国际化学奥林匹克

IChO 1999

理论题与解答 · 泰国曼谷 · 6 道理论题及完整解答

eulersolve.org/icho/1999/

题目 1：燃烧量热法与化合物 Q 的分子状态

化合物 Q（摩尔质量为 $122.0\ \mathrm{g\,mol^{-1}}$）由碳、氢、氧三种元素组成。

部分 A

在 $25.00\ ^\circ\mathrm{C}$ 时，$\mathrm{CO_2\,(g)}$ 和 $\mathrm{H_2O\,(l)}$ 的标准生成焓分别为 −393.51 和 −285.83 $\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$。气体常数为 $R = 8.314\ \mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$。

（相对原子质量：H = 1.0；C = 12.0；O = 16.0）

将一份质量为 0.6000 g 的固体 Q 样品置于弹式量热计中，在过量氧气中燃烧。量热计最初装有 710.0 g、温度为 $25.000\ ^\circ\mathrm{C}$ 的水。反应完成后，测得温度为 $27.250\ ^\circ\mathrm{C}$，并生成了 1.5144 g 的 $\mathrm{CO_2\,(g)}$ 和 0.2656 g 的 $\mathrm{H_2O\,(l)}$。

1.1 确定 Q 的分子式，并写出配平的 Q 的燃烧反应方程式，正确标明各物质的物态。

已知水的比热容为 $4.184\ \mathrm{J\,g^{-1}\,K^{-1}}$，反应的内能变化 (ΔU^0) 为 −3079 $\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$。

1.2 计算量热计的热容（不包括水）。

1.3 计算 Q 的标准生成焓 (ΔH_f^0)。

部分 B

以下数据描述了 Q 在 $6\ ^\circ\mathrm{C}$ 时在苯和水之间的分配情况，C_B 和 C_W 分别为 Q 的物种在苯层和水层中的平衡浓度：

假设 Q 在苯中仅以一种物种存在，且不随浓度和温度而改变。

浓度 $(\mathrm{mol\,dm^{-3}})$

C_B	C_W
0.0118	0.00281
0.0478	0.00566
0.0981	0.00812
0.156	0.0102

1.4 通过计算说明 Q 在苯中是以单体还是二聚体形式存在。假设 Q 在水中以单体形式存在。

对于理想稀溶液，凝固点降低值由下式给出：

$$T_\mathrm{f}^0 - T_\mathrm{f} = \frac{R(T_\mathrm{f}^0)^2 X_\mathrm{s}}{\Delta H_\mathrm{f}}$$

其中，T_{f} 为溶液的凝固点，T_{f}^{0} 为溶剂的凝固点，ΔH_{f} 为溶剂的熔化热，X_{s} 为溶质的摩尔分数。苯的摩尔质量为 $78.0\ \mathrm{g\,mol^{-1}}$。在 1 atm 下，纯苯的凝固点为 $5.40\ ^{\circ}\mathrm{C}$。苯的熔化热为 $9.89\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$。

1.5 计算在 1 atm 下，将 0.244 g 的 **Q** 溶于 5.85 g 苯所形成的溶液的凝固点 (T_{f})。

题目译自官方英文原文。

答案

- **1.1** 分子式：$\boxed{\mathrm{C_7H_6O_2}}$。

$$\boxed{2\,\mathrm{C_7H_6O_2\,(s)} + 15\,\mathrm{O_2\,(g)} \longrightarrow 14\,\mathrm{CO_2\,(g)} + 6\,\mathrm{H_2O\,(l)}}$$

- **1.2** 量热计的热容（不包括水）：$\boxed{3.759\ \mathrm{kJ\,K^{-1}}}$。
- **1.3** 标准生成焓：$\boxed{\Delta H_{\mathrm{f}}^{0}(\mathrm{Q\,(s)}) \approx -532\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}}$。
- **1.4 Q 在苯中以二聚体 $\mathrm{Q_2}$ 的形式存在**，因为 $C_{\mathrm{B}}/C_{\mathrm{W}}^{2}$ 近似为常数。
- **1.5** 凝固点：$\boxed{T_{\mathrm{f}} = 4.54\ ^{\circ}\mathrm{C}}$。

解答

题目中明确给出的分子物种为二氧化碳 `O=C=O`、水 `O`、氧气 `O=O` 和苯 `c1ccccc1`。这些数据可以确定 Q 的分子式和缔合状态。没有进一步的结构信息，就无法为 Q 或其二聚体指定唯一的化学名称或 SMILES。

1.1 分子式与燃烧反应方程式

燃烧的 Q 的物质的量为

$$n_Q = \frac{0.6000\ \mathrm{g}}{122.0\ \mathrm{g\,mol^{-1}}} = 4.91803 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol}.$$

所有碳均转化为二氧化碳，所有氢均转化为水：

$$n(\mathrm{C}) = n(\mathrm{CO_2}) = \frac{1.5144\ \mathrm{g}}{44.0\ \mathrm{g\,mol^{-1}}} = 0.0344182\ \mathrm{mol},$$

$$n(\mathrm{H}) = 2n(\mathrm{H_2O}) = 2\frac{0.2656\ \mathrm{g}}{18.0\ \mathrm{g\,mol^{-1}}} = 0.0295111\ \mathrm{mol}.$$

因此，它们在样品中的质量分别为

$$m(\mathrm{C}) = 0.413018\ \mathrm{g}, \qquad m(\mathrm{H}) = 0.0295111\ \mathrm{g}.$$

由于 Q 仅含碳、氢、氧，其氧含量可由差减法求得：

$$m(\mathrm{O}) = 0.6000 - 0.413018 - 0.0295111 = 0.157471\ \mathrm{g},$$

$$n(\mathrm{O}) = \frac{0.157471\ \mathrm{g}}{16.0\ \mathrm{g\,mol^{-1}}} = 0.00984192\ \mathrm{mol}.$$

将各元素原子的物质的量分别除以 Q 的物质的量，即得每个分子中各元素的原子数：

$$\frac{n(\mathrm{C})}{n_Q} = 6.9984 \approx 7, \qquad \frac{n(\mathrm{H})}{n_Q} = 6.0006 \approx 6, \qquad \frac{n(\mathrm{O})}{n_Q} = 2.0012 \approx 2.$$

因此，

$$\boxed{Q:\ \mathrm{C_7H_6O_2}},$$

其摩尔质量为

$$7(12.0)+6(1.0)+2(16.0)=122.0\ \mathrm{g\,mol^{-1}},$$

与给定值一致。

依次配平碳、氢和氧，得到

$$\boxed{2\,\mathrm{C_7H_6O_2\,(s)}+15\,\mathrm{O_2\,(g)}\longrightarrow 14\,\mathrm{CO_2\,(g)}+6\,\mathrm{H_2O\,(l)}}.$$

1.2 量热计的热容

弹式量热计在恒容条件下工作，因此反应热等于内能变化：

$$q_{\mathrm{rxn}}=n_Q\Delta U^{0}=\frac{0.6000}{122.0}(-3079)=-15.1426\ \mathrm{kJ}.$$

因此，水和量热计共吸收 $15.1426\ \mathrm{kJ}$ 的热量。它们的温度升高值为

$$\Delta T=27.250-25.000=2.250\ \mathrm{K}.$$

水吸收的热量为

$$q_{\mathrm{water}}=m_{\mathrm{water}}c_{\mathrm{water}}\Delta T=(710.0)(4.184)(2.250)=6683.94\ \mathrm{J}=6.68394\ \mathrm{kJ}.$$

由能量守恒可得

$$-q_{\mathrm{rxn}}=q_{\mathrm{water}}+C_{\mathrm{cal}}\Delta T.$$

于是，

$$C_{\mathrm{cal}}=\frac{15.1426-6.68394}{2.250}=3.7594\ \mathrm{kJ\,K^{-1}},$$

即

$$\boxed{C_{\mathrm{cal}}=3.759\ \mathrm{kJ\,K^{-1}}}.$$

1.3 Q 的标准生成焓

每燃烧一摩尔 Q，按化学计量关系计算的气体物质的量变化为

$$\Delta n_{\mathrm{g}}=7-\frac{15}{2}=-\frac{1}{2}.$$

水为液态，因此不计入 Δn_{g}。利用

$$\Delta H_{\mathrm{c}}^{0}=\Delta U^{0}+\Delta n_{\mathrm{g}}RT$$

在 $T=298.15\ \mathrm{K}$ 时，

$$\begin{aligned}\Delta H_{\mathrm{c}}^{0}&=-3079-\frac{1}{2}(8.314\times10^{-3})(298.15)\\&=-3080.239\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}.\end{aligned}$$

根据盖斯定律，并利用 $\Delta H_{\mathrm{f}}^{0}(\mathrm{O_2\,(g)})=0$，有

$$\Delta H_{\mathrm{c}}^{0}=7\Delta H_{\mathrm{f}}^{0}(\mathrm{CO_2\,(g)})+3\Delta H_{\mathrm{f}}^{0}(\mathrm{H_2O\,(l)})-\Delta H_{\mathrm{f}}^{0}(\mathrm{Q\,(s)}).$$

因此，

$$\begin{aligned}\Delta H_{\mathrm{f}}^{0}(\mathrm{Q(s)}) &= 7(-393.51) + 3(-285.83) - (-3080.239) \\ &= -531.821\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}.\end{aligned}$$

按与给定燃烧能相适应的精度表示，

$$\boxed{\Delta H_{\mathrm{f}}^{0}(\mathrm{Q(s)}) \approx -532\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}}.$$

1.4 Q 在苯中的分子状态

若 Q 在两种溶剂中均以单体形式存在，则分配平衡要求

$$\frac{C_{\mathrm{B}}}{C_{\mathrm{W}}} = \text{常数}.$$

若 Q 在苯中形成二聚体，则总平衡为

$$2\,\mathrm{Q(aq)} \rightleftharpoons \mathrm{Q_2(benzene)},$$

相应的浓度关系要求

$$\frac{C_{\mathrm{B}}}{C_{\mathrm{W}}^{2}} = \text{常数}.$$

对这两种情况进行检验，得到：

$C_{\mathrm{B}}\ (\mathrm{mol\,dm^{-3}})$	$C_{\mathrm{W}}\ (\mathrm{mol\,dm^{-3}})$	$C_{\mathrm{B}}/C_{\mathrm{W}}$	$C_{\mathrm{B}}/C_{\mathrm{W}}^{2}\ (\mathrm{dm^{3}\,mol^{-1}})$
0.0118	0.00281	4.20	1.494×10^{3}
0.0478	0.00566	8.45	1.492×10^{3}
0.0981	0.00812	12.1	1.488×10^{3}
0.156	0.0102	15.3	1.499×10^{3}

单体假设对应的比值变化显著，而二聚体假设对应的比值近似为常数：

$$\frac{C_{\mathrm{B}}}{C_{\mathrm{W}}^{2}} \approx 1.49 \times 10^{3}\ \mathrm{dm^{3}\,mol^{-1}}.$$

因此，

$$\boxed{\text{Q 在苯中以二聚体形式存在。}}$$

1.5 苯溶液的凝固点

题设规定分子状态不随浓度和温度而改变，因此可以在凝固点处采用二聚体这一结论。

溶质粒子为二聚体，其摩尔质量为

$$M(\mathrm{Q_2}) = 2(122.0) = 244.0\ \mathrm{g\,mol^{-1}}.$$

因此，

$$n_{\mathrm{s}} = \frac{0.244\ \mathrm{g}}{244.0\ \mathrm{g\,mol^{-1}}} = 0.00100\ \mathrm{mol},$$

而苯的物质的量为

$$n_{\mathrm{benzene}} = \frac{5.85\ \mathrm{g}}{78.0\ \mathrm{g\,mol^{-1}}} = 0.0750\ \mathrm{mol}.$$

溶质粒子的摩尔分数为

$$X_{\mathrm{s}} = \frac{n_{\mathrm{s}}}{n_{\mathrm{s}} + n_{\mathrm{benzene}}} = \frac{0.00100}{0.00100 + 0.0750} = 0.0131579.$$

将溶剂的凝固点和熔化热换算为所需的单位：

$$T_{\mathrm{f}}^{0} = 5.40 + 273.15 = 278.55\ \mathrm{K}, \qquad \Delta H_{\mathrm{f}} = 9890\ \mathrm{J\,mol^{-1}}.$$

使用题目给出的公式，

$$\begin{aligned} \Delta T_{\mathrm{f}} &= \frac{R (T_{\mathrm{f}}^{0})^{2} X_{\mathrm{s}}}{\Delta H_{\mathrm{f}}} \\ &= \frac{(8.314)(278.55)^{2}(0.0131579)}{9890} \\ &= 0.8582\ \mathrm{K}. \end{aligned}$$

因此，

$$T_{\mathrm{f}} = 5.40 - 0.8582 = 4.5418\ ^{\circ}\mathrm{C},$$

得到

$$\boxed{T_{\mathrm{f}} = 4.54\ ^{\circ}\mathrm{C}}.$$

解答已与官方解答核对。

题目 2：二元酸与酸碱指示剂

部分 A

二元酸 $\mathrm{H_2A}$ 发生如下解离反应：

$$\begin{aligned} \mathrm{H_2A} &\rightleftharpoons \mathrm{HA^- + H^+}; & K_1 &= 4.50\times10^{-7} \\ \mathrm{HA^-} &\rightleftharpoons \mathrm{A^{2-} + H^+}; & K_2 &= 4.70\times10^{-11} \end{aligned}$$

移取 20.00 $\mathrm{cm^3}$ 含有 $\mathrm{Na_2A}$ 和 NaHA 混合物的溶液，用 0.300 M 盐酸滴定。用配有玻璃电极的 *pH* 计监测滴定过程。滴定曲线上的两个点如下：

加入的 HCl 体积（$\mathrm{cm^3}$）	pH
1.00	10.33
10.00	8.34

2.1 加入 1.00 $\mathrm{cm^3}$ 的 HCl 时，哪一种物种首先发生反应，产物是什么？

2.2 (2.1) 中生成的产物的物质的量（mmol）是多少？

2.3 写出 (2.1) 中的产物与溶剂反应的主要平衡。

2.4 最初存在的 $\mathrm{Na_2A}$ 和 NaHA 的物质的量（mmol）分别是多少？

2.5 计算达到第二化学计量点所需的 HCl 总体积。

部分 B

溶液 I、II 和 III 含有 pH 指示剂 HIn（$K_{\mathrm{In}} = 4.19 \times 10^{-4}$）及表中所列的其他试剂。在同一比色皿中测得的各溶液在 400 nm 处的吸光度也列于表中。$\mathrm{CH_3COOH}$ 的 K_a 为 1.75×10^{-5}。

表：

	溶液 I	溶液 II	溶液 III
指示剂 HIn 的总浓度	1.00×10^{-5} M	1.00×10^{-5} M	1.00×10^{-5} M
其他试剂	1.00 M HCl	0.100 M NaOH	1.00 M CH_3COOH
400 处的吸光度	0.000	0.300	?

2.6 计算溶液 III 在 400 nm 处的吸光度。

2.7 将溶液 II 与溶液 III 按 1 : 1 的体积比混合，所得溶液中除 H_2O、H^+ 和 OH^- 外，还存在哪些化学物种?

2.8 (2.7) 中的溶液在 400 nm 处的吸光度是多少?

2.9 (2.7) 中的溶液在 400 nm 处的透射比是多少?

题目译自官方英文原文。

答案

- **2.1:** 二价阴离子 A^{2-} 首先反应，生成含氢酸根离子 HA^-：
$$A^{2-} + H^+ \longrightarrow HA^-.$$
- **2.2:** 按化学计量关系生成 0.300 mmol 的 HA^-。
- **2.3:**
$$HA^- + H_2O \rightleftharpoons H_2A + OH^-.$$
- **2.4:** 最初含有 3.00 mmol 的二钠盐 Na_2A 和 2.40 mmol 的酸式钠盐 NaHA。
- **2.5:** 盐酸的总体积为 28.0 cm^3。
- **2.6:** 吸光度 $\mathcal{A}_{400} \approx 0.027$。
- **2.7:** 钠离子 Na^+，`[Na+]`；乙酸 CH_3COOH，`CC(=O)O`；乙酸根离子 CH_3COO^-，`CC(=O)[O-]`；酸式指示剂 HIn；以及指示剂阴离子 In^-。
- **2.8:** 吸光度 $\mathcal{A}_{400} = 0.218$。
- **2.9:** 透射比 $T = 0.605$，即 60.5%。

A 和 In 所代表的结构未给出。因此，无法为其酸碱形态或相应的盐指定唯一的分子 SMILES。

解答

下文涉及的其他结构明确的物种为水，`O`；氢离子，`[H+]`；氢氧根离子，`[OH-]`；以及氯离子，`[Cl-]`。水溶液中的盐酸和氢氧化钠分别用离子形式 `[H+].[Cl-]` 和 `[Na+].[OH-]` 表示。

2.1

给定的解离常数为

$$K_1 = 4.50 \times 10^{-7}, \qquad K_2 = 4.70 \times 10^{-11}.$$

A^{2-} 和 HA^- 的质子化常数分别为

$$\frac{1}{K_2} = 2.13 \times 10^{10}, \qquad \frac{1}{K_1} = 2.22 \times 10^{6}.$$

因此，$\mathrm{A^{2-}}$ 的碱性更强，优先发生质子化：

$$\boxed{\mathrm{A^{2-} + H^+ \longrightarrow HA^-}}.$$

产物是含氢酸根离子 $\mathrm{HA^-}$，即该二元酸失去一个质子后的形态。

2.2

加入的氢离子的物质的量为

$$n(\mathrm{H^+}) = 0.300\ \mathrm{mol\,L^{-1}} \times 1.00 \times 10^{-3}\ \mathrm{L} = 3.00 \times 10^{-4}\ \mathrm{mol}.$$

该反应的化学计量比为 1:1，因此生成的 $\mathrm{HA^-}$ 的物质的量为

$$\boxed{n(\mathrm{HA^-})_{\mathrm{formed}} = 0.300\ \mathrm{mmol}}.$$

2.3

$\mathrm{HA^-}$ 离子具有两性，既能给出质子，也能接受质子。它与水发生的主要反应是生成碱的水解反应：

$$\boxed{\mathrm{HA^- + H_2O \rightleftharpoons H_2A + OH^-}}.$$

采用水溶液中通常使用的数值 $K_w = 1.00 \times 10^{-14}$，

$$K_b(\mathrm{HA^-}) = \frac{K_w}{K_1} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{4.50 \times 10^{-7}} = 2.22 \times 10^{-8}.$$

该值约为其酸解离常数 $K_2 = 4.70 \times 10^{-11}$ 的 473 倍，这解释了为什么以碱性反应为主。

2.4

设移取的溶液中最初的物质的量为

$$x = n_0(\mathrm{Na_2A}), \qquad y = n_0(\mathrm{NaHA}),$$

两者均以 mmol 为单位。

在第一化学计量点，最初的二价阴离子已质子化为 $\mathrm{HA^-}$。对于以这种两性离子为主的溶液，

$$[\mathrm{H^+}] \simeq \sqrt{K_1 K_2},$$

因此

$$pH \simeq \frac{pK_1 + pK_2}{2} = \frac{6.3468 + 10.3279}{2} = 8.3373.$$

这与加入 $10.00\ \mathrm{cm^3}$ 酸后测得的 $pH = 8.34$ 一致。因此，在通常的滴定近似条件下，这就是第一化学计量点：

$$x = 0.300\ \mathrm{mmol\,cm^{-3}} \times 10.00\ \mathrm{cm^3} = 3.00\ \mathrm{mmol}.$$

加入 $1.00\ \mathrm{cm^3}$ 后，按化学计量关系计算的物质的量为

$$n(\mathrm{A^{2-}}) = x - 0.300, \qquad n(\mathrm{HA^-}) = y + 0.300.$$

对于这一缓冲溶液，

$$pH = pK_2 + \log_{10}\frac{[\mathrm{A^{2-}}]}{[\mathrm{HA^-}]}.$$

由于 $pH = 10.33 \simeq pK_2$，两种物种的浓度近似相等，因此它们在同一溶液中的物质的量也近似相等：

$$x - 0.300 = y + 0.300.$$

由此得到

$$y = 3.00 - 0.600 = 2.40\ \text{mmol}.$$

因此，

$$\boxed{n_0(\mathrm{Na_2A}) = 3.00\ \text{mmol}}, \qquad \boxed{n_0(\mathrm{NaHA}) = 2.40\ \text{mmol}}.$$

2.5

在第二化学计量点，按化学计量关系，质子化生成 $\mathrm{H_2A}$ 的过程已完成：

$$\mathrm{HA^- + H^+ \longrightarrow H_2A}.$$

最初的每个 $\mathrm{A^{2-}}$ 总共需要两个氢离子，而最初的每个 $\mathrm{HA^-}$ 需要一个氢离子。因此，

$$n(\mathrm{HCl})_{\text{total}} = 2x + y = 2(3.00) + 2.40 = 8.40\ \text{mmol}.$$

所以，

$$\boxed{V_{\mathrm{HCl}} = \frac{8.40\ \text{mmol}}{0.300\ \text{mmol}\,\text{cm}^{-3}} = 28.0\ \text{cm}^3}.$$

2.6

指示剂的平衡为

$$\mathrm{HIn} \rightleftharpoons \mathrm{H^+ + In^-}, \qquad K_{\mathrm{In}} = \frac{[\mathrm{H^+}][\mathrm{In^-}]}{[\mathrm{HIn}]}.$$

溶液 I 呈强酸性，因此指示剂几乎全部以 HIn 形式存在。其吸光度为 0.000，说明酸式形态在 400 nm 处的吸收可以忽略。

溶液 II 呈强碱性，因此指示剂基本上全部以 $\mathrm{In^-}$ 形式存在。由朗伯–比尔定律可得

$$\varepsilon_{-}\ell = \frac{0.300}{1.00 \times 10^{-5}\ \text{mol}\,\text{L}^{-1}} = 3.00 \times 10^{4}\ \text{L}\,\text{mol}^{-1},$$

其中 ℓ 为比色皿的光程长度。

记 $C_{\mathrm{In}} = [\mathrm{HIn}] + [\mathrm{In^-}]$，由指示剂平衡可得

$$[\mathrm{In^-}] = C_{\mathrm{In}} \frac{K_{\mathrm{In}}}{K_{\mathrm{In}} + [\mathrm{H^+}]}.$$

因此，当 $C_{\mathrm{In}} = 1.00 \times 10^{-5}\ \text{M}$ 时，

$$\mathcal{A}_{400} = 0.300 \frac{K_{\mathrm{In}}}{K_{\mathrm{In}} + [\mathrm{H^+}]}.$$

在溶液 III 中，乙酸按下式解离：

$$\mathrm{CH_3COOH} \rightleftharpoons \mathrm{H^+ + CH_3COO^-}.$$

其浓度远大于指示剂浓度，因此指示剂对 pH 的影响可以忽略。采用弱酸近似，

$$[\mathrm{H^+}] \simeq \sqrt{K_a C} = \sqrt{(1.75 \times 10^{-5})(1.00)} = 4.18 \times 10^{-3}\ \text{M}.$$

因此，

$$\mathcal{A}_{\mathrm{III}} = 0.300 \frac{4.19 \times 10^{-4}}{4.19 \times 10^{-4} + 4.18 \times 10^{-3}} \simeq 0.0273.$$

按表中吸光度所采用的精度，

$$\boxed{\mathcal{A}_{\mathrm{III}} \approx 0.027}.$$

2.7

溶液 II 中的氢氧根离子中和了溶液 III 中的部分乙酸：

$$\mathrm{CH_3COOH} + \mathrm{OH^-} \longrightarrow \mathrm{CH_3COO^-} + \mathrm{H_2O}.$$

若两种溶液的初始体积均为 V，则乙酸和氢氧根离子的物质的量分别与 $1.00V$ 和 $0.100V$ 成正比。乙酸仍然过量，混合溶液中含有乙酸/乙酸根缓冲体系。

由于下列平衡，指示剂的两种形态均存在：

$$\mathrm{HIn} \rightleftharpoons \mathrm{H^+} + \mathrm{In^-}.$$

等价地，它们与缓冲体系之间的质子交换可写为

$$\mathrm{In^-} + \mathrm{CH_3COOH} \rightleftharpoons \mathrm{HIn} + \mathrm{CH_3COO^-}.$$

除去题目指定的三种物种，完整列表如下：

物种	名称	SMILES
$\mathrm{Na^+}$	钠离子	`[Na+]`
$\mathrm{CH_3COOH}$	乙酸	`CC(=O)O`
$\mathrm{CH_3COO^-}$	乙酸根离子	`CC(=O)[O-]`
HIn	酸式指示剂	结构未给出
$\mathrm{In^-}$	指示剂的共轭碱阴离子	结构未给出

2.8

中和并稀释至原体积的两倍后，缓冲体系中各组分的浓度近似为

$$[\mathrm{CH_3COOH}] = \frac{1.00 - 0.100}{2} = 0.450\ \mathrm{M},$$

$$[\mathrm{CH_3COO^-}] = \frac{0.100}{2} = 0.0500\ \mathrm{M}.$$

随后建立平衡时的浓度变化相对于这些浓度很小。因此，

$$[\mathrm{H^+}] = K_a \frac{[\mathrm{CH_3COOH}]}{[\mathrm{CH_3COO^-}]} \simeq 1.75 \times 10^{-5} \frac{0.450}{0.0500} = 1.575 \times 10^{-4}\ \mathrm{M}.$$

两种初始溶液的指示剂总浓度相同，因此混合后该浓度保持不变：

$$C_{\mathrm{In,mix}} = \frac{C_{\mathrm{In}} V + C_{\mathrm{In}} V}{2V} = 1.00 \times 10^{-5}\ \mathrm{M}.$$

因此，指示剂中具有吸收的形态所占的比例为

$$\frac{[\mathrm{In^-}]}{C_{\mathrm{In,mix}}} = \frac{4.19 \times 10^{-4}}{4.19 \times 10^{-4} + 1.575 \times 10^{-4}} = 0.7268.$$

于是，

$$\boxed{\mathcal{A}_{\mathrm{mix}} = 0.300(0.7268) = 0.218}.$$

2.9

吸光度与透射比之间的关系为

$$\mathcal{A} = -\log_{10} T, \qquad T = \frac{I}{I_0}.$$

使用未经舍入的吸光度，

$$T = 10^{-0.2180399} = 0.605285.$$

因此，

$$\boxed{T = 0.605}, \qquad \boxed{\%T = 60.5\%}.$$

解答已与官方解答核对。

题目 3：钍衰变系

天然放射性衰变系之一始于 $^{232}_{90}\mathrm{Th}$，终于稳定的 $^{208}_{82}\mathrm{Pb}$。

3.1 该衰变系中有多少次贝塔（β^-）衰变？请通过计算说明。

3.2 完整衰变链释放多少能量（以 MeV 为单位）？

3.3 计算 1.00 千克 $^{232}\mathrm{Th}$（$t_{½} = 1.40 \times 10^{10}$ 年）产生能量的速率（功率），以瓦特（$1\ \mathrm{W} = 1\ \mathrm{J\,s^{-1}}$）为单位。

3.4 $^{228}\mathrm{Th}$ 是钍系中的一种核素。将 1.00 克 $^{228}\mathrm{Th}$（$t_{1/2} = 1.91$ 年）在容器中存放 20.0 年后，收集到的氦气在 0 °C、1 atm 下的体积是多少（以 $\mathrm{cm^3}$ 为单位）？所有中间核素的半衰期与 $^{228}\mathrm{Th}$ 的半衰期相比都很短。

3.5 钍系中的一种核素经分离后，测得含有 1.50×10^{10} 个原子，其衰变速率为每分钟 3440 次。其半衰期是多少年？

所需的原子质量如下：

$$^{4}_{2}\mathrm{He} = 4.00260\ \mathrm{u}, \quad ^{208}_{82}\mathrm{Pb} = 207.97664\ \mathrm{u}, \quad ^{232}_{90}\mathrm{Th} = 232.03805\ \mathrm{u}; \quad \text{且 } 1\mathrm{u} = 931.5\ \mathrm{MeV}$$

$$1\ \mathrm{MeV} = 1.602 \times 10^{-13}\ \mathrm{J}$$

$$N_A = 6.022 \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$$

理想气体在 0 °C、1 atm 下的摩尔体积为 $22.4\ \mathrm{dm^3\,mol^{-1}}$。

题目译自官方英文原文。

答案

- **3.1:** 4 次贝塔负衰变。
- **3.2:** 每条完整衰变链释放 42.67 MeV。
- **3.3:** 2.79×10^{-5} W，假设整个衰变链处于长期平衡。
- **3.4:** $4.91 \times 10^{2}\ \mathrm{cm^3}$ 氦气。
- **3.5:** 5.75 years。

解答

3.1

一次阿尔法衰变使质量数减少 4，原子序数减少 2。一次贝塔负衰变使质量数保持不变，原子序数增加 1。

设阿尔法衰变和贝塔负衰变的次数分别为 a 和 b。根据质量数守恒，有

$$232 = 208 + 4a \quad \Longrightarrow \quad a = 6.$$

因此，原子序数的变化满足

$$82 = 90 - 2(6) + b \quad \Longrightarrow \quad \boxed{b = 4}.$$

总核反应方程式为

$$^{232}_{90}\mathrm{Th} \longrightarrow {}^{208}_{82}\mathrm{Pb} + 6\,{}^{4}_{2}\mathrm{He} + 4\,{}^{0}_{-1}\mathrm{e} + 4\bar{\nu}_e,$$

其中 $\bar{\nu}_e$ 表示电子反中微子。

3.2

使用所给的中性原子质量，质量亏损为

$$\begin{aligned}\Delta m &= M(^{232}\mathrm{Th}) - M(^{208}\mathrm{Pb}) - 6M(^{4}\mathrm{He}) \\ &= 232.03805 - 207.97664 - 6(4.00260) \\ &= 0.04581\ \mathrm{u}.\end{aligned}$$

不需要单独计入贝塔电子的质量项：使用中性原子质量表示核反应的质量收支时，电子质量相互抵消。

因此，

$$Q = \Delta m c^2 = (0.04581\ \mathrm{u})(931.5\ \mathrm{MeV\,u^{-1}}) = \boxed{42.67\ \mathrm{MeV}}.$$

换算为焦耳，并保留保护位数字，得

$$Q = (42.672015)(1.602 \times 10^{-13}) = 6.83606 \times 10^{-12}\ \mathrm{J}.$$

3.3

使用完整衰变链的能量，意味着假设子体核素处于长期平衡：此时每秒完成的衰变链数等于钍–232 的放射性活度。

钍–232 的原子数为

$$N = \frac{1000\ \mathrm{g}}{232.03805\ \mathrm{g\,mol^{-1}}}(6.022 \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}) = 2.59526 \times 10^{24}.$$

取一年为 365 天，

$$t_{1/2} = (1.40 \times 10^{10})(365)(24)(3600) = 4.41504 \times 10^{17}\ \mathrm{s}.$$

衰变常数和放射性活度分别为

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

$$A = \lambda N = \frac{(\ln 2)(2.59526 \times 10^{24})}{4.41504 \times 10^{17}\ \mathrm{s}} = 4.07448 \times 10^{6}\ \mathrm{s^{-1}}.$$

因此，核能释放的总速率为

$$\begin{aligned}P &= AQ \\ &= (4.07448 \times 10^{6}\ \mathrm{s^{-1}})(6.83606 \times 10^{-12}\ \mathrm{J}) \\ &= \boxed{2.79 \times 10^{-5}\ \mathrm{W}}.\end{aligned}$$

3.4

质量数从 228 减少到 208，要求每条完整衰变链发生

$$a = \frac{228 - 208}{4} = 5$$

次阿尔法衰变。由原子序数守恒还可得出有两次贝塔负衰变，因此总核反应方程式为

$$^{228}_{90}\mathrm{Th} \longrightarrow {}^{208}_{82}\mathrm{Pb} + 5\,{}^{4}_{2}\mathrm{He} + 2\,{}^{0}_{-1}\mathrm{e} + 2\bar{\nu}_e.$$

每个阿尔法粒子最终成为一个氦-4 原子，$^4\mathrm{He}$，其 SMILES 为 `[4He]`。因此，每条完整衰变链产生五个氦原子。

在 20.0 年内发生衰变的钍-228 所占的比例为

$$f = 1 - \exp(-\lambda t) = 1 - 2^{-t/t_{1/2}} = 1 - 2^{-20.0/1.91} = 0.9992955.$$

由于中间核素的半衰期很短，可以近似认为每个已衰变的钍-228 原子都已完成其衰变链。使用 $M(^{228}\mathrm{Th}) \approx 228\ \mathrm{g\,mol^{-1}}$，得

$$n_{\mathrm{He}} = 5\left(\frac{1.00\ \mathrm{g}}{228\ \mathrm{g\,mol^{-1}}}\right)(0.9992955) = 0.0219144\ \mathrm{mol}.$$

在指定的温度和压力下，

$$\begin{aligned} V_{\mathrm{He}} &= (0.0219144\ \mathrm{mol})(22.4 \times 10^{3}\ \mathrm{cm^3\,mol^{-1}}) \\ &= 490.882\ \mathrm{cm^3} \\ &= \boxed{4.91 \times 10^{2}\ \mathrm{cm^3}}. \end{aligned}$$

3.5

对于分离出的放射性核素，其放射性活度为 $A = \lambda N$。因此，

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

代入数值得

$$t_{1/2} = \frac{(1.50 \times 10^{10})(\ln 2)}{3440\ \mathrm{min^{-1}}} = 3.02244 \times 10^{6}\ \mathrm{min}.$$

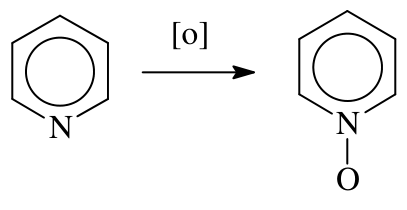
换算为年，

$$t_{1/2} = \frac{3.02244 \times 10^{6}}{60 \times 24 \times 365}\ \mathrm{years} = \boxed{5.75\ \mathrm{years}}.$$

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 4：配体 L 的铁和铬配合物

配体 L 能与多种过渡金属形成配合物。将一种联吡啶、冰醋酸和过氧化氢的混合物加热至 70 – 80 °C，保持 3 小时，即可合成 L。最终产物 L 以细针状晶体析出，其分子质量为 188。吡啶发生的类似反应如下：



L 与 Fe 和 Cr 形成的配合物的化学式分别为 $\mathrm{FeL}_m(\mathrm{ClO}_4)_n \cdot 3\,\mathrm{H_2O}$（A）和 $\mathrm{CrL}_x\mathrm{Cl}_y(\mathrm{ClO}_4)_z \cdot \mathrm{H_2O}$（B）。其元素分析结果和物理性质列于表 4a 和表 4b。颜色与波长的关系列于表 4c。

表 4a：　元素分析。

配合物	元素分析（质量百分数，%）
A	Fe 5.740, C 37.030, H 3.090 , Cl 10.940, N 8.640
B	Cr 8.440, C 38.930, H 2.920, Cl 17.250, N 9.080

使用以下数据：

原子序数：Cr = 24, Fe = 26

相对原子质量：H = 1, C = 12, N = 14, O = 16, Cl = 35.45, Cr = 52, Fe = 55.8

表 4b：　物理性质

配合物	磁矩，μ B.M.	颜色
A	6.13	黄色
B	未测定	紫色

表 4c　波长与颜色的关系。

吸收光的波长（nm）及颜色	互补色
400（紫色）	黄绿色
450（蓝色）	黄色
490（蓝绿色）	橙色
500（绿色）	红色
570（黄绿色）	紫色
580（黄色）	蓝色
600（橙色）	蓝绿色
650（红色）	绿色

4.1 写出 L 的分子式。

4.2 若 L 是双齿螯合配体，画出所用联吡啶的结构，并画出 L 的结构。

4.3 配体 L 是否带有电荷，即净电荷?

4.4 画出一个 L 分子与金属离子（M）结合时的结构。

4.5 根据表 4a 中的数据，确定 A 的实验式。$\mathrm{FeL}_m(\mathrm{ClO}_4)_n \cdot 3\,\mathrm{H_2O}$ 中 m 和 n 的值是多少？按通常的 IUPAC 表示法写出 A 的完整化学式。A 溶于水时，阳离子与阴离子的数目比是多少?

4.6 A 中 Fe 的氧化数是多少？该配合物中 Fe 离子有多少个 d 电子？写出该配合物可能具有的高自旋和低自旋电子排布。其实际电子排布是高自旋还是低自旋？支持你答案的最佳证据是什么？

4.7 根据表 4c，估算 A 的 $\lambda_{\max}$（nm）。

4.8 对 B 的详细分析表明，其中含有 Cr^{3+} 离子。计算该化合物的“纯自旋”磁矩。

4.9 化合物 B 是 1 : 1 型电解质。确定 B 的实验式以及 $\mathrm{CrL}_x\mathrm{Cl}_y(\mathrm{ClO}_4)_z \cdot \mathrm{H_2O}$ 中 x、y、z 的值。

题目译自官方英文原文。

答案

各结构的名称和 SMILES 在相应的解答部分给出。

- **4.1** $\boxed{\mathrm{L = C_{10}H_8N_2O_2}}$。
- **4.2** 前体为 **2,2′ –联吡啶**；L 为 **2,2′ –联吡啶 N,N′ –二氧化物**。
- **4.3** L 的**净电荷为零**。
- **4.4** 两个 N–氧化物基团中的氧原子均与同一个金属离子配位，形成 O,O' 螯合配体，并构成一个**七元螯合环**。
- **4.5** 实验式为 $\mathrm{C_{30}H_{30}Cl_3FeN_6O_{21}}$。

  $$\boxed{m = 3, \qquad n = 3, \qquad \mathrm{A = [Fe(C_{10}H_8N_2O_2)_3](ClO_4)_3 \cdot 3\,H_2O}}$$

  阳离子与阴离子的数目比为 $\boxed{1:3}$。
- **4.6** 铁的氧化数为 $\boxed{+3}$，电子组态为 d^5。可能的八面体电子排布为高自旋 $t_{2g}^3 e_g^2$ 和低自旋 $t_{2g}^5 e_g^0$。**A 为高自旋配合物**，实测磁矩 6.13 B.M. 支持这一结论。
- **4.7** $\boxed{\lambda_{\max} \approx 450\ \mathrm{nm}}$。
- **4.8** $\boxed{\mu_{\mathrm{so}} = \sqrt{15}\,\mu_{\mathrm{B}} = 3.87\ \mathrm{B.M.}}$。
- **4.9** 实验式为 $\mathrm{C_{20}H_{18}Cl_3CrN_4O_9}$。

  $$\boxed{x = 2, \qquad y = 2, \qquad z = 1, \qquad \mathrm{B = [Cr(C_{10}H_8N_2O_2)_2Cl_2]ClO_4 \cdot H_2O}}$$

解答

在下文表示配位关系的 SMILES 中，`->` 和 `<-` 表示由配位原子指向金属的配位键。配位几何构型另行说明。

4.1 — L 的分子式

吡啶的 SMILES 为 `n1ccccc1`，分子式为 $\mathrm{C_5H_5N}$。通过一个碳—碳键连接两个吡啶环时，每个环上各失去一个氢原子，因此联吡啶的分子式为 $\mathrm{C_{10}H_8N_2}$。

其相对分子质量为

$$M_r(\text{联吡啶}) = 10(12) + 8(1) + 2(14) = 156.$$

图示反应将吡啶转化为**吡啶 N–氧化物**，其 SMILES 为 `[O-][n+]1ccccc1`。联吡啶的质量增加量为

$$188 - 156 = 32 = 2(16),$$

因此，两个氮原子均被氧化，共引入两个氧原子：

$$\boxed{\mathrm{L = C_{10}H_8N_2O_2}}.$$

该配体为 **2,2′ –联吡啶 N,N′ –二氧化物**，其 SMILES 为 `[O-][n+]1ccccc1-c1cccc[n+]1[O-]`。

配平后的总氧化反应为

$$\mathrm{C_{10}H_8N_2 + 2\,H_2O_2 \longrightarrow C_{10}H_8N_2O_2 + 2\,H_2O}.$$

其中，过氧化氢（SMILES 为 `OO`）是氧化剂；乙酸（SMILES 为 `CC(=O)O`）是反应介质；水（SMILES 为 `O`）是同时生成的产物。

4.2 — 前体和 L 的结构

前体为 **2,2′ –联吡啶**，其 SMILES 为 `n1ccccc1-c1ccccn1`。

其结构的画法如下：

- 画出两个芳香性六元吡啶环。
- 将每个环中的氮原子编号为 1 位。
- 将一个环的 2 位碳原子直接连接到另一个环的 2′ 位碳原子。

画 L 的结构时，保留该骨架，并在每个环上的氮原子上连接一个氧原子，将每个 N–氧化物基团表示为 $\mathrm{N^+-O^-}$。其 SMILES 为 `[O-][n+]1ccccc1-c1cccc[n+]1[O-]`。

2,2′ 位连接方式使两个环能够绕环间键旋转，从而使两个氧配位原子采取适合与同一金属离子结合的构象。

4.3 — L 的电荷

每个 N–氧化物基团含有一个带形式正电荷的氮原子和一个带形式负电荷的氧原子。因此

$$q(L) = 2(+1) + 2(-1) = \boxed{0}.$$

该配体整体呈电中性。

4.4 — 一个 L 分子的配位

两个氧原子均向同一个金属离子提供孤电子对。因此，L 是一个 $\kappa^2 O,O'$ 配体。

通用的**金属–L 螯合片段**可用含配位键的 SMILES 表示为：

`[*]1<-[O-][n+]2ccccc2-c2cccc[n+]2[O-]->1`

通配符 * 代表 M；这一通用片段中未指定金属的种类、电荷及其余配体。

作图时，将 N–氧化物基团朝向金属，并从每个氧原子向 M 各画一条配位键。沿闭合的螯合环依次经过：

M → 第一个氧原子 → 第一个氮原子 → 2 位碳原子 → 2′ 位碳原子 → 第二个氮原子 → 第二个氧原子 → M。

因此，**螯合环中有七个原子**。配体通过氧原子与金属成键。

4.5 — A 的组成和化学式

取 $100.000\ \mathrm{g}$ 样品。铁的物质的量为

$$n_{\mathrm{Fe}} = \frac{5.740\ \mathrm{g}}{55.8\ \mathrm{g\,mol^{-1}}} = 0.10287\ \mathrm{mol}.$$

每个配体含有十个碳原子，因此

$$n_L = \frac{37.030\ \mathrm{g}}{10(12)\ \mathrm{g\,mol^{-1}}} = 0.30858\ \mathrm{mol}.$$

所以，

$$m = \frac{n_L}{n_{\mathrm{Fe}}} = \frac{0.30858}{0.10287} \approx \boxed{3}.$$

题目所给 A 的化学式中，所有氯均属于高氯酸根：

$$n = \frac{10.940/35.45}{5.740/55.8} = 3.0000 \approx \boxed{3}.$$

为完整起见，用差减法求得氧的质量百分数为

$$w_{\mathrm{O}} = 100 - (5.740 + 37.030 + 3.090 + 10.940 + 8.640) = 34.560\%.$$

将各元素的物质的量除以铁的物质的量，得到：

元素	相对于 Fe 的原子数比
Fe	1.000
C	29.998
H	30.039
Cl	3.000
N	5.999
O	20.998

因此，实验式为

$$\boxed{\mathrm{C_{30}H_{30}Cl_3FeN_6O_{21}}}.$$

三个双齿配体提供六个氧配位原子，形成近似八面体构型的配阳离子。完整的配位化学式为

$$\boxed{[\mathrm{FeL_3}](\mathrm{ClO_4})_3 \cdot 3\,\mathrm{H_2O} = [\mathrm{Fe(C_{10}H_8N_2O_2)_3}](\mathrm{ClO_4})_3 \cdot 3\,\mathrm{H_2O}}.$$

其名称为**三水合高氯酸三(2,2′–联吡啶 N,N′–二氧化物)合铁(III)**，SMILES 为：

```
[Fe+3]123(<-[O-][n+]4ccccc4-c4cccc[n+]4[O-]->1)(<-[O-][n+]4ccccc4-c4cccc[n+]4[O-]->2)<-[O-][n+]4ccccc4-c4cccc[n+]4[O-]->3.[O-]Cl(=O)(=O)=O.[O-]Cl(=O)(=O)=O.[O-]Cl(=O)(=O)=O.O.O.O
```

三(L)合铁(III)阳离子是其中第一个连通组分：

```
[Fe+3]123(<-[O-][n+]4ccccc4-c4cccc[n+]4[O-]->1)(<-[O-][n+]4ccccc4-c4cccc[n+]4[O-]->2)<-[O-][n+]4ccccc4-c4cccc[n+]4[O-]->3
```

抗衡离子为**高氯酸根**，$\mathrm{ClO_4^-}$，其 SMILES 为 `[O-]Cl(=O)(=O)=O`。

溶解过程可表示为

$$[\mathrm{FeL_3}](\mathrm{ClO_4})_3 \cdot 3\,\mathrm{H_2O\,(s)} \longrightarrow [\mathrm{FeL_3}]^{3+}\,\mathrm{(aq)} + 3\,\mathrm{ClO_4^-\,(aq)} + 3\,\mathrm{H_2O\,(l)}.$$

因此，

$$\boxed{\text{阳离子 : 阴离子 } = 1:3}.$$

4.6 — 铁的氧化态、电子排布和自旋

三个高氯酸根离子的总电荷为 -3。由于每个 L 均为电中性，铁的氧化数必为

$$\boxed{+3}.$$

该金属离子为**铁(III)**，$\mathrm{Fe^{3+}}$，SMILES 为 `[Fe+3]`。其 d 电子数为

$$26 - 3 - 18 = 5,$$

因此它是一个 d^5 离子。

对于近似八面体构型的配合物，可能的情况如下：

状态	电子排布	t_{2g} 轨道占据情况	e_g 轨道占据情况	未成对电子数
高自旋	$t_{2g}^3 e_g^2$	(↑)(↑)(↑)	(↑)(↑)	5

状态	电子排布	t_{2g} 轨道占据情况	e_g 轨道占据情况	未成对电子数
低自旋	$t_{2g}^5 e_g^0$	(↑↓)(↑↓)(↑)	( )( )	1

有 u 个未成对电子时，纯自旋磁矩为

$$\mu_{\mathrm{so}} = \sqrt{u(u+2)}\,\mu_{\mathrm{B}}.$$

因此

$$\mu_{\mathrm{HS}} = \sqrt{5(7)}\,\mu_{\mathrm{B}} = 5.92\ \mathrm{B.M.},$$

而

$$\mu_{\mathrm{LS}} = \sqrt{1(3)}\,\mu_{\mathrm{B}} = 1.73\ \mathrm{B.M.}.$$

实测磁矩 $6.13\ \mathrm{B.M.}$ 接近具有五个未成对电子时的预测值。因此，

$$\boxed{\text{A 含有高自旋铁(III)，}\ t_{2g}^3 e_g^2}.$$

实测磁矩是最佳证据。

4.7 — A 的最大吸收波长

观察到的颜色为黄色。表 4c 表明，黄色是所吸收的 $450\ \mathrm{nm}$ 蓝光的互补色。因此，

$$\boxed{\lambda_{\max} \approx 450\ \mathrm{nm}}.$$

这是根据所给颜色表得到的估计值。

4.8 — B 的纯自旋磁矩

铬(III)，Cr^{3+}，SMILES 为 `[Cr+3]`，具有

$$24 - 3 - 18 = 3$$

个 d 电子。

在八面体场中，其电子排布为 $t_{2g}^3 e_g^0$，每个 t_{2g} 轨道中各有一个电子。因此有三个未成对电子：

$$\mu_{\mathrm{so}} = \sqrt{3(3+2)}\,\mu_{\mathrm{B}} = \sqrt{15}\,\mu_{\mathrm{B}} = \boxed{3.87\ \mathrm{B.M.}}.$$

4.9 — B 的组成和化学式

同样取 $100.000\ \mathrm{g}$ 样品，

$$n_{\mathrm{Cr}} = \frac{8.440}{52} = 0.16231\ \mathrm{mol}.$$

由碳的分析结果求得配体与铬的数目比为

$$x = \frac{38.930/(10\times 12)}{8.440/52} = 1.9988 \approx \boxed{2}.$$

每个铬原子对应的氯原子总数为

$$y + z = \frac{17.250/35.45}{8.440/52} = 2.9980 \approx 3.$$

用差减法求得氧的质量百分数为

$$w_{\mathrm{O}} = 100 - (8.440 + 38.930 + 2.920 + 17.250 + 9.080) = 23.380\%.$$

所有元素的原子数比为：

元素	相对于 Cr 的原子数比
Cr	1.000
C	19.988
H	17.991
Cl	2.998
N	3.996
O	9.003

因此

$$\boxed{\text{B 的实验式} = \mathrm{C_{20}H_{18}Cl_3CrN_4O_9}}.$$

两个配体贡献四个氧原子，水贡献一个氧原子。剩余四个氧原子属于一个高氯酸根：

$$4 + 1 + 4z = 9 \quad \Longrightarrow \quad \boxed{z = 1}.$$

由于 $y + z = 3$,

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

这与所给电解质信息一致。两个中性配体和两个配位的**氯离子**（SMILES 为 `[Cl-]`）使配阳离子的电荷为

$$+3 + 2(0) + 2(-1) = +1.$$

再配以一个高氯酸根抗衡离子，即得到 1 : 1 型电解质：

$$\boxed{\mathrm{B = [CrL_2Cl_2]ClO_4 \cdot H_2O = [Cr(C_{10}H_8N_2O_2)_2Cl_2]ClO_4 \cdot H_2O}}.$$

该化合物为**一水合高氯酸二氯二(2,2′ –联吡啶 N,N′ –二氧化物)合铬(III)**，其 SMILES 为：

```
[Cr+3]12(<-[Cl-])(<-[Cl-])(<-[O-][n+]3ccccc3-c3cccc[n+]3[O-]->1)<-[O-]
[n+]3ccccc3-c3cccc[n+]3[O-]->2.[O-]Cl(=O)(=O)=O.O
```

其**二氯二(L)合铬(III)阳离子**的 SMILES 为：

```
[Cr+3]12(<-[Cl-])(<-[Cl-])(<-[O-][n+]3ccccc3-c3cccc[n+]3[O-]->1)<-[O-]
[n+]3ccccc3-c3cccc[n+]3[O-]->2
```

四个氧配位原子和两个氯配位原子形成近似八面体的配位构型。所给信息无法确定氯配体是顺式还是反式排列。

溶解方程式为

$$\mathrm{[CrL_2Cl_2]ClO_4 \cdot H_2O\,(s) \longrightarrow [CrL_2Cl_2]^+\,(aq) + ClO_4^-\,(aq) + H_2O\,(l)},$$

这证实了阳离子与阴离子的数目比为 $1:1$。

解答已与官方解答核对。

题目 5：蔷薇科植物种子中的糖苷 A

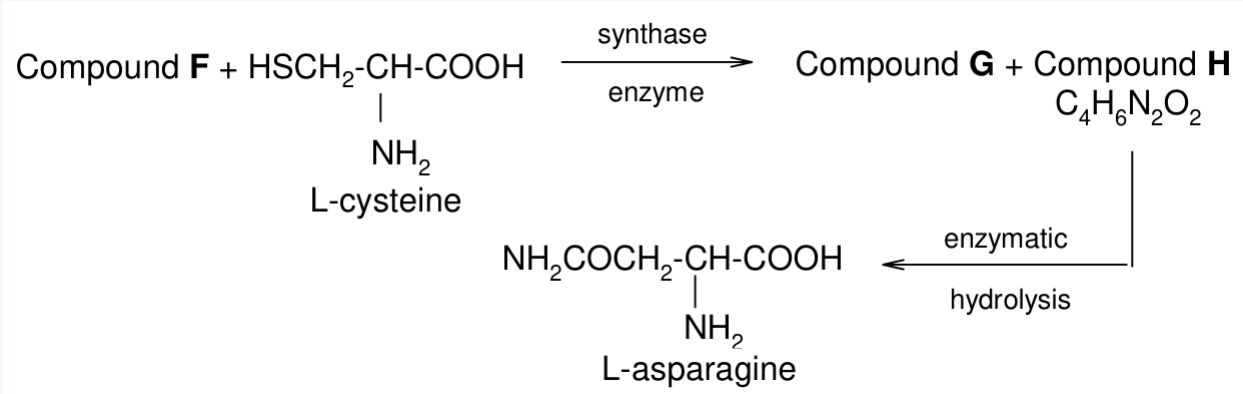
蔷薇科（*Rosaceae*）植物种子中存在的糖苷 **A**（$C_{20}H_{27}NO_{11}$）与本尼迪特试剂或斐林试剂反应呈阴性。**A** 经酶水解生成 (–) **B**，C_8H_7NO，以及 **C**，$C_{12}H_{22}O_{11}$；但完全酸水解所得的有机产物为 (+) **D**，$C_6H_{12}O_6$，以及 (–) **E**，$C_8H_8O_3$。

C 含有一个 β–糖苷键，与本尼迪特试剂或斐林试剂反应呈阳性。用 MeI/Ag_2O 对 **C** 进行甲基化，得到 $C_{20}H_{38}O_{11}$，后者经酸水解生成 2,3,4–三–*O*–甲基–D–吡喃葡萄糖和 2,3,4,6–四–*O*–甲基–D–吡喃葡萄糖。

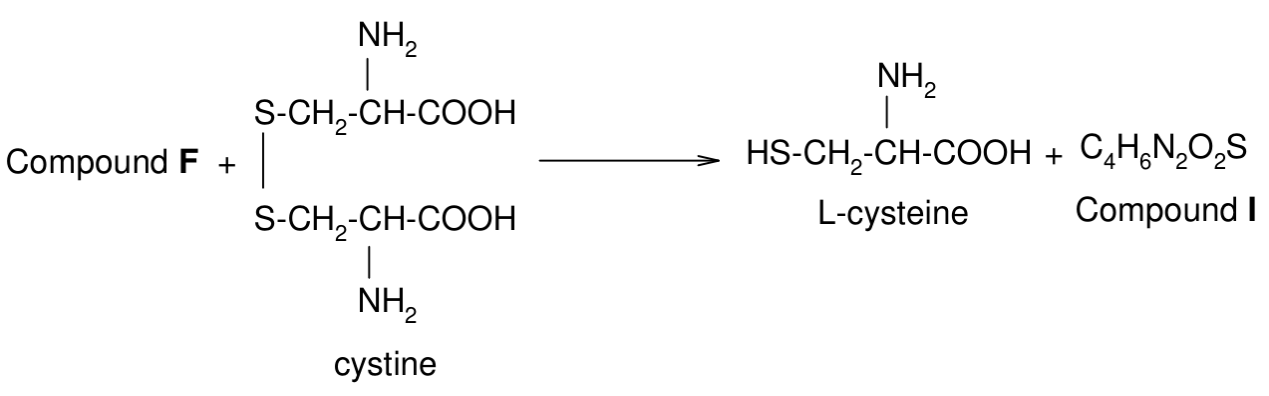
苯甲醛与 $NaHSO_3$ 反应后，再与 $NaCN$ 反应，可制得 (±)**B**。(±)**B** 经酸水解生成 (±)**E**，$C_8H_8O_3$。

5.1 写出 **A** — **D** 具有正确立体化学的结构；除 **B** 外，均用霍沃思投影式表示。

研究发现糖苷 **A** 有毒，认为其毒性源于水解条件下释放的剧毒化合物 **F**。植物中化合物 **F** 的解毒过程可能伴随以下反应（未示出立体化学）。



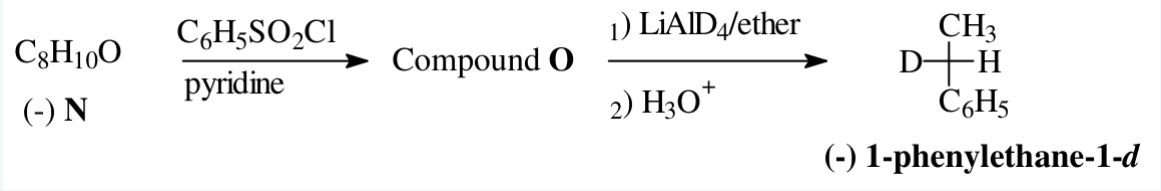
认为人体内少量的化合物 **F** 可直接与胱氨酸反应而被解毒，生成 L–半胱氨酸和随尿液排出的化合物 **I**，$C_4H_6N_2O_2S$（未示出立体化学）。



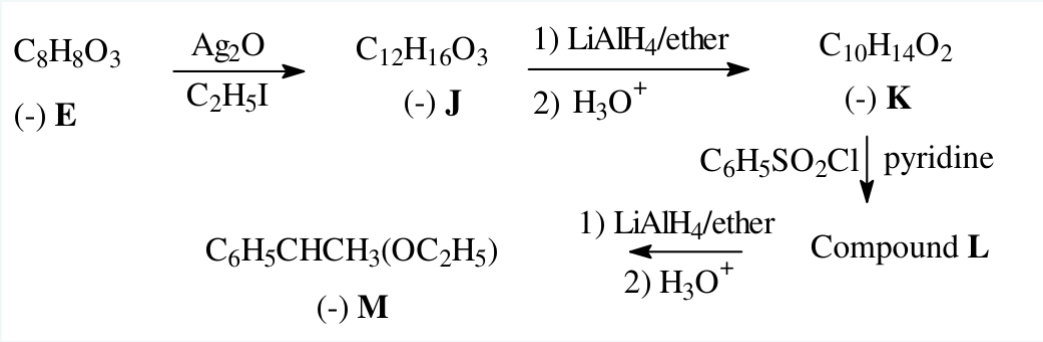
化合物 **I** 的红外光谱在 2150–2250 cm^{-1} 处无吸收，但在 1640 cm^{-1} 处有吸收带，并可观察到羧基的吸收带。

5.2 写出化合物 **F** 和 **G** 的分子式，以及化合物 **H** 和 **I** 的结构式，并标明 **H** 的立体化学。（表 5.1 可能有助于结构鉴定。）

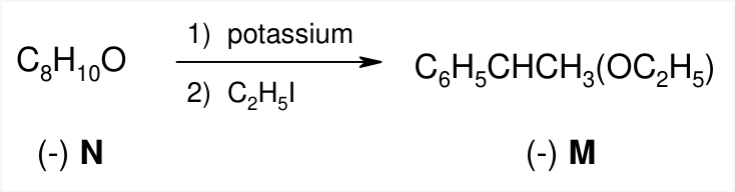
(–)1–苯基乙烷–1–*d*，$C_6H_5CHDCH_3$，可以制得具有旋光性的形式，其旋光度的绝对值相对较高，$[\alpha]_D$ 等于 –0.6。



通过以下反应，可以将 (–)1–苯基乙烷–1–*d* 的绝对构型与 (–) **E** 联系起来。



化合物 (–) **M** 也可以由化合物 **N** 按如下反应制得。



5.3 推断 (–) **E** 的绝对构型，以及该反应序列中各中间体（**J** — **O**）的结构和构型，并按答题纸的要求正确标注 R, S 构型。

5.4 选择化合物 **O** 转化为 1–苯基乙烷–1–*d* 所涉及的反应机理。

表 5.1 特征红外吸收

伸缩振动	波数范围（cm^{-1}）	伸缩振动	波数范围（cm^{-1}）
C—H（烷烃）	2850–2960	O—H（游离醇羟基）	3400–3600
C—H（烯烃）	3020–3100	O—H（形成氢键的醇羟基）	3300–3500
C=C	1650–1670	O—H（酸）	2500–3100
C—H（炔烃）	3300	C—O	1030–1150
C≡C	2100–2260	NH, NH_2	3310–3550
C—H（芳香族化合物）	3030	C—N	1030, 1230
C=C（芳香族化合物）	1500–1600	C=N	1600–1700
C—H（醛）	2700–2775, 2820–2900	C≡N	2210–2260
C=O	1670–1780		

题目译自官方英文原文。

答案

- **5.1:** **A** 通常被鉴定为**苦杏仁苷**，即 (R)–扁桃腈的 β–D–龙胆二糖苷。**B** 是 (R)–扁桃腈。**C** 是**龙胆二糖**，即 β–D–吡喃葡萄糖基–$(1\to6)$–D–吡喃葡萄糖。**D** 是 **D–葡萄糖**。
- **5.2:** **F** 是氰化氢，HCN；**G** 是硫化氢，$\mathrm{H_2S}$。**H** 是 ***β*–氰基–L–丙氨酸**，构型为 S。**I** 是 **2–氨基–4,5–二氢–1,3–噻唑–4–甲酸**，也可等价地表示为其 2–亚氨基噻唑烷互变异构体。
- **5.3:** 各构型为 $\boxed{E:R,\ J:R,\ K:R,\ L:R,\ M:S,\ N:S,\ O:S}$。其结构详见下文。
- **5.4:** **氘负离子引发的 S_N2 取代**使苄位碳发生构型反转，生成 (R)–1–苯基乙烷–1–*d*。

以下 SMILES 指定了各结构。对于还原糖 **C** 和 **D**，所示还原端为 β 异头体；其游离的异头中心可发生变旋。

化合物	名称及立体化学 SMILES
A	苦杏仁苷，(R)–扁桃腈 β–D–龙胆二糖苷：`N#C[C@H](O[C@@H]1O[C@H](CO[C@@H]2O[C@H](CO)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H]2O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H]1O)c1ccccc1`
B	(R)–扁桃腈：`N#C[C@H](O)c1ccccc1`
C	龙胆二糖：`O[C@@H]1O[C@H](CO[C@@H]2O[C@H](CO)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H]2O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H]1O`
D	D–葡萄糖，所示为 β–D–吡喃葡萄糖：`O[C@@H]1O[C@H](CO)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H]1O`
E	(R)–扁桃酸：`O=C(O)[C@H](O)c1ccccc1`
F	氰化氢：`C#N`
G	硫化氢：`S`
H	β–氰基–L–丙氨酸，(S)–2–氨基–3–氰基丙酸：`N[C@@H](CC#N)C(=O)O`
I	$(4R)$–2–氨基–4,5–二氢–1,3–噻唑–4–甲酸：`NC1=N[C@@H](CS1)C(=O)O`
J	(R)–2–乙氧基–2–苯基乙酸乙酯：`CCOC(=O)[C@H](OCC)c1ccccc1`
K	(R)–2–乙氧基–2–苯基乙烷–1–醇：`OC[C@H](OCC)c1ccccc1`
L	苯磺酸 (R)–2–乙氧基–2–苯基乙酯：`CCO[C@@H](COS(=O)(=O)c1ccccc1)c1ccccc1`
M	(S)–1–乙氧基–1–苯基乙烷：`C[C@H](OCC)c1ccccc1`
N	(S)–1–苯基乙醇：`C[C@H](O)c1ccccc1`
O	苯磺酸 (S)–1–苯基乙酯：`C[C@H](OS(=O)(=O)c1ccccc1)c1ccccc1`
同位素产物	(R)–1–苯基乙烷–1–*d*：`[2H][C@H](C)c1ccccc1`

解答

5.1 — 苷元与糖的鉴定

苯甲醛 `O=Cc1ccccc1` 形成亚硫酸氢盐加成物，随后转化为相应的氰醇：

$$\mathrm{C_6H_5CHO + NaHSO_3 \longrightarrow C_6H_5CH(OH)SO_3Na}$$

$$\mathrm{C_6H_5CH(OH)SO_3Na + NaCN \longrightarrow C_6H_5CH(OH)CN + Na_2SO_3.}$$

这里涉及的物质为亚硫酸氢钠 `[Na+].[O-]S(=O)O`、氰化钠 `[Na+].[C-]#N`、羟基(苯基)甲磺酸钠 `[Na+].[O-]S(=O)(=O)C(O)c1ccccc1` 和亚硫酸钠 `[Na+].[Na+].[O-]S(=O)[O-]`。

对最初呈平面结构的羰基从任一面进攻，生成外消旋扁桃腈 `N#CC(O)c1ccccc1`。因此，**B** 是扁桃腈。其腈基水解生成扁桃酸：

$$\mathrm{C_6H_5CH(OH)CN} + 2\,\mathrm{H_2O} + \mathrm{H^+} \longrightarrow \mathrm{C_6H_5CH(OH)COOH} + \mathrm{NH_4^+}.$$

该反应将外消旋 **B** 转化为外消旋扁桃酸 `O=C(O)C(O)c1ccccc1`。天然来源的 **B** 和 **E** 的绝对构型将在 **5.3** 中确定。

甲基化分析的两种产物均为 D–吡喃葡萄糖的衍生物。因此，**C** 含有两个 D–葡萄糖单元，而 **D** 是 D–葡萄糖。

甲基化时，每个游离羟基均转化为甲醚。分子式的变化为

$$\mathrm{C_{12}H_{22}O_{11}} \longrightarrow \mathrm{C_{20}H_{38}O_{11}},$$

对应于八个 OH 被 $\mathrm{OCH_3}$ 取代，每次取代均增加一个 $\mathrm{CH_2}$。配平后的甲基化反应为

$$\mathrm{C_{12}H_{22}O_{11}} + 8\,\mathrm{CH_3I} + 4\,\mathrm{Ag_2O} \longrightarrow \mathrm{C_{20}H_{38}O_{11}} + 8\,\mathrm{AgI} + 4\,\mathrm{H_2O}.$$

甲基化产物为**八–O–甲基龙胆二糖**，以末端为 β 甲基糖苷的形式表示如下：

`CO[C@@H]1O[C@H](CO[C@@H]2O[C@H](COC)[C@@H](OC)[C@H](OC)[C@H]2OC)[C@@H](OC)[C@H](OC)[C@H]1OC`

酸水解生成：

- **2,3,4–三–O–甲基–D–吡喃葡萄糖**，所示为 β 异头体：`O[C@@H]1O[C@H](CO)[C@@H](OC)[C@H](OC)[C@H]1OC`。
- **2,3,4,6–四–O–甲基–D–吡喃葡萄糖**，所示为 β 异头体：`O[C@@H]1O[C@H](COC)[C@@H](OC)[C@H](OC)[C@H]1OC`。

第一种产物的 6 位未被甲基化，因为该处的氧原先参与两个糖单元之间的连接。第二个葡萄糖单元在 2、3、4 和 6 位原先均有游离羟基。因此，连接方式为 $1 \to 6$；题目给定该糖苷键为 β 构型，由此确定 **C** 为**龙胆二糖**。

水解还会脱去原先游离的异头羟基经甲基化引入的甲基，释放甲醇：

$$\mathrm{C_{20}H_{38}O_{11}} + 2\,\mathrm{H_2O} \longrightarrow \mathrm{C_9H_{18}O_6} + \mathrm{C_{10}H_{20}O_6} + \mathrm{CH_3OH}.$$

C 的还原性表明，其中一个异头中心仍为半缩醛。在 **A** 中，该中心通过与扁桃腈的羟基氧相连而转化为缩醛。因此，**A** 不具有还原性。其分子式与 **B** 和 **C** 缩合所得的分子式一致：

$$\mathrm{C_8H_7NO} + \mathrm{C_{12}H_{22}O_{11}} - \mathrm{H_2O} = \mathrm{C_{20}H_{27}NO_{11}}.$$

各水解反应配平如下：

$$\underbrace{\mathrm{C_{20}H_{27}NO_{11}} + \mathrm{H_2O} \longrightarrow \mathrm{C_8H_7NO} + \mathrm{C_{12}H_{22}O_{11}}}_{\text{酶水解：A 生成 B 和 C}},$$

$$\mathrm{C_{12}H_{22}O_{11}} + \mathrm{H_2O} \longrightarrow 2\,\mathrm{C_6H_{12}O_6},$$

计入腈基水解后，有

$$\underbrace{\mathrm{C_{20}H_{27}NO_{11}} + 4\,\mathrm{H_2O} + \mathrm{H^+} \longrightarrow 2\,\mathrm{C_6H_{12}O_6} + \mathrm{C_8H_8O_3} + \mathrm{NH_4^+}}_{\text{完全酸水解：A 生成两个 D 和一个 E}}.$$

霍沃思投影式的描述。 绘制每个吡喃葡萄糖环时，将环氧原子置于右上方，C1 置于右侧。对于每个 D–葡萄糖单元，C5 上的羟甲基取代基指向**上方**，而 C2、C3 和 C4 上的取代基分别指向**下方、上方和下方**。

- 在 **C** 中，非还原端葡萄糖的 C1—O 键指向**上方**，并连接至还原端葡萄糖的 O6。还原端葡萄糖的 C1—OH 可指向下方，即 α 构型，也可指向上方，即 β 构型。
- 在 **A** 的常规结构中，还原端单元的 C1—O 键也指向**上方**，该氧连接至 (R)–扁桃腈的碳原子。
- 在 **D** 中，C1—OH 可指向下方或上方。另一种形式 α–D–吡喃葡萄糖为 `O[C@H]1O[C@H](CO)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H]1O`。
- 对于 **B**，采用费歇尔投影式，将 CN 置于上方，苯基置于下方，H 置于左侧，OH 置于右侧。这对应于 R 构型。

5.2 — 有毒化合物及解毒产物

扁桃腈可解离为苯甲醛和氰化氢：

$$\mathrm{C_6H_5CH(OH)CN} \rightleftharpoons \mathrm{C_6H_5CHO} + \mathrm{HCN}.$$

因此，$\boxed{\mathbf{F} = \mathrm{HCN}}$。将糖苷水解与该解离反应合并，得到

$$\mathrm{C_{20}H_{27}NO_{11}} + 2\,\mathrm{H_2O} \longrightarrow 2\,\mathrm{C_6H_{12}O_6} + \mathrm{C_6H_5CHO} + \mathrm{HCN}.$$

植物中的反应将 L–半胱氨酸的巯基替换为氰基：

$$\mathrm{HCN} + \mathrm{HSCH_2CH(NH_2)COOH} \longrightarrow \mathrm{H_2S} + \mathrm{NCCH_2CH(NH_2)COOH}.$$

这里，$\mathrm{NCCH_2}$ 表示 $\mathrm{N{\equiv}C{-}CH_2}$。因此，$\boxed{\mathbf{G} = \mathrm{H_2S}}$，而 **H** 是 β–氰基–L–丙氨酸。

L–半胱氨酸为 `N[C@@H](CS)C(=O)O`。在侧链取代过程中，其 α–碳保留原有空间排列。因此，**H** 是 **L** 型，即 S 构型的氨基酸。其费歇尔投影式中，COOH 位于上方，$\mathrm{CH_2CN}$ 位于下方，$\mathrm{NH_2}$ 位于左侧，H 位于右侧。

腈基水合生成 L–天冬酰胺 `N[C@@H](CC(N)=O)C(=O)O`：

$$\mathrm{NCCH_2CH(NH_2)COOH} + \mathrm{H_2O} \longrightarrow \mathrm{NH_2COCH_2CH(NH_2)COOH}.$$

对于人体内的解毒反应，L–胱氨酸为

`N[C@@H](CSSC[C@H](N)C(=O)O)C(=O)O`。

总反应配平为

$$\mathrm{C_6H_{12}N_2O_4S_2} + \mathrm{HCN} \longrightarrow \mathrm{C_3H_7NO_2S} + \mathrm{C_4H_6N_2O_2S}.$$

氰根离子进攻二硫键中的一个硫原子，生成半胱氨酸和 **S–氰基–L–半胱氨酸** `N[C@@H](CSC#N)C(=O)O`。随后，氨基可在分子内进攻氰基碳，形成五元环。

对于 **I**，

$$\mathrm{DBE} = \frac{2(4) + 2 + 2 - 6}{2} = 3.$$

这三个不饱和度分别来自一个羧基中的羰基、一个环和一个 $\mathrm{C{=}N}$ 键。未出现腈基吸收，且在 $1640\ \mathrm{cm^{-1}}$ 处出现吸收带，该位置位于给定的亚胺吸收范围 $1600{-}1700\ \mathrm{cm^{-1}}$ 内，这些均支持该环状脒结构。

环上各原子依次为硫—脒基碳—氮—连有羧基的碳—亚甲基。**I** 可写成以下任一形式：

- **2–氨基–4,5–二氢–1,3–噻唑–4–甲酸：** `NC1=N[C@@H](CS1)C(=O)O`。
- 其互变异构体，**2–亚氨基噻唑烷–4–甲酸：** `N=C1N[C@@H](CS1)C(=O)O`。

保留下来的半胱氨酸立体中心为 R 构型，不过题目仅明确要求标明 **H** 的立体化学。

5.3 — 绝对构型与中间体

首先确定图示氘代产物的构型。其 CIP 优先次序为

$$\mathrm{C_6H_5} > \mathrm{CH_3} > {}^{2}\mathrm{H} > {}^{1}\mathrm{H}.$$

苯基的优先级高于甲基，因为比较与其直接相连的碳原子的相邻原子时，苯基一侧为碳，而甲基一侧为氢。按同位素质量比较，氘的优先级高于氕。

在题目给出的费歇尔投影式中，甲基位于上方，苯基位于下方，D 位于左侧，H 位于右侧。由于优先级最低的 H 指向观察者，将表观旋转方向反转后可得 R 构型。

氘负离子取代 **O** 中的磺酸酯基团，并伴随构型反转。因此，**O** 为 S 构型。**N** 的磺酰化发生在氧上，不断裂立体中心碳与氧之间的键，因此 **N** 也为 S 构型。

N 转化为 **M** 的反应为氧原子上的烷基化。该反应同样保留立体中心的构型：

$$2\,\mathrm{C_6H_5CH(OH)CH_3} + 2\,\mathrm{K} + 2\,\mathrm{C_2H_5I} \longrightarrow 2\,\mathrm{C_6H_5CH(OC_2H_5)CH_3} + 2\,\mathrm{KI} + \mathrm{H_2}.$$

因此，**M** 为 S 构型。

现在分析另一条路线。

1. **E → J：两个酸性 O–H 基团的乙基化**

醇羟基转化为乙醚，羧酸转化为乙酯：

$$\mathrm{C_6H_5CH(OH)COOH} + 2\,\mathrm{C_2H_5I} + \mathrm{Ag_2O} \longrightarrow \mathrm{C_6H_5CH(OC_2H_5)COOC_2H_5} + 2\,\mathrm{AgI} + \mathrm{H_2O}.$$

立体中心碳上的任何键均未发生取代。

2. **J → K：酯的还原**

酯基转化为 $\mathrm{CH_2OH}$，而乙醚基团保持不变。还原及后处理的配平净反应式为

$$\mathrm{C_6H_5CH(OC_2H_5)COOC_2H_5} + 2\,\mathrm{H^-} + 2\,\mathrm{H^+} \longrightarrow \mathrm{C_6H_5CH(OC_2H_5)CH_2OH} + \mathrm{C_2H_5OH}.$$

氢负离子与酸在不同阶段分别加入。

3. **K → L：伯醇的磺酰化**

$$\mathrm{C_6H_5CH(OC_2H_5)CH_2OH} + \mathrm{C_6H_5SO_2Cl} + \mathrm{C_5H_5N} \longrightarrow \mathrm{C_6H_5CH(OC_2H_5)CH_2OSO_2C_6H_5} + \mathrm{C_5H_6N^+} + \mathrm{Cl^-}.$$

4. **L → M：伯碳上的磺酸酯基团被氢取代**

$$\mathrm{C_6H_5CH(OC_2H_5)CH_2OSO_2C_6H_5} + \mathrm{H^-} \longrightarrow \mathrm{C_6H_5CH(OC_2H_5)CH_3} + \mathrm{C_6H_5SO_3^-}.$$

取代发生在相邻的伯碳上，因此原有立体中心的空间排列保持不变。

然而，**L** 与 **M** 的构型标记发生变化，因为优先次序发生了变化：

化合物	立体中心碳上的 CIP 优先次序
E	$\mathrm{OH} > \mathrm{COOH} > \mathrm{C_6H_5} > \mathrm{H}$
J	$\mathrm{OC_2H_5} > \mathrm{COOC_2H_5} > \mathrm{C_6H_5} > \mathrm{H}$
K	$\mathrm{OC_2H_5} > \mathrm{CH_2OH} > \mathrm{C_6H_5} > \mathrm{H}$
L	$\mathrm{OC_2H_5} > \mathrm{CH_2OSO_2C_6H_5} > \mathrm{C_6H_5} > \mathrm{H}$
M	$\mathrm{OC_2H_5} > \mathrm{C_6H_5} > \mathrm{CH_3} > \mathrm{H}$

当被取代的羟甲基转化为甲基时，第二和第三优先级互换。因此，虽然 **M** 为 S 构型，但 **E**、**J**、**K** 和 **L** 均为 R 构型。这种标记变化**并不**表示立体中心发生了构型反转。

为准确绘制费歇尔投影式，在下列每个结构中均将**苯基置于下方，H 置于左侧**。将表中所列基团置于上方和右侧；水平键指向观察者。

化合物	上方基团	右侧基团	构型
E	COOH	OH	R
J	$\mathrm{COOC_2H_5}$	$\mathrm{OC_2H_5}$	R
K	$\mathrm{CH_2OH}$	$\mathrm{OC_2H_5}$	R
L	$\mathrm{CH_2OSO_2C_6H_5}$	$\mathrm{OC_2H_5}$	R
M	$\mathrm{CH_3}$	$\mathrm{OC_2H_5}$	S
N	$\mathrm{CH_3}$	OH	S
O	$\mathrm{CH_3}$	$\mathrm{OSO_2C_6H_5}$	S

生成 **O** 的反应配平为

$$\mathrm{C_6H_5CH(OH)CH_3 + C_6H_5SO_2Cl + C_5H_5N \longrightarrow C_6H_5CH(OSO_2C_6H_5)CH_3 + C_5H_6N^+ + Cl^-}.$$

最后，**B** 的腈基水解不改变其立体中心碳的构型。其优先次序为 $\mathrm{OH} > \mathrm{CN} > \mathrm{C_6H_5} > \mathrm{H}$，与 **E** 中相应基团的次序一致。因此，**B** 以及 **A** 中的扁桃腈中心也均为 R 构型。

仅凭旋光度的正负号，无法确定上述任何 R/S 构型归属。

5.4 — O → 1-苯基乙烷-1-d 的反应机理

该反应机理为协同的 $S_\mathrm{N}2$ **取代**：

$$\mathrm{C_6H_5CH(OSO_2C_6H_5)CH_3 + {}^2H^- \longrightarrow C_6H_5CHDCH_3 + C_6H_5SO_3^-}.$$

氘负离子从碳–氧键的背面进攻苄位碳。同时，该键的电子对转移至氧上，释放苯磺酸根。四面体中心发生**瓦尔登反转**，由 S-**O** 生成图示的 R 构型产物。

该取代使优先次序由氧–苯基–甲基变为苯基–甲基–氘。这是一个偶循环置换，因此空间构型的反转也使构型描述符由 S 变为 R。

为完整起见，各反应式中出现的其余试剂和小分子产物如下：

物质	SMILES
水；甲醇；乙醇	`O`; `CO`; `CCO`
质子；铵离子；氢气	`[H+]`; `[NH4+]`; `[H][H]`
氢负离子；氘负离子	`[H-]`; `[2H-]`
碘甲烷；碘乙烷	`CI`; `CCI`
氧化银(I)；碘化银	`[Ag+].[Ag+].[O-2]`; `[Ag+].[I-]`
钾；碘化钾	`[K]`; `[K+].[I-]`
吡啶；吡啶鎓离子；氯离子	`n1ccccc1`; `[nH+]1ccccc1`; `[Cl-]`
苯磺酰氯；苯磺酸根	`O=S(=O)(Cl)c1ccccc1`; `O=S(=O)([O-])c1ccccc1`
氢化铝锂	`[Li+].[AlH4-]`
氘化铝锂	`[Li+].[2H][Al-]([2H])([2H])[2H]`

物质	SMILES
乙醚；水合氢离子	`CCOCC;[OH3+]`

解答已与官方解答核对。

题目 6：肽 A 的序列

肽 **A** 的分子量为 1007。完全酸水解得到下列等摩尔量的氨基酸：Asp、胱氨酸、Glu、Gly、Ile、Leu、Pro 和 Tyr（见表 1）。用 $\mathrm{HCO_2OH}$ 氧化 **A**，仅得到 **B**，其中含有两个半胱氨酸磺酸残基（**Cya**，是半胱氨酸的巯基被氧化成磺酸基后形成的衍生物）。

6.1 一个二硫键氧化后形成多少个磺酸基？

B 部分水解得到若干二肽和三肽（B1–B6）。各水解产物的序列按以下方法确定。

用 2,4–二硝基氟苯（DNFB）处理肽，得到 DNP–肽，以鉴定 N 端氨基酸。DNP–肽完全酸水解后，得到一种 DNP–氨基酸，将其与标准 DNP–氨基酸比较即可容易地鉴定。

6.2 B1 经 DNFB 处理后再酸水解，得到产物 DNP–Asp。这表明 B1 的 N 端为天冬氨酸。写出 DNP–Asp 在其等电点时的完整结构（不要求表示立体化学）。

接着，将肽与肼在 $100\,^{\circ}\mathrm{C}$ 下加热，以鉴定 C 端氨基酸。肼使所有肽键断裂，将除 C 端氨基酸以外的所有氨基酸转化为氨基酸酰肼，而 C 端羧基保持完整。

用这种方法鉴定 N 端和 C 端氨基酸，得到 B1–B6 的完整序列如下：

B1	Asp–Cya	B4	Ile–Glu
B2	Cya–Tyr	B5	Cya–Pro–Leu
B3	Leu–Gly	B6	Tyr–Ile–Glu

用来自枯草芽孢杆菌（*Bacillus subtilis*）的酶水解 **B**，得到 B7–B9，其组成如下：

B7	$\mathrm{Gly{-}NH_2}$（甘氨酰胺）
B8	Cya, Glu, Ile, Tyr
B9	Asp, Cya, Leu, Pro

6.3 若 B8 经 DNFB 处理后再完全酸水解，得到 DNP–Cya，写出 B8 的序列。

6.4 若鉴定出 B9 的 N 端和 C 端氨基酸分别为 Asp 和 Leu，写出 B9 的序列。

6.5 用表 1 中的缩写写出 **A** 的完整结构，并标明二硫键的位置。

然而，根据上述序列计算出的 **A** 的分子量比实验值高 2 个质量单位。仔细观察 **A** 完全酸水解所得的混合物，发现除最初检测到的氨基酸外，还生成了 3 摩尔当量的氨。

6.6 提出 **A** 的修正结构，并在结构中圈出相应部位，以标明氨的所有可能来源。

6.7 利用表 2 中的信息，计算 **A** 的等电点。

表 1：常见氨基酸在等电点时的化学式及符号

名称	化学式	三字母符号
丙氨酸	$\mathrm{CH_3CH(NH_3{}^{+})CO_2{}^{-}}$	Ala

名称	化学式	三字母符号
精氨酸	$\mathrm{H_2NC(=NH)NH(CH_2)_3CH(NH_3^+)CO_2^-}$	Arg
天冬酰胺	$\mathrm{H_2NCOCH_2CH(NH_3^+)CO_2^-}$	Asn
天冬氨酸	$\mathrm{HO_2CCH_2CH(NH_3^+)CO_2^-}$	Asp
半胱氨酸	$\mathrm{HSCH_2CH(NH_3^+)CO_2^-}$	Cys
胱氨酸	$\mathrm{[SCH_2CH(NH_3^+)CO_2^-]_2}$	—
谷氨酸	$\mathrm{HO_2CCH_2CH_2CH(NH_3^+)CO_2^-}$	Glu
谷氨酰胺	$\mathrm{H_2NCOCH_2CH_2CH(NH_3^+)CO_2^-}$	Gln
甘氨酸	$\mathrm{^+H_3NCH_2CO_2^-}$	Gly
组氨酸	（下图）	His
异亮氨酸	$\mathrm{CH_3CH_2CH(CH_3)CH(NH_3^+)CO_2^-}$	Ile
亮氨酸	$\mathrm{(CH_3)_2CHCH_2CH(NH_3^+)CO_2^-}$	Leu
赖氨酸	$\mathrm{H_2N(CH_2)_4CH(NH_3^+)CO_2^-}$	Lys

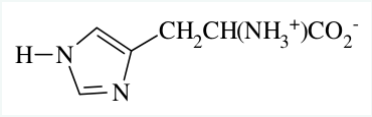
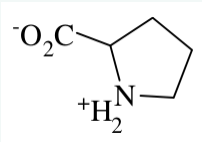
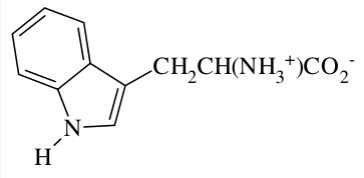


表 1（续）

名称	化学式	三字母符号
甲硫氨酸	$\mathrm{CH_3SCH_2CH_2CH(NH_3^+)CO_2^-}$	Met
苯丙氨酸	$\mathrm{PhCH_2CH(NH_3^+)CO_2^-}$	Phe
脯氨酸	（下方第一幅图）	Pro
丝氨酸	$\mathrm{HOCH_2CH(NH_3^+)CO_2^-}$	Ser
苏氨酸	$\mathrm{CH_3CH(OH)CH(NH_3^+)CO_2^-}$	Thr
色氨酸	（下方第二幅图）	Trp
酪氨酸	（下方第三幅图）	Tyr
缬氨酸	$\mathrm{(CH_3)_2CHCH(NH_3^+)CO_2^-}$	Val





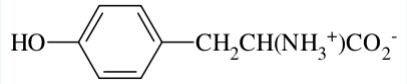
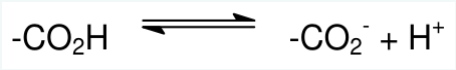


表 2：氨基酸中一些重要基团的 $\mathrm{p}K_\mathrm{a}$

基团	平衡	$\mathrm{p}K_\mathrm{a}$
末端羧基	（下方第一幅图）	3.1
Asp 或 Glu 的侧链羧基	（下方第二幅图）	4.4
His 侧链	（下方第三幅图）	6.5
末端氨基	（下方第四幅图）	8.0
Cys 侧链	（下方第五幅图）	8.5





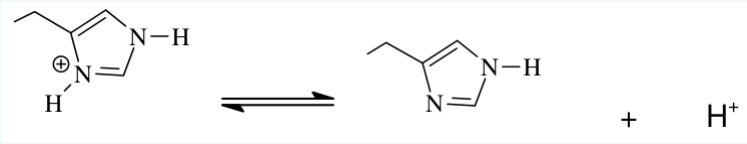
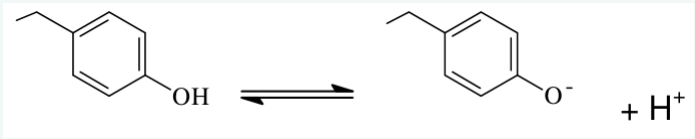


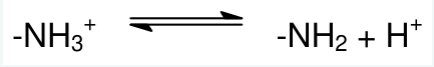


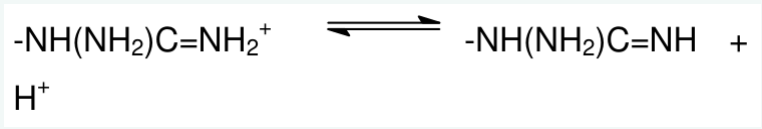


表 2（续）

基团	平衡	$\mathrm{p}K_\mathrm{a}$
Tyr 侧链	（下方第一幅图）	10.0
Lys 侧链氨基	（下方第二幅图）	10.0
Arg 侧链	（下方第三幅图）	12.0







题目译自官方英文原文。

答案

以下肽的 SMILES 采用常规天然 L 型残基的立体化学构型及中性官能团表示法。

- **6.1：** 每个二硫键生成**两个**磺酸基 $-\mathrm{SO_3H}$。

- **6.2：** **N-(2,4-二硝基苯基)天冬氨酸**，以中性、非两性离子形式表示：

$$\mathrm{HOOC{-}CH_2{-}CH[NH{-}C_6H_3(NO_2)_2]{-}COOH},$$

两个硝基位于相对于氮原子连接位置的 2 位和 4 位。

SMILES：`O=C(O)CC(Nc1ccc([N+](=O)[O-])cc1[N+](=O)[O-])C(=O)O`

- **6.3：** **肽 B8：** $\boxed{\mathrm{Cya{-}Tyr{-}Ile{-}Glu}}$，按从 N 端到 C 端的方向书写。

SMILES：`N[C@@H](CS(=O)(=O)O)C(=O)N[C@@H](Cc1ccc(O)cc1)C(=O)N[C@@H]([C@@H](C)CC)C(=O)N[C@@H](CCC(=O)O)C(=O)O`

- **6.4：** **肽 B9：** $\boxed{\mathrm{Asp{-}Cya{-}Pro{-}Leu}}$。

SMILES：`N[C@@H](CC(=O)O)C(=O)N[C@@H](CS(=O)(=O)O)C(=O)N1CCC[C@H]1C(=O)N[C@@H](CC(C)C)C(=O)O`

- **6.5：** **暂定的肽 A：**

$$\boxed{\mathrm{H{-}Cys{-}Tyr{-}Ile{-}Glu{-}Asp{-}Cys{-}Pro{-}Leu{-}Gly{-}NH_2}}$$

Cys[1] 和 Cys[6] 之间有一个二硫键，N 端氨基游离，C 端为羧酰胺。

SMILES：`N[C@@H](CS1)C(=O)N[C@@H](Cc2ccc(O)cc2)C(=O)N[C@@H]([C@@H](C)CC)C(=O)N[C@@H](CCC(=O)O)C(=O)N[C@@H](CC(=O)O)C(=O)N[C@@H](CS1)C(=O)N2CCC[C@H]2C(=O)N[C@@H](CC(C)C)C(=O)NCC(N)=O`

- **6.6：** **修正后的肽 A：**

$$\boxed{\mathrm{H{-}Cys{-}Tyr{-}Ile{-}Gln{-}Asn{-}Cys{-}Pro{-}Leu{-}Gly{-}NH_2}}$$

保留 **Cys[1]–Cys[6] 二硫键**。圈出三个 $-\mathrm{C(=O)NH_2}$ 基团：**Gln[4] 的侧链酰胺基**、**Asn[5] 的侧链酰胺基**以及 **Gly[9] 的末端酰胺基**。

SMILES：`N[C@@H](CS1)C(=O)N[C@@H](Cc2ccc(O)cc2)C(=O)N[C@@H]([C@@H](C)CC)C(=O)N[C@@H](CCC(N)=O)C(=O)N[C@@H](CC(N)=O)C(=O)N[C@@H](CS1)C(=O)N2CCC[C@H]2C(=O)N[C@@H](CC(C)C)C(=O)NCC(N)=O`

- **6.7：** $\boxed{\mathrm{pI} = 9.0}$。

解答

6.1

氧化使二硫键中的每个硫原子转化为一个磺酸基。因此，一个二硫键生成**两个**这样的基团。

使用题目指定氧化剂的配平方程式为

$$\mathrm{R{-}S{-}S{-}R' + 5\,HCO_2OH + H_2O \longrightarrow R{-}SO_3H + R'{-}SO_3H + 5\,HCO_2H}.$$

这里，过氧甲酸为 `O=COO`，甲酸为 `O=CO`，水为 `O`。

因此，肽中每个来自半胱氨酸的硫原子都转化为半胱氨酸磺酸残基。游离 L-半胱氨酸磺酸 **Cya** 的 SMILES 为 `N[C@@H](CS(=O)(=O)O)C(=O)O`。

一个胱氨酸分子含有两个氨基酸单元。L-胱氨酸的 SMILES 为 `N[C@@H](CSSC[C@H](N)C(=O)O)C(=O)O`。因此，题目所述的等摩尔量水解产物对应于**九个残基**：两个半胱氨酸残基，以及其余七种氨基酸各一个残基。

6.2

DNFB 通过亲核芳香取代反应标记游离的 N 端氨基。对于以 $\mathrm{H_2N{-}P}$ 表示的 N 端基团，形式上的配平取代反应式为

$$\mathrm{Ar{-}F + H_2N{-}P \longrightarrow Ar{-}NH{-}P + HF},$$

其中 Ar 为 2,4-二硝基苯基。DNFB 是 **1-氟-2,4-二硝基苯**，`Fc1ccc([N+](=O)[O-])cc1[N+](=O)[O-]`；氟化氢为 `F`。在标记反应介质中，碱中和所生成的酸。

随后的肽键水解不破坏芳基与氮之间的键。因此，得到 DNP-Asp 即可确定 **Asp 是 B1 的 N 端残基**。

产物为 **N-(2,4-二硝基苯基)天冬氨酸**，其 SMILES 已在答案中给出。要绘出其完整结构：

- 画一个苯环，在 1 位连接氨基酸的氮原子。
- 在 2 位和 4 位各连接一个硝基。
- 将带有一个氢原子的氮原子连接到天冬氨酸的 α-碳原子上。
- 在该 α-碳原子上连接 $-\mathrm{COOH}$、$-\mathrm{CH_2COOH}$ 和氢原子。

两个硝基显著降低了芳基取代的氮原子的碱性。因此，所示净电荷为零的形式含有一个不带电的 $-\mathrm{NH}-$ 基团和两个质子化的羧基。按照题目要求，该结构未指定立体化学构型。

6.3

B8 的组成为 Cya、Tyr、Ile 和 Glu。其 DNP 衍生物表明 **Cya 是其 N 端残基**。

相互重叠的片段为

$$\begin{aligned} &\mathrm{B2:}\quad \mathrm{Cya{-}Tyr},\\ &\mathrm{B6:}\quad \mathrm{Tyr{-}Ile{-}Glu}. \end{aligned}$$

通过共有的 Tyr 残基，可将它们唯一地拼接为：

$$\boxed{\mathrm{B8 = Cya{-}Tyr{-}Ile{-}Glu}}.$$

B4，即 $\mathrm{Ile{-}Glu}$，独立证实了最后两个残基的排列。

6.4

B9 含有 Asp、Cya、Pro 和 Leu，其中 N 端为 Asp，C 端为 Leu。

B1 提供 $\mathrm{Asp{-}Cya}$，B5 提供 $\mathrm{Cya{-}Pro{-}Leu}$。在共有的 Cya 处拼接，得到

$$\boxed{\mathrm{B9 = Asp{-}Cya{-}Pro{-}Leu}}.$$

该序列同时符合两个末端的鉴定结果。

用于鉴定 C 端的肼解反应是一种酰基取代反应。其一般配平形式为

$$\mathrm{R{-}C(=O){-}NR'R'' + H_2N{-}NH_2 \longrightarrow R{-}C(=O){-}NH{-}NH_2 + HNR'R''}.$$

肼的 SMILES 为 `NN`。在题目所述的鉴定步骤中，C 端氨基酸保留其羧基，因而可与氨基酸酰肼区分。

6.5

三个酶解片段包含了全部九个残基：

$$\begin{aligned}\text{B8}:&\quad \mathrm{Cya-Tyr-Ile-Glu},\\ \text{B9}:&\quad \mathrm{Asp-Cya-Pro-Leu},\\ \text{B7}:&\quad \mathrm{Gly-NH_2}.\end{aligned}$$

B7 是**甘氨酰胺**，`NCC(N)=O`，因此可确定 C 端已酰胺化。

片段 B3，即 $\mathrm{Leu-Gly}$，将 B9 的末端与 B7 连接起来。因此，B9–B7 构成 C 端的五残基片段。B8 提供其余四个 N 端残基，得到暂定的氧化后序列

$$\mathrm{Cya-Tyr-Ile-Glu-Asp-Cya-Pro-Leu-Gly-NH_2}.$$

将氧化造成的结构变化逆向还原，即将第 1 位和第 6 位的 Cya 残基换回通过二硫键相连的半胱氨酸残基。因此

$$\boxed{\mathrm{H-Cys-Tyr-Ile-Glu-Asp-Cys-Pro-Leu-Gly-NH_2}}.$$

为准确表示二硫键，将两个半胱氨酸侧链的硫原子相连，形成侧链连接

$$\mathrm{-CH_2-S-S-CH_2^-}$$

，连接第 **1** 和 **6** 位残基。N 端氨基仍保持游离。答案 6.5 中的 SMILES 明确编码了这一分子内键。

6.6

酸水解将一级羧酰胺转化为羧酸和氨。形式上的配平方程式为

$$\mathrm{R-C(=O)-NH_2 + H_2O \longrightarrow R-C(=O)-OH + NH_3}.$$

一级酰胺片段为 `*C(N)=O`，羧酸片段为 `*C(=O)O`，氨为 `N`；星号表示结构的其余部分。在酸性水解液中，释放的氨被质子化为**铵离子**，`[NH4+]`。

已知的末端甘氨酰胺可解释**一当量**氨的生成。其余两当量要求存在**另外两个一级酰胺基**。

酸水解液中的 Asp 和 Glu 可以由相应侧链酰胺的水解产生：

$$\begin{aligned}\text{Asn 侧链}:&\quad \mathrm{-CH_2-C(=O)-NH_2 \longrightarrow -CH_2-C(=O)-OH},\\ \text{Gln 侧链}:&\quad \mathrm{-CH_2-CH_2-C(=O)-NH_2 \longrightarrow -CH_2-CH_2-C(=O)-OH}.\end{aligned}$$

这些转化遵循上述配平的水解方程式。因此，原来的残基为 **Gln⁴ 和 Asn⁵**。

质量差恰好支持这两处替换。以 $\mathrm{-CONH_2}$ 替换 $\mathrm{-COOH}$，相当于以 $\mathrm{NH_2}$ 替换 OH，摩尔质量约减少

$$(14+2)-(16+1) = -1\ \mathrm{g\,mol^{-1}}.$$

两处替换使摩尔质量约减少 $2\ \mathrm{g\,mol^{-1}}$，与题目给出的差值一致：

$$M_r(\text{修正后的 A}) \simeq 1009 - 2 = 1007.$$

因此，修正后的结构为

$$\boxed{\mathrm{H-Cys-Tyr-Ile-Gln-Asn-Cys-Pro-Leu-Gly-NH_2}},$$

并具有相同的 Cys¹–Cys⁶ 二硫键。

应圈出的三个部位为：

1. **Gln⁴**：侧链上的 $\mathrm{-CH_2CH_2C(=O)NH_2}$。
2. **Asn⁵**：侧链上的 $\mathrm{-CH_2C(=O)NH_2}$。
3. **Gly⁹**：末端的 $\mathrm{-C(=O)NH_2}$。

每处均产生一当量的氨。水解过程中，主链肽键中的氮原子仍与各自对应的氨基酸产物相连。

6.7

在修正后的结构中，表 2 所列的相关可电离基团为：

A 中的基团	$\mathrm{p}K_{\mathrm{a}}$	去质子化时的电荷变化
游离 N 端氨基	8.0	$+1 \to 0$
Tyr 酚羟基	10.0	$0 \to -1$

C 端已酰胺化，Gln 和 Asn 的侧链均为酰胺。两个半胱氨酸的硫原子形成二硫键，因此不存在游离巯基。

电中性形式处于 N 端铵基失去质子与 Tyr 酚羟基失去质子之间。因此

$$\boxed{\mathrm{pI} = \frac{8.0 + 10.0}{2} = 9.0}.$$

更明确地说，在给定的电离模型下，平均电荷为

$$\bar{z} = \frac{1}{1 + 10^{\mathrm{pH} - 8.0}} - \frac{1}{1 + 10^{10.0 - \mathrm{pH}}}.$$

在 $\mathrm{pH} = 9.0$ 时，正、负电荷贡献的绝对值均为 $1/11$，所以 $\bar{z} = 0$。

解答已与官方解答核对。