

中国化学会第 24 届全国高中学生化学竞赛（省级赛区）

试卷、答案及评分标准

(2010 年 9 月 15 日)

| | | | | | | | | | | | | |
|----|----|---|---|---|----|---|----|---|----|----|----|-----|
| 题号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 总分 |
| 满分 | 15 | 5 | 7 | 8 | 11 | 8 | 13 | 6 | 11 | 7 | 9 | 100 |

评分通则

1. 凡要求计算或推导的，必须示出计算或推导过程。没有计算或推导过程，即使结果正确也不得分。
2. 有效数字错误，扣 0.5 分，但每一大题只扣 1 次。
3. 单位不写或表达错误，扣 0.5 分，但每一大题只扣 1 次。
4. 只要求 1 个答案，而给出多个答案，其中有错误的，不得分。
5. 方程式（不是反应式！）不配平不得分。
6. 用铅笔解答（包括作图）无效。
7. 使用涂改液涂改的解答无效。
8. 不包括在标准答案的 0.5 分的题，可由省、市、自治区评分组讨论决定是否给分。
9. 答案中红色字为标准答案，而蓝字体（加下划线）为注释语不属于答案。

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 元素周期表 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| H 1.008 | | | | | | | | | | | | | | | | | He 4.003 |
| Li 6.941 | Be 9.012 | | | | | | | | | | | B 10.81 | C 12.01 | N 14.01 | O 16.00 | F 19.00 | Ne 20.18 |
| Na 22.99 | Mg 24.31 | | | | | | | | | | | Al 26.98 | Si 28.09 | P 30.97 | S 32.07 | Cl 35.45 | Ar 39.95 |
| K 39.10 | Ca 40.08 | Sc 44.96 | Ti 47.88 | V 50.94 | Cr 52.00 | Mn 54.94 | Fe 55.85 | Co 58.93 | Ni 58.69 | Cu 63.55 | Zn 65.39 | Ga 69.72 | Ge 72.61 | As 74.92 | Se 78.96 | Br 79.90 | Kr 83.80 |
| Rb 85.47 | Sr 87.62 | Y 88.91 | Zr 91.22 | Nb 92.91 | Mo 95.94 | Tc 98.91 | Ru 101.1 | Rh 102.9 | Pd 106.4 | Ag 107.9 | Cd 112.4 | In 114.8 | Sn 118.7 | Sb 121.8 | Te 127.6 | I 126.9 | Xe 131.3 |
| Cs 132.9 | Ba 137.3 | La-Lu | Hf 178.5 | Ta 180.9 | W 183.9 | Re 186.2 | Os 190.2 | Ir 192.2 | Pt 195.1 | Au 197.0 | Hg 200.6 | Tl 204.4 | Pb 207.2 | Bi 209.0 | Po [210] | At [210] | Rn [222] |
| Fr [223] | Ra [226] | Ac-Lr | Rf | Db | Sg | Bh | Hs | Mt | Ds | Rg | Cn | Uut | Uuq | Uup | Uuh | Uus | Uuo |

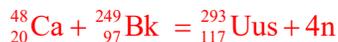
| | | | | | | | | | | | | | | |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| La | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|

| | | | | | | | | | | | | | | |
|----|----|----|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Ac | Th | Pa | U | Np | Pu | Am | Cm | Bk | Cf | Es | Fm | Md | No | Lr |
|----|----|----|---|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|

气体常数 $R = 8.31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 法拉第常数 $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ 阿佛加德罗常数 $N_A = 6.022142 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

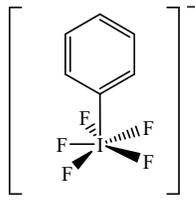
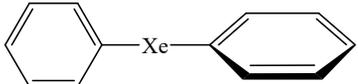
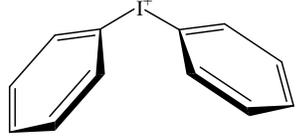
第 1 题 (15 分)

1-1 2009 年 10 月合成了第 117 号元素，从此填满了周期表第七周期所有空格，是元素周期系发展的一个里程碑。117 号元素是用 ^{249}Bk 轰击 ^{48}Ca 靶合成的，总共得到 6 个 117 号元素的原子，其中 1 个原子经 p 次 α 衰变得到 ^{270}Db 后发生裂变；5 个原子则经 q 次 α 衰变得到 ^{281}Rg 后发生裂变。用元素周期表上的 117 号元素符号，写出得到 117 号元素的核反应方程式（在元素符号的左上角和左下角分别标出质量数和原子序数）。



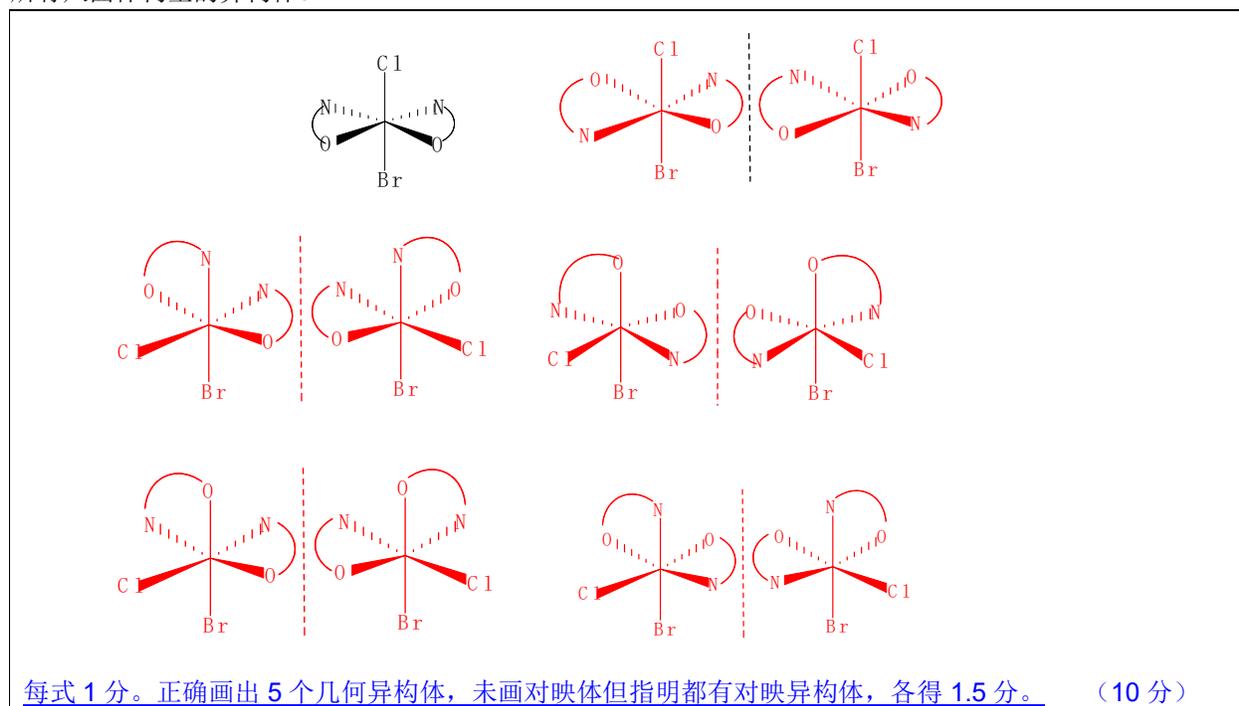
每式 1 分，画箭头也得 1 分。两式合并为 $6{}^{48}_{20}\text{Ca} + 6{}^{249}_{97}\text{Bk} = 294{}^{294}_{117}\text{Uus} + 5{}^{293}_{117}\text{Uus} + 23n$ 也得满分。（2 分）

1-2 写出下列结构的中心原子的杂化轨道类型：

| | | |
|--|--|---|
|  $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{IF}_5]^-$ |  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Xe}$ |  $[\text{I}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]^+$ |
| sp^3d^3 (1 分) 其他答案不得分。 | sp^3d (1 分) 其他答案不得分。 | sp^3 (1 分) 其他答案不得分。 |

(3 分)

1-3 一氯一溴二(氨基乙酸根)合钴(III)酸根离子有多种异构体，其中之一可用如下简式表示。请依样画出其他所有八面体构型的异构体。



第 2 题 (5 分) 最近我国有人报道，将 0.1 mol L^{-1} 的硫化钠溶液装进一只掏空洗净的鸡蛋壳里，将蛋壳开口朝上，部分浸入盛有 0.1 mol L^{-1} 的氯化铜溶液的烧杯中，在静置一周的过程中，蛋壳外表面逐渐出现金属铜，同时烧杯中的溶液渐渐褪色，并变得混浊。

2-1 设此装置中发生的是铜离子和硫离子直接相遇的反应，已知 $\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ 和 $\varphi^\ominus(\text{S}/\text{S}^{2-})$ 分别为 0.345 V 和 -0.476 V ， $nFE^\ominus = RT \ln K$ ， E^\ominus 表示反应的标准电动势， n 为该反应得失电子数。计算 25°C 下硫离子和铜离子反应得到铜的反应平衡常数，写出平衡常数表达式。



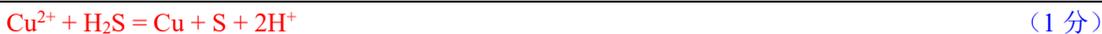
代入计算式的数值因约化导致计算结果 (K) 值不同, K 值的指前因子在 5.60~6.93 范围内均得满分。

$$K = [\text{Cu}^{2+}]^{-1}[\text{S}^{2-}]^{-1}; \quad \text{严格的表达式为 } K = ([\text{Cu}^{2+}]^{-1}[\text{S}^{2-}]^{-1}) \times c_{\text{O}_2}^2 \quad (1 \text{ 分})$$

2-2 金属铜和混浊现象均出现在蛋壳外, 这意味着什么?

硫离子可从蛋壳内通过蛋壳上的微孔向蛋壳外扩散并与铜离子反应生成铜和硫, 而铜离子不能通过蛋壳微孔向蛋壳内扩散。 两个要点各 0.5 分。 (1 分)

2-3 该报道未提及硫离子与铜离子相遇时溶液的 pH。现设 pH = 6, 写出反应的离子方程式。

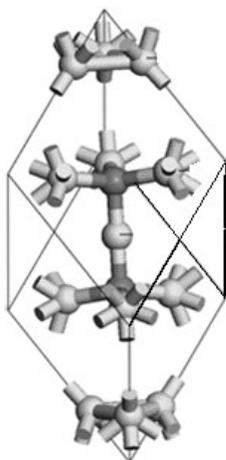


将方程式中的 H_2S 写成 HS^- 或 S^{2-} , 即使方程配平了, 也不得分。

2-4 请对此实验结果作一简短评论。

开放式。只要写出了有一定合理性的评论均可得分。 (1 分)

第 3 题 (7 分) 早在 19 世纪人们就用金属硼化物和碳反应得到了碳化硼。它是迄今已知的除金刚石和氮化硼外最硬的固体。1930 年确定了它的理想化学式。左下图是 2007 年发表的一篇研究论文给出的碳化硼晶胞简图。



3-1 该图给出了晶胞中的所有原子, 除“三原子”(中心原子和与其相连的 2 个原子)外, 晶胞的其余原子都是 B_{12} 多面体中的 1 个原子, B_{12} 多面体的其他原子都不在晶胞内, 均未画出。图中原子旁的短棍表示该原子与其他原子相连。若上述“三原子”都是碳原子, 写出碳化硼的化学式。

B_4C 或 CB_4 答 B_{12}C_3 得 0.5 分。 (1 分)

3-2 该图有什么旋转轴? 有无对称中心和镜面? 若有, 指出个数及它们在图中的位置(未指出位置不得分)。

有一根 3 重旋转轴(过上述“三原子”的直线)。 (1 分)
 有对称中心, 在晶胞中心。 (1 分)
 有 3 个镜面。镜面之一垂直于纸面并通过上述“三原子”; 3 个镜面的面间角为 60° , 其交线为三重轴。 (1.5 分)
 有 3 根 2 重旋转轴, 通过镜面角平分面, 与三重轴垂直, 交点为对称中心。 (1.5 分)
(共计 5 分)

3-3 该晶胞的形状属于国际晶体学联合会在 1983 年定义的布拉维系七种晶胞中的哪一种? (注: 国际晶体学联合会已于 2002 年改称 Bravais systems 为 lattice systems, 后者尚无中文译名。)

标准答案是菱方或“菱面体”(rhombohedral), 答“三方”(trigonal), 虽不符合国际晶体学联合会的推荐性规定, 但考虑到国内许多教科书的现状, 仍给 0.5 分。只答“素晶胞”不得分, 答“菱方素晶胞”不扣分。 (1 分)

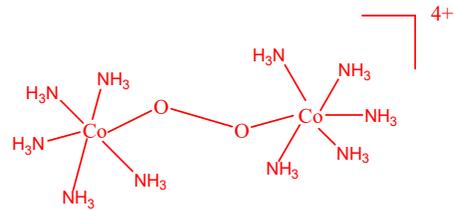
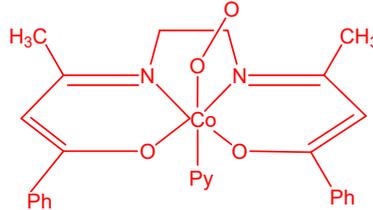
第 4 题 (8 分)

4-1 分别将 O_2 、 KO_2 、 BaO_2 和 $\text{O}_2[\text{AsF}_6]$ 填入与 O—O 键长相对应的空格中。

| | | | | |
|--------|----------------------------|--------------|---------------|----------------|
| O—O 键长 | 112 pm | 121 pm | 128 pm | 149 pm |
| 化学式 | $\text{O}_2[\text{AsF}_6]$ | O_2 | KO_2 | BaO_2 |

每空 0.5 分。 (2 分)

4-2 在配合物 **A** 和 **B** 中, O_2 为配体与中心金属离子配位。**A** 的化学式为 $[\text{Co}_2\text{O}_2(\text{NH}_3)_{10}]^{4+}$, 其 O—O 的键长为 147 pm; **B** 的化学式为 $\text{Co}(\text{bzacen})\text{PyO}_2$, 其 O—O 的键长为 126 pm, Py 是吡啶($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), bzacen 是四齿配体 $[\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{O})=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NCH}_2^-]_2$ 。**B** 具有室温吸氧, 加热脱氧的功能, 可作为人工载氧体。画出 **A** 和 **B** 的结构简图(图中必须明确表明 O—O 与金属离子间的空间关系), 并分别指出 **A** 和 **B** 中 Co 的氧化态。

| 配合物 | A | B |
|---------|---|--|
| 结构简图 |  |  |
| Co 的氧化态 | +3 | +3 |

结构简图第 1 空 2 分，第 2 空 3 分，O-O-Co 画成直线扣 0.5 分，氧化态每空 0.5 分。 (6 分)

第 5 题 (11 分) 把红热的玻璃棒插入橙红色固体 A 中，A 受热后喷射出灰绿色粉末 B 和无色无味气体 C。镁在 C 中加热生成灰色固体 D。B 在过量的 NaOH 溶液中加热溶解，得到绿色溶液 E。将适量 H₂O₂ 加入 E 中，加热，得到黄色溶液 F。F 酸化后变为橙色溶液 G。向 G 中加入 Pb(NO₃)₂ 溶液，得到黄色沉淀 H。

5-1 写出 A、B、C、D、E、F、G 和 H 的化学式。

| | | | | | | | |
|---|--|---|----------------------------------|---|--|---|--------------------------------|
| A | (NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ | B | Cr ₂ O ₃ | C | N ₂ | D | Mg ₃ N ₂ |
| E | NaCr(OH) ₄ | F | Na ₂ CrO ₄ | G | Na ₂ Cr ₂ O ₇ | H | PbCrO ₄ |

每个化学式 0.5 分 E 写 NaCrO₂ 也得满分。 (4 分)

5-2 写出由 E 转变为 F，F 转变为 G，G 转变为 H 的离子方程式。

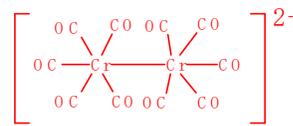
| | |
|---------|--|
| E 转变为 F | $2\text{Cr}(\text{OH})_4^- + 3\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^- = 2\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}_2\text{O}$ |
| F 转变为 G | $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ |
| G 转变为 H | $2\text{Pb}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{PbCrO}_4 \downarrow + 2\text{H}^+$ |

每个方程式 1 分。E 转变为 F，写 CrO₂⁻ 配平，也得满分。 (3 分)

5-3 A 中的金属元素 M 可以形成 MO₂ 和 ZnM₂O₄，它们均为磁性材料，广泛用于制作磁带和磁盘。分别写出 MO₂ 和 ZnM₂O₄ 中 M 的价电子组态。

3d²，3d³ (1 分)

5-4 A 中的金属元素 M 可以形成不同形式的羰基化合物或者羰基阴离子，按照 18 电子规则画出 Na₂[M₂(CO)₁₀] 的阴离子结构，指出 M 的氧化态。

| | |
|---|----------------------------------|
|  | Cr 的氧化态 -1 结构式 2 分，氧化态 1 分 (3 分) |
|---|----------------------------------|

第 6 题 (8 分) 在我国青海、西藏等地有许多干涸盐湖盛产一种钠盐 Q。Q 为一种易溶于水的白色固体。Q 的水溶液用硫酸酸化，得到弱酸 X。X 为无色小片状透明晶体。X 和甲醇在浓硫酸存在下生成易挥发的 E。E 在空气中点燃呈现绿色火焰。E 和 NaH 反应得到易溶于水的白色固态化合物 Z (分子量 37.83)。

6-1 写出由 Q 得到 X 的离子方程式。

$\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ = 4\text{H}_3\text{BO}_3$ 写 B₄O₇²⁻ 配平的方程式也得满分。 (1 分)

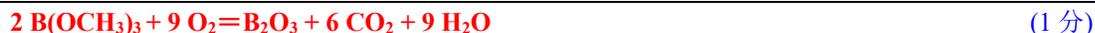
6-2 写出 X 在水中的电离方程式。

$\text{B}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{B}(\text{OH})_4^- + \text{H}^+$ (1 分)

6-3 写出 X 和甲醇在浓硫酸存在下生成 E 的化学方程式。



6-4 写出 E 燃烧反应的化学方程式。



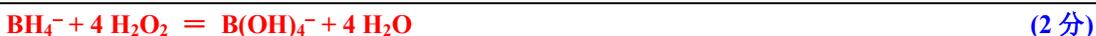
6-5 写出由 E 和 NaH 制备 Z 的化学反应方程式。



6-6 Z 在水溶液里的稳定性与溶液 pH 有关，pH 越大越稳定。为什么？

水溶液的 pH 越大， $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 越低， BH_4^- 和 H_3O^+ 的反应越难，因而 NaBH_4 越稳定。 (1 分)

6-7 近年来，用 Z 和过氧化氢构建一种新型碱性电池已成为热门的研究课题。该电池放电时，每摩尔 Z 释放 8 摩尔电子，标准电动势大于 2 V。写出这种电池放电反应的离子方程式。



第 7 题 (13 分) 分子筛是一种天然或人工合成的泡沸石型水合铝硅酸盐晶体。人工合成的分子筛有几十种，皆为骨架型结构，其中最常用的是 A 型、X 型、Y 型和丝光沸石型分子筛，化学组成可表示为 $M_m[\text{Al}_p\text{Si}_q\text{O}_{n(p+q)}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。

7-1 Si^{4+} 、 Al^{3+} 和 O^{2-} 的离子半径分别为 41 pm、50 pm 和 140 pm，通过计算说明在水合铝硅酸盐晶体中 Si^{4+} 和 Al^{3+} 各占据由氧构成的何种类型的多面体空隙。

| Si^{4+} | Al^{3+} |
|--|--|
| $\frac{r_{\text{Si}^{4+}}}{r_{\text{O}^{2-}}} = \frac{41 \text{ pm}}{140 \text{ pm}} = 0.29$ | $\frac{r_{\text{Al}^{3+}}}{r_{\text{O}^{2-}}} = \frac{50 \text{ pm}}{140 \text{ pm}} = 0.36$ |
| 介于 0.225 和 0.414 间，四面体 | 介于 0.225 和 0.414 间，四面体 |

每个多面体 1 分；只答四面体而无正确的计算和说明，不得分。 (2 分)

根据多面体几何学计算得出结论，只要正确，亦各得 1 分。

7-2 上述化学式中的 n 等于多少？说明理由。若 M 为 2 价离子，写出 m 与 p 的关系式。

$n=2$;
理由：由 7-1 结果知， Si(Al)O_4 为骨架型结构，氧原子被 2 个四面体共用
 $(p+q) / n(p+q) = 0.5$, $n=2$
 $m = 1/2 p$

n 值和理由各 1 分；m 与 p 的关系 1 分 (3 分)

通过其他途径推算，结果正确，也得满分。

7-3 X 光衍射测得 Si-O 键键长为 160 pm。此数据说明什么？如何理解？

实测 Si-O 键键长 (160 pm) 远小于 Si^{4+} 和 O^{2-} 的离子半径之和 (181 pm)，表明 Si-O 键中已有较大的共价成分 (1 分)。 Si^{4+} 电价高、半径小，极化力较大，导致了键型变异 (离子键向共价键过渡) (1 分)

(2 分)

7-4 说明以下事实的原因：

- ① 硅铝比（有时用 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 表示）越高，分子筛越稳定；② 最小硅铝比不小于 1。

硅氧四面体和铝氧四面体无序地按硅铝原子比交替排列。① 硅-氧键强于铝-氧键；② 若 Al^{3+} 数超过 Si^{4+} 数，必出现铝氧四面体直接相连的情况，结构中引入不稳定因素，导致骨架强度削弱。

各 1 分

(2 分)

7-5 人工合成的 A 型分子筛钠盐，属于立方晶系，正当晶胞参数 $a = 2464 \text{ pm}$ ，晶胞组成为 $\text{Na}_{96}[\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。将 811.5 克该分子筛在 $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、 700°C 加热 6 小时将结晶水完全除去，得到 798.6 升水蒸气（视为理想气体）。计算该分子筛的密度 D 。

811.5 g 分子筛含水量为

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} \times 798.6 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.3144 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 973.15 \text{ K}} = 10.00 \text{ mol}$$

一个晶胞的质量为

$$\frac{(2207 + 2590 + 2697 + 6144 + 18.02x)}{6.022 \times 10^{23}} = \frac{1.364 \times 10^4 + 18.02x}{6.022 \times 10^{23}} \text{ (g)}$$

$$811.5 : \frac{13638 + 18.016x}{6.022 \times 10^{23}} = 6.022 \times 10^{24} : x \quad x = 216$$

分子筛密度为

$$D = \frac{1.364 \times 10^4 + 18.02x}{6.022 \times 10^{23} a^3} = \frac{1.364 \times 10^4 + 18.02 \times 216}{6.022 \times 10^{23} \times (2464 \times 10^{-10})^3} = 1.946 \text{ (g cm}^{-3}\text{)}$$

$n = 10.00 \text{ mol}$ 1 分； $x = 216$ 1 分； $D = 1.946 \text{ g cm}^{-3}$ 2 分。 (4 分)

用另外的算法，算式与结果皆正确（包括有效数字和单位），亦得满分。

第 8 题 (6 分) 在 25°C 和 101.325 kPa 下，向电解池通入 0.04193 A 的恒定电流，阴极 (Pt , $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$) 放出氢气，阳极 (Cu , $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$) 得到 Cu^{2+} 。用 $0.05115 \text{ mol L}^{-1}$ 的 EDTA 标准溶液滴定产生的 Cu^{2+} ，消耗了 53.12 mL 。

8-1 计算从阴极放出的氢气的体积。

阳极反应： $\text{Cu (s)} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$

阴极反应： $\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow 1/2 \text{H}_2(\text{g}) + \text{OH}^-$

电池反应： $\text{Cu (s)} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-$

Cu^{2+} 与 EDTA 按 1 : 1 络合，因此，阴极放出的氢气的摩尔数等于阳极产生的 Cu^{2+} 的摩尔数，即等于消耗的 EDTA 的摩尔数：

$$n_{\text{H}_2} = n_{\text{Cu}^{2+}} = M_{\text{EDTA}} V_{\text{EDTA}} = 0.05115 \text{ mol L}^{-1} \times 53.12 \text{ mL} = 2.717 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

给定条件下的体积为

$$V_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2} \times R \times T}{p} = \frac{2.717 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298.2 \text{ K}}{1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}} = 66.48 \text{ mL}$$

整式计算，算式和结果全对，得满分。分步计算：氢的摩尔数算式正确得 1 分；氢体积的算式正确得 1 分，结果正确（含单位和有效数字）各得 1 分。（4 分）

8-2 计算电解所需的时间(以小时为单位)。

生成 66.48 mL 氢气需 $2.717 \text{ mmol} \times 2 = 5.434 \text{ mmol}$ 电子，电解所需时间为

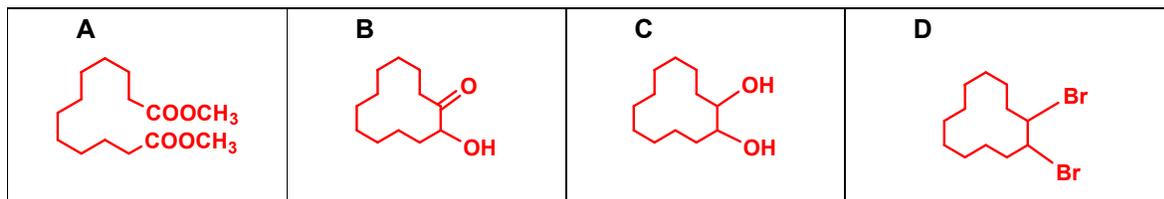
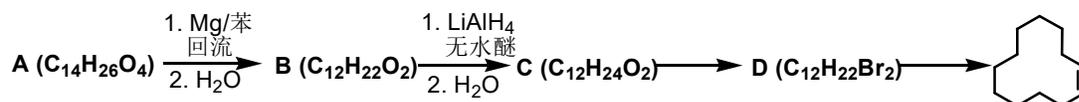
$$t = \frac{5.434 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 96485 \text{ C mol}^{-1}}{0.04193 \text{ A}} = 1.250 \times 10^4 \text{ s} = 3.472 \text{ h}$$

计算过程与结果各 1 分。

(2 分)

第 9 题 (11 分)

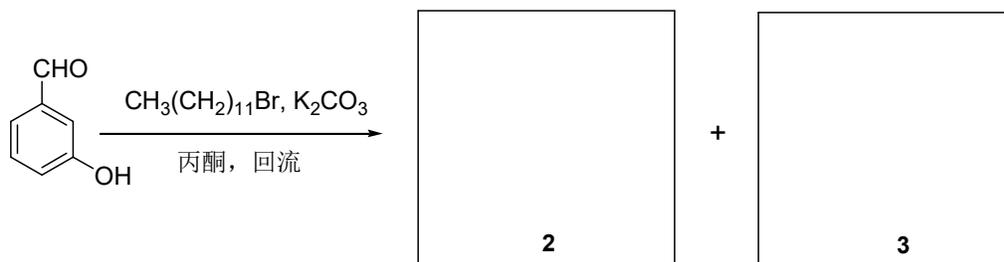
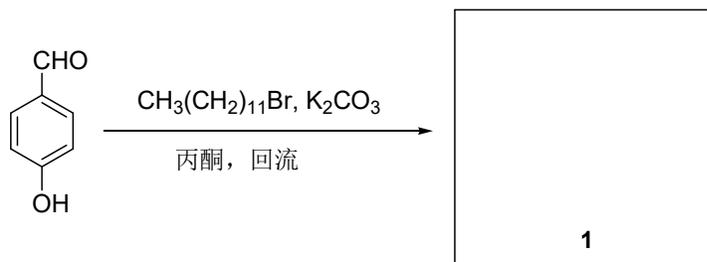
9-1 画出下列转换中 A、B、C 和 D 的结构简式（不要求标出手性）。



每个结构简式 1 分，其他答案不得分。

(4 分)

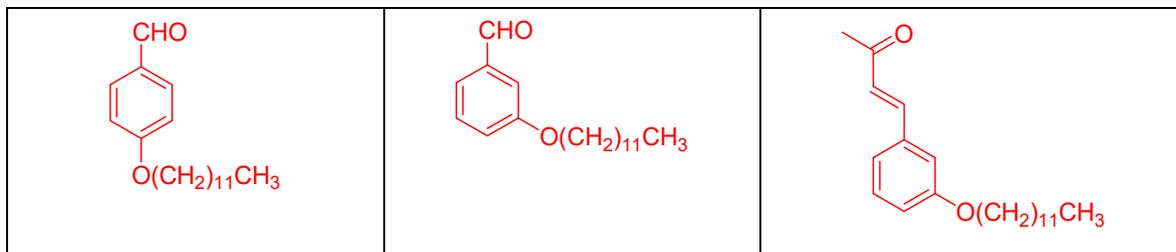
9-2 画出下列两个转换中产物 1、2 和 3 的结构简式，并简述在相同条件下反应，对羟基苯甲醛只得到一种产物，而间羟基苯甲醛却得到两种产物的原因。



1

2

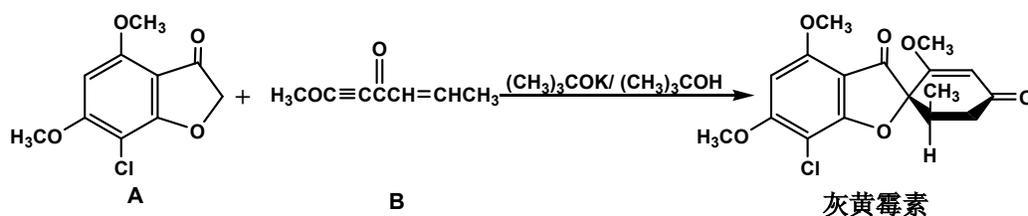
3



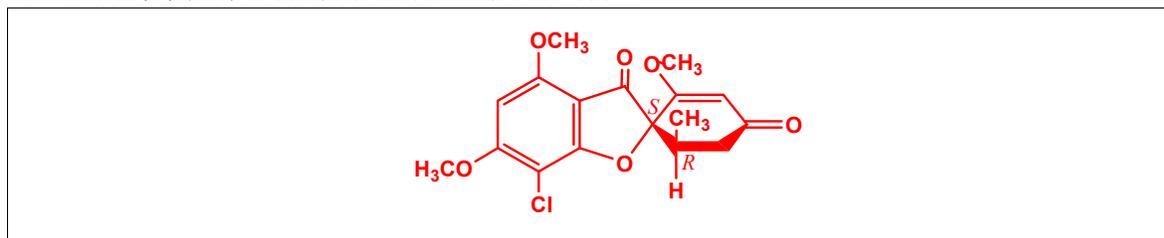
结构简式 **1** 和 **2** 各 1 分；结构简式 **3**，3 分（没有烷氧基只得 1 分， β -羟基酮只得 1 分）。若 2, 3 对换，则得分也对换。其它答案不得分，例如丙酮自身缩合不得分。 (5 分)

原因：连在苯环的烷氧基对苯环的对位比对苯环的间位有更强的给电子共轭效应 (0.5 分) 和更弱的吸电子诱导效应 (0.5 分)，致使羟基间位的醛基比对位的醛基有更强的亲电性 (0.5 分)，所以在碳酸钾的弱碱条件下，对羟基苯甲醛与丙酮不发生缩合反应而间位羟基苯甲醛可与丙酮发生羟醛缩合反应 (0.5 分)。 (2 分)

第 10 题 (7 分) 灰黄霉素是一种抗真菌药，可由 **A** 和 **B** 在三级丁醇钾/三级丁醇体系中合成，反应式如下：



10-1 在下面灰黄霉素结构式中标出不对称碳原子的构型。

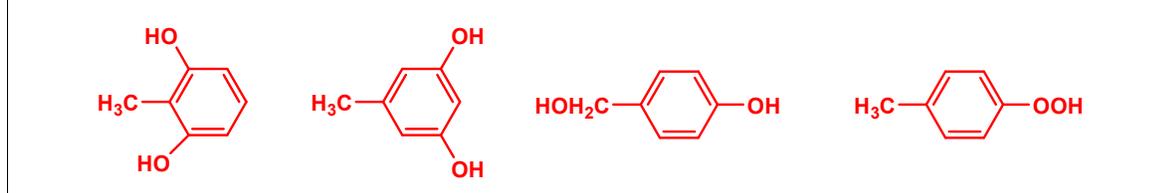


每个构型 1 分，构型错误不得分。 (2 分)

10-2 写出所有符合下列两个条件的 **B** 的同分异构体的结构简式：

- ① 苯环上只有两种化学环境不同的氢；② 分子中只有一种官能团。

B 的同分异构体：



每个结构简式 1 分。 (4 分)

10-3 写出由 **A** 和 **B** 生成灰黄霉素的反应名称。

迈克尔加成。

答 1,4-共轭加成或共轭加成都得满分，答加成只得 0.5 分。 (1 分)

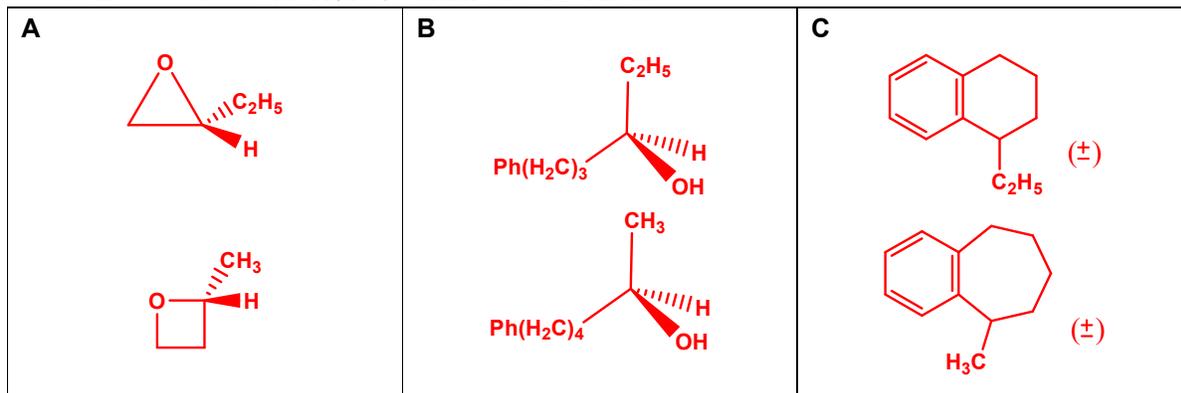
第 11 题 (9 分) 化合物 **A** 由碳、氢、氧三种元素组成，分子量 72，碳的质量分数大于 60%。**A** 分子中的碳原子均为 sp^3 杂化。**A** 与 2-苯基乙基溴化镁在适当条件下反应后经水解生成 **B**。**B** 在质子酸的催化作用下生成 **C**。经测定 **B** 分子只含 1 个不对称碳原子，其构型为 *R*。请根据上述信息回答下列问题：

11-1 写出 **A** 的分子式。

C₄H₈O 其它答案不得分。

(1 分)

11-2 画出 **A**、**B** 和 **C** 的结构简式（列出所有可能的答案）。



每个结构简式 1 分。未正确标明手性化合物 **A** 和 **B** 的构型，每个只得 0.5 分。**C** 为外消旋体，没有表示出外消旋体，每个只得 0.5 分。 (6 分)

11-3 简述由手性化合物 **B** 合成 **C** 时手性能否被保留下来的理由。

B 在质子酸的催化作用下生成平面型的碳正离子 (1 分)，它的两侧均可与苯环反应，从而生成一对外消旋体，所以 **B** 的手性不能完全被保留下来 (1 分)。(2 分)

郑重声明：本试题及答案的版权属中国化学会所有，不经中国化学会化学竞赛负责人授权，任何人不得翻印、不得在出版物或互联网网站上转载、贩卖、赢利，违者必究。本试卷和答案将分别于 2010 年 9 月 12 和 15 日 12:00 在网站 <http://edu.sina.com.cn/> 和 <http://www.ccs.ac.cn/> 上公布。