

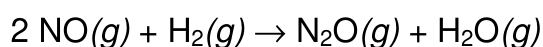
IChO 2011

理论题与解答 · 土耳其安卡拉 · 8 道理论题及完整解答

eulersolve.org/icho/2011/

题目 1：一氧化氮与氢气反应的动力学

氮氧化物是环境空气中常见的污染物，主要包括一氧化氮（NO）和二氧化氮（NO₂）。大气中的一氧化氮主要产生于雷暴过程和内燃机中。在高温下，NO 与 H₂ 反应，生成温室气体一氧化二氮（N₂O）。



为研究该反应在 820 °C 下的动力学，采用不同的 NO 和 H₂ 初始分压，测定了 N₂O 生成的初始速率。

实验	初始压强, torr: p_{NO}	初始压强, torr: p_{H_2}	N ₂ O 生成的初始速率, torr s ⁻¹
1	120.0	60.0	$8.66 \cdot 10^{-2}$
2	60.0	60.0	$2.17 \cdot 10^{-2}$
3	60.0	180.0	$6.62 \cdot 10^{-2}$

本题中一律不要使用浓度。使用压强单位（torr），时间以秒为单位。

1.1 确定实验速率方程，并计算速率常数。

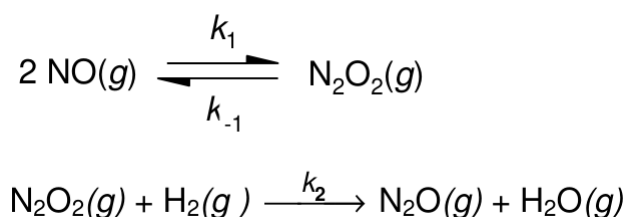
1.2 若将压强为 $2.00 \cdot 10^2$ torr 的 NO 与压强为 $1.00 \cdot 10^2$ torr 的 H₂ 在 820 °C 下混合，计算 NO 消耗的初始速率。

（若你未能计算出速率常数的值，可以使用 $2 \cdot 10^{-7}$ ，并配以适当的单位。）

1.3 若将压强为 $8.00 \cdot 10^2$ torr 的 NO 与压强为 1.0 torr 的 H₂ 在 820 °C 下混合，计算 H₂ 的分压降至初始值一半所需的时间。

（若你未能计算出速率常数的值，可以使用 $2 \cdot 10^{-7}$ ，并配以适当的单位。）

NO 与 H₂ 反应的一种拟议机理如下：



1.4 对中间体采用稳态近似，根据拟议机理推导 N₂O 生成的速率方程。

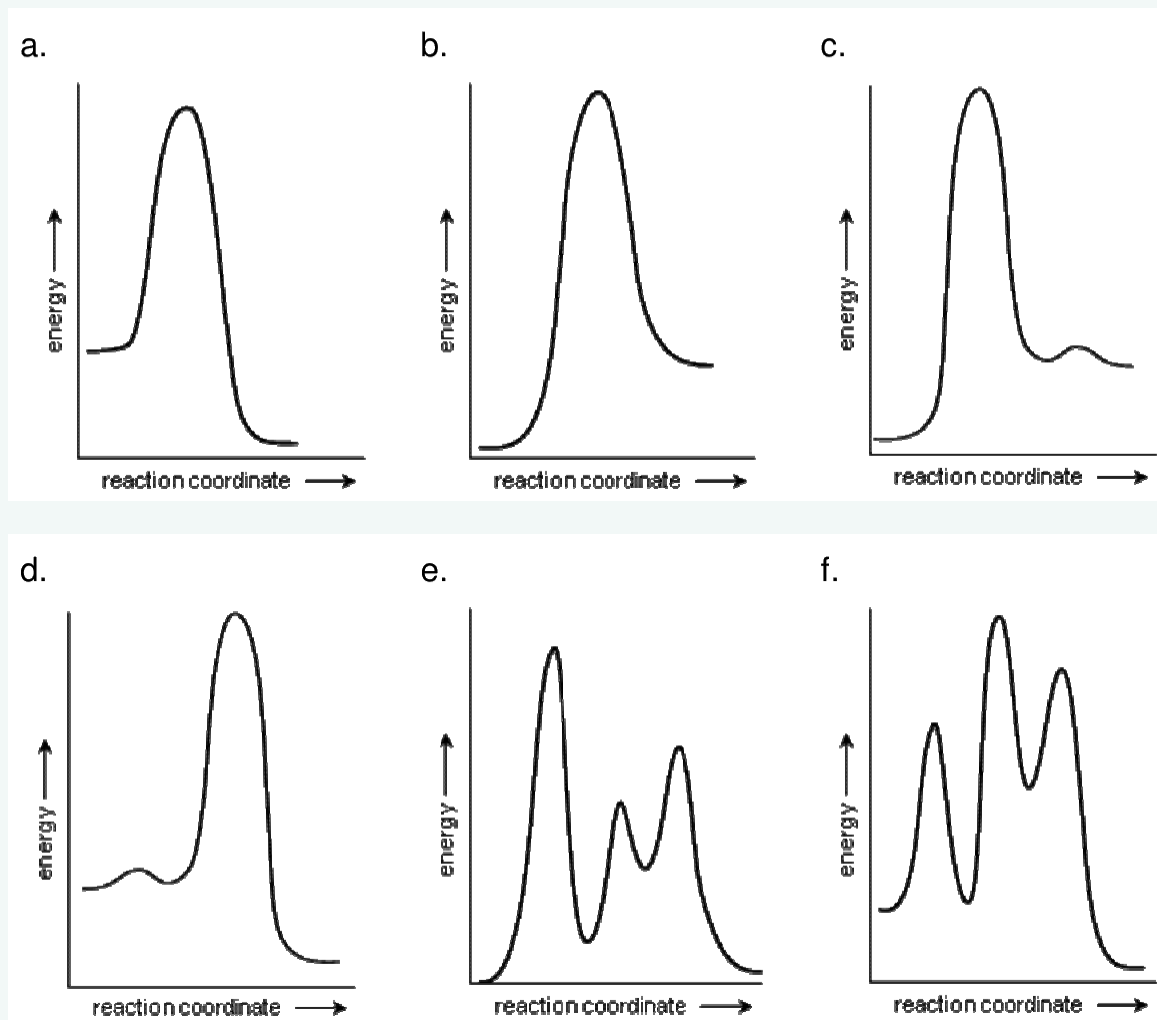
1.5 在什么条件下，这一速率方程可简化为第 1.1 部分中由实验确定的速率方程？勾选相应答案。

- ☐ 若 $k_{-1} \ll k_2 p_{\text{H}_2}$

- ☐ 若 $k_{-1} \gg k_2 p_{\text{H}_2}$
- ☐ 若 $k_{-1} > k_2$
- ☐ 若 $k_1 > k_{-1}$

1.6 用 k_1 、 k_{-1} 和 k_2 表示实验测得的速率常数 k 。

1.7 选择与拟议反应机理及实验速率方程相符的能量示意图。



题目译自官方英文原文。

答案

- 1.1

$$r = \frac{dp_{\text{N}_2\text{O}}}{dt} = k p_{\text{NO}}^2 p_{\text{H}_2}, \quad k \approx 1.0 \times 10^{-7} \text{ torr}^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

对 NO 为二级，对 H₂ 为一级，总反应级数为三级。

- 1.2

$$-\left. \frac{dp_{\text{NO}}}{dt} \right|_0 \approx 0.80 \text{ torr s}^{-1}.$$

- 1.3

$$t_{1/2} \approx 11 \text{ s}$$

(采用大量过量近似时为 10.8 s)。

- 1.4

$$\frac{dp_{\text{N}_2\text{O}}}{dt} = \frac{k_1 k_2 p_{\text{NO}}^2 p_{\text{H}_2}}{k_{-1} + k_2 p_{\text{H}_2}}.$$

- 1.5 勾选第二个选项：

$$k_{-1} \gg k_2 p_{\text{H}_2}.$$

- 1.6

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}.$$

- 1.7 图 d。

解答

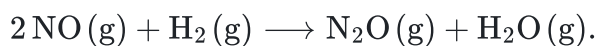
此处使用的分子名称及 SMILES 如下：

分子式	名称	SMILES
NO	一氧化氮	[N]=O
NO ₂	二氧化氮	O=[N+][O-]
H ₂	氢气	[H][H]
N ₂ O	一氧化二氮	N#[N+][O-]
H ₂ O	水	O
N ₂ O ₂	二氧化二氮，即一氧化氮的二聚体	O=NN=O

该二聚体的 SMILES 表示其原子连接关系；题目未指定其构象。

1.1

配平后的总反应为



在恒温、恒容条件下，用分压定义

$$r = \frac{dp_{\text{N}_2\text{O}}}{dt} = -\frac{dp_{\text{H}_2}}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{dp_{\text{NO}}}{dt}.$$

假设实验速率方程为

$$r = k p_{\text{NO}}^m p_{\text{H}_2}^n.$$

实验 1 和实验 2 的氢气压强相同。因此，

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{8.66 \times 10^{-2}}{2.17 \times 10^{-2}} = 3.99 = \left(\frac{120.0}{60.0} \right)^m.$$

因此 $m \approx 2$ 。

实验 2 和实验 3 的一氧化氮压强相同：

$$\frac{r_3}{r_2} = \frac{6.62 \times 10^{-2}}{2.17 \times 10^{-2}} = 3.05 = \left(\frac{180.0}{60.0} \right)^n.$$

因此 $n \approx 1$ 。由此，数据所支持的整数级数速率方程为

$$r = kp_{\text{NO}}^2 p_{\text{H}_2}.$$

使用实验 1 的数据，

$$k = \frac{8.66 \times 10^{-2} \text{ torr s}^{-1}}{(120.0 \text{ torr})^2 (60.0 \text{ torr})} = 1.0023 \times 10^{-7} \text{ torr}^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

实验 2 和实验 3 分别给出 1.0046×10^{-7} 和 $1.0216 \times 10^{-7} \text{ torr}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 。考虑到这些数值之间的微小离散，

$$k \approx 1.0 \times 10^{-7} \text{ torr}^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

以下数值计算采用 $k = 1.00 \times 10^{-7} \text{ torr}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 。

1.2

每生成一个一氧化二氮分子，就消耗两个一氧化氮分子。因此，

$$-\left. \frac{dp_{\text{NO}}}{dt} \right|_0 = 2kp_{\text{NO},0}^2 p_{\text{H}_2,0}.$$

代入得

$$\begin{aligned} -\left. \frac{dp_{\text{NO}}}{dt} \right|_0 &= 2(1.00 \times 10^{-7} \text{ torr}^{-2} \text{ s}^{-1})(2.00 \times 10^2 \text{ torr})^2(1.00 \times 10^2 \text{ torr}) \\ &= \boxed{0.80 \text{ torr s}^{-1}}. \end{aligned}$$

1.3

氢气的初始压强为 1.0 torr，而一氧化氮的初始压强为 800 torr。当氢气压强降至 0.50 torr 时，一氧化氮的压强仅降低

$$2(1.0 - 0.50) = 1.0 \text{ torr}.$$

因此， p_{NO} 从 800 变为 799 torr，将其视为常数是非常好的近似。

氢气消耗的速率方程变为

$$-\frac{dp_{\text{H}_2}}{dt} = kp_{\text{NO}}^2 p_{\text{H}_2} \approx k_{\text{obs}} p_{\text{H}_2},$$

其中

$$k_{\text{obs}} = (1.00 \times 10^{-7})(800)^2 \text{ s}^{-1} = 0.0640 \text{ s}^{-1}.$$

积分得

$$\ln\left(\frac{p_{\text{H}_2,0}}{p_{\text{H}_2}}\right) = k_{\text{obs}} t.$$

当氢气压强降至初始值的一半时，

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{0.0640 \text{ s}^{-1}} = 10.8 \text{ s} \approx \boxed{11 \text{ s}}.$$

作为核验，计入一氧化氮的少量消耗，可得

$$p_{\text{NO}} = 798.0 \text{ torr} + 2p_{\text{H}_2},$$

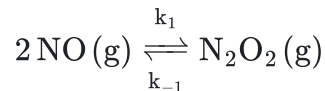
因此

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \int_{0.50 \text{ torr}}^{1.0 \text{ torr}} \frac{dp}{p(798.0 \text{ torr} + 2p)^2} = 10.85 \text{ s}.$$

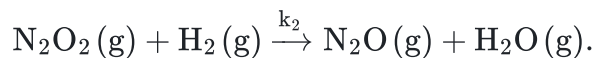
这一结果与大量过量近似的结果仅相差 0.14%。

1.4

两个基元步骤为



和



中间体为二氧化二氮。其压强的变化满足

$$\frac{dp_{\text{N}_2\text{O}_2}}{dt} = k_1 p_{\text{NO}}^2 - k_{-1} p_{\text{N}_2\text{O}_2} - k_2 p_{\text{N}_2\text{O}_2} p_{\text{H}_2}.$$

在稳态近似下，其生成速率与消耗速率近似相等：

$$0 \approx k_1 p_{\text{NO}}^2 - (k_{-1} + k_2 p_{\text{H}_2}) p_{\text{N}_2\text{O}_2}.$$

因此，

$$p_{\text{N}_2\text{O}_2} \approx \frac{k_1 p_{\text{NO}}^2}{k_{-1} + k_2 p_{\text{H}_2}}.$$

一氧化二氮在第二步中生成，故

$$\frac{dp_{\text{N}_2\text{O}}}{dt} = k_2 p_{\text{N}_2\text{O}_2} p_{\text{H}_2} = \boxed{\frac{k_1 k_2 p_{\text{NO}}^2 p_{\text{H}_2}}{k_{-1} + k_2 p_{\text{H}_2}}}.$$

1.5

要使速率对氢气呈一级依赖关系，分母必须近似与氢气压强无关。这要求

$$\boxed{k_{-1} \gg k_2 p_{\text{H}_2}}.$$

此时

$$r \approx \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} p_{\text{NO}}^2 p_{\text{H}_2},$$

这与实验速率方程相符。因此应勾选**第二个方框**。

从物理意义上看，中间体解离并重新生成一氧化氮的速率远大于其与氢气反应的速率。在相反的极限条件下，氢气压强会从速率方程中约去，得到 $r \approx k_1 p_{\text{NO}}^2$ ，这与实验结果不符。

1.6

将

$$r \approx \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} p_{\text{NO}}^2 p_{\text{H}_2}$$

与实验表达式比较，得到

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}.$$

这里， k_1 和 k_2 的单位为 $\text{torr}^{-1} \text{s}^{-1}$ ，而 k_{-1} 的单位为 s^{-1} 。因此，它们按上述方式组合后具有所需的单位 $\text{torr}^{-2} \text{s}^{-1}$ 。

1.7

正确选项是图 d。

两个基元步骤要求能量曲线具有两个对应于过渡态的极大值，二者之间由一个对应于中间体的极小值分隔。在给定的图中，c 和 d 具有这种形式。

在图 d 中，中间体返回反应物所需跨越的能垒较小，而中间体转化为产物所需跨越的能垒大得多。这与

$$k_{-1} \gg k_2 p_{\text{H}_2},$$

相符，因此也与观测到的速率方程相符。

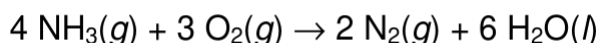
具体而言，图 d 从反应物的能量水平开始，上升并越过较低的第一个极大值，下降至较浅的中间体极小值，再上升至高得多的第二个极大值，最后下降至低于反应物能量水平的产物能量水平。

解答已与官方解答核对。

题目 2：氨的燃烧

无水氨是一种超清洁、高能量密度的替代液体燃料。其燃烧时不产生温室气体。

在一项实验中，气态 NH_3 在固定容积的容器中与 O_2 按照下列方程式燃烧。



初态和终态的温度均为 298 K。与 14.40 g 的 O_2 燃烧反应后，仍有部分 NH_3 未反应。

2.1 计算该过程中放出的热量。

$$\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3(g)) = -46.11 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{和} \quad \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(l)) = -285.83 \text{ kJ mol}^{-1}$$

为测定溶解在燃烧过程中生成的水中的 NH_3 气体的量，从反应容器中取出 10.00 cm^3 水溶液试样，加入 15.0 cm^3 的 H_2SO_4 溶液 ($c = 0.0100 \text{ mol dm}^{-3}$) 中。用标准 NaOH 溶液 ($c = 0.0200 \text{ mol dm}^{-3}$) 滴定所得溶液，消耗 10.64 cm^3 时达到化学计量点。

$$(K_b(\text{NH}_3) = 1.8 \cdot 10^{-5}; \quad K_a(\text{HSO}_4^-) = 1.1 \cdot 10^{-2})$$

2.2 计算燃烧后容器内溶液的 pH。

2.3 在滴定终点，溶液中存在 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 离子。写出相关的平衡方程式，说明这两种离子的存在如何影响 pH，并计算相应的平衡常数。

2.4 勾选关于化学计量点时溶液 pH 的正确表述。

$$\square \text{ pH} > 7 \quad \square \text{ pH} = 7 \quad \square \text{ pH} < 7$$

题目译自官方英文原文。

答案

- 2.1: 放出的热量: 227.7 kJ 。因此, 对于反应体系, $q_V = -227.7 \text{ kJ}$ 。
- 2.2: $\text{pH} = 10.59 \approx 10.6$ 。采用通常的弱碱近似可得 10.60。
- 2.3: 铵离子 $[\text{NH}_4^+]$ 发生呈酸性的水解, $K_a = 5.6 \times 10^{-10}$ 。硫酸根离子 $[\text{O}^-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]$ 发生呈碱性的水解, $K_b = 9.1 \times 10^{-13}$ 。配平后的平衡方程式见下文。
- 2.4: 勾选 $\text{pH} < 7$ 。

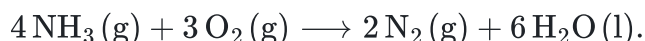
解答

下文所用化学物种的名称和 SMILES 如下。物态在方程式中标明; SMILES 不指定物态。

化学式	名称	SMILES
NH_3	氨	N
O_2	氧气	O=O
N_2	氮气	N#N
H_2O	水	O
H_2SO_4	硫酸	OS(=O)(=O)O
NaOH	氢氧化钠	[Na+].[OH-]
NH_4^+	铵离子	[NH4+]
SO_4^{2-}	硫酸根离子	[O-]S(=O)(=O)[O-]
HSO_4^-	硫酸氢根离子	OS(=O)(=O)[O-]
H_3O^+	水合氢离子	[OH3+]
OH^-	氢氧根离子	[OH-]

2.1 — 恒容条件下放出的热量

配平后的燃烧方程式为



由于仍有氨未反应, 氧气是限量试剂, 已完全消耗:

$$n(\text{O}_2) = \frac{14.40 \text{ g}}{32.00 \text{ g mol}^{-1}} = 0.4500 \text{ mol}.$$

因此, 反应进度为

$$\xi = \frac{0.4500}{3} = 0.1500 \text{ mol}.$$

单质 $\text{N}_2(\text{g})$ 和 $\text{O}_2(\text{g})$ 的标准生成焓均为零。因此, 按所写反应方程式, 每摩尔反应的标准反应焓为

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= 6\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - 4\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3(\text{g})) \\ &= 6(-285.83) - 4(-46.11) \\ &= -1530.54 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

在恒容且仅有体积功的条件下, 热量等于内能变化。将气体视为理想气体, 并忽略液体的 pV 贡献, 可得

$$\Delta_r U^\circ = \Delta_r H^\circ - \Delta \nu_g RT.$$

水为液态，因此气态物种的化学计量数之差为

$$\Delta \nu_g = 2 - (4 + 3) = -5.$$

由此可得

$$\begin{aligned}\Delta_r U^\circ &= -1530.54 - (-5)(8.314 \times 10^{-3})(298) \\ &= -1518.15 \text{ kJ mol}^{-1},\end{aligned}$$

以及

$$q_V = \xi \Delta_r U^\circ = (0.1500)(-1518.15) = -227.7 \text{ kJ}.$$

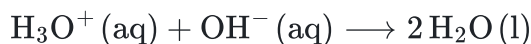
因此，放出的热量为 227.7 kJ。

2.2 — 燃烧后溶液的 pH

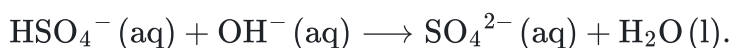
每摩尔硫酸提供两个酸当量。每摩尔氨消耗一个酸当量；总中和反应为



随后，在返滴定过程中，过量的酸被氢氧根离子中和，其中包括以下反应：



和



硫酸的初始物质的量为

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = (0.0100)(15.0 \times 10^{-3}) = 1.50 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

所用氢氧根离子的物质的量为

$$n(\text{OH}^-) = (0.0200)(10.64 \times 10^{-3}) = 2.128 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

因此，所取试样中溶解的氨的总物质的量为

$$\begin{aligned}n_{\text{ammonia}} &= 2n(\text{H}_2\text{SO}_4) - n(\text{OH}^-) \\ &= 3.00 \times 10^{-4} - 2.128 \times 10^{-4} \\ &= 8.72 \times 10^{-5} \text{ mol}.\end{aligned}$$

氨在原溶液中的分析浓度为

$$C = \frac{8.72 \times 10^{-5}}{10.00 \times 10^{-3}} = 8.72 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

氨建立如下平衡：



忽略水对氢氧根离子浓度的微小贡献，令

$$x = [\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+], \quad [\text{NH}_3] = C - x.$$

则

$$K_b = \frac{x^2}{C - x} = 1.8 \times 10^{-5},$$

所以

$$x = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b C}}{2} = 3.8728 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

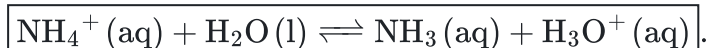
利用 298 K 时的 $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$, 可得

$$\text{pOH} = 3.412, \quad \boxed{\text{pH} = 14.00 - 3.412 = 10.59}.$$

采用近似式 $x \approx \sqrt{K_b C}$ 可得 $\text{pH} = 10.60$, 与将结果报告为约 10.6 一致。

2.3 — 水解平衡及其常数

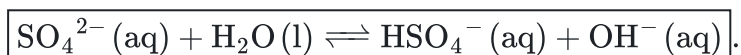
铵离子是氨的共轭酸。它生成水合氢离子, 因此使 pH 降低:



其酸解离常数为

$$\boxed{K_a(\text{NH}_4^+) = \frac{K_w}{K_b(\text{NH}_3)} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}}.$$

硫酸根离子是硫酸氢根离子的共轭碱。它生成氢氧根离子, 因此使 pH 升高:



其碱解离常数为

$$\boxed{K_b(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{K_w}{K_a(\text{HSO}_4^-)} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.1 \times 10^{-2}} = 9.1 \times 10^{-13}}.$$

2.4 — 化学计量点时的 pH

铵离子呈酸性的水解常数约为硫酸根离子呈碱性的水解常数的

$$\frac{K_a(\text{NH}_4^+)}{K_b(\text{SO}_4^{2-})} \approx 6.1 \times 10^2$$

倍。

两者的分析物质的量相近: 硫酸根离子与铵离子的物质的量之比仅为

$$\frac{1.50 \times 10^{-4}}{8.72 \times 10^{-5}} = 1.72.$$

因此, 铵离子的酸性作用强于硫酸根离子的碱性作用。勾选第三个方框:

$$\boxed{\text{pH} < 7}.$$

解答已与官方解答核对。

题目 3: 双原子分子中的同位素效应

在 0 K 时, 气态双原子分子 AB 的总能量近似为:

$$E = E_o + E_{\text{vib}}$$

其中, E_o 为基态电子能量, E_{vib} 为振动能量。

振动能量的允许值由下式给出:

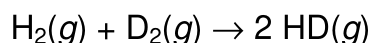
$$E_{\text{vib}} = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \varepsilon \quad \nu = 0, 1, 2, \dots \quad \varepsilon = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \mu(\text{AB}) = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

其中, h 为普朗克常量, ν 为振动量子数, k 为力常数, μ 为分子的约化质量。在 0 K 时, 可以合理地假定 ν 为零, 且 E_0 和 k 不受分子中同位素取代的影响。

氘 (D) 是氢原子的一种同位素, 质量数为 2。对于 H_2 分子, k 为 575.11 N m^{-1} , H 和 D 的同位素摩尔质量分别为 1.0078 和 $2.0141 \text{ g mol}^{-1}$ 。

在 0 K 时: $\varepsilon_{H_2} = 1.1546 \varepsilon_{HD}$, 且 $\varepsilon_{D_2} = 0.8167 \varepsilon_{HD}$ 。

3.1 计算下列反应在 0 K 时的焓变 ΔH , 以 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 为单位:



3.2 计算 HD 分子能够吸收的红外光子的频率, 以 s^{-1} 为单位。

(如果你未能算出 ε_{HD} 的值, 则使用 $8.000 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ 进行计算。)

H 原子的允许电子能量由下式给出:

$$E = -\frac{R_H}{n^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad \text{其中 } R_H = 13.5984 \text{ eV, 且 } 1 \text{ eV} = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

以与氢原子相同的能量参考点为基准, 基态 H_2 分子的总能量为 -31.675 eV 。

3.3 计算基态氢分子解离生成两个均处于基态的 H 原子所需的解离能 DE, 以 eV 为单位。

3.4 一个处于基态的 H_2 分子吸收波长为 77.0 nm 的光子后解离成原子。确定所生成氢原子的电子态的所有可能情况。对每种情况, 计算解离后氢原子的总动能 KE, 以 eV 为单位。

3.5 已知 H_2^+ 离子的解离能为 2.650 eV , 计算其电子亲和能 EA, 以 eV 为单位。如果你未能算出 H_2 的解离能, 则使用 4.500 eV 进行计算。)

题目译自官方英文原文。

答案

- 3.1: 对于 $H_2(g) + D_2(g) \rightarrow 2 HD(g)$, $\Delta H = +0.6544 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。
- 3.2: $f = 1.143 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ 。
- 3.3: $DE = 4.478 \text{ eV}$ 。
- 3.4: 可能的主量子数为 $(n_A, n_B) = (1, 1)$, 对应的总动能为 $KE \approx 11.63 \text{ eV}$; 以及 $(1, 2)$ 或 $(2, 1)$, 对应的总动能为 $KE \approx 1.43 \text{ eV}$ 。
- 3.5: $EA(H_2^+) = 15.427 \text{ eV}$, 即 $H_2^+ + e^- \rightarrow H_2$ 过程中释放的能量。

解答

所提供的节选中未列出 h 、 N_A 和 c 的数值。我们采用它们的标准 SI 值:

$$h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}, \quad N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}, \quad c = 299792458 \text{ m s}^{-1},$$

并使用题目给出的换算关系 $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$ 。

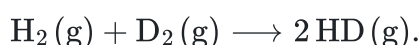
下文所用物种的名称和 SMILES 如下:

物种	名称	SMILES
H ₂	氢气, 含有两个氢原子	[1H][1H]
D ₂	氘气	[2H][2H]
HD	氘化氢	[1H][2H]
H ₂ ⁺	氢分子自由基阳离子	[H][H+]
H	氢原子	[H]
H ⁺	氢离子, 即质子	[H+]

这些 SMILES 并未指定振动态或原子的电子态。对于 H₂⁺, SMILES 给出的是形式上的连接关系和电荷表示; 其实际化学键含有一个离域电子, 键级为 1/2。

3.1

配平后的同位素交换反应为



首先计算一个 HD 分子的约化质量:

$$\begin{aligned}\mu_{\text{HD}} &= \frac{M_{\text{H}}M_{\text{D}}}{M_{\text{H}} + M_{\text{D}}} \frac{1}{N_{\text{A}}} \\ &= \frac{(1.0078)(2.0141)}{1.0078 + 2.0141} \frac{10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}{6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \\ &= 1.11538 \times 10^{-27} \text{ kg}.\end{aligned}$$

由于力常数不受同位素取代的影响,

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\text{HD}} &= \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu_{\text{HD}}}} \\ &= \frac{6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}}{2\pi} \sqrt{\frac{575.11 \text{ N m}^{-1}}{1.11538 \times 10^{-27} \text{ kg}}} \\ &= 7.57250 \times 10^{-20} \text{ J}.\end{aligned}$$

在 0 K 时, 每个分子的振动能量为 $\varepsilon/2$ 。由于这三种同位素分子的 E_0 相同, 电子能量的贡献相互抵消。此外, $\Delta H = \Delta U$: 理想气体修正项 $\Delta n_{\text{g}}RT$ 为零。

因此, 按所写反应计, 每摩尔反应的焓变为

$$\begin{aligned}\Delta H &= \frac{N_{\text{A}}}{2} (2\varepsilon_{\text{HD}} - \varepsilon_{\text{H}_2} - \varepsilon_{\text{D}_2}) \\ &= \frac{N_{\text{A}}\varepsilon_{\text{HD}}}{2} (2 - 1.1546 - 0.8167) \\ &= (6.02214076 \times 10^{23})(7.57250 \times 10^{-20})(0.01435) \text{ J mol}^{-1} \\ &= \boxed{+0.6544 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

该反应为吸热反应, 因为生成物的零点振动能之和更高。

3.2

对于谐振子, 基频吸收使分子从 $\nu = 0$ 跃迁至 $\nu = 1$ 。相应的能量为

$$\Delta E = \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2} \right) \varepsilon_{\text{HD}} = \varepsilon_{\text{HD}}.$$

将光子的频率记为 f , 以区别于振动量子数 ν , 则

$$hf = \varepsilon_{\text{HD}}.$$

因此,

$$f = \frac{7.57250 \times 10^{-20} \text{ J}}{6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}} = \boxed{1.143 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}}.$$

3.3

解离反应为



两个生成的原子均处于 $n = 1$ 态。每个基态原子的能量为

$$E_1 = -R_H = -13.5984 \text{ eV}.$$

题目给出的分子能量已包含其基态振动能的贡献。因此

$$\begin{aligned} \text{DE} &= 2E_1 - E(\text{H}_2) \\ &= 2(-13.5984) - (-31.675) \\ &= 4.4782 \text{ eV} \\ &\approx \boxed{4.478 \text{ eV}}. \end{aligned}$$

3.4

光解离反应为



所吸收光子的能量为

$$\begin{aligned} E_\gamma &= \frac{hc}{\lambda} \\ &= \frac{(6.62607015 \times 10^{-34})(299792458)}{77.0 \times 10^{-9}} \text{ J} \\ &= 16.1036 \text{ eV}. \end{aligned}$$

若解离生成两个基态原子, 则可用的剩余能量为

$$Q = E_\gamma - \text{DE} = 16.1036 - 4.4782 = 11.6254 \text{ eV}.$$

将一个原子从 $n = 1$ 态激发至 n 态所需的能量为

$$E_{\text{exc}}(n) = R_H \left(1 - \frac{1}{n^2} \right).$$

因此, 对于生成原子的状态 n_A, n_B ,

$$\text{KE} = Q - R_H \left(1 - \frac{1}{n_A^2} \right) - R_H \left(1 - \frac{1}{n_B^2} \right) \geq 0.$$

最低的两个激发能为

$$\begin{aligned} E_{\text{exc}}(2) &= 13.5984 \left(1 - \frac{1}{4} \right) = 10.1988 \text{ eV}, \\ E_{\text{exc}}(3) &= 13.5984 \left(1 - \frac{1}{9} \right) = 12.0875 \text{ eV}. \end{aligned}$$

因此，一个原子可以达到 $n = 2$ 态，但无法达到 $n = 3$ 或更高的能级。将两个原子都激发至少需要

$$2E_{\text{exc}}(2) = 20.3976 \text{ eV} > Q,$$

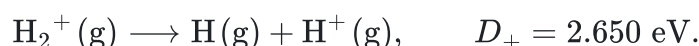
所以至少有一个原子必须保持基态。

生成原子的状态 (n_A, n_B)	原子的总电子能量	总动能
(1, 1)	-27.1968 eV	$11.6254 \text{ eV} \approx \boxed{11.63 \text{ eV}}$
(1, 2) 或 (2, 1)	-16.9980 eV	$11.6254 - 10.1988 = 1.4266 \text{ eV} \approx \boxed{1.43 \text{ eV}}$

交换两个全同氢原子并不会产生不同的物理结果。题目给出的能量模型用主量子数 n 来标识电子态。

3.5

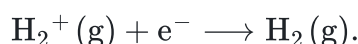
分子离子按下式解离：



将彼此分离的质子和自由电子的电子能量取为零，这与题目给出的氢原子能量公式一致。于是

$$\begin{aligned} E(\text{H}_2^+) &= E(\text{H}) + E(\text{H}^+) - D_+ \\ &= -13.5984 + 0 - 2.650 \\ &= -16.2484 \text{ eV}. \end{aligned}$$

电子附着过程为



电子亲和能为该过程中释放的能量，取正值：

$$\begin{aligned} \text{EA} &= E(\text{H}_2^+) + E(\text{e}^-) - E(\text{H}_2) \\ &= -16.2484 + 0 - (-31.675) \\ &= 15.4266 \text{ eV} \\ &\approx \boxed{15.427 \text{ eV}}. \end{aligned}$$

等价地，由热化学循环可得

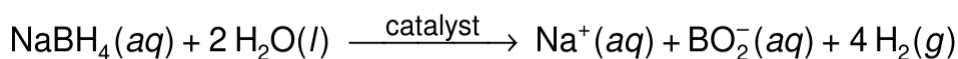
$$\text{EA} = R_H + \text{DE}(\text{H}_2) - \text{DE}(\text{H}_2^+) = 13.5984 + 4.4782 - 2.650.$$

因此，电子附着过程的能量变化为 -15.427 eV 。

解答已与官方解答核对。

题目 4：硼氢化钠储氢

在可持续能源领域，氢似乎是最佳的能量载体。利用氢的最高效方式是在燃料电池中发电。然而，大量储存氢是燃料电池应用中的一项挑战。在被考虑用作固态储氢材料的化学氢化物中，硼氢化钠（ NaBH_4 ）无毒、稳定且对环境友好，似乎是最有前景的一种。硼氢化钠水解释放 H_2 气体的反应在环境温度下进行缓慢，因此需要催化。



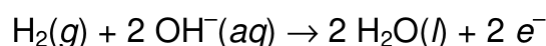
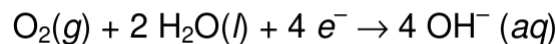
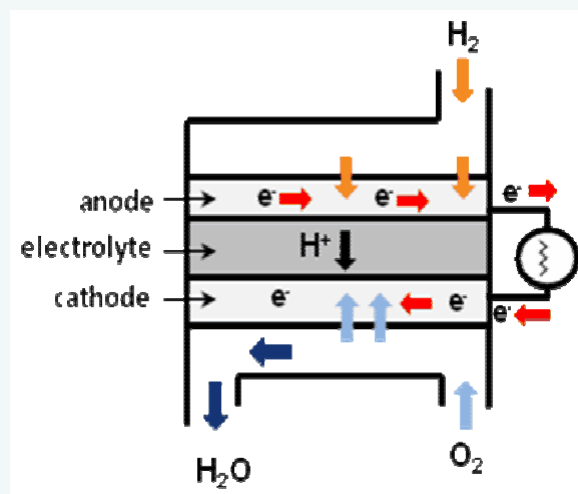
胶体钌(0)纳米簇即使在室温下也是这一水解反应中活性最高的催化剂，能够使硼氢化钠中的 H_2 完全释放。动力学研究表明， NaBH_4 的催化水解反应对催化剂为一级，对底物则为零级。在 25°C 下，每摩尔钌的产氢速率为 $92 \text{ mol H}_2 \cdot (\text{mol Ru})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

4.1 为满足便携式燃料电池的需求，需要在 25°C 和 1.0 atm 下以 $0.100 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ 的速率供应氢气。计算必须向 0.100 dm^3 、浓度为 1.0 mol dm^{-3} 的 NaBH_4 溶液中加入的钌催化剂的质量（以 mg 为单位）。

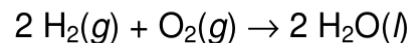
4.2 该体系能以这一速率供应氢气多少分钟？

4.3 硼氢化钠这一催化水解反应的阿伦尼乌斯活化能为 $E_a = 42.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。若钌催化剂的用量减至 25.0°C 时用量的一半，计算达到相同析氢速率所需的温度。

4.4 燃料电池（见图）由叠合在一起的三部分组成：阳极、电解质和阴极。氢用作燃料，氧用作氧化剂。在这三个不同部分的界面处发生两个化学反应：



这两个反应的净结果为



燃料电池所需的氢由硼氢化钠水解提供。已知阳极半反应的标准还原电势为 -0.83 V ，且 $\Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l}))$ 为 -237 kJ mol^{-1} ，计算阴极半反应的标准电势。

4.5 计算该燃料电池以 2.5 A 的恒定电流工作 3.0 小时所需的空气在温度为 25°C 、压力为 1.0 atm 时的体积。假设空气中 $\text{O}_2(\text{g})$ 的体积分数为 20% 。

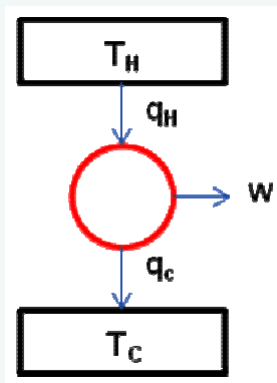
4.6 燃料电池的效率定义为所做的功与电池反应所放出的热量之比。因此，燃料电池的最大效率为：

$$\eta_{\text{燃料电池}} = \frac{\text{功}}{\text{热量}}$$

利用下列 25°C 和标准压力下的数据，计算该燃料电池的最大效率。

	$S^\circ \text{ (J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{)}$
$\text{H}_2 \text{ (g)}$	130.7
$\text{O}_2 \text{ (g)}$	205.2
$\text{H}_2\text{O (l)}$	70.0

热力学第二定律指出，不可能将从温度为 T_H 的高温热源吸收的全部热量 q_H 转化为功。至少有一部分能量 q_C 必须传递给温度为 T_C 的低温热源。因此，从热力学上说，效率为 100% 的热机是不可能的。当热机像卡诺循环那样可逆运行时，其效率达到最大值。



对于在两个热源之间可逆运行的热机，以下关系成立：

$$q_H = w + q_C$$

以及

$$\frac{q_H}{T_H} = \frac{q_C}{T_C}$$

4.7 若低温热源的温度 T_C 为 40°C ，要使卡诺热机的效率与第 4.6 问计算得到的燃料电池效率相同，其高温热源的温度 T_H 应为多少？

（如果你未能计算出效率值，则使用 0.80 进行计算。）

题目译自官方英文原文。

答案

- 4.1: $m(\text{Ru}) = 4.5 \text{ mg}$ 。
- 4.2: 98 min 。
- 4.3: $T = 310.9 \text{ K} = 37.7^\circ\text{C}$ 。
- 4.4: $E_{\text{阴极}}^\circ = +0.40 \text{ V}$ ，为还原电势。
- 4.5: 在 25°C 和 1.0 atm 下，空气的体积为 8.6 dm^3 。
- 4.6: $\eta_{\text{max}} = 0.830 = 83.0\%$ 。
- 4.7: $T_H = 1.84 \times 10^3 \text{ K}$ ，约为 $1.56 \times 10^3^\circ\text{C}$ 。

解答

解答中使用的分子和离子物种的名称及 SMILES 如下：

物种	名称	SMILES
NaBH ₄	硼氢化钠	[Na+].[BH4-]
H ₂	氢气	[H][H]
H ₂ O	水	O
Na ⁺	钠离子	[Na+]
BO ₂ ⁻	偏硼酸根离子	[O-]B=O
O ₂	氧气	O=O
OH ⁻	氢氧根离子	[OH-]

偏硼酸根的 SMILES 是题目所用化学式的一种形式上的单体表示。这些 SMILES 不指定物相、溶剂化情况或钌纳米簇的结构。

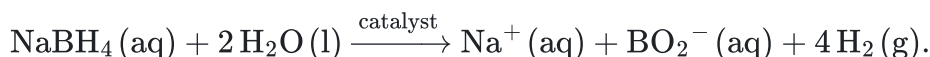
使用标准常数

$$R = 0.082057 \text{ dm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1},$$

$$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}, \quad M(\text{Ru}) = 101.07 \text{ g mol}^{-1}.$$

4.1

配平后的水解反应为



在 25 °C = 298.15 K 下, 由理想气体状态方程可得所需的氢气摩尔生成速率:

$$\dot{n}_{\text{H}_2} = \frac{P\dot{V}}{RT} = \frac{(1.0 \text{ atm})(0.100 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1})}{(0.082057 \text{ dm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})} = 4.0874 \times 10^{-3} \text{ mol min}^{-1}.$$

每摩尔钌每分钟生成 92 摩尔氢气, 因此

$$n_{\text{Ru}} = \frac{4.0874 \times 10^{-3} \text{ mol min}^{-1}}{92 \text{ min}^{-1}} = 4.4429 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

因此,

$$m_{\text{Ru}} = (4.4429 \times 10^{-5} \text{ mol})(101.07 \text{ g mol}^{-1}) = 4.4904 \times 10^{-3} \text{ g} = \boxed{4.5 \text{ mg}}.$$

4.2

硼氢化钠的初始物质的量为

$$n_{\text{NaBH}_4} = cV = (1.0 \text{ mol dm}^{-3})(0.100 \text{ dm}^3) = 0.100 \text{ mol}.$$

每摩尔硼氢化钠水解生成四摩尔氢气:

$$n_{\text{H}_2, \text{总量}} = 4(0.100) = 0.400 \text{ mol}.$$

由于该反应对底物为零级, 按照所述模型, 生成速率保持恒定, 直到底物耗尽。因此,

$$t = \frac{n_{\text{H}_2, \text{总量}}}{\dot{n}_{\text{H}_2}} = \frac{0.400 \text{ mol}}{4.0874 \times 10^{-3} \text{ mol min}^{-1}} = 97.86 \text{ min} \approx \boxed{98 \text{ min}}.$$

4.3

产氢速率与催化剂的物质的量成正比:

$$\dot{n}_{\text{H}_2} = k(T)n_{\text{Ru}}.$$

要在催化剂用量减半的情况下保持相同的摩尔生成速率，必须满足

$$k(T_2) \frac{n_{Ru}}{2} = k(T_1) n_{Ru}, \quad \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = 2.$$

由阿伦尼乌斯方程可得

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

因此,

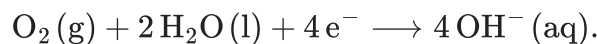
$$T_2 = \left[\frac{1}{298.15 \text{ K}} - \frac{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \ln 2}{42000 \text{ J mol}^{-1}} \right]^{-1} = 310.867 \text{ K}.$$

故

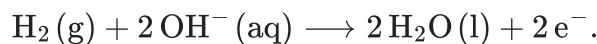
$$T_2 = 310.9 \text{ K} = 37.7^\circ \text{C}.$$

4.4

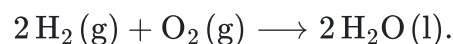
氧在阴极接受电子，发生还原反应：



氢在阳极释放电子，发生氧化反应：



将阳极反应乘以二，再与阴极反应相加，得到



按此总反应进行一摩尔反应时，转移四摩尔电子。处于标准态的氢和氧单质的标准生成吉布斯能均为零，因此

$$\Delta_r G^\circ = 2 \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = 2(-237) = -474 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

利用 $\Delta_r G^\circ = -nFE_{\text{电池}}^\circ$ ，

$$E_{\text{电池}}^\circ = \frac{474000 \text{ J mol}^{-1}}{4(96485 \text{ C mol}^{-1})} = 1.22817 \text{ V}.$$

在下式中，两个电极电势

$$E_{\text{电池}}^\circ = E_{\text{阴极,还原}}^\circ - E_{\text{阳极,还原}}^\circ$$

均为还原电势。因此，

$$E_{\text{阴极,还原}}^\circ = 1.22817 + (-0.83) = 0.39817 \text{ V} \approx \boxed{+0.40 \text{ V}}.$$

4.5

输出的总电荷量为

$$Q = It = (2.5 \text{ A})(3.0 \times 3600 \text{ s}) = 27000 \text{ C}.$$

阴极反应每转移四摩尔电子消耗一摩尔氧气：

$$n_{\text{O}_2} = \frac{Q}{4F} = \frac{27000}{4(96485)} = 0.069959 \text{ mol}.$$

对于相同温度和压力下的理想气体，体积分数等于摩尔分数。因此，含 20% 氧气的空气所需的总物质的量为

$$n_{\text{空气}} = \frac{n_{\text{O}_2}}{0.20} = 0.349795 \text{ mol.}$$

其体积为

$$V_{\text{空气}} = \frac{n_{\text{空气}} RT}{P} = \frac{(0.349795)(0.082057)(298.15)}{1.0} \text{ dm}^3 = 8.5578 \text{ dm}^3.$$

因此,

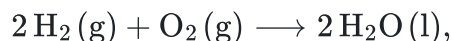
$$\boxed{V_{\text{空气}} = 8.6 \text{ dm}^3}.$$

4.6

在恒温恒压条件下, 可获得的最大电功为 $-\Delta_r G^\circ$ 。将反应总焓变所对应的放热量作为可用的化学能输入, 则

$$\eta_{\max} = \frac{-\Delta_r G^\circ}{-\Delta_r H^\circ}.$$

对于反应



标准熵变为

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\circ &= 2S^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - 2S^\circ(\text{H}_2(\text{g})) - S^\circ(\text{O}_2(\text{g})) \\ &= 2(70.0) - 2(130.7) - 205.2 \\ &= -326.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}. \end{aligned}$$

由于

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ,$$

可得

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= \Delta_r G^\circ + T\Delta_r S^\circ \\ &= -474 + (298.15)(-0.3266) \\ &= -571.3758 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

因此,

$$\eta_{\max} = \frac{474}{571.3758} = 0.8295766 \approx \boxed{0.830 = 83.0\%}.$$

4.7

对于可逆热机,

$$\eta = \frac{w}{q_{\text{H}}} = \frac{q_{\text{H}} - q_{\text{C}}}{q_{\text{H}}} = 1 - \frac{q_{\text{C}}}{q_{\text{H}}}.$$

由可逆过程的关系式 $q_{\text{H}}/T_{\text{H}} = q_{\text{C}}/T_{\text{C}}$ 可得

$$\eta = 1 - \frac{T_{\text{C}}}{T_{\text{H}}}.$$

使用绝对温度,

$$T_{\text{C}} = 40 + 273.15 = 313.15 \text{ K}.$$

代入第 4.6 问中未经舍入的效率,

$$T_{\text{H}} = \frac{T_{\text{C}}}{1 - \eta} = \frac{313.15}{1 - 0.8295766} = 1837.48 \text{ K}.$$

因此,

$$T_H \approx 1.84 \times 10^3 \text{ K} \approx 1.56 \times 10^3 \text{ }^\circ\text{C}.$$

解答已与官方解答核对。

题目 5: 多氮化合物

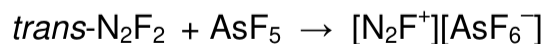
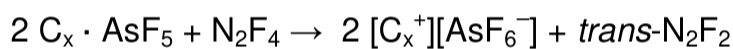
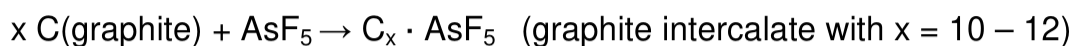
多氮化合物具有用作高能量密度材料的巨大潜力。它们在热力学上不稳定。它们分解或反应生成更稳定的产物时, 会释放大能量。已知的多氮物种仅有分别于 1772 年、1890 年和 1999 年分离得到的 N_2 、 N_3^- 和 N_5^+ , 以及最近报道的环状阴离子 N_5^- 。

5.1 写出 N_5^+ 的路易斯结构, 给出三种能量上有利的共振式。标明孤电子对和形式电荷。画出 N_5^+ 的分子几何构型。

5.2 写出环状 N_5^- 的路易斯结构, 给出五种能量上有利的共振式。标明孤电子对和形式电荷。画出环状 N_5^- 的分子几何构型。

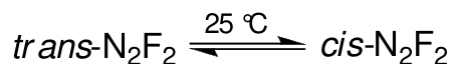
5.3 在 -78°C 下, 使 $[\text{N}_2\text{F}^+][\text{AsF}_6^-]$ 与叠氮酸 HN_3 在液态 HF 中反应, 可合成白色离子固体 $[\text{N}_5^+][\text{AsF}_6^-]$ 。写出该反应配平后的化学方程式。

制备 $[\text{N}_2\text{F}^+][\text{AsF}_6^-]$ 需要使 N_2F_2 与强路易斯酸 AsF_5 发生如下反应:



合成 N_2F_2 时, 生成的是热力学稳定性低于 顺式- N_2F_2 的反式异构体。然而, 反式- N_2F_2 转化为 顺式- N_2F_2 需要克服高达 251 kJ mol^{-1} 的能垒, 因此, 在没有合适催化剂的情况下, 顺式与反式异构体之间不会显著地趋于平衡。

在少量 SbF_5 作为催化剂的条件下, 将 反式- N_2F_2 置于密闭容器中, 在室温下保持六天, 即可建立 顺反热平衡。



反式-和 顺式- N_2F_2 的标准生成焓分别为 67.31 和 $62.03 \text{ kJ mol}^{-1}$, 它们在 25°C 下的标准熵分别为 262.10 和 $266.50 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 。

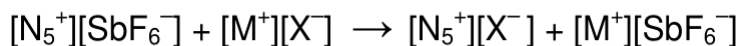
5.4 求 25°C 下平衡混合物中 顺式- N_2F_2 分子数与 反式- N_2F_2 分子数之比。

5.5 写出能表示 N_2F^+ 离子以及 N_2F_2 的反式和 顺式异构体几何构型的路易斯结构。标出所有孤电子对和形式电荷。为 N_2F_2 和 N_2F^+ 中的每个氮原子提出适当的杂化方式。

固态 $[\text{N}_5^+][\text{AsF}_6^-]$ 在室温下仅勉强稳定, 但与水反应时会发生爆炸, 生成五氟化砷、氟化氢、氮气和氧气。

5.6 写出 $[\text{N}_5^+][\text{AsF}_6^-]$ 与水反应的配平方程式。

通过复分解反应, 可以将 $[\text{N}_5^+][\text{SbF}_6^-]$ 转化为其他 N_5^+ 盐:



其中, $\text{M}^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+$, 而 $\text{X}^- =$ 体积较大的阴离子, 如 SnF_6^{2-} 和 $\text{B}(\text{CF}_3)_4^-$ 。

由于 $[\text{Cs}^+][\text{SbF}_6^-]$ 在无水 HF 中的溶解度较低, 而 $[\text{K}^+][\text{SbF}_6^-]$ 在 SO_2 中的溶解度较低, 因此这两种溶剂被广泛用于分别在 -78°C 和 -64°C 下进行复分解反应。

5.7 写出在溶液中分别以 $[\text{Cs}^+]_2[\text{SnF}_6^{2-}]$ 和 $[\text{K}^+][\text{B}(\text{CF}_3)_4^-]$ 为原料制备 $[\text{N}_5^+]_2[\text{SnF}_6^{2-}]$ 和 $[\text{N}_5^+][\text{B}(\text{CF}_3)_4^-]$ 的配平方程式。指出适当的溶剂。

在严格控制的条件下, $[\text{N}_5^+]_2[\text{SnF}_6^{2-}]$ 于 $25-30^\circ\text{C}$ 分解时, 生成 $[\text{N}_5^+][\text{SnF}_5^-]$ 和 N_5F 。
 $[\text{N}_5^+][\text{SnF}_5^-]$ 盐是白色固体, 其热稳定性与 $[\text{N}_5^+][\text{SbF}_6^-]$ 相近 ($50-60^\circ\text{C}$)。溶液的 ^{119}Sn 核磁共振谱表明, 该化合物中的 SnF_5^- 阴离子实际上是二聚多阴离子和四聚多阴离子的混合物。在这两种多阴离子中, Sn 原子的配位数均为 6, 且均存在桥联氟原子。

5.8 画出二聚多阴离子和四聚多阴离子的结构。

题目译自官方英文原文。

答案

完整的孤电子对分配和 SMILES 见解答中的相应部分。

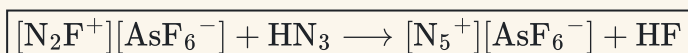
1. **5.1:** 五氮阳离子 N_5^+ 有以下三种有利的共振式



其几何构型为平面的 V 形开链。

2. **5.2:** 环五氮阴离子 N_5^- 有五种等价的共振式, 每种均含两个双键和一个带负电荷的氮原子。它是平面五边形环。

3. **5.3:**



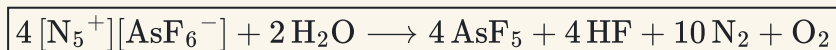
反应在 -78°C 下的液态 HF 中进行。

4. **5.4:**

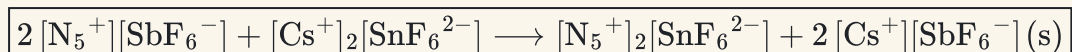
$$\frac{N_{\text{cis}}}{N_{\text{trans}}} = 14.3$$

5. **5.5:** 氟重氮阳离子呈直线形, 结构为 $\text{F}-\text{N}^+\equiv\text{N}$, 两个氮原子均采用 sp 杂化。二氟二氮烯的两种异构体均具有平面的 $\text{F}-\text{N}=\text{N}-\text{F}$ 骨架, 氮原子均采用 sp^2 杂化; 反式异构体中的氟原子位于两侧, 顺式异构体中的氟原子位于同侧。

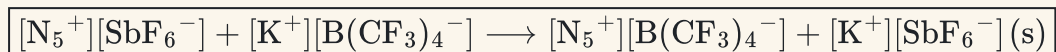
6. **5.6:**



7. 5.7:



溶剂：无水 HF，温度为 -78°C 。



溶剂：液态 SO_2 ，温度为 -64°C 。

8. 5.8: 二聚体为 $\text{Sn}_2\text{F}_{10}^{2-}$ ，由两个共边的配位八面体组成，具有两个氟桥。四聚体为环状 $\text{Sn}_4\text{F}_{20}^{4-}$ ，由四个共顶点的配位八面体组成，具有四个氟桥。每个锡原子均连接四个端位氟原子和两个桥联氟原子。

解答

SMILES 表示连接关系，并在注明时表示双键的立体化学。孤电子对和空间几何构型另行描述。对于离子盐，给出各组成离子的 SMILES；按所需的化学计量比用 $.$ 将它们连接，即得到化学式单元的 SMILES。

5.1 — 五氮阳离子：共振式与几何构型

五氮阳离子 N_5^+ 含有

$$5(5) - 1 = 24$$

个价电子。

对于每个氮原子均满足八隅体规则的开链，设其四个键的键级之和为 B 。计算形成五个八隅体所需的电子数，得

$$40 - 2B = 24, \quad B = 8.$$

对于满足八隅体规则、总键级为 s 的氮原子，

$$\text{孤电子对数} = 4 - s, \quad \text{形式电荷} = s - 3.$$

沿链将氮原子编号为 1–5。三种有利的共振式如下：

共振式	键级：1–2、2–3、3–4、4–5	形式电荷：原子 1–5	孤电子对数：原子 1–5	SMILES
A	3, 1, 1, 3	0, +1, -1, +1, 0	1, 0, 2, 0, 1	$\text{N}\#[\text{N}^+][\text{N}^-][\text{N}^+]\# \text{N}$
B	2, 2, 1, 3	-1, +1, 0, +1, 0	2, 0, 1, 0, 1	$[\text{N}^-] = [\text{N}^+] = \text{N}[\text{N}^+]\# \text{N}$
C	3, 1, 2, 2	0, +1, 0, +1, -1	1, 0, 1, 0, 2	$\text{N}\#[\text{N}^+]\text{N} = [\text{N}^+] = [\text{N}^-]$

每种共振式都有八对成键电子、四对孤电子，总电荷为 $+1$ 。这些共振式避免了其他满足八隅体规则的链状结构中更大的电荷分离或带两个单位负电荷的氮原子。

画分子结构时，将原子 3 放在 V 形的顶点，使 3–2–1 和 3–4–5 两个序列形成两条近似笔直的臂。五个氮原子均位于同一平面内。

在对称的路易斯结构 A 中，中心氮原子有两个键和两对孤电子，因此呈折线形排列。原子 2 和 4 各有两个成键电子域，没有孤电子对，因此均呈近似直线形排列。

5.2 一 环五氮阴离子：五种共振式与几何构型

环五氮阴离子 N_5^- 有

$$5(5) + 1 = 26$$

个价电子。

在每种有利的路易斯结构中，其五元环均含有两个双键和三个单键。以单键与两个相邻原子相连的氮原子带有 -1 电荷，并具有**两对孤电子**。其余四个氮原子各有一**对孤电子**，形式电荷均为零。

将环上的原子依次编号为 1–5，原子 5 与原子 1 之间的键使环闭合：

带负电荷的原子	双键所在的边	共振式的 SMILES
1	2=3 和 4=5	<chem>[N-]1N=NN=N1</chem>
2	3=4 和 5=1	<chem>N1[N-]N=NN=1</chem>
3	4=5 和 1=2	<chem>N1=N[N-]N=N1</chem>
4	5=1 和 2=3	<chem>N1N=N[N-]N=1</chem>
5	1=2 和 3=4	<chem>N1=NN=N[N-]1</chem>

这些是同一个离子的共振贡献式。负电荷沿整个环离域。

两个双键提供四个 π 电子；形式上带负电荷的氮原子上的一对孤电子再提供两个电子。因此，该环具有 6π 电子，

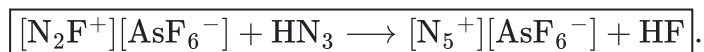
满足 $n = 1$ 时的 $4n + 2$ 芳香性判据。

画一个**平面正五边形**，每个顶点均为氮原子，各键等价，具有介于单键和双键之间的性质。理想内角为 108° 。每个氮原子均有一对位于环平面内的孤电子；额外的一对电子参与离域的 π 体系。

5.3 一 六氟合磷酸五氮盐的生成

氟重氮阳离子的两个氮原子与叠氮酸的三个氮原子共同构成五氮阳离子。酸中的氢与氟重氮阳离子中的氟结合，生成氟化氢。六氟合磷酸根在反应两侧均为抗衡离子。

因此，



所有系数均为 1。反应在 -78°C 下的液态 HF 中进行。

其他物种如下：

物种	名称	SMILES
N_2F^+	氟重氮阳离子	<chem>N#[N+]F</chem>
HN_3	叠氮酸，或叠氮化氢	<chem>[H]N=[N+]=[N-]</chem>
HF	氟化氢	<chem>[H]F</chem>
AsF_6^-	六氟合砷(V)酸根离子	<chem>F[As-](F)(F)(F)(F)F</chem>

反应物盐为六氟合砷(V)酸氟重氮盐，产物为六氟合砷(V)酸五氮盐。六氟合磷酸根离子中，砷周围的配位构型为八面体。

5.4 一 平衡时的顺式/反式比值

将反式异构体转化为顺式异构体的反应作为正反应。

标准反应焓为

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= \Delta_f H_{\text{cis}}^\circ - \Delta_f H_{\text{trans}}^\circ \\ &= 62.03 - 67.31 \\ &= -5.28 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

标准反应熵为

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\circ &= 266.50 - 262.10 \\ &= +4.40 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

在 $T = 298.15 \text{ K}$ 时,

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \\ &= -5280 - (298.15)(4.40) \\ &= -6591.86 \text{ J mol}^{-1} \\ &\approx -6.59 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

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

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} = \frac{6591.86}{(8.314)(298.15)} \approx 2.659.$$

因此,

$$K = e^{2.659} \approx 14.3.$$

在理想气体近似下, 对于这两种气态异构体,

$$K = \frac{p_{\text{cis}}}{p_{\text{trans}}} = \frac{n_{\text{cis}}}{n_{\text{trans}}} = \frac{N_{\text{cis}}}{N_{\text{trans}}},$$

所以

$$\boxed{\frac{N_{\text{cis}}}{N_{\text{trans}}} = 14.3}.$$

较低的焓和较高的熵均有利于顺式异构体。活化能垒影响达到平衡的速率, 不影响这一平衡比值; 催化剂使体系更快达到平衡。

5.5 一 氟重氮阳离子与二氟二氮烯异构体

对于氟重氮阳离子 N_2F^+ , 价电子总数为

$$2(5) + 7 - 1 = 16.$$

其路易斯结构为



SMILES 为 F[N+]#N。

完整的孤电子对和电荷分配如下:

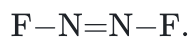
原子	键	孤电子对数	形式电荷
氟	一个单键	3	0
与氟相连的氮	一个单键和一个三键	0	+1
末端氮	一个三键	1	0

两个氮原子均有两个电子域, 适合用 sp 杂化描述。三个原子位于一条直线上, 理想键角为 180° 。

对于二氟二氮烯 N_2F_2 ，电子总数为

$$2(5) + 2(7) = 24.$$

两种立体异构体的路易斯结构连接关系均为



每个氮原子有一对孤电子，每个氟原子有三对孤电子。所有形式电荷均为零。

异构体	名称和立体化学 SMILES	几何构型描述
反式	(E)-二氟二氮烯, <chem>F/N=N/F</chem>	两个氟原子位于双键的两侧。
顺式	(Z)-二氟二氮烯, <chem>F/N=N\F</chem>	两个氟原子位于双键的同侧。

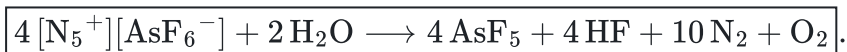
每个氮原子周围有三个电子域：氮-氮双键、氮-氟单键和一对孤电子。因此，在两种异构体中，**两个氮原子均采用 sp^2 杂化**。它们未杂化的 p 轨道形成 π 键。绘图时，将四个原子均画在同一平面内，氮原子处呈折线形排列。

5.6 — 与水的反应

从四个化学式单元的六氟合砷(V)酸五氮盐开始配平。

- 四个砷原子对应四个五氟化砷分子。
- 24 个氟原子中，20 个进入五氟化砷，剩余四个用于生成氟化氢。
- 四个氢原子需要两个水分子提供。
- 二十个氮原子生成十个氮分子。
- 两个氧原子生成一个氧分子。

因此，



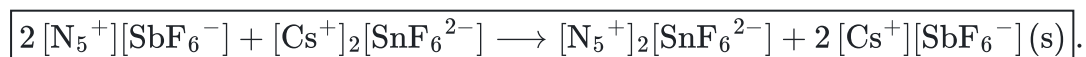
其他分子物种如下：

物种	名称	SMILES
H_2O	水	O
AsF_5	五氟化砷	F[As](F)(F)(F)F
N_2	氮气	N#N
O_2	氧气	O=O

五氟化砷的分子几何构型为三角双锥形。氧气的 SMILES 表示其连接关系，并不指定其三重态基态。

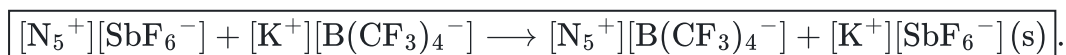
5.7 — 复分解反应与溶剂

六氟合锡(IV)酸根离子带有 2- 电荷，因此需要**两个五氮阳离子**。所以，



使用 -78°C 下的**无水氟化氢**。溶解度较低的六氟合锑(V)酸铯沉淀析出，有利于生成六氟合锡(IV)酸双(五氮)盐。

四(三氟甲基)硼酸根离子带一个单位的负电荷，因此第二个反应的化学计量比为 1:1：



使用 -64°C 下的液态二氧化硫。溶解度较低的六氟合锑(V)酸钾沉淀析出，有利于生成四(三氟甲基)硼酸五氮盐。

其他离子和溶剂如下：

物种	名称	SMILES
SbF_6^-	六氟合锑(V)酸根离子	<chem>F[Sb-](F)(F)(F)(F)F</chem>
SnF_6^{2-}	六氟合锡(IV)酸根离子	<chem>F[Sn-2](F)(F)(F)(F)F</chem>
$\text{B}(\text{CF}_3)_4^-$	四(三氟甲基)硼酸根离子	<chem>[B-](C(F)(F)F)(C(F)(F)F)(C(F)(F)F)C(F)(F)F</chem>
Cs^+	铯离子	<chem>[Cs+]</chem>
K^+	钾离子	<chem>[K+]</chem>
SO_2	二氧化硫	<chem>O=S=O</chem>

这两种六氟合金属酸根离子均为八面体构型。硼原子由四个碳原子以四面体构型配位。二氧化硫为折线形。

5.8 — 二聚和四聚氟合锡酸根阴离子

对于含有 n 个锡原子的低聚体，其组成为 $\text{Sn}_n\text{F}_{5n}^{n-}$ 。设端位氟原子数为 t ，桥联两个锡中心的氟原子数为 b 。

计算氟原子总数，得

$$t + b = 5n.$$

由于每个锡原子的配位数均为 6，计算锡—氟配位连接总数，得

$$t + 2b = 6n.$$

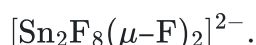
两式相减，得

$$\boxed{b = n, \quad t = 4n}.$$

因此，二聚体需要两个桥联氟原子和八个端位氟原子；四聚体需要四个桥联氟原子和十六个端位氟原子。

二聚体： $\text{Sn}_2\text{F}_{10}^{2-}$ 。

二聚五氟合锡(IV)酸根阴离子的连接关系为



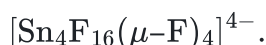
SMILES: F[Sn-2]1(F)(F)(F)[F+][Sn-2](F)(F)(F)(F)[F+]1

画出通过两个共用氟原子相连的两个锡中心，形成锡、氟交替排列的四元环。每个锡原子再连接四个端位氟原子。因此，每个锡原子周围均有六个相邻氟原子，呈畸变八面体排列。

两个共用氟原子构成配位八面体的公共边；这并不意味着存在氟—氟键。每个锡原子上的两个桥联位置互为顺式。

四聚体： $\text{Sn}_4\text{F}_{20}^{4-}$ 。

四聚五氟合锡(IV)酸根阴离子的连接关系为



SMILES: F[Sn-2]1(F)(F)(F)[F+][Sn-2](F)(F)(F)(F)[F+][Sn-2](F)(F)(F)(F)[F+][Sn-2](F)(F)(F)(F)[F+]1

画出四个呈环状排列的锡中心，每对相邻锡中心之间有一个桥联氟原子。这样就形成一个由四个锡原子和四个氟原子交替排列的八元环。每个锡原子再连接四个端位氟原子。

因此，该结构包含四个共顶点的配位八面体，并形成闭合环。每个锡原子均有两个互为顺式的桥联氟原子和四个端位氟原子。采用正方形排列可方便地画出连接关系示意图；SMILES 并不规定环的褶皱方式或确切键角。

在这两个 SMILES 中，每个锡-氟配位连接均表示为普通单键。这样，每个形成六个键的锡原子被赋予 -2 的形式电荷，每个形成两个键的桥联氟原子被赋予 +1 的形式电荷，从而得到正确的总电荷：

$$2(-2) + 2(+1) = -2, \quad 4(-2) + 4(+1) = -4.$$

这些形式电荷不同于氧化态：锡为 +IV，氟为 -I。

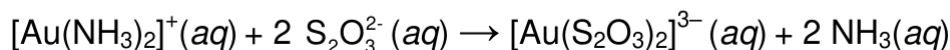
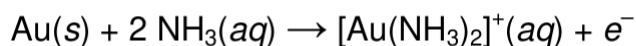
解答已与官方解答核对。本解答与官方解答不同之处，均为官方解答中的错误或印刷错误。

题目 6：硫代硫酸盐浸金

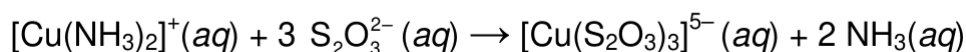
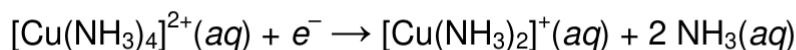
使用剧毒化学品氰化钠提取金会造成环境问题，也使公众对这种所谓的“氰化法”的使用产生严重担忧。硫代硫酸盐浸金已被视为一种替代方法。在这一过程中，主要试剂是毒性相对较低的硫代硫酸铵， $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ 。尽管这一过程似乎对环境无害，但其中涉及的化学过程非常复杂，需要深入研究。用于浸金的溶液含有 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 Cu^{2+} 、 NH_3 和溶解的 O_2 。溶液的 pH 必须大于 8.5，以使游离氨能够存在。

根据所提出的机理，浸出过程中金颗粒表面会形成局部微原电池，其工作过程如下：

Anode:



Cathode:



6.1 写出该原电池的总电池反应。

6.2 在氨存在下， $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$ 被 O_2 氧化，重新生成 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 。写出这一氧化还原反应在碱性溶液中的配平方程式。

6.3 在这一浸出过程中， $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 配离子起催化剂的作用，加快金的溶解。写出由 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 配离子催化的金属金溶解的净氧化还原总反应。

6.4 画出 $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ 和 $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 配离子中金属的配位几何构型，并标明配位原子。

$[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ 和 $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 配合物的形成常数 K_f 分别为 $1.00 \cdot 10^{26}$ 和 $1.00 \cdot 10^{28}$ 。考虑一种浸出溶液，其中各物种的平衡浓度如下：

$$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0.100; \quad [\text{NH}_3] = 0.100, \quad \text{金(I) 物种的总浓度} = 5.50 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

6.5 计算以硫代硫酸根配合物形式存在的金(I) 离子的百分比。

当 O_2 浓度不够高且 $pH > 10$ 时, $S_2O_3^{2-}$ 将 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 还原为 $[Cu(S_2O_3)_3]^{5-}$, 同时生成连四硫酸根离子 $S_4O_6^{2-}$:



在碱性溶液中, 连四硫酸根歧化生成连三硫酸根 $S_3O_6^{2-}$ 和硫代硫酸根。

6.6 写出这一歧化反应的配平方程式。

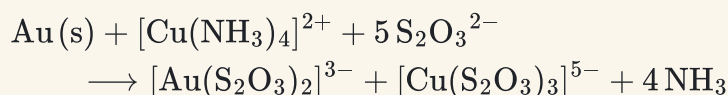
6.7 当 O_2 浓度过高时, $S_2O_3^{2-}$ 被氧气氧化, 生成连三硫酸根和硫酸根离子。写出这一反应的配平方程式。

题目译自官方英文原文。

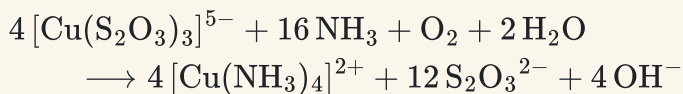
答案

此处所用物种的名称和 SMILES 汇总于解答末尾。

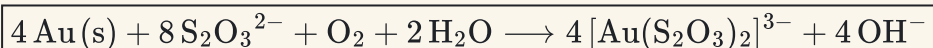
• 6.1



• 6.2



• 6.3

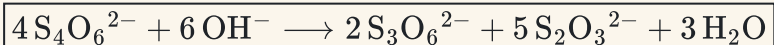


- 6.4 两种金(I) 配合物均为**直线形**, 配位数为 2, 配位原子—金—配位原子的夹角为 180° 。在 $[Au(NH_3)_2]^+$ 中, 配位原子为**氮原子**; 在 $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$ 中, 配位原子为**硫代硫酸根配体的末端硫原子**。

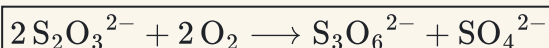
• 6.5

99.0%

• 6.6



• 6.7

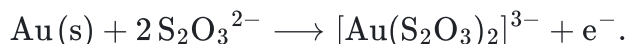


解答

以下方程式中所有溶解的离子和氨均处于水溶液中; 氧气为溶解氧。

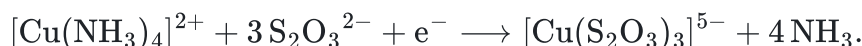
6.1 — 总电池反应

将给出的两个阳极反应步骤相加, 消去二氨合金(I) 中间体和氨:

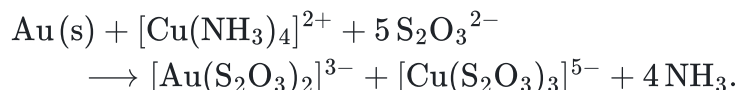


金被氧化，氧化态从 0 升至 +1。

将两个阴极反应步骤相加，消去二氨合铜(I) 中间体：



铜被还原，氧化态从 +2 降至 +1。将这些净半反应相加，消去一个电子：



两边的总电荷均为 -8。

6.2 — 铜(II) 配合物的再生

在 $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$ 中，三个硫代硫酸根配体贡献的电荷为 -6，因此铜的氧化态为 +1。在 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 中，氨为电中性，因此铜的氧化态为 +2。

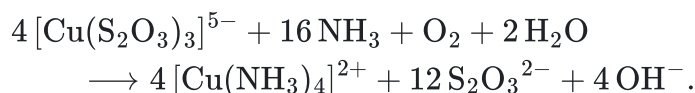
因此，包含配体交换的氧化半反应为



碱性溶液中氧气的还原半反应为



将铜的半反应乘以四后相加，得到



两边的总电荷均为 -20。

6.3 — 金溶解的净反应

将 6.1 中的反应乘以四，再加上 6.2 中的再生反应。以下各项被消去：

- 四个四氨合铜(II) 离子和四个三(硫代硫酸根)合铜(I) 离子。
- 十六个氨分子。
- 最初出现在反应物一侧的二十个硫代硫酸根离子中的十二个。

结果为



因此，四个金原子各失去一个电子，一个氧分子接受这四个电子。铜配合物得到再生，这说明了它的催化作用。

6.4 — 配位几何构型

两种配合物均含有金(I)，其电子构型为 $5d^{10}$ ，通常与两个配位原子形成直线形配合物。

对于二氨合金(I)， $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ ，每个氨配体均提供氮原子上的孤电子对。

- 将金画在直线形 **N—Au—N** 排列的中心。
- 在每个氮原子上连接三个氢原子。
- 将 N—Au—N 的夹角标为 180° ，并将配合物置于方括号内，标明总电荷为 +1。

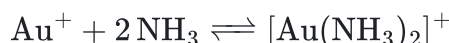
对于二(硫代硫酸根)合金(I), $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, 每个硫代硫酸根配体均通过其末端硫原子配位, 即未与氧成键的硫原子。软性的金(I) 离子倾向于与这种硫配位原子结合。

- 画出夹角为 180° 的直线形 **S—Au—S** 排列。
- 每个配位硫原子均与另一个硫原子成键, 后者连接三个氧原子。
- 将整个配合物置于方括号内, 标明总电荷为 $3-$ 。

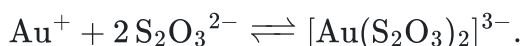
直线形构型是指两个配位原子和金的排列; 并不要求配体中的所有原子都位于这条直线上。

6.5 — 以硫代硫酸根配合物形式存在的百分比

形成平衡为



和



由它们的形成常数可得

$$K_{f,N} = \frac{[[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+]}{[\text{Au}^+][\text{NH}_3]^2}, \quad K_{f,T} = \frac{[[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}]}{[\text{Au}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}.$$

两式相除, 消去游离金(I) 的浓度:

$$\frac{[[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}]}{[[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+]} = \frac{1.00 \times 10^{28}}{1.00 \times 10^{26}} \left(\frac{0.100}{0.100} \right)^2 = 100.$$

为检验未配位金(I) 的贡献, 使用金的物料平衡式:

$$C_{\text{Au}} = [\text{Au}^+] + [[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+] + [[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}].$$

以 mol dm^{-3} 为单位代入浓度数值,

$$C_{\text{Au}} = [\text{Au}^+] (1 + 10^{26}(0.100)^2 + 10^{28}(0.100)^2) = [\text{Au}^+] (1 + 10^{24} + 10^{26}).$$

因此,

$$[\text{Au}^+] = \frac{5.50 \times 10^{-5}}{1 + 10^{24} + 10^{26}} = 5.45 \times 10^{-31} \text{ mol dm}^{-3}.$$

游离离子的贡献可以忽略。配合物的浓度为

$$\begin{aligned} [[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+] &= 5.45 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}] &= 5.45 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

使用未经舍入的数值, 所求百分比为

$$\frac{10^{26}}{1 + 10^{24} + 10^{26}} \times 100\% = 99.0099\ldots\% = \boxed{99.0\%}.$$

6.6 — 连四硫酸根的歧化

连四硫酸根、连三硫酸根和硫代硫酸根中硫的氧化数之和分别为

离子	硫的氧化数之和	硫的平均氧化数
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	+10	+2.5
$\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$	+10	+10/3
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+4	+2

生成连三硫酸根使硫的平均氧化态升高，而生成硫代硫酸根使其降低，符合歧化反应的特征。

设 a 个连四硫酸根离子生成 b 个连三硫酸根离子和 c 个硫代硫酸根离子。硫守恒和电子平衡要求

$$4a = 3b + 2c, \quad 10a = 10b + 4c.$$

由此得到最简整数比

$$a : b : c = 4 : 2 : 5.$$

用氢氧根和水配平氧、氢及电荷，得到



两边各有 16 个硫原子、30 个氧原子和 6 个氢原子；两边的电荷均为 -14 。

6.7 一 过量氧气对硫代硫酸根的氧化

配平硫和电荷可知，两个硫代硫酸根离子对应生成一个连三硫酸根离子和一个硫酸根离子。

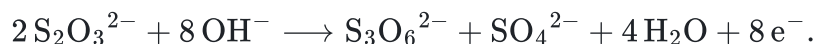
硫的氧化数之和从

$$2(+4) = +8$$

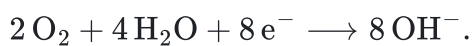
增至

$$(+10) + (+6) = +16.$$

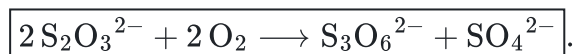
因此，释放八个电子。碱性溶液中相应的氧化半反应为



两个氧分子接受这些电子：



将两式相加并消去电子、氢氧根和水，得到



两边均含有四个硫原子和十个氧原子，电荷均为 -4 。

物种名称和 SMILES

下列配合物采用配位键 SMILES：箭头从配位原子指向金属。这些表示法编码了原子间的连接关系，但金的直线形配位几何构型必须如 6.4 中所述另行指定。含硫含氧酸根采用一种定域的成键和电荷描述来表示。

物种及名称	SMILES
Au, 金原子	[Au]
Au^+ , 金(I) 离子	[Au+]
NH_3 , 氨	N
O_2 , 氧气	O=O
H_2O , 水	O
OH^- , 氢氧根离子	[OH-]
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, 硫代硫酸根离子	[O-]S(=O)(=O)[S-]
$[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$, 二氨合金(I) 离子	[NH3]->[Au+]<-[NH3]
$[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, 二(硫代硫酸根)合金(I) 离子	[Au+](<-[S-]S(=O)(=O)[O-])<-[S-]S(=O)(=O)[O-]

物种及名称	SMILES
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, 四氨合铜(II) 离子	<chem>[Cu+2](<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])<-[NH3]</chem>
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$, 二氨合铜(I) 离子	<chem>[NH3]->[Cu+]<-[NH3]</chem>
$[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$, 三(硫代硫酸根)合铜(I) 离子	<chem>[Cu+](<-[S-]S(=O)(=O)[O-])(<-[S-]S(=O)(=O)[O-])<-[S-]S(=O)(=O)[O-]</chem>
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, 连四硫酸根离子	<chem>[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]</chem>
$\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$, 连三硫酸根离子	<chem>[O-]S(=O)(=O)SS(=O)(=O)[O-]</chem>
SO_4^{2-} , 硫酸根离子	<chem>[O-]S(=O)(=O)[O-]</chem>

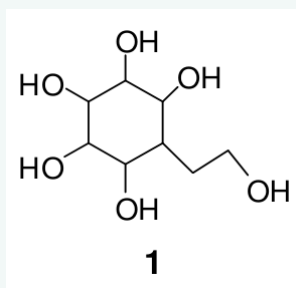
金原子的 SMILES 并不表示固态金的延展金属晶格。

解答已与官方解答核对。

题目 7：碳糖的合成

糖类是活细胞的重要组成成分，也是动物的能量来源。糖类既包括小分子的单糖，也包括大分子物质。糖分子中的环氧原子（环内氧原子）被亚甲基取代后，所得化合物称为假糖或碳糖。由于碳糖在酸和酶的作用下具有水解稳定性，多种碳糖已在糖苷酶抑制领域得到应用。

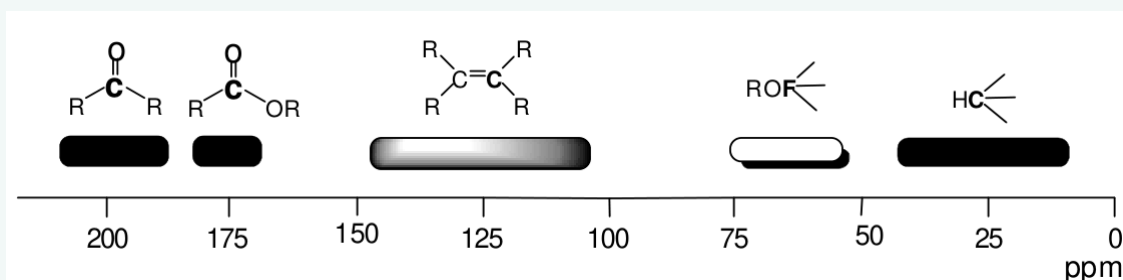
下面介绍具有骨架 1 的两种异构碳糖的全合成。



1 的全合成首先用钠在液氨中还原苯，得到 **A**。**A** 的 C-13 NMR 谱仅含两个信号，分别位于 124.0 和 26.0 ppm。

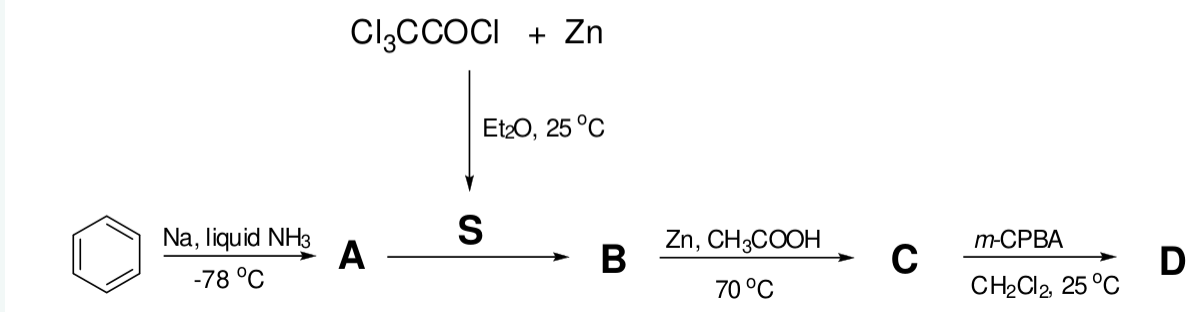
三氯乙酰氯在 Zn 存在下生成活性物种 **S**（见反应路线 7.1）。一当量的 **S** 与 **A** 发生 [2+2] 环加成，形成外消旋产物 **B**。**B** 在乙酸中与 Zn 反应，得到 **C**。化合物 **C** 仅含碳、氢和氧。**C** 的 C-13 NMR 谱显示三个 sp^2 碳信号，分别位于 210.0、126.5 和 125.3 ppm。

C 在二氯甲烷中与一当量的 *m*-氯过氧苯甲酸 (*m*-CPBA) 反应，得到主要产物 **D**。**D** 的 C-13 NMR 谱在 sp^2 区域也显示三个信号，分别位于 177.0、125.8、124.0 ppm。



典型官能团的 ^{13}C -NMR 化学位移范围

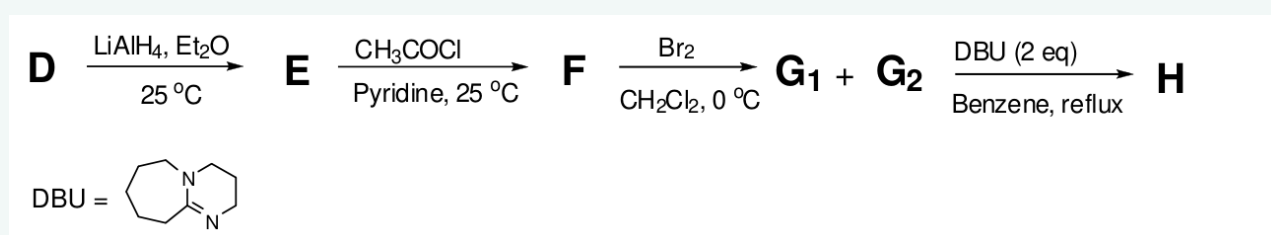
Scheme 7.1:



反应路线 7.1:

7.1 画出 **A**、**B**、**C**、**D** 以及中间体 **S** 的结构。

用 LiAlH_4 还原 **D** 得到 **E**，后者在吡啶中与过量乙酰氯反应，得到 **F**（反应路线 7.2）。



反应路线 7.2:

7.2 用虚线楔形键和实心楔形键画出 **E** 和 **F** 的结构（选用其中一个对映体）。标明 **E** 中不对称碳原子的构型（*R* 或 *S*）。

化合物 **F**（使用所画出的对映体）与溴反应，得到立体异构体 **G**₁ 和 **G**₂。

7.3 用虚线楔形键和实心楔形键画出 **G**₁ 和 **G**₂ 的结构。

G₁ 和 **G**₂ 的混合物与两当量的强胺碱 1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯（DBU）反应，得到 **H**。

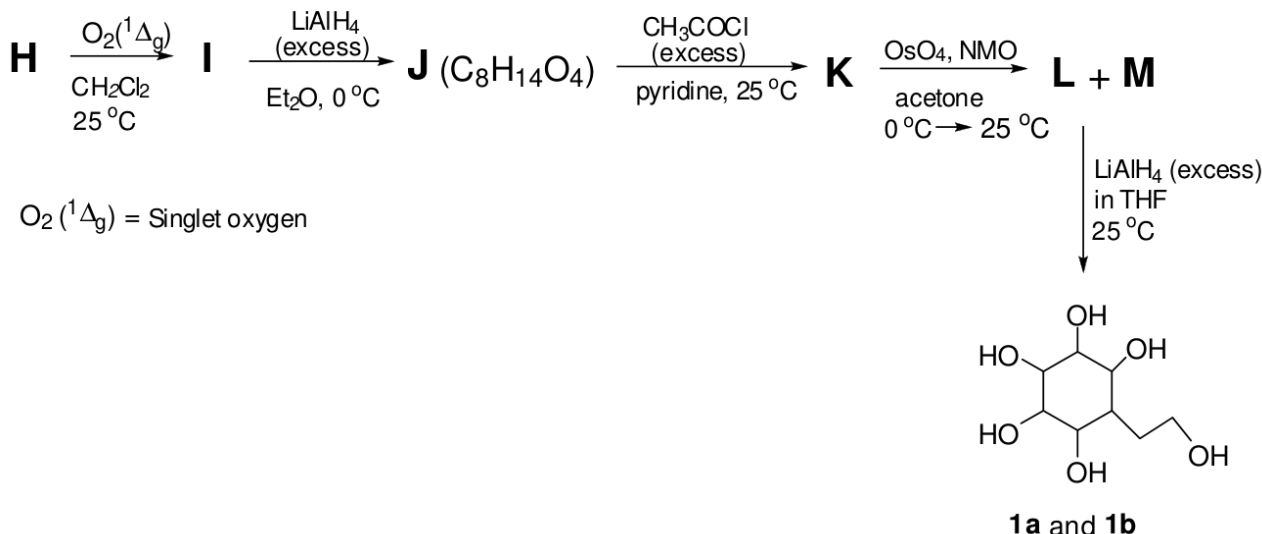
7.4 用虚线楔形键和实心楔形键画出 **H** 的结构。

H 与原位生成的单线态氧反应，得到 **I**。尽管理论上可能形成两种异构体，但由于空间位阻和电子排斥，只生成单一异构体 **I**。

I 与过量 LiAlH_4 反应，生成 **J**（见反应路线 7.3）。**J** 的 C-13 NMR 谱显示 8 个信号，其中两个位于 sp^2 区域。

J 在吡啶存在下与过量乙酰氯反应，得到 **K**。随后，**K** 在 4-甲基吗啉-4-氧化物（NMO）存在下与 OsO_4 反应，得到立体异构体 **L** 和 **M**。用过量 LiAlH_4 还原 **L** 和 **M**，分别得到立体异构体 **1a** 和 **1b**。

Scheme 7.3:



反应路线 7.3:

7.5 用虚线楔形键和实心楔形键画出 I、J、K、L、M、1a 和 1b 的结构。

题目译自官方英文原文。

答案

绘图约定。 使用一个平面六边形，按顺时针方向编号： C_1 位于右下方， C_2 位于底部， C_3 位于左下方， C_4 位于左上方， C_5 位于顶部， C_6 位于右上方。这些固定标号用于在整个合成过程中追踪原子，与系统命名中的位次编号无关。

+ 表示指向读者的实心楔形键；- 表示背向读者的虚线楔形键。用 OAc 表示 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$ 。从 E 开始， C_1 与羟乙基或乙酰氧基乙基侧链之间的键始终为 +。

B-D 的 SMILES 各表示相应外消旋对中的一个对映体。此后的所有结构均沿用所选的对映体。标号 G_1/G_2 可以相互对调，L/M 及其对应的 1a/1b 也可以一致地相互对调。

• 7.1

A — 环己-1,4-二烯: C1=CCC=CC1

S — 二氯乙烯酮: O=C=C(Cl)Cl

B — 外消旋顺式-8,8-二氯双环[4.2.0]辛-3-烯-7-酮:

O=C1C(Cl)(Cl)[C@H]2[C@@H]1CC=CC2

C — 外消旋顺式-双环[4.2.0]辛-3-烯-7-酮:

O=C1C[C@H]2[C@@H]1CC=CC2

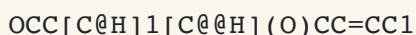
D — 外消旋顺式-7-氧杂双环[4.3.0]壬-3-烯-8-酮:

O=C1C[C@H]2[C@@H](O1)CC=CC2

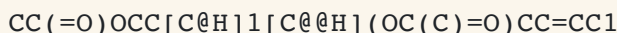
在 B 和 C 中，环丁酮环与环己烯环顺式耦合。在 D 中，氧原子插入羰基碳与相邻桥头碳之间，形成顺式耦合的五元内酯。

• 7.2

E — (1S,6S)-6-(2-羟乙基)环己-3-烯-1-醇:



F — 乙酸-2-[(1S,6S)-6-乙酰氧基环己-3-烯-1-基]乙酯:

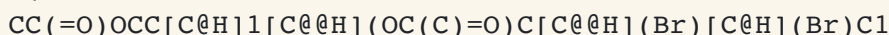


两者均具有 $C_4 = C_5$ 。在 **E** 中, C_1 上的羟乙基和 C_2 -OH 均为 +, 因此呈顺式。两个不对称碳原子均为 *S* 构型。对于 **F**, 将两个醇羟基的氢原子均替换为乙酰基, 两个中心的构型均不改变。

• 7.3

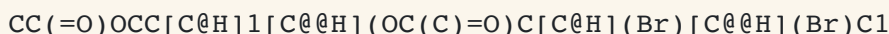
两种产物均为乙酸-2-(2-乙酰氧基-4,5-二溴环己基)乙酯的立体异构体。

G₁:



将 C_4 -Br 画为 +, C_5 -Br 画为 -。

G₂:



将 C_4 -Br 画为 -, C_5 -Br 画为 +。

在两种产物中, 原有的 C_1 侧链和 C_2 -OAc 均保持为 +。

• 7.4

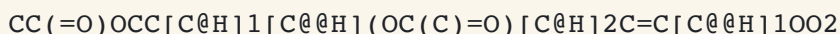
H — 乙酸-2-(6-乙酰氧基环己-2,4-二烯-1-基)乙酯:



画出共轭二烯 $C_3 = C_4 - C_5 = C_6$, 并使通向 C_1 侧链和 C_2 -OAc 的键保持为 +。

• 7.5

I — 乙酸-2-(8-乙酰氧基-2,3-二氧杂双环[2.2.2]辛-5-烯-7-基)乙酯, 即内过氧化物:



在 C_3 和 C_6 之间画出一条 $-O-O-$ 桥, 两个碳-氧键均为 -。剩余的双键为 $C_4 = C_5$ 。

J — 3-(2-羟乙基)环己-5-烯-1,2,4-三醇:



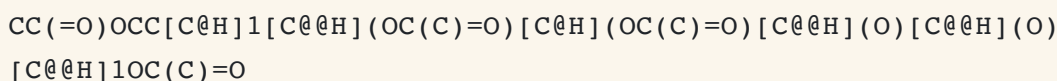
将 C_2 -OH 画为 +, C_3 -OH 画为 -, C_6 -OH 画为 -, 双键为 $C_4 = C_5$ 。

K — 乙酸-2-(2,5,6-三乙酰氧基环己-3-烯-1-基)乙酯:



这是 **J** 的四乙酸酯, 所有构型均保持不变。

L — 乙酸-2-(2,3,6-三乙酰氧基-4,5-二羟基环己基)乙酯, 非对映异构体 L:



M — 乙酸-2-(2,3,6-三乙酰氧基-4,5-二羟基环己基)乙酯, 非对映异构体 M:



1a — 6-(2-羟乙基)环己烷-1,2,3,4,5-五醇, 立体异构体 1a:

OCC[C@H]1[C@@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O

1b — 6-(2-羟乙基)环己烷-1,2,3,4,5-五醇, 立体异构体 1b:

OCC[C@H]1[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)[C@H](O)[C@@H]1O

它们的精确楔形键画法如下:

化合物	C ₂ 上的取代基	C ₃ 上的取代基	C ₄ 上的取代基	C ₅ 上的取代基	C ₆ 上的取代基
L	OAc +	OAc -	OH +	OH +	OAc -
M	OAc +	OAc -	OH -	OH -	OAc -
1a	OH +	OH -	OH +	OH +	OH -
1b	OH +	OH -	OH -	OH -	OH -

解答

对于还原反应, 下列方程式采用形式上的还原氢当量: 在配平的有机还原半反应方程式中, 2 [H] 表示 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ 。所述还原剂及后处理提供这些当量。

7.1 — A、S、B、C 和 D 的鉴定

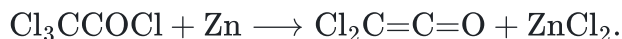
苯 c1ccccc1 经还原生成非共轭二烯 A:



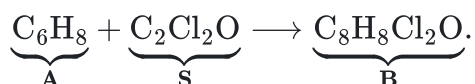
环己-1,4-二烯含有四个等价的烯碳原子和两个等价的亚甲基碳原子。因此, 它恰好给出实验观察到的两种碳环境:

$$\delta_{\text{烯碳}} = 124.0 \text{ ppm}, \quad \delta_{\text{亚甲基}} = 26.0 \text{ ppm}.$$

三氯乙酰氯 O=C(Cl)C(Cl)(Cl)Cl 经锌介导的脱氯反应, 生成二氯乙烯酮 S:

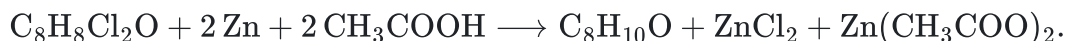


乙烯酮的中心碳原子呈近似直线形配位。其碳-碳双键与 A 的一个双键发生 [2+2] 环加成, 形成 B 中的四元酮环:



烯烃的相对构型得以保留, 生成顺式稠合产物。从非手性二烯的任一面进攻, 生成等量的两个对映体。

锌在乙酸 CC(=O)O 中将两个氯原子均替换为氢原子:



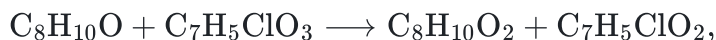
因此, C 是相应的不含氯的双环环丁酮。其三个 sp^2 信号归属如下:

化学位移	归属
210.0 ppm	酮羰基碳原子
126.5, 125.3 ppm	两个不等价的烯碳原子

下一步使用的试剂是 3-氯过氧苯甲酸 O=C(OO)c1cccc(Cl)c1。羰基信号由酮羰基的 210.0 ppm 移至酯羰基的 177.0 ppm, 同时保留两个烯碳信号, 由此可判定发生了 Baeyer-Villiger 氧化。

取代程度较高的桥头碳比亚甲基碳优先迁移。因此, 氧原子插入桥头碳与羰基碳之间, 使环丁酮扩环为五元内酯 D。迁移过程中构型保持不变。

配平的氧化反应方程式为

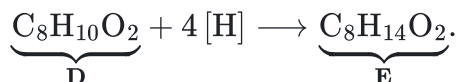


其中，酸性副产物为 **3-氯苯甲酸** O=C(O)c1cccc(Cl)c1。

若发生烯烃环氧化，两个烯碳信号会消失，而酮羰基信号会保留；这与观察到的谱图不符。

7.2 — 还原、乙酰化及 E 的构型

氢化铝锂 [Li+].[AlH4-] 还原内酯羰基，并使内酯开环：



酰基—氧键发生断裂。原本与 C_2 相连的氧原子成为该位置的羟基，而原来的羰基碳成为 C_1 上 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 侧链的末端碳。因此，两个取代基仍为**顺式**。

在所画法中，两条取代基键均为实心楔形键，两个立体中心上的氢原子均背向读者。CIP 优先次序如下：

中心	优先次序 1	优先次序 2	优先次序 3	优先次序 4
C_1	经由 C_2 的环路径	羟乙基侧链	经由 C_6 的环路径	H
C_2	OH	经由 C_1 的环路径	经由 C_3 的环路径	H

在 C_1 处，侧链的优先次序高于经由 C_6 的路径，因为沿侧链比较至其末端碳时，比沿另一条环路径更早遇到氧原子。在指定投影中，两个中心的 H 均背向读者，且 $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ 均为逆时针方向。因此，

$$\boxed{C_1 = S, \quad C_2 = S.}$$

在 E 的系统名称中，这两个中心分别为 6 位和 1 位。若选择其镜像，则得到 R, R 。

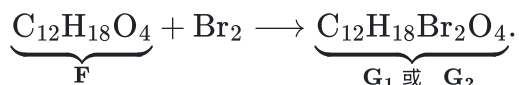
乙酰氯 CC(=O)Cl 使两个醇羟基均发生乙酰化。吡啶 n1ccccc1 捕获氯化氢，形成氯化吡啶鎓 [Cl-].[nH+]1ccccc1：



乙酰化改变了氧原子上的取代基，但不破坏任一立体中心的碳—氧键，因此生成构型不变的 F。

7.3 — 溴化生成 G_1 和 G_2

溴 BrBr 加成到 $C_4 = C_5$ 上：



烯烃形成桥式溴鎓离子中间体。溴离子从相反的一面进攻并使其开环，因此发生**异面加成**，两个溴原子呈**反式**关系。

由于 F 已含有立体中心，烯烃的两个面是非对映异位面。因此，从不同的面加成会生成答案中列出的两个非对映异构体：

$$\mathbf{G}_1 : (C_4\text{-Br}, C_5\text{-Br}) = (+, -),$$

$$\mathbf{G}_2 : (C_4\text{-Br}, C_5\text{-Br}) = (-, +).$$

7.4 — 两次消除生成 H

DBU，即 **1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯**，其 SMILES 为 c1ccc2=ncccn2cc1。

对于任一二溴化物，在能够发生反应的椅式构象中，邻位反式的两个溴原子均可占据直立键位置。此时，每个溴原子在相邻亚甲基碳上均有一个与其呈反式共平面关系的直立键氢。两次 E2 消除分别脱去：

- C_4 上的溴原子和 C_3 上的一个氢原子；
- C_5 上的溴原子和 C_6 上的一个氢原子。

由此得到共轭二烯



两种二溴化物均生成 **H**，因为溴化时产生的立体中心转变为平面三角形的烯碳原子。

配平的反应方程式为

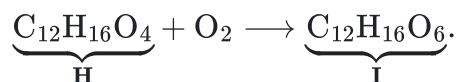


生成的盐是 **DBU 氢溴酸盐** $[Br-] \cdot C_1CCC2=[NH+]CCCN2CC1$ 。 C_1 和 C_2 的原有构型保持不变。

7.5 — 内过氧化物的形成及碳糖合成的完成

I 的形成。 单线态氧分子表示原子连接关系的 SMILES 为 $o=o$ ；其 $^1\Delta_g$ 电子态必须另行注明，因为普通 SMILES 不编码该电子态。

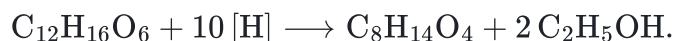
它与共轭二烯发生 [4+2] 环加成：



两个新的碳—氧键分别在 C_3 和 C_6 处形成，剩余的双键为 $C_4 = C_5$ 。 C_1 和 C_2 上呈顺式关系的取代基占据 + 面。从相反的一面接近可使题述的空间排斥和电子排斥最小。因此，过氧桥的两个碳—氧键均为 -。

J 的形成。 过量氢化铝锂还原过氧键和两个乙酸酯基团。 C_3 和 C_6 处的碳—氧键保持完整，因此生成的两个羟基均保留 - 构型。

每还原一个乙酸酯基团需要四个形式氢当量，并释放出**乙醇** cco 。过氧键的断裂还需要两个氢当量：



因此，产物具有：

- C_1 上的羟乙基侧链，为 +；
- C_2 上的 OH，为 +；
- C_3 和 C_6 上的 OH，均为 -；
- 一个双键，即 $C_4 = C_5$ 。

由此得到所述分子式 $C_8H_{14}O_4$ 。其八个碳原子均不等价，且恰有两个为 sp^2 碳，与 NMR 数据的要求一致。

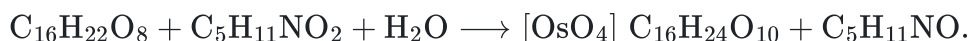
K 的形成。 全部四个羟基均发生乙酰化：



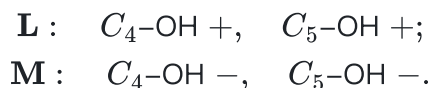
因此，**K** 是 **J** 的四乙酸酯，立体化学保持不变，并保留原有的 $C_4 = C_5$ 双键。

L 和 M 的形成。 四氧化锇 $O=[Os](=O)(=O)=O$ 与烯烃加成，形成环状锇酸酯中间体。水解生成**同面加成的邻二醇**。

共氧化剂为 **4-甲基吗啉-4-氧化物** $C[N+](O-)(CCOCC1$ ；其还原产物为 **4-甲基吗啉** $CN1CCOCC1$ 。包含水解后处理在内的配平总反应为

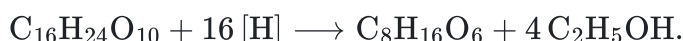


从两个面分别加成，得到：



此前已建立的所有构型均保持不变。

1a 和 1b 的形成。 最后，用过量氢化铝锂脱除四个乙酸酯保护基。对于任一非对映异构体，均有



因此，相应转化为



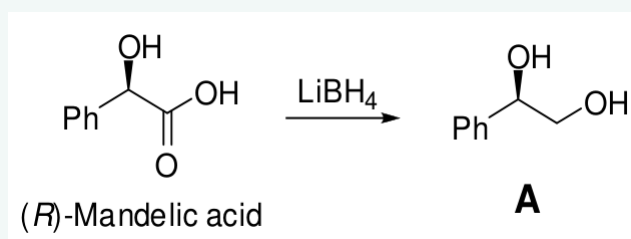
每种最终产物均含有五个环上羟基和一个侧链末端羟基。这两种碳糖的差别在于 C_4 和 C_5 的构型，这两个中心是在钨介导的同面二羟基化过程中引入的。

结果已与主办方公布的官方答案核对。

题目 8：点击化学

点击化学是 K. B. Sharpless 于 2001 年提出的一个化学概念，指一类在温和条件下，通过小单元将分子连接起来，从而快速、可靠且定量地生成物质的化学反应。最近，这一方法已作为关键步骤应用于以下双环化合物的合成。

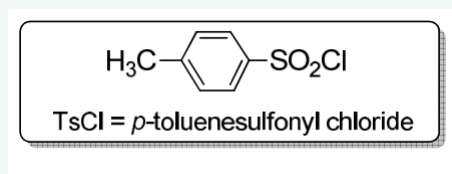
扁桃酸是一种用途广泛的天然化合物，在合成中广泛用作“手性源”。用 LiBH_4 还原 (*R*)-扁桃酸可得到 **A**。



A 与一当量的 *p*-甲苯磺酰氯反应得到 **B**（反应式 8.1）。在吡啶中加热 **B** 得到 **C**。在此转化过程中，化合物 **B** 和 **C** 均保持其绝对构型。



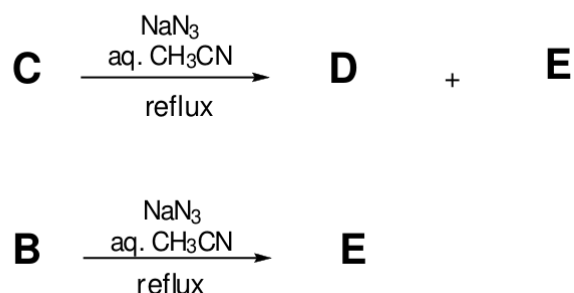
反应式 8.1:



8.1 画出 **B** 和 **C** 的结构，并表示正确的立体化学。本题中均须使用楔线与虚楔线表示法。

C 与叠氮化钠在乙腈水溶液中反应，得到对映体纯的区域异构体 **D** 和 **E** 的混合物，二者的比例为 3 : 1（反应式 8.2）。另一方面，在相同条件下，化合物 **B** 仅生成产物 **E**。

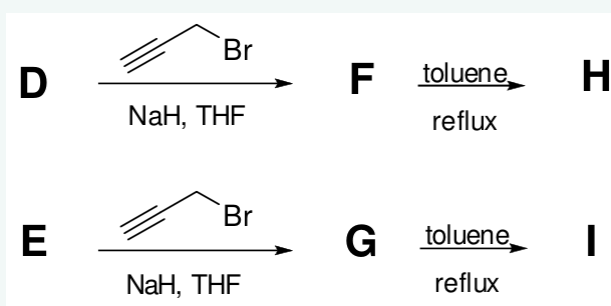
Scheme 8.2:



反应式 8.2:

8.2 画出 **D** 和 **E** 的结构, 并表示正确的立体化学。

部分 I: 化合物 **D** 和 **E** 分别在 NaH 作用下与 3-溴丙-1-炔反应, 得到 **F** 和 **G** (反应式 8.3)。分别在甲苯中加热 **F** 和 **G**, 得到双环产物 **H** 和 **I**。

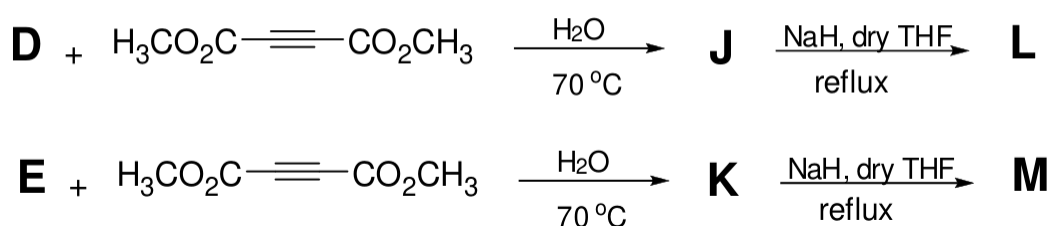


反应式 8.3:

8.3 画出化合物 **F**、**G**、**H** 和 **I** 的结构, 并表示正确的立体化学。

部分 II: **D** 和 **E** 分别与乙炔二羧酸二甲酯在 70°C 的水中反应, 生成具有旋光性的单环区域异构体 **J** 和 **K** (反应式 8.4)。随后用 NaH 处理 **J** 和 **K**, 分别得到最终的双环产物 **L** 和 **M**, 二者的分子式均为 $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4$ 。

Scheme 8.4:



反应式 8.4:

8.4 画出化合物 **J**、**K**、**L** 和 **M** 的结构, 并表示正确的立体化学。

题目译自官方英文原文。

答案

下文所有构型均指连有苯基的立体中心的构型。双环化合物的名称明确描述了其耦合杂环骨架。

• 8.1

B: 4-甲基苯磺酸(2*R*)-2-羟基-2-苯基乙酯。

SMILES: Cc1ccc(S(=O)(=O)OC[C@H](O)c2ccccc2)cc1

C: (2*R*)-2-苯基氧杂环丙烷, 也称为 (*R*)-氧化苯乙烯。

SMILES: c1ccccc1[C@H]1CO1

• 8.2

D: (2*S*)-2-叠氮基-2-苯基乙-1-醇, 为主要产物。

SMILES: OC[C@H](N=[N+]=[N-])c1ccccc1

E: (1*R*)-2-叠氮基-1-苯基乙-1-醇, 为 **C** 生成的次要产物, 也是 **B** 生成的唯一产物。

SMILES: [N-]=[N+]=NC[C@H](O)c1ccccc1

• 8.3

F: 3-[(2*S*)-2-叠氮基-2-苯基乙氧基]丙-1-炔。

SMILES: C#CCOC[C@H](N=[N+]=[N-])c1ccccc1

G: 3-[(1*R*)-2-叠氮基-1-苯基乙氧基]丙-1-炔。

SMILES: C#CCO[C@H](CN=[N+]=[N-])c1ccccc1

H: (2*S*)-2-苯基-4-氧杂-1,8,9-三氮杂双环[4.3.0]壬-6,8-二烯。

SMILES: c1nnn2[C@H](c3ccccc3)COCc12

I: (3*R*)-3-苯基-4-氧杂-1,8,9-三氮杂双环[4.3.0]壬-6,8-二烯。

SMILES: c1nnn2C[C@H](c3ccccc3)OCc12

• 8.4

J: 1-[(1*S*)-2-羟基-1-苯基乙基]-1*H*-1,2,3-三唑-4,5-二羧酸二甲酯。

SMILES: COC(=O)c1nnn([C@H](CO)c2ccccc2)c1C(=O)OC

K: 1-[(2*R*)-2-羟基-2-苯基乙基]-1*H*-1,2,3-三唑-4,5-二羧酸二甲酯。

SMILES: COC(=O)c1nnn(C[C@H](O)c2ccccc2)c1C(=O)OC

L: (2*S*)-5-氧代-2-苯基-4-氧杂-1,8,9-三氮杂双环[4.3.0]壬-6,8-二烯-7-羧酸甲酯。

SMILES: COC(=O)c1nnn2[C@H](c3ccccc3)COC(=O)c12

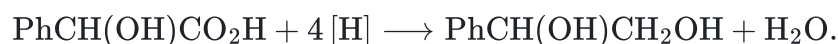
M: (3*R*)-5-氧代-3-苯基-4-氧杂-1,8,9-三氮杂双环[4.3.0]壬-6,8-二烯-7-羧酸甲酯。

SMILES: COC(=O)c1nnn2C[C@H](c3ccccc3)OC(=O)c12

解答

此处 Ph 表示苯基, Me 表示甲基, Ts 表示 *p*-甲苯磺酰基。

起始原料为 (*R*)-扁桃酸, O=C(O)[C@H](O)c1ccccc1。还原后得到 **A**, 即 (1*R*)-1-苯基乙烷-1,2-二醇, OC[C@H](O)c1ccccc1。形式上的有机还原配平方程式为



这里, $[\text{H}]$ 表示由硼氢化锂 $[\text{Li}^+].[\text{BH}_4^-]$ 提供的还原当量, 随后在后处理过程中发生质子化; 水的 SMILES 为 O。原有立体中心的构型保持不变。

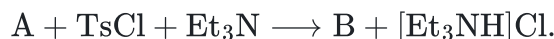
楔线与虚楔线绘图约定。 对于每个产物，均按 **A** 的图示，使用普通键将苯基置于立体中心的左下方，将碳侧链置于右下方。将与该碳直接相连的氧或氮置于其上方：

- 对于 **B**、**C**、**E**、**G**、**I**、**K** 和 **M**，将与该杂原子相连的键画成**实楔线**，氢朝向远离观察者的一侧。
- 对于 **D**、**F**、**H**、**J** 和 **L**，将该键画成**虚楔线**，氢朝向观察者。

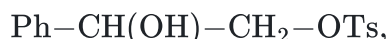
在这一取向向下，二者分别为 *R* 和 *S* 构型。各环的连接方式在下文说明；这些图示并不意味着柔性环具有固定构象。

8.1 — 确定 **B** 和 **C**

一当量的 *p*-甲苯磺酰氯 Cc1ccc(S(=O)(=O)Cl)cc1 将 **A** 中位阻较小的伯羟基转化为对甲苯磺酸酯基：



三乙胺 CCN(CC)CC 接受质子，形成氯化三乙铵 CC[NH+](CC)CC.[Cl-]。因此，**B** 的连接方式为



并保留原有立体中心的 *R* 构型。

加热时，剩余羟基的氧进攻连有对甲苯磺酸酯基的伯碳原子。分子内取代使三元环氧环闭合，同时吡啶接受羟基上的质子：



吡啶为 n1cccccc1；吡啶鎓离子为 c1cc[nH+](cc1)；*p*-甲苯磺酸根为 Cc1ccc(S(=O)(=O)[O-])cc1。

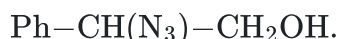
取代发生在末端的非立体中心碳原子上。苄位碳—氧键保持完整，因此 **C** 为 (*R*)-2-苯基氧杂环丙烷。

绘制 **C** 时，将原有 **A** 骨架中的羟基氧与相邻的末端碳原子相连，形成一个由氧、连有苯基的碳原子和 CH2 构成的三角形。题目所述的构型保持也排除了在苄位立体中心发生取代的反应途径。

8.2 — 确定 **D** 和 **E**

叠氮化钠 [Na+].[N-]=[N+]=[N-] 提供叠氮根离子 [N-]=[N+]=[N-]。从背面进攻任一碳原子均可使 **C** 开环。

1. **进攻苄位碳原子：** 苄位碳—氧键断裂，该立体中心发生构型反转。原有环氧环的氧保留在末端碳原子上，并被质子化。这生成 **D**，即 *S* 构型的叠氮醇：



2. **进攻末端碳原子：** 末端碳—氧键断裂，而苄位碳—氧键保留。这生成 **E**，即 *R* 构型的叠氮醇：

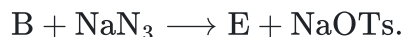


两条开环途径分别配平如下：



氢氧化钠为 [Na+].[OH-]。题目给出的产物比例为 **D** : **E** = 3 : 1。

B 的反应可独立确定 **E** 的结构。叠氮根直接取代末端的对甲苯磺酸酯基：



p-甲苯磺酸钠为 [Na+].Cc1ccc(S(=O)(=O)[O-])cc1。由于此取代并未发生在立体中心上，其 *R* 构型得以保持。

8.3 — 确定 F、G、H 和 I

氢化钠 $[\text{Na}^+].[\text{H}^-]$ 脱去醇羟基上的质子。生成的氧亲核试剂取代 3-溴丙-1-炔（又称炔丙基溴） $\text{C}\equiv\text{CCBr}$ 中的溴离子。这些威廉姆逊醚合成反应生成



溴化钠为 $[\text{Na}^+].[\text{Br}^-]$ ，氢气为 $[\text{H}][\text{H}]$ 。

因此：

- **F** 的连接方式为 $\text{Ph}-\text{CH}(\text{N}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ ，保持 *S* 构型。
- **G** 的连接方式为 $\text{Ph}-\text{CH}(\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH})-\text{CH}_2\text{N}_3$ ，保持 *R* 构型。

加热引发分子内叠氮基-炔基 $[3 + 2]$ 环加成反应：



叠氮基的全部三个氮原子和炔基的两个碳原子共同构成 1,2,3-三唑的五个环原子；没有原子被消除。

在以下绘图说明中，将三唑依次编号为 **N1-N2-N3-C4-C5-N1**，其中 N1 为原先与碳链相连的氮原子。这些是三唑环的位次，与上述名称中采用的双环编号不同。

连接链有利于闭合形成一个六元的第二环。连有 CH_2O 连接链的炔碳原子成为与 N1 相邻的 **C5**；原先的末端炔碳原子成为带有氢的 **C4**。

确切的稠环连接方式如下：

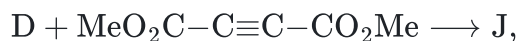
- **H**：从 N1 出发，沿六元环依次经过连有苯基的 *S* 构型碳原子、 $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$ 、C5，再回到 N1。
- **I**：从 N1 出发，沿六元环依次经过 CH_2 、连有苯基的 *R* 构型碳原子、 $\text{O}-\text{CH}_2$ 、C5，再回到 N1。

因此，两种产物中的三唑环与六元醚环均共用 **N1-C5 键**。一种有效的凯库勒式画法是在 N2 与 N3 之间以及 C4 与 C5 之间画双键。

两种环加成反应均不改变立体中心上的任何键。因此，**H** 保持 *S* 构型，**I** 保持 *R* 构型。它们的分子式仍为 $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$ ，分别与 **F** 和 **G** 的分子式相同。

8.4 — 确定 J、K、L 和 M

乙炔二羧酸二甲酯 $\text{COC}(=\text{O})\text{C}\equiv\text{CC}(=\text{O})\text{OC}$ 分别与两种叠氮醇发生分子间叠氮基-炔基环加成反应：



由于该炔烃具有对称性，三唑环的两个碳原子均连有一个羧酸甲酯基。采用上文定义了三唑编号：

- **J** 具有一个 $\text{CH}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{OH}$ 取代基，通过其 *S* 构型的苄位碳原子与 N1 相连，C4 和 C5 上均连有 CO_2Me 。
- **K** 具有一个 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{Ph}$ 取代基，通过其末端 CH_2 与 N1 相连，C4 和 C5 上同样均连有 CO_2Me 。其苄位立体中心保持 *R* 构型。

J 与 **K** 之间的区域异构关系源于 **D** 和 **E** 不同的连接方式。

接着，氢化钠脱去剩余醇羟基上的质子。氧亲核试剂进攻 **C5 位酯基**的羰基碳原子，形成六元环状酯。四面体中间体解离，脱出甲氧基负离子。**C4 位的羧酸甲酯基保持完整**。

碱性条件下的配平反应式为



甲醇钠为 $[\text{Na}^+]\cdot\text{C}[\text{O}^-]$ 。

准确绘制产物的方法如下：

- **L**：从三唑 N1 出发，沿新形成的六元环依次经过连有苯基的 *S* 构型碳原子、 $\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})$ 、三唑 C5，再回到 N1。
- **M**：从三唑 N1 出发，沿新形成的六元环依次经过 CH_2 、连有苯基的 *R* 构型碳原子、 $\text{O}-\text{C}(=\text{O})$ 、三唑 C5，再回到 N1。

在两幅结构图中，均保留三唑 C4 上的 CO_2Me 取代基。立体中心上未发生取代，因此 **L** 仍为 *S* 构型，**M** 仍为 *R* 构型。

分子式核对如下：



环化使有机分子失去相当于一分子甲醇 CH_3O 的原子组成：



这与题目给出的 **L** 和 **M** 的分子式一致。

结果已与主办方公布的官方答案核对。