

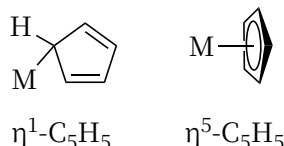
第 38 届中国化学奥林匹克 (决赛) 试题解析二

(2024 年 10 月 27 日 13:00-17:00 广州)

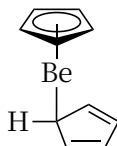
第 1 题 (11 分, 4%) 铍类化合物的结构和性质

分析与解答

近年来, 主族元素的金属有机化学涌现出了很多有趣的结构, 这些结构频繁的出现于各类化学试题中, 例如第 37 届初赛的第一题。环戊二烯负离子是一种常见的配体, 有两种常见的配位方式: η^1 与 η^5 , 为中心原子 M 分别提供 2 或 6 个电子:



1-1-1 要满足八隅律, Be^{2+} 需要 8 个电子。因此 $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 可记为: $\text{Be}(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$, 其结构为:



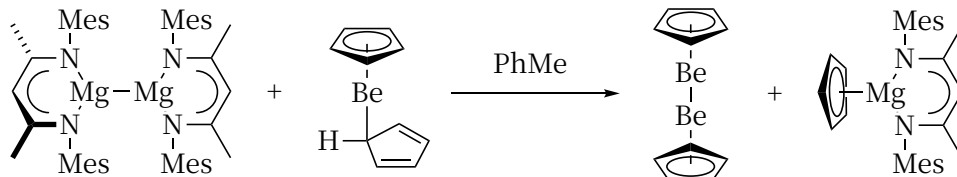
上述结构是在低温下用 X 射线衍射技术确定的, 其不采用类似二茂铁的结构可能与 Be 的价电子层只能容纳 8 个电子有关。但有趣的是, $\text{Be}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ 的晶体 X 射线衍射表明其结构为 $\text{Be}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2$, Be-C 距离在 196.9~211.4 pm 之间变化。
[10.1002/chem.200304876](https://doi.org/10.1002/chem.200304876)

此外, η^3 -环戊二烯基非常少见且难以存在, 本题不必考虑 $\text{Be}(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ 的情况。即使是考虑 η^1 与 η^5 的 Cp 环会相互转换, 其中间体也并非 η^3 。
[10.1021/jp012345p](https://doi.org/10.1021/jp012345p)

1-1-2 当分子中原子的化学环境能快速发生变化时, 核磁共振测定得到的将是平均结果。以环己烷为例: 在室温条件下, 其 $^1\text{H-NMR}$ 仅显示单峰, 这是由于椅式构象翻转 ($\sim 10^5$ 次/秒) 使得平伏键于直立键氢原子的化学环境被平均化 (δ 1.40 ppm); 而在 -70°C 低温下, 构象翻转速率降至可分辨水平 ($\sim 10^2$ 次/秒), 此时谱图出现两组特征峰, 分别对应平伏键和直立键两种构型的氢原子。因此核磁共振一般不用于瞬态中间体的研究, 除非该中间体的寿命能以秒来计算。

室温下 $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 的 η^1 与 η^5 Cp 环会快速交换, 而 $\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5$ 连接 Be 的位置可发生快速的 1,5- σ 迁移。因此室温下 $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 的 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 均只能测得一个信号。

1-2 第 35 届决赛试题二就考察过 Be(I) 化合物。双核 Mg(I) 早在 2007 年就有报道, 但人们对双核 Be(I) 的研究较少。2023 年科学家发现 $[(\text{Mes})\text{Nacnac}]\text{Mg}]_2$ 与 $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 反应, 可获得 $\text{Be}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$: [10.1126/science.adh4419](https://doi.org/10.1126/science.adh4419)



1-2-1 反应使得 Be(II) 转化为了 Be(I), Mg(I) 转化为 Mg(II)。因此 $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 是氧化剂。

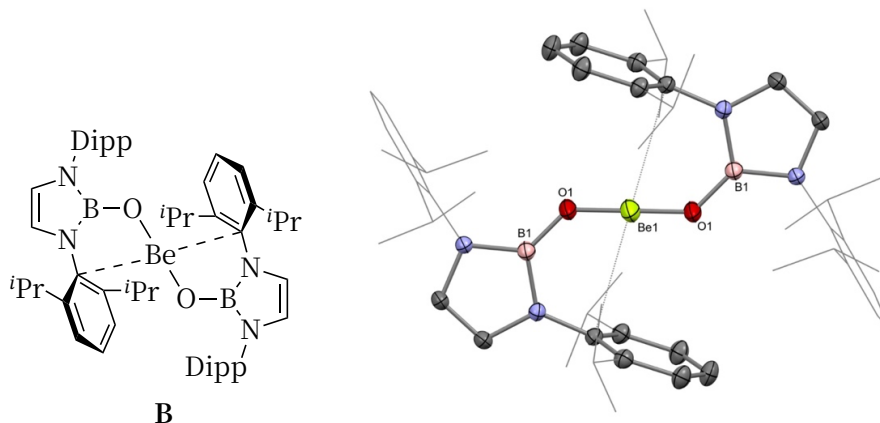
1-2-2-1 Be(II) 氧化态更高, 即 $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 。

1-2-2-2 由于 $\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 中存在 $(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)$; 而 $\text{Be}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 为了满足八隅体, 两个环戊二烯基应当均为 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$ 。 $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ 的 Be-C 距离更长。

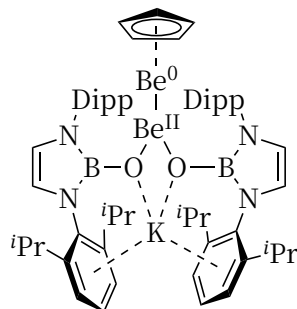
1-3 2024 年, 有科学家用 $\text{Be}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 进行了一些实验, 进一步研究了 Be-Be 的成键模式。 $\text{Be}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 与 $\text{K}(\text{NHBO})$ 反应获得有趣的产物 **A** [$\text{CpBeBe}(\text{NHBO})_2\text{K}$]。 **A** 可以与 $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 反应, 得到 **B**、 $\text{KB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 以及 $\text{Ph}_3\text{CBe}(\text{C}_5\text{H}_5)$ 。

10.1038/s41557-024-01534-9

由此可知, **B** 的化学式为 $\text{Be}(\text{NHBO})_2$, 其中 Be 为 +2 价。已知 Be 为 4 配位, 其中必然包括 2 个 O 原子。剩下的两个配位原子应当为苯环上的 C 原子, 而不是 N。这一结构类似于 **A** 中 4 配位的 K^+ , 其与 2 个 O 以及 2 个苯环相互作用。在这里 Be-C 之间是较弱的次级键:



接下来观察 **A** 的结构, 其可表示为 $\text{Cp-Be-Be}(\text{OR})_2$ 。上方的 Be 与 Cp (软碱) 结合, 下方的 Be 与 RO^- (硬碱) 结合。两个 Be 的化学环境差异较大, 预计下方的 Be 具有更大的氧化数/正电荷 (更硬)。科学家通过 DFT 计算了两个 Be 的 Bader 电荷, 分别为 +0.19 以及 +1.62, 近似可视作 0 和 +2 价:



评注

作为全卷首题, 本题聚焦基础配位化学知识, 难度梯度设计合理——从经典的常见 Be 配合物切入, 逐步过渡至结构简单的非常规配合物, 最终延伸至复杂配合物体系。题目以八隅律、键长比较、化合价判断等核心考点为脉络, 层层递进, 既帮助考生快速进入答题状态, 又实现了对知识掌握深度的阶梯式考查。分析过程中需紧扣 Be 作为第二周期元素的特性, 重点关注中心原子的电子组态是否满足价层八电子结构。

第 2 题 (28 分, 10%) 硅的团簇

分析与解答

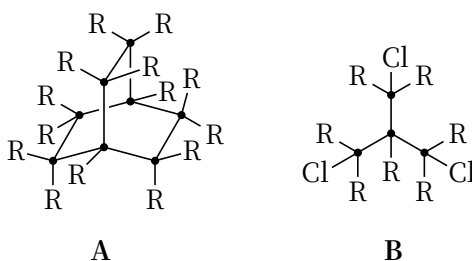
碳元素独当一面, 撑起了有机化学的半边天。而同族的硅元素却没有这么丰富的成键能力, 受限于 Si-Si 单键的强度 (C-C : 348 kJ mol^{-1} , Si-Si : 222 kJ mol^{-1}), 硅难以形成类似烷烃的长链, 这导致硅的分子化合物种类远少于碳。

硅作为重要的半导体材料, 主导了 90% 以上的半导体市场, 广泛应用于芯、太阳能电池及传感器, 构建了现代信息技术的物理基石。尽管形成的分子多样性受限, 硅在固态材料领域的不可替代性, 使其成为电子工业的

『碳』。

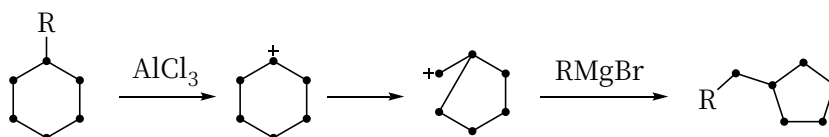
2-1 R_2SiCl_2 和 $RSiCl_3$ 被 Na/K 还原, 产物包含 8 个 Si, 不同化学环境的 Si 原子比例为 6:2。考虑到 R_2SiCl_2 和 $RSiCl_3$ 比例恰好接近 3:1, 可推测 R-Si 在这里应该不会断裂, 而所有的 Si-Cl 被还原。产物包含 6 个环境相同的 R_2Si 以及 2 个环境相同的 RSi。由于硅 Si-Si 单键的键长较长, 3p 轨道较为弥散, p 轨道肩并肩重叠度低, 难以形成稳定 π 键, 所以本题需要尽量避免出现 Si=Si 结构 (事实上本题标准答案不包括任何 Si 双键结构)。

因此 A 应当具有类似双环[2.2.2]-辛烷的结构。容易看出 A 中存在一个镜面, A 可由 2 分子 B 还原偶联获得。所以 B 是沿镜面切开分子 A, 将切断的 Si-Si 换成 Si-Cl 的产物。



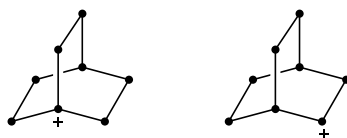
本题要时刻检查烷基是否有漏写。

2-2 类似于碳正离子重排, 硅团簇也可以发生重排。对于六元环重排成五元环的反应, 我们用碳正离子重排的方式来描述这一过程, 将会是下图这样的 (其他的 R 已省略):

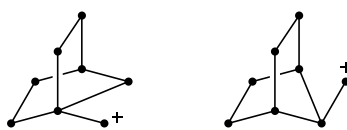


反应的驱动力可能源于烷基上 C-H 对 Si 正离子的超共轭效应, 重排倾向于形成连有烷基更多的 Si^+ 离子。

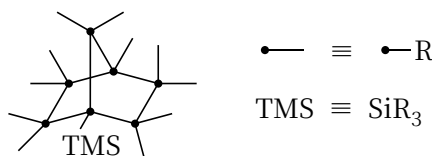
2-2-1 A 分子发生重排, 首先脱去一个 R, 得到硅正离子, 有两种可能性 (大部分 R 已省略):



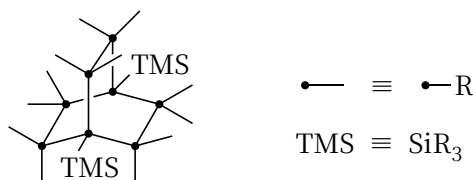
接下来发生重排, 要获得连有烷基更多的 Si^+ 离子 (即题目中要求的 R_3Si 基团), 那么产物可能为:



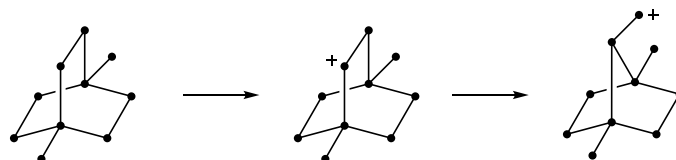
这两个结构分别具有 6、4 个不同化学环境的 Si 原子, 根据题意, 应当选择前者。所以 C 的结构为:



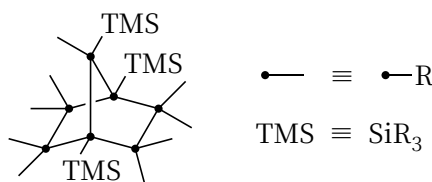
2-2-2 类似于十氢化萘的硅团簇发生异构化, 产物包含 10 个 Si 原子, 其中有两个 SiR_3 基团。如果试图通过书写机理来推测 D 的结构, 会得到一个具有双环[3.3.0]结构的的产物, 但不符合题意。本题的关键在对称性, Si 的化学环境仅有 3 种, 而 SiR_3 基团就占据了一种化学环境, 故骨架中的 Si 仅存在两种化学环境。不难想到, 双环[2.2.2]的结构符合要求, 且具有和十氢化萘一样为 2 的不饱和度。因此 D 的结构为:



D 再发生异构化, 得到具有 6 种不同化学环境 Si 的产物 E。异构化反应都将产生新的 R₃Si 基团, 我们可写出异构化的过程:



因此 E 的结构为:

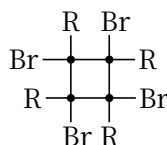


2-3 注意读题, Si₆ 具有『苯的类似物』结构, 而不是具有『类似苯的结构』或『苯的类似结构』。苯的类似物包括杜瓦苯、棱晶烷等。由于 Si 难以形成 Si=Si 多重键, 因此我们应当选择不饱和度合适的多环体系。

2-3-1 由于反应比例已知, 我们可写出反应方程式:



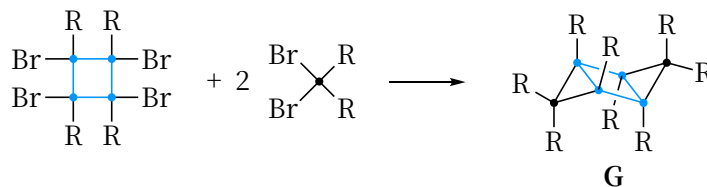
产物 F 具有类似 C₄H₈ 的环状结构, 即类似于环丁烷:



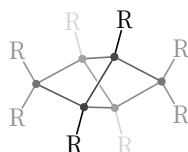
合成 G 团簇的比例也已知, 可以写出反应方程式:



产物的不饱和度为 3, G 和 H 的化学式相同, 都具有三环结构, 且均含 2 种化学环境的硅。由于题目告知 H 不含三元环, 可知 G 很可能含三元环。再考虑到 Si₄R₄Br₄ 可能是反应的中间体, 其与 R₂SiBr₂ 反应刚好可获得两个三元环, 所以 G 的结构为:



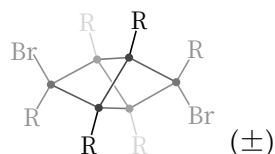
G 重排得到的 H 仍然具有两种化学环境的 Si, H 的结构只可能为:



2-3-2 同样先写出反应方程式:

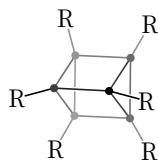


由于每个 Si 只能连接一个 R, 且 **I** 的结构类似于 **H**。因此只需将 **H** 中的 SiR_2 基团替换为 SiRBr , 即可得到 **I**:



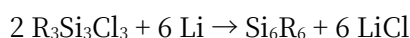
注意, 该物质是有手性的, 类似于丙二烯。中间的四个 Si 原子不完全等价。因此具有三种化学环境的 Si。

接下来, **I** 继续脱 Br, 得到 **J**, 其化学式应当为 Si_6R_6 。由于 **J** 只有一种化学环境, 其结构类似棱晶烷:

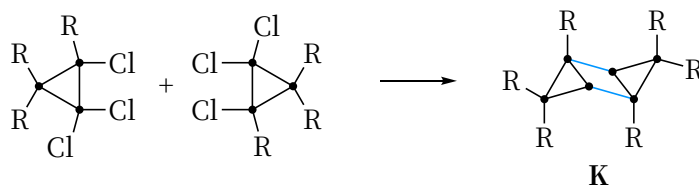


2-4 先写出生成 **K** 的反应方程式:

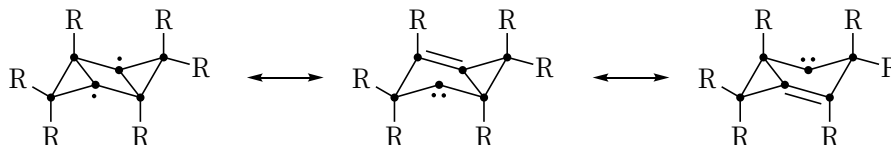
10.1126/science.1181771



K 具有对称中心, 不难想到其应该为两个 $\text{R}_3\text{Si}_3\text{Cl}_3$ 偶联, 形成四元环的结构。分子中有两个 Si 不满足八隅律:

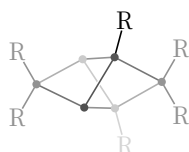


K 中存在离域结构, 可用共振式描述。事实上, NMR 结果表明右侧两个含 $\text{Si}=\text{Si}$ 的共振式具有更大贡献。分子中存在的共轭体系让该物质对可见光具有吸收, 晶体呈现暗绿色。研究者认为该分子具有芳香性, 因为核独立化学位移(NICS)的理论计算表明, 环电流将导致 Si_4 中心产生约 -23.8 ppm 的化学位移 (苯为 -10 ppm)。



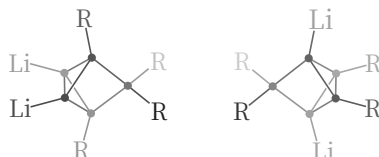
接下来 **K** 异构化得到具有镜面的 **L**, 这一过程类似 **G** 重排为 **H**。由于 **L** 的存在镜面, 不满足八隅体的 Si 原子在同一边:

10.1002/anie.201102623

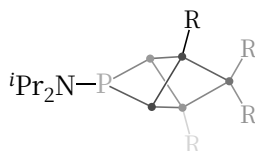


L 可以继续与 Li 反应, 并失去一个 Si 原子。最方便失去的应该是 R_2Si 基团, 因为其只与两个 Si 相连。其他硅原子与三个 Si 相连, 且存在离域电子增强 Si-Si 之间的键能。由于 **M** 中所有 Si 满足八隅律, 说明硅团簇获得了电子 (形成负离子) 或形成了 Si-Li 键。这样一来, 得到的产物有两种可能性:

10.1021/jacs.9b11181



两个结构都符合硅的化学环境要求。但只有第一个结构与 $^i\text{Pr}_2\text{NPCl}_2$ 反应, 才能得到合理的团簇:



评注

本题以含硅骨架的结构及其相互转化为核心考点，具有一定难度，要求考生熟练掌握桥环、并环等经典结构。结构推断中暗含对硅元素成键特性的考查：相较于碳元素，硅更易形成单键而非双键，这使得含硅骨架能够发生有机体系中难以实现的骨架重排反应。本题的解题突破又在于题目提供的化学环境及比例等信息，通过联想典型结构模型并进行排除筛选，最终确定符合题目要求的结构。在书写结构时需特别注意：所有取代基团均需完整呈现，避免遗漏。

第3题 (30分, 11%) 同位素

分析与解答

3-1 本题考查学生对物理公式的学习和使用能力，对于相同的力常数，但约化质量不同的情况，有：

$$\nu_1 : \nu_2 = \sqrt{\frac{\mu_2}{\mu_1}}$$

当分子从 H-H 变为 H-D 时，约化质量由 0.504 变为 0.672。变重之后频率降低，因此波数由 4400 cm^{-1} 变为 3811 cm^{-1} 。当分子从 H-I 变为 D-I 时，约化质量由 1.000 变为 1.983，波数由 2310 cm^{-1} 变为 1640 cm^{-1} 。

3-2 继续通过题目所给的公式进行计算，注意有效数字的修约规则。

3-2-1 化学键的键能等于零点能 $E_0 = \frac{h\nu}{2}$ ，通过 3-1 的频率计算四个分子的键能，进而求出反应焓变（乘法保留四位有效数字）：

$$\text{H-H: } E_0 = N_A \frac{hc}{2\lambda} = 26.32 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{H-D: } E_0 = 22.79 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{H-I: } E_0 = 13.82 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{D-I: } E_0 = 9.809 \text{ kJ mol}^{-1}$$

根据定义， $BE = E_{\text{atom}} - E_0$ 。我们把所有自由原子的能量规定为 0，H-H 具有更大的零点能，意味着 H-H 键能相比 H-D 更小。因此反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{DI}(\text{g}) \rightarrow \text{HD}(\text{g}) + \text{HI}(\text{g})$ 的焓变（加法保留两位小数）：

$$\Delta H = BE(\text{H}_2) - BE(\text{HD}) + BE(\text{DI}) - BE(\text{HI}) = E_0(\text{HD}) - E_0(\text{H}_2) + E_0(\text{HI}) - E_0(\text{DI}) = 0.48 \text{ kJ mol}^{-1}$$

3-2-2 和 3-2-3 有两种解题方法，第一种方法是利用不同温度下粒子在能级中的分布规律，推出各物种的平衡浓度，从而通过浓度计算平衡常数。第二个方法是通过 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT \ln K$ ，从而计算出 K 。

3-2-2 估算极高温度下该反应的平衡常数：

方法一：

在极高温下，粒子以相同的概率占据任意能量的态，这意味着 H 和 D 应当在各物种中随机分布。假定反应开始前，H 的比例为 x ，D 的比例为 $(1-x)$ 。平衡时 H_2 、HD 以及 D_2 的总浓度为 α ，HI 和 DI 的总浓度为 β ，那么各物种的浓度为：

H_2	HD	D_2	HI	DI
$x^2\alpha$	$2x(1-x)\alpha$	$(1-x)^2\alpha$	$x\beta$	$(1-x)\beta$

计算反应的平衡常数：

$$K = \frac{2x^2(1-x)\alpha\beta}{x^2(1-x)\alpha\beta} = 2$$

方法二:

双原子分子的 $C_{p,m}$ 均为 $2.5R$, 反应前后分子数没变化, 所以 ΔH 不随温度而变化。已知 $\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$, 高温下第二项为 0, 可忽略, 此时 $\ln K = \frac{\Delta S}{R}$ 。

反应后由 H_2 生成了 HD, 该分子的微观状态数 $\Omega = 2$, 因为其具有 HD 和 DH 两种取向。而其他分子的 $\Omega = 1$ 。因此反应 $\Delta S = N_A k_B \ln \Omega = R \ln 2$, 所以反应的 $K = 2$ 。

3-2-3 估算接近 0K 时该反应的平衡常数:

方法一:

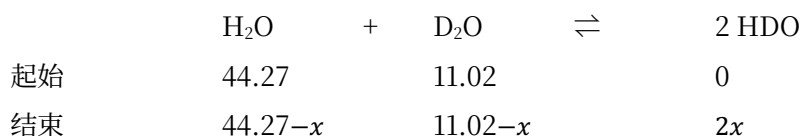
在极低温度下, 粒子应当占据能量最低的态。已知上述反应的 $\Delta H = 0.48 \text{ kJ mol}^{-1}$, 为吸热反应。因此 D 优先与 I 结合, 而 H 优先与自己结合。如果 D 的量比 I 多, 那么 I 将全部以 DI 形式存在, 平衡体系中不存在 HI。如果 D 的量比 I 少, 那么 D 将全部以 DI 形式存在, 平衡体系中不存在 HD。根据定义, 平衡常数 $K = 0$ 。

方法二:

在极低温度下, 由于 $\Delta H > 0$, 可得 $\lim_{T \rightarrow 0} \ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} = -\infty$, 故 $\lim_{T \rightarrow 0} K = 0$ 。

3-3-1 重水与水混合, 由于 O-H 和 O-D 键能差异很小, 反应前后化学键数量无变化, 所以反应焓几乎为 0。HOD 的对称性比 HOH 与 DOD 差, 即产物对称性减小, 因此反应熵增。因此, 反应为熵驱动的。

3-3-2 混合后液体体积为 100.0 mL, 混合前 H_2O 物质的量 $n = \frac{\rho V}{M} = 4.427 \text{ mol}$, D_2O 物质的量 $n = \frac{\rho V}{M} = 1.102 \text{ mol}$, 折合浓度为 44.27 M 和 11.02 M, 所以:



解得 $x = 8.773$, 因此平衡时, $[HDO] = 17.5 \text{ M}$, $[D_2O] = 2.25 \text{ M}$, $[H_2O] = 35.5 \text{ M}$ 。

3-4 因为还原反应发生在阴极, 且由 $E^\ominus < 0$ 可知 H^+ 优先还原, 导致阴极附近 H 含量减少。因此 HDO 在阴极富集。

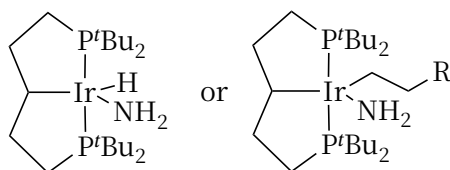
评注

本题主要考查了热力学相关的计算, 虽然涉及同位素但并不需要元素化学的理论知识, 设计巧妙, 非常考验学生的理解与计算能力。题中既涉及教材中的基本概念与公式, 如焓变的计算、熵焓驱动的判断、不同温度下的熵焓计算等; 也有给出需要学生当场使用的新公式, 如利用约化质量求频率、结合零点能求键能等, 非常考验学生的热力学基础与应变能力。

第 4 题 (35 分, 11%) N-H 键的活化

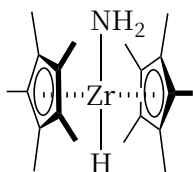
分析与解答

4-1-1 化学键的活化过程会断开该化学键, 题目告知 Ir 的氧化数发生变化, A 的氧化数为+1, 为低氧化态。所以此处应当发生氧化加成, 形成 Ir-NH₂ 以及 Ir-H 键。题目中并未告知烯烃的去留, 故猜测反应后烯烃可能从体系中脱离, 或发生 β -H 插入。(由于反应目的为活化 N-H 键, 故认为生成 Ir-H 键比 Ir-C 更合适一些):



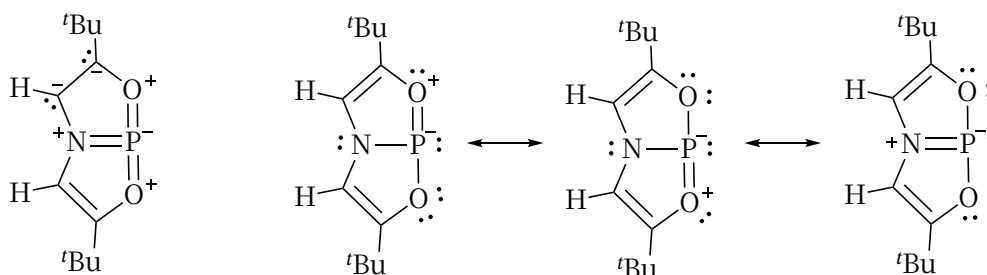
反应前后 Ir 的氧化数为+1 和+3。

4-1-2 夹心化合物 B 中 Zr 的氧化数为+4, 由于 Zr 不可能为+6 价, 所以反应结束后会脱去一分子 H₂, 得到仍为 +4 价的产物:



4-2-1 已知化合物 C 中具有三个成键电子组。若 P 具有-1 的形式电荷, 要求 Lewis 结构式分配 6 个电子给 P。所以要么其电子组构型为 AX₃。三个成键电子组均为双键。要么构型为 AX₃E, 且只有一个成键电子组为双键。

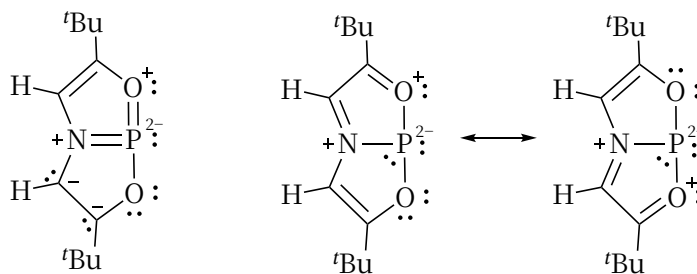
电子组构型为 AX₃ 的结构具有太多的形式电荷, 而 AX₃E 存在相对稳定的共振式:



极为不稳定

4-2-2 若 P 具有-2 的形式电荷, Lewis 结构式需分配 7 个电子给 P。要么其电子组构型为 AX₃E, 有两个成键电子组为双键。要么构型为 AX₃E₂, 所有成键电子组均为单键。

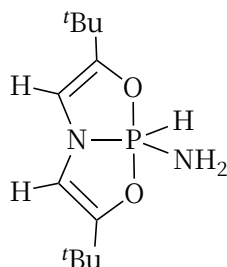
AX₃E 的结构具有太多的形式电荷, 只有构型为 AX₃E₂ 时存在相对稳定的共振式:



极为不稳定

注意该题答案中的共振式, P 原子均不满足八隅律, 结构具有拓展价层。

4-2-3 反应类似于氧化加成, 产物 D 为:



其构型为三角双锥。

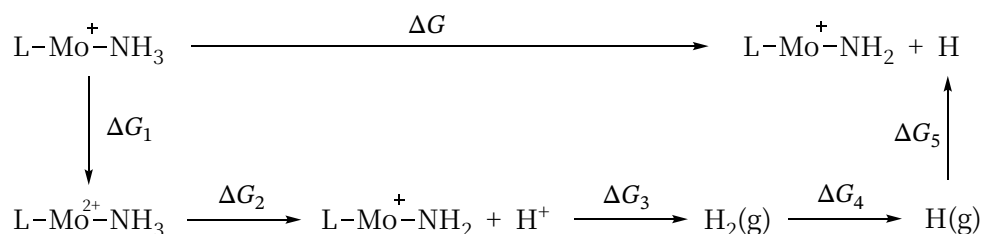
4-3-1 由结构可知, PhTpy 是一种三齿配体。由元素分析可知, 配合物 **E** 中 C:H:N = 21:15:3, 说明所有的 C、H、N 均来源于 PhTpy , 且每个 PhTpy 对应 202.41 的其他元素, 可能包括 M、Cl、O。考虑到 PhTpy 是中性配体, 且反应无外加氧化剂或还原剂, 故猜测发生的反应为非氧化还原反应。

若 M 的氧化数以及 Cl 配体数量不变, **E** 的化学式为 $\text{MCl}_3(\text{PhTpy})$ 。据此算出 M 的原子量为 96.0, 为 Mo。

4-3-2 由题意得, $\text{Mo}(\text{PhTpy})\text{Cl}_3$ 与 2 eq MePPh_2 反应 (其中 MePPh_2 略过量), 且 MePPh_2 为中性单齿配体, 猜测产物中有两个 MePPh_2 。由于螯合效应, PhTpy 难以脱去, 应当保留。磁矩 $\mu_B = \sqrt{n(n+2)} = 1.7$, 解得 $n = 1$, 可知产物 **G** 含有 1 个单电子, 故 Mo 的氧化数必然为奇数, 即 +1、+3。考虑到存在 Na/Hg 齐, Mo 应当被还原, 产物为 Mo(I), 故脱去两个 Cl^- 。综上, **G** 的化学式为 $\text{Mo}(\text{PhTpy})(\text{MePPh}_2)_2\text{Cl}$ 。电子构型为 $4d^5$ 。**G** 的分子量为 841.2, 理论产量为 0.977 mmol, 计算可知产率为 52.2% (保留 3 位有效数字)。

4-3-3 在 NH_3 存在下, **G** 发生配体交换反应, 失去 Cl^- , 产物的阳离子为 $[\text{Mo}(\text{PhTpy})(\text{MePPh}_2)_2(\text{NH}_3)]^+$ 。接下来 **H** 失去一个 H 原子, 得到 $[\text{Mo}(\text{PhTpy})(\text{MePPh}_2)_2(\text{NH}_2)]^+$ 。**I** 中的 Mo 被氧化, 为 +2 价。

4-3-4 为计算 **H** 中 N-H 键的解离吉布斯自由能, 我们构造热力学循环 (未标注物质状态的为溶剂化) :



第一个反应发生 Mo 的氧化, 我们使用氧化电势, $E^\ominus = 0.556 \text{ V}$

$$\Delta G_1 = -nFE^\ominus = -96485 \times 0.556 = -53.65 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_2 = -RT \ln K = -8.314 \times 298.15 \times \ln(10^{-3.6}) = 20.55 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_3 = 0$$

$$\Delta G_4 = 203.3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_5 = 21.42 \text{ kJ mol}^{-1}$$

将上述五个结果相加, 总反应 $\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 + \Delta G_4 + \Delta G_5 = 191.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

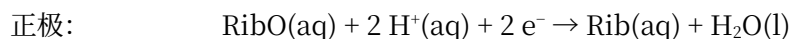
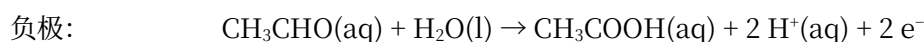
评注

本题考查了元素化学特别是配合物的有关知识, 以及热力学循环的构建, 考查的知识点较多, 如氧化数、配位数与配合物构型、配体取代与加成反应、共振式等, 也涉及到一定的计算。只要学生掌握了过渡金属配合物及热力学循环的相关知识, 氧化数判断正确, 答案是可以顺着思路轻松推理出来的。

第 5 题 (37 分, 11%) 乙醇代谢中的反应

分析与解答

5-1 考察原电池电极反应方程式及电池符号。在反应 1 中, RibO 被还原, 在阴极 (原电池正极) 上反应。 CH_3CHO 在阳极 (原电池负极) 上被氧化。根据反应 1 产物 $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq})$, 可判断此反应为酸性条件, 所以:



5-2 考察生化标准态下和标准态下, 二者电极电势、电动势的转化。根据反应 1, 电池的总反应与氢离子浓度无关。因此, 生化标准态下和化学标准态下, 二者电动势相等, 即 $E^{\oplus} = E^{\ominus}$ 。所以:

$$E^{\oplus} = \varphi^{\oplus}_{\text{RibO/Rib}} - \varphi^{\oplus}_{\text{乙醛/乙酸}} = -0.21 - (-0.60) = 0.39 \text{ V}$$

又有 $RT \ln K = nFE^{\oplus}$ 。在 298.15 K 下, 计算可得 $K^{\ominus} = 1.53 \times 10^{13}$ 。

5-3 根据 5-2 结果, $K^{\ominus} = 1.5 \times 10^{13}$, 反应热力学自发。但是, 乙醛被氧化过程反应活化能较大, 动力学在没有酶催化的情况下, 反应难以发生, 动力学不自发。

5-4 本题考查酶促反应的动力学。酶促反应的关键在于: 酶的总浓度 $[E]_0$ 是已知的, 根据物料守恒, 可写出表达式: $[E]_0 = [E] + [ES] + \dots$, 然后再通过该表达式写出各物种的浓度。

5-4-1 对于机理 A, 我们有如下方程:

$$\begin{aligned} [E]_0 &= [E] + [ES_1] + [ES_1S_2] \\ [ES_1] &= \frac{[E][S_1]}{K_{M1}} \\ [ES_1S_2] &= \frac{[ES_1][S_2]}{K_{M12}} = \frac{[E][S_1][S_2]}{K_{M1}K_{M12}} \end{aligned}$$

代入 $[ES_1]$ 、 $[ES_1S_2]$, 计算可得:

$$[E]_0 = [E] + \frac{[E][S_1]}{K_{M1}} + \frac{[E][S_1][S_2]}{K_{M1}K_{M12}} = [E] \left(1 + \frac{[S_1]}{K_{M1}} + \frac{[S_1][S_2]}{K_{M1}K_{M12}} \right)$$

由上式可知:

$$[E] = \frac{[E]_0}{1 + \frac{[S_1]}{K_{M1}} + \frac{[S_1][S_2]}{K_{M1}K_{M12}}}$$

由于决速步为最后一步, 可计算出速率方程:

$$\begin{aligned} r &= k_2[ES_1S_2] = \frac{k_2[E][S_1][S_2]}{K_{M1}K_{M12}} = \frac{k_2[E]_0[S_1][S_2]}{K_{M1}K_{M12} \left(1 + \frac{[S_1]}{K_{M1}} + \frac{[S_1][S_2]}{K_{M1}K_{M12}} \right)} \\ &= \frac{k_2[E]_0[S_1][S_2]}{K_{M1}K_{M12} + K_{M12}[S_1] + [S_1][S_2]} \end{aligned}$$

5-4-2 对于机理 B, 我们有如下方程:

$$\begin{aligned} [E]_0 &= [E] + [ES_1] + [ES_2] + [ES_1S_2] \\ [ES_1] &= \frac{[E][S_1]}{K_{M1}} \\ [ES_2] &= \frac{[E][S_2]}{K_{M2}} \\ [ES_1S_2] &= \frac{[ES_1][S_2]}{K_{M12}} = \frac{[ES_2][S_1]}{K_{M21}} = \frac{[E][S_1][S_2]}{K_{M1}K_{M12}} = \frac{[E][S_1][S_2]}{K_{M2}K_{M21}} \end{aligned}$$

由上式可得: $K_{M1}K_{M12} = K_{M2}K_{M21}$ 。

代入 $[ES_1]$ 、 $[ES_2]$ 、 $[ES_1S_2]$, 计算可得:

$$\begin{aligned} [E]_0 &= [E] + \frac{[E][S_1]}{K_{M1}} + \frac{[E][S_2]}{K_{M2}} + \frac{[E][S_1][S_2]}{K_{M1}K_{M12}} \\ &= [E] \left(1 + \frac{[S_1]}{K_{M1}} + \frac{[S_2]}{K_{M2}} + \frac{[S_1][S_2]}{K_{M1}K_{M12}} \right) \end{aligned}$$

由上式可知:

$$[E] = \frac{[E]_0}{1 + \frac{[S_1]}{K_{M1}} + \frac{[S_2]}{K_{M2}} + \frac{[S_1][S_2]}{K_{M1}K_{M12}}}$$

由于决速步为最后一步, 可计算出速率方程:

$$\begin{aligned}
 r &= k_2[E][S_1][S_2] = \frac{k_2[E][S_1][S_2]}{K_{M1}K_{M12}} = \frac{k_2[E]_0[S_1][S_2]}{K_{M1}K_{M12} \left(1 + \frac{[S_1]}{K_{M1}} + \frac{[S_2]}{K_{M2}} + \frac{[S_1][S_2]}{K_{M1}K_{M12}}\right)} \\
 &= \frac{k_2[E]_0[S_1][S_2]}{K_{M1}K_{M12} + K_{M12}[S_1] + \frac{K_{M1}K_{M12}[S_2]}{K_{M2}} + [S_1][S_2]} \\
 &= \frac{k_2[E]_0[S_1][S_2]}{K_{M1}K_{M12} + K_{M12}[S_1] + K_{M21}[S_2] + [S_1][S_2]}
 \end{aligned}$$

5-5-1 对于机理 A, 对其速率方程进行变换处理可得:

$$\frac{1}{r} = \frac{K_{M1}K_{M12} + K_{M12}[S_1] + [S_1][S_2]}{k_2[E]_0[S_1][S_2]} = \frac{K_{M1}K_{M12} + K_{M12}[S_1]}{k_2[E]_0[S_1]} \frac{1}{[S_2]} + \frac{1}{k_2[E]_0}$$

可看出, 截距将是定值, 而斜率 d 与 $1/[S_1]$ 具有一次函数关系:

$$d = \frac{K_{M1}K_{M12}}{k_2[E]_0} \frac{1}{[S_1]} + \frac{K_{M12}}{k_2[E]_0}$$

5-5-2 对于机理 B, , 对其速率方程进行变换处理可得:

$$\frac{1}{r} = \frac{K_{M1}K_{M12} + K_{M12}[S_1] + K_{M21}[S_2] + [S_1][S_2]}{k_2[E]_0[S_1][S_2]} = \frac{K_{M1}K_{M12} + K_{M12}[S_1]}{k_2[E]_0[S_1]} \frac{1}{[S_2]} + \frac{K_{M21} + [S_1]}{k_2[E]_0[S_1]}$$

可看出, 斜率 d 仍然与 $1/[S_1]$ 具有一次函数关系:

$$d = \frac{K_{M1}K_{M12}}{k_2[E]_0} \frac{1}{[S_1]} + \frac{K_{M12}}{k_2[E]_0}$$

截距 D 也与 $1/[S_1]$ 具有一次函数关系:

$$D = \frac{K_{M21}}{k_2[E]_0} \frac{1}{[S_1]} + \frac{1}{k_2[E]_0}$$

5-6 特别注意, 对于机理 A, 如果我们固定 $[S_2]$ 的浓度, 那么有:

$$\frac{1}{r} = \frac{K_{M1}K_{M12} + K_{M12}[S_1] + [S_1][S_2]}{k_2[E]_0[S_1][S_2]} = \frac{K_{M1}K_{M12}}{k_2[E]_0[S_2]} \frac{1}{[S_1]} + \frac{K_{M12} + [S_2]}{k_2[E]_0[S_2]}$$

截距与 $1/[S_2]$ 具有一次函数关系。情况总结如下:

机理类型	底物选择	截距
机理 A	$1/[S_1]$	定值
机理 A	$1/[S_2]$	一次函数
机理 B	$1/[S_1]$	一次函数
机理 B	$1/[S_2]$	一次函数

由于我们并不清楚谁是 S_1 , 谁是 S_2 。所以我们需要对实验数据进行两次拟合, 获得两个截距。我们固定 $[NAD^+]$ 的浓度不变, 例如使用 $[NAD^+]_0 = 0.050 \times 10^{-3} M$ 时的四组数据, 对 $1/r$ (y) 以及 $1/[CH_3CH_2OH]_0$ (x) 进行线性回归:

$$y = 0.0212x + 1.22 \quad [NAD^+]_0 = 0.050 \text{ mM}$$

同样的, 获得剩下的三组数据的拟合结果:

$$y = 0.0126x + 0.70 \quad [NAD^+]_0 = 0.10 \text{ mM}$$

$$y = 0.0072x + 0.40 \quad [NAD^+]_0 = 0.25 \text{ mM}$$

$$y = 0.0045x + 0.25 \quad [NAD^+]_0 = 1.0 \text{ mM}$$

截距不为定值。同样的, 我们固定 $[CH_3CH_2OH]_0$ 的浓度, 对 $1/r$ (y) 以及 $1/[NAD^+]_0$ (x) 进行线性回归:

$$y = 0.000139x + 0.567 \quad [CH_3CH_2OH]_0 = 10 \text{ mM}$$

$$y = 0.000095x + 0.381 \quad [CH_3CH_2OH]_0 = 20 \text{ mM}$$

$$y = 0.000073x + 0.286$$

$$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]_0 = 40 \text{ mM}$$

$$y = 0.000055x + 0.217$$

$$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]_0 = 200 \text{ mM}$$

截距仍不为定值。所以机理 B (随机顺序) 更加合理。

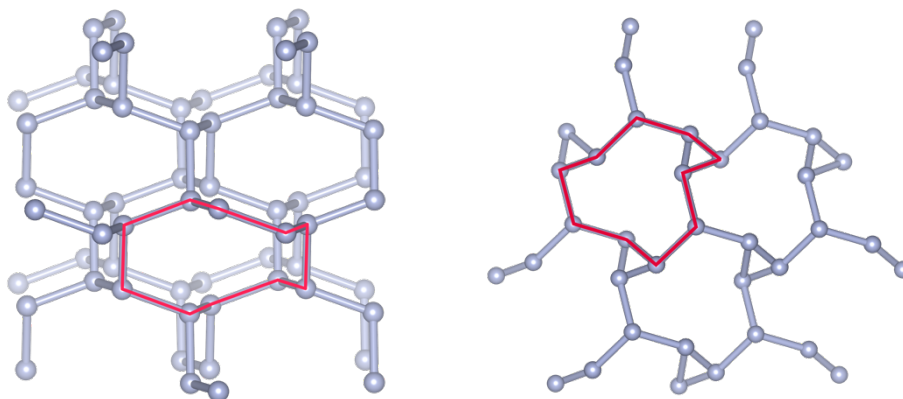
评注

此题以人体内酒精代谢为背景, 综合考查生化标准态下的电化学计算与酶催化动力学问题。此类动力学推导对符号运算、实验数据处理等数理基础能力要求较高, 其命题风格趋近于 IChO 试题。要准确快速解答此类题目, 需加强动力学计算推导的专项训练, IChO 真题是理想的训练材料。

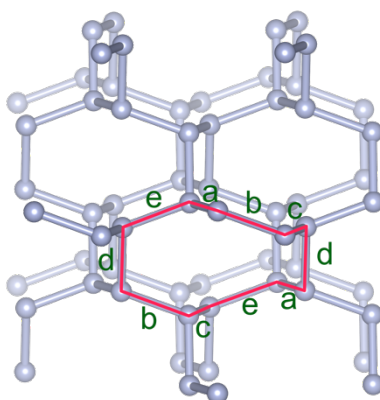
第 6 题 (22 分, 9%) 高压 N_2 和氮化物结构

分析与解答

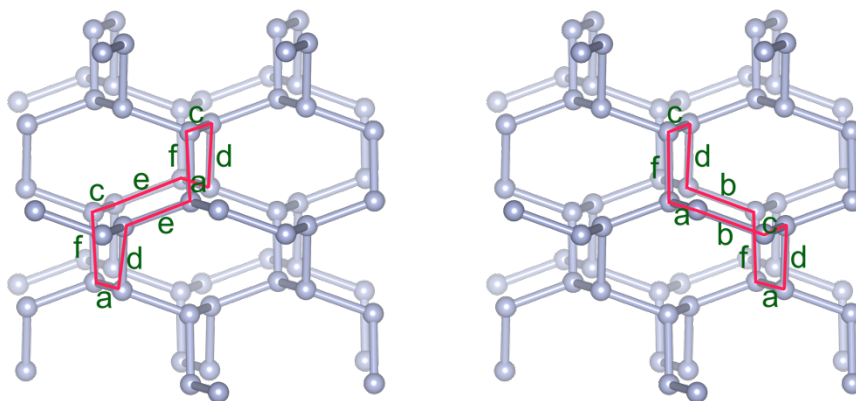
6-1 我们先观察右侧的更为简洁的结构, 其中存在『三元环』以及『九元环』。题目告知, 结构中不存在三元环, 而含有扭曲的 N10 环, 不难想到这 10 个原子的位置应当为九并三形成的外侧桥环上。我们也可以在另一个图中找到这样的 10 元环, 在下图中用红色线条圈出:



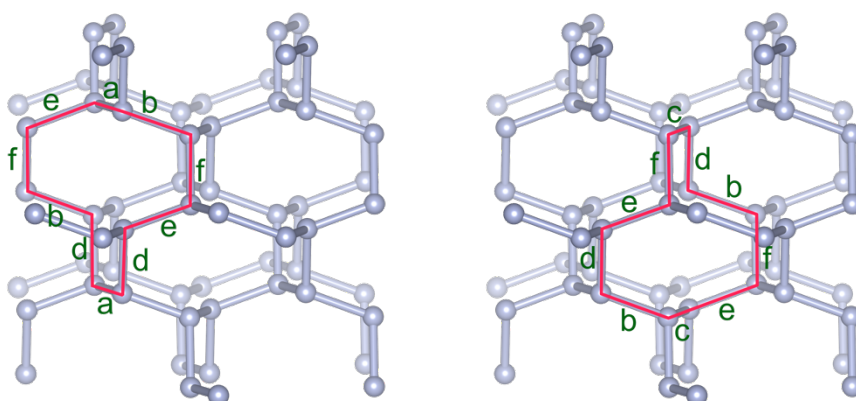
题目告知, 10 元环包括 5 组平行的 N-N 边, 其中 4 组间距相同, 1 组间距不同。我们对平行的边进行标号, 可看出间距不同的边为左图已标出的垂直的两条 (标记为 d)。



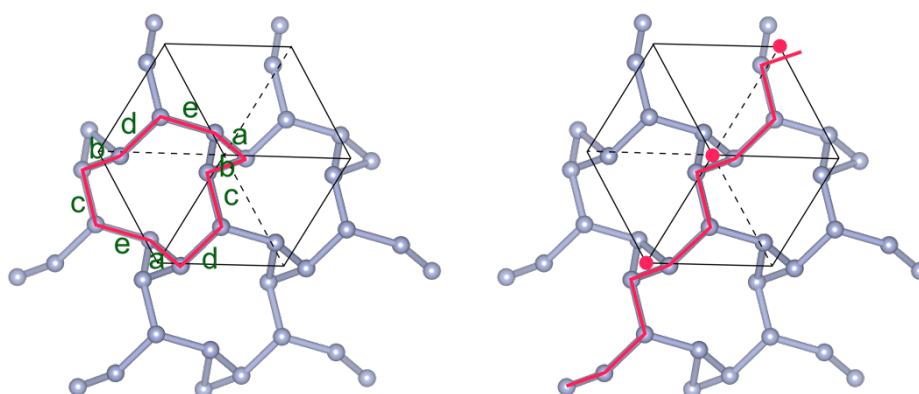
观察可知结构中包含 6 种不同取向的 N-N 键。左图中近似垂直的 N-N 键有两种不同的方向。每一个 N10 环包含 5 种取向的 N-N。例如下图中的 N10 环含有标记为 a、c、d、e、f 以及 a、b、c、d、f 的边。在这情况下, 间距不同的边分别为 e 和 b。



我们已经找到了 N10 环的三种取向。事实上，取向一共有 6 种，每种取向均具有不同的长距离边。下图的两个结构间距不同的边分别为 a 和 c。最后一种 N10 环取向具有较长间距的 f 边，请读者自行画出。



试题中的右图具有很明显的三重旋转轴，这表明该晶体可能为三方、六方或立方晶系。若为三方或六方，只存在一个主轴方向，这与 N10 环多种差异很大的朝向不符。所以可推测该晶体为立方晶系，试题左图为沿 a (or b/c) 轴的投影，而试题中的右图为沿对角线的投影。我们不妨认为体对角线过『三元环』正中心，晶胞在下图左侧中用黑色实线和虚线画出，N3 螺旋环垂直于纸面穿过立方体所有顶点。如果我们沿着另一个体对角线寻找 N3 螺旋环，如下图右侧所示，可以看出沿体对角线能规划出三个点阵点，因此该晶体的点阵形式为体心立方。

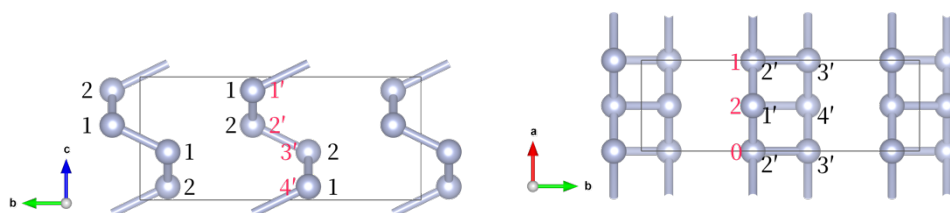


因此两条 a (或 b) 边的间距 2.991 \AA 等于晶胞顶点到体心的距离，即 $\sqrt{3}a/2$ 。因此晶胞参数 $a = 3.454 \text{ \AA}$ 。

接下来计算每个晶胞中包含的 N 原子数量。6 种取向的 N-N 表明有 12 个 N 原子 (重复计算)，由于每个 N 可形成 3 根化学键，所以结构基元为 4 N，晶胞组成为 8 N。其密度为：

$$\rho = \frac{8M_N}{N_A a^3} = 4.382 \text{ g cm}^{-3}$$

6-2 在更高的压力下, cg-N 转化为正交结构的 bp-N, 这种层状结构很容易让人联想到同族的黑磷。题图标记了不同高度的原子, 我们结合两个图的信息, 将各原子的高度标记如下 (为了区分, 我们用 1 和 1' 分别标记沿 a 和 c 轴的高度) :



注意左图中的 1 号原子, 其处在顶部的 bc 面上, 因此底部的面上也存在相同位置的原子。每个 N 均与另外 3 个 N 成键。例如左图中的 (2 2') 原子, 其与 (1 1')、(2 3') 以及 (0 1') 成键。

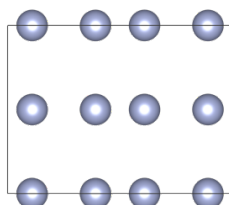
观察可知, 1'、2'、3'、4' 在 c 轴上的距离是相等的, 每个原子相差 $0.25c$ 。而 1、2、0 在 a 轴上是等距的。相差 $0.5a$ 。由此我们可以确定所有 N 原子的坐标。参考左图, (0, 0.4011, 0.1090) 是 (1 4') 号原子, 与之相连的 (2 3') 坐标为 (0.5, 0.4011, 0.3590), 之后的 (2 2') 坐标为 (0.5, 0.5989, 0.6090), 最后一个 (1 1') 的坐标为 (0, 0.5989, 0.7590)。

另外一层的坐标只需要把 a 轴、 b 轴的参数 +0.5 (-0.5) 即可, 该晶体属于底心 (C 心) 正交。所有原子的坐标汇总如下:

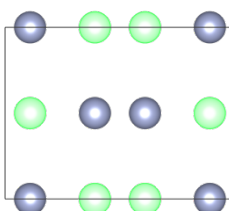
(0, 0.4011, 0.1090)、(0.5, 0.4011, 0.3590)、(0.5, 0.5989, 0.6090)、(0, 0.5989, 0.7590)

(0.5, 0.9011, 0.1090)、(0, 0.9011, 0.3590)、(0, 0.0989, 0.6090)、(0.5, 0.0989, 0.7590)

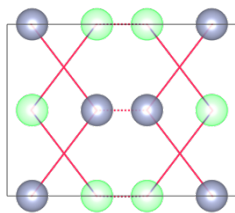
现在我们获得了所有原子的坐标, 接下来只需要根据坐标将它们沿 b 轴投影。每个原子的位置均不同, a 的取值为 0 或 0.5, c 的取值可以为 0.1090、0.3590、0.6090、0.7590, 排列组合得到 8 个坐标, 投影结果为:



根据 b 的取值不同, 这些原子可分为两层 (请注意, b 坐标 0.9 和 0.09 的原子属于同一层)。区分后的位置如下:

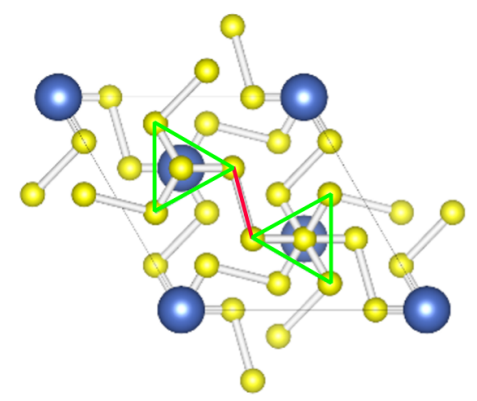


化学键长度可通过坐标计算得到, N6 组成的椅式环中有一条对边具有不同的 N-N 键长, 为 1.435 \AA 。其余 N-N 键长均为 1.338 \AA 。最终的结果为:

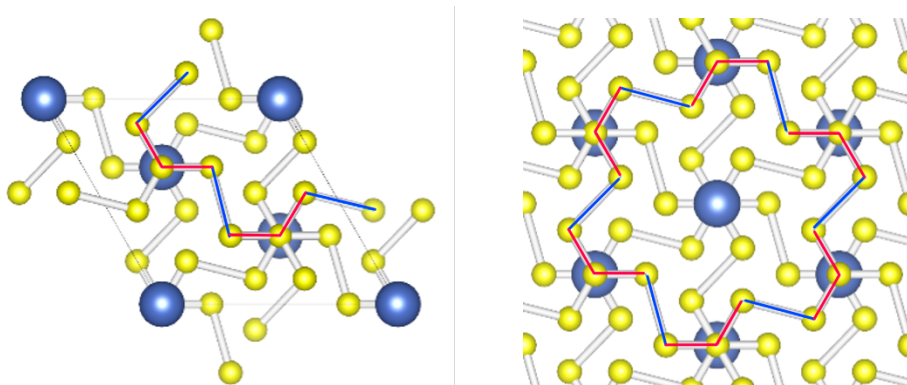


6-2-2 从原子坐标可知, 二维层厚度为 $(0.5989-0.4011)b = (0.5989-0.4011) \times 6.534 \text{ \AA} = 1.292 \text{ \AA}$ 。空隙距离为 $(0.4011-0.0989)b = (0.4011 - 0.0989) \times 6.534 \text{ \AA} = 1.975 \text{ \AA}$ 。

6-3-1 根据晶胞的 c 方向投影图, 可以观察到同层的 N 可以看成等边三角形 N_4 单元拼接起来

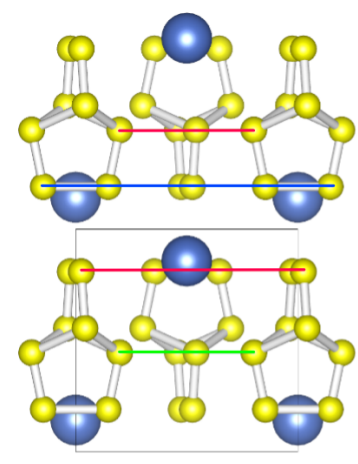


画出 N_4 单元连接的方向, 可以发现一个 N_4 单元将连接的角度偏转了 120° , 则若要构成闭环, 则需要 6 组 N_4 单元。每个 N_4 单元有 3 个 N 位于环上, 则一个环共有 18 个 N 原子。



6-3-2 观察晶胞的沿 a 轴的投影图, La 原子的 c 方向坐标为 0, $1/3$, $2/3$ 三种, 再根据与 La 原子的高度关系, 可以发现位于晶胞棱上的 N 原子坐标对应了题目中给出的 $(0, 0, 0.35)$, 另外一个 N 原子根据对称性可以推测坐标为 $(0, 0, 0.65)$, 则层间的 N 原子最近距离为这两个 N 的距离。 $d = c \times (0.65 - 0.35) = 3h \times 0.3 = 2.07 \text{ \AA}$ 。

6-3-3 观察晶胞的沿 a 轴的投影图, 可以将与 La 附近的取向合适的 N 原子分为四层。注意由于 La 原子位于晶胞的面上, 图中间的 N_8 团簇应该前后各有一个。最下层为 4 个 sp^3 的 N 原子, 第二层为 8 个 sp^2 的 N 原子, 第三层位为 4 个 sp^2 的 N 原子。第四层的 4 个 sp^3 的 N 原子由于距离 La 过远, 不应算作下方 La 的配位数, 而应该算为上方 La 的配位数。故共有 12 个 sp^2 的 N 原子与 4 个 sp^3 的 N 原子。(本题做题时难以区分第四层是否算作配位数, 但实际上 $d_1 = 2.50 \text{ \AA}$ 与 $d_4 = 3.23 \text{ \AA}$ 差距较大, 第四层的 N 原子不适合算作下方 N 的配位原子)



评注

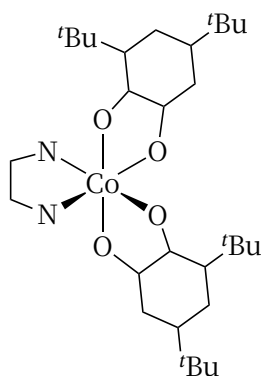
本题难度较大,需要具备晶体学核心素养以及强大的空间想象能力。题目通过二维投影重构三维结构,融合学科前沿与经典理论,强化了平面→立体的转换能力。难点在于复杂环系的空间解构和多层结构层次辨析,全题渗透晶体学方法论(对称性分析→坐标计算→结构验证),以氮的结构多样性为主线,串联晶胞参数计算、配位环境分析等核心内容。

第7题 (24分, 10%) 自旋化学

分析与解答

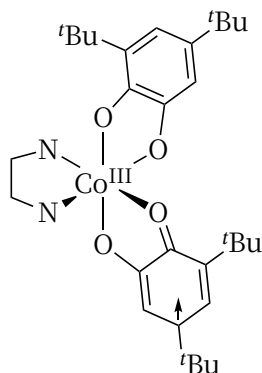
7-1 依题意, DTBSQ 为-1价,带1个单电子,若 DTBSQ 保持该结构不变,则此时 Co 为+2价,有单电子。因此,该配合物中电子总数为奇数,则单电子数也必为奇数, n 只能为1、3或5。 S 为总自旋角动量量子数,等于每个电子的自旋角动量量子数($s = 1/2$)之和,所以 $S = n/2$ 。通过公式 $\mu = \sqrt{n(n+2)} = 2\sqrt{S(S+1)}$ 可计算单电子数与自旋量子数。分别带入1.92与4.33验证, $1s$ 的 $n = 1, S = 1/2$ 。 1_{hs} 的 $n = 3, S = 3/2$ 。

7-2 从化合物1的配位环境可知, bpy 以及 DTBSQ 均作为双齿配体进行配位。先不考虑配体的氧化态(DTBSQ 配体的 π 系统未画出), 配合物的结构为:

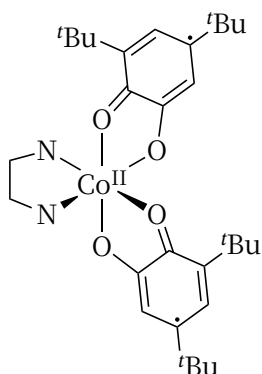


上述结构存在6个异构体(其中3个为对映异构体)。本题不对立体化学做要求,任意一种均可得分。

由于 $1s$ 的信号源于配体,表明金属没有未成对电子,配体具有1个单电子。因此 Co 的价态为+3,且为低自旋,d电子构型为 t_{2g}^6 。为保持化合物的电中性,两个 DTBSQ 配体需带-3的电荷,所以其中一个为-2价,具有邻苯二酚结构。另一个结构未变,带1个未成对电子,使得磁矩等于 $1.92 \mu_B$ 。由此可画出 $1s$ 的结构:



升高温度后的 1_{hs} 磁矩为 $4.33 \mu_B$, 它具有 3 个未成对电子。构型的变化表明发生了电子从配体到金属的转移。此时配体为两个 DTBSQ 自由基负离子, 金属价态为 +2:

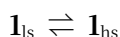


由于 Co(II) 的晶体场分裂能远低于 Co(III), 而氧并非强场配体, 例如 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 是高自旋的离子。所以 1_{hs} 中, Co 的构型为 $t_{2g}^5 e_g^2$, 金属原子有 3 个单电子。因此可以推断出两个配体的单电子自旋相反, 相互抵消。从而使得整体的磁矩等于 $4.33 \mu_B$ 。

7-3 由于金属的价态降低, 配键的键能降低 (或金属半径增加)。因此从 1_{ls} 到 1_{hs} , Co-X 配位键长度增加。

7-4 由于高温使 1_{hs} 增多, 根据勒夏特列原理, 转化反应是吸热的, $\Delta H > 0$ 。在某个温度下, 能实现 1_{ls} 和 1_{hs} 共存, 说明此时 $\Delta G = 0$, 因此 $\Delta S > 0$ 。

7-5 对于反应:



假定 1 的总浓度为 1, 测得的磁矩 $\mu = 1.92 [1_{ls}] + 4.33 [1_{hs}]$, 由此可获得各温度下的浓度, 以及平衡常数:

温度/K	μ	$[1_{ls}]$	$[1_{hs}]$	K
230	2.07	0.938	0.062	0.066
250	2.41	0.797	0.203	0.255
290	3.61	0.299	0.701	2.34
320	4.09	0.100	0.900	9.00
350	4.26	0.029	0.971	33.5

我们知道:

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R}$$

所以对 $\ln K$ 以及 $1/T$ 进行线性拟合, 可知 $-\frac{\Delta H}{R} = -4140$, $\frac{\Delta S}{R} = 15.2$ 。因此该反应 $\Delta H = 34.4 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S = 126 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。该反应在 273 K 下的平衡常数为 1。拟合计算结果在 271~276 K 之内均可得满分。

评注

本题综合考查配合物基础、电子自旋理论及简单热力学计算, 内容覆盖多个板块的知识点但难度较低。解题核心在于: 将题目中给出的磁矩信息转化为单电子个数, 进而结合晶体场理论, 推断出配合物中金属与配体的价态等信息。后面的热力学计算则需要将磁矩信息转化为不同自旋态的浓度比例, 再通过热力学公式拟合计算求解。整个解题过程需建立『磁矩→单电子数→目标信息』的逻辑链条, 体现了结构化学与热力学的交叉应用。

第 8 题 (16 分, 7%) 有机化学基本概念

分析与解答

8-1 格氏试剂的引发剂要求易于与表面的 Mg 发生反应, 这样能暴露出内部的 Mg, 从而引发卤代烃的反应。碘单质和 1,2-二溴乙烷均能达到目的, 后者与 Mg 发生 E1cb 反应, 得到乙烯。本题答案为 ad。

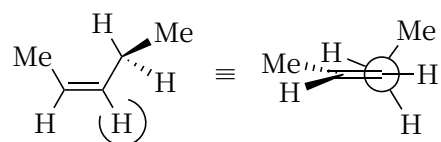
1,3-二溴丙烷与 Mg 生成格氏试剂, 随后可能偶联得到复杂产物, 或者形成双格氏试剂, 干扰后续反应。而溴甲烷会与 Mg 反应生成甲基溴化镁, 故这两者不可用作引发剂。

8-2-1 乳化是油分散在水中形成亚稳态胶团的现象。碱性溶液能水解油脂产生脂肪酸根, 导致乳化现象。而表面活性剂作为两亲性化合物, 本身就能分散油滴。事实上, 脂肪酸根就是肥皂的主要成分, 也是一种表面活性剂。本题答案为 bd。

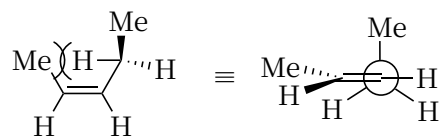
8-2-2 下列四种方法均可能解决乳化。由于乳化是热力学不稳定的, 长时间放置能恢复油水分离的稳定状态, 可视为在乳化状态→油水分离状态的热力学平衡移动。加入无机盐能增强水相的极性, 增加水相的密度, 降低有机物的溶解度。乙醇可以增加有机物溶解度, 将体系中少量存在的表面活性剂溶解。过滤能让较大的油滴不透过滤纸, 减轻乳化现象。

8-3 与水不互溶的有机物均可。答案为 abde。注意, 丙醇可以与水互溶, 而正丁醇不可以。

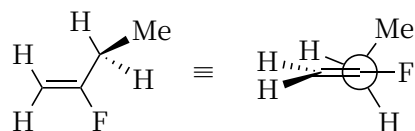
8-4 链状烯烃的构象主要考虑位阻的影响, 此处主要的斥力是 C(3)-H 与 C(4)上基团的排斥。同时考虑到 C(1)甲基的位阻, 我们不能让两个甲基靠近。因此化合物 A 的构象如下:



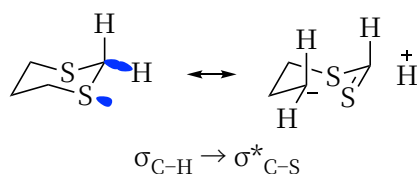
考虑到 C(1)甲基与 C(3)上的 H 之间也存在一定排斥, 也可认为下列构象是主要的:



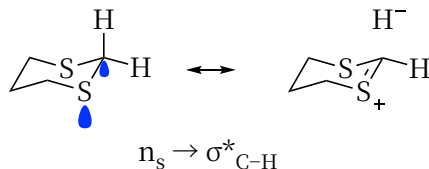
对于化合物 B, F 的半径大于 H, 导致 C(2)-F 与 C(3)上基团排斥是主要考虑因素。因此构象为:



8-5 具有更多正电荷的 H 优先被脱去。在该分子中, 主要要考虑的是 $\sigma_{C-H} \rightarrow \sigma^*_{C-S}$ 作用。这种次级作用以及对应的极限共振结果如下:



此外考虑到 S 原子上孤对电子填入直立 C-H 的反键轨道($n_{\text{S}} \rightarrow \sigma_{\text{C-H}}^*$):



这两个因素的综合影响导致平伏 H 具有更多的正电荷, 有文献计算了两个 H 原子的电荷, 直立键带有 0.2596 的正电荷, 而平伏键具有 0.2877 的正电荷。 [10.1021/jo991622+](https://doi.org/10.1021/jo991622+)

8-6 伸缩振动频率越大, 表明化学键强度越高, 羰基键能越强, 共轭效应越弱。化合物 **B** 中羰基与胺共轭会导致三元环张力增加, 是不利的, 因此化合物 **B** 中羰基与 N 的共轭效应弱, 羰基键能大, 伸缩振动频率大。

评注

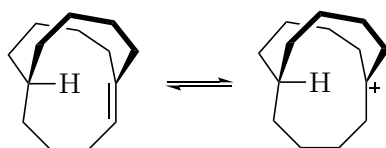
本题着重考察了一些基本有机反应及化合物的性质, 要求同学们有过硬的基础知识: 比如对格氏试剂使用条件的了解, 立体电子效应对酸性的影响等知识。它们为我们研究反应机理, 反应选择性等更深入的有机化学知识奠定了基础。有些同学在学习有机化学的过程中一味追求高等有机知识而忽略了最基本的试剂和反应, 这种固本而求木之长的行为是大家竞赛学习中应当避免的。

第 9 题 (35 分, 14%) 有机化学基本概念

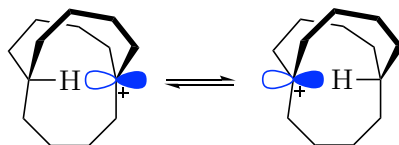
分析与解答

9-1 下列化合物以 $\text{S}_{\text{N}}1$ 机理进行溶剂解, $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应的决速步为碳正离子的形成, 碳正离子稳定性越差, 则形成碳正离子步骤的活化能更大, 反应更难进行。桥环张力越大, 碳正离子稳定性越差, 反应越难进行。因此顺序为 3、1、4、2。

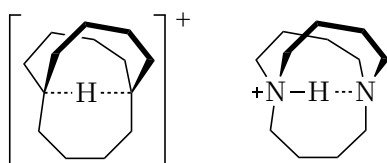
9-2 观察 **A** 的结构, 其特点是存在一个朝内的叔氢。A 被质子化形成碳正离子, 这一步应当形成三级的正离子:



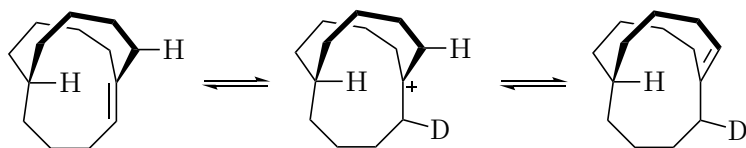
如果我们把上述碳正离子的空 p 轨道画出来, 就能看出, 其与叔氢存在较强的作用:



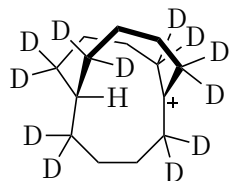
事实上, 我们完全可以用三中心两电子键来描述这一结构。质子化的二氮双环也具有类似结构, 其中的化学键为传统的对称氢键:



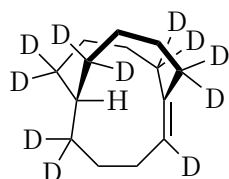
上述碳正离子具有很高的对称性, 现在考虑哪些氢原子可以被 D 取代。由于质子化是可逆的, 用 D^+ 进行质子化, 并消除 H^+ 重新形成烯烃, 就完成了—次 D 对 H 的替换。如此循环往复, 桥头旁边的所有 H 均能被 D 取代:



因此, 最后所有 H 均被 D 取代后形成的碳正离子为:



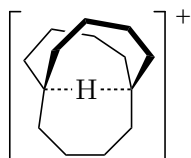
其用碱处理, 失去一个 D, 得到的产物为:



其具有 11 个 D 原子。

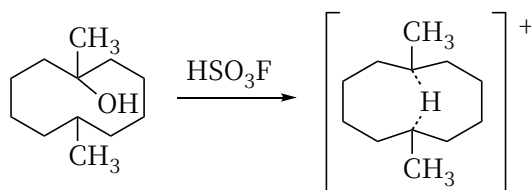
10.1021/ja00206a015

9-3 本题考查 A 质子化后形成的碳正离子有几个不同环境的 H, 由于分子具有 D_{3h} 对称性, 其共有 3 种不同环境的氢。第一种是形成了 3c-2e 键的 H, 第二种是与叔碳相邻的碳上的 H, 共有 $2 \times 6 = 12$ 个, 第三种是与叔碳相间的碳上的 H, 同样共有 12 个, 因此比例为 12:12:1。

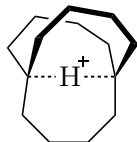


有趣的是, 三中心键的 H 原子出现在 NMR 的高场, 其 $\delta = -3.46$ 。类似的情况也出现在 Sorensen's 碳正离子中 ($\delta -3.9$):

10.1021/ja00393a015

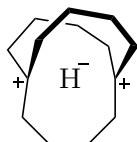


有些学生会误认为中间的 H 原子带有正电荷, 导致周围电子密度下降, 产生去屏蔽作用:



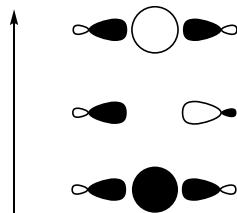
事实上, 正电荷主要集中在碳原子上。对 AH^+ 的理论计算表明, 中间氢原子所带形式电荷甚至为负 (-0.05)! 其受到更强的屏蔽作用。我们可以用下列极限共振结构来描述:

10.1021/jp046542a



受限于环的张力, H 原子与两个 C 原子均较为接近 (键长平均为 1.264 Å, 长于正常 C-H 键的 1.10 Å), 其周围电子密度反而比正常烷烃的 C-H 要高。最终, 按照化学位移从大到小的面积比为 12:12:1。

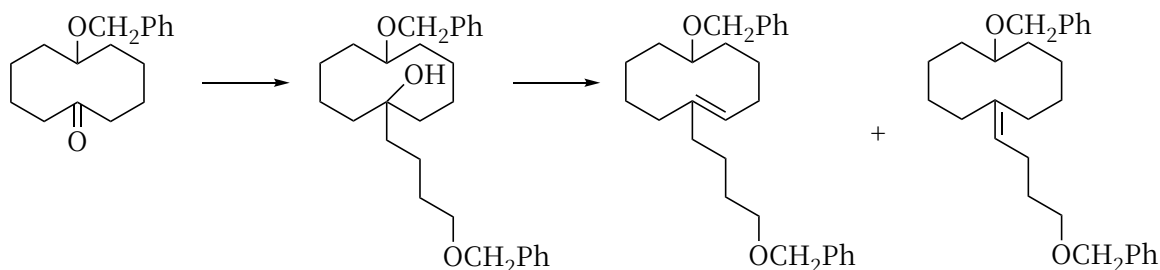
9-4 如前讨论的内容, 3c2e 键的分子轨道由两个 p 轨道与一个 s 轨道组成, 形成 3 个分子轨道。包括一个成键轨道、一个非键、一个反键。



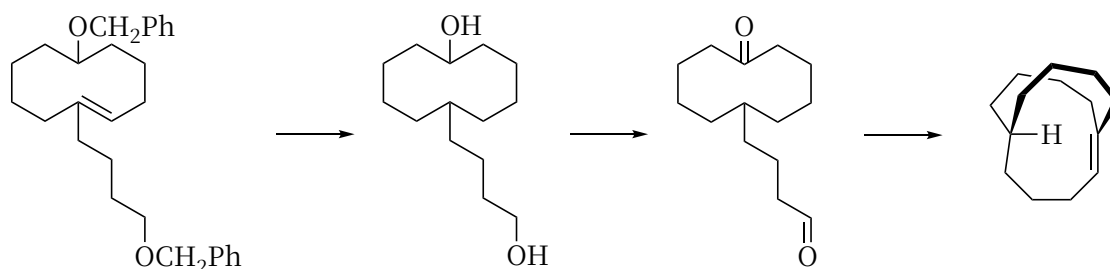
9-5 由分子式可知, 反应产物为 H_2 。使用强度最高的酸速率更快, 三氟甲磺酸作为磺酸, 且有三氟甲基拉电子, 其酸性最强。因此选择三氟甲磺酸。

9-6-1 本题疑似有误, F 的化学式应当写为 $C_{28}H_{40}O_3$, 即没有脱水后的产物 (相比试卷中多一个 H_2O)。否则 F 到 G 的第一步, 加入 TsOH 将无意义, 且会导致 F 的结构有两个合理答案。

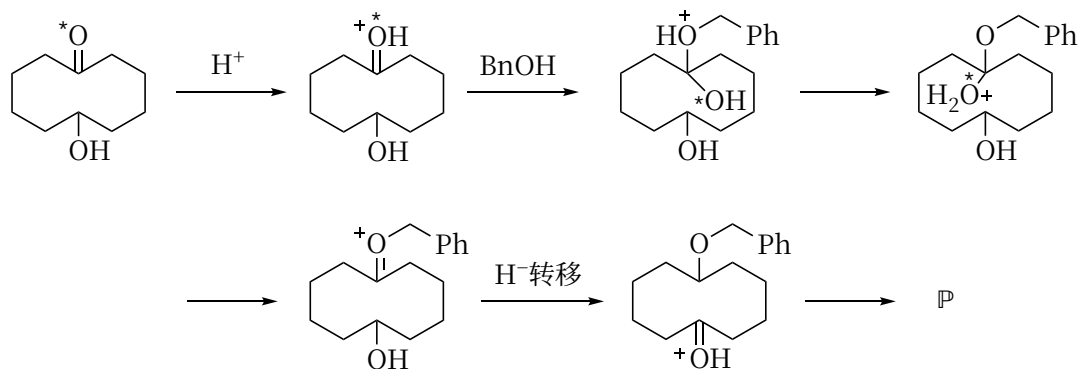
反应第一步, 从 D 到 E 为醇的苄基保护, 后续苄基可通过氢解脱保护。接下来是 E (酮) 与格氏试剂的加成, 产物为叔醇。叔醇在 TsOH 作用下, 脱去一个水分子, 得到烯烃。笔者认为, 两种三取代烯烃产物均可以获得, 因为两者在热力学或动力学上均无明显差异, 但脱去获得环内双键的统计学概率更大 (2/3)。因此此处得到的主要产物是环内双键。



接下来, 氢气还原双键并脱保护, 得到二醇 G。二醇在 PCC 的作用下氧化得到醛酮 H, 最后通过 McMurry 偶联得到产物 A:



9-6-2 该成醚反应并不需要很强的条件, 只需要向酮醇 D 的苯甲醇溶液中通入 HCl 气体。反应后, ^{18}O 从原料中消失, 再联系到本题涉及 H 在碳正离子上的迁移, 可写出如下机理:

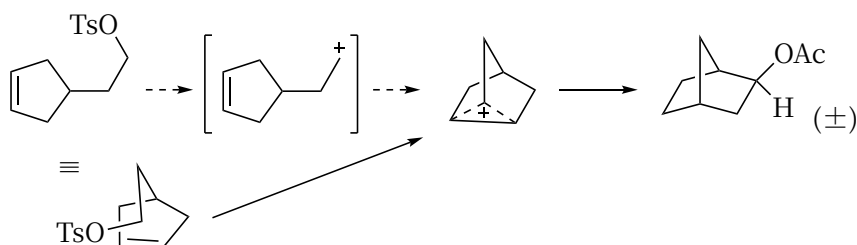


要注意不要落下 ^{18}O 的同位素标记符号。

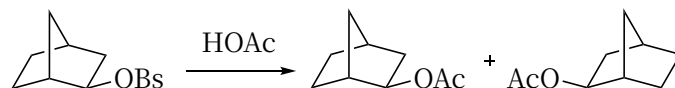
9-7 本题考查碳正离子相关的反应，且可能与本题之前涉及到的 H⁻转移有关。

9-7-1 磺酸酯在乙酸中发生溶剂解，先考虑离去 TsO⁻产生1°碳正离子，但是1°碳正离子不稳定。注意到结构中存在双键，考虑邻基参与，生成非经典碳正离子。该非经典碳正离子中间体是对称结构，HOAc 对左右两边均可以亲核进攻，因此产物为外消旋体。

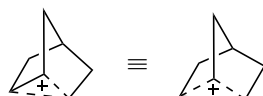
10.1021/ja01053a053



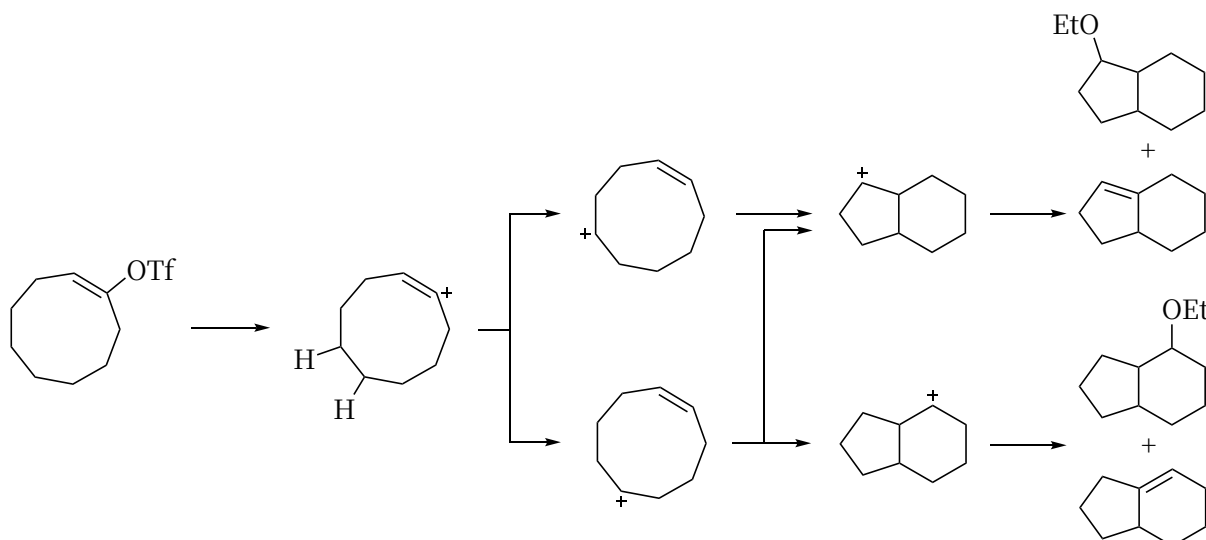
非经典碳正离子的经典例子是 2-降冰片基对溴苯磺酸酯的溶剂解，经过非经典碳正离子中间体，生成外消旋产物：



值得一提的是，此非经典碳正离子的结构与本题目碳正中间体的结构是等同的：



9-7-2 首先离去 TfO⁻获得烯基碳正离子。尽管烯基碳正不稳定，但离去基团为稳定的 TfO⁻，且条件为 100 °C 下加热，烯基正离子是可以产生的。随后碳正离子从九元环对面抢走 H⁻，获得新的二级碳正离子，再对双键进攻，获得更稳定的双环结构：



两组答案都合理，双环产物占比仅 12%，作者并未确定它们的结构：

[10.1126/science.aat5440](https://doi.org/10.1126/science.aat5440)

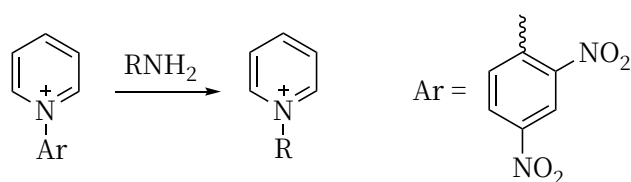
评注

本题是一道有机化学综合应用题，融合多种考察方式，包括基础有机理论分析题，有机反应机理题和合成路线题。题目从碳正离子形成的难易程度入手，利用特殊烯烃的氙代反应和其合成路线等考察考生对于碳正离子的反应性的理解。题目难度适中，从这道题中可以看出近年的考察方式更加要求考生对有机反应本质的理解，而不是死记反应。同学们在日常学习的过程中，就应该多多思考，弄清反应本质，而不是陷入内卷狂潮，一味追求数量而不顾质量。作为全卷的倒数第二题，也要求同学们有良好的做题节奏和稳定的考试心态，才能逻辑清晰，避免低级错误。

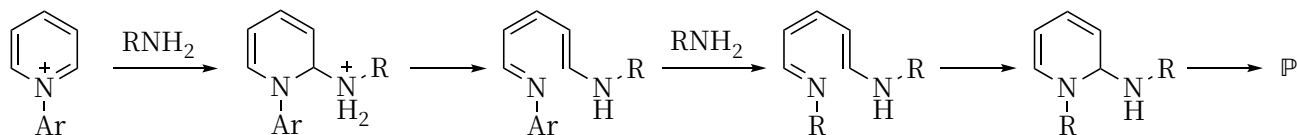
第 10 题 (33 分, 13%) 氮杂环的编辑化学

分析与解答

10-1 反应前后，N 原子发生了变化。显然这一过程需要先打开吡啶环，替换掉 N 原子，然后再关环。这不由让我们想到了 Zincke 反应：



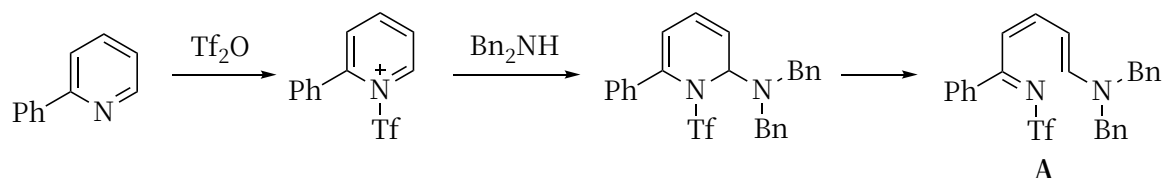
反应机理如下：



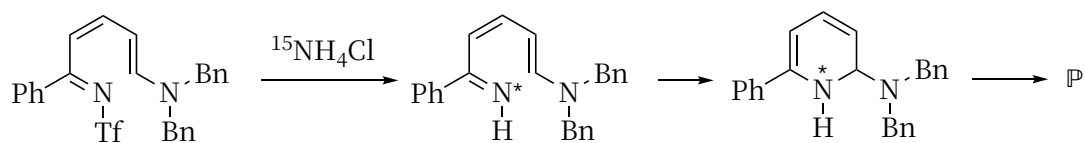
现在来看试题中的条件，首先用 Tf₂O 活化吡啶，之后二苄基胺从位阻更小的右侧进攻，打开吡啶环，得到中间产物 A。

请读者自己思考，最后一步的开环，是否为 6 电子的周环反应？

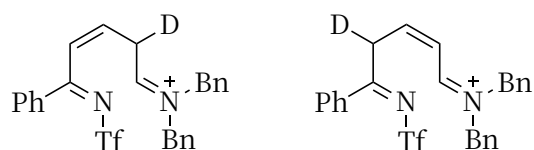
[10.1038/s41467-024-50139-w](https://doi.org/10.1038/s41467-024-50139-w)



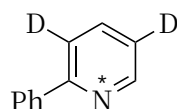
随后加入 $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$, 其替换掉 TfN 基团后, 重新闭环获得产物:



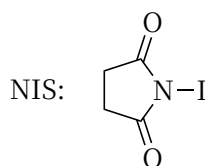
A 用 AcOD 处理, 可形成中间产物:



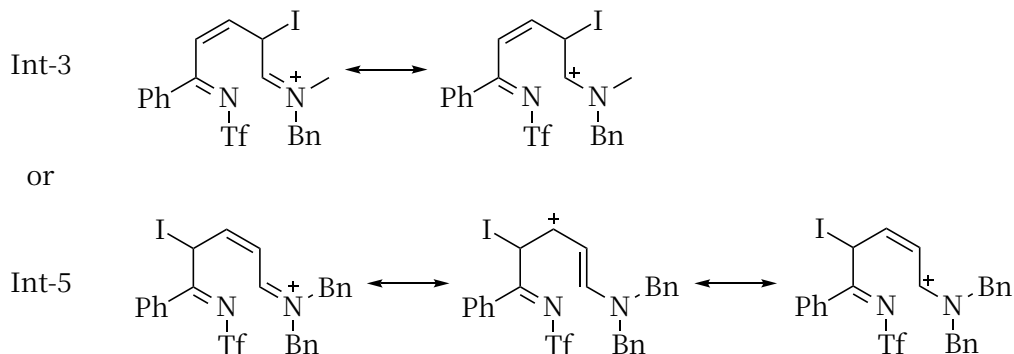
碳正离子被二苄基氨基所稳定。最后得到的产物为:



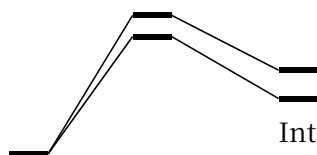
10-2 现在反应条件发生了变化, 使用 NIS 对中间体处理。NIS 可看成是 I^+ 离子的等价物:



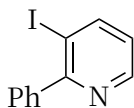
10-2-1 I^+ 对 A 进攻, 有两个可能的位点, 但产物只有一个 I 原子。我们知道, 共轭加成产物通常是热力学更稳定的, 考虑下面两个中间体, Int-5 的中间体正离子的共轭体系更大, 具有更多共振式 [10.1126/science.add8980](https://doi.org/10.1126/science.add8980)



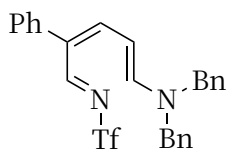
中间体的能量高于反应物, 这一过程的过渡态属于后过渡态 (过渡态的位置距反应物和生成物中能量更高者近, 吸热反应的过渡态更接近生成物, 放热反应的过渡态更接近反应物, 即 Hammond 假说), 应路径相同时, 过渡态的相对能量关系与中间体相同。我们可以写出如下的势能图:



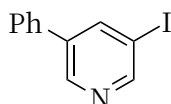
能量越低的过渡态具有越快的速度, 所以最主要产生的中间体为 Int-5, 所得产物为:



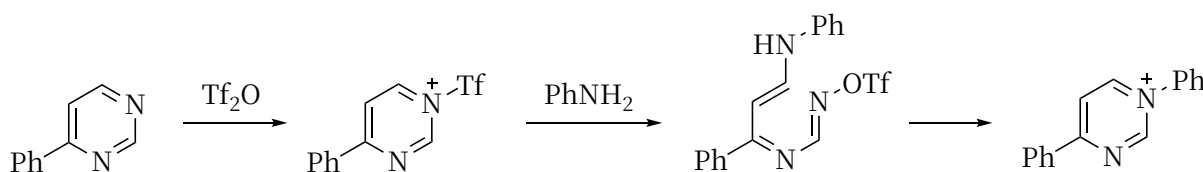
10-2 苯环取代 3 号位不影响 Tf_2O 的活化, 以及 Bn_2NH 从小位阻方向, 即苯环的对位进攻。所得中间体为:



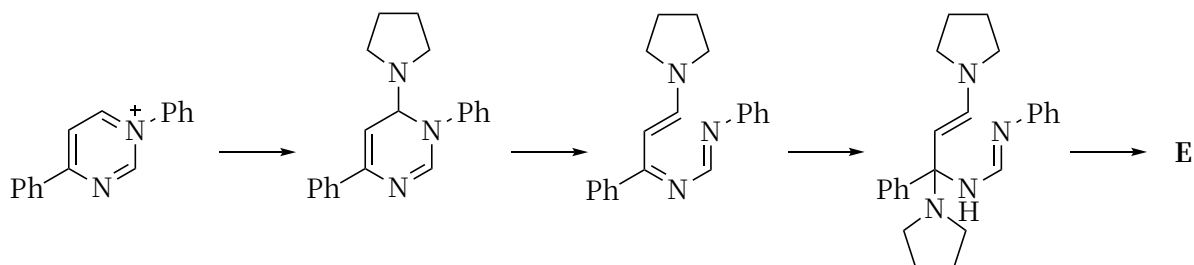
由于苯基的存在, 反应位点只有一个, 所得产物为:



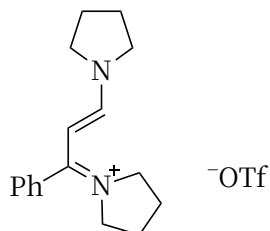
10-3 使用 4-苯基嘧啶作为原料, 由于苯基的位阻, Tf_2O 与 1-N 反应, 随后苯胺进攻开环, 获得 Zincke 中间体。由于这次加入的是一级胺, 可闭环得到 *N*,4-二苯基嘧啶 10.1038/s41586-024-07474-1



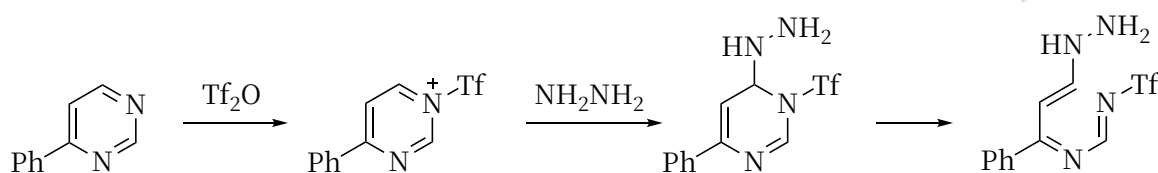
随后加入过量的四氢吡咯, 从化学式中含有 3 个 F 和 3 个 O 可知产物为含 1 个 TfO^- 的盐, 则阳离子带 1 个正电荷, 且含有 17 个碳、2 个 N。观察发现, *N*,4-二苯基嘧啶的含碳结构可分为连接苯环的碳链 (共 9 个碳原子)、*N*-苯基 (6 个碳原子)、CH 结构 (一个碳原子), 而四氢吡咯含 4 个碳原子。要与四氢嘧啶组成含 17 个碳的结构, 最好的方式是 9 碳的碳链与两个四氢吡咯结合。从这个角度考虑中间产物, 我们让四氢吡咯进攻 6 号位, 开环得到 Zincke 中间体。然后另一分子四氢吡咯取代脞基, 得到中间产物:



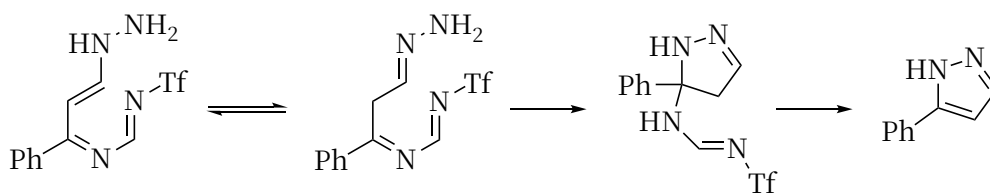
所以 E 的结构为 (不要求双键构型):



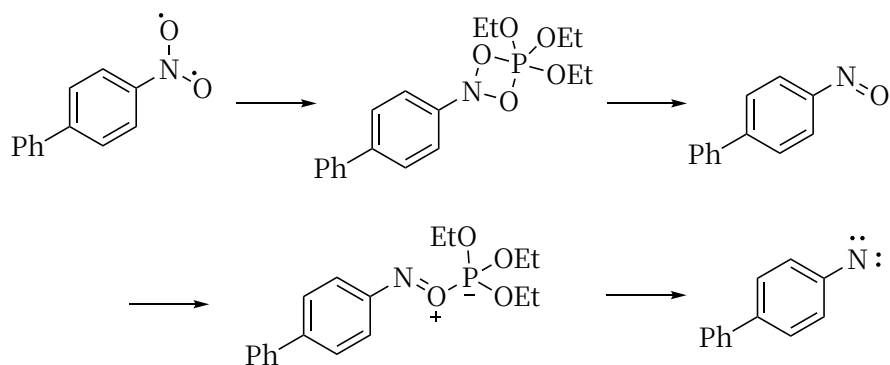
10-4 在这个反应中, 嘧啶被 Tf_2O 活化后用肼处理, 得到吡唑化合物。可以预计, 在该反应中肼作为亲核试剂发生进攻: 10.1021/jacs.2c10746



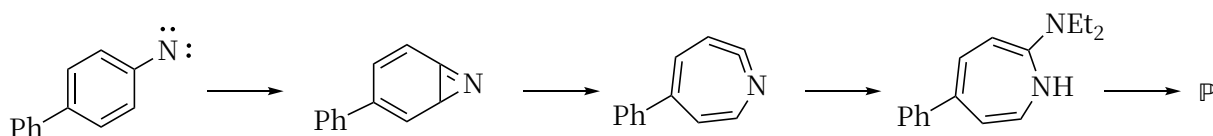
似乎接下来发生一次分子内反应，就能得到最终产物。但这一中间产物具有大的共轭结构，此时的胍是无法分子内进攻取代脬基的。需要发生一次互变异构，得到脞中间体，以减少分子的刚性：



10-5 本题看起来和与前面的问题有所联系，实际上毫无相关。硝基苯与亚磷酸酯在光照下反应，能形成氮宾中间体：



随后发生扩环反应，三元环并环开环得到七元环，随后被二乙基胺进攻，得到产物



评注

本题以氮杂环的分子编辑反应为背景，考察了同学们对前沿有机领域的问题解决能力。分子编辑作为方法学领域活泼的研究方向，在天然产物全合成中发挥着重要作用。本题中既有如 **10-5** 这样较为新颖的分子编辑方法，又有 **10-1** 中 Zincke 反应这样传统的人名反应，体现了决赛有机考察方向的综合性。



各位化学竞赛界的老师、同学们:

大家好!

新画图 (Neo-COBP) 制作了第 38 届化学竞赛决赛第二场理论试题的解析。此文档的版本为: 2025 年 3 月 26 日。获取本文档的更新, 请前往:

<https://chem.pre-u.org/assets/files/question/2024-38-CChO-juesai-2-guide.pdf>

由于编者水平有限, 这份试题解析尚不够完善。我们诚挚希望各位老师和同学在使用后能够给予宝贵的反馈意见。我们将持续收集和吸纳各方建议, 定期更新版本, 并在每次更新文末特别致谢提供重要意见的师生朋友们。期待与大家携手共同提升试题解析的质量, 一同完善试题解析。如果您想提出一些批评建议, 可以通过以下方式联系我们:

关注公众号 中关村文理生	添加我的微信进微信群 (请备注学校+教师/同学/家长+姓名)
	
<p style="text-align: center;">加入 QQ 群:</p> 学术讨论群: 713939323 (适合想要讨论知识的同学与教练) 教练交流群: 653773551 (适合想要下载资料的教练) 新一队交流群: 892890154 (方便 2026 年高中毕业的现役学生讨论交流) 新二队交流群: 1012331515 (方便 2027 年高中毕业的现役学生讨论交流) 新三队交流群: 977024778 (方便 2028 年高中毕业的现役学生讨论交流) 新四队交流群: 1021033009 (方便 2029 年高中毕业的现役学生讨论交流)	

版权说明

第 38 届中国化学奥林匹克 (决赛) 理论第二场试题, 版权由中国化学会所有。在《中华人民共和国著作权法》第二十四条的规定范围内, 我们制作了相应试题解析, 提供给全国中学教师, 用于教学使用。本解析除引用理论试题的内容外, 其他部分采用 CC BY-SA 4.0 许可协议进行许可。

编者名单

主编:	王莲子	蔡塘水库 (双凤湖)
编者 (排名不分先后):	曹译元	南开大学
	程 诺	广东实验中学
	林英淼	福州大学
	刘亚奇	潍坊四中
	彭路遥	慈溪中学
	岳增嵘	河南省实验中学
	张一航	海亮高级中学