

第 4 届 SACHO · 第 36 届中国化学奥林匹克（初赛）模拟试题

第 1 题 (15 分) 根据所给条件按照要求书写化学反应方程式(要求系数之比为最简整数比)。

1-1 砒霜在浓硫酸中与萤石反应，可以制备一种易挥发的液体，写出反应方程式。

1-2 铁粉与 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_4$ 的水溶液共热，可得绿色磷酸复盐颜料($\omega_{\text{P}} = 17.65\%$)，副产物仅为两种气体。

1-3 乙酸钾溶液和砒霜加热反应得到恶臭的 Kd_2O [即 $(\text{Me}_2\text{As})_2\text{O}$] 和另一气体。此反应可用于定性分析乙酸根。

1-4 一定条件下，硫脲 $[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]$ 与 H_2O_2 反应生成化合物 **X**，其摩尔质量为 108.13 g/mol ，还原性强，稳定性好，工业上可以作为保险粉的安全替代品。

1-4-1 **X** 有两种不带电荷的互变异构体，请画出结构并分别指出硫原子的杂化轨道类型。

1-4-2 **X** 在水溶液中的互变异构过程经由一系列氢键缔合中间体，其对称性更高的异构体可以形成二水合物 $\text{X} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及其二聚体的二水合物 $\text{X}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (后者具有对称中心)，分别画出其结构。

1-4-3 **X** 呈现强还原性的原理是 **X** 发生水解生成一种不稳定的强还原性无机酸 **Y**，**Y** 分子的对称元素包含二重旋转轴，画出其经典 Lewis 结构。

1-4-4 定量的 **X** 在碱性条件下可将电解废液中的 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 还原为 Au ，得到两种还原性阴离子，反应无气体放出。

第 2 题 (12 分) 新型 Fe 配合物

氨水中，新制 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 与草酸二酞肼和甲醛在暴露于空气下发生反应(mol 投料比: $20:1:3:20$)，生成一种稳定绿色配合物 $\text{X} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 。**X** 阴离子为 A^{2-} : $[\text{FeC}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_{12}\text{O}_6]^{2-}$ ，该配离子仅有 N 原子参与配位且对称性和重叠式乙烷相同；**X** 仅含有一种阳离子。元素分析表明 $\text{X} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 的元素组成(质量分数)为 C: 33.97% N: 33.01%。

2-1 通过计算写出 $\text{X} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 的化学式和制备 $\text{X} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 的反应方程式。

2-2 画出 **X** 阴离子结构，并解释该配离子具有高稳定性的原因。

2-3 上述配离子也可充当配体，在 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{FeC}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_{12}\text{O}_6)] \cdot \text{Y}$ 链状聚合物中，每个配体离子均仅用一个原草酸二酞肼基团提供配位原子向直线型配离子 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ 配位，形成畸变的配位八面体。当(1) $\text{Y} = 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ 时，聚合链近似存在对称中心；但在(2) $\text{Y} = 1.5\text{H}_2\text{O}$ 时，任意相邻的两个 Cu，一个仍保持(1)中的结构，另一个则处于畸变的 O_6 八面体(有两个处于对位的 O 原子离 Cu 较远)。当 Cu 数目一定时，两种聚合链有着相同数目的五元环。适当简化配体离子，画出两种情况聚合链的结构。

第 3 题 (23 分) Promising: 光明之希冀：元素及其化合物的推断

X 是一种极其实用的金属元素，其单质和化合物运用广泛，如其氮化物 **A** 是具有纤锌矿结构的半导体，常用于制造发光二极管、充电装置和雷达；一些含 **X** 的化合物在抗菌抗癌等医学领域也显示出广阔的应用前景。

注意：如果 3-1 你没有解出 X 对应的元素，在 3-2 的计算中请用相对原子质量为 50 来计算。

Part I 简单化合物的推断 (7 分)

将 **A** 对应氧化物与 SOCl_2 共热可以得到化合物 **B**； 200°C 真空加热条件下，**X** 可以与 **B** 以接近 1:5 的质量比(符合理论化学计量比)完全反应得到化合物 **C**；将 **C** 与水一起搅拌，转化为褐色固体 **D** (含氧 30.85%)，**D** 在水中缓慢释放气体并转化为固体 **E**。向 **B** 的水溶液加入氨水调节 pH，也可得到 **E**，且 **E** 可溶于 NaOH 溶液得到 **F**。

3-1 直接写出 **A~F** 的化学式，并写出 **D** 转化为 **E** 的化学方程式。

Part II 晶体结构与无机材料 (8 分)

化合物 **B** 不仅可作 Lewis 酸催化剂，也是无机材料的常见原料。如气相的 **B** 和 VCl_4 被氢气还原，可得到灰色固体 **G**。**G** 有两种能量相近的结构，均属于立方晶系。其中 Heusler 相的晶体结构可描述为 V 填入了 **X** 和 V 组成的 NaCl 型网络中所有的立方体空隙；而超导相的晶体结构则含有共棱连接的 V_{12} 三角二十面体网络，且每个 V_{12} 二十面体体心均被 **X** 原子占据，其正当晶胞的晶胞参数 $a = 482.9 \text{ pm}$ ，且正当晶胞具有 3 个过体心的镜面。

3-2-1 画出 **G** 超导相的正当晶胞(以 **X** 为顶点)。

3-2-2 列出 **G** Heusler 相和超导相(将 V_{12} 视为正二十面体)的结构基元和点阵型式。

3-2-3 计算 **G** 超导相的理论密度，并通过计算(将 V_{12} 视为正二十面体)，写出其正当晶胞中一个 V 原子的坐标。

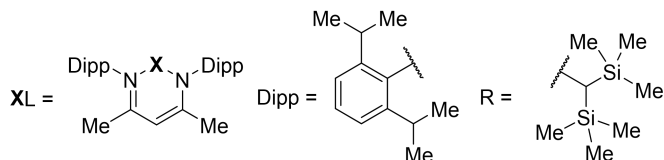
3-2-4 实际上在 **G** 超导相的晶胞中， V_{12} 不是正二十面体，晶体中只存在一种 **V-X** 键长，重新写出点阵型式和 **3-2-3**

中你所写坐标对应的实际坐标，不要求其他过程。

Part III Explore the unknown (8 分)

非碳环系/簇的制备和分析是一项趣事，元素 **X** 也不

例外，而化合物 **H** 的合成更是具有重要意义。室温下，以正己烷为溶剂，**XL** 可以与 $\text{KR}\cdot 5\text{THF}$ 反应得到深绿色晶体 **H** (式量 < 2000)。**H** 中部分元素理论质量分数如下：**K** 5.43% **X** 24.21% **C** 39.20% **O** 3.33%



3-3-1 经过合理的计算和推断，写出化合物 **H** 的分子式，要求能体现配体的种类与个数。

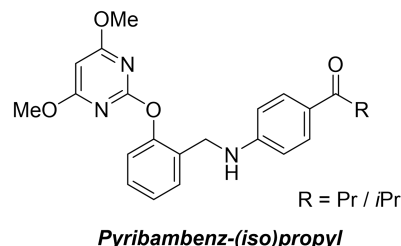
3-3-2 已知 **H** 的阴离子含有一个近乎完美的五元环(整个阴离子近似含有 C_5 轴)，画出该阴离子的结构。

3-3-3 为什么 **H** 的合成具有重要的意义？请结合 **3-3-2** 进行简要评论。

第 4 题 (9 分) Sakuleaxi: 草 = 艹 + 早：酸性 Smiles 反应的化学动力学

(异)丙酯草醚是中国研发的具有自主知识产权的新型油菜田除草剂。虽更安全高效，但两个化合物均易在酸性条件下发生 Smiles 重排而失活。因此科学家研究了其类似物酸性 Smiles 重排的动力学，并提出以下反应机理：

底物 **1** 质子化得到中间体 **A** (快平衡)，**A** 发生可逆的分子内质子转移得到 **B**，**B** 很快发生分子内亲核重排，得到产物 **2**。故对中间体 **B**，可认为符合稳态近似假设，浓度不变($d[\text{B}]/dt = 0$)；达成稳态之时[2]可忽略。



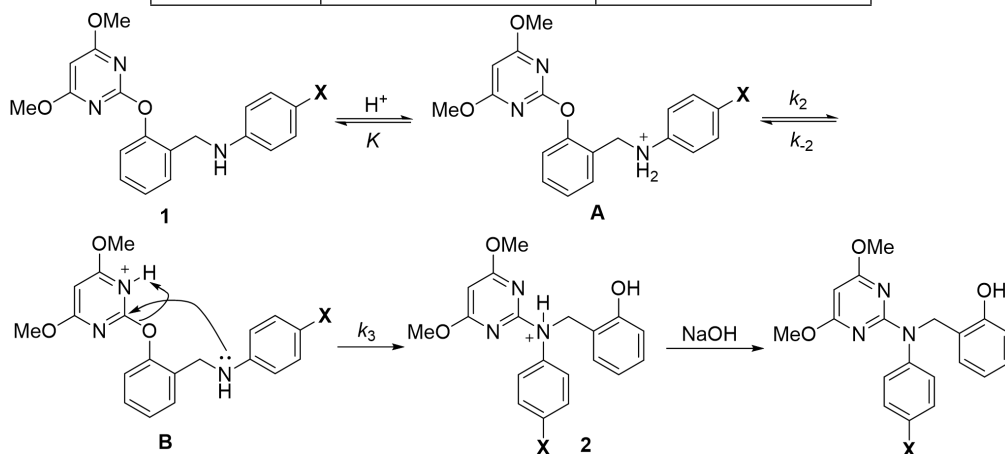
4-1 设底物 **1** 初始浓度为 C_0 (此时尚未加入质子酸)，以 **2** 的生成速率为标准，利用 C_0 、 $[\text{H}^+]$ 、 K 和各速率常数，通过数学过程整理出反应初速率方程和表观速率常数 k_{obs} 的表达式。(反应机理示意图见下)

动力学分析时研究人员还做了其他实验：

Exp 1. 在其他条件不变下，调整 **X** 基团测定反应速率，根据 Hammett 方程： $\lg(k_X/k_H) = \rho\sigma_p$ (σ_p 为 Hammett 常数，下标 p 表示对位，此数据反应取代基对负电荷的稳定能力，即数值越正能力越强) 绘制回归直线图，得 $y = 1.5878x$ 。

Exp 2. 在 **Exp 1** 的条件下，对化合物 **P** 和 **Q** 测定温度变化后的 k_{obs} ，得到以下数据：

T (K)	$k_{\text{obs}} \times 10^2$ (h^{-1})[P]	$k_{\text{obs}} \times 10^2$ (h^{-1})[Q]
298.2	3.26	0.63
303.2	5.67	0.91
308.2	9.55	1.53
313.2	14.28	2.51
318.2	21.96	4.01



4-2 一般地，根据反应机理和以上数据，指出以下会使得底物 **1** 降解过程加快的措施。

A. 适当提高反应 pH **B.** 将溶剂由甲醇换成 DMSO **C.** 适当升高反应温度 **D.** 将 **X** 基团由 Me 改为 Cl

4-3 计算化合物 **P** 和 **Q** 在 **Exp 1** 条件下反应的表观活化能 E_a 、活化焓 ΔH^\ddagger 和活化熵 ΔS^\ddagger 。

一些方程：Arrhenius 方程： $\ln k = -E_a/RT + \ln A$ ，Gibbs 自由能方程： $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger$ ，Eyring 方程： $k = k_B T \exp(-\Delta G^\ddagger/RT)/h$ ，其中 k_B 为 Boltzmann 常数(相当于 R/N_A)， h 为 Planck 常数($6.6256 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$)， A 为指前因子。

4-4 根据 **4-3** 的计算结果，简单分析 **X** 基团是如何影响反应速率的；并以 298.2K 下你所计算的反应 ΔH^\ddagger 和 $-T\Delta S^\ddagger$ 大小为依据，判断决速步为何种类型(焓控/熵控)。

第5题 (6分) Inside Mobile Power Station : 基于电池的简单计算

铅酸蓄电池是一种常见二次电池, 电瓶主要就是铅酸蓄电池。1859年, 法国物理学家 Planté 首先发明了该电池。已知 298.2K 下, $\varphi^0(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}) = 1.455\text{V}$, $\varphi^0(\text{PbSO}_4/\text{Pb}) = -0.3588\text{V}$, $\varphi^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.229\text{V}$, $\varphi^0(\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4) = 1.6913\text{V}$ 。

5-1 计算铅酸蓄电池[反应: $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{PbSO}_4$]的标准电动势、 $K_{\text{sp}}(\text{PbSO}_4)$ 和 $\varphi^0(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})$ 。

5-2 考虑 SO_4^{2-} 的水解($\text{p}K_{\text{a}}(\text{HSO}_4^-) = 1.99$), 计算纯水中 PbSO_4 的理论溶解度(g/L)。

第6题 (14分) Beyond Basis: 基础之上

6-1 在一般的 $\text{S}_{\text{N}}2$ (双分子亲核取代) 反应中, MsO^- 的离去能力强于 Br^- , 但化合物 $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{Br})_3$ 与叠氮化钠在 DMSO 中反应的速率是化合物 $\text{MeC}(\text{CH}_2\text{OMs})_3$ 的 24 倍, 试选出你认为所有不合理的解释。

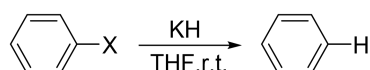
(A) Na^+ 与 Br^- 软硬匹配, 络合效果更好

(B) $-\text{Br}$ 的吸电子诱导强于 $-\text{OMs}$

(C) 溴原子孤对电子临基参与促进反应

(D) Br^- 在 DMSO 中溶剂化程度比 MsO^- 更大

6-2 1980年, Pierre 等人研究了如下反应, 提出了四中心过渡态的协同反应机理。(X = F, Cl, Br, I)

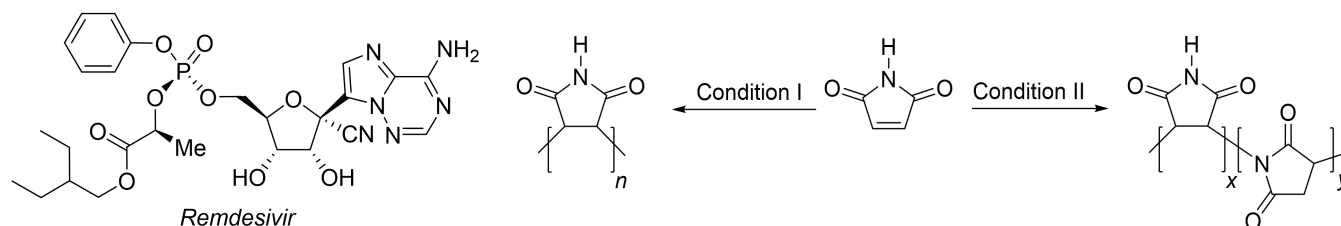


6-2-1 研究人员根据某一实验事实否定了苯炔机理和 H 进攻卤原子的机理, 这一实验事实可能是什么? 给出解释。

6-2-2 画出该过渡态结构(只需画出结构本体), 并将 X = F, Cl, Br, I 时的反应速率按照从快到慢进行排序。

6-3 苯磺酰卤的水解机理较为复杂, 常见机理有 $\text{S}_{\text{N}}1$ 、 $\text{S}_{\text{N}}2$ 和 $\text{S}_{\text{A}}\text{N}$ (亲核加成-消除)机理。当磺酰卤对位取代基变化时, 水解机理倾向会发生变化。Bentley 等人研究时提出了一种 $\text{S}_{\text{N}}3$ 机理, 反应对溶剂为二级反应。此机理过渡态不含苯环之外的环。当对位取代基为硝基, 卤素为氯时, 画出过渡态, 并思考 $\text{S}_{\text{N}}3$ 机理对 $\text{S}_{\text{N}}2$ 机理的优势。

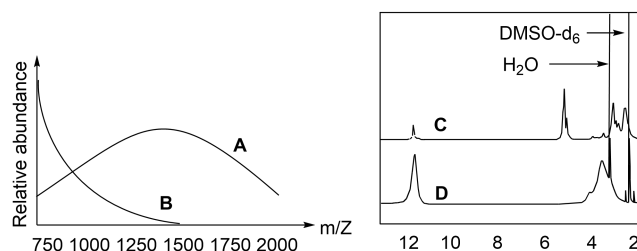
6-4 瑞德西韦(Remdesivir)是一种广谱抗病毒药物。作为一种核糖核苷酸衍生物, 瑞德西韦代谢后的活性物质可以抑制病毒的 RNA 依赖性 RNA 聚合酶(RdRp)。2020年, 美国食品药品监督管理局(FDA)批准使用瑞德西韦治疗新型肺炎。左下角给出了瑞德西韦的结构简式, 请标记出其核糖基团上所有的手性碳构型。



6-5 右上图展示了马来酰亚胺的两种聚合方式(每种引发剂对应一种聚合机理)及其对应产物。

6-5-1 根据产物结构和聚合方式的特点, 判断条件 I、II 分别对应何种引发剂(AIBN/TEA)。

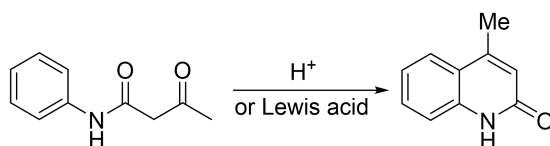
6-5-2 根据以下给出的质谱-相对丰度图和 ^1H NMR 化学位移图, 指出曲线 A~D 分别对应何种引发剂(AIBN/TEA)。



第7题 (11分) 超亲电试剂: Superelectrophiles

超亲电试剂是指通常携带多个正电荷的高活性物种, 拥有不同寻常的反应活性, 在许多合成策略中都有应用。

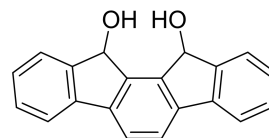
7-1 概念的提出与发展 1964年, Stakun 发现如下转化在大于一当量的 H_2SO_4 条件下收率更好, 据此提出底物先双质子化经过一种强亲电性双正离子的中间体。



7-1-1 画出该中间体的结构简式。

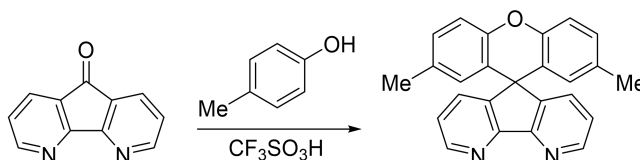
7-1-2 20 世纪 70 年代, *Olah* 及其同事进一步拓展了这一概念, 他们发现许多鎗盐在超强酸中具有更强的反应活性, 例如 NO_2^+ , 试结合题给信息进行解释。

7-2 新型超亲电试剂 近年来, 科研人员发现了一系列新型超亲电试剂, 大多数含有氮原子等杂原子, 但也有例外。右图所示化合物在氟硼酸处理下生成一种相对稳定的超亲电试剂。解释其具有特殊稳定性的原因, 并画出该双亲电试剂与 2,5-二甲基噻吩反应的产物。

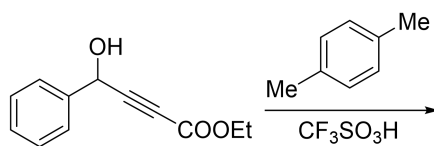


7-3 超亲电试剂与有机合成 超亲电试剂特殊的反应性可以帮助合成一些结构特殊的化合物。

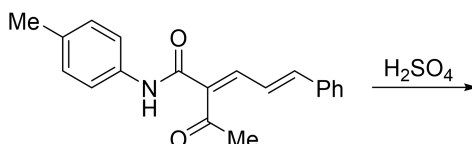
7-3-1 如下反应高产率得到了螺环产物, 对照实验表明芳基醚不是由酚羟基直接缩合形成。请画出至少两个该反应的关键中间体, 要求每个中间体仅带有两个正电荷。



7-3-2 画出以下反应产物的结构, 已知产物分子式为 $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2$, 含有一个五元环。

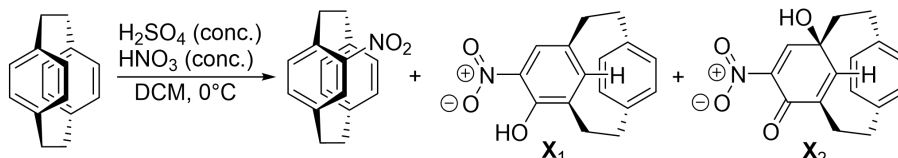


7-3-3 画出以下反应产物的结构, 已知生成产物同时还生成了一种分子式为 C_8H_8 的常见有机物。



第 8 题 (10 分) We miss Nitro: 反应中间体、反应机理和反应式: 硝基引入和转化的启示录

8-1 硝化过程的意外产物 硝化反应中, 硝基来源硝酸和 NO_2OTf 并不完全等价。



8-1-1 在进行图示硝化反应时, 得到了意料之外的副产物 X_1 和 X_2 。已知生成 X_1 的过程中先后发生了质子诱导的重排反应、消除反应和硝化反应。已知 S 在此过程中不被还原。给出该过程在硝化反应前的反应机理。

8-1-2 将 X_2 与甲醇反应可以高选择性地得到化合物 Y , 画出 Y 结构式, 要求立体化学。

8-2 硝基的亲电活化 硝基化合物的转化在有机化学中十分重要, 而将其活化为亲电试剂是研究方向之一。

8-2-1 硝基乙烷在多聚磷酸中会转化为一种含磷亲电一价阳离子, 画出其结构。

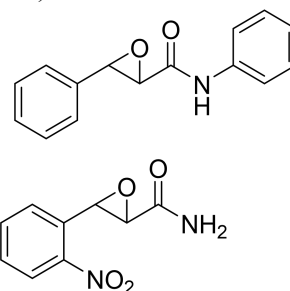
8-2-2 此阳离子与苯甲酰肼($\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHNH}_2$)反应得到一含有五元环产物, 且有 $\text{H}_2\text{PO}_3(\text{ONH}_2)$ 伴随生成。

8-3 硝基带来的改变 硝基在有机合成中可不一定单纯做吸电子基团。

8-3-1 左下所示化合物在酸性条件下可转化为含三个六元环的产物 A , 画出其结构。

8-3-2 替换底物(右图)后, 以很高的产率分离出了结构截然不同的产物 B ($\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$)。

B ^1H NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) 数据: δ 7.25 (ddd, 1H), 7.68 (ddd, 1H), 8.04 (dd, 1H), 8.05 (br.s, 1H), 8.36 (br.s, 1H), 8.65 (d, 1H), 12.51 (s, 1H); 测得 B 的熔点为 267-268 $^\circ\text{C}$, 已知活泼 H 原子可能会在溶液中发生交换而在氢谱消失, 根据提示画出 B 的结构。



题目中英文单词说明: abundance: 丰度; acid: 酸; condition: 条件; relative: 相对。

题目中缩写符号说明: AIBN: 偶氮二异丁腈; conc: 浓; DCM: 二氯甲烷; DMSO: 二甲亚砜; Ms: 甲磺酰基; TEA: 三乙胺; Tf: 三氟甲磺酰基。