

中国化学会第 21 届 (2007 年) 全国高中学生化学竞赛 (省级赛区) 试题

答案及评分标准

题号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	总分
满分	12	6	10	7	10	12	8	4	10	12	9	100

相对原子质量																	
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							

第 1 题 (12 分)

通常, 硅不与水反应, 然而, 弱碱性水溶液能使一定量的硅溶解, 生成 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 。

1-1 已知反应分两步进行, 试用化学方程式表示上述溶解过程。 (2 分)



若写成 $\text{Si} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_3^{2-} + 2\text{H}_2$ $\text{SiO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Si}(\text{OH})_4 + 2\text{OH}^-$, 也得同样的分。

但写成 $\text{Si} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Si}(\text{OH})_4 + 2\text{H}_2$ 不得分。写不写↓(沉淀)和↑(气体)不影响得分。

早在上世纪 50 年代就发现了 CH_5^+ 的存在, 人们曾提出该离子结构的种种假设, 然而, 直至 1999 年才在低温下获得该离子的振动-转动光谱, 并由此提出该离子的如下结构模型: 氢原子围绕着碳原子快速转动; 所有 C-H 键的键长相等。

1-2 该离子的结构能否用经典的共价键理论说明? 简述理由。 (2 分)

不能。 (1 分)

经典共价键理论认为原子之间通过共享电子对而成键。C 为第二周期元素, 只有 4 个价层轨道, 最多形成 4 个共价键。 (1 分)

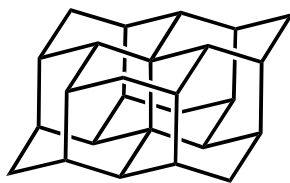
理由部分: 答“C 原子无 2d 轨道, 不能形成 sp^3d 杂化轨道”, 得 1 分; 只答“C 原子没有 2d 轨道”, 得 0.5 分; 只答“C 原子有 4 个价电子”, 得 0.5 分; 答 CH_5^+ 中有一个三中心二电子键, 不得分(因按三中心二电子键模型, CH_5^+ 离子的 C-H 键不等长)。

1-3 该离子是(A 或质子酸)。 (2 分)

A 质子酸 B 路易斯酸 C 自由基 D 亲核试剂

多选或错选均不得分。

2003 年 5 月报道，在石油中发现一种新的烷烃分子，因其结构类似于金刚石，被称为“分子钻石”，若能合成，有可能用作合成纳米材料的理想模板。该分子的结构简图如下：



- 1-4 该分子的分子式为 C₂₆H₃₀。(分子式不全对不得分) (2 分)
 1-5 该分子有无对称中心? 有。(1 分)
 1-6 该分子有几种不同级的碳原子? 3 种。(答错不得分) (1 分)
 1-7 该分子有无手性碳原子? 有。(1 分)
 1-8 该分子有无手性? 无。(1 分)

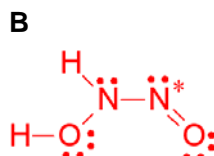
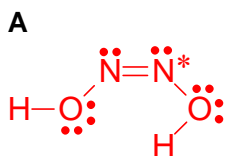
第 2 题（6 分） 羟胺和用同位素标记氮原子(N^{*})的亚硝酸在不同介质中发生反应，方程式如下：



A, B 脱水都能形成 N₂O，由 **A** 得到 N^{*}NO 和 NN^{*}O，而由 **B** 只得到 NN^{*}O。

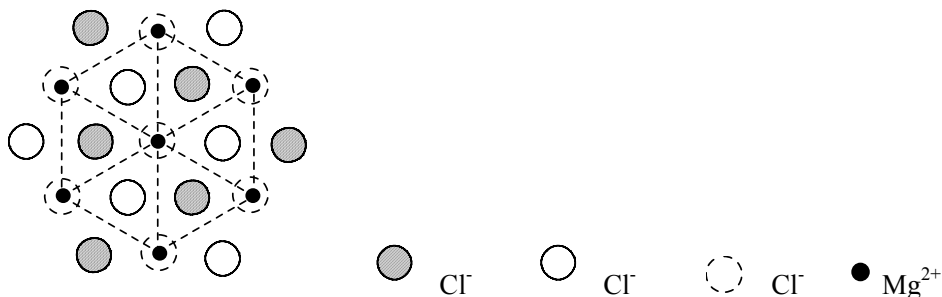
请分别写出 **A** 和 **B** 的路易斯结构式。

(每式 3 分)



对每一式，只写对原子之间的连接顺序，但未标对价电子分布，只得 1 分；未给出立体结构特征不扣分；未标出同位素符号不扣分，但 **B** 中将星号标错位置扣 0.5 分。

第 3 题（10 分） X-射线衍射实验表明，某无水 MgCl₂ 晶体属三方晶系，呈层型结构，氯离子采取立方最密堆积（ccp），镁离子填满同层的八面体空隙；晶体沿垂直于氯离子密置层的投影图如下。该晶体的六方晶胞的参数： $a = 363.63 \text{ pm}$ ， $c = 1766.63 \text{ pm}$ ；晶体密度 $\rho = 2.35 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。



3-1 以“□”表示空层，A、B、C 表示 Cl⁻离子层，a、b、c 表示 Mg²⁺离子层，给出该三方层型结构的堆积方式。(5 分)



大写字母要体现出 Cl 层作立方最密堆积的次序, 镁离子与空层的交替排列必须正确, 镁离子层与氯离子层之间的相对位置关系 (大写字母与小写字母的相对关系) 不要求。必须表示出层型结构的完整周期, 即至少写出包含 6 个大写字母、3 个小写字母、3 个空层的排列。若只写对含 4 个大写字母的排列, 如 “... AcB□CbA ...”, 得 2.5 分。

3-2 计算一个六方晶胞中 “MgCl₂” 的单元数。 (3 分)

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{ZM_{\text{MgCl}_2}}{VN_A} = \frac{ZM_{\text{MgCl}_2}}{a^2c \sin 120^\circ N_A}$$

$$Z = \frac{\rho a^2c \sin 120^\circ N_A}{M_{\text{MgCl}_2}}$$

$$= 2.35 \times 10^3 \times (363.63 \times 10^{-12})^2 \times (1766.63 \times 10^{-12}) \times 0.866 \times 6.022 \times 10^{23} / (95.21 \times 10^3)$$

$$= 3.01$$

每个晶胞含有 3 个 “MgCl₂” 单元。

Z 的表达式对, 计算过程修约合理, 结果正确 (Z=3.00—3.02, 指出单元数为整数 3), 得 3 分。Z 的表达式对, 但结果错, 只得 1 分。

3-3 假定将该晶体中所有八面体空隙皆填满 Mg²⁺ 离子, 将是哪种晶体结构类型? (2 分)

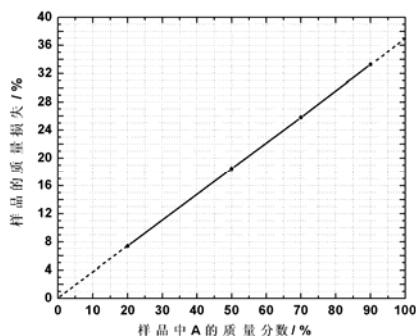
NaCl 型 或 岩盐型

第 4 题 (7 分) 化合物 A 是一种热稳定性较差的无水的弱酸钠盐。用如下方法对其进行分析: 将 A 与惰性填料混合均匀制成样品, 加热至 400 °C, 记录含 A 量不同的样品的质量损失 (%), 结果列于下表:

样品中 A 的质量分数/%	20	50	70	90
样品的质量损失/%	7.4	18.5	25.8	33.3

利用上述信息, 通过作图, 推断化合物 A 的化学式, 并给出主要计算过程。

根据所给数据, 作图如下:



由图可见, 样品的质量损失与其中 A 的质量分数呈线性关系, 由直线外推至 A 的质量分数为 100%, 即样品为纯 A, 可得其质量损失为 37.0%。

作图正确, 外推得纯 A 质量损失为 (37.0±0.5)%, 得 4 分; 作图正确, 得出线性关系, 用比例法求出合理结果, 也得 4 分; 仅作图正确, 只得 2 分。

样品是热稳定性较差的无水弱酸钠盐, 在常见的弱酸盐中, 首先考虑碳酸氢钠, 其分解反应为:



该反应质量损失分数为 $(44.0+18.0) / (2 \times 84.0) = 36.9\%$, 与上述外推所得数据吻合。

化合物 A 的化学式是 NaHCO_3 。

根据所给条件并通过计算质量损失, 答对 NaHCO_3 得 3 分。答出 NaHCO_3 但未给出计算过程, 只得 1 分。其他弱酸钠盐通过计算可排除, 例如 Na_2CO_3 质量损失分数为 41.5%, 等等。

第 5 题 (10 分) 甲苯与干燥氯气在光照下反应生成氯化苄, 用下列方法分析粗产品的纯度: 称取 0.255 g 样品, 与 25 mL $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠水溶液在 100 mL 圆底烧瓶中混合, 加热回流 1 小时; 冷至室温, 加入 50 mL 20% 硝酸后, 用 25.00 mL $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸银水溶液处理, 再用 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4SCN 水溶液滴定剩余的硝酸银, 以硫酸铁铵为指示剂, 消耗了 6.75 mL。

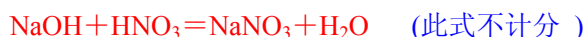
5-1 写出分析过程的反应方程式。

5-2 计算样品中氯化苄的质量分数 (%)。

5-3 通常, 上述测定结果高于样品中氯化苄的实际含量, 指出原因。

5-4 上述分析方法是否适用于氯苯的纯度分析? 请说明理由。

5-1 氯化苄分析过程的反应方程式: (4 分)



每式 1 分; 写出正确的离子方程式也得满分; 最后一个反应式写成 $\text{Fe}^{3+} + 3\text{SCN}^- = \text{Fe}(\text{SCN})_3$ 也可。

5-2 计算样品中氯化苄的质量分数 (%) (2 分)

样品中氯化苄的摩尔数等于 AgNO_3 溶液中 Ag^+ 的摩尔数与滴定所消耗的 NH_4SCN 的摩尔数的差值, 因而, 样品中氯化苄的质量分数为

$$\begin{aligned} & M(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}) \times [0.1000 \times (25.00 - 6.75)] / 255 \\ & = \{126.6 \times [0.1000 \times (25.00 - 6.75)] / 255\} \times 100\% = 91\% \end{aligned}$$

算式和结果各 1 分; 若答案为 90.6%, 得 1.5 分(91%相当于三位有效数字, 90.6%相当于四位有效数字)。

5-3 通常, 上述测定结果高于样品中氯化苄的实际含量, 指出原因。(2 分)

测定结果偏高的原因是在甲苯与 Cl_2 反应生成氯化苄的过程中, 可能生成少量的多氯代物 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$ 和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_3$, 反应物 Cl_2 及另一个产物 HCl 在氯化苄中也有一定的溶解, 这些杂质在与 NaOH 反应中均可以产生氯离子, 从而导致测定结果偏高。

凡答出由以下情况导致测定结果偏高的均得满分: 1) 多氯代物、 Cl_2 和 HCl ; 2) 多氯代物和 Cl_2 ; 3) 多氯代物和 HCl ; 4) 多氯代物。

凡答出以上任何一种情况, 但又提到甲苯的, 只得 1 分。

若只答 Cl_2 和 / 或 HCl 的, 只得 1 分。

5-4 上述分析方法是否适用于氯苯的纯度分析? 请说明理由。(2 分)

不适用。(1 分)

氯苯中, Cl 原子与苯环共轭, 结合紧密, 难以被 OH⁻ 交换下来。(1 分)

氯苯与碱性水溶液的反应须在非常苛刻的条件下进行, 而且氯苯的水解也是非定量的。

第 6 题 (12 分) 在给定实验条件下, 一元弱酸 HA 在苯(B)和水(W)中的分配系数 $K_D = [HA]_B/[HA]_W = 1.00$ 。已知水相和苯相中 HA 的分析浓度分别为 3.05×10^{-3} 和 $3.96 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。在水中, HA 按 $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ 解离, $K_a = 1.00 \times 10^{-4}$; 在苯中, HA 发生二聚: $2\text{HA} \rightleftharpoons (\text{HA})_2$ 。

6-1 计算水相中各物种的浓度及 pH。

6-2 计算化合物 HA 在苯相中的二聚平衡常数。

6-3 已知 HA 中有苯环, 1.00 g HA 含 3.85×10^{21} 个分子, 给出 HA 的化学名称。

6-4 解释 HA 在苯中发生二聚的原因, 画出二聚体的结构。

6-1 计算水相中各物种的浓度及 pH。(4 分)

HA 在水中存在如下电离平衡:



据题意, 得如下 3 个关系式:

$$[\text{HA}] + [\text{A}^-] = 3.05 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{①}$$

$$[\text{H}^+][\text{A}^-] / [\text{HA}] = 1.00 \times 10^{-4} \quad \text{②}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] \quad \text{③}$$

三式联立, 解得:

$$[\text{H}^+] = 5.05 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{A}^-] = [\text{H}^+] = 5.05 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \quad [\text{HA}] = 2.55 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \quad [\text{OH}^-] = 1.98 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = 3.297 = 3.30$$

计算过程合理得 1.5 分; 每个物种的浓度 0.5 分; pH 0.5 分。

6-2 计算化合物 HA 在苯相中的二聚平衡常数。(4 分)

HA 的二聚反应为: $2\text{HA} = (\text{HA})_2$

平衡常数 $K_{\text{dim}} = [(\text{HA})_2] / [\text{HA}]^2$

苯相中, HA 的分析浓度为 $2[(\text{HA})_2] + [\text{HA}]_B = 3.96 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

根据苯-水分配常数 $K_D = [\text{HA}]_B / [\text{HA}]_W = 1.00$

得 $[\text{HA}]_B = [\text{HA}]_W = 2.55 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$[(\text{HA})_2] = 7.05 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$K_{\text{dim}} = [(\text{HA})_2] / [\text{HA}]^2 = 7.05 \times 10^{-4} / (2.55 \times 10^{-3})^2 = 1.08 \times 10^2$$

计算过程合理得 2 分; 单体及二聚体浓度正确各得 0.5 分; 平衡常数正确得 1 分(带不带单位不影响得分)。

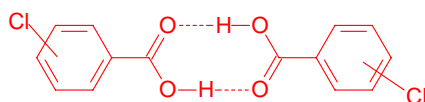
6-3 已知 HA 中有苯环, 1.00 g HA 含 3.85×10^{21} 个分子, 给出 HA 的化学名称。(2 分)

HA 的摩尔质量为 $(1.00 \times 6.02 \times 10^{23}) / (3.85 \times 10^{21}) = 156 \text{ (g/mol)}$, 根据所给信息, 推断 HA 是氯代苯甲酸。

$156 - 77(\text{C}_6\text{H}_5) - 45(\text{羧基}) = 34$, 苯环上可能有氯, 于是有 $156 - 76(\text{C}_6\text{H}_4) - 45(\text{羧基}) = 35$, 因此 HA 是氯代苯甲酸。推算合理和结论各 1 分。

6-4 解释 HA 在苯中发生二聚的原因, 画出二聚体的结构。(2 分)

在苯中，氯代苯甲酸相互作用形成分子间氢键；二聚体结构如下：



原因与结构各 1 分。

第 7 题 (8 分) KClO_3 热分解是实验室制取氧气的一种方法。 KClO_3 在不同条件下热分解结果如下：

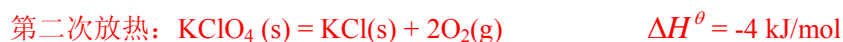
实验	反应体系	第一放热峰温度/ $^{\circ}\text{C}$	第二放热峰温度/ $^{\circ}\text{C}$
A	KClO_3	400	480
B	$\text{KClO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	360	390
C	$\text{KClO}_3 + \text{MnO}_2$	350	—

- 已知 (1) $\text{K}(\text{s}) + 1/2 \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{KCl}(\text{s})$ $\Delta H^{\ominus}(1) = -437 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 (2) $\text{K}(\text{s}) + 1/2 \text{Cl}_2(\text{g}) + 3/2 \text{O}_2(\text{g}) = \text{KClO}_3(\text{s})$ $\Delta H^{\ominus}(2) = -398 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 (3) $\text{K}(\text{s}) + 1/2 \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{KClO}_4(\text{s})$ $\Delta H^{\ominus}(3) = -433 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

7-1 根据以上数据，写出上述三个体系对应的分解过程的热化学方程式。

7-2 用 MnO_2 催化 KClO_3 分解制得的氧气有轻微的刺激气味。推测这种气体是什么，并提出确认这种气体的实验方案。

7-1 根据以上数据，写出上述三个体系对应的分解过程的热化学方程式。(6 分)



每个方程式 1 分。方程式写错，不得分；未标或标错物态，扣 0.5 分；未给出 ΔH^{\ominus} 或算错，扣 0.5 分。

第一次放热过程，在上述要求的方程式外，还写出 $2\text{KClO}_3(\text{s}) = 2\text{KCl}(\text{s}) + 3\text{O}_2(\text{g})$ ，不扣分。

B 第一次放热、第二次放热反应的热化学方程式均与 A 相同。(给出此说明，得分同 A)
若写方程式，评分标准同 A。



方程式 2 分。方程式写错，不得分；未标或标错物态，扣 0.5 分；未给出 ΔH^{\ominus} 或算错，扣 0.5 分。

7-2 用 MnO_2 催化 KClO_3 分解制得的氧气有轻微的刺激气味。推测这种气体是什么，并提出确认这种气体的实验方案。(2 分)

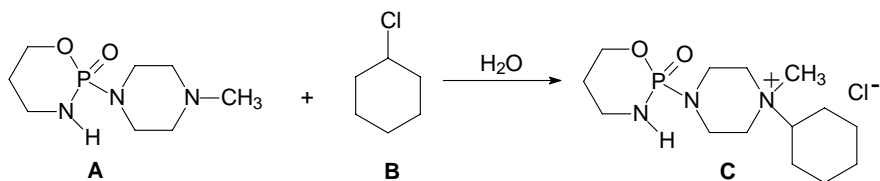
具有轻微刺激性气味的气体可能是 Cl_2 。(1 分)

实验方案：

(1) 将气体通入 HNO_3 酸化的 AgNO_3 溶液，有白色沉淀生成；(0.5 分)

(2) 使气体接触湿润的 KI -淀粉试纸，试纸变蓝色。(0.5 分)

若答气体为 O_3 和/或 ClO_2 ，得 1 分；给出合理的确认方案，得 1 分。

第 8 题 (4 分) 用下列路线合成化合物 **C**:

反应结束后, 产物中仍含有未反应的 **A** 和 **B**。

8-1 请给出从混合物中分离出 **C** 的合理操作步骤; 简述操作步骤的理论依据。 (3 分)

操作步骤:

第一步: 将反应混合物倾入 (冰) 水中, 搅拌均匀, 分离水相和有机相; (0.5 分)

第二步: 水相用乙酸乙酯等极性有机溶剂萃取 2-3 次后, 取水相; (0.5 分)

第三步: 浓缩水相, 得到 **C** 的粗产品。 (1 分)

理论依据:

C 是季铵盐离子性化合物, 易溶于水, 而 **A** 和 **B** 都是脂溶性化合物, 不溶于水。 (1 分)

未答出水相用有机溶剂萃取, 不得第二步分;

未答浓缩水相步骤, 不得第三步分;

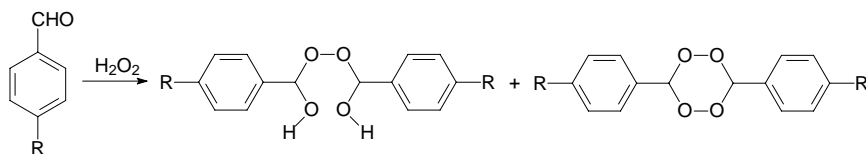
未答出 **C** 是季铵盐离子性化合物 或 未答出 **A** 和 **B** 都是脂溶性化合物, 扣 0.5 分。

8-2 生成 **C** 的反应属于哪类基本有机反应类型? (1 分)

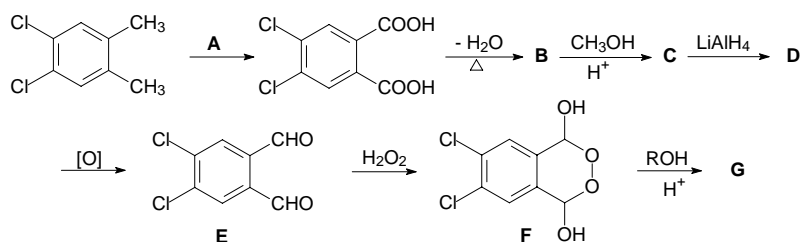
A 含叔胺官能团, **B** 为仲卤代烷, 生成 **C** 的反应是胺对卤代烷的亲核取代反应。 (1 分)

只要答出取代反应即可得 1 分。

第 9 题 (10 分) 根据文献报道, 醛基可和双氧水发生如下反应:



为了合成一类新药, 选择了下列合成路线:



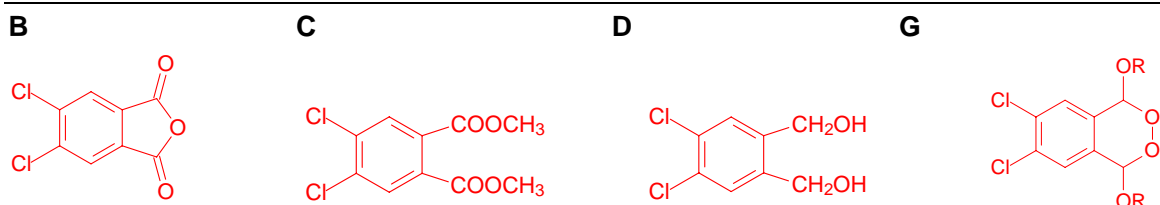
9-1 请写出 **A** 的化学式; 画出 **B**、**C**、**D** 和缩醛 **G** 的结构式。

9-2 由 **E** 生成 **F** 和由 **F** 生成 **G** 的反应分别属于哪类基本有机反应类型。

9-3 请画出化合物 **G** 的所有光活异构体。

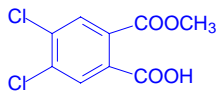
9-1 请写出 **A** 的化学式; 画出 **B**、**C**、**D** 和缩醛 **G** 的结构式。 (5 分)

A $KMnO_4$ 或 $K_2Cr_2O_7$ 或其他合理的氧化剂; MnO_2 、PCC、PDC、Jones 试剂等不行。

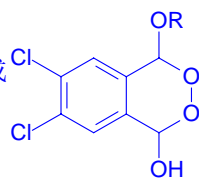
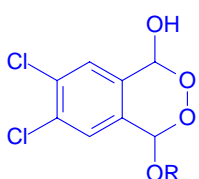


A、B、C、D、和 G 每式 1 分。

化合物 B 只能是酸酐，画成其他结构均不得分；

化合物 C 画成  也得 1 分；

化合物 D 只能是二醇，画成其他结构均不得分；

化合物 G 画成  或  只得 0.5 分

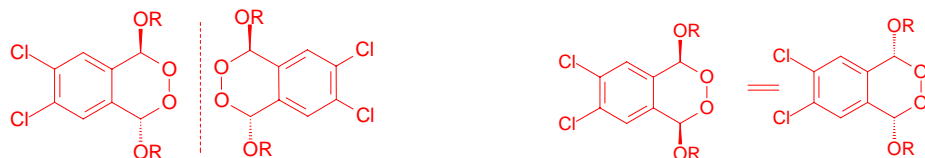
9-2 由 E 生成 F 和由 F 生成 G 的反应分别属于哪类基本有机反应类型。（2 分）

由 E 生成 F 的反应属于加成反应；由 F 生成 G 的反应属于缩合反应。（各 1 分）

由 E 生成 F 的反应答为其他反应的不得分；由 F 生成 G 的反应答为“分子间消除反应”也得满分，答其他反应的不得分。

9-3 请画出化合物 G 的所有光活异构体。（3 分）

G 的所有光活异构体 （3 分）

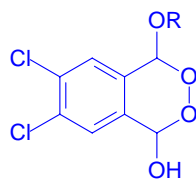


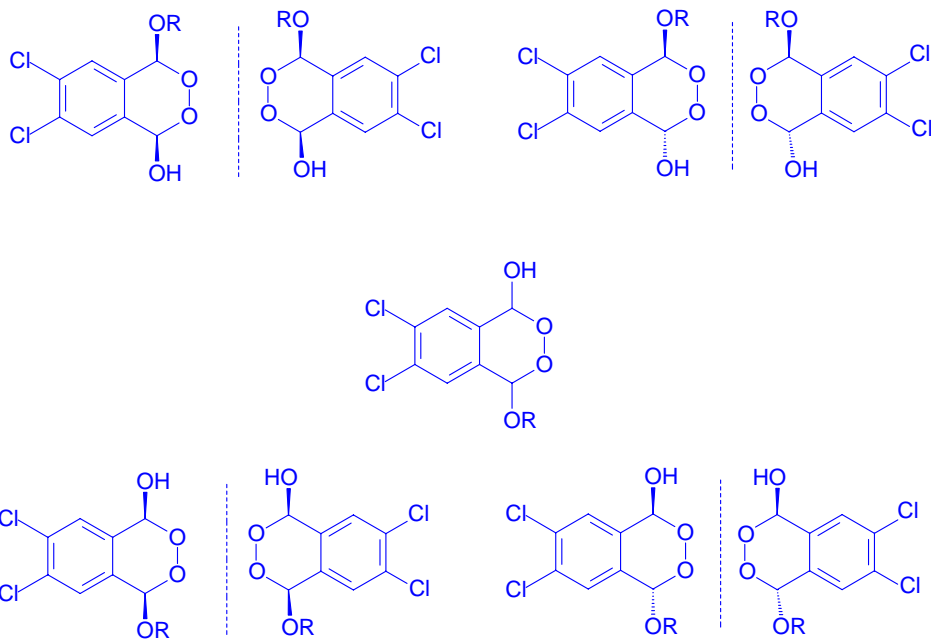
有三个结构式，其中后两个为内消旋体，结构相同，应写等号或只写一式；三个结构式每式 1 分。

如果将结构写成 4 个，而没有在内消旋体之间写等号的，或认为此内消旋体是二个化合物的扣 0.5 分。

不画内消旋体不扣分。

如果用如下结构式画 G 的异构体，4 个全对，得满分。每错 1 个扣 1 分，最多共扣 3 分。

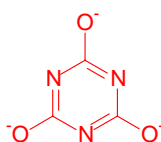




第 10 题 (12 分) 尿素受热生成的主要产物与 NaOH 反应, 得到化合物 **A** (三钠盐)。**A** 与氯气反应, 得到化合物 **B**, 分子式 $C_3N_3O_3Cl_3$ 。**B** 是一种大规模生产的化工产品, 全球年产达 40 万吨以上, 我国年生产能力达 5 万吨以上。**B** 在水中能持续不断地产生次氯酸和化合物 **C**, 因此广泛用于游泳池消毒等。

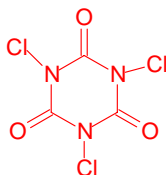
- 10-1 画出化合物 **A** 的阴离子的结构式。
- 10-2 画出化合物 **B** 的结构式并写出它与水反应的化学方程式。
- 10-3 化合物 **C** 有一个互变异构体, 给出 **C** 及其互变异构体的结构式。
- 10-4 写出上述尿素受热发生反应的配平的化学方程式。

10-1 画出化合物 **A** 的阴离子的结构式。(2 分)



画成其他结构均不得分。

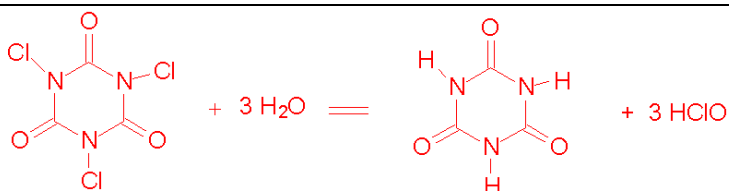
10-2 画出化合物 **B** 的结构式并写出它与水反应的化学方程式。(5 分)



B (2 分)

画成其他结构均不得分。

化合物 **B** 与水反应的化学方程式:

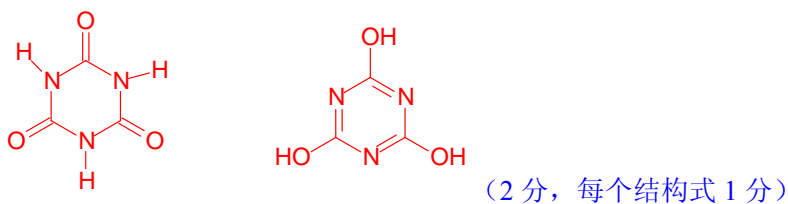


(3 分)

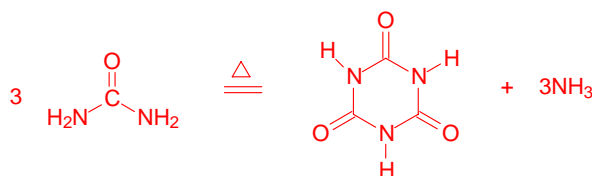


方程式未配平得 1.5 分; 产物错不得分。

10-3 化合物 C 有一个互变异构体, 给出 C 及其互变异构体的结构式。(2 分)



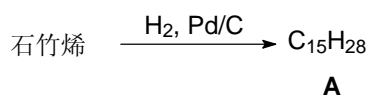
10-4 写出上述尿素受热发生反应的配平的化学方程式。(3 分)



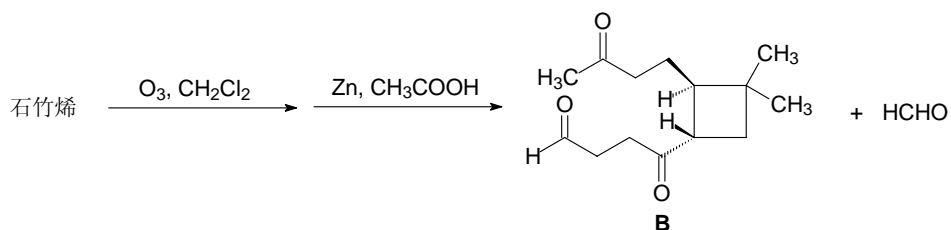
或 $3\text{CO}(\text{NH}_2)_2 = \text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H}_3 + 3\text{NH}_3$
方程式未配平只得 1.5 分; 产物错不得分。

第 11 题 (9 分) 石竹烯(Caryophyllene, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$)是一种含有双键的天然产物, 其中一个双键的构型是反式的, 丁香花气味主要是由它引起的。可从下面的反应推断石竹烯及其相关化合物的结构。

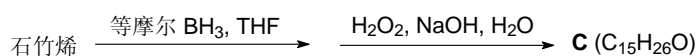
反应 1:



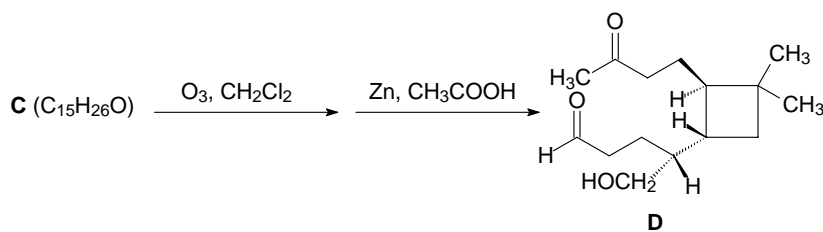
反应 2:



反应 3:



反应 4:

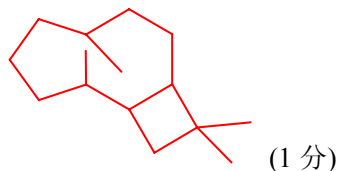


石竹烯的异构体——异石竹烯在反应 1 和反应 2 中也分别得到产物 **A** 和 **B**，而在经过反应 3 后却得到了产物 **C** 的异构体，此异构体在经过反应 4 后仍得到了产物 **D**。

- 11-1 在不考虑反应生成手性中心的前提下，画出化合物 **A**、**C** 以及 **C** 的异构体的结构式；
 11-2 画出石竹烯和异石竹烯的结构式；
 11-3 指出石竹烯和异石竹烯的结构差别。

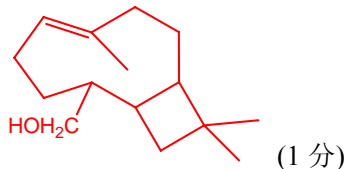
11-1 在不考虑反应生成手性中心的前提下，画出化合物 **A**、**C** 以及 **C** 的异构体的结构式；(3 分)

A 的结构式：



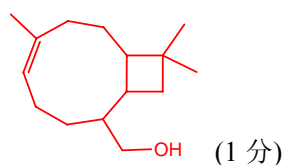
A 的结构，必须画出四元环并九元环的并环结构形式；未画出并环结构不得分；甲基位置错误不得分。

C 的结构式：



C 的结构，必须画出四元环并九元环的结构形式；未画出并环结构不得分；环内双键的构型画成顺式不得分，取代基位置错误不得分。

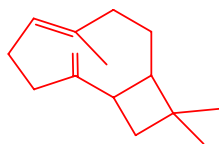
C 的异构体的结构式：



C 异构体的结构，必须画出四元环并九元环的结构形式；未画出并环结构不得分；环内双键的构型画成反式不得分；取代基位置错误不得分。

11-2 画出石竹烯和异石竹烯的结构式；(4 分)

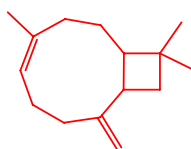
石竹烯的结构式：



(2 分)

石竹烯的结构式，必须画出四元环并九元环的结构形式；未画出并环结构不得分；结构中有二个双键，一个在环内，一个在环外；九元环内的双键的构型必须是反式的；双键位置正确得满分；双键位置错误不得分；甲基位置错误不得分。

异石竹烯的结构式：



(2 分)

异石竹烯的结构式，必须画出四元环并九元环的结构形式；未画出并环结构不得分；结构中有二个双键，一个在环内，一个在环外；九元环内的双键的构型必须是顺式的；双键位置正确得满分；双键位置错误不得分；甲基位置错误不得分。

11-3 指出石竹烯和异石竹烯的结构差别。(2 分)

环内双键构型不同，石竹烯九元环中的双键构型为反式的，异石竹烯九元环中的双键构型为顺式的。

石竹烯和异石竹烯的结构差别：必须指出石竹烯九元环中的双键构型为反式的，异石竹烯九元环中的双键构型为顺式的；主要差别在于环内双键构型的顺反异构；只要指出双键构型的顺反异构就得满分，否则不得分。

注：红色字体为答案，蓝色字体为评分说明。

郑重声明：本试卷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，也不得在任何出版物或互联网网站上转载、贩卖、赢利，违者必究。本试题的答案将于 2007 年 9 月 18 日 12:00 在网站 <http://edu.sina.com.cn/ccs> 和 <http://www.ccs.ac.cn/shiti07> 上公布。