

2024 年全国中学生化学竞赛春季联赛

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。

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)。

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 H₂S, 可以得到沉淀 F; F 溶解在 Na₂S 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。

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。

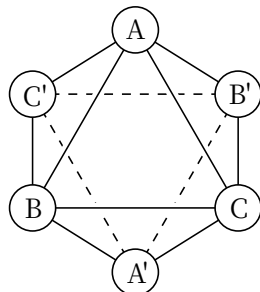
4-4 为避免生成上述副产物的生成, 研究者筛选了其他磷酸盐物种作为起始反应物。研究发现, 这个反应对少量的水分子并不敏感, 若用 [TBA]₃(P₃O₉)·2H₂O 作为起始反应物与三氯硅烷反应, 不会生成其他副产物。

4-4-1 画出 P₃O₉³⁻ 的结构。

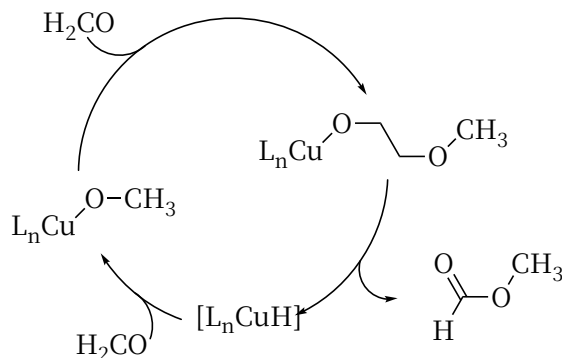
4-4-2 写出 [TBA]₃(P₃O₉)·2H₂O 与三氯硅烷反应制备化合物 A 的反应方程式。

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。

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 A'B'C' 中 Cu—Cu 键长较长，在 2.63~2.67 Å 之间；其余 Cu—Cu 键长较短，在 2.40~2.59 Å 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）。

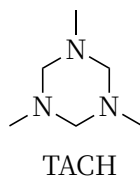


若向甲醛溶液中加入催化量的 D-A（D-A 表示 A 中 Cu-H 团簇中的所有 H 均被 D 取代），则反应产物中包含：

- | | |
|----------------|-----------------|
| (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。



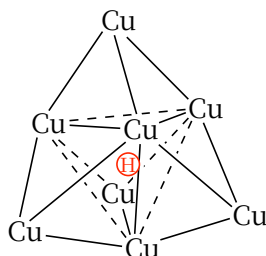
5-2-1 写出 B 中络阳离子的化学式。

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。

$\text{Cu}(\text{BF}_4) \cdot 4\text{CH}_3\text{CN}$ (1.338 mmol)、 $\text{Na}(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Pr}_2)$ (配体结构如下图所示, 1.003 mmol), $\text{Bu}_4\text{N}(\text{BH}_4)$ (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 $\text{S}_2\text{CN}^n\text{Pr}_2$ 配体, **C**中含有 Cu_8H 的团簇, 其结构可以表示为 $\text{Cu}_4(\mu_4\text{-H})(\mu_3\text{-Cu})_4$, 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 ($\text{S}_2\text{CN}^n\text{Pr}_2$) 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 $\text{S}_2\text{CN}^n\text{Pr}_2$ 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。

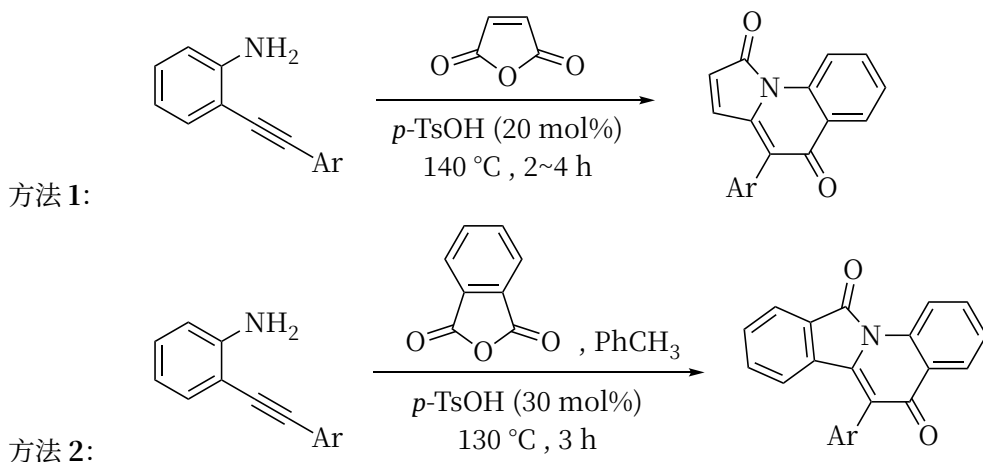
5-3-3 **C** 对酸对碱均稳定, 只有加入强氧化剂如 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, 才能分解, 并得到配合物 **D**。**D** 与 Cu^+ 以 3:5 物质的量之比混合, 并与过量 BH_4^- 反应, 重新获得 **C**。写出通过 **D**生成 **C** 的反应方程式。(提示: 反应后 BH_4^- 中的 B 均以 B_2H_6 的形式存在)

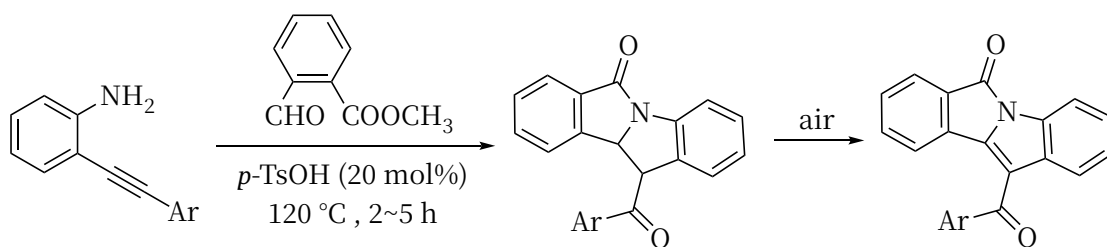
5-3-4 向 **C** 的二氯甲烷溶液中加入等当量的 $\text{Bu}_4\text{N}(\text{BH}_4)$ 室温搅拌 1 h, 得到金属铜粉和含有 7 个 Cu 原子团簇的配合物 **E**, **E** 中 Cu-H 团簇具有近似的二重轴, 写出 **E** 的化学式 (需注明 H 和 Cu 的配位形式)。

5-3-5 **E** 也可以通过 $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ 、 $\text{Na}(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Pr}_2)$ 、 $\text{Bu}_4\text{N}(\text{BH}_4)$, 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)。

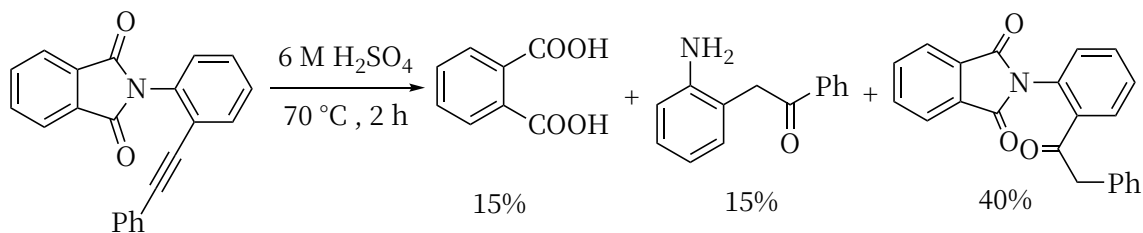
第 6 题 稠环化合物的构建

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 酸催化构建异吲哚并[2,1-a]喹诺酮类和吡咯类衍生物的方法。

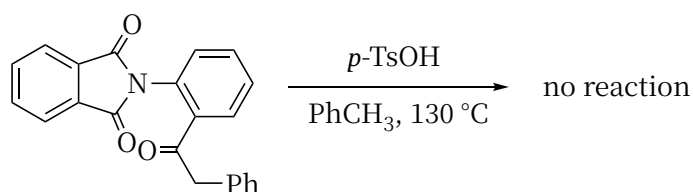




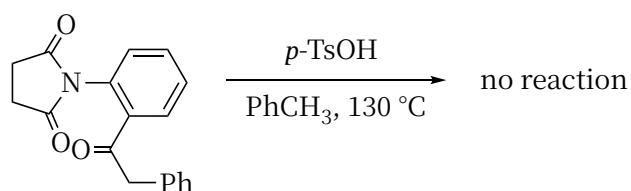
方法 3:



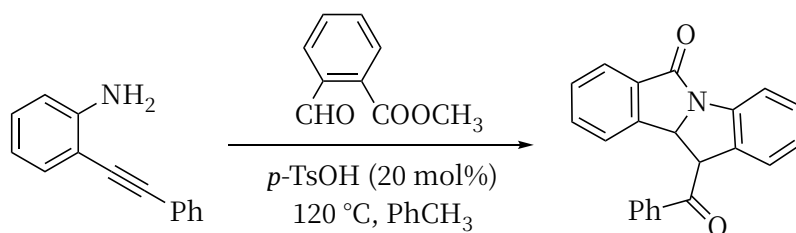
控制实验 1:



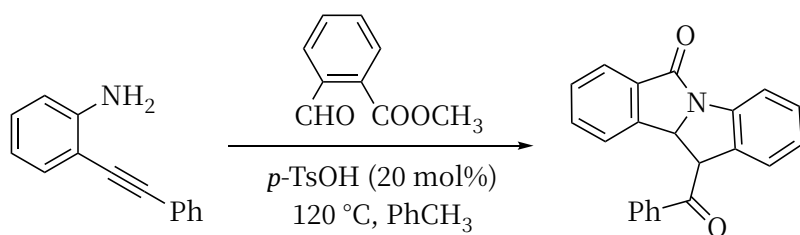
控制实验 2:



控制实验 3:



控制实验 4:



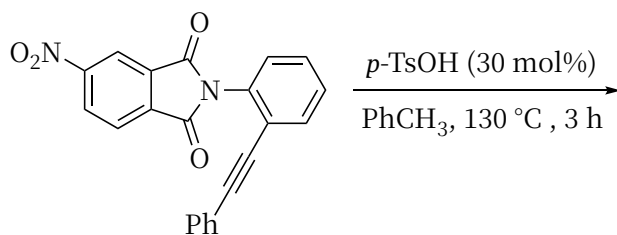
已知控制实验 2, 3 不能发生的原因是稳定酮式存在无法烯醇化进行后续环化反应。

6-1 已知方法 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。

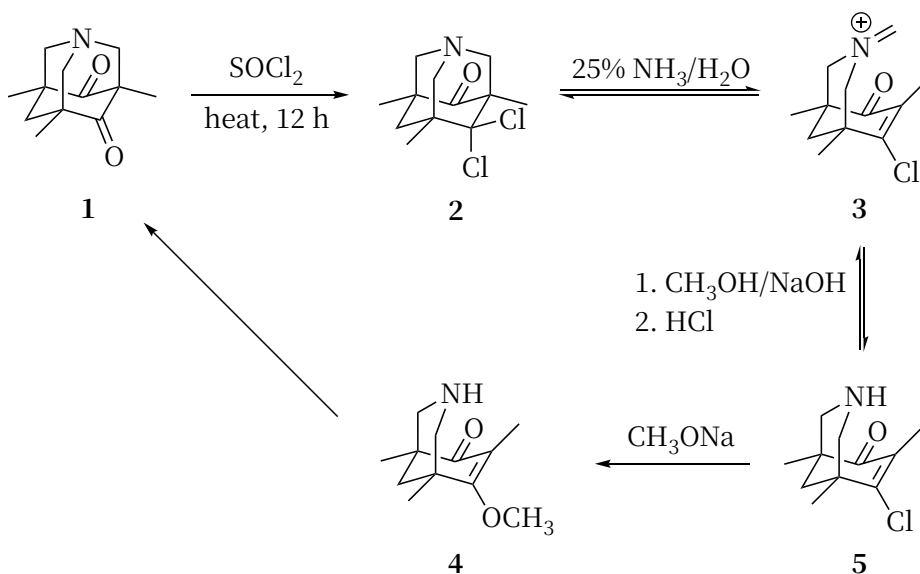
6-4 根据所学知识写出以下反应产物。



第7题 立体电子效应

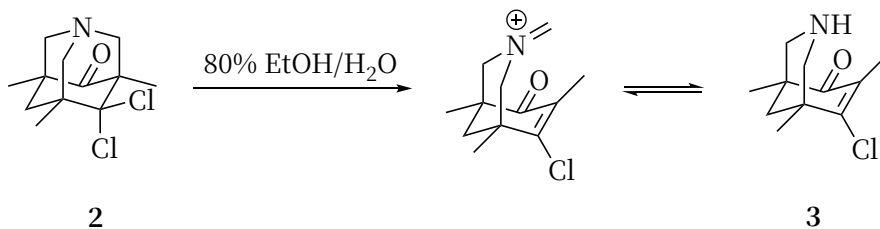
化学研究所讨论的相互作用可以通过空间和/或键发生，是理论化学和光电子能谱领域深入研究的主题。这些相互作用可以影响分子的反应性和选择性，因为它们的具体表现形式决定了分子是稳定还是反应性和选择性，因为它们的具体表现形式决定了分子是稳定还是不稳定的，并且决定了分子的立体结构，这也就是立体电子效应。

实验和理论计算结果表明，化合物 **1** 可以进行如下转换：

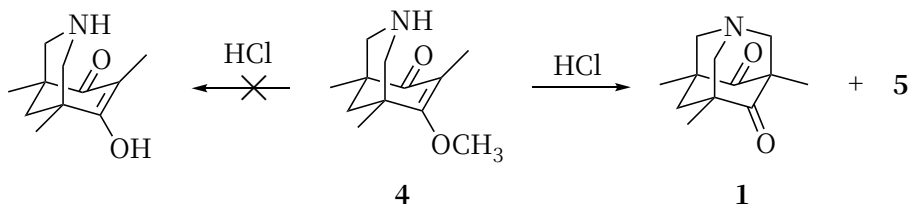


7-1 实验结果表明，在化合物 **2** 转化成 **3** 的过程中，只有直立键的氯优先离去。请解释这个实验结果。

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。



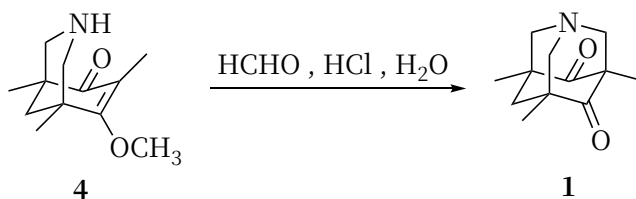
进一步研究表明，化合物 **4** 在酸性水解过程中，并没得到理想中的烯醇，而是化合物 **1** 和一个二酮 **5**。



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。

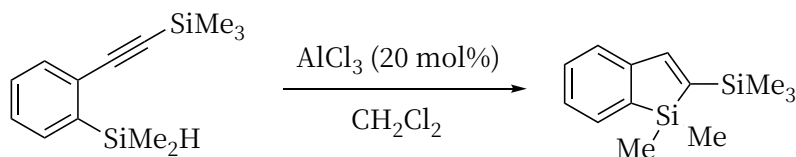
7-5 请为以下转换提供关键中间体（至少 8 个）：



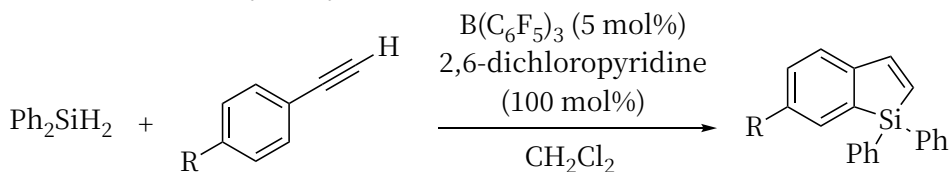
第 8 题 硅化学

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。

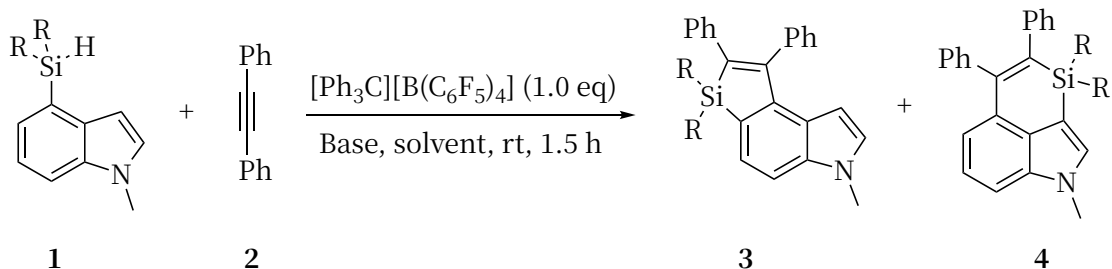
(a) Intramolecular hydrosilylation



(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 = CH ₃	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		/		/	/
6	R = ⁱ Pr	2,6-二甲基吡啶 (1.0 eq)		48	/
7	R = Ph	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。

