

IChO 2012

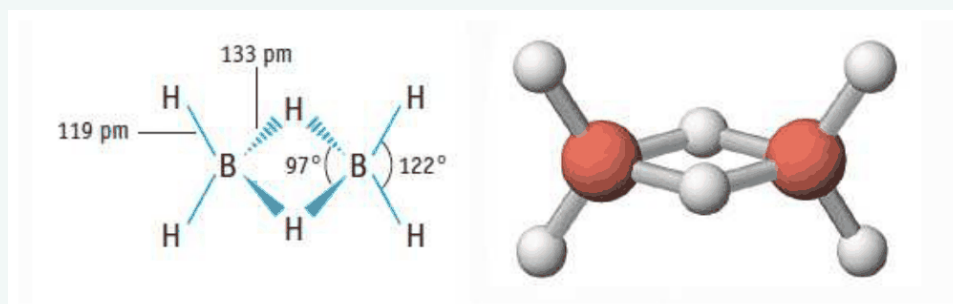
理论题与解答 · 美国华盛顿哥伦比亚特区 · 8 道理论题及完整解答

eulersolve.org/icho/2012/

题目 1：硼氢化物及其他硼化合物

A. 硼氢化物及其他硼化合物

硼氢化物化学最早由阿尔弗雷德·施托克（Alfred Stock, 1876 – 1946）开创。迄今已表征了 20 多种通式为 B_xH_y 的中性分子型硼氢化物。最简单的硼氢化物是 B_2H_6 ，即乙硼烷。



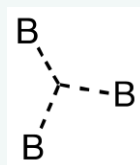
1.1 利用下表中的数据，推导这一硼氢化物系列中另外两个成员 A 和 B 的分子式。

物质	状态 (25 ° C, 1 bar)	硼的质量百分数	摩尔质量 (g mol^{-1})
A	液态	83.1	65.1
B	固态	88.5	122.2

威廉·利普斯科姆（William Lipscomb）因“对硼氢化物结构的研究，阐明了化学键问题”而获得 1976 年诺贝尔化学奖。利普斯科姆认识到，在所有硼氢化物中，每个 B 原子都至少与一个 H 原子形成普通的双电子键（B—H）。然而，其中还存在几种其他类型的键；他因此提出了一种用 *styx* 数描述硼烷结构的方法，其中：

s = 分子中 B—H—B 桥的数目，

t = 分子中三中心 BBB 键的数目，



y = 分子中双中心 B—B 键的数目，

x = 分子中 BH_2 基团的数目。

B_2H_6 的 *styx* 数为 2002。

1.2 提出 *styx* 数为 4012 的四硼烷 B_4H_{10} 的结构。

1.3 一种硼基化合物由硼、碳、氯和氧组成。光谱测量表明，该分子中存在两类 B 原子，分别具有四面体和平面三角形几何构型，两者的比例为 1 : 3。这些光谱也与存在 CO 三键相符。该化合物的分子式为 B_4CCl_6O 。提出其分子的结构。

B. 硼化合物的热化学

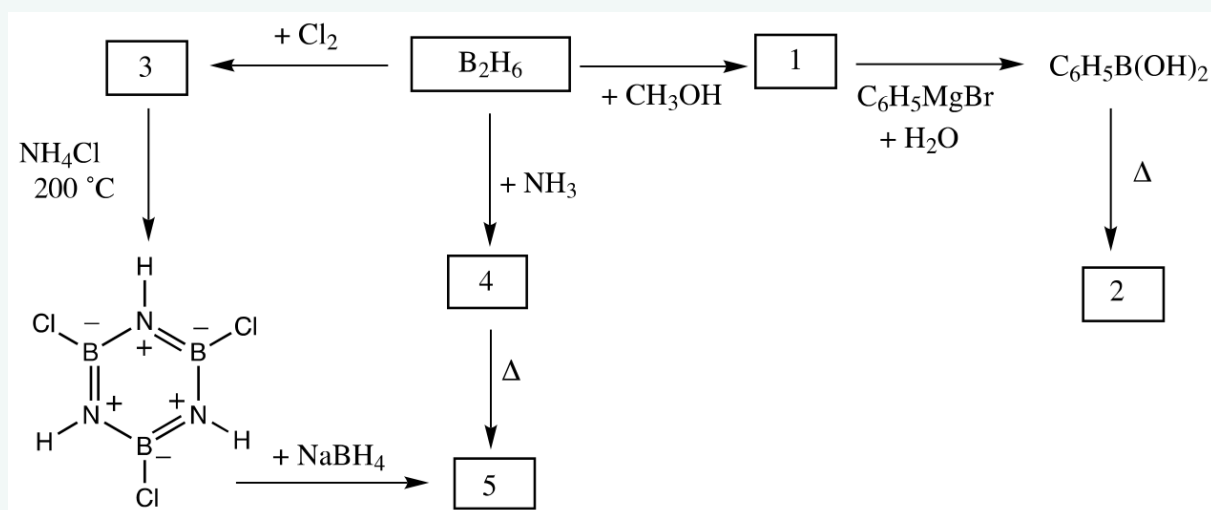
1.4 利用以下信息估算 $B_2Cl_4(g)$ 中 B-B 单键的键解离焓：

键	键解离焓 (kJ mol^{-1})
B-Cl	443
Cl-Cl	242

化合物	$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol^{-1})
$BCl_3(g)$	-403
$B_2Cl_4(g)$	-489

C. 乙硼烷的化学性质

1.5 写出下列反应图中各编号化合物的结构。每个编号化合物都含有硼。



注：

- 化合物 5 的沸点为 $55^\circ C$ 。
- 所有反应中所用试剂均过量。
- 将 0.312 g 化合物 2 溶于 25.0 g 苯中，凝固点降低值为 $0.205^\circ C$ 。苯的凝固点降低常数为 $5.12 \text{ kg K mol}^{-1}$ 。

题目译自官方英文原文。

答案

普通 SMILES 无法直接编码三中心双电子键。对于下文明确指定的硼烷连接关系，扩展连接关系 SMILES 用 $\sim$ 表示属于此类键的原子间连接。这些字符串须结合随附的成键说明理解。第 1.1 部分确定的是分子式，而非唯一的笼状连接关系，因此若要为其指定结构 SMILES，还需要额外信息。

- 1.1: A 为五硼烷(11), $[B_5H_{11}]$; B 为十硼烷(14), $[B_{10}H_{14}]$ 。
- 1.2: 四硼烷(10) B_4H_{10} 具有折叠的蝶形硼骨架：两个 BH 铰链原子以一个普通 B-B 键相连，另有两个 BH_2 翼尖原子，以及连接铰链原子与翼尖原子的四个氢桥。扩展连接关系 SMILES：
 $[BH]12\sim[H]\sim[BH2]\sim[H]\sim[BH]1\sim[H]\sim[BH2]\sim[H]\sim 2$ 。

- 1.3: 三(二氯硼基)硼烷的一氧化碳加合物, $[(\text{Cl}_2\text{B})_3\text{B} \leftarrow \text{CO}]$, 其中碳与中心硼成键, 并存在一个 $\text{C}\equiv\text{O}$ 键。SMILES: c1B(Cl)[B-](B(Cl)Cl)(B(Cl)Cl)C#[O+]。
- 1.4: $D(\text{B}-\text{B}) \approx 327 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。
- 1.5: 各编号化合物如下:

编号	名称与结构	SMILES
1	硼酸三甲酯, $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$	<chem>COB(OC)OC</chem>
2	三苯基环硼氧烷, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{BO})_3$: 由 B-O 交替排列组成的六元环, 每个硼上连有一个苯基	<chem>c1ccccc1B1OB(c2ccccc2)OB(c2ccccc2)O1</chem>
3	三氯化硼, BCl_3	<chem>ClB(Cl)Cl</chem>
4	乙硼烷二氨合物, $[\text{BH}_2(\text{NH}_3)_2]^+[\text{BH}_4]^-$, 也称硼氢化二氨合二氢硼阳离子; 另见下文随条件而异的另一种可能产物	<chem>[BH2-]([NH3+])[NH3+].[BH4-]</chem>
5	硼嗪, $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$: 由 B-N 交替排列组成的平面环, 每个环原子上均连有一个氢	<chem>[BH-]1=[NH+][BH-]=[NH+][BH-]=[NH+]1</chem>

对于 4, 在不同条件下, 乙硼烷与氨还可能生成分子型的**氨硼烷** NH_3BH_3 , 其 SMILES 为 [NH3+][BH3-]。给出的反应图式未指明这些条件; 下文给出了这两条生成 5 的途径的配平反应式。

解答

1.1 — 分子式

对于摩尔质量为 M 、硼的质量分数为 w_B 的硼烷 B_xH_y ,

$$x = \frac{w_B M}{M_B}, \quad y = \frac{(1 - w_B)M}{M_H}.$$

采用常用的原子摩尔质量 $M_B = 10.81 \text{ g mol}^{-1}$ 和 $M_H = 1.008 \text{ g mol}^{-1}$:

对于 A,

$$x = \frac{0.831(65.1)}{10.81} = 5.00, \quad y = \frac{0.169(65.1)}{1.008} = 10.9 \approx 11.$$

因此,

$$\text{A: B}_5\text{H}_{11}, \text{ 五硼烷(11).}$$

对于 B,

$$x = \frac{0.885(122.2)}{10.81} = 10.0, \quad y = \frac{0.115(122.2)}{1.008} = 13.9 \approx 14.$$

因此,

$$\text{B: B}_{10}\text{H}_{14}, \text{ 十硼烷(14).}$$

尽管表中数据的精度有限, 所得原子数近似为整数, 仍可据此确定分子式。

1.2 — *styx* 数为 4012 的四硼烷

这四位数字要求:

$$s = 4, \quad t = 0, \quad y = 1, \quad x = 2.$$

将硼原子标记为 B_1, B_2, B_3, B_4 。所需结构图的准确描述如下：

- 用一个普通的双中心双电子键连接 B_1 和 B_2 。这两个原子是**铰链原子**，各连有一个端位氢。
- 将 B_3 和 B_4 置于折叠蝶形骨架的两个翼尖。每个原子各连有两个端位氢。
- 在 B_1-B_3 、 B_2-B_3 、 B_1-B_4 和 B_2-B_4 这四对原子之间各添加一个氢桥。
- 不包含任何三中心 BBB 键。

每个氢桥都是一个三中心双电子 B—H—B 键。蝶形骨架沿中心 B_1-B_2 键折叠；连接关系字符串并未指定这一构象。

氢原子的总数为

$$2(1) + 2(2) + 4 = 10.$$

因此，该结构具有四个氢桥、零个 BBB 键、一个普通 B—B 键以及两个端位 BH_2 基团：恰好对应 **4012**。

通过电子计数核验，价电子数为

$$3(4) + 10 = 22$$

这些价电子分布于六个端位 B—H 键、四个氢桥键和一个 B—B 键中：

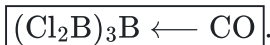
$$6(2) + 4(2) + 1(2) = 22.$$

1.3 — B_4CCl_6O 的结构

四个硼原子中，四面体构型与平面三角形构型的比例为 1 : 3，因此必须有一个四配位硼和三个三配位硼。

将一个硼置于中心，与三个外围硼成键。每个外围硼上连接两个氯原子。这样，每个外围硼都形成三个键——两个 B—Cl 键和一个 B—B 键——并呈平面三角形构型。

剩余的一氧化碳单元通过**碳**与中心硼配位。这为中心硼提供了第四个键，使其具有近似四面体的配位构型：



一氧化碳的名称为一氧化碳，其 SMILES 为 [C-]#[O+]。碳上的孤电子对用于形成该配位键。

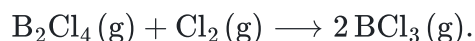
在该加合物的普通共价路易斯结构表示中，中心硼带有 -1 的形式电荷，氧带有 $+1$ 的形式电荷，而碳形成一个 B—C 键和一个 C—O 三键。下列字符串编码的正是这一表示：

ClB(Cl)[B-](B(Cl)Cl)(B(Cl)Cl)C#[O+]。

它具有所要求的组成、三个平面三角形的外围硼、一个四面体的中心硼，并保留了 C—O 三键。

1.4 — B—B 键的键解离焓

考虑配平的反应



这里的 B_2Cl_4 是四氯二硼烷(4)，其结构为 Cl_2B-BCl_2 ，SMILES 为 ClB(Cl)B(Cl)Cl。

由于氯气是处于标准态的单质，

$$\Delta_f H^\circ(Cl_2(g)) = 0.$$

因此

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= 2\Delta_f H^\circ(BCl_3(g)) - \Delta_f H^\circ(B_2Cl_4(g)) \\ &= 2(-403) - (-489) \\ &= -317 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

按化学键的净变化计，断裂了一个 B—B 键和一个 Cl—Cl 键，并额外形成两个 B—Cl 键：

$$\Delta_r H^\circ \approx D(B-B) + D(Cl-Cl) - 2D(B-Cl).$$

因此,

$$-317 = D(\text{B}-\text{B}) + 242 - 2(443),$$

所以

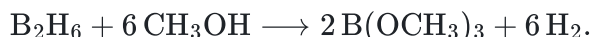
$$D(\text{B}-\text{B}) \approx 327 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

这是一个估算值, 因为这里假定给定的 B-Cl 键焓可用于不同化合物中的 B-Cl 键。

1.5 — 各编号化合物的鉴定

化合物 1: 硼酸三甲酯

甲醇将乙硼烷中具有氢负离子性质的氢替换为甲氧基, 同时释放氢气。甲醇过量时, 配平的反应为



因此, 1 是硼酸三甲酯, COB(OC)OC。其中的硼呈平面三角形构型。

与苯基溴化镁反应后再水解, 可得到反应图式中所示的苯硼酸。苯硼酸的 SMILES 为 OB(O)c1ccccc1。

将含镁的水解产物表示为羟基溴化镁, 可得配平的总反应式



苯基直接与硼成键, 而水解使剩余的甲氧基来源配体被羟基取代。

化合物 2: 三苯基环硼氧烷

加热苯硼酸会通过形成 B-O-B 连接而发生缩合。凝固点测量可确定产物分子的大小。

对于中性且不发生解离的溶质,

$$\Delta T_f = K_f m.$$

因此,

$$m = \frac{0.205 \text{ K}}{5.12 \text{ kg K mol}^{-1}} = 0.0400 \text{ mol kg}^{-1}.$$

溶剂质量为 0.0250 kg, 由此得到

$$n_2 = (0.0400 \text{ mol kg}^{-1})(0.0250 \text{ kg}) = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

采用未舍入的中间值,

$$M_2 = \frac{0.312 \text{ g}}{n_2} = 311.7 \text{ g mol}^{-1} \approx 312 \text{ g mol}^{-1}.$$

每个苯硼酸单元失去一个水分子后, 留下的重复单元组成为 C6H5BO。其摩尔质量约为

$$M(\text{C}_6\text{H}_5\text{BO}) = 6(12.01) + 5(1.008) + 10.81 + 16.00 = 103.91 \text{ g mol}^{-1}.$$

因此, 重复单元数为

$$\frac{311.7}{103.91} = 3.00.$$

所以 2 是环状三聚体, 即三苯基环硼氧烷:



配平的缩合反应为

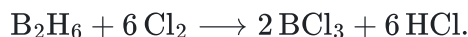


画出一个由硼、氧原子交替排列组成的近似平面六元环, 每个硼上连接一个苯基取代基。每个硼均呈平面三角形构型。其 SMILES 为

c1ccccc1B1OB(c2ccccc2)OB(c2ccccc2)O1。

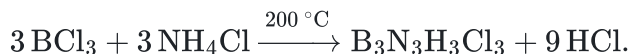
化合物 3：三氯化硼

过量氯气将乙硼烷转化为三氯化硼：



因此，3 是 BCl_3 ， $\text{ClB}(\text{Cl})\text{Cl}$ ，呈平面三角形几何构型。

它在 200°C 下与氯化铵反应，生成反应图式中所示的 B-三氯硼嗪：



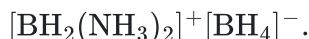
B-三氯硼嗪具有由 B-N 交替排列组成的六元环，每个硼上连接一个氯，每个氮上连接一个氢。与题目中所用结构图类型相符的一种电荷分离共振式的 SMILES 为

$\text{Cl}[\text{B}-]1=[\text{NH}+][\text{B}-](\text{Cl})=[\text{NH}+][\text{B}-](\text{Cl})=[\text{NH}+]1$ 。

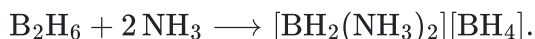
形式电荷和交替双键描述的是一个路易斯共振式，并不意味着存在彼此分离的离子。

化合物 4：氨加合物

乙硼烷与氨反应的一种常见产物是乙硼烷二氨合物，即下列盐：



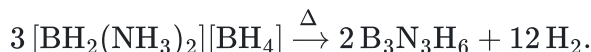
其生成反应配平为



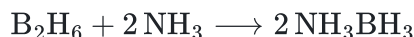
阳离子为二氨合二氢硼阳离子， $[\text{BH}_2-](\text{NH}_3+)(\text{NH}_3+)$ ，两个端位氢和两个氨配体围绕硼近似按四面体排列。阴离子为硼氢根， $[\text{BH}_4-]$ ，也呈四面体构型。

共价 SMILES 表示法将形式正电荷置于配位氮原子上，将负电荷置于阳离子中的硼上；这些电荷之和为所要求的阳离子电荷 +1。

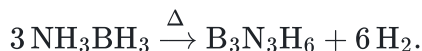
加热时，转化为硼嗪的配平总反应为



题目未指明与氨反应的条件。另一种可能的分子型产物是氨硼烷， $\text{H}_3\text{N} \longrightarrow \text{BH}_3$ ， $[\text{NH}_3+][\text{BH}_3-]$ ，其中氮将其孤电子对提供给硼。两个原子均具有近似四面体的配位构型。相应的反应为



以及

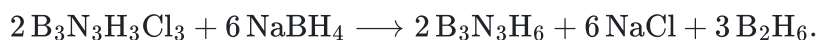


因此，这两种产物形式对应的乙硼烷与氨转化为硼嗪的总化学计量关系相同。

化合物 5：硼嗪

硼氢化钠将 B-三氯硼嗪的三个 B-Cl 取代基转化为 B-H 基团。因此，该环状产物为硼嗪 $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ ，与题给的 55°C 沸点相符。

将硼烷副产物表示为乙硼烷，可得配平的反应式



画出一个由 B 和 N 原子交替排列组成的平面六元环，每个环原子上连接一个氢。每个环原子均近似呈平面三角形构型。氮向硼提供电子，产生离域成键；一种电荷分离共振式的 SMILES 为

$[\text{BH}-]1=[\text{NH}+][\text{BH}-]=[\text{NH}+][\text{BH}-]=[\text{NH}+]1$ 。

为完整起见，这些反应式中使用的其他物种的名称和 SMILES 如下。离子盐用彼此不连接的离子组分表示；格氏试剂的表示省略了溶剂配位和聚集状态。

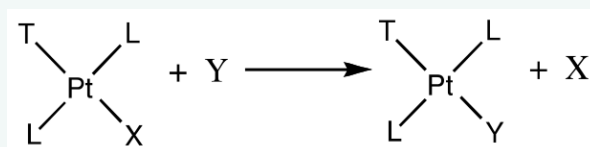
物种	名称	SMILES
B ₂ H ₆	乙硼烷(6)，具有两个三中心氢桥	扩展连接关系：[BH2]1~[H]~[BH2]~[H]~1
CH ₃ OH	甲醇	CO
H ₂	氢分子	[H][H]
H ₂ O	水	O
C ₆ H ₅ MgBr	苯基溴化镁	c1ccccc1[Mg]Br
Mg(OH)Br	羟基溴化镁	[Mg+2].[OH-].[Br-]
C ₆ H ₆	苯	c1ccccc1
Cl ₂	氯气	ClCl
HCl	氯化氢	[H]Cl
NH ₃	氨	N
NH ₄ Cl	氯化铵	[NH4+].[Cl-]
NaBH ₄	硼氢化钠	[Na+].[BH4-]
NaCl	氯化钠	[Na+].[Cl-]

解答已与官方解答核对。

题目 2：铂(II)化合物、异构体与反位效应

A. 铂(II)化合物、异构体与反位效应。

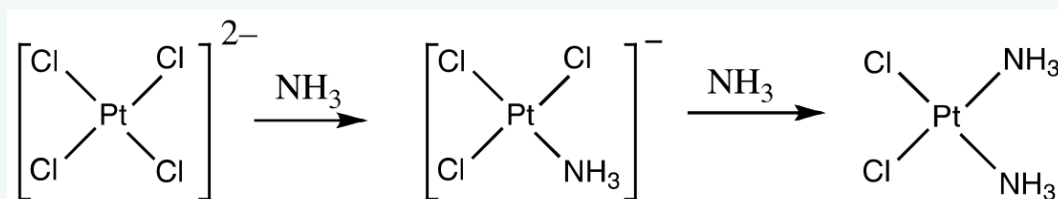
铂和其他第10族金属可形成平面正方形配合物，其反应机理已得到广泛研究。例如，已知这类配合物的取代反应在保持立体构型的情况下进行。



还已知，配体 X 被 Y 取代的速率取决于与 X 处于反位的配体，即配体 T 的性质。这称为**反位效应**。当 T 为下列分子或离子之一时，反位位置上的取代速率从左到右依次降低。



顺式和反式Pt(NH₃)₂Cl₂的制备利用了反位效应。顺式异构体是一种通常称为顺铂的癌症化疗药物，其制备涉及K₂PtCl₄与氨的反应。

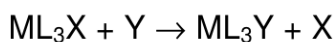


2.1 画出化学式为Pt(py)(NH₃)BrCl的平面正方形铂(II)化合物的所有可能立体异构体（其中 py = 吡啶，C₅H₅N）。

2.2 以 PtCl_4^{2-} 、 NH_3 和 NO_2^- 为试剂，写出在水溶液中制备 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]^-$ 各立体异构体的反应路线，如有中间体，也应写出。这些反应在动力学上受反位效应控制。

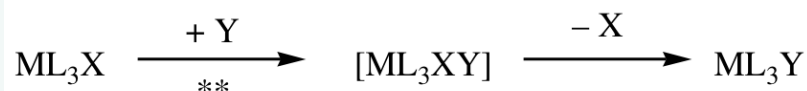
B. 平面正方形配合物取代反应的动力学研究

在平面正方形配合物中，配体 X 被 Y 取代的反应



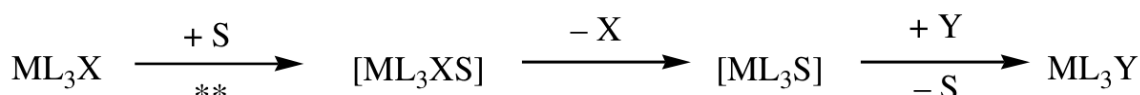
可通过以下两种途径之一或同时通过两种途径发生：

i) **直接取代**：进入的配体 Y 与中心金属结合，形成五配位配合物，随后该配合物迅速脱去配体 X，生成产物 ML_3Y 。



** = 速率决定步骤，速率常数 = k_Y

ii) **溶剂辅助取代**：溶剂分子 S 与中心金属结合，生成 ML_3XS ，后者脱去 X，生成 ML_3S 。Y 迅速取代 S，生成 ML_3Y 。



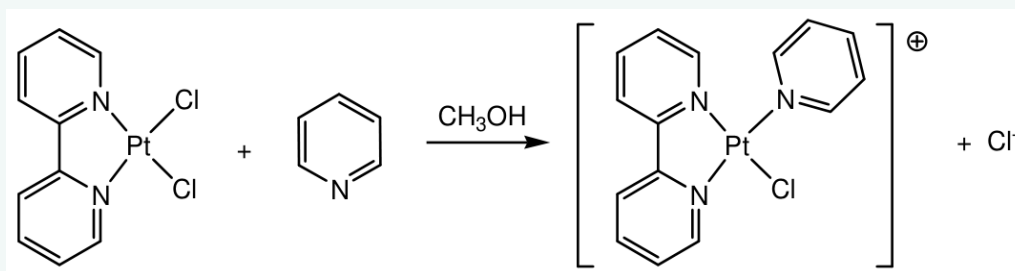
** = 速率决定步骤， k_S = 速率常数

这类取代反应的总速率方程为

$$\text{Rate} = k_s[\text{ML}_3\text{X}] + k_Y[\text{Y}][\text{ML}_3\text{X}]$$

当 $[\text{Y}] \gg [\text{ML}_3\text{X}]$ 时， $\text{Rate} = k_{\text{obs}}[\text{ML}_3\text{X}]$ 。

k_s 和 k_Y 的值取决于所涉及的反应物和溶剂。一个例子是平面正方形铂(II)配合物 ML_2X_2 中的 Cl^- 配体被吡啶 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) 取代。（上述 ML_3X 反应路线也适用于 ML_2X_2 。）



在甲醇中、25 °C 下，且 $[\text{吡啶}] \gg$ 铂配合物浓度时的反应数据见下表。

吡啶浓度 (mol dm^{-3})	k_{obs} (s^{-1})
0.122	$7.20 \cdot 10^{-4}$
0.061	$3.45 \cdot 10^{-4}$
0.030	$1.75 \cdot 10^{-4}$

2.3 计算 k_s 和 k_Y 的值。给出各常数的正确单位。

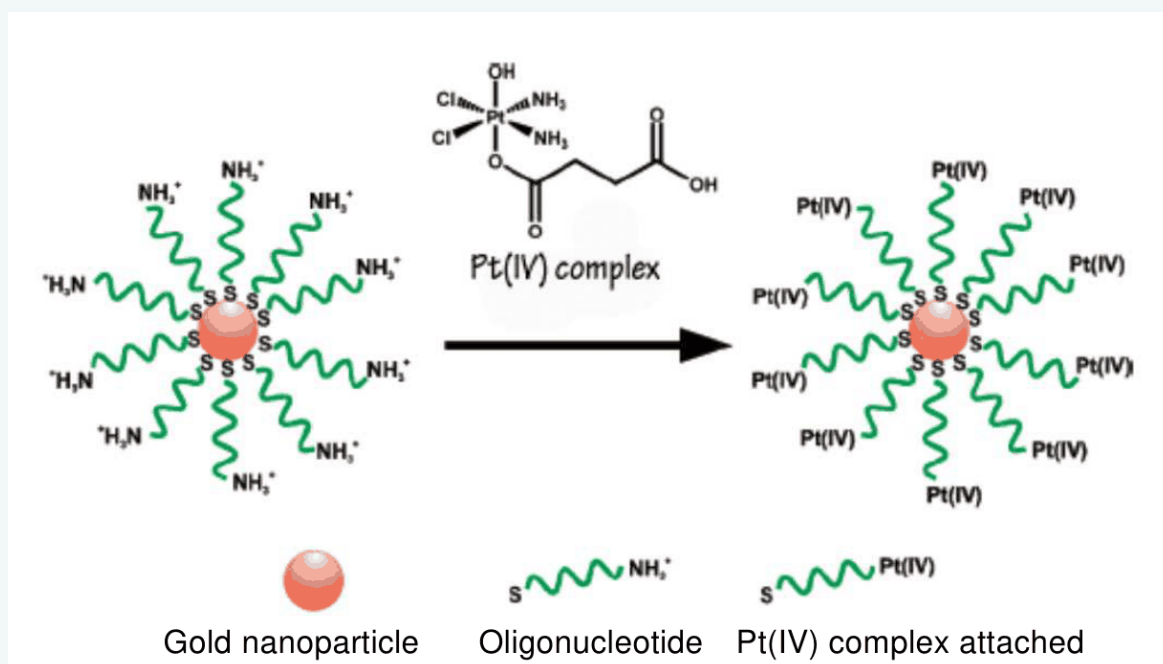
(如需作图, 可使用所提供的网格。)

2.4 当[吡啶] = 0.10 mol dm^{-3} 时, 以下哪一项正确? (在正确答案旁的方框内打勾。)

- ☐ 大部分含吡啶产物通过溶剂辅助 (k_s) 取代途径生成。
- ☐ 大部分含吡啶产物通过直接取代 (k_Y) 途径生成
- ☐ 两种途径生成的产物量相当。
- ☐ 无法对两种途径生成的产物的相对量作出判断。

C. 一种化疗药物

为了使顺铂更好地靶向癌细胞, 麻省理工学院 Lippard 教授的研究组将一种铂(IV)配合物连接到与金纳米颗粒结合的寡核苷酸上。



2.5 实验表明, 金纳米颗粒的直径为13 nm。该纳米颗粒上连接有90个寡核苷酸基团, 其中98 %与Pt(IV)配合物结合。假设用Pt(IV)纳米颗粒试剂处理细胞的反应容器体积为 1.0 cm^3 , 溶液中以Pt计的浓度为 $1.0 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ 。计算本实验中所用铂和金的质量。

(金的密度 = 19.3 g cm^{-3} , 球的体积 = $(4/3)\pi r^3 = 4.18879 r^3$ 。)

题目译自官方英文原文。

答案

下列配位化合物的 SMILES 使用配位键和表示平面正方形立体构型的 @SP 描述符。解答中也用文字说明了配体的位置。

- 2.1: 一溴一氯一氨一吡啶合铂(II)有三种立体异构体:

I — 吡啶与氨处于反位: [NH3]->[Pt@SP3+2](<-[Cl-])(<-[Br-])<-n1ccccc1

II — 吡啶与溴配体处于反位: [NH3]->[Pt@SP2+2](<-[Cl-])(<-[Br-])<-n1ccccc1

III — 吡啶与氯配体处于反位: [NH3]->[Pt@SP1+2](<-[Cl-])(<-[Br-])<-n1ccccc1

- 2.2: 有两种立体异构体:

顺式二氯一氨一硝基合铂(II)酸根离子, 先加入氨, 再加入亚硝酸根制得: $[\text{NH}_3] \rightarrow [\text{Pt}@\text{SP}1+2](<-[\text{Cl}-])(<-[\text{Cl}-])<-\text{N}(=\text{O})[\text{O}-]$

反式二氯一氨一硝基合铂(II)酸根离子, 先加入亚硝酸根, 再加入氨制得: $[\text{NH}_3] \rightarrow [\text{Pt}@\text{SP}3+2](<-[\text{Cl}-])(<-[\text{Cl}-])<-\text{N}(=\text{O})[\text{O}-]$

- 2.3: $k_s \approx 0 \text{ s}^{-1}$, $k_Y \approx 5.9 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。
- 2.4: 勾选第二个方框: 大部分产物通过直接取代途径生成。
- 2.5: 保留两位有效数字,

$$m(\text{Pt}) = 2.0 \times 10^{-7} \text{ g} = 0.20 \mu\text{g}$$

$$m(\text{Au}) = 1.5 \times 10^{-4} \text{ g} = 0.15 \text{ mg}.$$

解答

下文使用的简单分子和离子如下:

名称	化学式	SMILES
氨	NH_3	<chem>[NH3]</chem>
吡啶	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	<chem>n1cccc1</chem>
溴离子	Br^-	<chem>[Br-]</chem>
氯离子	Cl^-	<chem>[Cl-]</chem>
亚硝酸根离子	NO_2^-	<chem>O=[N-]</chem>

对于含亚硝酸根的配合物, 结构 SMILES 表示通过 **N 原子配位的硝基配位形式**。这里讨论的所有铂(II)配合物均采用平面正方形配位构型。SMILES 编码了原子连接关系及所标示的立体构型; 它们并不表示取代过程中的电子流动。

2.1 一 所有平面正方形立体异构体

将吡啶固定在一个位置。与其相对的配体可以是氨、溴配体或氯配体, 因此有三种可能。一旦选定这个相对的配体, 交换其余两个位置所得的排列, 经三维空间旋转后可与原排列重合。

因此, 恰好有三种几何异构体, 其相对配体对如下:

异构体	第一对反位配体	第二对反位配体
I	吡啶-氨	溴配体-氯配体
II	吡啶-溴配体	氨-氯配体
III	吡啶-氯配体	氨-溴配体

要准确画出它们, 可将铂置于十字形的中心, 将吡啶置于其上方。其余配体按下表放置:

异构体	铂的下方	铂的左侧	铂的右侧
I	NH_3	Br	Cl
II	Br	NH_3	Cl
III	Cl	NH_3	Br

相应名称和立体化学 SMILES 见答案2.1。这些理想的平面正方形排列不会产生额外的对映异构体对。

2.2 — 两种立体异构体的制备

相关配体的反位效应强弱顺序为



起始离子和两种单取代中间体如下：

名称	化学式	SMILES
四氯合铂(II)酸根离子	$[\text{PtCl}_4]^{2-}$	<chem>[Cl-]>[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-])</chem>
三氯一氨合铂(II)酸根离子	$[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)]^-$	<chem>[NH3]>[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-])</chem>
三氯一硝基合铂(II)酸根离子	$[\text{PtCl}_3(\text{NO}_2)]^{2-}$	<chem>O=[N+]([O-])>[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-])</chem>

它们均具有平面正方形构型；由于这些中间体具有三个相同的氯配体，无需为其指定不同的几何异构体。

顺式异构体的制备：先加入氨

首先用氨取代一个氯配体：



然后引入亚硝酸根：



在中间体中，一个氯配体与氨处于反位，另外两个氯配体则互为反位。由于氯离子的反位效应强于氨，亚硝酸根优先取代与另一个氯配体处于反位的氯配体。

因此，进入的硝基配体与氨处于顺位，剩余的两个氯配体也互为顺位。

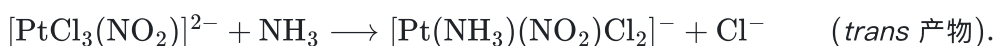
准确的产物结构图应将氨置于铂的上方，硝基置于右侧，氯配体置于下方和左侧。其反位配体对为氨—氯配体和硝基—氯配体。

反式异构体的制备：先加入亚硝酸根

首先引入亚硝酸根：



然后引入氨：



硝基配体的反位效应强于氯离子。因此，氨优先取代与硝基处于反位的氯配体。

所得产物中的氨和硝基配体彼此相对，剩余的两个氯配体也彼此相对。作图时，将氨置于铂的上方，硝基置于下方，氯配体置于左右两侧。

上述四个取代反应方程式均满足原子和电荷守恒。

2.3 — 速率常数的确定

由给定的速率方程，

$$\text{Rate} = (k_s + k_Y[\text{吡啶}])[\text{铂配合物}],$$

因此

$$k_{\text{obs}} = k_s + k_Y[\text{吡啶}].$$

所以，以 k_{obs} 对吡啶浓度作图，所得直线具有：

- 截距 k_s ，单位为 s^{-1} ；
- 斜率 k_Y ，单位为 $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ 。

三个 $k_{\text{obs}}/[\text{吡啶}]$ 值分别为

$$5.902 \times 10^{-3}, \quad 5.656 \times 10^{-3}, \quad 5.833 \times 10^{-3} \quad \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}.$$

它们近似恒定，因此所绘直线近似通过原点。

这些数据点并不严格共线：无约束最小二乘拟合给出的截距为 $-9.47 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ ，这不可能是具有物理意义的速率常数。将两个速率常数均约束为非负值时，最佳拟合在 $k_s = 0$ 处取得。相应斜率为

$$k_Y = \frac{\sum_i [\text{吡啶}]_i k_{\text{obs},i}}{\sum_i [\text{吡啶}]_i^2} = 5.8516 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}.$$

因此，合适的近似结果为

$$\boxed{k_s \approx 0 \text{ s}^{-1}}, \quad \boxed{k_Y \approx 5.9 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}}.$$

这里， k_s 是给定速率方程中的有效一级速率常数，已包含恒定的溶剂浓度。

2.4 — 占主导地位的取代途径

当 $[\text{吡啶}] = 0.10 \text{ mol dm}^{-3}$ 时，直接取代途径的贡献为

$$k_Y [\text{吡啶}] \approx (5.9 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}) (0.10 \text{ mol dm}^{-3}) = 5.9 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}.$$

这远大于近似为零的溶剂辅助取代贡献。

等价地，通过直接取代生成的产物所占比例为

$$f_{\text{direct}} = \frac{k_Y [\text{吡啶}]}{k_s + k_Y [\text{吡啶}]} \approx 1.$$

因此，大部分含吡啶产物通过直接取代生成：第二个方框中的选项正确。

2.5 — 铂和金的质量

使用标准常数

$$M(\text{Pt}) = 195.08 \text{ g mol}^{-1}, \quad N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1},$$

这些常数未在题目中列出。

溶液体积为

$$1.0 \text{ cm}^3 = 1.0 \times 10^{-3} \text{ dm}^3.$$

因此，铂的物质的量为

$$n(\text{Pt}) = (1.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}) (1.0 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) = 1.0 \times 10^{-9} \text{ mol}.$$

其质量为

$$m(\text{Pt}) = n(\text{Pt})M(\text{Pt}) = 1.9508 \times 10^{-7} \text{ g},$$

或者，保留两位有效数字，

$$\boxed{m(\text{Pt}) = 2.0 \times 10^{-7} \text{ g} = 0.20 \text{ }\mu\text{g}}.$$

每个纳米颗粒平均携带

$$90(0.98) = 88.2$$

个铂配合物，每个配合物含一个铂原子。因此，金纳米颗粒的数目为

$$N_{\text{particles}} = \frac{n(\text{Pt})N_A}{88.2} = \frac{(1.0 \times 10^{-9})(6.022 \times 10^{23})}{88.2} = 6.83 \times 10^{12}.$$

单个颗粒的半径为

$$r = \frac{13}{2} \text{ nm} = 6.5 \times 10^{-7} \text{ cm}.$$

使用给定的球体积公式,

$$V_{\text{particle}} = 4.18879r^3 = 4.18879(6.5 \times 10^{-7} \text{ cm})^3 = 1.15035 \times 10^{-18} \text{ cm}^3.$$

每个颗粒中金的质量为

$$m_{\text{particle}} = \rho V_{\text{particle}} = (19.3 \text{ g cm}^{-3})(1.15035 \times 10^{-18} \text{ cm}^3) = 2.22017 \times 10^{-17} \text{ g}.$$

因此,

$$m(\text{Au}) = N_{\text{particles}} m_{\text{particle}} = 1.5159 \times 10^{-4} \text{ g},$$

得到

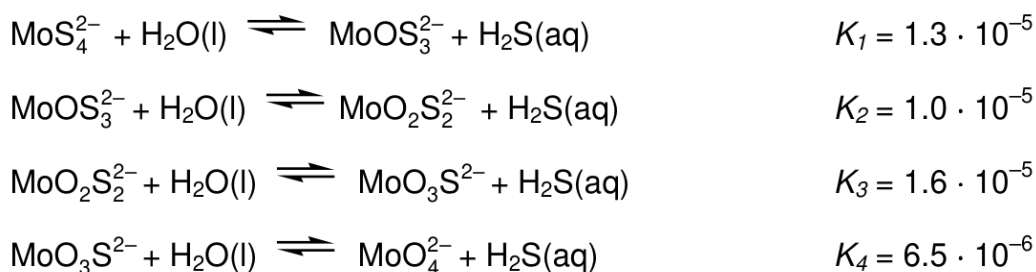
$$m(\text{Au}) = 1.5 \times 10^{-4} \text{ g} = 0.15 \text{ mg}.$$

解答已与官方解答核对。

题目 3: 硫代钼酸根离子

硫代钼酸根离子是由钼酸根离子 MoO_4^{2-} 中的氧原子被硫原子取代而形成的。在自然界中, 硫代钼酸根离子存在于黑海深层水域等环境中, 这些环境中的生物硫酸盐还原过程会产生 H_2S 。钼酸根向硫代钼酸根的转化使海水中溶解的 Mo 迅速迁移至下方的沉积物中, 导致海洋中的 Mo 贫化, 而钼是生命必需的微量元素。

在稀水溶液中, 以下平衡控制着钼酸根离子与硫代钼酸根离子的相对浓度:



3.1 若平衡时 MoO_4^{2-} 和 $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ 的浓度分别为 $1 \cdot 10^{-7}$ 和 $1 \cdot 10^{-6}$, 则 MoS_4^{2-} 的平衡浓度是多少?

含有 $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ 、 MoOS_3^{2-} 和 MoS_4^{2-} 的溶液在可见光波长范围内的 395 和 468 nm 处出现吸收峰。其他离子以及 H_2S 在可见光波长范围内的吸收可以忽略不计。这两个波长处的摩尔吸光系数 (ϵ) 列于下表:

	468 nm 处的 ϵ $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	395 nm 处的 ϵ $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
MoS_4^{2-}	11870	120
MoOS_3^{2-}	0	9030
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$	0	3230

3.2 某未达到平衡的溶液含有 MoS_4^{2-} 、 MoOS_3^{2-} 和 $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ 的混合物, 不含其他含 Mo 物种。所有含 Mo 物种的总浓度为 $6.0 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ 。使用 10.0 cm 的吸收池测得, 该溶液在 468 nm 处的吸光度为 0.365, 在 395 nm 处的吸光度为 0.213。计算此混合物中全部三种含 Mo 阴离子的浓度。

某溶液中 MoS_4^{2-} 的初始浓度为 $2.0 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ ，该溶液在封闭体系中发生水解。产物 H_2S 不断积累，直至达到平衡。在计算 $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ 以及全部五种含 Mo 阴离子（即 MoO_4^{2-} 、 $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$ 、 $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ 、 MoOS_3^{2-} 和 MoS_4^{2-} ）的最终平衡浓度时，忽略 H_2S 在某些 pH 条件下可能电离生成 HS^- 的情况。

3.3 写出确定该体系的六个独立方程。

3.4 作出合理近似，计算上述六种物种的浓度，答案保留两位有效数字。

题目译自官方英文原文。

答案

- 3.1

$$[\text{MoS}_4^{2-}] = 7.4 \times 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3}$$

- 3.2 保留两位有效数字：

$$\begin{aligned} &= 3.1 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{MoOS}_3^{2-}] &= 2.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}] &= 9.5 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

- 3.3 令 $h = [\text{H}_2\text{S}(\text{aq})]$ ，并令 x_0, x_1, x_2, x_3, x_4 分别表示 MoO_4^{2-} 、 $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$ 、 $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ 、 MoOS_3^{2-} 和 MoS_4^{2-} 的浓度。取 $C = 2.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ ，六个方程为

$$\begin{aligned} \frac{x_3 h}{x_4} &= K_1, & \frac{x_2 h}{x_3} &= K_2, \\ \frac{x_1 h}{x_2} &= K_3, & \frac{x_0 h}{x_1} &= K_4, \\ x_0 + x_1 + x_2 + x_3 + x_4 &= C, \\ h + x_1 + 2x_2 + 3x_3 + 4x_4 &= 4C. \end{aligned}$$

- 3.4

$$\begin{aligned} &= 7.8 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{MoO}_4^{2-}] &= 1.8 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{MoO}_3\text{S}^{2-}] &= 2.1 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}] &= 1.0 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{MoOS}_3^{2-}] &= 8.0 \times 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{MoS}_4^{2-}] &= 4.8 \times 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

解答

全文使用的物种及符号如下：

浓度	离子	SMILES
x_0	钼酸根, MoO_4^{2-}	[O-][Mo](=O)(=O)[O-]
x_1	一硫代钼酸根, $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$	[O-][Mo](=O)(=S)[O-]
x_2	二硫代钼酸根, $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$	[S-][Mo](=O)(=O)[S-]
x_3	三硫代钼酸根, MoOS_3^{2-}	[S-][Mo](=O)(=S)[S-]

浓度	离子	SMILES
x_4	四硫代钼酸根, MoS_4^{2-}	<chem>[S-][Mo](=S)(=S)[S-]</chem>

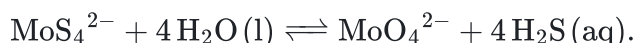
这些 SMILES 给出的是形式上的路易斯结构表示；由于存在共振，定域键和电荷的位置并不唯一。四个氧 / 硫配体在钼(VI)周围呈近似四面体配位构型，而这些 SMILES 并未明确指定这一构型。

水 H_2O 的 SMILES 为 o；硫化氢 H_2S 的 SMILES 为 s；硫氢根 HS^- 的 SMILES 为 [SH-]。按题目要求，不考虑硫氢根的生成。

给定的平衡常数采用稀溶液中的浓度形式，表达式中省略液态水。

3.1

将四个水解反应相加，消去中间离子：



该总反应的平衡常数为四个平衡常数的乘积：

$$K_1 K_2 K_3 K_4 = (1.3 \times 10^{-5})(1.0 \times 10^{-5})(1.6 \times 10^{-5})(6.5 \times 10^{-6}) = 1.352 \times 10^{-20}.$$

因此，

$$K_1 K_2 K_3 K_4 = \frac{[\text{MoO}_4^{2-}][\text{H}_2\text{S}]^4}{[\text{MoS}_4^{2-}]}.$$

整理并代入给定浓度，得

$$[\text{MoS}_4^{2-}] = \frac{(1 \times 10^{-7})(1 \times 10^{-6})^4}{1.352 \times 10^{-20}} = 7.396 \times 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3}.$$

于是，

$$[\text{MoS}_4^{2-}] \approx 7.4 \times 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3}.$$

3.2

对于混合物，比尔-朗伯定律为

$$A_\lambda = l \sum_i \varepsilon_{i,\lambda} c_i.$$

在 468 nm 处，只有四硫代钼酸根有显著吸收。因此，

$$0.365 = (10.0)(11870)x_4,$$

所以

$$x_4 = 3.0749789 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}.$$

由钼的物料衡算得

$$x_3 + x_2 = 6.0 \times 10^{-6} - x_4.$$

在 395 nm 处，三种物种均对吸光度有贡献：

$$0.213 = 10.0(120x_4 + 9030x_3 + 3230x_2).$$

代入 $x_2 = 6.0 \times 10^{-6} - x_4 - x_3$,

$$x_3 = \frac{0.213/10.0 - 120x_4 - 3230(6.0 \times 10^{-6} - x_4)}{9030 - 3230} = 1.9798594 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}.$$

因此，

$$x_2 = 6.0 \times 10^{-6} - x_4 - x_3 = 9.4516167 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

保留两位有效数字，结果分别为 3.1×10^{-6} 、 2.0×10^{-6} 和 $9.5 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ 。由于题目明确指出该混合物未达到平衡，因此不使用任何平衡关系式。

3.3

共有六个未知浓度： $x_0, x_1, x_2, x_3, x_4, h$ 。

四个平衡关系式为

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{x_3 h}{x_4} = 1.3 \times 10^{-5}, \\ K_2 &= \frac{x_2 h}{x_3} = 1.0 \times 10^{-5}, \\ K_3 &= \frac{x_1 h}{x_2} = 1.6 \times 10^{-5}, \\ K_4 &= \frac{x_0 h}{x_1} = 6.5 \times 10^{-6}. \end{aligned}$$

每个阴离子含有一个钼原子，因此由钼元素守恒得

$$x_0 + x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = C = 2.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

初始时，每个钼原子都与四个硫原子相连。达到平衡时，硫分布于各阴离子和溶解的硫化氢中。因此，

$$h + x_1 + 2x_2 + 3x_3 + 4x_4 = 4C = 8.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

以上即为所需的六个独立方程。联立两个元素守恒方程，还可得到一个有用的等价关系式

$$h = 4x_0 + 3x_1 + 2x_2 + x_3.$$

各系数表示一个初始的四硫代钼酸根离子达到相应水解状态时释放的硫化氢分子数。

3.4

硫的物料衡算给出了硫化氢浓度的范围：

$$0 < h \leq 4C = 8.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

由平衡关系式可得相邻物种的浓度比

$$\frac{x_1}{x_0} = \frac{h}{K_4}, \quad \frac{x_2}{x_1} = \frac{h}{K_3}, \quad \frac{x_3}{x_2} = \frac{h}{K_2}, \quad \frac{x_4}{x_3} = \frac{h}{K_1}.$$

即使 h 取其上限，这些比值也分别仅约为 0.12、0.050、0.080 和 0.062。因此，钼酸根占主导地位，将水解视为近乎完全可给出合理的初始近似：

$$h^{(0)} = 4C = 8.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

为使含量较少的物种也能得到可靠的两位有效数字结果，利用两个物料衡算关系对这一近似加以改进。将每种含钼物种的浓度均用 x_0 和 h 表示：

$$\begin{aligned} x_1 &= x_0 \frac{h}{K_4}, \\ x_2 &= x_0 \frac{h^2}{K_3 K_4}, \\ x_3 &= x_0 \frac{h^3}{K_2 K_3 K_4}, \\ x_4 &= x_0 \frac{h^4}{K_1 K_2 K_3 K_4}. \end{aligned}$$

于是，由钼的物料衡算得

$$x_0 = \frac{C}{1 + \frac{h}{K_4} + \frac{h^2}{K_3 K_4} + \frac{h^3}{K_2 K_3 K_4} + \frac{h^4}{K_1 K_2 K_3 K_4}}.$$

对于 h 的每一个估计值，计算上述浓度，并根据下式更新 h ：

$$h_{\text{new}} = 4C - x_1 - 2x_2 - 3x_3 - 4x_4.$$

逐次近似的结果为

$$\begin{aligned} h^{(0)} &= 8.0000000 \times 10^{-7}, \\ h^{(1)} &= 7.7574998 \times 10^{-7}, \\ h^{(2)} &= 7.7647978 \times 10^{-7}, \\ h^{(3)} &= 7.7645781 \times 10^{-7}, \end{aligned} \quad \text{mol dm}^{-3}.$$

各浓度已足够稳定，可以按要求保留有效数字：

物种	最终修约前的数值 (mol dm ⁻³)	两位有效数字 (mol dm ⁻³)
H ₂ S(aq)	7.7646×10^{-7}	7.8×10^{-7}
MoO ₄ ²⁻	1.7766×10^{-7}	1.8×10^{-7}
MoO ₃ S ²⁻	2.1223×10^{-8}	2.1×10^{-8}
MoO ₂ S ₂ ²⁻	1.0299×10^{-9}	1.0×10^{-9}
MoOS ₃ ²⁻	7.9968×10^{-11}	8.0×10^{-11}
MoS ₄ ²⁻	4.7763×10^{-12}	4.8×10^{-12}

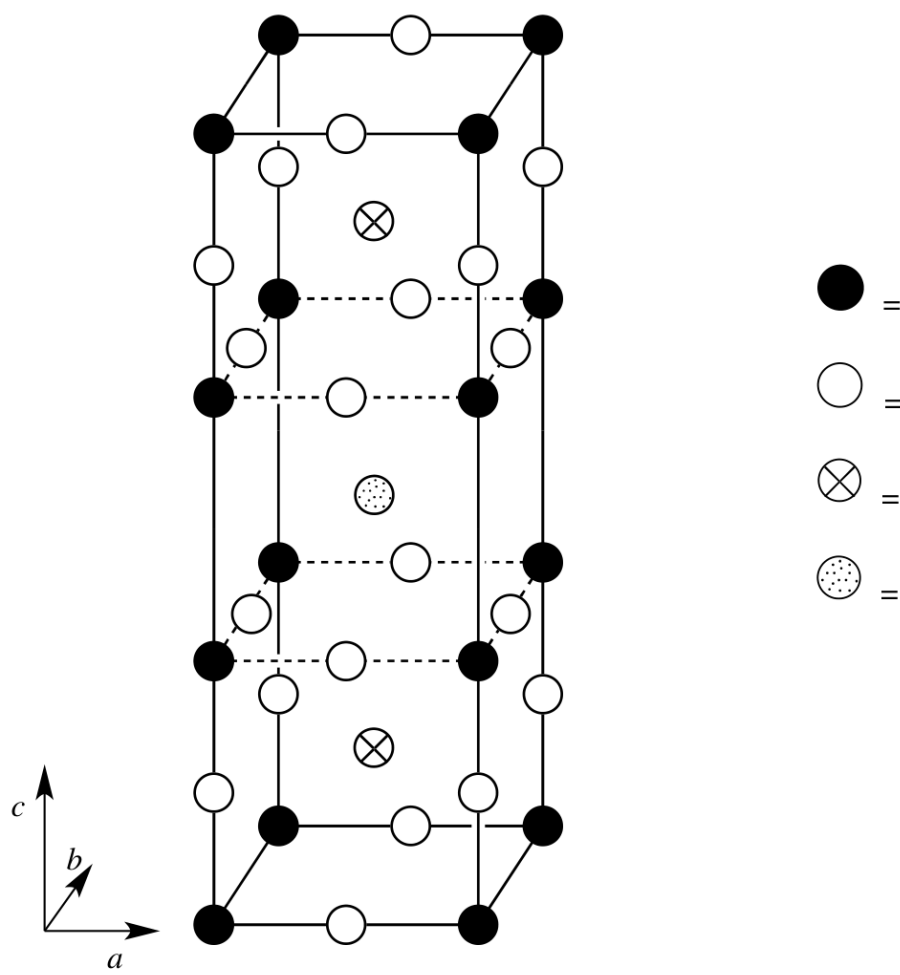
使用未经修约的数值，含钼物种的浓度之和为 $2.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ ，硫的总浓度为 $8.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ ，符合要求。

解答已与官方解答核对。

题目 4：超导体 YBCO

20 世纪 80 年代，人们发现了一类陶瓷材料，它们在 90 K 这一异乎寻常的高温下表现出超导性。其中一种材料含有钇、钡、铜和氧，称为“YBCO”。其名义组成为 YBa₂Cu₃O₇，但实际组成可变，符合化学式 YBa₂Cu₃O_{7-δ} ($0 < \delta < 0.5$)。

4.1 下图给出了 YBCO 理想化晶体结构的一个晶胞。指出结构中各类圆圈分别对应哪种元素。



实际结构属于正交晶系 ($a \neq b \neq c$), 但近似为四方晶系, 且 $a \approx b \approx (c/3)$ 。

4.2 使用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射 ($\lambda = 154.2 \text{ pm}$) 对一份 $\delta = 0.25$ 的 YBCO 样品进行 X 射线衍射测量。在 $2\theta = 7.450^\circ$ 处观测到角度最低的衍射峰。假设 $a = b = (c/3)$, 计算 a 和 c 的值。

4.3 估算这份 YBCO 样品 ($\delta = 0.25$) 的密度, 以 g cm^{-3} 为单位。如果你未能在第 4.2 问中算出 a 和 c 的值, 则使用 $a = 500 \text{ pm}$ 和 $c = 1500 \text{ pm}$ 。

当 YBCO 溶于 HCl 水溶液 ($c = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$) 时, 可观察到气泡产生 (经气相色谱法鉴定, 该气体为 O_2)。煮沸 10 min 以除去溶解的气体后, 该溶液与过量的 KI 溶液反应, 变为黄褐色。此溶液可用硫代硫酸盐溶液滴定, 以淀粉指示终点。如果在 Ar 气氛下, 将 YBCO 直接加入 KI 和 HCl 浓度均为 1.0 mol dm^{-3} 的溶液中, 溶液会变为黄褐色, 但未观察到气体逸出。

4.4 写出固体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 溶于 HCl 水溶液并放出 O_2 时发生反应的配平净离子方程式。

4.5 在除去溶解氧后, 第 4.4 问所得溶液在酸性条件下与过量 KI 反应。写出该反应的配平净离子方程式。

4.6 写出用硫代硫酸根 ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) 滴定第 4.5 问所得溶液时发生反应的配平净离子方程式。

4.7 写出在 Ar 气氛下, 固体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 溶于含过量 KI 的 HCl 水溶液时发生反应的配平净离子方程式。

制备了两份完全相同、 δ 值未知的 YBCO 样品。将第一份样品溶于 5 cm^3 的 HCl 水溶液 ($c = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$) 中, 放出 O_2 。煮沸除去气体、冷却, 并在 Ar 气氛下加入 10 cm^3 的 KI 溶液 ($c = 0.7 \text{ mol dm}^{-3}$) 后, 用硫代硫酸盐滴定至淀粉指示的终点, 消耗了 $1.542 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ 硫代硫酸根。

将第二份 YBCO 样品在 Ar 气氛下直接加入 7 cm³ 的溶液中，其中 $c(\text{KI}) = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$ ， $c(\text{HCl}) = 0.7 \text{ mol dm}^{-3}$ 。将此溶液滴定至终点，消耗了 $1.696 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ 硫代硫酸根。

4.8 计算每份 YBCO 样品中 Cu 的物质的量（以 mol 为单位）。

4.9 计算这些 YBCO 样品的 δ 值。

题目译自官方英文原文。

答案

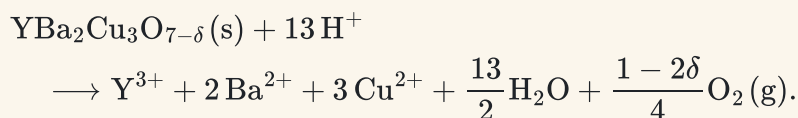
在过量碘离子存在时，碘以三碘离子 I_3^- 表示。反应中各物种的名称和 SMILES 见解答部分。

- 4.1 黑色实心圆：铜；空心圆：氧；带叉圆：钡；带点圆：钇。

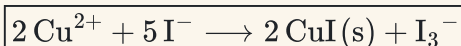
- 4.2 $a = b = 395.6 \text{ pm}, \quad c = 1.187 \times 10^3 \text{ pm}$ 。

- 4.3 $\rho = 5.92 \text{ g cm}^{-3}$ 。

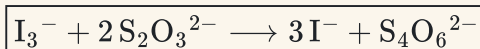
- 4.4



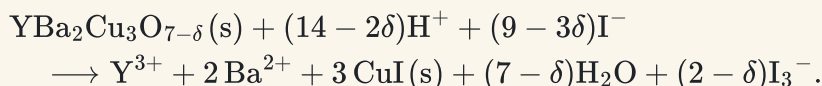
- 4.5



- 4.6



- 4.7



- 4.8 每份样品中均有 $n(\text{Cu}) = 1.542 \times 10^{-4} \text{ mol}$ 。

- 4.9 $\delta \approx 0.350$ 。

解答

4.1 — 确定原子的种类

位于晶胞顶点的原子对该晶胞的贡献为 1/8；位于棱上的原子贡献为 1/4；位于面上的原子贡献为 1/2；位于晶胞内部的原子贡献为 1。

圆圈类型	图中的位置	每个晶胞中的有效数目	元素
黑色实心圆	8 个顶点及竖直棱上的另外 8 个位置	$8/8 + 8/4 = 3$	铜, Cu
空心圆	棱上的 12 个位置及面上的 8 个位置	$12/4 + 8/2 = 7$	氧, O
带叉圆	内部的 2 个位置	2	钡, Ba
带点圆	内部的 1 个位置	1	钇, Y

上述计数表明，每个晶胞恰好含有一个名义化学式单位 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ，因此 $Z = 1$ 。氧空位使氧含量变为 $7 - \delta$ 。

YBCO 是具有无限延伸结构的晶体，因此不能用离散分子的 SMILES 表示其结构。图中给出了其周期性排列。

4.2 — 晶格参数

对于四方晶格，

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}.$$

由于 $c = 3a$ ，最大的晶面间距为 $d_{001} = c$ 。它产生角度最低的衍射反射。

该反射所满足的布拉格定律为

$$\lambda = 2c \sin \theta, \quad \theta = \frac{7.450^\circ}{2} = 3.725^\circ.$$

因此

$$c = \frac{154.2 \text{ pm}}{2 \sin 3.725^\circ} = 1186.743 \text{ pm},$$

并且

$$a = b = \frac{c}{3} = 395.581 \text{ pm}.$$

所以，

$$\boxed{a = b = 395.6 \text{ pm}, \quad c = 1187 \text{ pm}}.$$

4.3 — 密度

当 $\delta = 0.25$ 时，组成为 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.75}$ 。采用以 g mol^{-1} 为标准原子摩尔质量，

$$\begin{aligned} M &= 88.91 + 2(137.33) + 3(63.55) + 6.75(16.00) \\ &= 662.22 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

由于 $1 \text{ pm} = 10^{-10} \text{ cm}$ ，保留未经舍入的晶格参数，所得晶胞体积为

$$V = a^2 c = 1.8570673 \times 10^{-22} \text{ cm}^3.$$

每个晶胞含有一个化学式单位，因此

$$\rho = \frac{ZM}{N_A V} = \frac{662.22}{(6.02214076 \times 10^{23})(1.8570673 \times 10^{-22})} \text{ g cm}^{-3}.$$

于是

$$\boxed{\rho = 5.92 \text{ g cm}^{-3}}.$$

第 4.4–4.9 问中各物种的名称和 SMILES

下列表示适用于这些物种在各方程式中出现的所有情形。

物种	名称	SMILES
H^+	质子	[H+]
Y^{3+}	钇(III)离子	[Y+3]
Ba^{2+}	钡(II)离子	[Ba+2]
Cu^{2+}	铜(II)离子	[Cu+2]
Cu^+	铜(I)离子	[Cu+]
I^-	碘离子	[I-]
I_2	碘分子	II

物种	名称	SMILES
I_3^-	三碘离子	<chem>I[I-]I</chem>
H_2O	水	<chem>O</chem>
O_2	氧分子	<chem>O=O</chem>
CuI	碘化亚铜, 离子化学式单位	<chem>[Cu+].[I-]</chem>
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	硫代硫酸根离子	<chem>[O-]S(=O)(=O)[S-]</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>

三碘离子呈直线形；其 SMILES 仅是形式上的连接关系表示，并不描述其三中心成键。碘化亚铜的表示不包含固体晶格的无限延伸结构。含硫含氧阴离子的 SMILES 各自表示一个共振式。

4.4 — 在酸中溶解并放出氧气

取钇、钡和氧的形式氧化态分别为 +3、+2 和 -2，由电中性条件可得

$$3 + 2(2) + 3\bar{v}_{\text{Cu}} - 2(7 - \delta) = 0.$$

因此，

$$3\bar{v}_{\text{Cu}} = 7 - 2\delta.$$

在酸中溶解后，三个铜原子均以铜(II)形式存在，氧化数总和为 6。因此，每个化学式单位中的铜被还原时消耗的电子数为

$$(7 - 2\delta) - 6 = 1 - 2\delta$$

。

晶格中的氧从氧化态 -2 被氧化为氧分子，每生成一个 O_2 分子可提供四个电子。因此，每个化学式单位产生的氧分子数为

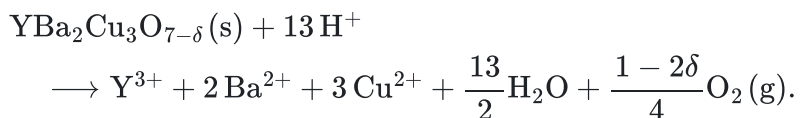
$$\frac{1 - 2\delta}{4}$$

。

溶解所得阳离子的总电荷为

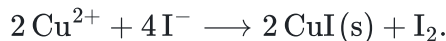
$$3 + 2(2) + 3(2) = 13,$$

因此需要 13 个质子。配平氢和氧可得

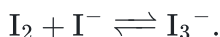


4.5 — 溶解的铜与碘离子的反应

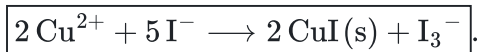
铜(II)将碘离子氧化为碘，同时自身被还原为铜(I)，并以碘化亚铜的形式沉淀：



在过量碘离子存在时，



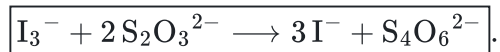
将这两个方程式相加可得



因此，两摩尔铜产生一摩尔三碘离子。预先除去溶解氧可防止其生成额外的碘。

4.6 — 用硫代硫酸盐滴定

硫代硫酸根将三碘离子还原为碘离子，自身则被氧化为连四硫酸根：



因此，一摩尔三碘离子消耗两摩尔硫代硫酸根。

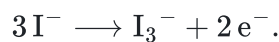
4.7 — 在含碘离子的酸中直接溶解

在此过程中，碘离子提供将所有铜还原为铜(I)所需的电子。铜的氧化数总和从 $7 - 2\delta$ 降至 3，因此每个化学式单位所需的电子数为

$$(7 - 2\delta) - 3 = 4 - 2\delta$$

。

每生成一个三碘离子会释放两个电子：



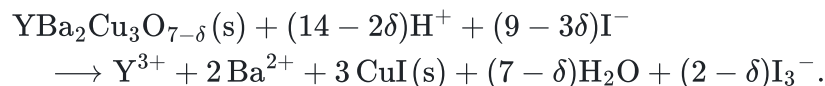
因此，每个化学式单位产生的三碘离子数为

$$\frac{4 - 2\delta}{2} = 2 - \delta$$

。另外三个碘离子进入三个碘化亚铜化学式单位，因此所需碘离子的总数为

$$3 + 3(2 - \delta) = 9 - 3\delta.$$

全部 $7 - \delta$ 个氧原子均转化为水，需要 $14 - 2\delta$ 个质子。配平后的方程式为



电子转移由碘离子的氧化提供，这与没有氧气逸出现象一致。

4.8 — 铜的物质的量

在第一种操作中，加入碘离子之前，所有铜均转化为铜(II)。结合第 4.5 和 4.6 问的化学计量关系，



因此，铜与硫代硫酸根的物质的量之比为 1 : 1:

$$n(\text{Cu}) = 1.542 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

两份样品完全相同，因此

$$\boxed{n(\text{Cu}) = 1.542 \times 10^{-4} \text{ mol, 每份样品中均如此}}.$$

每份样品中相应的 YBCO 化学式单位的物质的量为

$$n_0 = \frac{n(\text{Cu})}{3} = \frac{1.542 \times 10^{-4}}{3} = 5.140 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

4.9 — 氧缺失量

在直接溶解的操作中，每摩尔 YBCO 产生 $2 - \delta$ 摩尔三碘离子。每摩尔三碘离子消耗两摩尔硫代硫酸根，因此

$$n_{\text{thio},2} = (4 - 2\delta)n_0.$$

所以，

$$1.696 \times 10^{-4} = (4 - 2\delta)(5.140 \times 10^{-5}),$$

并且

$$\delta = \frac{1}{2} \left(4 - \frac{1.696 \times 10^{-4}}{5.140 \times 10^{-5}} \right) \\ = 0.3501945 \dots$$

于是

$$\boxed{\delta \approx 0.350}.$$

该值处于给定范围 $0 < \delta < 0.5$ 内。所加入的酸和碘离子均过量：每种操作所需的质子少于 7×10^{-4} mol，所需的碘离子少于 4.1×10^{-4} mol，而实际加入的酸为 $4.9\text{--}5.0 \times 10^{-3}$ mol，碘离子为 7.0×10^{-3} mol。

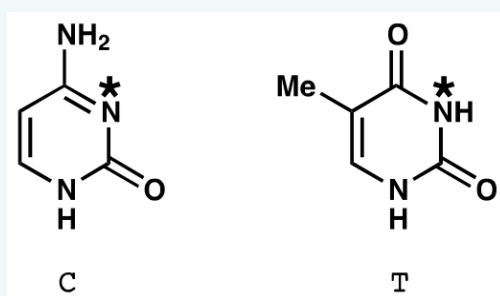
解答已与官方解答核对。

题目 5：DNA 的化学修饰

脱氧核糖核酸（DNA）是生命的基本分子之一。本题将探讨 DNA 分子结构发生修饰的方式，包括天然发生的修饰和人类设计的修饰。

考虑嘧啶碱基胞嘧啶（C）和胸腺嘧啶（T）。其中一种碱基的 N-3 原子（以 * 标出）是单链 DNA 烷基化反应中常见的亲核位点，而另一种则不是。

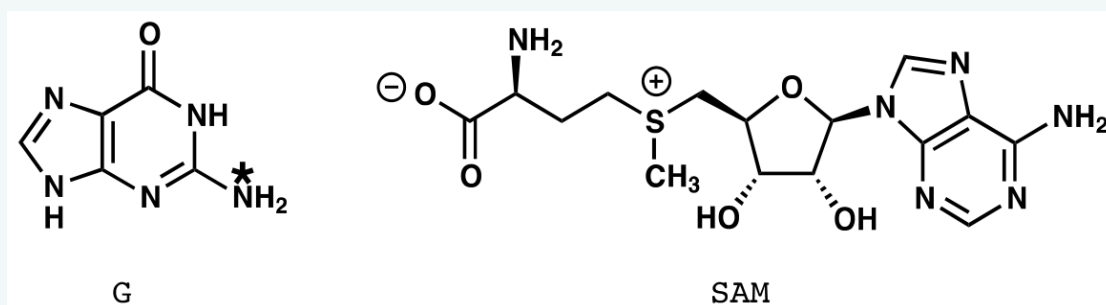
5.1 选择（圈出）N-3 原子亲核性更强的碱基，C 或 T。



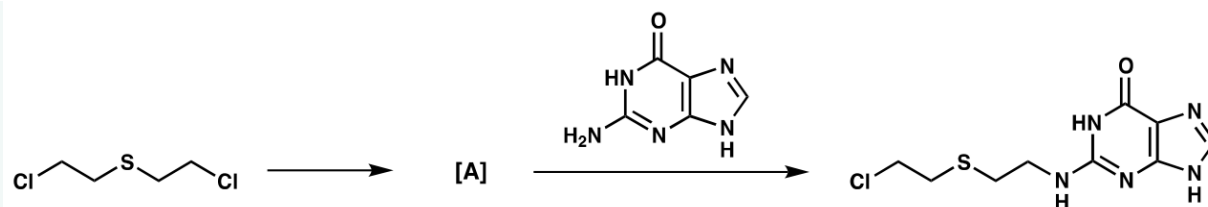
5.2. 画出你所选分子的两个互补的共振结构，以说明你的答案。

自然界中一种常见的 DNA 修饰是由 S-腺苷甲硫氨酸（SAM）使鸟嘌呤（G）上标出的（*）位置发生甲基化。

5.3 画出鸟嘌呤与 SAM 反应所得两种产物的结构。



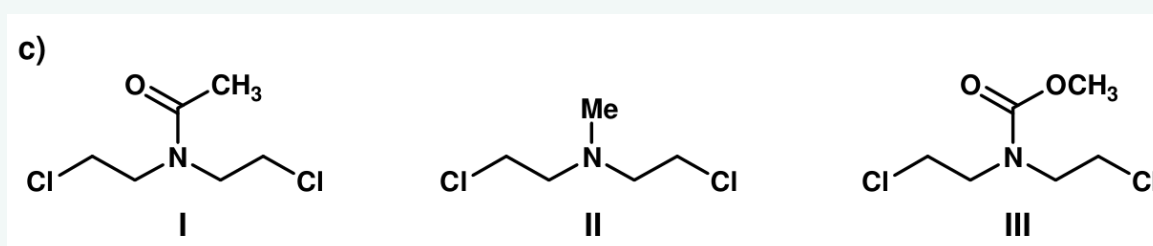
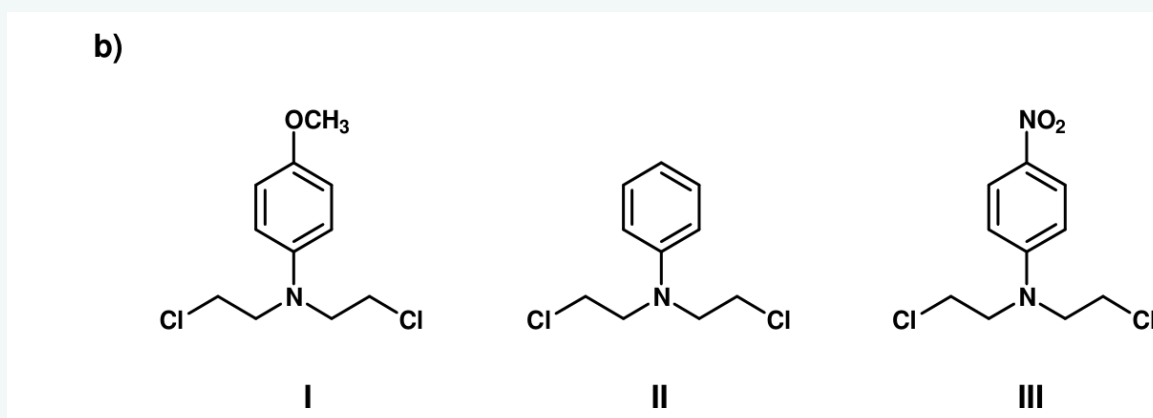
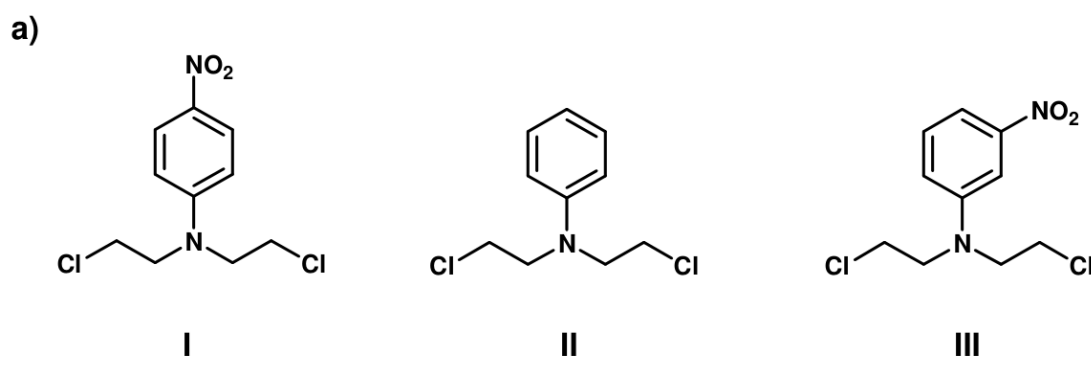
芥子气是最早的人造 DNA 烷基化剂之一。芥子气首先发生分子内反应，生成中间体 A；A 直接使 DNA 烷基化，得到如上一部分所示的核酸产物。



5.4 画出活性中间体 A 的结构。

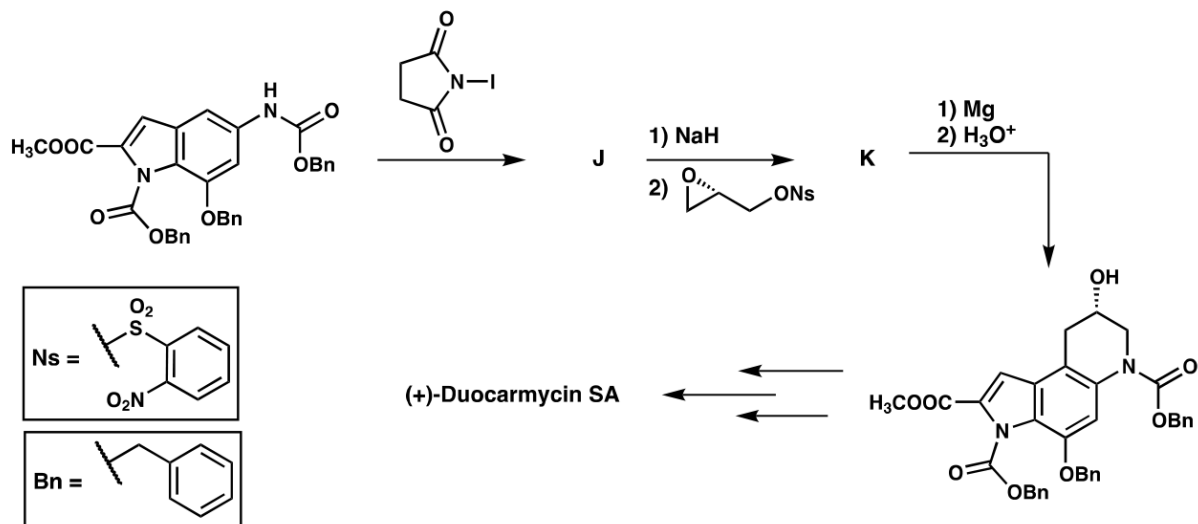
氮芥通过与上一部分的硫芥类似的途径发生反应。氮原子上的第三个取代基不同，可改变该化合物的反应活性。氮芥的反应活性随中心氮原子亲核性的增强而增大。

5.5 从以下各组氮芥中，分别选出反应活性最高和最低的化合物。



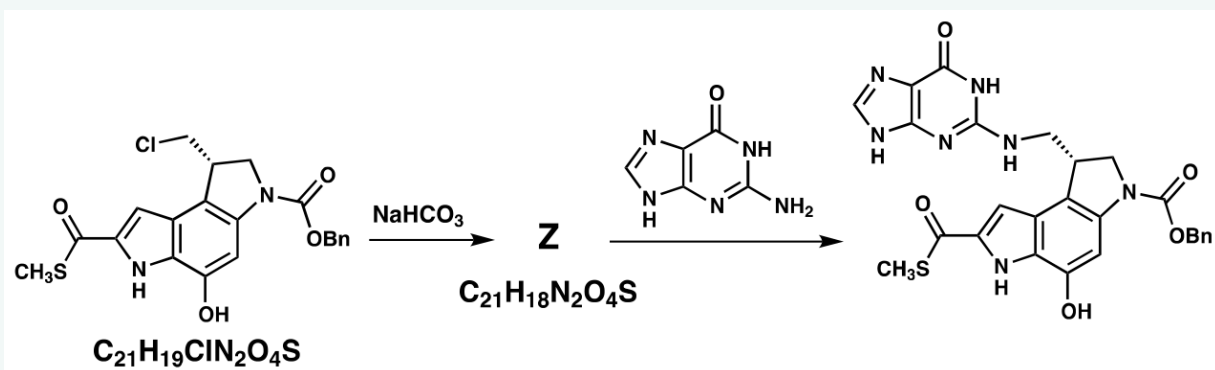
某些类别的天然产物可作为 DNA 烷基化剂，并由此表现出抗肿瘤活性，因而有望用于癌症治疗。杜卡霉素类就是其中一类。下图展示了该天然产物不对称全合成中的若干步骤。

5.6 画出下列反应路线中可分离得到的化合物 J 和 K 的结构：



为了研究杜卡霉素类的作用方式，人们合成了相关的小分子。下图所示的硫酯就是其中一例。

5.7 画出活性中间体 Z 的结构。



题目译自官方英文原文。

答案

- 5.1 — C, 胞嘧啶: NC1=NC(=O)NC=C1。
- 5.2 — 胞嘧啶的两个电荷分离式共振贡献结构，作为上述中性结构的补充：
 - 环外氨基氮带正电荷；N-3 带负电荷: [NH2+]=C1[N-]C(=O)NC=C1。
 - 环内 N-1 带正电荷；N-3 带负电荷: NC1=CC=[NH+]C(=O)[N-]1。
- 5.3 — 产物为：

N^2 -甲基鸟嘌呤: CNc1nc2[nH]cnc2c(=O)[nH]1。

S-腺苷-L-同型半胱氨酸 (SAH)，以两性离子形式表示: Nc1ncnc2c1ncn2[C@@H]1O[C@H](CSCC[C@H]([NH3+])C(=O)[O-])[C@@H](O)[C@H]1O。

- 5.4 — A 是 1-(2-氯乙基)硫杂环丙烷-1-鎓离子，即一种三元环状硫离子: ClCC[S+]1CC1。其反离子为氯离子，[Cl-]。

• 5.5 — 反应活性的选择：

组别	反应活性最高	反应活性最低
a	II: N,N-双(2-氯乙基)苯胺, <chem>ClCCN(CCCl)c1ccccc1</chem>	I: N,N-双(2-氯乙基)-4-硝基苯胺, <chem>ClCCN(CCCl)c1ccc([N+](=O)[O-])cc1</chem>
b	I: N,N-双(2-氯乙基)-4-甲氧基苯胺, <chem>COc1ccc(N(CCCl)CCl)cc1</chem>	III: N,N-双(2-氯乙基)-4-硝基苯胺, <chem>ClCCN(CCCl)c1ccc([N+](=O)[O-])cc1</chem>
c	II: 氮芥, <chem>CN(CCCl)CCl</chem>	I: N,N-双(2-氯乙基)乙酰胺, <chem>CC(=O)N(CCCl)CCl</chem>

• 5.6 — J 和 K:

J: 7-苄氧基-1-(苄氧羰基)-5-[(苄氧羰基)氨基]-4-碘-1H-吡啶-2-甲酸甲酯。它由起始化合物的吡啶 C-4 位上的氢被碘取代而得。

COC(=O)c1cc2c(I)c(NC(=O)OCc3ccccc3)cc(OCc3ccccc3)c2n1C(=O)OCc1ccccc1

K: J 的 5 位氨基甲酸酯基团上的 N-[(2R)-环氧乙烷-2-基甲基]衍生物。芳基上的碘和环氧基均保留。

COC(=O)c1cc2c(I)c(N(C[C@H]3CO3)C(=O)OCc3ccccc3)cc(OCc3ccccc3)c2n1C(=O)OCc1ccccc1

• 5.7 — Z: 由图示的开环 (seco) 前体环化而得的环丙烷稠合环己二烯酮硫酯, 分子式为 $C_{21}H_{18}N_2O_4S$ 。

CSC(=O)c1cc2c([NH]1)C(=O)C=C1N(C(=O)OCc3ccccc3)C[C@H]3C[C@@]213

在 Z 中, 原有的次甲基立体中心为 *S* 构型, 而环丙烷环与环己二烯酮环共用的、新形成四面体构型的碳原子为 *R* 构型。

解答

5.1

胞嘧啶的 N-3 原子亲核性更强。

在胞嘧啶的中性结构中, N-3 是类似亚胺氮的氮原子: 其孤电子对可用于与亲电试剂成键。氨基的给电子作用以及经环传递的给电子作用进一步提高了该位置的电子密度。

在胸腺嘧啶 CC1=CNC(=O)NC1=O 中, N-3 是位于两个羰基之间的酰亚胺氮。其孤电子对强烈离域到这两个羰基中, 因此可用于烷基化的程度低得多。

5.2

答案中列出的两个电荷分离式贡献结构, 均可由中性胞嘧啶在不移动任何原子或质子的情况下得到。

对于第一个贡献结构:

- 将环外氨基氮的孤电子对用于形成其与 C-4 之间的键。
- 将 C-4=N-3 的 π 电子对移至 N-3 上。

环外氮带上正电荷, N-3 带上负电荷:

[NH2+]=C1[N-]C(=O)NC=C1。

对于第二个贡献结构:

- 将 N-1 的孤电子对用于形成 N-1=C-6。

- 将 C-6=C-5 的电子移位, 形成 C-5=C-4。
- 将 C-4=N-3 的电子移至 N-3 上。

由此得到:

NC1=CC=[NH+]C(=O)[N-]1。

这两个贡献结构都使 N-3 上的电子密度增加。它们是同一分子的共振贡献结构, 而不是不同的化学物种或互变异构体。

5.3

标出的原子是鸟嘌呤 C-2 位的环外氨基氮, 而不是环内氮。

鸟嘌呤为 Nc1nc2[nH]cnc2c(=O)[nH]1。按题图所示的质子化状态, SAM 为:

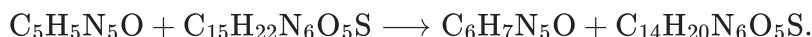
Nc1ncnc2c1ncn2[C@@H]1O[C@H](C[S+](C)CC[C@H](N)C(=O)[O-])[C@H](O)[C@H]1O。

鸟嘌呤的氨基氮通过 S_N2 取代反应进攻与带正电荷的硫相连的甲基碳。甲基与硫之间的键断裂, 留下中性的硫醚硫原子。随后的质子转移生成 N^2 -甲基鸟嘌呤和 SAH。

绘制产物时:

- 将鸟嘌呤的环外 $-NH_2$ 基团替换为 $-NHCH_3$ 。
- 从 SAM 上移去与硫相连的甲基, 保持腺苷基-硫-同型半胱氨酸的连接方式不变。
- 保留氨基酸和核糖的所有立体化学信息。

将 SAH 表示为答案中给出的两性离子时, 配平的反应方程式为



这种表示方式计入了鸟嘌呤氮原子失去的质子: SAH 的氨基为 $-NH_3^+$, 而其羧酸根仍带负电荷。

5.4

硫芥, 即双(2-氯乙基)硫醚, 为 ClCCSCCCl。

硫的一对孤电子进攻其自身一个氯乙基的末端碳原子。氯离子离去, 形成由硫和该侧链上的两个碳原子组成的三元环。此时硫形成三个碳-硫键, 并带正电荷。

因此, A 为 ClCC[S+]1CC1, 其生成反应配平为



按题目要求绘图时, 画一个三角形, 在一个顶点放置 S^+ , 在另外两个顶点各放置一个 CH_2 。将剩余的 $-CH_2CH_2Cl$ 侧链连在硫上。

鸟嘌呤可进攻环上的一个碳原子, 使具有张力的环开环。去质子化后, 得到图示的 N^2 -{2-[(2-氯乙基)硫基]乙基}鸟嘌呤:

ClCCSCCNc1nc2[nH]cnc2c(=O)[nH]1。

总取代反应为



氯化氢的 SMILES 为 [H]Cl。

5.5

中心氮必须利用其孤电子对, 通过分子内取代使氯离子离去。使该孤电子对更易参与反应的取代基会提高反应活性; 吸引该孤电子对或使其离域的取代基则会降低反应活性。

(a) 顺序为



II 没有硝基取代基。在 III 中，间位硝基主要通过诱导效应吸电子。在 I 中，对位硝基还可通过芳环产生强烈的共振吸电子作用，降低氮芥氮原子孤电子对参与反应的能力。

间位化合物 III 为 **N,N-双(2-氯乙基)-3-硝基苯胺**，C1CCN(CCC1)c1cccc([N+](=O)[O-])c1。

因此，II 的反应活性最高，I 的反应活性最低。

(b) 顺序为



I 中的对位甲氧基通过共振给电子，增强氮的亲核性。未取代的化合物 II 居中。III 中的对位硝基具有强烈的吸电子作用。

因此，I 的反应活性最高，III 的反应活性最低。

(c) 顺序为



II 是叔烷基胺，因此其氮孤电子对很容易参与反应。

I 是酰胺：氮的孤电子对强烈离域到相邻羰基中。III 为 **N,N-双(2-氯乙基)氨基甲酸甲酯**，COC(=O)N(CCC1)CCC1。在 III 中，甲氧基氧也向羰基体系给电子，使羰基对氮的共振吸电子作用弱于 I。

因此，II 的反应活性最高，I 的反应活性最低。

5.6

采用常规吡啶编号：甲酯基位于 C-2，受保护的氨基位于 C-5，苄氧基位于 C-7。这里 **Cbz** 表示苄氧羰基，该取代基表示为 *C(=O)OCc1ccccc1，其中 * 为连接点。

J 的生成。 N-碘代丁二酰亚胺 O=C1CCC(=O)N1I 引发芳香亲电碘化反应。

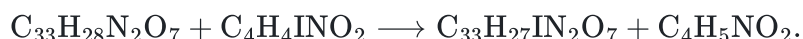
C-4 位于受保护氨基取代基的邻位和苄氧基取代基的对位。与位于这两个取代基之间的 C-6 相比，C-4 的空间拥挤程度也更低。C-4 位的碘化提供了后续关环所需的芳基碘化物。

因此，绘制 J 时，照画起始结构，并将其 C-4 位的氢替换为碘。

作为参考，未碘化的起始吡啶为：



碘化反应的另一产物是**丁二酰亚胺**，O=C1CCC(=O)N1。配平的反应方程式为



K 的生成。 氢化钠移去环外氨基甲酸酯氮上的质子，释放氢气。生成的氮亲核试剂在缩水甘油基试剂的伯碳上取代邻硝基苯磺酸酯基。

该试剂为 **2-硝基苯磺酸(S)-环氧乙烷-2-基甲酯**，也称 **2-硝基苯磺酸(S)-缩水甘油酯**：

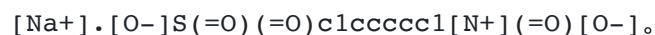


环氧基保持完整。因此，从 J 到 K 的变化恰好为

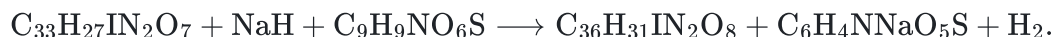


其完整的连接方式和立体化学由答案中 K 的 SMILES 指定。

被取代的基团形成 **2-硝基苯磺酸钠**：



配平的总烷基化反应为



取代发生在连有磺酸酯基的伯碳上，因此环氧基立体中心不发生构型反转。其构型描述符由试剂中的 *S* 变为 *K* 中的 *R*，是因为含氧取代基被含氮取代基替换后，CIP 优先顺序发生了改变。

与最后环化步骤的一致性。 镁插入芳基碳-碘键。所形成的碳亲核试剂在分子内进攻取代较少的环氧基碳，使环氧环开环，并形成在一个在吡啶 C-4 和 C-5 处稠合的六元环。酸性后处理使醇盐质子化。

所得的 *S* 构型环状仲醇，如题图所示，为：



立体中心与氧之间的键在整个开环过程中均保留。该醇的 *S* 描述符同样反映了 CIP 优先顺序的改变。

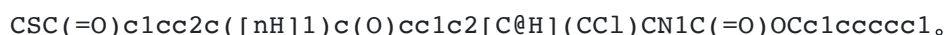
这一反应序列配平后的净离子方程式为



这里涉及的小物种为氢氧化钠， $[\text{Na}^+].[\text{H}^-]$ ；氢气， $[\text{H}][\text{H}]$ ；镁， $[\text{Mg}]$ ；水合氢离子， $[\text{OH}_3^+]$ ；镁(II)离子， $[\text{Mg}+2]$ ；碘离子， $[\text{I}^-]$ ；以及水， O 。

5.7

起始的氯甲基取代酚，即开环 (*seco*) 硫酯前体，为：



用其基本吡啶骨架的编号描述这些变化。酚氧连接在 C-7 上，C-4 位于其对位。将原有的、带有氯甲基取代基的手性碳记为 *C**。

碳酸氢根移去酚羟基的质子。氧经芳环给电子，使 C-4 位能够发生分子内碳烷基化：

1. 原有的酚 C-7-O 键变为羰基键。
2. C-4 与氯甲基取代基的末端碳形成新键。
3. 氯离子离去。
4. 原有的 C-4-*C** 键和 *C**-亚甲基键与新键一起构成一个环丙烷环。

因此，**Z** 是环丙烷稠合的环己二烯酮，而不是经氧环化形成的醚。

准确绘制 **Z** 时：

- 将酚羟基 -OH 替换为 =O。
- 移去氯。
- 将原先与氯相连的碳连接到 C-4。
- 使 C-4 呈四面体构型。
- 在凯库勒式中，将环己二烯酮的双键置于 C-5=C-6 和 C-3a=C-7a。
- 保留原有的立体化学，并采用 **Z** 的 SMILES 所编码的 *S*, *R* 构型。

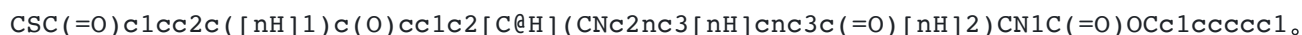
净环化反应为



由此得到的分子式与 **Z** 所标注的分子式完全一致： $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ 。

另外涉及的小物种为碳酸氢钠， $[\text{Na}^+].\text{O}=\text{C}(\text{O})[\text{O}^-]$ ；氯化钠， $[\text{Na}^+].[\text{Cl}^-]$ ；以及二氧化碳， $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ 。

最后，鸟嘌呤的环外氨基氮进攻取代较少的环丙烷碳，即原先与氯相连的碳。该碳与 C-4 之间的键断裂，使六元环恢复芳香性。质子转移恢复酚羟基，并生成图示的**开环硫酯的 *N*²-鸟嘌呤加合物**：



该加成反应无需另有副产物即可配平：

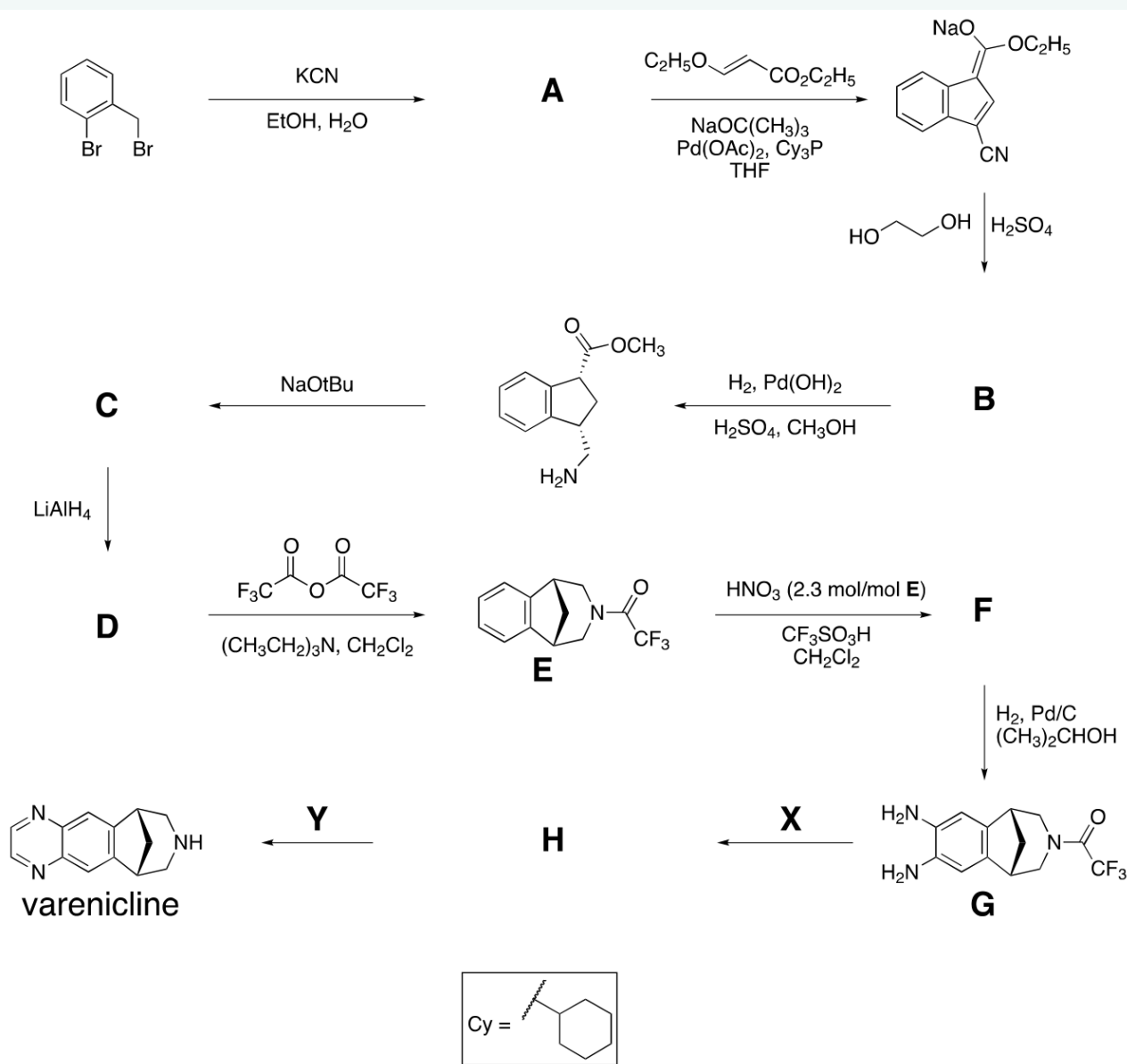


环丙烷张力的释放和芳香性的恢复解释了 Z 为何是活性的烷基化中间体。

结果已与主办方公布的官方答案核对。

题目 6：伐尼克兰的合成

伐尼克兰已被开发为治疗烟草成瘾的口服药物，可通过下图所示路线合成。所有用字母（A – H）标示的化合物均为不带电荷、可分离的物种。

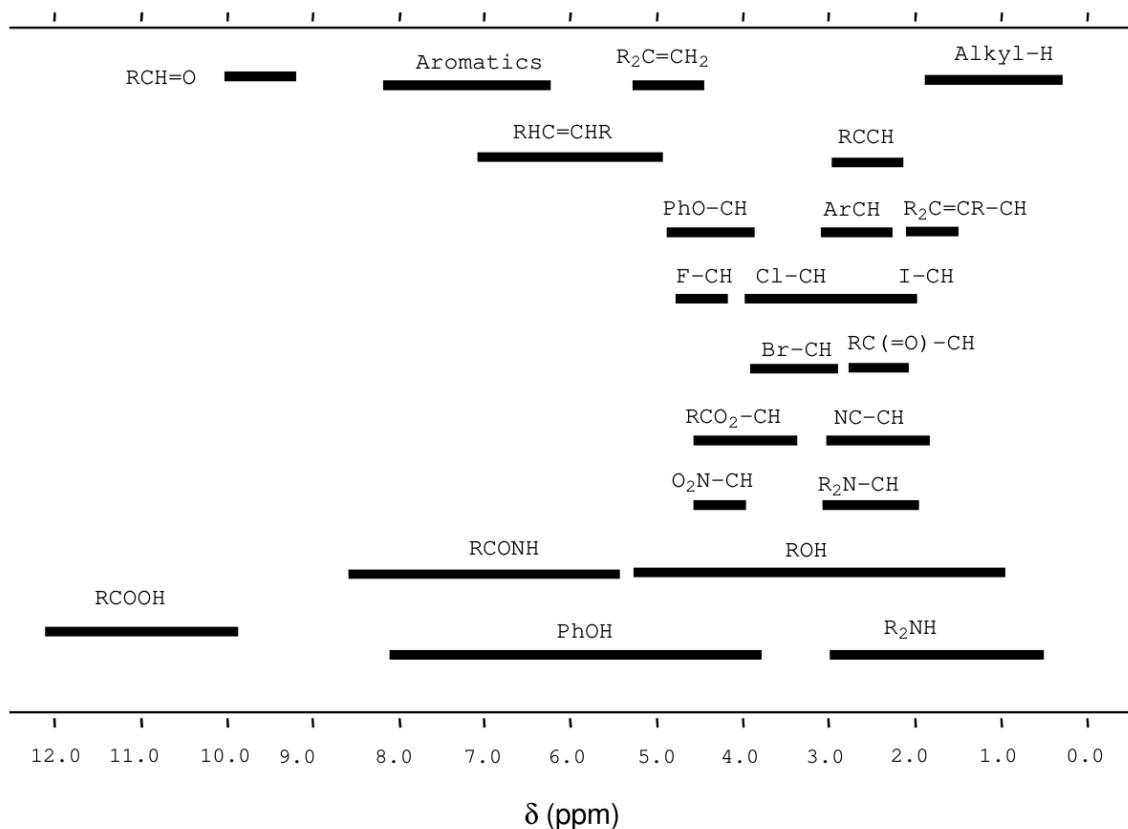


6.1 推测化合物 A 的结构。

6.2 推测与下列 ^1H -NMR 数据相符的化合物 B 的结构：

δ 7.75 (单峰, 1H), 7.74 (双重峰, 1H, $J = 7.9 \text{ Hz}$), 7.50 (双重峰, 1H, $J = 7.1 \text{ Hz}$), 7.22 (多重峰, 2 个不等价的 H), 4.97 (三重峰, 2H, $J = 7.8 \text{ Hz}$), 4.85 (三重峰, 2H, $J = 7.8 \text{ Hz}$)。

¹H NMR Chemical Shift Ranges*



6.3 推测化合物 C、D 和 F 的结构。

6.4 提出将化合物 G 转化为伐尼克兰所需的试剂 X 和 Y，并给出该路线中可分离的中间体 H。

题目译自官方英文原文。

答案

- 6.1 — A: 2-(2-溴苯基)乙腈, N#CCc1ccccc1Br。
- 6.2 — B: 3-(1,3-二氧戊环-2-亚基)-3H-茚-1-甲腈, 一种环状烯酮缩醛:
N#CC1=CC(=C2OCCO2)c2ccccc21。
- 6.3:
- C: 桥环内酰胺, 即 D 的 2-氧代衍生物: O=C1NC[C@H]2C[C@@H]1c1ccccc12。
- D: 2,3,4,5-四氢-1H-1,5-亚甲基-3-苯并氮杂草: c1ccc2c(c1)[C@H]1CN[C@@H]2C1。
- F: 7,8-二硝基-N-三氟乙酰基-D, 相邻的两个硝基位于 G 中氨基所占据的位置: O=C(C(F)(F)F)N1C[C@H]2C[C@@H](C1)c1cc([N+](=O)[O-])c([N+](=O)[O-])cc12。
- 6.4:
- X: 乙二醛, O=CC=O, 例如在乙醇中使用乙二醛水溶液。
- H: N-三氟乙酰基伐尼克兰: O=C(C(F)(F)F)N1C[C@H]2C[C@@H](C1)c1cc3ncnc3cc12。
- Y: 氢氧化钠水溶液, [Na+].[OH-], 温热以水解三氟乙酰胺, 并以游离碱形式分离伐尼克兰。

这些立体化学 SMILES 指定了所需的顺式桥连构型。对于手性氨基酯和 C，所表示的是其中一个对映异构体；该非手性合成在这些阶段得到的是外消旋产物。

解答

下列方程式描述的是净转化，其中的中性有机产物均理解为经后处理后分离得到的产物。配平式中出现的常见物种有水 O、甲醇 CO、乙醇 CCO、氢分子 [H][H] 和质子 [H+]。

6.1 — A 的鉴定

起始原料为 1-溴-2-(溴甲基)苯，BrCc1ccccc1Br。

氰化钾 [K+].[C-]#N 提供碳亲核试剂，通过 S_N2 反应取代苄位的溴。未经活化的芳香碳-溴键保留下来，可供后续钯介导的反应使用。



苯环上的两个取代基仍处于邻位。因此，A 是 2-(2-溴苯基)乙腈，分子式为 C₈H₆BrN。盐类副产物为溴化钾，[K+].[Br-]。

6.2 — B 的鉴定

图中紧接在 B 之前的中间体是 3-氰基-1H-茛-1-甲酸乙酯的烯醇钠盐：

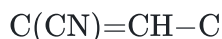


用乙二醇 (1,2-乙二醇) occo 和酸处理，使乙二醇的两个氧原子都并入一个五元二氧戊环中。其缩醛碳保留了与茛骨架相连的环外双键，生成环状烯酮缩醛 B。

省略钠抗衡离子后，配平的缩合反应式为



要准确画出 B，应画出与苯环耦合的五元碳环，其两个与苯环共用的耦合原子之间的原子连接顺序为



该序列中的最后一个碳通过环外双键与 -O-CH2-CH2-O- 环的缩醛碳相连。

NMR 数据可以归属全部氢原子：

观测到的信号	在 B 中的归属
δ7.75, 单峰, 1H	五元环中的烯属 CH；相邻的两个环碳原子均不带氢
δ7.74, 双重峰, 1H, 以及 7.50, 双重峰, 1H	两个苯环氢，各自均以邻位偶合为主
δ7.22, 多重峰, 2 个不等价的 H	其余两个苯环氢
δ4.97 和 4.85, 三重峰, 各为 2H	二氧戊环中两个不同的 OCH ₂ 基团

相对于不对称的茛片段，来自乙二醇的两个亚甲基所处的环境不同。每个亚甲基均与相邻亚甲基上的两个氢偶合，这与偶合常数均为 $J = 7.8 \text{ Hz}$ 的两个三重峰相符。

总积分为

$$1 + 1 + 1 + 2 + 2 + 2 = 9 \text{ 个氢原子,}$$

与 C₁₃H₉NO₂ 相符。

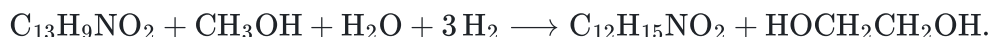
6.3 — C、D 和 F 的鉴定

C 之前所示氨基酯的形成。 酸性甲醇将 B 的环状烯酮缩醛转化为甲酯。氢化反应还原剩余的碳环双键，并将腈基转化为氨基。

图示产物为顺式-3-(氨基)茛满-1-甲酸甲酯：

COC(=O)[C@H]1C[C@H](CN)c2ccccc21

净反应的配平式为



一当量氢用于还原环内双键，两当量氢用于还原腈基。

C：分子内成环生成内酰胺。 酯基和氨甲基取代基为顺式关系，如题目中它们的虚线键所示。这使它们处于适宜环化的位置。

叔丁醇钠 CC(C)(C)[O-].[Na+] 促进甲酯的分子内氨解。氨基氮与酯羰基碳成键，并脱去甲醇：



因此，C 含有一个六元内酰胺环。画出其结构时，保留茛满骨架，并通过以下片段连接两个带有取代基的苈位碳：



这些苈位碳之间原有的单碳桥保持完整。由此得到答案中指定的桥环内酰胺。

D：内酰胺的还原。 氢化铝锂 [Li+].[AlH4-] 将酰胺羰基还原为亚甲基，同时保留碳-氮骨架：



这里， $[\text{H}]$ 表示还原反应及后处理所提供的形式上的还原性氢当量。

因此，桥连片段



变为



得到仲胺 D。

F：芳环的二硝化。 图中接下来所示的化合物 E 为 N-三氟乙酰基-D：

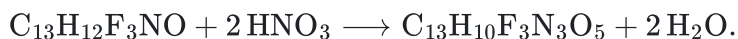
O=C(C(F)(F)F)N1C[C@H]2C[C@H](C1)c1ccccc12

其后续氢化产物 G 为 7,8-二氨基-N-三氟乙酰基-D：

O=C(C(F)(F)F)N1C[C@H]2C[C@H](C1)c1cc(N)c(N)cc12

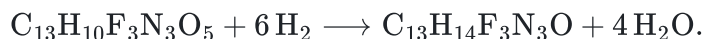
催化氢化将芳环上的硝基转化为氨基。因此，F 必须在 G 中带有氨基的那两个芳环位置上含有两个相邻的硝基，即苯并氮杂草母体的 7 位和 8 位。

用硝酸 O=[N+](O-)[O] 进行硝化的配平式为



题目给出的每摩尔 E 使用 2.3 mol 硝酸，与这一两当量的需求相符。

随后还原 F，得到图示的 G：

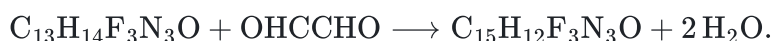


画出 F 的结构时，保留 E 的整个桥环骨架及其 N-三氟乙酰基，并在与稠合饱和环相对的两个相邻芳环碳上各接一个 NO_2 基团。

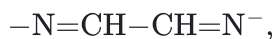
6.4 — 试剂 X 和 Y，以及中间体 H

X：用乙二醛构建喹啶环。

G 含有一个芳香邻二胺结构单元。每个氨基与乙二醛的一个醛基缩合，形成两个亚胺键并脱去两个水分子：



两个氮原子和乙二醛的两个碳原子共同构成新的六元芳香环。在结构图中，两个相邻的氨基取代基变为以下环内连接片段：

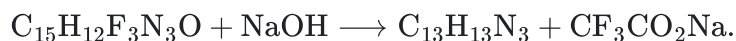


其两端仍分别与相邻的苯环碳原子相连。

桥上的氮原子保留其三氟乙酰基保护基，因此可分离的产物 **H** 是 **N-三氟乙酰基伐尼克兰**。

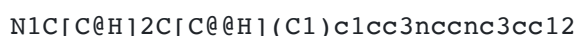
Y：脱除三氟乙酰基。

氢氧化钠水溶液使活化的三氟乙酰胺水解，恢复仲胺：



另一产物为**三氟乙酸钠**， $\text{O}=\text{C}([\text{O}^-])\text{C}(\text{F})(\text{F})\text{F} \cdot [\text{Na}^+]$ 。

所得**伐尼克兰**为



其分子式为 $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3$ ，与题目中的最终结构相符。

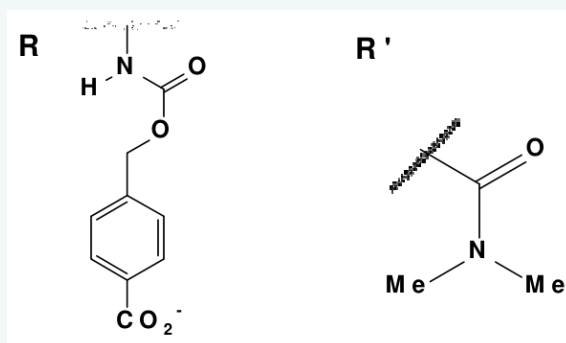
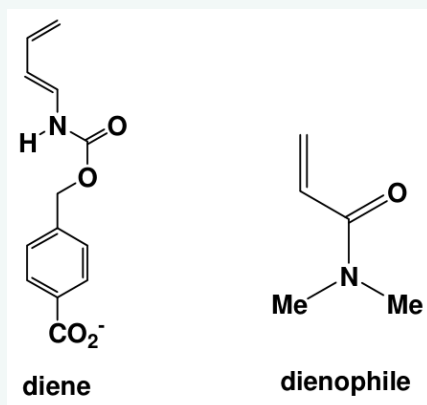
结果已与主办方公布的官方答案核对。

题目 7：用于狄尔斯—阿尔德反应的人工酶

设计了一种人工酶，使其能够结合下图所示的两个底物分子（二烯和亲二烯体），并催化它们之间的狄尔斯—阿尔德反应。

a. 在没有任何酶的情况下，这两个分子发生狄尔斯—阿尔德反应可能生成八种产物。

7.1 在下方给出的方框中，画出任意两种互为**区域异构体**的可能产物的结构。在图中用楔形线（◄）和虚线（⋯）表示各产物的立体化学。用下图所示的 **R** 和 **R'** 表示分子中不直接参与反应的取代基。



7.2 在下方给出的方框中，画出任意两种互为**对映异构体**的可能产物的结构。在图中用楔形线 (◄) 和虚线 (⋯) 表示各产物的立体化学。使用与 (7.1) 中相同的 **R** 和 **R'** 。

7.3 在下方给出的方框中，画出任意两种互为**非对映异构体**的可能产物的结构。在图中用楔形线 (◄) 和虚线 (⋯) 表示各产物的立体化学。使用与 (7.1) 中相同的 **R** 和 **R'** 。

b. 狄尔斯-阿尔德反应的速率和区域选择性取决于两种反应物之间电子性质的互补程度。**a** 部分中的二烯和亲二烯体的结构如下所示。

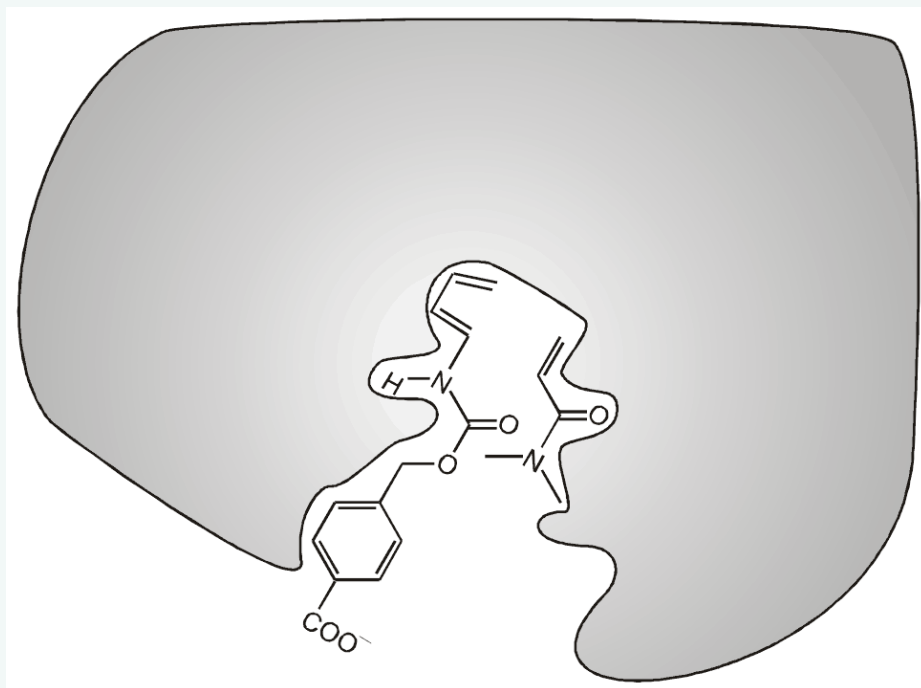
7.4 圈出二烯中电子密度增大、因而能在反应过程中充当电子给体的碳原子。在方框中画出二烯的一个共振式，以支持你的答案。在所画的共振式中标明原子上所有非零的形式电荷。

7.5 圈出亲二烯体中电子密度减小、因而能在反应过程中充当电子受体的碳原子。在方框中画出亲二烯体的一个共振式，以支持你的答案。在所画的共振式中标明原子上所有非零的形式电荷。

7.6 根据你在 (7.4) 和 (7.5) 中的判断，画出主要产物，预测该二烯与亲二烯体在无催化条件下发生狄尔斯-阿尔德反应时的区域化学。图中不必表示产物的立体化学。

c. 下图显示了狄尔斯-阿尔德反应的反应物在人工酶活性位点中结合后、进入生成产物的过渡态之前的状态。灰色区域表示酶的一个截面。当这两个分子结合在图示的活性位点中时，亲二烯体位于截面平面的下方，而二烯位于截面平面的上方。

7.7 在下方给出的方框中画出酶催化反应的产物结构。在图中表示产物的立体化学，并像回答问题 **a** 时一样使用 **R** 和 **R'** 。



d. 考虑下列关于酶（人工酶或天然酶）的陈述。对于每条陈述，指出其正确与否（圈出“正确”或“错误”）。

7.8 酶与过渡态的结合比与反应物或产物的结合更紧密。

正确 错误

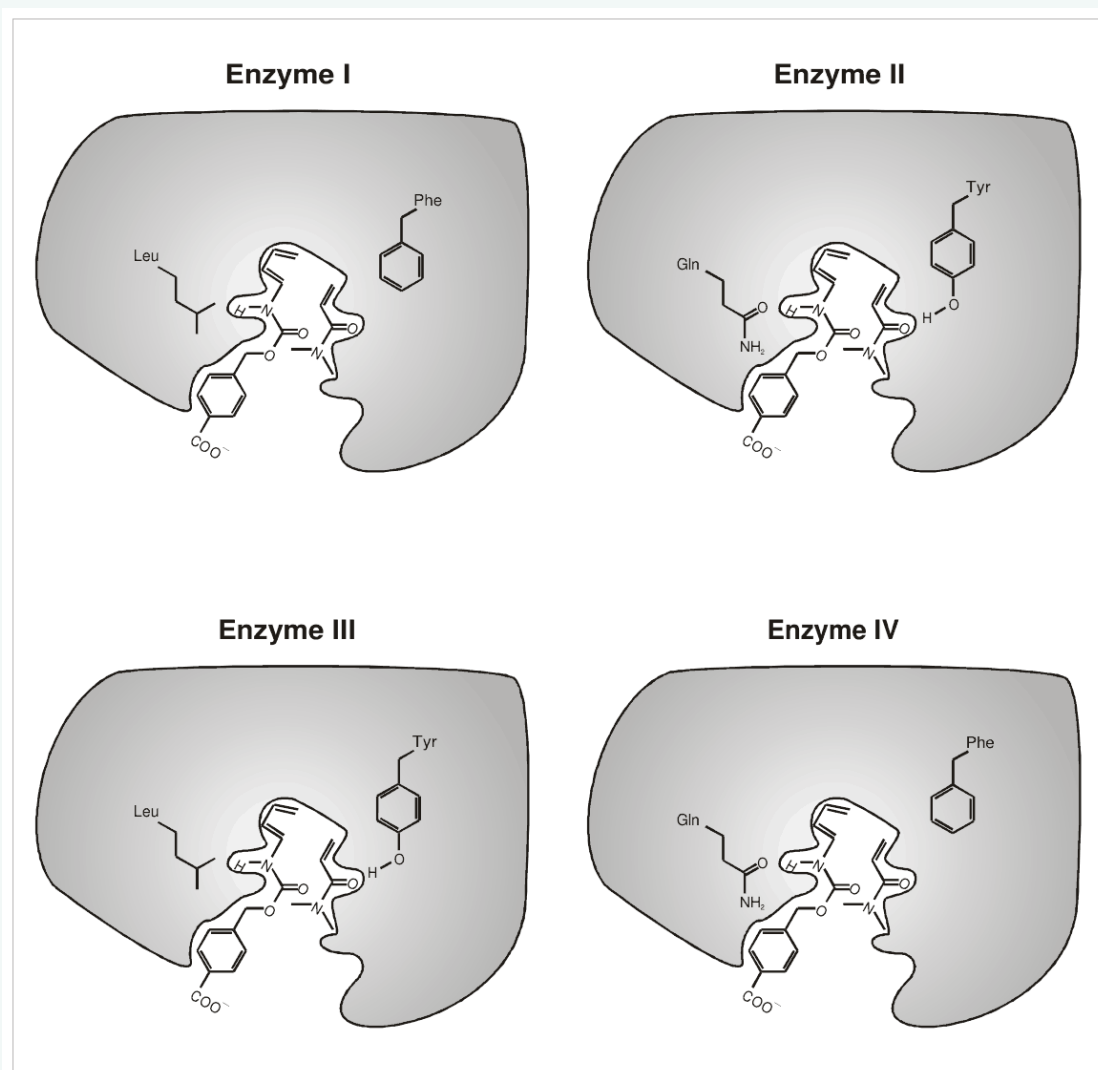
7.9 酶改变反应的平衡常数，使其有利于产物。

正确 错误

7.10 与无催化反应相比，酶催化总会增大反应的活化熵。

正确 错误

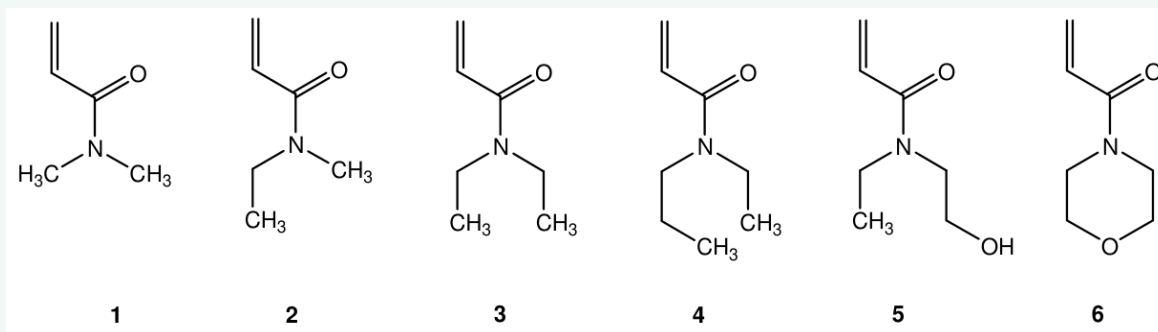
e. 制备了具有不同催化活性的人工酶变体（酶 I、II、III 和 IV，如下图所示）。



图中显示了在这些不同酶之间存在差异的两个氨基酸残基。假定反应物在酶活性位点中形成过渡态时，图示的酶官能团与反应物中相匹配的片段彼此十分接近。

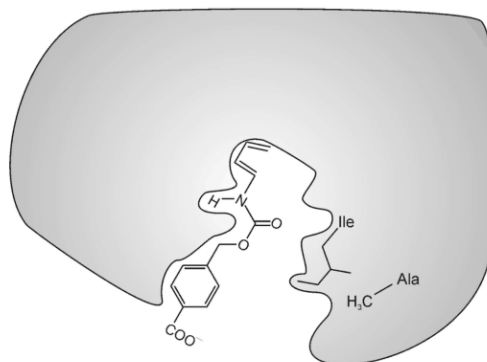
7.11 与无催化反应相比，这四种酶中哪一种能使狄尔斯-阿尔德反应的速率提高最多？

f. 使用下图所示的亲二烯体反应物 1 – 6，测试了人工酶 V 和 VI（见下文）的底物特异性。

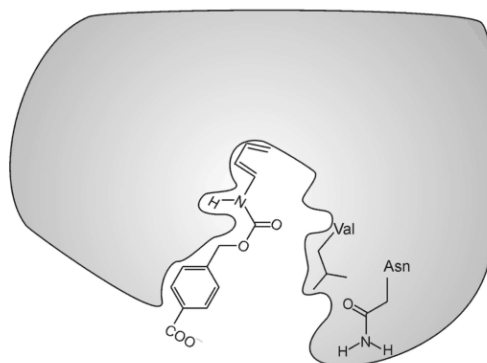


7.12 在人工酶 V（见下文）催化的反应中，亲二烯体 #1 反应最快。然而，在人工酶 VI 催化时，另一种亲二烯体的反应最快。在上图所示的六种亲二烯体中，哪一种在酶 VI 催化的狄尔斯-阿尔德反应中反应最快？

Enzyme V



Enzyme VI



题目译自官方英文原文。

答案

取代基沿用题目中的定义：

- R : [(4-羧酸根苄基)氧羰基]氨基, 片段的 SMILES 为 [*]NC(=O)OCc1ccc(C(=O)[O-])cc1。
- R' : N,N-二甲基氨基甲酰基, 片段的 SMILES 为 [*]C(=O)N(C)C。

这里, [*] 表示与结构其余部分的连接位置。下文的产物名称使用这些完整定义的取代基; 所有产物的 SMILES 均将它们明确展开。对环己烯环进行编号, 使双键位于 $C1=C2$, R 位于 $C3$ 。

- **7.1:** 一组合适的区域异构体为:

A: 顺式-(3R,4S)-3- R -4- R' -环己-1-烯:

C1=C[C@@H](NC(=O)OCc2ccc(C(=O)[O-])cc2)[C@@H](C(=O)N(C)C)CC1

B: 顺式-(3S,5S)-3- R -5- R' -环己-1-烯:

C1=C[C@@H](NC(=O)OCc2ccc(C(=O)[O-])cc2)C[C@@H](C(=O)N(C)C)C1

- **7.2:** **A** 及其对映异构体 $\bar{A}$, 顺式-(3S,4R)-3- R -4- R' -环己-1-烯:
C1=C[C@H](NC(=O)OCc2ccc(C(=O)[O-])cc2)[C@H](C(=O)N(C)C)CC1
- **7.3:** **A** 和 **T**, 反式-(3R,4R)-3- R -4- R' -环己-1-烯:
C1=C[C@H](NC(=O)OCc2ccc(C(=O)[O-])cc2)[C@H](C(=O)N(C)C)CC1
- **7.4:** 圈出二烯中距离氮原子最远的末端 CH_2 碳原子。支持这一判断的二烯电荷分离共振式为:
[CH2-]C=CC=[NH+]C(=O)OCc1ccc(C(=O)[O-])cc1

- **7.5:** 圈出亲二烯体的末端 CH_2 碳原子, 即相对于其羰基处于 β 位的碳原子。支持这一判断的 N,N -二甲基丙-2-烯酰胺的电荷分离共振式为:

$$[\text{CH}_2^+] \text{C}=\text{C}([\text{O}^-])\text{N}(\text{C})\text{C}$$
- **7.6:** 主要产物的连接方式为 **3- R -4- R' -环己-1-烯**, 其中取代基彼此相邻; 不指定立体化学:

$$\text{C1}=\text{CC}(\text{NC}(=\text{O})\text{OCc2ccc}(\text{C}(=\text{O})[\text{O}^-])\text{cc2})\text{C}(\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{C})\text{C})\text{CC1}$$
- **7.7:** **T**, 反式-(3 R ,4 R)-3- R -4- R' -环己-1-烯:

$$\text{C1}=\text{C}[\text{C}@\text{H}] (\text{NC}(=\text{O})\text{OCc2ccc}(\text{C}(=\text{O})[\text{O}^-])\text{cc2}) [\text{C}@\text{H}] (\text{C}(=\text{O})\text{N}(\text{C})\text{C})\text{CC1}$$
- **7.8:** 正确。
- **7.9:** 错误。
- **7.10:** 错误。
- **7.11:** 酶 II。
- **7.12:** 亲二烯体 **5**, N -乙基- N -(2-羟乙基)丙-2-烯酰胺:

$$\text{C}=\text{CC}(=\text{O})\text{N}(\text{CC})\text{CCO}$$

解答

起始二烯为 **N-[(1 E)-丁-1,3-二烯-1-基]氨基甲酸(4-羧酸根苄基)酯**, $\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{C}/\text{NC}(=\text{O})\text{OCc1ccc}(\text{C}(=\text{O})[\text{O}^-])\text{cc1}$ 。亲二烯体为 **N,N -二甲基丙-2-烯酰胺**, 也称为 N,N -二甲基丙烯酰胺, $\text{C}=\text{CC}(=\text{O})\text{N}(\text{C})\text{C}$ 。

从与氮原子相连的一端开始, 将二烯的碳原子标记为 D1-D4 。因此, 其骨架为 $R-\text{D1}=\text{D2}-\text{D3}=\text{D4}$ 。将亲二烯体中与羰基相邻的烯碳原子标记为 α , 将其末端烯碳原子标记为 β 。

环加成形成两个碳-碳单键, 保留 $\text{D2}=\text{D3}$ 作为环内双键, 且不脱去任何原子。配平后的分子反应方程式为



对于下文所有产物的绘图说明, 均按以下方式绘制六边形: **C1 在左上方、C2 在左侧、C3 在左下方、C4 在右下方、C5 在右侧、C6 在右上方**。在 C1 与 C2 之间画双键。实楔形键朝向观察者; 虚楔形键背向观察者。

7.1 — 区域异构体

不对称的反应物之间有两种可能的连接取向:

新形成的键	产物中取代基的位置
$\text{D1}-\alpha$ 和 $\text{D4}-\beta$	R 在 C3 , R' 在 C4
$\text{D1}-\beta$ 和 $\text{D4}-\alpha$	R 在 C3 , R' 在 C5

这两种取向产生不同的连接方式, 因此得到区域异构体。

绘制 **A**, 将 R 置于 C3 、 R' 置于 C4 , 二者均用虚楔形键连接。绘制 **B**, 将 R 置于 C3 、 R' 置于 C5 , 同样均用虚楔形键连接。每个立体中心上省略的氢原子均朝向观察者。

第一个产物的完整结构名称为 **(3 R ,4 S)-3-[(4-羧酸根苄基)氧羰基]氨基}-4-(N,N -二甲基氨基甲酰基)环己-1-烯**; 第二个产物是相应的 **(3 S ,5 S)-5-(N,N -二甲基氨基甲酰基)区域异构体**。它们的完整 SMILES 已在答案中给出。

每种连接方式均有两个立体中心和四种构型。不存在内消旋体, 因此总数为

$$2 \text{ 种连接方式} \times 4 \text{ 种立体异构体} = 8.$$

7.2 — 对映异构体

对映异构体具有相同的连接方式, 且每个立体中心的构型均相反。

使用两个取代基均以虚楔形键连接的 **A**, 以及两个取代基均以实楔形键连接的 **$\bar{A}$** :

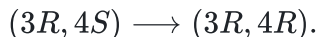


这两个结构互为不能重合的镜像。每个中心上省略的氢原子均与所画出的取代基朝向相反。

7.3 — 非对映异构体

使用 **A** 和 **T**。二者均在 C3 上带有 *R*，在 C4 上带有 *R'*。

在两幅图中均保持 C3—*R* 键为虚楔形键。仅将 **A** 中的 C4—*R'* 键从虚楔形键改为 **T** 中的实楔形键：



因此，**A** 为顺式，**T** 为反式。它们具有相同的连接方式，但不互为镜像，因此是非对映异构体。

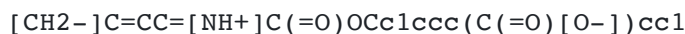
7.4 — 二烯中富电子的碳原子

氮原子的孤电子对可以向共轭二烯体系供电子。同时作出以下变化，画出支持这一判断的共振式：

1. 将 N—D1 键变为 N=D1 双键。
2. 移动 D1=D2 的 π 电子，形成 D2=D3。
3. 将 D3=D4 的 π 电子移至 D4。

所得键序列为 N=D1—D2=D3—D4。氮原子的形式电荷为 +1，末端 D4 的形式电荷为 -1。

完整的共振式为：

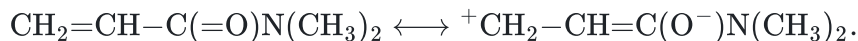


原有羧酸根的氧原子也必须保留其 -1 形式电荷。因此，完整结构中含有三个非零的形式电荷，其净电荷仍为 -1。

这个共振式表明，**D4**，即远离氮原子的末端碳原子，是富电子的反应端点。

7.5 — 亲二烯体中缺电子的碳原子

与羰基的共轭作用使末端烯碳原子的电子密度降低：



绘制这一共振式时，将烯键的 π 电子移向 α 碳与羰基碳之间的键，并将羰基的 π 电子移至氧原子。

所得共振式 $[\text{CH}_2^+]\text{C}=\text{C}([\text{O}^-])\text{N}(\text{C})\text{C}$ 中，末端 β 碳原子的形式电荷为 +1，氧原子的形式电荷为 -1。其总电荷为零。

因此，应圈出末端 β -CH₂ 碳原子。

7.6 — 无催化反应的区域选择性

富电子的二烯端点 D4 优先与缺电子的亲二烯体端点 β 成键。随后闭环，在 D1 与 α 之间形成第二个键。

由于 *R* 连接在 D1 上，而 *R'* 连接在 α 上，这两个取代基在产物中彼此相邻。

画一个环己-1-烯环，在 C3 上连接 *R*、在 C4 上连接 *R'*，使用普通键线，不指定立体化学。这就是答案 7.6 中给出名称和编码的产物构造。

7.7 — 酶选择性生成的产物

结合示意图使 D1 与 α 对齐、D4 与 β 对齐，从而产生同样的取代基相邻的连接方式。

题目指定的上下位置关系也确定了参与反应的面：亲二烯体从二烯所在平面的下方接近二烯。保持图中所示的取代基取向，按照上文定义的产物绘图约定，得到：

- C3—*R*：虚楔形键，背向观察者。
- C4—*R'*：实楔形键，朝向观察者。

因此，取代基呈**反式**，产物为 **T**，即反式-(3*R*,4*R*)-3-*R*-4-*R'*-环己-1-烯。

CIP 优先次序为：

在 C3 处： N，属于 $R > \text{C4 路径} > \text{C2 路径} > \text{H}$ ，
在 C4 处： 羰基 C，属于 $R' > \text{C3 路径} > \text{C5 路径} > \text{H}$ 。

这些优先次序给出所述的 (3*R*,4*R*) 构型，以及答案 7.7 中的立体化学 SMILES。

7.8 — 与过渡态的结合

正确。 相对于反应物，优先稳定过渡态会降低活化自由能。这是用过渡态结合来描述酶催化作用的基础。

7.9 — 平衡常数

错误。 酶会改变反应速率，但不会改变标准反应吉布斯能或平衡常数：

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right).$$

它加快正、逆两个方向达到平衡的过程，而不改变平衡组成。

7.10 — 活化熵

错误。 催化要求活化自由能降低，而不一定要求活化熵增大：

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger.$$

预组织化可以减少熵损失，但有利的焓相互作用也可以解释反应加速。并不要求 $\Delta S^\ddagger$ 总是增大。

7.11 — 最有效的酶

酶 II 同时提供两种互补的氢键相互作用。

其**谷氨酰胺残基**的侧链片段为 [*]CCC(=O)N，其中的羰基氧接受来自二烯 N-H 基团的氢键。这种相互作用有助于氮原子发挥给电子作用，并稳定二烯共振式所表示的正在形成的正电性。

其**酪氨酸残基**的侧链片段为 [*]Cc1ccc(O)cc1，通过酚羟基 O-H 向亲二烯体的羰基氧提供氢键。这种相互作用增强亲二烯体的极化，并稳定氧原子上正在形成的负电性。

这里，侧链中的通配符表示与蛋白质主链的连接位置。

因此，酶 II 同时活化两种反应物。酶 III 提供酪氨酸的相互作用，酶 IV 提供谷氨酰胺的相互作用，而酶 I 不提供这两种极性接触中的任何一种。

7.12 — 酶 VI 优先选择的底物

优先选择的底物为**亲二烯体 5**，即 N-乙基-N-(2-羟乙基)丙-2-烯酰胺，C=CC(=O)N(CC)CCO。

结合口袋中的两处变化解释了这一选择：

- **异亮氨酸** → **缬氨酸**：侧链片段由 [*]C(C)CC 变为 [*]C(C)C。较小的缬氨酸侧链为较大的底物取代基提供了额外空间。
- **丙氨酸** → **天冬酰胺**：侧链片段由 [*]C 变为 [*]CC(=O)N。天冬酰胺朝向口袋的羰基氧提供了一个氢键受体。

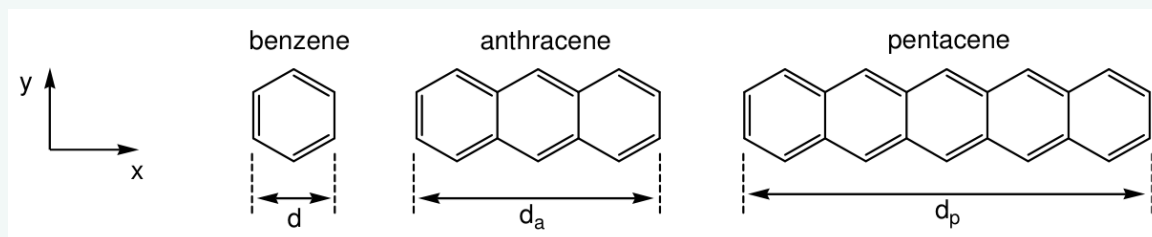
亲二烯体 5 兼有较大的 N-取代基和一个末端羟基，该羟基的位置使其能够向**天冬酰胺的羰基氧提供氢键**。

它与亲二烯体 6 的差别十分关键：**N-丙烯酰基吗啉**，C=CC(=O)N1CCOCC1，具有醚氧，但没有羟基氢。因此，它无法向朝向口袋的羰基氧提供相同的氢键。

结果已与主办方公布的官方答案核对。

题目 8：线性多环芳烃

多环芳烃（PAHs）是大气污染物，也是有机发光二极管和星际介质的组成成分。本题讨论所谓的线性多环芳烃，即宽度仅为一个苯环、而长度可以变化的多环芳烃。具体例子包括苯、蒽和并五苯，其结构如下所示。它们的物理和化学性质取决于 π 电子云在整个分子上的离域程度。



8.1 苯环两侧之间的距离为 $d = 240 \text{ pm}$ 。利用这一信息，估算蒽和并五苯沿水平（ x ）轴方向的长度，分别记为 d_a 和 d_p 。

为简单起见，假设可将苯中的 π 电子建模为被限制在一个正方形内的粒子。在这一模型中，多环芳烃的共轭 π 电子可视为处于 x - y 平面内二维矩形势箱中的自由粒子。

对于处于沿 x 轴和 y 轴方向的二维势箱中的电子，其量子化能态的能量为

$$E = \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right) \frac{h^2}{8m_e}$$

在此式中， n_x 和 n_y 为能态的量子数，取值为 1 到 ∞ 之间的整数； h 为普朗克常数， m_e 为电子质量， L_x 和 L_y 为势箱的尺寸。

在本题中，将多环芳烃的 π 电子视为二维势箱中的粒子。在这种情况下，量子数 n_x 和 n_y 彼此独立。

8.2 假设苯单元在 x 和 y 方向上的尺寸均为 d 。推导线性多环芳烃量子化能量的通式，将其表示为量子数 n_x 和 n_y 、长度 d 、耦合环数 w 以及基本常数 h 和 m_e 的函数。

下方的并五苯能级图定性地给出了所有被 π 电子占据的能级以及最低未占据能级的能量和量子数 n_x 、 n_y ，其中自旋相反的电子用向上或向下的箭头表示。各能级以量子数 $(n_x; n_y)$ 标注。

Pentacene:

—	(3; 2)
↑↓	(9; 1)
↑↓	(2; 2)
↑↓	(1; 2)
↑↓	(8; 1)
↑↓	(7; 1)
↑↓	(6; 1)
↑↓	(5; 1)
↑↓	(4; 1)
↑↓	(3; 1)
↑↓	(2; 1)
↑↓	(1; 1)

8.3 蒽的能级图如下所示。注意，某些能级可能具有相同的能量。在图中画出正确数量的向上和向下箭头，以表示 π 电子。此外，图中括号内的空白处需要你确定的量子数 n_x 、 n_y 。对于每个已占据能级以及最低未占据能级，在这些空白处填入相应的 n_x 、 n_y 值。

Anthracene:

— (—; —)
 — (—; —) — (—; —)
 — (—; —)
 — (—; —)
 — (—; —)
 — (—; —)
 — (—; —)
 — (—; —)
 — (—; —)

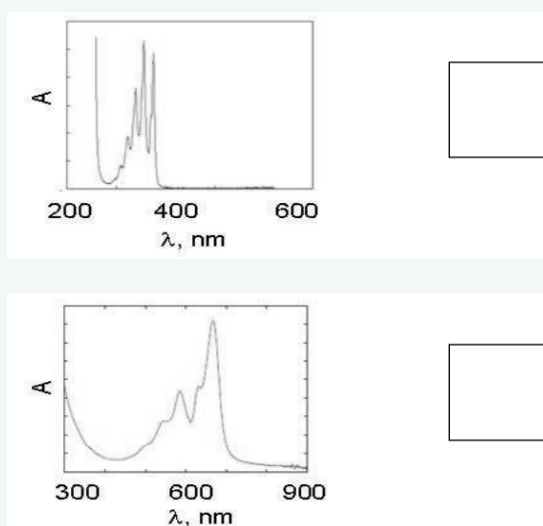
8.4 利用这一模型绘制苯的能级图，并在相应能级上填入电子。所画能级应包括从最低能级到最低未占据能级的所有能级。在图中为每个能级标注相应的 n_x 、 n_y 。不要假定此处采用的正方形势箱中粒子模型给出的能级与其他模型相同。

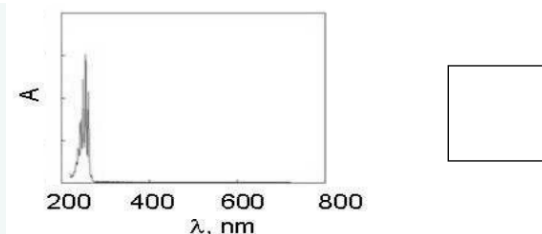
多环芳烃的反应活性通常与被 π 电子占据的最高能级和最低未占据能级之间的能隙 ΔE 呈负相关。

8.5 计算苯、蒽和并五苯的最高占据能级与最低未占据能级之间的能隙 ΔE （单位为焦耳）。对于蒽和苯，分别使用你在 8.3 和 8.4 中得到的结果，或者对这两种分子均采用 (2, 2) 作为最高占据能级、(3, 2) 作为最低未占据能级（这些可能并非真实值）。

8.6 将苯 (B)、蒽 (A) 和并五苯 (P) 按反应活性递增的顺序排列，在下方方框中从左到右填入相应字母。

8.7 蒽 (A)、苯 (B) 和并五苯 (P) 的电子吸收光谱（摩尔吸光系数随波长的变化）如下所示。根据对势箱中粒子模型的定性理解，判断各光谱对应的分子，并在光谱右侧的方框中填入相应字母。

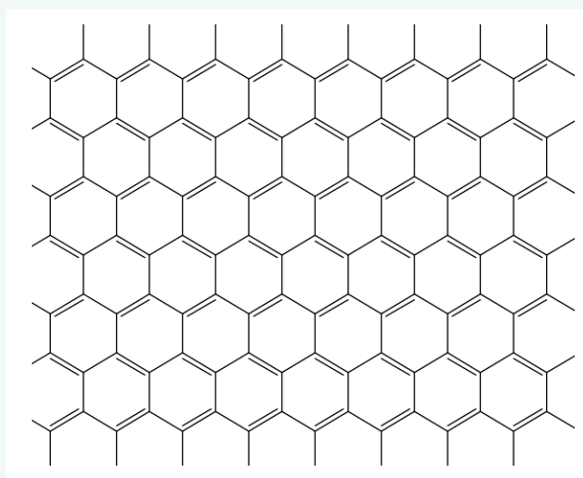




石墨烯是由碳原子排列成二维蜂窝状结构的片层。它可以看作多环芳烃的一种极限情形，其在两个维度上的长度实际上均趋于无穷大。2010 年诺贝尔物理学奖授予了安德烈·盖姆和康斯坦丁·诺沃肖洛夫，以表彰他们在石墨烯方面开展的开创性实验。

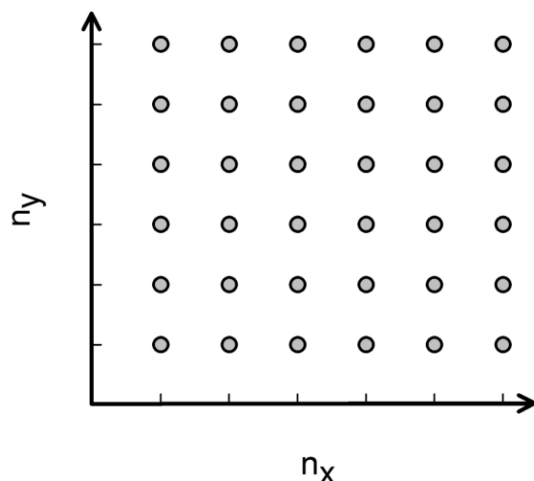
考虑一片平面尺寸为 $L_x = 25 \text{ nm}$ 乘 $L_y = 25 \text{ nm}$ 的石墨烯。下图展示了该片层的一部分。一个由 6 个碳原子组成的六边形单元的面积约为 $\sim 52\,400 \text{ pm}^2$ 。

8.8 计算一片 ($25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$) 石墨烯中的 π 电子数。在本题中，可以忽略边缘电子（即图中完整六边形之外的电子）。



我们可以将石墨烯中的 π 电子视为二维势箱中的自由电子。在含有大量电子的体系中，不存在单一的最高占据能级，而是存在许多能量几乎相同的态，在这些态之上的其余态均为空态。这些最高占据态决定了所谓的费米能级。石墨烯的费米能级包含多种量子数 n_x 和 n_y 的组合。

8.9 确定 $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$ 正方形石墨烯的费米能级相对于最低已占据能级的能量。最低已占据能级的能量不为零，但其值很小，可以忽略并视为零。为求解本题，可将 (n_x, n_y) 量子态表示为二维网格上的点（如下图所示），并考虑成对电子如何填充各能级，这可能会有所帮助。电子数可采用你在 8.8 中得到的结果，或采用 1000（这可能并非真实值）。



8.10 类石墨烯材料的电导率与最低未占据能级和最高占据能级之间的能隙呈负相关。利用你对多环芳烃和石墨烯中 π 电子的分析与理解，预测在给定温度下，一片 $25\text{ nm} \times 25\text{ nm}$ 正方形石墨烯的电导率是小于、等于还是大于一片 $1\text{ m} \times 1\text{ m}$ 正方形石墨烯（这是迄今获得的最大尺寸）的电导率。圈出正确答案：

less

equal

greater

题目译自官方英文原文。

答案

全文使用的分子标识：苯 (B) , c1ccccc1；蒽 (A) , c1ccc2cc3ccccc3cc2c1；并五苯 (P) , c1ccc2cc3cc4cc5ccccc5cc4cc3cc2c1。

定义 $E_0 = h^2/(8m_e d^2)$ 。

• 8.1: $d_a = 720\text{ pm}, d_p = 1200\text{ pm}$ 。

• 8.2: $E_{n_x, n_y} = \frac{h^2}{8m_e d^2} \left(\frac{n_x^2}{w^2} + n_y^2 \right)$ 。

• 8.3: 按能量递增顺序，双占据态为

$$(1, 1), (2, 1), (3, 1), (4, 1), (5, 1), (1, 2), (2, 2).$$

最低未占据态为一对简并态 $(6, 1), (3, 2)$ 。印制图中额外给出的最上方能级线为 $(4, 2)$ ，也为空态。

• 8.4: 位于 $2E_0$ 的 $(1, 1)$ 含有 $\uparrow\downarrow$ ；位于 $5E_0$ 的简并态 $(1, 2)$ 和 $(2, 1)$ 各含有 $\uparrow\downarrow$ ；位于 $8E_0$ 的 $(2, 2)$ 为空态。

• 8.5: $\Delta E_B = 3.14 \times 10^{-18}\text{ J}$, $\Delta E_A = 5.81 \times 10^{-19}\text{ J}$, $\Delta E_P = 1.26 \times 10^{-19}\text{ J}$ 。

• 8.6: 反应活性递增顺序: $B < A < P$ 。

• 8.7: 光谱从上到下依次为: A, P, B 。

• 8.8: $N_\pi \approx 2.4 \times 10^4$ 个电子。

- 8.9: $E_F - E_{1,1} \approx 1.46 \times 10^{-18} \text{ J}$ 。
- 8.10: 圈出 小于。

解答

8.1

相邻环共用一条竖直边，因此每增加一个环，水平方向的长度就增加 d 。因此，

$$d_a = 3d = 3(240 \text{ pm}) = 720 \text{ pm},$$

$$d_p = 5d = 5(240 \text{ pm}) = 1200 \text{ pm}.$$

8.2

对于含有 w 个环的线性多环芳烃，规定的势箱尺寸为

$$L_x = wd, \quad L_y = d.$$

代入给定的能量表达式，得到

$$E_{n_x, n_y} = \frac{h^2}{8m_e} \left(\frac{n_x^2}{w^2 d^2} + \frac{n_y^2}{d^2} \right) = \frac{h^2}{8m_e d^2} \left(\frac{n_x^2}{w^2} + n_y^2 \right).$$

因此，令 $E_0 = h^2/(8m_e d^2)$ ，则

$$\frac{E_{n_x, n_y}}{E_0} = \frac{n_x^2}{w^2} + n_y^2.$$

8.3

每个碳原子贡献一个 π 电子。第一个环含有六个碳原子，每增加一个稠合环就增加四个碳原子，因此

$$N_\pi = 6 + 4(w - 1) = 4w + 2.$$

蒽 ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$) 的 $w = 3$ ，因此具有 14 个 π 电子。每个空间态容纳两个自旋相反的电子，所以能量最低的七个空间态均为双占据态。

对于蒽，

$$\frac{E}{E_0} = \frac{n_x^2}{9} + n_y^2.$$

按照下表从上到下的顺序，填写印制的能级图：

E/E_0	态 (n_x, n_y)	电子箭头
52/9	(4, 2)	空
5	(6, 1) 和 (3, 2)，并列	均为空
40/9	(2, 2)	$\uparrow\downarrow$
37/9	(1, 2)	$\uparrow\downarrow$
34/9	(5, 1)	$\uparrow\downarrow$
25/9	(4, 1)	$\uparrow\downarrow$
2	(3, 1)	$\uparrow\downarrow$
13/9	(2, 1)	$\uparrow\downarrow$
10/9	(1, 1)	$\uparrow\downarrow$

两个最低空态的能量相等，因为

$$\frac{E_{6,1}}{E_0} = \frac{36}{9} + 1 = 5, \quad \frac{E_{3,2}}{E_0} = \frac{9}{9} + 4 = 5.$$

因此，最高占据态为 (2, 2)，最低未占据态为 (6, 1) 和 (3, 2)。它们在图中的左右顺序可以互换。

8.4

苯 (C_6H_6) 具有六个 π 电子。由于 $w = 1$,

$$\frac{E}{E_0} = n_x^2 + n_y^2.$$

所需能级图包含三个能量高度：

E/E_0	态	电子箭头
8	(2, 2)	空
5	(1, 2) 和 (2, 1), 并列	各有 $\uparrow\downarrow$
2	(1, 1)	$\uparrow\downarrow$

在 $2E_0$ 处画一条已占据能级线，在同一高度 $5E_0$ 处画两条已占据能级线，并在 $8E_0$ 处画一条空能级线。六个电子完全填满前三个空间态。

8.5

使用标准常数

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}, \quad m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg},$$

以及 $d = 240 \times 10^{-12} \text{ m}$,

$$E_0 = \frac{h^2}{8m_e d^2} \approx 1.046 \times 10^{-18} \text{ J}.$$

对于苯，最高占据能量为 $5E_0$ ，最低未占据能量为 $8E_0$ 。因此，

$$\Delta E_B = (8 - 5)E_0 = 3E_0 = \boxed{3.14 \times 10^{-18} \text{ J}}.$$

对于蒽，最高占据能量为 $(40/9)E_0$ ，最低未占据能量为 $5E_0$ 。因此，

$$\Delta E_A = \left(5 - \frac{40}{9}\right)E_0 = \frac{5}{9}E_0 = \boxed{5.81 \times 10^{-19} \text{ J}}.$$

并五苯 ($C_{22}H_{14}$) 的 $w = 5$ 。题目所给的能级图表明，其最高占据态为 (9, 1)，最低未占据态为 (3, 2)：

$$E_{H,P} = \left(\frac{81}{25} + 1\right)E_0 = \frac{106}{25}E_0,$$

$$E_{L,P} = \left(\frac{9}{25} + 4\right)E_0 = \frac{109}{25}E_0.$$

因此，

$$\Delta E_P = \left(\frac{109 - 106}{25}\right)E_0 = \frac{3}{25}E_0 = \boxed{1.26 \times 10^{-19} \text{ J}}.$$

8.6

计算得到的能隙满足

$$\Delta E_B > \Delta E_A > \Delta E_P.$$

根据题目所述的反应活性与能隙之间的负相关关系，反应活性递增的顺序为

$$\boxed{\text{苯} < \text{蒽} < \text{并五苯}}.$$

从左到右填写 B A P。

8.7

增大共轭体系的范围通常会降低相关的激发能。由于被吸收光子的能量为

$$E_{\text{photon}} = \frac{hc}{\lambda},$$

较小的激发能对应较长的波长。

因此，各光谱的归属如下：

光谱	归属	原因
上方	A — 蒽	吸收延伸至中等波长，约为 300–400 nm。
中间	P — 并五苯	吸收延伸至可见光区中最远的位置，约为 600–700 nm。
下方	B — 苯	吸收发生在最短波长处，位于紫外区。

因此，从上到下的字母依次为 A, P, B。

8.8

石墨烯是由碳原子构成的延展平面蜂窝状网络。题目未指定有限的分子边界，因此该片层没有唯一的有限分子 SMILES 表示。

每个内部碳原子属于三个六边形。因此，每个六边形所分摊的碳原子数为

$$6 \left(\frac{1}{3} \right) = 2$$

因此对应两个 π 电子。

片层的面积为

$$A = (25\,000 \text{ pm})^2 = 6.25 \times 10^8 \text{ pm}^2.$$

六边形的近似数量为

$$N_{\text{hex}} = \frac{6.25 \times 10^8 \text{ pm}^2}{52\,400 \text{ pm}^2} = 1.19275 \times 10^4.$$

因此，

$$N_{\pi} = 2N_{\text{hex}} = 2.38550 \times 10^4 \approx \boxed{2.4 \times 10^4 \text{ 个电子}}.$$

8.9

对于边长为 L 的正方形，

$$E_{n_x, n_y} = \frac{h^2}{8m_e L^2} (n_x^2 + n_y^2).$$

因此，等能态位于 (n_x, n_y) 平面内的圆周上。由于两个量子数均为正，已占据态位于第一象限。

在费米能量处，将已占据区域的半径定义为

$$R_F^2 = n_x^2 + n_y^2$$

当已占据态很多时，其数量近似等于四分之一圆的面积：

$$N_{\text{spatial}} \approx \frac{\pi R_F^2}{4}.$$

每个空间态容纳两个电子，因此

$$N_{\pi} \approx 2 \frac{\pi R_F^2}{4} = \frac{\pi R_F^2}{2},$$

从而

$$R_F^2 \approx \frac{2N_{\pi}}{\pi}.$$

代入能量表达式，得到

$$E_F \approx \frac{h^2}{8m_e L^2} \frac{2N_{\pi}}{\pi} = \boxed{\frac{h^2 N_{\pi}}{4\pi m_e L^2}}.$$

使用舍入前的电子数，

$$E_F \approx \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})^2 (2.38550 \times 10^4)}{4\pi (9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}) (25 \times 10^{-9} \text{ m})^2} \approx 1.464 \times 10^{-18} \text{ J}.$$

最低态为 (1, 1)，其能量为

$$E_{1,1} = \frac{h^2}{4m_e L^2} \approx 1.93 \times 10^{-22} \text{ J}.$$

正如题目所规定的，与 E_F 相比，该能量可以忽略。因此，

$$\boxed{E_F - E_{1,1} \approx 1.46 \times 10^{-18} \text{ J}}.$$

8.10

8.9 中对态数的计数结果可写为

$$N(E) \approx \frac{4\pi m_e A}{h^2} E.$$

因此，可用态的密度与片层面积成正比。较大片层在费米能量附近的能级间距要小得多，已占据能级与未占据能级之间的特征能隙也更小。

虽然在电子密度固定时，费米能量近似保持不变，但随着片层增大，能级间距会减小。根据题目指定的能隙与电导率之间的负相关关系，较小片层的电导率更低：

$$\boxed{\sigma_{25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}} < \sigma_{1 \text{ m} \times 1 \text{ m}}}.$$

圈出小于。

解答已与官方解答核对。