第 10 届 H-TEAM Standard Test 联考评分标准・试题解析

提示：1)答案解析共 36 页，请仔细核对。

2)常数：普朗克常数 $h = 6.626\times10^{-34}$ J s，真空中光速 $c = 2.998\times10^{8}$ m s^{-1}，元电荷 e = 1.602×10^{-19} C。

3)缩写：AIBN：偶氮二异丁腈；Ar：芳基；ArHet：杂芳基；Bu：丁基；COT = 1,3,5,7-环辛四烯；Cp* = 五甲基环戊二烯基；*o*-DFB = 邻二氟苯；DIPEA：*N*,*N*-二异丙基乙胺；Dipp：2,6-二异丙基苯基；DME = 乙二醇二甲醚；EDTA：乙二胺四乙酸；Et：乙基；HAc：乙酸；THF = 四氢呋喃；Me：甲基；PC：光催化剂；Ph：苯基；Pr：丙基；THF：四氢呋喃；LEDs：发光二极管；rt：室温；T.M.：目标产物。

第 1 题 砷化学 (19 分，7%)

砷氢化物 AsH_3 是生长 InAs、GaAs、InGaAs 等III−VA 族半导体外延层常用的高纯砷源前驱体，其纯度要求在 99.999%以上。研究表明，AsH_3 不仅能与过渡金属配位形成配合物，还能与主族元素形成相应的化合物。

1.1 常用砷化钠水解或三氧化二砷在 Zn/H_2SO_4 体系中还原制备 AsH_3。分别写出这两种制备方法的反应方程式。

1.1 **共 4 分**	$Na_3As + 3H_2O \rightarrow AsH_3 + 3NaOH$ (2 分) $As_2O_3 + 6Zn + 6H_2SO_4 \rightarrow 2AsH_3 + 6ZnSO_4 + 3H_2O$ (2 分)

1.2 在酸性水溶液中，AsH_3 可被等量的 HIO_3 氧化，写出此化学反应方程式。

1.2 **共 2 分**	$AsH_3 + HIO_3 \rightarrow H_3AsO_3 + HI$ (2 分)

1.3 在 $CdCl_2$ 催化、近中性条件下，AsH_3 与过量甲醛水溶液反应生成电中性化合物。同时 AsH_3 也能与过量丙烯腈反应生成叔砷。分别写出这两个反应的反应方程式。

1.3 **共 3 分**	$AsH_3 + 3HCHO \rightarrow As(CH_2OH)_3$ (1 分) $AsH_3 + 3H_2C{=}CHCN \rightarrow As(CH_2CH_2CN)_3$ (2 分)

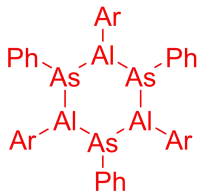
1.4 通常，AsH_3 中常含有易自燃的杂质 As_2H_4。彻底去除 As_2H_4 后，就可以大幅抑制其自燃。As_2H_4 可经歧化反应转化为 AsH_3，写出此反应方程式。

1.4 **共 2 分**	$3As_2H_4 \rightarrow 4AsH_3 + 2As$ (2 分) As 写作 As_4 不得分

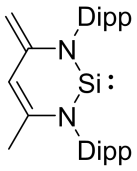
1.5 AsH_3 衍生物能与第三主族的 Lewis 酸形成配合物，其成键能力与同族的磷元素类似物相似。

1.5.1 $AsPh_3$ 和 PPh_3 都能与 ^{t}Bu$_3$Ga 形成 Lewis 酸碱加合物。气相中 PPh_3 形成的加合物稳定性更好，溶液相中 $AsPh_3$ 形成的加合物稳定性更好，试解释原因。

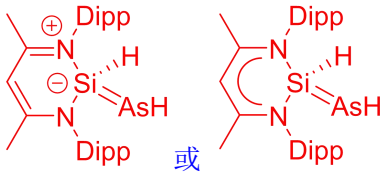
1.5.2 $(AlH_2Ar)_2$ 与 AsH_2Ph 反应生成不含砷氢键和铝氢键的六元环分子。画出此分子的结构式。

1.5.1 **共 2 分**	P 中孤对电子 s 成分少 (1 分) 配位能力更弱，气相加合物稳定性差。 溶液相中-Ph 和-^{t}Bu 之间距离近，存在排斥 (1 分) P−Ga 键比 As−Ga 键短，排斥更明显	**1.5.2** **共 2 分**	 (2 分) 写成 As−Al 双键形式不得分

1.6 AsH_3 与如下的第四主族元素的硅宾化合物 SiL 反应，首先通过对 As−H 键的活化生成了氧化加成的产物**(a)**；研究表明，**(a)**会快速质子转移转变为产物**(b)**，**(b)**的结构中两个 N 的化学环境相同。分别画出产物**(a)**和**(b)**的结构式。



SiL

1.6 **共 4 分**	 (2 分) 不要求手性	 (2 分) 其他等价共振式也得分
	(a)	**(b)**

题目来源	① 灵感来源：40 届中国化学奥林匹克竞赛初赛第 1 题 ② **1.1/1.4** 参考文献：Greenwood N N, Earnshaw A. *Chemistry of the Elements*. 2nd ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, **1997**. ③ **1.2** 参考文献：Dorfman Y A, Yukht I M, Levina L V, Polimbetova G S, Petrova T V, Emel'yanova V S. Oxidation of phosphine and arsine by metal complexes and free and bound oxygen. Russ. *Chem. Rev*., **1991**, 60(6): 605−627. DOI: 10.1070/RC1991v060n06ABEH001097. ④ **1.3** 参考文献：*Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry*, 8th ed., Arsenic, Organoarsenic Compounds. Berlin: Springer, **1987**. ⑤ **1.5.1** 参考文献：Heckel, A.; Bendt, G.; John, L.; Wölper, C.; Schulz, S. Synthesis and solid-state structures of t−Bu_3Ga−EPh_3 Lewis acid-base adducts. *Appl. Organomet. Chem.* **2018**, 32, e4430. DOI: 10.1002/aoc.4430. ⑥ **1.5.2** 参考文献：Wehmschulte R J, Power P P. Reactions of $(H_2AlMes^*)_2$ with H_2EAr (E = N, P, or As): Characterization of the Ring Compounds $(Mes^*AlNPh)_2$ and $(Mes^*AlEPh)_3$. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118(3): 791−797. DOI: 10.1021/ja952021c. ⑦ **1.6** 参考文献： Yao S, Xiong Y, Driess M. Zwitterionic and Donor−Stabilized N-Heterocyclic Silylenes (NHSis) for Metal−Free Activation of Small Molecules. *Organometallics*, **2011**, 30(7): 1748 – 1757. DOI: 10.1021/om200017h.	
设计思路	通过模仿初赛内容，替换相似文本，进行完全仿照出题，对相关素养进行考察。与初赛原题出题逻辑相同。	
题目考点	**1.1**	考点：砷化物的酸水解；As(III) 的金属/酸还原(氢化物发生法) 考纲：主族元素化学(p 区·氮族)；化学方程式书写与配平
	1.2	考点：氧化数的确定与升降；多电子氧化还原方程式的配平；由氧化剂用量判断氧化程度 考纲：氧化还原反应与电化学(氧化数、电子守恒配平、电极电势判断反应方向)
	1.3	考点：AsH_3 对羰基的亲核加成(缩合)；α,β−不饱和腈的 Michael 型共轭加成及区域选择性；醛作氧化剂的氧化还原特征 考纲：有机化学基础(羰基亲核加成、共轭加成)；氮族元素化学；信息型方程式书

		写
	1.4	考点：歧化反应(自身氧化还原)；同族氢化物热稳定性与 M−M 键能递变 考纲：氧化还原反应(歧化)；元素周期律(同族性质递变)
	1.5.1	考点：Lewis 酸碱理论；配位键σ给体能力的定性比较；电负性、原子半径与轨道重叠差异；位阻效应与表观加合物稳定性(键长比较) 考纲：配位化合物(配位键本质·价键理论)；分子结构(电负性、键参数)；元素周期律
	1.5.2	考点：Lewis 结构式推断；形式电荷；缺电子主族元素之间的单键成环 考纲：化学键与分子结构(Lewis 结构、八隅体及扩展)；硼铝族元素化学
	1.6	考点：信息型结构推断；杂化轨道理论分析(硅烯孤对电子+空轨道的双活性)； 考纲：分子结构(杂化轨道理论)；元素周期律与主族元素化学
解题思路	**1.1**	砷化钠中 As 已是−3 价，非氧化还原反应，简单配平即可。三氧化二砷中 As 是+3 价，需要还原，根据转移电子数守恒配平即可。易。
	1.2	此处需要判断 As 最终被氧化的价态，其升价数应等于 I 降价数目。由于+5 价的 I 最多只能降低 6 价生成 HI，并且降低 3 价形成的+2 价 I 不稳定，因此不考虑生成 As 或 H_3AsO_4，考虑产物为亚砷酸，配平即可。此处不要求亚砷酸实际存在状态。易。 值得一提的是，将碘酸替换为高碘酸，则能生成砷酸。并且在酸性条件下，I_3^-就能将亚砷酸氧化为砷酸，而碱性条件下则是砷酸氧化碘离子生成 I_3^-。这是氧化还原滴定中经典的受 pH 控制的电对，十分有趣。
	1.3	成三根键的 As 依然有孤对电子，具有很强的亲核能力，对甲醛发生亲核加成，对丙烯腈发生共轭加成，并且本题直接给出产物是叔砷，易。
	1.4	歧化反应，从−2 价的 As_2H_4 到−3 价的 AsH_3 需要降价，因此必定有 0 价的 As 生成，注意不要写成 As_4，然后配平即可，易。
	1.5.1	重元素的杂化能力更差，成σ配位键时的 s 成分更少，因此σ成键能力更差。但 As−Ga 键比 P−Ga 键长，因此 P 上的基团会与 Ga 上的基团产生更显著的排斥，导致其加合物稳定性下降。文献中给出数据气相 DFT 解离焓依次递减：P 5.17 > As 4.29 > Sb 2.58 > Bi −0.80 kcal mol^{-1}，但溶液相中数据 P (10.3) < As (13.2) ≈ Sb (13.8) kcal mol^{-1} 证明了本问的结论。本题难度中等。
	1.5.2	不含 As−H 键也不含 Al−H 键，说明原来 As、Al 上的 H 已经完全以 H_2 形式离去，因此简单成单键即可。注意这里不建议写成 As−Al 双键形式，因为 Al 上的芳环平面化会与 As 上的 Ph 产生很大的排斥，能量不利。该结构实际取风扇形的构象，仅存在部分轨道重叠，不能认为形成了π键。易。
	1.6	根据题意即可简单写出产物**(a)**的结构，而**(b)**的结构中两个 N 结构相同，要求亚甲基上必须质子化，而质子的来源也只有 As−H 键最为合理，因此最后生成了 Si=As 双键，得到产物结构。本题难度中等。 关于本题的更多讨论可见附加题。

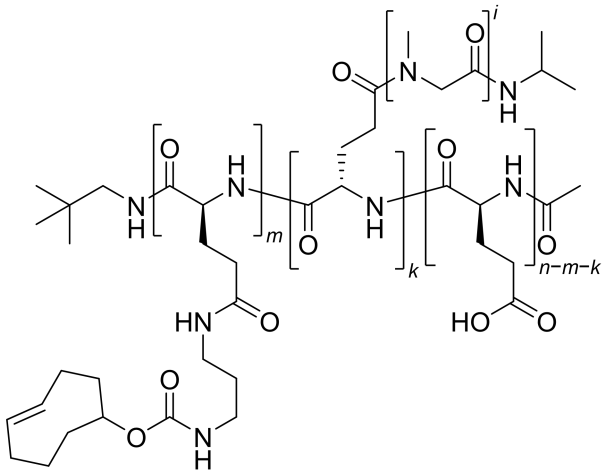
1.6.2 (附加题，不计入总分) 用 PH_3 和 NH_3 替换 AsH_3 进行如 **1.6** 中的反应，仅得到类似于产物**(a)**的 1,1−加成产物。简要解释：(i) 为什么 AsH_3 与该硅宾的反应比 PH_3 快得多；(ii) 为什么 NH_3、PH_3 的 1,1−加成产物都能稳定存在，而 AsH_3 的不能？

1.6.2	(i) 此硅宾化合物与 AsH_3 反应速率快于与 PH_3 反应速率，因为前者是更好的 Brønsted 酸，硅宾对 As−H 键的进攻是决速步，而非常见的 As 先与 Si 配位(因为配位会破坏 N−Si 的共轭)。 (ii) 并且由于 As 原子半径远大于 N、P，Si−As 键更长更弱，且 AsH_2 上孤对电子更弥散、亲核性/极化率更高，易与环外亚甲基这一额外亲核中心发生分子内重排，故(a)互变异构为 (b)；而

	NH_2/PH_2 体积小、Si–N/Si–P 键强，1,1–加成产物稳定。

第 2 题 再遇点击反应 (22 分，8%)

四嗪与反式环辛烯(TCO)可在温和条件下迅速反应，脱去一分子氮气，使原本分属两个分子的基团通过共价键连接。这类反应可用于将探针接到生物大分子上。在聚谷氨酸主链上接入 TCO 基团和亲水的聚肌氨酸侧链，可得水溶性刷状聚合物 **P**。



P

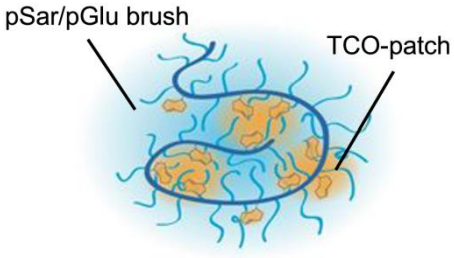


图 1 聚合物 **P** 的结构与刷状构象示意。

2.1 取 1.000 mL 8 μmol L^{-1} 新制 **P** 的二甲基亚砜(DMSO)溶液。逐次加入 3,6-二甲基四嗪 **T**，每次加料后待吸光度不再变化，记录数据如下。n(**T**)为累计加入 **T** 的物质的量，V 为加料后的总体积。

n(T)/nmol	V/μL	A(535 nm)
360	1003.65	0.14
480	1004.87	0.21
600	1006.09	0.29
720	1007.31	0.36
840	1008.53	0.44

设每个 **P** 分子平均有 m_0 个可反应位点，每个位点消耗一分子 **T**，滴定期间不发生位点失活。每次测定时 **T** 均过量，可认为耗尽 **P** 中可反应位点。剩余 **T** 服从 $A = \varepsilon \ell c_T$，其中ε为摩尔吸光系数，ℓ为光程，聚合物及连接产物在 535 nm 波长处的吸收可忽略。利用表中数据计算($\varepsilon\ell$)和 m_0。

2.1 **共 4 分**	设取样中 **P** 的物质的量为 n_P，则剩余 **T** 的物质的量为 $n(T) - m_0 n_P$。由吸光定律得 $AV = \varepsilon\ell[n(T) - m_0 n_P]$。 (1 分) 将累计加入量以 nmol 为单位记为 n_i，将各次的 $A_i V_i$ 以μL 为单位记为 y_i。所得 y_i 依次为 140.5110、211.0227、291.7661、362.6316、443.7532。用全部五组数据拟合 $y = an + b$。 最小二乘回归中，两列数据的平均数分别为 600 和 289.93692。 $a = \sum(n_i - 600)(y_i - 289.93692)/\sum(n_i - 600)^2 = 90971.196/144000 = 0.6317444$， $b = 289.93692 - 600a = -89.10973$。 换算为 L 和 mol，得斜率$\varepsilon\ell = 6.32\times10^2$ L mol^{-1} (1 分)，纵截距为-8.91×10^{-5} L (1 分)。 外推至 $AV = 0$，横截距为 141.05345 nmol，等于被位点消耗的 **T** 的量。 初始 **P** 为 8.00 nmol，故 $m_0 = 141.05345/8.00 = 17.6$。 (1 分)

2.2 用两种四嗪 **R**、**H** 分别与新制 **P** 或仅含一个 TCO 基团的小分子 **Q** 反应。结构见图 2。

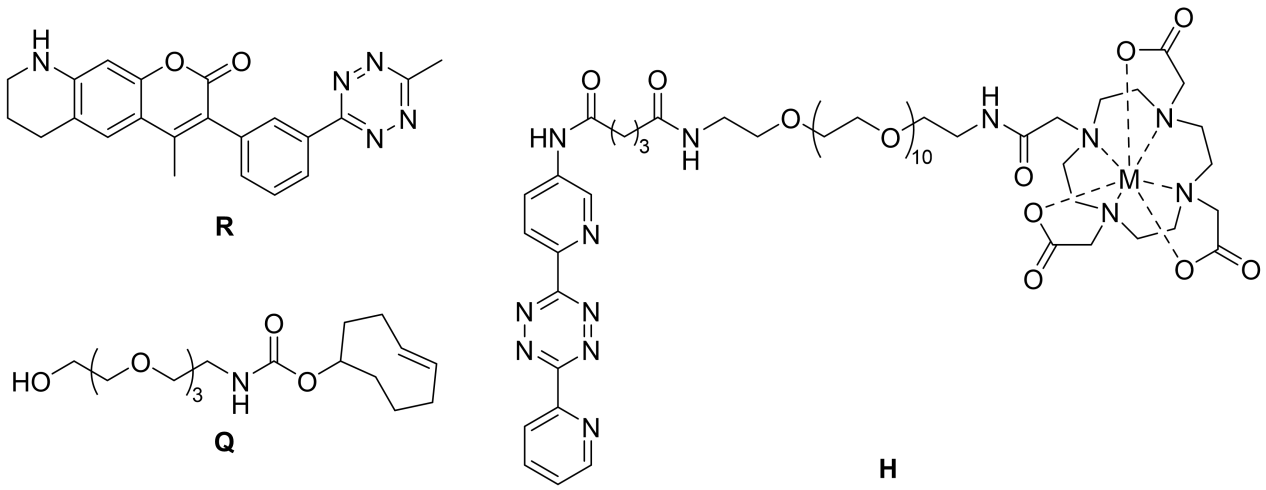


图 2 四嗪 **R**、**H** 和小分子 **Q** 的结构。**H** 中的 M 为配位金属。

在 37 °C、pH = 7.4 的缓冲溶液中，将 **P** 或 **Q** 的溶液与等体积的四嗪溶液迅速混合。**P** 或 **Q** 大大过量，因此测定期间其浓度和可反应位点数可近似不变。以 **P** 或 **Q** 的分子浓度为基准的二级速率常数分别为 $k_{\mathbf{P},\mathrm{X}}$ 和 $k_{\mathbf{Q},\mathrm{X}}$，X 为 **R** 或 **H**。各组信号 S 为未反应四嗪与连接产物浓度的线性加和，同一组内各物种的响应系数恒定。S_0 和 S_∞分别为混合后的初始信号和四嗪完全反应后的信号。

体系	混合前载体浓度/μmol L^{-1}	t/s	S_0	S_∞	$S(t)$
P+**R**	1.00	2.00	10.0	110.0	62.8294
Q+**R**	100	20.0	10.0	110.0	52.5353
P+**H**	100	0.200	0.900	0.100	0.425666
Q+**H**	1000	0.200	0.900	0.100	0.479598

一级反应满足 $c(t)/c(0) = \exp(-k_{\mathrm{obs}}t)$。

2.2.1 推导未反应四嗪的比例 $c_\mathrm{X}(t)/c_\mathrm{X}(0)$与 S_0、S_∞及 $S(t)$的关系。由表中数据计算四个二级速率常数 $k_{\mathbf{P},\mathbf{R}}$、$k_{\mathbf{P},\mathbf{H}}$、$k_{\mathbf{Q},\mathbf{R}}$ 和 $k_{\mathbf{Q},\mathbf{H}}$。

2.2.1 **共 6 分**	设 $r = c_\mathrm{X}(t)/c_\mathrm{X}(0)$。由 $S(t) = rS_0 + (1-r)S_\infty$，得 $r = [S(t) - S_\infty]/(S_0 - S_\infty)$。 (1 分) 以 c_C 表示混合后的载体浓度。由 $k_{\mathrm{obs}} = -\ln r/t = k_{\mathrm{C,X}}c_\mathrm{C}$ (1 分)，将准一级速率常数除以 c_C。 等体积混合后，c_C 为表列浓度的一半。 **P**＋**R** 中，$r = 0.471706$，得 $k_{\mathrm{P,R}} = 7.51\times10^5$ L mol^{-1} s^{-1}。 (1 分) **P**＋**H** 中，$r = 0.407083$，得 $k_{\mathrm{P,H}} = 8.99\times10^4$ L mol^{-1} s^{-1}。 (1 分) **Q**＋**R** 中，$r = 0.574647$，得 $k_{\mathrm{Q,R}} = 554$ L mol^{-1} s^{-1}。 (1 分) **Q**＋**H** 中，$r = 0.474498$，得 $k_{\mathrm{Q,H}} = 7.45\times10^3$ L mol^{-1} s^{-1}。 (1 分) **Q**＋**H** 的未舍入结果约为 7454.99，接近舍入临界值。算得 7.46×10^3 L mol^{-1} s^{-1} 也可给分。

2.2.2 设κ_X为以 **P** 上可反应 TCO 位点浓度为基准的二级速率常数，各位点等效。写出 $k_{\mathbf{P},\mathrm{X}}$ 与κ_X的关系，并计算 **R**、**H** 各自的$\kappa_\mathrm{X}/k_{\mathbf{Q},\mathrm{X}}$。若未求得 m_0，可取 18.0。

2.2.2 **共 3 分**	**P** 上的可反应位点浓度为 $m_0c_\mathbf{P}$。按两种基准写出同一反应速率，得 $k_{\mathbf{P},\mathrm{X}} = m_0\kappa_\mathrm{X}$。 (1 分) 用未舍入的 m_0 和速率常数，得 **R** 的$\kappa_\mathbf{R}/k_{\mathbf{Q},\mathbf{R}} = 76.9$ (1 分)，**H** 的$\kappa_\mathbf{H}/k_{\mathbf{Q},\mathbf{H}} = 0.684$ (1 分)。 用 17.6 得到 77.1、0.685，或用题给代用值 18.0 得到 75.4、0.670，均可给分。

2.3 图 3 为在磷酸盐缓冲盐水(PBS)和小鼠血浆中放置一定时间后，测得的 **P** 表观反应活性。小鼠血浆中的活性前期下降较快，后期仍有残余。

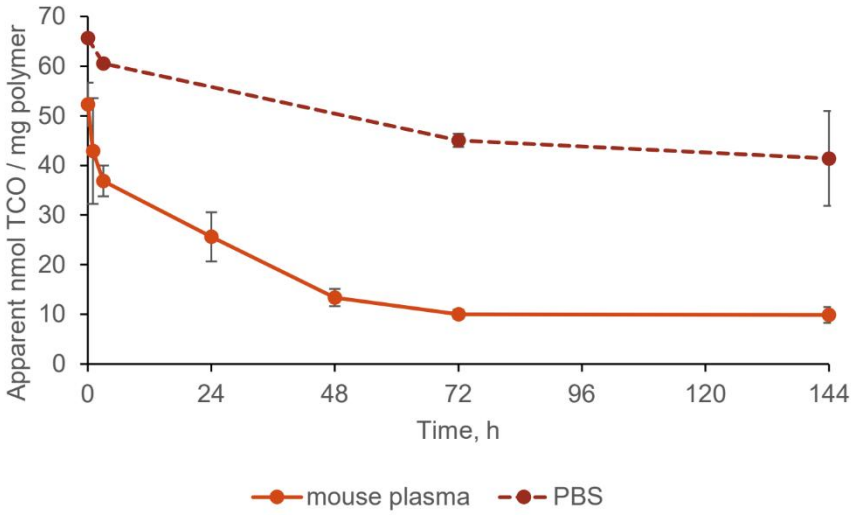


图 3　虚线为 PBS，实线为小鼠血浆。

设新制 **P** 的可反应位点中，比例为 f 的一类始终保持活性，其余按一级动力学失活，且 $0<f<1$。取 38 °C 小鼠血浆中测得的表观半衰期 45 h 作为易失活位点的模型半衰期，$\lambda = \ln 2/(45\ \text{h})$。两类活性位点与 **R** 反应的二级速率常数 $\kappa_{\mathbf{R}}$ 相同。

新制 **P** 先放置 τ 时间，再加入 **R** 反应 t 时间。预放置和反应期间均可发生位点失活。**P** 相对于 **R** 大大过量，因此 $c_{\mathbf{P}}$ 浓度与可反应位点数可近似不变，忽略体系内其它反应及温度和介质变化的影响。

扣除背景和产物吸收后，$A(t)$ 与未反应 **R** 的浓度 $c_{\mathbf{R}}(t)$ 成正比。记活性位点浓度为 $c_{\mathrm{S}}(t)$，有

$$-\frac{\mathrm{d}c_{\mathbf{R}}}{\mathrm{d}t} = \kappa_{\mathbf{R}} c_{\mathrm{S}}(t) c_{\mathbf{R}}(t), \quad \int_0^t \mathrm{e}^{-\lambda u}\,\mathrm{d}u = \frac{1-\mathrm{e}^{-\lambda t}}{\lambda}$$

2.3.1 写出 $c_{\mathrm{S}}(t)$，推导 $A(t)/A(0)$，用 $k_{\mathrm{P,R}}$、c_{P}、f、λ、τ 和 t 表示吸光度比。

2.3.1 **共 4 分**	将稳定部分与易失活部分相加，得 $c_{\mathrm{S}}(t) = m_0 c_{\mathbf{P}}[f + (1-f)e^{-\lambda(\tau+t)}]$。 (1 分) 代入速率式并用 $k_{\mathrm{P,R}} = m_0\kappa_{\mathrm{R}}$，得 $-\mathrm{d}\ln c_{\mathbf{R}}/\mathrm{d}t = k_{\mathbf{P,R}} c_{\mathbf{P}}[f + (1-f)e^{-\lambda(\tau+t)}]$。 (1 分) 对反应时间积分，括号中两项的积分分别为 ft 和 $[(1-f)e^{-\lambda\tau}/\lambda](1-e^{-\lambda t})$。 (1 分) 由吸光度与未反应 **R** 的浓度成正比，得到 $\dfrac{A(t)}{A(0)} = \exp\left[-k_{\mathbf{P,R}} c_{\mathbf{P}}\left(ft + \dfrac{(1-f)e^{-\lambda\tau}}{\lambda}(1-e^{-\lambda t})\right)\right]$ (1 分)

一份分子浓度未知的 **P** 溶液预先放置 72 h，再加入痕量 **R**。按上述两类位点模型生成的吸光度比如下。

t / h	0	45.0	90.0
$A(t)$ / $A(0)$	1.000	0.3866	0.1884

2.3.2 利用 45.0 h 和 90.0 h 的吸光度比，计算 f 和 $c_{\mathbf{P}}\cdot\kappa_{\mathbf{R}}$ 值沿用 **2.2.1** 的计算结果，若未求得 $k_{\mathbf{P,R}}$，可取 7.50×10^5 L mol^{-1} s^{-1}。

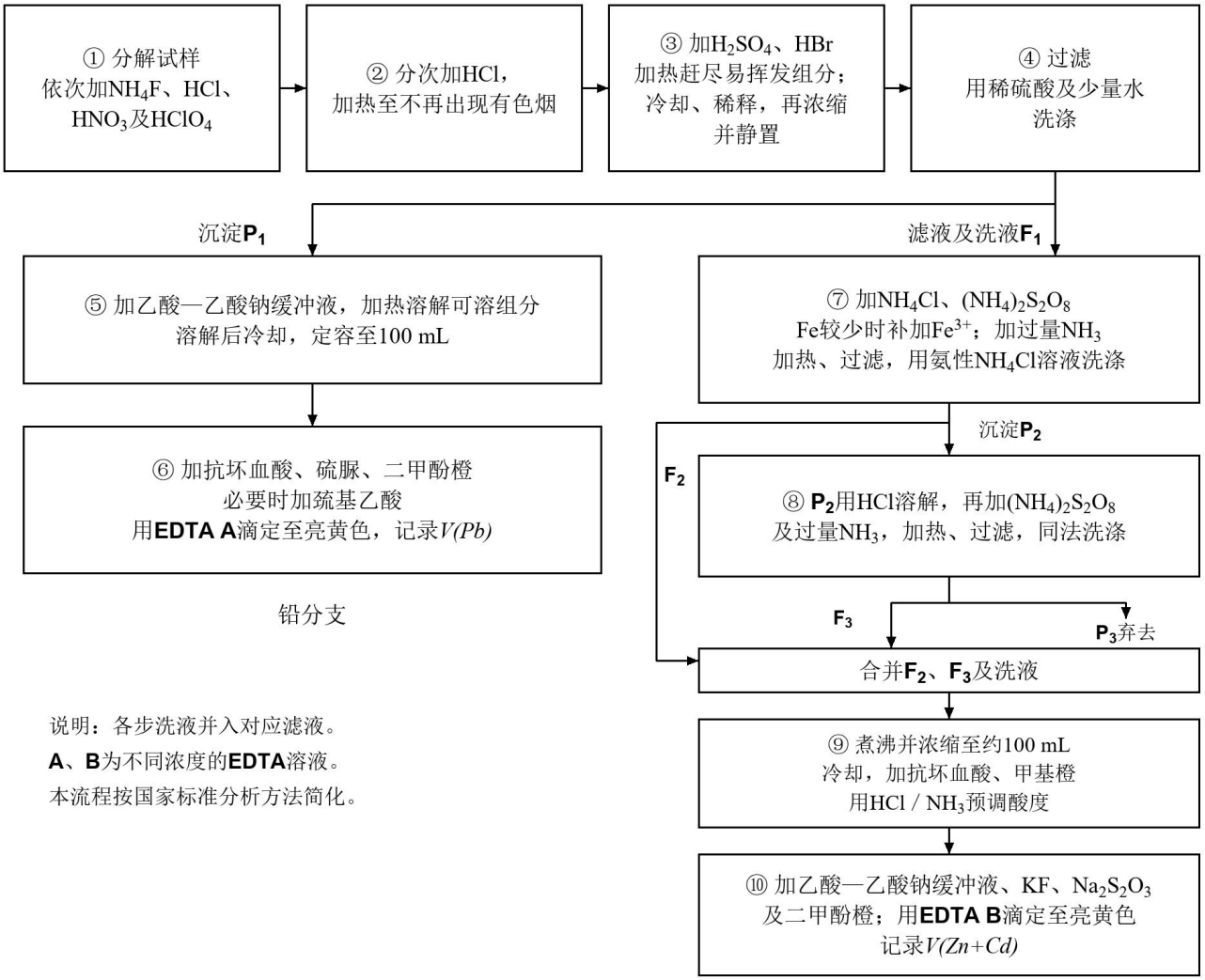
2.3.2 **共 5 分**	令 $Y(t) = -\ln[A(t)/A(0)]$，由表得 $Y(45\ \text{h}) = 0.950365$ 和 $Y(90\ \text{h}) = 1.66919$。 (1 分) 令 $\Delta = 45$ h、$k = k_{\mathbf{P,R}}$、$u = kc_{\mathbf{P}}f\Delta$、$v = kc_{\mathbf{P}}(1-f)e^{-\lambda\tau}/\lambda$。由 $e^{-\lambda\Delta} = 1/2$ 得 $Y(\Delta) = u + v/2$ (1 分)，$Y(2\Delta) = 2u + 3v/4$ (1 分)。 解得 $u = 0.4873$、$v = 0.9262$。用 $\Delta = 162000$ s，算得 $c_{\mathbf{P}}f = u/(k\Delta) = 4.00$ pmol L^{-1}、$c_{\mathbf{P}}(1-f) = v\lambda e^{\lambda\tau}/k = 16.0$ pmol L^{-1}。 两式相加得 $c_{\mathbf{P}} = 20.0$ pmol L^{-1} (1 分)，

	再以稳定部分所占浓度除以 $c_{\mathbf{P}}$，得 $f = 0.200$ (1 分)。 使用代用值时，f 和 $c_{\mathbf{P}}$ 按题设精度报告仍得上述结果。列出其他等价的联立方程也可给分。

题目来源		**[1]** M. L. Blackman, M. Royzen, J. M. Fox. Tetrazine Ligation: Fast Bioconjugation Based on Inverse-Electron-Demand Diels–Alder Reactivity. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130(41), 13518–13519. DOI 10.1021/ja8053805。 四嗪与 TCO 的环加成及脱氮反应见正文 Scheme 1。 **[2]** E. J. L. Stéen, J. T. Jørgensen, K. Johann, et al. Trans-Cyclooctene-Functionalized PeptoBrushes with Improved Reaction Kinetics of the Tetrazine Ligation for Pretargeted Nuclear Imaging. *ACS Nano* 2020, 14(1), 568–584. DOI 10.1021/acsnano.9b06905。 聚合物、试剂结构和构象示意见正文及摘要图。2.1 的滴定数据见补充信息表 S3。2.2 的信号按表 S1 的速率常数生成，检测方法见正文 Kinetic Studies。图 3 及 45 h 表观半衰期见补充信息第 9 节及图 S8。2.3.2 的吸光度比由题设模型生成。 **[3]** K. Johann, D. Svatunek, C. Seidl, S. Rizzelli, T. A. Bauer, L. Braun, K. Koynov, H. Mikula, M. Barz. Tetrazine- and trans-cyclooctene-functionalised polypept(o)ides for fast bioorthogonal tetrazine ligation. *Polym. Chem.* 2020, 11(27), 4396–4407. DOI 10.1039/D0PY00375A。 正文图 3 及补充信息图 S16、S17 供对照光学测速方法。
设计思路		借鉴第 40 届初赛第 2 题用观测量反推参数的设问方式。先用五组滴定数据求有效位点数，再由光学信号求四个速率常数并比较单个位点。最后用两个时刻的读数反推两类位点的贡献，求出稳定位点比例和 **P** 的分子浓度。
题目考点	**2.1**	条目据《中国化学奥林匹克基本要求》(2024 年修订版)。 第 18 条(滴定计量)、第 19 条(实验数据处理)、第 20 条(Lambert–Beer 定律)。
	2.2	第 3 条(浓度与稀释)、第 7 条(反应级数、速率方程与速率常数)、第 20 条(吸光度与浓度)。
	2.3	第 7 条(速率方程与转化率)、第 19 条(由数据求参数)。一级反应积分式与半衰期关系参见决赛要求第 7 条，本题给出所需关系式。
解题思路	**2.1**	吸光度反映剩余 **T** 的浓度。将吸光度乘以实际体积，可用五点拟合 AV 对 n(T)的关系。斜率给出 $\varepsilon\ell$。外推至 $AV = 0$ 所得的横截距对应恰好耗尽位点时所需的 **T** 的量。除以 **P** 的物质的量得 m_0。 反式双键受八元环限制。环加成释放部分张力，随后脱去稳定的氮气。文献给出的 **P** 平均含 30 个 TCO 基团，按未舍入的位点数估算，约 58.8%的基团可参与滴定。
	2.2	先扣去终点信号，再除以初始信号与终点的差，得到未反应四嗪的比例。用混合后的载体浓度把准一级常数换成二级常数。把 **P** 的分子速率常数除以 m_0，即可和单 TCO 小分子 **Q** 比较。
	2.3	易失活部分从预放置开始衰减，故位点数用总时间 $\tau + t$ 计算。对吸光度比取负对数后，稳定部分和易失活部分的贡献相加。45 h 与 90 h 时，易失活部分的累计贡献分别为其极限的 1/2 和 3/4。用两次读数联立即可拆出两部分的浓度。 拓展计算。令 $f = 0$ 便得到全部位点失活的模型。按 2.3.2 所得条件，最终连接比例在全部位点失活模型中为 68.6%，在两类位点模型中趋于 100%。假定 **H** 也沿用 2.2 的速率常数。在全部位点失活的模型下，预放置 72 h 后若要求最终连接 90.0%，**R**、**H** 所需 **P** 的浓度下限分别为 39.7 pmol L^{-1} 和 332 pmol L^{-1}。若 **P** 浓度固定为 100 pmol L^{-1} 且要求 24.0 h 内达到 90.0%，**R** 最长可预放置 55.7 h，**H** 在零等待时也达不到目标。

第 3 题 铜精矿中铅锌含量的测定 (17 分，5%)

某铜精矿中含有黄铜矿 $CuFeS_2$ 以及含铅、含锌矿物，还可能含有 Fe、Mn、Al、Cr、As、Bi、Cd 及硅酸盐脉石。现参照国家标准方法，称取 3.0000 g 经干燥的样品，按图示流程测定其中铅、锌的含量。



操作流程图

3.1.1 写出黄铜矿溶解于足量稀硝酸的离子方程式，设硫全部转化为 SO_4^{2-}。

3.1.1 **共 1 分**	$3CuFeS_2 + 17NO_3^- + 20H^+ \rightarrow 3Cu^{2+} + 3Fe^{3+} + 6SO_4^{2-} + 17NO + 10H_2O$ (1 分)

3.1.2 第②步用于除去铬，写出化学方程式。

3.1.2 **共 1 分**	$Cr_2O_7^{2-} + 6H^+ + 4Cl^- \rightarrow 2CrO_2Cl_2 + 3H_2O$ (1 分)

3.2 该方案使用了大量步骤用于掩蔽/除去铜精矿中的干扰元素，写出以下步骤掩蔽/除去的杂质元素。

流程编号	掩蔽/除去元素
③	
⑥	
⑦	
⑩	

3.2 **共 4 分**	③：As (1 分)　⑥：Cu、Bi (1 分)　⑦：Fe、Mn、Al (1 分)　⑩：Cu、残余 Al (1 分)

3.3.1 对于含铁较少的样品，流程⑦为什么需要补加 Fe^{3+}？

3.3.1 **共 1 分**	补加 Fe^{3+}可生成 $Fe(OH)_3$ 载体沉淀，吸附、捕集少量水合锰氧化物 (1 分)，使其易于聚集、过滤，提高除杂效果。

3.3.2 流程⑧为什么要将 **P_2** 溶解后重新沉淀，而不是直接弃去 **P_2**？

3.3.2 **共 1 分**	酸溶 **P_2** 以释放被吸附、包藏或夹带的 Zn；重沉淀杂质并回收 Zn，减少损失。 (1 分)

3.3.3 流程⑨中，煮沸除浓缩溶液外，还有何作用？

3.3.3 **共 1 分**	除去残余的过硫酸盐，浓缩试剂。 (1 分)

3.4 EDTA 溶液 **A** 由 20.00 mL 母液 **S** 稀释至 50.00 mL 配得，用 0.04007 g 纯铅按实验条件标定 **A**，溶液 **B** 直接使用母液 **S**。实验获得下表数据。另经光度分析，原样中 Cd 与 Pb 的物质的量之比为 1 : 13.0。计算样品中铅、锌的质量分数。

测定项目	使用溶液	消耗 EDTA 体积 / mL
纯铅标定	**A**	21.45
标定空白	**A**	0.08
样品铅分支	**A**	22.71
样品铅分支空白	**A**	0.08
样品锌分支	**B**	18.89
样品锌分支空白	**B**	0.10

3.4 **共 4 分**	$c_A = \dfrac{0.04007}{207.2 \times (21.45 - 0.08) \times 10^{-3}} = 0.00905\ \text{mol L}^{-1}$ $c_B = \dfrac{50.00}{20.00} c_A = 0.02262\ \text{mol L}^{-1}$ (1 分) $n(\text{Pb}) = c_A \times (22.71 - 0.08) \times 10^{-3} = 2.048 \times 10^{-4}\ \text{mol}$; $w(\text{Pb}) = \dfrac{2.048 \times 10^{-4} \times 207.2}{3.0000} \times 100\% = 1.414\%$ (1 分) $n(\text{Cd}) = n(\text{Pb}) / 13.0 = 1.575 \times 10^{-5}\ \text{mol}$ (1 分) $n(\text{Zn}) = c_B \times (18.89 - 0.10) \times 10^{-3} - n(\text{Cd}) = 4.093 \times 10^{-4}\ \text{mol}$; $w(\text{Zn}) = \dfrac{4.093 \times 10^{-4} \times 65.38}{3.0000} \times 100\% = 0.892\%$ (1 分)

3.5 考察流程⑤中 $PbSO_4$ 的溶解。洗净的 **P_1** 中铅全部以 $PbSO_4$ 存在，溶解后溶液中铅形态只考虑 Pb^{2+}、$Pb(Ac)_2$，取：

$$K_a(\text{HAc}) = 1.75 \times 10^{-5},\ K_{sp}(\text{PbSO}_4) = 1.62 \times 10^{-8},\ \beta_2 = \frac{[\text{Pb(Ac)}_2]}{[\text{Pb}^{2+}][\text{Ac}^-]^2} = 1.20 \times 10^4$$

用 HAc、NaAc 的分析浓度均为 0.500 mol L^{-1} 的缓冲液溶解 **P_1**，忽略其他副反应。至少需加入多少体积该缓冲液才能使 $PbSO_4$ 完全溶解？结果保留 3 位有效数字。

若未完成 **3.4**，可在本问采用原样中 $n(\text{Pb}) = 2.00 \times 10^{-4}$ mol。

3.5 **共 4 分**	设 $x = [\text{Ac}^-]$，$y = [\text{Pb}^{2+}]$，$z = [\text{Pb(Ac)}_2]$，$t = y + z$ 为 Pb 饱和溶解度，各浓度单位为 mol L^{-1}。 $yt = K_{sp}$，$z = \beta_2 y x^2$，$t = y + z$。 (1 分)

	忽略电荷平衡中的[H⁺]，则 $x+2z=0.500$；消去 y、z 得： $t^2=K_{sp}(1+\beta_2 x^2)$ $x+2t-\dfrac{2K_{sp}}{t}=0.500$ 联立得 $x=0.486$，$t=6.78\times10^{-3}$ mol L^{-1}。 (1 分) 最小用量 $=\dfrac{n(\mathrm{Pb})}{t}=\dfrac{2.047904136\times10^{-4}}{6.783470471\times10^{-3}}$ L = 30.2 mL (1 分) 检验：[H⁺] = 1.79873×10^{-5} mol L^{-1}，可忽略，最小用量为 30.2 mL。 (1 分) 采用备用铅量 2.00×10^{-4} mol 时为 29.5 mL。

题目来源		国家市场监督管理总局，国家标准化管理委员会. 铜精矿化学分析方法 第 7 部分：铅和锌含量的测定 Na_2EDTA 滴定法：GB/T 3884.7—2025[S]. 2025. 平衡数据：PHREEQC 数据库 minteq.v4.dat，HAc 与 $Pb(Ac)_2$ 条目标注来源 NIST46.4。
设计思路		本题以铜精矿中铅、锌的连续测定为主线，将样品消解、挥发分离、硫酸铅沉淀、氨性除杂、配位掩蔽与 **EDTA** 滴定串联起来。学生需追踪待测元素及共存元素的去向，区分沉淀分离与掩蔽，并解释补铁、重沉淀对除杂和待测元素回收的作用，以及煮沸消除残余氧化剂的作用。 定量部分由纯铅标定出发，结合稀释关系、空白扣除和 Cd 当量校正求铅、锌含量；平衡部分按直接加入所给缓冲液溶解沉淀建立模型，把铅与硫酸根物料关系、配位平衡及乙酸缓冲体系联系起来，由饱和溶解度求缓冲液的最小用量。
题目考点	**3.1.1**	第 8 条：氧化态、氧化还原反应及反应方程式。 第 13 条：硫、氮、铁、铜等元素及其化合物的基本性质。
	3.1.2	第 13 条：铬、卤素及有关化合物的性质。 第 59 条：水溶液中常见离子的化学性质与一般分离方法。
	3.2	第 12 条：配位反应与酸碱、沉淀、氧化还原反应的相互影响。 第 59、61 条：常见离子的一般分离及基本操作流程、条件控制。
	3.3.1	第 59、62 条：一般分离方法及固液分离。 载体沉淀的吸附、捕集作定性说明，不要求决赛增补第 6、9 条所涉及的胶体及表面吸附定量内容。
	3.3.2	第 19 条：分析误差、结果准确度。 第 59、62 条：分离、洗涤以及减少待测元素损失。
	3.3.3	第 8 条：氧化还原反应。第 61 条：基本操作流程及条件控制；通过煮沸消除残余氧化剂。
	3.4	第 1、3 条：有效数字、溶液浓度及其单位换算。 第 18、19 条：标准溶液、容量分析、滴定结果计算和数据处理。 题中光度分析仅提供 Cd/Pb 比值，不直接考查第 20 条的 Lambert–Beer 定律计算。
	3.5	第 3、5 条：溶液浓度、溶解度、酸碱平衡及缓冲溶液。 第 7、12 条：溶度积、稳定常数及配位与沉淀平衡的耦合。 第 58 条：定量配液及容量操作。
解题思路	**3.1.1**	题目指定硫全部成为 SO_4^{2-}，稀硝酸的还原产物按 NO 处理。氧化半反应为： $CuFeS_2+8H_2O\rightarrow Cu^{2+}+Fe^{3+}+2SO_4^{2-}+16H^++17e^-$ 还原半反应为：$NO_3^-+4H^++3e^-\rightarrow NO+2H_2O$。 前式乘 3，后式乘 17，相加消去 $51e^-$并约去 H^+、H_2O，即得答案中的总反应。

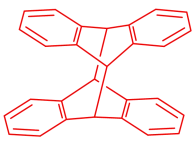
	3.1.2	强酸、低水活度介质中，六价铬可形成挥发性的铬酰氯 CrO_2Cl_2，加热使其离开反应体系。以重铬酸根表示时，依次配平 Cr、Cl、O、H 及电荷： $Cr_2O_7^{2-} + 6H^+ + 4Cl^- \rightarrow 2CrO_2Cl_2\uparrow + 3H_2O$。 也可用 $CrO_3 + 2HCl \rightarrow CrO_2Cl_2\uparrow + H_2O$ 表示。
	3.2	③的 HBr 处理使 As 形成可挥发的溴化物而离开试样。 ④另使铅进入 $PbSO_4$ 沉淀、锌和镉主要留在滤液，这是两个滴定分支的分离基础。 ⑥的抗坏血酸提供还原条件，硫脲与 Cu(I)形成稳定配合物，从而减弱铜对测铅的干扰；Bi 较高时另用巯基乙酸掩蔽。残余 Fe(III)也可被抗坏血酸还原，以消除其对指示剂的影响。掩蔽后相应元素仍留在滴定液中。 ⑦在氨性条件下生成 $Fe(OH)_3$、$Al(OH)_3$ 等沉淀，过硫酸铵使 Mn(II)氧化形成水合高价锰氧化物。氨性介质使锌主要保留在滤液中。可用下列总式说明除杂： $Fe^{3+} + 3NH_3 + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow + 3NH_4^+$ $Al^{3+} + 3NH_3 + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + 3NH_4^+$ $Mn^{2+} + S_2O_8^{2-} + 4NH_3 + 2H_2O \rightarrow MnO_2\downarrow + 2SO_4^{2-} + 4NH_4^+$ ⑩用硫代硫酸盐掩蔽 Cu(I)，KF 与残余 Al 形成氟配合物。$Cu^+ + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons [Cu(S_2O_3)_2]^{3-}$、$Al^{3+} + 6F^- \rightleftharpoons [AlF_6]^{3-}$可作为简化表示。Cd 没有在本流程中单独除去，仍须作当量校正。
	3.3.1	含铁少时，若只产生少量细小的杂质沉淀，聚集、过滤往往不充分。补加 Fe^{3+}后，在氨性条件下形成较多 $Fe(OH)_3$，可作为载体，吸附、捕集少量水合锰氧化物等，使它们随沉淀除去。
	3.3.2	第一次沉淀 Fe、Mn、Al 等时，少量 Zn 可能被吸附、包藏或夹带于 **P_2**。若直接弃去 **P_2**，将损失待测锌，使结果偏低。酸溶可释放这部分锌，例如 $Fe(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow Fe^{3+} + 3H_2O$。 重新建立氨性条件，使杂质再次沉淀，而释放的 Zn 保留在 **F_3** 中。**F_3** 与 **F_2** 合并后再测定，可减少锌的损失。重沉淀同时兼顾杂质分离与待测元素回收，不能只解释为“进一步除杂”。
	3.3.3	⑦、⑧加入的过硫酸铵可能有剩余。⑨煮沸可使残余过硫酸盐分解，消除其氧化性，避免干扰后续还原、掩蔽及滴定。答出除去过硫酸盐即可得 1 分。
	3.4	纯铅与 **EDTA** 按 1∶1 反应，标定净体积为 21.45 − 0.08 = 21.37 mL，故： $$c_{\mathbf{A}} = \frac{0.04007}{207.2 \times (21.45 - 0.08) \times 10^{-3}} = 0.009050\ \text{mol L}^{-1}$$ **A** 由 20.00 mL 母液稀释至 50.00 mL，而 **B** 直接使用母液，因此： $$c_{\mathbf{B}} = \frac{50.00}{20.00} c_{\mathbf{A}} = 0.02262\ \text{mol L}^{-1}$$ 样品铅分支扣除空白后消耗 **A** 的体积为 22.63 mL，直接得到： $n(\text{Pb}) = c_{\mathbf{A}} \times (22.71 - 0.08) \times 10^{-3} = 2.048 \times 10^{-4}$ mol。 $$w(\text{Pb}) = \frac{2.048 \times 10^{-4} \times 207.2}{3.0000} \times 100\% = 1.414\%$$ 锌分支的净体积 18.79 mL 对应 Zn 与 Cd 的总量，必须扣除 Cd 消耗的 **EDTA** 当量。由已知 Cd/Pb 物质的量比，先计算： $n(\text{Cd}) = n(\text{Pb}) / 13.0 = 1.575 \times 10^{-5}$ mol； $n(\text{Zn} + \text{Cd}) = c_{\mathbf{B}} \times (18.89 - 0.10) \times 10^{-3} = 4.251 \times 10^{-4}$ mol； $n(\text{Zn}) = n(\text{Zn} + \text{Cd}) - n(\text{Cd}) = 4.093 \times 10^{-4}$ mol。

		$w(\mathrm{Zn}) = \dfrac{4.093 \times 10^{-4} \times 65.38}{3.0000} \times 100\% = 0.892\%$
	3.5	溶解后体积近似等于所加缓冲液体积，后续定容不参与本问计算。由 3.4 得 $n(\mathrm{Pb}) = 2.047904136 \times 10^{-4}$ mol。 设 $x = [\mathrm{Ac^-}]$、$y = [\mathrm{Pb^{2+}}]$、$z = [\mathrm{Pb(Ac)_2}]$、$t = y + z$，各浓度单位均为 mol L^{-1}。由题设模型，$[\mathrm{SO_4^{2-}}] = t$，$yt = K_{sp}$，$z = \beta_2 y x^2$。以下“完全不忽略”指在题设物种模型内，保留$[\mathrm{H^+}]$、游离 $\mathrm{Pb^{2+}}$及配位对 $\mathrm{Ac^-}$浓度的影响；其他副反应仍按题意忽略。 一、完全不忽略 乙酸物料平衡：$[\mathrm{HAc}] + x + 2z = 1.000$；电荷平衡：$0.500 + [\mathrm{H^+}] + 2y = x + 2t$。两式结合得$[\mathrm{HAc}] = 0.500 - [\mathrm{H^+}]$。由酸解离平衡： $$[\mathrm{H^+}] = \frac{0.500K_a}{x + K_a}$$ 消去 y、z，联立下列两式： $$t^2 = K_{sp}(1 + \beta_2 x^2)$$ $$x + 2t - \frac{2K_{sp}}{t} = 0.500 + \frac{0.500K_a}{x + K_a}$$ 代入题给常数，得（以下保留保护位）：$x = 0.486455334$，$[\mathrm{H^+}] = 1.79866159 \times 10^{-5}$，$y = 2.38807223 \times 10^{-6}$，$z = 6.78132633 \times 10^{-3}$，$t = 6.78371441 \times 10^{-3}$。 $$\text{最小用量} = \frac{2.047904136 \times 10^{-4}}{6.78371441 \times 10^{-3}}\ \mathrm{L} = 30.1885370\ \mathrm{mL} \approx 30.2\ \mathrm{mL}$$ 采用备用铅量时为 29.4824 mL ≈ 29.5 mL。仅忽略$[\mathrm{H^+}]$时为 30.1896 mL，与本组结果均保留为 30.2 mL。 二、忽略 $\mathrm{Pb(Ac)_2}$ 形成对游离 $\mathrm{Ac^-}$浓度的影响 忽略配位消耗的 $2z$ 项，按未加沉淀的缓冲液近似求 x，仍保留 HAc 解离及铅配位平衡：$x = 0.500 + [\mathrm{H^+}]$，$[\mathrm{HAc}] = 0.500 - [\mathrm{H^+}]$。 $$\frac{[\mathrm{H^+}](0.500 + [\mathrm{H^+}])}{0.500 - [\mathrm{H^+}]} = K_a = 1.75 \times 10^{-5}$$ 解得$[\mathrm{H^+}] = 1.74987751 \times 10^{-5}$，$x = 0.500017499$。由 $t^2 = K_{sp}(1 + \beta_2 x^2)$，得 $t = 6.972775762 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}。 $$\text{最小用量} = \frac{2.047904136 \times 10^{-4}}{6.972775762 \times 10^{-3}}\ \mathrm{L} = 29.3699985\ \mathrm{mL} \approx 29.4\ \mathrm{mL}$$ 采用备用铅量时为 28.6830 mL，保留 3 位有效数字为 28.7 mL。与完全不忽略相比，所求体积约偏低 2.71%。

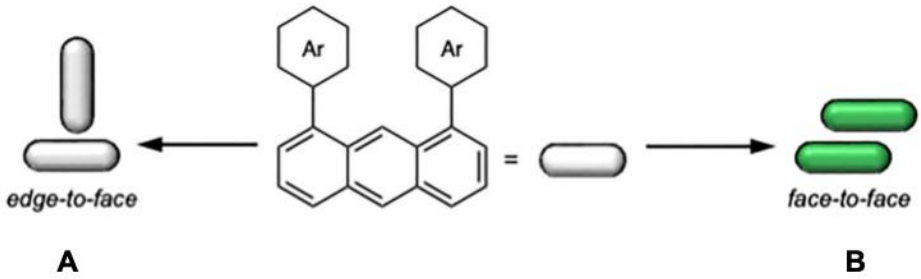
第 4 题 蒽衍生物的光二聚反应 (25 分，12%)

光照可以使蒽晶体中的相邻分子发生二聚。随着反应进行，薄片状晶体沿一个方向逐渐伸长。研究者通过 X 射线衍射、固体核磁共振、吸收光谱和显微测量，研究分子成键与晶体变形之间的关系。

4.1 蒽的骨架由三个六元环沿直线稠合而成。中央六元环上两个未参与稠合、彼此相对的碳原子编号为 9 和 10。固体蒽在光照时会发生[4 + 4]环加成反应，反应中无小分子脱去。请画出二聚产物的结构简式。

4.1 **共 2 分**	 (2 分)

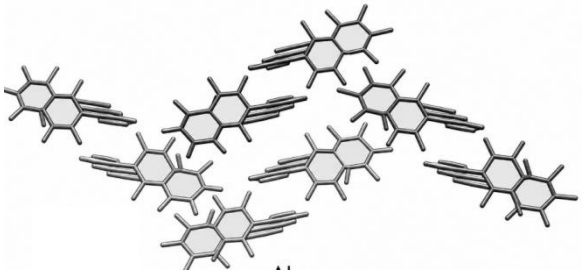
4.2 相邻的两个 1,8-二芳基蒽化合物在晶体中可以形成两种结构单元 **A**(edge-to-face)和 **B**(face-to-face)，如下图所示：

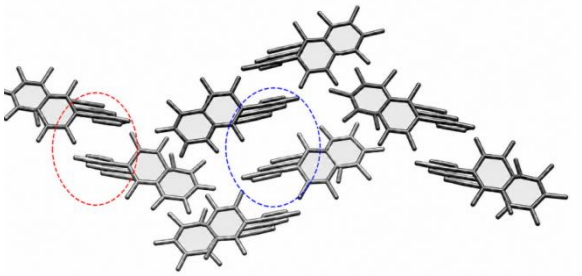


4.2.1 说明 **A** 和 **B** 中主要的分子间作用力。

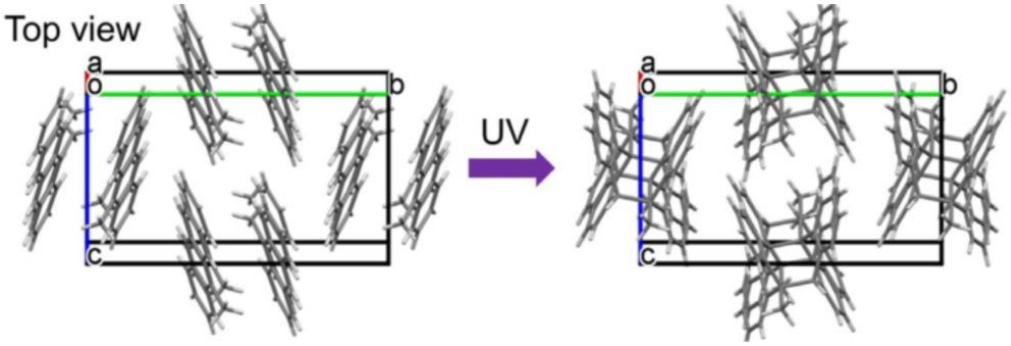
4.2.1 **共 2 分**	**A**：C–H…π相互作用 (1 分) **B**：π–π堆积相互作用 (1 分)

4.2.2 A 和 **B** 两种结构单元中，只有 **B** 会发生固相的[4 + 4]光二聚反应。当取代基为五氟苯基时，分子采取 **B** 的堆积模式，如下图所示，请在下图中圈出该光二聚反应的反应位点。



4.2.2 **共 2 分**	 红圈部分或其等价位置为反应位点，得 2 分；蓝圈部分距离较远，蒽环重叠不充分，不是反应位点，不得分。

4.3 光照时，9-甲基蒽(**1**)可以发生类似的固相[4 + 4]光二聚反应，研究表明，这种二聚会导致晶体尺寸发生变化。



为了研究反应的转化率与晶体尺寸变化的关系，研究者用波长λ = 405 nm 的单色光照射一片薄晶体(可近似看作长方体)诱导光二聚反应，测定不同光照时间下的 **1** 晶体薄片最长边伸长率$\Delta L/L_0$ 以及 400 ~ 450 nm

处的积分吸光度。已知在所选波段内，二聚体的吸收可忽略，A_0 为光照前的积分吸光度，A 为照射一段时间后的积分吸光度。

A/A_0	0.86	0.68	0.53	0.40	0.27	0.11
$\Delta L/L_0$	0.010	0.022	0.034	0.042	0.048	0.061

4.3.1 研究者测得某 **1** 晶体薄片最长边伸长率为 4.5%，求该晶体薄片中 **1** 的转化率。

4.3.1
共 5 分

$\alpha = 1-\frac{A}{A_0}$ (1 分)，代入计算得：

α	0.14	0.32	0.47	0.60	0.73	0.89
$\Delta L/L_0$	0.010	0.022	0.034	0.042	0.048	0.061

线性拟合得：$\Delta L/L_0 = 0.06688\alpha + 1.052\times10^{-3}$ $R = 0.998$ (2 分)

当 $\Delta L/L_0 = 4.5\%$时，$\alpha = \frac{4.5\% - 0.1052\%}{0.06688} = 66\%$ (2 分)

4.3.2 计算当 **1** 全部转化为二聚体时晶体薄片最长边的伸长率。

4.3.2
共 2 分

当α=100% 时，$\Delta L/L_0 = 0.06688\alpha + 1.052\times10^{-3} = 6.8\%$ (2 分)

4.4 研究人员认为这种宏观的尺寸效应主要源自于二聚后晶胞参数的变化。为此，他们对 1,8-双(五氟苯基)蒽(**2**)单晶的光二聚化反应进行研究。他们发现，在白光 LED 的照射下，晶体在 ***a*** 轴方向上的长度有所缩短，在 ***b*** 轴和 ***c*** 轴方向上长度均未发生明显变化。

4.4.1 研究者对光二聚反应的动力学进行研究，发现转化率和照射时间的关系可以用 JMAK 公式 $y = 1 - e^{-(kt)^n}$ 进行拟合，其中 k 为速率常数，n 为 Avrami 指数。

光照时间 t / s	60	120	180	240	360	480
转化率 y	0.1118	0.2608	0.4068	0.5371	0.7359	0.8596

试求出反应的 k 和 n。

4.4.1
共 5 分

由 JMAK 公式移项并取对数得：

$-\ln(1-y) = (kt)^n$ (1 分)

再取一次对数得：

$\ln[-\ln(1-y)] = n\cdot\ln t + n\cdot\ln k$ (1 分)

以 $\ln t$ 为横坐标、$\ln[-\ln(1-y)]$ 为纵坐标作线性拟合 (1 分)

解得：

n =1.35，$k = 3.43\times10^{-3}$ s^{-1} (2 分)

4.4.2 求得的 $n > 1$，说明原因。

4.4.2
共 2 分

二聚体具有自催化作用，或对反应的速率有促进作用 (2 分)

4.4.3 实验测得，253 K 和 303 K 时晶体出现可见响应的平均时间分别为 217.88 s 和 64.25s。假定各温度下，晶体均在达到同一转化分数时出现可见响应。求该二聚反应的表观活化能 E_a，并据此判断 203 K 下持续照射 360 s 能否观察到可见响应。

4.4.3
共 5 分

由 $y = 1 - e^{-(kt)^n}$ 得 $kt = [-\ln(1-y_c)]^{1/n}$ (1 分)

由于各温度下的 y_c 和 n 相同，故等式右侧为常数，即 $\frac{k_{303}}{k_{253}} = \frac{t_{253}}{t_{303}} = \frac{217.88}{64.25} = 3.39$ (1 分)

所以 $E_a = \frac{R\ln(\frac{k_{303}}{k_{253}})}{\frac{1}{253} - \frac{1}{303}} = 15.6$ kJ/mol (1 分，无代数不得分)

故 $t_{203} = 217.88e^{\frac{E_a}{R}(\frac{1}{253}-\frac{1}{303})} = 1.35\times10^3$ s (1 分，无代数不得分)

	故照射 360 s 不能观察到可见响应。(1 分，若前面计算错误不得分)

题目来源	1) Morimoto, K. 等. Angew. Chem. Int. Ed. 2022, 61, e202114089. DOI: 10.1002/anie.202114089 2) Hino, Y.; Matsuo, T.; Hayashi, S. Nat. Commun. 2025, 16, 10191. DOI: 10.1038/s41467-025-66447-8	
设计思路	本题以“蒽衍生物吸光后，晶体为何会沿特定方向改变尺寸”为主线，把分子成键、晶体中分子的排布与宏观变形联系起来。4-1 从蒽核的 9、10 位入手，考查能否把环加成转化为明确的成键关系。4-2 让学生比较两种堆积方式，从分子间作用和反应位点的相对位置解释光二聚为何具有结构选择性。 4-3 引入吸收光谱和显微测量，让学生先用吸光度估计转化率，再用长度数据建立线性关系，通过内插或拟合估计转化率，并外推完全转化时的伸长率。4-4 改用晶胞参数和时间数据，让学生用线性混合模型连接宏观收缩与微观结构，再从动力学拟合得到可比较的参数。最后要求依据给定的对照数据提出可能解释，考查学生能否区分数据支持的结果与有待验证的机理。	
题目考点	**4-1**	有机化学第 36、50 条，加成反应分类与环加成。
	4-2-1	化学原理第 11 条，分子间相互作用。决赛要求第 14 条，非共价相互作用中的 π–π 堆积。C–H··· π 是题图提供的具体类型。
	4-2-2	化学原理第 11 条，分子间相互作用。
	4-3-1	化学原理第 7 条，转化率。分析化学第 20 条，吸光度用于定量分析。
	4-3-2	分析化学第 19 条，数据处理。过原点拟合和外推属于数据处理的情境应用。
	4-4-1	化学原理第 7 条，转化率、速率方程和速率常数。分析化学第 19 条，数据处理。JMAK 公式由题目提供。
	4-4-2	化学原理第 7 条，速率与转化率。决赛要求第 8 条，光对化学反应速率的影响。Avrami 指数是本题给定模型的拟合参数。
	4-4-3	化学原理第 7 条，速率常数，活化能的概念。
解题思路	**4-1**	蒽的中间的苯环活性最高，[4+4]反应优先在中间的苯环上进行。
	4-2-1	蒽环面对面时 π 轨道重叠，主要分子间作用力为π–π堆积；而当边缘与芳环中心相对时，C-H 键与 π 轨道空间距离接近，主要分子间作用力为 C–H···π相互作用
	4-2-2	图像中侧面的环显然是取代基的苯环，而蒽环则垂直于纸面。光二聚反应主要发生在重叠较好，同时距离较近的蒽环之间。
	4-3	二聚体由于破坏了蒽环的共轭，因此吸收波长较短，与单体不同。本题中的吸光度与单体的浓度成正比，因此由吸光度可以换算出单体的浓度，随即换算出反应的转化率。随后通过线性拟合即可获得本题的答案。
	4-4	计算题答案即解析。考虑到如果是一级反应，则 $n = 1$，若 $n > 1$，则表明反应速率相对于一级反应更快，但其表达式还是与一级反应的表达式相似，所以考虑反应的产物对反应过程有催化作用。

第 5 题 密堆积结构 (30 分，12%)

某类由 **X**、**Y** 两种元素组成的晶体中，**X**、**Y** 原子半径相近，描述结构时可近似看作等径刚性小球。晶体中 **X** 原子单独形成密堆层，**Y** 原子填入层间一种取向的全部四面体空隙。

5.1 设 **X** 原子半径为 *r*，密堆积层内相邻 **X** 相切。当 **X** 层沿垂直方向按照立方最密堆积方式堆积时，形成的结构称为 3C 型结构；当 **X** 层沿垂直方向按照六方最密堆积方式堆积时，形成的结构称为 2H 型结构。计算该晶胞中八面体空隙与四面体空隙各自能容纳的最大球半径。

5.1 **共 2 分**	由 **X**–**X** = $a\sqrt{2}/2 = 2r$ 得 $a = 2\sqrt{2}r$。 八面体空隙：中心到顶点距离 $a/2 = \sqrt{2}r$，最大半径： $(\sqrt{2}-1)r \approx 0.414r$ (1 分)； 四面体空隙：中心到顶点距离 $a\sqrt{3}/4 = \sqrt{6}r/2$，最大半径：$(\sqrt{6}-2)r/2 \approx 0.225r$ (1 分)

5.2 假定 $\mathbf{YX}_4$ 为正四面体。

5.2.1 理想 2H 型结构的正当晶胞参数 $a = b$，c 为堆积方向，计算理想 2H 型结构的轴比 c/a。

5.2.1 **共 2 分**	**Y** 位于边长为 $2r$ 的 $\mathbf{YX}_4$ 正四面体中心，高 $h = 2\sqrt{6}/3r$ (1 分)。相邻两层 **X** 间距 $d = h$，2H 型 $c = 2d$； $a = 2r$，故 $c/a = 4\sqrt{6}/3r/(2r) = 2\sqrt{6}/3 \approx 1.633$ (1 分)

5.2.2 计算理想 2H 型正当晶胞的体积，并写出该晶体密度ρ的表达式(均用含 r 的代数式表示，已知摩尔质量 M(**X**)、M(**Y**))。

5.2.2 **共 2 分**	$V = a^2c\cdot\sin(120°) = (\sqrt{3}/2)(2r)^2(4\sqrt{6}r/3) = 8\sqrt{2}r^3$ (1 分)； 晶胞含 2 个 **X**、2 个 **Y**。 $\rho = 2[M(\mathbf{X})+M(\mathbf{Y})]/(N_A\cdot 8\sqrt{2}r^3) = [M(\mathbf{X})+M(\mathbf{Y})]/(N_A\cdot 4\sqrt{2}r^3)$ (1 分)

5.2.3 判断 2H 型结构有无对称中心。

5.2.3 **共 1 分**	无对称中心 (1 分)。

5.2.4 写出 2H 与 3C 型中 **X** 的配位数和与 **X** 最近的 **X** 原子的数目。

5.2.4 **共 2 分**	**X** 的配位数都是 4 (1 分) 最近邻 **X** 数均为 12 (1 分)

除 2H 型和 3C 型结构外，**X** 层可以同时包含立方和六方两种局域堆积模式，形成非常丰富的衍生结构。这类结构中每个 **X** 层的堆积模式可以用 h 或 c 表示，其定义为：若连续三个 **X** 层按六方密堆积形式堆积，则**中间层**记为 h；若连续三个 **X** 层按立方密堆积形式堆积，则**中间层**记为 c。

题 **5.2** 中的 2H 结构指重复单元有 2 层，每个 **X** 层均以 h 模式堆积，使得晶体属于六方晶系，记为 H；3C 结构指重复单元是 3 层，每个 **X** 层均以 c 形式堆积，使得晶体属于立方晶系，记为 C；如果晶体属于 R 心六方(三方晶系)，则记为 R。

用重复单元层数加上晶系代号(H/C/R)组成结构记号即可较完整地表示此类结构。

5.3 某两结构沿 c 方向一个周期的堆积序列分别为：

结构I堆积序列：hchc

结构II堆积序列：hhchhchhc

分别写出结构I、结构II的结构记号。

5.3 **共 2 分**	结构I：4H (1 分) 结构II：9R (1 分)

5.4 化合物 **N** 存在多种晶型，分别标记为α、β、γ、δ型，均为 **X** 层不同堆积模式的衍生结构，其中 **X** 层可以视为理想的等径圆球密堆积层，**Y** 占据一种取向的全部四面体空隙，堆积模式会引起层间距 d 的微小变化。随着压力升高，该化合物可发生$\alpha\rightarrow\beta\rightarrow\gamma\rightarrow\delta$的结构相变，对应 **X** 层堆积模式的变化。已知α和β两种晶型中，一种为 3C 相，晶胞参数为 $a = 4.3596$ Å；另一种为 4H 相，其晶胞参数 $a = 3.0798$ Å，$c = 10.0820$ Å：γ和δ分别为 6H 和 12R 型结构。

5.4.1 在α和β两种晶型中，哪一种对应 3C 型结构？通过计算说明理由。

5.4.1 **共 4 分**	α (1 分)为 3C 型结构。 3C 相和 4H 相正当晶胞的化学式均为 $\mathbf{X}_4\mathbf{Y}_4$ (1 分)，而 3C 相的体积为 $a^3 = 82.859$ Å^3 ，4H 相的体积为 $a^2c\sin(120°) = 82.818$ Å^3 (1 分)小于前者。在高压下晶体会向摩尔体积更小的晶型转变 (1 分)，因此α为 3C 型结构。

5.4.2 根据 **5.4.1** 的结果，h 和 c 两种堆积模式中，哪种堆积更紧密？说明理由。

5.4.2 **共 2 分**	h 堆积更紧密。(1 分) 因为 3C 相的堆积序列为 ccc，而 4H 相的堆积序列为 hchc，由 **5.4.1** 结论，后者的密度大于前者(1

	分)，因此 h 堆积更紧密。

5.4.3 已知δ型的 h 和 c 层数相等，写出γ和δ沿 *c* 方向一个周期对应的堆积序列。

5.4.3 **共 4 分**	γ：hcchcc (2 分) δ：hhcchhcchhcc (2 分)

5.4.4 实验还观察到 h 和 c 数目的比值 h/c = 1 的 8H 相 **N** 晶体结构，分别给出所有可能的沿 *c* 方向一个周期对应的堆积序列。

5.4.4 **共 4 分**	hhcchcch (2 分)和 hchcchch (2 分) 其他等价形式也得分。

5.4.5 对于 8H 相结构，除了 h/c = 1 以外，该比值还可能是多少？写出其至少一个可能的对应堆积序列。

5.4.5 **共 5 分**	此结构形成六方要求必有镜面或对称中心构建 S_6 轴或 I_6 轴。则有一 h 堆积层为镜面或有相邻两 hh 层中间对称中心，则可以根据 h 左右对称情况讨论： 0h8c 为 3C 相，8h0c 为 2H 相，舍去。 2h6c：hccchccc，满足镜面，可行。hccccccch，满足对称中心，可行。(1 分) 4h4c：hcchhhcc / hhcchcch 可行。 6h2c：hhhhhchc，或 hhhchhhc 满足镜面，可行。(1 分) h 层数为奇数的结构不满足密堆积，舍去。(1 分) 综上所述，h/c = 1/3 或 3 (2 分)

题目来源	① 灵感来源：40 届中国化学奥林匹克竞赛初赛第 5 题 ② Röhrs 等，arXiv:2201.05379, Table I(3C/4H/6H 晶胞参数标准数据).	
设计思路	通过模仿初赛内容，替换相似文本，进行完全仿照出题，对相关素养进行考察。与初赛原题出题逻辑相同。	
题目考点	**5.1**	考点：八面体空隙大小 考纲：晶体结构(球密堆积与空隙)
	5.2.1	考点：晶胞参数计算 考纲：六方晶胞
	5.2.2	考点：六方晶胞密度计算 考纲：晶体密度计算
	5.2.3	考点：晶体对称元素 考纲：对称元素
	5.2.4	考点：堆积方式 考纲：晶体堆积形式
	5.3	考点：h/c 局域记号→Ramsdell 记号(晶系判定) 考纲：晶体结构(对称性与多型体)、信息型结构推断
	5.4.1	考点：立方/六方晶胞体积计算；压力–体积–相变方向 考纲：晶体结构(晶胞参数与体积)、化学热力学(压力对相平衡的影响)
	5.4.2	考点：由密度比较反推堆积紧密性 考纲：晶体结构(堆积密度)、逻辑推理与论证
	5.4.3	考点：在 h:c 比与 R 对称约束下构造堆垛序列 考纲：晶体结构(多型体序列、对称性约束)、信息加工
	5.4.4	考点：约束条件下的枚举与排除(奇偶性、周期性、对称性) 考纲：晶体结构+数学枚举思维、周期性与对称性
	5.4.5	考点：约束条件下的枚举与排除(奇偶性、周期性、对称性) 考纲：晶体结构+数学枚举思维、周期性与对称性

解题思路	**5.1.1**	等径圆球密堆积排列，A 位置之上可以填入 B 或 C 位置，因此有 2 种可能，易。
	5.1.2	层间四面体空隙按 c 轴朝向可以分为朝上或朝下两种，比例为 1:1。易。
	5.2.1	2H 层排列为 hh，也即 AB 型排列，含有两个化学式。易。
	5.2.2	简单画出晶胞即可，为六方硫化锌结构，易。
	5.2.3	六方硫化锌结构四面体共顶点连接。易。
	5.2.4	六方硫化锌和立方硫化锌结构类似，转变思路考虑 **XY**$_4$ 四面体与 **YX**$_4$ 四面体等大即可简单得到答案。易。
	5.3	根据题意，得到前者排列为 ABCB，存在 S_6 轴，为六方，为 4H。 后者排列为：ABACACBCB，为 R 心六方，三方晶系，为 9R。需要理解题意后作答，难度中等。
	5.4.1	根据晶胞参数计算体积判断高压形式，易。
	5.4.2	根据计算结果判断堆积情况，易。
	5.4.3	γ需要讨论 h 层和 c 层比例作答，hccccc 不存在，hchchc 会变为 4H，hhchhc 会变为 9R，hhhhhc 不存在，只有 hcchcc 符合 6H。 δ为 6h6c，又由 R 心六方可知要拆分为 3 组，每组为 2h2c，因此只可能为 hhcc 或 hchc，后者为 4H，由此得到答案。难度中等。 但是必须要说明的是，本题原文本使用的结构是碳化硅 SiC，其更常见的晶型是 15R 而非 12R，但是为了做题方便起见，此处有理想化修正。并且碳化硅的转变受压力影响不大，而是由生长温度和层错能控制，并不像初赛原题物质那样晶型稳定性显著受密度影响，但作为题目而言不影响作答。
	5.4.4	此结构形成六方要求必有镜面或对称中心构建 S_6 轴或 I_6 轴。则有一 h 堆积层为镜面或有相邻两 hh 层中间对称中心，则可以根据 h 左右对称情况讨论： 镜面对称：① chc 结构：h ch **chc** hc，属于 4H 相，舍去。h hc **chc** ch，满足。 ② hhh 结构：h cc **hhh** cc，满足，但与 hhcchcch 完全相同，合并。 中心对称：① hhhh 结构：**hhhh** cccc 不存在这种结构。 ②chhc 结构：ch **chhc** hc，满足；hc **chhc** ch，属于 12R，舍去。 综上所述，hhcchcch/ hchcchch，可行的有两种。
	5.4.5	h 的数目必须是偶数才有可能能构建密堆积的结构。我们把第 i 个层间隙的“旋向”记为$\Delta_i = S_{i+1} - S_i = \pm 1$ (从 A 到 B 有顺时针/逆时针两种走法)。 h 层满足：$\Delta_i = -\Delta_{i-1}$ (ABA，A 到 B 和 B 到 A 旋向相反) c 层满足：$\Delta_i = +\Delta_{i-1}$ (ABC，A 到 B 和 B 到 C 旋向相同) 现在把 n 个间隙的比值连乘来判断从第一层到第 n 层的旋向，不妨假定这个有 n 层的堆积序列有 H 个 h 和 C 个 c (显然有 H+C = n)： $$\prod_{i=1}^{n} \frac{\Delta_i}{\Delta_{i-1}} = (-1)^H (+1)^C = (-1)^H$$ 要使得这个晶体能够首尾相接，则必须让第一层和最后一层旋向相同，也就是 $$\prod_{i=1}^{n} \frac{\Delta_i}{\Delta_{i-1}} = 1$$ 所以可以得到 H = 2k，也即 h 的数目必定是偶数。 其他答案即是解析。

第 6 题 (28 分，13%)

6.1 Gibbs-Thomson 方程

在物质的常规熔点，平衡时固液两相的化学势(摩尔吉布斯自由能 G_m)相等，但对于一个半径为 r 的纳米球形颗粒，其比表面能γ会使颗粒内部承受额外的 Laplace 压力$\Delta p = 2\gamma / r$，从而使该颗粒的化学势上升$\Delta\mu = V_m\Delta p$，其中 V_m 为固体摩尔体积。

6.1.1 已知常规固体金的熔点T_m^∞ = 1337.33 K，摩尔熔化焓ΔH_m = 12.55 kJ mol^{-1}，计算金的固液摩尔熵之差。

6.1.1 **共 3 分**	在正常熔点达到平衡，固液两相化学势相等 $\Delta G_m = \Delta H_m - T_m^\infty \Delta S_m = 0$ (1 分) $S_m^l - S_m^s = \dfrac{\Delta H_m}{T_m^\infty} = \dfrac{12.55\times1000}{1337.33} = 9.384$ J mol^{-1} K^{-1} (2 分)

6.1.2 直接判断固体纳米颗粒的熔点相较于常规固体的熔点更高还是更低。

6.1.2 **共 1 分**	更低 (1 分)

6.1.3 忽略固液两相摩尔熵的变化，由 Gibbs-Duhem 关系，化学势随温度线性变化$\Delta\mu = -S_m\Delta T$。已知金的密度ρ = 19.30 g cm^{-3}，γ = 0.145 J m^{-2}。计算粒径 5 nm 纳米金的熔点。

6.1.3 **共 6 分**	在纳米金熔点达到平衡，固液两相化学势仍相等 $V_m\Delta p - S_m^s\Delta T = -S_m^l\Delta T$ (2 分) $\Delta p = 2\gamma / r = 2\times0.145 / (5/2\times10^{-9}) = 1.16\times10^8$ Pa (1 分) $V_m = 197.0\times10^{-3} / 19.30\times10^3 = 1.021\times10^{-5}$ m^3 mol^{-1} (1 分) 即$\Delta T = -\dfrac{V_m\Delta p}{S_m^l - S_m^s} = -\dfrac{1.021\times10^{-5}\times1.16\times10^8}{9.384} = -126$ K (1 分) 纳米金熔点 $T_m = T_m^\infty + \Delta T = 1337.33 - 126 = 1211$ K (1 分)

6.2 自由电子模型三维势箱

自由电子模型中，将金属中的“自由电子”看做彼此间没有相互作用，各自独立地在势能等于平均值的势场中运动，势能为常数，并取做 0，这就相当于把金属中的电子看做在三维势箱中运动的电子。若三维势箱为边长 l 的立方体，相应能级表达式为

$$E = \frac{h^2}{2ml^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

其中 h 为普朗克常数，电子质量 $m = 9.109\times10^{-31}$ kg，n_x、n_y、n_z 可取**任意整数**。

6.2.1 电子的状态由量子数 n_x、n_y、n_z 外加自旋量子数 m_s 确定，分别指出电子在该三维势箱能量最低的三个能级有几种简并态。

6.2.1 **共 3 分**	第一能级：2 (1 分) 第二能级：12 (1 分) 第三能级：24 (1 分)

6.2.2 金属 Na 的密度为 0.97 g cm^{-3}，每个原子提供一个自由电子，计算 1.00 cm^3 金属 Na 中自由电子的个数 N。

6.2.2 **共 2 分**	$N = nN_A = \rho VN_A / M = 0.97\times1.00N_A / 22.99 = 2.54\times10^{22}$ (2 分)

6.2.3 当体系处于 0 K 时，自由电子从最低能级填起，直至 Fermi 能级 E_F，能量低于 E_F 的能级全部填满电子，能所有高于 E_F 的能级都是空能级。E_F 对应的量子数平方和记作$n_F^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$。计算边长为 1.00 cm 立方体金属 Na 的 E_F (单位 eV)。提示：直角坐标系中的一个球，球半径足够大时，球内的整点数近似等于球的体积。

6.2.3 **共 5 分**	在直角坐标系中，所有整点刚好对应一个量子数状态(n_x, n_y, n_z)， $n_x^2+n_y^2+n_z^2$小于n_F^2的整点数为$\frac{4}{3}\pi n_F^3$ (1 分) 对应可以填充$\frac{8}{3}\pi n_F^3$个电子，则 0 K 下 $n_F=\left(\frac{3N}{8\pi}\right)^{\frac{1}{3}}=\left(\frac{3\times2.54\times10^{22}}{8\pi}\right)^{\frac{1}{3}}=1.45\times10^7$ (2 分) $E_F=\frac{n_F^2h^2}{2ml^2}=\frac{(1.45\times10^7)^2h^2}{2m\times(1.00\times10^{-2})^2}=5.04\times10^{-19}\ \text{J}=3.15\ \text{eV}$ (2 分)

6.3 胶体 CdSe 二维纳米片

胶体半导体纳米片是一类新型的准二维纳米材料。与三维受限的球形量子点不同，这类纳米片在 x、y 方向的尺寸很大(几十纳米)，电子可自由运动，但在厚度(z 方向，仅几个原子层厚)上受到极强的量子禁闭作用，电子运动退化为一维无限深势箱模型。而这类纳米片在合成时同一批次只有一种厚度，已知 CdSe 原子层的单层厚度 $d_0=0.30$ nm，材料实际厚度 d 只能取其整数倍。

纳米片由基态跃迁至第一激发态所需的能量(即带隙)E_g'满足 $E_g'=E_g+\Delta E$。式中 E_g 为大块 CdSe 材料的本征带隙 1.740 eV。禁闭能ΔE 表现为一维势箱中粒子的基态能量，可由下式计算

$$\Delta E=\frac{h^2}{8\mu^*(d+2\delta)^2}$$

μ^*为电子和空穴的折合有效质量，δ为波函数穿透深度，用于修正纳米片表面的油酸配体对电子产生的影响。

6.3.1 科研人员在不同条件下合成出了三组完全单分散的纳米片样品，并测得了它们的吸收峰波长分别为 551.1 nm、512.4 nm、461.0 nm，指出哪个波长对应的样品厚度最大。

6.3.1 **共 1 分**	551.1 nm (1 分)

6.3.2 分别计算三个样品对应的禁闭能ΔE (单位 eV)。

6.3.2 **共 3 分**	$E_g'=hc/\lambda$ $\Delta E=E_g'-E_g=hc/\lambda-E_g$ 551.1 nm 对应：$\Delta E=hc/(551.1\times10^{-9}\times e)-1.740=0.510$ eV (1 分) 512.4 nm 对应：$\Delta E=hc/(512.4\times10^{-9}\times e)-1.740=0.680$ eV (1 分) 461.0 nm 对应：$\Delta E=hc/(461.0\times10^{-9}\times e)-1.740=0.950$ eV (1 分)

6.3.3 已知三个样品之间厚度依次只相差一个原子层，计算折合有效质量μ^*(单位 kg)。

6.3.3 **共 4 分**	设三个样品材料厚度分别为$(n+2)d_0$、$(n+1)d_0$、nd_0 由 $d+2\delta=\frac{h}{\sqrt{8\Delta E\mu^*}}$ (*) 得 $\begin{cases}\frac{(n+2)d_0+2\delta}{nd_0+2\delta}=\sqrt{\frac{0.950}{0.510}}\\ \frac{(n+1)d_0+2\delta}{nd_0+2\delta}=\sqrt{\frac{0.950}{0.680}}\end{cases}$ 两式相减，解得 $nd_0+2\delta=1.64$ nm (2 分)

	代回(*)式，得$\mu^* = \dfrac{h^2}{8\Delta E(d+2\delta)^2} = 1.34\times10^{-31}$ kg (2 分)

题目来源	《结构化学基础》第 4 版 P305 JACS (2008) 130 (49): 16504–16505. 10.1021/ja807724e	
设计思路	本题仿造第 40 届初赛第 6 题，真题是一道失分率较高的题。第 2 届 HTST 第 1 题考察了 *Gibbs-Thomson* 方程的应用，此处延伸其证明。后两问想考察并加深学生对三维势箱和量子点的理解。	
题目考点	**6.1.1**	化学原理第 6 条：焓、熵、Gibbs 自由能初步，会利用$\Delta G=\Delta H-T\Delta S$。
	6.1.2	决赛要求第 9 条：表面张力基本概念。
	6.1.3	化学原理第 6 条：焓、熵、Gibbs 自由能初步。
	6.2.1	决赛要求第 1 条：箱中粒子模型能量本征解表达式、能级；决赛要求第 2 条：四个量子数物理意义及取值，含自旋量子数。
	6.2.2	高中课内要求：物质的量。
	6.2.3	决赛要求第 1 条：箱中粒子模型能量本征解及应用；决赛要求第 2 条：量子数取值。
	6.3.3	决赛要求第 1 条：应用箱中粒子模型能量表达式。
解题思路	**6.1.1**	固液两相化学势相等意味着固液相变的吉布斯自由能变$\Delta G=0$，两相的摩尔熵的差即相变的摩尔熵变ΔS。
	6.1.2	由下一小题的计算可以直接判断，值得注意的是 He-3 在低于 0.3 K 的极低温区，由于液态 He-3 原子核的自旋配对，会出现固体摩尔熵大于液体摩尔熵的反常现象。
	6.1.3	常规固体和液体在常规熔点 T_1 时化学势相等，纳米固体和液体在新熔点 T_2 时化学势相等，则从 T_1 常规固体到 T_2 纳米固体的化学势变化和从 T_1 液体到 T_2 液体的化学势变化也相等。
	6.2.1	《结构化学基础》书上原话，注意电子的自旋简并。
	6.2.3	关键是找到计算能级总数的方法，简并态的数列的求和公式已经给出提示。
	6.3.3	本题信息不能算出 n 和δ的具体数值，这是本题在数学上的设计，与文献研究无关。

第 7 题 电/光化学 CO_2 还原的催化剂 (24 分，10%)

用电化学或光化学方法还原 CO_2，将其转化为各种有价值的产品——一氧化碳、甲酸、甲醇、乙烯等，是一条具有诸多挑战的研究之路。自二十世纪七十年代始，在一些过渡金属的氮杂大环配合物存在下对 CO_2 进行电化学还原的研究已逐渐成熟。

7.1 含 Fe 的卟啉配合物是将 CO_2 电还原为各种物种的常见催化剂，其通用结构式和简化结构式如图 1 所示(未标明电荷)，通用催化循环如图 2 所示。

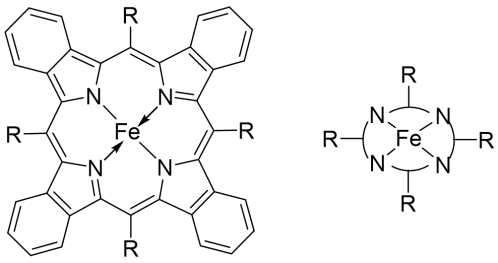


图1 铁卟啉催化剂通用及简化结构

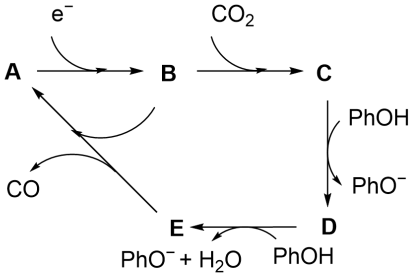
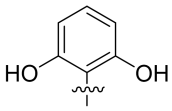
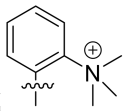
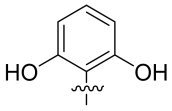
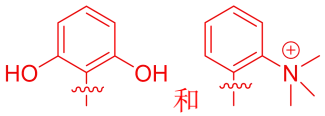
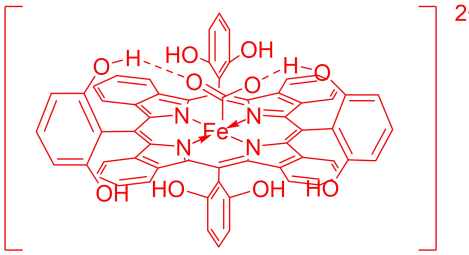


图2 R = Ph时电化学还原CO_2的催化循环

7.1.1 R = Ph 时，该催化剂以 Fe(I)价态的 **A** 物种开始进行催化循环，最终将 CO_2 还原为 CO。请在图 2 的催化循环中填入相应的物种，配体可用 TPP 代替，须标明 Fe 价态及电荷。

7.1.1 **共 10 分**	**D**:$[Fe^{I}TPP]^{-}$　**B**:$[Fe^{0}TPP]^{2-}$　**C**:$[Fe^{II}(CO_2)TPP]^{2-}$　**D**:$[Fe^{II}(COOH)TPP]^{-}$　**E**:$[Fe^{II}(CO)TPP]$ (各 2 分，共 10 分)

7.1.2 将 R 换为  或  时，催化速率和 CO 选择性将得到提升，请解释原因，并画出 R =  时图 2 中 **C** 的结构（可用简化结构表示）。

7.1.2 **共 5 分**	 和 可分别通过氢键和静电作用稳定负离子中间体。(各 1 分，共 2 分)  (3 分) 结构合理，示出氢键，即给分。不标电荷扣 1 分。不要求氢键个数和所有 R 的取向。画出简化版本也得分。

7.1.3 R = Ph 时，在电还原过程中加入叔胺配体，还原产物将从 CO 变为 $HCOO^{-}$。给出其可能的原因。

7.1.3 **共 2 分**	叔胺配体配位在 CO_2 对位，增加 C 碱性，质子化位点在 C 上。

7.2 以物质 **X** 为催化剂，在 CH_3CN 和 H_2O 混合溶剂中，450 nm 光照下还原 CO_2/Ar 混合气体，可高效地将 CO_2 转化为 CO。物质 **X** 的制备过程如下：在 Ar 气氛下，将 12 mL 含 5.67 mmol $Co(ClO_4)_2·6H_2O$ 的无水乙醇溶液缓慢加入含 16.8 mmol NaOH 和 2.14 mmol 铵盐 **F** 的 250 mL 乙醇溶液中，室温下搅拌 15 分钟，析出灰色沉淀，过滤并用乙醇和乙醚分别洗涤，真空干燥，得到 **X**。分析结果表明：**X** 的分子量约为 1000，其部分元素组成为：N：10.85%；Cl：10.29%。理想状况下 **X** 阳离子为 C_{3v} 点群，其中含两种不同配位数的 Co。**F** 的结构式如图 3 所示。

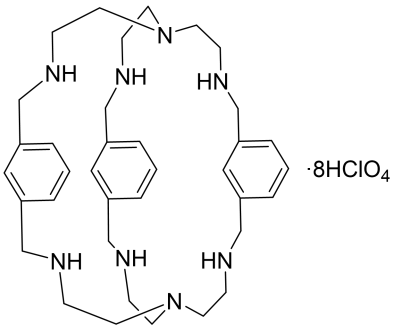
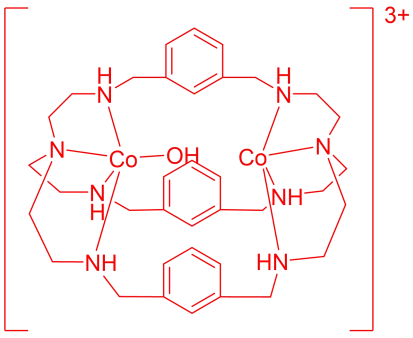


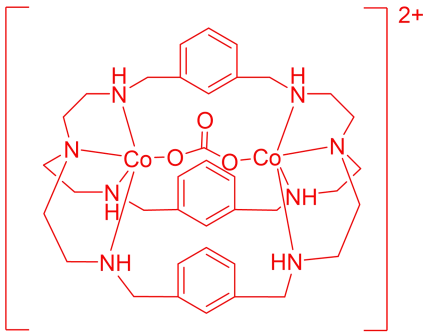
图3 **F**的结构

7.2.1 写出 **X** 的化学式，并画出 **X** 中阳离子的结构。

7.2.1 **共 5 分**	化学式为：$Co_2(OH)\{N[(CH_2)_2NHCH_2(m\text{-}C_6H_4)CH_2NH(CH_2)_2]_3N\}(ClO_4)_3$ (2 分)

	 (3 分) 共 5 分，化学式写对就得分，也可写$[Co_2(OH)(C_{36}H_{54}N_8)](ClO_4)_3$。结构不标电荷扣 1 分(不重复扣电荷分)，其他答案不得分

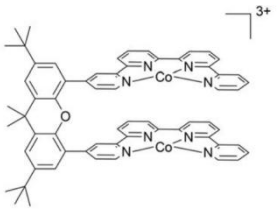
7.2.2 X 的溶液在室温下可吸收 CO_2，并形成新的结构，该结构中所有 Co 的化学环境相同。请画出 **X** 吸收 CO_2 后的结构。

7.2.2 **共 2 分**	 用 HCO_3^-桥连得 1 分，其他答案不得分，不标电荷扣 1 分(不重复扣电荷分)。共 2 分

题目来源	DOI：10.1039/d0cs00218f DOI：10.1039/d4sc07864k DOI：10.1002/anie.201610607
设计思路	本题从热门的 CO_2 电还原体系入手，意图让学生了解特殊配合物的反应和其作用机制。 其中 7.1 以铁卟啉电还原 CO_2 的通用催化循环为主线：7.1.1 考查循环中各物种的组成与形式价态，7.1.2 考查第二配位层（氢键、静电作用）对中间体的稳定及配合物结构的表达，7.1.3 考查轴向配体、质子化位点与产物选择性的关系。7.2 以双核钴穴合物光催化还原 CO_2 为载体，由制备条件与元素分析推断化学式，再依据对称性与配位数画出阳离子结构，综合考查配合物的组成与结构推断。 本题参照了 40 届初赛第 7 题，其中对应关系如下：

本题	初赛
7.1.1	**7.1.2**
7.1.2	**7.1.1、7.1.3**
7.1.3	**7.1.3、7.1.4**
7.2.1	**7.2.1、7.2.2**
7.2.2	**7.2.2**

题目考点	**7.1.1**	化学原理 8.1：了解氧化态、氧化还原反应、氧化还原反应方程式 化学原理 12.1：了解配位键和配合物的概念 决赛 配合物 12.1：了解过渡金属配合物结构，了解中心金属的核外电子结构、中心

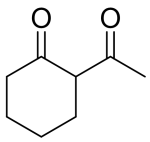
		金属氧化态等
	7.1.2	化学原理 11.1：了解分子间相互作用力，包括范德华力、氢键、疏水相互作用、静电力等及其对物质性质的影响 化学原理 12.3：了解配合物的几何构型和异构现象 决赛 超分子相互作用 14.1：对超分子化学中的非共价相互作用有明确的认识，如氢键、静电力、配位键等
	7.1.3	化学原理 5.1：了解常见的酸碱理论，包括质子酸碱理论、Lewis 酸碱理论、软硬酸碱理论 有机化学 35.1：了解酸碱理论，理解有机化合物结构和环境对相对酸碱性的影响
	7.2.1	化学原理 8.1：了解氧化态，能由电荷平衡确定金属的氧化态 化学原理 12.1：了解配位键和配合物的概念
	7.2.2	化学原理 12.3：了解配合物的几何构型和异构现象 对称性 14.1：了解常见的对称元素和对称操作，包括旋转轴、反映和镜面等 化学原理 12.4：了解配合物的杂化轨道理论和晶体场理论
解题思路	**7.1.1**	理解题意，知道卟啉配体 TPP 含 2 负电荷即可对应清晰 Fe 价态与配合物整体电荷关系，再结合 CO_2 还原放出 CO，可联想羰基配合物等，确认 CO_2 配位情况和质子情况即可写出答案。
	7.1.2	在 7.1.1 的基础上需要理解 CO_2 配位中间体是 C 连 Fe，O 带负，因此氢键与正电基团均可稳定该中间体。
	7.1.3	7.1.1 和 7.1.2 的基础上知道 O 带负因此质子优先结合在 O 上，但甲酸根为质子优先结合在 C 上的结果，因此该条件有利于 C 结合质子，联系起因果即可。
	7.2.1	题干含较多隐含条件，例如 Co 与某铵盐约为 2：1 至 3：1 之间，铵盐与碱约为 1：8，结合铵盐结构，想到应为穴醚类似结构，结合质量分数和分子量推断得到仅含 1 个 OH，无结晶水和溶剂，最终结合对称性画出结果。
	7.2.2	两 Co 化学环境等同，因此 CO_2 加入后应作为配体桥连两个 Co，脱去一个 H^+。事实上这个双金属中心的协同作用正是这类双金属光化学催化剂高效率的来源。将一个 Co 换为 Lewis 酸性更强的 Zn 时催化效率又得到显著提升，同学们可以思考其原因。类似地，以下配合物可以通过调控外部环境选择性将 CO_2 还原为甲酸或 CO，同学们可以思考其形成的桥连结构。 

第 8 题 有机化学的基本概念 (20 分，8%)

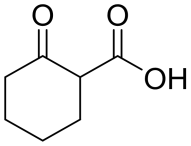
8.1 现有正己烷和水两种溶剂，在相同温度下，在哪一种溶剂中丙酮的 C=O 伸缩振动吸收波数更高（溶剂背景已扣除，忽略丙酮的烯醇化及其他化学反应）？为你的判断给出合理的解释。

8.1 **共 2 分**	正己烷 (1 分) 水可以与丙酮的羰基氧形成氢键(1 分)，使 C=O 伸缩的有效力常数减小，波数降低。

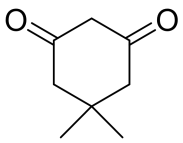
8.2 为以下四种化合物在 25 °C 水溶液中的平衡烯醇式比例从小到大进行排序：



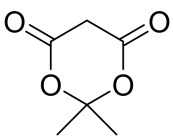
A



B



C



D

8.2 **共 2 分**	D < B < A < C (2分) 排序错误不得分。

8.3 仔细分析下图的结构式：

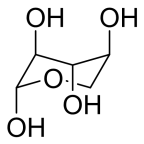
8.3.1 属于同一化合物的有：_____；

8.3.2 有几组同分异构体：_____；

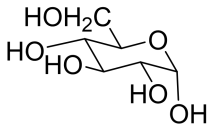
8.3.3 属于差向异构体的有：_____；

8.3.4 属于非手性分子的有：_____；

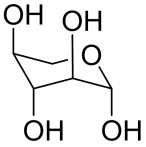
8.3.5 以等摩尔量混合后是外消旋体的有：_____。



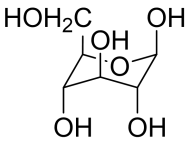
E



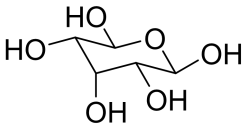
F



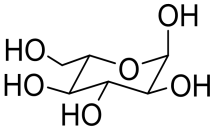
G



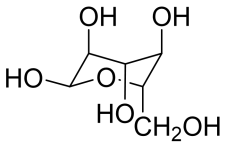
H



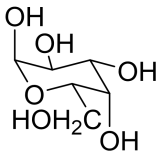
I



J



K



L

8.3.1 **共 1 分**	E 和 G；J 和 K (1 分) 答错 1 个，给 0 分。
8.3.2 **共 1 分**	1 组 (1 分)
8.3.3 **共 2 分**	F 和 H；L 和 J/K 答对 1 个给 1 分，答对 2 个给 2 分，共 2 分。答错 1 个，给 0 分。
8.3.4 **共 1 分**	I (1 分)
8.3.5 **共 1 分**	F 和 J/K (1 分)

8.4 在有机合成实验中，经常使用旋转蒸发仪除去反应体系中的有机溶剂。

8.4.1 关于蒸发瓶旋转的好处，下列说法正确的有：

(a) 增大液体与气相的接触面积；(b) 减小液膜厚度，缩短传质距离；(c) 降低溶剂沸点；(d) 减少局部过热及突发暴沸的可能性；(e) 以上答案都不对。

8.4.1 **共 2 分**	(a)、(b)、(d) (2 分) 答对 2 个给 1 分，答对 3 个给 2 分，共 2 分。选错 1 个，给 0 分。

8.4.2 关于旋转蒸发的操作方法，下列说法正确的有：

(a) 开始前应检查装置安装是否牢固；(b) 蒸发瓶中样品通常不超过瓶容积的一半；(c) 旋转蒸发应尽可能提高真空度；(d) 打开真空泵达到预设的真空度后，让蒸发瓶以适当速度旋转并浸入适当温度的水浴中；(e) 旋

转蒸发结束后，不能在系统仍处于真空状态时直接拆卸仪器。

8.4.2 **共 3 分**	(a)、(b)、(e) (3 分) 答对 1 个给 1 分，答对 2 个给 2 分，答对 3 个给 3 分，共 3 分。选错 1 个，给 0 分。

8.5 分水器常用于在酯化等可逆反应中连续移走生成的水。加热时，有机溶剂和水共同蒸出。若冷凝液静置后分成两层，分水器便可将富有机溶剂的一层送回烧瓶，并把富水的一层留在收集管内。

8.5.1 在选择有机溶剂作为带水剂时，下列哪些条件是必需的：

(a) 化学性质稳定；(b) 可以与水互溶；(c) 可以与水有效共蒸；(d) 沸点适合反应温度；(e) 以上答案都不对。

8.5.1 **共 2 分**	(a)、(c)、(d) (2 分) 答对 2 个给 1 分，答对 3 个给 2 分，共 2 分。选错 1 个，给 0 分。

8.5.2 若以甲苯为带水溶剂，下列说法不正确的有：

(a) 开始前必须用甲苯预充至回流口附近；(b) 装置连接后，须将冷凝管上端密封，以防止甲苯蒸气逸出；(c) 冷凝水从冷凝管下口进入、上口流出；(d) 分水器中冷凝液经过静置分层后，上层为水，下层为甲苯；(e) 经过一段时间回流后，打开下端活塞，将分水器中的全部液体排出，再继续加热。

8.5.2 **共 3 分**	(a)、(b)、(d)、(e) (3 分) 答对 2 个给 1 分，答对 3 个给 2 分，答对 4 个给 3 分，共 3 分。选错 1 个，给 0 分。

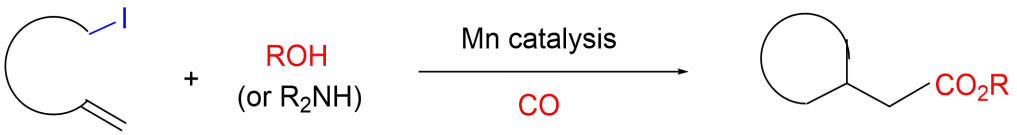
题目来源		[1] Max, J.-J.; Chapados, C. *J. Chem. Phys.* 2003, 119, 5632–5643. DOI 10.1063/1.1600438. 丙酮–水混合物的红外光谱。 [2] Iglesias, E. *J. Org. Chem.* 2003, 68, 2680–2688. DOI 10.1021/jo026629x. 2-乙酰基环己酮的水相互变平衡。 [3] Chang, J. A.; Kresge, A. J.; Nikolaev, V. A.; Popik, V. V. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 6478–6484. DOI 10.1021/ja030054j. 2-氧代环己烷羧酸的水相互变平衡。 [4] Arnett, E. M.; Maroldo, S. G.; Schilling, S. L.; Harrelson, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 6759–6767. DOI 10.1021/ja00334a049. 5,5-二甲基-1,3-环己二酮、米氏酸的水相烯醇比例。
设计思路		8.1 和 8.2 从羰基出发，分别考查溶剂如何改变红外吸收，以及分子结构和溶剂如何影响互变平衡。8.3 考查差向异构、对称性和外消旋的判断。8.4 和 8.5 分别考查有机实验中旋转蒸发和分水器的原理与操作流程。
题目考点	**8.1**	通用 21.3 为羰基成键基础。决赛 14.1 涉及氢键等非共价相互作用。本问将其应用于羰基红外峰位。
	8.2	通用 25.1 为互变异构及其影响因素。决赛 4.2 的热力学函数可解释平衡方向。区分中性互变与酸解离。
	8.3	通用 23.1、24.1、53.1、54.1。读椅式图，区分分子式、连接方式、构型和构象。 通用 14.1、24.1、54.1。逐位比较差向构型，用镜面对称性判断手性，并由对映关系判断外消旋混合物。
	8.4.1	化学实验基本要求第 61 条。联系减压沸腾、薄膜蒸发和暴沸风险。
	8.4.2	化学实验基本要求总则及第 61 条。检查连接、控制装样量，按需要调节压力，结束后解除真空。
	8.5.1	化学实验基本要求第 61 条。考查带水、冷凝分层和回流温度，与决赛 5.1 的溶液性质有关。
	8.5.2	化学实验基本要求总则及第 61 条。判断预充、冷却水流向、安全回流、相层位置及排水操作。
解题思路	**8.1**	水的 O–H 可向丙酮的羰基氧提供氢键，正己烷无法提供这种氢键。

	8.2	比较中性分子时，令 K_E = [烯醇式]/[酮式]，则烯醇分数 = $K_E/(1+K_E)$。这个比值越大，烯醇所占比例越大。 **D** 是米氏酸，文献讨论的水相中性烯醇低于 0.01%。**B** 是 2-氧代环己烷羧酸，$-\log K_E = 1.27$，故 $K_E \approx 0.0537$，换算为约 5.1%。**A** 是 2-乙酰基环己酮，$K_E \approx 0.72$–0.75，换算为约 42%–43%。**C** 是 5,5-二甲基环己烷-1,3-二酮，文献讨论的水相烯醇比例约 95%。得到 **D** < **B** < **A** < **C**。 **A**、**C** 的烯醇可由 C=C 与另一羰基共轭稳定，具体比例还受环骨架与溶剂化影响。羧基或酯型羰基本身的共振也会影响比较。特别是 **D** 容易失去中间碳上的质子，形成稳定阴离子，但其中性烯醇比例仍很低。若将离子也纳入总量，必须另行说明 pH。
	8.3	先比较分子式。**E**、**G** 为 $C_5H_{10}O_5$；I 为 $C_5H_{10}O_6$；**F**、**H**、**J**、**K**、**L** 为 $C_6H_{12}O_6$。 再看取代基相对于环的上、下。椅式翻转会交换轴向 a 与赤道向 e，但取代基的上、下关系不变。差向异构体仅一个碳的手性不同。非手性分子需要有第二类对称元素，只有 **I** 符合。对映体等摩尔混合，即为外消旋体。注意，**K** 与 **J** 是构象异构体，即便等摩尔混合依然只含同一种构型。
	8.4.1	(a)、(b) 正确。旋转把溶液铺成不断更新的薄膜，增大液气接触面积，缩短液体到界面的传质距离。(d) 正确。旋转伴随搅动和液膜更新，可降低局部过热及突发暴沸的风险。(c) 错误。沸点降低来自系统减压。(e) 错误。
	8.4.2	(a)、(b)、(e) 正确。检查磨口和夹持，给薄膜和泡沫留出空间，结束时先缓慢通气至常压再拆卸。 (c) 错误。压力要与溶剂挥发性、浴温和冷凝能力相匹配。过低的压力可能使蒸发过猛、冲料，或使蒸气难以充分冷凝。(d) 错误。让样品在静止状态下快速减压至明显沸腾，容易暴沸。通常应使蒸发瓶适度旋转，并按逐步施加所需真空。
	8.5.1	(a)、(c)、(d) 正确。水要能随蒸气有效离开烧瓶，冷凝后还要形成可分开的富水相和富有机相，需要有机溶剂与水不互溶或微溶。共蒸时馏出组成可以变化。甲苯和水在 101.3 kPa 下的非均相共沸温度约为 84.2 °C。操作温度应看体系在实际压力下的回流温度。
	8.5.2	(a) 错在“必须”。可用甲苯预充，也有实验先定量加水至略低于支管口，使薄层甲苯较快溢流回瓶。计量产水时，应扣除预加的水。(b) 错误。常压回流装置须保持与大气连通。(c) 正确。夹套冷却水下进上出，便于充满夹套。(d) 错误。富甲苯相在上，富水相在下。(e) 错误。需要排水时，缓慢放出下层水，在油水界面到达活塞前停止，保留富甲苯层供回流。

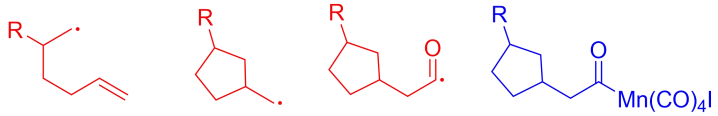
第 9 题 一氧化碳插入 (32 分，13%)

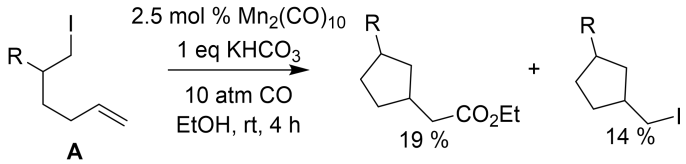
CO 可被碳自由基、氮自由基和硅自由基捕获，生成相应的酰基自由基。这些中间体经偶合、氧化或重排，可构建不同羰基化合物。

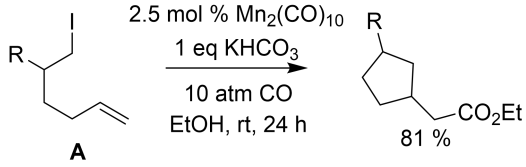
9.1 过渡金属有非常丰富的氧化态，在单电子反应中应用甚广，高压 CO 在 $Mn_2(CO)_{10}$ 的催化作用下可在含有碳卤键的烯烃中引入酯或酰胺基团。



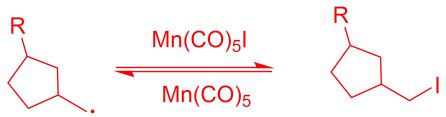
9.1.1 研究结果表明反应时间不同所得到的产物比例有很大差别，已知过渡金属优先活化碳卤键，写出反应的三个关键中间体。

9.1.1 **共 4 分**	 (1 分) (1 分) (2 分) 第三个中间体写成此形式得 2 分



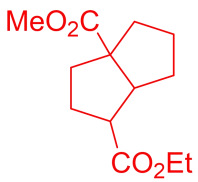
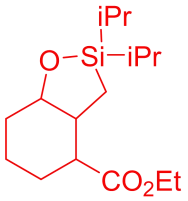


9.1.2 解释延长反应时间，重排产物比例下降、酯比例升高的原因。

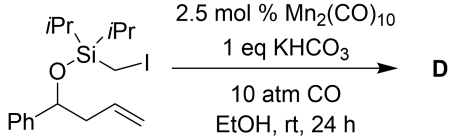
9.1.2 **共 2 分**	 重排产物可再活化 (2 分) 并经 CO 捕获转为酯，故酯比例随时间升高。 其他合理表述亦可。

9.1.3 根据以上信息推测产物 **B**、**C** 结构。

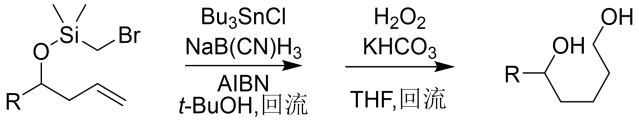


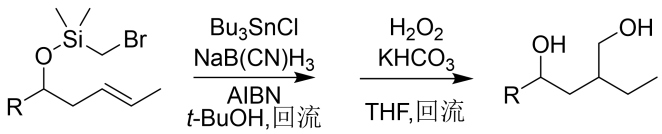
9.1.3 **共 4 分**	 (2 分)	 (2 分)
	B	**C**

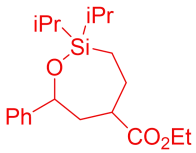
9.1.4 在 **A** 的类似结构中引入硅原子后，出现意料之外的产物 **D**。



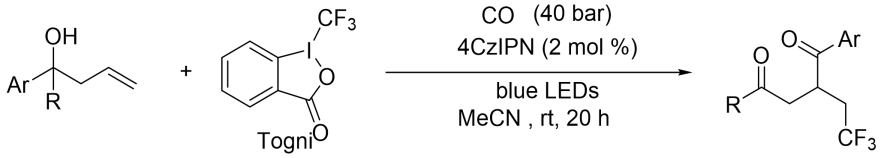
1990 年 Masato 课题组设计如下实验，以探究反应选择性，据此写出 **D** 的结构。



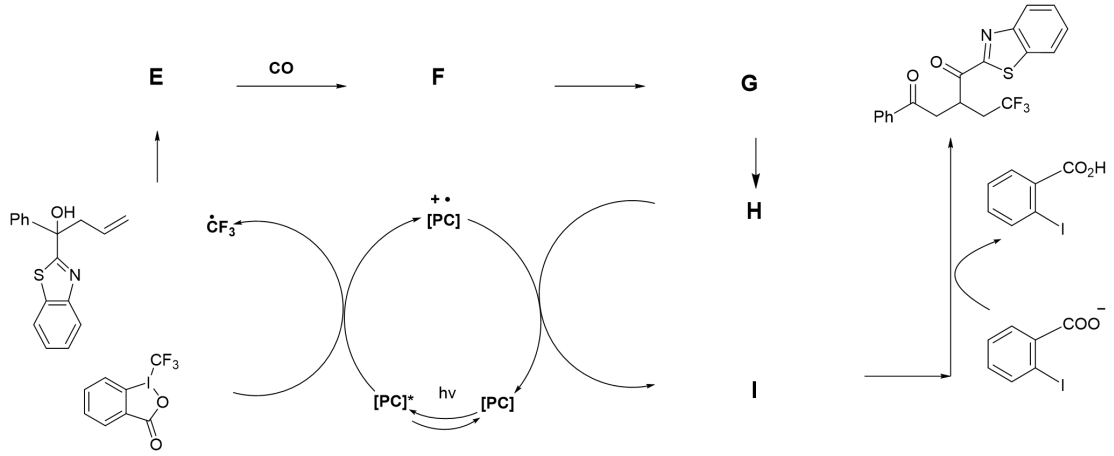


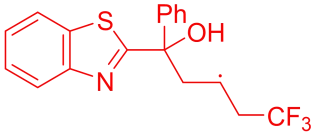
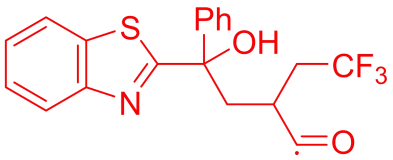
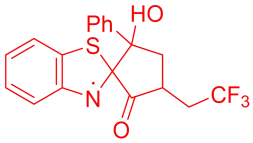
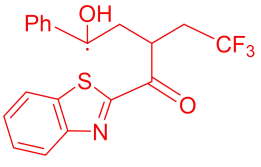
9.1.4 **共 2 分**	 (2 分)
	D

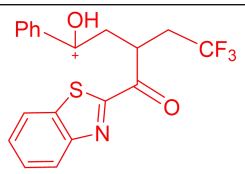
9.2 后续研究表明，引入一氧化碳生成酰基自由基后，可通过骨架重组实现芳基迁移。



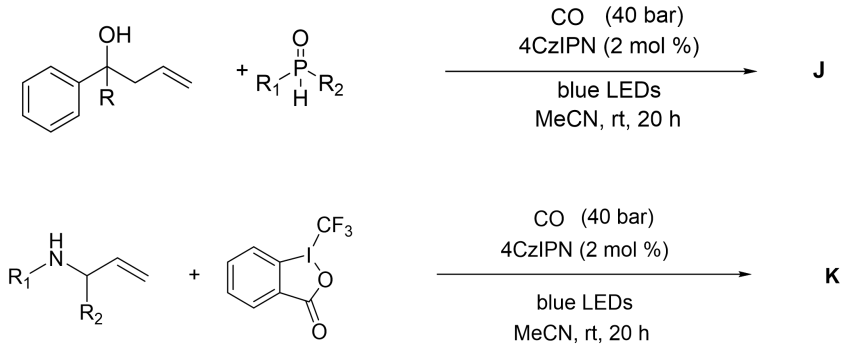
9.2.1 已知 4CzIPN(图示[PC])是一种光敏剂，在反应中被 Togni 试剂氧化产生三氟甲基自由基，后经自由基中间体 **H** 还原，实现光催化循环，写出 **E**、**F**、**G**、**H**、**I** 的结构。

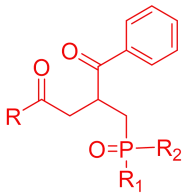
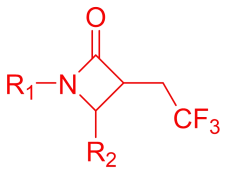


9.2.1 **共 10 分**	 (2 分)	 (2 分)
	E	**F**
	 (2 分)	 (2 分)
	G	**H**

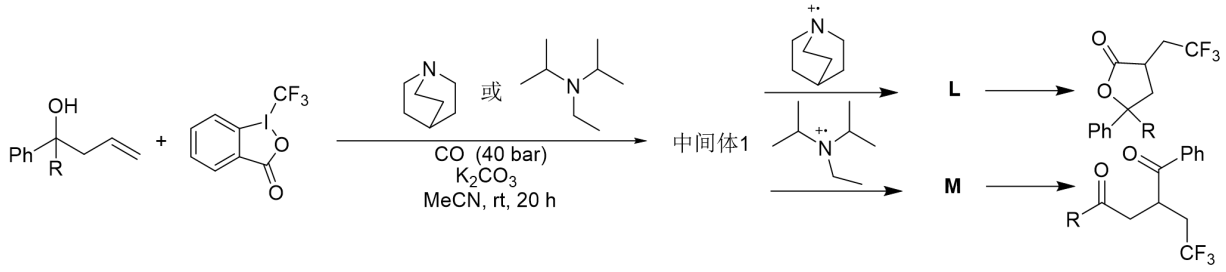
	 (2 分)	
	I	

9.2.2 根据上述信息写出下列产物 **J**、**K**。

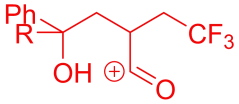
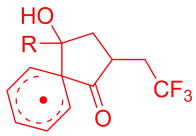


9.2.2 **共 4 分**	 (2 分)	 (2 分)
	J	**K**

9.2.3 课题组在尝试不同催化剂时得到如下结果。二者都经历了共同中间体 **1**，并在不同叔胺阳离子自由基作用下得到不同的中间体 **L**、**M**。



写出 **L**、**M** 的结构，并写出产生不同中间体 **L**、**M** 的原因。

9.2.3 **共 6 分**	 (2 分)	 (2 分)
	L	**M**
	桥环自由基阳离子受环结构约束，较难平面化，稳定性较低 (或氧化性较强) (1 分)，优先将酰基自由基氧化为 **L** (1 分)。 从 DIPEA 自由基阳离子稳定，氧化酰基自由基相对较慢，因此自由基先向芳环加成，形成 **M** 的角度作答也得满分。	

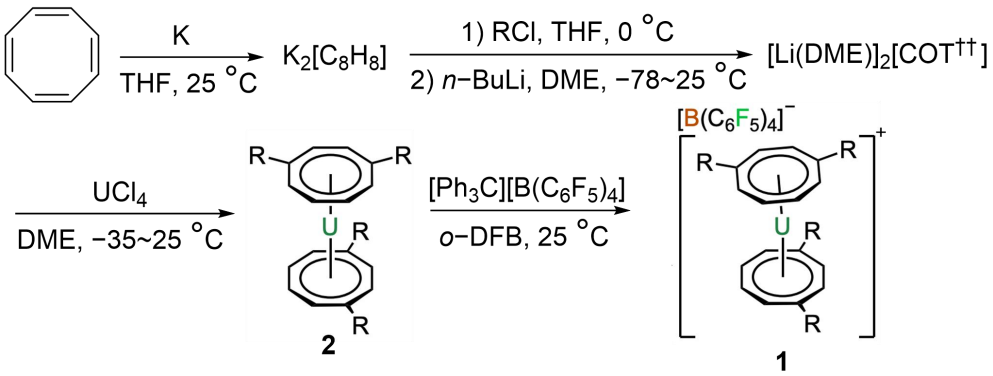
题目来源	(1) Wang, L.-C.; Yang, H.; Liu, Z.-W.; Miao, R.-G.; Hou, M.; Wu, X.-F. Recent Advances in Single-Electron-Transfer-Mediated Carbonylation. *Chem. Rev.* **2026**, *126* (1), 500–605. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5c00664.	
	(2) Koreeda, M.; Hamann, L. G. Chirality Transmission Involving a Free-Radical-Mediated 6-*exo* Cyclization Process. Stereocontrolled Synthesis of Branched-Chain 1,4-Diols. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112* (22), 8175–8177. DOI: 10.1021/ja00178a057.	
	(3) McMahon, C. M.; Renn, M. S.; Alexanian, E. J. Manganese-Catalyzed Carboacylations of Alkenes with Alkyl Iodides. *Org. Lett.* **2016**, *18* (16), 4148–4150. DOI: 10.1021/acs.orglett.6b02154.	
设计思路	本题参考第 40 届中国化学奥林匹克(初赛)第 9 题的二氧化碳自由基阴离子插入思路，以 CO 参与的自由基羰基化为主线，考查区域选择性、反应条件对产物分布的影响及机理推断。	
题目考点	**9.1.1**	第 31 条：“了解有机反应本质和发生电子转移的必要条件。” 第 32 条：“了解有机反应机理的描述方式(电子对和单电子转移的表现形式)……” 第 34 条：“了解常见有机反应中间体结构、相对稳定性，包括碳正离子、碳负离子、碳自由基……等；” 第 39 条：“……了解 *Baldwin* 规则和亲电环化反应等。”
	9.1.2	第 33 条：“了解有机反应进程图，一步或多步反应的特征，有机物种结构和反应时间的关系，中间体和过渡态……反应的微观可逆等。”
	9.1.3	第 36 条：“……了解反应的选择性，包括化学选择性、区域选择性、立体选择性……等；” 第 39 条：“……了解 *Baldwin* 规则和亲电环化反应等。” 第 48 条：“……了解含硅化合物之硅基效应等。”
	9.1.4	第 36 条：“了解有机反应种类，包括加成、消除、取代、以及重排等；了解反应的选择性……” 第 39 条：“……了解 *Baldwin* 规则和亲电环化反应等。” 第 48 条：“……了解含硅化合物之硅基效应等。”
	9.2.1	第 8 条：“了解氧化态、氧化还原反应、氧化还原反应方程式；” 第 32 条：“了解有机反应机理的描述方式(电子对和单电子转移的表现形式)……” 第 36 条：“了解有机反应种类，包括加成、消除、取代、以及重排等；”
	9.2.2	第 36 条：“了解有机反应种类，包括加成、消除、取代、以及重排等；了解反应的选择性……” 第 47 条：“了解羧酸及羧酸衍生物，包括……酯、酰胺……等；了解酰基亲核取代反应的特征……”
	9.2.3	第 8 条：“……了解标准电极电势的概念及其与氧化还原反应方向之间的关系；” 第 34 条：“了解常见有机反应中间体结构、相对稳定性……；了解过渡态的结构及相对稳定性；” 第 36 条：“……了解反应的选择性，包括化学选择性……等；”
解题思路	**9.1.1**	先活化 C-I 键生成碳自由基，再发生分子内加成形成五元环；结合产物酯基的位置，确定引入 CO 后的酰基锰中间体。
	9.1.2	重排产物仍含 C-I 键，可再次被催化剂活化。随着反应继续，中间体被 CO 捕获并转化为酯，因此酯的比例升高。

	9.1.3	比较题给两组含硅底物的环化区域选择性，再将相应路径用于本题底物，连接形成 **B** 的七元含硅环。
	9.1.4	根据底物中烯烃的位置选择分子内环化方向，再在所得自由基位置引入 CO 及醇，确定 **C**、**D** 的连接方式。
	9.2.1	三氟甲基自由基先与烯烃加成形成碳自由基 **E**；**E** 捕获 CO 生成酰基自由基 **F**。**F** 向杂芳环加成形成五元环中间体 **G**，再通过断开原有碳碳键、恢复芳香性完成杂芳基迁移，得到α-羟基碳自由基 **H**。**H** 向氧化态光催化剂转移一个电子生成正离子 **I**，同时再生光催化剂；**I** 失去羟基上的质子，形成羰基产物。
	9.2.2	沿用 9.2.1 的自由基加成、CO 捕获及分子内转化思路，比较新底物中 P-H、N-H 基团与烯烃的连接位置，分别确定 **J**、**K**。
	9.2.3	共同酰基自由基 1 可走两条路径：先失去一个电子生成酰基正离子 **L**，再由羟基进攻形成内酯；或先向芳环加成形成螺环自由基 **M**，再经断键、芳基迁移及氧化得到二酮。奎宁环自由基阳离子受环结构约束，较不稳定、较易接受电子，优先促成前一路径；DIPEA 自由基阳离子较稳定，使后一自由基环化路径占优。

第 10 题 环辛四烯与二茂铀 (25 分，12%)

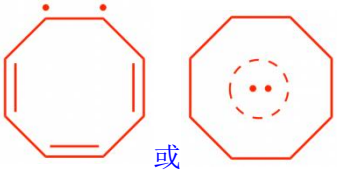
1931 年，Hückel 基于分子轨道理论提出了休克尔规则，阐明了含$(4n+2)$个π电子(n 为自然数)的单环平面共轭多烯具有额外的芳香稳定性；而 Breslow 则指出含 $4n$ 个π电子的平面环状共轭体系具有反芳香性去稳定化效应。作为典型的 8 电子体系，1,3,5,7-环辛四烯在基态时通过几何形变采取非平面的“澡盆”构象(D_{2d}对称性)以规避反芳香性，表现为非芳香性的多烯。当通过刚性并环限制或处于构象翻转过渡态迫使 COT 处于平面构型时，体系存在单线态与三线态的竞争：平面单线态分子发生伪 Jahn-Teller 畸变，形成长短键交替的结构；而平面三线态分子则保持键长完全平均化。

另一方面，当 COT 接受两个电子被还原为 COT^{2-}时，体系转变为含 10 个π电子的平面正八边形芳香体系。1968 年，Streitwieser 利用 COT^{2-}与四氯化铀反应合成了里程碑式的f区夹心配合物——二茂铀$[U(COT)_2]$。尽管二茂铁极易单电子氧化为稳定的二茂铁阳离子$[FeCp_2]^+$，但分离五价的二茂铀阳离子困扰了化学界近 60 年。2026 年，Goodwin 等人通过在八元环的 1,4−位引入大位阻三异丙基硅基(R = −Si(i−Pr)$_3$)，合成了取代二茂铀配合物 **2**，并在弱配位溶剂 o−DFB 中首次分离出稳定的五价二茂铀阳离子盐 **1**，其合成路线如下：（其中 $COT^{\dagger\dagger}$表示 COT 中 1,4−位被三异丙基硅基取代）

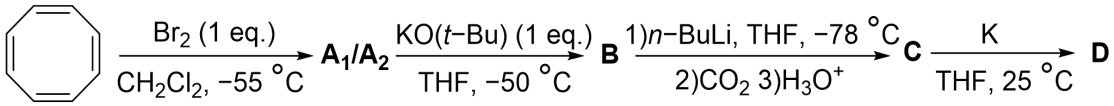


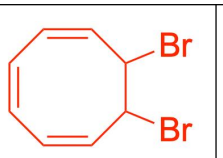
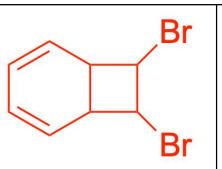
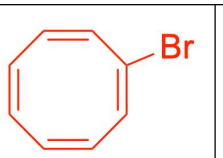
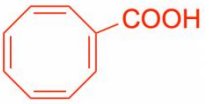
10.1 将平面环辛四烯的π分子轨道按能量从低到高编为ψ1 ~ ψ8(能量相同的轨道可互换)。用 1 表示，用 2 表示，用 3 表示此碳原子上没有分配 p 轨道，选定其中一个碳原子按逆时针顺序可写出某一π分子轨道的编码，如最低成键轨道ψ1 编码为 11111111。画出单线态和三线态的平面环辛四烯结构式，并在已给定ψ4 编

码的基础上，写出二者ψ2 ~ ψ3、ψ5 ~ ψ7 π分子轨道的编码。

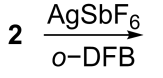
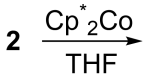
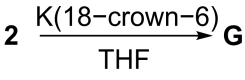
10.1 **共 12 分**	**结构式**		 或
	ψ7	12212112(与ψ6 简并)	12312132(与ψ6 简并)
	ψ6	21211212(与ψ7 简并)	31213212(与ψ7 简并)
	ψ5	12211221	31323132(与ψ4 简并)
	ψ4	**11221122**	**13231323**
	ψ3	11222211(与ψ2 简并)	11322231(与ψ2 简并)
	ψ2	11112222(与ψ3 简并)	31113222(与ψ3 简并)
		单线态	**三线态**
	各 1 分，共 12 分，节面旋转等价轨道均可得分，简并轨道可互换，单个轨道整体 1、2 可互换		

10.2 为了对环辛四烯进行官能团化修饰并探究其反应活性，研究人员进行了以下四步转化。其中第一步生成了一对同分异构体 **A_1**、**A_2**，无需分离即可完成后续转化。画出以下转换过程中化合物 **A_1**、**A_2**、**B ~ D** 的结构式。提示：有些结构式可能是离子态，需要在相应的原子或环上标明电荷。



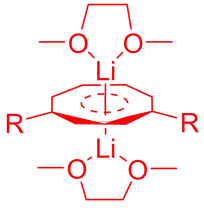
10.2 **共 5 分**					
	A_1	**A_2**	**B**	**C**	**D**
	各 1 分，共 5 分，**A_1**、**A_2** 可互换，**D** 不写 K^+也得分，其它答案不得分				

10.3 完成以下单电子氧化还原反应式（提示：产物中 **2** 的核心夹心结构式可以直接用 **2** 表示，如 **2^+**或 **2^-**，无须写出自由基或金属单质等副产物）：

10.3.1	**10.3.2**	**10.3.3**
		

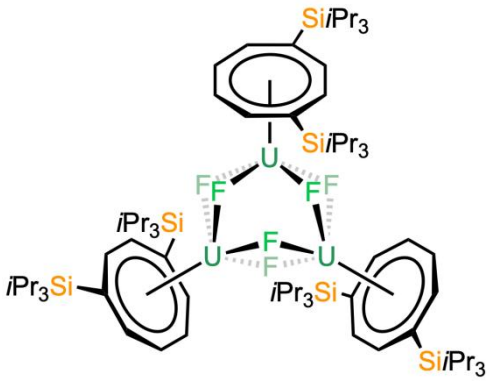
10.3 **共 3 分**	$[\mathbf{2}]^+[SbF_6]^-$	$[Cp^*_2Co]^+[\mathbf{2}]^-$	$[K(18\text{-crown-}6)]^+[\mathbf{2}]^-$
	E	**F**	**G**
	各 1 分，共 3 分，其它答案不得分		

10.4.1 在合成路线中，配体前体$[Li(DME)]_2[COT^{\dagger\dagger}]$具有“反夹心”结构，画出该化合物的结构式。

10.4.1 **共 2 分**	 2 分

	R 写成 Si(i−Pr)$_3$ 也可，R 基团朝向不要求 中心八元环对 Li 画成η^3或η^8配位方式均得满分

10.4.2 在[n−Bu$_4$N][PF$_6$]作用下 6 当量的配合物 **1** 可以转化为 3 当量的合成前体 **2**，并生成具有 C_3 轴的四价铀配合物 **3**，**3** 中桥连配体只有氟，画出 **3** 的结构式。

10.4.2 共 3 分	 3 分，不要求 R 朝向，用 COT^{tt}代替也可，F 楔形键不做要求

题目来源	1.C. N. Deakin, I. Turcas, B. L. L. Réant, J. A. Seed, G. F. S. Whitehead, C. A. L. Lane, A. Kerridge, C. A. P. Goodwin, Isolation of uranocenium, the bis-[8]annulene uranium cation, Nat. Commun., 2026, 17, 10914. DOI: 10.1038/s41467-026-77066-2. 2.P. B. Karadakov, Aromaticity and Antiaromaticity in the Low-Lying Electronic States of Cyclooctatetraene, J. Phys. Chem. A, 2008, 112, 12707−12713. DOI: 10.1021/jp8067365. 3.P. G. Wenthold, D. A. Hrovat, W. T. Borden, W. C. Lineberger, Transition-State Spectroscopy of Cyclooctatetraene, Science, 1996, 272, 1456−1459. DOI: 10.1126/science.272.5267.1456. 4.V. Lorenz, S. Blaurock, C. G. Hrib, F. T. Edelmann, Preparation and Structural Characterization of the Dilithium 1,4-Bis(trimethylsilyl)cyclooctatetraenide Bis(dimethoxyethane) Adduct, Organometallics, 2010, 29, 4787−4789. DOI: 10.1021/om1008057. 5.D. Seyferth, Uranocene. The First Member of a New Class of Organometallic Derivatives of the f Elements, Organometallics, 2004, 23, 3562−3583. DOI: 10.1021/om0400705.
设计思路	本题形式上参照 40 届决赛第 10 题，从休克尔规则与 4n π电子反芳香性体系的构象规避及电子态演变入手，引导学生深入理解环辛四烯在非平面基态、受限平面单线态(Jahn-Teller 畸变反芳香性)、受限平面三线态(Baird 芳香性)以及双电子还原态(10 π芳香性二负离子)之间的内在逻辑，并结合 2026 年《Nature Communications》发表的里程碑成果——首例五价二茂铀阳离子的分离，拓展学生在前沿 f 区金属有机化学领域的视野。
题目考点	**10.1**	对应考纲化学原理第 10 条、有机化学第 22、29 条中分子轨道基本规则(成键/非键/反键轨道、HOMO、LUMO、SOMO)、离域π键、休克尔规则以及芳香性与反芳香性判据的概念。
	10.2	对应考纲有机化学第 24、29、38、39、43、49、50、52 条中电环化反应(价键异构)、烯烃亲电加成与双键跨环邻基参与、卤代烃消除反应(E2)、有机锂试剂的制备与亲电羧基化，以及溶解金属还原生成 10π芳香负离子的内容。
	10.3	对应考纲化学原理第 4、8、12 条、无机和结构化学第 13 条及决赛要求第 12、15 条中 f 区元素氧化态与单电子氧化还原反应、夹心配合物的 18 电子规则，以及冠醚主客体络合促进单电子转移的概念。
	10.4	**10.4.1** 对应考纲化学原理第 12 条、有机化学第 23、52 条及决赛要求第 12 条中螯合物与螯合效应、主族金属有机反夹心结构及八隅体规则的应用。**10.4.2** 对应考纲无机

		和结构化学第 14 条、化学原理第 8、12 条及决赛要求第 11、12 条中对称元素、配位化合物的氧化还原与桥联配体多核簇合物结构的推断。
解题思路	**10.1**	根据 Frost 八边形能级与节面规律：将正八边形的一个顶点朝下内接于圆中，八个顶点的相对高度即代表 8 个π分子轨道的能量高低。最底部ψ1 能量最低(无垂直节面，全同号，编码为 11111111)；往上ψ2、ψ3 为一对能量相同的简并成键轨道(各含 1 个垂直节面)；中间水平线上的ψ4、ψ5 为一对非键轨道(各含 2 个垂直节面)；再往上ψ6、ψ7 为简并反键轨道(各含 3 个垂直节面)；最顶部ψ8 能量最高(含 4 个垂直节面，相邻碳轨道位相全部相反，编码为 12121212)。已知三线态ψ4 为 13231323(两个相互垂直的节面均穿过对角碳原子)，与其正交简并的ψ5 节面穿过另外两组对角碳原子，编码为 31323132；减少一个节面则ψ2、ψ3 编码为 31113222 与 11322231，增加一个节面含 3 个节面的ψ6、ψ7 编码为 31213212 与 12312132。单线态（S）结构与轨道编码：若 8 个π电子全部两两成对为单线态时，平面正八边形会因 Jahn-Teller 效应变成单双键交替的八边形结构式。此时所有垂直对称面均平分化学键而不穿过碳原子(因此编码中不出现 3)。畸变使原本简并的ψ4 与ψ5 发生能级分裂：题干给定的ψ4(11221122)两个节面均穿过单键、同号集中在四个双键上稳定了双键，因此能量降低并填满一对电子；而ψ5(12211221)两个节面均穿过双键，呈现反键特征，因此能量升高成为空轨道。同理，节面平分对边的ψ2、ψ3 编码为 21111222 与 11122221，ψ6、ψ7 编码为 12112122 与 22121121。
	10.2	**A_1** 与 **A_2**：环辛四烯在溶液中存在可逆的 6π电环化价键异构平衡，可关环生成少量的双环[4.2.0]辛-2,4,7-三烯。在−55°C 低温下加入 1 eq. Br_2 时，反应在张力较大的四元环双键处较快发生亲电加成，生成双环产物 7,8-二溴双环[4.2.0]辛-2,4-二烯；同时部分产物可经电环化开环异构化或 Br_2 与环辛四烯直接加成为单环的 7,8-二溴环辛-1,3,5-三烯。 **B**：**A_1** 与 **A_2** 的混合物在低温下与大位阻强碱叔丁醇钾发生消除反应，双环异构体消除后同时开环恢复八元环共轭体系，共同生成溴代环辛四烯。 **C**：**B** 在−78°C 下与正丁基锂发生快速的锂卤交换，生成环辛四烯基锂；该碳负离子随后亲核进攻通入的 CO_2 气体，酸性水解后在八元环上引入羧基。 **D**：**C** 与过量金属钾反应时发生两步变化：首先 1 eq. K 与羧基反应，其次另 2 eq. K 向共轭八元环提供 2 个电子，使其由非平面的 8π体系转变为平面的 10π电子芳香性环辛四烯二负离子，因此最终得到三钾盐。
	10.3	中性配合物 **2** 中铀原子为+4 价。 **10.3.1** $AgSbF_6$ 中 Ag^+是典型的单电子氧化剂，能从 **2** 中夺取 1 个电子，将四价铀氧化为五价二茂铀阳离子，自身被还原为金属 Ag。 **10.3.2/10.3.3** 十甲基二茂钴中心钴为+2 价，价层为 19 个电子，18−crown−6 强烈络合钾离子，它们都极易失去电子是极强的单电子还原剂，均可将 **2** 单电子还原为三价二茂铀阴离子。
	10.4.1	$[Li(DME)]_2[COT^{\dagger\dagger}]$中，中心是平面的 10$\pi$芳香八元环，两个 Li^+分别位于八元环平面的上方和下方，每个 Li^+上另连有一个五元螯合的乙二醇二甲醚分子。中心八元环对上下两个 Li^+各提供 4 个电子，因此也可认为是烯丙基负离子对 Li^+进行η^3配位，加上乙二醇二甲醚提供的 4 个电子，锂满足八隅律。
	10.4.2	由 U 守恒可知 **3** 中有 3 个 U 原子。**1** 中 U 为五价，**2**、**3** 中 U 为四价，故 U 共得到 6 个电子。此处还原性较强的是$[COT^{\dagger\dagger}]^{2-}$离子，因此存在 3 eq.的$[COT^{\dagger\dagger}]^{2-}$被还原为$[COT^{\dagger\dagger}]$，根据$[COT^{\dagger\dagger}]$守恒 **3** 中还剩余 3 个$[COT^{\dagger\dagger}]^{2-}$。根据电荷守恒 **3** 中存在 6 个 F^-连接 U 原子，再结合 C_3 轴提示即可画出 **3** 的结构。

思考题	**10.5**	**合成过程中在环辛四烯环上引入大位阻基团的作用是什么？** ①减弱分子间的π–π堆积，增加其在溶剂中的溶解度 ②动力学位阻保护中心具有氧化性的 U^{V} 或具有还原性的 U^{III}