

IChO 2018

理论题与解答 · 斯洛伐克布拉迪斯拉发和捷克布拉格 · 8 道理论题及完整解答

eulersolve.org/icho/2018/

题目 1: DNA

回文序列是一类有趣的 DNA。在回文双链 DNA (dsDNA) 中, 沿一条链的 $5' \rightarrow 3'$ 方向读出的序列, 与沿其互补链的 $5' \rightarrow 3'$ 方向读出的序列相同。因此, 回文 dsDNA 由两条序列相同且彼此互补的链组成。所谓的 Drew–Dickerson 十二核苷酸 (1) 就是一个例子:



1.1 不同的回文双链 DNA 十二核苷酸 (即含有十二个碱基对的 dsDNA) 共有多少种?

1.2 不同的回文双链 DNA 十一核苷酸 (即含有十一个碱基对的 dsDNA) 共有多少种?

dsDNA 的熔解温度 T_m 定义为原有 DNA 双链中有 50% 解离为单链时的温度。

1.3 考虑 Drew–Dickerson 十二核苷酸 (1)。假设一个 G–C 碱基对对 DNA 双链稳定性的贡献大于一个 A–T 碱基对的贡献。

随机选取一个碱基对并将其替换为 G–C 碱基对后, 其 T_m 升高的概率是多少?

下面分析由单链形成双螺旋 DNA 的热力学, 以及这一过程对 DNA 长度和温度的依赖关系。对于回文与非回文 dsDNA, 单链缔合形成 dsDNA 的平衡常数不同。

将初始浓度为 $c_{\text{init}} = 1.00 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ 的 dsDNA 溶液加热至 T_m , 并达到平衡。

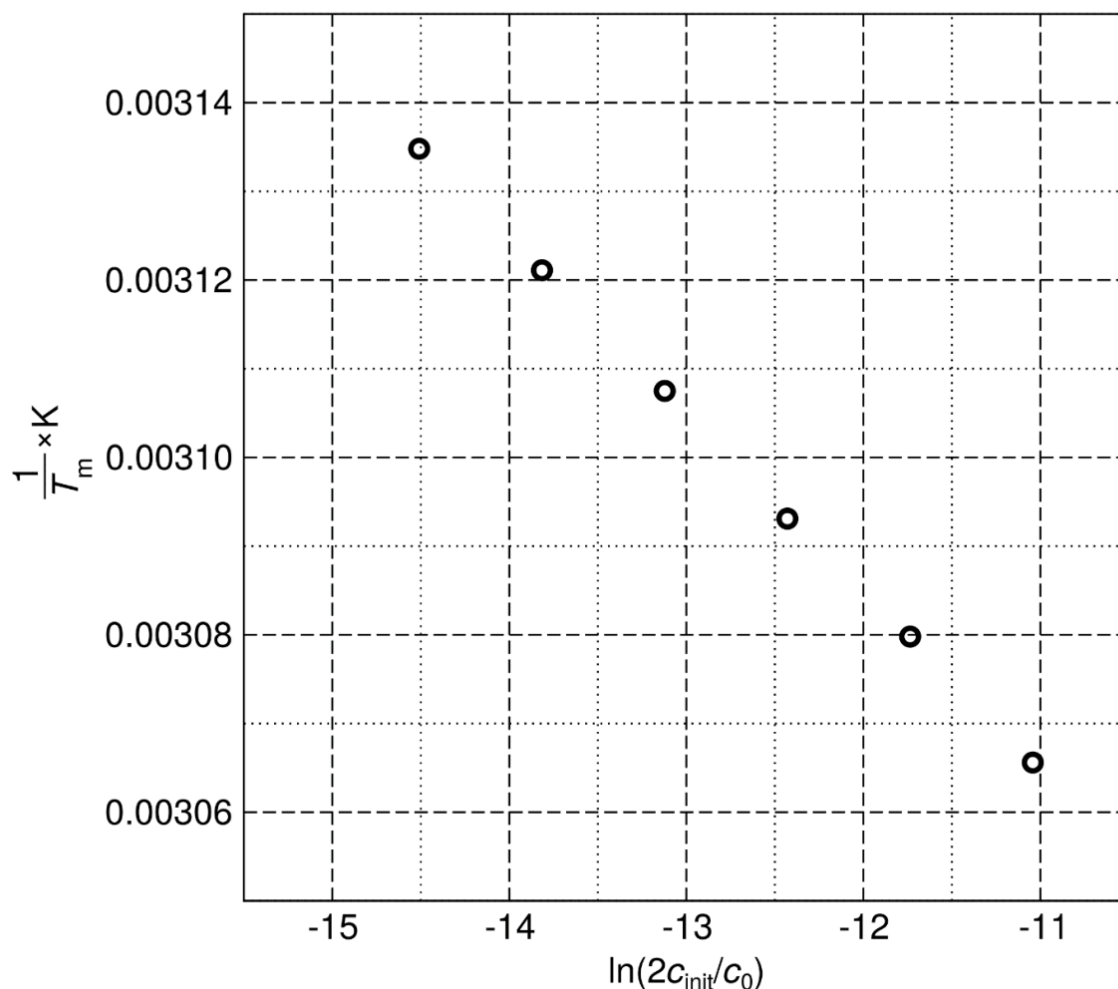
1.4 分别计算非回文 DNA 和回文 DNA 在 T_m 时单链缔合的平衡常数。

在一定的实验条件范围内, 估算了两个单链缔合形成 dsDNA 时各碱基对对缔合吉布斯能的平均贡献: dsDNA 中每个 G–C 碱基对的贡献为 $-6.07 \text{ kJ mol}^{-1}$, 每个 A–T 碱基对的贡献为 $-1.30 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

1.5 T_m 高于 330 K 的最短 dsDNA 寡核苷酸含有多少个碱基对? 在该 T_m 下, 采用以下单链缔合形成 dsDNA 的平衡常数值: 非回文 dsDNA 的 $K_{\text{np}} = 1.00 \times 10^6$, 回文 dsDNA 的 $K_{\text{p}} = 1.00 \times 10^5$ 。最短的寡核苷酸是回文的还是非回文的?

最后, 我们不再采用各碱基对独立地对 DNA 链缔合作贡献的简化观点, 而将这一过程的吉布斯能明确视为温度的函数。下图给出了 Drew–Dickerson 十二核苷酸 (1) 的 T_m 的倒数与双链初始浓度 c_{init} 的对数之间的关系。(注: 引入标准浓度 $c_0 = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ 。)

$c_{\text{init}}/10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$	0.25	0.50	1.00	2.0	4.0	8.0
T_m/K	319.0	320.4	321.8	323.3	324.7	326.2



1.6 计算 DNA 单链缔合形成回文双链 Drew–Dickerson 十二核苷酸 (1) 的标准焓变 ΔH° 和标准熵变 ΔS° 。假设 ΔH° 和 ΔS° 不随温度变化。

题目译自官方英文原文。

答案

- 1.1: 4096 。
- 1.2: 0 。
- 1.3: $\frac{1}{3} \approx 33.3\%$ 。
- 1.4: $K_{c,\text{np}} = 2.00 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ 和 $K_{c,\text{p}} = 5.00 \times 10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ 。当 $c_0 = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ 时，无量纲的标准态平衡常数具有相同的数值。
- 1.5: 6 个碱基对；回文，六个碱基对均为 G–C。
- 1.6: $\Delta H^\circ \approx -416 \text{ kJ mol}^{-1}$ 和 $\Delta S^\circ \approx -1.18 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ，均以形成每摩尔双链计。

解答

1.1

回文 DNA 链的序列与其反向互补序列相同。因此，若其碱基为 $b_1, \dots, b_{12}$ ，则

$$b_i = \bar{b}_{13-i},$$

其中，上横线表示互补碱基：A 与 T 配对，G 与 C 配对。

前六个位置中的每一个都可以是四种碱基中的任意一种。后六个位置随之确定：

$$N = 4^6 = \boxed{4096}.$$

无需除以二：每个回文双链中的两条链沿 $5' \rightarrow 3'$ 方向读取时，序列本来就相同。

1.2

对于含十一个碱基的链，其中央位置必须满足

$$b_6 = \bar{b}_6.$$

四种标准 DNA 碱基中，没有任何一种与自身互补。因此，长度为奇数的 DNA 双链不可能是回文的：

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

1.3

Drew-Dickerson 双链含有八个 G-C 碱基对和四个 A-T 碱基对。按照题设的稳定性模型，将一个 A-T 碱基对替换为 G-C 碱基对会提高稳定性，从而使 T_m 升高；替换已有的 G-C 碱基对则不会增大其贡献。

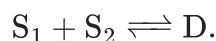
十二个位置被选中的概率相同，因此

$$P(T_m \text{ 升高}) = \frac{4}{12} = \boxed{\frac{1}{3} \approx 33.3\%}.$$

1.4

用 D 表示双链， S_1, S_2 表示其互补单链。这些符号表示整条 DNA 链，而不是元素组成式。

对于**非回文 DNA**，两条链是不同的：



在 T_m 时，原有双链的一半已解离：

$$[D] = \frac{c_{\text{init}}}{2}, \quad [S_1] = [S_2] = \frac{c_{\text{init}}}{2}.$$

因此，

$$K_{c,\text{np}} = \frac{[D]}{[S_1][S_2]} = \frac{c_{\text{init}}/2}{(c_{\text{init}}/2)^2} = \frac{2}{c_{\text{init}}}.$$

代入数值得

$$\boxed{K_{c,\text{np}} = 2.00 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}}.$$

对于**回文 DNA**，两条链均为同一种物质 S ：



每个解离的双链分子产生两个 S 分子。因此，

$$[D] = \frac{c_{\text{init}}}{2}, \quad [S] = 2 \left(\frac{c_{\text{init}}}{2} \right) = c_{\text{init}}.$$

于是,

$$K_{c,p} = \frac{[D]}{[S]^2} = \frac{c_{\text{init}}/2}{c_{\text{init}}^2} = \frac{1}{2c_{\text{init}}},$$

得到

$$\boxed{K_{c,p} = 5.00 \times 10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}}.$$

用于热力学对数表达式中的无量纲平衡常数为

$$K_{np} = \frac{2c_0}{c_{\text{init}}}, \quad K_p = \frac{c_0}{2c_{\text{init}}}.$$

它们等于 $c_0 K_c$, 因此当 $c_0 = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ 时, 其数值与上述结果一致。

1.5

在题设的加和模型中,

$$\Delta G^\circ = -(6.07n_{\text{GC}} + 1.30n_{\text{AT}}) \text{ kJ mol}^{-1}.$$

在熔解温度下,

$$\Delta G^\circ = -RT_m \ln K.$$

当碱基对数目固定时, 若所有碱基对均为 G-C, 则稳定化作用最大, 因此在此模型中 T_m 也最高。对于含有 n 个碱基对且全部为 G-C 的双链,

$$T_m = \frac{6070n}{R \ln K},$$

其中采用 $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。

对于**非回文 DNA**, 采用本小题指定的值 $K_{np} = 10^6$:

$$T_m > 330 \text{ K} \implies n > \frac{(8.314)(330) \ln(10^6)}{6070} = 6.245.$$

因此, 最短的非回文双链含有**七个碱基对**。

对于**回文 DNA**, $K_p = 10^5$:

$$n > \frac{(8.314)(330) \ln(10^5)}{6070} = 5.204.$$

满足条件的最小偶整数为**六**。这样的全 G-C 回文序列确实存在: 任选三个 G/C 碱基作为一条链的前半段, 再以它们的反向互补序列作为后半段。

其预测熔解温度为

$$T_m = \frac{6(6070)}{(8.314) \ln(10^5)} \approx 380 \text{ K} > 330 \text{ K}.$$

此外, 含六个碱基对的回文双链只要含有 A-T 碱基对, 就必定至少含有两个, 因为互补位置是成对出现的。此时, 其最大的稳定化贡献为

$$4(6.07) + 2(1.30) = 26.88 \text{ kJ mol}^{-1},$$

低于所需的

$$R(330) \ln(10^5) \approx 31.59 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

因此,

最短的双链为回文双链, 含有六个 G-C 碱基对。

1.6

对于处于熔解温度的回文双链, 由第 1.4 小題得

$$K_p = \frac{c_0}{2c_{\text{init}}}.$$

将

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T_m \Delta S^\circ$$

与

$$\Delta G^\circ = -RT_m \ln K_p = RT_m \ln \left(\frac{2c_{\text{init}}}{c_0} \right)$$

联立, 得

$$\frac{\Delta H^\circ}{T_m} - \Delta S^\circ = R \ln \left(\frac{2c_{\text{init}}}{c_0} \right).$$

因此,

$$\frac{1}{T_m} = \frac{R}{\Delta H^\circ} \ln \left(\frac{2c_{\text{init}}}{c_0} \right) + \frac{\Delta S^\circ}{\Delta H^\circ}.$$

于是, 对于绘图变量

$$x = \ln \left(\frac{2c_{\text{init}}}{c_0} \right), \quad y = \frac{1}{T_m},$$

斜率和截距分别为

$$m = \frac{R}{\Delta H^\circ}, \quad b = \frac{\Delta S^\circ}{\Delta H^\circ}.$$

对表中全部六个数据点进行最小二乘直线拟合, 得到

$$m = -1.99660 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}, \quad b = 2.84523 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}.$$

因此,

$$\Delta H^\circ = \frac{R}{m} = \frac{8.314}{-1.99660 \times 10^{-5}} \text{ J mol}^{-1} \approx -416.4 \text{ kJ mol}^{-1},$$

且

$$\Delta S^\circ = b \Delta H^\circ \approx (2.84523 \times 10^{-3})(-416.4 \times 10^3) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \approx -1184.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

取合理的精度,

$$\Delta H^\circ \approx -416 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta S^\circ \approx -1.18 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

焓变为负表明双链形成是放热过程; 熵变为负则与单链的缔合及有序化相符。

解答已与官方解答核对。

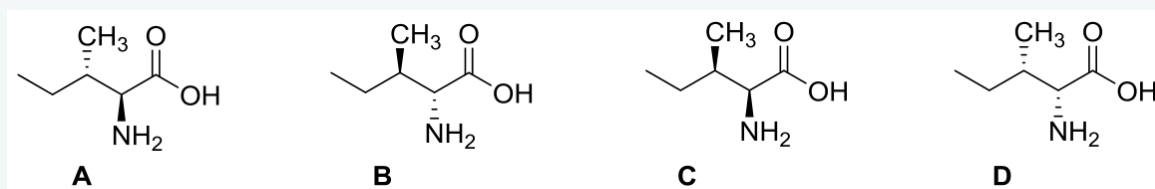
题目 2：中世纪的遗骸运返

在环境温度下，外消旋化是一种缓慢的反应。因此，它可用于测定生物样品的年代，还可用于研究这些样品的热历史。以 L-异亮氨酸 (L-Ile) ((2*S*, 3*S*)-2-氨基-3-甲基戊酸) 为例。它在 α -碳原子上发生异构化，生成 (2*R*, 3*S*)-2-氨基-3-甲基戊酸，又称 D-*别*-异亮氨酸。由于两个立体中心中只有一个的构型发生改变，这一过程称为差向异构化，而不是外消旋化。

2.1 选出所有正确的说法。

- ☐ D-*别*-异亮氨酸和 L-异亮氨酸的比旋光度相同，但熔点不同。
- ☐ D-*别*-异亮氨酸的比旋光度与 L-异亮氨酸的比旋光度绝对值相同，但符号相反。两种异构体的熔点相同。
- ☐ D-*别*-异亮氨酸和 L-异亮氨酸的比旋光度不同，但熔点相同。
- ☐ D-*别*-异亮氨酸和 L-异亮氨酸的比旋光度和熔点均不同。
- ☐ D-*别*-异亮氨酸不具有旋光性。

2.2 指定异亮氨酸各立体异构体的绝对构型。

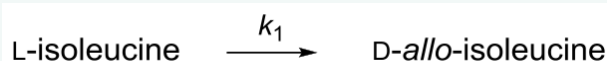


- ☐ 2*S*, 3*R* (L-*别*-异亮氨酸)
- ☐ 2*R*, 3*S* (D-*别*-异亮氨酸)
- ☐ 2*S*, 3*S* (L-异亮氨酸)
- ☐ 2*R*, 3*R* (D-异亮氨酸)

2.3 L-异亮氨酸差向异构化的平衡常数 K_{ep} 在 374 K 时为 1.38。若设 L-异亮氨酸的摩尔吉布斯自由能 $G_m^\circ = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，求第 2.2 问中所有结构 A-D 在 374 K 时的吉布斯自由能。

2.4 若考虑所有立体中心的立体异构，三肽 Ile-Ile-Ile 最多可能有多少种立体异构体？

在差向异构化开始时，可以忽略逆反应。此时，差向异构化遵循一级反应动力学：



374 K 时的速率常数为 $k_1(374 \text{ K}) = 9.02 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$ ，421 K 时的速率常数为 $k_1(421 \text{ K}) = 1.18 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ 。

在以下计算中，将 L-异亮氨酸的浓度简记为 $[L]$ ，将 D-*别*-异亮氨酸的浓度简记为 $[D]$ 。

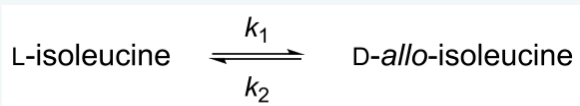
可以定义量 de (非对映异构体过量)：

$$de = \frac{[L] - [D]}{[L] + [D]} \times 100(\%).$$

2.5 将 L-异亮氨酸在 374 K 下煮沸 1 943 小时。L-异亮氨酸 a) 煮沸前和 b) 煮沸后的 de 值各是多少 (保留三位有效数字)？

2.6 在 298 K 下，将 10% 的 L-异亮氨酸转化为 D-别-异亮氨酸需要多长时间？

实际上，逆反应不能忽略。正确的动力学反应示意如下：



定义浓度相对于其平衡值 $[L]_{\text{eq}}$ 的偏差为

$$x = [L] - [L]_{\text{eq}}$$

可以推导出， x 随时间的变化遵循下式：

$$x = x(0) \times e^{-(k_1+k_2)t},$$

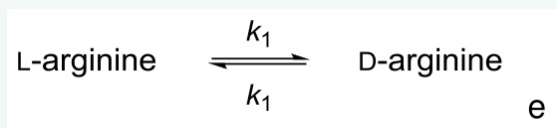
其中， $x(0)$ 为 $t = 0$ h 时相对于平衡的偏差。

2.7 将 1.00 mol dm^{-3} 的 L-异亮氨酸溶液在 374 K 下煮沸 1 943 小时。正反应的速率常数为 $k_1(374 \text{ K}) = 9.02 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$ ，L-异亮氨酸差向异构化的 K_{ep} 在 374 K 时为 1.38。在以下计算中，将 L-异亮氨酸的浓度简记为 $[L]$ ，将 D-别-异亮氨酸的浓度简记为 $[D]$ 。求下列各量（保留三位有效数字）：

a) $[L]_{\text{eq}}$,

b) 煮沸后的非对映异构体过量 (de) 。

仅有一个手性中心的氨基酸会发生外消旋化，例如 L-精氨酸的外消旋化：



浓度随时间的变化遵循下式：

$$\ln \frac{1 + \frac{[D]}{[L]}}{1 - \frac{[D]}{[L]}} = 2k_1 t + C$$

这里， $[D]$ 和 $[L]$ 分别为时刻 t 的 D-精氨酸和 L-精氨酸浓度， k_1 为速率常数， C 项由初始浓度确定。

神圣罗马帝国皇帝洛泰尔三世于 1137 年前往西西里的途中去世。为便于将遗骸运回故乡，他的遗体在去世后立即在水中（373 K）煮沸了一段时间。下面尝试借助化学动力学估算煮沸时间。已知蛋白质中精氨酸在 373 K、 $\text{pH} = 7$ 时的外消旋化速率常数 k_1 为 $5.10 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ 。

为了分析洛泰尔骨骼中精氨酸的异构体组成，首先需要将精氨酸转移到溶液中。将洛泰尔的骨骼置于强酸性环境中，在 383 K 下水解 4 小时。测得旋光异构体的比值为 $\frac{[D]}{[L]} = 0.090$ 。洛泰尔的妻子亨莎去世后未经过煮沸。用相同的方法水解她的骨骼，此时测得的比值为 $\frac{[D]}{[L]} = 0.059$ 。（注意，水解过程中也会发生外消旋化，其速率常数为 k'_1 ，与 k_1 不同。）

2.8 神圣罗马帝国皇帝洛泰尔三世于 1137 年在水中被煮沸了多长时间？

注：在墓穴通常的温度条件下，精氨酸的外消旋化是一个极其缓慢的过程。由于两具遗体都只有约 880 年的历史，因此可以忽略这段时间内的自然外消旋化。

题目译自官方英文原文。

答案

- 2.1: 仅选第四项：比旋光度不同，熔点也不同。
- 2.2:

结构	绝对构型	名称	立体化学 SMILES
A	(2 <i>S</i> , 3 <i>S</i>)	L-异亮氨酸	<chem>CC[C@H](C)[C@H](N)C(=O)O</chem>
B	(2 <i>R</i> , 3 <i>R</i>)	D-异亮氨酸	<chem>CC[C@@H](C)[C@@H](N)C(=O)O</chem>
C	(2 <i>S</i> , 3 <i>R</i>)	L- <i>苏</i> -异亮氨酸	<chem>CC[C@H](C)[C@H](N)C(=O)O</chem>
D	(2 <i>R</i> , 3 <i>S</i>)	D- <i>苏</i> -异亮氨酸	<chem>CC[C@H](C)[C@@H](N)C(=O)O</chem>

四个答题框从上到下依次填写 C、D、A、B。

- 2.3: $G_m^\circ(A) = G_m^\circ(B) = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$; $G_m^\circ(C) = G_m^\circ(D) = -1.00 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。
- 2.4: 种立体异构体。
- 2.5: a) ; b) 。
- 2.6: 。
- 2.7: a) ; b) ，中间计算值不作舍入。
- 2.8: (计算值为 6.11286 h)。

解答

2.1 — 立体异构体之间的关系

L-异亮氨酸的构型为 (2*S*, 3*S*)，而 D-*苏*-异亮氨酸的构型为 (2*R*, 3*S*)。两者在 C2 处的构型不同，但在 C3 处的构型相同。因此，它们是**差向异构体**，属于非对映异构体的一种特殊类型。

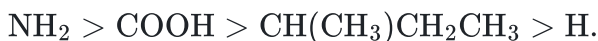
非对映异构体的物理性质通常不同，包括比旋光度和熔点。对映异构体的特征是比旋光度大小相等、符号相反，且熔点相同，这些特征在此并不适用。D-*苏*-异亮氨酸具有手性和旋光性。

因此，**仅选第四项**。D/L 标记本身并不指明旋光度的正负号。

2.2 — 绝对构型

将羧基碳编号为 C1，连有氨基的碳编号为 C2，连有甲基的碳编号为 C3。

在 C2 处，按 Cahn-Ingold-Prelog 次序规则，优先次序为



氮的优先级高于碳。为了区分两个以碳相连的取代基，将羧基碳视为与 (O, O, O) 相连，而 C3 与 (C, C, H) 相连。

在 C3 处, 优先次序为



三个以碳相连的取代基中, 下一层原子的列表分别为 (N, C, H)、(C, H, H) 和 (H, H, H)。

使优先级最低的基团背向观察者时, $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ 若为顺时针方向, 则构型为 *R*; 若为逆时针方向, 则构型为 *S*。实楔线表示朝向观察者, 虚楔线表示背向观察者。

对于图中所画的取向:

- 在 C2 处, 连接氨基的实楔键对应 *S*, 虚楔键对应 *R*。
- 在 C3 处, 连接甲基的实楔键对应 *R*, 虚楔键对应 *S*。

因此,

$$\boxed{\text{A} = (2S, 3S), \quad \text{B} = (2R, 3R), \quad \text{C} = (2S, 3R), \quad \text{D} = (2R, 3S).}$$

它们的名称和立体化学 SMILES 见答案表。答题框中应依次填写 C、D、A、B。

2.3 — 相对标准摩尔吉布斯能

对于 L-异亮氨酸转化为 D-别-异亮氨酸的差向异构化,

$$\Delta_r G^\circ = G_m^\circ(\text{D-别-异亮氨酸}) - G_m^\circ(\text{L-异亮氨酸}) = -RT \ln K_{\text{ep}}.$$

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

$$\Delta_r G^\circ = -(8.314)(374) \ln(1.38) = -1.00 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} = -1.00 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

结构 A 为 L-异亮氨酸, 其参考值为零。结构 D 为 D-别-异亮氨酸, 因此其值为 $-1.00 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

在非手性环境中, 对映异构体具有相同的标准摩尔吉布斯能。A 和 B 构成一对对映异构体, C 和 D 构成另一对。因此,

$$\boxed{G_m^\circ(\text{A}) = G_m^\circ(\text{B}) = 0 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

且

$$\boxed{G_m^\circ(\text{C}) = G_m^\circ(\text{D}) = -1.00 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

这些是标准态下的值; 平衡组成则通过 K_{ep} 中的活度另行体现。

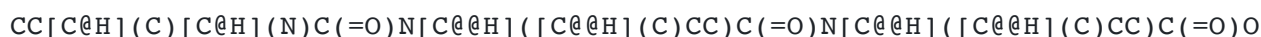
2.4 — Ile-Ile-Ile 的立体异构体

每个异亮氨酸残基提供两个立体成因碳原子。形成两个肽键时, 这些中心仍然保留, 因此共有

$$n = 3 \times 2 = 6$$

个立体中心。

例如, 全 L 型的成员 L-异亮氨酰-L-异亮氨酰-L-异亮氨酸的 SMILES 为:



六个中心中的每一个都可以独立地取两种构型中的任一种。氨基端和羧基端不同, 使分子不具有能令不同构型组合等价的内部对称性。因此,

$$\boxed{N = 2^6 = 64}.$$

2.5 — 忽略逆反应时的非对映异构体过量

最初, 样品中仅含 L-异亮氨酸:

$$[D]_0 = 0, \quad [L]_0 = C_T,$$

其中, $C_T = [L] + [D]$ 保持不变。

对于不可逆的一级转化,

$$[L](t) = C_T e^{-k_1 t}, \quad [D](t) = C_T (1 - e^{-k_1 t}).$$

因此,

$$de(t) = (2e^{-k_1 t} - 1) \times 100\%.$$

a) 煮沸前:

$$de(0) = (2 - 1) \times 100\% = \boxed{1.00 \times 10^2\%}.$$

b) 煮沸后:

$$k_1 t = (9.02 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1})(1943 \text{ h}) = 0.1752586.$$

因此,

$$de = (2e^{-0.1752586} - 1) \times 100\% = 67.847993 \dots \%$$

保留三位有效数字,

$$\boxed{de = 67.8\%}.$$

2.6 — 在 298 K 下达到 10% 转化率所需的时间

首先利用阿伦尼乌斯方程求活化能:

$$\ln \frac{k_1(421)}{k_1(374)} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{374} - \frac{1}{421} \right).$$

因此,

$$E_a = \frac{R \ln \left(\frac{1.18 \times 10^{-2}}{9.02 \times 10^{-5}} \right)}{\frac{1}{374 \text{ K}} - \frac{1}{421 \text{ K}}} = 1.3575 \dots \times 10^5 \text{ J mol}^{-1} \approx 136 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

假设降至 298 K 时仍遵循相同的阿伦尼乌斯关系, 并使用未舍入的活化能,

$$k_1(298) = k_1(374) \exp \left[-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{298 \text{ K}} - \frac{1}{374 \text{ K}} \right) \right].$$

得到

$$k_1(298) = 1.31755 \dots \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}.$$

在本问采用的不可逆近似下, 10% 的转化率意味着

$$\frac{[L](t)}{[L]_0} = 0.900 = e^{-k_1 t}.$$

因此,

$$t = \frac{-\ln(0.900)}{1.31755 \dots \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}} = 7.99668 \dots \times 10^7 \text{ h}.$$

按每年 365 天计算,

$$\boxed{t = 8.00 \times 10^7 \text{ h} \approx 9.13 \times 10^3 \text{ 年}.}$$

2.7 — 可逆差向异构化

a) 平衡浓度

平衡时，正、逆反应速率相等：

$$k_1[\text{L}]_{\text{eq}} = k_2[\text{D}]_{\text{eq}}.$$

因此，

$$K_{\text{ep}} = \frac{[\text{D}]_{\text{eq}}}{[\text{L}]_{\text{eq}}} = \frac{k_1}{k_2}.$$

总浓度保持为

$$C_{\text{T}} = [\text{L}]_{\text{eq}} + [\text{D}]_{\text{eq}} = 1.00 \text{ mol dm}^{-3}.$$

因此，

$$[\text{L}]_{\text{eq}} = \frac{C_{\text{T}}}{1 + K_{\text{ep}}} = \frac{1.00}{2.38} \text{ mol dm}^{-3} = 0.420168 \dots \text{ mol dm}^{-3},$$

所以

$$[\text{L}]_{\text{eq}} = 0.420 \text{ mol dm}^{-3}.$$

b) 煮沸后的非对映异构体过量

逆反应速率常数为

$$k_2 = \frac{k_1}{K_{\text{ep}}} = \frac{9.02 \times 10^{-5}}{1.38} = 6.53623 \dots \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}.$$

由题给弛豫方程可得

$$[\text{L}](t) = [\text{L}]_{\text{eq}} + ([\text{L}]_0 - [\text{L}]_{\text{eq}})e^{-(k_1+k_2)t}.$$

代入 $t = 1943 \text{ h}$ ，中间各量不作舍入，

$$[\text{L}](t) = 0.8487494758 \dots \text{ mol dm}^{-3},$$

且

$$[\text{D}](t) = C_{\text{T}} - [\text{L}](t) = 0.1512505242 \dots \text{ mol dm}^{-3}.$$

因此，

$$de = \frac{0.8487494758 \dots - 0.1512505242 \dots}{1.00} \times 100\% = 69.749895 \dots \%.$$

未舍入值略低于 69.75% 这一舍入分界值。保留三位有效数字，

$$de = 69.7\%.$$

由于逆反应的存在，剩余的 L-异亮氨酸比不可逆计算所得的更多，因此 de 较大。

2.8 — 洛泰尔三世的煮沸时间

相互转化的对映异构体为具有 S 构型的 **L-精氨酸** 和具有 R 构型的 **D-精氨酸**。它们以中性游离氨基酸形式表示的 SMILES 为：

- L-精氨酸：N[C@@H](CCCNC(=N)N)C(=O)O
- D-精氨酸：N[C@H](CCCNC(=N)N)C(=O)O

定义

$$r = \frac{[D]}{[L]}, \quad F(r) = \ln \frac{1+r}{1-r}.$$

题给动力学规律表明，在速率常数 k 保持不变的条件下，经过时间 t ， F 增加 $2kt$ 。因此，先后进行的煮沸和水解对 F 的贡献可以相加。

假设两具遗体的初始立体化学组成相同，对应于天然存在的 L-精氨酸，并按题意忽略埋葬期间的外消旋化。若用 F_0 表示两者共同的初始值，则对于洛泰尔，

$$F(0.090) = F_0 + 2k_1 t_b + 2k'_1(4 \text{ h}),$$

其中， t_b 为煮沸时间。对于未经煮沸的里亨莎，

$$F(0.059) = F_0 + 2k'_1(4 \text{ h}).$$

两式相减，同时消去初始贡献和水解引起的外消旋化：

$$F(0.090) - F(0.059) = 2k_1 t_b.$$

因此，

$$t_b = \frac{\ln\left(\frac{1.090}{0.910}\right) - \ln\left(\frac{1.059}{0.941}\right)}{2(5.10 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1})}.$$

代入数值，

$$t_b = \frac{0.1804883757 - 0.1181372060}{0.0102 \text{ h}^{-1}} = 6.11286 \dots \text{ h}.$$

按实测比值所支持的精度，

$$t_b \approx 6.1 \text{ h}.$$

解答已与官方解答核对。

题目 3：新兴的电动交通

现代交通工具依赖于燃烧化石燃料，然而实际内燃机的效率受到固有限制，通常介于 20% 和 40% 之间。

3.1 勾选能够提高热机效率的因素：

- ☐ 增大热机机械部件之间的摩擦
- ☐ 提高燃料在热机中的燃烧温度
- ☐ 缩小热机的工作温度区间
- ☐ 提高气体的工作压力

燃料电池为提高未来车辆的发动机效率提供了一种途径。使用氢燃料电池可以提高发动机效率。

3.2 液态水的标准生成焓为 $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.84 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，异辛烷的标准燃烧焓为 $\Delta_c H^\circ(\text{C}_8\text{H}_{18}, \text{l}) = -5\,065.08 \text{ kJ mol}^{-1}$ （均为 298.15 K 时的值）。计算 298.15 K 时纯液态异辛烷和纯气态氢的比燃烧焓（单位质量的燃烧焓）。

3.3 某燃料电池以气态氧和氢为原料生成液态水，两种气体均为处于 100 kPa、323.15 K 下的理想气体。计算该燃料电池的标准电动势（EMF）。

使用以下 323.15 K 时的熵数据： $S^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 70 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$,

$$S^\circ(\text{H}_2, \text{g}) = 131 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1},$$

$$S^\circ(\text{O}_2, \text{g}) = 205 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

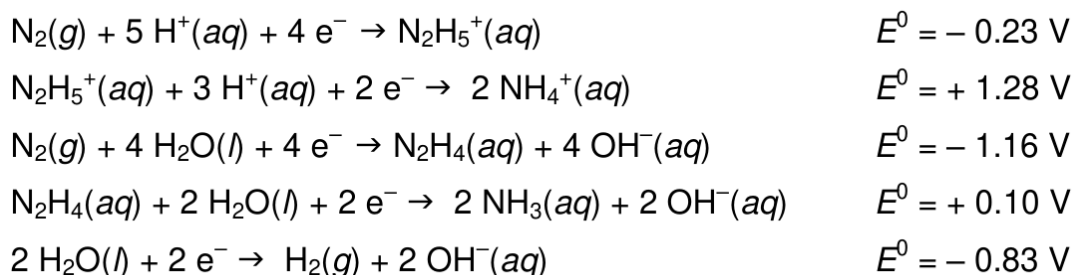
3.4 求在 353.15 K 下生成液态水的燃料电池的理想热力学效率 (η)。在此温度下，水的生成焓为 $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -281.64 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，相应的反应吉布斯能变为 $\Delta_r G^\circ = -225.85 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

3.5 一套聚合物膜电解装置在 2.00 V 电压下运行，由一座 10.0 MW 的风力发电场供电；该风电场从晚上 10 点至次日早上 6 点一直以满功率运行。电解共得到 1 090 kg 纯氢。计算电解产率，其定义为实际生成的氢气质量与理论生成质量之比。

3.6 一辆汽车配备了功率为 310 kW 的电动机，平均运行功率为其最大功率的 15%。计算该汽车以 100 km h^{-1} 的平均速度行驶布拉格至布拉迪斯拉发之间的距离（330 km）所需的氢气质量。假设氢燃料电池产生电能的效率为 75%，电动机的效率为 95%，氢燃料燃烧的吉布斯能变为 $\Delta_r G = -226 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

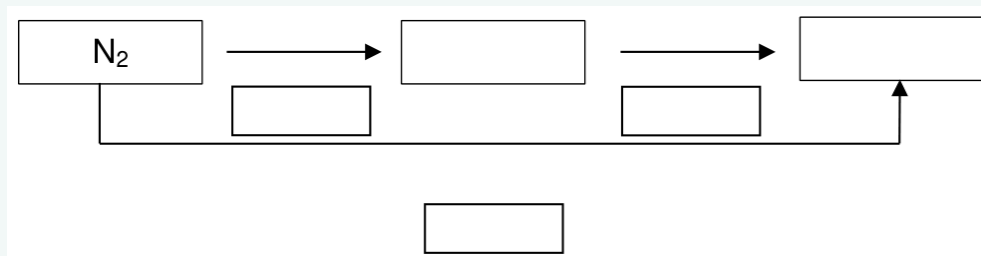
制氢效率低以及储氢所涉及的安全问题阻碍了氢能交通技术的普及。肼 (N_2H_4) 燃料电池可能是一种合适的替代方案。

已知肼水溶液体系的下列标准还原电势：

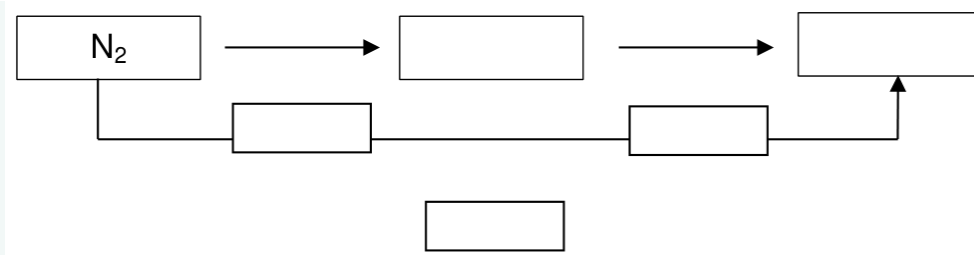


3.7 在下列 Latimer 图中填入给定条件下肼和氨的主要存在形式，并为表示电化学半反应的每个箭头标注氧化还原电势值。写出所有必要的计算过程。

a) 酸性环境 ($\text{pH} = 0$)



b) 碱性环境 ($\text{pH} = 14$)



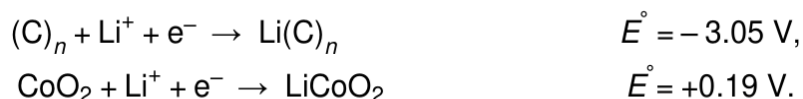
由于氨的毒性、气味及其对环境的影响，在燃料电池中生成氨是极为不利的。

3.8 写出碱性条件下肼分解生成下列产物的总反应：

- (i) 氨和氮气，
- (ii) 氮气和氢气。

计算 $T = 298.15 \text{ K}$ 时相应的平衡常数。

可充电锂基电池是燃料电池的另一种替代方案。锂离子电池通常采用石墨作为其中一个电极，锂簇嵌入石墨片层之间。另一个电极由钴酸锂制成，能够可逆地吸收在充放电过程中从一个电极迁移至另一个电极的锂离子。该体系涉及的半反应可形式化地写为：



3.9 按照上述形式化表示，写出电池在**放电**过程中发生的总化学反应。给出钴原子的氧化态。

3.10 勾选方框，选出适用于 3.9 所述锂基电池**放电**过程的正确陈述：

Li(C) _n 电极是	☐ 阴极	☐ 因为锂离子在此被还原。
	☐ 阳极	☐ 因为锂原子在此被氧化。
LiCoO ₂ 电极是	☐ 阴极	☐ 因为钴离子在此被还原。
	☐ 阳极	☐ 因为钴离子在此被氧化。

3.11 假设一个 C₆ 单元、一个 CoO₂ 单元和一个 Li 原子构成在电极之间转移一个电子所需的电池活性物质质量。使用相应的标准电动势，计算这种模型锂离子电池以全部活性物质质量为准的理论可逆比容量（以 mAh g⁻¹ 为单位）和能量密度（以 kWh kg⁻¹ 为单位）。

题目译自官方英文原文。

答案

- 3.1: 勾选**提高燃烧温度**和**提高气体的工作压力**，后者通过增大压缩程度实现。
- 3.2: 异辛烷: $-44.34 \text{ MJ kg}^{-1}$; 氢气: $-141.8 \text{ MJ kg}^{-1}$ ，使用所给的 **323.15 K** 数据。根据所给信息，无法确定题面所印 **232.15 K** 时的准确值。
- 3.3: $E^\circ = 1.207 \text{ V} \approx 1.21 \text{ V}$ 。
- 3.4: $\eta = 80.2\%$ 。
- 3.5: 理论氢气质量 = $1.504 \times 10^3 \text{ kg}$; 电解产率 = **72.5%**。
- 3.6: $m(\text{H}_2) = 6.92 \text{ kg}$ 。

- **3.7(a):** 中间方框: 胍鎓离子, N_2H_5^+ , $\text{N}[\text{NH}_3^+]$; 右侧方框: 铵离子, NH_4^+ , $[\text{NH}_4^+]$ 。依次两段箭头的电势: -0.23 V 、 $+1.28 \text{ V}$; 总箭头: $+0.273 \text{ V}$ 。
- **3.7(b):** 中间方框: 胍, N_2H_4 , NN ; 右侧方框: 氨, NH_3 , N 。依次两段箭头的电势: -1.16 V 、 $+0.10 \text{ V}$; 总箭头: -0.740 V 。
- **3.8(i):** $3 \text{N}_2\text{H}_4(\text{aq}) \longrightarrow 4 \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{N}_2(\text{g})$, 其中 $K \approx 1.6 \times 10^{85}$ 。
- **3.8(ii):** $\text{N}_2\text{H}_4(\text{aq}) \longrightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g})$, 其中 $K \approx 2.1 \times 10^{22}$ 。
- **3.9:** $\text{Li}(\text{C})_n + \text{CoO}_2 \longrightarrow (\text{C})_n + \text{LiCoO}_2$ 。钴的氧化态从 CoO_2 中的 $+4$ 变为 LiCoO_2 中的 $+3$ 。
- **3.10:** $\text{Li}(\text{C})_n$: **阳极**, 因为在所述形式化表示中锂原子被氧化。 LiCoO_2 : **阴极**, 因为钴离子被还原。
- **3.11:** $E^\circ = 3.24 \text{ V}$; 理论比容量 $157.7 \text{ mAh g}^{-1} \approx 158 \text{ mAh g}^{-1}$; 能量密度 $0.511 \text{ kWh kg}^{-1}$ 。

解答

这里采用 $F = 96485.3 \text{ C mol}^{-1}$ 、 $R = 8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 以及常用的原子摩尔质量。

解答中使用的分子和离子物种列于下表。这些 SMILES 表示连接关系和电荷; 物态和电子转移另在方程式中注明。

物种	名称	SMILES
C_8H_{18}	异辛烷, 2,2,4-三甲基戊烷	<chem>CC(C)(C)CC(C)C</chem>
H_2	氢气	<chem>[H][H]</chem>
O_2	氧气	<chem>O=O</chem>
H_2O	水	<chem>O</chem>
CO_2	二氧化碳	<chem>O=C=O</chem>
N_2	氮气	<chem>N#N</chem>
N_2H_4	胍	<chem>NN</chem>
N_2H_5^+	胍鎓离子	<chem>N[NH3+]</chem>
NH_3	氨	<chem>N</chem>
NH_4^+	铵离子	<chem>[NH4+]</chem>
H^+	氢离子, 质子	<chem>[H+]</chem>
OH^-	氢氧根离子	<chem>[OH-]</chem>
Li^+	锂离子	<chem>[Li+]</chem>
Li	锂原子	<chem>[Li]</chem>
Co^{4+}	钴(IV)离子, 氧化态的形式化表示	<chem>[Co+4]</chem>
Co^{3+}	钴(III)离子, 氧化态的形式化表示	<chem>[Co+3]</chem>

石墨 $(\text{C})_n$ 、嵌锂石墨 $\text{Li}(\text{C})_n$ 、氧化钴(IV) CoO_2 和钴(III)酸锂 LiCoO_2 均为具有无限延展结构的固体。有限分子的 SMILES 无法描述它们的完整晶格或锂的嵌入过程。上述钴离子的表示并不描述固态配位几何构型, 也不意味着溶液中存在游离的钴离子。

3.1 — 影响热机效率的因素

对于在高温热源和低温热源之间运行的可逆热机,

$$\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_c}{T_h},$$

其中两个温度均以开尔文为单位。

选项	是否勾选	理由
增大摩擦	不勾选	摩擦耗散有用的机械功。
提高燃烧温度	勾选	提高高温端温度可以提高可达到的效率。
缩小工作温度区间	不勾选	使高、低温端的温度更接近会降低可达到的效率。
提高工作压力	勾选	增大压缩程度会提高工作气体的压力, 并可提高内燃机效率。

压缩的影响可用理想奥托循环的关系式说明:

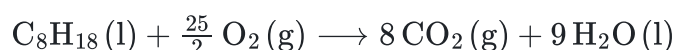
$$\eta_{\text{Otto}} = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}},$$

其中 $r = V_{\text{max}}/V_{\text{min}}$ 为压缩比, 且 $\gamma = C_p/C_v > 1$ 。增大 r 可提高效率。因此, 在增大工作气体压缩程度的意义上, 应勾选提高压力这一项。

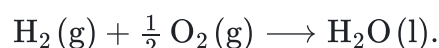
3.2 — 比燃烧焓

题面所印温度存在矛盾: 所给焓值对应于 323.15 K, 而要求计算的温度为 232.15 K。以下数值计算使用所给的 323.15 K 数据。

以液态水为产物的配平燃烧方程式为



和



第二个反应也是由元素单质生成一摩尔液态水的反应。因此,

$$\Delta_c H^\circ(\text{H}_2) = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.84 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

比燃烧焓等于摩尔燃烧焓除以摩尔质量。

对于异辛烷,

$$\begin{aligned} M(\text{C}_8\text{H}_{18}) &= 8(12.011) + 18(1.008) = 114.232 \text{ g mol}^{-1}, \\ h_c^\circ &= \frac{-5065.08}{114.232} = -44.3403 \text{ kJ g}^{-1} = \boxed{-44.34 \text{ MJ kg}^{-1}}. \end{aligned}$$

对于氢气,

$$\begin{aligned} M(\text{H}_2) &= 2.016 \text{ g mol}^{-1}, \\ h_c^\circ &= \frac{-285.84}{2.016} = -141.786 \text{ kJ g}^{-1} = \boxed{-141.8 \text{ MJ kg}^{-1}}. \end{aligned}$$

负号表示燃烧放热; 相应释放能量的大小为正值。

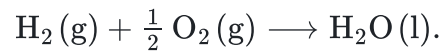
精确的温度校正需要使用基尔霍夫定律,

$$\Delta_c H^\circ(232.15) = \Delta_c H^\circ(323.15) + \int_{323.15}^{232.15} \Delta_r C_p^\circ(T) dT,$$

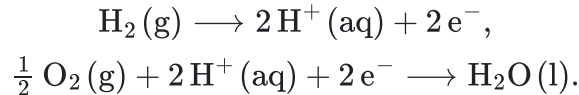
并进行所有必要的相变校正。题目未提供这些数据。

3.3 — 氢氧燃料电池的标准电动势

对于一摩尔氢气，总反应为



例如，可将其拆分为以下配平的半反应：



因此，每摩尔氢气转移 $n = 2$ 摩尔电子。

反应熵为

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{r}}S^\circ &= S^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - S^\circ(\text{H}_2, \text{g}) - \frac{1}{2}S^\circ(\text{O}_2, \text{g}) \\ &= 70 - 131 - \frac{205}{2} \\ &= -163.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

因此，

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{r}}G^\circ &= \Delta_{\text{r}}H^\circ - T\Delta_{\text{r}}S^\circ \\ &= -285.84 - (323.15)(-0.1635) \\ &= -233.005 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

利用 $\Delta_{\text{r}}G^\circ = -nFE^\circ$,

$$E^\circ = \frac{233005 \text{ J mol}^{-1}}{2(96485.3 \text{ C mol}^{-1})} = \boxed{1.207 \text{ V}}.$$

两种气体均处于 100 kPa 的标准压力下，纯液态水的活度为 1，因此不需要进行能斯特校正。

3.4 — 燃料电池的理想热力学效率

最大电功为 $-\Delta_{\text{r}}G^\circ$ ，而按题目所述以液态水为产物时，燃烧能量输入为 $-\Delta_{\text{r}}H^\circ$ 。因此，

$$\eta = \frac{-\Delta_{\text{r}}G^\circ}{-\Delta_{\text{r}}H^\circ} = \frac{225.85}{281.64} = 0.80191.$$

所以，

$$\boxed{\eta = 80.2\%}.$$

3.5 — 电解产率

电解总反应为



生成一摩尔氢气需要两摩尔电子。

运行时间为

$$t = 8.00 \text{ h} = 28800 \text{ s}.$$

供给的电能为

$$W_{\text{el}} = Pt = (10.0 \times 10^6 \text{ W})(28800 \text{ s}) = 2.88 \times 10^{11} \text{ J}.$$

由于 $W_{\text{el}} = UQ$,

$$Q = \frac{W_{\text{el}}}{U} = \frac{2.88 \times 10^{11}}{2.00} = 1.44 \times 10^{11} \text{ C.}$$

氢气的理论物质的量为

$$n_{\text{theor}}(\text{H}_2) = \frac{Q}{2F} = \frac{1.44 \times 10^{11}}{2(96485.3)} = 7.4623 \times 10^5 \text{ mol.}$$

因此,

$$m_{\text{theor}} = (7.4623 \times 10^5)(2.016 \times 10^{-3}) = 1504.4 \text{ kg.}$$

所求的质量产率为

$$Y = \frac{m_{\text{actual}}}{m_{\text{theor}}} = \frac{1090}{1504.4} = 0.72454,$$

即

$$\boxed{Y = 72.5\%}.$$

3.6 — 行程所需的氢气

行驶时间为

$$t = \frac{330 \text{ km}}{100 \text{ km h}^{-1}} = 3.30 \text{ h} = 11880 \text{ s.}$$

平均机械输出功率为

$$P_{\text{mech}} = 0.15(310) = 46.5 \text{ kW.}$$

因此, 所需机械功为

$$W_{\text{mech}} = (46.5 \text{ kJ s}^{-1})(11880 \text{ s}) = 552420 \text{ kJ.}$$

将所给吉布斯能作为每摩尔氢气的可逆电能, 则每摩尔氢气所提供的有用机械能为

$$w_{\text{mech,m}} = \eta_{\text{cell}}\eta_{\text{motor}} |\Delta_{\text{r}}G| = (0.75)(0.95)(226) = 161.025 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

所以,

$$n(\text{H}_2) = \frac{552420}{161.025} = 3430.65 \text{ mol,}$$

$$m(\text{H}_2) = (3430.65)(2.016 \times 10^{-3}) = \boxed{6.92 \text{ kg}}.$$

吉布斯能的数值已经表示可逆电功, 因此不再乘以 3.4 中的热力学效率因子。

3.7 — Latimer 图

将相继的还原半反应相加时, 其吉布斯能也相加。由于

$$\Delta G_i^{\circ} = -n_i F E_i^{\circ},$$

合并后的电势为

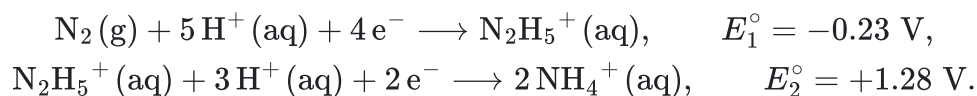
$$E_{\text{overall}}^{\circ} = \frac{n_1 E_1^{\circ} + n_2 E_2^{\circ}}{n_1 + n_2}.$$

因此, 电势必须按电子数加权。

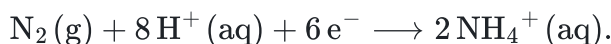
(a) 酸性环境, pH = 0

所给酸性条件下的半反应中, 主要存在形式为胍鎓离子 N_2H_5^+ 和铵离子 NH_4^+ 。在强酸性溶液中, 它们倾向于以质子化形式存在。

半反应为



相加得



因此,

$$E_{\text{overall}}^\circ = \frac{4(-0.23) + 2(+1.28)}{6} = \boxed{+0.273 \text{ V}}.$$

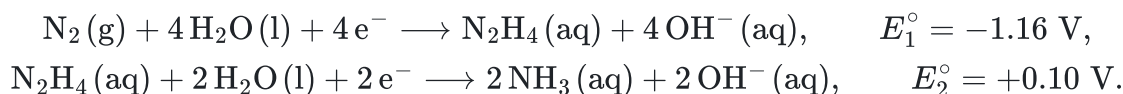
按以下内容准确填写图示:

- 左侧方框: 氮气, N_2 , 已印出。
- 中间方框: N_2H_5^+ 。
- 右侧方框: NH_4^+ 。
- 第一个水平箭头: -0.23 V 。
- 第二个水平箭头: $+1.28 \text{ V}$ 。
- 下方从左侧方框直接连至右侧方框的箭头: $+0.273 \text{ V}$ 。

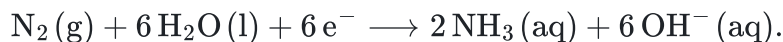
(b) 碱性环境, $\text{pH} = 14$

在强碱性条件下, 相应的主要存在形式为中性的胍 N_2H_4 和氨 NH_3 。

半反应为



相加得



因此,

$$E_{\text{overall}}^\circ = \frac{4(-1.16) + 2(+0.10)}{6} = \boxed{-0.740 \text{ V}}.$$

按以下内容填写图示:

- 左侧方框: 氮气, N_2 , 已印出。
- 中间方框: N_2H_4 。
- 右侧方框: NH_3 。
- 第一个水平箭头: -1.16 V 。
- 第二个水平箭头: $+0.10 \text{ V}$ 。
- 下方的跨接箭头: -0.740 V 。

3.8 — 胍的分解和平衡常数

对于由氧化和还原半反应组合而成的反应,

$$E_{\text{cell}}^\circ = E_{\text{cathode,red}}^\circ - E_{\text{anode,red}}^\circ.$$

将

$$\Delta_{\text{r}}G^\circ = -nFE_{\text{cell}}^\circ$$

与

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

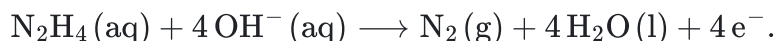
联立, 得

$$\ln K = \frac{nFE_{\text{cell}}^\circ}{RT}.$$

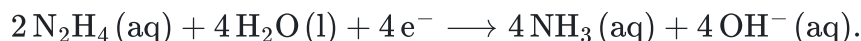
n 的值以及由此得到的 K 均对应于按所写形式配平的反应。

(i) 分解生成氨和氮气

将氮气还原为肼的半反应反向:



将肼还原为氨的半反应乘以二:



消去相同项后,



这是歧化反应: 肼中的一部分氮由 -2 氧化态被氧化为 0 , 其余部分则由 -2 被还原为 -3 。

对于上述以整数系数配平的反应, $n = 4$, 且

$$E_{\text{cell}}^\circ = 0.10 - (-1.16) = 1.26 \text{ V}.$$

在 298.15 K 时,

$$\ln K = \frac{4(96485.3)(1.26)}{(8.31446)(298.15)} = 196.166.$$

等价地,

$$\log_{10} K = 85.194,$$

所以

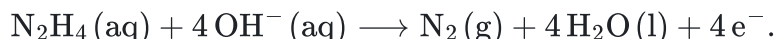
$$K \approx 1.6 \times 10^{85}.$$

对于理想气体, 其无量纲活度表达式为

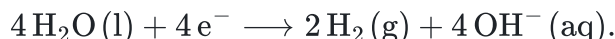
$$K = \frac{a_{\text{NH}_3}^4(p_{\text{N}_2}/p^\circ)}{a_{\text{N}_2\text{H}_4}^3}.$$

(ii) 分解生成氮气和氢气

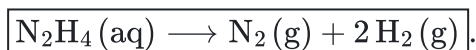
使用相同的肼氧化半反应:



将所给水还原为氢气的半反应乘以二:



总反应为



同样有 $n = 4$, 而

$$E_{\text{cell}}^\circ = -0.83 - (-1.16) = 0.33 \text{ V}.$$

因此,

$$\ln K = \frac{4(96485.3)(0.33)}{(8.31446)(298.15)} = 51.3767,$$
$$\log_{10} K = 22.3126,$$

并且

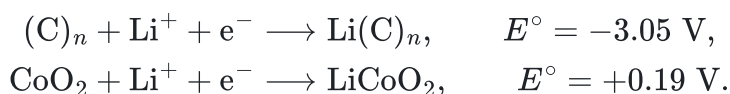
$$K \approx 2.1 \times 10^{22}.$$

相应的无量纲活度表达式为

$$K = \frac{(p_{\text{N}_2}/p^\circ)(p_{\text{H}_2}/p^\circ)^2}{a_{\text{N}_2\text{H}_4}}.$$

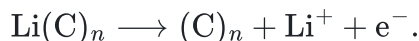
3.9 — 电池放电反应及钴的氧化态

所给还原电势为

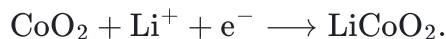


在自发放电过程中, 还原电势较高的半反应按还原方向进行。石墨电极的半反应则反向进行。

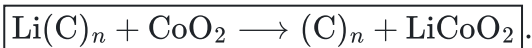
氧化:



还原:



相加并消去锂离子和电子, 得



对于 CoO_2 中的钴,

$$x + 2(-2) = 0 \implies x = +4.$$

对于 LiCoO_2 中的钴,

$$(+1) + x + 2(-2) = 0 \implies x = +3.$$

因此, 放电过程中钴从钴(IV)被还原为钴(III)。

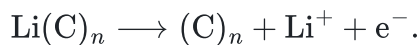
3.10 — 电极的判定

氧化发生在阳极, 还原发生在阴极。

对于 $\text{Li}(\text{C})_n$ 电极, 勾选:

- 阳极;
- 因为锂原子在此被氧化。

这些选择依据题目中的形式化表示:



对于 LiCoO_2 电极, 勾选:

- 阴极;
- 因为钴离子在此被还原。

当锂嵌入钴氧化物电极时，钴的氧化态从 +4 变为 +3。电子通过外电路从嵌锂石墨电极流向钴氧化物电极。

3.11 — 比容量和能量密度

标准放电电动势为

$$E^{\circ} = E_{\text{cathode,red}}^{\circ} - E_{\text{anode,red}}^{\circ} = 0.19 - (-3.05) = \boxed{3.24 \text{ V}}.$$

转移一摩尔电子所对应的活性物质包含各一摩尔的 C_6 、 CoO_2 和锂原子：

$$\begin{aligned} M_{\text{active}} &= 6(12.011) + 58.933 + 2(15.999) + 6.94 \\ &= 169.937 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

锂的质量仅计入一次，两个电极的活性物质均计入其中。

一摩尔电子携带的电荷量为 F 。由于

$$1 \text{ mAh} = 3.6 \text{ C},$$

理论可逆比容量为

$$\begin{aligned} q_{\text{sp}} &= \frac{F}{M_{\text{active}}} \frac{1 \text{ mAh}}{3.6 \text{ C}} \\ &= \frac{96485.3}{3.6(169.937)} \\ &= \boxed{157.7 \text{ mAh g}^{-1}}. \end{aligned}$$

在数值上，这也等于 157.7 Ah kg^{-1} 。因此，可逆比能量为

$$\begin{aligned} w_{\text{sp}} &= E^{\circ} q_{\text{sp}} \\ &= (3.24 \text{ V})(157.7 \text{ Ah kg}^{-1}) \\ &= 511.0 \text{ Wh kg}^{-1} \\ &= \boxed{0.511 \text{ kWh kg}^{-1}}. \end{aligned}$$

解答已与官方解答核对。

题目 4：放射性铜的柱色谱分离

用于正电子发射断层成像的 ^{64}Cu 通过用氚核轰击锌靶制备（下文将轰击后的靶称为活化靶）。

4.1 写出用氚核轰击 ^{64}Zn 原子核生成 ^{64}Cu 的配平反应方程式。标明所有粒子相应的原子序数和质量数。忽略电荷。

将活化靶溶于浓盐酸 ($\text{HCl}(\text{aq})$)，得到含有 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 离子及其各自氯配合物的混合物。

4.2 计算带负电荷的铜物种相对于锌靶活化所制得的铜总量的摩尔分数。假设 $[\text{Cl}^{-}] = 4 \text{ mol dm}^{-3}$ 。累积配合常数 β 见表 1。

开始计算前，在右上方的方框中填写电荷：

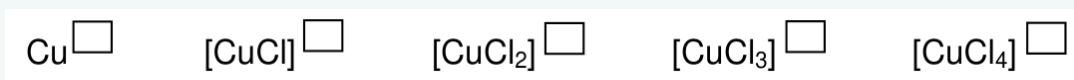


表 1. Cu 物种的累积配合常数 β （式中省略了电荷）。

$$\beta_i = \frac{[\text{CuCl}_i]}{[\text{Cu}] \times [\text{Cl}]^i}$$

[CuCl _i] 中的 <i>i</i>	1	2	3	4
β_i	2.36	1,49	0.690	0.055

用阴离子交换树脂分离含有 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 离子及其各自氯配合物的混合物。将 OH^- 型干树脂分散在水中，并将悬浮液转移至色谱柱中。为了使所有交换位点均被 Cl^- 离子占据（即得到 Cl^- 型树脂），先用盐酸洗涤树脂，再用去离子水洗去所有未结合的 Cl^- 离子。

4.3 用盐酸洗涤前，所有物质最初均处于实验室温度。用盐酸洗涤过程中，色谱柱的温度是否发生变化？

- ☐ 否。
- ☐ 是，温度降低。
- ☐ 是，温度升高。

将含有 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 离子及其各自氯配合物的混合物转移至装填树脂的色谱柱中。以盐酸溶液为洗脱液。

利用以下简单的经验公式，可以计算决定铜物种和锌物种在柱上平均洗脱特性的各个量。

保留体积 V_R （该化合物有 50% 从柱中洗脱时所需的流动相体积）可按下式计算：

$$V_R = D_g \times m_{\text{resin,dry,OH form}} + V_0$$

4.4 利用平均质量分配系数 D_g ($D_g(\text{Cu 物种}) = 17.4 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, $D_g(\text{Zn 物种}) = 78.5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$)，计算铜物种和锌物种的保留体积 V_R ，以 cm^3 为单位。 OH^- 型干树脂的质量为 $m_{\text{resin,dry,OH form}} = 3.72 \text{ g}$ ，色谱柱的空隙体积为 $V_0 = 4.93 \text{ cm}^3$ 。

（若无法求得答案，请在后续计算中使用 $V_R(\text{Cu 物种}) = 49.9 \text{ cm}^3$ 和 $V_R(\text{Zn 物种}) = 324 \text{ cm}^3$ 。）

根据这一简单的经验公式，若满足下式，则可认为两组物种 **A** 和 **B** 已完全分离：

$$V_{0.001}(\mathbf{A}) - V_{0.999}(\mathbf{B}) > 10V_c$$

其中 $V_{0.001}$ 为 **A** 有 0.1% 从柱中洗脱时所需的流动相体积， $V_{0.999}$ 为 **B** 有 99.9% 从柱中洗脱时所需的流动相体积。

$$V_{0.001}(\mathbf{A}) = V_R(\mathbf{A}) \times \left(1 - 6.91\sqrt{d_p/L_c}\right)$$

$$V_{0.001}(\mathbf{B}) = V_R(\mathbf{B}) \times \left(1 - 6.91\sqrt{d_p/L_c}\right)$$

$$V_{0.999}(\mathbf{B}) = 2V_R(\mathbf{B}) - V_{0.001}(\mathbf{B})$$

4.5 通过计算判断铜物种是否与锌物种完全分离。溶胀树脂填充的柱体积为 $V_c = 10.21 \text{ cm}^3$ ，树脂颗粒直径为 $d_p = 0.125 \text{ mm}$ ，柱中处于溶胀状态的湿树脂高度为 $L_c = 13.0 \text{ cm}$ 。

4.6 计算本题所用干树脂的理论总离子交换质量容量 $Q_{m,\text{theor}}$ ，以 mmol g^{-1} 为单位。假设只有四烷基铵基团参与树脂的离子交换，且不存在其他含氮基团。干树脂中氮的质量分数为 4.83%。

（若无法求得答案，请在后续计算中使用 $Q_{m,\text{theor}} = 4.83 \text{ mmol g}^{-1}$ 。）

实际上，并非所有四烷基铵基团都参与离子交换。为测定总离子交换体积容量 Q_v ，将装有由 3.72 g 干树脂转化而成的 Cl^- 型树脂的色谱柱用过硫酸钠溶液洗涤。将流出液收集于 500 cm^3 容量瓶中，然后加水至刻度。移取 100 cm^3 试样，用 0.1027 mol dm^{-3} 硝酸银溶液进行电位滴定。达到等当点时，硝酸银溶液的用量为 22.20 cm^3 。溶胀树脂填充的柱体积 V_c 为 10.21 cm^3 。

4.7 计算溶胀树脂的 Q_v ，以每 cm^3 溶胀树脂中活性四烷基铵基团的毫摩尔数表示。

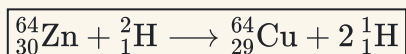
(若无法求得答案，请在后续计算中使用 $Q_v = 1.00 \text{ mmol cm}^{-3}$ 。)

4.8 计算实际参与离子交换的四烷基铵基团的摩尔分数 (x)。

题目译自官方英文原文。

答案

- 4.1



放出两个质子。

- 4.2 从左到右在方框中填入 2+, +, 0, −, 2−。带负电荷的铜物种的摩尔分数为

$$x_- = 0.629 \quad (62.9\%).$$

- 4.3 选择“是，温度升高。”

- 4.4

$$V_R(\text{Cu}) = 69.7 \text{ cm}^3, \quad V_R(\text{Zn}) = 297 \text{ cm}^3.$$

- 4.5 是，根据给定判据，分离完全：

$$V_{0.001}(\text{Zn}) - V_{0.999}(\text{Cu}) = 148.7 \text{ cm}^3 > 102.1 \text{ cm}^3.$$

- 4.6

$$Q_{\text{m,theor}} = 3.45 \text{ mmol g}^{-1}.$$

- 4.7

$$Q_v = 1.117 \text{ mmol cm}^{-3}.$$

- 4.8

$$x = 0.889 \quad (88.9\%).$$

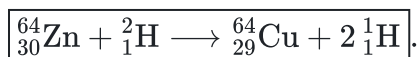
解答

4.1

质量数 A 和原子序数 Z 均须守恒。反应物的总质量数和总原子序数为

$$A_{\text{total}} = 64 + 2 = 66, \quad Z_{\text{total}} = 30 + 1 = 31.$$

因此，生成 ${}_{29}^{64}\text{Cu}$ 后，其余粒子的总质量数必须为 2，总原子序数必须为 2。这些粒子是两个质子：



物种	名称	原子序数 Z	质量数 A
${}^{64}_{30}\text{Zn}$	锌-64 原子核	30	64
${}^2_1\text{H}$	氘核	1	2
${}^{64}_{29}\text{Cu}$	铜-64 原子核	29	64
${}^1_1\text{H}$	质子	1	1

同位素原子的 SMILES 分别为锌-64 [[64Zn]] 和铜-64 [[64Cu]]; 氘核和质子可分别表示为 [[2H+]] 和 [[1H+]]。这些金属的 SMILES 将同位素表示为原子; 它们既不表示裸原子核, 也不编码该核反应。

4.2

铜的氧化态保持为 +2。每个氯配体贡献 -1 的电荷, 因此含有 i 个氯配体的配合物的电荷为 $2 - i$ 。

因此, 从左到右各方框应填入

$$\boxed{2+, \quad +, \quad 0, \quad -, \quad 2-}.$$

各物种及其相对浓度如下:

物种	名称	SMILES	相对于 $[\text{Cu}^{2+}]$ 的浓度
Cu^{2+}	铜(II)离子	[<chem>Cu+2</chem>]	1
$[\text{CuCl}]^+$	一氯合铜(II)离子	[<chem>Cu+2</chem>]<-[<chem>Cl-</chem>]	$2.36(4) = 9.44$
$[\text{CuCl}_2]$	二氯合铜(II)	[<chem>Cu+2</chem>](<-[<chem>Cl-</chem>])<-[<chem>Cl-</chem>]	$1.49(4)^2 = 23.84$
$[\text{CuCl}_3]^-$	三氯合铜(II)酸根离子	[<chem>Cu+2</chem>](<-[<chem>Cl-</chem>])(<-[<chem>Cl-</chem>])<-[<chem>Cl-</chem>]	$0.690(4)^3 = 44.16$
$[\text{CuCl}_4]^{2-}$	四氯合铜(II)酸根离子	[<chem>Cu+2</chem>](<-[<chem>Cl-</chem>])(<-[<chem>Cl-</chem>])(<-[<chem>Cl-</chem>])<-[<chem>Cl-</chem>]	$0.055(4)^4 = 14.08$

此处氯离子为 Cl^- , 其 SMILES 为 [Cl-]. 这些扩展 SMILES 中的箭头表示由配体指向金属的配位键。与题目中一样, 省略了溶剂配体; 这些表示式并未确定配位几何构型。混合物中另一种未配合的金属离子为锌(II)离子 Zn^{2+} , 其 SMILES 为 [Zn+2].

由于给定的常数为累积配合常数,

$$c_{\text{Cu, total}} = [\text{Cu}^{2+}] \left(1 + \sum_{i=1}^4 \beta_i [\text{Cl}^-]^i \right).$$

每种物种均含有一个铜原子。因此, 所求摩尔分数等于两种阴离子配合物的浓度之和除以铜的总浓度:

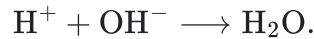
$$\begin{aligned}
 x_- &= \frac{[[\text{CuCl}_3]^-] + [[\text{CuCl}_4]^{2-}]}{c_{\text{Cu, total}}} \\
 &= \frac{0.690(4)^3 + 0.055(4)^4}{1 + 2.36(4) + 1.49(4)^2 + 0.690(4)^3 + 0.055(4)^4} \\
 &= \frac{44.16 + 14.08}{1 + 9.44 + 23.84 + 44.16 + 14.08} \\
 &= \frac{58.24}{92.52} = 0.6294855.
 \end{aligned}$$

因此,

$$x_- = 0.629 \approx 62.9\%.$$

4.3

树脂转化为氯型的过程中，氯离子成为交换位点上的反离子。盐酸中的氢离子将氢氧根反离子中和：



该中和反应放热，因此柱温升高。

相关物种为氢离子 $[\text{H}^+]$ 、氢氧根离子 $[\text{OH}^-]$ 和水 O 。盐酸水溶液用其解离后的离子表示，即 $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{Cl}^-]$ 。

选择“是，温度升高。”

4.4

对铜物种和锌物种分别应用所给关系式：

$$V_R = D_g m_{\text{resin,dry,OH form}} + V_0.$$

对于铜，

$$\begin{aligned} V_R(\text{Cu}) &= (17.4 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1})(3.72 \text{ g}) + 4.93 \text{ cm}^3 \\ &= 69.658 \text{ cm}^3 \\ &\approx \boxed{69.7 \text{ cm}^3}. \end{aligned}$$

对于锌，

$$\begin{aligned} V_R(\text{Zn}) &= (78.5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1})(3.72 \text{ g}) + 4.93 \text{ cm}^3 \\ &= 296.95 \text{ cm}^3 \\ &\approx \boxed{297 \text{ cm}^3}. \end{aligned}$$

因此，铜先洗脱，锌后洗脱。

4.5

必须将后洗脱的物种指定为 **A**，因此

$$\mathbf{A} = \text{锌物种}, \quad \mathbf{B} = \text{铜物种}.$$

首先，将颗粒直径和柱高换算为相同单位：

$$d_p = 0.125 \text{ mm} = 0.0125 \text{ cm}, \quad L_c = 13.0 \text{ cm}.$$

定义无量纲因子

$$f = 6.91 \sqrt{\frac{d_p}{L_c}} = 6.91 \sqrt{\frac{0.0125}{13.0}} = 0.214270.$$

使用 4.4 中未舍入的保留体积，

$$\begin{aligned} V_{0.001}(\text{Zn}) &= 296.95(1 - 0.214270) \text{ cm}^3 \\ &= 233.3225 \text{ cm}^3, \end{aligned}$$

以及

$$\begin{aligned} V_{0.001}(\text{Cu}) &= 69.658(1 - 0.214270) \text{ cm}^3 \\ &= 54.7324 \text{ cm}^3. \end{aligned}$$

因此，

$$\begin{aligned}
 V_{0.999}(\text{Cu}) &= 2V_{\text{R}}(\text{Cu}) - V_{0.001}(\text{Cu}) \\
 &= 2(69.658) - 54.7324 \\
 &= 84.5836 \text{ cm}^3.
 \end{aligned}$$

分离间隔为

$$V_{0.001}(\text{Zn}) - V_{0.999}(\text{Cu}) = 233.3225 - 84.5836 = 148.7389 \text{ cm}^3.$$

要求的最小值为

$$10V_{\text{c}} = 10(10.21) = 102.1 \text{ cm}^3.$$

由于

$$\boxed{148.7 \text{ cm}^3 > 102.1 \text{ cm}^3},$$

根据所给经验判据, 分离完全。

4.6

四烷基铵交换位点 R_4N^+ 含有一个氮原子, 并带有一个正电荷。其通用结构 SMILES 为 $[*][\text{N}^+]([*])([*])([*])$, 其中每个通配符表示一个未具体指定的烷基取代基; 这些取代基包括与树脂相连的基团。题目未给出聚合物的确切结构。

由于所有氮均属于这些基团, 一摩尔氮对应一摩尔理论交换位点。

采用氮的标准摩尔质量 $M(\text{N}) = 14.01 \text{ g mol}^{-1}$,

$$\begin{aligned}
 Q_{\text{m,theor}} &= \frac{w_{\text{N}}}{M(\text{N})} \\
 &= \frac{0.0483}{14.01 \text{ g mol}^{-1}} \\
 &= 0.00344754 \text{ mol g}^{-1} \\
 &= \boxed{3.45 \text{ mmol g}^{-1}}.
 \end{aligned}$$

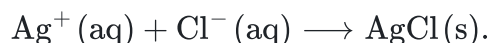
这是每个四烷基铵基团均参与离子交换时的容量。

4.7

过量硫酸根离子将可交换的氯离子反离子置换出来。每个活性四烷基铵基团最初结合一个氯离子, 因此

$$n_{\text{active groups}} = n_{\text{displaced chloride}}.$$

通过与银(I)离子发生沉淀反应来测定氯离子:



化学计量比为 1 : 1。

相关物种为硫酸根离子 $[\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$ 、银(I)离子 $[\text{Ag}^+]$ 和氯化银 $[\text{Ag}^+].[\text{Cl}^-]$ 。所用试剂为硫酸钠 $[\text{Na}^+].[\text{Na}^+].[\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$ 和硝酸银 $[\text{Ag}^+].[\text{O}-][\text{N}^+](=\text{O})[\text{O}-]$ 。这些以点分隔的 SMILES 表示各离子组分; 氯化银形成延展的固体晶格。

移取的 100 cm^3 试样中氯离子的物质的量为

$$\begin{aligned}
 n_{\text{aliquot}}(\text{Cl}^-) &= c(\text{AgNO}_3)V_{\text{eq}} \\
 &= (0.1027 \text{ mol dm}^{-3})(22.20 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) \\
 &= 2.27994 \times 10^{-3} \text{ mol} \\
 &= 2.27994 \text{ mmol}.
 \end{aligned}$$

全部 500 cm^3 溶液中所含的量为上述数值的五倍：

$$n_{\text{active groups}} = \frac{500}{100}(2.27994) = 11.3997 \text{ mmol}.$$

因此，每单位溶胀树脂体积的容量为

$$\begin{aligned} Q_v &= \frac{n_{\text{active groups}}}{V_c} \\ &= \frac{11.3997 \text{ mmol}}{10.21 \text{ cm}^3} \\ &= \boxed{1.117 \text{ mmol cm}^{-3}}. \end{aligned}$$

4.8

原始 3.72 g 干树脂中四烷基铵基团的总物质的量为

$$\begin{aligned} n_{\text{total groups}} &= m_{\text{resin}} Q_{\text{m,theor}} \\ &= (3.72 \text{ g})(3.447537 \text{ mmol g}^{-1}) \\ &= 12.82484 \text{ mmol}. \end{aligned}$$

因此，活性基团的分数为

$$\begin{aligned} x &= \frac{n_{\text{active groups}}}{n_{\text{total groups}}} \\ &= \frac{Q_v V_c}{Q_{\text{m,theor}} m_{\text{resin}}} \\ &= \frac{11.3997}{12.82484} \\ &= 0.8888766. \end{aligned}$$

所以，

$$\boxed{x = 0.889, \quad \text{即 } 88.9\%}.$$

解答已与官方解答核对。

题目 5：波希米亚石榴石

本版本题目未印出 5.4 中提及的十二面体分裂图和 5.13 中定义 x, y 的化学式。

题目 5

波希米亚石榴石

波希米亚石榴石（镁铝榴石）是捷克著名的血红色半宝石。天然石榴石的化学组成可用通用化学计量式 $A_3B_2(\text{SiO}_4)_3$ 表示，其中 A^{II} 是二价阳离子， B^{III} 是三价阳离子。石榴石具有立方晶胞，每个晶胞含有 8 个化学式单位。其结构包含 3 种多面体： A^{II} 阳离子占据十二面体位置（周围有八个 O 原子）， B^{III} 阳离子占据八面体位置（周围有六个 O 原子），而 Si^{IV} 周围有四个 O 原子，排列成四面体。

最常见的石榴石矿物是铁铝榴石，化学式为 $\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ 。其晶胞参数为 $a = 11.50 \text{ \AA}$ 。

5.1 计算铁铝榴石的理论密度。

波希米亚石榴石的组成为 $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ 。纯化合物无色，天然石榴石的颜色来自发色团——取代基质阳离子的过渡金属阳离子。波希米亚石榴石的红色来自八面体位点上的微量 Cr^{III} 离子和十二面体位点上的微量 Fe^{II} 离子。

5.2 绘制 $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{O}_6]^{\text{oct}}$ 的 d 轨道分裂图，并填入电子。

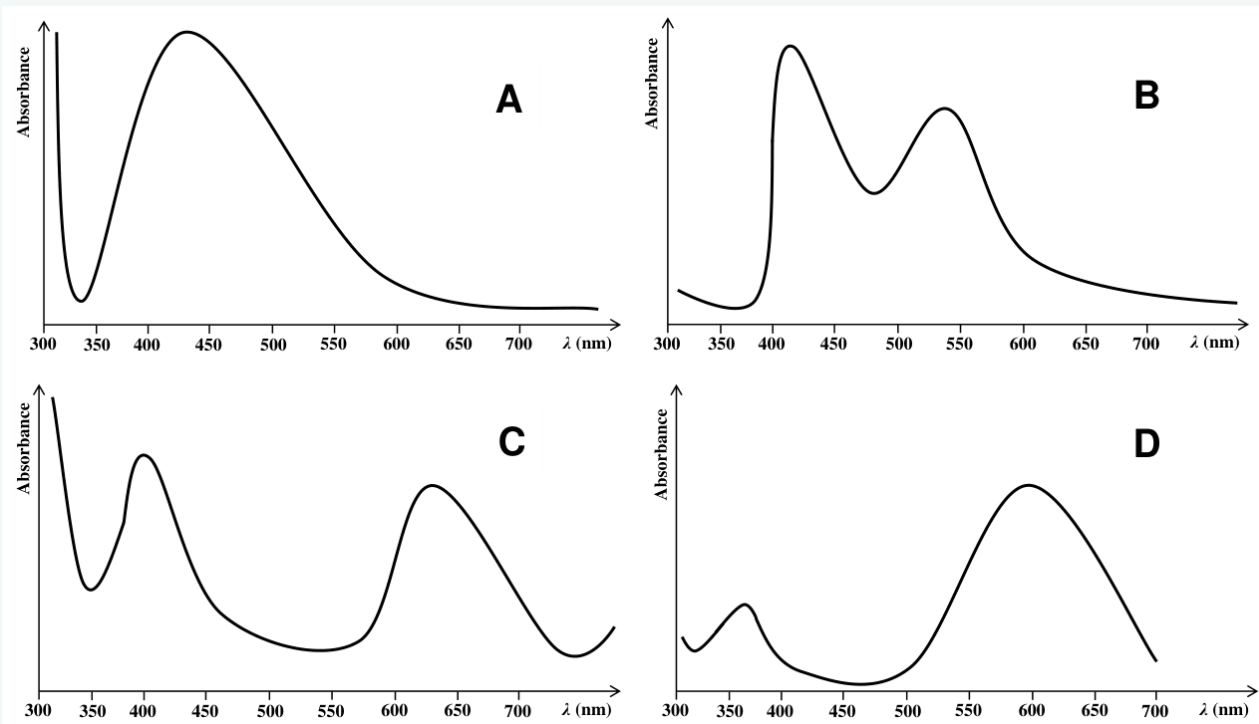
5.3 指出哪些第一过渡系元素的三价阳离子 M^{III} 位于八面体位置时，在低自旋排布下呈抗磁性，而在高自旋排布下呈顺磁性。

5.4 下图表示十二面体晶体场中的 d 轨道分裂。为 $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_8]^{\text{dod}}$ 发色团的两种可能排布分别填入电子。

5.5 对这两种排布，分别推导配对能 (P) 与能量 E_1 、 E_2 和 E_3 之间大小关系的不等式（例如 $P < E_1 + E_2 + E_3$ ）。

5.6 假设 $P > E_3$ ，指出哪些第一过渡系元素的二价阳离子 M^{II} 位于十二面体位置时，在低自旋排布下呈抗磁性，而在高自旋排布下呈顺磁性。

下图给出了四种有色矿物的简化吸收光谱——血红色的波希米亚石榴石、绿色的钙铬榴石、蓝色的蓝宝石和黄橙色的黄水晶。



5.7 将光谱与矿物相匹配。

5.8 如果用蓝绿色单色光照射，波希米亚石榴石看起来会是什么颜色？

- ☐ 红色 ☐ 蓝色 ☐ 黄橙色 ☐ 黑色
☐ 黄色 ☐ 蓝绿色 ☐ 紫色 ☐ 白色

钙铁榴石是另一种石榴石矿物，其化学组成为 $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$ 。通过双重阳离子取代——八面体位置上的 Fe^{III} 被 Ti^{IV} 取代，四面体位置上的 Si^{IV} 被 Fe^{III} 取代——可形成黑色的钛榴石。其化学组成可表示为 $\text{Ca}_3[\text{Fe}, \text{Ti}]_2^{\text{oct}}([\text{Si}, \text{Fe}]^{\text{tet}}\text{O}_4)_3$ 。

5.9 已知某钛榴石样品中八面体位置上的 Fe^{III} 离子有 5% 被 Ti^{IV} 取代，计算其中必须被 Fe^{III} 取代的 Si^{IV} 离子的百分比。

该矿物的颜色由两种发色团产生： $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_6]^{\text{oct}}$ 和 $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_4]^{\text{tet}}$ 。两种发色团的中心离子具有相同数目的未成对电子。

5.10 绘制这两种发色团的 d 轨道分裂图，并填入电子。

四面体场引起的分裂小于八面体场引起的分裂 ($\Delta_{\text{tet}} = \frac{4}{9}\Delta_{\text{oct}}$)。对于 Fe^{III} 离子，令人意外的是，八面体发色团的第一次 d-d 跃迁的能量（尽管该跃迁很弱）为 $11\,000\text{ cm}^{-1}$ ，小于四面体发色团的 $22\,000\text{ cm}^{-1}$ 。

5.11 计算配对能 (P) 以及分裂能 Δ_{oct} 和 Δ_{tet} 的大小。假设两种发色团中的配对能相同。

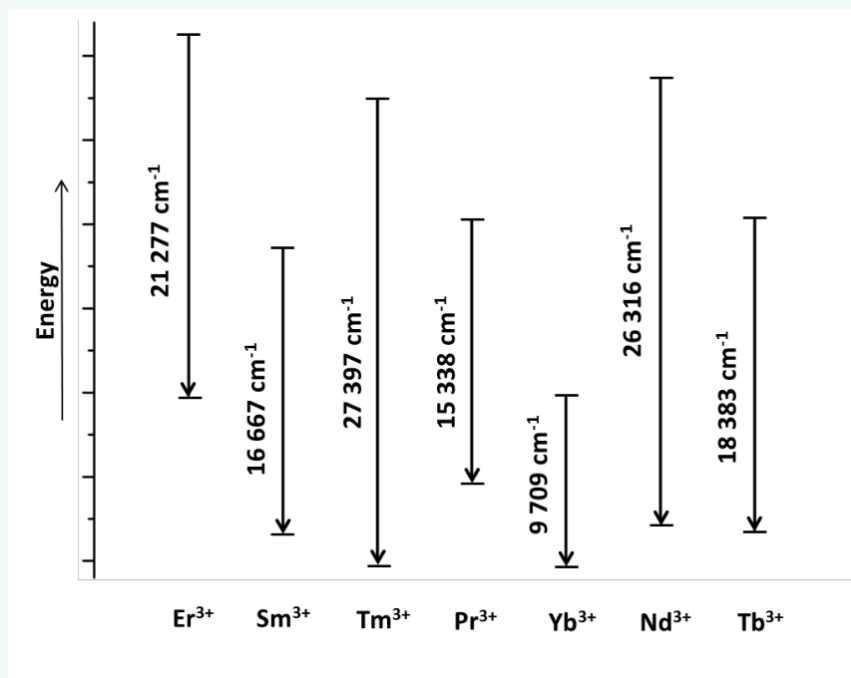
用于光电子学的合成石榴石 YAG（钇铝石榴石）的组成为 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 。其结构由石榴石的一般结构 $\text{A}_3\text{B}_2(\text{SiO}_4)_3$ 衍生而来，即将 Y^{III} 和 Al^{III} 离子置于 A、B 和 Si 位置。

5.12 根据你对离子半径相对大小的了解，确定各位置由哪种阳离子占据。

5.13 用于 LED 技术时，YAG 中掺杂了 Ce^{III} 。确定钇原子有 5% 被铈取代的 YAG 化学式中 x 和 y 的值。（如果未能求出结果，请使用 $x = 2.25$ 和 $y = 0.75$ 。）

5.14 将 Y_2O_3 、 Al_2O_3 和 CeO_2 的混合物在 H_2 气氛中退火，可制得掺杂 Ce^{III} 的 YAG。使用 5.13 中的化学式，写出该反应的配平方程式，化学计量系数须为最小整数。

在 YAG 结构中掺杂稀土离子，可以产生发射波长覆盖紫外至中红外区域的激光。下图给出了若干稀土离子的简化 f-f 能级跃迁。



5.15 哪种阳离子具有与蓝光发射对应的跃迁？

- ☐ Er^{3+} ☐ Sm^{3+} ☐ Tm^{3+} ☐ Pr^{3+}
☐ Yb^{3+} ☐ Nd^{3+} ☐ Tb^{3+}

5.16 计算这种光的发射波长。

5.17 据传说，诺亚在航行期间曾用一根镶有石榴石的手杖照明。假设仅考虑光致发光效应，确定当这颗宝石为血红色的波希米亚石榴石时，他的手杖所发出的激光的颜色。

- ☐ 红色 ☐ 蓝色 ☐ 黄橙色 ☐ 黑色
☐ 黄色 ☐ 蓝绿色 ☐ 紫色 ☐ 白色

答案

对于 5.4–5.6, 采用通常的十二面体能级顺序

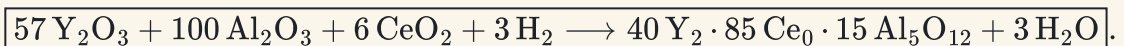
$$\varepsilon_a < \varepsilon_b < \varepsilon_c = \varepsilon_d < \varepsilon_e,$$

相邻能级间隔从低到高依次为 g_L, g_M, g_H 。由于缺少原图, 无法确认它们与 E_1, E_2, E_3 的对应关系。

- 5.1: $\rho = 4.348 \text{ g cm}^{-3}$ 。
- 5.2: 铬(III)离子, Cr^{3+} , $[\text{Cr}+3]$: d^3 , 电子组态为 $t_{2g}^3 e_g^0$, 有三个未成对电子。
- 5.3: 钴, 其钴(III)离子, Co^{3+} , $[\text{Co}+3]$: 低自旋为 t_{2g}^6 , 高自旋为 $t_{2g}^4 e_g^2$ 。
- 5.4: 铁(II)离子, Fe^{2+} , $[\text{Fe}+2]$, 为 d^6 。较低自旋: $a^2 b^2 c^1 d^1 e^0$, 有两个未成对电子。高自旋: $a^2 b^1 c^1 d^1 e^1$, 有四个未成对电子。
- 5.5: 当 $P < g_M + g_H$ 时为较低自旋; 当 $P > g_M + g_H$ 时为高自旋。如果 E_1, E_2, E_3 从低到高排列, 临界值为 $E_2 + E_3$; 如果从高到低排列, 则为 $E_1 + E_2$ 。
- 5.6: 可能具有抗磁性较低自旋排布的离子为钛(II)离子 $[\text{Ti}+2]$ 、铬(II)离子 $[\text{Cr}+2]$ 和镍(II)离子 $[\text{Ni}+2]$, 分别要求 $P < g_L$ 、 $P < g_M$ 和 $P < g_H$ 。条件 $P > E_3$ 排除了与该能级间隔对应的离子。若 E_1, E_2, E_3 从低到高排列, 答案为钛和铬; 若从高到低编号, 答案为铬和镍。
- 5.7: A: 黄水晶; B: 波希米亚石榴石; C: 钙铬榴石; D: 蓝宝石。
- 5.8: 在题目预设的吸收模型下, 为 黑色。
- 5.9: 硅(IV)位点的 3.33%。
- 5.10: 铁(III)离子, Fe^{3+} , $[\text{Fe}+3]$, 在两种位点上均为高自旋 d^5 : 八面体为 $t_{2g}^3 e_g^2$, 四面体为 $e^2 t_2^3$ 。两者均有五个未成对电子。
- 5.11: 以光谱学单位表示,

$$\frac{P}{hc} = 30\,800 \text{ cm}^{-1}, \quad \frac{\Delta_{\text{oct}}}{hc} = 19\,800 \text{ cm}^{-1}, \quad \frac{\Delta_{\text{tet}}}{hc} = 8\,800 \text{ cm}^{-1}.$$

- 5.12: 钇(III)离子 $[\text{Y}+3]$ 占据八配位的 A 位点。铝(III)离子 $[\text{Al}+3]$ 同时占据六配位的 B 位点和四配位的 Si 位点。
- 5.13: 将化学式取为 $\text{Y}_x \text{Ce}_y \text{Al}_5 \text{O}_{12}$, 则 $x = 2.85, y = 0.15$ 。取代离子为铈(III)离子 $[\text{Ce}+3]$ 。
- 5.14:



分子形式的反应物和产物分别为氢气 $[\text{H}][\text{H}]$ 和水 O 。

- 5.15: Er^{3+} , 铒(III)离子, $[\text{Er}+3]$ 。
- 5.16: $\lambda = 470.0 \text{ nm}$ 。
- 5.17: 蓝绿色, 这里将发射光视为对应于石榴石吸收光时的同一电子跃迁。

解答

石榴石和金属氧化物是具有延展晶格的晶体固体，因此分子 SMILES 无法描述其结构。上述原子离子 SMILES 标识了相关离子，但并未编码其配位几何构型或共用的氧晶格。氧位点在形式上为氧化物离子， O^{2-} ，[O-2]。

5.1 — 铁铝榴石的密度

使用标准原子质量，

$$\begin{aligned} M(\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3) &= 3M(\text{Fe}) + 2M(\text{Al}) + 3M(\text{Si}) + 12M(\text{O}) \\ &= 497.74 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

每个晶胞含有八个化学式单位，因此

$$m_{\text{cell}} = \frac{8M}{N_A}.$$

晶胞体积为

$$V_{\text{cell}} = a^3 = (11.50 \times 10^{-8} \text{ cm})^3 = 1.520875 \times 10^{-21} \text{ cm}^3.$$

因此，

$$\rho = \frac{8(497.74 \text{ g mol}^{-1})}{(6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})(1.520875 \times 10^{-21} \text{ cm}^3)} = \boxed{4.348 \text{ g cm}^{-3}}.$$

5.2 — 八面体铬(III)离子

铬(III)离子有三个 d 电子。在八面体场中，三个 t_{2g} 轨道的能量低于两个 e_g 轨道。根据洪特规则，每个低能轨道各填入一个电子。

所需图示应包含：

能级	轨道	电子填充
高能级 e_g	$d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$	均为空轨道
低能级 t_{2g}	d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}	$\uparrow, \uparrow, \uparrow$

因此，

$$\boxed{t_{2g}^3 e_g^0}, \quad S = \frac{3}{2}.$$

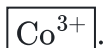
六个相邻氧原子位于三条相互垂直的配位轴上。中心离子的 SMILES 并不表示这种几何构型。

5.3 — 具有抗磁性低自旋态的八面体三价离子

所需电子组态为 d^6 ：

- 低自旋：六个电子全部占据 t_{2g} ，形成三对电子。
- 高自旋： $t_{2g}^4 e_g^2$ ，有四个未成对电子。

对于第一过渡系的三价离子， d^6 对应钴(III)离子：



d^0 离子在任一种排布下均呈抗磁性，因此不满足题意。

5.4 — 十二面体铁(II)离子

铁(II)离子有六个 d 电子。

由于缺少答题纸上的图，按能量顺序描述通常的十二面体能级图：最低的单重能级 a 、第二个单重能级 b 、一对简并能级 c, d ，以及最高的单重能级 e 。

所需的填充方式为：

能级，从最高开始	较低自旋排布	高自旋排布
e	空轨道	$\uparrow$
c, d	$\uparrow, \uparrow$	$\uparrow, \uparrow$
b	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$
a	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$

因此，

$$\begin{aligned} \text{较低自旋: } a^2b^2c^1d^1, \quad S = 1, \\ \text{高自旋: } a^2b^1c^1d^1e^1, \quad S = 2. \end{aligned}$$

两者均呈顺磁性。若将两个电子配对填入简并的 c, d 轨道中的一个，只会增加配对能，而不会降低其轨道能量，因此这种排布不利。

5.5 — 配对能不等式

定义

$$g_L = \varepsilon_b - \varepsilon_a, \quad g_M = \varepsilon_c - \varepsilon_b, \quad g_H = \varepsilon_e - \varepsilon_c.$$

每个双占据轨道计入一份配对能代价 P ，得到

$$U_{LS} = 2\varepsilon_a + 2\varepsilon_b + 2\varepsilon_c + 2P$$

和

$$U_{HS} = 2\varepsilon_a + \varepsilon_b + 2\varepsilon_c + \varepsilon_e + P.$$

两者之差为

$$U_{HS} - U_{LS} = \varepsilon_e - \varepsilon_b - P = g_M + g_H - P.$$

因此，

$\begin{aligned} P < g_M + g_H & : \text{较低自旋排布,} \\ P > g_M + g_H & : \text{高自旋排布.} \end{aligned}$

取等号时，在此模型中两种排布的能量相同。

因此，这一临界值的物理意义是最高轨道与次低轨道之间的能量差。用缺失图中的符号表示如下：

能级间隔标记，从低到高	较低自旋条件	高自旋条件
E_1, E_2, E_3	$P < E_2 + E_3$	$P > E_2 + E_3$
E_3, E_2, E_1	$P < E_1 + E_2$	$P > E_1 + E_2$

5.6 — 十二面体场中的抗磁性二价离子

具有奇数个电子的离子不可能呈抗磁性。对于偶数个电子，可能形成的低能级闭壳层排布为：

离子	d 电子数	抗磁性填充方式	该填充方式的条件
钛(II)离子, Ti^{2+}	d^2	a^2	$P < g_L$

离子	d 电子数	抗磁性填充方式	该填充方式的条件
铬(II)离子, Cr^{2+}	d^4	a^2b^2	$P < g_M$
镍(II)离子, Ni^{2+}	d^8	$a^2b^2c^2d^2$	$P < g_H$

每种离子均具有顺磁性的高自旋排布。如 5.4 所述, d^6 离子在较低自旋排布下仍呈顺磁性; d^{10} 离子则始终呈抗磁性。

题给条件 $P > E_3$ 排除了任何要求 $P < E_3$ 的闭壳层排布:

- 如果 $E_3 = g_H$, 答案为**钛和铬**。
- 如果 $E_3 = g_L$, 答案为**铬和镍**。
- 如果 $E_3 = g_M$, 答案为**钛和镍**。

要在不假定标记方式的情况下确定题目所指的情形, 需要原图。

5.7 — 吸收光谱的归属

观察到的颜色来自吸收相对较弱的可见光波段。

光谱	矿物	原因
A	黄水晶	紫光至蓝光区域的强吸收使剩余光主要呈黄橙色。
B	波希米亚石榴石	对蓝光和绿光吸收强, 而对红光的吸收弱得多, 因此外观呈红色。
C	钙铬榴石	紫光/蓝光和红光区域的吸收使绿光区域形成透射窗口。
D	蓝宝石	黄光至橙光/红光区域附近的强吸收使蓝光相对较少被吸收。

5.8 — 蓝绿色单色光照射下的石榴石

蓝绿光位于石榴石光谱的强吸收区域。在题目预设的通常颜色模型下, 出射光很少, 且入射光中没有红光成分来产生通常的红色外观。

因此答案为

黑色

5.9 — 钛榴石中的耦合取代

用钛(IV)离子, Ti^{4+} , $[\text{Ti}+4]$, 取代铁(III)离子, Fe^{3+} , 每次取代使正电荷增加一个单位。

用铁(III)离子取代硅(IV)离子, Si^{4+} , $[\text{Si}+4]$, 则使正电荷减少一个单位。因此, 电中性要求这两种取代的数目相等。

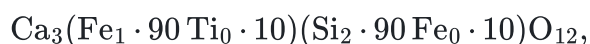
每个化学式单位有两个八面体铁位点和三个四面体硅位点。因此,

$$n(\text{八面体取代}) = 0.05 \times 2 = 0.10.$$

同样必须有 0.10 个四面体位点被取代, 得到

$$\frac{0.10}{3} \times 100\% = 3.33\%.$$

相应的位点组成可写为



其中第一个括号表示八面体位点, 第二个括号表示四面体位点。

5.10 — 八面体和四面体位点中的铁(III)离子

铁(III)离子为 d^5 。氧配体场较弱，尤其是在四面体配位中，因此形成高自旋排布。由此，两种发色团均有五个未成对电子，与题干一致。

对于八面体发色团，绘制如下：

能级	填充方式
高能级 e_g ，两个轨道	$\uparrow, \uparrow$
低能级 t_{2g} ，三个轨道	$\uparrow, \uparrow, \uparrow$

因此，

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

对于四面体发色团，能级顺序相反：两个 e 轨道较低，三个 t_2 轨道较高。

能级	填充方式
高能级 t_2 ，三个轨道	$\uparrow, \uparrow, \uparrow$
低能级 e ，两个轨道	$\uparrow, \uparrow$

因此，

$$e^2 t_2^3.$$

两者均有 $S = 5/2$ 。四面体图表示四个相邻氧原子位于四面体的顶点；八面体图表示六个相邻原子沿配位轴分布。

5.11 — 配对能与晶体场分裂能

在每种高自旋 d^5 基态中，每个轨道均含有一个电子。相关激发将一个电子从高能轨道转移到低能轨道，在那里它必须与另一个电子配对。

这使单电子轨道能量降低 Δ ，但需要付出配对能 P 。因此其净能量为

$$E_{\text{transition}} = P - \Delta.$$

对于八面体离子，电子组态变化为

$$t_{2g}^3 e_g^2 \longrightarrow t_{2g}^4 e_g^1.$$

对于四面体离子，

$$e^2 t_2^3 \longrightarrow e^3 t_2^2.$$

每种激发态组态均有三个未成对电子，而非五个。总自旋的变化解释了这些跃迁为何很弱。

定义以光谱学单位表示的能量

$$\tilde{P} = \frac{P}{hc}, \quad \tilde{\Delta} = \frac{\Delta}{hc}.$$

题给跃迁要求

$$\begin{aligned} \tilde{P} - \tilde{\Delta}_{\text{oct}} &= 11\,000 \text{ cm}^{-1}, \\ \tilde{P} - \tilde{\Delta}_{\text{tet}} &= 22\,000 \text{ cm}^{-1}, \end{aligned}$$

且

$$\tilde{\Delta}_{\text{tet}} = \frac{4}{9} \tilde{\Delta}_{\text{oct}}.$$

用第二个方程减去第一个方程,

$$\left(1 - \frac{4}{9}\right) \tilde{\Delta}_{\text{oct}} = 11\,000 \text{ cm}^{-1}.$$

因此,

$$\boxed{\tilde{\Delta}_{\text{oct}} = 19\,800 \text{ cm}^{-1}},$$

$$\boxed{\tilde{\Delta}_{\text{tet}} = 8\,800 \text{ cm}^{-1}},$$

以及

$$\boxed{\tilde{P} = 11\,000 + 19\,800 = 30\,800 \text{ cm}^{-1}}.$$

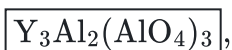
由于 P 大于两种分裂能, 所假定的高自旋基态是自洽的。

5.12 — YAG 中的阳离子位置

钇(III)离子的半径显著大于铝(III)离子。因此, 它占据较大的八配位十二面体 A 位点。

铝(III)离子同时占据六配位八面体 B 位点和通常由硅占据的四配位四面体位点。

位点分配为



等价于 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 。

5.13 — 百分之五的铈取代

将缺失的化学式理解为 $\text{Y}_x\text{Ce}_y\text{Al}_5\text{O}_{12}$, 每个化学式单位有三个钇类位点:

$$x + y = 3.$$

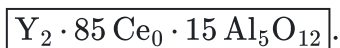
用铈(III)离子取代其中的 5%, 得到

$$y = 0.05(3) = 0.15, \quad x = 3 - 0.15 = 2.85.$$

因此,

$$\boxed{x = 2.85, \quad y = 0.15},$$

组成为

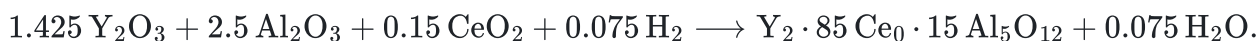


该取代为等价取代, 因此不需要产生用于电荷补偿的缺陷。

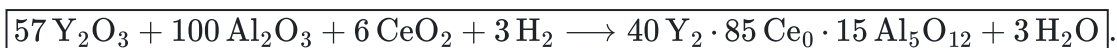
5.14 — 掺铈 YAG 的制备

反应物为氧化钇(III)、氧化铝、氧化铈(IV)和氢气。铈从 CeO_2 中的 +4 价还原为石榴石中的 +3 价, 同时氢气生成水。

以一个化学式单位计, 配平方程式为



乘以 40, 得到



两侧均含有 114 个 Y、200 个 Al、6 个 Ce、483 个 O 和 6 个 H 原子。各系数没有公约数。特别地，氧化钇的系数是产物系数的 $57/40$ 倍，因此 40 是产物系数所允许的最小正整数。

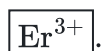
分子物种为氢气， H_2 ， $[\text{H}][\text{H}]$ ，以及水， H_2O ， O 。

5.15 — 发射蓝光的阳离子

波长约为 450–495 nm 的蓝光大致对应于

$$20\,200\text{--}22\,200\text{ cm}^{-1}.$$

图中 $21\,277\text{ cm}^{-1}$ 的跃迁位于此区间，属于



5.16 — 发射波长

波长与波数互为倒数：

$$\lambda = \frac{1}{\tilde{\nu}}.$$

因此，

$$\lambda = \frac{1}{21\,277\text{ cm}^{-1}} = 4.69991 \times 10^{-5}\text{ cm} = 469.991\text{ nm}.$$

所以，

$$\boxed{\lambda \approx 470.0\text{ nm}}.$$

5.17 — 光致发光的颜色

按照题目预期的解释，发射过程是引起吸收的电子跃迁的逆过程。

石榴石在白光照射下呈血红色，是因为它强烈吸收互补的蓝绿色成分。该吸收跃迁的逆过程会发射具有相应蓝绿光能量的光子。

因此，预期答案为

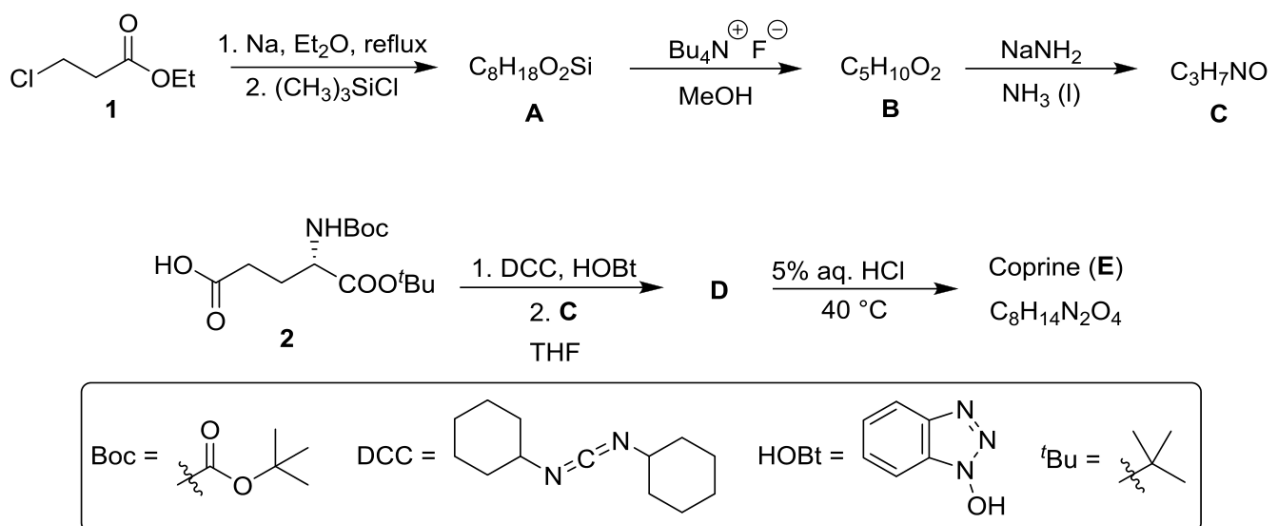
$\boxed{\text{蓝绿色}}.$

解答已与官方解答核对。

题目 6：我们去采蘑菇吧

采蘑菇是捷克和斯洛伐克的传统休闲活动之一。我们这里的蘑菇有些种类可以食用，有些不可食用，甚至有毒。

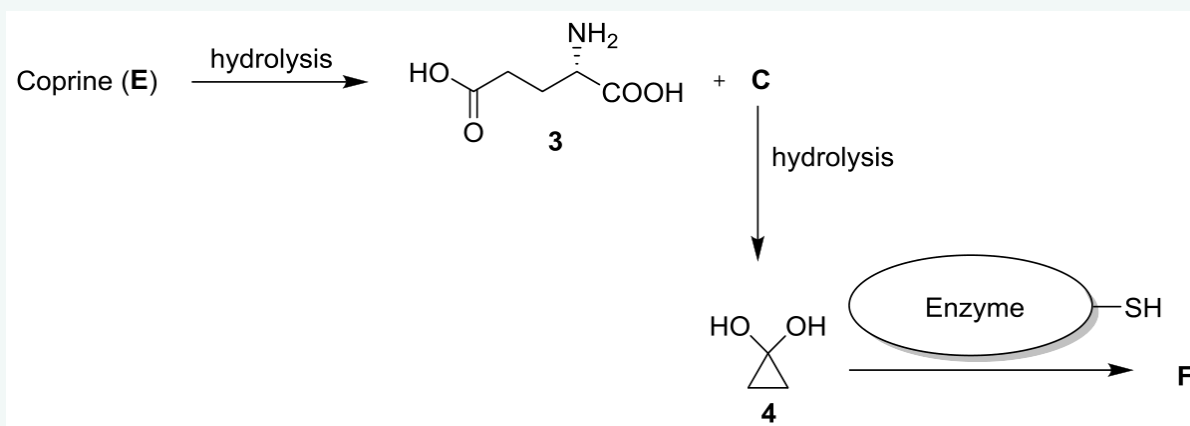
墨汁鬼伞 (*Coprinopsis atramentaria*) 被认为是一种可食用且味道鲜美的蘑菇。它含有一种称为鬼伞素 (E) 的天然化合物，该化合物可以由 3-氯丙酸乙酯 (1) 方便地合成。



6.1 画出化合物 A—E 的结构式，必要时标明立体化学。

提示：生成化合物 A 的第一步反应经过一种有机金属化合物，该化合物随后发生环化。

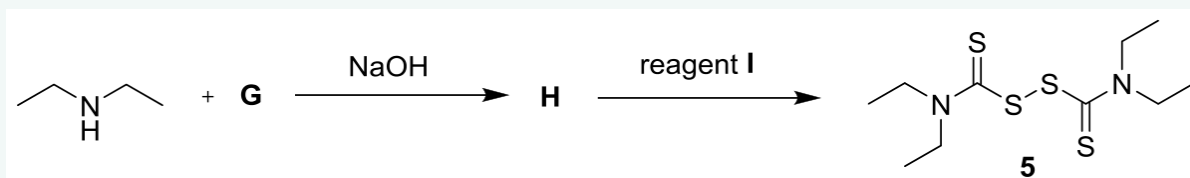
在人体内，鬼伞素水解生成L-谷氨酸（3）以及化合物 C 和 4，后两者会引起鬼伞素的不良副作用。它们会抑制参与酒精代谢的乙醛脱氢酶。当该酶受到抑制时，醇脱氢酶作用生成的乙醛在体内积累，引起强烈的宿醉症状（即所谓的安塔布斯效应）。该酶的活性位点含有一个半胱氨酸的 SH 基团，化合物 C 或 4 均可封闭该基团。



酶 = 乙醛脱氢酶

6.2 使用上方表示乙醛脱氢酶的示意图，画出该酶被化合物 4 抑制后的结构 F。

安塔布斯效应得名于安塔布斯（5），这是用于治疗酒精依赖的最知名药物。该药物可以按以下路线合成。



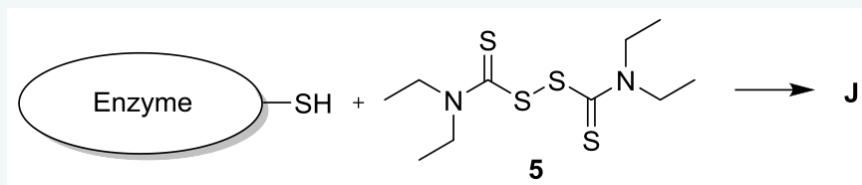
6.3 画出化合物 G 和 H 的结构式。

提示：化合物 H 含有五个碳原子。

6.4 从下列试剂中勾选所有可用作 I 的试剂。

☐ 间氯过氧苯甲酸 (mCPBA)	☐ 稀 H_2O_2
☐ $\text{Zn} / \text{CH}_3\text{COOH}$	☐ NaBH_4
☐ I_2	☐ 热浓 H_2SO_4
☐ $\text{K}_2\text{CO}_3, \text{H}_2\text{O}$	☐ AlCl_3

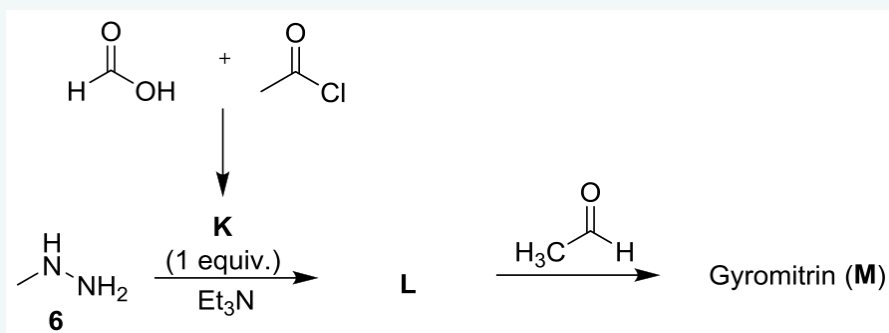
安塔布斯抑制乙醛脱氢酶的方式与化合物 **C** 和 **4** 的作用相似。



酶 = 乙醛脱氢酶

6.5 使用上方表示乙醛脱氢酶的示意图，画出该酶被安塔布斯 (**5**) 抑制后的结构 **J**。提示：结构中应有三个硫原子。

鹿花菌 (*Gyromitra esculenta*) 是另一种有趣的蘑菇。尽管过去认为它可以食用 (*esculentus* 在拉丁语中意为可食用的)，但已有明确证据表明，这种蘑菇因含有鹿花菌素 (**M**) 而有毒。这种天然化合物可以由 *N*-甲基胍 (**6**) 制备：



6.6 画出化合物 **K** – **M** 的结构式。

在人体内，鹿花菌素 (**M**) 水解生成具有强烈肝毒性的 *N*-甲基胍 (**6**)。鹿花菌素 (**M**) 一进入人体胃部的酸性环境便发生水解，其酰胺基团和亚胺基团均被水解。

下面我们重点考察鹿花菌素分子中酰胺部分的水解。相关 C–N 键伸缩振动模式的振动波数为 1293.0 cm^{-1} ，同位素取代不会显著改变势能面的形状。

6.7 假设相关的氮原子和碳原子同时发生同位素取代，即 ^{14}N 被 ^{15}N 同位素取代， ^{12}C 被 ^{13}C 同位素取代，计算在人体温度 37°C 下，该水解反应在假设条件下可能达到的最大动力学同位素效应。仅考虑零点振动能对速率常数的影响。假设所有同位素的摩尔质量均为整数。所有步骤均取五位有效数字。

6.8 进行这些同位素取代后，水解速率没有显著差异。下列哪一步最有可能是决速步骤？

- ☐ 水对质子化酰胺部分的亲核进攻
- ☐ C–N 键断裂
- ☐ 鹿花菌素分子的质子化

题目译自官方英文原文。

答案

在酶加合物的 SMILES 中, * 表示与活性位点半胱氨酸硫原子相连的酶的其余部分。

• 6.1

化合物	名称或结构说明	SMILES
A	1-乙氧基-1-(三甲基硅氧基)环丙烷	<chem>CCOC1(O[Si](C)(C)C)CC1</chem>
B	1-乙氧基环丙烷-1-醇	<chem>CCOC1(O)CC1</chem>
C	1-氨基环丙烷-1-醇	<chem>NC1(O)CC1</chem>
D	N^α -Boc保护的鬼伞素 α -叔丁酯; 氨基酸手性中心为 S 构型	<chem>CC(C)(C)OC(=O)N[C@@H](CCC(=O)NC1(O)CC1)C(=O)OC(C)(C)C</chem>
E	鬼伞素, N^5 -(1-羟基环丙基)-L-谷氨酰胺; 氨基酸手性中心为 S 构型	<chem>N[C@@H](CCC(=O)NC1(O)CC1)C(=O)O</chem>

- 6.2 F 是与酶结合的环丙酮半硫缩酮, *SC1(O)CC1。同一个环丙烷碳原子上连有 OH 和 S-Enzyme。
- 6.3 G 是二硫化碳, S=C=S。H 是 N,N -二乙基二硫代氨基甲酸钠, CCN(CC)C(=S)[S-].[Na+]。
- 6.4 选择:
 - 间氯过氧苯甲酸, O=C(OO)c1cccc(Cl)c1;
 - 稀过氧化氢, OO;
 - 碘, I I。

不要选择热浓硫酸: 它会促进二硫代氨基甲酸盐分解。

- 6.5 J 是酶与二乙基二硫代氨基甲酸基团形成的混合二硫化物, *SSC(=S)N(CC)CC。画出 Enzyme-S-S-C(=S)-N(Et)₂。
- 6.6

化合物	名称或结构说明	SMILES
K	乙酸甲酸酐, 即乙酸与甲酸形成的混合酸酐	<chem>CC(=O)OC=O</chem>
L	N -氨基- N -甲基甲酰胺	<chem>CN(N)C=O</chem>
M	鹿花菌素, 即乙醛的 N -甲基- N -甲酰基胺	<chem>CC=NN(C)C=O</chem>

所给反应路线未指定该胺的 E/Z 几何构型。

• 6.7

$$\left(\frac{k_{\text{light}}}{k_{\text{heavy}}} \right)_{\text{max}} \approx 1.12$$

中间结果按五位有效数字舍入时得到 1.1165; 保留保护位数时得到 1.1166。

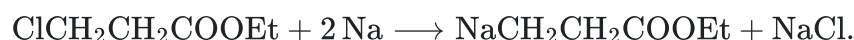
• 6.8 选择水对质子化酰胺部分的亲核进攻。

解答

以下各方程中，Et 表示乙基，Enz 表示与活性位点硫原子相连的酶残基。水解和脱保护的配平方程均采用中性有机结构；酸性溶液中的质子化不会改变所确定的原子连接关系。

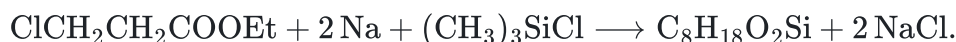
6.1 — 鬼伞素的合成

A 的形成。起始原料 **1** 是 3-氯丙酸乙酯，CCOC(=O)CCCl。钠使其生成有机钠衍生物：



中间体 3-钠代丙酸乙酯的离子形式 SMILES 为 CCOC(=O)[C-](CH2-)[Na+]。其末端碳负离子对酯羰基发生分子内进攻。羰基的 π 电子移向氧，生成一个三元环，即 1-乙氧基环丙烷-1-醇钠，CCOC1([O-])CC1.[Na+]。

氯三甲基硅烷，C[Si](C)(C)Cl，在氧原子处捕获该醇盐，得到 **A**。配平的总反应为



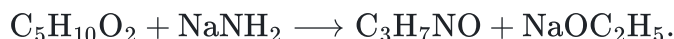
氯化钠为 [Na+].[Cl-]。**A** 的结构含有所需的八个碳原子：环上三个、乙氧基中两个，以及与硅相连的三个。

B 的形成。氟离子，[F-]，进攻硅并脱去三甲基硅基保护基。甲醇，CO，为释放出的氧提供质子。配平的净离子反应可表示为



含硅产物是氟三甲基硅烷，C[Si](C)(C)F；甲氧基负离子为 C[O-]。因此，**B** 是环丙酮与乙醇形成的半缩酮，同一个环碳原子上连有 OH 和 OEt。

C 的形成。液氨 (N) 中的氨基钠 ([Na+].[NH2-]) 使乙氧基被氨基取代。形式上的配平总反应为



乙醇钠为 CC[O-].[Na+]。该转化可经过环丙酮 (O=C1CC1)，随后发生氮的加成和质子转移。因此，**C** 是相应的半缩醛胺，即 1-氨基环丙烷-1-醇。

D 的形成。化合物 **2** 是 *N*-Boc-L-谷氨酸 α -叔丁酯：

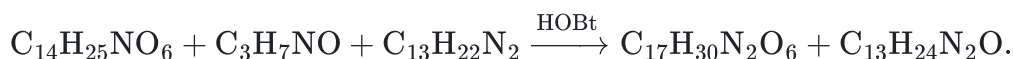


其侧链羧基是游离的，而 α -氨基和 α -羧基受到保护。因此，偶联使侧链羧基与 **C** 的氨基相连，得到 **D**。

二环己基碳二亚胺 (DCC)，C1CCCCC1N=C=NC1CCCCC1，转变为 1,3-二环己基脲，

O=C(NC1CCCCC1)NC1CCCCC1。HOBt，即 1-羟基苯并三唑，O=C1C=NC2=C(C=C1)N=CN2，辅助酰基活化；四氢呋喃，C1CCOC1，用作溶剂。

用分子式表示的配平偶联总反应为



反应物为 **2**、**C** 和 DCC；产物为 **D** 和二环己基脲。在形式上，DCC 接受了酰胺形成过程中释放的一分子水所含的原子。

E 的形成。氯化氢水溶液，Cl，脱去两个酸敏感保护基。Boc 基团释放出二氧化碳，O=C=O；叔丁基的脱除可用生成 2-甲基丙烯 (C=C(C)C) 来配平：

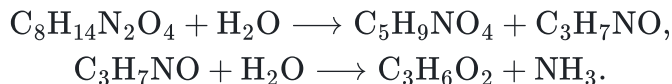


由此得到鬼伞素 **E**，其 α -氨基和 α -羧基均为游离状态。

氨基酸手性中心保留 **2** 中给定的 *S* 构型。这些步骤均不需要断开该手性中心上的键。被取代的环丙烷碳原子不是立体中心，因为沿环的两个方向所经过的路径相同。

6.2 — 化合物 **4** 的抑制作用

题述水解反应配平如下：



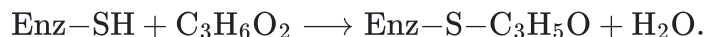
第一个方程的产物是 L-谷氨酸 **3**，N[C@@H](CCC(=O)O)C(=O)O，以及 **C**。第二个反应生成环丙烷-1,1-二醇 **4**，OC1(O)CC1，以及氨。水为 O。

化合物 **4** 是环丙酮的水合物：



用 *s 表示的酶巯基与环丙酮发生加成。硫与羰基碳形成一个键，羰基 π 键断开，电子移向氧，随后经质子转移得到半硫缩酮 **F**。

以水合物为起点的配平净反应为



这里的产物分子式表示 **F**，*SC1(O)CC1。按题目要求作图时，保留表示酶的椭圆，并通过硫将其连接到表示环丙烷的三角形的一个顶点。在同一顶点上连接一个 OH 基团。环丙烷环保持完整。

6.3 — **G** 和 **H** 的确定

二乙胺，CCNCC，已含有四个碳原子。二硫化碳 **G** 提供 **H** 所需的第五个碳原子。

胺进攻二硫化碳的亲电碳原子，氢氧化钠 ([Na+].[OH-]) 脱去与氮相连的质子：



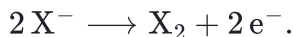
因此，**H** 是 *N,N*-二乙基二硫代氨基甲酸钠。其乙基中的四个碳原子加上一个硫羰基碳原子，符合含五个碳原子的提示。

6.4 — 合适的氧化剂

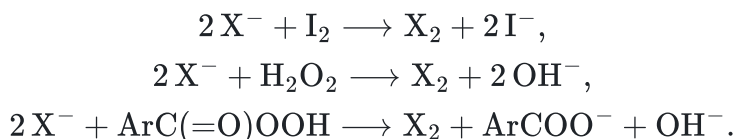
安塔布斯 **5** 即双硫仑，也称二硫化四乙基秋兰姆：



令 X^- 表示 *N,N*-二乙基二硫代氨基甲酸根阴离子，CCN(CC)C(=S)[S-]，令 X_2 表示双硫仑，其两个单元通过一个 S-S 键相连。所需的氧化半反应为



三种合适的试剂分别给出以下配平净离子方程：



最后一个方程中，Ar 为 3-氯苯基，因此氧化剂是 mCPBA。离子副产物为碘离子，[I-]；氢氧根离子，[OH-]；以及 3-氯苯甲酸根，O=C([O-])c1cccc(Cl)c1。

热浓硫酸不适用。硫酸， $\text{OS}(=\text{O})(=\text{O})\text{O}$ ，使二硫代氨基甲酸盐处于强酸性条件下。生成的 *N,N*-二乙基二硫代氨基甲酸， $\text{CCN}(\text{CC})\text{C}(=\text{S})\text{S}$ ，容易裂解为二乙胺和二硫化碳；加热会促进这种分解。将释放出的胺的质子化包括在内，可得



质子化的胺是二乙基铵离子， $\text{CC}[\text{NH}_2^+]\text{CC}$ 。因此，尽管硫酸具有氧化性，热浓硫酸仍不适合用作保持该底物结构并使其偶联的试剂。

其他未选试剂也不能完成所需的氧化：

试剂	名称与 SMILES	原因
Zn / CH_3COOH	锌 $[\text{Zn}]$ ；乙酸 $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$	还原体系
NaBH_4	硼氢化钠 $[\text{Na}^+].[\text{BH}_4^-]$	还原剂
$\text{K}_2\text{CO}_3, \text{H}_2\text{O}$	碳酸钾 $[\text{K}^+].[\text{K}^+].[\text{O}^-]\text{C}(=\text{O})[\text{O}^-]$ ；水 O	提供碱性条件，不能实现所需的氧化
AlCl_3	氯化铝 $\text{Cl}[\text{Al}](\text{Cl})\text{Cl}$	路易斯酸，并非所需的氧化剂

6.5 — 双硫仑的抑制作用

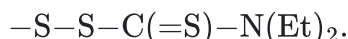
酶的半胱氨酸硫原子进攻双硫仑二硫键中的一个硫原子。该键断裂，释放出一个二乙基二硫代氨基甲酸根单元，并使酶形成混合二硫化物。

用中性形式表示的配平方程为



第二个产物是上文已确定的二硫代氨基甲酸。

对于 **J**，画出表示酶的椭圆，并在其后连接



其中的三个硫原子分别是原有的半胱氨酸硫原子、将其与硫羰基碳相连的硫原子，以及硫羰基中的硫原子。这与 $*\text{SSC}(=\text{S})\text{N}(\text{CC})\text{CC}$ 一致。

6.6 — 鹿花菌素的合成

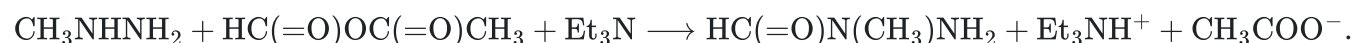
K 的形成。甲酸， $\text{O}=\text{CO}$ ，与乙酰氯 ($\text{CC}(=\text{O})\text{Cl}$) 反应，生成混合酸酐 **K**：



该混合酸酐提供活化的甲酰基。

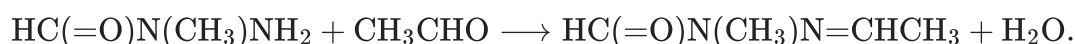
L 的形成。*N*-甲基胍 **6**， CNN ，在连有甲基的氮原子上发生甲酰化，得到 **L**。末端 NH_2 基团必须保留下来，以便随后与醛缩合。

三乙胺， $\text{CCN}(\text{CC})\text{CC}$ ，捕获所生成的酸。合并后的配平方程为



盐副产物为乙酸三乙基铵， $\text{CC}[\text{NH}^+](\text{CC})\text{CC}.\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$ 。

M 的形成。剩余的末端氨基与乙醛（系统名称亦为乙醛， $\text{CC}=\text{O}$ ）缩合，脱去水：



产物为鹿花菌素 **M**。它同时含有题述的甲酰胺基团和脞的 $\text{C}=\text{N}$ 基团。反应路线给出了其原子连接关系，但没有确定其 *E/Z* 构型。

两个基团均水解的配平总反应为



因此，产物为甲酸、*N*-甲基肼和乙醛。

6.7 假设条件下的最大动力学同位素效应

对于简谐键伸缩振动，

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f}{\mu}},$$

其中 f 是力常数， μ 是约化质量。势能面不变意味着同位素取代不会改变 f 。

约化质量为

$$\begin{aligned}\mu_{\text{light}} &= \frac{12 \times 14}{12 + 14} \text{ u} = 6.4615 \text{ u}, \\ \mu_{\text{heavy}} &= \frac{13 \times 15}{13 + 15} \text{ u} = 6.9643 \text{ u}.\end{aligned}$$

因此，

$$\frac{\tilde{\nu}_{\text{heavy}}}{\tilde{\nu}_{\text{light}}} = \sqrt{\frac{\mu_{\text{light}}}{\mu_{\text{heavy}}}} = 0.96323,$$

且

$$\tilde{\nu}_{\text{heavy}} = (1293.0)(0.96323) = 1245.5 \text{ cm}^{-1}.$$

该振动模式的摩尔零点能为

$$E_0 = \frac{1}{2} N_A h c \tilde{\nu}.$$

当相关的伸缩振动在过渡态中完全消失时，同位素效应达到**最大值**。此时，该振动模式随同位素而异的零点能之差，全部转化为活化能之差：

$$\Delta E_{\text{heavy}}^{\ddagger} - \Delta E_{\text{light}}^{\ddagger} = E_{0,\text{light}} - E_{0,\text{heavy}}.$$

采用保留五位有效数字的标准常数，

$$\begin{aligned}h &= 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J s}, \\ c &= 2.9979 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}, \\ N_A &= 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}, \\ R &= 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1},\end{aligned}$$

利用经过舍入的中间波数值，能量差为

$$\begin{aligned}\Delta E_0 &= \frac{1}{2} N_A h c (1293.0 - 1245.5) \text{ cm}^{-1} \\ &= 284.11 \text{ J mol}^{-1}.\end{aligned}$$

温度为

$$T = 37 + 273.15 = 310.15 \text{ K},$$

因此

$$RT = 2578.7 \text{ J mol}^{-1}.$$

由于只考虑零点能对速率常数的影响，

$$\begin{aligned}\left(\frac{k_{\text{light}}}{k_{\text{heavy}}}\right)_{\text{max}} &= \exp\left(\frac{\Delta E_0}{RT}\right) \\ &= \exp(0.11018) \\ &= \boxed{1.1165}.\end{aligned}$$

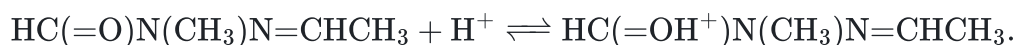
因此，在这一极限模型中，轻同位素分子的水解速率可约快12%。

若在整个计算过程中保留保护位数，则得到 $\Delta E_0 = 284.38 \text{ J mol}^{-1}$ ，以及保留五位有效数字的比值 1.1166。两者的差别完全源于中间结果的舍入。

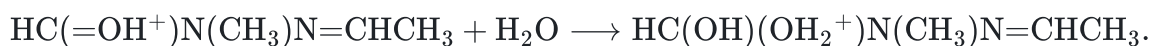
6.8 — 最有可能的决速步骤

最佳选择是水对质子化酰胺的亲核进攻。

羰基质子化通常是一个快速的预平衡。相关的质子化物种是在氧原子上质子化的鹿花菌素， $\text{CC}=\text{NN}(\text{C})\text{C}=[\text{OH}^+]$ ：



随后，水进攻活化的羰基碳原子：



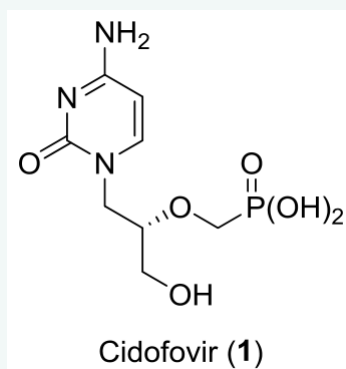
该加成反应的产物是质子化的四面体中间体， $\text{CC}=\text{NN}(\text{C})\text{C}(\text{O})[\text{OH}_2^+]$ 。

在此加成过程中，酰胺的 C—N 键保持完整。因此，较小的同位素效应与加成为决速步骤的情况一致。如果决速步骤中 C—N 键发生显著断裂，预计会产生更明显的一级同位素效应。因此，在给定选项中，水的加成最有可能是慢步骤。

解答已与官方解答核对。

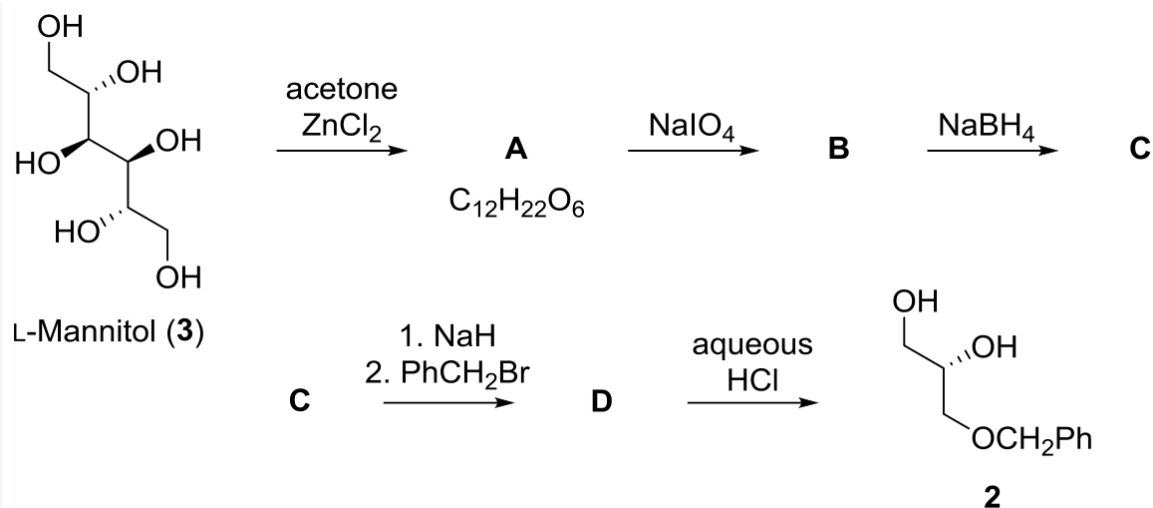
题目 7：西多福韦

西多福韦 (1) 最初由前捷克斯洛伐克的 Holy 教授课题组设计并制备，是一种具有抗病毒活性的核苷酸类似物。它用于治疗病毒感染，主要用于艾滋病患者。



西多福韦 (1)

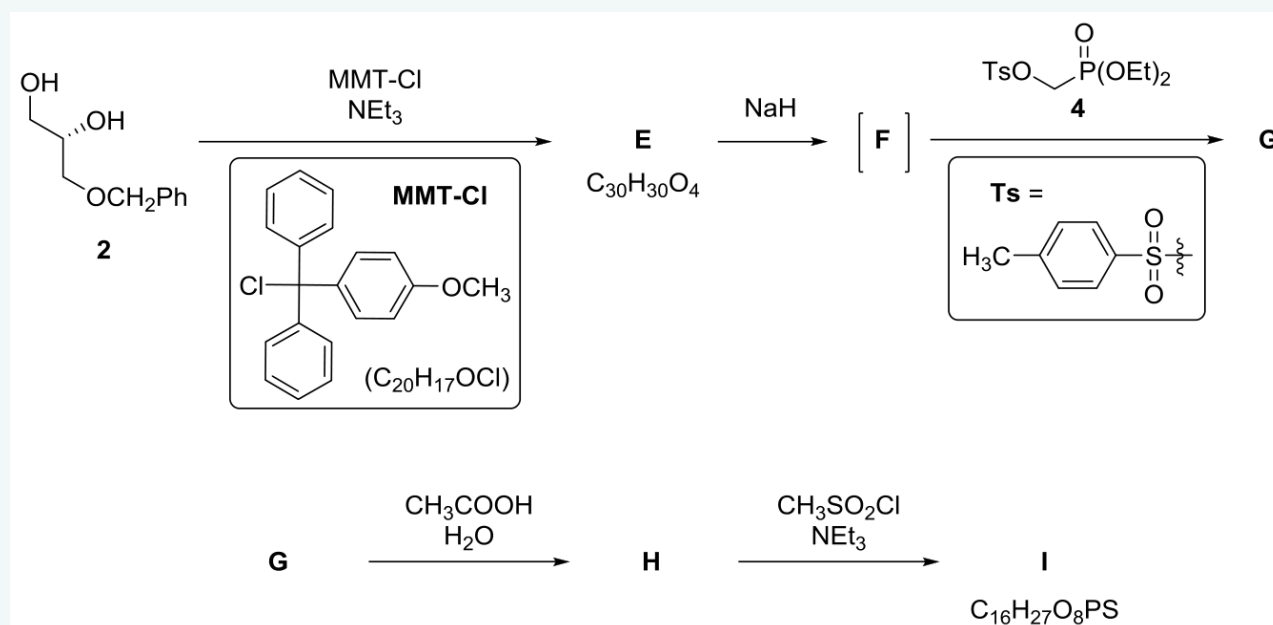
合成西多福韦的关键中间体是光学纯的二醇 2，它可以由 L-甘露醇 (3) 制备。



7.1 画出化合物 A–D 的结构，包括立体化学。一个 A 分子生成两个 B 分子。

7.2 画出化合物 3 的所有其他可用于相同反应序列、且仅生成同一产物 2 的立体异构体的结构式。

二醇 2 经进一步转化得到化合物 I。用于将化合物 F 转化为 G 的磷酸酯 4 的合成将在后面讨论。



7.3 画出化合物 E–I 的结构，包括立体化学。用缩写 MMT 表示 (4-甲氧基苯基) 二苯基甲基。

题目译自官方英文原文。

答案

- 7.1. 这四种化合物为：

化合物	名称	立体化学 SMILES
A	1,2:5,6-二-O-异丙叉基-L-甘露醇	<chem>CC1(C)OC[C@H]1([C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]2COC(C)(C)O2)O1</chem>
B	(4S)-2,2-二甲基-1,3-二氧戊环-4-甲醛	<chem>CC1(C)OC[C@H](C=O)O1</chem>

化合物	名称	立体化学 SMILES
C	[(4R)-2,2-二甲基-1,3-二氧戊环-4-基]甲醇, 或 (R)-甘油缩丙酮	<chem>CC1(C)OC[C@H](CO)O1</chem>
D	(4R)-4-[(苄氧基)甲基]-2,2-二甲基-1,3-二氧戊环	<chem>CC1(C)OC[C@H](COc2ccccc2)O1</chem>

- 7.2. 有两种不同的其他立体异构体:

名称	沿己六醇碳链的绝对构型	立体化学 SMILES
L-阿卓糖醇	(2 <i>S</i> , 3 <i>R</i> , 4 <i>S</i> , 5 <i>S</i>)	<chem>OC[C@H](O)[C@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>
L-艾杜糖醇	(2 <i>S</i> , 3 <i>R</i> , 4 <i>R</i> , 5 <i>S</i>)	<chem>OC[C@H](O)[C@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)CO</chem>

绘制它们的 Fischer 投影式时, 在竖直碳链的两端放置 CH₂OH。从 C2 到 C5, L-阿卓糖醇的羟基依次位于右-左-左-左, L-艾杜糖醇的羟基依次位于右-左-右-左。每个氢原子均置于相应羟基的对侧。

- 7.3. MMT 表示 (4-甲氧基苯基) 二苯基甲基。在 SMILES 中将其展开, 以保持字符串在化学上的有效性。

化合物	名称	立体化学 SMILES
E	(2R)-3-(苄氧基)-1-(MMT-氧基)丙-2-醇	<chem>COc1ccc(C(OC[C@H](O)COCc2ccccc2)(c2ccccc2)c2ccccc2)cc1</chem>
F	(2R)-3-(苄氧基)-1-(MMT-氧基)丙-2-醇钠	<chem>COc1ccc(C(OC[C@H]([O-])COCc2ccccc2)(c2ccccc2)c2ccccc2)cc1.[Na+]</chem>
G	[(2R)-3-(苄氧基)-1-(MMT-氧基)丙-2-基]氧甲基磷酸二乙酯	<chem>COc1ccc(C(OC[C@H](OCP(=O)(OCC)OCC)COCc2ccccc2)(c2ccccc2)c2ccccc2)cc1</chem>
H	[(2 <i>S</i>)-3-(苄氧基)-1-羟基丙-2-基]氧甲基磷酸二乙酯	<chem>OC[C@H](OCP(=O)(OCC)OCC)COCc1ccccc1</chem>
I	[(2R)-3-(苄氧基)-1-(甲磺酰氧基)丙-2-基]氧甲基磷酸二乙酯	<chem>CS(=O)(=O)OC[C@H](OCP(=O)(OCC)OCC)COCc1ccccc1</chem>

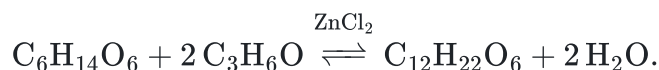
解答

7.1. A-D 的确定

将原始己六醇碳链编号为 C1-C6。L-甘露醇 (3) 是 (2*S*, 3*S*, 4*S*, 5*S*)-己烷-1,2,3,4,5,6-六醇, SMILES 为 OC[C@H](O)[C@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO。

A 的生成: 保护两端的二醇。

丙酮 CC(=O)C 与邻二醇形成环状缩酮。**A** 的分子式对应于引入两个丙酮分子并失去两个水分子:



为了保留可发生断裂的中央二醇, 并随后生成两个相同的三碳片段, 被保护的两对氧原子必须是 **O1/O2** 和 **O5/O6**。因此, **A** 含有两个五元丙酮缩酮环, 每个环中均有一个 O-C(CH₃)₂-O 桥。C3 和 C4 上的羟基保持游离。

没有任何立体中心碳原子发生取代或差向异构化。原有的空间构型得以保留。

B 的生成：高碘酸盐氧化断裂。

游离的 C3—C4 邻二醇形成高碘酸酯，随后 C3—C4 键发生氧化断裂。这两个碳原子各自转变为醛基碳原子：



两半片段具有相同的绝对构型，因此一个 **A** 分子生成两个 **B** 分子，即上表所列的 (**S**)-甘油醛缩丙酮。其原有的末端 CH_2OH 基团及相邻氧原子仍是丙酮缩酮环的组成部分。

C 的生成：醛的还原。

硼氢化钠将 **B** 的醛基取代基还原为 CH_2OH ，而丙酮缩酮保持完整。包含水相质子化及后处理过程的配平总反应式为



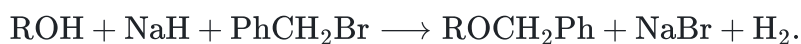
由此得到 **C**，即 (**R**)-甘油缩丙酮。没有形成新的立体中心：醛基碳原子转变为亚甲基碳原子。

构型描述符由 **B** 中的 *S* 变为 **C** 中的 *R*，是因为还原改变了两个碳取代基的 CIP 优先次序。这并不代表原有立体中心发生了构型反转。

D 的生成：游离羟基的苄基化。

氢化钠使 **C** 中唯一的游离羟基去质子化，释放氢气。生成的醇盐通过 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应，在苄基溴 BrCc1ccccc1 的苄位碳原子处进行进攻。

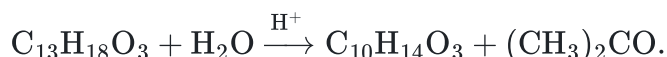
用 **R** 表示受保护的甘油残基，合并后的配平反应式为



因此，将 **C** 中环外的 CH_2OH 基团替换为 $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{Ph}$ ，即得到 **D**。其丙酮缩酮及立体化学排列保持不变。

水解 **D** 以验证产物 **2**。

盐酸水溶液使丙酮缩酮水解，恢复伯羟基和仲羟基：



苄醚保持不变。产物为 (**2S**)-3-(苄氧基)丙烷-1,2-二醇 (**2**)，SMILES 为 $\text{OC}[\text{C@H}](\text{O})\text{COCc1ccccc1}$ ，恰好是题目所示的立体异构体。

若要按题图的取向绘制，将 CH_2OH 支链放在立体中心上方， $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{Ph}$ 支链放在其下方；将中央碳原子与羟基之间的键画为指向纸面后方的虚楔线。

7.2. 其他可用作起始原料的立体异构体

在这一反应序列中，只有原始分子中 **C2** 和 **C5** 上的立体中心得以保留。高碘酸盐将 **C3** 和 **C4** 转化为醛基时，这两个碳原子上的立体中心被破坏。

因此，要使两半片段都只生成指定产物 **2**，**C2** 和 **C5** 必须均保持 L-甘露醇中的构型，即 *2S* 和 *5S*。**C3** 和 **C4** 的构型可以独立选择：

C2	C3	C4	C5	对应化合物
<i>S</i>	<i>S</i>	<i>S</i>	<i>S</i>	原始的 L-甘露醇
<i>S</i>	<i>R</i>	<i>S</i>	<i>S</i>	L-阿卓糖醇

C2	C3	C4	C5	对应化合物
<i>S</i>	<i>S</i>	<i>R</i>	<i>S</i>	从另一端编号的同一 L-阿卓糖醇
<i>S</i>	<i>R</i>	<i>R</i>	<i>S</i>	L-艾杜糖醇

中间两行中的两种混合构型描述的是**同一个分子**，因为两端基团相同，碳链可以从任一端开始编号。

因此，恰有**两种其他可用作起始原料的立体异构体**，即 L-阿卓糖醇和 L-艾杜糖醇。无论发生断裂的两个碳原子的构型如何，它们两端受丙酮缩酮保护的片段在断裂后均变为与 **B** 相同的分子。

7.3. E-I 的确定

在整个反应序列中，碳骨架及其立体中心的空间排列均保持不变。若按 **2** 所用的取向绘制各个中间体，应使上方的伯碳支链及下方受苄基保护的碳支链均位于纸面内，并使中央碳原子与氧原子之间的键指向纸面后方。

E 的生成：选择性保护伯羟基。

体积较大的 MMT 基团保护位阻较小的**伯羟基**。仲羟基保持游离。

MMT 氯化物是 (4-甲氧基苄基) 二苄基氯甲烷，SMILES 为 COc1ccc(C(c1)(c2ccccc2)c2ccccc2)cc1。三乙胺捕获所生成的氯化氢：



因此，**E** 的连接方式为



其立体化学如其 SMILES 所示。

分子式核对如下



与所给 **E** 的分子式一致。

F 的生成：仲醇盐的形成。

氯化钠脱去剩余仲羟基上的质子：



因此，**F** 是 **E** 的醇钠盐。其中央取代基为 O^- ，以 Na^+ 为反离子。离子形式的 SMILES 并未指定钠的具体配位、溶剂化或聚集状态。

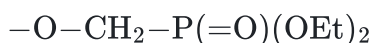
G 的生成：氧原子上的膦酰甲基化。

试剂 **4** 是 (对甲苯磺酰氧甲基) 膦酸二乙酯，SMILES 为 CCOP(=O)(COS(=O)(=O)c1ccc(C)cc1)OCC。

F 的醇盐氧原子进攻连接有对甲苯磺酸根离去基团的亚甲基碳原子：



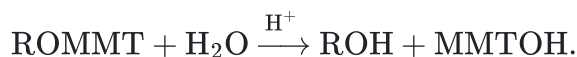
这一步引入中央取代基



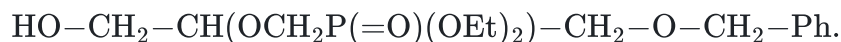
并得到 **G**。新键形成于醇盐氧原子与试剂的亚甲基碳原子之间。原有立体中心碳原子上的任何键均未发生取代。

H 的生成：脱除 MMT。

乙酸水溶液使酸敏感的 MMT 醚断裂，恢复伯醇：



苄醚和磷酸二乙酯基团保持完整。因此，H 的连接方式为

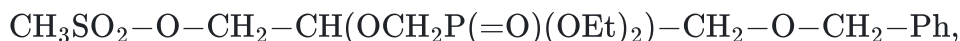


I 的生成：伯醇的甲磺酰化。

甲磺酰氯 $\text{CS}(=\text{O})(=\text{O})\text{Cl}$ 将 H 的伯羟基转化为相应的甲磺酸酯。三乙胺捕获氯化氢：

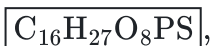


因此，产物的连接方式为



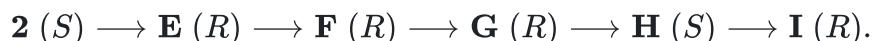
其立体化学如答案表中 I 所示。

从 H 的分子式 $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{P}$ 出发，将羟基氢替换为 SO_2CH_3 ，得到



与所给分子式相符。

沿此反应序列的绝对构型描述符为



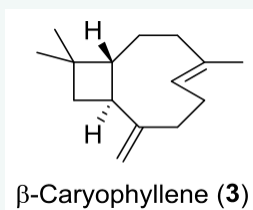
这些 R/S 标记的变化仅源于 CIP 优先次序的改变。保留下来的立体中心没有发生构型反转或构型丧失。

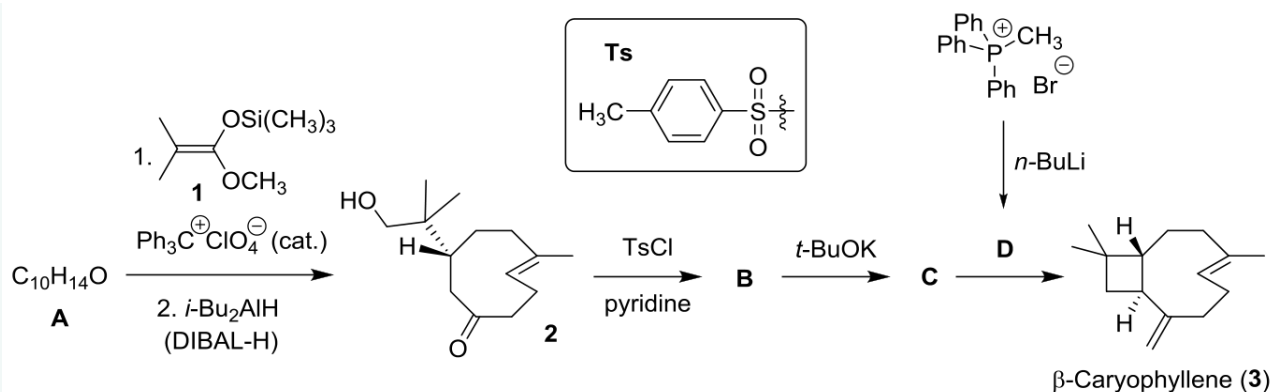
结果已与主办方公布的官方答案核对。

题目 8：石竹烯

β -石竹烯 (3) 是一种天然存在的倍半萜，存在于丁香树以及一些捷克和斯洛伐克的传统植物中，例如啤酒花和小叶椴。

β -石竹烯的合成从二烯酮 A 的单一对映异构体出发。A 与硅基烯酮缩醛 1 反应后，立即进行还原和水相后处理，得到酮 2。随后，该中间体与对甲苯磺酰氯反应，生成 B。该化合物在碱性条件下环化，得到 C。最后，C 与叶立德 D 反应，得到 β -石竹烯。

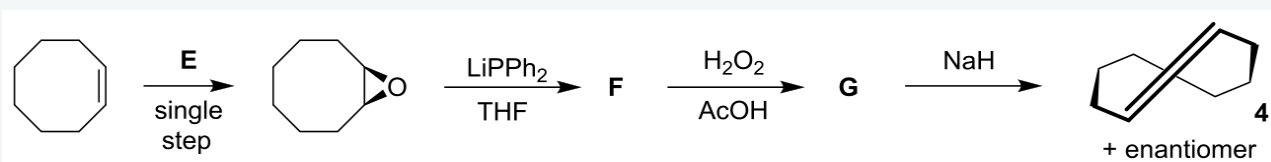




8.1 画出化合物 A–D 的结构，并标明正确的立体化学。

提示：在转化 $A \rightarrow 2$ 中，硅基烯酮缩醛作为亲核试剂。

由于环较大，化合物 2 和 3 尽管含有反式构型的双键，仍然是稳定的。反式环辛烯（4）是能够容纳反式双键的最小环。它可以按照下列路线制备：

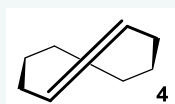


8.2 画出试剂 E 和中间体 F、G 的结构，并标明正确的立体化学。对于 F 和 G，在表示其立体化学结果的方框中打勾。

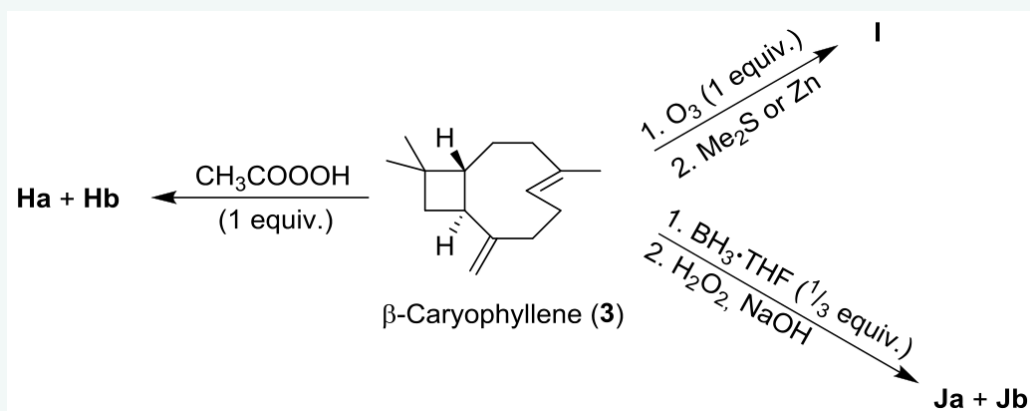
标出正确答案：

☐ 非手性， ☐ 单一对映异构体， ☐ 外消旋混合物， ☐ 非对映异构体混合物

8.3 画出环烯烃 4 的对映异构体的结构。

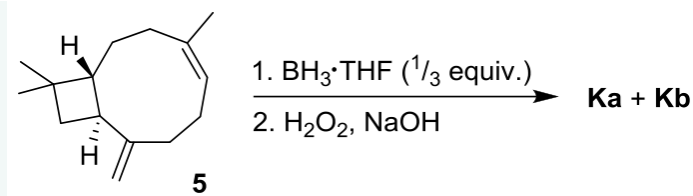


β -石竹烯中的两个双键表现出不同的反应活性：由于环张力，环内双键比另一个双键（环外双键）的反应活性更高。



8.4 画出化合物 Ha + Hb、I 和 Ja + Jb 的结构，并标明正确的立体化学。提示：Ha + Hb 和 Ja + Jb 各为一对非对映异构体。

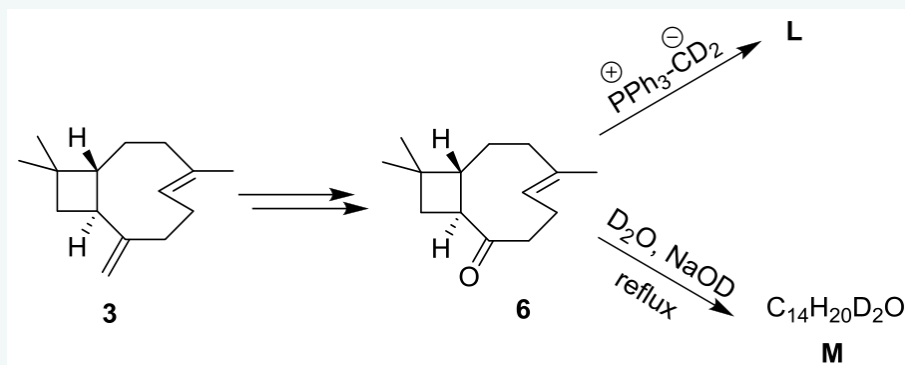
有趣的是，用异石竹烯（5）代替 β -石竹烯（3）时，两个双键的相对反应活性发生逆转。



8.5 画出化合物 **Ka** 和 **Kb** 的结构。

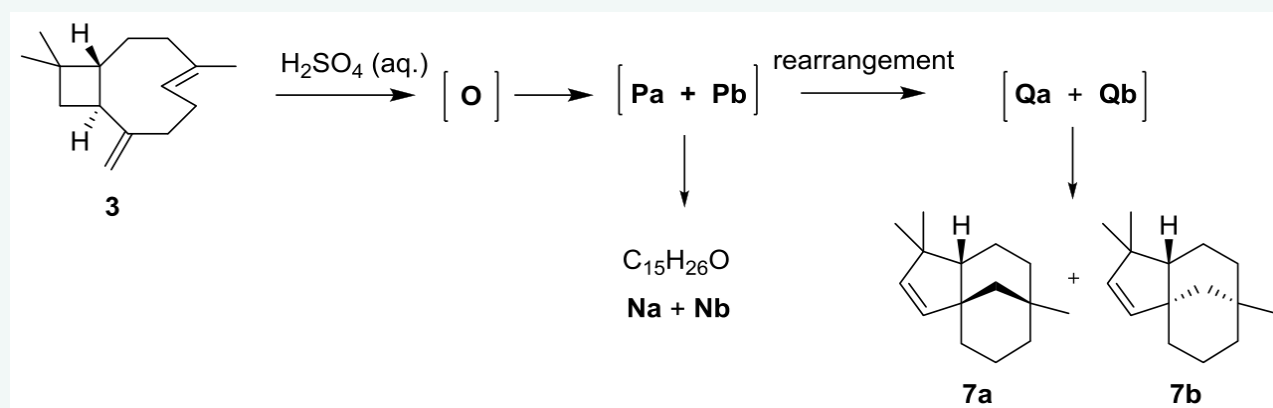
提示: **Ka + Kb** 是一对非对映异构体。

同位素标记化合物是研究反应机理、测定结构以及开展质谱或核磁共振波谱研究的宝贵工具。下面来考察一些同位素标记的 β -石竹烯类似物的合成。



8.6 画出化合物 **L** 和 **M** 的结构，并标明正确的立体化学。

β -石竹烯 (**3**) 发生酸催化环化，生成复杂的产物混合物。其中，一对非对映异构体 **Na + Nb** 和一对非对映异构体 **7a + 7b** 的含量最高。反应首先在活性较高的环内双键上发生质子化，生成阳离子 **O**。该阳离子在不发生碳-碳单键断裂的情况下环化，生成互为非对映异构体的三环阳离子 **Pa** 和 **Pb**，随后经水合得到目标醇 **Na** 和 **Nb**。另一条途径中，阳离子 **Pa** 和 **Pb** 通过碳-碳单键断裂而重排，生成阳离子 **Qa** 和 **Qb**，后者经去质子化生成化合物 **7a** 和 **7b**。



8.7 画出生成非对映异构体 **7a** 的三个中间体 **O**、**Pa**、**Qa** 的结构，并标明正确的立体化学，包括相应的立体构型。

8.8 画出非对映异构体 **Na + Nb** 的结构。

题目译自官方英文原文。

答案

为准确描述结构，使用以下**碳原子标号**，这些标号与粗体的化合物编号相互独立：

- 九元环为 $C1 - C2 - C3 - C4 - C5 - C6 - C7 - C8 - C9 - C1$ 。
- 环丁烷环为 $C1 - C9 - C10 - C11 - C1$ 。
- $C12$ 是 $C4$ 上的甲基； $C13$ 是 $C8$ 上的环外亚甲基碳； $C14, C15$ 是 $C11$ 上的两个甲基。

因此， β -石竹烯 **3** 是 $(1R, 4E, 9S)$ 构型的化合物：

[C@@H]12CC/C(C)=C/CCC(=C)[C@H]1CC2(C)C

除非给出完整的三环系统名称，以下名称和描述均沿用这些碳原子标号。各对环氧化物和硼氢化产物内部的 a/b 标号是任意指定的。

• 8.1

化合物	鉴定	SMILES
A	$(2Z, 6E)$ -6-甲基环壬-2,6-二烯-1-酮，为与所示合成路线相对应的单一平面对映异构体	<chem>O=C1/C=C\CC/C(C)=C/CC1</chem>
B	2 的伯醇 O -对甲苯磷酸酯，保留其原有立体化学	<chem>[C@@H]1(C(C)(C)COS(=O)(=O)c2ccc(C)cc2)CC/C(C)=C/CCC(=O)C1</chem>
C	石竹烯衍生的 $C8$ 酮；与化合物 6 相同	<chem>[C@@H]12CC/C(C)=C/CCC(=O)[C@H]1CC2(C)C</chem>
D	亚甲基三苯基膦烷，以其叶立德形式表示	<chem>[CH2-][P+](c1ccccc1)(c1ccccc1)c1ccccc1</chem>

普通 SMILES 指明了 **A** 的两个烯键的几何构型，但不能区分其平面对映异构体。所要求的结构画法见解答 8.1。

• 8.2

E：过氧乙酸，是一种可采用的过氧酸环氧化试剂：CC(=O)OO。

F：反式-2-(二苯基膦基)环辛烷-1-醇，**外消旋混合物**：

- $(1R, 2R)$: O[C@H]1[C@H](P(c2ccccc2)c2ccccc2)CCCCC1
- $(1S, 2S)$: O[C@@H]1[C@@H](P(c2ccccc2)c2ccccc2)CCCCC1

在干燥的 THF 中，质子化之前，**F** 以其醇锂盐形式存在；见解答 8.2。

G：反式-2-(二苯基膦酰基)环辛烷-1-醇，**外消旋混合物**：

- $(1R, 2R)$: O[C@H]1[C@H](P(=O)(c2ccccc2)c2ccccc2)CCCCC1
- $(1S, 2S)$: O[C@@H]1[C@@H](P(=O)(c2ccccc2)c2ccccc2)CCCCC1

• 8.3

答案是 (E) -环辛烯的相反平面对映异构体，将 **4** 的完整结构图左右镜像反射即可得到，包括其中表示透视关系的键。

SMILES: c1cc/c=c/ccc1

两个平面对映异构体具有相同的普通 SMILES。必须通过几何图形表示它们相反的手性。

• 8.4

化合物	鉴定	SMILES
Ha	β -石竹烯的 C_4, C_5 -环氧化物; 新构型为 $4S, 5S$	<chem>[C@H]12CC[C@@]3(C)[C@H](CCC(=C)[C@H]1CC2(C)C)O3</chem>
Hb	另一种 C_4, C_5 -环氧化物; 新构型为 $4R, 5R$	<chem>[C@H]12CC[C@]3(C)[C@@H](CCC(=C)[C@H]1CC2(C)C)O3</chem>
I	4-[(1S,2R)-3,3-二甲基-2-(3-氧代丁基)环丁基]戊-4-烯醛, 即环内双键的臭氧化裂解产物	<chem>[C@H]1(CCC(C)=O)[C@H](C(CCC=O)=C)CC1(C)C</chem>
Ja	环内双键经硼氢化-氧化得到的 C_5 醇; 新构型为 $4R, 5S$	<chem>[C@H]12CC[C@H](C)[C@H](O)CCC(=C)[C@H]1CC2(C)C</chem>
Jb	另一种 C_5 醇; 新构型为 $4S, 5R$	<chem>[C@H]12CC[C@H](C)[C@H](O)CCC(=C)[C@H]1CC2(C)C</chem>

所有产物都保留 C_1, C_9 处的原有构型。环外亚甲基在这三个反应中均保持不变。

• 8.5

Ka 和 **Kb** 是将异石竹烯的环外 $=CH_2$ 转化为 $-CH_2OH$ 所得伯醇的两个 C_8 差向异构体。环内 Z 烯键保持不变。

化合物	新构型	SMILES
Ka , 异石竹烯衍生的 C_{13} 醇	$C_8 = S$	<chem>[C@H]12CC/C(C)=C\CC[C@H](CO)[C@H]1CC2(C)C</chem>
Kb , 其 C_8 差向异构体	$C_8 = R$	<chem>[C@H]12CC/C(C)=C\CC[C@@H](CO)[C@H]1CC2(C)C</chem>

• 8.6

化合物	鉴定	SMILES
L	含有环外 $=CD_2$ 的 β -石竹烯, 分子式为 $C_{15}H_{22}D_2$	<chem>[C@H]12CC/C(C)=C/CCC(=C([2H])([2H]))[C@H]1CC2(C)C</chem>
M	C_7, C_7 -二氘代酮 6 , 分子式为 $C_{14}H_{20}D_2O$	<chem>[C@H]12CC/C(C)=C/CC([2H])([2H])C(=O)[C@H]1CC2(C)C</chem>

• 8.7

中间体	鉴定	SMILES
O	在 C_5 处质子化形成的 C_4 碳正离子: (1R,9S)-4,11,11-三甲基-8-亚甲基双环[7.2.0]十一烷-4-正离子	<chem>[C@H]12CC[C+](C)CCCC(=C)[C@H]1CC2(C)C</chem>
Pa	经 $C_4 - C_{13}$ 成键环化形成的 C_8 碳正离子: (2R,5R,8S)-4,4,8-三甲基三环[6.3.1.0 ^{2,5}]十二烷-1-	<chem>[C@H]12CC[C@]3(C)CCC[C+](C3)[C@H]1CC2(C)C</chem>

中间 体	鉴定	SMILES
	正离子	
Qa	重排生成的 C9 碳正离子: (1S,5S,8S)-4,4,8-三甲基三环[6.3.1.0 ^{1,5}]十二烷-2-正离子	<chem>[C@H]12CC[C@]3(C)CCC[C@]1(C3)[CH+]CC2(C)C</chem>

• 8.8

两个产物都是 4,4,8-三甲基三环[6.3.1.0^{2,5}]十二烷-1-醇的立体异构体, 具有石竹烷-1-醇骨架。

化合物	按该三环名称表示的构型	SMILES
Na	(1 <i>R</i> , 2 <i>S</i> , 5 <i>R</i> , 8 <i>S</i>)	<chem>[C@H]12CC[C@]3(C)CCC[C@@](O)(C3)[C@H]1CC2(C)C</chem>
Nb	(1 <i>S</i> , 2 <i>S</i> , 5 <i>R</i> , 8 <i>R</i>)	<chem>[C@H]12CC[C@@]3(C)CCC[C@](O)(C3)[C@H]1CC2(C)C</chem>

解答

8.1 — 共轭加成、环丁烷环的形成与亚甲基化

硅基烯酮缩醛 **1** 是异丁酸甲酯的三甲基硅基烯酮缩醛:



其连接两个甲基的碳原子具有亲核性。在 **2** 中, 该碳原子成为 C11, 连接着 C1、两个甲基和一个羟甲基。

因此, 切断 C1 — C11 键即可确定 **A** 是一种 α, β -不饱和酮, 其共轭双键为 C9 = C1。另一个烯键 C4 = C5 已经存在。

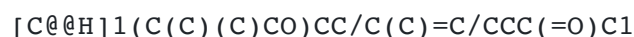
所要求的 **A** 的结构可按以下步骤绘制:

1. 从 **2** 中所画的九元环开始。
2. 从 C1 上移除整个 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{OH}$ 取代基。
3. 将 C1 — C9 替换为顺式, 即 *Z* 构型的双键。
4. 保留环内 *E* 烯键, 以及与图示对映异构系列相对应的环手性。

从羰基开始对该单环酮编号, 得到 (2*Z*, 6*E*)-6-甲基环壬-2,6-二烯-1-酮。其分子式为 C₁₀H₁₄O, 符合要求。它的手性源于折叠的反式环烯烷环, 而非四面体型的立体中心碳原子。

第一步反应是 Mukaiyama—Michael 加成。烯酮缩醛进攻 β -碳 C1; 来自酮的氧最初存在于硅基化的烯醇中间体中。紧接着用 DIBAL-H 还原, 将来自酯的基团转化为 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 。水相后处理使酮基恢复。

所得羟基酮 **2** 为:

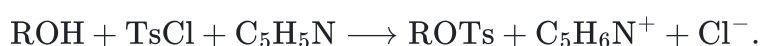


以 [H] 表示一个形式上的还原氢当量, 配平后的有机反应总方程式为



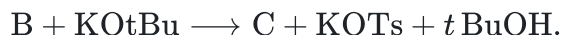
四个还原氢当量对应于将酯还原成伯醇所需的两次氢负离子转移及质子化步骤。

对甲苯磺酰氯将伯醇转化为 **B**。过程中没有断裂任何与立体中心碳原子相连的键, 因此原有构型得以保留:



这里, ROH 为 **2**, ROTs 为 **B**。

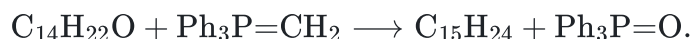
随后, 叔丁醇钾从 *C*9 上夺取一个 α -氢。所得烯醇负离子在分子内进攻伯碳 *C*10, 使对甲苯磺酸根离去并形成 *C*9 – *C*10 键。由此闭合形成四元环 *C*1 – *C*9 – *C*10 – *C*11, 得到 **C**, 其环稠合处具有最终产物所示的反式立体化学:



最后, 溴化甲基三苯基磷去质子化, 得到 **D**:



Wittig 反应用 CH_2 替换 *C*8 处的羰基氧:



含磷产物为三苯基氧化膦, $\text{O}=\text{P}(\text{c1ccccc1})(\text{c1ccccc1})\text{c1ccccc1}$ 。

8.2 — 环氧化物开环与立体专一性消除

起始烯烃为顺式环辛烯, $\text{c1cc/C=C\ccc1}$ 。过氧乙酸 **E** 等过氧酸可通过一步反应使其环氧化:



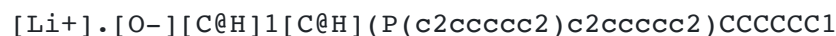
产物为内消旋-1,2-环氧环辛烷:



二苯基磷化锂通过背面进攻使环氧化物开环。被进攻碳原子处的碳-氧键断裂, 因此含磷基团与保留下来的含氧取代基呈**反式**关系。

两个环氧碳原子互为对映异位。进攻其中任意一个, 都会得到 (*R, R*)/(*S, S*) 对映异构体对中的一个。由于试剂均为非手性, **F** 为**外消旋体**。

严格来说, 在干燥 THF 中直接生成的产物是反式-2-(二苯基磷基)环辛烷-1-醇锂。其中一个对映异构体为



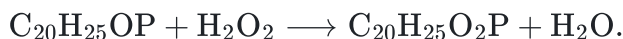
另一个则将两个 @ 符号都改为 @@。其生成反应的配平方程式为



在后续含有乙酸的介质中可发生质子化, 得到醇 **F**:



过氧化氢将磷氧化为氧化膦 **G**, 而不改变碳原子的构型:

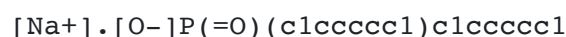


因此, **G** 也是**外消旋体**。由于磷上的两个苯基取代基相同, 磷不会引入额外的立体中心。

氢化钠使醇去质子化。醇盐中的氧进攻磷, 形成环状消除构型, 随后发生裂解, 生成 *E* 烯烃。总方程式为



含磷产物为二苯基次膦酸钠:



G 的两个对映异构体分别生成反式环辛烯的两个平面对映异构体。

8.3 — 反式环辛烯的对映异构体

双键仍保持 *E* 构型。改变的是绕过该双键的环的手性。

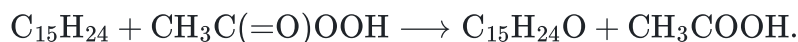
准确的画法是：以一条竖直线为镜面线，对所给结构图的每个部分作镜像反射，包括表示透视关系的粗键。这样即可得到相反的平面对映异构体。

普通 SMILES c1cc/c=c/ccc1 编码了连接关系和 *E* 几何构型，但不能表示这种构象手性。

8.4 — 环内双键的选择性反应

题目指明，具有张力的环内 $C4 = C5$ 双键优先反应。

环氧化。 过氧乙酸通过协同的立体专一性反应将氧转移至烯键：



从两个面接近分别生成 **Ha** 和 **Hb**。与新引入的氧相连的两条键从同一面形成。因此，原有 *E* 烯键的相对关系在环氧化物中得以保留：从环氧环延伸出去的两段环链仍处于反式关系。

所列 **Ha** 中的新构型为 $4S, 5S$ ，**Hb** 中则为 $4R, 5R$ 。由于原有的 $C1, C9$ 构型保持不变，产物互为非对映异构体。

臭氧化裂解。 $C4 = C5$ 断裂生成：

- $C4$ 处的酮基，因为该烯碳上连有一个甲基；
- $C5$ 处的醛基，因为该烯碳上连有氢。

九元环打开，而环丁烷环和环外亚甲基保持不变。由此得到 **I**。以二甲硫醚为还原剂时，配平后的总方程式为



硼氢化—氧化。 硼优先连接到取代程度较低的碳 $C5$ 上，氢连接到 $C4$ 上。加成为同面加成。氧化将碳—硼键转化为碳—氧键，并保留该碳原子的构型。

因此，新加到 $C4$ 上的氢与 $C5-OH$ 为同面关系。从烯键的两个面加成，分别得到 **Ja** 和 **Jb**，其构型如上所列。

一个硼烷分子具有三个 $B-H$ 键，因此 $\frac{1}{3}$ 当量的硼烷可使每个底物分子发生一次硼氢化。在碱性水溶液中，配平后的总方程式为



8.5 — 异石竹烯的硼氢化

异石竹烯 **5** 具有环内 *Z* 烯键：



此时，环外双键优先反应。硼加到末端 $C13$ 上，氢加到 $C8$ 上。因此，氧化后得到与 $C8$ 相连的**伯醇羟甲基** $-CH_2OH$ 。

只有 $C8$ 成为新的立体中心。从其两个面加成，得到 **Ka** 和 **Kb**；两者的 $C8$ 构型相反，但都保留了原有的环稠合处构型和环内 *Z* 烯键。

配平后的总方程式仍为



此时底物为 **5**，产物为 **Ka/Kb**。

8.6 — 氘的引入

L 的生成。 所用试剂为二氘代亚甲基三苯基膦烷：



其中的碳原子成为 Wittig 反应产物的环外碳。因此，两个氘原子都出现在 $C13$ 上：

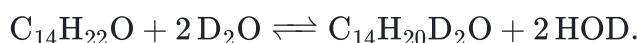


原有的烯键几何构型和环稠合处的立体化学保持不变。

M 的生成。 碱催化的烯醇化使亚甲基 $C7$ 上的两个 α -氢发生交换。在过量重水中反复去质子化和氘化，得到 $C7\text{D}_2$ 。

另一个 α -位 $C9$ 是构象受限的环稠合位点。在该处发生烯醇化需要形成张力极大的环稠合几何结构；在指定产物中，该处的氢得以保留。因此，两个氘都位于 $C7$ 上，而不是分布在两个 α -碳上。

交换反应的配平方程式为

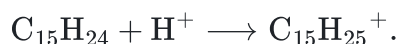


由此得到的分子式与题中给出的 **M** 的分子式完全一致。

8.7 — 碳正离子的环化与重排

所要求的三个阳离子的分子式均为 $\text{C}_{15}\text{H}_{25}^+$ 。

O 的生成。 质子化发生在环内烯键的 $C5$ 处，使正电荷位于带有甲基取代基的 $C4$ 上。由此得到叔碳正离子 **O**：



环外 $C8 = C13$ 双键仍可用于分子内进攻。

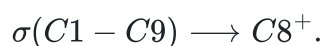
Pa 的生成。 环外烯键通过其末端碳 $C13$ 进攻 $C4$ 碳正离子：

- 新形成的键为 $C4 - C13$ ；
- $C8 = C13$ 变为单键；
- 正电荷转移到 $C8$ 上。

这一步没有碳—碳单键断裂。新形成的亚甲基桥构成了三环石竹烷骨架。

新成为四面体型的 $C4$ 具有两种可能构型，分别生成 **Pa** 和 **Pb**。为使后续重排生成 **7a** 中所画的朝向前方的桥，据此确定 **Pa** 的构型。

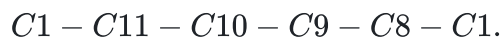
Qa 的生成。 相邻的环丁烷环发生 Wagner—Meerwein 重排：



具体而言：

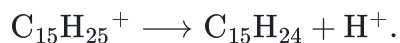
- $C1 - C9$ 断裂；
- $C1 - C8$ 形成；
- 正电荷从 $C8$ 转移到 $C9$ 上。

这使环丁烷环扩环为五元环



迁移过程中，迁移端的空间构型得以保留。部分 R/S 描述符由于 CIP 优先顺序改变而变化，但沿反应保留下来的立体化学并未发生反转。

最后，从 $C10$ 上失去一个质子，形成 $C9 = C10$ ，生成 **7a** 并再生酸：



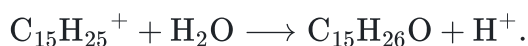
所得 **7a**，即 (1*S*,5*S*,8*S*)-4,4,8-三甲基三环[6.3.1.0^{1,5}]十二碳-2-烯，为



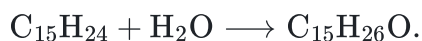
该结构再现了所给图中的烯键位置和朝向前方的亚甲基桥。

8.8 — Pa 和 Pb 的水合

水进攻 **Pa** 或 **Pb** 的 $C8$ 碳正离子。所得氧鎓离子经去质子化，生成 **Na** 或 **Nb**：



因此，酸催化水合的总反应为



原有的环丁烷环保持完整。两个产物均含有：

- 新形成的 $C4 - C13$ 键；
- $C4 - C13 - C8$ 亚甲基桥；
- $C8$ 上的 OH；
- $C1, C9$ 处原有的立体化学排列。

对于所要求的这一对产物， $C4, C8$ 两个新桥头的构型同时反转。在大环的示意图中，亚甲基桥位于一面，而 $C4$ 上的甲基和 $C8-OH$ 指向另一面。将这些新产生的立体化学特征反转，即得到另一个非对映异构体，同时保留原有的环稠合处立体化学。

结果已与主办方公布的官方答案核对。