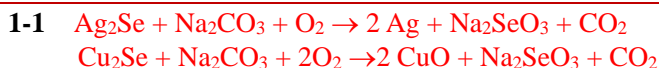


第 35 届中国化学奥林匹克（决赛）试题

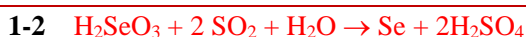
(2021 年 11 月 27 日 8:30-11:30)

第 1 题 (14 分) 从电解精炼铜的阳极泥中提取硒的典型步骤为：将混有碳酸钠的阳极泥于 650 °C 在空气中燃烧（反应 1），然后浸水过滤；滤液用稀硫酸中和后，过滤得亚硒酸溶液。往该溶液中通入 SO₂，沉淀出 Se 单质（反应 2）。

1-1 以阳极泥中的 Ag₂Se 和 Cu₂Se 为例，写出反应 1 中的化学反应方程式。



1-2 写出反应 2 中的化学反应方程式。

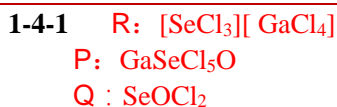


1-3 双β衰变是原子核的一种稀有衰变方式，可近似看作连续的两次β衰变。第一个成功观测到双β衰变现象的原子核是 ⁸²₃₄Se，写出 ⁸²₃₄Se 发生双β衰变的反应方程式。



1-4 GaCl₃ 和 SeCl₄ 可在室温下发生反应，生成离子型化合物 **R**。然而，将等摩尔数的 SeO₂、SeCl₄ 和 GaCl₃ 于 50 °C 反应，得到等摩尔数的无色晶体 **P** 和液态物质 **Q**。单晶 X-射线衍射测试表明，无色晶体 **P** 中，Ga 中心为四面体配位几何构型，Se 的配位几何为三角锥形。**Q** 的分子几何构型为三角锥形。在 800 °C 惰性气氛中，**P** 发生热分解，剩余残渣的质量百分含量约为 11%。

1-4-1 写出能表明 **R** 结构特征的化学式，分别写出 **P** 和 **Q** 的化学式。



1-4-2 根据 Se、Ga 氯化物和氧化物的相关性质，推导出 **P** 的热分解产物，并写出化学反应方程式。

1-4-2

计算：因为 GaSeCl₅O 中 Se:Cl 为 1:5，故产物中必定同时有 SeCl₄ 和 GaCl₃。

因为 GaSeCl₅O 中 Ga:O 为 1:1，故产物中必定同时有 SeO₂ 和 Ga₂O₃。

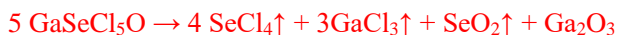
因此分解产物只可能为 SeCl₄、GaCl₃、SeO₂ 和 Ga₂O₃

SeCl₄、GaCl₃ 和 SeO₂ 高温时为气体，故最后剩下的固体只能是 Ga₂O₃

$m_{\text{Ga}_2\text{O}_3\%} = \frac{2 \times 69.72 + 3 \times 16.00}{5 \times (69.72 + 78.96 + 5 \times 35.45 + 16.00)} \times 100\% = 10.96\%$ ，和实验数据接近，因此，可认为

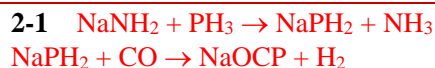
1 mol Ga₂O₃ 由 5 mol GaSeCl₅O 分解而得。

方程式：



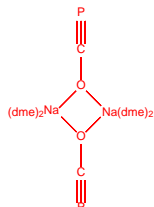
第 2 题 (16 分) 1894 年，Shober 和 Spanutius 报道利用 NaPH₂ 与 CO 反应得到了 NaCP，但缺乏有力证据。直到 2011 年，Grützmaier 等人重复该实验：NaPH₂ 与 CO 在 1.10 × 10⁷ Pa，353 K 条件下，以乙二醇二甲醚（dme）为溶剂，反应得到含溶剂分子且以 OCP⁻ 为桥配体的化合物 **X** 晶体，才确定 NaPH₂ 与 CO 反应得到的不是 NaCP，而是 NaOCP。**X** 的结构中含 [Na₂O₂] 四元环，每个 Na⁺ 皆为六配位。

2-1 写出在 -35 °C 时，将 PH₃ 气体通过金属钠的液氨溶液制备 NaPH₂ 的化学反应方程式及题中 NaPH₂ 与 CO 反应的化学反应方程式。



2-2 画出化合物 **X** 的结构简式（溶剂分子用 **dme** 表示）。

2-2

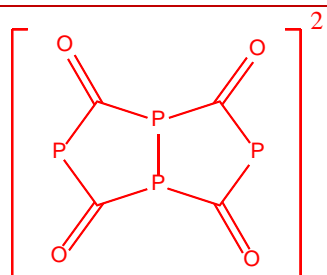


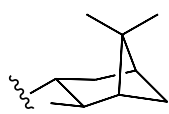
2-3 2011 年 Cummins 等人报道了常温常压下，以乙醚为溶剂，通过 $\text{Na}[\{\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}\text{PNb}(\text{N}[\text{Np}]\text{Ar})_3]$ （ $\text{Ar} = 3,5\text{-Me}_2\text{-C}_6\text{H}_3$ ， $\text{Np} =$ 新戊基）与等摩尔数的 CO_2 反应制备 NaOCP 合成方法。写出该制备过程的化学反应方程式。



2-4 $\text{Li}(\text{dme})_2\text{OCP}$ 与 SO_2 反应时， OCP^- 会发生聚合，生成 $[\text{P}_4\text{C}_4\text{O}_4]^{2-}$ ，该离子包含两个五元环，且含 P-P 键， ^{31}P NMR 表明 P 原子有两种化学环境，画出 $[\text{P}_4\text{C}_4\text{O}_4]^{2-}$ 的结构简式。

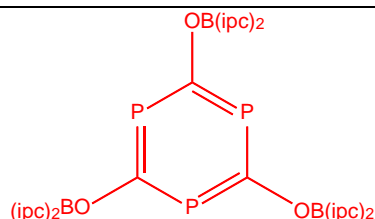
2-4

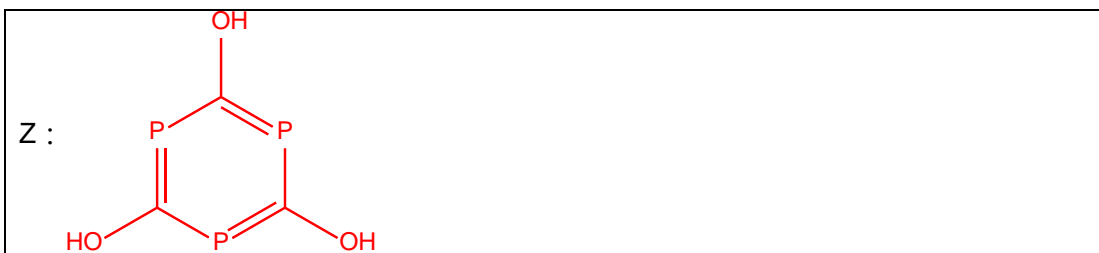


2-5 NaOCP 与 $(\text{ipc})_2\text{BCl}$ 反应（ $\text{ipc} =$ ），得到分子式为 $\text{B}_3\text{C}_3\text{P}_3\text{O}_3(\text{ipc})_6$ 的化合物 **Y**。**Y** 在叔丁醇的作用下，转变为化合物 **Z**，**Z** 有三重旋转轴，其 ^{31}P NMR 测试表明所有 P 原子的化学环境相同。画出 **Y** 和 **Z** 的结构简式。

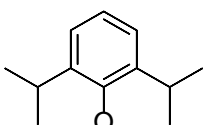
2-5

Y :





2-6 研究发现：OCP⁻与过渡金属中心配位，会导致碳磷键断裂，生成 CO 分子。当金属中心有富余电子时，所生成的 CO 会与金属中心配位；而当金属中心缺电子时，CO 会脱离反应体系。

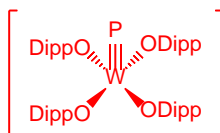
2-6-1 [W(ODipp)₄] (ODipp = ) 与 NaOCP 在乙二醇二甲醚 (dme) 和 12-冠-4 存在下

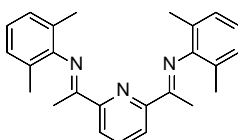
反应，得到产物 Q。写出 [W(ODipp)₄] 中 W 的氧化数，写出 [W(ODipp)₄] 的几何构型，画出产物 Q 中的配阴离子的结构简式。

2-6-1 W 的氧化数：+4 (

[W(ODipp)₄] 的几何构型：平面正方形

Q 中的配阴离子的结构简式：



2-6-2 [IrCl(PDI^{Me})₂] (PDI^{Me} = ) 在低温下与 NaOCP 反应，也发生了碳磷键断裂，得

到了双金属双磷化合物 R。写出 [IrCl(PDI^{Me})₂] 中 Ir 的价电子组态和 R 的分子式（配体用缩写）及 Ir 的配位数。

2-6-2 Ir 的价电子组态：5d⁸

R 的分子式：Ir₂P₂(CO)₂(PDI^{Me})₂

配位数：五配位。

第 3 题（9 分） 单原子位点催化剂具有高催化活性，是目前催化前沿基础研究的重要方向之一。以乙炔与氯化氢的加成反应为例，传统的碳负载 Au(III)Cl_3 催化剂容易在反应过程中还原失活。与此不同的是，基于 C、N 二维材料（图 3-1）构筑的 Au 单原子位点催化剂在催化过程中能长时间维持较高的活性。

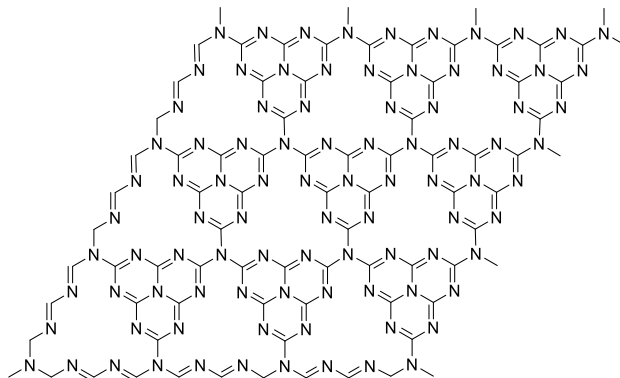
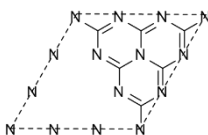


图 3-1

3-1 画出该二维材料的一个正当晶胞，并分别指出其含有 C、N 原子的数目。

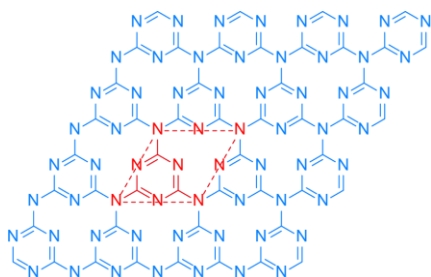
3-1



6 个 C，8 个 N

3-2 该二维材料除了图 3-1 所示结构外，还存在一种同分异构体，其正当晶胞面积为图 3-1 结构的正当晶胞面积的 $\frac{4}{9}$ ，画出该异构体的一个正当晶胞。

3-2



3-3 研究表明，在单掺杂后，Au 主要位于如图 3-2 所示的碳原子缺陷位，并与周围的三个氮原子配位形成 Au-N_3 位点。除前述的一种掺杂外，单掺杂的 Au 还可能存在于其他的 C、N 原子缺陷位点。这些缺陷位点还有几种（只需写出数目，不考虑掺杂引起的晶格畸变）？

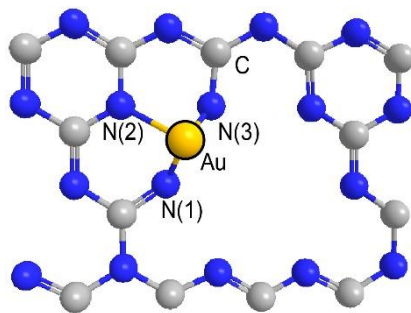


图 3-2

3-3

4 种

3-4 反应位点中原子的间距对催化反应有重要影响。在此反应中，HCl 与 Au-N₃ 位点结合后被活化，进而与乙炔发生加成反应，得到氯乙烯，其中 HCl 被活化后的结构中 H 原子与 Cl 原子间的距离是重要的参数。结构模拟（图 3-3）表明，Au-N(1)，Au-N(2)，Au-N(3) 键键长分别为 203 pm、206 pm、200 pm，Au-Cl 键键长 233 pm，N(1)-H 键键长 102 pm，Cl-Au-N(1)，Cl-Au-N(2)，Cl-Au-N(3) 的键角分别为 100°，170°，100°，Au-N(1)-H 键角 90°，Cl-Au-N(1)-H 二面角为 0°，计算 H 与 Cl 间的距离。

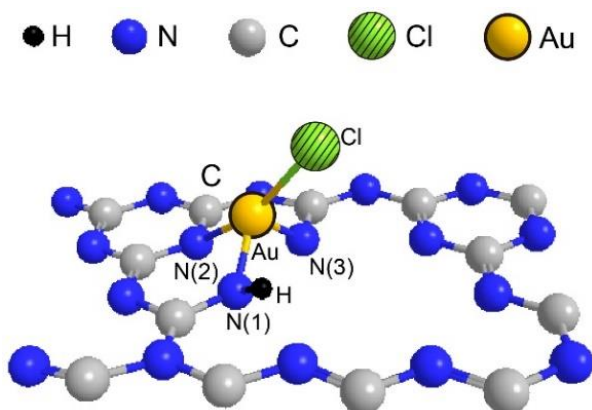
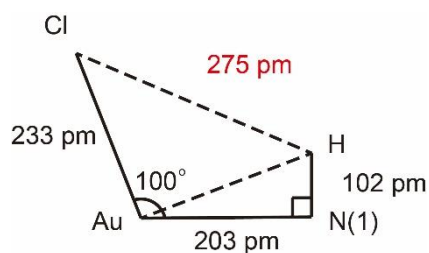


图 3-3

3-4

 $d_{\text{H-Cl}}$

$$\begin{aligned} &= \\ &= \sqrt{d_{\text{Au-Cl}}^2 + d_{\text{Au-N1}}^2 + d_{\text{N1-H}}^2 - 2d_{\text{Au-Cl}}d_{\text{Au-N1}}\cos\theta_{\text{Cl-Au-N1}} - 2d_{\text{Au-Cl}}d_{\text{N1-H}}\sin\theta_{\text{Cl-Au-N1}}} \\ &= \sqrt{233^2 + 203^2 + 102^2 - 2 \times 233 \times 203 \times \cos 100^\circ - 2 \times 233 \times 102 \times \sin 100^\circ} \text{ (pm)} \\ &= 275 \text{ pm} \end{aligned}$$

第4题 (7分) 绿色荧光蛋白的发现荣获了2008年诺贝尔化学奖。绿色荧光蛋白的发色团由苏氨酸、酪氨酸和甘氨酸经过分子内缩合、脱水、氧化脱氢三步形成。酪氨酸、组氨酸以及反应最终产物的发色团结构如图4-1所示：

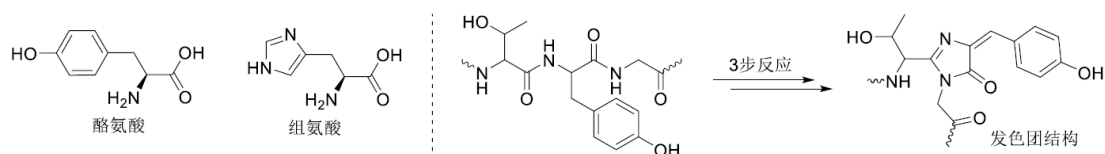
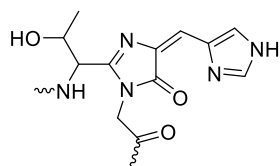


图4-1

4-1 为了调节荧光蛋白的吸收光谱，可以对其氨基酸序列进行改进。一种改进方法是将酪氨酸突变为组氨酸，其吸收峰发生蓝移。画出对应的发色团结构简式（不要求立体构型）。

4-1, (1分)



4-2 另一种改进方式是引入一个新的酪氨酸，其侧链残基恰好位于原有的酪氨酸上方，结构如图4-2所示。该发色团吸收峰与绿色荧光蛋白相比发生了红移，简述原因。

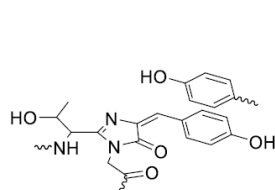
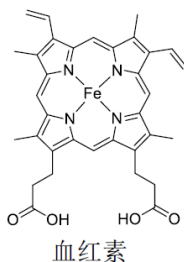


图4-2



酶催化氧化

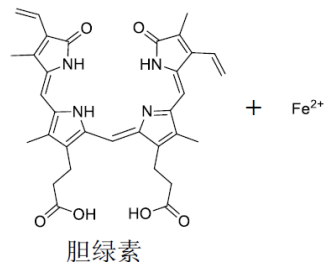


图4-3

4-2, (1分)

π - π 堆积引起电子离域范围更大，能级间隙变小，吸收峰红移

4-3 一种红色荧光蛋白其发色团胆绿素经由血红素氧化而产生，同时释放亚铁离子。反应过程如图4-3所示。给出亚铁离子离去的主要原因。

4-3, (1分)

氧化后的酰胺基团的氮上孤对电子与羰基形成共轭体系，降低了对亚铁离子的配位能力

4-4 绿色荧光蛋白在 $\text{pH} = 7.40$ 下总电荷数为 -7.88 ，其氨基酸序列中侧链残基带电荷的所有氨基酸种类以及他们的侧链 pK_a 如图4-4所示（可忽略水的电离的影响，和形成多肽对侧链 pK_a 的影响）。已知绿色荧光蛋白的氨基酸序列中赖氨酸数目为20个，天冬氨酸数目为18个，谷氨酸数目为16个，精氨酸数目 (nR) 小于10个，组氨酸的数目 (nH) 大于5个，组氨酸 (nH) 和半胱氨酸 (nC) 的数目之和为12个。计算 nR 、 nH 和 nC 值。

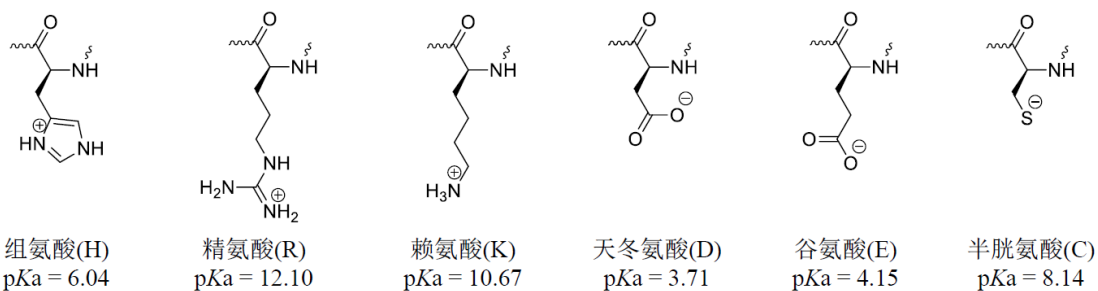


图 4-4

4-4, 本小题总共 4 分

首先可以计算每个氨基酸在 $pH = 7.40$ 条件下带电荷数 (可忽略水的电离的影响, 和形成多肽对侧链 pK_a 的影响), 由 $pH = pK_a + \lg \frac{[Base]}{[Acid]}$ (或者配分函数), 可得电荷数

$$n(+)=\frac{1}{1+10^{pH-pK_a}} \text{ (H、R、K 的正电荷数) 或 } n(-)=\frac{1}{1+10^{pK_a-pH}} \text{ (D、E、C 的负电荷数)}。$$

计算可知在保留小数点后两位有效数字的前提下, 精氨酸(R)、赖氨酸(K)、天冬氨酸(D)与谷氨酸(E)分别为+1.00、+1.00、-1.00、-1.00, 所以它们的数量将不改变总电荷数的小数点后两位。因此, 组氨酸与半胱氨酸的数量决定了总电荷数的小数点后两位。

计算可知每个组氨酸平均带电荷数为+0.042, 每个半胱氨酸平均带电荷数为-0.15, 总数为 12 的条件下各可能的组合产生的小数点后两位 (总电荷是负电荷的情况下, 组氨酸的数目大于 5 个) 如下:

| 组氨酸 | 半胱氨酸 | 小数点后两位 |
|-----|------|--------|
| 11 | 1 | 0.69 |
| 10 | 2 | 0.88 |
| 9 | 3 | 0.07 |
| 8 | 4 | 0.26 |
| 7 | 5 | 0.46 |
| 6 | 6 | 0.65 |

因为总电荷数为-7.88, 因此可知, 组氨酸 n_H 与半胱氨酸 n_C 分别为 10 与 2。

根据组氨酸 n_H 与半胱氨酸 n_C 的值, 以及赖氨酸数目为 20 个, 天冬氨酸数目为 18 个, 谷氨酸数目为 16 个, 总电荷数的计算:

$$(20 + n_R - 18 - 16) + (0.042 \times 10 - 0.15 \times 2) = -7.88$$

可得 $n_R = 6$

附录部分:

氨基酸电荷数计算过程及有效数字的保留:

| 正电荷氨基酸 | $pH - pK_a$ | 10^{pH-pK_a} | $1 + 10^{pH-pK_a}$ | $\frac{1}{1 + 10^{pH-pK_a}}$ |
|----------|-------------|----------------|--------------------|------------------------------|
| 组氨酸 (+) | 1.36 | 23 | 24 | 0.042 |
| 精氨酸 (+) | -4.70 | 0.000020 | 1.000020 | 0.999980(1.00) |
| 赖氨酸 (+) | -3.27 | 0.00054 | 1.00054 | 0.99946(1.00) |
| 负电荷氨基酸 | $pK_a - pH$ | 10^{pK_a-pH} | $1 + 10^{pK_a-pH}$ | $\frac{1}{1 + 10^{pK_a-pH}}$ |
| 天冬氨酸 (-) | -3.69 | 0.00020 | 1.00020 | 0.99980(1.00) |
| 谷氨酸 (-) | -2.89 | 0.0013 | 1.0013 | 0.9987(1.00) |
| 半胱氨酸 (-) | 0.74 | 5.5 | 6.5 | 0.15 |

第5题 (6分) 分子机器是指利用人工合成的分子来模拟自然界的生物大分子机器或宏观机器的运作方式与功能的一系列分子。因其精湛的设计思路和丰富的想象力而荣获2016年诺贝尔化学奖。近期科学家们报道了一种模拟“泵”的工作原理的分子机器，可通过一系列化学过程将棒状的分子DB穿入环状的分子CBPQT的环中。CBPQT和DB的结构简式以及DB所含的各片段的名称如图5-1所示。

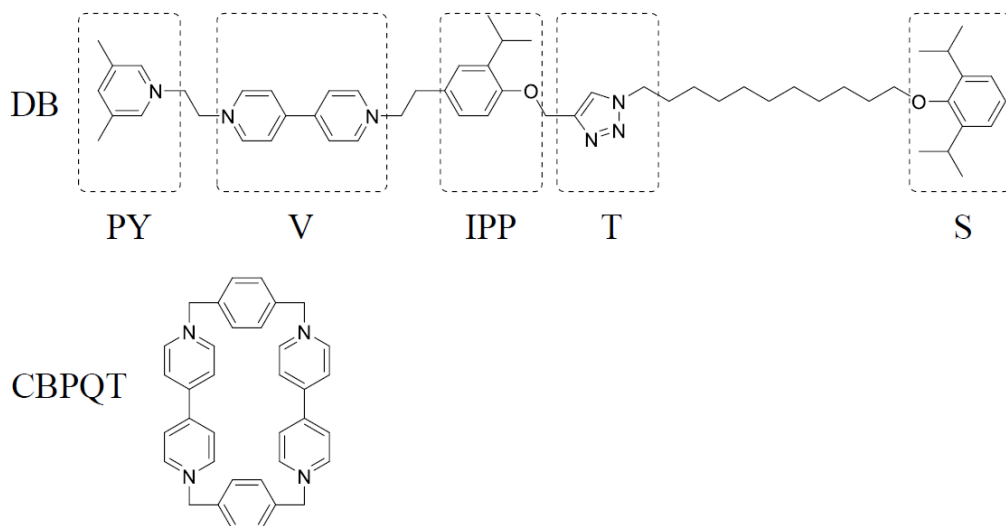


图 5-1

5-1 指出 DB 和 CBPQT 分子所带电荷数 (表明正负)。

5-1 本小题总共 1 分

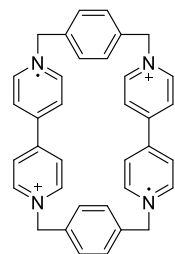
DB 带+3 电荷

CBPQT 带+4 电荷

5-2 通常条件下 DB 是无法穿入到 CBPQT 的环中, CBPQT 在经过 2 个电子还原形成自由基之后, 可以被 DB 的左端穿入, 与经过 1 个电子还原之后的片段 V 结合, 简述其原因并画出 CBPQT 在接受了 2 个电子之后的还原产物最稳定的结构简式并注明电荷和自由基的位置。

5-2 本小题总共 2 分

因为 CBPQT 与 V 均带正电荷, 静电排斥力导致他们结合不稳定, 而还原之后形成的自由基与自由基配对具有吸引力



5-3 将上述结构中的 CBPQT 与片段 V 都重新氧化, CBPQT 会进一步翻越片段 IPP, 像“泵”一样被推至片段 T 和片段 S 之间的区域, 且不会脱落, 形成如图 5-2 产物。指出片段 IPP 上的异丙基所起的作用。

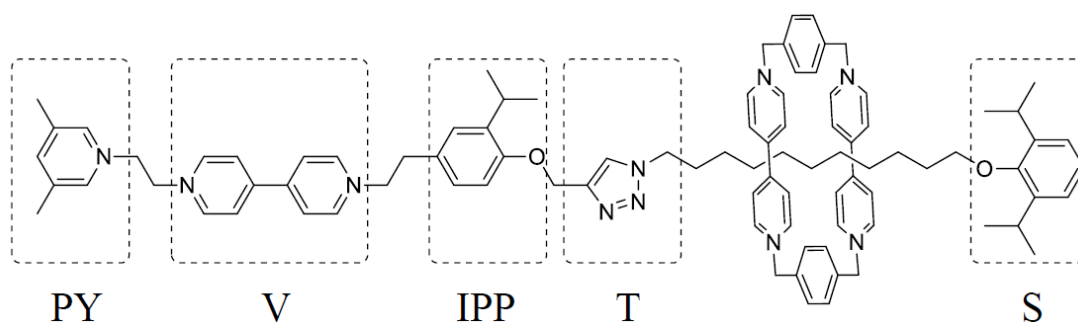
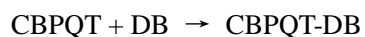


图 5-2

5-3 本小题总共 1 分

异丙基的位阻效应使已经处于片段 T 和片段 S 之间的 CBPQT 不会滑回到片段 V。

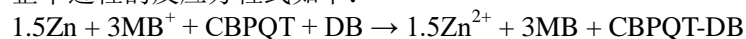
5-4 分子泵通过一组“还原-氧化”过程，推动了标准吉布斯自由能变远大于 0 的化学反应的发生，起到了对化学反应“做功”的作用。整个 DB 穿入 CBPQT 环中的反应的标准吉布斯自由能变为 59 kJ mol^{-1} 。反应过程表示如下：



反应第一步采用 Zn 作为还原剂（标准电极电势为 -0.76 V ），将 CBPQT 和 DB 还原为 $[\text{CBPQT-DB}]^{3-}$ 。反应第二步采用 MB^+ 作为氧化剂（标准电极电势为 1.22 V ），将 $[\text{CBPQT-DB}]^{3-}$ 氧化为 CBPQT-DB， MB^+ 则转变为 MB。DB/DB⁻ 和 CBPQT/CBPQT²⁻ 的标准电极电势分别为 -0.32 V 和 -0.26 V ，计算分子泵的理论工作效率 η 。

5-4 本小题总共 2 分

整个过程的反应方程式如下：



两次氧化还原反应总“做功”能量为：

$$\Delta_r G_m^\circ = -nFE = -3 \times 96485 \times (1.22 - (-0.76)) = -573 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$$

因此泵的工作效率为 $\eta = 59/573 = 10\%$

第6题（16分）同位素效应

同位素取代，如 $D(^2H)$ 对 $H(^1H)$ 的取代，可能引起平衡常数与反应速率的变化，称之为热力学同位素效应和动力学同位素效应。

6-1 动力学同位素效应可用于反应机理研究。人们研究了苯基异丙基酮溴化反应的动力学，298 K的数据如下表，设其速率方程为 $r = k_{\text{表观}}[K-H]^{\alpha}[H^+]^{\beta}[Br_2]^{\gamma}$ ，指出各反应物的分级数并计算表观速率常数。

| 序号 | 缓冲液 pH | $[K-H]_0$ (mol L ⁻¹) | $[Br_2]_0$ (mol L ⁻¹) | 初始速率 r_0 (mol L ⁻¹ h ⁻¹) |
|----|--------|----------------------------------|-----------------------------------|---|
| 1 | 2.70 | 1.00×10^{-3} | 1.00×10^{-3} | 2.3×10^{-4} |
| 2 | 2.70 | 2.00×10^{-3} | 1.00×10^{-3} | 4.6×10^{-4} |
| 3 | 3.70 | 1.00×10^{-2} | 1.00×10^{-2} | 2.3×10^{-4} |
| 4 | 3.70 | 1.00×10^{-2} | 2.00×10^{-2} | 2.3×10^{-4} |

如图6-1所示，**K-H**表示苯基异丙基酮分子，**K-D**表示其氘取代分子。

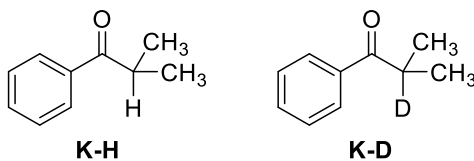


图6-1

6-1

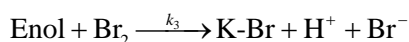
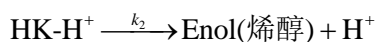
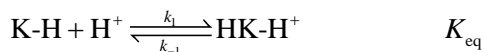
由 (3) (4) 知 Br_2 分级数为0 结合 (1) (2) 知**K-H**的分级数为**1**.

由 (1) (3) 知**氢离子**分级数为**1** 即 $r_0 = k_{\text{表观}}[H^+]_0[K-H]_0$

以第一组数据为例 $2.3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ h}^{-1} = k_{\text{表观}} \times 10^{-2.70} \text{ mol L}^{-1} \times 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

$$\text{解得 } k_{\text{表观}} = \frac{2.3 \times 10^{-4}}{10^{-2.70} \times 1.00 \times 10^{-3}} = 1.2 \times 10^2 \text{ (L mol}^{-1} \text{ h}^{-1}\text{)}$$

6-2 苯基异丙基酮的溴化是酸催化反应。一般认为可能的机理为：



采用稳态近似，做合理近似，推导总反应的速率方程。指出此反应的速控步并说明理由。

6-2 对 HK-H^+ 做稳态近似, 有

$$\frac{d[\text{HK-H}^+]}{dt} = 0 = k_1[\text{K-H}][\text{H}^+] - k_{-1}[\text{HK-H}^+] - k_2[\text{HK-H}^+]$$

$$[\text{HK-H}^+] = \frac{k_1[\text{K-H}][\text{H}^+]}{k_{-1} + k_2}$$

若第二步是速控步, 则有

$$r_{\text{总}} = r_2 = k_2[\text{HK-H}^+] = \frac{k_1 k_2 [\text{K-H}][\text{H}^+]}{k_{-1} + k_2}$$

a. 由假设得到的速率方程与实验速率方程相同; 如果第三步是速控步, 则 $[\text{Br}_2]$ 会出现在速率方程中, 级数不为 0. b. 由于氢离子在溶液中的扩散速率很快, 质子转移步是快速反应; 第二步是单分子断键反应, 活化能一般较大, 因此第二步为速控步是合理的;

6-3 保持反应物浓度以及缓冲溶液 pH 值不变, 308 K 下苯基异丙基酮溴化反应速率相比 298 K 时加倍, 试估算该反应速控步的活化能。已知反应 $\text{K-H} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HK-H}^+$ 的 $\Delta H = 30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

6-3

6-3

由阿伦尼乌斯方程 $\ln \frac{k_{\text{表观}}(308 \text{ K})}{k_{\text{表观}}(298 \text{ K})} = -\frac{E_{a,\text{表观}}}{R} \left(\frac{1}{308 \text{ K}} - \frac{1}{298 \text{ K}} \right) = \ln 2$

$$E_{a,\text{表观}} = 52.9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

由 x-2 结果, 总包反应的表现速率常数 $k_{\text{表观}} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \approx \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} = k_2 K_{\text{eq}}$

$$E_{a,\text{表观}} = E_2 + E_1 - E_{-1} = E_2 + \Delta H$$

$$E_{a,2} = E_{a,\text{表观}} - \Delta H = 52.9 - 30 = 23 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$$

由 x-2 结果, 总包反应的表现速率常数 $k_{\text{表观}} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \approx \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} = k_2 K_{\text{eq}}$

$$\frac{k_{\text{表观}}(308 \text{ K})}{k_{\text{表观}}(298 \text{ K})} = \frac{k_2(308 \text{ K})K_{\text{eq}}(308 \text{ K})}{k_2(298 \text{ K})K_{\text{eq}}(298 \text{ K})} = \frac{k_2(308 \text{ K})}{k_2(298 \text{ K})} \cdot \frac{K_{\text{eq}}(308 \text{ K})}{K_{\text{eq}}(298 \text{ K})} = 2$$

$$\ln \frac{K_{\text{eq}}(308 \text{ K})}{K_{\text{eq}}(298 \text{ K})} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{298 \text{ K}} - \frac{1}{308 \text{ K}} \right) = \frac{30000}{8.314} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{308} \right) = 0.393$$

$$\frac{K_{\text{eq}}(308 \text{ K})}{K_{\text{eq}}(298 \text{ K})} = e^{0.3931} = 1.48 \quad \text{因此有} \quad \frac{k_2(308 \text{ K})}{k_2(298 \text{ K})} = 1.35$$

$$\text{由阿伦尼乌斯方程} \quad \ln \frac{k_2(308 \text{ K})}{k_2(298 \text{ K})} = -\frac{E_{a,2}}{R} \left(\frac{1}{308 \text{ K}} - \frac{1}{298 \text{ K}} \right)$$

$$E_{a,2} = -R \ln \frac{k_2(308 \text{ K})}{k_2(298 \text{ K})} / \left(\frac{1}{308 \text{ K}} - \frac{1}{298 \text{ K}} \right) = 23 \text{ kJ mol}^{-1}$$

6-4 以C-H键解离反应的动力学同位素效应为例，说明如下。键伸缩振动可近似用简谐振动描述，简谐

振动频率 $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}}$ ，式中 κ 为力常数（C-H与C-D的力常数 κ 相

等）， μ 为折合质量，以C-H为例 $\mu = \frac{m_{\text{C}}m_{\text{H}}}{m_{\text{C}} + m_{\text{H}}}$ 。分子在振动基

态时的能量称为零点能 E_0 ， $E_0 = \frac{1}{2}h\nu$ ，式中 h 为普朗克常数。

如图6-2所示，C-D与C-H反应物的零点能不同，但是因过渡态伸缩振动的力常数很小，C-D与C-H过渡态零点能的差值通常可以忽略，因此，C-D键解离比C-H键解离的活化能更大。近似认为两种反应的Arrhenius指前因子相等，则反应速率常数的变化可以定量计算。计算K-H和K-D在298K时溴化反应速控步的速率常数比值。已知 $\tilde{\nu}_{\text{C-H}} = 2950 \text{ cm}^{-1}$ ，H，D相对原子质量分别为1.007，2.000。

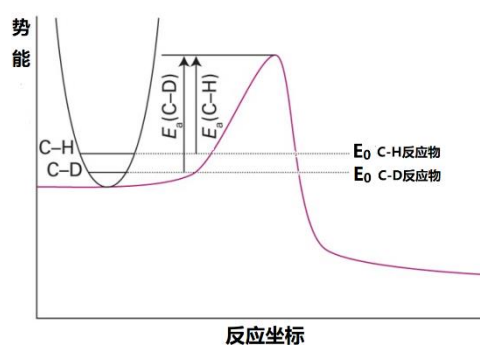


图 6-2

6-4 考虑动力学同位素效应，

$$\nu_{\text{C-D}} = \nu_{\text{C-H}} \sqrt{\frac{\mu_{\text{C-H}}}{\mu_{\text{C-D}}}} = 2950 \times \sqrt{\frac{1.007 \times 12.01}{2.000 \times 12.01} \times \frac{2.000 + 12.01}{1.007 + 12.01}} = 2172 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

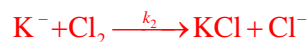
$$\frac{k_{\text{C-D}}}{k_{\text{C-H}}} = \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{RT}\right) = \exp\left[-\frac{\frac{1}{2}hcN_{\text{A}}(\nu_{\text{C-H}} - \nu_{\text{C-D}})}{RT}\right]$$

$$= \exp\left(-\frac{6.626 \times 10^{-34} \times 2.998 \times 10^{10} \times 6.022 \times 10^{23} \times (2950 - 2172)}{2 \times 8.314 \times 298}\right) = 0.153$$

$$\text{或} \quad \frac{k_{\text{C-H}}}{k_{\text{C-D}}} = 6.54$$

6-5 碱性条件下，K-H 氯代反应的反应机理会发生变化，总反应的表现速率方程为：

$r = k[\text{Cl}_2][\text{OH}^-][\text{K-H}]$ 。试拟定 K-H 氯代反应的反应机理。



第二步为速控步，按平衡近似即可得到其总包反应速率方程为

$$r = k_2 K [\text{Cl}_2][\text{OH}^-][\text{K-H}] \quad \text{与实验方程一致}$$

6-6 氘代对化学反应平衡常数的影响也可以从零点能出发，类似讨论。已知 298K 下，醋酸电离反应 $\text{HOAc} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OAc}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ 的 $\text{p}K_a = 4.74$ ， H_3O^+ 与 HOAc 中 O-H 键的振动波数分别为 3000 cm^{-1} 和 2800 cm^{-1} 。判断 DOAc 在 D_2O 中电离反应 $\text{p}K_a$ 相比 HOAc 在 H_2O 中电离反应的 $\text{p}K_a$ 如何变化并说明理由（不要求计算 $\text{p}K_a$ 数值）。

6-6

$\text{p}K_a$ 减小

注意到 $K = k_+/k_-$

对于正反应和逆反应：
$$\frac{k_{+, \text{DOAc}}}{k_{+, \text{HOAc}}} = \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{RT}\right) = \exp\left[-\frac{hcN_A(\nu_{\text{O-H,HOAc}} - \nu_{\text{O-D,DOAc}})}{2RT}\right]$$

$$\frac{k_{-, \text{D}_3\text{O}^+}}{k_{-, \text{H}_3\text{O}^+}} = \exp\left(-\frac{\Delta E_0}{RT}\right) = \exp\left[-\frac{hcN_A(\nu_{\text{O-H,H}_3\text{O}^+} - \nu_{\text{O-D,D}_3\text{O}^+})}{2RT}\right]$$

$$\frac{K_{\text{DOAc/D}_2\text{O}}^0}{K_{\text{HOAc/H}_2\text{O}}^0} = \left(\frac{k_{+, \text{DOAc}}}{k_{+, \text{HOAc}}}\right) \bigg/ \left(\frac{k_{-, \text{D}_3\text{O}^+}}{k_{-, \text{H}_3\text{O}^+}}\right) = \exp\left\{\frac{N_A hc}{2RT} \left[(\nu_{\text{O-H,H}_3\text{O}^+} - \nu_{\text{O-D,D}_3\text{O}^+}) - (-\nu_{\text{O-H,HOAc}} - \nu_{\text{O-D,DOAc}}) \right]\right\}$$

因为 H_3O^+ 中 O-H 相比 HOAc 中 O-H 振动波数更大，氘代后波数按相同倍数变小，则氘代后 $(\nu_{\text{O-H,H}_3\text{O}^+} - \nu_{\text{O-D,D}_3\text{O}^+}) - (-\nu_{\text{O-H,HOAc}} - \nu_{\text{O-D,DOAc}})$ 为正值。

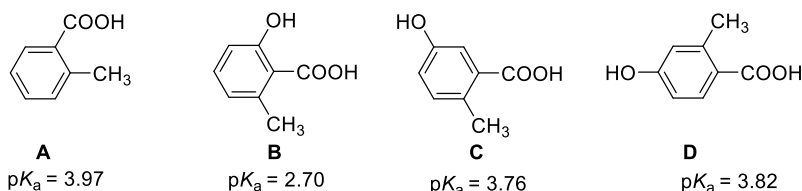
又 $\text{p}K_a(\text{DOAc}) = -\lg(K_{\text{DOAc/D}_2\text{O}}^0)$ ，所以 $\text{p}K_a$ 减小

第 35 届中国化学奥林匹克（决赛）试题

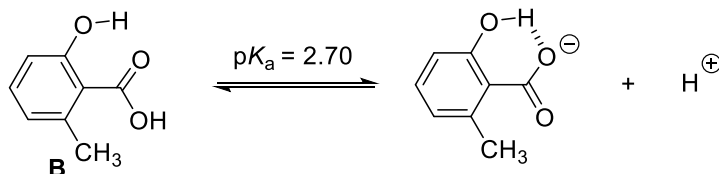
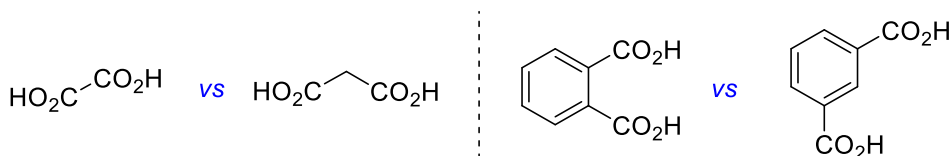
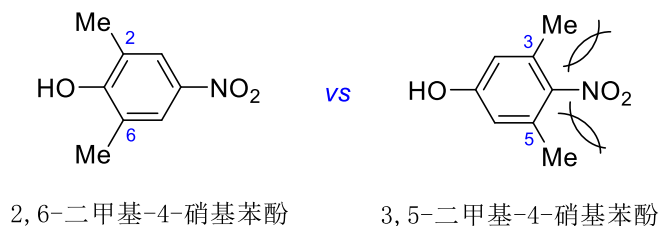
(2021 年 11 月 27 日 8:30-11:30)

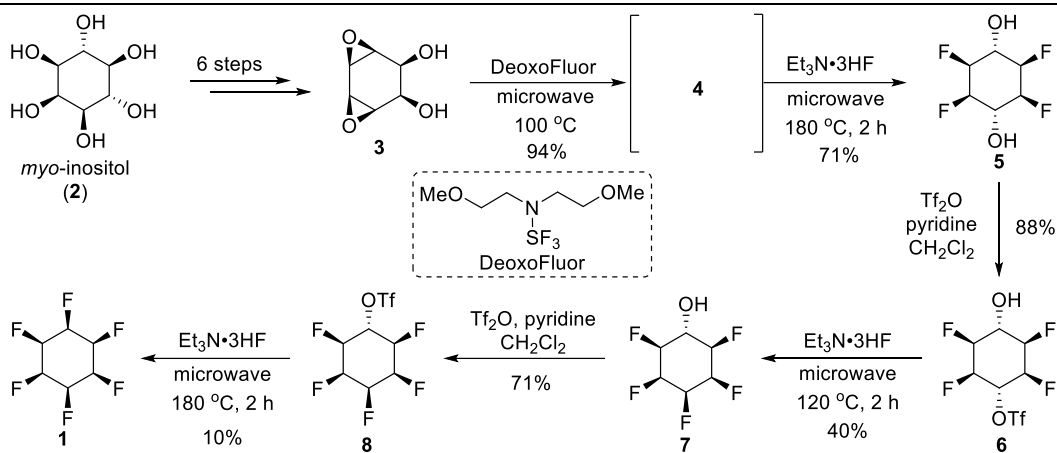
第 7 题 (10 分) 有机化合物的酸性和极性

7-1 酸碱理论对有机化学的发展具有重要的意义。

7-1-1 苯甲酸衍生物的酸性与其取代基的性质紧密相关。如下所示, 化合物 **B** 的 pK_a 值显著小于其他三个化合物。对此结果给出合理解释。7-1-2 二元羧酸的酸性与二个羧基的距离密切相关。例如, 草酸的 pK_{a1} 小于丙二酸的 pK_{a1} , 邻苯二甲酸的 pK_{a1} 小于间苯二甲酸的 pK_{a1} 。对此结果给出合理解释。7-1-3 2,6-二甲基-4-硝基苯酚的 pK_a 小于 3,5-二甲基-4-硝基苯酚的 pK_a , 对此结果给出合理解释。

7-1 答案:

7-1-1 由于邻位酚羟基对羧酸根负离子的**分子内氢键作用, 稳定了负离子**。7-1-2 由于羧基的**吸电子诱导效应随着碳链的延长变弱**。7-1-3 由于**3 和 5 位甲基的取代导致硝基与苯环的共平面程度降低, 导致酚氧负电荷离域分散能力减弱**, 从而使其酸性降低, pK_a 变大。7-2 2015 年, 英国的科研团队首次合成了全顺式的 1,2,3,4,5,6-六氟环己烷 (**1**)。这是迄今已知极性最大的非离子型有机化合物。**1** 的合成路线如下图所示: 以肌醇 (*myo*-inositol, **2**) 为起始原料, 通过 6 步转化合成中间体 **3**, 再经过以脱氧氟化和亲核氟化为关键步骤的 6 步反应制备 **1**。(提示: DeoxoFluor 是一种常用的脱氧氟化试剂, 可将羟基转化为氟, 并生成 SO_2F_2 。 $\text{Et}_3\text{N}\cdot 3\text{HF}$ 是一种常用的亲核氟化试剂)



7-2-1 1,2,3,4,5,6-六氟环己烷有多少个立体异构体（仅需数目）？画出其中一对对映体的结构简式。

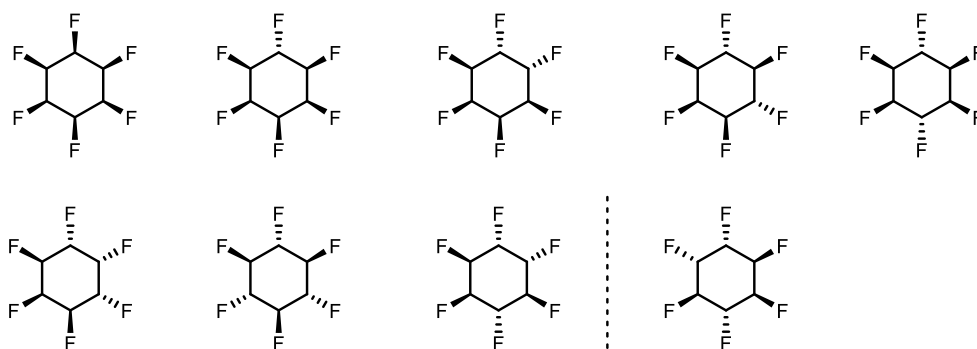
7-2-2 画出化合物 **4** 的结构简式。

7-2-3 检测表明化合物 **1** 的 ¹⁹F NMR 谱图只有 -212.8 ppm 和 -217.3 ppm 两种信号。画出 **1** 的稳定构象，并解释它具有大极性的原因。

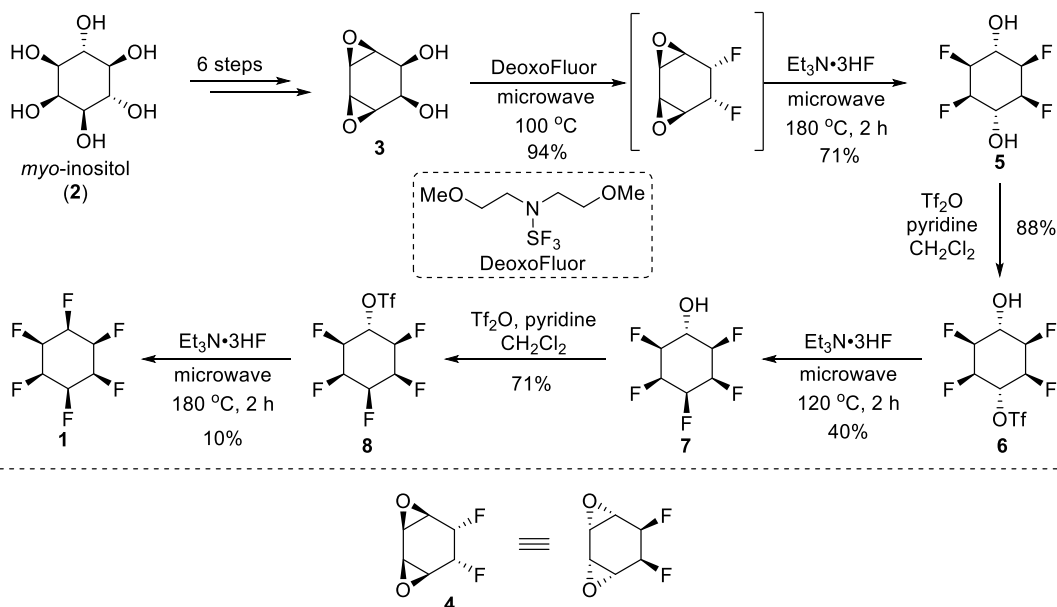
7-2-4 简要阐述最后一步反应（由 **8** 合成 **1**）产率低的主要原因。

7-2 答案：

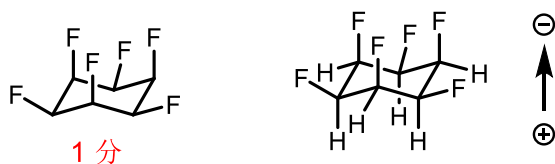
7-2-1 9 个立体异构体；2 个对映异构体结构。



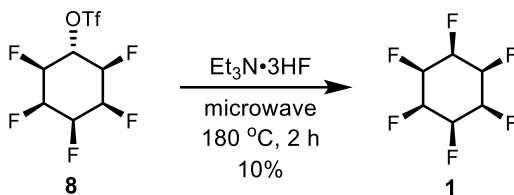
7-2-2 **4** 的结构



7-2-3 化合物 **1** 具有环己烷的经典椅式构象；**氟所在的一面则具有负电性，氢所在的一面具有正电性**，正、负电荷中心分离明显。因此具有很大的偶极矩。



8-2-4 产率低的原因：**亲核试剂 F⁻从 5 个 F 密集的一侧接近分子参与反应。电负性极大的 F 在底物同侧密集，对 F⁻产生较强的偶极排斥作用。**



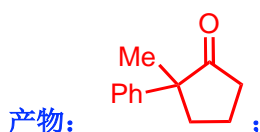
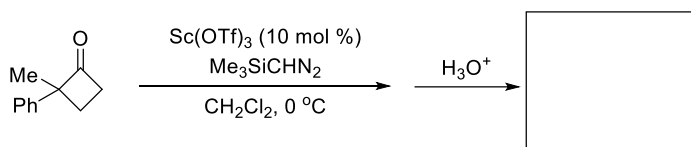
第 8 题（11 分）有机新试剂、新反应和合成应用

8-1 重氮甲烷（CH₂N₂）可以作为甲基化试剂、卡宾前体、亲核试剂以及偶极子等，广泛应用在有机合成中。由于 CH₂N₂ 存在毒性高和安全（沸点 -23 °C，易燃易爆）等问题，科学家开发了其替代试剂：三甲基硅基重氮甲烷（Me₃SiCHN₂，沸点 96 °C）。

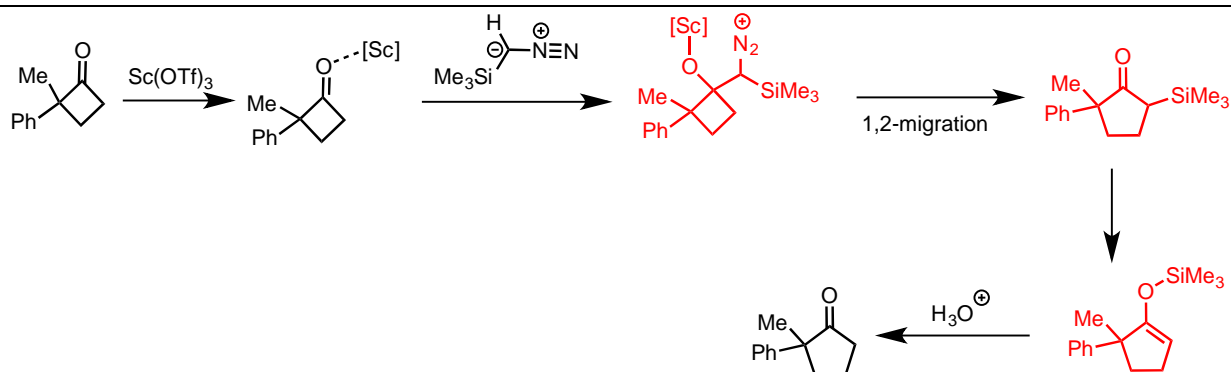
8-1-1 画出 Me₃SiCHN₂ 的两个稳定共振式。



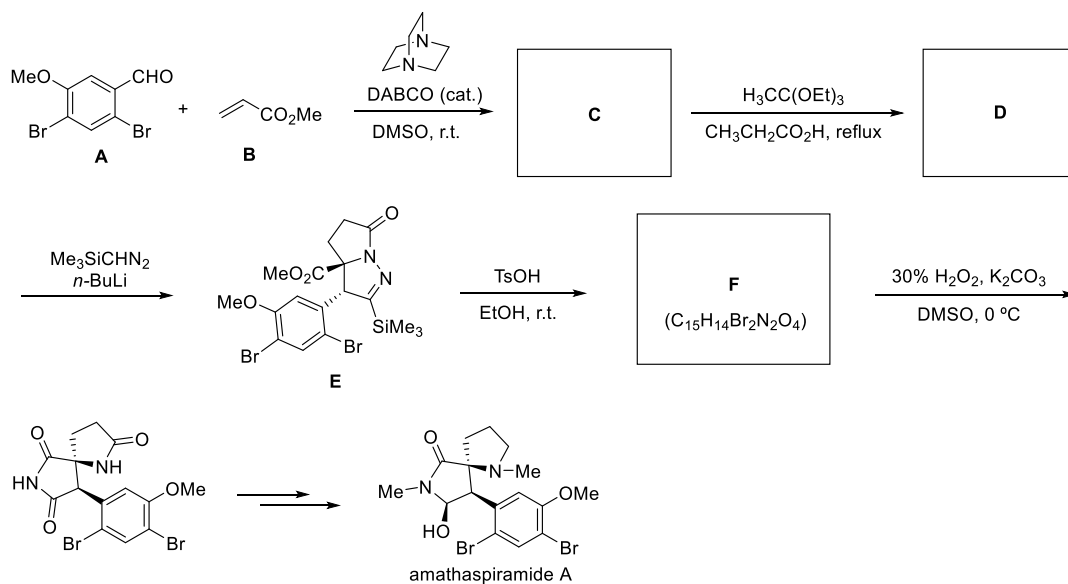
8-1-2 Me₃SiCHN₂ 常作为一碳合成单元应用在增碳反应中。写出如下反应产物的结构简式，并写出用结构简式表述的反应机理（提示：Sc(OTf)₃ 是路易斯酸，三甲基硅基可以进行 [1,3]-σ 迁移）。



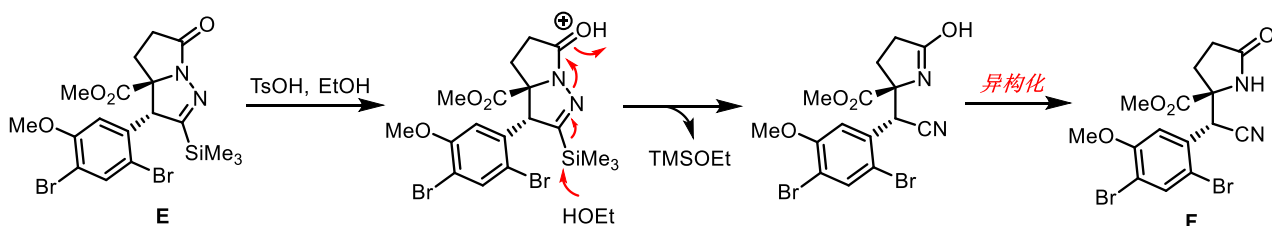
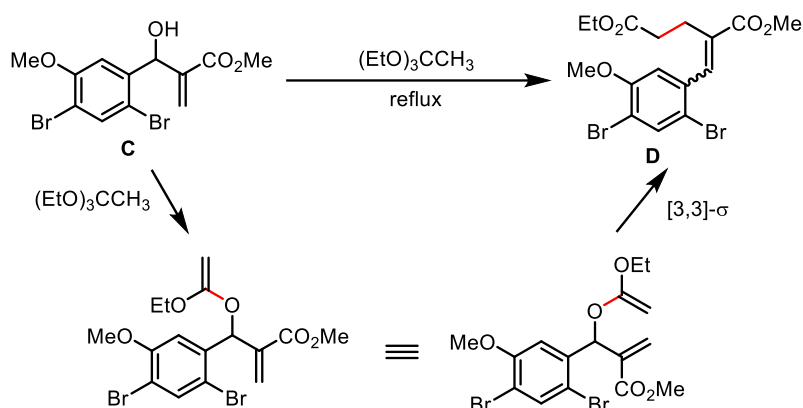
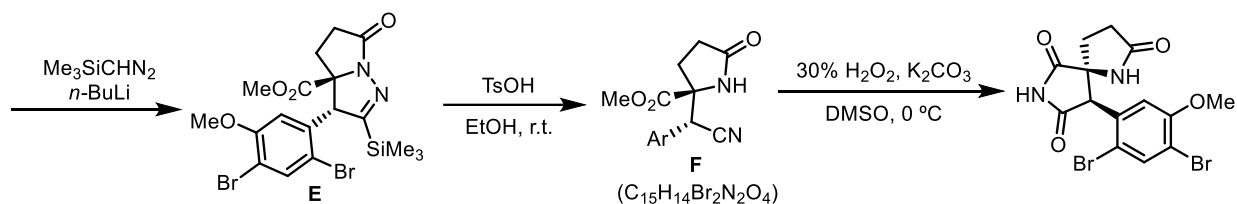
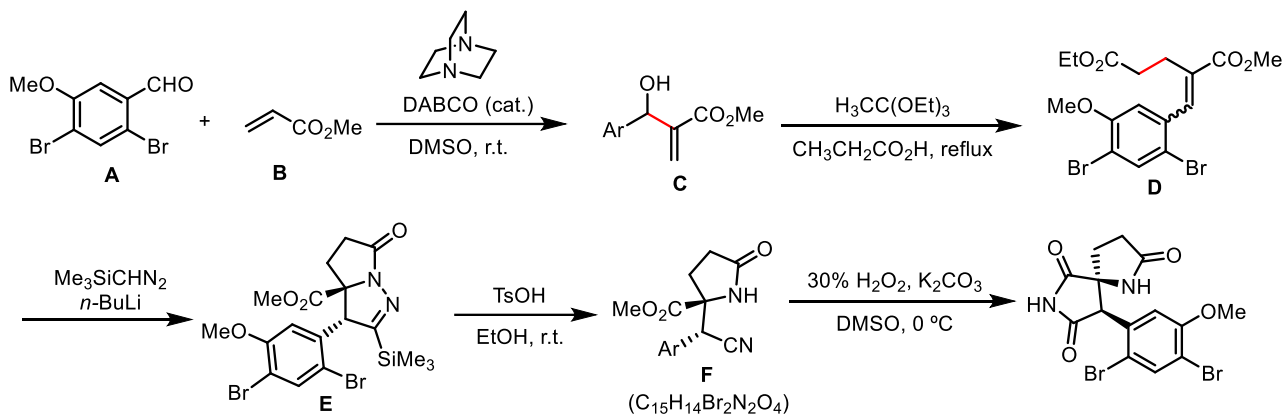
机理：



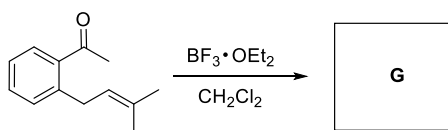
8-1-3 在天然产物 amathaspiramide A 的全合成中利用了 $\text{Me}_3\text{SiCHN}_2$ 参与的偶极环加成反应。画出下图所示全合成路线中化合物 **C**、**D** 和 **F** 的结构简式（不考虑产物的立体化学）。



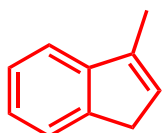
8-1-3



8-2 烯炔复分解反应（烯炔交换反应）能够以两个烯炔为原料合成新的烯炔，革新了分子合成的设计逻辑。近年来，化学家又发展了烯炔和酮的复分解反应。依据烯炔复分解反应的转换方式推测如下反应的主要产物 **G**，并给出该转化过程中两个关键中间体的结构简式。

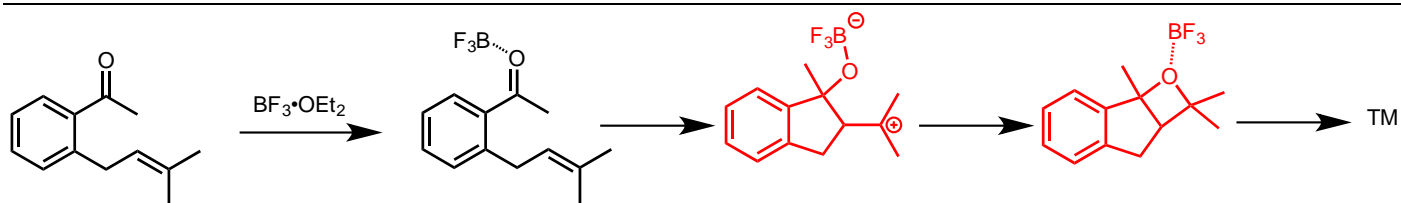


8-2



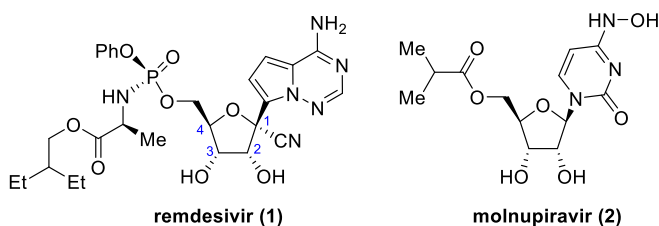
G

机理:

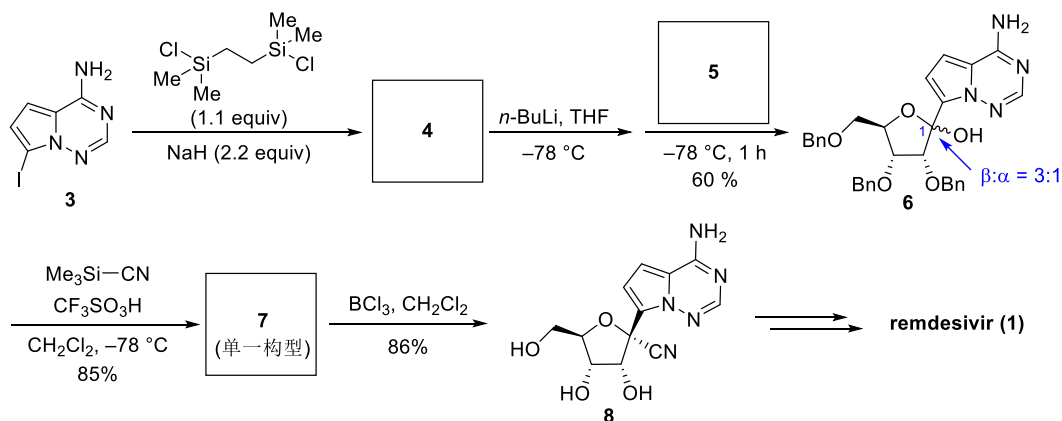


第 9 题 (11 分) 有机化学在药物合成中的应用

瑞德西韦 (remdesivir) 是吉利德公司开发的一种新型核苷酸类抗病毒药物。2021 年 11 月, 默克公司研发的抗病毒药物莫努匹韦 (molnupiravir) 在英国上市。Remdesivir 和 molnupiravir 的抗病毒作用机制都是通过阻断 RNA 聚合酶 (RdRp) 的合成抑制病毒的复制。



近期, 我国科学家对 remdesivir 的合成路线进行了重要改进: 通过发展一种手性咪唑类有机小分子催化剂, 解决了 remdesivir 的磷手性中心高效构建的难题。其中部分合成路线如下:

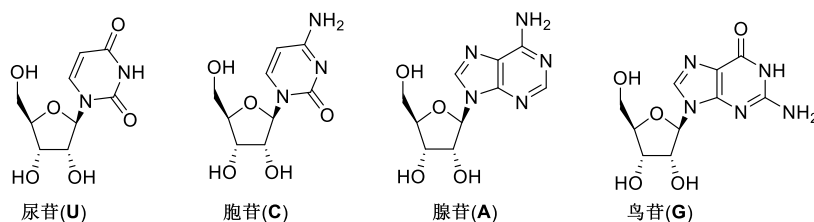


9-1 标出 remdesivir 分子结构中 1 号位碳 (C1) 和磷的绝对构型。

9-2 画出第一步反应中间体 4 (未经分离提纯, 直接用于下一步反应) 和原料 5 的结构简式, 并解释第一步反应的作用。

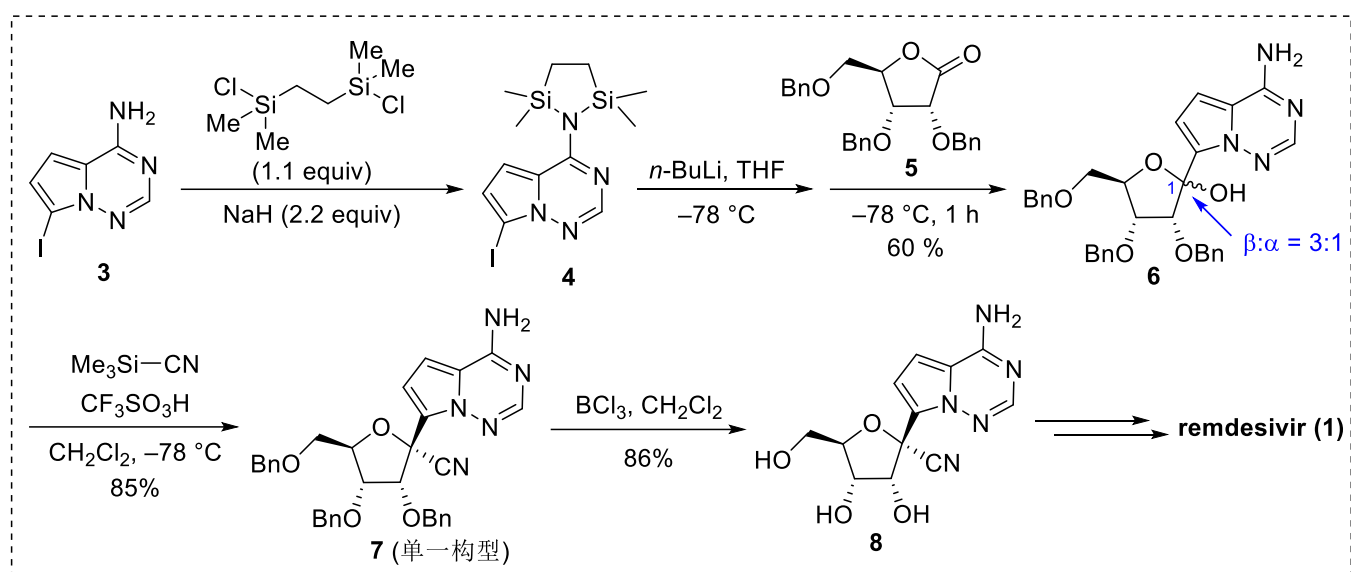
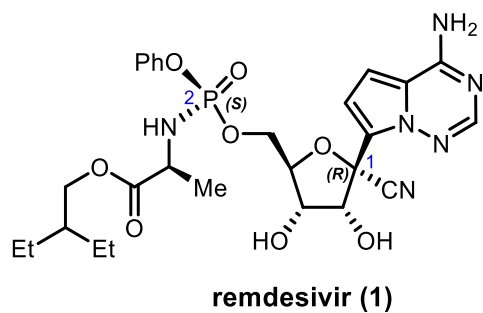
9-3 本路线所合成的化合物 6 是一对 C1 位差向异构体的混合物 ($\beta:\alpha = 3:1$), 但化合物 7 为单一构型产物。画出 7 的结构简式, 并利用反应中间体解释 6 转化为单一构型 7 的历程。

9-4 Molnupiravir 存在两种互变异构体, 可分别模仿胞苷 C 和尿苷 U, 导致病毒 RNA 复制过程的突变率增加。写出 molnupiravir 的另一种互变异构体, 判断这两种互变异构体分别参与的主要碱基配对方式, 并画出其示意图。

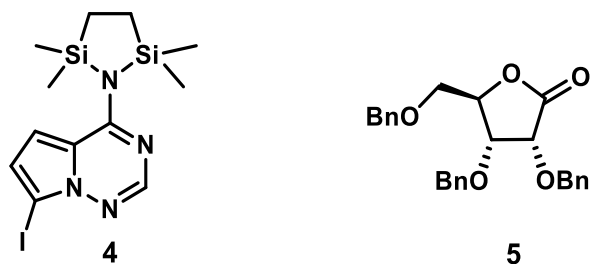


答案:

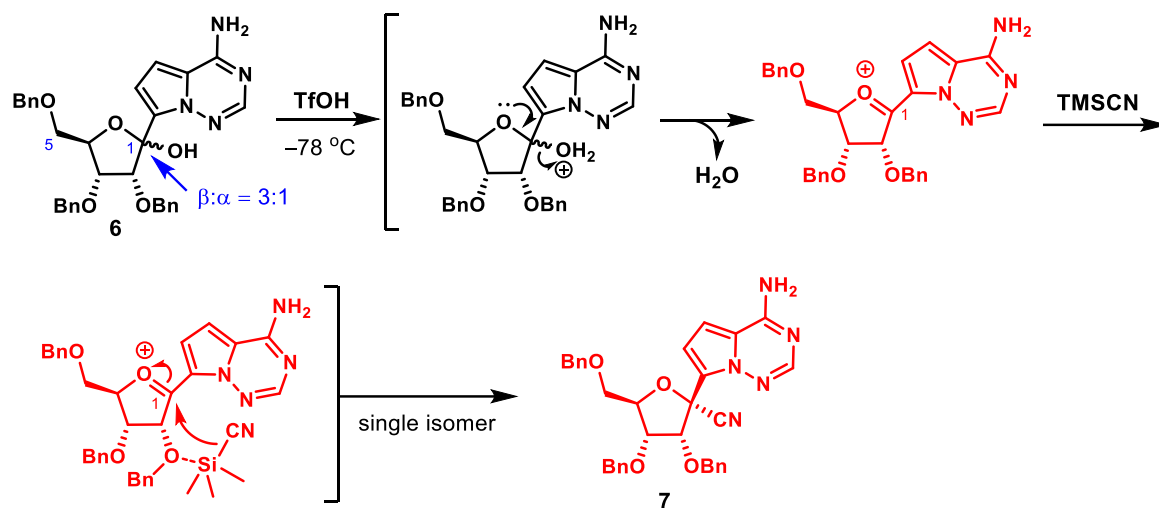
9-1



9-2 第一步反应的作用是对胺基进行保护。



9-3



10-4

