

## 第 6 届 SACHO · 第 37 届中国化学奥林匹克（初赛）模拟试题

第 1 题 (8 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 用  $\text{XeF}_2$  对  $\text{AlN}$  进行热原子层刻蚀, 产物包括一种三角锥型分子。  
1-2 加热条件下用过量  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  还原  $\text{Na}_2\text{TeS}_4$  溶液, 析出一种黑色沉淀并得到大苏打。  
1-3 砷化氢的检验也可使用  $\text{AuCl}_3$  溶液, 该反应的灵敏度优于  $\text{AgNO}_3$ 。  
1-4  $[\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$  在强碱作用下发生歧化, 生成一种零价钼配合物和一种正四面体阴离子。

第 2 题 (9 分) 最初のショー: 梦坠落之地

向含 0.6938 g 硝酸银的乙腈中加入 0.5588 g 金属 **M** 的粉末, 反应完全后回收得到 0.2982 g **M** 和 0.4409 g **Ag**。小心蒸馏除去溶剂, 得到了白色晶体 **A** (含 **M** 21.93%)。 **A** 不稳定, 易变质生成绿色晶体。

2-1 通过计算, 给出 **M** 的符号和 **A** 的化学式。

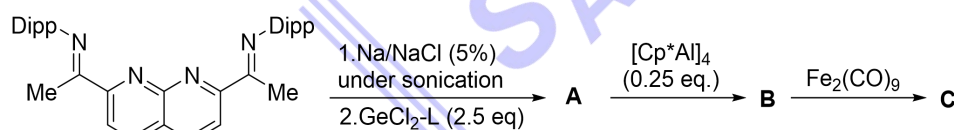
**B** 是 **M** 的无水硫酸盐, 在空气中加热 **B**, 发现在 120 °C 和 200 °C 时样品均增重 3.58% (反应 1 和反应 2)。随后热重曲线进入平台期, 直至加热至 600 °C 时样品开始失重, 800 °C 时反应完全, 共失重 35.88% (反应 3)。最终残留固体组成和 **B** 在氩气中加热到 800 °C 的结果一致, 同时 X 射线衍射表明反应 2 为化合反应。

2-2 通过计算, 给出 **B** 的化学式和反应 1~2 的化学方程式。

2-3 若在  $\text{CO}$  中加热, 则在  $\text{CO}$  参与还原前, **B** 在 400 °C 已经失重 9.567% (反应 4)。直接写出反应 4 的化学方程式。不需要给出推理和计算过程。

第 3 题 (7 分) 你说的对, 但南京大学 9 月 3 日开学

萘啉二胺(NDI)是一种具有氧化还原活性的含氮多齿刚性配体。以下图 NDI 底物为原料, 可以合成含 Ge-Fe 键的配合物 **C**。其中 **L** 为二氧六环, **Dipp** 为(2,6-二异丙基)苯基, **A** 中 Ge 的质量分数为 19.40%。



3-1 已知 **A-C** 中 Ge 原子均满足 8 电子, 且均不含 Ge-Ge 键。给出 **A** 和 **B** 的一个共振式。

3-2 已知 **C** 中 Ge 的质量分数为 15.16%, Fe 位于八面体中心且满足 EAN 规则。整个分子具有 2 个镜面和 1 根 Fe-Fe 单键, 试给出 **C** 的一个共振式的结构。[NDI 底物的相对分子质量为 532.75]

第 4 题 (15 分) 金属有机化合物的奇妙转化

金属元素 **M** 有两种常见的氧化态, 在其简单无机化合物中, 较低氧化态更为稳定; 而在其金属有机化合物中, 却是较高氧化态更稳定。

氯化物 **A** 是制备 **M** 的金属有机化合物的常用原料。一定条件下令 **A** 与  $\text{PhMgBr}$  以 1:2 的比例反应, 欲合成与 **A** 同价的金属有机化合物, 却生成了 **B** (反应 1) 和 **M** 单质; 而 **A** 与  $\text{PhLi}$  以 1:3 的比例反应则会得到 **C** (含 **M** 46.52%) 和  $\text{LiCl}$ 。 **B** 可以与多种试剂反应: 与 1,2-二溴乙烷反应得到 **D** 和溴化物 **F** (反应 2); 与  $\text{PhLi}$  反应得到 1:1 的 **C** 和 **D**。 **C** 暴露在空气中会迅速变红, 是因为生成了 **E** (含 **M** 52.82%)。已知 **B-E** 中除苯基外不含其他配体。

4-1 直接写出 **A-F** (均含元素 **M**) 的化学式。

类似与  $\text{PhLi}$  的反应, 在乙醇中 **B** 中 **M-M** 键亦裂解并得到 1:1 的两种 **M** 化合物(反应 3), 其中一种化合物 **M** 的质量分数为 69.69%, 且 **B** 与乙醇的化学反应计量比为 1:3。

4-2 试写出反应 1~3 的化学方程式。

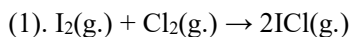
1964 年, 化学家对 **E** 的结构进行研究, 提出两种猜想: 直链结构 **E**<sub>1</sub> 和支链结构 **E**<sub>2</sub>。为确定 **E** 的结构, 他们用碘单质氧化切断其中的 **M-M** 键并对产物进行了鉴定。

4-3-1 若 **E** 的结构为 **E**<sub>1</sub>, 写出 **E** 与  $\text{I}_2$  反应的化学方程式。

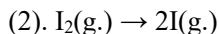
4-3-2 实验结果为每摩尔 **E** 消耗 3mol  $\text{I}_2$ , 符合结构 **E**<sub>2</sub>。据此画出 **E** 的结构, 并据此解释其相对稳定的原因。

### 第 5 题 (6 分) Random of Replica [差分题：两问选其一作答]

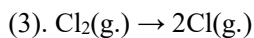
将 0.05 mol  $I_2$  和 0.05 mol  $Cl_2$  置于预先抽真空的特制 1 L 密闭容器中，加热到 1500 K，体系达平衡，当反应平衡时系统总压为  $p_T$ 。体系中存在如下可逆反应：



$$K_1.$$



$$K_2 = 1.5141$$



$$K_3 = 3.4136 \times 10^{-3}$$

为使处理过程简洁方便，计算中请务必使用以下约定符号！

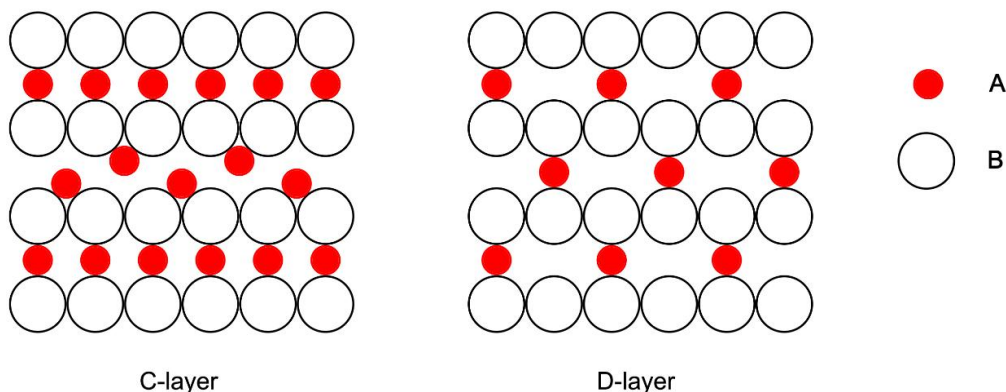
	$ICl(g.)$	$I_2(g.)$	$Cl_2(g.)$	$I(g.)$	$Cl(g.)$
平衡分压符号	$p_1$	$p_2$	$p_3$	$p_4$	$p_5$

**5-A** 若  $K_1 = 35.655$ ，计算反应平衡时所有物种的分压。

**5-B** 若  $p_T = 13.180 \text{ bar}$ ，计算反应平衡时所有物种的分压。

### 第 6 题 (13 分) 分散在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$ 晶面上的 $\text{CuO}$ 应该如何是好？

一种常见的晶体结构 **X** 类型属立方晶系，其晶胞可以视作由(110)晶面方向的两种二维层交替堆叠而成，其中下图左为 C 层，下图右为 D 层。



若该图中小球为 **A**，大球为 **B**，则已知 **B** 作 ccp 型堆积，**A** 填入 **B** 形成的空隙。

**6-1** 试给出该结构的化学式。

**6-2** 指出 **A** 填入 **B** 形成的什么空隙，填隙率为多少。若填入不同空隙，指明各空隙中 **A** 球的占总 **A** 球的比例。

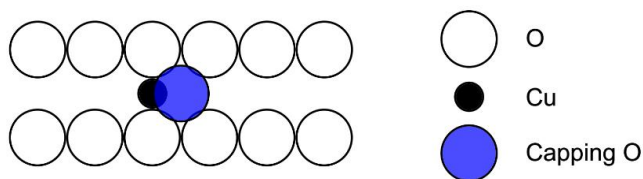
**6-3** 该晶体结构实际上是由哪种常见晶体结构变化而来的？

**6-4** 在催化领域， $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  是常用的载体，因为它具有很高的机械强度，可以制备高比表面积，并且生产成本相对较低。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  便是基于该种晶体结构的一种物质。虽然其结构仍未能准确描述，但是我们可以大致描述如下：**O** 占据 **X** 中的 **B** 球位置，**Al** 占据 **X** 中的部分 **A** 球位置，而剩余的 **A** 球位置为空位。若 **O** 原子的平均配位数为 3.5，试指出空位占据的是原 **X** 中何种位置，以及空位占有的 **A** 球位置占有所有 **A** 球的比例。

**6-5** 近似认为 **O** 原子形成的 ccp 堆积中，**Al** 填入 **O** 形成的空隙不造成 **O** 原子位置的偏移。且已知晶体中最短的 **Al-O** 键为 1.747 Å，试计算  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的密度。

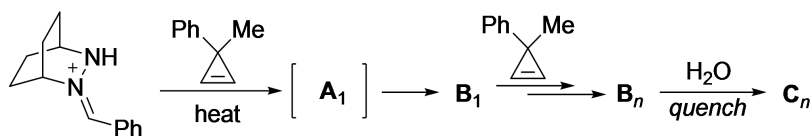
**6-6** 在以上假设下，若 **6-4** 中提到的空位在 **A** 球位置统计分布，试指出该晶体的点阵型式。

**6-7**  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂已被广泛应用于多种催化反应，包括  $\text{CO}$  氧化、 $\text{NO}_x$  去除等。在处理后得到该催化剂，其中  $\text{CuO}$  分散在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的暴露的(110)晶面表面。已知在  $\text{CuO}$  负载量较低时， $\text{CuO}$  的分散情况如下图。 $\text{Cu}^{2+}$  可以填入(110)表面中的所有可能的图示空隙位置，并在此  $\text{Cu}^{2+}$  上引入一个“盖帽” $\text{O}^{2-}$ 。试画出  $\text{Cu}^{2+}$  可能的配位环境(只需考虑氧原子对其的配位)，并指出哪种  $\text{Cu}^{2+}$  更易被还原。



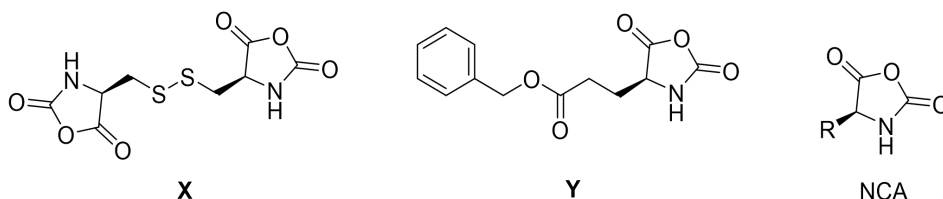
## 第7题 (8分) 开环聚合, 启动!

7-1 无需金属试剂, 脒就可以引发环丙烯底物发生烯炔复分解反应, 从而实现聚合:



其中  $A_1$  不含双键, 试给出  $A_1$ 、 $B_n$  和  $C_n$  的结构。

7-2 在  $\text{NaHCO}_3$  溶液中, 以  $\text{MeO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  (PEG) 为引发剂, 两种 Leuchs 酸酐(NCA) **X** 和 **Y** 可聚合得到纳米凝胶 **Z**, 同时有气体放出。



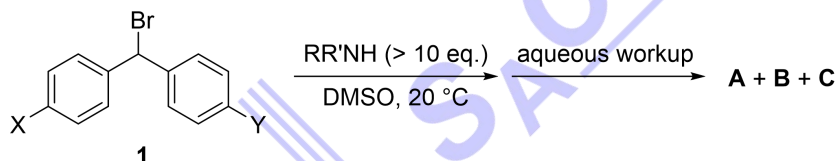
7-2-1 以上图 NCA 的通式为例, 给出反应产物的结构。

7-2-2 指出该纳米凝胶胶束核心部分的组成(NCA 底物/PEG 引发剂)。

7-2-3 若加入还原剂二硫苏糖醇(DTT), 该凝胶平均粒径将发生何种变化?

## 第8题 (10分) S. N. 反应就是它吗?

2009 年, Herbert Mayr 等人报道了对以下反应的研究:



该反应可以生成 **A**、**B**、**C** 三种类型的产物, 且已知体系中底物 **1** 消耗的速率满足:

$$-d[\mathbf{1}]/dt = [\mathbf{1}](k_1 + k_2[\text{RR}'\text{NH}])$$

其中, 生成 **A** 的反应的速率常数对应式中  $k_2$ , 而生成 **B**、**C** 反应的速率常数对应式中  $k_1$ 。

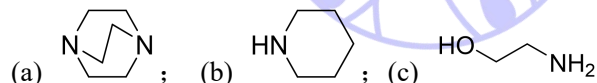
当  $X = \text{H}$ ,  $Y = \text{H}$ ,  $\text{RR}'\text{NH} = 2,6$ -二甲基哌啶时, 仅生成产物 **B**、**C**, 且已知 **C** 的相对分子质量比 **B** 大 2。

8-1 试给出 **A**、**B**、**C** 的结构。

8-2 固定  $\text{RR}'\text{NH}$  的种类, 当取代基  $X$  和  $Y$  分别为以下情况时, 比较产物比例  $[\mathbf{A}]/([\mathbf{B}] + [\mathbf{C}])$ 。

(a)  $X = \text{CF}_3$ ,  $Y = \text{CF}_3$ ; (b)  $X = \text{Me}$ ,  $Y = \text{H}$ ; (c)  $X = \text{H}$ ,  $Y = \text{H}$ ; (d)  $X = \text{Cl}$ ,  $Y = \text{Cl}$ 。

8-3 固定取代基  $X = \text{H}$ ,  $Y = \text{H}$ , 当  $\text{RR}'\text{NH}$  分别为以下情况时, 比较速率常数  $k_2$ 。

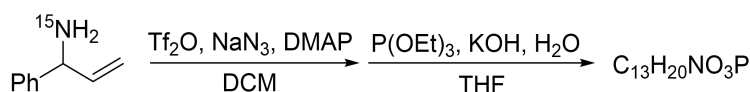


8-4 适当增长反应时间(即后处理之前的时间), 试说明产物比例  $[\mathbf{B}]/[\mathbf{C}]$  的变化, 并说明理由。

## 第9题 (7分) 忘<sup>3</sup>: 化学选择性忘了, 区域选择性忘了, 立体选择性忘了

不同于其他叠氮化物, 烯丙基叠氮化物因存在可逆单分子重排(即 Winstein 重排), 常以混合物形式存在而少在有机合成中发光发热。

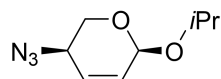
9-1 Topczewski 为确定 Winstein 重排的机理, 进行了以下实验, 得到了不含标记的产物:



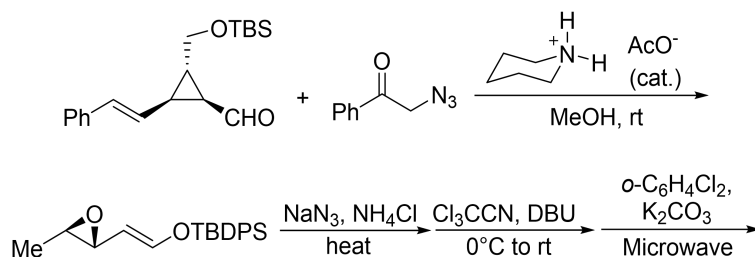
9-1-1 给出产物的结构。

9-1-2 选出 Winstein 重排的机理(离子机理 /  $[1, 3]\sigma$ 迁移 /  $[3, 3]\sigma$ 迁移)。

9-2 下图所示的化合物性质稳定，不发生重排。试解释其性质稳定的原因。



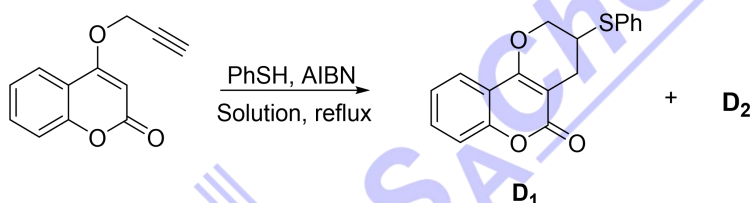
9-3 根据以上信息，完成以下转化，已知每个路线均涉及相同的周环反应。



## 第 10 题 (10 分) 硫醇·自由基·周环

硫醇与不饱和键的自由基加成反应温和和高效，在合成中有着广泛的应用。设计底物使加成产生的自由基发生一系列反应，如分子内的加成或取代等，可以合成多种环状化合物。本题不要求立体化学。

10-1 如下反应的产物受溶剂影响较大。当溶剂为叔丁醇时，主要得到 **D<sub>1</sub>**，而当溶剂为苯时，主要产物则为 **D<sub>2</sub>**。研究人员认为，这是因为在叔丁醇中底物发生了一系列重排，得到的中间体 **X**（含三个六元环）与硫自由基加成得到 **D<sub>1</sub>**。而得到 **D<sub>2</sub>** 的反应则是直接加成后生成的自由基发生了分子内环化。

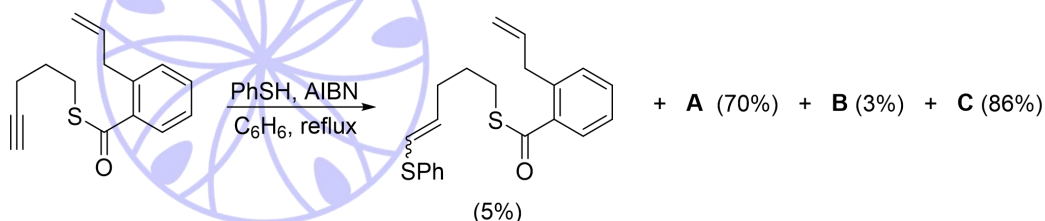


10-1 给出 **D<sub>2</sub>** 的结构，已知 **D<sub>2</sub>** 含有五元环。

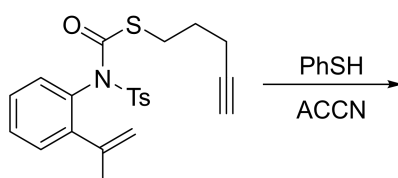
10-2 给出 **X** 的结构，并指出生成 **X** 经历了哪些类型的周环反应。

*Luisa* 小组研究了炔基硫醇酯与苯硫醇自由基的反应，开发出了一种有趣的合成方法。

10-3 如下反应中，简单加成的产物仅占 5%，剩下三种主要产物 **A**、**B**、**C** 的产率分别为 70%，3%和 86%。**A** 和 **B** 分子式相同且不含硫，**C** 中含五元环。试给出 **A**、**B**、**C** 的结构式。



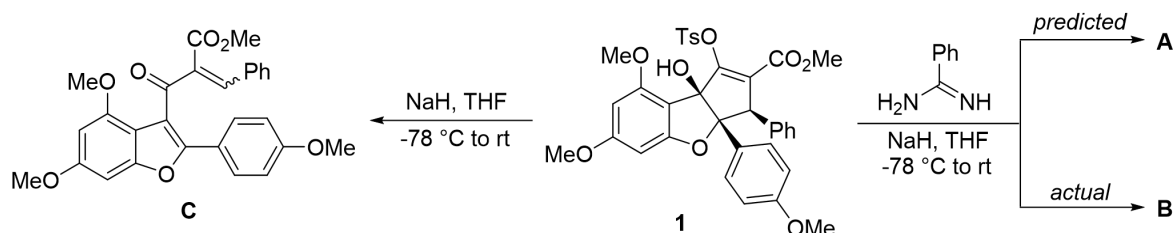
10-4 在后续研究中，*Luisa* 小组进一步拓展了底物。结合上述反应，给出如下反应产物，已知反应过程中有 Ts 自由基生成。





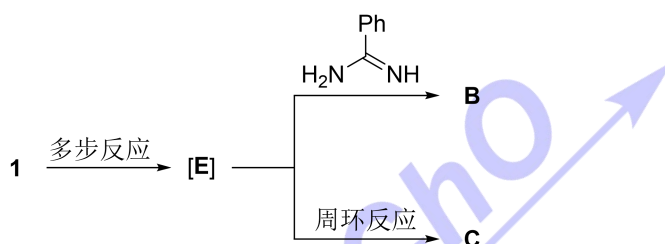
# 第 11 题 (7 分) 因自过去而至的残响起舞

2019 年, Jerry Pelletier 和 John A. Porco Jr.报道了他们在合成 aglaroxin C 类似物中的以下反应:



11-1 他们原本预测该反应只是先经历一步简单的取代先得到电中性中间体 **D**, 而后再关环得到 **A**, 试给出 **A** 的结构, 注意立体化学。

11-2 然而实际上, 该反应得到了与 **D** 拥有相同相对分子质量的 **B**。同时, 若去除反应物中的脒, 则将会生成产物 **C**。已知生成 **B** 和 **C** 的过程中经历了同一电荷分离中间体 **E**(或, 偶极中间体), **E** 被脒捕获则最终生成 **B**; **E** 发生一步周环反应则生成 **C**。试给出产物 **B** 和中间体 **E** 的结构, 注意立体化学, 并给出该周环反应的名称。已知 **B** 中连接酯基的碳原子绝对构型为 *R*。



题目中英文单词说明: actual: 实际的; aqueous workup: 水后处理; capping: 加帽的; heat: 加热; layer: 层; Microwave: 微波; predicted: 预测的; quench: 淬灭; reflux: 回流; solution: 溶剂; sonication: 超声处理。

题目中缩写符号说明: Ac: 乙酰基; ACCN: 偶氮二环己基甲腈; AIBN: 偶氮二异丁腈; DBU: 1,8-二氮杂环[5,4,0]十一烯-7; DCM: 二氯甲烷; DMAP: 4-二甲氨基吡啶; DMSO: 二甲基亚砜; Et: 乙基; *i*-Pr: 异丙基; Me: 甲基; Ph: 苯基; rt: 室温; TBDPS: 叔丁基二苯基硅基; TBS: 叔丁基二甲基硅基; *t*-Bu: 特丁基; Tf: 三氟甲磺酰基; THF: 四氢呋喃; Ts: 对甲苯磺酰基。

**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人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。

