

第 35 届中国化学奥林匹克（决赛）试题

(2021 年 11 月 27 日 14:30-17:30)

第 1 题（14 分）铍为碱土金属，但表现出许多不同于同族元素的化学性质，比如更倾向于形成配位化合物。

1-1 Be 即使在高温下也难与水反应，但能快速与 NH_4HF_2 水溶液反应。写出该反应的化学方程式。

1-2 碳酸铍与醋酸反应可制得一种无色、可升华、能溶于氯仿的配合物，其中心氧原子被四个铍原子以四面体方式包围，铍原子两两被醋酸根离子桥连。写出该反应的化学方程式。

1-3 二甲基铍 $[\text{Be}(\text{CH}_3)_2]$ 在气相和烃类溶剂中主要以单体形式存在，但在固相时会形成聚合链。分别指出单体和聚合链结构中铍原子所采用的杂化方式。

1-4 铍能与环戊二烯负离子形成 $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Be}]$ ，其配位方式与夹心型二茂铁 $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]$ 不同，且两个环戊二烯负离子与 Be 的配位方式不同。画出 $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Be}]$ 的结构。

1-5 自第一个双核 $\text{Mg}(\text{I})$ 配合物被合成以来，科学家就在不断尝试合成 $\text{Be}(\text{I})$ 的化合物。最近，文献报道了第一个游离 $\text{Be}(\text{I})$ 配合物的晶体结构（化合物 **N**），其合成路线如图 1-1 所示。**M** 为以氮杂环卡宾 Et_2CAAC 为配体的 $\text{Be}(\text{0})$ 配合物，往其甲苯溶液中加入 4 倍摩尔数的 TEMPO 后，得到目标化合物 **N**。

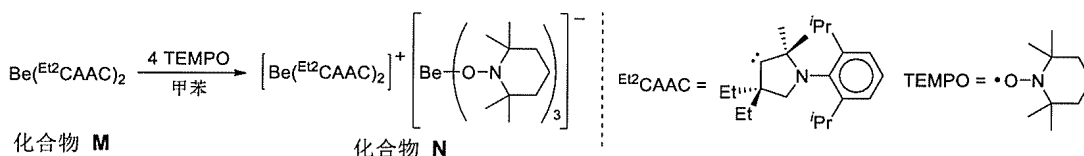


图 1-1

1-5-1 研究表明，化合物 **M** 中 $\text{C}-\text{Be}-\text{C}$ 三个原子位于一条直线，每个卡宾配体通过 C 原子提供一对电子与 Be 形成 σ -配键，且 $\text{C}-\text{Be}-\text{C}$ 间存在着 π 键。写出卡宾配体中配位 C 原子的杂化方式，并将电子填充在杂化轨道中（轨道以小短线表示），指明所形成 π 键的电子数。

1-5-2 写出化合物 **N** 阴离子中 Be 的氧化态。

1-5-3 写出化合物 **N** 中 $\text{Be}(\text{I})$ 的价电子组态。

第 2 题（16 分） 金属 **M** 在 473 K 下与氯气作用，得到反磁性的红色固体 **P**。**P** 为二聚体，其中 **M** 元素的质量百分含量为 64.93%；**P** 溶于盐酸后（反应 1），与 CsCl 反应生成沉淀 **Q**（反应 2）。**Q** 遇热分解得到黑色固体 **R**，**R** 中 **M** 元素的质量百分含量为 45.12%。测试表明 **R** 呈反磁性，且含有不同化学环境的 **M**。

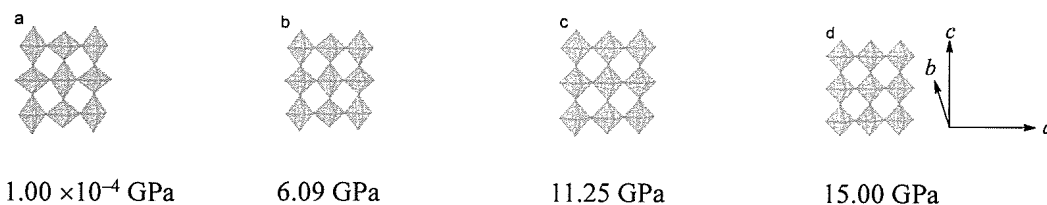
2-1 推导 出 **M** 为何种元素。

2-2 画出 **P** 的结构式。

2-3 写出反应 1 的化学反应方程式。

2-4 写出反应 2 的化学反应方程式。

2-5 随着压强的改变，化合物 **R** 中 **M** 的配位结构也随之改变（图 2-1）。

图 2-1 在不同压强下 $[\text{MCl}_6]$ 几何构型

如图 2-1a 所示, **M** 的配位几何有沿 c 方向的拉长的八面体和沿 c 方向压扁的八面体两种, 且数量相等。前者 c 方向上的 M-Cl 足够长时, 可看作平面正方形结构; 后者 ab 平面上的 M-Cl 足够长时则看作直线结构。通过计算, 推导出体现 **R** 结构特征的化学式, 指出图 2-1a 中不同化学环境所对应的 **M** 的氧化数。

2-6 金属 **M** 与过量的金属 Cs 在真空 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时反应得到 CsM 。给出反应后直接从反应体系除去过量金属 Cs 的方法。

2-7 CsM 溶于液氨中得到透明黄色溶液, 将溶液浓缩得到无缺陷的深蓝色晶体 **T**。研究表明, 晶体 **T** 中存在 M-M 键, **T** 中 Cs 的质量百分含量为 38.31%。将晶体 **T** 升温至 225 K 左右, 得无缺陷的亮黄色晶体 CsM 。分析给出 **T** 的化学组成, 并解释晶体 **T** 为深蓝色的原因。

2-8 CsM 通过离子交换制得无色的 $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{M}$, 其晶体结构研究表明, **M** 与氢原子的空间距离小于 $3\text{ }\text{\AA}$, 解释其原因。结合题 2-7 中物质颜色的变化分析 CsM 的成键特征。

第3题 (15分) C_{60} 分子通常通过范德华力堆积形成具有立方面心结构的分子晶体。但是当施加一定的温度与压强时, C_{60} 会发生不同维度的晶体结构转变, 形成共价晶体。如图 3-1 所示的一维链:

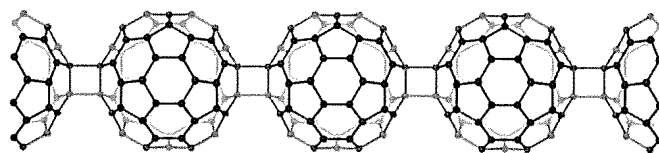


图 3-1

其中, C_{60} 两个六元环共边的 C-C 键(66)与相邻的 C_{60} 分子上的 C-C 键(66)发生环加成反应, 称为 $[2+2]_{66/66}$ 环加成反应。

3-1 按照 $[2+2]_{66/66}$ 环加成反应机制, C_{60} 也可以形成一种具有六重反轴的层状六方晶体结构, 晶胞参数 $a = 919\text{ pm}$ 。

3-1-1 在一层中每个 C_{60} 单元通过多少个 C 原子与周围的 C_{60} 相连?

3-1-2 层间沿 c 轴方向按照 ABCABC... 方式进行堆积构成三维晶体, 层间距为 817 pm , 计算此晶体结构的密度。

3-2 C_{60} 通过 $[2+2]_{66/66}$ 环加成反应还可以形成一种正交晶系的层状三维晶体, 层间沿 c 轴方向按照 ABAB... 方式进行堆积 (图 3-2), 层间沿 a 、 b 方向均发生平移。

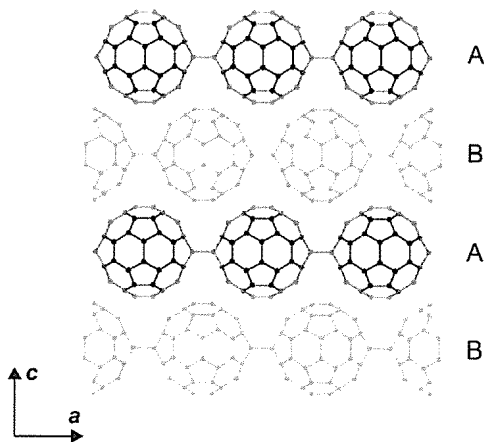


图 3-2

3-2-1 在一层中每个 C_{60} 单元通过多少个 C 原子与周围的 C_{60} 相连?

3-2-2 写出该晶体的点阵类型。

3-3 有机小分子通过特定的共价键连接形成的晶体结构称为共价有机框架（COF）。大多数 COF 由二维平面结构垂直层叠堆积（AA 堆积）而成。例如，由二硼酸分子 BDDBA 脱水聚合形成具有六次轴的 COF-1 晶体，平面结构堆积呈现直径为 1500 pm 的通道结构（图 3-3），层间距 335 pm。

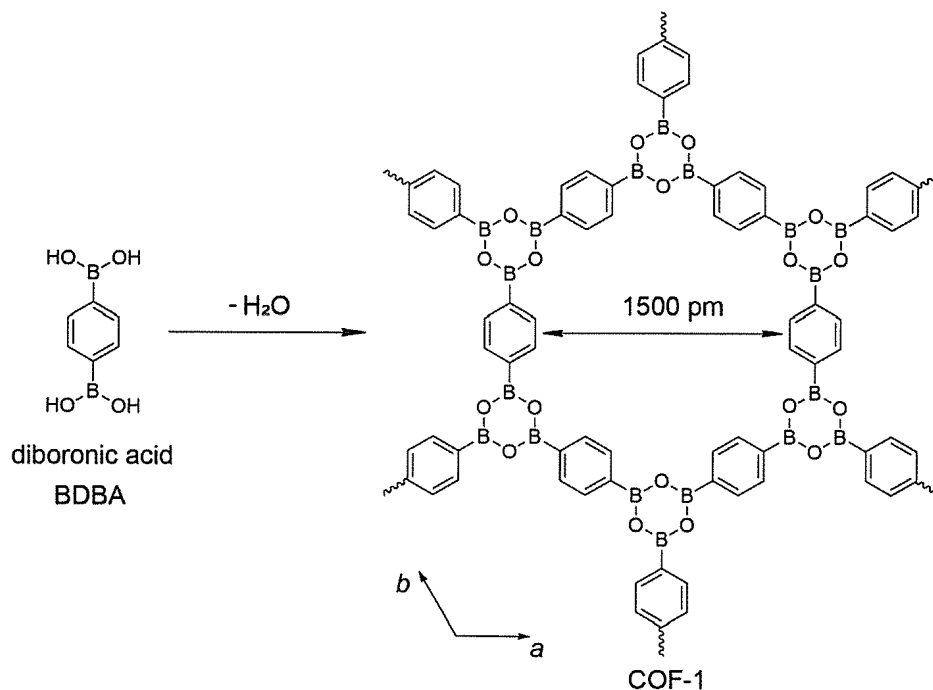


图 3-3

3-3-1 按照上述反应机理形成的 COF-1 晶体属于什么晶系？

3-3-2 一个正当晶胞中包含几个 B 原子？

3-3-3 研究发现 COF-1 不仅存在 AA 堆积方式（垂直层叠），还可能有多种 AB 堆积方式（如交错层叠）。两种堆积方式之间的转换可以看作是相邻两层间的相对平移。沿 a 方向平移 $\frac{1}{2}a$ 距离获得如图 3-4 所示结构。写出此时晶体所属的晶系，并解释原因。

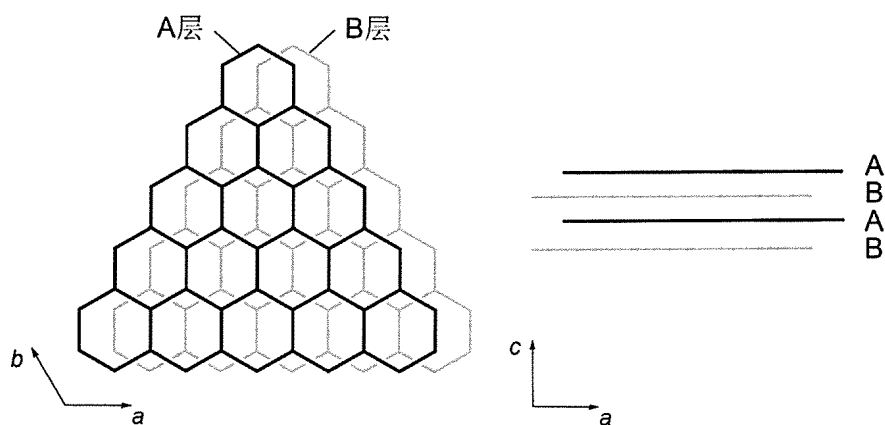


图 3-4

第4题(10分) DNA不仅可以存储基因信息,近年还发现它具有一定的导电性。图4-1示出DNA的4种碱基的结构。

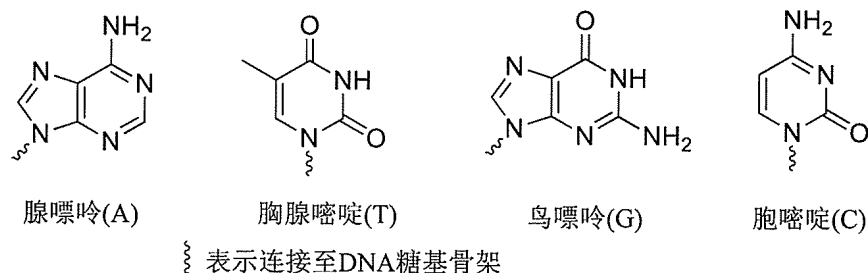


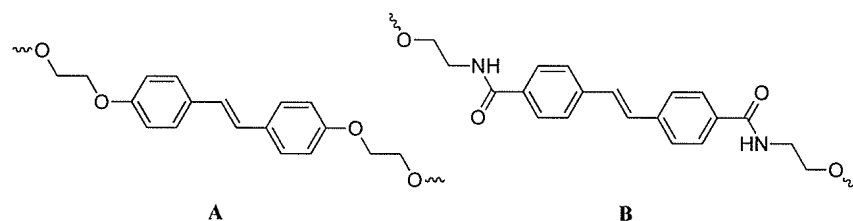
图4-1

4-1 画出 G-C 配对所形成的结构。

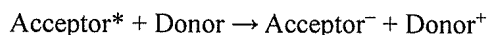
4-2 在人类染色体的末端发现了一种由4个G形成的平面形结构,它与癌症的发生密切相关。该结构具有一个四重旋转轴,中心需要钾离子来维持稳定,画出该结构。解释钾离子能够稳定该结构的主要原因,以及钾离子比钠离子形成的结构更稳定的原因。

4-3 近期发现在弱酸性条件下,染色体末端转变为 i-基元结构,两个C之间形成稳定的配对,画出该配对结构。

4-4 为了测定DNA的导电性能,科学家将DNA的两端分别连接上电子给体和电子受体,两者(A和B)的结构如下。判断何者是电子给体,何者是电子受体,说明原因。



4-5 测定过程中可利用光将受体(Acceptor)的电子转变至激发态(Acceptor*),给体(Donor)的电子将会沿着DNA传递至受体(Acceptor*),以填充受体中空缺出来的轨道。给体由于电子的缺失转变为正离子 Donor⁺。电子传递过程如下:



电子的传递过程符合一级反应动力学方程。Acceptor*在525 nm和575 nm的吸光系数分别为 ε_{A525} 和 ε_{A575} 。Donor⁺在525 nm和575 nm的吸光系数分别为 ε_{D525} 和 ε_{D575} 。Acceptor⁻和Donor在525 nm和575 nm不具有吸收。已知在575 nm处 Acceptor*的吸光系数 (ε_{A575}) 是 Donor⁺的吸光系数 (ε_{D575}) 的20倍。实验测得反应过程中体系在525 nm和575 nm吸光度之比随时间变化如下表所述,试计算电子传递速率常数 k 。

t (ns)	0	2.0	$+\infty$
A_{525}/A_{575}	0.55	0.90	2.5

第5题 (14分)

1987年签订的《蒙特利尔议定书》,禁止全球使用氟氯碳化物(CFCs)作为制冷剂,以减缓大气臭氧层空洞。随后以氢氟碳化物代替CFCs。然而,氢氟碳化物增强温室效应的能力比二氧化碳强几千倍,导致全球变暖。2016年,在《蒙特利尔议定书》基础上通过了基加利修正案,敦促各国减少氢氟碳化物的使用。

现有一种名为 NRF-60 的环保型制冷剂，1 p° 时的热力学参数如下：

$C_{p,m}(l) = 172.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ， $C_{p,m}(g) = 4R$ ，热容均可视为常数；正常沸点 279.2 K 时的摩尔气

化焓 $\Delta_{\text{vap}} H_m^\circ = 27.00 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。本题中，NRF-60(g) 可视为理想气体，压强对液相 H_m 、 S_m 、 G_m 、 V_m 的影响可忽略。

5-1 在一具有光滑活塞的绝热容器中，270.0 K 时，NRF-60 达气、液平衡，其中气相和液相的摩尔数分别为 9 mol 和 1 mol。现将该平衡系统绝热可逆压缩至温度为 300.0 K，终态仍存在气、液两相。

5-1-1 分别计算体系在初态和终态的压强。（此步可作适当近似）

5-1-2 计算体系在初态温度、压强下的摩尔气化焓。

5-1-3 计算终态时系统的组成。

5-2 以 NRF-60 为工作介质的蒸气压缩式制冷循环如图 5-1 所示 ($p-V$ 图)。两条等温线温度分别为 T_C 和 T_H 。体系初态位于图中的 a 点，NRF-60 处于气、液平衡区，温度为 T_C 。该制冷循环如下：系统从 a 点出发恒温膨胀至 b 点（全部液体刚好气化）；自 b 点绝热压缩至 c 点；自 c 点恒压压缩使气相全部凝聚为液相，到达 e 点；对液相进行“节流”（ $e \rightarrow a$ ）使其冷却，节流过程为绝热等焓过程。整个循环中除“节流”过程不可逆外，其它过程均为可逆过程。

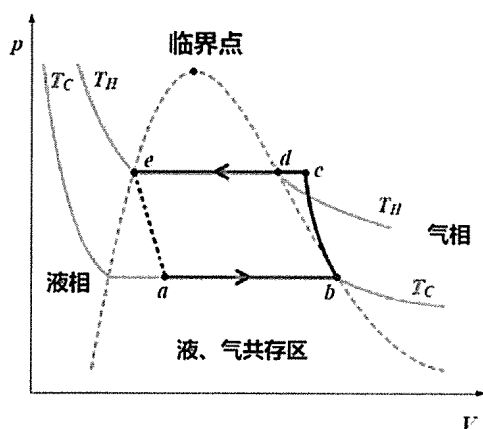


图 5-1 制冷机工作循环示意图

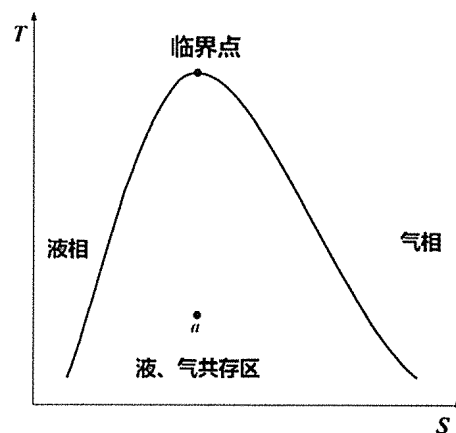


图 5-2 $T-S$ 图

类似图 5-1，绘制上述蒸气压缩式制冷循环过程的温度-熵 ($T-S$) 示意图 (从 a 点出发，在图中标明 b, c, d, e 点，并用带箭头的线连接各点)。 $T-S$ 图如图 5-2，请自行在答题纸上绘制。

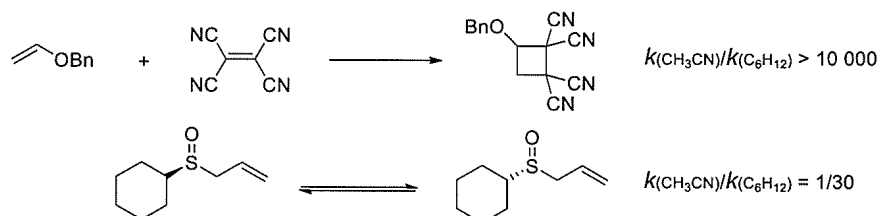
第 6 至 8 题中的缩写： Bn: 苄基; Boc: 叔丁氧基甲酰基; Bz: 苯甲酰基; Cat.: 催化剂; DIBAL-H: 二异丁基氢化铝; DMF: N,N -二甲基甲酰胺; equiv: 化学倍量; Et: 乙基; Me: 甲基; Ph: 苯基; PMB: 对甲氧基苄基; r.t.: 室温; Tf: 三氟甲磺酰基; TfOH: 三氟甲磺酸; toluene: 甲苯; xylenes: 二甲苯。

说明： 反应产物均为经后处理纯化且结构鉴定后的化合物。

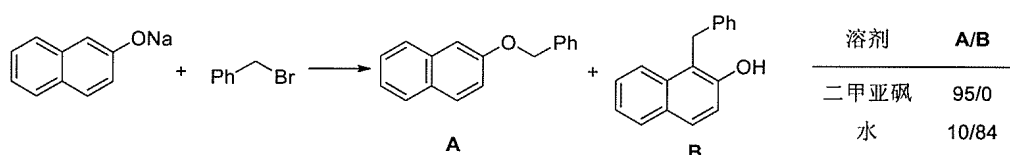
第 6 题（6 分）有机反应的溶剂效应

溶剂往往对有机反应的动力学和历程都具有重要的影响，被称为“溶剂效应”。

6-1 研究表明，无论使用乙腈还是环己烷作溶剂，异戊二烯与马来酸酐的 Diels-Alder 反应的反应速率常数基本相同。然而，以下两个反应在乙腈和环己烷中的速率常数却显著不同，分别对这两个反应的溶剂效应进行合理的解释：

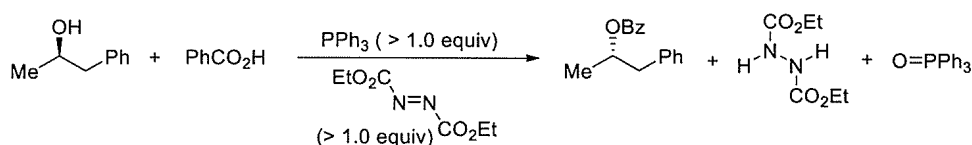


6-2 萘酚氧负离子具有两可亲核性质，可在不同的溶剂中进行氧端或碳端为主的烷基化反应。分析以下实验数据，对此结果给出合理的解释。

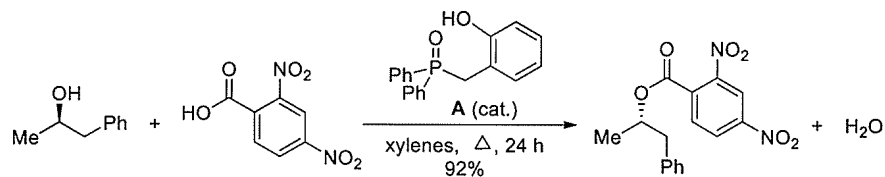


第 7 题（14 分）有机反应的机理研究

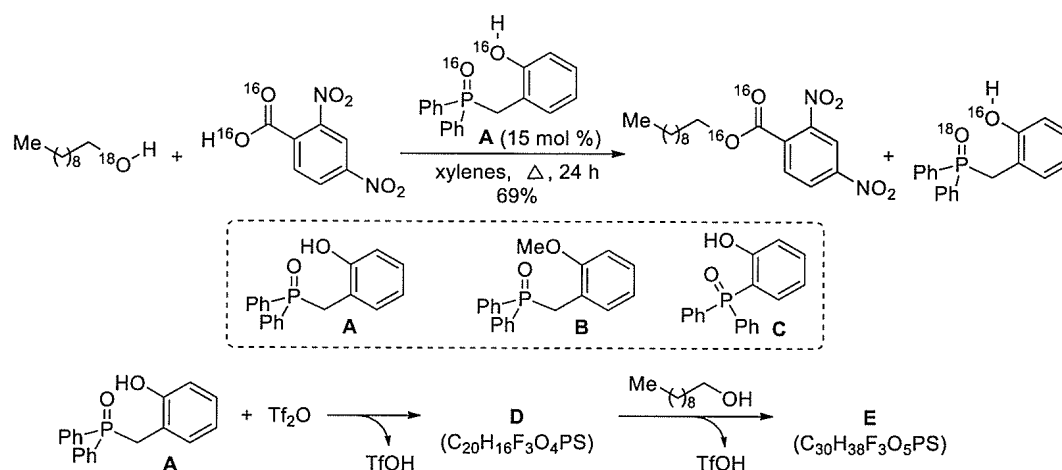
7-1 Mitsunobu 反应是将一级或二级醇羟基转化为其它官能团的有效方法。经典的 Mitsunobu 反应需使用化学倍量的磷试剂和偶氮试剂，因此不可避免地产生化学倍量的副产物，不仅原子经济性差，也给产物的分离纯化带来了困难（如下图）：



2019 年，英国科学家设计了一种有机磷试剂 **A**，实现了催化的 Mitsunobu 反应，唯一的副产物是 H_2O （如下图）。此改进符合现今倡导的绿色可持续化学理念：



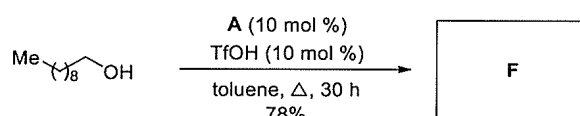
同位素标记研究表明（见下图）， ^{18}O 标记的 1-癸醇与 2,4-二硝基苯甲酸在催化剂 **A** 作用下形成的产物不含 ^{18}O 标记，但回收的催化剂 **A** 却被 ^{18}O 标记。**A** 的类似物 **B** 和 **C** 都不具有催化活性。此外，**A** 与三氟甲磺酸酐 (Tf_2O) 反应形成的离子化合物 **D** 具有和 **A** 一样的催化活性。**D** 与 1-癸醇反应形成离子化合物 **E**。**A**、**D** 和 **E** 中磷原子具有相同的价态，**E** 与经典 Mitsunobu 反应机理中的关键中间体结构类似。



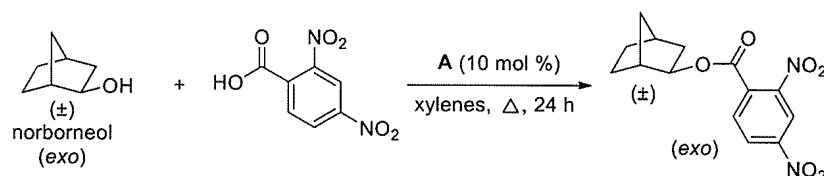
分析上述反应式和研究结果，回答下列问题：

7-1-1 推断 **D** 和 **E** 的结构简式，并简要解释为什么 **A**、**B**、**C** 中只有 **A** 可以催化 Mitsunobu 反应。

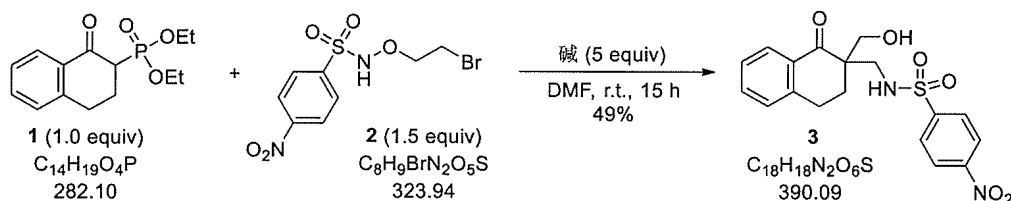
7-1-2 1-癸醇在 **A** 和 TfOH 的共催化下可发生如下反应。画出反应产物 **F** 的结构简式。



7-1-3 进一步研究发现，*exo*-norborneol 和 2,4-二硝基苯甲酸在该催化反应条件下所形成的产物仍为 *exo* 构型（如下图）。画出该反应历程关键中间体的结构简式，并解释产物构型保持的原因。



7-2 α -羟甲基- α -氨基酮衍生物是一类非常有用的药物合成中间体，有机化学家对其合成进行了深入研究。实验结果表明，化合物 **1** 和 **2** 在碱的作用下可生成该类化合物 **3**（如下图）。



为了探究该反应的历程，研究人员进行了如下实验：

实验一 在 1 h 停止上述反应（其余条件相同），分离得到产物 **A**（分子式 $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}$ ）与产物 **B**（分子式 $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_8\text{PS}$ ）；

实验二 **A** 与 1.5 倍量的化合物 **2** 进行上述反应（不加入原料 **1**，其余条件相同），15 h 后得到产物 **3**；而 **B** 在相同条件下不能转化为 **3**；

实验三 化合物 **2** 与 5 倍量的碱在室温下反应（以未经干燥处理的二氯甲烷为溶剂），5 min 后生成一不稳定化合物 **C**（分子量为 244.22）。**C** 继续在室温下反应，30 min 后完全分解。减压浓缩后，只检测到一种化合物 **D**，其分子量为 202.18。

依据以上实验结果，回答以下问题：

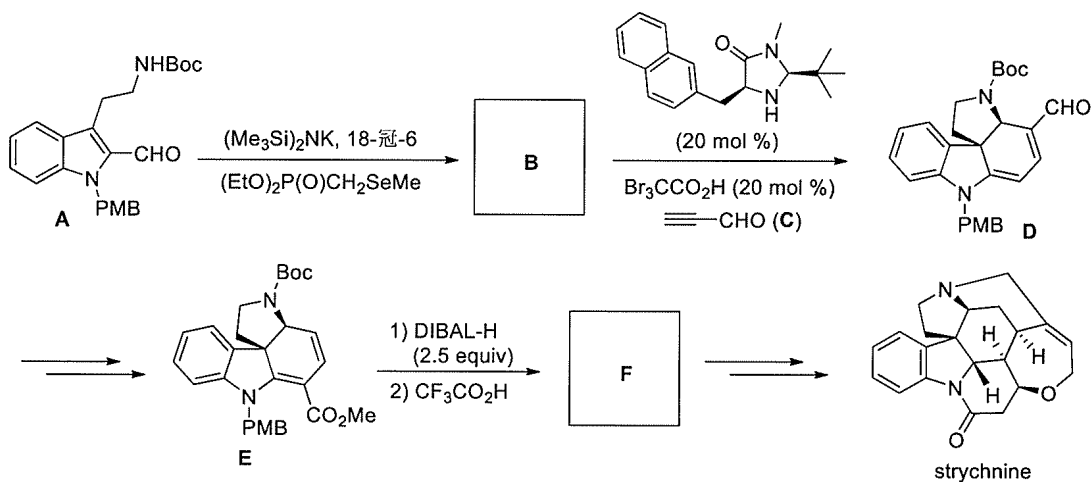
7-2-1 画出化合物 **A**、**B**、**C** 以及 **D** 的结构简式。

7-2-2 除了 **D** 以外，**C** 的分解产物还有什么？

7-2-3 解释在实验二中 **B** 为什么不能转化成 **3**。

第 8 题（11 分）天然产物全合成

Strychnine 亦称番木鳖碱，是从中药马钱子中分离得到的一种吲哚生物碱，其复杂的稠环结构和生理活性引起了科学家的广泛研究兴趣。1952 年，科学家第一次合成了 strychnine，但只有 0.0009% 的总收率。2011 年，化学家利用不对称有机催化和串联反应，仅需 12 步就完成了 strychnine 的全合成，效率提高了 7000 倍。该合成的部分路线如下图所示：



8-1 画出上图中化合物 **B** 和 **F** 的结构简式。

8-2 $B + C \rightarrow D$ 的转化经历了三步基本反应。画出该串联过程中两个关键中间体的结构简式。

8-3 不对称有机催化反应的相关研究获得了 2021 年的诺贝尔化学奖。题 **8-2** 所述串联反应的第一步是不对称有机催化反应的代表性应用，实现了手性中心的对映选择性构筑。画出该步反应的立体化学控制模式示意图，并解释该过程中三溴乙酸的作用。