

第 7 届 SACHO · 第 38 届中国化学奥林匹克（初赛）模拟试题

第 1 题 回眸（16 分，8%）

金属 **M** 的氧化物 **A** 具有金红石的结构，可以 NaClO_3 为氧化剂氧化 **M** 的单质制备；当 NaClO_3 过量时，其受热分解产生的多余氧气在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 与 **A** 发生可逆的化合反应，生成气体 **B**。因此可用这种方法制备 **A** 的晶体。**M** 的氟氧化物一般是用 **B** 的氧化反应制得的，如在 HF 中用 KrF_2 氧化 **B**，可以制取化合物 **C**；若在 KBr 存在下用 BrF_3 处理 **B**，则合成另一种氟氧化物 **D**。气相中 **D** 具有 C_3 轴；而在固相中 **D** 的结构为顺式氟桥相连的无限八面体长链。**D** 易水解，在水中迅速反应生成 **B** 和 HF ，但不生成气体。

1-1 试给出 **A** 和 **B** 的化学式，并给出 **D** 水解的方程式。注：本题中 **M** 价态均为整数。

1-2 若 **D** 的固相长链中每个八面体单元都具有镜面，分别给出 **D** 在气相和固相的结构。

1-3 单核分子 **B** 的 ^{19}F 谱显示两个等高的三重峰，试给出 **B** 的结构。

第 2 题 硝基甲烷的制备与配合物的结构（20 分，10%）

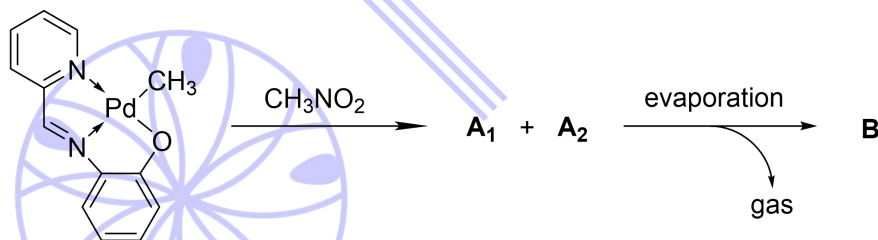
硝基甲烷（ CH_3NO_2 ）是一种无色油状液体，作为合成子和有机溶剂有着重要应用。

2-1 Koble 于 1872 年首次通过氯乙酸钾与亚硝酸钾的反应制得了硝基甲烷，写出反应方程式。

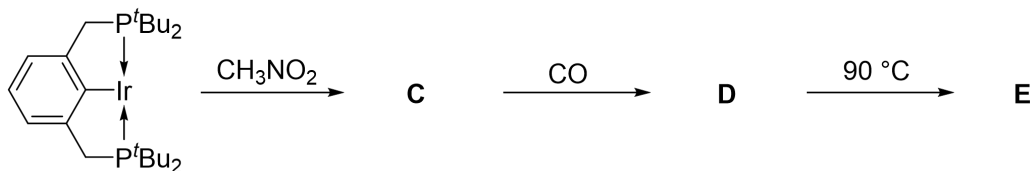
2-2 工业上常用亚硝酸钠与硫酸二甲酯反应来制备硝基甲烷，最常见的副产物为一种气体，给出其 Lewis 结构式。

硝基甲烷具有一定配位能力，其配位时可以发生一系列有趣的转化。

2-3 如下 Pd 的 Schiff 碱配合物溶于硝基甲烷，依次发生了配体上的加成反应、消除反应和异构化，最后在金属中心发生取代反应，得到只含三个环的一对异构体 **A**₁ 和 **A**₂（分子量比底物大 61.04），蒸发该溶液，放出一种正四面体结构的小分子气体，得到含四个环的配合物 **B**。请画出 **A**₁，**A**₂ 和 **B** 的结构。



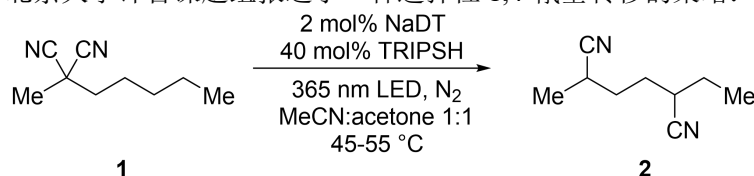
2-4 向 $(\text{PCP})\text{Ir}$ ($\text{PCP} = \kappa^3\text{-}2,6\text{-}(t\text{-Bu}_2\text{PCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3$) 的对二甲苯溶液中加入硝基甲烷，溶液首先由红色变为深蓝色，又迅速变为亮黄色，经检测生成了六配位配合物 **C** ($\omega_{\text{C}} = 46.42\%$)。向溶液中通入 CO ，溶液变为淡黄色， CO 在 PCP 中配位碳原子的邻位发生取代反应生成配合物 **D**。加热至 $90\text{ }^\circ\text{C}$ ，**D** 异构化为 **E**。根据提示，画出 **C-E** 的结构。



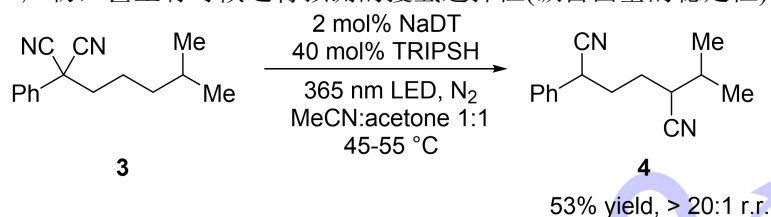
2-5 在 N_2 保护下，将 $1.25\text{ g Pt}(\text{PPh}_3)_4$ 与硝基甲烷在苯，乙醇和水的混合溶剂中回流，得到 0.75 g F ，产率 80%。已知该反应生成两种极性分子和一种非极性气体，写出该反应方程式。

第3题 Little Translocation! -Little Jumper Ver. (26分, 13%)

官能团转移反应可以将分子内的官能团转移到未活化甚至传统上无法接近的C-H位点，而不引入任何伴随分子变化，具有分子编辑特性和100%理想原子经济，具有广阔的研究前景。2023年，北京大学许言课题组报道了一种选择性1,4-氰基转移的策略：

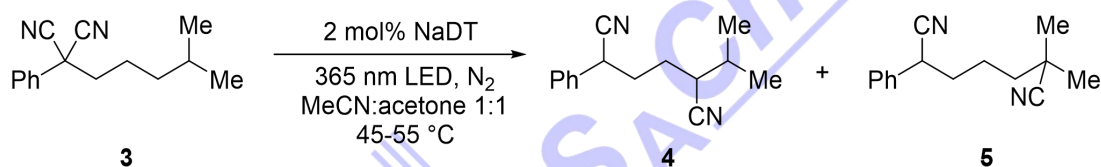


已知TRIPSH为2,4,6-三(1-甲基乙基)苯硫酚。十钨酸钠(NaDT)为一种光敏剂，其受光激发之后可以攫取碳上的氢原子产生碳自由基。该反应具有极高的区域选择性(几乎只得到1,4-氰基转移)产物，甚至有时候违背预测的攫氢选择性(碳自由基的稳定性)，例如：

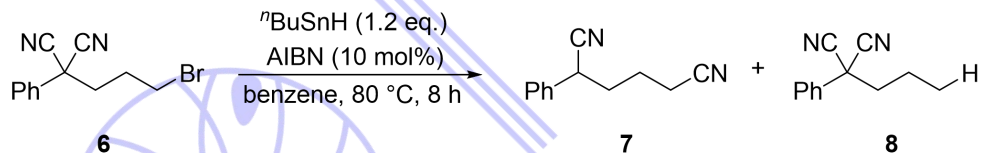


据此，研究人员做了以下探究实验：

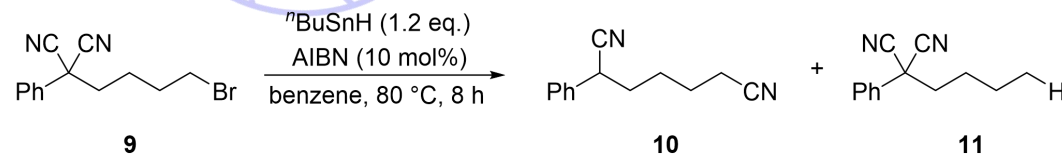
①探究实验1 (4与5的产率分别为10%和45%)：



②探究实验2：



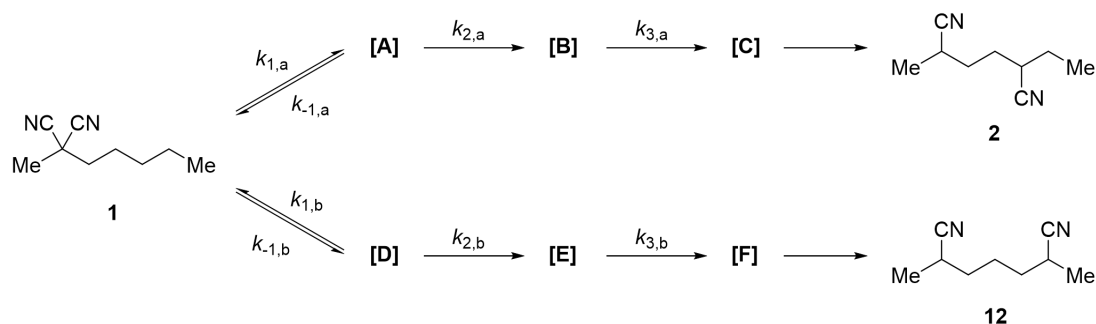
序号	TRIPSH 的量	6 的回收率(%)	7 的产率(%)	8 的产率(%)
1	无	30	47	< 1
2	20 mol%	49	31	2
3	40 mol%	24	41	6
4	60 mol%	19	41	10



序号	TRIPSH 的量	9 的回收率(%)	10 的产率(%)	11 的产率(%)
1	无	27	35	15
2	20 mol%	7	27	45
3	40 mol%	3	16	60
4	60 mol%	3	12	72

3-1 结合探究实验，判断TRIPSH的作用。

3-2 为了解释该反应的选择性，研究人员提出了以下机理：



他们的假设如下：

- ①机理中只考虑两个位点的反应（实际上考虑更多位点结果也是相同的）；
- ②最开始的自由基攫氢过程是可逆的，即产生的碳自由基中间体也可以从体系中的氢原子供体处获取氢原子回到产物，但是氰基转移反应是不可逆的；
- ③中间体 **A**、**B**、**D**、**E** 为不稳定中间体。

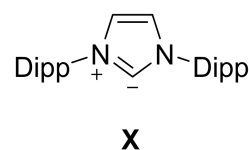
3-2-1 写出中间体 **A-F** 的结构。

3-2-2 根据上述机理和假设，计算产物产量的比值[**2**]/[**12**](或，区域选择性)。以[WO*]作为体系内被光激发的 NaDT 的浓度。

3-2-3 对 **3-2-2** 的结果进行合理的近似，依此解释该反应的选择性。

第 4 题 3.91 km² (18 分, 9%)

氮杂环卡宾(NHCs)是一类常见的配体，在金属有机化学研究用途相当广泛。NHCs 也能稳定低价非金属元素，得到不稳定单体的配合物。将 NHC (**X**)的 THF 溶液滴加在过量 Se 单质上，可以制备氮杂环酮(NHKs) **A₁** 用 1.1 当量 XeF₂ 氧化 **A₁** 可制备配合物 **B₁**，若提高 XeF₂ 当量则可得 **C₁**。这些化合物组成都是单核不带电分子。



4-1 给出 **A₁-C₁** 的结构。本题不要求 NHC 环平面和所连 Dipp 基团的朝向。

4-2 以上方法制备的 **C₁** 纯度为 90%。将 **C₁** 粗产品的 CD₂Cl₂ 溶液加热至 60 °C。加热三天后鉴定溶液的主要产物为盐 **D** ($\omega_{\text{Se}} = 13.58\%$, $M < 600 \text{ g/mol}$)。已知该化合物阳离子具有 C₂ 轴，而阴离子仅含两种元素。试给出两种离子的结构。

为了合成 **C₁** 的类似物 **C₂**，使用等当量的 TeF₄ 和 **X** 配置 THF 溶液。NMR 分析表明反应初期的主要产物是盐 **E**。六天后反应基本完全，主要产品为 **C₃**。**E** 形式上是 **C₂** 的二聚体，但其阴离子与 **D** 的阴离子具有一样的结构。**C₃** 是 **C₂** 的同分异构体，但不具有 C₂ 轴。

4-3 试给出 **D** 的阳离子和 **C₃** 的结构。提示：**C₂** 也含有咪唑结构和 C-Te 键。

第 5 题 T.R.A.N.C.E (28 分, 14%)

多卤化物 **X** 属于三方晶系，其菱面体晶胞参数 $a' = 546.9 \text{ pm}$, $\alpha' = 70.67^\circ$ 。菱面体晶胞的顶点和体心分别由原子 **A** 和 **B** 占据，而 **C** 占据了 $(0.5 \pm k, 0.5 \pm k, 0.5 \pm k)$ 的位置 ($0 < k < 0.5$)。

5-1-1 导出六方晶胞参数比 c/a 和 $\cos\alpha'$ 的关系，并计算 **X** 的六方晶胞参数。

5-1-2 导出三方晶胞的体积公式（使用 a' 和 $\cos\alpha'$ ），并计算 **X** 的三方晶胞体积 V_m' （单位：cm³/mol）。

5-2-1 假设 **C** 占据了 **A** 的正四面体空隙，求此时 k 的值和 c^2/a^2 的值（注意此时 $\alpha' \neq 70.67^\circ$ ）。

5-2-2 已知 $k = 0.2087$ ，计算所有 **B-C** 距离，并标出每组距离在菱面体晶胞中的个数。

注：所计算的距离最大值不超过其最小值的 2 倍。

5-3 已知 **X** 的理论密度 $D = 3.892 \text{ g/cm}^3$ ，计算 **X** 的分子量，从而推导其化学式。

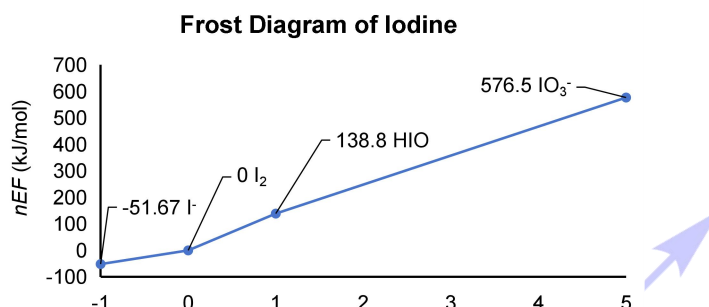
第6题 钟表厂的幽光 (22分, 11%)

$\text{Ra}(\text{IO}_3)_2$ 是一种难溶沉淀, 但在酸性溶液中其溶解度有所增加。在酸溶液中, $\text{Ra}(\text{IO}_3)_2$ 溶解度 s (以 $[\text{Ra}^{2+}]$ 计) 随 $[\text{H}^+]$ 变化的三组数据如下表所示 (其他物种不参与反应)。

$[\text{H}^+]$ (mol/L)	s (mmol/L)
0.344	1.40
0.400	1.50
0.517	1.70

6-1 计算 $\text{Ra}(\text{IO}_3)_2$ 的溶度积常数 K_{sp} 和 HIO_3 的酸性电离常数 K_{a1} 。

考虑酸性溶液中用 KI 溶解 $\text{Ra}(\text{IO}_3)_2$ 。现有 pH = 0 时碘元素的 Frost 图 (本题 $T = 298.2\text{K}$):



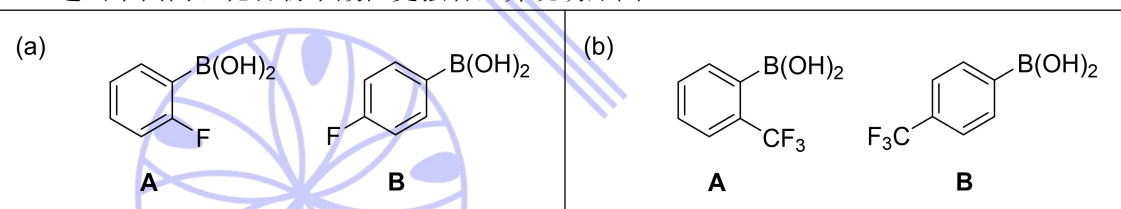
6-2-1 以 Pt 为电极将上述反应构造原电池, 给出电池符号并计算 $\phi^\circ(\text{Ra}(\text{IO}_3)_2/\text{I}_2)$ 。

6-2-2 计算反应 $\text{IO}_3^- + 5\text{I}^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{I}_2$ 的电动势 E° 。

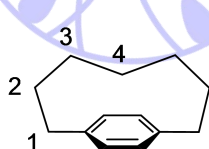
6-2-3 计算在 1 L 的 0.680 mol/L 盐酸中恰好溶解 2 mmol $\text{Ra}(\text{IO}_3)_2$ 所需 KI 物质的量的最小值。本题认为溶液体积和 $[\text{H}^+]$ 的变化可忽略不计。

第7题 知识的纽带 (20分, 10%)

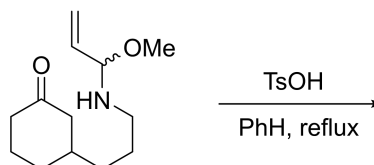
7-1 选出下面两组化合物中酸性更强者, 并说明原因



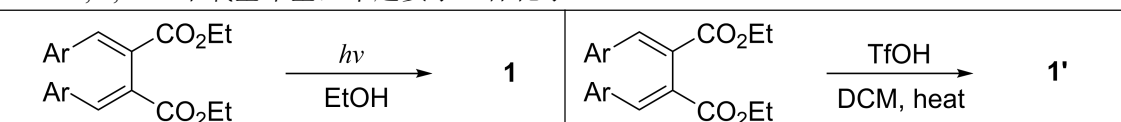
7-2 [7] 对环蕃的 3 号位和 4 号位上的 H 原子, 化学位移更大的是哪一个? 为什么?



7-3 画出如下反应产物 ($\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{ON}$) 的结构式, 不要求立体化学。

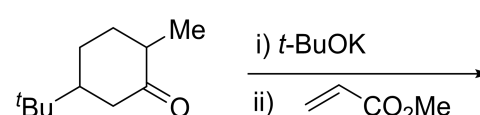


7-4 下列化合物在光照和酸性条件下环化会得到相对构型不同的产物, 画出产物并解释原因。Ar = 3, 4, 5-三甲氧基苯基, 本题要求立体化学。



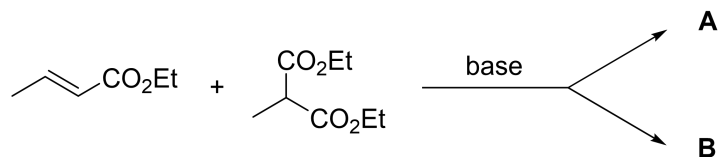
7-5 在 7-4 中, 产物 **1'** 在酸性条件下进一步反应还会得到一种无光活性的化合物 **2**, 同时还生成了另一分子有机物, 给出 **2** 的结构。

7-6 画出如下反应的主产物, 注意立体化学。



第 8 题 砵酸好样的 (12 分, 6%)

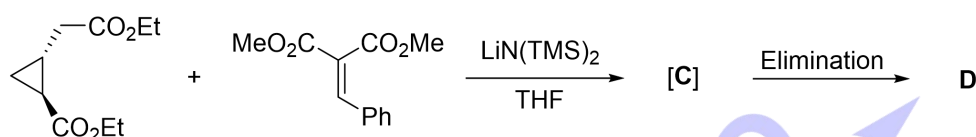
Micheal 加成是有机化学中经典而应用广泛的一个反应。然而这样经典的反应有时也会得到意外产物。早在 1930 年, Thorpe 和 Michael 就发现, 如下反应的产物取决于碱的用量:



8-1 当底物与 NaOEt 的物质的量比为 6:1 时, 主产物为正常的加成产物 **A**, 给出其结构。

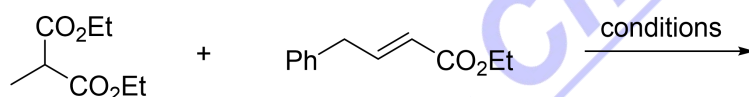
8-2 当底物与 NaOEt 的物质的量比为 1:1 时, 则得到反常的 Micheal 加成产物 **B**, 其分子式与 **A** 相同, 与 **A** 的区别在于一个酯基的位置不同。给出 **B** 的结构。

2017 年, Michiko Sasaki 团队研究如下反应时发现, 该反应经过与反常 Micheal 加成相似的中间体 **C**, 但是该中间体发生消除得到了丙二酸酯类阴离子和含两个环的化合物 **D**。



8-3 给出中间体 **C** 和产物 **D** 的结构。(不要求立体化学)

受上述反应启发, Michiko Sasaki 团队对如下反应体系进行了研究:

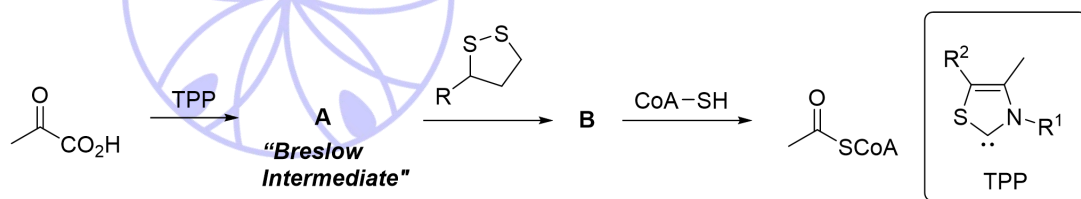


研究发现, 当碱为 1 当量的 NaHMDS, 溶剂为 THF 时回流 8 小时, 主产物为只含一个酯基的产物 **E**; 当碱为 1 当量的 NaH, 溶剂为 THF 时回流 8 小时, 体系中检测不到反常 Micheal 加成产物生成; 当碱为 1 当量的 NaOEt 并加入 10 当量的乙醇后回流 8 小时, 主产物为正常的 Micheal 加成产物。

8-4 给出 **E** 的结构; 思考形成反常 Micheal 加成产物的条件, 对上述实验结果进行解释。

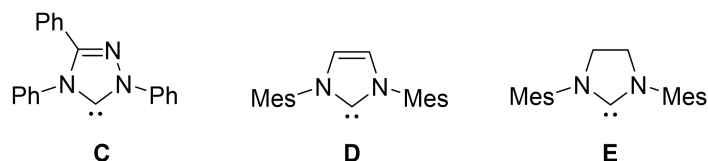
第 9 题 八月、某、ベンゾイン (39 分, 19%)

9-1 本题以丙酮酸脱氢酶系中发生的反应为起点:

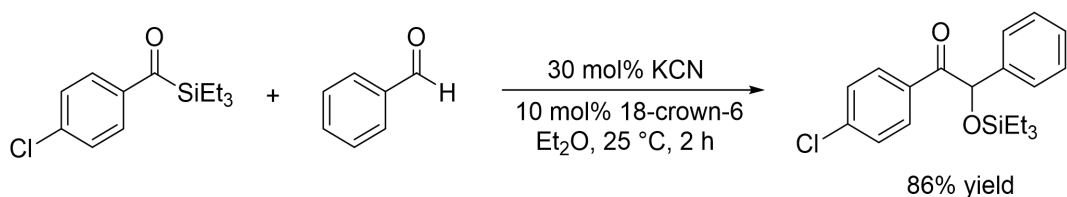


其中 TPP 为焦磷酸硫胺素, 其结构已示出; CoA 为辅酶 A。试给出中间体 **A** 和 **B** 的结构。该反应实际上借助氮杂环卡宾(NHC)完成了羰基的极性反转, 反应模式与安息香缩合类似。

9-2 安息香缩合中使用的 NHC 是一类亲核性催化剂, 试给以下 NHC 的亲核性排序。

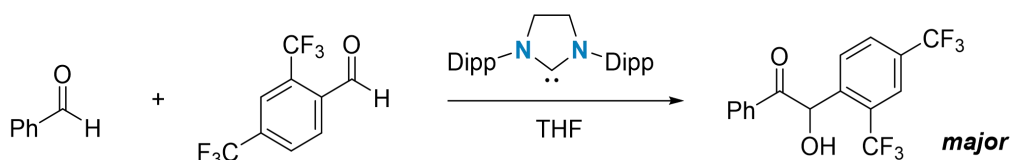


9-3 常见的安息香缩合都发生在两个相同醛分子之间(为什么?)。针对选择性的交叉安息香缩合, 已有许多研究成果。早在 2003 年, Jeffrey S. Johnson 教授便开发了一种利用硅基取代的醛进行选择交叉安息香缩合的策略:



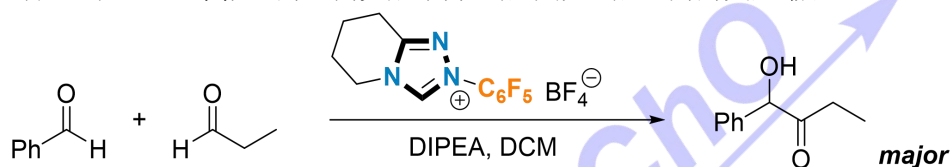
9-3-1 试给出该反应的关键中间体。

利用不同醛分子之间的性质差异，有时也可以选择性地得到单一产物，如 *Berkessel* 课题组在 2012 年报道的一例：



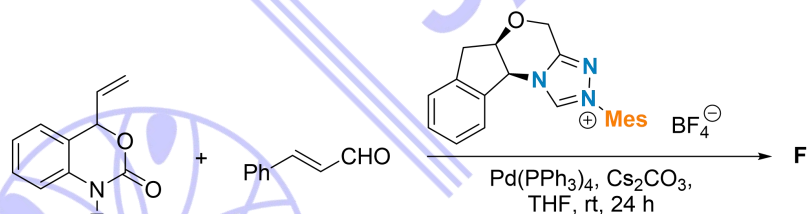
9-3-2 试解释选择性形成主产物的原因。

有趣的是，即便底物没有显著的电子性质差异，有时也能选择性地得到某一主产物。如 *Gravel* 课题组在 2014 年报道的一例完成了芳基醛和烷基醛之间的交叉缩合：



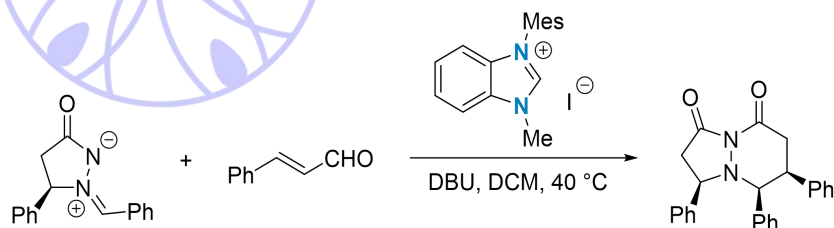
9-3-3 试解释选择性形成主产物的原因。提示：考虑过渡态。

9-4 中间体 **A** 的结构十分经典，被称为 *Breslow* 中间体。其本质上是羰基极性反转之后得到的亲核试剂，可发生很多有趣的反应。如 2016 年，*Glorius* 报道了与 Pd 催化反应的串联：



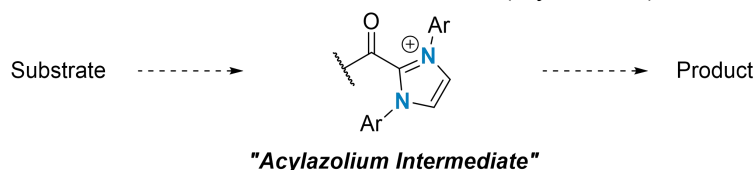
9-4-1 不考虑立体化学，画出产物 **F** 的结构。已知 **F** 中含有七元环。

9-4-2 利用以下反应，*Scheidt* 课题组完成了形式上的[3+3]环加成：

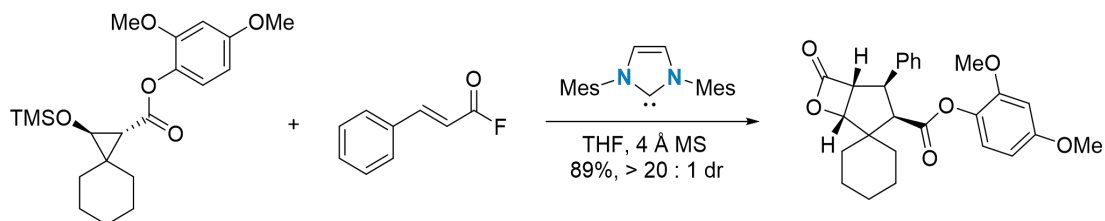


画出该反应最关键的一个过渡态以解释该反应的立体选择性。

除了上述提到的极性反转反应，NHC 作为催化剂还能催化非极性反转过程，其同样表现出极大的丰富性。例如，许多反应包含酰基铵正离子(acylazolium)中间体：



利用 Claisen 重排，*David W. Lupton* 教授一步构建了并环体系，反应具有高度非对映选择性：



9-5 画出该反应的关键中间体。

部分缩写和英文注释

Acetone: 丙酮; benzoin: 安息香; condensation: 缩合; condition: 条件 18-crown-6: 18-冠-6; diagram: 图表; elimination: 消除; evaporation: 蒸发; heat: 加热; intermediate: 中间体; major: 主要的; product: 产物; reflux: 回流; substrate: 底物; yield: 产率

AIBN: 偶氮二异丁腈; Ar: 芳基; *n*-Bu: 正丁基; *t*-Bu: 特丁基; conc.: 浓的; DBU: 1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯; DCM: 二氯甲烷; dilu.: 稀的; DIPEA: *N,N*-二异丙基乙基胺; Dipp: 2,6-二异丙基苯基; DMF: *N,N*-二甲基甲酰胺; dr: 非对映异构体之比; eq.: 当量; Et: 乙基; *hν*: 光照; LED: 发光二极管; Me: 甲基; Mes: 2,4,6-三甲基苯基; MS: 分子筛; NaDT: 十钨酸钠; *i*-Pr: 异丙基; Ph: 苯基; rr: 区域选择性之比; rt: 室温; THF: 四氢呋喃; Tf: 三氟甲磺酰基; TMS: 三甲基硅基; Ts: 对甲基苯磺酰基

郑重声明

本试卷及答案中的文字表述及插图属于受《中华人民共和国著作权法》保护的原创作品，由命题人授权 SACHO 团队成员使用，命题人保留对相关原创内容的一切权利。以非商业性赢利性为目的的使用者在取得作品的原版权所有者同意后才能转载本群所有的原创试题，转载时需严格遵守著作权法以及其他相关法律的规定，转载时请注明来源及相关作者。以盈利性为目的的使用者在使用相关作品前需取得 SACHO 团队出题人及相关版权人书面授权，在使用时需注明来源及相关作者，按照中华人民共和国相关法律向 SACHO 团队及版权所有人支付相关费用。未经命题人授权允许，任何人不得翻印，不得在出版物或互联网网站上转载、贩卖、营利或用于其它商业用途。违反上述规定，出题人保留追究侵权人法律责任的权利。

