

2024 年中学生化学金秋营试题

2024 年 10 月 5 日 8:30-12:30 北京

第 1 题 (28 分) 钙钛矿结构的调变

高温高压下可得含 CO_4^{4-} 基团的 $\text{Sr}_3(\text{CO}_4)\text{O}$, 其结构可看成理想反钙钛矿的调变: $[\text{OSr}_6]$ 八面体绕 c 方向的四重轴发生 17° 的旋转, 以理想位置为参照, 相邻八面体的旋转角度相同、方向相反; 在 c 方向不变化。

1-1 写出 CO_4^{4-} 基团的几何构型和中心原子的杂化情况。

1-2 判断 $\text{Sr}_3(\text{CO}_4)\text{O}$ 的点阵型式和结构基元 (将 CO_4^{4-} 基团近似为球形考虑)。

1-3 结构分析显示, 尽管发生了旋转, 但 $[\text{OSr}_6]$ 仍为基本上保持正八面体, 且 O-Sr 键长 (244 pm) 基本不变, 计算此结构相应的理想反钙钛矿结构和调变后实际晶体的晶胞参数。

1-4 若将晶胞的原点选在位于八面体中心的 O^{2-} 上, 写出实际体系一个晶胞中 O^{2-} 、 CO_4^{4-} 基团中心 C 原子的原子坐标; 写出 Sr^{2+} 离子 c 方向的坐标参数 z 并指出相应 Sr^{2+} 离子的数目 (放在 z 后并置括号中)。

第 2 题 (20 分) 酸碱指示剂 HIn 与分光光度法的应用

酸碱指示剂在水溶液中发生以下解离反应: $\text{HIn} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{In}^-$ 。酸型 HIn 和碱型 In^- 的颜色不同, 这是其作为指示剂以及应用于分光光度法的基础。

2-1 采用分光光度法研究 HIn 的酸解离常数 K_a 。配得浓度为 $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ HIn 溶液, 准确移取两份溶液, 使之分别与等体积的 0.20 mol L^{-1} HCl 溶液和 0.20 mol L^{-1} NaOH 溶液混合均匀。在 485 nm 和 625 nm 的波长下, 测量两种溶液的吸光度 A , 均采用 1.00 cm 液池, 结果如下表。

介质	$A(485 \text{ nm})$	$A(625 \text{ nm})$
HCl	0.487	0.081
NaOH	0.075	0.904

2-1-1 计算 HIn 和 In^- 分别在 485 和 625 nm 处的摩尔吸光系数 (单位: $\text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ L}$)。

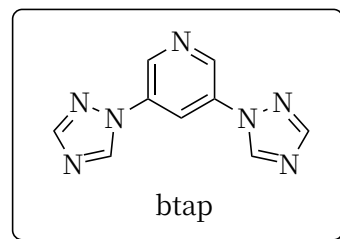
2-1-2 如果将少量指示剂溶解于 $\text{pH} = 5.00$ 缓冲液, 在 485 nm 和 625 nm 处测得该溶液吸光度分别为 0.567 和 0.395, 计算指示剂的酸解离常数 K_a 。

2-2 现有某有机弱酸 HX, 酸型和碱型均无色, 浓度未知。取 25.00 ml 该 HX, 采用酚酞作指示剂, 加入一定浓度的 NaOH 溶液至 24.20 ml, 酚酞恰好变红色, 另取一份 25.00 mL 的 HX 溶液, 加入一定量的 HIn 指示剂, 加入上述 NaOH 溶液 12.10 ml, 混匀, 测得此体系在 485 nm 和 625 nm 处的吸光度分别为 0.304 和 0.686。计算有机酸 HX 的 K_a 。

第 3 题 (20 分) 高活性 CoS_2 的制备

钴的硫化物是模拟活性酶催化剂的理想体系。这类硫化物可以有多样性的组成其中黄铁矿晶型 CoS_2 由于其更好的活性而受到广泛关注。如何制备具有特征形态的高纯度 CoS_2 并非易事, 需要合理设计。一种有效的合成方法如下:

(1) 将 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、十二钨硅酸 (钨的杂多酸, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, 分子量 2877.7)、中性有机配体 btap (结构如图所示, 分子量 213.2) 溶解在去离子水中, 常温下持续搅拌 2 小时。将混合溶液 pH 调至 2.5, 密封在高压釜中, 在 160°C 下加热 4 天 (反应 1)。随后将高压釜以 10°C/h 的速率冷却至室温, 得到粉红色块状晶体 A, 用去离子水洗涤, 室温下干燥。X 射线衍射数据表明 A 为钴的络离子与杂多酸形成的化合物, 骨架由钴的



络离子形成，其中配体仅有 btap 和水分子。该晶体结构属于正交晶系，一个正当晶胞中含有 4 个 A 分子，晶胞参数为 $a = 14.81 \text{ \AA}$, $b = 20.76 \text{ \AA}$, $c = 23.19 \text{ \AA}$ ，晶体密度为 3.650 g cm^{-3} 。

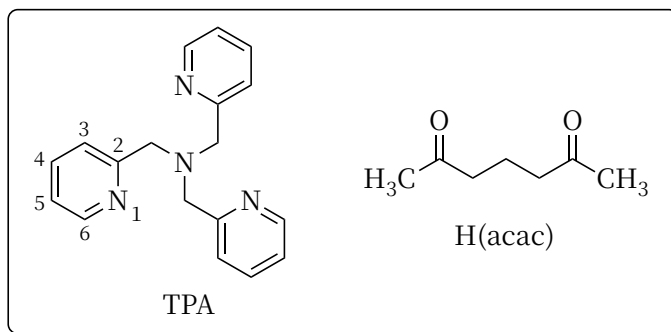
(2) 将 A 与硫脲 ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) 分散在去离子水中，超声处理 1 h，得到的悬浊液在 200°C 下水热反应 24 h。在常温下自然冷却得到固体，经过滤、去离子水和乙醇洗涤，在 60°C 下干燥 12 h，就可得到 CoS_2 。这个过程涉及硫脲在高温下的彻底水解（反应 2）：A 发生解离，释出有机小分子，其中，杂多酸离子发生水解脱出中心杂原子并保持其同多酸根离子（反应 3，指多酸根水解）；金属离子和硫脲水解的产物反应，并借助同多酸根离子的氧化性，实现了 CoS_2 的合成（反应 4），其中，同多酸根离子反应后结构依然保持，只是其中 $1/6$ 金属离子的氧化数降低了 1。

3-1 通过计算，确定 A 的分子式。

3-2 写出反应 1 的方程式，写出反应 2~4 的离子方程式。

第 4 题 (32 分) 模拟血红素铁氧核的配位催化过程

血红素和非血红素类铁催化剂的研究一直是生物无机的重要课题。自然界进化出了铁酶，这些铁酶可以将烷烃氧化为醇，将烯烃氧化为环氧乙烷衍生物或顺式邻二醇衍生物。人工模拟体系在碳氢化合物氧化中的应用推动工业催化新方法的发展。本题中，我们一起来看相关体系的控制合成与催化应用。



4-1 配合物的合成与性质

方法 1: 在氩气氛中，将等摩尔（物质的量相同）的 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和配体 TPA（结构如图所示，分子量 290.4）溶解在乙腈中，在室温下搅拌，得到澄清的溶液向溶液中加入乙醚，沉淀出配合物 A。

方法 2: 在空气中，将等摩尔的 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 TPA 溶解在甲醇中，搅拌溶解后再加入 1:1 的乙酰丙酮 [H(acac)，分子量 100] 和三乙胺 (Et_3N) 的乙醇溶液，得到深紫色溶液，置冰箱中过夜，结晶出配合物 B。测试发现，A 和 B 均为不含结晶水的六配位单核配合物，其中 A 中的配位原子是同种原子。进一步的研究表明，若在配体 TPA 分子中吡啶环的 C6 位置引入甲基，随着引入甲基的增多，配合物的诸多化学性质均可能有变化。其他合成步骤不变，仅将配体 TPA 改为 6- Me_3 TPA（即三个吡啶的 C6 位均连有甲基），通过方法 1 可得到配合物 A'，A' 虽与 A 配位方式完全相同，但磁性不同；通过方法 2，改为 6- Me_3 TPA 后却得不到与 B 配位方式完全相同的产物 B'，却得到了全然不同的另一种 6 配位的红色配合物 C，C 有 1 个三重轴；经过不断的尝试，若采用单取代的 6-MeTPA 作为配体，可以得到与 B 类似的 B''。与 B 相比，B'' 磁矩变大且中心金属离子的半径明显增大。

4-1-1 写出 A、B 和 C 的分子式（提示：配体用简写表示，配体可能的配位原子均参与配位）。

4-1-2 写出利用方法 2 合成 B 的反应方程式，

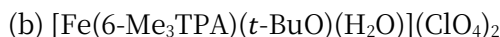
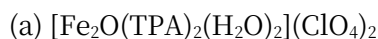
4-1-3 写出 A、A'、B、B'' 中在配位场中金属离子的价电子排布。（用 $t_{2g}^x e_g^y$ 表示）

4-1-4

(a) 简述配体从 TPA 换为 C6 连有甲基的 TPA 后，配合物磁性发生变化的原因。

(b) 简述采用 6- Me_3 TPA 配体可以得到配合物 A' 但无法得到 B' 的原因。

4-1-5 参考以上信息，推测下面两个配合物中心金属离子的氧化态和价电子排布。（用 $t_{2g}^x e_g^y$ 表示）



4-2 配合物 A 的催化性能

A 可以催化烯烃与 H_2O_2 的反应，采用电喷雾质谱（正离子模式 ESI-MS）检测反应过程中的中间体。A 与 H_2O_2 反应，首先在 $m/z = 462$ 和 478 处出现两个离子峰（478 占主导），分别对应于络离子中间体 D 和 E；E 会发生异构化生成 F，这个过程可以理解为“分子内的氧化加成”，如果体系中有水的存在，这个异构化的速度会大大加快。在反应体系中注入苯乙烯，继续监测，发现在 $m/z = 482$ 、500、516、582 处出现特征离子峰；反应最后得到的产物为苯基环氧乙烷。

4-2-1 写出中间体配离子 D、E、F 的分子式，并注明其中心离子的氧化态。（提示：注意静电作用的影响；分子式需示出结合物种的特征；注意同位素分布，例如 Cl 有两种同位素。）

4-2-2 为了研究水分子加快 E 异构化为 F 的根本原因，将体系中存在的水分子替换为 H_2^{18}O ，发现最终的氧化产物中，苯基环氧乙烷被 ^{18}O 标记的比例大约为 50%，可推测在 E 异构化为 F 的过程中，水分子参与了反应过程，参与形成一种关键中间体络离子 G。画出 G 的结构。（要求与提示：只要求明确示出与水相关的结构部分，原有的配体可用简写。G 存在氢键构成的五元环。）

4-3 配合物 A 的新应用：2023 年，科学家发现在乙腈溶液加入 A、 H_2O_2 和苯甲酸，得到产率 51% 的邻羟基苯甲酸。有趣的是，反应第一步还是经历 $\text{E} \rightarrow \text{F}$ 的过程，只是随后 F 与苯甲酸发生配体取代反应，得到络离子中间体 H。由于 H 中苯甲酸根配体的苯环在结构中有一定的取向，这使得分子内的芳香亲电取代反应很容易发生，具有明显的邻位选择性。

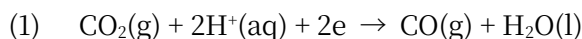
4-3-1 指出导致中间体 H 中苯环有一定取向的关键因素。

4-3-2 反应还以 21% 的产率得到另一种常见的简单有机分子 I，同时放出无色无味的气体 J。根据 H 的立体结构中发生反应的位点，推测副产物，写出 I 和 J 各是什么。

第 5 题 (35 分) CO_2 电化学还原的配合物催化剂（本题所涉温度均为 298 K）

在通过电化学将 CO_2 还原成 CO 的过程中，铁的卟啉配合物受到关注。研究上述反应及铁卟啉的催化机理，对于减少 CO_2 排放，理解仿生体系中 CO_2 的转化均具有重要意义。

5-1 水溶液中， CO_2 生成 CO 的电化学半反应为：



在实际体系中， CO_2 电化学还原过程在中性水溶液 ($\text{pH} = 7.00$) 中发生，若其他离子浓度和气体压力保持热力学标态。计算此条件下反应(1)的电极电势 E_1 。

298 K 下相关物质的标准 Gibbs 自由能变 $\Delta_f G^\ominus$ 如下：			
物质	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{CO}(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
$\Delta_f G^\ominus (\text{kJ mol}^{-1})$	-394.4	-137.2	-237.1

5-2 以 Fe 卟啉配合物作催化剂，电化学还原 CO，通常在含 Et_4NCl 的 DMF 溶液中进行，并需要质子的辅助。此时，需要将水溶液中的还原电势 E_{eq} 换算成在 DMF 溶液中的还原电势 E_{DMF} 。DMF 和水溶液中电极电势的差异来自两方面，一是两种电解质溶液接触时产生的液接电势 $E_{\text{DMF/aq}}$ ， $E_{\text{DMF/aq}} = 0.141 \text{ V}$ （即 DMF 中的电势比

水溶液中高 0.141 V)；二是各物种在不同溶液中的溶剂化作用不同，相关物种从水溶液转移至 DMF 溶液中的 $\Delta G^\ominus$ 如下表所示。

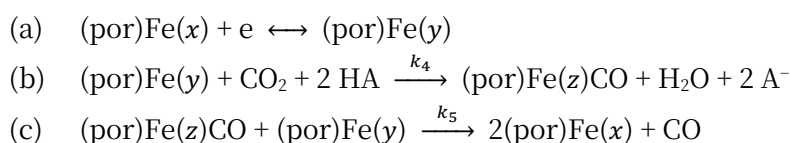
物种 X	H ⁺	H ₂ O
X(aq) $\rightarrow$ X(DMF) 的 $\Delta G^\ominus$ (kJ mol ⁻¹)	17.90	-19.3

5-2-1 计算 $\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{DMF}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{DMF})$ 的标准电极电势 $E_2^\ominus$ 。

5-2-2 实验体系中，常采用 0.1 mol L⁻¹ Et₄NCl 的 DMF 溶液，由弱酸 HA 提供质子辅助 CO₂ 电化学还原至 CO 的反应。HA 在 DMF 溶液中的酸式电离常数为 K_a 。写出此条件下电极反应的方程式并计算其标准电极电势 $E_3^\ominus$ 。

(用含 K_a 的式子表示。)

5-3 以某一 Fe 的卟啉配合物 [Fe(por)]Cl 为催化剂 (已知 [Fe(por)]Cl 中 Fe 为 +3 氧化态)，在 0.1 mol L⁻¹ 的 NEt₄Cl 的 DMF 溶液中进行电化学反应，当溶液中不存在 CO₂ 时，该配合物在 +0.02 V、-0.92 V 和 -1.33 V 处出现 3 个还原峰；当溶液中存在 0.23 mol L⁻¹ 的 CO₂ 和 2 mol L⁻¹ 的 H₂O 时，在 -1.4 V 左右出现显著的催化电流。催化机理如下 (为清楚起见，络离子电荷未示出)：



其中 x、y、z 为配合物中 Fe 的价态。

上述机理中，催化剂 (por)Fe 主要以 (por)Fe(x) 和 (por)Fe(y) 的形态存在，两者快速达到平衡，其比例与体系所加实际电极电势 E 及 (por)Fe(x)/(por)Fe(y) 电对的标准电极电势 $E_{(\text{por})\text{Fe}}^\ominus$ 有关，符合 Nernst 方程。(por)Fe(z)CO 则快速生成和转化，在 (por)Fe 的总浓度中比例非常小，可以忽略。

5-3-1 根据所给电化学过程和机理，写出 x、y、z 的值。

5-3-2 以下关于 (por)Fe(x) 和 (por)Fe(y) 比例 $[(\text{por})\text{Fe}(\text{x})]/[(\text{por})\text{Fe}(\text{y})]$ 的表达式中，合理的是：

- (a) $= \exp[F(E - E_{(\text{por})\text{Fe}}^\ominus)/RT]$ (b) $= \exp[F(E_{(\text{por})\text{Fe}}^\ominus - E)/RT]$
(c) $= \exp[F(E + E_{(\text{por})\text{Fe}}^\ominus)/RT]$ (d) 所给答案都不对

5-3-3 反应过程中，关于 $[(\text{por})\text{Fe}(\text{z})\text{CO}]$ 浓度与其他物种的关系，说法合理的是：

- (a) 可通过平衡近似推出 (b) 可通过稳态近似推出 (c) 无法导出 (d) 以上说法都不对

5-3-4 表达 $[(\text{por})\text{Fe}(\text{z})\text{CO}]$ 浓度的关系式，正确的是：

- (a) $= k_4/k_5[\text{CO}_2][\text{HA}]^2$ (b) $= k_4[(\text{por})\text{Fe}(\text{y})][\text{CO}_2][\text{HA}]^2$
(c) $= k_5[(\text{por})\text{Fe}(\text{z})\text{CO}][(\text{por})\text{Fe}(\text{y})]$ (d) 所给答案都不对

5-3-5 表达单位时间内催化生成的 CO 的数量的关系式，正确的是：

- (a) $= k_5[(\text{por})\text{Fe}(\text{z})\text{CO}][(\text{por})\text{Fe}(\text{y})]$ (b) $= k_4[(\text{por})\text{Fe}(\text{y})][\text{CO}_2][\text{HA}]$
(c) $= k_4[(\text{por})\text{Fe}(\text{y})][\text{CO}_2][\text{HA}]^2$ (d) 所给答案都不对

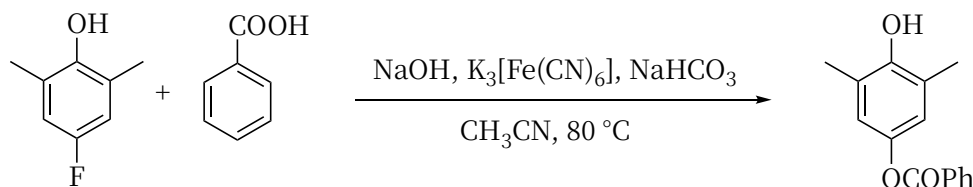
5-3-6 催化过程中催化剂和不同物种结合而有不同的形态。可以根据转换关系推出不同结合形式与总浓度 $[(\text{por})\text{Fe}]$ 的关系。表达 $[(\text{por})\text{Fe}(\text{y})]/[(\text{por})\text{Fe}]$ 的关系式正确的是：

- (a) $= \{1 + \exp[F/RT(E - E_{(\text{por})\text{Fe}}^\ominus)]\}$ (b) $= \{1 + \exp[F/RT(E + E_{(\text{por})\text{Fe}}^\ominus)]\}$
(c) $= 1/\{1 + \exp[F/RT(E - E_{(\text{por})\text{Fe}}^\ominus)]\}$ (d) $= 1/\{1 + \exp[F/RT(E + E_{(\text{por})\text{Fe}}^\ominus)]\}$

5-3-7 催化剂的活性由转化频率 TOF 表征, 其定义为: 单位量的催化剂 (por)Fe 在单位时间内催化生成的 CO 的数量。请推导出 TOF 与 E 的关系, 用 $E_{(\text{por})\text{Fe}}^\ominus$ 、 $E_{\text{CO}_2}^\ominus$ 和 TOF_0 表示。其中 $E_{(\text{por})\text{Fe}}^\ominus$ 为 $(\text{por})\text{Fe}(\text{y})/(\text{por})\text{Fe}(\text{x})$ 的电对的标准电极电势, $E_{\text{CO}_2}^\ominus$ 是在 DMF 溶液中 CO_2/CO 电对的标准电极电势, TOF_0 为 $E = E_{\text{CO}_2}^\ominus$ 时的 TOF 值。

第 6 题 (19 分) 自由基

自由基具有非常丰富的反应性。除了进行常见的单电子过程, 还有如自由基对不饱和键的加成、自由基复合、自由基碎裂化等反应。自由基还能够通过稳定反应的极性中间体来促进一些两电子过程的发生。依据以下所提供的相关实例信息, 回答相关问题:



6-1 自由基的存在可以影响分子的电性。根据表中所提供的实验信息, 请为以下转换提供合理的中间体:

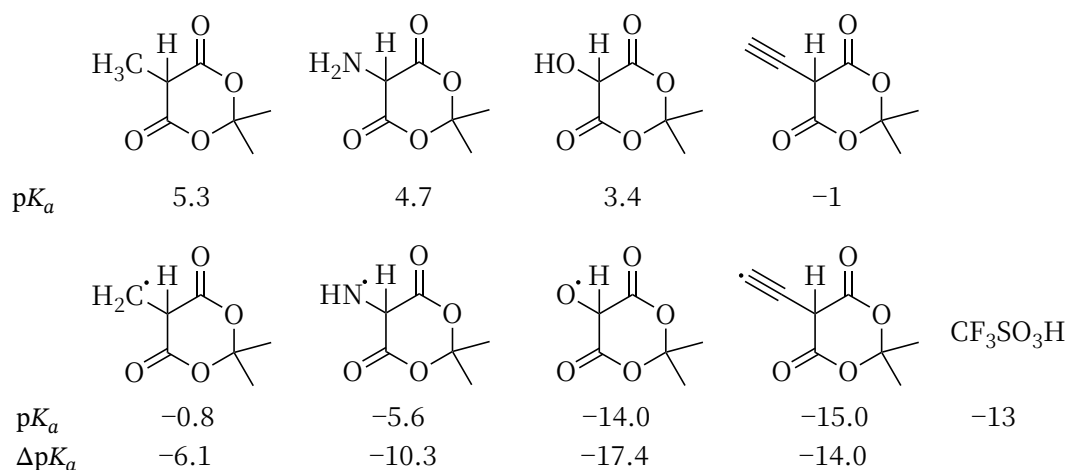
实验	NaOH mol%	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ mol%	NaHCO_3 eq	产率 %	剩余起始原料 %
1	20	0	1.5	0	94
2	20	20	0	7	46
3	0	20	1.5	46	0
4	20	20	1.5	76	0

6-2 NaOH 的作用是什么?

6-3 NaHCO_3 的作用是什么?

6-4 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的作用是什么? 为何只加入 20 mol%?

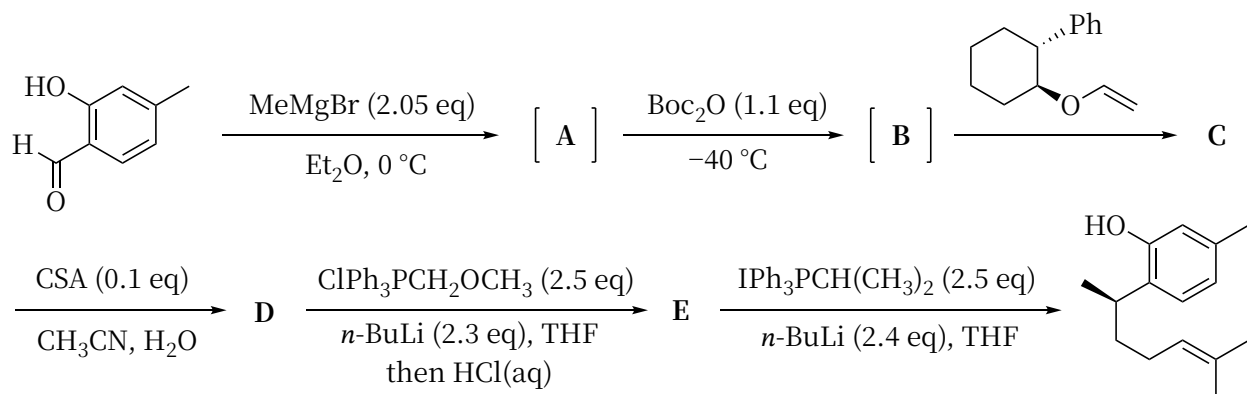
6-5 自由基的存在可以极大地影响分子的酸碱性。以下列出了自由基物种的酸性 ($\text{p}K_a$) 和酸性变化程度 ($\Delta\text{p}K_a$) 序列, 请为以下实验结果给出你的结论。



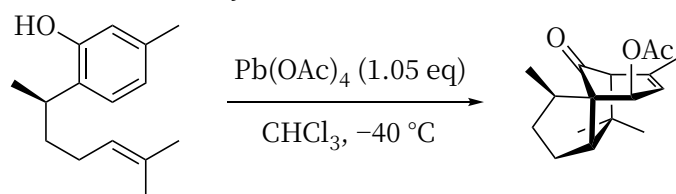
第 7 题 (31 分) 多取代苯酚的制备和应用

在倍半萜烯 α -Cedrene、 α -Pipizol 和 sec-Cedrenol 的合成中, 一个重要的中间体是多取代的苯酚。

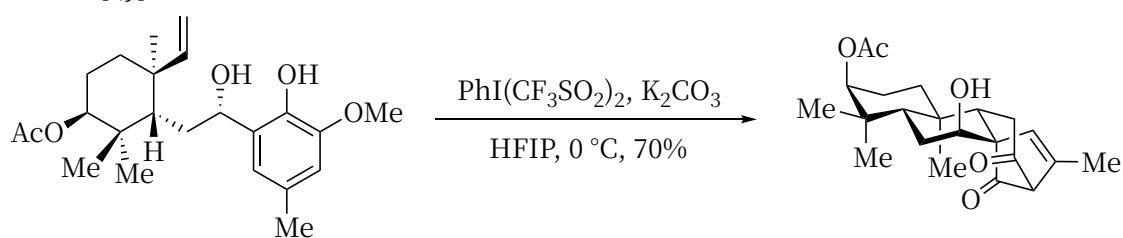
7-1 画出下列转化的中间体, 标明产物的立体化学以及任何涉及到的周环过程 (如 $[m+n]$ 环加成、 $[i,j]$ - σ 迁移等):



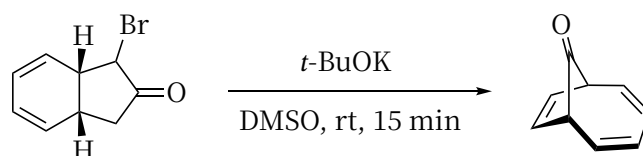
7-2 目标分子的三环 [5.3.1.0^{1,5}] 十一烷骨架可以由氧化去芳香化串联反应构筑。给出下列转化合理的中间体，标明涉及到的周环过程（如 [m+n] 环加成、[i,j]-σ 迁移等）：



7-3 氧化去芳构化串联反应还能用于贝壳杉烷型二萜骨架的高效构建。判断以下转换涉及到的周环过程（如 [m+n] 环加成、[i,j]-σ 迁移等）：

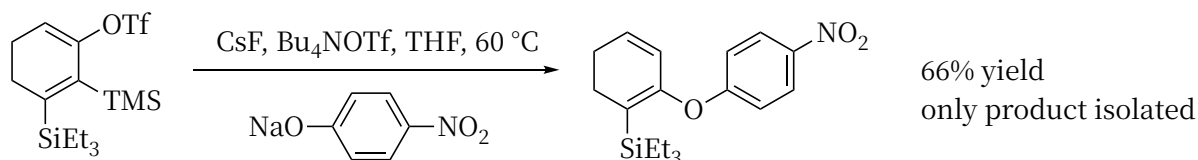


7-4 给出下列反应的关键中间体，标出所涉及的周环过程（如 [m+n] 环加成、[i,j]-σ 迁移等）：



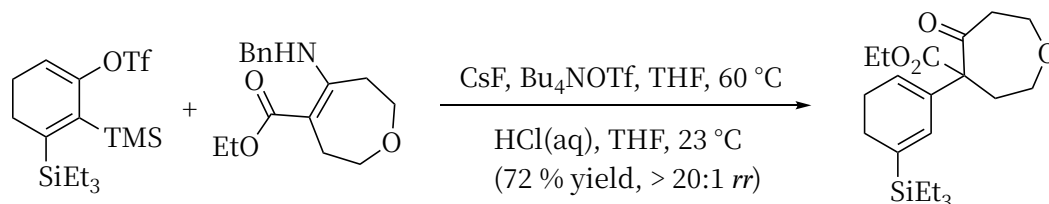
第 8 题 (19 分) 苯炔中间体

已知以下转换：



以下的合成路线中反应 1 很好地利用了以上转换过程：

反应 1：



8-1 请为反应 1 提供合理的中间体。

8-2 如果将反应 1 中的三乙基硅基替换为甲氧基进行反应，画出产物的结构式，并为你所推测的结果提供合理的解释：

8-3 以下的产物与原料是同分异构体，且含有 α,β -不饱和酯，结构中的三级醇转化为酮羰基。请依据这些信息，给出产物结构及其中间体：

