

IChO 1980

理论题与解答 · 奥地利林茨 · 6 道理论题及完整解答

eulersolve.org/icho/1980/

题目 1: 氯气的光解离与 $\text{H}_2\text{-Cl}_2$ 反应的量子产率

氯气（分子）的解离是一个吸热过程， $\Delta H = 243.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

光的作用也可以使氯气发生解离。

1.1 预计在什么波长下，光能够引起解离？

1.2 波长小于或大于所计算的临界波长的光，是否也能产生这种作用？

1.3 具有临界波长的光子的能量是多少？

当能够引起氯气解离的光照射到氯气和氢气的混合物上时，会生成氯化氢。用汞紫外灯（ $\lambda = 253.6 \text{ nm}$ ）照射该混合物。灯的输入功率为 10 W 。所供能量的 2% 被气体混合物（置于一个 10 L 的容器中）吸收。照射 2.5 s 内生成了 65 mmol 的 HCl 。

1.4 量子产率（= 产物分子数与吸收的光子数之比）是多少？

1.5 如何（定性地）解释所得到的数值？描述反应机理。

题目译自官方英文原文。

答案

- 1.1 临界波长为 $\lambda_{\text{crit}} = 491.1 \text{ nm}$ ，这是满足解离能要求所允许的最大波长。
- 1.2 较短波长的光若被吸收，就能引起解离。较长波长的光无法为单光子解离提供足够的能量。
- 1.3 每个光子的能量为 $E_{\text{crit}} = 4.045 \times 10^{-19} \text{ J}$ 。
- 1.4 每吸收一个光子生成 $\Phi \approx 6.1 \times 10^4$ 个氯化氢（ $[\text{H}]\text{Cl}$ ）分子。
- 1.5 反应按自由基链式机理进行。光解离引发链反应，链增长过程反复生成氯化氢，并使作为链载体的自由基再生。自由基复合使链终止。

解答

使用标准常数

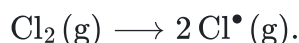
$$h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}, \quad c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}, \\ N_{\text{A}} = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

下文涉及的化学物种如下：

名称	化学式	SMILES
氯分子	Cl ₂	ClCl
氢分子	H ₂	[H][H]
氯化氢	HCl	[H]Cl
氯原子（氯自由基）	Cl•	[Cl]
氢原子（氢自由基）	H•	[H]

1.1 — 临界波长

解离过程为



将给定的摩尔解离焓作为所需的解离能，则一个被吸收的光子必须至少提供以下能量：

$$E_{\text{diss}} = \frac{\Delta H}{N_{\text{A}}}.$$

由于光子的能量为 $E = hc/\lambda$ ，临界条件满足

$$\frac{hc}{\lambda_{\text{crit}}} = \frac{\Delta H}{N_{\text{A}}}.$$

因此，

$$\lambda_{\text{crit}} = \frac{N_{\text{A}}hc}{\Delta H} = \frac{N_{\text{A}}hc}{243.6 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}} = 4.91078 \times 10^{-7} \text{ m}.$$

由此得

$$\boxed{\lambda_{\text{crit}} = 491.1 \text{ nm}}.$$

1.2 — 较短和较长的波长

光子能量与波长成反比：

$$E = \frac{hc}{\lambda}.$$

因此：

- 当 $\lambda < \lambda_{\text{crit}}$ 时，光子的能量大于解离所需的最低能量。只要光子通过适当的跃迁被吸收，从能量角度看，解离就能够发生。
- 当 $\lambda > \lambda_{\text{crit}}$ 时，光子的能量不足。在此处所考虑的单光子过程中，它无法使分子解离。

1.3 — 临界波长光子的能量

$$E_{\text{crit}} = \frac{\Delta H}{N_{\text{A}}} = \frac{243.6 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}.$$

因此，

$$\boxed{E_{\text{crit}} = 4.045 \times 10^{-19} \text{ J}}.$$

1.4 — 量子产率

照射期间吸收的能量为

$$Q_{\text{abs}} = 0.02Pt = 0.02(10 \text{ J s}^{-1})(2.5 \text{ s}) = 0.50 \text{ J}.$$

在灯的发射波长下，每个光子的能量为

$$E_{\text{UV}} = \frac{hc}{253.6 \times 10^{-9} \text{ m}} = 7.833 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

因此，吸收的光子数为

$$N_{\text{abs}} = \frac{Q_{\text{abs}}}{E_{\text{UV}}} = \frac{0.50}{7.833 \times 10^{-19}} = 6.383 \times 10^{17}.$$

生成的氯化氢分子数为

$$N_{\text{HCl}} = n_{\text{HCl}} N_{\text{A}} = (65 \times 10^{-3} \text{ mol}) N_{\text{A}} = 3.914 \times 10^{22}.$$

根据题目中的定义，

$$\Phi = \frac{N_{\text{HCl}}}{N_{\text{abs}}} = \frac{3.914 \times 10^{22}}{6.383 \times 10^{17}} = 6.132 \times 10^4.$$

由此得

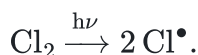
$$\boxed{\Phi \approx 6.1 \times 10^4 \text{ 个氯化氢分子 / 每个吸收的光子}.}$$

无需使用容器体积，因为计算采用的是吸收的总能量和产物的总物质的量。

1.5 — 解释与反应机理

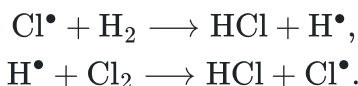
量子产率非常大，表明一个被吸收的光子通过自由基链反应引起了许多次生成产物的反应。

链引发：



光使氯—氯键发生均裂：每个氯原子各获得一个成键电子。

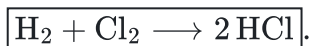
链增长：



首先，氯自由基从氢分子中夺取一个氢原子。随后，所生成的氢自由基从氯分子中夺取一个氯原子。

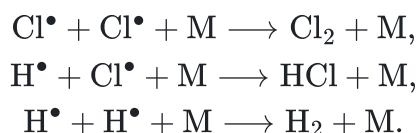
在每次原子夺取过程中，进攻的自由基的未成对电子与断裂键中的一个电子形成新键；原键中的另一个电子留在以自由基形式释放的原子上。SMILES 并未表示这些电子的转移。

将两个链增长步骤相加，得到



氯自由基得到再生，因此这一循环无需另一个光子就能重复多次。

链终止： 自由基通过复合而消失，例如，



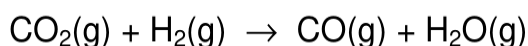
这里，M 表示带走多余能量的第三碰撞体。自由基也可能在容器壁上消失。

由于在链终止之前链增长会发生多次，每吸收一个光子就能生成约 6.1×10^4 个氯化氢分子。光子引发链反应；链反应持续进行时释放的能量由总的放热化学反应提供。

解答已与官方解答核对。本解答与官方解答不同之处，均为官方解答中的错误或印刷错误。

题目 2：水煤气平衡

均相气体反应



称为水煤气反应。

问题：

2.1 计算 1000 K 时水煤气反应的反应吉布斯自由能 ΔG_{1000}^0 ，已知反应焓为：

$$\Delta H_{1000}^0 = 35040 \text{ J mol}^{-1}$$

反应熵为：

$$\Delta S_{1000}^0 = 32.11 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

2.2 1000 K 时水煤气反应的平衡常数 K_p 是多少？

2.3 在相同温度 (1000 K) 下，平衡常数 K_x 和 K_c 的值是多少 (x : 摩尔分数, c : 以 mol dm^{-3} 为单位的浓度)？(注：气体具有理想气体行为。)

2.4 将含有体积百分数为 35% 的 H_2 、45% 的 CO 和 20% 的 H_2O 蒸气的混合气体加热至 1000 K。水煤气平衡建立后，混合气体的组成如何？

2.5 根据反应焓 ΔH_{1000}^0 以及摩尔定压热容 c_p^0 的值 (适用于 1000 K 至 1400 K 的温度范围)，计算 1400 K 时的反应焓 ΔH_{1400}^0 。

$$\Delta H_{1000}^0 = 35040 \text{ J mol}^{-1}$$

$$c_p^0(\text{CO}_2) = 42.31 + 10.09 \times 10^{-3} T \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$c_p^0(\text{H}_2) = 27.40 + 3.20 \times 10^{-3} T \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$c_p^0(\text{CO}) = 28.34 + 4.14 \times 10^{-3} T \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$c_p^0(\text{H}_2\text{O}) = 30.09 + 10.67 \times 10^{-3} T \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$(\text{下式成立: } \int_a^b (c_1 + c_2 x) dx = c_1(b - a) + 0.5c_2(b^2 - a^2))$$

2.6 根据以上关于 ΔH^0 的结果，你能对温度升高时水煤气平衡的移动作出什么判断？

题目译自官方英文原文。

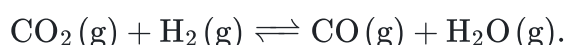
答案

- 2.1: $\Delta G_{1000}^0 = +2.93 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

- 2.2: 1000 K 时, $K_p = 0.703$ 。
- 2.3: $K_x = K_c = K_p = 0.703$, 均为无量纲量。
- 2.4: 平衡时的体积组成约为 **45.4% 氢气** ($[H][H]$)、**34.6% 一氧化碳** ($[C-]\#[O+]$)、**9.6% 水蒸气** (o) 和 **10.4% 二氧化碳** ($o=C=o$)。
- 2.5: $\Delta H_{1400}^0 = +31.26 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。
- 2.6: 升高温度使平衡向所给反应的产物 CO 和 H_2O 方向移动; 平衡常数增大。

解答

配平后的反应方程式如下, 其中所有物质均为气态:



下文的反应量均以按所写方程式进行一摩尔反应为基准。

2.1 — 反应吉布斯自由能

利用

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0,$$

可得

$$\begin{aligned}\Delta G_{1000}^0 &= 35040 \text{ J mol}^{-1} - (1000 \text{ K})(32.11 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \\ &= 2930 \text{ J mol}^{-1}.\end{aligned}$$

因此

$$\Delta G_{1000}^0 = +2.93 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

2.2 — 压力平衡常数

对于理想气体, 无量纲平衡常数为

$$K_p = \frac{(p_{CO}/p^0)(p_{H_2O}/p^0)}{(p_{CO_2}/p^0)(p_{H_2}/p^0)} = \frac{p_{CO}p_{H_2O}}{p_{CO_2}p_{H_2}}.$$

标准反应吉布斯自由能满足

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p.$$

取 $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$,

$$\ln K_p = -\frac{2930}{8.314 \times 1000} = -0.35242,$$

于是

$$K_p = e^{-0.35242} = 0.70299 \approx 0.703.$$

2.3 — 摩尔分数平衡常数和浓度平衡常数

按化学计量关系, 气体总物质的量的变化为

$$\Delta \nu_{\text{gas}} = (1 + 1) - (1 + 1) = 0.$$

由于 $p_i = x_i P$,

$$K_p = \frac{(x_{\text{CO}}P)(x_{\text{H}_2\text{O}}P)}{(x_{\text{CO}_2}P)(x_{\text{H}_2}P)} = \frac{x_{\text{CO}}x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{CO}_2}x_{\text{H}_2}} = K_x.$$

同样，在采用一致单位的情况下，由理想气体关系式 $p_i = c_iRT$ 可得

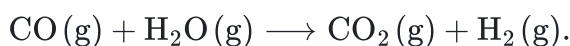
$$K_p = \frac{(c_{\text{CO}}RT)(c_{\text{H}_2\text{O}}RT)}{(c_{\text{CO}_2}RT)(c_{\text{H}_2}RT)} = \frac{c_{\text{CO}}c_{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{CO}_2}c_{\text{H}_2}} = K_c.$$

由于 $\Delta\nu_{\text{gas}} = 0$ ，所有压力和浓度单位均相消。因此

$$K_x = K_c = K_p = 0.703.$$

2.4 — 平衡组成

对于理想气体，体积分数等于摩尔分数。初始时没有二氧化碳，因此反应沿逆方向进行：



气体的总物质的量保持不变。设 z 为平衡时二氧化碳的摩尔分数。由化学计量关系可得：

气体	初始摩尔分数	平衡摩尔分数
CO ₂	0	z
H ₂	0.35	$0.35 + z$
CO	0.45	$0.45 - z$
H ₂ O	0.20	$0.20 - z$

物理上允许的区间为 $0 < z < 0.20$ 。代入按原反应方程式写出的平衡常数表达式，

$$K_x = \frac{(0.45 - z)(0.20 - z)}{z(0.35 + z)} = 0.7029865.$$

展开可得

$$(1 - K_x)z^2 - (0.65 + 0.35K_x)z + 0.0900 = 0,$$

即

$$0.2970135z^2 - 0.8960453z + 0.0900 = 0.$$

两根约为 0.1040285 和 2.91282。只有第一个根满足物理限制：

$$z = 0.1040285.$$

因此，平衡组成为：

气体	平衡时的体积百分数
氢气, H ₂	45.4%
一氧化碳, CO	34.6%
水蒸气, H ₂ O	9.6%
二氧化碳, CO ₂	10.4%

这些百分数之和为 100.0%。使用未经舍入的摩尔分数，也可复算得到 $K_x = 0.7029865$ 。

2.5 — 1400 K 时的反应焓

由基尔霍夫定律可得

$$\Delta H_{1400}^0 = \Delta H_{1000}^0 + \int_{1000 \text{ K}}^{1400 \text{ K}} \Delta c_p^0(T) dT,$$

其中

$$\Delta c_p^0 = c_p^0(\text{CO}) + c_p^0(\text{H}_2\text{O}) - c_p^0(\text{CO}_2) - c_p^0(\text{H}_2).$$

常数项为

$$28.34 + 30.09 - 42.31 - 27.40 = -11.28,$$

而 T 的系数为

$$(4.14 + 10.67 - 10.09 - 3.20) \times 10^{-3} = 1.52 \times 10^{-3}.$$

因此

$$\Delta c_p^0(T) = -11.28 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} + (1.52 \times 10^{-3} \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-2})T.$$

代入以开尔文为单位的温度数值,

$$\begin{aligned}\Delta H_{1400}^0 - \Delta H_{1000}^0 &= \left[-11.28(1400 - 1000) + \frac{1.52 \times 10^{-3}}{2}(1400^2 - 1000^2) \right] \text{ J mol}^{-1} \\ &= (-4512 + 729.6) \text{ J mol}^{-1} \\ &= -3782.4 \text{ J mol}^{-1}.\end{aligned}$$

由此可得,

$$\Delta H_{1400}^0 = 35040 - 3782.4 = 31257.6 \text{ J mol}^{-1},$$

所以

$$\boxed{\Delta H_{1400}^0 = +31.26 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

2.6 — 升高温度的影响

在这两个温度下, 正反应均为吸热反应:

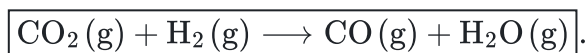
$$\Delta H_{1000}^0 = +35.040 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta H_{1400}^0 = +31.26 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

此外, 在 1000–1400 K 的整个温度范围内, $\Delta c_p^0 < 0$, 因此反应焓在这两个正值之间连续减小, 并且在整个区间内始终为正。

因此, 由范特霍夫方程可得

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0(T)}{RT^2} > 0.$$

升高温度使 K_p 增大, 有利于吸热的正反应:



平衡向生成一氧化碳和水蒸气的方向移动。

解答已与官方解答核对。

题目 3: 离子化学、化学计量、氧化还原反应: 白色晶态化合物 A 的鉴定

(离子化学、化学计量、氧化还原反应)

一种白色晶态固体化合物 A 表现出以下反应:

1) 使本生灯的火焰呈现强烈的黄色。

2) **A** 的水溶液呈中性。逐滴加入亚硫酸（即 SO_2 溶液）后，溶液变为深棕色；当亚硫酸过量时，溶液褪色。

3) 向 2) 中得到的褪色溶液中加入 AgNO_3 溶液，并用 HNO_3 酸化，会生成黄色沉淀。该沉淀在加入 NH_3 后不溶解，但加入 CN^- 或 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 后可容易地溶解。

4) 向 **A** 的水溶液中加入 KI 和稀 H_2SO_4 ，会形成深棕色溶液；加入亚硫酸或 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液可使其褪色。

5) 将 0.1000 g **A** 溶于水，然后加入 0.5 g KI 和数 cm^3 稀 H_2SO_4 。用 0.1000 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定所形成的深棕色溶液，直至溶液完全褪色。消耗的滴定液体积为 37.40 cm^3 。

问题：

3.1 化合物 **A** 含有哪些元素？

3.2 根据反应 1) 至 4)，可能存在的化合物有哪些？计算它们的摩尔质量。

3.3 针对所考虑的化合物，列出与 2) 至 4) 对应的反应，并写出相应的离子方程式。

3.4 根据 5) 确定所存在的是哪一种化合物。

题目译自官方英文原文。

答案

- 3.1: 钠、碘和氧。
- 3.2: 碘酸钠, NaIO_3 , $[\text{Na}^+].[\text{O}-] \text{I}(=\text{O})=\text{O}$, 其 $M = 197.9 \text{ g mol}^{-1}$; 以及偏高碘酸钠, NaIO_4 , $[\text{Na}^+].[\text{O}-] \text{I}(=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$, 其 $M = 213.9 \text{ g mol}^{-1}$ 。
- 3.3: 棕色产物是碘, I_2 , II , 随后被还原为碘离子, I^- , $[\text{I}-]$ 。黄色沉淀是碘化银, AgI , $[\text{Ag}^+].[\text{I}-]$, 可通过形成氰根或硫代硫酸根配合物而溶解。酸化后的碘酸盐和高碘酸盐每个化学式单位分别生成三份和四份碘。所有配平的离子方程式见下文。
- 3.4: **A** 是偏高碘酸钠, NaIO_4 。硫代硫酸根与该化合物的化学计量比为八比一, 由此得到实验摩尔质量为 213.9 g mol^{-1} 。

解答

3.1 — 所含元素

强烈的黄色火焰表明存在钠离子, Na^+ , $[\text{Na}^+]$ 。

黄色的银盐沉淀不溶于氨水, 但可溶于氰化物和硫代硫酸盐溶液, 这表明它是**碘化银**。因此, 还原后得到的无色溶液含有碘离子, 且 **A** 含有**碘元素**。

亚硫酸将 **A** 的含碘阴离子还原为棕色的碘, 随后进一步还原为碘离子。反过来, **A** 能将加入的碘离子氧化为碘。这些现象表明, 该阴离子是一种具有氧化性的碘的含氧酸根离子, 其中含有氧元素。

因此, 所含元素为**钠、碘和氧**。

3.2 — 可能的化合物及其摩尔质量

符合这些现象的常见稳定的碘含氧酸钠盐有：

化合物	阴离子	碘的氧化态
碘酸钠, NaIO_3	碘酸根, IO_3^-	+5
偏高碘酸钠, NaIO_4	偏高碘酸根, IO_4^-	+7

碘化物既不能解释加入还原剂后生成碘的现象, 也不能解释加入的碘离子被氧化的现象。

题目未给出原子质量。采用标准值

$$A_r(\text{Na}) = 22.99, \quad A_r(\text{I}) = 126.90, \quad A_r(\text{O}) = 16.00,$$

可得

$$M(\text{NaIO}_3) = 22.99 + 126.90 + 3(16.00) = 197.89 \text{ g mol}^{-1},$$

$$M(\text{NaIO}_4) = 22.99 + 126.90 + 4(16.00) = 213.89 \text{ g mol}^{-1}.$$

答案中盐的 SMILES 描述的是其组成离子, 而非晶格。碘酸根呈三角锥形; 偏高碘酸根呈四面体形。这些几何构型并未编码在 SMILES 中。

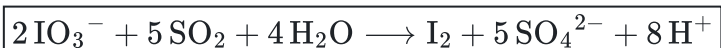
3.3 — 配平的离子方程式

按照题目的规定, 下文将亚硫酸写作水溶液中的 SO_2 。其他物种的名称和 SMILES 汇总在方程式之后。

反应 2): 用亚硫酸还原

亚硫酸的量有限时, 生成碘。硫的氧化态由 +4 升高至 +6。

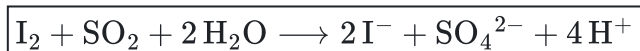
对于碘酸根:



对于高碘酸根:



过量的亚硫酸将碘还原为无色的碘离子:



因此, 与过量亚硫酸反应的总反应为



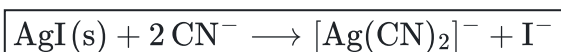
反应 3): 沉淀和配合物的形成

两种候选化合物在完全还原后均生成碘离子, 因此都会生成相同的碘化银沉淀:

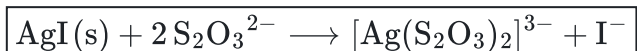


在所述检验条件下, 氨水不会使该沉淀发生明显溶解。

氰根通过形成二氰合银(I)酸根使沉淀溶解:



硫代硫酸根通过形成二(硫代硫酸根)合银(I)酸根使其溶解:



反应 4)：酸性溶液中碘离子的氧化

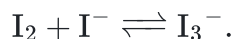
对于碘酸根：



对于高碘酸根：

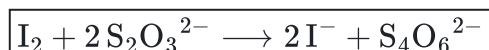


存在碘离子时，碘还会形成棕色的三碘离子：



亚硫酸引起的褪色遵循反应 2) 中已给出的碘还原方程式。

与硫代硫酸根反应时，碘被还原为碘离子，而硫代硫酸根被氧化为连四硫酸根：



对于三碘离子，等价的方程式为：



上述其他分子和离子物种的名称及 SMILES 如下：

物种	名称	SMILES
IO_3^-	碘酸根	<chem>[O-]I(=O)=O</chem>
IO_4^-	偏高碘酸根	<chem>[O-]I(=O)(=O)=O</chem>
SO_2	二氧化硫	<chem>O=S=O</chem>
H_2O	水	<chem>O</chem>
H^+	氢离子，水溶液中质子的简写	<chem>[H+]</chem>
SO_4^{2-}	硫酸根	<chem>[O-]S(=O)(=O)[O-]</chem>
Ag^+	银(I)离子	<chem>[Ag+]</chem>
NH_3	氨	<chem>N</chem>
CN^-	氰根	<chem>[C-]#N</chem>
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	硫代硫酸根	<chem>[O-]S(=O)(=O)[S-]</chem>
I_3^-	三碘离子	<chem>I[I-]I</chem>
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	连四硫酸根	<chem>[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]</chem>
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	二氰合银(I)酸根	<chem>[C-](#N)->[Ag+]<-[C-]#N</chem>
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	二(硫代硫酸根)合银(I)酸根	<chem>[O-]S(=O)(=O)[S-]->[Ag+]<-[S-]S(=O)(=O)[O-]</chem>

这些配合物的 SMILES 使用配位键表示法：氰根通过碳原子配位，硫代硫酸根通过末端硫原子配位。其简单的二配位表示中，给体原子—银—给体原子的排列近似为直线形。三碘离子也呈直线形；其离域成键并未在 SMILES 中得到完整表示。

3.4 — 根据滴定结果进行鉴定

消耗的硫代硫酸根的物质量为

$$\begin{aligned} n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) &= cV \\ &= (0.1000 \text{ mol L}^{-1})(37.40 \times 10^{-3} \text{ L}) \\ &= 3.740 \times 10^{-3} \text{ mol.} \end{aligned}$$

由于一摩尔碘消耗两摩尔硫代硫酸根，滴定的碘的总当量物质的量为

$$n(\text{I}_2) = \frac{3.740 \times 10^{-3}}{2} = 1.870 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

3.3 中的方程式给出以下关系：

候选化合物	每摩尔生成的碘的当量数	每摩尔消耗的硫代硫酸根的物质的量
NaIO_3	3	6
NaIO_4	4	8

对于 0.1000 g 的样品，预计消耗的滴定液体积为

$$V = \frac{r m}{M c},$$

其中 r 为硫代硫酸根与该化合物的摩尔比。

因此

$$V_{\text{NaIO}_3} = \frac{6(0.1000)}{197.89(0.1000)} = 0.03032 \text{ L} = 30.32 \text{ cm}^3,$$

而

$$V_{\text{NaIO}_4} = \frac{8(0.1000)}{213.89(0.1000)} = 0.03740 \text{ L} = 37.40 \text{ cm}^3.$$

只有高碘酸盐与实测的滴定液消耗体积相符。等价地，

$$n(A) = \frac{3.740 \times 10^{-3}}{8} = 4.675 \times 10^{-4} \text{ mol},$$

且

$$M(A) = \frac{0.1000 \text{ g}}{4.675 \times 10^{-4} \text{ mol}} = 213.9 \text{ g mol}^{-1}.$$

滴定过程中碘离子会再生。将碘的释放反应与其被硫代硫酸根还原的反应合并，得到



因此，即使滴定过程中碘继续生成，八比一的比例仍然成立。

$$A = \text{NaIO}_4 \quad (\text{偏高碘酸钠})$$

解答已与官方解答核对。

题目 4：有机化学、立体化学：酸 $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ 及其氢化与溴化

(有机化学、立体化学)

分子式为 $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ 的羧酸 **A** 有两种几何异构体，即顺式 (**A'**) 和反式 (**A''**)。用 Pt/H_2 进行氢化时，这两种立体异构体均生成同一种外消旋羧酸 **B**，它可拆分为对映异构体 (+)-**B** 和 (-)-**B**。

A' 和 **A''** 在 20°C 、避光条件下，在 CCl_4 中与一摩尔溴迅速反应，生成 **C**。

问题：

4.1 A 和 B 的构造是什么？

4.2 写出 A' 和 A'' 的立体结构式以及 B 的对映异构体的费歇尔投影式（不考虑 (+) 或 (-) 符号）。

4.3 用溴处理 A' 和 A'' 时，同时生成多少种 C 的立体异构体？

4.4 简要说明你对 c) 的回答的理由。

4.5 写出 C 的所有立体异构体的费歇尔投影式，并为每一种写出一个纽曼投影式（构象）。指出哪些互为对映异构体，哪些互为非对映异构体。

题目译自官方英文原文。

答案

对于下文的 A'/A'' 标记，顺式/反式是相对于两个甲基而言的。

- 4.1: A 是 2-甲基-2-丁烯酸, CC=C(C)C(=O)O。B 是 2-甲基丁酸, CCC(C)C(=O)O。
- 4.2: A' 是 (E)-2-甲基-2-丁烯酸, O=C(O)/C(C)=C/C; A'' 是 (Z)-2-甲基-2-丁烯酸, O=C(O)/C(C)=C\C。B 的对映异构体是 (R)-2-甲基丁酸, O=C(O)[C@H](C)CC, 以及 (S)-2-甲基丁酸, O=C(O)[C@@H](C)CC。它们的投影式在下文给出。
- 4.3: 每种纯烯烃生成两种对映异构体；总共四种立体异构体。E 型烯烃生成 (2R,3S)/(2S,3R), Z 型烯烃生成 (2R,3R)/(2S,3S)。
- 4.4: 溴化是立体专一性的反式加成。产物有两个立体中心，且不存在内消旋体；每种烯烃均生成一对外消旋的对映异构体。
- 4.5: 四种产物均为 2,3-二溴-2-甲基丁酸的立体异构体, O=C(O)C(Br)(C)C(Br)C。它们的立体化学 SMILES、费歇尔投影式和纽曼构象列于下表。对映异构体对为 (2R,3S)/(2S,3R) 和 (2R,3R)/(2S,3S)；从这两对中各取一种所组成的任意一对均互为非对映异构体。

解答

4.1 — 确定 A 和 B

A 的不饱和度为

$$\text{DBE} = \frac{2(5) + 2 - 8}{2} = 2.$$

羧基中的羰基占一个不饱和度。在本题所涉及的烯烃化学范围内，几何异构现象和迅速发生的溴加成反应表明，另一个不饱和度来自烯烃双键。

氢化生成分子式为 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ 的饱和酸。该酸可拆分为对映异构体，因此必须具有一个立体中心。由于只有五个碳原子，所需的四种不同取代基为羧基、乙基、甲基和氢。因此，B 是 2-甲基丁酸，CCC(C)C(=O)O：

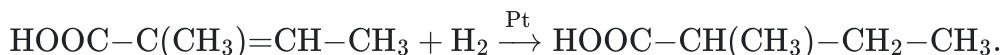


在此碳骨架上恢复一个双键时，所得烯烃的每个双键碳原子上都必须连有两种不同的取代基。因此，双键位于 C2 和 C3 之间：



因此，A 是 2-甲基-2-丁烯酸，CC=C(C)C(=O)O。

以铂为催化剂、用分子氢 $[H][H]$ 进行氢化的配平反应式为



C3 变为亚甲基，因此原有的几何构型差异消失。C2 成为立体中心；在非手性环境中进行氢化时，无论使用哪一种烯烃，都会生成等量的 **B** 的两种对映异构体。

4.2 — A 的几何结构与 B 的费歇尔投影式

将羧基碳编号为 C1。为明确烯烃结构图的画法，将 **C2 放在左侧，C3 放在右侧**，用水平双键连接。将取代基按下表置于双键的上方和下方：

形式	名称与立体化学 SMILES	C2 上方; C3 上方	C2 下方; C3 下方
A' , 甲基呈顺式	(E)-2-甲基-2-丁烯酸, <chem>O=C(O)/C(C)=C/C</chem>	COOH; H	CH ₃ ; CH ₃
A'' , 甲基呈反式	(Z)-2-甲基-2-丁烯酸, <chem>O=C(O)/C(C)=C\C</chem>	COOH; CH ₃	CH ₃ ; H

判定 E/Z 构型时，C2 上优先级较高的取代基为 COOH，C3 上优先级较高的取代基为 CH₃。因此，**甲基呈顺式对应于 E**，而**甲基呈反式对应于 Z**。

对于 **B** 的费歇尔投影式，将 COOH 置于顶端，CH₂CH₃ 置于底端。水平键朝向观察者；竖直键背向观察者。

对映异构体	左侧取代基	右侧取代基	立体化学 SMILES
(R)-2-甲基丁酸	H	CH ₃	<chem>O=C(O)[C@H](C)CC</chem>
(S)-2-甲基丁酸	CH ₃	H	<chem>O=C(O)[C@@H](C)CC</chem>

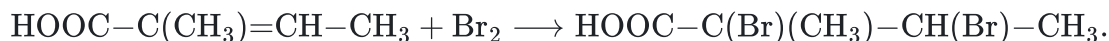
优先级顺序为



这两个投影式互为镜像。它们的 R/S 构型不能决定哪一种的旋光度为正、哪一种为负。

4.3 — 溴化产物的数目

在 20 °C、避光条件下，溴 BrBr 在四氯化碳 ClC(Cl)(Cl)Cl 中加成到双键上：



因此，一摩尔 **A** 消耗一摩尔溴。产物 **C** 为 **2,3-二溴-2-甲基丁酸**，O=C(O)C(Br)(C)C(Br)C，分子式为 C₅H₈Br₂O₂。

C2 和 C3 均为立体中心。产物不具有能够产生内消旋体的内部对称性，因此其立体异构体总数为

$$2^2 = \boxed{4}.$$

立体专一性的反式加成生成：

起始烯烃	产物
A_E , 此处为 A'	(2 <i>R</i> , 3 <i>S</i>) 和 (2 <i>S</i> , 3 <i>R</i>), 等量
A_Z , 此处为 A''	(2 <i>R</i> , 3 <i>R</i>) 和 (2 <i>S</i> , 3 <i>S</i>), 等量

因此，**每种几何异构体单独溴化时生成两种立体异构体**，而含有两种几何异构体的混合物溴化时则生成**全部四种**。两对外消旋对映异构体的相对含量取决于起始混合物的组成。

4.4 — 产生该立体化学结果的原因

在给定条件下，亲电溴化是**反式加成**：两个新形成的碳—溴键分别在原双键的相反两面形成。

对于任一种平面烯烃，在非手性反应环境中，两条互为镜像的加成途径发生的概率相同。因此，它们生成等量的两种对映异构体。

将起始烯烃由 *E* 型改为 *Z* 型，会改变反式加成所产生的相对构型，从而得到另一对对映异构体。产物中没有内消旋体，因为两个立体中心所连接的取代基组合不同：C2 连有羧基和甲基，而 C3 连有氢和甲基。

4.5 — 费歇尔投影式、纽曼投影式及异构关系

对于 C 的每一个费歇尔投影式，按以下顺序画出竖直主链：

COOH 位于顶端， C2, C3, CH₃ 位于底端。

下表明确列出每个水平方向的取代基。按惯例，水平键朝向观察者，竖直键背向观察者。

2,3-二溴-2-甲基丁酸的立体异构体	C2: 左 / 右	C3: 左 / 右	立体化学 SMILES
(2 <i>R</i> , 3 <i>S</i>)	Br / CH ₃	Br / H	<chem>O=C(O)[C@](Br)(C)[C@@H](Br)C</chem>
(2 <i>S</i> , 3 <i>R</i>)	CH ₃ / Br	H / Br	<chem>O=C(O)[C@@](Br)(C)[C@H](Br)C</chem>
(2 <i>R</i> , 3 <i>R</i>)	Br / CH ₃	H / Br	<chem>O=C(O)[C@](Br)(C)[C@H](Br)C</chem>
(2 <i>S</i> , 3 <i>S</i>)	CH ₃ / Br	Br / H	<chem>O=C(O)[C@@](Br)(C)[C@@H](Br)C</chem>

构型判定采用以下优先级顺序：

C2: Br > CH(Br)CH₃ > COOH > CH₃,
C3: Br > C(Br)(CH₃)COOH > CH₃ > H.

在 C2 处，相邻的溴代碳原子的优先级高于羧基碳，因为其所连接原子的排序列表以溴开头，而溴的优先级高于氧。

对于**纽曼投影式**，沿 C2 指向 C3 的方向观察，用前方的点表示 C2，用后方的圆表示 C3。采用观察者所见的钟面位置：

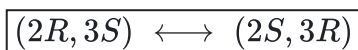
- 前方的键位于 12、4 和 8 点钟方向。
- 后方的键位于 2、6 和 10 点钟方向。

下表为每种立体异构体指定了一个交叉式构象：

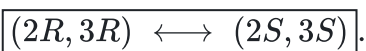
构型	前方 C2: 12 / 4 / 8 点钟方向	后方 C3: 2 / 6 / 10 点钟方向
(2 <i>R</i> , 3 <i>S</i>)	COOH / CH ₃ / Br	Br / CH ₃ / H
(2 <i>S</i> , 3 <i>R</i>)	COOH / Br / CH ₃	H / CH ₃ / Br
(2 <i>R</i> , 3 <i>R</i>)	COOH / CH ₃ / Br	H / CH ₃ / Br
(2 <i>S</i> , 3 <i>S</i>)	COOH / Br / CH ₃	Br / CH ₃ / H

这些钟面位置明确了构象，而立体化学 SMILES 并不编码构象信息。绕 C2—C3 单键旋转会改变构象而不改变构型；“反式加成”描述的是反应中发生加成的两个面。

对映异构体对为



和



第一对中的每个成员与第二对中的每个成员均互为非对映异构体。

解答已与官方解答核对。

题目 5：无机化学：部分甲基化乙硅烷的碱性水解

(无机化学)

20 mg 部分甲基化乙硅烷 $\text{Si}_2\text{H}_{6-x}(\text{CH}_3)_x$ 在碱性条件下水解，在 294 K 和 97400 Pa 下放出 27.8 cm^3 氢气。

5.1 为什么乙硅烷的 Si-Si 键在水解过程中会发生反应？

5.2 为什么乙硅烷的 Si-H 键在水解过程中会发生反应？

5.3 计算甲基化乙硅烷的取代度 x 。

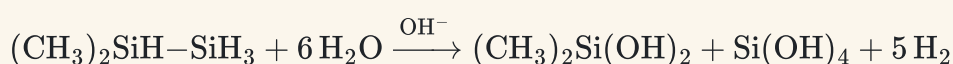
5.4 写出水解的完整反应方程式。

5.5 计算得到的化合物有多少种异构体？给出每种异构体的结构式。

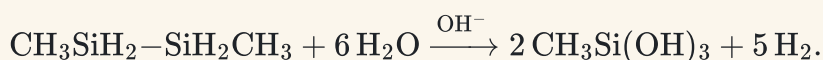
题目译自官方英文原文。

答案

- 5.1: 对硅原子的亲核进攻使 Si-Si 键能够断裂，形成强 Si-O 键是这一过程的驱动力。该键的两端分别被羟基取代，产生一当量氢气。
- 5.2: Si-H 键向氢一端极化。其中的氢具有氢负离子特征，与水中具有质子特征的氢结合，每个 Si-H 键产生一当量氢气。
- 5.3: $x = 2$ 。该化合物为二甲基乙硅烷， $\text{Si}_2\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ ，其分子式为 $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{Si}_2$ 。
- 5.4: 以最初生成、尚未缩合的硅醇为产物，两种可能异构体的反应方程式为



和



它们在碱性条件下的离子形式将在下文讨论。

- 5.5: 在指定的甲基化乙硅烷系列中，有两种构造异构体：
 - 1,1-二甲基乙硅烷： $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}-\text{SiH}_3$, $\text{C}[\text{SiH}](\text{C})[\text{SiH}_3]$ 。
 - 1,2-二甲基乙硅烷： $\text{CH}_3\text{SiH}_2-\text{SiH}_2\text{CH}_3$, $\text{C}[\text{SiH}_2][\text{SiH}_2]\text{C}$ 。

解答

5.1 — 硅—硅键的水解

母体化合物是乙硅烷， Si_2H_6 , $[\text{SiH}_3][\text{SiH}_3]$ 。所涉及的小分子和离子为水， H_2O , o; 氢氧根离子， OH^- , $[\text{OH}^-]$; 以及氢气， H_2 , $[\text{H}][\text{H}]$ 。

硅可以通过增加配位数而受到氢氧根离子的亲核进攻。这有利于相对较弱的 Si—Si 键断裂。强 Si—O 键的形成使整个转化过程有利于进行；起始的 Si—Si 键不必具有极性。

在核算氢的数量时，Si—Si 键断裂后，每个硅原子上各引入一个羟基，取代原来的硅—硅键。两个水分子提供这两个羟基，剩下的两个氢原子形成一个氢分子。

因此，

$$\boxed{\text{一个 Si—Si 键贡献一个 H}_2.}$$

这也与氧化态核算一致：每个硅原子的氧化态从 +III 变为 +IV，总共提供两个电子，用于还原来自水的氢。

5.2 — 硅—氢键的水解

硅的电负性小于氢，因此 Si—H 键中的硅带部分正电荷，氢带部分负电荷并具有氢负离子特征。

水解过程中，羟基取代与硅相连的氢。该氢与水中一个具有质子特征的氢结合，形成氢分子。因此，每将一个 Si—H 键替换为一个 Si—OH 基团，就消耗一个水分子并释放一个氢分子。

甲基仍通过其 Si—C 键与硅相连。因此，一个含有 $6 - x$ 个与硅相连的氢原子和一个 Si—Si 键的分子所生成的氢气满足

$$\boxed{n(\text{H}_2) = (7 - x) n(\text{甲基化乙硅烷}).}$$

5.3 — x 的计算

将氢气视为理想气体，其中

$$V = 27.8 \times 10^{-6} \text{ m}^3$$

且 $R = 8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$,

$$\begin{aligned} n(\text{H}_2) &= \frac{PV}{RT} \\ &= \frac{(97400 \text{ Pa})(27.8 \times 10^{-6} \text{ m}^3)}{(8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(294 \text{ K})} \\ &= 1.108 \times 10^{-3} \text{ mol}. \end{aligned}$$

采用硅、碳和氢的标准原子摩尔质量，分别为 28.085、12.011 和 1.008 g mol⁻¹,

$$\begin{aligned} M(x) &= 2(28.085) + (6 - x)(1.008) + x(12.011 + 3(1.008)) \\ &= (62.218 + 14.027x) \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

样品质量为 0.020 g，因此

$$1.108 \times 10^{-3} \text{ mol} = (7 - x) \frac{0.020 \text{ g}}{(62.218 + 14.027x) \text{ g mol}^{-1}}.$$

使用未经舍入的中间值求解，得到 $x \approx 2.00$ 。由于 x 表示甲基取代基的数目，

$$\boxed{x = 2}.$$

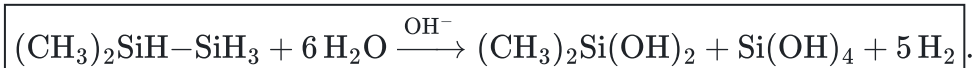
作为检验，该化合物的摩尔质量为 90.27 g mol⁻¹，故其物质的量约为 $2.22 \times 10^{-4} \text{ mol}$ 。其四个 Si—H 键和一个 Si—Si 键产生五当量氢气，与测得的体积一致。

5.4 — 完整的水解方程式

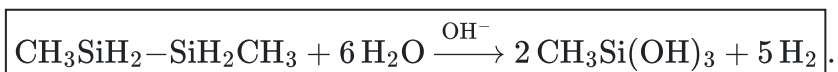
对于每个硅原子，每个 Si—H 键以及 Si—Si 键与该硅原子相连的一端均使其获得一个羟基。最初生成的产物为：

产物	名称	SMILES
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OH})_2$	二甲基硅烷二醇	<chem>C[Si](C)(O)O</chem>
$\text{Si}(\text{OH})_4$	正硅酸	<chem>O[Si](O)(O)O</chem>
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_3$	甲基硅烷三醇	<chem>C[Si](O)(O)O</chem>

对于 **1,1-二甲基乙硅烷**，连有两个甲基的硅原子获得两个羟基；另一个硅原子获得四个羟基：



对于 **1,2-二甲基乙硅烷**，每个硅原子获得三个羟基：



这些方程式表示可水解的键完全断裂。在碱性溶液中，羟基化产物会发生酸碱反应并达到平衡。例如，当每个硅原子上的一个羟基去质子化时，相应的配平净离子方程式为



和



这些表示式中的离子为：

离子	名称	SMILES
$[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OH})\text{O}]^-$	羟基二甲基硅醇根离子	<chem>C[Si](C)(O)[O-]</chem>
$[\text{Si}(\text{OH})_3\text{O}]^-$	正硅酸三氢根离子	<chem>O[Si](O)(O)[O-]</chem>
$[\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}]^-$	二羟基甲基硅醇根离子	<chem>C[Si](O)(O)[O-]</chem>

进一步的去质子化或缩合取决于溶液条件，不会改变五当量的氢气产量。

5.5 — 异构体的列举

将两个甲基分配到两个等价的硅原子上。不同的分配方式为

$$(2, 0) \quad \text{和} \quad (1, 1).$$

交换两个硅原子后，分配方式 (0, 2) 与 (2, 0) 相同。

异构体	结构式	SMILES
1,1-二甲基乙硅烷	$(\text{CH}_3)_2\text{SiH}-\text{SiH}_3$	<chem>C[SiH](C)[SiH3]</chem>
1,2-二甲基乙硅烷	$\text{CH}_3\text{SiH}_2-\text{SiH}_2\text{CH}_3$	<chem>C[SiH2][SiH2]C</chem>

两种结构都没有立体异构中心硅原子：每个硅原子都至少带有两个相同的取代基。绕 Si—Si 单键旋转会产生不同构象，而不会产生额外的构造异构体。

因此，所求数目为 $\boxed{2}$ 。

解答已与官方解答核对。

题目 6：有机化学，合成：苯甲醛与丙二酸反应的产物

(有机化学，合成)

苯甲醛与丙二酸在吡啶中于 80°C 反应，生成的产物包括 CO_2 和化合物 **A**，其中 **A** 的产率约为理论值的 80 %。在室温、常压下，以 Pt 为催化剂对 1.48 g **A** 进行催化氢化，消耗 0.25 升氢气，得到 **B**。**B** 与多聚磷酸反应（傅-克反应条件），可分离出化合物 **C**，同时生成两种互为异构体的酸性副产物。当反应介质中 **B** 的浓度较高时，副产物 **Da** 和 **Db** 的生成量较大；稀释则可抑制其生成。

C 的元素分析结果为碳含量 81.8 %、氢含量 6.1 %。**Da** 和 **Db** 的相应数值在实验误差范围内相同，分别为 76.6 % 和 6.4 %。中和 2.82 g **Da** 或 **Db** 均需约 100 cm^3 的 0.1 N 氢氧化钾溶液。**C** 可通过蒸馏提纯（沸点 $243 - 245^{\circ}\text{C}$ ），提纯后其熔点为 40°C ，密度为 1.09 g/cm^3 。其相对分子质量可通过质谱法测得，数值为 132。

利用这些信息解答下列问题：

6.1 写出 **A** 的结构式。

6.2 写出 **B** 的结构式。

6.3 写出 **C** 的结构式。

6.4 写出 **Da** 和 **Db** 的结构式。

6.5 提出另一条合成 **A** 的路线，使用尽可能简单的起始原料，并形成至少一个 C—C 键。

6.6 提出另一条合成 **B** 的路线，使用尽可能简单的起始原料，并形成至少一个 C—C 键。

6.7 写出下列反应产物的结构式：

- a) **C** + hydroxylamine (with acid catalysis) $\rightarrow$
- b) **C** + phenylmagnesium bromide ($\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$) and subsequent treatment under acidic conditions $\rightarrow$
- c) **C** + benzaldehyde + $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- \text{Na}^+ \rightarrow$

题目译自官方英文原文。

答案

- 6.1 — **A**：肉桂酸，通常以 *E* 异构体为主：O=C(O)/C=C/c1ccccc1。
- 6.2 — **B**：3-苯基丙酸（氢化肉桂酸）：O=C(O)CCc1ccccc1。
- 6.3 — **C**：茚满-1-酮：O=C1CCc2ccccc21。
- 6.4 — **Da** 和 **Db**：任意指定标号如下：
- **Da**：3-[2-(3-苯基丙酰基)苯基]丙酸，即邻位异构体：O=C(O)CCc1ccccc1C(=O)CCc1ccccc1。
- **Db**：3-[4-(3-苯基丙酰基)苯基]丙酸，即对位异构体：O=C(O)CCc1ccc(C(=O)CCc2ccccc2)cc1。
- 6.5：以苯甲醛和乙酸酐为原料，在乙酸钠存在下加热进行珀金反应，随后水解，合成 **A**。
- 6.6：用丙二酸酯合成法合成 **B**：将丙二酸二乙酯苄基化，再水解并脱羧。

- **6.7(a):** 茛满-1-酮肟: ON=C1CCc2ccccc21; 其 *E/Z* 组成未作规定。
- **6.7(b):** 3-苯基-1H-茛: c1ccc(C2=CCc3ccccc32)cc1, 由最初生成的叔醇经酸催化脱水形成。
- **6.7(c):** 2-苄叉茛满-1-酮, 通常以 *E* 构型为主: O=C1/C(=C/c2ccccc2)Cc2ccccc21。

解答

6.1 — A 的鉴定

苯甲醛 O=Cc1ccccc1 与 丙二酸 O=C(O)CC(=O)O 在 吡啶 c1ccncc1 中发生 克脑文盖尔-德布纳 缩合反应。

缩合首先生成 苄叉丙二酸 O=C(O)C(=Cc1ccccc1)C(=O)O:



随后脱羧生成 肉桂酸:



副产物为 水 O 和 二氧化碳 O=C=O。因此, 配平后的总反应为



因此, **A** 为 肉桂酸, 分子式为 C9H8O2, 其摩尔质量为

$$M_A = 9(12) + 8(1) + 2(16) = 148 \text{ g mol}^{-1}.$$

通常的主要产物是较稳定的 *E* 异构体。

6.2 — B 的鉴定

参与氢化的 **A** 的物质的量为

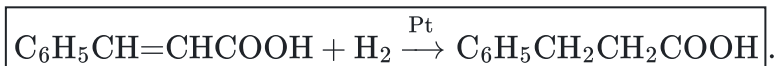
$$n_A = \frac{1.48 \text{ g}}{148 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0100 \text{ mol}.$$

若每摩尔 **A** 与一摩尔氢分子 [H][H] 反应, 则实测体积对应的摩尔体积为

$$V_m = \frac{0.25 \text{ L}}{0.0100 \text{ mol}} = 25 \text{ L mol}^{-1},$$

在本题给定的精度下, 这与室温、常压下气体的摩尔体积相符。因此, 所消耗的氢气约为一当量。

氢化使侧链双键还原:



因此, **B** 为 3-苯基丙酸, 分子式为 C9H10O2, 其摩尔质量为 $M_B = 150 \text{ g mol}^{-1}$ 。

6.3 — C 的鉴定

氧的质量百分含量为

$$100 - 81.8 - 6.1 = 12.1\%.$$

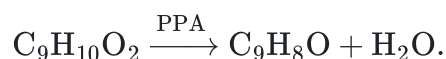
利用 $M_C = 132 \text{ g mol}^{-1}$ 及常用的整数相对原子质量, 可得每个分子中的原子数:

$$N_C = \frac{0.818(132)}{12} = 9.00, \quad N_H = \frac{0.061(132)}{1} = 8.05, \quad N_O = \frac{0.121(132)}{16} = 1.00.$$

因此, 分子式为



它与 **B** 的分子式 $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$ 相差一分子水:



多聚磷酸活化羧基, 使其发生分子内傅-克酰基化反应。芳环的一个邻位碳原子与羧基碳原子成键, 闭合形成五元环。

因此, **C** 为**茚满-1-酮**。其五元环包含羰基碳原子和两个亚甲基, 并与苯环共用一条边。由其分子式还可算出不饱和度为 6:

$$\text{DBE} = \frac{2(9) + 2 - 8}{2} = 6,$$

这些不饱和度由苯环、额外的环和羰基双键共同贡献。

6.4 — Da 和 Db 的鉴定

氢氧化钾 $[\text{K}^+].[\text{OH}^-]$ 是一元碱。滴定中所用的当量数为

$$n_{\text{eq}} = (0.100 \text{ L})(0.1 \text{ eq L}^{-1}) \simeq 0.010 \text{ eq}.$$

因此, 每种副产物的当量质量为

$$E = \frac{2.82 \text{ g}}{0.010 \text{ eq}} \simeq 282 \text{ g eq}^{-1}.$$

生成量对浓度的依赖关系表明, 这是涉及两个 **B** 分子的**分子间**反应。若一个分子中被活化的羧基对另一个分子的芳环进行酰基化, 则所得产物保留一个羧基:



由此预测的分子式和摩尔质量为

$$\begin{aligned} 2 \text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O} &= \text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_3, \\ M_D &= 2(150) - 18 = 282 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

由于该产物含有一个羧基, 其当量质量也为 282 g eq^{-1} , 与滴定结果相符。计算得到的元素组成为

$$\begin{aligned} w_{\text{C}} &= \frac{18(12)}{282} \times 100 = 76.6\%, \\ w_{\text{H}} &= \frac{18(1)}{282} \times 100 = 6.38\% \approx 6.4\%. \end{aligned}$$

两者均与实测值相符。

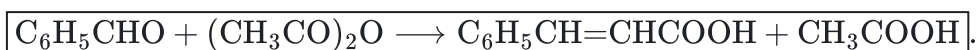
原有的 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 取代基通过烷基碳原子与芳环相连, 主要将亲电取代引导至**邻位**和**对位**。引入的基团为 $-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 。由此得到列为 **Da** 和 **Db** 的两种结构。

稀释可抑制这些产物的生成, 因为分子间酰基化需要第二个 **B** 分子, 而 **C** 的生成是在一个分子内部闭环。标号 **Da** 和 **Db** 可以互换。

6.5 — A 的另一种合成方法

一种合适的替代方法是**珀金反应**。

在乙酸钠 $\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-].[\text{Na}^+]$ 存在下, 将苯甲醛与乙酸酐 $\text{CC}(=\text{O})\text{OC}(\text{C})=\text{O}$ 一起加热, 然后进行水处理。配平后的总反应方程式为



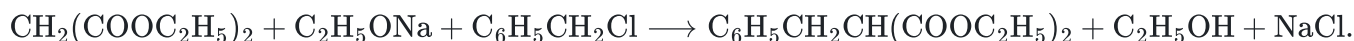
另一种有机产物是乙酸 CC(=O)O。

新形成的 C—C 键连接原来的醛基碳原子与乙酸酐提供的一个甲基碳原子。缩合及随后的水解生成 **A**，通常以 *E*-肉桂酸为主。

6.6 — B 的另一种合成方法

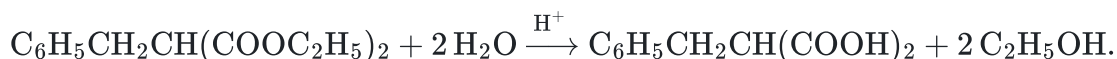
一种常规的替代方法是丙二酸酯合成法，使用丙二酸二乙酯 CCOC(=O)CC(=O)OCC 和氯化苄 ClCc1ccccc1。

首先，乙醇钠 CC[O-].[Na+] 从丙二酸二乙酯上夺取一个质子。生成的丙二酸酯负离子 CCOC(=O)[CH-]C(=O)OCC 通过 S_N2 反应进攻氯化苄。合并并配平后的方程式为

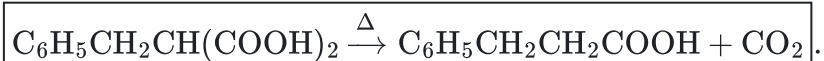


有机产物为苄基丙二酸二乙酯 CCOC(=O)C(Cc1ccccc1)C(=O)OCC。同时生成的产物为乙醇 CCO 和氯化钠 [Na+].[Cl-]。

两个酯基均水解，生成苄基丙二酸 O=C(O)C(Cc1ccccc1)C(=O)O：



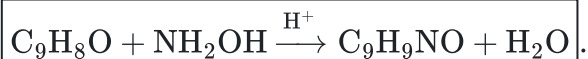
随后加热使其脱羧：



产物即为 **B**。所要求的新 C—C 键在苄基碳原子与丙二酸酯的中心碳原子之间形成。

6.7(a) — 与羟胺的反应

羟胺 NO 在酸催化下与酮羰基缩合，生成茛满-1-酮肟：



原来的 C=O 基团转变为 C=N—OH。

其原子连接方式为 ON=C1CCc2ccccc21。由于与亚胺碳原子相连的两个环内路径不同，因此可能存在几何异构体：

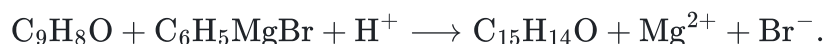
- (*E*)-茛满-1-酮肟：O/N=C1\CCc2ccccc21。
- (*Z*)-茛满-1-酮肟：O/N=C1/CCc2ccccc21。

题目未确定它们的比例。

6.7(b) — 格氏加成及随后的酸处理

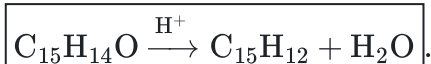
苯基溴化镁 Br[Mg]c1ccccc1 向羰基碳原子上加成一个苯基。这一 SMILES 表示形式上的原子连接方式；它省略了溶剂配位和聚集情况。

质子化最初生成1-苯基茛满-1-醇，OC1(c2ccccc2)CCc2ccccc21，产物为外消旋体。加成及酸性后处理的配平方程式为



这里，后处理涉及的离子为氢离子 [H+]、镁(II)离子 [Mg+2] 和溴离子 [Br-]。

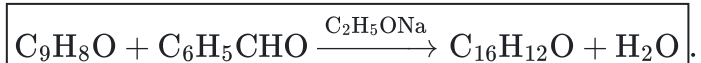
随后，该苄位叔醇发生酸催化脱水：



羟基质子化后可脱去水。从相邻亚甲基上脱去一个质子，使该碳原子与原来的羰基碳原子之间形成双键。因此，最终产物为 **3-苯基-1H-茚**，c1ccc(C2=CCc3ccccc32)cc1。按原来茚满酮的编号，苯基仍位于 C1，新双键位于 C1 与 C2 之间；对茚重新编号即得到上述名称。

6.7(c) — 与苯甲醛和乙醇钠的反应

乙氧基负离子从茚满-1-酮的 C2 上夺取一个 α -氢。生成的烯醇负离子进攻苯甲醛，羟醛加成产物失水，形成共轭烯酮。这是克莱森-施密特缩合反应：



产物为 **2-苯叉茚满-1-酮**。原来的酮羰基保留，C2 上带有一个环外 $=\text{CHC}_6\text{H}_5$ 基团。

通常优先生成的 *E* 产物为 O=C1/C(=C/c2ccccc2)Cc2ccccc21；苯基与环中含羰基的一侧位于环外双键的两侧。

解答已与官方解答核对。本解答与官方解答不同之处，均为官方解答中的错误或印刷错误。