

第38届中国化学奥林匹克(决赛)试题

(2024年10月27日13:00~17:00)

提示:

- 1. 试卷正文共12页。
- 2. 竞赛时间 4 小时。迟到超过半小时者不得进考场。开始考试后 1 小时内不得离场。
- 3. 考试时间到, 将试卷与答卷背面朝上放于桌面, 待监考人员允许方可离开考场。
- 4. 姓名、报名号和所属学校等必须写于两张答卷左侧指定位置, 写于其他位置者按废卷处理。
- 5. 所有解答必须写在卷面的指定位置, 写于其他位置的解答不予评判。
- 6. 凡要求计算或推演的, 须给出过程, 无过程即使结果正确也不得分。
- 7. 用铅笔解答的部分(包括作图)无效。
- 8. 禁用涂改液和修正带, 也不得用纸粘贴。否则, 整个答卷无效。
- 9. 答卷纸两张 4 页, 请勿遗漏。
- 10. 附草稿纸一张, 不得将任何纸张带入考场。
- 11. 允许使用非编程计算器以及直尺等文具。
- 12. 写有任何与试题内容无关的文字的答卷无效。
- 13. 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。
- 14. 只有题 3-3-2 的计算结果要求修约有效数字。
- 15. 每个解释题的文字不得超过 30 个。

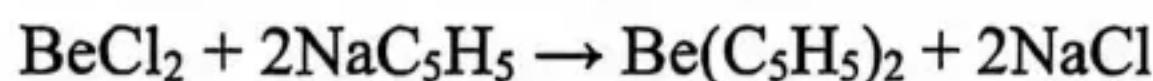
部分元素原子量																	
H 1.008																	He 4.003
Li 6.94	Be 9.012											B 10.81	C 12.01	N 14.01	O 16.00	F 19.00	Ne 20.18
Na 22.99	Mg 24.31											Al 26.98	Si 28.09	P 30.97	S 32.07	Cl 35.45	Ar 39.95
K 39.10	Ca 40.08	Sc 44.96	Ti 47.87	V 50.94	Cr 52.00	Mn 54.94	Fe 55.85	Co 58.93	Ni 58.69	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		

可能用到的常数：法拉第常数 $F = 9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ ；气体常数 $R = 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ，阿伏加德罗常数 $N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ；玻尔兹曼常数 $k_B = R/N_A$ ；普朗克常数 $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$ ；真空光速 $c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ 。

缩写：Ac：乙酰基；Ar：芳基；Bn：苄基；ⁿBu：正丁基；collidine：2,3,5-三甲基吡啶；dioxane：二氧六环；DME：二甲醚；Et：乙基；DCM：二氯甲烷；equiv.：当量；HMDS：二(三甲基硅基)；Me：甲基；NIS：N-碘代丁二酰亚胺；Ph：苯基；ⁱPr：异丙基；rt：室温；Tf：三氟甲磺酰基；TFA：三氟乙酸；TFAA：三氟乙酸酐；TMS：三甲基硅基；tol：对甲基苯基；Ts：对甲基苯磺酰基。

第1题 (11分) 铍类化合物的结构和性质

1-1 由于元素铍的高毒性，导致其化学性质知之甚少。作为最轻的元素之一，铍可以为化学键的模型研究提供基础。因此，科学家对铍的性质进行了系统深入的研究。首先，以 BeCl_2 为原料制备了 $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ：



产物 $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 的偶极矩为 2.24 D，且铍原子满足八隅律。 ^1H 和 ^{13}C NMR 的表征表明 $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 中所有氢或碳的化学环境基本一致。

1-1-1 画出 $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 的结构；

1-1-2 解释 ^1H 和 ^{13}C NMR 图谱为何均只有一个信号峰。

1-2 $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 与 Mg_2L_2 (L 代表与 Mg 配位的一价负离子) 反应产生含 Be-Be 键的 $\text{Be}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ：



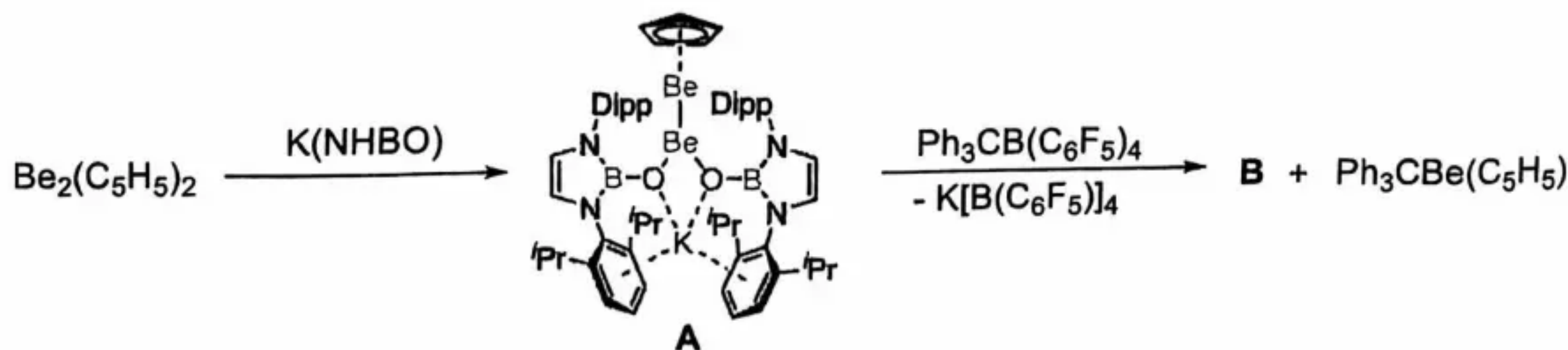
1-2-1 确定此反应中的氧化剂。

1-2-2 $\text{Be}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 与 $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 两者结构之间存在一定的差别，为以下问题提供准确的答案：

1-2-2-1 Be 氧化态高的是_____；

1-2-2-2 Be- C_5H_5 的键长更长的是_____。

1-3 为了研究 Be-Be 键的性质，研究人员继续进行了下列反应：



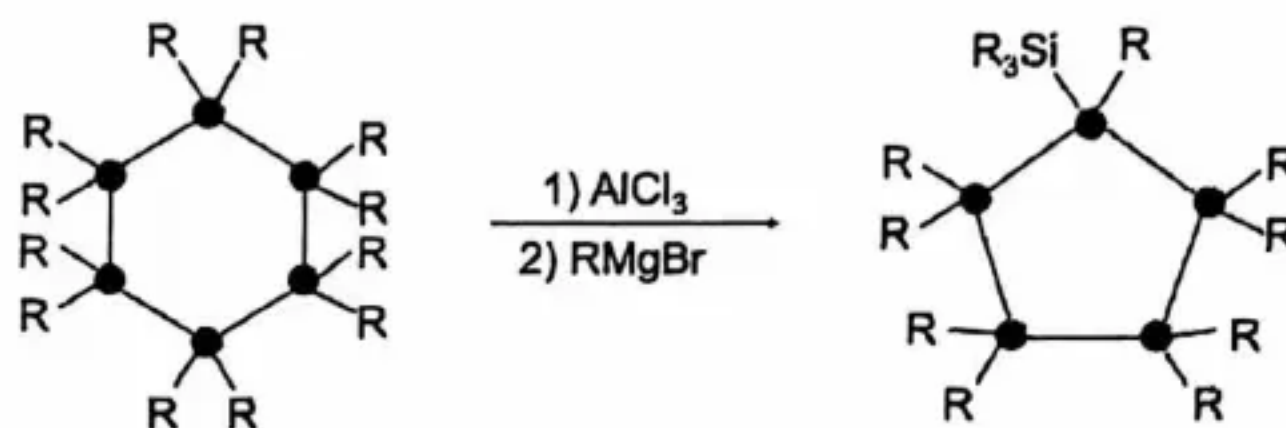
B 具有对称中心, Be 的表现配位数为 4。画出 **B** 的结构, 并确定 **A** 中铍的氧化态。

第 2 题 (28 分) 硅的团簇

硅具有与碳类似, 但又有不同的成键特性。硅团簇的结构、成键特点及与碳类似物的差别是重要而有趣的。在研究中, 常用 ^{29}Si NMR 表征硅团簇中 Si 的不同化学环境, 最终确定团簇结构(说明: (1)本题中除 2-4 外, 硅团簇中的 Si 均满足八隅律; (2) 图中黑色圆点代表 Si 原子; 2-4 中, $\text{R} = 2,4,6\text{-三异丙基苯基}$, 其余 $\text{R} = \text{甲基}$; (3) 作图时可以用黑色圆点代表 Si 原子, R 代表烃基, 需明确画出 Si 原子之间及与 R 之间的连接关系; (4) 如有多种几何/立体异构体, 只需画出其中一种, 不要求立体化学)。

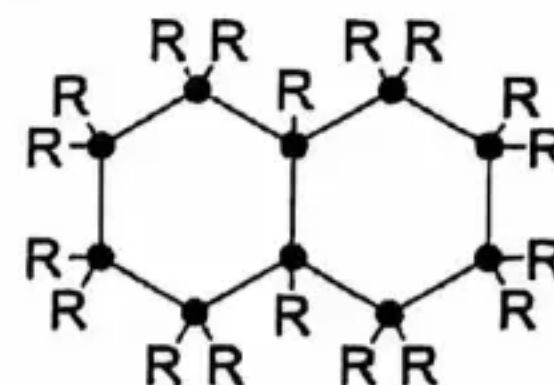
2-1 摩尔比为 2.75:1 的 R_2SiCl_2 和 RSiCl_3 与 Na/K 合金在萘中进行反应, 发现产物中存在 0.5%左右的含有 8 个 Si 原子的团簇 **A**, **A** 中不含 Cl, 共有 2 种不同化学环境的 Si 原子, 其比例为 1:3。后续研究表明, 通过某种甲基氯硅烷 **B** 在 Li 的作用下发生二聚, 可以高产率得到 **A**。画出 **A** 和 **B** 的结构式。

2-2 研究表明, 环状的全甲基化硅烷会在 AlCl_3 和 RMgBr 作用下发生重排, 一个典型例子如右图所示。重排容易发生在六元环和五元环之间, 而五元环很少进一步缩环重排成四元环。



2-2-1 **A** 发生异构化得到一种含有一个 R_3Si -基团的 Si 团簇 **C**, 分子 **C** 共有 6 种不同化学环境的硅原子, 画出 **C** 的结构式。

2-2-2 如右图所示的硅团簇异构化时, 首先得到含有 2 个 R_3Si -基团的团簇 **D**, **D** 中仅有三种不同化学环境的 Si 原子; **D** 可进一步异构化形成 **E**, **E** 中有 5 种不同化学环境的 Si 原子。画出 **D** 和 **E** 的结构式。



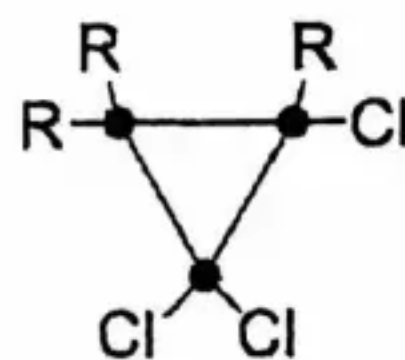
2-3 Si_6 团簇可以构建苯的类似物结构, 其合成和结构演化是 Si 团簇研究中最活跃的领域之一。

2-3-1 $\text{RBr}_2\text{Si-SiBr}_2\text{R}$ 和 Li 按照摩尔比 1:2 反应, 二聚成环状团簇 **F**。摩尔比为 1:1 的 $\text{RBr}_2\text{Si-SiBr}_2\text{R}$ 和 R_2SiBr_2 混合物, 在足量 Li 作用下, 得到含有 6 个硅原子的团簇 **G**, **G** 在光照下异构化成团簇 **H**, **G** 和 **H** 中都有 2 种不同化学环境的硅原子, **H** 中 Si 骨架不含三元环, 画出 **F**、**G** 和 **H** 的结构式。

2-3-2 $\text{RBr}_2\text{Si-SiBr}_2\text{R}$ 和 Li 按照摩尔比 3:10 反应, 可以三聚生成团簇 **I**。I 的 Si 骨

架结构类似 **H**，其中含有 2 种硅原子，**I** 进一步和 Li 按照摩尔比 1:2 反应，得到含有所有硅原子化学环境相同的团簇 **J**。画出 **I** 和 **J** 的结构式。

2-4 使用大位阻的取代基 R 可以获得含有不满足八隅律 Si 原子的硅团簇，这些硅团簇可以进一步功能化，向其中引入杂原子。具有如右图结构的氯硅烷和 Li 按照摩尔比 1:3 反应，得到二聚体 **K**；**K** 在光照下异构化成 **L**。**K** 和 **G**、**L** 和 **H** 具有类似的硅骨架结构，**K** 具有对称中心，**L** 具有对称镜面；**K** 和 **L** 中均存在不满足八隅律的 Si 原子，部分电子在硅团簇中离域。**L** 和 Li 以摩尔比 1:4 在苯溶液中反应，得到含有五个硅原子的团簇 **M**。**M** 中有 3 种不同化学环境的硅原子，每个 Si 原子均满足八电子结构，**M** 进一步和 $i\text{Pr}_2\text{N-PCl}_2$ 在苯中室温回流，得到团簇化合物 **N**。画出 **K**、**L**、**M**、**N** 的结构式。



第 3 题 (30 分) 同位素

通过观察氢原子光谱的展宽现象发现了氢的同位素氘，氘的发现加深了人们对同位素性质的理解，从而扩展了同位素的应用。本题涉及的有关计算中，采用氢的相对原子质量为 1.008，氘的相对原子质量为 2.014。

化学键的伸缩振动可近似用简谐振动描述，其频率 $\nu = \sqrt{\kappa/\mu}/2\pi$ ，式中 κ 为力常数，可以认为 H 与 D 参与成键的力常数 κ 相等； μ 为约化质量，以 C-H 键为例， $\mu = m_{\text{C}}m_{\text{H}}/(m_{\text{C}} + m_{\text{H}})$ 。在振动基态时的能量称为零点能 E_0 ， $E_0 = h\nu/2$ ，式中 h 为普朗克常数。化学键的键能定义为能量零点(原子相距无限远时)和相应化学键振动零点能的差值大小，因此用 D 取代 H 后会使化学键的键能发生微小的改变。

3-1 若 H_2 分子的振动频率为 4400 cm^{-1} ， HI 的振动频率为 2310 cm^{-1} ，计算 HD 与 DI 分子的振动频率 (单位： cm^{-1})。

3-2 对气相同位素交换反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{DI}(\text{g}) = \text{HD}(\text{g}) + \text{HI}(\text{g})$ 进行了研究，假设其在很大的温差范围内都可以发生，且无需考虑其他副反应及相变。

3-2-1 利用所给数据和 **3-1** 的结果，估算该反应的焓变 (单位： kJ mol^{-1})。

3-2-2 估算极高温下该反应的平衡常数；

3-2-3 估算接近 0 K 时该反应的平衡常数。

3-3 在 298 K 下，将 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ (密度 0.997 g cm^{-3}) 与 $\text{D}_2\text{O}(\text{l})$ (密度 1.104 g cm^{-3}) 混和，会发生如下同位素交换反应： $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{D}_2\text{O}(\text{l}) = 2\text{HOD}(\text{l})$ ， $K^\circ = 3.86$ 。

3-3-1 定性判断该反应是焓驱动还是熵驱动？简要解释原因。

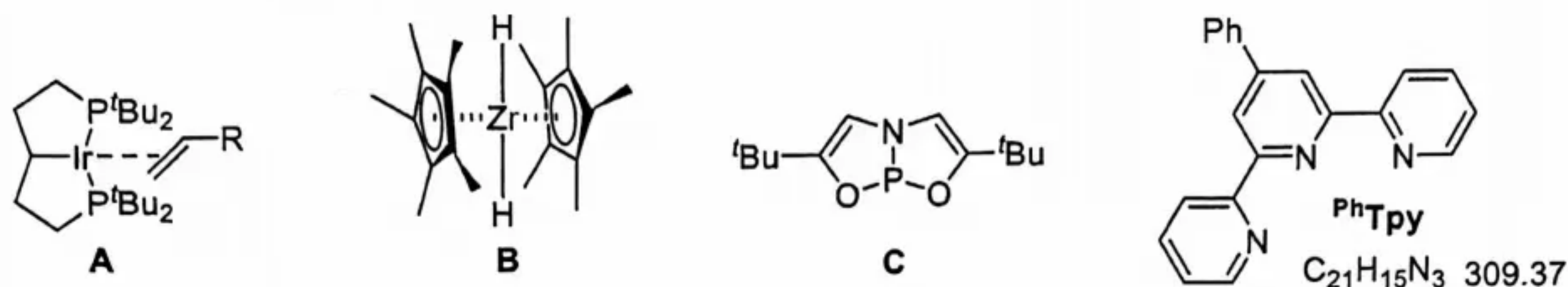
3-3-2 将 80.00 mL 水和 20.00 mL 重水在 298 K 下混合，计算各物种的平衡浓度 (假设液体混合过程体积具有加和性，发生反应前后体积不变)。

3-4 电解法可以实现氘的富集，其原理在于 $\text{H}^+(\text{aq})$ 和 $\text{D}^+(\text{aq})$ 组成氢气电极的电极

电势存在微小的差别，长时间电解水可以实现氘的富集。已知电极反应 $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{D}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{HD}(\text{g})$ 的标准电极电势（以 SHE 为参比）为 -7.6 mV ，判断电解过程中哪个电极（阴极、阳极）处 $\text{HOD}(\text{l})$ 的浓度更高，并给出合适的解释。

第 4 题 (35 分) N-H 键的活化

4-1 过渡金属配合物对氨分子中 N-H 键的活化，通常包括过渡金属中心的氧化加成及其氢化物的去质子化两个步骤。科学家发展了一种金属铱配合物 **A** 活化 N-H 键。其结构如下：



4-1-1 分子 **A** 的结构为平面四边形，可与 NH_3 在室温下反应实现对 N-H 键的活化，金属氧化数发生了变化。确定反应前后金属 Ir 的氧化数，并画出产物的结构式。

4-1-2 **B** 也可以活化 NH_3 中 N-H 键。确定产物中 Zr 的氧化数，判断反应前后金属 Zr 的氧化数是否有变化。

4-2 除了过渡金属配合物外，主族化合物 **C** 也能活化 NH_3 中 N-H 键。

4-2-1 画出当 P 的形式电荷为 -1 时化合物 **C** 所有稳定的共振结构，并标出所有形式电荷。

4-2-2 画出当 P 的形式电荷为 -2 时化合物 **C** 所有稳定的共振结构，并标出所有形式电荷。

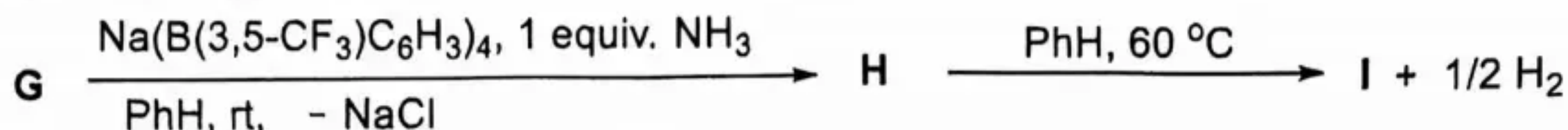
4-2-3 **C** 与 NH_3 反应后的产物为 **D**。**D** 中 P 的氧化数为 $+5$ ，写出 **D** 中 P 原子的配位几何结构。

4-3 过渡金属配合物活化 N-H 键时，一般不会生成 H_2 ，这是因为气态 NH_3 分子中 N-H 键的解离能高达 416 kJ mol^{-1} 。当 NH_3 分子和过渡金属配位时，N-H 键虽然被削弱，但常见的 $\text{Co}(\text{III})$ 、 $\text{Ru}(\text{II})$ 和 $\text{Pt}(\text{II})$ 等过渡金属氨配合物对 N-H 键的削弱程度有限，使其从热力学上无法自发形成 H_2 。然而，有些不常见的金属氨配合物能在极大程度上削弱 N-H 键，如含配体 PhTpy 的金属 **M** 氨配合物，其合成过程如下：

4-3-1 将 PhTpy 与 $\text{M}(\text{THF})_3\text{Cl}_3$ 在 150 mL THF 溶液中反应 24 小时，生成产物 **E**。经纯化干燥后，**E** 的元素分析结果(质量百分比)为：C, 49.29；H, 2.95；N, 8.21。通过计算判断金属 **M** 为何种元素。

4-3-2 在 Na/Hg 齐存在下, 将 0.395 g (1.974 mmol) 配体 MePPh_2 与含 0.500 g (0.977 mmol) **E** 的 THF 溶液反应, 生成产物 **G**。**G** 经纯化结晶得 0.429 g, 有效磁矩为 $1.7 \mu_B$ 。写出产物 **G** 的分子式, 确定金属中心的价电子构型, 并计算反应产率。

4-3-3 **G** 经如下反应转化为含氨作为配体的化合物 **H**, 升高反应体系温度形成化合物 **I**, 并释放出 H_2 :



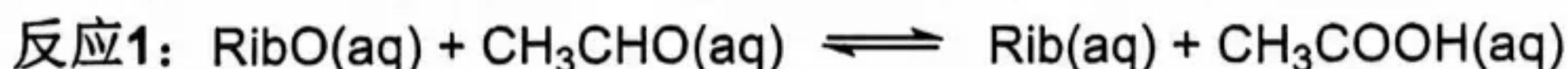
写出配合物 **H** 和 **I** 阳离子的化学式, 确定 **I** 中金属中心的氧化数。

4-3-4 为了解配体对配合物 **H** 中 N-H 键强度的影响, 科学家进行了如下的实验(分子 **H** 以 $[\text{M-NH}_3]^{m+}$ 表示):

在 THF 溶剂中, 测得电极反应 $[\text{M-NH}_3]^{(m+1)+} + e^- = [\text{M-NH}_3]^{m+}$ 的标准电极电势 $\varphi_1^\ominus = -0.556 \text{ V}$ (相对于 THF 溶剂中标准氢电极); 在 THF 溶剂中, 测定 $[\text{M-NH}_3]^{(m+1)+}$ 的 $\text{p}K_a = 3.6$ 。气态氢原子的标准生成吉布斯自由能为 $203.3 \text{ kJ mol}^{-1}$, 气态氢原子在 THF 中的溶剂化摩尔吉布斯自由能为 $21.42 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。计算以 THF 为溶剂时, **H** 中 N-H 键的解离吉布斯自由能。

第 5 题 (37 分) 乙醇代谢中的反应

人酒量的大小与乙醇代谢能力的大小有关。通常认为乙醇在人体内的代谢过程可分为两步: (1) 乙醇被氧化为乙醛; (2) 乙醛被氧化为乙酸。乙酸通过尿液排出体外。人体内的乙醛可与处于氧化态的核黄素 (以 RibO 表示) 发生氧化还原反应生成乙酸和还原态的核黄素 (以 Rib 表示), 反应方程式为:

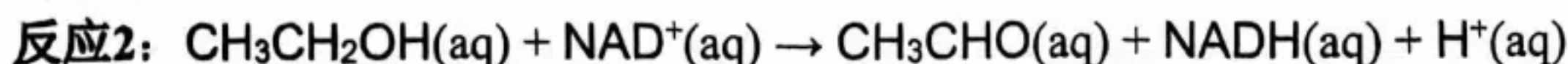


5-1 将上述反应设计为电池, 给出电池的表示式, 并分别写出正、负极发生的电极反应。

5-2 已知在生化标准态下, $\varphi_{\text{RibO/Rib}}^\oplus = -0.21 \text{ V}$, $\varphi_{\text{乙醛/乙酸}}^\oplus = -0.60 \text{ V}$, 式中的 $\oplus$ 表示生化标准态, 规定氢离子浓度为 $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, 除氢离子外其它物质的浓度与化学标准态的规定相同。计算反应 1 的平衡常数。

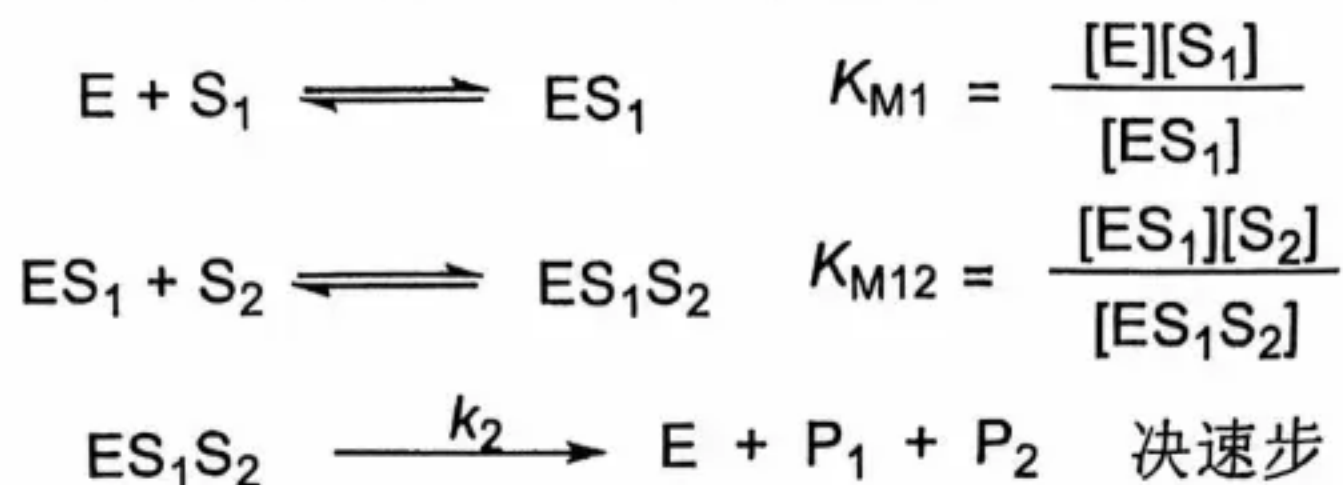
5-3 研究发现, 生化标准态时, 乙醛与氧化态的核黄素(RibO)几乎不会发生反应, 结合 5-2 的计算结果解释这一现象。

5-4 乙醇脱氢酶催化乙醇被烟酰胺腺嘌呤二核苷酸(NAD^+)氧化为乙醛的反应方程式如下:

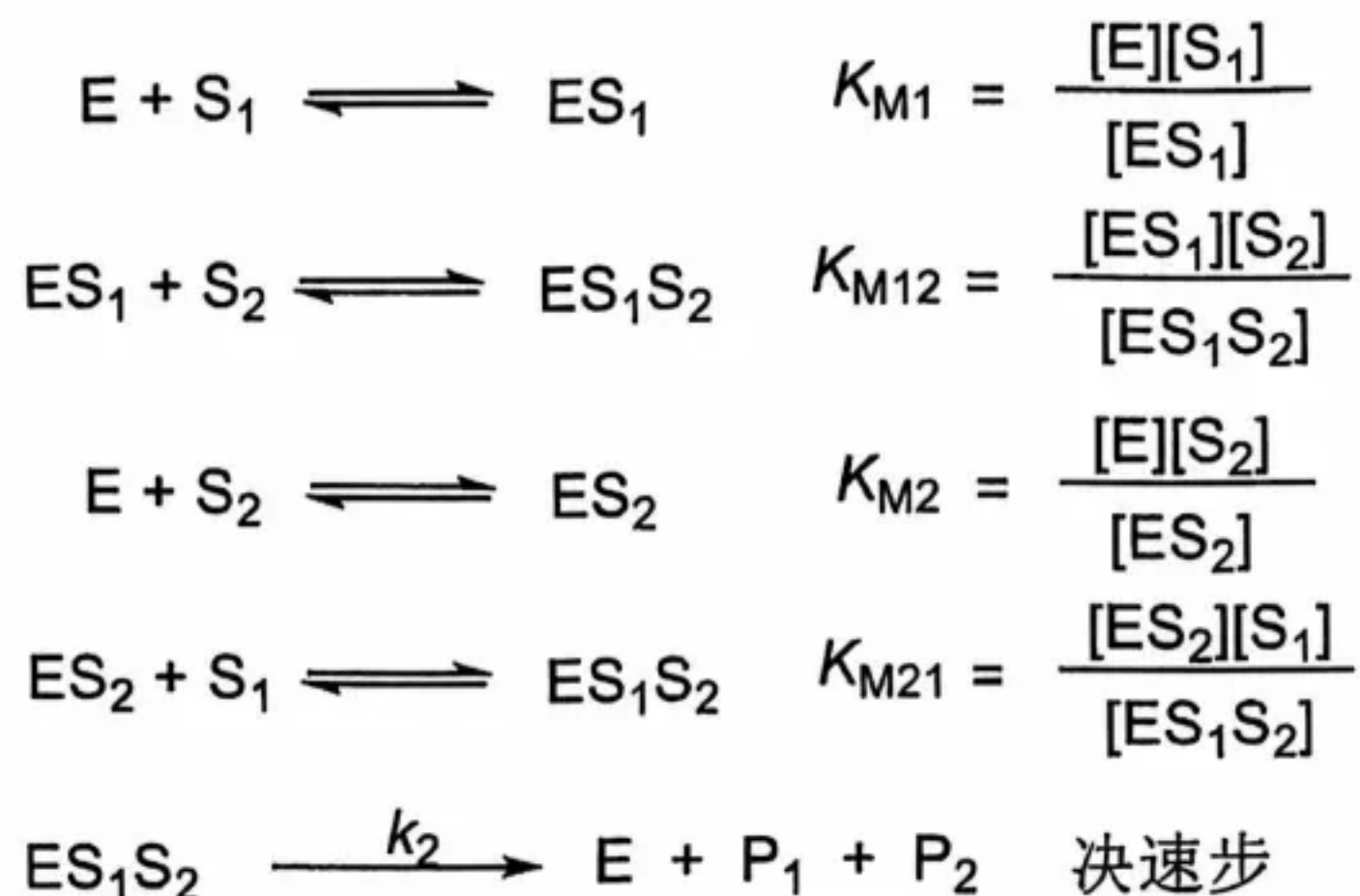


研究表明, 上述双底物酶促反应可能遵循有序顺序机理A和随机顺序机理B中的一种。

有序顺序机理**A**：先导底物 S_1 首先与酶 E 结合形成 ES_1 ，然后底物 S_2 才能与 ES_1 结合，形成三元复合物 ES_1S_2 ，再生成产物 P_1 和 P_2 。



随机顺序机理**B**：底物 S_1 和 S_2 均可以随机与酶结合形成复合物：



5-4-1 推导有序顺序机理**A**对应的酶促反应动力学方程。

5-4-2 推导随机顺序机理**B**对应的酶促反应动力学方程。

5-5 对酶促反应，动力学处理常使用 Lineweaver-Burk 作图，也就是双倒数作图法，即将酶促反应速率的倒数($1/r$)对(其中一个)底物浓度的倒数($1/[S]$)作图，利用所得直线的斜率和截距计算动力学参数。

5-5-1 对有序顺序机理**A**，固定其中一个底物(如 S_1)的浓度，以 $1/r$ 对 $1/[S_2]$ 作图得到一组直线。利用**5-4**的结论，推导这组直线的斜率、截距分别与底物浓度 $[S_1]$ 的关系式。

5-5-2 对随机顺序机理**B**，固定其中一个底物(如 S_1)的浓度，以 $1/r$ 对 $1/[S_2]$ 作图得到一组直线。利用**5-4**的结论，推导这组直线的斜率、截距分别与底物浓度 $[S_1]$ 的关系式。

5-6 若对反应**2**实验测得不同浓度底物下反应的初始速率列表如下表所示，利用实验结果分析此反应遵从以上两种机理中的哪一个(不要求计算具体的动力学参数)?

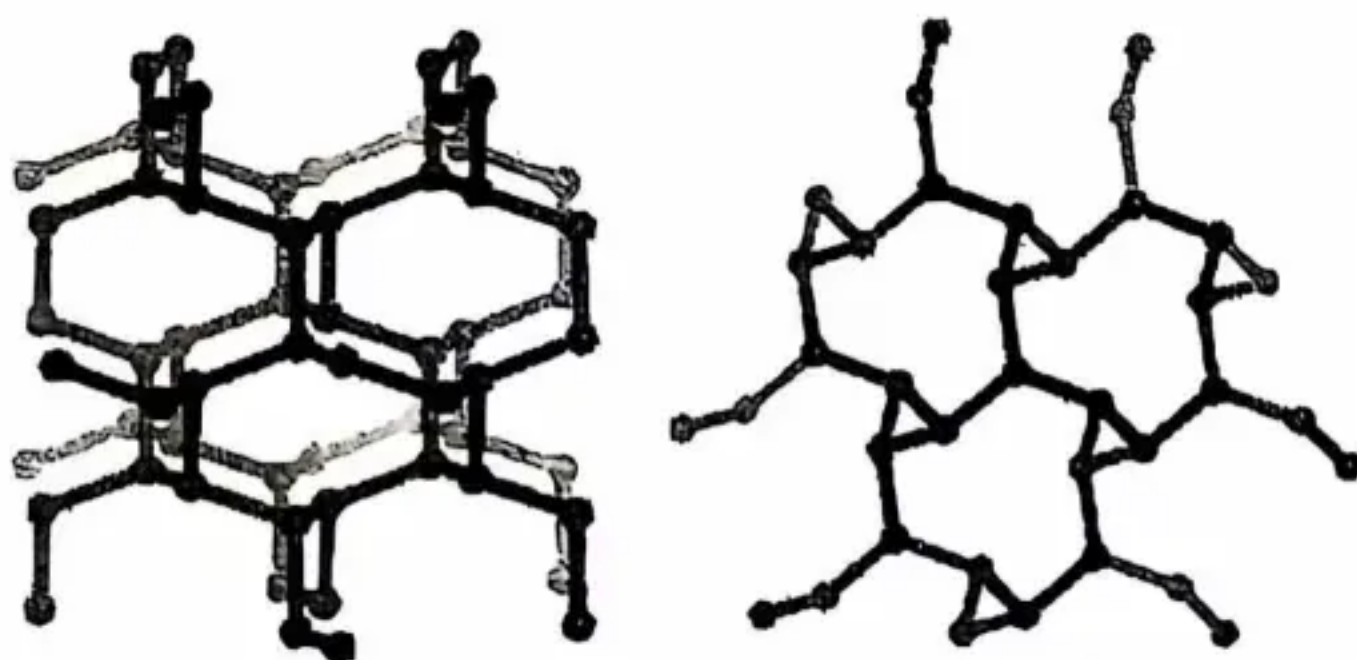
		$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]_0 / \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$			
		1.0	2.0	4.0	20.0
$[\text{NAD}^+]_0 / \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	0.050	0.30	0.44	0.57	0.76
	0.10	0.51	0.75	0.99	1.31
	0.25	0.89	1.32	1.72	2.29
	1.0	1.43	2.11	2.76	3.67

(a) } $r_0 \text{ mol s}^{-1} (\text{kg protein})^{-1}$
(b) }
(c) }
(d) }

第 6 题 (22 分) 高压 N_2 和氮化物结构

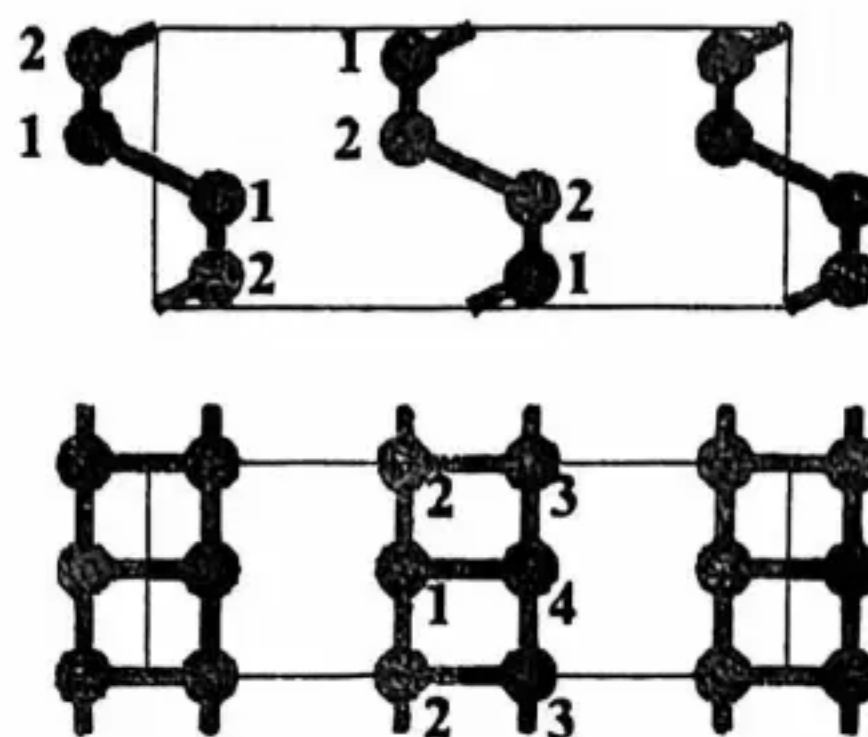
氮气分子中的三重键非常稳定，但在高压下形成 N-N 单键形式结合的多氮网络结构，是一种高能材料，在储能、推进剂、炸药等领域具有重要应用价值。

cg-N 是一种典型的多氮晶体，每个 N 原子与 3 个 N 原子以 N-N 单键结合，所有的 N-N 键长均为 $1.346 \text{ \AA}$ ，原子排列如右图所示，形成扭曲的 N10 等边环结构，其中共有五组平行的 N-N 对边，其中四组的间距为 $2.991 \text{ \AA}$ 。



6-1 确定 cg-N 晶体的点阵类型，计算该晶胞参数与晶体密度(提示：结构中不存在三元环)。

6-2 当压力升高时，cg-N 可转化为具有层状二维结构的 bp-N，其中 N 原子以等长的 N-N 单键相连，构成 2 个原子厚的二维层，晶胞中具有唯一的等效点系，其分数坐标为 $(0, 0.4011, 0.1090)$ ，晶胞参数 $a = 2.134 \text{ \AA}$ ， $b = 6.534 \text{ \AA}$ ， $c = 2.860 \text{ \AA}$ 。右图分别为沿 a 轴和 c 轴的投影视图，其中部分不同高度位置的 N 原子用数字进行了区分。

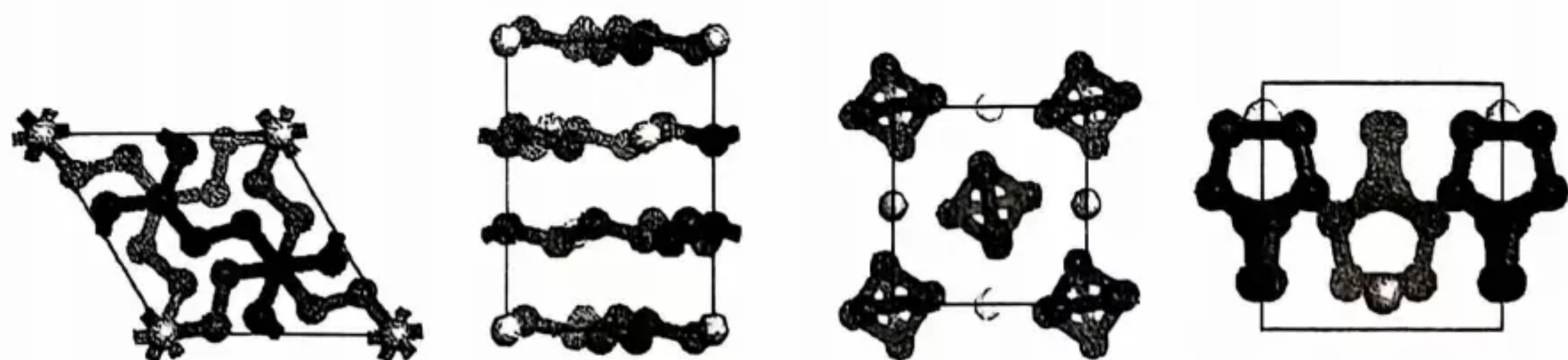


6-2-1 画出一个晶胞内沿 b 轴方向的投影视图(要求：需明确给出不同层原子的相对位置和键连形式，用 ●、○、■ 等不同符号表示不同二维层中的原子，用 ——、-----、===== 等不同的线型标出长度相等的 N-N 键投影)。

6-2-2 计算二维层之间的空隙距离。

6-3 我国科学家最新研究发现引入镧系金属可形成形态更丰富的多氮结构，比如

超氮化合物 LaN_8 具有六方和四方两种不同的晶体结构，其结构如下图所示：



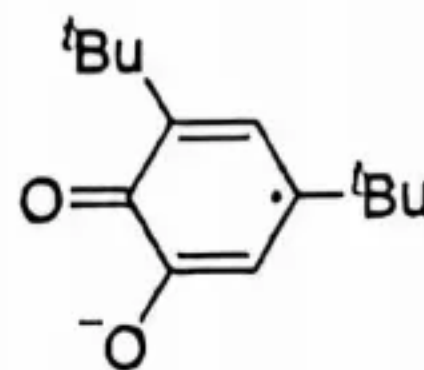
6-3-1 六方 LaN_8 为层状结构，层内 N 原子存在大环结构，该大环由几个 N 原子组成？

6-3-2 已知六方 LaN_8 晶胞层间距为 $2.30 \text{ \AA}$ ，其中 1 个 N 原子的分数坐标为 $(0, 0, 0.35)$ ，求层间最近的两个 N 原子之间的距离。

6-3-3 四方 LaN_8 晶胞中同时存在 sp^3 和 sp^2 杂化的 N 原子，分别写出与 La 原子配位的 sp^3 和 sp^2 杂化的原子数目。

第 7 题 (24 分) 自旋化学

在氮气保护下，将含 $0.1 \text{ mmol Co}_4(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{tBu})_2)_8$ (其中 $[\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{tBu})_2]$ 为 3,5-二叔丁基半醌阴离子自由基，简称 DTBSQ，结构如右图) 的深蓝绿色甲苯溶液与含 0.4 mmol 2,2'-联吡啶(bpy)的甲苯溶液混合后，溶液迅速变为蓝黑色，蒸发结晶得到化合物 **1** 与甲苯的加合物晶体。**1** 的化学式为



$\text{Co}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{tBu})_2)_2(\text{bpy})$ 。实验结果表明，晶体中 Co 的配位环境为 O_4N_2 ，磁矩为 $1.92 \mu_B$ (μ_B 为玻尔磁子)。在甲苯溶液中，化合物 **1** 的磁矩 $\mu(1)$ 随温度 (T) 变化如下表所示，进一步升高温度 $\mu(1)$ 趋近于 $4.33 \mu_B$ ，说明 **1** 在不同环境下可分别呈现高和低自旋两种状态，分别标记为 1_{hs} 和 1_{ls} ，实验测量得到的磁矩为两种自旋态的平均磁矩；电子自旋共振谱(EPR)表征证明 1_{ls} 的信号源于配体。

T/K	230	250	290	320	350
$\mu(1)/\mu_B$	2.07	2.41	3.61	4.09	4.26

7-1 估算 1_{hs} 和 1_{ls} 的自旋量子数 S ；

7-2 画出 1_{hs} 和 1_{ls} 的结构，并标明 Co 的氧化态，八面体场近似下 3d 轨道电子占据情况，以及配体上未成对电子的自旋取向 (bpy 可以简画为 $\text{N} \text{---} \text{N}$)。

7-3 说明由 1_{ls} 到 1_{hs} 变化过程中 Co-O、Co-N 配位键的键长变化情况，并简述判断理由。

7-4 甲苯溶液中 $1_{\text{ls}} \rightleftharpoons 1_{\text{hs}}$ 室温下转化的焓变 ΔH 值 0 和熵变 ΔS 值 0 (填 $>$ ， $<$ ，或 $=$)。

7-5 1_{ls} 和 1_{hs} 浓度相等时的温度定义为自旋转变温度，计算自旋转变温度。

第 8 题 有机化学基本概念 (16 分)

8-1 格氏试剂的制备常需要引发剂才能促进反应的顺利进行，以下可以作为引发剂的有：()

(a) 碘；(b) 1,3-二溴丙烷；(c) 溴甲烷；(d) 1,2-二溴乙烷；(e) 以上试剂均不可以。

8-2 乳化是液-液界面现象，两种不相溶的液体，如油与水，在容器中分成两层，密度小的油在上层，密度大的水在下层。而在某些情况下，油被分散在水中，形成乳状液，该过程叫乳化。这种体系在热力学上是不稳定的。在萃取过程中，在振荡后也会发生乳化，出现有机层和水层不能分层或分层很慢的现象。

8-2-1 以下可能会乳化的混合溶液有：()

(a) 含酸性物质的混合溶液；(b) 含碱性物质的混合溶液；(c) 中性混合溶液；(d) 含表面活性剂的混合溶液。

8-2-2 解决乳化现象的措施有：()

(a) 长时间静置；(b) 加入饱和 NaCl 水溶液；(c) 加入少量乙醇；(d) 过滤。

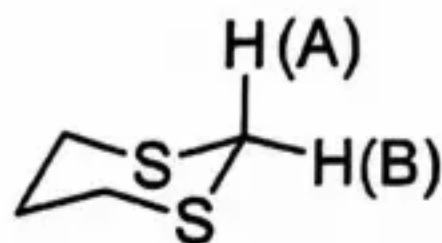
8-3 以下可用于从水溶液中萃取有机产物的溶剂有：()

(a) 氯仿；(b) 乙醚；(c) 乙醇；(d) 正丁醇；(e) 乙酸乙酯。

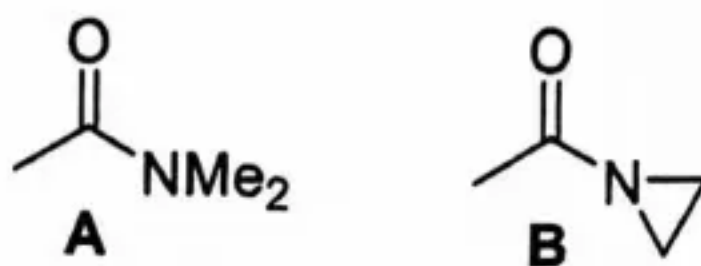
8-4 用纽曼投影式表示以下化合物的优势构象(A 以 C(3)-C(4)轴，B 以 C(2)-C(3)轴)：



8-5 以下化合物中哪个氢更易被正丁基锂去质子化？



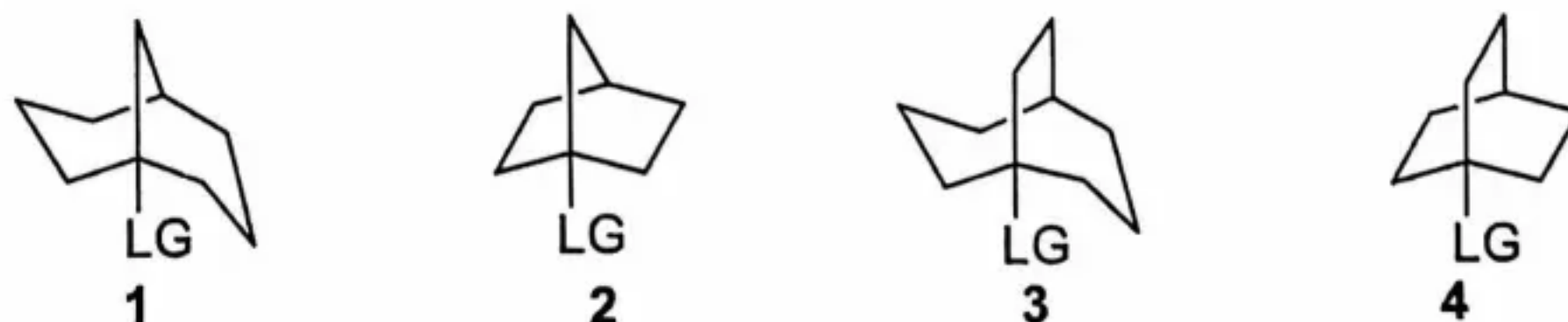
8-6 判断以下哪个化合物中羰基的伸缩振动频率更大？



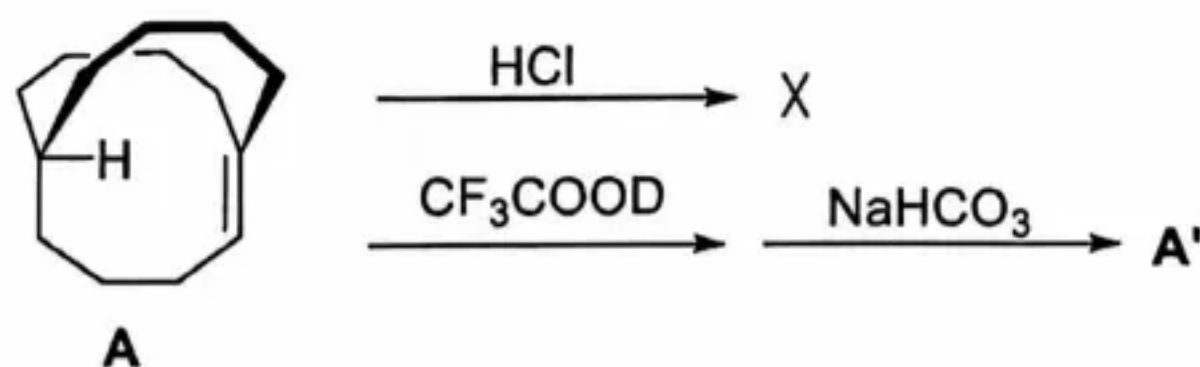
第9题 碳正离子化学 (35分)

碳正离子化学是有机化学的基础之一。碳正离子是亲电基团，其反应性在于存在一个缺乏完整八隅体的碳原子，并且受到与相邻基团或原子的电子效应所影响。给电子基团可以稳定碳正离子，并降低其反应活性；而吸电子基团使碳正离子不稳定，并增加其反应活性。经过100多年的发展，碳正离子化学变得更为丰富多彩。

9-1 以下化合物均可能进行溶剂解反应，按难易程度从易到难进行排序 (LG: 离去基团):



研究表明，烯烃 **A** 在不同溶剂中与干燥的 HCl 均不能发生亲电加成反应；而在 CF_3COOD 溶液中在室温下反应，然后用 NaHCO_3 水溶液淬灭，形成了 **A** 的氘代衍生物 **A'**。依据这些信息，回答以下问题：

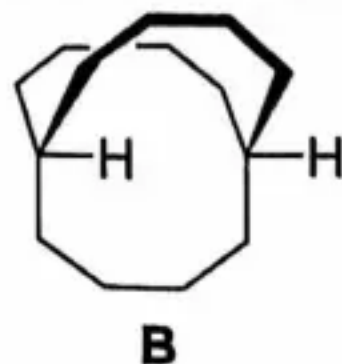


9-2 产物 **A'** 中最多可以有多少个氘原子？并画出 **A'** 的结构式。

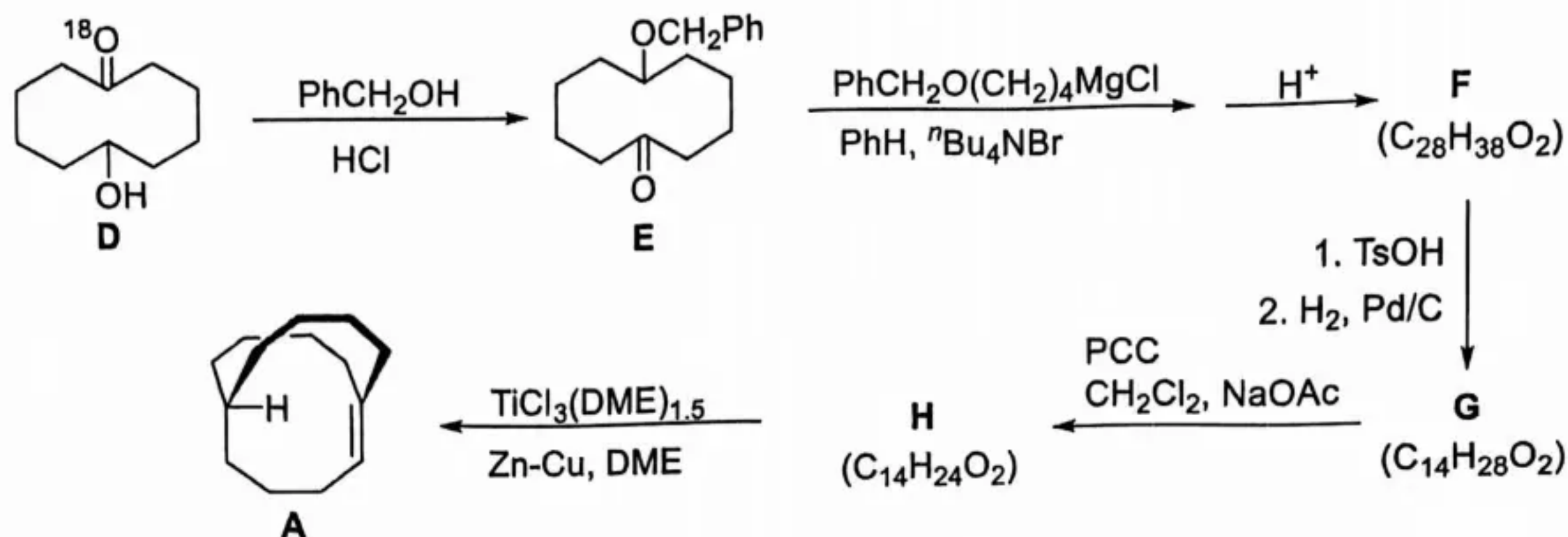
9-3 化合物 **A** 在室温下溶于三氟乙酸或三氟甲磺酸，所得溶液在核磁共振氢谱中有多少组氢信号(提示：不考虑溶剂的氢)？其化学位移值由大到小的积分面积之比分别为多少？

9-4 画出 **A** 与 1 equiv. D^+ 反应后所形成正离子物种的分子轨道 (提示：只需要画考虑参与反应的原子)。

9-5 化合物 **B** 在质子酸的作用下可以转化为化合物 **A**，并产生气体 **C**。反应的速率和酸的强度相关。乙酸、三氟乙酸和三氟甲磺酸均可以使反应顺利进行，你认为化合物 **B** 在哪个酸中的反应速率最快？并写出气体 **C** 的分子式。



9-6 下图展示了化合物 **A** 的合成路线。

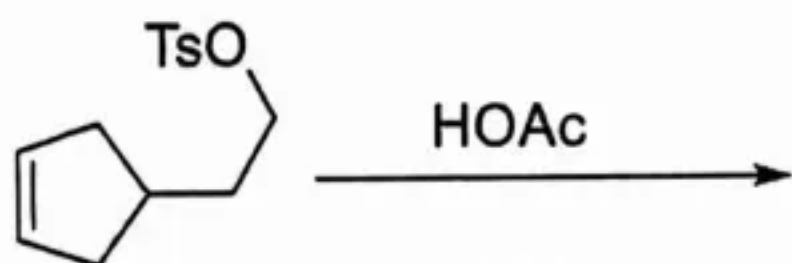


9-6-1 画出中间产物 **F**、**G** 和 **H** 的结构式。

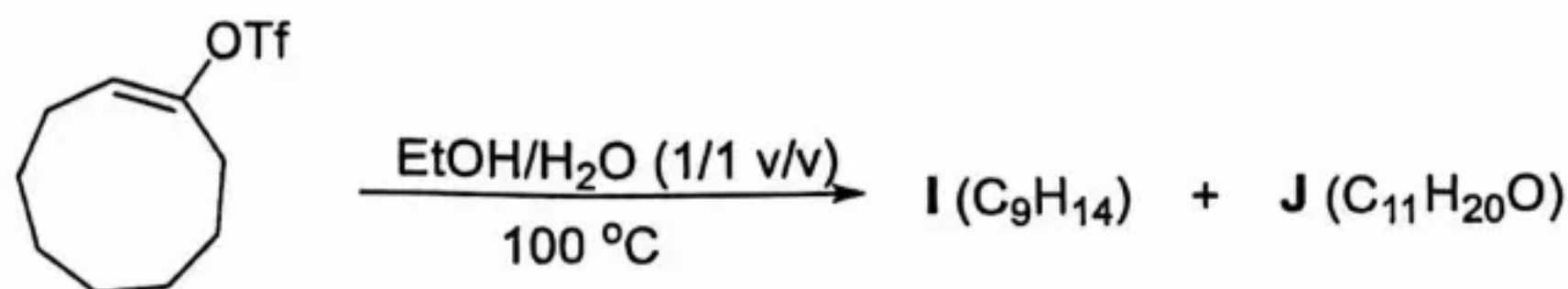
9-6-2 画出 **D** 转化为 **E** 过程中的关键中间体。

9-7 依据以上信息，完成以下反应式：

9-7-1

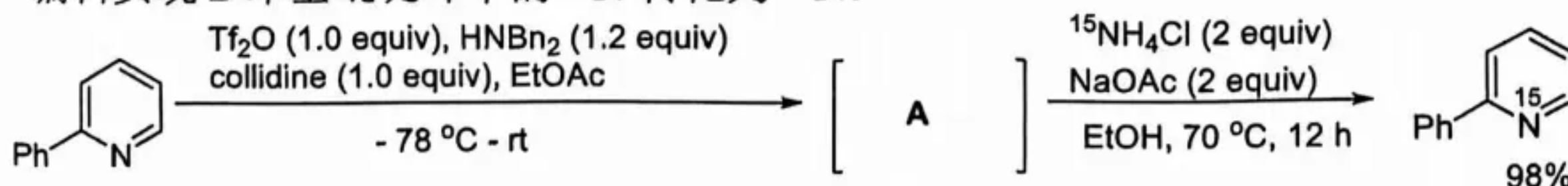


9-7-2



第 10 题 氮杂环的编辑化学 (33 分)

吡啶环在不同的反应条件下可以与亲电基团进行芳香亲电取代反应，也可以与亲核试剂进行芳香亲核取代反应，这是在芳环上引入取代基的最佳方法。最近，一些研究结果表明吡啶环可以在亲电试剂和亲核试剂的共同作用下通过同位素编辑实现 2-苯基吡啶环中的 ^{14}N 转化为 ^{15}N ：

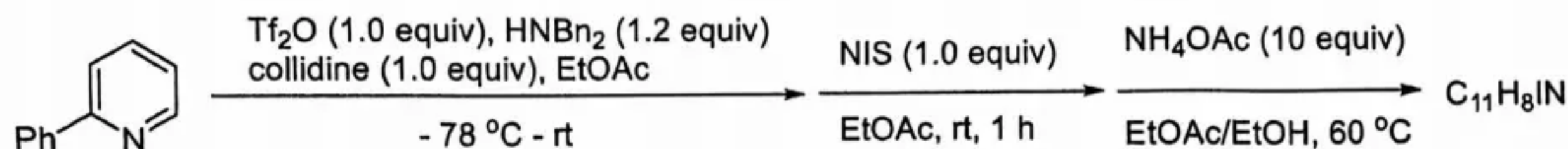


10-1 当上述反应的中间产物 **A** 先用过量的 AcOD 处理，再用 $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$ 关环，得

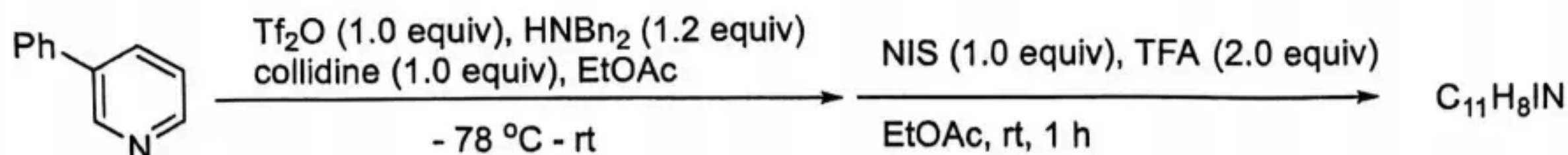
到吡啶环上两个氢被氘代的产物 **B**，画出该产物 **B** 和中间产物 **A** 的结构式：

10-2 依据以上信息，为以下反应提供合理的产物：

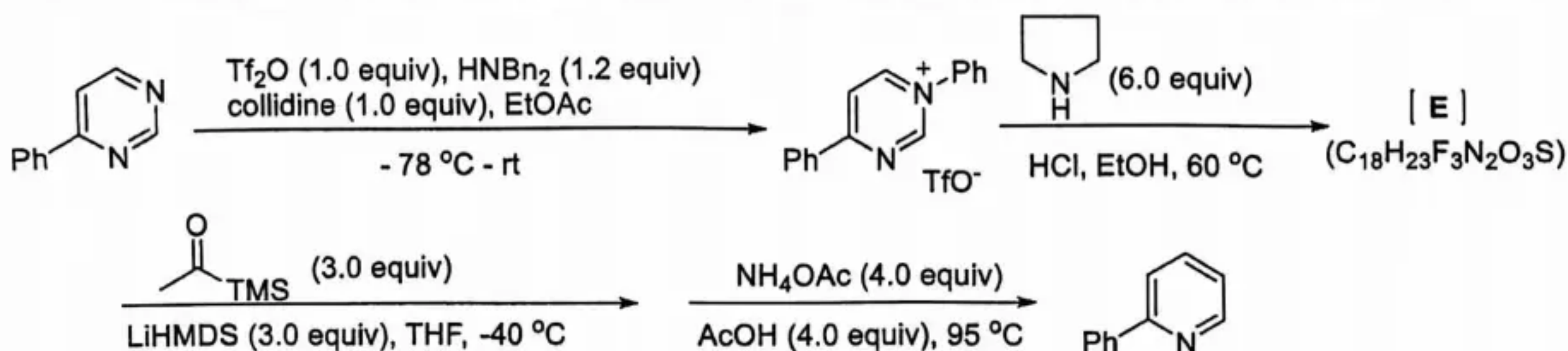
10-2-1



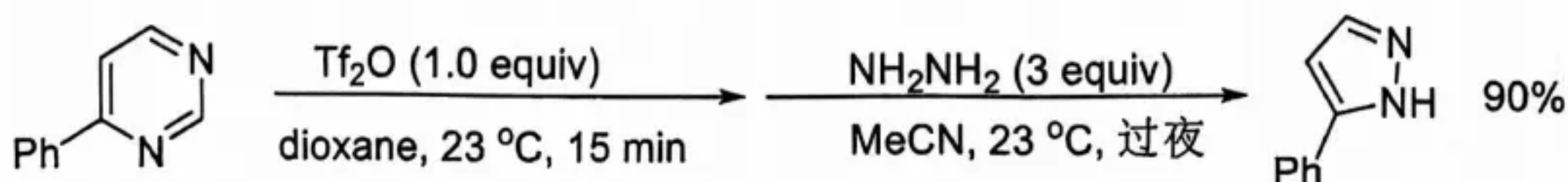
10-2-2



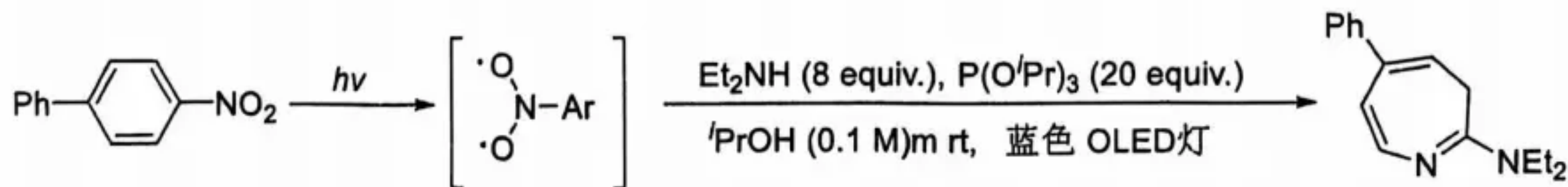
10-3 如下所示的反应，嘧啶环经过以下转换，可以将环中的氮原子被 CH 代替。画出中间体 **E** 的结构，并画出 *N*,4-二苯基嘧啶盐转化为 **E** 的关键中间体结构式。



10-4 仔细分析以下反应，给出其转换过程中合理的关键中间体结构式：



10-5 最近，有人报道了将硝基苯在光作用下扩环成氮杂七元环的反应：



画出以上转换的关键中间体结构式。