

## 第 6 届 SACHO · 第 37 届中国化学奥林匹克（初赛）模拟试题

### 试题解析

第 1 题 (8 分) 根据所给条件按照要求书写化学反应方程式(要求系数之比为最简整数比)。

第 2 题 (9 分) 最初のショー：梦坠落之地

第 3 题 (7 分) 你说的对，但南京大学 9 月 3 日开学

第 4 题 (12 分) 金属有机化合物的奇妙转化

第 5 题 (6 分) Random of Replica [差分题：两问选其一作答]

第 6 题 (13 分) 分散在 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (110)晶面上的 CuO 应该如何是好?

第 7 题 (8 分) 开环聚合，启动!

第 8 题 (10 分) S. N. 反应就是它吗?

第 9 题 (7 分) 忘<sup>3</sup>：化学选择性忘了，区域选择性忘了，立体选择性忘了

第 10 题 (9 分) 硫醇·自由基·周环

第 11 题 (7 分) 因自过去而至的残响起舞

第 1 题 (8 分) 根据所给条件按照要求书写化学反应方程式(要求系数之比为最简整数比)。

1-1 用  $\text{XeF}_2$  对 AlN 进行热原子层刻蚀，产物包括一种三角锥型分子。

1-2 加热条件下用过量  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  还原  $\text{Na}_2\text{TeS}_4$  溶液，析出一种黑色沉淀并得到大苏打。

1-3 砷化氢的检验也可使用  $\text{AuCl}_3$  溶液，该反应的灵敏度优于  $\text{AgNO}_3$ 。

1-4  $[\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]^+$  在强碱作用下发生歧化，生成一种零价钼配合物和一种正四面体阴离子。

#### 解题指导：

1-1 题干已经给出反应物，确定产物即可。结合  $\text{XeF}_2$  的性质：氧化性较强，常作为氟化试剂，自身转化为 Xe。AlN 中，铝元素转化为  $\text{AlF}_3$ ，而题目中提示三角锥型分子，则可知氮元素的存在形式为  $\text{NF}_3$ ，配平即可。

[知识拓展]热原子层刻蚀 (ALE) 是一种有广泛应用前景的技术，可用于精确、受控地去除纳米级器件中的材料（往往通过转化为挥发性物质，如氟化物，卤氧化物等），因其实现高材料选择性、蚀刻均匀性和原子级分辨率的能力而受到广泛关注。

1-2 同样是要确定产物。首先大苏打即硫代硫酸钠可以写出。而要确定黑色沉淀是什么物质，还要从反应的角度来思考。过量  $\text{SO}_3^{2-}$  作为还原剂，而氧化剂应该是  $\text{TeS}_4^{2-}$  中的 Te(VI)。Te 的常见稳定氧化态为 +4 和 +6，而不同于 S，+4 价的 Te 实际上氧化能力较强（稍弱于 Se 对应化合物）。结合还原剂过量，可确定黑色沉淀为 Te 单质。做题时可将  $\text{TeS}_4^{2-}$  视为 “ $\text{Te}^{6+}$ ” 和  $4\text{S}^{2-}$ ，“ $\text{Te}^{6+}$ ” 被还原，而  $\text{S}^{2-}$  部分进入  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ，部分仍游离存在。有同学认为  $\text{SO}_3^{2-}$  会将  $\text{S}^{2-}$  氧化，但结合 S 的元素性质，该归中应在酸性条件下发生，而本题为碱性条件。

[知识拓展]该反应可用于定性鉴定 Te 单质：碱金属的多硫化物可迅速溶解 Te 单质，形成黄色的  $\text{TeS}_4^{2-}$  溶液，而再用亚硫酸盐加热还原，可以析出黑色的 Te 单质。 $\text{TeS}_4^{2-}$  也可以用于鉴别  $\text{AsO}_3^{3-}$  和  $\text{AsO}_4^{3-}$ 。

元素化学方面，考生还可自行思考总结硫族元素和硫化物的一些性质，如 Se 和 Te 与 S 的共性与区别，硫化物的酸碱性及硫代含氧酸盐的一些性质等。

1-3 同样是要确定产物。该反应是一个检验反应，因此应有较明显的现象，再结合  $\text{AgNO}_3$  检验，可以推测出  $\text{AuCl}_3$  应被还原为 Au 单质沉淀。产物中砷的存在形式也可以类比  $\text{AgNO}_3$  检验，即氧化为  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ 。虽然  $\text{AuCl}_3$  的氧化性比  $\text{AgNO}_3$  更强，但此处砷并没有被氧化为更高氧化态，笔者认为是因为该反应非常灵敏， $\text{AuCl}_3$  的用量很小。在做题时可以直接类比  $\text{AgNO}_3$  的反应来写。

[知识拓展]一些常见元素的离子及化合物的定性检验，定量分析与鉴别等也是国初的常考内容。如果遇到陌生的反应也不要害怕，思考物质的氧化还原性质，反应现象，或联想已知的反应。

1-4 本题的产物确定比较容易，正四面体离子易知是  $\text{MoO}_4^{2-}$ ，而零价钼配合物的配体显然是苯。（Cr 和 Mo 为同一族，二苯铬是比较经典的化合物，可据此类比）配平即可。

[知识拓展]环戊二烯负离子或苯基等芳香配体配位形成的夹心配合物也是比较热门的一类化合物。这些化合物中金属倾向于低氧化态，其制备往往涉及一些强还原剂对金属离子的还原，或者羰基配合物等发生取代得到。

### 命题灵感&碎碎念:

本次的方程式难度更低,更贴近于国初,基础较好的同学应能拿到满分。在国初中,方程式算是最易于拿分的一类题了,主要考察点在于元素,偶尔会牵扯部分分析知识等。目前国初题中常见的信息有产物结构,物理性质,其他转化,反应物比例等。解题关键在于确定反应物和生成物,以及各物质的存在形式等,这需要考生认真审题,结合知识思考,推理。

### 第2题(9分) 最初のショー: 梦坠落之地

向含 0.6938 g 硝酸银的乙腈中加入 0.5588 g 金属 **M** 的粉末,反应完全后回收得到 0.2982 g **M** 和 0.4409 g Ag。小心蒸馏除去溶剂,得到了白色晶体 **A** (含 **M** 21.93%)。**A** 不稳定,易变质生成绿色晶体。

2-1 通过计算,给出 **M** 的符号和 **A** 的化学式。

**B** 是 **M** 的无水硫酸盐,在空气中加热 **B**,发现在 120 °C 和 200 °C 时样品均增重 3.58% (反应 1 和反应 2)。随后热重曲线进入平台期,直至加热至 600 °C 时样品开始失重,800 °C 时反应完全,共失重 35.88% (反应 3)。最终残留固体组成和 **B** 在氩气中加热到 800 °C 的结果一致,同时 X 射线衍射表明反应 2 为化合反应。

2-2 通过计算,给出 **B** 的化学式和反应 1~2 的化学方程式。

2-3 若在 CO 中加热,则在 CO 参与还原前,**B** 在 400 °C 已经失重 9.567% (反应 4)。直接写出反应 4 的化学方程式。不需要给出推理和计算过程。

### 解题指导:

本题是一道与元素知识相关的计算推断题,为纪念 34th 国初卡壳的碱式碳酸铜而设计—— VantropA as Vy

2-1 是元素推断,根据置换反应解出 **M** 的原子量,再根据质量分数推出 **A** 的化学式。本题不难,目的在于引出元素 **M**,同时暗示 **M** 正一价态并非那么不稳定,如下文的 **B** 也是较稳定的。

后两问背景都是热重分析。在这里题目留下的谜团其一是 **B** 是何者物质,其二是 **B** 分解得到了什么。在上一问中我们根据分类讨论得到了 **M** 的符号: Cu。那么 **B** 就应该是  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$  或  $\text{CuSO}_4$ 。也可以更一般地,设作  $\text{Cu}(\text{SO}_4)_x$ 。

带着两个问题思考 2-2,观察到 **B** 在 800 °C 时不再分解。由元素常识我们知道终点残留固体是  $\text{CuO}$ 。而整个过程失重是可求解的:  $35.88\% - 2 \times 3.58\% = 28.72\%$ 。所以热重的起点——硫酸盐 **B** 的化学式也可得到验证。

把握整体,关心细节。在空气中加热增重意味着 **B** ( $\text{Cu}_2\text{SO}_4$ ) 被氧化,欲知晓氧化的结果也是需要再次借助质量分数这把谜题的钥匙。先求每次氧化对应的新增氧原子数目:  $(2 \times 63.55 + 96.07) \times 3.58\% = 7.989 \text{ (g/mol)}$  即 0.5 个 O。那么总氧化反应中每个  $\text{Cu(I)}$  都能被氧化到  $\text{Cu(II)}$ ,化学方程式:  $2\text{Cu}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuSO}_4 + 2\text{CuO}$ 。为写出反应 1 和反应 2 的方程式,我们还需要更多题目信息。X 射线衍射结果表明反应 2 为化合反应,所以反应 2 只可能为:  $\text{Cu}_2\text{O} + 0.5\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuO}$ ,由此可以反推反应 1 是  $4\text{Cu}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{CuSO}_4 + 2\text{Cu}_2\text{O}$ 。

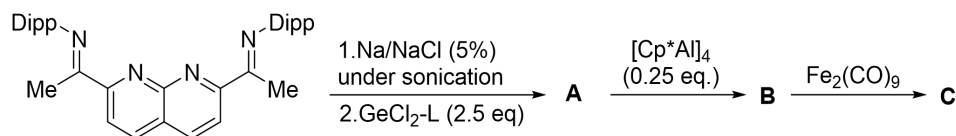
2-3 也是基于质量分数的推断,但我们只知道失重  $(2 \times 63.55 + 96.07) \times 9.567\% = 21.35 \text{ (g/mol)}$ 。这对应不上我们熟悉的任何一种气体,可能是因为在反应 4 中  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$  的化学计量数不是 1。分解温度是 400 °C,考虑潜在的分解产物,只可能为  $\text{SO}_2$ 。  $64.07 / 21.35 \approx 3$ ,所以 1 当量  $\text{SO}_2$  的生成的同时亦有 2 当量  $\text{CuSO}_4$  生成。豁然开朗,反应 4 是  $3\text{Cu}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{CuSO}_4 + 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{SO}_2$ 。本题三问都并非难题,只需要你认真观察题干信息,多算多想。

### 命题灵感&碎碎念:



### 第3题 (7分) 你说的对,但南京大学9月3日开学

萘啉二胺(NDI)是一种具有氧化还原活性的含氮多齿刚性配体。以下图 NDI 底物为原料,可以合成含 Ge-Fe 键的配合物 **C**。其中 L 为二氧六环, Dipp 为(2,6-二异丙基)苯基, **A** 中 Ge 的质量分数为 19.40%。



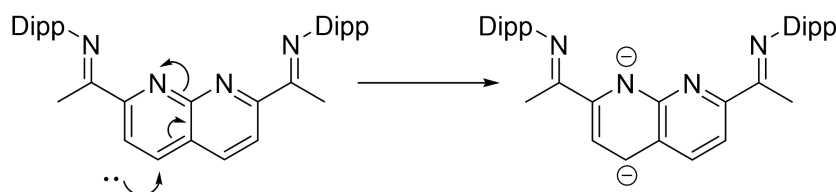
3-1 已知 **A-C** 中 Ge 原子均满足 8 电子,且均不含 Ge-Ge 键。给出 **A** 和 **B** 的一个共振式。

3-2 已知 **C** 中 Ge 的质量分数为 15.16%, Fe 位于八面体中心且满足 EAN 规则。整个分子具有 2 个镜面和 1 根 Fe-Fe 单键,试给出 **C** 的一个共振式的结构。[NDI 底物的相对分子质量为 532.75]

#### 解题指导:

本题是一道主要考察配合物结构的题目,需要结合条件与提示推导。

3-1 题干告诉我们,NDI 配体是一种具有氧化还原活性的含氮多齿刚性配体。这是一句富含信息的话,结合其结构,我们可以确定,四个氮原子应该是配位原子。其中的含氮杂环明显相对缺电子,再结合提示,可得知第一步加入 Na 的作用,是还原 NDI 配体。至于具体还原为什么形式,还要结合 **A** 的组成思考。第二步加入  $\text{GeCl}_2\text{-L}$ ,发生的反应应为还原后的 NDI 配体对 Ge 的配位。NDI 配体中有四个配位原子,且由于其结构刚性,明显四个氮原子同时对一个 Ge 配位是不合理的。结合  $\text{GeCl}_2\text{-L}$  投料超过 2 当量,可推测 **A** 中 Ge 与 NDI 之比为 2:1,可计算 **A** 的化学式:  $M_A = 2M_{\text{Ge}}/0.1940 = 748.76 \text{ g/mol}$ ,减去 2 个 Ge 原子和 NDI 的摩尔质量,剩余 70.75 g/mol,近似为 2 个 Cl 原子,可确定 **A** 化学式为  $\text{Ge}_2(\text{NDI})\text{Cl}_2$ ,同时我们也确定了还原后 NDI 配体的电荷量,易知 Ge 氧化态仍为 2,即 NDI 配体带 2 个负电荷。其结构又如何呢?有经验的同学或许能较易看出,而此处笔者在此提供一种方法,即推电子。最终的负电荷应该是在氮上更为合理,且应该是保持共轭体系不被破坏更稳定。注意这两点后,由于电子带一个负电荷,我们可以假想一对电子亲核 NDI,如下图所示:



再把碳上的负电荷共振到氮上即可。 $\text{GeCl}_2\text{-L}$  中的 Ge 已经为 8 电子,而 NDI 中的两个氮取代了一个 L 和一个 Cl,因此产物中 Ge 同样满足 8 电子,符合题意。

再来看 **B**,从 **A** 到 **B** 加入的试剂为  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$ ,同学们可能会觉得陌生,但不必惊慌。众所周知 Al 的稳定氧化态仅为 +3,而此处的 Al 显然氧化态只有 +1,因此可以推测其具有强还原性。NDI 配体已经被还原,因此可以推测还原发生在 Ge 原子上,又因为 **B** 中也不含 Ge-Ge 键,因此可以推测是还原剂提供的电子取代了氯离子。0.25 当量的  $[\text{Cp}^*\text{Al}]_4$  可以提供 2 当量的电子,正好取代两个氯。进一步调整,至 Ge 均满足 8 电子即可。

3-2 首先仍是计算 **C** 的化学式:  $M_A = 2M_{\text{Ge}}/0.1516 = 958.18 \text{ g/mol}$ ,减去 2 个 Ge 原子和 NDI 的摩尔质量,剩余 280.17 g/mol。因为具有 1 根 Fe-Fe 键,可以再减去 2 个 Fe 原子的摩尔质量,剩下的应为 CO,计算可得为 6 个 CO,结合分子的两个镜面可知应为对称分布,即每个 Fe 连接 3 个 CO。下一步是考察 Fe 的配位环境。题干中说 Fe 位于八面体中心,已知的配体有 3 个 CO 和另一个 Fe 原子。再加上从 **B** 到 **C** 的反应应为 Ge 取代了 CO,只差一个配体。又因为 Fe 满足 18 电子规则,可以对其中电子进行计算,每个 Fe 目前是  $8 + 1 + 2 + 3 \times 2 = 17$  个电子。因此还缺一个电子。因为 **B** 中 Ge 为 +1,可提供单电子成键,再结合镜面,即可画出答案。本问看似较难,实际信息较为充足,细致推导即可。

#### 标题解析:

第 37 届中国化学奥林匹克(初赛)将于 2023 年 9 月 3 日举办,而南京大学也将于 2023 年 9 月 3 日开学,作者同时使用了“你说的对,但是”句式,令人忍俊不禁。注意,这是我们 O 神的梗,下次用记得标明出处。



#### 第4题(12分) 金属有机化合物的奇妙转化

金属元素 **M** 有两种常见的氧化态, 在其简单无机化合物中, 较低氧化态更为稳定; 而在其金属有机化合物中, 却是较高氧化态更稳定。

氯化物 **A** 是制备 **M** 的金属有机化合物的常用原料, 一定条件下令 **A** 与  $\text{PhMgBr}$  以 1:2 的比例反应, 欲合成与 **A** 同价的金属有机化合物, 却生成了 **B** (反应 1) 和 **M** 单质; 而 **A** 与  $\text{PhLi}$  以 1:3 的比例反应则得到 **C** (含 **M** 46.52%) 和  $\text{LiCl}$ 。**B** 可以与多种试剂反应: 与 1, 2-二溴乙烷反应得到 **D** 和溴化物 **F** (反应 2); 与  $\text{PhLi}$  反应得到 1:1 的 **C** 和 **D**。**C** 暴露在空气中会迅速变红, 是因为生成了 **E** (含 **M** 52.82%)。已知 **B-E** 中除苯基外不含其他配体。

4-1 直接写出 **A~F** (均含元素 **M**) 的化学式。

类似与  $\text{PhLi}$  的反应, 在乙醇中 **B** 中 **M-M** 键亦裂解并得到 1:1 的两种 **M** 化合物(反应 3), 其中一种化合物 **M** 的质量分数为 69.69%, 且 **B** 与乙醇的化学反应计比为 1:3。

4-2 试写出反应 1~3 的化学方程式。

1964 年, 化学家对 **E** 的结构进行研究, 提出两种猜想: 直链结构 **E<sub>1</sub>** 和支链结构 **E<sub>2</sub>**。为确定 **E** 的结构, 他们用碘单质氧化切断其中的 **M-M** 键并对产物进行了鉴定。

4-3-1 若 **E** 的结构为 **E<sub>1</sub>**, 写出 **E** 与  $\text{I}_2$  反应的化学方程式。

4-3-2 实验结果为每摩尔 **E** 消耗 3mol  $\text{I}_2$ , 符合结构 **E<sub>2</sub>**。据此画出 **E** 的结构, 并据此解释其相对稳定的原因。

**解题指导:**

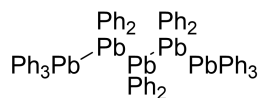
本题是一道偏向于性质与转化的推断题。解决方法是根据题意一步步分析。

4-1 首先要做的是确定 **M** 的元素符号。第一段告诉我们 **M** 的常见氧化态及其稳定性, 可以初步排除部分元素, 如只有一种常见氧化态的前三族元素, 一些化合价多变的过渡金属, 高氧化态明显难以形成金属有机化合物的元素等。第二段中给出了一些反应比例与质量分数, 可以据此直接计算。可以设氯化物为  $\text{MCl}_x$ , 根据其 与  $\text{PhMgBr}$  的反应反应比例为 1: 2, 且“欲合成与 **A** 同价的有机金属化合物”, 可以得知  $x \geq 2$ 。(此处为稳妥起见, 考虑目标化合物含 Cl 的可能性, 但实际上应优先考虑目标产物中只含 Ph 配体的情况) 再看 **A** 与  $\text{PhLi}$  的反应, 反应比为 1: 3, 又已知 **C** 中除 Ph 不含其他配体, 即  $\text{MCl}_x + 3\text{PhLi} \rightarrow \text{C} + x\text{LiCl}$ 。显然,  $x$  只可能为 2 或 3。当  $x$  为 2 时, **C** 的化学式为  $\text{LiMPh}_3$ , 可计算出 **M** 为 Pb, 性质上也符合, 因此即可确定 **M** 为 Pb, **A** 为  $\text{PbCl}_2$ 。

回到 **A** 与  $\text{PhMgBr}$  的反应, 反应比例为 1: 2, 生成 **B** 和 Pb, 即  $\text{PbCl}_2 + 2\text{PhMgBr} \rightarrow a\text{Pb} + b\text{B} + (\text{Mg 盐})$  显然 Ph 配体全部进入了 **B** 中。从后文可知, **B** 中含 Pb-Pb 键, 又因为 **B** 被试剂裂解会形成两种比例为 1: 1 的 **M** 化合物, 因此可以推测 **B** 中只有一根 Pb-Pb 键, 即 **B** 为  $\text{Ph}_2\text{Pb}_2$ 。(从第一段可以得知, Pb 在有机金属化合物中倾向于形成四根键) 从其结构来看, 因为含 Pb-Pb 键, 可能具有一定的还原性。**B** 与 1, 2-二溴乙烷反应得到的溴化物 **F** 显然为  $\text{PbBr}_2$ , 则 **D** 中的 Pb 明显被氧化了。且 **D** 除苯基外不含其他配体, 因此 **D** 应为  $\text{Ph}_4\text{Pb}$ , **B** 与  $\text{PhLi}$  的反应也让我们进一步确认 **D** 的化学式。此处 1, 2-二溴乙烷的去向应该是消除生成了乙烯。(实际上邻二卤代烃作为氧化剂的反应并不少见,  $\text{SACHO}_5$  中也有考察) 最后是给出了质量分数的 **E**, 因为其仍不含苯基配体, 所以我们推测发生的氧化反应是形成 Pb-Pb 键, 假设其为  $\text{Ph}_y\text{Pb}_2$ , 可计算出  $y$  为 2.4, 即  $\text{Ph}_{12}\text{Pb}_5$ 。

4-2 反应 1 和反应 2 已经在上一问中分析。从题意来看, 类似与  $\text{PhLi}$  的反应, 乙醇也可裂解 **B** 中的 Pb-Pb 键, 通过类比可以推测两种 **M** 化合物中可能含有 OEt, 且氧化态应分别为 +2 和 +4。可以设其中一种为  $\text{Ph}_a\text{Pb}(\text{OEt})_b$ , 根据质量分数 69.69% 可以计算得到  $\text{Pb}(\text{OEt})_2$ 。再结合 1: 3 的比例可以知道另一产物为  $\text{Ph}_3\text{PbOEt}$ 。至于其他 Ph 的去向, 由于乙醇中 O-H 有一定酸性, 因此应转化为苯离开。

4-3 本问较为有趣, 通过实验对  $\text{Ph}_{12}\text{Pb}_5$  的结构进行探究。根据 Pb 的成键数 4, 可计算知其中含 4 根 Pb-Pb 键。



若为直链结构, 显然与  $\text{I}_2$  的反应比例为 1: 4, 产物则为  $\text{Ph}_3\text{PbI}$  和  $\text{Ph}_3\text{PbI}$ 。

但实际上与  $\text{I}_2$  的反应比例为 1: 3, 这是怎么回事呢? 根据上面的规律, 如果有一个 Pb 连接了三个 Pb, 产物应该是  $\text{PhPbI}_3$ , 如果有一个 Pb 连接了四个 Pb, 产物应该是  $\text{PbI}_4$ 。但是众所周知,  $\text{Pb(IV)}$  氧化性很强, 因此所谓的  $\text{PbI}_4$  会分解为  $\text{PbI}_2$  和  $\text{I}_2$ , 因此答案便呼之欲出了, 即一个 Pb 连接四个 Pb, 四个 Pb 再分别连接 Ph。结构画出来后, 后面的问题也容易解答: 可能是外围的苯基提供了较大的位阻。此外, 该结构显然也是对称性很好的。

### 命题灵感&碎碎念:

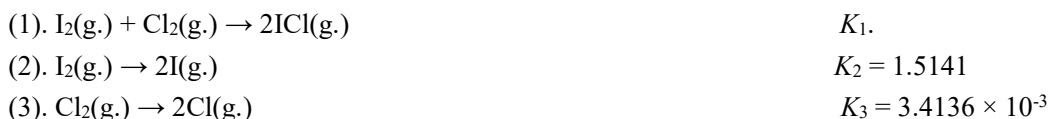
铅的简单无机化合物性质想必大家已经很熟悉, 本题考察了其金属有机化合物的化学, 可以说是考察了铅的一些基本性质, 但是又不考察背书, 而是考察大家推理推断的能力, 这一点本人还是比较满意的。此外, 要感谢 Re 对本题的完善, 让散乱的几个化合物相对有了脉络, 也让题目内容更加丰富了。

过渡元素的金属有机化合物因为有机金属催化反应等原因, 结构和反应得到了广泛的研究。而主族元素的金属有机化合物也是一大类有趣的化合物, 也有许多应用, 其制备方法, 性质, 结构, 反应性等, 在 Housecroft 中有专门一章来讲解 (P848), 笔者在此不多赘述。有兴趣的同学可以自行查阅。

近些年的国初元素题对于纯元素知识的考察减少, 相对之下计算与推理的部分增加了。但是掌握一些元素基本的性质, 如常见氧化态, 化合物结构特点等, 对做题还是有一定帮助的, 同学们可在国初前稍作复习。

### 第 5 题 (6 分) Random of Replica [差分题: 两问选其一作答]

将 0.05 mol  $I_2$  和 0.05 mol  $Cl_2$  置于预先抽真空的特制 1 L 密闭容器中, 加热到 1500 K, 体系达平衡, 当反应平衡时系统总压为  $p_T$ 。体系中存在如下可逆反应:



为使处理过程简洁方便, 计算中请务必使用以下约定符号!

	$ICl(g.)$	$I_2(g.)$	$Cl_2(g.)$	$I(g.)$	$Cl(g.)$
平衡分压符号	$p_1$	$p_2$	$p_3$	$p_4$	$p_5$

**5-A** 若  $K_1 = 35.655$ , 计算反应平衡时所有物种的分压。

**5-B** 若  $p_T = 13.180 \text{ bar}$ , 计算反应平衡时所有物种的分压。

#### 解题指导:

与 32nd 初赛不同, 我们将 H 替换为 Cl, 以确保在计算时不能再忽略最后一个反应。这种方法规避了逃课的可能性。此外, 在问题的设计上, 我们选择了差分设计。有兴趣的同学可以尝试计算这两种设计方案。

无论如何, 当面对一个涉及三个反应的五元方程组时, 第一步必定是列出方程并进行消元。显然, 我们三个平衡方程和两个物料守恒方程, 此外还有分压定律。因此, 问题 **5-A** 和 **5-B** 都有了一个共同的起点。

因为方程较多, 为避免计算失误, 不如先将单位统一为 bar。这样方程就可写为:

$$\textcircled{1} p_2 = p_4^2 / K_2, \textcircled{2} p_3 = p_5^2 / K_3, \textcircled{3} p_2 p_3 = p_1^2 / K_1, \textcircled{4} p_1 + 2p_2 + p_4 = p_s, \textcircled{5} p_1 + 2p_3 + p_5 = p_s, \textcircled{6} p_1 + p_2 + p_3 + p_4 + p_5 = p_T$$

对于 **5-B**,  $\textcircled{3}$  未知,  $\textcircled{6}$  已知。所以我们的预期是得到一个不含  $p_1$  的方程, 并努力把其他分压表示成的函数。

因为体系是恒容的,  $p$  与  $n$  成正比, 总压的变化值与  $p_4$  和  $p_5$  有关。易找到方程  $2\textcircled{6} - \textcircled{5} - \textcircled{4}$ :  $2(p_T - p_s) = p_4 + p_5$ 。

所以  $p_4$  可以用  $p_5$  表示, 进而表示  $p_2$ 。此时可以找一个不含  $p_1$  的方程, 如  $\textcircled{6} - \textcircled{5}$ :  $-p_2 + p_3 + p_5 = p_T - p_s$ 。

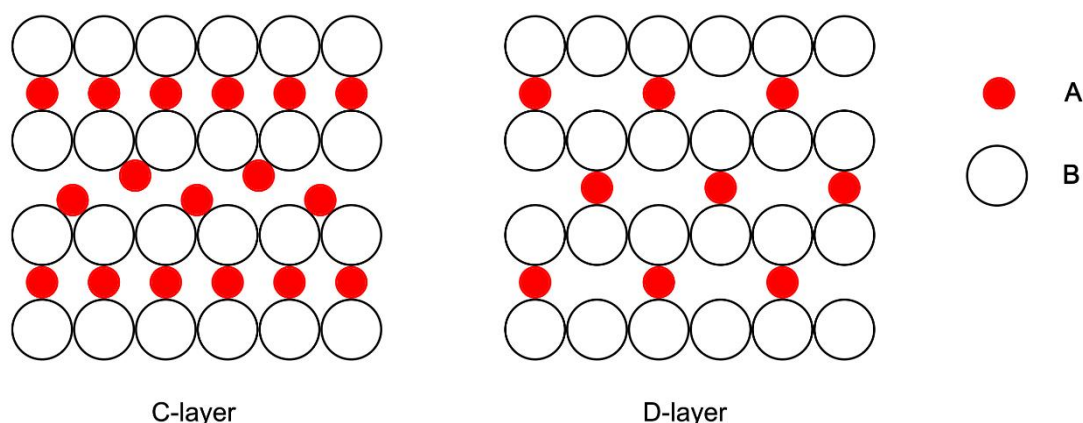
此时可解  $p_5$ , 根据其他方程求其他分压, 最后用总压求  $p_1$ 。 $p_1$  的求解主打一个迂回战术。

对于 **5-A**,  $\textcircled{6}$  未知,  $\textcircled{3}$  已知。因为仅  $p_4$  和  $p_5$  带平方项, 其他分压均为一次项。为与 **5-B** 一致, 我们的目标仍然是将方程组化简为  $p_5$  的一元方程。不难想将  $\textcircled{1}\textcircled{2}\textcircled{3}$  联立:  $p_1 = \sqrt{K_1/K_2 K_3} p_4 p_5$ 。如何消去  $p_4$ ?  $\textcircled{6}$  未知, 之前的方法已经不管用了, 只能老实找方程消元, 如  $\textcircled{5}$ 。此时  $\textcircled{4}$  还没用到, 就以为蓝本解  $p_5$ 。

虽然国初不一定再回到 2018 年的那一天, 但对自己有更多期待的同学, 还是要多加练习数学技巧。

### 第 6 题 (13 分) 分散在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(110)$ 晶面上的 CuO 应该如何是好?

一种常见的晶体结构 **X** 类型属立方晶系，其晶胞可以视作由(110)晶面方向的两种二维层交替堆叠而成，其中下图左为 C 层，下图右为 D 层。



若该图中小球为 **A**，大球为 **B**，则已知 **B** 作 ccp 型堆积，**A** 填入 **B** 形成的空隙。

**6-1** 试给出该结构的化学式。

**6-2** 指出 **A** 填入 **B** 形成的什么空隙，填隙率为多少。若填入不同空隙，指明各空隙中 **A** 球的占总 **A** 球的比例。

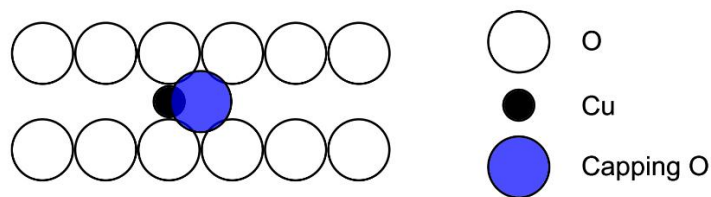
**6-3** 该晶体结构实际上是由哪种常见晶体结构变化而来的？

**6-4** 在催化领域， $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  是常用的载体，因为它具有很高的机械强度，可以制备高比表面积，并且生产成本相对较低。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  便是基于该种晶体结构的一种物质。虽然其结构仍未能准确描述，但是我们可以大致描述如下：**O** 占据 **X** 中的 **B** 球位置，**Al** 占据 **X** 中的部分 **A** 球位置，而剩余的 **A** 球位置为空位。若 **O** 原子的平均配位数为 3.5，试指出空位占据的是原 **X** 中何种位置，以及空位占有的 **A** 球位置占有所有 **A** 球的比例。

**6-5** 近似认为 **O** 原子形成的 ccp 堆积中，**Al** 填入 **O** 形成的空隙不造成 **O** 原子位置的偏移。且已知晶体中最短的 **Al-O** 键为 1.747 Å，试计算  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的密度。

**6-6** 在以上假设下，若 **6-4** 中提到的空位在 **A** 球位置统计分布，试指出该晶体的点阵型式。

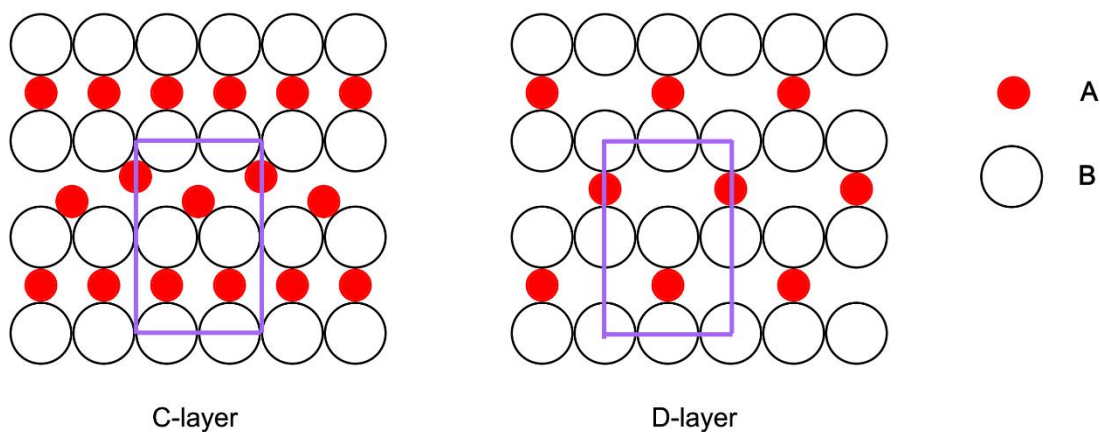
**6-7**  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂已被广泛应用于多种催化反应，包括 **CO** 氧化、 $\text{NO}_x$  去除等。在处理后得到该催化剂，其中 **CuO** 分散在  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的暴露的(110)晶面表面。已知在 **CuO** 负载量较低时，**CuO** 的分散情况如下图。 $\text{Cu}^{2+}$  可以填入(110)表面中的所有可能的图示空隙位置，并在此  $\text{Cu}^{2+}$  上引入一个“盖帽” $\text{O}^{2-}$ 。试画出  $\text{Cu}^{2+}$  可能的配位环境(只需考虑氧原子对其的配位)，并指出哪种  $\text{Cu}^{2+}$  更易被还原。



### 解题指导：

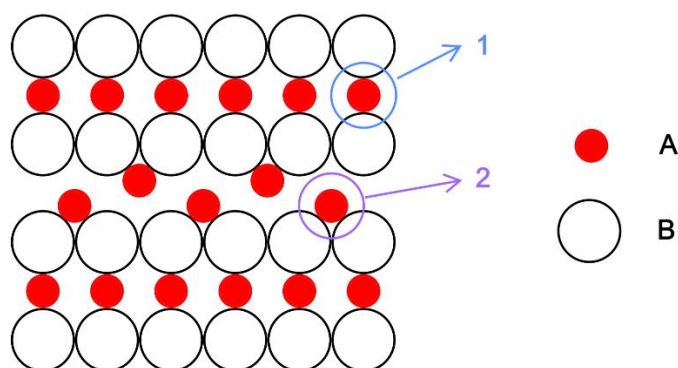
此题是一道晶体题，要求做题人熟练掌握晶体堆积的基础知识。题中并未给出晶胞图，做题人也不必画出晶体图即可做完整题。

**6-1** 只需分别考虑两层的原子分布情况。我们可以先分别在两层中取出大小相等的重复单元，如下图，紫色方框框出部分为两个大小相等的重复单元。注意，这里框出的重复单元实质上是取了每个二维堆积层的二维晶胞。

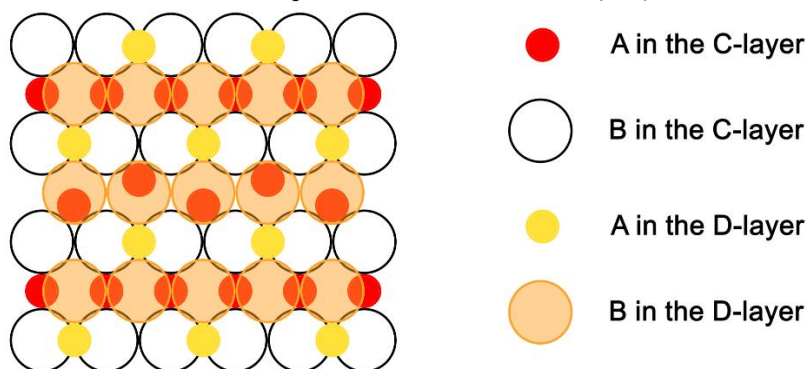


C 层的重复单元化学式为  $A_4B_4$ ，D 层的重复单元化学式为  $A_2B_4$ ，故整个晶体的化学式为  $A_3B_4$ 。

6-2 题中已经告知 **B** 作 ccp 堆积，**A** 填入其形成的空隙。给出了(110)晶面方向的交替堆叠的两层的原子分布图，我们应该考虑它们如何堆叠。首先，观察两层原子分布，发现 **A** 球与 **B** 球的相对位置有两种，一种是处于“上下两个 **B** 原子正中间”，我们把它称为 **1**；另一种“与左右两个 **B** 原子都接触”，我们把它称为 **2**。则这两种位置的 **A** 应该填入 **B** 形成的不同空隙。



考虑如何堆叠才能形成合理的空隙。实际上，当我们将 C 层和 D 层如下交替堆叠时，我们会发现 **1** 位的 **A** 应该填充的是八面体空隙，而 **2** 位的 **A** 填充的是四面体空隙。至于为什么这样堆叠，可以考虑其他方式但是发现并没有合理的空隙；或者，可以联想最常见的 ccp 堆积的晶体，自己看看(110)晶面的原子分布。



至此，之后已经非常好做了，只是数数而已。由前面区分的 **1** 位和 **2** 位 **A** 的比例，最终可得  $2/3$  的 **A** 原子填入 **B** 原子形成的  $1/2$  的八面体空隙， $1/3$  的 **A** 原子填入 **B** 原子形成的  $1/8$  的四面体空隙。

6-3 看到化学式  $A_3B_4$ ，或者更确切地， $(A_T)(A_O)_2B_4$ ，可知这其实就是我们熟知的尖晶石  $MgAl_2O_4$  的晶胞，只不过把其中的 **Mg** 和 **Al** 换成了同一种原子。

6-4 晶胞中 **O** 和 **Al** 之间成键数目是相等的，所以晶胞中 **O** 和 **Al** 的配位数之比为它们的化学式中原子数目反比，即有： $Al$  的平均配位数  $= (3.5 \times 3)/2 = 5.25$

之后，设  $Al_T$  占比为  $x$ ， $Al_O$  占比为  $y$  (分别代表四面体配位和八面体配位)，则有

$$x + y = 1$$

$$4x + 6y = 5.25$$



解得  $x = 0.375$ ,  $y = 0.625$

将  $\text{Al}_2\text{O}_3$  写作  $\text{Al}_{8/3}\text{O}_4$ , 即  $(\text{Al}_T)(\text{Al}_O)_{5/3}\text{O}_4$

对比原晶体, 有  $(\text{A}_T)(\text{A}_O)_2\text{B}_4$

可知原晶体 **X** 中  $1/6$  占据八面体空隙的原子变为了空位, 占有所有 **A** 球的  $1/9$ 。

**6-5** O 原子形成的 ccp 堆积中, Al 填入 O 形成的空隙不造成 O 原子位置的偏移, 则 O 作“完美”的 ccp 堆积, 类似于那些 ccp 的金属, 如 Cu。此时只要随便取一个能表示 ccp 的晶胞, 依据晶胞内容 O 的个数, 按比例得到 Al 的个数, 之后计算即可。计算过程见答案。

**6-6** 因为空位统计分布, 此时就可以将该晶体视为 Mg 和 Al 换为同一种原子的尖晶石。而尖晶石本来就是面心立方点阵(空间群  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ ), 故该晶体也应是面心立方点阵。关于尖晶石结构的详细论述可以参照各大无机参考书。

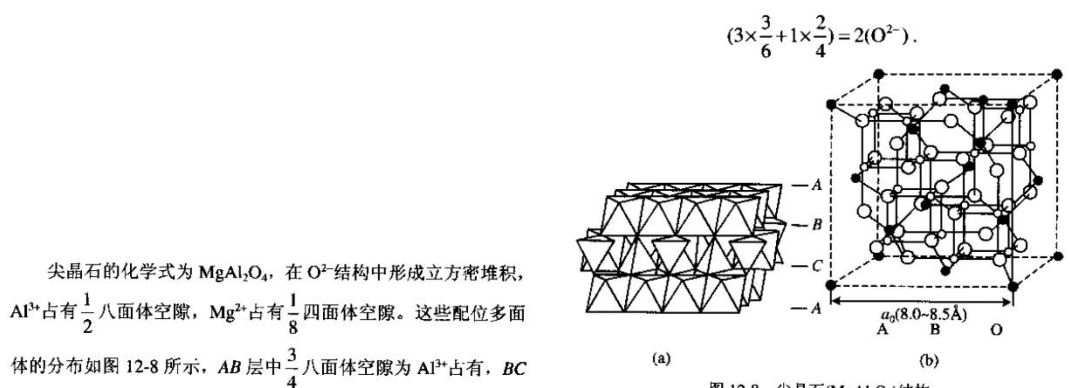
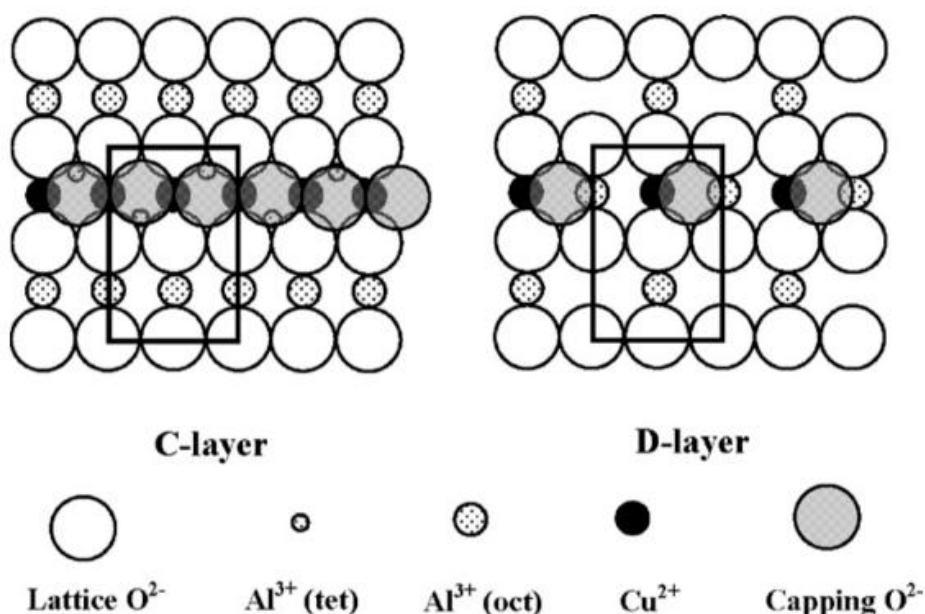


图 12-8 尖晶石( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ )结构  
(a)  $\text{MgO}_4$  四面体和  $\text{AlO}_6$  八面体的堆积 (b) 尖晶石型的晶体结构

尖晶石结构通式为  $\text{AB}_2\text{X}_4$  ( $\text{X}$  为  $\text{X}^{2-}$ , 如  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Se}^{2-}$ ,  $\text{Te}^{2-}$ ), A 和 B 电价组合为 2:3、4:2、6:1, 当  $\text{X}$  为  $\text{X}^-$  ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ) 时, 可以有 2:1 尖晶石。95% 尖晶石电价组合是 2:3 或 4:2, 见表 12-1。

(来自《结晶化学导论》的一小段)

**6-7** 此处讨论的是晶体表面的晶面。因为题中说明了 Al 和空位在  $\text{A}_3\text{B}_4$  的八面体空隙中统计分布, 故而可以直接用题中给的原图分析(其实没有此条件得到的结果也是一样的)。根据题意, Cu 填充在 C 层和 D 层的可能的八面体空隙, 其在 C 层中和在 D 层中填充共有两种情况。如下图, 一种是多个 Cu 填充的“那行”中没有 Al 与 Cu 相邻; 另一种是多个 Cu 填充的“那行”中有 Al 与 Cu 相邻。我们发现, 与 Al 相邻的 Cu 只受到一个“盖帽”氧的配位, 而没有与 Al 相邻的 Cu 受到两个“盖帽”氧的配位。故前者为五配位, 后者为六配位。其中, 五配位的 Cu 相对而言更不稳定, 故而容易被还原[1]。





此题便结束了，只要理解了题意便较为简单。

### 拓展

实际上，题中通过多个假设和近似所描绘的晶体结构并不能准确地描绘 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的结构，同学们如果有兴趣可以参考[2]。

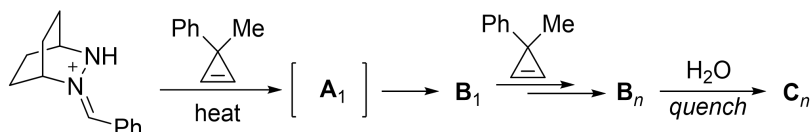
### Reference

[1] *Appl. Catal., B* **2008**, 79, 254-261. DOI: 10.1016/j.apcatb.2007.10.025

[2] *J. Catal.*, **2020**, 392, 336-346. DOI: 10.1016/j.jpcs.2023.111314

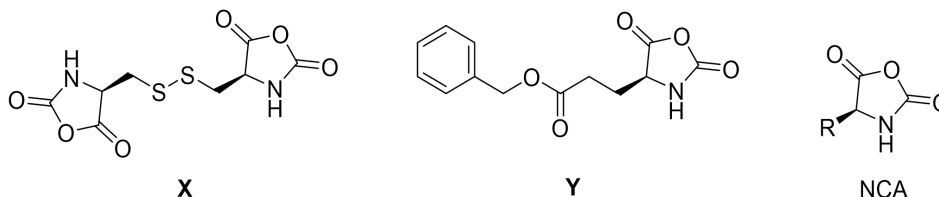
### 第7题 (8分) 开环聚合，启动！

7-1 无需金属试剂，脲就可以引发环丙烯底物发生烯炔复分解反应，从而实现聚合：



其中 **A<sub>1</sub>** 不含双键，试给出 **A<sub>1</sub>**、**B<sub>n</sub>** 和 **C<sub>n</sub>** 的结构。

7-2 在 NaHCO<sub>3</sub> 溶液中，以 MeO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>(PEG)为引发剂，两种 Leuchs 酸酐(NCA)**X** 和 **Y** 可聚合得到纳米凝胶 **Z**，同时有气体放出。



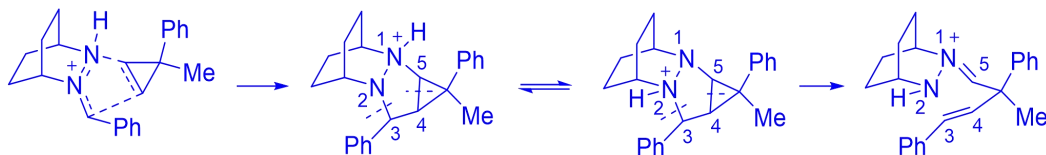
7-2-1 以上图 NCA 的通式为例，给出反应产物的结构。

7-2-2 指出该纳米凝胶胶束核心部分的组成(NCA 底物/PEG 引发剂)。

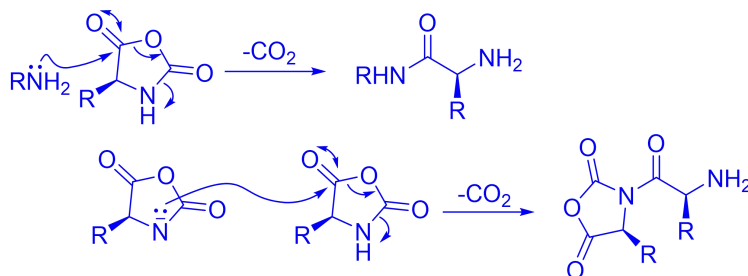
7-2-3 若加入还原剂二硫苏糖醇(DTT)，该凝胶平均粒径将发生何种变化？

### 解题指导：

7-1 的题干提示我们发生了烯炔的复分解反应，这对于我们进行开环分析非常有帮助。首先，我们来看第一步反应，由于 **A<sub>1</sub>** 中没有双键，因此两个底物的双键都将参与反应。通过观察底物的 $\pi$ 电子数，我们可以确定这是一个[3 + 2]环加成反应。由于环丙烯底物发生了烯炔复分解反应，5 号和 4 号之间的单键也将断裂，并形成了 1-5 和 3-4 两个新的双键，具体见下图所示。最后一步为水解，脱去催化剂，得到 **C<sub>n</sub>**。



7-2 是一个阴离子聚合体系，加入了碱 NaHCO<sub>3</sub> 促进聚合的进行。根据有机常识我们知道 PEG 的氨基优先进攻不与 N 相连的羰基。聚合时有气体放出这一信息，暗示了单体在聚合时会有 CO<sub>2</sub> 生成(可见单体本质是被保护的 $\alpha$ -氨基酸)，而暴露出的氨基又可继续进攻下一个单体。这种机理名为 NAM (Normal Amine Mechanism)。



引发剂也可改用其他物质, 如 NaH。此时反应机理为 AMM (Active Monomer Mechanism), 字面意思就是形成氮负离子, 让单体自行聚合。上面提供了两种机理的示意图, 可以看出两种聚合物在链增长中分别扮演了不同的角色。NAM 的聚合物是亲核试剂, 而 AMM 的聚合物是亲电试剂。

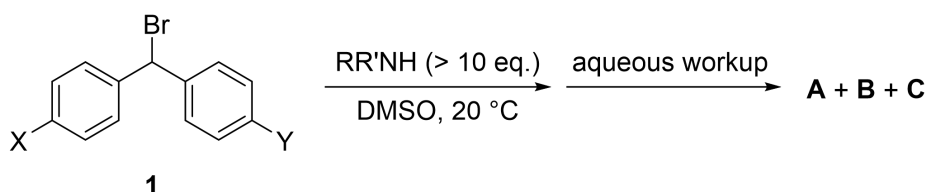
回到聚合产物上。通常水溶液中胶束组成都是内部疏水、外部亲水。在本题的产物中, 聚乙二醇是常见的亲水模块(参见 29th 初赛)而 NCA 水溶性较差。所以可以预测胶束的核心是 NCA 底物。基于此原理, 欲使胶束半径减小, 只需破坏核心的作用力, 如还原二硫键或水解酯键。新生成的巯基和羧基的电离都会破坏交联网络。

### 命题灵感&碎碎念:

选修课要求写 3000 字(英语)的课程论文。

### 第 8 题 (10 分) S. N. 反应就是它吗?

2009 年, *Herbert Mayr* 等人报道了对以下反应的研究:



其中, aqueous workup 意为水溶液后处理。

该反应可以生成 **A**、**B**、**C** 三种类型的产物, 且已知体系中底物 **1** 消耗的速率满足:

$$-\frac{d[\mathbf{1}]}{dt} = [\mathbf{1}](k_1 + k_2[\text{RR}'\text{NH}])$$

其中, 生成 **A** 的反应的速率常数对应式中  $k_2$ , 而生成 **B**、**C** 反应的速率常数对应式中  $k_1$ 。

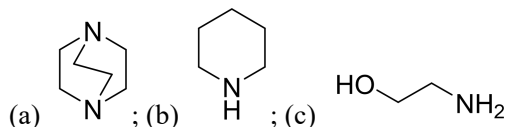
当  $\text{X} = \text{H}$ ,  $\text{Y} = \text{H}$ ,  $\text{RR}'\text{NH} = 2,6\text{-二甲基哌啶}$  时, 仅生成产物 **B**、**C**, 且已知 **C** 的相对分子质量比 **B** 大 2。

**8-1** 试给出 **A**、**B**、**C** 的结构。

**8-2** 固定  $\text{RR}'\text{NH}$  的种类, 当取代基  $\text{X}$  和  $\text{Y}$  分别为以下情况时, 比较产物比例  $[\mathbf{A}]/([\mathbf{B}] + [\mathbf{C}])$ 。

(a)  $\text{X} = \text{CF}_3$ ,  $\text{Y} = \text{CF}_3$ ; (b)  $\text{X} = \text{Me}$ ,  $\text{Y} = \text{H}$ ; (c)  $\text{X} = \text{H}$ ,  $\text{Y} = \text{H}$ ; (d)  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Y} = \text{Cl}$ 。

**8-3** 固定取代基  $\text{X} = \text{H}$ ,  $\text{Y} = \text{H}$ , 当  $\text{RR}'\text{NH}$  分别为以下情况时, 比较速率常数  $k_2$ 。

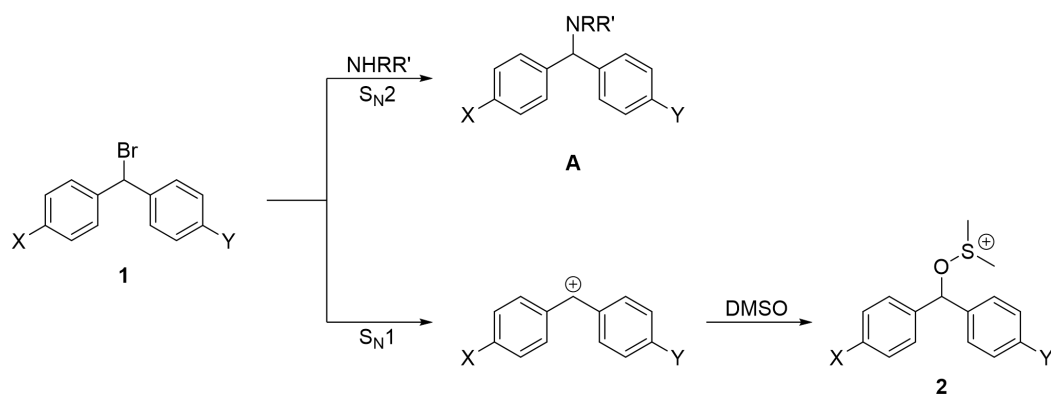


**8-4** 适当增长反应时间(即后处理之前的时间), 试说明产物比例  $[\mathbf{B}]/[\mathbf{C}]$  的变化, 并说明理由。

### 解题指导:

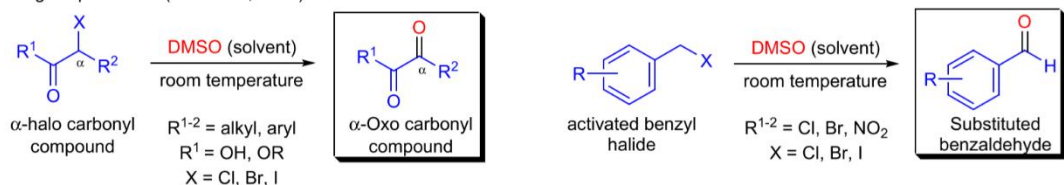
一道有机基础题[1]。

**8-1** 观察底物和条件, 底物 **1** 中可以反应的位点只有连接 Br 的碳, 条件中试剂有胺, 反应在偶极溶剂 DMSO 中进行。该条件下能发生的只有亲核取代反应。底物 **1** 消耗的速率满足  $-\frac{d[\mathbf{1}]}{dt} = [\mathbf{1}](k_1 + k_2[\text{RR}'\text{NH}])$ , 其中  $k_2[\text{RR}'\text{NH}]$  代表的项应对应 **1** 与胺发生  $\text{S}_{\text{N}}2$  反应(其速率与底物 **1** 浓度和胺浓度皆相关), 而  $k_1$  项对应的应该是  $\text{S}_{\text{N}}1$  反应(其速率只与底物 **1** 浓度有关)。题中又提到, “生成 **A** 的反应的速率常数对应式中  $k_2$ , 而生成 **B**、**C** 反应的速率常数对应式中  $k_1$ ”, 这说明  $k_1$  对应的产物 **B**、**C** 不是胺取代产物。体系中, 溶剂 DMSO 也有一定的亲核能力, 底物产生的碳正离子可能与 DMSO 反应, 之后再生成经过其他反应 **B**、**C**。于是, 我们可以先画出到此已经确定的信息:

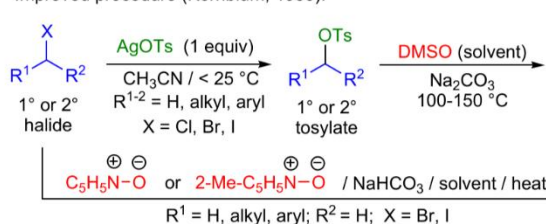


$S_N1$  途径不可能只停滞在此。题中说，“**C** 的相对分子质量比 **B** 大 2”，2 应该是两个 H 原子的质量，说明 **B** 可能是 **C** 的氧化后的形式。我们可以联想学过的反应，Kornblum 氧化：

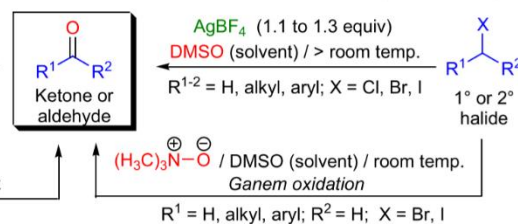
Original procedure (Kornblum, 1957):



Improved procedure (Kornblum, 1959):



Improved procedure (Ganem, 1974):



#### Mechanism: 4,6-8

With alkyl halide substrates, the first step of the oxidation is the  $S_N2$  displacement of the halide with tosylate anion. Next the alkyl tosylate undergoes a second  $S_N2$  reaction with the nucleophilic oxygen atom of the DMSO to form the alkoxysulfonium salt that undergoes deprotonation to give the alkoxysulfonium ylide, which upon a [2,3]-sigmatropic shift affords the carbonyl compound. In the case of  $\alpha$ -halo carbonyl substrates, the deprotonation takes place at the more acidic  $\alpha$ -carbon instead of the methyl group attached to the sulfur atom of the alkoxysulfonium salt.

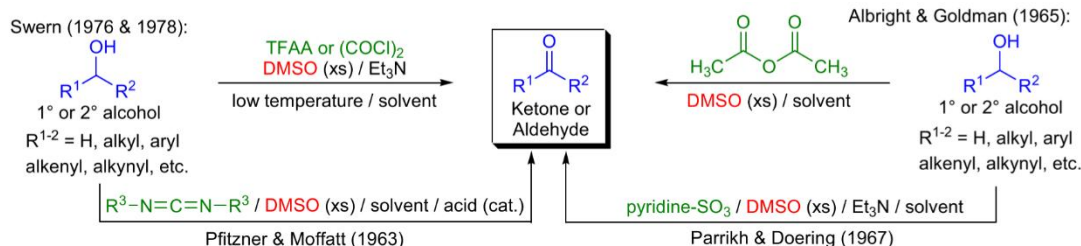
Oxidation of an alkyl halide:



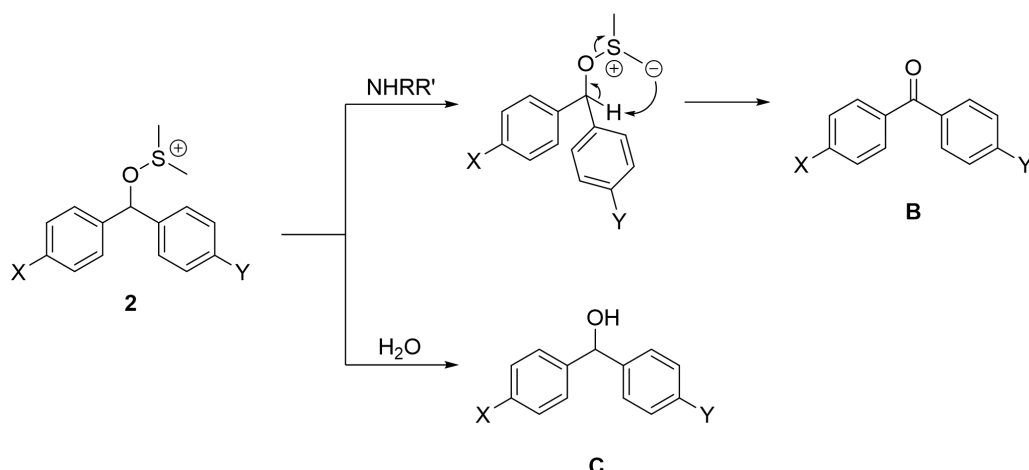
Oxidation of an  $\alpha$ -halo carbonyl compound:



或者类似的，涉及 DMSO 的氧化反应：



可知，**B** 应该是一个酮，而据此 **C** 应该是对应的醇。那么 **C** 是如何形成的呢？注意题干中特意将水溶液后处理标了出来，醇就是中间体 **2** 经后处理产生的。见下图：



至此，**A**、**B**、**C** 的结构都得到了。

**8-2** 分析改变取代基对  $\text{S}_{\text{N}}1$  和  $\text{S}_{\text{N}}2$  途径竞争的影响。因为  $\text{S}_{\text{N}}1$  途径必须经过碳正离子中间体(且生成碳正离子一步为 RDS)，故而使碳正离子不稳定的因素会削弱  $\text{S}_{\text{N}}1$  途径的竞争能力，而对  $\text{S}_{\text{N}}2$  途径的影响相对较小，使得产物中([**B**] + [**C**])的量减小而[**A**]增大，故[**A**]/([**B**] + [**C**])值增大。

至此，只需要比较取代基的吸电子性即可。根据基础的电子效应知识，可知吸电子能力：(a) > (d) > (c) > (b)，从而[**A**]/([**B**] + [**C**])值也有(a) > (d) > (c) > (b)。具体数据如下：

**Table 2.** Products of the Reactions of the Benzhydryl Bromides **1-X,Y** ( $c = 0.02 \text{ mol L}^{-1}$ ) with Amines (10 equiv) in DMSO (20 °C)

1-X,Y	amine	[5-X,Y]/%	[6-X,Y]/%	[4-X,Y]/%	[4-X,Y]/([5-X,Y] + [6-X,Y])
1-CF <sub>3</sub> ,CF <sub>3</sub>	piperidine	0	0	only	
	morpholine	0	0	only	
	propylamine	0	0	only	
1-H,CF <sub>3</sub>	piperidine	0	0	only	
	morpholine	0	0	only	
	propylamine	0	0	only	
1-Cl,Cl	piperidine	1.5	0.6	77.0	36.7
	morpholine	2.6	2.0	50.5	11.0
	propylamine	alcohol cannot be separated from amine by GC			
1-H,H	piperidine	7.5	0.6	70.0	8.6
	morpholine	16.1	2.7	70.0	3.7
	propylamine	26.7	16.6	48.4	1.1
1-Me,H	piperidine		35.4 <sup>a</sup>	41.8	1.2
	morpholine		49.8 <sup>a</sup>	27.1	0.5
	propylamine		80.5 <sup>a</sup>	14.6	0.2

<sup>a</sup> As the ketone **5-Me,H** and the alcohol **6-Me,H** could not be separated on the GC (see text), the yield refers to the sum of both compounds.

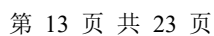
其中，**4** 即为题中 **A**，**5** 为 **B**，**6** 为 **C**。可见，(a)在此条件下已经只会生成  $\text{S}_{\text{N}}2$  途径的产物 **A** 了。

**8-3** 实际上是对胺的亲核性比较，亲核性越强  $k_2$  的值越大。关于亲核性，Mayr 等人花了多年时间测量了一个亲核性量表[2]。利用线性自由能关系，拟合如下方程[3][4]：













$$\log k(20^\circ\text{C}) = s_{\text{N}}(E + N)$$

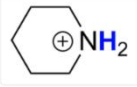
















在以上方程中，亲电试剂通过一个与溶剂无关的参数  $E$  进行表征，而亲核试剂则通过两个与溶剂有关的参数进行表征，即亲核性参数  $N$  和敏感性参数  $s_{\text{N}}$ 。为了推导相关的亲核性和亲电性标度，Mayr 等人选择了 **1a** 作为参考亲电试剂( $E=0$ )，并选择 2-甲基-1-戊烯作为参考亲核试剂( $s_{\text{N}}=1$ )。二氯甲烷被用作参考溶剂，参考温度选为 20 °C。




$$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{N}(\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_4\text{C}^+\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{CF}_3 \cdot \text{BF}_4^- + \text{P}(\text{p-ClC}_6\text{H}_4)_3 \xrightleftharpoons[k_{-3}]{k_3} \text{CF}_3\text{CH}_2\text{N}(\text{Ph})\text{C}_6\text{H}_4\text{C}^+\text{P}(\text{p-ClC}_6\text{H}_4)_3 \cdot \text{BF}_4^-$$


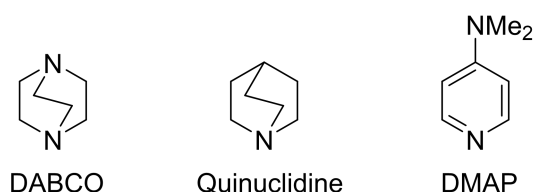


	AN	18.29	PTM	<a href="#">65C</a> 
	BmimNTf2	15.5	IOM	<a href="#">15M3</a> 
	BmpyNTf2	15.8	IOM	<a href="#">15M3</a> 
	D <sub>2</sub> O	9.89	PTM	<a href="#">68J</a> 
	DMSO	8.93	PTM	<a href="#">87B</a> 
	DMSO	9.06	SM	<a href="#">19S</a> 
	Gas	223.4	ICR	<a href="#">19S</a> 
	H <sub>2</sub> O	8.6	PTM	<a href="#">68F</a> 
	H <sub>2</sub> O	8.82	Calor.	<a href="#">69C4</a> 
	MeOH	8.99	PTM	<a href="#">83A3</a> 
	THF	11.7	Est.	<a href="#">19S</a> 

	AA	3.03	PTM	<a href="#">30H</a> 
	Ac	12.2	PTM	<a href="#">08Z2</a> 
	AN	19.35	SM	<a href="#">19S</a> 
	AN	19.07	PTM	<a href="#">80T2</a> 
	BmimBF <sub>4</sub>	15.6	CM	<a href="#">13M6</a> 
	BmimNTf <sub>2</sub>	16.4	IOM	<a href="#">15M3</a> 
	BmpyNTf <sub>2</sub>	16.6	IOM	<a href="#">15M3</a> 
	DMF	10	PTM	<a href="#">77R</a> 
	DMSO	10.9	IOM	<a href="#">97C</a> 
	DMSO	10.85	SM	<a href="#">19S</a> 
	EtOH	12.51	PTM	<a href="#">08Z2</a> 
	EtOH 50%	10.52	PTM	95B7
	FA	11.08	PTM	<a href="#">36V</a> 
	Gas	220	ICR	<a href="#">07R</a> 
	H <sub>2</sub> O	11.12	PTM	<a href="#">69C4</a> 
	H <sub>2</sub> O	11.22	PTM	<a href="#">65C</a> 
	MeOH	11.07	PTM	<a href="#">98R2</a> 

Structure	Solvent	p <i>K</i> <sub>a</sub>	Method	Ref.
	AN	17.61	PTM	<a href="#">80T2</a>
	AN	17.53	PTM	<a href="#">65C</a>
	H <sub>2</sub> O	9.44	PTM	<a href="#">32H</a>
	H <sub>2</sub> O	9.5	Calor.	<a href="#">69C4</a>
	MeOH	11.03	PTM	<a href="#">67I2</a>
	MeOH	10.88	PTM	<a href="#">98R2</a>

比较相同溶剂中的 p*K*<sub>a</sub>, 可以发现它们的 Brønsted 碱性顺序和亲核性顺序并不完全一致(这可能与溶剂也有关)。再比如我们都熟知的 DABCO 和 DMAP[6]:



在与以上反应类似反应的实验中, 发现 DABCO 和 Quinuclidine 的亲核性比 DMAP 高很多(即反应的速率常数大很多)。然而, DMAP 对碳原子的 Lewis 碱性比前两者强很多(即反应的平衡常数大很多)。这说明, DABCO 与底物发生亲核反应的速率很快, 带着一对孤对电子离去的速率也同样很快。这一结果可能对类似 Baylis–Hillman 的反应有所影响, 比如, 如果反应性由胺与亲电试剂反应产生的中间铵离子的浓度控制, DMAP 催化反应的活性通常优于 DABCO 和 Quinuclidine。而如果反应性由有机催化剂的亲核进攻速率或反应最后阶段胺组分的消除控制, 则 DABCO 和 Quinuclidine 将更胜一筹。而 Baylis–Hillman 反应本身实际的机理可能较为复杂, 我们不在此处过多阐述。

**Table 2:** Second-order rate constants (*k*) for the reactions of benzhydrylium ions Ar<sub>2</sub>CH<sup>+</sup> with the amines **1–3** in acetonitrile at 20°C.

Ar <sub>2</sub> CH <sup>+</sup>	<i>k</i> [M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]		
	DABCO ( <b>1</b> )	Quinuclidine ( <b>2</b> )	DMAP ( <b>3</b> ) <sup>[a]</sup>
(lil) <sub>2</sub> CH <sup>+</sup>	n.r. <sup>[b]</sup>	n.r. <sup>[b]</sup>	2.11 × 10 <sup>3</sup>
(jul) <sub>2</sub> CH <sup>+</sup>	n.r. <sup>[b]</sup>	n.r. <sup>[b]</sup>	5.30 × 10 <sup>3</sup>
(ind) <sub>2</sub> CH <sup>+</sup>	1.10 × 10 <sup>7</sup>	1.08 × 10 <sup>7</sup>	1.29 × 10 <sup>4</sup>
(thq) <sub>2</sub> CH <sup>+</sup>	2.79 × 10 <sup>7</sup>	2.41 × 10 <sup>7</sup>	3.32 × 10 <sup>4</sup>
(pyr) <sub>2</sub> CH <sup>+</sup>	6.95 × 10 <sup>7</sup>	5.22 × 10 <sup>7</sup>	
(dma) <sub>2</sub> CH <sup>+</sup>	1.82 × 10 <sup>8</sup>	1.18 × 10 <sup>8</sup>	2.31 × 10 <sup>5</sup>
(mpa) <sub>2</sub> CH <sup>+</sup>	5.77 × 10 <sup>8</sup>	2.97 × 10 <sup>8</sup>	
(mor) <sub>2</sub> CH <sup>+</sup>	6.16 × 10 <sup>8</sup>	3.34 × 10 <sup>8</sup>	
(dpa) <sub>2</sub> CH <sup>+</sup>	1.57 × 10 <sup>9</sup>	9.70 × 10 <sup>8</sup>	
(mfa) <sub>2</sub> CH <sup>+</sup>	1.82 × 10 <sup>9</sup>	9.97 × 10 <sup>8</sup>	
(pfa) <sub>2</sub> CH <sup>+</sup>	2.50 × 10 <sup>9</sup>	1.59 × 10 <sup>9</sup>	
(ani) <sub>2</sub> CH <sup>+</sup>	4.55 × 10 <sup>9</sup>	2.49 × 10 <sup>9</sup>	
(tol) <sub>2</sub> CH <sup>+</sup>	6.33 × 10 <sup>9</sup>	5.25 × 10 <sup>9</sup>	
Ph <sub>2</sub> CH <sup>+</sup>	6.71 × 10 <sup>9</sup>	5.44 × 10 <sup>9</sup>	

[a] Second-order rate constants for DMAP (**3**) from Ref. [5a]. [b] No reaction.



**Table 3:** Equilibrium constants ( $K$ ) for the reactions of amines **1–3** with some benzhydrylium cations  $\text{Ar}_2\text{CH}^+$  in acetonitrile at 20 °C.<sup>[a]</sup>

$\text{Ar}_2\text{CH}^+$	$K [\text{M}^{-1}]$		
	DABCO ( <b>1</b> )	Quinuclidine ( <b>2</b> )	DMAP ( <b>3</b> ) <sup>[a]</sup>
(lil) <sub>2</sub> CH <sup>+</sup>	(4×10 <sup>1</sup> )	(4×10 <sup>2</sup> )	2.44×10 <sup>4</sup>
(jul) <sub>2</sub> CH <sup>+</sup>	(4×10 <sup>1</sup> )	(4×10 <sup>2</sup> )	2.60×10 <sup>4</sup>
(ind) <sub>2</sub> CH <sup>+</sup>	(8.7×10 <sup>2</sup> )	(9.3×10 <sup>3</sup> )	5.60×10 <sup>5</sup>
(thq) <sub>2</sub> CH <sup>+</sup>	1.56×10 <sup>3</sup>	1.68×10 <sup>4</sup>	(1×10 <sup>6</sup> )
(pyr) <sub>2</sub> CH <sup>+</sup>	4.89×10 <sup>3</sup>	4.49×10 <sup>4</sup>	(3×10 <sup>6</sup> )

[a] For the determination of the equilibrium constants in parentheses, see text.

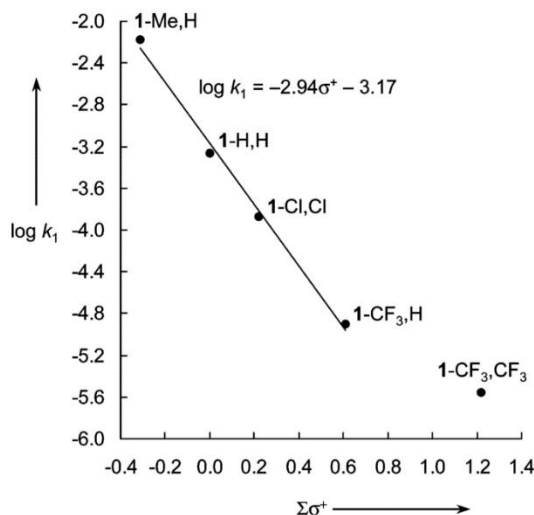
**注意：**以上与亲核性有关的数据仅作参考。正如 *Mayr* 教授在其文章中写道，“A general nucleophilicity scale cannot exist! ”，以上的数据和结论可能在更换底物、溶剂等条件之后就会有所改变。我们可以参考大致的趋势，但是绝对不能死套结论！

**8-4** 具体的描述可以直接看答案。对于此问，我们可以发现，在 DMSO 进攻之后形成的中间体 **2** 直接后处理水解得到的就是 **C**，而生成 **B** 还需要进行后续反应。所以延长后处理之前的时间，只能为 **2** 生成 **B** 的转化提供更长的时间，所以产物比例[B]/[C]应当是升高的。基于此再进行后续思考就能较容易得到答案了。

## 拓展

原题本来有第 5 问：

**8-5** Hammett 系数( $\sigma^+$ )反映了一个取代基在反应中体现出的电子效应。由不同取代基情况下的实验数据，将  $\log k_1$  对  $\sigma^+$  作图，得到图象中  $\text{X} = \text{CF}_3$ ,  $\text{Y} = \text{CF}_3$  的情况明显偏离直线，该情况下的  $k_1$  约比图中直线外推得到的结果大 40 倍。试对此现象给出一种可能的解释。



其答案为：

**8-5**  
**2 分** 图中的前四个点的取代基条件下，底物主要  $\text{S}_{\text{N}}1$  途径与 DMSO 反应，随着取代基吸电子性增强， $\text{S}_{\text{N}}1$  途径中的碳正离子稳定性降低，速率常数降低；当底物变为  $1\text{-CF}_3, \text{CF}_3$  时， $\text{S}_{\text{N}}1$  途径的主导作用变弱，此时底物与 DMSO 反应不仅可以通过  $\text{S}_{\text{N}}1$  途径，而且同时也可以通过  $\text{S}_{\text{N}}2$  途径，导致速率常数的变化偏离了由  $\text{S}_{\text{N}}1$  途径变化趋势作出的直线 (2 分，答出红字部分即得分)

实际上，一般这种违背预测的趋势的变化，都很有可能是反应的机理本身发生了什么变化使得其不满足预测的条件了。

如果对此不太理解，可以参考相关文献[1]和 Clayden 相关章节(Chapter 39, 介绍了 Hammett 关系)。当然，国初在即，大家大可不必专门去学这一个之前可能没接触过的知识，这也是我删除该问的一部分原因。

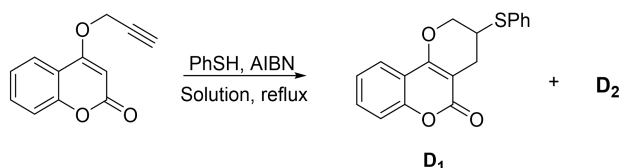
## Reference

- [1] *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 11392-11401 DOI: 10.1021/ja903207b  
 [2] Available on <https://www.cup.uni-muenchen.de/oc/mayr/DBintro.html>  
 [3] *J. Phys. Org. Chem.* **2008**, 21, 584-595 DOI: 10.1002/poc.1325  
 [4] Sami Lakhdar, Lewis Base Catalysis in Organic Synthesis  
 [5] Data from <http://ibond.nankai.edu.cn/pka/>  
 [6] *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 6176 DOI: 10.1002/anie.200701489

### 第 10 题 (9 分) 硫醇·自由基·周环

硫醇与不饱和键的自由基加成反应温和高效，在合成中有着广泛的应用。设计底物使加成产生的自由基发生一系列反应，如分子内的加成或取代等，可以合成多种环状化合物。本题不要求立体化学。

**10-1** 如下反应的产物受溶剂影响较大。当溶剂为叔丁醇时，主要得到 **D<sub>1</sub>**，而当溶剂为苯时，主要产物则为 **D<sub>2</sub>**。研究人员认为，这是因为在叔丁醇中底物发生了一系列重排，得到的中间体 **X**（含三个六元环）与硫自由基加成得到 **D<sub>1</sub>**。而得到 **D<sub>2</sub>** 的反应则是硫醇直接加成后生成的自由基发生了分子内环化。

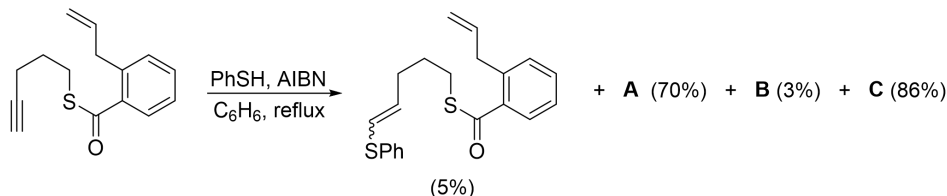


**10-1-1** 给出 **D<sub>2</sub>** 的结构，已知 **D<sub>2</sub>** 含有五元环。

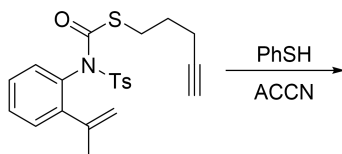
**10-1-2** 给出 **X** 的结构，并指出生成 **X** 经历了哪些类型的周环反应。

**10-2 Luisa** 小组研究了炔基硫醇酯与苯硫醇自由基的反应，开发出了一种有趣的合成方法。

**10-2-1** 如下反应中，简单加成的产物仅占 5%，剩下三种主要产物 **A**、**B**、**C** 的产率分别为 70%，3%和 86%。**A** 和 **B** 分子式相同且均不含硫，**C** 中仅含五元环。试给出 **A**、**B**、**C** 的结构式。



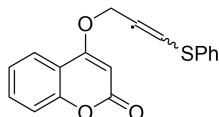
**10-2-2** 在后续研究中，**Luisa** 小组进一步拓展了底物。结合上述反应，给出如下反应产物，已知反应过程中有 Ts 自由基生成。



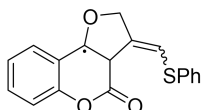
### 解题指导：

本题是一道以自由基反应和周环反应为主的有机题。这两类反应国初中考察不多，但近年来比例有所上升。

**10-1-1** 结合题意，硫醇自由基首先与三键加成，得到如下自由基：

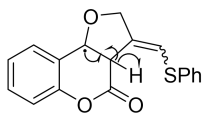


又已知产物中含有五元环，因此直接环化得到一个新的自由基：

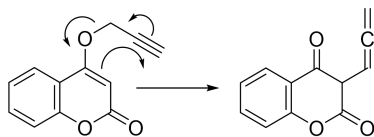


相较于从硫醇那里夺取一个氢原子，此处消除氢原子在能量上更有利（形成共轭体系），即可得到产物。

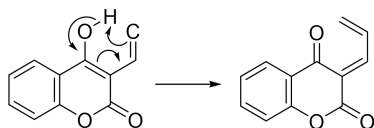
有同学认为，消除一个氢自由基在能量上相对不易，也有一定道理的。此处命题有疏忽，或许给分子式更好。



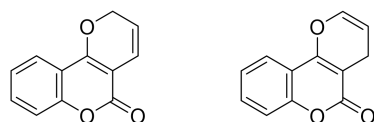
**10-1-2** 相信有丰富做题经验的同学很容易看出，底物可以发生[3, 3]- $\sigma$ 重排（对于此类结构要足够敏感）：



但是产物离三个六元环还有段距离，且联烯结构也不稳定，因此该中间体会继续发生重排。但直接[1, 3]-氢迁移是禁阻的。考虑到该羰基非常容易烯醇化，可将其烯醇化，发现产物可发生[1, 5]-氢迁移：

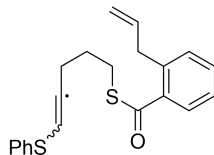


显然，产物继续电环化即可得到含三个六元环的 **X**。

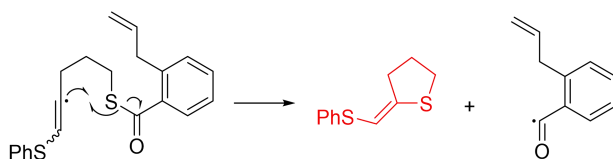


根据 **X** 和硫醇直接加成可以得到产物，也可以倒推出 **X** 的结构。从结构是否容易生成的角度，显然左侧结构比右侧结构更容易通过一系列周环反应得到。已知 **X** 结构后，本问就变成一个简单的机理题了。

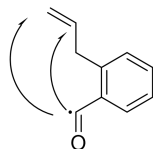
**10-2-1** 本题的产率数据比较独特，70% + 86% 显然大于 100%，当然这也不一定就代表数据有误。继续读题，可以得知 **A** 和 **B** 不含硫，而 **C** 则含有硫和五元环，显然加成上去的硫和酰基连接的硫均进入了 **C**。至此，我们可推测反应中有一步是 C-S 键的断裂。结合已经给出的产物，反应的第一步应为自由基加成：



生成的自由基和酰基硫原子正好能形成五元环，因此此处发生了自由基取代，得到了五元化合物和酰基自由基：

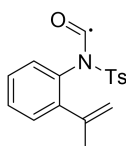


酰基自由基也是一种较稳定的自由基，因此该步是合理的。标红的物质即为 **C**，而观察另一个自由基的结构，可知是自由基加成烯烃不同位点得到了 **A** 和 **B**。

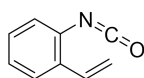


分子内自由基加成一般形成五元环更占动力学优势，据此可以确定 **A** 和 **B** 的结构。

**10-2-2** 本问中的反应由上一问发展而来，前几步应是相同的，即自由基加成，C-S 断裂，形成如下酰基自由基：



结合反应过程中有 Ts 自由基生成，因此下一步应为消除 Ts 而不是环化，得到如下异氰酸酯：



显然，进一步发生电环化和氢迁移就可以得到最后的产物结构。注意该结构酮式更稳定。

命题人对于此类“结合反应”的理解是变与不变，即找出与已知反应的不同与区别，而这要求对结构与反应性的掌握。

### 命题灵感&碎碎念：

2022 年的诺贝尔化学奖因为「发展点击化学和生物正交化学」而授予美国化学家卡罗琳·贝尔托西、丹麦化学家莫滕·梅尔达和美国化学家巴里·夏普莱斯，将点击化学这一概念再次带入大众视野。实际上，自由基介导的硫醇-烯具有点击反应的所有理想特征，高效，迅速，高产量，无副产物等，在合成中有着广泛的利用。

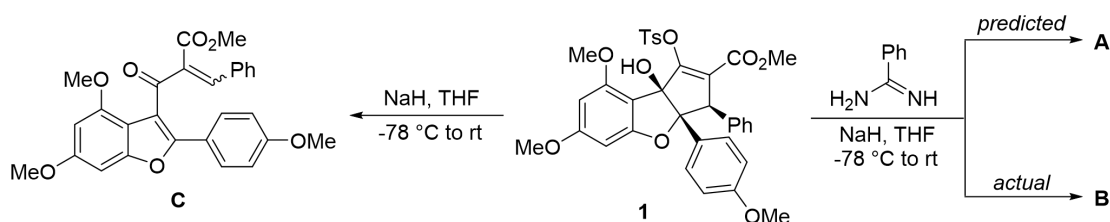
本题中探讨的是自由基加成后产生的自由基进一步与分子内其他基团反应，从而进行环化。除了本题中的取代与加成外，还有分子内提取氢，与苯环上氢的取代等各种反应，感兴趣的同学可以自行查阅这篇综述：

<https://doi.org/10.1016/j.tet.2008.07.107>

本题名义上考察自由基，实际上真正涉及自由基知识较少，考察了相当一部分周环反应，也给了不少引导，难度中等偏低。如果想进一步学习自由基相关知识，如自由基的生成，稳定性，反应性等，可以自行查阅 clayden 相关章节。笔者估计国初也许会有涉及，但是不会太多，相比之下周环反应考察的可能性更大。（个人观点）

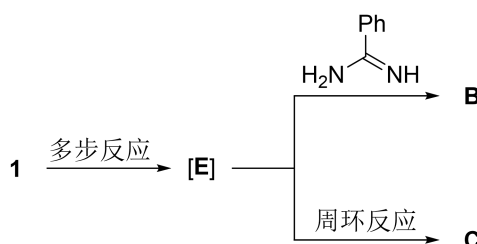
### 第 11 题 (7 分) 因自过去而至的残响起舞

2019 年，Jerry Pelletier 和 John A. Porco Jr. 报道了他们在合成 aglaroxin C 类似物中的以下反应：



11-1 他们原本预测该反应只是先经历一步简单的取代先得到电中性中间体 **D**，而后再关环得到 **A**，试给出 **A** 的结构，注意立体化学。

11-2 然而实际上，该反应得到了与 **D** 拥有相同相对分子质量的 **B**。同时，若去除反应物中的脒，则将会生成产物 **C**。已知生成 **B** 和 **C** 的过程中经历了同一电荷分离中间体 **E** (或，偶极中间体)，**E** 被脒捕获则最终生成 **B**；**E** 发生一步周环反应则生成 **C**。试给出产物 **B** 和中间体 **E** 的结构，注意立体化学，并给出该周环反应的名称。已知 **B** 中连接酯基的碳原子绝对构型为 *R*。

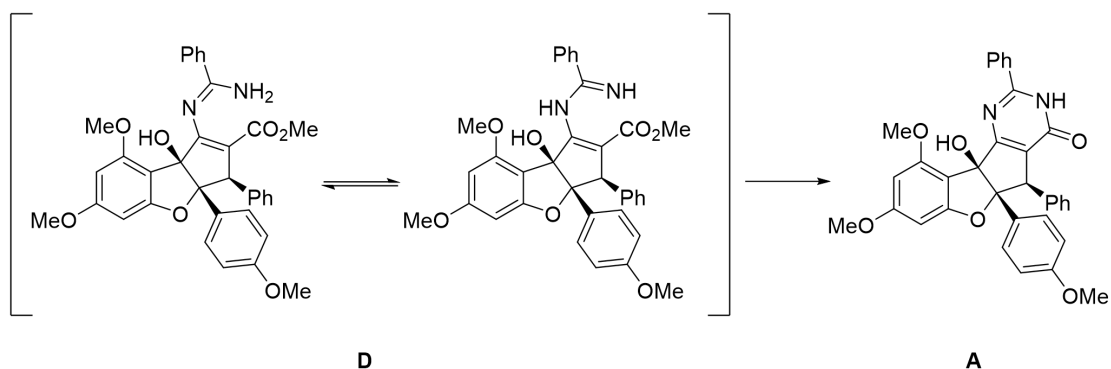


### 解题指导：

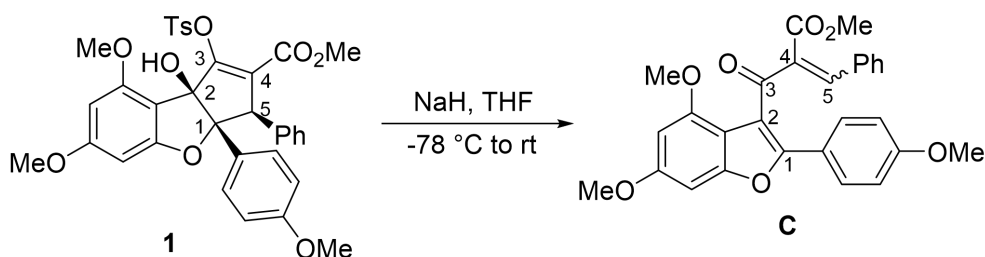
一道有机小题[1]。

11-1 题目中提到，“先经历一步简单的取代先得到电中性中间体 **D**”，观察底物发现底物中最容易发生简单取代的应该是 -OTs 基团，得到中间体 **D**。观察 **D**，发现用脒的另一个氮原子进攻甲酯基刚好能得到一个六元环，此即 **A**。





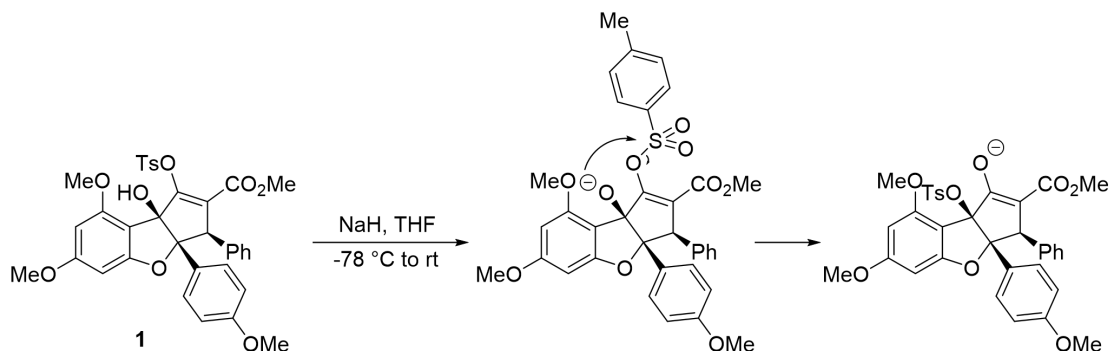
**11-2** 如果 **B** 与 **D** 具有相同的相对分子质量，我们可以推断生成 **B** 的过程中，脒进攻上底物，总化学式失去了一个 TsOH，而甲酯基应该没有参与反应。题目中又提到，去除脒之后生成了新的产物 **C**，且 **B** 和 **C** 的生成经历了同一个偶极中间体 **E** 的过程中应该没有脒参与的。我们可以为底物和 **C** 的碳先标上号：



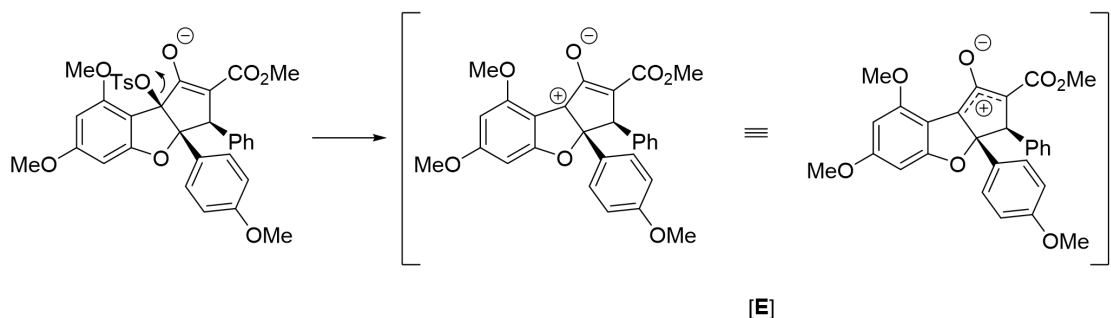
我们发现，骨架碳原子的顺序是没有变化的。主要的变化在于：

- ① 1 号碳与 5 号碳之间的连接断开了；
- ② 2 号碳上的羟基失去了；
- ③ 3 号碳上原本的 Ts 烯醇醚结构变成了碳基。

我们发现，并不是原本的 -OTs 离去，而是旁边的羟基离去了，同时带着 Ts 一起。这说明可能发生了 -Ts 的转移反应。于是我们可以写出如下的反应历程：

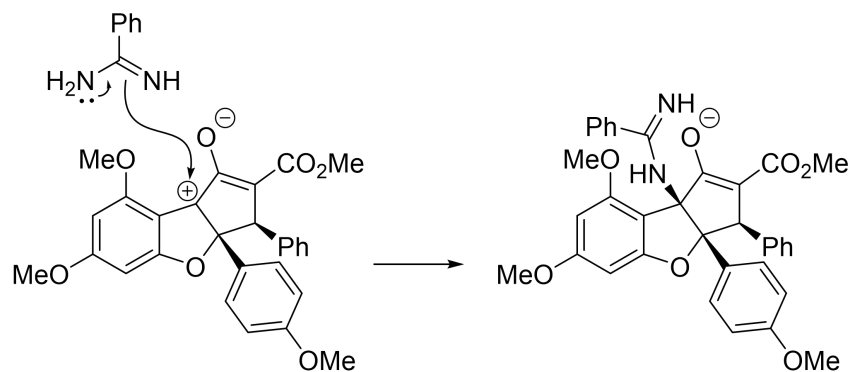


此时，-OTs 再离去，便形成了偶极中间体 **E**：

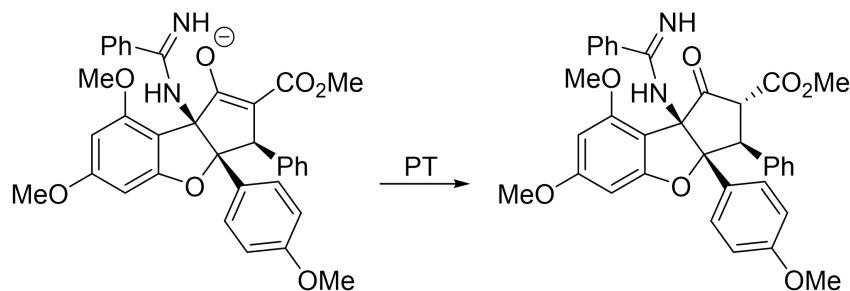


之后发生的反应决定了产物。右边的碳与酯基直接连接，受到较强的吸电子作用，体现出的碳正离子性质可能相对较少，此处左边的碳更易被进攻。同时，此处构象也会造成影响，见拓展。注意，此处应生成更稳定的顺式五

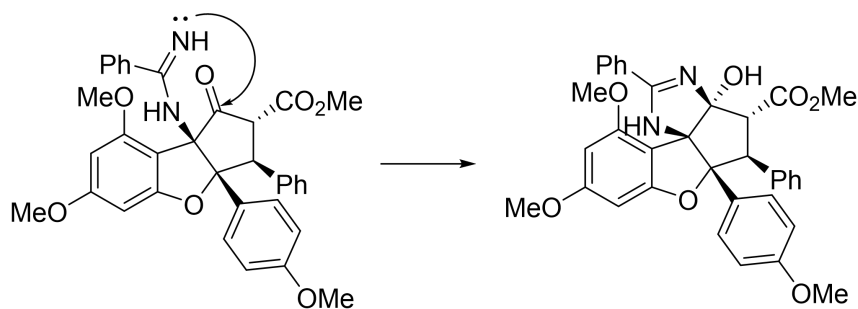
并五环系：



然后经历一步质子转移，注意题中给出了 **B** 中连接酯基的碳原子绝对构型为 *R*。



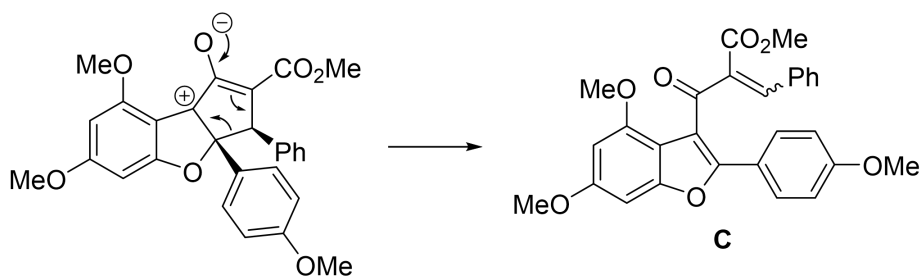
脒亲核性较强，可以分子内进攻碳基成五元环：



**B**

注意立体化学，形成的也是顺式五并五。在该条件下，并没有发生进一步的消除，这也和最开始的相对分子质量对应。

现在考虑 **C**。在已得到的偶极中间体 **E** 中，应发生一步周环反应，使得 1 号碳与 5 号碳之间断开。考虑  $4\pi$  电子的逆电环化反应：

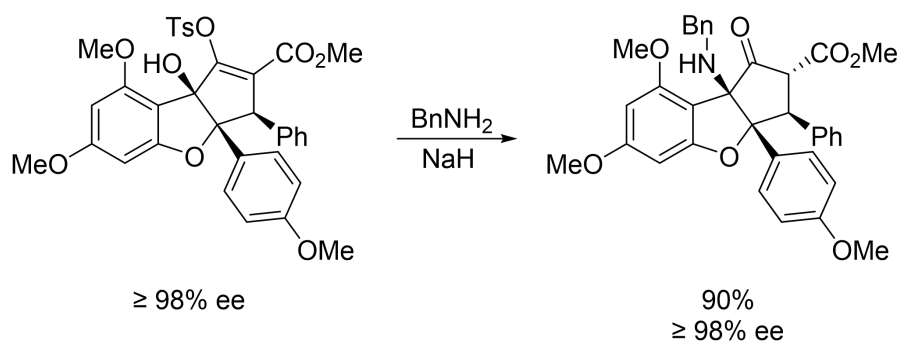


**C**

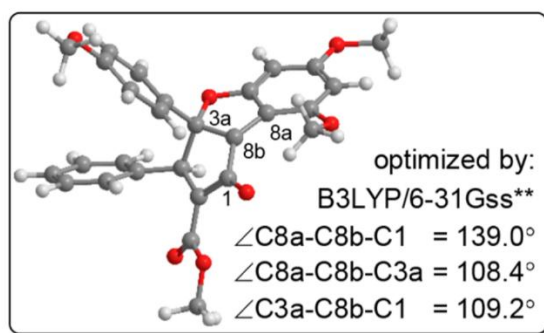
这便得到了 **C**。或者，熟悉的同学可能可以认出，这是 Nazarov 环化的逆反应。敏锐的同学可以从 **C** 的可发生 Nazarov 环化的结构入手，结合题给的“周环反应”思考。

### 拓展

关于此 *retro*-Nazarov 反应，原文作者提到 **C** 在热力学上更稳定。与 **C** 类似的结构无法通过简单的 Nazarov 反应关环[2]。此外，原文作者还提及了该 *retro*-Nazarov 反应应当是不可逆的，他们做了以下实验：



如果 *retro*-Nazarov 反应是可逆的，得到的产物不应该有如此高的对映体过量。故 *retro*-Nazarov 反应是不可逆的。另外，关于偶极中间体被进攻的选择性，原文献对该中间体进行了 DFT 计算：



DFT model of **13**

(可能是由于环张力的影响)8 位的碳正离子偏离平面而倾向于三角锥形。这可能有以下影响：

- ①8 位碳正离子被进攻时，亲核试剂倾向于从 3 号碳上芳环同侧进攻给，产生顺式五并五环系，与产物结果一致。
- ②共轭程度被削弱，碳正离子主要集中在 8 号碳上，8 号碳倾向于被进攻。

#### References

- [1] *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 32, 12891–12900 DOI: 10.1021/jacs.9b06446
- [2] *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 1891. DOI: 10.1021/jo202366c