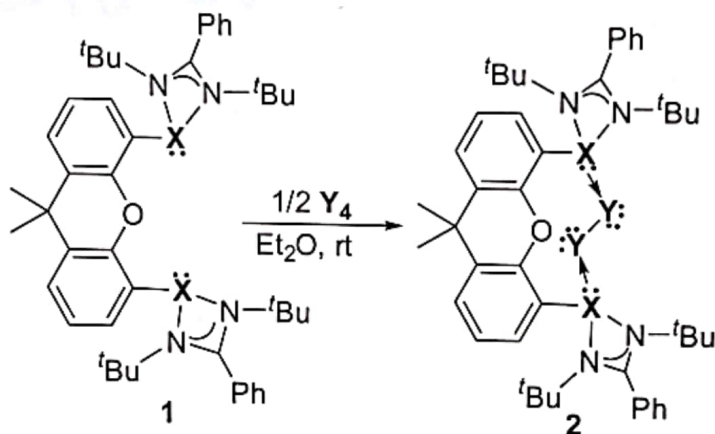


中国化学奥林匹克(决赛)试题-1

第1题 (14分)

具有 $R_2C:$ 形式的有机中间体称为卡宾, M. Driess 等报道了基于咕吨骨架的双 X 卡宾 **1** 和 Y_4 进行反应, 首次分离得到双 X 卡宾稳定的零价 Y_2 加合物 **2**。单晶 X 射线衍射实验测定显示, **2** 中 $Y-Y$ 键长为 223.69 pm, 两个 $X-Y$ 键长分别为 213.07 pm 和 212.63 pm, $C-O-C$ 键角为 121.1° 。已知某些原子的共价单键半径 (pm) 为: B, 82; C, 77; N, 75; O, 73; F, 72; Al, 118; Si, 117; P, 106; S, 102; Cl, 99。

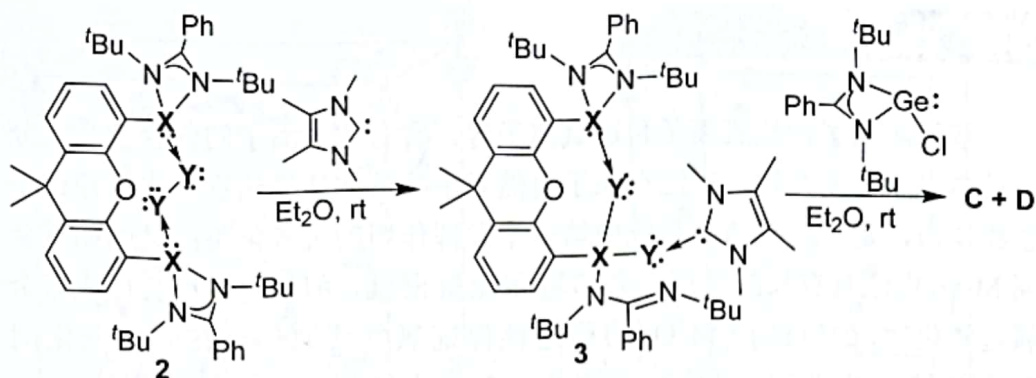


1-1 工业上利用直接还原的方法将 Y 矿中的 Y 元素转化为单质 Y_4 。写出 X 和 Y 元素并画出 Y_4 的几何构型, 描述 Y_4 中的 $Y-Y$ 化学键形状。

1-2 研究发现, Li_3N 和 Y_2S_5 按物质的量之比 3:2 混合球磨反应 1 h, 产生 Li_2S 、红色 Y、氮气、化合物 A; 进一步球磨, A 与 Li_2S 反应产生 B 和红色 Y。A 和 B 可用于全固态锂离子可充电电池材料。A 中阴离子含有 $Y-Y$ 键, A 中 Y 含量为 21.95%; B 中 Y 含量为 17.20%, B 中阴离子具有四面体结构。推断 A 和 B 的化学式。

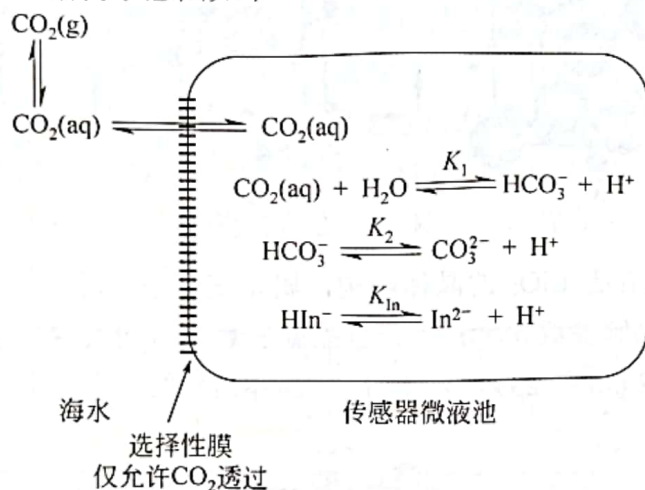
1-3 写出化合物 **2** 中 O 和 X 的杂化轨道。

1-4 化合物 **2** 与 N-杂环卡宾作用产生化合物 **3**, 化合物 **3** 进一步与 $[PhC(N^tBu)_2]GeCl$ 作用生成化合物 C 和含 Ge 的 D; C 和 D 含 Y 的质量分数分别为 3.90% 和 6.74%, D 中 Ge 的配位数为 3。写出 C 和 D 的结构。



第2题 (12分)

二氧化碳是造成温室效应的主要物质。随着化石燃料的燃烧以及森林的破坏,大气层和海水中溶解的 CO_2 浓度持续增加。研究发现,海洋中 pH 已从工业化前的 8.16 降至目前的 8.04。科学家预言,如果再不引起重视,到 2100 年海洋中 pH 将降至 7.7 左右,这将导致海洋中某些浮游生物和珊瑚等的严重破坏。为了检测深海中的 CO_2 浓度,设计了一种基于光学监测的 CO_2 传感器,结构示意图如下:



该传感器的微液池内含 $50.0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溴百里酚蓝(用 NaHIn 表示)和 $42.0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液。海水中溶解的 CO_2 透过选择性膜进入传感器微池(其它物质均不能透过),达到相应酸碱解离平衡。指示剂的 HIn^- 形式和 In^{2-} 形式分别在 434 nm 和 620 nm 处有最大吸收,在中性至碱性条件下, H_2In 形式的浓度忽略不计。通过测定 620 nm 和 434 nm 的吸光度比值 $R_A(A_{620}/A_{434})$,可检测海水中溶解的 CO_2 浓度(即平衡浓度 $[\text{CO}_2(\text{aq})]$)。

已知 HIn^- 和 In^{2-} 在最大吸收波长处的摩尔吸光系数如下:

$$\epsilon_{434}^{\text{HIn}^-} = 8.00 \times 10^3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}; \quad \epsilon_{620}^{\text{HIn}^-} = 0;$$

$$\epsilon_{434}^{\text{In}^{2-}} = 1.90 \times 10^3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}; \quad \epsilon_{620}^{\text{In}^{2-}} = 1.70 \times 10^4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$$

$$K_1 = 3.0 \times 10^{-7}; \quad K_2 = 3.0 \times 10^{-11}; \quad K_{\text{In}} = 2.0 \times 10^{-7}; \quad K_w = 6.7 \times 10^{-15}$$

实验测得 $R_A = 2.84$ 。

2-1 计算传感器微池内溶液的 pH。

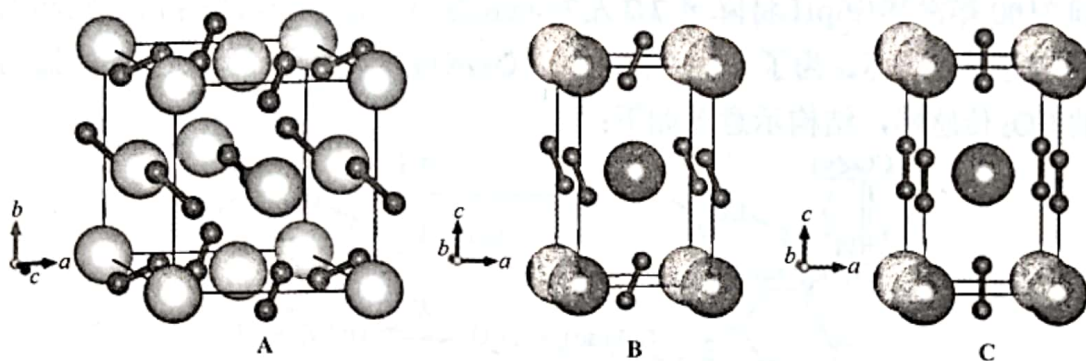
2-2 写出传感器微池内溶液的电荷平衡方程式。

2-3 计算海水中溶解的 CO_2 平衡浓度。

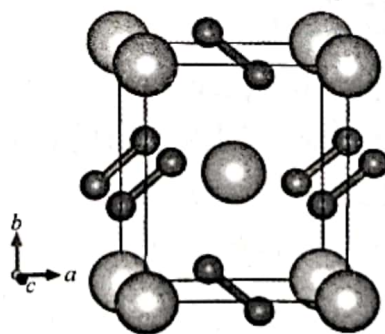
双氧阴离子指超氧离子和过氧离子等。含有超氧离子的化合物是氧分子的单电子还原产物，广泛存在于自然界中，例如超氧化物歧化酶存在于生物体内，是活性氧清除系统中第一个发挥作用的抗氧化酶；又例如碱金属 $M-O_2$ 电池具有长的循环寿命和超高能量密度，但放电过程会形成碱金属超氧化物，如何调控 $M-O_2$ 的稳定性保证氧气还原反应在固态催化剂表面持续高效进行是 $M-O_2$ 电池的一项重大挑战。

3-1 利用分子轨道理论写出单线态 O_2 和三线态 O_2 的电子排布；写出 O_2^- 激发态的电子排布；比较单线态与三线态 O_2 的能量高低。

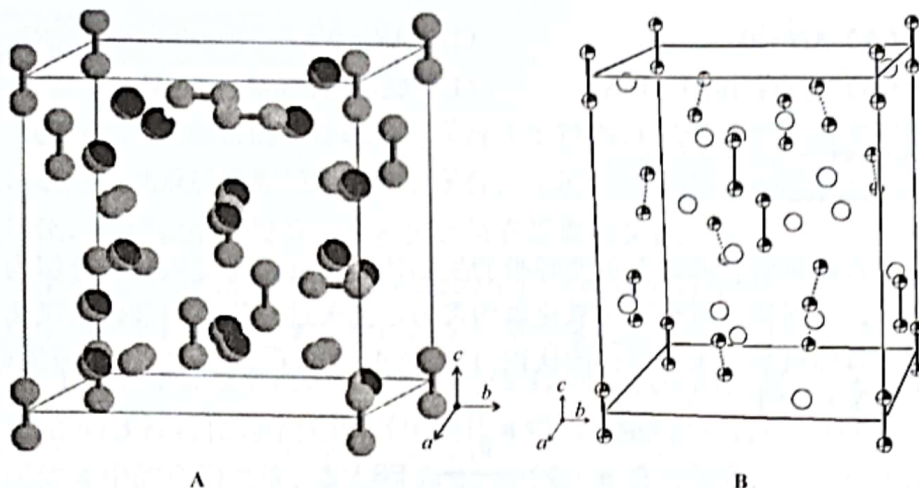
3-2 下列三个图 A、B、C 是 Na 或 K 的超氧化物的晶体结构示意图（大球表示金属原子，小球表示氧原子），写出每个晶体结构的结构基元和点阵。已知 NaO_2 属于立方晶系， KO_2 属于四方晶系。



3-3 下图是 LiO_2 的晶体结构，属正交晶系，晶体的密度为 $2.217 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。已知晶胞参数 $b > a > c$ ，且晶胞参数 a 、 c 小于 420 pm ； $Li-O_2$ 距离有 2 种： 252 pm 和 239 pm 。求 LiO_2 晶体结构的正当晶胞参数。



3-4 Cs 的过氧和/或超氧化物的晶体结构如下图，在一定温度或压力作用下电荷无序（charge-disordered）的立方相（只有一种 $O-O$ 键长）可以转变为电荷有序（charge-ordered）的四方相（存在二种 $O-O$ 键长：分别用实线与虚线表示）。立方相 A 中的双氧阴离子 O_2^- 有三种取向（对称性等价），分别平行于晶轴（半黑球表示铯原子，灰球表示氧原子）；四方相 B 中的 O_2^- 、 O_2^{2-} 有序排列，除顶点以及四个面上各有一个 O_2^- 外其它所有原子都在正当晶胞内（白圈表示铯原子，其它球表示氧原子）。



3-4-1 写出四方相能表示出超氧和过氧特点的化学式；写出立方相晶体结构中双氧负离子的氧化数。

3-4-2 指出四方相中平行于 c 轴的 O_2^{n-} 是 O_2^- 还是 O_2^{2-} ?

第4题 (8分)

铝粉可作为制备火箭推进剂和炸药等的高能组分，不同尺度的铝粉在不同环境中的氧化、点火和燃烧等研究备受关注。在 100 kPa 下，Al、 Al_2O_3 的熔点分别为 933 K 和 2327 K，熔化焓分别为 $10.71 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $111.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，沸点分别为 2790 K 和 3253 K，Al 的气化焓为 $294.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，AlN 易升华。下表中给出有关物质在 298.15 K 的标准摩尔生成焓、标准摩尔熵，以及指定温区内的平均热容。

物质	$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$S_m^\ominus / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\overline{C}_{p,m}^\ominus / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
Al(g)	329.70	164.55	20.77 (2790~6000 K)
Al(l)	10.56	39.55	31.75 (933~2790 K)
Al(s)	0	28.30	28.07 (298~933 K)
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{l})$	-1620.57	67.24	192.46 (2327~3253 K)
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$	-1675.7	50.92	130.08 (298~2327 K)
AlN(g)	523.00	228.50	37.76 (298~6000 K)
AlN(s)	-317.98	20.14	43.52 (298~900 K)
$\text{O}_2(\text{g})$	0	205.20	36.77
$\text{N}_2(\text{g})$	0	191.6	34.91

4-1 计算 3000 K 下 Al(g) 的标准摩尔熵。

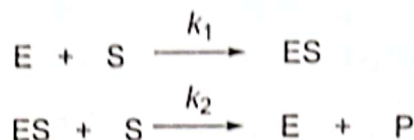
4-2 在 298.15 K 和 100 kPa 下，使超细铝粉与空气（设空气中氧气和氮气的摩尔分数分别为 0.200 和 0.800）混合后流入特定装置中进行恒压燃烧试验，火焰温度可超过 2500 K。收集燃烧试验中全部组分，冷却至室温，测得固体中各组分（忽略其它组成形式）的质量分数为：Al, 0.100； Al_2O_3 , 0.700；AlN, 0.200。若燃烧试验中氧气刚好耗尽，求体系可能达到的最高温度。

4-3 关于从普通铝粉 (b-Al) 转变为纳米铝粉 (n-Al) 的过程及它们的有关性质，正确的是 ()。

(A) $\Delta H < 0$ (B) $\Delta S > 0$ (C) $\Delta G < 0$ (D) 熔点: $n\text{-Al} < b\text{-Al}$ (E) 燃烧焓: $n\text{-Al} > b\text{-Al}$ **第5题** (10分)

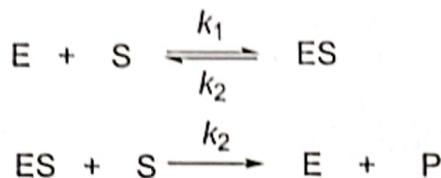
过氧化氢酶普遍存在于能呼吸的生物体内,可催化过氧化氢分解为氧气和水,从而使细胞免遭过氧化氢的毒害。关于过氧化氢酶催化过氧化氢分解的具体机制尚未有统一的认识,目前至少提出了3种可能的反应机理:

(1) 机理 I

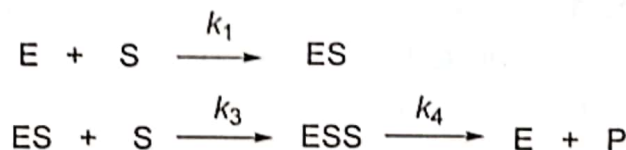


其中, E 为过氧化氢酶; S 为过氧化氢底物; ES 为酶-底物中间体; P 为产物。

(2) 机理 II



(3) 机理 III



其中, ESS 为酶-底物三元复合物。

5-1 根据上述3种反应机理,分别推导反应速率(r)与底物过氧化氢浓度($[\text{S}]$)之间的关系(表达式中可以含过氧化氢酶的初始浓度 $[\text{E}]_0$,但不能含 $[\text{E}]$)。

5-2 某课题组开展了 25°C 过氧化氢酶催化过氧化氢分解的动力学实验,发现 r 与 $[\text{S}]$ 之间存在如下关系: $r \propto [\text{S}]^{1.5}$ 。试分析判断上述哪一种反应机理最有可能解释该实验结果。

5-3 已知有过氧化氢酶参与时,过氧化氢分解反应 $\text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$ 的活化能为 $8.36 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,无催化剂参与时,其活化能为 $71.06 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,过氧化氢分解反应放热 $94.60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。速率常数符合阿伦尼乌斯(Arrhenius)方程,指前因子与催化剂存在与否无关。

5-3-1 计算 25°C 下加催化剂时的反应速率是不加催化剂时的倍数。

5-3-2 分别计算有催化剂和无催化剂时逆反应的活化能。

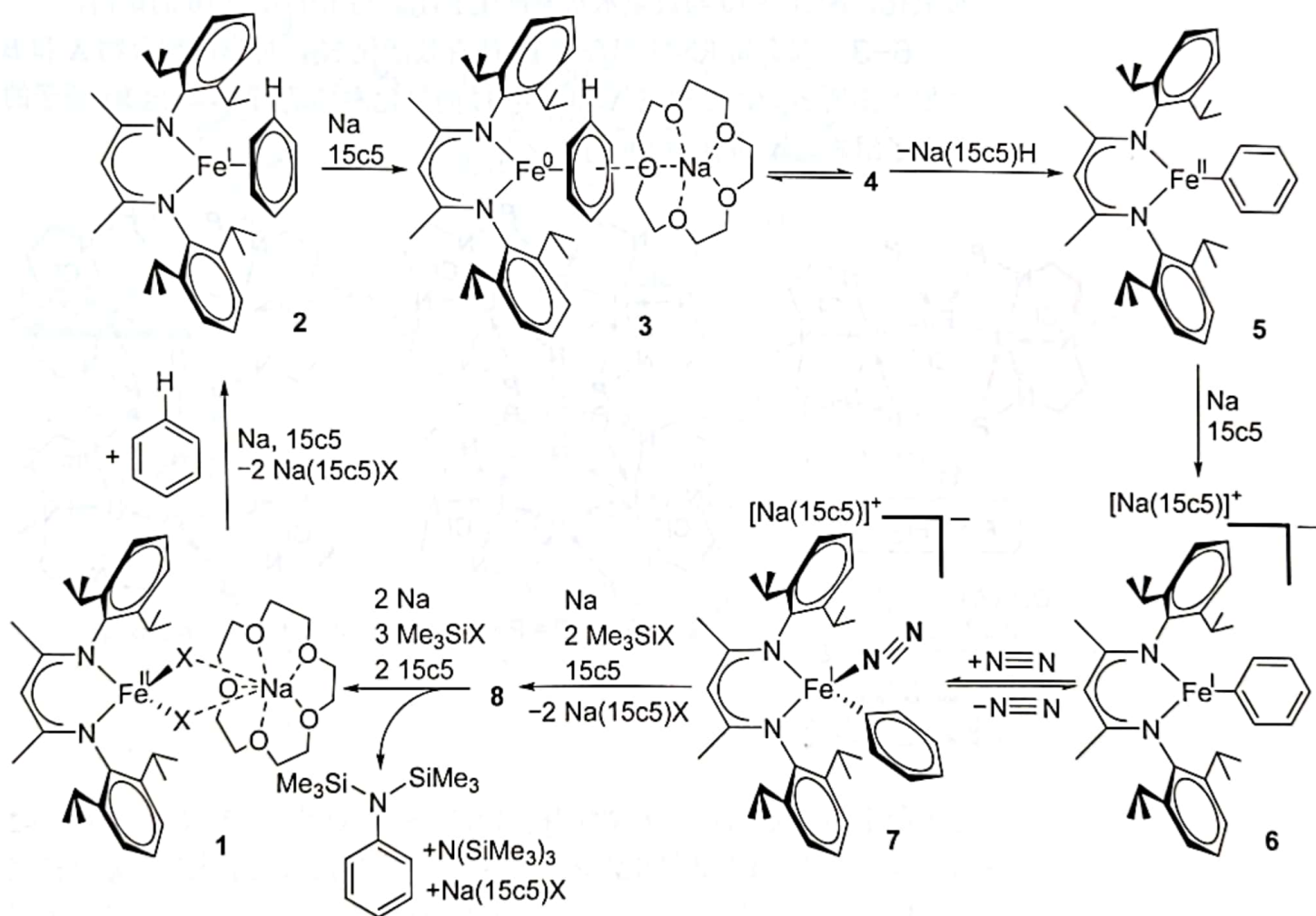
5-3-3 下列关于过氧化氢酶对正、逆反应速率的影响,正确的说法是()。

- (A) 正反应速率增加的倍数大于逆反应速率增加的倍数
- (B) 逆反应速率增加的倍数大于正反应速率增加的倍数
- (C) 正、逆反应速率增加的倍数相等
- (D) 数据不足,无法判断

第6题 (13分)

6-1 利用廉价的铁催化剂与原料（苯和 N_2 ）合成苯胺具有许多优越性，缺点是此反应需要较为苛刻的条件，实用性不大；但对于固氮、C—H 键活化、铁催化剂开发等三个研究领域有重要意义。

下图是利用铁催化剂以苯和 N_2 为原料合成苯胺的可能机理图（依据实验结果拟定）：配合物 **1** 在钠还原条件下与苯反应生成中间体 **2**。**2** 在 15-冠-5（15c5）中被过量的钠还原为中间体 **3**。零价铁中间体对苯环 C—H 键氧化加成，**3** 被转化为中间体 **4**（中间体 **4** 中 Na15c5 没有直接与铁配位），中间体 **4** 中的铁为二价、配位数为 4。中间体 **4** 失去氢负离子后被还原生成中间体 **5**。**5** 进一步被还原为中间体 **6**，中间体 **6** 与 N_2 结合生成中间体 **7**，在强 Lewis 酸作用下， $\text{N}\equiv\text{N}$ 三键被活化，中间体 **7** 上的苯环发生迁移进而生成中间体 **8**。在还原性条件下，中间体 **8** 中的 N—N 键被还原从而生成苯胺衍生物和配合物 **1**，**1** 继续参与催化循环。



依据上述可能机理回答下述问题：

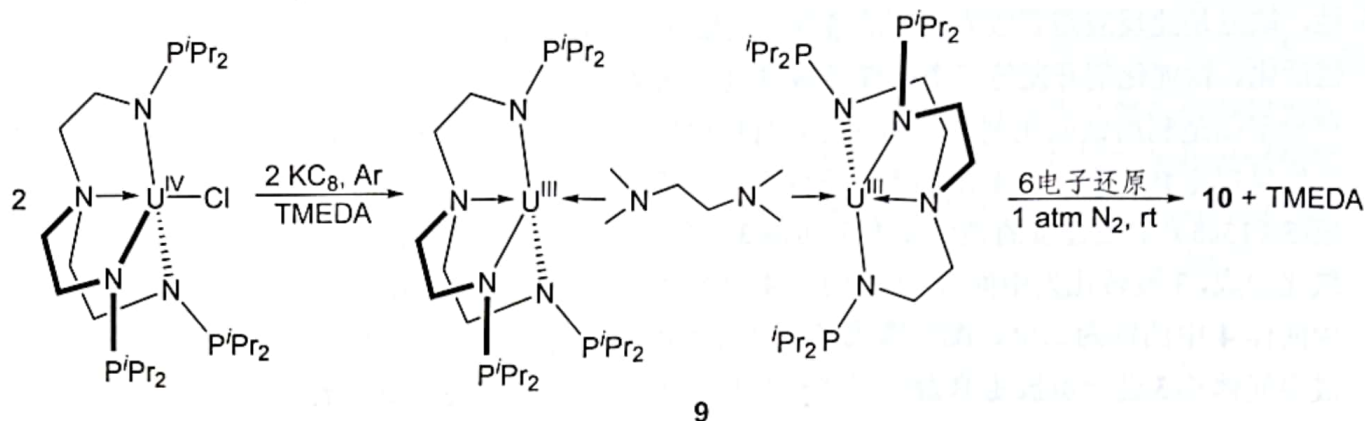
6-1-1 化合物 **7** 中 N_2 的配位方式是端位，若 N_2 是侧基配位（其它配体的配位方式不变），写出中心 Fe 原子的配位数。

6-1-2 推断化合物 **4** 和 **8** 的结构。其中化合物 **8** 是一个胍类化合物。

6-1-3 若用 $^{15}\text{N}_2$ 和 C_6D_6 作为底物，依据上述可能的机理，推断苯胺衍生物的结构。

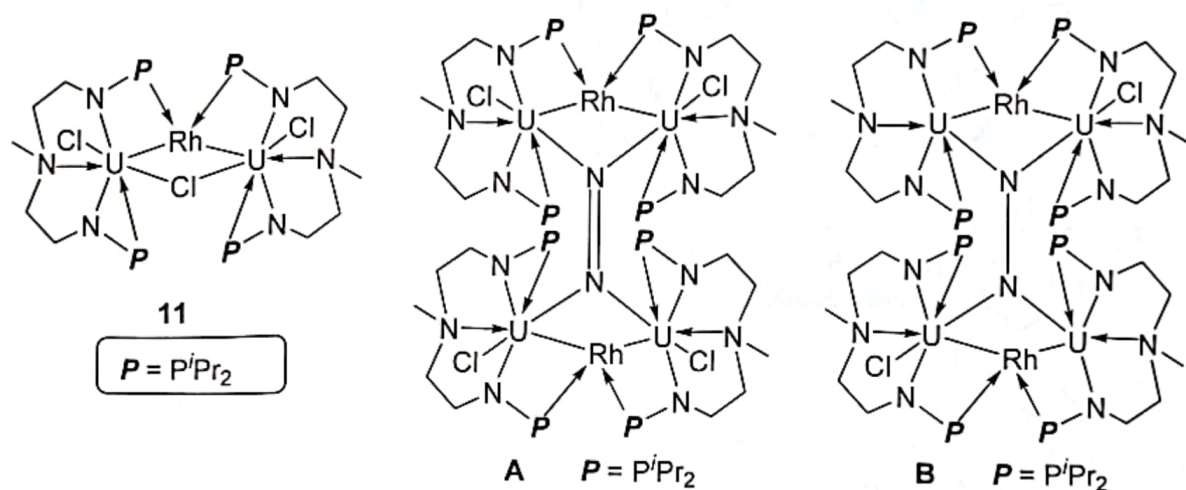
6-2 上述活化 N_2 的方法，所用条件较为苛刻。最近中国科学家利用

铜系金属和主族元素协同裂解 N_2 ，不使用外部还原剂实现了室温 N_2 的活化分裂；以 H_2O 作为质子源，可从含氮裂解产物制备出含氮有机物和氨，反应过程示意如下（ P^iPr_2 为二异丙基膦基，TMEDA 为四甲基乙二胺）：



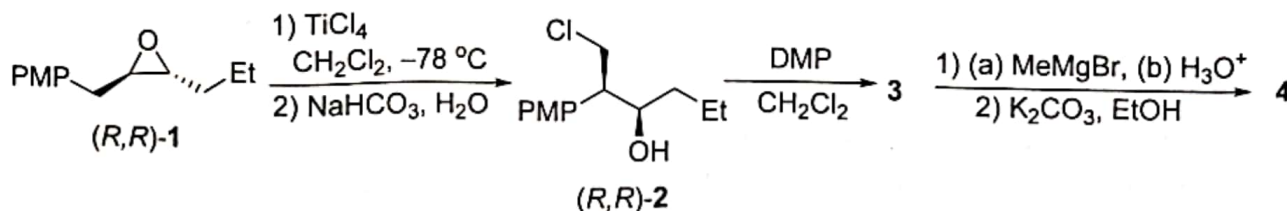
配合物 **10** 中每个 U 与六个 N 配位，变形八面体结构，U 氧化态为 +IV。配合物 **10** 的结构与 **9** 相比，多了 3 个四元环；配合物 **9** 中的 U(III) 和部分 P(III) 被氧化。配合物 **10** 与过量水水解产生 NH_3 。写出配合物 **10** 的结构。

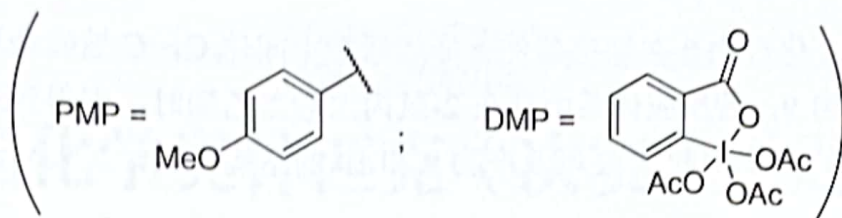
6-3 双金属 Rh-U 配合物 **11** 能有效活化 N_2 ，可形成配合物 **A** 和 **B**（如下图所示）。已知在 **A** 和 **B** 中 U 的氧化态都是 +IV。写出 Rh 原子的价电子组态、**A** 和 **B** 中 Rh 的氧化态。



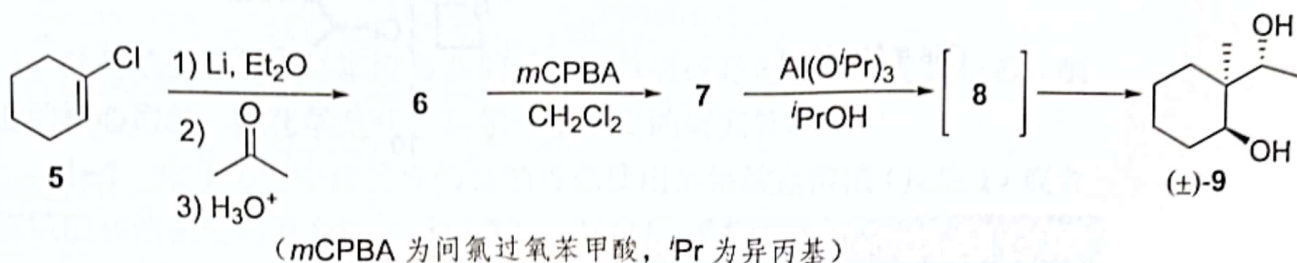
第7题 (10分)

7-1 环氧化合物 (*R,R*)-**1** 与 $TiCl_4$ 反应得到开环产物 (*R,R*)-**2**，(*R,R*)-**2** 可被高价碘试剂 DMP 氧化为化合物 **3**。化合物 **3** 在低温下先与甲基格氏试剂反应，然后用碱处理，得到化合物 **4**。推测第一步反应经历的关键中间体结构，并画出化合物 **3** 和 **4** 的结构简式（考虑立体化学）。

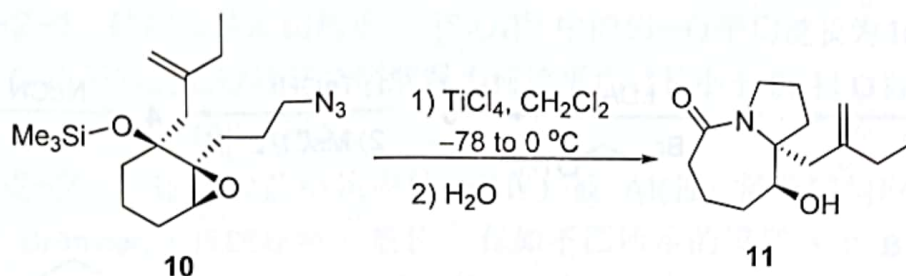




7-2 在如下化合物 **9** 的合成路线中构筑了连续三个手性碳，其中第三步反应（即从 **7** 到 **9** 的转化）经历了一个中间产物 **8**。画出 **6**、**7** 和 **8** 的结构简式。

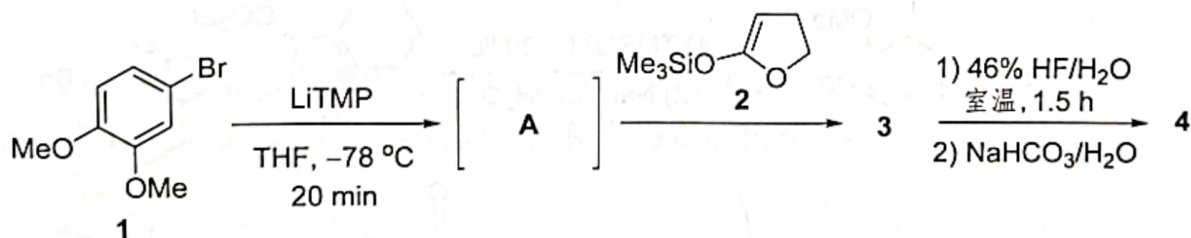


7-3 画出下面反应的关键中间体结构简式(考虑反应的立体化学)。

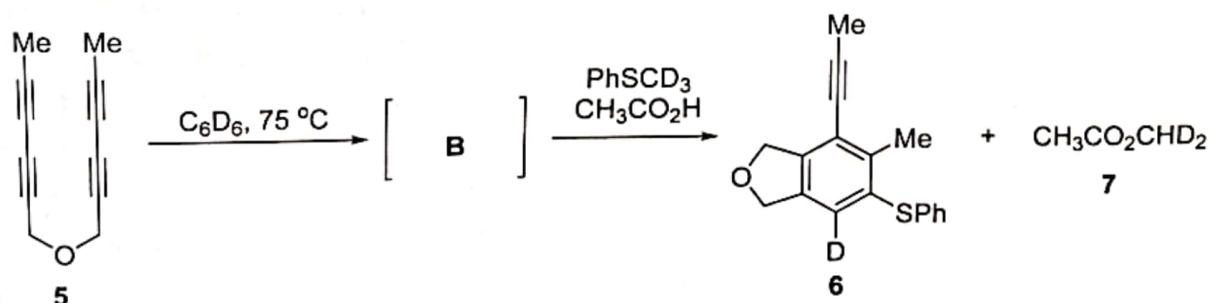


第 8 题 (13 分)

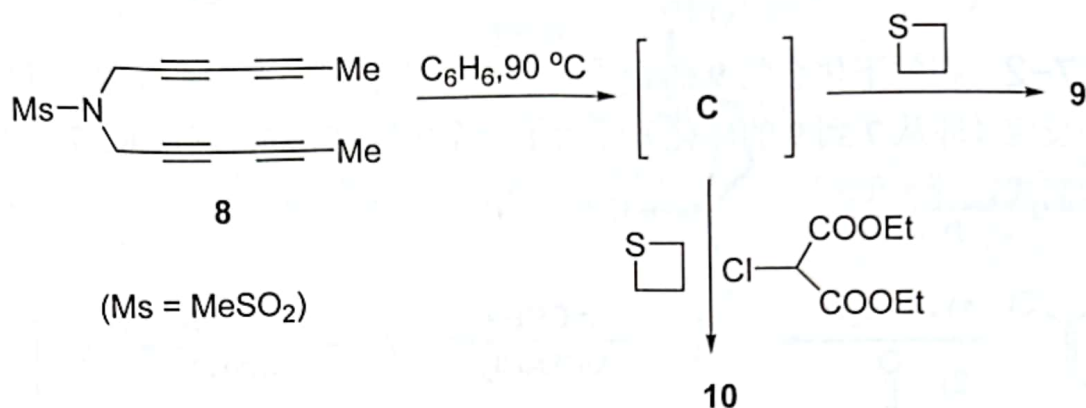
8-1 化合物 **1** 和 **2** 在低温下加入 2,2,6,6-四甲基哌啶锂 (LiTMP)，反应 20 min 生成一中间产物 **3**，然后向反应液中加入 HF 水溶液，室温下继续反应 1.5 h，得到化合物 **4**。画出该反应关键中间体 **A** 以及化合物 **3** 和 **4** 的结构简式。



8-2 化合物 **5** 在加热条件下发生 [4+2] 环加成反应，形成活泼中间体 **B**，**B** 被氘代硫醚 PhSCD_3 捕获得到氘代产物 **6** 和 **7**。画出 **B** 以及由 **B** 到产物 **6** 转化过程所经历的关键中间体的结构简式。

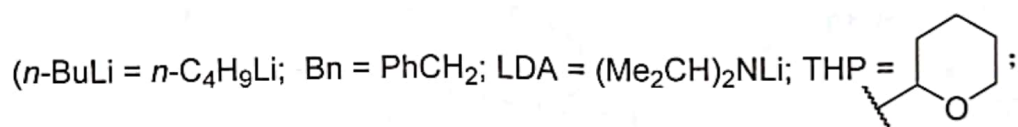
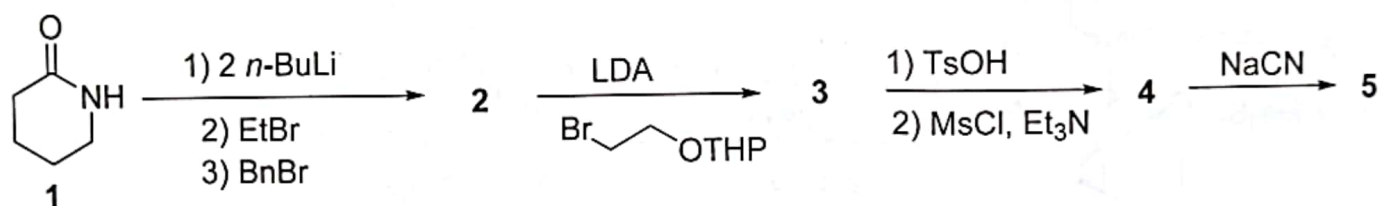


8-3 化合物 **8** 在加热条件下形成活泼中间体 **C**, **C** 被硫杂环丁烷捕获获得产物 **9**; 若反应体系中存在 2-氯丙二酸二乙酯时, 则得到三组分反应产物 **10**。画出中间体 **C** 以及产物 **9** 和 **10** 的结构简式。



第9题 (7分)

9-1 画出下面转化中间产物 **2**、**3**、**4** 和产物 **5** 的结构简式。



$\text{TsOH} = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$

9-2 上述产物 **5** 与化合物 **6** 在三氟甲磺酸三甲基硅酯 (TMSOTf) 存在下作用生成 **7**。画出该反应的关键中间体结构简式。

