

第 38 届中国化学奥林匹克（决赛）理论第一场试题

(2024 年 10 月 26 日 14:00 - 18:00)

姓名：_____ 营员号：_____ 学校：_____

考试纪律与要求

- 考试时间 4 小时。迟到超过半小时者，不得进入考场。开始考试后 1 小时内不得离场。
- 考试结束时间到，立刻停止书写。将试卷与答卷置于桌面，待监考人员允许方可离开考场。
- 姓名等信息必须写于指定位置，写于其他位置的答卷按废卷处理。
- 所有解答必须写在答卷纸指定的框内，写于其他位置的解答不予评判。
- 凡要求计算或推演的，必须给出过程，无过程即使结果正确也不得分。凡要求说明理由或解释原因的，答案不超过 30 个字。部分试题分析和计算时可做合理假设。
- 注明有效数字的试题，计算结果要求修约有效数字。
- 用铅笔解答的部分（包括作图）无效。
- 禁止使用涂改液和修正带，也不得用纸粘贴，否则，整张答卷无效。
- 允许使用非编程计算器以及直尺等文具。
- 答卷 4 张 7 页（A3 版式），请勿遗漏。
- 考场备有草稿纸，不得将任何纸张带入或带出考场。

元素周期表（部分）

H 1.008																	He 4.003
Li 6.94	Be 9.012											B 10.81	C 12.01	N 14.01	O 16.00	F 19.00	Ne 20.18
Na 22.99	Mg 24.31											Al 26.98	Si 28.09	P 30.97	S 32.07	Cl 35.45	Ar 39.95
K 39.10	Ca 40.08	Sc 44.96	Ti 47.87	V 50.94	Cr 52.00	Mn 54.94	Fe 55.85	Co 58.93	Ni 58.69	Cu 63.55	Zn 65.38	Ga 69.72	Ge 72.64	As 74.92	Se 78.96	Br 79.90	Kr 83.80
Rb 85.47	Sr 87.62	Y 88.91	Zr 91.22	Nb 92.91	Mo 95.96	Tc [98]	Ru 101.07	Rh 102.91	Pd 106.42	Ag 107.87	Cd 112.41	In 114.82	Sn 118.71	Sb 121.76	Te 127.60	I 126.90	Xe 131.29
Cs 132.9	Ba 137.3	Ln	Hf 178.5	Ta 180.9	W 183.8	Re 186.2	Os 190.2	Ir 192.2	Pt 195.1	Au 197.0	Hg 200.6	Tl 204.4	Pb 207.2	Bi 209.0	Po (209)	At (210)	Rn (222)
Ln	La 138.9	Ce 140.1	Pr 140.9	Nd 144.2	Pm (145)	Sm 150.4	Eu 152.0	Gd 157.3	Tb 158.9	Dy 162.5	Ho 164.9	Er 167.3	Tm 168.9	Yb 173.0	Lu 175.0		

可能用到的物理常数

理想气体常数	$R = 8.31446261815324 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
阿伏伽德罗常数	$N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
真空光速	$c = 299792458 \text{ m s}^{-1}$
电子电荷	$e = 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ C}$
普朗克常数	$h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}$
玻尔兹曼常数	$k_B = 1.380649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
法拉第常数	$F = 96485.332 \text{ C mol}^{-1}$
玻尔磁子	$\mu_B = 9.274009994 \text{ J T}^{-1}$
热力学卡路里	$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$
标准压力	$p^\ominus = 100.000 \text{ kPa}$

可能用到的公式

热力学温度	$T = C + 273.15 \text{ K}$
塞曼分裂	$\Delta E = \gamma B$
配分函数	$Z = \sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)$
磁化强度	$M = N_A k_B T \frac{\partial \ln Z}{\partial B}$
平行六面体体积	$V = abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cdot \cos \beta \cdot \cos \gamma}$

可能用到的缩写

Mc = 甲基	Cp* = 1,2,3,4,5-五甲基环戊二烯负离子
Et = 乙基	AIBN = 偶氮二异丁腈
Ph = 苯基	THF = 四氢呋喃
TMS = 三甲基硅基 (-Si(CH ₃) ₃)	LDA = 二异丙基胺基锂
TBS = 叔丁基二甲基硅基 (t-Bu(CH ₃) ₂ Si-)	TBAB = 四丁基溴化铵
Ts = 对甲苯磺酰基	DDQ = 2,3-二氯-5,6-二氧基-对苯醌
OTf = 三氟甲磺酰氧基 (-OSO ₂ CF ₃)	

第1题 蚯蚓血红蛋白(14分)

在一些无脊椎动物中,蚯蚓血红蛋白(Hr)负责结合并携带 O_2 分子,每个蛋白质分子中都有2个非常接近的Fe,它们可以共同作用结合一个 O_2 分子,形成含有 Fe_2O_2 基团的蚯蚓血红蛋白(HrO_2)。Raman谱可以测量偶极矩不变的化学键的伸缩振动模式, HrO_2 的Raman谱在 844 cm^{-1} 处有一个吸收峰。 HrO_2 的光激发能垒是 2.480 eV 。

1-1 O_2 、 O_2^- 和 O_2^{2-} 混合体系中存在3个Raman吸收峰,波数为 878 、 1107 、 1555 cm^{-1} 。

1-1-1 写出 O_2 的分子轨道电子排布式以及 O_2 、 O_2^- 和 O_2^{2-} 的键级。

1-1-2 指出 O_2 、 O_2^- 和 O_2^{2-} 的O—O伸缩振动模式的振动波数大小顺序,解释原因。

1-1-3 指出 $^{16}O_2$ 、 $^{16}O^{18}O$ 和 $^{18}O_2$ 三种分子中,O—O伸缩振动模式的振动波数大小顺序,解释原因。

1-2 计算判断什么波长(nm)的光可激发 HrO_2 。

1-3 画出两个Fe距离最短的 Fe_2O_2 的结构示意图,注明O的存在形式。

第2题 多彩的铝配合物(15分)

三(8-羟基喹啉)合铝(III)(AlQ_3)配合物的化学式为 $C_{27}H_{18}N_3O_3Al$,是一种优异的小分子半导体材料,可用于有机显示等领域。

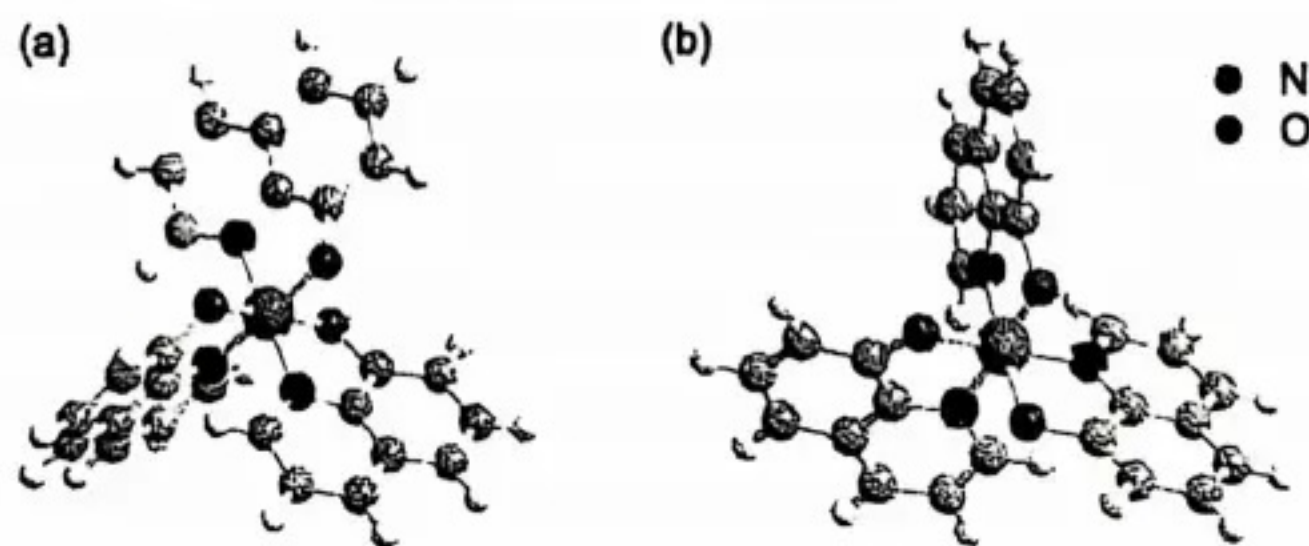


图 2.1 AlQ_3 的两种配位结构

2-1 AlQ_3 分子有两种典型异构体,如图 2.1 所示。写出它们所属的分子点群。

2-2 预测 AlQ_3 配合物中 Al—O 与 Al—N 键长的大小关系,解释原因。

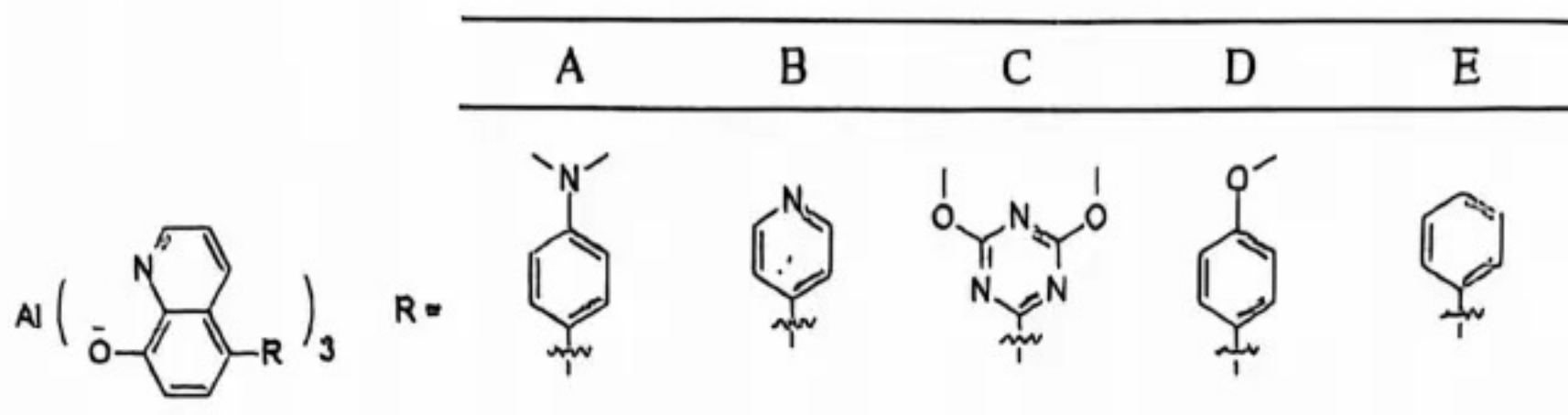
2-3 AlQ_3 分子可通过范德华力形成分子晶体。一般地,以范德华力主导的分子间相互作用势能 $E(l)$ 可用 Lennard-Jones 关系表示

$$E(l) = \frac{a}{l^{12}} - \frac{b}{l^6}$$

其中, l 是分子质心之间的距离, a 和 b 均为大于 0 的常数。画出 $E(l) - l$ 的关系图,求 AlQ_3 分子的范德华半径。

2-4 AlQ_3 分子可结晶为三斜晶体,一个晶胞里有两个不等价的 AlQ_3 分子。其晶胞参数为 $a = 6.181\text{ Å}$, $b = 13.27\text{ Å}$, $c = 14.43\text{ Å}$, $\alpha = 66.06^\circ$, $\beta = 88.56^\circ$, $\gamma = 84.03^\circ$ 。计算 AlQ_3 分子晶体的密度(单位: g cm^{-3})。

2-5 研究发现，对 8-羟基喹啉配体在羟基对位进行修饰，所得 AlQ_3 衍生物分子的发射光谱可在整个可见光范围内调制。对下列衍生物分子发射光谱的峰值波长排序。



第3题 硅基材料（29 分）

硅基材料是半导体工业最主要的材料之一，且在稳定性、光学性能、生物兼容性等方面表现优异，在高新技术领域发挥着重要作用。

3-1 高纯三氯硅烷气体与氢气通过高温化学气相沉积可制备超纯硅。写出该反应的化学方程式。

3-2 硅表面容易与氧键合，常需要使用 HF 进行表面刻蚀处理。在 HF 作用下，硅表面首先发生脱氧氟化反应。对于有 n 个表面 Si 原子、 m 个内部 Si 原子的表面氟取代的硅材料，可用 $\text{Si}_m\equiv(\text{Si}^*\text{—F})_n$ 表示（“ $\equiv$ ”表示表面硅原子 Si^* 与 3 个内部硅原子成键）。 $\text{Si}_m\equiv(\text{Si}^*\text{—F})_n$ 继续与 HF 反应，最终生成表面氢取代的硅材料，写出该反应的化学方程式。（表面 Si 用 Si^* 表示）

3-3 p 型单晶硅（空穴用 h^+ 表示）作为阳极在 HF 溶液中电解时，表面会形成可发光的多孔硅层。研究发现，每个 Si 原子的反应会消耗 x 个空穴，并可检测到活性中间产物 SiF_2 的形成。

3-3-1 写出多孔硅形成过程中阳极反应和 SiF_2 后续转化的反应方程式。

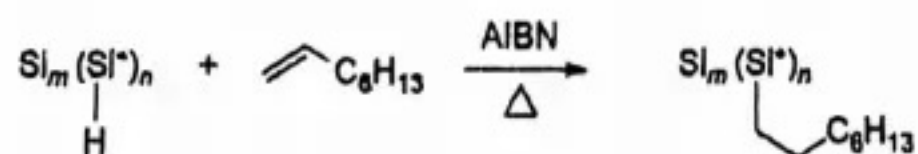
3-3-2 若 p 型单晶硅足够厚且 HF 足够多，多孔硅的孔深度是否会随反应一直增加？解释原因。

3-4 实验室常用 $\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ 为原料合成硅量子点，已知 $\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ 分子具有 C_3 对称轴。 $\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ 可以通过 $\text{HSi}(\text{OCH}_3)_3$ 酸性水解得到。

3-4-1 画出 $\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ 分子的结构式。

3-4-2 氮气气氛中 $\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ 的热重分析实验显示，从室温至 350°C 失重 15.1%，气相色谱表明该过程只生成一种气体。写出该过程的反应方程式。

3-4-3 $\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ 在含 5% 氢气的氩气氛围下加热至 1100°C 可以得到分散在 SiO_2 骨架中的纳米硅掺杂结构，再利用 HF 刻蚀掉 SiO_2 部分，就可得到 3 nm 左右、表面氢取代的硅量子点。用甲苯提取可得到硅量子点的悬浊液。在 AIBN 催化下，辛烯与该悬浊液反应，得到表面辛基取代的硅量子点，反应体系变得均一透明。反应式如下

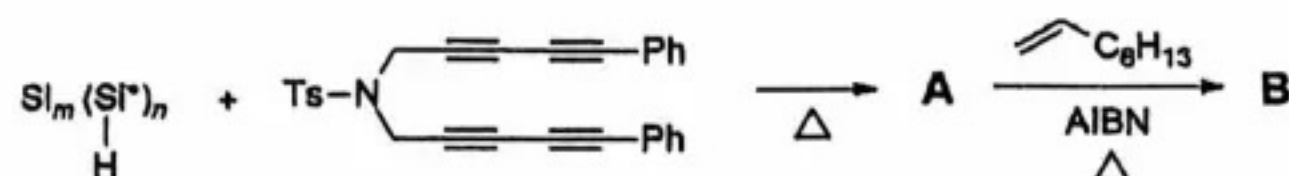


3-4-3-1 解释反应体系变均一透明的原因。

3-4-3-2 反应后的体系是否具有丁达尔效应？解释原因。

3-4-3-3 在硅量子点表面引入共轭结构基团能调控其光学性质，假设氢钝化的硅量子点 $\text{Si}_m(\text{Si}^*\text{H})_n$ 与 x 个苯甲醇反应后，剩余的 Si^*H 再与辛烯完全反应，写出总反应的化学方程式。

3-4-3-4 共轭二炔与单炔可以在加热条件下发生 Diels-Alder 型反应生成多取代苯炔，该多取代苯炔可与表面氢取代的硅量子点反应。假设有 x 个多取代苯炔参与反应，画出反应最终产物 **B** 的结构式。

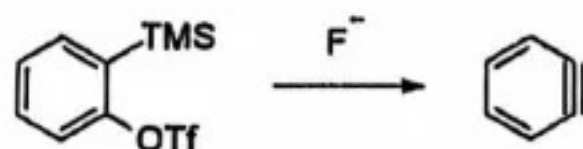


3-5 有机硅聚合物也是一类新型材料。

3-5-1 二甲基二氯硅烷可由一氯甲烷和硅在铜催化剂存在时合成，该反应过程还能生成三甲基氯硅烷和甲基三氯硅烷两种副产物。假设反应生成 x 个二甲基二氯硅烷、 y 个三甲基氯硅烷与甲基三氯硅烷，写出总反应的化学方程式。

3-5-2 二甲基二氯硅烷或一甲基二氯硅烷水解可分别生成硅基聚合物 PDMS 或 PHMS，写出 PDMS 和 PHMS 的结构式（不要求封端）。

3-5-3 PHMS 也可以通过与苯炔反应引入苯基。Kobayashi 苯炔合成法是形成苯炔的常用方法（如下图所示）。能否使用该方法在 PHMS 中引入苯基？若可以，写出产物结构；若不行，说明理由。



第4题 分光光度法测量平衡常数（29 分）

分光光度法灵敏度高，可用来测定有色弱酸弱碱的解离常数或配合物的稳定常数。（本题需要修约有效数字）

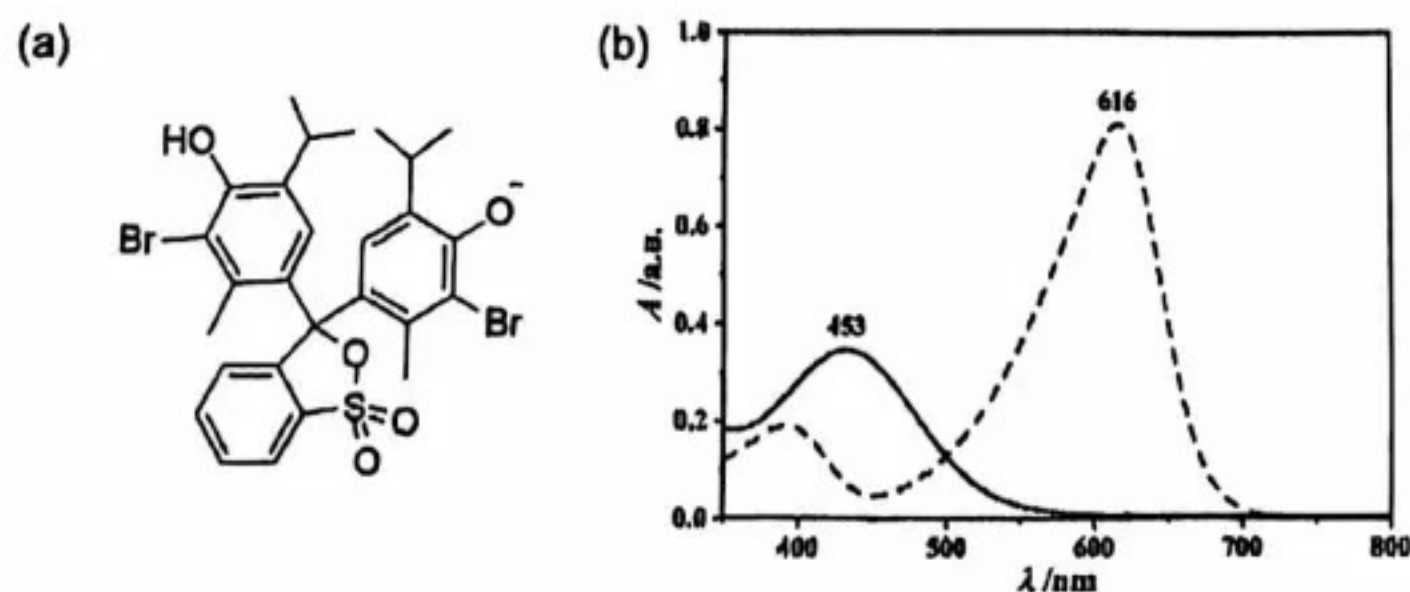


图 4.1 (a) HIn^- 的结构式；(b) 紫外-可见吸收光谱

4-1 溴百里酚蓝一钠盐（用 NaHIn 表示）是一种常用的酸碱指示剂，其结构如图 4.1a

所示，pH 变色范围为 6.0（黄色）~7.8（蓝色）。其在水中解离度很小，用一般的分析方法很难准确测定其解离常数 K_a 值，但利用分光光度法可以准确、方便地测量。NaHIn 的黄色和蓝色溶液的紫外-可见吸收光谱如图 4.1b 所示。

4-1-1 画出 HIn^- 共轭碱的结构式。

4-1-2 NaHIn 的中性溶液呈绿色，简要解释原因。

4-1-3 图 4.1b 中实线对应的是什么颜色溶液的吸收光谱，简要解释原因。

4-1-4 取 3 份等量的 NaHIn 溶液，分别准确添加相同体积的 HCl、NaOH 与 $\text{pH} = 7.00$ 的缓冲溶液，使溶液呈黄色、蓝色、绿色。室温下选择不同波长测量各溶液的吸光度，结果见表 4.1。推导 NaHIn 的 K_a 计算公式，并计算室温下的 K_a 值。

表 4.1 不同颜色的 NaHIn 溶液的吸光度 $A / \text{a.u.}$

λ / nm	黄色	蓝色	绿色
450	0.154	0.002	0.100
616	0	0.388	0.177

4-2 利用分光光度法测量配合物的稳定常数时，通过合理的实验设计，可以方便数据处理。

表 4.2 不同组成混合溶液的吸光度 $A / \text{a.u.}$

编号	V_M / mL	V_L / mL	$A / \text{a.u.}$
1	0.00	24.00	0
2	2.00	22.00	0.105
3	4.00	20.00	0.211
4	6.00	18.00	0.319
5	8.00	16.00	0.373
6	10.00	14.00	0.407
7	12.00	12.00	0.432
8	14.00	10.00	0.404
9	16.00	8.00	0.370
10	18.00	6.00	0.316
11	20.00	4.00	0.210
12	22.00	2.00	0.104
13	24.00	0.00	0

用 $0.0500 \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2$ （用 M 表示）和 $0.0500 \text{ mol L}^{-1}$ 磺基水杨酸（用 L 表示）溶液配制系列混合溶液（将 pH 调至 4.5~4.8 后，定容至 50.00 mL），在 440 nm 波长（ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 与磺基水杨酸的吸收可忽略）处测定各溶液的吸光度 A ，结果如表 4.2 所示。画出 $A - x_L$ 图及必要的辅助线，计算并确定磺基水杨酸铜配合物的组成和表观稳定常数。

第5题 过氧乙酸：绿色环保型消毒剂（53 分）

过氧乙酸（PAA）作为一种重要的有机化工产品，已广泛应用于食品器具、医疗器械、纺织业、能源工程、环境工程等领域，特别是作为消毒剂，具有广谱适用性，在使用浓度下对物品基本无腐蚀，属绿色环保型消毒剂。了解PAA的理化性质、制备工艺、合成反应动力学对其应用是十分重要的。工业上通常用硫酸作催化剂，由乙酸（AA）和过氧化氢（HP）制备PAA，298.15 K时其平衡常数为3.30。一些物质的热力学数据示于表5.1。298.15 K时， $\text{p}K_{\text{a}}(\text{AA}) = 4.74$ ， $\text{p}K_{\text{a}}(\text{PAA}) = 8.2$ 。

表 5.1 物质的标准摩尔生成吉布斯自由能和标准摩尔生成焓（298.15 K， $p^{\ominus}$ ）

物质	$\Delta_{\text{f}}G_{\text{m}}^{\ominus} / (\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\ominus} / (\text{kJ mol}^{-1})$
$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$	-399.60	—
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	-134.10	—
$\text{CH}_3\text{COOOH}(\text{l})$	-276.10	-387.30
$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l})$	-389.90	-484.30
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})$	-120.42	-187.61
$\text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$	-369.41	—
$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}(\text{l})$	-488.67	-624.40
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-237.18	-285.830
$\text{OH}^-(\text{aq})$	-157.20	—
DAP(g)	-370.43	—

5-1 $\Delta_{\text{f}}G_{\text{m}}^{\ominus}(\text{PAA}, \text{aq}, 298.15 \text{ K}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ kJ mol}^{-1}$ 。（结果保留至小数点后第 2 位）

5-2 AA 与 PAA 一些性质（正常沸点 T_{b} 与熔点 T_{f} 、在水中的亨利常数 K_{H} ）的比较。

5-2-1 ① $T_{\text{b}}(\text{AA}) \underline{\hspace{1cm}} T_{\text{b}}(\text{PAA})$ ； ② $T_{\text{f}}(\text{AA}) \underline{\hspace{1cm}} T_{\text{f}}(\text{PAA})$ ；

③ $K_{\text{H}}(\text{AA}) \underline{\hspace{1cm}} K_{\text{H}}(\text{PAA})$ 。

（填“大于”、“小于”、“等于”或“无法判断”）

5-2-2 AA 与 PAA 的上述性质存在差异，这在很大程度上可以归因于什么？

5-3 PAA 性质不稳定。PAA 存放过程中除自然分解外，影响其分解的因素还有光、浓度、温度、酸度及溶液中的金属离子等。为了增加市售 PAA 溶液（含不同浓度的 PAA、AA、HP、水）的保存期，常添加稳定剂到 PAA 溶液中。以下化合物中，哪些对提高 PAA 溶液的稳定性有作用？

- A. 焦磷酸钠 B. 硫酸钠 C. 硫代硫酸钠
D. 尿素 E. 氯苯 F. 乙二胺四乙酸二钠

5-4 还原电势是评估消毒剂的重要参数。消毒通常在接近中性 pH 下进行，计算在生物化学标准条件（ $\text{pH} = 7$ 、298.15 K、 $p^{\ominus}$ ，其他物种的浓度为标准浓度）下 PAA 的还原电势。（结果保留至小数点后第 3 位）

5-5 PAA 合成反应热力学

PAA 的合成方法主要有乙酸氧化法、乙酸酐（AAh）氧化法等。乙酸酐氧化法是通过乙酸酐与双氧水反应制备 PAA，同时可能会生成副产物二乙酰基过氧化物（DAP）。DAP 的正常沸点为 394.5 K，336.2 K 时 DAP 的蒸气压为 2799.762 Pa。

（可做合理假设，结果保留至小数点后第 2 位）

5-5-1 计算乙酸氧化法合成 PAA 反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 与 $\Delta_r H_m^\ominus$ ，说明其工艺特点。

5-5-2 计算乙酸酐氧化法合成 PAA 反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 与 $\Delta_r H_m^\ominus$ ，说明其工艺特点。

5-5-3 计算乙酸酐氧化法生成 DAP 反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ ，说明生成 DAP 的可能性。

5-5-4 工业上不选择乙酸酐氧化法制备 PAA 的根本原因是什么？

5-6 PAA 的合成和水解反应动力学

表 5.2 不同温度和 H^+ 浓度下 k_{1obs} ($L \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1}$) 的实验值

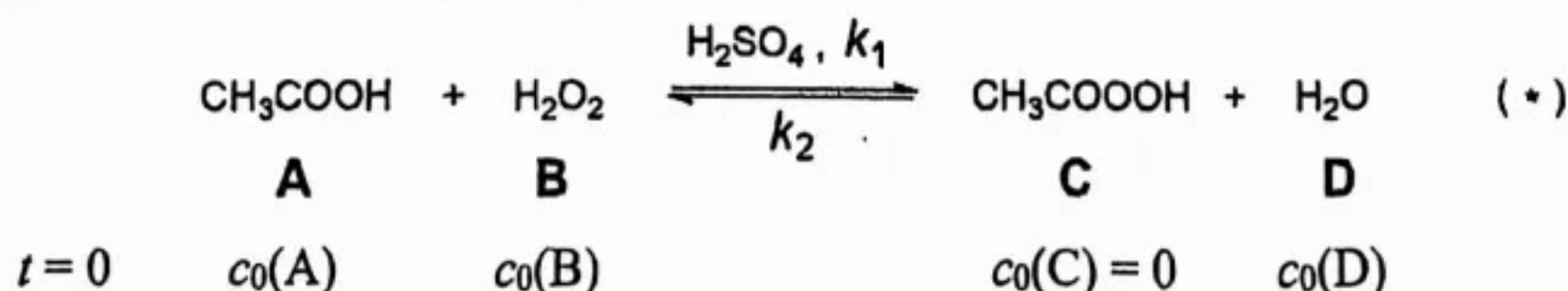
$c(H^+) / (mol \cdot L^{-1})$	293.15 K	303.15 K	313.15 K	323.15 K
0.0018	0.000461	0.001040	0.001993	0.004113
0.0250	0.001356	0.002563	0.004991	0.008944
0.1250	0.003381	0.008575	0.018244	0.046263
0.2500	0.007725	0.016113	0.034500	0.079450
0.6250	0.021313	0.048969	0.083156	0.200563

表 5.3 不同温度和 H^+ 浓度下 k_{2obs} ($L \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1}$) 的实验值

$c(H^+) / (mol \cdot L^{-1})$	293.15 K	303.15 K	313.15 K	323.15 K
0.0018	0.000076	0.000309	0.000980	0.001855
0.0250	0.000746	0.001265	0.002040	0.003806
0.1250	0.001206	0.003238	0.007763	0.018613
0.2500	0.002863	0.006000	0.013538	0.032225
0.6250	0.007281	0.017250	0.029770	0.075750

在不同温度下，对酸催化乙酸和过氧化氢制备过氧乙酸的均相反应动力学进行了研究，测定了反应中 PAA 和 HP 的浓度随时间变化的数据，对其处理后，得到的结果见表 5.2 和表 5.3。其中， k_{1obs} 、 k_{2obs} 分别是 PAA 的合成和水解两个反应的实测速率常数，由反应初始速率求得。PAA 的合成和水解反应对其所有反应物的级数均为 1。

^{18}O 同位素标记实验发现，PAA 的合成和水解反应不涉及过氧化氢中 O—O 键的解离。PAA 的合成和水解反应表示为



5-6-1 根据表 5.2 和表 5.3 数据, 求 303.15 K 下 $k_{1\text{obs}}$ 、 $k_{2\text{obs}}$ 与 $c(\text{H}^+)$ 的关系及速率常数 k_1 、 k_2 的值。

5-6-2 基于以上结果, 推导出反应(*)中 **B** 和 **C** 的浓度随反应时间的变化 $\text{dc}(\text{B})/\text{dt}$ 、 $\text{dc}(\text{C})/\text{dt}$ 、 $(\text{dc}(\text{C})/\text{dt})_{\text{合成}}$ 、 $(\text{dc}(\text{C})/\text{dt})_{\text{水解}}$ 的表达式, 其只含 **B** 和 **C** 的浓度作为变量, 其他参数均为常数。

5-6-3 为酸催化制备 PAA 提出一种合理的反应机理, 注明反应决速步, 推导出 $(\text{dc}(\text{C})/\text{dt})_{\text{合成}}$ 的表达式, 并与“5-6-2”的结果进行比较。(可做合理假设)

第6题 IVB 族元素化合物 (40 分)

IVB 族元素包括 Ti、Zr、Hf, 因其独特晶体结构与催化性能备受关注。

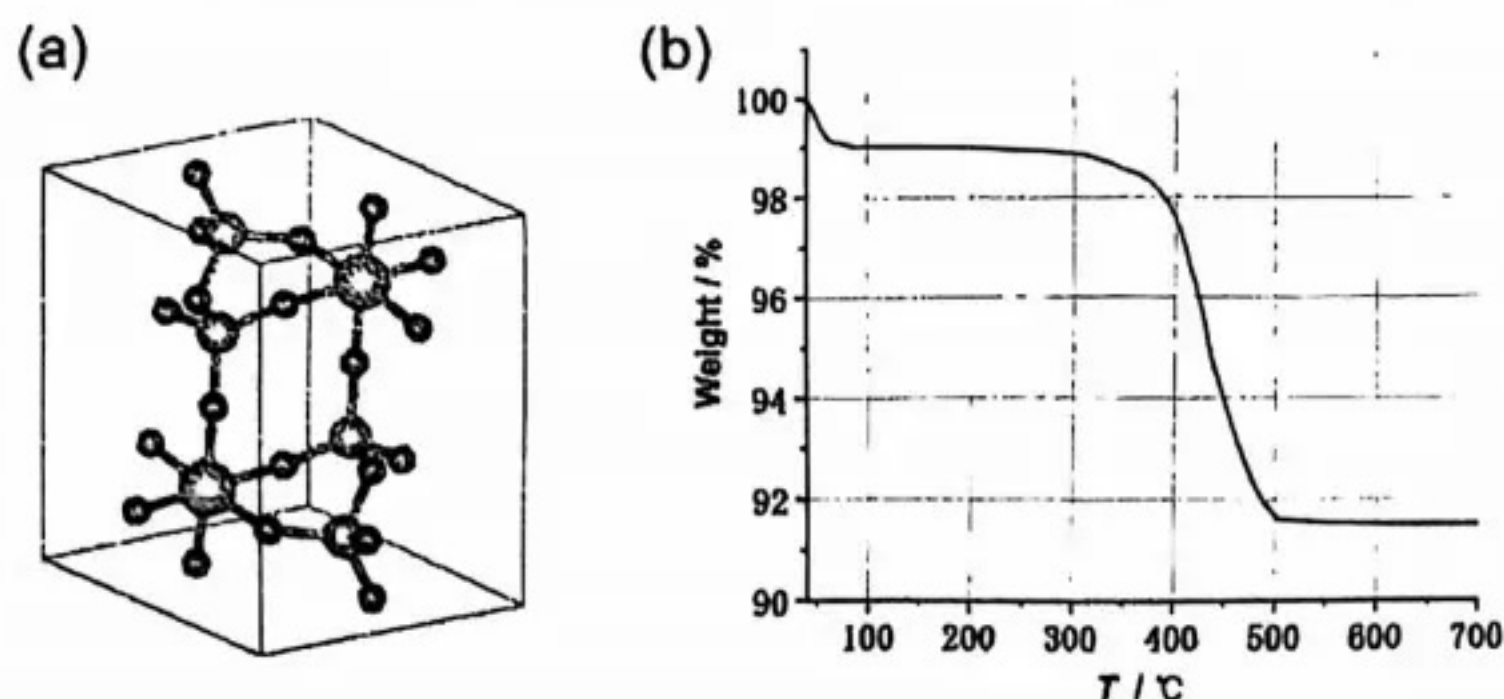


图 6.1 (a) **A** 的晶体结构; (b) **B** 的热重曲线

由 Ti、P、O 构成的物质 **A** 是新一代燃料电池中质子交换膜的候选材料之一, 其晶胞结构如图 6.1a 所示。实验室制备 **A** 的方法如下: 将 TiO_2 与过量 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_2$ 混合加入到样品管, 在惰性气流中升温到 300 °C 保持 2 h, 产物中包含一种剧毒易燃气体; 将样品冷却到室温, 用蒸馏水洗涤后于 80 °C 干燥得到 **B**; 将干燥后的固体在惰性气流中逐步升温到 500 °C 以上, 充分反应后得到物质 **A**。XPS 测得 **B** 中 Ti 的价态为+3, **B** 的热重曲线如图 6.1b 所示。

6-1-1 写出 **A** 的化学式。

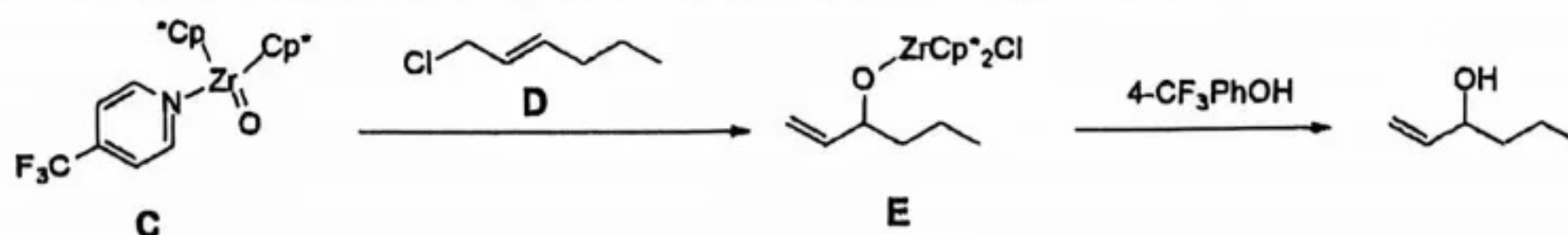
6-1-2 已知热重曲线中第一阶段释放的物质是水, 解释其原因。

6-1-3 写出 **B** 转化为 **A** 的化学方程式。

6-1-4 写出生成 **B** 的化学方程式。

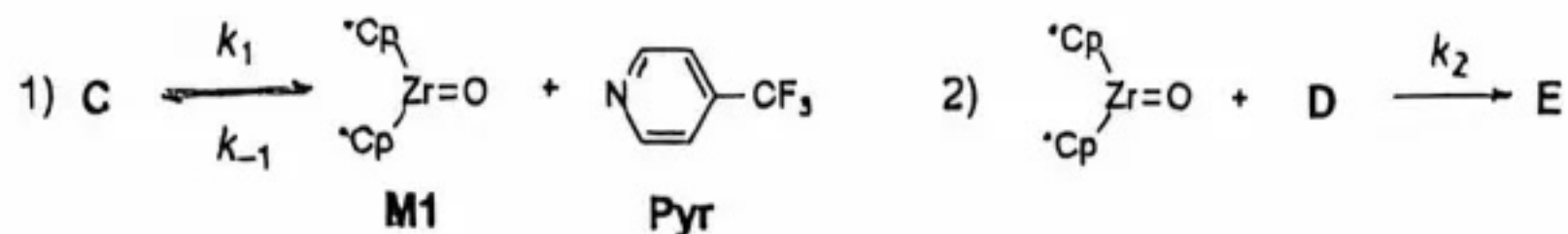
6-2 IVB 族元素的配合物参与的有机反应受到了广泛关注, 含有金属-杂原子多重键的 Ti、Zr 的配合物可与烯丙基卤代烃或烯丙基硅醚等化合物发生 $\text{S}_{\text{N}}2'$ 反应, 是一种能实现高区域选择性和立体选择性制备烯丙基化合物的方法。

6-2-1 含 $\text{Zr}=\text{O}$ 的配合物 **C** 可与烯丙基氯代物 **D** 发生如下反应



对于 C 与 D 生成 E 过程的机理，人们提出了两种可能的机理，M1 和 M2 为活性中间体

机理 I:



机理 II:

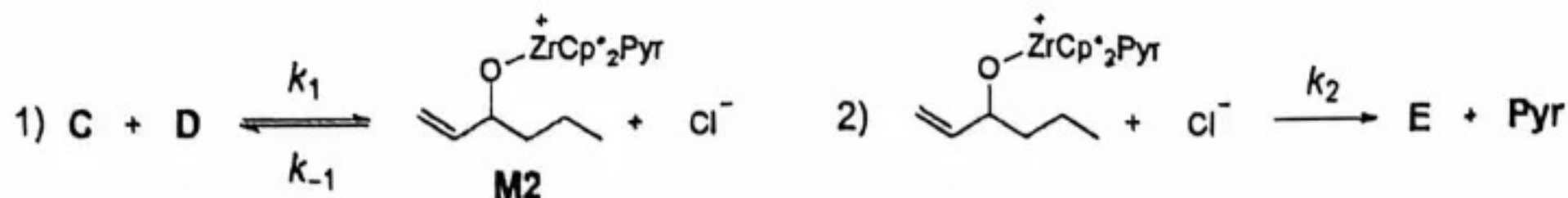
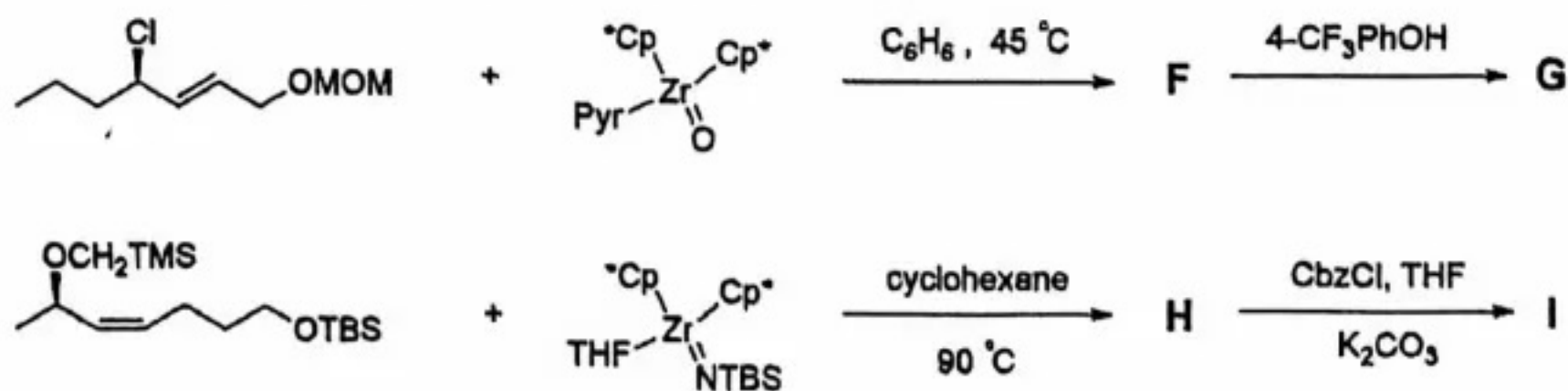


表 6.1 不同反应条件下的表观速率常数 (283.15 K)

编号	$c(\text{C}) / (\text{mol L}^{-1})$	$c(\text{D}) / (\text{mol L}^{-1})$	$c(\text{Pyr}) / (\text{mol L}^{-1})$	$k_{\text{obs}} / (10^{-4} \text{ s}^{-1})$
1	0.0126	0.127	0.19	0.91
2	0.0126	0.196	0.19	1.28
3	0.0126	0.320	0.19	1.81
4	0.0126	0.491	0.19	2.49
5	0.0126	0.968	0.19	3.45
6	0.0126	1.24	0.19	3.74
7	0.0126	1.90	0.19	4.10
8	0.0126	2.94	0.19	4.80

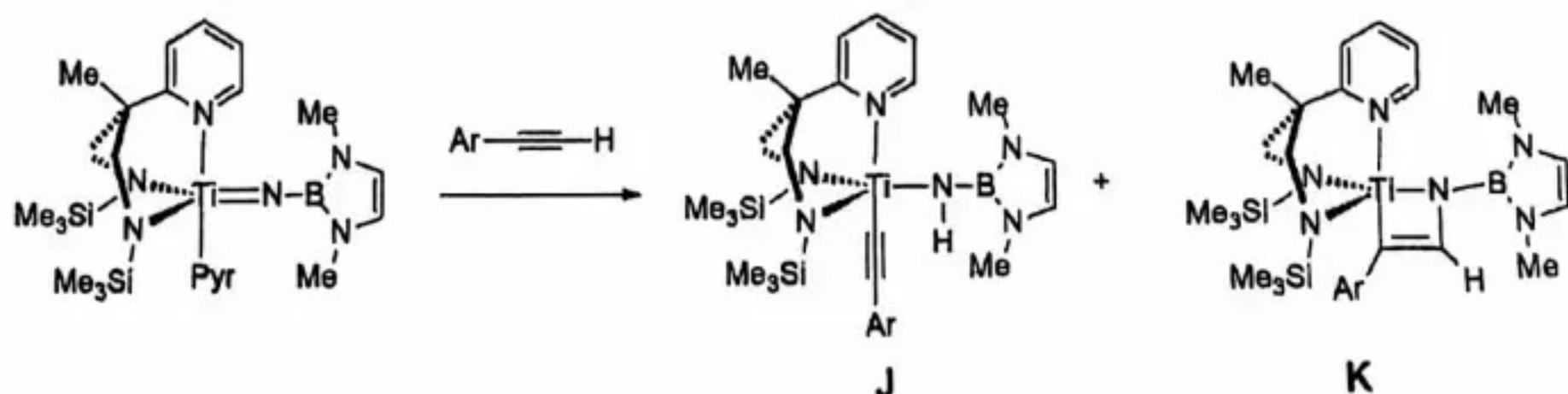
为研究反应机理，进行了动力学实验，获得的部分数据如表 6.1。写出机理 I 和 II 对应 $dc(\text{C})/dt$ 的反应速率方程，并结合表中数据判断哪种机理更合理。

6-2-2 对于下列 Zr 配合物与烯丙基化合物的反应



写出 F、G、H、I 的结构，其中手性中心的构型与双键的 Z、E 构型需画出，并画出生成 F 的关键过渡态结构。

6-3 一类 Ti 配合物与芳基端炔反应可以产生两种产物



采用理论计算的方法对生成这两种产物的路径进行了研究,得到 298.15 K 下 ΔG 如图 6.2 所示,其中后缀-H 和-D 分别表示炔基氢为 H 和 D 的情况。

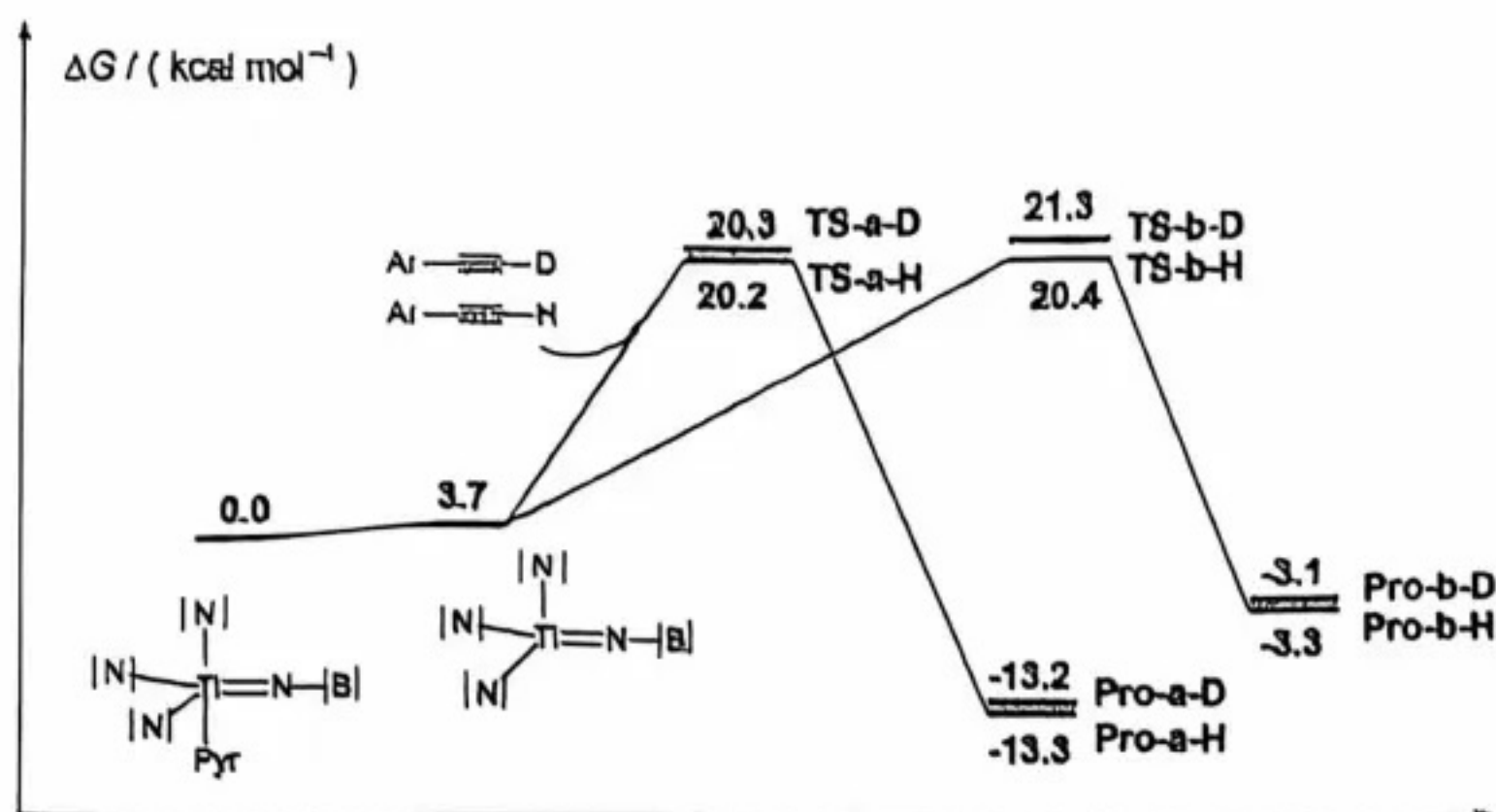
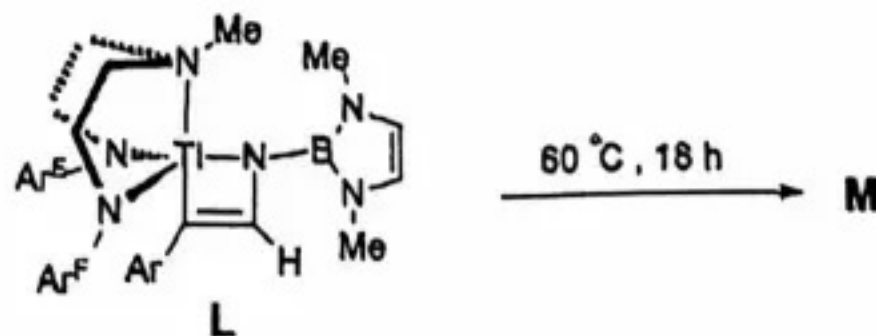


图 6.2 理论计算得到的可能的反应路径图

6-3-1 画出 TS-a-H 和 TS-b-H 的结构(不参与反应的配体可用[N]和[B]表示)。

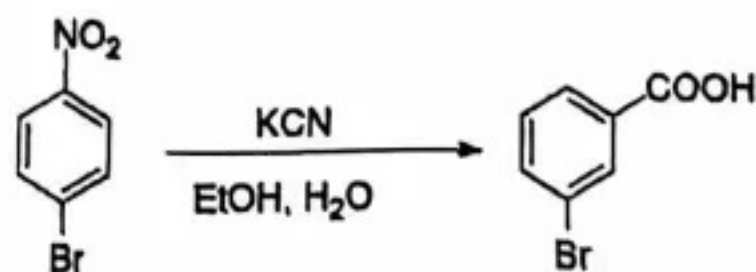
6-3-2 根据图 6.2, 计算生成 J 和 K 的过程在 298.15 K 下的 KIE (k_H/k_D)值。

6-3-3 化合物 L ($Ar^F = C_6F_5$) 在长时间加热后,可发生分子内重排转化为化合物 M。已知重排后生成了一个新的 C—C 键和一个 Ti—F 键。画出 M 的结构(不参与反应的配体可用[N]和[B]表示)。

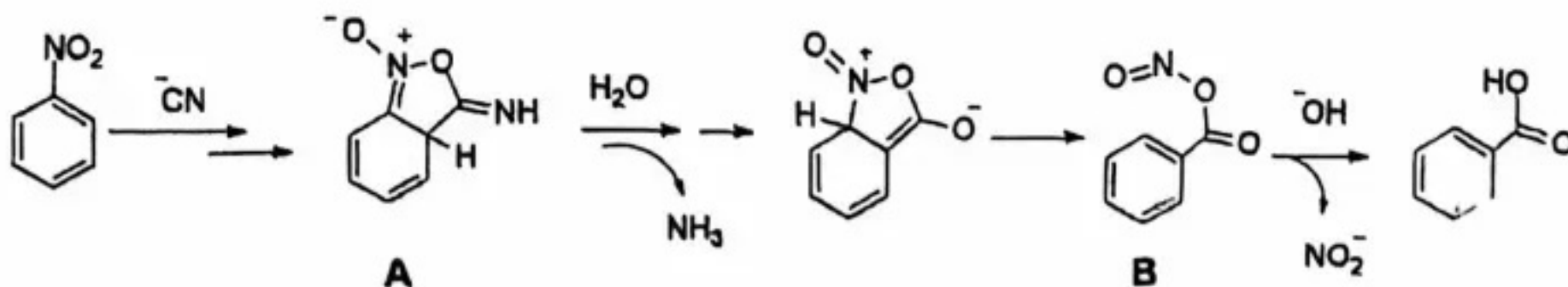


第7题 von Richter 重排反应 (26 分)

1871 年发现的 von Richter 重排反应(如下图)是有机机理研究领域中非常有趣的一个反应,其反应机理被反复推倒、重建,历经百年才被逐步证实。

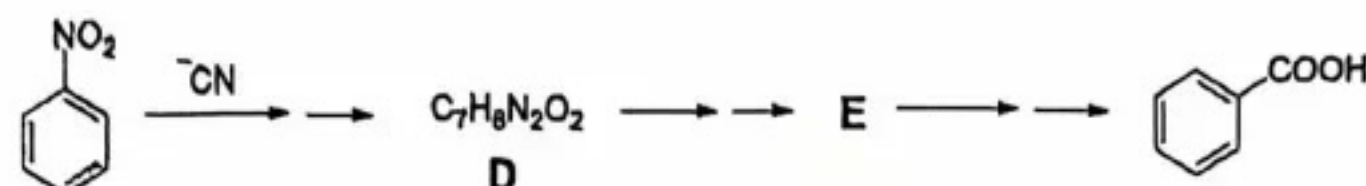


早期化学家提出了一系列简单的反应机理,但相继被否定。上世纪 50 年代,通过一系列实验研究, Bunnett 和 Raubut 提出了如下机理



7-1 1960 年的实验研究表明，反应的含 N 产物主要为 N_2 ，从而对上述机理提出了质疑。尽管有人辩称称，上述机理中 A 水解产生的 NH_3 可被后面解离的 NO_2^- 或活性中间体 B 氧化生成 N_2 ，但该机理还是被当年的 ^{15}N 同位素示踪实验所否定。用何种 ^{15}N 同位素试剂可实现上述目的？

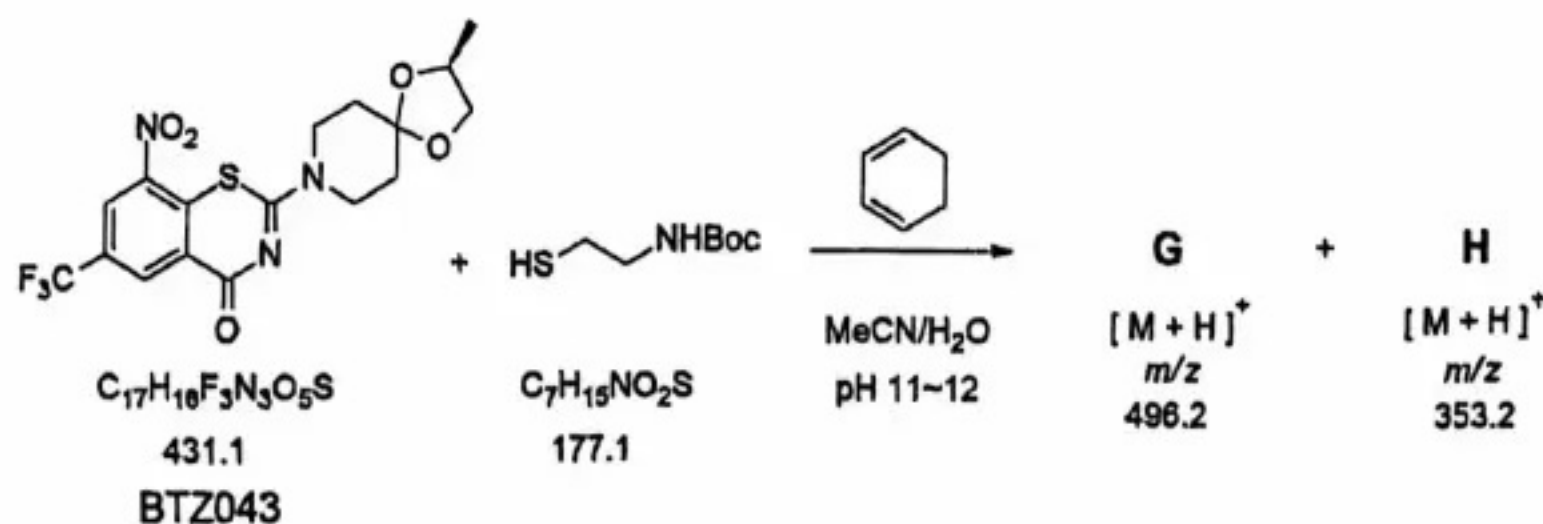
7-2 目前确立下来 von Richter 重排的部分机理如下



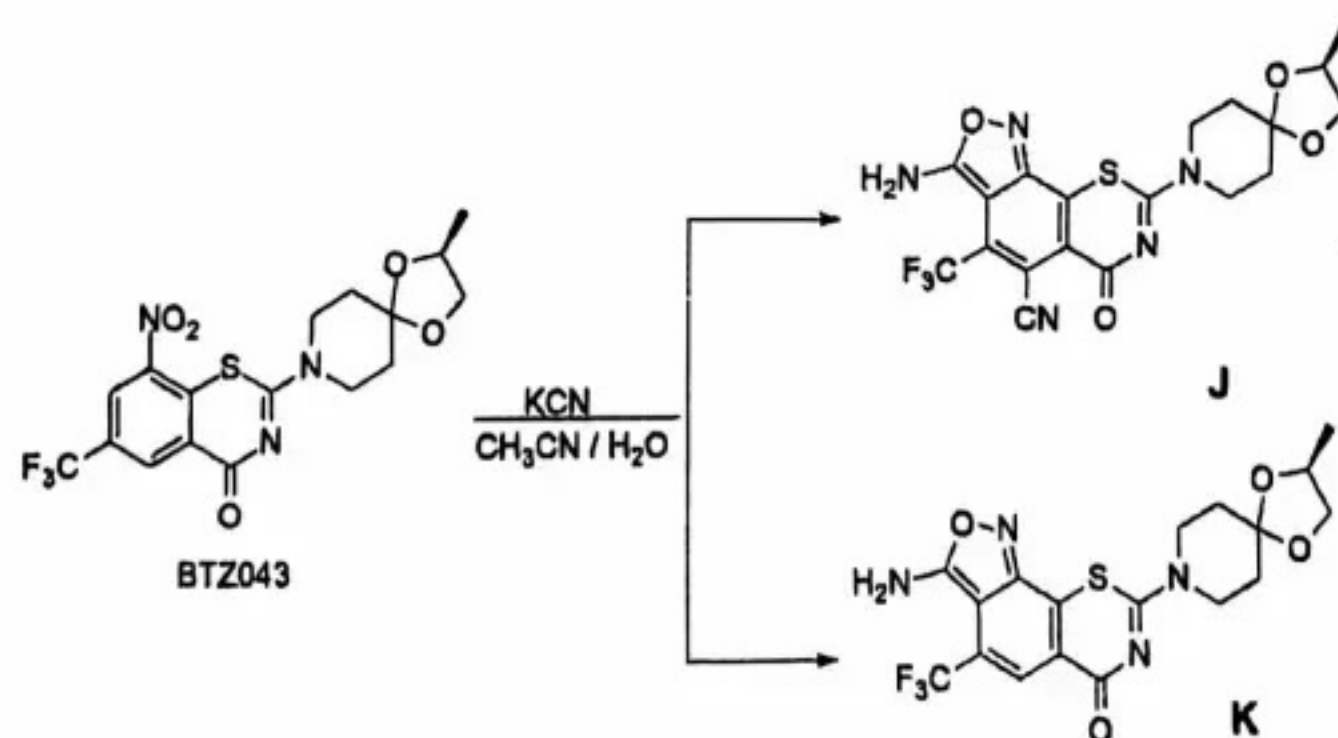
其中 D 和 E 为稳定的中间体，可由其他途径制备后在相同条件下继续反应得到 von Richter 产物，从而有力地证实了该机理。已知 D 为亚硝基化合物，E 可被环戊二烯捕获得到相对分子量为 198.1 的化合物 F。写出 D、E 和 F 的结构式。

7-3 硝基芳香族化合物 BTZ043 是潜在的结核病治疗药物。研究表明，BTZ043 在亲核试剂作用下产生含亚硝基的中间体可能是其生物活性的关键。

为模拟 BTZ043 与酶中半胱氨酸残基的作用，在 pH 11~12 的乙腈-水溶剂中用 Boc-cysteamine (N-Boc 氨基乙硫醇) 对 BTZ043 进行处理，并加入 1,3-环己二烯捕获反应产生的中间产物，液相色谱-质谱 (LC-MS) 可检测到两组 $[M+H]^+$ 的分子离子峰， m/z 值分别为：496.2 与 353.2。画出 G 和 H 的结构式。



7-4 为进一步探讨亲核试剂对 BTZ043 的作用，在乙腈-水混合溶剂中用 KCN 处理 BTZ043，分离得到两种主要产物 J 和 K，并在过程中产生另一种相对分子量为 456.1 的物质 L。研究表明，生成 J 和 K 要经历共同的关键中间体 M ($C_{18}H_{17}F_3N_4O_5S$)。



7-4-1 画出 L、M 的结构式。

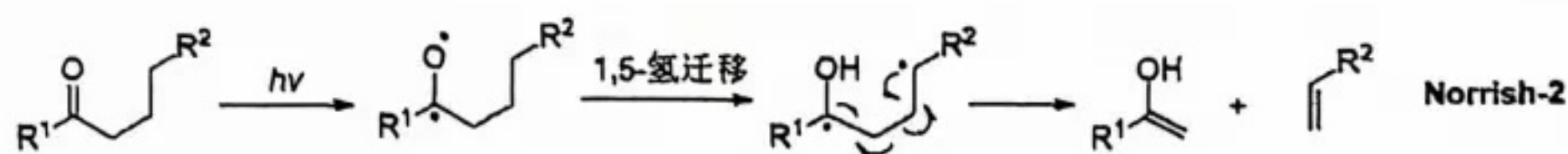
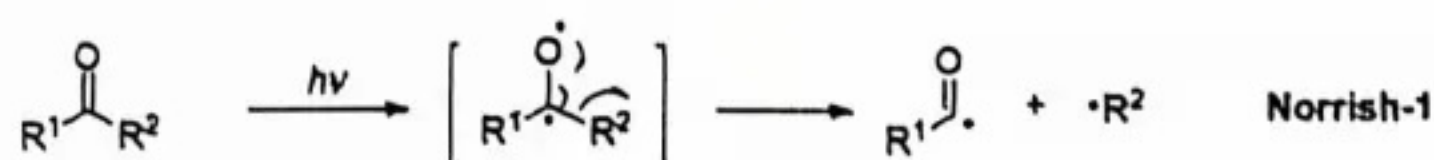
7-4-2 画出产生 L 过程中的关键中间体。

7-4-3 画出由 M 转化为 J 过程中的关键中间体。

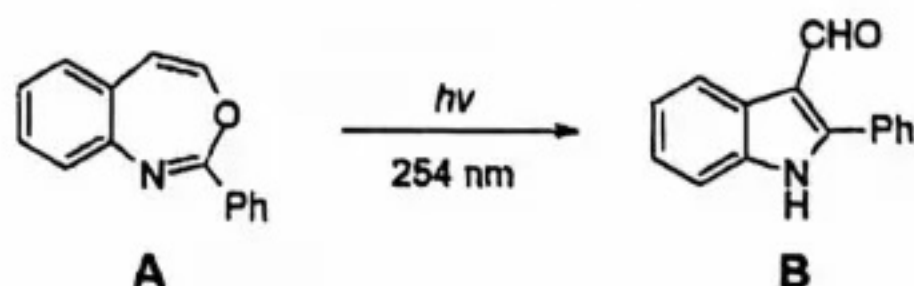
7-4-4 画出由 M 转化为 K 过程中的关键中间体。

第8题 光化学反应与重排 (24 分)

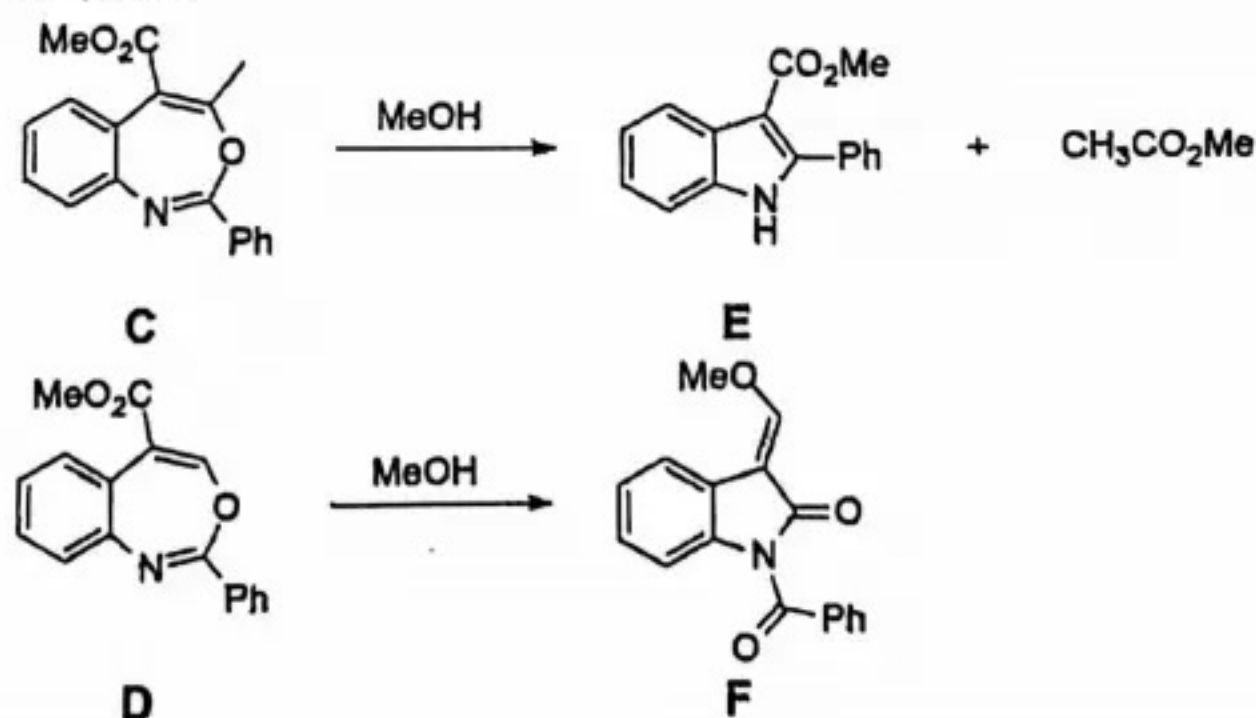
光激发能让有机分子发生特殊的化学转化。例如,羰基可被光激发形成双自由基活性中间体,进而诱发碳碳键的断裂。下图所示是最常见的两种转化模式,被称为 Norrish-1 型和 Norrish-2 型反应。



8-1 碳氮双键也可被光激发,发生光诱导化学转化。画出下述反应的关键中间体。



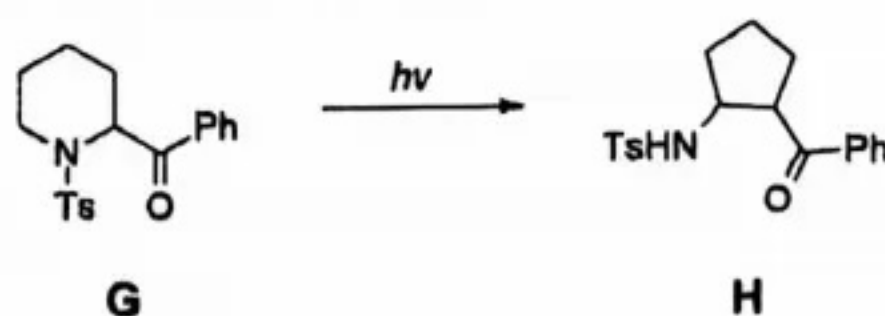
8-2 研究发现,一些 A 的类似化合物在非光照的常规条件下也能发生重排反应。如下图所示,化合物 C 和 D 仅有一个甲基取代的区别,但在甲醇解反应中却分别得到两种不同的产物 E 和 F。



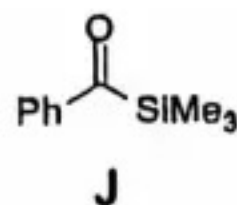
8-2-1 画出 C 到 E 经历的关键中间体。

8-2-2 画出 D 到 F 经历的关键中间体。

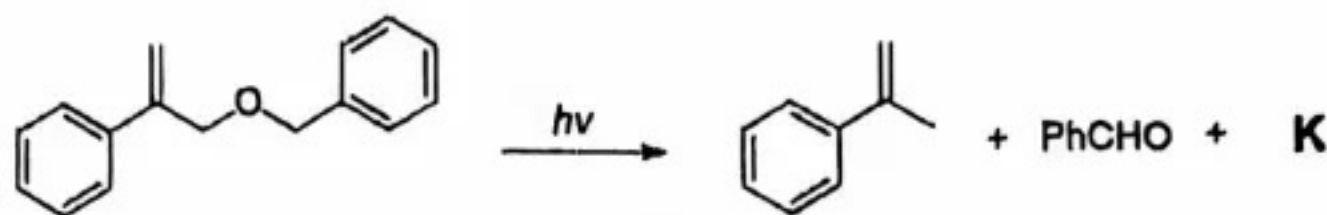
8-3 哌啶化合物 G 在光照下可转化为环戊胺 H, 画出下述反应的关键中间体。



8-4 苯甲酰硅化合物 **J** 在光照下并未发生 Norrish-1 型断裂, 而是生成一种与 **J** 化学式相同且含有六电子碳原子的活性中间体, 画出该中间体结构。

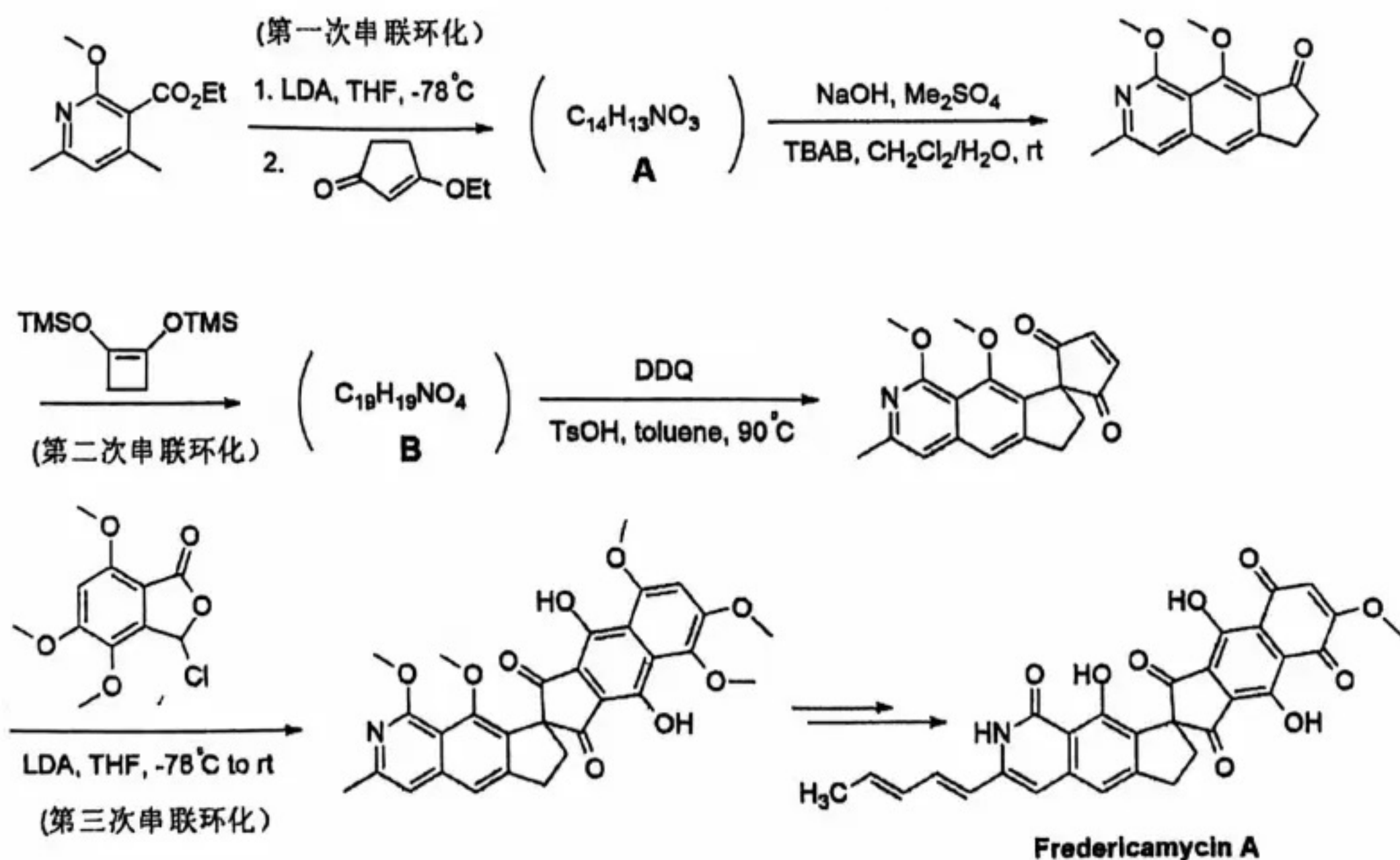


8-5 下列光反应可生成 α -甲基苯乙烯、苯甲醛及化合物 **K**, 高分辨质谱显示 **K** 的化学式为 $C_{16}H_{16}O$ 。画出 **K** 的结构, 并注明立体化学。



第9题 串联环化反应 (24 分)

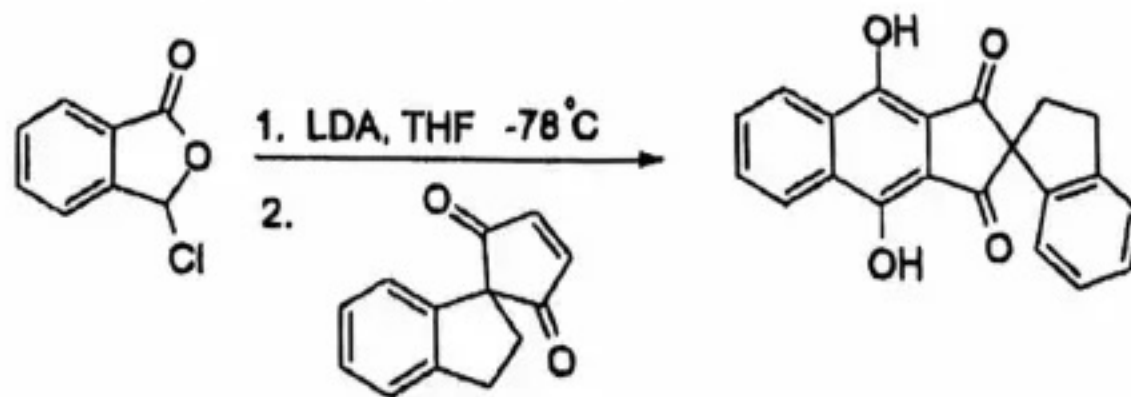
串联环化反应是实现复杂环系构建的常用方法之一。Fredericamycin A (简称 FDM-A) 是从链霉素中分离出来的一种天然产物, 具有抗癌、抗菌等生物活性, 合成化学家们利用三次串联环化反应, 构建了其母核环系结构。合成路线如下所示



9-1 画出 **A** 的结构及第一次串联环化反应所经历的关键负离子中间体。

9-2 画出 **B** 的结构及第二次串联环化反应所经历的关键中间体。

9-3 第三次串联环化反应可由下式表示, 写出反应经历的关键负离子中间体。



第10题 迷人的富勒烯材料（47 分）

长期以来，人们认识到碳只有三种同素异形体，分别是金刚石、石墨与无定形碳。1985 年，Kroto、Curl 和 Smalley 在解析激光蒸发石墨获得的碳团簇质谱时，发现了碳的第四种同素异形体 C_{60} 。富勒烯的发现极大地推动了碳化学的发展，促进了与其相关的材料科学、纳米科学和电子学的发展。

10-1 已知 C_{60} 的晶胞为面心立方结构，其晶胞参数 $a = 1.413 \text{ nm}$ 。比较 C_{60} 、金刚石、石墨三者密度的大小。

10-2 N 可以与 C_{60} 分子结合，形成 $C_{60}N$ 分子。研究发现 $C_{60}N$ 与 C_{60} 的化学反应性几乎完全相同。

10-2-1 不同自旋量子数的电子 (S) 或原子核 (I) 的磁能级在外加磁场时会发生分裂，即塞曼分裂。塞曼分裂能 ΔE 可通过旋磁比 γ 与外加磁场 B 的乘积来计算。常见同位素基本信息如表 10.1 所示。写出 N 的两种同位素核自旋量子数 (I) 可能的取值 (m_I)，计算这两种同位素的不同 m_I 在 0.3000 T 磁场下的能量差（用频率表示），并画出二者能级结构的示意图且注明能级间的能量差。

表 10.1 常见原子的同位素信息

同位素	I	$\gamma / (\text{MHz T}^{-1})$
^1H	$1/2$	42.5775
^{12}C	0	—
^{13}C	$1/2$	10.7084
^{14}N	1	3.0777
^{15}N	$1/2$	-4.3173

10-2-2 电子顺磁共振（EPR）与核磁共振技术（NMR）相似，可用于研究电子自旋性质。当微波频率与电子的塞曼分裂能相同时，EPR 的谱图会显示一个信号峰。与 NMR 类似，磁性原子核 ($I > 0$) 同样会与电子产生耦合，使 EPR 中的电子自旋的谱峰进一步分裂为 $(2I + 1)$ 重峰，图 10.1 是电子自旋磁能级的能量分裂示意图。

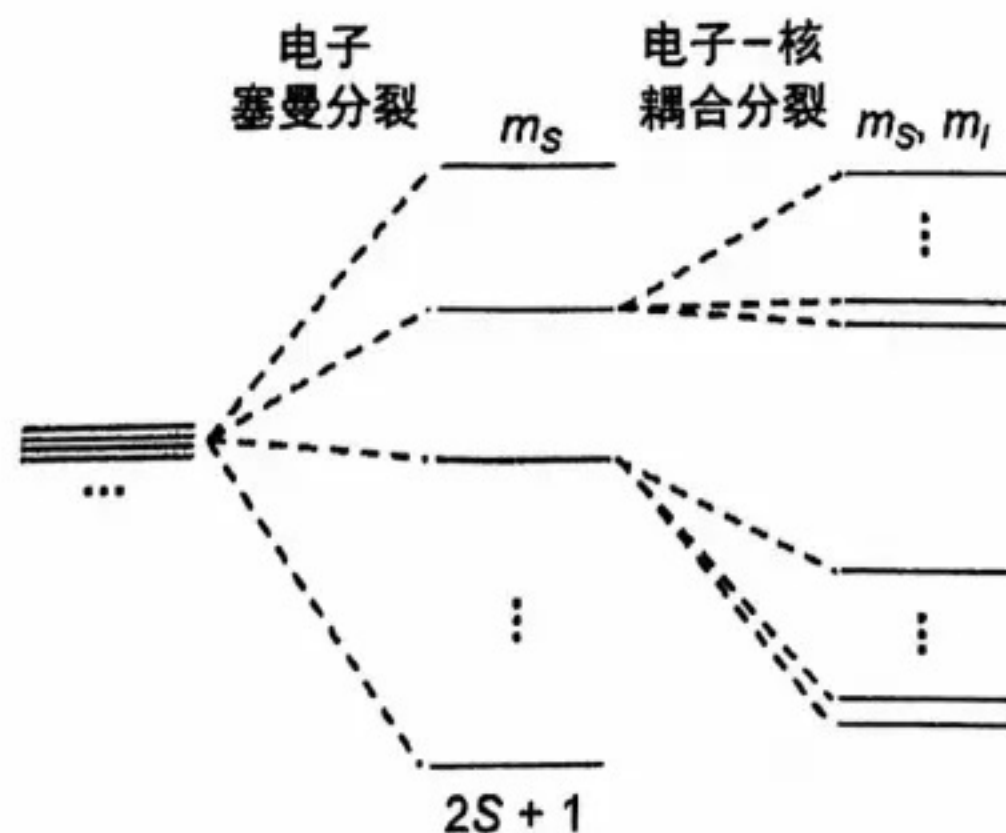


图 10.1 EPR 中电子自旋磁能级的能量分裂示意图

使用微波频率 9.834 GHz 测试得到的 C₆₀N 分子 EPR 谱如图 10.2。
判断 C₆₀N 分子中未成对电子的位置。

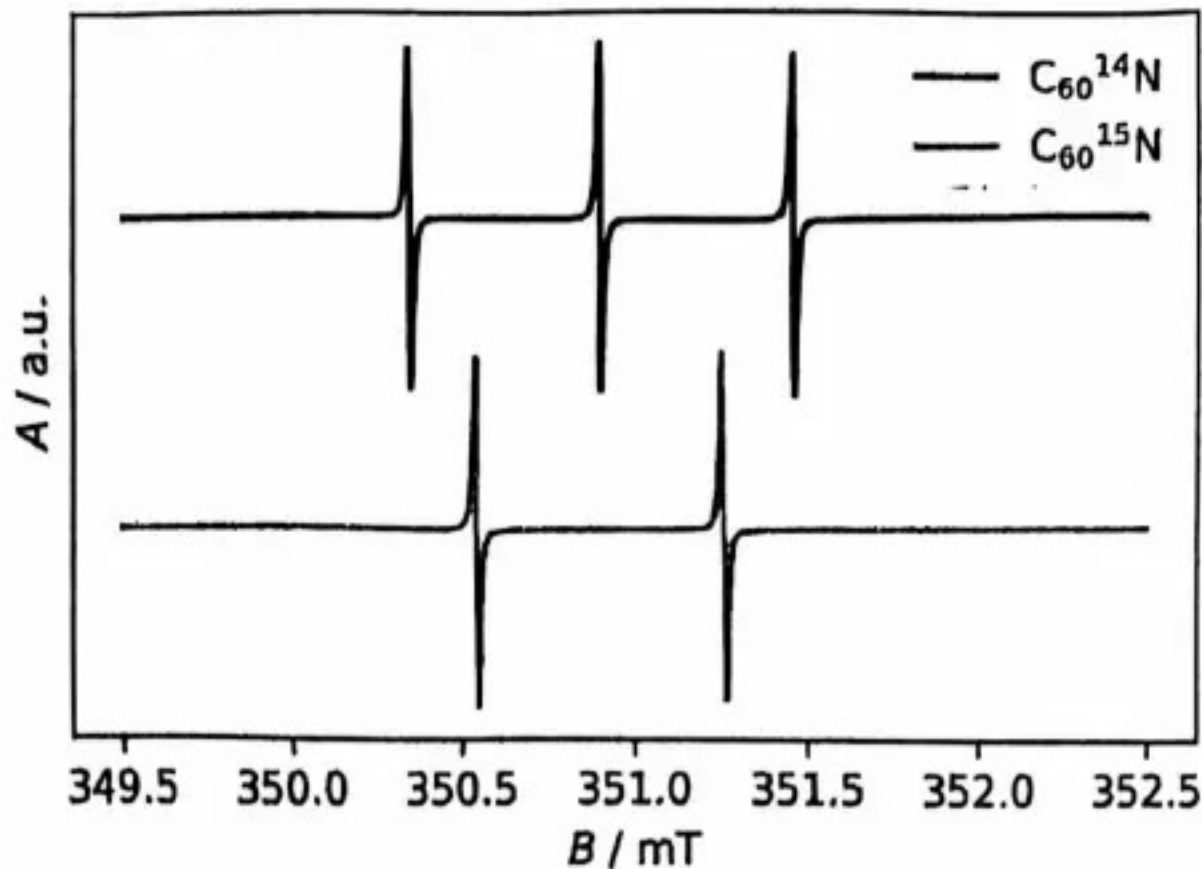


图 10.2 C₆₀¹⁴N 与 C₆₀¹⁵N 的 EPR 谱图

10-2-3 画出 C₆₀N 的分子结构示意图（用圆表示 C₆₀）及其中 N 的电子排布图，并标注电子自旋方向。

10-3 富勒烯材料是一种非常有潜力的量子信息材料。在量子信息技术中，人们希望能对样品进行有效的初始化与操控。

布居数是能级上分布的微观粒子数目；初始化是使粒子处在某一能级上的布居数比例超过 99%，经过初始化后的系统状态是纯态；操控是指将两个相邻能级的布居数按照一定比例 r ($0\sim1$) 进行交换，使系统按期望演化。使用符号 $U(m, m+1, r)$ 描述一次操控。设计合适的操控序列，可实现复杂的量子信息处理过程。一个典型的操控 $U(m, m+1, 0.25)$ 的示例如图 10.3 所示。

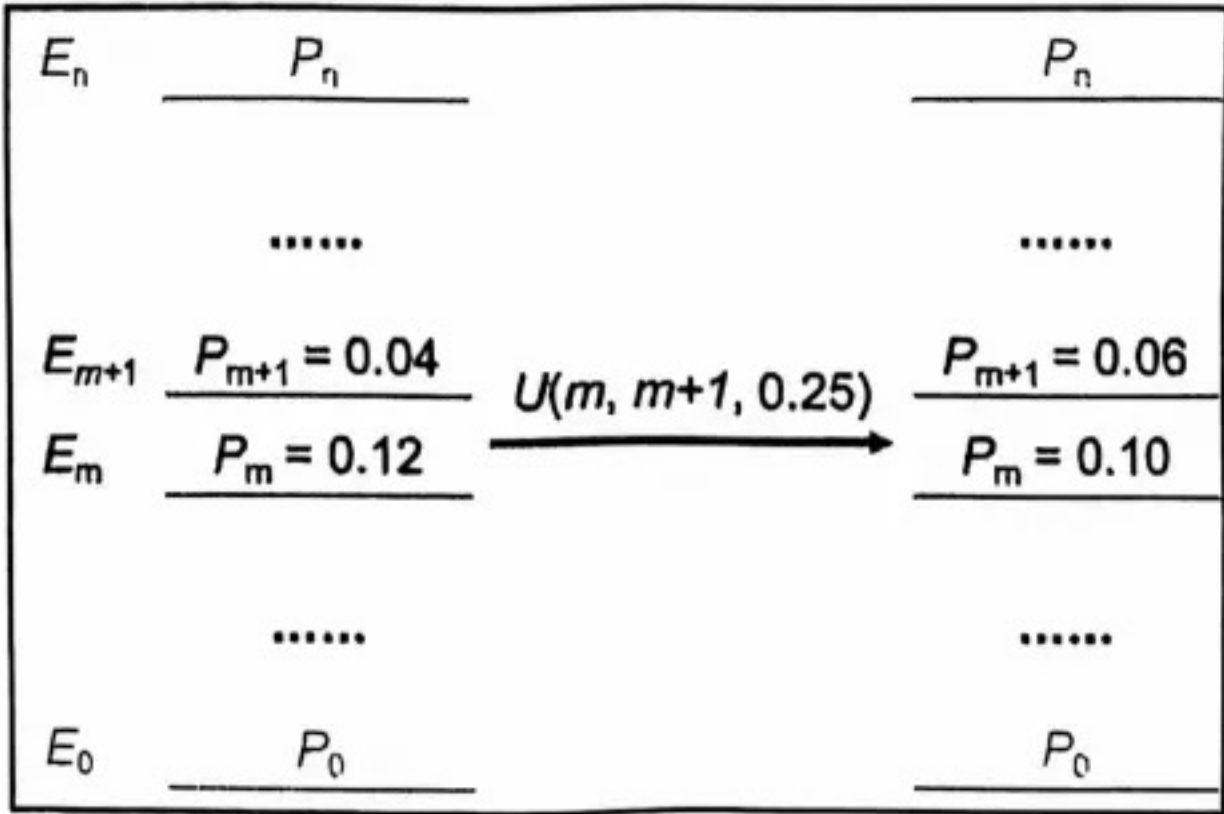


图 10.3 量子信息处理过程中，对 m 与 $m+1$ 能级操控的示例

10-3-1 计算 298.15 K 下 C₆₀N 分子中未成对电子在外加 350.9 mT 磁场时各个磁能级的布居数比例。（忽略核自旋的影响，结果保留 4 位有效数字）

10-3-2 量子信息处理过程中，各个能级布居数相同的部分不会对结果产生影响，因

而相同的部分可整体抽提出并忽略。如果各个能级的布居数在抽提出相同数量时，剩下的部分是一个纯态，则称该体系处于**赝纯态**。设计一种操控序列，将 10-3-1 中的热平衡态转变成赝纯态。（忽略核自旋的影响）

10-4 液氮的正常沸点是 4.22 K，液氮的汽化热是 $0.0829 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

10-4-1 低温是量子信息处理的必备条件，目前获取超低温的常用方法是通过液氮冷却。计算在 4.22 K 下需要外加多大的磁场使 C_{60}N 的电子自旋实现初始化。（忽略核自旋的影响，精确到 0.1 T）

10-4-2 实验室可利用低压环境降低液氮沸点，获取低于 4.22 K 的温度。计算需要多大的压力可以使体系温度降低至 2.00 K？（结果保留 3 位有效数字）

10-4-3 磁致冷是一种非常有望实现无氮超低温环境的方式。通过一定的热力学循环过程，可将低温区域降低至 0.1 K 量级。镓酸钆 $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ （GGG，密度 7.09 g cm^{-3} ）是目前常用的磁致冷材料。200 mK、5 T 时，磁致冷材料的电子自旋可几乎完全处在最低能态。

计算 GGG 与 C_{60}N （忽略核自旋的影响）材料从 200 mK 升温至 298.15 K 过程中的摩尔磁熵变、单位质量(g)磁熵变与单位体积(cm^3)磁熵变。（结果保留 3 位有效数字，忽略温度变化对体积的影响，可做其他合理近似）

10-4-4 磁致冷过程的热力学循环如图 10.4 所示。

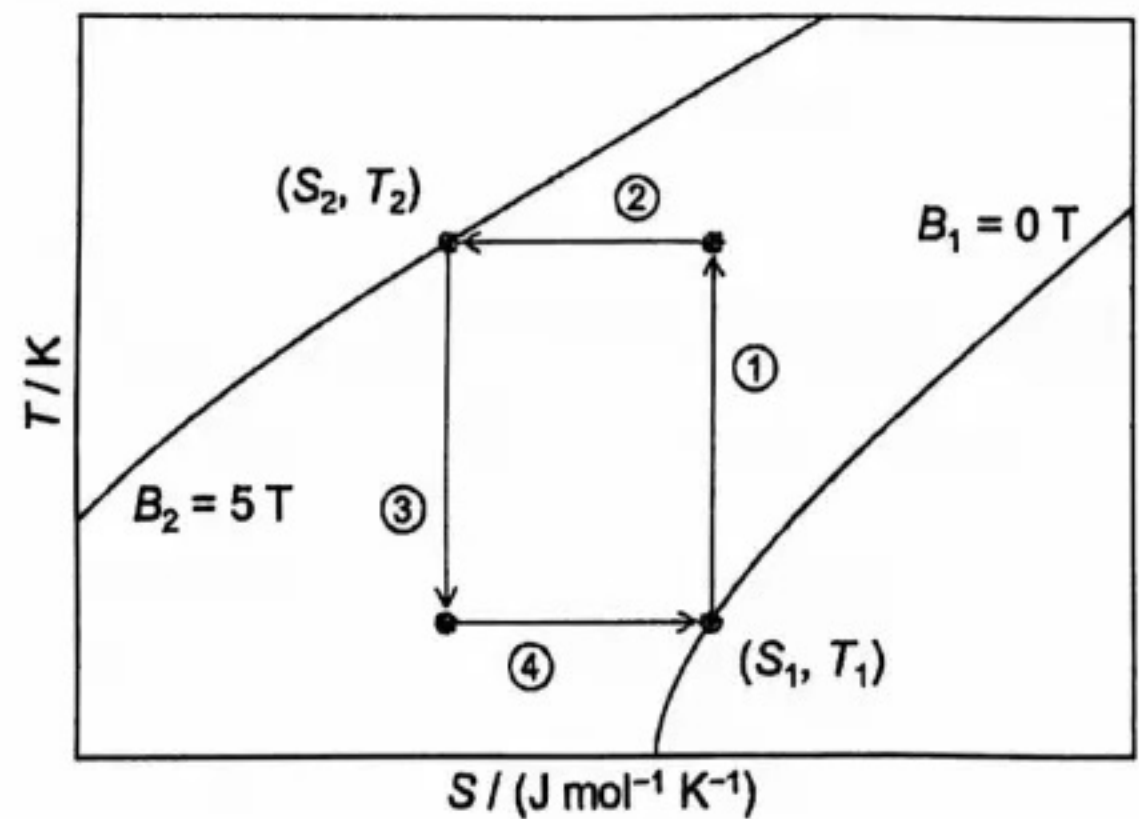


图 10.4 磁致冷过程的热力学循环示意图

该循环的 4 个过程均可逆，过程中均无体积变化。判断 4 个过程中的熵变(ΔS)、吸放热(Q)、磁化强度变化(ΔM)。

过程	①	②	③	④
ΔS				
Q				
ΔM				

（填“正”、“负”、“0”或“无法判断”）