

2022年北京大学中学生化学研讨营试题

参考答案和评分标准

说明：本答案由 δ 协会成员独立编写，无任何外界成员参与。我们参考了赛后两场讲座的讲稿，希望做到准确无误。因我们水平有限，如有答案上的争议，请去信至 3045202162@qq.com。本文件将会附有组织的水印（但不加密），如有不便自行去除即可，版权等事谢绝探讨。

第一部分 无机化学

第 1 题（10 分）

1-1 次磷酸 H_3PO_2 及其盐类具有还原性，次磷酸钠盐为一水合物，在工业上被广泛用于表面镀镍过程。利用次磷酸钠和 NiSO_4 配成化学镀液，控制 $\text{pH}=4\sim 6$ ，在金属表面镀镍时次磷酸盐被氧化成亚磷酸盐。

1-1-1 写出次磷酸钠盐的化学式。

1-1-2 写出化学镀镍反应的离子方程式。

1-1-1（1 分）

$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ （其他答案不得分）

1-1-2（2 分）

$\text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{HPO}_3^{2-} + \text{Ni} + 3\text{H}^+$ （2 分）

1-2 向次磷酸中加入 CuSO_4 水溶液，加热到 $40\sim 50^\circ\text{C}$ ，析出一种红棕色的难溶物 **A**，反应所得溶液中含有硫酸和磷酸，X 射线衍射证实 **A** 是一种类似于纤锌矿（ ZnS ）的六方晶体。温度超过 60°C 时，**A** 发生分解，生成铜和一种无色气体。

1-2-1 写出 **A** 的化学式。

1-2-2 写出次磷酸和 CuSO_4 水溶液反应的方程式。

1-2-3 写出 **A** 分解反应的方程式。

1-2-4 **A** 在氯气中会剧烈反应，写出该反应的方程式。

1-2-1（1 分）

A: CuH （1 分）

1-2-2（2 分）

$3\text{H}_3\text{PO}_2 + 4\text{CuSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{CuH} + 3\text{H}_3\text{PO}_4 + 4\text{H}_2\text{SO}_4$ （2 分）

1-2-3（2 分）

$2\text{CuH} = 2\text{Cu} + \text{H}_2$ （2 分）

1-2-4（2 分）

$2\text{CuH} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{CuCl}_2 + 2\text{HCl}$ （2 分）

第 2 题（24 分）

无机化合物 **A** 是白色固体，它不溶于水，是一个很强烈的爆炸物。当温度高于 250°C 时，它分解为固体 **B** 和气体 **C**（反应 1）， 300°C 时发生剧烈爆炸。**A** 与溴反应迅速，生成物中也含有气体 **C**（反应 2）。固体 **B** 不溶于水或盐酸，但可以溶于热的稀硝酸，得到溶液 **D** 和无色气体 **E**（反应 3）。**E** 无色，遇空气变为红棕色，溶液 **D** 用盐酸处理时得一白色沉淀 **F**（反应 4）。气体 **C** 一般不发生化学反应，但与热的金属镁作用可生成白色固体 **G**（反应 5），**G** 与水作用得到另一种白色沉淀 **H** 和气体 **I**（反应 6），气体 **I** 可使湿润的 pH 试纸迅速变蓝。化合物 **A** 也可由一种弱酸 **J** 和溶液 **D** 制得，反应非常灵敏（反应 7）。

2-1 写出 **A**~**J** 各物质的化学式。

2-2 写出反应 1~7 的方程式并配平。

2-1 (10 分)

| | | | | |
|------------------|--------------------------------|---------------------|-------------------|-----------------|
| AgN ₃ | Ag | N ₂ | AgNO ₃ | NO |
| A | B | C | D | E |
| AgCl | Mg ₃ N ₂ | Mg(OH) ₂ | NH ₃ | HN ₃ |
| F | G | H | I | J |

2-2 (14 分)

反应 1: $2\text{AgN}_3 = 2\text{Ag} + 3\text{N}_2$ (2 分)

反应 2: $2\text{AgN}_3 + \text{Br}_2 = 2\text{AgBr} + 3\text{N}_2$ (2 分)

反应 3: $3\text{Ag} + 4\text{HNO}_3 = 3\text{AgNO}_3 + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ (2 分)

反应 4: $\text{AgNO}_3 + \text{HCl} = \text{AgCl} + \text{HNO}_3$ (2 分)

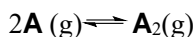
反应 5: $3\text{Mg} + \text{N}_2 = \text{Mg}_3\text{N}_2$ (2 分)

反应 6: $\text{Mg}_3\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 3\text{Mg(OH)}_2 + 2\text{NH}_3$ (2 分)

反应 7: $\text{HN}_3 + \text{AgNO}_3 = \text{AgN}_3 + \text{HNO}_3$ (2 分)

第 3 题 (26 分)

将纯净的 NO 气体收集于带可控活塞的密闭容器中, 起始压强为 100 kPa 并加热至 50°C, 发现 NO 按如下方式反应且反应完全: 3 分子 NO 转化为 2 分子三原子化合物, 其中一种为顺磁性物质 **A**, 另一种为抗磁性物质 **B**, 将温度维持在 50°C, 使体系压强保持 100 kPa, 称为状态 I; 之后保持体系的体积不变, 自然冷却至 25°C 即到达状态 II。已知在上述过程中, **B** 不发生化学反应, 而 **A** 在该温度区间有下述二聚平衡 (所有气体均按理想状态处理):



3-1 写出 NO 转变的反应方程式。

3-2 计算 **A** 二聚反应在 25°C 和 50°C 时平衡常数 (设焓变与熵变不随温度改变)。

3-3 计算状态 I 体系中各气体的分压以及 **A** 的摩尔浓度。

3-4 计算体系在状态 I 的体积 (V_1) 与起始体积 (V_0) 的比。起始是指假设 NO 未反应时。

3-5 计算状态 II 体系的平均摩尔质量。

部分热力学数据如下

| 物种 | $\Delta_f H_m^\ominus$ (kJ mol ⁻¹) | S_m^\ominus (J mol ⁻¹ K ⁻¹) |
|---------------------------|--|--|
| A (g) | 33.18 | 240.1 |
| A ₂ (g) | 9.16 | 304.3 |

3-1 (2 分)

A 是 NO₂、**B** 是 N₂O

$3\text{NO}(\text{g}) = \text{NO}_2(\text{g}) + \text{N}_2\text{O}(\text{g})$ (2 分)

3-2 (6 分)

$\Delta_r H_m^\ominus = (9.16 - 33.18 \times 2) \text{ kJ mol}^{-1} = -57.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ (1 分)

$\Delta_r S_m^\ominus = (304.3 - 240.1 \times 2) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = -175.9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (1 分)

$\Delta_r G_m^\ominus(25^\circ\text{C}) = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus = -4.78 \text{ kJ mol}^{-1}$ (1 分)

$\Delta_r G_m^\ominus(50^\circ\text{C}) = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus = -0.384 \text{ kJ mol}^{-1}$ (1 分)

$K_p^\ominus(25^\circ\text{C}) = \exp[-\Delta_r G_m^\ominus(25^\circ\text{C}) / RT] = 6.89$ (1 分)

$K_p^\ominus(50^\circ\text{C}) = \exp[-\Delta_r G_m^\ominus(50^\circ\text{C}) / RT] = 1.15$ (1 分)

3-3 (8 分)

状态 I 下, NO₂ 转变为 N₂O₄ 的标准平衡常数 $K_p^\ominus = 1.15$ 。

由于 NO 完全转化, 此时体系中只有三种组成: NO₂、N₂O 和 N₂O₄。

设状态 I 中 NO₂、N₂O 和 N₂O₄ 的分压分别为 x 、 y 、 z (bar)。

总压为 1 bar, 那么 $x + y + z = 1$ (1 分)
 由平衡常数, 有 $z = 1.15x^2$ (1 分)
 由原子比(N:O = 1:1), 有 $x + 2y + 2z = 2x + y + 4z$ (1 分)
 解得 $x = 0.322$ bar, $y = 0.559$ bar, $z = 0.119$ bar (3 分)
A 的摩尔浓度为: $c = p/RT = 1.20 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (2 分)

3-4 (4 分)
 设起始时 NO 共有 3 mol (50°C, 100 kPa)
 达平衡后, 由物料守恒, 设 NO₂、N₂O 和 N₂O₄ 的量分别为 a 、 b 、 c (mol)。
 有 $a + 2b + 2c = 3$ (1 分)
 $a/b = 0.322/0.559 = 0.576$ (1 分)
 $a/c = 0.322/0.119 = 2.706$ (1 分)
 解得 $a = 0.576$ mol, $b = 0.999$ mol, $c = 0.213$ mol
 故 $n_1 = 1.788$, $V_1:V_0 = 1.788:3 = 0.596$ (1 分)

3-5 (6 分)
 延续 3-4 的假设, 此时 $n(\text{N}_2\text{O}) = 0.999$ mol, 我们隔离处理:
 状态 II 下, NO₂ 转变为 N₂O₄ 的标准平衡常数 $K_p^\ominus = 6.89$ 。
 由物料守恒, 此时 NO₂ 和 N₂O₄ 满足:
 $p(\text{N}_2\text{O}_4) + p(\text{NO}_2) + p(\text{N}_2\text{O}) = (273.15 + 25) / (273.15 + 50) = 0.923$ (1 分)
 $p(\text{N}_2\text{O}_4) = 6.89p^2(\text{NO}_2)$ (1 分)
 $p(\text{N}_2\text{O}) = p(\text{NO}_2) + 2p(\text{N}_2\text{O}_4)$ (1 分)
 解得 $p(\text{NO}_2) = 0.168$ bar, $p(\text{N}_2\text{O}_4) = 0.195$ bar, $p(\text{N}_2\text{O}) = 0.559$ bar (1 分)
 故 $n(\text{Total}) = 1.648$ mol (1 分)
 $m = 3 \times (14.01 + 16.00) = 90.03$ g $M = m/n(\text{Total}) = 54.63$ g mol⁻¹ (1 分)

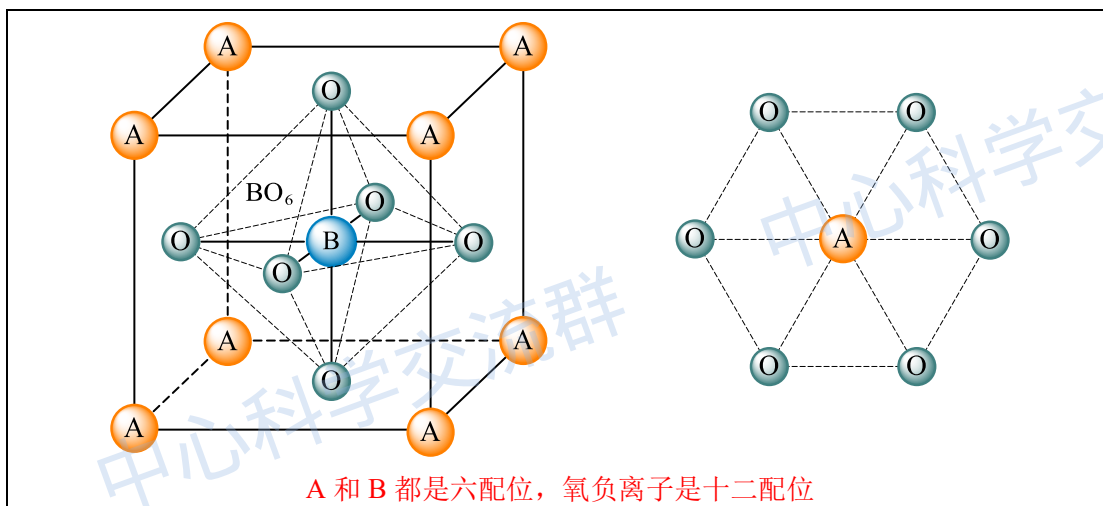
第 4 题 (20 分)

正负离子半径相近时可联合进行密堆积。在光电、催化等领域都有重要应用的钙钛矿 ABO₃ 型材料中, 半径大的正离子 **A** 与氧离子联合作密堆积, 正离子 **B** 填氧离子形成的八面体空隙中。立方钙钛矿中 **A-O** 密置层作立方密堆积, 其中 **BO**₆ 八面体共顶点连接; 六方钙钛矿中 **A-O** 密置层作六方最密堆积, 其中 **BO**₆ 八面体共面连接, 高价正离子之间的距离很短, 对材料的电子结构和性能有显著影响, 该类结构的材料也是研究热点之一。

- 4-1 画出 **A-O** 联合密堆积层结构示意图并示出二维周期。
- 4-2 以 **A** 离子为原点, 写出立方钙钛矿结构中一个晶胞内所有原子的坐标。
- 4-3 以 **A** 离子为原点, 写出六方钙钛矿结构中一个晶胞内所有原子的坐标。
- 4-4 假设氧离子 (半径为 140pm) 相互接触, 计算上述两种结构中 **B** 离子之间的距离。

4-1 (4 分)

(4 分)



4-2 (4分)

立方钙钛矿：A(0,0,0) (不计分)

$B(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ (1分)

$O(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0), (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}), (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ (3分)

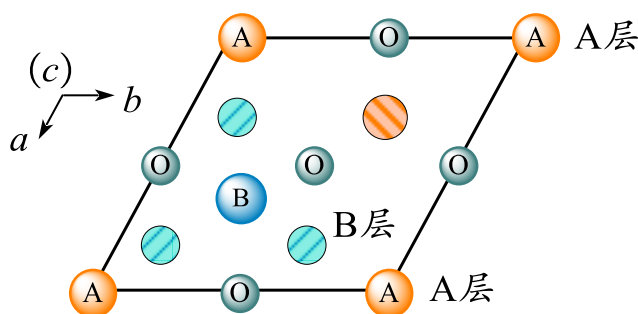
4-3 (6分)

六方钙钛矿：A(0,0,0) (不计分)、 $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2})$ (1分)

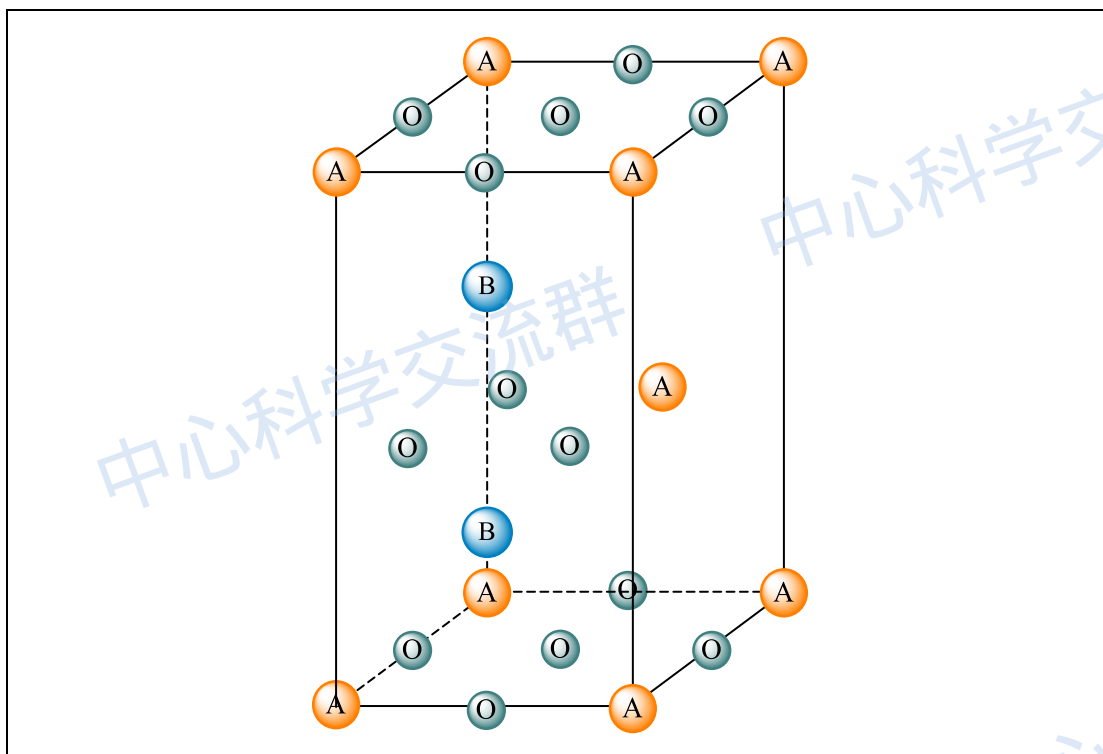
$B(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}), (\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4})$ (2分)

$O(\frac{1}{2}, 0, 0), (0, \frac{1}{2}, 0), (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0), (\frac{1}{3}, \frac{1}{6}, \frac{1}{2}), (\frac{5}{6}, \frac{1}{6}, \frac{1}{2}), (\frac{2}{3}, \frac{5}{6}, \frac{1}{2})$ (3分)

晶胞取出方式相当于立方钙钛矿的体对角线方向



堆积模型：B 填入 $[O_6]$ 八面体空隙，A 填入 $[O_6]$ 三棱柱空隙。

**4-4 (6分)**

立方钙钛矿中，B离子处于八面体中心，八面体共顶点链接， $d(\text{B-B}) = a_c$

$d = 396 \text{ pm}$ (3分)

六方钙钛矿中，B离子处于八面体中心，八面体共面连接

$d(\text{B-B})$ 距离等于B离子到八面体面心距离的两倍

$d = 229 \text{ pm}$ (3分)

第5题 (16分)

酸性介质中，重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ，式量 294.18)可以氧化一级醇，使之变为酸，该反应可用于酒中醇含量的测定。

重铬酸钾标准溶液配制与应用：称取 0.7500g 重铬酸钾溶解于 125mL 蒸馏水，缓慢加入 70mL 浓硫酸，搅拌均匀。冷却至室温后，定量转移至 250mL 容量瓶，以蒸馏水稀释至刻度。取 25.00mL 重铬酸钾溶液，用硫酸亚铁铵溶液滴定，消耗 25.20mL(V_0)。

为测定某酒中的乙醇含量，移取 1.00mL 酒至 100.0mL 容量瓶，以蒸馏水稀释至刻度，摇匀。取 10.00mL 上述溶液至具塞锥形瓶，在冰水浴条件下缓慢加入 25.00mL 所配重铬酸钾标准溶液。反应 30 分钟后，以上述硫酸亚铁铵溶液滴定至终点，消耗 10.40mL(V_1)。

5-1 写出重铬酸钾氧化乙醇的反应式并配平，指出氧化反应前后溶液颜色的变化。

5-2 写出并配平亚铁离子与重铬酸钾的反应。

5-3 计算重铬酸钾标准溶液和硫酸亚铁铵溶液的浓度。

5-4 乙醇的密度为 0.789 g mL^{-1} ，计算酒中醇（以乙醇计）的体积百分含量($V/V\%$)。

5-1 (4分)

颜色：由黄色逐渐变为绿色 (2分)

5-2 (2分)**5-3 (3分)**

计算重铬酸钾标准溶液的浓度：

$$c = m / MV = 0.7500 / (294.18 \times 0.250) = 0.0102 \text{ mol L}^{-1} (0.010198) \text{ (1 分)}$$

故重铬酸钾标准溶液的浓度为 $0.0102 \text{ mol L}^{-1}$

由标定反应， $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \sim 6\text{Fe}^{2+}$

那么 $6cV(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = c(\text{Fe}^{2+})V_0$ (1 分)

代入数据，解得 $c(\text{Fe}^{2+}) = 0.0607 \text{ mol L}^{-1} (0.06070)$ (1 分)

故待测 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 的浓度为 $0.0607 \text{ mol L}^{-1}$

5-4 (7 分)

10.00 mL 稀释后的原液相当于 0.100 mL 原酒 (1 分)

计算重铬酸钾的过量：

$$n_{\text{excess}}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 1/6 c(\text{Fe}^{2+})V_1 = 0.1052 \text{ mmol} \text{ (1 分)}$$

初始加入重铬酸钾的量：

$$n_0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = cV = 0.0102 \text{ mol L}^{-1} \times 25.00 \text{ mL} = 0.2550 \text{ mmol} \text{ (1 分)}$$

被乙醇所消耗的重铬酸钾：

$$n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = n_0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) - n_{\text{excess}}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 0.2550 \text{ mmol} - 0.1052 \text{ mmol} = 0.1498 \text{ mmol} \text{ (1 分)}$$

因为 $2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \sim \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$

$$\text{那么 } n(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}) = 1.5n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 0.2247 \text{ mmol} \text{ (1 分)}$$

$$\text{对应纯乙醇的体积是 } V = nM / \rho = 0.0131 \text{ mL} \text{ (1 分)}$$

$$\text{乙醇的浓度是 } 13.120 \%(\text{V/V}) \text{ (1 分)}$$

第 6 题 (10 分)

葡萄酒制作中常加入二氧化硫，以控制酵母菌的发酵，从而获得不同类型的葡萄酒。二氧化硫也可控制杂菌，以免破坏葡萄汁；发酵过程结束后，仍需二氧化硫去除残留酵母菌。但是，过高含量的二氧化硫对人体有一定危害。欧盟规定红葡萄酒中二氧化硫的最高含量为 160mg/L ，可采用标准碘溶液滴定葡萄酒中的二氧化硫。移取 25.00mL 0.01560mol/L 的硫代硫酸钠标准溶液于锥形瓶中，加入 0.5mL 淀粉指示剂，以碘溶液滴定至淡蓝色，消耗碘标准溶液 $20.60\text{mL}(V_1)$ 。

移取 25.00mL 葡萄酒样品于碘量瓶中，置冰水浴中，加 0.5mL 配制好的淀粉指示剂， 5mL 硫酸溶液，用标定好的碘标准溶液迅速滴定至淡蓝色，消耗碘标准溶液的体积为 $20.32\text{mL}(V_2)$ 。以水替代样品，操作同上，消耗碘标准溶液 $0.30 \text{ mL}(V_0)$ 。

6-1 写出水溶液中二氧化硫与碘反应的方程式并配平。

6-2 计算碘溶液的浓度。

6-3 计算葡萄酒样品中游离二氧化硫的含量(mg/L)。

6-1 (2 分)



6-2 (4 分)



$$c(\text{I}_2)V_1 = cV(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) / 2 = 0.1950 \text{ mmol} \text{ (1 分)}$$

$$c(\text{I}_2) = 0.00947 \text{ mol L}^{-1} (0.009466) \text{ (1 分)}$$

6-3 (4 分)

实际用于氧化游离 SO_2 的 I_2 溶液： $V = V_2 - V_0 = 20.02 \text{ mL}$ (1 分)

$$n(\text{I}_2) = n(\text{SO}_2) = cV = 0.009466 \text{ mol L}^{-1} \times 20.02 \text{ mL} = 0.18951 \text{ mmol} \text{ (1 分)}$$

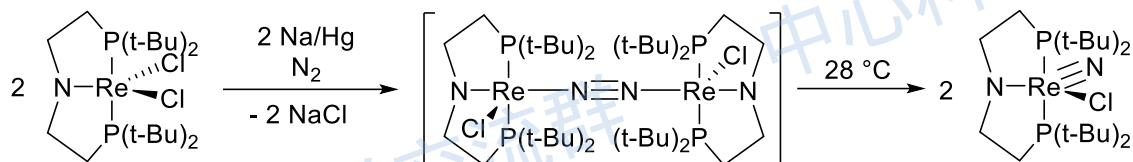
对应 SO_2 的质量： $m = nM = 12.1419 \text{ mg}$ (1 分)

$$\text{游离 } \text{SO}_2 \text{ 的含量：} 12.1419 / (25/1000) = 485.7 \text{ mg L}^{-1} \text{ (1 分)}$$

第 7 题 (12 分)

氮是生命不可或缺的元素之一，但是地球上氮主要以氮气的形态存在，氮气分子具有极

高的稳定性，很难活化。天然的固氮酶可以在常温常压下将氮气转化为氨，而人工固氮则需要高温高压下才能迫使氮气与氢气反应得到氨。金属配合物能够通过和氮气配位来降低氮氮三键的键级，从而降低氮气活化的能垒，是当前的重点研究方向。活化氮气的关键步骤是氮氮三键的断裂，下面的反应即是一个例子(t-Bu 为叔丁基)：



7-1 写出 N_2 的分子轨道。

7-2 写出 N_2 分子最高已占轨道和最低未占轨道特点 (σ 或 π 轨道? 是否有对称中心?)

7-3 写出上述反应中反应物、中间体和产物中 Re 的氧化态。

7-4 简要分析第二步反应的推动力，指出导致氮氮三键断裂的原因。

7-1 (2分)

$(\sigma_{1s}^2)(\sigma_{1s}^{*2})(\sigma_{2s}^2)(\sigma_{2s}^{*2})(\pi_{2p}^4)(\sigma_{2p}^2)$ (2分)

7-2 (4分)

基态 N_2 分子的 HOMO 是 σ 成键轨道，具有对称中心 (2分)

基态 N_2 分子的 LUMO 是 π^* 反键轨道，具有对称中心 (2分)

7-3 (3分)

反应物: +3 (1分)

中间体: +2 (1分)

产物: +5 (1分)

7-4 (3分)

因为 N 的电负性较高，故不大可能通过移走其成键电子的方式来降低 $N \equiv N$ 三键的键能，而应当通过向其反键轨道中填充电子的形式来实现。(1分)

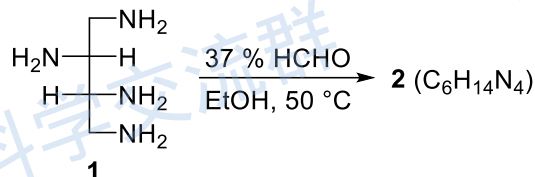
N_2 的 LUMO 是 π^* 反键轨道，和 d 轨道对称性匹配，恰好 Re(II) 有 d^5 结构，可以向 π^* 反键轨道中填充电子，使 $N \equiv N$ 三键的键能降低。(2分)

第二部分 有机化学

第1题（13分）

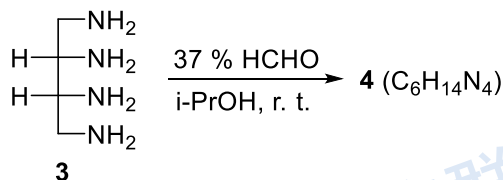
Aminals（缩醛中的两个氧原子被氮原子置换）被认为是简便可得的、稳定的、实用的反应底物。依据所提供的相关信息，回答以下问题：

反应一：



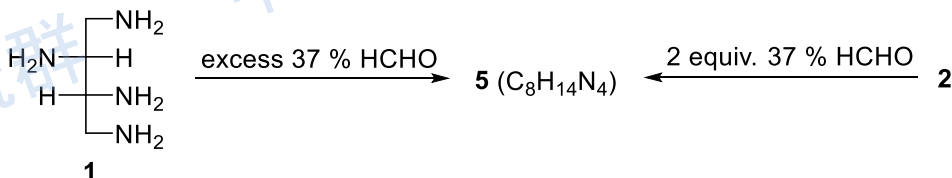
提示：将外消旋体或对映体纯的化合物 **1** (1.9 mmol) 与甲醛 (3.8 mmol) 反应可以 45 % 的产率转化为顺式二环产物 **2**。顺式产物 **2** 的 $^1\text{H NMR}$ 谱 (D_2O 为溶剂) 展现了 5 个信号峰，其化学位移 δ 分别为 3.88, 3.49, 2.93, 2.83 以及 2.69；其积分比为 1:1:1:1:1，表明化合物 **2** 具有一定的对称性。

反应二：



提示：将化合物 **3** (2.1 mmol) 与甲醛 (3.8 mmol) 反应高产率转化为反式二环产物 **4**。反式产物 **4** 的 $^1\text{H NMR}$ 谱 (D_2O 为溶剂) 展现了 4 个信号峰，其化学位移 δ 分别为 3.84, 3.46, 2.95 以及 2.42，其积分比为 1:1:1:2，表明化合物 **4** 具有高度的对称性。

反应三：

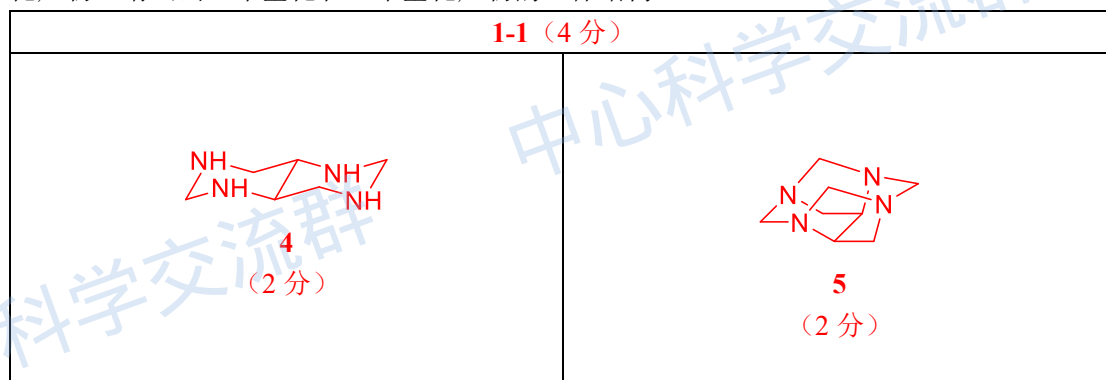


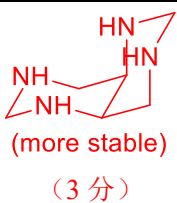
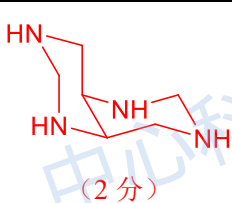

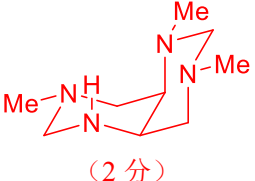
提示：将化合物 **1** 与过量甲醛反应或化合物 **2** 与 2 当量的甲醛反应均可以转化为化合物 **5**。

1-1 请画出化合物 **4** 和 **5** 的立体结构。

1-2 化合物 **2** 存在两种立体结构，请画出这两个立体结构，你认为哪一个更稳定。

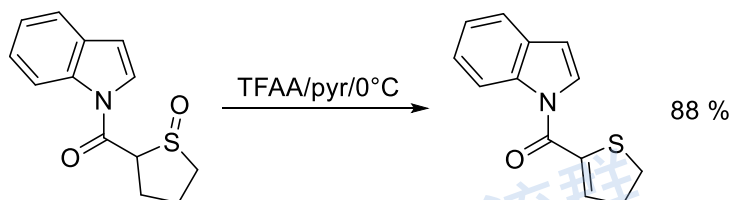
1-3 化合物 **2** 与碘甲烷反应，可以得到二甲基化和三甲基化产物，而没有单甲基化和四甲基化产物。请画出二甲基化和三甲基化产物的立体结构。

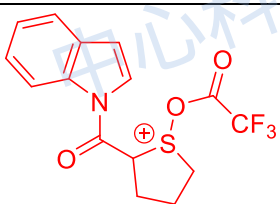
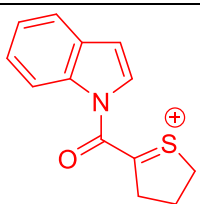


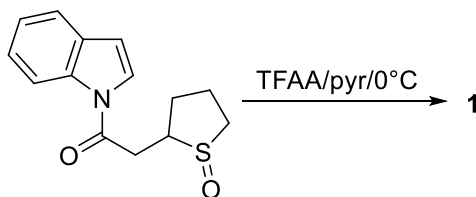
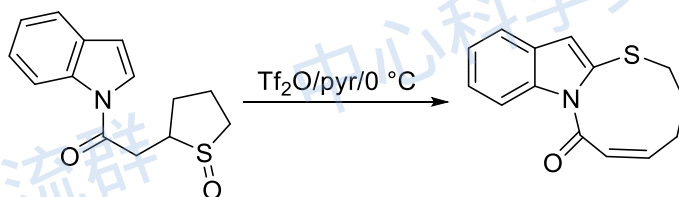
| | |
|--|--|
| 1-2 (5分) | |
|  |  |
| 1-3 (4分) | |
|  |  |
| <p>参考文献: <i>J. Org. Chem.</i> 1998, 63, 24, 8850–8859. https://doi.org/10.1021/jo9809884</p> | |

第2题 (16分)

2-1 请为以下转化提供合理的中间体:

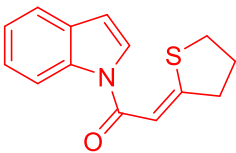
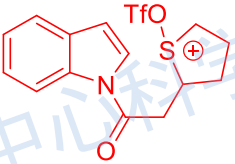
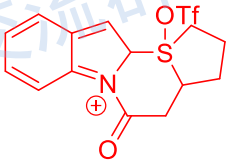
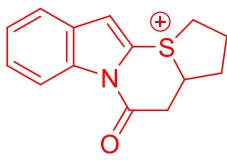
提示: 在 $\text{Tf}_2\text{O}/\text{pyr}/0^\circ\text{C}$ 体系中反应产率为 70%。

| | |
|---|--|
| 2-1 (4分, 每个中间体 2分) | |
|  |  |

2-2 研究人员进一步拓展了反应体系, 发现底物碳链增加一个 CH_2 后, 在 $\text{TFAA}/\text{pyr}/0^\circ\text{C}$ 体系中进行与 2-1 完全一致的反应转化过程:而在 $\text{Tf}_2\text{O}/\text{pyr}/0^\circ\text{C}$ 体系中, 则进行扩环反应:

请提供化合物 1 的结构式; 并对扩环反应提供合理的反应中间体。

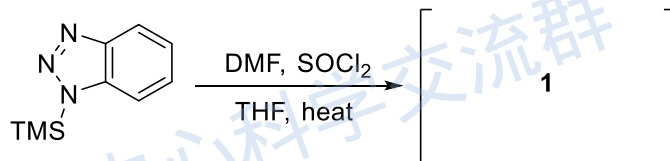
2-3 在 $\text{Tf}_2\text{O}/\text{pyr}/0^\circ\text{C}$ 体系中, 两个底物进行了不一样的反应, 请对此结果进行合理的解释。

| |
|---|
| 2-2 (8分) |
|  <p>(2分)</p> |
| <p>中间体:</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;">    </div> <p>(6分)</p> |
| 2-3 (4分) |
| Tf₂O 的强吸电子作用导致硫正离子的亲电性增加 |

第3题 (18分)

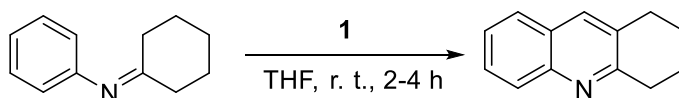
喹啉及其衍生物存在于许多天然产物中，并具有独特的生理活性，可以作为药物（如奎宁或氯喹等抗疟药物）和农用化学品以及有机合成中的合成子。发展一些新的试剂并构建喹啉环系一直是一个活跃的研究领域。

3-1 以下反应生成了一个构建喹啉环系的关键中间体：



画出中间体 **1** 的结构式，并画出其转换过程。

3-2 芳基亚胺与中间体 **1** 反应可以构建喹啉环：

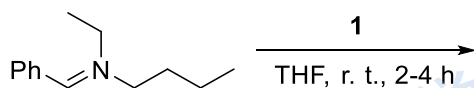


画出此转换过程中的关键中间体。

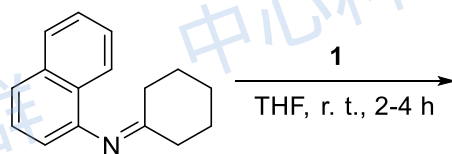
3-3 你认为此反应结束后应该在什么条件下进行后处理（酸性、碱性或中性）？

3-4 依据以上信息，画出以下反应的主要产物：

1)



2)



3-1 (6分)

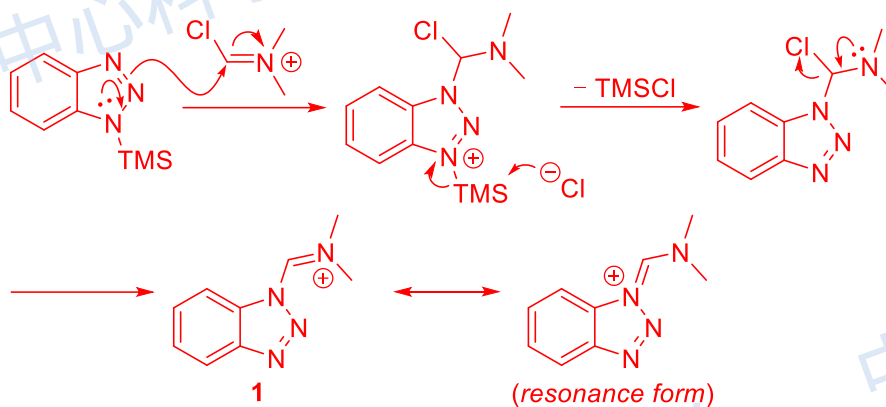
转换过程：

(1) 首先，DMF 和 SOCl_2 作用，生成 Vilsmeier 试剂：



(3分，每步反应1分)

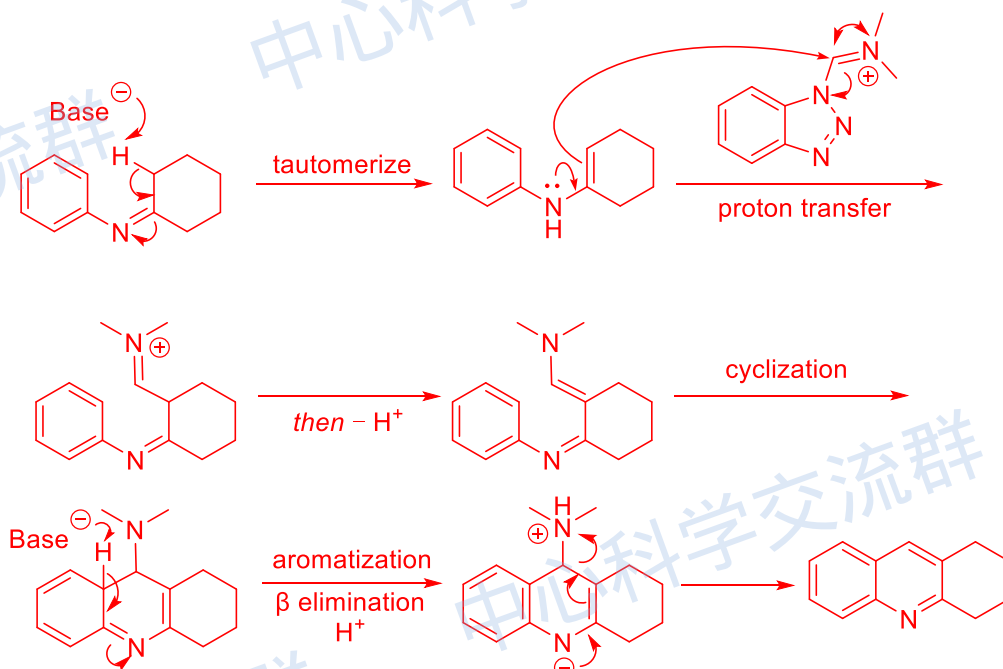
(2) 其次，由于 TMS 的给电子效应，Vilsmeier 试剂和芳杂环的 N3 位置作用：



(3分，每步反应1分)

1 的分数在最后一步里，实际上写两种共振式可能都得分

3-2 (6分)

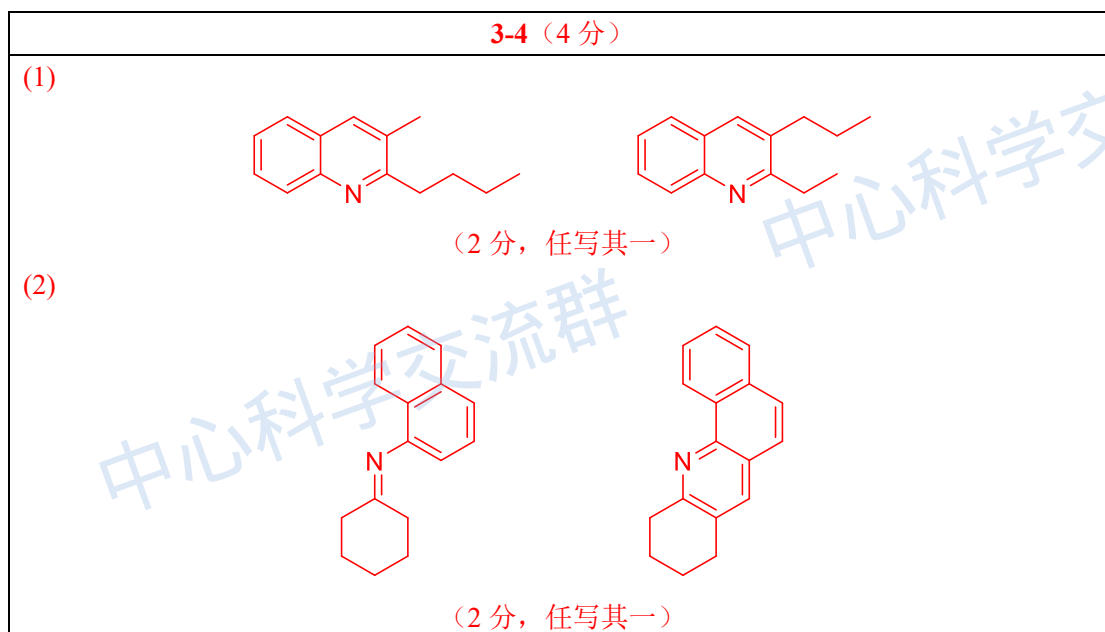


(6分，每步1分)

3-3 (2分)

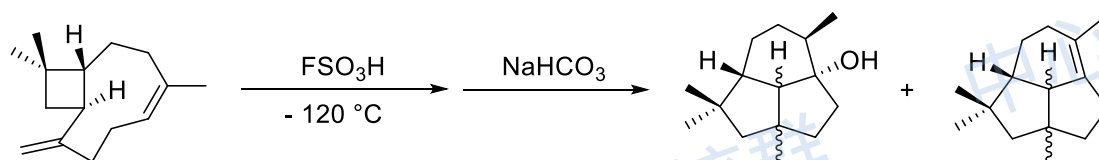
碱性

(其他答案不得分)



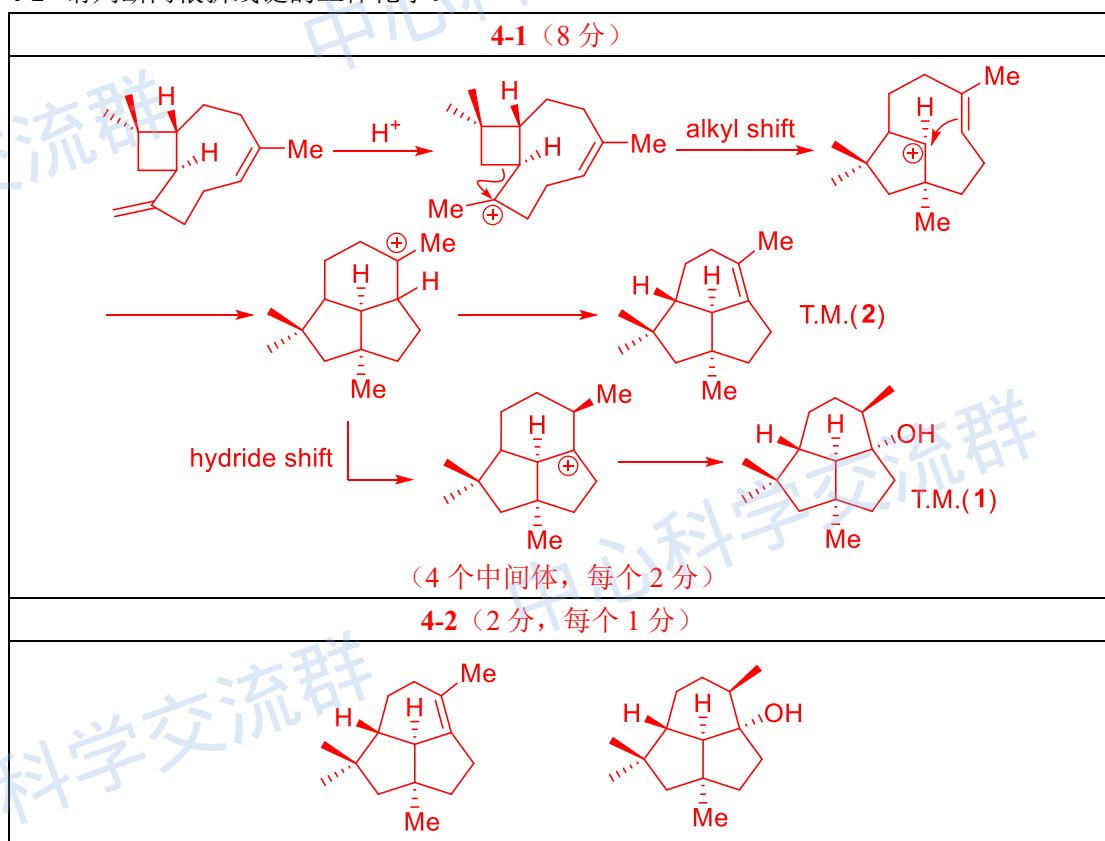
第4题 (10分)

碳正离子重排反应一直是仿生合成天然产物的重要途径。



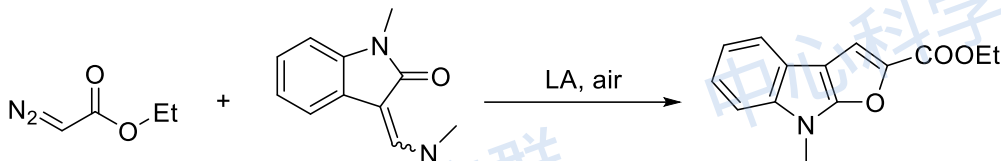
4-1 在不关注立体化学的情况下, 请画出以上转换的关键中间体 (两个产物共同的关键中间体只需要写一个)。

4-2 请判断两根折线键的立体化学。



第5题（15分）

铜催化的 α -重氮- β -二酮与亚胺衍生物构建杂环的方法得到了快速的发展。最近，科学家报道了 Lewis 酸催化的、过量一倍的 α -重氮酯与吡咯-2-酮反应构筑五元杂环的反应：



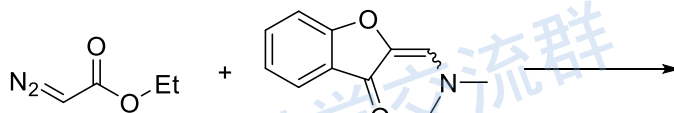
5-1 研究人员研究了不同 Lewis 酸和溶剂对反应的影响，具体结果见下表：

| 反应 | Lewis 酸 | 溶剂 | 温度 $^{\circ}\text{C}$ | 时间 h | 产率% |
|----|-------------------------------------|--------------------------|-----------------------|------|-----|
| 1 | InCl_3 (5 mol%) | 甲苯 | 80 | 24 | 0 |
| 2 | InBr_3 (5 mol%) | 甲苯 | 80 | 24 | 0 |
| 3 | $\text{In}(\text{OTf})_3$ (5 mol%) | 甲苯 | 80 | 24 | 0 |
| 4 | $\text{In}(\text{OTf})_3$ (5 mol%) | 1,2-二氯乙烷 | 回流 | 6 | 86 |
| 5 | $\text{In}(\text{OTf})_3$ (5 mol%) | DMF | 80 | 12 | 21 |
| 6 | $\text{In}(\text{OTf})_3$ (10 mol%) | CH_2Cl_2 | 回流 | 6 | 79 |

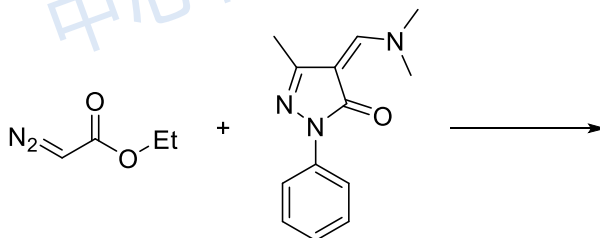
请问从以上实验结果中，你可以得出哪些结论？

5-2 依据以上信息，在以上反应的最佳条件下，完成下列反应式（只需画出主要产物）：

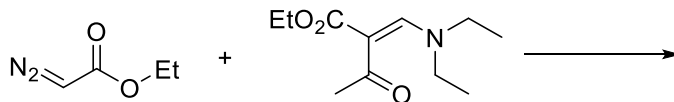
(1)



(2)



5-3 为了确认这个转换的反应过程，研究人员在相同的实验条件下进行了以下的验证实验：



实验结果表明，除了目标产物外，还分离得到了二乙胺。请画出此反应目标产物的结构式。

5-4 结合以上信息，请画出反应 **5-1** 的关键中间体。

5-1（3分）

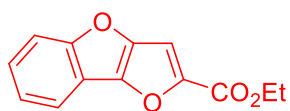
LA 一栏可以看出 $\text{In}(\text{OTf})_3$ 的催化作用明显好于 InCl_3 和 InBr_3 （1分）；

甲苯是非极性溶剂、1,2-DCE 和 DCM 有一定极性，而 DMF 是强极性溶剂，说明溶剂需要有一定极性，但不能是非极性的或是强极性的（1分）；

催化剂的用量对产率高低影响不大（1分）

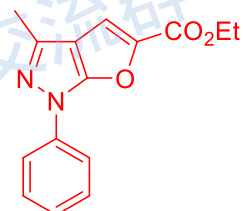
5-2 (4分)

(1)



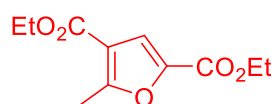
(2分)

(2)

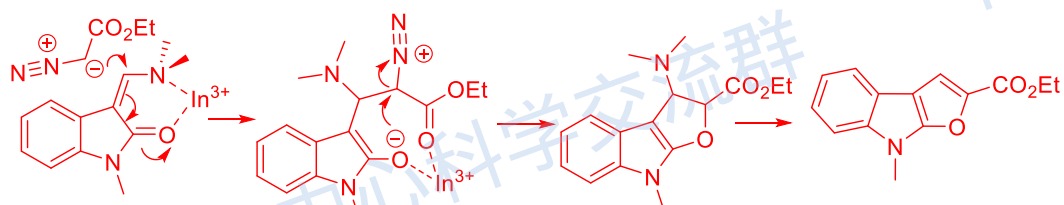


(2分)

5-3 (2分)



5-4 (6分)



(6分, 每个中间体3分)