

IChO 2006

理论题与解答 · 韩国庆山 · 11 道理论题及完整解答

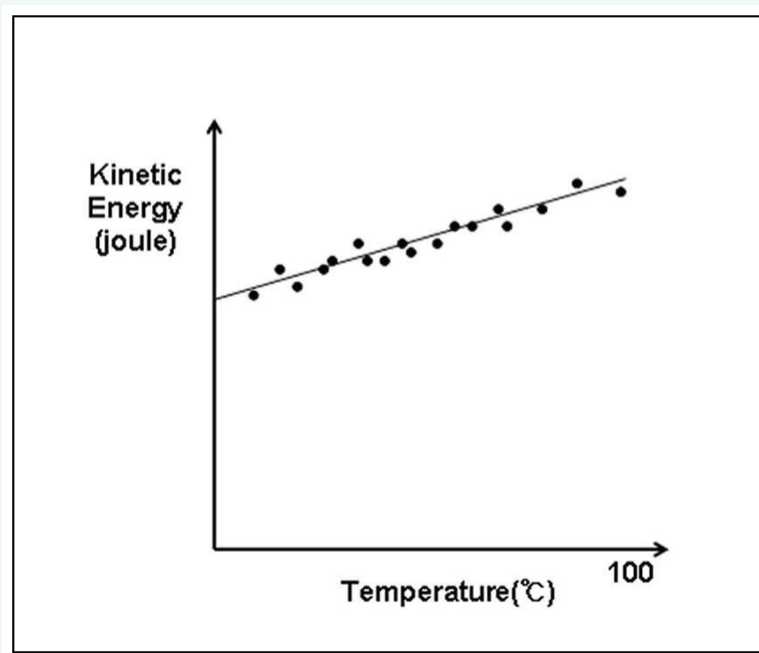
eulersolve.org/icho/2006/

题目 1: 阿伏伽德罗常数

球形水滴分散在氩气中。在 27°C 时，每个水滴的直径为 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ ，并与氩原子发生碰撞。假设水滴之间不发生碰撞。测得这些水滴在 27°C 时的均方根速率为 0.50 cm s^{-1} 。水滴的密度为 1.0 g cm^{-3} 。

1.1 计算该水滴在 27°C 时的平均动能 ($mv^2/2$)。球的体积为 $(4/3)\pi r^3$ ，其中 r 为半径。

如果温度发生变化，水滴的大小和速率也会改变。实验发现，在 0°C 至 100°C 之间，水滴的平均动能随温度呈线性变化。假设在 0°C 以下仍保持这一线性关系。



在热平衡状态下，无论粒子的质量如何，其平均动能均相同（能量均分定理）。

氩气（原子量为 40）的定容比热容为 $0.31\text{ J g}^{-1}\text{ K}^{-1}$ 。

1.2. 在不使用理想气体定律、气体常数和玻尔兹曼常数的情况下，计算阿伏伽德罗常数。

题目译自官方英文原文。

答案

- 1.1: 每个水滴的平均动能为 $\overline{E_k} = 6.5 \times 10^{-21}\text{ J}$ 。
- 1.2: $N_A = 5.7 \times 10^{23}\text{ mol}^{-1}$ 。

解答

1.1

以国际单位制表示的水滴半径和密度为

$$r = \frac{1.0 \times 10^{-6}}{2} = 5.0 \times 10^{-7} \text{ m}, \quad \rho = 1.0 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}.$$

因此, 水滴的质量为

$$m = \rho \frac{4\pi r^3}{3} = (1.0 \times 10^3) \frac{4\pi}{3} (5.0 \times 10^{-7})^3 = 5.236 \times 10^{-16} \text{ kg}.$$

均方根速率为

$$v_{\text{rms}} = 0.50 \text{ cm s}^{-1} = 5.0 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}.$$

由于 $v_{\text{rms}}^2 = \langle v^2 \rangle$, 平均平动动能为

$$\begin{aligned} \overline{E_k} &= \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} m v_{\text{rms}}^2 \\ &= \frac{1}{2} (5.236 \times 10^{-16}) (5.0 \times 10^{-3})^2 \\ &= 6.545 \times 10^{-21} \text{ J}. \end{aligned}$$

保留两位有效数字, 得

$$\boxed{\overline{E_k} = 6.5 \times 10^{-21} \text{ J}}.$$

1.2

在本题采用的经典理论处理中, 平均平动动能外推至绝对零度时为零。因此, 题目所述的动能与温度的线性关系具有如下形式:

$$\overline{E_k} = aT,$$

其中 T 为绝对温度。在 27°C 时,

$$T_0 = 300.15 \text{ K},$$

因此, 温度每升高一开尔文, 每个粒子的能量增量为

$$a = \frac{d\overline{E_k}}{dT} = \frac{\overline{E_k}(T_0)}{T_0} = \frac{6.545 \times 10^{-21}}{300.15} = 2.181 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}.$$

根据题目给出的能量均分原理, 在相同温度下, 氩原子与水滴具有相同的平均平动动能。因此, 同一个 a 值也适用于每个氩原子。

氩是单原子气体, 因此在这一经典理论处理中, 其热能就是平动动能。所以, 在恒定体积下, 摩尔热容为

$$C_{V,m} = \frac{dU_m}{dT} = N_A \frac{d\overline{E_k}}{dT} = N_A a.$$

由题目给出的比热容可得

$$C_{V,m} = (0.31 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1})(40 \text{ g mol}^{-1}) = 12.4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

因此,

$$\begin{aligned}
 N_A &= \frac{C_{V,m}}{a} = \frac{C_{V,m}T_0}{\overline{E}_k(T_0)} \\
 &= \frac{(12.4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(300.15 \text{ K})}{6.545 \times 10^{-21} \text{ J}} \\
 &= 5.687 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}.
 \end{aligned}$$

保留两位有效数字，得

$$N_A = 5.7 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

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

题目 2：氢的探测

氢广泛存在于宇宙中。宇宙中的生命归根结底以氢为基础。

2.1 宇宙中大约有 1×10^{23} 颗恒星。假设它们与我们的太阳相似（半径为 700,000 km；密度为 1.4 g cm^{-3} ；按质量计，3/4 为氢，1/4 为氦）。估算宇宙中恒星所含的质子总数，结果保留一位有效数字。

20 世纪 20 年代，塞西莉亚·佩恩通过对星光进行光谱分析，发现氢是大多数恒星中含量最丰富的元素。

2.2 氢原子的电子跃迁遵循关系式 $\Delta E(n_i \rightarrow n_f) = -C(1/n_f^2 - 1/n_i^2)$ ，其中 n 为主量子数， C 为常数。要探测 $\Delta E(3 \rightarrow 2)$ 跃迁（巴耳末系中波长为 656.3 nm 的谱线），需要先将氢原子基态的电子激发至 $n = 2$ 态。计算星光中对应于 $\Delta E(1 \rightarrow 2)$ 跃迁的吸收线波长（以 nm 为单位）。

2.3 根据维恩定律，温度为 T 的黑体所发射的光强最大处对应的波长 (λ) 由 $\lambda T = 2.9 \times 10^{-3} \text{ m K}$ 给出。若一颗恒星的黑体辐射强度峰值对应于氢的 $n = 1 \rightarrow n = 2$ 激发，计算该恒星的表面温度。

由于质子磁矩与电子磁矩之间的相互作用，氢的基态分裂为两个超精细能级。1951 年，珀塞尔发现了一条频率为 1420 MHz 的谱线，它源于星际空间中氢的超精细跃迁。

2.4 星际空间中的氢无法被星光激发而发生电子跃迁。然而，相当于 2.7 K 的宇宙背景辐射能够引起超精细跃迁。计算辐射强度峰值对应于 1420 MHz 跃迁的黑体温度。

2.5 维恩通过在极低压下使氢气放电产生氢离子，并测定了其 e/m 值，结果发现该值在所测试的各种气体中最高。1919 年，卢瑟福用 α 粒子轰击氮，观察到有带正电的粒子放出，这种粒子正是维恩所观察到的氢离子。卢瑟福将这种粒子命名为“质子”。填空。

题目译自官方英文原文。

答案

- **2.1:** 1×10^{80} 个恒星中的质子，包括氦核内的质子。

- 2.2: 121.5 nm , 即莱曼- α 吸收线的波长。
- 2.3: $2.4 \times 10^4 \text{ K}$ 。
- 2.4: $1.4 \times 10^{-2} \text{ K}$, 使用题目给出的波长形式的维恩定律。
- 2.5: ${}^{14}_7\text{N} + {}^4_2\text{He} \rightarrow {}^{17}_8\text{O} + {}^1_1\text{H}$ 。放出的粒子是质子, 即氢-1 阳离子, $[1\text{H}^+]$ 。

解答

2.1

在这一估算中, 将氢视为氢-1、氦视为氦-4, 其摩尔质量分别约为 1 g mol^{-1} 和 4 g mol^{-1} 。取 $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 。

每颗恒星的半径为

$$R = 700,000 \text{ km} = 7.00 \times 10^{10} \text{ cm}.$$

因此, 其质量为

$$\begin{aligned} M_{\star} &= \rho \frac{4\pi R^3}{3} \\ &= (1.4 \text{ g cm}^{-3}) \frac{4\pi}{3} (7.00 \times 10^{10} \text{ cm})^3 \\ &= 2.011 \times 10^{33} \text{ g}. \end{aligned}$$

每个氢核含有一个质子, 每个氦核含有两个质子。因此, 每颗恒星所含的质子数为

$$\begin{aligned} N_{p,\star} &= \frac{(3/4)M_{\star}}{1 \text{ g mol}^{-1}} N_A + 2 \frac{(1/4)M_{\star}}{4 \text{ g mol}^{-1}} N_A \\ &= (2.011 \times 10^{33} \text{ g}) (0.75 + 0.125) \frac{6.022 \times 10^{23}}{\text{g}} \\ &= 1.060 \times 10^{57}. \end{aligned}$$

乘以恒星的数量, 得到

$$N_{p,\text{universe}} = (1 \times 10^{23})(1.060 \times 10^{57}) = 1.060 \times 10^{80}.$$

保留一位有效数字, 得

$$N_{p,\text{universe}} = 1 \times 10^{80}.$$

2.2

原子在 $3 \rightarrow 2$ 发射跃迁中的能量变化为

$$\Delta E_{3 \rightarrow 2} = -C \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9} \right) = -\frac{5C}{36}.$$

因此, 发射出的光子具有正的能量

$$\frac{hc}{\lambda_{32}} = \frac{5C}{36}.$$

对于从 $n = 1$ 到 $n = 2$ 的吸收跃迁,

$$\Delta E_{1 \rightarrow 2} = -C \left(\frac{1}{4} - 1 \right) = \frac{3C}{4} = \frac{hc}{\lambda_{12}}.$$

取比值可消去 h 、 c 和 C :

$$\frac{\lambda_{32}}{\lambda_{12}} = \frac{3/4}{5/36} = \frac{27}{5}.$$

于是

$$\lambda_{12} = \frac{5}{27}(656.3 \text{ nm}) = 121.537 \dots \text{ nm},$$

所以

$$\boxed{\lambda_{12} = 121.5 \text{ nm}}.$$

这是位于紫外区的莱曼- α 线。

2.3

使用 2.2 中求得的波长和题目给出的维恩常数,

$$T = \frac{2.9 \times 10^{-3} \text{ m K}}{121.537 \times 10^{-9} \text{ m}} = 2.3861 \times 10^4 \text{ K}.$$

维恩常数有两位有效数字, 因此

$$\boxed{T = 2.4 \times 10^4 \text{ K}}.$$

2.4

首先使用 $c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ 将跃迁频率换算为波长:

$$\begin{aligned}\nu &= 1420 \text{ MHz} = 1.420 \times 10^9 \text{ s}^{-1}, \\ \lambda &= \frac{c}{\nu} = \frac{2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{1.420 \times 10^9 \text{ s}^{-1}} = 0.2111 \text{ m}.\end{aligned}$$

这就是波长约为 21 cm 的氢谱线。应用 2.3 中给出的波长形式的维恩定律,

$$T = \frac{2.9 \times 10^{-3} \text{ m K}}{0.2111 \text{ m}} = 1.374 \times 10^{-2} \text{ K}.$$

因此,

$$\boxed{T = 1.4 \times 10^{-2} \text{ K}}.$$

2.7 K 的背景辐射仍能提供这一频率的光子, 因为黑体在连续的波长范围内发射辐射。

2.5

入射的 α 粒子是氦-4 原子核, [$4\text{He}+2$]。放出的质子是氢-1 阳离子, [$1\text{H}+$]。

将氮靶视为氮-14, 以未知剩余核表示反应产物, 写出反应式:



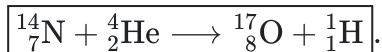
由核子数守恒得

$$14 + 4 = A + 1 \quad \Rightarrow \quad A = 17.$$

由核电荷守恒得

$$7 + 2 = Z + 1 \quad \Rightarrow \quad Z = 8.$$

原子序数为 8 的元素是氧, 因此剩余核为氧-17。完整的反应式为



反应式两侧均含有 18 个核子，核电荷总量均为 $+9e$ 。该方程式描述的是核转变；并未指明电子层结构和化学成键情况。

解答已与官方解答核对。

题目 3：星际化学

早期的星际化学被认为是地球上生命出现的前奏。分子可以通过尘埃颗粒表面的多相反应在太空中形成，这些颗粒常被称为星际冰粒（IIGs）。设想在 IIG 表面，H 原子与 C 原子反应生成 CH。产物 CH 既可以从表面脱附，也可以通过表面迁移，与吸附的 H 原子进一步反应，生成 CH_2 、 CH_3 等。

分子从其固定位置“跃迁”时，所具有的能量决定了它是永久离开表面（脱附），还是返回表面上的新位置（迁移）。脱附和迁移跃迁的速率遵循阿伦尼乌斯公式 $k = A \exp(-E/RT)$ ，其中 k 是脱附或迁移跃迁的速率常数， A 是跃迁频率， E 是相应过程的活化能。

3.1 CH 从 IIG 表面脱附的过程遵循一级反应动力学。计算 20 K 时 CH 在表面的平均停留时间。假设 $A = 1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ， $E_{\text{des}} = 12 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

3.2 考虑一个 CH 单元通过连续的迁移跃迁，从初始位置移动到 IIG 对侧所需的最短时间。假设迁移活化能 (E_{mig}) 为 6 kJ mol^{-1} ，且 IIG 是半径为 $0.1 \mu\text{m}$ 的球体。每次迁移跃迁使分子沿表面前进 0.3 nm 。写出计算过程，并从下面的 (a) – (e) 中选择答案。

- (a) $t \leq 1 \text{ 天}$
- (b) $10 \text{ 天} \leq t \leq 10^2 \text{ yr}$
- (c) $10^3 \text{ yr} \leq t \leq 10^6 \text{ yr}$
- (d) $10^7 \text{ yrs} \leq t \leq 10^{10} \text{ yr}$
- (e) $t \geq 10^{11} \text{ yr}$

3.3 考虑 CO 与 H_2 反应生成 H_2CO 的过程。在金属催化剂上，该反应的活化能为 20 kJ mol^{-1} ，在 300 K 时，每个位点以每秒 1 个分子的速率生成甲醛。估算该反应在 20 K 时每个位点生成甲醛的速率。

3.4 哪个选项包含全部正确的陈述？圈出一个选项。

- (a) 大多数 CH 物种在通过表面迁移遇到其他反应物之前，就已经从 IIG 表面脱附。
- (b) IIG 可以促进星际空间中的简单分子转化为更复杂的分子。
- (c) 要使 IIG 上的反应在宇宙年龄 ($1 \times 10^{10} \text{ yr}$) 内以可观的速率进行，反应能垒必须不存在或小到可以忽略不计。

☐ (a) ☐ (b) ☐ (c) ☐ (a, b) ☐ (a, c) ☐ (b, c) ☐ (a, b, c)

题目译自官方英文原文。

答案

- 3.1: $\tau \approx 2.2 \times 10^{19} \text{ s} \approx 7.0 \times 10^{11} \text{ yr}$ 。
- 3.2: $t \approx 4.9 \times 10^6 \text{ s} \approx 57 \text{ 天}$ ；选择 (b)。
- 3.3: 甲醛 (c=o) 的生成速率: $r_{20} \approx 1.8 \times 10^{-49} \text{ 个分子 s}^{-1} \text{ site}^{-1}$ 。
- 3.4: 在本题的热活化阿伦尼乌斯模型下，圈出 (b, c)。

解答

取 $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 和 $1 \text{ yr} \approx 3.156 \times 10^7 \text{ s}$ 。

3.1 — 平均停留时间

吸附的物种为次甲基，CH，其 SMILES 为 [CH]。该 SMILES 并未表示它与冰粒的连接。

对于一级脱附过程，分子在经过时间 t 后仍保持吸附状态的概率为

$$P(t) = e^{-k_{\text{des}} t}.$$

因此，其平均停留时间为

$$\tau = \int_0^\infty P(t) dt = \frac{1}{k_{\text{des}}}.$$

脱附速率常数为

$$\begin{aligned} k_{\text{des}} &= A \exp\left(-\frac{E_{\text{des}}}{RT}\right) \\ &= (1.0 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}) \exp\left[-\frac{12000 \text{ J mol}^{-1}}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(20 \text{ K})}\right] \\ &= 4.55 \times 10^{-20} \text{ s}^{-1}. \end{aligned}$$

因此

$$\tau = \frac{1}{k_{\text{des}}} \approx 2.2 \times 10^{19} \text{ s} \approx 7.0 \times 10^{11} \text{ yr}.$$

这是平均寿命；半衰期则为 $(\ln 2)/k_{\text{des}}$ 。

3.2 — 最短迁移时间

采用与 3.1 中相同的温度和跃迁频率。迁移速率常数为

$$\begin{aligned} k_{\text{mig}} &= (1.0 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}) \exp\left[-\frac{6000}{8.314 \times 20}\right] \\ &= 2.13 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}. \end{aligned}$$

因此，每次跃迁的平均等待时间为

$$\tau_{\text{jump}} = \frac{1}{k_{\text{mig}}} = 4.69 \times 10^3 \text{ s}.$$

球面上两个对径点之间沿表面的最短路径为半个大圆：

$$L = \pi r = \pi(0.1 \times 10^{-6} \text{ m}) = 3.14 \times 10^{-7} \text{ m}.$$

如果每次跃迁都沿这条路径前进，所需的跃迁次数为

$$N \approx \frac{L}{\ell} = \frac{3.14 \times 10^{-7} \text{ m}}{0.3 \times 10^{-9} \text{ m}} = 1.05 \times 10^3.$$

因此，沿最短路径移动所需时间的估计值为

$$\begin{aligned} t &= N\tau_{\text{jump}} = \frac{N}{k_{\text{mig}}} \\ &\approx 4.91 \times 10^6 \text{ s} \\ &\approx 56.8 \text{ 天} \approx 0.156 \text{ yr.} \end{aligned}$$

因此

选择 (b): $10 \text{ 天} \leq t \leq 10^2 \text{ yr.}$

这一估计假设所有跃迁都朝着对径点前进。随机迁移通常需要更多次跃迁。

3.3 — 20 K 时甲醛的生成

配平的反应方程式为



各物种分别为一氧化碳，CO，[C-]#[O+]; 氢分子，H₂，[H][H]; 以及甲醛（系统名也为甲醛），H₂CO，c=o。

假设在两个温度下，活化能和有效速率指前因子相同，则由阿伦尼乌斯公式得到的速率比为

$$\frac{r_{20}}{r_{300}} = \exp \left[-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{20 \text{ K}} - \frac{1}{300 \text{ K}} \right) \right].$$

代入 $E_a = 20000 \text{ J mol}^{-1}$,

$$\frac{r_{20}}{r_{300}} = \exp \left[-\frac{20000}{8.314} \left(\frac{1}{20} - \frac{1}{300} \right) \right] = e^{-112.26} = 1.76 \times 10^{-49}.$$

由于 $r_{300} = 1 \text{ 个分子 s}^{-1} \text{ site}^{-1}$,

$r_{20} \approx 1.8 \times 10^{-49} \text{ 个分子 s}^{-1} \text{ site}^{-1}.$

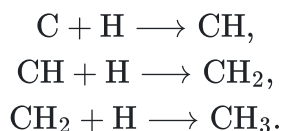
3.4 — 判断各项陈述

(a) 错误。迁移比脱附快得多：

$$\frac{k_{\text{mig}}}{k_{\text{des}}} = \exp \left(\frac{E_{\text{des}} - E_{\text{mig}}}{RT} \right) = \exp \left(\frac{6000}{8.314 \times 20} \right) \approx 4.7 \times 10^{15}.$$

因此，在不发生反应的情况下，一个次甲基物种在脱附之前，平均可以进行约 4.7×10^{15} 次迁移跃迁。迁移提供了大量与其他吸附态反应物相遇的机会。

(b) 正确。冰粒可以滞留反应物，并使它们通过表面迁移相遇。通过逐次加氢，可以形成更复杂的物种：



这里，碳原子和氢原子的 SMILES 分别为 [C] 和 [H]; 亚甲基 CH₂ 的 SMILES 为 [CH2]; 甲基自由基 CH₃ 的 SMILES 为 [CH3]。这些方程式描述的是表面上的物种。这些 SMILES 并未指明它们与表面的成键情况或自旋多重度。

(c) 在题目所采用的热活化模型中正确。在 20 K 时,即使是 3.3 中 20 kJ mol^{-1} 的能垒,也会使该反应在题目给定的宇宙年龄内可以忽略不计。在这段时间内,每个位点生成的甲醛分子数的期望值为

$$\begin{aligned} r_{20} t_{\text{Universe}} &= (1.76 \times 10^{-49} \text{ s}^{-1} \text{ site}^{-1})(10^{10} \times 3.156 \times 10^7 \text{ s}) \\ &\approx 5.6 \times 10^{-32} \text{ site}^{-1}. \end{aligned}$$

因此,要使热活化化学反应以可观的速率进行,反应能垒必须不存在或足够小。

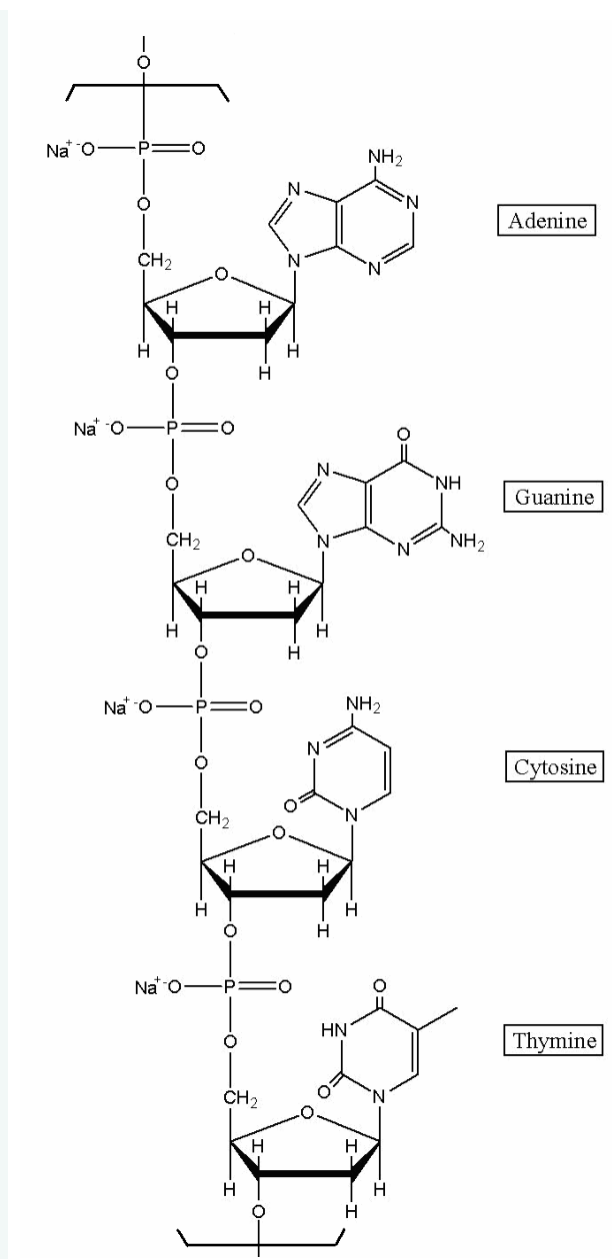
所以,圈出

$$\boxed{(b, c)}.$$

解答已与官方解答核对。

题目 4: DNA 的化学

4.1 1944 年, Oswald Avery 分离出一种遗传物质,并通过元素分析证明它是脱氧核糖核酸的钠盐。图中所示为一段式量为 1323.72 的 DNA 片段。



假设 DNA 中四种碱基的物质的量相等，写出每个 P 原子所对应的 H 原子数。计算 DNA 元素分析中预期得到的 H 的理论质量百分含量（保留 3 位有效数字）。

4.2 Chargaff 提取了分离后的碱基，并通过测量紫外吸光度确定其浓度。利用比尔—朗伯定律求得摩尔浓度。Chargaff 发现 DNA 中的碱基具有如下摩尔比：

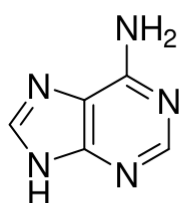
腺嘌呤与鸟嘌呤之比 = 1.43	胸腺嘧啶与胞嘧啶之比 = 1.43
腺嘌呤与胸腺嘧啶之比 = 1.02	鸟嘌呤与胞嘧啶之比 = 1.02

Chargaff 的发现表明，碱基在 DNA 中可能以配对形式存在。Watson 和 Crick 在 1953 年发表于 *Nature* 的著名论文中提到：“我们注意到，我们所提出的特异性配对方式直接提示了遗传物质的一种可能的复制机制。”

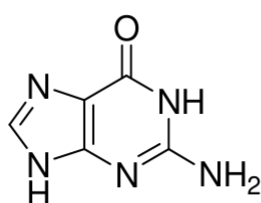
画出 DNA 中特异性碱基配对的结构。标出氢键。省略糖—磷酸骨架。

4.3 不同于上述方式的碱基配对可能引起突变。画出任意三种其他碱基对的结构。

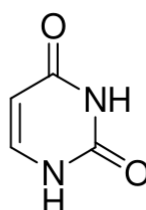
4.4 实验室研究已证实，在地球生命起源前的大气中，由 HCN、NH₃ 和 H₂O 形成嘌呤和嘧啶碱基是可能的。写出形成下列化合物所需的 HCN 和 H₂O 分子的最少数目。



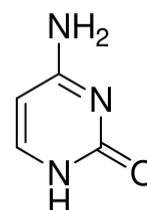
adenine



guanine



Uracil



cytosine

题目译自官方英文原文。

答案

- 4.1: 每个磷原子对应 11.25 个氢原子；理论氢含量为质量分数 3.43%。
- 4.2: 腺嘌呤—胸腺嘧啶之间有两条氢键，鸟嘌呤—胞嘧啶之间有三条氢键。结构及氢键的确切对应关系见下文。
- 4.3: 三个例子为鸟嘌呤—胸腺嘧啶摆动配对、亚氨基式腺嘌呤—胞嘧啶配对和鸟嘌呤—腺嘌呤配对，各自均含有下文所指定的两条氢键。
- 4.4: 形成每个碱基分子所需的最少分子数：

碱基	HCN	H ₂ O
腺嘌呤	5	0
鸟嘌呤	5	1
尿嘧啶	4	2
胞嘧啶	4	1

解答

4.1 — DNA 钠盐的氢含量

图示结构为 DNA 钠盐链内部的一段片段，其序列为 5'-AGCT-3'。该链片段的 SMILES 如下，其中包含糖的立体化学信息和钠反离子：

```
*P(=O)([O-])OC[C@H]1O[C@@H](n2cnc3c(N)ncnc32)C[C@@H]1OP(=O)
([O-])OC[C@H]1O[C@@H](n2cnc3c(=O)[nH]c(N)nc32)C[C@@H]1OP(=O)
([O-])OC[C@H]1O[C@@H](n2ccc(N)nc2=O)C[C@@H]1OP(=O)([O-])OC[C@H]1O[C@@H]
(n2cc(C)c(=O)[nH]c2=O)C[C@@H]1O*.[Na+].[Na+].[Na+].[Na+]
```

第一个 * 表示前一个残基的 3' 位氧原子，最后一个则表示后一个磷酸基团的磷原子。这些占位符位于所计数片段之外。

每个糖残基含有七个与碳相连的氢原子：C1'、C2'、C3'、C4' 和 C5' 上分别有一个、两个、一个、一个和两个。链内部的磷酸二酯钠盐基团不再贡献任何氢原子。

每个与糖相连的碱基都比相应的游离碱基少一个氢原子，因为形成糖苷键时取代了一个 N-H 上的氢原子。

与糖相连的碱基	碱基上的氢原子数	糖上的氢原子数	合计
腺嘌呤	4	7	11
鸟嘌呤	4	7	11
胞嘧啶	4	7	11
胸腺嘧啶	5	7	12
总计	17	28	45

因此，该片段含有 45 个氢原子和四个磷原子：

$$\frac{N_H}{N_P} = \frac{45}{4} = 11.25.$$

所计数片段的组成为 $C_{39}H_{45}N_{15}Na_4O_{24}P_4$ ，与所给式量一致。

取 $M(H) = 1.008 \text{ g mol}^{-1}$,

$$\text{氢的质量百分含量} = \frac{45(1.008 \text{ g mol}^{-1})}{1323.72 \text{ g mol}^{-1}} \times 100\% = 3.4267\%.$$

保留三位有效数字，

$$3.43\% \text{ (氢的质量分数)}.$$

4.2 一 正常的互补碱基对

腺嘌呤/胸腺嘧啶和鸟嘌呤/胞嘧啶的比值均约为 1。这提示互补配对的化学计量比为 $A:T = 1:1$ 和 $G:C = 1:1$ 。图示碱基的氢键供体和受体支持这些配对方式。

所需的共价结构如下：

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

这些是游离碱基的 SMILES。在 DNA 中，嘌呤 N9 或嘧啶 N1 上的氢被与糖的连接所取代。这些连接位点不参与此处列出的氢键。

作图时，将配对的碱基置于大致共面的状态，使它们的 Watson-Crick 配对边缘相对。从每个指定的供体氢原子向其受体画一条虚线：

碱基对	氢键供体	受体
A-T	腺嘌呤 N6-H	胸腺嘧啶 O4
A-T	胸腺嘧啶 N3-H	腺嘌呤 N1
G-C	胞嘧啶 N4-H	鸟嘌呤 O6
G-C	鸟嘌呤 N1-H	胞嘧啶 N3
G-C	鸟嘌呤 N2-H	胞嘧啶 O2

这里，腺嘌呤的 N6、胞嘧啶的 N4 和鸟嘌呤的 N2 均为环外氨基氮原子；带编号的氧原子均为羰基氧原子。

因此，A—T 之间有两条氢键，而 G—C 之间有三条氢键。SMILES 指定了共价连接关系；表格则指定了分子间氢键以及作图所需的排列方式。

4.3 — 三种其他碱基对

以下为三种可能的错配碱基对。

1. 鸟嘌呤—胸腺嘧啶摆动碱基对

使用 4.2 中给出的普通鸟嘌呤和胸腺嘧啶结构。相对于 Watson—Crick 排列，将碱基横向错开，使得：

- 鸟嘌呤 N1—H 作为氢键供体，与胸腺嘧啶 O2 形成氢键。
- 胸腺嘧啶 N3—H 作为氢键供体，与鸟嘌呤 O6 形成氢键。

用虚线画出这两条氢键。鸟嘌呤 O6 和胸腺嘧啶 O2 是受体。

2. 亚氨基式腺嘌呤—胞嘧啶碱基对

使用罕见的中性腺嘌呤亚氨基互变异构体 N=c1[nH]cnc2[nH]cnc12，与普通胞嘧啶配对。

相对于普通腺嘌呤，该互变异构体中的一个氢从环外 N6 氨基转移到环内 N1，同时伴随双键重排。因此，N1—H 是供体，环外亚氨基 N6 是受体。

将碱基的相应配对边缘相对放置，并画出：

- 胞嘧啶 N4—H 作为供体，与亚氨基式腺嘌呤 N6 形成氢键。
- 亚氨基式腺嘌呤 N1—H 作为供体，与胞嘧啶 N3 形成氢键。

这样形成两条氢键。

3. 鸟嘌呤—腺嘌呤碱基对

使用 4.2 中的普通鸟嘌呤和腺嘌呤结构，使它们的 Watson—Crick 配对边缘相对。画出：

- 腺嘌呤 N6—H 作为供体，与鸟嘌呤 O6 形成氢键。
- 鸟嘌呤 N1—H 作为供体，与腺嘌呤 N1 形成氢键。

这样形成两条氢键。由于两个碱基都是嘌呤，这种排列比正常的嘌呤—嘧啶碱基对更宽，需要 DNA 的局部几何结构发生畸变。

4.4 — 前体的最少需求量

起始物质为氰化氢 C#N、氨 N 和水 O。

氰化氢是唯一的碳源，因此产物中的每个碳原子至少需要一个 HCN 分子。水是唯一的氧源，因此每个氧原子至少需要一个 H2O 分子。氨既不含碳也不含氧，不能降低这些下限。

腺嘌呤、鸟嘌呤和胞嘧啶的结构已列于 4.2。尿嘧啶的 SMILES 为 O=c1cc[nH]c(=O)[nH]1。

产物	分子式	HCN 的最少分子数	H ₂ O 的最少分子数
腺嘌呤	C ₅ H ₅ N ₅	5	0
鸟嘌呤	C ₅ H ₅ N ₅ O	5	1
尿嘧啶	C ₄ H ₄ N ₂ O ₂	4	2
胞嘧啶	C ₄ H ₅ N ₃ O	4	1

这些最小值符合全部原子的守恒要求。例如，以下形式上的总反应配平方程式可达到这些最小值：



这些形式上的配平方程式中的其他产物为氮气 $\text{N}\equiv\text{N}$ 和氢气 $[\text{H}][\text{H}]$ 。胞嘧啶的方程式生成两个分子，因此每个分子需要四个 HCN 和一个 H_2O 。

这些方程式确立了化学计量关系的一致性；它们并不表示特定的实验途径或副产物，题目也未对此作出规定。

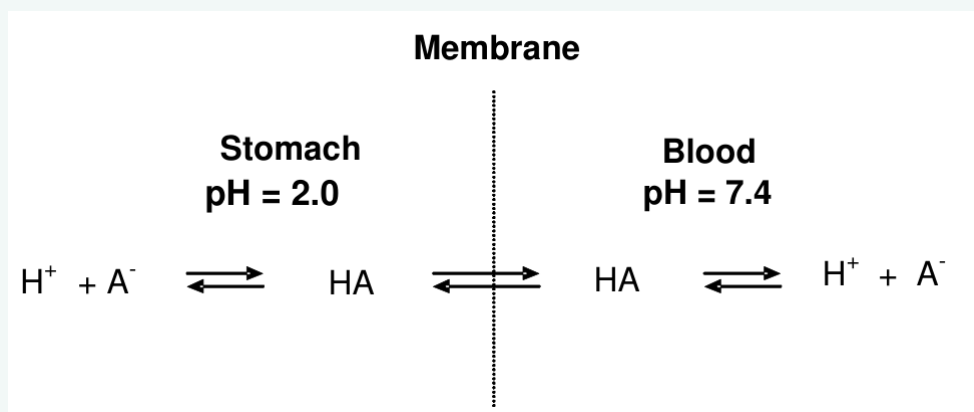
解答已与官方解答核对。

题目 5：酸碱化学

5.1 计算 $1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$ 硫酸溶液中的 $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{OH}^-]$ 、 $[\text{HSO}_4^-]$ 和 $[\text{SO}_4^{2-}]$ （在 25°C 时， $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ ， $K_2 = 1.2 \times 10^{-2}$ ）。计算时可以使用物料平衡方程和电荷平衡方程。答案保留两位有效数字。

5.2 为配制 pH 为 7.4 的缓冲溶液，应向含有 3.48 cm^3 浓磷酸的 250 cm^3 水溶液中加入多少体积的 0.80 M NaOH 溶液？答案保留三位有效数字。（ $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})$ ，纯度 = 85%（质量分数），密度 = 1.69 g/cm^3 ， $M_r = 98.00$ ）（ $pK_1 = 2.15$ ， $pK_2 = 7.20$ ， $pK_3 = 12.44$ ）。

5.3 药物的疗效在很大程度上取决于其被吸收进入血液的能力。酸碱化学在药物吸收中起着重要作用。



假设弱酸性药物的离子形式 (A^-) 不能透过膜，而其中性形式 (HA) 可以自由透过膜。另假设已达到平衡，使膜两侧的 HA 浓度相同。计算阿司匹林（乙酰水杨酸， $pK = 3.52$ ）在血液中的总浓度 ($[\text{HA}] + [\text{A}^-]$) 与在胃中的总浓度之比。

题目译自官方英文原文。

答案

- 5.1: $[\text{H}^+] = 2.4 \times 10^{-7} \text{ M}$; $[\text{OH}^-] = 4.1 \times 10^{-8} \text{ M}$; $[\text{HSO}_4^-] = 2.0 \times 10^{-12} \text{ M}$; $[\text{SO}_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$ 。

- 5.2: $1.03 \times 10^2 \text{ cm}^3$ 的 0.80 M 氢氧化钠溶液。
- 5.3: $\frac{C_{\text{blood}}}{C_{\text{stomach}}} \approx 7.4 \times 10^3$ 。

解答

5.1

各化学物种及其 SMILES 如下：

物种	SMILES
硫酸, H_2SO_4	<chem>O=S(=O)(O)O</chem>
氢离子 (质子), H^+	<chem>[H+]</chem>
氢氧根离子, OH^-	<chem>[OH-]</chem>
硫酸氢根离子, HSO_4^-	<chem>O=S(=O)(O)[O-]</chem>
硫酸根离子, SO_4^{2-}	<chem>O=S(=O)([O-])[O-]</chem>
水, H_2O	<chem>O</chem>

这些含氧酸根阴离子的 SMILES 表示特定的路易斯结构；局域化的键级和电荷不能完整表达共振。

将硫酸的第一级电离视为完全电离：



其余平衡为

$$\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}, \quad K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]},$$

$$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-, \quad K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-].$$

由于酸的分析浓度与 10^{-7} M 相当，必须计入水的贡献。

令 $C = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$, $h = [\text{H}^+]$ 。由硫酸根的物料平衡可得

$$[\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}] = C,$$

由电荷平衡可得

$$h = [\text{OH}^-] + [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}].$$

将物料平衡与平衡常数表达式联立，得

$$[\text{HSO}_4^-] = \frac{Ch}{K_2 + h}, \quad [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{CK_2}{K_2 + h}, \quad [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{h}.$$

因此，

$$h = \frac{K_w}{h} + C \frac{h + 2K_2}{h + K_2}.$$

由于 $h \ll K_2$ ，可作非常准确的近似：

$$h = 2C + \frac{K_w}{h},$$

其正根为

$$h = C + \sqrt{C^2 + K_w} \approx 2.4142 \times 10^{-7} \text{ M}.$$

求解完整的平衡方程可得 $h = 2.4141964 \times 10^{-7} \text{ M}$, 验证了上述近似。代入可得

$$\begin{aligned} &= 4.14217 \times 10^{-8} \text{ M}, \\ [\text{HSO}_4^-] &= 2.01179 \times 10^{-12} \text{ M}, \\ [\text{SO}_4^{2-}] &= 9.99980 \times 10^{-8} \text{ M}. \end{aligned}$$

因此, 保留两位有效数字, 得

$$\begin{aligned} &= 2.4 \times 10^{-7} \text{ M}, \\ [\text{OH}^-] &= 4.1 \times 10^{-8} \text{ M}, \\ [\text{HSO}_4^-] &= 2.0 \times 10^{-12} \text{ M}, \\ [\text{SO}_4^{2-}] &= 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}. \end{aligned}$$

5.2

此外涉及的化学物种如下:

物种	SMILES
氢氧化钠, NaOH	[Na+].[OH-]
磷酸, H_3PO_4	O=P(O)(O)O
磷酸二氢根离子, H_2PO_4^-	O=P(O)(O)[O-]
磷酸氢根离子, HPO_4^{2-}	O=P(O)([O-])[O-]
磷酸根离子, PO_4^{3-}	O=P([O-])([O-])[O-]

磷酸的物质的量为

$$n = \frac{(3.48 \text{ cm}^3)(1.69 \text{ g cm}^{-3})(0.85)}{98.00 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0510104 \text{ mol}.$$

在 pH 为 7.4 时, 主要的磷酸物种是 H_2PO_4^- 和 HPO_4^{2-} , 因为该 pH 接近 $pK_2 = 7.20$ 。其他形式可忽略不计:

$$\begin{aligned} \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} &= 10^{pK_1 - \text{pH}} = 10^{-5.25}, \\ \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} &= 10^{\text{pH} - pK_3} = 10^{-5.04}. \end{aligned}$$

相关的缓冲平衡为



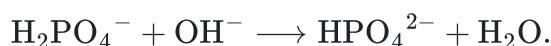
因此,

$$\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 10^{\text{pH} - pK_2} = 10^{7.40 - 7.20} = 1.584893.$$

加入的氢氧根离子首先中和每个磷酸分子中的一个质子:



继续加入的氢氧根离子将部分磷酸二氢根转化为磷酸氢根:



设有 $x \text{ mol}$ 发生这第二步中和反应。最终 HPO_4^{2-} 的物质的量约为 $x \text{ mol}$, H_2PO_4^- 的物质的量约为 $n - x \text{ mol}$ 。两者共同的最终溶液体积相消:

$$\frac{x}{n-x} = 1.584893.$$

因此,

$$x = \frac{1.584893}{1 + 1.584893} n = 0.0312764 \text{ mol}.$$

所需氢氧根离子的总物质的量为

$$n_{\text{OH}^-} = n + x = 0.0822868 \text{ mol},$$

所以

$$V_{\text{NaOH}} = \frac{0.0822868 \text{ mol}}{0.80 \text{ mol L}^{-1}} = 0.102858 \text{ L} = 102.858 \text{ cm}^3.$$

因此, 按要求保留三位有效数字, 得

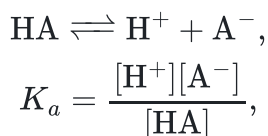
$$\boxed{V_{\text{NaOH}} = 1.03 \times 10^2 \text{ cm}^3}.$$

初始体积 250 cm^3 影响最终浓度, 但在缓冲组分的浓度比中相消。计入所有磷酸物种以及残余的游离氢离子和氢氧根离子, 不会改变舍入后的答案。

5.3

这里, HA 为阿司匹林 (乙酰水杨酸), CC(=O)Oc1ccccc1C(=O)O, A^- 为乙酰水杨酸根离子, CC(=O)Oc1ccccc1C(=O)[O-]。电离时脱去的是羧基上的质子; 酯基保持完整。

对于平衡



所以

$$\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}.$$

因此, 任一侧的药物总浓度为

$$C = [\text{HA}] + [\text{A}^-] = [\text{HA}] (1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}).$$

当膜两侧达到平衡时,

$$[\text{HA}]_{\text{blood}} = [\text{HA}]_{\text{stomach}}.$$

利用图中给出的血液 pH 为 7.4、胃内 pH 为 2.0, 得

$$\begin{aligned} \frac{C_{\text{blood}}}{C_{\text{stomach}}} &= \frac{1 + 10^{7.4-3.52}}{1 + 10^{2.0-3.52}} \\ &= \frac{1 + 7585.7758}{1 + 0.0301995} \\ &= 7364.375 \dots \end{aligned}$$

因此,

$$\boxed{\frac{C_{\text{blood}}}{C_{\text{stomach}}} \approx 7.4 \times 10^3}.$$

血液中较高的 pH 有利于药物以离子形式存在，而该形式不能透过膜。因此，即使两侧中性形式的浓度相等，血液中的药物总浓度仍高得多。

解答已与官方解答核对。

题目 6：电化学

水是一种非常稳定的分子，在地球上储量丰富，也是生命所必需的。因此，长期以来，人们一直认为水是一种化学元素。然而，1800 年伏打电池发明后不久，尼科尔森和卡莱尔就通过电解将水分解成了氢气和氧气。

6.1 水可以看作氢被氧氧化的产物。因此，使用硫酸钠水溶液，在与电池负极相连的铂电极上还原水，即可得到氢气。电极附近的溶液变为碱性。写出水还原的配平半反应方程式。

6.2 水也可以看作氧被氢还原的产物。因此，在与正极相连的 Pt 电极上氧化水，即可得到氧气。写出水氧化的配平半反应方程式。

6.3 当两个电极均采用铜时，在电解初期只有一个电极产生气体。写出不产生气体的电极上发生的半反应方程式。

溶液中另一种可以被还原的物种是钠离子。在水溶液中，钠离子不会被还原为金属钠，因为水先被还原。然而，正如汉弗里·戴维于 1807 年所发现的，钠可以通过电解熔融氯化钠制得。

6.4 根据这些观察结果，将各半反应与相应的标准还原电势（单位为伏特）连线。

铜离子 (Cu^{2+}) 的还原	+0.340
氧气的还原	-2.710
水的还原	-0.830
钠离子 (Na^+) 的还原	0.000
氢离子的还原	+1.230

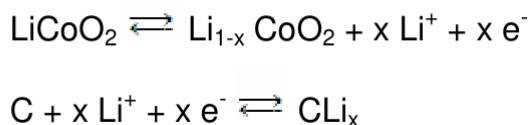
电极电势会受到电极周围发生的其他反应的影响。在 0.100 M 的 Cu^{2+} 溶液中， Cu^{2+}/Cu 电极的电势会随着 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的沉淀而改变。以下各题的答案均保留 3 位有效数字。温度为 25 °C。注意，在 25 °C 时， $K_w = 1.00 \times 10^{-14}$ 。

6.5 在 pH = 4.84 时， $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 开始沉淀。求 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的溶度积。

6.6 计算 $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s}) + 2\text{OH}^-$ 的标准还原电势。

6.7 计算 pH = 1.00 时的电极电势。

钴酸锂和特种碳材料分别是可充电锂电池正极和负极的活性成分。在充电及再充电循环过程中，会发生以下可逆半反应。



电池能够储存的总能量以 mAh 标定。额定容量为 1500 mAh 的电池可以为工作电流为 100 毫安的设备供电 15 小时。

6.8 石墨的层间具有锂的嵌入位点。假设最大嵌锂量对应的碳与锂的化学计量比为 6 : 1，计算 1.00 克石墨嵌锂的理论电荷容量。答案以 mAh/g 为单位，保留 3 位有效数字。

题目译自官方英文原文。

答案

- **6.1:** $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$ 。
- **6.2:** $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^-$ 。
- **6.3:** $\text{Cu}(\text{s}) \longrightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$ 。
- **6.4:** 铜离子: +0.340 V; 氧气: +1.230 V; 水: -0.830 V; 钠离子: -2.710 V; 氢离子: 0.000 V。
- **6.5:** $K_{\text{sp}} = 4.79 \times 10^{-20}$ 。
- **6.6:** $E^\circ = -0.231\text{ V}$ 。
- **6.7:** $E = +0.310\text{ V}$ 。
- **6.8:** 372 mAh g^{-1} 。

所有电极电势均相对于标准氢电极。

解答

下文所用分子和离子物种的名称及 SMILES 如下:

物种	名称	SMILES
H ₂ O	水	O
H ₂	氢气	[H][H]
O ₂	氧气	O=O
H ⁺	氢离子, 或质子	[H+]
OH ⁻	氢氧根离子	[OH-]
Cu ²⁺	铜(II)离子	[Cu+2]
Na ⁺	钠离子	[Na+]
Li ⁺	锂离子	[Li+]

氢氧化铜(II), Cu(OH)₂, 可按组成表示为 [Cu+2].[OH-].[OH-]。这指定了其离子组成式, 但并未描述其固态配位或晶体结构。金属、石墨和嵌锂石墨都是具有延展结构的固体, 无法用有限分子的 SMILES 表示。氧气的 SMILES 指定了原子连接关系, 但并未编码其三重态基态。

计算中采用通常的理想溶液近似, $a_i \simeq [i]/c^\circ$, 其中 $c^\circ = 1\text{ mol L}^{-1}$, 并将纯固体和液态水的活度取为 1。所用标准常数为

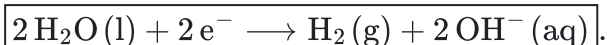
$$R = 8.31446\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}, \quad F = 96485.3\text{ C mol}^{-1}, \quad M_{\text{C}} = 12.01\text{ g mol}^{-1}.$$

在 $T = 298.15\text{ K}$ 时,

$$\frac{RT \ln 10}{F} = 0.0591593\text{ V}.$$

6.1 — 水的还原

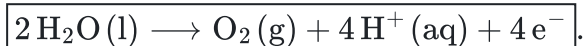
负极提供电子，是阴极。水中的氢由氧化态 +1 被还原至 0:



原子和电荷均已配平。氢氧根离子的生成解释了为什么该电极附近的溶液变为碱性。

6.2 — 水的氧化

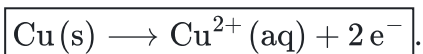
正极移走电子，是阳极。水中的氧由氧化态 -2 被氧化至 0:



氢离子的生成使该电极附近的溶液呈酸性。

6.3 — 铜电极

在铜阳极上，被氧化的是铜本身，而不是水:



因此，阳极溶解而不产生气体。起初，在足量的铜(II)离子到达阴极之前，阴极处的水被还原并产生氢气，如第 6.1 小题所示。

6.4 — 标准还原电势的确定

正确的对应关系及相应的配平还原半反应如下:

还原物种	半反应	E°/V
铜离子	$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0.340
氧气	$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.230
水	$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	-0.830
钠离子	$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2.710
氢离子	$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0.000

根据标准氢电极的定义，氢离子的还原电势为零。

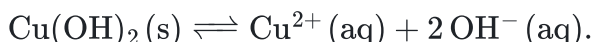
水比钠离子更容易被还原，因此其还原电势更正。所以，两个负值分别对应水的 -0.830 V 和钠离子的 -2.710 V。

在阳极上，铜的溶解优先于析氧。这说明在这两个氧化反应中，铜的氧化更容易发生，因此将剩余还原电势中较低的值赋予铜电对: +0.340 V。氧气还原对应 +1.230 V。

氧气的数值对应表中所列的酸性条件下的半反应; 水还原的数值对应生成氢氧根离子的半反应。

6.5 — 氢氧化铜(II)的溶度积

溶解平衡为



在沉淀刚开始形成时，铜(II)离子的浓度仍为 0.100 mol L^{-1} 。由于 $K_w = 1.00 \times 10^{-14}$,

$$\text{pOH} = 14.00 - 4.84 = 9.16,$$

因此

$$[\text{OH}^-] = 10^{-9.16} \text{ mol L}^{-1} = 6.9183 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}.$$

由此,

$$\begin{aligned}K_{\text{sp}} &= a(\text{Cu}^{2+}) a(\text{OH}^{-})^2 \\&= (0.100)(6.9183 \times 10^{-10})^2 \\&= 4.7863 \times 10^{-20}.\end{aligned}$$

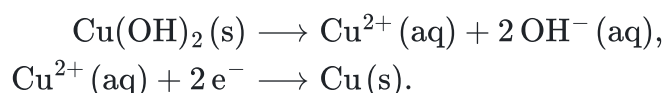
所以,

$$\boxed{K_{\text{sp}} = 4.79 \times 10^{-20}}.$$

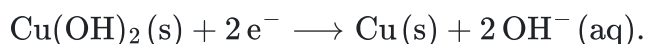
这是采用上述标准浓度得到的无量纲平衡常数; 相应浓度积的单位为 $\text{mol}^3 \text{L}^{-3}$ 。

6.6 — 氢氧化铜(II)的标准还原电势

将溶解平衡与铜(II)离子的还原反应相加:



相加后即得到所求的半反应:



标准吉布斯能具有可加性:

$$\Delta G_{\text{diss}}^{\circ} = -RT \ln K_{\text{sp}}, \quad \Delta G_{\text{Cu}}^{\circ} = -2FE_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ}.$$

因此,

$$-2FE^{\circ} = -RT \ln K_{\text{sp}} - 2FE_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ},$$

得到

$$E^{\circ} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln K_{\text{sp}}.$$

这里 $\log_{10} K_{\text{sp}} = -19.32$, 所以

$$\begin{aligned}E^{\circ} &= 0.340 + \frac{0.0591593}{2}(-19.32) \\&= -0.231479 \text{ V}.\end{aligned}$$

保留三位有效数字,

$$\boxed{E^{\circ} = -0.231 \text{ V}}.$$

6.7 — pH 为 1.00 时的电极电势

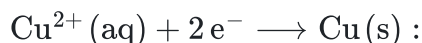
在 $\text{pH} = 1.00$ 时,

$$[\text{H}^{+}] = 0.100 \text{ mol L}^{-1}, \quad [\text{OH}^{-}] = 1.00 \times 10^{-13} \text{ mol L}^{-1}.$$

离子活度积为

$$Q_{\text{sp}} = (0.100)(1.00 \times 10^{-13})^2 = 1.00 \times 10^{-27} < K_{\text{sp}}.$$

因此, 氢氧化铜(II)不会沉淀, 铜(II)离子的浓度保持为 0.100 mol L^{-1} 。对以下反应使用能斯特方程:



$$\begin{aligned}
 E &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a(\text{Cu}^{2+}) \\
 &= 0.340 + \frac{0.0591593}{2} \log_{10}(0.100) \\
 &= 0.310420 \text{ V}.
 \end{aligned}$$

所以,

$$E = +0.310 \text{ V}.$$

6.8 — 石墨的理论电荷容量

在最大嵌锂量对应的碳与锂之比为 6 : 1 时, 嵌入反应可写为



每嵌入一个锂离子需要一个电子。因此, 六摩尔碳对应一摩尔转移的电子。锂占据石墨层间的位点。

对于 1.00 g 石墨,

$$n_e = \frac{1.00 \text{ g}}{6(12.01 \text{ g mol}^{-1})} = 0.0138773 \text{ mol}.$$

电荷量为

$$Q = n_e F = (0.0138773 \text{ mol})(96485.3 \text{ C mol}^{-1}) = 1338.96 \text{ C}.$$

由于

$$1 \text{ mAh} = (10^{-3} \text{ A})(3600 \text{ s}) = 3.6 \text{ C},$$

比容量为

$$\frac{Q}{m} = \frac{1338.96}{3.6(1.00)} = 371.933 \text{ mAh g}^{-1}.$$

所以,

$$\frac{Q}{m} = 372 \text{ mAh g}^{-1}.$$

虽然题干将该额定值称为能量, 但 mAh 衡量的是电荷量。计算储存的能量还需要知道电池电压。

解答已与官方解答核对。

题目 7: 氢经济

按质量计, 氢的能量密度高于碳。因此, 从历史上看, 燃料一直向含氢量更高的方向发展: 煤 → 石油 → 天然气 → 氢。以经济可行的方式制氢和安全储氢是成功实现氢经济的两大障碍。

7.1 考虑一个气瓶中压力为 80 MPa、温度为 25 °C 的氢气。利用理想气体状态方程, 估算瓶内氢气的密度, 以 kg m^{-3} 为单位。

7.2 计算氢燃烧产生的热量与相同质量的碳燃烧产生的热量之比。这一差异在很大程度上源于以下事实: 氢最丰富的同位素不含中子, 且氢没有内层电子壳层。 $\Delta H_f^{\circ}[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -286 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_f^{\circ}[\text{CO}_2(\text{g})] = -394 \text{ kJ/mol}$ 。

7.3 计算燃烧 1 kg 氢气时, (a) 由使用氢燃料电池的电动机以及 (b) 由在 25 ° C 和 300 ° C 之间工作的热机所能产生的理论最大功。在 T_{cold} 和 T_{hot} 之间工作的理想热机的效率 (所做的功/吸收的热量) 为 $[1 - T_{\text{cold}}/T_{\text{hot}}]$ 。

$$S_{298}^{\circ}[\text{H}_2(\text{g})] = 131 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$S_{298}^{\circ}[\text{O}_2(\text{g})] = 205 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$S_{298}^{\circ}[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = 70 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

如果燃料电池以 1 W 的功率在标准电势差下工作, 电动机能够运行多长时间, 电流为多少?

题目译自官方英文原文。

答案

- 7.1: $\rho \approx 65.1 \text{ kg m}^{-3}$, 由理想气体状态方程求得。
- 7.2: 对于相同质量的燃料, $q_{\text{hydrogen}}/q_{\text{carbon}} \approx 4.32$ 。
- 7.3(a): $W_{\text{max}} \approx 1.18 \times 10^8 \text{ J} = 118 \text{ MJ}$ 。
- 7.3(b): $W_{\text{max}} \approx 6.81 \times 10^7 \text{ J} = 68.1 \text{ MJ}$ 。
- 7.3, 以 1 W 的功率运行: $t \approx 1.18 \times 10^8 \text{ s} \approx 3.73 \text{ 年}$, 电流为 $I \approx 0.813 \text{ A}$, 标准电池电压为 $E^{\circ} \approx 1.23 \text{ V}$ 。

这些数值采用 $M(\text{H}_2) = 2.016 \text{ g mol}^{-1}$ 和 $M(\text{C}) = 12.01 \text{ g mol}^{-1}$ 计算。

解答

取

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad F = 96485 \text{ C mol}^{-1}, \quad T = 298.15 \text{ K}.$$

涉及的分子物种为氢分子, H_2 , $[\text{H}][\text{H}]$; 氧分子, O_2 , $\text{o}=\text{o}$; 水, H_2O , o ; 以及二氧化碳, CO_2 , $\text{o}=\text{C}=\text{o}$ 。碳单质取为石墨, 其延展晶格无法用单个分子的 SMILES 表示。

7.1 — 压缩氢气的密度

由理想气体状态方程,

$$PV = nRT = \frac{m}{M}RT,$$

因此

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{PM}{RT}.$$

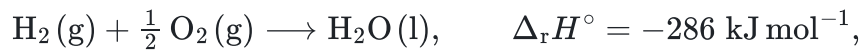
以国际单位制单位代入,

$$\rho = \frac{(80 \times 10^6 \text{ Pa})(2.016 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1})}{(8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})} = 65.1 \text{ kg m}^{-3}.$$

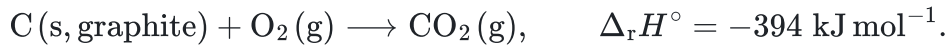
这就是题目所要求的理想气体近似下的估算值。

7.2 — 相同质量的燃料释放的热量

配平后的燃烧反应为



以及



由于各反应物均为处于标准态的单质，反应焓等于所给的产物生成焓。

每克燃料释放的热量大小（取正值）为

$$q_{\text{hydrogen}} = \frac{286}{2.016} = 141.9 \text{ kJ g}^{-1},$$
$$q_{\text{carbon}} = \frac{394}{12.01} = 32.81 \text{ kJ g}^{-1}.$$

因此，对于相同质量，

$$\frac{q_{\text{hydrogen}}}{q_{\text{carbon}}} = \frac{286/2.016}{394/12.01} = 4.32.$$

7.3(a) — 燃料电池和电动机所能提供的最大功

在恒温恒压条件下，可逆燃料电池输出的最大电功等于吉布斯能的减少量：

$$W_{\text{electrical, max}} = -n\Delta_{\text{r}}G^\circ.$$

理想电动机将这些电功全部转化为机械功。

对于氢的燃烧反应，

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{r}}S^\circ &= S^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - S^\circ(\text{H}_2(\text{g})) - \frac{1}{2}S^\circ(\text{O}_2(\text{g})) \\ &= 70 - 131 - \frac{1}{2}(205) \\ &= -163.5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.\end{aligned}$$

将所给的 298 K 时的熵值用于 298.15 K，

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{r}}G^\circ &= \Delta_{\text{r}}H^\circ - T\Delta_{\text{r}}S^\circ \\ &= -286 - (298.15)(-0.1635) \\ &= -237.252 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

1 kg 氢气的物质的量为

$$n = \frac{1000 \text{ g}}{2.016 \text{ g mol}^{-1}} = 496.03 \text{ mol}.$$

因此，

$$W_{\text{max}} = (496.03)(237.252) \text{ kJ} = 1.18 \times 10^8 \text{ J}.$$

7.3(b) — 热机所能提供的最大功

温度必须以开尔文表示：

$$T_{\text{cold}} = 298.15 \text{ K}, \quad T_{\text{hot}} = 573.15 \text{ K}.$$

卡诺效率为

$$\eta_{\max} = 1 - \frac{298.15}{573.15} = 0.4798.$$

使用所给的燃烧焓，1 kg 氢气可提供的热量为

$$Q = n|\Delta_r H^\circ| = (496.03)(286) = 1.41865 \times 10^5 \text{ kJ}.$$

在题目指定的理想化热机模型中，

$$W_{\max} = \eta_{\max} Q = (0.4798)(1.41865 \times 10^8 \text{ J}) = \boxed{6.81 \times 10^7 \text{ J}}.$$

7.3 — 1 W 功率下的运行时间和电流

每个氢原子的氧化态由 0（在 H_2 中）变为 +1（在水中）。因此，每燃烧一个 H_2 分子，就有两个电子通过外电路转移。

因此，标准电池电压可由下式求得：

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= -2FE^\circ : \\ E^\circ &= \frac{237252 \text{ J mol}^{-1}}{2(96485 \text{ C mol}^{-1})} = 1.2295 \text{ V}. \end{aligned}$$

由于电功率为 $P = E^\circ I$,

$$I = \frac{1 \text{ W}}{1.2295 \text{ V}} = \boxed{0.813 \text{ A}}.$$

在恒定功率 $1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$ 下，最长运行时间为

$$t = \frac{W_{\text{electrical, max}}}{P} = \frac{1.17685 \times 10^8 \text{ J}}{1 \text{ J s}^{-1}} = \boxed{1.18 \times 10^8 \text{ s}}.$$

按每年 365.25 天计算，

$$\boxed{t \approx 3.73 \text{ 年}}.$$

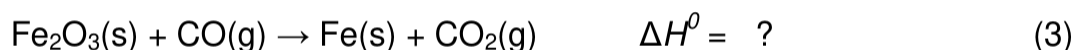
如果改用取整后的摩尔质量 $M(\text{H}_2) = 2.00$ 和 $M(\text{C}) = 12.0 \text{ g mol}^{-1}$ ，则相应结果为 64.5 kg m^{-3} 、 4.36 、 119 MJ 、 68.6 MJ 和 3.76 年 。电压和电流不变。

解答已与官方解答核对。

题目 8：铁氧化物的化学

铁的原子核是所有元素中最稳定的，因此，铁会在大质量红巨星的核心积聚，许多生命必需元素（如 C、N、O、P、S 等）的核合成就在这些核心中发生。因此，在重元素中，铁在宇宙中的丰度相当高。铁在地球上也很丰富。

将铁氧化物还原为铁的技术的发展是人类文明进程中的关键一步。高炉中发生的主要反应概述如下。



8.1 指出每个反应中的还原剂。

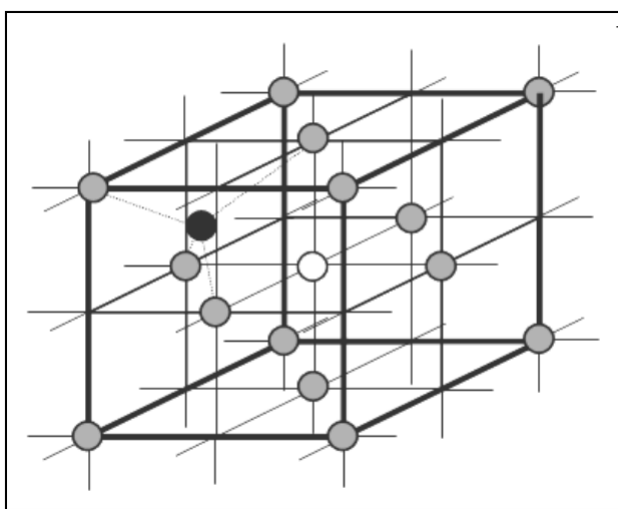
8.2 配平反应 (3)，并计算反应 (3) 在 $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的平衡常数。

$$\Delta H_f^{\circ}(\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})) = -824.2\text{ kJ mol}^{-1},$$

$$S^{\circ}(\text{J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}): \text{Fe}(\text{s}) = 27.28, \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) = 87.40, \text{C}(\text{s}) = 5.74, \text{CO}(\text{g}) = 197.674, \\ \text{CO}_2(\text{g}) = 213.74$$



在青瓷的烧制过程中， Fe_2O_3 在木炭窑中被部分还原，形成 Fe_3O_4 和 FeO 的混合氧化物。不同氧化物的含量似乎与青瓷的“神秘”色泽有关。 Fe_3O_4 （磁铁矿）本身是一种含有 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 离子的混合氧化物，属于通式为 AB_2O_4 的一类化合物。氧离子按面心立方方式排列。图中显示了氧离子的排列（灰色圆圈），以及二价 A 阳离子和三价 B 阳离子的代表性占位。深色圆圈表示四面体空隙，白色圆圈表示八面体空隙。



8.3 每个 AB_2O_4 单位中有多少个可供铁离子占据的八面体空隙？某些空隙由相邻的单位共用。

AB_2O_4 可以采用正尖晶石结构或反尖晶石结构。在正尖晶石结构中，两个 B 离子占据两个八面体空隙，一个 A 离子占据一个四面体空隙。在反尖晶石结构中，两个 B 离子中的一个占据四面体空隙。另一个 B 离子和那个 A 离子占据八面体空隙。

8.4 在 Fe_3O_4 中，可用的四面体空隙有百分之多少被 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 离子占据？

8.5 Fe_3O_4 具有反尖晶石结构。画出 Fe^{2+} 的晶体场分裂能级图，并填入电子。电子成对能大于八面体场分裂能。

题目译自官方英文原文。

答案

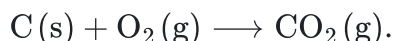
- **8.1:** (1) 碳, C(s) ; (2) 碳, C(s) ; (3) 一氧化碳, CO , $[\text{C-}]\#[\text{O+}]$ 。
- **8.2:** $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{CO}(\text{g}) \longrightarrow 2\text{Fe}(\text{s}) + 3\text{CO}_2(\text{g})$ 。在 1200°C 时, 使用所给的热力学数据且不作温度校正, 得到 $K \approx 47.9$, 无量纲。
- **8.3:** 每个 AB_2O_4 化学式单位有 4 个可用的八面体空隙。
- **8.4:** 可用的四面体空隙中有 12.5% 被占据。
- **8.5:** 铁(II)离子, Fe^{2+} , $[\text{Fe}+2]$, 处于八面体配位环境, 为高自旋态: $t_{2g}^4 e_g^2$ 。较低三个轨道中有一对电子和两个单电子; 较高的两个轨道各有一个电子。共有四个未成对电子。

解答

8.1 — 还原剂

还原剂是被氧化的物种。

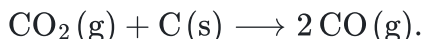
1. 反应 (1) 为



碳的氧化态从 0 变为 +4, 而氧的氧化态从 0 变为 -2。因此, **碳是还原剂**。

其中的分子物种为氧气, O_2 , $\text{o}=\text{o}$, 以及二氧化碳, CO_2 , $\text{o}=\text{C}=\text{o}$ 。

2. 反应 (2) 为



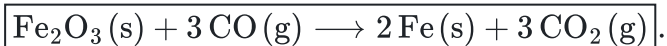
最初以 C(s) 形式存在的碳, 其氧化态从 0 变为 +2。最初存在于二氧化碳中的碳, 其氧化态从 +4 变为 +2。因此, **固态碳是还原剂**。

产物为一氧化碳, CO , $[\text{C-}]\#[\text{O+}]$ 。

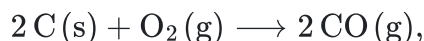
3. 在反应 (3) 中, 一氧化碳中碳的氧化态从 +2 变为 +4, 而氧化铁中铁的氧化态从 +3 变为 0。因此, **一氧化碳是还原剂**。

8.2 — 配平的方程式与平衡常数

每个氧化铁化学式单位必须生成两个铁原子。其中的三个氧原子将三个一氧化碳分子转化为二氧化碳:



首先求出一氧化碳的标准生成焓。将反应 (1) 和 (2) 相加, 得到



其焓变为

$$-393.51 + 172.46 = -221.05 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

因此,

$$\Delta_f H^\circ(\text{CO}(\text{g})) = \frac{-221.05}{2} = -110.525 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

由反应 (1) 还可得

$$\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) = -393.51 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

利用单质铁的标准生成焓为零，得到

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= [2(0) + 3(-393.51)] - [-824.2 + 3(-110.525)] \\ &= -24.755 \text{ kJ mol}^{-1} \approx -24.8 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

标准反应熵为

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\circ &= [2S^\circ(\text{Fe}(\text{s})) + 3S^\circ(\text{CO}_2(\text{g}))] \\ &\quad - [S^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})) + 3S^\circ(\text{CO}(\text{g}))] \\ &= 2(27.28) + 3(213.74) - 87.40 - 3(197.674) \\ &= 15.358 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.\end{aligned}$$

题目未提供热容或相变数据，因此直接使用这些焓和熵的数值，不作温度校正。在

$$T = 1200 + 273.15 = 1473.15 \text{ K},$$

时，标准吉布斯能变为

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \\ &= -24.755 - (1473.15)(0.015358) \\ &= -47.3796 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

由于

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

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

$$\ln K = \frac{47379.6}{(8.314)(1473.15)} \approx 3.868,$$

从而

$$\boxed{K = e^{3.868} \approx 47.9}.$$

对于纯固相和理想气体，无量纲平衡常数为

$$K = \frac{(p_{\text{CO}_2}/p^\circ)^3}{(p_{\text{CO}}/p^\circ)^3} = \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}\right)^3.$$

8.3 一 可用的八面体空隙数目

氧离子为 O^{2-} ，[o-2]。其 SMILES 表示单个离子；面心立方排列则是整个晶体的性质。

氧离子的面心立方排列中，一个常规晶胞含有

$$N_{\text{O}} = 8\left(\frac{1}{8}\right) + 6\left(\frac{1}{2}\right) = 4$$

个氧离子。因此，其中的氧含量对应于一个 AB_2O_4 化学式单位。

八面体空隙位于体心和十二条棱的中心。体心空隙完全属于该晶胞，而每个棱心空隙由四个晶胞共用：

$$N_{\text{oct}} = 1 + 12\left(\frac{1}{4}\right) = \boxed{4}.$$

这些是**可用的**八面体空隙；在所述的两种尖晶石排列中，每个化学式单位都只占据其中的两个。

8.4 — 四面体空隙的占据比例

氧离子的面心立方晶胞有八个四面体空隙，均位于晶胞内部，其各分数坐标可独立取 $1/4$ 或 $3/4$ 。因此，每四个氧离子，即每个 AB_2O_4 化学式单位，对应八个可用的四面体空隙。

每个化学式单位恰好占据一个四面体空隙：

- 在正尖晶石中，占据该空隙的是铁(II)离子， Fe^{2+} ， $[\text{Fe}+2]$ 。
- 在反尖晶石中，占据该空隙的是铁(III)离子， Fe^{3+} ， $[\text{Fe}+3]$ 。

因此，两种排列的占据百分比相同：

$$\frac{1 \text{ 个已占据的四面体空隙}}{8 \text{ 个可用的四面体空隙}} \times 100\% = 12.5\%.$$

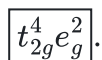
8.5 — 晶体场分裂与电子占据情况

在反尖晶石结构的磁铁矿中，二价铁离子占据八面体空隙。铁(II)离子， Fe^{2+} ，的电子组态为 $[\text{Ar}] 3d^6$ 。

八面体晶体场使五个 d 轨道分裂为：

- 三个能量较低的 t_{2g} 轨道： d_{xy} 、 d_{xz} 和 d_{yz} ，各自相对于能量重心的能量为 $-\frac{2}{5}\Delta_o$ 。
- 两个能量较高的 e_g 轨道： d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ ，各自的能量为 $+\frac{3}{5}\Delta_o$ 。

由于成对能大于 Δ_o ，该组态为**高自旋组态**。前五个电子以自旋平行的方式分别单独占据五个轨道；第六个电子在一个能量较低的 t_{2g} 轨道中与已有电子配对：



所要求的图应以向上为能量升高方向，下方画三条等高的轨道线，上方画两条等高的轨道线，两组之间的能量差为 Δ_o 。在下方的一个轨道中画一个向上箭头和一个向下箭头，在其余四个轨道中各画一个向上箭头。成对电子可以位于下方三个轨道中的任意一个。

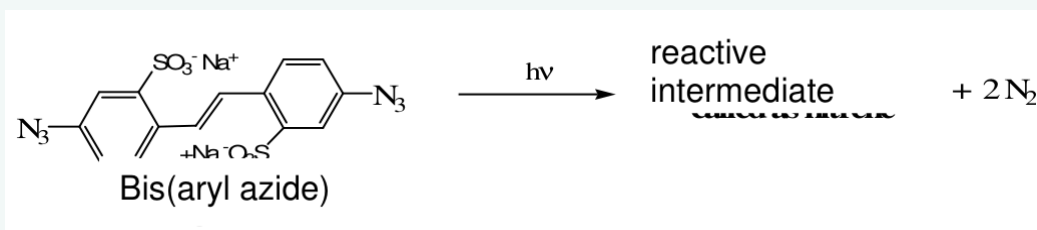
由此得到**一对电子和四个未成对电子**。离子 SMILES $[\text{Fe}+2]$ 不包含八面体配位几何构型或这些轨道占据情况的信息。

解答已与官方解答核对。

题目 9：光刻工艺

光刻是半导体器件制造中用于将图案从光掩模转移到衬底表面的工艺。在典型的光刻工艺中，光透限定特定电路图案的掩模，投射到涂有薄层光刻胶的硅片上。

最早的光刻胶基于由双（芳基叠氮化物）产生高活性中间体的光化学反应。由叠氮化物生成的氮烯发生交联反应，从而实现图案化。

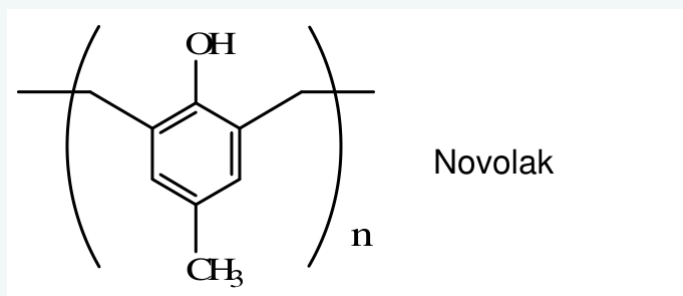


9.1 画出 $\text{CH}_3\text{—N}_3$ 的两种可能的路易斯结构，它是具有与双（芳基叠氮化物）相同活性官能团的最简单化合物。标明形式电荷。

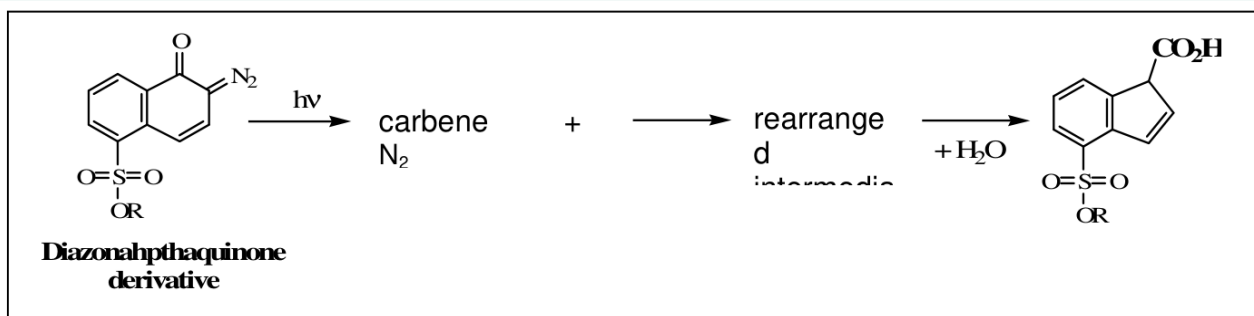
9.2 画出预期的氮烯 $\text{CH}_3\text{—N}$ 的路易斯结构。

9.3 当由 $\text{CH}_3\text{—N}_3$ 生成的这种氮烯与乙烯气体 (CH_2CH_2) 反应时，画出两种可能产物的结构。

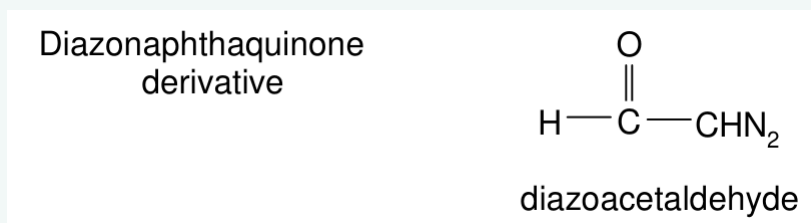
由线型酚醛树脂 (Novolak) 聚合物组成的光刻胶利用酸来改变其溶解性。酸性组分可由重氮萘醌通过光化学反应产生。事实上，“Novolak”一直是现代微电子革命中具有代表性的“正性”光刻胶。



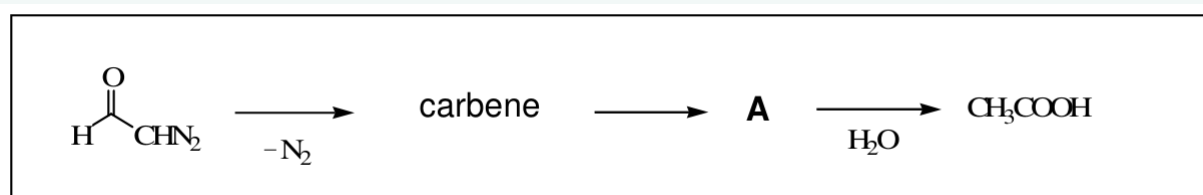
在光照下，重氮萘醌发生光化学分解，随后重排，最终生成羧酸。



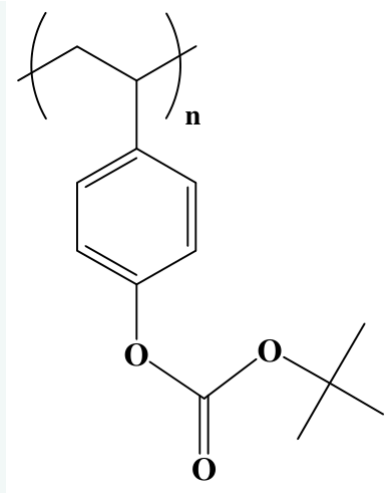
9.4 画出重氮乙醛（见下图）的三种路易斯结构，它是具有与重氮萘醌相同活性官能团的最简单化合物。标明形式电荷。



9.5 画出重氮乙醛失去 N_2 后生成的重排中间体 A（见下图）的路易斯结构。A 满足路易斯八隅体规则，并与水反应生成乙酸 CH_3COOH 。

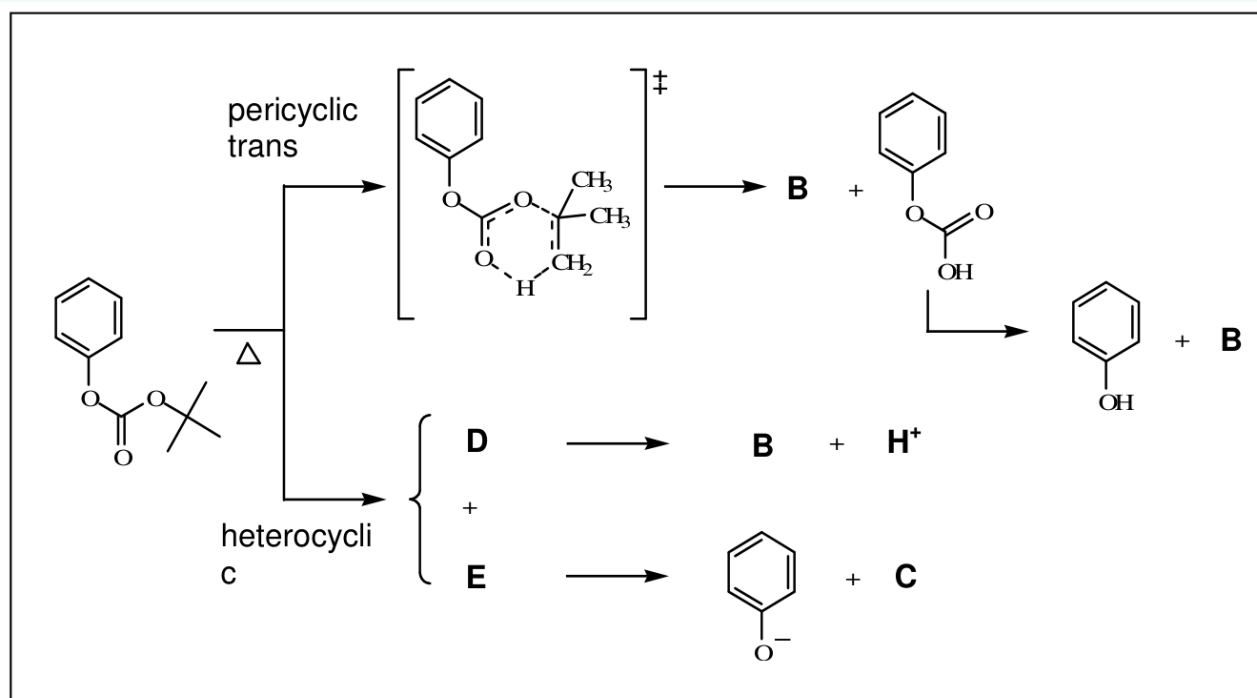


1982 年，人们基于化学放大原理发明了先进的光刻胶。最常用的正性光刻胶化学放大过程，是对由各种酸敏感保护基（如叔丁氧羰基 (*t*-BOC)）保护的聚（对羟基苯乙烯）树脂进行酸催化脱保护。

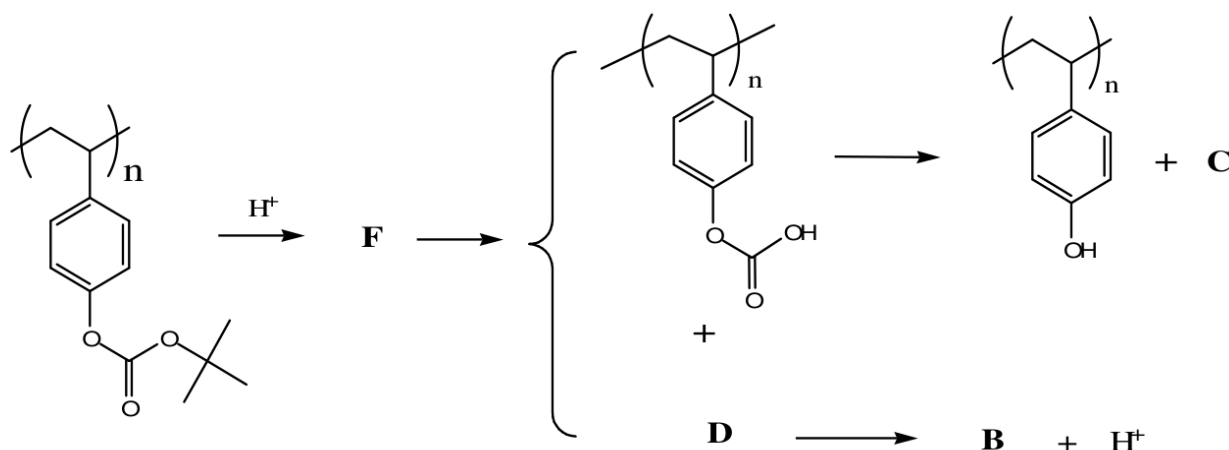


碳酸酯本身的热分解通常在远高于 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度下发生。

9.6 对于这一活化能较高的分解反应，已提出两种合理的机理。画出该反应预期的中间体和产物。



9.7 在微量酸存在下，反应温度可降至 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下。画出下列基于 *t*-BOC 的化学放大过程预期的中间体 F。



题目译自官方英文原文。

答案

- **9.1.** 叠氮甲烷的两个主要共振式为 $CH_3-N=N^+=N^-$, $CN=[N^+]=[N^-]$, 以及 $CH_3-N^--N^+\equiv N$, $C[N^-][N^+] \# N$ 。未标注的原子的形式电荷为零。
- **9.2.** 甲基氮烯, CH_3-N , $C[N]$: 氮原子具有一个单键和四个非键电子, 因此其周围有六个电子, 形式电荷为零。单重态的画法中有两对孤电子对; 三重态的画法中有一对孤电子对和两个未成对电子。SMILES 不指定这种自旋差别。
- **9.3.** 经双键加成生成的 **1-甲基氮杂环丙烷**, $CN1CC1$, 以及经碳—氢键插入生成的 **N-甲基乙烯胺 (N-甲基乙烯基胺)**, $CH_2=CH-NH-CH_3$, $C=CNC$ 。
- **9.4.** 重氮乙醛的三个共振式为 $H-C(=O)-CH=N^+=N^-$, $O=CC=[N^+]=[N^-]$; $H-C(=O)-CH^--N^+\equiv N$, $O=C[CH^-][N^+] \# N$; 以及 $O^--CH=CH-N^+\equiv N$, $[O^-]C=CH[N^+] \# N$ 。
- **9.5.** **A** 是烯酮 (乙烯酮), $CH_2=C=O$, $c=c=o$ 。氧原子有两对孤电子对; 所有形式电荷均为零。
- **9.6.** **B**: 2-甲基丙烯 (异丁烯), $CH_2=C(CH_3)_2$, $c=c(c)c$; **C**: 二氧化碳, CO_2 , $O=C=O$; **D**: 叔丁基碳正离子, $(CH_3)_3C^+$, $C[C^+](C)C$; **E**: 碳酸苯酯阴离子, $PhO-C(=O)-O^-$, $O=C([O^-])Oc1ccccc1$ 。上方路径中苯酚旁标出的气体应为 **C**, 尽管印刷标签为 **B**。
- **9.7.** **F** 是质子化的 **Boc 碳酸酯**, 通常画作羧基氧被质子化的结构: $Ar-O-C(=OH^+)-O-C(CH_3)_3$ 。质子化的聚合物重复单元可表示为 $[*]CC([*])c1ccc(OC(=[OH^+])OC(C)(C)C)cc1$, 其中 $[*]$ 表示聚合物链的延续。叔丁氧基氧被质子化的另一种形式将在下文讨论。

解答

这里, Ph 表示苯基, Ar 表示 9.7 中与聚合物相连的对位取代苯基。下文用到的小分子或离子为氮气, $N \# N$; 乙烯, $C=C$; 水, O ; 以及质子, $[H^+]$ 。

9.1

形式电荷按下式计算：

$$q_{\text{formal}} = V - n_{\text{nonbonding}} - \frac{1}{2}n_{\text{bonding}},$$

其中， V 为自由原子的价电子数。

叠氮甲烷的两个主要路易斯结构是共振式：



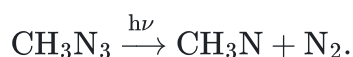
从甲基端开始给氮原子编号。

共振式	三个氮原子的形式电荷	三个氮原子的孤电子对数
$\text{CH}_3-\text{N}=\text{N}^+=\text{N}^-$	0, +1, -1	1, 0, 2
$\text{CH}_3-\text{N}^--\text{N}^+\equiv\text{N}$	-1, +1, 0	2, 0, 1

两个结构都含有 22 个价电子，满足八隅体规则，且净电荷为零。它们仅在电子分布上有所不同。

9.2

光解时脱去氮气：



剩余的物种为甲基氮烯， $\text{C}[\text{N}]$ 。画出一个通过单键与氮原子相连的甲基。

氮原子保留四个非键电子。在单重态路易斯结构中，它们形成两对孤电子对；在三重态表示中，它们构成一对孤电子对和两个未成对电子。无论哪种情况，均有

$$q_{\text{N}} = 5 - 4 - \frac{2}{2} = 0.$$

氮原子周围只有六个电子：四个非键电子，以及碳—氮键中的两个电子。这种缺电子性解释了它的高反应活性。仅凭分子的连接关系无法确定其自旋态。

9.3

氮烯的两种典型反应给出所要求的产物。

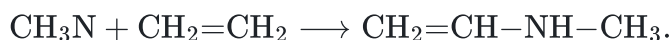
1. 经双键加成生成 1-甲基氮杂环丙烷， CN1CC1 ：



画出一个三元环三角形，其中一个顶点为氮原子，另外两个顶点各为一个亚甲基。在氮原子上连接一个甲基。氮原子具有三个单键、一对孤电子对，形式电荷为零。

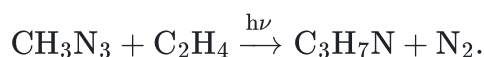
乙烯的双键变为单键，氮原子分别与两个碳原子成键。

2. 插入烯基碳—氢键生成 N-甲基乙烯胺， $\text{C}=\text{CNC}$ ：



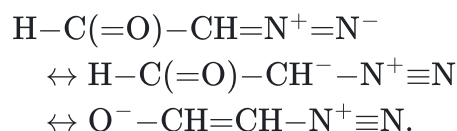
氮原子与原碳—氢键的两个原子分别成键。碳—碳双键保留。画出开链结构 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NH}-\text{CH}_3$ ，并在氮原子上标出一对孤电子对。

对于任一种产物，总光化学反应方程式均为



9.4

重氮基与羰基共轭。因此，其负电荷可以表示在末端氮原子、相邻碳原子或氧原子上：



这些是重氮乙醛的三个共振式，而不是三种不同的化合物。

共振式	非零形式电荷	需画出的孤电子对
$\text{O}=\text{CC}=[\text{N}^+]=[\text{N}^-]$	中间氮原子 +1；末端氮原子 -1	氧原子上两对；末端氮原子上两对
$\text{O}=\text{C}[\text{CH}^-][\text{N}^+]\#\text{N}$	与重氮基相连的碳原子 -1；中间氮原子 +1	氧原子上两对；带负电的碳原子上的一对；末端氮原子上的一对
$[\text{O}^-]\text{C}=\text{C}[\text{N}^+]\#\text{N}$	氧原子 -1；中间氮原子 +1	氧原子上三对；末端氮原子上的一对

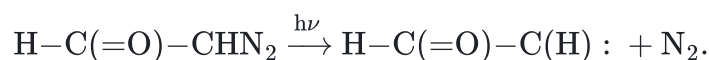
在任一共振式中，带正电的氮原子均无孤电子对。所有未标注的原子均为电中性。

从第一个共振式转为第二个共振式时，形成氮—氮三键，同时将碳—氮键的 π 电子对移至碳原子上。该碳原子的孤电子对向羰基方向提供电子，同时羰基的 π 电子移至氧原子上，便得到第三个共振式。

每个结构均有 26 个价电子，所有原子均满足八隅体规则，且净电荷为零。

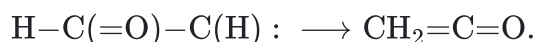
9.5

脱去氮气后最初生成**甲酰基卡宾（2-氧代亚乙基）**， $\text{O}=\text{C}[\text{CH}]$ ：



冒号表示单重态路易斯表示中的卡宾电子对；SMILES 不指定自旋。

随后发生 Wolff 重排，醛基氢迁移至卡宾碳原子，同时形成碳—碳双键：



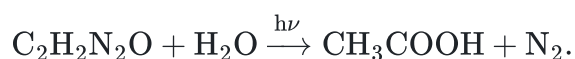
因此，**A 是乙烯酮**， $\text{C}=\text{C}=\text{O}$ 。

按碳—碳—氧的顺序画出两个连续的双键。末端碳原子上连接两个氢原子，氧原子上有两对孤电子对。两个碳原子和氧原子均满足八隅体规则；所有形式电荷均为零。

水合后生成**乙酸（醋酸）**， $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$ ：



从形式上看，氢加到末端碳原子上，羟基加到中间碳原子上。完整反应为



9.6

模型底物为**碳酸叔丁基苯酯**， $\text{CC}(\text{C})(\text{C})\text{OC}(=\text{O})\text{Oc1ccccc1}$ 。

在上方路径中，经由六元环状过渡态，叔丁基中一个甲基上的氢转移至羰基氧。碳—碳双键的形成、叔丁基—氧键的断裂以及碳酸酯中各键的重新分布同时发生。

由此生成 **B，即异丁烯**，以及**碳酸氢苯酯**， $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{Oc1ccccc1}$ ：

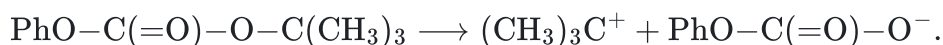


碳酸氢苯酯随后脱去 **C**，即二氧化碳，生成苯酚，Oc1ccccc1：



这说明上方反应图中存在明显的标注错误：在苯酚旁释放出的物种是二氧化碳，即 **C**。

在下方路径中，叔丁基—氧键发生异裂，成键电子对留在氧原子上：



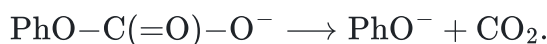
因此：

- **D** 是叔丁基碳正离子，C[C+](C)C。画出带正电的中心碳原子，并使其与三个甲基相连。
- **E** 是碳酸苯酯阴离子，O=C([O-])Oc1ccccc1。将负电荷画在以单键相连的末端氧原子上；该负电荷离域分布在两个不属于苯氧基的氧原子上。

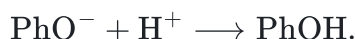
题目所示的后续步骤为



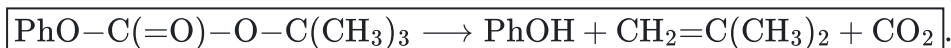
以及



随后，苯氧负离子，[O-]c1ccccc1，发生质子化：



两条路径具有相同的配平总反应：

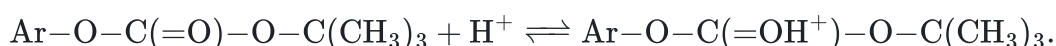


因此，一个碳酸酯基团分别生成一分子苯酚、一分子异丁烯和一分子二氧化碳。

9.7

起始物为 **Boc** 保护的聚（对羟基苯乙烯）。一个重复单元可表示为 [*]CC([*])c1ccc(OC(=O)OC(C)(C)C)cc1；通配原子表示链的延续，题目未指定聚合物的立体化学。

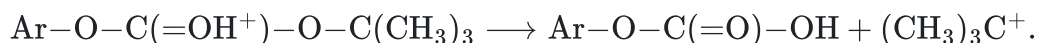
通常的第一步是羰基氧的质子化：



这就是 **F**，即羰基被质子化的碳酸酯，其重复单元的 SMILES 为 [*]CC([*])c1ccc(OC(=[OH+])OC(C)(C)C)cc1。

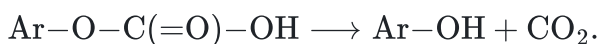
绘制所要求的结构时，保留聚合物主链和对位取代芳环。在碳酸酯的羰基氧上加一个氢，并在该氧原子上标出正电荷。它具有一对孤电子对，键级之和为三。

断裂后释放叔丁基碳正离子：



在这一断裂过程中，叔丁氧基的氧原子可提供电子形成新的羰基 π 键，同时原羰基的 π 电子移至已质子化的氧原子上。后者因此成为碳酸单酯的羟基氧。

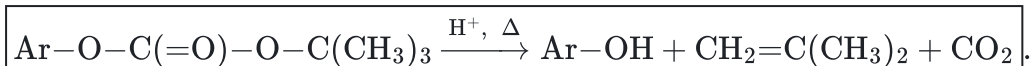
与聚合物相连的碳酸氢酯的重复单元 SMILES 为 [*]CC([*])c1ccc(OC(=O)O)cc1。它分解生成脱保护的聚（对羟基苯乙烯）重复单元，[*]CC([*])c1ccc(O)cc1，以及二氧化碳：



与此同时，**D** 失去一个质子，生成 **B**：

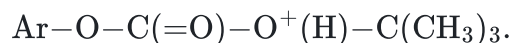


因此，总反应为



质子得到再生。因此，一个光生酸分子就能促进许多个保护基的脱除：这就是化学放大。

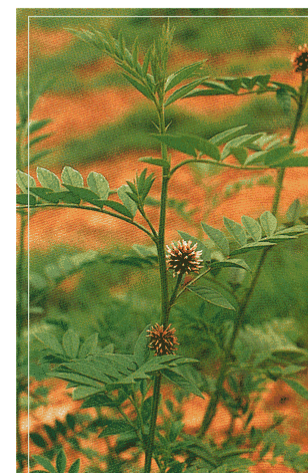
酸活化中间体的另一种表示方式是将叔丁氧基的氧原子质子化：



这一叔丁氧基氧被质子化的碳酸酯质子化异构体的重复单元 SMILES 为 [*]CC([*])c1ccc(OC(=O)[OH+](C)(C)C)cc1。其叔丁基—氧键断裂，直接生成相同的碳酸氢酯和 D。这两种质子化位点不同的结构是不同的质子化异构体，而非共振式。

解答已与官方解答核对。

题目 10：天然产物 – 结构分析



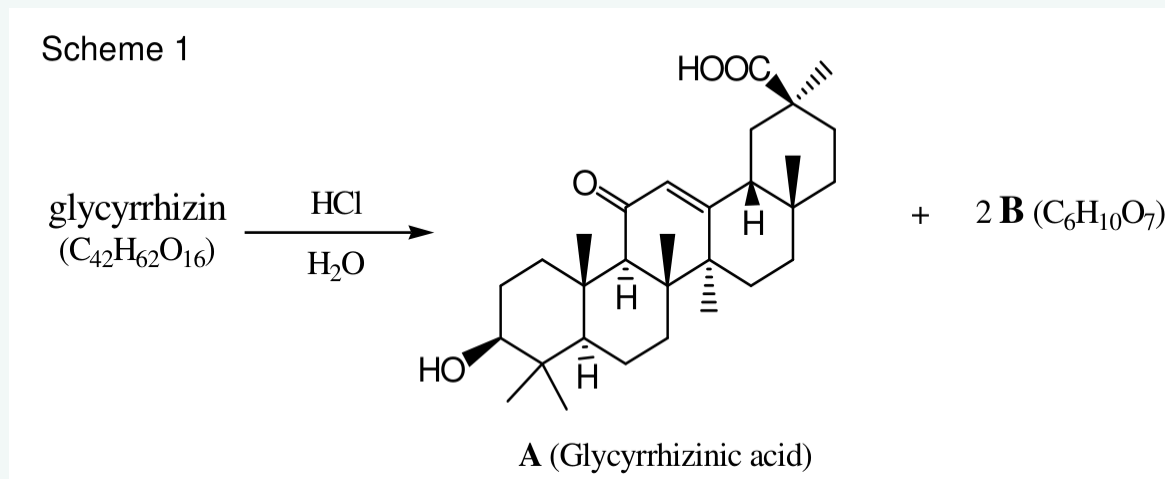
甘草 (Glycyrrhiza. Uralensis)



甘草根

从甘草根中提取的风味物质，其甜度是蔗糖的 50 — 150 倍。赋予甘草甜味和药效的最重要且含量最丰富的化合物是甘草酸 ($\text{C}_{42}\text{H}_{62}\text{O}_{16}$)。

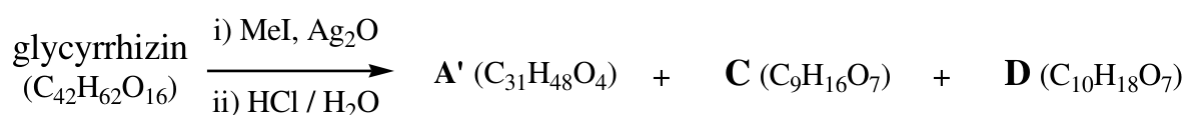
甘草酸需要三个当量的 NaOH 才能完全中和。将甘草酸进行酸水解，得到的甘草次酸 (**A** ($C_{30}H_{46}O_4$)) 和 **B** ($C_6H_{10}O_7$) 的摩尔比为 1:2 (反应示意图 1)。



反应示意图 1

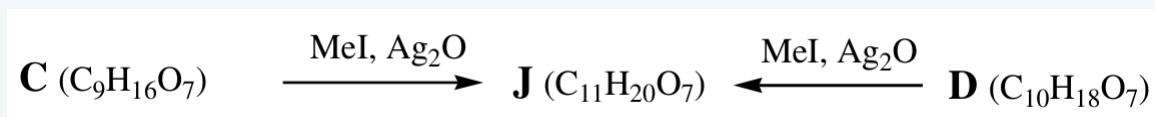
若先用碘甲烷 (MeI) 将甘草酸所有可能的位点甲基化，再进行水解，则水解产物为 **A'** (甘草次酸甲酯)、**C** 和 **D** (反应示意图 2)。

B、**C** 和 **D** 均以异头体混合物的形式存在。



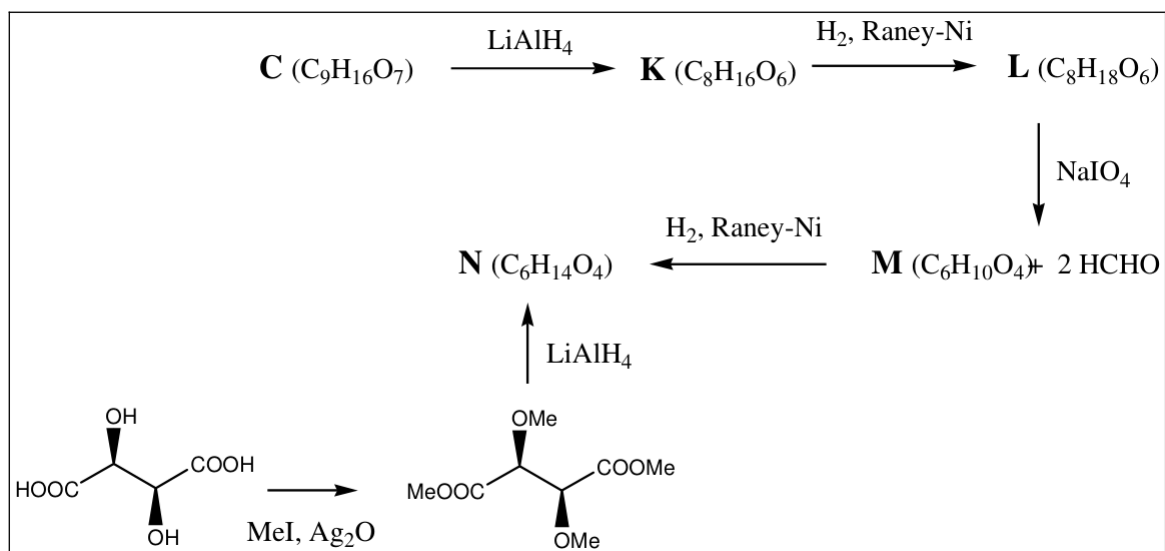
反应示意图 2

用 MeI 将 **C** 和 **D** 甲基化，得到相同的化合物异构体混合物 **J** (反应示意图 3)。



反应示意图 3

用 $LiAlH_4$ 还原 **C** 得到 **K**，再还原 **K** 得到 **L**。用 $NaIO_4$ 对 **L** 中的邻二醇进行氧化断裂，得到 **M** 和两个当量的甲醛。还原 **M** 得到 **N**。由 D-(-)-酒石酸先经甲基化、再经还原合成 **N**，从而确认了 **N** 的结构和立体化学 (反应示意图 4)。L 的 ^1H -NMR 谱中出现两个不同的甲基峰。(L 不具有对称性)



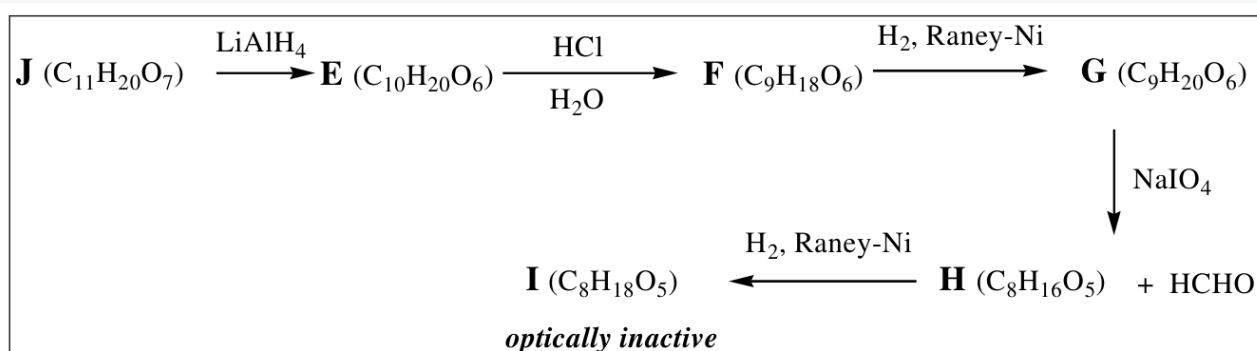
反应示意图 4

10.1 在答题纸上补全 L、M 和 N 的结构。

10.2 C 有多少种可能的结构？补全 C 的所有可能结构。

为确定 C 的正确结构，进行了以下一系列反应。

将 J 还原为 E，再将 E 酸水解得到 F。还原 F 得到 G，随后用 NaIO₄ 将 G 氧化为 H，同时生成一个当量的甲醛。还原 H 得到 I。在 A 至 I 的所有化合物中，只有 I 无旋光性（反应示意图 5）。



反应示意图 5

10.3 补全 G 和 I 的结构。

10.4 在你于 10-2 中画出的结构中，哪一个是 C 的正确结构？

10.5 补全 B、D 和 J 的结构。

10.6 补全甘草酸的结构。

题目译自官方英文原文。

答案

- 10.1.

L: 3,4-二-O-甲基-D-葡萄糖醇, $C_8H_{18}O_6$ 。

SMILES: OC[C@H](O)[C@@H](OC)[C@H](OC)[C@H](O)CO

M: (2S,3S)-2,3-二甲氧基丁烷-1,4-二醛, $C_6H_{10}O_4$ 。

SMILES: O=C[C@@H](OC)[C@H](OC)C=O

N: (2R,3R)-2,3-二甲氧基丁烷-1,4-二醇, $C_6H_{14}O_4$ 。

SMILES: OC[C@@H](OC)[C@H](OC)CO

- 10.2. 有两种可能的糖构型, 每种均有两个异头体: 因此共有两对异头体, 即四种独立的环状立体异构体。

候选结构 1: 3,4-二-O-甲基-D-吡喃葡萄糖醛酸甲酯。

α : COC(=O)[C@H]1O[C@H](O)[C@H](O)[C@@H](OC)[C@@H]1OC

β : COC(=O)[C@H]1O[C@@H](O)[C@H](O)[C@@H](OC)[C@@H]1OC

候选结构 2: 3,4-二-O-甲基-L-吡喃古洛糖醛酸甲酯。

α : COC(=O)[C@@H]1O[C@@H](O)[C@@H](O)[C@@H](OC)[C@@H]1OC

β : COC(=O)[C@@H]1O[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H](OC)[C@@H]1OC

- 10.3.

G: 2,3,4-三-O-甲基-D-葡萄糖醇, $C_9H_{20}O_6$ 。

SMILES: OC[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@H](OC)[C@H](O)CO

I: 内消旋-2,3,4-三-O-甲基木糖醇, $C_8H_{18}O_5$ 。

SMILES: OC[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@H](OC)CO

- 10.4. 候选结构 1 正确: C 是 3,4-二-O-甲基-D-吡喃葡萄糖醛酸甲酯, 以 10.2 中所列的 α/β 异头体对的形式存在。

- 10.5.

B: D-吡喃葡萄糖醛酸, $C_6H_{10}O_7$ 。

α : O=C(O)[C@H]1O[C@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O

β : O=C(O)[C@H]1O[C@@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O

D: 2,3,4-三-O-甲基-D-吡喃葡萄糖醛酸甲酯, $C_{10}H_{18}O_7$ 。

α : COC(=O)[C@H]1O[C@H](O)[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@@H]1OC

β : COC(=O)[C@H]1O[C@@H](O)[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@@H]1OC

J: 1,2,3,4-四-O-甲基-D-吡喃葡萄糖醛酸甲酯, $C_{11}H_{20}O_7$; 也就是说, 它是 C1 处形成甲基糖苷、C2、C3 和 C4 处带有甲氧基的甲酯。

α : COC(=O)[C@H]1O[C@H](OC)[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@@H]1OC

β : COC(=O)[C@H]1O[C@@H](OC)[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@@H]1OC

- 10.6. 确定的连接方式为 A 的 3-O-[D-吡喃葡萄糖醛酸基-(1 $\rightarrow$ 2)-D-吡喃葡萄糖醛酸苷], 三个羧基均为游离羧基。

通常所指的甘草酸的 β,β 结构, $C_{42}H_{62}O_{16}$, 为:

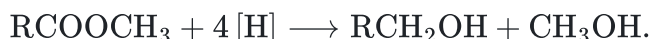
```
CC1(C)[C@@H](O[C@@H]6O[C@H](C(=O)O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H]6O[C@@H]7O[C@H](C(=O)O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H]7O)CC[C@]2(C)[C@H]3C(=O)C=C4[C@@H]5C[C@@](C)(C(=O)O)CC[C@]5(C)CC[C@@]4(C)[C@]3(C)CC[C@@H]12
```

限定说明: 所给的降解实验确定了连接方式和糖的构型, 但不能独立确定原有的两个异头构型均为 β 。

解答

下文所述的 Fischer 投影式中, 碳链竖直排列, 水平键指向观察者, 氢位于所述含氧取代基的相反位置。糖的位次均指原始六碳链中的位置。

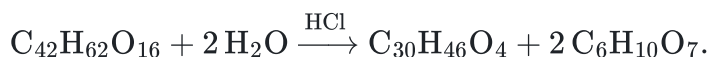
在还原反应的配平方程式中, $[H]$ 表示一个形式上的还原性氢当量。酯的还原写为



该式表示后处理完成后的有机物净转化。

10.1. L、M 和 N 的结构

水解反应的配平化学计量方程式为

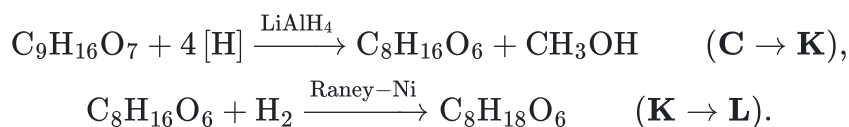


苷元含有一个羧基。由于甘草酸消耗三个当量的碱, 并生成两个相同的 **B** 分子, 因此每个 **B** 各提供一个额外的羧基。

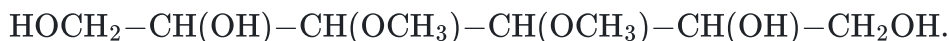
用甲基取代 $O-H$ 中的氢, 会使分子组成增加 CH_2 。相对于 **B**, **C** 含有三个这样的增量:



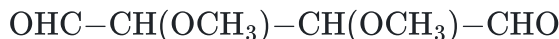
一个甲基形成羧酸甲酯, 另外两个形成甲醚。酯还原时, 酯甲基的碳以甲醇形式离开所分离的糖类产物, 生成 **K**, 随后再还原为糖醇 **L**:



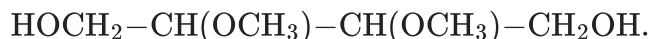
生成两个当量的甲醛, 要求 **L** 的两端各有一个末端邻二醇结构。因此, 其构造必定为



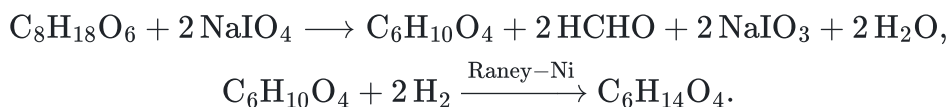
高碘酸盐使 $C1-C2$ 和 $C5-C6$ 键断裂, 留下



即 **M**。还原其两个醛基得到 **N**:



配平的反应方程式为



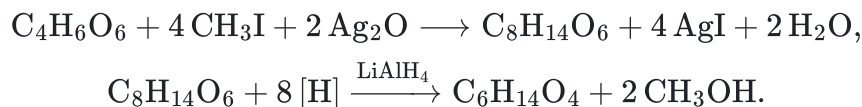
酒石酸实验确定了中间两个碳原子的绝对构型。

D-(-)-酒石酸为 (2S,3S)-2,3-二羟基丁二酸, 其 SMILES 为

O=C(O)[C@@H](O)[C@H](O)C(=O)O。

其完全甲基化衍生物为 **(2S,3S)-2,3-二甲氧基丁二酸二甲酯**，其 SMILES 为 COC(=O)[C@H](OC)[C@H](OC)C(=O)OC。

配平方程式为



这两步转化均不改变已有的两个立体中心的空间构型。因此，在 **M** 和 **N** 的 Fischer 投影式中，当相同的端基分别置于上、下两端时，甲氧基的位置均为**上方的在左，下方的在右**。

因此，**M** 为 *(2S,3S)*，而 **N** 为 *(2R,3R)*。这些构型描述符的变化源于还原后 CIP 优先次序的改变，并不表示构型发生了翻转。

对于 **L**，中间的甲氧基同样在 C3 处位于左侧、在 C4 处位于右侧。其余的可能性在于 C2 和 C5 处羟基的位置：

C2 羟基	C5 羟基	结果
右	左	两端互换的对称性使甲氧基等价
左	右	两端互换的对称性使甲氧基等价
右	右	甲氧基不等价
左	左	将 Fischer 投影式旋转 180° 后，与上一行的糖醇相同

因此，两个不同的甲基共振峰唯一确定了答案中给出的不对称糖醇 **L**。

绘制时，在两端均放置 CH2OH，并将 C2 至 C5 的含氧取代基依次排列为：

OH 在右;\ OMe 在左;\ OMe 在右;\ OH 在右.

10.2. C 的可能结构

还原为 **L** 时，原糖的两端均变成 CH2OH。因此，该过程消除了原还原端与原羧基端之间的区别。

以两种可能的方式指定这两个端基，得到以下 Fischer 构型。顶端为原 C1 醛基的位置，底端为 C6 甲酯基。

C 的候选构型	C2—OH	C3—OMe	C4—OMe	C5—OH
D-葡萄糖醛酸构型	右	左	右	右
L-古洛糖醛酸构型	左	左	右	左

在环状结构中，C5 上的氧形成吡喃糖环，C1 为带有游离羟基的半缩醛碳。因此，每种构型均产生 α 和 β 两个异头体。

所以有**两种候选构型，对应四个独立的异头体**。

对于环氧位于右上方的常规 Haworth 式：

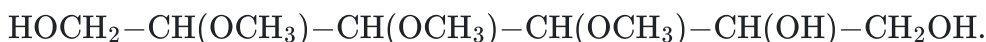
- **D-葡萄糖醛酸候选结构**：C5—COOCH₃ 向上，C2—OH 向下，C3—OMe 向上，C4—OMe 向下； α 异头体的 C1—OH 向下， β 异头体的 C1—OH 向上。
- **L-古洛糖醛酸候选结构**：C5—COOCH₃ 向下，C2—OH 向上，C3—OMe 向上，C4—OMe 向下； α 异头体的 C1—OH 向上， β 异头体的 C1—OH 向下。

这些就是 10.2 中四个 SMILES 所表示的结构。

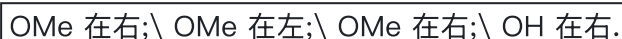
10.3. G 和 I 的结构

完全甲基化得到 J，其羧基氧以及 O1、O2、O3 和 O4 上均带有甲基。

酯还原后，C6 变为伯醇基。随后酸水解除去异头位的甲基，同时保留 C2、C3 和 C4 上的普通甲醚。因此，将所得还原糖还原，得到具有以下构造的糖醇



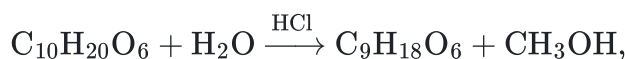
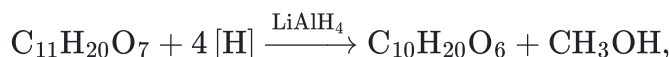
对于 D-葡萄糖醛酸候选结构，该产物为 G，即 2,3,4-三-O-甲基-D-葡萄糖醇。其 Fischer 投影式中含氧取代基的排列顺序为



该候选结构对应的中间体结构为：

化合物	名称	代表性 β 异头体的 SMILES
E	2,3,4-三-O-甲基-D-吡喃葡萄糖甲苷	<chem>OC[C@H]1O[C@@H](OC)[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@@H]1OC</chem>
F	2,3,4-三-O-甲基-D-吡喃葡萄糖	<chem>OC[C@H]1O[C@@H](O)[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@@H]1OC</chem>

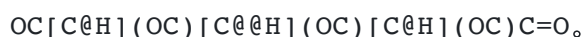
相应的 α 型仅在 C1 处有所不同。配平的转化方程式为



G 中只有 C5-C6 为游离邻二醇。其断裂生成一分子甲醛和醛 H：



H 为开链的 2,3,4-三-O-甲基-L-木糖，其 SMILES 为



还原得到 I，其两端均为 CH_2OH ，Fischer 投影式中甲氧基的排列顺序为右-左-右：



配平的反应方程式为



I 的两端相同。其内部镜面对称性使 C2 与 C4 互换，因此它是内消旋化合物，不具有旋光性。由此得到所需的 I 的结构。

10.4. C 的选择

相比之下，L-古洛糖醛酸候选结构会生成一种戊糖醇，其 Fischer 投影式中甲氧基的排列顺序为左-左-右。

这一替代产物为 2,3,4-三-O-甲基-D-来苏糖醇，其 SMILES 为



它具有手性，仍会表现出旋光性。因此，题目所述 I 无旋光性这一事实确定了应选择 D-葡萄糖醛酸候选结构：



末端醛基的还原不产生新的立体中心，因此，内消旋结构即可解释其无旋光性，无需假定发生了外消旋化。

确定这一结构后，**K** 即为 **3,4-二-O-甲基-D-吡喃葡萄糖**；一个代表性的 β 异头体 SMILES 为 OC[C@H]1O[C@@H](O)[C@H](O)[C@@H](OC)[C@@H]1OC。

10.5. B、D 和 J 的结构

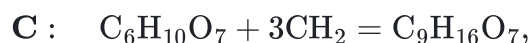
将已确定结构的 **C** 中的甲基除去，即得到 **B**，即 D-葡萄糖醛酸。

各化合物的取代模式如下：

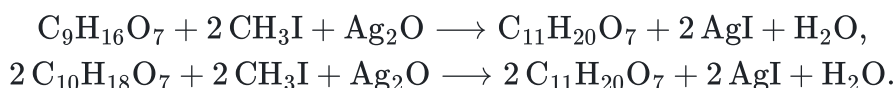
化合物	C1 取代基	C2 取代基	C3 取代基	C4 取代基	C6 基团
B	OH	OH	OH	OH	COOH
C	OH	OH	OCH ₃	OCH ₃	COOCH ₃
D	OH	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	COOCH ₃
J	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	COOCH ₃

它们在 C2—C5 处均保留 D-葡萄糖型构型。

分子式的差异证实了上述归属：



为得到 **J**，**C** 需要在 O1 和 O2 处甲基化，而 **D** 只需在 O1 处甲基化：



因此，两者均生成 **J** 的同一对甲基糖苷异头体，符合题意。

10.6. 甘草酸的结构

甲基化分析确定了原有糖苷键的连接位置：只有在水解后才暴露出来的羟基，在完整的甘草酸分子中无法被甲基化。

与苷元的连接。图示的苷元 **A** 通常称为**甘草次酸 (glycyrrhetic acid)**，尽管题目将其标为“Glycyrrhizinic acid”。其立体化学 SMILES 为

```
CC1(C)[C@@H](O)CC[C@]2(C)[C@H]3C(=O)C=C4[C@@H]5C[C@@](C)
(C(=O)O)CC[C@]5(C)CC[C@@]4(C)[C@]3(C)CC[C@@H]12
```

经甲基化和水解后，**A'** 仅增加了一个甲基。它是**甘草次酸甲酯**，其 SMILES 为

```
CC1(C)[C@@H](O)CC[C@]2(C)[C@H]3C(=O)C=C4[C@@H]5C[C@@](C)
(C(=O)OC)CC[C@]5(C)CC[C@@]4(C)[C@]3(C)CC[C@@H]12
```

其羧基被甲基化，但 C3 羟基在甲基化过程中因形成糖苷键而受到保护。水解使该羟基恢复。因此，糖链通过**苷元的 C3 氧原子**连接。

糖之间的连接。内侧糖生成 **C**，水解后其 C2 处有一个未甲基化的羟基。因此，它的 O2 必定参与了糖之间的糖苷键。末端糖生成 **D**，其三个非异头位羟基位置均已甲基化。

因此，连接方式为



其中 GlcpA 表示吡喃葡萄糖醛酸残基。

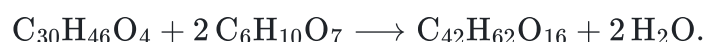
绘图时，照画反应示意图 1 中的苷元，并进行以下操作：

1. 将其 C3 羟基上的氢替换为内侧 D-吡喃葡萄糖醛酸残基的异头碳。
2. 将末端残基的异头碳通过内侧残基的 O2 相连。
3. 将苷元上的羧基以及每个糖的 C6 羧基均保留为游离酸。
4. 对于通常所指的 β, β 甘草酸结构，将两个异头位糖苷取代基均画在与相应 C5 羧基取代基相同的一侧。

三个游离羧基解释了其中和反应：



其组成也与 **A** 和两分子 **B** 的缩合相符：



甘草酸中有五个游离醇羟基和三个游离羧基，因此共发生八处甲基化。完全甲基化后再水解的总配平方程式为



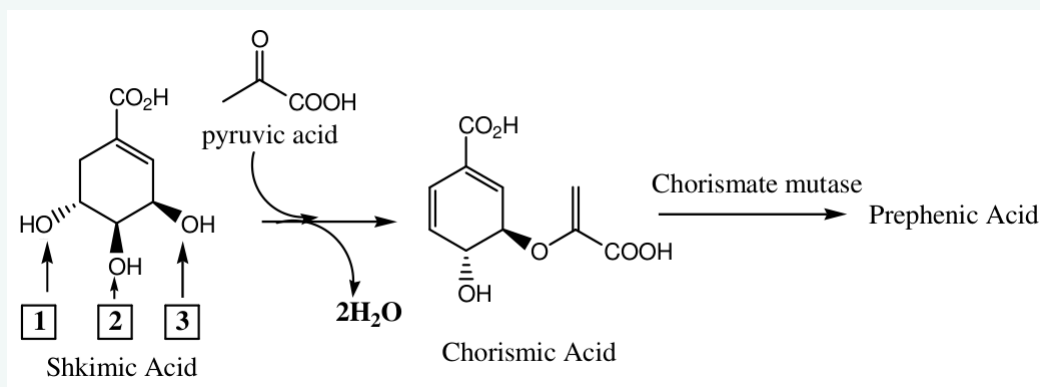
其中有机产物依次为 **A'**、**C** 和 **D**。

为完整起见，上述配平方程式中涉及的小分子或简单物种的 SMILES 如下：甲醛 C=O；甲醇 CO；水 O；氢气 [H][H]；碘甲烷 CI；氯化氢 Cl；氢化铝锂 [Li+].[AlH4-]；氧化银(I) [Ag+].[Ag+].[O-2]；碘化银 [Ag+].[I-]；高碘酸钠 [Na+].[O-]I(=O)(=O)=O；碘酸钠 [Na+].[O-]I(=O)=O；氢氧化钠 [Na+].[OH-]。雷尼镍是一种多孔固体催化剂，其中 [Ni] 仅表示该元素，并不表示催化剂的形貌。

解答已与官方解答核对。

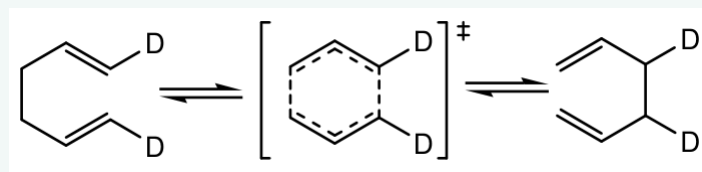
题目 11：酶促反应

莽草酸生物合成途径是生成氨基酸、生物碱和杂环天然产物的重要途径。自然界通过一系列级联酶促反应将莽草酸转化为分支酸。随后，在酪氨酸和苯丙氨酸等芳香族氨基酸生物合成途径的分支点，分支酸变位酶催化分支酸转化为预苯酸。



11.1 在莽草酸转化为分支酸的过程中，会发生脱水。在所有可能的反应中，选出莽草酸中通过上述脱水过程失去的羟基。

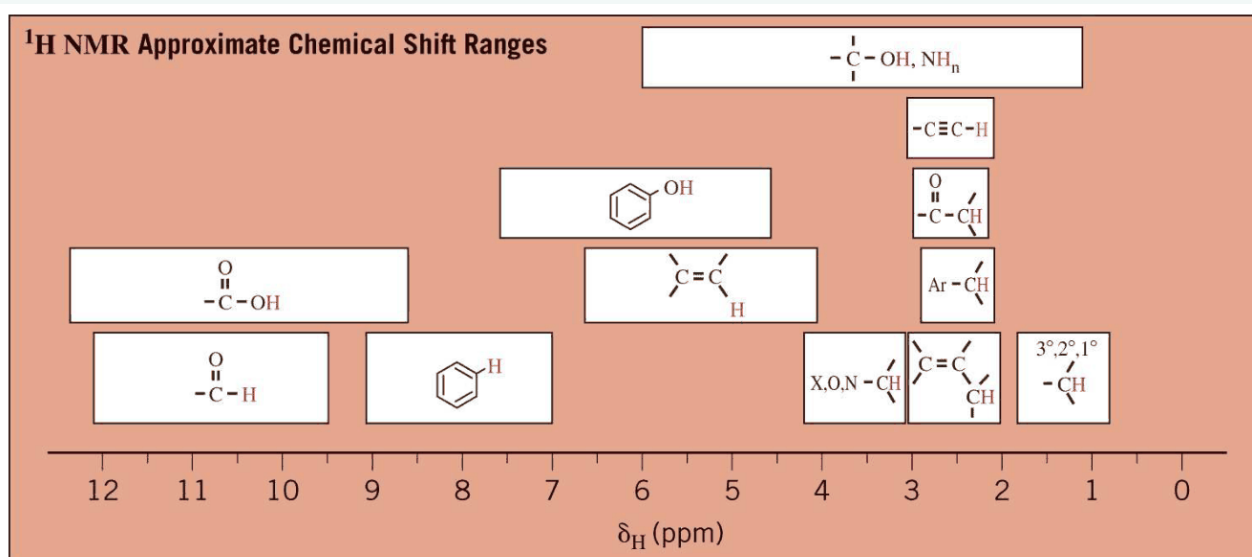
11.2 分支酸变位酶将分支酸重排为预苯酸，而不改变其分子式。分支酸通过 Claisen 重排转化为预苯酸；这是一种协同的周环反应过程，与下图所示的 Cope 重排类似：



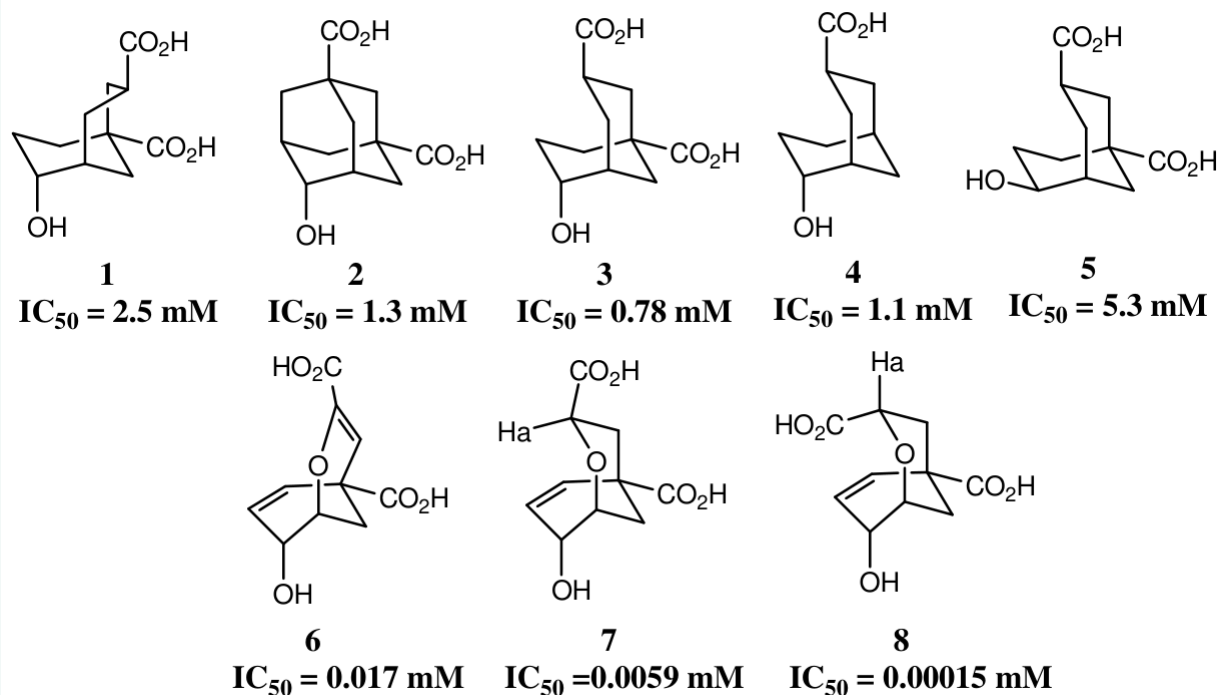
根据以下波谱数据，推断预苯酸的结构。

^1H -NMR (D_2O , 250 MHz) : δ 6.01 (2H, d, $J = 10.4$ Hz) , 5.92 (2H, dd, $J = 10.4, 3.1$ Hz) , 4.50 (1H, t, $J = 3.1$ Hz) , 3.12 (2H, s) 。注意，预苯酸中有三个质子能与 D_2O 非常迅速地发生交换，而位于 δ 3.12 的两个质子交换较慢。 ^{13}C -NMR (D_2O , 75 MHz) : δ 203, 178, 173, 132 (对应两个相同的碳) , 127 (对应两个相同的碳) , 65, 49, 48。

δ , 化学位移; H, 积分值; d, 双重峰; dd, 双二重峰; J, 耦合常数; t, 三重峰; s, 单峰



一般认为，分支酸变位酶能稳定 Claisen 重排的过渡态。因此，它是抑制剂设计中一个值得关注的靶标。人们设计了称为过渡态类似物 (TSA) 的抑制剂，它们与反应的过渡态 (TS, 例如上图方括号“[]”中的物种) 相似，旨在占据活性位点。研究者设计并合成了多种抑制剂，其中八种被证实是该酶的强效抑制剂。 IC_{50} (使酶活性降至 50 % 时的抑制剂浓度) 值越低，抑制剂的效果越好。



11.3 根据上述抑制剂的结构和 IC_{50} 值，选出所有正确的陈述。增大至原来的 5 倍被认为具有重要意义。

- (a) 羟基的构型在过渡态和抑制剂设计中起重要作用。
- (b) 两个羧基的存在在过渡态和抑制剂设计中都很重要。
- (c) 反应的过渡态包含两个六元环，其中一个为椅式构象，另一个为扭船式构象。
- (d) 可以根据 H_a 的 ^1H -NMR 区分 7 和 8。

11.4 根据过渡态类似物的结构及其 IC_{50} 值，画出分支酸转化为预苯酸的过渡态。

11.5 与未经催化的热转化相比，在 25°C 下，分支酸变位酶通过降低反应的活化能，使分支酸转化为预苯酸的速率提高至原来的 1.0×10^6 倍。计算 25°C 下分支酸变位酶使活化能降低的数值。

分支酸热转化为预苯酸的 $\Delta H_{\text{uncat}}^\ddagger$ 为 $86,900 \text{ J mol}^{-1}$ 。假设 $E_a = \Delta H^\ddagger$ ，在什么温度下，未经催化的热转化速率将与 25°C 下的酶催化转化速率相同？

题目译自官方英文原文。

答案

- 11.1: 羟基 3。
- 11.2: 预苯酸, O=C(O)[C@]1(CC(=O)C(=O)O)C=C[C@H](O)C=C1。其环上羟基与直接连在环上的羧基呈顺式关系。
- 11.3: (a)、(c) 和 (d)。
- 11.4: 与抑制剂 8 相似的协同 [3, 3]-Claisen 重排过渡态，具有一个椅式的周环反应环和一个扭船式的碳环。环与氧之间的键断裂，同时连接羧基的环碳原子与侧链末端亚甲基碳原子之间形成一个键。

- 11.5: 活化能降低值: 34.2 kJ mol^{-1} 。未经催化的反应达到相同速率所需的温度: 492 K, 约为 219°C 。

解答

11.1 — 确定失去的羟基

总转化过程中的各物质结构如下:

名称	SMILES
莽草酸	<chem>O=C(O)C1=C[C@H](O)[C@H](O)[C@H](O)C1</chem>
丙酮酸	<chem>CC(=O)C(=O)O</chem>
分支酸	<chem>O=C(O)C1=C[C@H](OC(=C)C(=O)O)[C@H](O)C=C1</chem>
水	<chem>O</chem>

所给反应示意图表示的配平总反应方程式为



决定性的信息是**相对立体化学关系**，而不是各基团在纸面上所占的位置:

- 在莽草酸中，羟基 **1** 和 **2** 呈反式关系，而 **2** 和 **3** 呈顺式关系。
- 在分支酸中，保留下来的环上羟基与连接烯醇丙酮酰基侧链的氧原子呈反式关系。

因此，羟基 **2** 保留为醇羟基，而羟基 **1** 的氧原子成为醚氧原子。羟基 **3** 被脱去。

为明确追踪碳骨架，从原始莽草酸环上连接羧基的碳原子开始，沿顺时针方向将各碳原子编号为 $S_1, \dots, S_6$ 。于是，羟基 **3**、**2** 和 **1** 分别位于 S_3, S_4, S_5 。最终的双键为 $S_2 = S_3$ 和 $S_6 = S_1$ ，侧链通过 S_5 上的氧原子连接。沿相反方向读取该产物环，即得到题目所给分支酸结构图的取向。两个保留下来的连氧立体中心均不需要发生构型反转。

11.2 — 确定预苯酸的结构

分支酸的分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_6$ ，重排过程中分子式保持不变。其不饱和度为

$$\text{DBE} = \frac{2(10) + 2 - 10}{2} = 6.$$

根据碳谱，这六个不饱和度分别对应一个环、两个碳碳双键和三个羰基:

δ_{C} , ppm	归属
203	酮羰基
178, 173	两个羧基中的羰基
132, 127, 各代表两个碳原子	四个烯碳原子，分为两对等价碳原子
65	连接羟基的次甲基碳原子
49, 48	环上的季碳原子和侧链亚甲基碳原子

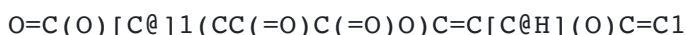
这些特征要求该结构具有一个对称的环己-2,5-二烯环，C1 上同时连接一个羧基和一条 $-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CO}_2\text{H}$ 侧链，C4 上连接一个醇羟基。

氢谱支持这一连接方式:

信号	归属与解释
$\delta 6.01$, 2H, d, $J = 10.4$ Hz	H2 和 H6; 各自主要与所在双键上的另一个质子耦合。C1 上没有氢。
$\delta 5.92$, 2H, dd, $J = 10.4, 3.1$ Hz	H3 和 H5; 各自与相邻的烯氢及 H4 耦合。
$\delta 4.50$, 1H, t, $J = 3.1$ Hz	连接羟基的碳原子上的 H4, 与 H3 和 H5 具有相同的耦合常数。
$\delta 3.12$, 2H, s	侧链亚甲基, 位于季碳原子与酮羰基之间; 两个相邻碳原子上均没有氢。

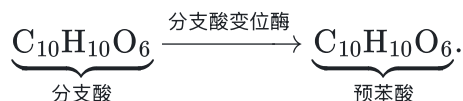
三个快速交换的氢分别属于两个羧基和一个醇羟基。亚甲基氢通过酮羰基邻位的烯醇化, 与重水 $[2H]O[2H]$ 发生较慢的交换。

因此, 产物为**预苯酸**:



其环上羟基与直接连在环上的羧基呈**顺式**关系, 与碳侧链呈**反式**关系。核磁共振确定了连接方式 and 对称性; 这一相对构型则由题目给定的反应物立体化学和协同重排推得。

配平的异构化反应为



11.3 — 判断各项陈述

为明确识别结构, 用于比较的各编号抑制剂可表示如下。其椅式和扭船式构象必须在 SMILES 之外另行说明。

题目中的名称	SMILES
碳环抑制剂 3	<chem>O=C(O)[C@]12C[C@H]([C@H](O)CC1)C[C@@H](C(=O)O)C2</chem>
单羧基抑制剂 4	<chem>[C@H]12C[C@H]([C@H](O)CC1)C[C@@H](C(=O)O)C2</chem>
羟基差向异构体 5	<chem>O=C(O)[C@]12C[C@H]([C@@H](O)CC1)C[C@@H](C(=O)O)C2</chem>
氧杂双环抑制剂 7	<chem>O=C(O)[C@]12C[C@H]([C@H](O)C=C1)O[C@@H](C(=O)O)C2</chem>
氧杂双环抑制剂 8	<chem>O=C(O)[C@]12C[C@H]([C@H](O)C=C1)O[C@H](C(=O)O)C2</chem>

(a) **正确**。比较羟基差向异构体 **3** 和 **5**:

$$\frac{IC_{50}(5)}{IC_{50}(3)} = \frac{5.3}{0.78} = 6.8.$$

改变羟基构型所导致的抑制效力降低超过了规定的五倍标准。

(b) **错误**。比较双羧基抑制剂 **3** 与单羧基抑制剂 **4**:

$$\frac{IC_{50}(4)}{IC_{50}(3)} = \frac{1.1}{0.78} = 1.4.$$

去掉该羧基引起的抑制效力变化不到五倍。因此, 按题目给定的标准, 这些数据不支持“**两个羧基的存在都很重要**”这一说法。

(c) **正确**。过渡态整体包含两个不同的六元环。参与 Claisen 重排电子重新分布的六原子环呈**椅式**, 而原有的碳环采取**扭船式**构象。强效双环类似物 **8** 所体现的几何结构兼具这两种构象。如果仅描述发生重排的椅式环, 就会遗漏第二个环。

(d) 正确。化合物 7 和 8 是在连接 H_a 的碳原子处构型不同的非对映异构体。在图示的椅式骨架中, H_a 在 7 中近似处于直立键位置, 在 8 中处于平伏键位置。因此, 它们的邻位耦合模式不同: 直立键上的质子可与相邻亚甲基上处于直立键位置的氢产生较大的、近似反式共平面的耦合, 而平伏键上的质子相应的耦合常数较小。因此, 可以利用它们的 H_a 共振信号加以区分。

正确选项为 (a)、(c) 和 (d)。

11.4 — 描述过渡态的画法

从分支酸环上连接羧基的碳原子开始, 沿顺时针方向编号:

- C1 连接环上的羧基。
- 起始时的环内双键为 $C_1=C_2$ 和 $C_5=C_6$ 。
- C3 连接醚氧原子 O_e 。
- C4 连接醇羟基。
- 在侧链中, 将带有取代基的烯碳原子记为 C_α , 将末端亚甲基碳原子记为 C_β 。因此, 侧链为 $O_e - C_\alpha (= C_\beta) - CO_2H$ 。

六原子周环反应回路为



参照抑制剂 8, 将该回路画成椅式构象, 并使原有碳环呈扭船式构象。它相对于 7 的抑制效力之比为

$$\frac{IC_{50}(7)}{IC_{50}(8)} = \frac{0.0059}{0.00015} \approx 39,$$

这支持 8 所体现的取代基取向。

图中应显示以下同时发生的键变化:

键	重排过程中的变化
C_3-O_e	正在断裂
$C_\beta-C_1$	正在形成
$C_1=C_2$	双键变为单键
C_2-C_3	单键变为双键
O_e-C_α	单键变为羰基双键
$C_\alpha = C_\beta$	双键变为单键

三个协同的电子对移动过程为:

1. $C_1=C_2$ 的 π 电子形成 $C_2=C_3$ 的 π 键。
2. C_3-O_e 的 σ 电子形成 $O_e = C_\alpha$ 羰基的 π 键。
3. $C_\alpha = C_\beta$ 的 π 电子形成新的 $C_\beta-C_1$ σ 键。

用虚线表示正在形成和断裂的部分键, 沿其余四条边标示 π 键的部分重新分布, 并将整个结构置于方括号内, 标注上标 ‡。

侧链从与正在断裂的 C_3 -氧键相同的一面靠近环。 C_4 上的羟基位于相反的一面。将侧链羧基置于 8 所模拟的取向。这会使预苯酸中的环上羟基与直接连在环上的羧基呈顺式关系。

普通 SMILES 无法编码过渡态的分数键级或这些构象; 反应端点的 SMILES 与所指定的键变化共同确定了所要求的图示。

11.5 — 活化能降低值与等效温度

使用 Arrhenius 模型

$$k = Ae^{-E_a/(RT)},$$

将速率的提高归因于活化能降低，隐含了指前因子不变的假设。

在 $T_0 = 298.15 \text{ K}$ 时，

$$\frac{k_{\text{cat}}}{k_{\text{uncat}}} = \exp\left(\frac{E_{a,\text{uncat}} - E_{a,\text{cat}}}{RT_0}\right) = 10^6.$$

因此，

$$\begin{aligned}\Delta E_a &= RT_0 \ln(10^6) \\ &= (8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1})(298.15 \text{ K})(13.8155) \\ &= 3.4246 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}.\end{aligned}$$

所以活化能降低值为

$$\boxed{\Delta E_a = 34.2 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

取 $E_{a,\text{uncat}} = 86.900 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，该模型中相应的催化反应能垒约为 52.7 kJ mol^{-1} 。

要使未经催化的反应达到 298.15 K 下催化反应的速率，其速率必须提高至原来的 10^6 倍：

$$\ln(10^6) = \frac{E_{a,\text{uncat}}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right).$$

于是

$$\begin{aligned}T &= \left[\frac{1}{298.15 \text{ K}} - \frac{8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}}{86\,900 \text{ J mol}^{-1}} \ln(10^6) \right]^{-1} \\ &= 492.07 \text{ K}.\end{aligned}$$

因此，

$$\boxed{T \approx 492 \text{ K} \approx 219^\circ\text{C}}.$$

解答已与官方解答核对。