

第35届中国化学奥林匹克(初赛)试题解析 ——以有机化学部分第 9、10 题为例

杨明岸^{1,2}, 李俊^{1,*}, 吴敏锶¹, 张喜庭^{3,*}

¹ 广东第二师范学院化学系, 广州 510303

² 华南师范大学化学学院, 广州 510006

³ 广州大学化学化工学院, 广州 510006

Analysis of Problems 9 and 10 of the Organic Chemistry in the 35th National Chemistry Olympiad Competition (Preliminary)

Mingan Yang^{1,2}, Jun Li^{1,*}, Minsi Wu¹, Xiting Zhang^{3,*}

¹ Department of Chemistry, Guangdong University of Education, Guangzhou 510303, China.

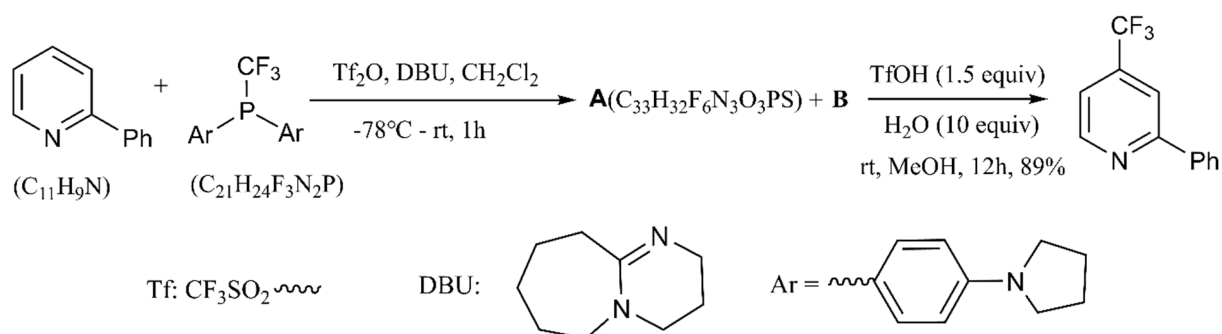
² College of Chemistry, South China Normal University, Guangzhou 510006, China.

³ School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China.

*通讯作者, Emails: sysulijun@163.com (李俊); zhxt@gzhu.edu.cn (张喜庭)

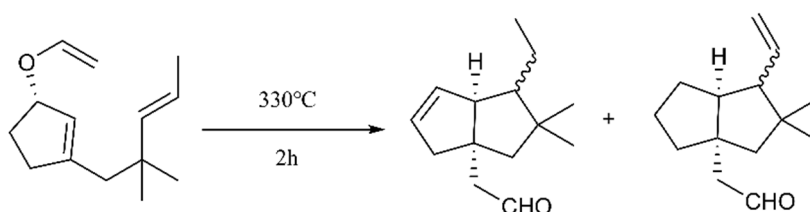
考试题目

[9-1] 二芳基三氟甲基膦可以有效实现吡啶C4位的三氟甲基化：

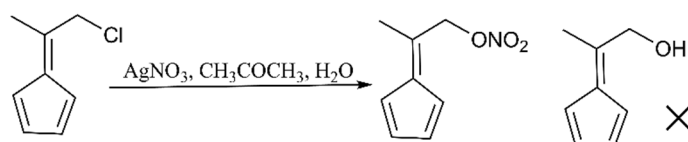


实验结果表明，只有当二芳基三氟甲基膦中苯基的C4位有有效给电子基取代时，反应才可以顺利进行，高区域选择性发生在吡啶的C4位。画出A和B的结构简式(用Ar代表P上的芳基，两个产物均为盐)。

[9-2] 在以下的转换中，最终得到了两个产物，比例为1:1。画出此转换的中间体A的立体结构和由A转化为最终产物所经过的过渡态B和C的立体结构：

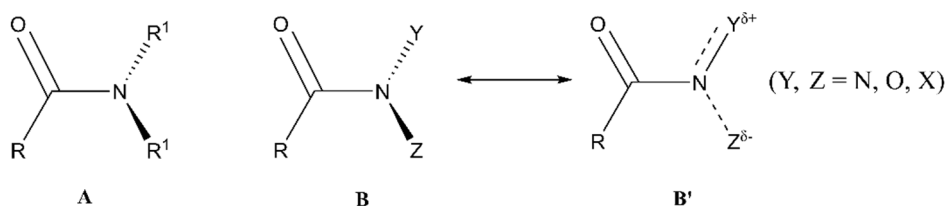


[9-3] 如下化合物在硝酸银作用下，只得到5%的硝酸酯，未得到烯丙醇衍生物：



随着试剂亲核性增强，亲核取代反应的产率将会逐步提升；然而，当亲核试剂为MeLi时，则会发生一个与以上转换不一样的反应，得到一个分子式为C₉H₁₂的产物。该产物的¹H-NMR谱表明，在化学位移0.89 ppm处有六个氢。画出此产物的结构简式。

[10-1] 画出酰胺A的共振式

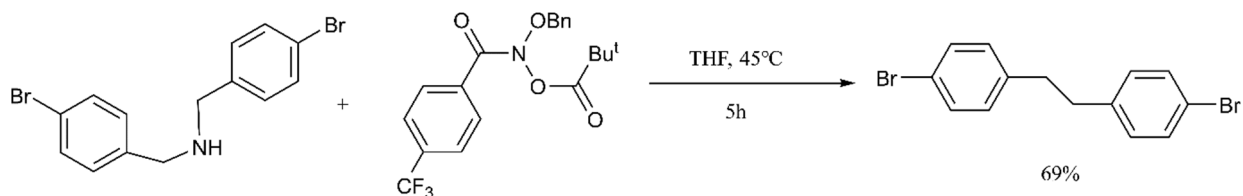


[10-2] 当酰胺B氮原子与两个杂原子连接时，杂原子上孤对电子会产生端基效应，从而可以在酰胺的氮原子上进行亲核取代反应。

[10-2-1] 当Y为乙氧基时，Z分别为含N、O的基团或F原子，判断这三种杂原子中哪一个杂原子取代的酰胺具有最强的端基效应？

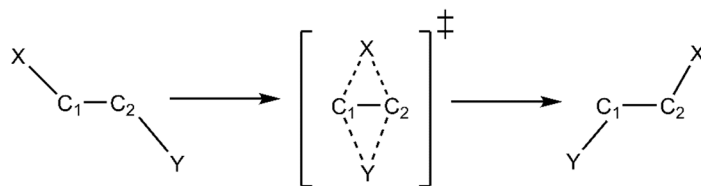
[10-2-2] 当酰胺转化为磺酰胺时，此类端基效应是增强还是降低？简述理由。

[10-3] 分子编辑在合成化学方面展示出巨大的潜力。最近，科学家利用具有端基效应的酰胺对二级胺骨架进行编辑，直接“删除”氮原子，放出氮气，形成C—C键，突破了传统逆合成法的思路：



研究表明，C—C键的形成采用了紧密自由基对机理，即“删除”氮原子的过程中，形成了两个自由基，然后两个自由基结合形成产物。画出此转化过程中必定经过的两个关键中间体。

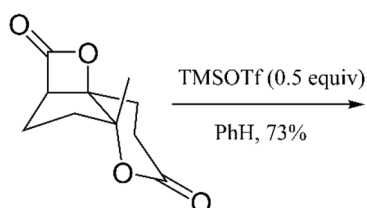
[10-4] 双重重排反应(Dyotropic重排反应)是指相邻两个原子上的 σ 键发生协同重排，骨架上取代基的位置发生相应的改变。其反应通式如下图所示：



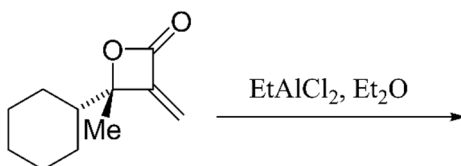
该反应具有高度的立体专一性，被广泛应用于复杂分子的合成。

依据以上信息，完成以下反应式(须画出产物的立体结构，并标明手性中心的立体构型)：

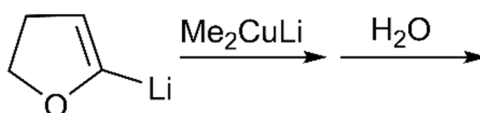
[10-4-1]



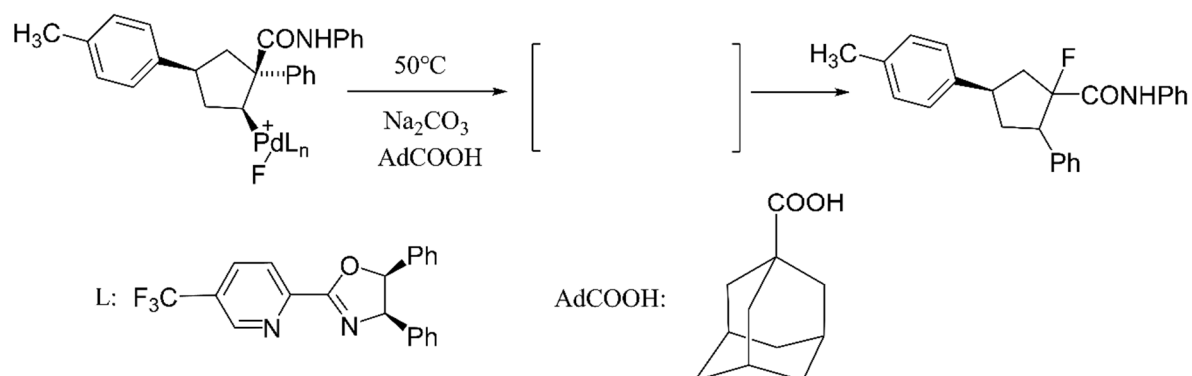
[10-4-2]



[10-4-3]



[10-4-4] 画出如下转换过程中的中间体结构，判断产物结构中未标明立体化学的不对称碳原子的立体构型：



题目中缩写符号说明。Ar: 芳基; Bn: 苄基; ^tBu: 叔丁基; 0.5 equiv: 为底物的0.5倍; Et: 乙基; Me: 甲基; Ph: 苯基; THF: 四氢呋喃; TMS为三甲基硅基; Ts: 对甲苯磺酰基。