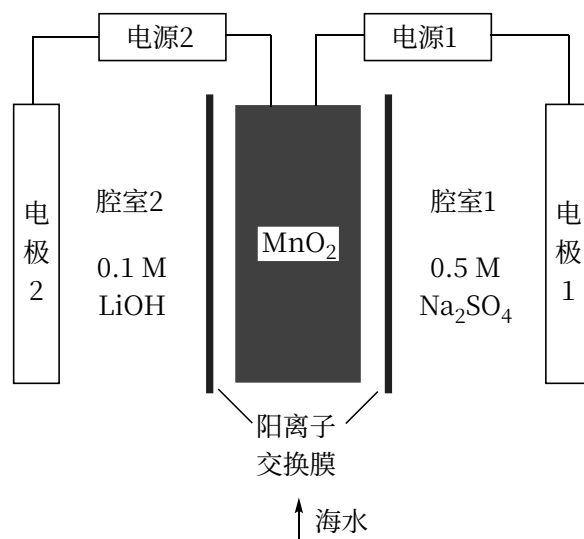
随着锂电池的广泛应用, 锂已成为重要的战略资源, 被称为白色石油。据估计, 海水中锂的总含量为陆地锂总含量的 5000 倍以上, 但海水中锂的质量浓度仅为 0.1~0.2 ppm, 从海水提取锂首先需要对低浓度的 Li⁺ 进行选择富集, Li⁺ 能够嵌入某些氧化物并在一定条件下脱出, 据此可以进行 Li⁺ 的富集。

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 的富集性能有何影响？

3-2 利用电化学富集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 - MnO_2 ，该孔道可以容纳合适的阳离子进出 MnO_2 。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 0.5M 的 Na_2SO_4 和 0.1 M 的 LiOH 。该电化学系统的工作步骤如下：1) 向 MnO_2 所在腔室通入海水，启动电源 1，使海水中的 Li^+ 进入 MnO_2 结构而形成 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ；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 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 中的 Li^+ 脱出进入腔室 2。



3-2-1 为衡量 MnO_2 对 Li^+ 的富集效果，将 0.50M 的 LiCl 溶液通入 MnO_2 (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 MnO_2 的电极电势快速下降，计算所得 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 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 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 °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 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， H_2S 却臭名昭著。然而，近期研究发现，在生命体系中 NO 与 H_2S 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 H_2S 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。

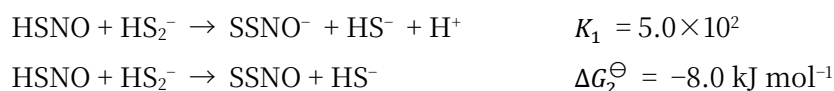
5-1 早在 19 世纪 NO 与 H_2S 的反应就受到关注。依赖于反应条件甚至容器（表面可能作为催化剂），可以得到多种产物。最简单的一种就是产物中出现两种单质（反应 1），而反应过程出现笑气也是绕不开的步骤（反应 2），条件适当的时候，还会产生硫化铵（反应 3）。写出反应 1-3 的方程式。

5-2 研究发现， HNO 、 HSNO 、 HSSNO 、 HS_2^- 等均是生理过程的关键物，可由 NO 与 H_2S 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, 络离子 A ($[\text{Ru}(\text{EDTA})(\text{OH})]^{2-}$, 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 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 $\text{Ti}_x\text{Al}_y\text{C}_z$ 结构属六方晶系, Ti 层的排列方式为...ABCCBAABCCBA...

6-2-1 写出 $\text{Ti}_x\text{Al}_y\text{C}_z$ 晶胞的组成

6-2-2 已知 $\text{Ti}_x\text{Al}_y\text{C}_z$ 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 $\text{Ti}_x\text{Al}_y\text{C}_z$ 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 $\text{Ti}_x\text{Al}_y\text{C}_z$ 在 HF 溶液中超声处理, 可选择去除其中的 Al 层, 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。

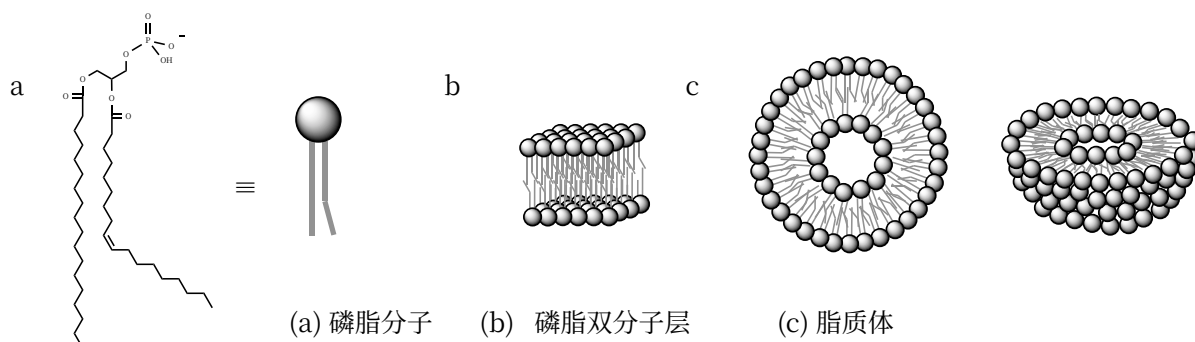
6-2-5 T-MXene 的性质与端基 T 密切相关, 利用熔融 ZnCl_2 与 $\text{Ti}_x\text{Al}_y\text{C}_z$ 在 $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 反应 5 h, 可以得到 Cl 为端基的 Cl-MXene (反应 3)。将 Cl-MXene 在 CsCl-KCl-LiCl 混合熔盐与 Li_2Se 反应 18 h, 可以得到端基为 Se 的 Se-MXene (反应 4)。写出反应 3 和 4 的化学方程式。

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 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组成，由于细胞内外离子分布的不均匀性，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0）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 c 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下表所示，计算其直径（忽略磷脂双层膜厚度）。

$D \text{ (}\mu\text{m}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$	0.389	0.281	0.188	0.146	0.091
$\eta \text{ (cp)}$	7.18	9.85	14.1	20.8	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， $2 \text{ M(单体)} \rightarrow \text{D(二聚体)}$ 。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 $K_c^\ominus = 5.6 \times 10^3$ 。假设二聚反应的焓变与熵变均与温度无关。

7-2-1 计算在 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 指明反应是熵驱动反应还是焓驱动反应，解释上述二聚反应变化的原因。

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: $\text{tBuMe}_2\text{Si}-$; THF: 四氢呋喃; TMS: 三甲基硅基; Ts: 对甲苯磺酰基。

第8题 (27分, 占10%) 有机化合物基本概念和反应

对题目 8-1 至 8-5 所提问题进行判断并提供合理解释, 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 (2E,4Z,6E)-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?

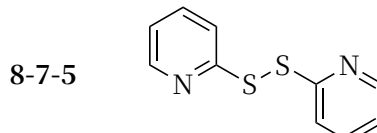
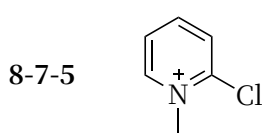
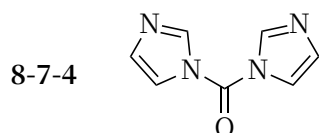
8-6 2-氟-5-三氟甲基吡啶与乙醇钠/乙醇的反应速率要比 2,5-二氟吡啶快得多。为什么?

8-7 下表中列出酰胺化反应中常用的一些活化试剂。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 $CyN=C=NCy$

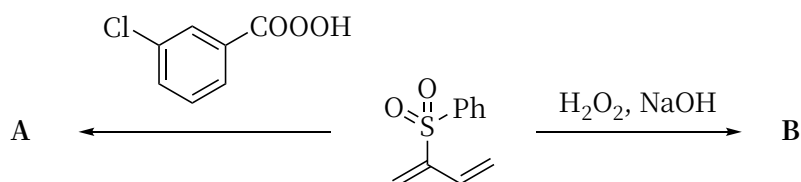
8-7-3 Ac_2O



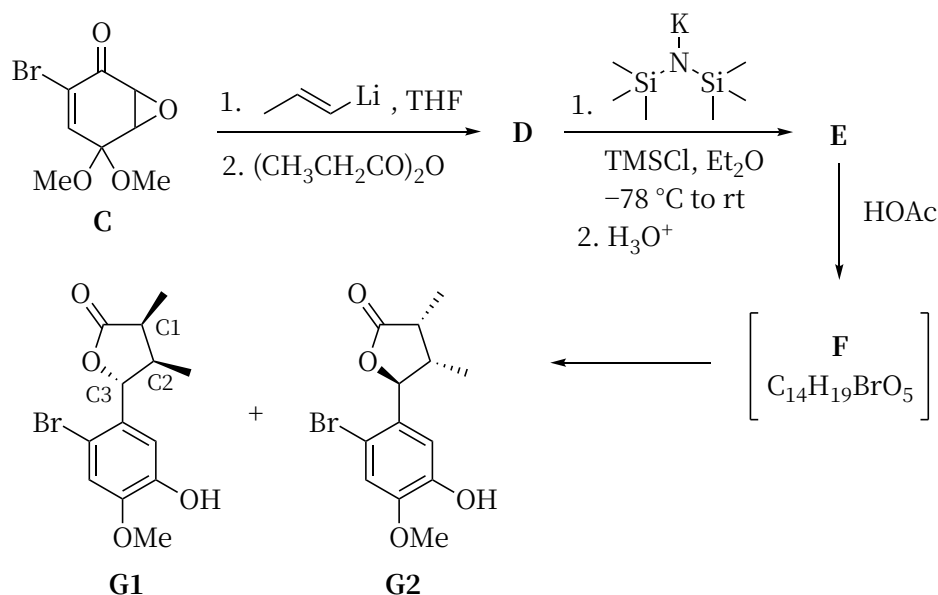
第9题 (29分, 占12%) 有机合成的选择性

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 烯基环氧化合物 (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合物 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。

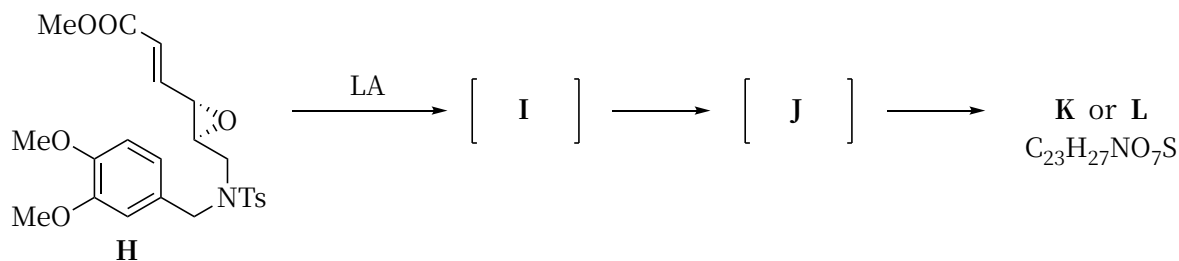


9-2-1 画出产物 D 的立体结构式，并判断哪些属于主要产物（在你所画的结构式上圈出即可）

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。



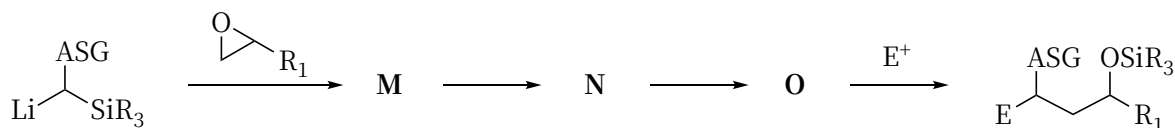
9-3-1 依据以上信息，画出关键中间体 I 和 J 及产物 K 和 L 的立体结构式（分离后没有得到六元环并六元环的产物，K 含氧杂氮杂五元环，L 含六元环并七元环）。

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。

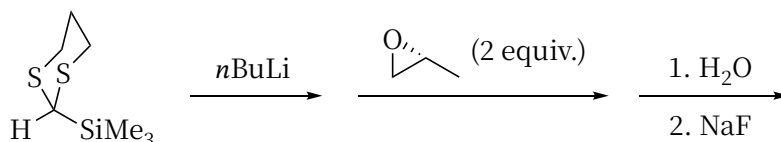
第 10 题 (27 分, 占 13%) 多组分反应

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。

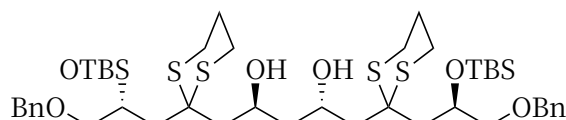
10-1 如下反应步骤是基于 ARC 的多组分反应 (ASG 为碳负离子稳定基团, E^+ 为亲电试剂), 写出此反应关键中间体 M、N 以及 O 的结构式。



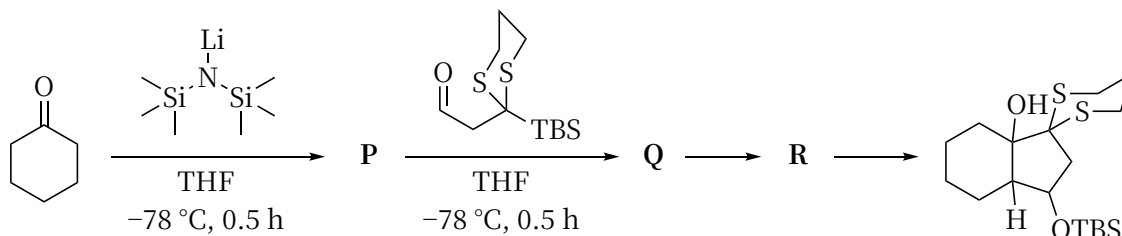
10-2 根据以上信息，画出下列反应主要产物的结构式（要求立体化学）。



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）。

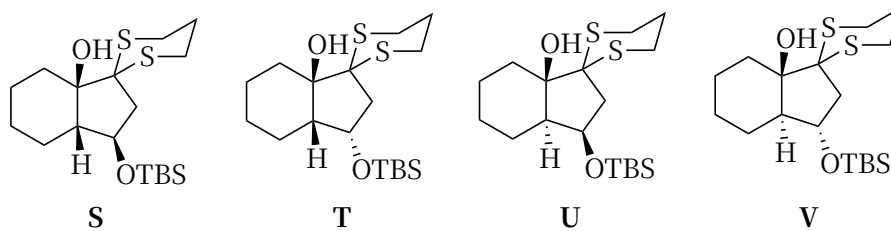


10-4 将 ARC 策略和羟醛缩合反应相结合，可以一锅法高效构筑双环骨架（如下图所示）。



10-4-1 写出中间体 P、Q 及 R 的结构式（要求立体化学）。

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。