

IChO 1984

理论题与解答 · 德意志联邦共和国美因河畔法兰克福 · 8 道理论题及完整解答

eulersolve.org/icho/1984/

题目 1: 利用 ^{14}C 和 $^{87}\text{Rb}/^{87}\text{Sr}$ 进行放射性测年

A)

碳元素由稳定同位素 ^{12}C (占原子总数的 98.90%) 和 ^{13}C (占原子总数的 1.10%) 组成。此外, 碳还含有少量放射性同位素 ^{14}C ($t_{1/2} = 5730$ 年), 它在宇宙射线的作用下于大气中不断生成, 并以 CO_2 的形式存在。 ^{14}C 通过自然界的 CO_2 循环与同位素 ^{12}C 和 ^{13}C 混合。

^{14}C 的衰变速率由下式描述 ($N = ^{14}\text{C}$ 原子数; $t =$ 时间; $\lambda =$ 衰变常数):

$$\text{衰变速率} = -\frac{dN}{dt} = \lambda N \quad (1)$$

对式 (1) 积分, 可得到熟知的放射性衰变速率方程 (2):

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (2)$$

$N_0 = t = 0$ 时的 ^{14}C 原子数

1.1 参数 α 与 $t_{1/2}$ (即半衰期) 之间的数学关系是什么?

1.2 经测定, 参与自然界 CO_2 循环的碳, 其衰变速率为每克碳每分钟 13.6 次衰变。当植物 (例如树木) 死亡后, 它便不再参与 CO_2 循环。因此, 碳的衰变速率随之降低。

1983 年, 对一块来自维京人船只的木材进行测量, 得到其衰变速率为每克碳每分钟 12.0 次衰变。这块木材所来自的树木是在哪一年被砍伐的?

1.3 假设每克碳每分钟 12.0 次衰变这一衰变速率的误差为每克碳每分钟 0.2 次衰变。问题 b) 中木材年龄的相应误差是多少?

1.4 参与自然界 CO_2 循环的碳, 其同位素 $^{12}\text{C}/^{14}\text{C}$ 比值是多少 (1 年 = 365 天)?

B)

锶和铷元素的同位素组成如下:

锶: 0.56 % ^{84}Sr ; 9.86 % ^{86}Sr ; 7.00 % ^{87}Sr ; 82.58 % ^{88}Sr (这些同位素均为稳定同位素)。

铷: 72.17 % ^{85}Rb (稳定); 27.83 % ^{87}Rb (具有放射性; $t_{1/2} = 4.7 \times 10^{10}$ 年)。

^{87}Rb 经放射性衰变生成 ^{87}Sr 。

在格陵兰岛发现了一种同时含有锶和铷的片麻岩 (即硅酸盐矿物)。

1.5 描述 ^{87}Rb 生成 ^{87}Sr 随时间变化的速率方程是什么?

1.6 假设已知该片麻岩的同位素比值 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (由质谱法测定) 和同位素比值 $^{87}\text{Rb} : ^{86}\text{Sr}$ 。可用于计算该片麻岩年龄的数学关系式是什么?

题目译自官方英文原文。

答案

- 1.1 将 α 理解为衰变常数 λ , 则

$$\alpha = \lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}.$$

- 1.2 1983 年时, 这块木材的年龄约为 1.03×10^3 年。树木约于公元 948 年被砍伐。
- 1.3 年龄的不确定度约为

$$\Delta t \approx \pm 1.4 \times 10^2 \text{ years.}$$

- 1.4 同位素原子数之比为

$$\frac{N(^{12}\text{C})}{N(^{14}\text{C})} \approx 8.39 \times 10^{11}.$$

- 1.5 设 $P(t)$ 和 $D(t)$ 分别为 ^{87}Rb 和 ^{87}Sr 的原子数。则

$$\frac{dD}{dt} = \lambda_{\text{Rb}} P_0 e^{-\lambda_{\text{Rb}} t}, \quad D(t) = D_0 + P_0 (1 - e^{-\lambda_{\text{Rb}} t}),$$

其中 $\lambda_{\text{Rb}} = \ln 2 / (4.7 \times 10^{10} \text{ yr})$ 。

- 1.6 定义现今的同位素原子数之比为

$$R = \left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}} \right)_t, \quad Q = \left(\frac{^{87}\text{Rb}}{^{86}\text{Sr}} \right)_t.$$

对于初始铷同位素比值为 R_0 的封闭体系,

$$t = \frac{4.7 \times 10^{10} \text{ yr}}{\ln 2} \ln \left(1 + \frac{R - R_0}{Q} \right).$$

将题目列出的铷同位素组成视为初始组成, 可得 $R_0 = 7.00/9.86 \approx 0.710$ 。

解答

1.1

经过一个半衰期后, 原有的放射性原子剩余一半:

$$\frac{N(t_{1/2})}{N_0} = \frac{1}{2} = e^{-\lambda t_{1/2}}.$$

取自然对数, 得到

$$-\ln 2 = -\lambda t_{1/2},$$

因此

$$\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}.$$

对于碳-14,

$$\lambda_C = \frac{\ln 2}{5730 \text{ yr}} = 1.20968 \times 10^{-4} \text{ yr}^{-1}.$$

1.2

放射性活度与碳-14 原子数成正比：

$$A = \lambda_C N.$$

因此，木材的比活度遵循相同的指数规律：

$$A(t) = A_0 e^{-\lambda_C t}.$$

取树木被砍伐时的 $A_0 = 13.6 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ ，以及 1983 年时的 $A = 12.0 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$ ，

$$t = \frac{1}{\lambda_C} \ln \frac{A_0}{A} = \frac{5730 \text{ yr}}{\ln 2} \ln \frac{13.6}{12.0} = 1034.68 \text{ yr}.$$

对应的公历年份为

$$1983 - 1034.68 = 948.32.$$

因此，根据题目指定的测年模型，树木被砍伐的时间约为

948 CE.

1.3

将初始活度和半衰期视为固定值，对年龄公式关于测得的活度求导：

$$t(A) = \frac{1}{\lambda_C} \ln \frac{A_0}{A}, \quad \frac{dt}{dA} = -\frac{1}{\lambda_C A}.$$

因此，一阶近似下年龄不确定度的大小为

$$\Delta t \approx \left| \frac{dt}{dA} \right| \Delta A = \frac{\Delta A}{\lambda_C A}.$$

代入数值得

$$\Delta t = \frac{5730 \text{ yr}}{\ln 2} \frac{0.2 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}}{12.0 \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}} = 137.78 \text{ yr}.$$

所以

$t \approx (1.03 \pm 0.14) \times 10^3 \text{ yr}.$

精确计算端点值可得

$$t(12.2) = 898.04 \text{ yr}, \quad t(11.8) = 1173.62 \text{ yr},$$

即 $1034.68^{+138.94}_{-136.64} \text{ yr}$ ，与取整后约为 ± 140 年的不确定度一致。

1.4

考虑参与自然循环的 1.000 g 碳。将碳-14 衰变常数的单位换算为每分钟：

$$\lambda_C = \frac{\ln 2}{5730 \times 365 \times 24 \times 60 \text{ min}} = 2.30152 \times 10^{-10} \text{ min}^{-1}.$$

由于其活度为 13.6 min^{-1} ，碳-14 的原子数为

$$N(^{14}\text{C}) = \frac{A}{\lambda_C} = \frac{13.6 \text{ min}^{-1}}{2.30152 \times 10^{-10} \text{ min}^{-1}} = 5.90913 \times 10^{10}.$$

忽略极微量碳-14 的贡献，并用同位素的质量数近似其摩尔质量的数值，则碳的平均摩尔质量为

$$M_C = (0.9890 \times 12 + 0.0110 \times 13) \text{g mol}^{-1} = 12.011 \text{g mol}^{-1}.$$

采用标准阿伏伽德罗常数， $N_A \approx 6.022 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$,

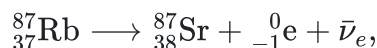
$$N(^{12}\text{C}) = 0.9890 \frac{1.000 \text{ g}}{12.011 \text{ g mol}^{-1}} N_A \approx 4.959 \times 10^{22}.$$

因此，所求的原子数之比为

$$\frac{N(^{12}\text{C})}{N(^{14}\text{C})} = \frac{4.959 \times 10^{22}}{5.90913 \times 10^{10}} \approx 8.39 \times 10^{11}.$$

1.5

铷-87 经 β^- 衰变生成锶-87:



其中 $\bar{\nu}_e$ 为电子反中微子。质量数仍为 87，且由于 $37 = 38 - 1$ ，电荷守恒。

设 $P(t)$ 表示铷-87 的原子数， $D(t)$ 表示锶-87 的原子数。每个母体原子衰变后生成一个稳定的子体原子。在封闭体系中，

$$\frac{dP}{dt} = -\lambda_{\text{Rb}}P, \quad \frac{dD}{dt} = \lambda_{\text{Rb}}P, \quad \lambda_{\text{Rb}} = \frac{\ln 2}{4.7 \times 10^{10} \text{ yr}}.$$

由于 $P(t) = P_0 e^{-\lambda_{\text{Rb}}t}$,

$$\frac{dD}{dt} = \lambda_{\text{Rb}}P_0 e^{-\lambda_{\text{Rb}}t}.$$

从零时刻到时刻 t 积分，得到

$$D(t) - D_0 = \int_0^t \lambda_{\text{Rb}}P_0 e^{-\lambda_{\text{Rb}}\tau} d\tau = P_0 (1 - e^{-\lambda_{\text{Rb}}t}).$$

因此，

$$D(t) = D_0 + P_0 (1 - e^{-\lambda_{\text{Rb}}t}).$$

这里的 D_0 包括体系形成时已存在的锶-87。

1.6

铷-87 的初始原子数可用其现今的原子数表示:

$$P_0 = P(t)e^{\lambda_{\text{Rb}}t}.$$

将其代入子体增长方程，得到

$$D(t) = D_0 + P(t) (e^{\lambda_{\text{Rb}}t} - 1).$$

锶-86 是稳定同位素，既不由该衰变生成，也不在该衰变中被消耗。因此，在封闭体系中，其原子数 $S = N(^{86}\text{Sr})$ 保持不变。两边除以 S ，得到

$$\frac{D(t)}{S} = \frac{D_0}{S} + \frac{P(t)}{S} (e^{\lambda_{\text{Rb}}t} - 1).$$

用同位素比值表示，得

$$R = R_0 + Q (e^{\lambda_{\text{Rb}} t} - 1).$$

整理得

$$e^{\lambda_{\text{Rb}} t} = 1 + \frac{R - R_0}{Q},$$

所以

$$t = \frac{1}{\lambda_{\text{Rb}}} \ln \left(1 + \frac{R - R_0}{Q} \right).$$

将题目给出的锶同位素组成视为初始组成,

$$R_0 = \frac{7.00}{9.86} = 0.709939 \dots,$$

则所求关系式为

$$t = \frac{4.7 \times 10^{10} \text{ yr}}{\ln 2} \ln \left[1 + \frac{(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_t - 7.00/9.86}{(^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr})_t} \right].$$

这一年龄表示自该矿物体系停止与外界交换铷和锶、成为封闭体系以来所经过的时间。

解答已与官方解答核对。

题目 2：金属羰基化合物与十八电子规则

Ludwig Mond 在本世纪之交以前发现，细分散的镍与一氧化碳反应，生成四羰基镍， $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ，这是一种无色、极易挥发的液体。 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 的组成是稀有气体规则（“EAN 规则”）的一个实例。

问题：

2.1 利用十八电子规则（稀有气体规则），预测 $\text{Fe}(0)$ 和 $\text{Cr}(0)$ 的二元羰基化合物的化学式。

2.2 根据十八电子规则，最简单的二元铬(0)亚硝酰化合物应具有怎样的组成？

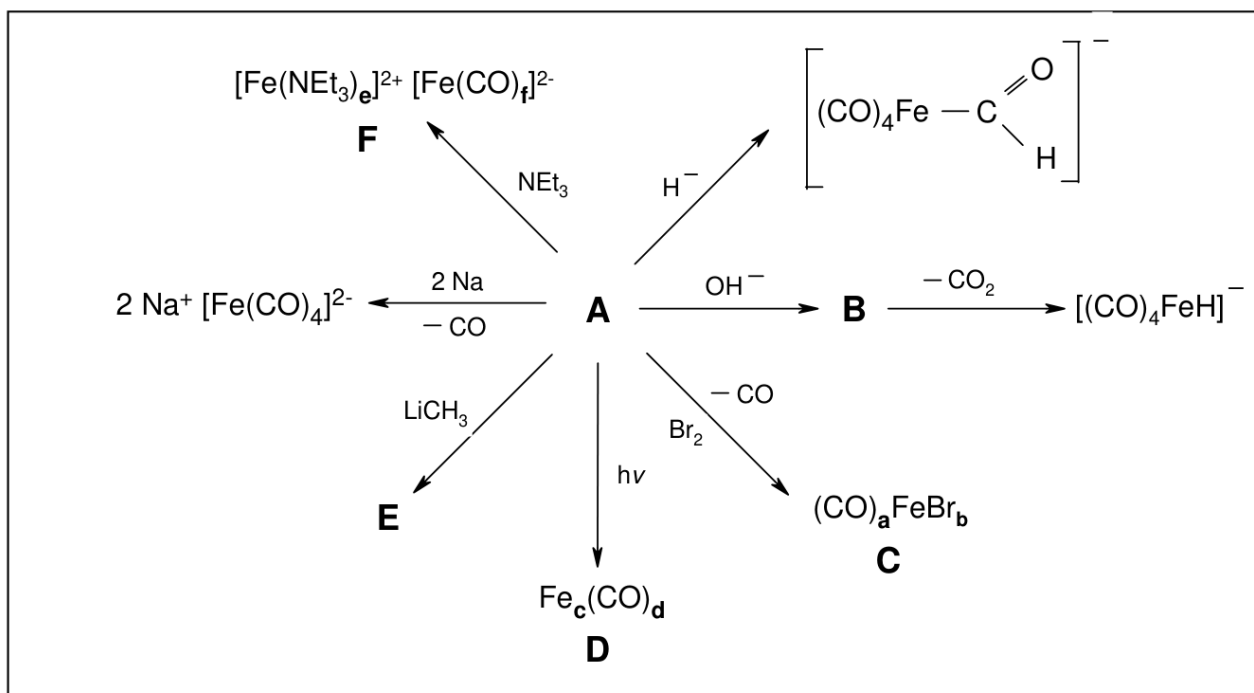
2.3 解释为什么 $\text{Mn}(0)$ 和 $\text{Co}(0)$ 不形成所谓的 $\text{M}(\text{CO})_x$ 型单核羰基配合物（ $\text{M} = \text{金属}$ ），而是形成含有金属—金属键的化合物。

2.4 提出 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 、 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 和 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 的结构。

2.5 指出 $\text{V}(\text{CO})_6$ 以及 a) 和 d) 中提到的化合物是抗磁性的还是顺磁性的。

2.6 为什么一氧化碳配体与金属的结合远强于其在硼烷加合物中与硼的结合（例如 $\text{R}_3\text{B}-\text{CO}$ ； $\text{R} = \text{烷基}$ ）？

2.7 确定以下反应示意图中标记为 **A – F** 的化合物的组成：



提示：

a) **C** 的分析结果如下：C, 14.75 %；Br, 48.90 %。

b) **D** 含有 30.70 % 的 Fe；分子质量为 363.8 原子质量单位。

c) 合成 **F** 时使用过量三乙胺。**F** 含有 5.782 % 的 C 和 10.11 % 的 N。

2.8 为什么歧化反应（见 g）生成化合物 **F**，而不是其组成异构体 $[\text{Fe}(\text{CO})_f]^{2+}[\text{Fe}(\text{NEt}_3)_e]^{2-}$ ？

2.9 由单质铬和苯制得的一种化合物也满足十八电子规则。

i) 画出该配合物的结构式。

ii) 铁粉与环戊二烯反应可制得哪种具有类似结构的配合物？写出其生成反应的化学方程式。

题目译自官方英文原文。

答案

名称、SMILES 和详细的结构描述见解答中的相应部分。

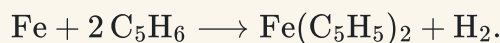
- **2.1:** 五羰基铁, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, 以及六羰基铬, $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 。
- **2.2:** 四亚硝酰铬, $\text{Cr}(\text{NO})_4$, 其中每个直线型亚硝酰配体按三电子给体计数。
- **2.3:** 它们的金属电子数为奇数, 加入提供两个电子的羰基配体无法使电子数达到 18。金属—金属键为每个金属的电子计数各提供一个额外电子。
- **2.4:** $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 为四面体结构。 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 含有一个 Mn—Mn 键和十个端位羰基。 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 常见的桥联结构含有一个 Co—Co 键、六个端位羰基和两个桥联羰基；也存在非桥联异构体。
- **2.5:** $\text{V}(\text{CO})_6$ 具有顺磁性, 含有一个未成对电子。 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 、 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 和 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 均具有抗磁性。
- **2.6:** 金属—羰基成键同时包含碳向金属的 σ 给电子作用和金属向羰基的 π 反馈作用。三烷基硼烷无法提供相当的反馈作用。

• 2.7:

标记	组成
A	$\text{Fe}(\text{CO})_5$
B	$[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{COOH})]^-$, 通过 Fe-C 键与羟基羰基相连
C	$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$: $a = 4$, $b = 2$
D	$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$: $c = 2$, $d = 9$
E	$\text{Li}[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{COCH}_3)]$, 一种乙酰基配合物的锂盐
F	$[\text{Fe}(\text{NEt}_3)_6]^{2+}[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$: $e = 6$, $f = 4$

确定 F 时, 需要认识到题面所印的碳百分含量不一致; 计算值为 57.82%, 而非 5.782%。

- 2.8: 在 F 中, 具有 π 受体性质的羰基与富电子的铁(-II) 配位, 胺给体则与铁(II) 配位。两种离子均具有 18 个电子; 若将配体分配对调, 则得到分别具有 14 个和 22 个电子的离子。
- 2.9(i): 双(苯)铬, $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, 是一种 η^6, η^6 夹心配合物。
- 2.9(ii): 二茂铁, $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, 是一种 η^5, η^5 夹心配合物:



解答

以下配位 SMILES 使用 $\rightarrow$ 和 $\leftarrow$ 表示配位键。SMILES 中的形式电荷本身并不等同于金属的氧化态。桥联羰基以同时与两个金属成键、并与氧形成双键的碳原子表示。对于夹心配合物, 除给出各组分的 SMILES 外, 还明确描述其多中心配位方式, 因为普通 SMILES 无法充分表达这种成键方式。

数值核验采用常用的原子摩尔质量: C, 12.011; H, 1.008; N, 14.007; O, 15.999; Fe, 55.845; Br, 79.904, 单位均为 g mol^{-1} 。

2.1

采用中性原子电子计数法时, 金属提供的电子数等于其族序数, 每个端位一氧化碳配体提供两个电子。一氧化碳 CO 的 SMILES 为 $[\text{C-}]\#[\text{O+}]$, 通过碳原子配位。

对于铁:

$$8 + 2n = 18 \implies n = 5.$$

因此, 该化合物为**五羰基铁**, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, SMILES 为 $[\text{Fe}](\leftarrow[\text{C-}]\#[\text{O+}])(\leftarrow[\text{C-}]\#[\text{O+}])(\leftarrow[\text{C-}]\#[\text{O+}])(\leftarrow[\text{C-}]\#[\text{O+}])(\leftarrow[\text{C-}]\#[\text{O+}])$ 。

其通常的配位构型为三角双锥形。

对于铬:

$$6 + 2n = 18 \implies n = 6.$$

因此, 该化合物为**六羰基铬**, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, SMILES 为 $[\text{Cr}](\leftarrow[\text{C-}]\#[\text{O+}])(\leftarrow[\text{C-}]\#[\text{O+}])(\leftarrow[\text{C-}]\#[\text{O+}])(\leftarrow[\text{C-}]\#[\text{O+}])(\leftarrow[\text{C-}]\#[\text{O+}])(\leftarrow[\text{C-}]\#[\text{O+}])$ 。

其配位构型为八面体形。

2.2

一氧化氮, 又称氧化氮, NO, SMILES 为 $[\text{N}]=\text{O}$, 是一种奇电子分子。通过 N 原子配位的直线型亚硝酰配体, 在中性片段计数法中提供三个电子。

因此,

$$6 + 3n = 18 \implies n = 4.$$

预测的化合物为**四亚硝酰铬**, $\text{Cr}(\text{NO})_4$, 表示连接关系的 SMILES 为 O=N[Cr](N=O)(N=O)N=O。

上述电子数以 $\text{Cr}-\text{N}-\text{O}$ 单元呈直线型为前提; 该 SMILES 并未编码其键角。

2.3

锰和钴分别提供七个和九个电子。对于中性单核羰基化合物, 所需的配体数分别为

$$\text{Mn: } 7 + 2n = 18 \implies n = 5.5,$$

$$\text{Co: } 9 + 2n = 18 \implies n = 4.5.$$

两者均不是整数。在奇数的金属电子数基础上加入双电子给体, 总电子数始终为奇数。

一个金属—金属单键为**每个**金属的电子计数各提供一个电子。因此, 二聚体可以满足

$$\begin{array}{ll} \text{Mn}_2(\text{CO})_{10}: & 7 + 5(2) + 1 = 18 \quad \text{对于每个 Mn,} \\ \text{非桥联 Co}_2(\text{CO})_8: & 9 + 4(2) + 1 = 18 \quad \text{对于每个 Co.} \end{array}$$

2.4

- **四羰基镍**, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, SMILES 为 [Ni](<-[C-]\#[O+])(<-[C-]\#[O+])(<-[C-]\#[O+])<-[C-]\#[O+]。

将镍置于四面体中心, 将四个通过碳原子配位的羰基配体置于其顶点。 $\text{Ni}-\text{C}-\text{O}$ 单元近似呈直线型。其电子计数为 $10 + 4(2) = 18$ 。

- **十羰基二锰**, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, SMILES 为 [Mn](<-[C-]\#[O+])(<-[C-]\#[O+])(<-[C-]\#[O+])(<-[C-]\#[O+])(<-[C-]\#[O+])<-[C-]\#[O+]。

画出一个 $\text{Mn}-\text{Mn}$ 单键, 每个锰上连接五个端位羰基配体。将另一个锰也视为配位对象时, 每个金属均具有近似八面体配位构型: 四个赤道位羰基, 以及一个与 $\text{Mn}-\text{Mn}$ 键相对的轴向羰基。两组赤道位羰基呈交错排列, 沿该键观察时, 彼此约错开 45° 。不存在桥联羰基。

- **八羰基二钴, 桥联形式**, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, SMILES 为 [Co]12(<-[C-]\#[O+])(<-[C-]\#[O+])(<-[C-]\#[O+])<-[C-]\#[O+]。

画出一个 $\text{Co}-\text{Co}$ 键, 每个钴上连接三个端位羰基, 另有两个羰基, 其碳原子各自桥联两个钴原子。在中性计数法中, 每个桥联羰基向每个金属各提供一个电子:

$$9 + 3(2) + 2(1) + 1 = 18.$$

也存在**八羰基二钴的非桥联异构体**, 尤其是在溶液中。其 SMILES 为 [Co](<-[C-]\#[O+])(<-[C-]\#[O+])(<-[C-]\#[O+])(<-[C-]\#[O+])<-[C-]\#[O+]。

其中每个钴连接四个端位羰基, 并含有一个 $\text{Co}-\text{Co}$ 键。将另一个钴计入配位对象时, 每个金属具有近似三角双锥配位构型。两种结构均满足十八电子规则。

2.5

题目中的 a) 和 d) 分别理解为 **2.1** 和 **2.4**。

六羰基钒, $\text{V}(\text{CO})_6$, 其 SMILES 为 [V](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])。

其电子计数为

$$5 + 6(2) = 17.$$

它含有一个未成对电子, 因此具有顺磁性。

化合物	每个金属的电子数	磁性
$\text{V}(\text{CO})_6$	17	顺磁性; 一个未成对电子
$\text{Fe}(\text{CO})_5$	18	抗磁性
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	18	抗磁性
$\text{Ni}(\text{CO})_4$	18	抗磁性
$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	18, 包括 Mn—Mn 键的贡献	抗磁性
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	18, 包括 Co—Co 键及所有桥联羰基的贡献	抗磁性

后面这些羰基化合物的基态电子均已配对; 在二聚体中, 金属—金属键使原本属于奇电子片段的电子配对。

2.6

金属—羰基成键具有两个相互增强的组成部分:

1. **σ 给电子作用:** 羰基配体上以碳为中心的孤电子对提供给合适的金属空轨道。
2. **π 反馈作用:** 已占据的金属轨道向羰基配体的空反键 π^* 轨道提供电子密度。

反馈作用增强金属—碳键, 同时削弱碳—氧键。

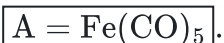
三烷基硼烷—一氧化碳加合物, $\text{R}_3\text{B}-\text{CO}$, 可用通式 SMILES *[B-](*)(*)C#[O+] 表示, 其中每个 * 代表一个烷基。

缺电子的硼原子接受 σ 给电子作用, 但缺乏能够产生相当反馈作用的合适已占据轨道。因此, 过渡金属羰基化合物中存在的额外稳定化作用, 在此基本不存在。

2.7

A — 五羰基铁

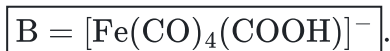
氢负离子加成支路保留四个未变化的羰基配体, 并将一个羰基转化为甲酰基配体。与钠反应的支路同样生成四羰基阴离子, 同时释放一个一氧化碳分子。两者均确定



其名称和 SMILES 见 2.1。

B — 四羰基(羟基羰基)合铁(0)酸根

氢氧根进攻已配位羰基的碳原子, 生成羟基羰基配体:



其 SMILES 为 OC(=O)[Fe-](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])<-[C-]#[O+]。

其连接关系为 $\text{Fe}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$, 而不是通过氧配位的甲酸根基团。脱去二氧化碳, 同时氢转移至铁, 便生成示意图所示的氢化物。

C — 二溴四羰基合铁(II)

对于 $\text{Fe}(\text{CO})_a\text{Br}_b$, 分析数据给出的碳与溴的原子数比为

$$\frac{a}{b} = \frac{14.75/12.011}{48.90/79.904} = 2.007 \approx 2.$$

因此 $a \approx 2b$ 。由于羰基为中性, 而每个溴配体的电荷为 -1 , 铁的氧化态为 $+b$ 。十八电子条件为

$$(8 - b) + 2a + 2b = 18,$$

即

$$2a + b = 10.$$

联立可得

$$\boxed{a = 4, \quad b = 2, \quad \text{C} = \text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2}.$$

其 SMILES 为 [Fe](Br)(Br)(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])<-[C-]#[O+]。

其配位构型为八面体形; 所给组成数据不能确定其为顺式还是反式排列。

计算得到的摩尔质量和百分含量为

$$M = 55.845 + 4(28.010) + 2(79.904) = 327.693 \text{ g mol}^{-1},$$
$$w_{\text{C}} = 14.66\%, \quad w_{\text{Br}} = 48.77\%.$$

这些数值与题面所印数值略有差异, 不过分析数据的比值和电子计数均支持上述化学式。

D — 九羰基二铁

给定的分子质量对应的摩尔质量为 363.8 g mol^{-1} 。铁原子数为

$$c = \frac{0.3070(363.8 \text{ g mol}^{-1})}{55.845 \text{ g mol}^{-1}} = 1.99994 \approx 2.$$

剩余质量决定羰基数:

$$d = \frac{363.8 - 2(55.845)}{28.010} = 9.0007 \approx 9.$$

因此

$$\boxed{\text{D} = \text{Fe}_2(\text{CO})_9}.$$

其常见结构的一个 SMILES 为 [Fe]123(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])[Fe](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(C1=O)(C2=O)C3=O。

该结构含有一个 Fe-Fe 键、六个端位羰基和三个桥联羰基。每个铁具有

$$8 + 3(2) + 3(1) + 1 = 18$$

个电子。

E — 乙酰基(四羰基)合铁(0)酸锂

甲基亲核试剂进攻已配位羰基的碳原子, 与氢负离子生成甲酰基配合物的情形类似。这一进攻生成乙酰基配体:

$$\boxed{\text{E} = \text{Li}[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{COCH}_3)]}.$$

其 SMILES 为 [Li+].CC(=O)[Fe-](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])<-[C-]#[O+]。

乙酰基通过其羰基碳连接： $\text{Fe}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$ 。

F — 四羰基合铁(-II)酸六(三乙胺)合铁(II)

对于羰基阴离子，电子计数为

$$8 + 2 + 2f = 18,$$

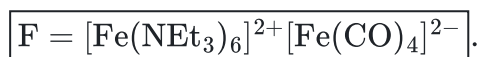
得到 $f = 4$ 。

对于铁(II)胺配合阳离子，

$$8 - 2 + 2e = 18,$$

得到 $e = 6$ 。

因此，预期的盐为



其 SMILES 为 [Fe+2](<-N(CC)(CC)CC)(<-N(CC)(CC)CC)(<-N(CC)(CC)CC)(<-N(CC)(CC)CC)(<-N(CC)(CC)CC)<-N(CC)(CC)CC.[Fe-2](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])<-[C-]#[O+])。

两种离子分别为六(三乙胺)合铁(II)离子和四羰基合铁(-II)酸根。它们预期的配位构型分别为八面体形和四面体形。

氮的分析数据可以独立核验 e 。三乙胺的摩尔质量为

$$M(\text{NEt}_3) = 101.193 \text{ g mol}^{-1}.$$

取 $f = 4$ ，则

$$M_F = 223.730 + 101.193e \text{ g mol}^{-1},$$

因此

$$\frac{14.007e}{223.730 + 101.193e} = 0.1011 \implies e = 5.9896 \approx 6.$$

对于所得化学式，

$$\begin{aligned} M_F &= 830.888 \text{ g mol}^{-1}, \\ w_{\text{C}} &= \frac{40(12.011)}{830.888} \times 100 = 57.82\%, \\ w_{\text{N}} &= \frac{6(14.007)}{830.888} \times 100 = 10.11\%. \end{aligned}$$

对于所述配体组成，题面所印的**碳含量 5.782% 是不可能的**。每个三乙胺氮原子本身就对应六个碳原子，而所印百分含量意味着

$$\frac{n_{\text{C}}}{n_{\text{N}}} = \frac{5.782/12.011}{10.11/14.007} \approx 0.667 < 6.$$

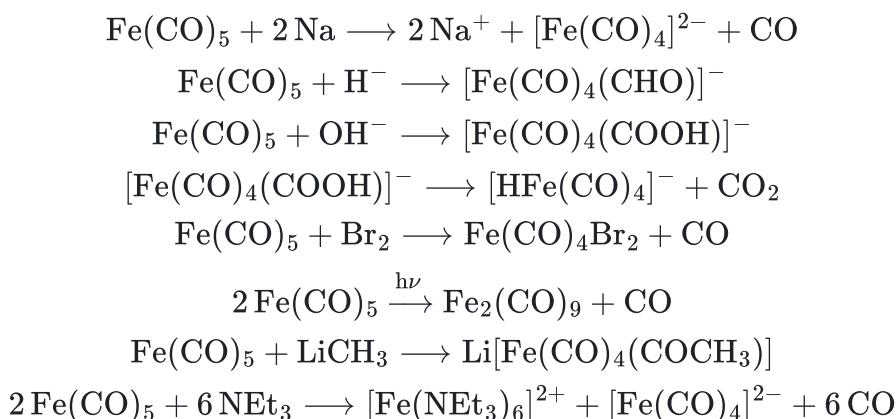
额外的羰基配体只会增大这一比值。原意显然是碳的百分含量为 **57.82%**。

描述该反应示意图所需的其他物种如下：

物种	名称	SMILES
NEt_3	三乙胺	<chem>CCN(CC)CC</chem>
LiCH_3	甲基锂，离子形式表示	<chem>[Li+].[CH3-]</chem>

物种	名称	SMILES
Br ₂	溴	BrBr
OH ⁻	氢氧根离子	[OH-]
H ⁻	氢负离子	[H-]
Na ⁺	钠离子	[Na+]
CO ₂	二氧化碳	O=C=O
[Fe(CO) ₄ (CHO)] ⁻	四羰基(甲酰基)合铁(0)酸根	O=C[Fe-](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])<-[C-]#[O+]
[HFe(CO) ₄] ⁻	四羰基氢合铁(0)酸根	[H][Fe-](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])<-[C-]#[O+]

完整的配平反应如下：



所有反应均满足原子守恒和电荷守恒。

2.8

歧化反应将两个铁(0)中心转化为铁(II)和铁(-II)。

一氧化碳是强 π 受体配体。富电子的铁(-II)向其 π^* 轨道提供显著的反馈作用，从而得到稳定。三乙胺主要是 σ 给体，优先稳定缺电子的铁(II)中心。

实际观察到的配体分配也使两种离子均具有 18 个电子：

$$\begin{aligned}
 [\text{Fe(NEt}_3)_6]^{2+} : \quad &8 - 2 + 6(2) = 18, \\
 [\text{Fe(CO)}_4]^{2-} : \quad &8 + 2 + 4(2) = 18.
 \end{aligned}$$

若按题目所提议的方式对调，则得到：

- 假设的**四羰基合铁(II)阳离子**， $[\text{Fe(CO)}_4]^{2+}$ ，SMILES 为 [Fe+2](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])<-[C-]#[O+]：

$$8 - 2 + 4(2) = 14.$$
- 假设的**六(三乙胺)合铁(-II)酸根阴离子**， $[\text{Fe(NEt}_3)_6]^{2-}$ ，SMILES 为 [Fe-2](<-N(CC)(CC)CC)(<-N(CC)(CC)CC)(<-N(CC)(CC)CC)(<-N(CC)(CC)CC)(<-N(CC)(CC)CC)<-N(CC)(CC)CC：

$$8 + 2 + 6(2) = 22.$$

因此，配体的电子性质偏好和电子计数均有利于 F。

2.9(i)

苯, C_6H_6 , SMILES 为 c1ccccc1, 通过环上全部六个碳原子配位时提供六个电子。

铬提供六个电子, 因此两个苯配体使电子数达到

$$6 + 2(6) = 18.$$

该配合物为**双(η^6 -苯)合铬(0)**, $Cr(C_6H_6)_2$, 组分 SMILES 为 [Cr].c1ccccc1.c1ccccc1。

绘图时, 将铬置于两个相互平行的平面苯环的正中间, 使金属和两个环的中心位于同一条垂直于环平面的轴线上。每个环均通过其完整的六碳 π 体系成键。该组分 SMILES 未编码这些 η^6 相互作用。

形式上的生成反应方程式为



2.9(ii)

1,3-环戊二烯, C_5H_6 , 其 SMILES 为 c1c=cc=c1。其脱质子后形成的配体为**环戊二烯基阴离子**, $C_5H_5^-$, SMILES 为 [cH-]1cccc1, 是一个六 π 电子给体。

相应的夹心配合物为**二茂铁**, 即**双(η^5 -环戊二烯基)合铁(II)**:



其组分 SMILES 为 [Fe+2].[cH-]1cccc1.[cH-]1cccc1。

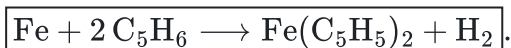
将铁画在两个相互平行的平面五元环之间, 使金属位于两个环中心的连线上。每个环通过全部五个碳原子配位。题目不要求两个环具有特定的相对旋转取向。

由于存在两个阴离子配体, 铁的形式氧化态为铁(II), 因此具有

$$(8 - 2) + 2(6) = 18$$

个电子。

配平后的生成反应方程式为



同时生成的气态产物为**氢分子**, H_2 , SMILES 为 [H][H]。

解答已与官方解答核对。

题目 3: 有色弱酸的 pK_a 的分光光度法测定

将一种弱酸溶解于 $pH = 8.8$ 的缓冲溶液中, 其总浓度为 $2 \times 10^{-2} M$ 。该酸的阴离子 A^- 有色, 其摩尔十进吸光系数 ϵ 为 $2.1 \times 10^4 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ 。厚度 l 为 1.0 cm 的溶液层吸收了入射光强 I_0 的 60%。

3.1 消光度与吸收层厚度之间的关系式是什么?

3.2 缓冲溶液中该酸的阴离子浓度是多少?

3.3 该酸的 pK_a 是多少?

题目译自官方英文原文。

答案

- 3.1 $E = \log_{10}\left(\frac{I_o}{I}\right) = \varepsilon cl$, 其中, 使用题给的 ε 单位时, $c = [A^-]$ 的单位为 mol cm^{-3} 。
- 3.2 $[A^-] \approx 1.9 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ 。
- 3.3 $\text{p}K_a \approx 7.5$ (计算值为 7.54)。

解答

3.1

朗伯-比尔定律给出了消光度 (吸光度) E 与吸光物种的浓度 c 及光程长度 l 之间的关系:

$$E = \log_{10}\left(\frac{I_o}{I}\right) = \varepsilon cl.$$

等价地,

$$I = I_o 10^{-\varepsilon cl}.$$

这里, I_o 和 I 分别为入射光强和透射光强。当 ε 的单位为 $\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ 、 l 的单位为 cm 时, 浓度必须以 mol cm^{-3} 表示, 从而使 E 为无量纲量。

3.2

由于入射光强的 60% 被吸收, 因此透射光强为入射光强的 40%:

$$\frac{I}{I_o} = 0.40, \quad E = -\log_{10}(0.40) = 0.397940.$$

因此,

$$[A^-] = \frac{E}{\varepsilon l} = \frac{0.397940}{(2.1 \times 10^4 \text{ cm}^2 \text{mol}^{-1})(1.0 \text{ cm})} = 1.89495 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}.$$

利用 $1 \text{ L} = 10^3 \text{ cm}^3$,

$$[A^-] = 1.89495 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \approx 1.9 \times 10^{-2} \text{ M}.$$

3.3

将未解离的弱酸记为 HA , 其共轭碱记为 A^- 。题目未指明它们的分子结构, 因此无法给出具体的化学名称和 SMILES。

酸的解离平衡为



其中, H^+ 为氢离子, $[\text{H}^+]$ 。采用浓度近似时,

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}.$$

由分析浓度可得物料衡算式

$$[\text{HA}] + [\text{A}^-] = 2.0 \times 10^{-2} \text{ M}.$$

在减法计算中保留额外位数,

$$[\text{HA}] = 0.0200000 - 0.0189495 = 1.05048 \times 10^{-3} \text{ M.}$$

对平衡表达式取对数，得到

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10} \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \right).$$

因此，

$$\begin{aligned} \text{p}K_a &= 8.8 - \log_{10} \left(\frac{1.89495 \times 10^{-2}}{1.05048 \times 10^{-3}} \right) \\ &= 8.8 - \log_{10}(18.039) \\ &= 7.5438. \end{aligned}$$

因此，按与题给数据一致的精度表示，

$$\boxed{\text{p}K_a \approx 7.5}.$$

解答已与官方解答核对。

题目 4：根据燃烧反应确定气态烃的化学式

将 15 cm^3 气态烃 C_xH_y 与 120 cm^3 氧气混合并点燃。反应结束后，将燃烧后的气体与浓 KOH 水溶液一起振荡。一部分气体被完全吸收，剩余气体的体积为 67.5 cm^3 。剩余气体的温度和压力与原来未燃烧的混合气体相同。

4.1 剩余气体的组成是什么？请说明理由。

4.2 每摩尔烃 C_xH_y 完全燃烧时，物质的量的变化是多少？

4.3 实验中所用烃的化学式是什么？

给出计算步骤。

题目译自官方英文原文。

答案

- 4.1: 忽略残余水蒸气，剩余气体为氧气， O_2 ，SMILES 为 o=o，体积为 67.5 cm^3 。
- 4.2: 计入所有燃烧产物时，每摩尔烃对应的物质的量变化为 $(\frac{y}{4} - 1) \text{ mol}$ 。除去水和二氧化碳后，每摩尔烃对应的实测气体物质的量减少 $(1 + x + \frac{y}{4}) \text{ mol}$ 。
- 4.3: 在通常假定所用物质为普通稳定气态烃的条件下，题目所指的烃是乙烷， C_2H_6 ，SMILES 为 CC。

解答

4.1

完全燃烧生成二氧化碳（ CO_2 ，SMILES 为 o=c=o）和水（ H_2O ，SMILES 为 o）：



认为水在冷却并与浓水溶液接触后已从待测气体中除去。二氧化碳被氢氧化钾（KOH，SMILES 为 [K+].[OH-]）吸收：



生成的盐为碳酸钾， K_2CO_3 ，其离子形式的 SMILES 表示为 [K+].[K+].[O-]C(=O)[O-]。

因此，在这一完全燃烧模型下，剩余气体必定是过量的氧气或未反应的烃。如果氧气已耗尽，则在相同温度和压力下，未反应的烃的体积不可能超过其初始体积 15 cm^3 。由于

$$67.5\text{ cm}^3 > 15\text{ cm}^3,$$

所以氧气是过量的。烃完全燃烧，除去产物后剩下的是**氧气**。

4.2

对于一摩尔烃，由配平的燃烧方程式可得

$$n_{\text{reactants}} = \left(1 + x + \frac{y}{4}\right)\text{mol},$$

同时计入二氧化碳和水时，

$$n_{\text{products}} = \left(x + \frac{y}{2}\right)\text{mol}.$$

因此，将变化量定义为产物的物质的量减去反应物的物质的量，则有

$$\Delta n_{\text{total}} = \left(\frac{y}{4} - 1\right)\text{mol} \quad \text{每摩尔烃对应的变化量.}$$

在解释气体体积实验时，必须区分以下各阶段：

阶段	每摩尔烃对应的气体物质的量变化
燃烧，所有水均保持气态	$\left(\frac{y}{4} - 1\right)\text{mol}$
除去水后、吸收二氧化碳前	$-\left(1 + \frac{y}{4}\right)\text{mol}$
水和二氧化碳均除去后	$-\left(1 + x + \frac{y}{4}\right)\text{mol}$

最后一个表达式适用于实测的初始和最终气体体积。

4.3

在相同温度和压力下，气体体积与物质的量成正比。消耗的氧气体积为

$$V_{\text{O}_2, \text{consumed}} = 120 - 67.5 = 52.5\text{ cm}^3.$$

因此，每摩尔烃消耗氧气

$$\frac{n_{\text{O}_2, \text{consumed}}}{n_{\text{hydrocarbon}}} = \frac{52.5\text{ cm}^3}{15\text{ cm}^3} = 3.5$$

摩尔。由燃烧方程式可得，

$$x + \frac{y}{4} = 3.5,$$

所以

$$4x + y = 14.$$

等价地，利用除去产物后的气体体积收缩量，可得

$$1 + x + \frac{y}{4} = \frac{(15 + 120) - 67.5}{15} = 4.5.$$

对于普通的中性烃, x, y 均为正整数, 且氢原子数的最大值为 $y = 2x + 2$ 。将此上限与 $y = 14 - 4x$ 结合, 得到

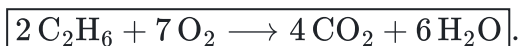
$$14 - 4x \leq 2x + 2 \implies x \geq 2,$$

而 $y > 0$ 要求 $x \leq 3$ 。因此, 形式上可能的解为

$$(x, y) = (2, 6) \text{ 或 } (3, 2).$$

其中, C_2H_6 是普通的稳定气态烃, 即**乙烷**, SMILES 为 cc。形式上的另一种可能 C_3H_2 则要求存在不常见的活泼物种或具有高度张力的物种, 超出了本题初等分析所设定的范围。

乙烷按下式燃烧:



体积检验如下:

$$V_{O_2, \text{consumed}} = \frac{7}{2}(15 \text{ cm}^3) = 52.5 \text{ cm}^3,$$

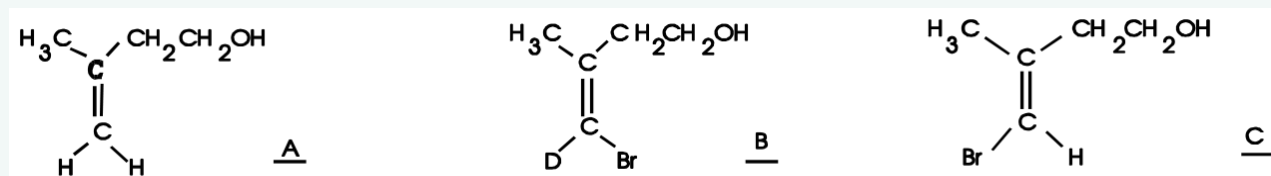
$$V_{O_2, \text{remaining}} = 120 - 52.5 = \boxed{67.5 \text{ cm}^3},$$

与测量结果完全一致。

解答已与官方解答核对。

题目 5: 单氘代烯烃溴化-脱溴化氢反应的立体化学

A 中双键上亚甲基的两个非对映异位氢之一被选择性地用氘取代。经溴化及随后的脱溴化氢反应, 得到



氘代产物 B 和非氘代产物 C。

5.1 根据给定的反应产物, 可推断单氘代 A 具有何种构型?

5.2 解答此题需要写出反应, 并简要论证为什么只生成 B 和 C。

题目译自官方英文原文。

答案

- 5.1 单氘代 A 为 (3Z)-4-氘代-3-甲基丁-3-烯-1-醇, OCC/C(C)=C\[2H]。在图示取向中, D 取代右下方的氢: D 与羟乙基位于双键的同侧。
- 5.2 反式溴化加成生成外消旋的邻二溴化物。随后发生反式消除, 得到:
 - 脱去 HBr: B, (3Z)-4-溴-4-氘代-3-甲基丁-3-烯-1-醇, OCC/C(C)=C(\Br)[2H]。
 - 脱去 DBr: C, (3E)-4-溴-3-甲基丁-3-烯-1-醇, OCC/C(C)=C/Br。

解答

5.1 单氘代 A 的构型

未标记的起始物为 **3-甲基丁-3-烯-1-醇**， $\text{OCCC}(\text{C})=\text{C}$ 。从醇羟基所在的一端对碳链编号，则双键位于 C_3 与 C_4 之间。

第 5.2 部分所确立的立体化学反应过程要求标记后的起始物具有如下排列：

在所给图中的位置	取代基
左上方，位于 C_3 上	CH_3
右上方，位于 C_3 上	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
左下方，位于 C_4 上	H
右下方，位于 C_4 上	D

判定 E/Z 构型时：

- 在 C_3 上， $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 的优先次序高于 CH_3 ：首先比较的原子均为碳，无法区分，继而比较与这些碳原子相连的原子，其列表分别为 (C, H, H) 和 (H, H, H)。
- 在 C_4 上，D 的优先次序高于 H，因为质量较大的同位素优先。

优先次序较高的两个基团位于同侧，因此单氘代 A 具有 Z 构型。

5.2 反应过程及立体化学解释

溴化是**反式加成**，而随后的 E2 消除要求离去的溴与被脱去的氢同位素处于**反式共平面**排列。

溴， BrBr ，按照下列配平的方程式发生加成：

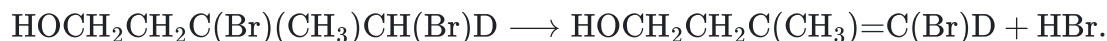


从任一面发生加成，得到外消旋的 **3,4-二溴-4-氘代-3-甲基丁-1-醇**，由以下两种对映异构体组成：

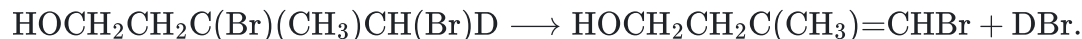
对映异构体	立体化学 SMILES
(3 <i>R</i> , 4 <i>R</i>)	<chem>OCC[C@](C)(Br)[C@H](Br)[2H]</chem>
(3 <i>S</i> , 4 <i>S</i>)	<chem>OCC[C@](C)(Br)[C@@H](Br)[2H]</chem>

连接在 C_3 上的溴与 C_4 上的 H 或 D 一同被消除。为体现原子守恒，下列方程式明确写出了消除生成的酸；在碱性条件下，该酸被碱捕获。

脱去**溴化氢**， Br ，得到 B：



脱去**溴化氘**， $[\text{2H}]\text{Br}$ ，得到 C：



为准确追踪立体化学变化，采用从 C_3 朝 C_4 方向观察的**纽曼投影式**。对于其中一种对映异构体，一个可采取的构象如下：

碳原子	取代基在钟面上的位置
前方， C_3	Br 在 12 点钟方向；甲基在 8 点钟方向；羟乙基在 4 点钟方向
后方， C_4	Br 在 6 点钟方向；H 在 10 点钟方向；D 在 2 点钟方向

这些位置描述的是一个构象；上面的 SMILES 编码的是构型，而非某一特定构象。

消除 H： 旋转后方基团，直至 H 位于 6 点钟方向，与前方的溴呈反式排列。此时，后方的 D 位于 10 点钟方向，后方的 Br 位于 2 点钟方向。因此，消除反应得到的产物按题图的取向表示时，**D 在左下方，Br 在右下方**：恰好就是 **B**。其优先次序较高的基团，即羟乙基与 Br，位于同侧，因此 **B 为 Z 构型**。

消除 D： 改为旋转后方基团，直至 D 位于 6 点钟方向。此时，后方的 Br 位于 10 点钟方向，H 位于 2 点钟方向。消除反应得到的产物中，**Br 在左下方，H 在右下方**：恰好就是 **C**。羟乙基与 Br 位于相反两侧，因此 **C 为 E 构型**。

在每次消除反应中，碱夺取处于反式共平面位置的 H 或 D；相应化学键的电子形成新的 $C_3=C_4$ π 键，同时 C_3-Br 键断裂，释放出溴离子， $[Br^-]$ 。

对于恢复原有双键的消除反应，有两种选择——脱去 H 或脱去 D——每一种选择都唯一确定一种产物的几何构型。互为镜像的另一种二溴化物也生成相同的两种非手性烯烃产物。因此，这一反应过程解释了 **B 和 C** 的生成。若将起始烯烃中的 D 放在相反的一侧，则预测的两种产物的几何构型都会反转，与所给图示矛盾。

解答已与官方解答核对。

题目 6：裂解馏分中的一种 C5 烃：二聚、环氧化与立体异构体

一种在工业上具有应用价值的 C_5 烃 **A** 可通过二聚反应从苯裂解馏分的前馏分中分离出来。该过程可通过在加压下加热至 $140-150^\circ C$ ，或在 $100^\circ C$ 下加热数小时来实现。随后在 $200^\circ C$ 下将其蒸馏出来。在 $20^\circ C$ 下，以二氯甲烷为溶剂，在中性条件（乙酸钠和碳酸钠）下用过氧乙酸处理 **A**，得到产物 **B**。**B** 与碳酸钠水溶液反应，生成两种互为异构体的产物 **C** 和 **D**（分子式为 $C_5H_8O_2$ ）。主要产物 **C** 含有三种化学环境不同的碳原子，而次要产物 **D** 中存在五种化学环境不同的碳原子。**C** 具有手性。

6.1 写出 **A**、**B**、**C** 和 **D** 的结构式，并表示出其立体化学结构。

6.2 上述分离过程所利用的化学反应叫什么名称？

6.3 该二聚反应遵循哪些立体化学规则？

6.4 给出二聚产物的结构。

6.5 给出由 **B** 生成 **C** 和 **D** 的机理。

6.6 **C** 和 **D** 属于哪一种异构体？

6.7 原则上（不考虑能否通过合成获得），**C** 和 **D** 各有多少种可能的立体异构体？给出它们相互之间的立体化学关系，并写出它们的结构式。

题目译自官方英文原文。

答案

- 6.1
 - A：** 环戊-1,3-二烯， C_5H_6 ： $C1=CC=CC1$ 。
 - B：** 环戊二烯单环氧化物，**6-氧杂双环[3.1.0]己-2-烯**， C_5H_6O ，以由 $C1=CC[C@H]2O[C@@H]12$ 和 $C1=CC[C@@H]2O[C@H]12$ 组成的外消旋体形式存在。

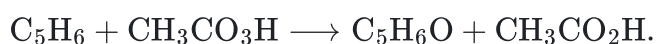
- **C**: 反式-环戊-4-烯-1,3-二醇, $C_5H_8O_2$, 以由 $O[C@@H]1C[C@H](O)C=C1$ 和 $O[C@H]1C[C@H](O)C=C1$ 组成的外消旋体形式存在。
- **D**: 反式-环戊-3-烯-1,2-二醇, $C_5H_8O_2$, 以由 $O[C@H]1[C@H](O)C=CC1$ 和 $O[C@@H]1[C@@H](O)C=CC1$ 组成的外消旋体形式存在。
- **6.2** 狄尔斯-阿尔德 $[4+2]$ 环加成反应, 随后在回收单体时发生逆狄尔斯-阿尔德反应。
- **6.3** 两个组分均发生同面加成, 保留亲二烯体的相对立体化学构型, 二烯须采用 **s-顺式构象**, 并优先生成**内型 (endo)** 加成产物。
- **6.4** 通常的主要二聚产物是外消旋的**内型-双环戊二烯**, $C_{10}H_{12}$:
 $C1=C[C@@H]2[C@H]3C=CC[C@H]3[C@H]1C2$ 及其对映异构体
 $C1=C[C@H]2[C@@H]3C=CC[C@@H]3[C@@H]1C2$ 。
- **6.5** **C** 通过反式烯丙位 S_N2' 开环生成, 同时伴随双键迁移; **D** 通过直接的 S_N2 环氧开环生成。所得醇盐经质子化生成二醇。
- **6.6** **C** 和 **D** 是构造异构体中的位置异构体。
- **6.7** **C** 的构造对应**三种立体异构体**: 一对反式对映异构体和一种顺式内消旋体。**D** 的构造对应**四种立体异构体**: 一对反式对映异构体和一对顺式对映异构体。因此**总共有七种**, 具体列于下文。

解答

6.1 — A、B、C 和 D 的鉴定

根据这种特征性的可逆二聚反应, 可确定 **A** 为**环戊-1,3-二烯**。其共轭二烯体系容易与另一分子自身发生狄尔斯-阿尔德反应。

过氧乙酸 $CC(=O)OO$ 使其中一个双键环氧化, 生成 **B** (环戊二烯单环氧化物) 和乙酸 $CC(=O)O$:



该反应在 $20^\circ C$ 下于二氯甲烷 $ClCCl$ 中进行。中性条件使环氧化物得以保留, 以供随后的水解反应使用。其三元环中的两个碳-氧键位于五元碳环的同一侧。从非手性起始二烯的任一侧进攻, 分别生成 **B** 的两个对映异构体。

水解时, 一分子水 O 加成到环氧化物上:



这一配平的方程式分别适用于 **C** 和 **D** 的生成。

对于 **C**, 将羟基置于五元环的 1 位和 3 位, 将双键置于 4 位和 5 位之间。其碳原子的化学环境为:



因此, 恰有**三种不同的碳原子化学环境**。**反式**构型具有一个可使上述两对碳原子分别互换的二重旋转对称操作, 但仍具有手性。相应的**顺式**构型为内消旋体。因此, 题目所述的手性表明 **C** 为**反式-环戊-4-烯-1,3-二醇**。

对于 **D**, 羟基位于相邻的 1 位和 2 位, 双键位于 3 位和 4 位。五个碳原子的化学环境均不相同:

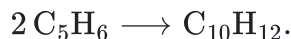
- 两个连接羟基的碳原子与双键的位置关系不同。
- 两个烯碳原子的相邻基团不同。
- 余下的碳原子为亚甲基碳。

环氧化物直接发生反式开环，生成**反式-环戊-3-烯-1,2-二醇**。

绘制任一种实际生成的二醇时，用实楔线表示一个羟基，用虚楔线表示另一个羟基。将两条楔线同时反向，即得到其对映异构体。由于试剂和反应条件均不具有手性，产物为外消旋体；题目中 **C** 具有手性的说法是指其单个分子。

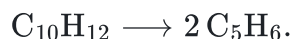
6.2 — 分离所用的反应

该二聚反应是**狄尔斯-阿尔德反应**。一个分子充当共轭二烯，另一个分子中的一个双键充当亲二烯体：



二聚反应在题目给出的条件下实现：在 100°C 下加热数小时，或在加压下加热至 $140\text{--}150^\circ\text{C}$ 。

将分离得到的二聚体加热至约 200°C ，会发生逆反应，即**逆狄尔斯-阿尔德反应**：



重新生成的挥发性单体通过蒸馏除去。

6.3 — 立体化学规则

相关规则如下：

1. **二烯必须采用 s-顺式排列**。环戊二烯中的共轭双键本身就固定在所需的排列方式中。
2. **热环加成对两个组分均为同面加成**。两个新键均在二烯的同一面以及亲二烯体的同一面形成。
3. **相对立体化学构型得到保留**。在亲二烯体中呈顺式关系的基团，在加成产物中仍保持顺式关系。
4. **内型排列在动力学上更有利**。亲二烯体中余下的不饱和部分朝向二烯正在形成的双环骨架，从而产生有利的次级轨道相互作用。

6.4 — 二聚体的结构

产物为**内型-双环戊二烯**，其系统名称为**内型-三环[5.2.1.0^{2,6}]癸-3,8-二烯**。其两个对映异构体的 SMILES 已在答案 6.4 中给出。

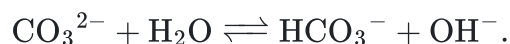
其结构包含：

- 一个降冰片烯骨架。
- 一个沿饱和二碳桥耦合的环戊烯环。
- 两个保留下来的碳-碳双键。
- 相对于降冰片烯的亚甲基桥，耦合的环戊烯环呈**内型**取向。

按照三环体系的编号精确绘图时，应将双键置于 $C_3 = C_4$ 和 $C_8 = C_9$ ，并使耦合的环戊烯环朝向单碳桥。

6.5 — C 和 D 的生成机理

碳酸根离子 $[\text{O}-]\text{C}(=\text{O})[\text{O}-]$ 通过与水的平衡提供氢氧根离子 $[\text{OH}-]$ 。碳酸氢根离子为 $\text{O}=\text{C}(\text{O})[\text{O}-]$ ：



为说明机理，将 **B** 的碳环周边标记为

$$b_1 - b_2 = b_3 - b_4 - b_5 - b_1,$$

其中环氧氧原子桥连 b_1 和 b_5 。将环氧氧原子所在的一面称为上侧。

C 的生成：**烯丙位 S_N2' 开环**

三个电子对的移动同时发生：

1. 氢氧根的一对孤对电子从下侧进攻 b_3 。
2. $b_2 = b_3$ 的 π 电子形成新的 $b_1 = b_2$ 双键。
3. $b_1 - O$ 键断裂，其电子转移至环氧氧原子上。

原来的环氧氧原子仍连接在 b_5 上，形成醇盐。新引入的 b_3 位羟基与其呈**反式**关系。经质子化得到 **C**。

一个代表性的中间体为**反式-3-羟基环戊-4-烯-1-醇负离子**：



最终的环在 1 位和 3 位具有羟基，双键位于 4 位和 5 位之间。

D 的生成：直接 S_N2 开环

氢氧根的一对孤对电子从下侧进攻环氧碳原子 b_1 。与此同时， $b_1 - O$ 键断裂，成键电子移向氧原子。

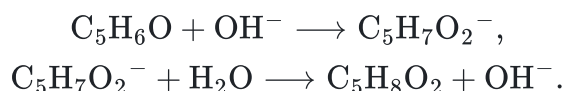
这使受进攻碳原子的构型发生翻转。原来的环氧氧原子仍连接在 b_5 上，因此两个含氧取代基呈**反式**关系。原有的 $b_2 = b_3$ 双键保持原位。

一个代表性的中间体为**反式-2-羟基环戊-3-烯-1-醇负离子**：

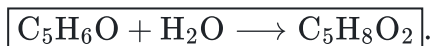


经质子化得到 **D**。

对于任一路径，配平后的各步反应均为



在质子转移步骤中，醇盐的氧原子从水中夺取一个质子，该水分子的 O-H 键电子回到其氧原子上。因此，氢氧根得到再生。净反应为



6.6 — C 与 D 的关系

它们是**构造异构体**，具体而言是**位置异构体**：

- **C** 具有环戊-4-烯-1,3-二醇的连接方式。
- **D** 具有环戊-3-烯-1,2-二醇的连接方式。

它们连接羟基的碳原子之间的连接关系不同，因此 **C** 和 **D** 彼此不是立体异构体。

6.7 — 所有可能的立体异构体

对于 **C**，两个立体中心在构造上等价。形式上的构型 ($1R, 3S$) 和 ($1S, 3R$) 描述的是同一种内消旋化合物。因此存在**三种**立体异构体。

环戊-4-烯-1,3-二醇的立体异构体	立体化学 SMILES	性质
反式-($1R, 3R$)	<chem>O[C@@H]1C[C@H](O)C=C1</chem>	有手性
反式-($1S, 3S$)	<chem>O[C@H]1C[C@H](O)C=C1</chem>	上一异构体的对映异构体
顺式-($1R, 3S$)，与 ($1S, 3R$) 相同	<chem>O[C@@H]1C[C@H](O)C=C1</chem>	无手性，内消旋体

两个反式异构体互为对映异构体。顺式内消旋体与每一个反式异构体均互为非对映异构体。

对于 **D**，双键使两个立体中心在构造上不等价。不存在使这四种构型中任意两种等同的对称性，因此有**四种**立体异构体。

环戊-3-烯-1,2-二醇的立体异构体	立体化学 SMILES	性质
反式-(1 <i>R</i> , 2 <i>R</i>)	<chem>O[C@H]1[C@H](O)C=CC1</chem>	有手性
反式-(1 <i>S</i> , 2 <i>S</i>)	<chem>O[C@@H]1[C@@H](O)C=CC1</chem>	上一异构体的对映异构体
顺式-(1 <i>R</i> , 2 <i>S</i>)	<chem>O[C@H]1[C@@H](O)C=CC1</chem>	有手性
顺式-(1 <i>S</i> , 2 <i>R</i>)	<chem>O[C@@H]1[C@H](O)C=CC1</chem>	上一异构体的对映异构体

D 的每一个顺式异构体与每一个反式异构体均互为非对映异构体。**D** 不存在内消旋体。

在结构图中，**顺式**表示两个羟基位于同一面；**反式**表示它们位于相反的两面。环的构象不会增加构型立体异构体的数目。

$$N_C = 3, \quad N_D = 4, \quad N_{\text{total}} = 7.$$

解答已与官方解答核对。

题目 7：DNA：质量、编码容量与碱基组成

脱氧核糖核酸（DNA）承载着所有生物的遗传程序。人类的遗传程序分布在 23 条染色体上。

7.1 计算一条从地球延伸到月球（340,000 km）的 DNA 链的质量，以克为单位。1,000 个核苷酸对的质量为 1 g。

一个核苷酸对（碱基对）的长度为 0.34 nm。

7.2 估算人类一套染色体中含有多少个核苷酸对。人体细胞能够合成 50,000 种不同的蛋白质，每种蛋白质平均含有 300 个氨基酸。只有 2 % 的 DNA 编码蛋白质。

7.3 噬菌体 M13 的 DNA 具有如下碱基组成：

A: 23 %, T: 36 %, G: 21 %, C: 20 %（摩尔百分比）

这一碱基组成说明该 DNA 具有怎样的结构？

题目译自官方英文原文。

答案

- 7.1:** $1 \times 10^{-3} \text{ g} = 1 \text{ mg}$ ，取 1,000 个核苷酸对的质量为 10^{-18} g 。
- 7.2:** 这套含 23 条染色体的染色体组中有 $\approx 2.3 \times 10^9$ 个核苷酸对；未舍入的估算值为 2.25×10^9 。
- 7.3:** M13 DNA 是单链的：其碱基比例与完全互补的双链分子不相容。

解答

7.1

印出的质量数据（“1 g”）有误；原本应为下列数值，官方解答也采用了这一数值：

$$m(1,000 \text{ 个核苷酸对}) = 10^{-18} \text{ g}.$$

将地月距离换算为纳米：

$$L = 340,000 \text{ km} \times 10^{12} \frac{\text{nm}}{\text{km}} = 3.4 \times 10^{17} \text{ nm}.$$

由于每个核苷酸对贡献的长度为 0.34 nm，核苷酸对的数量为

$$N = \frac{3.4 \times 10^{17} \text{ nm}}{0.34 \text{ nm/pair}} = 1.0 \times 10^{18} \text{ 对}.$$

因此，

$$m = (1.0 \times 10^{18} \text{ 对}) \left(\frac{10^{-18} \text{ g}}{10^3 \text{ 对}} \right) = \boxed{1 \times 10^{-3} \text{ g}}.$$

7.2

每个氨基酸由一个含三个核苷酸的密码子编码。因此，含有 300 个氨基酸残基的蛋白质需要在其编码链上有约

$$300 \times 3 = 900$$

个核苷酸，对应于双链 DNA 的 **900 个碱基对**。

对于 50,000 种不同的蛋白质，编码所需的碱基对总数为

$$N_{\text{coding}} = 50,000 \times 300 \times 3 = 4.5 \times 10^7 \text{ 个碱基对}.$$

这占全部 DNA 的 $2\% = 0.02$ ：

$$0.02 N_{\text{total}} = 4.5 \times 10^7.$$

所以，

$$N_{\text{total}} = \frac{4.5 \times 10^7}{0.02} = 2.25 \times 10^9 \approx \boxed{2.3 \times 10^9 \text{ 个碱基对}}.$$

这是题目所述 23 条染色体中的总数。无需再乘以二：一个碱基对已经包含两条链上互补的核苷酸。在这一估算的精度下，忽略终止密码子。

7.3

四种碱基的名称列于下表；SMILES 描述的是游离碱基。

符号	碱基	SMILES
A	腺嘌呤	<chem>Nc1ncnc2[nH]cnc12</chem>
T	胸腺嘧啶	<chem>Cc1c[nH]c(=O)[nH]c1=O</chem>
G	鸟嘌呤	<chem>Nc1nc2[nH]cnc2c(=O)[nH]1</chem>
C	胞嘧啶	<chem>Nc1cc[nH]c(=O)n1</chem>

在完全互补的双链 DNA 中，腺嘌呤与胸腺嘧啶配对，鸟嘌呤与胞嘧啶配对。因此，将两条链都计入时，必须有

$$n_A = n_T, \quad n_G = n_C.$$

然而，所给组成却为

$$x_A = 23\% \neq 36\% = x_T, \quad x_G = 21\% \neq 20\% = x_C.$$

尤其是腺嘌呤与胸腺嘧啶含量之间的较大差异，与完全互补的双链结构不相容。因此，题目预期的结构结论为

M13 DNA 是单链的。

仅凭这一组成无法确定该链是环状还是线状。无法根据这些百分比写出完整 DNA 的 SMILES：还缺少其核苷酸序列及连接关系。SMILES 也不指定其三维构象。

解答已与官方解答核对。

题目 8：一种镇痛肽的氨基酸序列

肽中氨基酸的序列可以通过化学方法与酶法相结合来确定。所研究的肽在人体内具有镇痛作用。

a) 将该肽置于 6 M HCl 中，在 110°C 下水解，随后分析释放的氨基酸，得到 Gly、Leu 以及芳香族氨基酸 Phe、Tyr 的摩尔比为 2 : 1 : 1 : 1。

b) 使该肽与 2,4-二硝基氟苯 (DNFB) 反应，随后进行水解和色谱分析，得到酪氨酸的衍生物。

c) 用胰凝乳蛋白酶进行部分水解，得到 Leu、Tyr 和一个较小的肽。将这个肽水解后，鉴定出 Gly 和 Phe，其比例为 2 : 1。胰凝乳蛋白酶是一种蛋白酶，能够切断芳香族氨基酸之后的肽键。

问题：

8.1 根据所给信息确定氨基酸序列。

8.2 写出酪氨酸的 DNFB 衍生物和丹磺酰衍生物的结构式。与 DNFB 修饰相比，丹磺酰化有什么优点？

丹磺酰指 5-N,N-二甲氨基萘-4-磺酰基。

8.3 在一种具有相同生物活性的类似肽中，亮氨酸被甲硫氨酸取代。从这两种氨基酸的化学结构出发，解释为什么这种替换不会导致生物活性丧失。

题目译自官方英文原文。

答案

- 8.1 从 N 端到 C 端的序列为 Tyr-Gly-Gly-Phe-Leu，称为亮氨酸脑啡肽。

SMILES: N[C@@H](Cc1ccc(O)cc1)C(=O)NCC(=O)NCC(=O)N[C@@H](Cc1ccccc1)C(=O)N[C@@H](CC(C)C)C(=O)O

- 8.2 用于 N 端测序的衍生物为：

N^{α} -(2,4-二硝基苯基)-L-酪氨酸，其中酪氨酸的氨基氮原子与二硝基苯环直接成键。

SMILES: N(c1ccc([N+](=O)[O-])cc1[N+](=O)[O-])[C@@H](Cc1ccc(O)cc1)C(=O)O

N^{α} -丹磺酰-L-酪氨酸，其中含有磺酰胺连接。按照丹磺酰的通常定义：

SMILES: CN(C)c1cccc2c(S(=O)(=O)N[C@@H](Cc3ccc(O)cc3)C(=O)O)cccc12

丹磺酰衍生物具有强荧光，可实现灵敏度高得多的检测，因此只需更少量的肽即可进行测序。下文将讨论题目印刷文本中丹磺酰的位次编号。

- **8.3 L-亮氨酸**, $\text{N}[\text{C}@\text{H}](\text{CC}(\text{C})\text{C})\text{C}(=\text{O})\text{O}$, 和 **L-甲硫氨酸**, $\text{N}[\text{C}@\text{H}](\text{CCSC})\text{C}(=\text{O})\text{O}$, 均具有不带电、以疏水性为主且体积相近的侧链。因此, 二者之间的替换可以保留生物活性所需的相互作用。

解答

8.1 — 序列的确定

氨基酸组成为:

残基	在五肽中的数目	游离氨基酸: 名称及 SMILES
Gly	2	甘氨酸: $\text{NCC}(=\text{O})\text{O}$
Leu	1	L-亮氨酸: $\text{N}[\text{C}@\text{H}](\text{CC}(\text{C})\text{C})\text{C}(=\text{O})\text{O}$
Phe	1	L-苯丙氨酸: $\text{N}[\text{C}@\text{H}](\text{Cc1ccccc1})\text{C}(=\text{O})\text{O}$
Tyr	1	L-酪氨酸: $\text{N}[\text{C}@\text{H}](\text{Cc1ccc(O)cc1})\text{C}(=\text{O})\text{O}$

DNFB 与游离的 **N 端氨基** 反应。因此, 水解后鉴定出其酪氨酸衍生物, 说明 **Tyr 位于 N 端**。

胰凝乳蛋白酶在芳香族残基的 C 端一侧切断肽键。这里的芳香族残基是 Tyr 和 Phe。

1. 在 N 端 Tyr 紧接其后的肽键处切割, 会释放出游离 Tyr。
2. 游离 Leu 必定是 **C 端残基**: 位于肽链内部的 Leu 不可能作为单个氨基酸释放, 因为这需要切断 Leu 之后的肽键, 与所述酶的专一性不符。
3. 因此, 末端 Leu 紧前方的肽键必定位于一个芳香族残基之后。Tyr 已位于 N 端, 所以该残基是 Phe。
4. 剩余片段含有两个 Gly 和一个 Phe。由于 Phe 必须位于该片段的末端, 其顺序为 **Gly-Gly-Phe**。

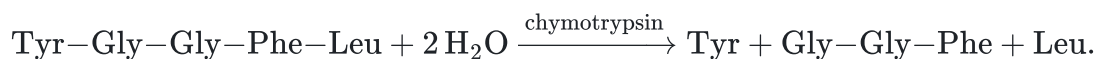
因此, 切割模式为



较小的肽为 **甘氨酸甘氨酸-L-苯丙氨酸**:



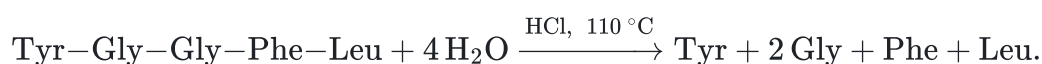
每水解一个肽键, 就消耗一分子水, H_2O 。用序列缩写表示具有游离末端的肽, 配平后的酶促水解反应为



较小的肽水解得到



这与观察到的 2 : 1 比例一致。原肽完全水解时, 四个肽键断裂:



这些配平反应式采用中性分子形式; 在强酸性的水解混合物中, 氨基会被质子化。

8.2 — 结构及丹磺酰化的优点

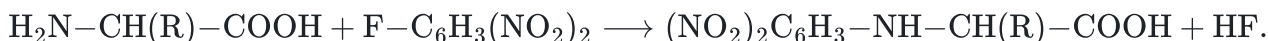
用 R 表示酪氨酸的侧链,



其中酚羟基 OH 位于 CH_2 基团的**对位**。

DNFB 衍生物。所用试剂为 **1-氟-2,4-二硝基苯**, Fc1ccc([N+](=O)[O-])cc1[N+](=O)[O-]。

氨基氮原子通过亲核芳香取代反应取代氟原子。以中性形式表示的反应为



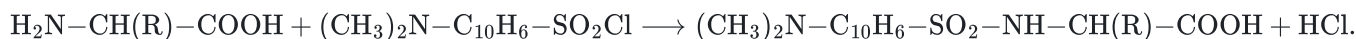
形式上的副产物为**氟化氢**, F; 在衍生化过程中, 碱将其中和。

绘制产物时, 将酪氨酸的氨基氮原子直接连接到苯环的 **1 位**碳原子上, 并在苯环的 **2 位**和 **4 位**连接硝基。氮原子保留一个氢原子, 且在这一 N^α 标记结构中, 酪氨酸的酚羟基仍然存在。

丹磺酰衍生物。通常所指的**丹磺酰氯**, 即 **5-(二甲氨基)萘-1-磺酰氯**, 其 SMILES 为:

CN(C)c1cccc2c(S(=O)(=O)Cl)cccc12

氨基氮原子取代硫原子上的氯原子, 形成磺酰胺:



形式上的副产物为**氯化氢**, Cl, 它同样被碱中和。

绘制通常所指的丹磺酰酪氨酸时, 将二甲氨基置于萘环的 **5 位**碳原子上, 将磺酰基置于 **1 位**碳原子上。后者含有两个 $\text{S}=\text{O}$ 键, 并通过一个 $\text{S}-\text{NH}$ 键与酪氨酸的氨基氮原子相连。

在肽测序中, 这些反应在残基仍属于肽链的一部分时标记 N 端氮原子。随后的水解释放出被标记的氨基酸。

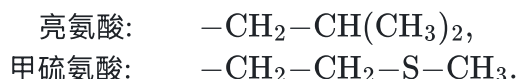
丹磺酰化的优点在于其**强荧光**, 使其能够在远低于有色二硝基苯基衍生物所需的浓度下被检测到。

然而, 题目指定的是 **5-(二甲氨基)萘-4-磺酰基**。若按字面理解, 这会得到另一种位置异构体, 其中两个取代基处于邻位。相应的 N^α -[**5-(二甲氨基)萘-4-磺酰基**]-L-酪氨酸为:

CN(C)c1cccc2cccc(S(=O)(=O)N[C@@H](Cc3ccc(O)cc3)C(=O)O)c12

8.3 — 为什么甲硫氨酸可以替代亮氨酸

侧链分别为



二者都是柔性的、以疏水性为主且大小相近的基团。甲硫氨酸含有一个**不带电的硫醚基团**, 不会引入带电侧链。

这种替换保留了肽的主链, 并且可以维持与受体之间相似的疏水接触。因此, 用甲硫氨酸替换末端亮氨酸后仍能保留镇痛活性, 在化学上是合理的。

解答已与官方解答核对。