

第 5 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 在 313K 下, 向硼砂溶液中逐滴滴加硫酸铜溶液, 可制得绿色沉淀 $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ 。

1-2 将氧气气氛下, 将 FeV_2O_4 与过量碳酸钠混合加热至 600°C , 得到两种钠盐。

1-3 NOCl 与 $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2$ 反应, 生成两种常见气体。该反应实质上为 NO^+ 与 $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ 结合形成的中间体发生分解。

1-4 过量 BrF_3 氧化 Sb_2O_3 , 放出气体并生成两种阴离子相同的盐, 其中一种阳离子仅含 Br 。

第 2 题 (11 分) 四碘化二磷的化学

组成为 P_2X_4 的化合物中, P_2I_4 是最早被制备的, 其性质已得到广泛研究。

2-1 以下反应的生成物均含有 P_2I_4 , 试写出反应方程式。

(a)三氯化磷直接与碘单质发生反应, 另一产物不含磷; (b)用碘单质氧化磷, 另一产物是一种盐。

2-2 硫单质与 P_2I_4 在 CS_2 溶液中反应得到摩尔质量为 633.68 g/mol 的化合物 **A**, **A** 分解得到含磷产物 **B** 和 **C**。**B** 中磷质量分数为 21.63%, 其结构为含四元环的一维长链, **C** 为三角锥型分子。**A** 被 O_2 氧化切断 P-P 键, 除得到 **C** 外还能得到一种含磷 20.99% 的聚合物 **D**, **D** 也可以通过 P_2I_4 被 O_2 控制氧化得到。此外, **A** 与 H_2S 在一定温度下反应, 发生取代反应得含磷 26.23% 的桥环化合物 **E**, 其结构中有一根 C_2 轴且磷原子成键数相同。

写出 **A-E** 的化学式并给出 **A**, **B** 和 **E** 的结构 (**E** 中不考虑键的取向)。

2-3 下图为 298.15 K 下部分热力学数据, 其中 $\Delta_{\text{sub}}H_m^\circ$ 代表标准摩尔升华焓。试估算 P_2I_4 中磷-磷键的键能。

物质	P(g)	I(g)	$\text{PI}_3(\text{s})$	$\text{P}_2\text{I}_4(\text{s})$	物质	$\text{PI}_3(\text{s})$	$\text{P}_2\text{I}_4(\text{s})$
$\Delta_f H_m^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	316.39	106.76	-59.30	-113.10	$\Delta_{\text{sub}} H_m^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	63.58	69.81

第 3 题 (8 分) 痛恨雾化计算, 不出物化计算, 接受物化计算

CO_2 是最常见的温室气体, 通常大气中 CO_2 浓度为 400 ppm。由于 CO_2 的存在, 酸雨定义是 $\text{pH} < 5.6$ 的降雨, 5.6 即为 298.2 K 和 1 atm 下, 饱和了大气中的 CO_2 的溶液的 pH 值。已知 298.2 K 下 CO_2 的亨利系数 $k = 29.41 \text{ atm/M}$, 碳酸的 $\text{p}K_{a1} = 3.76$, $\text{p}K_{a2} = 10.25$ 。以下计算一概取四位有效数字。

3-1 计算水合反应 $\text{CO}_2(\text{aq.}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq.})$ 的平衡常数 K_h 。

3-2 用 K_h 、 K_{a1} 、 K_{a2} 和 $[\text{H}^+]$ 写出水溶液中 $\text{CO}_2(\text{aq.})$ 的分布系数 δ 的表达式。

3-3 考虑 $1 \text{ L } 0.1 \text{ mol/L NaHCO}_3$ 溶液, CO_2 的分压恒定为 $p = 0.2023 \text{ atm}$, 试计算溶液最终的 pH 和 CO_2 的吸收量。

第 4 题 (13 分) 未知金属元素的推断

金属元素 **X** 的化合物具有一系列有趣的性质, 在催化, 材料等方面有着广泛应用。

将 **X** 的水合硝酸盐 **A** 加热分解可得到稳定氧化物 **B**, 该过程 **X** 的氧化态未发生改变。若将 **A** 与过量 NaOH 共热至 473 K , 同样得到化合物 **B**, 该过程仅放出一种气体, 气体与 **A** 的质量之比为 24.14%。

将 **A** 溶于稀硝酸, 加入 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 并迅速加入热的 NaOH 溶液可以制得强氧化性钠盐的水合物 **C**· $2\text{H}_2\text{O}$, 该物质表现出良好的催化性能。用 HF 水溶液还原 **C** 可分离得一水合物 **D**· H_2O , 将该水合物于 673 K 加热, 脱去小分子 **E** 得白色难溶固体 **F**。**F** 可以溶于 NH_4F 溶液, 产物为 1:1 型盐 **G**。

在干燥 NH_3 气氛中加热 **G** 至 523 K , 分解得 **H** ($\omega_X = 75.08\%$)。**H** 在材料科学中有着丰富的应用前景, 也可由 **A** 和 NH_4F 以一定比例反应得到。将 **H** 加热至 558 K 分解得 **D**, 且第一次分解不含 **X** 产物总质量恰为第二次分解的二倍。继续加热可得三元化合物 **I**, 其中 **X** 与氟的原子比为 1:2。升温至 623 K , **I** 最终被还原为 **X** 单质。

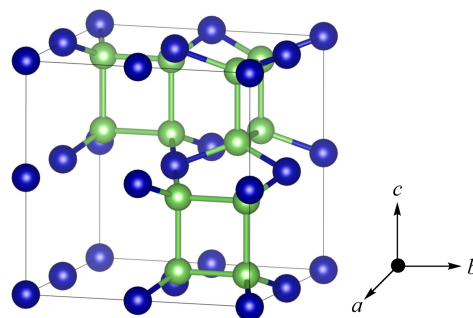
4-1 直接写出 **X** 的价电子排布式和 **A-I** 的化学式。

化合物 **H** 的晶体结构由两种带电立方体单元 (记作 **H**₁ 和 **H**₂) 1:1 重复组成。这些单元自身具有立方对称性, 阳离子在这两种单元占据的位置与数量相同, 而阴离子均在单元内。已知 **M** 的配位数均相同, 阴离子对 **M** 的配位数为 2 和 3, 其个数比为 3:2。

4-2 画出 **H**₁ 和 **H**₂ 的结构, 注意图例需要标出。

第 5 题 (13 分) 一种基于 *Skutterudite* 砷四元环直播彩六的方法

Skutterudite 是具有抗磁性的立方晶体, 其正当晶胞如下(部分 As 原子未画出)。在此晶胞中, Co 原子作简单立方堆积, As₄ 正方形分不同取向填入其中的八面体空隙。其中 Co-As 键键长 $d = 234.5 \text{ pm}$ As₄ 边长 $l = 251.4 \text{ pm}$ 。



5-1 写出 *Skutterudite* 的化学式, 并指出其所属点阵型式。

5-2 画出 *Skutterudite* 晶体沿 c 轴投影图, 要求补全 As 原子。

5-3 试计算 *Skutterudite* 的密度。

5-4-1 Co 占据了由 As 形成的何种多面体空隙? 并指出这种多面体两两之间的连接方式。

5-4-2 根据 5-4-1 的分析, 指出 *Skutterudite* 的结构可看作是何种常见晶体畸变得到的。

化合物 $\text{CaCu}_3(\text{FeRe})_p\text{O}_{12}$ 不仅属于立方晶系, 还与 *Skutterudite* 结构相似。其中 Fe 和 Re 完全占据了 *Skutterudite* 立方晶体中 Co 的位置, O 对应完全占据了 As 的位置, Ca 和 Cu 也占据了其他由氧原子组成的特定多面体空隙。

5-5-1 已知 Fe 的价态与 *Skutterudite* 中 Co 的价态相同, 且 Cu 为正二价, 试给出 Re 的氧化数。

5-5-2 已知一个 Fe 原子的坐标是(0, 0, 0), 试着分别指出一个 Ca、Cu 和 Re 原子的坐标。

第 6 题 (11 分) 多核四配位钯配合物的合成与结构

由各种配体桥连的多核钯配合物凭借其独特的结构和反应活性成为配位化学中有趣的研究对象。2020 年, 有科研人员通过一系列反应, 合成了多种新型多核四配位钯配合物。

6-1 向含 $0.50 \text{ mmol } [(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ 的四氢呋喃溶液中加入 1.0 mmol PMe_3 , 室温下搅拌 30 分钟后, 加入含 $0.5 \text{ mmol } \text{Pr}_2\text{PCl}$ 的乙醚溶液, 减压除去挥发物, 用二氯甲烷重结晶, 得到黄色晶体。经鉴定, 该黄色晶体是两种互为顺反异构体的双核配合物 **B** 和 **C** 的混合物。据推测, 反应机理为 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ 先与 PMe_3 反应生成 $\text{Pd}(\text{PMe}_3)_2$, 后者再与 Pr_2PCl 发生氧化加成反应, 生成反式配合物 **A**, **A** 进一步二聚得到最终产物 **B** 和 **C**。

6-1-1 请画出 **A~C** 的结构。

6-1-2 将 Pr -换为 $o\text{-tolyl}$ -(2-甲基苯基)后, 对应配合物 **A'** 并没有反应得到与 **B** 和 **C** 结构相似的产物, 而是发生副反应得到了单核配合物 **D**。该配合物中碳元素和氢元素质量分数分别为 45.90 和 6.16%。已知 **E** 和 **A** 具有相同数目的 Pd-P 键, 试画出 **E** 的结构, 并推测得到该意外产物的可能原因。

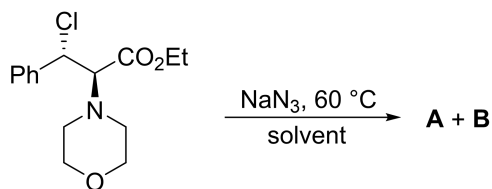
6-2 在制备叠氮配合物时, 研究人员使用了不一样的合成方法: 将 $[\text{PdCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$, Na_2PdCl_4 与乙醇混合反应制得前体分子 **E** ($\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{P}_2\text{Cl}_4\text{Pd}_2$)。向 **E** 的二氯甲烷溶液中加入 NaN_3 水溶液 (NaN_3 与 **E** 物质的量之比为 1 : 5), 反应得到分子 **F**, **E** 和 **F** 都有一个四元环和对称中心。若将 PEt_3 换为 PPhMe_2 后, 得到的产物 **G** 可看作是 **F** 对应配合物 **F'** 的二聚得来。**G** 具有一个折叠的八元环和一根 C_2 轴。请画出 **E~G** 的结构。

第 7 题 (9 分) *Running in the Basics Vaporwave*

7-1 试比较下列各组物质的 K_{a1} 大小。

(1) **A**. HCOOH , **B**. HOCOOH (2) **A**. HCONH_2 , **B**. H_2NCONH_2

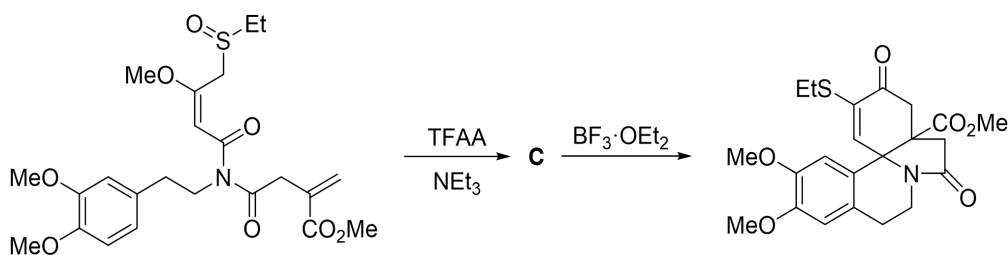
7-2 以下反应得到了两种产物。在不同的溶剂中, 产物的比例结果如右下表所示:



solvent	time, h	产物比例 A : B
MeCN	12	60 : 40
EtOH/H ₂ O(4 : 1)	12	88 : 12
EtOH/H ₂ O(1 : 4)	6	93 : 7
H ₂ O	6	95 : 5

结合以上结果, 试给出 **A** 和 **B** 的结构, 注意立体化学。

7-3 以下反应利用精妙的多米诺反应构建了环系:



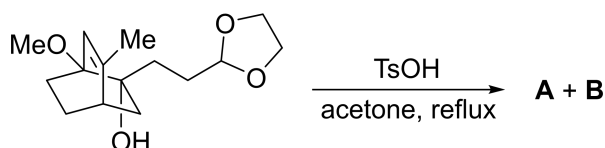
7-3-1 试给出 **C** 的结构，不需考虑立体化学。

7-3-2 试给出 **C** 至产物的三个关键中间体，不需考虑立体化学。

第 8 题 (12 分) *The Binding of Pinacol: Rebirth*

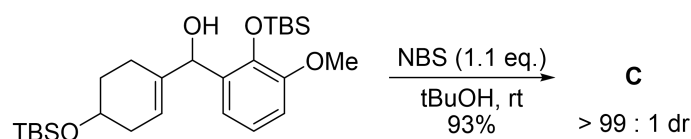
频那醇重排(Pinacol Rearrangement)以及半频那醇重排(Semipinacol Rearrangement)是有机化学中一类常见反应。

8-1 2000 年, *Deukjoon Kim* 等在合成(±)-Perhydrohistrionicotoxin 时使用了以下反应:



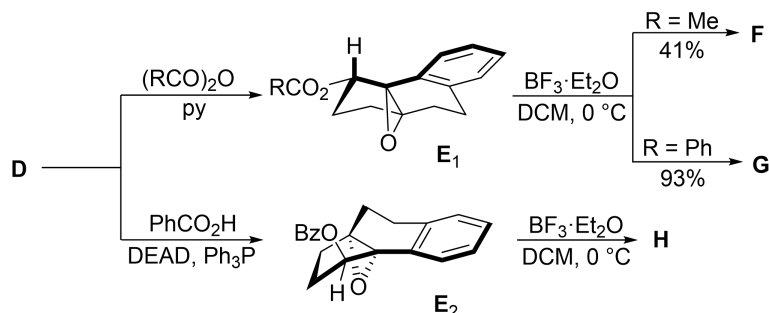
该反应可视为 Pinacol 重排反应与一步周环反应的串联，其得到了 **A** 和 **B** 两种产物。已知 **A** 和 **B** 只有一个手性碳原子的构型不同，试给出结构。

8-2 2004 年, *Yong-Qiang Tu* 等人报道了(±)-Lycoramine 的全合成路线，其中一步运用了 Semipinacol 重排反应:



试给出 **C** 的结构，注意立体化学。

8-3 2001 年, *Yasuyuki Kita* 报道了 Fredericamycin A 的一种合成路线。以下是其路线的一部分。



8-3-1 结合题中已给信息，给出一种可能的 **D** 的结构，注意立体化学。

8-3-2 使用 BF_3 处理 **E**₁，当 $\text{R} = \text{Me}$ 时，以 41% 的产率得到了含五个环的产物 **F**，试给出其结构。

8-3-3 **G** 和 **H** 都是经由 Semipinacol 重排反应得到的产物，但是二者的环系骨架结构不同。同时，若将 **E**₂ 中的 BzO -基团换为 -OTBDMS 或 -OMe ，将只得到产物 **G**。试结合构象分析，分别给出二者结构，并分析更换基团后产物改变的原因。

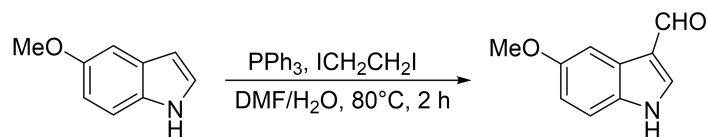
已知 **G** 的 $^1\text{H NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): δ 2.55-2.68 (6H, m), 2.95 (2H, t), 7.17-7.26 (3H, m), 8.124-8.22 (1H, d).

8-3-4 若将某一种 **H** 的对映异构体(左旋或右旋)直接使用 NaOH 处理，将会得到外消旋化的 **I**。试给出 **I** 的结构并解释消旋的原因。

第 9 题 (14 分) 凄惨的有机，走投无路了

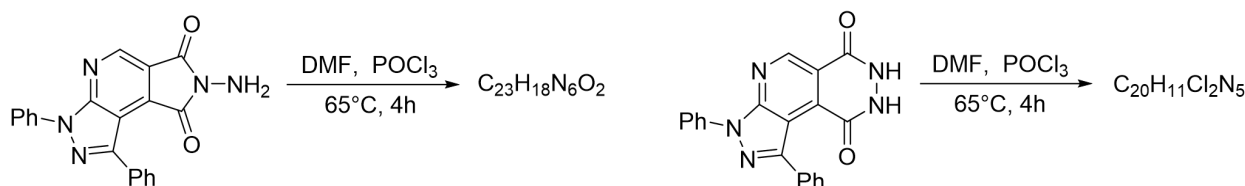
Vilsmeier 试剂是 DMF 与 POCl_3 的组合，常用于芳香化合物的甲酰化。但就像 DMSO 一样，在不同条件下 Vilsmeier 试剂能够表现出不同的反应性和选择性。

9-1 Vilsmeier 反应的实质上是先生成不含 P 的一价阳离子中间体，底物再和中间体反应，最后被水淬灭(部分题目条件未写出)。所以也可利用其他组合制备这类中间体，如下：



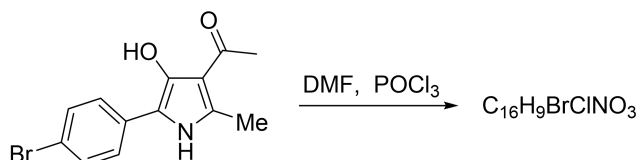
写出该反应生成的副产物，并给出几个带一个正电荷的关键中间体的结构。

9-2 化学式相同的两种底物，在使用 3 当量 Vilsmeier 试剂处理后发生了截然不同的反应：

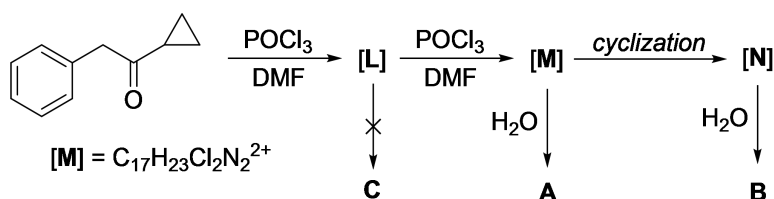


考虑两者官能团的差异，根据产物的化学式，完成以上反应。

9-3 有时同个分子可以多次与 Vilsmeier 试剂反应，如下图反应，吡咯环上的羟基不变，但甲基和乙酰基一侧构建了一个新的芳环。根据以上信息，完成反应。



9-4 研究人员欲对以下底物羰基的 α -位实现甲酰化，以得到化合物 **C**。然而事与愿违，得到了含有吡喃-4-酮结构的产物 **A** 和同样含有 2 个六元环的产物 **B**。且产物 **A** 与 **B** 的产率比随着温度升高而降低。研究人员认为两个产物有着共同的生成路径，区别是生成 **B** 的支线在加水淬灭前多了一步环化。推测的机理如下所示，几个关键中间体已标出。根据以上信息和下面的氢谱信息，给出中间体 **[M]** 和产物 **A**、**B** 的结构。



^1H NMR 化学位移：[**A**] 2.87 (t, 2H), 3.81 (t, 2H), 7.38–7.46 (m, 3H), 7.50–7.53 (m, 2H), 7.80 (s, 1H), 7.91 (s, 1H)；
[**B**] 3.40 (t, 2H), 3.86 (t, 2H), 7.55 (t, 1H), 7.64 (td, 1H), 7.82 (d, 1H), 7.96 (s, 1H), 8.98 (d, 1H), 10.9 (s, 1H)。

题目中英文单词说明：acetone: 丙酮；cyclization: 成环；reflux: 回流；solvent: 溶剂；time: 时间。

题目中缩写符号说明：*t*-Bu: 特丁基；DCM: 二氯甲烷；DEAD: 偶氮二甲酸二乙酯；DMF: 二甲基甲酰胺；Et: 乙基；eq.: 当量；Me: 甲基；NBS: N-溴代琥珀酰亚胺；Ph: 苯基；ppm: 百万分之一；*i*-Pr: 异丙基；py: 吡啶；TBS: 叔丁基二甲基硅基；TFAA: 三氟乙酸酐。