·竞赛园地· doi: 10.3866/PKU.DXHX2017020012 www.dxhx.pku.edu.cn

第30届中国化学奥林匹克(决赛)理论试题解析(二)

常泰维 陈胤霖 崔竞蒙* 董学洋 柳晗宇 鲁 亮 潘书廷 孙泽昊
(北京大学化学与分子工程学院，北京 100871)

第6题

题目(17分)

甲醇既是重要的化工原料，又是一种很有发展前途的代用燃料，甲醇分解制氢已经成为制取氢气的重要途径，它具有投资省、流程短、操作简便、氢气成本相对较低等特点。我们可以根据298 K时的热力学数据(如下表)对于涉及甲醇的各种应用进行估算、分析和预判。

物质	$H_2(g)$	$O_2(g)$	$CO(g)$	$CO_2(g)$	$H_2O(l)$	$H_2O(g)$	$CH_3OH(l)$	$CH_3OH(g)$
$-\Delta_f H_m^{\ominus}$/kJ·mol^{-1}	0	0	110.52	393.51	285.83	241.82	238.66	200.66
$S_m^{\ominus}$/J·mol^{-1}·K^{-1}	130.68	205.14	197.67	213.74	69.91	188.83	126.80	239.81

6-1 估算400.0 K，总压为100.0 kPa时甲醇裂解制氢反应的平衡常数(设反应的$\Delta_r H_m^{\ominus}$和$\Delta_r S_m^{\ominus}$不随温度变化，下同)。

6-2 将0.426 g甲醇置于体积为1.00 L的抽真空刚性容器中，维持温度为298 K时，甲醇在气相与液相的质量比为多少？已知甲醇在大气中的沸点为337.7 K。

6-3 由甲醇制氢的实际生产工艺通常是在催化剂的作用下利用水煤气转化反应与裂解反应耦合，以提高甲醇的平衡转化率。请写出耦合后的总反应方程式，并求总压为100.0 kPa，甲醇与水蒸气体积进料比为1 : 1时，使甲醇平衡转化率达到99.0%所需的温度。

6-4 设想利用太阳能推动反应进行，可将甲醇裂解反应设计为光电化学电池，请写出电极反应，并指出需要解决的两个最关键的问题。

6-5 有研究者对甲醇在纳米Pd催化剂上的分解反应提出如下反应机理：

$$CH_3OH(g) + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} CH_3OH(ad)$$

$$CH_3OH(ad) \xrightarrow{k_2} CH_3O(ad) + H(ad)$$

$$CH_3O(ad) \xrightarrow{k_3} CH_2O(ad) + H(ad)$$

$$CH_2O(ad) \xrightarrow{k_4} CHO(ad) + H(ad)$$

$$CHO(ad) \xrightarrow{k_5} CO(ad) + H(ad)$$

$$CO(ad) \xrightarrow{k_6} CO(g) + S$$

$$2H(ad) \xrightarrow{k_7} H_2(g)$$

以上各式中“S”表示表面活性中心，“g”表示气态，“ad”表示吸附态。设S的浓度仅随甲醇吸附而变化，请根据以上机理用稳态近似推导反应速率方程，并对结果进行讨论。

*通讯作者，Email: cuijm@pku.edu.cn

6-6 金属催化剂的表面活性与表面原子的能量有关，假设表面为完整的二维结构，表面能量由原子的断键引起。请估算Pd金属(110)面(即与二重轴垂直的面)的单位表面能量。已知Pd为立方最密堆积，Pd原子半径为179 pm，原子化热为351.6 kJ·mol^{-1}。

分析与解答

本题以同学比较熟悉的甲醇裂解反应考查热力学以及动力学的基本知识和应用，涉及的题型也比较常见，相对难度不大。

6-1 本题利用吉布斯自由能与平衡常数进行计算即可。需要注意题目中表格提供的焓变数据为$-\Delta_f H_m^\ominus$，计算时须注意符号问题。对于甲醇裂解制氢反应$CH_3OH(g) \rightarrow CO(g) + 2H_2(g)$：

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus(CO(g)) - \Delta_f H_m^\ominus(CH_3OH(g)) = 90.14\ \text{kJ·mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = S_m^\ominus(CO) + 2S_m^\ominus(H_2) - S_m^\ominus(CH_3OH(g)) = 219.22\ \text{J·mol}^{-1}\text{·K}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus = 2.46\ \text{kJ·mol}^{-1}$$

$$K^\ominus = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT}\right) = 0.477$$

6-2 本题考查了甲醇的相变平衡，需要先计算出在该温度下甲醇的饱和蒸气压，进而计算出气相中甲醇的量。题目中给出了甲醇的大气沸点，即甲醇的饱和蒸气压达到外部压力时的温度。利用克劳修斯-克拉贝龙方程(Clausius-Clapeyron方程)即可计算出298 K下甲醇的饱和蒸气压。

首先计算甲醇蒸发焓：

$$\Delta_v H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus(CH_3OH(g)) - \Delta_f H_m^\ominus(CH_3OH(l)) = 38.00\ \text{kJ·mol}^{-1}$$

根据Clausius-Clapeyron方程：

$$\ln\frac{p_2}{100.0\ \text{kPa}} = \frac{\Delta_v H_m^\ominus}{R}\left(\frac{1}{337.7\ \text{K}} - \frac{1}{298\ \text{K}}\right)$$

得到$p_2 = 16.48$ kPa，因此，

$$m_g = \frac{Mp_2V}{RT} = 0.213\ \text{g}$$

所以，$m_g : m_l = 1.0$。

6-3 水煤气转化反应为：

$$CO(g) + H_2O(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2(g)$$

该反应可以与甲醇裂解反应偶联，其净结果相当于消耗掉反应产生的CO气体，从而拉动平衡，提高总平衡转化率。由此可以写出总反应：

$$CH_3OH(g) + H_2O(g) \rightarrow CO_2(g) + 3H_2(g)$$

通过题目给出的平衡转化率可以计算出平衡常数，根据平衡常数随温度变化的关系，可以计算出此时平衡常数对应的温度。

为了方便计算，我们假设所有反应的甲醇全部转换成CO_2。首先计算平衡常数：设平衡时CH_3OH有$0.01y$ mol，H_2O有$0.01y$ mol，CO_2有$0.99y$ mol，H_2有$2.97y$ mol，共有$3.98y$ mol。

$$K^\ominus = \frac{p_{CO_2}\cdot p_{H_2}^3}{p_{CH_3OH}\cdot p_{H_2O}\cdot(p^\ominus)^2} = \frac{x_{H_2}^3\cdot x_{CO}\cdot p_{total}^2}{x_{CH_3OH}\cdot x_{H_2O}\cdot(p^\ominus)^2} = 1.64\times10^4$$

对于该反应：

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus(CO_2(g)) - \Delta_f H_m^\ominus(CH_3OH(g)) - \Delta_f H_m^\ominus(H_2O(g)) = 48.97\ \text{kJ·mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = S_m^\ominus(CO_2) + 3S_m^\ominus(H_2) - S_m^\ominus(CH_3OH(g)) - S_m^\ominus(H_2O(g)) = 177.14\ \text{J·mol}^{-1}\text{·K}^{-1}$$

$$T = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{\Delta_r S_m^\ominus - R\ln K^\ominus} = 508\ \text{K}$$

6-4 对于甲醇裂解反应$CH_3OH(g) \rightarrow CO(g) + 2H_2(g)$，需要找出氧化产物和还原产物，进而判断正负极产物各是什么。显然，从氧化态来看，CO是氧化产物，H_2是还原产物，因此负极生成CO，正极生成H_2。而CO是由甲醇放电产生，因此可以写出负极反应：

$$CH_3OH \rightarrow CO + 4H^+ + 4e^-$$

由于负极产生H^+，因此正极的H_2是由H^+放电产生的，故可以写出正极反应：

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$

电池离不开电池材料，因此电池电极材料的研制与开发便是一个关键问题。同时此电池的正极上产生了有毒气体CO，此气体的后续处理与利用也需要去考量。

6-5 Pt表面活性中心S的总量为一常数，且S的浓度只与当前甲醇的吸附状态有关：活性中心的总量等于未吸附的活性中心浓度和所吸附甲醇的浓度和。为了避免引入未知量，可以用吸附等温式的处理方法，直接设吸附甲醇占据表面活性中心的分数为θ，故剩余活性中心分数可以表示为$1-\theta$。气态甲醇分压为p。对机理各方程式依次标注为(1)−(7)，对式(1)和式(2)利用稳态近似，认为$CH_3OH(ad)$的浓度不变，因此有：

$$k_1 p(1-\theta) = k_{-1}\theta + k_2\theta$$

推出：

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp + \dfrac{k_2}{k_{-1}}} \qquad (K = \frac{k_1}{k_{-1}})$$

反应的速率可以用CO的生成速率表示，根据稳态近似，机理中的中间产物$CH_3O(ad)$、$CH_2O(ad)$、$CHO(ad)$、$CO(ad)$的浓度在反应进度变化不大时为常数，由此可以得到：

$$r = \frac{\mathrm{d}p_{CO}}{\mathrm{d}t} = k_6(CO(ad)) = k_5(CHO(ad)) = k_4(CH_2O(ad)) = k_3(CH_3O(ad)) = k_2\theta$$

代入θ的表达式：

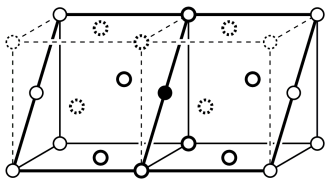
$$r = \frac{k_2 Kp}{1 + Kp + \dfrac{k_2}{k_{-1}}}$$

一般，$k_2 << k_{-1}$，所以，

$$r = \frac{k_2 Kp}{1 + Kp}$$

观察分母，有两项，因此有两种特殊情况：当$Kp >> 1$时，忽略1的贡献，对应为K很大或者p很大，即甲醇的吸附的平衡常数很大、属于强吸附或者甲醇气体的分压很大，此时$r \approx k_2$，总反应为零级反应；当$Kp << 1$时，对应甲醇的弱吸附或者分压很小，此时$r = k_2 Kp$，为一级反应。

6-6 根据题意，表面能量由原子的断键引起，因此题目假设金属中每个金属原子与周围的配位原子成键。Pd为立方最密堆积，配位数为12，即1个原子会与周围原子形成12根化学键，在表面由于金属原子配位不饱和导致了断键，从而产生表面能量。只须找出(110)面上金属原子的断键情况(配位情况)，即可算出表面能量。如下图：



其中粗实线所在的晶面即为(110)晶面，虚线代表晶胞缺失的部分，从晶胞图中可观察(110)晶面上单个Pd原子的配位环境。黑色原子代表中心Pd原子，12个加粗原子代表理应存在的配位原子，其中有5个是缺失的。因此(110)晶面上的Pd原子配位数为7，每个Pd原子的断键数为2.5。

首先计算晶体中每根键的能量，1个Pd原子对应12根键，1根键对应2个Pd原子，因此1个Pd原子净拥有6根键，Pd的原子化热相当于把所有键断掉需要的能量，因此1根键的能量为：

$$\varepsilon = \frac{351.6}{6N_A} = 9.73 \times 10^{-20}\ \mathrm{J}$$

利用Pd的原子半径r求单位表面能量。考虑晶胞中的对角面，包含2个Pd原子，其长度为$4r$，宽度为$2\sqrt{2}r$，故单位表面能量为：

$$\gamma = \frac{2 \times 2.5\varepsilon}{4r \times 2\sqrt{2}r} = 1.34\ \mathrm{J\cdot m^{-2}}$$

知识拓展

6-3 中我们假设甲醇完全转换成了CO_2。然而耦合反应达到平衡等价于其中的每一步反应均达到平衡，所以CO的生成不可避免。不妨通过$CO(g) + H_2O(g) \rightarrow CO_2(g) + H_2(g)$来计算CO的量。此反应为等容反应，所以不用考虑总压的影响，此时引入主反应系数m，即用来生成CO_2的CH_3OH占所有反应的CH_3OH的比例。题目中计算508 K下该反应的平衡常数过程如下：

$$\Delta_r H_m^{\ominus} = \Delta_f H_m^{\ominus}(CO_2(g)) - \Delta_f H_m^{\ominus}(CO(g)) - \Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O(g)) = -41.17\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_r S_m^{\ominus} = S_m^{\ominus}(CO_2) + S_m^{\ominus}(H_2) - S_m^{\ominus}(CO(g)) - S_m^{\ominus}(H_2O(g)) = -42.08\ \mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = \Delta_r H_m^{\ominus} - T\Delta_r S_m^{\ominus} = -19.79\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$$K^{\ominus} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}}{RT}\right) = 108 = \frac{0.99m\cdot 0.99(2+m)}{0.99(1-m)\cdot(1-0.99m)} = \frac{n_{CO_2}\cdot n_{H_2}}{n_{CO}\cdot n_{H_2O}}$$

解得$m = 0.85$。说明原题假设甲醇完全转换成了CO_2并不合理。不过我们可以通过这个数据进一步修正温度：

$$K^{\ominus} = \frac{p_{CO_2}\cdot p_{H_2}^3}{p_{CH_3OH}\cdot p_{H_2O}\cdot (p^{\ominus})^2} = \frac{x_{H_2}^3\cdot x_{CO}\cdot p_{total}^2}{x_{CH_3OH}\cdot x_{H_2O}\cdot (p^{\ominus})^2} = \frac{\left[0.99(2+m)\right]^3 \times 0.99m}{0.01 \times (1-0.99m) \times 3.98^2}$$

$$T = \frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{\Delta_r S_m^{\ominus} - R\ln K^{\ominus}}$$

通过代入上一次计算温度所对应的m即可得到此次计算的温度。通过多次代入运算后，计算的温度会收敛到一定值。这种方法便是迭代法，可以在方程比较复杂或者参数比较多时通过较为简单的一系列重复计算得到足够精确的解。本题最后m会收敛在0.93，对应的温度为431 K。读者不妨将其作为一道思考题去练习。

第7题

题目(8分)

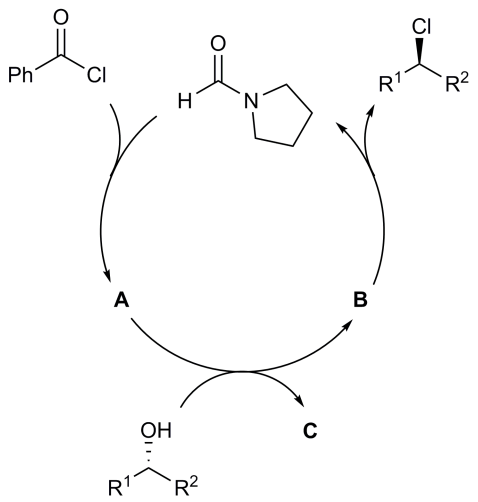
醇转化为相应的卤代烃，是一类重要的反应。下列由醇制备相应氯代烃的方法具有高的立体选择性。其反应机理可以用下图表示。

7-1 请给出活性中间体**A**、**B**及另一产物**C**的结构简式。标出电子的流向，并表明其立体化学。

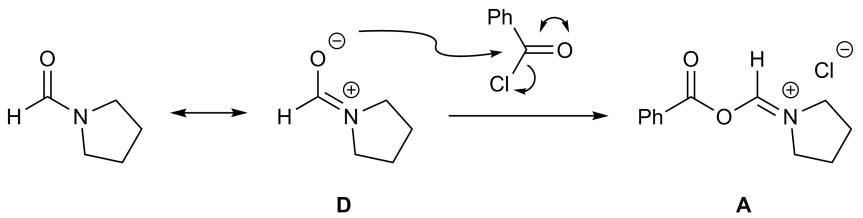
7-2 该反应的活性大小主要取决于____。如果用p-$O_2NC_6H_4COCl$代替PhCOCl，该反应的速率将____(增大/减小/不变)。

分析与解答

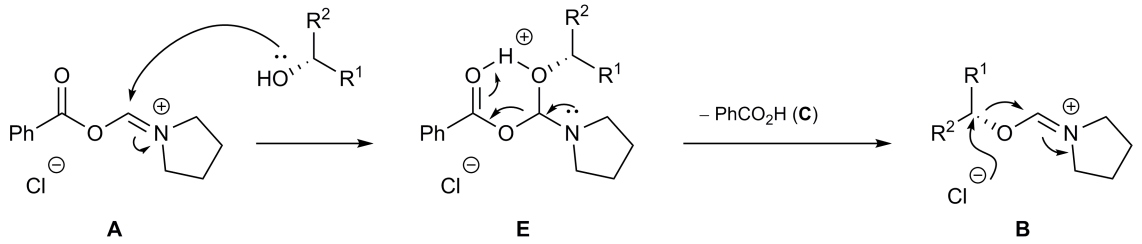
本题考查了酰基碳、饱和碳上的亲核取代反应的机理，难度不大，但在解题时需要注意一些细节。



7-1 首先看生成**A**的反应：酰氯是强的亲电试剂，而酰胺中的氧原子具有亲核性(可从其共振式**D**看出)。两者发生酰基碳上的亲核取代反应，得到盐**A**。注意不要漏写阴离子Cl^-。



下一步是亚胺**A**与醇的反应：**A**的结构类似于Vilsmeier试剂，可被二级醇亲核进攻，得到四面体中间体**E**。因为羧酸是比醇更好的离去集团，所以随后消除羧酸，得到中间体**B**与**C** (PhCOOH)：



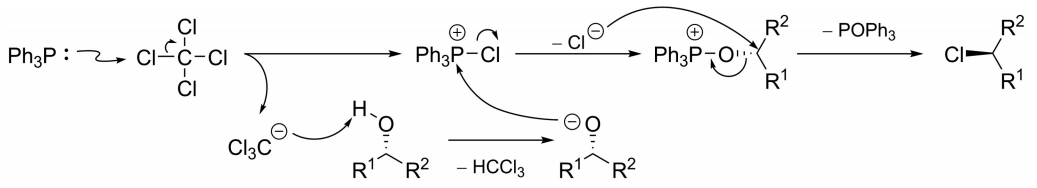
在非质子溶剂中，由于溶剂化作用弱，氯离子变为一个较强的亲核试剂。它在**B**的sp^3碳上发生一次S_N2反应，在得到构型翻转的产物氯代烃的同时，完成了催化剂酰胺的再生。

7-2 本反应中影响反应速率的主要是二级醇与**A**发生酰基碳上的亲核取代这一步，其中又以亲核进攻形成四面体中间体作为决速步。于是第一空的答案不难得出：反应活性大小主要取决于醇的亲核性。如果考虑氯化试剂，则它影响的主要是生成**A**的亲核取代反应。当酰氯的苯环上引入吸电子基硝基时，则羰基碳更显正电性，于是羰基碳亲电性更强，反应速率将增加。

知识拓展

有机合成中，还有一种将醇转化为构型翻转的卤代烃的方法，称为Appel反应[6]。它利用四卤化

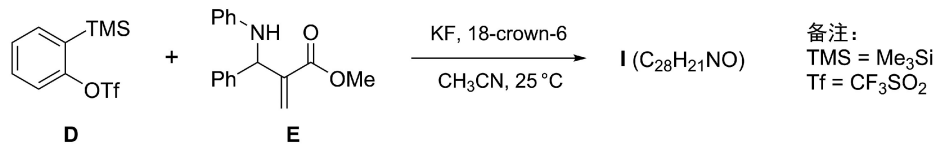
碳作为卤原子源，使用三苯基膦将羟基转化为易离去的的基团，从而发生S_N2反应完成转化(机理见下图)。总之，这类反应的共同点是活化羟基，发生S_N2反应，高效、立体专一地得到卤代烃。



第8题

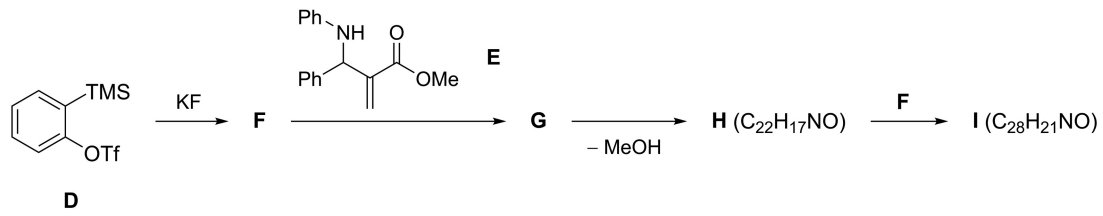
题目(9分)

串联反应，也称多米诺(domino)反应，即多步合成反应结合在一种合成操作中完成，无需额外的试剂或反应条件变化；中间体无需分离，随后转化为能量较低的物种。化合物**I**是许多药物中具有生物活性的天然产物，具有降糖、抗癌、抗病毒、抗肿瘤、抗疟药、抑制HIV-1活性等功效，其制备方法如下：



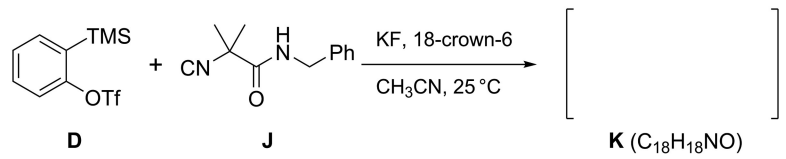
D **E**

原料**D**形成活性中间体**F**；**F**与**E**通过下列串联反应，形成化合物**I**：



D

如果用异腈**J**代替**E**，则得到产物**K**：



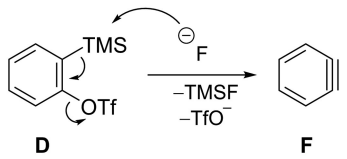
D **J** **K** ($C_{18}H_{18}NO$)

8-1 请写出**F**、**G**、**H**、**I**及**K**的结构简式。

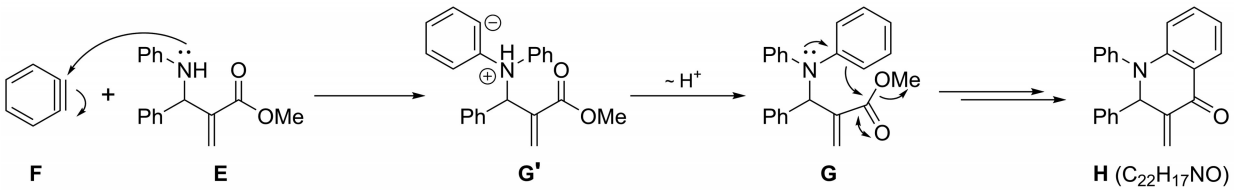
8-2 给出**D**→**F**，**F**→**G**，**G**→**H**及**H**→**I**的具体反应类型。

分析与解答

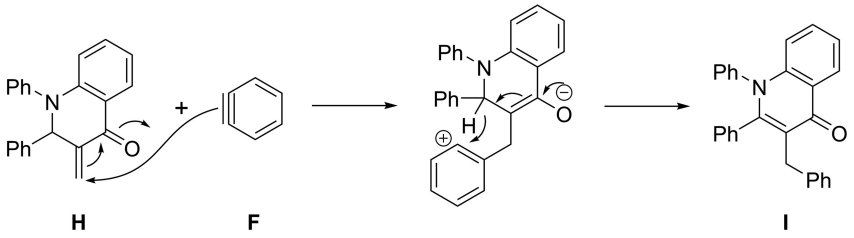
在氟离子作用下，三氟甲磺酸邻三甲硅基苯酚酯发生消除反应，是合成苯炔的典型方法之一。该反应高效、定量，条件温和，逐渐替代了传统的使用亚硝酸与邻氨基苯甲酸反应的方法。其中，18-冠-6作为钾离子的络合剂，可增强氟离子的亲核性。



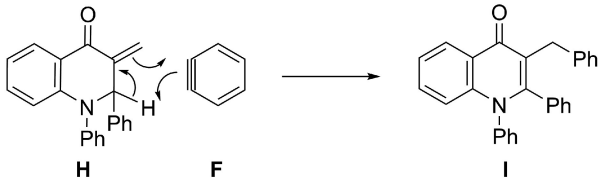
苯炔作为一个缺电子体系，易受醇、胺或其对应负离子的亲核进攻。亲核试剂**E**中，氨基是反应性最强的亲核位点，两者发生亲核加成反应得到**G**。至于此处的中间体应填写两性离子**G′**还是发生了质子转移后的产物**G**，笔者倾向于后者。因为质子转移的速率远大于酰基碳上的亲核取代反应。随后，**G**发生酰基碳上的亲核取代反应(同时也是苯环的芳香亲电取代反应)得到**H**，与题目所给的分子式互相印证。



根据题给分子式$C_{28}H_{21}NO$，**I**是**H**和苯炔**F**的加合物。但这时如果仍用氨基去亲核进攻苯炔，则只能生成一个季铵盐氟化物$C_{28}H_{22}NO^+F^-$，无法与题给分子式匹配。再次观察中间体**H**的结构：**H**不仅含有富电子基团三级胺，同时含有缺电子基团α,β-不饱和酮，考虑到叁键具有亲电性，尝试写出如下的共轭加成反应，经负氢转移，得到的化合物分子式正好为$C_{28}H_{21}NO$：

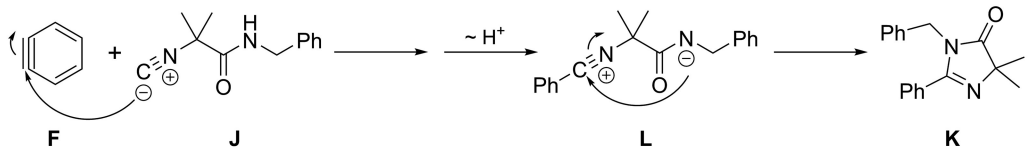


这样的想法虽然让我们得到了答案，但只能作为一种思路，真实的反应历程并不如此。首先，苯炔的亲电加成并不容易发生，需要另一个反应物是强亲电试剂(如三卤化硼、卤素、卤化硅等[7])；此外，上述机理中的负氢迁移步骤提示我们，**H**中氨基与烯丙基α位上的H具有活泼性。结合苯炔易进行周环反应的特点，注意到所得的**I**又是个烯丙基衍生物，可以想到其实发生了烯反应：



针对异腈**J**，它的末端碳具有亲核性(虽然同时也具有亲电性)，首先与苯炔发生亲核加成反应，然后经过快速的质子转移得到中间体**L**。**L**的氮原子与氧原子都有一定的亲核性，但它作为一个酰胺

负离子，氮原子上的亲核性更强一些(这一点与中性酰胺不同)。于是该氮原子发生优势的5-*endo-dig*关环得到产物**K**[8]。

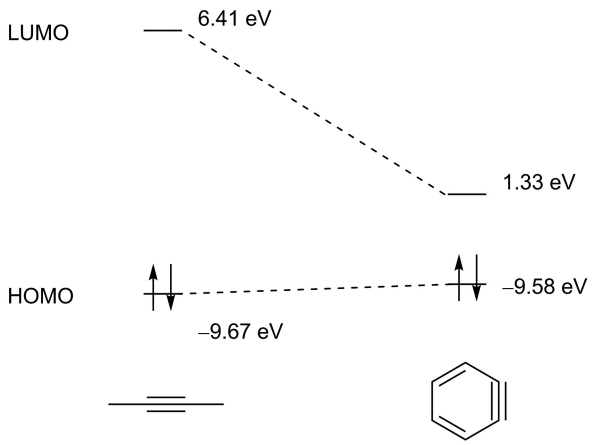


评　注

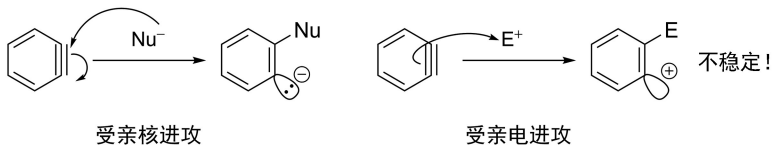
本题以串联反应的概念为背景，涉及的知识点如苯炔、亲核加成、亲核取代、周环反应虽然是基础知识，但串联在一起考查，思考难度呈指数上升。同学们在做题时，可以采取迂回的方法，先使用推箭头的方法对产物的结构进行合理猜测，然后再进一步将写出的机理合理化，检查一开始的简单想法是否存在问题、哪一种历程更为合理，从而做出修正，得到最终答案。

知识拓展

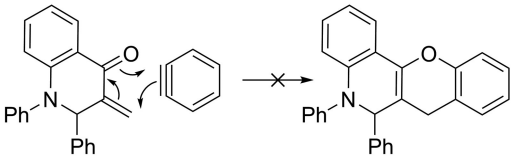
苯炔的碳碳叁键中有一个π键是由sp^2轨道通过侧面微弱的重叠形成的，比一般烯烃和炔烃的π键弱得多。苯炔的分子轨道图如下所示[9]。可见，与烯烃和炔烃相比，苯炔的LUMO能量更低，更容易受亲核进攻；同时HOMO能量会更高，受亲电进攻的倾向也更高，但事实上该反应途径很少发生。



产生这个现象的原因可以从产物稳定性的方面来考虑。如下图所示，苯炔受亲核进攻和亲电进攻后的产物分别是苯基负离子和苯基正离子。众所周知，平面三角构型(sp^2杂化)的碳负离子中，碳原子电负性更高，具有更裸露的原子核，因而比四面体(sp^3)碳负离子更稳定；而碳正离子则反之。此外，苯基正/负离子的p轨道处于共轭体系之外，不会受取代基共轭效应的影响。综上所述，生成的苯基正离子通常是不稳定的，因而苯炔一般不显示亲核性[10]。



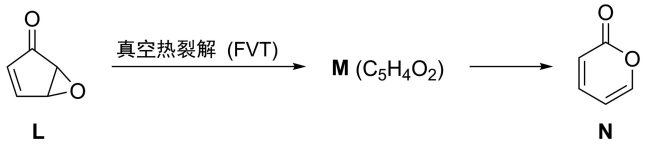
此外，苯炔是一个较为缺电子的体系。有些同学认为**H**和**F**可能会发生如下的氧杂Diels-Alder反应。但首先，题目提示了这一反应会产生一分子MeOH，而如果经由Diels-Alder反应途径则不可能产生MeOH；其次，*α*,*β*-不饱和酮也是一个缺电子体系，故而和苯炔的Diels-Alder反应较难发生。



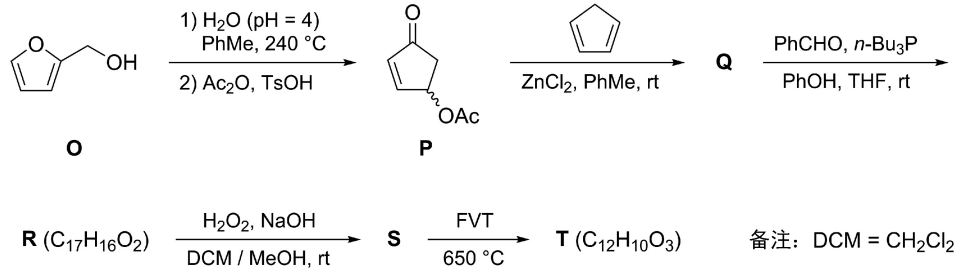
第9题

题目(12分)

2-吡喃酮(**N**)的衍生物广泛存在于自然界，有强心、抑菌等作用。化合物**L**真空热裂解，经中间体**M**转化为**N**。**M**是具有一定稳定性和强反应活性的非环状分子。



利用该反应原理，起始原料**O**通过系列反应，成功合成2-吡喃酮衍生物**T**。**Q** → **R**的反应具有很好的立体选择性。



9-1 请写出**M**及**Q**、**R**、**S**、**T**的结构简式(如为立体选择性反应产物，须表明立体化学结构)[§]。

9-2 判断化合物**N**有无芳香性，并简述理由。

9-3 请比较化合物**N**及1,3-环己二烯作为双烯体发生Diels-Alder反应的相对活性大小，并简述理由。

9-4 请指出在**Q** → **R**反应中，PhOH的作用。

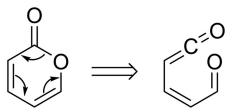
分析与解答

本题的主要考点为基础有机反应，考查了周环反应、Michael加成、环氧化等反应的形式和机理，以及中间体构象对产物立体结构的影响。

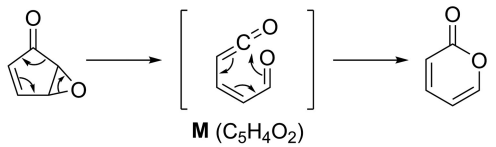
9-1 M的结构：首先观察反应，环氧环戊烯经热裂解生成吡喃酮。注意到吡喃酮的共轭二烯烃结

[§]本题的**P** → **Q**一步由于出题人的疏忽，漏写了用碱进行后处理，实际生成的**Q**为下文所述的经消除后的$\mathbf{Q}_2$结构。请读者思考：如果题目给出了正确的反应条件，应得到什么合理答案？此外，这步Diels-Alder反应实际上只生成*endo*构型产物，而从题目所给条件中并不能判断其立体选择性。下文解析中按原题题意进行分析，即认为该步没有碱的参与，且同时也会生成*exo*构型产物。

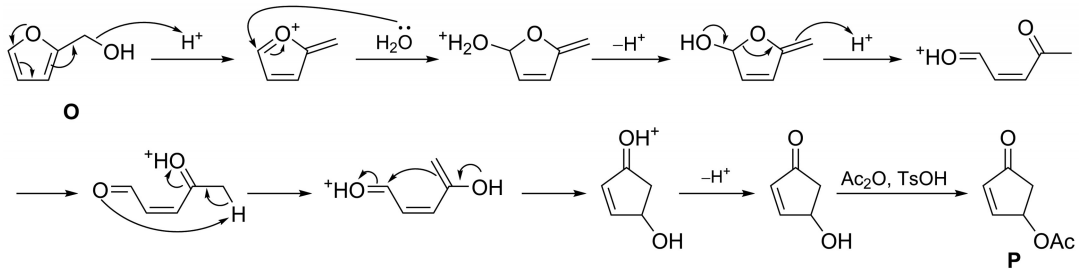
构及热裂解的反应条件，推测该反应为周环反应。从吡喃酮逆推出具有联烯酮结构的中间体：



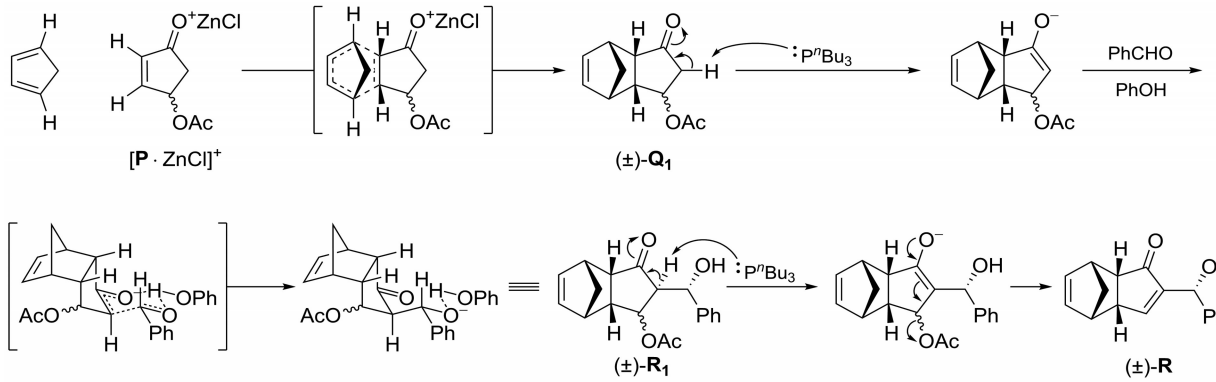
观察反应物和推断出的中间体结构，发现二者同样可以经过高张力三元环参与的周环反应发生转化。故可验证图中的**M**是本题所求的中间体结构。



由**O**到**P**的反应机理并未考查。首先**O**被质子化并脱水，形成的碳正离子被呋喃环所稳定。随后一分子水进攻正电性的呋喃环，并重排开环形成具有醛羰基和酮羰基的中间体。该中间体发生分子内的羟醛缩合反应，并被乙酰化，得到产物**P**。

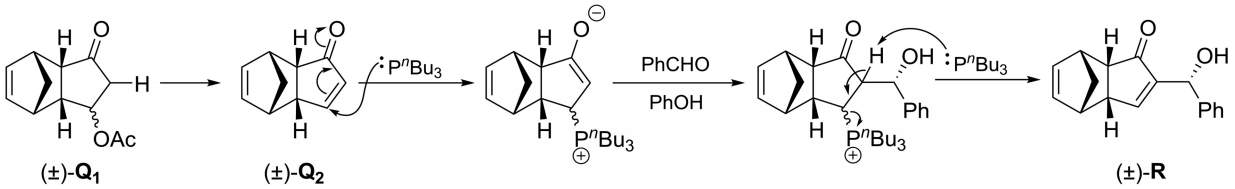


P的结构包含缺电子的碳碳双键，可在Lewis酸活化下与高活性的环戊二烯发生Diels-Alder反应得到$\mathbf{Q}_1$，需注意其中所有结构均为外消旋体，标记(±)。此处须结合下一步反应后**R**的化学式判断$\mathbf{Q}_1$是否为所求中间产物**Q**。$\mathbf{Q}_1$在下一步反应条件下可能发生羰基α位的氢被^{n}Bu$_3$P脱除，随后进攻苯甲醛的羟醛缩合反应，得到产物$\mathbf{R}_1$。$\mathbf{R}_1$与最终产物**R**的化学式相差$C_2H_4O_2$，可经E1cb反应脱除一分子乙酸得到产物**R**。

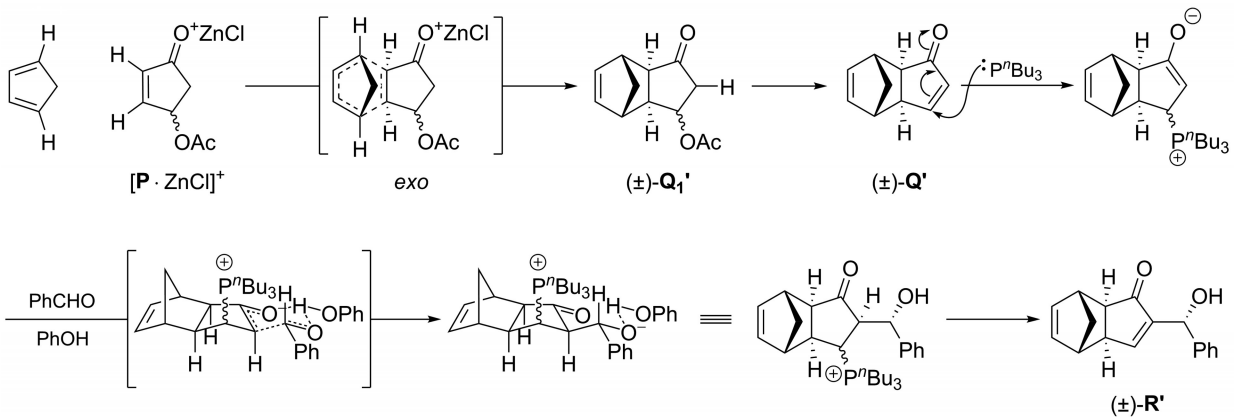


而乙酸的脱除未必在第二步发生，也可能是$\mathbf{Q}_1$第一步中消除一分子乙酸得到$\mathbf{Q}_2$，随后在三烷基膦

作用下进行Morita-Baylis-Hillman反应，得到最终产物**R**。考虑到PR_3是常用的Morita-Baylis-Hillman反应催化剂，(**Q**$_2$, **R**)这组答案优于(**Q**$_1$, **R**)。

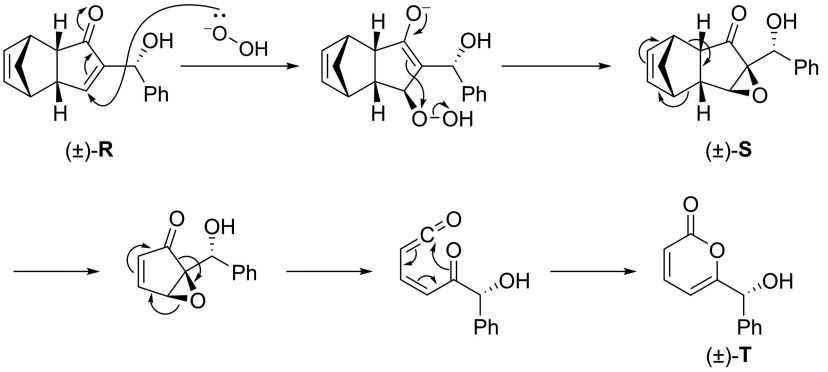


此外，Diels-Alder反应具有*endo*/*exo*的立体选择性，反应实际生成的是上述*endo*产物，但从题中无法判断生成哪种产物。故解答本题时可相应地给出另一组合理答案，如下图所示：

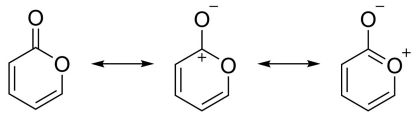


R → **S**这一步发生的是在碱性条件下过氧化氢对*α*,*β*-不饱和酮中双键的环氧化反应。[4.2.1.0 ^{2,6}]并环体系的手性可以导致环氧化反应的立体选择性：反应位点所在的五元环的上方只有两个氢原子，而下方连接了位阻较大的六并五元环系，故过氧根从上方进攻。

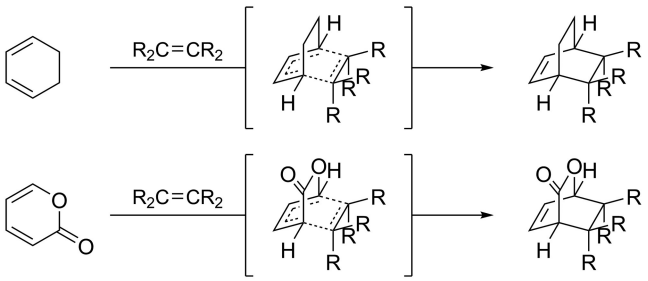
结合题中所给的反应可知：**S** → **T**经过了真空热裂解反应。故**S**须先转化为环氧环戊烯酮类化合物，发生了逆Diels-Alder反应。



9-2 判断一个分子是否具有芳香性可以有多种方式。对于吡喃酮，可以写出以下两个具有6个π电子的共振式。根据Hückel $4n + 2$规则，吡喃酮具有一定的芳香性。

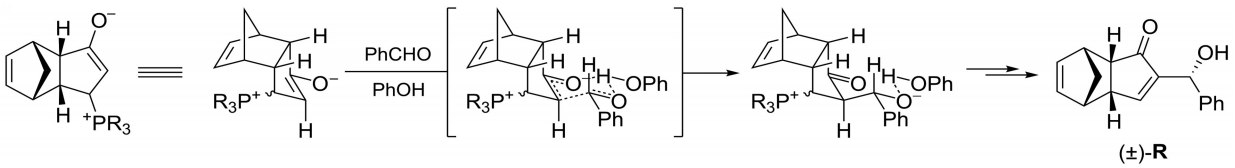


9-3 通常来说，反应活性如无特殊说明，指的是势能面上从底物到过渡态这一反应历程的难易程度，是一个动力学概念。从上一小题可知，吡喃酮具有一定的芳香性，而1,3-环己二烯是普通的共轭二烯烃。二者发生Diels-Alder反应的过渡态如下图所示：



吡喃酮发生Diels-Alder反应形成过渡态时，原本的六元环平面发生弯折，部分破坏了芳香性结构。而1,3-环己二烯没有芳香性，形成过渡态络合物时不需要克服额外的芳香稳定化能，故吡喃酮比1,3-环己二烯的反应活性更低。

9-4 以 $\mathbf{Q_2} \rightarrow \mathbf{R}$ 的反应为例：

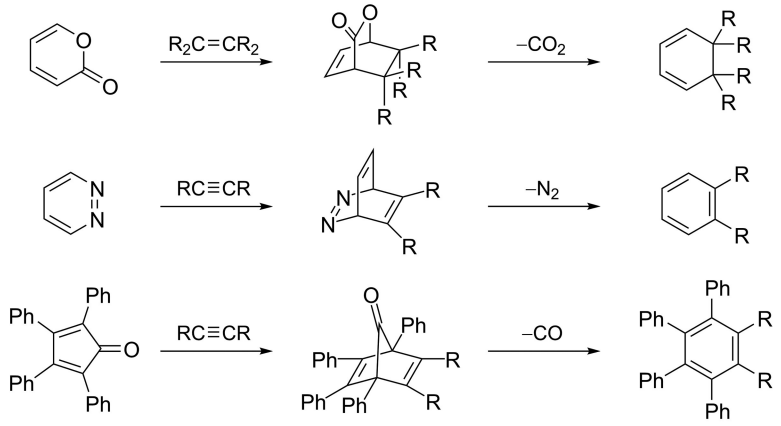


该反应具有高度的立体选择性。原因是羟醛缩合等碳负离子缩合反应通常经过椅式的六元环过渡态，而六元环椅式构象中基团位于平伏键和直立键对稳定性有很大影响。如上图，在过渡态的椅式构象中，苯甲醛中的苯基处于位阻较小的平伏键，而氢处于直立键，从而生成立体选择性的产物。该反应直接由烷基膦亲核进攻共轭烯酮生成烯醇负离子结构，并没有Lewis酸的生成或参与(注：这里苯酚只提供一个电子云密度比较低的氢原子用于形成氢键，故为Lewis酸)，故需加入苯酚作为Lewis酸，提供氢原子通过形成分子间氢键构成六元环中间体结构，从而控制产物的立体化学。

知识拓展

吡喃酮衍生物是一类重要的Diels-Alder反应前体，因为它反应后的中间产物可以进一步发生逆反应，脱去一分子CO_2，生成共轭二烯烃结构。该反应产生气体小分子，熵驱动反应进行。这是从热力学角度进行的考虑，涉及的是底物到产物的完整反应进程，不可与本题中只考虑底物到过渡态这一过程的动力学反应活性混为一谈。

和吡喃酮反应方式相似的Diels-Alder前体分子还包括可以脱去氮气的哒嗪(邻二氮杂苯)衍生物，可以脱去一氧化碳的环戊二烯酮衍生物等。需要注意的是，环戊二烯酮环系具有反芳香性，故环戊二烯酮单体极易二聚；而取代的环戊二烯酮由于高位阻可以较为稳定，如四苯基环戊二烯酮[11]。此外，使用炔烃作为亲双烯体时可得到芳环产物。



参 考 文 献

[1] Berkowitz, J.; Ellison, G. B.; Gutman, D. *J. Phys. Chem.* **1994,** *98* (11), 2744.

[2] Iwasaki, H. *Acta Cryst.* **1973,** *29*, 2115.

[3] IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed., (the "Gold Book"); McNaught, A. D., Wilkinson, A. Eds.; Blackwell Scientific Publications: Oxford, 1997; XML on-line corrected version: http://goldbook.iupac.org; created by Nic, M.; Jirat, J.; Kosato, B. (2016−); updates compiled by Jenkins, A.; ISBN 0-9678550-9-8.

[4] Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*, 2nd ed.; Butterworth-Heinemann: Oxford, 1998; pp 459.

[5] Li, N.; Hefferren, J. J.; Li, K. *Quantitative Chemical Analysis*, 1st ed.; 北京: 北京大学出版社, 2009: 226.

[6] Wang, Z. *Comprehensive Organic Name Reactions*; John Wiley & Sons: West Sussex, 2009; pp 95−98.

[7] 邢其毅, 徐瑞秋, 裴伟伟, 裴　坚. 基础有机化学. 第3版. 北京: 高等教育出版社, 2005: 815−816.

[8] Gesù, A.; Pozzoli, C.; Torre, E.; Aprile, S.; Pirali, T. *Org. Lett*. **2016,** *18* (9), 1992.

[9] Hoffmann, R.; Imamura, A.; Hehre, W. J. *J. Am. Chem. Soc*. **1968,** *90*, 1499.

[10] Fleming, I. *Molecular Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Student Edition; John Wiley & Sons: West Sussex, 2010; pp 143.

[11] Ogliaruso, M. A.; Romanelli, M. G.; Becker, E. I. *Chem. Rev.* **1965,** *65* (3), 261.