

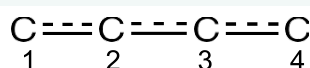
IChO 2019

理论题与解答 · 法国巴黎 · 9 道理论题及完整解答

eulersolve.org/icho/2019/

题目 1: 无限深势阱与丁二烯

1,3-丁二烯分子通常写作 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ，其中单键和双键交替排列。然而，其化学反应性与这种描述并不相符，更合适的描述是 π 电子沿着这三个键分布：



这个体系可以用一个一维箱（即无限深势阱）来模拟，电子可在其中自由运动。长度为 L 的无限深势阱中，电子的能量为：

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

其中 n 为非零正整数。

1.1 研究两种不同的模型。请在各自对应的图中，至少画出每种模型能量最低的三个能级 E_n ，体现各模型内部以及两种模型之间相对能级的差异。

1.2 在前面的图中填入模型 1 的 π 电子，并将模型 1 中 π 体系的总能量表示为 h 、 m_e 和 d 的函数。

1.3 在前面的图中填入模型 2 的 π 电子，并将模型 2 中 π 体系的总能量表示为 h 、 m_e 和 d 的函数。

共轭能是实际 π 体系的总能量减去包含相同电子数的乙烯分子的能量总和。

1.4 将丁二烯的共轭能 ΔE_c 表示为 h 、 m_e 和 d 的函数。

模型 1 和模型 2 过于简单。下面将详细介绍一种新模型。

1.5 用路易斯表示法画出丁二烯的另外三个共振结构。

为考虑碳原子的大小，现将模型 2 修改为模型 3，具体如下：

- 势阱的新长度为 L ，其范围为横坐标 0 到 L ；
- 碳原子的横坐标分别为 $L/8$ 、 $3L/8$ 、 $5L/8$ 和 $7L/8$ 。

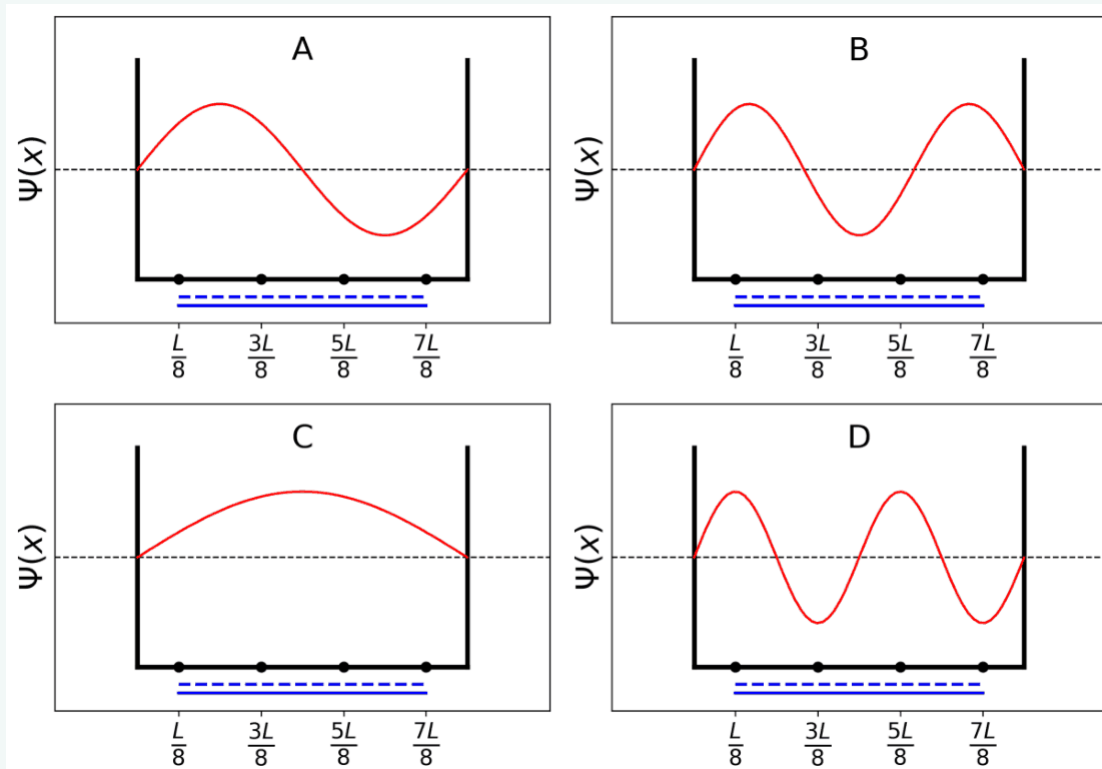
对于每个能级 n ， π 波函数为：

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

含有 N 个 π 电子的体系，其 π 电子密度为：

$$\rho(x) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\Psi_i(x)|^2$$

与 π 体系分子轨道对应的四个 π 波函数如下图所示（排列顺序任意）。



1.6 将这四个 π 波函数的能量 (E_A 、 E_B 、 E_C 和 E_D) 排序。

1.7 给出丁二烯中被电子占据的轨道的标号 (A、B、C 或 D)。

1.8 在模型 3 中，对于 $n = 1$ 和 $n = 2$ ，给出已占据能级的 π 波函数 ψ_n 在位置 0、 $L/4$ 和 $L/2$ 处的值，并将其表示为 L 的函数。

1.9 在模型 3 中，给出位置 0、 $L/4$ 和 $L/2$ 处的 π 电子密度值。

1.10 画出 0 到 L 之间的 π 电子密度曲线。

1.11 用符号 $=$ 或 $<$ 将下列 CC 键 (B1、B2、...、B5) 按键长递增的顺序排列：

B1: 丁二烯分子中的 C1—C2

B2: 丁二烯分子中的 C2—C3

B3: 丁二烯分子中的 C3—C4

B4: 乙烷分子中的 C—C

B5: 乙烯分子中的 C—C

题目译自官方英文原文。

答案

对于 1.1—1.4，假设模型 1 由两个相互独立、长度均为 d 的势阱组成，而模型 2 由一个长度为 $3d$ 的势阱组成。印出的题目并未定义这两种模型。定义

$$\varepsilon = \frac{h^2}{8m_e d^2}.$$

- 1.1 模型 1 中每个势阱的前三个能级为 $\varepsilon, 4\varepsilon, 9\varepsilon$ 。模型 2 的前三个能级为 $\varepsilon/9, 4\varepsilon/9, \varepsilon$ 。使用相同的能量标度；模型 2 的第三个能级与模型 1 的第一个能级重合。

- 1.2 在每个独立势阱的 $n = 1$ 能级上填入两个自旋相反的电子：

$$E_{\pi,1} = \frac{h^2}{2m_e d^2}.$$

- 1.3 在 $n = 1$ 能级上填入两个电子，在 $n = 2$ 能级上填入两个电子：

$$E_{\pi,2} = \frac{5h^2}{36m_e d^2}.$$

- 1.4

$$\Delta E_c = -\frac{13h^2}{36m_e d^2}.$$

- 1.5 1,3-丁二烯的三个有效的电荷分离共振贡献式为：C1 带负电荷、C4 带正电荷的贡献式 $[\text{CH}_2^-]\text{C}=\text{C}[\text{CH}_2^+]$ ；C1 带正电荷、C4 带负电荷的贡献式 $[\text{CH}_2^+]\text{C}=\text{C}[\text{CH}_2^-]$ ；以及 C1 带负电荷、C2 带正电荷的贡献式 $[\text{CH}_2^-][\text{CH}^+]\text{C}=\text{C}$ 。每个带负电荷的碳原子上都有一对孤电子对。

- 1.6

$$E_C < E_A < E_B < E_D, \quad n_C = 1, n_A = 2, n_B = 3, n_D = 4.$$

- 1.7 C 和 A ，各含两个电子。

- 1.8 数对 (ψ_1, ψ_2) 为

$$\begin{aligned} x = 0 &: (0, 0), \\ x = L/4 &: \left(\frac{1}{\sqrt{L}}, \sqrt{\frac{2}{L}} \right), \\ x = L/2 &: \left(\sqrt{\frac{2}{L}}, 0 \right). \end{aligned}$$

- 1.9

$$\rho(0) = 0, \quad \rho(L/4) = \frac{6}{L}, \quad \rho(L/2) = \frac{4}{L}.$$

- 1.10

$$\rho(x) = \frac{4}{L} \left[\sin^2 \left(\frac{\pi x}{L} \right) + \sin^2 \left(\frac{2\pi x}{L} \right) \right].$$

曲线关于 $L/2$ 对称，在两侧阱壁处均为零，在约 $0.290L$ 和 $0.710L$ 处取得极大值 $25/(4L)$ ，并在 $L/2$ 处取得局部极小值 $4/L$ 。

- 1.11

$$B_5 < B_1 = B_3 < B_2 < B_4.$$

解答

1,3-丁二烯通常简称丁二烯，其 SMILES 为 C=CC=C。它的四个 sp^2 碳原子提供了四个 π 电子。在每个势阱内，一个空间能级可容纳两个自旋相反的电子。

1.1

对于任意固定长度的势阱，

$$E_1 : E_2 : E_3 = 1 : 4 : 9.$$

因此，随着 n 增大，能级间距逐渐增大。

使用假定的长度 d 和 $3d$ ，

$$E_n^{(1)} = n^2 \varepsilon, \quad E_n^{(2)} = \frac{n^2}{9} \varepsilon.$$

能级	模型 1: 每个独立势阱	模型 2: 单个势阱
$n = 1$	ε	$\varepsilon/9$
$n = 2$	4ε	$4\varepsilon/9$
$n = 3$	9ε	ε

绘图时，两种模型应使用相同的纵向能量标度和相同的能量零点。为模型 1 画出两组相同的阶梯状能级，每组对应一对定域电子；为模型 2 画出一组阶梯状能级。

模型 1 中每组能级的前两个间距分别为 3ε 和 5ε 。模型 2 中相应的间距为其九分之一。特别地，

$$E_3^{(2)} = E_1^{(1)}.$$

1.2

每个定域势阱含有两个电子。二者均占据该势阱的最低能级，且自旋相反。在每个势阱的 $n = 1$ 能级上画出 $\uparrow\downarrow$ ，更高能级保持空置。

将四个单电子能量相加，

$$E_{\pi,1} = 2E_1^{(1)} + 2E_1^{(1)} = 4 \frac{h^2}{8m_e d^2} = \boxed{\frac{h^2}{2m_e d^2}}.$$

1.3

在单个势阱中， $n = 1$ 能级只能容纳两个电子，因此其余两个电子占据 $n = 2$ 能级。在这两个能级上各画出 $\uparrow\downarrow$ ； $n = 3$ 能级为空。

因此，

$$\begin{aligned} E_{\pi,2} &= 2E_1^{(2)} + 2E_2^{(2)} \\ &= 2(1^2 + 2^2) \frac{h^2}{8m_e (3d)^2} \\ &= \boxed{\frac{5h^2}{36m_e d^2}}. \end{aligned}$$

1.4

乙烯（英文名称为 ethene，也称 ethylene）的 SMILES 为 C=C，含有两个 π 电子。因此，两个乙烯分子构成了模型 1 所表示的四电子参照体系。

根据题目中的定义,

$$\begin{aligned}\Delta E_c &= E_{\pi,2} - E_{\pi,1} \\ &= \frac{5h^2}{36m_e d^2} - \frac{h^2}{2m_e d^2} \\ &= \boxed{-\frac{13h^2}{36m_e d^2}}.\end{aligned}$$

负号表示, 在该模型中, 离域使 π 体系稳定化。

当 h 、 m_e 和 d 均采用国际单位制单位表示时, 所有这些能量的单位均为焦耳。

更一般地, 若缺失的图中给出的每个定域势阱长度为 ℓ_1 , 离域势阱长度为 ℓ_2 , 则结果为

$$E_{\pi,1} = \frac{h^2}{2m_e \ell_1^2}, \quad E_{\pi,2} = \frac{5h^2}{4m_e \ell_2^2},$$

以及

$$\Delta E_c = \frac{h^2}{8m_e} \left(\frac{10}{\ell_2^2} - \frac{4}{\ell_1^2} \right).$$

1.5

按照题目中的方式, 将碳原子从左到右编号。另外三个可能的路易斯共振贡献式为:

1,3-丁二烯的贡献式	路易斯结构骨架	SMILES
R_1 : C1 带负电荷、C4 带正电荷	$\text{H}_2\text{C}^- - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2^+$	<chem>[CH2-]C=C[CH2+]</chem>
R_2 : C1 带正电荷、C4 带负电荷	$\text{H}_2\text{C}^+ - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2^-$	<chem>[CH2+]C=C[CH2-]</chem>
R_3 : C1 带负电荷、C2 带正电荷	$\text{H}_2\text{C}^- - \text{CH}^+ - \text{CH} = \text{CH}_2$	<chem>[CH2-][CH+]C=C</chem>

绘制路易斯结构时, 在每个带负电荷的碳原子上画出一对孤电子对。每个带正电荷的碳原子均形成三个键, 没有孤电子对, 并有一个空的 p 轨道。用表示共振的双向箭头将这些贡献式与原结构相连。

从原始 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ 结构得到这些贡献式时, 电子对的移动如下:

- 对于 R_1 , 将 $\text{C1}=\text{C2}$ 的 π 电子对移至 C1, 并将 $\text{C3}=\text{C4}$ 的 π 电子对移入 $\text{C2}-\text{C3}$ 键。
- 对于 R_2 , 进行镜像对应的移动: 将 $\text{C3}=\text{C4}$ 的 π 电子对移至 C4, 并将 $\text{C1}=\text{C2}$ 的 π 电子对移入 $\text{C2}-\text{C3}$ 键。
- 对于 R_3 , 仅将 $\text{C1}=\text{C2}$ 的 π 电子对移至 C1。

每个结构都保持原子的连接关系、总电荷和电子总数不变。这些电荷分离贡献式的权重小于不带电荷的结构。

SMILES 指明了连接关系和形式电荷。对于共振, 所有结构中的原子核几何排布应保持相同; 题目未指定任何特定构象。

1.6

波函数

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

有 $n - 1$ 个内部节点。数出图中的节点数可得:

标号	内部节点数	n	以 $h^2/(8m_e L^2)$ 为单位的能量
C	0	1	1
A	1	2	4
B	2	3	9
D	3	4	16

因此,

$$\boxed{E_C < E_A < E_B < E_D}.$$

1.7

四个电子占据能量最低的两个轨道, 每个轨道容纳两个电子:

$$\boxed{C:\uparrow\downarrow, \quad A:\uparrow\downarrow}.$$

基态时, 轨道 B 和 D 为空。

1.8

将各位置代入给定的波函数。所需的正弦值为

$$\sin 0 = 0, \quad \sin \frac{\pi}{4} = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad \sin \frac{\pi}{2} = 1, \quad \sin \pi = 0.$$

因此:

波函数	$x = 0$	$x = L/4$	$x = L/2$
$\psi_1(x)$	0	$\frac{1}{\sqrt{L}}$	$\sqrt{\frac{2}{L}}$
$\psi_2(x)$	0	$\sqrt{\frac{2}{L}}$	0

这些波函数的量纲为长度^{-1/2}。

1.9

对于四个电子, $N/2 = 2$, 所以

$$\rho(x) = 2(|\psi_1(x)|^2 + |\psi_2(x)|^2).$$

因此,

$$\begin{aligned} \rho(0) &= 0, \\ \rho(L/4) &= 2\left(\frac{1}{L} + \frac{2}{L}\right) = \boxed{\frac{6}{L}}, \end{aligned}$$

以及

$$\rho(L/2) = 2\left(\frac{2}{L} + 0\right) = \boxed{\frac{4}{L}}.$$

这是电子的**单位长度数密度**; 当 L 以米为单位时, 其单位为 m^{-1} 。

1.10

代入两个已占据轨道的波函数可得

$$\rho(x) = \frac{4}{L} \left[\sin^2 \left(\frac{\pi x}{L} \right) + \sin^2 \left(\frac{2\pi x}{L} \right) \right].$$

为准确绘制示意图，将横轴标为 x ，范围为 0 到 L ，纵轴标为 $\rho(x)$ 。画出具有下列特征的光滑曲线：

- 曲线起于 $(0, 0)$ ，止于 $(L, 0)$ ，在两侧阱壁处的切线均为水平。
- 曲线关于 $x = L/2$ 对称。
- 曲线经过 $(L/4, 6/L)$ 和 $(3L/4, 6/L)$ 。
- 曲线在 $(L/2, 4/L)$ 处有一个局部极小值，因此中心处的密度仍为正值。
- 曲线有两个相等的极大值，分别位于中心两侧。

为确定极大值的位置，

$$\rho'(x) = \frac{4\pi}{L^2} \sin \left(\frac{2\pi x}{L} \right) \left[1 + 4 \cos \left(\frac{2\pi x}{L} \right) \right].$$

极大值点满足

$$\cos \left(\frac{2\pi x}{L} \right) = -\frac{1}{4}.$$

其位置为

$$x_{\max,1} = \frac{L}{2\pi} \arccos \left(-\frac{1}{4} \right) \approx 0.290L, \quad x_{\max,2} = L - x_{\max,1} \approx 0.710L.$$

在任一极大值点，

$$\sin^2 \left(\frac{\pi x}{L} \right) = \frac{5}{8}, \quad \sin^2 \left(\frac{2\pi x}{L} \right) = \frac{15}{16},$$

因此

$$\rho_{\max} = \frac{4}{L} \left(\frac{5}{8} + \frac{15}{16} \right) = \frac{25}{4L}.$$

该密度也满足所需的归一化条件：

$$\int_0^L \rho(x) dx = \frac{4}{L} \left(\frac{L}{2} + \frac{L}{2} \right) = 4,$$

涵盖了全部四个 π 电子。

1.11

由对称性可知，外侧的键 B1 和 B3 等价。它们的中点分别为 $L/4$ 和 $3L/4$ ，模型给出的这两处的 π 电子密度大于中央键中点 $L/2$ 处的密度。

从化学角度看，共轭使中央键具有一定的双键性质，而外侧键仍比中央键具有更多的双键性质。外侧键的双键性质略弱于乙烯 $C=C$ 中的定域双键。中央键的成键程度高于乙烷 CC 中的单键。

根据键级越高、键长越短的一般关系，

$$B5 < B1 = B3 < B2 < B4.$$

解答已与官方解答核对。

题目 2：分解水制氢

数据：

化合物	H ₂ (g)	H ₂ O (l)	H ₂ O (g)	O ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	0	-285.8	-241.8	0
S_m° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	130.6	69.9	188.7	205.2

氢气 (H₂) 可用来替代会排放二氧化碳的燃料。因此，降低制氢成本及其对环境的影响是一项重大挑战。在这一领域，分解水是一种很有前景的候选技术。

2.1 写出液态水分解反应的配平化学方程式，其中水的化学计量系数取 1。

2.2 仅利用所给的热力学数据，通过数值计算说明该反应在 298 K 时在热力学上是否有利。

可通过电化学方法分解水：将两个电极置于酸性水溶液中，并连接到电源（图 1）。两个电极上均有气泡生成。

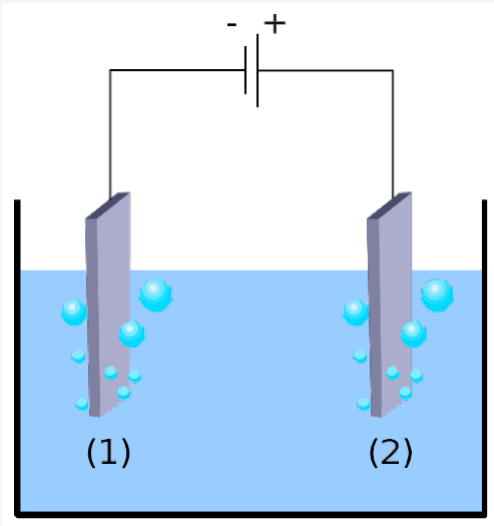


图 1. 分解水的电解池。

2.3 写出各电极上发生的配平电化学半反应的净反应式。

2.4 仅利用所给的热力学数据（或第 2 问），推导当所有反应物和产物均处于标准态时，要使该过程在 298 K 时在热力学上有利，电极间外加电压 $\Delta E_{\text{applied}}$ 相对于数值 ΔE_{th} （待求）应满足的条件。勾选正确条件，并给出保留 3 位小数的数值。

实验中，需要更高的电压才能观察到水的分解。对于给定的 Pt 阴极，观察到水分解所需的最低电压 ΔE_{min} 取决于阳极材料，如下表所示：

阳极	ΔE_{min} (V)
IrO _x	1.6
NiO _x	1.7
CoO _x	1.7
Fe ₂ O ₃	1.9

ΔE_{min} 与 ΔE_{th} 之间的差值导致了装置中的能量损耗。

2.5 给出装置功率效率 η_{elec} (用于分解水的功率所占的比例) 关于 ΔE_{th} 和 ΔE_{min} 的表达式。假设电流值 I 相同, 计算使用 Pt 阴极和 Fe_2O_3 阳极时电解水的功率效率。指出效率最高的阳极。除电解水外, 还可采用直接光催化分解水。该方法使用能够通过吸收光而被激发的半导体。

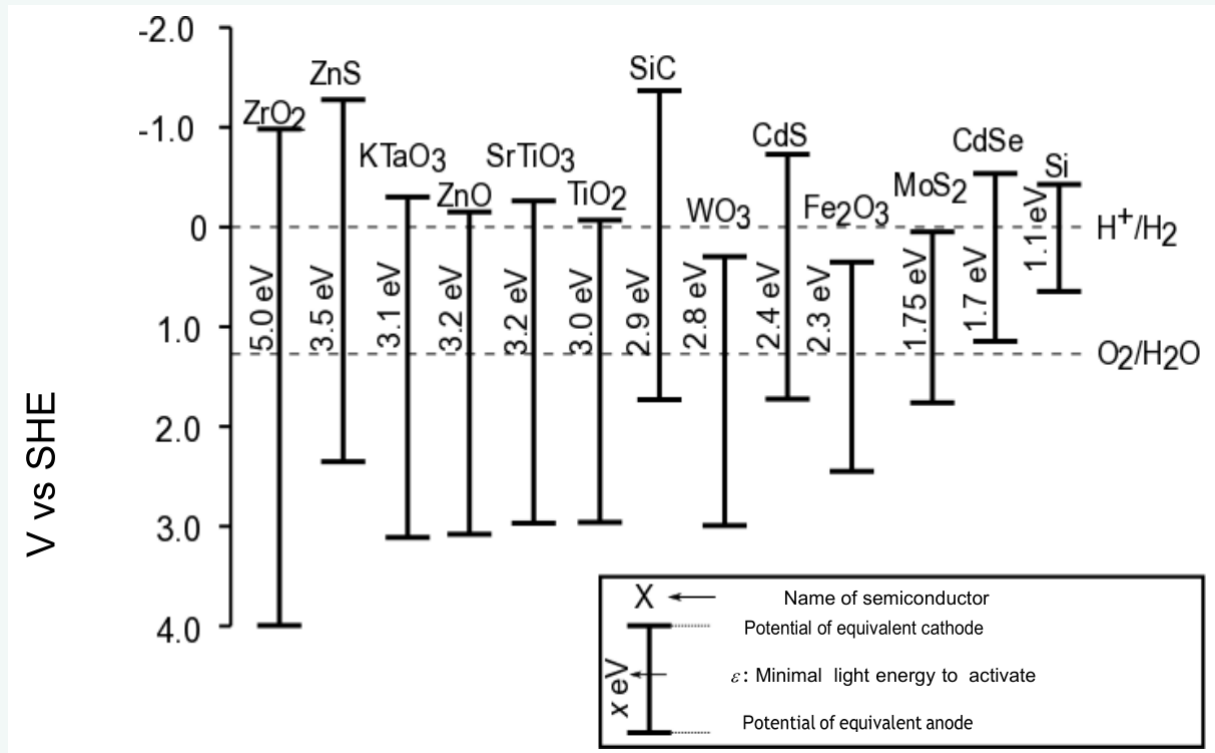


图 2: 不同半导体的激发条件和等效电极电势。虚线对应于水的氧化电势和还原电势。SHE = 标准氢电极

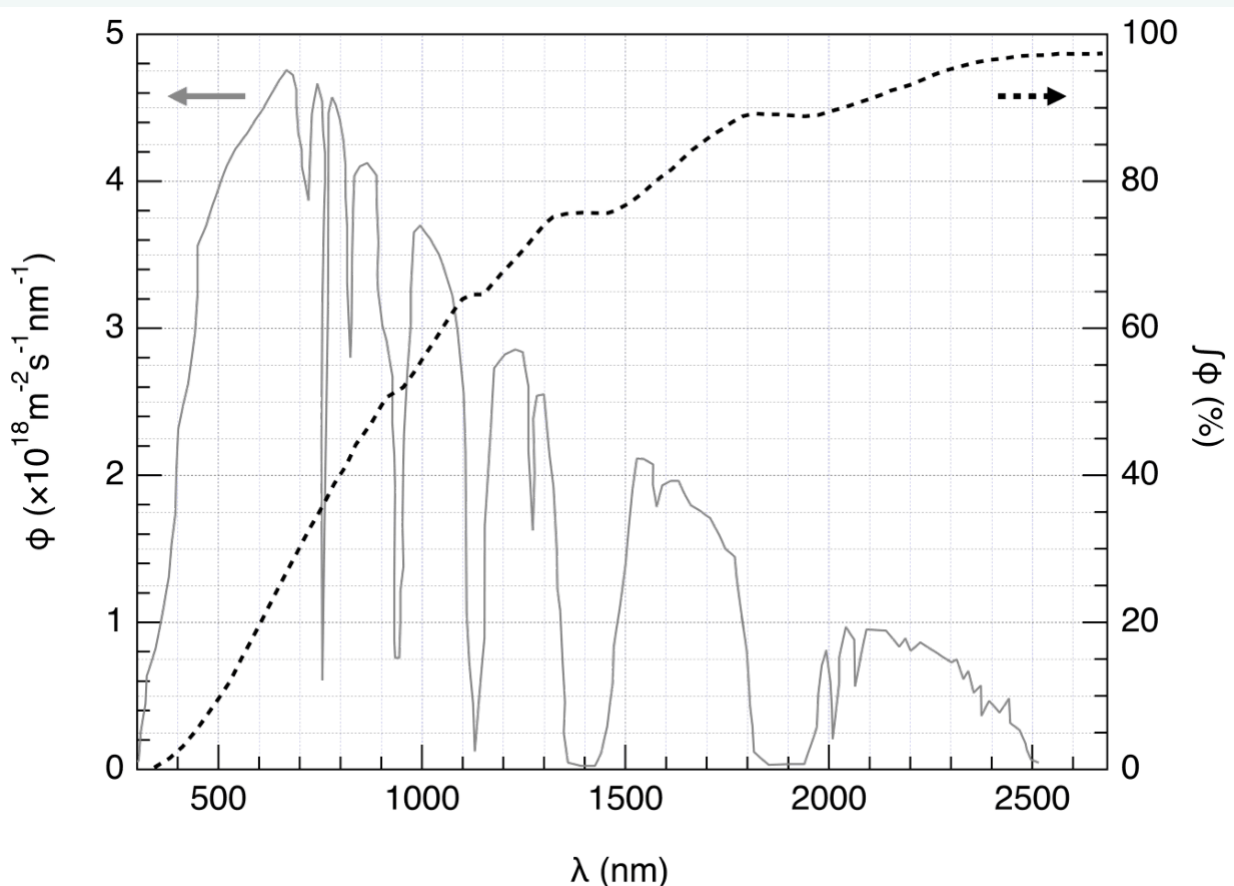


图 3 — 左轴：太阳光子通量 Φ 的光谱分布。光子通量是单位时间内到达半导体单位面积上的光子数。右轴和虚线：累积光子通量（即波长小于给定波长的光子通量所占的比例）。

2.6 估算太阳光子通量中能够激发下列半导体的比例：TiO₂、CdS、Si。明确写出计算所用的方程和单位。

半导体被激发后，其表面电势发生变化，因此可将其视为两个电势不同的电极。

2.7 利用图 2 中的数据，从以下列表中选出被激发后能够在水分解反应中同时起阳极和阴极作用的半导体。

2.8 指出在给定太阳光照下，同时用作阴极和阳极时，预计分解水效率最高的半导体。

最近有人研究了在 $T = 25^\circ\text{C}$ 、 p_{atm} 下，用模拟太阳光照射半导体时 H₂ 和 O₂ 的析出情况。采用入射光功率密度 $P = 1.0 \text{ kW m}^{-2}$ 和表面积为 $S = 16 \text{ mm}^2$ 的光电极，反应 $\Delta t = 1$ 小时后，测得生成了 $V = 0.37 \text{ cm}^3$ 的 H₂(g)。

2.9 计算该转化过程的功率效率 η_{direct} 。

由此可比较两种将太阳能转化为氢能的方式：直接光催化，以及将光伏板与电解槽结合的间接光电解。市售光伏板的效率约为 $\eta_{\text{panels}} = 20\%$ 。

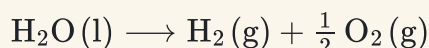
2.10 比较这两种方式的功率效率 η_{direct} 和 η_{indirect} ，其中电解采用 Fe₂O₃ 和 Pt 电极。

题目译自官方英文原文。

答案

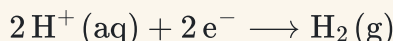
下文涉及的分子和离子物种为水，SMILES 为 o；氢气，SMILES 为 [H][H]；氧气，SMILES 为 o=o；以及氢离子（质子），SMILES 为 [H+]。这些 SMILES 不指定物态、水合状态或氧气的三重态自旋状态。电极和半导体材料是具有延展结构的固体，分子 SMILES 无法指定其晶体结构。

• 2.1

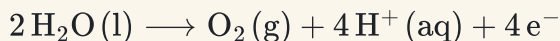


• 2.2 $\Delta_r G^\circ(298 \text{ K}) = +237.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。该反应在标准条件下在热力学上不利。

• 2.3 电极 (1) 是带负电的阴极：



电极 (2) 是带正电的阳极：



• 2.4

$$\Delta E_{\text{applied}} > \Delta E_{\text{th}}, \quad \Delta E_{\text{th}} = 1.229 \text{ V}$$

两者相等时为可逆极限，此时没有净热力学驱动力。

• 2.5

$$\eta_{\text{elec}} = \frac{\Delta E_{\text{th}}}{\Delta E_{\text{min}}}$$

对于 Pt/Fe₂O₃， $\eta_{\text{elec}} \approx 64.7\%$ 。效率最高的阳极是氧化铱，IrO_x，其效率约为 76.8%。

• 2.6

半导体	能够引起激发的最大波长	能够引起激发的光子通量比例
二氧化钛, TiO_2	413 nm	约 4%
硫化镉, CdS	517 nm	约 12%
硅, Si	1127 nm	约 65%

- 2.7 在图 2 所示的所有材料中, 能够进行两个半反应的材料为

$$\boxed{\text{ZrO}_2, \text{ZnS}, \text{KTaO}_3, \text{ZnO}, \text{SrTiO}_3, \text{TiO}_2, \text{SiC}, \text{CdS}}.$$

- 2.8 硫化镉, CdS 。

- 2.9

$$\boxed{\eta_{\text{direct}} \approx 6.2\%}$$

其中采用 $p_{\text{atm}} = 1 \text{ atm}$ 。

- 2.10

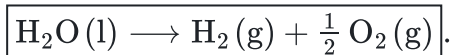
$$\boxed{\eta_{\text{indirect}} = \eta_{\text{panels}} \eta_{\text{elec}} \approx 12.9\%}$$

间接途径的效率约为实测直接途径的 2.1 倍。

解答

2.1 — 水分解的总反应

液态水生成气态氢和氧。将水的系数固定为一, 根据原子守恒可得



下文所有摩尔反应量均以此方程式为基准: 消耗一摩尔液态水, 生成一摩尔氢气。

2.2 — 298 K 时的热力学有利性

标准反应焓为

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{r}} H^{\circ} &= \Delta_{\text{f}} H^{\circ}(\text{H}_2(\text{g})) + \frac{1}{2} \Delta_{\text{f}} H^{\circ}(\text{O}_2(\text{g})) - \Delta_{\text{f}} H^{\circ}(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) \\ &= 0 + \frac{1}{2}(0) - (-285.8) \\ &= +285.8 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

标准反应熵为

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{r}} S^{\circ} &= 130.6 + \frac{1}{2}(205.2) - 69.9 \\ &= +163.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= +0.1633 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}. \end{aligned}$$

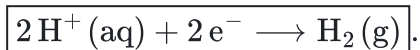
因此,

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \\ &= 285.8 - 298(0.1633) \\ &= \boxed{+237.1366 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

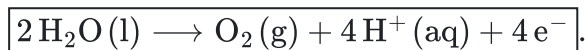
由于 $\Delta_r G^\circ > 0$ ，标准态下的水分解在 298 K 时在热力学上不利。必须提供能量来驱动该反应。

2.3 — 电极半反应

在图 1 中，电极 (1) 与电源的负极相连。它接收电子，是**阴极**，氢离子在此被还原：



电极 (2) 与正极相连。它是**阳极**，水在此被氧化：



将阴极反应乘以二后与阳极反应相加，电子和氢离子均消去：



再除以二，即得到 2.1 中的方程式。

2.4 — 热力学阈值电压

生成一摩尔氢气需转移两摩尔电子，对应的电荷量为

$$q = 2F,$$

其中 $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ 。

因此，每摩尔所需的可逆电能为

$$2F\Delta E_{\text{th}} = \Delta_r G^\circ.$$

利用 $1 \text{ V} = 1 \text{ J C}^{-1}$,

$$\begin{aligned}\Delta E_{\text{th}} &= \frac{237136.6 \text{ J mol}^{-1}}{2(96485 \text{ C mol}^{-1})} \\ &= 1.22888 \text{ V} \\ &= \boxed{1.229 \text{ V}}.\end{aligned}$$

当外加电压提供电功时，每摩尔的净自由能变化为

$$\Delta G_{\text{net}} = \Delta_r G^\circ - 2F\Delta E_{\text{applied}}.$$

要使水分解方向具有热力学驱动力，需满足

$$\Delta G_{\text{net}} < 0,$$

因此应选择条件是

$$\boxed{\Delta E_{\text{applied}} > \Delta E_{\text{th}}}.$$

两者相等时，电解处于可逆阈值。

2.5 — 电解槽的功率效率

在电流为 I 时，达到实验观察到的最低电压时的输入电功率为

$$P_{\text{input}} = I\Delta E_{\text{min}}.$$

与产物吉布斯能增加相对应的有效功率为

$$P_{\text{useful}} = I\Delta E_{\text{th}}.$$

因此,

$$\eta_{\text{elec}} = \frac{I \Delta E_{\text{th}}}{I \Delta E_{\text{min}}} = \frac{\Delta E_{\text{th}}}{\Delta E_{\text{min}}}.$$

对于铂阴极和氧化铁(III)阳极,

$$\eta_{\text{elec}} = \frac{1.22888}{1.9} = 0.6468 \approx \boxed{64.7\%}.$$

效率最高的阳极具有最低的 ΔE_{min} 。根据表格, 该阳极为氧化铱 IrO_x :

$$\eta_{\text{elec}}(\text{IrO}_x) = \frac{1.22888}{1.6} = 0.7680 \approx \boxed{76.8\%}.$$

2.6 — 太阳光中能够引起激发的比例

若光子的能量达到最低激发能 ε , 它就能激发半导体:

$$E_{\gamma} = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \geq \varepsilon.$$

因此, 能够引起激发的波长满足

$$\lambda \leq \lambda_{\text{max}} = \frac{hc}{\varepsilon}.$$

利用

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}, \quad c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1},$$

以及

$$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J},$$

可得到便于计算的数值形式

$$\lambda_{\text{max}} [\text{nm}] = \frac{1239.84}{\varepsilon [\text{eV}]}.$$

由图 2 可得:

$$\begin{aligned} \text{TiO}_2: \quad \varepsilon &= 3.0 \text{ eV}, & \lambda_{\text{max}} &= \frac{1239.84}{3.0} = 413 \text{ nm}, \\ \text{CdS}: \quad \varepsilon &= 2.4 \text{ eV}, & \lambda_{\text{max}} &= \frac{1239.84}{2.4} = 517 \text{ nm}, \\ \text{Si}: \quad \varepsilon &= 1.1 \text{ eV}, & \lambda_{\text{max}} &= \frac{1239.84}{1.1} = 1127 \text{ nm}. \end{aligned}$$

若 $\Phi(\lambda)$ 为光谱光子通量, 单位为 $\text{photons m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ nm}^{-1}$, 则能够引起激发的比例为

$$f = \frac{\int_0^{\lambda_{\text{max}}} \Phi(\lambda) d\lambda}{\int_0^{\infty} \Phi(\lambda) d\lambda}.$$

两个积分的单位均为 $\text{photons m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, 因此 f 为无量纲量。图 3 中的虚线累积曲线直接给出了这一比例。

在三个阈值波长处读取该曲线, 可得近似值

$$\boxed{f_{\text{TiO}_2} \approx 4\%, \quad f_{\text{CdS}} \approx 12\%, \quad f_{\text{Si}} \approx 65\%}.$$

这些是光子通量的比例，而不是入射辐射功率的比例。

2.7 — 能够进行两个半反应的半导体

要析出氢气，等效阴极的电势必须比氢离子/氢电对的电势更负：

$$E_{\text{cathode}} < E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ = 0 \text{ V} \quad \text{相对于 SHE.}$$

要析出氧气，等效阳极的电势必须比氧/水电对的电势更正：

$$E_{\text{anode}} > E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\circ \approx +1.229 \text{ V} \quad \text{相对于 SHE.}$$

因此，半导体的电势区间必须跨越图 2 中的两条虚线。由于图中电势数值向下增大，其上端点必须位于氢线之上，下端点必须位于氧线之下。

图 2 中的材料	能否析出氢气?	能否析出氧气?	两者能否均实现?
ZrO ₂ 、ZnS、KTaO ₃ 、ZnO、SrTiO ₃ 、TiO ₂ 、SiC、CdS	能	能	能
WO ₃ 、Fe ₂ O ₃ 、MoS ₂	不能：等效阴极电势过正	能	不能
CdSe、Si	能	不能：等效阳极电势不够正	不能

因此，全部符合条件的材料为二氧化锆、硫化锌、钽酸钾、氧化锌、钛酸锶、二氧化钛、碳化硅和硫化镉。

2.8 — 在所述模型下效率最高的半导体

半导体首先必须满足 2.7 中的两个电势条件。在符合条件的材料中，硫化镉的激发能最小：

$$\varepsilon_{\text{CdS}} = 2.4 \text{ eV.}$$

因此，在这些材料中，它的激发截止波长最长，能够利用的入射太阳光子通量比例最大。按照题目隐含的比较方式，

预计效率最高的半导体是 CdS.

虽然硅能够吸收更大比例的太阳光子，但其等效阳极电势不足以使水氧化，因此不能同时起到两种作用。

2.9 — 直接太阳能制氢效率

为与 2.5 中的效率定义保持一致，有效化学能取为每生成一摩尔氢气时的吉布斯能增量 $\Delta_r G^\circ$ 。

将氢气视为理想气体。采用

$$p_{\text{atm}} = 101325 \text{ Pa}, \quad T = 298.15 \text{ K}, \quad R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1},$$

并换算体积，

$$V = 0.37 \text{ cm}^3 = 3.7 \times 10^{-7} \text{ m}^3,$$

得到

$$\begin{aligned} n(\text{H}_2) &= \frac{p_{\text{atm}} V}{RT} \\ &= \frac{(101325)(3.7 \times 10^{-7})}{(8.314)(298.15)} \\ &= 1.51 \times 10^{-5} \text{ mol.} \end{aligned}$$

所产生的有效化学能为

$$\begin{aligned}E_{\text{chemical}} &= n(\text{H}_2)\Delta_r G^\circ \\&= (1.512 \times 10^{-5})(237136.6) \\&\approx 3.59 \text{ J}.\end{aligned}$$

入射辐照度、面积和光照时间为

$$P = 1.0 \times 10^3 \text{ W m}^{-2}, \quad S = 16 \times 10^{-6} \text{ m}^2, \quad \Delta t = 3600 \text{ s}.$$

因此,

$$E_{\text{incident}} = PS\Delta t = (1.0 \times 10^3)(16 \times 10^{-6})(3600) = 57.6 \text{ J}.$$

平均功率之比等于同一时间间隔内的能量之比:

$$\begin{aligned}\eta_{\text{direct}} &= \frac{n(\text{H}_2)\Delta_r G^\circ}{PS\Delta t} \\&= \frac{3.59}{57.6} \\&= 0.0623.\end{aligned}$$

因此,

$$\boxed{\eta_{\text{direct}} \approx 6.2\%}.$$

2.10 — 与光伏供电电解的比较

间接途径由两个连续的转化过程组成: 先将太阳能转化为电能, 再将电能转化为化学能。其总效率为两者的乘积:

$$\eta_{\text{indirect}} = \eta_{\text{panels}}\eta_{\text{elec}}.$$

对于题述光伏板和采用铂/氧化铁(III)电极的电解槽,

$$\begin{aligned}\eta_{\text{indirect}} &= 0.20 \left(\frac{1.22888}{1.9} \right) \\&= 0.1294 \\&\approx \boxed{12.9\%}.\end{aligned}$$

所以,

$$\frac{\eta_{\text{indirect}}}{\eta_{\text{direct}}} = \frac{0.1294}{0.0623} \approx 2.1.$$

在所给条件下, 间接途径的效率约为实测直接光催化途径的两倍。

解答已与官方解答核对。

题目 3: 关于氯化银

298 K 时的数据:

$$pK_{s1}(\text{AgCl}) = 9.7; \quad pK_{s2}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 12$$

配合物 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$ 的生成常数: $\beta_n = 10^{7.2}$

相对于标准氢电极的电势:

$\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}$ 的标准电势: $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}) = 0.80 \text{ V}$

$\text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq})$ 的表观电势 (在海水中): $E'(\text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq})) = 0.75 \text{ V}$

部分 A: Louis Joseph Gay-Lussac 化学课中的引文

以下引文摘自 Louis Joseph Gay-Lussac (法国化学家、物理学家, 1778–1850) 的一堂化学课, 涉及氯化银的一些性质。

引文 A: “现在我要讲讲氯化银, 它是一种乳白色固体。将盐酸倒入硝酸银水溶液中, 就很容易得到它。”

引文 B: “这种盐没有味道, 因为它不溶于水。”

引文 C: “这种化合物完全不溶于酒精, 甚至不溶于酸, 但浓盐酸除外, 它很容易溶于浓盐酸。”

引文 D: “另一方面, 氯化银极易溶于氨水。”

引文 E: “随后, 加入能与氨反应的酸, 就可以使氯化银再次出现。”

引文 F: “如果用银碗蒸发含盐的海水, 就会得到不纯的氯化钠, 其中混有一种乳白色固体。”

3.1 引文 A: 写出合成 AgCl(s) 的配平化学方程式。

3.2 引文 B: 计算 298 K 时 AgCl(s) 在水中的溶解度 s , 以 mol dm^{-3} 为单位。

3.3 引文 C: 在氯离子浓度很高的溶液中, 会形成一种化学计量比确定为 1:2 的配合物。在下列定性坐标轴上 (pCl 从左向右增大), 在每个区域标出占优势的含银物种 (对于固体, 则标出存在的物种)。无需给出分界处的 pCl 值。

引文 D: 向氯化银中加入氨时, 会形成一种化学计量数确定为 n 的配合物。

3.4 写出由氯化银合成配合物 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$ 的配平方程式, 并计算相应的平衡常数。

3.5 向 1 dm^3 水中的 0.1 mol 氯化银加入氨, 直到最后一粒固体消失。此时, $[\text{NH}_3] = 1.78 \text{ mol dm}^{-3}$ 。忽略稀释效应, 确定该配合物的化学计量数。

3.6 写出与引文 E 对应的配平化学方程式。

3.7 假设海水呈弱碱性且富含氧气, 并且金属银在这些条件下能够还原氧气, 写出引文 F 中所述固体生成过程的配平化学方程式。氧气的化学计量系数取 1。计算该反应在 298 K 时的平衡常数。

部分 B: 莫尔法

莫尔法是在铬酸钾 (2K^+ 、 CrO_4^{2-}) 存在下, 通过颜色变化指示用 Ag^+ 滴定 Cl^- 的方法。向 $V_0 = 20.00 \text{ cm}^3$ 、浓度 c_{Cl} 未知的氯化钠溶液中, 加入三滴 (约 0.5 cm^3) 浓度约为 $c = 7.76 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 的 K_2CrO_4 溶液。随后用浓度为 $c = 0.050 \text{ mol dm}^{-3}$ 的硝酸银 (Ag^+ 、 NO_3^-) 溶液滴定, 立即生成固体 A。当 $V_{\text{Ag}} = 4.30 \text{ cm}^3$ 时, 出现红色沉淀 (固体 B)。

3.8 写出实验过程中发生的两个反应的配平方程式。计算相应的平衡常数。

3.9 确定这两种固体。

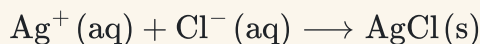
3.10 计算氯化钠溶液中氯离子的未知浓度 $c(\text{Cl}^-)$ 。

3.11 计算使 AgCl(s) 开始沉淀所需的最小体积 $V_{\text{Ag}}(\text{min})$ 。

3.12 计算铬酸银开始沉淀时氯离子的残余浓度 $[\text{Cl}^-]_{\text{res}}$ 。通过比较两个数值, 说明为什么 CrO_4^{2-} 是良好的滴定终点指示剂。

答案

- 3.1

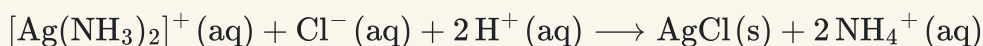


- 3.2 $s = 1.4 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ 。
- 3.3 从左向右，随着 pCl 增大，依次为：二氯合银(I)酸根离子， $[\text{AgCl}_2]^-$ ；固体氯化银， $\text{AgCl}(\text{s})$ ；银(I)离子， Ag^+ 。
- 3.4



$$K = K_{\text{sl}}\beta_n = 10^{-2.5} = 3.2 \times 10^{-3}.$$

- 3.5 $n = 2$ ：该配合物为二氨合银(I)离子， $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 。
- 3.6

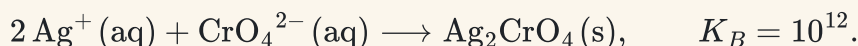
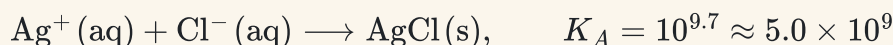


- 3.7



使用给定的表观电势，可得 $K \approx 2.6 \times 10^{35}$ 。

- 3.8



- 3.9 A 是氯化银， AgCl ，呈白色；B 是铬酸银， Ag_2CrO_4 ，呈红色。
- 3.10 按通常将终点视为等当点的方法计算，得

$$c(\text{Cl}^-) \approx 0.01075 \text{ mol dm}^{-3} \approx 1.1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

考虑终点时溶液中残留的溶解离子，可得名义校正值 $0.01065 \text{ mol dm}^{-3}$ 。

- 3.11 $V_{\text{Ag}}(\text{min}) \approx 8 \times 10^{-6} \text{ cm}^3$ ，约为 8 nL。
- 3.12 $[\text{Cl}^-]_{\text{res}} \approx 2.5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ 。这约为相同总体积下、未发生沉淀时氯离子浓度的 2.9×10^{-4} ：约 99.97% 的氯离子已沉淀。

解答

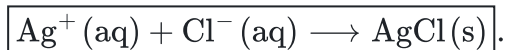
计算中，将活度近似为浓度除以 $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ 。下文的浓度商中省略这些归一化因子。纯固体和液态水的活度为 1，平衡常数为无量纲量。

答案中所用物种的名称和 SMILES 汇总如下。配位键 SMILES 用 $\rightarrow$ 和 $\leftarrow$ 表示配体提供电子对。两种银配合物均为直线形；铬酸根为四面体形。这些字符串并未指定上述几何构型。盐的表示形式列出了其组成离子，并不描述其晶格。

物种	名称	SMILES
Ag^+	银(I)离子	[Ag+]
Cl^-	氯离子	[Cl-]
$[\text{AgCl}_2]^-$	二氯合银(I)酸根离子	[Cl-]->[Ag+]<-[Cl-]
NH_3	氨	N
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	二氨合银(I)离子	[NH3]->[Ag+]<-[NH3]
H^+	氢离子, 或质子	[H+]
NH_4^+	铵离子	[NH4+]
H_2O	水	O
HO^-	氢氧根离子	[OH-]
O_2	氧气	O=O
CrO_4^{2-}	铬酸根离子	[O-][Cr](=O)(=O)[O-]
AgCl	氯化银	[Ag+]·[Cl-]
Ag_2CrO_4	铬酸银	[Ag+]·[Ag+]·[O-][Cr](=O)(=O)[O-]
Ag	银原子; 其固体为金属银	[Ag]

3.1

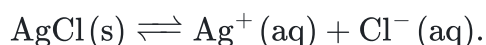
硝酸银提供银(I)离子, 盐酸提供氯离子。它们的沉淀反应为



其他离子作为旁观离子留在溶液中。

3.2

溶解平衡为



在纯水中, 溶解产生的两种离子浓度相等:

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

因此,

$$K_{\text{sl}} = 10^{-9.7}, \quad s = c^\circ \sqrt{K_{\text{sl}}} = 10^{-4.85} \text{ mol dm}^{-3}.$$

所以,

$$s = 1.4 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

这里的“不溶”指难溶, 而不是溶解度严格为零。

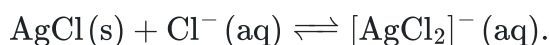
3.3

根据定义,

$$\text{pCl} = -\log_{10} a_{\text{Cl}^-}.$$

因此, 坐标轴左侧表示氯离子浓度高, 右侧表示氯离子浓度低。

在氯离子浓度较高时, 形成 1:2 配合物会促进溶解:



在中等氯离子浓度下，固体氯化银存在。当氯离子浓度足够低时，溶度积关系允许银主要以 Ag^+ 的形式保持溶解状态。

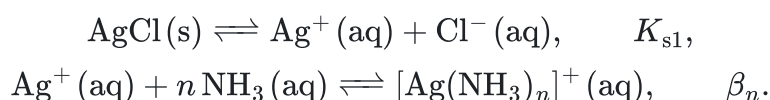
因此，三个区域从左到右必须依次标为



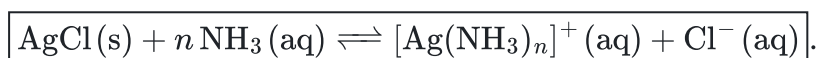
无需给出分界处的数值。

3.4

将溶解平衡与配合物生成平衡相加：



两式相加得



反应相加时，平衡常数相乘：

$$K = K_{\text{s1}} \beta_n = 10^{-9.7} 10^{7.2} = 10^{-2.5}.$$

因此，

$$\boxed{K = 3.2 \times 10^{-3}}.$$

尽管该常数小于 1，但足够高的氨浓度会使平衡向溶解方向移动。

3.5

当最后一粒固体消失时，溶液恰好达到氯化银的饱和状态。忽略稀释效应，已溶解的银和氯离子的分析浓度均为

$$\frac{0.1 \text{ mol}}{1 \text{ dm}^3} = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}.$$

游离银离子的浓度为

$$[\text{Ag}^+] = \frac{10^{-9.7}}{0.1} \approx 2.0 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3},$$

所以，溶解的银几乎全部以配合物形式存在：

$$[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+] \approx 0.1 \text{ mol dm}^{-3}.$$

利用 3.4 中的平衡常数，

$$10^{-2.5} = \frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^n} = \frac{(0.1)^2}{1.78^n}.$$

因此，

$$1.78^n = 10^{0.5}, \quad n = \frac{0.5}{\log_{10}(1.78)} = 1.997 \approx 2.$$

所以，

$$\boxed{n = 2, \quad [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}.$$

3.6

酸使氨质子化:

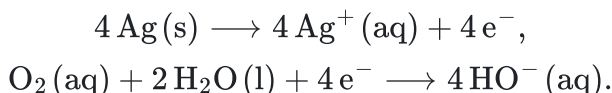


除去游离氨会使银氨配合物的稳定性降低。释放出的银(I)离子与氯离子形成沉淀。配平后的总反应方程式为

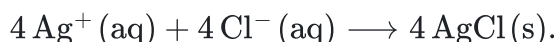


3.7

氧化和还原半反应为



随后, 银(I)离子沉淀:



相加得到所要求的方程式, 其中氧气的系数为 1:



在与沉淀反应耦合之前, 由给定电势计算出的电势差为

$$\Delta E' = 0.75 - 0.80 = -0.05 \text{ V}.$$

对于转移四个电子的反应,

$$\log_{10} K_{\text{redox}} = \frac{4\Delta E'}{RT \ln(10)/F}.$$

在 298 K 时, $RT \ln(10)/F \approx 0.0592 \text{ V}$ 。四个化学式单位的沉淀贡献因子 K_{s1}^{-4} , 因此

$$\begin{aligned} \log_{10} K &= \frac{4(0.75 - 0.80)}{0.0592} - 4 \log_{10} K_{\text{s1}} \\ &= -3.38 + 4(9.7) \\ &= 35.42. \end{aligned}$$

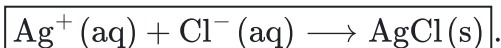
所以,

$$K \approx 2.6 \times 10^{35}.$$

沉淀除去了银(I)离子, 强烈促进与之耦合的氧化反应。由于所给的氧电势是海水中的表观电势, 计算所得常数也应作相应的、依赖介质的解释。

3.8

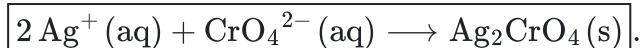
第一个沉淀反应为



它是氯化银溶解反应的逆反应, 因此

$$K_A = \frac{1}{K_{\text{s1}}} = 10^{9.7} \approx 5.0 \times 10^9.$$

第二个沉淀反应为



同理,

$$K_B = \frac{1}{K_{s2}} = 10^{12}.$$

3.9

固体 A 是氯化银, AgCl , 是银(I)离子与起初大量存在的氯离子相遇时形成的白色沉淀。

固体 B 是铬酸银, Ag_2CrO_4 , 即红色沉淀。随着氯离子被消耗, 游离银离子浓度升高, 直到

$$[\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = K_{s2}.$$

随后铬酸银开始沉淀, 产生终点颜色。

3.10

将红色沉淀首次出现的时刻视为等当点, 根据银与氯离子之间 1:1 的化学计量关系, 可得

$$n_{\text{Cl}^-,0} \approx cV_{\text{Ag}}.$$

因此,

$$n_{\text{Cl}^-,0} \approx (0.050 \text{ mol dm}^{-3})(4.30 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) = 2.15 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

所以, 原始试样的浓度为

$$c_{\text{Cl}} \approx \frac{2.15 \times 10^{-4}}{20.00 \times 10^{-3}} = 0.01075 \text{ mol dm}^{-3}.$$

因此, 按数据所允许的精度,

$$c_{\text{Cl}} \approx 1.1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

指示剂溶液改变了总体积, 但不改变原有氯离子的物质的量。3.12 中将计算终点时溶解离子所带来的微小校正。

3.11

计入指示剂后, 溶液的初始体积约为

$$V_i = 20.00 + 0.5 = 20.5 \text{ cm}^3.$$

因此, 沉淀发生前, 氯离子浓度约为

$$[\text{Cl}^-]_i = \frac{2.15 \times 10^{-4} \text{ mol}}{20.5 \times 10^{-3} \text{ dm}^3} = 1.05 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

当氯化银的离子积达到其溶度积时, 氯化银开始沉淀:

$$[\text{Ag}^+]_{\min} = \frac{K_{s1}}{[\text{Cl}^-]_i} \approx 1.90 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}.$$

所需滴定剂体积极小, 其稀释效应可忽略:

$$\begin{aligned}
 V_{\text{Ag}}(\text{min}) &\approx \frac{[\text{Ag}^+]_{\text{min}} V_i}{c} \\
 &= \frac{(1.90 \times 10^{-8})(20.5 \times 10^{-3})}{0.050} \text{ dm}^3 \\
 &= 7.8 \times 10^{-9} \text{ dm}^3 \\
 &= 7.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^3.
 \end{aligned}$$

因此,

$$V_{\text{Ag}}(\text{min}) \approx 8 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \approx 8 \text{ nL}.$$

这解释了为何题目将沉淀描述为立即形成。

3.12

在铬酸银刚开始沉淀的瞬间, 其沉淀量可忽略, 因此所加入的铬酸根几乎全部仍处于溶解状态。

铬酸根的物质的量为

$$n_{\text{CrO}_4^{2-}} = (7.76 \times 10^{-3})(0.5 \times 10^{-3}) = 3.88 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

总体积为

$$V_{\text{tot}} = 20.00 + 0.5 + 4.30 = 24.8 \text{ cm}^3.$$

因此,

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{3.88 \times 10^{-6}}{24.8 \times 10^{-3}} = 1.56 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

在铬酸银开始沉淀时,

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{K_{s2}}{[\text{CrO}_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{10^{-12}}{1.56 \times 10^{-4}}} \approx 8.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

此时氯化银也存在, 因此

$$[\text{Cl}^-]_{\text{res}} = \frac{K_{s1}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{10^{-9.7}}{8.0 \times 10^{-5}}.$$

所以,

$$[\text{Cl}^-]_{\text{res}} \approx 2.5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}.$$

为了进行考虑稀释效应的比较, 在该总体积下, 若未发生沉淀, 氯离子浓度应为

$$c_{\text{Cl,diluted}} = \frac{2.15 \times 10^{-4}}{24.8 \times 10^{-3}} = 8.67 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

仍处于溶解状态的比例约为

$$\frac{[\text{Cl}^-]_{\text{res}}}{c_{\text{Cl,diluted}}} = \frac{2.50 \times 10^{-6}}{8.67 \times 10^{-3}} = 2.9 \times 10^{-4}.$$

因此, 红色固体首次出现时, 约 **99.97% 的氯离子已沉淀**。这使铬酸根成为合适的终点指示剂。

不过, 该终点仍略微超过准确的等当点。在铬酸根开始沉淀时, 由银和氯离子的物料衡算可得

$$cV_{\text{Ag}} - c_{\text{Cl}}V_0 = ([\text{Ag}^+] - [\text{Cl}^-]_{\text{res}})V_{\text{tot}}.$$

过量银的物质的量约为

$$(8.0 \times 10^{-5} - 2.5 \times 10^{-6})(24.8 \times 10^{-3}) = 1.92 \times 10^{-6} \text{ mol.}$$

这相当于约 0.038 cm^3 的滴定剂，即约 0.9% 的终点误差。计入这一校正后，得到

$$c_{\text{Cl}} = \frac{2.15 \times 10^{-4} - 1.92 \times 10^{-6}}{20.00 \times 10^{-3}} \approx 0.01065 \text{ mol dm}^{-3},$$

按题给滴定剂浓度的精度，该值仍舍入为 $1.1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ 。

解答已与官方解答核对。

题目 4：从火药到碘的发现

19 世纪，法国企业家 B. Courtois 专门生产用于制造火药的硝酸盐 **A** ($M_A(\text{NO}_3)_m$)。**A** 最初从亚洲进口，后来通过硝酸盐 **B** ($M_B(\text{NO}_3)_n$) 与从海藻中提取的化合物 **C** 发生复分解反应来制取。

4.1 已知硝酸盐 **A** 和 **B** 均为碱金属或碱土金属 (M_A 和 M_B) 的无水盐，求它们的化学式。其中一种硝酸盐所含非金属杂质不超过 1 w%，另一种所含杂质为 $9 \pm 3 \text{ w\%}$ 。样品中金属 M_A 和 M_B 的含量分别为 38.4 w% 和 22.4 w%。通过计算说明你的答案。

为了制取 **A**，向含有 442.8 g **B** 的溶液中加入 262.2 g 固体化合物 **C**。已知 **B** 过量。反应生成了 190.0 g 白色沉淀 **D**，经过滤除去。将滤液蒸干，再加热所得固体混合物 **E**，直至样品（仅含亚硝酸盐， NO_2^- ）的质量恒定。唯一的气态产物为氧气：在 0°C 、1 atm 下体积为 60.48 dm^3 （可将氧气视为理想气体）。

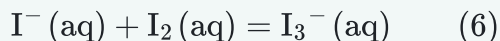
4.2 已知混合物 **E** 仅含化合物 **A** 和 **B**，不含其他杂质，且所用 **C** 为纯净的无水物，计算混合物 **E** 的组成（以 w% 表示）。

4.3 确定化合物 **C** 和 **D** 的化学式，并写出 **B** 与 **C** 之间配平的反应方程式。

1811 年，Courtois 在处理海藻灰时发现，铜制容器的损耗比平时更快。当他研究这一现象时，他的猫进入实验室，将浓硫酸溶液打翻在干燥的海藻灰上：容器中立即冒出紫色蒸气（1，硫酸为氧化剂）：碘 (I_2) 就这样被发现了！碘正是铜被腐蚀的原因（2）。不过，由于碘具有医药用途，Courtois 开办了一家新工厂，通过海藻与氯气反应来生产碘（3）。如今，碘由反应物组合（ NO_3^- 、 I^- 、 H^+ ）（4）或（ IO_3^- 、 I^- 、 H^+ ）（5）制得。

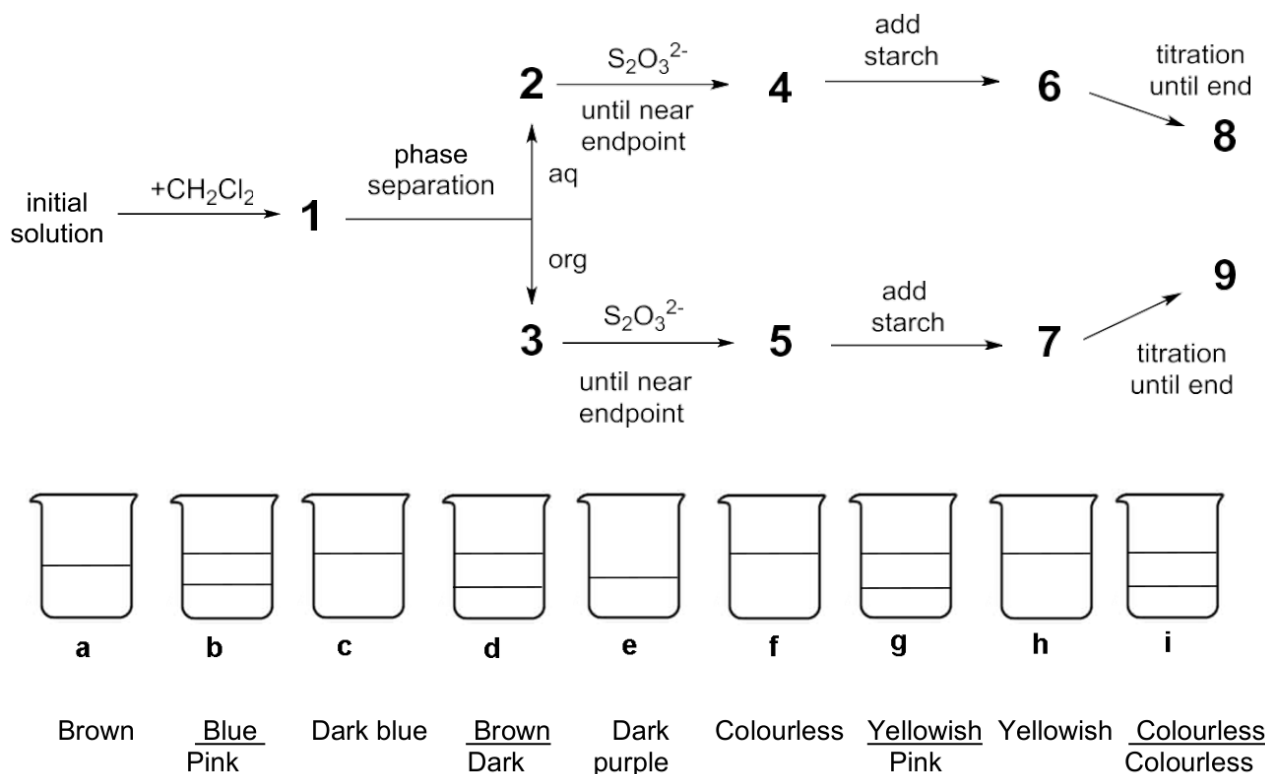
4.4 写出反应 1 – 5 的配平反应方程式。

碘在水中的溶解度很低，但加入碘离子后，其溶解度显著增大。二者共同形成三碘离子 I_3^- 等离子：



可以通过用二氯甲烷萃取 I_2 来研究平衡（6）。事实上， I^- 和 I_3^- 不溶于有机溶剂，而 I_2 可以溶解，并且萃取后它在二氯甲烷中的浓度为水中浓度的 15 倍。

进行了如下实验。为配制初始溶液，将几粒固体碘晶体溶于 50.0 cm^3 碘化钾水溶液（含碘化钾 0.1112 g）中。随后加入 50.0 cm^3 二氯甲烷，剧烈振荡混合物直至达到平衡。分离两相后，以淀粉为指示剂，用五水合硫代硫酸钠标准水溶液（ 1.000 dm^3 溶液中含 14.9080 g）分别滴定各相，有机相消耗 16.20 cm^3 ，水相消耗 8.00 cm^3 。实验过程示意图如下：



4.5 找出流程图中的各阶段（1—9）与表示这些阶段的示意图（a—i）之间的对应关系。

阶段	图示
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	

4.6 写出滴定过程中水相中含碘物种与硫代硫酸钠之间可能发生的两个化学反应的配平方程式。

4.7 计算配制初始溶液所用碘的质量。

4.8 计算反应（6）的平衡常数 K° 。

题目译自官方英文原文。

答案

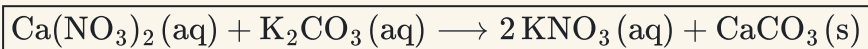
- 4.1 A 为硝酸钾， KNO_3 ，SMILES 为 $[\text{K}^+].[\text{O}^-][\text{N}^+](=\text{O})[\text{O}^-]$ 。B 为硝酸钙， $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ，SMILES 为 $[\text{Ca}+2].[\text{O}^-][\text{N}^+](=\text{O})[\text{O}^-].[\text{O}^-][\text{N}^+](=\text{O})[\text{O}^-]$ 。计算得到二者的杂质含量分别约为 0.70% 和 8.29%。

- 4.2 使用标准原子质量和理想气体状态方程，得到

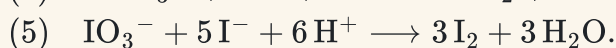
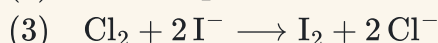
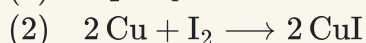
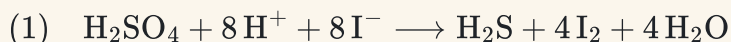
$$w(\mathbf{A}) = 74.4\%, \quad w(\mathbf{B}) = 25.6\%.$$

采用整数摩尔质量，并取 $V_m = 22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ，则得到 74.5% 和 25.5%；详见下文计算。

- 4.3 C 为碳酸钾， K_2CO_3 ，SMILES 为 $[\text{K}+].[K+].[O-]\text{C}(=\text{O})[\text{O-}]$ 。D 为碳酸钙， CaCO_3 ，SMILES 为 $[\text{Ca}+2].[O-]\text{C}(=\text{O})[\text{O-}]$ 。



- 4.4 假定反应 (1) 中硫酸被还原为硫化氢，则一组配平的方程式为

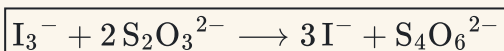
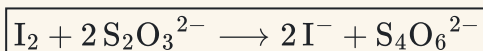


解答中给出了反应 (1) 中硫的其他还原产物所对应的方程式，以及反应 (4) 中生成二氧化氮的另一种方程式。

- 4.5

$$1 \rightarrow d, \quad 2 \rightarrow a, \quad 3 \rightarrow e, \quad 4 \rightarrow h, \quad 5 \rightarrow g, \quad 6 \rightarrow c, \quad 7 \rightarrow b, \quad 8 \rightarrow f, \quad 9 \rightarrow i.$$

- 4.6



- 4.7

$$m(\text{I}_2) = 0.1845 \text{ g}.$$

- 4.8 在稀溶液活度近似下，

$$K^\circ \approx 6.9 \times 10^2$$

为无量纲量；未经舍入的计算结果约为 693。

解答

下文中离子盐的 SMILES 表示其组成离子，而非其晶体结构。普通 SMILES 也不能完整描述共振离域、电子自旋、配位几何构型和分子几何构型。

4.1 硝酸盐的鉴定

设 z 为金属离子的电荷数， M 为金属原子的摩尔质量， p 为样品中纯硝酸盐的质量分数。硝酸根离子 NO_3^- 的 SMILES 为 $[\text{O-}][\text{N}+](=\text{O})[\text{O-}]$ ，摩尔质量为 62.01 g mol^{-1} 。

由于杂质不含金属，测得的金属质量分数为

$$w = p \frac{M}{M + 62.01z}.$$

因此,

$$\frac{M}{z} = \frac{62.01w}{p-w}.$$

允许的两个纯度区间为 $0.99 \leq p \leq 1$ 和 $0.88 \leq p \leq 0.94$ 。

样品及假定纯度	所需的 M/z , g mol^{-1}	结论
B, $0.99 \leq p \leq 1$	17.90–18.13	没有符合条件的碱金属或碱土金属
B, $0.88 \leq p \leq 0.94$	19.40–21.17	钙符合条件: $40.08/2 = 20.04$
A, 因此为 $0.99 \leq p \leq 1$	38.66–39.29	钾符合条件: $39.10/1 = 39.10$

因此, 阳离子分别为钾离子 K^+ , SMILES 为 $[\text{K}+]$, 以及钙离子 Ca^{2+} , SMILES 为 $[\text{Ca}+2]$, 由此得到

$$\boxed{\mathbf{A} = \text{KNO}_3, \quad \mathbf{B} = \text{Ca}(\text{NO}_3)_2.}$$

杂质含量可独立验证这一判定:

$$100(1 - p_A) = 100 \left(1 - \frac{0.384}{39.10/101.11} \right) = 0.700\%,$$

$$100(1 - p_B) = 100 \left(1 - \frac{0.224}{40.08/164.10} \right) = 8.29\%.$$

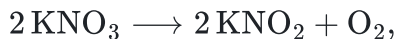
这些数值均满足题目给定的范围。

4.2 — 混合物 E 的组成

在题目给定的纯度假设下, 干燥硝酸盐混合物的质量为

$$m_E = 442.8 + 262.2 - 190.0 = \boxed{515.0 \text{ g}}.$$

按照题目规定的仅生成亚硝酸盐的分解过程,



产物为亚硝酸钾 KNO_2 , SMILES 为 $[\text{K}+].[O-]\text{N}=\text{O}$; 亚硝酸钙 $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$, SMILES 为 $[\text{Ca}+2].[O-]\text{N}=\text{O}.[O-]\text{N}=\text{O}$; 以及氧气 O_2 , SMILES 为 $\text{o}=\text{o}$ 。亚硝酸根离子本身的 SMILES 为 $[\text{O-}]\text{N}=\text{O}$ 。

在 273.15 K 和 101325 Pa 下,

$$n(\text{O}_2) = \frac{PV}{RT} = \frac{101325(60.48 \times 10^{-3})}{8.3144626(273.15)} = 2.69832 \text{ mol}.$$

设 E 中 $a = n(\text{KNO}_3)$, $b = n(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2)$ 。由氧气的物质的量关系和质量守恒可得

$$\frac{a}{2} + b = 2.69832,$$

$$101.11a + 164.10b = 515.0.$$

求解时不对中间值进行舍入, 得到

$$a = 3.78836 \text{ mol}, \quad b = 0.804137 \text{ mol}.$$

因此,

$$m_A = 383.041 \text{ g}, \quad m_B = 131.959 \text{ g},$$

且

$$\boxed{w_A = 74.4\%, \quad w_B = 25.6\%}.$$

这些数值数据也有必要明确说明所用的舍入约定。若采用舍入后的摩尔质量 $M_A = 101$ 和 $M_B = 164 \text{ g mol}^{-1}$, 并取 $V_m = 22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$, 则方程变为

$$a + 2b = 5.400, \quad 101a + 164b = 515.0.$$

由此恰好得到

$$a = 3.800, \quad b = 0.8000 \text{ mol},$$

因此

$$w_A = \frac{383.8}{515.0}(100) = 74.5\%, \quad w_B = \frac{131.2}{515.0}(100) = 25.5\%.$$

采用这一舍入约定, 也能准确重现 4.3 中碳酸盐的质量。

4.3 — C 和 D 的鉴定

初始时,

$$n_{B,0} = \frac{442.8}{164.10} = 2.69835 \text{ mol}.$$

因此, 转移到 D 中而被除去的钙的物质的量为

$$n_{\text{Ca, precipitated}} = 2.69835 - 0.804137 = 1.89422 \text{ mol}.$$

每摩尔钙所对应的沉淀质量为

$$\frac{190.0}{1.89422} \approx 100.3 \text{ g mol}^{-1}.$$

扣除钙的质量贡献后, 每摩尔钙还对应约

$$100.3 - 40.08 \approx 60.2 \text{ g}$$

的阴离子。由此可确定阴离子为碳酸根离子 CO_3^{2-} , SMILES 为 [O-]C(=O)[O-], 其摩尔质量约为 60.01 g mol^{-1} 。碳酸钙是白色难溶沉淀。

相应的钾盐为碳酸钾。推得其摩尔质量为

$$M_C = \frac{262.2}{a/2} = \frac{262.2}{3.78836/2} \approx 138.4 \text{ g mol}^{-1},$$

在上述数值取值约定下, 这与 K_2CO_3 的 $M = 138.21 \text{ g mol}^{-1}$ 一致。

采用整数摩尔质量时, 鉴定结果完全吻合:

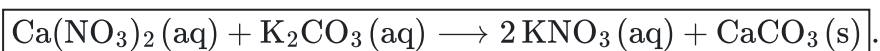
$$n_C = n_D = 1.900 \text{ mol},$$

$$M_C = \frac{262.2}{1.900} = 138.0 \text{ g mol}^{-1}, \quad M_D = \frac{190.0}{1.900} = 100.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

因此

$$\boxed{\text{C} = \text{K}_2\text{CO}_3, \quad \text{D} = \text{CaCO}_3}$$

且



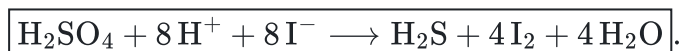
4.4 — 生成碘及腐蚀铜的反应

这些方程式中用到的其他物种列于下表。

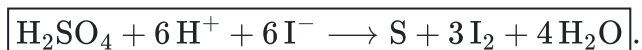
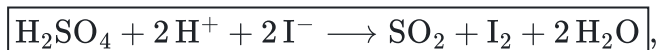
名称	化学式	SMILES
硫酸	H ₂ SO ₄	OS(=O)(=O)O
氢离子	H ⁺	[H+]
碘离子	I ⁻	[I-]
碘	I ₂	II
硫化氢	H ₂ S	S
水	H ₂ O	O
二氧化硫	SO ₂	O=S=O
单质硫，环状分子形式	S ₈	S1SSSSSSS1
铜	Cu	[Cu]
碘化亚铜	CuI	[Cu+].[I-]
氯气	Cl ₂	ClCl
氯离子	Cl ⁻	[Cl-]
一氧化氮	NO	[N]=O
二氧化氮	NO ₂	O=[N+][O-]
碘酸根离子	IO ₃ ⁻	[O-]I(=O)=O

铜的 SMILES 表示一个原子，而非金属晶格。硫环的 SMILES 未指定其冠式构象；为便于化学计量计算，下文将单质硫写为 S。

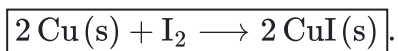
反应 (1)。 碘离子的氧化数由 -1 升高至 0。若硫的氧化数由 +6 降低至 -2，则八个碘离子提供所需的八个电子：



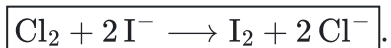
题目未指定硫的还原产物。浓硫酸与碘离子也可以生成二氧化硫或单质硫；相应的配平方程式为



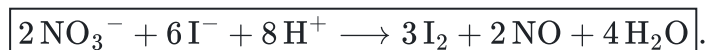
反应 (2)。 铜被氧化为一价铜，而碘被还原为碘离子：



反应 (3)。 氯气将碘离子氧化为碘，自身被还原为氯离子：



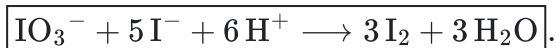
反应 (4)。 若硝酸根的还原产物为一氧化氮，则氮的氧化数由 +5 降低至 +2，每个氮原子接受三个电子：



若还原产物为二氧化氮，则相应的配平方程式为



反应 (5)。 碘酸根中碘的氧化数由 +5 降低至 0；五个碘离子提供五个电子。六个碘原子形成三个碘分子：



4.5 阶段与图示的对应关系

二氯甲烷 CH_2Cl_2 的 SMILES 为 c1cc1，其密度大于水，因此有机相位于下层。向分离出的有机相中加入硫代硫酸盐水溶液，会形成一个新的上层水相。

阶段	图示	描述
1	d	两层：棕色水相位于深色有机相之上
2	a	分离出的水相，呈棕色
3	e	分离出的有机相，呈深紫色
4	h	接近滴定终点的水相，呈淡黄色
5	g	有机相滴定接近终点：上层水相呈淡黄色，下层有机相呈粉红色
6	c	向水相样品中加入淀粉：呈深蓝色
7	b	在有机相滴定过程中加入淀粉：上层水相呈蓝色，下层有机相呈粉红色
8	f	水相滴定完成：无色
9	i	有机相滴定完成：两层均无色

蓝色源于碘 / 多碘离子与螺旋状淀粉链的缔合。淀粉及其作为指示剂时形成的复合物并不具有单一、确定的分子组成，因此没有唯一的分子 SMILES。

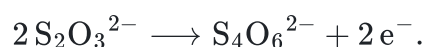
4.6 滴定反应

相关离子如下：

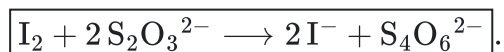
名称	化学式	SMILES
三碘离子	I_3^-	<chem>I[I-]I</chem>
硫代硫酸根离子	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	<chem>[O-]S(=O)(=O)[S-]</chem>
连四硫酸根离子	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	<chem>[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]</chem>

三碘离子呈直线形，具有三中心四电子键。其 SMILES 仅形式化地表示连接关系，并未编码这种成键描述或几何构型。

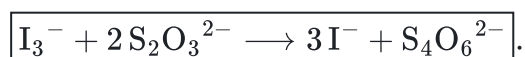
硫代硫酸根被氧化为连四硫酸根：



将其与溶解态碘的还原反应结合，得到



对于三碘离子，



因此，一摩尔 I_2 或 I_3^- 均消耗两摩尔硫代硫酸根。每个三碘离子含有相当于一个碘分子的可滴定部分。

4.7 最初加入的碘的质量

五水合硫代硫酸钠 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的 SMILES 为 [Na+].[Na+].[O-]S(=O)(=O)[S-].O.O.O.O.O，摩尔质量约为 $248.18 \text{ g mol}^{-1}$ 。

滴定剂浓度为

$$c_T = \frac{14.9080 \text{ g}}{(248.18 \text{ g mol}^{-1})(1.000 \text{ dm}^3)} = 0.0600693 \text{ mol dm}^{-3}.$$

两相的滴定结果合起来测得最初加入的全分子态碘，包括转化为三碘离子的部分：

$$n_0(\text{I}_2) = \frac{c_T}{2}(V_{\text{org}} + V_{\text{aq}}).$$

因此，

$$n_0(\text{I}_2) = \frac{0.0600693}{2}(0.01620 + 0.00800) = 7.26839 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

使用 $M(\text{I}_2) = 253.80 \text{ g mol}^{-1}$ ，得到

$$m_0(\text{I}_2) = (7.26839 \times 10^{-4})(253.80) = \boxed{0.1845 \text{ g}}.$$

最初由碘化钾提供的碘离子不计入所加入的分子态碘中，其本身也不消耗硫代硫酸根。

4.8 — 平衡常数

碘化钾 KI 的 SMILES 为 [K+].[I-]，摩尔质量为 $166.00 \text{ g mol}^{-1}$ 。

首先确定**萃取后、滴定前**存在的物种。

有机相中的含碘物种只有分子态碘。因此

$$n_{\text{I}_2, \text{org}} = \frac{c_T V_{\text{org, titrant}}}{2} = \frac{(0.0600693)(0.01620)}{2} = 4.86561 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

它在 0.0500 dm^3 有机相中的浓度为

$$[\text{I}_2]_{\text{org}} = \frac{4.86561 \times 10^{-4}}{0.0500} = 9.73123 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

分配比适用于**游离的分子态碘**：

$$\frac{[\text{I}_2]_{\text{org}}}{[\text{I}_2]_{\text{aq}}} = 15.$$

因此

$$\boxed{[\text{I}_2]_{\text{aq}} = 6.48748 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}}.$$

水相滴定测得的是分子态碘与三碘离子的总量：

$$n_{\text{I}_2, \text{aq}} + n_{\text{I}_3^-, \text{aq}} = \frac{(0.0600693)(0.00800)}{2} = 2.40277 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

因此，

$$[\text{I}_3^-] = \frac{2.40277 \times 10^{-4}}{0.0500} - 6.48748 \times 10^{-4} = \boxed{4.15680 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}}.$$

碘化钾的初始物质的量为

$$n_{\text{KI}} = \frac{0.1112}{166.00} = 6.69880 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

每形成一个三碘离子就消耗一个碘离子。由于这两种离子均不进入有机相，

$$[\text{I}^-] + [\text{I}_3^-] = \frac{6.69880 \times 10^{-4}}{0.0500} = 0.0133976 \text{ mol dm}^{-3}.$$

因此，

$$[\text{I}^-] = 0.0133976 - 0.00415680 = 9.24079 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

热力学平衡常数为

$$K^\circ = \frac{a_{\text{I}_3^-}}{a_{\text{I}^-} a_{\text{I}_2}}.$$

取 $a_i \simeq [i]/c^\circ$, 其中 $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$, 则

$$K^\circ \simeq \frac{[\text{I}_3^-]c^\circ}{[\text{I}^-][\text{I}_2]_{\text{aq}}}.$$

代入得到

$$K^\circ \simeq \frac{(4.15680 \times 10^{-3})(1)}{(9.24079 \times 10^{-3})(6.48748 \times 10^{-4})} = 693.4.$$

因此

$$K^\circ \approx 6.9 \times 10^2$$

无单位。

解答已与官方解答核对。

题目 5：用于构建纳米机器的偶氮苯- β -环糊精配合物

纳米机器是能够将某种能量来源转化为纳米尺度运动的分子组装体，可用于药物递送等领域。许多纳米机器利用偶氮化合物 ($\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{R}'$) 在光照下发生的异构化反应。

5.1 画出偶氮苯 ($\text{H}_5\text{C}_6-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$) 的立体异构体，并用线段连接其中相距最远的两个碳原子。比较这两个距离 (d_{trans} 和 d_{cis})。

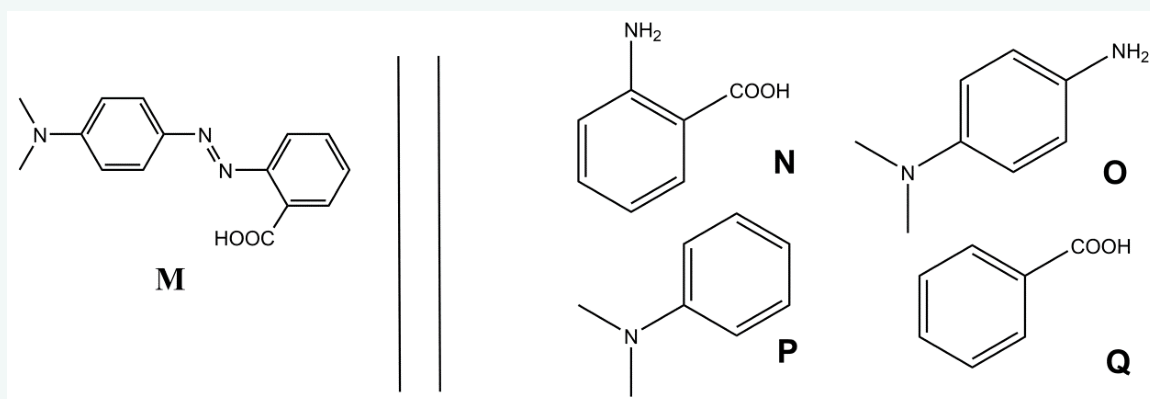


图 1. 可用于合成 M 的反应物。

5.2 M 可由简单的反应物经两步反应合成 (图 1)。从给出的反应物 (N 至 Q) 中选择能够以很高的区域选择性生成 M 的反应物。合成第一步所用的试剂为冷盐酸水溶液中的亚硝酸钠 (NaNO_2)。

缔合常数 K_t 的测定

β -环糊精 (C, 图 2) 是葡萄糖的环状七聚体，能与偶氮化合物形成包合物。在第 3 至第 6 小题中，我们将通过光谱法测定缔合常数 K_t ，它对应于图 2 所示包合物 CM_{trans} 的形成过程。

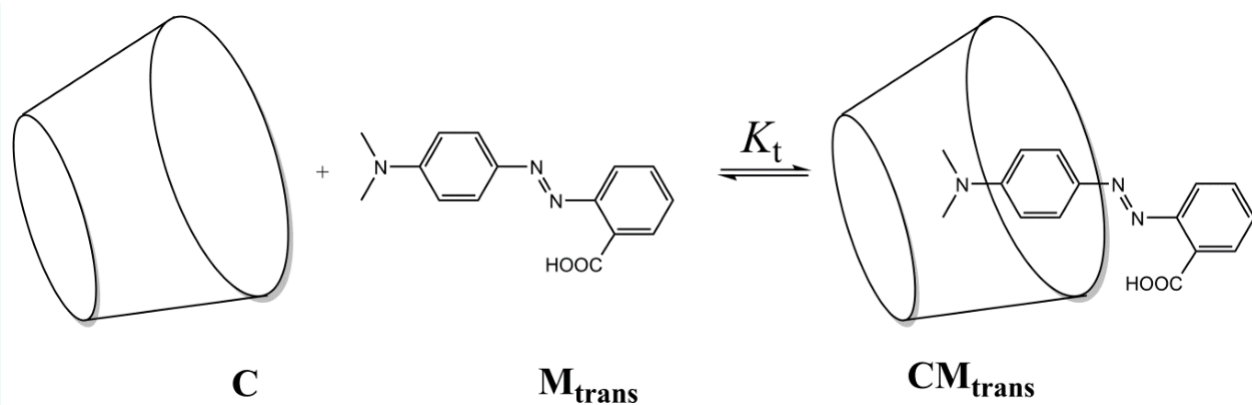


图 2 — 包合物 CM_{trans} 的形成。

将 C 和 M_{trans} 按不同比例混合，配制一系列初始浓度为 $[\text{C}]_0$ 和 $[\text{M}_{\text{trans}}]_0$ 的溶液。所有溶液的 $[\text{M}_{\text{trans}}]_0$ 均相同，而 $[\text{C}]_0$ 各不相同。在固定波长下，跟踪各溶液与纯 M_{trans} 溶液之间的吸光度差 ΔA 的变化。将 CM_{trans} 和 M_{trans} 的摩尔吸光系数分别记为 $\epsilon_{\text{CM}_{\text{trans}}}$ 和 $\epsilon_{\text{M}_{\text{trans}}}$ 。 L 为光束穿过样品的光程。 C 的吸收 (ϵ_{C}) 可忽略不计。

5.3 证明 $\Delta A = \alpha[\text{CM}_{\text{trans}}]$ ，并用已知常数表示 α 。

5.4 证明，当 C 相对于 M_{trans} 大大过量时（即 $[\text{C}]_0 \gg [\text{M}_{\text{trans}}]_0$ ），可认为 C 的浓度保持不变，即 $[\text{C}] \simeq [\text{C}]_0$ 。

5.5 证明，当 C 相对于 M_{trans} 大大过量时（即 $[\text{C}]_0 \gg [\text{M}_{\text{trans}}]_0$ ），有

$$\Delta A = \alpha \frac{\beta[\text{C}]_0}{1 + K_t[\text{C}]_0}$$

并用常数和初始浓度表示 β 。

5.6 利用下列实验曲线（图 3）确定 K_t 。

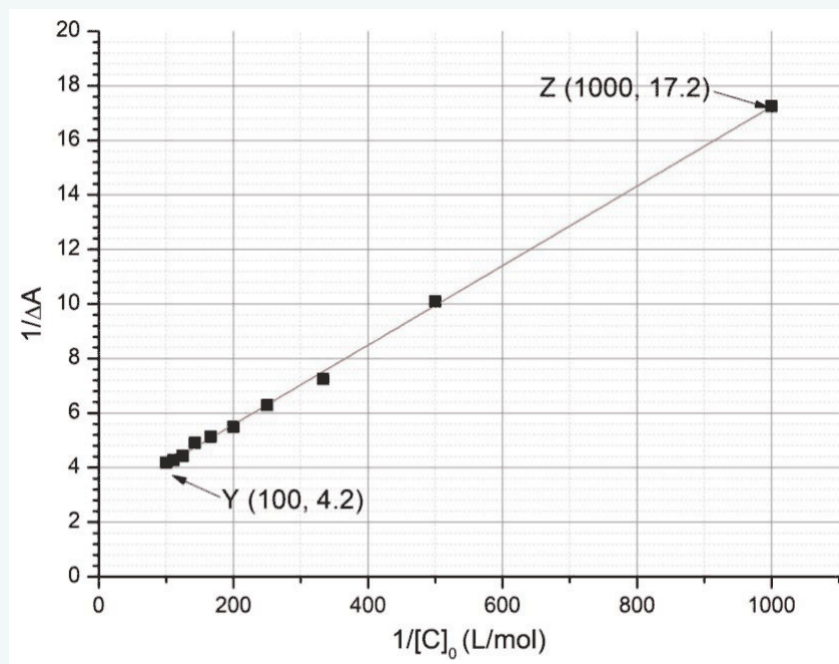


图 3 — $1/\Delta A$ 随 $1/[\text{C}]_0$ 的变化。

缔合常数 K_c 的测定

在第 7 至第 9 小题中，我们将通过动力学研究测定缔合常数 K_c ，它对应于 M_{cis} 形成包合物 CM_{cis} 的过程。对仅含 M_{trans} 的样品进行光照，从而生成已知量的 M_{cis} ，其浓度为 $[M_{cis}]_0$ 。随后， M_{cis} （游离态或包合物中的形态）通过热异构化转变为 M_{trans} 。不存在 **C** 时，异构化遵循一级反应动力学，速率常数为 k_1 。所有配合平衡的建立均快于异构化过程。图 4 给出了该实验对应的动力学示意图。

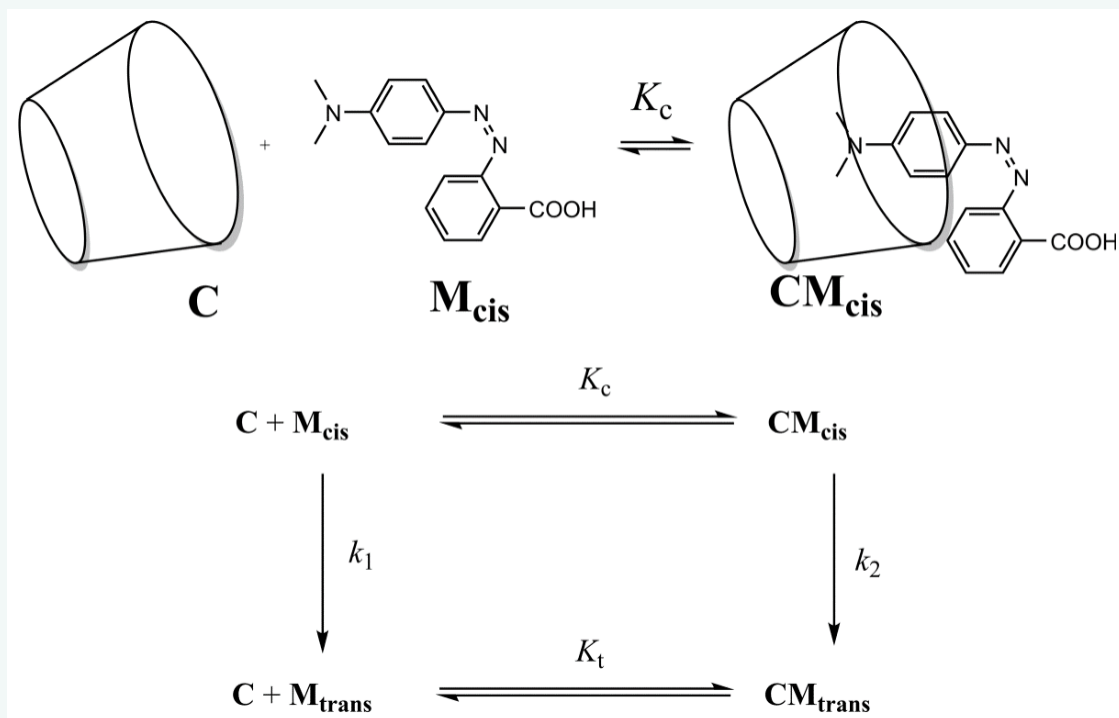


图 4 — 存在 **C** 时 M_{cis} 异构化的动力学示意图。

M_{cis} 总量（游离态与配合态）的消失速率 r 定义为

$$r = k_1[M_{cis}] + k_2[CM_{cis}].$$

实验表明， r 遵循表观一级反应速率定律，其表观速率常数为 k_{obs} ：

$$r = k_{obs}([M_{cis}] + [CM_{cis}]).$$

5.7 证明

$$k_{obs} = \frac{\gamma + \delta k_2[C]}{1 + K_c[C]}$$

并用已知常数表示 γ 和 δ 。

5.8 已知 $[C]_0 \gg [M_{cis}]_0$ ，选择在何种条件下，与 k_{obs} 对应的半衰期 $t_{1/2}$ 可以表示为 $t_{1/2} = \ln(2/\gamma)(1 + K_c[C]_0)$ 。用数学推导说明你的答案。

5.9 假设第 8 小题中的条件得到满足，利用以下数据，通过线性回归确定 K_c 。可以使用计算器或作图。

$[C]_0$ (mol dm ⁻³)	$t_{1/2}$ (s)	$[C]_0$ (mol dm ⁻³)	$t_{1/2}$ (s)
0	3.0	$3.0 \cdot 10^{-3}$	5.9
$1.0 \cdot 10^{-4}$	3.2	$5.0 \cdot 10^{-3}$	7.7
$5.0 \cdot 10^{-4}$	3.6	$7.5 \cdot 10^{-3}$	9.9

$[C]_0$ (mol dm ⁻³)	$t_{1/2}$ (s)	$[C]_0$ (mol dm ⁻³)	$t_{1/2}$ (s)
$1.0 \cdot 10^{-3}$	4.1	$1.0 \cdot 10^{-2}$	12.6

纳米机器的构建

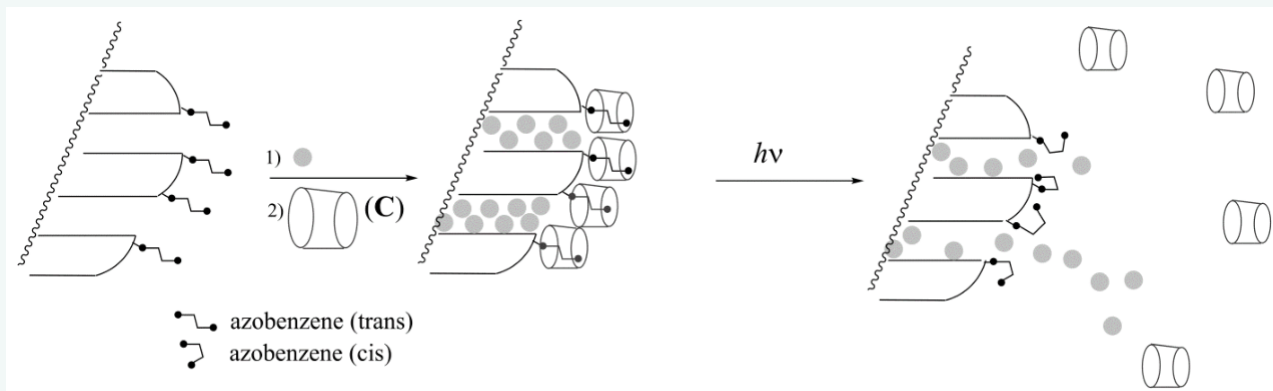


图 5 — 光触发的异构化使偶氮苯—环糊精包合物解离，从而实现染料（灰色圆圈）的递送。

另一种偶氮苯化合物（满足 $K_c \ll K_t$ ）最初为反式，通过共价键接枝在二氧化硅上（图 5）。二氧化硅的孔道内填充有染料（罗丹明 B，图 5 中的灰色圆圈）。加入 **C** 后，形成包合物，堵住孔道并阻止染料释放。

5.10 选择最合适的条件（仅选一项），使孔道在存在 **C** 时起初被堵住，而在光照后染料能够释放。

将这种负载染料的偶氮苯—二氧化硅粉末放在比色皿的一角（图 6），使粉末无法进入溶液。用波长为 λ_1 的光照射粉末，以触发染料从孔道中释放（图 5）。为了通过吸收光谱法监测这一释放过程，在波长 λ_2 处测量溶液的吸光度。

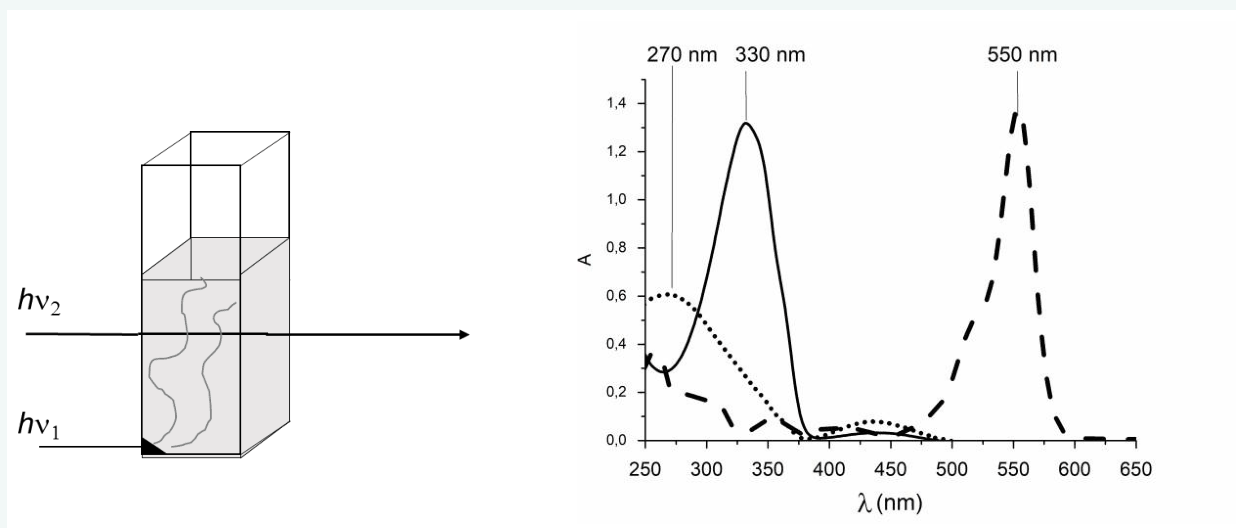


图 6 — 左：用于监测染料释放的实验装置；右：反式偶氮苯（实线）、顺式偶氮苯（点线）和罗丹明 B（虚线）的吸收光谱。

5.11 确定 λ_1 。

5.12 确定 λ_2 。

题目译自官方英文原文。

答案

- 5.1: 反式-(*E*)-偶氮苯, c1ccc(/N=N/c2ccccc2)cc1, 以及顺式-(*Z*)-偶氮苯, c1ccc(/N=N\c2ccccc2)cc1。它们各自最大的碳原子间距离满足 $d_{\text{trans}} > d_{\text{cis}}$ 。
- 5.2: 选择 **N**, 邻氨基苯甲酸, Nc1ccccc1C(=O)O, 以及 **P**, *N,N*-二甲基苯胺, CN(C)c1ccccc1。先将 **N** 重氮化, 再与 **P** 在其对位发生偶联。
- 5.3: $\alpha = L(\varepsilon_{\text{CM}_{\text{trans}}} - \varepsilon_{\text{M}_{\text{trans}}})$ 。
- 5.4: $0 \leq [\text{C}]_0 - [\text{C}] \leq [\text{M}_{\text{trans}}]_0 \ll [\text{C}]_0$, 因此 $[\text{C}] \simeq [\text{C}]_0$ 。
- 5.5: $\beta = K_t[\text{M}_{\text{trans}}]_0$ 。
- 5.6: $K_t \approx 1.9 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1}$ 。
- 5.7: $\gamma = k_1, \quad \delta = K_c$ 。
- 5.8: 在游离主体浓度恒定时, 要求 $k_2 K_c [\text{C}]_0 \ll k_1$, 其中包括极限情况 $k_2 = 0$ 。修正后的表达式为 $t_{1/2} \simeq \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c [\text{C}]_0)$ 。
- 5.9: 回归得到 $t_{1/2} = (3.0804 \text{ s}) + (935.675 \text{ s L mol}^{-1})[\text{C}]_0$, 因此 $K_c \approx 3.0 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1}$ 。
- 5.10: $K_c [\text{C}] \ll 1 \ll K_t [\text{C}]$, 等价地, $1/K_t \ll [\text{C}] \ll 1/K_c$ 。主体过量时, 使用 $[\text{C}] \simeq [\text{C}]_0$ 。
- 5.11: $\lambda_1 = 330 \text{ nm}$ 。
- 5.12: $\lambda_2 = 550 \text{ nm}$ 。

解答

5.1 — 偶氮苯的立体异构体与距离

偶氮苯围绕其 $\text{N}=\text{N}$ 双键具有两种几何异构体:

异构体	名称	异构 SMILES
反式	(<i>E</i>)-偶氮苯, 或 (<i>E</i>)-二苯基二氮烯	<chem>c1ccc(/N=N/c2ccccc2)cc1</chem>
顺式	(<i>Z</i>)-偶氮苯, 或 (<i>Z</i>)-二苯基二氮烯	<chem>c1ccc(/N=N\c2ccccc2)cc1</chem>

绘制所要求的结构时, 将 $\text{N}=\text{N}$ 键水平放置:

- 在反式结构图中, 将一个苯环置于左上方, 另一个置于右下方。连接两个苯环上远端的对位碳原子, 并将该线段标记为 d_{trans} 。
- 在顺式结构图中, 将两个苯环置于同一侧, 分别位于左上方和右上方。在通常采用的氮原子处键角约为 120° 的平面示意图中, 连接左侧苯环最左端的碳原子与右侧苯环最右端的碳原子, 即朝外的间位碳原子, 并将该线段标记为 d_{cis} 。

反式构型呈伸展状, 而顺式构型呈折叠状:

$$d_{\text{trans}} > d_{\text{cis}}.$$

这些图仅为示意图。实际的顺式偶氮苯并非平面结构; SMILES 指定了双键的立体化学, 但未指定苯环的扭转角或原子间距离的数值。

5.2 — M 的合成

给出的反应物为：

标号	名称	SMILES
N	邻氨基苯甲酸，或 2-氨基苯甲酸	<chem>Nc1cccc(c1)C(=O)O</chem>
O	4-氨基-N,N-二甲基苯胺	<chem>CN(C)c1ccc(N)cc1</chem>
P	N,N-二甲基苯胺	<chem>CN(C)c1ccccc1</chem>
Q	苯甲酸	<chem>O=C(O)c1ccccc1</chem>

选择 **N** 和 **P**。

首先，在冷盐酸水溶液中用亚硝酸钠 $[\text{Na}^+].[\text{O}-]\text{N}=\text{O}$ 将 N 的芳香伯氨基重氮化。这会生成 **2-羧基苯重氮离子**，O=C(O)c1ccccc1[N+]#N。

配平后的净离子方程式为



氨基或重氮基与羧基始终处于相邻位置。这里，亚硝酸根离子为 $[\text{O}-]\text{N}=\text{O}$ ，氢离子为 $[\text{H}^+]$ ，水为 O ；钠离子 $[\text{Na}^+]$ 和氯离子 $[\text{Cl}^-]$ 为旁观离子。

接下来，与 P 进行偶氮偶联反应：



所得产物为 **M**，即**甲基红**，所示结构为 (*E*)-2-[(4-(二甲氨基)苯基)偶氮基]苯甲酸：

CN(C)c1ccc(/N=N/c2ccccc2C(=O)O)cc1

区域选择性源于以下两个特点：

1. N 已经将羧基固定在**将要形成的偶氮连接基的邻位**。
2. P 的二甲氨基强烈活化其芳环，使其易于发生亲电偶氮偶联。位阻较小的**对位**比邻位更有利。

从反应机理来看，P 的活化芳环进攻重氮基末端的氮原子；随后，受到进攻的碳原子失去质子，恢复芳香性。

另一种 O/Q 组合不适用：Q 的羧基使其芳环钝化，并使亲电取代定位于间位，而生成 M 则要求在该基团的邻位发生偶联。

5.3 — 吸光度的变化

令

$$m_0 = [\mathbf{M}_{\text{trans}}]_0, \quad x = [\mathbf{CM}_{\text{trans}}].$$

由于配合比为 1:1,

$$[\mathbf{M}_{\text{trans}}] = m_0 - x.$$

根据比尔—朗伯定律，忽略主体的吸收，有

$$A = L [\varepsilon_{\text{M}_{\text{trans}}} (m_0 - x) + \varepsilon_{\text{CM}_{\text{trans}}} x].$$

对于含有相同总浓度的未配合客体的参比溶液，

$$A_0 = L \varepsilon_{\text{M}_{\text{trans}}} m_0.$$

因此，

$$\Delta A = A - A_0 = L(\varepsilon_{\text{CM}_{\text{trans}}} - \varepsilon_{\text{M}_{\text{trans}}})x.$$

于是

$$\Delta A = \alpha[\text{CM}_{\text{trans}}], \quad \alpha = L(\varepsilon_{\text{CM}_{\text{trans}}} - \varepsilon_{\text{M}_{\text{trans}}}).$$

浓度以 mol L^{-1} 表示时, α 的单位为 L mol^{-1} 。

5.4 — 主体大大过量时的浓度

主体的物料衡算式为

$$[\text{C}]_0 = [\text{C}] + [\text{CM}_{\text{trans}}].$$

客体最多全部形成配合物, 因此

$$0 \leq [\text{CM}_{\text{trans}}] \leq [\text{M}_{\text{trans}}]_0.$$

所以,

$$0 \leq \frac{[\text{C}]_0 - [\text{C}]}{[\text{C}]_0} \leq \frac{[\text{M}_{\text{trans}}]_0}{[\text{C}]_0} \ll 1.$$

游离主体的相对消耗量可忽略不计:

$$[\text{C}] \simeq [\text{C}]_0.$$

5.5 — 吸光度对主体浓度的依赖关系

缔合常数为

$$K_t = \frac{[\text{CM}_{\text{trans}}]}{[\text{C}][\text{M}_{\text{trans}}]}.$$

记 $c_0 = [\text{C}]_0$, 并利用上面得到的近似关系,

$$K_t = \frac{x}{c_0(m_0 - x)}.$$

整理得,

$$\begin{aligned} x &= K_t c_0 (m_0 - x), \\ x(1 + K_t c_0) &= K_t c_0 m_0, \\ x &= \frac{K_t m_0 c_0}{1 + K_t c_0}. \end{aligned}$$

代入 $\Delta A = \alpha x$, 得

$$\Delta A = \alpha \frac{K_t [\text{M}_{\text{trans}}]_0 [\text{C}]_0}{1 + K_t [\text{C}]_0}.$$

与题目要求的表达式比较, 得到

$$\beta = K_t [\text{M}_{\text{trans}}]_0.$$

由于 K_t 的单位为浓度的倒数, β 为无量纲量。

5.6 — K_t 的测定

对 5.5 中的表达式取倒数,

$$\frac{1}{\Delta A} = \frac{1}{\alpha \beta} \frac{1}{[\text{C}]_0} + \frac{K_t}{\alpha \beta}.$$

因此, 以 $y = 1/\Delta A$ 对 $X = 1/[\mathbf{C}]_0$ 作图, 有

$$\text{斜率 } s = \frac{1}{\alpha\beta}, \quad \text{截距 } b = \frac{K_t}{\alpha\beta},$$

所以

$$K_t = \frac{b}{s}.$$

利用标出的点 $Y = (100, 4.2)$ 和 $Z = (1000, 17.2)$,

$$s = \frac{17.2 - 4.2}{(1000 - 100) \text{ L mol}^{-1}} = 0.014444 \text{ mol L}^{-1}.$$

截距为

$$b = 4.2 - (0.014444 \text{ mol L}^{-1})(100 \text{ L mol}^{-1}) = 2.7556.$$

因此

$$K_t = \frac{2.7556}{0.014444 \text{ mol L}^{-1}} = 190.77 \text{ L mol}^{-1},$$

或按合理精度表示为,

$$K_t \approx 1.9 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1}.$$

5.7 — 表观异构化速率常数

顺式客体为 (Z)-甲基红, 或 (Z)-2-[(4-(二甲氨基)苯基)偶氮基]苯甲酸:

CN(C)c1ccc(/N=N/c2ccccc2C(=O)O)cc1

在其包合物中, 该客体通过非共价作用位于 β -环糊精内部。客体的 SMILES 不包含其在主体空腔内位置的信息。

快速配合平衡给出

$$K_c = \frac{[\mathbf{CM}_{\text{cis}}]}{[\mathbf{C}][\mathbf{M}_{\text{cis}}]},$$

因此

$$[\mathbf{CM}_{\text{cis}}] = K_c[\mathbf{C}][\mathbf{M}_{\text{cis}}].$$

于是消失速率为

$$r = (k_1 + k_2 K_c[\mathbf{C}])[\mathbf{M}_{\text{cis}}].$$

顺式客体的总浓度为

$$[\mathbf{M}_{\text{cis}}] + [\mathbf{CM}_{\text{cis}}] = (1 + K_c[\mathbf{C}])[\mathbf{M}_{\text{cis}}].$$

将速率除以顺式客体的总浓度, 得

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_1 + k_2 K_c[\mathbf{C}]}{1 + K_c[\mathbf{C}]}.$$

与题给表达式比较, 得

$$\gamma = k_1, \quad \delta = K_c.$$

量纲一致: γ 的单位为 s^{-1} , 而 δ 的单位为 L mol^{-1} 。

5.8 — 半衰期表达式成立的条件

首先，题面中印出的因子 $\ln(2/\gamma)$ 必须修正为 $(\ln 2)/\gamma$ 。对数的真数不能具有量纲，而 $\gamma = k_1$ 的单位为 s^{-1} 。

令顺式客体的总浓度为

$$u = [\mathbf{M}_{\text{cis}}] + [\mathbf{CM}_{\text{cis}}].$$

当游离主体浓度保持恒定时，

$$-\frac{du}{dt} = k_{\text{obs}}u,$$

积分得

$$u(t) = u(0)e^{-k_{\text{obs}}t}.$$

因此

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{\text{obs}}}.$$

利用 $[\mathbf{C}] \simeq [\mathbf{C}]_0$ ，5.7 中的表达式变为

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2 (1 + K_c[\mathbf{C}]_0)}{k_1 + k_2 K_c[\mathbf{C}]_0}.$$

要得到题目要求的对主体浓度的线性依赖关系，分母中的第二项必须可以忽略：

$$k_2 K_c[\mathbf{C}]_0 \ll k_1.$$

等价地，配合态客体的异构化对总速率的贡献必须可以忽略：

$$k_2[\mathbf{CM}_{\text{cis}}] \ll k_1[\mathbf{M}_{\text{cis}}].$$

于是

$$t_{1/2} \simeq \frac{\ln 2}{k_1}(1 + K_c[\mathbf{C}]_0) = \frac{\ln 2}{\gamma}(1 + K_c[\mathbf{C}]_0).$$

当 $k_2 = 0$ 时，在主体浓度恒定的模型内，该表达式严格成立。如果 $K_c[\mathbf{C}]_0$ 很大，仅要求 $k_2 \ll k_1$ 并不足够。

主体过量近似还必须考虑反式产物的结合。如果光照后仍残留相当数量的未转化反式客体，则主体必须相对于可结合客体的总量过量，其中包括这些残留的反式客体。

5.9 — 线性回归与 K_c

在上述条件下，

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} + \frac{\ln 2}{k_1} K_c[\mathbf{C}]_0.$$

写成

$$t_{1/2} = a + b[\mathbf{C}]_0,$$

可得

$$a = \frac{\ln 2}{k_1}, \quad b = aK_c,$$

因此

$$K_c = \frac{b}{a}.$$

对于表中的八个数据点, 令 $x_i = [\mathbf{C}]_{0,i}$, $y_i = t_{1/2,i}$ 。普通最小二乘法给出

$$b = \frac{n \sum x_i y_i - (\sum x_i)(\sum y_i)}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}, \quad a = \frac{\sum y_i - b \sum x_i}{n}.$$

利用给定数据,

$$a = 3.0804004 \text{ s}, \quad b = 935.67515 \text{ s L mol}^{-1}.$$

因此, 所要求的 $t_{1/2}$ 对 $[\mathbf{C}]_0$ 的图像是一条具有上述截距和斜率的递增直线。其 R^2 约为 0.9990。缔合常数为

$$K_c = \frac{935.67515 \text{ s L mol}^{-1}}{3.0804004 \text{ s}} = 303.75 \text{ L mol}^{-1}.$$

因此,

$$K_c \approx 3.0 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1}.$$

采用图中经舍入的系数 $a = 3.1 \text{ s}$ 和 $b = 936 \text{ s L mol}^{-1}$, 可得 302 L mol^{-1} , 与上述结果一致。

5.10 — 光触发孔道开启的条件

对于缔合常数为 K 的客体, 在游离主体浓度为 $[\mathbf{C}]$ 时, 形成配合物的客体所占比例为

$$f_{\text{bound}} = \frac{K[\mathbf{C}]}{1 + K[\mathbf{C}]}.$$

要使孔道起初被堵住, 反式客体应主要处于配合态:

$$f_{\text{trans}} \simeq 1 \implies K_t[\mathbf{C}] \gg 1.$$

光照后, 顺式客体应主要处于未配合态:

$$f_{\text{cis}} \simeq 0 \implies K_c[\mathbf{C}] \ll 1.$$

因此, 合适的条件为

$$K_c[\mathbf{C}] \ll 1 \ll K_t[\mathbf{C}],$$

或等价地,

$$\frac{1}{K_t} \ll [\mathbf{C}] \ll \frac{1}{K_c}.$$

如果主体的消耗可忽略不计, 则可用 $[\mathbf{C}]_0$ 表示这一条件。

本小题明确讨论的是另一种偶氮苯化合物, 其满足 $K_c \ll K_t$ 。5.6 和 5.9 中测得的 M 的常数数值不适用于这种接枝化合物。

5.11 — 照射波长

反式偶氮苯的实线吸收曲线在 330 nm 处有强吸收峰。在该波长下, 顺式偶氮苯的吸收较弱。

因此, 采用以下波长可优先激发最初处于反式的客体:

$$\lambda_1 = 330 \text{ nm}.$$

由此发生的反式到顺式异构化削弱了客体与主体的结合, 使环糊精盖帽脱离, 从而使染料得以释放。

5.12 — 监测波长

罗丹明 B 在 550 nm 处有强吸收峰，而两种偶氮苯异构体在此处的吸收均可忽略不计。

因此

$$\lambda_2 = 550 \text{ nm}.$$

在此波长下，溶液吸光度通过比尔-朗伯定律反映已释放染料的浓度：

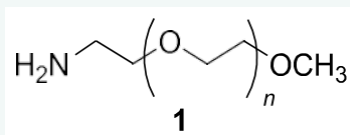
$$A_{550} = \epsilon_{\text{RhB},550} L [\text{RhB}]_{\text{solution}}.$$

解答已与官方解答核对。

题目 6：嵌段共聚物的表征

将不同的聚合物（嵌段）连接起来得到的嵌段共聚物具有独特的性质，例如自组装能力。本题研究这类大分子的合成与表征。

第一嵌段的研究

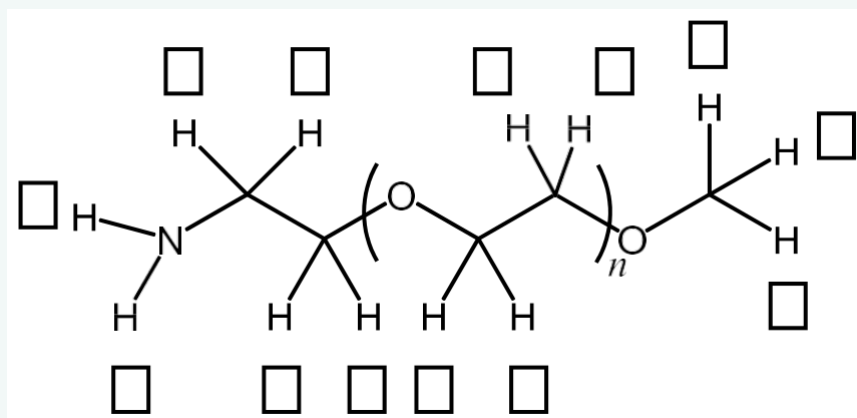


在第一部分中，我们将研究水溶性均聚物 1（ α -甲氧基- ω -氨基聚乙二醇）。1 的 ^1H NMR 谱（ $\text{DMSO}-d_6$, 60°C , 500 MHz）包含以下信号：

编号	δ (ppm)	峰面积
a	2.7*	0.6
b	3.3	0.9
c	3.4	0.6
d	~ 3.5	133.7

表 1, *存在 D_2O 时，2.7 ppm 处的信号消失。

6.1 将表 1 中的 ^1H NMR 信号（a、b、c、d）与各相应质子匹配。

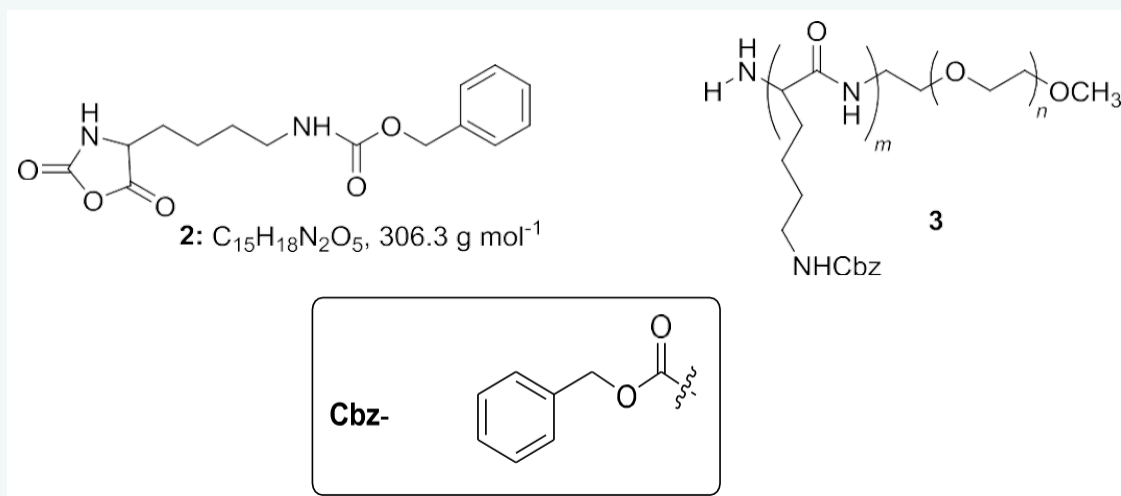


6.2 将平均聚合度 n 表示为重复单元的 NMR 峰面积 $A_{\text{OC}_2\text{H}_4}$ 与甲基端基的 NMR 峰面积 A_{OCH_3} 的函数。计算 n 。

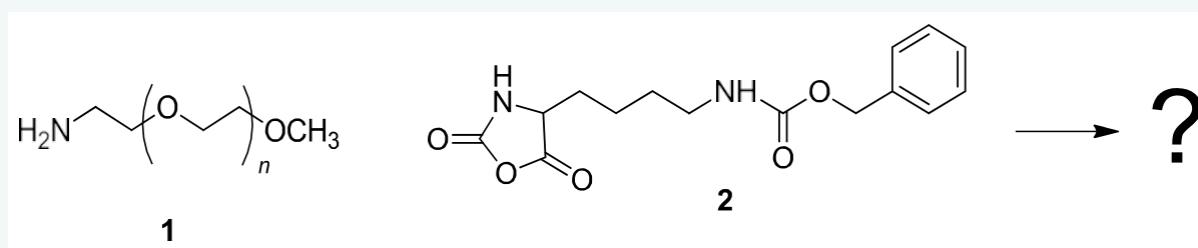
二嵌段共聚物的研究

通过 1 与 2 (ϵ -(苄氧羰基)赖氨酸 *N*-羧酸酐) 的反应合成共聚物的第二嵌段。

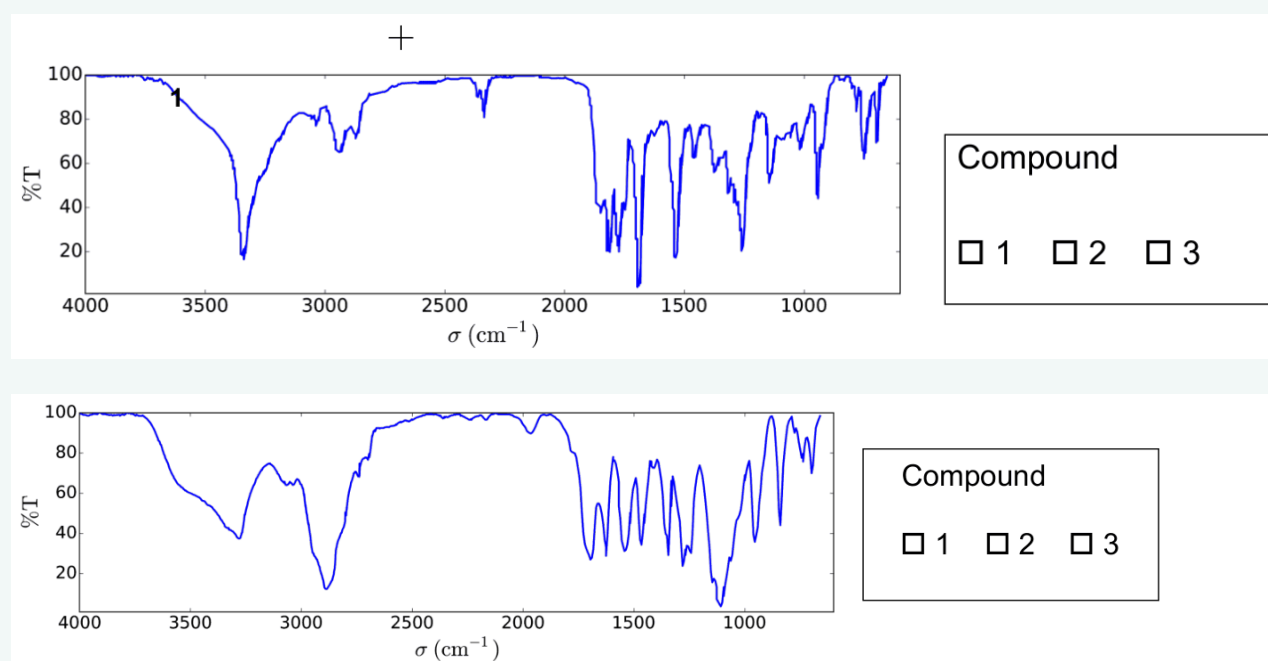
该反应生成嵌段共聚物 3。

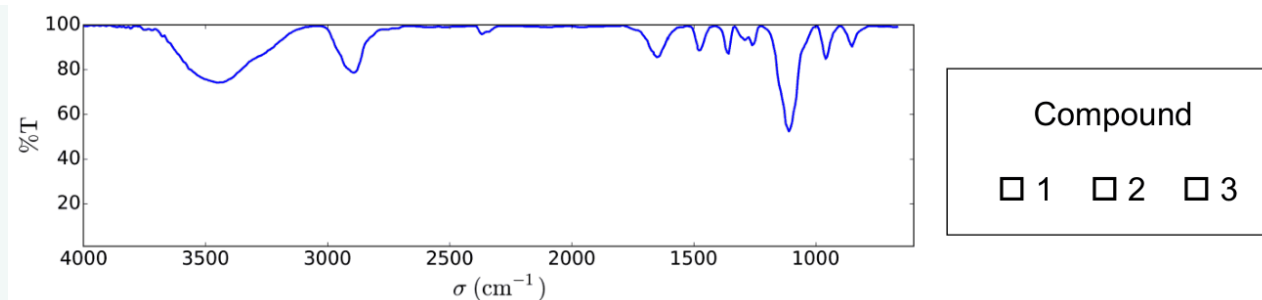


6.3 画出 1 向 2 加成的第一步中形成的反应中间体。该机理的第二步生成一个气体分子 **G**。画出其结构。



6.4 通过红外 (IR) 测量对这些化合物进行表征。将三张红外光谱与化合物 1、2 和 3 匹配。





6.5 共聚物 3 的 ^1H NMR 谱（在 $\text{DMSO}-d_6$ 中， 60°C ，500 MHz）见图 1。利用部分或全部 NMR 信号（其面积列于表 2），结合第 2 问中的 n ，计算其数均摩尔质量 M_n 。请将计算中使用的原子团圈出，并给出它们对应的符号（ α 、 β ……）。

表 2

峰	面积
α	22.4
β	119
γ	23.8
δ	47.6
ϵ	622

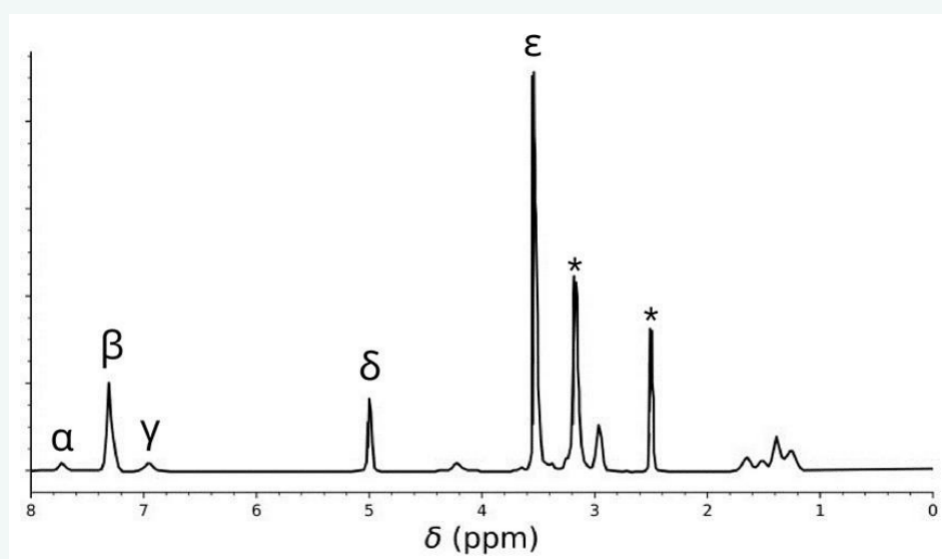


图 1 — 标有 * 的信号对应于溶剂和水。

1 与 2 在 40°C 下反应，分别在反应 20 h 后得到共聚物 3a、25 h 后得到 3b、30 h 后得到 3c。尺寸排阻色谱（SEC）实验结果见图 2。

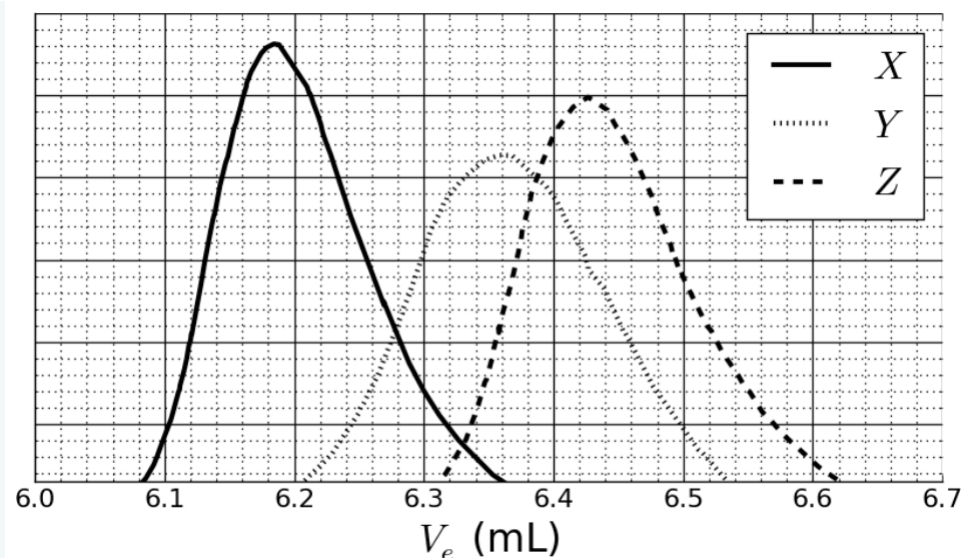


图 2 — 3a、3b 和 3c 的 SEC 色谱图，横坐标为洗脱体积 V_e 。

6.6 将图 2 中的信号与共聚物 3a、3b 和 3c 匹配。

3a: ☐ X ☐ Y ☐ Z

3b: ☐ X ☐ Y ☐ Z

3c: ☐ X ☐ Y ☐ Z

为了对色谱图进行校准，研究了由已知摩尔质量（3、30、130、700 和 7000 kg mol^{-1} ）的标准聚合物组成的混合物（图 3）。

摩尔质量的对数值是洗脱体积 V_e 的线性函数。

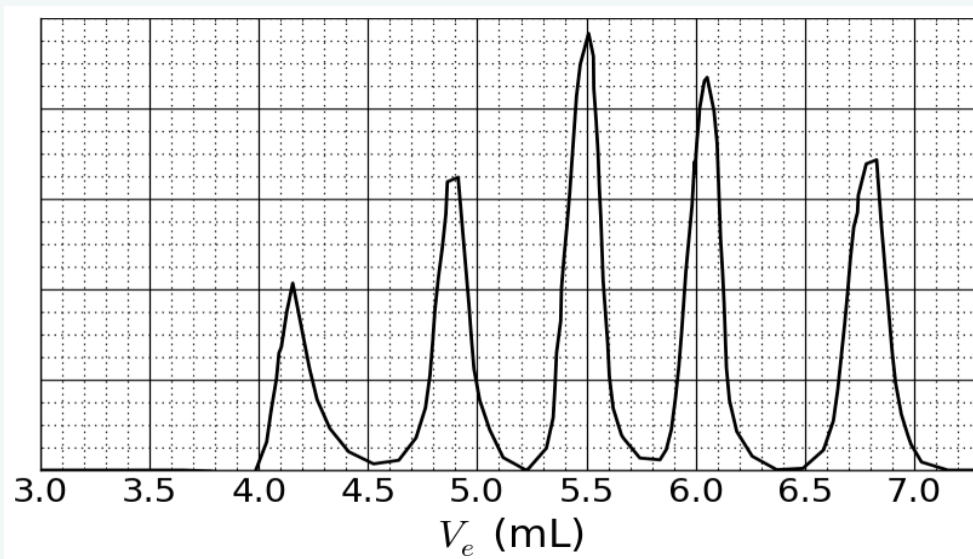
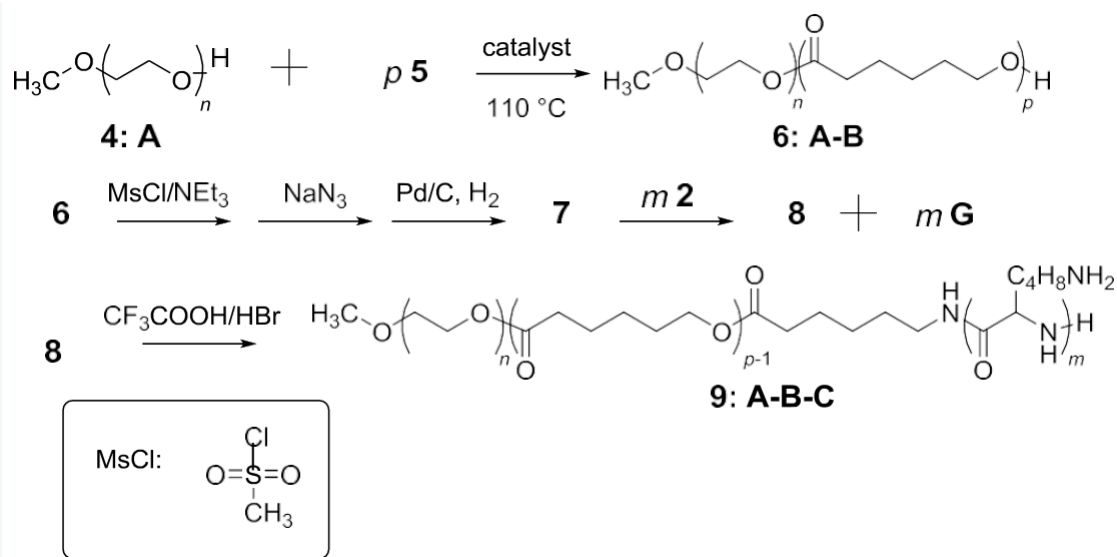


图 3 — 标准物混合物的 SEC 色谱图。

6.7 根据图 2 和图 3 中的 SEC 曲线，确定曲线 X 对应的聚合物的 V_e ，并用它估算该聚合物第二嵌段的聚合度 m 。详细写出计算过程；可以使用计算器或绘制图线。

三嵌段共聚物的合成

对于涉及胶束形成的生物学应用，可以利用单体 5 引入中间嵌段 B，从而合成三嵌段共聚物 9。



6.8 画出 5、7 和 8 的结构。

6.9 两亲性嵌段共聚物（如 9: A-B-C）可以用于医学领域，因为它们在水中（pH = 7）可自组装成胶束，用作药物载体。为共聚物的每个嵌段指定相应的性质。画出仅含 4 条聚合物链的胶束示意图。

题目译自官方英文原文。

答案

在下列结构片段中，[*] 表示链的其余部分，其具体定义见解答。

- 6.1: a: 氨基上的两个质子；b: 甲氧基上的三个质子；c: 与氨基氮直接相连的碳上的两个质子；d: 其余所有亚甲基质子。
- 6.2: 使用观测到的整个峰 d,

$$n = \frac{3A_{\text{OC}_2\text{H}_4}}{4A_{\text{OCH}_3}} - \frac{1}{2} = 110.9 \approx 111.$$

- 6.3: 开环中间体为 N^α -氨基甲酸加合物，
 $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{NC}(\text{CCCCNC}(=\text{O})\text{OCc1cccc1})\text{C}(=\text{O})\text{N}[*]$ 。它脱去二氧化碳， $G = \text{CO}_2$, $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ 。
- 6.4: 三张光谱按阅读顺序依次对应于

2, 3, 1.

- 6.5: 受保护的赖氨酸嵌段约含 17 个残基:

$$M_n(3) \approx 9.4 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}.$$

使用 β (Cbz 的苯基质子) 和 ε (PEG 的亚甲基质子)；使用 δ (Cbz 的苄位亚甲基) 可得到相同结果。

- 6.6: $3a = Z, \quad 3b = Y, \quad 3c = X.$
- 6.7: $V_e(X) \approx 6.18 \text{ mL}$, 由此得到 $M_X \approx 1.9 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$, 并估算得 $m \approx 52$ 。

- **6.8:** **5:** ϵ -己内酯, O=C1OCCCCC1。 **7:** 氨基封端的 PEG-聚(ϵ -己内酯), 其末端为 [*]C(=O)CCCCCN。 **8:** PEG-聚(ϵ -己内酯)-聚(N^ϵ -Cbz-赖氨酸), 由 m 个受保护的赖氨酸残基加到 **7** 的末端氮上形成; 其肽链重复单元为 [*]C(=O)C(CCCNC(=O)OCc1ccccc1)N[*]。
- **6.9:** **A:** 中性亲水的 PEG。 **B:** 疏水的聚(ϵ -己内酯)。 **C:** 亲水、带正电荷的聚赖氨酸。画出四个 **B** 链段聚集形成胶束核心, 四条 **A** 臂和四条 **C** 臂伸入水中的结构。

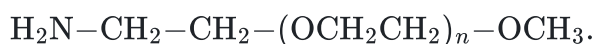
解答

对于链长可变的聚合物, 单个普通 SMILES 无法描述整个分布。下文中的 **SMILES 构建方式** 指将给定字符串依次拼接, 并将片段重复指定的整数次数。配套的化学式定义了连接关系和平均重复次数。

题目所给结构未指定赖氨酸 α -碳的绝对立体化学。因此, SMILES 中不指定这些立体中心的构型; 所示反应均保留其构型。

6.1 — 质子信号的归属

化合物 **1**, 即 α -甲氧基- ω -氨基聚乙二醇, 具有以下连接关系:



从甲氧基端开始读, 其 SMILES 构建方式为 CO + n 个 CCO + CCN。

信号	归属	每条链的质子数	理由
a, 2.7 ppm	末端 NH_2	2	这些可交换质子在加入氧化氘后消失。
b, 3.3 ppm	末端 OCH_3	3	其积分为任一含两个质子的端基积分的 $3/2$ 倍。
c, 3.4 ppm	NH_2-CH_2	2	这是剩余的、具有独立信号的含两个质子的末端亚甲基。
d, 约 3.5 ppm	所有其他亚甲基	$4n + 2$	这些是 PEG 链上与氧相邻的亚甲基质子。

按题目要求标注时, 在与氮相连的氢旁的两个方框中均填入 **a**, 在末端甲基氢旁的三个方框中均填入 **b**, 在与氮直接相连的亚甲基上的两个方框中均填入 **c**, 在所有其他亚甲基质子的方框中填入 **d**。

氧化氘即重水, SMILES 为 [2H]O[2H]; 用氘替换氨基氢后, 这些核便不再出现在氢核 NMR 谱中。

6.2 — 第一嵌段的聚合度

令 q 为每条链中一个质子所对应的积分。由甲氧基可得

$$A_{\text{OCH}_3} = 3q.$$

所画结构除了 n 个氧乙烯单元外, 在括号之外还含有一个与氧相邻的末端亚甲基。因此, 完整峰 **d** 的积分为

$$A_d = (4n + 2)q.$$

由此,

$$\frac{A_d}{A_{\text{OCH}_3}} = \frac{4n + 2}{3},$$

且

$$n = \frac{1}{4} \left(\frac{3A_d}{A_{\text{OCH}_3}} - 2 \right).$$

代入数值得

$$n = \frac{1}{4} \left(\frac{3(133.7)}{0.9} - 2 \right) = 110.9167 \approx 111.$$

如果 $A_{\text{OC}_2\text{H}_4}$ 指已校正为仅包含括号内重复单元的积分，则

$$A_{\text{OC}_2\text{H}_4}^{\text{repeat}} = A_d - \frac{2}{3} A_{\text{OCH}_3}, \quad n = \frac{3A_{\text{OC}_2\text{H}_4}^{\text{repeat}}}{4A_{\text{OCH}_3}}.$$

因此，常见的重复单元与端基的积分比表达式，与经端基校正的表达式是一致的。

6.3 — 开环与气体释放

定义



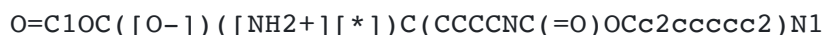
因此，引发聚合的胺为 $P-\text{NH}_2$ 。苄氧羰基（即 **Cbz**）保护基的连接片段 SMILES 为 [*]C(=O)OCc1ccccc1。

化合物 **2**，即 $N^\epsilon\text{-Cbz-赖氨酸 } N\text{-羧酸酐}$ ，其 SMILES 为：



胺进攻源自氨基酸羧基的羰基，即环上与 α -碳相邻的羰基。羰基的 π 电子移向氧。

若细分至基元反应步骤，直接形成的**两性离子型四面体加成中间体**为：



这里的 [*] 为 P 。画图时，保留五元环，将受进攻的羰基改画为带有 O^- 的四面体碳，并将进攻的 NH_2^+-P 基团连接到该碳上。

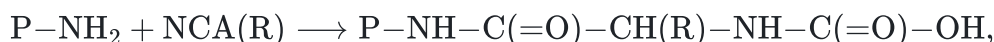
该中间体塌陷时，环上的酰基—氧键断裂。质子转移后得到**开环的 N^α -氨基甲酸加合物**：



其 SMILES 为：

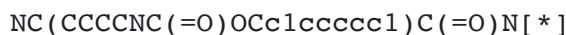


这是紧邻产气步骤之前的中间体。它的形成与分解可写为



其中 $\text{NCA}(\text{R})$ 表示单体 **2**。

第一个插入产物，即 $N^\epsilon\text{-Cbz-赖氨酸的 PEG 酰胺}$ ，其 SMILES 为：



其新生成的氨基可以进攻另一个单体，使肽嵌段增长。每引入一个单体就释放一个气体分子。

因此，**G** 为二氧化碳， CO_2 ，SMILES 为 o=c=o。应将其画为直线形分子， $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ 键角为 180° 。

总聚合反应为



6.4 — 红外光谱的鉴别

按阅读顺序排列的光谱	化合物	特征
第一张光谱	2	环状酸酐的强高频羰基吸收带，约在 $1850\text{--}1780\text{ cm}^{-1}$ 区域，同时存在 Cbz 氨基甲酸酯的羰基吸收。
第二张光谱	3	肽键/氨基甲酸酯的羰基吸收带及酰胺吸收带，同时在 1100 cm^{-1} 附近有强 PEG 醚吸收。
第三张光谱	1	有强醚吸收和氨基吸收，但没有强羰基吸收带。

开环反应消耗了 2 的环状酸酐官能团，并在 3 中形成肽酰胺键。化合物 1 不含羰基。

6.5 — 由 NMR 求数均摩尔质量

化合物 3 为 PEG-嵌段-聚(N^ϵ -Cbz-赖氨酸)。其 SMILES 可通过在化合物 1 的 SMILES 构建序列之后追加 m 个

C(=O)C(CCCCNC(=O)OCc1ccccc1)N

得到。

使用以下非交换性质子信号即可：

信号	基团	每条链的质子数
β , 约 7.3 ppm	Cbz 苯基	$5m$
δ , 约 5.0 ppm	Cbz 苄位 $\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 基团	$2m$
ϵ , 约 3.5 ppm	PEG 中与氧相邻的亚甲基	$4n + 2$

两个 Cbz 信号经归一化后完全一致：

$$\frac{A_\beta}{5} = \frac{119}{5} = 23.8, \quad \frac{A_\delta}{2} = \frac{47.6}{2} = 23.8.$$

采用 $n \approx 111$,

$$m = \frac{A_\beta/5}{A_\epsilon/(4n+2)} = \frac{119/5}{622/446} = 17.07 \approx 17.$$

若仅计入括号内的 PEG 重复单元，忽略末端亚甲基的两个质子，则得到 $m = 16.99$ ，报告的结果相同。

按题目要求圈出基团时，将 Cbz 苯环及其五个芳香氢标为 β ，将对 3.5 ppm 信号有贡献的 PEG 亚甲基标为 ϵ 。还可以圈出 Cbz 苄位亚甲基并标为 δ 。

引发剂 1 的分子式为



因此，其摩尔质量为

$$M(1) = nM(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}) + M(\text{C}_3\text{H}_9\text{NO}) \approx 44.05n + 75.11.$$

当 $n = 111$ 时，

$$M(1) \approx 4965\text{ g mol}^{-1}.$$

每个被引入的单体均失去一个二氧化碳分子。因此，受保护的赖氨酸残基的分子式为 $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$ ，摩尔质量为

$$M_{\text{residue}} = M(2) - M(\text{CO}_2) = 306.3 - 44.0 = 262.3\text{ g mol}^{-1}.$$

因此

$$M_n(3) = M(1) + mM_{\text{residue}},$$
$$M_n(3) \approx 4965 + 17.07(262.3) \approx 9.44 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}.$$

取适当精度,

$$M_n(3) \approx 9.4 \text{ kg mol}^{-1}.$$

6.6 — SEC 曲线的归属

在尺寸排阻色谱中, 较大的聚合物线团能进入的孔更少, 因此在较小的洗脱体积处洗脱。

随着聚合反应进行, 第二嵌段逐渐增长。因此, 在题目给定的比较条件下,

$$M(\mathbf{3c}) > M(\mathbf{3b}) > M(\mathbf{3a}),$$

而洗脱体积的顺序相反。

由于 X 最先洗脱, 随后是 Y, 最后是 Z,

$$\mathbf{3a} = Z, \quad \mathbf{3b} = Y, \quad \mathbf{3c} = X.$$

6.7 — 用 SEC 估算第二嵌段的长度

曲线 X 的峰顶位置约为

$$V_e(X) \approx 6.18 \text{ mL}.$$

将标准物按摩尔质量从大到小依次归属于洗脱体积从小到大的各峰。从图 3 读出的近似值为:

V_e / mL	$M / \text{kg mol}^{-1}$
4.15	7000
4.90	700
5.50	130
6.05	30
6.80	3

对这五个点进行线性拟合, 得到

$$\log_{10} \left(\frac{M}{\text{kg mol}^{-1}} \right) \approx 9.046 - 1.258 \frac{V_e}{\text{mL}}.$$

在 $V_e = 6.18 \text{ mL}$ 时,

$$M_X \approx 10^{9.046 - 1.258(6.18)} \approx 18.7 \text{ kg mol}^{-1}.$$

减去 PEG 引发剂的贡献, 再除以受保护的赖氨酸残基的摩尔质量, 得到

$$m_X = \frac{M_X - M(1)}{M_{\text{residue}}},$$
$$m_X \approx \frac{18\,700 - 4965}{262.3} \approx 52.$$

因此

$$m_X \approx 5.2 \times 10^1.$$

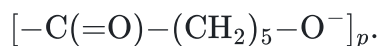
这是根据图形得到的、对应于 SEC 峰的估计值。其精度低于所列中间计算位数所暗示的精度。

6.8 — 5、7 和 8 的结构

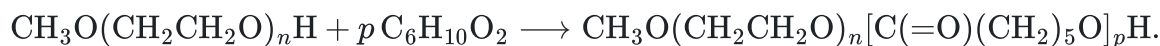
化合物 5 为 ϵ -己内酯，也称氧杂环庚烷-2-酮：



画出一个七元环状酯，其中含有一个羰基碳、一个环氧原子和五个亚甲基碳。其开环聚合生成聚酯嵌段

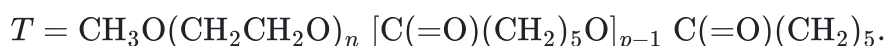


内酯被引入链中时不脱去小分子：



这是 4 与 p 个 5 分子反应生成 6 的过程。

为了简洁地表示结构式，定义



则化合物 6 为 $T-\text{OH}$ 。

化合物 7 为相应的氨基封端 PEG-聚(ϵ -己内酯)：

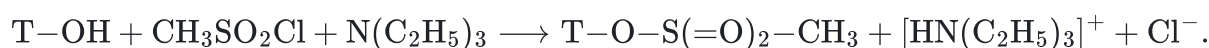


其 SMILES 构建方式为：

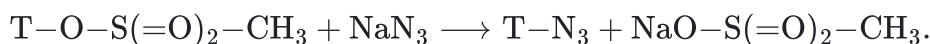
- CO；
- 随后接 n 个 CCO；
- 随后接 $p-1$ 个 C(=O)CCCCCO；
- 随后接 C(=O)CCCCCN。

这三步转化将末端羟基替换为氨基。

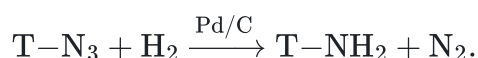
首先，通过甲磺酰化活化醇：



然后，叠氮根取代甲磺酸根：



最后，通过催化氢化还原有机叠氮化物：



相关物种及其 SMILES 如下：

物种	SMILES
甲磺酰氯	<chem>CS(=O)(=O)Cl</chem>
三乙胺	<chem>CCN(CC)CC</chem>
三乙胺盐酸盐	<chem>CC[NH+](CC)CC.[Cl-]</chem>
聚合物甲磺酸酯，其中 $[*] = T$	<chem>[*]OS(=O)(=O)C</chem>
叠氮化钠	<chem>[Na+].[N-]=[N+]=[N-]</chem>
聚合物叠氮化物，其中 $[*] = T$	<chem>[*]N=[N+]=[N-]</chem>
甲磺酸钠	<chem>[Na+].CS(=O)(=O)[O-]</chem>
氢气	<chem>[H][H]</chem>

物种	SMILES
氮气	N#N

化合物 8 为 PEG—聚(ϵ -己内酯)—聚(N^ϵ -Cbz-赖氨酸):



其 SMILES 构建方式是在 7 的完整构建序列之后接上 m 个

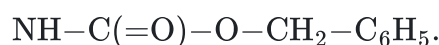
C(=O)C(CCCCNC(=O)OCc1ccccc1)N

因此, 7 的末端氮成为连接嵌段 B 和 C 的酰胺氮。肽嵌段的另一端仍为氨基。

配平后的链增长反应为



画 8 时, 以题目中的结构 9 为基础, 将每个赖氨酸侧链上的 NH_2 替换为



最后的酸处理除去这些 Cbz 基团。按结构 9 中所示的中性氨基书写, 脱保护反应的配平方程式为



溴化氢的 SMILES 为 Br; 酸性溶剂三氟乙酸为 O=C(O)C(F)(F)F; 副产物溴化苄为 BrCc1ccccc1。在酸性反应混合物中, 释放出的胺会被额外的酸质子化。

9, 即 PEG—聚(ϵ -己内酯)—聚赖氨酸, 其中性形式的连接结构可通过在 7 的构建序列之后追加 m 个

C(=O)C(CCCCN)N

得到。

6.9 嵌段性质与四链胶束

嵌段	化学组成	代表性重复单元的 SMILES	pH 7 时的性质
A	聚乙二醇	<chem>[*]CCO[*]</chem>	亲水且电中性
B	聚(ϵ -己内酯)	<chem>[*]C(=O)CCCCO[*]</chem>	疏水且电中性
C	聚赖氨酸	<chem>[*]C(=O)C(CCCC[NH3+])N[*]</chem>	亲水且带正电荷

PEG 通过其醚氧发生水合。己内酯嵌段含有较长的连续亚甲基链段, 倾向于位于疏水的胶束核心。赖氨酸侧链氨基在 pH 7 时主要以质子化形式存在, 形成 $-\text{NH}_3^+$ 基团, 从而构成水合的阳离子嵌段。游离的末端氨基也可以被质子化。

对于题目要求的四链胶束, 按以下方式绘制:

1. 画一个圆表示疏水核心。
2. 在其中放置恰好四个折叠的 B 链段, 分别标为 B_1 至 B_4 。
3. 对于每条链 i , 将其 A—B 和 B—C 两个连接处均放在核心表面附近。
4. 将一条水合的 A_i 臂和一条带正电荷的 C_i 臂向外延伸到水中。

因此, 每条连续的链均从外部的 A 臂出发, 穿过埋在核心中的 B 链段, 再经外部的 C 臂伸出。图中包含核心中的四个 B 链段, 以及外部的八条亲水臂: 四条 A 和四条 C。沿 C 臂标注正电荷。

SMILES 描述每条链的共价连接关系; 它不表示这种折叠构象或非共价的胶束组装体。

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 7: [2]索烃中的环运动

2016 年，诺贝尔化学奖授予了 J.-P. Sauvage、J. F. Stoddart 爵士和 B. L. Feringa，以表彰他们“在分子机器的设计与合成方面的贡献”。[2]索烃就是其中的一个例子，它是由两个相互套锁的环组成的分子。在这一体系中，一个大环含有一个邻菲罗啉（二齿）配体，另一个大环含有两个配体：一个邻菲罗啉配体和一个三联吡啶（三齿）配体。铜离子分别与来自每个大环的一个配体配位。根据铜的氧化态（+I 或 +II），可得到两种构型（图 1）。

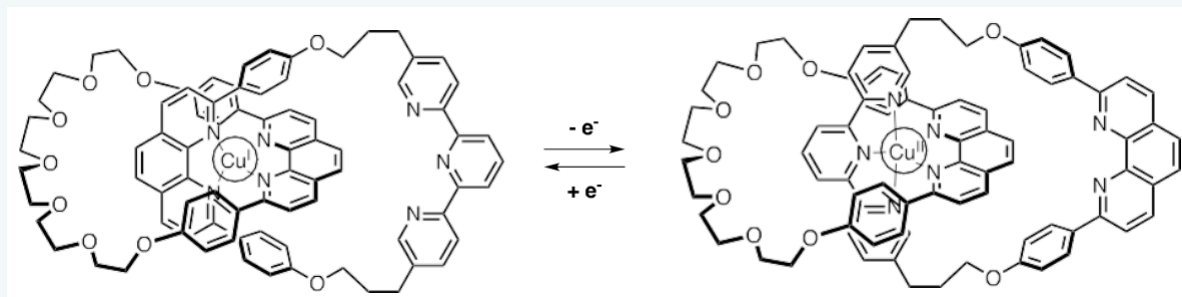
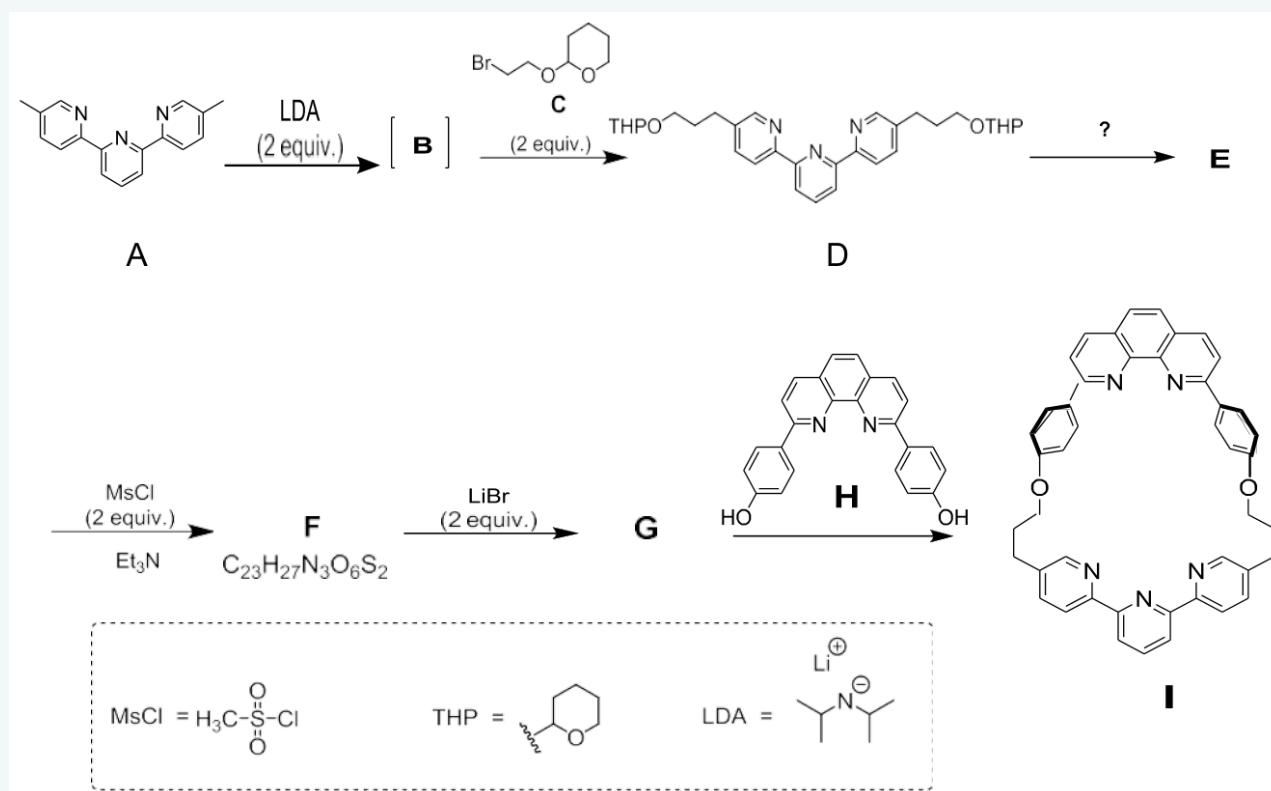


图 1 — [2]索烃中一个环的多稳态性。

该大环的合成路线如下：



7.1 画出 **B** 的结构。

7.2 画出 **E**、**F** 和 **G** 的结构。

7.3 从下列反应条件中，选出能够使 **D** 转化为 **E** 的条件。

- ☐ H^+ , H_2O
- ☐ OH^- , H_2O
- ☐ NaBH_4 , CH_3OH

- ☐ H_2 , Pd/C, THF

在相应的方框内打勾。

7.4 在这一合成策略中, 使用 MsCl 是为了得到:

- ☐ 离去基团
- ☐ 保护基团
- ☐ 钝化基团
- ☐ 定向基团

在相应的方框内打勾。

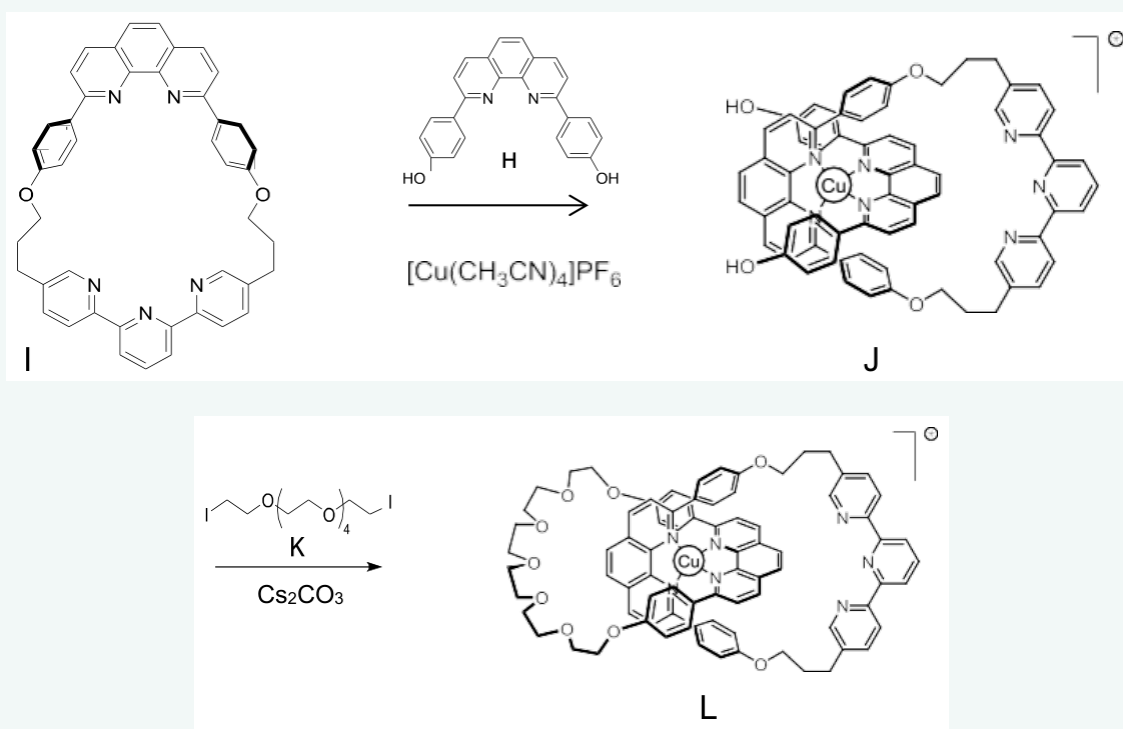
7.5 G 由 F 与 LiBr 在丙酮中反应得到。该反应属于:

- ☐ 芳香亲电取代,
- ☐ 芳香亲核取代,
- ☐ $\text{S}_{\text{N}}1$
- ☐ $\text{S}_{\text{N}}2$

在相应的方框内打勾。

7.6 画出反应 $\text{F} \rightarrow \text{G}$ 的决速步骤的过渡态, 并显示其三维几何构型。只需画出一个反应中心。主碳链可用 R 基团表示。

[2]索烃 L 的合成利用了铜配合物的模板效应:



7.7 写出 Cu(0) 基态的完整电子排布。给出配合物 J 中 Cu 的氧化态, 并写出与 J 对应的游离铜离子的电子排布。

7.8 选择 L 中铜离子的几何构型。假定铜中心周围的配体呈理想几何构型, 根据晶体场理论画出 d 轨道的能级图。在轨道图中填入电子。给出该配合物的自旋 (S) 的最大值。L 中 Cu 的几何构型为:

- ☐ 八面体,
- ☐ 四面体,
- ☐ 平面正方形,
- ☐ 三角双锥。

7.9 从下列化合物中, 选出能够除去 L 中的铜离子、得到游离 [2]索烃的化合物 (在相应的方框内打勾) :

- ☐ CH_3CN
- ☐ NH_4PF_6
- ☐ KCN
- ☐ tren

在 [2]索烃 L 中, 铜离子可以处于两种氧化态 (+I) 或 (+II), 且各自具有不同的配位层 (分别为四配位或五配位) 。

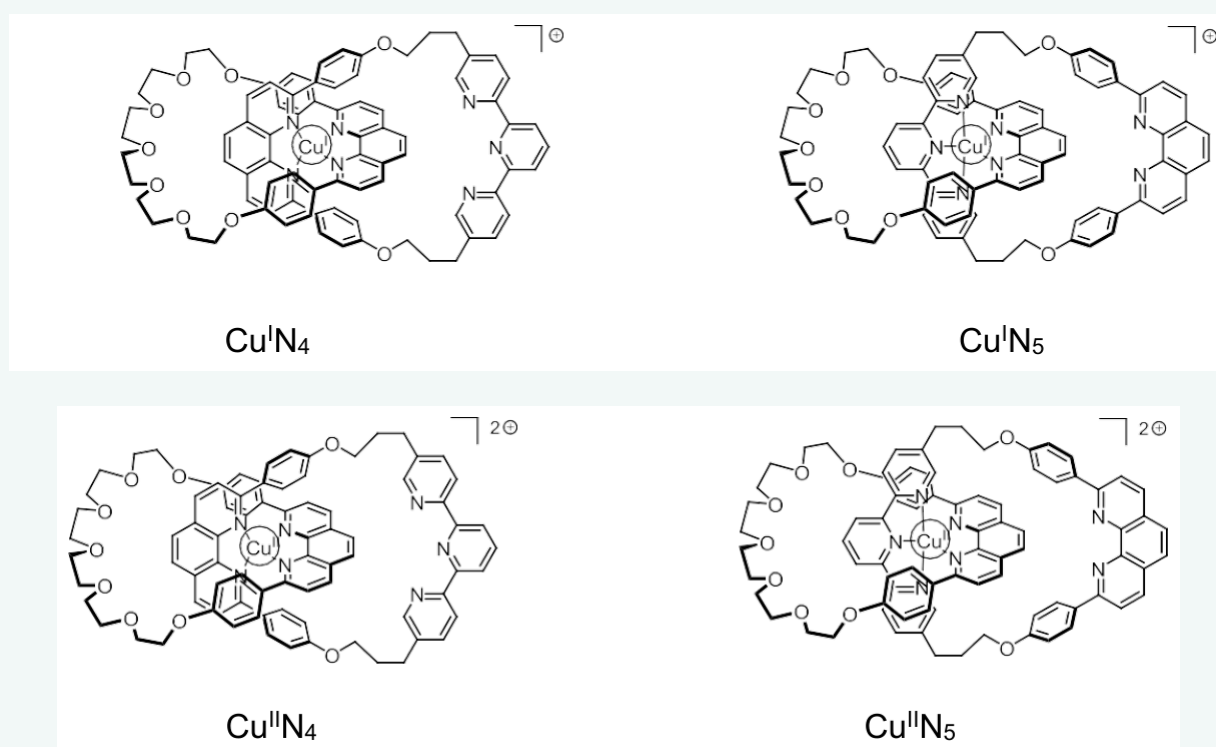


图 2 — [2]索烃配合物 L 的各状态

通过将 $\text{Cu}(\text{I})$ 配合物的电子结构与稀有气体的电子结构比较, 可以推断其稳定性。

7.10 在空白处填入数字或打勾:

- $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ 配合物的金属配位层中有 ☐ (数字) 个电子。
- $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ 配合物的金属配位层中有 ☐ (数字) 个电子。
- $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ 配合物 (打勾) :

- ☐ 比 $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ 配合物更稳定, 或
- ☐ 比 $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ 配合物更不稳定。

7.11 在实线框内填入图 2 中所涉及配合物的标记, 并在虚线框内使用下列符号, 补全实现该体系电化学控制的步骤序列:



(旋转)； $+e^-$ ； $-e^-$ 。

题目译自官方英文原文。

答案

此处，**三联吡啶**指 2,2':6',2''-三联吡啶骨架。各个所求结构首次出现时均给出其 SMILES；后续的字母标记均指这些结构。

- **7.1 — B:** A 的二锂衍生物，两个甲基取代基均转化为 $-\text{CH}_2-$ 碳负离子：**5,5''-双(锂甲基)-2,2':6',2''-三联吡啶**。

SMILES: [Li+].[Li+].[CH2-]c1ccc(-c2cccc(-c3ccc([CH2-])cn3)n2)nc1

- **7.2 — E、F 和 G:**

- **E:** 5,5''-双(3-羟丙基)-2,2':6',2''-三联吡啶。

SMILES: OCCCC1ccc(-c2cccc(-c3ccc(CCCO)cn3)n2)nc1

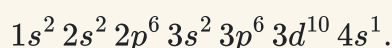
- **F:** 5,5''-双[3-(甲磺酰氧基)丙基]-2,2':6',2''-三联吡啶。

SMILES: CS(=O)(=O)OCCCC1ccc(-c2cccc(-c3ccc(CCCOS(=O)(=O)C)cn3)n2)nc1

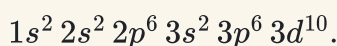
- **G:** 5,5''-双(3-溴丙基)-2,2':6',2''-三联吡啶。

SMILES: BrCCCC1ccc(-c2cccc(-c3ccc(CCCBr)cn3)n2)nc1

- **7.3:** 仅选择 H^+ , H_2O : 酸性水溶液可脱除 THP 保护基。
- **7.4:** 选择离去基团。
- **7.5:** 仅选择 $\text{S}_{\text{N}}2$ 。
- **7.6:** 画出 $\text{S}_{\text{N}}2$ 过渡态，其中 $\text{Br}\cdots\text{C}\cdots\text{O}$ 共线， $\text{C}-\text{Br}$ 键部分形成， $\text{C}-\text{O}$ 键部分断裂。碳上的 R、H 和 H 取代基位于垂直于该轴的平面内。
- **7.7:** 铜原子， $[\text{Cu}]$:

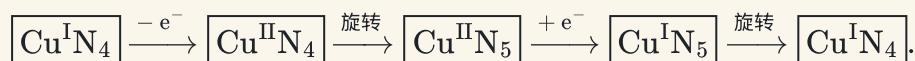


J 中铜的氧化态为 +I。游离铜(I)离子 $[\text{Cu}^+]$ 的电子排布为:



- **7.8:** **四面体**； e 轨道能级较低， t_2 轨道能级较高，电子占据情况为 $e^4 t_2^6$ 。每个 d 轨道均被两个电子占据； $S_{\text{max}} = 0$ 。
- **7.9:** 选择 **KCN** 和 **tren**:
 - 氰化钾: [K+].[C-]#N
 - 三(2-氨基乙基)胺, tren: NCCN(CCN)CCN
- **7.10:** **18 个电子、20 个电子**，以及 $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ **更稳定**。计入金属的内层电子后，相应的有效原子序数为 36 和 38。

• 7.11: 循环为

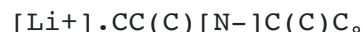


解答

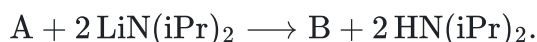
7.1 — B 的形成与结构

化合物 **A** 为 5,5''-二甲基-2,2':6',2''-三联吡啶, 其 SMILES 为 Cc1ccc(-c2ccccc(-c3ccc(C)cn3)n2)nc1。

二异丙基氨基锂 (**LDA**) 是一种具有较大空间位阻的强碱:



每一当量的碱从一个甲基取代基上夺取一个质子。使用两当量时, 两个甲基均转化为吡啶基甲基碳负离子:



其共轭酸为二异丙胺, CC(C)NC(C)C。

画 **B** 时, 保留与 **A** 完全相同的三个吡啶环及其连接方式, 将每个 $-\text{CH}_3$ 基团替换为 $-\text{CH}_2^-$, 并画出两个 Li^+ 抗衡离子。答案中的离子型 SMILES 未指定锂的配位方式或聚集状态。

亲电试剂 **C** 为 2-(2-溴乙氧基)四氢-2H-吡喃,



每个碳负离子均进攻其中与溴相连的伯碳原子:



因此, **D** 中的每条支臂均为



原有甲基的碳原子构成第一个亚甲基; **C** 提供其后的两个亚甲基。

7.2 — E、F 和 G 的结构

在这些转化过程中, 三联吡啶骨架和两条三碳侧链始终保持不变。只有末端官能团发生变化:

化合物	5 位和 5'' 位上的各取代基	分子式
E	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2$
F	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OS}(=\text{O})_2\text{CH}_3$	$\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}_2$
G	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{Br}_2\text{N}_3$

因此:

1. 脱除 THP 基团得到二醇 **E**。
2. 将两个醇羟基均甲磺酰化, 得到双甲磺酸酯 **F**。
3. 将两个甲磺酸酯基均用溴取代, 得到二溴化物 **G**。

为检验一致性, 将每个醇羟基转化为甲磺酸酯基时, 净增加的组成为 $\text{CH}_2\text{O}_2\text{S}$ 。因此,

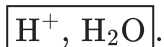


这与题中给出的 **F** 的分子式一致。

7.3 — D → E 的反应条件

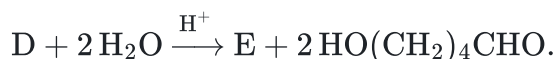
化合物 D 为 5,5''-双[3-(四氢-2H-吡喃-2-基氧基)丙基]-2,2':6',2''-三联吡啶, 其 SMILES 为 c1cc(-c2ccc(CCCOC3CCCCO3)cn2)nc(-c2ccc(CCCOC3CCCCO3)cn2)c1。

其中的 THP 醚属于缩醛。缩醛可发生酸催化水解, 重新生成被保护的醇。应选择:



此处, 质子为 $[\text{H}^+]$, 水为 O 。

将 THP 衍生的产物写成开链形式, 可得到如下配平的方程式:



副产物为 **5-羟基戊醛**, $\text{O}=\text{CCCCCO}$, 它可与其环状半缩醛形成平衡。

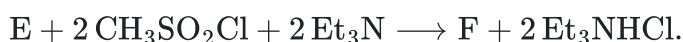
其余所列条件均不能实现所需的脱保护:

- 氢氧化物水溶液通常不能使缩醛水解。
- 硼氢化钠的甲醇溶液不能裂解这些 THP 缩醛。
- 氢气与 Pd/C 不是适用于 THP 醚的氢解条件。

题目未指定 THP 缩醛碳原子的绝对构型, 因此相应的 SMILES 也未指定这些位置的立体化学。

7.4 — MsCl 的作用

甲磺酰氯, 也称**甲烷磺酰氯**, 其 SMILES 为 CS(=O)(=O)Cl。它将每个醇羟基转化为**甲磺酸酯基**:



三乙胺, CCN(CC)CC, 接受质子, 生成**三乙胺盐酸盐**, CC[NH+](CC)CC.[Cl-]。

这一转化将较差的离去基团**氢氧根**替换为良好的离去基团**甲磺酸根**, 也称**甲烷磺酸根**, CS(=O)(=O)[O-]。

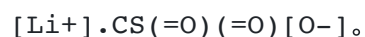
因此, 正确选项为**离去基团**。

7.5 — F → G 的反应机理

溴化锂, $[\text{Li}^+].[\text{Br}^-]$, 提供**溴离子**, $[\text{Br}^-]$ 。溴离子进攻连接甲磺酸酯基的伯碳原子, 并取代甲磺酸根:



生成的盐类副产物为**甲磺酸锂**,



这是一个 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应, 原因如下:

- 取代发生在饱和伯碳原子上;
- 溴离子是亲核试剂;
- 甲磺酸根是良好的离去基团;
- **丙酮**, CC(=O)C, 是一种有利于该取代反应的极性非质子溶剂。

发生反应的碳原子不属于芳香环, 反应也不需要形成一级碳正离子。

7.6 — 过渡态及其三维几何构型

对于一个反应中心，将底物写为 RCH_2OMs ，即一种**甲磺酸伯烷基酯**，其通用 SMILES 为 *COS(=O)(=O)C 。星号代表分子的其余部分。

单步协同取代反应为



相应的**伯溴代烷**的通用 SMILES 为 *CBr 。

过渡态可示意为



所要求的图应显示：

- 进攻的溴离子与离去的氧原子位于碳原子的相反两侧，且

$$\angle \text{Br}-\text{C}-\text{O} = 180^\circ.$$

- 用虚线或点线表示轴向上正在形成的 $\text{C}-\text{Br}$ 键和正在断裂的 $\text{C}-\text{O}$ 键。
- 其余三个取代基 R 、 H 和 H 位于垂直于进攻轴的平面内，彼此夹角约为 120° 。
- 总电荷为 -1 ，并标注过渡态的双剑号。

画透视图时，将进攻轴水平放置，用普通实线键连接 R ，用实楔形键和虚楔形键表示与两个氢原子相连的键。

电子由溴离子的孤电子对流向碳原子，同时 $\text{C}-\text{O}$ 键的成键电子对移向离去的氧原子。普通 SMILES 无法编码这一过渡态中键级为分数的键。背面进攻使局部四面体排列发生构型翻转，不过此处的碳原子因连接两个氢原子而不具有立体异构中心性质。

7.7 — 铜的电子排布及其在 J 中的氧化态

铜的原子序数为 29。其基态电子排布为



因此，其基态为 $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$ ，而不是 $[\text{Ar}] 3d^9 4s^2$ 。

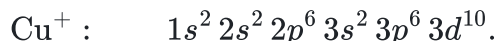
J 中的氮给体均为电中性，而配合物带一个单位正电荷。因此，

$$\boxed{\text{J 中铜的氧化态} = +\text{I}}.$$

电离时失去的是 $4s$ 电子：



因此，游离铜(I)离子的电子排布为



7.8 — 几何构型、晶体场分裂与自旋

在 **L** 中，铜(I)与两个二齿邻菲罗啉位点结合，共有四个氮给体。其配位构型近似为**四面体**，在所要求的轨道图中将其理想化为 T_d 。

在四面体场中，二重简并的 e 轨道能级低于三重简并的 t_2 轨道：

能级	轨道	相对于能量重心的能量	占据情况
较高的 t_2	d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}	$+\frac{2}{5}\Delta_t$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$
较低的 e	$d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$	$-\frac{3}{5}\Delta_t$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$

画图时，在下方画两条表示简并轨道的水平线，在上方画三条表示简并轨道的水平线，并在每条线上填入两个自旋相反的电子：

$$d^{10} = e^4 t_2^6.$$

所有电子均已配对，因此

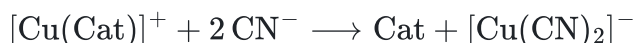
$$S_{\max} = 0.$$

7.9 — 铜的脱除

选择**氰化钾**和 **tren**。

氰根可形成非常稳定的铜(I)配合物，能够有效地与索烃的氮给体竞争配位。Tren，即**三(2-氨基乙基)胺**，是一种四齿配体，可通过螯合作用络合并夺取铜离子。

令 Cat 表示电中性、机械套锁的索烃。代表性的配体置换方程式为



以及



氰根的具体配位数可能取决于氰根浓度；第一个方程式示意生成**二氰合铜(I)酸根**的过程。其组分 SMILES 为 [Cu+].[C-]#N.[C-]#N，含有两个通过碳原子配位的氰根配体。

铜(I)-tren 配合物的组分 SMILES 为 [Cu+].NCCN(CCN)CCN，由 tren 提供氮配位。

乙腈，CC#N，在题设条件下不足以与具有螯合作用的索烃竞争配位。**六氟磷酸铵**，[NH4+].[F-](F)(F)(F)F，不能提供适合夺取铜离子的配体。

脱除铜不会使两个闭合环分开：它们仍保持机械套锁。

7.10 — 电子计数与相对稳定性

铜(I)提供十个 d 电子。每个中性氮给体贡献一对孤电子，即两个电子。

对于四配位状态，

$$N_e(\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4) = 10 + 4(2) = \boxed{18}.$$

对于五配位状态，

$$N_e(\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5) = 10 + 5(2) = \boxed{20}.$$

计入金属的 18 个内层电子后，有效原子序数分别为

$$18 + 18 = 36$$

和

$$18 + 20 = 38,$$

前者对应于氪。

按照题目要求的电子计数论证，四配位铜(I)状态达到有利的 18 电子数。因此，

$$\boxed{\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4 \text{ 的稳定性高于 } \text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5}.$$

7.11 — 电化学控制的循环

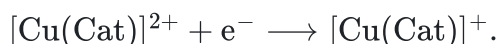
电子转移首先改变氧化态。随后，环的相对旋转改变与铜配位的结合位点。

步骤	初始状态	操作	结果
1	$\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$	移去一个电子	$\text{Cu}^{\text{II}}\text{N}_4$
2	$\text{Cu}^{\text{II}}\text{N}_4$	环旋转	$\text{Cu}^{\text{II}}\text{N}_5$
3	$\text{Cu}^{\text{II}}\text{N}_5$	加入一个电子	$\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$
4	$\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$	环旋转	$\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$

以 Cat 表示保持不变的索烃骨架，配平的电子转移步骤为



以及



各组给体为：

- **N4：** 每个大环各提供一个邻菲罗啉，共有 $2 + 2 = 4$ 个氮给体。
- **N5：** 较小大环中的邻菲罗啉和较大大环中的三联吡啶，共有 $2 + 3 = 5$ 个氮给体。

N4 和 N5 标记表示参与配位的氮原子数；旋转过程中，分子骨架中的氮原子既不增加也不减少。

为标明题目所要求的配合物，以下**组分 SMILES** 指定了完整的共价环结构和铜的电荷。Cu—N 配位由上述给体描述加以说明。这些字符串并未编码机械套锁关系或环的相对构象。

铜(I) [2]索烃，涵盖 $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ 和 $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ 两种配位状态：

```
[Cu+].01CCCc2ccc(-c3cccc(-c4ccc(CCCOc5ccc(-c6ccc7ccc8ccc(-c9ccc1cc9)nc8c7n6)cc5)cn4)n3)nc2.01CCOCCOCCOCCOCCOCCOc2ccc(-c3ccc4ccc5ccc(-c6ccc1cc6)nc5c4n3)cc2
```

铜(II) [2]索烃，涵盖 $\text{Cu}^{\text{II}}\text{N}_4$ 和 $\text{Cu}^{\text{II}}\text{N}_5$ 两种配位状态：

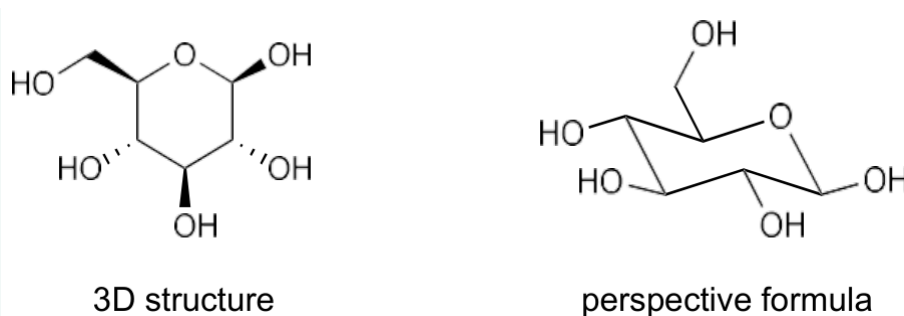
```
[Cu+2].01CCCc2ccc(-c3cccc(-c4ccc(CCCOc5ccc(-c6ccc7ccc8ccc(-c9ccc1cc9)nc8c7n6)cc5)cn4)n3)nc2.01CCOCCOCCOCCOCCOCCOc2ccc(-c3ccc4ccc5ccc(-c6ccc1cc6)nc5c4n3)cc2
```

在每种情况下，都必须将这两个有机组分理解为**机械套锁**的，而不是彼此独立、可以自由分离的分子。

结果已与主办方公布的官方答案核对。

题目 8：肌醇的鉴定与合成

本题中，“三维结构”和“透视式”的定义如下图中的 β -葡萄糖所示。



肌醇是环己烷-1,2,3,4,5,6-六醇。这类六元碳环化合物中的一些，尤其是 *myo*-肌醇，参与多种生物过程。

肌醇 (*myo* 型) 的结构

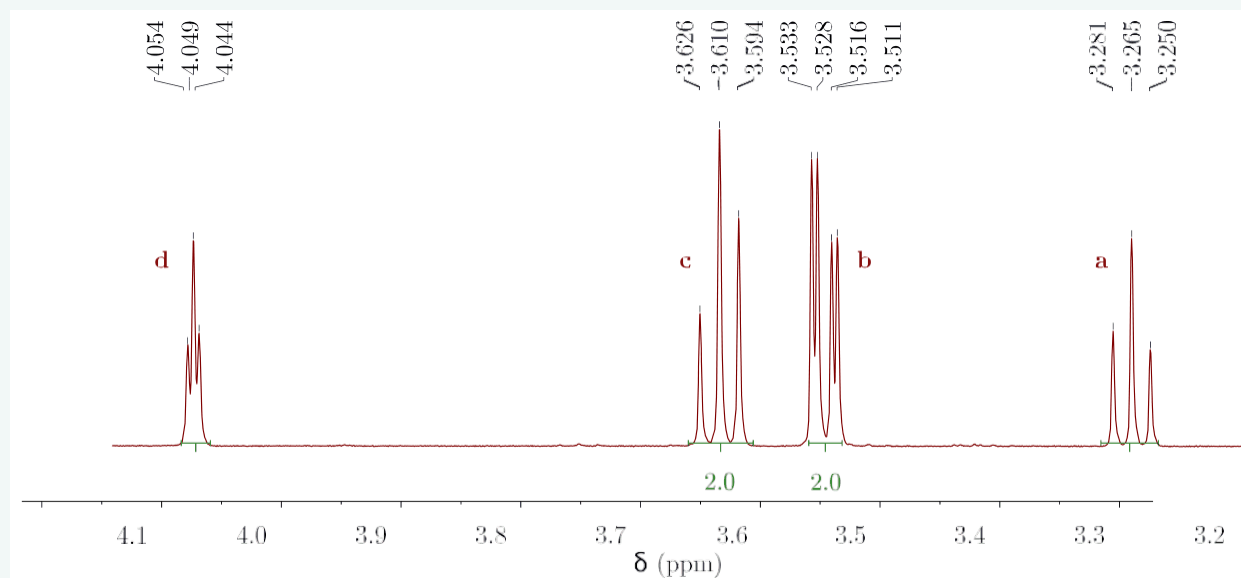
8.1 画出肌醇的结构式，不必表示立体化学细节。

这类分子共有 9 种不同的立体异构体，其中包括对映异构体。

8.2 画出所有具有旋光性的立体异构体的三维结构。

这里研究一种称为 *myo*-肌醇的特定肌醇的结构。它的椅式构象中只有一种占优势，其结构可以从 ^1H NMR 谱推断。下方（下一页）的谱图是在 D_2O 中以 600 MHz 测得的。谱图中未观察到该化合物的其他信号。各信号的积分值标注在下方谱图中相应信号的下方。

8.3 给出此样品中由 *myo*-肌醇衍生的主要化合物的分子式，使其与 ^1H NMR 谱中观察到的质子数相符。

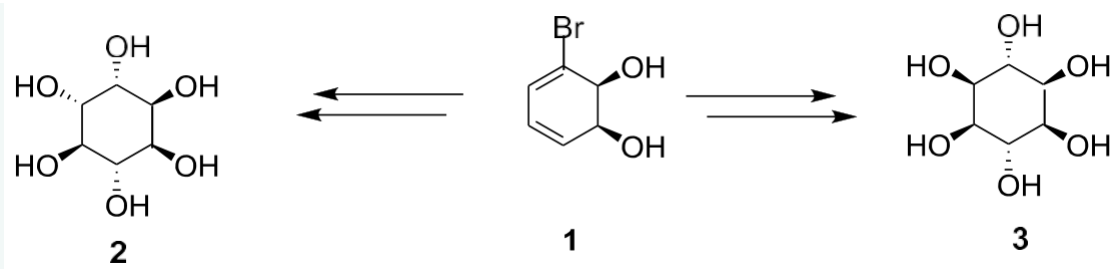


8.4 根据质子信号的数目和积分值，给出此分子中存在的对称面数目。

8.5 补全下列 *myo*-肌醇最稳定构象的透视图。然后根据上述 NMR 谱，用相应的字母 (a、b、c 或 d) 标注每个氢。质子 a 必须位于下图中的碳 a 上。画出其三维结构。

肌醇的合成

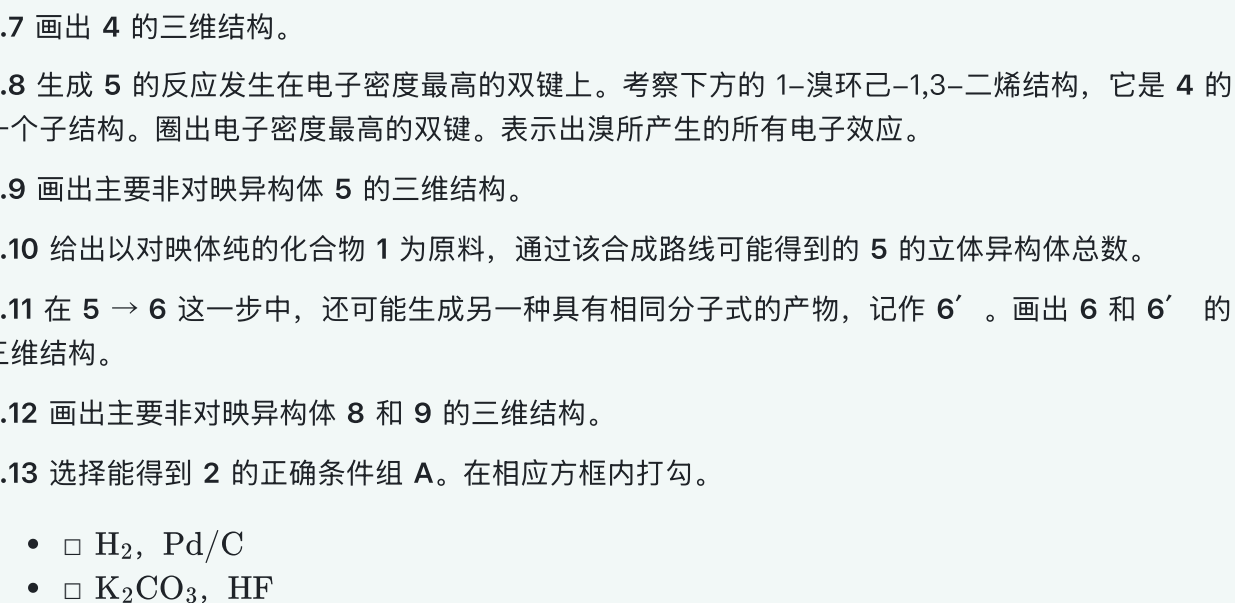
对于医药应用而言，大规模合成某些肌醇磷酸酯很有价值。我们将研究由溴代二醇 1 合成肌醇 2 的过程。



8.6 选择 2 和 3 之间正确的结构关系。在相应方框内打勾。

- ☐ 对映异构体
- ☐ 差向异构体
- ☐ 非对映异构体
- ☐ 阻转异构体

肌醇 2 可以由化合物 1 经 7 步反应制得。



- ☐ HCOOH , H_2O
- ☐ $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$

8.14 如果化合物 **1** 中没有溴，除 **2** 外还会得到另一种立体异构体。假设合成过程中各反应的立体选择性保持不变，且后续各步所用试剂的当量数与合成 **2** 时相同，画出这种立体异构体的三维结构，并给出它与 **2** 的关系（在相应方框内打勾）。

- ☐ 对映异构体
- ☐ 差向异构体
- ☐ 非对映异构体
- ☐ 阻转异构体

8.15 在由 **1** 合成 **2** 的过程中，选出脱除保护基或导向基的步骤。

☐ 1 → 4	☐ 7 → 8
☐ 4 → 5	☐ 8 → 9
☐ 5 → 6	☐ 9 → 2
☐ 6 → 7	

题目译自官方英文原文。

答案

为精确描述图示，将六边形从顶端顶点开始按顺时针方向编号：C1 位于顶端，C2 位于右上方，C3 位于右下方，C4 位于底端，C5 位于左下方，C6 位于左上方。这是下文统一采用的工作编号。

+ 表示朝向读者的实楔形键；- 表示背向读者的虚楔形键。由六个符号组成的序列表示 C1–C6 处碳—氧键的方向。每个饱和环碳上的氢均位于相反的一面。

- **8.1 肌醇，即环己烷-1,2,3,4,5,6-六醇**：每个碳上都连有一个羟基的六元碳环。
不含立体化学信息的 SMILES: OC1C(O)C(O)C(O)C(O)C1O。
- **8.2 只有手性肌醇的两个对映异构体**，即 D/L 对，具有旋光性。互为镜像的两幅结构图为：

手性肌醇对映异构体 I，亦即化合物 **2**：(-, +, +, -, +, -)。

O[C@@H]1[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O

手性肌醇对映异构体 II，为其镜像：(+, -, -, +, -, +)。

O[C@H]1[C@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H]1O

- **8.3 羟基氘代的 myo-肌醇**，分子式为

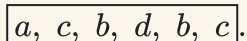


其六个羟基主要以 OD 形式存在。

SMILES: [2H]O[C@@H]1[C@@H](O[2H])[C@H](O[2H])[C@H](O[2H])[C@H](O[2H])[C@H]1O[2H]。

- **8.4 一个对称面。**

- **8.5 Myo-肌醇**的优势椅式构象具有五个平伏键羟基和一个直立键羟基。氢 **d** 位于平伏键上；其余五个环上氢均位于直立键上。从指定的碳 **a** 出发，沿环各氢的标记依次为



相应六边形图中羟基的方向为 (−, +, −, −, −, +)。

SMILES: O[C@@H]1[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)[C@H](O)[C@H]1O。

- **8.6** 勾选差向异构体和非对映异构体。
- **8.7 溴代二醇的丙酮缩酮 4**：通过同一个 $C(CH_3)_2$ 基团连接 C2 和 C3 上原有的两个氧原子。两条环碳—氧键均保持为实楔形键。保留 C1 上的溴以及 C1=C6 和 C4=C5 双键。
SMILES: BrC1[C@@H](O2)[C@@H](OC2(C)C)C=CC=1。
- **8.8** 圈出 **C4=C5**，即不连有溴的双键。溴具有负诱导效应 $-I$ 和正共轭效应 $+M$ 。
- **8.9 环氧化物 5**：使 C4=C5 环氧化，两条环氧碳—氧键均位于虚楔形键所指的一面，与丙酮缩酮相反。
SMILES: BrC1[C@@H](O2)[C@@H](OC2(C)C)[C@H]3[C@H](O3)C=1。
- **8.10** 2 种立体异构体：两个非对映异构体。
- **8.11** 两种由苯甲醇开环得到的区域异构产物为：

6：C4 连有虚楔形键 OH；C5 连有实楔形键 OBn。

BrC1[C@@H](O2)[C@@H](OC2(C)C)[C@H](O)[C@@H](OCc2ccccc2)C=1

6'：C4 连有实楔形键 OBn；C5 连有虚楔形键 OH。

BrC1[C@@H](O2)[C@@H](OC2(C)C)[C@@H](OCc2ccccc2)[C@H](O)C=1

两者均保留原有的丙酮缩酮和连有溴的 C1=C6 双键。

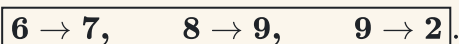
- **8.12 受保护的手性肌醇 8**：在 **7** 的 **C1** 和 **C6** 两处引入虚楔形键羟基，保留其丙酮缩酮和苄醚。

O[C@@H]1[C@@H](O2)[C@@H](OC2(C)C)[C@H](O)[C@@H](OCc2ccccc2)[C@@H]1O

单苄基保护的手性肌醇 9：水解 **8** 的丙酮缩酮，释放 C2 和 C3 上的实楔形键羟基。保留 C5 上的苄醚。

O[C@@H]1[C@@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@@H](OCc2ccccc2)[C@@H]1O

- **8.13** 仅勾选 H_2 , Pd/C。
- **8.14** 额外产物是 **2** 的对映异构体，即 **ent-2**。按原来的环取向，其羟基方向为 (−, +, +, −, −, +)。
SMILES: O[C@@H]1[C@@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)[C@H]1O。
仅勾选对映异构体。
- **8.15** 勾选



解答

8.1 — 肌醇的连接方式

环己烷-1,2,3,4,5,6-六醇由六个 $\text{CH}(\text{OH})$ 单元连接成环。因此，画一个六边形，在每个顶点用普通单键连接一个羟基，不使用实楔形键或虚楔形键。

其分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 。其构造由 8.1 中给出的不含立体化学信息的 SMILES 表示。

8.2 — 具有旋光性的立体异构体

九种构型立体异构体包括七种非手性形式和一对对映异构体：**D-手性肌醇**和**L-手性肌醇**。

可通过将每个羟基指定在环的两个面之一上，直接验证这一点。沿环循环转动六边形时，表示所在面的符号序列保持不变。将六边形翻转则会颠倒符号顺序，并改变每个符号。镜像则改变每个符号，但不颠倒其顺序。

按纯旋转操作对这些面取向模式进行分类，可得到九种不同构型。其中七种与各自的镜像等价；两种手性肌醇构型则不等价。

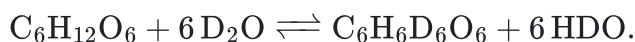
答案中指定的一对构型，

$$(-, +, +, -, +, -) \text{ 和 } (+, -, -, +, -, +),$$

因此给出了所需的两幅结构图。在镜像中，每条实楔形键都变为虚楔形键。它们的构型由两个含立体化学信息的 SMILES 编码；SMILES 不编码某一特定的椅式构象。

8.3 — 羟基氢的交换

每个肌醇分子含有六个与碳相连的氢和六个羟基氢。在重水中，羟基氢与氘发生交换：



重水是氧化氘， $[\text{2H}]\text{O}[\text{2H}]$ ；单氘代水为 $[\text{2H}]\text{O}$ 。

六个与碳相连的氢仍可通过 ^1H NMR 观察到。OD 基团中的六个氘不对该谱图产生贡献。因此，主要的同位素体为



8.4 — 分子对称性

四个共振信号所代表的质子数之比为

$$1 : 2 : 2 : 1.$$

因此，两个环上氢各自独特，而另外四个氢形成两组等价对。

一个通过连接氢 **a** 和 **d** 的碳原子的镜面使这两个氢各自保持不动，并交换两个 **b** 氢及两个 **c** 氢。因此，优势椅式构象具有一个**镜面**。

按工作编号，该平面通过 C1 和 C4，并使 C2 与 C6、C3 与 C5 相互交换。

8.5 — NMR 归属与优势椅式构象

在谱仪频率为 600 MHz 时，

$$J \text{ (Hz)} = 600 \text{ (Hz ppm}^{-1}) \times \Delta\delta \text{ (ppm)}.$$

例如，由信号 **d** 的相邻谱线间距可得

$$J_d = 600(4.054 - 4.049) = 3.0 \text{ Hz}.$$

对于信号 **c**,

$$J_c \approx 600(3.626 - 3.610) = 9.6 \text{ Hz}.$$

对于双二重峰 **b**，两个表观耦合常数为

$$J_{\text{small}} = 600(3.533 - 3.528) = 3.0 \text{ Hz},$$

$$J_{\text{large}} = 600(3.533 - 3.516) = 10.2 \text{ Hz}.$$

因此，谱图可归纳如下。这些数值是从经舍入的峰位标注中读取的表观裂分。

信号	近似 δ / ppm	氢数	峰形	耦合信息
a	3.265	1	三重峰	两个较大的耦合常数，约为 9–10 Hz
b	3.522	2	双二重峰	一个较大的耦合常数，约为 10.2 Hz，以及一个较小的耦合常数，3.0 Hz
c	3.610	2	表观三重峰	两个相近的较大耦合常数，约为 9.6 Hz
d	4.049	1	三重峰	两个较小的耦合常数，3.0 Hz

在环己烷椅式构象中，相邻的直立键氢具有近似反式共平面的几何关系，邻位耦合常数较大。一对直立键氢和平伏键氢之间的耦合常数则小得多。

因此：

- **a** 是直立键氢，其相邻的两个 **c** 均为直立键氢。
- 每个 **c** 都是直立键氢，位于直立键氢 **a** 与直立键氢 **b** 之间。
- 每个 **b** 都是直立键氢，位于直立键氢 **c** 与平伏键氢 **d** 之间。
- **d** 是平伏键氢，其相邻的两个 **b** 为等价的直立键氢。

所以，沿环的顺序为

$$a - c - b - d - b - c.$$

为补全椅式构象模板，将其中指定的碳 **a** 记为 C1，并按上述顺序沿环标注。一种精确的椅式构象描述如下：

碳	氢的标记	氢的取向	羟基的取向
C1	a	直立键，向上	平伏键，向下
C2	c	直立键，向下	平伏键，向上
C3	b	直立键，向上	平伏键，向下
C4	d	平伏键，向上	直立键，向下
C5	b	直立键，向上	平伏键，向下
C6	c	直立键，向下	平伏键，向上

相应的六边形楔形式中，羟基的方向为

$$(-, +, -, -, -, +).$$

该椅式构象只有一个**直立键羟基**。环翻转会产生五个直立键羟基，增加不利的直立键相互作用，因此图示的椅式构象占优势。

8.6 — 2 与 3 的关系

化合物 **2** 是 8.2 中指定的手性肌醇对映异构体。

化合物 **3** 是其 C6 差向异构体, 为环己烷-1,2,3,4,5,6-六醇的一种立体异构体, SMILES 为 O[C@H]1[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@H]1O。

它们的羟基构型为



只有 C6 的构型发生变化。因此, 它们是**差向异构体**, 从而也是**非对映异构体**。它们既不互为镜像, 也不是阻转异构体。

8.7 — 丙酮缩酮 **4** 的形成

起始原料 **1** 是图示的顺式-3-溴环己-3,5-二烯-1,2-二醇的对映异构体:



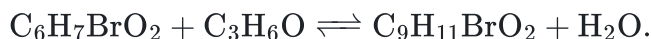
丙酮, 又称丙-2-酮, CC(=O)C, 在**对甲苯磺酸** Cc1ccc(S(=O)(=O)O)cc1 的催化下与该顺式二醇反应。

二醇的两个氧原子通过原先属于丙酮羰基的碳原子连接起来。形成的桥连基团为



这形成一个五元环缩醛, 通常称为**丙酮缩酮**。原有的环碳-氧键保留, 因此两者都保持为实楔形键。

配平后的总反应为



水的 SMILES 为 O。化合物 **4** 的分子式为 C9H11BrO2, 其完整的立体化学 SMILES 已在答案中给出。

8.8 — 溴的电子效应

模型子结构为 1-溴环己-1,3-二烯, BrC1=CC=CCC1。按工作编号, 其共轭链为

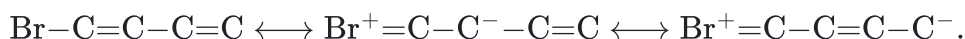


溴具有两种相关的电子效应:

1. **负诱导效应** $-I$ 。溴通过碳-溴 σ 键吸引电子密度。画出指向溴的键极化箭头。这种吸电子作用在连有溴的双键附近最强。
2. **正共轭效应** $+M$ 。溴的一对孤电子可以向共轭体系供电子。

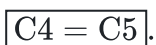
画共振箭头时, 从溴的一对孤电子向 Br-C1 键画一条弯箭头, 并将 C1=C6 的 π 电子移至 C6。所得负电荷随后可离域: 将 C6 的孤电子对移入 C6-C5 键, 并将 C5=C4 的 π 电子移至 C4。

省略环的其余部分, 这些共振式为



该模型分子相应的电荷分离共振式可编码为 [Br+]=C1[CH-]C=CCC1 和 [Br+]=C1C=C[CH-]CC1。它们是共振式, 而不是不同的反应产物。

直接连有溴的双键受其诱导效应影响, 电子密度降低得更多。因此, 电子更丰富、应当圈出的双键是



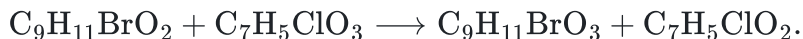
8.9 — 环氧化物 **5** 的形成与构型

所用试剂为**间氯过氧苯甲酸**, 即 m-CPBA, OOC(=O)c1cccc(Cl)c1。

过氧酸环氧化通过协同反应将一个氧原子转移至烯烃的两个碳原子上。因此，两条新碳—氧键在同一面形成。

丙酮缩酮位于实楔形键所指的一面。从位阻较小的相反一面进攻 C4=C5，得到主要环氧化物 **5**，其中两条环氧碳—氧键均为虚楔形键。C2 和 C3 的原有构型不变。

配平后的反应为



副产物为间氯苯甲酸，O=C(O)c1cccc(Cl)c1。溶剂二氯甲烷为 ClCCl。

8.10 — 5 的可能立体异构体数目

环氧化可以从所选双键的任意一面发生。

对映体纯的 **1** 中原有的立体中心保持不变，因此两个产物仅在环氧基所处的面上不同。它们是非对映异构体。

环氧基的两个新立体中心一同形成，且相对构型固定；它们的构型不能独立选择。因此，

$$N = 2.$$

次要环氧化物的两条环氧键均位于实楔形键所指的一面，其 SMILES 为

BrC1[C@@H](O2)[C@H](OC2(C)C)[C@H]3[C@@H](O3)C=1。

8.11 — 环氧化物开环生成 **6** 和 **6'**

苯甲醇 OCc1ccccc1 使经路易斯酸活化的环氧化物开环。

三氟化硼乙醚络合物可按其组成表示为 FB(F)F.CCOCC；在实际加合物中，醚氧与硼配位。这种以点分隔的 SMILES 不编码该配位键。

背面进攻使被进攻碳上的环氧碳—氧键断裂。因此，新引入的苄氧基与保留的羟基呈反式关系。

对于 **6**：

- 苯甲醇进攻 C5。
- C5 上的虚楔形环氧键变为实楔形苄氧基键。
- C4 上的氧仍位于虚楔形键所指的一面，并转变为羟基。

对于 **6'**：

- 苯甲醇进攻 C4。
- C4 上引入实楔形键苄氧基。
- C5 保留虚楔形键所连的氧，该氧转变为羟基。

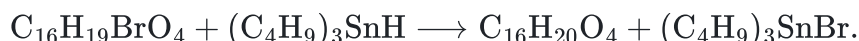
两种产物均符合给定的分子式：



图示的 **7** 的结构表明，**6** 是 C5 上连有苄氧基、C4 上连有羟基的产物。

随后的自由基反应用氢取代溴，而不改变这些立体中心。受保护的环己烯四醇 **7** 的 SMILES 为 C1[C@@H](O2)[C@H](OC2(C)C)[C@H](O)[C@H](OCc2ccccc2)C=1。

配平后的脱溴反应为



这里的丁基均为正丁基。三正丁基氢化锡为 $[\text{SnH}](\text{CCCC})(\text{CCCC})\text{CCCC}$ ；三正丁基溴化锡为 $\text{Br}[\text{Sn}](\text{CCCC})(\text{CCCC})\text{CCCC}$ 。

自由基引发剂 **AIBN**，即 2,2'-偶氮二(2-甲基丙腈)，为 $\text{CC}(\text{C})(\text{C}\#\text{N})\text{N}=\text{NC}(\text{C})(\text{C})\text{C}\#\text{N}$ 。溶剂**四氢呋喃**为 C1CCOC1 。

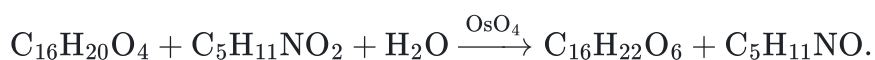
8.12 — 双羟基化与丙酮缩酮的脱除

8 的形成。四氧化锇 $\text{O}=[\text{Os}](=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$ 通过顺式双羟基化加成到剩余的 $\text{C1}=\text{C6}$ 双键上。

位阻较小的一面与实楔形键所连的丙酮缩酮及苄氧基取代基相反。因此，**C1** 和 **C6** 上的两个新羟基均位于虚楔形键所指的一面。原有构型保持不变。

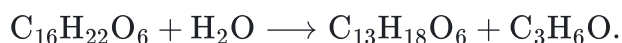
再氧化剂为 **N-甲基吗啉 N-氧化物**，即 **NMO**， $\text{C}[\text{N}^+]\text{1}([\text{O}^-])\text{CCOCC1}$ 。其还原产物为 **N-甲基吗啉**， CN1CCOCC1 。

该催化氧化的配平总反应式为



因此，**8** 是答案中指定的由苄基和丙酮缩酮保护的手性肌醇。

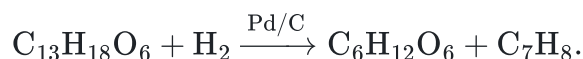
9 的形成。酸性水溶液使丙酮缩酮水解，再生 **C2** 和 **C3** 上的羟基，并释放丙酮。原有的环碳—氧键保留，因此这些羟基仍以实楔形键相连。



苄醚在此处理下保持不变。因此，**9** 是 **2** 的 **C5** 单苄醚，六个环碳的构型均已与最终产物所需的构型一致。

8.13 — 脱除苄醚的条件

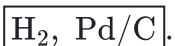
氢气 $[\text{H}][\text{H}]$ 在钯碳存在下通过氢解断裂苄醚：



有机副产物是**甲苯**， Cc1ccccc1 。

断裂发生在苄基—氧键上；肌醇碳原子与氧原子之间的键保持完整。因此，**C5** 的构型保留。

所以，正确选项为



所列的其他条件不能实现所需的苄醚氢解。

8.14 — 不含溴时得到的产物

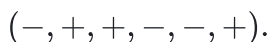
没有溴时，起始顺式二醇变为一种非手性、两个双键由对称性关联的二烯，可表示为 $\text{C1}[\text{C}@\text{H}](\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{O})\text{C}=\text{CC}=\text{1}$ 。

这两个双键互为对映异位。因此，环氧化中相同的面选择性可以分别引向两条互为镜像的反应序列。

其中一条序列使 $\text{C4}=\text{C5}$ 环氧化，得到 **2**。另一条序列中：

1. $\text{C1}=\text{C6}$ 从虚楔形键所指的一面发生环氧化。
2. 相应的环氧开环使 **C1** 上形成虚楔形键羟基，**C6** 上形成实楔形键苄氧基。
3. 顺式双羟基化使 **C4** 和 **C5** 上形成虚楔形键羟基。
4. 脱保护释放全部六个羟基。

按原来的取向，最终的面取向序列为



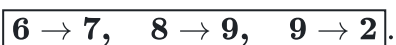
将结构图旋转后可见，它是 **2** 的镜像。其立体化学 SMILES 已在 8.14 中给出。

虽然固定原有原子标记时看起来有两个位置不同，但正确的整体分子关系是**对映异构**，而不是差向异构。仅勾选**对映异构体**。

8.15 — 保护基或导向基的脱除

步骤	脱除的基团	在合成中的作用
6 → 7	溴	暂时在电子性质上区分两个双键
8 → 9	丙酮缩酮	保护原有的顺式二醇
9 → 2	苄基	保护通过环氧开环引入的羟基

因此，所要求的脱除步骤为

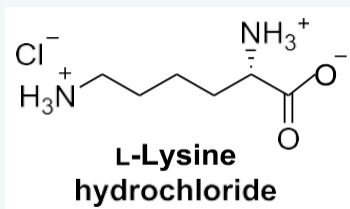


结果已与主办方公布的官方答案核对。

题目 9：左布比卡因的合成

第 I 部分。

局部麻醉药布比卡因（商品名为 Marcaine）被列入世界卫生组织基本药物标准清单。虽然目前该药以外消旋混合物的形式使用，但研究表明，布比卡因的一种对映异构体——左布比卡因——的心脏毒性较低，因此比外消旋体更安全。左布比卡因可由天然氨基酸 L-赖氨酸合成。

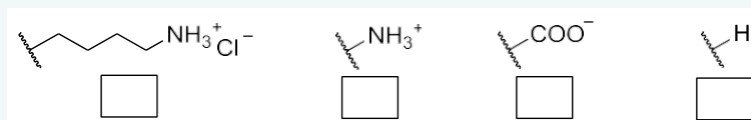


L-赖氨酸盐酸盐

9.1 确定 L-赖氨酸盐酸盐中立体中心的绝对构型，并通过将取代基按优先次序排序来说明理由。

构型： ☐ *R* ☐ *S*

优先次序 $1 > 2 > 3 > 4$:



9.2 L-赖氨酸中的前缀 L 表示相对构型。选出所有正确的陈述：

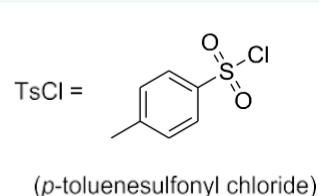
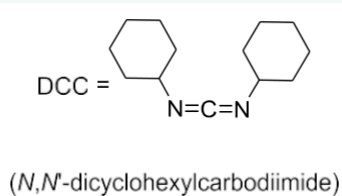
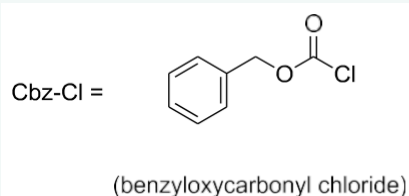
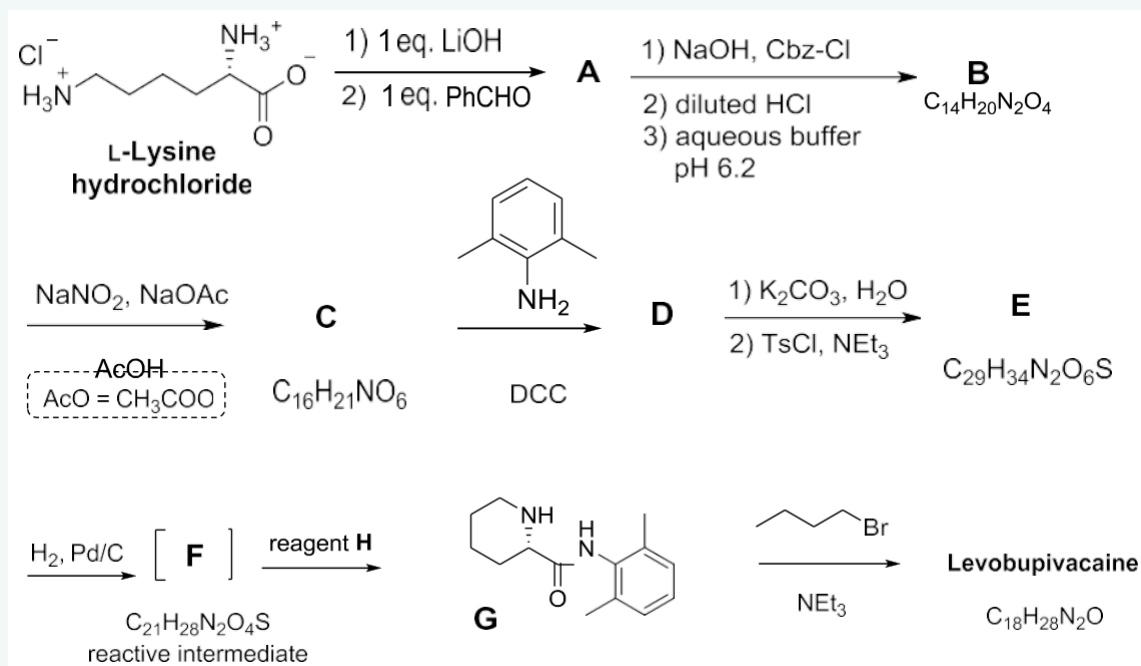
- ☐ 天然 L-氨基酸都是左旋的。
- ☐ 天然 L-氨基酸可以是左旋的，也可以是右旋的。
- ☐ 所有天然 L-氨基酸都是 (*S*) 构型。

- ☐ 所有天然 L-氨基酸都是 (*R*) 构型。

我们常常希望 L-赖氨酸中只有一个氨基参与反应。在含有过量氢氧根离子的水溶液中， Cu^{2+} 盐可选择性地掩蔽其中一个氨基的反应性。形成配合物后，只有未配位的 NH_2 基团能够参与反应。

9.3 已知 L-赖氨酸作为双齿配体，在氢氧根离子水溶液中，两个 L-赖氨酸分子与一个 Cu^{2+} 离子配位，画出该中间配合物的结构。

幸运的是，在下示左布比卡因的合成中，即使没有 Cu^{2+} 盐，也仍是同一个氨基发生反应。



从此处开始，可以使用上述合成路线中给出的缩写。

9.4 画出化合物 A 的结构，并正确表示其立体化学。

9.5 L-赖氨酸转化为 A 的反应是（选择正确答案，可多选）：

- ☐ 对映选择性反应
- ☐ 对映专一性反应
- ☐ 区域选择性反应

9.6 画出化合物 B – F 的结构，并正确表示其立体化学。

9.7 DCC 在 C → D 的转化中起什么作用？勾选相应选项。

- ☐ 氨基的保护基。
- ☐ 羟基的保护基。
- ☐ 形成酰胺键的活化剂。

9.8 合成中使用 TsCl 是为了使以下反应能够进行（勾选相应选项）：

- ☐ 氨基的亲核取代。
- ☐ 氨基的亲电取代。
- ☐ 羟基的亲核取代。
- ☐ 羟基的亲电取代。

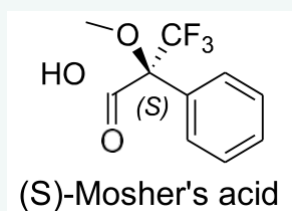
9.9 勾选所有可用作试剂 H 的试剂：

☐ 稀 HCl	☐ Zn/HCl
☐ K ₂ CO ₃	☐ H ₂ SO ₄
☐ 稀 KMnO ₄	☐ 稀 NaOH
☐ SOCl ₂	☐ PCl ₅

9.10 画出左布比卡因的结构，并正确表示其立体化学。

第 II 部分。

合成左布比卡因需要使用对映体纯的 L-赖氨酸。确认氨基酸对映体纯度的一种常用方法，是用 Mosher 酸将其转化为酰胺（(S) 异构体的结构见下图）。



(S)-Mosher 酸

9.11 画出 L-赖氨酸的 α-氨基与 (S)-Mosher 酸发生衍生化反应后形成的酰胺结构。清楚表示每个手性中心的立体化学。

9.12 外消旋赖氨酸与 (S)-Mosher 酸反应会形成多少种产物（假定只有赖氨酸的 α-氨基发生衍生化反应）？勾选相应选项。

- ☐ 两种非对映异构体。
- ☐ 四种非对映异构体。
- ☐ 由两种对映异构体组成的外消旋混合物。
- ☐ 四种化合物：两种对映异构体和两种非对映异构体。

9.13 选择在赖氨酸与 (S)-Mosher 酸发生衍生化反应后，可用于定量测定赖氨酸对映体纯度的方法。勾选相应选项：

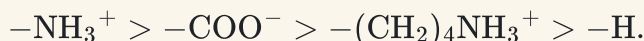
- ☐ 核磁共振波谱法
- ☐ 液相色谱法
- ☐ 核磁共振波谱法
- ☐ 液相色谱法

题目译自官方英文原文。

答案

Cbz 表示苄氧羰基；Ts 表示 *p*-甲苯磺酰基。下列立体化学 SMILES 所指定的构型不依赖于任何结构图的绘制方向。

- 9.1: *S*。优先次序：



在四个方框内从左到右依次填入 3、1、2、4。

- 9.2: 仅勾选“天然 L-氨基酸可以是左旋的，也可以是右旋的。”
- 9.3: 双(L-赖氨酸根)合铜(II)，每个配体均通过其 α -氨基氮原子和一个羧酸根氧原子配位。两个末端氨基均保持游离状态。

含配位键的 SMILES: [Cu+2]12(<-N[C@@H](CCCCN)C(=O)[O-]->1)<-N[C@@H](CCCCN)C(=O)[O-]->2

画出具有两个五元螯合环的平面正方形 CuN_2O_2 核心；可将两个氮配位原子安排在彼此相对的位置。该 SMILES 编码的是配位连接关系，而非这一几何构型。

- 9.4: A: N^ϵ -苺叉-L-赖氨酸，以两性离子形式表示；原有立体中心仍为 *S* 构型。

[NH3+][C@@H](CCCCN=Cc1ccccc1)C(=O)[O-]

- 9.5: 勾选“区域选择性反应。”
- 9.6: 五种化合物均保留 2*S* 构型。

化合物	名称	立体化学 SMILES
B	N^α -Cbz-L-赖氨酸，两性离子形式	<chem>O=C(OCc1ccccc1)N[C@@H](CCCC[NH3+])C(=O)[O-]</chem>
C	(2 <i>S</i>)-6-乙酰氧基-2-(Cbz-氨基)己酸	<chem>O=C(OCc1ccccc1)N[C@@H](CCCCOC(C)=O)C(=O)O</chem>
D	(2 <i>S</i>)-6-乙酰氧基-2-(Cbz-氨基)-N-(2,6-二甲基苯基)己酰胺	<chem>O=C(OCc1ccccc1)N[C@@H](CCCCOC(C)=O)C(=O)Nc1c(C)cccc1C</chem>
E	(2 <i>S</i>)-2-(Cbz-氨基)-N-(2,6-二甲基苯基)-6-(对甲苯磺酰氧基)己酰胺	<chem>O=C(OCc1ccccc1)N[C@@H](CCCCOS(=O)(=O)c1ccc(C)cc1)C(=O)Nc1c(C)cccc1C</chem>
F	(2 <i>S</i>)-2-氨基-N-(2,6-二甲基苯基)-6-(对甲苯磺酰氧基)己酰胺	<chem>N[C@@H](CCCCOS(=O)(=O)c1ccc(C)cc1)C(=O)Nc1c(C)cccc1C</chem>

- 9.7: 勾选“形成酰胺键的活化剂。”

DCC 是 N,N' -二环己基碳二亚胺，C1CCCCC1N=C=NC1CCCCC1。

- 9.8: 勾选“羟基的亲核取代。”

TsCl 是 *p*-甲苯磺酰氯，Cc1ccc(S(=O)(=O)Cl)cc1。

- 9.9: 勾选碳酸钾, K_2CO_3 , $[K^+].[K^+].[O^-]C(=O)[O^-]$, 以及稀氢氧化钠溶液, $NaOH$, $[Na^+].[OH^-]$ 。
- 9.10: 左布比卡因: (2S)-1-丁基-N-(2,6-二甲基苯基)哌啶-2-甲酰胺。

CCCCN1[C@@H](CCCC1)C(=O)Nc1c(C)cccc1C

- 9.11: L-赖氨酸的 α -N-[(S)-Mosher 酰基]衍生物。Mosher 中心和赖氨酸中心均为 *S* 构型。

CO[C@@](C(F)(F)F)(c1ccccc1)C(=O)N[C@@H](CCCCN)C(=O)O

- 9.12: 勾选“两种非对映异构体。”按 (Mosher 中心, 赖氨酸中心) 的顺序排列, 其构型分别为 (*S*, *S*) 和 (*S*, *R*)。
- 9.13: 核磁共振波谱法和液相色谱法均可。由于印刷题目中这两种选项均重复出现, 且未附加任何限定条件, 因此印出的四个选项所描述的都是适用的方法。

解答

9.1 — L-赖氨酸的绝对构型

图示 L-赖氨酸盐酸盐为 (S)-2,6-二氨基己酸盐盐酸盐:

[NH3+][C@@H](CCCC[NH3+])C(=O)[O-].[Cl-]

对于该立体中心碳原子, 比较与之直接相连的原子。氮的原子序数大于碳, 而氢的原子序数最小:

$$N > C > H.$$

为区分两个以碳原子相连的取代基, 比较与这些碳原子相连的原子, 并按照 CIP 重复原子约定处理双键:

羧酸根碳原子: (O, O, O),

侧链碳原子: (C, H, H).

因此,

$$1 = -NH_3^+, \quad 2 = -COO^-, \quad 3 = -(CH_2)_4NH_3^+, \quad 4 = -H.$$

在所给结构图中, 氨基背向观察者, 省略未画的氢原子朝向观察者。因此, 表面上呈顺时针方向的 $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ 次序必须反转, 得到 *S* 构型。作为抗衡离子的氯离子不参与优先次序的比较。

9.2 — 相对构型与旋光性

标记 L 描述的是相对立体化学关系, 并不指定旋光方向。因此, L-氨基酸可以是左旋的, 也可以是右旋的。

L 也并不总意味着 *S*。例如, L-半胱氨酸, N[C@@H](CS)C(=O)O, 具有 *R* 构型: 在 CIP 比较中, 其含硫侧链的优先次序高于羧基。

因此, 只有第二项陈述正确。

9.3 — 铜配合物

在过量氢氧根离子存在下, 羧基去质子化, 两个氨基都可以以中性胺的形式存在。每个赖氨酸根配体通过以下部位配位:

1. α -氨基氮原子的孤电子对;

2. 一个羧酸根氧原子。

由此形成有利的五元螯合环，其原子连接顺序为



两个这样的配体形成**双(L-赖氨酸根)合铜(II)**，其配位 SMILES 已在答案中给出。每个配体的电荷为 -1 ，因此与 Cu^{2+} 形成的配合物呈电中性。

以题目所示盐酸盐为起始物的配平方程式为



结构图应显示铜周围的两个五元螯合环。两个立体中心均保持 *S* 构型，两个末端 ϵ -氨基均向外伸出而不参与配位。这些末端氨基仍可参与反应。

9.4 — A 的确定

苯甲醛， $\text{O}=\text{C}\text{c}1\text{ccccc}1$ ，选择性地与末端 ϵ -氨基缩合，形成**席夫碱**，即亚胺。

反应过程如下：

- 氢氧化锂中和一个酸当量；
- 末端氨基与苯甲醛反应；
- 脱水生成末端苯叉亚胺。

总反应的配平方程式为



因此，**A** 为 N^ϵ -苄叉-L-赖氨酸。其末端基团为 $-\text{N}=\text{CHPh}$ ，而 α -氨基仍可用于后续保护。

立体中心碳原子上的任何化学键均未断裂。绘图时，其取代基应保持与起始赖氨酸相同的空间排列：*S* 构型。该 SMILES 未指定亚胺的 *E/Z* 几何构型，因为合成路线并未确定这一点。

9.5 — 转化的分类

该反应区分了处于不同位置的两个氨基，并在末端 ϵ -氨基处形成亚胺。因此，它是**区域选择性反应**。

反应没有生成新的立体中心，也没有在对映异构体之间作出选择。原有的 *S* 中心仅仅得到保留。因此，“对映选择性”并不适用。

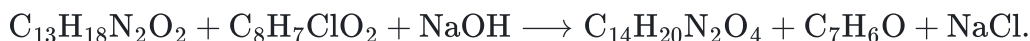
9.6 — B-F 的确定

该反应序列使用末端亚胺作为临时保护基，从而能够独立保护 α -氨基。

A → B：保护 α -氨基，然后除去亚胺。

氯甲酸苄酯，即 $\text{Cbz}-\text{Cl}$ ， $\text{O}=\text{C}(\text{Cl})\text{OCc}1\text{ccccc}1$ ，将游离的 α -氨基转化为 Cbz 氨基甲酸酯。随后，稀盐酸使末端亚胺水解，释放苯甲醛并恢复末端氨基。

先进行保护、再水解亚胺的配平净反应方程式为



酸碱后处理决定最终的质子化状态。在 pH 6.2 时，**B**，即 N^α -Cbz-L-赖氨酸，主要以含羧酸根和末端铵基的形式存在，如其 SMILES 所示。

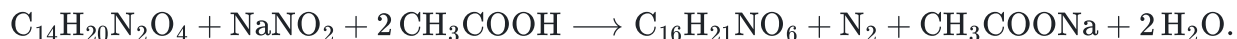
其分子式为题目给出的 $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$ 。

B → C: 将末端氨基替换为乙酰氧基。

酸化的亚硝酸盐生成亚硝酸, $\text{ON}=\text{O}$ 。未受保护的末端伯胺发生亚硝化和脱氮反应, 释放氮气。在乙酸/乙酸根介质中, 末端碳原子上引入乙酰氧基。

乙酸为 $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$; 乙酰氧基取代基的连接方式为 $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$ 。

与所用试剂相符的配平净反应方程式为



受保护的 α -氮原子保持不变。因此, **C** 为末端乙酸酯, 分子式为 $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_6$ 。这一分子式可将其与相应的末端醇区分开。

C → D: 形成芳基酰胺。

羧酸与 **2,6-二甲基苯胺**, Nc1c(C)cccc1C , 在 DCC 作为偶联试剂的条件下反应。末端乙酸酯和 Cbz 基团保持不变。

DCC 转化为 **N,N'-二环己基脲**, $\text{O}=\text{C}(\text{NC1CCCCC1})\text{NC1CCCCC1}$ 。

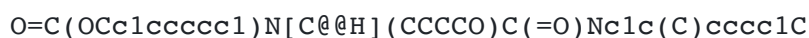
配平的偶联反应方程式为



因此, **D** 为 *N*-(2,6-二甲基苯基)取代的酰胺, 分子式为 $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_5$ 。

D → E: 水解乙酸酯, 然后形成对甲苯磺酸酯。

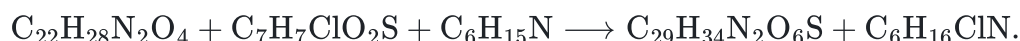
碳酸钾水溶液除去末端乙酰基保护基。中间体为 **(2S)-2-(Cbz-氨基)-N-(2,6-二甲基苯基)-6-羟基己酰胺**:



其分子式为 $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4$ 。水解反应可写为配平的离子方程式:



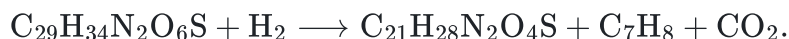
所得醇与 TsCl 和三乙胺, $\text{CCN}(\text{CC})\text{CC}$, 反应, 生成末端对甲苯磺酸酯 **E**:



产物的分子式与题目给出的 $\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}$ 一致。

E → F: 通过氢解除去 Cbz 基团。

在钨碳催化下, 氢气使 Cbz 保护基脱除。除游离胺外, 同时生成的产物为**甲苯**, Cc1cccc1 , 以及**二氧化碳**, $\text{O}=\text{C}=\text{O}$:



因此, **F** 含有游离的 α -氨基和末端对甲苯磺酸酯基。其分子式为题目给出的 $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ 。

在 **B-F** 的整个转化过程中, 原有立体中心碳原子上的化学键均保持原来的空间排列。氮仍是优先次序最高的取代基, 羧基衍生的基团仍居第二, 侧链仍居第三。因此, 每种化合物均保持 *2S* 构型。

9.7 — DCC 的作用

DCC 活化 **C** 的羧基, 使其能够形成酰胺。

羧基与碳二亚胺反应, 形成活化的酰基中间体, 通常称为 **O-酰基异脲**。苯胺的氮原子进攻酰基碳原子, 随后中间体分解, 生成酰胺 **D** 和二环己基脲。

因此, DCC 是**形成酰胺键的活化剂**, 而不是氨基或羟基的保护基。

9.8 — TsCl 的作用

未经修饰的羟基是较差的离去基团。对甲苯磺酰化将其转化为磺酸酯， $-\text{OTs}$ 。

在随后的闭环反应中，氨基氮原子进攻与该基团相连的碳原子，并使 *p*-甲苯磺酸根阴离子，Cc1ccc(S(=O)(=O)[O-])cc1，离去。

因此，TsCl 通过将羟基转化为对甲苯磺酸酯，使羟基的亲核取代能够进行。

9.9 — 试剂 H 与闭环反应

F 中游离的 α -氨基通过分子内 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应，进攻与对甲苯磺酸酯基相连的末端碳原子。所形成的环包含：

- 氨基氮原子；
- 原有立体中心碳原子；
- 两者之间的四个亚甲基碳原子。

因此，它是一个六元哌啶环。

环化直接生成的是铵离子物种；碱脱去一个质子，得到中性仲胺。碱还使起始胺保持未质子化的亲核形式。合适的选择为碳酸钾和稀氢氧化钠溶液。

产物 G 为 (2*S*)-N-(2,6-二甲基苯基)哌啶-2-甲酰胺：

N1[C@@H](CCCC1)C(=O)Nc1c(C)cccc1C

使用这两种合适的碱时，配平方程式分别为



以及



酸会使氨基质子化，抑制其亲核性。所列的其他氧化性、还原性和氯化试剂均不能提供所需的碱性环化条件。

取代发生在末端亚甲基碳原子上，而不是原有的立体中心。其 *S* 构型得以保留。

9.10 — 左布比卡因

G 的环内仲胺氮原子与 1-溴丁烷，CCCCBr，发生亲核取代反应，引入一个 *n*-丁基。三乙胺接受形成中性叔胺时释放的质子。

配平方程式为



所得左布比卡因为 (2*S*)-1-丁基-N-(2,6-二甲基苯基)哌啶-2-甲酰胺，其 SMILES 已在答案中给出。

按题目要求绘图时，画出一个哌啶环，在氮原子上连接 *n*-丁基，在 C2 位连接一个 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ (2,6-二甲基苯基)取代基。将 C2 表示为 *S* 构型。不要求特定的椅式构象。

9.11 — L-赖氨酸的 Mosher 酰胺

(*S*)-Mosher 酸，即 (*S*)-3,3,3-三氟-2-甲氧基-2-苯基丙酸，为

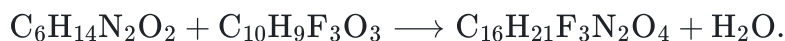
CO[C@@](C(F)(F)F)(c1ccccc1)C(=O)O。

L-赖氨酸的中性形式连接关系表示为

N[C@@H](CCCCN)C(=O)O。

Mosher 酸的羧基与赖氨酸的 α -**氨基氮原子**形成酰胺。赖氨酸的羧基和末端氨基保持不变。

形式上的缩合反应配平方程式为



该式表示酰胺化的净反应；实验中形成酰胺需要适当活化羧基。

两个立体中心碳原子均未发生取代。两者均保持 *S* 构型。在 Mosher 中心处，酰胺中的优先次序为

甲氧基氧原子 > 三氟甲基碳原子 > 酰胺羰基碳原子 > 苯基碳原子。

因此，酰胺化也保留了 Mosher 中心的 *S* 构型描述符。

绘图时，将 Mosher 酸的羰基碳原子与赖氨酸的 α -氮原子连接，并将两个立体中心均标为 *S*。完整产物的 SMILES 已在答案 9.11 中给出；其中采用中性酸/胺的表示形式。

9.12 — 外消旋赖氨酸生成的产物

外消旋赖氨酸含有 α -碳原子两种构型的分子。与单一对映异构体的 Mosher 酸反应，得到：

产物	构型：(Mosher 中心, 赖氨酸中心)
L-赖氨酸的 (S)-Mosher 酰胺	(<i>S</i> , <i>S</i>)
D-赖氨酸的 (S)-Mosher 酰胺	(<i>S</i> , <i>R</i>)

第二种产物，即 **D-赖氨酸的 α -N-[(S)-Mosher 酰基]衍生物**，其 SMILES 为

CO[C@@](C(F)(F)F)(c1ccccc1)C(=O)N[C@H](CCCCN)C(=O)O。

这两种产物的两个立体中心中仅有一个的构型不同，因此它们是**非对映异构体**。它们不是镜像关系：两者的 Mosher 中心具有相同构型。

因此，形成**两种非对映异构体**。

9.13 — 对映体纯度的定量测定

衍生化将原有的对映异构体转化为非对映异构体。即使在非手性的分析环境中，它们也可能具有不同性质。

核磁共振波谱法：两种衍生物可以产生不同的化学位移。在定量条件下，对适当且已分辨的信号进行积分，可得到它们的摩尔比。三氟甲基的 ^{19}F 共振信号尤其有用，因为每种衍生物均贡献三个等价的氟核。

对于积分值 I_L, I_D ，若它们分别对应每个分子中的 p_L, p_D 个原子核，则

$$\frac{n_L}{n_D} = \frac{I_L/p_L}{I_D/p_D}.$$

液相色谱法：非对映异构体可以具有不同的保留时间，在合适的非手性固定相上也是如此。在考虑检测器响应因子后，已分离色谱峰的峰面积可给出它们的摩尔比：

$$\frac{n_L}{n_D} = \frac{A_L/r_L}{A_D/r_D},$$

其中， A_i 为峰面积， r_i 为单位物质的量对应的响应。

原始赖氨酸的组成可由下式求得

$$\%L = 100 \frac{n_L}{n_L + n_D},$$

而对映体过量值的大小为

$$ee(\%) = 100 \frac{|n_L - n_D|}{n_L + n_D}.$$

这要求衍生化过程中不发生消旋，并且两种赖氨酸对映异构体之间不存在未经校正的转化率差异。因此，所列的两种分析方法均适用。

结果已与主办方公布的官方答案核对。