

IChO 2009

理论题与解答 · 英国剑桥 · 6 道理论题及完整解答

eulersolve.org/icho/2009/

题目 1: 估算阿伏伽德罗常数

测定阿伏伽德罗常数的方法有很多种。下面介绍三种不同的方法。

方法 A — 利用 X 射线衍射数据 (现代方法)

晶胞是晶体结构中最小的重复单元。通过 X 射线衍射发现，金晶体的晶胞具有面心立方结构（即立方体的每个顶点和每个面的中心都有一个原子中心）。测得晶胞的边长为 0.408 nm。

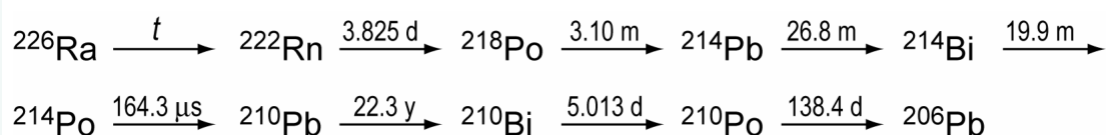
1.1 画出晶胞的示意图，并计算一个晶胞中含有多少个 Au 原子。

1.2 Au 的密度为 $1.93 \cdot 10^4 \text{ kg m}^{-3}$ 。计算该立方晶胞的体积和质量。

1.3 已知 Au 的相对原子质量为 196.97，据此计算一个金原子的质量和阿伏伽德罗常数。

方法 B — 利用放射性衰变 (卢瑟福, 1911 年)

^{226}Ra 的放射性衰变系如下：



图中标出的时间为半衰期，单位为 y = 年、d = 天、m = 分钟。上图中用 t 标记的第一次衰变，其半衰期远长于其余衰变的半衰期。

1.4 在下表中指出哪些转变是 α 衰变，哪些是 β 衰变。

	α 衰变	β 衰变
$^{226}\text{Ra} \longrightarrow ^{222}\text{Rn}$		
$^{222}\text{Rn} \longrightarrow ^{218}\text{Po}$		
$^{218}\text{Po} \longrightarrow ^{214}\text{Pb}$		
$^{214}\text{Pb} \longrightarrow ^{214}\text{Bi}$		
$^{214}\text{Bi} \longrightarrow ^{214}\text{Po}$		
$^{214}\text{Po} \longrightarrow ^{210}\text{Pb}$		
$^{210}\text{Pb} \longrightarrow ^{210}\text{Bi}$		
$^{210}\text{Bi} \longrightarrow ^{210}\text{Po}$		
$^{210}\text{Po} \longrightarrow ^{206}\text{Pb}$		

1.5 将一份含有 192 mg ^{226}Ra 的样品纯化后，静置 40 天。指出该衰变系中（不包括 Ra）第一个尚未达到稳态的同位素。

1.6 随后用闪烁法测得该样品的总 α 衰变速率为 27.7 GBq (其中 $1 \text{ Bq} = 1 \text{ count s}^{-1}$)。接着将样品密封 163 天。计算产生的 α 粒子数。

1.7 163 天结束时, 测得样品中含有 10.4 mm^3 的 He, 测量条件为 101325 Pa 和 273 K。根据这些数据计算阿伏伽德罗常数。

1.8 已知用质谱法测得 ^{226}Ra 的相对同位素质量为 226.25, 使用教科书中阿伏伽德罗常数的数值 ($6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), 计算原始样品中 ^{226}Ra 的原子数 n_{Ra} 、衰变速率常数 λ 以及 ^{226}Ra 的半衰期 t (以年为单位)。只需考虑 1.5 中所确定的同位素之前的衰变, 不包括该同位素本身的衰变。

方法 C — 粒子的分散 (佩兰, 1909 年)

最早准确测定阿伏伽德罗常数的方法之一, 是研究悬浮在水中的胶体粒子在重力作用下的竖直分布。在这样的一次实验中, 将半径为 $2.12 \cdot 10^{-7} \text{ m}$ 、密度为 $1.206 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ 的粒子悬浮于一管温度为 15°C 的水中。经过足够长的时间达到平衡后, 在距管底四个不同高度处观察到的单位体积内平均粒子数如下:

高度 / 10^{-6} m	5	35	65	95
单位体积内平均粒子数	4.00	1.88	0.90	0.48

1.9 假设粒子为球形, 计算:

- i) 一个粒子的质量 m ;
- ii) 该粒子排开的水的质量 $m_{\text{H}_2\text{O}}$;
- iii) 考虑浮力后, 粒子在水中的有效质量 m^* (即考虑粒子所排开的水产生的向上浮力)。

取水的密度为 999 kg m^{-3} 。

达到平衡时, 不同高度处单位体积内的粒子数可用玻尔兹曼分布描述:

$$\frac{n_h}{n_{h_0}} = \exp \left[-\frac{E_h - E_{h_0}}{RT} \right]$$

其中,

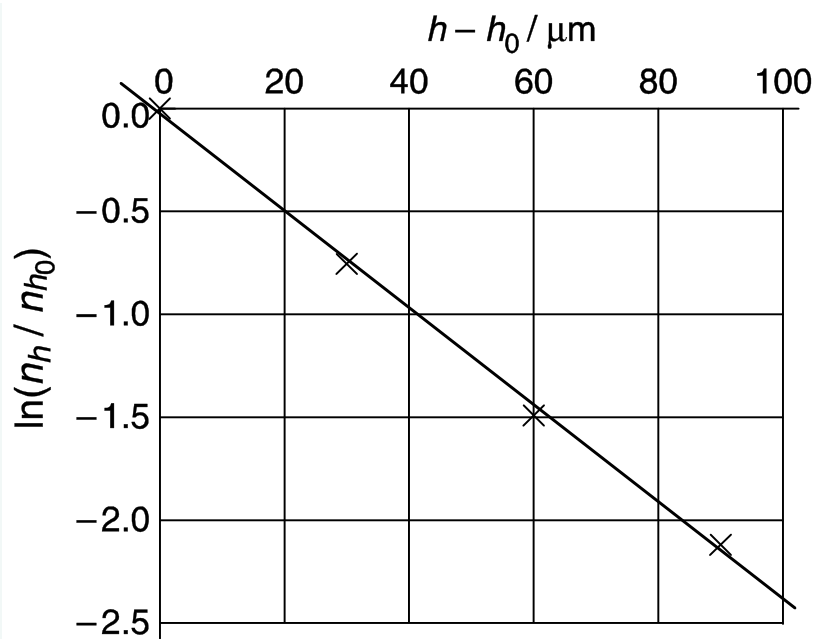
n_h 为高度 h 处单位体积内的粒子数,

n_{h_0} 为参考高度 h_0 处单位体积内的粒子数,

E_h 为高度 h 处每摩尔粒子相对于管底粒子的重力势能,

R 为气体常数, $8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 。

根据上表数据绘制的 $\ln(n_h/n_{h_0})$ 对 $(h - h_0)$ 的图像如下。参考高度取为距管底 $5 \mu\text{m}$ 处。



1.10 推导该图像斜率的表达式。

1.11 根据这些数据求出阿伏伽德罗常数。

题目译自官方英文原文。

答案

- 1.1: 一个立方体，其八个顶点和六个面的中心均有原子中心；每个晶胞含 4 个原子。
- 1.2: $V_{\text{cell}} = 6.79 \times 10^{-29} \text{ m}^3$; $m_{\text{cell}} = 1.31 \times 10^{-24} \text{ kg}$ 。
- 1.3: $m_{\text{atom}} = 3.28 \times 10^{-25} \text{ kg}$; $N_{\text{A}} = 6.01 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 。
- 1.4: 按表中顺序: α , α , α , β^- , β^- , α , β^- , β^- , α 。
- 1.5: 铅-210, ^{210}Pb 。
- 1.6: 3.90×10^{17} 个 α 粒子。
- 1.7: $N_{\text{A}} = 8.40 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 。
- 1.8: $n_{\text{Ra}} = 5.11 \times 10^{20}$ 个原子; $\lambda = 1.36 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$; $t = 1.62 \times 10^3 \text{ years}$ 。
- 1.9: i) $m = 4.81 \times 10^{-17} \text{ kg}$; ii) $m_{\text{H}_2\text{O}} = 3.99 \times 10^{-17} \text{ kg}$; iii) $m^* = 8.26 \times 10^{-18} \text{ kg}$ 。
- 1.10: $s = -\frac{N_{\text{A}} m^* g}{RT}$, 当高度以米为单位时, s 的单位为 m^{-1} 。
- 1.11: $N_{\text{A}} \approx 7.1 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 。

解答

1.1

画一个立方体，在其八个顶点和六个面的中心各放置一个原子中心。体心处没有原子。不可见的棱和原子位置可用虚线表示。

每个顶点原子由八个晶胞共有，而每个面心原子由两个晶胞共有。因此，属于一个晶胞的原子数为

$$Z = 8 \left(\frac{1}{8} \right) + 6 \left(\frac{1}{2} \right) = \boxed{4}.$$

1.2

立方体的边长为

$$a = 0.408 \text{ nm} = 4.08 \times 10^{-10} \text{ m}.$$

因此,

$$V_{\text{cell}} = a^3 = (4.08 \times 10^{-10})^3 = 6.7917312 \times 10^{-29} \text{ m}^3 \approx \boxed{6.79 \times 10^{-29} \text{ m}^3}.$$

利用密度可得,

$$m_{\text{cell}} = \rho V_{\text{cell}} = (1.93 \times 10^4)(6.7917312 \times 10^{-29}) \approx \boxed{1.31 \times 10^{-24} \text{ kg}}.$$

1.3

一个晶胞含有四个金原子, 因此

$$m_{\text{atom}} = \frac{m_{\text{cell}}}{4} = 3.277010304 \times 10^{-25} \text{ kg} \approx \boxed{3.28 \times 10^{-25} \text{ kg}}.$$

金的摩尔质量为 $196.97 \text{ g mol}^{-1} = 0.19697 \text{ kg mol}^{-1}$ 。由此可得,

$$N_A = \frac{M_{\text{Au}}}{m_{\text{atom}}} = \frac{0.19697}{3.277010304 \times 10^{-25}} = \boxed{6.01 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}.$$

1.4

α 粒子是氦-4 原子核 ${}^4\text{He}^{2+}$, 其 SMILES 为 `[4He+2]`。发射这种粒子使质量数减少 4, 原子序数减少 2。

在 β^- 衰变中, 质量数不变, 原子序数增加 1。衰变时发射一个电子和一个电子反中微子 $\bar{\nu}_e$ 。

配平后的核反应方程式如下:

配平后的核反应方程式	衰变类型
${}^{226}_{88}\text{Ra} \longrightarrow {}^{222}_{86}\text{Rn} + {}^4_2\text{He}$	α
${}^{222}_{86}\text{Rn} \longrightarrow {}^{218}_{84}\text{Po} + {}^4_2\text{He}$	α
${}^{218}_{84}\text{Po} \longrightarrow {}^{214}_{82}\text{Pb} + {}^4_2\text{He}$	α
${}^{214}_{82}\text{Pb} \longrightarrow {}^{214}_{83}\text{Bi} + {}^0_{-1}\text{e} + \bar{\nu}_e$	β^-
${}^{214}_{83}\text{Bi} \longrightarrow {}^{214}_{84}\text{Po} + {}^0_{-1}\text{e} + \bar{\nu}_e$	β^-
${}^{214}_{84}\text{Po} \longrightarrow {}^{210}_{82}\text{Pb} + {}^4_2\text{He}$	α
${}^{210}_{82}\text{Pb} \longrightarrow {}^{210}_{83}\text{Bi} + {}^0_{-1}\text{e} + \bar{\nu}_e$	β^-
${}^{210}_{83}\text{Bi} \longrightarrow {}^{210}_{84}\text{Po} + {}^0_{-1}\text{e} + \bar{\nu}_e$	β^-
${}^{210}_{84}\text{Po} \longrightarrow {}^{206}_{82}\text{Pb} + {}^4_2\text{He}$	α

因此, 每一种衰变类型都可以直接根据质量数和原子序数的变化来确定。

1.5

当子体同位素的生成速率等于其衰变速率时, 它便达到近似稳态。在母体活度近似恒定的条件下, 这需要经过子体的若干个半衰期。

对于 ${}^{222}\text{Rn}$, 40 天相当于

$$\frac{40}{3.825} = 10.46$$

个半衰期。因此，其活度已达到平衡值的约

$$1 - 2^{-10.46} = 0.99929$$

倍。其后直至 ^{214}Po 的各同位素的半衰期都短得多，也已达到近似稳态。

下一个同位素 ^{210}Pb 的半衰期为 22.3 年，远长于 40 天。它仍在不断积累。因此，第一个尚未达到稳态的同位素是

$$\boxed{^{210}\text{Pb}, \text{铅-210}}.$$

1.6

将测得的总 α 活度视为在收集期间保持恒定。这一处理利用了镭的半衰期很长这一特点，并忽略了后续子体缓慢积累所引起的微小变化。

经过的时间为

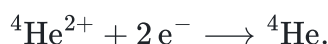
$$\Delta t = 163 \times 24 \times 60 \times 60 = 1.40832 \times 10^7 \text{ s}.$$

因此，

$$N_{\alpha} = A_{\alpha} \Delta t = (27.7 \times 10^9 \text{ s}^{-1})(1.40832 \times 10^7 \text{ s}) = \boxed{3.90 \times 10^{17} \text{ 个粒子}}.$$

1.7

每个 α 粒子获得两个电子后成为一个氦-4 原子 ^4He ，其 SMILES 为 $[\text{He}]$ ：



因此，收集到的氦原子数等于产生的 α 粒子数。

气体体积为

$$V = 10.4 \text{ mm}^3 = 1.04 \times 10^{-8} \text{ m}^3.$$

根据理想气体状态方程，

$$n_{\text{He}} = \frac{PV}{RT} = \frac{(101325)(1.04 \times 10^{-8})}{(8.3145)(273)} = 4.64249 \times 10^{-7} \text{ mol}.$$

因此，

$$N_{\text{A}} = \frac{N_{\alpha}}{n_{\text{He}}} = \frac{3.9010464 \times 10^{17}}{4.64249 \times 10^{-7}} = \boxed{8.40 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}.$$

1.8

利用给定的同位素质量和教科书中的阿伏伽德罗常数，初始镭原子数为

$$n_{\text{Ra}} = \frac{0.192 \text{ g}}{226.25 \text{ g mol}^{-1}} (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = \boxed{5.11 \times 10^{20} \text{ 个原子}}.$$

在 ^{210}Pb 衰变之前，发射 α 粒子的四种核素为



在稳态下，这些子体各自的活度均等于镭的活度。因此，总 α 活度是镭活度的四倍：

$$A_{\alpha} = 4A_{\text{Ra}} = 4\lambda n_{\text{Ra}}.$$

因此，

$$A_{\text{Ra}} = \frac{27.7 \times 10^9}{4} = 6.925 \times 10^9 \text{ s}^{-1},$$

且

$$\lambda = \frac{6.925 \times 10^9}{5.1103823 \times 10^{20}} = \boxed{1.36 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}}.$$

对于一级放射性衰变,

$$t = \frac{\ln 2}{\lambda} = 5.115 \times 10^{10} \text{ s}.$$

取一年为 365 天,

$$t = \frac{5.115 \times 10^{10}}{365 \times 86400} = \boxed{1.62 \times 10^3 \text{ years}}.$$

1.9

球形粒子的体积为

$$V_p = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi(2.12 \times 10^{-7})^3 = 3.99113 \times 10^{-20} \text{ m}^3.$$

i) 粒子的质量为

$$m = \rho_p V_p = (1.206 \times 10^3)(3.99113 \times 10^{-20}) = \boxed{4.81 \times 10^{-17} \text{ kg}}.$$

ii) 排开的水 H_2O (SMILES 为 o) 的体积与粒子的体积相同:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = \rho_w V_p = (999)(3.99113 \times 10^{-20}) = \boxed{3.99 \times 10^{-17} \text{ kg}}.$$

iii) 向上的浮力等于排开的水所受的重力。因此,

$$m^*g = mg - m_{\text{H}_2\text{O}}g,$$

所以, 保留未经舍入的数值可得,

$$m^* = (\rho_p - \rho_w)V_p = (1206 - 999)(3.99113 \times 10^{-20}) = \boxed{8.26 \times 10^{-18} \text{ kg}}.$$

1.10

考虑浮力后, 每个粒子从 h_0 上升到 h 时的势能增量为 $m^*g(h - h_0)$ 。相应的每摩尔粒子的势能增量为

$$E_h - E_{h_0} = N_A m^*g(h - h_0).$$

代入给定的玻尔兹曼分布并取自然对数, 得到

$$\ln\left(\frac{n_h}{n_{h_0}}\right) = -\frac{N_A m^*g}{RT}(h - h_0).$$

因此, 当高度以米为单位时, 相对于高度的斜率为

$$s = -\frac{N_A m^*g}{RT} = -\frac{4\pi r^3(\rho_p - \rho_w)gN_A}{3RT}.$$

其单位为 m^{-1} 。负号表示粒子浓度随高度增加而降低。

对于图中所示的横坐标数值 $x = (h - h_0)/(1 \mu\text{m})$, 斜率为

$$\frac{d}{dx} \ln\left(\frac{n_h}{n_{h_0}}\right) = -\frac{N_A m^*g(10^{-6} \text{ m})}{RT}.$$

1.11

图中的直线近似经过 $(0, 0)$ 和 $(100 \mu\text{m}, -2.4)$ 。因此,

$$s \approx \frac{-2.4}{100 \times 10^{-6} \text{ m}} = -2.4 \times 10^4 \text{ m}^{-1}.$$

将 1.10 中的表达式变形，得

$$N_A = -\frac{sRT}{m^*g}.$$

代入 $T = 15 + 273.15 = 288.15 \text{ K}$ 和 $g = 9.81 \text{ m s}^{-2}$,

$$N_A \approx \frac{(2.4 \times 10^4)(8.3145)(288.15)}{(8.26165 \times 10^{-18})(9.81)} = 7.09 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

按图像读数所能支持的精度，

$$N_A \approx 7.1 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

解答已与官方解答核对。

题目 2：星际空间中 H₂ 的生成

星际空间中 H₂ 的生成

如果两个原子在星际空间中发生碰撞，所形成分子的能量会很高，以至于它很快就会解离。氢原子只有在尘埃粒子表面反应，才能生成稳定的 H₂ 分子。尘埃粒子吸收了大部分多余的能量，新生成的 H₂ 则迅速脱附。本题考察尘埃粒子表面生成 H₂ 的两种动力学模型。

在这两种模型中，H 原子吸附到尘埃粒子表面的速率常数为 $k_a = 1.4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ 。星际空间中 H 原子的典型数密度（单位体积内的 H 原子数）为 $[H] = 10 \text{ cm}^{-3}$ 。

[注：在下文中，可以将表面吸附的原子数和气相原子的数密度，按照通常在速率方程中使用浓度的方式处理。因此，速率常数的单位可能与你熟悉的单位不同。反应速率的单位为单位时间内的原子数或分子数。]

2.1 计算 H 原子吸附到一个尘埃粒子上的速率。可以假定该速率始终保持不变。

H 原子的脱附对于吸附原子数为一级过程。脱附步骤的速率常数为 $k_d = 1.9 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 。

2.2 假设仅发生吸附和脱附，计算稳态时一个尘埃粒子表面的 H 原子数 N 。

H 原子能够在表面移动。当它们相遇时，会反应生成 H₂，随后 H₂ 脱附。所考察的两种动力学模型对反应的建模方式不同，但采用相同的吸附、脱附和双分子反应速率常数 k_a 、 k_d 和 k_r ，如下所示。

$$\begin{aligned} k_a &= 1.4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \\ k_d &= 1.9 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \\ k_r &= 5.1 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

模型 A

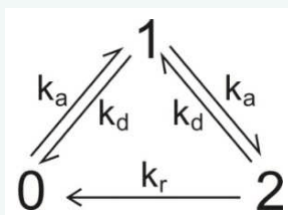
假定生成 H₂ 的反应为二级反应。在一个尘埃粒子上，H 原子因反应而消耗的速率为 $k_r N^2$ 。

2.3 写出 N 的变化速率方程，其中应包括吸附、脱附和反应。假定体系处于稳态，求出 N 的值。

2.4 计算该模型中每个尘埃粒子生成 H₂ 的速率。

模型 B

模型 B 尝试分析尘埃粒子上有 0、1 或 2 个 H 原子的概率。这三种状态通过以下反应示意图相互联系。假定同时吸附的原子数不超过 2 个。



x_0 、 x_1 和 x_2 分别为处于状态 0、1 或 2 的尘埃粒子所占的分数。在下列动力学分析中，这些分数可以按照浓度的方式处理。对于处于状态 m 、所占分数为 x_m 的体系，三种可能过程的速率为

吸附 ($m \rightarrow m + 1$): 速率 = $k_a[\text{H}]x_m$

脱附 ($m \rightarrow m - 1$): 速率 = $k_d m x_m$

反应 ($m \rightarrow m - 2$): 速率 = $\frac{1}{2} k_r m(m - 1)x_m$

2.5 写出分数 x_0 、 x_1 和 x_2 的变化速率 dx_m/dt 的方程。

2.6 假定体系处于稳态，利用上述速率方程求出比值 x_2/x_1 和 x_1/x_0 的表达式，并计算这些比值。

2.7 计算稳态分数 x_0 、 x_1 和 x_2 。

[如果未能求出 2.6 中的比值，请使用 $x_2/x_1 = a$ 和 $x_1/x_0 = b$ ，并以代数形式给出结果。]

2.8 计算该模型中每个尘埃粒子生成 H_2 的速率。

2.9 目前尚无法通过实验测量该反应的速率，但最新的计算机模拟给出的速率值为 $9.4 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ 。在这些条件下，以下哪些陈述适用于各模型？请在你认为合适的所有方框中作标记。

陈述	模型 A	模型 B	两种模型均不适用
决速步骤是 H 原子的吸附。			
决速步骤是 H_2 分子的脱附。			
决速步骤是 H 原子在表面的双分子反应。			
决速步骤是第二个 H 原子的吸附。			
隐含地假定无论吸附原子数为多少都能发生反应，会导致显著误差（相差至少两倍）。			
将粒子上吸附的原子数限制为最多 2 个，会导致显著误差（相差至少两倍）。			

题目译自官方英文原文。

答案

令 $F = k_a[\text{H}]$ 。分子产物为氢气， H_2 ，SMILES 为 $[\text{H}][\text{H}]$ 。以下所有生成速率均以每个尘埃粒子计。

- 2.1: $F = 1.4 \times 10^{-4} \text{ 个原子 s}^{-1}$ 。

- 2.2: 平均吸附原子数为 $N = 7.4 \times 10^{-2}$ 。
- 2.3: $\frac{dN}{dt} = F - k_d N - k_r N^2$, 由此得到平均吸附原子数为 $N = 5.2 \times 10^{-5}$ 。
- 2.4: $R_A = \frac{1}{2} k_r N^2 = 7.0 \times 10^{-5}$ 个分子 s^{-1} 。
- 2.5:

$$\begin{aligned}\frac{dx_0}{dt} &= -F x_0 + k_d x_1 + k_r x_2, \\ \frac{dx_1}{dt} &= F x_0 - (F + k_d) x_1 + 2k_d x_2, \\ \frac{dx_2}{dt} &= F x_1 - (2k_d + k_r) x_2.\end{aligned}$$

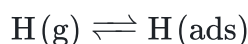
- 2.6:

$$\frac{x_2}{x_1} = \frac{F}{2k_d + k_r} = 2.7 \times 10^{-9}, \quad \frac{x_1}{x_0} = \frac{F(2k_d + k_r)}{k_d(2k_d + k_r) + k_r F} = 6.9 \times 10^{-2}.$$

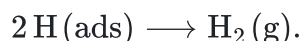
- 2.7: $x_0 \simeq 0.936, \quad x_1 \simeq 0.064, \quad x_2 \simeq 1.8 \times 10^{-10}$ 。
- 2.8: $R_B = k_r x_2 = 9.0 \times 10^{-6}$ 个分子 s^{-1} 。
- 2.9: 按题目所列顺序: **A; 两者均不适用; 两者均不适用; B; A; 两者均不适用**, 这里区分了总体的吸附供给与第二个原子的吸附。若对第一条陈述作较宽泛的理解, 该项也可以勾选 **B**, 因为第二个原子的吸附本身也是一个 **H** 原子的吸附。

解答

原子氢 **H** 的 SMILES 为 **[H]**。配平后的表面过程为



以及包含分子产物迅速释放在内的过程:



这里“ads”表示吸附在尘埃上; SMILES 未表示与表面的结合。

2.1

每个粒子的吸附速率为

$$F = k_a [\text{H}] = (1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}) (10 \text{ cm}^{-3}).$$

因此

$$F = 1.4 \times 10^{-4} \text{ 个 H 原子每粒子每秒.}$$

2.2

仅考虑吸附和脱附时,

$$\frac{dN}{dt} = F - k_d N.$$

在稳态下, 吸附与脱附相平衡:

$$N = \frac{F}{k_d} = \frac{1.4 \times 10^{-4}}{1.9 \times 10^{-3}} = 0.073684 \dots$$

因此,

$$N = 7.4 \times 10^{-2} \text{ 个原子每粒子.}$$

这是对粒子群体或时间取的平均值; 单个粒子上的原子数为整数。

2.3

题目将 $k_r N^2$ 定义为反应消耗原子的速率。因此

$$\frac{dN}{dt} = F - k_d N - k_r N^2.$$

由稳态条件得到

$$k_r N^2 + k_d N - F = 0.$$

只有非负根具有物理意义:

$$N = \frac{\sqrt{k_d^2 + 4k_r F} - k_d}{2k_r}.$$

代入数值得到

$$N = \frac{\sqrt{(1.9 \times 10^{-3})^2 + 4(5.1 \times 10^4)(1.4 \times 10^{-4})} - 1.9 \times 10^{-3}}{2(5.1 \times 10^4)} = 5.2375 \times 10^{-5}.$$

因此

$$N = 5.2 \times 10^{-5} \text{ 个原子每粒子.}$$

2.4

每生成一个分子消耗两个原子, 因此分子生成速率为原子消耗速率的一半:

$$R_A = \frac{1}{2} k_r N^2.$$

使用未经舍入的 N 值,

$$R_A = \frac{1}{2} (5.1 \times 10^4) (5.2375 \times 10^{-5})^2 = 6.9950 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}.$$

因此,

$$R_A = 7.0 \times 10^{-5} \text{ 个分子每粒子每秒.}$$

稳态下的原子数平衡可用于检验:

$$2R_A = F - k_d N.$$

2.5

各状态转变的速率为

状态转变	速率
$0 \rightarrow 1$, 吸附	Fx_0
$1 \rightarrow 0$, 脱附	$k_d x_1$
$1 \rightarrow 2$, 吸附	Fx_1
$2 \rightarrow 1$, 脱附	$2k_d x_2$

状态转变	速率
$2 \rightarrow 0$, 反应	$k_r x_2$

从状态 2 脱附的速率中出现因子 2，是因为两个原子中的任意一个都可以脱附。对于状态 2 中的反应，

$$\frac{1}{2}k_r m(m-1)x_m = \frac{1}{2}k_r(2)(1)x_2 = k_r x_2.$$

由于规定最多只能吸附两个原子，处于状态 2 时不能再发生吸附。对每种状态，用流入通量减去流出通量，得到

$$\begin{aligned}\frac{dx_0}{dt} &= -Fx_0 + k_d x_1 + k_r x_2, \\ \frac{dx_1}{dt} &= Fx_0 - k_d x_1 - Fx_1 + 2k_d x_2, \\ \frac{dx_2}{dt} &= Fx_1 - 2k_d x_2 - k_r x_2.\end{aligned}$$

三式之和为零，符合总分数守恒的要求：

$$\frac{d}{dt}(x_0 + x_1 + x_2) = 0.$$

2.6

在稳态下，由 x_2 的方程得到

$$Fx_1 = (2k_d + k_r)x_2.$$

因此，

$$a \equiv \frac{x_2}{x_1} = \frac{F}{2k_d + k_r} = \frac{1.4 \times 10^{-4}}{2(1.9 \times 10^{-3}) + 5.1 \times 10^4} = 2.74510 \times 10^{-9}.$$

于是

$$\frac{x_2}{x_1} = 2.7 \times 10^{-9}.$$

由 x_0 的稳态方程得到

$$Fx_0 = k_d x_1 + k_r x_2 = (k_d + k_r a)x_1.$$

因此，

$$b \equiv \frac{x_1}{x_0} = \frac{F}{k_d + k_r a} = \frac{F(2k_d + k_r)}{k_d(2k_d + k_r) + k_r F}.$$

数值上，

$$b = 0.06862745 \dots,$$

所以

$$\frac{x_1}{x_0} = 6.9 \times 10^{-2}.$$

2.7

这些分数满足

$$x_0 + x_1 + x_2 = 1, \quad x_1 = bx_0, \quad x_2 = abx_0.$$

由此可得

$$x_0 = \frac{1}{1+b+ab}, \quad x_1 = \frac{b}{1+b+ab}, \quad x_2 = \frac{ab}{1+b+ab}.$$

使用未经舍入的比值,

$$x_0 = 0.935779816\dots, \quad x_1 = 0.064220184\dots, \quad x_2 = 1.7629069 \times 10^{-10}.$$

因此

$$x_0 \simeq 0.936, \quad x_1 \simeq 0.064, \quad x_2 \simeq 1.8 \times 10^{-10}.$$

x_2 极小, 反映出粒子上同时存在两个原子的状态寿命极短。

2.8

每次 $2 \rightarrow 0$ 反应生成一个分子。该状态转变的速率已经按分子生成事件计数, 因此

$$R_B = k_r x_2.$$

于是,

$$R_B = (5.1 \times 10^4)(1.7629069 \times 10^{-10}) = 8.990825 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1},$$

即

$$R_B = 9.0 \times 10^{-6} \text{ 个分子每粒子每秒}.$$

相应的原子数平衡为

$$F(x_0 + x_1) = k_d(x_1 + 2x_2) + 2R_B,$$

计算得到的各分数满足此式。

2.9

区分总体的吸附供给与特定的第二个原子的到达, 可得到以下勾选结果。

陈述	模型 A	模型 B	两种模型均不适用
H 原子的吸附是决速步骤。	✓		
H ₂ 分子的脱附是决速步骤。			✓
表面双分子反应是决速步骤。			✓
第二个 H 原子的吸附是决速步骤。		✓	
允许反应在不考虑吸附原子数的情况下发生, 会导致至少两倍的误差。	✓		
将吸附原子数限制为最多两个, 会导致至少两倍的误差。			✓

对于**模型 A**, 脱附移除原子的速率仅为

$$k_d N = (1.9 \times 10^{-3})(5.2375 \times 10^{-5}) = 9.95 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1},$$

与 $F = 1.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 相比可以忽略。因此, 在该模型中, 几乎每个到达的原子都会被消耗:

$$R_A \simeq \frac{F}{2}.$$

吸附供给控制着生成速率。

对于**模型 B**, 仅有一个原子的粒子通常在另一个原子到达之前就失去了原有的原子。相关的平均时间为

$$\tau_{\text{arrival}} = \frac{1}{F} \simeq 7.1 \times 10^3 \text{ s}, \quad \tau_{\text{desorption}} = \frac{1}{k_d} \simeq 5.3 \times 10^2 \text{ s}.$$

第二个原子在第一个原子脱附之前到达的概率为

$$\frac{F}{F + k_d} = 0.0686 \simeq 6.9\%.$$

一旦两个原子同时存在，它们的反应就极其迅速：

$$\tau_{\text{reaction}} = \frac{1}{k_r} \simeq 2.0 \times 10^{-5} \text{ s}.$$

因此，关键的慢事件是在第一个原子仍留在粒子上时吸附第二个原子。事实上，由于 k_r 很大，

$$R_B \simeq Fx_1 \simeq \frac{F^2}{k_d + 2F}.$$

在两种模型中，表面反应都很快，而且题目明确假定新生成的分子迅速脱附。这两个过程都不是决速步骤。

最后，与给定的模拟速率比较，得到

$$\frac{R_A}{R_{\text{sim}}} = \frac{6.9950 \times 10^{-5}}{9.4 \times 10^{-6}} = 7.44,$$

而

$$\frac{R_B}{R_{\text{sim}}} = \frac{8.9908 \times 10^{-6}}{9.4 \times 10^{-6}} = 0.956.$$

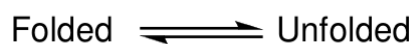
模型 A 将生成速率高估为约 **7.4 倍**。平均占据数为非整数是合理的，但使用 N^2 无法体现两个原子必须同时存在于同一粒子上的要求。模型 B 则明确落实了这一要求。

模型 B 的结果仅比模拟值**低约 4.4%**。因此，在这些条件下，其最多两个原子的限制并未产生接近两倍的误差。

解答已与官方解答核对。

题目 3：蛋白质折叠

许多小分子蛋白质的去折叠反应可用以下平衡表示：



可以假设蛋白质折叠反应是一步反应。此平衡的位置随温度而变化；熔解温度 T_m 定义为一半分子处于去折叠态、另一半分子处于折叠态时的温度。

在 58 至 66 ° C 的温度范围内，测量浓度为 1.0 μM ($\text{M} = \text{mol dm}^{-3}$) 的胰凝乳蛋白酶抑制剂 2 (CI2) 蛋白质样品在 356 nm 波长处的荧光信号强度随温度的变化：

温度 / ° C	58	60	62	64	66
荧光强度 (任意单位)	27	30	34	37	40

对于浓度为 1.0 μM 、所有蛋白质分子均处于折叠态的样品，其在 356 nm 处的荧光信号为 21 个单位。对于浓度为 1.0 μM 、所有蛋白质分子均处于去折叠态的样品，其荧光信号为 43 个单位。

3.1 假设每种形态产生的荧光强度与其浓度成正比，计算各温度下去折叠态分子所占的分数 x 。

3.2 给出用 x 表示平衡常数 K 的表达式，并据此计算各温度下的 K 值。

3.3 估算该蛋白质的 T_m 值（精确至 1°C ）。

假设蛋白质去折叠反应的 ΔH° 和 ΔS° 值不随温度变化，则：

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + C$$

其中 C 为常数。

3.4 绘制适当的图，并据此确定蛋白质去折叠反应的 ΔH° 和 ΔS° 值。

[如果未能计算出 ΔH° 和 ΔS° 的值，则在本题后续部分中使用以下不正确的数值：

$$\Delta H^\circ = 130 \text{ kJ mol}^{-1}; \Delta S^\circ = 250 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}。]$$

3.5 计算 25°C 时去折叠反应的平衡常数。

[如果未能计算出 K 值，则在本题后续部分中使用以下不正确的数值： $K = 3.6 \cdot 10^{-6}$]

让去折叠态蛋白质样品重新折叠（通常通过改变溶液的 pH 来实现），并跟踪测量荧光强度，即可确定 Cl2 蛋白质折叠反应的一级反应速率常数。在 25°C 下，让浓度为 $1.0 \mu\text{M}$ 的去折叠态 Cl2 样品重新折叠，并测量蛋白质浓度：

时间 / ms	0	10	20	30	40
浓度 / μM	1	0.64	0.36	0.23	0.14

3.6 绘制适当的图，并据此确定 25°C 时蛋白质折叠反应的速率常数 k_f 。

[如果未能计算出 k_f 值，则在本题后续部分中使用以下不正确的数值： $k_f = 60 \text{ s}^{-1}$ 。]

3.7 确定 25°C 时蛋白质去折叠反应的速率常数 k_u 。

3.8 在 20°C 时，蛋白质折叠反应的速率常数为 33 s^{-1} 。计算蛋白质折叠反应的活化能。

题目译自官方英文原文。

答案

- 3.1 在 $58, 60, 62, 64, 66^\circ\text{C}$ 时，分别为：

$$x = 0.273, 0.409, 0.591, 0.727, 0.864.$$

- 3.2

$$K = \frac{x}{1-x}$$

按相同的温度顺序，得到

$$K = 0.375, 0.692, 1.44, 2.67, 6.33.$$

- 3.3 $T_m \approx 61^\circ\text{C}$ 。

- 3.4 绘制 $\ln K$ 对 $1/T$ 的图:

$$\Delta H^\circ \approx +327 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta S^\circ \approx +978 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

- 3.5 $K(25^\circ\text{C}) \approx 7.0 \times 10^{-7}$ 。

- 3.6 绘制 $\ln([U]_t/[U]_0)$ 对时间的图:

$$k_f \approx 49.6 \text{ s}^{-1} \approx 50 \text{ s}^{-1}.$$

- 3.7 $k_u \approx 3.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 。

- 3.8 $E_a \approx 59 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，若采用从图上取整得到的 $k_f = 50 \text{ s}^{-1}$ ，则约为 60 kJ mol^{-1} 。

解答

用 F 和 U 分别表示折叠态和去折叠态的胰凝乳蛋白酶抑制剂 2 (CI2)。它们是同一种蛋白质的不同构象状态。题目未提供其氨基酸序列，因此无法根据这些数据给出该分子的 SMILES；普通的 SMILES 也无法描述其折叠态与去折叠态构象之间的区别。

下列数值结果均通过对全部五个数据点进行最小二乘直线拟合得到，后续计算保留未经舍入的拟合参数。取 $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 。

3.1 — 去折叠态分子的分

若去折叠态分子的分数为 x ，则折叠态分子的分数为 $1 - x$ 。由于各形态对荧光的贡献与其浓度成正比，且具有加和性，测得的强度 I 为

$$I = 21(1 - x) + 43x = 21 + 22x.$$

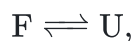
因此，

$$x = \frac{I - 21}{22}.$$

温度 / °C	I	x
58	27	$6/22 = 0.2727$
60	30	$9/22 = 0.4091$
62	34	$13/22 = 0.5909$
64	37	$16/22 = 0.7273$
66	40	$19/22 = 0.8636$

3.2 — 平衡常数

对于去折叠平衡，采用上文定义的状态符号，



其平衡常数为

$$K = \frac{[U]}{[F]}.$$

将蛋白质的总浓度记为 c_{tot} ，则

$$[U] = xc_{\text{tot}}, \quad [F] = (1 - x)c_{\text{tot}},$$

所以

$$K = \frac{x}{1-x} = \frac{I-21}{43-I}.$$

温度 / ° C	K
58	$6/16 = 0.375$
60	$9/13 = 0.6923$
62	$13/9 = 1.4444$
64	$16/6 = 2.6667$
66	$19/3 = 6.3333$

这些平衡常数均为无量纲量。

3.3 — 熔解温度

在熔解温度下,

$$x = \frac{1}{2}, \quad K = 1.$$

相应的荧光强度为

$$I_m = \frac{21 + 43}{2} = 32.$$

该值介于 60 ° C 时的强度 30 与 62 ° C 时的强度 34 之间。通过线性插值得到

$$T_m = 60 + \frac{32 - 30}{34 - 30}(62 - 60) = 61^\circ\text{C}.$$

因此, 精确至整数摄氏度,

$$T_m = 61^\circ\text{C}.$$

3.4 — 去折叠的焓变和熵变

由热力学关系式

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

和

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

得到

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R}.$$

因此, 采用绝对温度, 以 $\ln K$ 为纵坐标, 以 $1/T$ 为横坐标 (单位为 K^{-1}) 作图。

T / K	$1/T / \text{K}^{-1}$	$\ln K$
331.15	0.00301978	-0.98083
333.15	0.00300165	-0.36772
335.15	0.00298374	0.36772
337.15	0.00296604	0.98083
339.15	0.00294855	1.84583

各数据点近似位于一条下降的直线上。最小二乘拟合得到

$$\ln K = - (3.93049 \times 10^4 \text{ K}) \frac{1}{T} + 117.65318.$$

斜率为 $-\Delta H^\circ/R$, 所以

$$\Delta H^\circ = -R(\text{斜率}) \approx (8.314)(3.93049 \times 10^4) \text{ J mol}^{-1}.$$

因此,

$$\boxed{\Delta H^\circ \approx +327 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

截距为 $C = \Delta S^\circ/R$, 由此得到

$$\Delta S^\circ = RC \approx (8.314)(117.65318) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1},$$

因此

$$\boxed{\Delta S^\circ \approx +978 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}.$$

去折叠过程吸热, 且标准熵变为正。为检验结果的一致性, 由拟合直线得到

$$T_m = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} \approx 334.07 \text{ K} = 60.92^\circ\text{C},$$

与 3.3 部分的结果一致。

3.5 — 25 ° C 时的平衡常数

在 25 °C 时,

$$T = 298.15 \text{ K}.$$

直接使用拟合方程可避免外推过程中的舍入误差:

$$\ln K = -\frac{39304.939}{298.15} + 117.65318 = -14.1762.$$

因此,

$$K = e^{-14.1762} = 6.97 \times 10^{-7},$$

所以

$$\boxed{K(25^\circ\text{C}) \approx 7.0 \times 10^{-7}}.$$

平衡强烈偏向折叠态蛋白质。

3.6 — 折叠速率常数

动力学数据表中逐渐减小的浓度指的是去折叠态蛋白质的浓度。由于 25 ° C 时平衡状态下去折叠态分子的分数仅为

$$x_{\text{eq}} = \frac{K}{1 + K} \approx 7.0 \times 10^{-7},$$

因此在这些测量过程中, 逆向的去折叠反应可以忽略。故一级折叠反应的速率方程为

$$-\frac{d[U]}{dt} = k_f[U].$$

积分得到

$$[U]_t = [U]_0 e^{-k_f t},$$

或

$$\ln \left(\frac{[U]_t}{[U]_0} \right) = -k_f t.$$

以 $\ln([U]_t/[U]_0)$ 为纵坐标, 以 t 为横坐标 (单位为秒) 作图。

t / s	$[U]_t/[U]_0$	$\ln([U]_t/[U]_0)$
0.000	1.00	0.00000
0.010	0.64	-0.44629
0.020	0.36	-1.02165
0.030	0.23	-1.46968
0.040	0.14	-1.96611

图像近似为一条通过原点、斜率为负的直线。最小二乘拟合得到

$$\ln \left(\frac{[U]_t}{[U]_0} \right) = 0.01038 - (49.556 \text{ s}^{-1})t.$$

由此,

$$k_f = 49.6 \text{ s}^{-1} \approx 50 \text{ s}^{-1}.$$

若对可逆反应进行精确处理, 应在取对数前减去平衡浓度, 此时衰减常数为 $k_f + k_u$ 。在这些数据的精度范围内, 该修正可以忽略。

3.7 去折叠速率常数

在平衡时, 去折叠速率与折叠速率相等:

$$k_u[F]_{\text{eq}} = k_f[U]_{\text{eq}}.$$

因此,

$$\frac{k_u}{k_f} = \frac{[U]_{\text{eq}}}{[F]_{\text{eq}}} = K,$$

所以

$$k_u = Kk_f.$$

使用未经舍入的结果,

$$k_u = (6.9718 \times 10^{-7})(49.556 \text{ s}^{-1}) = 3.4549 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}.$$

因此,

$$k_u \approx 3.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}.$$

3.8 折叠反应的活化能

阿伦尼乌斯方程为

$$k_f = Ae^{-E_a/(RT)}.$$

假设在此温度区间内指前因子不变, 则

$$\ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

这里,

$$T_1 = 293.15 \text{ K}, \quad k_1 = 33 \text{ s}^{-1}, \\ T_2 = 298.15 \text{ K}, \quad k_2 = 49.556 \text{ s}^{-1}.$$

因此,

$$E_a = \frac{R \ln(k_2/k_1)}{1/T_1 - 1/T_2} = \frac{(8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \ln(49.556/33)}{(1/293.15 - 1/298.15) \text{ K}^{-1}}.$$

由此得到

$$E_a \approx 5.91 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1},$$

或

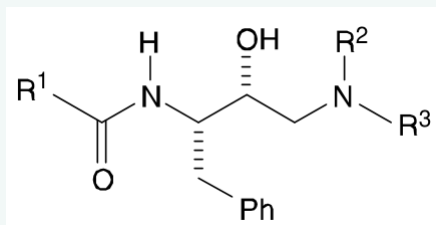
$$E_a \approx 59 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

使用从图上取整得到的 $k_f = 50 \text{ s}^{-1}$, 结果约为 60 kJ mol^{-1} , 与作图法的精度相符。

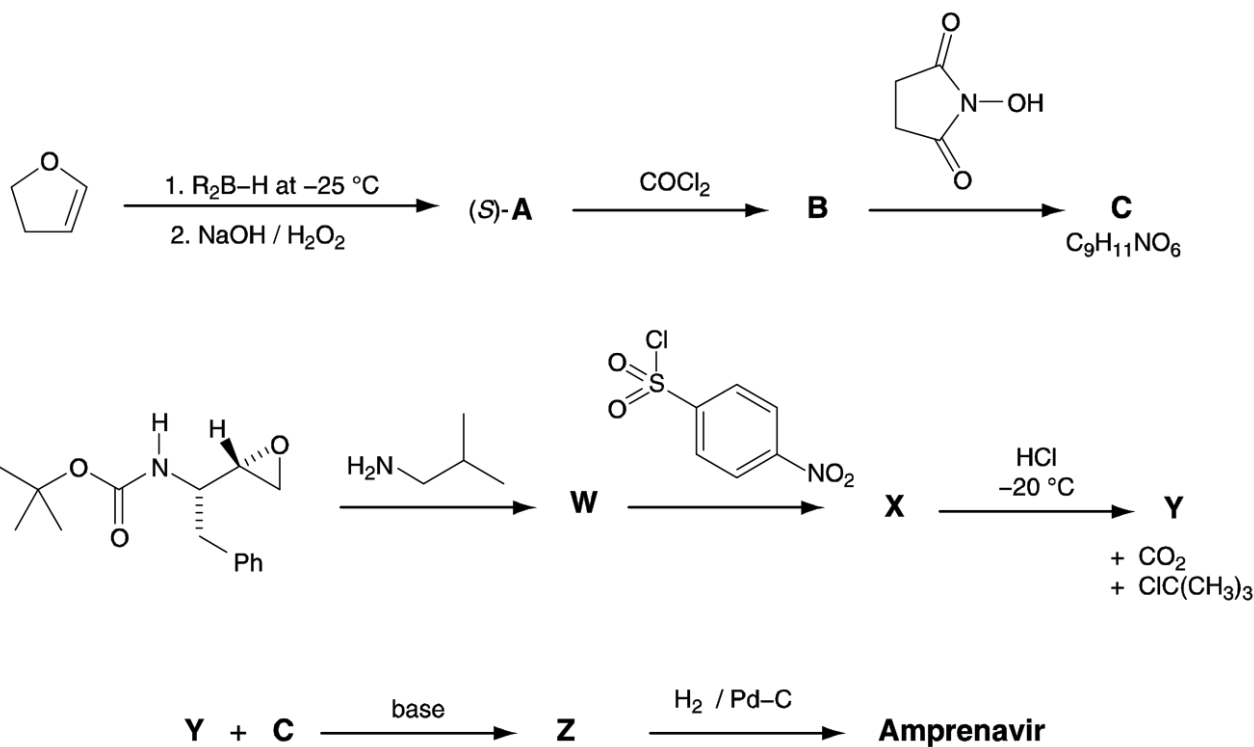
解答已与官方解答核对。

题目 4: 安普那韦的合成

一类称为 *蛋白酶抑制剂* 的抗 HIV 药物, 通过阻断宿主细胞内参与病毒组装的一种酶的活性位点发挥作用。两种成功的药物——沙奎那韦和安普那韦——含有下图所示的结构单元, 该结构单元可模拟酶内的过渡态。在此结构中, R^1 、 R^2 和 R^3 可代表除氢以外的任何原子或基团。



安普那韦可按下列汇聚式合成路线制备。



第一步中使用的试剂 R_2B-H 具有手性。

生成的产物 **A** 为 (*S*)-对映异构体。

安普那韦的 ^1H NMR 谱中有三个信号在与 D_2O 振荡后消失: δ 4.2 (2H)、 δ 4.9 (1H) 和 δ 5.1 (1H)。

4.1 推测下列物质的结构:

- 中间体 **A**、**B**、**C**、**W**、**X**、**Y** 和 **Z**,
- 安普那韦。

答案应清楚地表示每个手性中心的立体化学构型。

题目译自官方英文原文。

答案

- 4.1(a), **A** — (3*S*)-四氢呋喃-3-醇。
O[C@@H]1COCC1
- 4.1(a), **B** — 氯甲酸 (3*S*)-四氢呋喃-3-基酯。
O=C(Cl)O[C@@H]1COCC1
- 4.1(a), **C** — 碳酸 N-琥珀酰亚胺基 (3*S*)-四氢呋喃-3-基酯, 即 **A** 的活化碳酸酯。
O=C(ON1C(=O)CCC1=O)O[C@@H]1COCC1
- 4.1(a), **W** — [(2*S*,3*R*)-3-羟基-4-[(2-甲基丙基)氨基]-1-苯基丁烷-2-基]氨基甲酸叔丁酯。
CC(C)(C)OC(=O)N[C@H](C1CCCC1)[C@H](O)CNCC(C)C

- 4.1(a), X — [(2*S*,3*R*)-3-羟基-4-[(2-甲基丙基)(4-硝基苯磺酰基)氨基]-1-苯基丁烷-2-基]氨基甲酸叔丁酯。
CC(C)(C)OC(=O)N[C@@H](Cc1ccccc1)[C@H](O)CN(CC(C)C)S(=O)(=O)c1ccc([N+](=O)[O-])cc1
- 4.1(a), Y — N-[(2*R*,3*S*)-3-氨基-2-羟基-4-苯基丁基]-N-(2-甲基丙基)-4-硝基苯磺酰胺, 以游离碱形式表示。
N[C@@H](Cc1ccccc1)[C@H](O)CN(CC(C)C)S(=O)(=O)c1ccc([N+](=O)[O-])cc1
- 4.1(a), Z — [(2*S*,3*R*)-3-羟基-4-[(2-甲基丙基)(4-硝基苯磺酰基)氨基]-1-苯基丁烷-2-基]氨基甲酸 (3*S*)-四氢呋喃-3-基酯。
O=C(O[C@@H]1COCC1)N[C@@H](Cc1ccccc1)[C@H](O)CN(CC(C)C)S(=O)(=O)c1ccc([N+](=O)[O-])cc1
- 4.1(b), 安普那韦 — Z 的 4-氨基类似物。其四氢呋喃环上的手性中心为 (3*S*) 构型; 从与苯基相连的亚甲基开始编号, 其氨基醇链的构型为 (2*S*,3*R*)。
O=C(O[C@@H]1COCC1)N[C@@H](Cc1ccccc1)[C@H](O)CN(CC(C)C)S(=O)(=O)c1ccc(N)cc1

解答

4.1(a): 中间体的确定

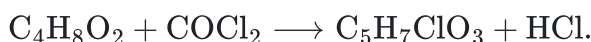
A: 不对称硼氢化-氧化。

起始烯烃为 2,3-二氢呋喃, C1COC=C1。硼氢化使硼加到离环上氧原子较远的烯碳原子上, 而氢加到与该氧原子相邻的碳原子上。氧化将碳-硼键转化为碳-氧键, 同时保持构型不变。

因此, 产物为四氢呋喃-3-醇。题目指明生成的是 (*S*)-对映异构体, 由此确定 A 为 (3*S*)-四氢呋喃-3-醇。

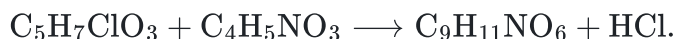
B 和 C: 活化碳酸酯的形成。

A 的醇羟基氧原子进攻光气, O=C(Cl)Cl, 置换出氯离子, 生成氯甲酸酯 B:

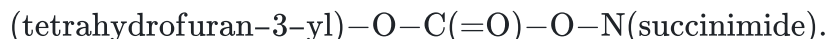


这里氯化氢的 SMILES 为 Cl。手性碳原子不受影响, 因此 B 保持 (3*S*) 构型。

下一步的试剂为 N-羟基琥珀酰亚胺, ON1C(=O)CCC1=O。其羟基氧原子取代 B 中剩余的氯, 生成活化碳酸酯 C:



因此, C 含有以下连接结构



其分子式恰为题目给出的 C9H11NO6。同样, 反应发生在羰基碳原子上, 因此四氢呋喃环上的手性中心仍保持 (3*S*) 构型。

W: 区域选择性环氧开环。

起始环氧化物为 [(1*S*)-1-[(2*S*)-环氧乙烷-2-基]-2-苯基乙基]氨基甲酸叔丁酯:



亲核试剂为 **2-甲基丙烷-1-胺（异丁胺）**，CC(C)CN。其氮原子进攻位阻较小的末端环氧碳原子。该碳原子上的碳-氧键断裂，随后经质子转移，形成 **W** 中的醇羟基和仲胺：



对于各结构共有的四碳链，从与苯基相连的亚甲基开始编号：C2 连有受保护的氨基，C3 连有新形成的羟基。

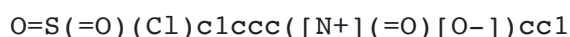
两个已有的手性中心均未发生空间构型反转。然而，取代的环氧碳原子的构型描述符由 *S* 变为 *R*，因为其 CIP 优先次序发生了变化：

在取代的环氧碳原子处	开环后，在醇羟基所连的碳原子处
1：氧原子	1：羟基氧原子
2：末端环氧碳原子，其下一层原子为 O, H, H	2：相邻的连有氨基的碳原子，其下一层原子为 N, C, H
3：相邻的连有氨基的碳原子，其下一层原子为 N, C, H	3：末端氨基甲基的碳原子，其下一层原子为 N, H, H
4：氢原子	4：氢原子

优先次序 2 和 3 的互换使构型描述符发生变化，而空间构型并未改变。因此，**W** 具有所要求的 (*2S*, *3R*) 构型。

X：磺酰胺的形成。

所用试剂为 **4-硝基苯磺酰氯**：



W 的脂肪族仲胺进攻硫原子，并置换出氯离子。该氮原子的亲核性强于氨基甲酸酯的氮原子或醇羟基的氧原子。其 N-H 上的氢被 4-硝基苯磺酰基取代，生成叔磺酰胺 **X**：

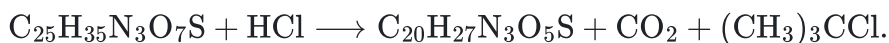


羟基和两个碳原子的构型均保持不变。

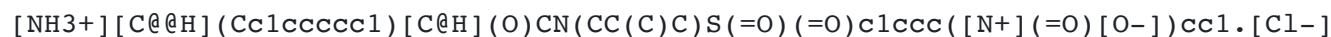
Y：Boc 保护基的脱除。

氯化氢脱除叔丁氧羰基（Boc），使伯氨基显露出来。题目指定的副产物为**二氧化碳**，O=C=O，以及 **2-氯-2-甲基丙烷（叔丁基氯）**，CC(C)(C)Cl。

将 **Y** 写成中性游离碱形式，可得配平的反应方程式：



在氯化氢过量时，伯氨基发生质子化。相应的 **Y** 的**盐酸盐**为：



下一步中的碱使胺能够参与偶联。两个手性中心均不发生变化。**Y** 的磺酰胺名称中的 (*2R*, *3S*) 描述符，仅仅是由于从相反的一端对其侧链进行编号。

Z：两个合成片段的偶联。

Y 的伯氨基进攻 **C** 的碳酸酯羰基。四面体中间体分解，脱去源自 N-羟基琥珀酰亚胺的离去基团，形成氨基甲酸酯 **Z**：

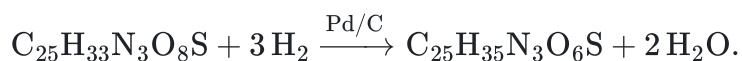


氨基优先于醇羟基发生酰化。因此，产物保留了一个游离羟基，并形成了将氨基醇链与 (*3S*)-四氢呋喃片段连接起来的结构。

三个手性中心的构型均保持不变：氨基醇链中为 (*2S*, *3R*)，四氢呋喃环中为 (*3S*)。

4.1(b): 安普那韦的生成与确定

催化氢化将 **Z** 的对位硝基还原为氨基：



氢气的 SMILES 为 [H][H]，水的 SMILES 为 o。没有任何手性碳原子发生改变，得到上述安普那韦结构。

产物恰好含有四个可交换氢：

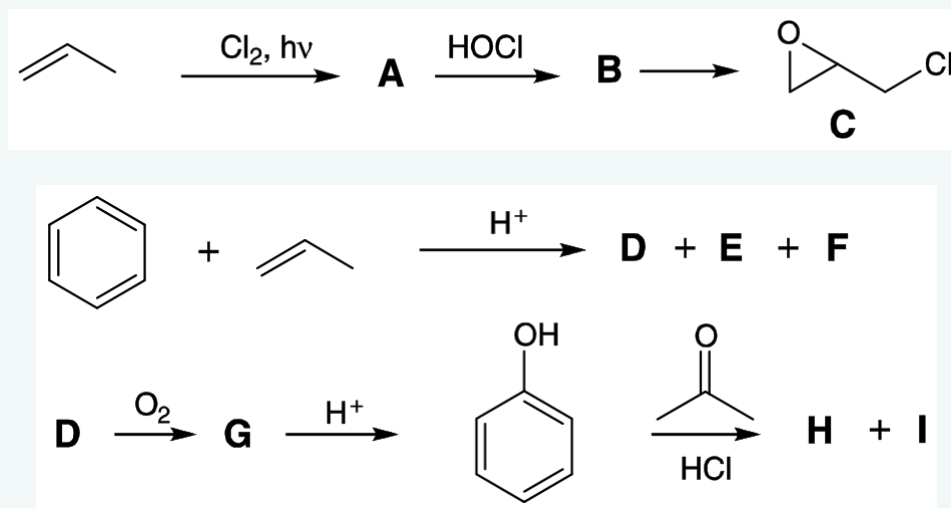
- 芳环上的 NH_2 基团对应 $\delta 4.2$ 处的 2H 信号。
- 醇羟基 OH 和氨基甲酸酯的 NH 对应 $\delta 4.9$ 和 $\delta 5.1$ 处的两个 1H 信号。
- 磺酰胺氮原子上没有氢。

为确定结构，无需对这两个单质子信号逐一归属；题述交换实验表明它们分别来自 OH 和 NH。它们经 D_2O 处理后消失，与所推测的产物相符。

结果已与主办方公布的官方答案核对。

题目 5：环氧树脂

环氧树脂的合成在全球范围内是一个产值达数十亿美元的产业。环氧树脂是由双环氧化合物与二胺反应合成的高性能胶黏剂。双环氧化合物由 **H** 与环氧氯丙烷 **C** 制得。化合物 **C** 和 **H** 可按下列路线合成。



环氧氯丙烷 **C** 的合成始于丙烯与氯气在光照下的反应。

5.1 画出 **A** 和 **B** 的结构。

5.2 写出一种适合将 **B** 转化为环氧氯丙烷 **C** 的试剂的化学式。

H 的合成始于苯与丙烯在酸催化剂存在下的反应，该反应生成主要产物 **D**，以及少量产物 **E** 和 **F**。

5.3 根据下列数据画出 **D**、**E** 和 **F** 的结构：

D：元素组成：C 89.94 %，H 10.06 %； ^{13}C 核磁共振谱中有 6 个信号。

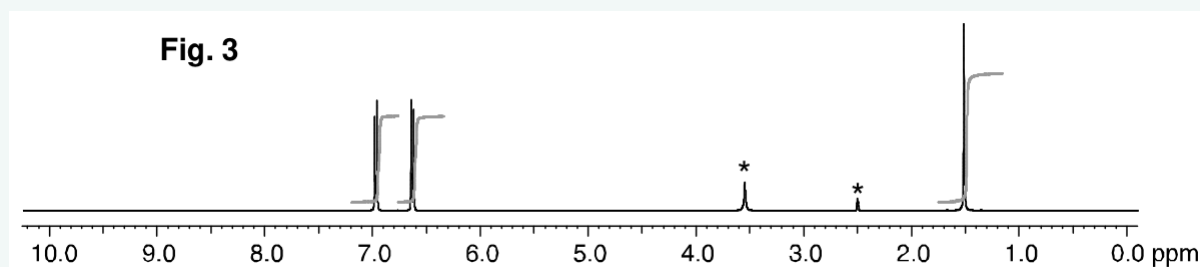
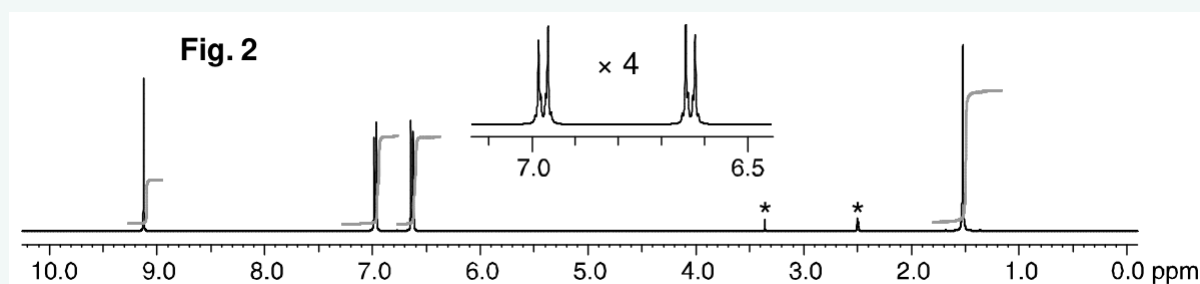
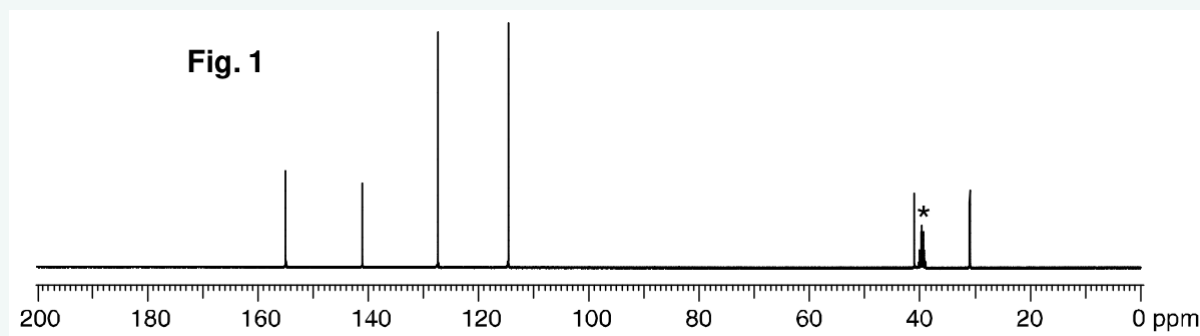
E：元素组成：C 88.82 %，H 11.18 %； ^{13}C 核磁共振谱中有 4 个信号。

F: 元素组成: C 88.82 %, H 11.18 %; ^{13}C 核磁共振谱中有 5 个信号。

向 **D** 的热溶液中鼓入氧气得到 **G**, **G** 经酸处理生成苯酚 (羟基苯) 和丙酮 (2-丙酮)。**G** 使淀粉碘化物试纸由白色变为深蓝色。**G** 的 ^{13}C 核磁共振谱中有 6 个信号, ^1H 核磁共振谱中有以下信号: δ 7.78 (1H, s), 7.45 – 7.22 (5H, m), 1.56 (6H, s); 加入 D_2O 后, $\delta = 7.78$ 处的信号消失。

5.4 画出 **G** 的结构。

苯酚和丙酮经盐酸处理生成化合物 **H**。**H** 的 ^{13}C 核磁共振谱见图 1。图 2 给出了其 ^1H 核磁共振谱, 以及 6.5 – 7.1 ppm 区域放大四倍后的谱图。加入一滴 D_2O 后的 ^1H 核磁共振谱见图 3。溶剂峰以星号 (*) 标出。



5.5 画出 **H** 的结构。

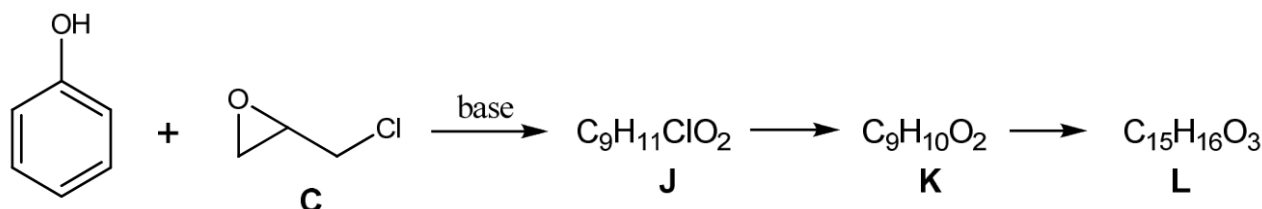
5.6 画出苯酚的一个共振结构, 以解释 **H** 生成时的区域选择性。

苯酚与丙酮反应时还生成另一种化合物 **I**。**I** 的 ^{13}C 核磁共振谱中有 12 个信号。其 ^1H 核磁共振谱中有以下信号:

δ 7.50 – 6.51 (8H, m), 5.19 (1H, s), 4.45 (1H, s), 1.67 (6H, s); 加入 D_2O 后, $\delta = 5.19$ 和 4.45 处的信号消失

5.7 画出 **I** 的一种结构。

过量苯酚与环氧氯丙烷 **C** 在碱存在下反应, 生成化合物 **L**, 其 ^{13}C 核磁共振谱中有 6 个信号。如果在反应完成之前终止反应, 还可以分离出化合物 **J** 和 **K**。化合物 **L** 由化合物 **K** 生成, 而化合物 **K** 由化合物 **J** 生成。



5.8 画出 J、K 和 L 的结构。

用大量过量的环氧氯丙烷 C 和碱处理 H，得到单体双环氧化合物 M。M 不含氯原子或 OH 基团。

5.9 画出 M 的结构。

用少量过量的环氧氯丙烷和碱处理 H，得到 N。N 的形式为：端基 1-[重复单元]_n-端基 2，其中 *n* 约为 10 – 15。N 不含氯原子，每个重复单元含有一个 OH 基团。

5.10 按上述形式画出 N 的结构：

(端基 1-[重复单元]_n-端基 2)。

5.11 画出双环氧化合物 M 与 1,2-乙二胺反应形成的聚合物环氧树脂 O 的重复单元。

题目译自官方英文原文。

答案

在下面的聚合物结构中，[*] 表示连接点，而非实际的原子。定义：

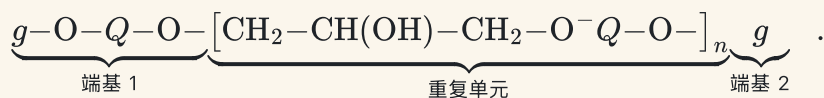
- *Q*: 4,4'-异丙叉二亚苯基, [*]c1ccc(C(C)(C)c2ccc([*])cc2)cc1。每个外部连接点均位于中心 C(CH₃)₂ 基团的对位。
- *g*: 缩水甘油基 (环氧乙烷-2-基甲基), [*]CC1CO1, 通过其环外亚甲基碳原子连接。

这些条件未指定绝对立体化学。因此，手性产物的 SMILES 未指定构型；所指的是外消旋产物或立体异构体混合物。

- 5.1 — A: 氯丙烯, 3-氯-1-丙烯, c=CCCl。B: 1,3-二氯-2-丙醇, OC(CCl)CCl。
- 5.2 — 一种合适的试剂是氢氧化钠, NaOH, [Na+].[OH-]。
- 5.3 — D: 异丙苯 (丙-2-基苯), CC(C)c1ccccc1。E: 1,4-二异丙基苯, CC(C)c1ccc(C(C)C)cc1。F: 1,2-二异丙基苯, CC(C)c1ccccc1C(C)C。
- 5.4 — G: 异丙苯过氧化氢, CC(C)(OO)c1ccccc1。
- 5.5 — H: 双酚 A, 2,2-双(4-羟基苯基)丙烷, CC(C)(c1ccc(O)cc1)c1ccc(O)cc1。
- 5.6 — 苯酚的对位碳负离子、氧鎓离子共振式, [OH+]=C1C=C[CH-]C=C1: 氧带正电荷, 氧的对位碳带负电荷。
- 5.7 — I: 2-(2-羟基苯基)-2-(4-羟基苯基)丙烷, 即双酚 A 的邻位/对位异构体, CC(C)(c1ccccc1O)c1ccc(O)cc1。
- 5.8 — J: 1-氯-3-苯氧基-2-丙醇, OC(CCl)COc1ccccc1。K: 苯基缩水甘油醚, 2-(苯氧基甲基)环氧乙烷, c1ccc(OCC2CO2)cc1。L: 1,3-二苯氧基-2-丙醇, OC(COc1ccccc1)COc1ccccc1。

- 5.9 — M: 双酚 A 二缩水甘油醚 (DGEBA), CC(C)(c1ccc(OCC2CO2)cc1)c1ccc(OCC2CO2)cc1。

- 5.10 — N: 缩水甘油基封端的双酚 A-环氧氯丙烷低聚物,



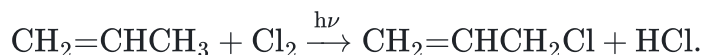
其重复片段的 SMILES 为 [*]CC(O)COc1ccc(C(C)(C)c2ccc(O[*])cc2)cc1。

- 5.11 — O: 1,2-乙二胺固化的 DGEBA 树脂。其开环后的 DGEBA 桥连片段为 [*]CC(O)COc1ccc(C(C)(C)c2ccc(OCC(O)C[*])cc2)cc1。完全反应的二胺连接节点为 [*]N([*])CCN([*])[*], 每个氮原子均与两个这样的桥连片段相连。在剩余 N-H 键进一步反应之前, 最初的线性重复单元为 [*]NCCNCC(O)COc1ccc(C(C)(C)c2ccc(OCC(O)C[*])cc2)cc1。

解答

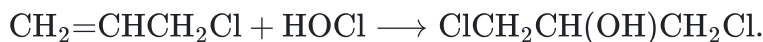
5.1 — 烯丙位氯化与氯醇的形成

丙烯 C=CC 在路线所指的光化学条件下与氯气 ClCl 发生烯丙位取代反应。一个烯丙位氢被取代, 生成 A, 即氯丙烯:



同时生成的副产物为氯化氢 Cl。

随后, 次氯酸 OC1 对双键发生加成。预期生成的主要氯醇产物中, 羟基位于取代程度较高的烯烃碳原子上:



因此, B 具有一个连有羟基的中心碳原子和两个相同的氯甲基。

5.2 — 环氧氯丙烷的形成

氢氧化钠将 B 转化为其醇盐阴离子, 即 1,3-二氯丙-2-醇盐阴离子 [O-]C(CC1)CC1。氧原子在分子内进攻一个相邻的氯甲基碳原子, 取代氯离子 [Cl-], 形成三元环氧环。

产物 C 为环氧氯丙烷, 2-(氯甲基)环氧乙烷, ClCC1CO1。配平后的总反应方程式为



其他产物为氯化钠 [Na+].[Cl-] 和水 O。B 的两个等价氯甲基使反应生成外消旋的 C。

5.3 — 烷基苯的鉴定

采用碳和氢的标准原子摩尔质量, 分别为 12.01 g mol^{-1} 和 1.008 g mol^{-1} , 对于 100.00 g 样品, 可得:

化合物	碳原子的物质的量	氢原子的物质的量	H:C 原子数比
D	$89.94/12.01 = 7.489 \text{ mol}$	$10.06/1.008 = 9.980 \text{ mol}$	1.333
E, F	$88.82/12.01 = 7.396 \text{ mol}$	$11.18/1.008 = 11.09 \text{ mol}$	1.500

用 k 个丙烯分子对苯 c1ccccc1 进行烷基化, 得到的分子式为

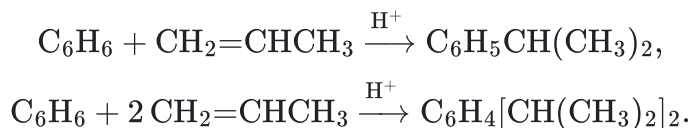


因此,

$$\frac{6+6k}{6+3k} = \begin{cases} 4/3 & \Rightarrow k=1, \\ 3/2 & \Rightarrow k=2. \end{cases}$$

所以 **D** 为 C_9H_{12} , 而 **E** 和 **F** 为 $C_{12}H_{18}$ 。

酸催化剂用氢离子 $[H^+]$ 表示。丙烯质子化后生成仲异丙基亲电试剂, 可表示为**丙-2-基正离子** $C[CH^+]C$ 。因此, 芳香亲电取代反应引入异丙基:



第二个方程式分别适用于邻位和对位产物。

通过碳原子的等价性可确定其结构:

化合物	芳环碳环境	侧链碳环境	总数
D : 异丙苯	4: 取代位、邻位、间位、对位	2: 次甲基和等价甲基	6
E : 对二异丙基苯	2: 连有取代基的碳和连有氢的碳	2	4
F : 邻二异丙基苯	3: 三对等价碳	2	5

间位异构体会四种芳环碳环境, 总共有六个碳信号, 因此不符合 **E** 或 **F**。这些分子式计算出的元素百分含量也在所给精度内与题中数据一致。

5.4 — 异丙苯过氧化氢

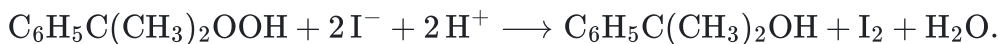
异丙苯的苄位被氧气 $O=O$ 氧化, 生成 **G**:



数据支持其为氢过氧化物:

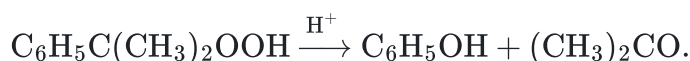
- 五个芳香质子表明存在单取代苯基。
- $\delta = 1.56$ 处的 6H 单峰对应于连接在一个不带氢的碳原子上的两个等价甲基。
- $\delta = 7.78$ 处可交换的 1H 单峰是氢过氧基的质子。
- 四种芳环碳环境、一个中心碳和一种甲基环境, 总共给出六个 ^{13}C 信号。

氢过氧化物将碘离子氧化成碘, 产生深蓝色的淀粉-碘显色反应。配平的方程式为



其中, 碘离子为 $[I^-]$, 碘为 I_2 , 有机还原产物为**二甲基苄醇**, **2-苯基-2-丙醇**, $CC(C)(O)c1ccccc1$ 。

G 经酸催化的 Hock 重排生成**苯酚** $Oc1ccccc1$ 和**丙酮** $CC(=O)C$:



5.5 — 双酚 A

两个苯酚分子与一个丙酮分子缩合, 脱去一个水分子:



在 **H** 中, 每个羟基都位于中心异丙叉基的**对位**。

谱图确立了其对称性和取代模式:

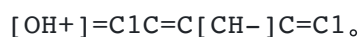
¹ H 化学位移近似值	积分值	归属
9.1 ppm	2H	两个等价的酚 OH 基团
7.0 ppm	4H	一组芳香质子
6.65 ppm	4H	另一组芳香质子
1.55 ppm	6H	两个等价甲基

这两组芳香质子呈现出等价的^{对位二取代苯环}的特征谱型。加入**重水** [2H]₂O [2H] 后，氘交换使 OH 共振信号消失。

除去标有星号的溶剂峰，¹³C 谱中有六个信号：四种芳环碳环境、中心季碳和等价的甲基碳。这确定了该化合物为**双酚 A**。

5.6 — 共振与区域选择性

采用以下共振式



为准确画出该结构，将连有羟基的环碳编号为 1：

- 在碳 1 与氧之间画出双键；氧保留其氢原子并带正电荷。
- 在环上碳 2—3 和 5—6 之间画出双键。
- 在氧的对位碳 4 上标出负电荷；该碳保留其氢原子。

电子的移动方式是：氧的一对孤电子对进入氧—碳键，同时环上的 π 电子向对位碳移动。这是苯酚的一个共振式，并非独立的反应产物。

它表明对位的电子密度增大。相关的共振式也使邻位的电子密度增大。因此，苯酚使亲电取代发生在邻位和对位；空间拥挤程度较小的对位有利于 H 的形成。

5.7 — 邻位/对位双酚异构体

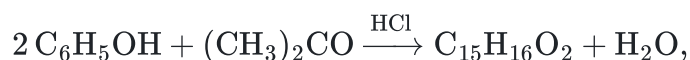
化合物 I 有两个不等价的酚 OH 基团：它们各自的 ¹H 单峰在加入重水后消失。其八个芳香质子和六个等价甲基质子与另一种双酚 A 异构体相符。

碳信号数目可以鉴别出邻位/对位结构：

$$\underbrace{6}_{\text{邻位二取代环}} + \underbrace{4}_{\text{对位二取代环}} + \underbrace{1}_{\text{中心碳}} + \underbrace{1}_{\text{等价甲基}} = 12。$$

因此，应将一个羟基画在中心碳取代基的**邻位**，另一个画在其**对位**。

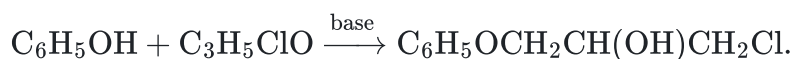
配平后的缩合反应为



其中， $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$ 产物具有 I 所指定的连接方式。

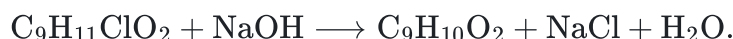
5.8 — 氯醇、缩水甘油醚与二醚

碱使苯酚生成**苯氧负离子** $[\text{O}^-]\text{c}1\text{ccccc}1$ ，该离子进攻 C 的环氧环上取代程度较低的碳原子。开环和质子转移后得到 J：



该产物的分子式为 $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ClO}_2$ ，符合要求。

随后，碱促进分子内取代，使氯离子离去，形成环氧化合物 **K**：



苯氧负离子进一步进攻 **K** 的末端环氧碳原子，使其开环：



所得 **L** 的分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3$ 。其两端相同，因此六个碳信号由以下部分组成：

4 种苯基碳环境 + 1 种等价亚甲基环境 + 1 种中心羟基次甲基环境。

5.9 — 单体双环氧化合物

H 的每个酚羟基都经历 5.8 中确立的氯醇形成/闭环过程。在环氧氯丙烷大量过量时，两端均转化为缩水甘油醚，得到 **M**。

画出双酚 A 骨架，在每个对位通过 $-\text{O}-\text{CH}_2^-$ 连接基与一个环氧乙烷环相连。环氧乙烷中的氧原子桥连相邻的次甲基碳和末端亚甲基碳。

配平后的总反应为



M 中的四个氧原子分别为两个芳基醚氧和两个环氧氧原子。不含 OH 基团或氯原子。

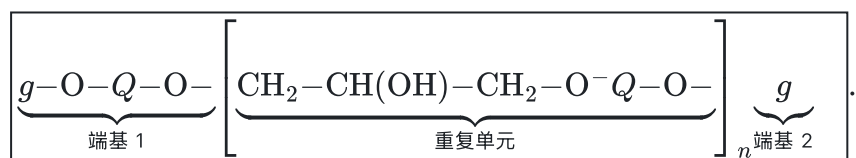
5.10 — 低聚物及其端基

环氧氯丙烷过量程度较小时，酚羟基还会使其他分子上的缩水甘油基环氧基团开环。每一步这样的扩链反应都会形成连接基



其中恰好含有一个仲醇基团。

所需结构为



带有连接点的片段 SMILES 如下：

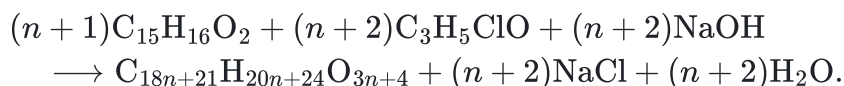
片段	SMILES
端基 1: 缩水甘油基化的双酚 A 醚端基	<chem>CC(C)(c1ccc(OCC2CO2)cc1)c1ccc(O[*])cc1</chem>
重复单元	<chem>[*]CC(O)COc1ccc(C(C)(C)c2ccc(O[*])cc2)cc1</chem>
端基 2: 缩水甘油基	<chem>[*]CC1CO1</chem>

将匹配连接点旁的原子相连，并移除虚拟原子。两个末端均为环氧基。每个重复单元贡献一个 OH 基团，且不残留氯。令 $n = 0$ 即得到 **M**，这验证了端基的指认。

重复单元的分子式为 $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_3$ ，完整低聚物的分子式为



其配平后的制备反应可写为



当 $n = 10-15$ 时，理想情况下实际结合到产物中的环氧氯丙烷与双酚 A 的物质的量之比为

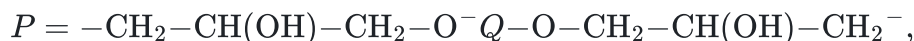
$$\frac{n+2}{n+1} = 1.063 - 1.091 \text{ mol mol}^{-1},$$

这与环氧氯丙烷在摩尔量上少量过量相符。

5.11 — 胺引发的开环与交联

1,2-乙二胺 NCCN 进攻每个环氧基中取代程度较低的碳原子。环氧氧原子转化为 OH 基团，而受到进攻的末端碳原子形成碳—氮键。不脱去小分子。

将 **M** 的两个环均开环后形成的桥连片段 *P* 定义为



其片段 SMILES 为

[*]CC(O)COc1ccc(C(C)(C)c2ccc(OCC(O)C[*])cc2)cc1。

若每个氨基氮原子反应一次，则线性加成重复单元为



其片段 SMILES 为

[*]NCCNCC(O)COc1ccc(C(C)(C)c2ccc(OCC(O)C[*])cc2)cc1。

相应重复单元的组成由直接加成得到：



每个氮原子仍有一个 N—H 键。这些仲胺可以使更多环氧环开环，从而产生交联。在完全反应的树脂中，每个氮原子与三个碳原子成键：一个来自乙撑桥，另外两个来自开环后的环氧基亚甲基。

为准确画出这一网络结构单元：

1. 画出两个由 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2^-$ 连接的氮原子。
2. 为每个氮原子再画出两条与 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}^-$ 支臂相连的键。
3. 将每条支臂经由 *Q*，再经另一条 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2^-$ 支臂，连接至树脂中其他位置的氮原子。

一个具有四个连接点的代表性结构单元为

[*:1]N(CCN([*:2])CC(O)COc1ccc(C(C)(C)c2ccc(OCC(O)C[*:3])cc2)cc1)CC(O)COc3ccc(C(C)(C)c4ccc(OCC(O)C[*:4])cc4)cc3。

连接点 1 和 2 位于氮原子端；连接点 3 和 4 位于亚甲基碳原子端。将氮原子端与其他结构单元的亚甲基端相连。这规定了局部的共价连接方式；长程交联排列不必具有周期性。

一个完全反应的结构单元中，每个二胺分子对应两个 **M** 分子，因为一个二胺分子提供四个可反应的 N—H 键：

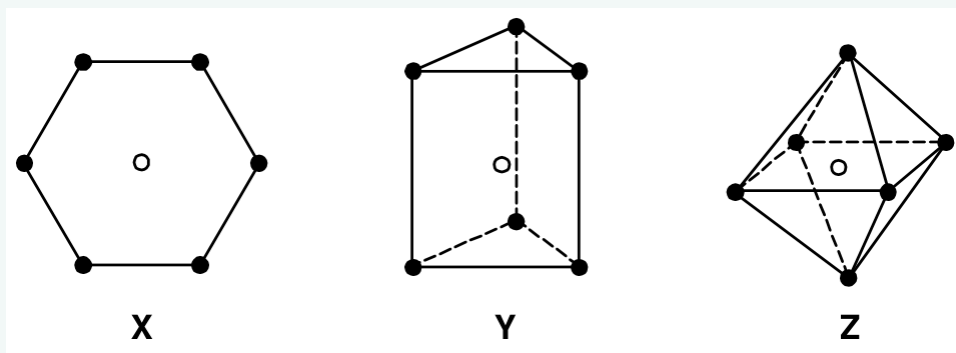


它含有四个新生成的 OH 基团，且没有残余的 N—H 键。

结果已与主办方公布的官方答案核对。

题目 6：过渡金属配合物

Alfred Werner 运用“异构体计数”法推断配位数为六的金属配合物的结构。他考虑过的三种构型如下所示。



在每种结构中，空心圆表示中心金属原子的位置，实心圆表示配体的位置。结构 **X** 为平面六边形，结构 **Y** 为三棱柱形，结构 **Z** 为八面体形。

对于这三种构型，当所有配体都相同时，即配合物的通式为 MA_6 （其中 A 为配体）时，每种构型都只有一种结构。然而，当非手性配体 A 被一个或多个非手性配体取代时，每种结构都可能形成几何异构体。一个或多个几何异构体还可能具有旋光性，并以成对的对映异构体形式存在。

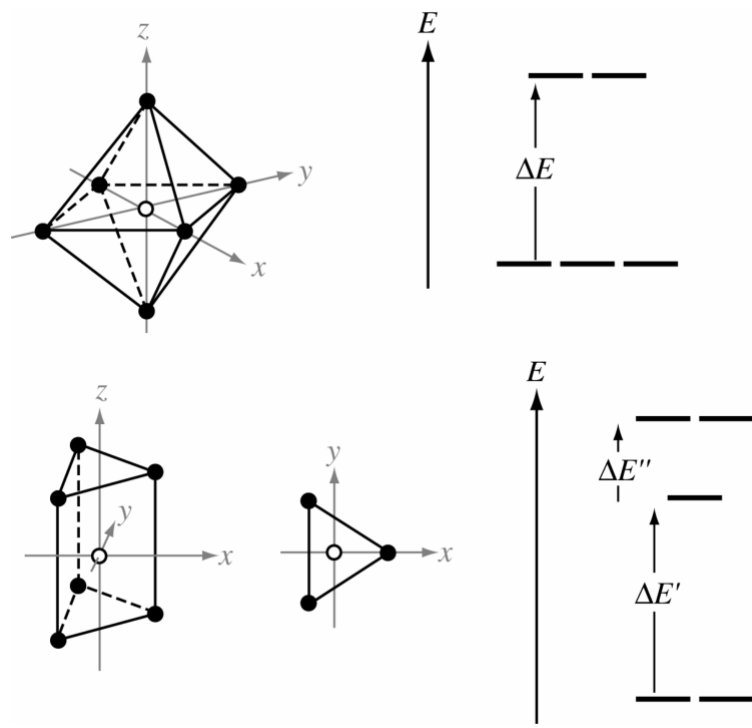
6.1 填写下表，指出当单齿配体 A 被单齿配体 B 或以 C—C 表示的对称双齿配体取代时，结构 **X**、**Y** 和 **Z** 各可形成多少种几何异构体。双齿配体 C—C 只能连接相邻位置上的两个原子，即结构 **X**、**Y** 和 **Z** 中用线相连的位置。

在每种情况下，将几何异构体的数目填入相应空格。如果其中一种异构体以一对对映异构体的形式存在，则在格内加一个星号 *。如果其中两种分别以两对对映异构体的形式存在，则加两个星号，依此类推。例如，如果你认为某种结构有五种几何异构体，其中三种以成对对映异构体的形式存在，则填写 5 ***

预测的几何异构体数目

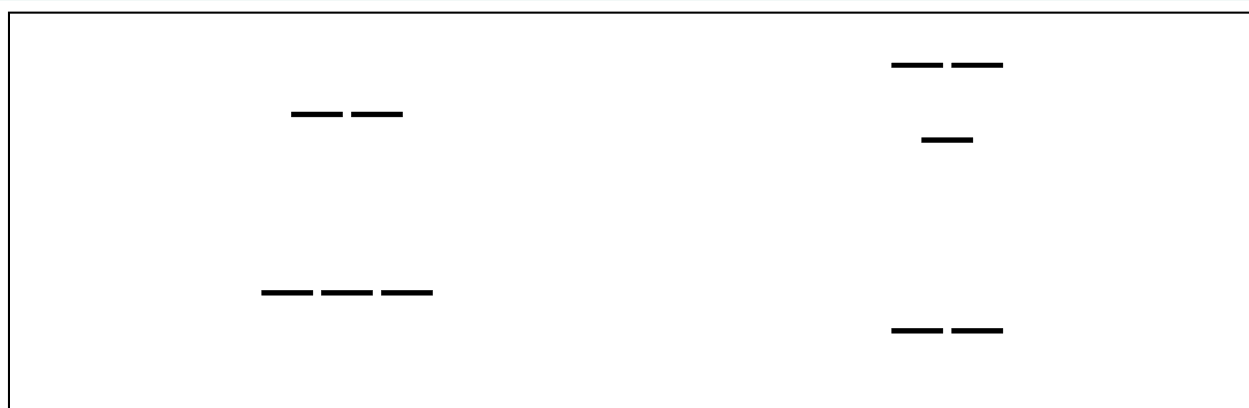
	平面六边形 X	三棱柱形 Y	八面体形 Z
MA_6	1	1	1
MA_5B			
MA_4B_2			
MA_3B_3			
$MA_4(C-C)$			
$MA_2(C-C)_2$			
$M(C-C)_3$			

目前尚无已知配合物采用平面六边形构型 **X**，但三棱柱形构型 **Y** 和八面体形构型 **Z** 均有已知的配合物结构。在这些配合物中，由金属 d 轨道形成的轨道具有不同的能量，其能量取决于配合物的几何构型。三棱柱形和八面体形构型的轨道分裂方式如下所示。



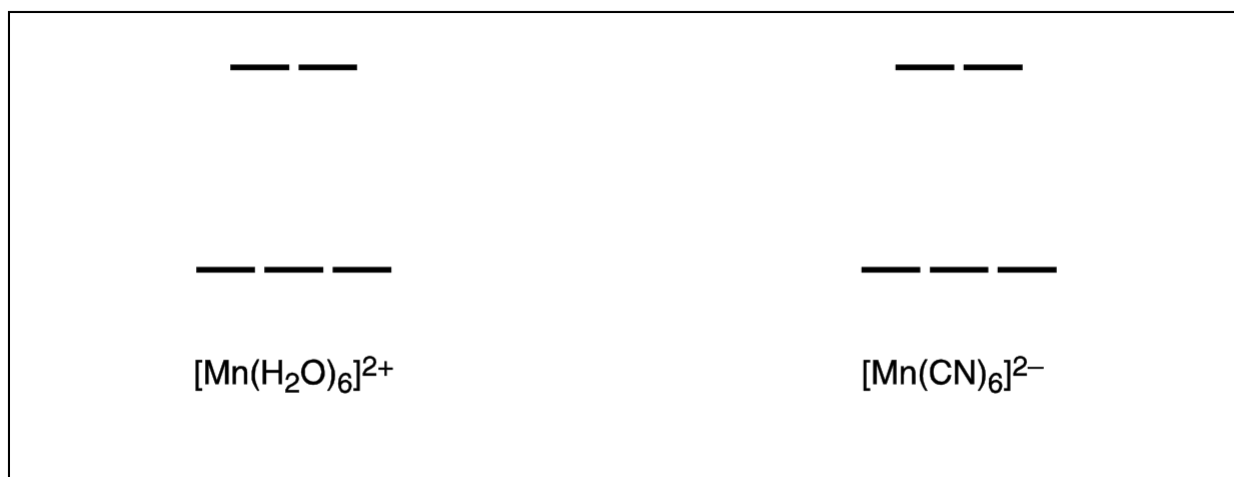
能量间隔 ΔE 、 $\Delta E'$ 和 $\Delta E''$ 取决于具体的配合物。

6.2 对于下列每种分裂方式，标明各能级对应哪些 d 轨道。

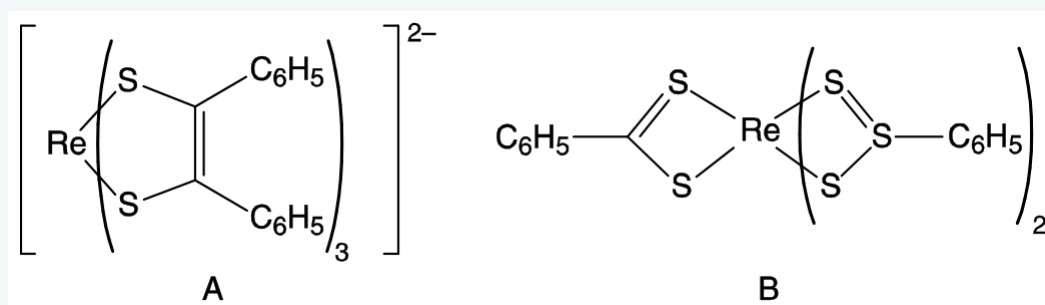


两个配合物 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 和 $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{2-}$ 均为八面体形。其中一个的磁矩为 5.9 BM，另一个的磁矩为 3.8 BM，你需要判断各自对应哪一个。

6.3 在下图中画出各配合物的电子排布。



下列配合物 **A** 和 **B** 的磁矩经测定分别为 1.9 和 2.7 BM，但你需要判断各自对应哪一个。



6.4 画出这两个配合物的轨道分裂图，并标出电子排布。

八面体配合物远比三棱柱形配合物常见。Werner 分离出了五种仅含 Co(III) 、 Cl 和 NH_3 的化合物 **C** – **G**，每种化合物均含有一个八面体配合物。（实际上还有第六种化合物，但 Werner 未能将其分离出来。）Werner 的这五种化合物具有下表所示的摩尔电导率。这些电导率均外推至无限稀释，以任意单位表示。化合物 **G** 不与 AgNO_3 水溶液反应；化合物 **C**、**D** 和 **E** 与 AgNO_3 水溶液反应的化学计量比各不相同；**E** 和 **F** 与 AgNO_3 水溶液反应的化学计量比相同。

	C	D	E	F	G
摩尔电导率	510	372	249	249	~ 0

6.5 尽可能提出化合物 **C** – **G** 各自的结构。

Werner 也是首位分离出不含碳原子的八面体化合物 **H** 的对映异构体的人。化合物 **H** 仅由钴、氨、氯离子以及一种含氧物种组成，该含氧物种可能是 H_2O 、 HO^- 或 O^{2-} 。该化合物含有呈八面体配位的钴离子。用硝酸银水溶液滴定时，所有氯离子均可容易地从该化合物中除去。一份 0.2872 g 的 **H** 样品（不含结晶水）需要消耗 22.8 cm^3 的硝酸银溶液 ($c = 0.100 \text{ mol dm}^{-3}$)，才能将所有氯离子置换出来。

6.6 计算 **H** 中氯离子的质量百分含量。

H 对酸稳定，但在碱中会发生水解。将一份 0.7934 g 的 **H** 样品（不含结晶水）与过量氢氧化钠水溶液一起加热，生成氧化钴(III)，并放出氨气。将生成的氨蒸出，并吸收于 50.0 cm^3 的 HCl 水溶液 ($c_{\text{HCl}} = 0.500 \text{ mol dm}^{-3}$) 中。中和剩余的 HCl 需要 24.8 cm^3 的 KOH 水溶液 ($c_{\text{KOH}} = 0.500 \text{ mol dm}^{-3}$)。

将剩余的氧化钴(III) 悬浊液冷却，加入约 1 g 碘化钾，然后用 HCl 水溶液将混合物酸化。再用硫代硫酸钠水溶液 ($c = 0.200 \text{ mol dm}^{-3}$) 滴定释放出的碘，完全反应需要消耗 21.0 cm^3 。

6.7 计算 H 中氮的质量百分含量。

6.8 写出氧化钴(III) 与碘化钾在酸性水溶液中反应的方程式。

6.9 计算 H 中钴的质量百分含量。

6.10 通过计算确定 H 中含氧物种的种类。写出计算过程。

6.11 写出 H 的实验式。

6.12 提出手性化合物 H 的一种结构。

题目译自官方英文原文。

答案

分子名称和配位 SMILES 见相应的解答部分。

- 6.1. 每个星号表示一种以一对对映异构体形式存在的几何异构体。

化学式	平面六边形 X	三棱柱形 Y	八面体形 Z
MA_6	1	1	1
MA_5B	1	1	1
MA_4B_2	3	3*	2
MA_3B_3	3	3*	2
$\text{MA}_4(\text{C}-\text{C})$	1	2	1
$\text{MA}_2(\text{C}-\text{C})_2$	2	4*	2*
$\text{M}(\text{C}-\text{C})_3$	1	2	1*

- 6.2. 按能量由低到高排列：
 - 八面体形：(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) < ($d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$)。
 - 三棱柱形，对于题给的分裂方式：($d_{xy}, d_{x^2-y^2}$) < d_{z^2} < (d_{xz}, d_{yz})。
- 6.3.
 - $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ：高自旋 d^5 , $t_{2g}^3 e_g^2$, 五个未成对电子, **5.9 BM**。
 - $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{2-}$ ： d^3 , t_{2g}^3 , 三个未成对电子, **3.8 BM**。
- 6.4.
 - **A**：Re(IV), d^3 , 三棱柱形；三个电子占据最低的二重简并能级，其中一个未成对；**1.9 BM**。
 - **B**：Re(III), d^4 , 按本题预期的强场处理为低自旋八面体形； t_{2g}^4 , 两个未成对电子；**2.7 BM**。
- 6.5.
 - **C**： $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 。
 - **D**： $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 。
 - **E、F**：顺式和反式 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$, 但无法确定对应顺序。

- **G:** $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$, 可能为面式或经式; 所给数据无法区分两者。
- **6.6.** 氯离子: 质量百分含量为 28.1%。
- **6.7.** 氨: 质量百分含量为 27.0%。
- **6.8.** $\text{Co}_2\text{O}_3 + 2\text{I}^- + 6\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{Co}^{2+} + \text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ 。
- **6.9.** 钴: 质量百分含量为 31.2%。
- **6.10.** 含氧物种为氢氧根离子, OH^- , SMILES 为 $[\text{OH}^-]$ 。
- **6.11.** 实验式: $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_6(\text{OH})_3\text{Cl}_3$, 等价地可写为 $\text{Co}_2\text{Cl}_3\text{H}_{21}\text{N}_6\text{O}_3$ 。
- **6.12.** 一种合适的结构为 **hexol 氯化物**, $[\text{Co}_4(\text{NH}_3)_{12}(\text{OH})_6]\text{Cl}_6$: 一个呈八面体配位的中心钴离子通过三对羟桥与三个外围的四氨合钴中心相连。中心的三螯合排布产生 Δ 和 Λ 对映异构体。

解答

以下配位 SMILES 使用配位键 $\rightarrow$, 并在适当处使用八面体立体描述符 @OH。即使配合物不具有手性, @OH 描述符也可指定其几何构型。三棱柱形构型用文字描述, 因为这些八面体描述符无法编码该构型。

6.1 — 几何异构体与旋光异构体

一对对映异构体计为**一种几何异构体**, 并加注一个星号。配体 A、B 和 C—C 是未具体指定的占位符, 因此没有唯一的分子名称或分子 SMILES。

对于 **X**, 沿六边形依次对六个位置编号。

- 只有一个 B 配体时, 所有位置等价。
- 有两个 B 配体时, 两者之间可相隔一条、两条或三条边: 共三种异构体。
- 有三个 B 配体时, 所占位置集合的代表为 123、124 和 135: 共三种异构体。
- 一个螯合配体可占据任意一条边: 一种异构体。
- 两个螯合配体的代表排布为 (12)(34) 和 (12)(45): 两种异构体。
- 考虑对称等价后, 三个螯合配体只有 (12)(34)(56) 一种排布。

在本题理想化的平面位置及连接模型中, 这些排布均无手性: 关于分子平面反射后, 各排布均保持不变。

对于 **Y**, 将上方三角形的位置标为 u_1, u_2, u_3 , 下方三角形的位置标为 l_1, l_2, l_3 , 竖直边为 $u_i l_i$ 。下列代表排布涵盖了所有可能情况:

取代情况	代表排布	手性
一个 B	u_1	无手性
两个 B	$u_1 u_2, u_1 l_1, u_1 l_2$	仅 $u_1 l_2$ 有手性
三个 B	$u_1 u_2 u_3, u_1 u_2 l_1, u_1 u_2 l_3$	仅 $u_1 u_2 l_1$ 有手性
一个螯合配体	$(u_1 u_2), (u_1 l_1)$	均无手性
两个螯合配体	$(u_1 l_1)(u_2 l_2); (u_1 u_2)(u_3 l_3); (u_1 u_2)(l_1 l_2); (u_1 u_2)(l_1 l_3)$	仅最后一种有手性
三个螯合配体	$(u_1 l_1)(u_2 l_2)(u_3 l_3); (u_1 u_2)(l_1 l_2)(u_3 l_3)$	均无手性

例如, 在 $u_1 l_2$ 中, 两个 B 配体占据同一个矩形面的对角线两端。其镜像无法通过正旋转与原结构重合。用同样的判据可确定另外两种带星号的三棱柱排布。

对于 **Z**:

- MA_5B 有一种排布。
- MA_4B_2 有顺式和反式排布。
- MA_3B_3 有面式和经式排布。
- 一个螯合配体可占据八面体的任意一条边：一种排布。
- 两个螯合配体使剩余的两个 A 配体呈顺式或反式。顺式排布有 Δ/Λ 对映异构体；反式排布无手性。
- 三个螯合配体产生一种几何排布，并具有 Δ/Λ 对映异构体。

由这些结果即可得到答案部分中填写完整的表格。

6.2 — d 轨道的辨认

在八面体配合物中，配体位于坐标轴方向。沿这些轴伸展的轨道受到较大的配体排斥作用：

$$\underbrace{d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}}_{\text{较低的 } t_{2g}} < \underbrace{d_{z^2}, d_{x^2-y^2}}_{\text{较高的 } e_g}.$$

因此，在下面三条线上标注 d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} ，在上面两条线上标注 $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$ ；每组简并轨道内部的顺序任意。

对于题给的三棱柱形分裂方式，令 z 沿棱柱轴方向：

$$\underbrace{d_{xy}, d_{x^2-y^2}}_{\text{最低的二重简并能级}} < \underbrace{d_{z^2}}_{\text{中间的非简并能级}} < \underbrace{d_{xz}, d_{yz}}_{\text{最高的二重简并能级}}.$$

唯一的非简并轨道是 d_{z^2} 。其余四个轨道形成图示的两对由对称性关联的轨道。

6.3 — 锰的电子排布

仅考虑自旋的磁矩近似为

$$\mu_{\text{so}} = \sqrt{n(n+2)} \text{ BM},$$

其中 n 为未成对电子数。

六水合锰(II)离子 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 的配位 SMILES 为：

[Mn+2](<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH2])<-[OH2]

水呈电中性，因此锰的氧化态为 +2。锰是第 7 族元素，所以 Mn(II) 为 d^5 。在弱场水配体作用下，它呈高自旋：

$$t_{2g} : [\uparrow][\uparrow][\uparrow], \quad e_g : [\uparrow][\uparrow].$$

共有五个未成对电子：

$$\mu_{\text{so}} = \sqrt{5(5+2)} = \sqrt{35} = 5.92 \text{ BM}.$$

因此，它对应测得的磁矩 **5.9 BM**。

六氰合锰(IV)酸根离子 $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{2-}$ 的配位 SMILES 为：

[Mn+4](<-[C-]\#N)(<-[C-]\#N)(<-[C-]\#N)(<-[C-]\#N)(<-[C-]\#N)<-[C-]\#N

每个氰配体的电荷为 -1，因此

$$x + 6(-1) = -2 \implies x = +4.$$

Mn(IV) 为 d^3 ，其排布为

$$t_{2g} : [\uparrow][\uparrow][\uparrow], \quad e_g : [][].$$

于是

$$\mu_{so} = \sqrt{3(3+2)} = \sqrt{15} = 3.87 \text{ BM},$$

对应测得的 **3.8 BM**。两个配合物均为八面体形；关键在于它们的电子数不同。

6.4 — 铼的电子排布

在 **A** 中，每个烯二硫醇根配体均带两个负电荷。因此，

$$x + 3(-2) = -2 \implies x = +4.$$

铼是第 7 族元素，所以 Re(IV) 为 d^3 。

A 为三[(Z)-1,2-二苯基乙烯-1,2-二硫醇根]合铼(IV)酸根离子，其连接关系可用以下 SMILES 表示：

[Re+4]123(<-[S-]/C(c4ccccc4)=C(\[S-]->1)c4ccccc4)(<-[S-]/C(c4ccccc4)=C(\[S-]->2)c4ccccc4)<-[S-]/C(c4ccccc4)=C(\[S-]->3)c4ccccc4

八面体 d^3 离子应有三个未成对电子。而较小的磁矩对应一个未成对电子，题给的三棱柱形分裂可产生这种排布：

A 中的能级，由高到低	电子占据情况
d_{xz}, d_{yz}	$[] []$
d_{z^2}	$[]$
$d_{xy}, d_{x^2-y^2}$	$[\uparrow\downarrow][\uparrow]$

最低二重简并能级中的哪一个轨道容纳电子对，可以任意选择。对于一个未成对电子，

$$\mu_{so} = \sqrt{3} = 1.73 \text{ BM},$$

这与将观测值 **1.9 BM** 归属于 **A** 相符。它的配位构型为**三棱柱形**，而上述表示连接关系的 SMILES 本身并未指定这一构型。

在 **B** 中，每个含硫螯合配体均带一个负电荷。由于配合物呈电中性，

$$x + 3(-1) = 0 \implies x = +3,$$

所以 Re(III) 为 d^4 。

若按图中标示，将右侧重复配体中央的 **S** 理解为硫，则 **B** 为**双(苯二硫亚磺酸根)(二硫代苯甲酸根)合铼(III)**，其连接关系 SMILES 为：

[Re+3]123(<-S=C(c4ccccc4)[S-]->1)(<-S=S(c4ccccc4)[S-]->2)<-S=S(c4ccccc4)[S-]->3

按照本题对这些 5d 配合物所采用的强场处理，**B** 具有低自旋八面体排布：

B 中的能级，由高到低	电子占据情况
$e_g : d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$	$[] []$
$t_{2g} : d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$	$[\uparrow\downarrow][\uparrow][\uparrow]$

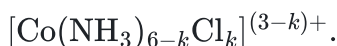
共有两个未成对电子：

$$\mu_{so} = \sqrt{8} = 2.83 \text{ BM},$$

对应 **2.7 BM**。所示连接关系与题图一样，均未指定其手性构型。

6.5 — Werner 的钴化合物

Co(III) 的配位数为六。氨呈电中性，而每个配位的氯配体均使配合物的电荷数降低一：



其余氯离子为抗衡离子。这些氯离子与银离子生成沉淀，而配位的氯离子在题述检验中不会立即被除去。

电导率的变化顺序与每个化学式单位分别产生四个、三个、两个、两个和零个离子的情况一致：

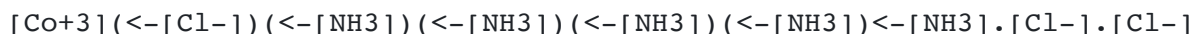
化合物	结构	作为抗衡离子的氯离子数	每个化学式单位溶解后产生的离子数
C	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	3	4
D	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	2	3
E	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 的一种异构体	1	2
F	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 的另一种异构体	1	2
G	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$	0	0

各结构、名称和 SMILES 如下：

- **C：氯化六氨合钴(III)**



- **D：氯化一氯五氨合钴(III)**



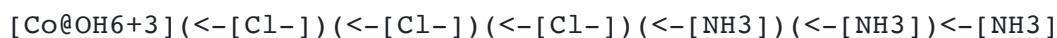
- **E/F 中的一种：氯化顺式二氯四氨合钴(III)，氯配体彼此相邻，夹角为 90° ：**



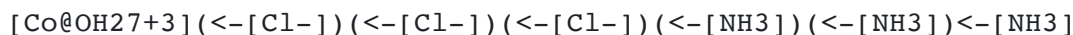
- **E/F 中的另一种：氯化反式二氯四氨合钴(III)，氯配体彼此相对，夹角为 180° ：**



- **G 可能是面式三氯三氨合钴(III)，三个氯配体均位于同一个三角形面上，两两呈顺式：**



- **或者，G 可能是经式三氯三氨合钴(III)，其中两个氯配体呈反式，第三个与这两个均呈顺式：**



无论电导率还是氯离子沉淀实验的结果，都无法区分 E 与 F，也无法区分面式 G 与经式 G。G 的另一种几何异构体就是题中提到的第六种化合物。

6.6 — 氯离子的质量百分含量

数值计算采用以下标准摩尔质量：

$$M(\text{Cl}) = 35.45, \quad M(\text{NH}_3) = 17.03, \quad M(\text{Co}) = 58.93 \text{ g mol}^{-1}.$$

氯离子 $[\text{Cl-}]$ 与银(I)离子 $[\text{Ag+}]$ 按 1:1 的比例生成沉淀：



氯化银的化学计量离子 SMILES 为 $[\text{Ag+}].[Cl-]$ ；这并不描述其晶格。

$$n(\text{Cl}^-) = (0.100 \text{ mol dm}^{-3})(22.8 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) = 2.28 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

因此,

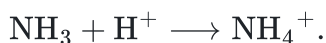
$$m(\text{Cl}^-) = (2.28 \times 10^{-3})(35.45) = 0.080826 \text{ g},$$

且

$$w(\text{Cl}^-) = \frac{0.080826}{0.2872} \times 100 = 28.1\%.$$

6.7 氨的质量百分含量

氨 N 消耗一当量的酸, 形成铵离子 $[\text{NH}_4^+]$:



剩余的酸通过以下反应测定:



这里, 氢离子、氢氧根离子和水的 SMILES 分别为 $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{OH}^-]$ 和 O 。

初始时,

$$n_0(\text{H}^+) = (0.500)(50.0 \times 10^{-3}) = 0.0250 \text{ mol}.$$

剩余的酸为

$$n_{\text{res}}(\text{H}^+) = (0.500)(24.8 \times 10^{-3}) = 0.0124 \text{ mol}.$$

因此,

$$n(\text{NH}_3) = 0.0250 - 0.0124 = 0.0126 \text{ mol},$$

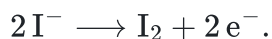
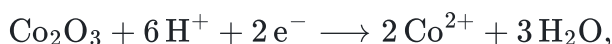
$$m(\text{NH}_3) = (0.0126)(17.03) = 0.2146 \text{ g},$$

且

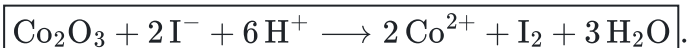
$$w(\text{NH}_3) = \frac{0.2146}{0.7934} \times 100 = 27.0\%.$$

6.8 氧化钴(III) 与碘离子的反应

钴(III) 被还原为钴(II), 同时碘离子被氧化为碘:



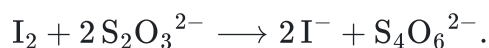
相加得到



相关物种为氧化钴(III), 其化学计量离子 SMILES 为 $[\text{Co}+3].[\text{Co}+3].[O-2].[O-2].[O-2]$; 碘离子 $[\text{I}-]$; 钴(II)离子 $[\text{Co}+2]$; 以及碘 I_2 。氧化钴(III) 是具有延展结构的固体, 因此其离子 SMILES 指定的是组成, 而非晶格结构。

6.9 钴的质量百分含量

碘与硫代硫酸根按下式反应:



其中的离子为**硫代硫酸根** $[\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{S}-]$ 和**连四硫酸根** $[\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})\text{SSS}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$ 。

于是,

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = (0.200)(21.0 \times 10^{-3}) = 4.20 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

$$n(\text{I}_2) = \frac{4.20 \times 10^{-3}}{2} = 2.10 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

由 6.8 中的方程式可知，两个钴原子对应一个碘分子：

$$n(\text{Co}) = 2n(\text{I}_2) = 4.20 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

因此，

$$m(\text{Co}) = (4.20 \times 10^{-3})(58.93) = 0.2475 \text{ g},$$

$$w(\text{Co}) = \frac{0.2475}{0.7934} \times 100 = 31.2\%.$$

6.10 — 含氧物种的确定

尚未归属的质量百分含量约为

$$100 - 28.14 - 27.05 - 31.20 = 13.61\%.$$

这部分既包括氧，也包括该含氧物种中的氢。

对于 0.7934 g 样品，由 6.6 推得其中的氯离子含量为

$$n(\text{Cl}^-) = (2.280 \times 10^{-3}) \frac{0.7934}{0.2872} \approx 6.30 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

结合钴和氨的物质的量可得

$$\text{Co} : \text{NH}_3 : \text{Cl}^- = 0.00420 : 0.0126 : 0.00630 = 1 : 3 : 1.5.$$

钴的氧化态为 +3，氨呈电中性，因此含氧物种必须为每个钴原子提供

$$3 - 1.5 = 1.5$$

个单位的负电荷。

每摩尔钴对应的剩余质量约为

$$\frac{0.1361(0.7934 \text{ g})}{0.00420 \text{ mol}} = 25.7 \text{ g mol}^{-1}$$

即上述数值以每摩尔钴计。比较各候选物种：

候选物种	根据电荷平衡，每摩尔钴所需的物质的量	预测的每摩尔钴对应的剩余质量
水, H_2O , o	无法提供负电荷	不符合
氢氧根离子, OH^- , [OH-]	1.5 mol	$1.5(17.01) = 25.5 \text{ g}$
氧离子, O^{2-} , [O-2]	0.75 mol	$0.75(16.00) = 12.0 \text{ g}$

测得的剩余质量与氢氧根离子相符：

$$\text{含氧物种为 } \text{OH}^-.$$

6.11 — 实验式

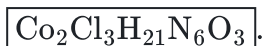
各组分之比为

$$\text{Co} : \text{NH}_3 : \text{OH}^- : \text{Cl}^- = 1 : 3 : 1.5 : 1.5.$$

乘以二，得到最小整数比：

$$\text{Co}_2(\text{NH}_3)_6(\text{OH})_3\text{Cl}_3.$$

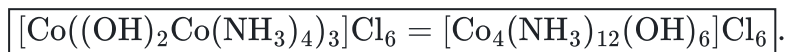
按元素组成表示为



实验式指定的是比例，而非唯一的分子连接图。所提出的 H 的分子结构及 SMILES 见下面的 6.12。

6.12 — H 的结构与手性

一种合适的结构为 **hexol 氯化物**，也称为**氯化六- μ -羟基十二氨合四钴(III)**：



可按以下步骤绘制结构：

1. 将一个钴(III)离子置于八面体中心。
2. 将六个羟基氧给体置于八面体的六个顶点。
3. 将这些给体分成三对，每对占据相邻位置。
4. 将每对给体连接至一个外围钴(III)离子，使每个羟基桥联中心钴与一个外围钴。
5. 用四个氨配体补全每个外围钴的八面体配位环境。其两个桥联氧给体呈顺式。
6. 在配位层外放置六个氯离子作为抗衡离子。

每个钴均为六配位：

- 中心钴与六个羟基给体结合。
- 每个外围钴与两个羟基给体和四个氨配体结合。

配离子的电荷为

$$4(+3) + 6(-1) = +6,$$

因此需要六个氯离子作为抗衡离子。其组成是 6.11 所得实验式的两倍。

为准确绘制立体化学示意图，将中心钴的给体置于 $\pm x, \pm y, \pm z$ 轴上，并按以下方式配对：

$$(+x, +y), \quad (-x, +z), \quad (-y, -z).$$

每一对连接到一个不同的外围钴。将此排布作镜面反射，即得到相反的手性构型。这三对桥联基团在中心钴周围起到三个双齿配体的作用，产生常见的 Δ/Λ 三螯合对映异构体。

hexol 氯化物的两个对映异构体可用以下配位 SMILES 表示：

```
[Co@OH8+3]123(<-[OH-]>[Co+3](<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])<-[OH-]>1)(<-[OH-]>[Co+3](<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])<-[OH-]>2)<-[OH-]>[Co+3](<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])<-[OH-]>3.[Cl-].[Cl-].[Cl-].[Cl-].[Cl-].[Cl-]
[Co@OH10+3]123(<-[OH-]>[Co+3](<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])<-[OH-]>1)(<-[OH-]>[Co+3](<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])<-[OH-]>2)<-[OH-]>[Co+3](<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])<-[OH-]>3.[Cl-].[Cl-].[Cl-].[Cl-].[Cl-].[Cl-]
```

对于这一特定的 SMILES 原子顺序，@OH8 和 @OH10 编号指定相反的构型；它们不是旋光方向的标志。外围的顺式配位以及八面体构型均如上文所述。

解答已与官方解答核对。