第 10 届 H-TEAM Standard Test 联考试题

提示：1)试题共 13 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。

1.2 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。

1.3 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。

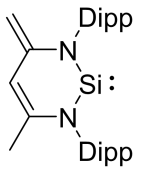
1.4 通常，AsH_3 中常含有易自燃的杂质 As_2H_4。彻底去除 As_2H_4 后，就可以大幅抑制其自燃。As_2H_4 可经歧化反应转化为 AsH_3，写出此反应方程式。

1.5 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。

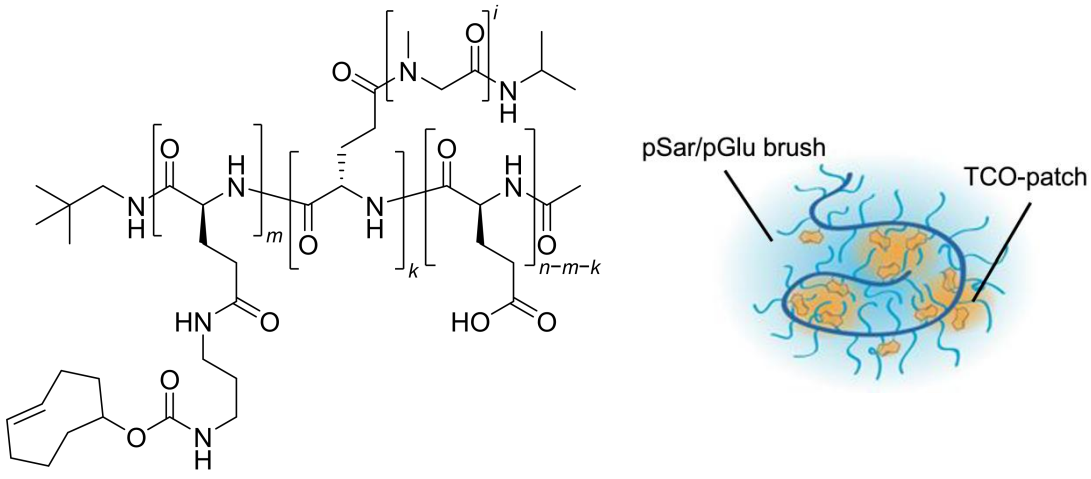
1.6 AsH_3 与如下的第四主族元素的硅宾化合物 Si**L** 反应，首先通过对 As−H 键的活化生成了氧化加成的产物**(a)**；研究表明，**(a)**会快速质子转移转变为产物**(b)**，**(b)**的结构中两个 N 的化学环境相同。分别画出产物**(a)**和**(b)**的结构式。



Si**L**

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

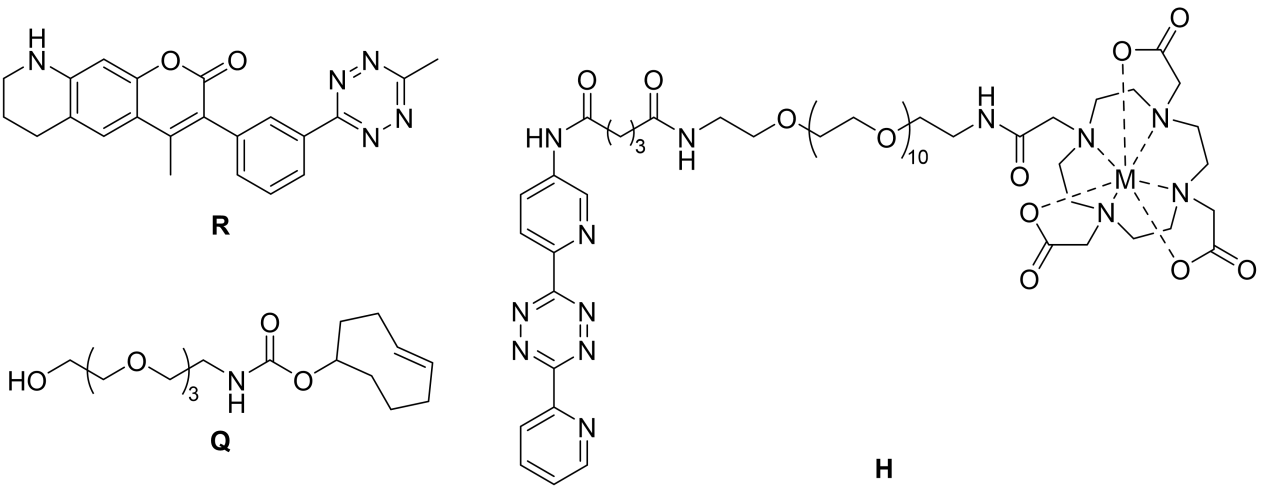
图 1 聚合物 **P** 的结构与刷状构象示意。

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。

2.2 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。



R **Q** **H**

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 $k_{\mathbf{P},X}$ 和 $k_{\mathbf{Q},X}$，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 $c(t)/c(0) = \exp(-k_{obs}t)$。

2.2.1 推导未反应四嗪的比例 $c_X(t)/c_X(0)$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 $k_{P,R}$、$k_{P,H}$、$k_{Q,R}$ 和 $k_{Q,H}$。

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 $k_{P,X}$ 与κ_X 的关系，并计算 **R**、**H** 各自的$\kappa_X/k_{Q,X}$。若未求得 m_0，可取 18.0。

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。

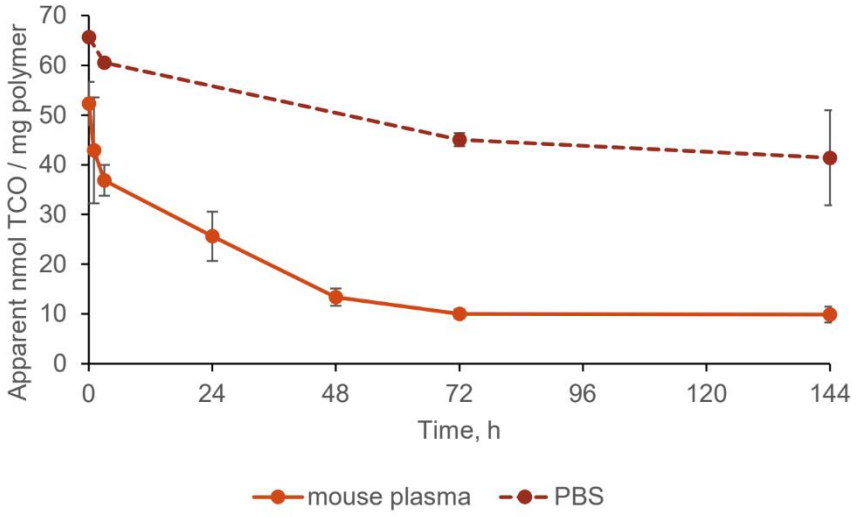


图 3 虚线为 PBS，实线为小鼠血浆。

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$\kappa_R$ 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_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 $c_R(t)$成正比。记活性位点浓度为 $c_S(t)$，有

$$-\frac{dc_R}{dt} = \kappa_R c_S(t) c_R(t), \quad \int_0^t e^{-\lambda u}\,du = \frac{1 - e^{-\lambda t}}{\lambda}$$

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

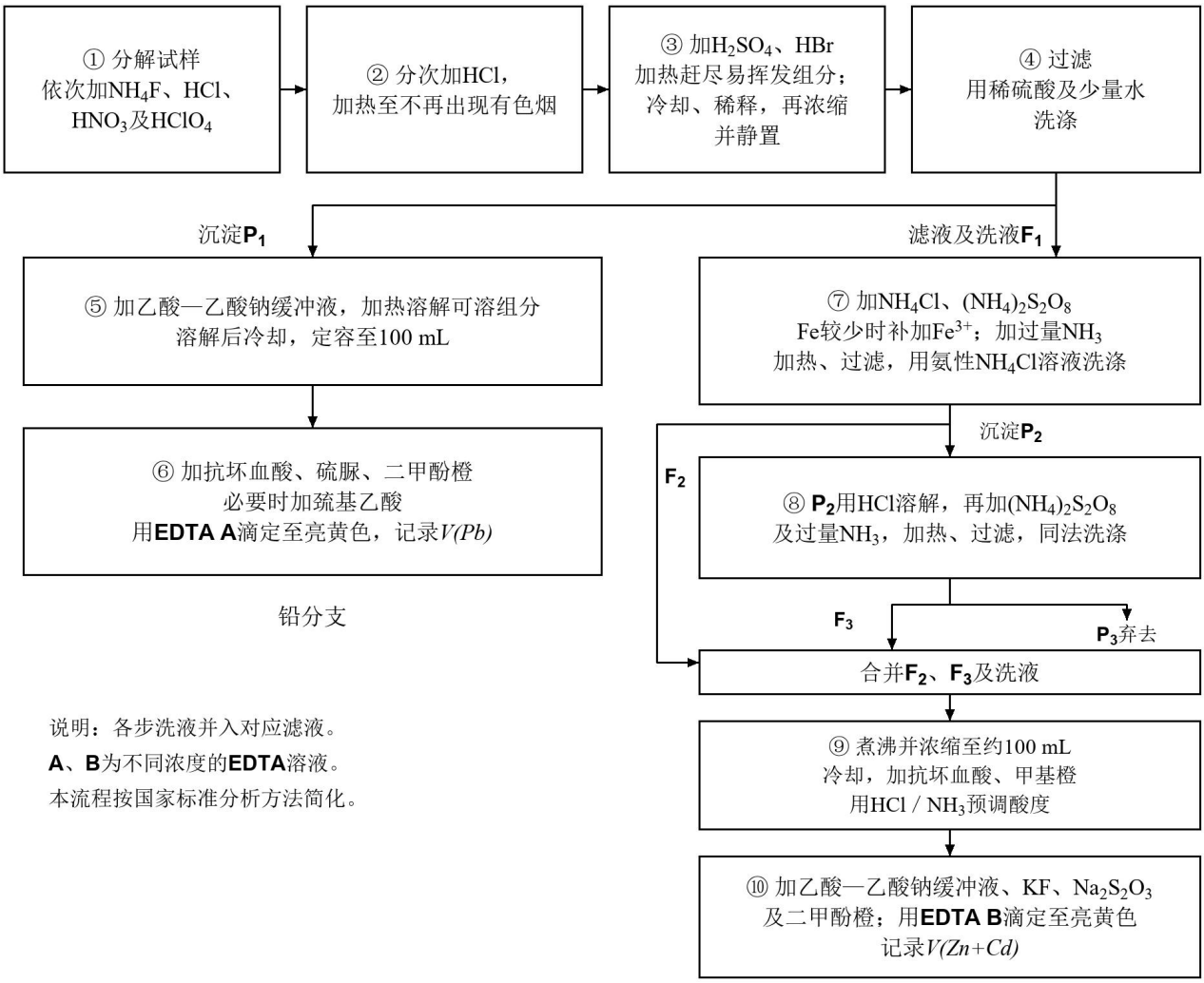
一份分子浓度未知的 **P** 溶液预先放置 72 h，再加入痕量 **R**。按上述两类位点模型生成的吸光度比如下。

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_P。κ_R值沿用 **2.2.1** 的计算结果，若未求得 $k_{P,R}$，可取 7.50×10^5 L mol^{-1} s^{-1}。

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-}。

3.1.2 第②步用于除去铬，写出化学方程式。

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	

3.3.1 对于含铁较少的样品，流程⑦为什么需要补加 Fe^{3+}？

3.3.2 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？

3.3.3 流程⑨中，煮沸除浓缩溶液外，还有何作用？

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

3.5 考察流程⑤中 $PbSO_4$ 的溶解。洗净的 $\mathbf{P_1}$ 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：

$$K_a(\mathrm{HAc})= 1.75\times10^{-5},\ K_{sp}(PbSO_4)=1.62\times10^{-8},\ \beta_2=\frac{[Pb(Ac)_2]}{[Pb^{2+}][Ac^-]^2}=1.20\times10^4$$

用 HAc、NaAc 的分析浓度均为 0.500 mol L^{-1} 的缓冲液溶解 $\mathbf{P_1}$，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。

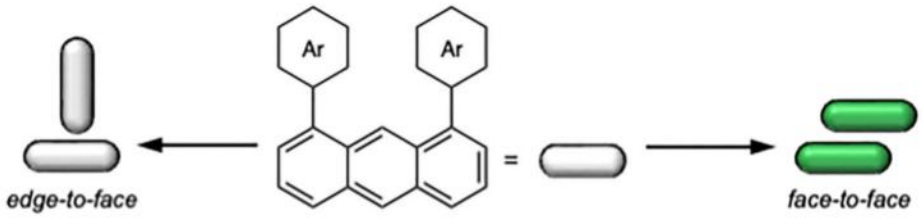
若未完成 **3.4**，可在本问采用原样中 $n(Pb)=2.00\times10^{-4}$ mol。

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。

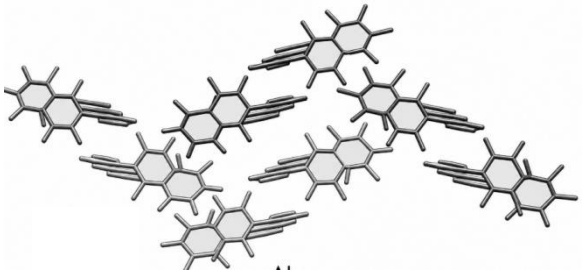
4.2 相邻的两个 1,8-二芳基蒽化合物在晶体中可以形成两种结构单元 **A**(edge-to-face)和 **B**(face-to-face)，如下图所示：



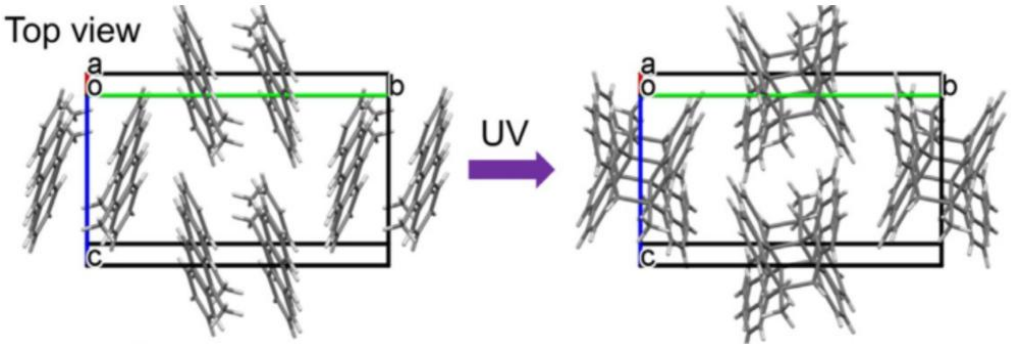
A **B**

4.2.1 说明 **A** 和 **B** 中主要的分子间作用力。

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。



4.3 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$\lambda = 405$ 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。

4.3.2 计算当 **1** 全部转化为二聚体时晶体薄片最长边的伸长率。

4.4 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。

4.4.2 求得的 $n > 1$，说明原因。

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。

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。

5.2 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。

5.2.2 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**))。

5.2.3 判断 2H 型结构有无对称中心。

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。

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。

5.4 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*α*→*β*→*γ*→*δ*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。

5.4.2 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。

5.4.3 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。

5.4.4 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。

5.4.5 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。

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$T_m^\infty = 1337.33$ K，摩尔熔化焓$\Delta H_m = 12.55$ kJ mol^{-1}，计算金的固液摩尔熵之差。

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。

6.1.3 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$\rho = 19.30$ g cm^{-3}，$\gamma = 0.145$ J m^{-2}。计算粒径 5 nm 纳米金的熔点。

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。

6.2.2 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*。

6.2.3 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。

6.3 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。

6.3.2 分别计算三个样品对应的禁闭能ΔE (单位 eV)。

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)。

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。

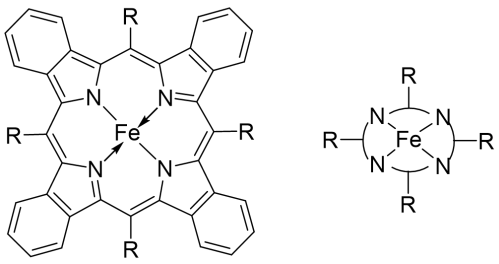


图1 铁卟啉催化剂通用及简化结构

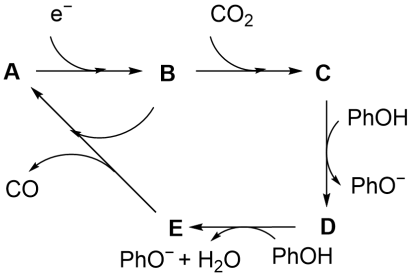
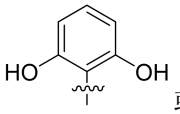
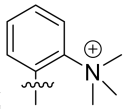
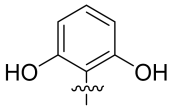


图2 R = Ph时电化学还原CO_2的催化循环

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。

7.1.2 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）。

7.1.3 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。

7.2 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 $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 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。

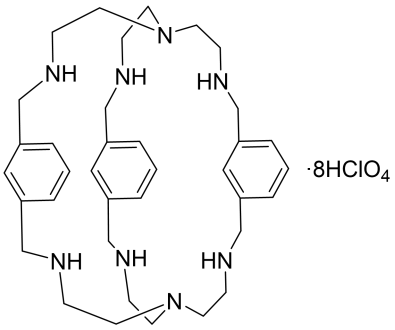


图3 **F**的结构

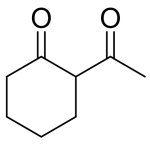
7.2.1 写出 **X** 的化学式，并画出 **X** 中阳离子的结构。

7.2.2 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。

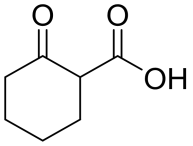
第 8 题 有机化学的基本概念 (20 分，8%)

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。

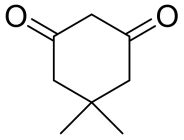
8.2 为以下四种化合物在 25 °C 水溶液中的平衡烯醇式比例从小到大进行排序：



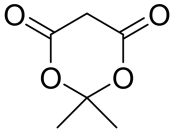
A



B



C



D

8.3 仔细分析下图的结构式：

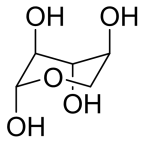
8.3.1 属于同一化合物的有：_____；

8.3.2 有几组同分异构体：_____；

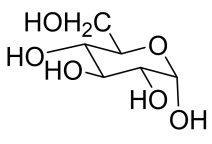
8.3.3 属于差向异构体的有：_____；

8.3.4 属于非手性分子的有：_____；

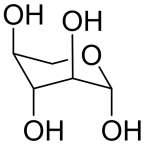
8.3.5 以等摩尔量混合后是外消旋体的有：_____。



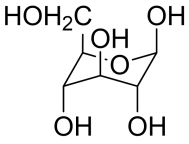
E



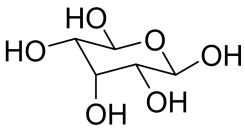
F



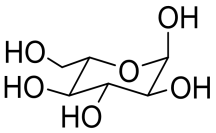
G



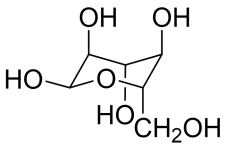
H



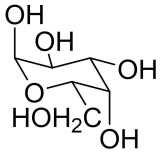
I



J



K



L

8.4 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。

8.4.2 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。

8.5 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。

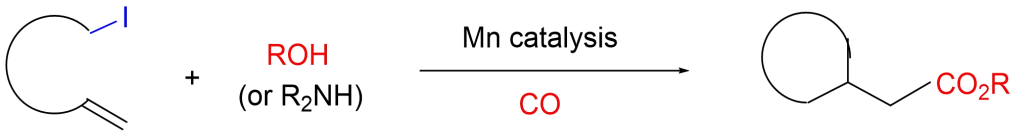
8.5.2 若以甲苯为带水溶剂，下列说法不正确的有：

(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。

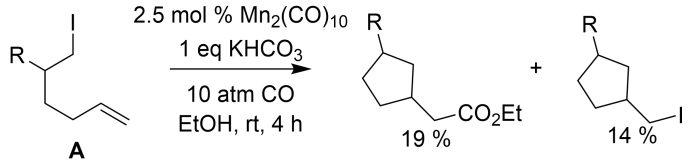
第 9 题 一氧化碳插入 (32 分，13%)

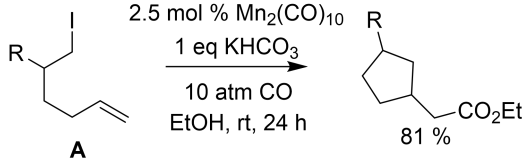
CO 可被碳自由基、氮自由基和硅自由基捕获，生成相应的酰基自由基。这些中间体经偶合、氧化或重排，可构建不同羰基化合物。

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。



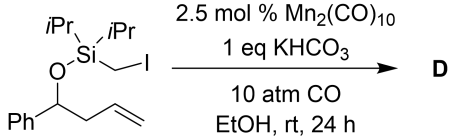


9.1.2 解释延长反应时间，重排产物比例下降、酯比例升高的原因。

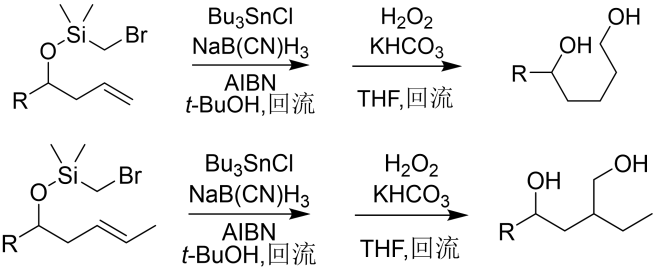
9.1.3 根据以上信息推测产物 **B**、**C** 结构。



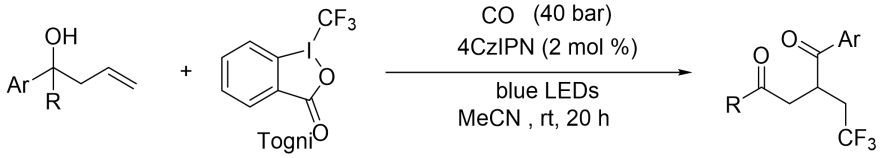
9.1.4 在 **A** 的类似结构中引入硅原子后，出现意料之外的产物 **D**。



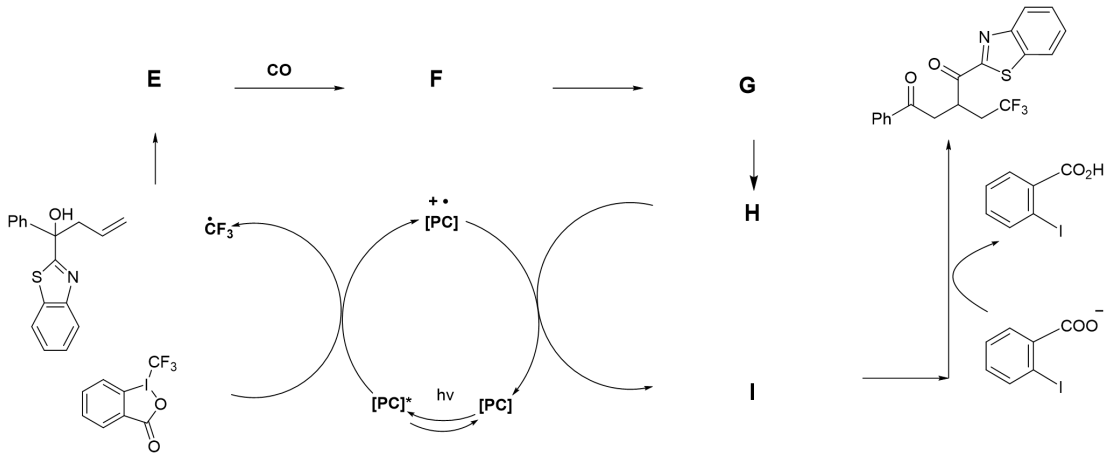
1990 年 Masato 课题组设计如下实验，以探究反应选择性，据此写出 **D** 的结构。



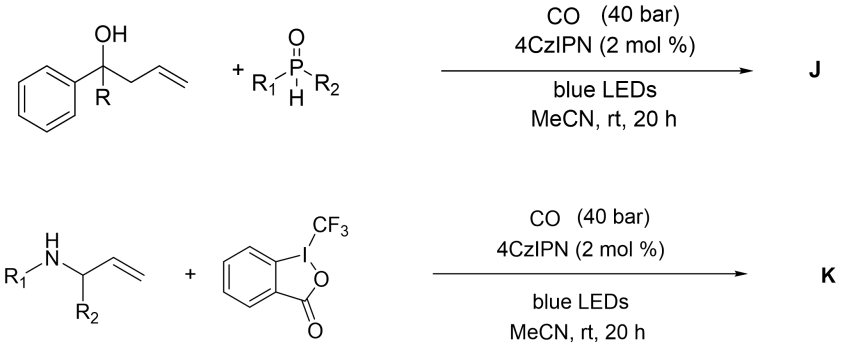
9.2 后续研究表明，引入一氧化碳生成酰基自由基后，可通过骨架重组实现芳基迁移。



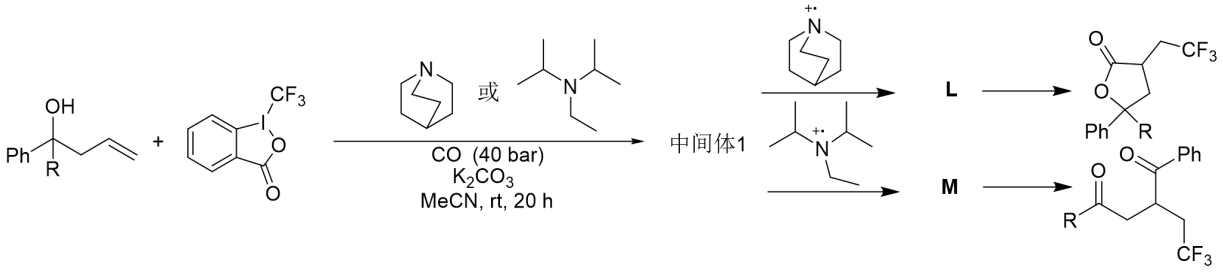
9.2.1 已知 4CzIPN(图示[PC])是一种光敏剂，在反应中被 Togni 试剂氧化产生三氟甲基自由基，后经自由基中间体 **H** 还原，实现光催化循环，写出 **E**、**F**、**G**、**H**、**I** 的结构。



9.2.2 根据上述信息写出下列产物 **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**。

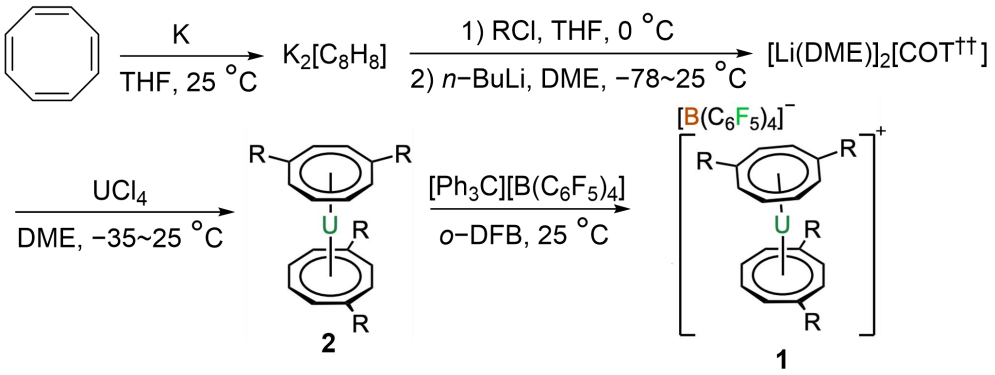


写出 **L**、**M** 的结构，并写出产生不同中间体 **L**、**M** 的原因。

第 10 题 环辛四烯与二茂铀 (25 分，12%)

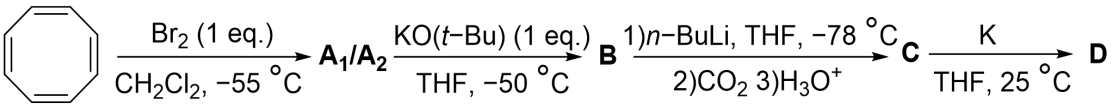
1931 年，Hückel 基于分子轨道理论提出了休克尔规则，阐明了含$(4n+2)$个π电子(n 为自然数)的单环平面共轭多烯具有额外的芳香稳定性；而 Breslow 则指出含 $4n$ 个π电子的平面环状共轭体系具有反芳香性去稳定化效应。作为典型的 8 电子体系，1,3,5,7-环辛四烯在基态时通过几何形变采取非平面的“澡盆”构象(D_{2d}对称性)以规避反芳香性，表现为非芳香性的多烯。当通过刚性并环限制或处于构象翻转过渡态迫使 COT 处于平面构型时，体系存在单线态与三线态的竞争：平面单线态分子发生伪 Jahn-Teller 畸变，形成长短键交替的结构；而平面三线态分子则保持键长完全平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

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）

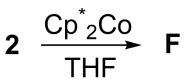
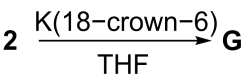


10.1 将平面环辛四烯的π分子轨道按能量从低到高编为ψ1 ~ ψ8(能量相同的轨道可互换)。用 1 表示，用 2 表示，用 3 表示此碳原子上没有分配 p 轨道，选定其中一个碳原子按逆时针顺序可写出某一π分子轨道的编码，如最低成键轨道ψ1 编码为 11111111。画出单线态和三线态的平面环辛四烯结构式，并在已给定ψ4 编码的基础上，写出二者ψ2 ~ ψ3、ψ5 ~ ψ7 π分子轨道的编码。

10.2 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。



10.3 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 $\mathbf{2}^{+}$或 $\mathbf{2}^{-}$，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**
		

10.4.1 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。

10.4.2 在$[n\text{-}Bu_4N][PF_6]$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。