

# 2021 年全国中学生化学竞赛春季联赛 测试二

2021 年 5 月 16 日下午 山东济南

提示：试卷二分为有机化学（第 1~8 题）和分析化学（第 9~12 题）两部分。

## 有机化学部分

说明：有机化学的题目不是按照难度进行排序，请同学根据自己的水平进行解答。切记！

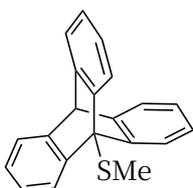
缩写：Ac：乙酰基 Ar：芳基 *t*-Bu：叔丁基 *m*CPBA：间氯过氧苯甲酸 DMSO：二甲亚砜

DBU：1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯 eq：当量 NBS：*N*-溴代马来酰亚胺

NCS：*N*-氯代马来酰亚胺 rt：室温 TEMPO：2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧化物

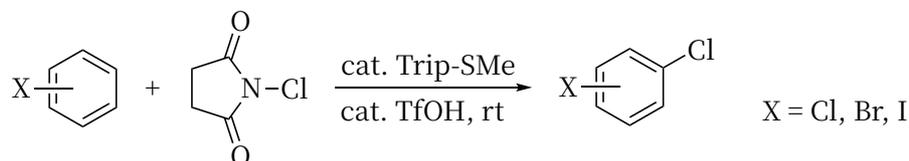
TfOH：三氟甲磺酸 TMEDA：四甲基乙二胺 TMS：三甲基硅基 Ts：对甲基苯磺酰基

**第 1 题** (13 分) 在近十年来，在有机化合物的骨架中引入氟和氟化取代基的反应，且研究这些目标化合物的特定性质一直是有机合成、药物以及化学生物学领域关注的焦点。2000 年，日本科学家 M. Miura 和合作者发展了一种新的 Lewis 碱类催化剂(Trip-SMe)：

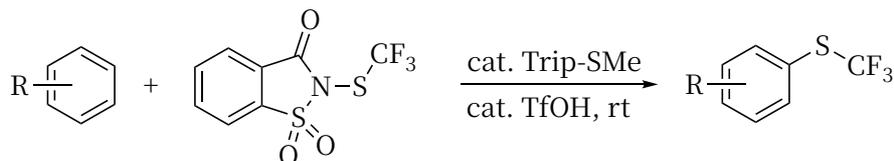


Trip-SMe

此化合物在三氟甲磺酸(TfOH)共同作用下可以催化卤代苯与 NCS 转化为氯代卤苯：



2021 年，他们继续利用此催化剂发展了芳环上的三氟甲磺基化反应：

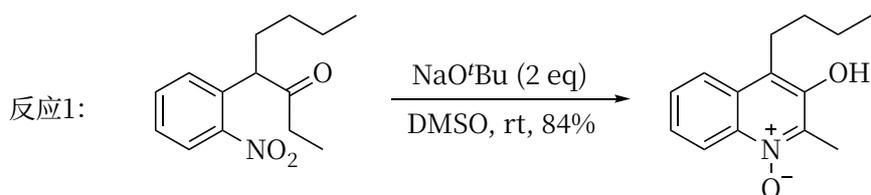


**1-1** 实验结果表明，没有 TfOH 参与，无法实现苯环的三氟甲磺基化反应。请解释 TfOH 在此转换中的作用。

**1-2** *N*-三氟甲磺基取代的苯并磺酰亚胺中的哪一个原子碱性最强？

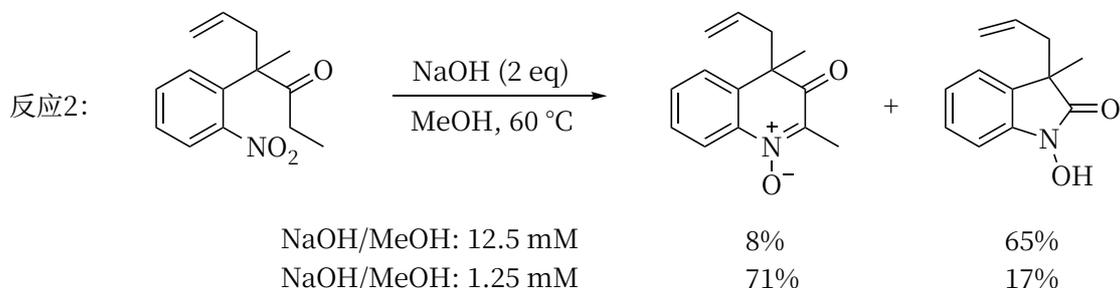
**1-3** 请画出 Trip-SMe 正离子化后的可能的结构式。

**第 2 题** (21 分) 硝酮作为一个重要的官能团在五元杂环的合成中展示了重要的作用。2017 年，日本有机化学家 M. Yokoshima 等报道了利用酮羰基的  $\alpha$  位与硝基反应形成 *N*-氧化喹啉的合成方法：



氘代实验结果说明，羰基  $\alpha$  位氢几乎以同等几率被氘原子取代(苄位氘代率为 24%；另一个  $\alpha$  位氘代率为 19%)；当加入 0.5 当量的叔丁醇钾，产率为 49%。以上结果表明这个反应应该不是通过  $6\pi$  或  $8\pi$  体系的电环化反应。

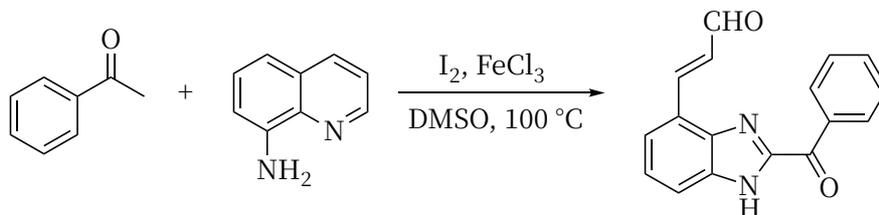
2021 年，他们利用苄位双烷基取代的酮为原料，继续研究此合成方法。重复反应一的条件，没有得到相应的产物，只得到了底物分解的结果。当利用 NaH 作碱，也没有得到相应的产物，只回收了原料。只有在 NaOH 作用下，可以得到痕量的产物硝酮；提高反应温度至  $60\text{ }^\circ\text{C}$ ，控制 NaOH 甲醇溶液浓度为  $12.5\text{ mM}$  时，可以得到 8% 的硝酮衍生物与 65% 的吡啶酮类化合物；将 NaOH 甲醇溶液浓度降低为  $1.25\text{ mM}$ ，可以将硝酮衍生物的产率提高到 71%。



请仔细分析以上数据和实验结果，回答以下问题：

- 2-1 假定反应 1 是通过电环化反应进行的，画出  $6\pi$  或  $8\pi$  体系的结构简式。
- 2-2 画出反应 1 转换过程中可能的中间体的结构简式。
- 2-3 此论文的作者对反应 2 提出了与反应一不同的转换过程，认为反应 2 的两个产物均有相同的前三个中间体，请画出这三个中间体的结构式。(提示：请注意形成五元环和六元环的过程中不同的反应位点、不同的进攻基团及其电性)
- 2-4 请解释反应 2 中碱浓度的不同导致产物的产率比例反转的原因。(提示：请理解强碱的作用)
- 2-5 请解释反应 1 和反应 2 产生不同结果的原因。

**第 3 题** (12 分) 近几年，*N*-杂环体系的开环反应受到了广泛关注。这些反应不仅为创造具有显著生理活性和独特物理性能的新颖分子开辟了新的途径，而且丰富了*N*-杂环反应活性的内涵。2021 年，中国有机化学家 A. X. Wu 发展了一种新的基于喹啉环开环的合成苯并咪唑环的方法：



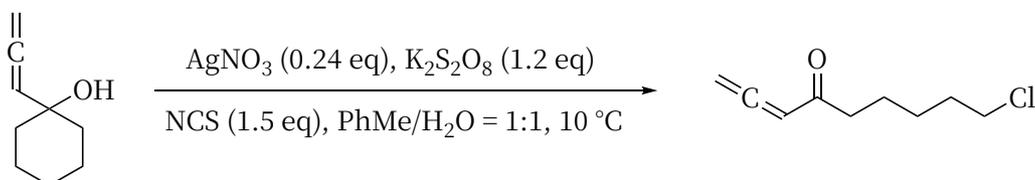
这个反应需加入约 1.6 当量的  $\text{I}_2$ 、DMSO 以及苯乙酮在  $100\text{ }^\circ\text{C}$  下先反应一段时间，接着加入 8-氨基喹啉和 1.0 当量的  $\text{FeCl}_3$ ，在  $100\text{ }^\circ\text{C}$  下反应 8 小时，最后再用水淬灭反应。

- 3-1 请解释碘在此反应中的作用，可以利用一个中间体的结构式表示。
- 3-2 解释 DMSO 和  $\text{FeCl}_3$  在此反应中的主要作用，并解释产物甲酰基中氧原子的来源。

3-3 请说明苯乙酮转化为何种物种与 8-氨基喹啉进行反应的, 可以利用一个中间体的结构式表示。

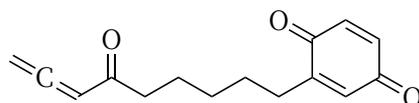
3-4 在此反应的转换过程中, 8-氨基喹啉中哪一个氮原子优先参与反应?

**第 4 题** (14 分) 由于其独特的累计二烯体系, 丙二烯骨架成为了一类重要的官能团, 存在于许多具有生理活性的天然产物和药物分子中。在丙二烯衍生物中, 丙二烯基酮作为一类重要的亲电试剂在亲核加成和环化反应中具有重要作用。2021 年, 中国有机化学家 S. Ma 发展了以丙二烯基取代的环己醇的氧化开环制备丙二烯基酮衍生物的新方法:



这是一个 AgNO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>、NCS 和 H<sub>2</sub>O 共同参与的反应体系。为了验证此反应的机理, 他们进行了以下实验:

1. 如果没有 AgNO<sub>3</sub> 参与, 反应没有生成产物, 100%原料回收;
2. 如果没有 K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 参与, 反应没有生成产物, 90%原料回收;
3. 如果没有 H<sub>2</sub>O 参与, 反应没有生成产物, 79%原料回收;
4. 如果没有 NCS 参与, 反应体系非常混乱, 没有生成产物, 也没有回收任何原料。
5. 在此反应体系中, 加入 2.0 eq 的 TEMPO, 没有生成产物, 100%原料回收。
6. 在此反应体系中, 加入对苯醌, 分离得到如下产物, 产率 50%, 并回收 38%原料。

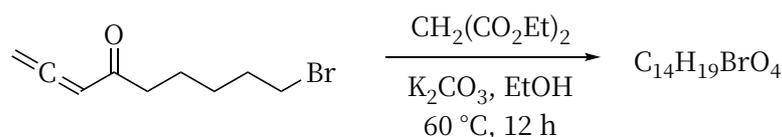


4-1 画出 S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> 的 Lewis 结构式。

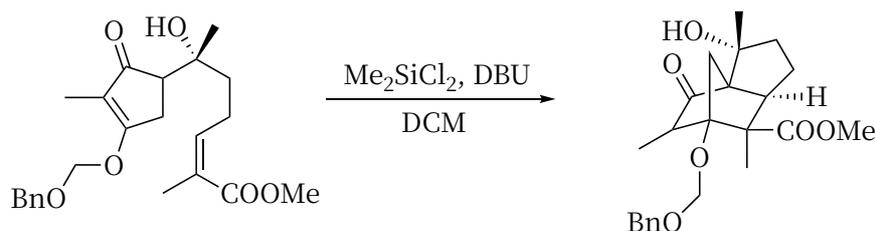
4-2 解释 K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>、Ag<sup>+</sup>、TEMPO 和对苯醌在此反应中的作用。

4-3 请给出此转换过程的两个重要中间体。

4-4 依据你的有机化学知识, 完成以下反应式:



**第 5 题** (20 分) 分子内 Diels-Alder (IMDA) 环化已被证明是有机化学家快速构建复杂分子的最有力合成方法之一。此反应具有高度的非对映选择性和区域选择性, 是天然产物全合成逆合成分析的重要切断手段之一。虽然 IMDA 反应的主要优势在于其可预测的多中心立体选择性, 但 IMDA 立体控制的某些方面仍然具有挑战性。2021 年, 美国有机化学家 S. D. Rychnovsky 报道了利用  $\pi$ -面导向实现高立体选择性的 IMDA 反应:



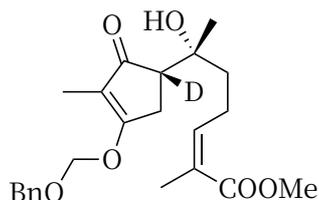
此反应的实验过程为：在 0 °C 下，将二甲基二氯化硅的二氯甲烷溶液慢慢加入到原料酮的二氯甲烷溶液中；随即，将 DBU 的二氯甲烷溶液慢慢加入到上述反应混合物中。此反应混合物在 0 °C 反应 10 分钟，再在室温反应 10 分钟，接着再在 40 °C 反应 13 小时。冷却到室温后，反应液用吡啶-HF 溶液处理。柱分离后得到产物。由于反应具有高度的区域选择性和立体选择性，产物为唯一的。

5-1 请说明二甲基二氯化硅的作用。

5-2 请画出 IMDA 反应的过渡态立体结构，并判断产物中羰基  $\alpha$  位甲基的立体化学（朝上或朝下）。

5-3 你认为在此条件下最有可能的非 IMDA 反应或 Michael 加成的副产物是什么？可以用结构式表示。

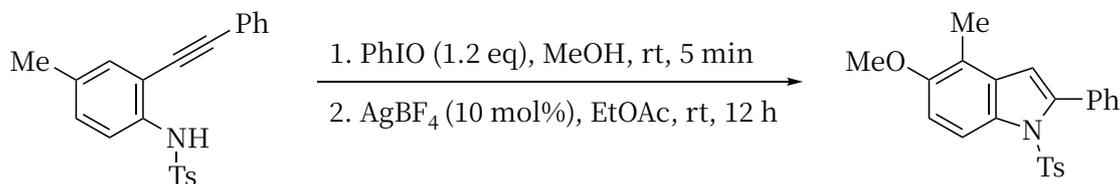
5-4 为了验证此反应的转换机理，实验人员使用了同位素标记的方法，以下面这个化合物为原料：



实验结果发现原料中的 D 可以 100% 呈现在产物中，请画出产物的立体结构（需明确标出 D 原子的立体结构），并画出此过程的两个中间体结构式。

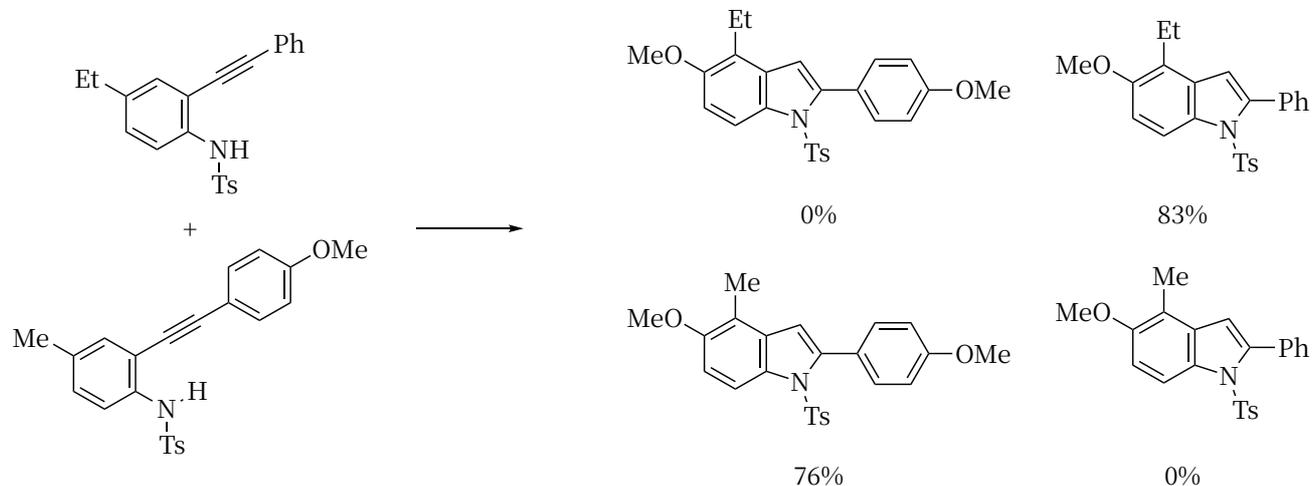
### 第 6 题 (18 分)

4-烷基吡啶骨架作为核心的结构单元存在于一系列生物碱中，如农棒碱、麦角碱、5-羟苯胺、三叶草素和苦槐素等等。吡啶环的 C4 位具有亲电性，无法进行直接的烷基化反应。在过去这些年来，有机化学家尝试了很多的合成方法合成此类化合物，如 Claisen 和 Cope 重排、过渡金属催化的偶联反应、以及光催化反应等。2021 年，中国有机化学家 R.Fan 以 2-炔基-4-烷基苯胺为原料发展了简捷的方法合成了 4-烷基吡啶类化合物：

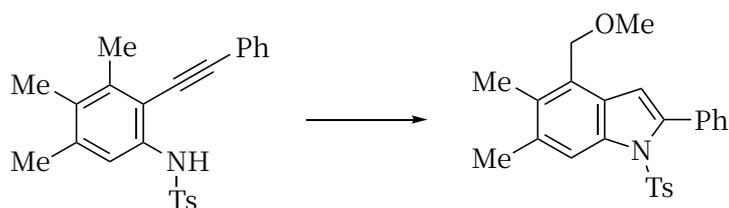


此反应的过程为：在室温下，将 PhIO 加入到 *N*-(4'-甲基苯磺酰基)-2-苯基乙炔基-4-甲基苯胺的甲醇溶液中。5 分钟后，原位除去甲醇，浓缩物溶于乙酸乙酯，加入 AgBF<sub>4</sub>，接着在室温下搅拌 12 小时。后处理后得到产物，产率为 89%。为了验证实验机理，研究人员在同样的条件下进行了以下反应：

验证实验一：



## 验证实验二:

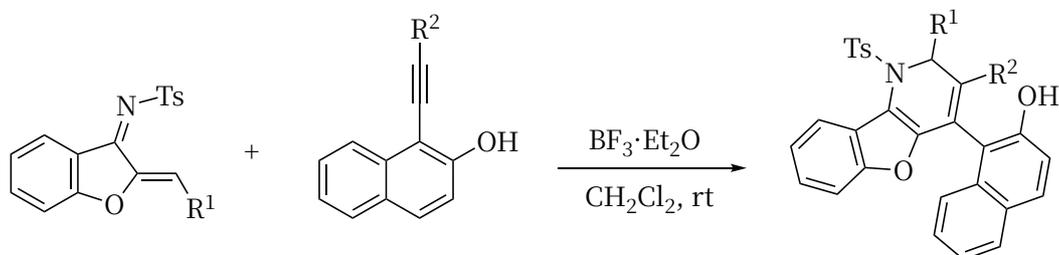


依据以上实验结果, 请回答以下问题:

- 6-1 请画出 PhIO 与底物反应后的产物结构式。
- 6-2 仔细分析验证实验一的结果, 请说明你所得出的结论。
- 6-3 在此反应中,  $\text{Ag}^+$  是作为  $\pi$ -酸参与反应, 请画出三个  $\text{Ag}^+$  参与的反应中间体。
- 6-4 请画出验证实验二中醚键形成的过程。

## 第 7 题 (10 分)

苯并呋喃并吡啶骨架存在与许多具有高度生理活性的天然产物中。2021 年, 中国有机化学家 B.Jiang 等报道了简捷合成此类骨架的方法:

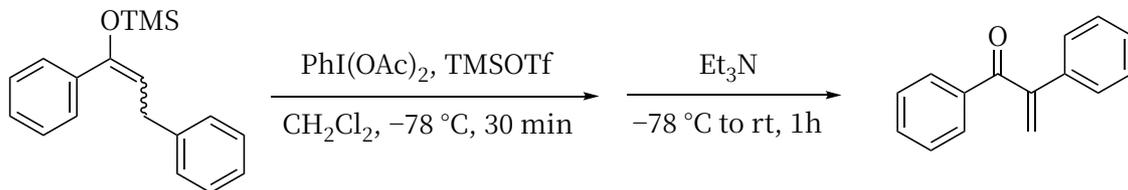


实验结果表明, 当  $\text{R}^1$  和  $\text{R}^2$  无论是吸电子还是给电子基团, 也无需考虑空阻的大小, 均能给出满意的产率和非对映选择性。但是, 当炔基的邻位没有酚羟基取代或取代基为甲氧基时, 目标产物的产率为 0。依据以上实验结果, 请回答以下问题:

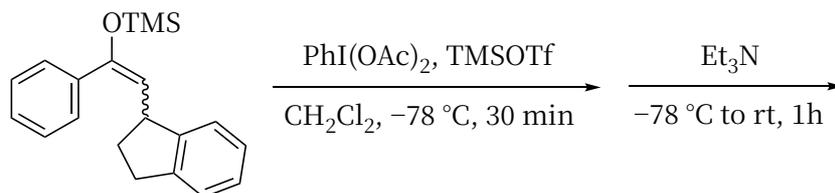
- 7-1 请画出以上转换的中间体结构简式;
- 7-2 请判断主要产物的结构中  $\text{R}^1$  和酚羟基的立体构型 (顺式或反式)。

## 第 8 题 (12 分)

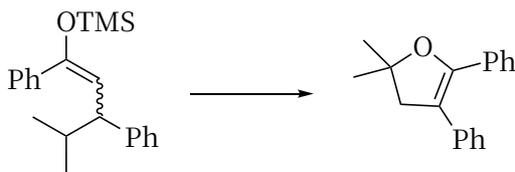
羰基  $\alpha$  位的芳基化反应一直是有机合成领域研究的热点。2021 年, 奥地利有机化学家 N. Maulide 等发展了三价碘参与的酮羰基  $\alpha$  位的芳基化反应:



- 8-1 请给出这个转换的中间体结构式。
- 8-2 依据反应机理, 完成以下反应:

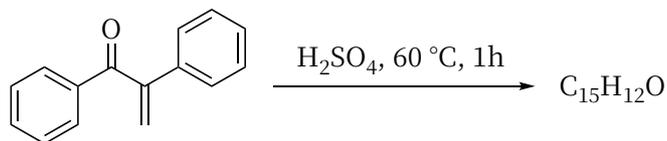


8-3 当使用以下底物时，产物为二氢呋喃类衍生物，产率为 62%:



请画出此反应的中间体结构式（与 8-1 一致的中间体无需再画）。

8-4 完成以下反应式:



## 分析化学部分

### 第 9 题 (6 分)

硼酸  $\text{H}_3\text{BO}_3$  的酸性太弱 ( $\text{p}K_a = 9.24$ )，不能用  $\text{NaOH}$  直接准确滴定。若使之与甘露醇  $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_4\text{CHOH}$  反应转化为络合酸后，其  $K_a$  增大近 5 个数量级，可用  $\text{NaOH}$  滴定。在药物制备中，硼酸的测定方法为：将试样灰化，除去有机物，再溶解于  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，中和该溶液，加入  $\text{CH}_3\text{OH}$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，将生成的硼酸甲酯蒸馏并用  $\text{NaOH}$  溶液吸收。之后，除去同时蒸出的甲醇并中和溶液，加入甘露醇，用  $\text{NaOH}$  标准溶液滴定。

9-1 若一分子硼酸与两分子甘露醇反应，写出反应方程式（提示：反应后硼为四配位）。

9-2 取某试样 0.8755 g，按上述办法处理后，采用浓度为 0.1075 M 的  $\text{NaOH}$  溶液滴定，消耗 14.75 mL。计算试样中  $\text{H}_3\text{BO}_3$  的质量分数。 [ $M_r(\text{H}_3\text{BO}_3) = 61.85$ ]

### 第 10 题 (14 分)

可用碘量法测定肼 ( $\text{H}_2\text{NNH}_2$ ) 的纯度，其中，碘将肼氧化为  $\text{N}_2$ 。称取 1.4286 g 试样溶于水并定容至 1.000 L，移取 50.00 mL 试液，滴定消耗碘标准溶液 42.41 mL。碘溶液标定方法如下：称取 0.4123 g  $\text{As}_2\text{O}_3$  基准物溶于  $\text{NaOH}$  溶液，将该溶液调至  $\text{pH} \approx 8$ ，滴定耗去碘溶液 40.28 mL。

10-1 写出碘量法测定肼以及碘溶液标定反应的方程式。

10-2 计算肼的纯度。 [ $M_r(\text{As}_2\text{O}_3) = 197.84$ ,  $M_r(\text{H}_2\text{NNH}_2) = 32.045$ ]

### 第 11 题 (18 分)

欲将 100 mL 0.10 M  $\text{HCl}$  溶液的  $\text{pH}$  从 1.00 增加至 5.04，需加入固体醋酸钠 ( $\text{NaAc}$ ) 多少克（假设加入  $\text{NaAc}$  后溶液体积不变）？ [ $M_r(\text{NaAc}) = 82.0$ ,  $\text{p}K_a(\text{HAc}) = 4.74$ ]

### 第 12 题 (12 分)

欲使 10.0 mmol  $\text{CaC}_2\text{O}_4(\text{s})$  刚好溶于 1.0 L  $\text{HCl}$  中，计算  $\text{HCl}$  最小浓度。 [ $K_{\text{sp}}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 10^{-7.8}$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ :  $\text{p}K_{\text{a1}} = 1.3$ ,  $\text{p}K_{\text{a2}} = 4.3$ ]