

IChO 2016

理论题与解答 · 格鲁吉亚第比利斯 · 8 道理论题及完整解答

eulersolve.org/icho/2016/

题目 1: 氮的氟化物

三氟化氮是一种稳定性令人惊讶的化合物，最初通过电解氟化铵与氟化氢的熔融混合物制得。

1.1 三氟化氮在哪个电极上生成？写出生成 NF_3 的电极半反应的配平化学方程式。

有趣的是，与之相关的氟胺 (NH_2F) 和二氟胺 (NHF_2) 都是非常不稳定的物质；这两种纯物质中任何一种的分解甚至都可能引起爆炸。它们会在电解过程中作为副产物生成，因此存在危险。

1.2 在 NF_3 、 NHF_2 和 NH_2F 中，预计哪种化合物的凝结温度最低？

经测定，这些分子中的 N—F 键长分别为 136、140 和 142 pm。考虑原子上的部分电荷，便可用一个简单的静电模型解释键长的变化。

1.3 将 N—F 键长 (136、140、142 pm) 分别指派给相应的分子。

将 NHF_2 通入 KF 的 HF 溶液中，可得到一种氮、氟二元化合物，它以两种几何异构体的混合物形式存在。

1.4 写出生成该氮、氟二元化合物的配平化学方程式。

在适当试剂存在下， NF_3 与单质氟反应可生成四氟铵离子 (NF_4^+) 及其相应的盐。

1.5 提出一种合适的试剂，并写出该反应的配平化学方程式。

NF_4^+ 离子能与多种阴离子形成稳定的盐。这些盐对湿气非常敏感，因为 NF_4^+ 离子会水解，生成 NF_3 和 O_2 。有趣的是，三氟化氮总是定量生成，而由于副反应的存在，氧气的量往往低于预期。

1.6 写出 NF_4^+ 水解的配平化学方程式。写出一种可能使 $\text{O}_2 : \text{NF}_3$ 摩尔比低于理论预期值的副反应的配平化学方程式。

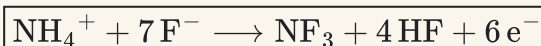
四氟铵盐受热时会释放 NF_3 和 F_2 ，因此人们曾研究将其用作固体火箭燃料。其中一种盐的氟含量为 65.6 m/m%，分解时所有氟均转化为 NF_3 和 F_2 。分解过程中生成的 F_2 的物质的量是 NF_3 的 2.5 倍。

1.7 确定该盐的化学式。

题目译自官方英文原文。

答案

- 1.1 三氟化氮， NF_3 ， $\text{FN}(\text{F})\text{F}$ ，在阳极生成：



- 1.2 三氟化氮， NF_3 ， $\text{FN}(\text{F})\text{F}$ ，的凝结温度最低。

- 1.3 键长如下：

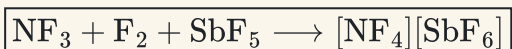
分子	名称	SMILES	N—F 键长
NF ₃	三氟化氮	FN(F)F	136 pm
NHF ₂	二氟胺	FNF	140 pm
NH ₂ F	氟胺	NF	142 pm

- 1.4



产物为二氟化二氮（二氟二氮烯），具有顺式-(*Z*) F/N=N\F 和反式-(*E*) F/N=N/F 两种异构体。

- 1.5 一种合适的试剂是五氟化锑，SbF₅，F[Sb](F)(F)(F)F：

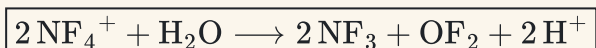


该盐为六氟合锑(V)酸四氟铵，[N+](F)(F)(F)F.F[Sb-](F)(F)(F)(F)F。

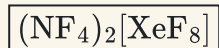
- 1.6 主要水解反应：



一种可能的副反应生成二氟化氧，OF₂，FOF：



- 1.7



该盐为八氟合氙(VI)酸双(四氟铵)。其离子 SMILES 为 [N+](F)(F)(F)F.[N+](F)(F)(F)F.[Xe-2](F)(F)(F)(F)(F)(F)(F)F。

解答

1.1 — 电极与半反应

氮在铵离子中的氧化数为 -3，在三氟化氮中的氧化数为 +3。因此，在这一转化中，每个氮原子释放六个电子：



氧化反应发生在**阳极**，在这个电解池中，阳极为正极。

配平氮、氟、氢和电荷，可得到适用于该含氟离子熔体的一个便于使用的半反应式：



两侧的总电荷均为 -6。七个氟离子中，三个为三氟化氮提供氟原子，另外四个为氟化氢提供氟原子。

涉及的其他物种为铵离子，NH₄⁺，[NH₄⁺]；氟离子，F⁻，[F⁻]；以及氟化氢，HF，[H]F。

1.2 — 最低凝结温度

在相同压力下，预计分子间吸引力最弱的化合物具有最低的凝结温度。

氟胺和二氟胺含有 N—H 键，能够形成分子间氢键。三氟化氮没有氢键供体，因此其分子间缔合不具有氢键的贡献。

因此，预计 NF_3 的凝结温度最低。

这三种分子的氮原子均形成三个键并具有一对孤电子对，因此氮原子周围呈三角锥形排列；它们的 SMILES 并未指定这种几何构型。

1.3 — 键长的指派

氟对成键电子的吸引力强于氮，而氮对成键电子的吸引力又强于氢。

因此，逐步用氟替换与氮相连的氢原子，会使氮所带的正电荷逐渐增加。在题述静电模型中，这会增强氮与带部分负电荷的氟原子之间的吸引力，从而缩短 N—F 键。

因此，

$$r_{\text{N-F}}(\text{NF}_3) < r_{\text{N-F}}(\text{NHF}_2) < r_{\text{N-F}}(\text{NH}_2\text{F}),$$

由此可作如下指派：

$\begin{aligned} r_{\text{N-F}}(\text{NF}_3) &= 136 \text{ pm}, \\ r_{\text{N-F}}(\text{NHF}_2) &= 140 \text{ pm}, \\ r_{\text{N-F}}(\text{NH}_2\text{F}) &= 142 \text{ pm}. \end{aligned}$

1.4 — 二元氟化物的生成

产物为二氟化二氮， N_2F_2 ，其连接方式为 $\text{F}-\text{N}=\text{N}-\text{F}$ 。由于存在氮氮双键，它具有两种几何异构体：

- 顺式-(*Z*)-二氟二氮烯， $\text{F}/\text{N}=\text{N}\backslash\text{F}$ ：氟原子位于双键的同侧。
- 反式-(*E*)-二氟二氮烯， $\text{F}/\text{N}=\text{N}/\text{F}$ ：氟原子位于双键的两侧。

两种结构均为平面结构。SMILES 中的斜线表示其双键的立体化学信息。

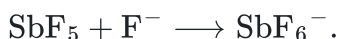
两个二氟胺分子结合并消去两个氟化氢分子，得到



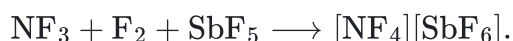
两侧均含有两个氮原子、两个氢原子和四个氟原子。

1.5 — 四氟铵盐的生成

强氟离子受体能够稳定氟化过程中形成的抗衡阴离子。**五氟化锑**， SbF_5 ，是一种合适的试剂，因为它可接受氟离子，形成六氟合锑(V)酸根：



与氟气， F_2 ， FF ，反应的总反应式为



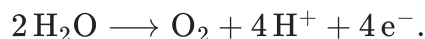
产物含有：

- 四氟铵离子， NF_4^+ ， $[\text{N}^+](\text{F})(\text{F})(\text{F})\text{F}$ ，具有正四面体构型。
- 六氟合锑(V)酸根离子， SbF_6^- ， $\text{F}[\text{Sb}^-](\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})\text{F}$ ，具有正八面体构型。

该试剂的 SMILES 表示一个单体 SbF_5 单元，其分子构型为三角双锥形。用点分隔的离子 SMILES 指明了盐的组成离子，但未指定晶体堆积方式。

1.6 — 水解与氧气产量的降低

氮的氧化数从 NF_4^+ 中的 +5 变为 NF_3 中的 +3，每个氮原子接受两个电子。水被氧化为氧气，从而提供这些电子：



相应的氮的还原反应为



将这两个反应合并，并将两个氟离子与两个质子写成氟化氢，得到

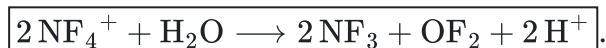


其中，水为 H_2O ，o；氧气为 O_2 ，o=o；氢离子为 H^+ ，[H+]。

因此，理论摩尔比为

$$\left(\frac{n(\text{O}_2)}{n(\text{NF}_3)} \right)_{\text{main}} = \frac{1}{2}.$$

一种可能的竞争反应是将水氟化为二氟化氧， OF_2 ，FOF：



在该反应中，氧的氧化数从 -2 变为 +2，释放出还原两个四氟铵离子所需的四个电子。二氟化氧是一种折线形分子。

两条反应途径中，每个四氟铵离子均生成一个三氟化氮分子，但副反应不生成氧气分子。因此，该副反应在保持 NF_3 定量生成的同时，使观测到的 $\text{O}_2 : \text{NF}_3$ 比值降至 1 : 2 以下。

1.7 — 盐的鉴定

每生成一摩尔三氟化氮，产物中含有

$$3 + 2(2.5) = 8$$

摩尔氟原子。因此，该盐中每个氮原子对应八个氟原子。

采用标准原子摩尔质量 $M(\text{F}) = 19.00$ 和 $M(\text{N}) = 14.01 \text{ g mol}^{-1}$ ，与一摩尔氮原子对应的盐的质量为

$$\frac{8(19.00)}{0.656} = 231.7 \text{ g}.$$

扣除氮和氟的质量后，其余组分的质量为

$$231.7 - 14.01 - 8(19.00) = 65.7 \text{ g}$$

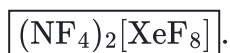
(以每摩尔氮原子计)。

此数值的两倍为

$$2(65.7) = 131.4 \text{ g mol}^{-1},$$

与氙的摩尔质量 $M(\text{Xe}) = 131.29 \text{ g mol}^{-1}$ 相符。因此，一个氙原子对应两个四氟铵阳离子。

每个化学式单元含有十六个氟原子。其中八个属于两个阳离子，其余八个属于二价阴离子：

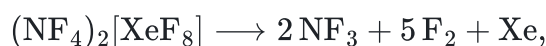


该阴离子为八氟合氙(VI)酸根， XeF_8^{2-} ，[Xe-2](F)(F)(F)(F)(F)(F)(F)(F)。氙的氧化数为 +6，因为

$$x + 8(-1) = -2 \implies x = +6.$$

该阴离子具有**四方反棱柱配位构型**，其 SMILES 未编码这一构型。

配平后的分解反应为



其中单质氙的 SMILES 为 `[xe]`。由此得到

$$\frac{n(\text{F}_2)}{n(\text{NF}_3)} = \frac{5}{2} = 2.5.$$

最后，

$$M_{\text{盐}} = 2(14.01) + 131.29 + 16(19.00) = 463.31 \text{ g mol}^{-1},$$

且

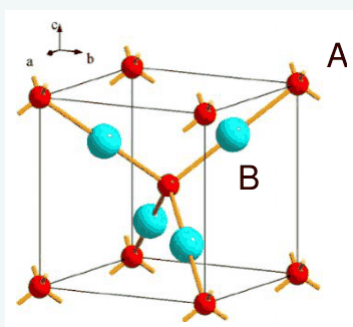
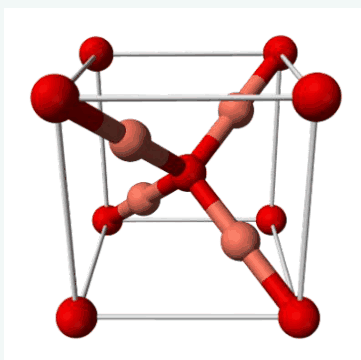
$$w_{\text{F}} = \frac{16(19.00)}{463.31} \times 100\% = 65.6148\% \approx \boxed{65.6\%}.$$

两个实验条件均得到满足。

解答已与官方解答核对。

题目 2：氧化亚铜

红色的氧化亚铜是最早用于固态电子器件的材料之一。如今，人们对它重新产生了兴趣，因为它有望成为太阳能电池中一种无毒且廉价的组分。



上面两幅图描绘了 Cu_2O 晶体的立方晶胞。该结构的晶格常数为 427.0 pm。

2.1.1 哪一种原子（A 或 B）是铜？

A 原子和 B 原子各自形成哪一种基本结构（简单立方、面心立方、体心立方、金刚石）？

这些原子的配位数分别是多少？

2.1.2 计算该结构中最短的 O—O、Cu—O 和 Cu—Cu 距离。

2.1.3 纯氧化亚铜的密度是多少？

这种晶体中一种常见的缺陷是部分铜原子缺失，而氧晶格保持不变。对一个这样的晶体样品进行组成分析后发现，全部铜原子中有 0.2% 处于 +2 氧化态。

2.2 该晶体样品中正常铜位点的空位百分比是多少？该晶体的实验式 Cu_{2-x}O 中， x 为多少？

氧化亚铜不溶于水。它在干燥空气中稳定，但空气中的水分会催化其发生转化（反应 1）。将氧化亚铜溶于稀硫酸时，会形成含有沉淀的蓝色溶液，且不放出气体（反应 2）。使用热浓硫酸时，不留下沉淀，但会生成一种有气味的气体（反应 3）。将反应 2 中的沉淀溶于热浓硫酸时，也会生成同一种气体。

2.3 写出反应（1—3）的配平化学方程式。

氧化亚铜可以通过多种方法制备。在空气中加热铜是合成半导体 Cu_2O 的常用方法。在纯氧气气氛中，三种含铜物种（ $\text{Cu}(\text{s})$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$ 或 $\text{CuO}(\text{s})$ ）可能相互转化。

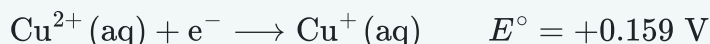
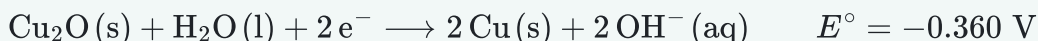
假设在 10^5 Pa 下给出的 $\Delta_f H^\circ$ 和 S° 数据与温度无关：

化合物	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$S^\circ / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\text{Cu}(\text{s})$	0	65
$\text{O}_2(\text{g})$	0	244
$\text{CuO}(\text{s})$	-156	103
$\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$	-170	180

2.4. 确定在 10^5 Pa 的氧气气氛中，500 至 1500 K 之间铜及其氧化物各自的热力学稳定温度范围（若存在）。

以下给出了 298 K 时的重要数据。在后续计算中使用这一温度：

$$K_{\text{sp}}(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 2 \times 10^{-19}$$



制备 Cu_2O 的一种可行方法是铜的阳极氧化。以铜为阳极、铂为阴极，电解碱性水溶液（例如 NaOH 溶液），可在阳极上生成氧化亚铜。

2.5 写出以铂为阴极、铜为阳极，在 NaOH 溶液中通过阳极过程制备 Cu_2O 时各电极过程的半反应方程式。

另一种可行方法是电解还原溶液中的铜(II)离子。

2.6.1 写出在酸性介质中生成 Cu_2O 的阴极过程的半反应方程式。

现使用 $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ 的 Cu^{2+} 溶液，并用铂电极进行电解。

2.6.2 要使铜(II)的浓度保持为 $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ ，该溶液的最高 pH 是多少？

如果 pH 过低，则还原生成金属铜比生成氧化亚铜更有利。

2.6.3 在 Cu^{2+} 溶液（ $c = 0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ ）中，仍可通过阴极过程制备 Cu_2O 的最低 pH 是多少？

答案

- 2.1.1: B 是铜；A 是氧。A 形成体心立方子晶格；B 形成面心立方子晶格。铜的配位数为 2，呈直线形配位；氧的配位数为 4，呈四面体配位。

- 2.1.2:

$$d_{\text{O-O}} = 369.8 \text{ pm}, \quad d_{\text{Cu-O}} = 184.9 \text{ pm}, \quad d_{\text{Cu-Cu}} = 301.9 \text{ pm}$$

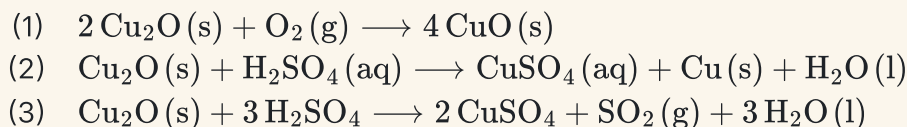
- 2.1.3:

$$\rho = 6.104 \text{ g cm}^{-3} \approx 6.10 \text{ g cm}^{-3}$$

- 2.2: 计算得到铜位点的空位比例为 $0.1996\% \approx 0.20\%$ 。

$$x = 0.003992 \approx 0.004, \quad \text{Cu}_{1.996}\text{O}$$

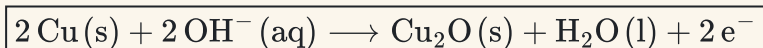
- 2.3:



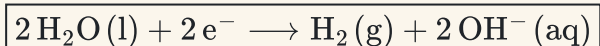
水分促进反应 1；反应 3 使用热浓硫酸。

- 2.4: 令 $T_* = 1479.17 \text{ K}$ 。在 $500 \text{ K} \leq T < T_*$ 时，CuO 稳定；在 T_* 时，两种氧化物共存；在 $T_* < T \leq 1500 \text{ K}$ 时，Cu₂O 稳定。在指定条件下，金属铜不存在热力学稳定温度范围。

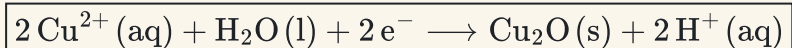
- 2.5: 铜阳极：



铂阴极：



- 2.6.1:



- 2.6.2: $\text{pH}_{\text{max}} = 5.15$ 。

- 2.6.3: $\text{pH}_{\text{min}} \approx 2.71$ ，这是选择性生成氧化物的电势区间恰好消失时的极限值。

解答

下文所用分子和离子物种的名称及 SMILES 如下：

物种	SMILES
水, H ₂ O	O
氧气, O ₂	O=O

物种	SMILES
氢气, H ₂	[H][H]
硫酸, H ₂ SO ₄	OS(=O)(=O)O
二氧化硫, SO ₂	O=S=O
亚铜离子, Cu ⁺	[Cu+]
铜(II)离子, Cu ²⁺	[Cu+2]
氢离子, H ⁺	[H+]
氢氧根离子, OH ⁻	[OH-]
硫酸根离子, SO ₄ ²⁻	[O-]S(=O)(=O)[O-]
钠离子, Na ⁺	[Na+]

硫酸铜的离子组成 SMILES 为 [Cu+2].[O-]S(=O)(=O)[O-], 氢氧化钠的则为 [Na+].[OH-]。氧化亚铜、氧化铜和氢氧化铜的形式离子式量单位表示分别为 [Cu+].[Cu+].[O-2]、[Cu+2].[O-2] 和 [Cu+2].[OH-].[OH-]。这些不相连的表示方式并不描述水合情况或延展的固体结构。下文将明确说明该氧化物的配位几何构型。

数值计算采用标准常数 $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 、 $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 和 $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$, 以及原子摩尔质量 $M(\text{Cu}) = 63.55$ 和 $M(\text{O}) = 16.00 \text{ g mol}^{-1}$ 。对于水溶液中的计算, 用相对于 1 mol dm^{-3} 的浓度近似活度, 并取 298 K 时的 $pK_w = 14.00$ 。

2.1.1 — 原子的识别、子晶格与配位

A 原子占据八个顶点和体心。因此, 每个晶胞中的 A 原子数为

$$N_A = 8 \left(\frac{1}{8} \right) + 1 = 2.$$

四个 B 原子完全位于晶胞内部, 因此

$$N_B = 4.$$

由比例 $B : A = 2 : 1$, 结合组成 Cu2O, 可确定 **B 是铜, A 是氧**。

A 的顶点和体心排列属于体心立方结构。B 的位置形成面心立方子晶格, 相对于常规面心立方 (fcc) 晶胞的原点发生了平移。

一组便于使用的分数坐标为

$$\begin{aligned} \text{O} : & (0, 0, 0), \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right), \\ \text{Cu} : & \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right), \left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right), \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right), \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right). \end{aligned}$$

每个铜原子位于沿体对角线方向的两个氧原子的中点。它与两个相邻氧原子共线, 因此**配位数为 2, 配位角为 180°**。

每个氧原子有四个最近邻铜原子, 分别指向立方体的相间顶点。它们构成一个正四面体, 因此**配位数为 4, 夹角约为 109.47°**。

2.1.2 — 最短原子间距

令 $a = 427.0 \text{ pm}$ 。

在氧的体心立方 (bcc) 子晶格中, 最短距离为顶点到体心的距离:

$$d_{O-O} = \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2} = \frac{\sqrt{3}}{2}a = \boxed{369.8 \text{ pm}}.$$

铜位于这条顶点至体心线段的中点：

$$d_{Cu-O} = \frac{\sqrt{3}}{4}a = \boxed{184.9 \text{ pm}}.$$

两个最近邻铜位点沿两个坐标轴方向的坐标差均为晶胞边长的一半：

$$d_{Cu-Cu} = \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2} = \frac{a}{\sqrt{2}} = \boxed{301.9 \text{ pm}}.$$

2.1.3 — 密度

每个晶胞中有四个铜原子和两个氧原子，相当于 $Z = 2$ 个 Cu_2O 化学式单位。

$$M(\text{Cu}_2\text{O}) = 2(63.55) + 16.00 = 143.10 \text{ g mol}^{-1}.$$

由于

$$a = 427.0 \text{ pm} = 4.270 \times 10^{-8} \text{ cm},$$

晶胞体积为

$$V_{\text{cell}} = a^3 = 7.78545 \times 10^{-23} \text{ cm}^3.$$

因此

$$\rho = \frac{ZM}{N_A a^3} = \frac{2(143.10)}{(6.022 \times 10^{23})(7.78545 \times 10^{-23})} = \boxed{6.104 \text{ g cm}^{-3}}.$$

2.2 — 铜空位

令 $f = 0.002$ 为实际存在的铜原子中铜(II)所占的比例。已占据铜位点的平均氧化态为

$$(1-f)(+1) + f(+2) = 1 + f = 1.002.$$

对于 Cu_{2-x}O 中的一个氧原子，电中性要求

$$(2-x)(1.002) = 2.$$

因此

$$x = 2 - \frac{2}{1.002} = \frac{0.004}{1.002} = \boxed{0.003992 \approx 0.004}.$$

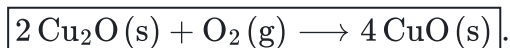
每个氧原子对应两个正常铜位点。因此，空位的百分比为

$$\frac{x}{2} \times 100\% = \frac{0.002}{1.002} \times 100\% = \boxed{0.1996\% \approx 0.20\%}.$$

每个铜(II)离子相对于铜(I)多提供一个正电荷，补偿一个缺失的铜(I)离子。0.2000% 与 0.1996% 之间的微小差异来自分母不同：前者以已占据的铜位点数为分母，后者以全部正常铜位点数为分母。

2.3 — 氧化亚铜的反应

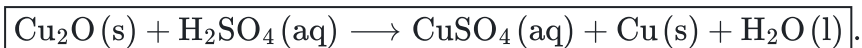
在潮湿空气中，氧气将铜(I)氧化为铜(II)。水促进该反应，但在总反应方程式中不被消耗：



在稀硫酸中，铜(I)发生歧化：



一个铜(I)中心被氧化为铜(II)，另一个则被还原为金属铜。水合铜(II)离子使溶液呈蓝色，而金属铜是固体产物。计入氧化物中氧的质子化过程，得到



热浓硫酸起氧化剂的作用。两个铜原子的氧化态均达到 +2，而硫从 +6 被还原为 +4，生成二氧化硫：



这也解释了为什么反应 2 中的铜沉淀会溶于热浓硫酸，并放出同一种气体：



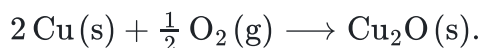
2.4 — 热力学稳定温度范围

在指定的氧气压力下，

$$p_{\text{O}_2} = p^\circ = 10^5 \text{ Pa},$$

且纯固体的活度为 1。因此，各反应的吉布斯能变等于其标准值。

首先考虑铜氧化为氧化亚铜：



反应焓变和熵变为

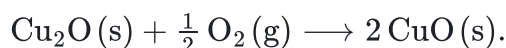
$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= -170 \text{ kJ mol}^{-1}, \\ \Delta_r S^\circ &= 180 - 2(65) - \frac{1}{2}(244) = -72 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.\end{aligned}$$

因此，

$$\Delta_r G^\circ = -170 + 0.072T \text{ kJ mol}^{-1}.$$

该值在整个 500–1500 K 范围内均为负值：从 -134 变化至 -62 kJ mol⁻¹。因此，在所要求的整个温度区间内，金属铜均会因氧化而不稳定。

为了比较两种氧化物，采用反应



对于该反应，

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= 2(-156) - (-170) = -142 \text{ kJ mol}^{-1}, \\ \Delta_r S^\circ &= 2(103) - 180 - \frac{1}{2}(244) = -96 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.\end{aligned}$$

因此

$$\Delta_r G^\circ = -142 + 0.096T \text{ kJ mol}^{-1}.$$

当该值为零时，两种氧化物达到平衡：

$$T_* = \frac{142}{0.096} = \boxed{1479.17 \text{ K}}.$$

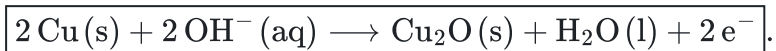
低于 T_* 时，氧化生成 CuO 的反应有利；高于 T_* 时，逆反应有利。

温度	热力学稳定的含铜相
$500 \text{ K} \leq T < T_*$	CuO(s)
$T = T_*$	CuO(s) 与 Cu ₂ O(s) 共存

温度	热力学稳定的含铜相
$T_* < T \leq 1500 \text{ K}$	$\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$

2.5 — 阳极制备氧化亚铜

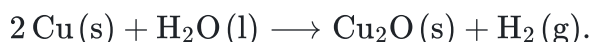
在铜阳极上，铜从氧化态 0 被氧化为 +1。将题目给出的氧化物还原半反应逆向书写，得到



在铂阴极上，水被还原为氢气：

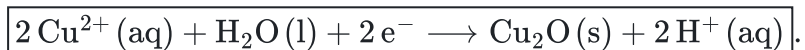


将两个半反应相加，得到总电解反应：



2.6.1 — 在酸性介质中于阴极生成氧化亚铜

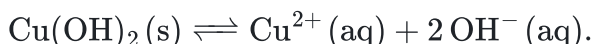
两个铜(II)离子各接受一个电子，形成两个铜(I)中心。水提供氧化物中的氧；在酸性溶液中配平氢，得到



两边的总电荷均为 +2。

2.6.2 — 氢氧化铜沉淀前的最高 pH

极限条件是溶液对氢氧化铜达到饱和：



因此

$$K_{\text{sp}} = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2.$$

在 $[\text{Cu}^{2+}] = 0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ 时，

$$[\text{OH}^-]_{\text{max}} = \sqrt{\frac{2 \times 10^{-19}}{0.100}} = \sqrt{2 \times 10^{-18}} = 1.414 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}.$$

因此，

$$\text{pOH} = -\log_{10}(1.414 \times 10^{-9}) = 8.8495,$$

$$\text{pH}_{\text{max}} = 14.00 - 8.8495 = 5.1505 \approx 5.15.$$

高于此 pH 时，沉淀会使溶解态铜(II)的浓度无法保持在指定值。

2.6.3 — 阴极制备氧化物的最低 pH

在 298 K 时，定义能斯特系数

$$s = \frac{2.303RT}{F} = 0.05913 \text{ V}.$$

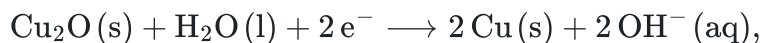
对于铜的直接沉积反应，



在指定浓度下的平衡还原电势为

$$E_{\text{m}} = 0.337 + \frac{s}{2} \log_{10}(0.100) = 0.337 - \frac{s}{2} = \boxed{0.3074 \text{ V}}.$$

对于氧化亚铜还原为铜的反应,



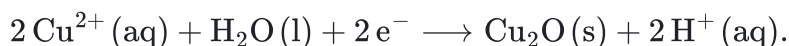
由能斯特方程得到

$$E_o = -0.360 - \frac{s}{2} \log_{10}[\text{OH}^-]^2 = -0.360 - s \log_{10}[\text{OH}^-].$$

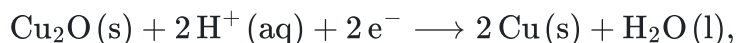
利用 $\log_{10}[\text{OH}^-] = \text{pH} - 14.00$,

$$E_o = -0.360 + s(14.00 - \text{pH}) = 0.4678 - 0.05913 \text{pH}.$$

为确定氧化物沉积的条件, 令 E_f 表示下列反应的平衡还原电势:



将该反应与以酸性形式书写的氧化物还原反应



相加, 得到



由于吉布斯能变具有加和性, 且每个组成半反应都转移两个电子,

$$-2FE_f - 2FE_o = -4FE_m,$$

所以

$$E_f = 2E_m - E_o.$$

当氧化物的沉积电势比金属直接沉积的电势更正时, 才可能选择性地沉积氧化物:

$$E_f > E_m.$$

利用上述关系, 这等价于

$$E_m > E_o.$$

因此, 极限 pH 满足

$$0.337 - \frac{s}{2} = -0.360 + s(14.00 - \text{pH}_{\min}).$$

整理得,

$$\text{pH}_{\min} = 14.50 - \frac{0.697}{s} = 14.50 - \frac{0.697}{0.0591296} = \boxed{2.7123 \approx 2.71}.$$

在这一边界处, 金属沉积、氧化物沉积以及氧化物还原为金属的电势重合。pH 略高于此值时, 存在一个有限的电极电势区间, 允许氧化物沉积而不发生铜的直接沉积。

将这一极限与第 2.6.2 问结合, 得到热力学操作区间

$$\boxed{2.71 < \text{pH} \leq 5.15},$$

其中, 上端点对应溶液刚好对氢氧化铜达到饱和的条件。

解答已与官方解答核对。

题目 3：加碘盐中碘的测定

碘缺乏问题在格鲁吉亚尤为值得关注，因为该国所在地区的土壤和水中碘含量很低。在食用盐中添加少量碘，可以有效且经济地预防碘缺乏。因此，测定食盐中碘含量的方法十分重要。格鲁吉亚现行法规规定，加碘盐的碘含量必须在 25 – 55 ppm 之间（1 ppm = 1 mg 碘/kg 食盐）。

大多数食盐通过添加碘酸钾（ KIO_3 ）进行加碘。盐样中的碘酸根含量可用碘量法滴定测定。在一种典型操作中，将 10.000 g 加碘盐样品溶解于已加入 1.0 g KI 的 100 cm^3 HCl 水溶液（ $c = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$ ）中。随后用硫代硫酸钠水溶液（ $c = 0.00235 \text{ mol dm}^{-3}$ ）滴定，以淀粉为指示剂判断终点；消耗滴定剂 7.50 cm^3 。

3.1.1 写出碘酸根在酸性溶液中与过量碘离子反应的配平净离子方程式。

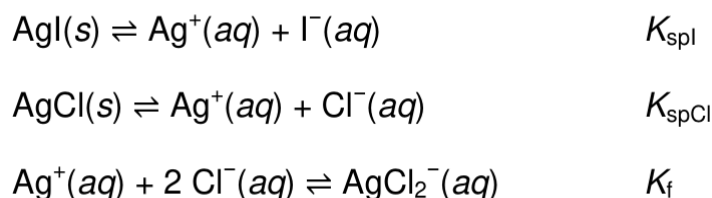
3.1.2 写出用硫代硫酸盐滴定时所发生反应的配平净离子方程式。

3.1.3 计算该盐样的加碘量，以 ppm 表示。

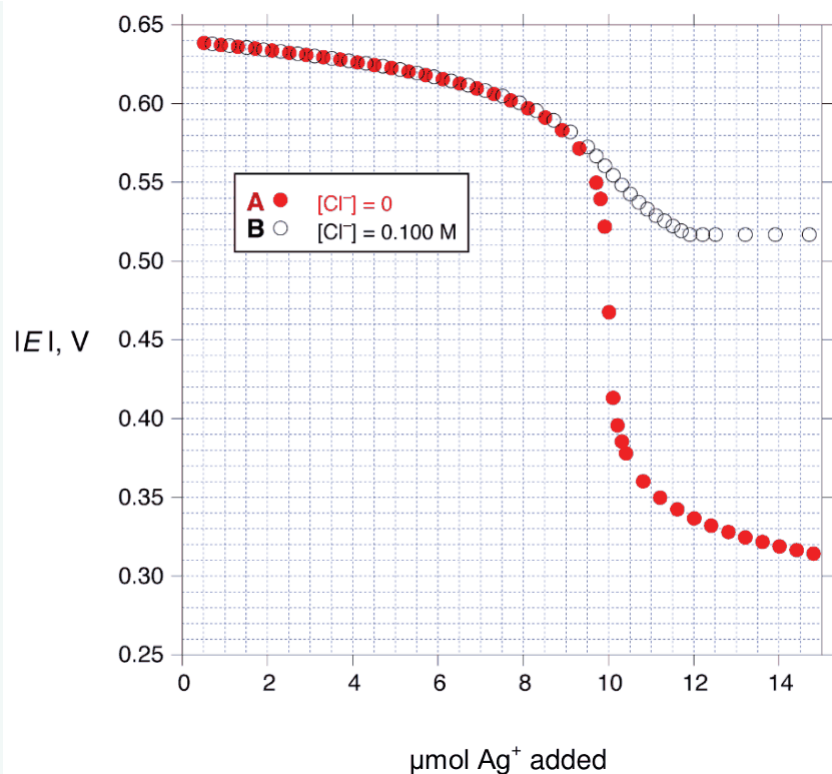
另一种较少使用的食盐加碘剂是碘化钾，它不易用碘量法滴定测定。

在氯离子存在时，测定碘离子的一种可行方法是电位滴定法。然而，当存在大量氯离子时，这种方法的精密度不高。在该方法中，将一根银丝浸入待分析的溶液（含碘离子和氯离子）中，并逐渐向溶液中加入银离子。测量银丝相对于参比电极的电势，该参比电极由浸在 AgNO_3 溶液（ $c = 1.000 \text{ mol dm}^{-3}$ ）中的银丝构成。测得的电势为负值，所报告的是这些电势的绝对值。待分析溶液的体积为 1.000 dm^3 （可假定该体积不随银离子的加入而改变），温度为 $t = 25.0^\circ\text{C}$ 。

该实验的结果由三个平衡决定： AgI(s) 的溶解平衡 $[K_{\text{spI}}]$ 、 AgCl(s) 的溶解平衡 $[K_{\text{spCl}}]$ 以及 $\text{AgCl}_2^-(\text{aq})$ 的生成平衡 $[K_f]$ 。（碘离子也能与银形成配离子，但在本实验中碘离子浓度极低，可以忽略这一作用。）



下图给出了两组实验的结果，表示测得的电势随所加入银离子物质的量的变化。实验 A（实心圆）使用 1.000 dm^3 碘离子溶液，浓度为 $1.00 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ，且不含氯离子。实验 B（空心圆）使用 1.000 dm^3 溶液，其中碘离子的浓度为 $1.00 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ，氯离子的浓度为 $1.00 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ 。



加入的 $\mu\text{mol Ag}^+$	$ E , \text{V}$, 实验 A	$ E , \text{V}$, 实验 B
1.00	0.637	0.637
3.00	0.631	0.631
5.00	0.622	0.622
7.00	0.609	0.610
9.00	0.581	0.584
10.0	0.468	0.558
11.0	0.355	0.531
12.0	0.337	0.517
13.0	0.327	0.517
15.0	0.313	0.517

3.2.1 从实验中选择适当的数据，用其计算 AgI 的溶度积 (K_{spI})。

3.2.2 从实验中选择适当的数据，用其计算 AgCl 的溶度积 (K_{spCl})。

3.2.3 从实验中选择适当的数据，用其计算 K_f 。计算时可能需要使用 K_{spI} 或 K_{spCl} 的数值。如果你未能完成 **3.2.1** 或 **3.2.2** 中的计算，可以使用任意给定值 $K_{\text{spI}} = 1.00 \times 10^{-15}$ 和 $K_{\text{spCl}} = 1.00 \times 10^{-9}$ ，不予扣分。

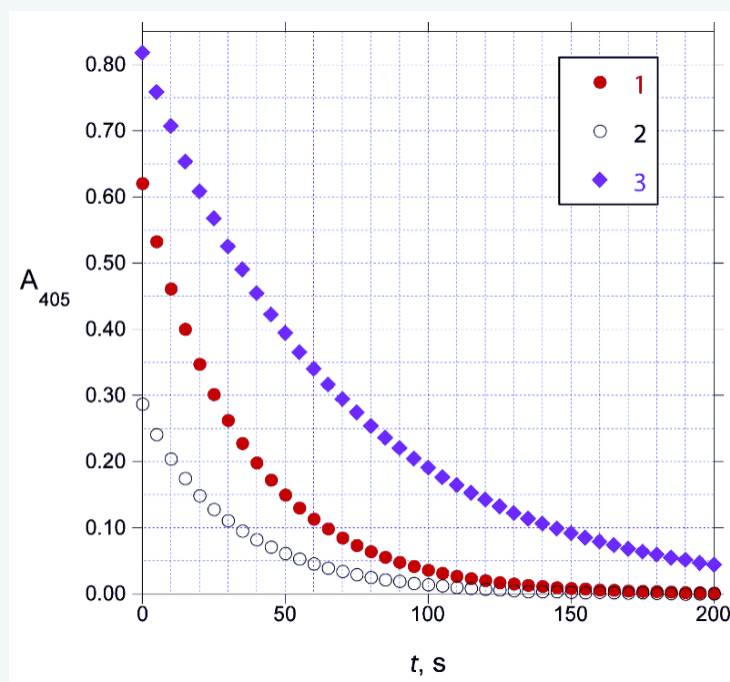
一种更实用的分析方法利用 Sandell-Kolthoff 反应，因为该方法不受氯离子存在的影响。这是在酸性溶液中 H_3AsO_3 与 Ce(IV) 反应生成 Ce(III) 的反应，碘离子对该反应具有很强的催化作用。

3.3.1 写出酸性溶液中铈(IV)与 H_3AsO_3 反应的配平净离子方程式，并写出铈(IV)与一种含碘元素的物种反应以及 H_3AsO_3 与一种含碘元素的物种反应的配平净离子方程式，使这些反应能够合理解释碘离子对总反应的催化作用。

可以通过测量 405 nm 处的吸光度来监测 Ce(IV) 与 H_3AsO_3 的反应，因为 Ce(IV) 呈橙色，在 405 nm 处有显著吸收，而其他反应物和产物均无色，在该波长处无明显吸收。进行了三组实验，均在 25.0°C 、 $0.50\text{ mol dm}^{-3}\text{H}_2\text{SO}_4$ 中进行，初始浓度如下：

实验组	$[\text{H}_3\text{AsO}_3]_0, (\text{mol dm}^{-3})$	$[\text{Ce(IV)}]_0, (\text{mol dm}^{-3})$	$[\text{I}^-]_0, (\text{mol dm}^{-3})$
1	0.01250	0.00120	$1.43 \cdot 10^{-6}$
2	0.00625	0.00060	$1.43 \cdot 10^{-6}$
3	0.01250	0.00120	$7.16 \cdot 10^{-7}$

一位分析人员在比色皿中混合试剂以启动反应。经过一段长短不一的短暂延迟后，开始测量吸光度，并将第一次测量记为 $t = 0\text{ s}$ 。所得数据如下：



t, s	A_{405} , 第 1 组	A_{405} , 第 2 组	A_{405} , 第 3 组
0	0.621	0.287	0.818
20	0.348	0.149	0.608
40	0.198	0.083	0.455
60	0.113	0.046	0.340
80	0.064	0.025	0.254
100	0.037	0.014	0.191

在这些条件下 ($0.5\text{ mol dm}^{-3}\text{H}_2\text{SO}_4$, 25.0°C)，反应的速率方程可写为

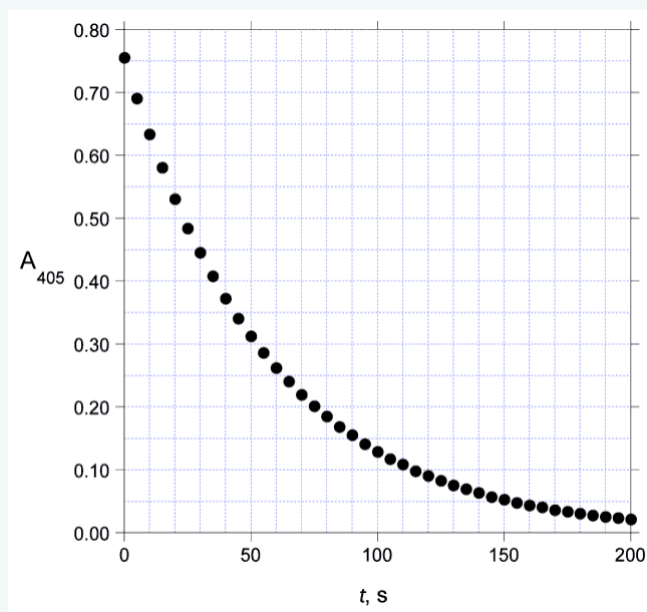
$$\text{速率} = k[\text{H}_3\text{AsO}_3]^m[\text{Ce(IV)}]^n[\text{I}^-]^p$$

其中 m 、 n 和 p 均为整数。

3.3.2. 确定 m 、 n 和 p 的值，并计算 k 的值（务必注明单位）。

将 1.000 g 加碘盐样品溶于水，配成 10.00 cm^3 溶液。移取该溶液 0.0500 cm^3 ，加入由 1.000 cm^3 以 $0.5\text{ mol dm}^{-3}\text{H}_2\text{SO}_4$ 配制的 $0.025\text{ mol dm}^{-3}\text{H}_3\text{AsO}_3$ 溶液与 0.800 cm^3 $0.5\text{ mol dm}^{-3}\text{H}_2\text{SO}_4$ 组成的混合液中。向该混合液中加入 0.200 cm^3 以 $0.5\text{ mol dm}^{-3}\text{H}_2\text{SO}_4$

配制的 $0.0120 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ 溶液，并在 25.0° C 下测量 405 nm 处的吸光度随时间的变化：



$t, \text{ s}$	A_{405}
0	0.756
20	0.531
40	0.373
60	0.262
80	0.185
100	0.129

3.3.3. 计算该盐样的加碘量，以 ppm 表示。

题目译自官方英文原文。

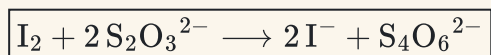
答案

各物种的名称和 SMILES 在相应的解答部分给出。下列平衡常数采用浓度形式。

- 3.1.1



- 3.1.2



- 3.1.3 碘含量为 **37.3 ppm**。

- 3.2.1

$$K_{\text{spI}} \approx 1.5 \times 10^{-16} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

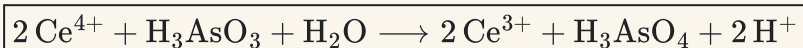
- 3.2.2

$$K_{\text{spCl}} \approx 1.8 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

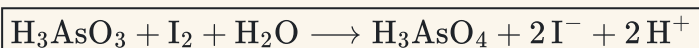
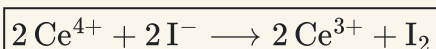
- 3.2.3

$$K_f \approx 1.1 \times 10^5 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2}$$

- 3.3.1 总反应：



一个合理的催化循环为：



- 3.3.2

$$m = 0, \quad n = 1, \quad p = 1$$

$$k \approx 2.0 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

此处将速率定义为铈(IV)的消耗速率，即 $-d[\text{Ce}^{4+}]/dt$ 。

- 3.3.3 碘含量为 约 46 ppm。

解答

数值计算采用 $M(\text{I}) = 126.90 \text{ g mol}^{-1}$ 。在 25.0°C 时， $2.303RT/F = 0.05916 \text{ V}$ 。

下列 SMILES 表示原子的连接关系或离子组成。它们不表示水溶液中的溶剂化、晶格或文字描述中的电子转移。

3.1.1

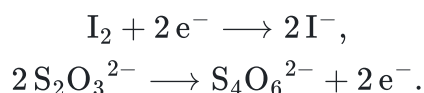
碘酸根中碘的氧化态为 +5，而碘离子中碘的氧化态为 -1。二者均生成氧化态为零的碘分子。因此，一个碘酸根离子接受五个碘离子提供的五个电子。在酸性溶液中配平氧和氢，得到



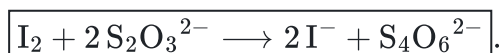
这些物种分别为：碘酸根离子， IO_3^- ， $[\text{O}-]\text{I}(=\text{O})=\text{O}$ ；碘离子， I^- ， $[\text{I}-]$ ；质子， H^+ ， $[\text{H}+]$ ；碘分子， I_2 ， II ；以及水， H_2O ， O 。

3.1.2

碘被还原为碘离子，同时两个硫代硫酸根离子被氧化为一个连四硫酸根离子：



将这两个半反应相加，得到



硫代硫酸根离子 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的 SMILES 为 $[\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{S}-]$ 。连四硫酸根离子 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 的 SMILES 为 $[\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})\text{SSS}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$ 。

3.1.3

一摩尔碘酸根生成三摩尔碘，每摩尔碘消耗两摩尔硫代硫酸根。因此，

$$n(\text{IO}_3^-) = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{6}.$$

消耗的硫代硫酸根的物质的量为

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = (0.00235 \text{ mol dm}^{-3})(7.50 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) = 1.7625 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

因此，

$$n(\text{IO}_3^-) = 2.9375 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

每个碘酸根离子含有一个碘原子。因此，食盐中原有碘的质量为

$$m_{\text{I}} = (2.9375 \times 10^{-6})(126.90) = 3.7277 \times 10^{-4} \text{ g} = 0.37277 \text{ mg}.$$

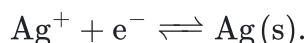
作为试剂加入的碘离子不计入样品原有的碘。因此，

$$\text{加碘量} = \frac{0.37277 \text{ mg}}{0.010000 \text{ kg}} = \boxed{37.3 \text{ ppm}}.$$

该值在规定的 25–55 ppm 范围内。

3.2.1

对于银电极，



银(I)离子的 SMILES 为 [Ag+]; 单质银表示为 [Ag]。

两个电极具有相同的标准电极电势，在两者电势相减时该项抵消。参比电极溶液的浓度为 $1.000 \text{ mol dm}^{-3}$ ，因此

$$E = 0.05916 \log_{10} \left(\frac{[\text{Ag}^+]}{1.000 \text{ mol dm}^{-3}} \right).$$

由于所报告的数值为 $|E| = -E$,

$$\boxed{[\text{Ag}^+] = 10^{-|E|/0.05916} \text{ mol dm}^{-3}}.$$

选取实验 A 中加入 $10.0 \mu\text{mol}$ 银时的数据。碘离子的初始物质的量也为

$$(1.000 \text{ dm}^3)(1.00 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}) = 10.0 \mu\text{mol}.$$

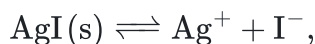
因此，此时为化学计量点。体系中没有氯配合物，银与碘离子的分析总量相等，要求

$$[\text{Ag}^+] = [\text{I}^-].$$

代入 $|E| = 0.468 \text{ V}$,

$$[\text{Ag}^+] = 10^{-0.468/0.05916} = 1.23 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}.$$

对于溶解平衡



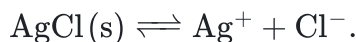
可得

$$K_{\text{spI}} = [\text{Ag}^+][\text{I}^-] = (1.23 \times 10^{-8})^2 = \boxed{1.5 \times 10^{-16} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}}.$$

碘化银(I) AgI 的离子组成 SMILES 为 [Ag+].[I-]; 这不表示其晶格。

3.2.2

在实验 B 中, 电势在 $|E| = 0.517 \text{ V}$ 处变为恒定值。该平台表明氯化银开始沉淀:



氯离子的浓度较大, 仍近似为 $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$, 因此与固体氯化银共存时, 游离银离子浓度保持恒定。

由平台电势可得,

$$[\text{Ag}^+] = 10^{-0.517/0.05916} = 1.82 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}.$$

因此,

$$K_{\text{spCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = (1.82 \times 10^{-9})(0.100) = \boxed{1.8 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}}.$$

氯离子的 SMILES 为 `[Cl-]`。氯化银(I) AgCl 的离子组成 SMILES 为 `[Ag+].[Cl-]`。

3.2.3

选取实验 B 中加入 $10.0 \mu\text{mol}$ 银时的数据, 此时 $|E| = 0.558 \text{ V}$ 。游离银离子的浓度为

$$[\text{Ag}^+] = 10^{-0.558/0.05916} = 3.70 \times 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}.$$

此时氯化银尚未沉淀, 因为

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \approx 3.70 \times 10^{-11} < K_{\text{spCl}}.$$

体系中存在固体碘化银, 因此

$$[\text{I}^-] = \frac{K_{\text{spI}}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{1.51 \times 10^{-16}}{3.70 \times 10^{-10}} = 4.08 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

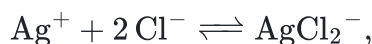
银和碘离子的总物质的量相等。将两者的物料衡算式相减, 碘化银沉淀项抵消, 得到

$$[\text{I}^-] = [\text{Ag}^+] + [\text{AgCl}_2^-].$$

因此,

$$[\text{AgCl}_2^-] = 4.08 \times 10^{-7} - 3.70 \times 10^{-10} \approx 4.07 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

对于



生成常数为

$$K_f = \frac{[\text{AgCl}_2^-]}{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]^2}.$$

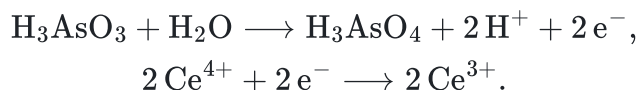
与 $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ 相比, 配合物中结合的氯离子可以忽略, 因此

$$K_f = \frac{4.07 \times 10^{-7}}{(3.70 \times 10^{-10})(0.100)^2} = \boxed{1.1 \times 10^5 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2}}.$$

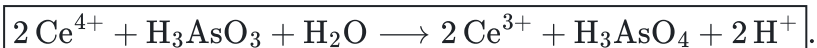
该配合物为二氯合银(I)酸根离子 AgCl_2^- , 其含配位键的 SMILES 为 `[Cl-]->[Ag+]<-[Cl-]`。其配位构型为直线形; SMILES 并未指明这一几何构型。

3.3.1

砷从 +3 价被氧化至 +5 价, 释放两个电子。每个铈(IV)离子接受一个电子:



因此，总反应为

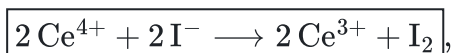


此处引入的物种为：

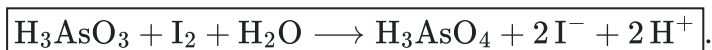
物种	名称	SMILES
H_3AsO_3	亚砷酸	<chem>O[As](O)O</chem>
H_3AsO_4	砷酸	<chem>O=[As](O)(O)O</chem>
Ce^{4+}	铈(IV)离子	<chem>[Ce+4]</chem>
Ce^{3+}	铈(III)离子	<chem>[Ce+3]</chem>

亚砷酸中砷周围的氧原子呈三角锥形排列，而砷酸中则呈近似四面体排列。

一个合理的催化循环包括铈(IV)氧化碘离子，



随后亚砷酸还原碘，



将这两个反应相加，碘和碘离子均被抵消，得到总反应。碘离子得到再生，因此能够充当催化剂。这些配平的反应步骤描述了一个合理的氧化还原循环；它们不一定是基元反应。

3.3.2

根据比尔-朗伯定律，

$$A_{405} = \epsilon l [\text{Ce}^{4+}],$$

因此，吸光度与铈(IV)浓度成正比。

亚砷酸大大过量。即使铈(IV)完全消耗，第 1 组实验中消耗的亚砷酸也仅占其初始量的

$$\frac{[\text{Ce}^{4+}]_0}{2[\text{H}_3\text{AsO}_3]_0} = \frac{0.00120}{2(0.01250)} = 0.0480$$

即 4.80%。其他各组实验的这一比例也相同。因此，在确定反应级数时，可以将其浓度视为近似恒定。

$\ln A_{405}$ 对时间的图线近似为直线。因此，铈(IV)按一级反应规律衰减：

$$-\frac{d[\text{Ce}^{4+}]}{dt} = k_{\text{obs}}[\text{Ce}^{4+}], \quad \ln A_{405}(t) = \ln A_{405}(0) - k_{\text{obs}}t.$$

因此，

$$n = 1.$$

首次测量前长短不一的延迟影响的是截距，而不是斜率。因此，不能将测得的 $A_{405}(0)$ 视为混合后瞬间的吸光度。

使用全部六个数据点进行线性拟合，得到：

实验组	$k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$
1	2.820×10^{-2}
2	3.007×10^{-2}
3	1.455×10^{-2}

例如，使用第 1 组实验的首末两个数据点可得到基本相同的结果：

$$k_{\text{obs},1} = \frac{\ln(0.621/0.037)}{100 \text{ s}} = 2.820 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

当 $n = 1$ 时，

$$k_{\text{obs}} = k[\text{H}_3\text{AsO}_3]^m[\text{I}^-]^p.$$

第 1 组和第 2 组实验的碘离子浓度相同。亚砷酸浓度减半时， k_{obs} 近似不变。由于反应级数为整数，

$$\boxed{m = 0}.$$

第 1 组和第 3 组实验的亚砷酸及铈(IV)初始浓度相同。碘离子浓度减半时， k_{obs} 近似减半：

$$\frac{k_{\text{obs},1}}{k_{\text{obs},3}} \approx 1.94, \quad \frac{[\text{I}^-]_{0,1}}{[\text{I}^-]_{0,3}} \approx 2.00.$$

因此，

$$\boxed{p = 1}.$$

以铈(IV)的消耗速率表示的速率方程为

$$\boxed{-\frac{d[\text{Ce}^{4+}]}{dt} = k[\text{Ce}^{4+}][\text{I}^-]}.$$

各组实验估算的 k 值为

$$\begin{aligned} k_1 &= \frac{0.02820}{1.43 \times 10^{-6}} = 1.97 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, \\ k_2 &= \frac{0.03007}{1.43 \times 10^{-6}} = 2.10 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, \\ k_3 &= \frac{0.01455}{7.16 \times 10^{-7}} = 2.03 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}. \end{aligned}$$

这些结果支持采用以下代表值

$$\boxed{k \approx 2.0 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}.$$

3.3.3

对于未知样品，吸光度同样按指数规律下降。由首末两个数据点可得，

$$k_{\text{obs,sample}} = \frac{\ln(0.756/0.129)}{100 \text{ s}} = 1.768 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

由于 $k_{\text{obs}} = k[\text{I}^-]$ ，

$$[\text{I}^-]_{\text{mixture}} = \frac{1.768 \times 10^{-2}}{2.0 \times 10^4} \approx 8.84 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

反应总体积包括移取的盐溶液：

$$V_{\text{mixture}} = 0.0500 + 1.000 + 0.800 + 0.200 = 2.050 \text{ cm}^3.$$

因此，移取部分中碘离子的物质的量为

$$n_{\text{aliquot}} = (8.84 \times 10^{-7})(2.050 \times 10^{-3}) \approx 1.81 \times 10^{-9} \text{ mol}.$$

移取部分占原液的比例为 0.0500/10.00，因此最初的 1.000 g 盐样中含有

$$n_{\text{I}} = n_{\text{aliquot}} \frac{10.00}{0.0500} \approx 3.62 \times 10^{-7} \text{ mol.}$$

因此，其碘的质量为

$$m_{\text{I}} = (3.62 \times 10^{-7})(126.90) \approx 4.60 \times 10^{-5} \text{ g} = 0.0460 \text{ mg.}$$

最后，

$$\text{加碘量} = \frac{0.0460 \text{ mg}}{0.001000 \text{ kg}} \approx \boxed{46 \text{ ppm}}.$$

该样品也在规定的 25–55 ppm 范围内。

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 4：动力学：水处理与药品降解

动力学研究在水处理中的应用

工业废物是造成水污染的主要原因之一，人们在实验室中开展动力学研究，以设计废水处理工艺。1,4-二氧六环，通常简称为二氧六环 ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$)，是一种工业溶剂和副产物，也是重要的水污染物。使用过二硫酸盐、臭氧或过氧化氢等氧化剂，可以将其氧化为无害的化学物质。

在 $T = 303.15 \text{ K}$ 下，以过二硫酸钾 ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) 为氧化剂、 AgNO_3 为催化剂，对二氧六环的氧化反应进行动力学研究，所得数据如下。通过测定未反应的过二硫酸盐来监测反应。本研究使用的 AgNO_3 浓度为 $1.00 \cdot 10^{-3} \text{ mmol dm}^{-3}$ 。

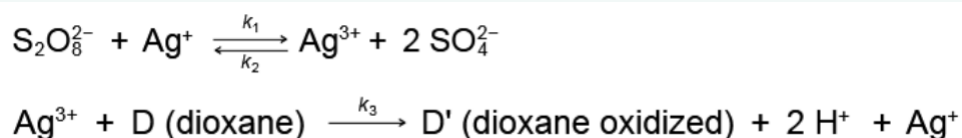
实验	二氧六环 / mmol dm^{-3}	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ / mmol dm^{-3}	初始速率 / $\text{mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$
1	0.0100	2.50	$1.661 \cdot 10^{-2}$
2	0.0100	5.10	$3.380 \cdot 10^{-2}$
3	0.00500	13.8	$9.200 \cdot 10^{-2}$
4	0.0110	13.8	$9.201 \cdot 10^{-2}$

许多国家规定，饮用水中二氧六环的最高允许含量为 $0.35 \mu\text{g dm}^{-3}$ 。

某水样中二氧六环的初始浓度为 $40.00 \mu\text{g dm}^{-3}$ 。假设氧化 1 mol 二氧六环需要 1 mol 过二硫酸盐。本研究使用的 AgNO_3 浓度为 $1.00 \times 10^{-3} \text{ mmol dm}^{-3}$ 。

4.1.1. 若 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的初始浓度为 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ ，计算在 303.15 K 下，氧化过程需持续多少分钟，才能使二氧六环达到允许含量。假设由上述数据得到的速率方程在这些条件下仍然适用。

对于过二硫酸盐氧化二氧六环的反应，人们提出了多种机理。Misra 和 Ghosh (1963) 提出了以下机理：



4.1.2 假设 Ag(III) 处于稳态，推导二氧六环氧化反应的速率方程。

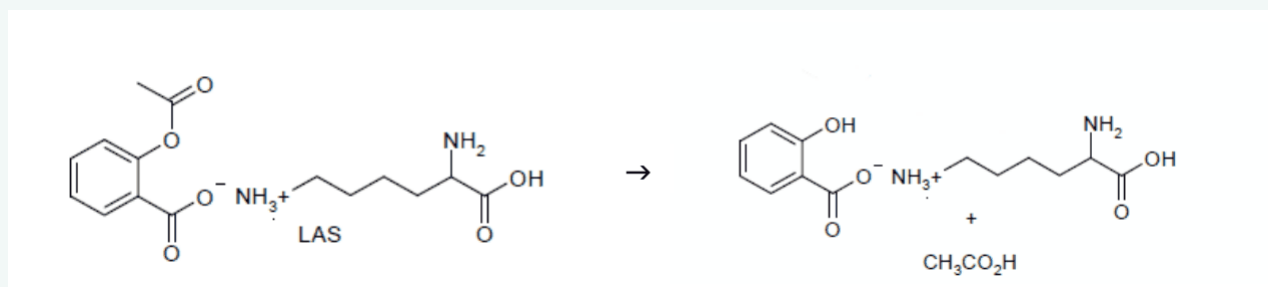
4.1.3 下列哪些说法正确？

- A) 根据 4.1.2 中所给机理得到的速率方程，在二氧六环浓度很高时，与 4.1.1 中的实验数据一致。
- B) 根据 4.1.2 中所给机理得到的速率方程，在二氧六环浓度很低时，与 4.1.1 中的实验数据一致。
- C) 在二氧六环浓度很高时，观测速率常数的单位为 $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ 。
- D) 在二氧六环浓度很低时，观测速率常数的单位为 $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ 。

药品降解——动力学概述

动力学研究对于确定药品的有效期十分重要。多种化学反应都可能影响药品的有效期，而这些反应的速率取决于 pH、温度、湿度等条件。

乙酰水杨酸赖氨酸盐 (LAS) 以 Aspegic 为商品名，用作镇痛药和抗炎药。LAS 水解生成水杨酸赖氨酸盐和乙酸。



LAS 的水解可通过三种不同途径进行：(a) 酸催化，(b) 无催化和 (c) 碱催化。

若 $[\text{LAS}]$ 表示时刻 t 的 LAS 浓度，则水解反应的总速率可写为

$$-\frac{d[\text{LAS}]}{dt} = k_{\text{H}}[\text{LAS}][\text{H}^+] + k_{\text{O}}[\text{LAS}] + k_{\text{OH}}[\text{LAS}][\text{OH}^-]$$

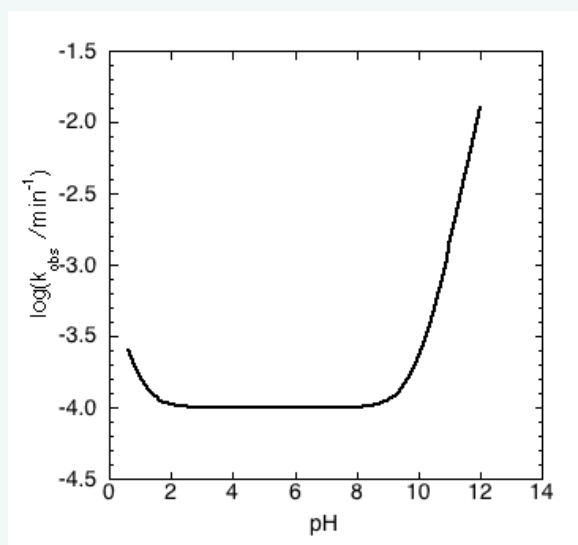
其中， k_{H} 、 k_{O} 和 k_{OH} 分别为酸催化、无催化和碱催化水解途径的速率常数。总速率常数定义为：

$$-\frac{d[\text{LAS}]}{dt} = k_{\text{obs}}[\text{LAS}]$$

4.2.1 用 k_{H} 、 k_{O} 、 k_{OH} 和 $[\text{H}^+]$ 写出 k_{obs} 的表达式。

在 298.15 K 下，于不同 pH (0.50 至 13.0) 条件下进行 LAS 的水解。LAS 的初始浓度很低，从而确保反应过程中 pH 不发生变化。

下图显示了 LAS 水解对 pH 的依赖关系。



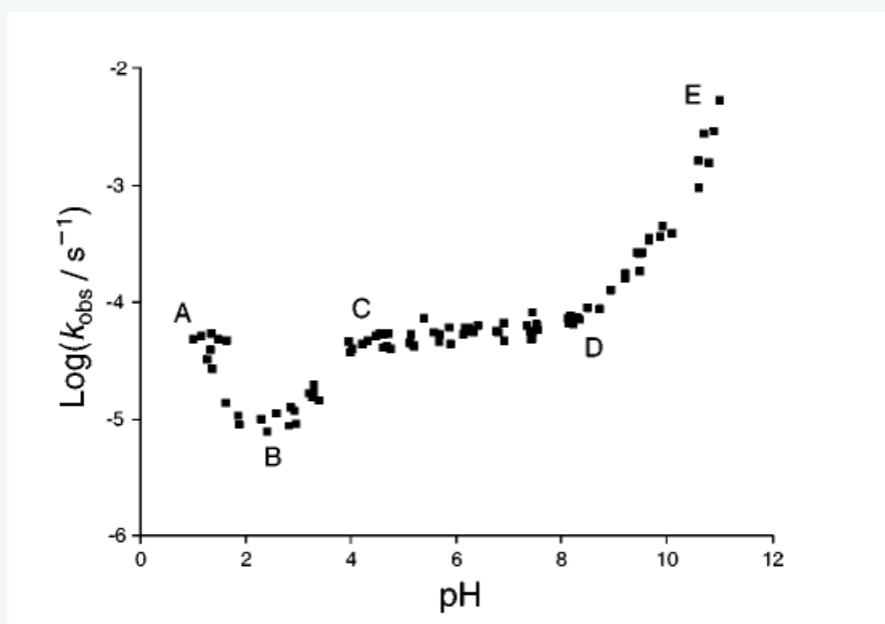
4.2.2 下列哪些说法正确？

- A) 在 $\text{pH} = 12$ 时, $k_{\text{obs}} \approx k_0$
- B) 在 $\text{pH} = 5.0$ 时, $k_{\text{obs}} \approx k_0$
- C) 当 pH 从 0.50 变为 1.0 时, 反应速率增大。
- D) 当 pH 从 10 变为 12 时, 反应速率增大。

4.2.3 利用图和下列数据, 计算 k_{H} 、 k_0 和 k_{OH} 。务必注明单位。

pH	1.300	5.300	12.180
$\log(k_{\text{obs}}/\text{min}^{-1})$	-3.886	-4.000	-1.726

乙酰水杨酸, 通常称为阿司匹林, 是一种常用于退热、镇痛和抗炎的药物。与 LAS 类似, 阿司匹林的水解也可随 pH 的不同而通过不同途径进行。下图给出了 333.15 K 下阿司匹林水解的 pH —速率曲线:



以下为阿司匹林水解可能发生的反应。根据 pH 的不同, 其中一个或多个反应将占主导地位。

- I. $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}^+$
- II. $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COOH}$
- III. $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COO}^-$
- IV. $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COOH}$
- V. $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COO}^-$
- VI. $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_4\text{COO}^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{HOC}_6\text{H}_4\text{COO}^- + \text{CH}_3\text{COO}^-$

4.3.1 利用 pH —速率曲线图和上述反应, 指出下列哪些说法正确。(333.15 K 下阿司匹林的 $\text{p}K_{\text{a}} = 3.57$)

- a) 在 C-D 区域, 反应 IV 占主导地位
- b) 在 C-D 区域, 反应 V 占主导地位

c) 在 D-E 区域, 反应 VI 占主导地位

d) 在 A-B 区域, 反应 II 占主导地位

已证实, 阿司匹林水解的 k_{obs} 对 pH 的曲线在某一特定 pH 处具有最小值。在 290.15 K 下, 测得反应 I、II 和 III 的速率常数如下:

k_{H} (反应 I)	k_0 (反应 II)	k_{OH} (反应 III)
$1.99 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ day}^{-1}$	$2.29 \times 10^{-4} \text{ day}^{-1}$	$3.18 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ day}^{-1}$

290.15 K 下水的离子积可取为 1.0×10^{-14} 。

4.3.2 假设仅发生反应 I、II 和 III, 计算最小值处的 pH。

题目译自官方英文原文。

答案

这里, D 表示二氧六环, $K_{\text{w}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$ 。

- 4.1.1: $t \approx 14.2 \text{ min}$ 。
- 4.1.2:

$$-\frac{d[D]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{Ag}^+][D]}{k_2 [\text{SO}_4^{2-}]^2 + k_3 [D]}.$$

- 4.1.3: A 和 C。
- 4.2.1:

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{H}}[\text{H}^+] + k_0 + \frac{k_{\text{OH}}K_{\text{w}}}{[\text{H}^]}.$$

- 4.2.2: B 和 D。
- 4.2.3:

$$k_{\text{H}} \approx 5.99 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}, \\ k_0 \approx 1.00 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}, \quad k_{\text{OH}} \approx 1.24 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}.$$

- 4.3.1: b 和 c。
- 4.3.2: $\text{pH}_{\text{min}} \approx 2.40$ 。

解答

下表列出了下文所用的化学物种。SMILES 中彼此不相连的组分表示盐中的离子。赖氨酸盐保留题图所示的质子化形式; 图中未指明赖氨酸的立体化学构型。

物种	SMILES
1,4-二氧六环	O1CCOCC1
过二硫酸钾	[K+] · [K+] · [O-]S(=O)(=O)OOS(=O)(=O)[O-]
过二硫酸根离子	[O-]S(=O)(=O)OOS(=O)(=O)[O-]
硝酸银(I)	[Ag+] · [O-][N+](=O)[O-]
银(I)离子	[Ag+]

物种	SMILES
银(III)离子	[Ag+3]
硫酸根离子	[O-]S(=O)(=O)[O-]
氢离子 (质子)	[H+]
水	O
水合氢离子	[OH3+]
氢氧根离子	[OH-]
乙酰水杨酸赖氨酸盐 (LAS)	CC(=O)Oc1ccccc1C(=O)[O-].[NH3+]CCCC(N)C(=O)O
水杨酸赖氨酸盐	O=C([O-])c1ccccc1O.[NH3+]CCCC(N)C(=O)O
乙酰水杨酸 (阿司匹林)	CC(=O)Oc1ccccc1C(=O)O
乙酰水杨酸根离子	CC(=O)Oc1ccccc1C(=O)[O-]
水杨酸	O=C(O)c1ccccc1O
水杨酸根离子	O=C([O-])c1ccccc1O
乙酸	CC(=O)O
乙酸根离子	CC(=O)[O-]

4.1.1

将指定催化剂浓度下的经验速率方程写为

$$r = k_{\text{app}}[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^m[D]^n.$$

实验 1 和 2 的二氧六环浓度相同, 因此

$$m = \frac{\ln(3.380/1.661)}{\ln(5.10/2.50)} = 0.9965 \approx 1.$$

实验 3 和 4 的过二硫酸盐浓度相同, 因此

$$n = \frac{\ln(9.201/9.200)}{\ln(0.0110/0.00500)} \approx 0.$$

因此, 该反应对过二硫酸盐为一级, 对二氧六环为零级:

$$r = k_{\text{app}}[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}].$$

利用实验 1,

$$k_{\text{app}} = \frac{1.661 \times 10^{-2} \text{ mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}}{2.50 \text{ mmol dm}^{-3}} = 6.644 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

其他实验给出的数值与此十分接近。动力学实验和水处理样品中均使用

$$[\text{AgNO}_3] = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mmol dm}^{-3} = 1.00 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3},$$

因此, 在题设假定下, 该经验常数可直接适用。

取 $M(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) \approx 88.1 \text{ g mol}^{-1}$,

$$[D]_0 = \frac{40.00 \times 10^{-6} \text{ g dm}^{-3}}{88.1 \text{ g mol}^{-1}} = 4.54 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3},$$

$$[D]_f = \frac{0.35 \times 10^{-6}}{88.1} = 3.97 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}.$$

根据题设的 1:1 化学计量关系，可得过二硫酸盐的最终浓度：

$$\begin{aligned} f &= [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 - ([D]_0 - [D]_f) \\ &= 5.0 \times 10^{-6} - 4.50 \times 10^{-7} \\ &= 4.55 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

对过二硫酸盐的一级消耗速率方程积分，

$$\ln \frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_f} = k_{\text{app}} t.$$

因此，

$$t = \frac{\ln(5.0 \times 10^{-6} / 4.55 \times 10^{-6})}{6.644 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}} \approx 14.2 \text{ min.}$$

4.1.2

中间体 Ag^{3+} 在第一步的正向反应中生成，并在该步的逆向反应和二氧六环的氧化反应中被消耗。其稳态方程为

$$\frac{d[\text{Ag}^{3+}]}{dt} = k_1[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{Ag}^+] - k_2[\text{Ag}^{3+}][\text{SO}_4^{2-}]^2 - k_3[\text{Ag}^{3+}][D] \approx 0.$$

硫酸根浓度的平方项源于逆向基元反应中的两个硫酸根离子。整理得

$$[\text{Ag}^{3+}] = \frac{k_1[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{Ag}^+]}{k_2[\text{SO}_4^{2-}]^2 + k_3[D]}.$$

二氧六环在第二步中被消耗，因此

$$-\frac{d[D]}{dt} = k_3[\text{Ag}^{3+}][D].$$

故

$$-\frac{d[D]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{Ag}^+][D]}{k_2[\text{SO}_4^{2-}]^2 + k_3[D]}.$$

在相同的稳态近似下，过二硫酸盐的净消耗速率等于此速率。

4.1.3

当二氧六环浓度很高时，

$$k_3[D] \gg k_2[\text{SO}_4^{2-}]^2,$$

因此

$$r \approx k_1[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{Ag}^+].$$

该式对二氧六环为零级，对过二硫酸盐为一级，与催化剂浓度固定时的实验数据一致。A 正确。

这一极限条件下由机理得到的速率方程中的系数为 k_1 。其单位可直接由速率方程得出：

$$[k_1] = \frac{\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}}{(\text{mol dm}^{-3})^2} = \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

因此，C 正确。而 4.1.1 中在催化剂浓度固定时使用的系数为 $k_{\text{app}} = k_1[\text{Ag}^+]$ ，其单位为时间的倒数。

当二氧六环浓度很低时，

$$k_3[D] \ll k_2[\text{SO}_4^{2-}]^2,$$

且

$$r \approx \frac{k_1 k_3}{k_2} \frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{Ag}^+][D]}{[\text{SO}_4^{2-}]^2}.$$

该式预测反应对二氧六环为一级，因此 **B 错误**。

各基元反应速率常数的单位为

$$[k_1] = [k_3] = \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}, \quad [k_2] = \text{dm}^6 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}.$$

因此，上述低二氧六环浓度下的速率方程中，系数 $k_1 k_3 / k_2$ 的单位为 s^{-1} 。若将硫酸根浓度保持恒定并入该系数，其单位则变为 $\text{dm}^6 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$ 。因此，对于显式保留银离子浓度的极限机理速率方程，**D 错误**。

A 和 C

4.2.1

用 k_0 表示无催化途径的速率常数，题目中也将其记作 k_O 。提取公因子 $[\text{LAS}]$ ，得

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{H}}[\text{H}^+] + k_0 + k_{\text{OH}}[\text{OH}^-].$$

由于

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{w}}}{[\text{H}^+]},$$

所求表达式为

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{H}}[\text{H}^+] + k_0 + \frac{k_{\text{OH}}K_{\text{w}}}{[\text{H}^]}.$$

在 pH 固定时，这三项贡献均为常数，因此 LAS 按一级动力学消耗。

4.2.2

在 pH 12 时，碱性区域的上升曲线表明碱催化项的贡献很大，因此 $k_{\text{obs}} \not\approx k_0$ ：**A 错误**。

在 pH 5.0 时，曲线位于近乎水平的平台区，无催化水解占主导地位：**B 正确**。

将 pH 从 0.50 增大至 1.0，会使 $[\text{H}^+]$ 降低，酸催化项的贡献减小。图中显示速率常数减小：**C 错误**。

将 pH 从 10 增大至 12，会使 $[\text{OH}^-]$ 增大，碱催化项的贡献增大：**D 正确**。

B 和 D

4.2.3

在 298.15 K 下，取

$$K_{\text{w}} = 1.0 \times 10^{-14} \text{mol}^2 \text{dm}^{-6}.$$

测得的速率常数为

$$\begin{aligned} k_{\text{obs}}(1.300) &= 10^{-3.886} = 1.30017 \times 10^{-4} \text{min}^{-1}, \\ k_{\text{obs}}(5.300) &= 10^{-4.000} = 1.00000 \times 10^{-4} \text{min}^{-1}, \\ k_{\text{obs}}(12.180) &= 10^{-1.726} = 1.87932 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}. \end{aligned}$$

在 pH 5.300 时，由平台区可得

$$k_0 \approx 1.00 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}.$$

在 pH 1.300 时, 氢氧根项的贡献可忽略, 但必须保留无催化项的贡献:

$$k_H \approx \frac{k_{\text{obs}} - k_0}{[\text{H}^+]}.$$

因此,

$$\begin{aligned} k_H &\approx \frac{1.30017 \times 10^{-4} - 1.00000 \times 10^{-4}}{10^{-1.300}} \\ &= 5.989 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}. \end{aligned}$$

故

$$k_H \approx 5.99 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}.$$

在 pH 12.180 时,

$$[\text{OH}^-] = 10^{12.180-14.000} = 1.51356 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

酸催化项的贡献可忽略, 因此

$$\begin{aligned} k_{\text{OH}} &\approx \frac{k_{\text{obs}} - k_0}{[\text{OH}^-]} \\ &= \frac{1.87932 \times 10^{-2} - 1.00000 \times 10^{-4}}{1.51356 \times 10^{-2}} \\ &= 1.23505 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}. \end{aligned}$$

故

$$k_{\text{OH}} \approx 1.24 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}.$$

保留所有贡献项并联立求解这三个方程, 也会得到上述结果。

4.3.1

阿司匹林与其共轭碱之间存在如下关系:

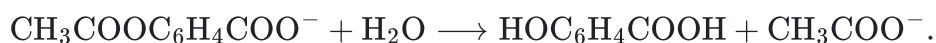


因此

$$\frac{[\text{乙酰水杨酸根}]}{[\text{阿司匹林}]} = 10^{\text{pH}-3.57}.$$

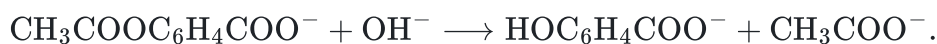
当 pH 低于 $\text{p}K_a$ 时, 中性阿司匹林占主导地位; 当 pH 高于该值时, 乙酰水杨酸根逐渐占据主导地位。

在 **C-D 区域**, 底物主要为乙酰水杨酸根, 且速率近似与 pH 无关。这支持反应 V, 即其与水发生的水解反应:



反应 IV 涉及水合氢离子, 一旦阴离子底物占主导地位, 该反应的速率就会随 pH 升高而降低。因此, **a 错误, b 正确**。

在 **D-E 区域**, 速率随 pH 升高而显著增大。底物仍为乙酰水杨酸根, 而氢氧根浓度增大。这支持反应 VI:



因此，**c 正确**。

在 **A-B 区域**，阿司匹林主要以中性形式存在，且速率随溶液酸性减弱而降低。这是酸催化反应 I 的特征：



反应 II 是中性阿司匹林与水发生的水解反应，在该区域内，其贡献应近似与 pH 无关。因此，**d 错误**。
所列的三个水解方程式均满足原子守恒和电荷守恒。

b 和 c

4.3.2

在题设仅包含反应 I、II 和 III 的模型下，

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{H}}[\text{H}^+] + k_0 + \frac{k_{\text{OH}}K_{\text{w}}}{[\text{H}^+]}$$

令 $h = [\text{H}^+] > 0$ 。在最小值处，

$$\frac{dk_{\text{obs}}}{dh} = k_{\text{H}} - \frac{k_{\text{OH}}K_{\text{w}}}{h^2} = 0.$$

因此，

$$h_{\text{min}} = \sqrt{\frac{k_{\text{OH}}K_{\text{w}}}{k_{\text{H}}}}.$$

该驻点为极小值点，因为

$$\frac{d^2k_{\text{obs}}}{dh^2} = \frac{2k_{\text{OH}}K_{\text{w}}}{h^3} > 0.$$

代入得

$$\begin{aligned} h_{\text{min}} &= \sqrt{\frac{(3.18 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ day}^{-1})(1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6})}{1.99 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ day}^{-1}}} \\ &= 3.9975 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

故

$$\text{pH}_{\text{min}} = -\log_{10}(3.9975 \times 10^{-3}) = 2.3982 \approx 2.40.$$

在此最小值处，酸催化和碱催化项的贡献相等。常数 k_0 会改变最小速率，但不会改变其对应的 pH。

解答已与官方解答核对。

题目 5：埃及蓝与中国蓝

5500 年前，古埃及人首次掌握了合成一种蓝色颜料的方法。如今，我们将这种颜料称为埃及蓝。约 2000 年后，另一种颜料在古代中国得到广泛使用，现在称为中国蓝。这两种颜料的结构相似，但元素组成不同。



涂有埃及蓝的古埃及法老墓中的乌沙布提俑
以及阿里巴巴上出售的中国蓝皂液器

这些颜料的古代制备方法很容易在现代实验室中重现。

进行定量计算时，假设本题中的所有化合物均为纯物质，且反应均定量进行。

制备埃及蓝时，需将 10.0 g 矿物 **A** 与 21.7 g 的 SiO_2 和 9.05 g 矿物 **B** 在 $800 - 900^\circ \text{C}$ 下长时间加热。反应释放出由两种气态产物组成的混合气体，体积为 16.7 dm^3 （该体积在 850°C 、 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ (1.013 bar) 的压力下测得)。最终获得 34.0 g 颜料，没有其他产物生成。将混合气体冷却时，其中一种组分凝结。将剩余气体进一步冷却至 0°C 时，气体体积减小至 3.04 dm^3 。

5.1.1 计算将 **A** 与 **B** 和 SiO_2 一起加热时生成的混合气体的质量。

5.1.2 确定该混合气体的定量组成。

在不加 **B** 的情况下，将 10.0 g 矿物 **A** 与 21.7 g 的 SiO_2 一起加热，在温度为 850°C 、压力为 $1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ($= 1.013 \text{ bar}$) 时，生成 8.34 dm^3 气态产物。矿物 **A** 仅含一种金属。

5.1.3 计算矿物 **B** 的摩尔质量，并确定其化学式。提示：它是一种不溶于水且不含结晶水的离子晶体。

要制备**中国蓝**，应以 17.8 g 矿物 **C** 代替矿物 **B**（矿物 **A** 和 SiO_2 的用量与制备埃及蓝时相同），并在更高温度下进行反应。除颜料外，生成的气态产物及其物质的量均与制备埃及蓝时相同。

5.1.4 确定矿物 **C** 的化学式。

5.1.5 确定埃及蓝和中国蓝的化学式。

5.1.6 确定矿物 **A** 的化学式。

对一些中国蓝样品的元素分析显示，其中含有痕量硫。由此得出结论：这些样品是用另一种常见矿物代替 **C** 合成的。

5.2.1 给出用于代替 **C** 的矿物的一种可能化学式。

5.2.2 如果用这种矿物代替 **C**，能否降低中国蓝的合成温度？

如果在合成中国蓝时使用比上述过程更少的二氧化硅，就会得到一种紫色颜料：中国紫。它曾被用于着色，其中一个著名实例便是兵马俑。



中国西安的兵马俑及其原始彩绘的复原。

5.3 写出在制备中国紫所需条件下形成、并导致颜色变化的一种二元化合物的化学式。

题目译自官方英文原文。

答案

- 5.1.1: $m_{\text{气体}} = 6.75 \text{ g}$ 。
- 5.1.2: 二氧化碳, CO_2 , $\text{o}=\text{C}=\text{o}$, 以及水蒸气, H_2O , o 。它们的物质的量分别约为 0.136 mol 和 0.0456 mol : 即二氧化碳约占 $75 \text{ mol}\%$, 水约占 $25 \text{ mol}\%$, 摩尔比为 $3:1$ 。
- 5.1.3: $\text{B} = \text{CaCO}_3$, 碳酸钙; $M_B \approx 1.00 \times 10^2 \text{ g mol}^{-1}$ 。
- 5.1.4: $\text{C} = \text{BaCO}_3$, 碳酸钡, 即矿物毒重石。
- 5.1.5: 埃及蓝: $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ 。中国蓝: $\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$ 。
- 5.1.6: $\text{A} = \text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$, 孔雀石, 即碱式碳酸铜。
- 5.2.1: BaSO_4 , 硫酸钡, 即矿物重晶石。
- 5.2.2: 不能。重晶石的热稳定性比碳酸钡更高; 直接合成需要更强烈的加热条件。
- 5.3: Cu_2O , 氧化亚铜, 一种红色二元化合物相。

解答

这些矿物和颜料均为具有延展晶体结构的固体, 而非离散分子。下文的离子 SMILES 表示各个组成离子, 并不描述晶格或金属-氧配位几何构型。

使用理想气体状态方程, 其中

$$R = 8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad T_{\text{hot}} = 1123.15 \text{ K}, \quad T_{\text{cold}} = 273.15 \text{ K}.$$

5.1.1 — 混合气体的质量

由于产物只有颜料和两种气体, 根据质量守恒可得

$$\begin{aligned} m_{\text{gas}} &= m_A + m_{\text{SiO}_2} + m_B - m_{\text{pigment}} \\ &= 10.0 + 21.7 + 9.05 - 34.0 \\ &= 6.75 \text{ g}. \end{aligned}$$

5.1.2 — 气体的种类与定量组成

在 850° C 时，两种产物均为气态：

$$n_{\text{total}} = \frac{pV}{RT} = \frac{(1.013 \times 10^5)(16.7 \times 10^{-3})}{(8.314)(1123.15)} = 0.18117 \text{ mol.}$$

假定 0° C 时的压力不变，则凝结后剩余气体的物质的量为

$$n_{\text{remaining}} = \frac{(1.013 \times 10^5)(3.04 \times 10^{-3})}{(8.314)(273.15)} = 0.13560 \text{ mol.}$$

因此，可凝结组分原有的物质的量为

$$n_{\text{condensable}} = 0.18117 - 0.13560 = 0.04556 \text{ mol.}$$

加热含羟基或含结晶水的矿物时，预期生成的可凝结产物为水。将该组分认定为水 H₂O，可得剩余气体的摩尔质量：

$$M_{\text{remaining}} = \frac{6.75 - (0.04556)(18.015)}{0.13560} = 43.7 \text{ g mol}^{-1}.$$

据此可确定该气体为二氧化碳，其摩尔质量约为 44.01 g mol⁻¹。

组分	由气体体积求得的物质的量	摩尔分数
二氧化碳, CO ₂ , O=C=O	0.136 mol	0.749
水蒸气, H ₂ O, O	0.0456 mol	0.251

因此，

$$n(\text{CO}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) \simeq 3 : 1.$$

由气体体积计算得到的相应质量分别约为 5.97 g 和 0.821 g。两者之和为 6.79 g，与由质量数据得到的结果 6.75 g 略有差异，这与所给测量数据的舍入相符。

5.1.3 — 矿物 B 的摩尔质量与化学式

仅由 A 释放的气体的物质的量为

$$n_{\text{gas,A}} = \frac{(1.013 \times 10^5)(8.34 \times 10^{-3})}{(8.314)(1123.15)} = 0.090475 \text{ mol.}$$

因此，B 产生的气体的物质的量为

$$n_{\text{gas,B}} = 0.181167 - 0.090475 = 0.090692 \text{ mol.}$$

该值超过混合气体中水的总物质的量，因此 B 不可能是分解时仅生成水这一种气态产物的简单氢氧化物。能够释放二氧化碳的无水碳酸盐是合理的候选物。

若每摩尔碳酸盐生成一摩尔气体，则

$$M_B = \frac{9.05}{0.090692} = 99.8 \text{ g mol}^{-1}.$$

碳酸根部分贡献约 60.01 g mol⁻¹，剩余的

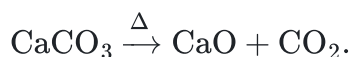
$$99.8 - 60.01 = 39.8 \text{ g mol}^{-1}$$

为金属的贡献。这与钙的摩尔质量 40.08 g mol⁻¹ 相符。

因此

$$\boxed{\mathbf{B} = \text{CaCO}_3}, \quad M(\text{CaCO}_3) = 100.09 \text{ g mol}^{-1}.$$

生成氧化物的分解反应为



碳酸钙不溶于水，且无需含有结晶水，与提示一致。其组成离子为钙离子 Ca^{2+} ， $[\text{Ca}+2]$ ，以及碳酸根离子 CO_3^{2-} ， $[\text{O-}]\text{C}(=\text{O})[\text{O-}]$ 。

5.1.4 — 矿物 C 的化学式

用 **C** 代替 **B** 后，两种气体的物质的量均不变。因此，相应的碳酸盐生成的二氧化碳的物质的量相同。利用已确定的 **B** 的组成，

$$n_B = \frac{9.05}{100.09} = 0.09042 \text{ mol}.$$

因此

$$M_C = \frac{17.8}{0.09042} = 196.9 \text{ g mol}^{-1}.$$

扣除碳酸根部分的贡献，得到

$$196.9 - 60.01 = 136.9 \text{ g mol}^{-1},$$

在数据精度范围内，这与钡的摩尔质量 $137.33 \text{ g mol}^{-1}$ 相符。

因此

$$\boxed{\mathbf{C} = \text{BaCO}_3},$$

即碳酸钡，也称毒重石。其表列式量对应的摩尔质量约为 $197.34 \text{ g mol}^{-1}$ 。

相应的生成氧化物的反应为



钡离子 Ba^{2+} 的 SMILES 为 $[\text{Ba}+2]$ 。

5.1.5 — 两种蓝色颜料的化学式

埃及蓝中钙和硅的物质的量为

$$n(\text{Ca}) = 0.09042 \text{ mol}, \quad n(\text{Si}) = \frac{21.7}{60.09} = 0.3611 \text{ mol}.$$

因此

$$n(\text{Si}) : n(\text{Ca}) \simeq 4 : 1.$$

蓝色提示另一种金属可能是二价铜。将颜料组成折算为相应的氧化物，以检验这一判断。

折算得到的氧化钙质量为

$$m(\text{CaO}) = (0.09042)(56.08) = 5.07 \text{ g}.$$

因此，其余部分折算得到的氧化物质量为

$$m_{\text{remaining oxide}} = 34.0 - 21.7 - 5.07 = 7.23 \text{ g}.$$

若其为氧化铜，则

$$n(\text{CuO}) = \frac{7.23}{79.55} = 0.0909 \text{ mol}.$$

因此

$$n(\text{Ca}) : n(\text{Cu}) : n(\text{Si}) = 0.09042 : 0.0909 : 0.3611 \simeq 1 : 1 : 4.$$

钙和铜均为二价，而硅的氧化态为 +4。因此，由电荷平衡可知，需要十个氧原子：

$$2 + 2 + 4(4) - 2N_{\text{O}} = 0 \implies N_{\text{O}} = 10.$$

因此，



用等物质的量的钡代替钙，得到



由各氧化物组分生成颜料的反应方程式为



铜(II)离子 Cu^{2+} 的 SMILES 为 `[Cu+2]`；氧离子 O^{2-} 的 SMILES 为 `[O-2]`。这些孤立离子的表示方式并不编码硅酸盐的延展结构。

5.1.6 — 矿物 A 的化学式

来自 A 的二氧化碳的物质的量为

$$n(\text{CO}_2)_A = 0.13560 - 0.09042 = 0.04518 \text{ mol}.$$

所有水均来自 A：

$$n(\text{H}_2\text{O})_A = 0.04556 \text{ mol}.$$

这两个物质的量近似相等。铜的物质的量约为其中任一值的两倍：

$$n(\text{Cu}) : n(\text{CO}_2)_A : n(\text{H}_2\text{O})_A \simeq 2 : 1 : 1.$$

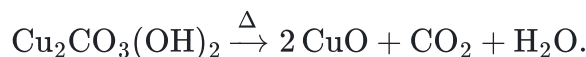
这对应于每个化学式单位含两个铜(II)离子、一个碳酸根离子和两个氢氧根离子：



即矿物孔雀石。

氢氧根离子 OH^- 的 SMILES 为 `[OH-]`。

其分解反应为



每摩尔孔雀石生成两摩尔气态产物。因此，由独立实验可得

$$n_A = \frac{0.090475}{2} = 0.045237 \text{ mol},$$

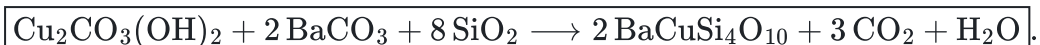
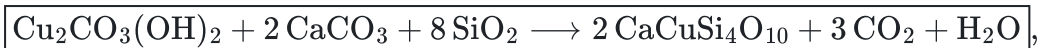
以及

$$M_A = \frac{10.0}{0.045237} = 221.1 \text{ g mol}^{-1}.$$

这与下式一致：

$$M(\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2) = 2(63.55) + 60.01 + 2(17.008) = 221.13 \text{ g mol}^{-1}.$$

完整配平的合成反应方程式为



两式均直接给出二氧化碳与水的物质的量之比为 3 : 1。

5.2.1 — 含硫矿物

替代矿物必须既能提供钡，又含有硫。满足这些要求的常见矿物是**重晶石**，即硫酸钡：



其阴离子为硫酸根离子 SO_4^{2-} ，SMILES 为 $[\text{O-}]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}]$ 。残留的含硫酸根物质可以解释颜料样品中的痕量硫。

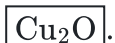
5.2.2 — 对合成温度的影响

对于题述的直接热合成，不能。

硫酸钡的热稳定性比碳酸钡更高。用硫酸盐代替碳酸盐，使其转化为硅酸钡类颜料更为困难，需要更强烈的加热，而不能降低合成温度。

5.3 — 与紫色有关的二元化合物

推断出的二元化合物是**氧化亚铜**：



在足够高的温度下，氧化铜可以释放氧气：



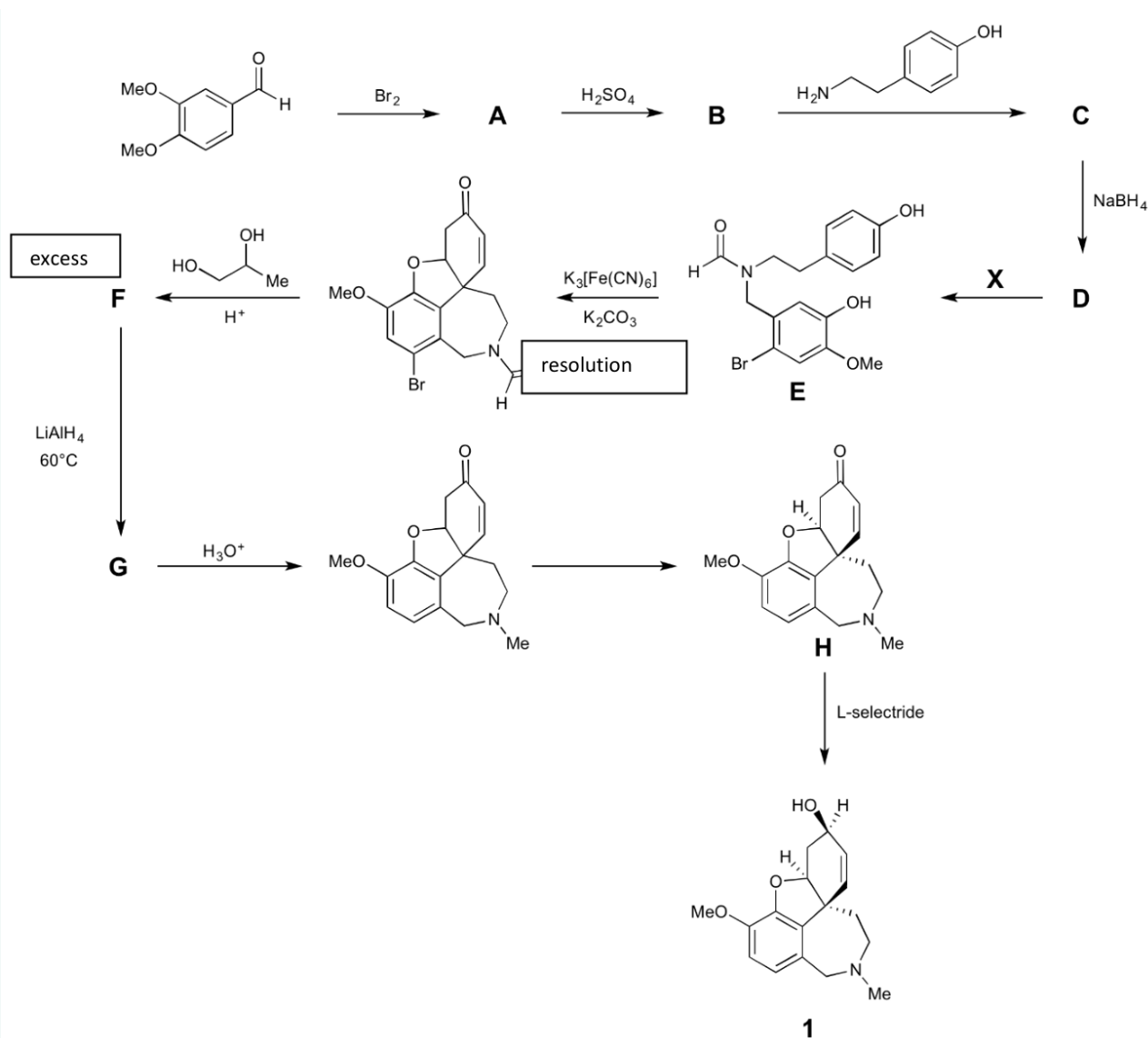
当可用于将铜纳入硅酸盐相的二氧化硅减少时，就有可能形成独立的铜氧化物相。氧化亚铜呈红色；它与蓝色相共存时，可以使整体呈现紫罗兰色或紫色。

铜(I)离子 Cu^+ 的 SMILES 为 $[\text{Cu+}]$ 。氧分子 O_2 的 SMILES 为 $\text{o}=\text{o}$ ；这种连接关系表示法并未指定其三重态基态的自旋。

解答已与官方解答核对。

题目 6：加兰他敏的合成

虽然目前尚无已知的方法能够治愈阿尔茨海默病，但已有药物可用于控制这种神经退行性疾病。其中包括乙酰胆碱酯酶抑制剂，加兰他敏 **1** 就是一例。这种分子可从原产于格鲁吉亚的植物高加索雪花莲中分离得到；然而，治疗所需的用量很大，因此需要采用合成路线。下图所示为工业上制备加兰他敏所用的路线。



关于该合成的说明：

- **A** 的 ^1H NMR 表明，其具有 2 个互处对位的芳香氢。
- **C** 在水溶液条件下不稳定，因此不将其分离，而是立即使其与 NaBH_4 反应，将其转化为 **D**。

6.1.1 给出 **A**、**B**、**C**、**D**、**F** 和 **G** 的可能结构。除最后一步使用 L-selectride 的转化外，其余反应均不具有立体选择性。因此，答案中不必标明立体化学。

6.1.2 写出一种可将化合物 **D** 转化为 **E** 的试剂 **X** 的化学式。

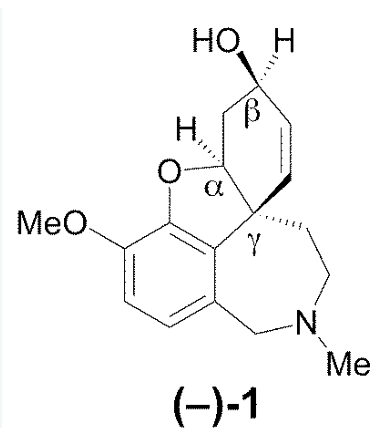
经拆分所得物质的旋光度为 $-400^\circ \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ ，而在相同条件下测得的对映体纯化合物的旋光度为 $-415^\circ \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$ 。可假定唯一的光学杂质是另一对映体。

描述光学纯度的一种方式是对映体过量 (*ee*)。它定义为混合物中两种对映体所占百分比之差。例如，在含有 70% *R* 和 30% *S* 的混合物中，*ee* 为 40%。

6.2.1 通过该工业路线制得并经拆分的化合物，其对映体过量是多少？

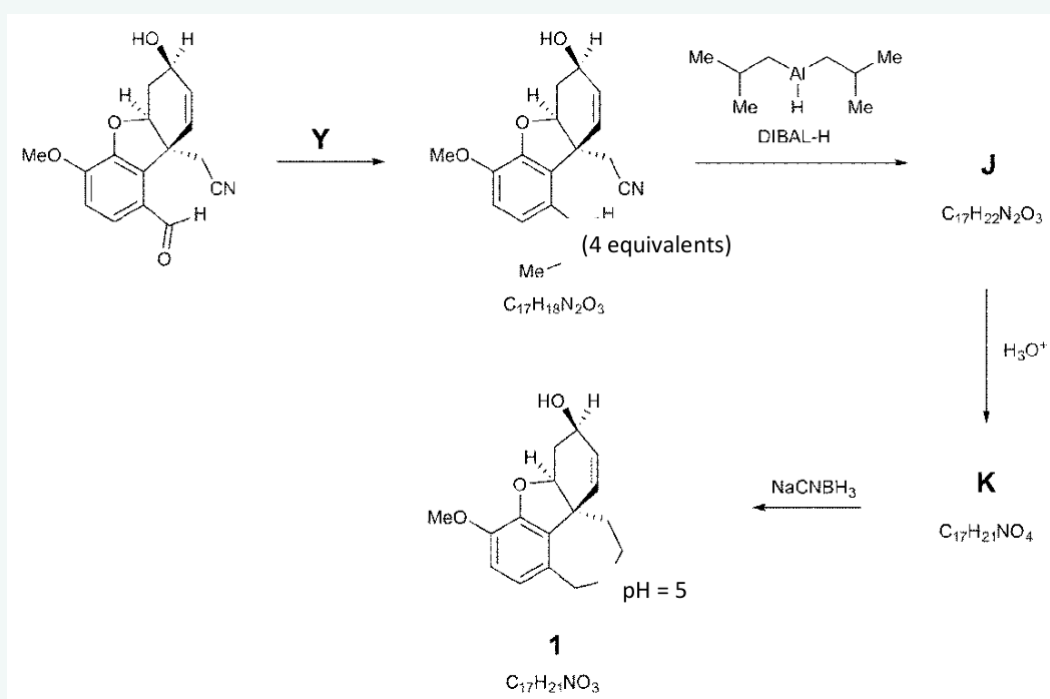
L-selectride 是一种市售试剂，可使最后一步反应具有立体选择性。

6.2.2 将 (–)-**1** 中标出的立体中心 (α, β, γ) 分别指定为 *R* 或 *S*。



6.2.3 写出一种能够进行与 L-selectride 相同的反应、将 **H** 转化为 **1** 的试剂的化学式。不必考虑立体选择性。

另一条加兰他敏合成路线在最后一步才形成七元环。



6.3.1 写出用于完成该路线第一步反应的化合物 **Y** 的化学式。

6.3.2 给出 **J** 和 **K** 的可能结构。

题目译自官方英文原文。

答案

下列未命名多环中间体的名称为描述性名称；其 SMILES 指定了完整结构。

• 6.1.1

化合物	名称或结构说明	SMILES
A	2-溴-4,5-二甲氧基苯甲醛	<chem>COc1cc(Br)c(C=O)cc1OC</chem>
B	2-溴-5-羟基-4-甲氧基苯甲醛	<chem>COc1cc(Br)c(C=O)cc1O</chem>
C	N-(2-溴-5-羟基-4-甲氧基苄叉基)-2-(4-羟基苯基)乙-1-胺; B 与酪胺形成的席夫碱	<chem>COc1cc(Br)c(C=NCCc2ccc(O)cc2)cc1O</chem>
D	N-(2-溴-5-羟基-4-甲氧基苄基)-2-(4-羟基苯基)乙-1-胺	<chem>COc1cc(Br)c(CNCCc2ccc(O)cc2)cc1O</chem>
F	图示溴代 N-甲酰基酮的 1,2-丙二醇缩酮	<chem>COc1cc(Br)c2CN(C=O)CCC34C=CC5(OCC(C)O5)CC3Oc1c24</chem>
G	那维定的 1,2-丙二醇缩酮: F 脱溴且 N-甲酰基转化为 N-甲基后的类似物	<chem>COc1ccc2CN(C)CCC34C=CC5(OCC(C)O5)CC3Oc1c24</chem>

- 6.1.2 一种合适的 X 是甲酸乙酯, HCOOC2H5, CCOC=O, 反应需加热。
- 6.2.1

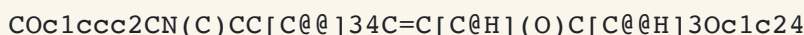
$$ee = 96.4\%$$

其中左旋对映体过量。

- 6.2.2

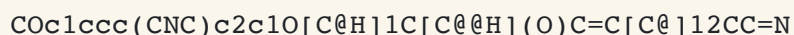
$$\alpha = S, \quad \beta = R, \quad \gamma = S.$$

具有上述构型的 (-)-加兰他敏:

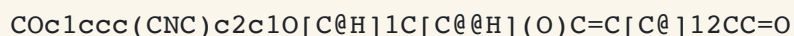


- 6.2.3 硼氢化钠, NaBH4, [Na+].[BH4-]。
- 6.3.1 Y 是甲胺, CH3NH2, CN。
- 6.3.2

J — 三环氨基亚胺, C17H22N2O3: 芳环上的取代基为甲氨基甲基, γ 上的取代基为 2-亚氨基乙基。



K — 三环氨基醛, C17H21NO4: 芳环上的取代基仍为甲氨基甲基, γ 上的取代基为 2-氧代乙基。



解答

下文将氢化物还原反应写为有机转化的配平净反应方程式, 其中包括后处理过程中的质子化。一个氢负离子当量用 H-、[H-] 表示, 质子用 H+、[H+] 表示。

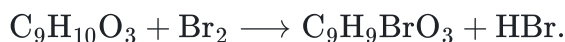
6.1.1 — A、B、C、D、F 和 G 的结构确定

A: 芳环溴化。起始化合物是藜芦醛, 即 3,4-二甲氧基苯甲醛, COc1ccc(C=O)cc1OC。

对起始芳环进行编号，将与醛基相连的碳定为 1 位，两个甲氧基位于 3 位和 4 位，则芳香氢位于 2、5 和 6 位。2 位和 5 位的氢互处对位。因此，溴化必须取代 6 位的氢。

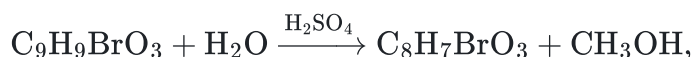
对产物重新编号，使取代基的位次尽可能小，得到 **2-溴-4,5-二甲氧基苯甲醛 A**。其剩余的芳香氢位于 3 位和 6 位，也互处对位。

溴 Br_2 参与反应，生成的取代副产物为溴化氢 HBr ：



B：选择性 O-脱甲基。 硫酸 H_2SO_4 ， $\text{OS}(=\text{O})(=\text{O})\text{O}$ ，使其中一个芳基甲基醚键断裂。由 **E** 的结构可确定断裂的是哪一个：相对于苄基取代基，其酚羟基处于间位，剩余的甲氧基处于对位。

因此，**B** 的羟基位于 5 位，甲氧基位于 4 位。经水溶液后处理后的净反应方程式为



其中水为 O ，甲醇为 CO 。

C：亚胺的形成。 胺试剂为 **酪胺**，即 2-(4-羟基苯基)乙-1-胺， NCCc1ccc(O)cc1 。

其伯氨基与 **B** 的醛基缩合，脱去水并形成席夫碱 **C**：



新形成的连接是原醛基碳与酪胺氮之间的亚胺键。亚胺的形成在水中是可逆的，这解释了为何不将 **C** 分离。

D：亚胺的还原。 硼氢化钠将氢负离子转移至亚胺碳，随后经质子化生成仲胺 **D**：



因此，来源于醛基的碳变为与氮相连的苄位亚甲基。

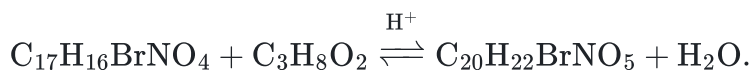
F：环酮的保护。 题目给出的 **E** 的氧化环化反应生成溴代 **N-甲酰基四环酮**：



其分子式为 $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{BrNO}_4$ 。有机物氧化的半反应方程式为



图示二醇为 **1,2-丙二醇**， CC(O)CO 。在酸催化下，其两个羟基与环酮反应，形成 **F**：



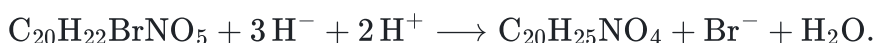
绘制 **F** 时，应保留图示的整个骨架，包括溴和 **N-甲酰基**，并将酮基替换为环状缩酮。原羰基碳与二醇的两个氧成键，形成五元的 **4-甲基-1,3-二氧戊环**。此环与六元环仅共用原羰基碳这一个原子，因此它是螺缩酮。

G：酰胺还原和脱溴。 过量的 **氢化铝锂** LiAlH_4 ， $[\text{Li}^+].[\text{AlH}_4^-]$ ，在所给温度下引起两种变化：

1. **N-甲酰基**变为 **N-甲基**；甲酰基碳被保留。
2. 芳环上的溴被氢取代。

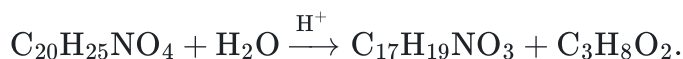
缩酮在这些还原过程中保护环酮。因此，**G** 具有与 **F** 相同的缩酮结构，但带有 **N-甲基**且不含溴。

以溴离子 $[\text{Br}^-]$ 为含卤产物，配平后的净转化为



随后的酸处理使缩酮水解，重新生成**那维定**，即 **H** 之前尚未经拆分的酮：

COc1ccc2CN(C)CCC34C=CC(=O)CC3Oc1c24



这也证实 **G** 必须已经脱溴，且氮上的基团已转化为甲基。

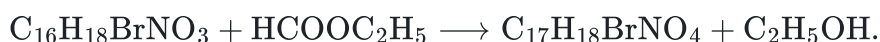
6.1.2 — 试剂 X

比较 **D** 和 **E** 可见，仲胺上引入了一个甲酰基。

E 为 **N-(2-溴-5-羟基-4-甲氧基苄基)-N-[2-(4-羟基苯基)乙基]甲酰胺**：

COc1cc(Br)c(CN(C=O)CCc2ccc(O)cc2)cc1O

一种合适的试剂是**甲酸乙酯**， HCOOC_2H_5 ， ccoc=O 。与仲胺共热时，通过亲核酰基取代反应生成甲酰胺，并释放**乙醇** cCO ：



6.2.1 — 对映体过量

在相同条件下，对映体的比旋光度大小相等、符号相反。若 x 为左旋对映体的摩尔分数，则

$$[\alpha]_{\text{mix}} = x[\alpha]_{(-)} + (1-x)[\alpha]_{(+)} = (2x-1)[\alpha]_{(-)}.$$

因此

$$ee = \left| \frac{[\alpha]_{\text{mix}}}{[\alpha]_{\text{pure}}} \right| \times 100\% = \frac{400^\circ \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}}{415^\circ \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}} \times 100\% = \boxed{96.4\%}.$$

相应的对映体比例为

$$x_{(-)} = \frac{1 + 400/415}{2} = 0.98193, \quad x_{(+)} = \frac{1 - 400/415}{2} = 0.01807.$$

因此，该物质约含 **98.2%** 的左旋对映体和 **1.8%** 的右旋对映体。

6.2.2 — 绝对构型

应用 Cahn—Ingold—Prelog 顺序规则，比较双键和芳香键时须计入重复原子。

中心	优先次序，由高到低	构型
α	醚氧；碳 γ ；通向 β 的亚甲基；氢	<i>S</i>
β	羟基氧；烯基碳；通向 α 的饱和亚甲基；氢	<i>R</i>
γ	与氧相连的碳 α ；芳环碳；烯基碳；通向氮的亚甲基	<i>S</i>

在 α 处，碳 γ 的优先级高于亚甲基，因为它连接三个碳，而亚甲基连接一个碳和两个氢。当虚线所示的氢指向远离观察者的方向时，优先次序 $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ 呈逆时针方向：*S*。

在 β 处，根据双键的重复原子规则，烯基路径的优先级高于饱和亚甲基路径。当氢指向远离观察者的方向时， $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ 呈顺时针方向：*R*。

在 γ 处，与氧相连的路径优先级最高。芳环路径的优先级高于烯基路径，后者又高于饱和侧链。虚线所示的侧链是优先级最低的取代基，并指向远离观察者的方向； $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ 呈逆时针方向：*S*。

因此，

$$\boxed{(\alpha, \beta, \gamma) = (S, R, S)}.$$

6.2.3 — 可替代的还原试剂

硼氢化钠 NaBH_4 , $[\text{Na}^+].[\text{BH}_4^-]$, 可将酮还原为烯丙醇。

经拆分的酮 **H**, 即 **(-)-那维定**, 为



净还原反应为



羰基氧变为醇羟基的氧, 而碳碳双键保持不变。在没有立体选择性控制的情况下, 还原不一定只生成在 β 处具有所需构型的产物, 题目允许这一点。

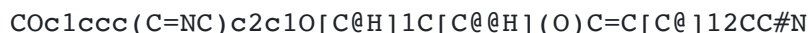
6.3.1 — Y 的确定

第一步将芳香醛转化为 **N-甲基亚胺**。因此, **Y** 是 **甲胺**, CH_3NH_2 , **CN**。

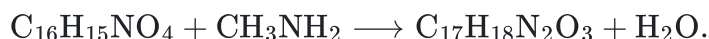
起始的**三环氰基醛**为



生成的**三环 N-甲基亚胺**为



其形成过程是缩合反应:



腈基和已有的三个立体中心保持不变。亚胺的 *E/Z* 几何构型未作指定。

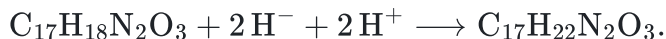
6.3.2 — J 和 K 的结构确定

J 的形成。二异丁基氢化铝 (DIBAL-H) 的单体单元连接方式为 $\text{CC}(\text{C})\text{C}[\text{AlH}]\text{CC}(\text{C})\text{C}$, 与图示试剂相对应。

根据有机物的结构和分子式, 需要发生两种还原:

- 预先形成的 **N-甲基亚胺**变为含仲胺结构的**甲氨基甲基**。
- 腈基变为末端伯亚胺。

每种转化均使中性有机产物增加两个氢原子。因此



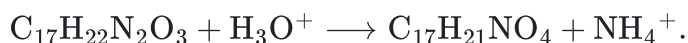
所以, **J** 的芳环上带有**甲氨基甲基**取代基, 桥头带有**2-亚氨基乙基**取代基:



这表示题目所给分子式对应的中性有机亚胺; 省略了与铝的配位。

K 的形成。酸性水解将末端亚胺转化为醛。**K** 保留全部 17 个碳原子, 但仅含一个氮原子。由此可确定, 水解过程中失去的是末端亚胺氮; **N-甲基**仍保留在分子中。

将 **K** 写为题目采用的中性形式, 与**水合氢离子** $[\text{OH}_3^+]$ 发生水解、生成**铵离子** $[\text{NH}_4^+]$ 的配平方程式为:



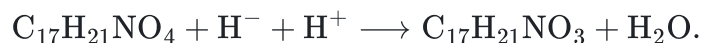
因此, **K** 为



绘制其结构时，应保留起始物中所示的立体化学和三环核心。在原芳香醛基的位置放置甲氨基甲基，并将原来的氰甲基侧链替换为 2-氧代乙基侧链。

闭环生成加兰他敏。K 的仲胺对其醛基发生分子内进攻。形成七元环状亚胺鎓离子后，经氰基硼氢化钠 NaCNBH_3 , $[\text{Na}^+]\cdot[\text{BH}_3^-]\text{C}\equiv\text{N}$ ，还原，得到加兰他敏。

净还原胺化反应为

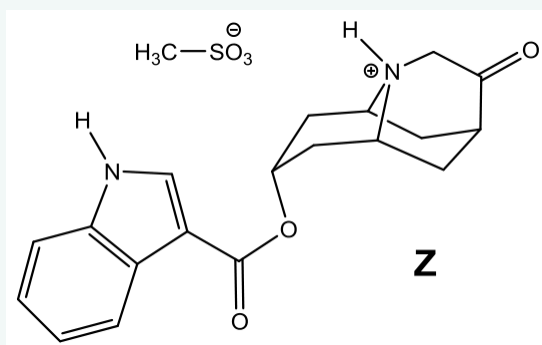


醛基碳变为所形成七元环中与氮相连的亚甲基。 α 、 β 和 γ 处的构型均保留。

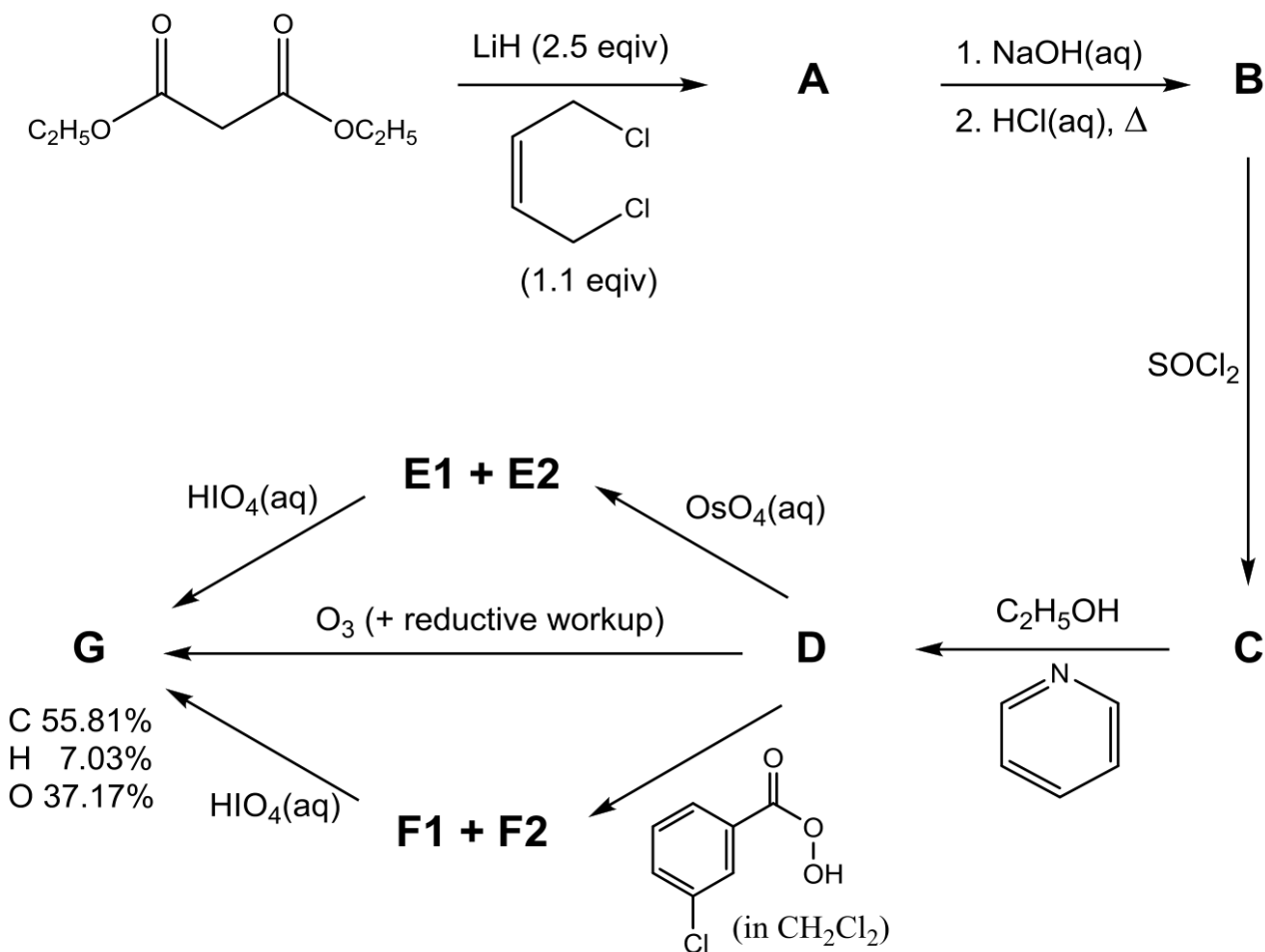
结果已与主办方公布的官方答案核对。

题目 7：甲磺酸多拉司琼的合成

本题探讨甲磺酸多拉司琼 **Z**（如右图所示）的合成。该药物以 *Anzemet* 为商品名销售，用于治疗术后恶心和呕吐。



合成的起始步骤如下所示。

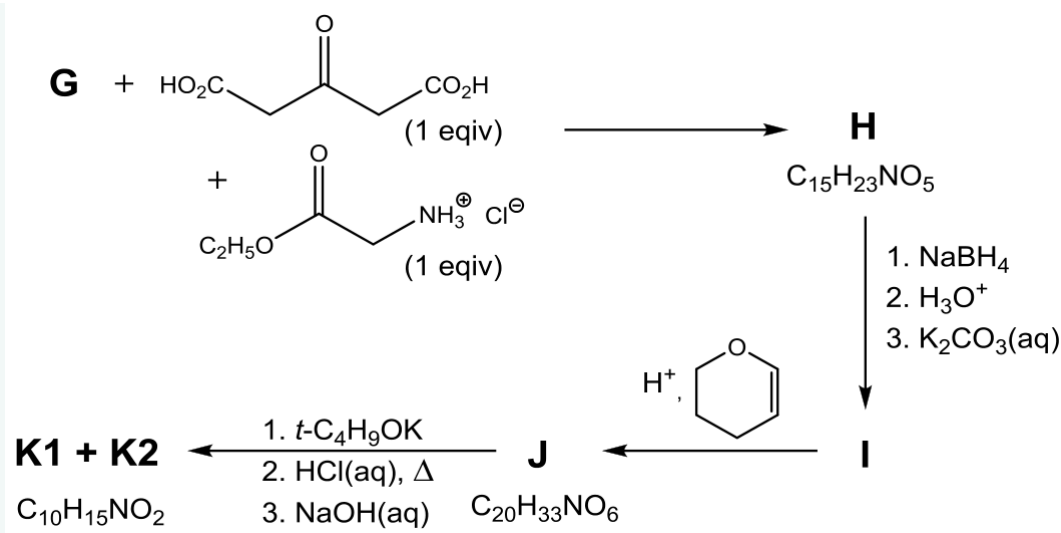


首先制得仅含 C、H 和 O 的环状化合物 **A**。化合物 **G** 不具有手性，可由 **D** 经臭氧处理并在还原条件下后处理直接制得，也可使用 OsO_4 经立体异构体 **E1** 和 **E2** 制得，或使用图示过氧酸经立体异构体 **F1** 和 **F2** 制得。

7.1 根据给出的质量百分数，确定 **G** 的最简式。

7.2 写出 **A**、**B**、**C**、**D**、**E1**、**E2**、**F1**、**F2** 和 **G** 的结构。

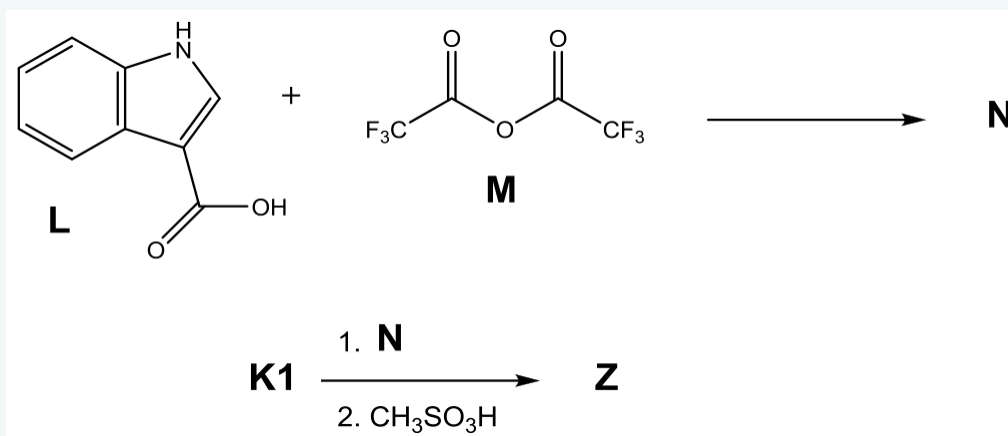
在下一阶段的合成中，化合物 **G** 在缓冲条件下反应，生成 **H**（为两种非手性非对映异构体的混合物）。用 NaBH_4 还原 **H** 得到醇 **I**（为四种非手性非对映异构体的混合物）。**I** 在酸性条件下与二氢吡喃反应，生成 **J**（为更多种非对映异构体的混合物）。随后，先用叔丁醇盐碱处理 **J**，再与酸一起回流，最后在弱碱性条件下萃取，得到两种非对映异构体 **K1**（主要产物）和 **K2**（次要产物）的混合物 **K**。这两种异构体可以分离，**K1** 用于合成的最后几个步骤。



7.3.1 写出 H、I 和 J 的结构。不必画出所形成的各种非对映异构体。

7.3.2 写出非对映异构体 K1 和 K2 的结构。

在合成的最后阶段，L 与 M 反应生成中间体 N。随后，N 与 K1 反应，经萃取得到中性胺，再用 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 将其质子化，即得目标化合物。



7.4 写出 N 的结构。

题目译自官方英文原文。

答案

- 7.1: G 的最简式为 $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ 。
- 7.2: 各结构列于下表。每对 E 或 F 异构体中的数字编号可以互换。

化合物	名称及立体化学描述	SMILES
A	环戊-3-烯-1,1-二甲酸二乙酯	<chem>CCOC(=O)C1(C(=O)OCC)CC=CC1</chem>
B	环戊-3-烯-1-甲酸	<chem>O=C(O)C1CC=CC1</chem>
C	环戊-3-烯-1-甲酰氯	<chem>O=C(Cl)C1CC=CC1</chem>
D	环戊-3-烯-1-甲酸乙酯	<chem>CCOC(=O)C1CC=CC1</chem>

化合物	名称及立体化学描述	SMILES
E1	3,4-二羟基环戊烷-1-甲酸乙酯；两个 OH 基团与酯基取代基彼此均为顺式	<chem>CCOC(=O)[C@H]1C[C@H](O)[C@H](O)C1</chem>
E2	3,4-二羟基环戊烷-1-甲酸乙酯；两个 OH 基团彼此为顺式，且均与酯基取代基呈反式	<chem>CCOC(=O)[C@H]1C[C@H](O)[C@H](O)C1</chem>
F1	6-氧杂双环[3.1.0]己烷-3-甲酸乙酯；酯基取代基与环氧氧桥位于同侧	<chem>CCOC(=O)[C@H]1C[C@H]2O[C@H]2C1</chem>
F2	6-氧杂双环[3.1.0]己烷-3-甲酸乙酯；酯基取代基与环氧氧桥位于异侧	<chem>CCOC(=O)[C@@H]1C[C@H]2O[C@H]2C1</chem>
G	2-(2-氧代乙基)-4-氧代丁酸乙酯	<chem>CCOC(=O)C(CC=O)CC=O</chem>

- 7.3.1: 按照题目允许的方式，省略立体化学信息。

化合物	名称	SMILES
H	9-(2-乙氧基-2-氧代乙基)-7-氧代-9-氮杂双环[3.3.1]壬烷-3-甲酸乙酯	<chem>CCOC(=O)CN1C2CC(=O)CC1CC(C(=O)OCC)C2</chem>
I	9-(2-乙氧基-2-氧代乙基)-7-羟基-9-氮杂双环[3.3.1]壬烷-3-甲酸乙酯	<chem>CCOC(=O)CN1C2CC(O)CC1CC(C(=O)OCC)C2</chem>
J	9-(2-乙氧基-2-氧代乙基)-7-[(四氢吡喃-2-基)氧基]-9-氮杂双环[3.3.1]壬烷-3-甲酸乙酯——即 I 的 THP 醚	<chem>CCOC(=O)CN1C2CC(OC3OCCCC3)CC1CC(C(=O)OCC)C2</chem>

- 7.3.2: 两种产物均为 5-羟基-8-氮杂三环[5.3.1.0^{3,8}]十一烷-10-酮的立体异构体。下文中的“异侧”和“同侧”指 OH 基团相对于原双环骨架中氮桥的位置。

化合物	构型	SMILES
K1, 主要产物	异侧-OH 异构体；其醇羟基所在中心的构型与 Z 中连接酯基的中心相符	<chem>O=C1C[N@@]2[C@@H]3C[C@@H](O)C[C@H]2C[C@H]1C3</chem>
K2, 次要产物	同侧-OH 异构体；为 K1 在醇羟基所在中心的差向异构体	<chem>O=C1C[N@@]2[C@@H]3C[C@H](O)C[C@H]2C[C@H]1C3</chem>

- 7.4: N 为 1H-吡啶-3-甲酸与三氟乙酸的混合酸酐：O=C(OC(=O)C(F)(F)F)c1c[nH]c2cccc12。

解答

对于未明确给出完整后处理过程的氧化还原步骤，下列方程式采用配平后的有机净反应表示。其中，[O] 表示一个氧原子当量，[H] 表示一个氢原子当量。

7.1 — G 的最简式

对于 100 g 样品，采用常用的原子摩尔质量：

元素	质量	原子摩尔质量	物质的量
碳	55.81 g	12.01 g mol ⁻¹	4.647 mol
氢	7.03 g	1.008 g mol ⁻¹	6.97 mol
氧	37.17 g	16.00 g mol ⁻¹	2.323 mol

各物质的量除以其中的最小值，得到

$$n_{\text{C}} : n_{\text{H}} : n_{\text{O}} = \frac{4.647}{2.323} : \frac{6.97}{2.323} : 1 \approx 2.00 : 3.00 : 1.00.$$

因此，

$$\boxed{\text{G 的最简式} = \text{C}_2\text{H}_3\text{O}}.$$

下文确定的分子结构具有分子式 $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ ，是该最简式的四倍。

7.2 — A–G 的鉴定

A 的生成。 起始原料为丙二酸二乙酯 CCOC(=O)CC(=O)OCC 和 (*Z*)-1,4-二氯丁-2-烯 ClC/C=C\CCl。

氢化锂从两个酯羰基之间的亚甲基上夺取一个质子。所形成的碳亲核试剂取代一个末端氯甲基上的氯离子。随后，丙二酸酯部分剩余的质子被脱去，使其能够在另一个氯甲基处发生第二次分子内取代。

因此，丙二酸酯的中心碳与四碳链形成一个**五元环**，得到 **A**。两个酯基仍连接在同一个环碳上。

配平后的化学计量方程式为



所用的 2.5 当量 LiH 超过该净转化所需的两个当量。

A 转化为 B。 两个酯基均发生碱性水解。酸化后得到环戊-3-烯-1,1-二甲酸

O=C(O)C1(C(=O)O)CC=CC1。它是一种取代丙二酸，加热时失去一个羧基，生成 **B**。

将水解、酸化和脱羧合并表示：



B 转化为 C。 氯化亚砷将羧酸转化为相应的酰氯：



因此，**C** 为环戊-3-烯-1-甲酰氯。

C 转化为 D。 乙醇在酰基碳处取代氯，生成乙酯 **D**：



吡啶 n1cccc1 捕获释放的酸，形成氯化吡啶鎓 [Cl-].[nH+]1cccc1：



D 转化为 E1 和 E2。 四氧化锇通过环状锇酸酯中间体加成到烯烃双键上。水解后实现**同面二羟基化**：两个 OH 基团必定位于环的同一面。

相对于酯基取代基，从任一面发生加成可分别得到：

- **E1:** 酯基取代基与两个 OH 基团位于同一面；
- **E2:** 两个 OH 基团均位于酯基取代基的相反面。

绘图时，画出一个在 C1 位带有酯基、在 C3 和 C4 位带有 OH 基团的环戊烷环。两个 OH 键使用同向的楔形键；对于 **E1**，酯基使用同向的楔形键，对于 **E2**，酯基使用反向的楔形键。两种产物均不具有手性。

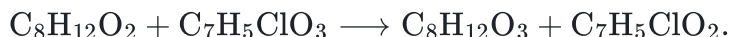
配平后的有机净反应为



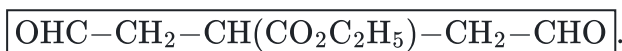
D 转化为 F1 和 F2。 所用过氧酸为间氯过氧苯甲酸，即 mCPBA, O=C(O)c1cccc(Cl)c1。在题述的二氯甲烷介质中，它将烯烃转化为**环氧化合物**。

氧从两个不同面转移，产生答案表中所示的两种环氧化合物构型。在 **F1** 中，环氧氧桥与酯基取代基位于同侧；在 **F2** 中，两者位于异侧。

副产物为间氯苯甲酸 O=C(O)c1cccc(Cl)c1：



G 的生成。 **D** 的每个烯碳上均连有一个氢。因此，还原性臭氧分解将两者均转化为醛基。断裂使五元环开环，得到



这就是 **G**，即 2-(2-氧代乙基)-4-氧代丁酸乙酯，CCOC(=O)C(CC=O)CC=O。

中心碳上连接两个相同的 $-\text{CH}_2\text{CHO}$ 取代基，因此它不是立体中心；**G** 不具有手性。其分子式为 $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ ，与 7.1 部分的结果一致。

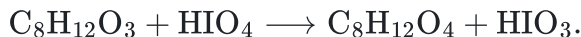
配平后的臭氧分解有机净反应为



高碘酸使任一种 **E** 异构体中两个连有羟基的碳原子之间的键断裂：



环氧化合物 **F1/F2** 在高碘酸水溶液中也发生断裂，该过程涉及环氧环开环。其配平后的总反应为



因此，三条路线均得到同一种二醛 **G**。

7.3.1 — H、I 和 J 的结构及生成过程

H 的生成。 其他反应物为：

- 3-氧代戊二酸，俗称丙酮二甲酸：O=C(O)CC(=O)CC(=O)O；
- 甘氨酸乙酯盐酸盐：CCOC(=O)C[NH3+].[Cl-]。

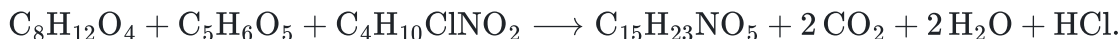
这是一个 **Robinson-Schöpf 型双环氨基酮合成反应**，涉及两次 Mannich 缩合。

各原子的连接关系可按以下步骤追踪：

1. 甘氨酸乙酯的氮原子与 **G** 的两个末端醛基碳均形成化学键。
2. 丙酮二甲酸中酮羰基两侧的两个亚甲基碳分别与上述两个来源于醛基的碳形成碳—碳键。
3. 丙酮二甲酸的两个羧基均以 CO_2 的形式脱去。
4. 氮原子保留其 $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ 取代基，而 **G** 中原有的酯基保持完整。

所形成的桥头原子由三条路径相连，各路径分别含有三个、三个和一个内部原子，构成 **H** 的 **9-氮杂双环[3.3.1]壬烷** 骨架。

将生成的酸当量与其被缓冲体系捕获的过程分开表示，配平后的总反应为



由此得到题目给出的分子式 $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NO}_5$ 。

两种非手性非对映异构体的区别在于，连接在环上的酯基相对于氮桥的取向不同。

H 转化为 I。 硼氢化钠将环上的酮羰基还原为仲醇，同时保留两个酯基：



醇羟基所在中心的两种可能构型与 **H** 中已有的两种构型组合，构成 **I** 的四种非手性非对映异构体。

经酸和碳酸盐后处理，得到答案表中所示的游离氨基醇。

I 转化为 J。 在酸催化下与 3,4-二氢-2H-吡喃 C1=COCCC1 反应，将醇保护为四氢吡喃基 (THP) 醚。

醇氧与二氢吡喃中紧邻环氧原子的碳成键。这会形成一个缩醛碳，并产生更多的立体异构体。

反应不脱去小分子：



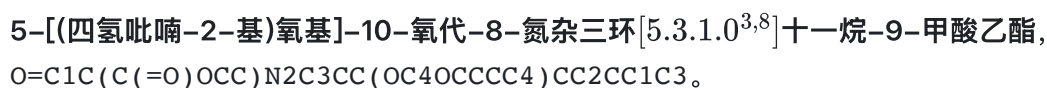
所得分子式与题目给出的 **J** 的分子式一致。

7.3.2 — K1 和 K2 的生成过程及立体化学

叔丁醇钾促使两个酯基之间发生分子内 Claisen 缩合，即 Dieckmann 缩合。

与氮相连的 $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ 基团经去质子化形成烯醇负离子。其碳原子进攻连接在双环骨架上的酯羰基，并脱去乙氧基负离子。新形成的碳-碳键构筑了第三个环。

所生成的 β -酮酸酯可用以下未指定立体化学的结构表示：



将这一瞬态中间体记作 **Q**，质子化后以中性有机物表示的配平反应为



随后在酸性水溶液中加热，完成三种转化：

- 剩余乙酯基的水解；
- 所生成的 β -酮酸脱羧；
- 脱去 THP 保护基，恢复醇羟基。

THP 水解形式上释放出 5-羟基戊醛 O=CCCCCO，它可与其环状半缩醛形成平衡。配平后的合并反应为



因此，从 **J** 出发的配平有机总反应为



在碱性条件下萃取，得到中性叔胺。产物分子式



与题目相符。

K 中的酮羰基来自酯的缩合。此前硼氢化物还原所形成的醇羟基经保护和脱保护后得以保留，留下两种醇羟基构型：

- **K1:** OH 与原有氮桥位于异侧；
- **K2:** OH 与该氮桥位于同侧。

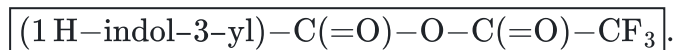
绘制题目要求的结构时，两者使用相同的三环笼状骨架，且仅反转连接醇羟基的中心的构型。目标产物的结构图可用于确定 **K1**：将其 OH 上的氢替换为吲哚-3-甲酰基，即得到 **Z** 中所示的酯基取向。它们的精确构型已编码于答案表中的 SMILES 中。

7.4 — N 的结构及合成的完成

L 为 1H-吲哚-3-甲酸，O=C(O)c1c[nH]c2ccccc12。

M 为三氟乙酸酐，O=C(OC(=O)C(F)(F)F)C(F)(F)F。

羧酸与酸酐反应，形成活化的混合酸酐 **N**：

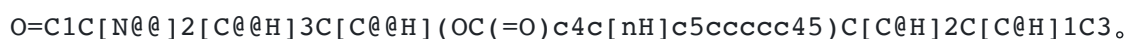


其 SMILES 为 O=C(OC(=O)C(F)(F)F)c1c[nH]c2ccccc12。

副产物为三氟乙酸 O=C(O)C(F)(F)F。配平后的方程式为



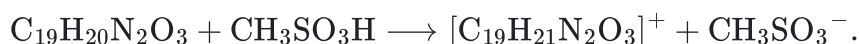
K1 的醇氧进攻 **N** 中来自吲哚羧酸的酰基羰基，三氟乙酸根离去。萃取后得到中性的多拉司琼：



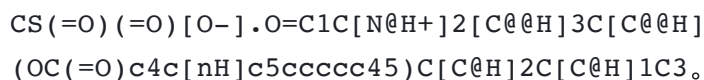
配平后的酯化净反应为



最后，甲磺酸 CS(=O)(=O)O 将叔胺质子化：



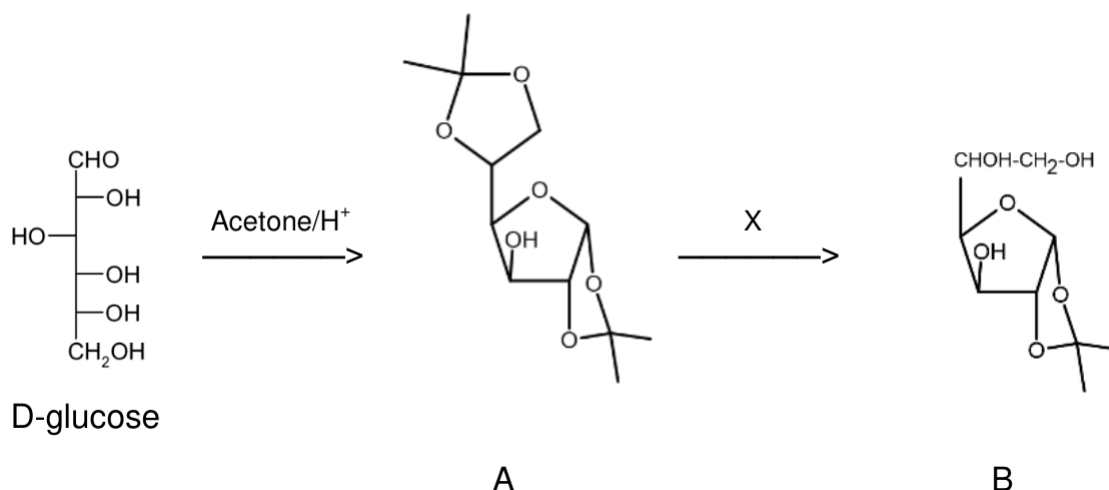
产物即为甲磺酸多拉司琼 **Z**：



结果已与主办方公布的官方答案核对。

题目 8：由 D-葡萄糖制备糖衍生物

一种不常见但具有生物学意义的糖类似物可由 D-葡萄糖按以下方法制备。将 D-葡萄糖与丙酮的混合物加入几滴浓酸后加热，可生成二异丙叉衍生物 **A**。随后可将 **A** 选择性水解为 **B**。



8.1.1 下列说法中哪项正确？（在相应方框内打勾。）

- ☐ A 是 α 异构体。
- ☐ A 既不是 α 异构体，也不是 β 异构体。
- ☐ A 是 β 异构体。
- ☐ A 是 α 和 β 异构体的混合物。

请在答题纸上填写各题所选的答案。

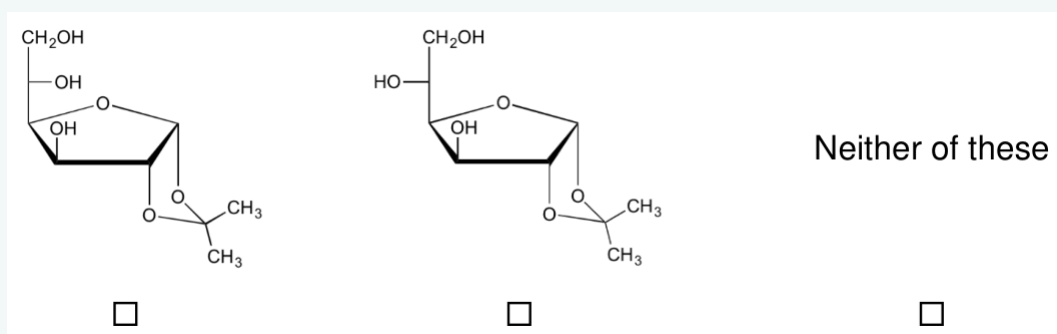
8.1.2 下列说法中哪项正确？

- ☐ 只有以 α -D-葡萄糖为起始原料，才能得到产物 A。
- ☐ 只有以 β -D-葡萄糖为起始原料，才能得到产物 A。
- ☐ 以 α -D-葡萄糖或 β -D-葡萄糖为起始原料，均可得到产物 A。

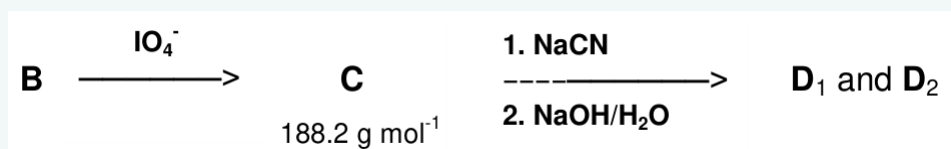
8.1.3 下列哪种试剂可用作 X，使 A 发生选择性水解？

- ☐ 50% 乙酸
- ☐ 浓 H_2SO_4
- ☐ HCl 的水溶液 (6 mol dm^{-3})
- ☐ NaOH 水溶液 (1 mol dm^{-3})
- ☐ HCl 的乙酸溶液 (6 mol dm^{-3})

8.1.4 哪个结构正确表示了化合物 B 的立体化学？



用高碘酸钠处理 B，得到 C。随后使 C 与 NaCN 水溶液反应，再与 10% NaOH 溶液一起加热，得到两种非对映异构体 D_1 和 D_2 的混合物。这两种化合物可通过柱色谱分离。



使 D_1 与 LiAlH_4 反应，再与 1M HCl 溶液一起加热，得到糖 F，它是自然界中含量最丰富的多糖的水解产物。

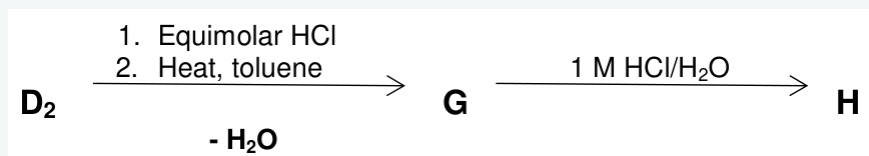


8.2.1 画出 C、 D_1 、 D_2 、E 和 F 的结构，并标明立体化学信息。使用给定的环骨架，将 F 画成较稳定的含六元环异构体。若某个碳原子的绝对构型未知，请用波浪线表示。

8.2.2 从葡萄糖到 **F** 的这一反应序列似乎没有实用价值。然而，在某些情况下，这是制备 **F** 最经济的方法。是哪种情况？

- ☐ 在 **F** 的 6 号碳上进行 ^{13}C 标记
- ☐ 在 **F** 的 5 号碳上进行 ^{13}C 标记
- ☐ 在 **F** 的 1 号碳上进行 ^{13}C 标记
- ☐ 在 **F** 的糖苷羟基上进行 ^{15}O 标记
- ☐ 合成 **F** 的一种不常见异构体

用 HCl 中和 **D**₂，随后在甲苯中加热，使其脱水生成 **G**；**G** 在无水溶剂中具有三环结构。将 **G** 在 HCl 溶液 ($c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$) 中煮沸，得到 **H** ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7$)，它是一种含六元环的天然糖衍生物。**H** 是肝素的结构单元，肝素是人体产生的一种具有抗凝血作用的多糖。



8.3.1 画出 **G** 的结构，并标明立体化学信息。

使用给定的环骨架，将 **H** 画成较稳定的含六元环异构体。若某个碳原子的绝对构型未知，请用波浪线表示。

8.3.2 **G** 中的各环以何种方式耦合？

- ☐ 两处均为顺式耦合，
- ☐ 一处为顺式耦合，另一处为反式耦合，
- ☐ 两处均为反式耦合。

8.3.3 关于 **H**，下列哪些说法正确？（可选择多项。）

- ☐ **H** 是还原糖（可与斐林试剂反应）
- ☐ **H** 是糖二酸（醛糖的二羧酸衍生物）
- ☐ **H** 是糖酸（醛糖的 α -羧基衍生物）
- ☐ **H** 是糖醛酸（醛糖的 ω -羧基衍生物）
- ☐ **H** 是酮糖
- ☐ **H** 是内酯
- ☐ **H** 是 D 型糖
- ☐ **H** 是非手性的
- ☐ **H** 是内消旋化合物

题目译自官方英文原文。

答案

- 8.1.1: **A** 是 α 异构体。它是 1,2:5,6-二-O-异丙叉- α -D-呋喃葡萄糖。
SMILES: CC1(C)O[C@H]2O[C@H]([C@H]3COC(C)(C)O3)[C@H](O)[C@H]2O1
- 8.1.2: α -D-葡萄糖和 β -D-葡萄糖均可使用。它们的吡喃糖结构为：

- α -D-吡喃葡萄糖: OC[C@H]1O[C@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O
- β -D-吡喃葡萄糖: OC[C@H]1O[C@@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O
- 8.1.3: 50% 乙酸水溶液, CC(=O)O。
- 8.1.4: 第二个, 即中间的结构, 其中 C5 羟基画在左侧。B 是 1,2-O-异丙叉- α -D-呋喃葡萄糖。
SMILES: CC1(C)O[C@H]2O[C@H]([C@H](O)CO)[C@H](O)[C@H]2O1
- 8.2.1:
 - C: 1,2-O-异丙叉- α -D-木型-戊二醛-1,4-呋喃糖, 即在 C5 处含有醛基的受保护五碳糖。
SMILES: CC1(C)O[C@H]2O[C@H](C=O)[C@H](O)[C@H]2O1
 - D₁: 1,2-O-异丙叉- α -D-呋喃葡萄糖醛酸钠。
SMILES: CC1(C)O[C@H]2O[C@H]([C@H](O)C(=O)[O-])[C@H](O)[C@H]2O1.[Na+]
 - D₂: 1,2-O-异丙叉- β -L-呋喃艾杜糖醛酸钠, 是 D₁ 的 C5 差向异构体。
SMILES: CC1(C)O[C@H]2O[C@H]([C@@H](O)C(=O)[O-])[C@H](O)[C@H]2O1.[Na+]
 - E: 1,2-O-异丙叉- α -D-呋喃葡萄糖, 与 B 相同。
SMILES: CC1(C)O[C@H]2O[C@H]([C@H](O)CO)[C@H](O)[C@H]2O1
 - F: D-吡喃葡萄糖, 其 C1-OH 键用波浪线表示, 因为该反应允许异头异构体之间达到平衡。
未指定异头构型的 SMILES: OC[C@H]1OC(O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O
其占优势的异头异构体为 β -D-吡喃葡萄糖, 最稳定的椅式构象为 ${}^4C_1$ 。
- 8.2.2: 在 F 的 6 号碳上进行 ${}^{13}\text{C}$ 标记。产物为 $[6-{}^{13}\text{C}]\text{-D-葡萄糖}$ 。
未指定异头构型的吡喃糖 SMILES: O[{}^{13}\text{CH}_2][C@H]1OC(O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O
- 8.3.1:
 - G: 1,2-O-异丙叉- β -L-呋喃艾杜糖醛酸-6,3-内酯。
SMILES: CC1(C)O[C@H]2O[C@H]3[C@H](OC(=O)[C@@H]3O)[C@H]2O1
 - H: L-艾杜糖醛酸, 画成 L-吡喃艾杜糖醛酸, 其 C1-OH 键用波浪线表示。
未指定异头构型的 SMILES: O=C(O)[C@@H]1OC(O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O
- 8.3.2: 两处均为顺式耦合。
- 8.3.3: 选择:
 - H 是还原糖。
 - H 是糖醛酸。

解答

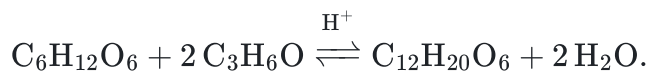
下文的碳原子编号沿用原始葡萄糖碳链的编号: C1 为还原端碳, C6 为末端碳。原来的 C6 随后被脱除, 并由氰化物提供的碳替代。上面的 SMILES 指定了分子的连接关系和构型; 椅式构象及所需的绘图约定在下文说明。

8.1.1 — A 的构型与生成

产物含有一个五元呋喃葡萄糖环和两个异丙叉保护基, 分别连接 C1/C2 和 C5/C6 上的氧原子。

在图示的呋喃糖取向中, C1 和 C2 上的含氧取代基均指向环的下方。因此, 对于这一 D-葡萄糖衍生物, 其异头构型为 α 。这种顺式排列也使五元 1,2-异丙叉缩酮环能够形成。

丙酮 CC(=O)C 与两对羟基反应, 脱去两分子水 O。配平的总反应为



产物 $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_6$ 即为 **A**。

8.1.2 — 为什么两种起始异头异构体均可使用

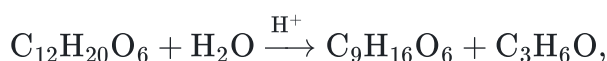
酸催化使葡萄糖能够开环，并使不同异头异构体及不同环形式之间相互转化。开链中间体为 **D-葡萄糖**， $\text{O}=\text{C}[\text{C}(\text{H})(\text{O})][\text{C}(\text{H})(\text{O})][\text{C}(\text{H})(\text{O})][\text{C}(\text{H})(\text{O})\text{CO}]$ 。

因此，无论以哪一种异头异构体为起始原料，均可形成 α -呋喃葡萄糖构型，并以 **A** 的形式被固定下来。起始异头异构体并不唯一决定受保护产物的构型。

8.1.3 — 选择性水解

在足够温和的酸性水溶液条件下，可以脱除末端的 5,6-异丙叉缩酮，同时保留 1,2-异丙叉缩酮。适用的试剂为 **50% 乙酸水溶液**。

配平的转化反应为



即 **A** 生成 **B** 和丙酮。

其余酸性更强的选项不适合所要求的选择性水解。异丙叉缩酮对碱性水溶液稳定，因此氢氧化钠 $[\text{Na}^+][\text{OH}^-]$ 不是适用的试剂。

8.1.4 — 选择 B 的正确结构图

异丙叉缩酮的水解不会使 C5 构型反转。因此，**B** 必须保留 D-葡萄糖的 C5 构型。

在给出的两个结构图中，侧链投影的 C6 位于上方，C4 位于下方。这与通常的葡萄糖费歇尔投影式中二者的上下顺序相反。将费歇尔投影式旋转 180° 不改变构型，但会使左右位置互换。

因此，当 C6 位于 C5 上方时，C5 羟基必须位于**左侧**。故应选择**第二个结构**。

8.2.1 — C、D₁、D₂、E 和 F 的结构

C 的生成。**B** 中唯一未被保护的邻二醇单元是 C5—C6 单元。高碘酸钠 $[\text{Na}^+][\text{O}-]\text{I}(=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$ 使该碳碳键断裂。C5 变为醛基，而原来的 C6 以**甲醛** $\text{C}=\text{O}$ 的形式脱离。

包含**碘酸钠** $[\text{Na}^+][\text{O}-]\text{I}(=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$ 在内的配平反应为



因此，**C** 保留了受保护的呋喃糖骨架，但在 C4 上直接连接一个醛基。其分子式与给出的摩尔质量一致：

$$M(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5) = 8(12.01) + 12(1.008) + 5(16.00) = 188.18 \text{ g mol}^{-1} \approx 188.2 \text{ g mol}^{-1}.$$

绘制 **C** 时，保留 **B** 的呋喃糖构型，并将其 C4 上的侧链替换为 $-\text{CHO}$ 。此时 C5 为平面三角形结构，不再具有构型。

D₁ 和 D₂ 的生成。氰化钠 $[\text{Na}^+][\text{C}^-]\text{N}$ 可从平面的 C5 醛基的任一面进攻，在 C5 处形成两种构型。碱性水解将新引入的腈基转化为羧酸根，并释放氨 N 。

对于任一种差向异构体，配平的总转化反应均为



在题述的碱性条件下，产物为羧酸钠盐。新引入的氰化物碳成为它们的 **C6**。

自然界中含量最丰富的多糖是纤维素，其水解生成 D-葡萄糖。因此，F 为 D-葡萄糖，而 D₁ 必须是还原后得到 D-葡萄糖构型的差向异构体。D₂ 在 C5 处具有相反构型。

这些基本构型可按以下费歇尔投影约定记录：C1 位于顶端，C6 位于底端。

中心	D ₁ 支路：D-葡萄糖构型	D ₂ 支路：L-艾杜糖构型
C2 含氧取代基	右	右
C3 含氧取代基	左	左
C4 含氧取代基	右	右
C5 含氧取代基	右	左

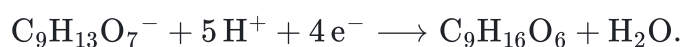
受保护呋喃糖的 C1—C4 构型保持不变。由于位于 C5 的 D/L 参照中心发生改变，保留下来的异头构型在 D₁ 中标为 α -D，而在 D₂ 中标为 β -L。

绘制受保护呋喃糖时，采用题目中的取向：

- 环氧原子位于顶端，C1 位于右侧，C2—C3 沿下缘排列。
- C1 和 C2 上的异丙叉缩酮氧原子指向环的下方。
- C3 羟基和 C4 侧链指向环的上方。
- D₁ 和 D₂ 仅在侧链的 C5 构型上不同。

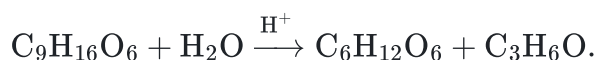
还原生成 E。 氢化铝锂 [Li⁺].[AlH₄⁻] 将 C6 羧酸根还原为伯醇，而不改变 C5。因此，E 与 B 相同。

该有机阴离子的配平还原半反应式为



该式表示包含质子化后处理在内的净氧化还原衡算。

水解生成 F。 盐酸水溶液 [H⁺].[Cl⁻] 脱除剩余的异丙叉缩酮：



释放出的糖在不同环大小及不同异头构型之间达到平衡。

将 F 画成六元环时，采用常规的吡喃葡萄糖哈沃思投影取向：环氧原子位于右上方，C1 位于右侧，沿顺时针方向依次编号为 C2—C5。绘制如下：

- C2—OH 向下；
- C3—OH 向上；
- C4—OH 向下；
- C5 上的羟甲基取代基向上；
- C1—OH 用波浪键表示。

水解并不固定异头构型。占优势的异头异构体 β -D-吡喃葡萄糖采取 ⁴C₁ 椅式构象，其中所有羟基和羟甲基取代基均处于平伏键位置。SMILES 不指定这一椅式构象。

8.2.2 — 6 号碳的选择性标记

碳原子的去向为

原始葡萄糖的 C6 → 甲醛,
 氰化物的碳 → D₁ 的 C6 羧酸根碳
 → F 的 C6 羟甲基碳.

因此, 使用 ¹³C 标记的氰化钠 [Na⁺].[¹³C-]#N 可得到 [6-¹³C]-D-葡萄糖。

该路线仅将一个骨架碳替换为氰化物提供的标记碳, 因此适用于选择性 C6 标记。

8.3.1 — G 和 H 的结构

中和与内酯化。一当量盐酸将 D₂ 转化为 1,2-O-异丙叉-β-L-呋喃艾杜糖醛酸:

CC1(C)O[C@H]2O[C@H]([C@@H](O)C(=O)O)[C@H](O)[C@H]2O1

配平的中和反应为



其中氯化钠为 [Na⁺].[Cl⁻].

在甲苯 Cc1ccccc1 中加热, 可促进 C6 羧基与 C3 羟基之间的分子内酯化:

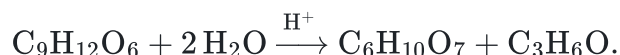


由此生成 6,3-内酯 G。它的三个环为:

1. 原有的五元呋喃糖环。
2. 五元 1,2-异丙叉缩酮环。
3. 一个五元内酯环, 环上依次为原先连接于 C3 的氧原子, 以及 C6、C5、C4 和 C3。

绘图时, 将 C3 上的氧原子与 C6 羧基碳相连, 同时保留所有已有构型。C5 羟基保持游离状态。答案中的立体化学 SMILES 确定了它的取向。

水解生成 H。酸性水溶液使异丙叉缩酮和内酯均发生水解。配平的总反应为



所得糖的酸性衍生物具有 L-艾杜糖构型, 且 C6 为羧基: 它就是 L-艾杜糖醛酸。

绘制其六元环 L-吡喃艾杜糖醛酸 结构时, 采用与 F 相同的哈沃思投影取向。绘制如下:

- C2-OH 向下;
- C3-OH 向上;
- C4-OH 向下;
- C5 上的羧基取代基向下;
- C1-OH 用波浪键表示。

环氧原子是原先连接于 C5 的氧原子。波浪键反映了脱保护后异头异构体之间的平衡。这一哈沃思投影描述确定了构型, 但未指定具体的椅式构象。

8.3.2 — G 中的环耦合方式

异丙叉缩酮环与呋喃糖环共用 C1-C2 键。两个异丙叉缩酮氧原子的连接位点位于呋喃糖环的同一面, 因此此处为顺式耦合。

内酯环与呋喃糖环共用 C3-C4 键。形成内酯的 C3 氧原子和 C4 侧链也位于同一面, 因此此处为顺式耦合。

所以, 两处均为顺式耦合。

8.3.3 — H 的性质

所列性质	是否正确?	原因
还原糖	是	其游离的异头半缩醛可开环形成醛，并与斐林试剂反应。
糖二酸	否	它只有一个羧基。
糖酸	否	其羧基位于 C6；C1 仍为还原端。
糖醛酸	是	末端 C6 的伯醇位置为羧基。
酮糖	否	其开链形式的还原性基团为醛基。
内酯	否	G 的内酯已被水解；吡喃糖环为半缩醛。
D 型糖	否	其 C5 构型使其归属于 L 系列。
非手性	否	它具有固定的立体中心，且不存在使其成为非手性分子的内部对称性。
内消旋化合物	否	它缺少所需的内部对称性。

结果已与主办方公布的官方答案核对。