

IChO 1985

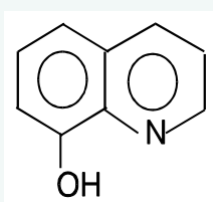
理论题与解答 · 捷克斯洛伐克布拉迪斯拉发 · 8 道理论题及完整解答

eulersolve.org/icho/1985/

题目 1: 用8-羟基喹啉和溴酸盐测定铝

将0.5284 g含铝合金试样制成溶液。随后使其中的铝以8-羟基喹啉铝的形式沉淀。分离沉淀，将其溶于盐酸，再用含有溴化钾的溴酸钾标准溶液滴定所生成的8-羟基喹啉。溴酸钾标准溶液的浓度为0.0200 M，滴定消耗了17.40 cm³该溶液。反应产物为8-羟基喹啉的二溴代衍生物。

8-羟基喹啉的结构式为：



铝的相对原子质量为26.98。

问题：

- 1.1 写出铝(III)离子与8-羟基喹啉反应的配平方程式，并清楚地表示产物的结构。
- 1.2 指出沉淀过程中形成的化合物所属的类型。
- 1.3 写出生成溴的反应的配平方程式。
- 1.4 写出溴与8-羟基喹啉反应的配平方程式。
- 1.5 计算铝离子与溴酸根离子的物质的量之比。
- 1.6 计算合金中铝的质量百分含量。

题目译自官方英文原文。

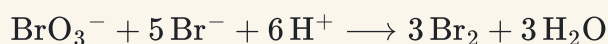
答案

- 1.1

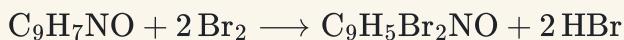


沉淀为三(喹啉-8-氧基)合铝，其中三个双齿配体通过氧原子和氮原子配位；其结构及SMILES见下文。

- 1.2 螯合物，具体而言，是具有三个五元螯合环的中性配合物。
- 1.3



• 1.4



有机产物为**5,7-二溴喹啉-8-醇**，SMILES为Oc1c(Br)cc(Br)c2cccnc12。

• 1.5

$$n(\text{Al}^{3+}) : n(\text{BrO}_3^-) = 1 : 2$$

• 1.6

$$\text{铝含量} = 0.888\% \text{ (质量分数)}$$

解答

1.1 — 沉淀及结构

8-羟基喹啉，也称喹啉-8-醇或羟基喹啉，其分子式为 $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$ ，SMILES为Oc1cccc2cccnc12。其羟基失去质子后，形成喹啉-8-氧负离子， $\text{C}_9\text{H}_6\text{NO}^-$ ，SMILES为[O-]c1cccc2cccnc12。

每个配体通过两个配位原子与铝结合：

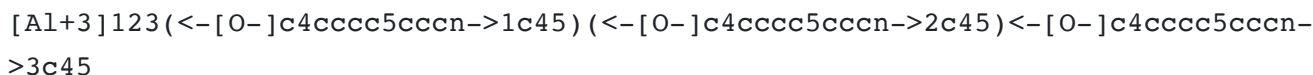
- 带负电荷的酚氧原子；
- 利用其孤电子对配位的喹啉氮原子。

三个各带一个单位负电荷的配体中和一个铝(III)离子 Al^{3+} 的电荷，该离子的SMILES为[Al+3]。因此，



其中，氢离子（即质子）的SMILES为[H+]。

产物为**三(喹啉-8-氧基)合铝**，也称8-羟基喹啉铝。明确表示全部六条配位原子与金属之间的键的扩展SMILES如下：



这里的箭头表示从配位原子指向铝的配位键。

绘制产物结构时，将铝置于中心，并在其周围放置三个喹啉-8-氧负离子配体。将**每个**配体的氧原子和氮原子均连接到同一个铝中心。每个配体按铝—氧—碳—8—碳—8a—氮的顺序形成一个五元环。六个配位原子构成畸变八面体配位构型。题目未指定任何特定的几何异构体或旋光异构体。

1.2 — 化合物类型

产物是**螯合物**。螯合配体通过至少两个配位原子与同一个金属离子结合，形成包含该金属的环。这里，每个喹啉-8-氧负离子配体都是双齿配体，三个这样的配体形成三个螯合环。

1.3 — 溴的生成

在酸性溶液中，溴酸根离子将溴离子氧化为溴。涉及的物种为溴酸根离子，SMILES为[O-][Br](=O)=O；溴离子，[Br-]；溴，BrBr；以及水，O。

溴酸根离子中溴的氧化数为+5，因此将其还原至氧化数为零需要五个电子。五个初始氧化数均为-1的溴离子提供这些电子。用水配平氧原子，用质子配平氢原子，得到



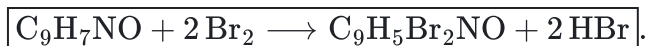
因此，一摩尔溴酸根离子生成三摩尔溴。

1.4 — 8-羟基喹啉的溴化

羟基使喹啉环系中的苯环部分活化，更易发生亲电取代反应。溴化发生在**7位和5位**，分别为羟基的邻位和对位。

产物为**5,7-二溴-8-羟基喹啉**，也称5,7-二溴喹啉-8-醇，SMILES为Oc1c(Br)cc(Br)c2cccnc12。其结构保留了原有的喹啉骨架和8位羟基，5位和7位的氢原子被溴原子取代。

每次取代消耗一个溴分子，并生成一个溴化氢分子，其SMILES为[H]Br。因此，



因此，一摩尔8-羟基喹啉消耗**两摩尔溴**。

1.5 — 铝与溴酸根的物质之比

用酸溶解沉淀时，每个铝离子对应释放三个8-羟基喹啉分子。将释放出的配体表示为中性形式，



这三个配体分子中的每一个都消耗两个溴分子。因此，

$$n(\text{Br}_2) = 2 n(\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}) = 6 n(\text{Al}^{3+}).$$

由1.3部分可知，

$$n(\text{Br}_2) = 3 n(\text{BrO}_3^-).$$

令这些表达式相等，得到

$$6 n(\text{Al}^{3+}) = 3 n(\text{BrO}_3^-),$$

所以

$$\boxed{n(\text{Al}^{3+}) : n(\text{BrO}_3^-) = 1 : 2}.$$

1.6 — 铝的质量百分含量

溴酸盐溶液的体积为

$$V = 17.40 \text{ cm}^3 = 0.01740 \text{ L}.$$

所消耗的溴酸根离子的物质的量为

$$n(\text{BrO}_3^-) = cV = (0.0200 \text{ mol L}^{-1})(0.01740 \text{ L}) = 3.48 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

利用铝与溴酸根的1 : 2物质的量之比，

$$n(\text{Al}) = \frac{3.48 \times 10^{-4}}{2} = 1.74 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

所给的相对原子质量对应的摩尔质量为 26.98 g mol^{-1} 。保留额外位数以避免中间计算的舍入误差，

$$m(\text{Al}) = (1.74 \times 10^{-4} \text{ mol})(26.98 \text{ g mol}^{-1}) = 0.00469452 \text{ g}.$$

因此，

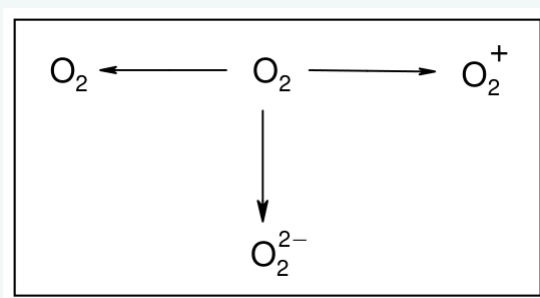
$$\text{铝的质量百分含量} = \frac{0.00469452 \text{ g}}{0.5284 \text{ g}} \times 100\% = 0.8884406\%.$$

溴酸盐浓度具有三位有效数字，因此最终结果为

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：双氧物种 O_2^+ 、 O_2^- 和 O_2^{2-} ：键级、原子间距与键能

可以制备含有 O_2^- 、 O_2^{2-} 甚至 O_2^+ 离子的化合物。这些离子通常在各种反应中由氧分子形成，如下图所示：



2.1 明确指出上述哪些反应对应于氧分子的氧化，哪些对应于氧分子的还原。

2.2 对图中的每一种离子，写出一种含有该离子的化合物的化学式。

2.3 已发现图中的一种物种具有抗磁性。它是哪一种？

2.4 抄写下表：

物种	键级	原子间距	键能
O_2			
O_2^+			
O_2^-			
O_2^{2-}			

上述物种中 $\text{O}-\text{O}$ 的原子间距分别为 112、121、132 和约 149 pm。将这些数值填入表中相应的列。

1 pm = 10^{-12} m。

2.5 其中三个键能 $E_{\text{O}-\text{O}}$ 的数值约为 200、490 和 625 kJ mol⁻¹。其中一种物种的键能数值尚不确定，因此未予给出。将这些数值填入表中相应的空格。

2.6 确定各物种的键级，并将答案填入表中。

2.7 能否制备含有 F_2^{2-} 离子的化合物？说明理由。

题目译自官方英文原文。

答案

- 2.1 氧化： $\text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_2^+ + \text{e}^-$ 。还原： $\text{O}_2 + \text{e}^- \longrightarrow \text{O}_2^-$ 和 $\text{O}_2 + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{O}_2^{2-}$ 。
- 2.2 合适的化合物有超氧化钾 KO_2 、过氧化钠 Na_2O_2 和六氟合铂(V)酸氧酰 O_2PtF_6 。它们的 SMILES 在解答中给出。
- 2.3 过氧根离子 O_2^{2-} 具有抗磁性。

- 2.4 原子间距：O₂, 121 pm; O₂⁺, 112 pm; O₂⁻, 132 pm; O₂²⁻, 约 149 pm。
- 2.5 按照下文讨论的过氧根单键的数值归属：O₂, 约 490 kJ mol⁻¹; O₂⁺, 约 625 kJ mol⁻¹; O₂²⁻, 约 200 kJ mol⁻¹。超氧根的键能数值未指定。
- 2.6 键级：O₂, 2; O₂⁺, 2.5; O₂⁻, 1.5; O₂²⁻, 1。
- 2.7 理论预测不存在稳定、独立且具有化学键的 F₂²⁻ 离子：其键级为零。还原会生成两个彼此分离的氟离子。

解答

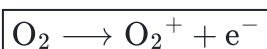
2.1 — 氧化与还原

各氧物种的名称及其形式上的 SMILES 表示如下：

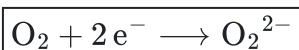
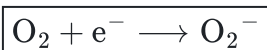
物种	名称	SMILES
O ₂	氧分子	O=O
O ₂ ⁺	氧酰离子	[O+]=O
O ₂ ⁻	超氧根离子	[O-][O]
O ₂ ²⁻	过氧根离子	[O-][O-]

这些 SMILES 指定了形式上的连接关系和电荷。它们并不表示分子轨道理论中的分数键级，也不表示电子在分子轨道之间的分布。特别是，O=O 并未指定氧分子的三重态基态。

氧化是失去电子，因此氧酰离子的形成属于氧化：



还原是得到电子。因此，任一种阴离子的形成都属于还原：



每个方程式都满足氧原子数守恒和总电荷守恒。

2.2 — 含有这些离子的化合物

对于每种离子，各举一例如下：

离子	化合物化学式	化合物名称	SMILES
O ₂ ⁻	KO ₂	超氧化钾	[K+]·[O-][O]
O ₂ ²⁻	Na ₂ O ₂	过氧化钠	[Na+]·[Na+]·[O-][O-]
O ₂ ⁺	O ₂ PtF ₆	六氟合铂(V)酸氧酰	[O+]=O·F[Pt-](F)(F)(F)(F)F

电荷平衡分别为 +1 - 1 = 0、2(+1) - 2 = 0 和 +1 - 1 = 0。

在最后一种化合物中，抗衡离子为六氟合铂(V)酸根 [PtF₆]⁻，用 F[Pt-](F)(F)(F)(F)F 表示。其六个氟配体在铂周围呈八面体配位。该 SMILES 并未指定这一几何构型或晶格；在这种以共价键表示的 SMILES 中，铂上的形式电荷并不是其氧化态。

2.3 — 抗磁性

这四种氧物种的低能分子轨道均已填满。它们的磁性差异源于两个简并的反键 π_{2p}^* 轨道。

中性氧分子在这些轨道中有两个电子。根据洪特规则，它们以平行自旋分别占据不同的轨道。移去一个电子得到氧酰离子；加入一个或两个电子则分别得到超氧根或过氧根：

物种	两个 π^* 轨道的占据情况	未成对电子数	磁性
O_2	$(\uparrow)(\uparrow)$	2	顺磁性
O_2^+	$(\uparrow)(\text{空})$	1	顺磁性
O_2^-	$(\uparrow\downarrow)(\uparrow)$	1	顺磁性
O_2^{2-}	$(\uparrow\downarrow)(\uparrow\downarrow)$	0	抗磁性

因此，只有过氧根离子的所有电子都已成对：

$$O_2^{2-} \text{ 具有抗磁性.}$$

2.4 — 原子间距

从反键轨道中移去一个电子会使键增强并缩短。向反键轨道中加入电子会使键减弱并伸长。因此，

$$r(O_2^+) < r(O_2) < r(O_2^-) < r(O_2^{2-}).$$

将给定的原子间距按从小到大的顺序对应分配，得到

$$\begin{aligned} r(O_2^+) &= 112 \text{ pm}, \\ r(O_2) &= 121 \text{ pm}, \\ r(O_2^-) &= 132 \text{ pm}, \\ r(O_2^{2-}) &\approx 149 \text{ pm}. \end{aligned}$$

2.5 — 键能

预期的键强弱顺序与键长顺序相反：

$$E(O_2^+) > E(O_2) > E(O_2^-) > E(O_2^{2-}).$$

通常将约 490 kJ mol^{-1} 归属于氧分子的双键，将约 625 kJ mol^{-1} 归属于更强的氧酰离子中的键。将约 200 kJ mol^{-1} 归属于过氧根的单键后，超氧根一项的数值则不予指定：

$$\begin{aligned} E(O_2^+) &\approx 625 \text{ kJ mol}^{-1}, \\ E(O_2) &\approx 490 \text{ kJ mol}^{-1}, \\ E(O_2^{2-}) &\approx 200 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

键级与键能之间并不存在可用来确定键能数值的精确比例关系，因此不应通过插值计算缺失的数值。

2.6 — 键级

对于这些氧物种，价电子的分子轨道组态可写为

$$(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_z})^2(\pi_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p}^*)^n,$$

其中最后一项表示两个简并的反键 π^* 轨道的总占据电子数。

成键电子有八个，反键电子有 $2 + n$ 个。因此，

$$\text{键级} = \frac{N_{\text{bonding}} - N_{\text{antibonding}}}{2} = \frac{8 - (2 + n)}{2}.$$

对于 O_2 、 O_2^+ 、 O_2^- 和 O_2^{2-} ， n 的值分别为 2, 1, 3, 4。因此，

$$\begin{aligned} \text{O}_2 : \quad & \frac{8-4}{2} = 2, \\ \text{O}_2^+ : \quad & \frac{8-3}{2} = 2.5, \\ \text{O}_2^- : \quad & \frac{8-5}{2} = 1.5, \\ \text{O}_2^{2-} : \quad & \frac{8-6}{2} = 1. \end{aligned}$$

采用 2.5 中的键能数值归属，填好的表格如下：

物种	键级	原子间距 / pm	键能 / kJ mol ⁻¹
O ₂	2	121	约 490
O ₂ ⁺	2.5	112	约 625
O ₂ ⁻	1.5	132	未指定
O ₂ ²⁻	1	约 149	约 200

2.7 — 假设的双氟二价阴离子

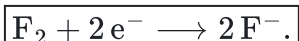
氟分子 F₂ 的 SMILES 为 FF，有十四个价电子。其成键轨道中含有八个电子，反键轨道中含有六个电子，因此

$$\text{氟分子的键级 } F_2 = \frac{8-6}{2} = 1.$$

加入两个电子会填满剩余的反键 $\sigma_{2p_z}^*$ 轨道。于是，假设的双氟二价阴离子的键级为

$$\text{双氟二价阴离子的键级 } F_2^{2-} = \frac{8-8}{2} = 0.$$

此时不存在共价成键带来的净稳定作用，而且彼此分离还能减轻阴离子之间的排斥。因此，预期化合物中含有的是单独的氟离子 F⁻，其 SMILES 为 [F-]，而不是稳定且具有化学键的双氟二价阴离子。配平后的总还原反应为



恰当的产物表示为 [F-].[F-]：两个彼此分离的氟离子，它们之间没有化学键。

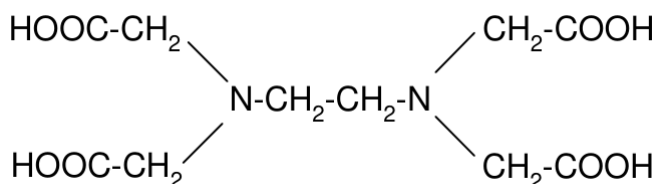
解答已与官方解答核对。

题目 3：硫酸钙的溶解度与钙-EDTA 配合物

硫酸钙是一种微溶化合物。其溶度积为：

$$K_s(\text{CaSO}_4) = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 6.1 \times 10^{-5}$$

乙二胺四乙酸（EDTA）的分子式为 C₁₀H₁₆N₂O₈，其结构为：



这种酸的阴离子 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8^{4-}$ 与钙离子形成稳定的配合物 $\text{CaC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8^{2-}$ 。该配离子的稳定常数为：

$$K = \frac{[\text{CaC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8^{4-}]} = 1.0 \times 10^{11}$$

EDTA 在强碱性溶液中完全电离。其电离方程式为：



问题：

3.1 计算硫酸钙饱和溶液中钙离子的浓度。

3.2 计算 0.1 M $\text{Na}_2(\text{CaC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8)$ 溶液中游离 Ca^{2+} 阳离子的浓度。忽略配体的任何质子化作用。

3.3 在 1 升 0.1 M $\text{Na}_4\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8$ 的强碱性溶液中，能溶解多少摩尔硫酸钙？

所得溶液中钙离子和硫酸根离子的浓度各为多少？

3.4 假设配离子 $[\text{CaC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8]^{2-}$ 近似呈八面体构型，提出其结构。

3.5 你在 4) 中提出的结构是否具有旋光性？

如果你的回答是“是”，请画出另一种旋光异构体（对映异构体）的结构。

3.6 解释为什么阴离子 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8^{4-}$ 形成的配合物特别稳定。

题目译自官方英文原文。

答案

- 3.1: $[\text{Ca}^{2+}] = 7.8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 。
- 3.2: $[\text{Ca}^{2+}] = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ 。
- 3.3: 约有 0.10 mol 溶解。所得溶液中游离离子的浓度为 $[\text{Ca}^{2+}] \approx 6.1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ 和 $[\text{SO}_4^{2-}] \approx 0.10 \text{ mol L}^{-1}$ 。计入少量额外溶解后，溶解量为 0.100606... mol，硫酸根离子浓度以 mol L^{-1} 为单位时具有相同的数值。
- 3.4: 钙(II)-EDTA 离子 $[\text{Ca}(\text{EDTA})]^{2-}$ 中，EDTA 通过两个互为顺式的氮配位原子和四个羧酸根氧配位原子与钙结合，形成近似八面体构型的六齿配合物。其立体化学 SMILES 和绘图说明见下文。
- 3.5: 是。所提出的结构具有手性，存在一个与其不能重合的镜像对映异构体，具体见下文。外消旋混合物的净旋光度为零。
- 3.6: 其特别高的稳定性源于螯合效应、六个配位原子与金属之间的相互作用、五个五元螯合环，以及钙与带负电荷的氧配位原子之间有利的吸引作用。

解答

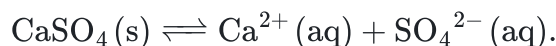
用 Y^{4-} 表示乙二胺四乙酸根离子，用 $[\text{CaY}]^{2-}$ 表示其钙配合物。

相关物种的名称和 SMILES 如下。硫酸钙条目表示一个离子化学式单位，而非一个独立分子或其晶格。

物种	名称	SMILES
$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$	乙二胺四乙酸	<chem>O=C(O)CN(CC(=O)O)CCN(CC(=O)O)CC(=O)O</chem>
Y^{4-}	乙二胺四乙酸根离子	<chem>O=C([O-])CN(CC(=O)[O-])CCN(CC(=O)[O-])CC(=O)[O-]</chem>
Ca^{2+}	钙(II)离子	<chem>[Ca+2]</chem>
SO_4^{2-}	硫酸根离子	<chem>[O-]S(=O)(=O)[O-]</chem>
CaSO_4	硫酸钙	<chem>[Ca+2].[O-]S(=O)(=O)[O-]</chem>

3.1 — 硫酸钙饱和溶液

溶解平衡为



设其在水中的摩尔溶解度为 s_0 。每溶解一摩尔硫酸钙，就产生各一摩尔的两种离子，因此

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = s_0.$$

于是

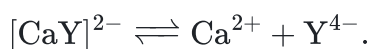
$$s_0^2 = K_s, \quad s_0 = \sqrt{6.1 \times 10^{-5}} = 7.810 \dots \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

因此，

$$[\text{Ca}^{2+}] = 7.8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

3.2 — 钙-EDTA 配合物的解离

平衡为



设配合物的分析浓度为 $C = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ，已解离部分的浓度为 x 。忽略配体的质子化作用，有

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{Y}^{4-}] = x, \quad [[\text{CaY}]^{2-}] = C - x.$$

由给定的生成常数可得

$$K = \frac{C - x}{x^2}, \quad Kx^2 + x - C = 0.$$

由于配合物非常稳定， $x \ll C$ ，因此

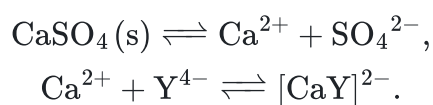
$$x \simeq \sqrt{\frac{C}{K}} = \sqrt{\frac{0.1}{1.0 \times 10^{11}}} = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}.$$

这里 $x/C = 10^{-5}$ ，所以相对于 C 忽略 x 是合理的。

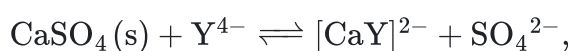
$$[\text{Ca}^{2+}] = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}.$$

3.3 — 在强碱性 EDTA 溶液中的溶解

溶解和配合物的形成同时发生：



将两式相加可得



其平衡常数为

$$K_{\text{net}} = K_s K = (6.1 \times 10^{-5})(1.0 \times 10^{11}) = 6.1 \times 10^6.$$

因此，配合物的形成大大促进了溶解。

假设存在过量固体，且溶液体积保持为 1 L。定义

$$c = [\text{Ca}^{2+}], \quad b = [[\text{CaY}]^{2-}], \quad \ell = [\text{Y}^{4-}], \quad s = [\text{SO}_4^{2-}],$$

并设配体的总浓度为 $C_L = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ 。

配体和钙的物料平衡关系为

$$b + \ell = C_L, \quad s = b + c.$$

平衡方程为

$$cs = K_s, \quad b = Kc\ell.$$

将配体的物料平衡关系与配合物生成关系结合，可得

$$b = \frac{C_L K c}{1 + K c}.$$

因此，游离钙离子浓度的精确方程为

$$c \left(c + \frac{C_L K c}{1 + K c} \right) = K_s.$$

几乎所有 EDTA 都形成了配合物，因此先取 $b \simeq C_L$ 。则

$$c(c + C_L) \simeq K_s,$$

从而

$$c \simeq \frac{\sqrt{C_L^2 + 4K_s} - C_L}{2} = 6.0632 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}.$$

这一近似是自洽的，因为

$$Kc \simeq 6.1 \times 10^7 \gg 1.$$

事实上，剩余的游离配体浓度仅为

$$\ell = \frac{C_L}{1 + Kc} \simeq 1.65 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}.$$

使用完整的物料平衡关系可得以下数值，保留额外位数仅用于显示这一微小修正：

$$\begin{aligned} c &= 0.000606323725 \dots \text{ mol L}^{-1}, \\ b &= 0.0999999998351 \dots \text{ mol L}^{-1}, \\ s &= b + c = 0.100606322076 \dots \text{ mol L}^{-1}. \end{aligned}$$

于是

$$n(\text{CaSO}_4) = sV = 0.100606322076 \dots \text{ mol} \approx 0.10 \text{ mol}.$$

所求的游离离子浓度为

$$\boxed{[\text{Ca}^{2+}] \approx 6.1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}},$$
$$\boxed{[\text{SO}_4^{2-}] \approx 0.10 \text{ mol L}^{-1}}.$$

已溶解的钙的总浓度为 s ，而游离钙离子浓度仅为 c 。

3.4 — 钙-EDTA 离子的结构

EDTA 提供六个配位原子：

- 两个叔胺氮原子，各提供一对孤电子。
- 四个羧酸根基团各提供一个氧原子。

因此，它作为**六齿配体**参与配位。在题目规定的八面体模型中，这六个配位原子占据钙周围的六个顶点。两个氮配位原子互为顺式，使它们之间的乙撑桥能够形成一个五元螯合环。

可按以下方式精确绘制结构。将钙置于原点，以 xy 平面作为纸面， $+z$ 方向朝向观察者。将两个氮配位原子标记为 N_A, N_B ；将连接于各氮原子的支臂上的两个氧配位原子分别标记为 O_{A1}, O_{A2} 和 O_{B1}, O_{B2} 。

配位原子	在对映异构体 A 中的位置
N_A	$+x$ ：右方
N_B	$+y$ ：上方
O_{A1}	$-y$ ：下方
O_{A2}	$+z$ ：朝向观察者
O_{B1}	$-x$ ：左方
O_{B2}	$-z$ ：纸面后方

画出钙与全部六个配位原子之间的键，对朝前的氧使用实楔形键，对朝后的氧使用虚楔形键。通过 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 桥连接两个氮原子。将每个氮原子分别通过独立的 $\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}^-$ 支臂连接到为其指定的两个氧配位原子。在此模型中，各支臂上的羰基氧不参与配位。

钙(II)-乙二胺四乙酸根配离子，对映异构体 A 的配位 SMILES 为：

```
[Ca@OH1+2]12345<-N(CC(=O)[O-]->2)(CC(=O)[O-]->3)CCN->4(CC(=O)[O-]->1)CC(=O)[O-]->5
```

这里，箭头表示从配位原子指向金属的配位键，@OH1 是扩展 SMILES 的八面体立体化学描述符。该表示法规定了连接关系和构型，但未规定精确的键长、螯合环的褶曲或对正八面体的偏离。

3.5 — 旋光性与另一对映异构体

是。上述排列具有手性：在保持配体连接关系不变的情况下，无论如何旋转整个配合物，都无法使其与镜像重合。这两种相反的配位构型构成一对 Δ/Λ 对映异构体。

要画出另一对映异构体，将整个结构以纸面为镜面进行反射：

- 保持 N_A, N_B, O_{A1} 和 O_{B1} 位于所述位置。
- 将 O_{A2} 置于纸面后方，即 $-z$ 方向。
- 将 O_{B2} 置于朝向观察者的一侧，即 $+z$ 方向。
- 保持所有氮原子与支臂之间的连接关系，并将相应的配体骨架作镜像反射。

这样，朝前与朝后的氧配位原子交换位置，与其相连的支臂也相应地作镜像反射。

钙(II)-乙二胺四乙酸根配离子，对映异构体 B 的配位 SMILES 为：

```
[Ca@OH2+2]12345<-N(CC(=O)[O-]->2)(CC(=O)[O-]->3)CCN->4(CC(=O)[O-]->1)CC(=O)[O-]->5
```

对于这一相同的 SMILES 原子顺序，将 @OH1 改为 @OH2 即表示相反的八面体构型。这两种对映异构体组成的外消旋混合物不具有旋光性。

3.6 — 特别高的稳定性的来源

主要原因是螯合效应。

一个 EDTA 离子产生六个配位原子与金属之间的相互作用，并形成五个五元螯合环：其中四个涉及羧酸根支臂，一个涉及两个氮原子之间的乙撑桥。这些环的大小有利于结合，同时不会产生过大的环张力。

第一个配位原子结合后，其余配位原子便被保持在钙附近。因此，它们的结合属于分子内过程，避免了将多个独立配体带到金属附近时反复付出的平动熵代价。结合还会将配位的溶剂分子释放到周围溶液中，从而可能提供有利的熵贡献。

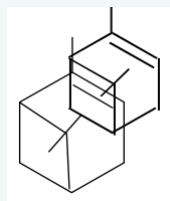
最后，钙是硬路易斯酸，易于与带负电荷的氧配位原子结合。这些相互作用与螯合效应共同解释了其很大的生成常数。

结果已与主办方公布的官方答案核对。

题目 4： α -蒎烯外消旋化的动力学

在约 200 °C 的温度下，可以通过测量旋光度来跟踪气相中蒎烯的外消旋化过程。

例如，若取 α -蒎烯的 (+)-对映异构体



两种对映异构体（旋光异构体）之间就会逐渐建立平衡。正、逆两个反应均为一级反应。

1927 年，D. F. Smith 在研究 α -蒎烯的外消旋化时获得了以下数据：

T/K	α_1	α_2	t/min
490.9	32.75	18.01	579
490.9	29.51	15.59	587
503.9	30.64	8.74	371
505.4	12.95	8.05	120
510.1	23.22	6.15	216

α_1 和 α_2 是以旋光仪刻度单位表示的旋光度； t 是两次测量之间经过的时间。

问题：

4.1 外消旋化反应的平衡常数是多少？

对应的 $\Delta_r G^\circ$ （外消旋化）是多少？

在动态平衡状态下，正、逆反应速率常数 k_1 和 k_{-1} 之间有什么关系？

4.2 写出蒎烯外消旋化的速率方程。

推导一个关系式，使其能够利用表中所给数据计算 (+)-对映异构体转化为 (-)-对映异构体的速率常数。

4.3 计算表中所给四个温度下该反应的速率常数。

4.4 计算该反应活化能的平均值。应取至少三个温度下所得数值的平均值，或使用作图法。

提示：

若某物质浓度的降低遵循以下速率方程：

$$-\frac{dc}{dt} = k(2c - \text{常数})$$

则浓度随时间的变化关系为：

$$\ln \frac{2c_0 - \text{常数}}{2c - \text{常数}} = 2kt$$

其中， c_0 是 $t = 0$ 时的初始浓度。

题目译自官方英文原文。

答案

- 4.1: $K = 1$, $\Delta_r G^\circ = 0$, 且 $k_1 = k_{-1} \equiv k$ 。
- 4.2: 设 c_+ 和 c_- 为两种对映异构体的浓度，且 $C = c_+ + c_-$ ，则

$$-\frac{dc_+}{dt} = k(c_+ - c_-) = k(2c_+ - C), \quad \boxed{k = \frac{1}{2t} \ln \frac{\alpha_1}{\alpha_2}}.$$

- 4.3: 单向转化的速率常数为：

T/K	k/min^{-1}	k/s^{-1}
490.9	5.30×10^{-4}	8.83×10^{-6}
503.9	1.69×10^{-3}	2.82×10^{-5}
505.4	1.98×10^{-3}	3.30×10^{-5}
510.1	3.08×10^{-3}	5.13×10^{-5}

490.9 K 下的数值是两次测定结果的平均值。

- 4.4: 利用全部四个温度的数据进行阿伦尼乌斯直线拟合，得到

$$\boxed{E_a \approx 189 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

解答

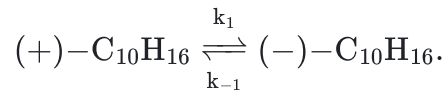
4.1

这两种物质分别为：

- (+)-(1R,5R)- α -蒎烯，记作 P_+ : CC1=CC[C@H]2C[C@@H]1C2(C)C。
- (-)-(1S,5S)- α -蒎烯，记作 P_- : CC1=CC[C@@H]2C[C@H]1C2(C)C。

SMILES 指定绝对构型；+ 和 - 符号表示实测旋光度的正负，而 SMILES 并不编码旋光度的正负。

它们相互转化的配平反应式为



在非手性环境中，对映异构体具有相等的标准摩尔吉布斯能。因此，

$$\Delta_r G^\circ = \mu_-^\circ - \mu_+^\circ = 0.$$

利用

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

可得

$$\boxed{K = 1}.$$

因此，平衡混合物中两种对映异构体的含量相等：

$$c_{+,eq} = c_{-,eq}.$$

动态平衡时，正、逆反应速率相等：

$$k_1 c_{+,eq} = k_{-1} c_{-,eq}.$$

因此，

$$\boxed{k_1 = k_{-1} \equiv k}.$$

4.2

(+)-对映异构体的净消耗速率为

$$-\frac{dc_+}{dt} = k_1 c_+ - k_{-1} c_-.$$

由于两个速率常数均等于 k ，

$$-\frac{dc_+}{dt} = k(c_+ - c_-).$$

总浓度保持不变：

$$C = c_+ + c_-, \quad c_- = C - c_+.$$

因此，所求的浓度变化速率方程为

$$\boxed{-\frac{dc_+}{dt} = k(2c_+ - C)}.$$

在温度和光程固定时，两种对映异构体对旋光度的贡献大小相等、方向相反。因此，设比例常数为 β ，则

$$\alpha = \beta(c_+ - c_-) = \beta(2c_+ - C).$$

求导并代入速率方程，得到

$$\frac{d\alpha}{dt} = 2\beta \frac{dc_+}{dt} = -2k\beta(2c_+ - C) = -2k\alpha.$$

在时间间隔为 t 的两次测量之间积分，得到

$$\ln \frac{\alpha_2}{\alpha_1} = -2kt,$$

或

$$\boxed{\alpha_2 = \alpha_1 e^{-2kt}}, \quad \boxed{k = \frac{1}{2t} \ln \frac{\alpha_1}{\alpha_2}}.$$

因子 2 至关重要：旋光度以常数 $k_1 + k_{-1} = 2k$ 衰减，而所求的单向转化速率常数为 k 。两次测量均不必对应于初始纯对映异构体的状态。

4.3

例如，由第一次实验可得

$$k = \frac{\ln(32.75/18.01)}{2(579 \text{ min})} = 5.16387 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}.$$

将同一表达式用于每一行数据，得到以下中间结果：

T/K	t/min	$\ln(\alpha_1/\alpha_2)$	k/min^{-1}
490.9	579	0.597976	5.16387×10^{-4}
490.9	587	0.638100	5.43526×10^{-4}
503.9	371	1.254396	1.69056×10^{-3}
505.4	120	0.475424	1.98093×10^{-3}
510.1	216	1.328562	3.07537×10^{-3}

490.9 K 下两次测定结果的算术平均值为

$$\begin{aligned} \bar{k} &= \frac{5.16387 \times 10^{-4} + 5.43526 \times 10^{-4}}{2} \text{ min}^{-1} \\ &= 5.29956 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1} \\ &\approx \boxed{5.30 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}}. \end{aligned}$$

其余三个数值保留三位有效数字后为

$$\boxed{\begin{aligned} k(503.9 \text{ K}) &= 1.69 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}, \\ k(505.4 \text{ K}) &= 1.98 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}, \\ k(510.1 \text{ K}) &= 3.08 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}. \end{aligned}}$$

将这些数值除以 60，即可换算为 s^{-1} 。

4.4

阿伦尼乌斯方程为

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right).$$

因此，绘制

$$y = \ln\left(\frac{k}{1 \text{ min}^{-1}}\right) \quad \text{对} \quad x = \frac{1}{T}$$

的关系图，应得到一条直线，其斜率为

$$m = -\frac{E_a}{R}.$$

采用 490.9 K 下的平均速率常数，四个作图点为：

$1/T \text{ (K}^{-1}\text{)}$	$\ln[k/(1 \text{ min}^{-1})]$
0.002037075	-7.542716
0.001984521	-6.382695
0.001978631	-6.224188
0.001960400	-5.784329

这些点接近一条下降的直线。通过不加权最小二乘拟合，以数值方式实现作图法，得到

$$y = 38.8473 - (2.27775 \times 10^4 \text{ K})x.$$

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

$$\begin{aligned} E_a &= -Rm \\ &= (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(2.27775 \times 10^4 \text{ K}) \\ &= 1.89372 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}. \end{aligned}$$

因此,

$$E_a \approx 189 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

解答已与官方解答核对。

题目 5：锌－硫酸银原电池的热力学

在若干温度下测量了下列电池的平衡电动势，



测量结果列于下表：

$t / ^\circ\text{C}$	10	20	30
E / V	1.5784	1.5675	1.5566

问题：

5.1 写出该原电池中发生的反应的方程式。

5.2 求温度 $T = 298 \text{ K}$ 时的电池电动势。

5.3 求电池反应的 $\Delta_r G_{298}$ 。

5.4 求电池反应的 $\Delta_r H_{298}$ 。

题目译自官方英文原文。

答案

- 5.1 $\text{Zn(s)} + 2 \text{Ag}^+(\text{aq}) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Ag(s)}$ ，等价地，
 $\text{Zn(s)} + \text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \longrightarrow \text{ZnSO}_4(\text{aq}) + 2 \text{Ag(s)}$ 。
- 5.2 $E_{298} = 1.5622 \text{ V}$ ，或近似为 1.562 V 。
- 5.3 $\Delta_r G_{298} = -301.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。
- 5.4 $\Delta_r H_{298} \approx -364.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

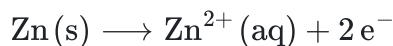
这些摩尔量均对应于所写的反应，即消耗一摩尔锌的反应。

解答

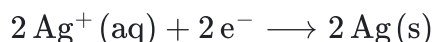
5.1

对于所写的电池，电动势为正意味着左侧锌电极上发生氧化反应，右侧银电极上发生还原反应。

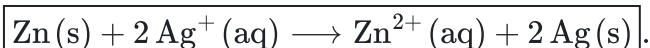
阳极：



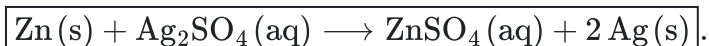
阴极：



将两个半反应相加，得到



因此，按所写反应计，转移的电子数为 $n = 2$ 。硫酸根离子是旁观离子，因此用盐表示的等价反应方程式为



其中的离子种类为锌(II)离子 $[\text{Zn}^{+2}]$ 、银(I)离子 $[\text{Ag}^{+}]$ 和硫酸根离子 $[\text{O-}]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}]$ 。盐为硫酸锌 $[\text{Zn}^{+2}] \cdot [\text{O-}]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}]$ 和硫酸银(I) $[\text{Ag}^{+}] \cdot [\text{O-}]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}]$ 。这些以不相连的离子表示的 SMILES 指明了组成；它们不表示溶液中的水合或离子缔合情况。

5.2

电动势降低 0.0109 V 对应于温度每升高 10°C 。因此，我们在测量范围内进行线性插值：

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{1.5566 - 1.5784}{303.15 - 283.15} = -1.090 \times 10^{-3} \text{ V K}^{-1}.$$

在 $T = 298 \text{ K}$ 时， $t = 24.85^{\circ}\text{C}$ 。因此

$$\begin{aligned} E_{298} &= 1.5675 + (-1.090 \times 10^{-3})(298 - 293.15) \\ &= 1.5622135 \text{ V}. \end{aligned}$$

所以，

$$\boxed{E_{298} = 1.5622 \text{ V}}.$$

若采用通常的近似 $298 \text{ K} \approx 25^{\circ}\text{C}$ ，则得到 1.56205 V；两个结果均约为 1.562 V。

5.3

对于可逆原电池，

$$\Delta_r G = -nFE.$$

采用标准法拉第常数 $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ ，

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{298} &= -2(96485)(1.5622135) \text{ J mol}^{-1} \\ &= -301460 \text{ J mol}^{-1}. \end{aligned}$$

因此，

$$\boxed{\Delta_r G_{298} = -301.5 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

这是在指定溶液浓度下的反应吉布斯能。

5.4

在恒压且组成固定的条件下，

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T}\right)_p = -\Delta_r S.$$

因此，对 $\Delta_r G = -nFE$ 求导，得到

$$\Delta_r S = nF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p.$$

由此可得，

$$\Delta_r S_{298} = 2(96485)(-1.090 \times 10^{-3}) = -210.3373 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

利用 $\Delta_r H = \Delta_r G + T\Delta_r S$,

$$\begin{aligned}\Delta_r H_{298} &= -301.4603 + 298(-0.2103373) \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -364.1409 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

因此，

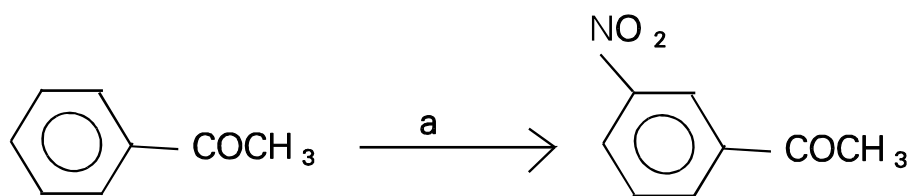
$$\boxed{\Delta_r H_{298} \approx -364.1 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

负号表明该电池反应是放热反应。

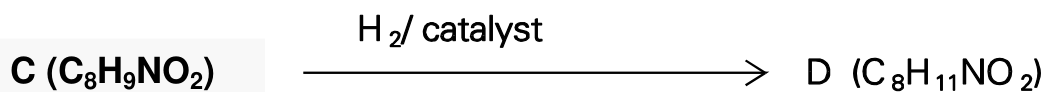
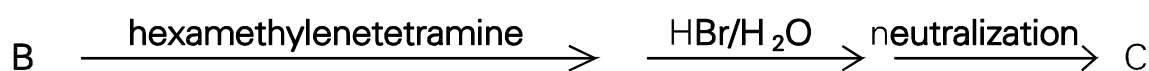
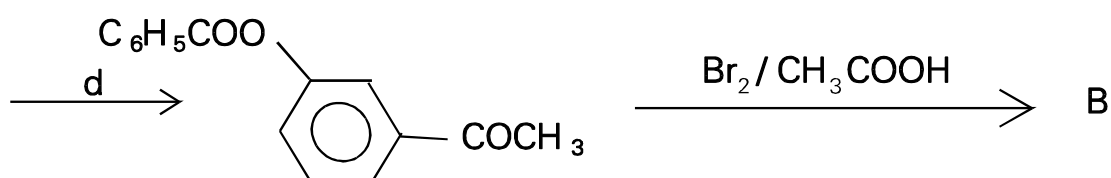
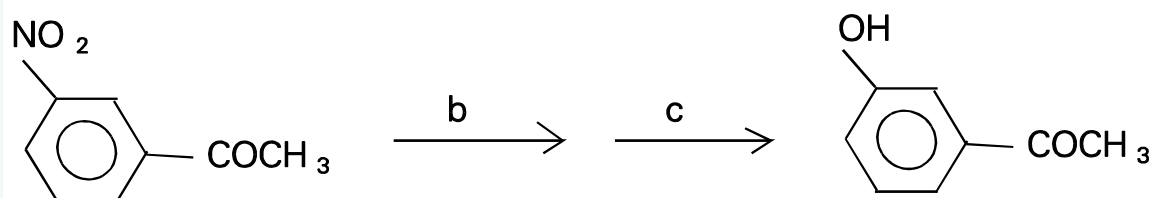
解答已与官方解答核对。本解答与官方解答不同之处，均为官方解答中的错误或印刷错误。

题目 6：由苯乙酮合成具有拟交感作用的2-苯基乙胺衍生物

以下反应路线描述了一种以2-苯基乙胺为骨架、具有拟交感作用的化合物 **D** 的合成。



A Acetophenone



问题：

6.1 步骤 a、b、c 和 d 中使用了哪些试剂？

6.2 写出化合物 B、C 和 D 的结构式。

6.3 能否通过苯酚、乙酰氯与 AlCl_3 的反应制备 3-羟基苯乙酮？说明理由。

6.4 写出化合物 C 分别与 a) 10% HCl 和 b) 10% NaOH 反应所生成的化合物的化学式。

6.5 在化合物 D 的结构式中用星号标出手性中心。

6.6 写出化合物 D 的 (R) 对映异构体的空间结构式。

题目译自官方英文原文。

答案

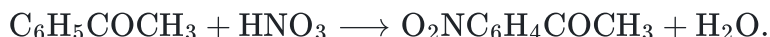
- **6.1 a:** 浓硝酸 $O=[N+]([O-])O$ 和浓硫酸 $OS(=O)(=O)O$ 。 **b:** 铁 $[Fe]$ 和盐酸 Cl 。 **c:** 在 $0-5^{\circ}C$ 下使用亚硝酸钠 $[Na+].[O-]N=O$ 和盐酸, 随后与水 O 一起加热。 **d:** 苯甲酰氯 $O=C(Cl)c1ccccc1$ 和氢氧化钠 $[Na+].[OH-]$ 。
- **6.2 B:** 苯甲酸3-(2-溴乙酰基)苯酯, $O=C(CBr)c1cccc(OC(=O)c2ccccc2)c1$, 分子式为 $C_{15}H_{11}BrO_3$ 。 **C:** 2-氨基-1-(3-羟基苯基)乙-1-酮, $NCC(=O)c1cccc(O)c1$, 分子式为 $C_8H_9NO_2$ 。 **D:** 2-氨基-1-(3-羟基苯基)乙-1-醇 (去甲苯福林), $NCC(O)c1cccc(O)c1$, 分子式为 $C_8H_{11}NO_2$ 。
- **6.3** 不能。酚羟基使苯环上的乙酰化发生在邻位和对位; 这条路线无法制得所需的间位异构体。
- **6.4 a:** C 的盐酸盐, $[NH3+]CC(=O)c1cccc(O)c1.[Cl-]$, 化学式为 $C_8H_{10}ClNO_2$ 。 **b:** 3-(2-氨基乙酰基)苯酚钠, $NCC(=O)c1cccc([O-])c1.[Na+]$, 化学式为 $C_8H_8NNaO_2$ 。
- **6.5** 唯一的手性中心是苣位上连有醇羟基的碳原子:
$$HO-C_6H_4-C^*H(OH)-CH_2NH_2$$
苯环上的两个取代基处于间位。
- **6.6** (1R)-2-氨基-1-(3-羟基苯基)乙-1-醇: $NC[C@H](O)c1cccc(O)c1$ 。其 Fischer 投影式中, 3-羟基苯基位于上方, 氨基位于下方, 羟基位于左侧, 氢位于右侧。

解答

在以下缩写反应式中, 除明确注明邻位或对位的情形外, 每个 C_6H_4 环上的两个取代基均处于间位。

6.1 — 试剂与转化

步骤 a: 硝化。 苯乙酮 $CC(=O)c1ccccc1$ 用浓硝酸和浓硫酸进行硝化:



乙酰基吸引电子, 是使苯环钝化的间位定位基。因此, 主要产物为 **3-硝基苯乙酮**, $CC(=O)c1cccc([N+](=O)[O-])c1$ 。

步骤 b: 硝基的还原。 铁和盐酸将硝基还原为氨基, 同时保留酮基。在酸性介质中, 产物为 **3-氨基苯乙酮盐酸盐**, $CC(=O)c1cccc([NH3+])c1.[Cl-]$:

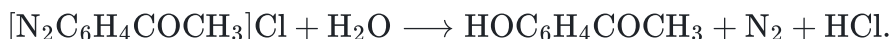


该还原反应的无机产物为**氯化亚铁**, $[Fe+2].[Cl-].[Cl-]$ 。

步骤 c: 重氮化后水解。 亚硝酸钠和盐酸在 $0-5^{\circ}C$ 下将芳香氨基转化为重氮基:



中间体为**氯化3-乙酰基苯重氮盐**, $CC(=O)c1cccc([N+]#N)c1.[Cl-]$ 。加热其水溶液, 使重氮基被羟基取代:



由此得到 **3-羟基苯乙酮**, $CC(=O)c1cccc(O)c1$ 。其他产物包括**氯化钠** $[Na+].[Cl-]$ 和**氮气** $N\#N$ 。

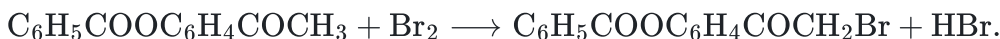
步骤 d: 通过苯甲酰化进行保护。 苯甲酰氯与氢氧化钠水溶液使酚羟基转化为苯甲酸酯:



产物为**苯甲酸3-乙酰基苯酯**, CC(=O)c1cccc(OC(=O)c2ccccc2)c1。苯甲酰化保护了酚羟基, 并减弱了它对芳环溴化反应的强烈活化作用。

6.2 — B、C 和 D 的确定

B 的生成。 溴 BrBr 在乙酸 CC(=O)O 中通过烯醇中间体使酮的 α 碳原子发生溴化:

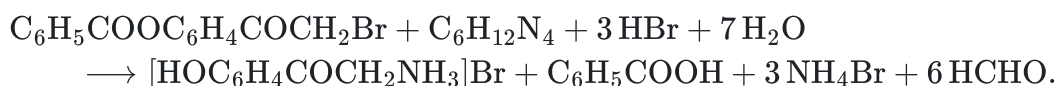


因此, **B** 是 α -溴代酮, 即**苯甲酸3-(2-溴乙酰基)苯酯**。同时生成的产物为溴化氢, 在水溶液中以**氢溴酸** Br 的形式存在。

C 的生成。 六亚甲基四胺 C1N2CN3CN1CN(C2)C3 参与 **Delépine 合成**: 笼状结构中的一个氮原子取代溴甲基中的溴离子, 随后经酸性水解释放出伯胺。

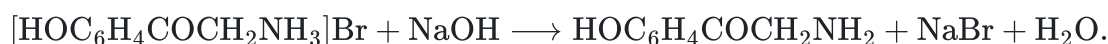
酸性水溶液处理还会使酚羟基上的苯甲酸酯保护基水解。题目给出的 **C** 的分子式要求发生这一脱保护过程: 其中不含苯甲酰基的七个碳原子。

与六亚甲基四胺反应并经酸性水解的配平总反应式为



生成的有机盐为 **C** 的**氢溴酸盐**, [NH3+]CC(=O)c1cccc(O)c1.[Br-]。其他水解产物为**苯甲酸** O=C(O)c1ccccc1、**溴化铵** [NH4+].[Br-] 和**甲醛** C=O。

中和后释放出 **C**; 使用氢氧化钠时, 相应的反应式为



此处的**溴化钠**为 [Na+].[Br-]。因此,



其分子式为 C8H9NO2, 与题目所给的一致。

D 的生成。 用**氢气** [H][H] 进行催化加氢, 将酮还原为仲醇:



因此,



加上两个氢原子使 C8H9NO2 变为 C8H11NO2, 与所给分子式相符。使用非手性催化剂时, 平面羰基的还原会得到外消旋混合物。

6.3 — 为什么苯酚的直接乙酰化不能得到所需的异构体

所提出的试剂为**苯酚** Oc1ccccc1、**乙酰氯** CC(=O)Cl 和**氯化铝** Cl[Al](Cl)Cl。

酚羟基使芳香亲电取代反应发生在邻位和对位。因此, 该反应无法建立3-羟基苯乙酮所需的间位关系。

可能首先发生 O-乙酰化, 生成**乙酸苯酯** CC(=O)Oc1ccccc1:



氯化铝可促进该酯发生 Fries 重排:

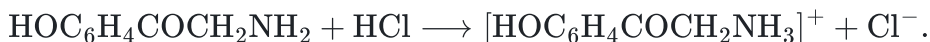


所得的苯环乙酰化产物为 **2-羟基苯乙酮** CC(=O)c1ccccc1O 和/或 **4-羟基苯乙酮** CC(=O)c1ccc(O)cc1。

题目给出的合成路线则通过苯乙酮的硝化建立间位关系，再将硝基取代基转化为羟基。

6.4 — C 与酸和碱的反应

a) 与10%盐酸反应：氨基被质子化，生成 **C 的盐酸盐**：



其结构为 [NH3+]CC(=O)c1cccc(O)c1.[Cl-]；酚羟基保持中性。

b) 与10%氢氧化钠反应：酚羟基失去质子，生成 **3-(2-氨基乙酰基)苯酚钠**：



其结构为 NCC(=O)c1cccc([O-])c1.[Na+]；氨基保持中性。

6.5 — 手性中心

羰基还原后形成的碳原子连接着四个不同的取代基：

- 羟基；
- 氢；
- 氨甲基；
- 3-羟基苯基。

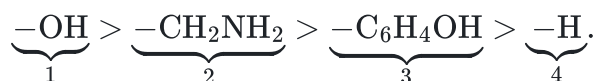
因此，它是唯一的手性中心：



将星号标在与苯环及醇羟基直接相连的侧链碳原子上。

6.6 — R 对映异构体的空间结构式

根据 Cahn-Ingold-Prelog 规则，该立体中心上各基团的优先次序为



两个以碳原子相连的基团需在下一层比较中区分：氨甲基碳原子所连接的原子列表为 (N, H, H)，而芳环碳原子的列表为 (C, C, C)，其中计入了芳香多重键的重复原子。氮的优先级高于碳，因此氨甲基的优先次序为2。

在 **Fischer 投影式**中，将：

- 3-羟基苯基置于上方；
- 氨甲基置于下方；
- 羟基置于左侧；
- 氢置于右侧。

水平键朝向观察者，竖直键背向观察者。1 → 2 → 3 的顺序在纸面上呈逆时针方向；由于氢朝向观察者，将该方向反转后得到 **R 构型**。

相应的立体化学 SMILES 为 NC[C@H](O)c1cccc(O)c1，表示 **(1R)-2-氨基-1-(3-羟基苯基)乙-1-醇**。

结果已与主办方公布的官方答案核对。

题目 7：丙醛的羟醛反应：中间体与速率方程

丙醛 **A** 在氢氧化钠的水-乙醇溶液中反应，生成化合物 **B**，后者易脱水生成化合物 **C** ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$)。

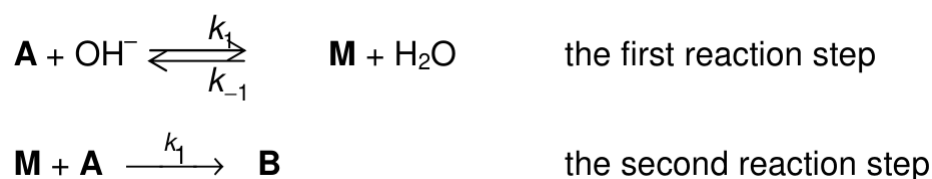
问题：

7.1 写出物质 **B** 和 **C** 的结构式。

7.2 写出丙醛 **A** 在氢氧根离子作用下形成的中间体 **M** 的化学式。

7.3 写出中间体 **M** 的两个最重要的共振式，并标出非键合电子对和电荷分布。

7.4 丙醛 **A** 与氢氧化钠反应生成物质 **B** 的过程可用下列反应示意图表示：



物质 **B** 的生成速率由下式给出：

$$v = k_2[\text{M}][\text{A}] \quad (1)$$

上述各个 k 值为各反应步骤的速率常数。

假设中间体 **M** 的浓度很小，且在反应过程中保持恒定，用一个包含常数 k_1 、 k_{-1} 和 k_2 所对应各项的方程表示这一条件。

$$\frac{d[\text{M}]}{dt} = 0 \quad (2)$$

由方程 2 推导出 **M** 的浓度表达式，然后将其代入方程 1 中的 $[\text{M}]$ 。由此得到方程 3，即物质 **B** 生成的完整速率方程。

若假设第二个反应步骤为速率决定步骤，则整理方程 3 可得到速率方程，即方程 4。

写出方程 2、3 和 4。

7.5 确定方程 4 所描述反应的总反应级数。

题目译自官方英文原文。

答案

- 7.1 **B** 为 3-羟基-2-甲基戊醛， $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHO}$ ，SMILES 为 CCC(O)C(C)C=O。**C** 为 2-甲基-2-戊烯醛， $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO}$ ，SMILES 为 CCC=C(C)C=O。题目未指定它们的立体化学。
- 7.2 **M** 为丙醛的烯醇负离子， $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^-$ ，可表示为 $\text{CH}_3-\text{CH}^--\text{CH}=\text{O}$ ，SMILES 为 C[CH-]C=O。

- 7.3 它的两个主要共振贡献式为



它们的 SMILES 分别为 c[CH-]C=O 和 CC=C[O-]。在以碳为负电荷中心的贡献式中， α 碳上有一对孤电子对并带有 -1 电荷，氧上有两对孤电子对。在以氧为负电荷中心的贡献式中，氧上有三对孤电子对并带有 -1 电荷。

- 7.4 显式写出溶剂水：

$$\frac{d[\text{M}]}{dt} = k_1[\text{A}][\text{OH}^-] - k_{-1}[\text{M}][\text{H}_2\text{O}] - k_2[\text{M}][\text{A}] = 0. \quad (2)$$

因此

$$[\text{M}] = \frac{k_1[\text{A}][\text{OH}^-]}{k_{-1}[\text{H}_2\text{O}] + k_2[\text{A}]},$$

且

$$v = \frac{k_1 k_2 [\text{A}]^2 [\text{OH}^-]}{k_{-1} [\text{H}_2\text{O}] + k_2 [\text{A}]} \quad (3)$$

当 $k_2[\text{A}] \ll k_{-1}[\text{H}_2\text{O}]$ 时，

$$v \simeq \frac{k_1 k_2}{k_{-1} [\text{H}_2\text{O}]} [\text{A}]^2 [\text{OH}^-] = k_{\text{obs}} [\text{A}]^2 [\text{OH}^-]. \quad (4)$$

也可将恒定的水浓度并入逆反应速率常数。

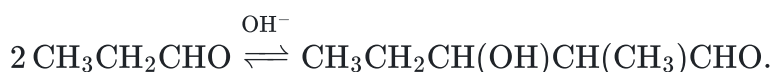
- 7.5 在溶剂组成固定时，总反应级数为三级：对丙醛为二级，对氢氧根离子为一级。

解答

7.1 — 确定 B 和 C

丙醛 A 为 CH3CH2CHO，SMILES 为 ccc=O。它含有 α 氢，因此能够发生碱催化的自身羟醛加成。氢氧化钠的 SMILES 为 [Na+].[OH-]，它提供氢氧根离子，其 SMILES 为 [OH-]。

一个丙醛分子的 α 碳与另一个丙醛分子的羰基碳成键。第一个分子保留其醛基；第二个分子的羰基转化为醇羟基。配平后的总加成反应为



从产物的醛基碳开始编号，得到



因此，B 为 **3-羟基-2-甲基戊醛**，SMILES 为 ccc(O)c(C)c=O，分子式为 C6H12O2。

脱水时脱去 3 号碳上的羟基和 2 号碳上的一个氢，形成与醛基共轭的双键：

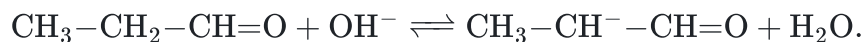


水的 SMILES 为 O。有机产物 C 为 **2-甲基-2-戊烯醛**，SMILES 为 ccc=C(C)c=O。其分子式为 C6H10O，与题目给出的分子式一致。

题目确定了原子的连接关系，但未指定 B 的两个立体中心的构型，也未指定 C 的 *E/Z* 构型。因此，SMILES 中不指定这些立体化学特征。

7.2 — 中间体 M 的形成

氢氧根离子从与醛基相邻的碳上夺取一个质子：



生成的丙醛的烯醇负离子 **M** 的分子式为 $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^-$ ，其以碳为负电荷中心的表示形式为 $\text{C}[\text{CH}^-]\text{C}=\text{O}$ 。

从电子转移的角度看，氢氧根离子的一对孤电子对与 α 氢形成键，而断裂的碳—氢键中的电子保留在共轭的烯醇负离子体系中。

7.3 — 共振式、孤电子对与电荷

丙醛的烯醇负离子的两个主要贡献式为



孤电子对和形式电荷的具体分布如下：

贡献式	SMILES	α 碳上的孤电子对数	氧上的孤电子对数	形式负电荷
以碳为负电荷中心的丙醛烯醇负离子	<chem>C[CH-]C=O</chem>	1	2	α 碳上为 -1
以氧为负电荷中心的丙醛烯醇负离子	<chem>CC=C[O-]</chem>	0	3	氧上为 -1

在这些贡献式中，所有其他原子的形式电荷均为零。

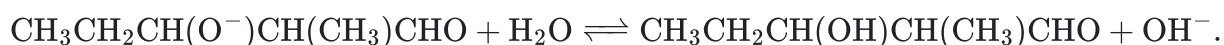
要由以碳为负电荷中心的贡献式得到以氧为负电荷中心的贡献式， α 碳上的孤电子对与醛基碳形成一个 π 键，同时羰基的 π 电子移向氧。共振箭头描述的是一个电子离域的离子，而不是不同物种之间的平衡。由于氧能够稳定负电荷，以氧为负电荷中心的贡献式尤为重要。

7.4 — 稳态速率方程及极限条件下的速率方程

反应示意图简略表示了生成产物的反应序列。碳—碳键形成时，首先生成羟醛加成产物的醇盐离子，即 3-羟基-2-甲基戊醛的醇盐离子，SMILES 为 CCC([O-])C(C)C=O：



随后，水使其迅速质子化，生成 **B** 并再生氢氧根离子：



因此，题目给出的速率 $v = k_2[\text{M}][\text{A}]$ 对应于碳—碳键形成后紧接着发生快速质子化的过程。

中间体 **M** 由 **A** 脱质子生成，并通过两种途径消耗：被水质子化而发生逆反应，以及进攻另一个 **A** 分子。在题目给定的稳态近似下，

$$\frac{d[\text{M}]}{dt} = k_1[\text{A}][\text{OH}^-] - k_{-1}[\text{M}][\text{H}_2\text{O}] - k_2[\text{M}][\text{A}] = 0. \quad (2)$$

整理得，

$$[\text{M}](k_{-1}[\text{H}_2\text{O}] + k_2[\text{A}]) = k_1[\text{A}][\text{OH}^-],$$

因此

$$[\text{M}] = \frac{k_1[\text{A}][\text{OH}^-]}{k_{-1}[\text{H}_2\text{O}] + k_2[\text{A}]}.$$

代入方程 (1)，得到完整的稳态速率方程：

$$v = \frac{k_1 k_2 [\mathbf{A}]^2 [\text{OH}^-]}{k_{-1} [\text{H}_2\text{O}] + k_2 [\mathbf{A}]} \quad (3)$$

当碳—碳键的形成相对于 $\mathbf{M}$ 转回 $\mathbf{A}$ 的过程较慢时,

$$k_2 [\mathbf{A}] \ll k_{-1} [\text{H}_2\text{O}].$$

此时第一步近似处于预平衡状态, 方程 (3) 简化为

$$v \simeq \frac{k_1 k_2}{k_{-1} [\text{H}_2\text{O}]} [\mathbf{A}]^2 [\text{OH}^-] = k_{\text{obs}} [\mathbf{A}]^2 [\text{OH}^-] \quad (4)$$

在溶剂组成固定时, $[\text{H}_2\text{O}]$ 为常数。等价地, 可定义表观逆反应速率常数

$$k_{-1}^* = k_{-1} [\text{H}_2\text{O}].$$

采用这一约定, 同样的方程可写为

$$(2) \quad 0 = k_1 [\mathbf{A}] [\text{OH}^-] - k_{-1}^* [\mathbf{M}] - k_2 [\mathbf{M}] [\mathbf{A}],$$

$$(3) \quad v = \frac{k_1 k_2 [\mathbf{A}]^2 [\text{OH}^-]}{k_{-1}^* + k_2 [\mathbf{A}]},$$

$$(4) \quad v \simeq \frac{k_1 k_2}{k_{-1}^*} [\mathbf{A}]^2 [\text{OH}^-].$$

当浓度以 mol L^{-1} 为单位、时间以秒为单位时, k_{obs} 的单位为 $\text{L}^2 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$, 由此得到的 v 的单位为 $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$ 。

7.5 — 总反应级数

在溶剂组成固定时, 方程 (4) 包含以下浓度因子

$$[\mathbf{A}]^2 [\text{OH}^-]^1.$$

因此,

$$n = 2 + 1 = 3.$$

水是组成固定的溶剂介质的一部分, 因此在确定该反应级数时, 其浓度被并入有效速率常数中。

解答已与官方解答核对。

题目 8: 葡萄糖-1-磷酸、葡萄糖-6-磷酸和果糖-6-磷酸的糖酵解平衡

以下反应示意图表示糖类无氧降解过程 (即糖酵解) 的一部分, 其中涉及平衡常数 K_1 和 K_2 :



问题:

8.1 写出三种相互转化的反应物 (化合物), 即 α -D-葡萄糖-1-磷酸、 α -D-葡萄糖-6-磷酸和 α -D-果糖-6-磷酸的结构式。

8.2 反应开始时，反应混合物中含有 1 mmol 葡萄糖-6-磷酸。计算达到平衡时混合物中葡萄糖-6-磷酸、葡萄糖-1-磷酸和果糖-6-磷酸的物质的量。（由于反应在恒定体积下进行，物质的量之比等于其浓度之比。）

题目译自官方英文原文。

答案

- **8.1** 将磷酸基团写成完全质子化形式时，各结构如下：
- **α -D-葡萄糖-1-磷酸**，采用吡喃葡萄糖形式：
OC[C@H]1O[C@H](OP(=O)(O)O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O
- **α -D-葡萄糖-6-磷酸**，采用吡喃葡萄糖形式：
O=P(O)(O)OC[C@H]1O[C@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O
- **α -D-果糖-6-磷酸**，采用呋喃果糖形式：
O=P(O)(O)OC[C@H]1O[C@@](O)(CO)[C@@H](O)[C@@H]1O
- **8.2** 平衡时各物质的量保留两位有效数字，分别为：
- 葡萄糖-6-磷酸： 0.64 mmol。
- 葡萄糖-1-磷酸： 0.034 mmol。
- 果糖-6-磷酸： 0.32 mmol。

解答

8.1 — 结构与立体化学

磷酸酯基团表示为 $\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$ 。这表示其酸式形式；题目并未规定 pH 或磷酸基团的质子化状态。

对于两种葡萄糖衍生物，画出六元的**吡喃糖环**。将环氧原子 O5 置于右上方，再沿顺时针方向依次排列 C1、C2、C3、C4 和 C5。

对于果糖衍生物，画出五元的**呋喃糖环**。将 O5 置于顶部，再沿顺时针方向依次排列 C2、C3、C4 和 C5。这里 C2 是异头碳原子。该环由 C5 上的羟基向 C2 上的羰基加成而形成；C6 上连有磷酸酯基团。

霍沃思式中所有取代基的取向如下：

化合物	环下方的取代基	环上方的取代基
α -D-葡萄糖-1-磷酸	C1 上的 $\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$ ；C2 和 C4 上的羟基	C3 上的羟基；C5 上的 CH_2OH
α -D-葡萄糖-6-磷酸	C1、C2 和 C4 上的羟基	C3 上的羟基；C5 上的 $\text{CH}_2-\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$
α -D-果糖-6-磷酸	C2 和 C4 上的羟基	C2 上的 CH_2OH ；C3 上的羟基；C5 上的 $\text{CH}_2-\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$

在每个结构中，含有 C6 的侧链均指向环的上方。 **α 构型**使异头碳上的含氧取代基位于相反的一侧：对于葡萄糖-1-磷酸，该取代基是 C1 上的磷酸酯基团；对于葡萄糖-6-磷酸，是 C1 上的羟基；对于果糖-6-磷酸，则是 C2 上的羟基。

环上其余立体中心的氢原子指向与所列取代基相反的方向。这些霍沃思式的描述确定了构型，但并不意味着实际的环是平面的。

8.2 — 平衡组成

设平衡时葡萄糖-1-磷酸、葡萄糖-6-磷酸和果糖-6-磷酸的物质的量分别为 a 、 b 和 c 。

平衡常数对应于示意图中所示的正向反应。由于体积恒定，

$$K_1 = \frac{b}{a} = 19, \quad K_2 = \frac{c}{b} = 0.50.$$

因此，

$$a = \frac{b}{19}, \quad c = 0.50b.$$

每次相互转化均由一个分子生成一个分子，因此这三种化合物的总物质的量守恒：

$$a + b + c = 1 \text{ mmol}.$$

代入可得

$$\frac{b}{19} + b + 0.50b = 1 \text{ mmol},$$

从而

$$b = \frac{1}{1 + \frac{1}{19} + 0.50} \text{ mmol} = \frac{38}{59} \text{ mmol}.$$

因此，各物质的量分别为

$$n(\text{葡萄糖-6-磷酸}) = \frac{38}{59} \text{ mmol} = 0.6440678 \dots \text{ mmol} \approx \boxed{0.64 \text{ mmol}},$$

$$n(\text{葡萄糖-1-磷酸}) = \frac{2}{59} \text{ mmol} = 0.0338983 \dots \text{ mmol} \approx \boxed{0.034 \text{ mmol}},$$

$$n(\text{果糖-6-磷酸}) = \frac{19}{59} \text{ mmol} = 0.3220339 \dots \text{ mmol} \approx \boxed{0.32 \text{ mmol}}.$$

在舍入之前，这些物质的量之和为 1 mmol，并且由它们计算出的两个平衡常数均与给定值完全一致。

解答已与官方解答核对。