

第 32 届中国化学奥林匹克初赛试题解析(二)

余子迪*

北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

第 7 题

题目

蛋白质中的巯基可以作为配体。多种酶中存在金属-硫簇。在含硫配体的研究中, 得到过一类过渡金属离子与乙二硫醇离子($^-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}^-$, 简称为 edt^{2-})形成的双核络离子 $[\text{M}_2(\text{edt})_4]^{2-}$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Mn}, \text{Fe}$)。它们尽管通式相同, 但结构不同, 在 $[\text{V}_2(\text{edt})_4]^{2-}$ 中, 每个 V 原子周围有六个硫原子配位, 通过两个 V 连线中心有三个相互垂直的 2 次轴; 当金属为 Mn 和 Fe 时, M 周围有五个硫原子配位, 形成四方锥形排布, $[\text{M}_2(\text{edt})_4]^{2-}$ 离子有对称中心。

7-1 画出 $[\text{V}_2(\text{edt})_4]^{2-}$ 的结构。(忽略氢原子)

7-2 画出 $[\text{M}_2(\text{edt})_4]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}$)的结构。(忽略氢原子)

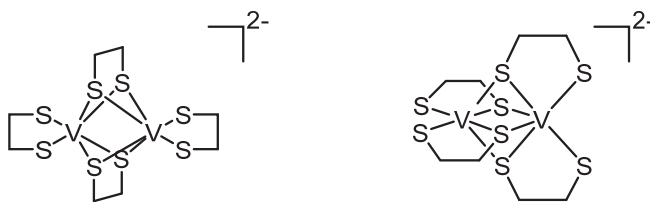
7-3 写出 $[\text{V}_2(\text{edt})_4]^{2-}$ 中钒的价电子组态。磁性测试表明, 它显抗磁性, 简述原因。

7-4 $[\text{Mn}_2(\text{edt})_4]^{2-}$ 可由 MnCl_2 溶液和 $\text{Na}_2(\text{edt})$ 溶液空气中反应得到, 写出反应方程式。

分析与解答

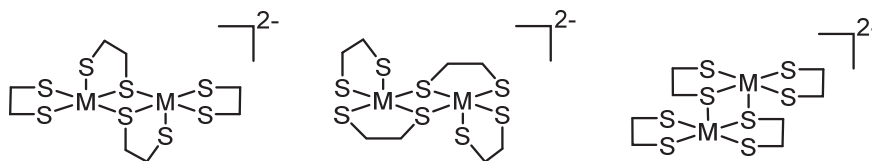
本题的主要难点在于 7-1 和 7-2, 根据题目中提供的对称性的信息画出双核络离子的结构。由于没有“化学上的限制”, 这两题更像是“立体几何”题, 这类题没有什么太多的技巧, 完全依靠个人的空间想象能力。然而, 题干给出的信息并不完美, 符合题意的答案并不止一种。

7-1 根据配位数和配位原子数, 可以很容易算出 8 个 S 原子中的 4 个为桥连二配位的连接方式。符合题意的结构有以下两种:

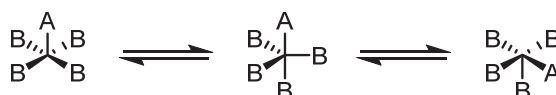


左侧结构中 4 个桥连 S 原子来自两个 edt^{2-} , 右侧结构中 4 个桥连 S 原子则分别来自四个 edt^{2-} 。这两个结构都符合题意中的“通过两个 V 连线中心有三个相互垂直的 2 次轴”。我们也可以进一步写出两个结构的点群, 分别为 D_{2h} 和 D_{2d} (所有的 D_2 点群都包含三个相互垂直的 2 次轴)。

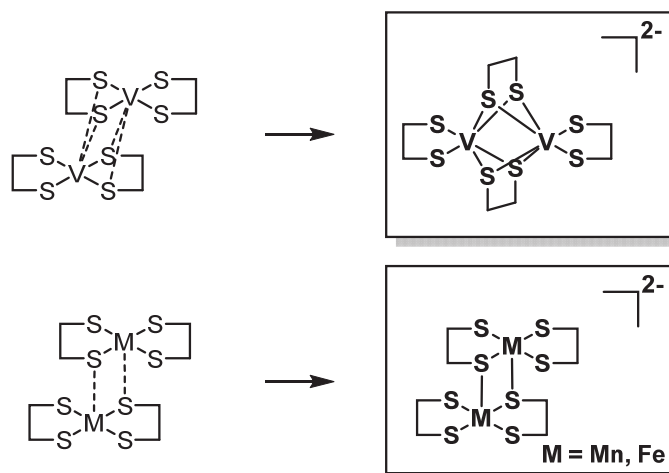
7-2 同样根据配位数和配位原子数, 算出 8 个 S 原子中的 2 个为桥连二配位的连接方式。符合题意的结构有以下三种:



前两个结构为两个四方锥共底棱连接，第三个结构为两个四方锥共用侧棱连接，都存在对称中心。但是事实上，四方锥不同配位环境的原子是可以通过三角双锥过渡态相互转化的。因此上述三个结构是可以相互转变的。

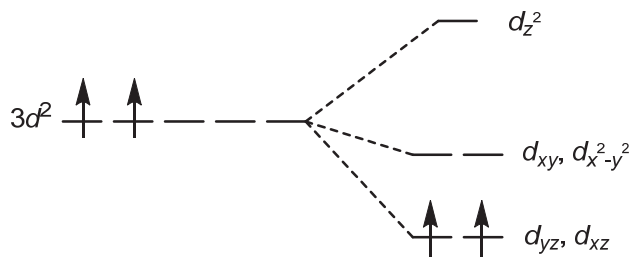


虽然有多个符合题意的答案，但是我们仍可以分析其中的最优解。一般来说，多硫醇配体在和金属离子发生配位时，首先生成单核络离子；由于 S 的半径较大，变形性强，即使是配位的硫原子，和其他金属之间也存在较强的相互作用，因而形成二聚体。其过程如下所示：



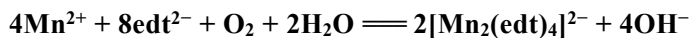
两个平面四方单核络离子相互靠近，通过 S 原子桥连形成双核络离子，上图中的两个结构便是最合理的双核络离子的结构。

7-3 在 $[V_2(edt)_4]^{2-}$ 中，V 为 +3 价，价电子组态为 $3d^2$ 。而 $[V_2(edt)_4]^{2-}$ 中 V 为三棱柱配位，其晶体场分裂如下所示：



在正常情况下，三棱柱构型的 V^{3+} 应该有两个单电子。但是 $[V_2(edt)_4]^{2-}$ 却是抗磁性的，最可能的原因则是 $[V_2(edt)_4]^{2-}$ 中的两个钒之间形成金属-金属双键，使单电子相互成对，呈现抗磁性。

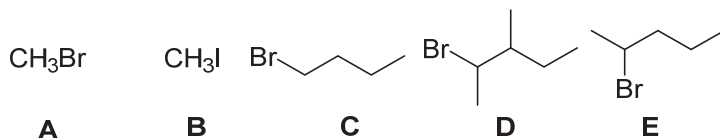
7-4 $[\text{Mn}_2(\text{edt})_4]^{2-}$ 中 Mn 为+3 价, MnCl_2 中 Mn 为+2 价, 通过空气中的氧气氧化完成。根据电子守恒, 可以非常容易地写出反应方程式:



第 8 题

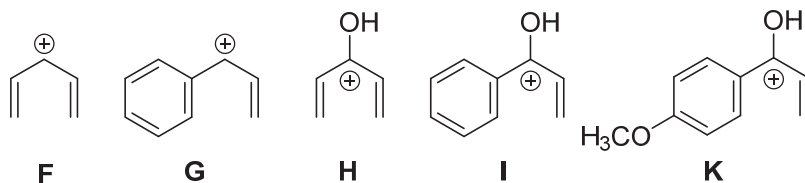
题目

8-1 以下化合物与乙胺均可发生亲核取代反应, 写出亲核取代反应的类型。



8-2 按亲核取代反应进行的快慢, 对以上化合物(用字母表示)进行排序(答题框中, 数字 1 表示最快, 5 表示最慢)。

8-3 判定以下正离子(用字母表示)稳定性的顺序(答题框中, 数字 1 表示稳定性最高, 5 表示稳定性最低)。



分析与解答

本题为有机化学中最简单直接的排序题, 考查的内容也为基础中的基础, 属于“送分”题。

8-1 对于简单的卤代烷烃, 在发生亲核取代反应时, 仅有 $\text{S}_{\text{N}}1$ 和 $\text{S}_{\text{N}}2$ 两种反应机理。这两种反应机理的选择主要与底物的结构、溶剂的极性以及催化剂有关。当氯代烃的碳卤键容易发生异裂的时候, 反应倾向于 $\text{S}_{\text{N}}1$ 机理; 反之, 则倾向于 $\text{S}_{\text{N}}2$ 机理。

三级卤代烃碳卤键异裂后, 生成稳定的碳正离子, 一般发生 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应, 二级卤代烃两者兼有, 一级卤代烃则主要发生 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应; 大极性溶剂和质子溶剂有利于稳定正负电荷, 使反应偏向 $\text{S}_{\text{N}}1$ 机理; 更好的离去基团也有利于 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应的发生; 此外加入一些特殊试剂, 如 Ag^+ , 可以强行解离碳卤键, 从而发生 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应。

本题中的五个化合物均为一级卤代烃或二级卤代烃, 因此主要通过 $\text{S}_{\text{N}}2$ 机理发生亲核取代反应。

8-2 卤代烃的 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应的反应速率和亲核试剂的亲核能力、离去基团的离去能力、溶剂的极性、反应位点的位阻等诸多因素有关。在本题中, 不涉及亲核试剂和溶剂的比较, 我们只须比较离去基团的离去能力和反应位点的位阻即可。

碘相比于溴更易离去, 反应速率更快; 一级卤代烃的位阻最小, 反应速率最快。因此反应速率从 1 到 5 排序分别为: **B**、**A**、**C**、**E**、**D**。

8-3 本小题是关于碳正离子的稳定性, 且只涉及到烯基、苯基和羟基三种。其中, 羟基共轭给电子能力最强, 对邻位的碳正离子的稳定能力最好, 其存在如下共振式:

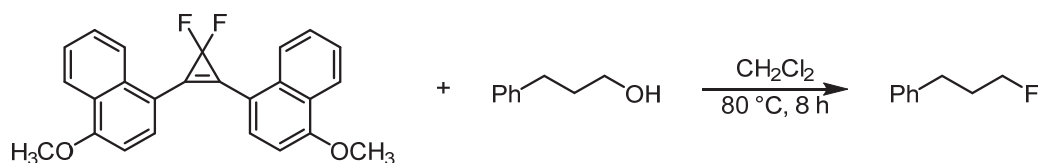


苯环有更大的共轭体系,能更好地分摊正电荷,因此,苄位碳正离子比烯丙位碳正离子更稳定;**K**中甲氧基为给电子基团,相比于**I**稳定性进一步提高。这五个碳正离子的稳定性从1到5分别为:**K**、**I**、**H**、**G**、**F**。

第9题

题目

近年来,我国有机化学家发展了一些新型的有机试剂,如氟化试剂**CpFluors**系列。在这些氟化试剂中,**CpFluors-2**与醇反应可以提高产率、高选择性地生成氟代物:



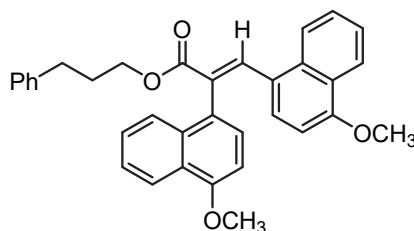
(提示:画结构简式时可用**Ar**代替**CpFluors-2**中的芳香取代基)

9-1 简要解释**CpFluors-2**中C—F键容易断裂的主要原因。

9-2 研究表明,反应体系中存在的痕量水可以加快反应进程,画出**CpFluors-2**与水反应所得产物的结构简式。

9-3 画出3-苯基丙醇氟化过程中三个关键中间体的结构简式。

9-4 研究表明,**9-3**的反应中存在一个重要的副产物,其结构式如下:



画出形成该副产物过程中三个关键中间体的结构简式。

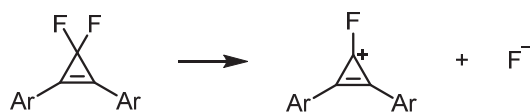
分析与解答

本题给出一个新型反应,通过一步步的提问引导学生发现和理解新反应的反应机理,考查的是学生对有机基础原理的掌握,是一类非常科学并且有趣的题型。

此题难度不大。

本题的新反应是关于醇的卤化(附该反应文献^[1])。如果大家对基础反应掌握得比较好的话,就能得到一些题干中没有给出的信息。事实上,几乎所有醇的卤化反应都是先通过醇的亲核进攻,将羟基转化为易离去基团,再被卤素离子取代。而本题的氟化试剂也不例外。

9-1 此小题既是一个考点,也是出题者给出的提示。**CpFluors-2**的C—F键容易发生断裂,毫无疑问,此处的断裂是异裂:



判断一个反应是否容易发生，我们一般可以通过三个方面判断：反应物、反应条件和反应产物。反应物越不稳定、反应条件越剧烈、反应产物越稳定，则反应越容易发生。

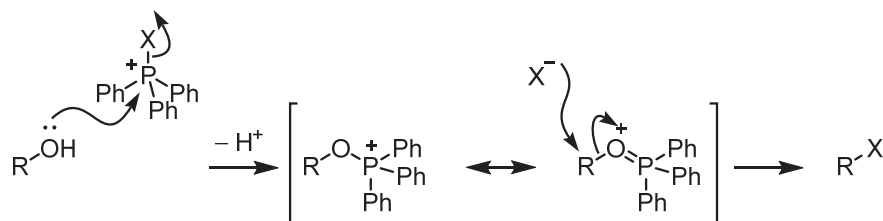
在本题中，反应物 **CpFluors-2** 中虽然含有一个三元环，但是 C—F 键断裂的过程并没有打开三元环，因此无法说明反应物不稳定；仅讨论 **CpFluors-2** 单个化合物，没有反应条件；反应产物为环丙烯正离子，正离子位于烯丙位，并且环丙烯正离子具有休克尔芳香性，反应产物非常稳定。因此，**CpFluors-2** 的 C—F 键容易发生断裂。

9-2 虽然题干中提到“痕量水可以加快反应进程”，但是此小题没有涉及氟化反应，暂时先不考虑。**CpFluors-2** 和水的反应可以看成水的羟基被氟化的过程，或是 **CpFluors-2** 水解的过程。不难写出：

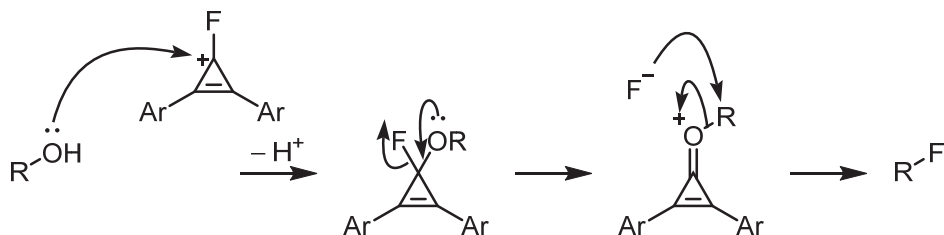


9-3 我们之前提到过，几乎所有醇的卤化反应都是先通过醇的亲核进攻，将羟基转化为易离去基团，再被卤素离子取代。所以，我们不妨将 **CpFluors-2** 的氟化反应与经典的 Appel 反应类比：

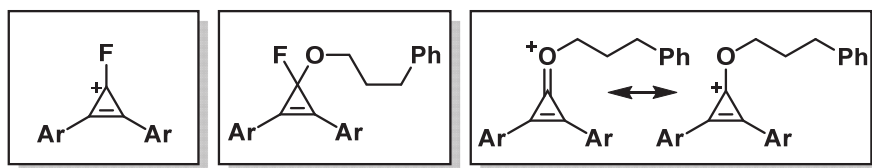
Appel 反应：将羟基转化为易离去的三苯氧磷，再用卤素离子亲核进攻。



CpFluors-2 的氟化反应：完全模仿 Appel 反应，将羟基转化为易离去的环丙烯酮，再用氟离子亲核取代。



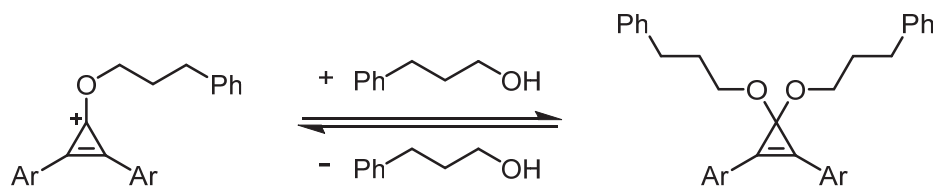
则三个中间体系为：



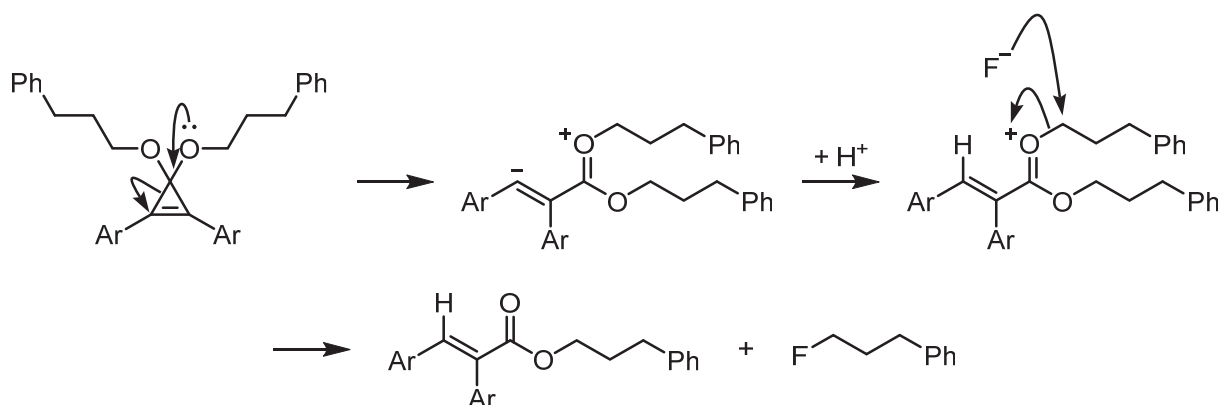
9-4 虽然 **CpFluors-2** 的氟化反应和 Appel 反应非常类似，但仍然存在一些不同：(1) 氟离子的亲核能力相对较弱；(2) 环丙烯的正离子较为稳定。这两点导致了最后一步 S_N2 反应成为了反应的决速步。

至此，我们再回头看痕量水对氟化反应催化的原因。最后一步 S_N2 反应为总反应的决速步，在反应刚开始时，氟离子的浓度很低，仅为 **CpFluors-2** 自发解离出的氟离子。因此，我们不妨可以猜想，痕量水催化的原因是使 **CpFluors-2** 水解出氟离子，提高氟离子的浓度，加速反应发生。

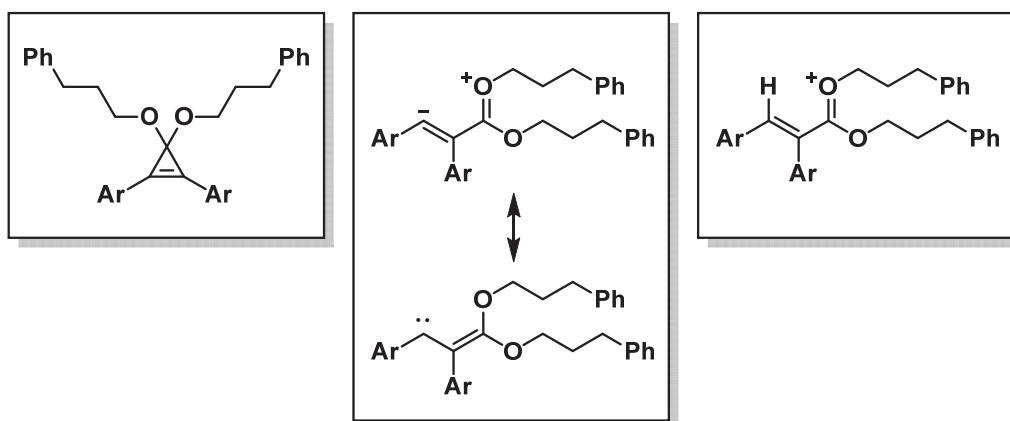
由于 S_N2 反应速率较慢，体系中大量的反应物以中间体的形式存在，就可能存在以下平衡：



对比副产物可知，环丙烯发生了开环：



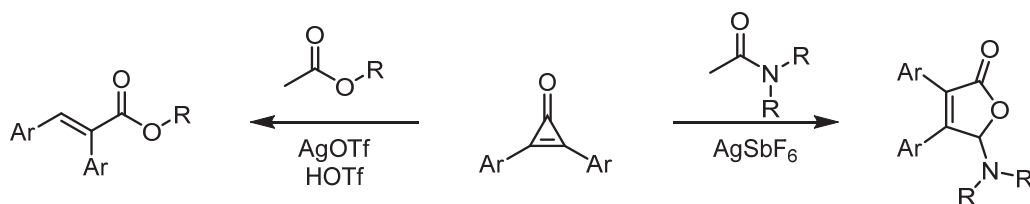
三个中间体为：



思考题

事实上，二芳基环丙烯酮自身并不是一个惰性产物，当体系中存在过量亲核试剂时，就会继续和二芳基环丙烯酮发生反应。

可以尝试画出以下两个过程的反应机理，并比较异同。

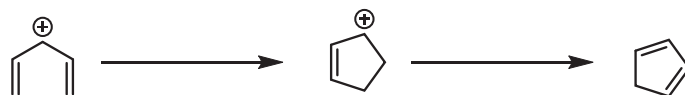


(选自北京大学裴坚老师授“基础有机化学”课程期末考试)

第 10 题

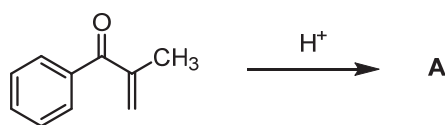
题目

以下正离子可以经过 4π 电子体系的电环化反应形成环戊烯正离子，该离子可以失去质子形成共轭烯烃：

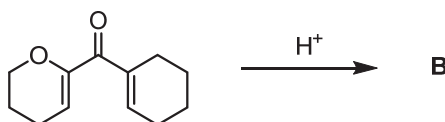


根据以上信息，画出下列反应主要产物的结构简式(产物指经后处理得到的化合物)。

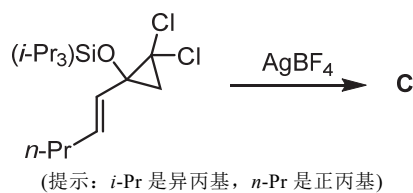
10-1



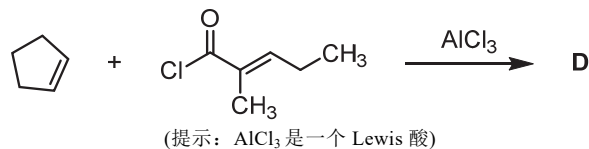
10-2



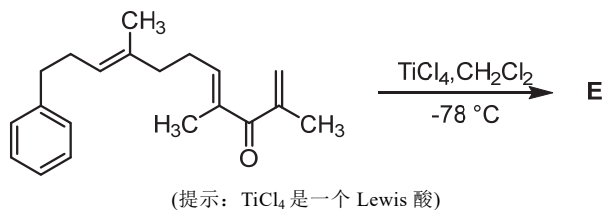
10-3



10-4



10-5

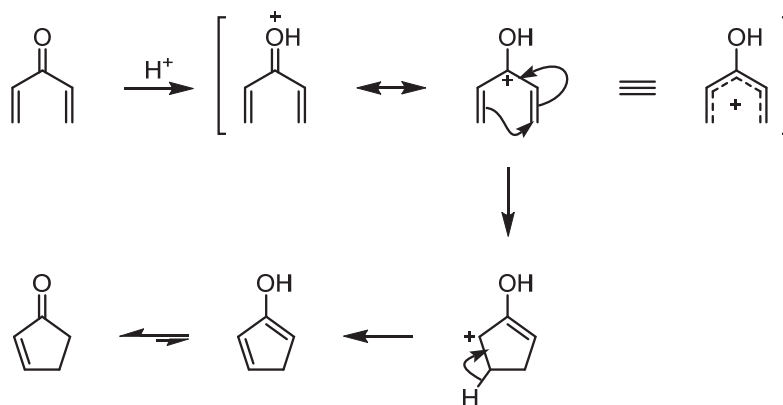


分析与解答

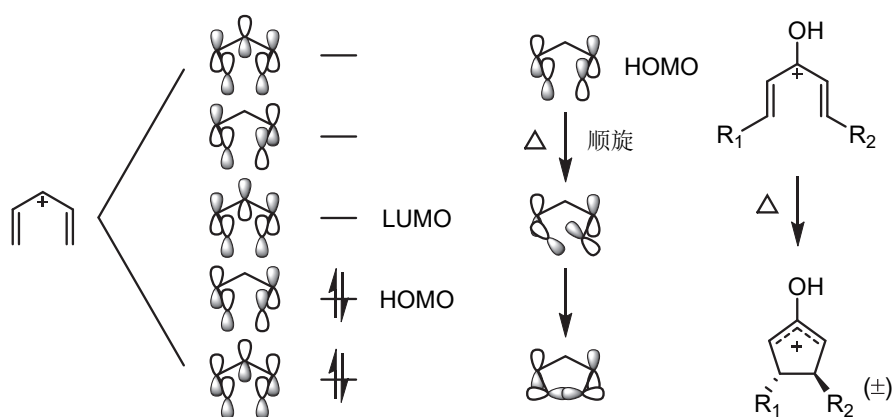
直接选用经典的人名反应，考查对人名反应的理解和运用是初赛常见的题型之一，例如以往的 Vilsmeier 反应、Knoevenagel 反应、Prévost 反应及其 Woodward-Brutcher 改进法等，而本题则是 Nazarov 环化反应。对于这些经典的人名反应，我们需要充分理解其反应试剂和反应条件选择，明晰反应历程；同时，基于这些理解，将其运用至具体的反应底物中，判断反应的选择性以及该人名反应与其他简单反应之间的互动。

Nazarov 环化反应是由 Ivan Nikolaevich Nazarov 在 1941 年研究烯丙基乙烯基酮的重排时发现的。Nazarov 环化反应最关键的步骤是形成一个 4π 电子体系环正离子，最初是由二乙烯基酮在质子酸或者 Lewis 酸催化下形成的。而如今，只要是经历类似的 4π 电子体系环正离子中间体的反应，即使是反应底物和反应条件不同，也被归入 Nazarov 反应之中。

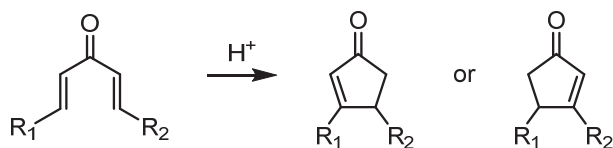
Nazarov 反应的一般机理如下所示：



Nazarov 反应已经被证实为一个分子内电环化的过程：首先，二乙烯基酮在质子酸或者 Lewis 酸的催化下形成戊二烯正离子，然后按照 Woodward-Hoffman 规则发生热允许的 4π 电子体系顺旋电环化过程，生成环戊烯正离子。戊二烯正离子的前线轨道和顺旋电环化过程如下图所示：

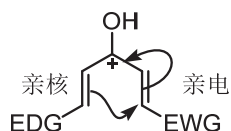


此外，我们还可以观察到，Nazarov 反应的产物环戊烯基酮并不是一个结构对称的产物。因此，当原料二烯基酮两个乙烯基上的取代基 R_1 和 R_2 不同时，就可能会生成两种产物：

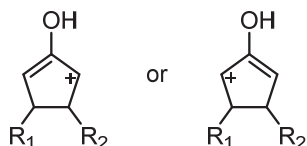


根据 Nazarov 反应的反应机理，我们可以推断出主要产物，有两种方法：

1) 反应机理中，电子从一个烯基流向另一个烯基。因此，我们可以将原料中的两个烯基区分为亲核烯基和亲电烯基。根据取代基的给电子性或吸电子性，我们就能判断出电子流动的方向，从而得到最终产物的正确结构。

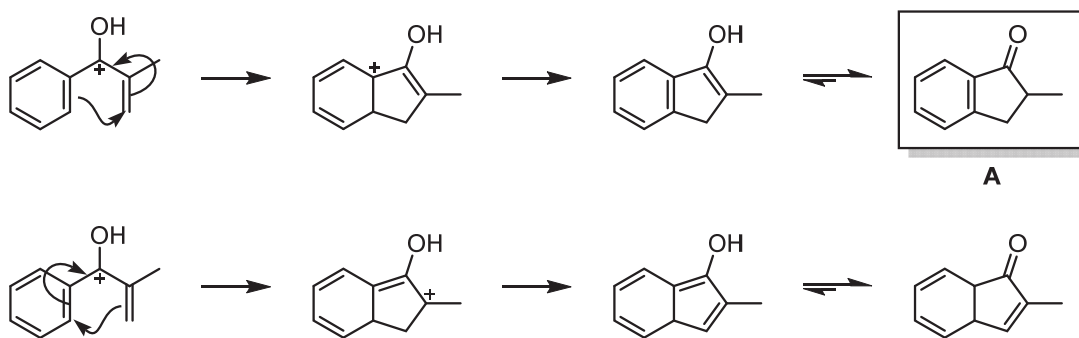


2) Nazarov 反应终究是一个碳正离子重排的过程，因此根据关键中间体碳正离子的稳定性或产物的稳定性，也能推断产物的结构。



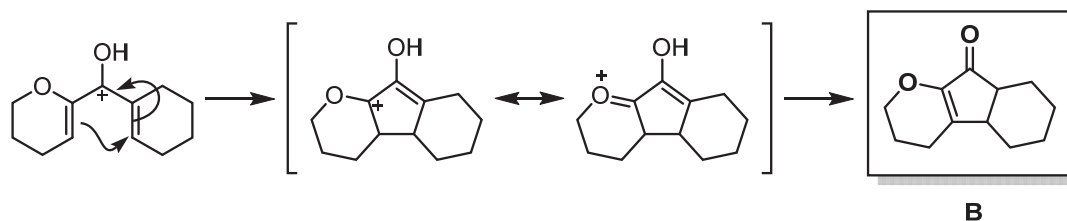
以上便是我们对于 Nazarov 反应的简单理解，基于这些理解，本题也就迎刃而解了。

10-1 比较苯环和烯烃的亲核和亲电性较为困难，相较而言，比较产物的稳定性更为直观：



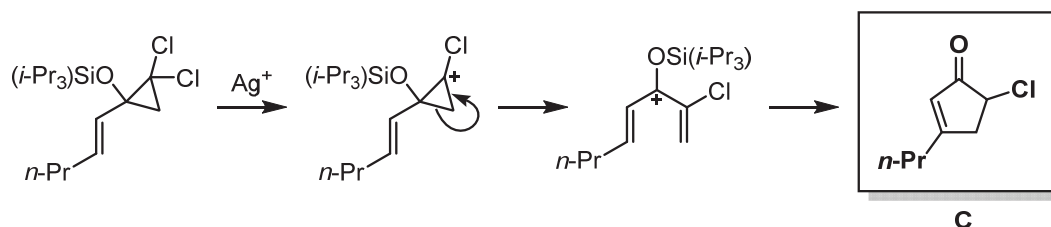
产物的比较：具有完整苯环的产物能量更低。

10-2 氧具有更强的给电子能力，因此电子从左侧双键流向右侧双键：



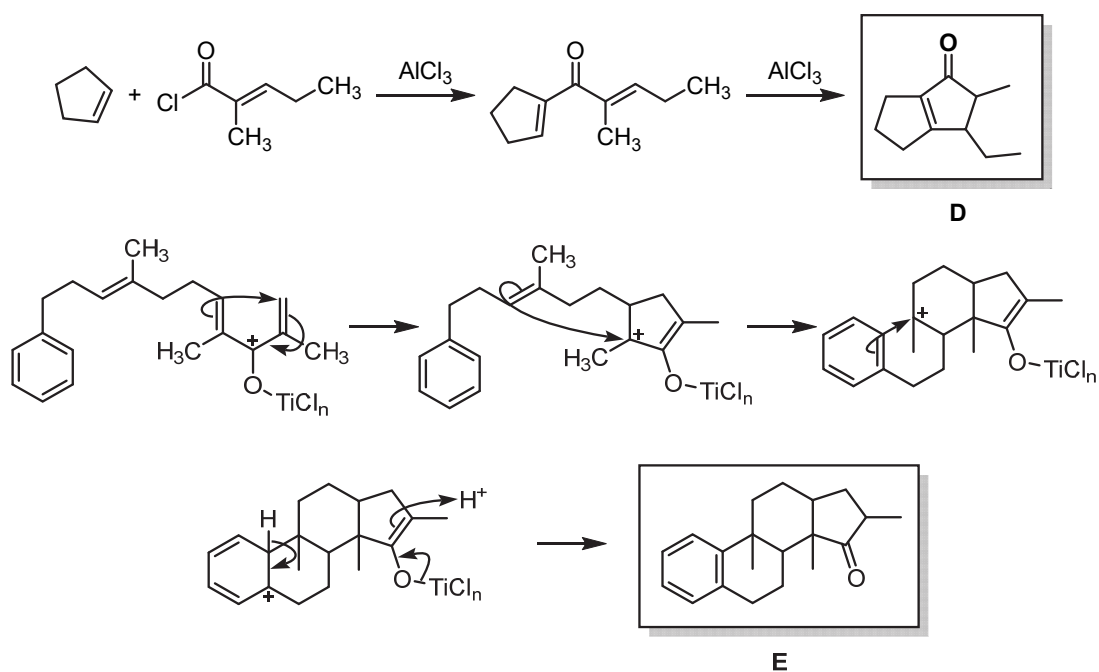
当然，也可以比较中间体碳正离子的稳定性和产物的稳定性：氧的给电子能力能够稳定碳正离子，氧和双键共轭也能使体系能量降低。

10-3 此小题是 Nazarov 反应的经典变体之一，通过银离子催化烯丙基二氯环丙烷的阳离子开环，也能得到类似的 4π 电子体系正离子，发生 Nazarov 环化反应^[2]。



丙基为给电子基团，氯为吸电子基团，根据上述方法可以非常容易得到 **C** 的结构。

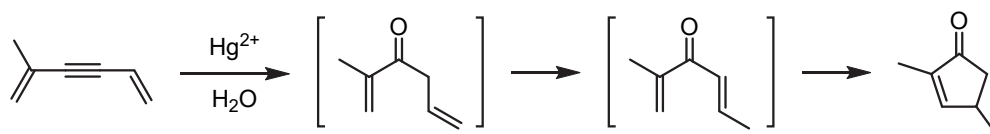
10-4、10-5 这两个小题则稍微复杂一些，将 Nazarov 反应和其他简单反应串联实现的“一锅煮”方法。**10-4** 是通过 Lewis 酸催化生成 Nazarov 反应的前体，在 Lewis 酸催化下继续发生 Nazarov 反应；而 **10-5** 则是通过亲核试剂(分子内的双键)捕获 Nazarov 反应的碳正中间体，继而发生多米诺反应。



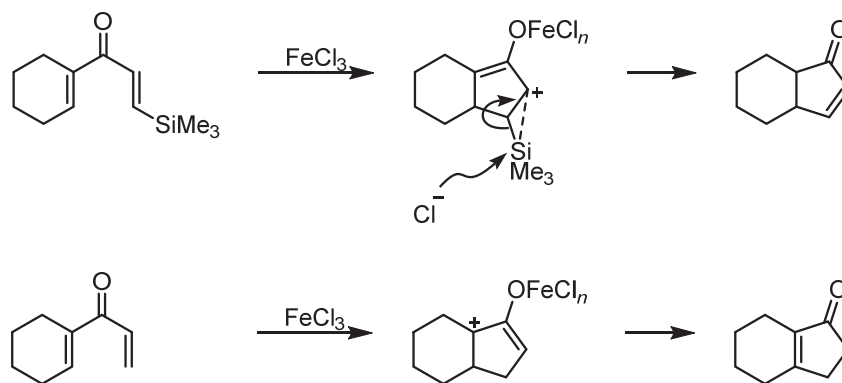
知识扩展

Nazarov 反应具有多种变体形式，许多底物在一定条件下都能得到 Nazarov 反应关键的戊二烯阳离子中间体，继而发生环化反应。以下列举出其中的一部分：

1) 通过炔的汞化水合得到二烯基酮前体^[3]：



2) 通过硅基诱导双键的位置^[4]:



评析

我们曾不止一次在试题解析中强调基础反应和经典人名反应的重要性，不论是多么复杂的有机化学反应，总能将其分解为几个经典过程的组合。对经典人名反应的熟练掌握，有利于我们对陌生反应的快速理解。

本题作为有机压轴大题，相较往年难度有很大的降低。

参 考 文 献

- [1] Li, L.; Ni, C.; Wang, F.; Hu, J. *Nat. Commun.* **2016**, 7, 13320.
- [2] Grant, T. N.; West, F. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128 (29), 9348.
- [3] Kürti, L.; Czako, B. *Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis*, 1st ed.; Elsevier Academic Press: Burlington, MA, 2005; pp 304–305.
- [4] Denmark, S. E.; Jones, T. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2642.