

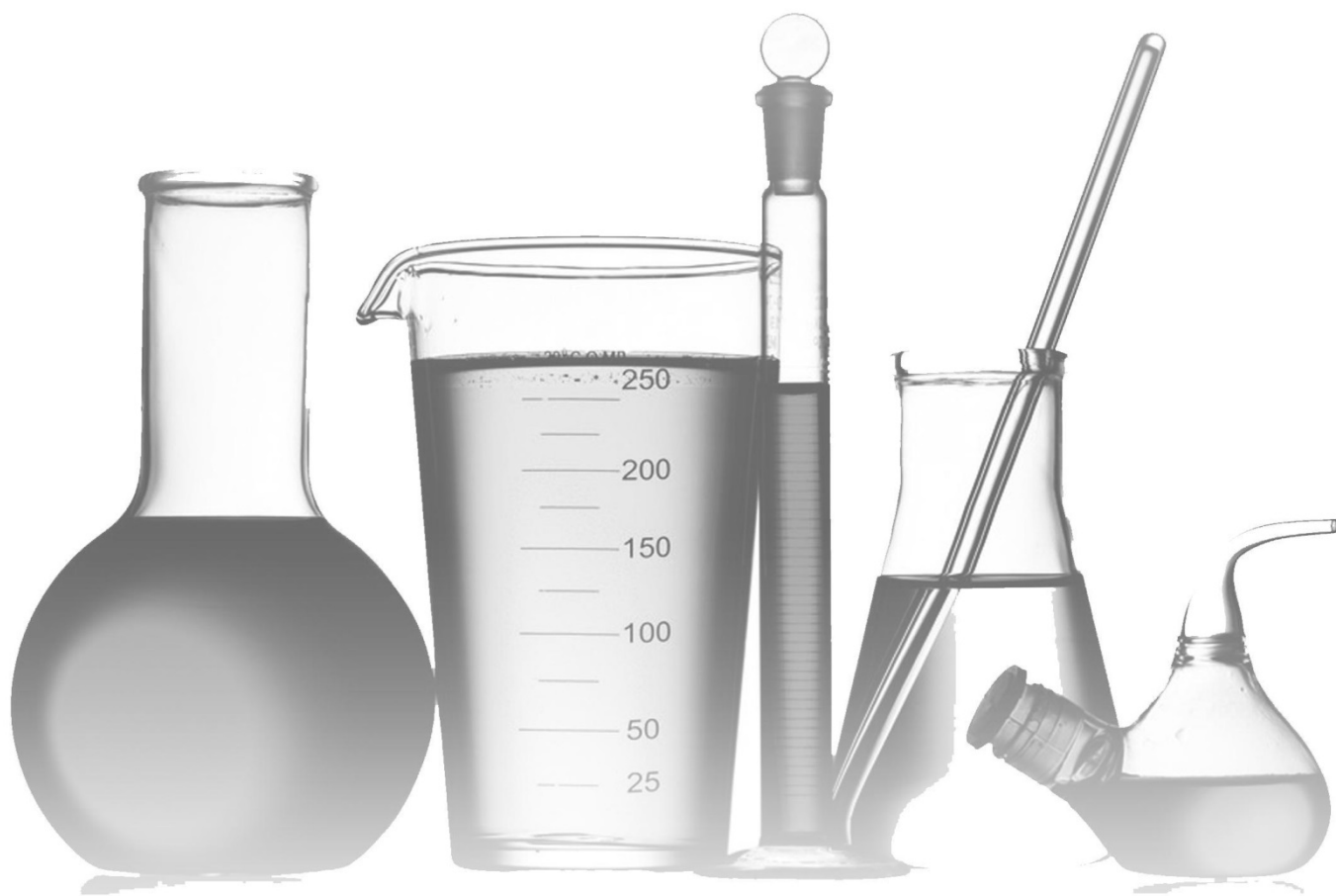
主办：清华大学科普基地

清华大学实验室与设备处

承办：清华大学化学系科协



# 2013年京津地区 新生化学大赛 初赛试题册



## 2014 年新生化学大赛初赛试题

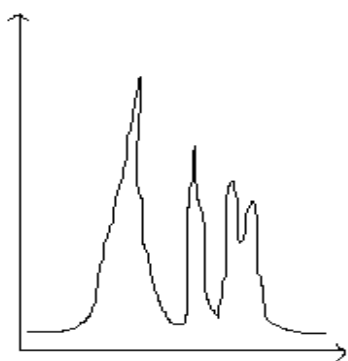
总分：100

命题：清华大学化学系科协

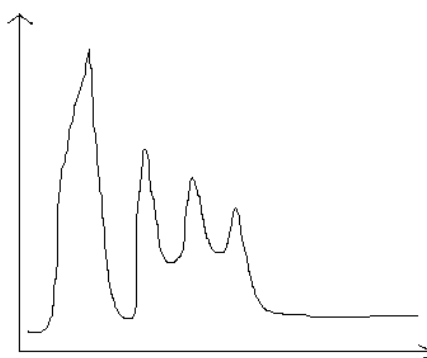
## 一、选择题（6×4 分）

1. 最近叙利亚化学武器阴云密布。沙林和梭曼都是常见的化学武器，消毒液可以对其进行缓释，但仍会有残留，可以用色谱方法进行残留物检测。我们在用液相色谱仪对几种物质的混合物进行分析时，常常需要添加有机溶剂（如甲醇、乙腈）和水按一定配比的混合物做溶剂。你认为下面哪一个图所对应的溶剂配比**最合理**？

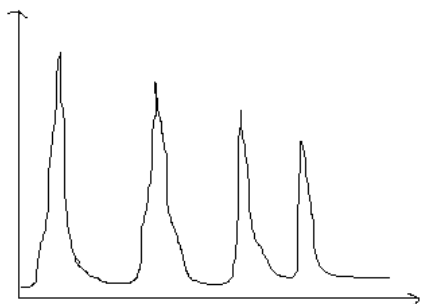
A.



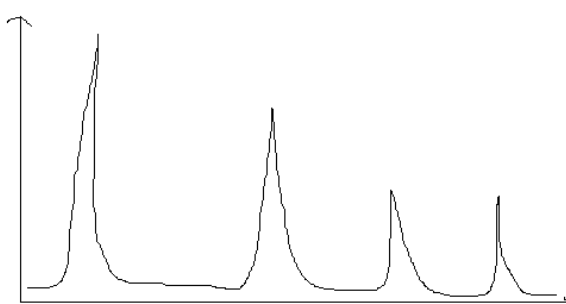
B.



C.



D.

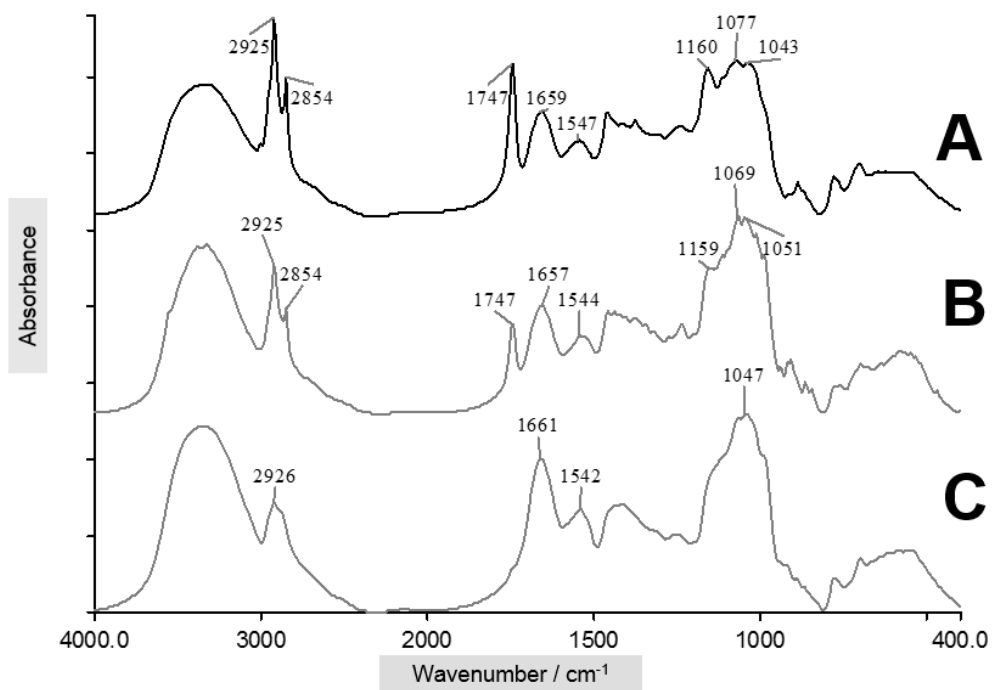
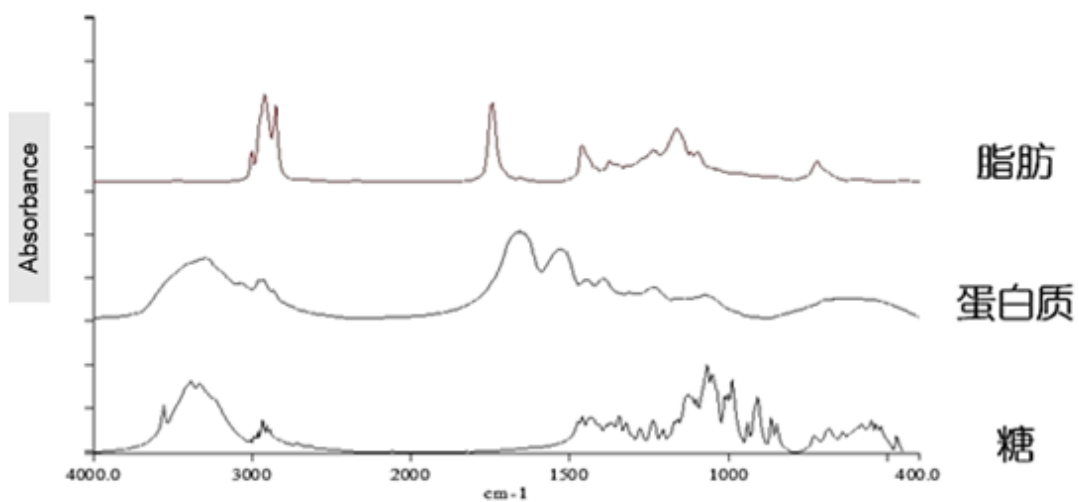


2. The structure of  $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  was proved to be  $\text{H}_3\text{O}^+ \text{ClO}_4^-$ . The following statement that can **BEST** support this structure of  $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  is:

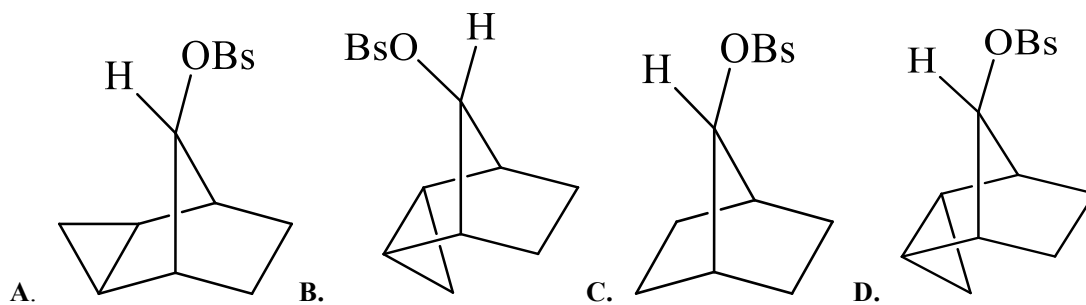
- A、 $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  is a strong acid
- B、 $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  is a strong oxidant
- C、 $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  decomposes at high temperature
- D、Four identical bonds are present in  $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

3. 食品的检测是分析化学中的一个重点，它关系着人们的日常生活。奶粉是一种复杂的混合物，主要的营养物质是**蛋白质、脂肪和糖**。奶粉有多种不同的品质，脂肪含量的多少是重要的一点。传统的分析方法需要先分离再分析，近年来由于红外光谱的应用，发展出了不必分离即可分析的分析方法。如下图所示，请根据三种营养物质的标准红外谱图判断第二张图

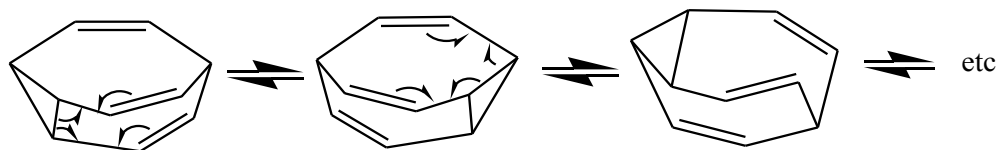
中未知样品 A、B、C 之中哪一种为脱脂奶粉。



4. 已知在有机反应中有时环丙基可以起到和双键相似的作用。分别对下列四个化合物进行乙酸解，请问哪个化合物的反应速率最快？（-OBs: -OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br）



5. 瞬烯 (Bullvalene) 是一种结构十分特殊的烯烃, 它可以在室温下通过 Cope 重排而发生快速异构, 而在低温下结构被冻结, 如下图所示。假设在合成瞬烯分子时随机引入了两个  $^{13}\text{C}$  原子, 当温度降到足够低时, 可以得到几种结构异构体? (不考虑光学异构体)



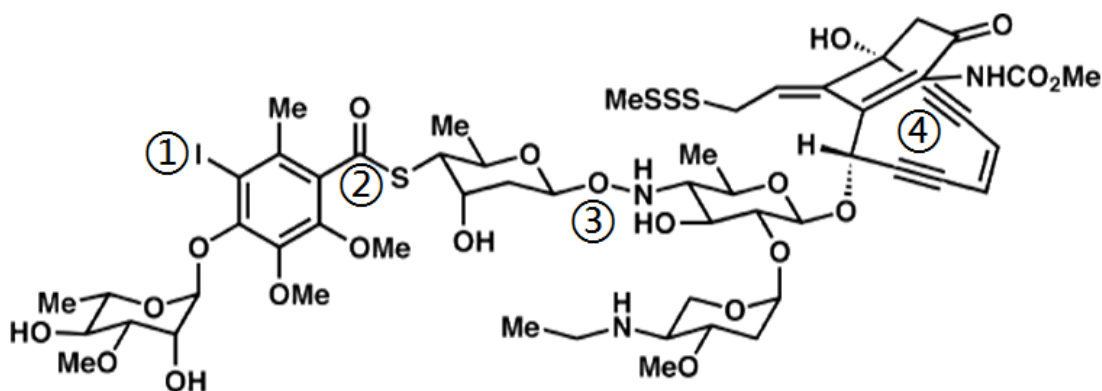
A. 1

B. 6

C. 12

D. 45

6. Calicheamicin 是一种能够强有力的诱导 DNA 剪切的天然产物, 因而具有极好的抗菌抗肿瘤作用。已知该药物与青霉素的作用原理类似, 试判断 Calicheamicin 的活性位点是以下选项中①~④中的哪一个。



A. ①碘原子

B. ②硫酯

C. ③氮氧单键

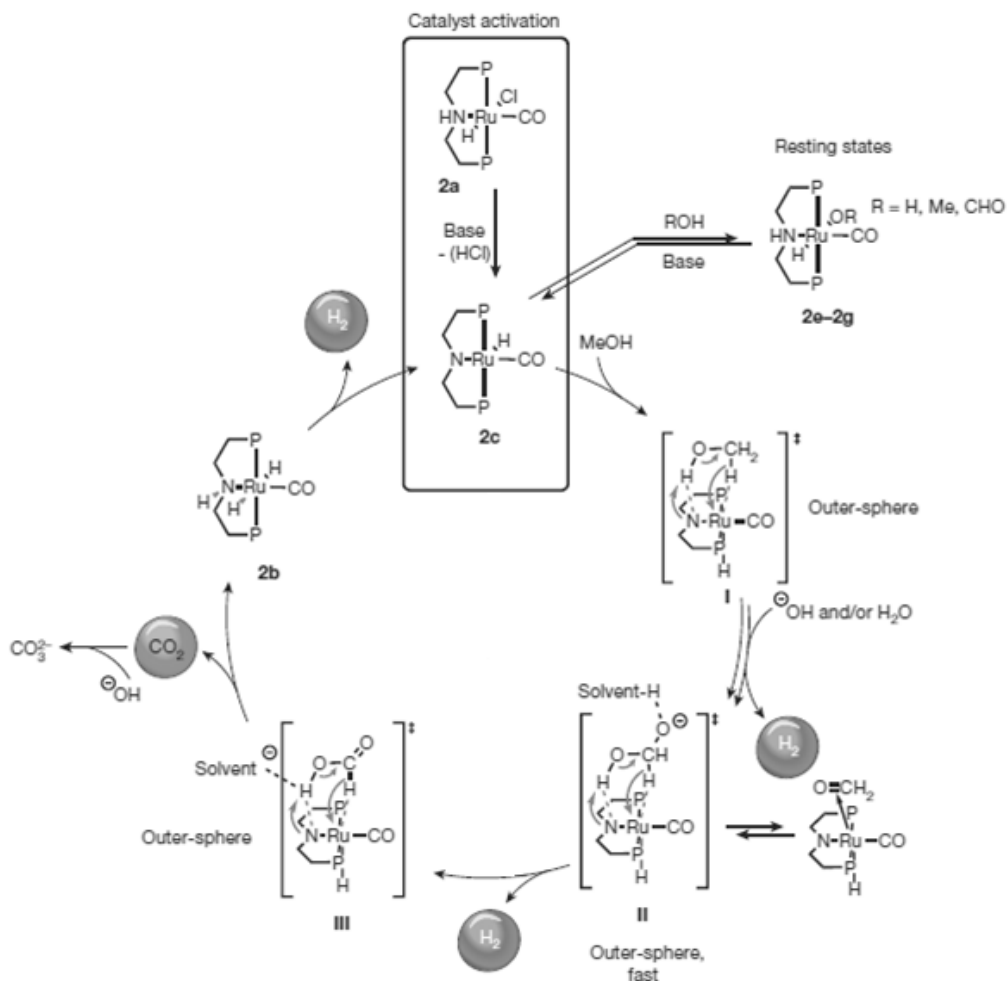
D. ④共轭烯二炔

## 二、填空题 (16分)

1. 生物大分子能够通过其单体的排列顺序等结构特征来储存信息, 常见的有 DNA、蛋白质与多糖。聚合度相同的这三种化合物中, 哪一种储存的信息最为丰富? \_\_\_\_\_ 为什么? \_\_\_\_\_

2. EDTA 分子具有六个配位原子, 可与铜、铁等离子形成螯合物。EDTA 的用途比较广泛, 可用作化妆品添加剂、稳定剂、血液抗凝剂等。EDTA 二钠盐常用于食品添加剂中, 例如在八宝粥中就有 EDTA 二钠盐。请问 EDTA 二钠盐在其中起到什么作用? 作用原理是什么?

3. 寻找替代能源一直是科学家们的研究热点, 下图是今年 Nature 所报道的一篇低温水相甲醇脱氢示意图解。请根据图片写出总反应方程式 \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_; 假设由于某种原因由 III 到 2b 产生  $\text{CO}_2$  的过程无法进行, 但催化循环仍然存在。请写出该条件下的总反应方程式 \_\_\_\_\_。

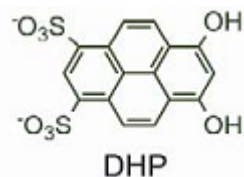
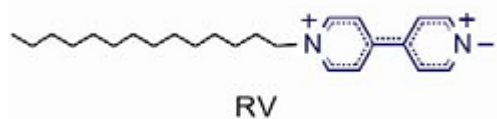


4. 亚硝酸盐是一种很普遍的食品添加剂，可作为防腐剂、增色剂等，在腌制食品中含量尤其高。然而过量的亚硝酸盐会对人的健康产生极大的危害。过量摄入亚硝酸盐甚至可导致人体内基因的畸变，严重危害人体健康。右边是组成人体核酸的五种含氮碱基的结构，请据此推测亚硝酸盐可能导致 DNA 中含氮碱基怎样的突变（最好能写出与其相关的反应方程式）\_\_\_\_\_；并简述组成 DNA 采用碱基 T 而不采用 U 的可能原因\_\_\_\_\_。



### 三、问答题（60分）

1. 将 6,8-二羟基苊-1,3-二磺酸二钠盐（DHP）和烷基紫精（RV）在水溶液中按照 1:1 摩尔比混合，可制备一种 pH 响应的超两亲分子，即形成的自组装纳米纤维在 pH 改变时，其结构可发生可逆的变化，RV 和 DHP 的分子式如图所示：

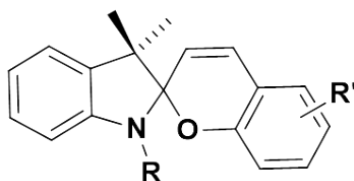


1.1 请画出超分子的示意图并分析其中的次级作用力。

1.2 试解释该超两亲分子为什么可以实现 pH 响应？

2. 光致变色化合物在图像显示、光信息存储元件、可变光密度的滤光元件、摄影模板和光控开关元件等方面都有极好的应用价值。吡喃类化合物由于具有较好的光致变色性能、可逆性、快速性和耐疲劳性以及较好的光稳定性能，是一类具有实际应用价值的光致变色材料。

下图是螺吡喃化合物的主体结构：



2.1 该化合物的光致变色是指在紫外光照射下分子中的 C-O 键断裂，由无色闭环体可逆地变成有色开环体，颜色由无色变成紫色，写出异裂后产物结构并解释颜色发生变化的原因。

2.2 试问在极性大的溶液与极性小的溶液中，哪种情况下变色更明显，并解释原因。

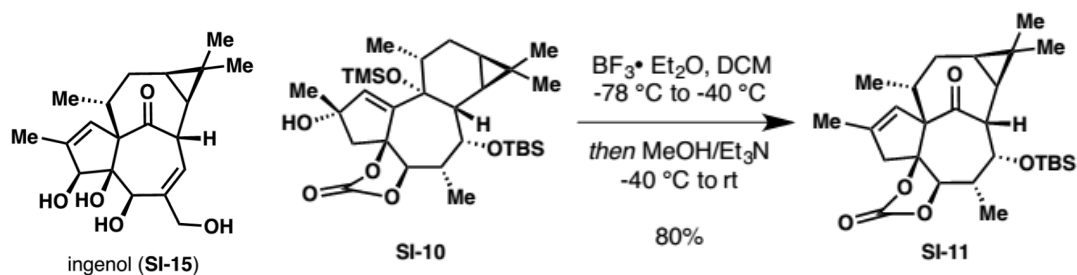
2.3 苯环部分可以发生衍生化。向苯环上引入  $-OCH_3$  和  $-NO_2$ ，何者会使光致变色更加容易？

3. Ingenol (SI-15) 是一种重要的双萜类化合物，最早由 Hecker 在 *Euphorbia ingens* (一种大戟属植物) 中提取，其结构具有独特的 in, out-[4.4.1]二环十一烷的核心。其形成的酯在动物体中显示出重要的抗癌功效，在体外也显示出抗 HIV 功效。最近，美国食品药品监督管理局(FDA) 认证了 ingenol 的 2-甲基-2-丁烯酸酯作为治疗癌症早期所显示的一种光化性角化病的药物。一直以来，ingenol 相关物质都是从天然产物中提取，但分离产率极低。在 2013 年，美国 Scripps 研究所的 P. S. Baran 领导的小组高效、高立体选择性地完成了从(+)-薏烯到(+)-ingenol 的 14 步全合成。

3.1 请通过结构阐释 ingenol 的 in, out 构型。

3.2 在合成中关键一步是从 SI-10 到 SI-11 的**频那醇重排** (见下图)，请画出此重排的电子流动。在实际合成中，反应温度很低且用了  $BF_3$  做催化剂，简述原因。

3.3 1999 年，有研究组发现了 ingenol 在甲醇存在下的**逆重排**，这一重排被称为**插烯逆频那醇重排** (vinylogous retro-pinacol rearrangement)，请写出该重排反应的动力及得到的产物。



4. 超分子聚合物最近被广泛地研究，因为其可以制造那些物理性质和功能受外界刺激控制的智能功能性材料。在这些外界刺激中，光是很好的一种，因为它可以在亚微米空间分辨率和亚毫秒的时间分辨率对材料进行激活和控制，而且不产生化学废品。偶氮苯在光响应聚合物中是常用的发色团，但却由于结构的原因导致对其研究存在困难。

最近文献报道了一种刚性 1,2-二苯乙烯类似物作为光响应聚合物的发色团的一个例子。化合物 A (图 4.1) 在一定情况下可以形成超分子聚合物，产物粘度系数和 A 的浓度的关系如图 2 所示。请回答一下问题：

- 4.1 请简述偶氮苯可作为发色团的原因，为什么对它的研究存在困难？
- 4.2 请分析刚性二苯乙烯及类似物（以 A 为例）相比偶氮苯的好处。
- 4.3 请画出 A 形成超分子聚合物连接处的结构。
- 4.4 分析图 4.2，请画出三条曲线分别对应的聚合物形体，并简要阐述下方直线斜率变化的原因。

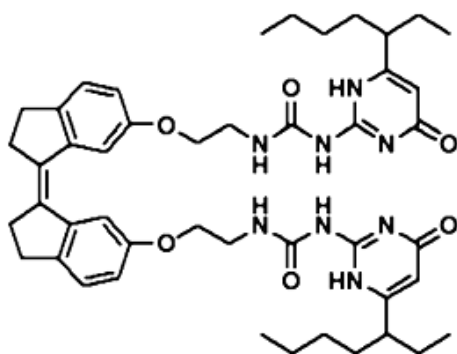


图 4.1 化合物 A 的结构

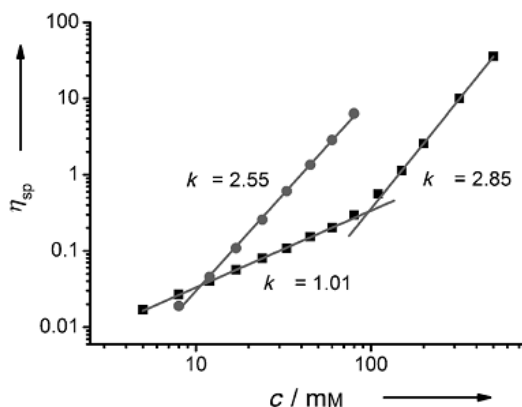
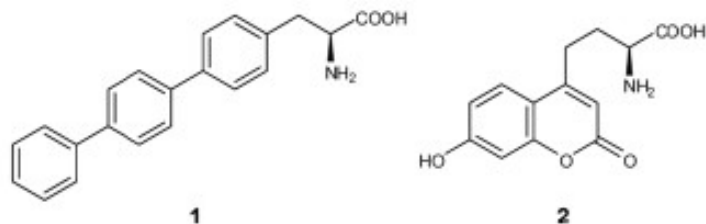


图 4.2 聚合物粘度系数和 A 浓度的关系

5. 将二氢叶酸还原酶 (DHFR) 中的两个氨基酸残基 (Glu17 和 Ile115) 分别用具有荧光效应的氨基酸 4-联苯基-L-苯丙氨酸 (以下记为氨基酸 1) 与 L-(7-羟基香豆素-4-基)乙基甘氨酸 (以下记为氨基酸 2) 替代之后，能够在产生荧光的同时保留其催化活性，并且能够利用荧光效应来了解一些其它的性质。



5.1 根据氨基酸 1 和 2 的结构解释它们能够产生荧光的原因。产生荧光的过程分为吸收与发射两步，在这里两种氨基酸发射荧光的波长都大于吸收光的波长，试对此做出解释。

5.2 用具荧光效应的氨基酸修饰 DHFR 制备方法如下图所示：

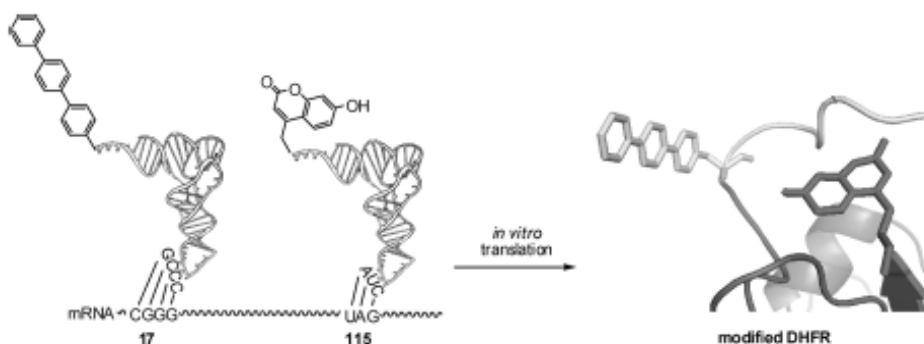


图 5.1 修饰 DHFR 的制备

用 mRNA 进行翻译来制备修饰的 DHFR 有什么好处？如果希望用生物体（例如大肠杆菌、小鼠等）来制备这种修饰的 DHFR，需要注意哪些问题？

用氨基酸 1、2 分别代替 Glu17、Ile115 得到以下的修饰 DHFR（共 6 种）：

Glu17 替换为	Ile115 替换为	氨基酸 1	氨基酸 2	不替换
	氨基酸 1		DHFR I	DHFR1
氨基酸 2		DHFR II		DHFR2
不替换		DHFR3	DHFR4	DHFR

这些蛋白质在不同波长范围内的荧光强度如图 5.2 与图 5.3 所示（其中修饰 DHFR 浓度为 0.5  $\mu\text{M}$ ，pH = 8.0）：



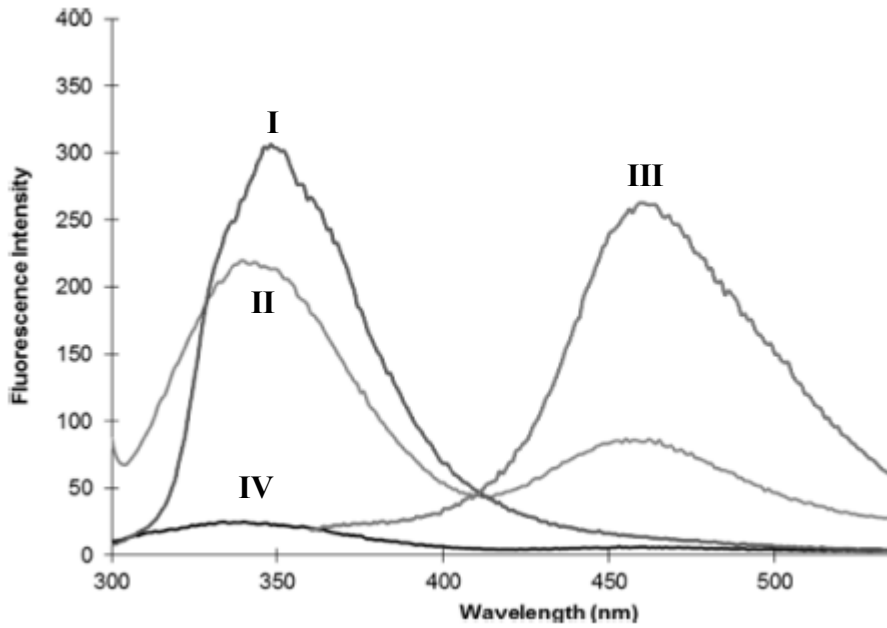


图 5.2 I 线为 DHFR1，入射光波长 280 nm；II 线为 DHFR I，入射光波长 280 nm；  
III 线和 IV 线都为 DHFR 4，入射光波长分别为 340 nm 和 280 nm。

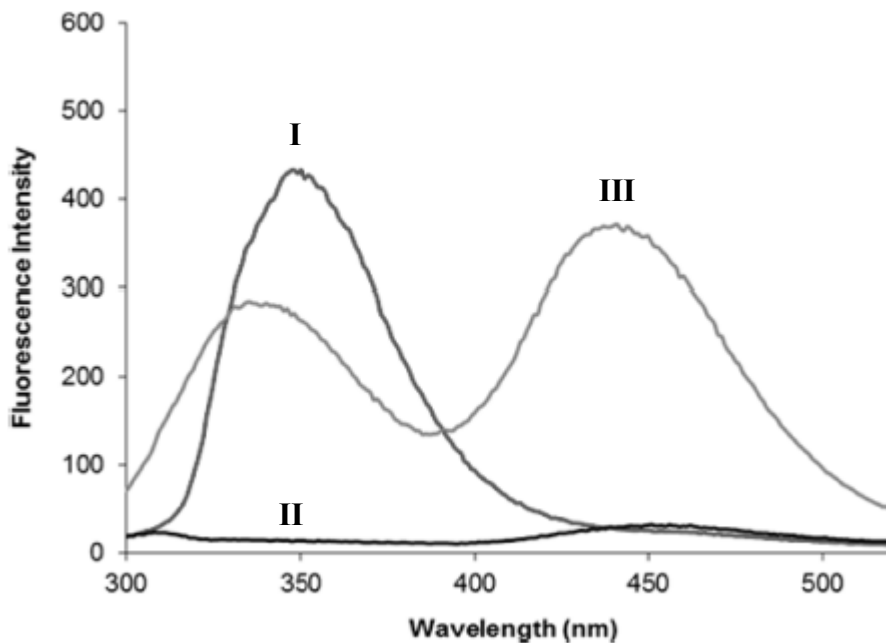


图 5.3: I 线为 DHFR3，II 线为 DHFR2，III 线为 DHFR II，入射光波长均为 280 nm。

试根据以上信息，回答 5.3 至 5.5:

- 5.3 根据实验数据，判断氨基酸 1 和氨基酸 2 吸收以及发射光的波长。
- 5.4 在 DHFR I 与 DHFR II 的实验中，只使用了一种波长(280 nm)的光照射了修饰的 DHFR。试解释为什么在实验中有两个波长范围检测到了荧光发射。
- 5.5 观察图 5.2 中 II 线与图 5.3 中 III 线的形状。结合你在第 4 小题中所得出的结论，试判

断 DHFR I 与 DHFR II 在性能上有何差别。

5.6 三甲氧基苄氨嘧啶 (TMP) 是 DHFR 的一种抑制剂, 它能够抑制 DHFR 的活性。另一方面, 它与 DHFR II 结合之后能够改变其荧光性质, 如下图:

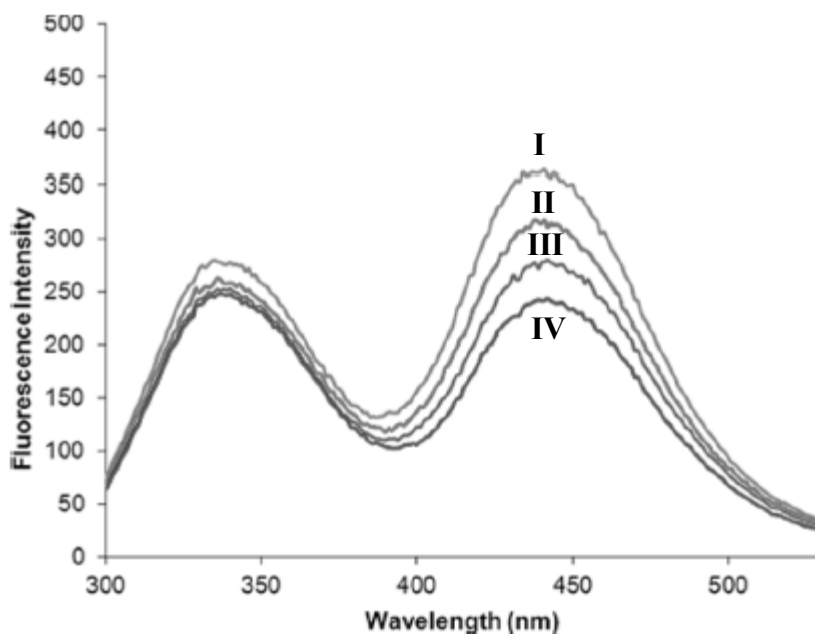


图 6.4 TMP 浓度对 DHFR II 荧光性质的影响

其中, I 线、II 线、III 线、IV 线分别代表 TMP 浓度为 0、2、4、6  $\mu\text{M}$  的实验条件, 入射光波长均为 280 nm, 其它条件与 5.3 至 5.5 相同。

根据图像总结 TMP 对于 DHFR II 的荧光性质有什么影响, 并且据此提出一个测定荧光的方法在研究 DHFR 的其它性质时的实际应用。