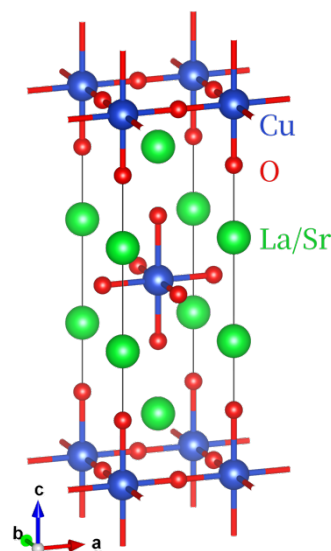


# 第 37 届中国化学奥林匹克（决赛）试题一

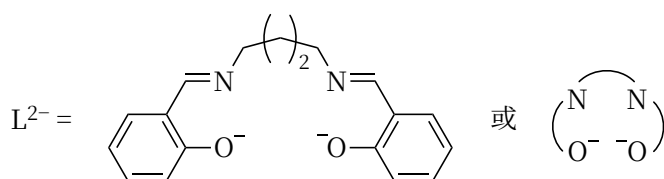
(2023 年 11 月 04 日 14:00-18:00 北京)

## 第 1 题 (11 分, 6%) 铜的配位化学

1-1 掺杂一些特定元素的铜氧化物常被用作高温超导材料, 镧锶铜氧  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LSCO) 的单胞结构如右图所示, 具有典型的钙钛矿结构。已知  $c$  轴方向上 Cu-O 之间的距离大于  $a$  轴和  $b$  轴方向上 Cu-O 之间的距离, 画出 LSCO 中  $\text{Cu}^{2+}$   $d$  轨道的简并和电子填充情况。



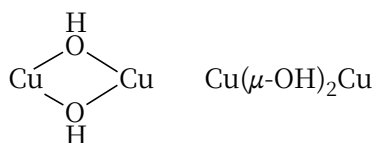
1-2 过渡金属离子  $M$  ( $M = \text{Cu}^{2+}$  或  $\text{Zn}^{2+}$ ) 可与席夫碱  $\text{H}_2\text{L}$  反应生成单核配合物  $\text{ML}$ ,  $\text{ML}$  又可作为配体通过  $\mu_2$ -酚氧桥联其他  $M$  形成多核配合物。  $\text{L}^{2-}$  的结构如下图所示:



1-2-1 已知高氯酸铜与  $\text{ZnL}$  反应形成多核配合物  $[\text{Cu}(\text{ZnL})_n](\text{ClO}_4)_2$ , 其中的配离子存在一对旋光异构体, 画出该配离子的结构。

1-2-2 计算上述配离子的理论磁矩 (玻尔磁子用  $\mu_0$  表示)。

1-3 两个平面型  $\text{Cu}(\mu\text{-OH})_2\text{Cu}$  双核铜簇单元 (结构如下图所示) 可通过四个  $\text{Cu}-\text{O}(\text{H})$  键形成立方烷型  $\text{Cu}_4(\mu_3\text{-OH})_4$  四核铜簇单元 A, 也可通过  $\text{Cu}-\text{O}(\text{H})$  键二聚形成阶梯型  $\text{Cu}_4(\mu_2\text{-OH})_2(\mu_3\text{-OH})_2$  四核铜簇单元 B。以上述两种方式继续组装, 可以得到具有更多核数的簇单元。



1-3-1 画出 A 和 B 的结构。

1-3-2 以碱式碳酸铜、2,2-联吡啶 (bpy) 与己二酸 ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ ) 反应, 可以得到含有阶梯型六核铜簇单元的配合物  $[\text{Cu}_6(\text{OH})(\text{bpy})_6(\text{H}_2\text{O})_2](\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4)_3 \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ , 其中的配离子呈中心对称, 每个铜离子均处于  $\text{CuN}_2\text{O}_3$  四方锥配位环境中。画出该配离子的结构。(用  $\text{N} \text{---} \text{N}$  代表 bpy 配体)

## 第 2 题 (15 分, 8%) 钪的元素化学

2-1 依照元素物理和化学性质的特点, 以下三种元素离子半径最大的是:

- A. Sc                      B. Y                      C. Lu

2-2 常压下, Sc 可与  $\text{O}_2$  反应生成  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 。X 射线晶体衍射分析发现,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  的晶体结构属立方晶系, 晶胞参数  $a = 0.9845 \text{ nm}$ , 密度  $\rho = 3.864 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\text{O}^{2-}$  之间的最小间距为  $0.246 \text{ nm}$ 。

2-2-1 计算一个晶胞中所含  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  的分子数。(写出结果即可, 不需要计算过程)

2-2-2 画出立方晶胞中两种以  $\text{Sc}^{3+}$  为中心的 Sc-O 配位多面体单胞结构示意图。

2-3  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  与无水 HF 作用可生成  $\text{ScF}_3$ ,  $\text{ScF}_3$  同属于立方晶系, 晶胞中最近邻  $\text{Sc}^{3+}$  间距为  $0.402 \text{ nm}$ , 密度  $\rho = 2.52 \text{ g cm}^{-3}$ 。

2-3-1 画出  $\text{ScF}_3$  晶胞结构示意图。

2-3-2 写出晶胞中一组  $\text{Sc}^{3+}$  和  $\text{F}$  的最简原子坐标。

2-4 1937 年, 费舍尔率先将  $\text{ScCl}_3$  与  $\text{LiCl-KCl}$  的低共融体系作为原料, 以液态金属  $\text{Zn}$  为阴极, 通过电解的方法制备  $\text{Sc}$  金属。

2-4-1 写出费舍尔电解法阴极发生的氧化还原反应的离子方程式。

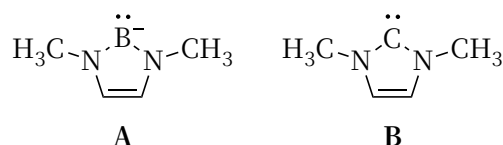
2-4-2 简述从费舍尔法阴极产物中分离出  $\text{Sc}$  金属的物理方法。

2-5 在乙醇溶液中,  $\text{Sc}(\text{ClO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  与 2,6-二乙酰基吡啶及胍发生反应, 形成具有偶氮结构的十四元环配体的  $[\text{Sc}(\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_6)(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  配合物, 画出  $[\text{Sc}(\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_6)(\text{H}_2\text{O})_2]^{3+}$  配离子结构。

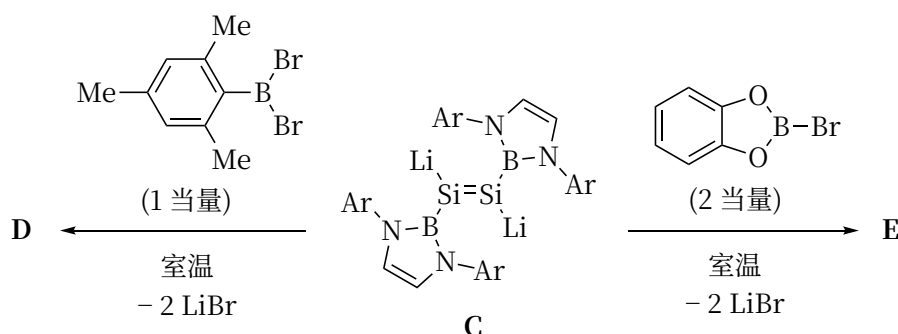
### 第 3 题 (14 分, 11%) 硼和硅元素化学

N-杂环硼化物(N-heterocyclic boryl, NHB)是 N-杂环卡宾(N-heterocyclic carbene, NHC)的等电子体, 可用于稳定低配位主族元素化合物。

3-1 比较 A (一种 NHB) 与 B (一种 NHC) 的  $\sigma$  给电子能力强弱, 并解释原因。



3-2 研究者利用 NHB 合成了 1,2-双锂化二硅烯 C ( $\text{Ar} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ )。C 分别与卤素硼试剂反应生成 D 和 E, 其中 D 中有含硅环系。

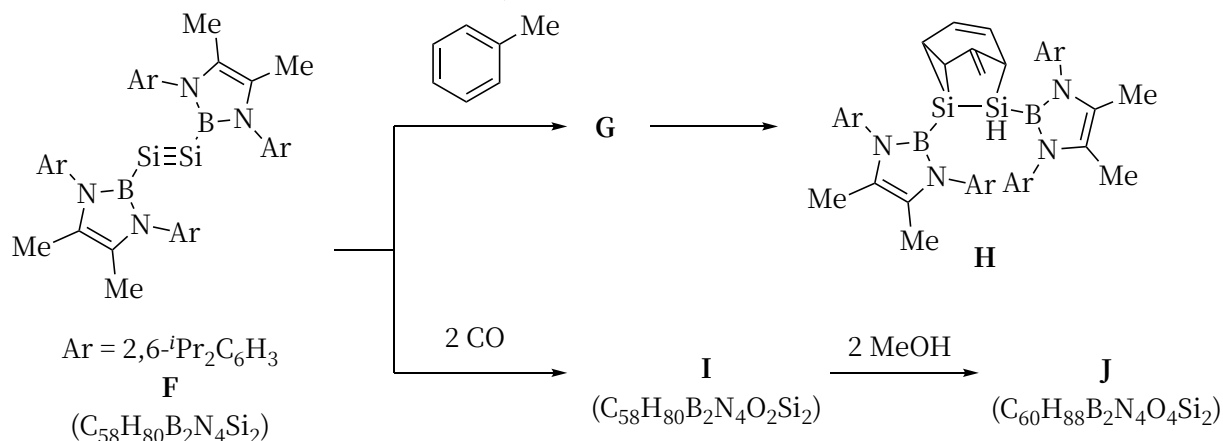


3-2-1 画出 D 和 E 的结构。(不要求立体化学, 用 [B] 代表 NHB 基团)

3-2-2 化合物 D 中含硅环系的特性是 ( )。

- ① 非芳香性      ② 芳香性      ③ 反芳香性

3-3 研究者利用 NHB 合成了二硅炔化合物 F, F 可分别与甲苯及一氧化碳反应。



3-3-1 化合物 F 与甲苯反应生成中间体 G，随后经过与 ene 反应相似的过程得到 H。画出 G 的结构。（用[B]代表 NHB 基团）

3-3-2 化合物 F 与一氧化碳反应生成 I。I 与甲醇反应生成 J。I 和 J 结构中均含 Si—Si 单键，不含三元环；J 中包含一个四元环，并具有一个 C2 对称轴。画出 I 和 J 的结构。（不要求立体化学，用[B]代表 NHB 基团）

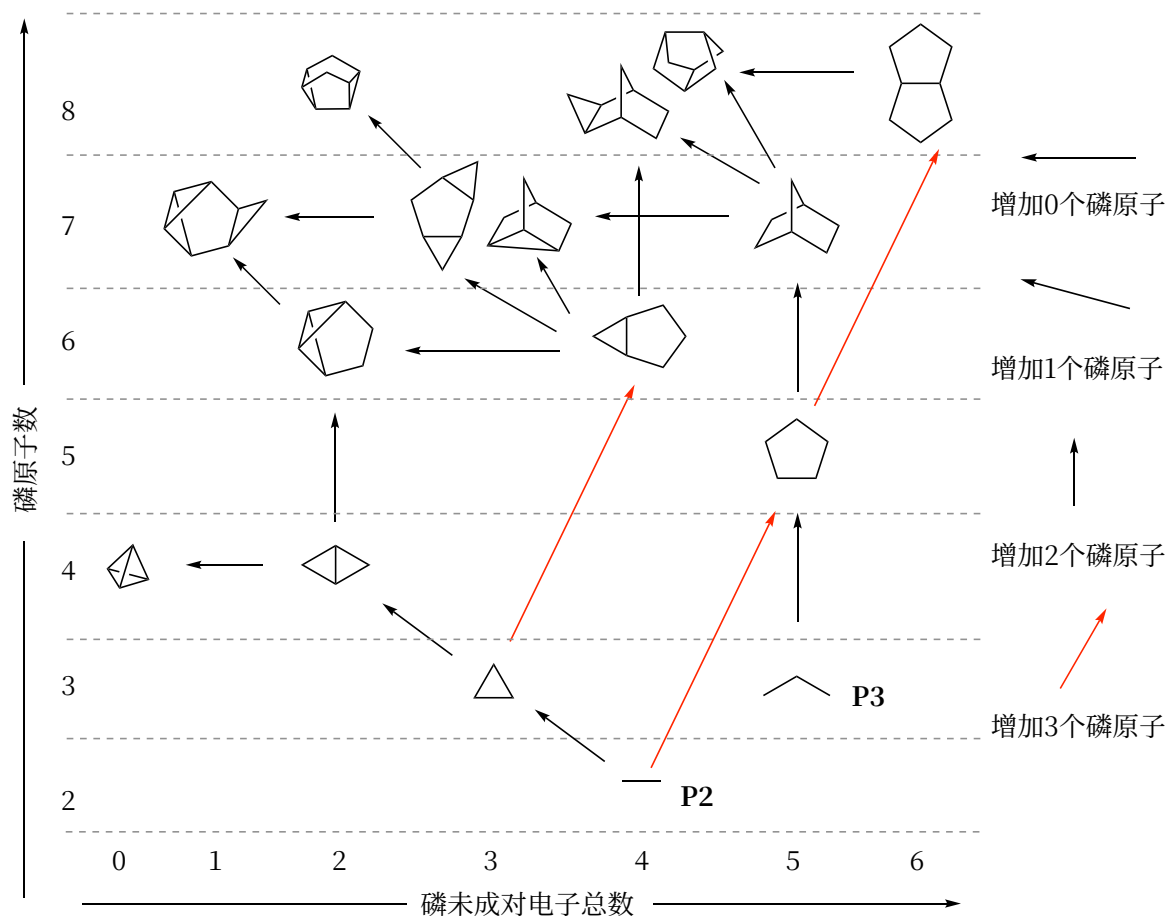
#### 第 4 题 (18 分, 12%) 磷的结构化学

4-1 紫磷和纤维红磷是磷的两种晶态同素异形体。其中，紫磷为单斜晶系，晶胞参数  $a = 0.921 \text{ nm}$ ,  $c = 2.26 \text{ nm}$ ,  $\beta = 106.1^\circ$ ，含 84 个原子；X 射线衍射 (Cu 靶  $K_{\alpha 1}$ ,  $\lambda = 0.1541 \text{ nm}$ ) 图谱中， $2\theta = 9.658^\circ$  处衍射峰为紫磷(010)晶面的衍射信号。纤维红磷为三斜晶系，正当晶胞体积为  $0.9113 \text{ nm}^3$ 。纤维红磷与紫磷的密度近似相同。请根据以上信息，计算纤维红磷正当晶胞中的磷原子数目。

4-2 高压条件下制备的蓝磷具有菱方晶格，取体积为素晶格 R 三倍的三方 H 格子，晶胞参数  $a = b = 0.3377 \text{ nm}$ ,  $c = 0.8806 \text{ nm}$ ,  $\gamma = 120^\circ$ 。取晶胞顶点为对称中心，通过晶胞顶点有三重旋转轴，在(0,0,0.215)处有磷原子。蓝磷晶体中次近邻磷原子间距为( )。

- A. 0.3524 nm      B. 0.3377 nm      C. 0.2854 nm      D. 0.2127nm

4-3 磷可以形成种类丰富的磷团簇。组成磷团簇的基本结构单元有两种：单键相连的两个磷原子 P2（含有 4 个未配对电子）和链状的三个磷原子 P3（含有 5 个未配对电子）。在基本结构单元基础上，应用以下三个规则可以形成多种磷团簇结构。下图中画出了未成对电子总数  $\leq 6$  和磷原子数  $\leq 8$  的所有情形，每个结构中顶点表示磷原子。

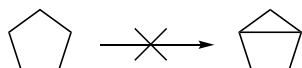


规则 1: 团簇中的每个磷原子只能形成两个或三个共价单键;

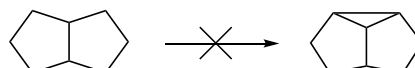
**规则 2:** 增加 0 或 1 个磷原子形成新团簇时必须通过磷原子桥成环的方式, 且满足:

① 磷原子桥只保护零原子桥和一原子桥;

② 形成新的原子桥时, 不允许产生不含内键的四元环, 例如:

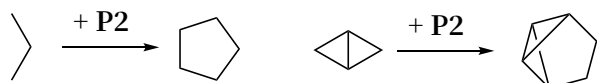


③ 形成新的原子桥后, 一定要存在两个磷原子数小于 7 的环, 它们共用新形成的桥, 且不共用其他任何原子。例如:

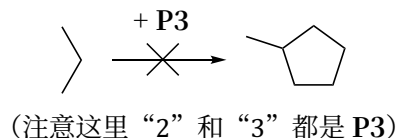


**规则 3:** 增加 2 或 3 个磷原子时只能通过“2+3”键合, 其中“2”和“3”至少要有 1 个 P2 或 P3, 且满足:

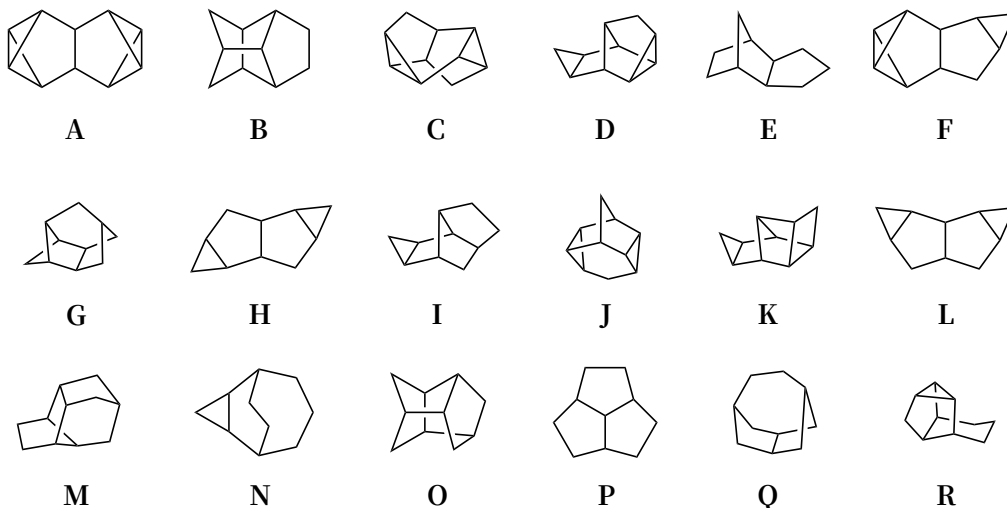
① 若“2+3”中的“2”为 P2, 则其中的“3”必须是 P3 或来自于四元环或五元环中相连的 3 个磷, 例如:



② 成环后的结构不能有末端磷原子, 例如:



请在下列结构中选出满足上述磷团簇结构规则, 由 10 个磷原子组成且未成对电子总数  $\geq 4$  的磷团簇。将编号填入答题纸的相应位置。(选错扣分, 扣完本小题的分数的为止)



### 第 5 题 (13 分, 7%) 甲醛时钟

向含有少量酚酞指示剂的水溶液中加入亚硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ )、亚硫酸氢钠( $\text{NaHSO}_3$ )和甲醛( $\text{HCHO}$ )。经过一段时间后, 溶液由无色突变为紫红色。发生该颜色突变所需的时间由上述三种试剂的初始浓度决定, 因此, 该体系被称为“甲醛时钟”。

注: 本题中温度为 298.15 K, 溶液充分混匀, 不考虑甲醛的水合反应。解题时可采取的近似原则为: 如果  $x > 50y$ , 则  $x + y$  可近似为  $x$ 。

5-1 在中性水溶液中, 甲醛可以与亚硫酸氢根( $\text{HSO}_3^-$ )或亚硫酸根( $\text{SO}_3^{2-}$ )发生反应, 生成一种酸性和碱性都很弱的一价负离子。分别写出甲醛与亚硫酸氢根反应、甲醛与亚硫酸根反应生成该一价负离子的离子方程式。

5-2 亚硫酸的第一级酸电离反应平衡常数  $K_a(\text{H}_2\text{SO}_3) = 1.2 \times 10^{-2} \text{ M}$ 。为了计算亚硫酸的第二级酸电离反应平衡常数  $K_a(\text{HSO}_3^-)$ , 将  $1.0 \times 10^{-3} \text{ M NaHSO}_3$  和  $1.0 \times 10^{-5} \text{ M Na}_2\text{SO}_3$  溶于水并定容至 1.0 L, 测得该溶液 pH 值为 5.36。

5-2-1 列出上述溶液的物料平衡方程式(亚硫酸的各形态)与电荷平衡方程式。

5-2-2 计算上述溶液的亚硫酸根平衡浓度  $[\text{SO}_3^{2-}]$  与亚硫酸氢根  $[\text{HSO}_3^-]$  平衡浓度  $[\text{HSO}_3^-]$ 。

5-2-3 计算 $K_a(\text{HSO}_3^-)$ 。

5-3 甲醛与亚硫酸氢根反应的速率常数 $k(\text{HSO}_3^-) = 4.5 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，甲醛与亚硫酸根反应的速率常数 $k(\text{SO}_3^{2-}) = 54 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。酸碱电离和酸碱中和反应的速率很大，可认为是瞬时反应。某个甲醛时钟体系的各组分初始浓度分别为：甲醛 $c(\text{HCHO}) = 0.10 \text{ M}$ ，亚硫酸氢钠 $c(\text{NaHSO}_3) = 0.10 \text{ M}$ ，亚硫酸钠 $c(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 0.010 \text{ M}$ 。

5-3-1 该甲醛时钟初期阶段（溶液  $\text{pH} \leq 8.20$ ）的甲醛消耗速率 $v(\text{HCHO})$ 与甲醛平衡浓度 $[\text{HCHO}]$ 近似成正比，即经过合理近似后， $v(\text{HCHO}) = a[\text{HCHO}]$ ，其中 $a$ 为常量。列出 $a$ 的计算式并算出 $a$ 的数值。

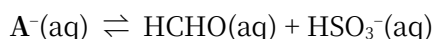
5-3-2 该甲醛时钟初期阶段的  $\text{pH}$  值随时间近似线性增加，即经过合理近似后， $d\text{pH}/dt = b$ ，其中 $b$ 为常量。列出 $b$ 的计算式并算出 $b$ 的数值。

微分方程（其中 $m$ 为常数， $c^\ominus$ 为标准浓度  $1.0 \text{ M}$ ）

$$\frac{d(m[\text{H}^+])}{dt} = \frac{m d[\text{H}^+]}{dt}$$

$$\frac{d\text{pH}}{dt} = \frac{d[-\lg([\text{H}^+]/c^\ominus)]}{dt} = -\frac{1}{\ln 10 \cdot [\text{H}^+]} \frac{d[\text{H}^+]}{dt}$$

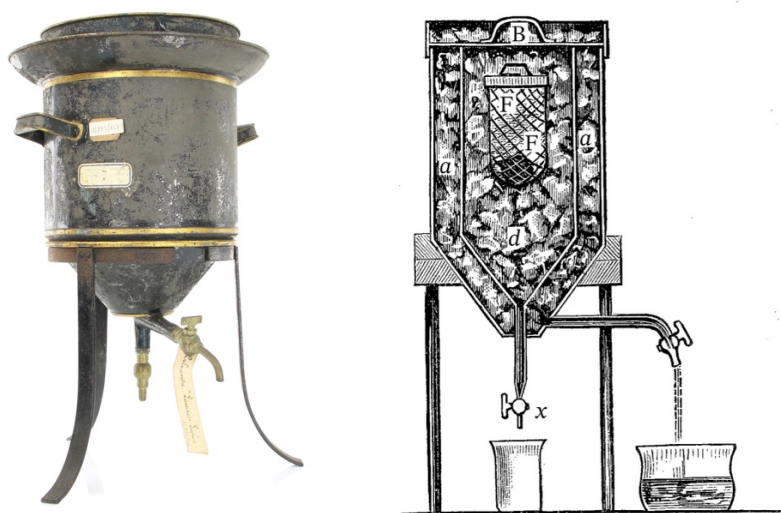
5-3-3 已知存在下列平衡（其中  $\text{A}^-$  为甲醛与亚硫酸氢根或亚硫酸根的反应产物）：



该反应的经验平衡常数 $K(\text{A}^-) = 1.2 \times 10^{-7} \text{ M}$ 。该甲醛时钟达到颜色突变点时，溶液  $\text{pH} = 9.20$ ，计算此时的  $[\text{HCHO}]$ 。

### 第 6 题 (10 分, 7%) 量热学

化学史上最早的精密量热计是法国化学家拉瓦锡和物理学家拉普拉斯 1780 年发明的冰量热计，结构如下图所示，在三层空腔的最里层 F 放置已精确称重的待测物质进行反应，在中层  $d$  和外层  $a$  各堆积足够的冰块，各层之间由金属壳或金属网分隔开，整个装置用绝热的盖子 B 盖住。实验中，中层的冰不断融化成水，后者完全从旋塞  $x$  处流出，测得的热量用流出的水的质量来表示。



冰量热计的实物图（左）和剖面图（右）

6-1 冰量热计里，外层  $a$  处冰的作用主要是什么？

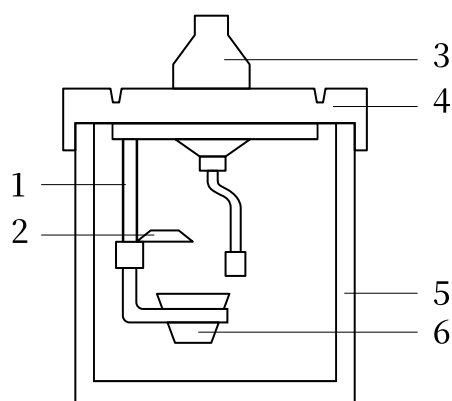
6-2 早期化学家用冰量热计来研究碳（石墨形态）的燃烧热，实验结果如下表所示：

	拉瓦锡	克劳福德	道尔顿
熔化冰的质量/燃烧碳的质量	96.5	69	40

已知 273.15 K 冰的标准熔化焓为  $6.007 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，用计算说明碳的不完全燃烧是否可以解释他们实验结果的差异。

6-3 冰的熔点受到多种因素影响。在水的相图上，水的三相点为 610.48 Pa、273.16 K。已知金星表面大气压是地球表面的 93.0 倍，其大气中主要组成为  $\text{CO}_2$ ，水的凝固点降低系数为  $1.86 \text{ K kg mol}^{-1}$ ，在金星表面的大气压下  $\text{CO}_2$  在水中的质量分数约为 7.50%，忽略压力对冰熔化焓的影响，计算金星表面冰的熔点。

6-4 为了改进量热计的密闭性，现代多用弹式量热计来测量燃烧热或爆炸热，其结构如下图所示，刚性结构 4 和 5 可以保证反应过程中容器体积不变。反应物装在燃烧皿 6 中，由电极 3 产生的电火花引燃。季戊四醇四硝酸酯(PETN)是一种用途广泛的军民两用固态炸药，其爆炸时无氧气参与，只生成液态水、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{N}_2$ 。在 298.15 K 下，用弹式量热计测得 1.005 mol PETN 爆炸反应的热效应为  $-1890.8 \text{ kJ}$ ，假设各气体均为理想气体，计算该温度下 PETN 的标准摩尔生成焓。



弹式量热计的结构示意图

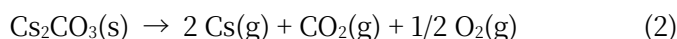
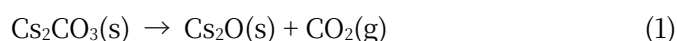
1:支架; 2:火焰遮盖; 3:电极; 4:绝热盖; 5:绝热器壁; 6:燃烧皿

#### 本题可能用到的热力学数据

	$\Delta_f H_m^\ominus(298.15 \text{ K})/\text{kJ mol}^{-1}$	$C_{p,m}^\ominus(298.15 \text{ K})/\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$\rho(273.15 \text{ K})/\text{g cm}^{-3}$
C(s, 石墨)	0	8.527	
CO(g)	-110.52	29.14	
CO <sub>2</sub> (g)	-393.51	37.12	
H <sub>2</sub> O(g)	-241.82	33.57	
H <sub>2</sub> O(l)	-285.83	75.36	1.000
H <sub>2</sub> O(s)			0.917
O <sub>2</sub> (g)	0	29.355	

#### 第 7 题 (8 分, 6%) 化学热力学

有机发光二极管(OLED)具有自发光、宽视角、低能耗等优点，已成为高端显示领域的主流技术。制备 OLED 器件时，通常需要使用活泼金属化合物作为电子注入材料，这些材料在一定条件下可发生分解，释放活泼金属原子。研究表明， $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  在常温、常压下性质稳定，但在高温、高真空下可能通过以下两种方式发生分解：



7-1 在标准压力下, 假定 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 与温度无关, 分别估算上述两个反应的转折温度(即 $\Delta_r G_m^\ominus = 0$ 时的温度)。

7-2 在温度 1000 K, 压力 $1.000 \times 10^{-4}$  Pa 下, 通过精确计算, 分别判断上述两个分解反应能否发生? 假定所有气体可视为理想气体, 且热容不随温度变化。

**本题可能用到的热力学数据 (298.15 K)**

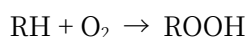
	$\Delta_f H_m^\ominus(298.15 \text{ K})/\text{kJ mol}^{-1}$	$S_m^\ominus/\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	$C_{p,m}^\ominus(298.15 \text{ K})/\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$\text{Cs}_2\text{CO}_3(\text{s})$	-1139.7	204.5	123.91
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393.51	213.8	37.11
$\text{Cs}_2\text{O}(\text{s})$	-345.8	146.9	76.0
$\text{O}_2(\text{g})$	0	205.138	29.355
$\text{Cs}(\text{g})$	76.5	175.6	20.8
$\text{Cs}(\text{s})$	0	85.23	32.21

本题可能用到的积分公式:

$$\int_{x_1}^{x_2} \frac{1}{x} dx = \ln \frac{x_2}{x_1}$$

**第 8 题 (15 分, 8%) 自由基氧化**

脂类物质的氧化是油脂保存过程中广泛存在的问题。亚油酸乙酯(记为 RH)的氧化过程属于自由基氧化反应, 其中 H 代表最可能发生氧化反应的氢原子。反应方程式如下:



8-1 亚油酸的学名是(9Z,12Z)-9,12-十八碳二烯酸, 画出亚油酸乙酯的结构式, 并用“\*”标记最可能发生自由基氧化反应的氢原子。

8-2 实验测得反应的速率方程如下:

$$r = -\frac{dp(\text{O}_2)}{dt} = \frac{a[\text{ROOH}][\text{RH}]}{1 + b \frac{[\text{RH}]}{p[\text{O}_2]}} \quad (1)$$

其中,  $a$ 、 $b$ 是与浓度无关的常数。该反应的基元反应步骤如下表所示, 其中,  $k_1$ 到 $k_5$ 分别为相应基元反应的速率常数, 链传递步骤是整个反应的决速步。氧气分压 $p(\text{O}_2)$ 较高时主要按照①、②、④步骤进行;  $p(\text{O}_2)$ 较低时主要按照①、③、⑤步骤进行。据此, 分别在两种情况下推导反应的速率方程, 并解释在 $p(\text{O}_2)$ 较高和较低的情况下(1)式如何近似得出这两种速率方程。

链引发	① $2 \text{ROOH} \rightarrow \text{R}\cdot + \text{ROO}\cdot + \text{H}_2\text{O}_2$	$k_1$
链传递	② $\text{ROO}\cdot + \text{RH} \rightarrow \text{R}\cdot + \text{ROOH}$	$k_2$
	③ $\text{R}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{ROO}\cdot$	$k_3$
链终止	④ $2 \text{ROOH} \rightarrow \text{ROOR} + \text{O}_2$	$k_4$
	⑤ $2 \text{R}\cdot \rightarrow \text{R-R}$	$k_5$

8-3 实验测得反应的表现活化能在 $p(\text{O}_2)$ 较高时为  $72 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $p(\text{O}_2)$ 较低时为  $90 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。根据 8-2 中推导出的两种速率方程, 指出两种情况下, 分别是哪步的活化能决定了总反应的表现活化能? (提示: 自由基相互结合的反应活化能通常近似为 0)

8-4 某种酶对上述反应的催化速率常数 $k$ 随温度变化的关系如右表所示。其中，下标中的 H 或 D 分别表示 8-1 中亚油酸乙酯上相应氢原子均是氢(H)或氘(D)原子。计算氢(H)原子情况下的表观活化能。

$T / K$	293.15	323.15
$k_H / s^{-1}$	1.62	2.95
$k_D / s^{-1}$	0.0111	0.0321

8-5 动力学同位素效应(KIE)指的是把反应物分子中的某一原子用其同位素原子取代后，反应速率常数变化的效应。一般用取代前后的速率常数之比衡量 KIE 的大小。计算 8-4 中各温度下的 $k_H/k_D$ 。并选择影响 $k_H/k_D$ 数值的主要因素。(直接在答题纸上填 A 或 B)

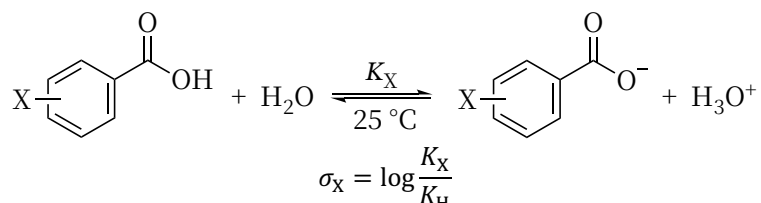
- A. 指前因子                      B. 活化能

### 有机化学试题中的缩写

Tf <sub>2</sub> O: 三氟甲磺酸酐	2-I-py: 2-碘吡啶	<sup>t</sup> Bu: 叔丁基
DABCO: 1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷	<sup>i</sup> Pr: 异丙基	<sup>n</sup> Pr: 正丙基
Ph: 苯基	Cp: 环戊二烯负离子	AcOH: 乙酸
THF: 四氢呋喃	TsCl: 对甲苯磺酰氯	DMAP: 4-二甲氨基吡啶
LiHMDS: 六甲基二硅氨基锂	AIBN: 偶氮二异丁腈	
EDCI: 1-乙基-(3-二甲基氨基丙基)碳二亚胺盐酸盐		

### 第 9 题 (16 分, 8%) 取代基效应

9-1 1937 年, Hammett 发现苯甲酸在水中的解离平衡受到其间位(*m*-)或对位(*p*-)取代基 X 的影响(平衡常数为 $K_X$ )。为了定量衡量取代基效应, Hammett 定义了取代基常数 $\sigma_X$ , 如下图中公式所示。若 $\sigma_X$ 小于 0, 说明取代基给电子基团; 若 $\sigma_X$ 大于 0, 说明取代基吸电子基团。 $\sigma_X$ 绝对值的大小表示取代基给电子或吸电子能力的强弱。



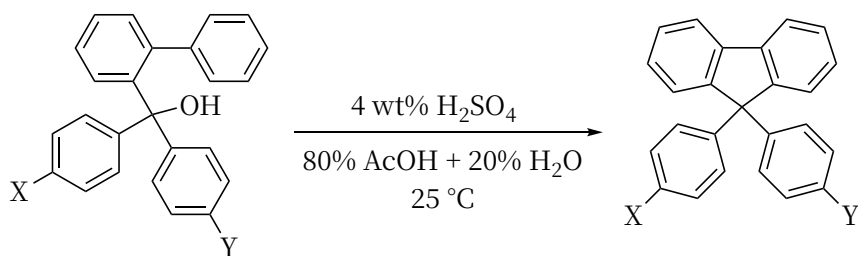
9-1-1 已知 25 °C 时, 苯甲酸、*m*-甲氧基苯甲酸和*m*-氟苯甲酸在水中的 $pK_a$ 分别为 4.21、4.09 和 3.87。计算 *m*-OMe 和*m*-F 取代基的 $\sigma_X$ 值:

X	<i>p</i> -OMe	<i>m</i> -OMe	<i>p</i> -Me	H	<i>p</i> -F	<i>m</i> -F	<i>p</i> -Cl	<i>p</i> -NO <sub>2</sub>
$\sigma_X$	-0.27		-0.17	0	0.07		0.23	0.78

9-1-2 写出*m*-甲氧基苯甲酸中甲氧基主要表现出的电子效应。(在答题纸上填入对应字母: A. 给电子诱导, B. 吸电子诱导, C. 给电子共轭, D. 吸电子共轭)

9-2 以下反应是一个多步进行的离子型反应。





取代基对其反应速率常数( $k$ )的影响如下, 据此回答以下问题:

X	Me	Me	H	Cl	OMe
Y	Me	OMe	H	Cl	OMe
$k / s^{-1}$	$1.5 \times 10^{-2}$	$4.4 \times 10^{-3}$	$2.5 \times 10^{-3}$	$2.4 \times 10^{-4}$	$2.3 \times 10^{-5}$

9-2-1 定性描述反应速率 $k$ 随( $\sigma_X + \sigma_Y$ )变化的趋势。

9-2-2 分别画出当 X = Cl, Y = Cl 时和 X = OMe, Y = OMe 时决速步骤的反应式。(可用Ar 表示取代的苯基)

9-3 取代苯甲酰氯水解反应的动力学数据如下, 据此回答以下问题:

	X	Me	H	Cl	NO <sub>2</sub>
$k / s^{-1}$	溶剂 1: 95%丙酮 + 5%水	$2.7 \times 10^{-5}$	$5.1 \times 10^{-5}$	$1.6 \times 10^{-4}$	$1.7 \times 10^{-3}$
$k / s^{-1}$	溶剂 2: 50%丙酮 + 50%水	$1.2 \times 10^{-3}$	$4.3 \times 10^{-4}$	$4.0 \times 10^{-4}$	$5.0 \times 10^{-3}$

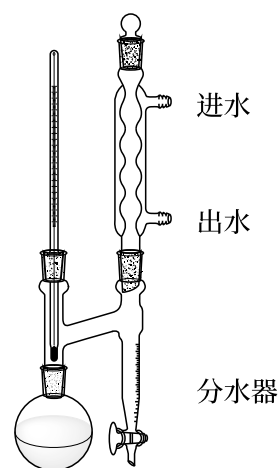
9-3-1 定性描述溶剂 1 和溶剂 2 中反应速率 $k$ 随 $\sigma_X$ 变化的趋势。

9-3-2 用结构简式分别画出对甲基苯甲酰氯(X = Me)在溶剂 1 和溶剂 2 中的反应机理, 并解释溶剂对 X = Me 时反应机理的影响。

### 第 10 题 (8 分, 4%) 乙酸正丁酯的合成

乙酸正丁酯是优良的有机溶剂, 在石油加工、制药工程等领域均有广泛应用。在实验室中, 乙酸正丁酯可通过正丁醇和冰醋酸在强酸催化及加热条件下合成, 实验装置如右图所示。反应中生成的水可以与正丁醇或乙酸正丁酯形成共沸混合物被蒸出。使用分水器可在反应进行的同时分离出生成的水, 并使有机相流回反应瓶中。实验步骤如下:

- 如右图所示装配仪器。
- 关闭分水器旋塞并在分水器带旋塞一侧预先加入适量的 ①, 再向反应瓶中加入 5.0 mL (55 mmol) 正丁醇、② 和 ③, 加入 1 粒沸石。
- 将反应液温度控制在 ④ 并保持 15 分钟, 然后升温至回流状态进行分水。当反应不再有水生成时, 停止加热。合并烧瓶和分水器中的液体, 用分液漏斗将水层分出。依次用 5 mL 10% 碳酸钠水溶液及 5 mL 水洗涤有机层。
- 有机层用无水硫酸镁干燥。常压蒸馏, 收集 124~126 °C 的馏分。



各化合物及相关共沸物常压下的沸点 (单位: °C)

化合物	乙酸	正丁醇	乙酸正丁酯
沸点	117.9	117.3	126.6
共沸物	正丁醇-水	乙酸正丁酯-水	乙酸正丁酯-正丁醇-水
沸点	92.7	90.7	90.7

10-1 根据上述实验流程描述，写出图中所示实验装置中的三处错误。

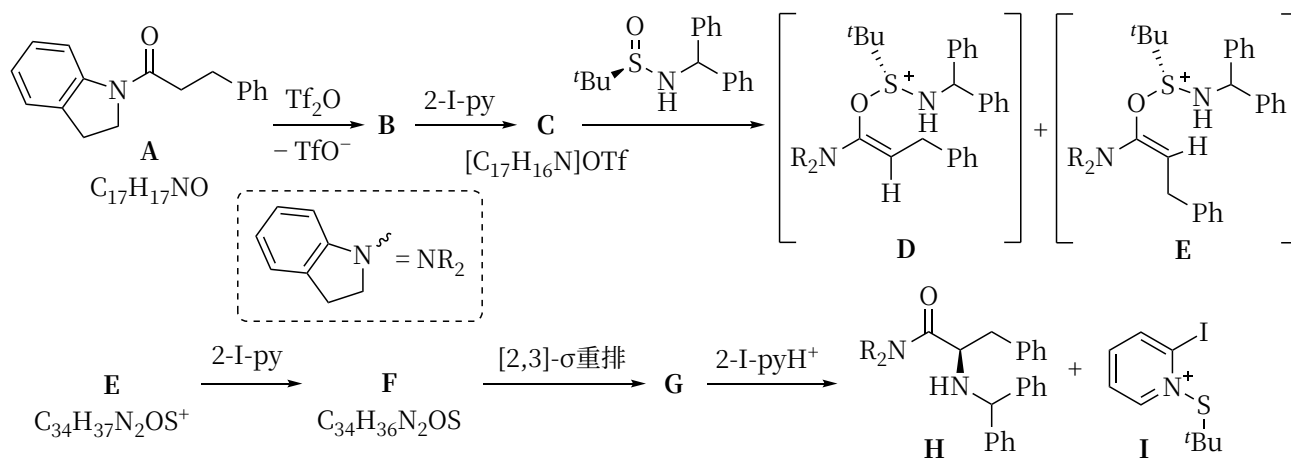
10-2 在上述编号处分别填入最合适的选项：

- ①处：A. 正丁醇                      B. 冰醋酸                      C. 水
- ②处：A. 25 mmol 冰醋酸    B. 50 mmol 冰醋酸    C. 60 mmol 冰醋酸
- ③处：A. 0.05 mL 浓硫酸    B. 1 mL 浓硫酸            C. 0.05 mL 稀硫酸            D. 1 mL 稀硫酸
- ④处：A. 0 °C                      B. 25 °C                      C. 80 °C

10-3 解释步骤 (3) 中为何要用分水器将水分出。

### 第 11 题 (19 分, 9.5%) 羰基化合物的反应

11-1  $\alpha$ -杂原子取代羰基化合物在天然产物和药物分子的合成中具有重要用途。酰胺化合物 A 在三氟甲磺酸酐 ( $\text{Tf}_2\text{O}$ ) 和 2-碘吡啶(2-I-py) 存在下，与手性亚磺酰胺试剂反应，生成  $\alpha$ -氨基酰胺化合物 H。反应过程如下：

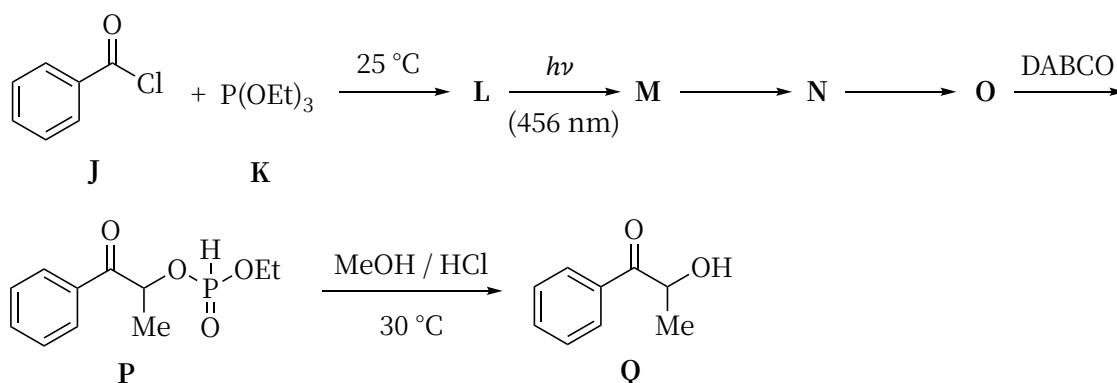


11-1-1 画出中间体 B、C、F 和 G 的结构。

11-1-2 中间体 D 和 E 哪个形成更快？说明原因。

11-1-3 画出 G 到 H 的过渡态结构。

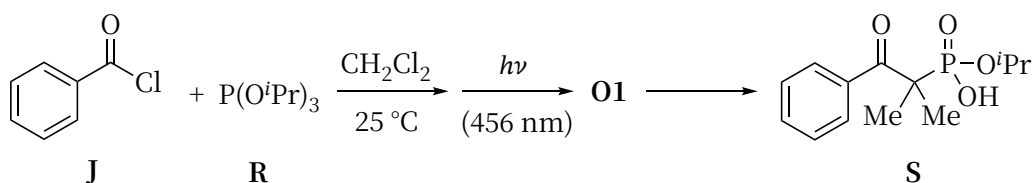
11-2 如下过程可用于  $\alpha$ -羟基酮的制备。该反应的关键在于中间体 L 的形成以及 L 中羰基在光激发下形成双自由基 M。



11-2-1 画出 L 的结构。

11-2-2 中间体 M 和 N 都是双自由基，画出 M、N 和 O 的结构。

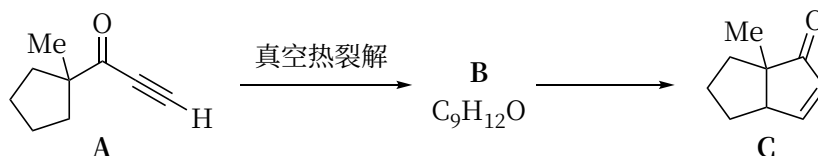
11-2-3 采用亚磷酸三异丙酯 R 作为反应底物时，可生成与 O 类似的 O1 中间体。画出用结构简式表述的 O1 到 S 的反应机理。



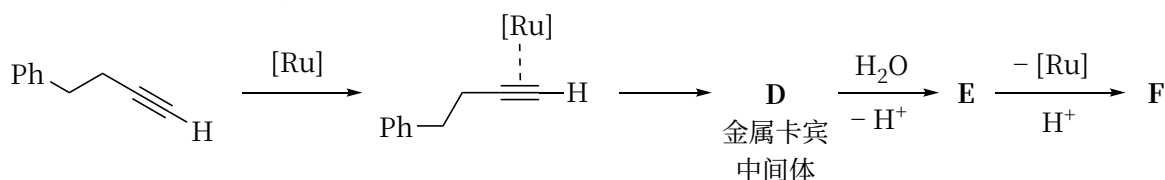
11-2-4 画出化合物 S 经硼氢化钠处理后得到的最终产物结构。

### 第 12 题 (12 分, 6%) 金属卡宾化学

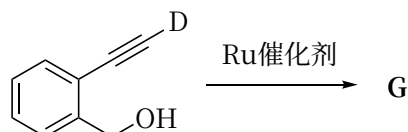
12-1 化合物 A 真空热裂解, 经卡宾中间体 B 转化为产物 C。画出中间体 B 的结构。



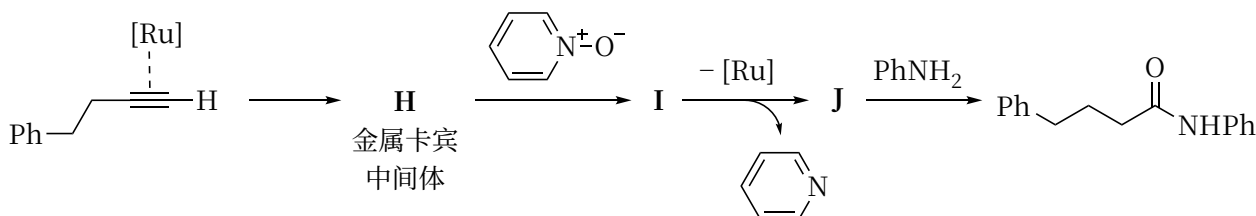
12-2 金属络合物可以在温和条件下促进炔烃的转化反应。在  $[\text{RuCl}_2(\text{C}_6\text{H}_6)\text{PPh}_3]$  或  $\text{CpRu}(\text{PPh}_3)\text{Cl}$  的存在下, 炔烃经由金属卡宾中间体 D 发生水合反应生成醛 F (以  $[\text{Ru}]$  表示催化剂)。画出中间体 D、E 和最终产物 F 的结构。(若有形式电荷请标明, 不考虑立体化学)



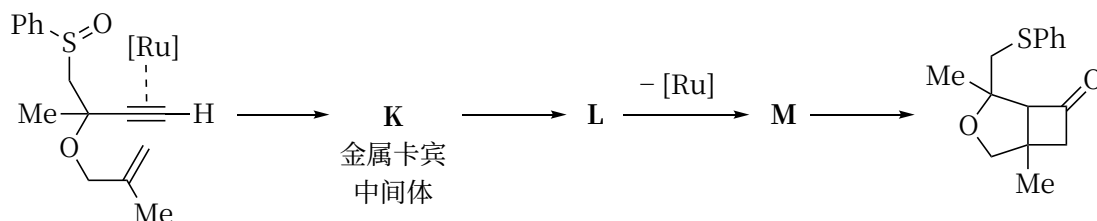
12-3 根据以上信息, 画出下图中最终产物 G 的结构。



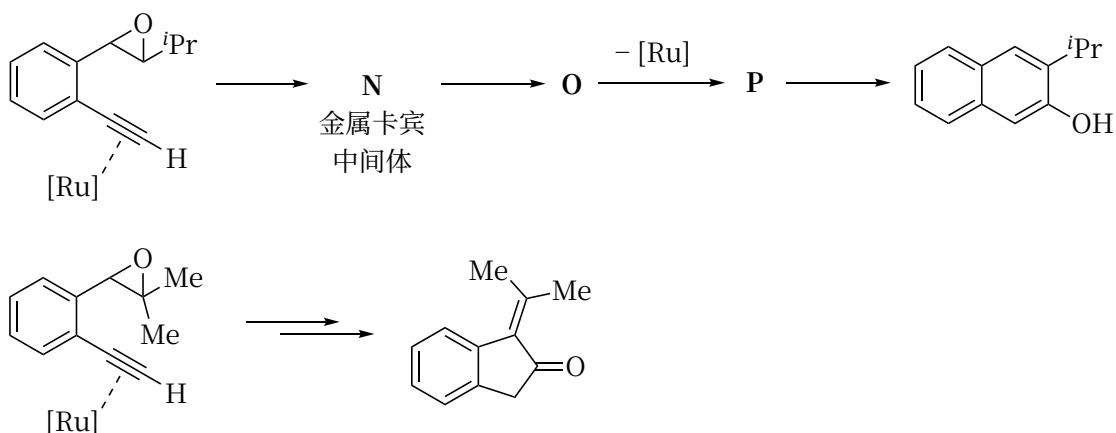
12-4 画出以下反应过程中的中间体 I 和 J 的结构。(若有形式电荷请标明, 不考虑立体化学)



12-5 画出以下反应过程中的中间体 L 和 M 的结构。(若有形式电荷请标明, 不考虑立体化学)

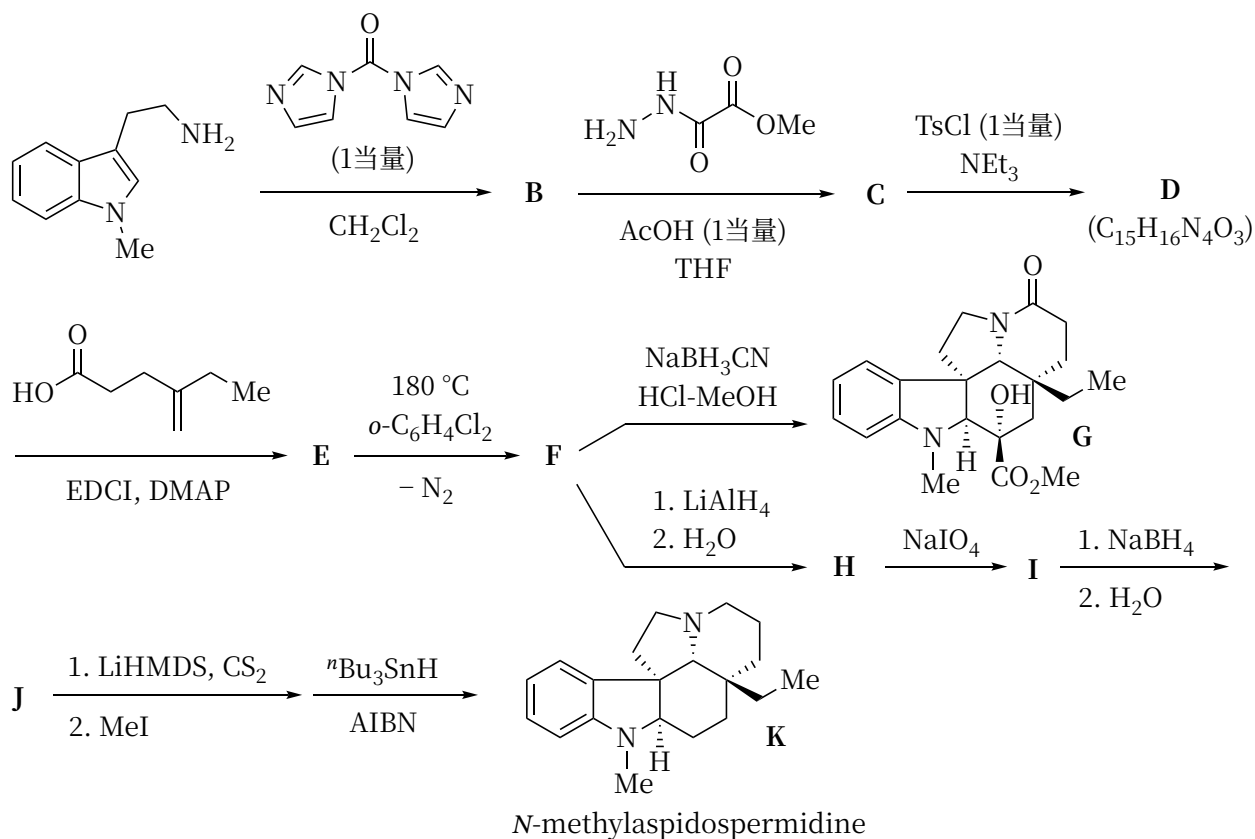


12-6 画出反应中间体 O 和 P 的结构 (若有形式电荷请标明, 不考虑立体化学), 并解释以下反应生成不同环系的原因。



### 第13题 (14分, 7.5%) 长春碱类天然产物合成

长春碱是从长春花中提取的一类重要生物碱，具有显著的抗癌活性。天然产物 *N*-methylasspidospermidine (**K**) 含有长春碱的关键骨架，其合成路线如下。（作答时所有结构不要求画出立体化学）



13-1 画出 **B**、**C**、**D**、**E** 和 **F** 的结构。

13-2 化合物 **E** 转化为 **F** 的过程中依次经历中间体 **E1** 及 **E2**，分别画出其结构。

13-3 画出 **E** 转化为 **G** 的过程中最后一个中间体 **F1** 的结构。

13-4 画出 **H**、**I** 和 **J** 的结构。