

IChO 1998

理论题与解答 · 澳大利亚墨尔本 · 7 道理论题及完整解答

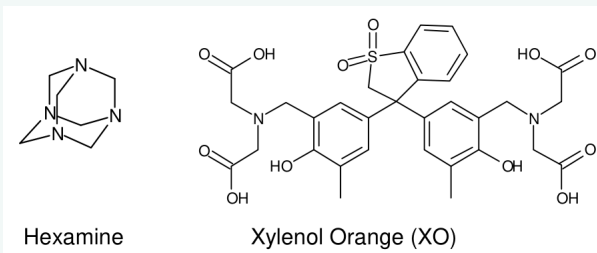
eulersolve.org/icho/1998/

题目 1：合金中锡和铅的 EDTA 滴定

以下 8 个步骤描述了分析一种同时含有锡和铅的合金试样的操作过程。

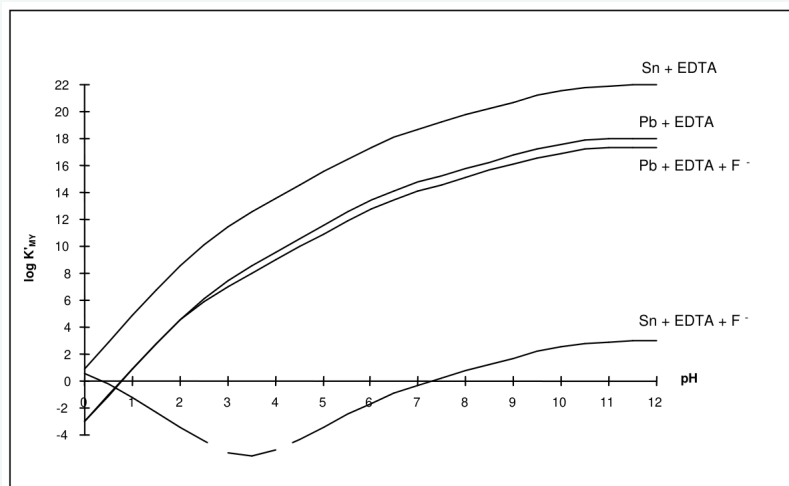
1. 将 0.4062 g 合金试样置于小烧杯中，加入 11 M 盐酸与 16 M 硝酸的混合液，加热溶解。持续加热烧杯，直至合金全部溶解。在此过程中，铅被氧化为 Pb(II)，锡转化为 Sn(IV)。
2. 加热 5 分钟以除去氮的氧化物和氯气后，仍有部分酸残留。溶液冷却后，析出了某些锡化合物和一种铅化合物的沉淀。
3. 加入 25.00 cm³ 0.2000 M Na₂H₂EDTA 溶液。沉淀溶解，得到澄清、无色的溶液。
4. 将该溶液定量转移至 250.0 cm³ 容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度。
5. 移取 25.00 cm³ 该溶液，加入 15 cm³ 30 % w/v 的乌洛托品（六亚甲基四胺）溶液、少量水和两滴二甲酚橙溶液。每份分取液的 pH 均为 6。
6. 用 0.009970 M 硝酸铅标准溶液滴定步骤 5 所得的澄清黄色溶液，直至颜色刚好由黄色变为红色。到达该终点时消耗的滴定液体积为 24.05 cm³。
7. 向滴定瓶中加入 2.0 g 固体 NaF。溶液重新变为黄色。
8. 继续用 0.009970 M 硝酸铅标准溶液滴定该溶液，直至颜色再次变为红色。到达该终点时消耗的滴定液体积为 15.00 cm³。

六亚甲基四胺和二甲酚橙的结构如下所示。六亚甲基四胺的 pK_b 为 9.5。二甲酚橙在 pH 低于 4 时呈红色，在 pH 高于 5 时呈黄色。



K'_{MY} 为条件形成常数 $= \alpha K_{MY}$ 。

下图给出了在有氟离子和无氟离子时，Pb(II) 和 Sn(IV) 的 EDTA 配合物的形成反应所对应的 K'_{MY} 。



- 1.1 步骤 2 中析出的铅化合物是什么？
- 1.2 写出一个配平的离子方程式，解释步骤 3 中沉淀的消失（在 pH 为 6 时）。
- 1.3 在分析步骤 5 中，六亚甲基四胺的作用是什么？
- 1.4 二甲酚橙在该分析中的作用是什么？
- 1.5 写出配平的离子方程式，分别表示分析步骤 6 中滴定过程中发生的反应以及引起终点颜色变化的反应
- 1.6 在分析步骤 7 中，NaF 的作用是什么？
- 1.7 写出步骤 7 中所发生反应的配平离子方程式。
- 1.8 写出一个配平的离子方程式，解释分析步骤 7 中颜色为何由红色变为黄色。
- 1.9 写出一个配平的离子方程式，解释下方的 $\log K_{MY}$ 对 pH 关系图中，Pb + EDTA 与 Pb + EDTA + F⁻ 的曲线为何在 pH 低于 2 时重合。

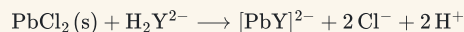
1.10 计算合金中 Sn 和 Pb 的质量百分含量。

题目译自官方英文原文。

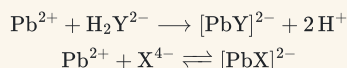
答案

用 Y^{4-} 表示完全去质子化的 EDTA。对于显式标明电荷的指示剂反应方程式，采用 XO 的形式表示 X^{4-} 及其铅配合物 $[PbX]^{2-}$ 。这一指示剂表示约定并不确定 pH 为 6 时唯一的微观质子化状态；参见下文的讨论和 SMILES。

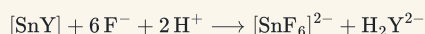
- 1.1 氯化铅(II)， $PbCl_2$ 。
- 1.2



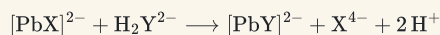
- 1.3 六亚甲基四胺中和残余的酸，并与其共轭酸共同帮助维持溶液的 pH 为 6。
- 1.4 二甲酚橙是一种金属指示剂：在 pH 为 6 时，游离指示剂呈黄色，而其铅配合物呈红色。
- 1.5



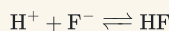
- 1.6 氟离子选择性地掩蔽锡(IV)，使与其结合的 EDTA 释放出来，以供第二次滴定。
- 1.7



- 1.8



- 1.9



质子化抑制了氟离子对铅的竞争配位。

- 1.10

$$w(\text{Sn}) = 43.70\%, \quad w(\text{Pb}) = 56.45\%$$

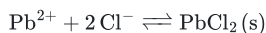
由所给测量数据得到的总和为 100.15%，存在小幅质量平衡偏差。

解答

1.1

沉淀是氯化铅(II)， $PbCl_2$ ，SMILES 为 [Cl-].[Cl-].[Pb+2]。

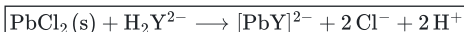
溶液中含有铅(II)离子和来自盐酸的氯离子。氯化铅(II)微溶，其溶解度随冷却而降低：



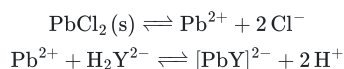
硝酸铅(II)则会保持溶解状态。这种以不相连片段表示的 SMILES 描述的是固体的离子组成，而非其晶格。

1.2

EDTA 能形成足够稳定且可溶的铅配合物，从而促使氯化物沉淀溶解。将加入的配体写作 H_2Y^{2-} ，则有

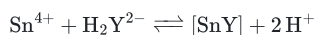


这是溶解反应与配合物形成反应之和：



配位作用降低了游离铅离子的浓度，因此促使更多固体进入溶液。

锡(IV)也发生很强的配位作用：



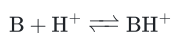
题目并未逐一确定锡沉淀的种类。若将某种沉淀表示为氧化锡(IV)，则其相应的溶解方程式为



最后这个方程式说明了反应原理；它并不能确定所存在的每一种含锡固体的身份。

1.3

六亚甲基四胺是一种弱碱，其 $pK_b = 9.5$ 表明了这一点。它接受残余酸中的质子：



这里，B 为六亚甲基四胺， BH^+ 为其共轭酸。二者的混合物具有酸碱缓冲作用，能够吸收配合物形成过程中释放的质子。

将 pH 维持在 6 有两个目的：

- 两种金属-EDTA 配合物的条件形成常数均足够大，可使配位反应定量进行。
- 未配位的 XO 呈黄色，因此当铅与指示剂结合时，可出现明显的红色终点。

1.4

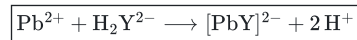
XO 用作金属滴定终点指示剂。

只要仍有未结合的 EDTA，加入的铅(II)就会被 EDTA 结合。当这部分 EDTA 消耗完毕后，最初微量过量的铅便形成红色的铅-XO 配合物。

由于 pH 维持在 6，这一由黄色变为红色的终点指示的是**金属结合**，而非酸化使溶液进入指示剂在低 pH 下呈红色的范围。

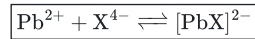
1.5

第一次滴定过程中，铅(II)消耗过量的 EDTA：



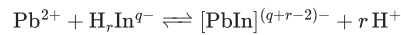
每加入一摩尔铅，就消耗一摩尔未结合的 EDTA。

在终点，铅与 XO 结合。按照前述指示剂的形式表示约定，



游离态指示剂呈黄色；与铅结合的指示剂呈红色。

根据所给酸碱信息，无法确定 XO 精确的微观质子平衡。更一般地，若结合过程使电荷为 q^- 的游离指示剂物种失去 r 个质子，则完全配平的形式为



上面较简单的方程式是在固定 pH 下对该指示剂化学过程的形式表示。

1.6

氟化钠的 SMILES 为 $[\text{Na}^+].[F^-]$ ，它提供能优先与锡(IV)配位的氟离子。

图中显示，在 pH 为 6 时：

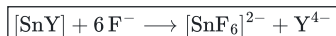
- 有氟离子存在时，锡-EDTA 的条件形成常数变得极小。
- 铅-EDTA 的条件形成常数仍然很大。

因此，氟离子从锡的配合物中置换出 EDTA，而铅仍有效地与 EDTA 结合。随后可用额外的硝酸铅标准溶液测定释放出的 EDTA。

这就是**对锡(IV)的选择性掩蔽**。

1.7

锡(IV)形成**六氟合锡(IV)酸根离子**， $[\text{SnF}_6]^{2-}$ ，每个锡原子释放一个 EDTA 配体：



将释放出的 EDTA 的质子化过程计入，可得到等价方程式

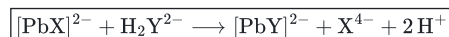


因此，第二次滴定以 **1:1 的摩尔比**测定锡：

$$n(\text{第二次滴定中加入的铅}) = n(\text{分取液中的锡})$$

1.8

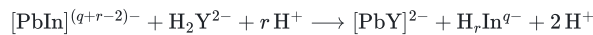
新释放出的 EDTA 从红色指示剂配合物中夺取铅，使黄色游离指示剂再生：



若使用完全去质子化的 EDTA，则等价的形式方程式为



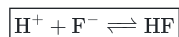
对于 1.5 中引入的一般质子化表示约定，显式配平的方程式为



继续加入硝酸铅会消耗释放出的 EDTA。当其消耗完毕后，再次形成红色的铅-XO 配合物。

1.9

在强酸性溶液中，氟离子发生质子化：



与游离氟离子相比，氟化氢竞争结合铅的能力弱得多。在 pH 低于 2 时，这一作用充分抑制了氟离子的副反应，使得加入氟离子与未加入氟离子时的铅-EDTA 条件形成常数在图上重合。

1.10

两种金属均形成 **1:1 的 EDTA 配合物**。从分取液换算至原始试样的稀释倍数为

$$D = \frac{250.0 \text{ cm}^3}{25.00 \text{ cm}^3} = 10.00$$

第二次滴定的 15.00 cm^3 是氟离子处理后**额外**加入的体积。

最初加入的 EDTA 的物质的量为

$$n_{Y,0} = (0.2000 \text{ mol L}^{-1})(25.00 \times 10^{-3} \text{ L}) = 5.000 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

因此，每份分取液所含 EDTA 的总物质的量为

$$n_{Y,\text{aliquot}} = 5.000 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

其中包括已结合和未结合的配体。

第一次滴定测定的是最初剩余的未结合 EDTA:

$$\begin{aligned}n_{Y,\text{excess}} &= (0.009970 \text{ mol L}^{-1})(24.05 \times 10^{-3} \text{ L}) \\&= 2.397785 \times 10^{-4} \text{ mol}\end{aligned}$$

因此, 保留额外有效数字以避免舍入误差,

$$\begin{aligned}n_{\text{Sn},a} + n_{\text{Pb},a} &= 5.000 \times 10^{-4} - 2.397785 \times 10^{-4} \\&= 2.602215 \times 10^{-4} \text{ mol}\end{aligned}$$

第二次滴定测定的是从锡的配合物中释放出的 EDTA:

$$\begin{aligned}n_{\text{Sn},a} &= (0.009970 \text{ mol L}^{-1})(15.00 \times 10^{-3} \text{ L}) \\&= 1.49550 \times 10^{-4} \text{ mol}\end{aligned}$$

因此,

$$\begin{aligned}n_{\text{Pb},a} &= 2.602215 \times 10^{-4} - 1.49550 \times 10^{-4} \\&= 1.106715 \times 10^{-4} \text{ mol}\end{aligned}$$

换算至整个试样,

$$\begin{aligned}n_{\text{Sn}} &= 1.49550 \times 10^{-3} \text{ mol} \\n_{\text{Pb}} &= 1.106715 \times 10^{-3} \text{ mol}\end{aligned}$$

采用 $M_{\text{Sn}} = 118.7 \text{ g mol}^{-1}$ 和 $M_{\text{Pb}} = 207.2 \text{ g mol}^{-1}$,

$$\begin{aligned}m_{\text{Sn}} &= (1.49550 \times 10^{-3})(118.7) = 0.17751585 \text{ g} \\m_{\text{Pb}} &= (1.106715 \times 10^{-3})(207.2) = 0.229311348 \text{ g}\end{aligned}$$

于是,

$$w(\text{Sn}) = \frac{0.17751585}{0.4062} \times 100\% = 43.70\%$$

$$w(\text{Pb}) = \frac{0.229311348}{0.4062} \times 100\% = 56.45\%$$

反算得到的金属质量为 0.4068272 g, 而题目给出的质量为 0.4062 g. 因此, 这两个独立计算出的百分含量按原值报告, 未将其总和强行调整为 100%。

名称、SMILES 和结构表示约定

以下表示补全了上述物种的结构信息。配合物 SMILES 中的配位箭头表示从配位原子指向金属的键; 它们并不指定三维几何构型。

物种	名称和 SMILES
Y^{4-}	乙二胺四乙酸根, EDTA(4-): <chem>[O-]C(=O)CN(CC(=O)[O-])CCN(CC(=O)[O-])CC(=O)[O-]</chem>
H_2Y^{2-}	乙二胺四乙酸二氢根, 所示形式中两个胺氮原子均已质子化: <chem>[O-]C(=O)C[NH+](CC(=O)[O-])CC[NH+](CC(=O)[O-])CC(=O)[O-]</chem>
$[\text{PbY}]^{2-}$	铅(II)-EDTA 配合物: <chem>[Pb+2]12345<-[O-]C(=O)CN->1(CC(=O)[O-]>2)CCN->3(CC(=O)[O-]>4)CC(=O)[O-]>5</chem>
$[\text{SnY}]$	锡(IV)-EDTA 配合物: <chem>[Sn+4]12345<-[O-]C(=O)CN->1(CC(=O)[O-]>2)CCN->3(CC(=O)[O-]>4)CC(=O)[O-]>5</chem>
B	六亚甲基四胺, 又称乌洛托品: <chem>C1N2CN3CN1CN(C2)C3</chem>
BH^+	单质子化的六亚甲基四胺: <chem>C1[NH+]2CN3CN1CN(C2)C3</chem>
$[\text{SnF}_6]^{2-}$	六氟合锡(IV)酸根离子: <chem>[F-]>[Sn+4](<-[F-])(<-[F-])(<-[F-])(<-[F-])<-[F-]</chem>
X^{4-}	二甲酚橙, 以四个羧基均去质子化的形式表示: <chem>C1(c2cc(CN(CC(=O)[O-])CC(=O)[O-])c(O)c(C)c2)(c2cc(CN(CC(=O)[O-])CC(=O)[O-])c(O)c(C)c2)OS(=O)(=O)c2ccccc21</chem>
$[\text{PbX}]^{2-}$	铅(II)-XO, 以示意的 1:1 螯合物形式表示: <chem>[Pb+2]12<-[O-]C(=O)CN->1(CC(=O)[O-]>2)Cc1cc(C2(c3cc(CN(CC(=O)[O-])CC(=O)[O-])c(O)c(C)c3)OS(=O)(=O)c3ccccc32)cc(C)c1O</chem>
SnO_2	氧化锡(IV), 以化学式单元表示: <chem>O=[Sn]=O</chem>
HF	氟化氢: <chem>[H]F</chem>
H_2O	水: <chem>O</chem>

简单离子分别为铅(II)离子, [Pb+2]; 锡(IV)离子, [Sn+4]; 氯离子, [Cl-]; 氟离子, [F-]; 以及氢离子, [H+]。水溶液中的氢离子处于溶剂化状态; [H+] 是离子方程式中的惯用表示。

EDTA 配合物模型显示, 其通过两个氮配位原子和四个氧配位原子进行配位。六氟合锡(IV)酸根离子具有八面体配位构型。本题并未确定铅的精确配位几何构型、额外的水合情况以及 XO 配位原子的排列。特别是, Pb-XO 的 SMILES 是示意性的连接关系模型, 并非对其显色微观结构的确定。固态氧化锡(IV)具有延伸的晶格, 而不是由所示化学式单元形式的离散分子构成。

解答已与官方解答核对。

题目 2: 利用 Pb-210 测定历史事件的年代; 核医学用放射性核素的分离

部分 A: 利用 Pb-210 测定历史事件的年代

Nathan Thompson 是豪勋爵岛最早的居民之一, 他决定在自家花园里种植一些欧洲落叶树。不幸的是, 播种的确切时间已无从知晓。多年来, 欧洲栎树和榆树产生的花粉不断沉积在 Nathan 住宅附近的湖底。与此同时, 极微量的放射性 Pb-210 (半衰期 = 22.0 年) 也沉积下来。注意, 欧洲栎树和榆树在生长的第一年就会散粉。

1995 年，一组研究人员从湖底采集了一根沉积物岩芯。将该岩芯切成厚度为 1 cm 的薄片，并检测其中的花粉和放射性 Pb-210。

对沉积物岩芯的检测发现：

- 欧洲栎树和榆树的花粉首次出现在 50 cm 深处。
- 沉积物岩芯顶部 Pb-210 的放射性活度为 356 Bq/kg，而在 50 cm 深处为 1.40 Bq/kg。

2.1 Nathan Thompson 是在哪一年播下种子的？

放射性 Pb-210 是 U-238 的子体核素之一。U-238 存在于地壳中，而由于某种原因，一定量的 Pb-210 随雨水从大气中降落，并附着在沉积于湖底的沉积物颗粒上。

- U-238 的衰变链如下：

U-238 – U-234 – Th-230 – Ra-226 – Rn-222 – (Po-218 – Bi-214)* – Pb-210 – Pb-206 (stable)

* 半衰期很短：以分钟和天计

2.2 衰变图式中的哪一步可以解释：母体 U-238 仅存在于地壳中，而 Pb-210 却最终出现在雨水中？

部分 B: 核医学应用中放射性核素的分离。

Ga-67 用于淋巴瘤显像。其优选制备方法是利用高能质子轰击富集 Zn-68 (> 98%) 的靶 11 小时。Zn-68 的天然丰度为 18.8%。由于靶的设计，还可能产生其他放射性核素（见表 1）。轰击结束 12 小时后，使 Ga-67 结合在阳离子交换树脂上。随后，将其他放射性核素和 Zn-68 洗脱到洗涤液中，而 Ga-67 仍结合在柱上。

表 1

放射性核素	半衰期
Co-55	18.2 小时
Ni-57	36.0 小时
Co-57 (Ni-57 的子体)	270 天
Cu-64	12.7 小时
Cu-67	61.7 小时
Zn-65	244 天
Ga-67	78.35 小时
Ga-66	9.4 小时

Cu-64 和 Co-55 的半衰期非常适合核医学应用，因此将它们从洗涤液中分离出来很有价值。

分配系数 D 是衡量金属离子在离子交换树脂与洗脱液之间分配情况的量。

对于给定的离子交换树脂和洗脱液， D 定义为

$$D = \frac{\text{每 mg 树脂的放射性活度}}{\text{每 cm}^3 \text{ 洗脱液的放射性活度}}$$

要使两种金属离子得到较好的分离，它们的 D 值应至少相差 10 个单位。

2.3 将洗涤液蒸干，再用少量含 0.2 M HCl 的 96 % 甲醇将残渣重新悬浮，然后上样至阴离子交换柱。利用图 1 和图 2 给出的分配系数 D ，对用于洗脱 Cu-64 和 Co-55 的最佳溶剂体系（从所给选项中选择）进行排序。

2.4 分离出所需的放射性核素后，某些长寿命放射性核素的存在可能会妨碍 Cu-64、Co-55 或 Ga-67 的医学应用。判断下列各项陈述是对还是错（一项或多项可能正确）。

- Ni-57 可能作为 Co-55 的杂质存在。
- Co-57 会妨碍 Co-55 的医学应用。
- Cu-67 会妨碍 Cu-64 的医学应用。
- Ga-66 会妨碍 Ga-67 的应用。
- Ga-67 会妨碍 Cu-64 的医学应用。

2.5 如果 Cu-64、Co-55 或 Ga-67 受到其他放射性核素的污染，哪种方法能够减少放射性核素杂质的量？判断下列各项陈述是对还是错（一项或多项可能正确）。

- 在分离 Co-55 之前除去 Ni-57。
- 在分离 Ga-67 之前，从受轰击的靶材料中分离出 Ni-57。
- 在更接近轰击结束的时间分离放射性核素。
- 在分离 Co-55 之前，先让 Ni-57 衰变。

2.6 如果用高能质子轰击具有天然同位素丰度的锌，而不是富集的 Zn-68，判断下列各项陈述是对还是错（一项或多项可能正确）。

- Ga-67 的产额将提高至原来的 5 倍。
- Ga-67 的产额将降低至原来的五分之一。
- Ga-67 的产额将降低，而 Cu-64、Co-55、Co-57、Ni-57 的污染将增加。

d) Ga-67 的产额将降低，而 Cu-64、Co-55、Co-57、Ni-57 的污染将保持不变。

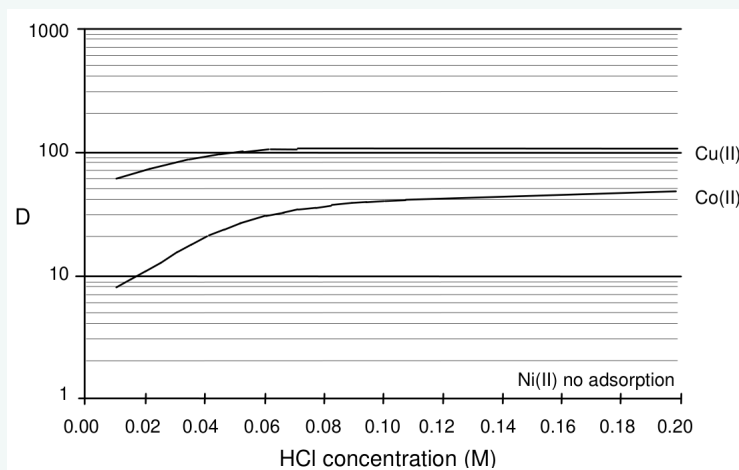


图 1. 不同 HCl 浓度下，金属离子在阴离子交换树脂与 96 % 甲醇之间的分配系数 D 。（注意，Zn 的 D 值 > 1000）

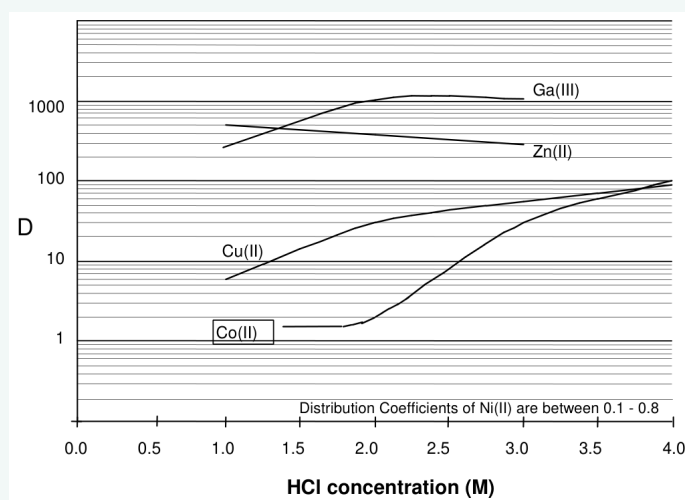


图 2. 不同 HCl 浓度下，金属离子在阴离子交换树脂与 55 % 异丙醇之间的分配系数 D 。

题目译自官方英文原文。

答案

- 2.1: 约为 1819 年。
- 2.2: 镭-226 经 α 衰变生成气态氡-222。氡逸入大气，并在大气中衰变，生成 Pb-210 的前体核素。
- 2.3: 一种合适的洗脱顺序是：用上样溶剂除去 Ni-57；用含约 2 M HCl 的 55% 异丙醇洗脱 Co-55；然后用含约 1 M HCl 的 55% 异丙醇洗脱 Cu-64。含约 0.01 M HCl 的 96% 甲醇也是一种合适的钴洗脱液。
- 2.4: a) 错；b) 对；c) 对；d) 错；e) 错。此处 d) 针对的是题目所述的长寿命核素污染问题。
- 2.5: a) 对；b) 对；c) 对；d) 错。
- 2.6: a) 错；b) 近似正确；c) 错；d) 对，这里将污染理解为在靶结构不变的情况下所产生杂质的绝对产量。

解答

2.1 — 测定最早花粉的年代

年代计算假定，沉积物最初的单位质量 Pb-210 放射性活度与新沉积的表层沉积物相同，且此后的活度损失由放射性衰变造成。

对于单位质量的活度 a ,

$$a(t) = a_0 2^{-t/t_{1/2}}.$$

因此，

$$\begin{aligned} t &= \frac{t_{1/2}}{\ln 2} \ln \left(\frac{a_0}{a(t)} \right) \\ &= \frac{22.0 \text{ yr}}{\ln 2} \ln \left(\frac{356 \text{ Bq kg}^{-1}}{1.40 \text{ Bq kg}^{-1}} \right) \\ &= 175.8 \text{ yr} \approx 176 \text{ yr}. \end{aligned}$$

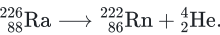
因此，最早的花粉大约沉积于

1995 − 175.8 = 1819.2.

由于这些树在生长的第一年就会散粉，因此播种年份约为 **1819 年**。

2.2 — 从地壳向大气的迁移

关键步骤为



质量数和核电荷数均守恒：

$226 = 222 + 4, \qquad 88 = 86 + 2.$

氡-222 的原子 SMILES 为 [222Rn]，它是一种稀有气体，可以从岩石和土壤中逸入大气。其后续放射性子体最终生成 Pb-210。这些非气态产物附着在大气颗粒物上，并随雨水降落。

放出的 α 粒子是氦-4 原子核，⁴He²⁺，SMILES 为 [4He+2]；上式采用常规核反应表示法。

2.3 — 选择洗脱液

较大的 *D* 表示在树脂上保留较强；较小的 *D* 则有利于进入洗脱液。因此，有效的洗脱液应使目标金属的 *D* 相对较小，同时使其与必须留在柱上的金属的 *D* 值保持至少 10 的差值。

根据所给定义，*D* 的单位为 cm³ mg^{−1}。下列数值均为从图中读取的近似值。

阶段	溶剂体系	相关的 <i>D</i> 值	结果
上样并洗涤	0.2 M HCl, 96% 甲醇	Ni: 不吸附; Co: 约 50; Cu: 约 100; Zn: > 1000	Ni-57 流出，而 Co、Cu 和 Zn 仍被保留。
收集钴	约 2 M HCl, 55% 异丙醇	Co: 约 2; Cu: 约 30; Zn: 数百	Co-55 被洗脱，而 Cu 和 Zn 仍被较强地保留。
收集铜	约 1 M HCl, 55% 异丙醇	Cu: 约 6; Zn: 约 500	除去钴后，Cu-64 被洗脱; Zn 仍被强烈保留。

在酸浓度约为 2 M 时分离钴，有

$D_{\text{Cu}} - D_{\text{Co}} \approx 30 - 2 = 28 > 10.$

对于随后的铜-锌分离，

$D_{\text{Zn}} - D_{\text{Cu}} \approx 500 - 6 \gg 10.$

在最初的洗涤过程中除去镍至关重要：在异丙醇体系中，镍的 *D* 仅为 0.1–0.8，因此若将其留在柱上，它就会随保留较弱的钴馏分一起流出。

图 1 还给出了另一种可行的钴洗脱液：在**含约 0.01 M HCl 的 96% 甲醇**中，

$D_{\text{Co}} \approx 8, \qquad D_{\text{Cu}} \approx 60,$

两者的差值约为 52。在这一条件下，钴的保留比所提出的异丙醇条件下更强，但仍满足分离判据。

溶剂组分为：

- 氯化氢，HCl，SMILES 为 c1，用于提供所述酸浓度。
- 甲醇，CH₃OH，SMILES 为 co。
- 2-丙醇，即异丙醇，CH₃CH(OH)CH₃，SMILES 为 cc(o)c。

相关金属离子的种类列于下表。这些 SMILES 标明同位素和离子的形式电荷；图中并未指明被吸附物种的实际配位结构或几何构型。

金属离子名称	SMILES
铜-64(II); 铜-67(II)	[64Cu+2]; [67Cu+2]
钴-55(II); 钴-57(II)	[55Co+2]; [57Co+2]
镍-57(II)	[57Ni+2]
锌-65(II); 锌-68(II)	[65Zn+2]; [68Zn+2]
镓-66(III); 镓-67(III)	[66Ga+3]; [67Ga+3]

2.4 — 确定造成干扰的放射性核素

普通离子交换色谱法利用不同元素的化学行为差异进行分离。它无法有效分离同一元素的不同同位素。

陈述	答案	理由
a) Ni-57 可能污染 Co-55。	错	在所述分离条件下，镍在甲醇体系中不被吸附，因此在上样和洗涤过程中被除去。
b) Co-57 会干扰 Co-55。	对	两者都是钴的同位素，在化学分离中会相互伴随。Co-57 的半衰期为 270 天，远长于 Co-55 的 18.2 h。
c) Cu-67 会干扰 Cu-64。	对	两者都是铜的同位素，在化学分离中会相互伴随。Cu-67 的半衰期更长：为 61.7 h，而 Cu-64 为 12.7 h。
d) Ga-66 会干扰 Ga-67。	错，就题目所述的长寿命杂质而言	Ga-66 的半衰期仅为 9.4 h，而 Ga-67 为 78.35 h。在储存过程中，Ga-66 的贡献下降得更快。
e) Ga-67 会干扰 Cu-64。	错	镓已被保留在第一根阳离子交换柱上，而铜进入洗涤液。

对于 d)，相对活度满足

$\frac{a_{66}(t)}{a_{67}(t)} = \frac{a_{66}(0)}{a_{67}(0)} 2^{-t\left(\frac{1}{9.4\text{ h}} - \frac{1}{78.35\text{ h}}\right)}.$

12 h 后，该比值约为初始值的 0.459 倍。最初存在的 Ga-66 杂质在充分衰变之前仍可能产生影响；但它并不是题目所述的持久存在的长寿命杂质。

2.5 — 减少污染

Ni-57 衰变时生成 Co-57。Co-57 一旦形成，就会在化学分离过程中伴随 Co-55。尽早除去母体镍，可以防止这种无法分离的钴杂质继续生成。

陈述	答案	理由
a) 在分离 Co-55 之前除去 Ni-57。	对	除去母体可以防止用于获得钴馏分的物料中继续生成 Co-57。但它无法除去已形成的 Co-57。
b) 在分离 Ga-67 之前，从靶材料中除去 Ni-57。	对	更早除去镍可以缩短后续钴分离之前 Co-57 的生成时间。
c) 在更接近轰击结束的时间进行分离。	对	分离之前生成的 Co-57 更少，且保留下来的短寿命目标放射性核素更多。
d) 在分离 Co-55 之前，先让 Ni-57 衰变。	错	等待会使 Ni-57 转变为造成问题的子体 Co-57，同时 Co-55 本身也在继续衰变。

例如，在题目所述的 12 h 等待期间，发生衰变的 Ni-57 所占比例为

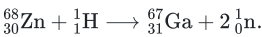
$$1 - 2^{-12/36.0} = 0.206,$$

即约 **20.6%**。由于 Co-57 的半衰期为 270 天，在这一短暂时间间隔内形成的子体原子几乎全部仍然存在。

c) 中提前分离的益处在于减少子体生成并保留有用的活度。这并不是说提前使用对所有杂质都有利：对于短寿命的 Ga-66，应通过让其衰变来减少其含量。

2.6 一 用天然锌替代富集锌

预期的主要制备反应为



质量数和核电荷数满足守恒：

$$68 + 1 = 67 + 2, \quad 30 + 1 = 31.$$

在锌原子数相同、辐照条件相同的情况下，该反应对产额的贡献与 Zn-68 的丰度成正比。以 98% 作为富集后丰度的近似值，

$$\frac{Y_{\text{natural}}}{Y_{\text{enriched}}} \approx \frac{18.8}{98} = 0.192.$$

因此，天然锌的产额约为富集锌产额的五分之一：

$$\frac{Y_{\text{enriched}}}{Y_{\text{natural}}} \approx 5.21.$$

据此：

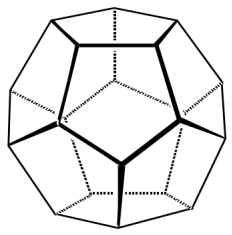
陈述	答案	理由
a) Ga-67 的产额提高至原来的五倍。	错	天然锌中 Zn-68 的含量显著较低。
b) Ga-67 的产额降低至原来的五分之一。	近似正确	根据丰度估算，产额降低至原来的约 1/5.2。
c) Ga-67 产额降低，Cu、Co 和 Ni 杂质的产量增加。	错，基于题目预期的靶结构假设	改变锌的富集度不会增加产生这些杂质的其他靶材料的量。
d) Ga-67 产额降低，Cu、Co 和 Ni 杂质的产量不变。	对，基于同一假设	当靶结构和辐照条件不变时，它们的绝对产量近似保持不变。

这里需要区分**杂质的绝对产量**与**相对于 Ga-67 的污染程度**。如果杂质活度保持恒定，而 Ga-67 的产量降至约 19%，则杂质与 Ga-67 的活度比将增大至原来的约 5.2 倍。

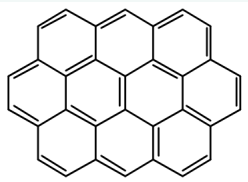
解答已与官方解答核对。

题目 3：角张力、杂化与富勒烯

多环分子的三维结构通常可以用角张力最小化来解释。考虑以下分子：



十二面体烷， $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$



以及卵苯， $\text{C}_{32}\text{H}_{14}$ 。

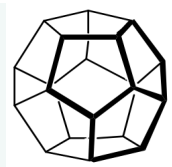
十二面体烷中的每个 C_5 环都是正五边形，而卵苯中的每个 C_6 环都可以视为正六边形。

3.1 这两种环的 $\angle(\text{CCC})$ 角各是多少？

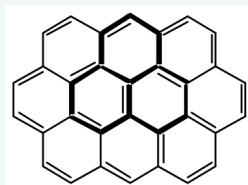
3.2 上述 $\angle(\text{CCC})$ 角与哪种构型（平面三角形， 120° ；四面体， 109.5° ；或八面体， 90° ）最为接近？

3.3 哪种杂化方式（ sp 、 sp^2 或 sp^3 ）最符合十二面体烷和卵苯各自的几何结构？

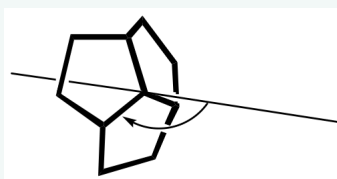
这里将“交汇部位”定义为分子内共用一个中心碳原子的任意三个环所组成的体系。比较十二面体烷中三个五边形的交汇部位（以粗线表示）：



以及卵苯中三个六边形的交汇部位：



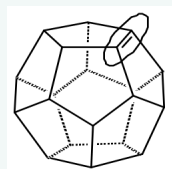
考虑一条穿过各交汇部位中心碳原子的轴，使该轴与从这个 C 原子伸出的三条 C—C 键所成的角均相等。



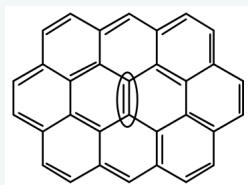
3.4 对于十二面体烷（作出“有依据的估计”，取最接近的三度的整数倍）和卵苯，这个角各是多少？

3.5 将上述各角减去 90° ，即可描述各交汇部位偏离平面性的程度。哪个交汇部位是平面的？

现在考虑两种多环“烯烃”，十二面体烯 ($C_{20}H_{18}$)：



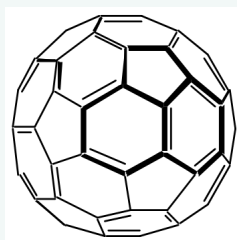
以及卵苯：



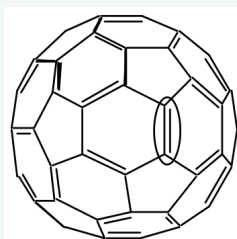
假设分子骨架是刚性的，且向各结构中（所标示的）双键加成 H_2 不会使其发生显著变形。在分析这些体系时，还假设所有双键都是定域的。

3.6 比较所标示的两对碳原子（上图中圈出的原子）。预计向哪一对 $C=C$ 加成 H_2 的放热更多？

现在转向富勒烯。对于所有已知的富勒烯，任一交汇部位偏离平面性的程度都小于十二面体烷中的情况。



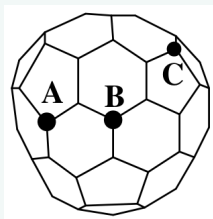
对于 C_{60} ，所有交汇部位都完全等价。现在考虑向 C_{60} 的一个 $C=C$ 键加成 H_2 ：



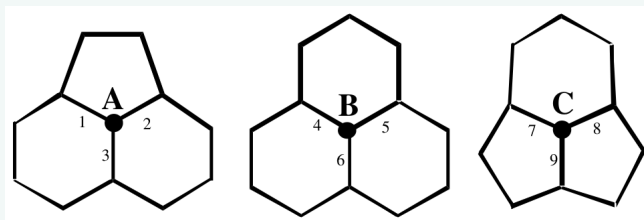
3.7 在 C_{60} 、十二面体烯和卵苯中，向哪一种加成 H_2 的放热最多？
(仍假设双键是定域的。)

3.8 在 C_{60} 、十二面体烯和卵苯中，向哪一种加成 H_2 的放热最少？

已有证据表明，存在比 C_{60} 更小的富勒烯，例如 C_{58} 。 C_{58} 的结构（不区分“双”键和“单”键）如下所示：



为更加清晰地表示上述结构中以原子 A、B 和 C 为中心的交汇部位，可以将其重绘如下：

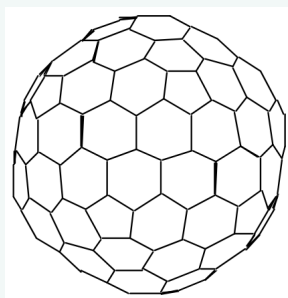


3.9 哪个交汇部位偏离平面性的程度最小？

3.10 哪个交汇部位偏离平面性的程度最大？

3.11 在上述编号为 1 至 9 的碳—碳键中，哪一个是最有利于 H_2 加成的位置？

最后，考虑一种更大的富勒烯 C_{180} ：



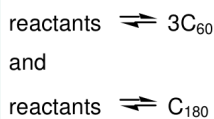
在一级近似下， C_{60} 和 C_{180} 都是“完美”的球体。

3.12 哪一种在各交汇部位的平均平面性偏离程度更大？ C_{60} 还是 C_{180} ？

3.13 比较 C_{60} 、 C_{180} 和石墨的几何结构。答题纸上所列的陈述（关于以 kJ g^{-1} 为单位的生成焓）中，哪一项正确？

富勒烯的生成过程极为迅速，通常在毫秒时间尺度内完成。在所有制备技术中， C_{60} 的产量都远大于 C_{180} 。

3.14 答题模板中所示的哪幅图最能表示以下两个过程的势能随反应进程的变化关系：



题目译自官方英文原文。

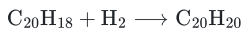
答案

SMILES 标识符及其在几何结构方面的限定说明见解答。

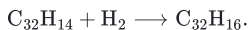
- 3.1: 十二面体烷： 108° 。卵苯： 120° 。
- 3.2: 十二面体烷：四面体。卵苯：平面三角形。
- 3.3: 十二面体烷： sp^3 。卵苯： sp^2 。
- 3.4: 十二面体烷：约 111° 。卵苯： 90° 。
- 3.5: 卵苯是平面的。十二面体烷和卵苯偏离平面性的角度分别约为 21° 和 0° 。
- 3.6: 向十二面体烯中所标示的双键加成的放热更多。
- 3.7: 十二面体烯的加成放热最多。
- 3.8: 卵苯的加成放热最少。
- 3.9: B。

这里的氢为双原子氢分子， H_2 : $[\text{H}][\text{H}]$ 。

配平后的加成反应为



以及



第一种产物是十二面体烷。第二种产物是在所标示的中心键处氢化所得的二氢卵苯，其连接关系的 SMILES 为：

C1=C2C=CC3=CC=C4C=CC5=CC6=C7C8=C9C(=C1C=CC9=CC=C8C=C6)C1C2=C3C4=C5C71

题目未指定后一种产物中两个新形成的碳—氢键的相对立体化学关系。

氢化使两个参与反应的碳原子由近似 sp^2 成键方式转向 sp^3 成键方式。

在十二面体烯中，笼状骨架迫使这些最初不饱和的碳原子采用明显的锥形几何构型，已经接近四面体构型。因此，该双键具有张力。氢化使其优选的成键几何构型与现有笼状骨架更加匹配。

在卵苯中，初始的平面骨架适合 sp^2 碳原子。氢化将偏好四面体几何构型的碳原子引入一个假定仍保持近似平面的骨架中，增大了这些碳原子的几何张力。

因此，即使骨架没有发生显著位移，氢化也能使十二面体烯的几何适配程度得到更大的改善：

$$\Delta H_{\text{hyd}}(\text{十二面体烯}) < \Delta H_{\text{hyd}}(\text{卵苯}).$$

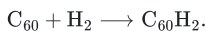
焓变更负意味着十二面体烯的氢化放热更多。这一论证采用题目规定的定域键模型，无需考虑芳香稳定化作用。

3.7 — 三种化合物中放热最多的加成

巴克敏斯特富勒烯， C_{60} ，具有截角二十面体笼状结构。一种显式标明键的 SMILES 为：

C12=C3C4=C5C6=C7C3=C3C8=C1C1=C9C8=C8C%10=C%11C%12=C%13C%14=C%15C%16=C%17C%18=C%19C%20=C(C4=C2C2=C1C1=C4C9=C9C8=C%11C8=C

其形式上的氢化反应为



若两个氢原子均从外侧加成到所标示的键上，产物为 1,2-二氢[60]富勒烯，可表示为：

C12=C3C4=C5C6=C1C1=C7C2=C2C8=C3C3=C4C4=C9C%10=C3C3=C8C8=C%11C%12=C%13C%14=C%11C3=C%10C3=C%14[C@H]%10C%11=C3C9=C3C4=C5C4

C_{60} 中的碳原子交汇部位呈锥形，但题目指出，其偏离平面性的程度小于十二面体烷。因此，其几何构型介于明显呈锥形的十二面体笼状结构和平面的卵苯之间。

因此，基于张力得出的氢化焓顺序为

$$\Delta H_{\text{hyd}}(\text{十二面体烯}) < \Delta H_{\text{hyd}}(\text{C}_{60}) < \Delta H_{\text{hyd}}(\text{卵苯}).$$

因此，十二面体烯的加成放热最多。

3.8 — 放热最少的加成

由同一顺序可知，卵苯的加成放热最少。其平面碳骨架为新形成的 sp^3 中心提供的固定几何构型最不利。

3.9 — 偏离平面性程度最小的交汇部位

三个交汇部位分别包含：

交汇部位	在该碳原子处交汇的环	理想环内角之和	相对于 360° 的角亏
A	一个五边形和两个六边形	$108^\circ + 120^\circ + 120^\circ = 348^\circ$	12°
B	三个六边形	$3(120^\circ) = 360^\circ$	0°
C	两个五边形和一个六边形	$108^\circ + 108^\circ + 120^\circ = 336^\circ$	24°

三个正六边形可以在同一平面内交汇而不产生角亏。因此，

$$\text{B 偏离平面性的程度最小。}$$

这些角亏用于比较局部曲率；它们本身并不是 3.5 中以轴为基准定义的平面性偏离角。在实际的弯曲富勒烯中，环的轻微变形可能使三个六边形的交汇部位略微偏离平面。

3.10 — 偏离平面性程度最大的交汇部位

交汇部位 C 包含两个五边形，角亏最大。它要求局部排列偏离平面的程度最大：

$$\text{C 偏离平面性的程度最大。}$$

其顺序为

$$B < A < C.$$

3.11 — 最有利于氢加成的键

键 9 是两个五边形的公共边。因此，该键的两端均位于涉及两个五边形、弯曲程度较大的交汇部位。

在此键处进行氢化，会使两个参与反应的碳原子均转向 sp^3 成键方式，而该处现有的几何构型最有利于这一变化。因此，在所标示的各位置中，该位置在张力方面最为有利：

$$\text{键 9.}$$

3.12 — 两种球形富勒烯的平均偏离程度

在碳—碳距离相近的情况下，较大的笼状结构具有较大的半径。球面的曲率随半径增大而减小，因此在较小的笼状结构中，相邻键的方向变化更为剧烈。

因此,

C_{60} 的平均平面性偏离程度更大。

作为一个具体的分子标识符,通过对 C_{60} 笼状结构进行跃蛙变换构造的具有二十面体对称性的 C_{180} 富勒烯,其 SMILES 如下:

C12=C3C4=C5C6=C7C8=C9C10=C11C12=C13C14=C15C16=C17C18=C19C20=C17C16=C

这是一个明确指定的代表性结构;关于半径的论证不要求选用某一特定的 C_{180} 异构体。SMILES 指定的是笼状结构的连接关系,而不是其球形构象。

3.13 — 每克物质的生成焓

石墨, C, 由碳原子构成的延展片层组成,其中碳原子处于近似平面的 sp^2 环境中。它是周期性固体,因此没有有限分子的 SMILES;原子 SMILES [C] 不能表示石墨。

在本题的几何模型中:

- 石墨基本没有曲率引起的锥形化张力。
- C_{180} 具有一定的曲率张力。
- C_{60} 每个碳原子所具有的曲率张力更大。

定义标准比生成焓为

$$h_f^\circ = \frac{\Delta_f H^\circ}{M},$$

其中 $\Delta_f H^\circ$ 的单位为 kJ mol^{-1} , M 的单位为 g mol^{-1} 。于是, h_f° 的单位为 kJ g^{-1} 。

石墨是碳的标准参考态,因此其标准生成焓为零。所求顺序为

$$h_f^\circ(C_{60}) > h_f^\circ(C_{180}) > h_f^\circ(\text{石墨}) = 0 \quad \text{单位为 } \text{kJ g}^{-1}.$$

相应的生成反应为



题目未提供生成焓的数值,因此只能得出其大小顺序。

3.14 — 势能图

必须在碳的量相同的条件下比较两条路径:一个 C_{180} 笼与三个 C_{60} 笼。

由于 C_{180} 每克的生成焓较低,

$$\Delta_f H^\circ(C_{180}) < 3\Delta_f H^\circ(C_{60}).$$

因此, C_{180} 的最终能量必须低于 $3 C_{60}$ 的最终能量。等价地,形式上原子数守恒的转化



在该模型中沿能量降低的方向进行;该方程式并不意味着存在直接的反应机理。

然而,快速生成过程中产生的 C_{60} 多得多。按照题目预期的动力学解释,通向 $3 C_{60}$ 的路径具有较小的活化能垒。

因此,所求图像应具有以下特征:

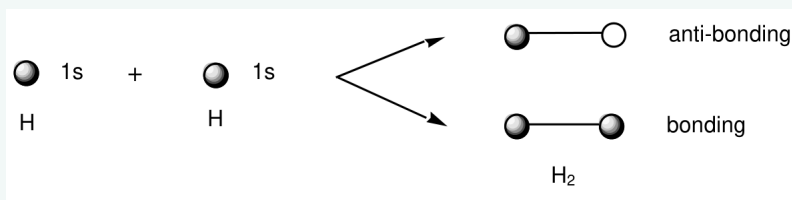
1. 横轴为反应进程,纵轴为势能。
2. 两条曲线均从相同的反应物能量出发。
3. 标为 $3 C_{60}$ 的曲线具有较低的峰值,终点的产物能量较高。
4. 标为 C_{180} 的曲线具有较高的峰值,终点的产物能量较低。

因此,在上述比较范围内, $3 C_{60}$ 在动力学上更有利,而 C_{180} 在热力学上更有利。所给信息不能确定产物相对于未具体说明的反应物的绝对能量。

解答已与官方解答核对。

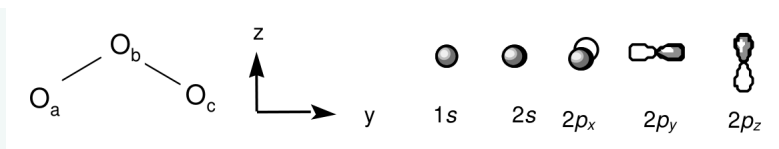
题目 4: 臭氧的分子轨道与 Walsh 图

当两个氢原子相互接近时, $1s$ 原子轨道组合形成成键分子轨道和反键分子轨道:



类似地,考虑分子的对称性,我们也可以将更复杂原子的原子轨道组合成分子轨道。

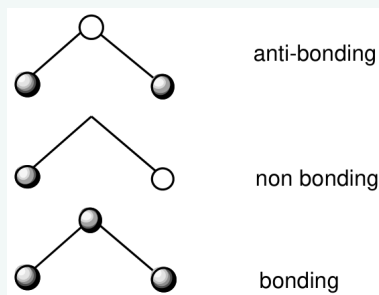
考虑臭氧分子 O_3 , 其形状类似于澳大利亚回旋镖。我们可以将氧原子如下排列(位于 yz 平面内),并假设每个原子上都有 $1s$ 、 $2s$ 、 $2p_x$ 、 $2p_y$ 和 $2p_z$ 轨道。



原子 O_a 和 O_c “通过对称操作相互关联”，这些原子上的 $1s$ 轨道形成对称组合和反对称组合：



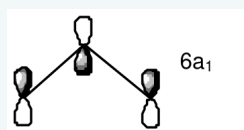
在该分子中， O_b 上的 $1s$ 原子轨道被归类为对称轨道。它可以与上面给出的 O_a 和 O_c 的对称组合相组合（但不能与反对称组合相组合），形成成键分子轨道和反键分子轨道。反对称组合是非键轨道。最终得到的三个分子轨道为：



4.1 在答题纸上，用类似的方法构建由 $2s$ 、 $2p_x$ 、 $2p_y$ 和 $2p_z$ 各组原子轨道分别相互作用而形成的分子轨道。（记住，先形成 O_a 和 O_c 的对称组合与反对称组合。）

现在，我们可以按能量从低到高的顺序重新排列这些分子轨道。这一方法可以推广到其他三原子分子。弯曲形三原子分子（如臭氧）中这些轨道的能量与直线形分子（如二氧化碳）中的不同。轨道能量的变化可以用答题纸所示的 XY_2 分子的“Walsh 图”表示。该图绘出了各轨道能量随 $Y-X-Y$ 键角的变化。图中为各轨道标注了我们称为“对称性标记”的标签。

Walsh 图中提到的 $6a_1$ 轨道如下所示。



4.2 当键角从 90° 变为 180° 时，为什么 $6a_1$ 轨道的能量会如此迅速地升高？

只有被占据的分子轨道才影响分子的几何构型，而且双占据轨道的影响比单占据轨道更大。例如， O_3 有 24 个电子，因此在键角为 135° 时，直到 $6a_1$ 为止的各轨道均为双占据。因此，考虑到空间排斥以及 $4b_2$ 、 $1a_2$ 和 $6a_1$ 轨道相互对立的能量变化趋势，臭氧的最低能量构型可能位于 Walsh 图偏左的位置，这与观测到的 116° 键角一致。

4.3 在键角为 135° 时，分子 BO_2 、 CO_2 、 NO_2 和 FO_2 的最高占据轨道分别是什么？

4.4 实验已知 BO_2 、 CO_2 和 O_3 的键角分别为 180° 、 180° 和 116° 。利用答题纸上的 Walsh 图，预测 NO_2 和 FO_2 相比于 O_3 是更弯曲还是更不弯曲。

题目译自官方英文原文。

答案

- 4.1: 每组原子轨道形成三个分子轨道，共有 12 个轨道。按 (a, b, c) 的顺序列出系数符号，弯曲构型示意图中的成键、非键和反键模式分别为：
- $2s$ 和 $2p_x$: $(+, +, +)$ 、 $(+, 0, -)$ 、 $(+, -, +)$ 。
- $2p_y$ 和 $2p_z$: $(+, -, +)$ 、 $(+, 0, -)$ 、 $(+, +, +)$ 。

这些模式描述的是臭氧， O_3 ， $[O-][O+]=O$ 。分子变为直线形时， $2p_z$ 的重叠性质会发生变化。

- 4.2: 随着键角增大， $6a_1$ 中相向且同相的轨道瓣失去其成键重叠。在 180° 时，相邻的 $2p_z$ 轨道以相反的相位发生侧向重叠，产生反键相互作用，使能量大幅升高。
- 4.3: 在 135° 时，最高占据轨道分别为：
- 二氧化硼， BO_2 ， $O=B[O]:$ $4b_2$ ，单占据。
- 二氧化碳， CO_2 ， $O=C=O:$ $4b_2$ ，双占据。
- 二氧化氮， NO_2 ， $[O-][N+]=O:$ $6a_1$ ，单占据。
- 题目所用 $O-F-O$ 模型中的二氧化氟， FO_2 ， $[O-][F+][O]:$ $2b_1$ ，单占据。
- 4.4: 预测二氧化氮比臭氧更不弯曲，键角大于 116° 。预测所述模型中的二氧化氟更弯曲，键角小于 116° 。

解答

上面的 SMILES 指定了原子的连接关系和代表性的定域电子结构。它们不表示分子轨道的相位、共振离域或键角。特别是，二氧化氟的表示采用了题目中 XY_2 模型所隐含的、以氟为中心原子的 $\text{O}-\text{F}-\text{O}$ 排列。

4.1 构建分子轨道

用 $\phi_{a,q}$ 、 $\phi_{b,q}$ 和 $\phi_{c,q}$ 表示三个原子上类型为 q 的原子轨道。对每个原子都使用相同的全局坐标轴： p_q 轨道的正相位瓣指向 $+q$ 方向。

首先构成两个端位原子的两种组合，暂不指定归一化因子：

$$T_q^+ = \phi_{a,q} + \phi_{c,q}, \quad T_q^- = \phi_{a,q} - \phi_{c,q}.$$

考虑关于 xz 平面的反射操作，该操作交换两个端位原子。

- 对于 $2s$ 、 $2p_x$ 和 $2p_z$ ，这一反射操作不会使单个轨道的相位反转。因此， T_q^+ 是对称的， T_q^- 是反对称的。
- 对于 $2p_y$ ，由于 y 变号，反射操作会使轨道的相位反转。因此， T_y^+ 是反对称的， T_y^- 是对称的。

中心原子的 $2p_y$ 轨道在这一反射操作下也是反对称的。中心原子的其他三个轨道则是对称的。因此，在每一组中， T_q^+ 都具有与相应中心原子轨道相互作用所需的对称性。

为完整起见，下面列出它们在所述坐标系中的完整对称性标记：

原子轨道组	端位轨道之和 T_q^+	端位轨道之差 T_q^-	中心原子轨道
$2s$	a_1	b_2	a_1
$2p_x$	b_1	a_2	b_1
$2p_y$	b_2	a_1	b_2
$2p_z$	a_1	b_2	a_1

将 T_q^+ 与中心原子轨道按两种可能的相对相位进行组合，可形成两个分子轨道。端位轨道之差 T_q^- 中，中心原子轨道的贡献为零，在题目要求的各组轨道分别相互作用的构建方式中，它是非键轨道。

所要求的轨道图可以用下列相位模式来指定。这些符号指的是整个原子轨道的系数符号，按 (a, b, c) 的顺序排列；它们不规定系数的大小。

原子轨道组	弯曲构型示意图中的成键模式	非键模式	弯曲构型示意图中的反键模式
$2s$	$(+, +, +)$	$(+, 0, -)$	$(+, -, +)$
$2p_x$	$(+, +, +)$	$(+, 0, -)$	$(+, -, +)$
$2p_y$	$(+, -, +)$	$(+, 0, -)$	$(+, +, +)$
$2p_z$	$(+, -, +)$	$(+, 0, -)$	$(+, +, +)$

准确绘制这些轨道的方法如下：

- $2s$ ：对于成键轨道，画三个相位相同的球。对于反键轨道，将中心球的相位反转。
- $2p_x$ ：将三个轨道都画成垂直于分子平面。在成键轨道中，位于平面同一侧的对应轨道瓣具有相同相位。对于反键轨道，将中心原子轨道的相位反转。
- $2p_y$ ：画出水平的 p 轨道。使中心原子轨道相对于端位原子轨道的相位反转，从而使沿两条键彼此相向的轨道瓣具有相同相位。
- $2p_z$ ：画出竖直的 p 轨道。在弯曲的成键排列中，中心原子向下的轨道瓣与两个端位原子向上的轨道瓣具有相同相位。这就是 $6a_1$ 图示中的相位排列。

在每个非键轨道图中，省略中心原子轨道，并使两个端位原子轨道的系数符号相反。将任何一幅图中的所有符号同时反转，都不会改变轨道的物理性质。

因此，

$$4 \text{ 组原子轨道} \times 3 \text{ 个分子轨道每组} = \boxed{12 \text{ 个分子轨道}}.$$

对 $2p_z$ 的成键描述针对的是弯曲构型；当分子变为直线形时，这些描述不能原封不动地继续适用。

4.2 为什么 $6a_1$ 的能量迅速升高

在图示的 $6a_1$ 轨道中，端位原子的 $2p_z$ 轨道具有相同的系数符号，而中心原子轨道的系数符号与之相反：

$$\psi_{6a_1} \sim \phi_{a,z} - \lambda \phi_{b,z} + \phi_{c,z}, \quad \lambda > 0.$$

在弯曲构型中，中心原子向下的轨道瓣面向端位原子向上的轨道瓣，而且这些相向的轨道瓣相位相同。这带来了成键贡献。

若键角为 θ ，则键方向在 z 轴上的投影大小为

$$\cos\left(\frac{\theta}{2}\right).$$

随着 θ 增大并趋近于 180° ，这一投影减小至零：重叠中有利的端向分量消失。

在 180° 时，各原子沿 y 方向排列。此时，它们的 $2p_z$ 轨道相互平行并发生侧向重叠。由于中心原子轨道的系数符号与端位原子轨道相反，相邻轨道瓣以相反的相位重叠。此时的相互作用为 π 反键相互作用。

成键重叠的丧失与反键重叠的形成共同解释了能量的迅速升高。

4.3 在 135° 时的最高占据轨道

每个中性分子所含的电子数为

$$N_e = Z_X + 2Z_O,$$

其中 $Z_O = 8$ 。

在答题纸的 Walsh 图中， 135° 时的前线轨道能量顺序为

$$1a_2 < 4b_2 < 6a_1 < 2b_1.$$

题目指出，臭氧的 24 个电子使直到 $6a_1$ 为止的所有轨道均为双占据。因此，依次排列的前线能级容纳的电子如下：

轨道	进入该能级的电子
$1a_2$	第 19 和第 20 个
$4b_2$	第 21 和第 22 个
$6a_1$	第 23 和第 24 个
$2b_1$	第 25 和第 26 个

填充这些能级可得：

分子	电子总数	最高占据轨道	该轨道的占据电子数
BO_2	$5 + 2(8) = 21$	$4b_2$	1
CO_2	$6 + 2(8) = 22$	$4b_2$	2
NO_2	$7 + 2(8) = 23$	$6a_1$	1
FO_2	$9 + 2(8) = 25$	$2b_1$	1

对于含奇数个电子的物种，最高占据轨道也是单占据分子轨道。

4.4 — 与臭氧比较弯曲程度

Walsh 分析比较各占据轨道的能量随键角的变化，并以各轨道的占据电子数为权重。

二氧化氮： 相对于臭氧，它的 $6a_1$ 轨道中少了一个电子。由于弯曲会显著稳定 $6a_1$ ，单占据时对弯曲构型的偏好弱于双占据时。因此，其他占据轨道对较大键角的竞争性偏好具有更大的相对影响。

因此，

$$\theta(\text{NO}_2) > 116^\circ : \quad \text{二氧化氮比臭氧更不弯曲.}$$

二氧化氟： 它保留了双占据的 $6a_1$ 轨道，并在 $2b_1$ 中增加了一个电子。

$2b_1$ 轨道是面外 $2p_x$ 轨道的反键组合：

$$\psi_{2b_1} \sim \phi_{a,x} - \mu\phi_{b,x} + \phi_{c,x}, \quad \mu > 0.$$

尽管中心原子与端位原子之间的相互作用是反键的，但两个端位原子轨道具有**相同相位**。当中心原子与端位原子之间的距离 r 固定时，两端位原子间的距离为

$$d_{ac} = 2r \sin\left(\frac{\theta}{2}\right).$$

弯曲使 d_{ac} 减小，从而增强同相的端位轨道瓣之间的有利相互作用。因此， $2b_1$ 在弯曲时得到稳定。占据这一轨道会进一步增强对较小键角的偏好。

因此，定性预测为

$$\theta(\text{FO}_2) < 116^\circ : \quad \text{二氧化氟比臭氧更弯曲.}$$

解答已与官方解答核对。

题目 5：氰化法提金

金属金常见于铝硅酸盐岩石中，并以细小颗粒分散在其他矿物之间。用通入空气的氰化钠溶液处理粉碎后的岩石，即可提取其中的金。在此过程中，金属金缓慢转化为可溶于水的 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ （反应 1）。

达到平衡后，将水相泵出，使其中的金配合物与锌反应以回收金属金，锌则转化为 $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ （反应 2）。

5.1 写出反应 (1) 和 (2) 配平后的离子方程式。

自然界中的金常与银形成合金，银也会被通入空气的氰化钠溶液氧化。

5.2 将五百升 (500 L) 含有 0.0100 M $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ 和 0.0030 M $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 的溶液蒸发至原体积的三分之一，然后用锌 (40 g) 处理。假设偏离标准条件的影响可以忽略，且所有这些氧化还原反应均基本进行完全，计算反应停止后 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ 和 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 的浓度。

$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Zn} + 4\text{CN}^-$	$E^\circ = -1.26\text{ V}$
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + \text{e}^- \longrightarrow \text{Au} + 2\text{CN}^-$	$E^\circ = -0.60\text{ V}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag} + 2\text{CN}^-$	$E^\circ = -0.31\text{ V}$

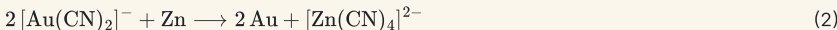
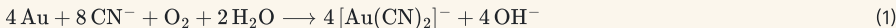
5.3 在一定条件下， $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ 是一种非常稳定的配合物。要使溶液中 99 mol% 的金以氰配合物的形式存在，需要多大浓度的氰化钠？
 $\{[\text{Au}(\text{CN})_2]^- : K_f = 4 \times 10^{28}\}$

5.4 人们曾多次尝试开发其他提金工艺，以替代这一工艺。为什么？请从答题纸上的选项中选择一项。

题目译自官方英文原文。

答案

• 5.1



• 5.2

$$[[\text{Au}(\text{CN})_2]^-] = 0.0300 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-] \approx 1.7 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

银消耗了全部可用的还原能力；金仍留在溶液中。

• 5.3

$$[\text{CN}^-]_{\text{free}} \approx 5 \times 10^{-14} \text{ mol L}^{-1}$$

这是平衡时游离氰离子的浓度。氰化钠的总分析浓度还必须计入已结合的氰离子。

• 5.4 选择指出氰化物具有剧毒，其使用会造成严重的环境和健康危害的选项。

解答

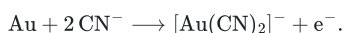
解答中涉及的分子和离子物种的名称及 SMILES 如下。对于配合物，SMILES 采用配位键表示法，其中氰离子的碳原子向金属提供电子对。

化学式	名称	SMILES
NaCN	氰化钠	[Na+].[C-]#N
CN ⁻	氰离子	[C-]#N
[Au(CN) ₂] ⁻	二氰合金(I)离子	N#[C-]>[Au+]<-[C-]#N
[Ag(CN) ₂] ⁻	二氰合银(I)离子	N#[C-]>[Ag+]<-[C-]#N
[Zn(CN) ₄] ²⁻	四氰合锌(II)离子	[Zn+2](<-[C-]#N)(<-[C-]#N)(<-[C-]#N)<-[C-]#N
Au ⁺	金(I)离子	[Au+]
O ₂	氧气	O=O
H ₂ O	水	O
OH ⁻	氢氧根离子	[OH-]

金(I)和银(I)配合物呈直线形，氰配体通过碳原子与金属配位；锌(II)配合物呈四面体形。这些几何构型并未在 SMILES 中指明。单质金、银和锌的原子 SMILES 分别为 [Au]、[Ag] 和 [Zn]；这些表示式并不描述它们的金属晶格。

5.1 配平后的离子方程式

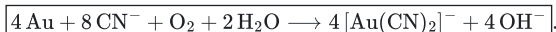
在反应 (1) 中，金的氧化态由 0 升高至 +1，发生氧化：



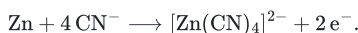
通入空气的溶液中的氧气接受电子。在碱性溶液中，其还原半反应方程式为



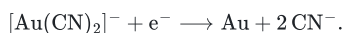
将金的半反应方程式乘以四，再相加，得到



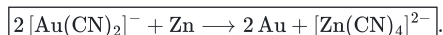
在反应 (2) 中，锌的氧化态由 0 升高至 +2，发生氧化：



金(I)被还原为金属金：



将金的还原半反应方程式乘以二，再相加，电子和游离氰离子均被消去：



5.2 用锌处理后的浓度

蒸发改变了体积，但溶液中金属配合物的物质的量保持不变：

$$n_{\text{Au},0} = (500 \text{ L})(0.0100 \text{ mol L}^{-1}) = 5.00 \text{ mol},$$

$$n_{\text{Ag},0} = (500 \text{ L})(0.0030 \text{ mol L}^{-1}) = 1.50 \text{ mol}.$$

最终溶液体积为

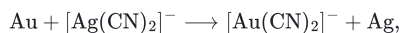
$$V_f = \frac{500}{3} \text{ L} = 166.7 \text{ L}.$$

两种配合物均可被锌还原：

$$E_{\text{cell,Au}}^\circ = -0.60 - (-1.26) = +0.66 \text{ V},$$

$$E_{\text{cell,Ag}}^\circ = -0.31 - (-1.26) = +0.95 \text{ V}.$$

银配合物的还原电势更高。此外，任何已析出的金都能还原银配合物：



其电池电动势为

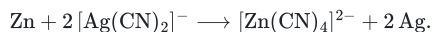
$$E_{\text{cell}}^\circ = -0.31 - (-0.60) = +0.29 \text{ V}.$$

因此，在题目规定的反应进行完全的近似条件下，只要仍有不可忽略量的银配合物存在，金属金就不能保留下来：可用的还原能力会优先用于析出银。

采用 $M(\text{Zn}) = 65.4 \text{ g mol}^{-1}$,

$$n_{\text{Zn}} = \frac{40 \text{ g}}{65.4 \text{ g mol}^{-1}} = 0.6116 \text{ mol.}$$

每摩尔锌提供两摩尔电子，而每摩尔银配合物需要一摩尔电子：



因此，

$$n_{\text{Ag deposited}} = 2n_{\text{Zn}} = 1.2232 \text{ mol} < 1.50 \text{ mol.}$$

在银全部析出之前，锌就已消耗殆尽。因此，剩余的物质的量为

$$n_{\text{Ag},f} = 1.50 - 1.2232 = 0.2768 \text{ mol}, \quad n_{\text{Au},f} = 5.00 \text{ mol.}$$

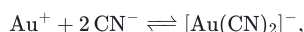
忽略加入锌所引起的任何体积变化，

$$[[\text{Au}(\text{CN})_2]^-] = \frac{5.00}{500/3} = \boxed{0.0300 \text{ mol L}^{-1}},$$

$$[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-] = \frac{0.2768}{500/3} = 1.66 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \approx \boxed{1.7 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}}.$$

5.3 — 达到 99 mol% 配位所需的氰离子浓度

配合物的形成平衡为



其形成常数为

$$K_f = \frac{[[\text{Au}(\text{CN})_2]^-]}{[\text{Au}^+][\text{CN}^-]^2} = 4 \times 10^{28}.$$

假设溶解的金仅以游离金(I)离子及其二氰配合物的形式存在，则配位分数为 0.99 意味着

$$\frac{[[\text{Au}(\text{CN})_2]^-]}{[\text{Au}^+]} = \frac{0.99}{0.01} = 99.$$

因此，将以 mol L^{-1} 为单位的浓度数值代入，得到

$$[\text{CN}^-]^2 = \frac{99}{4 \times 10^{28}},$$

以及

$$[\text{CN}^-] = 4.97 \times 10^{-14} \text{ mol L}^{-1} \approx \boxed{5 \times 10^{-14} \text{ mol L}^{-1}}.$$

在这一模型下，这是使至少 99% 的金形成配合物所需的最低游离氰离子浓度。

氰化钠的总需求量还包括结合到配合物中的氰离子。例如，若金是唯一能与氰离子结合的物种，且忽略质子化，则

$$C_{\text{CN},\text{total}} = [\text{CN}^-] + 2[[\text{Au}(\text{CN})_2]^-] = [\text{CN}^-] + 1.98C_{\text{Au},\text{total}}.$$

因此，仅凭这一极低的游离氰离子浓度，并不能确定氰化钠的总投加量。

5.4 — 寻求替代工艺的原因

氰化物具有剧毒。含氰溶液和废物可能危及工作人员、污染水体并危害野生生物，尤其是在发生泄漏或意外释放后。这些健康和环境危害促使人们开发替代提取工艺。

因此，答题纸上应选择指出氰化物的毒性及其环境后果的选项。

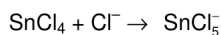
解答已与官方解答核对。

题目 6：卤化锡(IV)配合物：几何构型、电喷雾质谱和¹¹⁹Sn核磁共振

与碳不同，锡的配位数可以超过四。与碳类似，锡也能形成氯化物 SnCl_4 。

6.1 画出 SnCl_4 的两种可能的几何构型。

SnCl_4 等路易斯酸能与氯离子或胺等路易斯碱反应。对于氯离子，可观察到以下两个反应。



以及



6.2 画出 SnCl_5^- 的三种可能的几何构型。

6.3 利用价层电子对互斥 (VSEPR) 理论，预测 SnCl_5^- 最可能采取哪种几何构型。

6.4 画出 SnCl_6^{2-} 的三种可能的几何构型。

6.5 利用 VSEPR 理论，预测 SnCl_6^{2-} 最可能采取上述哪种几何构型。

用负离子电喷雾质谱法 (ESMS) 分析含有 SnCl_6^{2-} (以四丁基铵盐形式存在) 的溶液。谱图中仅有一个峰，位于 $m/z = 295$ 。

可以假定，该物种中能观察到的同位素只有 ^{120}Sn 和 ^{35}Cl 。

6.6 写出用此技术检测到的含锡物种的实验式。

用负离子电喷雾质谱法 (ESMS) 分析含有 SnBr_6^{2-} (以四丁基铵盐形式存在) 的溶液。谱图中仅有一个峰, 位于 $m/z = 515$ 。

可以假定, 该物种中能观察到的同位素只有 ^{120}Sn 和 ^{79}Br 。

6.7 写出用此技术检测到的含锡物种的化学式。

将等物质的量的 SnCl_6^{2-} 和 SnBr_6^{2-} (均以四丁基铵盐形式存在) 混合, 所得溶液的 ESMS 谱图显示出六种主要物种 (图1)。

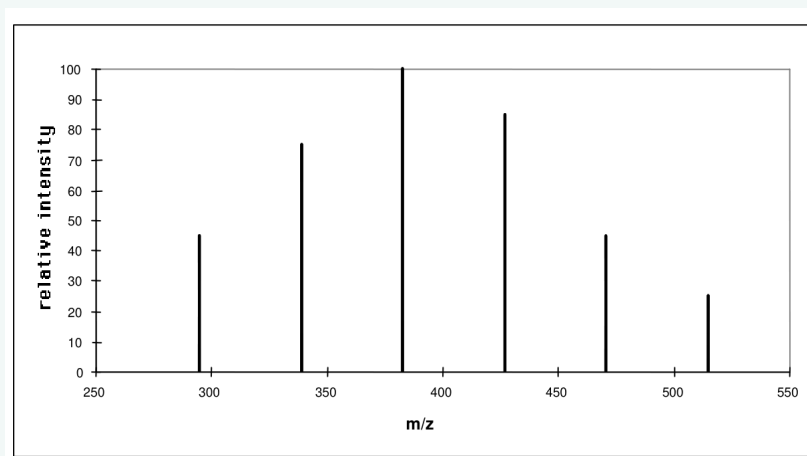


图1

6.8 写出四种新物种各自的实验式。

分子的 ^1H 和 ^{13}C 核磁共振 (NMR) 谱能检测到处于不同环境中的各个质子和 ^{13}C 核各自独立的信号。这些信号以某种约定的标准参比化合物为基准, 用无量纲的百万分数 (ppm) 标度记录。类似地, ^{119}Sn NMR 为每个处于不同环境中的锡原子给出一个信号。

SnCl_6^{2-} (以四丁基铵盐形式存在) 溶液的 ^{119}Sn NMR 谱仅有一个信号, 位于 -732 ppm (以四甲基锡 Me_4Sn 为参比)。 SnBr_6^{2-} (以四丁基铵盐形式存在) 溶液的 ^{119}Sn NMR 信号位于 2064 ppm。将等物质的量的 SnCl_6^{2-} 和 SnBr_6^{2-} 混合, 所得溶液在 60°C 下的 ^{119}Sn NMR 谱包含七个峰 (图2)。

6.9 写出此混合物中产生答题模板所列各峰的含锡物种的实验式。

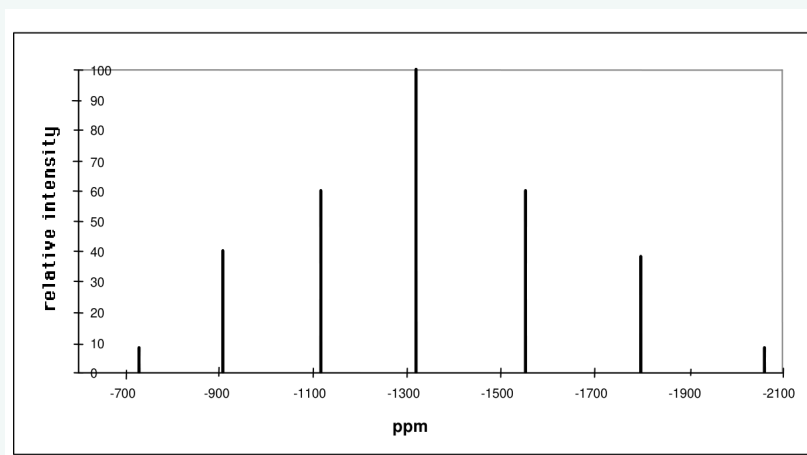


图2

冷却溶液会使这一 ^{119}Sn NMR 谱发生变化, 在 -30°C 下可观察到十个峰 (图3)。

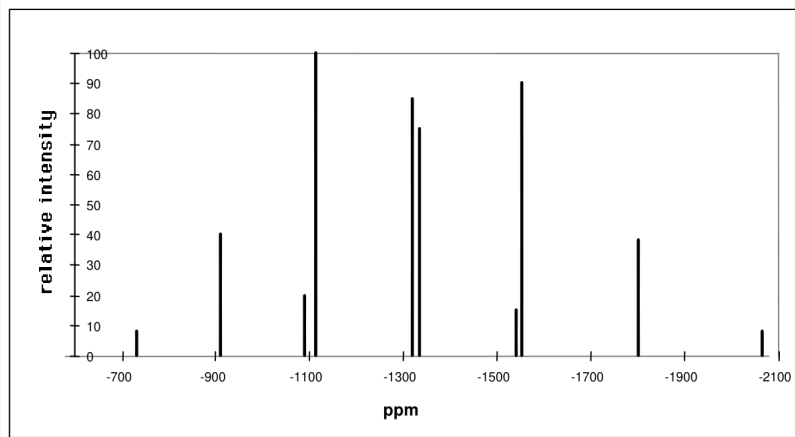


图3

6.10 画出此溶液在 -30°C 下存在的四种含锡物种的几何构型，它们产生位于 -1092 和 -1115 、 -1322 和 -1336 ppm 的峰。

题目译自官方英文原文。

答案

下列 SMILES 用单键表示连接关系。其形式负电荷置于 Sn 上；锡的氧化态仍为 +4。配位几何构型另行说明。6.10 中区分异构体的 SMILES 使用扩展的八面体立体化学标记 @OH1。

- 6.1 氯化锡(IV), SnCl_4 , Cl[Sn](Cl)(Cl)Cl: 四面体形和平面正方形。
- 6.2 五氯合锡(IV)酸根, $[\text{SnCl}_5]^-$, Cl[Sn-](Cl)(Cl)(Cl)Cl: 三角双锥形、四方锥形和平面五边形。
- 6.3 三角双锥形, 对应于 AX_5 。
- 6.4 六氯合锡(IV)酸根, $[\text{SnCl}_6]^{2-}$, Cl[Sn-2](Cl)(Cl)(Cl)(Cl)Cl: 八面体形、三棱柱形和平面六边形。
- 6.5 八面体形, 对应于 AX_6 。
- 6.6 $[\text{SnCl}_5]^-$, 五氯合锡(IV)酸根, Cl[Sn-](Cl)(Cl)(Cl)Cl; 标称 $m/z = 295$ 。
- 6.7 $[\text{SnBr}_5]^-$, 五溴合锡(IV)酸根, Br[Sn-](Br)(Br)(Br)Br; 标称 $m/z = 515$ 。
- 6.8 四种新离子为:

m/z	化学式	名称	SMILES
339	$[\text{SnCl}_4\text{Br}]^-$	四氯一溴合锡(IV)酸根	<chem>Br[Sn-](Cl)(Cl)(Cl)Cl</chem>
383	$[\text{SnCl}_3\text{Br}_2]^-$	三氯二溴合锡(IV)酸根	<chem>Br[Sn-](Br)(Cl)(Cl)Cl</chem>
427	$[\text{SnCl}_2\text{Br}_3]^-$	二氯三溴合锡(IV)酸根	<chem>Br[Sn-](Br)(Br)(Cl)Cl</chem>
471	$[\text{SnClBr}_4]^-$	一氯四溴合锡(IV)酸根	<chem>Br[Sn-](Br)(Br)(Br)Cl</chem>

- 6.9 按图2从左至右的顺序，七个峰的归属为:

峰	化学式	名称	SMILES
1, -732 ppm	$[\text{SnCl}_6]^{2-}$	六氯合锡(IV)酸根	<chem>Cl[Sn-2](Cl)(Cl)(Cl)(Cl)Cl</chem>
2	$[\text{SnCl}_5\text{Br}]^{2-}$	五氯一溴合锡(IV)酸根	<chem>Br[Sn-2](Cl)(Cl)(Cl)(Cl)Cl</chem>
3	$[\text{SnCl}_4\text{Br}_2]^{2-}$	四氯二溴合锡(IV)酸根	<chem>Br[Sn-2](Br)(Cl)(Cl)(Cl)Cl</chem>
4	$[\text{SnCl}_3\text{Br}_3]^{2-}$	三氯三溴合锡(IV)酸根	<chem>Br[Sn-2](Br)(Br)(Cl)(Cl)Cl</chem>
5	$[\text{SnCl}_2\text{Br}_4]^{2-}$	二氯四溴合锡(IV)酸根	<chem>Br[Sn-2](Br)(Br)(Br)(Cl)Cl</chem>
6	$[\text{SnClBr}_5]^{2-}$	一氯五溴合锡(IV)酸根	<chem>Br[Sn-2](Br)(Br)(Br)(Br)Cl</chem>
7, -2064 ppm	$[\text{SnBr}_6]^{2-}$	六溴合锡(IV)酸根	<chem>Br[Sn-2](Br)(Br)(Br)(Br)Br</chem>

- 6.10 四种物种均为八面体形。归属只能确定到成对的峰，无法唯一确定每一对峰内部的具体归属:

峰对 / ppm	异构体	区分异构体的 SMILES
-1092 , -1115	顺式-四氯二溴合锡(IV)酸根, $[\text{SnCl}_4\text{Br}_2]^{2-}$	<chem>Br[Sn@OH1-2](Br)(Cl)(Cl)(Cl)Cl</chem>
-1092 , -1115	反式-四氯二溴合锡(IV)酸根, $[\text{SnCl}_4\text{Br}_2]^{2-}$	<chem>Br[Sn@OH1-2](Cl)(Cl)(Cl)(Cl)Br</chem>
-1322 , -1336	面式-三氯三溴合锡(IV)酸根, $[\text{SnCl}_3\text{Br}_3]^{2-}$	<chem>Br[Sn@OH1-2](Br)(Br)(Cl)(Cl)Cl</chem>
-1322 , -1336	经式-三氯三溴合锡(IV)酸根, $[\text{SnCl}_3\text{Br}_3]^{2-}$	<chem>Br[Sn@OH1-2](Br)(Cl)(Cl)(Cl)Br</chem>

解答

下文使用的辅助离子为氯离子, Cl^- , [Cl-], 以及溴离子, Br^- , [Br-]。四丁基铵, $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]^+$, CCCC[N+](CCCC)(CCCC)CCCC, 提供抗衡离子。四甲基锡, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$, c[Sn](C)(C)C, 是 NMR 参比物。

6.1

所要求的两幅图可描述如下：

- **四面体形**：将 Sn 置于正四面体的中心，每个顶点各放置一个 Cl。所有 Cl—Sn—Cl 键角均约为 109.5°。
- **平面正方形**：将 Sn 置于正方形的中心，四个 Cl 原子置于其顶点。五个原子共面；相邻键之间的夹角为 90°，相对键之间的夹角为 180°。

这些是配位数为四时可能的排列方式。氯化锡(IV)分子通常采取四面体构型。

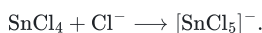
6.2

对于五个配体，三种可能的构型为：

- **三角双锥形**：三个赤道位 Cl 原子在同一平面内围绕 Sn 排列，彼此间隔 120°。两个轴向 Cl 原子分别位于该平面的上方和下方，轴向—轴向夹角为 180°，轴向—赤道向夹角为 90°。
- **四方锥形**：四个 Cl 原子在底面内围绕 Sn 形成正方形；第五个 Cl 原子位于经过 Sn 的垂直轴上，在 Sn 的上方。
- **平面五边形**：五个 Cl 原子与 Sn 全部共面，Cl 位于以 Sn 为中心的 正五边形的顶点。相邻键方向之间的夹角为 72°。

6.3

路易斯酸碱反应为



该离子的价电子数为

$$4 + 5(7) + 1 = 40$$

给每个末端氯原子分配三对孤电子对，共需 30 个电子，剩下 10 个电子形成五个 Sn—Cl 键。因此，中心原子有**五对成键电子对**，**没有孤电子对**，其 VSEPR 类型为 AX₅。

优先采取的几何构型是**三角双锥形**。其中，配体两两之间的夹角有六个为 90°，三个为 120°，一个为 180°。四方锥中有八个 90° 的两两夹角，而平面五边形会引入 72° 的夹角。因此，三角双锥使五个成键电子域具有最有利的空间分布。

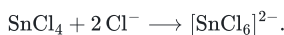
6.4

三种六配位排列方式为：

- **八面体形**：将配体置于 $+x, -x, +y, -y, +z, -z$ 六个方向上，Sn 位于原点。
- **三棱柱形**：将三个 Cl 原子置于 Sn 上方一个等边三角形的顶点，另三个置于 Sn 下方与其平行且对齐的三角形的顶点。相应顶点在竖直方向上——正对。
- **平面六边形**：将六个 Cl 原子全部置于正六边形的顶点，Sn 位于其中心，且与它们共面。

6.5

总加成反应为



价电子总数为

$$4 + 6(7) + 2 = 48.$$

氯原子的孤电子对占用 36 个电子，剩下 12 个电子形成六个键。因此，中心原子有六个成键电子域，没有孤电子对：AX₆。

VSEPR 理论预测其采取**八面体形**排列。任意两个键方向之间的夹角均为 90° 或 180°。其他排列方式会引入更小的夹角，包括平面六边形中的 60°。

6.6

将给定的同位素质量数作为以原子质量单位 u 表示的标称质量。 m/z 的数值等于以 u 表示的离子质量除以其以元电荷为单位表示的电荷量绝对值。

对于含有 n 个氯配体的单核锡(IV)配合物，由电荷平衡可得 $z = 4 - n$ 。对于阴离子，

$$\frac{120 + 35n}{n - 4} = 295.$$

因此，

$$120 + 35n = 295n - 1180 \implies n = 5, \quad z = -1.$$

检测到的物种为**五氯合锡(IV)酸根**：

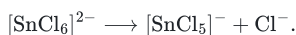
$$[\text{SnCl}_5]^- , \quad m = (120 + 5 \times 35) \text{u} = 295 \text{u}, \quad m/z = 295.$$

作为比较，完整的六配位二价阴离子将给出

$$m/z = \frac{120 + 6(35)}{2} = 165,$$

这与观察到的峰不符。

与实验观察相符的一个配平的离子转化反应为



这样无需确定详细的电喷雾机理，即可确定相应的组成和电荷。

6.7

对溴配合物应用相同的电荷平衡，

$$\frac{120 + 79n}{n - 4} = 515.$$

因此,

$$120 + 79n = 515n - 2060 \implies n = 5, \quad z = -1.$$

所以, 检测到的离子为**五溴合锡(IV)酸根**:

$$[\text{SnBr}_5]^{-}, \quad m = (120 + 5 \times 79)\text{u} = 515\text{u}, \quad m/z = 515.$$

完整的二价阴离子则会给出

$$m/z = \frac{120 + 6(79)}{2} = 297.$$

相应的配平转化反应为



6.8

混合卤素五配位离子的组成为

$$[\text{SnCl}_{5-n}\text{Br}_n]^{-}, \quad n = 0, 1, \dots, 5.$$

用一个溴同位素原子替换一个氯同位素原子, 会使标称质量增加

$$79\text{u} - 35\text{u} = 44\text{u}.$$

因此,

$$\frac{m}{\text{u}} = 120 + 35(5 - n) + 79n = 295 + 44n.$$

这些离子的电荷均为 -1 , 可得:

Br 配体数目, n	m/z	组成
0	295	$[\text{SnCl}_5]^{-}$
1	339	$[\text{SnCl}_4\text{Br}]^{-}$
2	383	$[\text{SnCl}_3\text{Br}_2]^{-}$
3	427	$[\text{SnCl}_2\text{Br}_3]^{-}$
4	471	$[\text{SnClBr}_4]^{-}$
5	515	$[\text{SnBr}_5]^{-}$

因此, 中间的四个峰对应于**答案6.8**中列出的四种混合卤素离子。

6.9

NMR 观测的是溶液中存在的六配位配合物。卤离子配体的重新分配产生七种可能的组成

$$[\text{SnCl}_{6-n}\text{Br}_n]^{2-}, \quad n = 0, 1, \dots, 6.$$

例如, 一个配平的重新分配反应为



全氯配体端点的信号位于 -732 ppm 。图2中全溴配体端点的信号位于约 -2064 ppm 。其间依次出现的共振信号归属于 Cl 被 Br 逐步取代的物种, 由此得到**答案6.9**中从左至右的归属。

在 60°C 下, 同一组成的几何异构体之间相互转化得足够快, 使该组成只产生一个平均共振信号。降温使其相互转化变慢, 从而分辨出更多信号。

预期的不同八面体几何异构体数目为:

Br 配体数目	可能的几何构型	分辨后的信号数目
0	一种排列方式	1
1	一种排列方式	1
2	顺式、反式	2
3	面式、经式	2
4	顺式、反式, 以两个 Cl 配体的相对位置分类	2
5	一种排列方式	1
6	一种排列方式	1
总计		10

因此, 观察到的峰数由七个变为十个, 与含有两个、三个和四个溴配体的各组成的几何异构体得到分辨相符。

6.10

位于 -1092 和 -1115 ppm 的一对峰属于组成 $[\text{SnCl}_4\text{Br}_2]^{2-}$, 其两种几何异构体为**顺式**和**反式**。

位于 -1322 和 -1336 ppm 的一对峰属于 $[\text{SnCl}_3\text{Br}_3]^{2-}$, 其两种几何异构体为**面式**和**经式**。

为准确作图, 将 Sn 置于原点, 六个配体位点沿 $+x, -x, +y, -y, +z, -z$ 方向排列。按下表安排位点; 所有未被 Br 占据的位点均由 Cl 占据。

异构体	Br 的位置	几何描述
顺式- $[\text{SnCl}_4\text{Br}_2]^{2-}$	$+z, +x$	两个 Br 配体相邻; $\text{Br-Sn-Br} = 90^\circ$ 。
反式- $[\text{SnCl}_4\text{Br}_2]^{2-}$	$+z, -z$	两个 Br 配体相对; $\text{Br-Sn-Br} = 180^\circ$ 。
面式- $[\text{SnCl}_3\text{Br}_3]^{2-}$	$+z, +x, +y$	三个 Br 配体占据同一个三角形面。每个 Br-Sn-Br 键角均为 90° 。
经式- $[\text{SnCl}_3\text{Br}_3]^{2-}$	$+z, -z, +x$	两个 Br 配体相对。三个 Br 配体均位于经过 Sn 的同一平面内; 它们两两之间的夹角为 $180^\circ, 90^\circ, 90^\circ$ 。

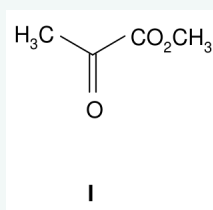
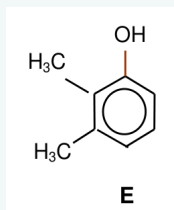
所给信息能够确定这两对异构体，但不能唯一确定每一对中各个共振信号分别属于哪种异构体。如果不对各异构体的相对含量和 NMR 响应作出额外假设，仅凭相对峰高无法确定该归属。

解答已与官方解答核对。

题目 7: *Aspergillus nidulans* 的芳香族内酯及 D 的一种合成方法

阅读本题所需的结构式见答题模板。

真菌构巢曲霉 (*Aspergillus nidulans*) 产生两种互为异构体的芳香族内酯 (环状酯) **A** 和 **B** ($C_{10}H_{10}O_4$)，二者均溶于冷的 NaOH 水溶液，但不溶于 $NaHCO_3$ 水溶液。**A** 和 **B** 均与 $FeCl_3$ 水溶液显紫色。**A** 在 K_2CO_3 存在下与 CH_3I 反应，生成 **C** ($C_{11}H_{12}O_4$)； ^1H NMR 光谱表明，**C** 含有三个不等价的甲基，其中一个直接连接在芳环上。用 BCl_3 对 **C** 进行选择性的脱甲基反应，随后经水处理，得到 **D**，它是 **A** 的另一种异构体。化合物 **D** 的 ^1H NMR 谱在 δ 11.8 ppm 处清楚地显示出参与分子内氢键的羟基的存在。



化合物 **D** 的合成如下：酚 **E** 经甲基化 (MeI/K_2CO_3) 得到 **F** ($C_9H_{12}O_2$)，后者在液氨和 2-甲基丙-2-醇中用金属锂还原，得到对称的非共轭二烯 **G**。该二烯在液氨中与 KNH_2 反应，随后经水处理，实现双键共轭化，此过程仅生成一种产物 **H**。**H** 经臭氧分解及非还原性后处理后，所得产物中包括酮酯 **I**。

化合物 **H** 与丁-2-炔二酸二甲酯 **J** 发生 Diels-Alder 反应，得到加成产物 **K** ($C_{15}H_{20}O_6$)，后者受热脱去乙烯，生成芳香族酯 **L**。**L** 经碱性水解，随后将溶液酸化，得到 **M** ($C_{11}H_{12}O_6$)，其在真空下加热生成 **N** ($C_{11}H_{10}O_5$)。在二甲基甲酰胺中用 $NaBH_4$ 还原 **N**，得到 **C** 及其异构内酯 **O**，后者也可由 **B** 甲基化得到。

7.1 在所提供的答题模板中填写 **A** 至 **O** 的结构式。

7.2 在答题模板的最后一个空格中给出 **B** 的第二种结构式。

题目译自官方英文原文。

答案

- 7.1. 各结构列于下表。本答案需要将 **E** 左下方的取代基更正为甲氧基。

苯酐的编号将羰基碳定为 C1，环氧原子定为 2 位，亚甲基碳定为 C3。芳环上的 4-7 位从亚甲基一端向羰基一端依次编号。

化合物	名称	SMILES
A	5-羟基-7-甲氧基-6-甲基苯酐	<chem>O=C1OCc2cc(O)c(C)c(OC)c21</chem>
B	4-羟基-6-甲氧基-5-甲基苯酐；一种符合条件的结构归属	<chem>O=C1OCc2c(O)c(C)c(OC)cc21</chem>
C	5,7-二甲氧基-6-甲基苯酐	<chem>O=C1OCc2cc(OC)c(C)c(OC)c21</chem>
D	7-羟基-5-甲氧基-6-甲基苯酐	<chem>O=C1OCc2cc(OC)c(C)c(O)c21</chem>
E	3-甲氧基-2-甲基苯酚	<chem>Oc1c(C)c(OC)ccc1</chem>
F	1,3-二甲氧基-2-甲基苯	<chem>COc1c(C)c(OC)ccc1</chem>
G	1,5-二甲氧基-6-甲基环己-1,4-二烯	<chem>COC1=CCC=C(OC)C1C</chem>
H	1,3-二甲氧基-2-甲基环己-1,3-二烯	<chem>COC1=C(C)C(OC)=CCC1</chem>
I	2-氧代丙酸甲酯，即丙酮酸甲酯	<chem>CC(=O)C(=O)OC</chem>
J	丁-2-炔二酸二甲酯，即乙炔二羧酸二甲酯	<chem>COC(=O)C#CC(=O)OC</chem>
K	1,5-二甲氧基-6-甲基双环[2.2.2]辛-2,5-二烯-2,3-二羧酸二甲酯，外消旋体	<chem>CO[C@]12C(C)=C(OC)[C@H](CC1)C(C(=O)OC)=C2C(=O)OC</chem>
L	3,5-二甲氧基-4-甲基邻苯二甲酸二甲酯	<chem>COC(=O)c1c(C(=O)O)c(OC)c(C)c(OC)c1</chem>
M	3,5-二甲氧基-4-甲基邻苯二甲酸	<chem>O=C(O)c1c(C(=O)O)c(OC)c(C)c(OC)c1</chem>
N	3,5-二甲氧基-4-甲基邻苯二甲酐	<chem>O=C1OC(=O)c2c(OC)c(C)c(OC)cc21</chem>
O	4,6-二甲氧基-5-甲基苯酐	<chem>O=C1OCc2(OC)c(C)c(OC)cc21</chem>

K 的 SMILES 指定了其中一个对映体。与其等量生成的镜像异构体为 CO[C@@]12C(C)=C(OC)[C@@H](CC1)C(C(=O)OC)=C2C(=O)OC。

- 7.2. B 的第二种符合条件的结构是 **6-羟基-4-甲氧基-5-甲基苯酚**, $O=C1OCc2c(OC)c(C)c(O)cc21$ 。B 的这两种结构归属可在 7.1 和 7.2 中互换。

解答

7.1. A-O 的鉴定

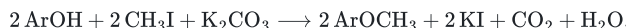
酚羟基与甲基化。

溶于氢氧化钠水溶液、不溶于碳酸氢钠水溶液以及氯化铁反应显紫色, 表明 A 和 B 中含有酚羟基。碳酸氢盐实验的现象也不支持存在游离羧酸基团。

甲基化以甲基取代酚羟基上的氢, 使分子式发生所观察到的变化:



甲基化反应 $A \rightarrow C$ 、 $B \rightarrow O$ 和 $E \rightarrow F$ 的通用配平方程式为



这里, Ar 表示相应的取代芳香骨架。

$E \rightarrow F \rightarrow G$: 甲基化与 Birch 还原。

与分子式一致的 E 的结构是 3-甲氧基-2-甲基苯酚。其羟基经甲基化得到 F, 即 1,3-二甲氧基-2-甲基苯, 分子式为题目要求的 $C_9H_{12}O_2$ 。

本段沿用 F 的芳环编号: 甲氧基位于 C1 和 C3, 甲基位于 C2。Birch 还原在 C2 和 C5 上加氢, 保留 C1=C6 和 C3=C4 双键, 从而得到 G; 其两半部分通过经过连有甲基的碳原子和对面的亚甲基碳原子的镜面反射而相互等价。

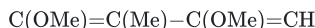
还原反应的净反应式为



质子供体为 2-甲基丙-2-醇, $\text{CC}(\text{C})(\text{C})\text{O}$; 其共轭碱以叔丁醇锂的形式存在, $[\text{Li}^+].[O-]\text{C}(\text{C})(\text{C})\text{C}$ 。

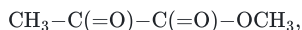
$G \rightarrow H$: 通过臭氧分解确定结构。

碱催化的双键迁移生成共轭二烯 H, 其四碳二烯单元中的连接顺序为



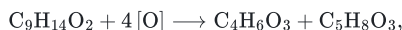
环上其余两个原子均为亚甲基碳原子。此过程未增加或移除任何原子, 因此 G 和 H 的分子式均为 $C_9H_{14}O_2$ 。

臭氧分解使两个双键断裂, 但保留二烯中间两个碳原子之间的单键。这两个碳原子中的一个连有甲基, 另一个连有甲氧基。因此, 它们转化为羰基碳原子后, 得到

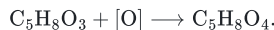


这正是 I, 即丙酮酸甲酯。

另一互补的羰基片段为 4-氧代丁酸甲酯, $\text{COC}(=\text{O})\text{CCC}=\text{O}$ 。初始断裂过程可用如下原子守恒的反应式表示:



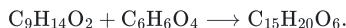
其中, $[O]$ 表示一个氧原子的氧化当量。在非还原性后处理中, 含醛基的片段可进一步氧化为丁二酸二甲酯, $\text{COC}(=\text{O})\text{CCC}(=\text{O})\text{O}$:



H 的鉴定依据是丙酮酸甲酯片段, 与另一互补片段后续发生何种变化无关。

$H + J \rightarrow K \rightarrow L$: 构建芳环取代模式。

H 的二烯两端碳原子与 J 的炔键碳原子形成两个新的碳-碳键, 生成双环[2.2.2]辛二烯 K:

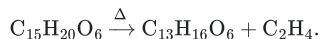


绘制 K 时, 用三条各含两个碳原子的路径连接两个桥头:

- $-\text{CH}_2-\text{CH}_2^-$;
- $-\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{OMe})^-$;
- $-\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})^-$ 。

一个桥头连有甲氧基, 另一个连有氢。答案中的 SMILES 指定了二者的相对构型; 该反应生成外消旋体。

加热使饱和的二碳桥以乙烯 $\text{C}=\text{C}$ 的形式脱去, 生成芳香族酯 L:



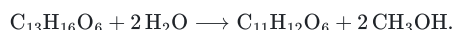
新生成的苯环上的六个取代基, 按环绕顺序依次为



因此, L 为 3,5-二甲氧基-4-甲基邻苯二甲酸二甲酯。

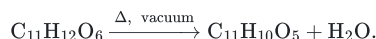
$L \rightarrow M \rightarrow N$: 水解与酸酐形成。

碱性水解将两个羧酸甲酯基团均转化为羧酸根。酸化得到含有相邻两个羧基的二羧酸 M; 芳基甲醚基团保持不变。包括酸化在内的总反应式为



小分子产物为甲醇 CO , 以及随后脱水反应中的水 O 。

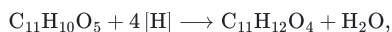
在真空下加热邻位二羧酸使其失水, 闭合形成五元酸酐环:



因此, N 为 3,5-二甲氧基-4-甲基邻苯二甲酸酐。

$N \rightarrow C$ 和 O : 苯酐的两种取向。

还原可将两个不等价的酸酐羰基中的任意一个转化为苯酐中的亚甲基。另一个羰基则保留为内酯羰基。生成任一产物的配平净还原反应式均为



其中, $[\text{H}]$ 表示一个还原性氢当量。

因此, 两种可能的产物为:

- 5,7-二甲氧基-6-甲基苯酐;
- 4,6-二甲氧基-5-甲基苯酐。

氢键信息决定其中哪一种是 **C**。

C → **D** 确定内酯的取向并鉴定 **A**。

苯酐 C7 位的酚羟基邻近内酯羰基, 可形成较强的分子内 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$ 氢键。这会形成六元氢键结构, 并解释了 $\delta 11.8$ ppm 处显著向低场移动的信号。这种氢键是一种空间相互作用, 普通 SMILES 不对其进行编码。

据此:

- **C** 必须是 5,7-二甲氧基-6-甲基苯酐。
- 选择性裂解其 C7 位的甲醚, 得到 **D**, 即 7-羟基-5-甲氧基-6-甲基苯酐。
- 另一种还原产物为 **O**, 即 4,6-二甲氧基-5-甲基苯酐。

脱甲基及水处理的总过程可用如下配平方程式表示:



由于 **A** 经甲基化得到 **C**, 因此 **A** 具有相同的骨架, 只是其中一个甲氧基被羟基取代。由于 **D** 是另一种异构体, **A** 的羟基必须位于 C5, 甲氧基位于 C7, 即 **5-羟基-7-甲氧基-6-甲基苯酐**。

这一结构归属也解释了 **C** 中三个不等价的甲基: 两个不等价的甲氧基, 以及一个连接在芳环上的甲基。

B 的鉴定。

B 经甲基化得到 **O**, 因此 **B** 必须具有 4,6-二含氧取代-5-甲基苯酐骨架。一个含氧取代基为羟基, 另一个为甲氧基。无论两者如何分配位置, 均满足题目所给出的关于 **B** 的全部实验现象。

在 7.1 中, 我们选择 **4-羟基-6-甲氧基-5-甲基苯酐**。

7.2. **B** 的第二种结构

互换羟基和甲氧基的位置, 得到 **6-羟基-4-甲氧基-5-甲基苯酐**, O=C1OCc2c(OC)c(C)c(O)cc21。

两种候选结构的分子式均为 $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$, 均含有酚羟基, 且甲基化后均生成同一个 **O**。题目给出的实验现象无法区分二者。

解答已与官方解答核对。