•竞赛园地• doi: 10.3866/PKU.DXHX2017110362 www.dxhx.pku.edu.cn

第 31 届中国化学奥林匹克(初赛)试题解析(二)

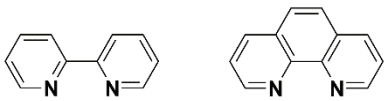
常泰维*，戴昱民，方润亭，李宇轩，孙斯达，孙泽昊，王泽淳，曾承禹，张宇婷
北京大学化学与分子工程学院，北京 100871

第 6 题

题目(12 分)

钌的配合物在发光、光电、催化、生物等领域备受关注。

6-1 研究者制得一种含混合配体的 Ru(II)配合物$[Ru(bpy)_n(phen)_{3-n}](ClO_4)_2$ (配体结构如下图)。元素分析结果给出 C、H、N 的质量分数分别为 48.38%、3.06%、10.54%。磁性测量表明该配合物呈抗磁性。



bpy phen

6-1-1 推算配合物化学式中的 *n* 值。

6-1-2 写出中心钌原子的杂化轨道类型。

6-2 利用显微镜观察生物样品时，常用到一种被称为“钌红”的染色剂，钌红的化学式为$[Ru_3O_2(NH_3)_{14}]Cl_6$，由$[Ru(NH_3)_6]Cl_3$的氨水溶液暴露在空气中形成，钌红阳离子中三个钌原子均为 6 配位且无金属-金属键。

6-2-1 写出生成钌红阳离子的反应方程式。

6-2-2 画出钌红阳离子的结构式并标出每个钌的氧化态。

6-2-3 写出钌红阳离子中桥键原子的杂化轨道类型。

6-2-4 经测定，钌红阳离子中 Ru−O 键长为 187 pm，远小于其单键键长。对此，研究者解释为：在中心原子和桥键原子间形成了两套由 *d* 和 *p* 轨道重叠形成的多中心 π 键。画出多中心 π 键的原子轨道重叠示意图。

分析与解答

6-1 本题考查对配合物杂化理论的基本理解。首先元素分析给出了 C、H、N 的质量分数，那么可以直接除以相对原子质量，转化为摩尔比 C : H : N = 32.1 : 24.2 : 6.0，与 $n = 1$ (34 : 24 : 6)和 $n = 2$ (32 : 24 : 6)比较可知 $\boldsymbol{n = 2}$。钌的价电子组态是 $4d^65s^2$，配合物中有两个高氯酸根阴离子，故钌失去两个电子后在 5 个 4*d* 轨道、1 个 5*s* 轨道和 3 个 5*p* 轨道上共有 6 个电子。根据其抗磁性，应占据 3 个 4*d* 轨道，剩余的 6 个空轨道提供给配体的 6 对孤电子对，故为 $\boldsymbol{d^2sp^3}$ **杂化**，配合物呈八面体构型。

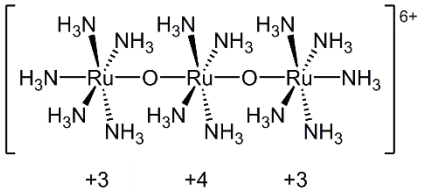
6-2 本题考查配合物的价键与杂化理论。第一问根据“暴露在空气中”可知氧气氧化了过渡金属配合物$[Ru(NH_3)_6]Cl_3$，钌的平均氧化数从+3 变为+10/3；同时为了平衡电荷，水参与反应并提供质子。值得注意的是，题中有“氨水溶液”的描述，且反应也生成氨，所以生成物中不可直接写出

收稿：2017-11-28；录用：2017-11-29
*通讯作者，Email: ctw@pku.edu.cn

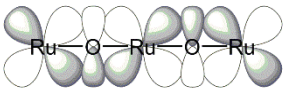
质子。故可写出离子方程式：

$$12[Ru(NH_3)_6]^{3+} + O_2 + 6H_2O \rightarrow 4[Ru_3O_2(NH_3)_{14}]^{6+} + 12NH_4^+ + 4NH_3$$

根据题中“无金属键”和“均为 6 配位”的描述，可知钌红阳离子中两个氧原子提供 4 对孤电子，均为 μ_2-配位；且 NH_3 只有一对孤电子，不可作为桥联配体。所以两个 μ_2-O 只能以 Ru—O—Ru—O—Ru 的形式桥接起三个 Ru 中心，剩下的空位全部留给 NH_3 即可。价态的标注也很容易，首先可以计算出 Ru 的氧化数之和是 10，故只有一个 Ru(III)被氧化。中间的 Ru 连接了两个 μ_2-O，为 4 价；旁边的 Ru 为 3 价。另外，从对称性的角度也可以得出答案：



对于不了解 π 键类型的同学，直接求解 6-2-3 可能比较困难，但是 6-2-4 给了一个明显的提示。根据题意，两个钌和桥氧之间存在除了 σ 配键之外的相互作用，即 *d-p* π 键，中心原子钌提供 *d* 轨道，氧原子提供 *p* 轨道。同时这个 π 键是多中心的，亦即在 Ru—O—Ru 这个链中，两个 *d* 轨道和桥氧的同一个 *p* 轨道以“肩并肩”的形式重叠成键，故这 3 个原子必须共线。所以，6-2-3 中的桥氧必为 ***sp* 杂化**。因此这 5 个原子均共线，三个 *d* 轨道和两个 *p* 轨道可以形成一个共面的五中心的大 π 键，**如下图所示(d_{xz} 与 p_x，或 d_{yz} 与 p_y)**。需要注意的是，成键的轨道的重叠部分相位必须相同。下图所示为 *xz* 平面；在 *yz* 平面上有一套类似的 π 键，此即为题中所述的两套多中心 π 键。



评注

本题考查配合物的基础知识，得分比较容易，但是分析题中 π 键的类型并非易事。同学们需要熟练掌握“特殊”π 键的主要类型：*d-p* π 键，出现在(按价键理论解释的)硫酸根、高锰酸根等化合物中，发生条件为具有空 *d* 轨道中心体和具有孤对 *p* 电子配体之间；*d-d* 反馈 π 键，出现在富电子中心体(后过渡金属)的膦、硫醚、肿等配合物中，发生条件为配体有孤对电子进行 σ 配位，同时有空的 *d* 轨道接收中心体的 *d* 电子；*d-π** 反馈 π 键，出现在一氧化碳、一氧化氮、乙烯等的配合物中，配体有 π^*轨道接收中心体的 *d* 电子；以及离域 *p-p* π 键、多中心 π 键等，同时也要掌握它们的简单分子轨道的画法。

本题中，若同学事先了解 Ru—O 之间可以形成 *d-p* π 键，画出一个 d_{xz} 和 p_x 轨道的重叠，6-2-3 和 6-2-4 就可依类比拓展到多中心情况，迎刃而解。

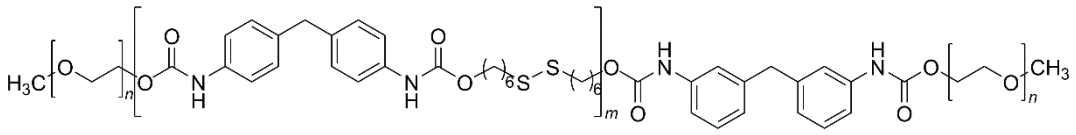
注：按照价键理论，硫酸根的 *d* 轨道参与 π 键的形成；然而计算结果表明，实际上 *d* 轨道的能量相对较高，很少参与成键。

第 7 题

题目(6 分)

嵌段共聚物指由不同聚合物链段连接而成的聚合物。若其同时拥有亲水链段和疏水链段，会形成内部为疏水链段，外部为亲水链段的核-壳组装体(如胶束)。下图所示为一种 **ABA** 型嵌段共聚物，

该嵌段共聚物在水中可以形成胶束并包载药物分子，在氧化或还原的条件刺激下，实现药物的可控释放。

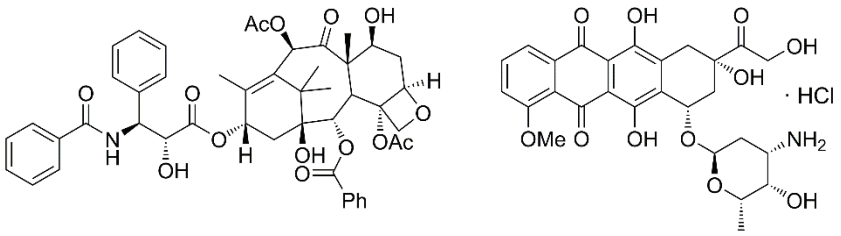


ABA型三嵌段共聚物

7-1 该共聚物的合成方法如下：先使单体 **X** 与稍过量单体 **Y** 在无水溶剂中进行聚合反应，形成中部的聚氨酯链段，随后加入过量乙二醇单甲醚 $CH_3(OCH_2CH_2)_nOH$ 进行封端。写出单体 **X** 与 **Y** 的结构式。

7-2 在氧化还原条件下二硫键可发生断裂，采用 R－S－S－R 简式，写出其断键后的氧化产物 **O** 和还原产物 **R**。

7-3 该嵌段共聚物所形成的胶束可以包载下图中哪种抗癌药物？简述理由。



分析与解答

7-1 聚氨酯的单体通常为异氰酸酯和羟基化合物，将图中聚氨酯切断，得到这两个单体残基 **X** 和 **Y**。通过分析“随后加入过量乙二醇单甲醚”这句话我们很容易得知 **X** 是醇，**Y** 则是异氰酸酯。

X **Y**

7-2 二硫键是一个活泼的化学键，其中硫为−1 价。若**硫被氧化通常生成磺酸 R－SO_3H，被还原则生成硫醇 R－SH**。

7-3 题目中已经提示共聚物内部是疏水段，因此药物若想被包裹(疏水相互作用)，也需要有疏水性。盐酸阿霉素是亲水的铵盐，而紫杉醇是含有大量芳基的疏水化合物。故答案显然是紫杉醇。

知识拓展

部分初学有机化学的考生可能直接断定该反应是最熟悉的酯化反应，**Y** 为 $ArNHCO_2H$；或是酰化反应，**Y** 为 ArNHCOCl。事实上，氨基甲酸并不稳定，会快速发生脱羧过程(这也是 Wolff 氮宾重排等经过异氰酸酯中间体发生的反应最后脱羧的原因)。

此外，注意题中提到了“无水溶剂”。对于通常的均相缩聚反应来说，要点之一就是除去生成的小分子，否则会对平衡产生影响。题目中并没有除去可能生成的水或氯化氢的试剂，而选用了无水溶剂，说明该反应中并没有水、氯化氢等小分子产生。

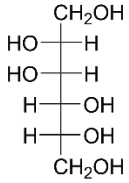
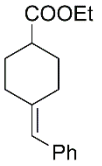
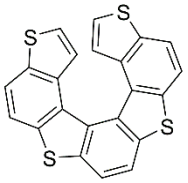
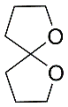
该类反应被称为聚加成反应，与缩聚反应同属于逐步反应，其特点是在催化剂的作用下，单体可以与体系中其他单体分子和任意的聚合物分子反应，发生聚合物的链增长。而生成高分子的另一

类主要的反应是链式反应，其特点是引发剂与单体结合形成活性中心，单体只能和活性中心反应并发生链增长，而不能与其他未活化的分子反应，典型的例子如烯烃的聚合反应。

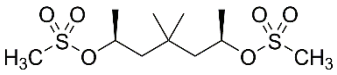
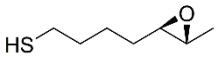
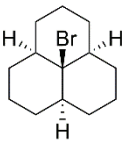
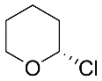
第 8 题

题目(13 分)

8-1 判断以下分子是否有手性。

1	2	3	4	5
				

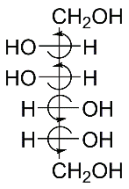
8-2 画出以下反应所得产物的立体结构简式，并写出反应类型(S_N1 或 S_N2)。

反应	原料	反应试剂	产物	反应类型
1		H_2S/KOH		
2		K_2CO_3		
3		H_2O		
4		CH_3－OH		

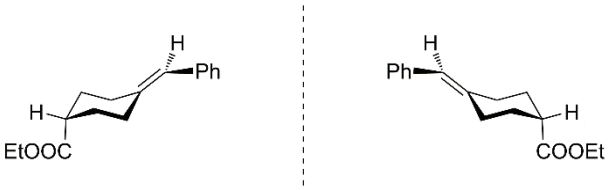
分析与解答

8-1 这是一道考查对化合物手性判断的题目，竞赛中常见的手性化合物可以分为三种：含有单个手性碳原子的化合物(化合物 **1**)，含有手性轴的化合物(化合物 **2**，**4**)和含有手性面的化合物(化合物 **3**)；分子具有手性的充分必要条件是分子不具有对称面、对称中心、S_4 反轴；反之，具有这三种对称元素中的任意一种，则该分子均没有手性。

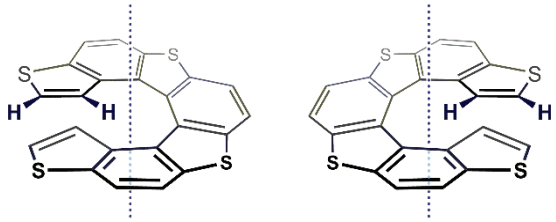
化合物 **1** 是氢化的甘露糖，它的 Fischer 投影式是具有对称中心的，值得注意的是，Fischer 投影式并非反映分子的真实结构，所以通过正常的手性判断，我们发现四个手性碳原子均为 *R* 构型，所以整个分子也是具有手性的。



化合物 **2** 是人类历史上首次合成出的不含手性碳原子的手性化合物，最早由 van't Hoff 提出类似丙二烯类化合物不含有手性碳原子，但是却有对映异构体，具有光学活性。1909 年 Perkin 和 Pope 等人[5]首次合成出了化合物 **2**，并分离出了一对对映异构体。化合物 **2** 不具有对称轴、对称中心和 S_4 反轴，属于具有手性轴的化合物，所以具有光学活性。

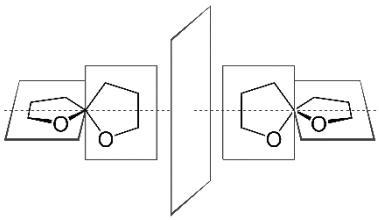


化合物 **3** 是具有手性面的螺苯类类似物，这种化合物手性的判断方法可以根据定义来判断：

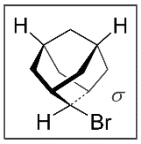


大拇指朝上，其余四指从分子靠下的一端转至靠上的一端握拳，使用的是右手即为右旋，反之为左旋；单纯的判断是否具有手性则依然可以从有无旋转轴、对称面、对称中心和 S_4 轴入手。

化合物 **4** 也属于具有手性轴的化合物(类似丙二烯)，由于环自身的张力限制了螺环碳的构象的改变，所以该化合物具有手性。

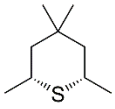


化合物 **5** 是金刚烷衍生物，具有对称面，故不具有手性。

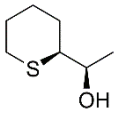


8-2 本题的考查点是对基础反应的反应性和反应位点的判断。

反应 1：本反应是一个很典型的 S_N2 反应，甲磺酸根 $CH_3SO_3^-$ 是一种很好的离去基团，碱性条件下存在的 HS^- 具有较强的亲核性，所以最终生成的均是从磺酸酯背面进攻的产物。

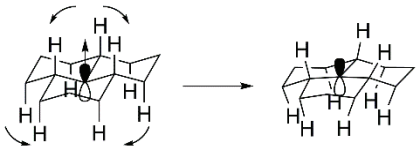


反应 2：本反应与反应 1 类似，也是由 S 作为亲核试剂的 S_N2 反应，在碱性条件下硫醇 RSH 可以脱去质子生成 RS^- (硫的半径较大，硫醇的酸性远大于醇，在这种碱性条件下足以脱去质子)。硫醇负离子是一种较强的亲核试剂，而碱性条件下环氧质子化程度较低，不会以碳正离子的形式、而是以 S_N2 的形式开环，所以最后生成的产物也是立体单一的。

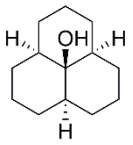


值得注意的是，产物具有两个相邻的手性中心，在答案中都需要被表现出来。

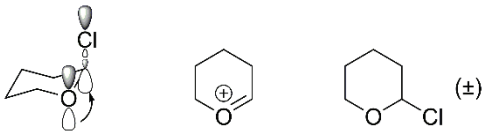
反应 3：本反应主要考点在于对 S_N1 反应和 S_N2 反应的判别及立体化学。反应物中连接 Br 的碳原子为三级碳原子，只可能发生 S_N1 反应。



该反应的立体化学值得注意：通常碳正离子为平面结构，但是这个碳正离子的周围上方(上方左图)有三个邻近的 H 原子，下方有六个稍远的 H 原子。如果碳正离子完全形成了平面结构(上方右图)，在这个结构中上方的三个 H 原子会向外倾斜，而下方的六个稍远的 H 原子会向里收缩，在平面下方造成过大的 1,3-H 排斥。所以实际上碳正离子为了减小构象变化造成的排斥，依然更加倾向于左图的构型。故 H_2O 从位阻更小的下方进攻，最终产生构型保持的产物：



反应 4：本反应可以类比缩醛化反应。该化合物最稳定的构象如左图，氧上的孤对电子填充进入 C－Cl 键的反键轨道，导致 C－Cl 键被削弱甚至断裂，容易形成 sp^2 杂化的中间体(中图)，被消旋化。所以本反应采用的是 S_N1 机理，产物也是一对外消旋的对映异构体(右图)。



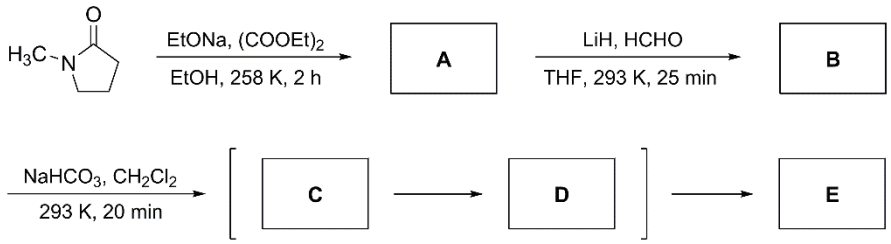
知识拓展

反应 4：这种杂原子的负超共轭效应导致直立键构象占优势的效应称为异头碳效应，α-吡喃糖更稳定也是由于此效应。

第 9 题

题目(10 分)

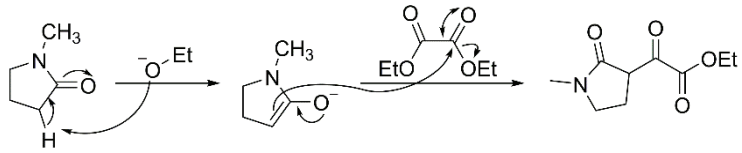
画出以下转换的中间体和产物(**A**–**E**)的结构简式。



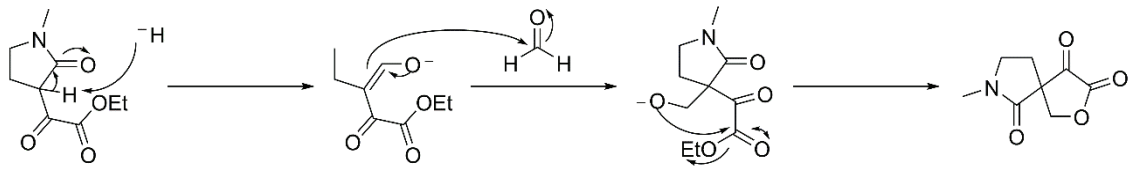
元素分析结果表明化合物 **E** 中含：C 64.84%；H 8.16%；N 12.60%。化合物 **B** 不含羟基。

分析与解答

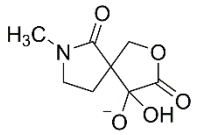
本题是一道简单的有机推断题，题目中给出了元素分析，假设只含 C、H、O、N，可知分子式为 C_6H_9NO。起始物是一个五元环的内酰胺，具有活性氢的位点只有羰基 α 位，所以与 EtONa 反应时应为 α-H 的脱除。另一个反应物是草酸二乙酯，在此条件下的反应位点通常只有羰基碳，所以很容易得出 **A** 的结构：



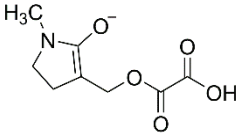
第二步使用 LiH 作为碱，反应位点只有 1,3-二羰基化合物的 α-H。后续反应中加入的 HCHO 和生成的碳负离子反应，生成的氧负离子进一步进攻酯基，形成一个新的五元环内酯：



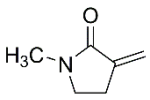
第三步采用了一个弱碱。值得注意的是，有机实验中很少直接使用 $NaHCO_3$ 固体作为反应物，而一般采用其饱和溶液参与反应，此处即是这种情况：第一个中间体是碱性溶液中的 H_2O 作为亲核试剂和分子中亲电能力最强的孤立羰基发生亲核反应，此反应的选择性来源于酯基和酰胺的羰基均有给电子的杂原子所以亲电性较弱，而被进攻的羰基由于邻位羰基吸电子作用所以亲电性更强。反应生成中间体 **C**：



对比产物分子式可知，最终脱除了小分子，故考虑开环分解反应。先发生一步 Claisen 酯缩合逆反应，开环生成中间体 **D**：



最后一步，草酸氢根作为离去基团离去，羰基的 α 位生成一个环外双键，得到产物 **E**，结构式如下：

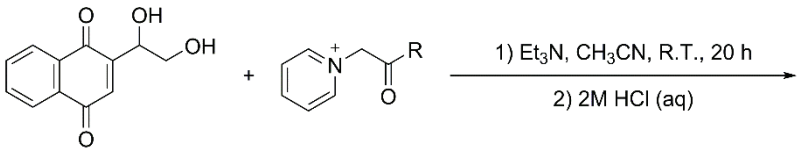


本题的思路清晰，反应也比较基础，感兴趣的同学可以参考以下文献[6]。

第 10 题

题目(7 分)

影响有机反应的因素较多。例如，反应底物中的取代基不同往往会使反应生成不同的产物。



10-1 当 R = CH_3 时，产物为 **A**，分子式为 $C_{15}H_{12}O_4$。研究表明 **A** 不含羟基，它的 ^{1}H NMR ($CDCl_3$, ppm)：δ 1.68 (3H), 2.73–2.88 (2H), 5.57 (1H), 7.72–8.10 (4H)。画出 **A** 的结构简式。提示：δ 不同，氢的化学环境不同。

10-2 当 R = Ph 时，产物为 **B**，分子式为 $C_{20}H_{14}O_4$。研究表明 **B** 含有一个羟基，它的 ^{1}H NMR ($CDCl_3$, ppm)：δ 2.16 (1H), 3.79 (1H), 4.07 (1H), 5.87 (1H), 6.68 (1H), 7.41–7.77 (5H), 7.82–8.13 (4H)。画出 **B** 的结构简式；解释生成 **B** 的原因。

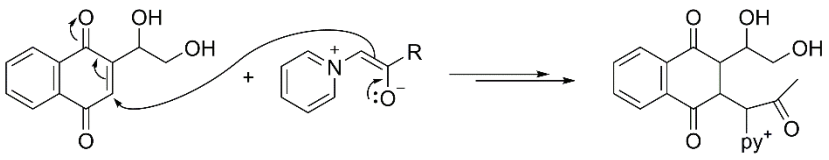
10-3 当 R = OEt 时，产物为 **C**，分子式为 $C_{14}H_{10}O_5$。参照以上实验结果，画出 **C** 的结构简式。

分析与解答

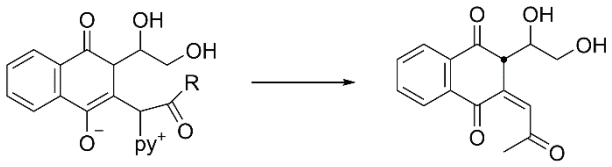
10-1 本题目考查内容为羰基 1,4-加成反应、羰基及其 α-位的各种反应性，并且结合核磁数据考查结构推断和分析。

部分选手在看到核磁数据后，由于此处知识比较薄弱而对该题目失去信心。然而本题的核磁数据由于缺少裂分情况，对解出结构的作用比较小，主要是用来检验猜测出的产物结构。

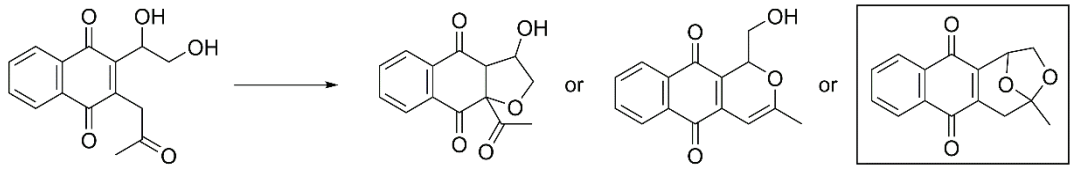
在解读此题目时，首先从分子式信息进行入手，可以知道底物分子式的加和比产物多了 5 个 C、1 个 O、8 个 H 和一个正电荷，很容易对应上是 1 个吡啶分子，1 个 H_2O 和 1 个 H^+。其次分析反应性能：第一个底物有两个羟基作为亲核位点、一个位阻更小的碳原子作为 Michael 加成的亲电位点，而两个羰基不容易被进攻；第二个底物有两个容易被进攻的亲电位点，分别是羰基碳及其 α-位(这个碳原子与 *N*-吡啶基相连)、其 α 位也可以脱质子后作为亲核位点。由于第二个底物中吡啶基和羰基共同的作用，α-H 显出较强的酸性，在碱的作用下容易脱除，并发生 Michael 加成反应：



随后吡啶基在碱性条件下消除：



接下来分析，分子中有两个羟基作为亲核位点，有一个羰基和一个 Michael 加成亲电位点，可能发生三种反应——端羟基 Michael 加成，或一个羟基与羰基关环，或两个羟基与羰基缩酮化。但是，注意到此时上图产物分子中用黑点标记的碳原子在两个产物中都保留了一个氢原子，且不与其他氢原子环境相同。邻位有羰基的三级氢的化学位移不应超过 4，核磁数据中只有一个化学位移超过 5 的 1H 峰，不符合。只利用基础有机化学知识也容易分析：此时的双键在环外，容易转化为环内双键，形成对苯醌环系。据此，预测的三种产物结构应为：



分析三个产物的几组氢的比例，容易判断缩酮产物与核磁谱的氢的比例一致。此外需要注意：在基础有机化学中我们学过，缩酮对碱性条件稳定，所以**缩酮很难在碱性条件下生成或水解**，这步缩酮化反应是酸化后处理时进行的。

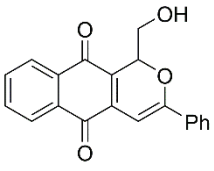
注：原试题中并未标明后处理酸化的步骤，但有机反应的文献中通常只给出反应条件而省略后处理(workup)条件。考生在利用当前条件进行推断时如果无法得到目标产物的结构，最好熟悉这类共识，观察是否可以经过酸化、水解等后处理过程得到目标产物。一个典型的例子是羟醛缩合反应有时在反应体系中只会得到羟基酮，后处理酸化时才会脱水，但是这类反应经常不加后处理的说明而直接写出脱水产物。

10-2 题目已经指出“反应底物中的取代基不同往往会使反应生成不同的产物”，故题目要求选手具有分析比较底物反应性的能力。首先仍然从分子式入手，此处得到的信息比较有限，仍然是失去了 1 个吡啶分子，1 个 H_2O 和 1 个 H^+。但是题目中给出的关键信息是：分子结构中存在一个羟基。同时，若考生对于核磁共振氢谱中的化学位移略有定量的概念，则对解出此题更有帮助。

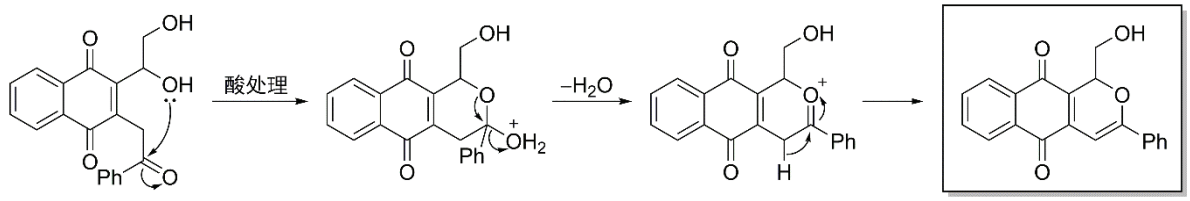
由于产物结构相同，故可以用上题的方式分析。题目中氢的分布是 5 : 4 : 1 : 1 : 1 : 1 : 1，上文三种产物(甲基换为苯基后)中的第二种符合核磁谱。此外，分子内有一个羟基，且 $\delta = 5.87$ 处于烯基氢的特征的化学位移范围(5–6)内，说明有一个烯基氢，如果知道了这点信息，也比较容易判断。

依然进行简要分析，此时比较作为亲核位点的两个羟基：从动力学上来看，显然一级羟基反应性高于位阻更大的二级羟基。但是考虑到反应时间接近 20 h，此处应考虑热力学因素：二级羟基反应后能生成稳定的六元环，稳定性高于一级羟基反应形成的七元环。此处先进行与上一问类似的 1,4-加成反应，随后发生分子内亲核加成反应得到六元环，再脱水形成共轭体系。此处的反应均为热力学控制的反应。答案和后续步骤可能的历程如下。

答案：



反应历程：

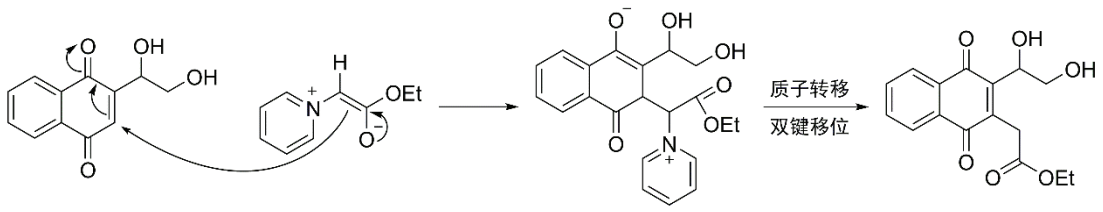


在本题实际考查过程当中，部分选手认为羟基 α-位的两个 H 处于相同的化学环境，而造成了质疑自己原本的判断的现象。

对于本题中的分子，在羟基 α 位上的 CH_2 的两个氢原子处于明显不同的手性环境中(分子中存在一个距离较近的手性碳原子)，属于磁不等价(anisotropic)氢原子，因此化学位移有所区别。

对于生成 **B** 而不生成 **A** 的原因，留意到此处取代基由甲基变为苯环，在 **B** 中形成了较大的共轭体系，根据此处反应时间推测应是有利于热力学产物，故可从热力学上解释 **B** 的成因：烯醇醚的生成促进了较大的稳定共轭体系的生成。

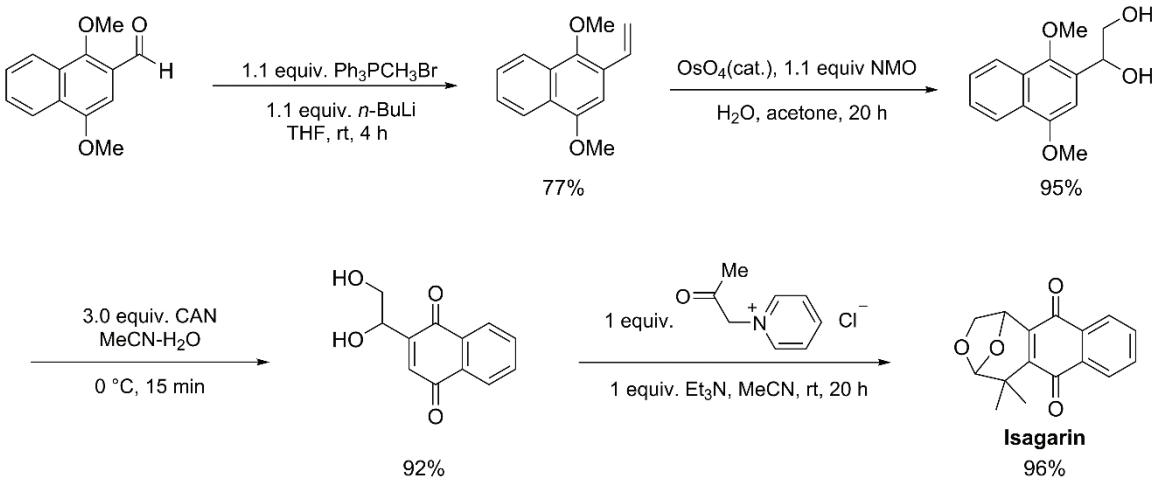
10-3 在 **10-2** 的基础上，由于此时根据分子式推断，减少的片段为 HOEt 和吡啶。酯基能发生酯交换形成内酯，且不能发生类似羰基的缩酮化反应，故此时反应后半部分历程必不可能是按照 **10-1** 进行。分子首先可以进行与 **10-1**、**10-2** 题目中相同的反应：



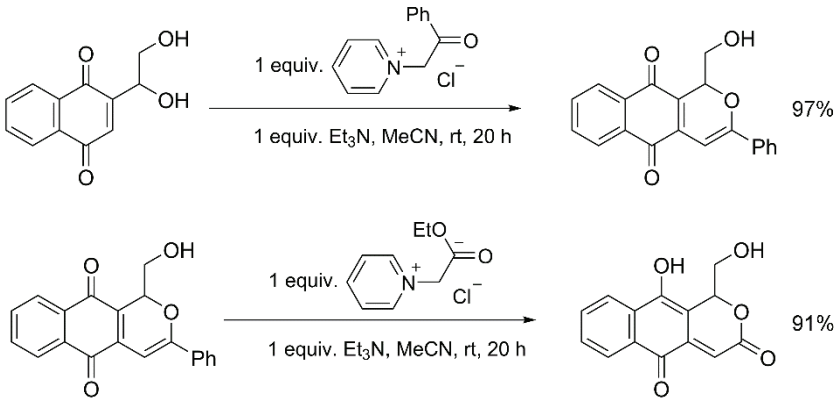
此时再留意到分子内有两个羟基，可以发生形成内酯的反应。由于六元环稳定性高于七元环，容易推测此处形成了六元环内酯。可以写出互为互变异构体的两个合理答案：

知识拓展

本题目的知识来源是 1999 年 Norbert De Kimpe 等人[7]在 *Journal of Organic Chemistry* 的一篇研究文章“Synthesis of Isagarin, a New Type of Tetracyclic Naphthoquinone from Pentas Longiflora”，其中 Isagarin 即为题目当中的 **A** 物质。而当作者对于自己的 Isagarin 的合成路线进行衍生化，试图合成其衍生物时，发现若取代基由甲基换成苯基或酯基，会以极高的收率(98%、99%)发生副反应，得到了三并环的结构。原文中的路线如下：



发生的副反应如下：



由于本题目选取知识来源文章时间较早，谱图等信息较为缺乏，故仅能从数据略加以推知和检验。原文仅仅是指出了反应类型的不同，并未详细分析原因，也并未提出可能的机理和进行进一步实验，仅猜想反应不同的原因是“共轭体系的扩大”。此处作为习题解析，仅提供作为解题的一些思路和建议，并且给出原文。由于原文信息较为缺乏，有兴趣的读者可以进一步查询更多的文献。

参 考 文 献

[1] Schlesinger, H. I.; Brown, H. C.; Finholt, A. E.; Gilbreath, J. R.; Hockstra, H. R.; Hyde, E. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1953,** *75*, 215.

[2] Dong, H.; Yang, H. X.; Ai, X. P.; Cha, C. S. *Int. J. Hydrogen Energy* **2003,** *28*, 1095.

[3] 徐东彦, 张华民, 叶威. 化学进展, **2007,** *19*, 1598.

[4] Maschio, L.; Usvyat, D.; Schütz, M.; Civalleri, B. *J. Chem. Phys.* **2010,** *134706*, 132.

[5] Perkin, W. H.; Pope, W. J.; Walla, O. *J. Chem. Soc*. **1909,** *95*, 1789.

[6] Ishizone, T.; Kitazawa, K.; Suzuki, T.; Kawauchi, S. *Macromol. Symp.* **2013,** *323*, 86.

[7] Kesteleyn, B.; Van Puyvelde, L.; De Kimpe, N. *J. Org. Chem*. **1999,** *64*, 438.