

2024 年全国中学生化学竞赛春季联赛 答案

2024 年 2 月 16 日 08:00~12:00 山东济南

第 1 题 化学中的定量关系

1-1 为测定有机硫胺素样品中的硫含量，需将样品中的硫首先转化成 H_2S ，用 I_2 标准溶液吸收使之转化为 S（反应 1），过量的碘则用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定（反应 2）。称取 0.5750 g 硫胺素样品，其转化所得 H_2S 以 15.00 mL 浓度为 0.03200 M I_2 标准溶液吸收，后续滴定消耗 26.29 mL 浓度为 0.01750 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液。

1-1-1 写出反应 1 和反应 2 的离子方程式。

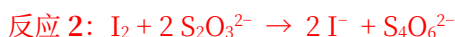
1-1-2 计算硫胺素样品中 S 的百分含量。

1-2 移取 HCl-FeCl_3 ($\text{pH} \approx 2$) 试样溶液 25.00 mL，以 0.02000 M EDTA 滴定至终点，消耗 18.00 mL EDTA。另取 25.00 mL 该试样，准确加入上述滴定时消耗的 EDTA，之后以甲基红为指示剂，以 0.05000 M NaOH 滴定至终点，消耗 23.20 mL。计算该试样溶液中 HCl 和 FeCl_3 的浓度。（考虑到溶解度问题，配制 EDTA 溶液采用的是乙二胺四乙酸的二钠盐溶液）

1-3 现有一草酸盐混合样品，由 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ （式量 134.0）和 KHC_2O_4 （式量 128.1）组成。称取 0.2586 g 该样品，置于 250 mL 锥形瓶中，加约 20 mL 纯水溶之，加 5 mL 的 2.0 M 的 H_2SO_4 酸化，以 0.01660 M KMnO_4 标准溶液滴定该溶液，消耗 48.39 mL。

1-3-1 写出滴定反应方程式。

1-3-2 计算样品中的 KHC_2O_4 的百分含量。



1-1-2 总 I_2 : $n_{\text{tot}} = 15.00 \text{ mL} \times 0.03200 \text{ M} = 0.4800 \text{ mmol}$

过量的 I_2 : $n_{\text{exc}} = 0.5 \times 26.29 \text{ mL} \times 0.01750 \text{ M} = 0.2300 \text{ mmol}$

与 I_2 反应的 H_2S : $n(\text{H}_2\text{S}) = n_{\text{tot}} - n_{\text{exc}} = 0.2500 \text{ mmol}$

硫胺素样品中 S 的含量: $w = 0.2500 \text{ mmol} \times 32.07 \text{ g mol}^{-1} \div 0.5750 = 1.39\%$

1-2 滴定消耗 EDTA: $n(\text{EDTA}) = 18.00 \text{ mL} \times 0.02000 \text{ M} = 0.3600 \text{ mmol}$

滴定消耗 NaOH: $n(\text{NaOH}) = 23.20 \text{ mL} \times 0.05000 \text{ M} = 1.160 \text{ mmol}$

混合液中 Fe^{3+} 的量: $n(\text{Fe}^{3+}) = n(\text{EDTA}) = 0.3600 \text{ mmol}$

混合液中 Fe^{3+} 的浓度: $c(\text{Fe}^{3+}) = 0.3600 \text{ mmol} \div 25.00 \text{ mL} = 0.01440 \text{ M}$

EDTA 与 Fe^{3+} 反应，1 mol Fe^{3+} 释放 2 mol H^+

混合液中 HCl 的浓度: $c(\text{HCl}) = [n(\text{NaOH}) - 2n(\text{Fe}^{3+})] \div 25.00 \text{ mL} = 0.01760 \text{ M}$



1-3-2 $n(\text{MnO}_4^-) = 48.39 \text{ mL} \times 0.01660 \text{ M} = 0.8033 \text{ mmol}$

$n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 2.5n(\text{MnO}_4^-) = 2.008 \text{ mmol} = n(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) + n(\text{KHC}_2\text{O}_4)$

又有: $134n(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) + 128.1n(\text{KHC}_2\text{O}_4) = 0.2586$

解得: $n(\text{KHC}_2\text{O}_4) = 1.775 \text{ mmol}$

样品中的 KHC_2O_4 的百分含量: $1.775 \text{ mmol} \times 128.1 \text{ g mol}^{-1} \div 0.2586 = 87.9\%$

第2题 冰晶石及其衍生结构

冰晶石是一种天然矿物，其对氧化铝具有的独特溶度能力，在 Hall-Heroult 工艺制铝的工业生产中作为电解质。电解池正常运行时温度通常控制在 955~965 °C 之间，低于冰晶石的熔点(1011 °C)。室温下冰晶石为单斜结构的 α -相，温度高于 550 °C 则变为立方结构的 β -相。

2-1 通过元素替代，在室温下即可获得立方相的冰晶石衍生结构，钾冰晶石就是其中的代表性实例。该化合物的结构可以从以下角度分析： Na^+ 作立方密堆积， Al^{3+} 填入所有的八面体空隙， K^+ 填入所有的四面体空隙， F^- 位于所有相邻 Na-Al 连线上。

2-1-1 写出钾冰晶石的化学式并判断其点阵型式。

2-1-2 结构分析显示，钾冰晶石晶胞参数 $a = 8.119 \text{ \AA}$ ，若将晶胞原点放在 Na^+ 原子上，离原点最近的一个 F^- 离子的坐标参数是(0.2775,0,0)。计算 Na—F，Al—F，K—F 的键长。（单位 Å ）

2-2 基于钾冰晶石的结构，可以进行系列变换，从而将结构关联起来。为突出重点并简化分析，可认为 F^- 位于所有相邻 Na-Al 连线的中点，其他离子位置保持不变。

2-2-1 若将 Na^+ 和 Al^{3+} 的位置都换成另一种元素 M ，其他原子位置均保持不变，写出新结构的组成、晶体的点阵型式和晶胞参数。

2-2-2 若将 Na^+ 和 Al^{3+} 都去掉，用另一种元素 E 取代 K^+ 和 F^- ，假设原子位置都不变，写出由元素 E 形成的晶体中一个晶胞内所有原子的坐标(晶胞原点取在 E 原子上)。

2-2-3 若将 Al^{3+} 和 F^- 去掉，并沿 a ， b ， c 方向间隔去掉一半的 K^+ ，再用另一种元素 G 取代所有的 Na^+ 和剩余的 K^+ ，假设原子位置都不变，写出所形成晶体的结构基元及晶胞参数。

2-3 根据所给钾冰晶石结构的特点，判断它可以和以下哪种结构类型关联：

- a.萤石 b.钙钛矿 c.金红石 d.方石英

2-4 写出钾冰晶石结构与在 2-3 中所选结构的具体关联方式（即阴阳离子的对应关系）。

2-1-1 NaKAlF_6 ，面心立方

2-1-2 Na—F 键长： $d = 0.2775a = 2.253 \text{ \AA}$

Al—F 键长： $d = 0.5a - d(\text{Na—F}) = 1.806 \text{ \AA}$

K—F 键长： $d = \sqrt{(a/4)^2 + (a/4)^2 + (0.25^2 - 0.2775^2)a^2} = 2.879 \text{ \AA}$

2-2-1 MKF_3 ，简单立方， $1/2a$ （或 4.060 \AA ）

2-2-2 E 的结构为面心立方：(0, 0, 0) (0, 1/2, 1/2) (1/2, 0, 1/2) (1/2, 1/2, 0)

2-2-3 面心立方结构基元：2个 G 晶胞参数： $a_G = a$ （或 8.119 \AA ）

2-3 钾冰晶石可看成双钙钛矿结构，选择 b

2-4 如果钙钛矿以 ABO_3 表示，A 位离子是 K^+ ；B 位由 Na^+ 和 Al^{3+} 交替占据；O 位置被 F^- 占据。

第3题 未知物的推测

某种非金属硫化物矿是一种柔软的橙红色晶体（分子晶体 A ），它在光照下转化成另一种晶型 B ， B 为橙黄色单斜棱柱状晶体。 A 和 B 分子中的中心元素的原子近似按照四面体排布，并与同样数目的硫原子以不同的方式结合。 A 分子对称性高，每种元素只有一种化学环境，而 B 分子中只有一个对称面，每种元素均有三种不同的化学环境。 A 与 NaOH 反应（反应 1），得到两种盐 C 和 D （中心元素氧化数相同）和一种单质 E 。将 C 的溶液酸化并通入 H_2S ，可以得到沉淀 F ； F 溶解在 Na_2S 中又得到了 D 。 C 与浓盐酸反应得到 G ， G 与

NaBH₄反应得到气体 H (分子量 77.95, 反应 2), H 热分解得到 E。C 也可以在酸中直接与 NaBH₄反应 (化学计量比为 1:1, 反应 3), 除得到白色片状沉淀外, 还得到 H₂与气体 I。

3-1 写出 B-I 的化学式 (若是分子, 写分子式)。

3-2 写出反应 1~3 的离子方程式。

3-1 A = B: As₄S₄ C: Na₃AsO₃ 或 NaAsO₂ D: Na₃AsS₃ E: As

F: As₂S₃ G: AsCl₃ H: AsH₃ I: As₂H₄

3-2 反应 1: $3 \text{As}_4\text{S}_4 + 24 \text{OH}^- \rightarrow 4 \text{AsO}_3^{3-} + 4 \text{AsS}_3^{3-} + 4 \text{As} + 12 \text{H}_2\text{O}$

或: $3 \text{As}_4\text{S}_4 + 16 \text{OH}^- \rightarrow 4 \text{AsO}_2^- + 4 \text{AsS}_3^{3-} + 4 \text{As} + 8 \text{H}_2\text{O}$

反应 2: $4 \text{AsCl}_3 + 3 \text{BH}_4^- \rightarrow 4 \text{AsH}_3 + 3 \text{BCl}_3 + 3 \text{Cl}^-$

反应 3: $2 \text{AsO}_3^{3-} + 2 \text{BH}_4^- + 8 \text{H}^+ \rightarrow \text{As}_2\text{H}_4 + 2 \text{B(OH)}_3 + 3 \text{H}_2$

第 4 题 磷化学: 含 P—C 键的功能性化合物的构筑

磷几乎存在于地球上的所有生物中, 也广泛应用于药品、农药、食品添加剂、阻燃剂和其他功能性材料中。功能性含磷分子通常存在 P—X 键 (X = C、N、O、S、Si 等), 传统的制备方法是从磷酸及其盐类开始的, 这种制备流程需要 1500 °C 的高温并使用高毒性的试剂, 耗能高、对环境污染大。因此, 寻找温和、高效且具有普适性的合成功能化含磷分子的方法非常重要。

文献报道了一种温和的三氯硅烷还原法: 将磷酸与四正丁基氯化铵 *n*-Bu₄NCl (简称为 TBACl, 下同) 反应, 得到关键的前体 [TBA](H₂PO₄)。在无水无氧条件下, [TBA](H₂PO₄) 与三氯硅烷在 110 °C 下加热数天, 以高产率得到白色的离子化合物固体 A。反应还生成其他两个有用的产物 B 和 C, 其中 B 是一种氯代的硅醚单体, 与水作用可以得到高聚硅醚; 气体 C 可以在金属催化剂下还原烯烃和炔烃。已知 B 中 Si 元素的质量分数为 19.7%; 反应得到的 A、B、C 摩尔比为 1:4:6。

4-1 写出 A、B、C 的化学式。

4-2 写出制备 A 的化学反应方程式。

4-3 上述这种制备方法很难得到纯的化合物 A, 因为常常会产生一个难以分离的副产物 [TBA]₂(Si₆Cl₁₄)。研究发现, 这个副产物的阴离子 Si₆Cl₁₄²⁻ 本质上是一个 Lewis 酸碱加合物, 它具有非常有趣的结构: 离子中只有两种不同环境的氯, 且存在一条六重轴和垂直于六重轴的镜面。

4-3-1 画出 Si₆Cl₁₄²⁻ 的结构示意图。

4-3-2 指出 Si₆Cl₁₄²⁻ 离子中的 Lewis 酸、碱分别是什么? 指出该 Lewis 酸碱加合物的成键作用方式。

4-4 为避免生成上述副产物的生成, 研究者筛选了其他磷酸盐物种作为起始反应物。研究发现, 这个反应对少量的水分子并不敏感, 若用 [TBA]₃(P₃O₉)·2H₂O 作为起始反应物与三氯硅烷反应, 不会生成其他副产物。

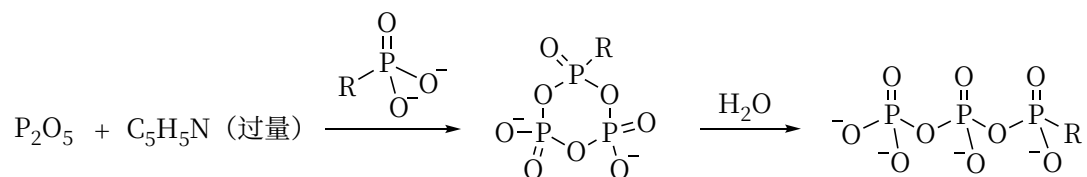
4-4-1 画出 P₃O₉³⁻ 的结构。

4-4-2 写出 [TBA]₃(P₃O₉)·2H₂O 与三氯硅烷反应制备化合物 A 的反应方程式。

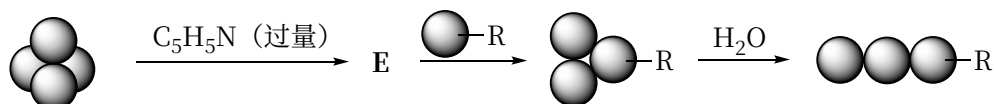
4-4-3 通过对反应的监测, 发现该反应过程中存在一个高对称性的中间体离子 D²⁻, 结构中存在一条三重轴和三条垂直于三重轴的二重轴。如果用 [TBA]₃(P₃O₉)·2H₂O 与四氯化硅以摩尔比 2:1 反应, 也可以得到离子 D²⁻。画出 D²⁻ 的结构。

4-5 化合物 A 可与各种卤代烷反应, 得到含 P-C 键的产物。如果以 CH₃(CH₂)₆CH₂Cl 与 1.5 当量的 A 反应, 之后在温和条件下水解, 可得到一种烷基磷化合物, 画出它的结构。

4-6 把用上述方法得到的各种含 P—C 键的化合物进行氧化, 可以作为合成子用来合成各种有生物活性的修饰 ATP 变体分子。以如下的反应为例:

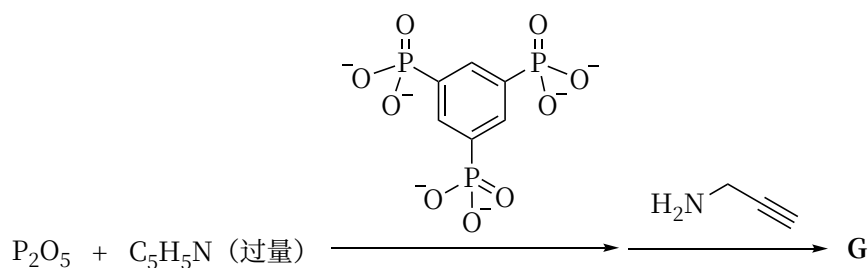
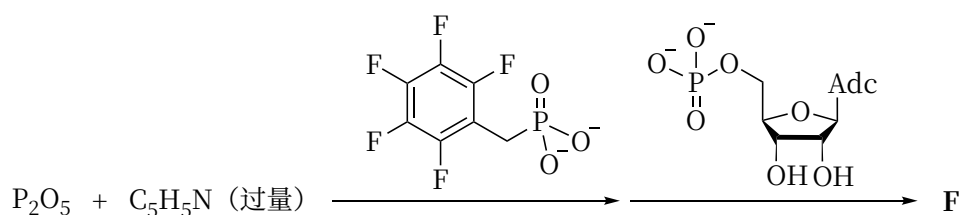


其中 R 为有机基团, E 为中间产物。为简化合成过程的表示方法, 用 “●” 来表示相应的基团:



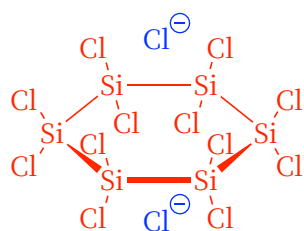
4-6-1 画出 E 的结构简式。

4-6-2 用简化的图表示下面两个反应最终产物 F、G 的结构:



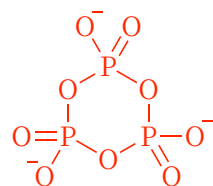
4-1 A: [TBA][P(SiCl₃)₂] B: O(SiCl₃)₂ C: H₂

4-2 [TBA](H₂PO₄) + 10 HSiCl₃ → [TBA][P(SiCl₃)₂] + 4 O(SiCl₃)₂ + 6 H₂



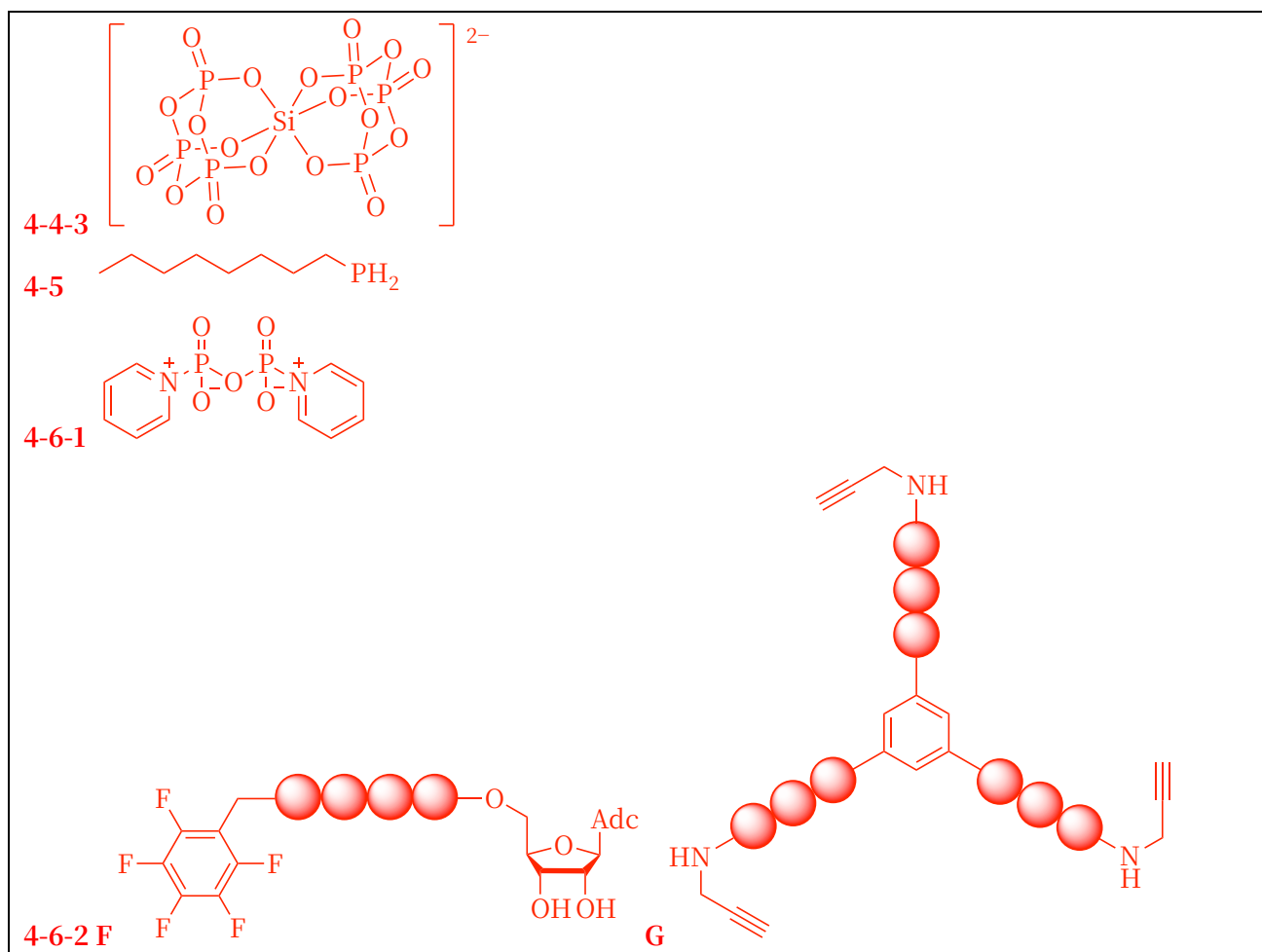
4-3-1

4-3-2 Si₆Cl₁₂ 为 Lewis 酸, Cl 为 Lewis 碱。Cl 的电子填入 Si—Cl 的 σ* 中 (回答填入 Si 的 d 轨道或 Si₆ 环的 π*, 虽不正确也得分)



4-4-1

4-4-2 [TBA]₃(P₃O₉)·2H₂O + 28 HSiCl₃ → 3 [TBA][P(SiCl₃)₂] + 11 O(SiCl₃)₂ + 16 H₂



第5题 Cu-H 团簇

1844年，Wurtz 利用次磷酸 H_3PO_2 与硫酸铜水溶液反应，得到红棕色 CuH 沉淀， CuH 组成常常偏离整比且室温下会缓慢分解释放 H_2 。但如果在 CuH 形成过程中有含 N、P、S、Se 等元素的配体存在，可以得到被配体稳定的 Cu-H 团簇，其中 Cu 和 H 具有确定的化学计量比。CuH 团簇在不饱和烃加氢、 CO_2 还原等催化反应中具有重要应用。在 Cu-H 团簇中，H 可以填入 Cu 构成的多面体空隙中，也可以形成桥键，每个 H 原子可以与多个 Cu 原子配位，可用 $\mu_n\text{-H}$ 的形式表示，其中 n 为 H 原子与之配位的 Cu 原子数目。

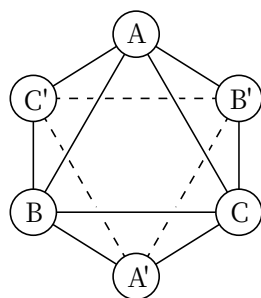
5-1 含 Cu-H 团簇的配合物 A 的合成和性质。

1971年，Bezman 等人向 PPh_3CuCl 的 DMF 溶液中加入 $\text{NaBH}(\text{OCH}_3)_3$ ，在冰水浴中结晶得到一种红色结晶 A。X 射线衍射表明，每分子 A 中含 6 个 Cu 原子，B/P 的摩尔比为 1:1。为确定 Cu-H 团簇中的 H 的数目，向 A 中加入 Cu 的摩尔比为 1.45 倍的 PhCOOD ，所得气体为 H_2 和 HD 的混合物，其中 H_2 的体积分数为 45.6%，气体总摩尔数为 Cu 的 0.718 倍。

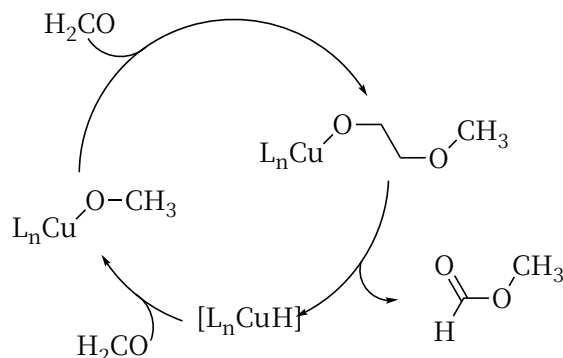
5-1-1 已知 A 中团簇中 Cu 和 H 具有简单整数比，通过计算确定 Cu-H 团簇中 H/Cu 的比例。

5-1-2 A 与 PhCOOD 反应生成 HD 和 H_2 ，是否存在确定的比例？简述原因。

5-1-3 A 中 Cu 原子呈近似正八面体排列，如下图所示，其中三角形 ABC 和 $\text{A}'\text{B}'\text{C}'$ 中 Cu—Cu 键长较长，在 $2.63\sim 2.67\text{ \AA}$ 之间；其余 Cu—Cu 键长较短，在 $2.40\sim 2.59\text{ \AA}$ 之间；所有的 H 均以 μ_2 的形式与 Cu 进行配位，每个 H 原子位置近似等价。写出 H 原子的位置（给出与 H 连接的 Cu 原子的编号，例如：若 H 与 A 和 A 两个 Cu 原子相连，则标出 A—A'）。



5-1-4 A 中的 Cu-H 团簇可以催化甲醛生成甲酸甲酯，其机理如下图所示（Cu-H 团簇用 L_nCu-H 表示，其中 L 为 PPh_3 配体，Ph 为苯基）。

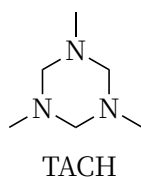


若向甲醛溶液中加入催化量的 D-A（D-A 表示 A 中 Cu-H 团簇中的所有 H 均被 D 取代），则反应产物中包含：

- | | |
|----------------|-----------------|
| (a) $HCOOCD_3$ | (b) $HCOOCH_2D$ |
| (c) $DCOOCH_3$ | (d) $HCOOCHD_2$ |
| (e) $HCOOCH_3$ | (f) $DCOOCH_2D$ |

5-2 含 Cu-H 团簇的配合物 B 的合成和结构。

$Cu(CH_3CN)_4BF_4$ 与 *N,N,N*-三甲基三氮杂环己烷（TACH，结构如图所示）在 CH_2Cl_2 中反应，得到一种含有 CuH 团簇的配合物 B，其中 Cu 原子呈近似八面体排列，排列形式与配合物 A 类似。B 的络阳离子中，除 H 外，还结合有 4 个 Cl 原子，3 个 TACH 配体，TACH 配体中每个 N 均与一个 Cu 原子配位，Cl 以 μ_2 或 μ_3 的形式与 Cu 配位。配合物近似有三重轴。



5-2-1 写出 B 中络阳离子的化学式。

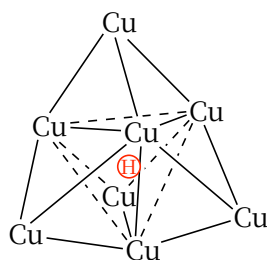
5-2-2 标明 H 的位置和配位形式（用 μ_n 的形式表示）。

5-2-3 配合物 B 中 Cu-H 团簇中的 H 来自哪个分子？

5-3 含 Cu-H 团簇的配合物 C 的合成和性质。

$Cu(BF_4) \cdot 4CH_3CN$ (1.338 mmol)、 $Na(S_2CN^mPr_2)$ （配体结构如下图所示，1.003 mmol）， $Bu_4N(BH_4)$ (0.167 mmol) 溶于 30mL 的 CH_3CN ，在 N_2 气氛中室温搅拌一小时，蒸发去除 CH_3CN ；将所得固体溶于 $CHCl_3$ ，水洗 3 次去除盐类，将溶液过滤，蒸发去除 $CHCl_3$ 后得到黄色固体 C。每分子 C 中有 6 个 $S_2CN^mPr_2$ 配体，C 中含有 Cu_8H 的团簇，其结构可以表示为 $Cu_4(\mu_4-H)(\mu_3-Cu)_4$ ，如下图所示，H 位于 4 个 Cu 构成的四

面体空隙中, 另外 4 个 Cu 以 μ_3 配位形式与 Cu 四面体的 4 个面结合。注: 本题解答中 $(S_2CN^mPr_2)$ 配体可以用 L 表示。



5-3-1 写出 C 的化学式 (无需标明配位形式)。

5-3-2 X 射线衍射表明, 6 个 $S_2CN^mPr_2$ 配体中的 S 均采用 μ_2 配位形式与 Cu 结合, Cu_8H 团簇中每个 Cu 原子上结合的 S 原子数相等, 写出每个 Cu 原子上配位的 S 原子数目。

5-3-3 C 对酸对碱均稳定, 只有加入强氧化剂如 $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$, 才能分解, 并得到配合物 D。D 与 Cu^+ 以 3:5 物质的量之比混合, 并与过量 BH_4^- 反应, 重新获得 C。写出通过 D 生成 C 的反应方程式。(提示: 反应后 BH_4^- 中的 B 均以 B_2H_6 的形式存在)

5-3-4 向 C 的二氯甲烷溶液中加入等当量的 $Bu_4N(BH_4)$ 室温搅拌 1 h, 得到金属铜粉和含有 7 个 Cu 原子团簇的配合物 E, E 中 Cu-H 团簇具有近似的二重轴, 写出 E 的化学式 (需注明 H 和 Cu 的配位形式)。

5-3-5 E 也可以通过 $Cu(BF_4)_2$ 、 $Na(S_2CN^mPr_2)$ 、 $Bu_4N(BH_4)$, 在 CH_3CN 溶液中反应制备得到, 写出反应方程式 (提示: 反应后 BH_4^- 中的 B 均以 B_2H_6 的形式存在, 产物中无需表明 E 中原子配位形式)。

$$5-1-1 H/Cu = 0.718 \times (2 \times 45.6\% + 55.4\%) = 1.05 \approx 1 \text{ (简单整数比)}$$

5-1-2 不存在, 因为 HD 来自酸与 Cu-H 团簇的反应, 而 H_2 来自 Cu-H 团簇热分解。两者比例不确定。

5-1-3 A-B、A-C、B-C、A'-B'、A'-C'、B'-C'

5-1-4 b、e

$$5-2-1 [Cu_6H(TACH)_3Cl_4]^+ \quad 10.1039/b302670a$$

5-2-2 在 Cu_6 八面体中心, μ_6

5-2-3 TACH 分子 (的亚甲基上)

$$5-3-1 [Cu_8HL_6]^+ \quad 10.1021/ic300135w$$

5-3-2 3 个

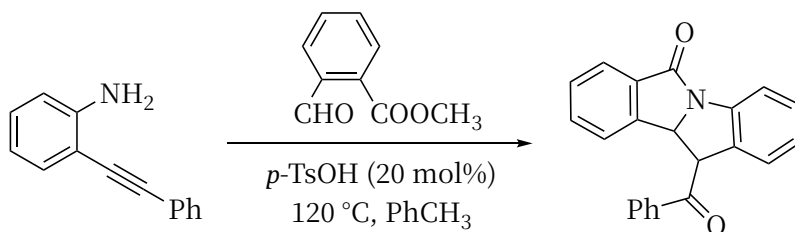
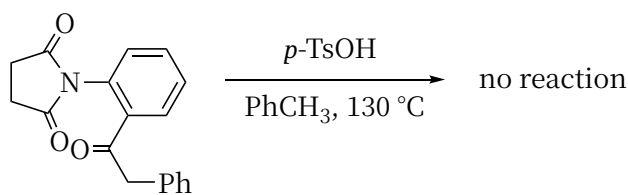
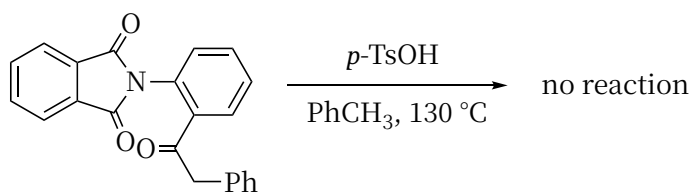
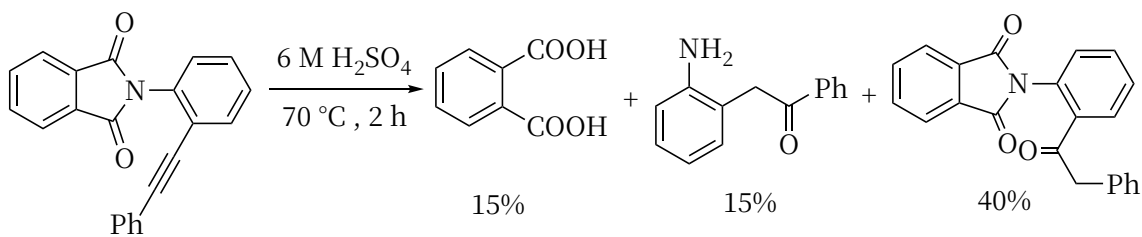
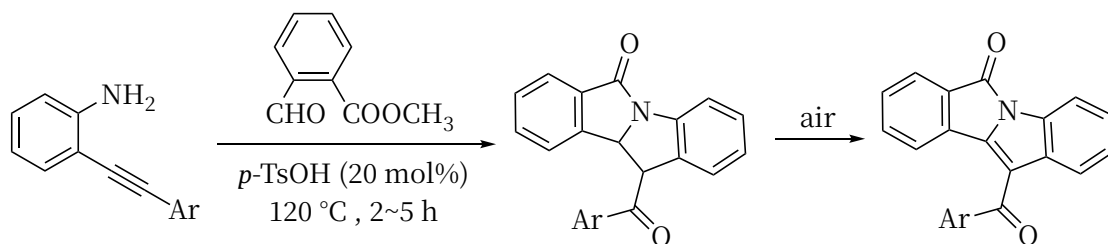
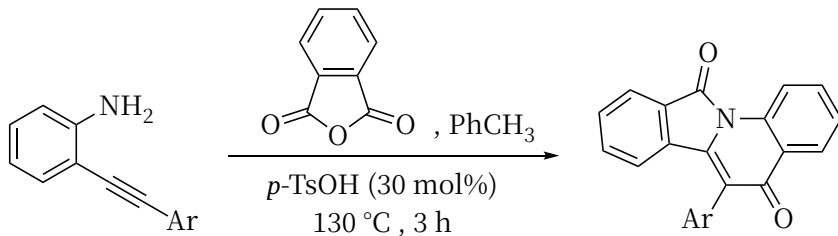
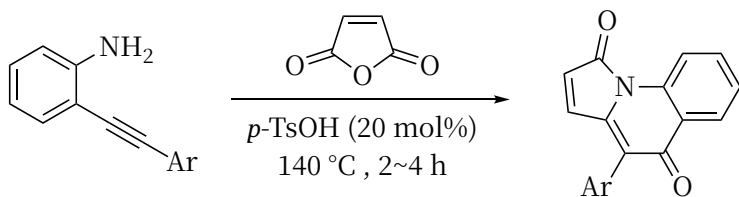


5-3-4 $Cu_4(\mu_4-H)(\mu_3-Cu)_3L_6$



第 6 题 稠环化合物的构建

稠环化反应是构建作为具有生物活性的杂环化合物的有力合成方法。氮杂稠环是许多具有生物活性的天然产物中的重要单元。2023 年, 印度有机化学家实现了以下利用 Brønsted 酸催化构建异吡啶并[2,1-a]喹诺酮类和吡咯类衍生物的方法。



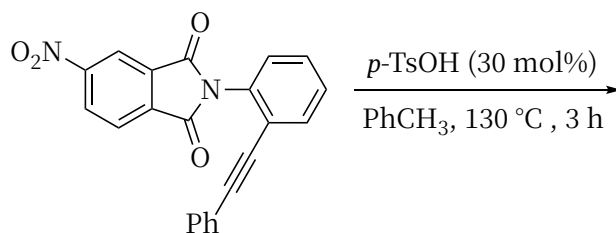
已知控制实验 2, 3 不能发生的原因是稳定酮式存在无法烯醇化进行后续环化反应。

6-1 已知方法 1/2 和方法 3 中碳碳三键亲电性亲核性截然相反, 请判断碳碳三键的反应方式(亲电还是亲核)。

6-2 写出上述方法 2 和 3 的关键中间体。

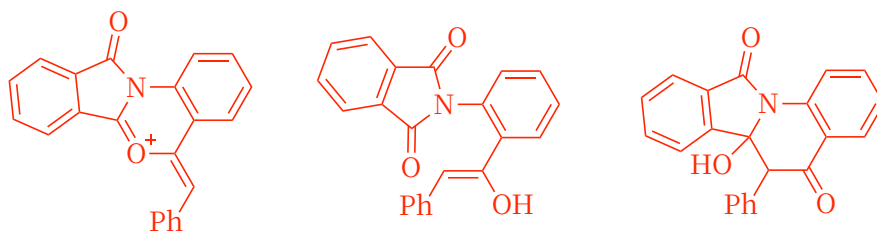
6-3 请解释控制实验 1 的结果。

6-4 根据所学知识写出以下反应产物。

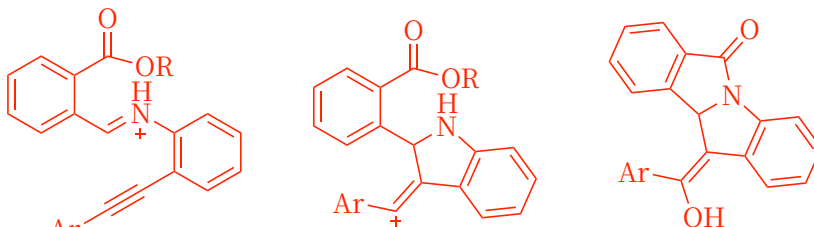


6-1 方法 1、2 中三键是亲电的，而方法 3 中三键是亲核的。

10.1021/acs.joc.3c01525

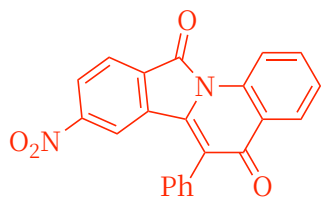


6-2 方法 2:



方法 3:

6-3 在大量水存在下，优先使酰胺水解。

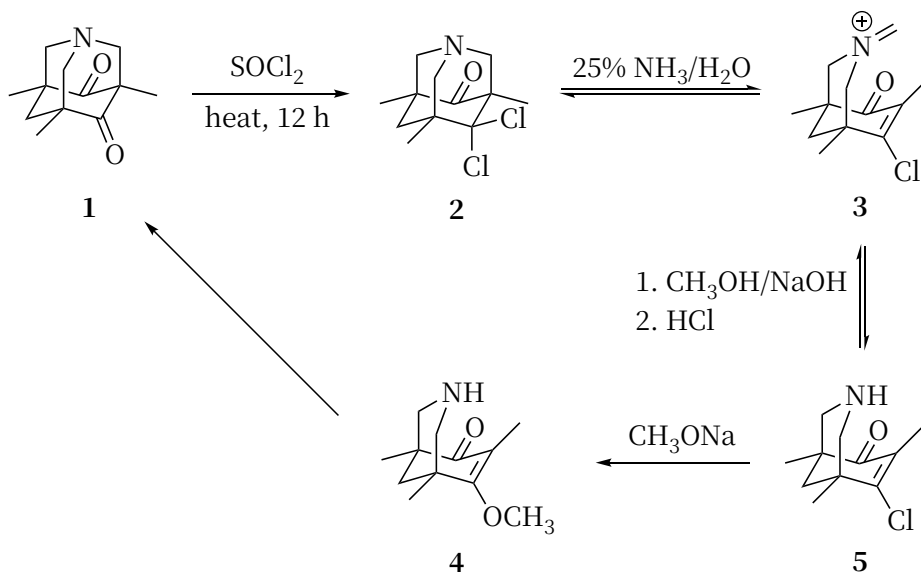


6-4

第 7 题 立体电子效应

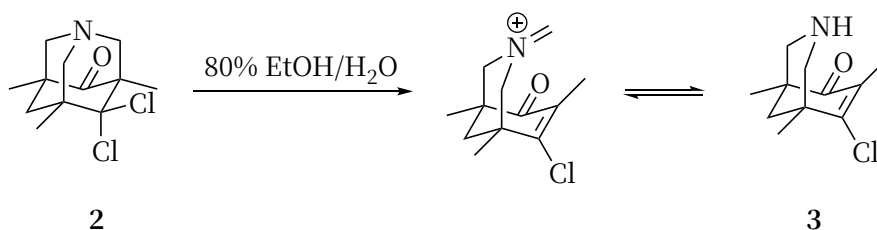
化学研究所讨论的相互作用可以通过空间和/或键发生，是理论化学和光电子能谱领域深入研究的主题。这些相互作用可以影响分子的反应性和选择性，因为它们的具体表现形式决定了分子是稳定还是反应性和选择性，因为它们的具体表现形式决定了分子是稳定还是不稳定的，并且决定了分子的立体结构，这也就是立体电子效应。

实验和理论计算结果表明，化合物 1 可以进行如下转换：

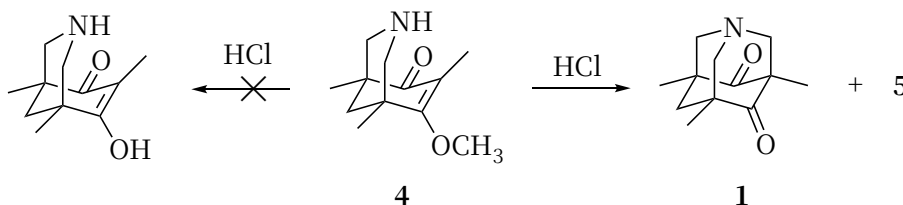


7-1 实验结果表明，在化合物 2 转化成 3 的过程中，只有直立键的氯优先离去。请解释这个实验结果。

7-2 改变 2 转化成 3 的反应条件，采用 80% 的乙醇水溶液和三乙胺，得到一个二聚体($\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$)。请画出这个产物的立体结构。



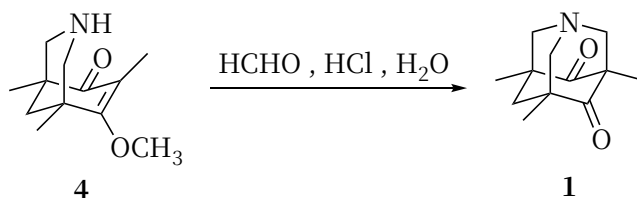
进一步研究表明，化合物 4 在酸性水解过程中，并没得到理想中的烯醇，而是化合物 1 和一个二酮 5。



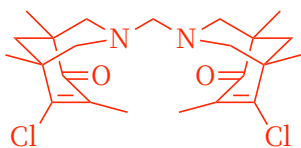
7-3 请画出化合物 5 的结构式。

7-4 研究表明，化合物 3 中羰基和氨基的碱性均弱于化合物 4。请解释此现象。

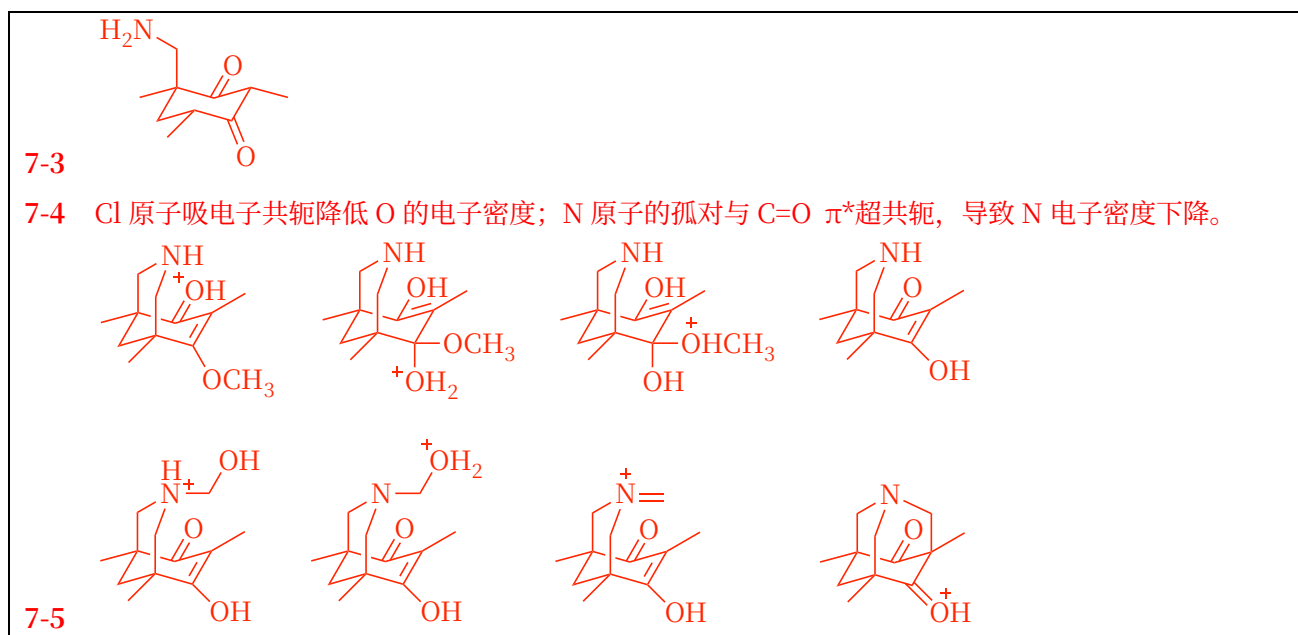
7-5 请为以下转换提供关键中间体（至少 8 个）：



7-1 因为直立 C-Cl 反键轨道、断开的 C-C 键、N 的孤对电子超共轭。 10.1021/acs.joc.1c02992



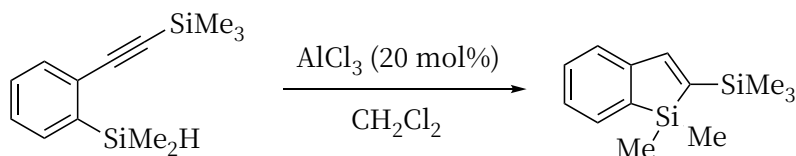
7-2



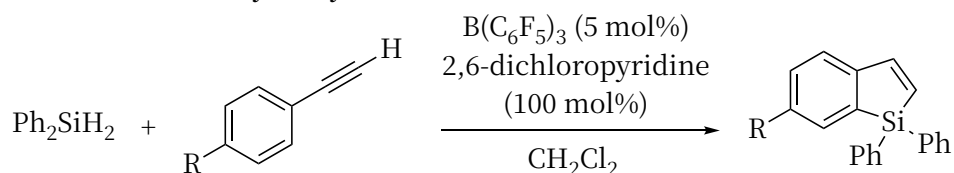
第8题 硅化学

近年来, 硅正离子介导或催化的合成方法得到了快速的发展。硅基正离子与不饱和键或芳环相互作用, 分别形成相应的碳正离子和硅基取代的 Wheland 中间体, 然后参与后续的反应。由于 γ -硅烷基和 β -硅烷基效应, 没有 π 键的环丙烷也能与硅基正离子反应形成碳正离子中间体。

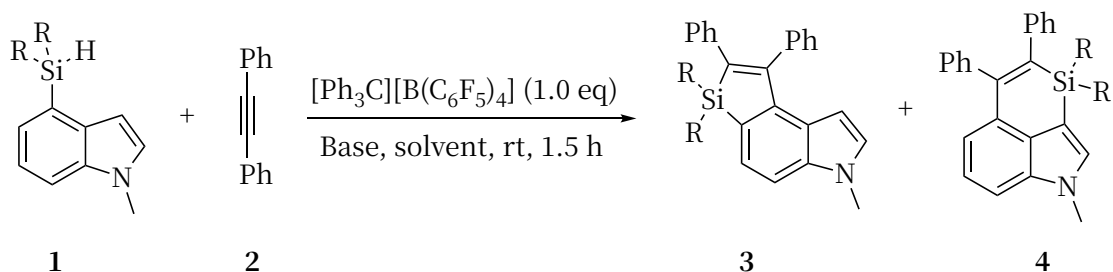
(a) Intramolecular hydrosilylation



(b) Annulation of silanes with arylacetylenes



最近, 有机化学家发现了以下的反应:



具体实验结果如下:

实验	R	Base	Solvent	3(%)	4(%)
1	R = Ph	2,6-二叔丁基-4-甲基吡啶 (1.0 eq)	苯	14	59
2		2,6-二甲基吡啶 (1.0 eq)		72	/
3		2,6-二甲基吡啶 (1.5 eq)		61	/

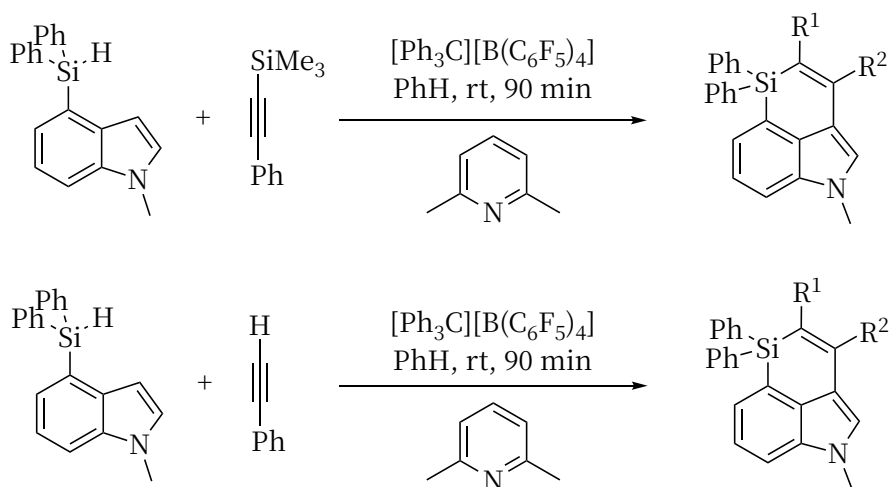
4		2,6-二甲基吡啶 (2.0 eq)		59	/
5		/		/	85
6	R = <i>i</i> Pr	2,6-二甲基吡啶 (1.0 eq)		48	/
7	R = CH ₃	2,6-二甲基吡啶 (1.0 eq)		26	/

8-1 实验 5 的结果表明, 在不加碱的情况下, 主要产物是 4。而加碱后, 产物基本上以 3 为主 (实验 1 例外)。请解释此实验结果。

8-2 当 R 从苯基转化为异丙基、甲基时, 化合物 3 的产率大幅度减少。请解释此结果。

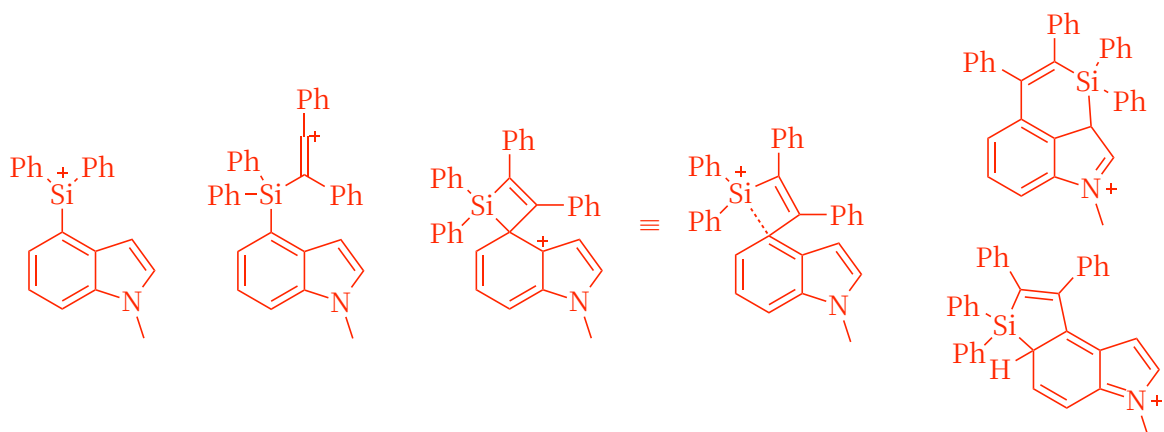
8-3 写出反应的关键中间体。

8-4 写出 R¹, R² 分别是什么。



8-1 不加碱的情况下, 反应类似 Friedel Crafts 反应, Si 迁移到吡啶活性最高的β位 (热力学控制)。加入碱后, 消除 H⁺最快的位点将形成产物, 反应位点在 5 号位 (动力学控制)。实验 1 的碱位阻过大, 消除氢速率较慢, 生成的为热力学控制产物。
10.1021/acs.orglett.3c01650

8-2 拔氢后的硅正离子能与 2,6-二甲基吡啶相互作用, 因此增加 2,6-二甲基吡啶的浓度, 或将 Ph 换成位阻更小的烷基, 都会导致硅正离子难以进攻炔, 从而降低产率。



8-3

8-4 第一个反应 R¹ 为 TMS, R² 为 Ph; 第二个 R¹ 为 H, R² 为 Ph。