

IChO 2017

理论题与解答 · 泰国佛统 · 11 道理论题及完整解答

eulersolve.org/icho/2017/

题目 1: 使用多相催化剂生产丙烯

丙烯是泰国乃至全球石油化工行业中最具价值的化学品之一。丙烯商业用途的一个典型例子是生产聚丙烯 (PP)。

部分 A.

在多相催化剂存在下, 可通过丙烷直接脱氢合成丙烯。然而, 由于反应本身的性质, 这种反应在经济上并不可行。请对以下各问题作出简明解释。补充信息: $H_{\text{bond}}(\text{C}=\text{C}) = 1.77H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C})$ 、 $H_{\text{bond}}(\text{H}-\text{H}) = 1.05H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{H})$ 和 $H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{H}) = 1.19H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C})$, 其中 H_{bond} 表示所指化学键的平均键焓。

1.1 丙烷直接脱氢的焓变是多少? 写出计算过程, 并用 $H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C})$ 表示答案。

1.2 在恒温条件下, 通过增大压力难以增加丙烯的量。哪一定律或原理最能解释这一现象? 请在一个空心圆中打“√”以选择答案。

- ☐ 波义耳定律
- ☐ 查理定律
- ☐ 道尔顿定律
- ☐ 拉乌尔定律
- ☐ 勒夏特列原理

1.3 最初, 体系处于平衡状态。根据第 1.1 问, 对于丙烷直接脱氢反应, 体系下列热力学变量的符号组合中, 哪些是正确的? 请在相应的空方框中打“√”以选择答案。

	ΔH	ΔS	ΔG	T^*
☐	-	+	+	较低
☐	-	+	-	较高
☐	-	-	+	较低
☐	-	-	-	较高
☐	+	+	+	较低
☐	+	+	-	较高
☐	+	-	+	较低
☐	+	-	-	较高

☐ 以上均不正确

* 在相同分压下, 相对于初始温度而言。

部分 B.

大量生产丙烯的一种更好的反应是，在氧气气氛下，使用钒氧化物等固体催化剂进行氧化脱氢（ODH）。尽管这类反应仍处于深入研究开发阶段，但其在工业规模生产丙烯方面的前景优于直接脱氢反应。

1.4 反应中丙烷消耗的总速率为

$$r_{\text{C}_3\text{H}_6} = \frac{1}{\frac{p^0}{k_{\text{red}} p_{\text{C}_3\text{H}_6}} + \frac{p^0}{k_{\text{ox}} p_{\text{O}_2}}}$$

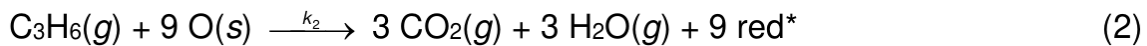
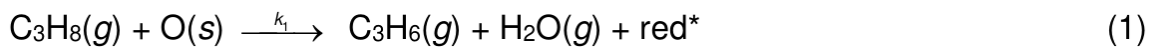
其中， k_{red} 和 k_{ox} 分别为丙烷还原金属氧化物催化剂以及氧分子氧化催化剂的速率常数， p^0 为 1 bar 的标准压力。一些实验发现，催化剂的氧化速率是丙烷氧化速率的 100,000 倍。实验测得

$$r_{\text{C}_3\text{H}_8} = k_{\text{obs}} \frac{p_{\text{C}_3\text{H}_6}}{p^0}$$

其中， k_{obs} 为观测速率常数 (0.062 mol s^{-1})。若在总压为 1 bar 的条件下，向装有催化剂的反应器中连续通入丙烷和氧气，求丙烷分压为 0.10 bar 时 k_{red} 和 k_{ox} 的值。假设丙烯的分压可忽略不计。

部分 C.

金属氧化物催化剂表面的氧原子充当 ODH 的活性位点。以 red^* 表示还原态位点，以 $\text{O}(\text{s})$ 表示催化剂表面的氧原子，在该催化剂存在下，所提出的 ODH 反应机理之一可写为：



已知

$$\beta = \frac{\text{还原态位点数}}{\text{活性位点总数}}$$

上述 3 个步骤的速率方程为：

$$r_1 = k_1 p_{\text{C}_2\text{H}_8} (1 - \beta)$$

$$r_2 = k_2 p_{\text{C}_3\text{H}_6} (1 - \beta)$$

以及

$$r_3 = k_3 p_{\text{O}_2} \beta$$

1.5 假设在反应过程中的任意时刻，表面氧原子的数量均保持恒定，求 β 关于下列变量的函数表达式：

$$k_1, k_2, k_3, p_{\text{C}_2\text{H}_8}, p_{\text{C}_3\text{H}_6}, \text{ 和 } p_{\text{O}_2}.$$

题目译自官方英文原文。

答案

- 1.1: $\Delta H \approx +0.36H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C})$ 。该反应为吸热反应。
- 1.2: 勾选勒夏特列原理。
- 1.3: 勾选第五行和第六行: (+, +, +, 较低) 和 (+, +, -, 较高), 各项依次为 $(\Delta H, \Delta S, \Delta G, T^*)$ 。
- 1.4: $k_{\text{red}} \approx 0.062 \text{ mol s}^{-1}$ 和 $k_{\text{ox}} \approx 6.9 \times 10^2 \text{ mol s}^{-1}$ 。
- 1.5: 使用更正后的丙烷下标,

$$\beta = \frac{k_1 p_{\text{C}_3\text{H}_8} + 9k_2 p_{\text{C}_3\text{H}_6}}{k_1 p_{\text{C}_3\text{H}_8} + 9k_2 p_{\text{C}_3\text{H}_6} + 2k_3 p_{\text{O}_2}}.$$

解答

下文使用的分子物种为丙烷 CCC、丙烯 C=CC、氢气 [H][H]、氧气 O=O、水 O 和二氧化碳 O=C=O。吸附态氧原子和还原态催化剂位点属于未明确指定的固体表面, 因此它们的表面成键情况没有唯一定义的分子 SMILES 表示。

1.1 — 直接脱氢的焓变

配平后的反应为



丙烷含有两个碳—碳单键和八个碳—氢键。产物含有一个碳—碳单键、一个碳—碳双键、六个碳—氢键和一个氢—氢键。

利用平均键焓,

$$\begin{aligned}\Delta H &\approx [2H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C}) + 8H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{H})] \\ &\quad - [H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C}) + H_{\text{bond}}(\text{C}=\text{C}) + 6H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{H}) + H_{\text{bond}}(\text{H}-\text{H})] \\ &= H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C}) + 2H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{H}) - H_{\text{bond}}(\text{C}=\text{C}) - H_{\text{bond}}(\text{H}-\text{H}).\end{aligned}$$

令 $D = H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C})$ 。由题给比值得

$$\begin{aligned}\Delta H &\approx [1 + 2(1.19) - 1.77 - 1.05(1.19)]D \\ &= 0.3605D \\ &\approx [+0.36H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C})].\end{aligned}$$

该结果与键焓具有相同的摩尔能量单位。其正号表明这是一个吸热反应。

1.2 — 压力的影响

正向反应使气体分子数由一增至二:



根据勒夏特列原理, 在恒温下通过压缩增大压力, 有利于气体分子数较少的一侧。因此, 平衡向生成丙烷的方向移动, 使平衡时丙烯的量减少。

勾选勒夏特列原理。

1.3 — 改变温度后热力学量的符号

由 1.1 可知,

$$\Delta H > 0.$$

在初始平衡温度 T_0 下,

$$\Delta G(T_0) = \Delta H - T_0 \Delta S = 0.$$

因此,

$$\Delta S(T_0) = \frac{\Delta H}{T_0} > 0,$$

这与气体分子数的增加相一致。

在各分压固定时,

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_{\{p_i\}} = -\Delta S < 0.$$

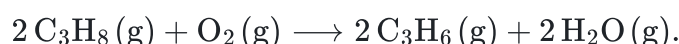
因此, 从初始平衡状态改变温度, 会得到:

温度变化	ΔH	ΔS	ΔG
降低温度	+	+	+
升高温度	+	+	-

勾选**第五行和第六行**。这些符号描述的是在指定分压下温度扰动后的情况。一旦组成达到新的平衡, 反应吉布斯能便再次为零。

1.4 — 还原和氧化速率常数

配平后的氧化脱氢总反应为



动力学表达式中, 凡是描述丙烷消耗的地方, 都必须使用**丙烷**的分压 $p_{\text{C}_3\text{H}_8}$ 。

对于题述产物可忽略不计的丙烷—氧气混合物,

$$p_{\text{O}_2} = 1.00 - 0.10 = 0.90 \text{ bar}.$$

实验测得的消耗速率为

$$r = k_{\text{obs}} \frac{p_{\text{C}_3\text{H}_8}}{p^0} = (0.062 \text{ mol s}^{-1}) \frac{0.10 \text{ bar}}{1 \text{ bar}} = 6.2 \times 10^{-3} \text{ mol s}^{-1}.$$

定义两个经压力加权的动力学项

$$a = k_{\text{red}} \frac{p_{\text{C}_3\text{H}_8}}{p^0}, \quad b = k_{\text{ox}} \frac{p_{\text{O}_2}}{p^0}.$$

则题给速率表达式变为

$$r = \frac{1}{1/a + 1/b} = \frac{ab}{a + b}.$$

将题述速率比较理解为 $b = 10^5 a$,

$$r = \frac{a}{1 + 10^{-5}} = \frac{k_{\text{red}}}{1 + 10^{-5}} \frac{p_{\text{C}_3\text{H}_8}}{p^0}.$$

与实验表达式比较可得

$$k_{\text{red}} = k_{\text{obs}}(1 + 10^{-5}) \approx \boxed{0.062 \text{ mol s}^{-1}}.$$

由同一速率比较关系可得氧化速率常数:

$$\frac{k_{\text{ox}}p_{\text{O}_2}}{k_{\text{red}}p_{\text{C}_3\text{H}_8}} = 10^5,$$

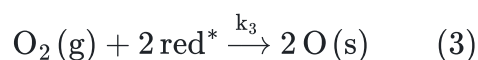
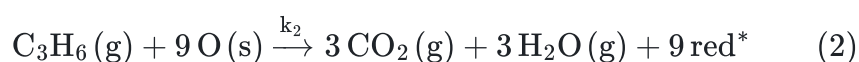
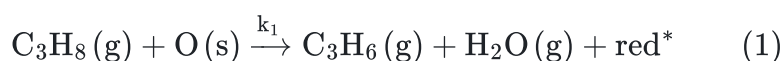
因此

$$\begin{aligned} k_{\text{ox}} &= 10^5 k_{\text{red}} \frac{p_{\text{C}_3\text{H}_8}}{p_{\text{O}_2}} \\ &= 10^5 (0.06200062) \frac{0.10}{0.90} \text{ mol s}^{-1} \\ &\approx \boxed{6.9 \times 10^2 \text{ mol s}^{-1}}. \end{aligned}$$

两个常数的单位均为 mol s^{-1} ，因为这些表达式中的压力因子是无量纲的。

1.5 — 还原态位点的稳态比例

题给的三个反应为



这里， $\text{O}(\text{s})$ 按题目中的定义表示催化剂表面的一个氧原子。

步骤 1 每发生一次消耗一个表面氧原子；步骤 2 消耗九个；步骤 3 补充两个。因此，表面氧原子数保持恒定要求

$$2r_3 - r_1 - 9r_2 = 0.$$

使用题给速率方程，并更正丙烷的下标，得

$$2k_3p_{\text{O}_2}\beta = k_1p_{\text{C}_3\text{H}_8}(1 - \beta) + 9k_2p_{\text{C}_3\text{H}_6}(1 - \beta).$$

对右侧提取公因子：

$$2k_3p_{\text{O}_2}\beta = (k_1p_{\text{C}_3\text{H}_8} + 9k_2p_{\text{C}_3\text{H}_6})(1 - \beta).$$

解出 β ，得

$$\beta = \frac{k_1p_{\text{C}_3\text{H}_8} + 9k_2p_{\text{C}_3\text{H}_6}}{k_1p_{\text{C}_3\text{H}_8} + 9k_2p_{\text{C}_3\text{H}_6} + 2k_3p_{\text{O}_2}}.$$

系数 9 和 2 来自氧原子衡算。压力和覆盖度的指数仍采用题目中明确给出的值。

解答已与官方解答核对。

题目 2：动力学同位素效应 (KIE) 与零点振动能 (ZPE)

ZPE 和 KIE 的计算

动力学同位素效应 (KIE) 是指将一个原子替换为其同位素时，反应速率常数发生变化的现象。KIE 可用于确认反应中某个与氢相连的化学键是否断裂。谐振子模型可用于估算 C—H 键与 C—D 键活化的速率差异 (D 为氘)。

谐振子模型所描述的振动频率 (ν) 为

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

其中, k 为力常数, μ 为约化质量。

分子的振动能由下式给出

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu$$

其中, n 为振动量子数, 可取值为 0、1、2、.....最低振动能级的能量 ($n = 0$ 时的 E_n) 称为**零点振动能 (ZPE)**。

2.1 计算 C-H 的约化质量 (μ_{CH}) 和 C-D 的约化质量 (μ_{CD}) , 以原子质量单位表示。

假设氘的质量是氢的两倍。

注: 如果考生无法计算出 μ_{CH} 和 μ_{CD} 的值, 可在后续各问中使用 $\mu_{CH} = 1.008$ 和 $\mu_{CD} = 2.016$ 。给定值不一定接近正确值。

2.2 已知 C-H 伸缩振动的力常数 (k) 与 C-D 伸缩振动的力常数相同, 且 C-H 的伸缩振动频率为 2900 cm^{-1} , 求相应的 C-D 伸缩振动频率 (以 cm^{-1} 为单位) 。

2.3 根据第 2.2 问中 C-H 和 C-D 的伸缩振动频率, 计算 C-H 和 C-D 伸缩振动的零点振动能 (ZPE), 以 kJ mol^{-1} 为单位。

注: 如果考生无法计算出第 2.3 问中的 ZPE 值, 可在后续各问中使用 $ZPE_{CH} = 7.23 \text{ kJ mol}^{-1}$ 和 $ZPE_{CD} = 2.15 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。给定值不一定接近正确值。

动力学同位素效应 (KIE)

由于零点振动能不同, 预计含氢化合物及其相应的氘代化合物会以不同的速率发生反应。

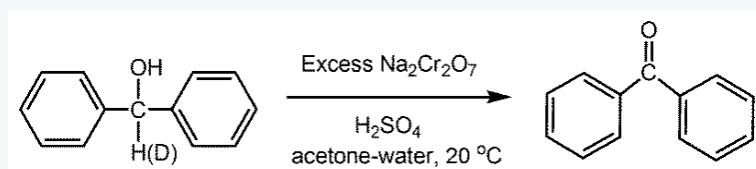
对于 C-H 和 C-D 键的解离反应, 两者的过渡态能量相同, 产物能量也相同。因此, 同位素效应由 C-H 和 C-D 键的 ZPE 之差决定。

2.4 计算 C-D 键与 C-H 键的键解离能 (BDE) 之差 ($BDE_{CD} - BDE_{CH}$) , 以 kJ mol^{-1} 为单位。

2.5 假设 C-H/C-D 键断裂的活化能 (E_a) 近似等于键解离能, 且 C-H 和 C-D 键断裂的阿伦尼乌斯指前因子相同。求 25°C 时 C-H/C-D 键断裂的相对速率常数 (k_{CH}/k_{CD}) 。

利用 KIE 研究反应机理

研究了以过量铬酸氧化未氘代和氘代二苯甲醇的反应。



2.6 设 C_0 为未氘代二苯甲醇或氘代二苯甲醇的初始浓度, C_t 为其在时间 t 时的浓度。实验得到两幅图 (图 2a 和图 2b) , 可由此确定一级反应速率常数。

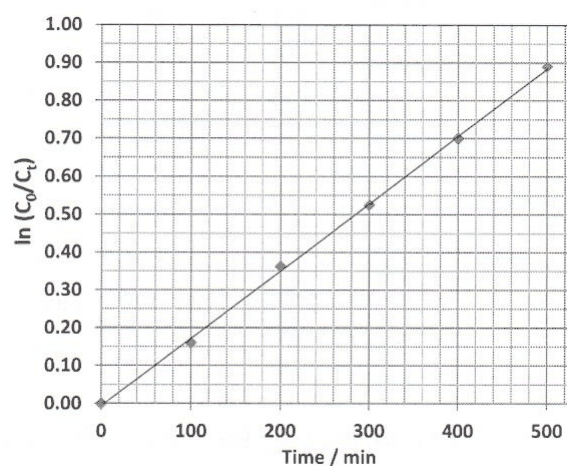


图 2a

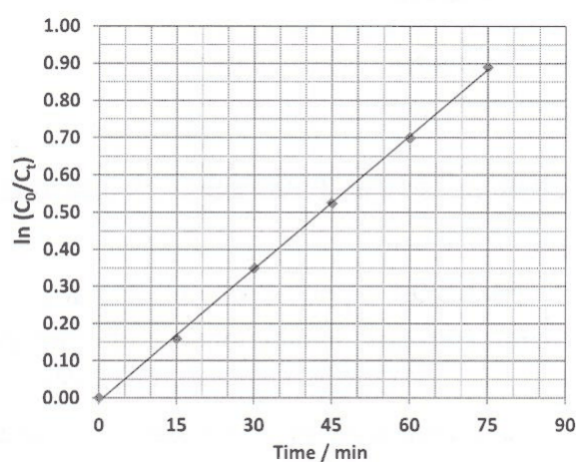


图 2b

哪幅图对应未氘代二苯甲醇的氧化，哪幅图对应氘代二苯甲醇的氧化？

对于每项表述，在其中一个方框内打“√”以选择答案。

未氘代二苯甲醇的氧化：

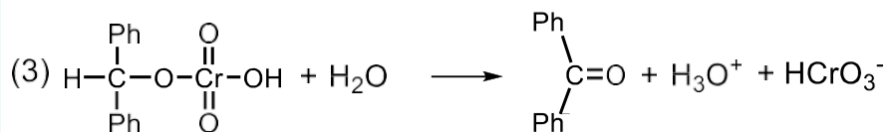
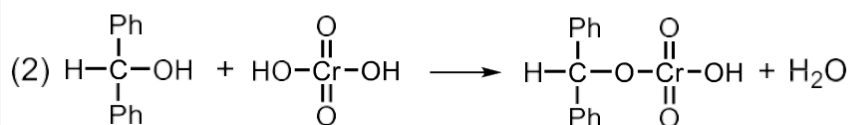
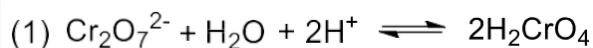
- ☐ 图 2a
☐ 图 2b

氘代物的氧化

- ☐ 图 2a
☐ 图 2b

2.7 根据第 2.6 问中的图，确定此反应的 k_{CH} 、 k_{CD} （以 min^{-1} 为单位）以及 k_{CH}/k_{CD} 。

2.8 提出的反应机理如下：



根据 2.6 和 2.7 中的信息，哪一步应为速率决定步骤？

在其中一个相应的方框内打“√”以选择答案：

- ☐ 步骤 (1)
☐ 步骤 (2)
☐ 步骤 (3)

题目译自官方英文原文。

答案

- 2.1: $\mu_{\text{CH}} = 0.9299 \text{ u}, \quad \mu_{\text{CD}} = 1.726 \text{ u}.$
- 2.2: $\tilde{\nu}_{\text{CD}} = 2.13 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}.$
- 2.3: $\text{ZPE}_{\text{CH}} = 17.35 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \text{ZPE}_{\text{CD}} = 12.73 \text{ kJ mol}^{-1}.$
- 2.4: $\text{BDE}_{\text{CD}} - \text{BDE}_{\text{CH}} = +4.61 \text{ kJ mol}^{-1}.$
- 2.5: $k_{\text{CH}}/k_{\text{CD}} = 6.43$, 温度为 $25^\circ\text{C}.$
- 2.6: 未氘代二苯甲醇: 图 2b。氘代二苯甲醇: 图 2a。
- 2.7: $k_{\text{CH}} \approx 1.2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}, \quad k_{\text{CD}} \approx 1.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}, \quad k_{\text{CH}}/k_{\text{CD}} \approx 6.7.$
- 2.8: 步骤 (3) 为速率决定步骤。

解答

计算采用以下标准原子质量

$$m_{\text{C}} = 12.01 \text{ u}, \quad m_{\text{H}} = 1.008 \text{ u}, \quad m_{\text{D}} = 2m_{\text{H}} = 2.016 \text{ u},$$

以及以下常数

$$\begin{aligned} h &= 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}, \\ c &= 2.99792458 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}, \\ N_{\text{A}} &= 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}, \\ R &= 8.314462618 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}. \end{aligned}$$

这里, $\tilde{\nu} = \nu/c$ 表示光谱波数, 单位为 cm^{-1} 。

2.1 — 约化质量

对于两个成键原子,

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}.$$

因此,

$$\mu_{CH} = \frac{(12.01)(1.008)}{12.01 + 1.008} \text{ u} = \boxed{0.9299 \text{ u}},$$

$$\mu_{CD} = \frac{(12.01)(2.016)}{12.01 + 2.016} \text{ u} = \boxed{1.726 \text{ u}}.$$

2.2 — C–D 伸缩振动波数

当力常数相等时, 频率和波数均与 $\mu^{-1/2}$ 成正比。因此,

$$\frac{\tilde{\nu}_{CD}}{\tilde{\nu}_{CH}} = \sqrt{\frac{\mu_{CH}}{\mu_{CD}}}.$$

使用未经舍入的约化质量,

$$\tilde{\nu}_{CD} = (2900 \text{ cm}^{-1}) \sqrt{\frac{0.9299493}{1.7262341}} = 2128.52 \text{ cm}^{-1}.$$

因此,

$$\boxed{\tilde{\nu}_{CD} \approx 2.13 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}}.$$

较大的约化质量使伸缩振动频率降低。

2.3 — 零点振动能

当 $n = 0$ 时, 每个振子的能量为 $\frac{1}{2} h\nu$ 。因此, 摩尔零点能为

$$ZPE = \frac{1}{2} N_A h\nu = \frac{1}{2} N_A h c \tilde{\nu}.$$

将 c 以 cm s^{-1} 为单位表示,

$$\frac{1}{2} N_A h c = 5.9813283 \times 10^{-3} \text{ kJ cm mol}^{-1}.$$

于是,

$$ZPE_{CH} = (5.9813283 \times 10^{-3})(2900) = \boxed{17.35 \text{ kJ mol}^{-1}},$$

$$ZPE_{CD} = (5.9813283 \times 10^{-3})(2128.52) = \boxed{12.73 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

保留未经舍入的数值 17.34585 和 12.73138 kJ mol^{-1} , 用于后续计算。

2.4 — 键解离能之差

设 D_e 为化学键势能最低点与解离产物之间的能量差。在题设假定下, 两种同位素的 D_e 相同。解离从振动基态开始, 因此

$$BDE_{CH} = D_e - ZPE_{CH}, \quad BDE_{CD} = D_e - ZPE_{CD}.$$

相减得

$$\begin{aligned} BDE_{CD} - BDE_{CH} &= ZPE_{CH} - ZPE_{CD} \\ &= 17.34585 - 12.73138 \\ &= \boxed{+4.61 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

C–D 键的振动基态能量较低, 因此其解离需要更多能量。

2.5 — 25 °C 时的相对速率常数

阿伦尼乌斯方程为

$$k = A \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right).$$

当指前因子相等时,

$$\frac{k_{CH}}{k_{CD}} = \exp \left(\frac{E_{a,CD} - E_{a,CH}}{RT} \right).$$

由 $E_a \approx BDE$, 活化能之差为 $4.61447 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。在 $T = 298.15 \text{ K}$ 时,

$$\frac{k_{CH}}{k_{CD}} = \exp \left[\frac{4.61447 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{(8.314462618 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})} \right] = \boxed{6.43}.$$

因此, 该模型预测 C—H 键断裂的速率约为相应氘代键的 6.4 倍。

2.6 — 图的辨认

涉及的有机化合物如下:

化合物	SMILES
未氘代二苯甲醇, 又称二苯基甲醇	<chem>OC(c1ccccc1)c1ccccc1</chem>
次甲基碳原子上的氢被氘取代的二苯甲醇	<chem>OC([2H])(c1ccccc1)c1ccccc1</chem>
二苯甲酮, 氧化产物	<chem>O=C(c1ccccc1)c1ccccc1</chem>

如反应示意图所示, 氘与碳相连。由于两个苯基相同, 两种底物均不具有立体异构中心。

对于反应物按一级反应消耗的过程,

$$-\frac{dC}{dt} = kC, \quad \ln \left(\frac{C_0}{C_t} \right) = kt.$$

因此, 每幅图的斜率即为其速率常数。由于氧化剂过量, 这些常数是观测到的准一级反应速率常数。

图 2b 达到相同 $\ln(C_0/C_t)$ 值所需的时间远短于图 2a。因此, 它对应反应较快的未氘代底物。

答题纸上的选择为:

- 未氘代二苯甲醇: 勾选图 2b。
- 氘代二苯甲醇: 勾选图 2a。

2.7 — 由图确定速率常数

使用原点和 $\ln(C_0/C_t) = 0.70$ 附近可清晰读出的点:

对于图 2b,

$$k_{CH} \approx \frac{0.70}{60 \text{ min}} = 1.17 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1} \approx \boxed{1.2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}}.$$

对于图 2a,

$$k_{CD} \approx \frac{0.70}{400 \text{ min}} = 1.75 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \approx \boxed{1.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}}.$$

在舍入前取比值,

$$\frac{k_{CH}}{k_{CD}} \approx \frac{0.70/60}{0.70/400} = \frac{400}{60} = \boxed{6.7}.$$

这些数值是根据 20 °C 下氧化实验的图估算得到的。

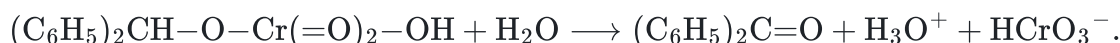
2.8 — 速率决定步骤

较大的正常同位素效应 $k_{CH}/k_{CD} \approx 6.7$ 表明，碳—氢键或碳—氘键的断裂直接参与了决定反应速率的过渡态。

在所提出的机理中：

- 步骤 (1) 是无机酸碱平衡，不涉及底物的 C—H 键。
- 步骤 (2) 形成铬酸酯，同时保留次甲基的 C—H 键。
- 步骤 (3) 在形成羰基的同时断裂该 C—H 键。

该铬酸酯为**铬(VI)酸氢二苯甲酯**，O=[Cr](=O)(O)OC(c1ccccc1)c1ccccc1。其消除反应用以下配平的方程式表示



其余物种为水，O；水合氢离子，[OH3+]；以及三氧合铬(IV)酸氢根离子，HCrO3-，[O-][Cr](=O)O。

在所提出的消除反应中，水接受次甲基上的氢，C—H 键的电子形成羰基的 π 键，同时 O—Cr 键断裂，其电子对转移至铬。含铬物种的 SMILES 指定的是形式上的连接关系；它们并不编码上述电子流动、配位几何构型或自旋态。

因此，在所提出的机理范围内，应勾选

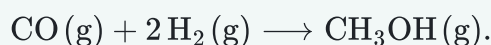
步骤 (3)。

解答已与官方解答核对。

题目 3：化学反应热力学

部分 A.

工业上使用一氧化碳和氢气的混合气体，在氧化锌/氧化铜催化剂作用下生产甲醇：



这三种气体在室温（298 K）、标准压力 1 bar 下的标准生成焓 (ΔH_f°) 和绝对熵 (S°) 如下。

气体	ΔH_f° (kJ mol ⁻¹)	S° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
CO(g)	-111	198
H ₂ (g)	0	131
CH ₃ OH(g)	-201	240

3.1 计算该反应在 298 K 下的 ΔH° 、 ΔS° 、 ΔG° 和 K_p 。

(如果你无法在第 3.1 问中计算出 298 K 下的 K_p ，请在后续计算中使用 $K_p = 9 \times 10^5$ 。)

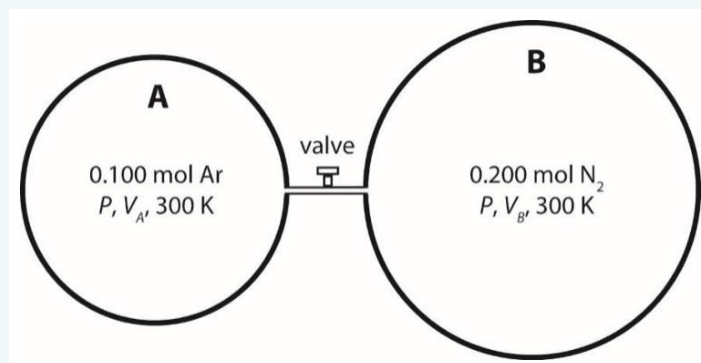
3.2 某工业反应器在 600 K 的温度下运行。假设 ΔH° 和 ΔS° 与温度无关，计算该温度下的 K_p 值。

(如果你无法在第 3.2 问中计算出 600 K 下的 K_p , 请在后续计算中使用 $K_p = 1.0 \times 10^{-2}$ 。)

3.3 工业生产甲醇时, 将每摩尔 CO 配有 2.00 摩尔 H_2 的混合气体通入反应器。测得反应器出口气体中甲醇的摩尔分数为 0.18。假设已达到平衡, 求反应器在 600 K 高温下的总压力。

部分 B.

3.4 考虑以下温度为 300 K 的封闭系统。该系统由 2 个隔室组成, 两个隔室由一个关闭的阀门隔开, 阀门的体积可忽略不计 (见下图)。在相同的压力 P 下, 隔室 A 和隔室 B 分别含有 0.100 mol 氩气和 0.200 mol 氮气。两个隔室的体积 V_A 和 V_B 经过选定, 使气体可视为理想气体。



缓慢打开阀门后, 让系统达到平衡。假设这两种气体形成理想气体混合物。计算 300 K 下的吉布斯自由能变化 ΔG 。

如果你无法在第 3.1 问中计算出 298 K 下的 K_p , 请在后续计算中使用 $K_p = 9 \times 10^5$ 。

题目译自官方英文原文。

答案

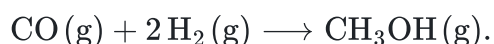
- **3.1:** $\Delta H^\circ = -90 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta S^\circ = -220 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $\Delta G^\circ = -24.4 \text{ kJ mol}^{-1}$; $K_p(298 \text{ K}) = 1.9 \times 10^4$ 。
- **3.2:** $K_p(600 \text{ K}) = 2.2 \times 10^{-4}$ 。
- **3.3:** $P = 1.0 \times 10^2 \text{ bar}$ 。
- **3.4:** 整个系统的 $\Delta G = -476 \text{ J} = -0.476 \text{ kJ}$ 。

解答

取 $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, 标准压力为 $p^\circ = 1 \text{ bar}$ 。用 p_i/p° 定义的平衡常数是无量纲的。

3.1 — 298 K 下的热力学量和平衡常数

一氧化碳 ($[C-]\#[O+]$) 与氢气 ($[H][H]$) 反应生成甲醇 (co) :



标准反应焓等于各产物的生成焓之和减去各反应物的生成焓之和, 其中各项均须乘以相应的化学计量系数:

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= \Delta H_f^\circ(CH_3OH(g)) - \Delta H_f^\circ(CO(g)) - 2\Delta H_f^\circ(H_2(g)) \\ &= -201 - (-111) - 2(0) \\ &= \boxed{-90 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

同理,

$$\begin{aligned}\Delta S^\circ &= S^\circ(\text{CH}_3\text{OH}(\text{g})) - S^\circ(\text{CO}(\text{g})) - 2S^\circ(\text{H}_2(\text{g})) \\ &= 240 - 198 - 2(131) \\ &= \boxed{-220 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

因此, 在 298 K 下,

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \\ &= -90 - (298)(-0.220) \\ &= -24.44 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &\approx \boxed{-24.4 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

利用 $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$, 得

$$K_p = \exp\left(\frac{24440}{8.314 \times 298}\right) = 1.9235 \times 10^4 \approx \boxed{1.9 \times 10^4}.$$

3.2 — 600 K 下的平衡常数

根据题设, 假定 ΔH° 和 ΔS° 与温度无关,

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ(600 \text{ K}) &= -90 - (600)(-0.220) \\ &= +42.0 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

因此,

$$K_p(600 \text{ K}) = \exp\left(-\frac{42000}{8.314 \times 600}\right) = 2.2052 \times 10^{-4} \approx \boxed{2.2 \times 10^{-4}}.$$

K_p 随温度升高而减小, 这与该反应为放热反应相符。

题目中给出的可供备用的常数与根据表中数据计算出的数值不同。以下计算使用算得的数值 $K_p(600 \text{ K}) = 2.2052 \times 10^{-4}$ 。

3.3 — 反应器总压力

进料中氢气与一氧化碳的比例为 2 : 1, 与它们在反应中消耗的比例相同。因此, 达到平衡时, 未反应的气体仍保持这一比例:

$$y_{\text{H}_2} = 2y_{\text{CO}}.$$

由于 $y_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0.18$,

$$y_{\text{CO}} + y_{\text{H}_2} = 1 - 0.18 = 0.82.$$

所以,

$$y_{\text{CO}} = \frac{0.82}{3} = 0.273333, \quad y_{\text{H}_2} = \frac{2(0.82)}{3} = 0.546667.$$

对于理想气体, $p_i = y_i P$, 因此

$$\begin{aligned}K_p &= \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}/p^\circ}{(p_{\text{CO}}/p^\circ)(p_{\text{H}_2}/p^\circ)^2} \\ &= \frac{y_{\text{CH}_3\text{OH}}}{y_{\text{CO}}y_{\text{H}_2}^2} \left(\frac{p^\circ}{P}\right)^2.\end{aligned}$$

解出 P , 得

$$\begin{aligned}
 P &= p^\circ \sqrt{\frac{y_{\text{CH}_3\text{OH}}}{K_p y_{\text{CO}} y_{\text{H}_2}^2}} \\
 &= (1 \text{ bar}) \sqrt{\frac{0.18}{(2.2052 \times 10^{-4})(0.273333)(0.546667)^2}} \\
 &= 99.96 \text{ bar}.
 \end{aligned}$$

因此,

$$P = 1.0 \times 10^2 \text{ bar}.$$

3.4 — 混合过程中的吉布斯自由能变化

这两种气体分别为氩气, Ar ([Ar]), 以及氮气, N₂ (N#N)。

初始时, 两个隔室的温度和压力均相同。因此, 由理想气体状态方程得

$$V_A = \frac{n_{\text{Ar}}RT}{P}, \quad V_B = \frac{n_{\text{N}_2}RT}{P}.$$

打开阀门后, 总物质的量和总体积均不变。在相同温度下, 最终总压力为

$$P_f = \frac{(n_{\text{Ar}} + n_{\text{N}_2})RT}{V_A + V_B} = P.$$

最终的摩尔分数为

$$y_{\text{Ar}} = \frac{0.100}{0.300} = \frac{1}{3}, \quad y_{\text{N}_2} = \frac{0.200}{0.300} = \frac{2}{3}.$$

对于理想气体,

$$\mu_i(T, p_i) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{p_i}{p^\circ}\right).$$

每种气体的初始压力均为 P , 最终分压为 $y_i P$ 。因此,

$$\begin{aligned}
 \Delta G &= \sum_i n_i (\mu_{i,f} - \mu_{i,i}) \\
 &= RT \sum_i n_i \ln\left(\frac{y_i P}{P}\right) \\
 &= RT (n_{\text{Ar}} \ln y_{\text{Ar}} + n_{\text{N}_2} \ln y_{\text{N}_2}).
 \end{aligned}$$

代入数值得

$$\begin{aligned}
 \Delta G &= (8.314)(300) \left[0.100 \ln\left(\frac{1}{3}\right) + 0.200 \ln\left(\frac{2}{3}\right) \right] \text{ J} \\
 &= -476.28 \text{ J}.
 \end{aligned}$$

因此, 对于整个系统,

$$\Delta G = -476 \text{ J} = -0.476 \text{ kJ}.$$

负值表明混合过程是自发的。对于该理想气体混合物, $\Delta H_{\text{mix}} = 0$, 熵的增加量为

$$\Delta S_{\text{mix}} = -\frac{\Delta G}{T} = 1.59 \text{ J K}^{-1}.$$

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：电化学

部分 A. 原电池

实验在 30.00° C 下进行。该电化学电池包含一个氢半电池 $[\text{Pt}(\text{s}) \mid \text{H}_2(\text{g}) \mid \text{H}^+(\text{aq})]$ ，其中的金属铂电极浸在缓冲溶液中，并处于一定压力的氢气氛围下。该氢半电池与另一个由金属 (M) 片浸在未知浓度的 $\text{M}^{2+}(\text{aq})$ 溶液中构成的半电池相连接。两个半电池通过盐桥连接，如图 1 所示。

注：标准还原电势列于表 1。

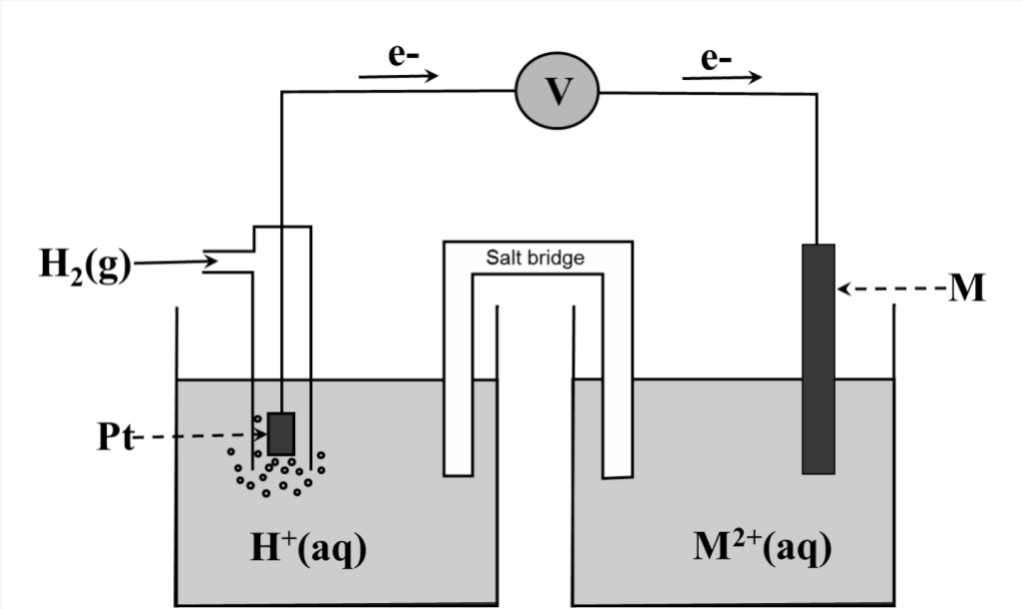


图 1 原电池

表 1. 标准还原电势（温度范围 298–308 K）

半反应	$E^\circ \text{ (V)}$ –
$\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ba}(\text{s})$	–2.912
$\text{Sr}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sr}(\text{s})$	2.899
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ca}(\text{s})$	–2.868
$\text{Er}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Er}(\text{s})$	–2.000
$\text{Ti}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ti}(\text{s})$	–1.630
$\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}(\text{s})$	–1.185
$\text{V}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{V}(\text{s})$	–1.175
$\text{Cr}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cr}(\text{s})$	–0.913
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{s})$	–0.447
$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cd}(\text{s})$	–0.403
$\text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Co}(\text{s})$	–0.280
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ni}(\text{s})$	–0.257
$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}(\text{s})$	–0.138
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}(\text{s})$	–0.126
$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0.000

半反应	E° (V)
$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	+0.151
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+(\text{aq})$	+0.153
$\text{Ge}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ge}(\text{s})$	+0.240
$\text{VO}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{V}^{3+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0.337
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0.340
$\text{Tc}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Tc}(\text{s})$	+0.400
$\text{Ru}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ru}(\text{s})$	+0.455
$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-(\text{aq})$	+0.535
$\text{UO}_2^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{U}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0.612
$\text{PtCl}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt}(\text{s}) + 4\text{Cl}^-(\text{aq})$	+0.755
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+0.770
$\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}(\text{l})$	+0.797
$\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}(\text{l})$	+0.851
$2\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})$	+0.920
$\text{Pt}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt}(\text{s})$	+1.180
$\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.224
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14\text{H}^+(\text{aq}) + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.360
$\text{Co}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Co}^{2+}(\text{aq})$	+1.920
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	+2.010

4.1 在 30.00 ° C 下，若整个原电池的反应商 (Q) 等于 2.18×10^{-4} ，则电动势为 +0.450 V。计算标准还原电势 (E°) 的值，并确定金属“M”。

注: $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$

4.2 写出该原电池自发氧化还原反应的配平方程式。

4.3 电池 (图 1) 中未知浓度的 $\text{M}^{2+}(\text{aq})$ 溶液可用碘量法测定。移取 25.00 cm³ 的 $\text{M}^{2+}(\text{aq})$ 溶液置于锥形瓶中，加入过量的 KI。达到化学计量点时，需要消耗 25.05 cm³、浓度为 0.800 mol dm⁻³ 的硫代硫酸钠溶液。写出与该滴定有关的所有氧化还原反应，并计算 $\text{M}^{2+}(\text{aq})$ 溶液的浓度。

注: 若考生未能求出答案，可使用 0.950 mol dm⁻³ 作为 M^{2+} 的浓度进行后续计算。

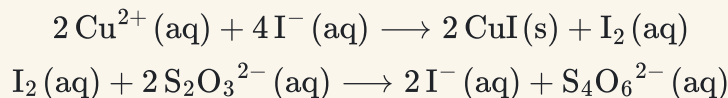
4.4 在图 1 中，若氢半电池中的氢气压力为 0.360 bar，且铂电极浸在含有 0.050 mol 乳酸 (HC₃H₅O₃) 和 0.025 mol 乳酸钠 (C₃H₅O₃Na) 的 500 cm³ 缓冲溶液中，则测得该原电池的电动势为 +0.534 V。计算 30.00 ° C 下该缓冲溶液的 pH 和乳酸的解离常数 (K_a)。

注: 若考生未能求出答案，可使用 3.46 作为缓冲溶液的 pH 进行后续计算。

题目译自官方英文原文。

答案

- 4.1: $E^\circ = +0.340 \text{ V}$; 金属 **M** 是铜, Cu。
- 4.2: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \longrightarrow 2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$ 。
- 4.3: $[\text{Cu}^{2+}] = 0.802 \text{ mol dm}^{-3}$ 。反应如下:



- 4.4: $\text{pH} = 3.50$, 且 $K_a = 1.6 \times 10^{-4}$ 。

解答

取 $T = 303.15 \text{ K}$ 、 $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 和 $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ 。因此,

$$\frac{RT}{2F} = 0.0130610 \text{ V}, \quad \frac{RT \ln 10}{F} = 0.0601483 \text{ V}.$$

在浓度计算中, 用浓度除以 $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ 近似表示活度; 气体压力除以 $p^\circ = 1 \text{ bar}$ 进行归一化。

4.1

电子流向箭头表明, 氢电极是阳极, 金属电极是阴极。还原一个金属离子需要两个电子:



因此 $n = 2$ 。将

$$\Delta G = -nFE, \quad \Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

与题给关系式结合, 得到能斯特方程:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q.$$

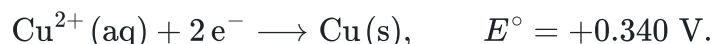
于是,

$$\begin{aligned} E_{\text{cell}}^\circ &= E + \frac{RT}{2F} \ln Q \\ &= 0.450 \text{ V} + (0.0130610 \text{ V}) \ln(2.18 \times 10^{-4}) \\ &= 0.339882 \text{ V} \\ &\approx \boxed{+0.340 \text{ V}}. \end{aligned}$$

由于氢电极的标准还原电势为零,

$$E_{\text{cell}}^\circ = E_{\text{metal}}^\circ - E_{\text{hydrogen}}^\circ = E_{\text{metal}}^\circ.$$

表中与之对应的是铜(II)离子 Cu^{2+} (SMILES 为 $[\text{Cu}+2]$) 还原为铜的反应:



因此 $\boxed{\text{M} = \text{Cu}}$ 。

4.2

氢气 H_2 (SMILES 为 $[\text{H}][\text{H}]$) 被氧化为氢离子 (质子) H^+ (SMILES 为 $[\text{H}+]$)。

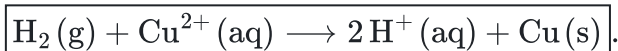
阳极:



阴极：



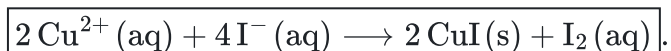
将两个半反应相加，得到



原子数和电荷均守恒，且电池电势为正，证实在给定条件下反应沿此方向自发进行。铂传导电子，并催化氢电极反应。

4.3

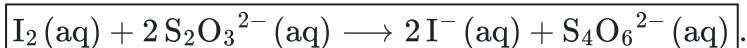
碘离子 I^- (SMILES 为 $[\text{I}-]$) 将铜(II)还原为铜(I) Cu^+ (SMILES 为 $[\text{Cu}+]$)。铜(I)以难溶的碘化亚铜形式沉淀，从而推动反应进行：



碘化亚铜的组成可表示为 $[\text{Cu}+].[\text{I}-]$ ；这表示一个离子化学式单位，而非该固体的晶格。

每个铜(II)离子接受一个电子。两个碘离子失去两个电子，形成一个碘分子，另有两个碘离子进入沉淀。

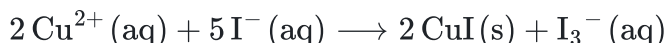
用硫代硫酸根 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (SMILES 为 $[\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{S}-]$) 滴定析出的碘 I_2 (SMILES 为 II)。硫代硫酸根被氧化为连四硫酸根 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ (SMILES 为 $[\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})\text{SSS}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$)：



在碘离子过量时，碘形成三碘离子 I_3^- (SMILES 为 $\text{I}[\text{I}-]\text{I}$)：



这是一个配合物形成平衡，并非另一个氧化还原反应。三碘离子呈直线形；该 SMILES 并未指定这一几何构型。等价地，这两个氧化还原步骤可写为



和



两种表示方式给出相同的化学计量关系：

$$n(\text{Cu}^{2+}) = 2n(\text{析出的碘}) = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}).$$

所消耗的硫代硫酸根的物质的量为

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = (0.800 \text{ mol dm}^{-3})(25.05 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) = 0.02004 \text{ mol}.$$

因此，

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{0.02004 \text{ mol}}{25.00 \times 10^{-3} \text{ dm}^3} = 0.8016 \text{ mol dm}^{-3},$$

即保留三位有效数字，得到

$$\boxed{[\text{Cu}^{2+}] = 0.802 \text{ mol dm}^{-3}}.$$

4.4

对于 4.2 中的总反应，固态铜的活度为 1，因此

$$Q = \frac{a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{Cu}^{2+}}(p_{\text{H}_2}/p^\circ)}.$$

采用表中铜的电势 $E^\circ = 0.340 \text{ V}$ ，并保留 4.3 中未经舍入的浓度，

$$0.534 = 0.340 - 0.0130610 \ln \left(\frac{a_{\text{H}^+}^2}{0.8016(0.360)} \right).$$

由于 $\ln a_{\text{H}^+} = -(\ln 10)\text{pH}$,

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln[a_{\text{Cu}^{2+}}(p_{\text{H}_2}/p^\circ)] + \frac{RT \ln 10}{F} \text{pH}.$$

于是，

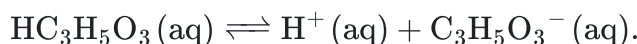
$$\begin{aligned} \text{pH} &= \frac{0.534 - 0.340 - 0.0130610 \ln(0.8016 \times 0.360)}{0.0601483} \\ &= 3.49523. \end{aligned}$$

因此，

$$\boxed{\text{pH} = 3.50}, \quad [\text{H}^+] \approx 3.1972 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

乳酸 $\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$ 即 2-羟基丙酸，SMILES 为 CC(O)C(=O)O。其共轭碱是乳酸根 $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-$ ，SMILES 为 CC(O)C(=O)[O-]。乳酸钠的组分 SMILES 为 CC(O)C(=O)[O-].[Na+]。题目未指定立体异构体，因此不添加立体化学标记。

酸的解离反应为



在 0.500 dm^3 溶液中，形式浓度为

$$\begin{aligned} C_{\text{acid}} &= \frac{0.050}{0.500} = 0.100 \text{ mol dm}^{-3}, \\ C_{\text{lactate}} &= \frac{0.025}{0.500} = 0.050 \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

采用通常的缓冲溶液近似，

$$\begin{aligned} K_a &\approx \frac{[\text{H}^+]}{c^\circ} \frac{[\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-]}{[\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3]} \\ &= (3.1972 \times 10^{-4}) \frac{0.050}{0.100} \\ &= 1.5986 \times 10^{-4}. \end{aligned}$$

若考虑乳酸少量的进一步解离，令 $h = [\text{H}^+]$ ，并忽略水的自偶电离，则得到

$$K_a \approx \frac{h}{c^\circ} \frac{0.050 \text{ mol dm}^{-3} + h}{0.100 \text{ mol dm}^{-3} - h} = 1.6140 \times 10^{-4}.$$

按缓冲溶液各组分用量的精度，两种处理方法均给出

$$\boxed{K_a = 1.6 \times 10^{-4}}.$$

这里的 K_a 无量纲，所用浓度均以 c° 归一化。

解答已与官方解答核对。

题目 5：土壤中的磷酸盐和硅酸盐

通常采用连续提取法研究磷在土壤中的分布和迁移性。连续提取法利用酸性或碱性试剂对土壤中的无机磷进行分级提取。对土壤样品进行如下提取和分析：

部分 A. 总磷酸盐 (PO_4^{3-}) 和总硅酸盐 (SiO_4^{4-}) 的测定

将 5.00 g 土壤样品消解，得到最终体积为 50.0 cm^3 的消解液，其中溶解了全部的磷和硅。分析该提取液中磷和硅的总浓度。测得磷和硅的浓度分别为 5.16 mg dm^{-3} 和 5.35 mg dm^{-3} 。

5.1.1 求每 1.00 g 土壤中 PO_4^{3-} 的质量，以 mg 为单位。

5.1.2 求每 1.00 g 土壤中 PO_4^{3-} 的质量，以 mg 为单位。

部分 B. 酸性提取液中有效态 PO_4^{3-} 的测定

磷酸盐可用钼蓝法分析。每摩尔磷酸盐转化为一摩尔钼蓝化合物。此方法用于测定酸性提取液中的磷酸盐。在 800 nm 处记录吸光度 (A) 和透射比 (T)。钼蓝化合物的摩尔吸光系数为 $6720 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ，所有测量均使用光程为 1.00 cm 的比色皿进行。

透射比和吸光度由下列方程给出：

$$T = I/I_0$$
$$A = \log(I_0/I)$$

其中， I 为透射光强度， I_0 为入射光强度。

5.2.1 分析含高浓度磷酸盐的样品时，使用钼蓝化合物浓度为 $7.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ 的参比溶液将吸光度调零。随后测得样品溶液的透射比为 0.55。计算样品溶液中磷酸盐的浓度 (mol dm^{-3})。

部分 C. 碱性提取液中 PO_4^{3-} 和 SiO_4^{4-} 的测定

磷酸根离子和硅酸根离子均可在碱性溶液中与钼酸盐反应，生成黄色的磷钼酸盐和硅钼酸盐。用抗坏血酸进一步还原，可生成颜色浓烈的钼蓝化合物。两种配合物均在 800 nm 处具有最大吸收。加入酒石酸有助于防止硅酸盐对磷酸盐测定的干扰。

对两组磷酸盐标准溶液分别进行加入酒石酸和不加入酒石酸的处理，另有一组硅酸盐标准溶液不加入酒石酸。由这些校准曲线得到的线性方程如下：

条件	线性方程
加入和不加入酒石酸的磷酸盐	$y = 6720x_1$
不加入酒石酸的硅酸盐	$y = 868x_2$

y 为 800 nm 处的吸光度，

x_1 为磷酸盐的浓度，单位为 mol dm^{-3} ，

x_2 为硅酸盐的浓度，单位为 mol dm^{-3}

土壤的碱性提取液经加入酒石酸和不加入酒石酸处理后，在 800 nm 处的吸光度分别为 0.267 和 0.510。

5.3.1 计算土壤碱性提取液中磷酸盐的浓度，以 mol dm^{-3} 为单位，并计算相应的磷含量，以 mg dm^{-3} 为单位。

5.3.2 计算土壤样品碱性提取部分中硅酸盐的浓度，以 mol dm^{-3} 为单位，并计算相应的硅含量，以 mg dm^{-3} 为单位。

部分 D. 磷钼酸铵的预富集

用 5.0 cm^3 有机溶剂萃取 100 cm^3 磷钼酸铵 $((\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})$ 水溶液样品。有机相—水相分配系数 (K_{ow}) 定义为该化合物在有机相中的浓度 (c_o) 与其在水相中的浓度 (c_w) 之比。磷钼酸铵的 K_{ow} 为 5.0。

磷钼酸铵在有机相中的摩尔吸光系数为 $5000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 。

5.4 若有机相的吸光度为 0.200，计算原水溶液样品中磷的总质量（以 mg 为单位）。比色皿的光程为 1.00 cm。

题目译自官方英文原文。

答案

- 5.1.1: 每 1.00 g 土壤中含有 0.158 mg 磷酸根, PO_4^{3-} 。
- 5.1.2: 按题目所印内容，每 1.00 g 土壤中含有 0.158 mg 磷酸根。若题目原本意指硅酸根, SiO_4^{4-} ，则答案为每 1.00 g 土壤中含有 0.175 mg 。
- 5.2.1: $c(\text{PO}_4^{3-}) = 1.14 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 。
- 5.3.1: $c(\text{PO}_4^{3-}) = 3.97 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ，相应的磷含量为 1.23 mg dm^{-3} 。
- 5.3.2: $c(\text{SiO}_4^{4-}) = 2.80 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ，相应的硅含量为 7.86 mg dm^{-3} 。
- 5.4: 原水溶液样品中 $m(\text{P}) = 0.031 \text{ mg}$ 。

解答

所测定的离子为**磷酸根（正磷酸根）**， PO_4^{3-} ，SMILES 为 $\text{O=P}([\text{O-}])([\text{O-}])([\text{O-}])$ ，以及**正硅酸根**， SiO_4^{4-} ，SMILES 为 $[\text{O-}][\text{Si}](\text{O})(\text{O})(\text{O})$ 。两者的氧原子均以四面体构型排列在中心原子周围。磷酸根的 SMILES 表示一个定域的路易斯结构，并未体现共振离域。

进行质量换算时，采用下列标准原子摩尔质量：

$$M(\text{P}) = 30.97, \quad M(\text{Si}) = 28.09, \quad M(\text{O}) = 16.00 \text{ g mol}^{-1}.$$

因此，

$$M(\text{PO}_4^{3-}) = 94.97 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{SiO}_4^{4-}) = 92.09 \text{ g mol}^{-1}.$$

5.1.1

消解液的体积为

$$50.0 \text{ cm}^3 = 0.0500 \text{ dm}^3.$$

整份 5.00 g 土壤样品中的磷质量为

$$m(\text{P}) = (5.16 \text{ mg dm}^{-3})(0.0500 \text{ dm}^3) = 0.258 \text{ mg}.$$

每个磷酸根离子含有一个磷原子。因此，每克土壤中的磷酸根质量为

$$\frac{m(\text{PO}_4^{3-})}{m_{\text{soil}}} = \frac{0.258 \text{ mg}}{5.00 \text{ g}} \frac{94.97}{30.97} = \boxed{0.158 \text{ mg g}^{-1}}.$$

5.1.2

按字面理解，本问与 5.1.1 重复，因此答案仍为

$$\boxed{0.158 \text{ mg of PO}_4^{3-} \text{ per } 1.00 \text{ g of soil}}.$$

如果题目原本要问的是硅酸根，则消解液中硅的质量为

$$m(\text{Si}) = (5.35 \text{ mg dm}^{-3})(0.0500 \text{ dm}^3) = 0.2675 \text{ mg}.$$

每个正硅酸根离子含有一个硅原子，因此

$$\frac{m(\text{SiO}_4^{4-})}{m_{\text{soil}}} = \frac{0.2675 \text{ mg}}{5.00 \text{ g}} \frac{92.09}{28.09} = \boxed{0.175 \text{ mg g}^{-1}}.$$

5.2.1

朗伯-比尔定律为

$$A = \varepsilon \ell c.$$

由于仪器使用含有钼蓝的溶液作为参比调零，测得的透射比等于样品的透射光强度除以参比溶液的透射光强度：

$$T_{\text{meas}} = \frac{I_{\text{sample}}}{I_{\text{reference}}} = 10^{-\varepsilon \ell (c_{\text{sample}} - c_{\text{reference}})}.$$

因此，

$$-\log_{10} T_{\text{meas}} = \varepsilon \ell (c_{\text{sample}} - c_{\text{reference}}).$$

测得的吸光度差为

$$\Delta A = -\log_{10}(0.55) = 0.259637.$$

由此可得，

$$\begin{aligned} c_{\text{sample}} &= c_{\text{reference}} + \frac{\Delta A}{\varepsilon \ell} \\ &= 7.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} + \frac{0.259637}{(6720 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})(1.00 \text{ cm})} \\ &= 1.13637 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

题目给出的磷酸盐与钼蓝之间的转化摩尔比为 1:1，因此

$$\boxed{c(\text{PO}_4^{3-}) = 1.14 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}}.$$

5.3.1

酒石酸抑制了硅酸盐对吸光度的贡献，而不改变磷酸盐的校准关系。因此，加入酒石酸后测得的吸光度仅反映磷酸盐：

$$0.267 = 6720 c(\text{PO}_4^{3-}),$$

其中浓度的单位为 mol dm^{-3} 。

因此，

$$c(\text{PO}_4^{3-}) = \frac{0.267}{6720} = \boxed{3.97 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}}.$$

每个磷酸根离子含有一个磷原子，因此相应的磷质量浓度为

$$\begin{aligned}\rho(\text{P}) &= (3.97321 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3})(30.97 \text{ g mol}^{-1})(1000 \text{ mg g}^{-1}) \\ &= \boxed{1.23 \text{ mg dm}^{-3}}.\end{aligned}$$

5.3.2

不加入酒石酸时，两者对吸光度的贡献相加：

$$A_{\text{without}} = 6720c(\text{PO}_4^{3-}) + 868c(\text{SiO}_4^{4-}).$$

减去磷酸盐的贡献，得到

$$A_{\text{silicate}} = 0.510 - 0.267 = 0.243.$$

因此，

$$c(\text{SiO}_4^{4-}) = \frac{0.243}{868} = \boxed{2.80 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}}.$$

每个硅酸根离子含有一个硅原子：

$$\begin{aligned}\rho(\text{Si}) &= (2.79954 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3})(28.09 \text{ g mol}^{-1})(1000 \text{ mg g}^{-1}) \\ &= \boxed{7.86 \text{ mg dm}^{-3}}.\end{aligned}$$

5.4

首先确定磷钼酸铵在有机相中的平衡浓度：

$$c_o = \frac{A}{\varepsilon \ell} = \frac{0.200}{(5000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})(1.00 \text{ cm})} = 4.00 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

利用分配系数，

$$K_{\text{ow}} = \frac{c_o}{c_w} = 5.0,$$

水中剩余的浓度为

$$c_w = \frac{4.00 \times 10^{-5}}{5.0} = 8.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}.$$

根据溶质守恒，必须将两相中的溶质均计入：

$$\begin{aligned}n_{\text{initial}} &= c_o V_o + c_w V_w \\ &= (4.00 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3})(0.0050 \text{ dm}^3) \\ &\quad + (8.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3})(0.100 \text{ dm}^3) \\ &= 2.0 \times 10^{-7} + 8.0 \times 10^{-7} \\ &= 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol}.\end{aligned}$$

因此，只有 20% 的该化合物被萃取到有机相中。每个 $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ 化学式单位含有一个磷原子，因此

$$\begin{aligned}m(\text{P}) &= (1.0 \times 10^{-6} \text{ mol})(30.97 \text{ g mol}^{-1})(1000 \text{ mg g}^{-1}) \\ &= 0.03097 \text{ mg} \\ &\approx \boxed{0.031 \text{ mg}}.\end{aligned}$$

解答已与官方解答核对。

题目 6：铁

铁 (Fe) 是地壳中丰度第四高的元素，人类使用铁的历史已有 5,000 多年。

部分 A.

纯铁容易被氧化，这限制了它的应用。元素 X 是为提高铁的抗氧化性能而加入的合金元素之一。

6.1 以下是关于元素 X 的一些信息：

(1) 第一次电离时，移去的电子的量子数满足 $n_1 = 4 - l_1$ 。

(2) 第二次电离时，移去的电子的量子数满足 $n_2 = 5 - l_2$ 。

(3) X 的原子质量小于 Fe 的原子质量。

元素 X 是什么？

(请根据元素周期表写出正确的元素符号作答。)

6.2 Fe 和 X 均以体心立方结构结晶。将 Fe 原子近似视为硬球，晶胞内 Fe 原子所占的体积为 $1.59 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$ 。X 的晶胞体积为 0.0252 nm^3 。当

$$\Delta R = \left(\frac{|R_X - R_{\text{Fe}}|}{R_{\text{Fe}}} \right) \times 100$$

小于或等于 15 时，通常能够形成完全互溶的置换固溶体，其中 R_X 和 R_{Fe} 分别为 X 和 Fe 的原子半径。X 和 Fe 能否形成完全互溶的置换固溶体？

在相应的方框内打勾：☐ 是 ☐ 否。

写出计算过程。球的体积为 $4/3\pi r^3$ 。

部分 B.

天然水中的铁以 $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ 的形式存在，它电离生成 Fe^{2+} 和 HCO_3^- 。为了除去水中的铁，将 $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ 氧化为不溶性配合物 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，随后可通过过滤将其从水中除去。

6.3 在碱性溶液中， Fe^{2+} 可被 KMnO_4 氧化，生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 和 MnO_2 沉淀。写出该反应在碱性溶液中的配平离子方程式。

6.4 在此条件下， HCO_3^- 离子转化为 CO_3^{2-} 。写出该反应在碱性溶液中的配平离子方程式。

6.5 共价化合物 A 含有两个以上的原子，可用作氧化剂，可由双原子卤素分子 (X_2) 与 NaQO_2 反应制得：



其中， x 、 y 和 z 为配平方程式中的系数。在氢与卤素形成的二元化合物中，HX 的沸点最低。确定 X；若 A 含有一个未成对电子，画出化合物 A 的路易斯结构，使所有原子的形式电荷均为零。

6.6 化合物 D 是一种不稳定的氧化剂，可用于除去天然水中的 $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ 。它由元素 G、Z 和氢组成，其中 Z 的氧化数为 +1。在该化合物中，氢与这些元素中电负性较大的元素相连。以下是关于元素 G 和 Z 的一些信息：

(1) G 在常态下以双原子分子 G_2 的形式存在。

(2) Z 的质子数比元素 E 少一个。E 在标准状况下以气体形式存在。 Z_2 是一种易挥发的固体。

(3) 化合物 EG_3 呈锥形。

确定元素 G 和 Z ，并画出化合物 D 的分子结构。

部分 C.

^{59}Fe 是一种用于研究脾脏中铁代谢的放射性药用同位素。该同位素按如下方式衰变为 ^{59}Co ：



6.7 方程式 (1) 中的 $\mathbf{a}$ 和 $\mathbf{b}$ 是什么？（在相应的方框内打 $\checkmark$ 。）

质子	中子	贝塔	正电子	阿尔法	伽马

6.8 考虑方程式 (1)，若将 ^{59}Fe 同位素放置 178 天，即其半衰期 ($t_{1/2}$) 的 n 倍后， ^{59}Co 与 ^{59}Fe 的物质的量之比为 15 : 1。若 n 为整数， ^{59}Fe 的半衰期是多少天？写出计算过程。

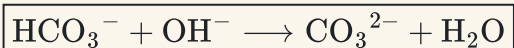
题目译自官方英文原文。

答案

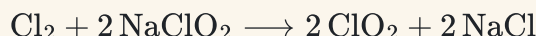
- 6.1: $X = \text{Cr}$ ，铬。
- 6.2: 根据给定判据，是。 $R_{\text{Fe}} = 0.124 \text{ nm}$ ， $R_X = 0.127 \text{ nm}$ ；半径的相对差异约为 2.5%。
- 6.3:



- 6.4:



- 6.5: $X = \text{Cl}$ ； A 是二氧化氯， ClO_2 ，SMILES 为 $\text{o}=[\text{Cl}]=\text{o}$ 。



所要求的路易斯结构含有两个氯氧双键，每个氧原子上有两对孤电子对，氯原子上有一对孤电子对和一个未成对电子。所有形式电荷均为零。

- 6.6: $G = \text{O}$ ， $Z = \text{I}$ 。 D 是次碘酸， HOI ，SMILES 为 $[\text{H}]\text{OI}$ 。其结构为 $\text{H}-\text{O}-\text{I}$ ，在氧原子处弯折，呈折线形。
- 6.7: 勾选 贝塔 和 伽马: $a = \beta^-$ ， $b = \gamma$ ，两者顺序可互换。
- 6.8: $n = 4$ ，且 $t_{1/2} = 44.5 \text{ 天}$ 。

解答

6.1

量子数条件为

$$n_1 + l_1 = 4, \quad n_2 + l_2 = 5.$$

满足第一个条件的允许亚层为 $4s$ 和 $3p$ ；满足第二个条件的允许亚层为 $5s$ 、 $4p$ 和 $3d$ 。对于原子质量小于铁的元素，相应的连续电离应先从 $4s$ 移去电子，再从 $3d$ 移去电子。

铬的基态电子排布为



移去其唯一的 4s 电子, 得到铬(I)离子 Cr^+ , SMILES 为 $[\text{Cr}^+]$, 电子排布为 $[\text{Ar}] 3d^5$ 。下一个电子从 3d 移去, 生成铬(II)离子 Cr^{2+} , SMILES 为 $[\text{Cr}^{2+}]$, 电子排布为 $[\text{Ar}] 3d^4$ 。

因此,

$$(n_1, l_1) = (4, 0), \quad (n_2, l_2) = (3, 2),$$

满足这两个条件。铬的原子质量也小于铁。因此,

$$\boxed{X = \text{Cr}}.$$

6.2

一个体心立方晶胞含有

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

个原子。题目给出的铁的体积是这两个原子球所占的体积, 因此

$$2 \left(\frac{4}{3} \pi R_{\text{Fe}}^3 \right) = 1.59 \times 10^{-23} \text{ cm}^3.$$

由此可得,

$$R_{\text{Fe}} = \left(\frac{3(1.59 \times 10^{-23} \text{ cm}^3)}{8\pi} \right)^{1/3} = 1.23811 \times 10^{-8} \text{ cm} = 0.123811 \text{ nm}.$$

对于 X, 给出的数值是整个晶胞的体积。其棱长为

$$a_X = (0.0252 \text{ nm}^3)^{1/3} = 0.293179 \text{ nm}.$$

在体心立方结构中, 原子沿体对角线相接触:

$$4R_X = \sqrt{3} a_X.$$

因此,

$$R_X = \frac{\sqrt{3}}{4} (0.293179 \text{ nm}) = 0.126950 \text{ nm}.$$

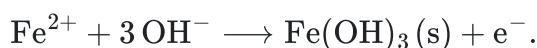
使用未经舍入的半径,

$$\Delta R = \frac{|0.126950 - 0.123811|}{0.123811} \times 100 = 2.5356.$$

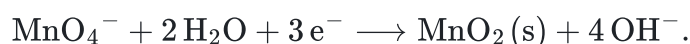
半径的相对差异约为 2.5%, 低于给定的 15% 限值。因此, 勾选 是。

6.3

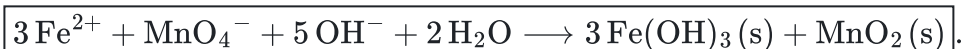
铁从氧化态 +2 被氧化至 +3:



锰从高锰酸根中的 +7 价被还原至二氧化锰中的 +4 价:



将铁的半反应乘以三, 两式相加, 再约去电子和氢氧根离子, 得到



左侧的总电荷为 $3(2) - 1 - 5 = 0$, 与右侧相等。

各物种的名称和 SMILES 如下：

化学式	名称	SMILES
Fe^{2+}	亚铁离子	[Fe+2]
MnO_4^-	高锰酸根离子	[O-][Mn](=O)(=O)=O
OH^-	氢氧根离子	[OH-]
H_2O	水	O
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	氢氧化铁	[Fe+3].[OH-].[OH-].[OH-]
MnO_2	氧化锰(IV)，或二氧化锰	[Mn+4].[O-2].[O-2]

对于这两种沉淀，以不相连片段表示的 SMILES 仅表示形式上的离子式量单位，并不描述其延展的固体结构或金属的配位几何构型。

6.4

氢氧根离子从碳酸氢根离子夺取一个质子：



这是一个酸碱反应；碳的氧化态保持为 +4。

碳酸氢根（又称重碳酸根） HCO_3^- 的 SMILES 为 $\text{o}=\text{c}(\text{o})[\text{o}-]$ 。碳酸根 CO_3^{2-} 的 SMILES 为 $\text{o}=\text{c}([\text{o}-])[\text{o}-]$ 。这些 SMILES 各自表示一个共振式；碳酸根离子呈平面形，游离离子中的各氧原子位置等价。

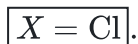
6.5

这里的 **X** 是卤素，与部分 A 中的标记 **X** 无关。

在卤化氢中：

- 氟化氢 HF，SMILES 为 $[\text{H}]\text{F}$ ，由于存在氢键而具有异常高的沸点。
- 氯化氢 HCl，SMILES 为 $[\text{H}]\text{Cl}$ ，沸点最低。
- 溴化氢 HBr，SMILES 为 $[\text{H}]\text{Br}$ ，以及碘化氢 HI，SMILES 为 $[\text{H}]\text{I}$ ，其色散相互作用均比氯化氢更强。

因此，



为确定奇电子化合物 **A**，设其含有 p 个氯原子和 q 个氧原子。根据所示反应式，由钠元素守恒可得 $z = x$ 。再由氯元素和氧元素守恒可得

$$2 + x = py + z \Rightarrow py = 2, \quad 2x = qy.$$

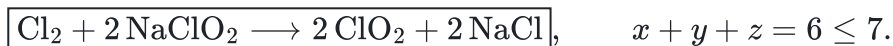
价电子总数为奇数，要求 $7p + 6q$ 为奇数，因此 p 为奇数。由于 $py = 2$ ，可得

$$p = 1, \quad y = 2, \quad q = x = z.$$

含有两个以上原子的要求给出 $q \geq 2$ 。由系数的限制可得

$$x + y + z = 2q + 2 \leq 7,$$

因此 $q = 2$ 。所以 **A** 是二氧化氯：



反应物和产物分别为氯气 Cl_2 , SMILES 为 c1c1; 亚氯酸钠 NaClO_2 , SMILES 为 [Na+].[O-]Cl=O; 二氧化氯 ClO_2 , SMILES 为 o=[Cl]=O; 以及氯化钠 NaCl , SMILES 为 [Na+].[Cl-]。

二氧化氯具有

$$7 + 2(6) = 19$$

个价电子。对于所要求的形式电荷为零的路易斯结构, 将氯置于中心, 与每个氧形成一个双键。在每个氧原子上放置两对孤电子对, 在氯原子上放置一对孤电子对和一个未成对电子。

形式电荷为

$$\text{FC}(\text{Cl}) = 7 - 3 - \frac{8}{2} = 0, \quad \text{FC}(\text{O}) = 6 - 4 - \frac{4}{2} = 0.$$

该分子呈折线形。SMILES 不显示孤电子对或键角; 上述电子分布明确给出了所要求的路易斯表示方式。

6.6

由双原子分子组成的易挥发固体是碘 I_2 , SMILES 为 I I。因此,

$$Z = \text{I}.$$

碘的原子序数为 53, 因此比它多一个质子的元素是氙 Xe , 原子序数为 54, 在标准状况下为气体。

呈锥形的化合物是三氧化氙 XeO_3 , SMILES 为 o=[Xe](=O)=O。其中心氙原子具有三个成键区域和一对孤电子对, 因此分子几何构型为三角锥形。因此,

$$G = \text{O}.$$

这也符合双原子单质的线索: 氧以氧气 O_2 的形式存在, SMILES 为 o=o。这一简单的 SMILES 并未编码氧气的三重态电子状态。

由氢、氧和碘组成且碘的氧化态为 +1 的化合物是 **次碘酸** HOI , SMILES 为 [H]OI:

$$(+1)_{\text{H}} + (-2)_{\text{O}} + (+1)_{\text{I}} = 0.$$

氧的电负性大于碘, 因此氢与氧成键。所以所要求的结构图为 $\text{H}-\text{O}-\text{I}$, 在氧原子处弯折, 呈折线形。氧原子上有两对孤电子对, 碘原子上有三对孤电子对。

$$\boxed{G = \text{O}, \quad Z = \text{I}, \quad D = \text{HOI}}.$$

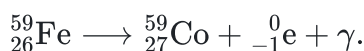
6.7

质量数保持为 59, 而原子序数从 26 增加到 27。这表明发生了贝塔负衰变:

$$59 = 59 + 0, \quad 26 = 27 - 1.$$

发射的贝塔粒子是电子。在列出的选项中, 伽马辐射可作为第二种发射, 其电荷和质量数均为零, 对应于子核的退激。

因此, 按照题目所用的示意表示法,



勾选 **贝塔** 和 **伽马**。从物理过程来看, 贝塔负衰变还会发射一个电子反中微子 $\bar{\nu}_e$, 题目的示意式将其省略了。

6.8

对于最初含有 N_0 个铁-59 原子核的纯样品, 经过 n 个半衰期后,

$$N_{\text{Fe}} = \frac{N_0}{2^n}.$$

生成的钴-59 原子核数为

$$N_{\text{Co}} = N_0 - \frac{N_0}{2^n}.$$

物质的量之比等于原子核数之比，因此

$$\frac{N_{\text{Co}}}{N_{\text{Fe}}} = \frac{N_0 - N_0/2^n}{N_0/2^n} = 2^n - 1 = 15.$$

因此，

$$2^n = 16, \quad n = 4,$$

且

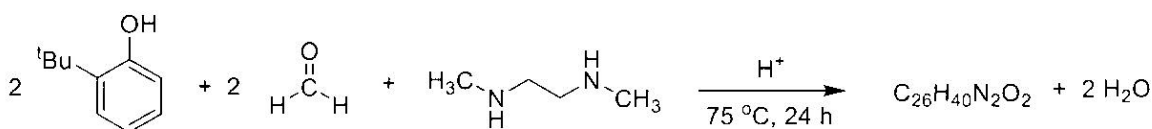
$$t_{1/2} = \frac{178 \text{ days}}{4} = 44.5 \text{ days}.$$

解答已与官方解答核对。

题目 7：化学结构谜题

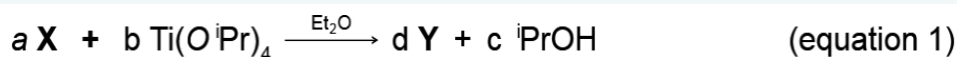
人们已对钛配合物的抗肿瘤活性进行了研究。研究表明，包括异构现象和尺寸在内的许多因素都会影响配合物的效力。本题涉及一些钛配合物的合成与表征。

7.1 2 当量的 2-叔丁基苯酚、2 当量的甲醛与 N, N' -二甲基乙烷-1,2-二胺在酸性条件下于 75°C 反应，生成三种主要产物，它们具有相同的化学式 $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2$ ，如下方反应式所示。画出每种产物的结构。



7.2 若以 2,4-二叔丁基苯酚代替 2-叔丁基苯酚作为底物，并采用与 **7.1** 相同的化学计量比，则只得一种产物 **X**。画出 **X** 的结构。

在惰性气氛下，**7.2** 中的 **X** 与 $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ [$i\text{Pr}$ = 异丙基] 在乙醚中于室温下反应，生成六配位钛配合物 **Y** 和异丙醇，其中 **Y** 为黄色晶体固体。



X、 $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ 和 **Y** 的紫外-可见吸收光谱表明，只有产物 **Y** 在 $\lambda = 370 \text{ nm}$ 处有吸收。改变浓度均为 0.50 mol dm^{-3} 的 **X** 和 $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ 的体积，并以苯为溶剂，测得的 $\lambda = 370 \text{ nm}$ 处的吸光度数据如下：

X 的体积 (cm^3)	$\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ 的体积 (cm^3)	苯的体积 (cm^3)	吸光度
0	1.20	1.80	0.05
0.20	1.00	1.80	0.25
0.30	0.90	1.80	0.38

X 的体积 (cm ³)	Ti(O ⁱ Pr) ₄ 的体积 (cm ³)	苯的体积 (cm ³)	吸光度
0.50	0.70	1.80	0.59
0.78	0.42	1.80	0.48
0.90	0.30	1.80	0.38
1.10	0.10	1.80	0.17
1.20	0	1.80	0.02

7.3 在下表中填入适当的数值。

$\frac{\text{X 的物质的量}}{\text{X 的物质的量} + \text{物质的量: Ti(O}^i\text{Pr)}_4}$	吸光度
	0.05
	0.25
	0.38
	0.59
	0.48
	0.38
	0.17
	0.02

下一图：在下方提供的空白处绘制

$$\frac{\text{X 的物质的量}}{\text{X 的物质的量} + \text{物质的量: Ti(O}^i\text{Pr)}_4}$$

与吸光度之间的关系图。

使产物 Y 的量达到最大值时的

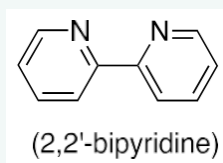
$$\frac{\text{X 的物质的量}}{\text{X 的物质的量} + \text{物质的量: Ti(O}^i\text{Pr)}_4}$$

数值反映了 Y 的化学式中 X 的化学计量关系。根据上图，说明配合物 Y 中 Ti : X 的摩尔比是多少。

7.4 钛配合物 Y 为六配位。Y 的红外光谱在 3200–3600 cm⁻¹ 范围内没有宽吸收带。Y 存在三种非对映异构体。忽略 N 原子的立体化学，清晰地画出全部三种非对映异构体的结构。

注意，无需画出配体的完整结构。只需标明参与钛配位的配位原子，配位原子之间的配体骨架可按如下方式绘制：

例如：



(2,2'-联吡啶)

可画为：



如果你未能在 7.2 中得到 **X 的结构，请用下列配体符号表示 **X** (**A** 和 **Z** 为配位原子)：



7.5 在某些条件下，**反应式 1** 所示反应只生成 **Y** 的一种非对映异构体。已知 **Y** 的结构是“固定的”（不存在分子内运动），**Y** 在 CDCl_3 中的 ^1H 核磁共振谱在 δ 1.25、1.30、1.66 和 1.72 处显示四个对应于叔丁基的单峰。画出 **Y** 唯一可能的非对映异构体的结构。

（无需画出配体的完整结构。只需标明参与配位的配位原子，配位原子之间的配体骨架可按 **7.4** 所示方式绘制。）

题目译自官方英文原文。

答案

- **7.1:** 三种产物为邻位/邻位、邻位/对位和对位/对位双 Mannich 反应产物。它们的名称和完整 SMILES 见**解答 7.1**。
- **7.2:** **X** 为 *N, N'*-双(3,5-二叔丁基-2-羟基苄基)-*N, N'*-二甲基乙烷-1,2-二胺， $\text{C}_{34}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_2$ ：
CN(Cc1c(O)c(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c1)CCN(C)Cc1c(O)c(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c1
- **7.3:** 摩尔分数依次为 0, 0.167, 0.250, 0.417, 0.650, 0.750, 0.917, 1.000。图线在 0.50 附近达到峰值，得到 **Ti : X = 1 : 1**。
- **7.4:** 记 $\text{X} = \text{H}_2\text{L}$ ，则 **Y** 为钛(IV)的双(异丙氧基)配合物 $[\text{Ti}(\text{L})(\text{O}^i\text{Pr})_2]$ ，化学式为 $\text{C}_{40}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{O}_4\text{Ti}$ 。它的三种几何非对映异构体分别为：**I**，异丙氧基配位原子互为反式，酚氧基配位原子互为顺式；**II**，异丙氧基配位原子互为顺式，酚氧基配位原子互为反式；**III**，两对配位原子均互为顺式。确切结构和立体化学 SMILES 见**解答 7.4**。反应式 1 中有 $a = b = d = 1$, $c = 2$ 。
- **7.5:** 选定的是**异构体 III**，其中异丙氧基配位原子对和酚氧基配位原子对均互为顺式。它的两个芳环不等价，因此可产生四个不同的叔丁基共振信号。

解答

7.1 — 三种 Mannich 反应产物

起始物的结构为：

- 2-叔丁基苯酚：Oc1c(C(C)(C)C)cccc1
- 甲醛：C=O
- *N, N'*-二甲基乙烷-1,2-二胺：CNCCNC

该反应是 Mannich 氨甲基化反应。每个仲胺基团与一个甲醛分子和一个苯酚环反应，在芳环上引入 $-\text{CH}_2-\text{N}$ 连接基团，并脱去水， O 。

对每个起始苯酚环进行编号，将羟基所在碳定为 C1，叔丁基所在碳定为 C2。羟基使邻位和对位活化。C2 已被占据，因此可反应的位置为 **C6，邻位**，以及 **C4，对位**。

产物的共同骨架为



在两个环上分别独立选择邻位或对位连接，可得到三种不同的组合；交换两端后，邻位/对位与对位/邻位相同。

邻位/邻位产物, P_{oo} :

N, N' -双(3-叔丁基-2-羟基苄基)- N, N' -二甲基乙烷-1,2-二胺。

CN(Cc1c(O)c(C(C)(C)C)ccc1)CCN(C)Cc1c(O)c(C(C)(C)C)ccc1

绘图时，将两个氮甲基分别连接到各自起始苯酚环的 C6 上。

邻位/对位产物, P_{op} :

N -(3-叔丁基-2-羟基苄基)- N' -(3-叔丁基-4-羟基苄基)- N, N' -二甲基乙烷-1,2-二胺。

CN(Cc1c(O)c(C(C)(C)C)ccc1)CCN(C)Cc1cc(C(C)(C)C)c(O)cc1

将一个氮甲基连接到 C6，另一个连接到 C4。

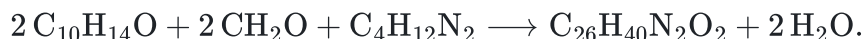
对位/对位产物, P_{pp} :

N, N' -双(3-叔丁基-4-羟基苄基)- N, N' -二甲基乙烷-1,2-二胺。

CN(Cc1cc(C(C)(C)C)c(O)cc1)CCN(C)Cc1cc(C(C)(C)C)c(O)cc1

将两个氮甲基均连接到 C4。

对于每种产物，在所述酸性条件下，配平的总反应式均为



因此，三种结构均具有所要求的分子式。

7.2 — 确定 X 的结构

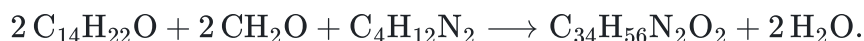
新的起始苯酚为 2,4-二叔丁基苯酚：

Oc1c(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)cc1

它的邻位 C2 和对位 C4 均已被占据。因此，氮甲基化发生在每个环上剩余的邻位 C6。

所以，**X** 即为答案部分所命名并给出结构的邻位/邻位产物。绘制时，使用与 P_{oo} 相同的二胺桥，并保留每个苯酚环上 C2 和 C4 处的叔丁基取代基。

配平的合成反应式为



X 含有两个酚羟基和两个叔胺氮原子。它们提供了最终的四个配位原子序列



其中每条弯曲的连接线代表相邻配位原子之间的配体骨架。

7.3 — 连续变化法作图与化学计量关系

用 x_X 表示表中要求的摩尔分数。由于两种储备液浓度相同，

$$x_X = \frac{cV_X}{cV_X + cV_{\text{Ti}}} = \frac{V_X}{V_X + V_{\text{Ti}}} = \frac{V_X}{1.20 \text{ cm}^3}.$$

两种试剂的总物质的量保持不变：

$$n_X + n_{\text{Ti}} = (0.50 \text{ mol dm}^{-3})(1.20 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) = 6.0 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

每份混合液的总体积也相同，均为 3.00 cm^3 。因此，可在 Job 图中直接比较各吸光度。

填写完整的表格为：

x_X	370 nm 处的吸光度
0.000	0.05
0.167	0.25
0.250	0.38
0.417	0.59
0.650	0.48
0.750	0.38
0.917	0.17
1.000	0.02

绘制所要求的图时，将 x_X 设为横坐标，范围为 0 至 1，将吸光度设为纵坐标。标出这八个点。上升段和下降段近似为直线，其交点位于 $x_X = 0.50$ 附近。

为作数值核验，对前四个点和后四个点分别进行最小二乘直线拟合，得到

$$A_{\text{left}} \approx 0.0454 + 1.3062x_X, \quad A_{\text{right}} \approx 1.3406 - 1.3003x_X.$$

它们的交点为

$$x_{X,\text{max}} = \frac{1.3406 - 0.0454}{1.3062 + 1.3003} \approx 0.497, \quad A_{\text{max}} \approx 0.69.$$

峰值位于所取样的组成之间。对于每 b 个钛原子含有 a 个配体 X 的配合物，

$$x_{X,\text{max}} = \frac{a}{a + b}.$$

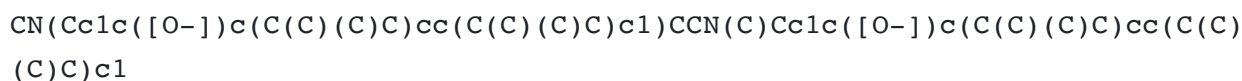
因此

$$\text{Ti} : \text{X} = (1 - x_{X,\text{max}}) : x_{X,\text{max}} \approx 0.503 : 0.497 \approx \boxed{1 : 1}.$$

7.4 一 组成及三种八面体非对映异构体

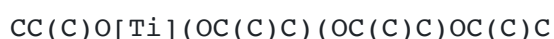
将中性配体记作 H_2L 。没有出现宽的羟基吸收带，说明两个酚羟基均已失去质子。

所得配体为 X 的双酚氧基二阴离子， L^{2-} ，化学式为 $\text{C}_{34}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ ：

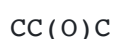


其两个酚氧基氧原子和两个叔胺氮原子与钛配位。再由两个异丙氧基氧配位原子补足配位数，形成六配位的八面体配合物。

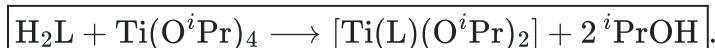
所用试剂为**异丙醇钛(IV)**：



脱去的醇为 **2-丙醇（异丙醇）**：



配平的配合反应式为



因此,

$$\boxed{a = b = d = 1, \quad c = 2}.$$

电荷平衡与中性配合物相符:

$$(+4)_{\text{Ti}} + (-2)_{\text{L}} + 2(-1)_{\text{isopropoxide}} = 0.$$

因此, 分子式为 $\text{C}_{40}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{O}_4\text{Ti}$ 。

讨论几何构型时, 将酚氧基配位原子标记为 O_1, O_2 , 各自对应的胺配位原子标记为 N_1, N_2 , 两个异丙氧基氧配位原子标记为 $\text{O}_{a1}, \text{O}_{a2}$ 。配体的连接顺序始终为



每一对相邻配位原子都必须占据互为顺式的位置, 因为它们形成一个螯合环。由此得到三类几何构型:

异构体	异丙氧基氧原子对	酚氧基氧原子对
I	反式	顺式
II	顺式	反式
III	顺式	顺式

下表给出了每一类中一个代表结构的精确绘图方式。将 Ti 置于原点, $+x$ 向右, $-x$ 向左, $+y$ 向上, $-y$ 向下, $+z$ 朝向读者, $-z$ 背向读者。将 $+z$ 方向的键画为实楔形键, 将 $-z$ 方向的键画为虚楔形键, 然后添加三条配体骨架连接线。

异构体	$+x$	$-x$	$+y$	$-y$	$+z$	$-z$
I	N_1	O_2	N_2	O_1	O_{a1}	O_{a2}
II	N_1	O_{a1}	N_2	O_{a2}	O_1	O_2
III	N_1	O_{a1}	N_2	O_1	O_2	O_{a2}

这些代表结构的完整立体化学 SMILES 如下。它们使用扩展的 @OH 记法表示八面体立体化学, 并用 -> 表示从氮到钛的配位键。按照题目要求, 有意不指定氮原子的构型。

I — 钛(IV)配合物的异丙氧基反式异构体:

```
[Ti@OH23]123(OC(C)C)(OC(C)C)Oc4c(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)cc4CN->1(C)CCN->2(C)Cc1cc(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c1O3
```

II — 钛(IV)配合物的异丙氧基顺式/酚氧基反式异构体:

```
[Ti@OH16]123(OC(C)C)(OC(C)C)Oc4c(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)cc4CN->1(C)CCN->2(C)Cc1cc(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c1O3
```

III — 钛(IV)配合物的异丙氧基顺式/酚氧基顺式异构体:

```
[Ti@OH21]123(OC(C)C)(OC(C)C)Oc4c(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)cc4CN->1(C)CCN->2(C)Cc1cc(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c1O3
```

在配位原子骨架层面, II 和 III 各自均存在互为镜像的形式。画出任一对映异构体即可代表相应的非对映异构体类别。

7.5 根据叔丁基的核磁共振信号进行选择

共有四个叔丁基：每个芳环上各有一个位于酚氧基氧原子邻位的叔丁基和一个位于其对位的叔丁基。

在 I 和 II 中，对称操作可使两条配体臂互换。因此，两个邻位叔丁基彼此等价，两个对位叔丁基也彼此等价。这些排布预示会出现**两个叔丁基共振信号**，每个对应 18 H。

在 III 中，两个酚氧基配位原子各自的反式配位原子不同：

- 与 O_1 互为反式的是另一条臂上的胺配位原子 N_2 。
- 与 O_2 互为反式的是异丙氧基氧原子 O_{a2} 。

不存在可使两个芳环互换的对称操作。因此，四个叔丁基均可在化学上不等价，产生**四个单峰**，每个对应 9 H。

因此，所要求绘制的结构正是坐标表中的**异构体 III**：

异丙氧基配位原子互为顺式；酚氧基配位原子互为顺式；配体臂不等价。

其名称和立体化学 SMILES 已在上文 III 项下给出。任一对映异构体或外消旋混合物在非手性溶剂 $CDCl_3$ 中均给出相同的谱图；这些数据不能确定绝对构型。

结果已与主办方公布的官方答案核对。

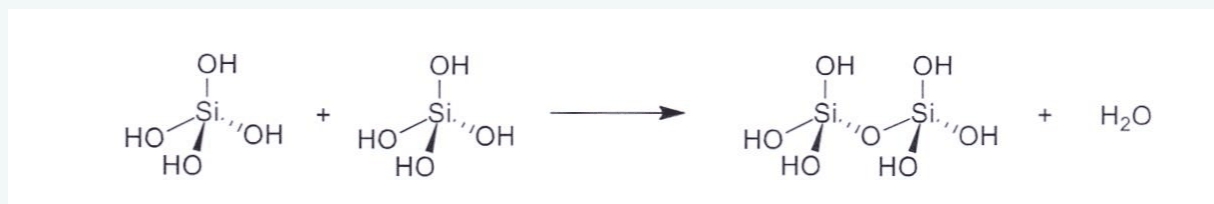
题目 8：二氧化硅表面

二氧化硅具有非晶态和晶态等多种形态。以四甲氧基硅烷（TMOS）和四乙氧基硅烷（TEOS）等烷氧基硅烷为原料，可通过溶胶-凝胶法合成二氧化硅，具体过程如下：

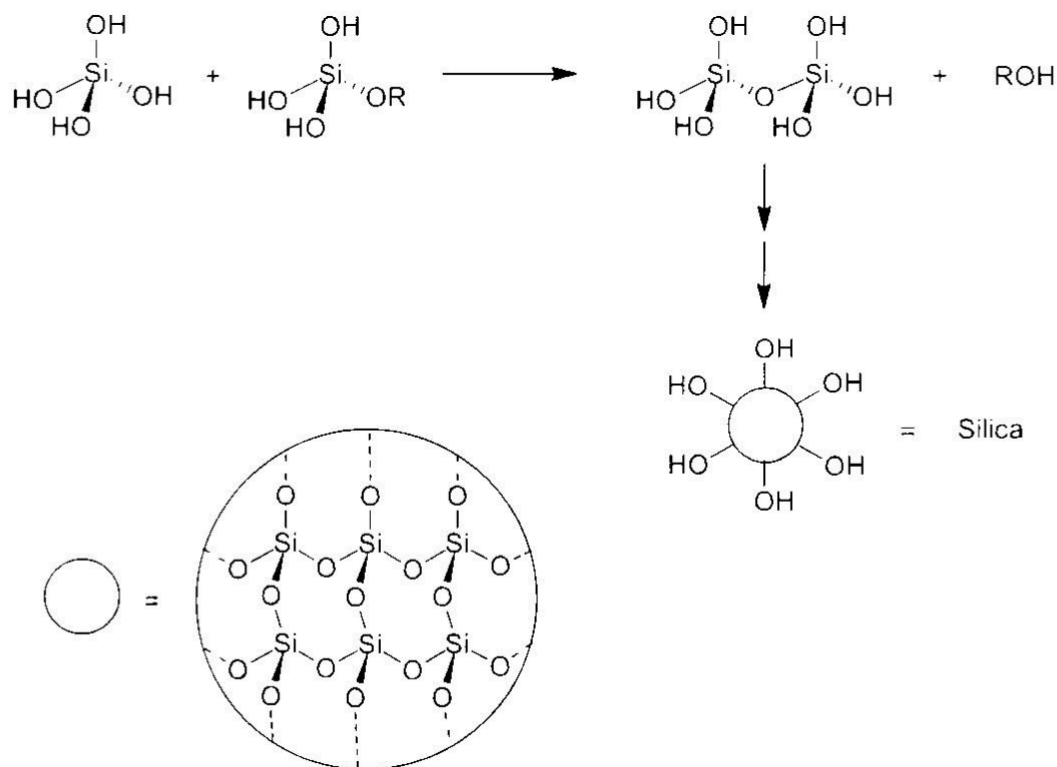
a. 水解



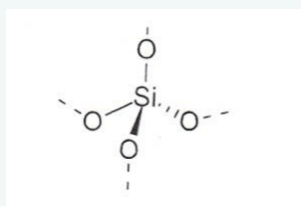
b. 脱水缩合



c. 脱醇缩合



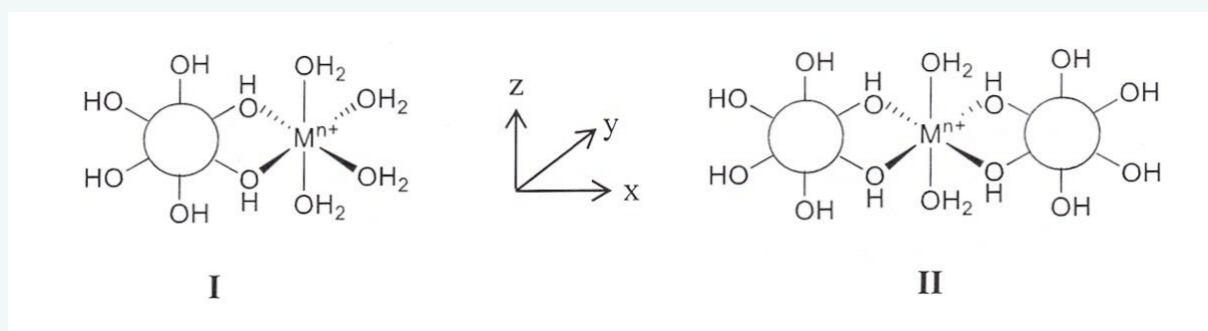
在二氧化硅体相中，每个硅原子均以四面体构型与四个氧原子成键，形成三维固体网络。二氧化硅内部的硅原子所处的环境如下所示：



8.1 在二氧化硅表面，通常可观察到三种硅原子环境（与上面的例子类似）。请在所给方框内画出这三种硅原子环境的结构。



二氧化硅可用作水中金属离子的高效吸附剂。所提出的金属-二氧化硅配合物结构如下：



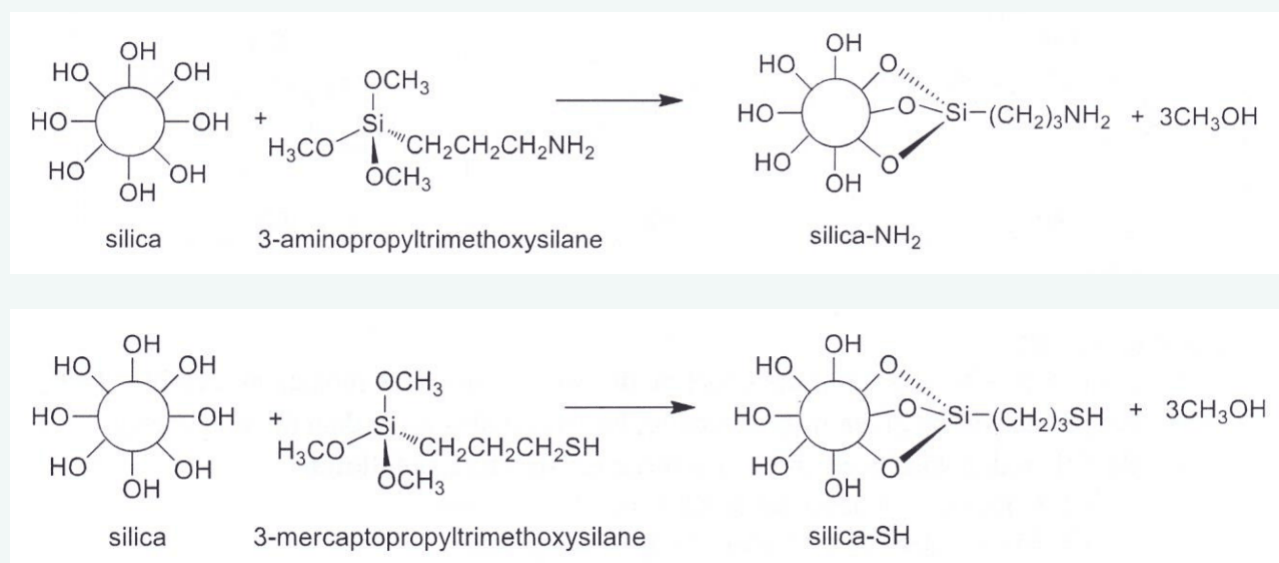
8.2 吸附 Cu^{2+} 后，二氧化硅的颜色由白色变为浅蓝色。其可见光谱在 $\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ nm}$ 处呈现一个带有肩峰的宽吸收带。

若 Cu^{2+} 能与二氧化硅结合并采取类似于 II 的结构，请画出该配合物中 Cu^{2+} 离子的 d 轨道分裂图，标明各 d 轨道，并指出产生可见光吸收的相应电子跃迁。

8.3 若第一过渡系金属离子与二氧化硅形成的配合物类似于 Cu^{2+} 的配合物，哪些金属离子具有与 Cu^{2+} 类似的电子跃迁？

这些金属离子的氧化态必须为 +2 或 +3。请注意，硅醇基 ($\text{Si}-\text{OH}$) 和水均为弱场配体。

然而，二氧化硅会随机地与各种金属离子结合。为提高选择性，可通过接枝各种有机分子，如 3-氨基丙基三甲氧基硅烷和 3-巯基丙基三甲氧基硅烷，对二氧化硅表面进行改性。



8.4 若 Hg^{2+} 仅与 silica-SH 中的硫结合位点成键，则形成对称配合物 $[\text{Hg}(\text{silica-SH})_2]^{2+}$ 。画出 $[\text{Hg}(\text{silica-SH})_2]^{2+}$ 的结构，标明键轴方向，并画出相应的 d 轨道分裂图。（可用 R-SH 代替 silica-SH 的完整结构。）

结构： d 轨道分裂图：

8.5 判断下列陈述是否正确：

a) $[(\text{Hg}(\text{silica-SH})_x)]^{2+}$ 中存在 $d-d$ 跃迁

☐ 正确 ☐ 错误

b) 在类似的几何构型下，预计 $[\text{Cu}(\text{silica-NH}_2)_x]^{2+}$ 的颜色与其他铜(II)胺配合物相似。

☐ 正确 ☐ 错误

c) 在可见吸收光谱中， $[\text{Cu}(\text{silica-NH}_2)_x]^{2+}$ 的 λ_{max} 大于 $[\text{Cu}(\text{silica-OH})_x]^{2+}$ 的 λ_{max} 。

☐ 正确 ☐ 错误

题目译自官方英文原文。

答案

在下列表示表面片段的 SMILES 中， $[*]$ 表示与其余结构的连接。这些片段描述的是局部连接关系，而非完整的二氧化硅网络。

- **8.1:** 三种羟基化的四面体硅原子环境为：
- **单羟基位点, Q^3 :** 三个桥氧和一个羟基；片段 SMILES 为 O[Si](O[*])(O[*])O[*]。
- **偕二羟基位点, Q^2 :** 两个桥氧和两个羟基；片段 SMILES 为 O[Si](O)(O[*])O[*]。
- **三羟基位点, Q^1 :** 一个桥氧和三个羟基；片段 SMILES 为 O[Si](O)(O)O[*]。
- **8.2:** 铜(II)离子 Cu^{2+} , $[\text{Cu}+2]$, 为 $3d^9$ 。对于通常的四方拉长八面体, 常用的能级顺序为

$$d_{xz} = d_{yz} < d_{xy} < d_{z^2} < d_{x^2-y^2}.$$

最高轨道为单占据, 其余轨道均为双占据。吸收包括

$$d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}, \quad d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}, \quad (d_{xz}, d_{yz}) \rightarrow d_{x^2-y^2}.$$

中间两个能级的相对顺序取决于畸变程度。

- **8.3:** 铬(II)离子 Cr^{2+} , $[\text{Cr}+2]$, 以及锰(III)离子 Mn^{3+} , $[\text{Mn}+3]$ 。两者均为高自旋 $3d^4$ 。
- **8.4:** 直线形双(硫醇)合汞(II), $[\text{Hg}(\text{RSH})_2]^{2+}$; 配位片段 SMILES 为 [*][SH]->[Hg+2]<-[SH][*]。将两个硫给体置于 $+z$ 和 $-z$ 轴上:

$$\angle \text{S}-\text{Hg}-\text{S} = 180^\circ, \quad d_{xy} = d_{x^2-y^2} < d_{xz} = d_{yz} < d_{z^2}.$$

五个轨道均为双占据。

- **8.5:** (a) 错误; (b) 正确; (c) 错误。

解答

8.1 — 表面硅原子环境

每个硅原子仍以四面体构型与四个氧原子配位。在内部, 四个氧原子全部通过桥联与其他硅原子相连。而在羟基化的表面, 其中一些位置以硅醇基封端。

符号 Q^n 中的数字表示与一个硅原子相连的桥氧数。因此, 部分缩合且与表面相连的三种可能结构为:

位点	局部结构式	桥氧数	末端羟基数
单羟基, Q^3	<chem>Si(OH)(O-Si)_3</chem>	3	1
偕二羟基, Q^2	<chem>Si(OH)_2(O-Si)_2</chem>	2	2
三羟基, Q^1	<chem>Si(OH)_3(O-Si)</chem>	1	3

这些结构式表示的是片段: 每个外围硅原子都继续连接到固体内部。

填写方框时, 画出一个中心硅原子及其沿四面体方向指向氧原子的四个键。在第一个方框中, 将一个氧标为羟基, 并将其余三个氧继续连接到网络; 在第二个方框中, 两类氧各画两个; 在第三个方框中, 画出三个羟基和一个与网络的连接。相应的片段 SMILES 已列于答案部分。

不含桥氧的位点将是一个脱离表面、完全羟基化的含硅物种, 而不是与二氧化硅表面相连的硅原子。

8.2 — 铜的轨道分裂与吸收

铜(II)离子 Cu^{2+} , $[\text{Cu}+2]$, 的电子构型为



在结构 II 中, 四个表面硅醇氧给体在 xy 平面内围绕金属, 而两个水配体占据沿 z 轴的轴向位置。水 H_2O 的 SMILES 为 O。

铜的表面配合物可用以下配位片段 SMILES 表示：[Cu+2](<-[OH2])(<-[OH2])(<-[OH][*])(<-[OH][*])(<-[OH][*])(<-[OH][*])，其中每个通配符均代表一个表面硅原子。配位箭头表示氧向金属提供电子对；该 SMILES 不指定八面体几何构型或键长。

在理想八面体场中，电子构型为

$$t_{2g}^6 e_g^3.$$

e_g 轨道的不均匀占据使这一构型具有姜-泰勒活性。铜(II)通常发生轴向拉长畸变：沿 z 轴的两个键比四个赤道键更长。

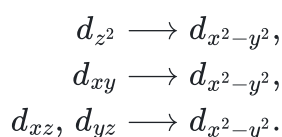
因此：

- $d_{x^2-y^2}$ 指向四个赤道给体，成为能量最高的轨道。
- d_{z^2} 相对于 $d_{x^2-y^2}$ 的能量降低。
- d_{xz} 和 d_{yz} 相对于 d_{xy} 的能量降低，且彼此保持简并。

对于通常的中等程度拉长，画出下列能级，能量向上递增：

位置	轨道	占据情况
最高	$d_{x^2-y^2}$	↑
其次	d_{z^2}	↑↓
再次	d_{xy}	↑↓
最低	d_{xz}, d_{yz}	↑↓ ↑↓

从每个较低能级向 $d_{x^2-y^2}$ 画出向上的吸收跃迁箭头：



每次电子激发都会填补 $d_{x^2-y^2}$ 中的空位，并在一个较低轨道中留下空位。由于 d_{xz} 和 d_{yz} 简并，共有三种不同的跃迁能量。

这些跃迁可以相互重叠，形成所观察到的带肩峰的宽吸收带。题目给出的 550 nm 吸收峰位置不能确定各个跃迁的独立波长。

8.3 — 具有类似跃迁的其他离子

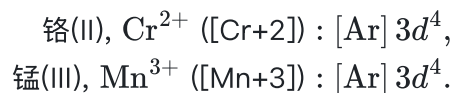
这里所说的类似，是指能够发生同样的轨道间电子激发，使电子进入能量最高的 $d_{x^2-y^2}$ 轨道。

高自旋 d^4 离子的四个较低轨道各有一个电子，而 $d_{x^2-y^2}$ 为空：

轨道	铜(II), d^9	高自旋 d^4
$d_{x^2-y^2}$	↑	空
d_{z^2}	↑↓	↑
d_{xy}	↑↓	↑
d_{xz}, d_{yz}	↑↓ ↑↓	↑ ↑

因此，在不改变总自旋的情况下，可以发生与 8.2 中所示相同的三类电子激发。高自旋 d^4 的八面体电子构型为 $t_{2g}^3 e_g^1$ ，其 e_g 轨道也存在不均匀占据，并具有很强的姜-泰勒活性。

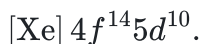
在允许的氧化态范围内，具有这一电子构型的第一过渡系离子为：



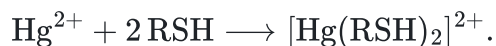
弱场这一条件保证了这些 d^4 离子为高自旋。它们的跃迁波长不一定与铜(II)相同。

8.4 — 汞配合物与轨道分裂

汞(II)离子 Hg^{2+} , $[\text{Hg}+2]$, 的电子构型为



配体是连接在表面上的中性硫醇 RSH , 其片段 SMILES 为 $[\ast]\text{S}$ 。硫提供一对孤电子对, 同时不失去其所连接的氢:



产物为双(硫醇)合汞(II), 其配位片段 SMILES 为 $[\ast][\text{SH}]\rightarrow[\text{Hg}+2]<-\text{[SH]}[\ast]$ 。

按题目要求作图:

1. 将汞置于原点。
2. 将一个硫给体置于 $+z$ 轴上, 另一个置于 $-z$ 轴上。
3. 从每个配体画出一个由硫指向汞的配位键。每个硫也保留其与氢及 R 的键。
4. 将配位单元画为直线形, 使 $\angle\text{S}-\text{Hg}-\text{S} = 180^\circ$ 。选择垂直于该轴的 x 轴和 y 轴。

对于通常的直线形晶体场, 画出:

位置	轨道	占据情况
最高	d_{z^2}	$\uparrow\downarrow$
中间	d_{xz}, d_{yz}	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$
最低	$d_{xy}, d_{x^2-y^2}$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$

d_{z^2} 轨道直接指向两个给体, 其能量升高最多。位于垂直于键轴的平面内的两个轨道能量最低。绕键轴的圆柱对称性产生了图中所示的简并关系。

8.5 — 判断正误

(a) 错误。汞(II)为 d^{10} 。每个 d 轨道均已填满, 因此不存在可供 d 电子激发进入的空 d 轨道态。

(b) 正确。表面伯胺基 RNH_2 的片段 SMILES 为 $[\ast]\text{N}$; 其与铜的配位可局部表示为 $[\ast]\text{N}\rightarrow[\text{Cu}+2]$ 。在配位几何构型相近时, 氮配位产生的配体场与其他铜(II)胺配合物的配体场相似, 因此预计颜色相似。

(c) 错误。胺氮给体通常比硅醇氧给体产生更强的配体场。因此, 在几何构型相近时, 相应的跃迁能量增大:

$$\Delta_{\text{amine}} > \Delta_{\text{silanol}}.$$

由于

$$E = \frac{hc}{\lambda},$$

预计波长关系为

$$\lambda_{\text{max,amine}} < \lambda_{\text{max,silanol}}.$$

该陈述给出的不等关系恰好相反。

结果已与主办方公布的官方答案核对。

题目 9：探索未知

有机化合物 **A** 具有手性，仅含三种元素，分子量 (MW) 为 149 (四舍五入至整数)。

化合物 **A** 的 ^1H NMR 谱中，除其他信号外，还出现三类芳香氢信号；其 ^{13}C NMR 谱中有八个信号，其中四个信号位于 120–140 ppm 范围内。

用甲胺处理某羰基化合物，再用 NaBH_3CN 处理，即可制得化合物 **A**。

9.1 写出化合物 **A** 所有可能的结构式。无需表示立体化学，且不要列出立体异构体。

9.2 化合物 **A** 的一种位置异构体 (结构 **A1**、**A2** 或 **A3**) 可由化合物 **B** 或 **C** 与 **D** 按下图所示路线合成。写出化合物 **B–F** 以及化合物 **A** 的这一位置异构体的结构式。

9.3 化合物 **A** 是结构 **A1–A3** 中某一种的 (*R*) 型。它可由邻二醇 **X** 和 **Y** 按下图所示路线制得。这两种二醇互为构造异构体，且每种结构均比化合物 **A** 少一个碳原子。

写出化合物 **G–N**、**X**、**Y** 以及 (*R*) 型化合物 **A** 的结构式。必须表示所有化合物的立体化学。

题目译自官方英文原文。

答案

以下标号 **A1–A3** 是本解答所采用的标号。Ph 表示苯基，其带连接点的 SMILES 为 [*]c1ccccc1。

- 9.1.** 预期的三种构造异构体为：

标号	名称	缩写结构式	SMILES
A1	N-甲基-1-苯基丙-1-胺	$\text{PhCH}(\text{NHCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	<chem>CCC(NC)c1ccccc1</chem>
A2	N-甲基-1-苯基丙-2-胺	$\text{PhCH}_2\text{CH}(\text{NHCH}_3)\text{CH}_3$	<chem>CC(NC)Cc1ccccc1</chem>
A3	N-甲基-2-苯基丙-1-胺	$\text{PhCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NHCH}_3$	<chem>CC(CNC)c1ccccc1</chem>

- 9.2.** 无法唯一确定 **B–F** 及所选的位置异构体：题目中未印出包含它们之间关系及所用试剂的反应图。
- 9.3.** **X** 和 **Y** 各含九个碳原子。缺少反应图，便无法确定它们的结构和立体化学、**G–N** 所对应的化合物，以及所选 **A** 的具体结构。三种可能的 (*R*) 构型最终结构为：

候选化合物	名称	立体化学 SMILES
(<i>R</i>)- A1	(1 <i>R</i>)-N-甲基-1-苯基丙-1-胺	<chem>CC[C@H](NC)c1ccccc1</chem>
(<i>R</i>)- A2	(2 <i>R</i>)-N-甲基-1-苯基丙-2-胺	<chem>C[C@H](NC)Cc1ccccc1</chem>
(<i>R</i>)- A3	(2 <i>R</i>)-N-甲基-2-苯基丙-1-胺	<chem>C[C@H](CNC)c1ccccc1</chem>

解答

9.1

甲胺 CN 和氰基硼氢化钠 $[\text{Na}^+].[\text{BH}_3-]\text{C}\equiv\text{N}$ 用于进行还原胺化。羰基转化为连接 N-甲氨基 $-\text{NHCH}_3$ 的碳原子。

配平后的总反应如下，其中 2 [H] 表示还原过程中提供的还原当量：



同时生成的产物为水。对于醛， R^1 或 R^2 中有一个是氢。

从反应机理来看，甲胺进攻羰基碳。经过质子转移和脱水，生成亚胺或亚胺鎓离子中间体；氢负离子加成到其中的碳原子上，生成胺。

由于产物含有碳、氢和氮，这三者就是其所含的三种元素。

对该 NMR 谱信号特征的通常解释是存在一个单取代苯环：

- 芳香氢处于三种化学环境：邻位、间位和对位，通常对应的氢原子数之比为 2 : 2 : 1。
- 芳香碳处于四种化学环境：取代基直接连接的位点（ipso 位）、邻位、间位和对位。

因此，六个芳香碳原子产生四个碳信号。其余四个信号对应四个不同的非芳香碳原子，总计十个碳原子。若含一个氮原子，则根据分子量可知必须含十五个氢原子：

$$10(12) + 15(1) + 14 = 149.$$

因此，分子式为



其不饱和度为

$$DBE = \frac{2(10) + 2 + 1 - 15}{2} = 4.$$

苯环占据了全部四个不饱和度。因此，其余部分必须是饱和且无环的。

四个非芳香碳原子中有一个属于 N-甲基。将其余三个碳原子排列在苯基与 N-甲基之间，可得到答案中列出的三种手性结构：

- **A1**：成手性碳原子连接 $NHCH_3$ 、苯基、乙基和氢。
- **A2**：成手性碳原子连接 $NHCH_3$ 、苄基、甲基和氢。
- **A3**：成手性碳原子连接 CH_2NHCH_3 、苯基、甲基和氢。

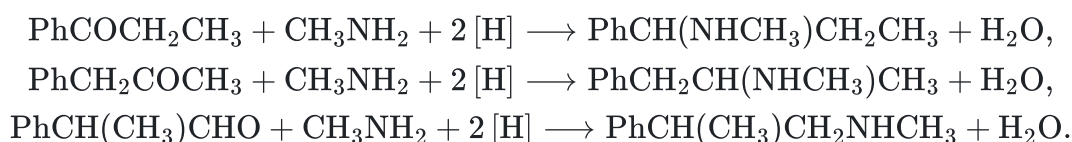
每种结构均有四种不同的非芳香碳化学环境，与总共八个碳信号相符。

其他饱和结构不满足手性要求。N-甲基-3-苯基丙-1-胺 $CNCCCC1CCCC1$ 不含碳立体中心。N-甲基-2-苯基丙-2-胺 $CNC(C)(C)C1CCCC1$ 的取代碳原子上连接着两个相同的甲基；该碳原子上也没有通常的还原胺化反应所引入的氢。由于氮反转，这些普通的无环胺中的氮原子不能形成构型稳定的立体中心。

相应的羰基前体证实了题述制备方法：

产物	羰基前体	前体的 SMILES
A1	1-苯基丙-1-酮，又称苯丙酮	<chem>CCC(=O)c1ccccc1</chem>
A2	1-苯基丙-2-酮，又称苯基丙酮	<chem>CC(=O)Cc1ccccc1</chem>
A3	2-苯基丙醛	<chem>CC(C=O)c1ccccc1</chem>

它们配平后的总反应为



对于 **A3**，成手性碳原子在醛前体中就已存在。

9.2

所提供的文字未给出标号 **B–F** 对应的结构、试剂、反应条件或它们之间的关联。这些细节位于缺失的反应图中。

上述羰基前体说明了全部三种候选化合物的可能制备方法，但没有反应路线图，就无法将它们与 **B–F** 对应起来。其余文字也未指定其中哪一种位置异构体。因此，要给出具体的对应关系，就必须编造信息。

9.3

由第 9.1 问可知，**A** 含有十个碳原子。因此，

$$n_C(X) = n_C(Y) = 10 - 1 = \boxed{9}.$$

邻二醇的羟基连接在相邻的碳原子上。这一条件、构造异构关系以及碳原子数均不足以确定 **X** 和 **Y** 的碳骨架或绝对构型。要确定 **G–N** 中哪些位置的立体化学发生保留、反转或新建，也需要知道被省略的反应。

不过，仍可针对每种可能的最终结构精确说明 (*R*) 构型的要求。它们的 Cahn–Ingold–Prelog 优先顺序为：

候选化合物	优先级 1	优先级 2	优先级 3	优先级 4
A1	–NHCH ₃	苯基	–CH ₂ CH ₃	–H
A2	–NHCH ₃	–CH ₂ Ph	–CH ₃	–H
A3	–CH ₂ NHCH ₃	苯基	–CH ₃	–H

对于 **A1**，苯基的优先级高于乙基，因为按照多重键的原子复制规则，下一层比较的是 (C, C, C) 与 (C, H, H)。对于 **A2**，同理，苄基的优先级高于甲基。对于 **A3**，氮甲基碳原子的比较列表为 (N, H, H)，因此其优先级高于苯基碳原子。

要画出任一所要求的 (*R*) 结构，应将氢置于背向观察者的方向，并使优先级 1 → 2 → 3 按顺时针方向排列。答案中的立体化学 SMILES 编码了这些构型。要选定哪一种是 **A**，必须有缺失的反应图。

结果已与主办方公布的官方答案核对。

题目 10：生物碱的全合成

生物碱是一类含氮天然产物。它们复杂的结构和强效的生物活性引起了人们的关注。以下问题重点介绍两种具有代表性的生物碱——三白草内酰胺和蛛百合碱。

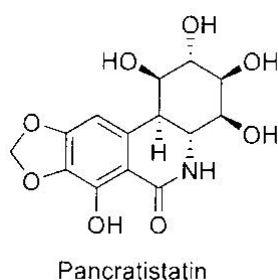
部分 A

三白草内酰胺对多种癌细胞系具有优异的细胞毒活性。它可通过本页所示的合成路线制备。（¹H-NMR 谱在 CDCl₃ 中以 300 MHz 测定。）

10.1 画出该路线中 **A–G** 的结构。

部分 B

蛛百合碱分离自夏威夷本土植物蜘蛛百合，除了具有优异的抗病毒活性外，还在体外和体内均表现出很强的抑制癌细胞生长的活性。



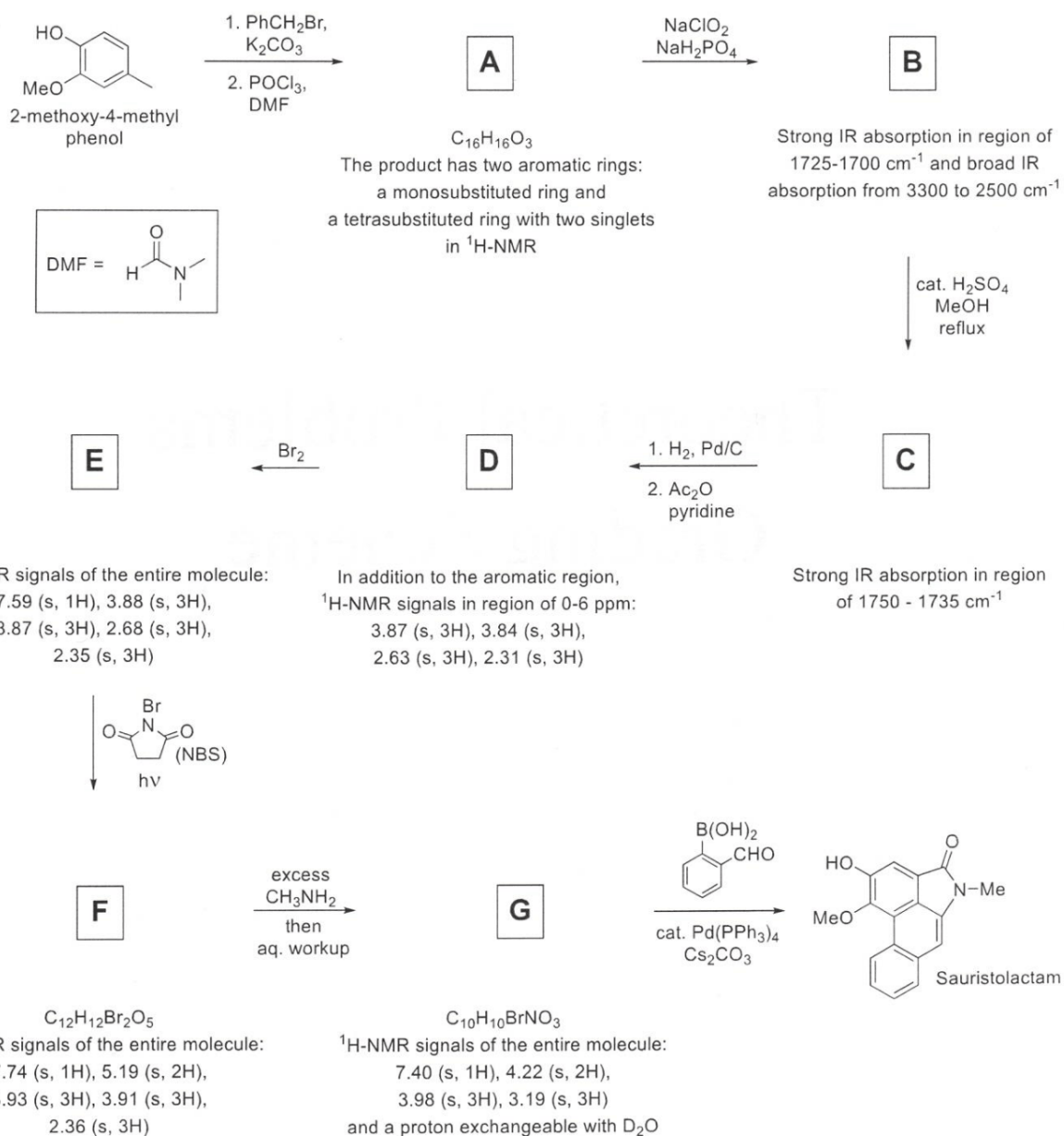
蛛百合碱

蛛百合碱可经由中间体 **X1** 和 **X2** 成功合成。这些中间体的合成见所附反应图式。

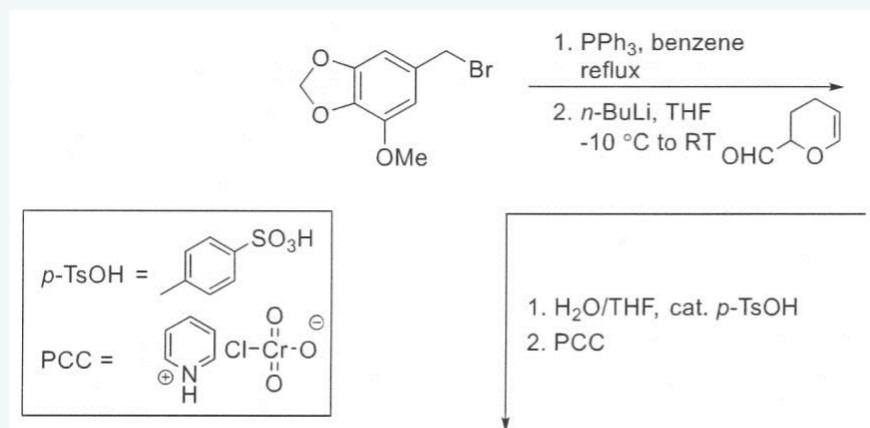
10.2 画出 **A** 和 **B** 的结构。

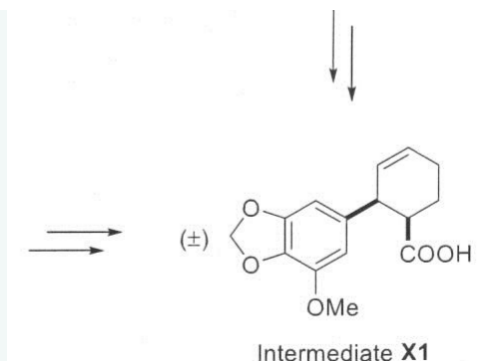
10.3 中间体 **X1**（具有所示立体化学的单一对映异构体）经氘标记，其构型如下所示。请给出化合物 **E** 的三维椅式结构以及化合物 **F** 的结构，并标明立体化学。**Y** 是氕 (^1H) 还是氘 (^2H)？

合成路线：



蛛百合碱的合成图式及化合物 A 和 B 的结构：





中间体 X1

题目译自官方英文原文。

答案

- 10.1. 结构如下：

化合物	名称	SMILES
A	5-(苄氧基)-4-甲氧基-2-甲基苯甲醛	<chem>COc1cc(C)c(C=O)cc1OCc1ccccc1</chem>
B	5-(苄氧基)-4-甲氧基-2-甲基苯甲酸	<chem>COc1cc(C)c(C(=O)O)cc1OCc1ccccc1</chem>
C	5-(苄氧基)-4-甲氧基-2-甲基苯甲酸甲酯	<chem>COc1cc(C)c(C(=O)OC)cc1OCc1ccccc1</chem>
D	5-乙酰氧基-4-甲氧基-2-甲基苯甲酸甲酯	<chem>COc1cc(C)c(C(=O)OC)cc1OC(C)=O</chem>
E	5-乙酰氧基-3-溴-4-甲氧基-2-甲基苯甲酸甲酯	<chem>COc1c(Br)c(C)c(C(=O)OC)cc1OC(C)=O</chem>
F	5-乙酰氧基-3-溴-2-(溴甲基)-4-甲氧基苯甲酸甲酯	<chem>COc1c(Br)c(CBr)c(C(=O)OC)cc1OC(C)=O</chem>
G	4-溴-6-羟基-5-甲氧基-2-甲基异吲哚啉-1-酮	<chem>CN1Cc2c(Br)c(OC)c(O)cc2C1=O</chem>

- 10.2. 图中可见的两步操作得到以下产物。将它们分别归属为 A 和 B 是推断所得：带标号的产物框位于所提供的裁剪图之外。

推断的标号	名称	SMILES
A, Wittig 反应的产物	2-[2-(7-甲氧基-1,3-苯并二氧杂环戊烯-5-基)乙烯基]-3,4-二氢-2H-吡喃	<chem>COc1cc(C=CC2CCCC=CO2)cc2OCc12</chem>
B, 经酸性水溶液和 PCC 处理后的产物	6-[2-(7-甲氧基-1,3-苯并二氧杂环戊烯-5-基)乙烯基]四氢吡喃-2-酮, 一种六元内酯	<chem>COc1cc(C=CC2CCCC(=O)O2)cc2OCc12</chem>

这些 SMILES 指定了原子的连接关系。裁剪后的图式无法确定这些产物的 *E/Z* 构型或绝对构型。

- 10.3. 根据题目印出的内容, 无法唯一确定 E、F 以及 Y 的身份。题目缺少氘标记结构以及定义这些化合物的反应路线。可见的 X1 中, 芳基与羧基取代基呈顺式关系, 且明确标示为外消旋体。

解答

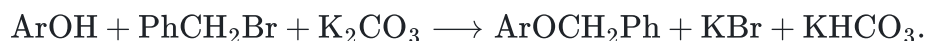
10.1. A–G 的鉴定

对于 **A–F**，将芳环上连接醛基或羧基衍生基团的碳编号为 C1。这样，原有的环上甲基位于 C2，甲氧基位于 C4，受保护的酚氧位于 C5。

A 的形成：保护与区域选择性甲酰化

起始原料为 2-甲氧基-4-甲基苯酚，COc1cc(C)ccc1O。

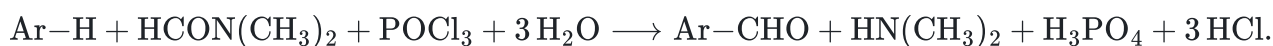
溴化苄和碳酸钾将其酚羟基保护为苄醚，生成 1-(苄氧基)-2-甲氧基-4-甲基苯，COc1cc(C)ccc1OCC1ccccc1。配平后的反应可表示为



POCl_3/DMF 处理对应 Vilsmeier–Haack 甲酰化反应。甲酰化发生在甲氧基的对位、甲基的邻位。

核磁共振谱的描述确定了这一位置。按起始苯酚的编号，在 C5 引入甲酰基后，C3 和 C6 上仍保留氢。这两个氢互为对位，表现为两个芳香氢单峰。苄基保护基提供了单取代苯环。

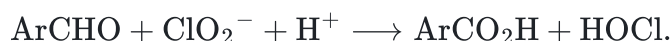
包含水处理步骤的形式上的配平反应式为



因此，**A** 为 5-(苄氧基)-4-甲氧基-2-甲基苯甲醛，分子式为 C_{16}H_{16}O_3，符合要求。

A → B：醛的氧化

缓冲条件下，亚氯酸钠将醛氧化为羧酸：

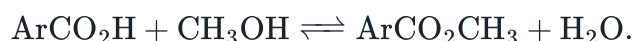


1725–1700 cm^{-1} 处的强羰基吸收以及 3300–2500 cm^{-1} 处的宽吸收带表明存在羧酸。

因此，**B** 为 5-(苄氧基)-4-甲氧基-2-甲基苯甲酸。

B → C：酯化

甲醇在催化量硫酸作用下，经 Fischer 酯化反应生成甲酯：



所报告的 1750–1735 cm^{-1} 处的羰基吸收支持将其归属为酯。

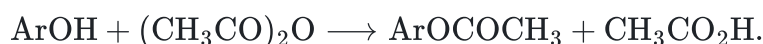
因此，**C** 为 5-(苄氧基)-4-甲氧基-2-甲基苯甲酸甲酯。

C → D：氢解与乙酰化

在钨催化下，氢气脱除苄基保护基：



生成的酚随后发生乙酰化：



因此，**D** 为 5-乙酰氧基-4-甲氧基-2-甲基苯甲酸甲酯。

其四个积分各为三个氢的单峰与以下归属一致：

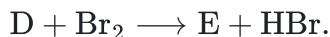
信号, δ/ppm	归属
3.87 和 3.84	芳环上的甲氧基与甲酯基
2.63	环上的甲基

信号, δ /ppm	归属
2.31	乙酸酯基中的甲基

鉴定该结构时, 无需逐一分辨这两个甲氧基的共振信号。

D → E: 芳环溴化

溴化反应取代 C3 上的氢:



相邻的甲氧基使 C3 活化。剩余的芳香氢为 H6, 与酯基相邻, 这与其在相对低场的 $\delta 7.59$ ppm 处出现单峰相符。

因此, E 为 5-乙酰氧基-3-溴-4-甲氧基-2-甲基苯甲酸甲酯。

其谱图对应一个芳香氢和四个甲基, 与 $C_{12}H_{13}BrO_5$ 相符。

E → F: 苄位溴化

N-溴代丁二酰亚胺在光照下使苄位甲基发生溴化:



这里, NBS 为 N-溴代丁二酰亚胺, $O=C1CCC(=O)N1Br$; 丁二酰亚胺为 $O=C1CCC(=O)N1$ 。

芳环上的溴保留在原位。 CH_3 转化为 CH_2Br 可解释以下现象:

- 苄位的三氢信号消失;
- 在 $\delta 5.19$ ppm 处出现一个积分为两个氢的单峰;
- 分子式为 $C_{12}H_{12}Br_2O_5$ 。

因此, F 为 5-乙酰氧基-3-溴-2-(溴甲基)-4-甲氧基苯甲酸甲酯。

F → G: 取代、内酰胺形成与脱保护

甲胺首先取代苄位的溴, 生成通过侧链连接的仲胺。该胺随后在分子内进攻相邻的甲酯基, 脱去甲醇, 形成五元内酰胺。

过量甲胺还通过氨解脱除酚的乙酰基; 经水处理后得到酚。

这一路径的配平总反应式为



有机副产物为甲醇, CO, 以及 N-甲基乙酰胺, $CNC(C)=O$; 生成的盐为溴化甲铵, $C[NH_3^+].[Br^-]$ 。

产物为 4-溴-6-羟基-5-甲氧基-2-甲基异吲哚啉-1-酮, 即 G。

画结构时, 将一个五元内酰胺环与苯环稠合。其非芳香部分的连接顺序为



与连接亚甲基的稠合碳相邻的芳环碳上连有溴; 接下来的两个芳环碳上分别连有甲氧基和羟基。

所报告的每一项核磁共振特征均可得到解释:

观测结果	在 G 中的归属
$\delta 7.40$, 单峰, 1 H	唯一的芳香氢
$\delta 4.22$, 单峰, 2 H	内酰胺环上的亚甲基

观测结果	在 G 中的归属
$\delta 3.98$, 单峰, 3 H	甲氧基
$\delta 3.19$, 单峰, 3 H	N-甲基
一个可交换氢	酚羟基 OH

总计十个氢, 与 $C_{10}H_{10}BrNO_3$ 一致。

最后一步反应进一步验证了连接关系: Suzuki 偶联将芳环上的溴替换为邻甲酰基苯基。随后, 内酰胺亚甲基参与分子内缩合, 闭合形成额外的环, 得到三白草内酰胺,

COc1c(O)cc2c3c(cc4ccccc4c13)N(C)C2=O。

10.2. 部分 B 中可见反应的产物

芳香族起始原料为 6-(溴甲基)-4-甲氧基-1,3-苯并二氧杂环戊烯, COc1cc(CBr)cc2OCOc12。

在以下讨论中, Ar 表示 7-甲氧基-1,3-苯并二氧杂环戊烯-5-基, 其带连接位点的片段可表示为 *c1cc(OC)c2OCOc2c1。

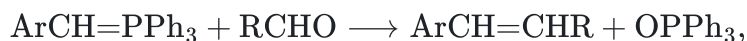
第一步可见操作: Wittig 烯化反应

三苯基膦将溴化苄衍生物转化为磷盐。用 *n*-丁基锂脱质子, 得到相应的苄基 Wittig 叶立德。

其带电荷的共振式表示为 COc1cc([CH-][P+](c2ccccc2)(c2ccccc2)c2ccccc2)cc2OCOc12。

与其反应的醛为 3,4-二氢-2H-吡喃-2-甲醛, O=CC1CCC=CO1。

配平后的烯化反应式为



其中, *R* 为 3,4-二氢-2H-吡喃-2-基。副产物为三苯基氧化膦, O=P(c1ccccc1)(c1ccccc1)c1ccccc1。

醛基碳成为新形成的烯烃双键中的一个碳; 原来的苄位碳成为另一个碳。原有的烯醇醚双键保持不变。

因此, 所得结构暂归属为 A, 表示为

COc1cc(C=CC2CCC=CO2)cc2OCOc12。

第二步可见操作: 水合, 随后形成内酯

酸性水溶液使环状烯醇醚发生水合, 生成环状半缩醛, 即内半缩醛:

6-[2-(7-甲氧基-1,3-苯并二氧杂环戊烯-5-基)乙烯基]四氢吡喃-2-醇,

COc1cc(C=CC2CCCC(O)O2)cc2OCOc12。

分子式的变化为



PCC 将半缩醛碳氧化为酯羰基, 生成六元内酯。氧化半反应式为



因此, 暂归属为 B 的产物为

6-[2-(7-甲氧基-1,3-苯并二氧杂环戊烯-5-基)乙烯基]四氢吡喃-2-酮,

COc1cc(C=CC2CCCC(=O)O2)cc2OCOc12。

画结构时, 按以下顺序构建六元环



并将末端连接回环上的氧原子以闭环。芳基-烯烃单元保持完整。

10.3. 可见的 X1 结构能够确定的信息

题目中所示的 X1 结构为 (±)-顺式-2-(7-甲氧基-1,3-苯并二氧杂环戊烯-5-基)环己-3-烯-1-甲酸。

它的两个对映异构体可表示为：

- O=C(O)[C@H]1[C@@H](c2cc(OC)c3OCOc3c2)C=CCC1
- O=C(O)[C@@H]1[C@H](c2cc(OC)c3OCOc3c2)C=CCC1

连接芳基和羧基的键均画为实楔形键，确定了二者的顺式关系。(±) 标记表明其为外消旋体。

然而，第 10.3 问提到的是另一幅图，其中包含：

1. X1 的一个指定的单一对映异构体；
2. 位于指定位置且具有指定构型的氘原子；
3. 定义 E、F 和 Y 的反应转化。

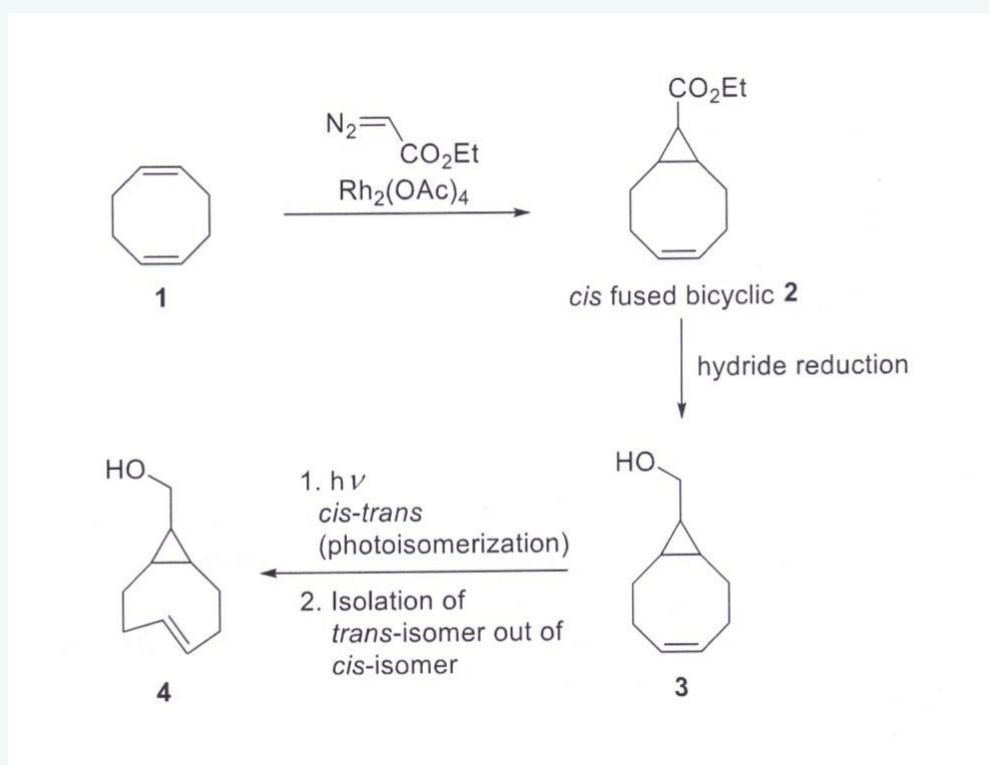
所提供的图像片段中均未出现这些细节。因此，无法根据现有信息得出 E 的唯一椅式构象、F 的立体化学结构，也无法将 Y 确定为 ^1H 或 ^2H 。

结果已与主办方公布的官方答案核对。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 11：扭曲与手性

反式-环辛烯具有手性平面，且其外消旋化能垒很高。反式-环辛烯的双键发生扭曲，因此，该分子在环加成反应中表现出不同寻常的反应活性。

2011 年，Fox 及其同事开发了一种用于合成多种反式-环辛烯衍生物的光化学方法。该过程不具有立体控制性，合成路线如下。



11.1 画出由化合物 2 还原可能得到的化合物 3 的所有立体异构体。不必标明 *R, S* 构型。

11.2 i) 如果将化合物 3 的一种立体异构体转化为化合物 4, 将得到多少种化合物 4 的立体异构体?

ii) 化合物 4 可能的立体异构体数目 =

iii) 如果存在不止一种立体异构体, 能否通过非手性色谱法分离所得到的化合物 4 的立体异构体? 请在相应的圆圈内打勾。

☐ 能 ☐ 不能

题目译自官方英文原文。

答案

- 11.1: [(4Z)-双环[6.1.0]壬-4-烯-9-基]甲醇的两种顺式耦合立体异构体:
- 同向 (syn), CH_2OH 与两个桥头氢位于同一侧:
OC[C@H]1[C@H]2CC/C=C\CC[C@H]12。
- 反向 (anti), CH_2OH 位于相反一侧: OC[C@H]1[C@H]2CC/C=C\CC[C@@H]12。
- 11.2(i): 两种, 构成一对对映异构体。
- 11.2(ii): 在 (i) 中以单一立体异构体为起始物的条件下, 为 。若计入由 3 的两种立体异构体得到的产物, 则总共有四种。
- 11.2(iii): 不能。在不能对应的圆圈内打勾。

解答

11.1

对双环骨架进行编号, 使环丙烷的两个桥头碳为 C1 和 C8, 带有取代基的碳为 C9。顺式耦合要求两个桥头氢位于环丙烷的同一侧。

化合物 2 为 (4Z)-双环[6.1.0]壬-4-烯-9-甲酸乙酯。例如, 其顺式耦合的同向立体异构体为 CCOC(=O)[C@H]1[C@H]2CC/C=C\CC[C@H]12。氢化物还原将酯基转化为 CH_2OH , 同时保留环丙烷的相对构型。新形成的亚甲基碳上连有两个氢, 因此这一还原过程不会产生新的立体中心。

羟甲基取代基相对于桥头氢有两种可能的取向:

3 的立体异构体	具体画法
3-syn	将两个桥头碳与 H 之间的键均画成实楔形键。将 C9- CH_2OH 键画成实楔形键, 将 C9-H 键画成虚楔形键。
3-anti	保持两个桥头碳与 H 之间的键均为实楔形键。将 C9- CH_2OH 键画成虚楔形键, 将 C9-H 键画成实楔形键。

在两幅结构图中, 均保留顺式, 即 *Z* 构型的双键。

这两种构型互为非对映异构体, 但各自均无手性: 环的两半之间存在对称关系, 使其镜像与自身等同。因此, 将所有实楔形键与虚楔形键互换, 不会产生额外的立体异构体。通常可以相互转化的环构象不单独计数。

因此,

$$N(\mathbf{3}) = 2.$$

11.2(i)

光异构化使双键由 *Z* 构型变为 *E* 构型，同时保留环丙烷的相对构型。反式双键迫使八元环采取扭曲的排列方式，从而具有**平面手性**。

对于 **3** 的任一单独立体异构体，均可能出现两种方向相反、互为镜像的扭曲方式。由于起始立体异构体无手性，这些产物构成**一对对映异构体**，在非手性条件下以外消旋体形式生成。

化合物 **4** 为相应的顺式耦合的 [(4*E*)-双环[6.1.0]壬-4-烯-9-基]甲醇：

起始立体异构体	产物类别及 SMILES	平面构型
3-syn	Syn-4 , <chem>OC[C@H]1[C@H]2CC/C=C/CC[C@H]12</chem>	两种相反的平面构型, R_p 和 S_p
3-anti	Anti-4 , <chem>OC[C@H]1[C@H]2CC/C=C/CC[C@@H]12</chem>	两种相反的平面构型, R_p 和 S_p

这些 SMILES 指定了环丙烷的立体化学和 *E* 构型双键。**常规的异构 SMILES 无法区分这两种具有平面手性的对映异构体**：每一行还需要另画两幅环扭曲方向相反的结构图。

因此，由 **3** 的**一种**立体异构体出发，

$$N(\mathbf{4} \text{ 所得}) = 2.$$

11.2(ii)

将方框视为 (i) 所述实验的答案填写处，应填入

$$\boxed{2}.$$

如果改为统计由 **3** 的**两种**立体异构体能够得到的所有形式，则共有两对对映异构体：

$$N(\mathbf{4} \text{ 总计}) = 2 \text{ 种前体构型} \times 2 \text{ 种平面构型} = \boxed{4}.$$

11.2(iii)

由 **3** 的单一立体异构体得到的两种产物互为对映异构体。它们与非手性固定相和非手性流动相的相互作用完全相同，因此无法通过非手性色谱法将其拆分。

因此，在**不能**对应的圆圈内打勾。

结果已与主办方公布的官方答案核对。