

IChO 2014

理论题与解答 · 越南河内 · 9 道理论题及完整解答

eulersolve.org/icho/2014/

题目 1: 箱中粒子: 多烯

在量子力学中, 中性共轭碳原子链中 π 电子沿链的运动可以用“箱中粒子”模型来描述。 π 电子的能量由下式给出:

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

其中, n 为量子数 ($n = 1, 2, 3, \dots$), h 为普朗克常数, m 为电子质量, L 为箱的长度, 可近似取为 $L = (k + 2) \times 1.40 \text{ \AA}$ (k 为分子碳链中共轭双键的数目)。波长 λ 合适的光子可以使一个 π 电子从最高占据分子轨道 (HOMO) 跃迁至最低未占据分子轨道 (LUMO)。基于这一模型, 波长 λ 、双键数目 k 与常数 B 之间的关系可用如下近似半经验公式表示:

$$\lambda(\text{nm}) = B \times \frac{(k + 2)^2}{(2k + 1)} \quad \text{公式 1}$$

1.1 使用这一半经验公式, 取 $B = 65.01 \text{ nm}$, 计算辛四烯 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) 的波长 λ (nm)。

1.2 用 k 和基本常数推导公式 1 (即电子从 HOMO 跃迁至 LUMO 所对应的波长 λ (nm) 的表达式), 并由此计算常数 B_{calc} 的理论值。

1.3 我们希望合成一种直链多烯, 使其一个 π 电子从 HOMO 激发至 LUMO 所需的吸收波长接近 600 nm。利用你在第 2 部分中得到的表达式, 确定该多烯中共轭双键的数目 (k), 并给出其结构。[如果你未解出第 2 部分, 请使用半经验公式 1, 取 $B = 65.01 \text{ nm}$, 完成第 3 部分。]

1.4 对于第 3 部分中确定的多烯分子, 计算 HOMO 与 LUMO 之间的能量差 ΔE (kJ mol^{-1})。如果未解出第 3 部分, 请取 $k = 5$ 解答本题。

一维箱中粒子模型可以推广至尺寸为 L_x 、 L_y 和 L_z 的三维长方体箱, 所得允许能级的表达式如下:

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right)$$

三个量子数 n_x 、 n_y 和 n_z 必须取整数值, 且彼此独立。

1.5 假设箱为边长为 L 的立方体, 给出最低的三个不同能量的表达式。

1.6 能量相同的能级称为简并能级。对于立方体箱, 画出各量子数取值为 1 或 2 时所对应的全部能级示意图, 包括所有简并能级。

题目译自官方英文原文。

答案

- 1.1: $\lambda = 260.0 \text{ nm}$ 。
- 1.2: 取 $a = 1.40 \times 10^{-10} \text{ m}$,

$$\lambda = \frac{8mca^2}{h} \frac{(k+2)^2}{2k+1}, \quad B_{\text{calc}} = \frac{8mca^2}{h} = 64.6 \text{ nm}.$$

- 1.3: $k=15$, 对应 $\lambda \approx 602 \text{ nm}$ 。该分子为 1,3,5,7,9,11,13,15,17,19,21,23,25,27,29-三十碳十五烯, $\text{C}_{30}\text{H}_{32}$, 结构为 $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}=\text{CH})_{13}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 。SMILES: c=c-c=c-c=c-c=c-c=c-c-c=c-c=c-c=c-c=c-c=c-c-c=c-c=c-c=c。

- 1.4: $\Delta E \approx 1.99 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$.

- **1.5:** 最低的三个不同能量为

$$\left[\frac{3h^2}{8mL^2}, \frac{6h^2}{8mL^2}, \frac{9h^2}{8mL^2} \right].$$

- **1.6:** 记 $A = \hbar^2/(8mL^2)$, 所要求的能级为 $3A, 6A, 9A, 12A$, 相应的空间简并度分别为 $1, 3, 3, 1$ 。

解答

1.1

1,3,5,7-辛四烯（辛四烯），SMILES 为 c=CC=CC=CC=C，含有四个共轭双键，因此 $k = 4$ 。于是，

$$\lambda = (65.01 \text{ nm}) \frac{(4 + 2)^2}{2(4) + 1} = (65.01 \text{ nm}) \frac{36}{9} = 260.04 \text{ nm}.$$

保留四位有效数字，得

$$\lambda = 260.0 \text{ nm}.$$

1.2

每个共轭双键贡献两个 π 电子，共有 $2k$ 个电子。每个空间轨道可容纳两个自旋相反的电子。因此，在基态下， $n = 1, \dots, k$ 的能级均被填满：

$$n_{\text{HOMO}} = k, \quad n_{\text{LUMO}} = k + 1.$$

激发能为

$$\begin{aligned}\Delta E &= E_{k+1} - E_k \\ &= \frac{h^2}{8mL^2} [(k+1)^2 - k^2] \\ &= \frac{h^2(2k+1)}{8mL^2}.\end{aligned}$$

令其等于光子能量,

$$\frac{hc}{\lambda} = \frac{h^2(2k+1)}{8mL^2},$$

得到

$$\lambda = \frac{8mcL^2}{h(2k+1)}.$$

令 $a = 1.40 \text{ \AA} = 1.40 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。代入 $L = (k+2)a$ ，得

$$\lambda = \underbrace{\frac{8mca^2}{h}}_{B_{\text{calc}}} \frac{(k+2)^2}{2k+1}.$$

题目未列出基本常数。采用标准值

$h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}$, $m = 9.1093837 \times 10^{-31} \text{ kg}$, $c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$,
得到

$$B_{\text{calc}} = \frac{8mca^2}{h} = 6.46249 \times 10^{-8} \text{ m} = 64.6249 \text{ nm}.$$

因此，保留三位有效数字，得

$$B_{\text{calc}} = 64.6 \text{ nm}.$$

1.3

使用理论常数，并在计算过程中保留更多位数，得

$$600 = 64.6249 \frac{(k+2)^2}{2k+1}.$$

定义 $r = 600/64.6249$ 。整理得

$$k^2 + (4 - 2r)k + (4 - r) = 0.$$

正根为

$$k = r - 2 + \sqrt{r(r-3)} \approx 14.923.$$

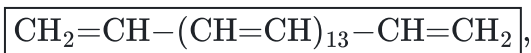
双键数目必须为整数。检验附近的数值，得

$$\lambda(14) = 570.5 \text{ nm}, \quad \lambda(15) = 602.5 \text{ nm}, \quad \lambda(16) = 634.5 \text{ nm}.$$

因此，

$$k = 15.$$

其结构为



这是一条由 30 个碳原子组成的无支链碳链，含有 15 个交替排列的双键，分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{32}$ 。

其名称为 1,3,5,7,9,11,13,15,17,19,21,23,25,27,29-三十碳十五烯。

SMILES: $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$

该模型将共轭链近似视为一维体系。它未指定双键的立体化学，因此 SMILES 中未指定 E/Z 构型。

1.4

当 $k = 15$ 时，HOMO 和 LUMO 分别对应 $n = 15$ 和 $n = 16$ ，且

$$L = (15 + 2)(1.40 \text{ \AA}) = 23.8 \text{ \AA} = 2.38 \times 10^{-9} \text{ m}.$$

每个分子的能隙为

$$\begin{aligned}\Delta E_{\text{molecule}} &= \frac{h^2(16^2 - 15^2)}{8mL^2} \\ &= \frac{31h^2}{8m(2.38 \times 10^{-9} \text{ m})^2} \\ &= 3.29717 \times 10^{-19} \text{ J}.\end{aligned}$$

使用 $N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, 得

$$\begin{aligned}\Delta E_{\text{molar}} &= N_A \Delta E_{\text{molecule}} \\ &= 1.98560 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1} \\ &= 198.560 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

因此,

$$\boxed{\Delta E \approx 1.99 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

若使用恰为 600 nm 的目标波长, 则得到与之接近的近似值 $199.4 \text{ kJ mol}^{-1}$; 上述计算使用的是模型对 $k = 15$ 的实际预测值。

1.5

对于立方体箱, $L_x = L_y = L_z = L$, 因此

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

量子数为正整数: 取零会使波函数恒为零, 而不能得到允许态。最小的三个不同平方和为

$$1^2 + 1^2 + 1^2 = 3, \quad 2^2 + 1^2 + 1^2 = 6, \quad 2^2 + 2^2 + 1^2 = 9.$$

所以,

$$\boxed{\begin{aligned}E_{1,1,1} &= \frac{3h^2}{8mL^2}, \\ E_{2,1,1} = E_{1,2,1} = E_{1,1,2} &= \frac{6h^2}{8mL^2}, \\ E_{2,2,1} = E_{2,1,2} = E_{1,2,2} &= \frac{9h^2}{8mL^2}.\end{aligned}}$$

1.6

令 $A = h^2/(8mL^2)$ 。将每个量子数的取值限定为 1 或 2, 得到 $2^3 = 8$ 个空间态:

能量	量子数三元组 (n_x, n_y, n_z)	空间简并度
$12A$	$(2, 2, 2)$	1
$9A$	$(2, 2, 1), (2, 1, 2), (1, 2, 2)$	3
$6A$	$(2, 1, 1), (1, 2, 1), (1, 1, 2)$	3
$3A$	$(1, 1, 1)$	1

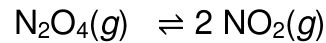
示意图的能量轴向上, 在 $3A$ 、 $6A$ 、 $9A$ 和 $12A$ 处有四个等间距的高度。从下至上, 分别有一条、三条、三条和一条水平能级线。简并能级线在同一高度并排排列, 每条线均标注表中相应的量子数三元组。

这些简并度只计入空间态, 不包括电子自旋。

解答已与官方解答核对。

题目 2：解离气体循环

四氧化二氮与二氧化氮形成平衡混合物：



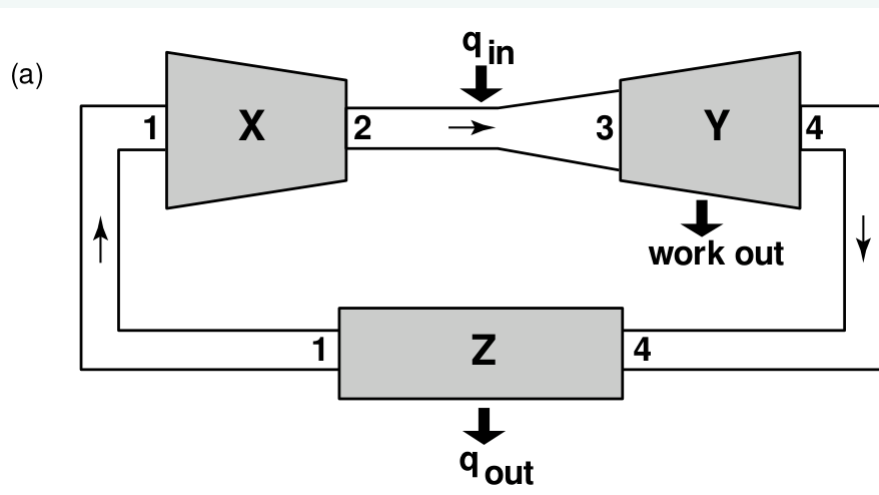
将 1.00 mol 的 N_2O_4 放入一个体积固定为 24.44 dm^3 的空容器中。测得 298 K 时的平衡气体压力为 1.190 bar。加热至 348 K 时，气体压力升高至其平衡值 1.886 bar。

2.1 假设气体为理想气体，计算该反应在 298K 时的 ΔG^0 。

2.2 假设该反应的 ΔH^0 和 ΔS^0 随温度的变化不显著，计算它们的值。

注：如果你无法计算出 ΔH^0 ，请在后续计算中使用 $\Delta H^0 = 30.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

N_2O_4 可逆解离为 NO_2 的特性使其有望用于先进的发电系统。下方图 (a) 给出了其中一种系统的简化示意图。首先，“冷”的 N_2O_4 在压缩机 (X) 中被压缩 ($1 \rightarrow 2$)，随后被加热 ($2 \rightarrow 3$)。部分 N_2O_4 解离为 NO_2 。高温混合物通过涡轮机 (Y) 膨胀 ($3 \rightarrow 4$)，使温度和压力均降低。随后，混合物在冷源 (Z) 中进一步冷却 ($4 \rightarrow 1$)，以促进 N_2O_4 的重新生成。这一复合过程降低了压力，从而有利于压缩 N_2O_4 ，开始新的循环。假设所有这些过程均可逆进行。



为了理解使用 N_2O_4 这类可逆解离气体的优点，我们将重点考察步骤 $3 \rightarrow 4$ ，并考虑一台以 1 摩尔空气为工质的理想气体涡轮机（假设空气是惰性且不发生解离的气体）。在涡轮机中的可逆绝热膨胀过程中，没有热量交换。

2.3 写出计算 1 mol 空气在阶段 $3 \rightarrow 4$ 的可逆绝热膨胀过程中体系所做的功 $w(\text{air})$ 的方程。假设 $C_{v,m}(\text{air})$ (空气的定容摩尔热容) 为常数，温度由 T_3 变为 T_4 。

2.4 估算比值 $w_{\text{N}_2\text{O}_4}/w(\text{air})$ ，其中 $w_{\text{N}_2\text{O}_4}$ 是以 1 mol N_2O_4 为工质的循环在可逆绝热膨胀过程 $3 \rightarrow 4$ 中气体所做的功， T_3 和 T_4 与第 2 部分相同。取阶段 3 的条件为 $T_3 = 440 \text{ K}$ 和 $p_3 = 12.156 \text{ bar}$ ，并假设：

(i) 气体在阶段 3 处于平衡组成；

(ii) 该气体的 $C_{v,m}$ 与空气相同；

(iii) 涡轮机中的绝热膨胀以如下方式进行：气体混合物 ($\text{N}_2\text{O}_4 + \text{NO}_2$) 的组成保持不变，直至膨胀完成。

答案

- 2.1: $\Delta G_{298}^{\circ} = +4.73 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。
- 2.2: $\Delta H^{\circ} = +57.2 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^{\circ} = +176 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。
- 2.3: 按封闭体系膨胀功的理解,

$$w(\text{air}) = (1.00 \text{ mol}) C_{v,m}(\text{air})(T_3 - T_4),$$

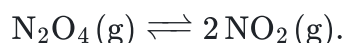
气体对外做功时取正值。

- 2.4: $w(\text{N}_2\text{O}_4)/w(\text{air}) \approx 1.92$ 。

解答

2.1 — 解离反应的标准吉布斯能

配平后的反应为



涉及的物种为四氧化二氮 $\text{O}=[\text{N}+]([\text{O}-]) [\text{N}+](=\text{O}) [\text{O}-]$ 和二氧化氮 $\text{O}=[\text{N}+][\text{O}-]$ 。二氧化氮是具有奇数个电子的自由基；其 SMILES 表示一种路易斯结构，并未体现共振离域。

取

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0.08314 \text{ bar dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad p^{\circ} = 1 \text{ bar}.$$

设 α 为初始 $n_0 = 1.00 \text{ mol}$ 的 N_2O_4 中发生解离的比例。平衡时，

$$n(\text{N}_2\text{O}_4) = n_0(1 - \alpha), \quad n(\text{NO}_2) = 2n_0\alpha,$$

因此

$$n_{\text{tot}} = n_0(1 + \alpha).$$

由理想气体状态方程可得

$$\alpha = \frac{pV}{n_0RT} - 1.$$

在 298 K 时，

$$\alpha_{298} = \frac{(1.190 \text{ bar})(24.44 \text{ dm}^3)}{(1.00 \text{ mol})(0.08314 \text{ bar dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K})} - 1 = 0.173875.$$

各组分的分压为

$$p(\text{NO}_2) = \frac{2\alpha}{1 + \alpha}p = 0.352527 \text{ bar},$$

$$p(\text{N}_2\text{O}_4) = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}p = 0.837473 \text{ bar}.$$

无量纲平衡常数为

$$K_p = \frac{[p(\text{NO}_2)/p^\circ]^2}{p(\text{N}_2\text{O}_4)/p^\circ} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \frac{p}{p^\circ}.$$

于是,

$$K_p(298) = \frac{(0.352527)^2}{0.837473} = 0.148393.$$

因此,

$$\Delta G_{298}^\circ = -RT \ln K_p(298) = -(8.314)(298) \ln(0.148393) \text{ J mol}^{-1},$$

$$\boxed{\Delta G_{298}^\circ = +4.73 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

2.2 解离反应的标准焓和标准熵

在 348 K 时, 同样的计算给出

$$\alpha_{348} = \frac{(1.886)(24.44)}{(1.00)(0.08314)(348)} - 1 = 0.593139,$$

进而得到

$$K_p(348) = \frac{4(0.593139)^2}{1 - (0.593139)^2} \frac{1.886 \text{ bar}}{1 \text{ bar}} = 4.09463.$$

当 ΔH° 与温度无关时, 积分形式的范特霍夫方程为

$$\ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

因此,

$$\Delta H^\circ = \frac{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \ln(4.09463/0.148393)}{\frac{1}{298 \text{ K}} - \frac{1}{348 \text{ K}}} = 57207.8 \text{ J mol}^{-1},$$

$$\boxed{\Delta H^\circ = +57.2 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

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

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G_{298}^\circ}{298 \text{ K}} = \frac{(57207.8 - 4726.93) \text{ J mol}^{-1}}{298 \text{ K}},$$

$$\boxed{\Delta S^\circ = +176 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}.$$

解离过程吸热且熵增, 这与一个气体分子转化为两个气体分子相一致。

2.3 绝热膨胀功

规定气体对外做功时 $w > 0$ 。对于封闭体系, 热力学第一定律为

$$\Delta U = q - w.$$

由于膨胀过程是绝热的, $q = 0$, 所以 $w = -\Delta U$ 。对于物质的量固定且摩尔热容恒定的理想气体,

$$\Delta U = nC_{v,m}(T_4 - T_3).$$

对于 $n = 1.00 \text{ mol}$ 的空气,

$$\boxed{w(\text{air}) = (1.00 \text{ mol}) C_{v,m}(\text{air})(T_3 - T_4)}.$$

膨胀过程中温度降低, 因此该功为正值。

2.4 — 解离气体的做功比值

首先计算阶段 3 的平衡常数：

$$\ln \frac{K_p(440)}{K_p(298)} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{298 \text{ K}} - \frac{1}{440 \text{ K}} \right).$$

使用上面未舍入的结果，

$$K_p(440) = 0.148393 \exp \left[\frac{57207.8}{8.314} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{440} \right) \right] = 255.690.$$

设 α_3 为 $p_3 = 12.156 \text{ bar}$ 时的解离度。由 2.1 中推导的平衡表达式，

$$K_p(440) = \frac{4\alpha_3^2}{1 - \alpha_3^2} \frac{p_3}{p^\circ}.$$

解得，

$$\alpha_3 = \sqrt{\frac{K_p(440)}{K_p(440) + 4p_3/p^\circ}} = \sqrt{\frac{255.690}{255.690 + 4(12.156)}} = 0.916634.$$

因此，从 1.00 mol 的 N_2O_4 出发，阶段 3 的混合物含有

$$n(\text{N}_2\text{O}_4) = 0.083366 \text{ mol}, \quad n(\text{NO}_2) = 1.833268 \text{ mol},$$

且

$$n_3 = (1.00 \text{ mol})(1 + \alpha_3) = 1.916634 \text{ mol}.$$

膨胀过程中组成不变，因此在 $3 \rightarrow 4$ 过程中，反应对内能变化没有贡献。由于摩尔热容和温度变化均与空气相同，

$$w(\text{N}_2\text{O}_4) = n_3 C_{v,m}(\text{air})(T_3 - T_4).$$

因此，

$$\frac{w(\text{N}_2\text{O}_4)}{w(\text{air})} = \frac{n_3}{1.00 \text{ mol}} = 1 + \alpha_3,$$

$$\frac{w(\text{N}_2\text{O}_4)}{w(\text{air})} = 1.916634 \approx 1.92.$$

做功增加是因为解离产生了更多的气体分子。

解答已与官方解答核对。

题目 3：高价银化合物

银的化学以 Ag(I) 化合物为主。较高氧化态（从 +2 到 +5）的银化合物并不多见，因为它们容易被还原而不稳定。高价银化合物的反应活性很高，可通过电化学氧化，或使用强氧化剂进行化学氧化，由 Ag(I) 化合物合成。

在某些由 Ag^+ 催化的过二硫酸根 ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) 氧化反应中，可以分离出组成为 AgO 的黑色固体 (**A**)。

3.1 如果 **A** 以 $\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$ 的形式存在，请选择其应有的磁性。

单晶 X 射线研究表明，A 的晶格中含有两种不等价的 Ag 原子位点（比例相等），分别记为 Ag1 和 Ag2。Ag1 与 O 原子形成直线形配位（O—Ag—O），Ag2 与 O 原子形成平面正方形配位。结构中所有 O 原子的环境均等价。因此，A 应表示为 $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ ，而不是 $\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$ 。

3.2. 确定 Ag1 和 Ag2 的氧化数。

3.3 A 的晶格中 O 原子的配位数是多少？

3.4 A 的晶格中，一个 O 原子与多少个 Ag^{I} 和 Ag^{III} 成键？

3.5 预测 A 的磁性。在下方相应的方框中打勾。

3.6 将含有 Ag^+ 和过二硫酸根的溶液加热，也可生成化合物 A。写出生成 A 的反应方程式。

在已经通过晶体学方法表征的银氧化物中，最令人惊讶的事实或许是化合物 A 并不是 $\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$ 。热化学循环有助于理解这一事实。下表列出了一些标准焓变（298 K 下）：

原子	标准生成焓 (kJ mol^{-1})	第一电离焓 (kJ mol^{-1})	第二电离焓 (kJ mol^{-1})	第三电离焓 (kJ mol^{-1})	第一电子亲和焓 (kJ mol^{-1})	第二电子亲和焓 (kJ mol^{-1})
Cu(g)	337.4	751.7	1964.1	3560.2		
Ag(g)	284.9	737.2	2080.2	3367.2		
O(g)	249.0				-141.0	844.0

化合物	ΔH_f° (kJ mol^{-1})
$\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2(\text{s})$	-24.3
$\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}(\text{s})$	-157.3

对于由单原子离子构成的晶格，晶格解离能 (U_{lat}) 与晶格解离焓 (ΔH_{lat}) 之间的关系为：
 $\Delta H_{\text{lat}} = U_{\text{lat}} + nRT$ ，其中 n 为每个化学式单位中的离子数。

3.7 计算 298 K 下 $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ 和 $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}$ 的 U_{lat} 。假设它们都是离子化合物。

一系列化合物的晶格解离能可用以下简单公式估算：

$$U_{\text{lat}} = C \times \left(\frac{1}{V_m} \right)^{1/3}$$

其中： V_m (nm^3) 为化学式单位的体积， C (kJ nm mol^{-1}) 为经验常数；对于每一种由指定电荷的离子构成的晶格类型， C 都具有特定的值。

根据晶体学数据，以晶胞体积除以晶胞内的化学式单位数，计算得到一些氧化物的化学式单位体积，列于下表：

氧化物	V_m (nm^3)
$\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}$	0.02030
$\text{Ag}^{\text{III}}_2\text{O}_3$	0.06182
$\text{Ag}^{\text{II}}\text{Ag}^{\text{III}}_2\text{O}_4$	0.08985

3.8 计算假想化合物 $\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$ 的 U_{lat} 。假设 $\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$ 和 $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}$ 具有相同的晶格类型，且
 $V_m(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}) = V_m(\text{Ag}^{\text{II}}\text{Ag}^{\text{III}}_2\text{O}_4) - V_m(\text{Ag}^{\text{III}}_2\text{O}_3)$ 。

3.9 构建适当的热力学循环，或使用其他方法，估算由 $\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$ 经固态转变生成 1 摩尔 $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ 的焓变。

注：如果无法在第 3.8) 部分计算出 $U_{\text{lat}}(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O})$ ，请使用 $U_{\text{lat}}(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}) = 3180.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ 和 $U_{\text{lat}}(\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2) = 8310.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

3.10 指出哪种化合物 ($\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$ 或 $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$) 在热力学上更稳定。

(在相应的方框中打勾。)

3.11 将 $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ 溶于 HClO_4 水溶液时，首先生成一种顺磁性化合物 (**B**)，随后它缓慢分解，生成一种抗磁性化合物 (**C**)。已知 **B** 和 **C** 是这些反应中生成的仅有的含银化合物，写出生成 **B** 和 **C** 的反应方程式。

在适当配体存在下，用强氧化剂氧化 Ag^+ ，可生成高价银配合物。按以下步骤合成并分析一种配合物 **Z**：

将含有 0.500 g AgNO_3 和 2 cm³ 吡啶 ($d = 0.982 \text{ g cm}^{-3}$) 的水溶液加入搅拌中的冰冷水溶液中，后者含有 5.000 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 。反应混合物变为黄色，随后生成橙色固体 (**Z**)，干燥后的质量为 1.719 g。

对 **Z** 的元素分析表明，C、H、N 元素的质量百分数分别为 38.96 %、3.28 %、9.09 %。

将 0.6164 g **Z** 加入 NH_3 水溶液中。将悬浊液煮沸，形成澄清溶液，在此过程中配合物被完全分解。用过量的 HCl 水溶液将该溶液酸化，将所得悬浊液过滤、洗涤，并（在暗处）干燥，得到 0.1433 g 白色固体 (**D**)。收集滤液，加入过量 BaCl_2 溶液处理，得到 0.4668 g（干燥后）的白色沉淀 (**E**)。

3.12 确定 **Z** 的实验式，并计算制备过程的百分产率。

3.13 Ag (IV) 和 Ag (V) 化合物极不稳定，仅见于少数氟化物。因此，可以排除它们在水中与有机配体形成配合物的可能性。为确认 **Z** 中银的氧化数，测定了 **Z** 的有效磁矩 (μ_{eff})，结果为 1.78 BM。利用仅考虑自旋的公式，确定 **Z** 中未成对电子的数目及 **Z** 的分子式。（**Z** 含有一种单核配合物，其中仅有一种 Ag ，且配位层中仅有一种配体。）

3.14 写出制备 **Z** 及其分析过程中所有的化学反应方程式。

题目译自官方英文原文。

答案

名称和 SMILES 表示法见解答。

- **3.1:** 顺磁性，每个 Ag^{II} 有一个未成对电子， $4d^9$ 。
- **3.2:** $\text{Ag}1$: +1; $\text{Ag}2$: +3。
- **3.3:** 氧的配位数: 3。
- **3.4:** 每个氧与一个 Ag^{I} 和两个 Ag^{III} 成键。
- **3.5:** 抗磁性。
- **3.6:**



- 3.7:

$$U_{\text{lat}}(\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2) = 9410.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$U_{\text{lat}}(\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}) = 4157.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- 3.8:

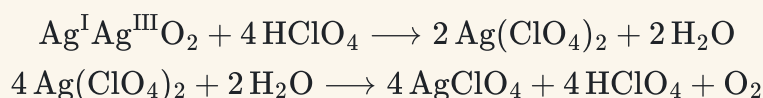
$$U_{\text{lat}}(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}) = 3733.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- 3.9: 对于 $2 \text{Ag}^{\text{II}}\text{O}(\text{s}) \longrightarrow \text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2(\text{s})$,

$$\Delta H = -655.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

该值以每摩尔产物计。使用允许采用的备用数值可得 $-663.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

- 3.10: $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ 是更稳定的固体。
- 3.11: **B** 为高氯酸银(III), $\text{Ag}(\text{ClO}_4)_2$; **C** 为高氯酸银(I), AgClO_4 :

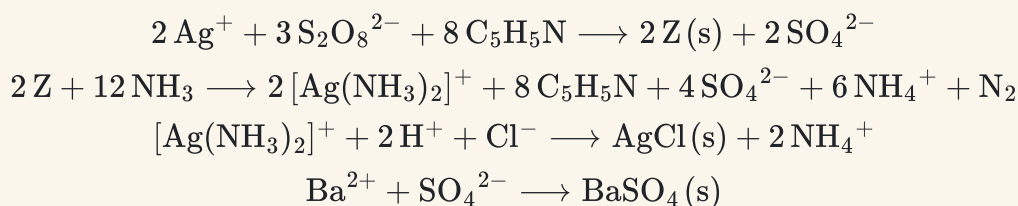


- 3.12: 实验式: $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{AgN}_4\text{O}_8\text{S}_2$ 。百分产率: **94.7%**。
- 3.13: 一个未成对电子; 银的氧化数为 **+2**:



过二硫酸四吡啶合银(II)。

- 3.14: 制备和分析的主要反应方程式为:

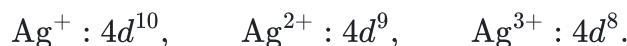


酸化过程中, 过量的氨和释放出的吡啶也会被质子化。

解答

3.1 — 假想的氧化银(II)

中性银原子的电子排布为 $[\text{Kr}] 4d^{10}5s^1$ 。因此, 其相关离子的电子排布为



d^9 离子必然有一个未成对电子。因此, 假想的氧化银(II) 具有**顺磁性**。在答题纸上选择顺磁性选项。

对于孤立的 d^9 中心, 仅考虑自旋的磁矩为

$$\mu_{\text{so}} = \sqrt{1(1+2)} = \sqrt{3} = 1.73 \text{ BM}.$$

3.2 — 两种银位点的氧化态

直线形二配位位点是 d^{10} 银(I) 的特征, 而平面正方形配位可稳定 d^8 银(III)。因此,



电荷平衡证实了这一归属:

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

3.3 — 氧的配位数

一个 $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ 化学式单位含有一个二配位银(I) 和一个四配位银(III)。因此, 其中有

$$2 + 4 = 6$$

个银—氧配位连接, 分布在两个等价的氧原子上。因此

$$\text{CN}(\text{O}) = \frac{6}{2} = 3.$$

3.4 — 氧周围相邻银的种类

每个化学式单位中的两个银(I)—氧配位连接意味着, 每个氧周围相邻的银(I) 数目为

$$\frac{2}{2} = 1$$

个。四个银(III)—氧配位连接意味着, 每个氧周围相邻的银(III) 数目为

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

个。

因此, 每个氧均与一个银(I) 中心和两个银(III) 中心相连。题给信息确定了这些相邻原子的数目, 但并未确定以氧为中心的键角。

3.5 — 实际氧化物的磁性

银(I) 的电子排布为 $4d^{10}$, 所有电子均成对。平面正方形银(III) 的电子排布为 $4d^8$: 其四个能量较低的 d 轨道均被两个电子占据, 而能量最高的 $d_{x^2-y^2}$ 轨道为空轨道。

因此, 两种位点均具有抗磁性, 所以 **A 具有抗磁性**。选择抗磁性方框。

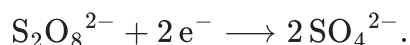
其结构可描述为一个扩展晶格, 其中直线形 $\text{O}-\text{Ag}^{\text{I}}-\text{O}$ 单元与平面正方形 $\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_4$ 配位单元通过氧原子相连。

3.6 — 用过二硫酸根生成 A

每生成一个化学式单位, 两个银(I) 离子中的一个被氧化为银(III), 释放两个电子:



过二硫酸根接受这些电子:



将两个半反应相加, 得到



3.7 — 晶格解离能

使用玻恩—哈伯循环:

$$\Delta H_f^\circ(\text{固体}) = \Delta H^\circ(\text{单质} \rightarrow \text{气态离子}) - \Delta H_{\text{lat}}.$$

由标准态的氧生成一个气态氧离子所需的能量, 对应于以下过程



其总焓变为

$$249.0 - 141.0 + 844.0 = 952.0 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

取 $R = 8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$,

$$RT = 2.4776 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{在 } 298 \text{ K}.$$

对于 $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$, 气态离子为 Ag^+ 、 Ag^{3+} 和两个 O^{2-} 。生成这些离子需要

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{ions}}^{\circ} &= 2(284.9) + [737.2 + (737.2 + 2080.2 + 3367.2)] + 2(952.0) \\ &= 9395.6 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

因此,

$$\Delta H_{\text{lat}} = 9395.6 - (-24.3) = 9419.9 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

每个化学式单位中有四个离子, 所以

$$U_{\text{lat}} = 9419.9 - 4RT = 9410.0 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

对于 $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}$, 生成气态 Cu^{2+} 和 O^{2-} 需要

$$337.4 + 751.7 + 1964.1 + 952.0 = 4005.2 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

因此,

$$\Delta H_{\text{lat}} = 4005.2 - (-157.3) = 4162.5 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

每个化学式单位中有两个离子:

$$U_{\text{lat}}(\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}) = 4162.5 - 2RT = 4157.5 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

这些都是正的解离能; 晶格形成过程的能量符号与之相反。

3.8 — 假想氧化银(II) 的晶格能估算

按题给的体积差关系, 有

$$V_m(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}) = 0.08985 - 0.06182 = 0.02803 \text{ nm}^3.$$

由于假设这两种 $2+ / 2-$ 型氧化物具有相同的晶格类型, 它们具有相同的常数 C 。因此,

$$\frac{U_{\text{lat}}(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O})}{U_{\text{lat}}(\text{Cu}^{\text{II}}\text{O})} = \left[\frac{V_m(\text{Cu}^{\text{II}}\text{O})}{V_m(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O})} \right]^{1/3}.$$

代入数值得

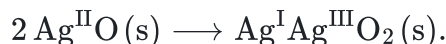
$$\begin{aligned} U_{\text{lat}}(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}) &= 4157.5449 \left(\frac{0.02030}{0.02803} \right)^{1/3} \\ &= \boxed{3733.6 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

相应的经验常数约为

$$C = 1134.1 \text{ kJ nm mol}^{-1}.$$

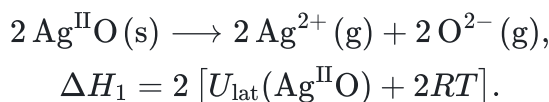
3.9 — 固态歧化反应的焓变

生成一摩尔 A 的配平转变方程式为



构建如下循环。

首先, 将两个假想氧化物化学式单位解离:



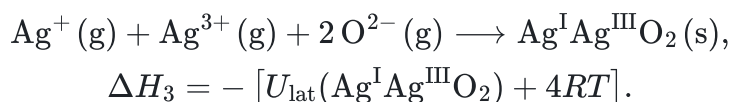
接着，使气态银(II) 离子发生歧化：



一个离子得到一个电子，这是第二电离过程的逆过程；另一个离子通过第三电离过程失去一个电子。因此

$$\Delta H_2 = I_3 - I_2 = 3367.2 - 2080.2 = 1287.0 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

最后，形成混合价态晶格：



RT 项相互抵消：

$$\begin{aligned} \Delta H &= 2U_{\text{lat}}(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}) + (I_3 - I_2) - U_{\text{lat}}(\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2) \\ &= 2(3733.6009) + 1287.0 - 9409.9897 \\ &= \boxed{-655.8 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

因此，混合价态晶格带来的额外稳定化作用超过了气态离子歧化所需的能量。

若改用允许采用的备用数值，

$$\Delta H = 2(3180.0) + 1287.0 - 8310.0 = \boxed{-663.0 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

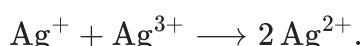
3.10 — 相对稳定性

选择 $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ 。

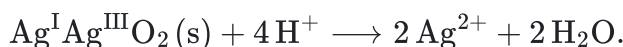
由两个假想 $\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$ 化学式单位生成它的过程强烈放热。这正是该热化学比较所要得出的稳定性结论。严格来说，完整的吉布斯能比较还需要熵变；上述结论假设固态熵效应不会逆转如此显著的焓优势。

3.11 — 在高氯酸中生成的银化合物

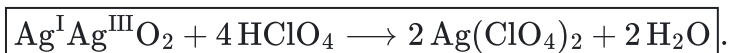
溶解使银(I) 和银(III) 能够发生归中反应，生成银(II)：



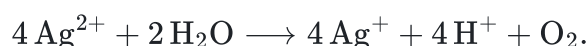
同时，氧离子被质子化生成水。总离子方程式为



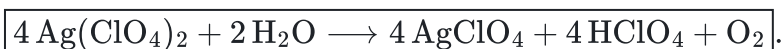
因此，**B 是高氯酸银(II)**， $\text{Ag}(\text{ClO}_4)_2$ ，含有顺磁性的 $4d^9$ 银：



随后，银(II) 氧化水，自身被还原为抗磁性的 $4d^{10}$ 银(I)：



因此，**C 是高氯酸银(I)**， AgClO_4 ：



这些化学式描述的是水溶液中的盐，并未为银离子指定特定的水合数。

3.12 — 实验式和百分产率

白色氯化物沉淀 **D** 是氯化银(I)， AgCl 。因此，

$$n(\text{Ag}) = n(\text{AgCl}) = \frac{0.1433}{143.32} = 9.9986 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

白色钡盐沉淀 E 是硫酸钡, BaSO_4 。完全消解使硫转化为硫酸根, 因此

$$n(\text{S}) = n(\text{BaSO}_4) = \frac{0.4668}{233.40} = 2.0000 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

对于 0.6164 g 样品, 元素分析给出

$$n(\text{C}) = \frac{0.6164(0.3896)}{12.01} = 1.9996 \times 10^{-2} \text{ mol,}$$

$$n(\text{H}) = \frac{0.6164(0.0328)}{1.008} = 2.0057 \times 10^{-2} \text{ mol,}$$

$$n(\text{N}) = \frac{0.6164(0.0909)}{14.01} = 3.9993 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

银和硫的质量为

$$m(\text{Ag}) = (9.9986 \times 10^{-4})(107.87) = 0.107855 \text{ g,}$$

$$m(\text{S}) = (2.0000 \times 10^{-3})(32.07) = 0.064140 \text{ g.}$$

将剩余质量归于氧,

$$\begin{aligned} m(\text{O}) &= 0.6164 - 0.6164(0.3896 + 0.0328 + 0.0909) \\ &\quad - 0.107855 - 0.064140 \\ &= 0.128007 \text{ g,} \end{aligned}$$

所以

$$n(\text{O}) = \frac{0.128007}{16.00} = 8.0004 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

因此, 各元素的比例如下:

元素	样品中的物质的量 (mmol)	与银的比值	确定的整数值
C	19.996	19.999	20
H	20.057	20.060	20
Ag	0.99986	1	1
N	3.9993	3.9999	4
O	8.0004	8.0015	8
S	2.0000	2.0003	2

因此,

$$\boxed{\text{Z 的实验式: } \text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{AgN}_4\text{O}_8\text{S}_2.}$$

其式量对应的摩尔质量约为 616.4 g mol^{-1} 。

银的初始物质的量为

$$n_0(\text{Ag}) = \frac{0.500}{169.88} = 2.9433 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

如第 3.13–3.14 部分所确定的, 每个化学式单位需要四个吡啶, 且总共需要 $3/2$ 个过二硫酸根。可用的物质的量为

$$n_0(\text{吡啶}) = \frac{2(0.982)}{79.10} = 0.02483 \text{ mol},$$

$$n_0(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8) = \frac{5.000}{270.34} = 0.01850 \text{ mol}.$$

这些数值分别超过所需的 0.01177 和 0.004415 mol。因此，硝酸银是限量试剂。

产物的理论质量为

$$m_{\text{theor}} = (2.9433 \times 10^{-3})(616.4) = 1.814 \text{ g}.$$

因此,

$$\text{产率} = \frac{1.719}{1.814} \times 100 = 94.7\%.$$

3.13 — 磁矩和配位化学式

对于 n 个未成对电子，仅考虑自旋的公式为

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{n(n+2)} \text{ BM}.$$

由实测磁矩可得

$$n(n+2) = 1.78^2 = 3.1684.$$

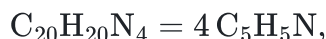
具有物理意义的整数为

$$n = 1,$$

此时仅考虑自旋的预测值为 1.73 BM，与实测值 1.78 BM 接近。

在相关的银氧化态中，银(I) 为 d^{10} ，银(II) 为 d^9 ，银(III) 为 d^8 。一个未成对电子表明其为**银(II)**。

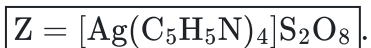
实验式中的有机部分为



对应于四个中性吡啶配体。因此，配阳离子为



剩余组成为 S_2O_8 。两个硫酸根离子需要一个 4+ 阳离子；而一个过二硫酸根离子具有所需的 2- 电荷。因此，



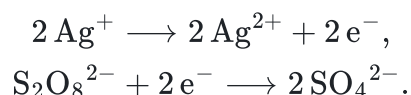
其名称为**过二硫酸四吡啶合银(II)**。一种配位 SMILES 表示为：

[Ag+2](<-n1cccc1)(<-n2cccc2)(<-n3cccc3)<-n4cccc4.[O-]S(=O)(=O)OOS(=O)(=O)[O-]

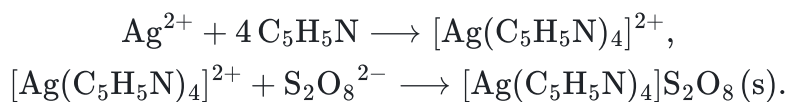
四个吡啶通过其氮原子配位。过二硫酸根反离子含有 S—O—O—S 连接结构。此 SMILES 记录了配位连接关系和形式电荷；它并不确定以金属为中心的几何构型。题给数据无法独立确定准确的键角。

3.14 — 制备和分析反应方程式

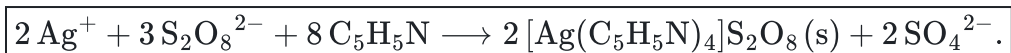
在制备过程中，两个银(I) 离子的氧化提供了一个过二硫酸根消耗的两个电子：



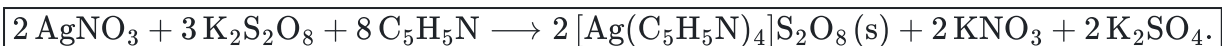
配位和成盐过程可表示为



因此，制备的总反应方程式为

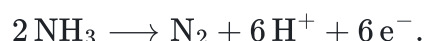


计入试剂中的反离子，可得



在热氨水消解过程中，银(II) 被还原为银(I)，过二硫酸根被还原为硫酸根，吡啶被置换。若以氨氧化为氮气作为消解途径，则每个化学式单位接受三个电子：银接受一个，过二硫酸根接受两个。

氨氧化的半反应为



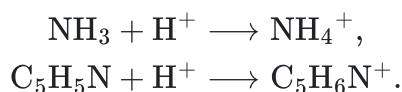
对于两个化学式单位，该反应恰好提供所需的六个电子。额外的氨与银(I) 配位，并接受释放的质子。合并后的方程式为



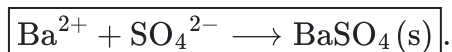
酸化时，质子化使氨从银配合物中脱离，氯离子使银(I) 沉淀：



此外还发生以下酸碱反应



最后，加入氯化钡使硫酸根沉淀：



这些方程式解释了为什么分析所得沉淀对应于 Z 的每个化学式单位中一个银原子和两个硫原子的含量。

所用物种的名称和 SMILES

对于离子固体，下列以点分隔的 SMILES 指定的是离子化学式单位，而不是扩展的晶体结构。SMILES 不编码磁性自旋态。配位箭头表示由给体指向金属的配位关系。

物种或名称	SMILES
银(I)、银(II) 和银(III) 离子	[Ag+], [Ag+2], [Ag+3]
铜(II) 离子	[Cu+2]
氧离子	[O-2]
带一个单位负电荷的氧原子阴离子, O ⁻	[O-]
质子、氯离子	[H+], [Cl-]
钾离子、钡离子	[K+], [Ba+2]
A, 氧化银(I,III)	[Ag+] . [Ag+3] . [O-2] . [O-2]
假想的氧化银(II)	[Ag+2] . [O-2]
氧化铜(II)	[Cu+2] . [O-2]
硫酸根离子	[O-]S(=O)(=O)[O-]

物种或名称	SMILES
过二硫酸根离子	<chem>[O-]S(=O)(=O)OOS(=O)(=O)[O-]</chem>
高氯酸根离子	<chem>[O-]Cl(=O)(=O)=O</chem>
硝酸根离子	<chem>[O-][N+](=O)[O-]</chem>
B, 高氯酸银(II)	<chem>[Ag+2].[O-]Cl(=O)(=O)=O.[O-]Cl(=O)(=O)=O</chem>
C, 高氯酸银(I)	<chem>[Ag+].[O-]Cl(=O)(=O)=O</chem>
D, 氯化银(I)	<chem>[Ag+].[Cl-]</chem>
E, 硫酸钡	<chem>[Ba+2].[O-]S(=O)(=O)[O-]</chem>
硝酸银	<chem>[Ag+].[O-][N+](=O)[O-]</chem>
过二硫酸钾	<chem>[K+].[K+].[O-]S(=O)(=O)OOS(=O)(=O)[O-]</chem>
硝酸钾	<chem>[K+].[O-][N+](=O)[O-]</chem>
硫酸钾	<chem>[K+].[K+].[O-]S(=O)(=O)[O-]</chem>
氯化钡	<chem>[Ba+2].[Cl-].[Cl-]</chem>
吡啶	<chem>n1cccc1</chem>
吡啶鎓离子	<chem>[nH+]1cccc1</chem>
氨、铵离子	<chem>N, [NH4+]</chem>
二氨合银(I) 离子	<chem>N->[Ag+]<-N</chem>
水	<chem>O</chem>
氧气	<chem>O=O</chem>
氮气	<chem>N#N</chem>
高氯酸	<chem>OCl(=O)(=O)=O</chem>
氯化氢	<chem>Cl</chem>

二氨合银(I) 离子具有直线形 $N-Ag-N$ 配位结构。同样，A 中指定的直线形和平面正方形几何构型也必须在其离子 SMILES 之外用文字说明。

解答已与官方解答核对。

题目 4：蔡斯盐

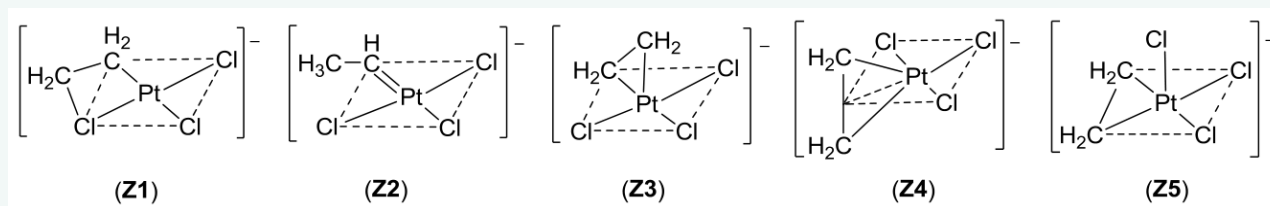
蔡斯盐 (Zeise's salt) $K[PtCl_3C_2H_4]$ 是最早被报道的有机金属化合物之一。哥本哈根大学教授 W. C. Zeise 于 1827 年将 $PtCl_4$ 与沸腾的乙醇反应，再加入氯化钾，制得了这一化合物（方法 1）。将 $K_2[PtCl_6]$ 与乙醇的混合物加热回流，也可制得这一化合物（方法 2）。市售蔡斯盐通常由 $K_2[PtCl_4]$ 与乙烯制备（方法 3）。

4.1 写出上述各制备方法的配平反应方程式。已知在方法 1 和方法 2 中，每生成 1 摩尔蔡斯盐需消耗 2 摩尔乙醇。

4.2 阴离子 $[PtCl_3C_2H_4]^-$ 的质谱显示出一组质量数为 325–337 *au*、强度各异的峰。利用下表给出的数据，计算由各元素天然丰度最高的同位素组成的阴离子的质量数。

同位素	$^{192}_{78}\text{Pt}$	$^{194}_{78}\text{Pt}$	$^{195}_{78}\text{Pt}$	$^{196}_{78}\text{Pt}$	$^{198}_{78}\text{Pt}$	$^{35}_{17}\text{Cl}$	$^{37}_{17}\text{Cl}$	$^{12}_6\text{C}$	$^{13}_6\text{C}$	^1_1H
天然丰度, %	0.8	32.9	33.8	25.3	7.2	75.8	24.2	98.9	1.1	99.99

早期曾为蔡斯盐阴离子提出以下几种结构：



在结构 **Z1**、**Z2** 和 **Z5** 中，两个碳原子均位于虚线正方形所在的平面内。

[你应假定这些结构不会发生使两个或更多位点相互交换的任何流变过程。]

通过核磁共振 (NMR) 光谱，蔡斯盐的结构被确定为 **Z4**。

4.3 对于结构 **Z1** – **Z5**，在下表中指出不同环境中各有多少个氢原子、氢原子共有多少种不同的环境，以及碳原子共有多少种不同的环境。

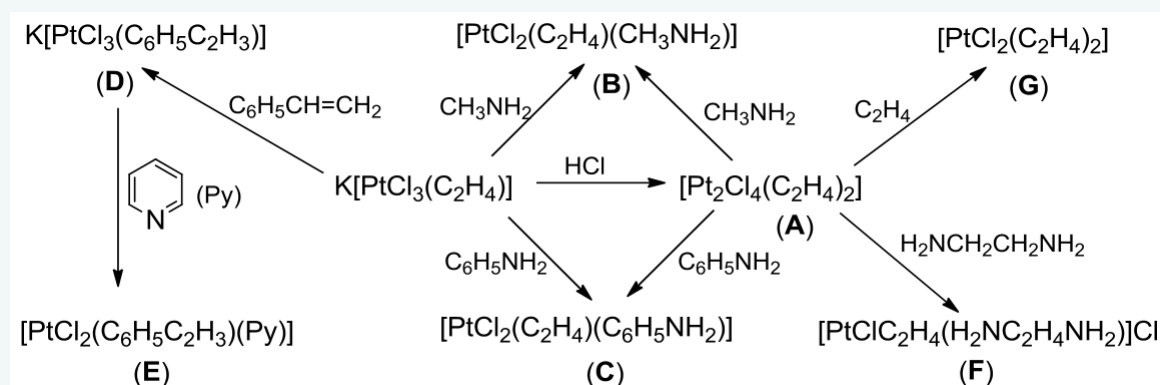
结构	氢原子的不同环境数	碳原子的不同环境数
Z1		
Z2		
Z3		
Z4		
Z5		

对于平面正方形铂(II)配合物的取代反应，可根据配体促进其自身反位上的配体被取代的倾向（反位效应），将配体按如下顺序排列：

$\text{CO}, \text{CN}^-, \text{C}_2\text{H}_4 > \text{PR}_3, \text{H}^- > \text{CH}_3^-, \text{C}_6\text{H}_5^-, \text{I}^-, \text{SCN}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{Py} > \text{NH}_3 > \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$

在上述序列中，左侧配体的反位效应比右侧配体更强。

蔡斯盐及配合物 $[\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ 的一些反应如下所示。



4.4 画出 **A** 的结构。已知该配合物分子具有对称中心，不含 Pt–Pt 键，也不含桥联烯烃。

4.5 画出 **B**、**C**、**D**、**E**、**F** 和 **G** 的结构。

4.6 从下列选项选择一个或多个（例如，i 和 ii），指出生成 **D** 和 **F** 的驱动力：

- i) 生成气体,
- ii) 生成液体,
- iii) 反位效应,
- iv) 螯合效应。

题目译自官方英文原文。

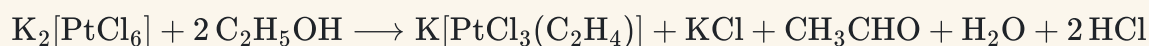
答案

• 4.1

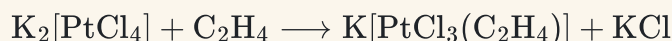
方法 1:



方法 2:



方法 3:



- 4.2 所选同位素为 ^{195}Pt 、 ^{35}Cl 、 ^{12}C 和 ^1H 。质量数为 328, 对应的标称质量为 328 u。

• 4.3

结构	H 的环境数	每种环境中的 H 原子数	C 的环境数
Z1	2	2 + 2	2
Z2	2	3 + 1	2
Z3	2	2 + 2	2
Z4	1	4	1
Z5	2	2 + 2	1

- 4.4 A 为蔡斯二聚体, $[\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$: 两个桥联氯配体连接两个 Pt 原子。每个 Pt 还连接一个端位氯配体和一个端位 η^2 -乙烯配体。分子的两个部分通过反演操作相互对应; 不存在 Pt-Pt 键。
- 4.5 所有 Pt 中心的四个配体位点均呈平面正方形排列。每个烯烃均通过其双键以 η^2 方式配位。

产物	化学式	所需排列方式
B	$[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CH}_3\text{NH}_2)]$	甲胺与乙烯互为反位; 两个氯配体互为反位
C	$[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)]$	苯胺与乙烯互为反位; 两个氯配体互为反位
D	$\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2)]$	苯乙烯占据蔡斯盐中的烯烃位点
E	$[\text{PtCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{Py})]$	吡啶与苯乙烯互为反位; 两个氯配体互为反位
F	$[\text{PtCl}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)]\text{Cl}$	两个 N 配位原子互为顺位; 乙烯与配位氯互为顺位
G	$[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$	两个乙烯互为反位; 两个氯配体互为反位

名称和 SMILES 在下文的结构说明中给出。

- 4.6 D: 仅 i。F: iii 和 iv。

解答

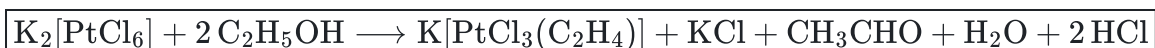
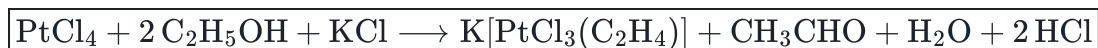
下文的配位 SMILES 使用配位键扩展符号 $\rightarrow$ 或 $\leftarrow$ 。两条从碳指向 Pt 的配位键表示一个 η^2 -烯烃，它占据一个配体位点。由于这些字符串不编码配位几何构型，所需的构型用文字说明。无机化合物的化学式单元 SMILES 不指定其晶体结构。

4.1 — 蔡斯盐的制备

在方法 1 和方法 2 中，铂由 +4 氧化态还原为 +2 氧化态。消耗的两个乙醇分子中：

- 一个被氧化为乙醛，为该还原过程提供所需的两个电子。
- 一个通过脱水生成乙烯。

因此，配平的总反应方程式为：



每个方程式中，每生成一个蔡斯盐化学式单元，恰好消耗两个乙醇分子。例如，乙醇中的十二个氢原子分别成为配位乙烯中的四个、乙醛中的四个、水中的两个以及氯化氢中的两个。

方法 3 是不改变铂氧化态的配体取代反应：乙烯取代一个配位氯。



这些方程式中涉及的物种如下：

物种	名称	SMILES
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	乙醇	<chem>CCO</chem>
C_2H_4	乙烯	<chem>C=C</chem>
CH_3CHO	乙醛	<chem>CC=O</chem>
H_2O	水	<chem>O</chem>
HCl	氯化氢	<chem>Cl</chem>
KCl	氯化钾	<chem>[K+].[Cl-]</chem>
PtCl_4	氯化铂(IV)	<chem>[Cl-]>[Pt+4](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-]</chem>
$\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$	六氯合铂(IV)酸钾	<chem>[K+].[K+].[Cl-]>[Pt+4](<-[Cl-])(<-[Cl-])(<-[Cl-])(<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-]</chem>
$\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$	四氯合铂(II)酸钾	<chem>[K+].[K+].[Cl-]>[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-]</chem>
$\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$	三氯(η^2 -乙烯)合铂(II)酸钾，蔡斯盐	<chem>[K+].Cl=C->[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])(<-[Cl-])<-1</chem>

4.2 — 同位素质量数

选取每种元素丰度最高的同位素，而不是使用按丰度加权的原子质量：

元素	所选同位素	给定丰度
Pt	^{195}Pt	33.8%

元素	所选同位素	给定丰度
Cl	³⁵ Cl	75.8%
C	¹² C	98.9%
H	¹ H	99.99%

质量数之和为

$$A = 195 + 3(35) + 2(12) + 4(1) = \boxed{328}.$$

质量数是无量纲的；对应的离子标称质量为 328 u。仅凭质量数无法计算精确的同位素质量。

所选的三氯(η^2 -乙烯)合铂(II)酸根同位素体阴离子具有如下明确标注同位素的 SMILES:

[1H][12C]1([1H])=[12C]([1H])([1H])>[195Pt+2](<-[35Cl-])(<-[35Cl-])(<-[35Cl-])<-1

4.3 — NMR 环境

应计数化学上不同的环境，而不是自旋-自旋耦合产生的各条谱线。在通常的非手性 NMR 环境中，由对称操作关联的原子核具有相同的化学位移。

为便于参考，下面给出各假设结构的连接关系说明。在 Z1-Z3 和 Z5 的共价键 SMILES 中，Pt 的形式电荷仅用于 SMILES 的形式记账，并不表示其氧化态。

结构	名称或结构说明	SMILES
Z1	假设的二氯(2-氯乙基)合铂酸根阴离子，通过碳和氯形成螯合	<chem>ClCCl->[Pt-]1(Cl)Cl</chem>
Z2	假设的三氯(亚乙基)合铂阴离子，含有一个 $Pt=CHCH_3$ 基团	<chem>CC=[Pt-](Cl)(Cl)Cl</chem>
Z3	假设的三氯(乙烷-1,2-二基)合铂酸根阴离子；为铂杂环丙烷，其中一个碳位于底面位置，另一个位于顶点位置	<chem>ClC[Pt-]1(Cl)(Cl)Cl</chem>
Z4	三氯(η^2 -乙烯)合铂(II)酸根，即蔡斯盐阴离子	<chem>Cl=C->[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])(<-[Cl-])<-1</chem>
Z5	假设的三氯(乙烷-1,2-二基)合铂酸根阴离子；两个碳均位于底面位置，一个氯配体位于顶点位置	<chem>ClC[Pt-]1(Cl)(Cl)Cl</chem>

Z3 与 Z5 的区别在于几何构型，因此它们相同的连接关系 SMILES 无法体现这一区别。

- **Z1:** 两个碳的连接关系不同：一个直接与 Pt 成键，另一个与参与配位的氯成键。因此，它们形成**两种碳环境**。以重原子骨架所在平面进行反射，会交换每个亚甲基上的两个氢，从而得到**两种氢环境**，2 + 2。
- **Z2:** 甲基碳与连接 Pt 的次甲基碳不同。甲基上的氢构成通常的三个等价质子组，而次甲基上的氢与它们不同。因此，有**两种氢环境**，3 + 1，以及**两种碳环境**。此处采用通常的甲基平均化处理；不同的配位位点并未相互交换。
- **Z3:** 一个碳占据底面位置，另一个占据顶点位置，因此两个碳不等价。通过 Pt 和两个碳的镜面会交换每个碳上的两个氢。因此，有**两种氢环境**，2 + 2，以及**两种碳环境**。
- **Z4:** 乙烯的 C-C 轴垂直于正方形配位平面。对称操作既可交换两个碳，也可交换每个碳上的两个氢。因此，**四个氢全部等价**，且**两个碳等价**。
- **Z5:** 一个对称面可交换两个碳的位置，因此只有一种**碳环境**。然而，顶点位置的氯配体使底面两侧有所区别。位于相对两侧的氢不等价，从而得到**两种氢环境**，2 + 2。

因此：

结构	H 的环境数	每种环境中的 H 原子数	C 的环境数
Z1	2	2 + 2	2
Z2	2	3 + 1	2
Z3	2	2 + 2	2
Z4	1	4	1
Z5	2	2 + 2	1

4.4 — A 的结构

每个平面正方形 Pt 中心均有一个乙烯配体，因此还需要与三个氯配体连接。两个 Pt 中心总共需要六处 Pt—Cl 连接，但 A 仅含四个氯原子。

设桥联氯配体数为 b ，端位氯配体数为 t 。则

$$b + t = 4, \quad 2b + t = 6,$$

所以

$$b = 2, \quad t = 2.$$

因此，A 为二- μ -氯-双[氯(η^2 -乙烯)合铂(II)]，通常称为蔡斯二聚体。

SMILES:

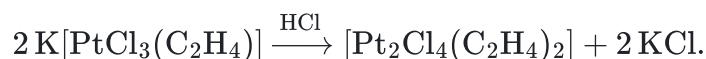
Cl=C->[Pt+2]2<-1(<-[Cl-])<-[Cl-]->[Pt+2]3(<-[Cl-])(<-C=C->3)<-[Cl-]->2

准确的绘图步骤如下：

1. 画一个四元环，其顶点依次为 Pt_1 、桥联 Cl_a 、 Pt_2 和桥联 Cl_b 。
2. 在每个 Pt 上连接一个端位氯配体和一个端位 η^2 -乙烯配体。
3. 在 Pt_1 处，将乙烯置于 Cl_a 的反位，将端位氯配体置于 Cl_b 的反位。
4. 在 Pt_2 处，将乙烯置于 Cl_b 的反位，将端位氯配体置于 Cl_a 的反位。

此时，环中心即为反演中心。两个乙烯均为端位配体，并通过反演操作相互对应，两个端位氯配体也是如此。**不要画 Pt—Pt 键。**

配平后的净生成反应为



这里的 HCl 是题目给定的反应条件，在净反应方程式中并不被消耗。

4.5 — B—G 的结构

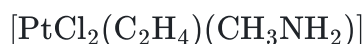
乙烯的反位效应比氯配体更强。因此，取代反应优先发生在**乙烯反位**的氯配体位点。在 A 中，这对应一条桥联 Pt—Cl 键；该键断裂后，进入的配体便可占据这一位点。

进入的分子配体如下：

配体	名称	SMILES
CH_3NH_2	甲胺	CN
$C_6H_5NH_2$	苯胺	Nc1ccccc1
$C_6H_5CH=CH_2$	苯乙烯，又称乙烯基苯	C=Cc1ccccc1

配体	名称	SMILES
Py, C ₅ H ₅ N	吡啶	n1cccccl
H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂	乙烷-1,2-二胺, 又称乙二胺	NCCN

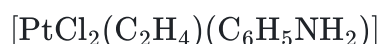
B — 反式-二氯(η^2 -乙烯)(甲胺)合铂(II)



SMILES: CN->[Pt+2]1(<-[Cl-])(<-[Cl-])<-C=C->1

画出甲胺通过 N 配位, 并位于乙烯的反位。两个氯配体占据其余两个互为反位的位点。

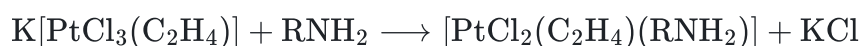
C — 反式-二氯(η^2 -乙烯)(苯胺)合铂(II)



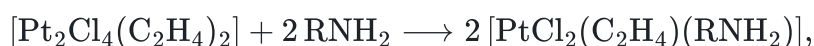
SMILES: c1ccccclN->[Pt+2]2(<-[Cl-])(<-[Cl-])<-C=C->2

画出苯胺通过其氨基 N 配位, 并位于乙烯的反位, 两个氯配体互为反位。

B 和 C 的两种制备途径均可用以下配平方程式表示:

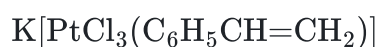


以及



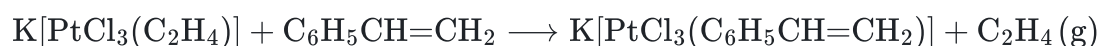
其中, $R = \text{CH}_3$ 时生成 B, $R = \text{C}_6\text{H}_5$ 时生成 C。

D — 三氯(η^2 -苯乙烯)合铂(II)酸钾

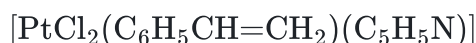


SMILES: [K+].c1ccccclC2=C->[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])(<-[Cl-])<-2

将蔡斯盐中的乙烯替换为苯乙烯, 苯乙烯通过其乙烯基双键的两个碳配位。苯环不是参与配位的基团。其余三个配体位点仍由氯配体占据。

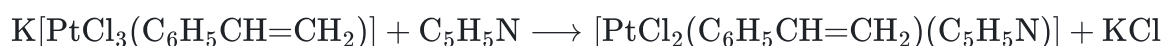


E — 反式-二氯(吡啶)(η^2 -苯乙烯)合铂(II)



SMILES: c1ccccclC2=C->[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-n3cccc3

吡啶通过 N 在苯乙烯反位的氯配体位置配位。剩余的两个氯配体互为反位。



F — 氯化氯(η^2 -乙烯)(乙烷-1,2-二胺- $\kappa^2\text{N}, \text{N}'$)合铂(II)



SMILES: [Cl-].Cl=C->[Pt+2]2<-1(<-[Cl-])<-NCCN->2

画出一个乙二胺的两个氮原子均与 Pt 上相邻的位点配位, 形成五元 Pt-N-C-C-N 螯合环。乙烯和配位氯占据另外两个相邻的位点。

因此:

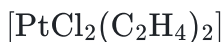
- 一个 N 配位原子位于乙烯的反位。
- 另一个 N 配位原子位于配位氯的反位。

- 配离子带有 +1 电荷，外界有一个氯离子作为抗衡离子。

配平后的反应为

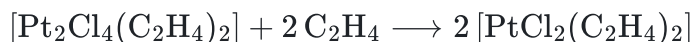


G — 反式-二氯双(η^2 -乙烯)合铂(II)



SMILES: C1=C->[Pt+2]2<-1(<-[Cl-])(<-[Cl-])<-C=C->2

进入的乙烯取代了原有乙烯反位上的桥联氯连接。因此，两个乙烯配体互为反位，两个氯配体也互为反位。



4.6 — 驱动力

D 的生成：仅 i — 生成气体。

苯乙烯取代配位乙烯，释放出 $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ 。乙烯从反应混合物中逸出，有利于 D 的生成。因此，对于这一烯烃交换反应，只有 i 适用。

F 的生成：iii 和 iv — 反位效应与螯合效应。

配位乙烯较强的反位效应促进了其反位 Pt-Cl 桥键的断裂。乙二胺的一个氮在该位置配位。随后，第二个氮在相邻位点配位，取代另一处氯配体连接，闭合成五元螯合环。

因此，反位效应决定取代的方向，而螯合效应有利于同一配体的两个 N 配位原子均参与配位。按照本题的含义，iii 和 iv 均适用。

结果已与主办方公布的官方答案核对。

题目 5：水中的酸碱平衡

溶液 (X) 含有两种一元弱酸（即具有一个酸性质子的酸）：HA，其酸解离常数为 $K_{\text{HA}} = 1.74 \times 10^{-7}$ ；以及 HB，其酸解离常数为 $K_{\text{HB}} = 1.34 \times 10^{-7}$ 。溶液 X 的 pH 为 3.75。

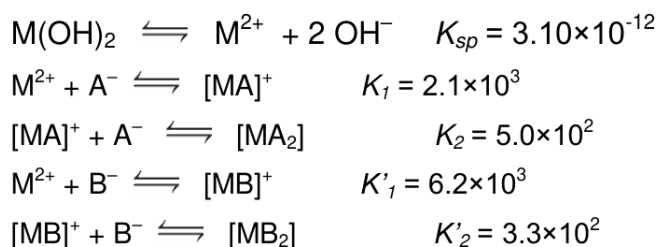
5.1 滴定 100 cm^3 溶液 X 至完全中和，需要 100 cm^3 的 NaOH 溶液（ $c = 0.220 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ）。计算溶液 X 中每种酸的初始（总）浓度（ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ）。

在适当之处采用合理的近似。[298 K 时， $K_w = 1.00 \times 10^{-14}$]

5.2 计算溶液 Y 的 pH，其中 NaA 的初始浓度为 $6.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，NaB 的初始浓度为 $4.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

5.3 向溶液 X 中加入大量蒸馏水，得到极稀（无限稀释）的溶液，其中各酸的总浓度均接近零。计算该稀溶液中每种酸的解离百分率。

5.4. 向溶液 Y 中加入缓冲溶液，使 pH 维持在 10.0。假设所得溶液 Z 的体积不变。考虑到阴离子 A^- 和 B^- 可与 M^{2+} 形成配合物，计算物质 $\text{M}(\text{OH})_2$ 在 Z 中的溶解度（以 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 为单位）：



题目译自官方英文原文。

答案

- 5.1: 利用完整的平衡关系和守恒方程,

$$C_{\text{HA}} \approx 5.42 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}, \quad C_{\text{HB}} \approx 1.66 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}.$$

采用题目允许的弱解离近似, 分别得到 5.36×10^{-2} 和 $1.66 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ 。

- 5.2: $\text{pH} = 9.90$ 。
- 5.3: $\text{HA} : 63.5\%, \quad \text{HB} : 57.3\%$ 。
- 5.4: $s(\text{M(OH)}_2) \approx 5.1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ 。

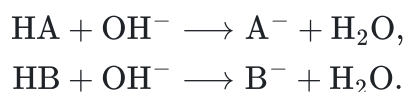
解答

题目仅用通用符号表示这些酸、共轭碱、盐和金属配合物, 无法据此推断其具体化学身份、唯一的 SMILES 表示或配位几何构型。下文所用且已明确具体身份的物种为水 O 、水合氢离子 $[\text{OH}_3^+]$ 、氢氧根离子 $[\text{OH}^-]$ 、钠离子 $[\text{Na}^+]$ 和氢氧化钠 $[\text{Na}^+][\text{OH}^-]$ 。

记 $K_A = K_{\text{HA}}$ 、 $K_B = K_{\text{HB}}$, 并令 $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$ 。

5.1 — 初始总浓度

两种酸均为一元酸, 因此其中和反应为



因此, 所需氢氧根离子的物质的量等于两种酸的物质的量之和:

$$n_{\text{酸}} = (0.100 \text{ dm}^3)(0.220 \text{ mol dm}^{-3}) = 0.0220 \text{ mol}.$$

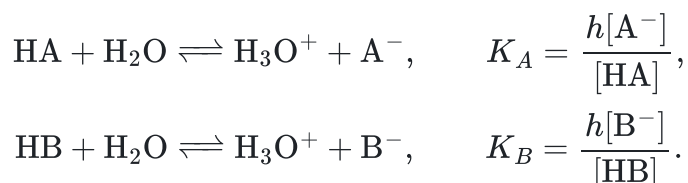
定义分析浓度

$$C_A = [\text{HA}] + [\text{A}^-], \quad C_B = [\text{HB}] + [\text{B}^-].$$

由于原始样品体积为 0.100 dm^3 ,

$$C_A + C_B = 0.220 \text{ mol dm}^{-3}. \quad (1)$$

酸的解离平衡为



由给定的 pH 可得

$$h = 10^{-3.75} = 1.77828 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

将每种酸的解离平衡与相应的物料守恒方程联立, 得

$$[A^-] = \frac{K_A C_A}{h + K_A}, \quad [B^-] = \frac{K_B C_B}{h + K_B}.$$

由电中性条件可得

$$h = [A^-] + [B^-] + [OH^-],$$

因此

$$h - \frac{K_w}{h} = \frac{K_A C_A}{h + K_A} + \frac{K_B C_B}{h + K_B}. \quad (2)$$

联立求解式 (1) 和式 (2), 得

$$C_A = 0.0542179 \text{ mol dm}^{-3}, \quad C_B = 0.1657821 \text{ mol dm}^{-3}.$$

因此,

$$\boxed{C_{HA} \approx 5.42 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}},$$
$$\boxed{C_{HB} \approx 1.66 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}}.$$

采用题目允许的近似时, 由于 $h \gg K_A, K_B$, 每种酸均仅有少量解离, 且氢氧根离子的浓度可以忽略。于是式 (2) 变为

$$h^2 \approx K_A C_A + K_B C_B.$$

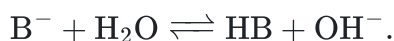
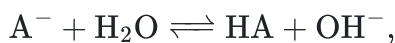
利用 $C_B = 0.220 - C_A$, 得

$$C_A \approx \frac{10^{-7.50} - (1.34 \times 10^{-7})(0.220)}{1.74 \times 10^{-7} - 1.34 \times 10^{-7}} = 0.0535694 \text{ mol dm}^{-3},$$
$$C_B \approx 0.166431 \text{ mol dm}^{-3}.$$

由于两种酸的解离常数接近, 近似计算与完整计算之间的微小差异被放大。

5.2 — 溶液 Y 的 pH

这些阴离子发生碱性水解:



它们的碱解离常数为

$$K_{b,A} = \frac{K_w}{K_A} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{1.74 \times 10^{-7}} = 5.7471 \times 10^{-8},$$
$$K_{b,B} = \frac{K_w}{K_B} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{1.34 \times 10^{-7}} = 7.4627 \times 10^{-8}.$$

令 $x = [OH^-]$ 。由于水解程度很小,

$$[A^-] \approx 0.0600 \text{ mol dm}^{-3}, \quad [B^-] \approx 0.0400 \text{ mol dm}^{-3}.$$

两个水解反应中的氢氧根离子浓度相同:

$$[HA] \approx \frac{K_{b,A}(0.0600)}{x}, \quad [HB] \approx \frac{K_{b,B}(0.0400)}{x}.$$

由物料守恒和电荷守恒可得

$$x = [\text{HA}] + [\text{HB}] + h \approx [\text{HA}] + [\text{HB}],$$

所以

$$x^2 \approx K_{b,A}(0.0600) + K_{b,B}(0.0400).$$

因此,

$$x = \sqrt{(5.7471 \times 10^{-8})(0.0600) + (7.4627 \times 10^{-8})(0.0400)} = 8.0208 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

于是,

$$\text{pOH} = 4.0958, \quad \text{pH} = 14.0000 - 4.0958 = 9.9042,$$

$$\boxed{\text{pH} = 9.90}.$$

两种阴离子被质子化的比例均小于 0.1%, 说明上述近似成立。

5.3 — 无限稀释时的解离

水发生自偶电离:



当两种酸的浓度均趋于零时, 它们对电荷平衡的贡献也趋于零。因此,

$$h \longrightarrow \sqrt{K_w} = 1.00 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

对于任一种酸, 其解离分数为

$$\alpha = \frac{[\text{共轭碱}]}{[\text{酸}] + [\text{共轭碱}]} = \frac{K_a}{K_a + h}.$$

因此,

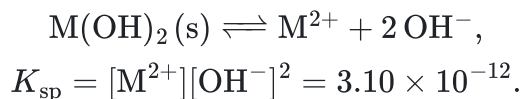
$$100\alpha_A = 100 \frac{1.74 \times 10^{-7}}{1.74 \times 10^{-7} + 1.00 \times 10^{-7}} = \boxed{63.5\%},$$

$$100\alpha_B = 100 \frac{1.34 \times 10^{-7}}{1.34 \times 10^{-7} + 1.00 \times 10^{-7}} = \boxed{57.3\%}.$$

这两个极限百分率均不是 100%, 因为水使水合氢离子的浓度维持在非零值, 且该浓度与给定的酸解离常数相当。

5.4 — 缓冲溶液 Z 中的溶解度

溶解平衡为



当 pH 维持在 10.0 时,

$$h = 1.00 \times 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}, \quad [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{h} = 1.00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

因此, 游离金属离子的浓度固定为:

$$m = [\text{M}^{2+}] = \frac{3.10 \times 10^{-12}}{(1.00 \times 10^{-4})^2} = 3.10 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}. \quad (3)$$

配合物的形成平衡为

反应	逐级形成常数
$M^{2+} + A^- \rightleftharpoons [MA]^+$	$K_1 = 2.1 \times 10^3$
$[MA]^+ + A^- \rightleftharpoons [MA_2]$	$K_2 = 5.0 \times 10^2$
$M^{2+} + B^- \rightleftharpoons [MB]^+$	$K'_1 = 6.2 \times 10^3$
$[MB]^+ + B^- \rightleftharpoons [MB_2]$	$K'_2 = 3.3 \times 10^2$

令 $a = [A^-]$, $b = [B^-]$ 。则

$$\begin{aligned} [[MA]^+] &= K_1 m a, & [[MA_2]] &= K_1 K_2 m a^2, \\ [[MB]^+] &= K'_1 m b, & [[MB_2]] &= K'_1 K'_2 m b^2. \end{aligned}$$

配合物的形成消耗了相当数量的两种配体，因此必须由各自的物料守恒方程求出其游离浓度。在体积不变的条件，

$$\begin{aligned} 0.0600 &= a + [HA] + [[MA]^+] + 2[[MA_2]], \\ 0.0400 &= b + [HB] + [[MB]^+] + 2[[MB_2]]. \end{aligned}$$

系数 2 表示每个中性配合物中含有两个配体。由于

$$[HA] = \frac{h}{K_A} a, \quad [HB] = \frac{h}{K_B} b,$$

守恒方程变为

$$\begin{aligned} 2K_1 K_2 m a^2 + \left(1 + \frac{h}{K_A} + K_1 m\right) a &= 0.0600, \\ 2K'_1 K'_2 m b^2 + \left(1 + \frac{h}{K_B} + K'_1 m\right) b &= 0.0400. \end{aligned}$$

以 mol dm^{-3} 为浓度单位代入数值，得

$$\begin{aligned} 651.0a^2 + 1.651575a - 0.0600 &= 0, \\ 1268.52b^2 + 2.922746b - 0.0400 &= 0. \end{aligned}$$

正根为

$$a = 8.41526 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}, \quad b = 4.58033 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

代入配合物形成关系式，得到下列溶解态含金属物种的浓度；为便于求和，保留了额外的位数。

含金属物种	浓度 (mol dm^{-3})
M^{2+}	0.000310000
$[MA]^+$	0.00547833
$[MA_2]$	0.0230508
$[MB]^+$	0.00880340
$[MB_2]$	0.0133064

每种物种均含有一个金属原子。因此，溶解度为

$$\begin{aligned} s &= [M^{2+}] + [[MA]^+] + [[MA_2]] \\ &\quad + [[MB]^+] + [[MB_2]] \\ &= 0.0509489 \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

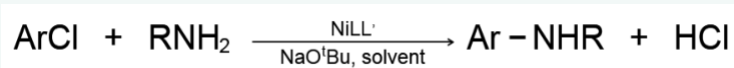
于是，

$$s(\text{M}(\text{OH})_2) \approx 5.1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

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：化学动力学

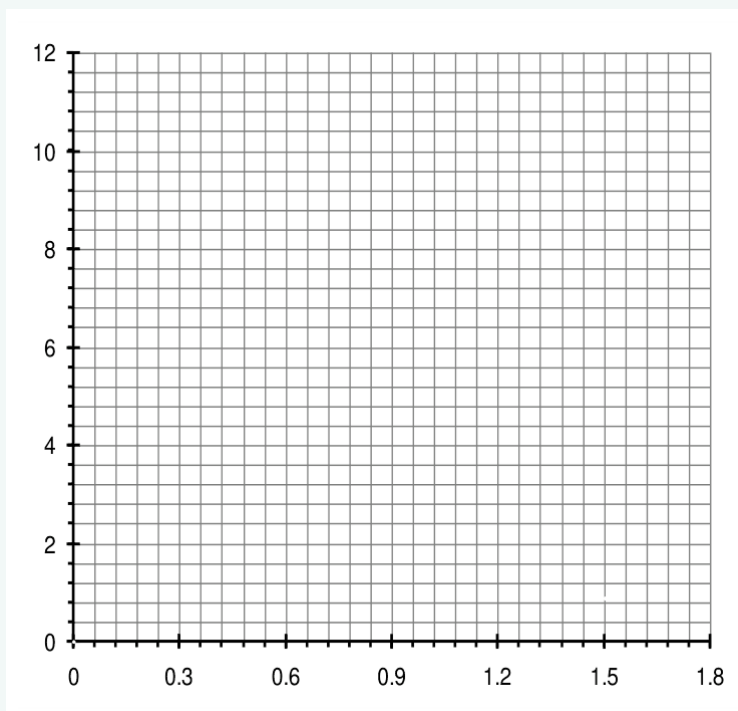
过渡金属催化的卤代芳烃胺化反应已成为合成芳胺最有效的方法之一。在碱性条件下，镍催化的氯代芳烃胺化反应的总反应为：



其中， NiLL' 为镍配合物催化剂。该反应经历多个步骤，催化剂、反应物和溶剂均可能参与其中的基元步骤。

为确定反应对各反应物的反应级数，在其他所有试剂均大量过量的条件下，研究了反应初始速率对各试剂浓度的依赖关系。下表给出了 298 K 时的部分动力学数据。（如有需要，可使用方格纸。）

$[\text{ArCl}] \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}$	0.1	0.2	0.4	0.6
初始速率 ($\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$)	1.88×10^{-5}	4.13×10^{-5}	9.42×10^{-5}	1.50×10^{-4}

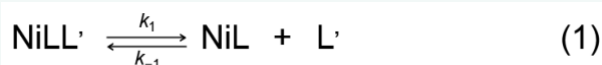


$[\text{NiLL}'] \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}$	6×10^{-3}	9×10^{-3}	1.2×10^{-2}	1.5×10^{-2}
初始速率 ($\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$)	4.12×10^{-5}	6.01×10^{-5}	7.80×10^{-5}	1.10×10^{-4}

$[\text{L}'] \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}$	0.06	0.09	0.12	0.15
初始速率 ($\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$)	5.8×10^{-5}	4.3×10^{-5}	3.4×10^{-5}	2.8×10^{-5}

6.1 假设各反应级数均为整数，确定反应对各试剂的反应级数。

为研究该反应的机理，采用 ^1H 、 ^{31}P 、 ^{19}F 和 ^{13}C 核磁共振 (NMR) 波谱法鉴定溶液中的主要过渡金属配合物，并采用反应量热法测量初始速率。中间体 $\text{NiL}(\text{Ar})\text{Cl}$ 可在室温下分离得到。总反应的前两个步骤为：在 50°C 下， NiLL' 解离出一个配体（步骤 1）；随后在室温（rt）下，氯代芳烃与 NiL 发生氧化加成（步骤 2）：



6.2 利用稳态近似，推导 $[\text{NiL}(\text{Ar})\text{Cl}]$ 生成的速率方程表达式。

总反应的后续步骤涉及胺 (RNH_2) 和 $^t\text{BuONa}$ 。为确定反应对 RNH_2 和 $^t\text{BuONa}$ 的反应级数，在其他试剂均大量过量的条件下，研究了反应初始速率对这两种试剂浓度的依赖关系。下表列出了部分结果。

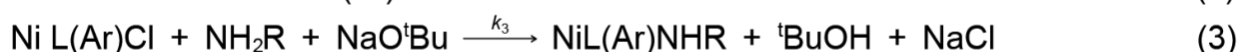
$[\text{NaO}^t\text{Bu}] \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}$	0.2	0.6	0.9	0.12
初始速率 ($\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$)	4.16×10^{-5}	4.12×10^{-5}	4.24×10^{-5}	4.20×10^{-5}

$[\text{RNH}_2] \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}$	0.3	0.6	0.9	1.2
初始速率 ($\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$)	4.12×10^{-5}	4.26×10^{-5}	4.21×10^{-5}	4.23×10^{-5}

6.3 假设各反应级数均为整数，确定反应对这两种试剂各自的反应级数。

（如有需要，可使用方格纸）

在一个催化循环中，催化剂可能以多种不同的结构形式参与反应。循环中的某一步为速率决定步骤。镍催化的卤代芳烃与胺的偶联反应的一种拟议催化循环如下：



6.4 利用稳态近似和物料衡算方程，推导上述机理的速率方程 $d[\text{ArNHR}]/dt$ ，用催化剂的初始浓度 $[\text{NiLL}']_0$ 以及浓度 $[\text{ArCl}]$ 、 $[\text{NH}_2\text{R}]$ 、 $[\text{NaO}^t\text{Bu}]$ 和 $[\text{L}']$ 表示。

6.5 假设 k_1 非常小，给出 6.4 中速率方程的简化形式。

题目译自官方英文原文。

答案

- **6.1:** 对 ArCl 为一级，对 NiLL' 为一级，对 L' 为 -1 级。
- **6.2:**

$$\frac{d[\text{NiL}(\text{Ar})\text{Cl}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{NiLL}'] [\text{ArCl}]}{k_{-1} [\text{L}'] + k_2 [\text{ArCl}]}$$

- **6.3:** 对 RNH_2 和 NaO^tBu 均为零级。

• 6.4:

$$\frac{d[\text{ArNHR}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{NiLL}']_0 [\text{ArCl}]}{k_{-1} [\text{L}'] + k_1 \left(1 + \frac{k_2 [\text{ArCl}]}{k_3 [\text{NH}_2\text{R}] [\text{NaO}^t\text{Bu}]} + \frac{k_2 [\text{ArCl}]}{k_4} \right)}$$

• 6.5: 当 k_1 足够小, 以致 $k_{-1} [\text{L}']$ 在分母中占主导时,

$$\frac{d[\text{ArNHR}]}{dt} \simeq \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{[\text{NiLL}']_0 [\text{ArCl}]}{[\text{L}']}$$

解答

基团 Ar、R、L 和 L' 未具体指定, 因此无法确定唯一的分子结构和完整的分子 SMILES。以下通配符模板用于标识下文涉及的物种。带映射标记的通配符 [*:1]、[*:2]、[*:3] 和 [*:4] 分别表示未具体指定的芳基、有机基团、配体 L 和配体 L' 片段。

物种	名称或描述	SMILES 或示意性 SMILES 模板
ArCl	氯代芳烃	[*:1]Cl
RNH ₂ , 也写作 NH ₂ R	伯胺	[*:2]N
ArNHR	N-取代芳胺	[*:1]N[*:2]
L、L'	未具体指定的配体	[*:3]、[*:4]
NiLL'	同时带有两种配体的镍催化剂	[*:3]->[Ni]<-[*:4]
NiL	配体解离后的镍配合物	[*:3]->[Ni]
NiL(Ar)Cl	带有 L 的芳基-氯配位镍中间体	[*:3]->[Ni]([*:1])Cl
NiL(Ar)NHR	带有 L 的芳基-氨基配位镍中间体	[*:3]->[Ni]([*:1])N[*:2]
NaO ^t Bu	叔丁醇钠	[Na+].[O-]C(C)(C)C
^t BuOH	叔丁醇, 即 2-甲基丙-2-醇	CC(C)(C)O
NaCl	氯化钠	[Na+].[Cl-]
HCl	氯化氢	[H]Cl

这些镍物种模板仅示意性地表示连接关系, 并不确定配体的齿数、金属的氧化态、构象或配位几何构型。单个 SMILES 也不描述反应机理中的电子转移方向。

6.1 对氯代芳烃、催化剂和游离配体的反应级数

保持其他所有浓度不变, 将初始速率写为

$$r = Kc^n.$$

对于两次测量,

$$n = \frac{\ln(r_2/r_1)}{\ln(c_2/c_1)}.$$

使用各表中的第一个和最后一个测量值可得:

改变浓度的试剂	浓度比 c_2/c_1	速率比 r_2/r_1	计算所得的 n	指定的整数级数
ArCl	6.00	7.98	1.16	+1

改变浓度的试剂	浓度比 c_2/c_1	速率比 r_2/r_1	计算所得的 n	指定的整数级数
NiLL'	2.50	2.67	1.07	+1
L'	2.50	0.483	-0.795	-1

例如,

$$n_{\text{ArCl}} = \frac{\ln[(1.50 \times 10^{-4})/(1.88 \times 10^{-5})]}{\ln(0.6/0.1)} = 1.16.$$

测量结果并不严格遵循整数幂律, 但在题目规定的整数级数假设下, 可得

$$n_{\text{ArCl}} = 1, \quad n_{\text{NiLL}'} = 1, \quad n_{\text{L}'} = -1.$$

因此, 在测量条件下,

$$r \propto \frac{[\text{NiLL}'][\text{ArCl}]}{[\text{L}']}.$$

负级数意味着加入游离配体会抑制反应。

6.2 — 前两个步骤的稳态处理

定义

$$c = [\text{NiLL}'], \quad x = [\text{NiL}], \quad a = [\text{ArCl}], \quad \ell = [\text{L}'].$$

中间体 NiL 由配体解离生成, 并通过配体重新缔合和氧化加成而消耗。因此,

$$\frac{dx}{dt} = k_1c - k_{-1}x\ell - k_2xa.$$

对 NiL 应用稳态近似,

$$0 \simeq k_1c - (k_{-1}\ell + k_2a)x,$$

因此

$$x \simeq \frac{k_1c}{k_{-1}\ell + k_2a}.$$

芳基-氯配位镍中间体的生成速率就是步骤 (2) 的速率:

$$\frac{d[\text{NiL}(\text{Ar})\text{Cl}]}{dt} = k_2xa.$$

由此可得,

$$\frac{d[\text{NiL}(\text{Ar})\text{Cl}]}{dt} = \frac{k_1k_2[\text{NiLL}'][\text{ArCl}]}{k_{-1}[\text{L}'] + k_2[\text{ArCl}]}.$$

这里, $[\text{NiLL}']$ 是该特定催化剂物种的浓度; 尚未将其替换为守恒的总镍浓度。

6.3 — 对胺和碱的反应级数

将碱的浓度在所列数值间改变时, 速率仅在 4.12×10^{-5} 至 $4.24 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ 之间变化, 变化幅度约为 3%。

同样, 将胺的浓度增至四倍, 速率仍基本不变, 约为

$$r \simeq 4.2 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

因此, 在测量范围内, 速率对这两种试剂的浓度均无明显依赖。整数反应级数为

$$n_{\text{RNH}_2} = 0, \quad n_{\text{NaO}^t\text{Bu}} = 0.$$

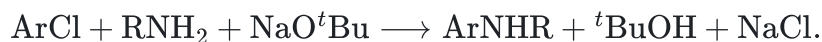
零级并不意味着这些试剂不参与反应机理；而是指在此动力学条件下，它们的浓度不控制反应速率。

6.4 — 完整催化循环的速率方程

除上述符号外，定义

$$y = [\text{NiL}(\text{Ar})\text{Cl}], \quad z = [\text{NiL}(\text{Ar})\text{NHR}], \\ n = [\text{NH}_2\text{R}], \quad b = [\text{NaO}^t\text{Bu}], \quad C_T = [\text{NiLL}']_0.$$

将步骤 (2)–(4) 相加，得到配平的净反应为



对于完整循环，三种中间体的稳态衡算方程为

$$0 \simeq \frac{dx}{dt} = k_1c - k_{-1}\ell x - k_2ax + k_4z, \\ 0 \simeq \frac{dy}{dt} = k_2ax - k_3nby, \\ 0 \simeq \frac{dz}{dt} = k_3nby - k_4z.$$

第一个方程中的 $+k_4z$ 项不可或缺：步骤 (4) 再生 NiL 。

后两个方程表明，步骤 (2)、(3) 和 (4) 的正向反应通量相等：

$$r = \frac{d[\text{ArNHR}]}{dt} = k_4z = k_3nby = k_2ax.$$

因此，

$$y = \frac{k_2a}{k_3nb} x, \quad z = \frac{k_2a}{k_4} x.$$

将 $k_4z = k_2ax$ 代入第一个稳态方程，得到

$$k_1c = k_{-1}\ell x, \quad c = \frac{k_{-1}\ell}{k_1} x.$$

每种催化剂物种均含有一个镍原子，因此由镍的守恒可得

$$C_T = c + x + y + z.$$

代入可得

$$C_T = x \left(\frac{k_{-1}\ell}{k_1} + 1 + \frac{k_2a}{k_3nb} + \frac{k_2a}{k_4} \right).$$

解出 x ，并利用 $r = k_2ax$ ，可得

$$r = \frac{k_1k_2aC_T}{k_{-1}\ell + k_1 \left(1 + \frac{k_2a}{k_3nb} + \frac{k_2a}{k_4} \right)}.$$

因此，

$$\frac{d[\text{ArNHR}]}{dt} = \frac{k_1k_2[\text{NiLL}']_0[\text{ArCl}]}{k_{-1}[\text{L}'] + k_1 \left(1 + \frac{k_2[\text{ArCl}]}{k_3[\text{NH}_2\text{R}][\text{NaO}^t\text{Bu}]} + \frac{k_2[\text{ArCl}]}{k_4} \right)}.$$

对于所写出的各基元步骤，速率常数的单位为

$$\begin{aligned} &= [k_4] = \text{s}^{-1}, \\ [k_{-1}] &= [k_2] = \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}, \\ [k_3] &= \text{dm}^6 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}. \end{aligned}$$

因此，分母中各项的单位均为 s^{-1} ，所得速率的单位为 $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$ 。

6.5 — k_1 很小时的极限

在游离配体浓度固定且非零的条件下，所需的近似条件为

$$k_1 \left(1 + \frac{k_2 a}{k_3 n b} + \frac{k_2 a}{k_4} \right) \ll k_{-1} \ell.$$

此时，6.4 中的分母简化为 $k_{-1} \ell$ ，得到

$$r \simeq \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{[\text{NiLL}']_0 [\text{ArCl}]}{[\text{L}']}.$$

在此极限下，大部分镍仍以 NiLL' 的形式存在，且

$$[\text{NiL}] \simeq \frac{k_1}{k_{-1}} \frac{[\text{NiLL}']_0}{[\text{L}']}.$$

简化后的速率方程所预测的反应级数与根据实验指定的级数完全一致：

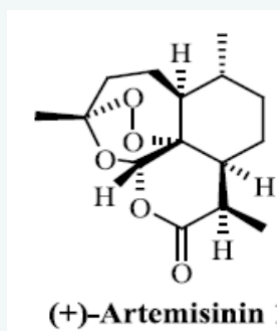
试剂	预测的反应级数
氯代芳烃	+1
总镍催化剂	+1
游离配体	-1
胺	0
叔丁醇钠	0

有效系数 $k_1 k_2 / k_{-1}$ 的单位为 s^{-1} 。

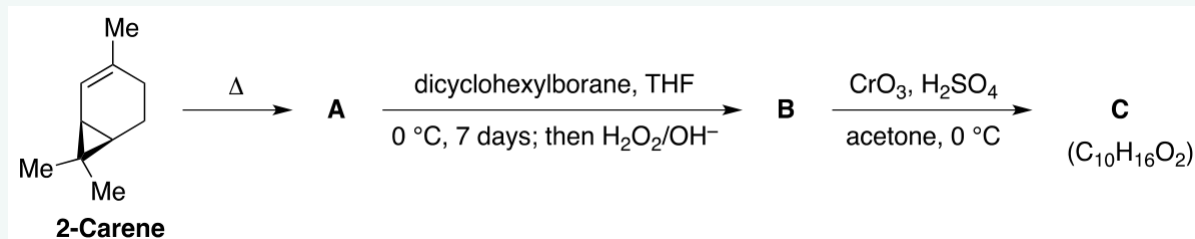
解答已与官方解答核对。

题目 7：青蒿素的合成

从黄花蒿 (*Artemisia annua* L., 青蒿, 菊科) 中分离得到的 (+)-青蒿素是一种强效抗疟药，对疟原虫属 (*Plasmodium*) 的耐药株有效。下面概述了一条合成青蒿素的简便路线。

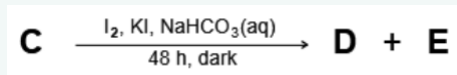


首先, (+)-2-萜烯经热解使环丙烷环断裂, 在生成的产物中包括 (1R)-(+)-反式-异柠檬烯 **A** ($C_{10}H_{16}$)。随后用二环己基硼烷对其进行区域选择性硼氢化, 以 82% 的产率得到所需的醇 **B**, 其为非对映异构体的混合物。下一步, 通过 Jones 氧化, 以 80% 的产率将 **B** 转化为相应的 γ, δ -不饱和酸 **C**。



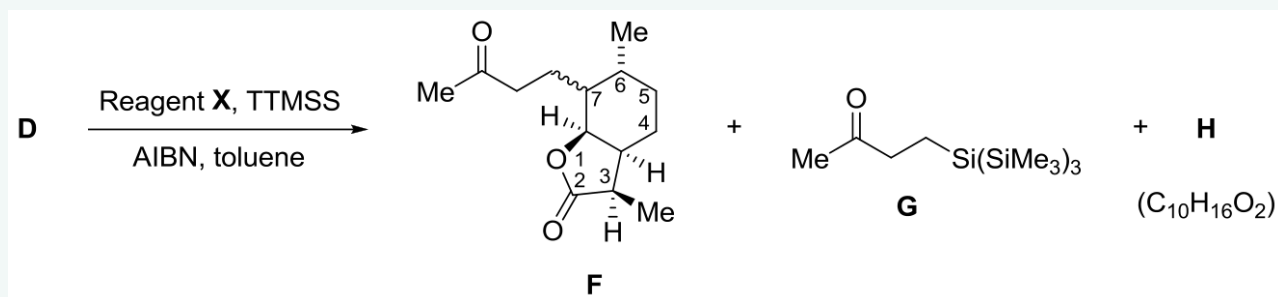
7.1 画出化合物 **A** – **C** 的结构 (包括立体化学)。

在 NaHCO_3 水溶液中, 使用 KI 、 I_2 对酸 **C** 进行碘内酯化反应, 以 70% 的产率得到互为非对映异构体的碘代内酯 **D** 和 **E** (两者仅在 C_3 处的立体化学不同)。



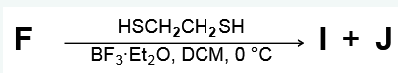
7.2 画出化合物 **D** 和 **E** 的结构 (包括立体化学)。

在甲苯中回流, 使用三(三甲基硅基)硅烷 (TTMSS) 和催化量的 AIBN (偶氮二异丁腈), 使碘代内酯 **D** 与酮 **X** 发生分子间自由基反应, 以 72% 的产率得到相应的烷基化内酯 **F**。**F** 为仅在 C_7 处立体化学不同的非对映异构体混合物, 同时还生成化合物 **G** (约 10%) 和还原产物 **H**, $C_{10}H_{16}O_2$ (<5%)。



7.3 画出化合物 **H** 和试剂 **X** 的结构 (包括立体化学)。

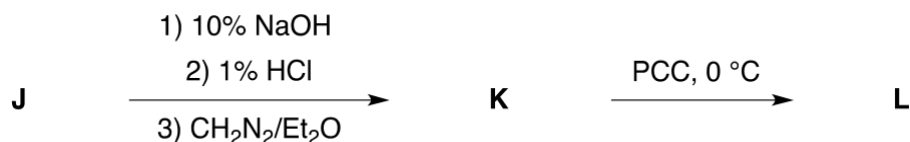
在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, **F** 的酮基在二氯甲烷 (DCM) 中与乙二硫醇和 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 反应, 以接近定量的产率 (98%) 得到两种非对映异构体: 硫缩酮内酯 **I** 和 **J**。硫缩酮化使主要异构体 **J** 易于分离, 其中硫缩酮基团与相邻的甲基位于环的相反两面。



7.4 画出化合物 **I** 和 **J** 的结构 (包括立体化学)。

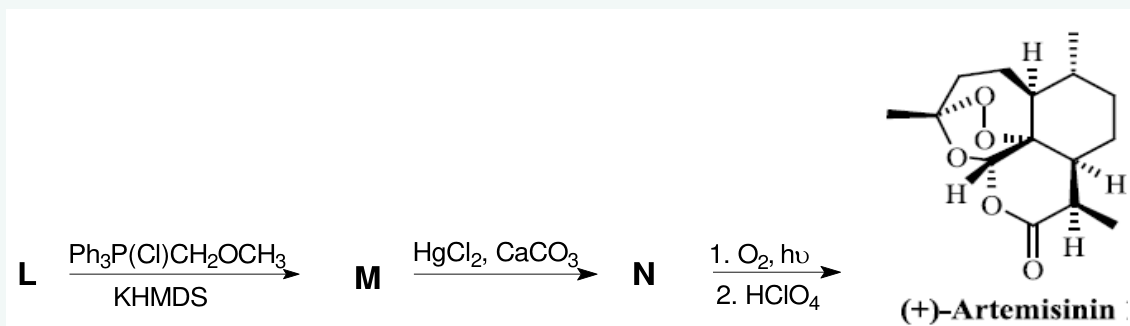
异构体 **J** 进一步经碱性水解, 再用重氮甲烷进行酯化, 以 50% 的产率得到羟基甲酯 **K**。在二氯甲烷 (DCM) 中, 以 PCC (氯铬酸吡啶鎓盐) 为氧化剂, 将羟基甲酯 **K** 转化为酮酯 **L**。

对化合物 **L** 的二维核磁共振研究表明, 与新形成的羰基相邻的两个质子彼此呈顺式关系, 并由此确认了 **L** 的结构。



7.5 画出化合物 **K** 和 **L** 的结构（包括立体化学）。

酮 **L** 与氯化甲氧基甲基三苯基磷和 KHMDS（六甲基二硅氮烷钾，一种非亲核性强碱）进行 Wittig 反应，以 45% 的产率得到所需的甲基乙烯基醚 **M**。使用 HgCl_2 、 CaCO_3 脱除硫缩酮保护基，得到关键中间体 **N**（80%）。最后，化合物 **N** 经光氧化，随后用 70 % HClO_4 进行酸性水解，转化为目标分子青蒿素。



7.6 画出化合物 **M** 和 **N** 的结构（包括立体化学）。

题目译自官方英文原文。

答案

以下内酯的名称采用 **F** 中所示的苯并呋喃编号方式。所有指定的立体中心均已编码在 SMILES 中。

• 7.1 — **A**、**B** 和 **C**

A: (1R,4R)-反式-异柠檬烯，或 (1R,4R)-*p*-薄荷-2,8-二烯。

C[C@H]1C=C[C@H](C(=C)C)CC1

B: 2-[(1R,4R)-4-甲基环己-2-烯-1-基]丙-1-醇的 (2S) 和 (2R) 异构体的混合物。

(2S): C[C@H]1C=C[C@H]([C@H](C)CO)CC1

(2R): C[C@H]1C=C[C@H]([C@@H](C)CO)CC1

C: 2-[(1R,4R)-4-甲基环己-2-烯-1-基]丙酸的 (2S) 和 (2R) 异构体的混合物。

(2S): C[C@H]1C=C[C@H]([C@H](C)C(=O)O)CC1

(2R): C[C@H]1C=C[C@H]([C@@H](C)C(=O)O)CC1

• 7.2 — **D** 和 **E**

D: (3R,3aS,6R,7R,7aR)-7-碘-3,6-二甲基六氢苯并呋喃-2(3H)-酮。

C[C@H]1[C@@H](I)[C@@H]2OC(=O)[C@H](C)[C@@H]2CC1

E: (3S,3aS,6R,7R,7aR)-7-碘-3,6-二甲基六氢苯并呋喃-2(3H)-酮。

C[C@H]1[C@@H](I)[C@@H]2OC(=O)[C@@H](C)[C@@H]2CC1

• 7.3 — H 和 X

H: (3R,3aS,6R,7aS)-3,6-二甲基六氢苯并呋喃-2(3H)-酮。

C[C@H]1C[C@@H]2OC(=O)[C@H](C)[C@@H]2CC1

X: 甲基乙烯基酮，或丁-3-烯-2-酮。

C=CC(C)=O

• 7.4 — I 和 J

I: (3R,3aS,6R,7R,7aS)-3,6-二甲基-7-[2-(2-甲基-1,3-二硫杂环戊烷-2-基)乙基]六氢苯并呋喃-2(3H)-酮。其侧链与 C_6 上的甲基呈顺式关系。

C[C@H]1[C@@H](CCC3(C)SCCS3)[C@@H]2OC(=O)[C@H](C)[C@@H]2CC1

J: (3R,3aS,6R,7S,7aS)-3,6-二甲基-7-[2-(2-甲基-1,3-二硫杂环戊烷-2-基)乙基]六氢苯并呋喃-2(3H)-酮。其侧链与 C_6 上的甲基呈反式关系。

C[C@H]1[C@H](CCC3(C)SCCS3)[C@@H]2OC(=O)[C@H](C)[C@@H]2CC1

• 7.5 — K 和 L

K: (2R)-2-[(1S,2S,3S,4R)-2-羟基-4-甲基-3-[2-(2-甲基-1,3-二硫杂环戊烷-2-基)乙基]环己基]丙酸甲酯。

C[C@H]1[C@H](CCC2(C)SCCS2)[C@H](O)[C@H]([C@@H](C)C(=O)OC)CC1

L: (2R)-2-[(1S,3S,4R)-4-甲基-3-[2-(2-甲基-1,3-二硫杂环戊烷-2-基)乙基]-2-氧代环己基]丙酸甲酯。

C[C@H]1[C@H](CCC2(C)SCCS2)C(=O)[C@H]([C@@H](C)C(=O)OC)CC1

• 7.6 — M 和 N

M: (2R)-2-[(1S,3S,4R)-2-(甲氧基亚甲基)-4-甲基-3-[2-(2-甲基-1,3-二硫杂环戊烷-2-基)乙基]环己基]丙酸甲酯。

C[C@H]1[C@H](CCC2(C)SCCS2)C(=COC)[C@H]([C@@H](C)C(=O)OC)CC1

N: (2R)-2-[(1S,3S,4R)-2-(甲氧基亚甲基)-4-甲基-3-(3-氧代丁基)环己基]丙酸甲酯。

C[C@H]1[C@H](CCC(C)=O)C(=COC)[C@H]([C@@H](C)C(=O)OC)CC1

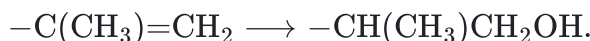
解答

7.1 — 开环、选择性硼氢化和氧化

环丙烷环开环后，形成 **A** 的 *p*-薄荷烷骨架，其中含有一个环己烯环内双键和一个异丙烯基取代基。题目指定的反式关系使环上的甲基和异丙烯基位于环的相反两面。结合给定的 $1R$ 构型，即得到上面列出的 (1R,4R) 结构。

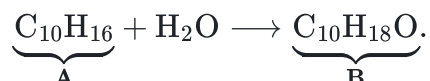
绘制 **A** 时，采用 **F** 中环己烷的取向：将甲基置于顶端并指向纸面后方，将异丙烯基置于与之相对的环境碳原子上并指向纸面前方。环内双键位于环左侧的键上，对应于后续内酯编号中的 $C_7 = C_{7a}$ 。

二环己基硼烷优先对位阻较小的末端双键进行硼氢化。硼连接到末端碳原子上，随后经氧化处理，C-B 键被 C-O 键取代，且构型保持。因此，侧链的转化为



氢和硼进行**同面**加成，但加成可以在侧链上新形成的立体中心产生两种构型中的任意一种。因此，**B** 是题目所述的两种非对映异构体的混合物；原有的环上立体中心保持不变。

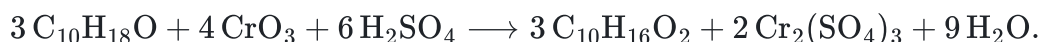
形式上的净水合反应配平式为



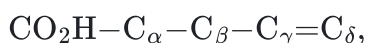
Jones 试剂将伯醇氧化为羧酸：



使用题目所给铬试剂的配平反应方程式为



由此得到 **C**，并保留侧链的两种构型。从其羧基碳向外依次编号，得到



因此，剩余的环内烯键确实属于 γ, δ -**不饱和**结构。

7.2 — 碘内酯化

羧酸根进攻经碘活化的环内双键中距离较近的碳原子。这形成一个**五元 γ -内酯**，其中氧与原来的 γ -碳成键，碘与原来的 δ -碳成键。

碘桥从相反的一面被进攻而打开，因此新形成的 C-O 键和 C-I 键呈**异面**关系。侧链已限定了分子内氧进攻所来自的一面。

采用 **F** 的取向，所需结构图应具有以下特征：

- C_6 上的甲基指向纸面后方。
- 位于 C_{3a} 和 C_{7a} 的两个桥头氢均指向纸面后方：两环为**顺式**耦合。
- C_{7a} 处的内酯 C-O 键朝向观察者。
- C_7 上的碘指向纸面后方。
- C_3 上的甲基在 **D** 中朝向观察者，在 **E** 中指向纸面后方。

随后在 **F** 中所示的 C_3 立体化学确定了 **D** 的身份。因此，**D** 是 $3R$ 异构体，**E** 是 $3S$ 异构体。

对于任一差向异构体，配平的净反应均为



7.3 — 自由基偶联和还原

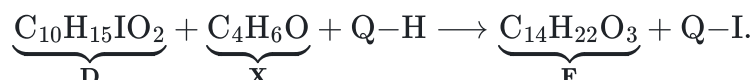
F 中所画的侧链为



它由内酯自由基加成到**甲基乙烯基酮 X** ($\text{C}=\text{CC}(\text{C})=\text{O}$) 的末端碳原子上而形成。

硅基自由基从 **D** 中夺取碘，在 C_7 处生成自由基。该自由基向 **X** 加成，在其羰基相邻位置形成自由基；随后从 TTMSS 转移一个氢原子，得到 **F**。 C_7 自由基近似呈平面结构，这解释了为何会得到该碳原子的两种构型。

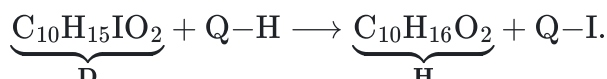
令 $Q = (\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$, 配平的偶联反应为



F 的两种形式是 (3R,3aS,6R,7aS)-3,6-二甲基-7-(3-氧代丁基)六氢苯并呋喃-2(3H)-酮的 7*R* 和 7*S* 差向异构体:

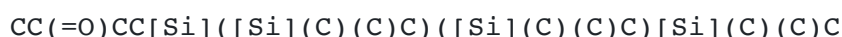
- 7*R*: C[C@H]1[C@@H](CCC(C)=O)[C@@H]2OC(=O)[C@H](C)[C@@H]2CC1
- 7*S*: C[C@H]1[C@H](CCC(C)=O)[C@@H]2OC(=O)[C@H](C)[C@@H]2CC1

若氢原子直接转移给内酯自由基, 则生成 H:



因此, H 就是将 D 中的碘替换为氢所得的化合物。碳原子 C_7 成为亚甲基, 所有其他立体中心均保持其空间构型。

副产物 G 独立地证实了 X 的结构: 它是 4-[三(三甲基硅基)硅基]丁-2-酮,



由硅烷对双键的净加成形成:

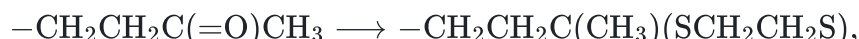


从 D 中的 7*aR* 变为 H 中的 7*aS*, 反映的是脱除碘后 CIP 优先顺序的改变, 而非该立体中心发生了构型翻转。

7.4 — 硫缩酮的形成

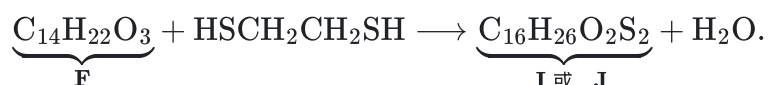
乙烷-1,2-二硫醇 (sccs) 将侧链上的酮转化为环状的 1,3-二硫杂环戊烷。羰基经路易斯酸活化后可受到硫原子的进攻, 随后闭环并失去水。

侧链的变化为



其中, 产物中的两个硫原子都与原来的同一个羰基碳成键, 从而闭合成五元环。

配平的缩合反应为



硫缩酮碳不是新的立体中心, 因为沿未取代的二硫杂环戊烷环的两条路径是等价的。因此, I 和 J 保留了 F 中已有的 C_7 差向异构关系。

题目所述的关系确定了 J:

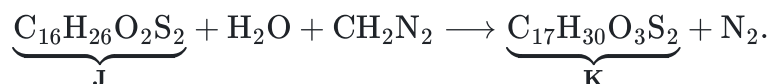
- 在 J 中, 将 C_7 处受保护的侧链画成朝向观察者, 与指向后方的 C_6 甲基位于相反的一面。
- 在 I 中, 将该侧链画成指向纸面后方, 与 C_6 甲基位于同一面。

它们分别是答案中给出的 7*S* 和 7*R* 结构。

7.5 — 内酯开环和氧化

碱性水解使内酯的**酰基—氧键**断裂。因此，反应生成羟基羧酸盐，而不会断开氧与环上手性碳原子之间的键。

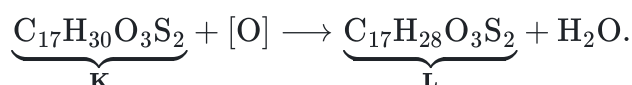
酸化后，重氮甲烷 ($C=[N^+]=[N^-]$) 将羧酸转化为其甲酯。涉及有机物的净反应配平式为



绘制 **K** 时，将 **J** 的五元内酯环打开：

- 将原 C_{7a} 处与内酯氧相连的部分替换为**朝向观察者的 OH 基团**。
- 将内酯的羰基端替换为 CO_2Me 。
- 保留相邻的带甲基侧链碳原子以及所有环上立体中心的构型。

PCC 将这个仲醇氧化为环上的酮，得到 **L**。用 $[O]$ 表示氧化剂形式上提供的一个氧原子当量，



只有带有 OH 的立体中心消失。

新羰基两侧的两个碳原子，即原来的 C_{3a} 和 C_7 ，其上的氢均指向纸面后方。因此，它们呈**顺式**关系，完全符合核磁共振观测结果的要求。无需通过差向异构化来解释这一结果。

7.6 — Wittig 反应和硫缩酮脱保护

KHMDS 从甲氧基甲基磷盐上夺取一个质子，形成**(甲氧基亚甲基)三苯基膦烷**，其电荷分离形式表示为 $CO[CH^-][P^+](c1ccccc1)(c1ccccc1)c1ccccc1$ 。

其中的碳原子进攻 **L** 环上的酮基。Wittig 反应中间体分解，使羰基氧被 $=CHOMe$ 替代，生成 **M**：



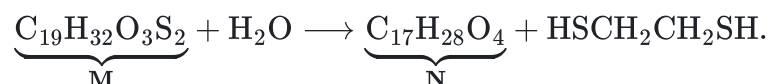
含磷产物为**三苯基氧化膦**， $O=P(c1ccccc1)(c1ccccc1)c1ccccc1$ 。

因此，绘制 **M** 时，只需将 **L** 环上的 $C=O$ 替换为环外的 $C=CH-OCH_3$ 基团。甲酯、受保护的侧链酮基以及已有的立体中心均保持 **L** 中所示的状态。

随后，在汞(II)辅助下进行脱保护，恢复侧链酮基：



由此得到 **N**。在尚未计入汞与含硫产物结合的情况下，形式上的水解反应配平式为

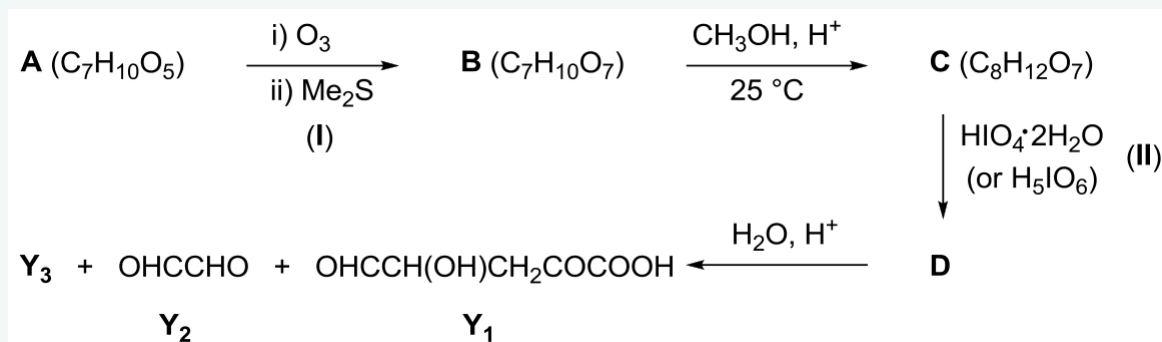


N 中保留了环外烯醇醚和甲酯，为最后的光氧化和酸处理做好了准备。

结果已与主办方公布的官方答案核对。

题目 8：八角

Illicium verum, 通常称为八角, 是一种原产于越南东北部并在当地栽培的小型常绿乔木。八角的果实用于越南传统医药。它也是赋予越南人喜爱的汤食“phở” (越南河粉) 风味的主要配料之一。从八角果实中分离得到酸 A。通过以下反应序列推导出了 A 的构造式:

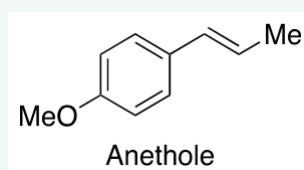


(I): 这一总过程使烯烃的 C=C 键断裂, 原双键中的每个碳原子都转而与一个氧原子形成双键。

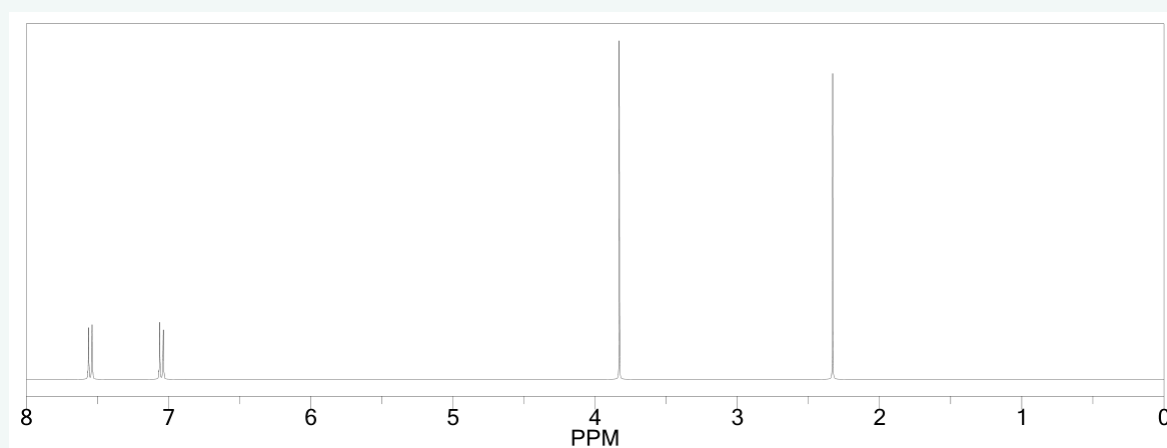
(II): 这一邻二醇的氧化断裂过程使 C(OH)–C(OH) 键断裂, 生成相应的羰基化合物。

8.1 画出化合物 Y₁ 和 Y₂ 的结构, 并据此推导出 Y₃ 以及 A, B, C, D 的结构, 已知 A 中只有一个烯氢原子。

茴香脑是八角油的主要成分之一, 是生产多种药物的廉价化学前体。



在乙酸中用亚硝酸钠处理茴香脑, 得到晶态固体 E (C₁₀H₁₀N₂O₃)。E 的红外光谱表明其不含非芳香性的 C=C 双键。E 的 ¹H 核磁共振谱如下所示。



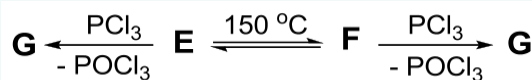
8.2 根据 ¹H 核磁共振数据, 可以得出 E 与茴香脑在结构上有什么差异? 从下列陈述中选择一项。

- i) E 含有顺式-C=C 烯键, 而茴香脑中的烯键为反式。
- ii) E 不可能含有非芳香性的 C=C 键。
- iii) E 是茴香脑与 N₂O₂ 的加成产物。

iv) **E** 是茴香脑与 N_2O_3 的加成产物。

v) **E** 不像茴香脑那样含有两个互为反式的烯氢。

在 150°C 下加热数小时，**E** 部分异构化为 **F**。在相同条件下，**F** 得到的平衡混合物与从 **E** 出发得到的完全相同。与三氯化磷一起加热时，**E** 和 **F** 均失去一个氧原子，生成化合物 **G**。化合物 **E** 和 **F** 具有相同的官能团。



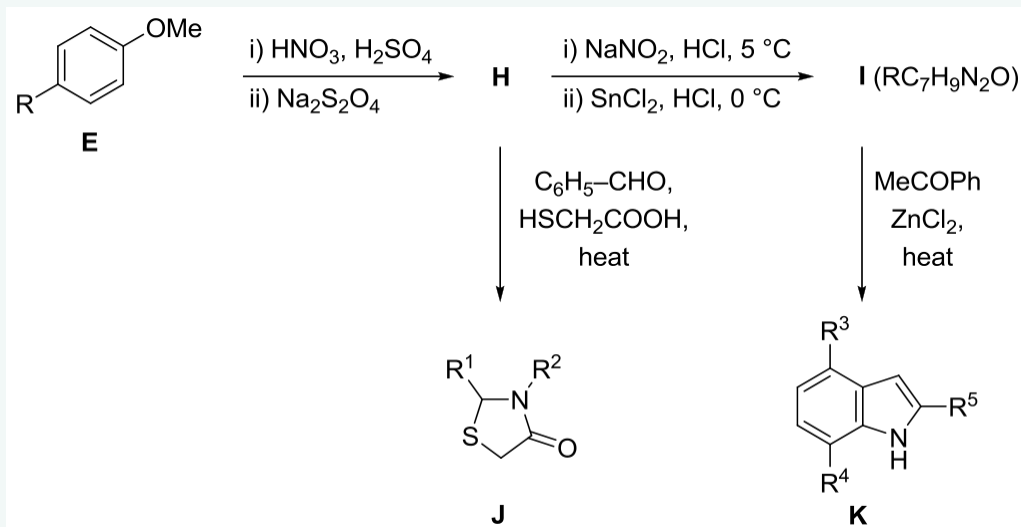
E, **F** 和 **G** 中甲基质子的化学位移如下。

	E	F	G
$\text{CH}_3\text{-O}$	3.8 ppm	3.8 ppm	3.8 ppm
$\text{CH}_3\text{-C}$	2.3 ppm	2.6 ppm	2.6 ppm

8.3 假设 **E**, **F** 和 **G** 均不含三元环，提出它们的结构。

化合物 **E** 的简化结构如下所示；在本题余下部分中，**R** 基团保持不变。化合物 **E** 经硝化后，再用连二亚硫酸钠还原，得到 **H**。在 $0-5^\circ\text{C}$ 下用亚硝酸钠和盐酸处理 **H**，随后用氯化亚锡还原，得到 **I** ($\text{R-C}_7\text{H}_9\text{N}_2\text{O}$)。**H**、苯甲醛与巯基乙酸 ($\text{HSCH}_2\text{CO}_2\text{H}$) 进行一锅反应（三组分反应），生成 **J**。**I** 与苯乙酮在 ZnCl_2 存在下反应，得到 **K**。

8.4 给出下列反应图式中 **H**, **I**, **J** 和 **K** 的结构：



题目译自官方英文原文。

答案

- 8.1. 结构如下。由于本题确定的是构造，因此未指定立体化学。

化合物	名称	SMILES
Y_1	4-羟基-2,5-二氧代戊酸	<chem>O=CC(O)CC(=O)C(=O)O</chem>
Y_2	乙二醛	<chem>O=CC=O</chem>

化合物	名称	SMILES
Y ₃	甲醇	CO
A	3,4,5-三羟基环己-1-烯-1-甲酸——莽草酸的构造	O=C(O)C1=CC(O)C(O)C(O)C1
B, 开链形式	4,5,6-三羟基-2,7-二氧化庚酸	O=CC(O)C(O)C(O)CC(=O)C(=O)O
B, 环状半缩醛	3-(3,4,5-三羟基四氢呋喃-2-基)-2-氧代丙酸	O=C(O)C(=O)CC1OC(O)C(O)C1O
C	3-(3,4-二羟基-5-甲氧基四氢呋喃-2-基)-2-氧代丙酸	O=C(O)C(=O)CC1OC(OC)C(O)C1O
D	4-(1-甲氧基-2-氧代乙氧基)-2,5-二氧化戊酸	O=C(O)C(=O)CC(C=O)OC(OC)C=O

- 8.2. v) E 不像茴香脑那样含有两个互为反式的烯氢。
- 8.3. E 和 F 是同一种取代呋咱的两种 N-氧化物区域异构体。氧化呋咱指 1,2,5-噁二唑-2-氧化物；呋咱指 1,2,5-噁二唑。

化合物	名称	SMILES
E	4-(4-甲氧基苯基)-3-甲基氧化呋咱	COc1ccc(C2=NO[N+]([O-])=C2C)cc1
F	3-(4-甲氧基苯基)-4-甲基氧化呋咱	COc1ccc(C2=[N+]([O-])ON=C2C)cc1
G	3-(4-甲氧基苯基)-4-甲基呋咱	COc1ccc(C2=NON=C2C)cc1

在 E 中, N-氧化物基团与连有甲基的环碳原子相邻; 在 F 中, 它与连有芳基的环碳原子相邻。

- 8.4. 此处 R 为 3-甲基氧化呋咱-4-基, 标示连接点的 SMILES 为 *C1=NO[N+]([O-])=C1C; * 表示与芳环连接的位置。

化合物	名称	SMILES
H	4-(3-氨基-4-甲氧基苯基)-3-甲基氧化呋咱	COc1ccc(C2=NO[N+]([O-])=C2C)cc1N
I	4-(3-胍基-4-甲氧基苯基)-3-甲基氧化呋咱	COc1ccc(C2=NO[N+]([O-])=C2C)cc1NN
J	3-[2-甲氧基-5-(3-甲基氧化呋咱-4-基)苯基]-2-苯基-1,3-噁唑烷-4-酮	COc1ccc(C2=NO[N+]([O-])=C2C)cc1N1C(=O)CSC1c1ccccc1
K	7-甲氧基-4-(3-甲基氧化呋咱-4-基)-2-苯基-1H-吡啶	COc1ccc(C2=NO[N+]([O-])=C2C)c2cc(-c3ccccc3)[nH]c12

印出的结构模板中的标记为:

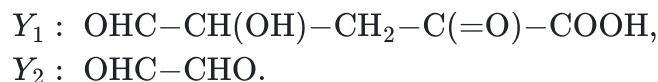
$$R^1 = \text{苯基}, \quad R^2 = 2\text{-甲氧基-5-}R\text{-苯基}, \quad R^3 = R, \quad R^4 = \text{甲氧基}, \quad R^5 = \text{苯基}.$$

J 在噁唑烷酮的 C2 位具有一个新的立体中心; 在所述非手性条件下, 预计生成外消旋产物。

解答

8.1

题目明确给出的降解产物为



因此, Y_1 含有五个碳原子, Y_2 含有两个碳原子。它们合计包含了 A 原有的全部七个碳原子。所以, B 与甲醇反应时引入的额外碳原子必定在水解时以 Y_3 , 即**甲醇**的形式离去。

C 的重要特征是其**环状甲基缩醛**结构, 它在高碘酸氧化过程中同时保护一个醛基和一个羟基。

逆推生成 Y_1 和 Y_2 的碳—碳键断裂过程, 得到 B 的开链结构:



醛基与从醛基端数起的第三个羟基发生分子内反应。这形成一个**五元半缩醛环**: 包含四个碳原子和一个氧原子。随后, 甲醇将半缩醛羟基转化为甲氧基, 得到 C。

因此, C 具有:

- 一个连有氢和甲氧基的环状缩醛碳原子;
- 两个相邻且未受保护的仲羟基;
- 一条侧链 $-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{COOH}$ 。

高碘酸使两个连有未受保护羟基的碳原子之间的键断裂。所得结构为



即 D。其缩醛连接部分仍将之后形成的五碳片段和二碳片段连接在一起。

酸性水解恢复 Y_1 的羟基和乙二醛的第二个醛基, 同时释放甲醇:



要还原出 A 的结构, 可从 B 逆推臭氧分解过程。一端的醛基碳原子与邻近羧基的酮羰基碳原子原本是烯键的两个碳原子。将它们重新连接起来, 形成一个六元环。

因此, A 的构造是具有以下基团的环己烯:

- 烯键碳原子 C1 上连有 COOH ;
- C2 上连有唯一的烯氢;
- C3、C4 和 C5 上连有羟基;
- C6 为亚甲基。

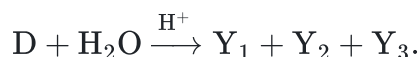
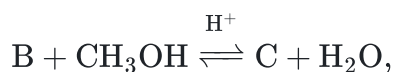
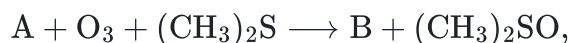
这就是**莽草酸的构造**。

可用不饱和度进行检验:

$$\text{DBE}(A) = \frac{2(7) + 2 - 10}{2} = 3,$$

分别对应一个羧基羰基、一个烯键和一个环。

用化合物标记表示有机结构, 配平后的转化反应为



各步的分子式也均相符：



单靠甲酯不能对相邻羟基提供所需的保护；这一降解过程要求存在上述甲基缩醛结构。

8.2

起始原料是反式茴香脑，即 (*E*)-茴香脑，COc1ccc(/C=C/C)cc1。

其侧链含有两个烯氢。而对于 E，所给谱图显示的是两组芳香质子信号，以及甲氧基和碳上甲基的信号。结合分子式，这些信号对应四个芳香氢和两个各含三个氢的甲基。原来的那一对烯氢信号已不存在。

因此，质子核磁共振谱所支持的结论为

v) E 不像茴香脑那样含有两个互为反式的烯氢。

选项 ii 的断言超出了仅凭质子核磁共振谱所能得出的结论：不连有氢的双键不一定产生烯氢信号。红外光谱观察结果另行提供了不存在非芳香性烯键的信息。

选项 iii 和 iv 所对应的简单加成产物分子式也不成立。无论是 N_2O_2 还是 N_2O_3 与茴香脑加成，都会保留十二个氢原子，而 E 只有十个。

8.3

对于 E，

$$DBE(E) = \frac{2(10) + 2 + 2 - 10}{2} = 7.$$

苯环占据四个不饱和度。余下的三个不饱和度可以由一个含两个双键的五元环提供。

除去保留的甲氧基苯基和甲基，尚余两个碳原子、两个氮原子和两个氧原子，用于形成转化后的侧链单元。氧化呋喃环满足这些约束：

- 其环内原子序列为 O—N—C—C—N；
- 其凯库勒结构具有两个 C=N 键；
- 一个氮原子连有环外的 N-氧化物氧原子；
- 两个碳原子分别连有甲基和 4-甲氧基苯基取代基。

答案中的 SMILES 将 N-氧化物明确表示为 N^+-O^- 。

除去环外氧原子便得到相应的呋喃 G。由于甲基和芳基取代基使两个氮原子位置不等价，在不同氮原子上氧化会得到不同的氧化呋喃。它们就是 E 和 F，而除去其中任一 N-氧化物的氧原子，都会得到同一个 G。

甲基的化学位移可用于区分二者的结构归属。相对于 G，

$$\Delta\delta_E = 2.3 - 2.6 = -0.3 \text{ ppm}, \quad \Delta\delta_F = 2.6 - 2.6 = 0.0 \text{ ppm}.$$

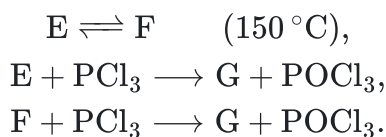
只有 E 中的甲基受到明显屏蔽。因此，将 E 归属为 N-氧化物基团与连有甲基的碳原子相邻的结构；F 中的 N-氧化物基团则与连有芳基的碳原子相邻。

为准确绘制结构，将氧化呋喃环依次编号为 O1—N2—C3—C4—N5，其中 N2 连有环外氧原子：

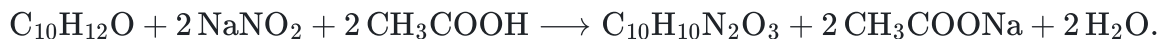
- E：甲基位于 C3，4-甲氧基苯基位于 C4。
- F：4-甲氧基苯基位于 C3，甲基位于 C4。

- **G**: 不含环外 N-氧化物氧原子的相应环结构。

热致相互转化及脱氧反应为



在所述亚硝酸盐/乙酸条件下, 由茴香脑生成 E 的配平总反应方程式为



这表示总的物料衡算, 而不是反应机理中的某个基元步骤。

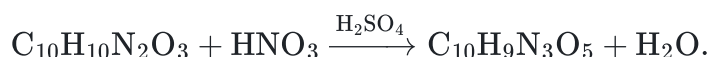
8.4

在本部分中, *R* 始终为上文确定的氧化呋喃取代基。在以下方程式中, 用 Ar 表示 **2-甲氧基-5-*R*-苯基**。

H 的生成。甲氧基使亲电硝化发生在邻位和对位。其对位已被 *R* 占据, 而 E 中的两个邻位等价。因此, 硝化将硝基引入甲氧基的邻位。

中间体为 **4-(4-甲氧基-3-硝基苯基)-3-甲基氧化呋喃**, COc1ccc(C2=NO[N+](O-)=C2C)cc1[N+](=O)[O-]。

其生成反应配平为



连二亚硫酸根将硝基还原为氨基, 得到 H, 也可称为 **2-甲氧基-5-*R*-苯胺**。将硫的氧化产物表示为亚硫酸氢根, 配平后的净还原反应为

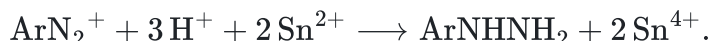


I 的生成。重氮化反应将氨基转化为重氮基:



中间体为 **2-甲氧基-5-*R*-苯重氮离子**, COc1ccc(C2=NO[N+](O-)=C2C)cc1[N+]=[N]。

经锡(II)还原得到芳基肼 I:



所示有机结构是后处理后得到的中性肼。其以取代基表示的分子式确为



J 的生成。苯甲醛 O=Cc1ccccc1 首先与 H 缩合形成相应的亚胺。该中间体为 **N-苄叉-2-甲氧基-5-*R*-苯胺**, COc1ccc(C2=NO[N+](O-)=C2C)cc1N=Cc1ccccc1。

巯基乙酸 O=C(O)CS 的硫原子加成到亚胺碳原子上。随后通过分子内酰胺形成反应闭合成五元噻唑烷-4-酮环。

因此:

- 来自苯甲醛的苯基连接在环的 C2 上, 因此 $R^1 = \text{苯基}$;
- H 原有的芳基仍与氮原子相连, 因此 $R^2 = \text{2-甲氧基-5-*R*-苯基}$;
- 巯基乙酸的羧基变为环上的羰基;
- 其亚甲基变为环的 C5。

配平后的总缩合反应为



产物的分子式为 $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ 。其新形成的 C2 立体中心未指定绝对构型。

K 的生成。 I 与苯乙酮 CC(=O)c1ccccc1 通过 **Fischer 吲哚合成反应** 进行反应。

最初的缩合产物为苯乙酮(2-甲氧基-5-*R*-苯基)腙, COc1ccc(C2=NO[N+](O-)=C2C)cc1NN=C(C)c1ccccc1。题目未指定其几何构型。

在形成吲哚的过程中:

- 最初与芳环相连的氮原子成为吲哚氮原子;
- 另一个氮原子以氨的形式脱除;
- 苯乙酮的羰基碳原子成为吲哚的 C2, 并保留苯基;
- 苯乙酮的甲基碳原子成为吲哚的 C3。

胼基的一个邻位已被甲氧基占据。因此, 环化发生在另一个未被取代的邻位。将原有芳环上的位置对应到吲哚骨架, 可得甲氧基位于 C7, *R* 位于 C4。

因此, 印出的结构模板要求



配平后的总反应为

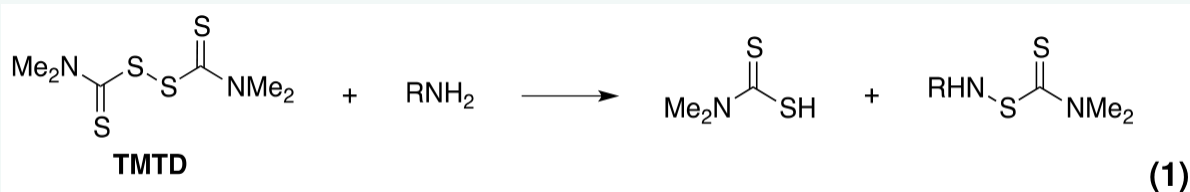


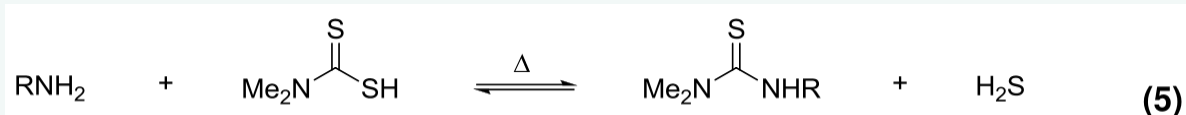
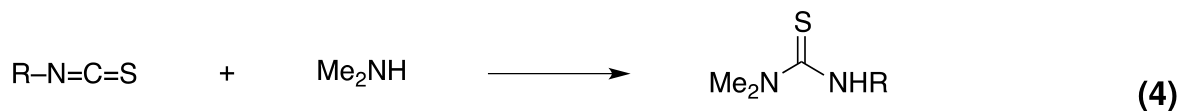
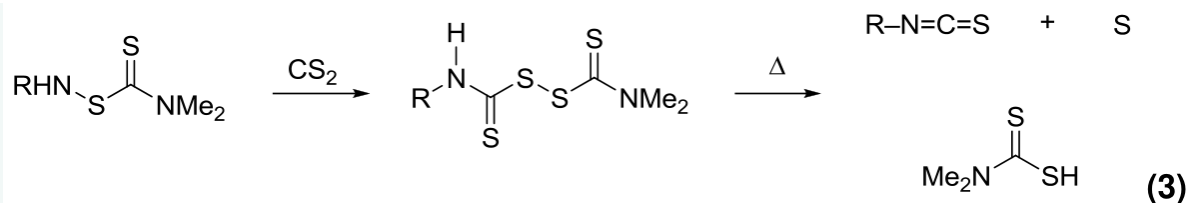
反应在 ZnCl_2 存在下加热进行。所得分子式 $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3$ 与所给 K 的结构一致。

结果已与主办方公布的官方答案核对。

题目 9: 杂环化合物的制备

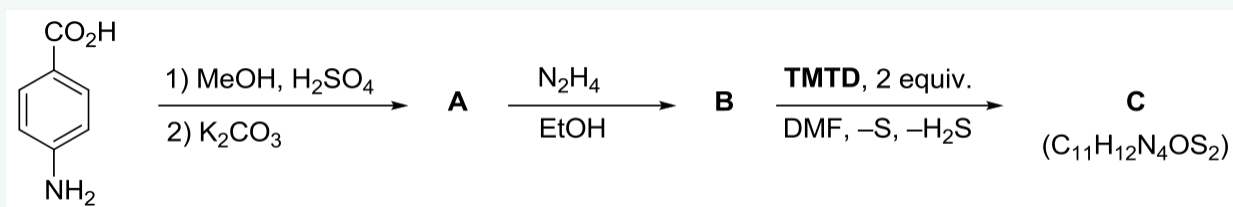
二硫化四甲基秋兰姆 (TMTD) 正逐渐成为有机化学中制备多种含硫、氮官能团及杂环化合物的实用试剂。TMTD 与伯胺的反应, 以及所得产物的一些相应后续转化如下列反应式所示:



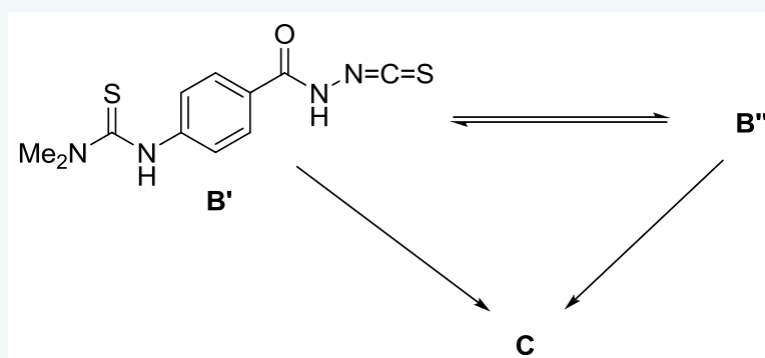


研究发现，苯甲酰肼类化合物（含有亲核性的 NH_2 基团）与 **TMTD** 也会发生类似的转化。

在以下合成路线中，以对氨基苯甲酸为起始原料，芳酰肼与 **TMTD** 发生硫代氨基甲酰化反应，生成含有杂环结构单元的化合物 **C**。



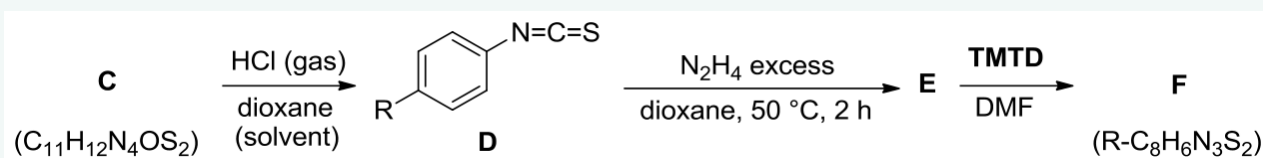
在由 **B** 生成 **C** 的过程中，观察到了中间体 **B'**。该中间体通过互变异构转化为 **B''**。**B'** 或 **B''** 均可生成 **C**。



9.1 写出 **A**、**B** 和 **C** 的结构。

9.2 提出互变异构体 **B''** 的一种结构，并用弯箭表示生成 **C** 的反应机理。

随后，化合物 **C** 经以下路线转化为 **F**：



[在本题余下部分中，基团 **R** 始终完全相同。]

9.3 画出 **E** 和 **F** 的结构。（从此处开始，无需画出 **R** 基团的结构。）

只有将 **D** 缓慢加入过量 N_2H_4 的二噁烷溶液中，才能得到 **E**。如果反过来将 N_2H_4 加入 **D** 的二噁烷溶液中，则会生成主要副产物 **D'** ($\text{R}_2\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}_2$)。

9.4 写出 **D'** 的结构。

将 **D** 与乙醇胺 ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) 在二噁烷中温和加热 2 小时，得到 **G** ($\text{R}-\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_2\text{OS}$)。

9.5 画出 **G** 的结构式。

9.6 以对甲苯磺酸为催化剂加热 **G**，可生成多种不同的五元杂环产物：

H₁	H₂	H₃
H₄	H₅	H₆
H₇	H₈	

- 画出 2 个分子式不同的结构。
- 画出 2 个互为构造异构体的结构。
- 画出 2 个互为立体异构体的结构。

题目译自官方英文原文。

答案

对于 **C** 和 **F**，下列结构采用**硫醇式互变异构体**；其硫酮式互变异构体见解答。在后续简写的 SMILES 中，每个 * 均表示同一个保持不变的基团 **R**。

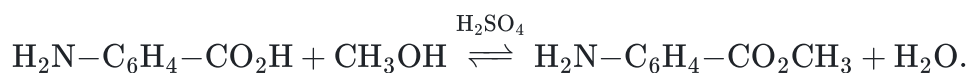
- 9.1 — **A**: 4-氨基苯甲酸甲酯: COC(=O)c1ccc(N)cc1。
- 9.1 — **B**: 4-氨基苯甲酰肼: NNC(=O)c1ccc(N)cc1。

- **9.1 — C:** 5-[4-(3,3-二甲基硫脲基)苯基]-1,3,4-噁二唑-2-硫醇: CN(C)C(=S)Nc1ccc(-c2nnc(S)o2)cc1。
- **9.2 — B'' : B'** 的亚胺酸式互变异构体, 即 N-异硫氰酸基-4-(3,3-二甲基硫脲基)苯甲亚胺酸。适于环化的几何构型为: CN(C)C(=S)Nc1ccc(/C(O)=N/N=C=S)cc1。分子内的氧进攻异硫氰酸酯基团的碳, 随后发生质子转移, 生成 **C**。
- **9.3 — E:** 4-(4-R-苯基)氨基硫脲: *c1ccc(NC(=S)NN)cc1。
- **9.3 — F:** 5-[(4-R-苯基)氨基]-1,3,4-噁二唑-2-硫醇: *c1ccc(Nc2nnc(S)s2)cc1。
- **9.4 — D' :** 1,2-双[N-(4-R-苯基)硫代氨基甲酰基]胍: *c1ccc(NC(=S)NNC(=S)Nc2ccc(*)cc2)cc1。
- **9.5 — G:** 1-(2-羟乙基)-3-(4-R-苯基)硫脲: *c1ccc(NC(=S)NCCO)cc1。
- **9.6(i): H₁ 和 H₃,** 分子式不同:
 - **H₁,** 1-(4-R-苯基)咪唑烷-2-硫酮: *c1ccc(N2CCNC2=S)cc1; 分子式为 R-C₉H₉N₂S。
 - **H₃,** N-(4-R-苯基)-4,5-二氢-1,3-噁唑-2-胺: *c1ccc(NC2=NCCO2)cc1; 分子式为 R-C₉H₉N₂O。
- **9.6(ii): H₁ 和 H₂,** 互为构造异构体:
 - **H₁** 已在上文给出。
 - **H₂,** N-(4-R-苯基)-4,5-二氢-1,3-噁唑-2-胺: *c1ccc(NC2=NCCS2)cc1。
 - 两者的分子式均为 R-C₉H₉N₂S。
- **9.6(iii): H₅ 和 H₇,** 互为几何立体异构体:
 - **H₅,** (Z)-N-(4-R-苯基)-1,3-噁唑烷-2-亚胺: *c1ccc(/N=C2\SCCN2)cc1。
 - **H₇,** (E)-N-(4-R-苯基)-1,3-噁唑烷-2-亚胺: *c1ccc(/N=C2/SCCN2)cc1。

解答

9.1 — 确定 A、B 和 C

起始原料 4-氨基苯甲酸为 Nc1ccc(C(=O)O)cc1。甲醇 CO 和硫酸 OS(=O)(=O)O 使其发生 Fischer 酯化反应:



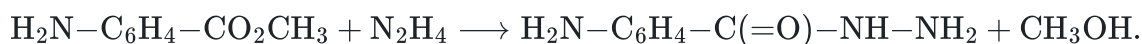
氨基与由羧基衍生的取代基始终处于对位。水为 O。

在后处理过程中, 碳酸钾 [K+].[K+].[O-]C(=O)[O-] 中和酸, 得到氨基呈游离态的酯 **A**。酸中和反应的配平方程式为



其中, 硫酸钾为 [K+].[K+].[O-]S(=O)(=O)[O-], 二氧化碳为 O=C=O。

随后, 胍 NN 进攻酯羰基。亲核酰基取代使甲氧基被胍基取代, 生成 **B**:



因此, **B** 含有两个伯氨基: 芳环上的氨基和酰胍末端的氨基。

TMTD, 即二硫化四甲基秋兰姆, 其 SMILES 为 CN(C)C(=S)SSC(=S)N(C)C。题目给出的转化说明了两处不同的基团变化:

- 芳环上的氨基转化为 $-\text{NH}-\text{C}(=\text{S})-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 。
- 酰肼末端的氨基转化为异硫氰酸酯基团, 得到 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ 。

所得 **B'** 为 **N-异硫氰酸基-4-(3,3-二甲基硫脲基)苯甲酰胺**,

CN(C)C(=S)Nc1ccc(C(=O)NN=C=S)cc1, 与题目给出的中间体完全一致。

为完整起见, 题目给出的反应可构成一条原子守恒的路线, 生成 **B'**, 继而生成 **C**。在酰肼端, 反应 (1) 和 (3) 生成异硫氰酸酯和两分子 **二甲基二硫代氨基甲酸** CN(C)C(=S)S。其中一分子酸通过反应 (2) 分解, 提供反应 (3) 所需的二硫化碳; 另一分子则通过反应 (5) 将芳环上的氨基转化为硫脲基。

消去这些中间体后, 得到配平的总反应方程式



第一个反应物为 **B**, 第一个产物为 **C**。实验路线中的“2 equiv.”表示试剂的投料当量; 上式表示沿该路线的最低净消耗量。

小分子产物为二甲胺 CNC、硫化氢 S 和单质硫。二硫化碳为 S=C=S。与题目中的用法相同, S 表示一个原子当量的单质硫; 其通常的分子形式为八硫, S1SSSSSSS1。

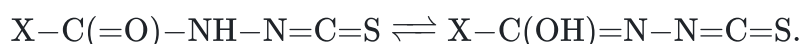
B' 环化生成一个五元环, 其中包含原来的羰基氧、酰肼的两个氮原子以及两个相关的碳原子。这就是 **C** 中的 **1,3,4-噁二唑** 环。

将各结构片段相加, 即可直接得到分子式:



9.2 — 互变异构体 **B''** 及电子转移机理

用 **X** 表示 4-(3,3-二甲基硫脲基)苯基。相关的互变异构过程为



这是**酰胺-亚胺酸互变异构**: 酰胺氮失去质子, 氧获得该质子, 同时羰基双键被碳氮双键取代。酸或碱辅助的质子转移可实现这一变化。

为说明环化过程, 将原来的羰基碳标记为 C_a , 与其相邻的氮标记为 N_a , 末端氮标记为 N_b , 异硫氰酸酯基团的碳标记为 C_b 。因此, **B''** 中的链为



由 **B''** 出发的具体弯箭顺序如下:

1. **闭环**: 从羟基氧的一对孤电子对画一支箭头指向 C_b 。同时, 从 $C_b=\text{S}$ 的 π 键画一支箭头指向硫。由此形成五元环, 其原子顺序为



2. 所得**环状氧鎓-硫醇盐两性离子**的 SMILES 为 CN(C)C(=S)Nc1ccc(C2=NN=C([S-])[OH+]2)cc1。氧带正电荷, 且仍与氢相连; 环外硫带负电荷。

3. **质子转移**: 从带负电荷的硫画一支箭头指向氧上连接的氢, 再从 $\text{O}-\text{H}$ 键画一支箭头指回氧。该转移可由质子传递体介导。产物为中性的噁二唑-2-硫醇 **C**。

为 **B''** 指定的构型使羟基氧与后续氮链位于亚胺酸 $\text{C}=\text{N}$ 键的同侧, 从而能够形成该五元环。

由 **B'** 直接生成 **C** 也是可能的。羰基氧进攻 C_b , 同时 $C_b=S$ 的 π 电子移向硫。所得由羰基衍生的环状氧鎇-硫醇盐为 CN(C)C(=S)Nc1ccc(C2=[O+]C([S-])=NN2)cc1。

酰胺 $N-H$ 的质子转移至硫, 随后氮的孤电子对移入 C_a-N_a 键, 且 $C_a=O$ 的 π 电子移向氧, 生成相同的 **C**。

C 的硫醇式与 5-[4-(3,3-二甲基硫脒基)苯基]-1,3,4-噁二唑-2(3H)-硫酮

CN(C)C(=S)Nc1ccc(C2=NNC(=S)O2)cc1 互为互变异构体。在后一种表示方式中, 质子位于环上氮原子, 环外硫与碳以双键相连。

9.3 — 确定 E 和 F

从此处开始, 用 Ar 表示 4-R-苯基。在上文采用的硫醇式表示中, **R** 为 5-巯基-1,3,4-噁二唑-2-基取代基。

氯化氢 cl 促进 **C** 中二甲基硫脒基的裂解。离去的二甲胺经质子化, 以盐酸二甲胺 C[NH2+].Cl- 的形式被捕获:



因此, **D** 为 5-(4-异硫氰酸基苯基)-1,3,4-噁二唑-2-硫醇, S=C=Nc1ccc(-c2nnc(S)O2)cc1。

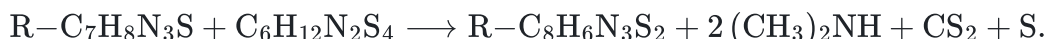
胍进攻异硫氰酸酯的亲电碳原子。经质子转移得到氨基硫脒 **E**, 不脱去小分子:



用 TMTD 处理 **E**, 可将其末端的 $-NH_2$ 基团转化为 $-N=C=S$ 。中间体为 **N-异硫氰酸基-N'-(4-R-苯基)硫脒**, *c1ccc(NC(=S)NN=C=S)cc1。

该中间体以与 **B'** 类似的方式环化, 但此时原来硫羰基中的硫成为环上的杂原子。因此, 产物含有 1,3,4-噁二唑环, 即得到 **F**。

将生成的二甲基二硫代氨基甲酸写成其分解产物, 可得到原子守恒的总反应方程式



除去保持不变的 **R**, **F** 的分子式为



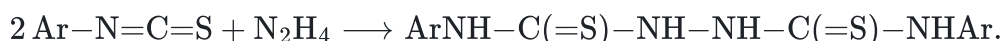
符合要求。

相应的硫酮式互变异构体为 5-[(4-R-苯基)氨基]-1,3,4-噁二唑-2(3H)-硫酮,

*c1ccc(NC2=NNC(=S)S2)cc1。

9.4 — 确定 D' 及加料顺序的影响

胍的两个氮原子均可与异硫氰酸酯分子反应。与两当量的 **D** 加成, 得到



这就是 **D'**, 即答案中给出的双加成产物。

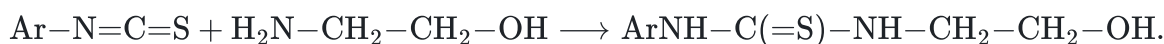
其分子式包含两个对位二取代苯基、两个硫羰基碳以及四个 NH 基团:



将 **D** 缓慢加入过量胍中时, 新加入的 **D** 分子优先遇到游离胍, 生成 **E**。将胍加入富含 **D** 的溶液中时, 最初生成的 **E** 可通过其剩余的末端氨基再次反应, 生成 **D'**。

9.5 — 确定 G

乙醇胺，即 **2-氨基乙烷-1-醇**，其 SMILES 为 NCCO。其氨基比羟基更容易进攻异硫氰酸酯的碳原子。经加成和质子转移得到 **G**：



没有原子损失。因此，除去 R 后的分子式为



9.6 — 杂环产物的分类

催化剂对甲苯磺酸的 SMILES 为 Cc1ccc(S(=O)(=O)O)cc1。

所选含硫产物的生成可按脱水反应配平：



而含氧产物 H_3 的生成则对应于脱去硫化氢：



9.6(i): 分子式不同 — H_1 和 H_3 。

H_1 含硫，分子式为 $\text{R}-\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_2\text{S}$ 。 H_3 在对应位置含氧，分子式为 $\text{R}-\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_2\text{O}$ 。因此，两者的分子式不同。

9.6(ii): 构造异构体 — H_1 和 H_2 。

两者的分子式均为 $\text{R}-\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_2\text{S}$ ，但原子的连接方式不同：

- 在 H_1 中，两个氮原子均为环上原子，硫为环外的硫酮硫原子。
- 在 H_2 中，硫和一个氮为环上原子，而与芳基相连的氮位于环外。

因此，两者互为构造异构体。

9.6(iii): 立体异构体 — H_5 和 H_7 。

两者的噻唑烷环具有相同的连接方式，且均含有环外的 $\text{C}=\text{N}-\text{Ar}$ 键。两者在该双键处的构型不同。

在亚胺碳上，硫的 CIP 优先次序高于氮。在亚胺氮上，芳基的优先次序高于孤电子对所占的位置。在题目给出的结构图中：

- H_5 ：芳基与环上的硫位于环外双键的**同侧**，因此为 **Z** 构型。
- H_7 ：两者位于**异侧**，因此为 **E** 构型。

答案中 SMILES 的方向键标记表示了这一区别。

结果已与主办方公布的官方答案核对。