

第 24 届中国化学奥林匹克（决赛）试题

(2011 年 1 月 7 日 厦门)

第 1 题 (17 分) 钒是人体不可缺少的元素, Heyliger 等首次报道了偏钒酸钠显著降低糖尿病大鼠血糖的作用后, 钒化学的研究得到了很大发展。钒及其化合物也广泛应用于特种钢、催化剂、颜料、染料、电子材料及防腐剂等等领域。

1-1 钒酸盐与磷酸盐结构相似。请画出 VO_4^{3-} 、 H_2VO_4^- 、 $\text{VO}_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$, 和 $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ 的空间构型。

1-2 生理条件下的钒以多种氧化态存在, 各种氧化态可以相互转化。通常细胞外的钒是 $\text{V}(+\text{V})$, 而细胞内的钒是 $\text{V}(+\text{IV})$ 。研究表明, 钒酸二氢根离子可与亚铁血红素(Mtrc-Fe^{2+})反应, 写出该反应的离子方程式。

1-3

1-3-1 已知配合物 $[\text{VON}(\text{CH}_2\text{COO})_3]$ 在水溶液中的几何构型是唯一的, 画出它的空间构型图。

1-3-2 理论推测上述配合物分子在晶体中是有手性的, 指出产生手性的原因。

1-4 钒酸钇晶体是近年来新开发出的优良双折射光学晶体, 在光电产业中得到广泛应用。可以在弱碱性溶液中使用偏钒酸铵和硝酸钇合成。写出以 Y_2O_3 与 V_2O_5 为主要原料合成钒酸钇的化学方程式。

1-5 若以市售分析纯偏钒酸铵为原料制备高纯钒酸钇单晶, 需将杂质铁离子含量降至一定数量级。设每升偏钒酸铵溶液中含三价铁离子为 $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol}$, 用 0.01 mol L^{-1} 的螯合剂除铁。

1-5-1 说明不采取使铁离子水解析出沉淀的方法除铁的理由。

1-5-2 通过计算说明如何选择螯合剂使偏钒酸铵含铁量降至 $10^{-30} \text{ mol L}^{-1}$ 以下。

配离子	$[\text{Fe}(\text{edta})]^{2-}$	$[\text{Fe}(\text{edta})]^-$	$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$	$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$
K^\ominus	2.1×10^{14}	1.7×10^{24}	2.0×10^{21}	1.3×10^{14}

沉淀	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$
K_{sp}	8.0×10^{-16}	4.0×10^{-38}

第 2 题 (11 分) 通常认为固态格氏试剂 RMgX 中 Mg 的配位数为 4, 五配位的 $[\text{CH}_3\text{MgBr}(\text{thf})_3]$ (thf = 四氢呋喃) 为其特例。近年的研究发现, 在一些双齿配位的溶剂 (如 1,2-二甲氧基乙烷, 简记为 DME) 中, 固态格氏试剂可以六配位的形式存在, 形成通式为 $[\text{RMgA}(\text{dme})]$ ($\text{R} = \text{Me}$ 、 $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; $\text{A} =$ 卤素离子或四氢呋喃 THF) 的八面体配合物, 此固态配合物低温下在某些溶剂中仍保持八面体构型, 它与醛的加成反应中, 有手性醇生成。

2-1 写出当 $\text{R} = \text{Me}$, $\text{A} = \text{THF}$ 时, 在低温下 CH_3MgI 从 DME 中沉淀出来的固态格氏试剂的化学式。

2-2 画出 2-1 中固态格氏试剂的所有可能存在的异构体, 并用 *cis*-, *trans*-标记几何异构体。

2-3 已知加成反应产物的对映体过量百分率为 22%, 指出固态格氏试剂中哪种几何异构体是主要的, 简述理由。

第 23 题 (11 分) 尿磷是指尿中的全部无机磷酸盐, 尿中尿磷的正常值成人为 22~48 mmol/24h, 儿童为 16~48 mmol/24h。某些疾病可引起尿磷升高, 而另一些疾病会使尿磷降低。在测定磷酸盐的分光光度法中, 大多是利用在酸性介质中磷酸盐与钼酸盐形成磷钼杂多酸的反应, 反应产物是黄色的, 又称磷钼黄。为提高灵敏度, 一般采用钼蓝法: 在温和条件下将磷钼黄还原为磷钼蓝 $(\text{MoO}_2 \cdot 4\text{MoO}_3)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 然后进行测定。一种测定尿磷 (原子量 30.97) 的方法如下: 尿液用钼(VI)处理, 生成磷钼复合物, 然后用 4-氨基-3-羟基-1-萘

磷酸还原，形成磷钼蓝，其最大吸收波长为 690 nm。某患者 24 小时排尿总量 1270 mL，今移取该尿液 1.00 mL，用钼试剂和 4-氨基-3-羟基-1-萘磺酸处理并稀释至 50.0 mL，同法处理磷酸盐标准溶液系列，以试剂空白溶液作参比，在 690 nm 波长处测定吸光值，结果如下：

测试溶液	1.00 ppm P	2.00 ppm P	3.00 ppm P	4.00 ppm P	尿样
吸光度	0.205	0.410	0.615	0.820	0.625

3-1 该组测定数据符合一元线性回归方程 $y = bx + a$ ，计算该患者每天排出的磷有多少克。

3-2 计算该尿液中磷酸盐的浓度 (mmol L^{-1})。

3-3 写出在酸性介质中磷酸盐与钼酸铵生成磷钼黄的离子反应方程式。

3-4 写出用 4-氨基-3-羟基-1-萘磺酸将磷钼黄还原为磷钼蓝的反应式（有机物用结构式表示）。

第 4 题 (12 分) 我国是世界稀土资源大国，徐光宪等提出的串级萃取理论，使我国稀土分离技术与生产工艺达到世界先进水平，稀土分离产品在世界市场的份额占 90%。右图为某稀土 A 氧化物晶体的立方晶胞。

4-1 晶胞中氧离子占据顶点、面心、棱心和体心位置，A 离子占据半数立方体空隙，请写出 A 氧化物的化学式和结构基元。

4-2 写出晶体中氧离子的配位数。

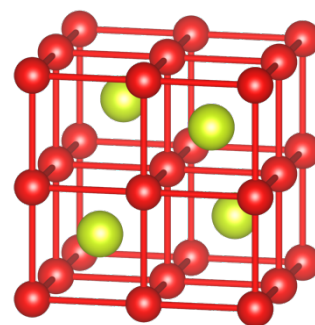
4-3 已知晶胞参数 $a = 545.5 \text{ pm}$ ，设 A 的摩尔质量为 M_A ，计算晶体的理论密度。

4-4 计算 A—A 和 A—O 的间距。

4-5 若晶胞中一半 A 离子被 B 离子取代，请指出：

4-5-1 当两种离子统计分布时，晶体所属的点阵类型；

4-5-2 当两种离子有序分布（A 的 $z = 3/4$ ，B 的 $z = 1/4$ ）时，晶体所属的点阵类型。



4-6 若将 A 离子选为晶胞顶点，写出 A 氧化物晶胞中正负离子的分数坐标。

第 5 题 (19 分) 血红蛋白 (Hb，分子量 64000) 是运输 $\text{O}_2(\text{g})$ 的载体。每个血红蛋白分子含 4 个血红素亚基，血红蛋白与氧结合后，便成为氧合血红蛋白 $\text{Hb}(\text{O}_2)_x$ ($x = 1, 2, 3, 4$)。实验表明，1 个血红蛋白分子可结合 4 个氧分子，其结合常数差别很大，结合第 1 个氧分子的结合常数最小，结合常数 $K_c(293.15 \text{ K}) = [\text{HbO}_2(\text{aq})]/[\text{Hb}(\text{aq})][\text{O}_2(\text{aq})] = 6.750 \times 10^4 \text{ kg mol}^{-1}$ ，而结合第 4 个氧分子的结合常数最大。

293.15 K 下， $\text{O}_2(\text{g})$ 在血液中溶解的亨利常数 $k = 8.000 \times 10^4 \text{ kPa kg}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ；氧气的摩尔熵 $S_m^\ominus = 204.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ； $\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq}) \Delta_r H_m^\ominus = 7.50 \text{ kJ mol}^{-1}$ ； $\text{CO}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) \Delta_v H_m^\ominus = 19.40 \text{ kJ mol}^{-1}$ ；设 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_v H_m^\ominus$ 不随温度变化。

5-1 在 293.15 K 下，将含有 1.000 g Hb 的溶液放入一总热容 (C_p) 为 93.70 J K^{-1} 的等压绝热微量量热计中，当充入足够的氧气后，Hb 全部氧合成 $\text{Hb}(\text{O}_2)_4$ ，测得体系温度升高 $0.028 \text{ }^\circ\text{C}$ 。计算每摩尔氧的平均结合焓。

5-2 估算 $\text{Hb}(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{HbO}_2(\text{aq})$ 在 293.15 K 时的 $S_m^\ominus[\text{HbO}_2(\text{aq})] - S_m^\ominus[\text{Hb}(\text{aq})]$ ，简要说明估算误差的来源。

5-3 研制一种临床用的二氧化碳气敏电极（由透气膜、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol kg}^{-1}$ 的 NaHCO_3 溶液、pH 电极和外参比电极组成），某研究人员从理论上探讨了二氧化碳的分压及温度变化对溶液 pH 的影响。

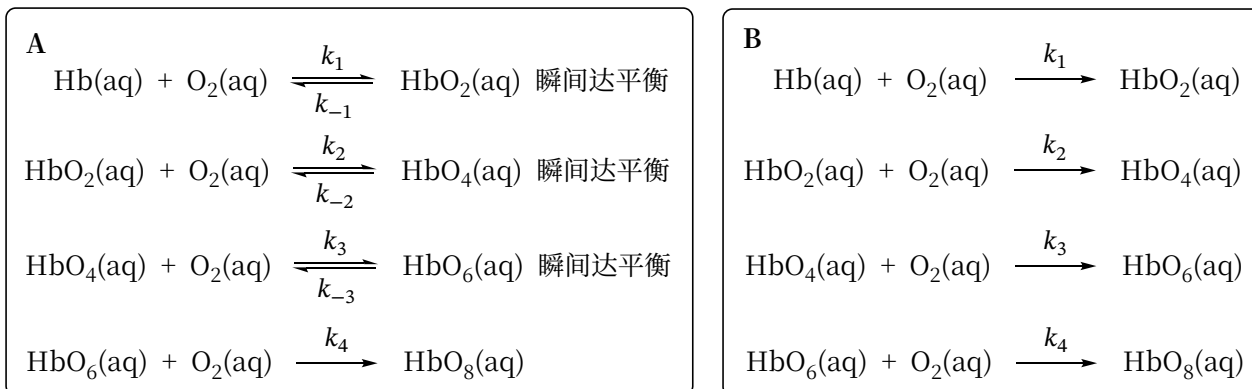
5-3-1 计算 298.15 K 下， $\text{CO}_2(\text{g})$ 平衡压力为 6.00 kPa 和 6.66 kPa 的电势差值；

5-3-2 保持 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的分压不变，温度升高，写出有关公式并据此说明溶液 pH 如何变化。

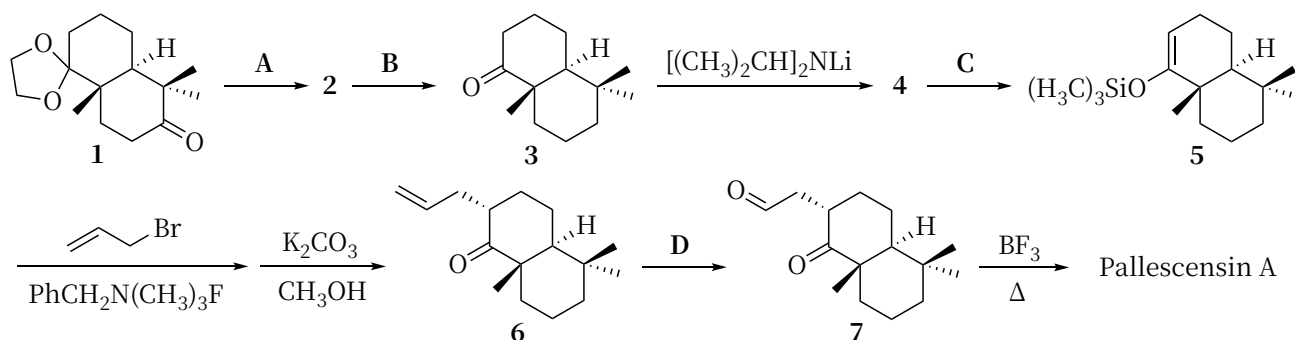
5-4 在肺部的呼吸作用中，氧合血红蛋白的生成速率为 $r = k[\text{Hb}(\text{aq})][\text{O}_2(\text{aq})]$

5-4-1 计算在海拔 6000 m 的高山上人体血液中氧合血红蛋白的生成速率与海平面的生成速率之比。设体温为 310.15 K，气体均为理想气体。

5-4-2 有人提出了氧合反应的两个机理。请证明下述反应机理何者更合理。



第 6 题 (13 分) Pallescensin A ($\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$) 是从海产海绵中分离得到的一种天然有机化合物，Smith 和 Mewshaw 报道了如下全合成方法：



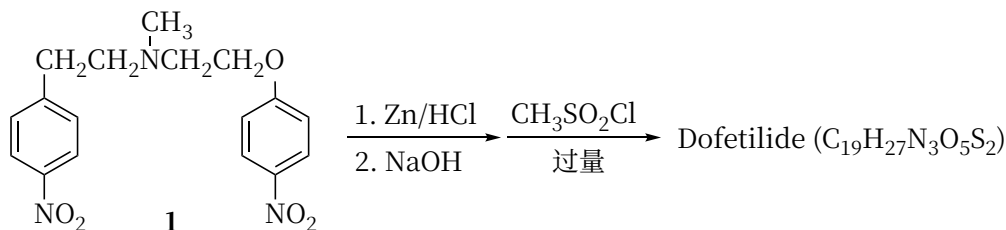
6-1 请写出步骤 A~D 所需的试剂及必要的反应条件。

6-2 画出化合物 2 和 4 的立体结构式（用上图所示的虚线-楔线式表示）。

6-3 化合物 7 分子中含有几个不对称碳原子？画出 7 的椅式构象表达式并标出各不对称碳原子的构型（用 R/S 标记）。

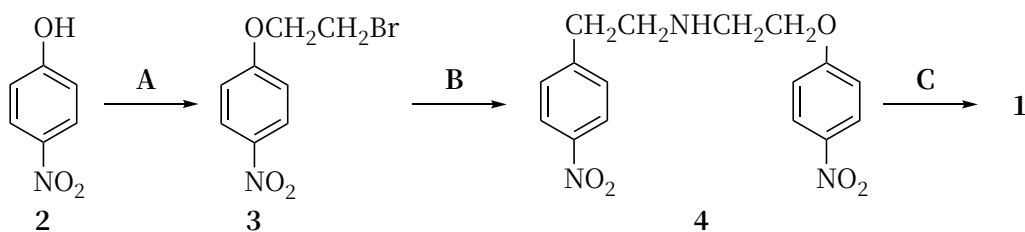
6-4 Pallescensin A 的红外光谱表明没有羰基的吸收峰，请画出 Pallescensin A 的立体结构式（用虚线-楔线式表示）并用反应机理解释由 7 转化为 Pallescensin A 的反应（写出两个关键中间体）。

第 7 题 (17 分) Dofetilide 是一种新的抗心律失常药物，自 2000 年上市以来，其合成一直受到人们的重视。在已报道的诸多合成路线中，大多是经过化合物 1 进一步转化得到的：

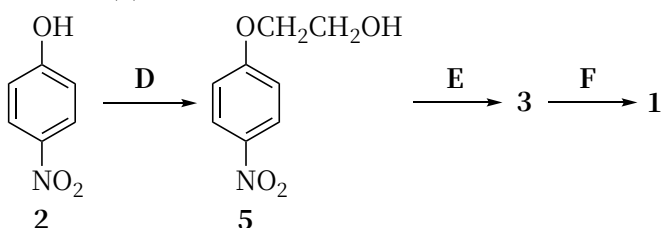


因此，化合物 1 是合成 Dofetilide 的关键中间体，文献报道的部分合成路线如下：

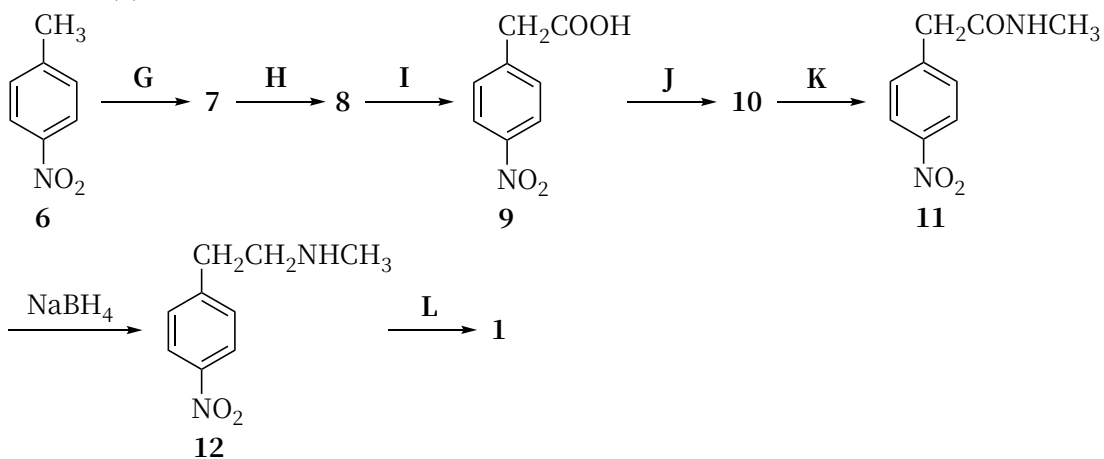
合成路线(1):



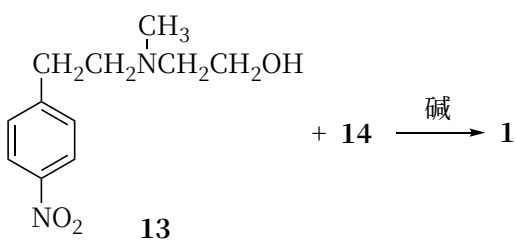
合成路线(2):



合成路线(3):



合成路线(4):



7-1 画出 Doferilide 及上述合成路线中化合物 7, 8, 10, 14 的结构式。

7-2 请写出上述各合成路线中步骤 A~L 所需的试剂及必要的反应条件。

7-3 用系统命名法命名化合物 3 和 11。

7-4 以 2-(4-硝基苯基)乙醛为起始原料, 使用不超过 2 个碳原子的有机物和必要的无机试剂, 用不超过 5 步反应的方法合成化合物 13。