

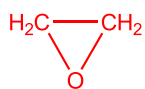
第 33 届中国化学奥林匹克(初赛)试题解答与评分标准

第 1 题 (10 分) 简要回答问题。

1-1 利用不同的催化剂, 乙烯催化氧化可选择性地生成不同产物。产物 **A** 可使石灰水变混浊。写出与 **A** 摩尔质量相等的其他所有产物的分子式和结构简式。

1-1(3 分) 分子式为: C_2H_4O (1 分)

结构简式为:



环氧乙烷 (1 分)



乙醛 (1 分)

若写成正确键线式, 亦得分

若写出其他摩尔质量符合的物种 (如烯醇式), 为无效答案

1-2 化合物 $CsAuCl_3$ 呈抗磁性。每个 Cs^+ 周围有 12 个 Cl^- 离子, 每个 Cl^- 离子周围有 5 个金属离子。金离子处在 Cl^- 围成的配位中心(也是对称中心)。写出该化合物中 Au 的氧化态及其对应的配位几何构型。(4 分)

1-2 (4 分)

Au 有两种氧化态, 分别为 +1 价 (或 I 价) 和 +3 价 (或 III 价)

氧化态正确, 各得 1 分, 共 2 分

Au(I): 直线型

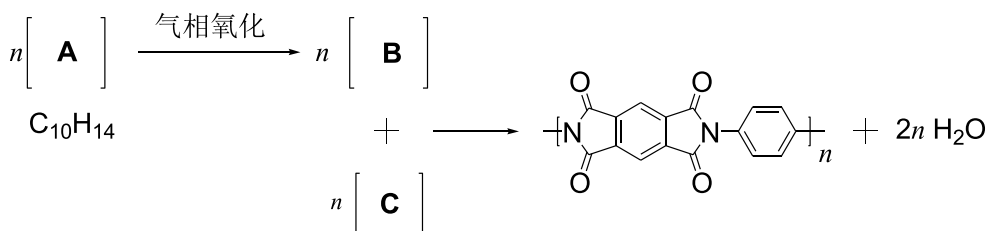
(1 分)

Au(III): 平面四边形

(1 分)

配位几何构型必须和氧化态正确对应, 若对应错误, 不得分。

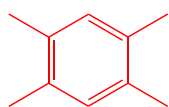
1-3 2019 年 1 月, 嫦娥四号成功在月球着陆。探测器上的五星红旗由一类特殊的聚酰亚胺制成。以下为某种芳香族聚酰亚胺的合成路线:



画出 **A**、**B**、**C** 的结构简式。

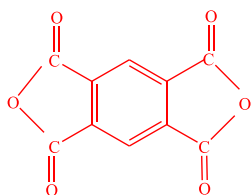
1-3 (3 分) 每一正确答案 1 分, 共 3 分

A



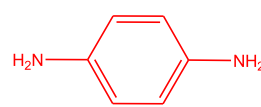
(1 分)

B



(1 分)

C



(1 分)

第2题 (6分)

2-1 ^{48}Ca 轰击 ^{249}Cf , 生成第118号元素(Og)并放出3个中子。写出配平的核反应方程式。

2-1 (1分)



若中子未标出电荷数和质量数, 不扣分

2-2 推出二元氧化物(稳定物质)中含氧量最高的化合物。

2-2 (2分)

设二元氧化物为 X_xO , 氧含量为: $16.0/(xM_x+16.0)$ (1分)

由周期表从头看, 只有 X 为 H 时, xM_x 最小, 由于其为稳定化合物, 故是 H_2O (或水)。 (1分)

无推算式, 不得分

其他答案, 不得分

2-3 9.413 g 未知二元气体化合物含有 0.003227 g 电子, 推出该未知物, 写出化学式。

2-3 (3分)

电子的摩尔数为: $0.003227\text{g} / (9.109 \times 10^{-31} \times 10^3 \text{g} \times 6.022 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}) = 5.883 \text{mol}$ (1分)

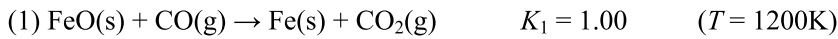
设一个分子中含 n 个电子, 则未知物的摩尔质量为:

$$M = 9.413 n \text{g} / 5.883 \text{mol} = 1.600n \text{g mol}^{-1} \quad (1分)$$

因未知物为二元气体化合物, 分子量大小应比较小, 也就是 n 的取值应比较合理。

可以推测: $n=10$, $M=16.00 \text{g mol}^{-1}$, 未知物为 CH_4 (1分)

第3题 (10分) 高炉炼铁是重要的工业过程。冶炼过程中涉及如下反应:



气体常数 $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; 相关的热力学数据(298 K)列入下表:

	FeO(s)	Fe(s)	C(s) (石墨)	CO(g)	CO ₂ (g)
$\Delta_f H_m^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-272.0	-	-	-110.5	-393.5
$S_m^\circ (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	60.75	27.3	5.74	/	x

3-1 假设上述反应体系在密闭条件下达平衡时总压为 1200 kPa, 计算各气体的分压。

3-2 计算 K_2 。

3-3 计算 CO₂(g)的标准熵 S_m° (单位: $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)。(设反应的焓变和熵变不随温度变化)

3-4 反应体系中, 若 CO(g) 和 CO₂(g)均保持标态, 判断此条件下反应的自发性 (填写对应的字母):

3-4-1 反应 (1) A 自发 B 不自发 C 达平衡

3-4-2 反应 (2) A 自发 B 不自发 C 达平衡

3-5 若升高温度, 指出反应平衡常数如何变化 (填写对应的字母)。计算反应焓变, 给出原因。

3-5-1 反应 (1) A 增大 B 不变化 C 减小

3-5-2 反应 (2) A 增大 B 不变化 C 减小

3-1 (1分)	根据反应 1 的平衡常数: $K_1 = 1.00$ 则: $p(\text{CO}) = p(\text{CO}_2) = 600 \text{ kPa}$ (1分)	
3-2 (1分)	$K_2 = p(\text{CO}) / p^\circ = 600 \text{ kPa} / 100 \text{ kPa} = 6.00$ (1分)	
3-3 (4分)	反应(1)和反应(2)加和得反应(3): (3) $2\text{FeO(s)} + \text{C(s)} \rightarrow 2\text{Fe(s)} + \text{CO}_2\text{(g)}$ $K_3 = 6.00$ (1分) 由关系式: $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ (0.5分) 得: $\Delta G_3^\circ = -8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 1200 \text{ K} \times \ln 6.00 \times 10^{-3} = -17.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (0.5分) $\Delta H_3^\circ = -393.5 - (-272.0 \times 2) = 150.5 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ (0.5分) $\Delta S_3^\circ = x + 2 \times 27.3 - 5.73 - 2 \times 60.75 = x - 72.63 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ (0.5分) 由标态下的 Gibbs - Helmholtz 方程: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ $\Delta S_3^\circ = (150.5 + 17.9) \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} / (1200 \text{ K}) = 140.3 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ (0.5分) $x - 72.63 = 140.3$ $x = 213.0$ CO ₂ (g)的标准熵: $S_m^\circ = 213.0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (0.5分)	
3-4 (2分)	3-4-1	C (1分)
	3-4-2	A (1分)
3-5 (2分)	3-5-1	C $\Delta H_1^\circ = -393.5 - (-110.5 - 272.0) = -11.0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ 放热反应, 随温度升高 K 减小 (1分) 选择和计算均正确, 才可得 1 分; 缺计算或有一项不正确不得分
	3-5-2	A $\Delta H_2^\circ = -110.5 - (-272.0) = 161.5 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ 吸热反应, 随温度升高 K 增大 (1分) 选择和计算均正确, 才可得 1 分; 缺计算或有一项不正确不得分

第4题 (13分) 黄铜矿及其转化

黄铜矿(CuFeS_2)是自然界中铜的主要存在形式。炼铜的传统方法主要是火法,即使黄铜矿和氧气在控制条件下逐步反应得到单质铜。随着铜矿的减少、矿物中黄铜矿含量的降低以及环境保护的要求,湿法炼铜越来越受关注。该法的第一步也是关键的一步就是处理黄铜矿,使其中的铜尽可能转移到溶液中。

最简便的处理办法是无氧化剂存在的酸溶反应:向含黄铜矿的矿物中加入硫酸,控制浓度和温度,所得体系显蓝色且有臭鸡蛋味的气体(**A**)放出(反应1);为避免气体**A**的产生,可采用三价铁盐[如 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$]溶液处理黄铜矿,所得溶液和反应1的产物类似,但有浅黄色固体物质(**B**)生成(反应2);浅黄色固体会阻碍黄铜矿的溶解,因此,办法之一是在类似反应1的体系中引入硫酸杆菌类微生物,同时通入空气,反应产物无气体,也无黄色浑浊物(反应3),溶液中阴离子为**C**;但是,微生物对反应条件要求较为严格(如温度不能过高,酸度应适宜等)。采用合适的氧化剂如氯酸钾溶液(足量),使之在硫酸溶液中与黄铜矿反应(反应4),是一种更有效的处理方法。只是,后两种方法均有可能出现副反应(反应5),生成黄钾铁矾(**D**)。**D**是一种碱式盐(无结晶水),含两种阳离子且二者之比为1:3,它会沉积在黄铜矿上影响其溶解,应尽量避免。5.008 g **D**和足量硫酸钾在硫酸溶液中反应(反应6),得到15.10 g 铁钾矾**E**,**E**与明矾(摩尔质量为 $474.4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)同构。

4-1 写出**A**~**C**、**E**的化学式。

4-2 通过计算,写出**D**的化学式。

4-3 写出反应1~6的离子方程式(要求系数为最简整数比)。

4-1 (2分) 每个正确答案0.5分,共2分	
A: H_2S	B: S
C: SO_4^{2-} (若除SO_4^{2-}外,还指出有少量OH^-,不扣分;若多写了OH^-但无说明,不得分。)	E: $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
4-2 (5分)	
铁钾矾 E 的摩尔质量: $M_E = 474.4 + 55.85 - 26.98 = 503.3 \text{ (g} \cdot \text{mol}^{-1})$	(0.5分)
从所给条件看, $\text{D} + \text{K}_2\text{SO}_4 \rightarrow n \text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	(0.5分)
由于 D 中 K^+ 和 Fe^{3+} 之比为1:3,可知方程式中铁钾矾的计量系数为 $n = 3$ 。	(0.5分)
设 D 的摩尔质量为 M_D	
$(5.008 / M_D) : (15.10 / M_E) = 1 : 3$	(0.5分)
$M_D = M_E \times 3 \times 5.008 / 15.10 = 503.3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 3 \times 5.008 / 15.10 = 500.8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	(0.5分)
D 是一种碱式盐(无结晶水),化学式可以写作: $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_x(\text{OH})_y$ 或 $\text{KFe}_3(\text{OH})_y(\text{SO}_4)_x$	(0.5分)
$2x + y = 10$	(0.5分)
$39.10 + 3 \times 55.85 + x(32.01 + 16.00 \times 4) + (16.00 + 1.008)y = 500.8$	(0.5分)
$96.01x + 17.01y = 294.2$	
解得: $x = 2, y = 6$	(0.5分)
D 的化学式为: $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ 或 $\text{KFe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$	(0.5分)
若采用其他计算方法,过程合理,结果正确,也得5分。	
4-3 (6分) 每个正确答案1分,共6分	
反应1: $\text{CuFeS}_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{S}$	(1分)
反应2: $\text{CuFeS}_2 + 4\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 5\text{Fe}^{2+} + 2\text{S}$	(1分)
反应3: $4\text{CuFeS}_2 + 4\text{H}^+ + 17\text{O}_2 \rightarrow 4\text{Cu}^{2+} + 4\text{Fe}^{3+} + 8\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	(1分)
若只写出 $\text{CuFeS}_2 + 4\text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-}$	只得0.5分
反应4: $6\text{CuFeS}_2 + 17\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 6\text{Cu}^{2+} + 6\text{Fe}^{3+} + 12\text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 17\text{Cl}^-$	(1分)
若进一步写出 Cl^- 氧化为 Cl_2 : $\text{ClO}_3^- + 5\text{Cl}^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, 扣0.5分	
反应5: $3\text{Fe}^{3+} + \text{K}^+ + 2\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 + 6\text{H}^+$	(1分)
反应6: $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 + 2\text{K}^+ + 6\text{H}^+ + 4\text{SO}_4^{2-} + 30\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	(1分)

第 5 题 (12 分)

将某镧系元素的无水氯化物和异丙基醇钠在异丙醇中回流，得淡蓝色溶液。该溶液经蒸发浓缩、真空干燥，所得固体在甲苯中低温重结晶，析出淡蓝色针状晶体 **A**，**A** 为稀土离子的配合物，加热至 300 °C 也不分解。进一步分析表征结果如下：

(1) 溶液电导测定显示，**A** 为 1:1 电离类型，只有一种外界离子。称取 6.354 g 晶体 **A**，溶解后加入足量硝酸银溶液，得到 0.4778 g 乳白色沉淀 **B**。

(2) **A** 的元素分析结果为：C，32.02%；H，6.17%；O，14.35%；均为质量分数。

(3) 单晶 X 射线衍射分析显示，**A** 的结构中：氯仅有一种环境；稀土离子所处环境完全等同，它与配体结合形成多聚团簇，每个离子周围有 5 个氧原子；氧原子均参与配位且有 3 种类型(端基、边桥基和面桥基)。

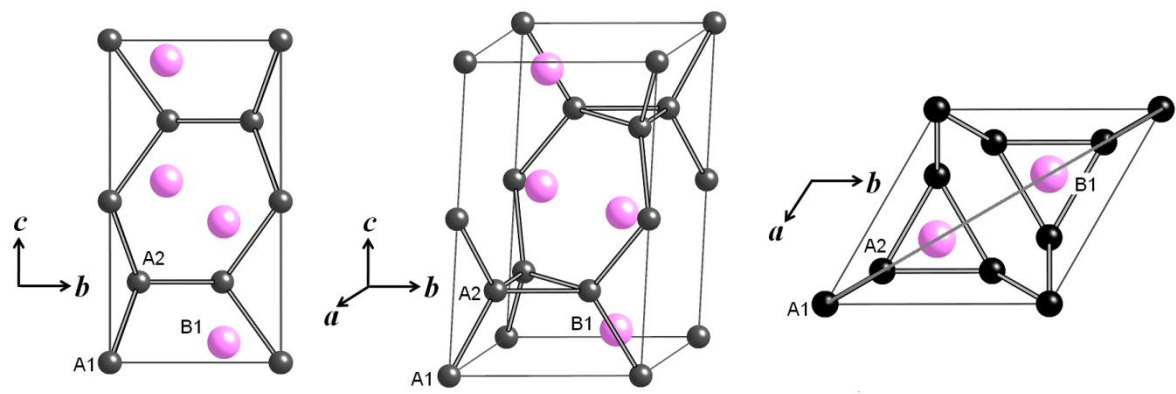
5-1 计算 **A** 的摩尔质量。

5-2 通过计算，推出 **A** 的化学式。

5-3 写出配合物结构中端基氧、边桥基氧和面桥基氧的数目。

<p>5-1 (3分)</p>	<p>所得乳白色沉淀 B 为 AgCl。 (0.5分)</p> <p>因为配合物为 1:1 电离类型，只有一种外界离子，而氯离子仅有一种环境，若将 A 写作 X^+Cl^-，生成 AgCl 的反应如下：</p> $X^+Cl^- + Ag^+ \rightarrow X^+ + AgCl \quad (1分)$ <p>所得 AgCl 物质的量：$0.4778\text{ g} / 143.3\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 3.334 \times 10^{-3}\text{ mol}$ (0.5分)</p> <p>A 的摩尔质量：$6.354\text{ g} / (3.334 \times 10^{-3}\text{ mol}) = 1905.8\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 1906\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (1分)</p>
<p>5-2 (6分)</p>	<p>结合元素分析结果，A 中碳、氢、氧、氯原子数目之比为：</p> $(1905.8 \times 32.02\% / 12.02) : (1905.8 \times 6.17\% / 1.008) : (1905.8 \times 14.35\% / 16.00) : 1$ $= 50.8 : 116.6 : 16.9 : 1 \sim 51 : 117 : 17 : 1 \quad (1分)$ <p>因异丙基醇负离子中碳氢氧的比例为 3:7:1，</p> <p>可知配合物中含 17 个异丙基醇负离子配体 (1分)</p> <p>因配合物加热至 300 °C 也不分解，故其中不含结晶水。 (1分)</p> <p>稀土离子常见的稳定价态为 +3，配位阳离子中有 17 个负离子，则稀土离子数目为：</p> $(17+1)/3 = 6 \quad (1分)$ <p>稀土离子的原子量为 M_{RE}</p> $6 \times M_{RE} + 17 \times (12.01 \times 3 + 1.008 \times 7 + 16.00) + 35.45 = 1905.8 \quad (1分)$ <p>$M_{RE} = 144.7$，可知稀土为钕 Nd (0.5分)</p> <p>A 的化学式：$[Nd_6(OC_3H_7)_{17}]Cl$ (0.5分)</p> <p>另外的解答方式参考：或者设配位团簇中共有 n 个稀土离子，稀土离子的原子量为 M_{RE}</p> $n \times M_{RE} + 17 \times (12.01 \times 3 + 1.008 \times 7 + 16.00) + 35.45 = 1905.6; \quad n \times M_{RE} = 865.7$ <p>从稀土的原子量来看，La 为 138.9, Lu 为 175.0，可以得出 n 可能值为 5 或 6</p> <p>若 $n=5$，$M_{RE} = 865.7/5 = 173.1$</p> <p>若 $n=6$，$M_{RE} = 865.7/6 = 144.3$</p> <p>前者与 Yb 符合，但因为 Yb 应为 +3 价，团簇中 5 个离子无法满足电荷平衡。故舍去</p> <p>后者与 Nd 符合，Nd 常见为 +3 价，团簇中 6 个离子也满足电荷平衡。故是钕。</p> <p>若采用其他计算方法，过程合理，答案正确，亦得 6 分</p>
<p>5-3 (3分)</p>	<p>端基氧 6 个、边桥基氧 9 个，面桥基氧 2 个</p> <p>每个正确答案 1 分，如果没有文字说明，数字的次序必须对应，否则从错序处开始全扣分。</p>

第 6 题 (9 分) 某晶体属六方晶系，晶胞参数 $a = 0.4780 \text{ nm}$, $c = 0.7800 \text{ nm}$ 。晶胞沿不同方向投影图如下，其中深色小球代表 A 原子，浅色大球代表 B 原子(化学环境完全等同)。已知 A2 原子的坐标参数为(0.8300, 0.1700, 0.2500)，B1 原子沿 c 方向原子坐标参数 $z = 0.0630$ 。



6-1 写出该晶体的化学式。

6-2 写出位于晶胞顶点和棱上的 A 原子的坐标参数；计算 A1-A2 距离。

6-3 写出所有 B 原子的坐标参数。

6-4 若将晶胞中顶角和棱上的 A 被另一种原子 C 替换，写出所得晶体的化学式。

6-1	A₂B	(1 分)
6-2 (5 分)	位于顶点和棱上的 A 原子的坐标参数: (每个正确答案 0.5 分, 共 1 分) (0, 0, 0) (0, 0, 1/2) 根据晶胞示意图, 可判断 A2 在 ab 面的投影位于平行四边形的长对角线上。 长对角线长度为 $0.4780 \text{ nm} \times 1.732 = 0.8279 \text{ nm}$ 根据 A2 原子的坐标参数, A1-A2 连线在 ab 面的投影长度: $0.8279 \text{ nm} \times 0.1700 = 0.1407 \text{ nm}$ A1-A2 距离: $[0.1407^2 + (0.7800/4)^2]^{1/2} \text{ nm} = 0.2405 \text{ nm}$	(1 分) (1 分) (1 分) (1 分) (1 分)
6-3	所有 B 原子的坐标参数: (每个正确答案 0.5 分, 共 2 分) 1/3, 2/3, 0.0630; 1/3, 2/3, 0.4370; 2/3, 1/3, 0.5630; 2/3, 1/3, 0.9370	(2 分)
6-4	A₃B₂C	(1 分)

第7题 (8分) 1960年代,稀有气体化合物的合成是化学的重要突破之一。Bartlett从 $O_2^+[PtF_6]^-$ 的生成得到启发,推测可以形成 $Xe^+[PtF_6]^-$ 。于是尝试通过Xe和 PtF_6 反应合成相应的稀有气体化合物,这一工作具有深远的意义。

7-1 后续研究发现, Bartlett 当时得到的并非 $Xe^+[PtF_6]^-$, 而可能是 $XeF^+Pt_2F_{11}^-$ 。

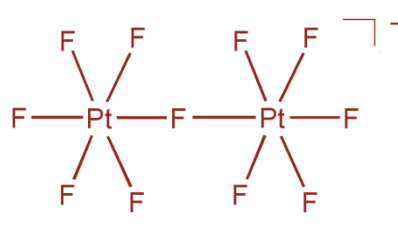
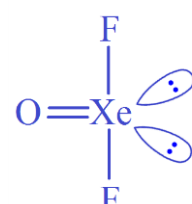
7-1-1 写出 $XeF^+Pt_2F_{11}^-$ 中 Xe 的氧化态。

7-1-2 在 $Pt_2F_{11}^-$ 结构中, 沿轴向有四次轴。画出 $Pt_2F_{11}^-$ 的结构。

7-2 后来,大量含 Xe-F 和 Xe-O 键的化合物被合成出来,如 $XeOF_2$ 。根据价层电子对互斥理论(VSEPR), 写出 $XeOF_2$ 的几何构型及中心原子所用杂化轨道类型。

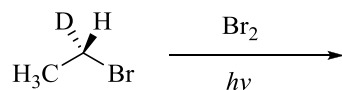
7-3 1974年合成了第一例含 Xe-N 键的化合物: XeF_2 和 $HN(SO_2F)_2$ 在 $0^\circ C$ 的二氯二氟甲烷溶剂中按 1:1 的计量关系反应, 放出 HF 得到白色固体产物 **A**。**A** 受热至 $70^\circ C$ 分解, **A** 中的 Xe 一半以 Xe 气放出, 其他两种产物与 Xe 具有相同的计量系数且其中一种是常见的氮的氟化物。写出 **A** 的化学式及其分解的反应方程式。

7-4 1989年,随着超高压下 Xe 单质固体由立方密堆积变为六方密堆积结构并显示出金属性, Xe 的惰性帽子被彻底摘掉。理论预测, 高压下 Xe 可以参与形成更复杂的化合物, 如 $Cs^I Xe^{II} Au_3$ 。若 $Cs^I Xe^{II} Au_3$ 采用钙钛矿类型的结构, 分别写出 Cs^I 和 Xe^{II} 最近邻的金原子数。

7-1-1	$XeF^+Pt_2F_{11}^-$ 中, Xe 的氧化态为: +2 (II) (1分)
7-1-2	<p>$Pt_2F_{11}^-$ 的结构:</p>  <p style="text-align: right;">(1分)</p> <p>结构式错误, 不得分; 结构式主体正确但未标电荷, 只得 0.5 分</p>
7-2	<p>$XeOF_2$ 的构型为 T 形, 杂化轨道 sp^3d (1分) 各 0.5 分</p> <p>若 $XeOF_2$ 的构型采用画图给出, 应如右图所示, F、O 及孤对电子的分布应合理, F-Xe-F 键角允许略偏离 180°</p> 
7-3	<p>A 的化学式: $Xe[N(SO_2F)_2]F$ (1分)</p> <p>如表示为: $XeFN(SO_2F)_2$ 或 $FXeN(SO_2F)_2$ 亦得 1 分</p> <p>A 分解的反应方程式: $2 Xe[N(SO_2F)_2]F \rightarrow Xe + XeF_2 + [N(SO_2F)_2]_2$ (2分)</p>
7-4	<p>$Cs^I Xe^{II} Au_3$ 结构中,</p> <p>Cs^I 周围有 12 个 Au 原子 (1分)</p> <p>Xe^{II} 周围有 6 个 Au 原子 (1分)</p> <p>若无文字说明, 12 和 6 次序写错, 则不得分。</p>

第 8 题 (共 14 分)

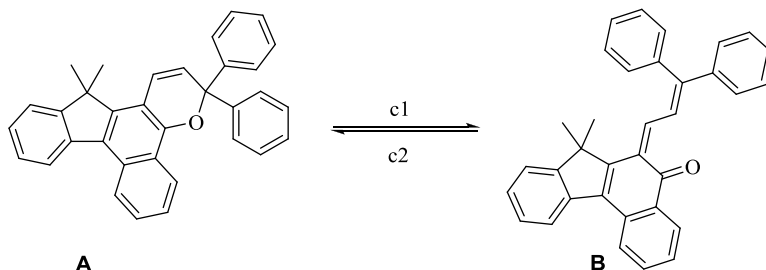
8-1 现有如下待完成的反应:



8-1-1 判断该反应物手性中心的构型。

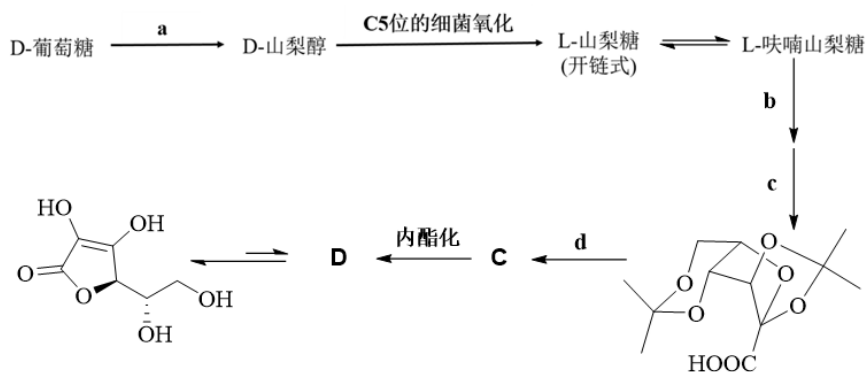
8-1-2 画出此单溴化反应所有产物的结构简式。

8-2 变色眼镜在阳光下显深色, 从而保护人的眼睛; 当人进入室内后, 镜片逐步转变为无色透明, 有利于在弱光下观察周边事物。目前流行的一种变色眼镜的变色原理如下:



判断上述变色过程中反应条件 c1 和 c2, 简述理由。

8-3 维生素 C 普遍存在于动植物中, 在动物肝脏中以葡萄糖为原料经四步反应合成; 工业生产的方式也是以葡萄糖为原料经以下过程合成的:



8-3-1 写出反应 a 和 b 的具体条件(可以不写溶剂)。

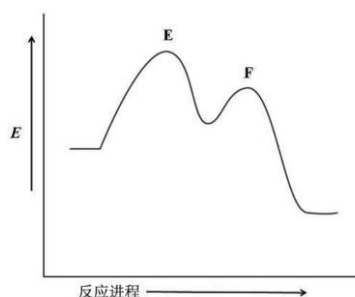
8-3-2 画出 L-山梨糖和化合物 C 的 Fischer 投影式。

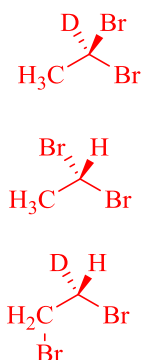
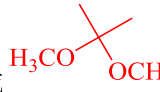
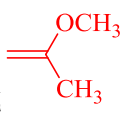
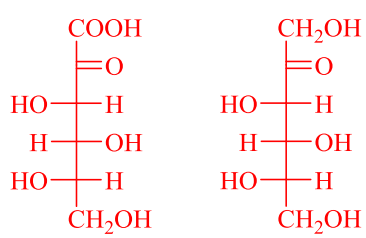
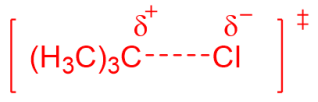
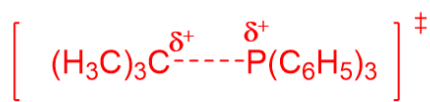
8-4 以下给出四个取代反应, 右侧是其中某一反应的反应势能图:

- (1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} + \text{NaOCH}_3 \longrightarrow$
- (2) $(\text{CH}_3)_3\text{CBr} + \text{HOCH}_3 \longrightarrow$
- (3) $(\text{CH}_3)_2\text{CHI} + \text{KBr} \longrightarrow$
- (4) $(\text{CH}_3)_3\text{CCl} + (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P} \longrightarrow$

8-4-1 指出哪个反应与此反应势能图相符。

8-4-2 画出过渡态 E 和 F 的结构式。



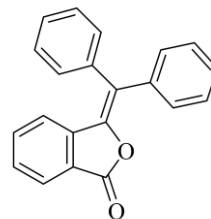
8-1 (4分)		8-2 (3分)	
1	S, 1分, 其他答案不得分	c1: 太阳光(含紫外光)	
2	 <p>每个1分, 其他答案不得分, 共3分。</p>	<p>c2: 可见光或长波长的光。 反应条件不给分。</p> <p>第一种理由: 此反应是周环反应中的电环化反应(1分), 且为自发的过程, 电环化反应的条件只有光照和受热, 由于化合物 A 的共轭链接较 B 的短, 因此显无色的应该是化合物 A(1分), 深色的应该是化合物 B(1分); 因此, 反应条件 c1 应该是在紫外光作用将 A 转化为 B, 即为太阳光(含紫外光)光照; 而在室内长波长的光或可见光作用下, 化合物 B 转化为化合物 A, 那么即为长波长光或可见光作用下向稳定化转化的过程(此时为室温)。</p> <p>第二种理由: 此反应为含氧的六元环的开环和关环的周环反应中的电环化反应(1分), 根据题意为自发的过程, A 中 4π体系的六元环在光照下开环形成 6π的开环体系, 此开环体系使得取代的两个苯环与稠环共轭, 形成大共轭体系 B, 其可以吸收可见光(1分), 因此, 显深色; 而 6π的大共轭体系化合物 B 可以在长波长或可见光作用下转化为化合物 A, 此化合物共轭体系较小, 只能吸收紫外光, 因此为无色透明(1分)。共3分。</p>	
8-3 (4分)		8-4 (3分)	
1	<p>a: NaBH₄, CH₃OH; LiAlH₄/醚, H₂/Pt, Pd 也可以; 1分; 其他条件不得分。</p> <p>b: CH₃COCH₃, H⁺; 或 ,</p> <p>H⁺; 或 , H⁺; 1分, 其他条件不得分。</p> <p>此处的酸应该为对甲苯磺酸, HCl 或硫酸也行。</p>	1	<p>反应 4</p> <p>与此反应势能图相符, 1分, 其他答案不得分</p>
2	<p>C L-山梨糖</p>  <p>1分, 其他结构式不得分。注意, 如果将 Fisher 投影式中的氧化态放在了结构式的下方, 不得分。</p>	2	<p>E</p>  <p>F</p>  <p>各 1 分; 过渡态必须包括结构简式, 将要形成或断裂的键用虚线表示; 必须有方括号, 和过渡态符号 ‡, 该符号须位于方括号的右上方。</p> <p>缺少虚线键、方括号、电荷符号、以及过渡态符号, 少画其中一个, 扣 0.5 分; 扣完 1 分为止; 其他均不得分;</p>

第9题 (11分) 某简单芳香三酮化合物在有机合成、生物化学以及分析化学中均具有重要的应用。它常以水合物的形式稳定存在，室温下此水合物在浓硫酸中与苯反应高产率地生成化合物 **G**。**G** 的核磁共振氢谱为： δ 7.27-7.34 (10H), 7.91 (2H), 8.10 (2H) ppm。

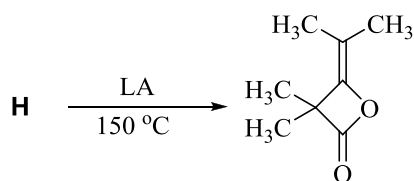
9-1 画出 **G** 的结构简式；

9-2 研究发现，当使用超酸三氟甲磺酸代替浓硫酸后，反应的产物如右图所示；

实验还表明，化合物 **G** 在三氟甲磺酸作用下也可以转化为右图中的化合物。画出化合物 **G** 转化为此产物过程中所形成的中间体 (提示：同一物种只需画出其中一个主要共振式)。



9-3 参照以上实验结果，如果希望制备以下内酯，画出所用原料 **H** 的结构简式：

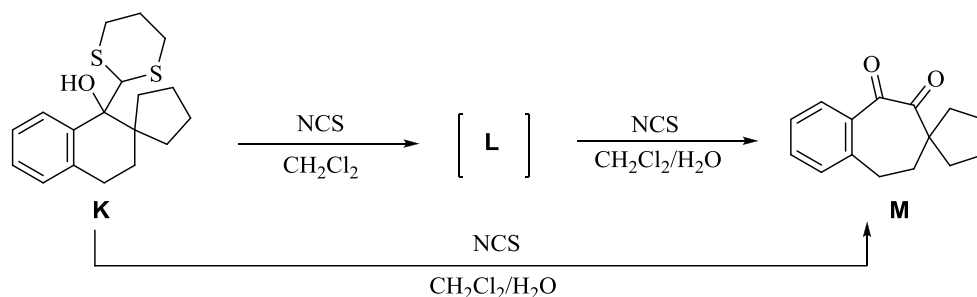


(说明：LA 为 Lewis 酸)

9-4 室温下五元环状化合物克酮酸(croconic acid, $\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_5$)在浓硫酸的作用下先与等量的苯反应形成中间体 **I** ($\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_4$)；**I** 继续在苯中反应生成 **J** ($\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{O}_3$)。画出 **I** 和 **J** 的结构简式。

9-1 (2分)	9-2 (3分)
<p>G</p> <p>2分，其他结构不得分。</p>	<p>每个1分，共3分，其他结构不得分</p>
9-3 (2分)	9-4 (4分)
<p>H</p> <p>2分，其他结构不得分。</p>	<p>I</p> <p>2分，其他结构不得分。</p>
	<p>J</p> <p>2分，其他结构不得分。</p>

第10题 (7分) 化合物**K**在二氯甲烷和水中会与*N*-氯代琥珀酰亚胺(NCS)迅速反应, 继续搅拌反应2 h后, 最终高产率地转化为**M**。如果**K**在无水二氯甲烷中与NCS反应, 可转化为**L**; **L**在二氯甲烷和水中与NCS反应定量转化为**M**。

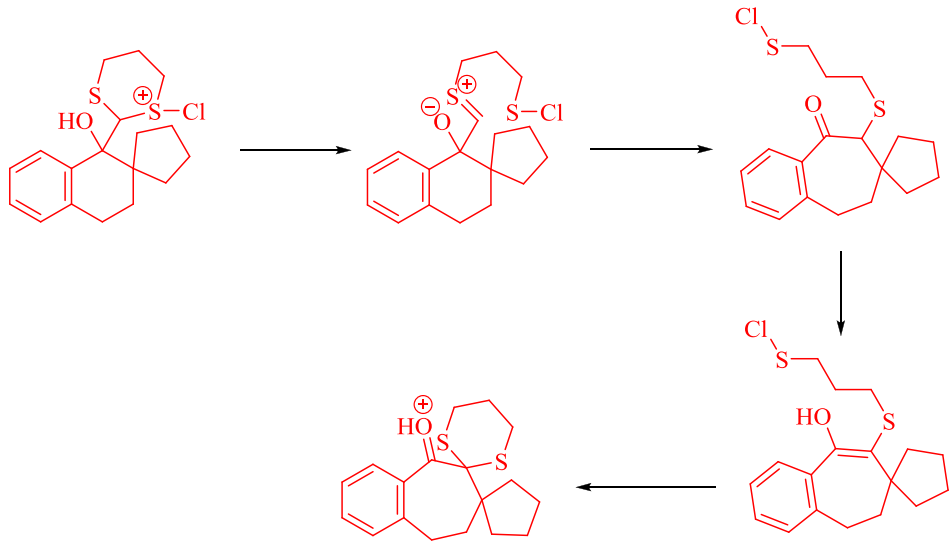


10-1 画出**L**的结构简式 (提示:**L**的核磁共振氢谱为: δ 1.01-1.07 (2H), 1.38-1.43 (4H), 1.90-2.21 (6H), 2.63-2.70 (2H), 2.95 (2H), 3.50 (2H), 7.10-7.33 (3H), 7.99 (1H) ppm)。

10-2 画出从**K**转换为**L**过程中所形成中间体的结构简式。(提示: 同一物种只需画出其中一个主要共振式。)

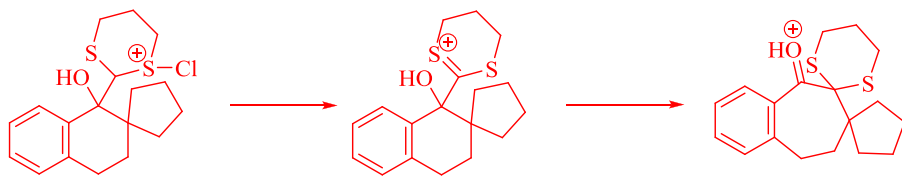
第10题 (7分)

<p>10-1 (2分)</p>	<p>2分, 其他答案不得分。</p>
<p>10-2 (5分)</p>	<p>如果10-1为</p> <p>第一种解答方案:</p> <p>或</p>



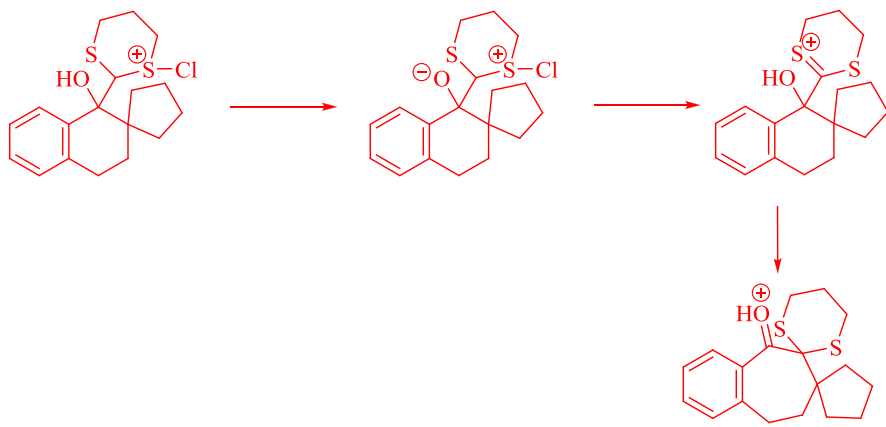
每个1分，共5分

第二种解答方案:



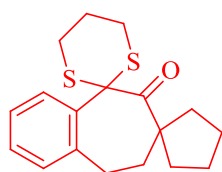
每个1分，共3分 (说明: 只得3分)

或

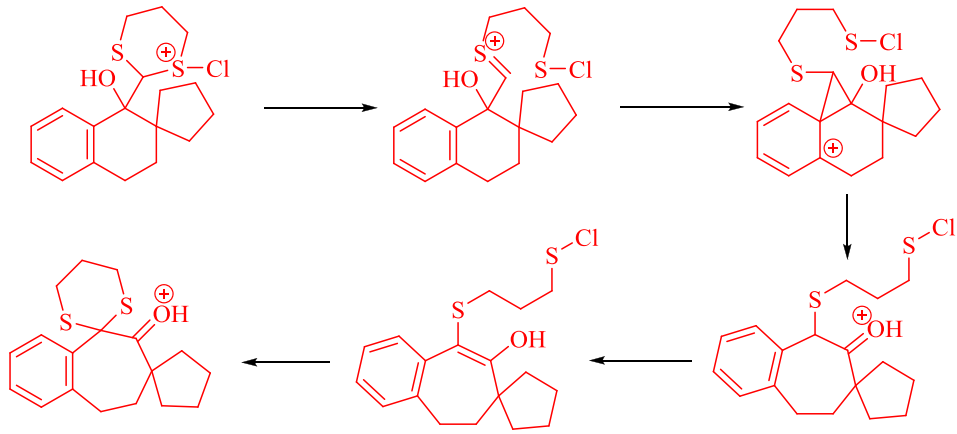


每个1分，共4分 (说明: 只得4分)

如果10-1的答案为:

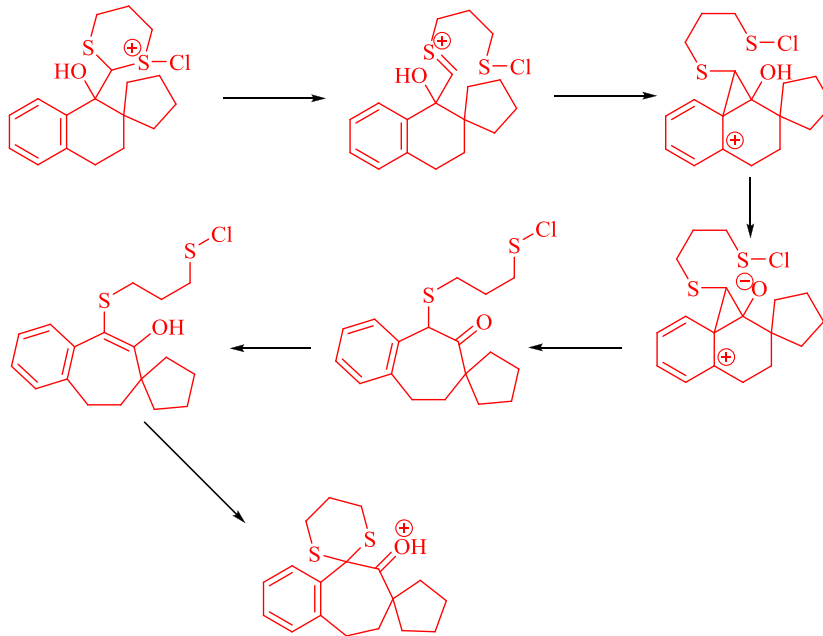


第三种解答方案:



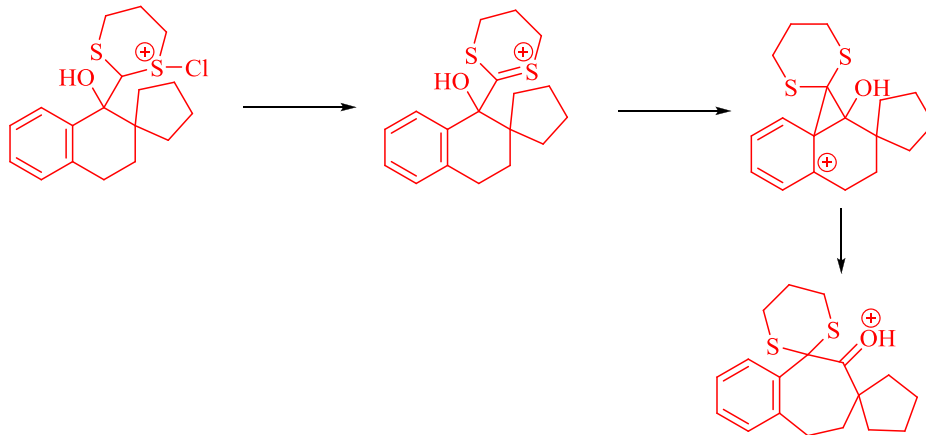
共5分, 错一个扣1分, 扣完5分为止;

或



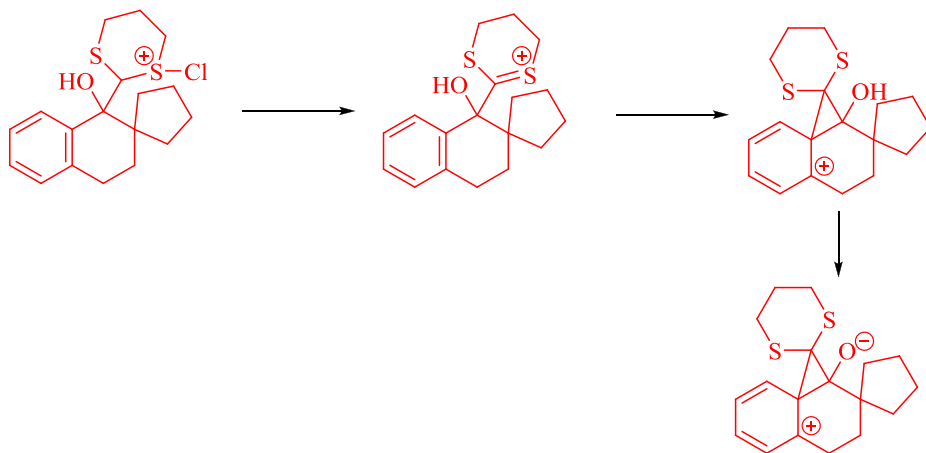
共5分, 错一个扣1分, 扣完5分为止;

第四种解答方案:



每个1分, 共4分; (说明: 只得4分)

或



每个1分，共4分；（说明：只得4分）