



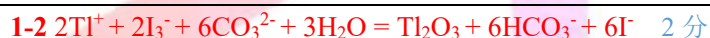
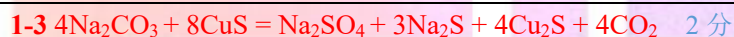
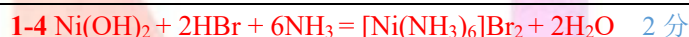
## COBP • 中国化学奥林匹克竞赛模拟试题（新春大礼包-初赛 Ver.）

## 参考答案与评分标准

命题人：鄂 22 Cs

题号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	总分
满分	10	8	11	13	13	15	10	8	12	100
得分										

第 1 题（10 分）写出下列化学反应方程式，要求系数为最简整数比。

1-1 1958 年，利用硼氢化锂和氯化铵反应首次制得了氨硼烷  $\text{NH}_3 \cdot \text{BH}_3$ 。1-2  $\text{TlI}_3$  和过量的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液一起震荡，生成  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  沉淀，写出离子反应方程式。1-3  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{CuS}$  在高温下反应生成一种极难溶黑色固体，并产生一种无色气体。1-4 将  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  溶于氢溴酸中，加入过量氨水，生成一种紫色沉淀，其中  $\omega(\text{Ni}) = 18.3\%$ 。1-5 将 1 g  $\text{PBr}_5$  溶于足量的硝酸银溶液，理论上共生成 3.15 g 浅黄色沉淀。

第 2 题（10 分）

2-1 四茂钛中钛为 16e 构型，经  $^1\text{H}$  核磁共振在室温下只能识别出一种类型的 H。画出四茂钛的结构并回答这一实验事实说明了什么？

2-1



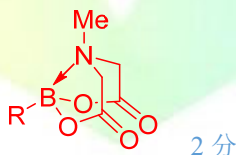
2 分

单齿环和五齿环(即  $\sigma$ -和  $\pi$ -键配位的)迅速交换；1 分

每个单齿环的结合点(配位原子)在各环的 5 个碳原子间不停的改变。1 分

2-2  $\text{MeN}(\text{CH}_2\text{COONa})_2$  可用于保护  $\text{RBBR}_2$ ，画出产物 Burke 硼酸酯的结构。

2-2

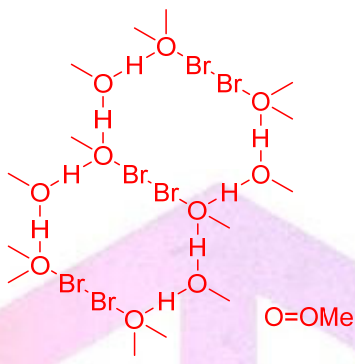


2 分



2-3 电荷转移配合物 $(\text{MeOH})_2 \cdot \text{Br}_2$ 的结构可以看成甲醇通过氢键作用聚合形成无限链状结构，各链之间由  $\text{Br}_2$  连接，形成的仅含十四元环的二维无限平面结构，画出其结构示意图。

2-3



2-4-1 碘所在族各元素氢化物按熔点由高到低顺序为：( ) >  $(\text{HF})$  > ( ) > ( )。

2-4-1  $\text{HI} > \text{HF} > \text{HBr} > \text{HCl}$  1 分

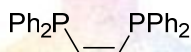
2-4-2 碘所在族各元素氢化物按沸点由高到低顺序为：( ) > ( ) > ( ) > ( )。

2-4-2  $\text{HF} > \text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$  1 分

### 第3题 (12分)

在丙酮溶剂中将  $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和配体 dppv 混合反应可以得到一种配合物 **X**。元素分析表明，**X** 中部分元素的质量分数(百分数)如下所示：C 60.81，Co 5.73，H 4.33。

dppv 的结构如下所示：



在乙腈溶剂中，对 **X** 进行电化学氧化还原，可以得到 Co 从 +3 到 -1 多达五种价态的配离子。(以下以  $[\text{Co}^{+n}]$  表示该价态的离子)。结构分析表明： $[\text{Co}^{+3}]$  中 Co 为 6 配位且含有对称中心， $[\text{Co}^{+2}]$  为 5 配位，其余均为 4 配位。

3-1 通过计算推出 **X** 的化学式。

3-1  $n(\text{Co}) : n(\text{C}) = (5.73/58.93) \div (60.81/12.01) = 1 : 52$  1 分

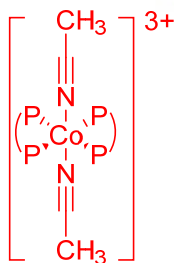
dppv 中含有 26 个 C，故 Co: dppv = 1: 2 1 分

假设 **X** 中只含 1 个 Co，则 **X** 的分子量应为  $58.93/5.73\% = 1028.5 (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$  1 分

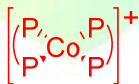
可得 **X** 的化学式为  $\text{Co}(\text{dppv})_2(\text{BF}_4)_2$  1 分

3-2 根据晶体场理论/杂化轨道理论画出  $[\text{Co}^{+3}]$ 、 $[\text{Co}^{+1}]$ 、 $[\text{Co}^{-1}]$  的结构。

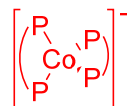
3-2



$[\text{Co}^{+3}]$



$[\text{Co}^{+1}]$



$[\text{Co}^{-1}]$

每个 2 分

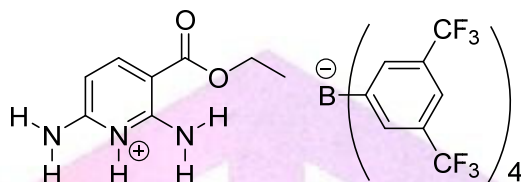


3-3 实验测得,  $\varphi([\text{Co}^{+3}]/[\text{Co}^{+2}]) = 0.25 \text{ V}$ ,  $\varphi([\text{Co}^{+1}]/[\text{Co}^{-1}]) = -1.76 \text{ V}$ ,  $\varphi([\text{Co}^{+3}]/[\text{Co}^{-1}]) = -0.96 \text{ V}$ , 计算  $\varphi([\text{Co}^{+2}]/[\text{Co}^{+1}])$ 。

3-3  $\varphi([\text{Co}^{+2}]/[\text{Co}^{+1}]) = -0.96 \times 4 - 0.25 + 1.76 \times 2 = -0.57 \text{ V}$  2 分

#### 第4题 (11分)

1993 年, Eric V. Anslyn 教授研究了二氯甲烷溶剂中如下有机盐(记为 **A**)与受体间的氢键作用:



4-1 选择该阴离子作为抗衡离子有哪些好处? (至少 2 点)

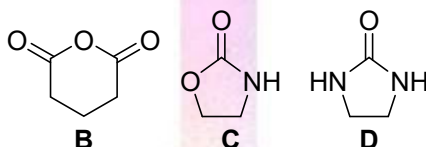
4-1 在有机溶剂中溶解度大、配位能力弱、化学稳定。2 分

作者首先使用核磁共振谱测量了 **A** 与 **B** 的结合常数。实验中, 作者发现 **A** 存在多种二聚平衡体, 严重影响结合常数的测量。

4-2 不改变 **A** 结构的前提下通过何种措施可以消除 **A** 二聚带来的干扰?

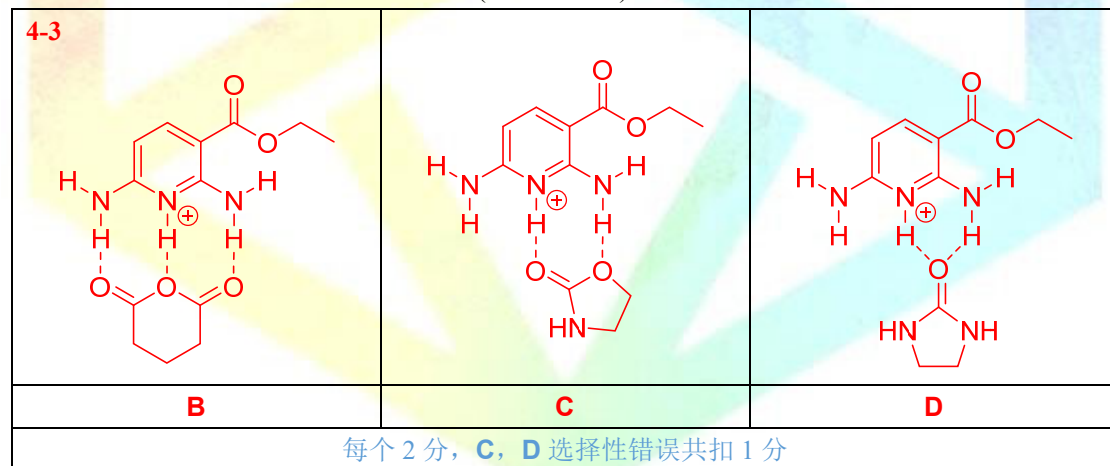
4-2 降低 **A** 的浓度。1 分

作者研究了如下几种受体与 **A** 的结合:



已知 **A** 可与 **B** 形成 3 根氢键, 而 **C**, **D** 仅可形成两根氢键, 且 **A** 与 **D** 的结合新形成了一个六元环。

4-3 分别画出 **A** 与 **B**, **C**, **D** 的结合产物(省略阴离子)。



4-4-1 实验测得 **A** 与 **B**, **C**, **D** 结合的结合常数如下:

氢键受体	B	C	D
结合常数	$5.2 \times 10^3$	$1.9 \times 10^5$	$5.0 \times 10^5$

实验数据表明影响结合常数大小主要是以下哪种因素?

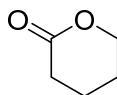
(a) 氢键的数目

(b) 氢键受体的碱性

4-4-1 (b) 1 分



4-4-2 结合 4-4-1, 你认为 **A** 与如下物质的结合常数相比 **B** 更大还是更小?



4-4-2 更大 1 分

### 第 5 题 (13 分) 基于离子形状的物质推断(建议彩图)

如图为某复盐  $\text{AgX} \cdot n\text{AgY}$  ( $n \geq 1$ ) 晶胞从某一方向的投影图, 浅色小球表示  $\text{Ag}^+$ 。该盐仅由银和两种短周期元素组成, **X** 和 **Y** 均为常见阴离子, 银的质量分数为 66.09%。晶胞参数如下:  $a = 7.387 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.387 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.328 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 130.7^\circ$ 。(图略)

5-1 指出  $n$  的数值。

5-1  $n = 2$  2 分

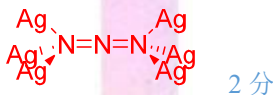
5-2 已知晶体中共有 2 个 **X**, 计算该晶体的密度。

5-2  $D = ZM/VN_A$

$$= (2 \times 489.75) \div (7.387^2 \times 9.328 \times 10^{-30} \times \sin(130.7^\circ) \times 6.022 \times 10^{23}) = 4.215 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \quad 3 \text{ 分}$$

5-3 该晶体中 **X** 存在罕见的最大配位数, 指出 **X** 的配位数并画出 **X** 的配位形式。

5-3 **X** 的配位数为 6。1 分



2 分

5-4 已知 **X** 中两个相邻原子的坐标(0.8182, 0.8182, 0.3335)和(0.7879, 0.7879, 0.4595), 计算键长并说明与游离 **X** 相比, 此数值更大还是更小并说明理由。

$$5-4 \quad d = [(0.8182 - 0.7879) \times 7.387 \div \sin(130.7^\circ \div 2) \times \sin(180^\circ - 130.7^\circ)]^2 + [(0.4595 - 0.3335) \times 9.328]^2]^{0.5} \\ = 1.19 \text{ \AA} \quad 3 \text{ 分}$$

此数值更大。1 分此处的  $\text{N}_3^-$  与  $\text{Ag}^+$  形成反馈  $\pi$  键, 削弱了 N-N 键级。1 分

### 第 6 题 (13 分)

Xe 可以与  $\text{F}_2$  作用生成  $\text{XeF}_2$ 、 $\text{XeF}_4$ 、 $\text{XeF}_6$ , 反应的平衡常数如下:

	$K_p^\circ(250^\circ\text{C})$	$K_p^\circ(400^\circ\text{C})$
$\text{Xe(g)} + \text{F}_2(\text{g}) = \text{XeF}_2(\text{g})$ ①	$8.80 \times 10^4$	$3.60 \times 10^2$
$\text{Xe(g)} + 2\text{F}_2(\text{g}) = \text{XeF}_4(\text{g})$ ②	$1.07 \times 10^8$	$1.98 \times 10^3$
$\text{Xe(g)} + 3\text{F}_2(\text{g}) = \text{XeF}_6(\text{g})$ ③	$1.06 \times 10^8$	36.0

6-1 求算三种氙氟化物的标准摩尔生成焓。(假设反应的焓变和熵变不随温度变化)

6-1 由  $\ln(K_2/K_1) = (1/T_1 - 1/T_2)\Delta H/R$

代入题目所给数据可得:

$$\Delta_r H_m^\circ(\text{XeF}_2) = -107.3 \text{ kJ/mol},$$

$$\Delta_r H_m^\circ(\text{XeF}_4) = -212.7 \text{ kJ/mol},$$

$$\Delta_r H_m^\circ(\text{XeF}_6) = -290.7 \text{ kJ/mol} \quad \text{每个 0.5 分, 共 1.5 分}$$



6-2 欲制备  $\text{XeF}_2$  压力为 0.99 bar 的混合气体，若要求其中  $\text{XeF}_4$ ， $\text{XeF}_6$  总分压小于 0.01 bar，计算 250°C 下起始物中最低氙氟比。

6-2 欲制备  $\text{XeF}_2$ ，则  $\text{Xe}$  应过量，体系平衡时氟气分压应很小。又因为生成  $\text{XeF}_4$  和  $\text{XeF}_6$  的  $K_{p1}^\circ$  近似相等，因此  $\text{XeF}_6$  的分压应很小，可忽略不计。

因此  $p(\text{XeF}_2) = 0.99 \text{ bar}$ ， $p(\text{XeF}_4) = 0.01 \text{ bar}$  1 分

对于反应  $\text{Xe}(\text{g}) + \text{XeF}_4(\text{g}) = 2\text{XeF}_2(\text{g})$   $K_p^\circ = (K_{p1}^\circ)^2 / K_{p2}^\circ = 72.4$  1 分

则  $p(\text{Xe}) = 0.99^2 / (0.01 \times 72.4) = 1.35$  1 分

氙氟比即为  $(1.35 + 0.99) : 0.99 = 2.36$  1 分

此时  $p(\text{F}_2) = p(\text{XeF}_2) / (p(\text{Xe}) K_{p1}^\circ) = 8.33 \times 10^{-6} \text{ bar}$

$p(\text{XeF}_6) = K_{p3}^\circ p(\text{Xe}) p(\text{F}_2)^3 = 8.27 \times 10^{-8} \text{ bar}$ ，故近似合理。1 分

共 5 分，其他合理过程也可得分。

6-3 恒定温度为 873 K，压力为 6 bar，按  $\text{Xe} : \text{F}_2 = 1 : 5$  投料，计算体系平衡后各组分分压。

6-3 由 6-1 数据可得 873 K 下，

$K_{p1}^\circ = 4.44$ ， $K_{p2}^\circ = 0.325$ ， $K_{p3}^\circ = 2.43 \times 10^{-4}$  1 分

设体系平衡时  $\text{Xe}$  分压为  $a \text{ bar}$ ， $\text{F}_2$  分压为  $b \text{ bar}$ ，

则  $p(\text{XeF}_2) = ab K_{p1}^\circ \text{ bar}$ ， $p(\text{XeF}_4) = ab^2 K_{p2}^\circ \text{ bar}$ ， $p(\text{XeF}_6) = ab^3 K_{p3}^\circ \text{ bar}$  1 分

由总压为 6 bar 可得  $a + b + ab K_{p1}^\circ + ab^2 K_{p2}^\circ + ab^3 K_{p3}^\circ = 6$  1 分

由氙氟比守恒可得  $(a + ab K_{p1}^\circ + ab^2 K_{p2}^\circ + ab^3 K_{p3}^\circ) / (b + ab K_{p1}^\circ + 2ab^2 K_{p2}^\circ + 3ab^3 K_{p3}^\circ) = 1/5$  1 分

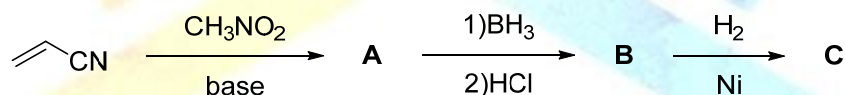
联立以上二式，解得  $a = 0.0422 \text{ bar}$ ， $b = 4.75 \text{ bar}$  1 分

可得  $p(\text{XeF}_2) = 0.897 \text{ bar}$ ， $p(\text{XeF}_4) = 0.314 \text{ bar}$ ， $p(\text{XeF}_6) = 1.12 \times 10^{-3} \text{ bar}$  1 分

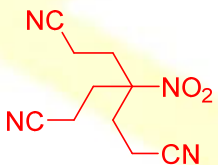
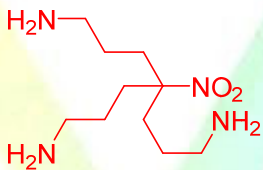
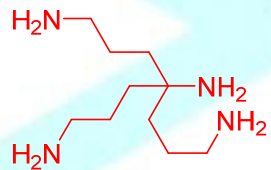
共 6 分，其他合理过程也可得分。

## 第 7 题 (12 分)

可通过如下反应制备一种超碱 **C**：

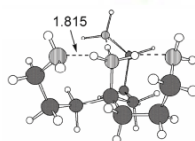


7-1 已知 **C** 的分子式为  $\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{N}_4$ ，画出 **A-C** 的结构。

<p>7-1</p>  <p><b>A</b></p>	 <p><b>B</b></p>	 <p><b>C</b></p>
每个 2 分		

7-2-1 画出 **C** 质子化得到的  $\text{HC}^+$  的结构，已知其中存在一根  $\text{C}_3$  轴。

7-2-1 参考图形如下：



2 分

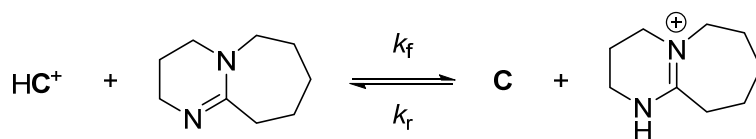
7-2-2 解释  $\text{HC}^+$  为何不是  $\text{C}_{3v}$  点群？

7-2-2 由于烷基链的扭曲，使  $\text{HC}^+$  中并不存在镜面。1 分





7-3 科研人员测量了气相中 **C** 的碱性:



298K 下, 实验测得  $k_f = 1.55 \times 10^{-10}$ ,  $k_r = 2.74 \times 10^{-10}$ , DBU 的质子化自由能变为  $-1015.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ , 计算 **C** 的质子化自由能变。

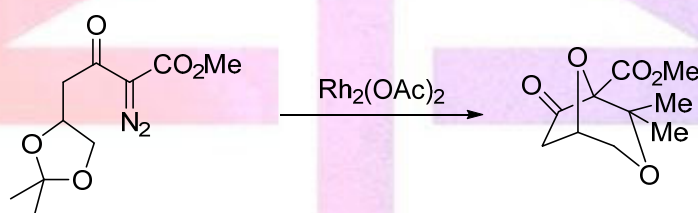
$$7-3 K = 1.55 \times 10^{-10} / 2.74 \times 10^{-10} = 0.567 \quad 1 \text{ 分}$$

$$\Delta_r G_m^0 = -RT \ln K = 1.41 \text{ kJ mol}^{-1} \quad 1 \text{ 分}$$

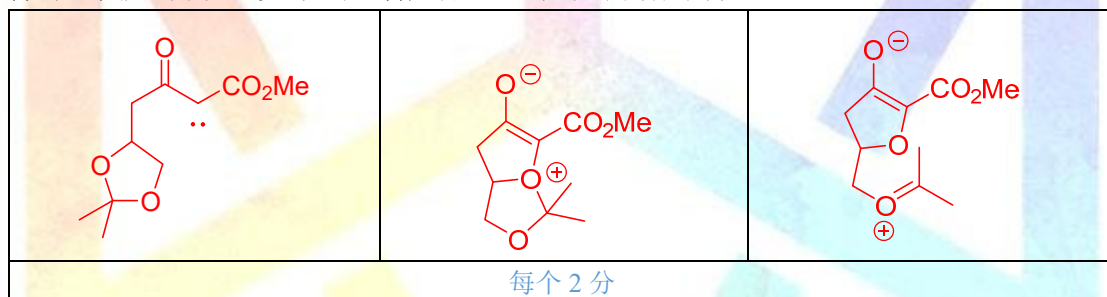
$$\text{故 } \text{C 的质子化自由能变为 } -1015.9 - 1.41 = -1017.3 \text{ kJ mol}^{-1} \quad 1 \text{ 分}$$

### 第 8 题 (6 分)

1998 年, Yakura 教授课题组报道了如下串联反应:

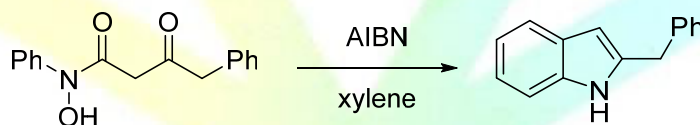


已知反应第一步失去一分子氮气得到卡宾, 然后发生分子内亲核进攻得到一个五元环, 再开环得到一个碳正离子, 最终关环可得产物, 画出关键中间体结构。



### 第 9 题 (13 分)

1992 年, Hirao 教授课题组报道了一种通过自由基重排反应制备 2-取代吡啶的新方法:

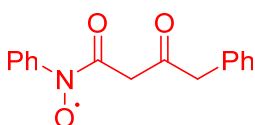
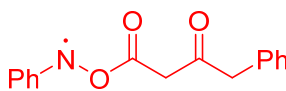
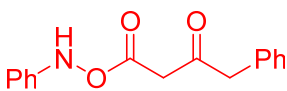


本题中可能用到的缩写: AIBN-偶氮二异丁腈, xylene-二甲苯。

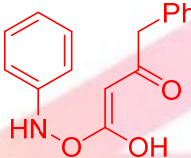
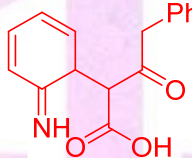
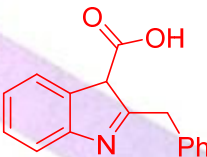
机理研究表明: 在自由基引发剂的作用下, 底物首先被攫氢得到自由基 **A**, **A** 经历三元环中间体重排得到 **B**, **B** 重新得到氢转化为一种酯 **C**, **C** 和底物是同分异构体。 **C** 发生互变异构, 通过后续反应(包含一步周环反应)即可得到产物。



9-1 画出 **A-C** 的结构。

<b>9-1</b> 		
<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
<b>A 和 C 每个 1 分, B 2 分</b>		

9-2 画出 **C** 到产物的至少 3 个关键中间体。

<b>9-2</b> 		
<b>每个 2 分</b>		

实际上, **A** 还会发生分解得到一种化学式为  $C_6H_5NO$  的小分子 **D**, **D** 进一步被还原再发生偶联反应可以得到氧化偶氮衍生物 **E**。

9-3 画出 **D** 和 **E** 的结构。

<b>9-3</b> 	
<b>D</b>	<b>E</b>
<b>D 1 分, E 2 分</b>	



## COBP • 中国化学奥林匹克竞赛模拟试题（新春大礼包-决赛 Ver.）

## 参考答案与评分标准

命题人：渝 22 (R)-HexaHelicene、渝 22 carbene

题号	1	2	3	4	5	6	7	8	总分
满分	8	20	12	14	14	7	11	14	100
得分									

## 第 1 题 (8 分)

钠硫电池因其无声无污染等优势有望取代铅蓄电池。

1-1 该电池工作温度介于 300 ~ 350°C 之间，罕见地使用固体电解质钠-β-氧化铝(记作 NaAl<sub>11</sub>O<sub>17</sub>)与液体电极，写出电池符号与电池反应的方程式。

1-1 (-) Na(l) | NaAl<sub>11</sub>O<sub>17</sub>(s) | S(l) (+) 2 分，每处错误扣 0.5 分，扣完为止，不要求±

2Na + xS == Na<sub>2</sub>S<sub>x</sub> 1 分，是否有 x 不影响得分

1-2-1 钠-β-氧化铝最初被误认为是 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的一种形式，后来发现 Na 的存在对结构稳定必不可少。X 射线衍射实验证实，该物质的结构可以看作 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 片层靠凸出的直线型 Al-O-Al 连接，该层间填充有 Na。已知 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是具有正离子缺陷的尖晶石结构，其特征的空穴位于四面体空隙中，分别计算八面体空隙和四面体空隙的填隙率。

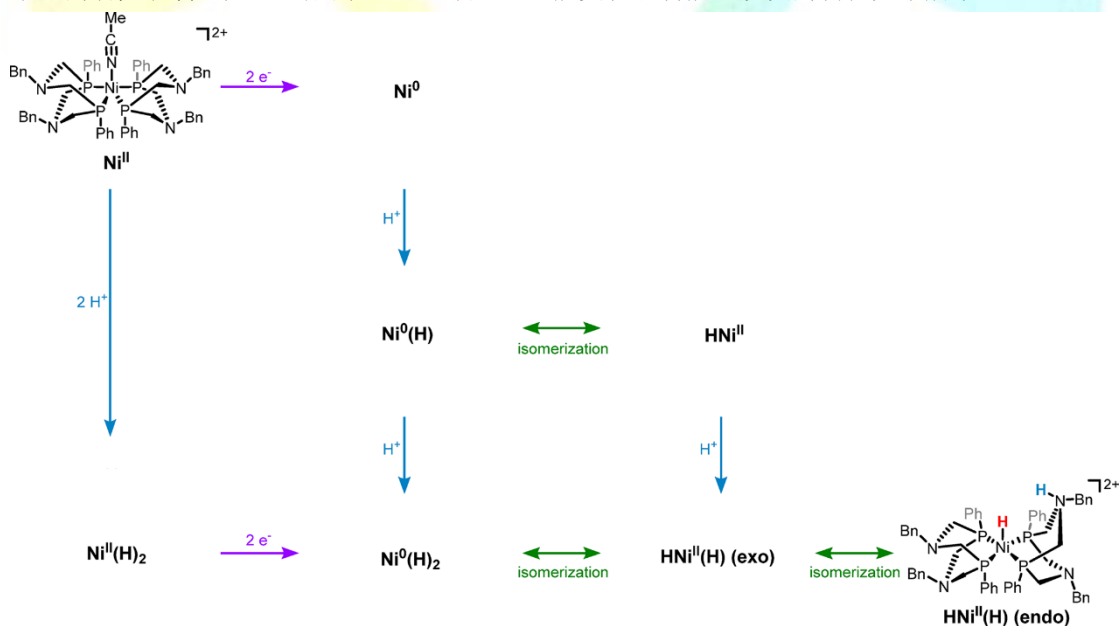
1-2-1 由题意 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可记为 Al<sub>8/3</sub>□<sub>1/3</sub>O<sub>4</sub>，其中□代表正离子缺陷。对于 1 mol 的 Al<sub>8/3</sub>□<sub>1/3</sub>O<sub>4</sub>，有 4 mol 八面体空隙和 8 mol 四面体空隙，其中 2 mol Al<sup>3+</sup> 填入八面体空隙而 2/3 mol Al<sup>3+</sup> 填入四面体空隙，则八面体空隙填隙率为 50%，四面体空隙填隙率为 8.33%。4 分

1-2-2 解释钠-β-氧化铝是良好固体电解质的原因。

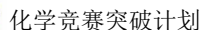
1-2-2 Na<sup>+</sup> 离子能在片层间的空隙中自由移动以导电。1 分

## 第 2 题 (20 分)

质子偶联电子转移(Proton-Coupled Electron Transfer, PCET)过程在生物系统中普遍存在。Dempsey 小组的研究表明，人工合成的 Ni 络合物 **Ni<sup>II</sup>** 也能实现该功能，涉及的转化如下所示。







**2-1** 6 分，不要求环的具体构象

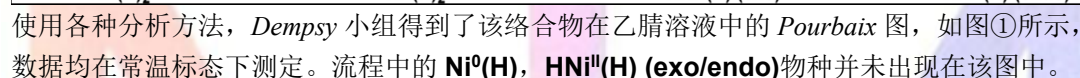
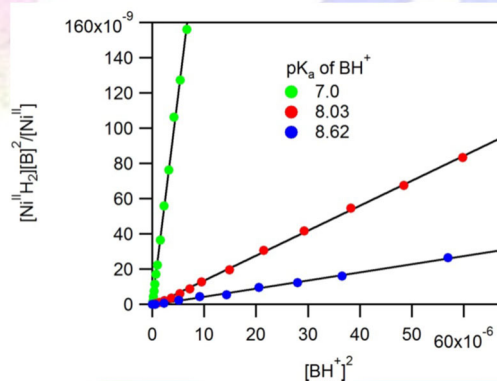


Figure 1 is a Pourbaix diagram for nickel, plotting Potential vs.  $Fc^{+/0}$  (V) on the y-axis (ranging from -1.4 to -0.4) against pH on the x-axis (ranging from 0 to 20). The diagram illustrates the stability regions for various nickel species under different redox and acid-base conditions. The species shown are  $[Ni^{II}H_2]^{4+}$ ,  $[Ni^{II}H]^{3+}$ ,  $[Ni^{II}]^{2+}$ ,  $[Ni^0H_2]^{2+}$ ,  $[HNi^{II}]^+$ ,  $[Ni^I]^+$ , and  $[Ni^0]$ . A red arrow indicates a transition from  $[Ni^{II}H]^{3+}$  to  $[Ni^{II}H_2]^{4+}$ .

图①



图②

**2-2-1** 该实验中使用的碱分别为对氰基苯胺，对三氟甲基苯胺和苯甲酸对氨基苯酚酯，结合图②，请分别写出它们共轭酸的  $\text{p}K_a$ 。

**2-2-1** 对氰基苯胺，对三氟甲基苯胺和苯甲酸对氨基苯酚酯共轭酸的  $pK_a$  分别为 7.0, 8.03 和 8.62。2 分，有错不得分

**2-2-2** 由于没有检测到 $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{H}]^{3+}$ 物种, 研究人员决定使用  $\text{p}K_{1/2}$ , 即 $(\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})/2$  来近似代替  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{H}_2]^{4+}$ 的  $\text{p}K_a$ 。已知图②中三条直线的斜率由小到大依次为  $8.3 \times 10^{-5}$ ,  $1.3 \times 10^{-3}$  和 0.14(已包含数量级), 使用求平均值的办法计算  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{H}_2]^{4+}$ 的  $\text{p}K_{1/2}$ 。

2-2-2 由图②得其斜率  $k = [\text{Ni}^{\text{II}}\text{H}_2][\text{B}]^2/[\text{Ni}^{\text{II}}][\text{BH}^+]^2$ 。

整理得  $\text{p}K_{1/2} = \text{p}K_a(\text{BH}^+) + \log(k)/2$ 。 1 分

计算得  $pK_{1/2}$  的值分别为 6.573, 6.587, 6.580

$pK_{1/2}([\text{Ni}^{\text{II}}\text{H}_2]^{4+}) = 6.58$ 。 1分，共2分



2-3 已知图①中的部分数据为:  $\varphi([\text{Ni}^{\text{II}}]^{2+}/[\text{Ni}^{\text{I}}]^+) = -0.94\text{V}$ ,  $\varphi([\text{Ni}^{\text{I}}]^+/\text{Ni}^0) = -1.19\text{V}$ ,  $\varphi([\text{Ni}^{\text{II}}\text{H}_2]^{4+}/[\text{Ni}^0\text{H}_2]^{2+}) = -0.54\text{V}$ , 计算  $[\text{Ni}^0\text{H}_2]^{2+}$  的  $\text{p}K_{1/2}$ , 其定义同 2-2-2。若 2-2-2 未得出结果, 取  $[\text{Ni}^{\text{II}}\text{H}_2]^{4+}$  的  $\text{p}K_{1/2} = 7.00$ 。

2-3 有  $\varphi([\text{Ni}^{\text{II}}]^{2+}/[\text{Ni}^0]) = [\varphi([\text{Ni}^{\text{II}}]^{2+}/[\text{Ni}^{\text{I}}]^+) + \varphi([\text{Ni}^{\text{I}}]^+/\text{Ni}^0)]/2 = -1.065\text{V}$ 。 1 分

考虑 Nernst 方程对  $[\text{Ni}^{\text{II}}]^{2+}/[\text{Ni}^0]$  的修正, 有:

$\varphi([\text{Ni}^{\text{II}}\text{H}_2]^{4+}/[\text{Ni}^0\text{H}_2]^{2+}) = \varphi([\text{Ni}^{\text{II}}]^{2+}/[\text{Ni}^0]) - 0.0592\log([\text{Ni}^0]/[\text{Ni}^{\text{II}}]^{2+})/2$ 。 0.5 分

其中  $[\text{Ni}^0]/[\text{Ni}^{\text{II}}]^{2+} = [K_{1/2}([\text{Ni}^{\text{II}}\text{H}_2]^{4+})/K_{1/2}([\text{Ni}^0\text{H}_2]^{2+})]^2$ 。 0.5 分

故  $\text{p}K_{1/2}([\text{Ni}^0\text{H}_2]^{2+}) = [\varphi([\text{Ni}^{\text{II}}\text{H}_2]^{4+}/[\text{Ni}^0\text{H}_2]^{2+}) - \varphi([\text{Ni}^{\text{II}}]^{2+}/[\text{Ni}^0])]/0.0592 + \text{p}K_{1/2}([\text{Ni}^{\text{II}}\text{H}_2]^{4+})$ 。 1 分

代入数据得  $\text{p}K_{1/2}([\text{Ni}^0\text{H}_2]^{2+}) = 15.45$ 。 1 分, 共 4 分

采用值结果为 15.88。

2-4 使用类似的办法, Dempsy 小组测得  $[\text{H}\text{Ni}^{\text{II}}]^+$  的  $\text{p}K_a$  为 20.15。

2-4-1 写出  $[\text{H}\text{Ni}^{\text{II}}]^+$  解离的方程式, Ni 的络合物使用图①中的缩写。

2-3-1  $[\text{H}\text{Ni}^{\text{II}}]^+ \rightleftharpoons [\text{Ni}^0] + \text{H}^+$  1 分

2-4-2 计算图①中  $[\text{Ni}^0\text{H}_2]^{2+}$  区和  $[\text{H}\text{Ni}^{\text{II}}]^+$  区交界处竖直线的横坐标。若 2-3 未得出结果, 取  $[\text{Ni}^0\text{H}_2]^{2+}$  的  $\text{p}K_{1/2} = 16.00$ 。

2-3-2 图①中  $[\text{Ni}^0\text{H}_2]^{2+}/[\text{H}\text{Ni}^{\text{II}}]^+$  竖直线代表反应  $[\text{Ni}^0\text{H}_2]^{2+} \rightleftharpoons [\text{H}\text{Ni}^{\text{II}}]^+ + \text{H}^+$ 。 1 分

耦合两解离反应  $[\text{H}\text{Ni}^{\text{II}}]^+ \rightleftharpoons [\text{Ni}^0] + \text{H}^+$  与  $[\text{Ni}^0\text{H}_2]^{2+} \rightleftharpoons [\text{Ni}^0] + 2\text{H}^+$ ,

有  $\text{p}K = 2\text{p}K_{1/2}([\text{Ni}^0\text{H}_2]^{2+}) - \text{p}K_a([\text{H}\text{Ni}^{\text{II}}]^+) = 10.75$ 。 2 分, 共 3 分

采用值结果为 11.85。

2-2 采用值结果为 11.61。

2-4-3 解释为何图①中  $[\text{Ni}^0\text{H}_2]^{2+}$  区和  $[\text{H}\text{Ni}^{\text{II}}]^+$  区交界线涉及 Ni 的价态变化却仍垂直于横轴。

2-3-3 该过程不涉及外部的电子转移, Ni 的价态改变是由于氧化了内部的 H。 1 分

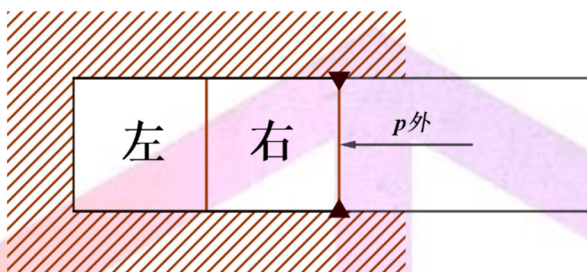
2-5 物种  $\text{H}\text{Ni}^{\text{II}}(\text{H})$  (endo) 在乙腈溶液中不稳定, 会自发分解又得回  $\text{Ni}^{\text{II}}$ 。因此该络合物可视作某过程的催化剂。写出  $\text{Ni}^{\text{II}}$  为催化剂时发生的半反应方程式。

2-4  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$ 。 1 分

**第3题 (12分)**

**3-1** 某绝热箱内部有一导热良好的固定隔板将其分为左右两室，且右室与一不计摩擦的绝热活塞相连。向左室中充入一定量的  $N_2$ ，右室中充入一定量  $He$ ，均视为理想气体，初始温度为  $300K$ ，初始压力  $101.325kPa$ ，活塞用插销固定。

现拔掉插销，使右室可逆膨胀至  $p_{右} = p_{外} = 80kPa$ ，测得  $He$  的温度  $T_1 = 290.7K$ 。若左室充入的为  $He$  而右室充入的为  $N_2$  且保持初始温度与压力不变，重复上述过程，测得  $He$  的温度为  $T_2$ 。计算  $T_2$  的值。



**3-1** 由于  $He$  与  $N_2$  均视为理想气体，故  $C_{V,m}(He) = 1.5R = 12.471J \cdot mol \cdot K^{-1}$ ， $C_{p,m}(He) = 2.5R = 20.785J \cdot mol \cdot K^{-1}$ ， $C_{V,m}(N_2) = 2.5R = 20.785J \cdot mol \cdot K^{-1}$ ， $C_{p,m}(N_2) = 3.5R = 29.099J \cdot mol \cdot K^{-1}$ 。

以左右室为系统，发生绝热可逆过程，则  $\Delta S = 0$ 。 1分

实验一终态有  $T(He) = T(N_2) = T_1 = 290.7K$ ，

则  $\Delta S_1 = n(左)C_{V,m}(N_2)\ln(T_1/T_0) + n(右)C_{p,m}(He)\ln(T_1/T_0) + n(右)R\ln(p_0/p_{外}) = 0$ ； 1分

代入数据有  $-0.6545n(左) + 1.310n(右) = 0$ ，即  $n(左) = 2.002n(右)$ 。 1分

而  $\Delta S_2 = n(左)C_{V,m}(He)\ln(T_2/T_0) + n(右)C_{p,m}(N_2)\ln(T_2/T_0) + n(右)R\ln(p_0/p_{外}) = 0$ ， 1分

代入解得  $T_2 = 289.3K$ 。 2分，共6分

**3-2** 有人设计了一种绝热且不向环境做功的设备，可以将高压空气分离成高温和低温的两部分，本题仅在理论上讨论该设备的运转而无需考虑各个过程。假设在  $0.7MPa$ 、 $298K$  的条件下向其中通入空气，经处理后有 25% 的气体转化成温度为  $T_h$ ，压强为  $p_h$  的高温气，剩余 75% 的气体转化成温度为  $T_c$ ，压强为  $p_c$  的低温气。以上温度范围内假定空气为理想气体，并取其平均定压热容  $\overline{C_{p,m}} = 25.5J \cdot mol \cdot K^{-1}$ 。由于工艺限制，高温气的压强需比低温气更高，且压强差不得低于  $0.2MPa$  或高于  $0.8MPa$ 。若  $p_c = 0.6MPa$ ，试求高温气能达到的最高温度。

**3-2** 记高温气的摩尔分数为  $x$ ，低温气的摩尔分数为  $y$ 。

$Q = W = 0$ ，由热力学第一定律得  $\Delta H = 0$ ，

则  $xC_p(T_h - T_0) + yC_p(T_c - T_0) = 0$ ，整理得  $xT_h + yT_c = T_0$ ，

记  $T_h = T_0 + y\Delta T$ ， $T_c = T_0 - x\Delta T$ 。

$\Delta S = x[C_p\ln(T_h/T_0) - R\ln(p_h/p_0)] + y[C_p\ln(T_c/T_0) - R\ln(p_c/p_0)]$

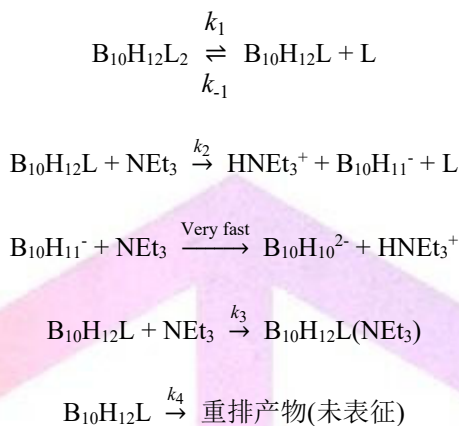
$$= C_p \ln \frac{T_h^x T_c^y}{T_0^{x+y}} - R \ln \frac{p_h^x p_c^y}{p_0^{x+y}} \geq 0$$

易得当取等号且  $p_h = p_{min} = 0.8MPa$  时有  $T_h$  最大，

代入数据解得  $\Delta T = 171.5K$ ， $T_h = 426.6K$ 。 6分

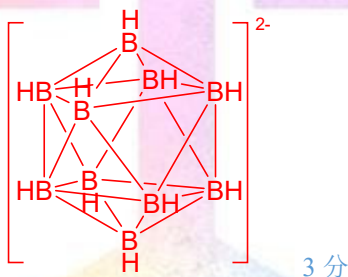
**第4题 (14分)**

硼烷衍生物  $B_{10}H_{12}L_2$  ( $L$  为一中性配体) 在碱的作用下可以形成  $B_{10}H_{10}^{2-}$  阴离子。以  $NEt_3$  作碱, 实验研究得出该过程可能经历如下机理:



**4-1** 利用 *Wade* 规则, 预测  $B_{10}H_{10}^{2-}$  的结构并画出示意图。

**4-1** 骨架电子对数  $(2 \times 10 + 2)/2 = 11 = 10 + 1$ , 为笼形硼烷。



**4-2** 依照题述机理, 用  $B_{10}H_{10}^{2-}$  的生成速率代表反应速率(下同), 用含  $k_1, k_{-1}, k_2, k_3, k_4, [B_{10}H_{12}L_2], [L]$  和  $[NEt_3]$  的式子表示反应速率方程式, 由此说明该反应对  $B_{10}H_{12}L_2$  的反应级数。

**4-2** 认为  $B_{10}H_{12}L$  处于稳态, 做稳态近似有:

$$\begin{aligned}
 d[B_{10}H_{10}L]/dt &= k_1[B_{10}H_{12}L_2] - k_{-1}[B_{10}H_{10}L][L] - k_2[B_{10}H_{10}L][NEt_3] - k_3[B_{10}H_{10}L][NEt_3] - \\
 &k_4[B_{10}H_{10}L] = 0, \text{ 则 } [B_{10}H_{10}L] = \frac{k_1[B_{10}H_{12}L_2]}{k_{-1}[L] + (k_2 + k_3)[NEt_3] + k_4}
 \end{aligned}$$

$$\text{由速控步假设, } r = d[B_{10}H_{10}^{2-}]/dt = d[B_{10}H_{11}^-]/dt = k_2[B_{10}H_{10}L][NEt_3] = \frac{k_1 k_2 [B_{10}H_{12}L_2][NEt_3]}{k_{-1}[L] + (k_2 + k_3)[NEt_3] + k_4}$$

反应对  $B_{10}H_{12}L_2$  为一级。 3 分

**4-3-1** 当  $L = NEt_3$  时, 写出反应速率方程式; 若  $NEt_3$  浓度很大, 给出此时的反应速率方程式并说明对  $NEt_3$  的反应级数。

**4-3-1**  $L = NEt_3$  则  $k_3$  与  $k_{-1}$  合并,  $r = \frac{k_1 k_2 [B_{10}H_{12}L_2][NEt_3]}{(k_{-1} + k_2)[NEt_3] + k_4}$ , 当  $[NEt_3]$  很大时忽略  $k_4$ , 则此时

$$r = \frac{k_1 k_2 [B_{10}H_{12}L_2]}{k_{-1} + k_2}, \text{ 反应对 } NEt_3 \text{ 为零级。 2 分, 将 } k_{-1} \text{ 代换为 } k_3 \text{ 也可}$$

**4-3-2-1** 当  $L = SMe_2$  时, 取定各个物质的浓度测定反应速率  $r$ , 以  $1/[NEt_3]$  为自变量, 对  $[B_{10}H_{12}L_2]/r$  作图得到一条直线, 若该直线的斜率与截距分别为  $a$  和  $b$ , 写出  $a$  和  $b$  的表达式。

$$\begin{aligned}
 \text{4-3-2-1 } [B_{10}H_{10}L_2]/r &= \frac{k_{-1}[L] + k_4}{k_1 k_2 [NEt_3]} + \frac{k_2 + k_3}{k_1 k_2}, \text{ 故} \\
 a &= (k_{-1}[L] + k_4)/k_1 k_2, \quad b = (k_2 + k_3)/k_1 k_2. \quad 2 \text{ 分}
 \end{aligned}$$





**4-3-2-2** 保持  $B_{10}H_{12}(SMe_2)_2$  和  $NEt_3$  的浓度不变, 以  $[SMe_2]$  为自变量, 对  $a$  作图也得一直线, 其截距与斜率分别为  $n$  和  $m$ 。已知  $b = 2.1 \times 10^{-4} s$ ,  $m = 3.45 \times 10^4 s$ ,  $n = 140 mol \cdot L^{-1} \cdot s$ , 求出  $(k_2 + k_3)/k_{-1}$  与  $k_4/k_{-1}$ 。

**4-3-2-2**  $m = k_{-1}/k_1k_2$ ,  $n = k_4/k_1k_2$ , 则

$(k_2 + k_3)/k_{-1} = b/m = 6.1 \times 10^{-9}$ ,  $k_4/k_{-1} = n/m = 4.1 \times 10^{-3} mol \cdot L^{-1} \cdot s$ 。 3 分

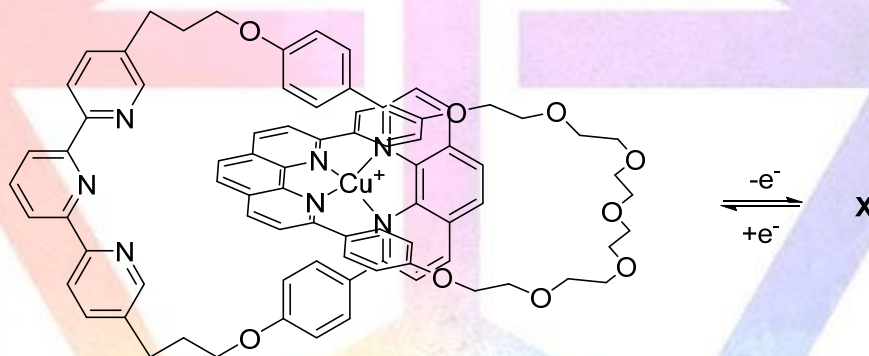
**4-3-2-3** 研究人员分别用  $B_{10}H_{12}(SMe_2)$  和  $B_{10}H_{12}(SMe_2)_2$  在相同条件下进行实验, 测定反应速率, 发现后者比前者快  $10^3$  倍。指出该实验说明上述机理存在什么问题。

**4-3-2-3**  $B_{10}H_{12}(SMe_2)$  可能不是产生  $B_{10}H_{10}^{2-}$  的关键中间体。 1 分, 言之成理即可

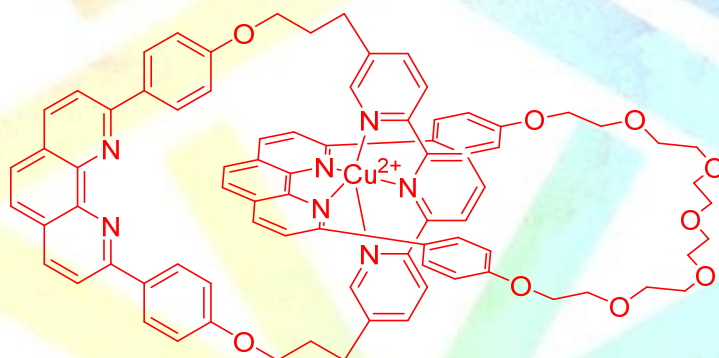
### 第 5 题 (14 分)

自 1994 年 *Sauvage* 发现铜离子的氧化还原能够控制索烃环的旋转以来, 化学家们陆续开发设计出分子马达、分子开关、分子肌肉等非生物分子机器, 但这些分子机器或是由光驱动或是需要重复顺次添加燃料又或是在每个循环期间改变电势才能运行。

**5-1** 由 *Sauvage* 发现的反应如下所示, 已知 **X** 中 Cu 为 5 配位, 画出其结构, 配体可简写。

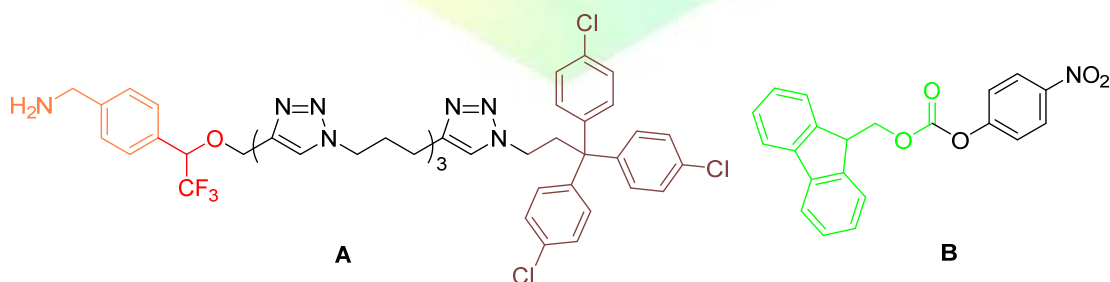


**5-1**



2 分

2021 年, *David Leigh* 教授团队报道了一种从根本上模拟生物分子泵的自主化学燃料棘轮, 其结构如下 **A** 所示。**A** 在燃料 **B** 的驱动下能自主将冠醚 **C**, 24-c-8 装配到其轴上。







5-2 画出冠醚 24-c-8 的结构。

5-2

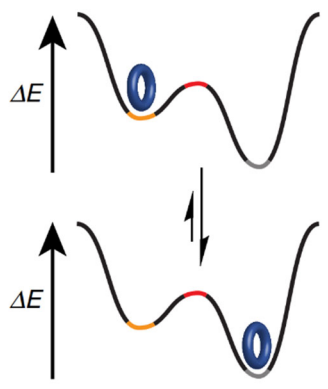
1 分

5-3 解释 A 中三(对氯苯基)甲基的作用。

5-3 产生巨大位阻，阻止冠醚 C 从 A 的另一端脱出。 1 分

5-4 该装配流程如下：首先 A、B 和 C 三组分同时反应，得到 C 结合在被修饰的 A “入口”的中间产物 D。随后 D 通过平衡转换为更稳定的 E。最后在二异丙胺的作用下得到装配完成的 A·C，此时燃料 B 被完全消耗，而产物 A·C 能继续与 B 和 C 反应进行下一轮装配。

5-4-1 如下为 D-E 平衡的势能曲线：



5-4-1-1 据图说明 D 中 A 被修饰的意义。

5-4-1-1 产生位阻，阻止冠醚 C 从 A 的“入口”脱出。 1 分

5-4-1-2 联系 A 的结构与势能图，解释第一步反应没有直接得到 E 的原因。

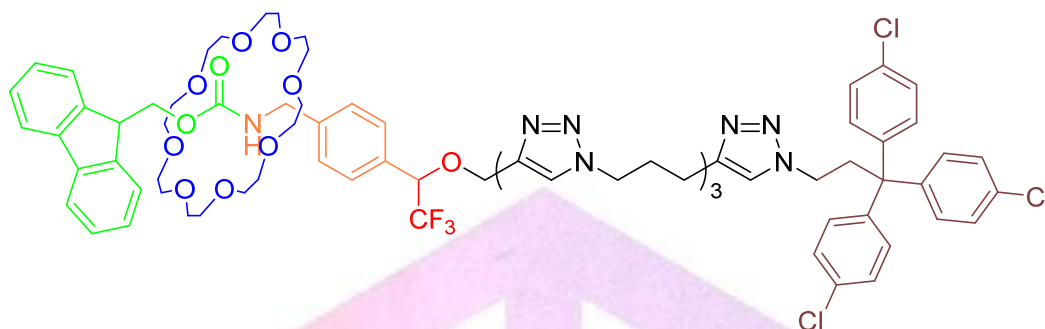
5-4-1-2 三氟甲基具有“减速带”效应，使 C 穿入 A 的三氮唑链的过程受阻。 1 分，答出受阻即可



5-4-2 画出 **D**, **E** 及燃料 **B** 被消耗所生成的所有小分子产物的结构简式, 可适当将 **A** 简写。

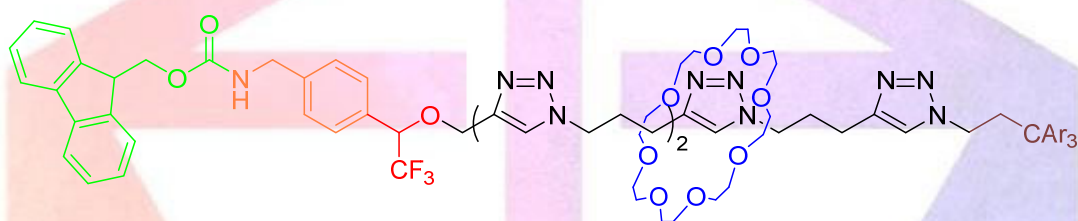
5-4-2

**D**:



不要求 **C** 的具体位置, 但不能穿过三氟甲基或 Fmoc, 若结合在苯环上扣 1 分, 2 分

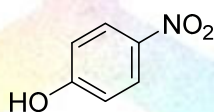
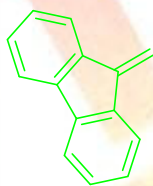
**E**:



不要求 **C** 的具体位置, 但必须在三氮唑上, 2 分

简化要求: 表示出 Fmoc、三氟甲基、CAr<sub>3</sub> 封端以及三氮唑。若有缺失每部分共扣 0.5 分。

小分子:



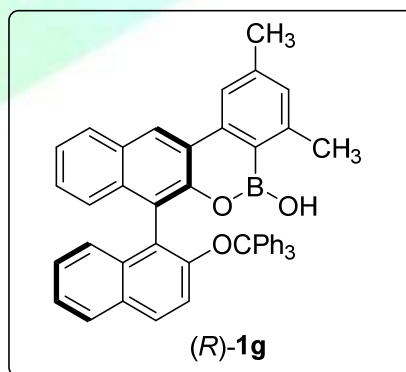
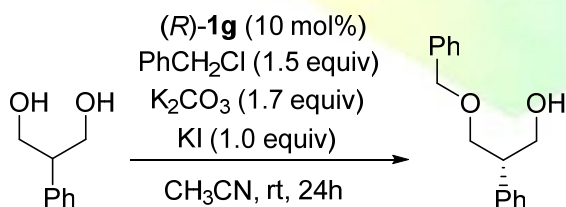
各 1 分

5-5 在研究装配循环的机理时, 将背景碱二异丙胺去除, 在得到 **E** 后加入 DBU。试比较 **E** 分别在二异丙胺或 DBU 条件下的半衰期。

5-5  $t_{1/2}(\mathbf{E}, i\text{Pr}_2\text{NH}) > t_{1/2}(\mathbf{E}, \text{DBU})$ 。 1 分

### 第 6 题 (7 分)

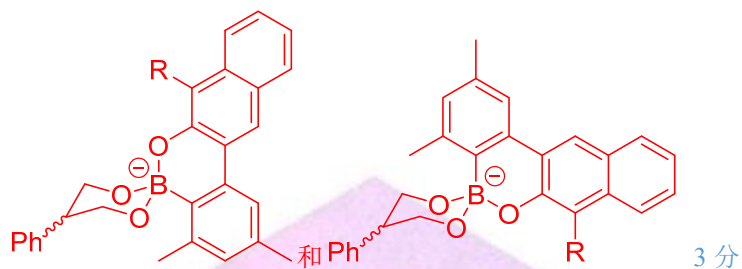
利用联萘催化剂, 通过对二醇的直接单官能化进行对映体选择性去对称化是制备高光学纯度合成中间体的有效策略。





6-1 第一步反应形成了硼酸酯离子，画出其可能的四种椅式构象，(*R*)-**1g** 中不含 B 的萘环可以用 R 代替。

6-1



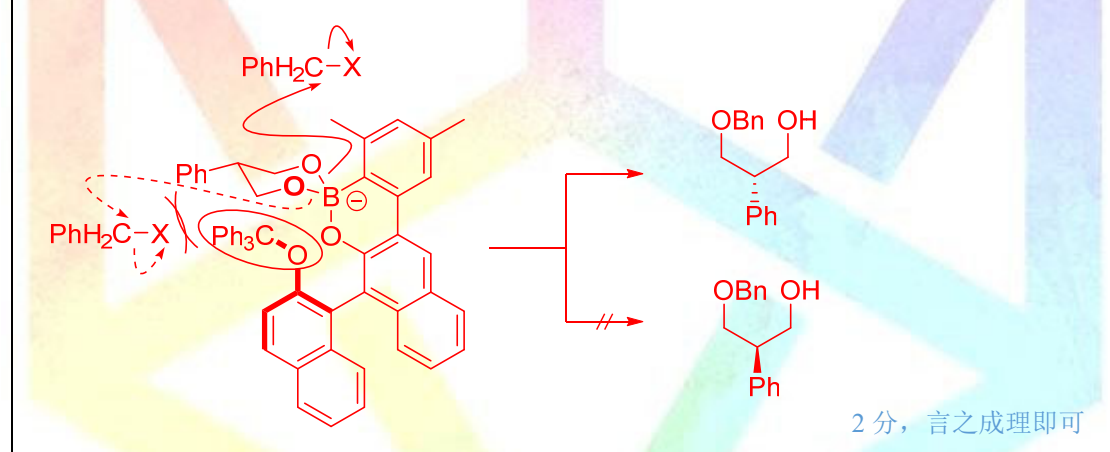
6-2 在溶液相中平衡的硼酸酯离子仅有 2 个物种，选出他们并解释另外两种不存在的原因。

6-2



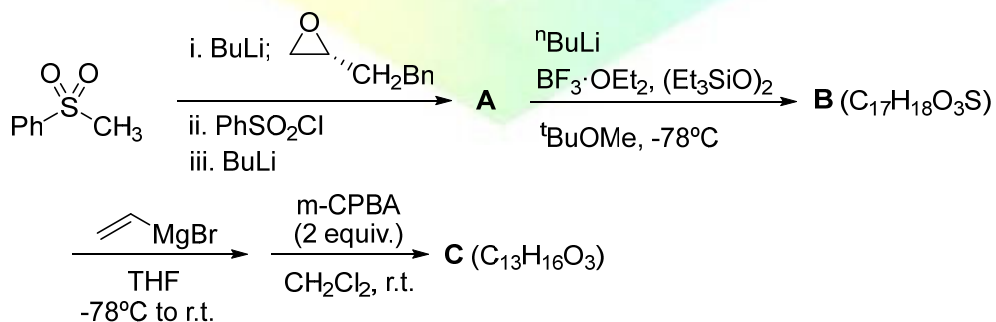
6-3 简要解释立体选择性产生的原因。

6-3 最稳定的硼酸酯结构如下，反应时由于手性催化剂位阻不同导致从后方进攻更有利。



### 第 7 题 (11 分)

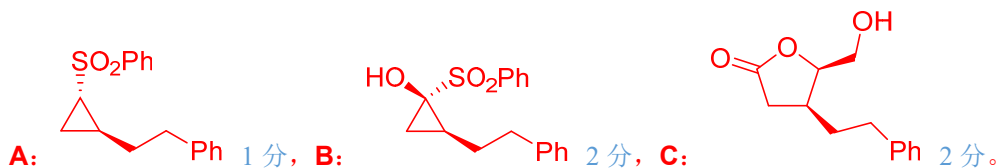
如下反应可简便地合成  $\gamma$ -丁内酯。





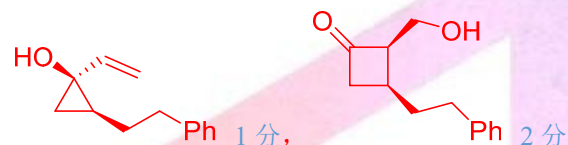
7-1 已知 **A** 中有 3 个环且取代基处于反式, **C** 中取代基处于顺式, 给出 **A**~**C** 的结构简式。

7-1

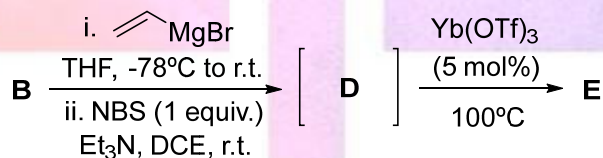


7-2 给出 **B** 到 **C** 的转化中涉及的关键中间体。

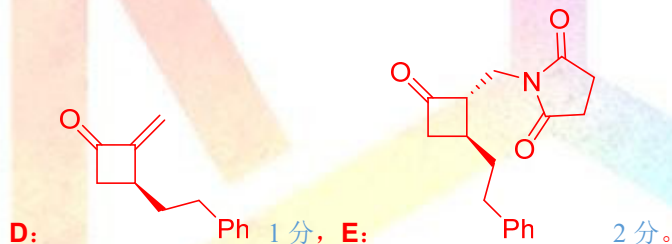
7-2



7-3 用格氏试剂以及 NBS 先后处理 **B** 欲制备不饱和酮 **D**, 加入催化量的  $\text{Yb}(\text{OTf})_3$  后却得到了 **E** ( $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_3$ )。给出 **D** 和 **E** 的结构简式。



7-3

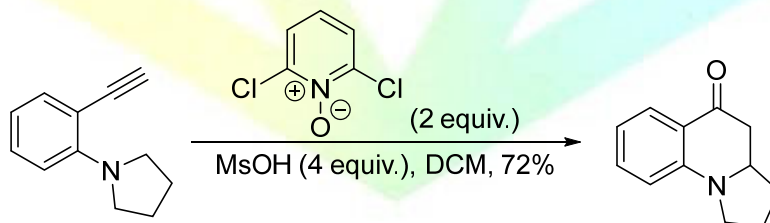


## 第 8 题 (14 分)

氧化吡啶及其衍生物作为一类重要的物质, 在各类环系的构建中展示了重要的作用。

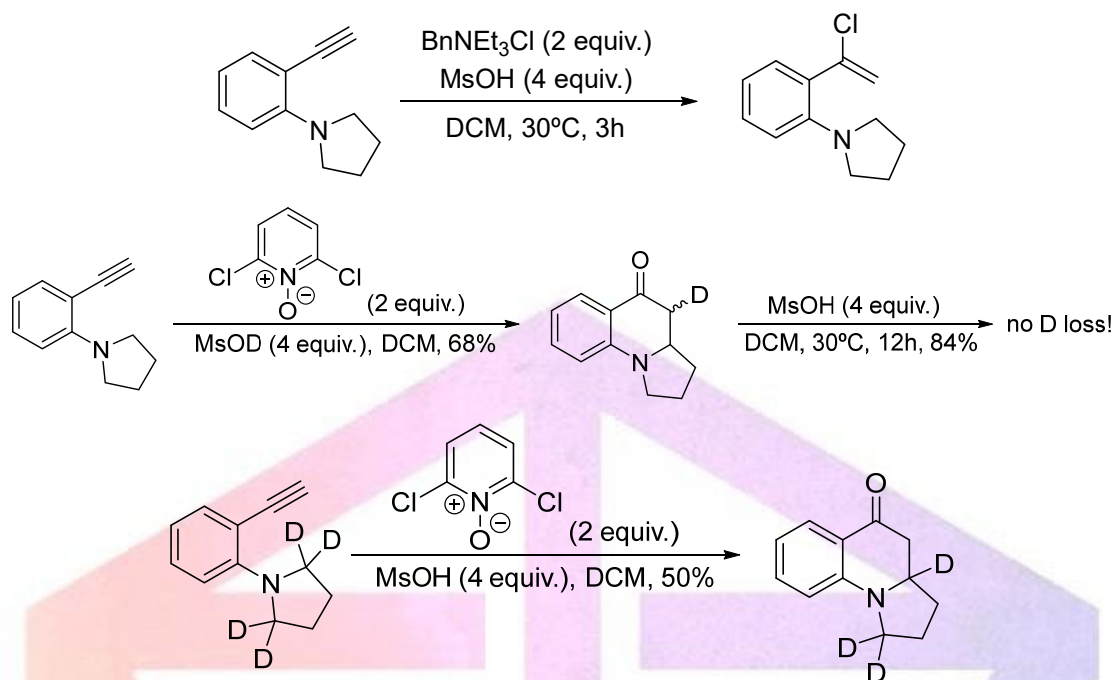
8-1 2012 年, 中国有机化学家 *Dian-Feng Chen* 等报道了利用 2, 6-二氯氧化吡啶活化  $\text{sp}^3\text{C-H}$  键的反应:

反应一



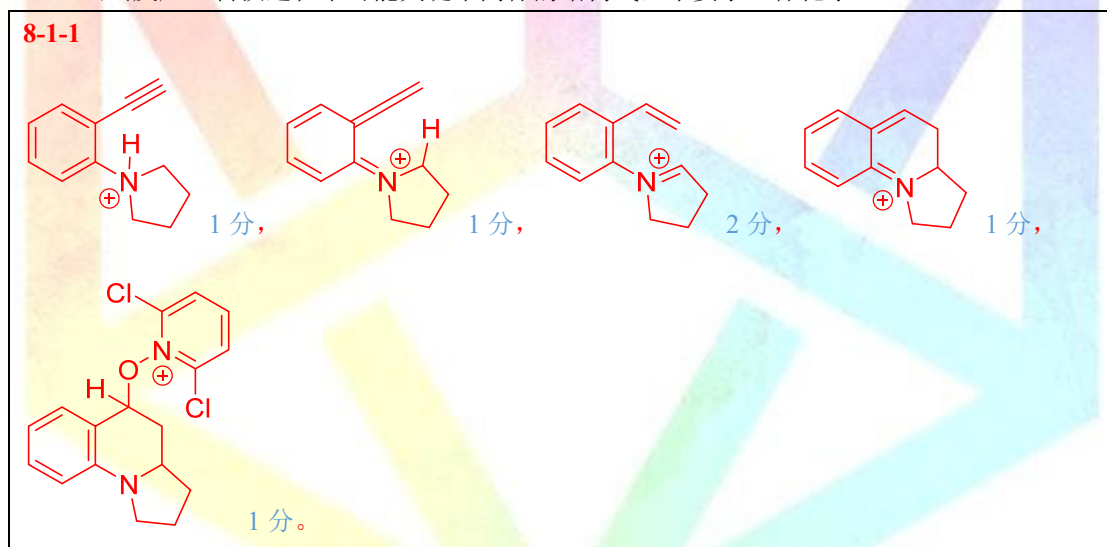
为了研究该反应的机理, 进行了以下验证实验:

将亲核试剂由吡啶氧化物更换为氯化三乙基苄基铵, 保持其余条件相同, 得到了苯乙烯衍生物; 而反应一的氘代实验结果表明: 若将  $\text{MsOH}$  更换为  $\text{MsOD}$ , 将以 68% 的产率得到羰基  $\alpha$  位单氘代的产物, 将该产物在  $\text{MsOH}$  的  $\text{DCM}$  溶液中回流 12h, 被完全回收; 当将四氢吡咯基替换为 2,2,5,5-四氘吡咯基反应, 并未在产物羰基  $\alpha$  位及其他位点检测到氘原子。



若不加入  $\text{MsOH}$ ，即使反应 48h 也无法得到任何产物。作为参考，N-苯基四氢吡咯在水中的  $\text{pK}_\text{b}$  为 9.7。请仔细分析以上实验结果，回答以下问题：

**8-1-1** 画出反应一转换过程中可能关键中间体的结构式，不要求立体化学。

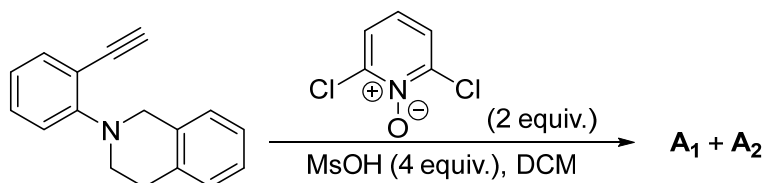




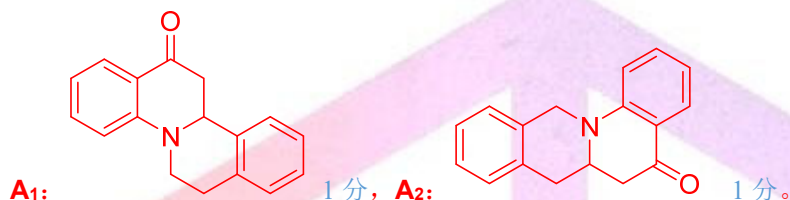


8-1-2 预测反应二的产物，不要求立体化学，**A<sub>1</sub>** 和 **A<sub>2</sub>** 的产率分别为 30%和 25%。

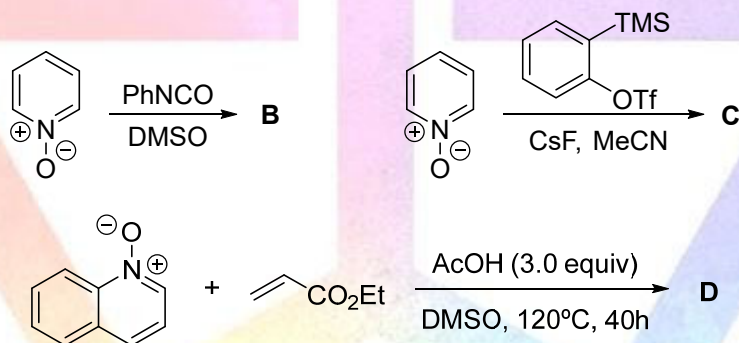
反应二



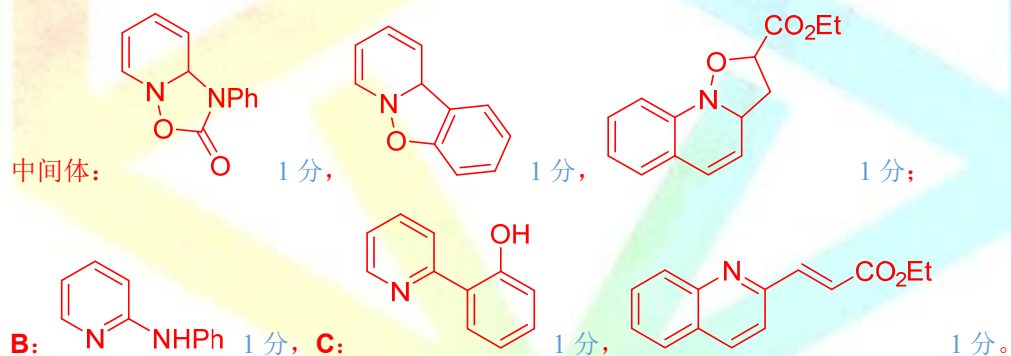
8-1-2



8-2 氧化吡啶还能作为 1,3-偶极体发生周环反应，各画出一个以下反应的关键中间体以及反应产物 **B**、**C** 和 **D**，不要求立体化学。



8-2



感谢在命题与测试过程中提供宝贵建议的各位同学！

郑重声明：本试卷及答案中的文字表述及插图属于受《中华人民共和国著作权法》保护的原创作品，由命题人授权化学竞赛突破计划团队成员使用，命题人保留对相关原创内容的一切权利。未经命题人授权允许，任何人不得翻印，不得在出版物或互联网网站上转载、贩卖、营利或用于其它商业用途。违反上述规定，出题人保留追究侵权人法律责任的权利。