

第 35 届中国化学奥林匹克（决赛）试题

(2021 年 11 月 27 日 14:30-17:30)

第 1 题 (14 分) 铍为碱土金属，但表现出许多不同于同族元素的化学性质，比如更倾向于形成配位化合物。

1-1 Be 即使在高温下也难与水反应，但能快速与 NH_4HF_2 水溶液反应。写出该反应的化学方程式。



1-2 碳酸铍与醋酸反应可制得一种无色、可升华、能溶于氯仿的配合物，其中心氧原子被四个铍原子以四面体方式包围，铍原子两两被醋酸根离子桥连。写出该反应的化学方程式。



1-3 二甲基铍 $[\text{Be}(\text{CH}_3)_2]$ 在气相和烃类溶剂中主要以单体形式存在，但在固相时会形成聚合链。分别指出单体和聚合链结构中铍原子所采用的杂化方式。

1-3单体: sp 杂化聚合链: sp^3 杂化

1-4 铍能与环戊二烯负离子形成 $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Be}]$ ，其配位方式与夹心型二茂铁 $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]$ 不同，且两个环戊二烯负离子与 Be 的配位方式不同。画出 $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Be}]$ 的结构。

1-4 结构:

1-5 自第一个双核 $\text{Mg}(\text{I})$ 配合物被合成以来，科学家就在不断尝试合成 $\text{Be}(\text{I})$ 的化合物。最近，文献报道了第一个游离 $\text{Be}(\text{I})$ 配合物的晶体结构（化合物 **N**），其合成路线如图 1-1 所示。**M** 为以氮杂环卡宾 Et^2CAAC 为配体的 $\text{Be}(\text{0})$ 配合物，往其甲苯溶液中加入四倍物质的量的 TEMPO 后，得到目标化合物 **N**。

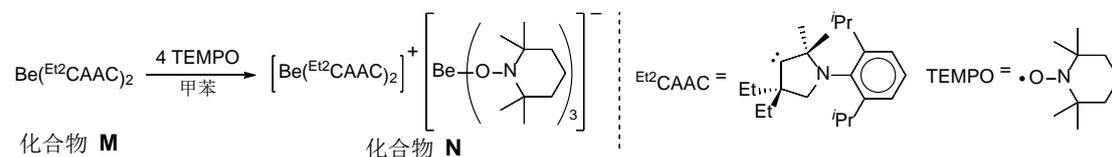


图 1-1

1-5-1 研究表明，化合物 **M** 中 $\text{C}-\text{Be}-\text{C}$ 三个原子位于一条直线，每个卡宾配体通过 C 原子提供一对电子与 Be 形成 σ -配键，且 $\text{C}-\text{Be}-\text{C}$ 间存在着 π 键。写出卡宾配体中配位 C 原子的杂化方式，并将电子填充在杂化轨道中（轨道以小短线表示），指明所形成 π 键的电子数。

1-5-1 C 原子的杂化方式: sp^2 电子填充图: $\uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow\downarrow$ π 键的电子数: 2 个

1-5-2 写出化合物 **N** 阴离子中 Be 的氧化态。

1-5-2 Be 的氧化态: +2

1-5-3 写出化合物 **N** 中 Be(I) 的价电子组态。

1-5-3 Be(I) 的价电子组态: $2s^0 2p^1$

第 2 题 (16 分) 金属 **M** 在 473 K 下同氯气作用, 得到反磁性的红色固体 **P**。 **P** 为二聚体, 其中 **M** 元素的质量百分含量为 64.93%; **P** 溶于盐酸后 (反应 1), 与 CsCl 反应生成沉淀 **Q** (反应 2)。 **Q** 遇热分解得到黑色固体 **R**, **R** 中 **M** 元素的质量百分含量为 45.12%。 测试表明 **R** 呈反磁性, 且含有不同化学环境的 **M**。

2-1 推导出 **M** 为何种元素。

2-1 **M**: Au

推导过程:

设 **M** 与 Cl 反应得到的物质的化学式为 MCl_x , **M** 的原子量为 y

$$\text{则 } m_M\% = \frac{y}{y+35.45x} \times 100\% = 64.93\% \quad y = \frac{35.45 \times 0.6493x}{0.3507}$$

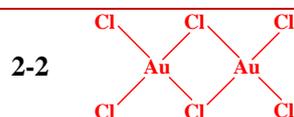
当 $x=1$ 时, $y=65.63$ 为 Zn, 但不符合要求

当 $x=2$ 时, $y=131.27$ Xe, 但 Xe 为非金属元素, 故不正确

当 $x=3$ 时, $y=196.90$ Au 元素

当 $x=4$ 时, $y=262.53$ 无相应元素

2-2 画出 **P** 的结构式。



2-3 写出反应 1 的化学反应方程式。



2-4 写出反应 2 的化学反应方程式。



2-5 随着压强的改变, 化合物 **R** 中 **M** 的配位结构也随之改变

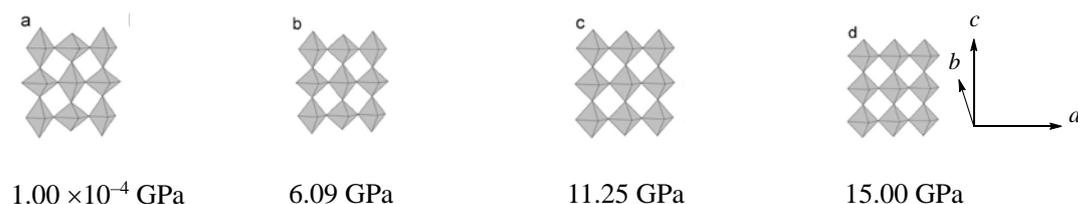


图 2-1 在不同压强下 $[MCl_6]$ 几何构型

如图 2-1a 所示，**M** 的配位几何有沿 *c* 方向的拉长的八面体和沿 *c* 方向压扁的八面体两种，且数量相等。前者 *c* 方向上的 **M-Cl** 足够长时，可看作平面正方形结构；后者 *ab* 平面上的 **M-Cl** 足够长时则看作直线结构。通过计算，推导出现 **R** 结构特征的化学式，指出图 2-1a 中不同化学环境所对应的 **M** 的氧化数。

2-5 R 的化学式： $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Cl}_6$ 或 $\text{Cs}_2[\text{AuCl}_2][\text{AuCl}_4]$

解析：由题意可知，**Au** 有不同的化学环境，说明 **M** 的氧化数可能不同，

设 **R** 的化学式为 $\text{Cs}_x\text{Au}^I_m\text{Au}^{III}_n\text{Cl}_y$

则 $x + m + 3n = y$ ，且 x 、 m 、 n 和 y 均为正整数。

$$m_{\text{Au}}\% = \frac{196.97(m+n)}{132.91x + 196.97(m+n) + 35.45y} \times 100\% = 45.12\%$$

$$m + n = \frac{132.91 \times 0.4512x + 35.45 \times 0.4512y}{196.97 \times 0.5488} = 0.5548x + 0.1480y$$

当 $x = 2, y = 6$ 时， $m + n = 2$ ，同时满足 $x + m + 3n = y$ ，且 $m = n = 2$ 的条件。

故 **R** 的化学式： $\text{Cs}_2\text{Au}_2\text{Cl}_6$

不同化学环境所对应的 **M** 的氧化数：+1（压缩的八面体）、+3（拉长的八面体）

2-6 金属 M 与过量的金属 Cs 在真空 350 °C 时反应得到 CsM。给出反应后直接从反应体系除去过量金属 Cs 的方法。

2-6 蒸馏。

2-7 CsM 溶于液氨中得到透明黄色溶液，将溶液浓缩得到无缺陷的深蓝色晶体 T。研究表明，晶体 T 中存在 M-M 键，T 中 Cs 的质量百分含量为 38.31%。将晶体 T 升温至 225 K 左右，得无缺陷的亮黄色晶体 CsM。分析给出 T 的化学组成，并解释晶体 T 为深蓝色的原因。

2-7 解析：因为 **Cs** 的百分含量低于 CsAu 中 **Cs** 的百分含量，可判断晶体中含有溶剂分子，设 **T** 的组成为 $\text{CsAu} \cdot n\text{NH}_3$

$$\text{则 Cs}\% = \frac{132.91}{132.91 + 196.97 + (14.01 + 3 \times 1.008)n} = 38.31\%$$

解得 $n = 1$

T 的化学组成： $\text{CsAu} \cdot \text{NH}_3$

原因：深蓝色的晶体 **T** 中，电子以氨合电子的形式存在，显蓝色。

2-8 CsM 通过离子交换制得无色的 $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{M}$ ，其晶体结构研究表明，M** 与氢原子 **H** 的空间距离小于 3 Å，解释其原因。结合题 2-7 中物质颜色的变化分析 **CsM** 的成键特征。**

2-8 原因：静电相互作用。两个角度：可用离子交换法实现 $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ 与 Cs^+ 的交换，说明其成键特点具有离子键的性质。但 CsAu 有颜色而 $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{Au}$ 无色，**Cs** 与 **Au** 之间的离子极化作用较强，具有一定的共价键的性质。

第 3 题 (15 分) C_{60} 分子通常通过范德华力堆积形成具有立方面心结构的分子晶体。但是当施加一定的温度与压强时, C_{60} 会发生不同维度的晶体结构转变, 形成共价晶体。如图 3-1 所示的一维链:



图 3-1

其中, C_{60} 两个六元环共边的 C-C 键(66)与相邻的 C_{60} 分子上的 C-C 键(66)发生环加成反应, 称为 $[2+2]_{66/66}$ 环加成反应。

3-1 按照 $[2+2]_{66/66}$ 环加成反应机制, C_{60} 也可以形成一种具有六重反轴的层状六方晶体结构, 晶胞参数 $a = 919 \text{ pm}$ 。

3-1-1 在一层中每个 C_{60} 单元通过多少个 C 原子与周围的 C_{60} 相连?

3-1-1 12 个

3-1-2 层间沿 c 轴方向按照 ABCABC... 方式进行堆积构成三维晶体, 层间距为 817 pm , 计算此晶体结构的密度。

3-1-2

$$c = 3 \times \text{层间距} = 2451 \text{ pm}$$

每个晶胞含 3 个 C_{60}

$$d = \frac{3m_{C_{60}}}{N_A V}$$

$$= \frac{3 \times 12.01 \times 60 \text{ g mol}^{-1}}{(919 \times 919 \times 2451 \times \sin 120^\circ) \times 10^{-30} \text{ cm}^3 \times 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}$$

$$= 2.00 \text{ g cm}^{-3}$$

3-2 C_{60} 通过 $[2+2]_{66/66}$ 环加成反应还可以形成一种正交晶系的层状三维晶体，层间沿 c 轴方向按照 ABAB... 方式进行堆积（图 3-2），层间沿 a 、 b 方向均发生平移。

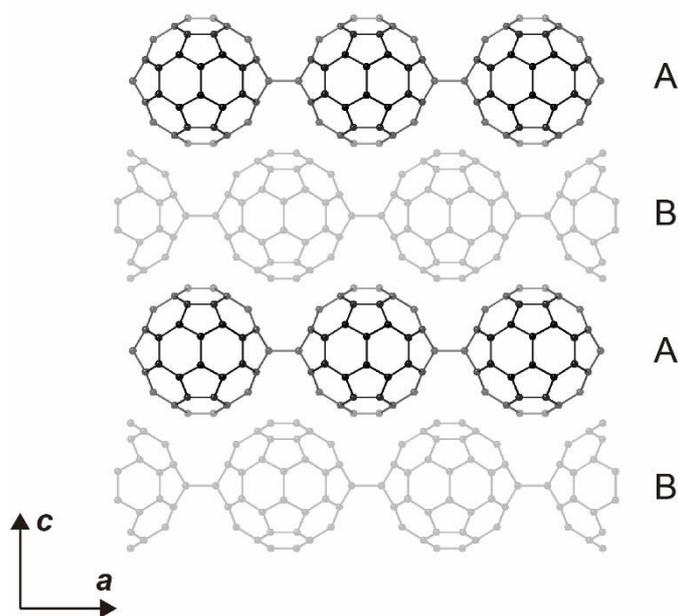


图 3-2

3-2-1 在一层中每个 C_{60} 单元通过多少个 C 原子与周围的 C_{60} 相连？

3-2-1 8 个

3-2-2 写出该晶体的点阵类型。

3-2-2 体心正交

3-3 有机小分子通过特定的共价键连接形成的晶体结构称为共价有机框架（COF）。大多数 COF 由二维平面结构垂直层叠堆积（AA 堆积）而成。例如，由二硼酸分子 BDBA 脱水聚合形成具有六次轴的 COF-1 晶体，平面结构堆积呈现直径为 1500 pm 的通道结构（图 3-3），层间距 335 pm。

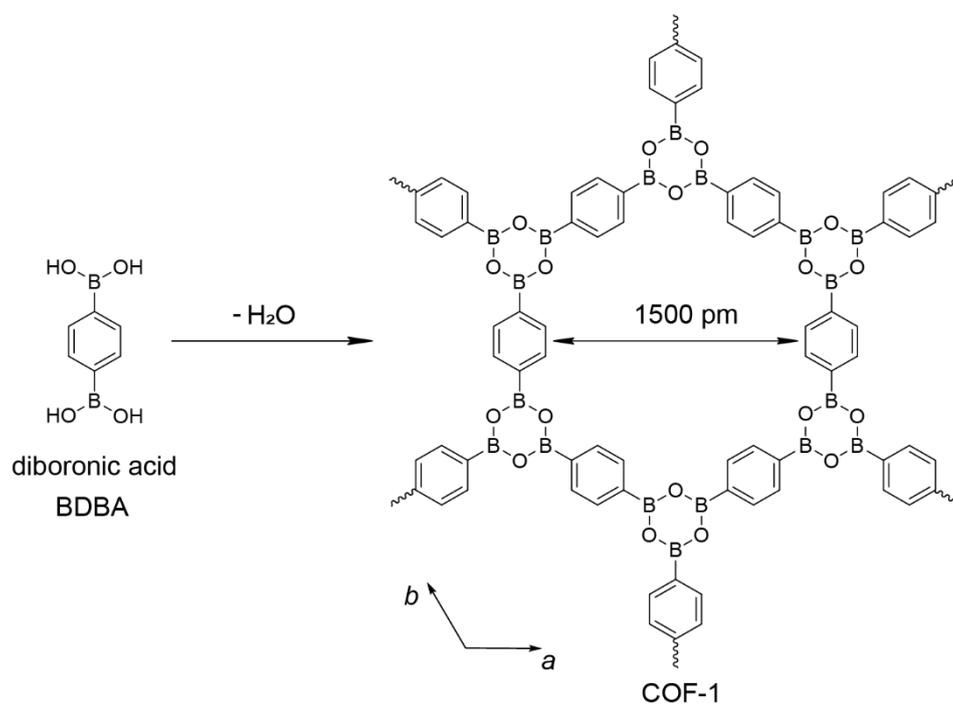


图 3-3

3-3-1 按照上述反应机理形成的 COF-1 晶体属于什么晶系？

3-3-1 六方晶系

3-3-2 一个正当晶胞中包含几个 B 原子？

3-3-2 6 个

3-3-3 研究发现 COF-1 不仅存在 AA 堆积方式（垂直层叠），还可能有多种 AB 堆积方式（如交错层叠）。两种堆积方式之间的转换可以看作是相邻两层间的相对平移。沿 a 方向平移 $\frac{1}{2}a$ 距离获得如图 3-4 所示结构。写出此时晶体所属的晶系，并解释原因。

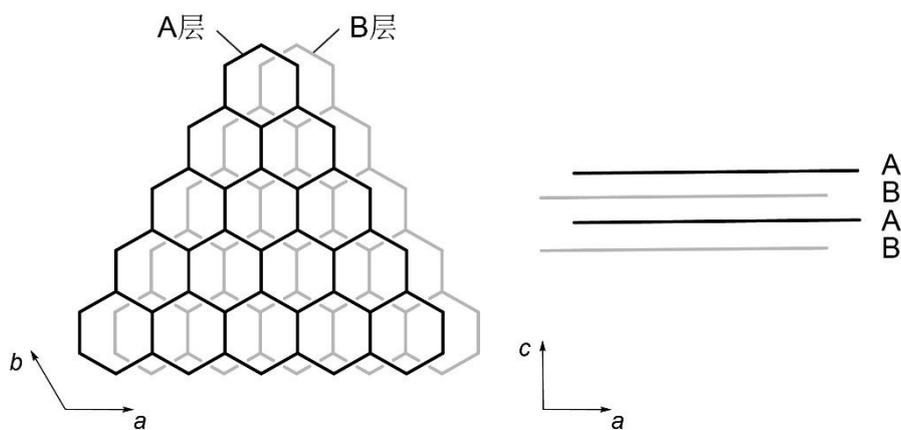


图 3-4

3-3-3

正交晶系。

原因：失去了 6 重对称轴，只保留了三个相互垂直的 2 重轴。

第4题(10分) DNA 不仅可以存储基因信息,近年还发现它具有一定的导电性。图 4-1 示出 DNA 的 4 种碱基的结构。

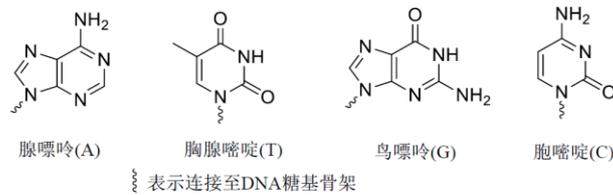
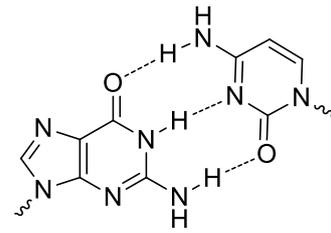


图 4-1

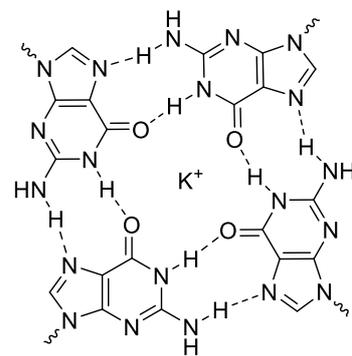
4-1 画出 G-C 配对所形成的结构。

4-1 本小题总共 1 分



4-2 在人类染色体的末端发现了一种由 4 个 G 形成的平面形结构,它与癌症的发生密切相关。该结构具有一个四重旋转轴,中心需要钾离子来维持稳定,画出该结构。解释钾离子能够稳定该结构的主要原因,以及钾离子比钠离子形成的结构更稳定的原因。

4-2 本小题总共 3 分

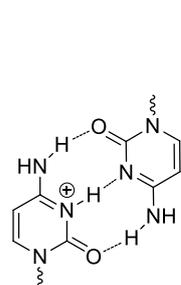


氧的孤对电子与钾离子具有静电作用

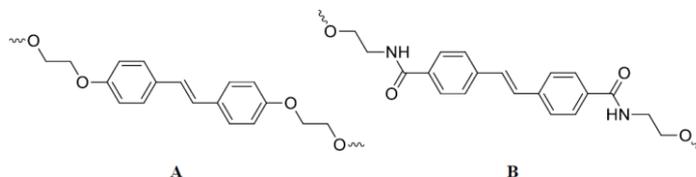
钠离子的离子半径与该结构中间的空穴大小不匹配

4-3 近期发现在弱酸性条件下,染色体末端转变为 i-基元结构,两个 C 之间形成稳定的配对,画出该配对结构。

4-3 本小题总共 1 分



4-4 为了测定 DNA 的导电性能，科学家将 DNA 的两端分别连接上电子给体和电子受体，两者(A 和 B)的结构如下。判断何者是电子给体，何者是电子受体，说明原因。



4-4 本小题总共 1 分

A 是电子给体，**B** 是电子受体

醚对苯环是推电子基团，酰胺是吸电子基团

4-5 测定过程中可利用光将受体(Acceptor)的电子转变至激发态(Acceptor*)，给体(Donor)的电子将会沿着 DNA 传递至受体(Acceptor*)，以填充受体中空缺出来的轨道。给体由于电子的缺失转变为正离子 Donor⁺。电子传递过程如下：



电子的传递过程符合一级反应动力学方程。Acceptor*在 525 nm 和 575 nm 的吸光系数分别为 ϵ_{A525} 和 ϵ_{A575} 。Donor⁺在 525 nm 和 575 nm 的吸光系数分别为 ϵ_{D525} 和 ϵ_{D575} 。Acceptor⁻

和 Donor 在 525 nm 和 575 nm 不具有吸收。已知在 575 nm 处 Acceptor*的吸光系数 (ϵ_{A575})

是 Donor⁺的吸光系数 (ϵ_{D575}) 的 20 倍。实验测得反应过程中体系在 525 nm 和 575 nm 吸光度之比随时间变化如下表所述，试计算电子传递速率常数 k。

| t (ns) | 0 | 2.0 | +∞ |
|-------------------|------|------|-----|
| A_{525}/A_{575} | 0.55 | 0.90 | 2.5 |

4-5 本小题总共 4 分

一级反应条件下，给定时间 t，则反应物浓度 $c[\text{Acceptor}^*]=c_0e^{-kt}$ ，产物浓度 $c[\text{Donor}^+] = c_0(1-e^{-kt})$ ， c_0 为初始浓度，k 为一级反应速率常数。

根据朗伯-比尔定律 $A = \epsilon lc$ ，有关系式 (l 与 c_0 可以同时被约去)：

$$\frac{A_{525}}{A_{575}} = \frac{\epsilon_{D525}lc_0(1-e^{-kt}) + \epsilon_{A525}lc_0e^{-kt}}{\epsilon_{D575}lc_0(1-e^{-kt}) + \epsilon_{A575}lc_0e^{-kt}} = \frac{\epsilon_{D525} + (\epsilon_{A525} - \epsilon_{D525})e^{-kt}}{\epsilon_{D575} + (\epsilon_{A575} - \epsilon_{D575})e^{-kt}}$$

$$\text{当 } t = 0 \text{ 时, } \frac{\epsilon_{A525}}{\epsilon_{A575}} = 0.55$$

$$\text{当 } t = +\infty \text{ 时, } \frac{\epsilon_{D525}}{\epsilon_{D575}} = 2.5$$

$$\text{已知: } \frac{\epsilon_{A575}}{\epsilon_{D575}} = 20$$

$$\text{将上述关系带入方程 (1) 可得: } \frac{A_{525}}{A_{575}} = \frac{2.5 + (0.55 \cdot 20 - 2.5)e^{-kt}}{1 + (20 - 1)e^{-kt}} = \frac{2.5 + 8.5e^{-kt}}{1 + 19e^{-kt}}$$

根据 $t = 2.0 \text{ ns}$ 时的比值，可得：

$$0.90 = \frac{2.5 + 8.5e^{-2.0k}}{1 + 19e^{-2.0k}}$$

解方程得 $k = 8.4 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ 或 0.84 ns^{-1}

第 5 题（14 分）

1987 年签订的《蒙特利尔议定书》，禁止全球使用氟氯碳化物(CFCs)作为制冷剂，以减缓大气臭氧层空洞。随后以氢氟碳化物代替 CFCs。然而，氢氟碳化物增强温室效应的能力比二氧化碳强几千倍，导致全球变暖。2016 年，在《蒙特利尔议定书》基础上通过了基加利修正案，敦促各国减少氢氟碳化物的使用。

现有一种名为 NRF-60 的环保型制冷剂，1 p^o 时的热力学参数如下：

$C_{p,m}(l) = 172.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ， $C_{p,m}(g) = 4R$ ，热容均可视为常数；正常沸点 279.2 K 时的摩尔气化焓 $\Delta_{\text{vap}}H_m^\circ = 27.00 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。本题中，NRF-60(g) 可视为理想气体，压强对液相 H_m 、 S_m 、 G_m 、 V_m 的影响可忽略。

5-1 在一具有光滑活塞的绝热容器中，270.0 K 时，NRF-60 达气、液平衡，其中气相和液相的摩尔数分别为 9 mol 和 1 mol。现将该平衡系统绝热可逆压缩至温度为 300.0 K，终态仍存在气、液两相。

5-1-1 分别计算体系在初态和终态的压强。（此步可作适当近似）

5-1-1

在本小题近似认为克-克方程成立，初态，270.0 K 时，由克-克方程，

$$\ln \frac{p_1}{p_0} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{27.00 \text{ kJ mol}^{-1}}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left(\frac{1}{279.2 \text{ K}} - \frac{1}{270.0 \text{ K}} \right) = -0.39633$$

即有初态压强， $p_1 = \exp(-0.39633) \times 1 \text{ bar} = 0.6728 \text{ bar}$

终态，300.0 K 时，有

$$\ln \frac{p_2}{p_0} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{27.00 \text{ kJ mol}^{-1}}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left(\frac{1}{279.2 \text{ K}} - \frac{1}{300.0 \text{ K}} \right) = 0.80646$$

即有 $p_2 = \exp(0.80646) \times 1 \text{ bar} = 2.240 \text{ bar}$

5-1-2 计算体系在初态温度、压强下的摩尔气化焓。

5-1-2（共 2 分）

因压强对液相 H 的影响可忽略，且气相可以视为理想气体，其 H 与压强无关，故可以忽略压强对相变焓的影响。

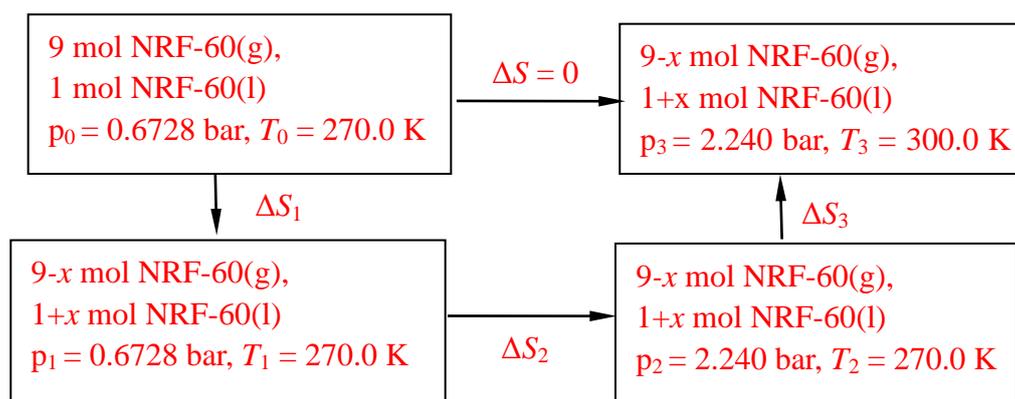
由基尔霍夫定律，在初态温度 270.0 K 时

$$\Delta_{\text{vap}}H_2 = \Delta_{\text{vap}}H_1 + \Delta_r C_p \cdot \Delta T = 27.00 + (4 \times 8.314 - 172.2)(270.0 - 279.2) \times 10^{-3} = 28.28 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$$

5-1-3 计算终态时系统的组成。

5-1-3

设有 x mol NRF 由气相转变成液相，设计热力学循环，注意到绝热可逆过程 $\Delta S=0$



有 $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 0$ 。

$$\Delta S_1 = -\frac{x\Delta_{\text{vap}}H_m}{T_b} = -\frac{28.28 \text{ kJ mol}^{-1}}{270.0 \text{ K}} x \text{ mol} = -104.74x \text{ J K}^{-1}$$

依题意，压强对液相熵的影响可忽略，则

$$\begin{aligned} \Delta S_2 &= \Delta S_2(\text{g}) + \Delta S_2(\text{l}) = \Delta S_2(\text{g}) = -n_g R \ln \frac{p_2}{p_1} \\ &= -(9-x) \text{ mol} \times 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \ln \frac{2.240 \text{ bar}}{0.6728 \text{ bar}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_3 &= \Delta S_3(\text{g}) + \Delta S_3(\text{l}) = n_g C_{p,m}(\text{g}) \ln \frac{T_2}{T_1} + n_l C_{p,m}(\text{l}) \ln \frac{T_2}{T_1} \\ &= (9-x) \text{ mol} \times 4 \times 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \ln \frac{300.0 \text{ K}}{270.0 \text{ K}} + (1+x) \text{ mol} \times 172.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \ln \frac{300.0 \text{ K}}{270.0 \text{ K}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 \\ &= \left[-104.74x - (9-x) \cdot R \ln \frac{2.240}{0.6728} + (9-x) \cdot 4 \cdot R \cdot \ln \frac{300.0}{270.0} + (1+x) \cdot 172.2 \cdot \ln \frac{300.0}{270.0} \right] (\text{J K}^{-1}) \\ &= 0 \end{aligned}$$

解得， $x = -0.5034 \text{ mol}$

因此终态液相： $1 \text{ mol} + (-0.5034 \text{ mol}) = 0.4966 \text{ mol}$,

气相： $9 \text{ mol} - (-0.5034 \text{ mol}) = 9.5034 \text{ mol}$

终态系统组成为液相 0.4650 mol ，气相 9.5034 mol

5-2 以 NRF-60 为工作介质的蒸汽压缩式制冷循环如图 5-1 所示 ($p-V$ 图)。两条等温线温度分别为 T_C 和 T_H 。体系初态位于图中的 a 点，NRF-60 处于气、液平衡区，温度为 T_C 。该制冷循环如下：系统从 a 点出发恒温膨胀至 b 点（全部液体刚好气化）；自 b 点绝热压缩至 c 点；自 c 点恒压缩使气相全部凝聚为液相，到达 e 点；对液相进行“节流” ($e \rightarrow a$) 使其

冷却，节流过程为绝热等焓过程。整个循环中除“节流”过程不可逆外，其它过程均为可逆过程。

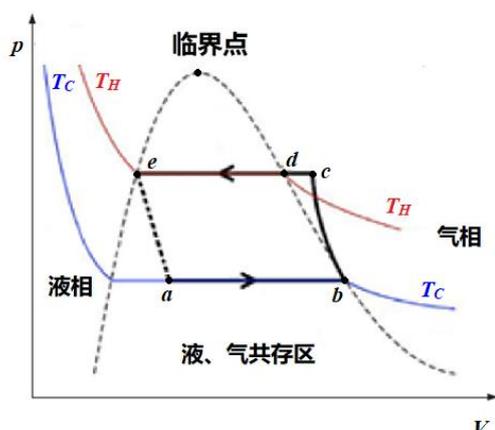
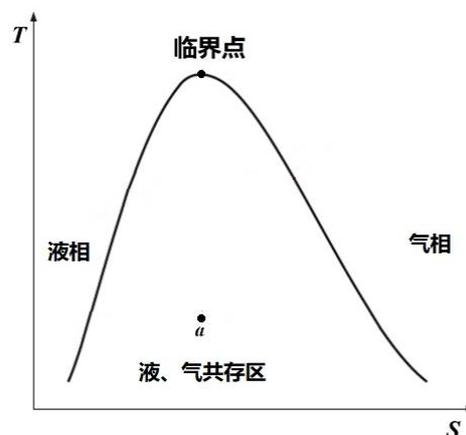
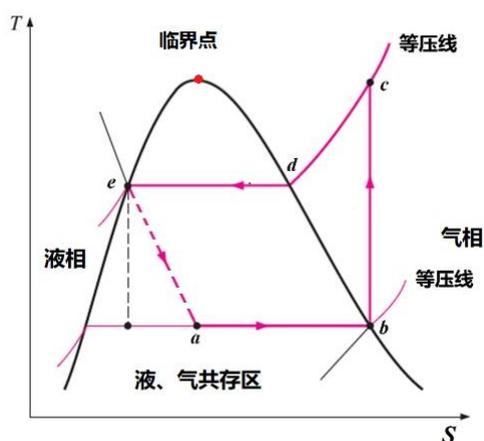


图 5-1 制冷机工作循环示意图

图 5-2 $T-S$ 图

类似图 5-1，绘制上述蒸气压缩式制冷循环过程的温度-熵($T-S$)示意图(从 a 点出发，在图中标明 b, c, d, e 点，并用带箭头的线连接各点)。 $T-S$ 图如图 5-2，请自行在答题纸上绘制。

5-2



注意：(1) bc 线为竖直线；(2) cd 向左下方倾斜 (c 点高于 d 点)；(3) ab, ed 均为水平线；(4) ea 为向右倾斜的线；(5) ea 向右下倾斜；(6) ea 为虚线。

此题的思路是分别判断下一个点与之前的点相比， T 和 S 是升高、降低、还是不变

(1) b 与 a 相比，在等温线上运动，所以 T 不变；液相全部转变为气相，所以 S 升高

(2) c 与 b 相比， T 升高；题目中已经给出“绝热压缩”，所以 S 不变

(3) d 与 c 相比，由等温线以上运动到等温线， T 降低； d 点开始有液相， S 降低；继续由等温线， d 将运动至 e 点， T 不变（等温线上运动）， S 降低

(4) 连接 ea 即可，因为是不可逆过程，需要用虚线，并且 S 升高

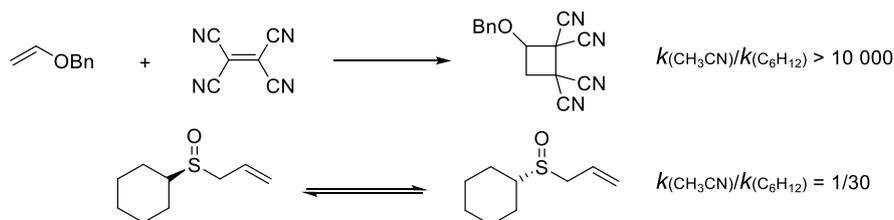
第 35 届中国化学奥林匹克（决赛）试题

(2021 年 11 月 27 日 14:30-17:30)

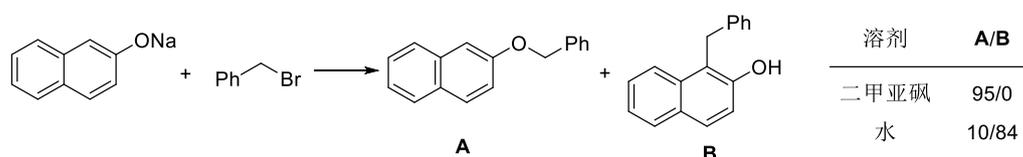
第 6 题 (6 分) 有机反应的溶剂效应

溶剂往往对有机反应的动力学和历程都具有重要的影响，被称为“溶剂效应”。

6-1 研究表明，无论使用乙腈还是环己烷作溶剂，异戊二烯与马来酸酐的 Diels-Alder 反应的反应速率常数基本相同。然而，以下两个反应在乙腈和环己烷中的速率常数却显著不同，分别对这两个反应的溶剂效应进行合理的解释：



6-2 萘酚氧负离子具有两可亲核性质，可在不同的溶剂中进行氧端或碳端为主的烷基化反应。分析以下实验数据，对此结果给出合理的解释。

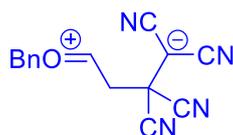


答案：

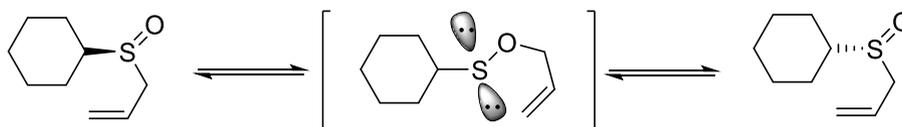
第 6 题

6-1

第一个反应**没有经过环状过渡态**。溶剂极性对反应的中间体有非常明显的影响，说明中间体**具有离子化的性质**，形成了以下带电荷的中间体：



第二个反应是手性亚砆的消旋化，**经历了两次[2,3]-σ重排过程**。亚砆的**极性较大**，但其消旋过程中形成**极性较小的中间体**，因此，非极性溶剂可以加速消旋的过程。

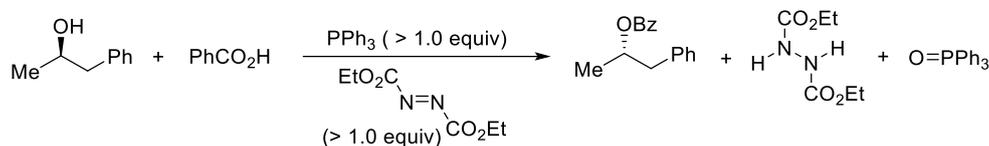


6-2

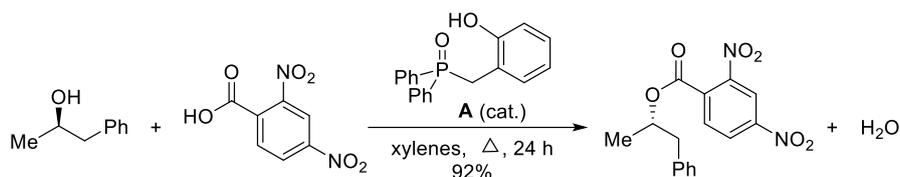
在偶极溶剂中（如 DMSO），由于 Na^+ 与极性溶剂的结合力强，**导致萘酚氧负离子与阳离子分离**，具有更强的亲核性，更易于与卤代烷反应；而在具有氢键作用的质子溶剂中（如 H_2O ），**氧负离子与羟基的氢键作用**，降低了其与卤代烷的反应活性，使得碳端与卤代烷更易反应。

第 7 题（14 分）有机反应的机理研究

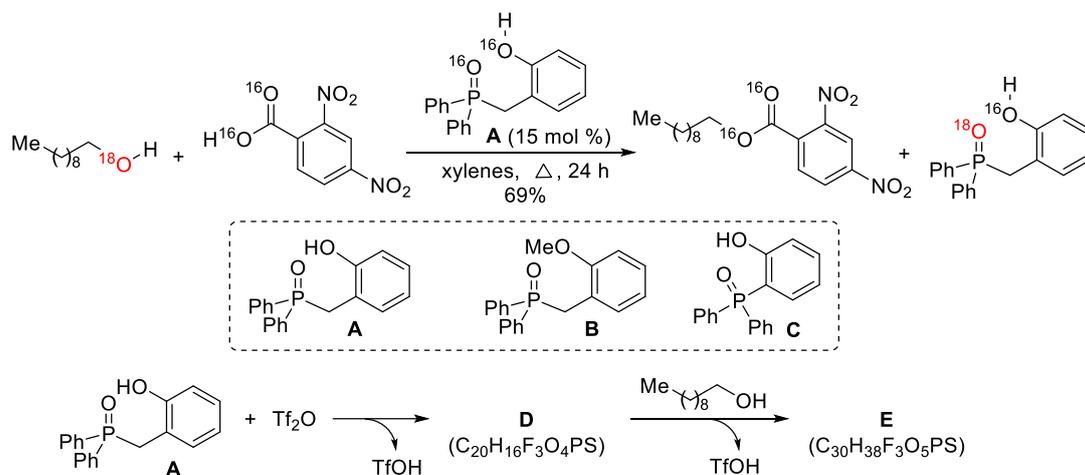
7-1 Mitsunobu 反应是将一级或二级醇羟基转化为其它官能团的有效方法。经典的 Mitsunobu 反应需使用化学倍量的磷试剂和偶氮试剂，因此不可避免地产生化学倍量的副产物，不仅原子经济性差，也给产物的分离纯化带来了困难（如下图）：



2019 年，英国科学家设计了一种有机磷试剂 **A**，实现了催化的 Mitsunobu 反应，唯一的副产物是 H₂O（如下图）。此改进符合现今倡导的绿色可持续化学理念：



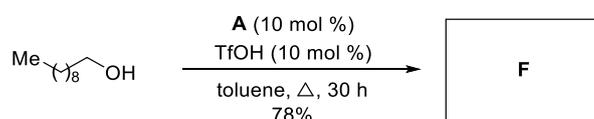
同位素标记研究表明（见下图），¹⁸O 标记的 1-癸醇与 2,4-二硝基苯甲酸在催化剂 **A** 作用下形成的产物不含 ¹⁸O 标记，但回收的催化剂 **A** 却被 ¹⁸O 标记。**A** 的类似物 **B** 和 **C** 都不具有催化活性。此外，**A** 与三氟甲磺酸酐（Tf₂O）反应形成的离子化合物 **D** 具有和 **A** 一样的催化活性。**D** 与 1-癸醇反应形成离子化合物 **E**。**A**、**D** 和 **E** 中磷原子具有相同的价态，**E** 与经典 Mitsunobu 反应机理中的关键中间体结构类似。



分析上述反应式和研究结果，回答下列问题：

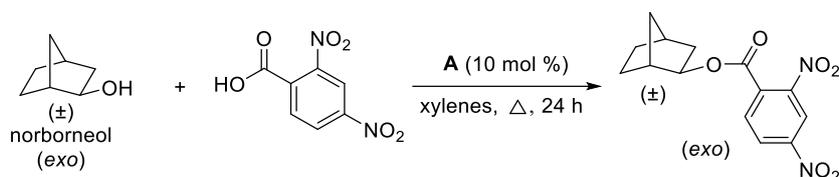
7-1-1 推断 **D** 和 **E** 的结构简式，并简要解释为什么 **A**、**B**、**C** 中只有 **A** 可以催化 Mitsunobu 反应。

7-1-2 1-癸醇在 **A** 和 TfOH 的共催化下可发生如下反应。画出反应产物 **F** 的结构简式。



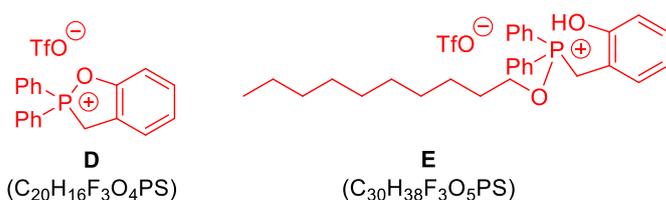
7-1-3 进一步研究发现，*exo*-norborneol 和 2,4-二硝基苯甲酸在该催化反应条件下所形成的

产物仍为 *exo* 构型（如下图）。画出该反应历程关键中间体的结构简式，并解释产物构型保持的原因。



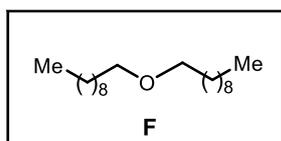
答案：

7-1-1



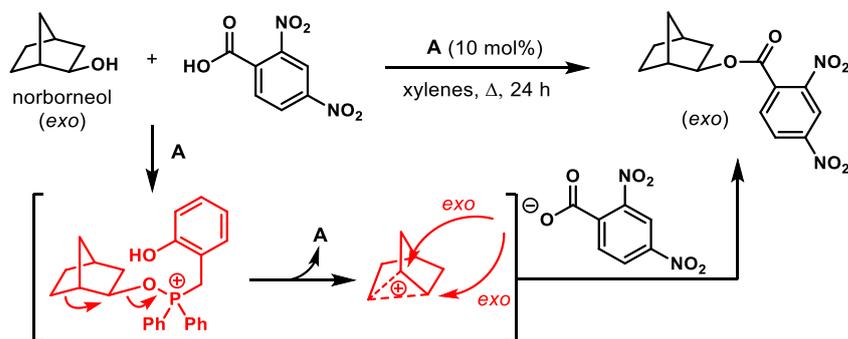
A 能催化 Mitsunobu 反应的原因：A 在酸的作用下可形成高活性的五元环磷中间体，进而对醇进行活化；在 $\text{S}_{\text{N}}2$ 取代反应发生后可再生 A。

7-1-2

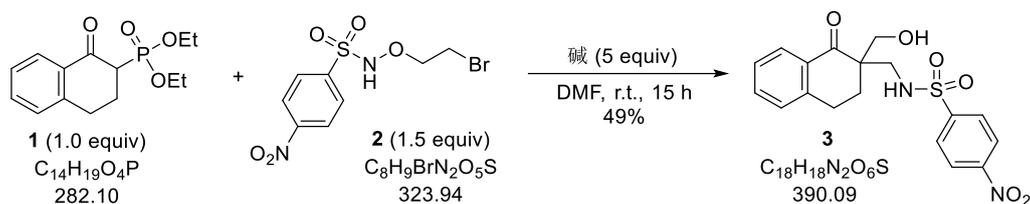


7-1-3

解释：在催化剂 A 和二硝基苯甲酸的作用下，*exo*-norborneol 的羟基首先被活化，接着在邻位 C—C σ 键的协助下发生异裂，形成非经典碳正离子；羧酸根负离子从 *exo* 面进攻得到构型保持的 *exo* 产物。



7-2 α -羟甲基- α -氨基酮衍生物是一类非常有用的药物合成中间体，有机化学家对其合成进行了深入研究。实验结果表明，化合物 **1** 和 **2** 在碱的作用下可生成该类化合物 **3**（如下图）。



为了探究该反应的历程，研究人员进行了如下实验：

实验一 在 1 h 停止上述反应（其余条件相同），分离得到产物 **A**（分子式 $C_{11}H_{10}O$ ）与产物 **B**（分子式 $C_{21}H_{25}N_2O_8PS$ ）；

实验二 **A** 与 1.5 倍量的化合物 **2** 进行上述反应（不加入原料 **1**，其余条件相同），15 h 后得到产物 **3**；而 **B** 在相同条件下不能转化为 **3**；

实验三 化合物 **2** 与 5 倍量的碱在室温下反应（以未经干燥处理的二氯甲烷为溶剂），5 min 后生成一不稳定化合物 **C**（分子量为 244.22）。**C** 继续在室温下反应，30 min 后完全分解。减压浓缩后，只检测到一种化合物 **D**，其分子量为 202.18。

依据以上实验结果，回答以下问题：

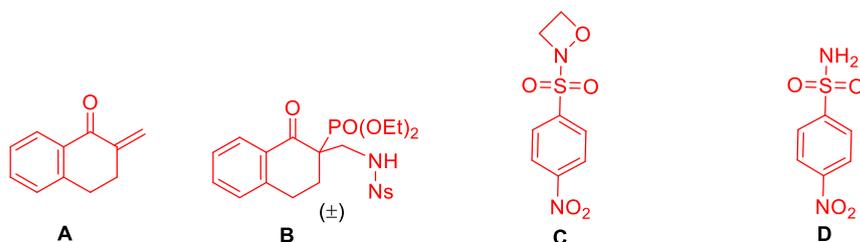
7-2-1 画出化合物 **A**、**B**、**C** 以及 **D** 的结构简式。

7-2-2 除了 **D** 以外，**C** 的分解产物还有什么？

7-2-3 解释在实验二中 **B** 为什么不能转化成 **3**。

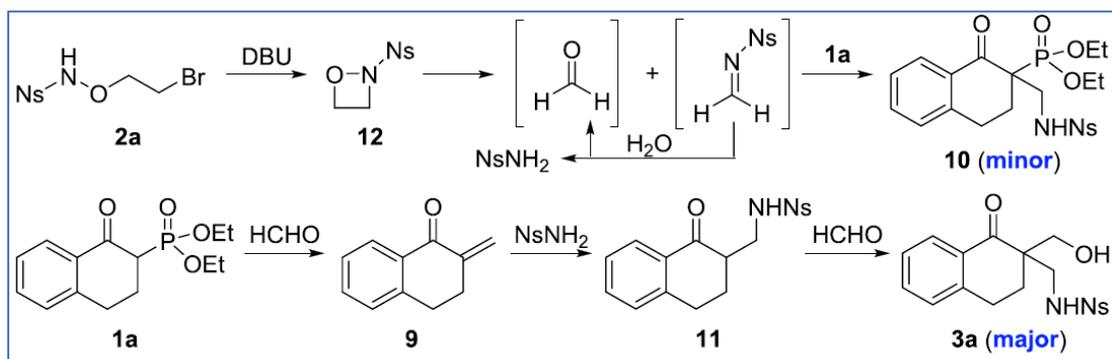
答案：

7-2-1



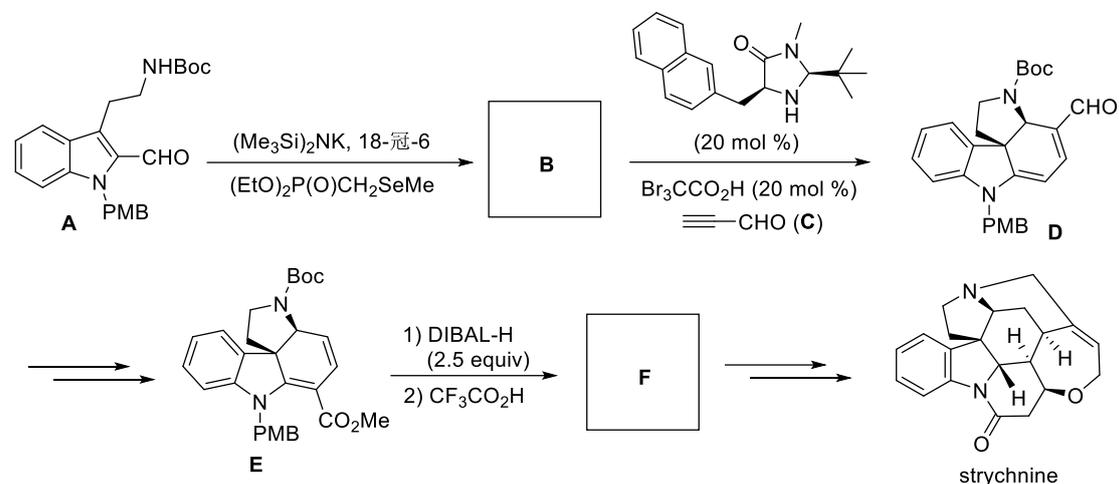
7-2-2 **甲醛**

7-2-3 氨基取代的磷酸酯 **B** 无法通过四元环消除形成 α,β -不饱和酮 **A**。



第 8 题 (11 分) 天然产物全合成

Strychnine 亦称番木鳖碱，是从中药马钱子中分离得到的一种吲哚生物碱，其复杂的稠环结构和生理活性引起了科学家的广泛研究兴趣。1952 年，科学家第一次合成了 strychnine，但只有 0.0009% 的总收率。2011 年，化学家利用不对称有机催化和串联反应，仅需 12 步就完成了 strychnine 的全合成，效率提高了 7000 倍。该合成的部分路线如下图所示：



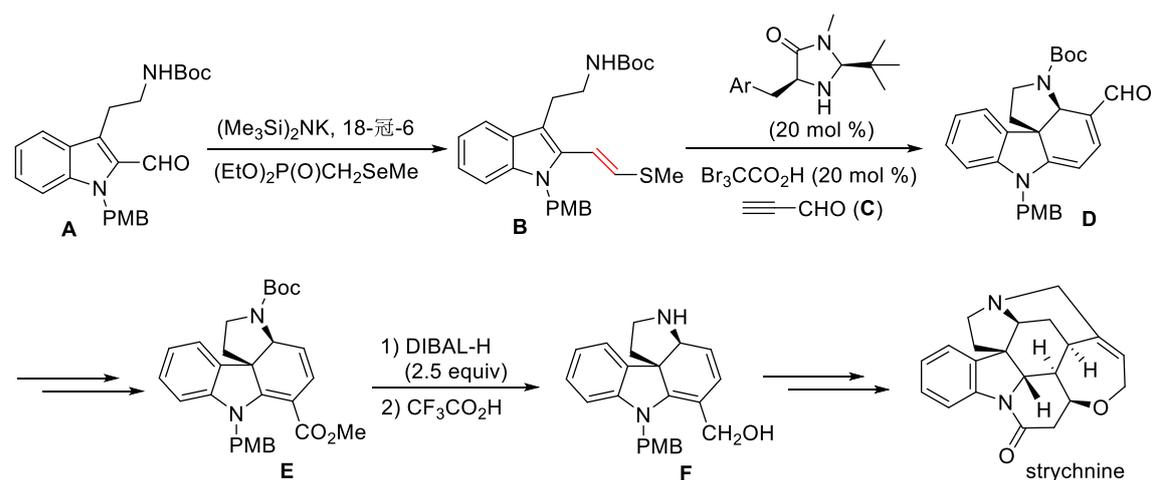
8-1 画出上图中化合物 **B** 和 **F** 的结构简式。

8-2 **B** + **C** → **D** 的转化经历了三步基本反应。画出该串联过程中两个关键中间体的结构简式。

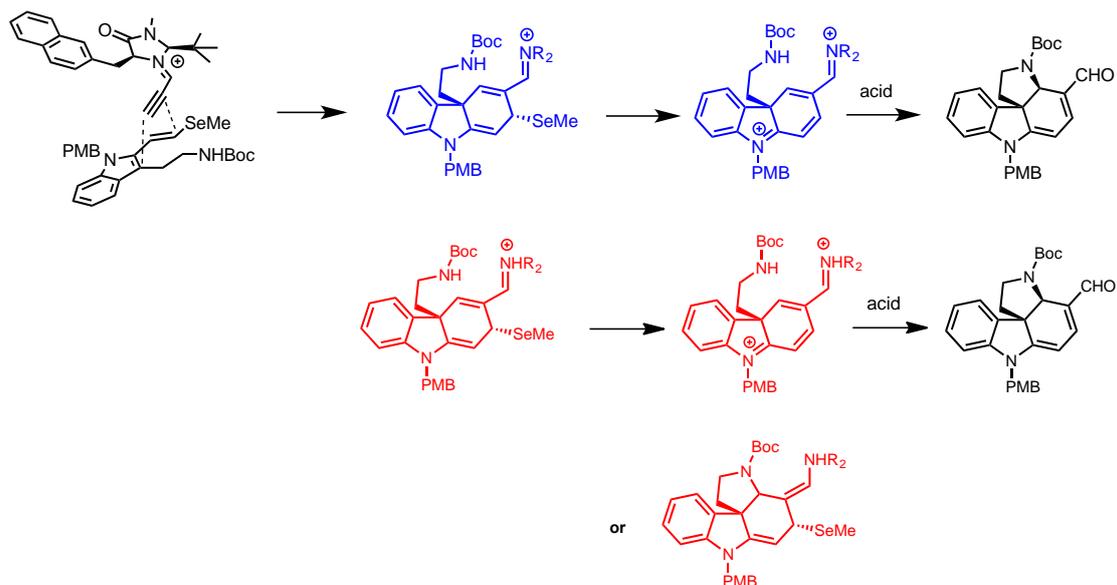
8-3 不对称有机催化反应的相关研究获得了 2021 年的诺贝尔化学奖。题 8-2 所述串联反应的第一步是不对称有机催化反应的代表性应用，实现了手性中心的对映选择性构筑。画出该步反应的立体化学控制模式示意图，并解释该过程中三溴乙酸的作用。

答案：

8-1



8-2



8-3

不对称有机催化模式:

三溴乙酸的催化作用: 反应初期促进催化剂和醛 3 生成亚胺以及后期亚胺中间体的水解再生催化剂 (促进手性胺催化剂的循环)

