

ICHO 2020

理论题与解答 · 土耳其伊斯坦布尔（远程举办） · 9 道理论题及完整解答

eulersolve.org/icho/2020/

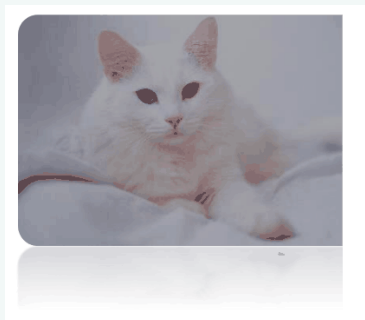
题目 1：土耳其的两种美丽猫咪：凡猫和安卡拉猫



凡猫是最美丽的猫，属于仅生活在凡湖流域的纯种猫。另一种当地特有的猫品种是安卡拉猫。它们被称为安哥拉猫。它们最显著的特征是两只眼睛的颜色不同。



凡猫



安卡拉猫



Nepeta cataria (猫薄荷)

就像人一样，猫有时也会感到紧张和愤怒。正如褪黑素能使人感到愉快一样，一种天然产物能够减轻猫的压力，使它们感到愉快。荆芥内酯是从猫薄荷（*Nepeta cataria*）中分离得到的一种有机化合物，具有吸引猫的作用。荆芥内酯是一种由异戊二烯衍生而来的含十个碳原子的双环单萜类化合物，具有两个耦合的环：一个环戊烷环和一个内酯环。

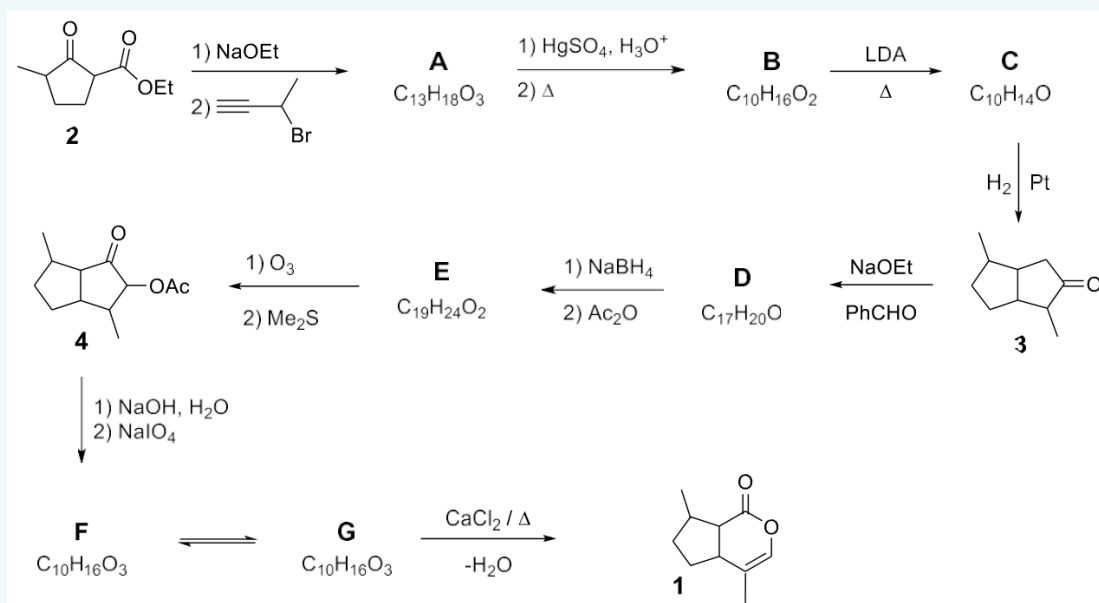


猫咪 eCat 在花园里吃猫薄荷



猫的梦

荆芥内酯的全合成：

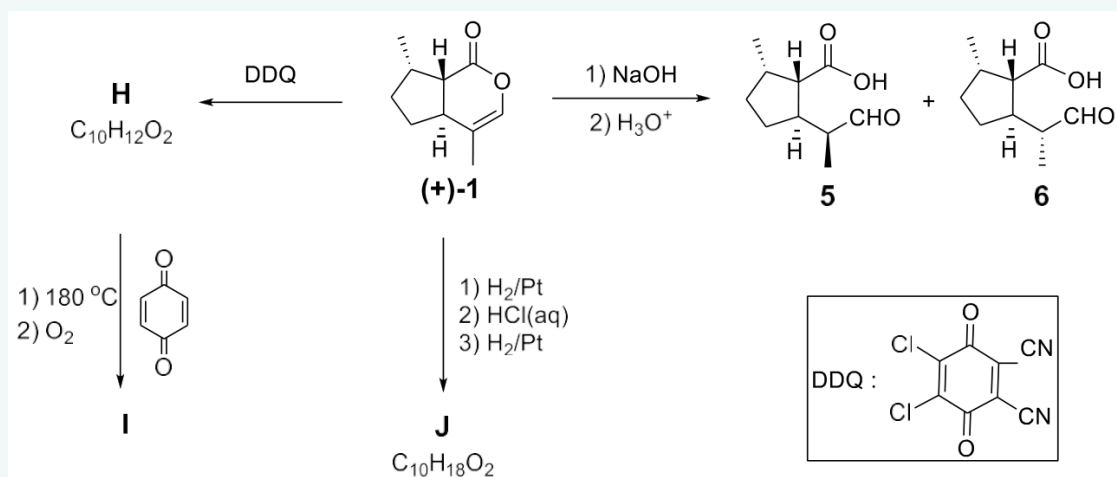


1.1 上述反应路线描述了荆芥内酯的全合成。画出 A—G 的结构，无须表示立体化学细节。

提示：

- 化合物 A 的红外光谱在 3300 cm^{-1} 处有一个强而尖锐的吸收带。
- A、B 和 F 是单环化合物，而 C、D、E 和 G 是双环化合物。
- F 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱在约 9.8 ppm 处有一个二重峰。

荆芥内酯的反应：



上述反应路线包含一种对映体纯的荆芥内酯 **1** 异构体的若干反应。其中三种反应产物 (**5**、**6** 和 **J**) 在工业上用作驱虫剂。

1.2 关于 **5** 和 **6** 的关系，下列哪些说法正确？在答题纸上正确答案旁的方框内打勾。

☐	对映异构体
☐	非对映异构体
☐	相同化合物
☐	立体异构体

1 与 DDQ 反应生成高度共轭的化合物 **H**。此外，化合物 **H** 与对苯醌在加热条件下反应，生成摩尔质量为 226.28 g/mol 的 **I**。

1.3 画出 **H**、**I** 和 **J** 的结构，并标明立体化学。

提示：

- 在 **I** 的生成过程中，依次发生周环反应和氧化反应（由于存在 O_2 ），并且反应过程中会生成一种常见气体。
- J** 的红外光谱在 3300 至 2500 cm^{-1} 之间有一个强而非常宽的吸收带。

题目译自官方英文原文。

答案

• 1.1

此处有意不指定立体化学。

化合物	名称	SMILES
A	1-(丁-3-炔-2-基)-3-甲基-2-氧代环戊烷-1-甲酸乙酯	<chem>CCOC(=O)C1(C(C)C#C)CCC(C)C1=O</chem>
B	2-甲基-5-(3-氧代丁-2-基)环戊烷-1-酮	<chem>CC(=O)C(C)C1CCC(C)C1=O</chem>
C	4,8-二甲基双环[3.3.0]辛-1-烯-3-酮	<chem>CC1CCC2C(C)C(=O)C=C12</chem>
D	4-苄叉基-2,6-二甲基双环[3.3.0]辛烷-3-酮	<chem>CC1CCC2C(C)C(=O)C(=Cc3ccccc3)C12</chem>
E	乙酸4-苄叉基-2,6-二甲基双环[3.3.0]辛烷-3-基酯	<chem>CC1CCC2C(C)C(OC(C)=O)C(=Cc3ccccc3)C12</chem>
F	2-(1-甲酰基乙基)-5-甲基环戊烷-1-甲酸	<chem>CC1CCC(C(C)C=O)C1C(=O)O</chem>
G	4-羟基-5,9-二甲基-3-氧杂双环[4.3.0]壬烷-2-酮	<chem>CC1CCC2C(C)C(O)OC(=O)C12</chem>

• 1.2

勾选**非对映异构体**和**立体异构体**。化合物 **5** 和 **6** 是在与醛基相邻的侧链碳原子处构型不同的差向异构体。

• 1.3

化合物	名称	立体化学 SMILES
H	(9S)-5,9-二甲基-3-氧杂双环[4.3.0]壬-1(6),4-二烯-2-酮, 即共轭的 α -吡喃酮	<chem>C[C@H]1CCC2=C1C(=O)OC=C2C</chem>
I	(3S)-3,7-二甲基三环[7.4.0.0 ^{2,6}]十三碳-1(9),2(6),7,11-四烯-10,13-二酮, 一种与环戊烷环稠合的 1,4-萘醌	<chem>C[C@H]1CCc2c1c1C(=O)C=CC(=O)c1cc2C</chem>
J	(1S,2S,5R)-2-甲基-5-(丙-2-基)环戊烷-1-甲酸	<chem>C[C@H]1CC[C@H](C(C)C)[C@H]1C(=O)O</chem>

绘制 **H** 和 **I** 时, 应保留环戊烷环上剩余立体中心处连接甲基的虚线键。在 **J** 中, 羧基与环上甲基呈**顺式**关系, 异丙基与这两个基团均呈**反式**关系。

解答

A–J 的名称和 SMILES 已在上文给出。配平式中出现的小分子包括水 O 、氢气 $[\text{H}][\text{H}]$ 、氧气 $\text{O}=\text{O}$ 、二氧化碳 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ 和乙醇 CCO 。在适当情况下省略旁观离子。

1.1 — A–G 的鉴定

A 的生成: β -酮酸酯的烷基化。

起始化合物 **2** 是 3-甲基-2-氧代环戊烷-1-甲酸乙酯, CCOC(=O)C1CCC(C)C1=O。

乙醇负离子 CC[O-] 脱去酮羰基与酯羰基之间环碳原子上的质子。生成的碳亲核试剂进攻 **3-溴丁-1-炔** C#CC(C)Br 中与溴相连的碳原子, 取代溴离子 [Br-]。

因此, 该环碳原子上引入了一个丁-3-炔-2-基取代基:



末端炔基保持不变。其 $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动产生了 3300 cm^{-1} 附近强而尖锐的吸收峰。产物为单环化合物, 符合要求。

A $\rightarrow$ **B**: 炔烃水合、酯水解及脱羧。

末端炔烃在汞(II)催化下水合, 生成符合马尔科夫尼科夫规则的烯醇, 随后互变异构为甲基酮。因此, 侧链由丁-3-炔-2-基转变为 3-氧代丁-2-基。

酯在酸性条件下水解生成 β -酮酸, 后者受热脱去二氧化碳。总配平式为



因此, 产物 **B** 具有一个环戊酮环, 其上连有一个甲基取代基和一条 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$ 侧链。它仍然是单环化合物。

B $\rightarrow$ **C**: 分子内羟醛缩合。

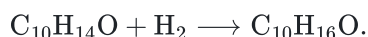
LDA——二异丙基氨基锂, [Li+].CC(C)[N-]C(C)C——使侧链酮的末端甲基处形成烯醇负离子。该烯醇负离子的碳原子进攻环戊酮的羰基碳, 形成一个新的五元环。

脱水生成稠环 α,β -不饱和酮 **C**:



绘图时, 将新双键画在原环戊酮羰基碳 (现为稠合处的碳原子) 与相邻的、由末端甲基转变而来的碳原子之间。

随后加氢生成化合物 **3**, 即 **2,6-二甲基双环[3.3.0]辛烷-3-酮**, CC1CCC2C(C)C(=O)CC12:



3 $\rightarrow$ **D**: 与苯甲醛缩合。

3 的 α -亚甲基碳与**苯甲醛** O=Cc1ccccc1 发生羟醛缩合。脱水后形成 **D** 中环外的苄叉基:

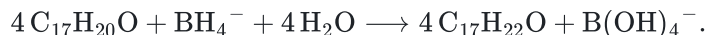


因此, 双键位于原 α -亚甲基碳与原醛基碳之间。酮羰基保持不变。

D → E: 羰基还原及乙酰化。

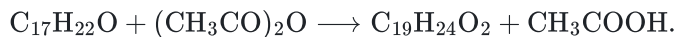
硼氢化钠还原酮羰基, 同时保留苄叉基双键。中间体为 **4-苄叉基-2,6-二甲基双环[3.3.0]辛烷-3-醇**, CC1CCC2C(C)C(O)C(=Cc3ccccc3)C12。

包含水相后处理过程的配平式为



其中, 硼氢根为 $[\text{BH}_4^-]$, 四羟基合硼酸根为 $[\text{B-}](\text{O})(\text{O})(\text{O})\text{O}$ 。

随后, 该醇被乙酸酐 CC(=O)OC(C)=O 乙酰化, 生成 E 和乙酸 CC(=O)O:

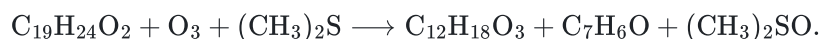


E → 4: 还原性臭氧化分解。

臭氧化分解使环外苄叉基双键断裂。其中的环碳原子转变为酮羰基碳, 而连接苯基的碳原子生成苯甲醛。

化合物 4 是 **乙酸2,6-二甲基-4-氧代双环[3.3.0]辛烷-3-基酯**, CC1CCC2C(C)C(OC(C)=O)C(=O)C12。

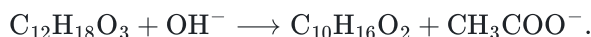
使用臭氧 $[\text{O-}][\text{O+}]=\text{O}$ 和二甲基硫醚 CSC 时, 配平的反应式为



含硫产物为二甲基亚砷, CS(C)=O。

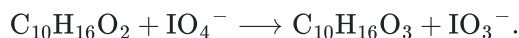
4 → F: 脱乙酰基及高碘酸盐氧化断裂。

氢氧根离子 $[\text{OH-}]$ 使乙酸酯水解:



产物为 **3-羟基-4,8-二甲基双环[3.3.0]辛烷-2-酮** CC1CCC2C(C)C(O)C(=O)C12 和乙酸根 CC(=O)[O-]。

随后, 高碘酸根使相邻的酮羰基碳与醇羟基所连碳之间的键断裂。酮羰基碳转变为羧基碳; 连有氢原子的醇羟基所连碳转变为醛基碳。由此, 第二个五元环开环:

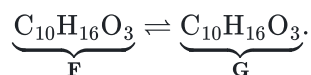


高碘酸根为 $[\text{O-}]\text{I}(=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$; 碘酸根为 $[\text{O-}]\text{I}(=\text{O})=\text{O}$ 。

因此, 所得 F 是一种同时含有醛基和羧基的单环化合物。其醛基质子与相邻 CH(CH3) 碳原子上的唯一质子发生偶合, 这解释了 9.8 ppm 附近的二重峰。

F ⇌ G → 1: 关环及脱水。

F 的羧基羟基氧在分子内进攻其醛基碳。经质子转移生成六元羟基内酯 G, 分子式不变:



绘制 G 时, 新形成的环依次包含:

- 连接羧基的环戊烷碳原子;
- 酯羰基碳原子;
- 环氧原子;
- 原醛基碳原子, 现连有羟基;
- 连接甲基的侧链碳原子;
- 相邻的环戊烷碳原子。

与氯化钙一起加热, 促进连接羟基的碳原子与其相邻的连接甲基的碳原子之间脱水:



由此生成**荆芥内酯 1**, 本部分不指定其立体化学: CC1CCC2C(C)=COC(=O)C12。

分子式与环数核对如下:

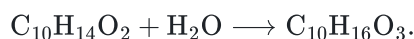
化合物	分子式	环数
A	<chem>C_{13}H_{18}O_3</chem>	1

化合物	分子式	环数
B	C ₁₀ H ₁₆ O ₂	1
C	C ₁₀ H ₁₄ O	2
D	C ₁₇ H ₂₀ O	2
E	C ₁₉ H ₂₄ O ₂	2
F	C ₁₀ H ₁₆ O ₃	1
G	C ₁₀ H ₁₆ O ₃	2

1.2 — 5 与 6 的关系

水解使烯醇内酯环开环。生成的烯醇互变异构为醛，在连接甲基的侧链碳原子上形成一个立体中心。该处可形成两种构型，而环戊烷上原有的三个立体中心均保留其空间构型。

对于任一产物，以中性形式表示的总水解配平式均为



这两种结构为：

化合物	名称	立体化学 SMILES
5	(1S,2R,5S)-2-[(1S)-1-甲酰基乙基]-5-甲基环戊烷-1-甲酸	<chem>C[C@H]1CC[C@H]([C@H](C)C=O)[C@H]1C(=O)O</chem>
6	(1S,2R,5S)-2-[(1R)-1-甲酰基乙基]-5-甲基环戊烷-1-甲酸	<chem>C[C@H]1CC[C@H]([C@@H](C)C=O)[C@H]1C(=O)O</chem>

它们的原子连接方式相同，四个立体中心中恰有一个的构型不同。因此，它们是**差向异构体**，也就是**非对映异构体**和**立体异构体**。它们既不是相同化合物，也不是对映异构体。

1.3 — H、I 和 J 的鉴定及立体化学

题目所示具有确定立体化学的起始结构为 **(+)-荊芥内酯 1**：

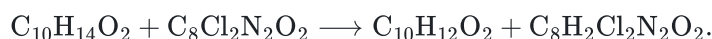


H 的生成。

DDQ 脱去稠合处的两个氢原子，在五元环与六元环的共用边上引入一个双键。该双键与原有的烯键及内酯羰基共同构成共轭的 **α-吡喃酮 H**。

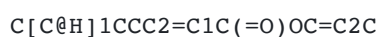
DDQ 为 **2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-苯醌**，N#CC1=C(C#N)C(=O)C(Cl)=C(Cl)C1=O。其还原产物为 **2,3-二氯-5,6-二氰基对苯二酚**，N#Cc1c(C#N)c(O)c(Cl)c(Cl)c1O。

配平的脱氢反应式为



稠合处的两个原子均变为平面三角形构型，不再是立体中心。环戊烷上连接甲基的立体中心保留其 *S* 构型。

因此，**H** 为：



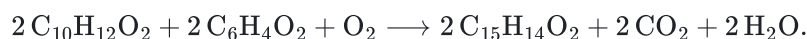
I 的生成。

另一种反应物为 **1,4-苯醌**，O=C1C=CC(=O)C=C1。

反应依次进行如下：

1. **狄尔斯-阿尔德环加成。** α-吡喃酮中由四个碳原子组成的共轭二烯与苯醌的一个双键反应。
2. **逆狄尔斯-阿尔德裂解。** 桥连的内酯单元以二氧化碳 O=C=O 的形式脱去。其碳原子来自原内酯羰基碳，两个氧原子均来自原内酯中的氧原子。
3. **氧化芳构化。** 氧气从新形成的六元环上脱去两个氢原子，生成 **I** 中的稠合芳环。

总配平反应式为



也可以直接追踪分子式的变化：



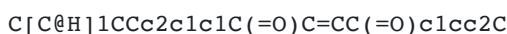
采用常用的原子摩尔质量,

$$\begin{aligned} M(\text{I}) &= 15(12.011) + 14(1.008) + 2(15.999) \\ &= 226.275 \text{ g mol}^{-1} \\ &\approx \boxed{226.28 \text{ g mol}^{-1}}, \end{aligned}$$

与给定值一致。

绘图时, 保留环戊烷环及其连接甲基的手性碳原子。H 的四个二烯碳原子与苯醌中参与反应的两个烯键碳原子构成新的芳环。醌的两个羰基及其另一个烯键均保持不变。

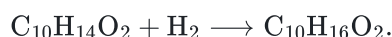
确切结构为:



原有的 S 立体中心保留; 环加成过程中暂时形成的立体中心在裂解和芳构化过程中消失。

J 的生成。

第一次加氢使烯醇内酯双键饱和:



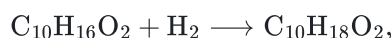
中间体为**二氢荆芥内酯**:



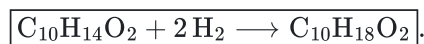
此处未指定新形成的连接甲基的立体中心的构型, 因为其构型不影响最终产物。

酸促进的开环及最后的氢解, 总体上使内酯中烷基碳与氧之间的键断裂。酯羰基转变为羧基, 末端连接氧的碳原子转变为甲基。因此, 侧链转变为异丙基。

这些最后步骤的合并配平式为



而整个反应序列的净配平式为

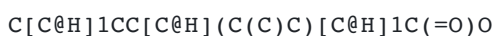


非常宽的 3300–2500 cm^{-1} 吸收带表明存在形成氢键的羧酸羟基。由分子式可得

$$\text{DBE} = \frac{2(10) + 2 - 18}{2} = 2,$$

这两个不饱和度分别对应环戊烷环和羧基中的羰基。

因此, J 为 **(1S,2S,5R)-2-甲基-5-(丙-2-基)环戊烷-1-甲酸**:



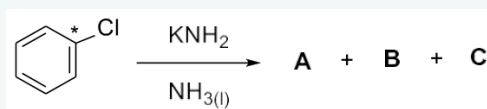
环戊烷上的三个立体中心均保留其空间构型。侧链碳原子不再具有手性, 因为它现在连接着两个相同的甲基。

结果已与主办方公布的官方答案核对。

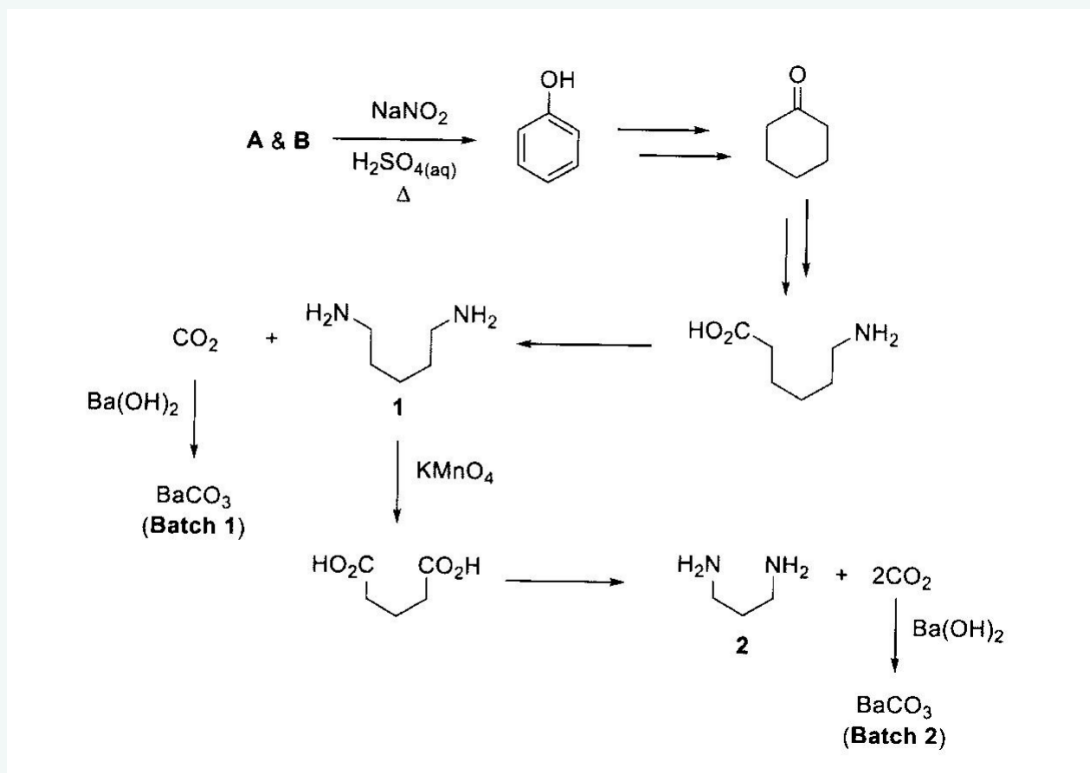
题目 2: 一个活性中间体的故事

芳炔是一类特殊的活性中间体。1953 年, John D. Roberts 及其同事通过巧妙的标记实验, 首次提供了证明芳炔 (苯炔) 结构的实验证据。

在其中一个实验中, 使 1 位碳被放射性 ^{14}C 标记的氯苯与液态 NH_3 中的 KNH_2 反应, 得到近乎等量的同位素异构体 A 和 B, 同时生成无机盐 C。该反应经由芳炔中间体 D 的形成而进行。



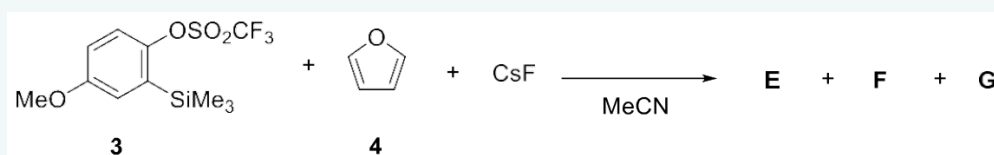
2.1 画出 A、B 和 D 的结构，并写出 C 的化学式。在适用的情况下，用星号 (*) 标出被 ^{14}C 标记的碳的位置。”
通过降解实验分析了 ^{14}C 标记的产物（结构中未标出被 ^{14}C 标记的碳）。检测了各中间体及最终产物的放射性。



2.2 在答题纸上勾选你预计具有放射性的中间体和产物所对应的方框。

仅考虑 A:	仅考虑 B:
☐ 化合物 1	☐ 化合物 1
☐ BaCO ₃ (第 1 批)	☐ BaCO ₃ (第 1 批)
☐ 化合物 2	☐ 化合物 2
☐ BaCO ₃ (第 2 批)	☐ BaCO ₃ (第 2 批)

为了促进芳炔的形成，Kobayashi 及其同事开发了一种由氟离子诱导生成芳炔的方法。采用该方法，使苯衍生物 3 与呋喃 (4) 在 CsF 存在下反应，生成 E、F 和 G。



- E 的燃烧分析显示各元素含量如下：碳 75.8 %、氢 5.8 %、氧 18.4%。
- 在 ^1H -NMR 光谱分析中，E 不含可与 D_2O 交换的质子。
- F 是离子化合物。

2.3 确定 E、F 和 G 的结构（无需给出立体化学细节）。

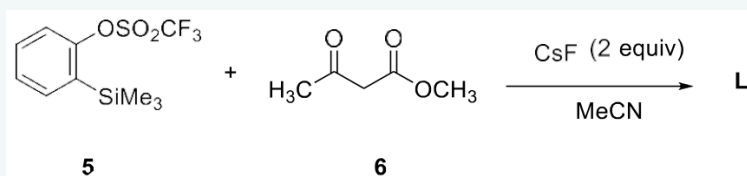
在没有亲核试剂或捕获剂的情况下，芳炔在适当条件下可发生 [2+2] 型环二聚反应或 [2+2+2] 型环三聚反应。在 MeCN 中，用一当量 CsF 处理 3 所得到的芳炔衍生物，原则上可生成四种不同的二聚和三聚产物 (H - K)。

- H 具有两个对称面。
- 预计 I 的 ^{13}C -NMR 谱中会出现 21 个信号。
- I 和 J 的质谱中均出现 m/z 值为 318.1 的峰。

2.4 确定 H - K 的结构。

当 **5** 与 β -酮酸酯 **6** 在 2 当量 CsF 存在下于 80°C 反应时, 得到主要产物 **L**。L 在 CDCl_3 中的 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据如下:

- ^1H -NMR: δ 7.79 (dd, $J = 7.6, 1.5$ Hz, 1H), 7.47–7.33 (m, 2H), 7.25–7.20 (m, 1H), 3.91 (s, 2H), 3.66 (s, 3H), 2.56 (s, 3H) ppm。
- ^{13}C -NMR: δ 201.3, 172.0, 137.1, 134.4, 132.8, 132.1, 130.1, 127.5, 51.9, 40.2, 28.8 ppm。



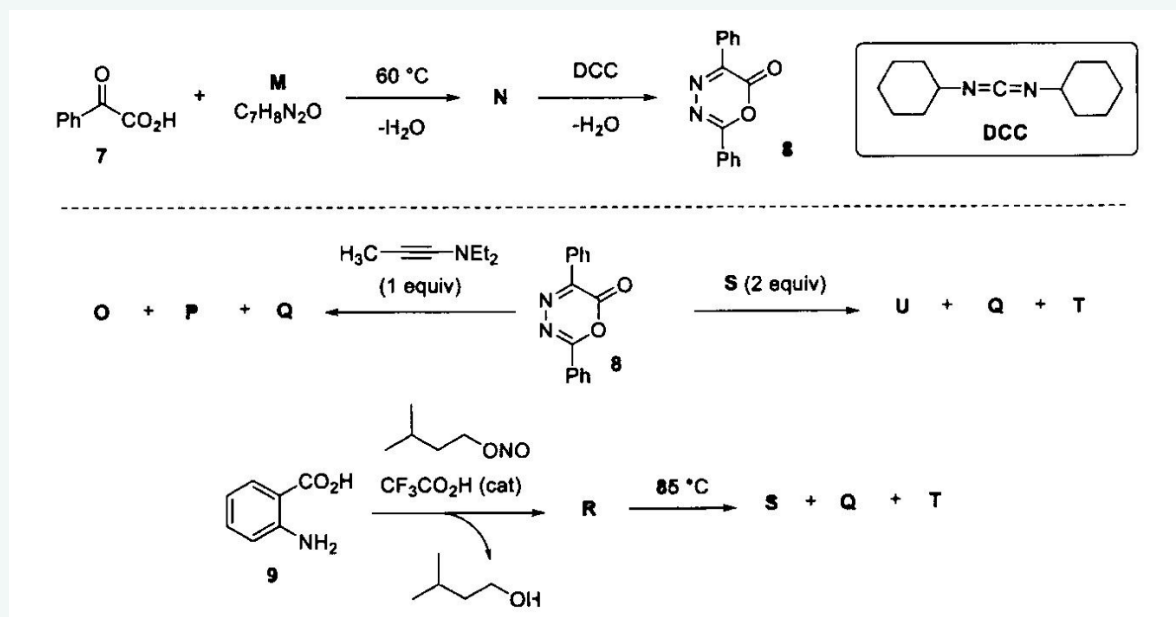
2.5 确定 **L** 的结构。

2.6 在任务 2.5 所示的反应中, 以下哪些陈述描述了 CsF 的作用?

- HF 和 β -酮酸酯 **6** 在二甲基亚砜 (DMSO) 中的 pK_a 值分别约为 15 和 14。
- ☐ F^- 使 **5** 的三氟甲磺酸酯 (O_3SCF_3) 基团水解。
- ☐ F^- 进攻 **5** 的 $-\text{SiMe}_3$ 基团。
- ☐ F^- 作为碱, 使 **6** 去质子化。
- ☐ F^- 作为亲核试剂, 进攻 **6** 的酯基。

已证明, 二氮杂吡喃酮衍生物 **8** 是构建多种环状骨架的有用反应物。下图给出了由苯乙醛酸 (**7**) 制备 **8** 的方法, 以及 **8** 在两种不同反应中的应用。

- Q** 和 **T** 在常温常压下为气体。
- O** 和 **P** 是构造异构体。
- Q** 的红外光谱中没有任何信号。
- 将 1 mol **R** 加热至 85°C , 会生成 1 mol 活性中间体 **S**。
- 8** 与两当量 **S** 反应, 生成 **U**、**Q** 和 **T**。



注:

equiv = 当量

cat = 催化剂

2.7 确定 **M** – **U** 的结构。

答案

• 2.1

本解答全文按以下约定定义 **A** 和 **B**。

物种	物种说明及星号位置	SMILES
A	苯胺-1- ¹⁴ C: 在连接 NH ₂ 的碳上标 *。	<chem>N[14c]1ccccc1</chem>
B	苯胺-2- ¹⁴ C: 在与连接 NH ₂ 的碳直接相邻的一个碳上标 *。	<chem>Nc1[14cH]cccc1</chem>
C	氯化钾, KCl。	<chem>[K+].[Cl-]</chem>
D	在形式三键的一个端点含有一个 ¹⁴ C 原子的苯炔; 在该端点标 *。	<chem>[14C]1#CC=CC=C1</chem>

每个标记分子含有一个放射性碳。若同时互换 2.2 中相应的两列, 则互换 **A** 和 **B** 的名称也同样正确。

• 2.2

中间体或产物	从 A 出发	从 B 出发
化合物 1	☐	☒
BaCO ₃ , 第 1 批	☒	☐
化合物 2	☐	☐
BaCO ₃ , 第 2 批	☐	☒

1 是戊烷-1,5-二胺, NCCCCN; **2** 是丙烷-1,3-二胺, NCCCN。碳酸钡为 [Ba+2].[O-]C(=O)[O-]。

• 2.3

物种	名称	SMILES
E	6-甲氧基-1,4-环氧-1,4-二氢萘, 即氧桥连的苯炔-呋喃环加成产物	<chem>COc1ccc2c(c1)C1C=CC2O1</chem>
F	三氟甲磺酸铯, CsCF ₃ SO ₃	<chem>[Cs+].[O-]S(=O)(=O)C(F)(F)F</chem>
G	氟三甲基硅烷, Me ₃ SiF	<chem>C[Si](C)(C)F</chem>

在 **E** 中, 氧桥连接 1 位和 4 位; 剩余的非芳香性双键连接 2 位和 3 位。按要求省略立体化学信息。

• 2.4

物种	名称	SMILES
H	2,7-二甲氧基联苯撑	<chem>COc1ccc2c(c1)-c1cc(OC)ccc1-2</chem>
I	2,6,11-三甲氧基苯并菲	<chem>COc1ccc2c(c1)c1cc(OC)ccc1c1ccc(OC)cc21</chem>
J	2,6,10-三甲氧基苯并菲	<chem>COc1ccc2c(c1)c1ccc(OC)cc1c1ccc(OC)cc21</chem>
K	2,6-二甲氧基联苯撑	<chem>COc1ccc2c(c1)-c1ccc(OC)cc1-2</chem>

• 2.5

L 是 2-(2-乙酰基苯基)乙酸甲酯, COC(=O)Cc1ccccc1C(C)=O。乙酰基和 CH₂CO₂Me 基团位于苯环上相邻的位置。

• 2.6

勾选陈述 2 和 3:

- F⁻ 进攻 **5** 的 -SiMe₃ 基团。
- F⁻ 作为碱, 使 **6** 去质子化。

氟离子的 SMILES 为 [F-]。

• 2.7

O 和 P 可以互换。

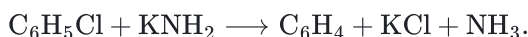
物种	名称或准确说明	SMILES
M	苯甲酰肼	<chem>NNC(=O)c1ccccc1</chem>
N	苯乙醛酸苯甲酰肼；所示为可环化的 <i>Z</i> 构型	<chem>O=C(O)/C(=N\NC(=O)c1ccccc1)c1ccccc1</chem>
O	4-(二乙氨基)-5-甲基-3,6-二苯基-2H-吡喃-2-酮	<chem>O=C1OC(c2ccccc2)=C(C)C(N(CC)CC)=C1c1ccccc1</chem>
P	5-(二乙氨基)-4-甲基-3,6-二苯基-2H-吡喃-2-酮	<chem>O=C1OC(c2ccccc2)=C(N(CC)CC)C(C)=C1c1ccccc1</chem>
Q	氮气, N ₂	<chem>N#N</chem>
R	苯重氮-2-羧酸内盐, 一种重氮基-羧酸根内盐	<chem>O=C([O-])c1ccccc1[N+]=N</chem>
S	苯炔	<chem>C1#CC=CC=C1</chem>
T	二氧化碳, CO ₂	<chem>O=C=O</chem>
U	9,10-二苯基蒽	<chem>c1ccc2c(c1)c(-c1ccccc1)c1ccccc1c2-c1ccccc1</chem>

解答

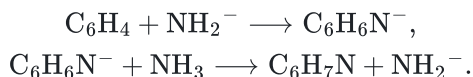
2.1 — 标记苯炔的生成与捕获

起始原料为氯苯-1-¹⁴C, Cl[14c]1ccccc1。氨基钾 [K+].[NH2-] 脱去一个邻位氢。随后消去氯离子, 生成 D, 原先连接氯的碳成为芳炔键的一个端点。

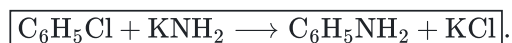
配平后的消去反应为



这里, C₆H₄ 表示标记的苯炔 D。氨基负离子可以进攻其芳炔键的任一端点。所生成的碳负离子从氨 N 中夺取一个质子:



因此, 总取代反应为



进攻被标记的端点得到 A, 标记位于连接氨基的碳上。进攻另一端点得到 B, 标记位于与该碳相邻的碳上。除同位素差异外, 芳炔的两个端点是等价的, 这解释了两种产物的量近乎相等。

SMILES 中的形式三键表示受六元环约束的具有张力的弯曲芳炔键; 它并不意味着具有普通无环炔烃的直线形几何构型。

2.2 — 追踪降解过程中放射性碳的去向

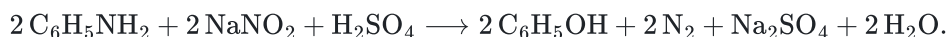
对苯胺环进行编号, 使 C₁ 连接氨基, C₂ 和 C₆ 与其相邻。按照本解答的约定:

- A 在 C₁ 处被标记。
- B 在 C₂ 处被标记; 由镜面对称可知, 标记在 C₆ 处与之等价。

降解序列中的相关结构为:

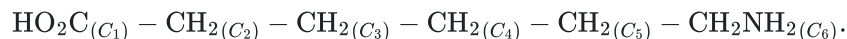
结构	名称	SMILES
芳香族水解产物	苯酚	<chem>Oc1ccccc1</chem>
环酮	环己酮	<chem>O=C1CCCCC1</chem>
氨基酸	6-氨基己酸	<chem>NCCCCC(=O)O</chem>
1 的氧化产物	戊二酸, 即戊烷二酸	<chem>O=C(O)CCCC(=O)O</chem>

重氮化和水解将氨基替换为羟基, 而不移除其所连接的环碳。使用所给试剂的配平总反应方程式为



苯酚中连接羟基的碳成为环己酮的羰基碳。经成脎、Beckmann 重排和水解后，该碳被保留为 6-氨基己酸的羧基碳。

因此，开环后碳链的一种排列方向为



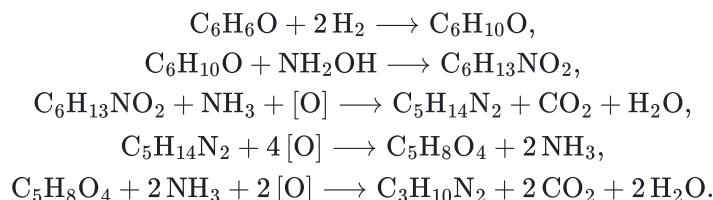
沿相反方向开环会使 C_2 与 C_6 、 C_3 与 C_5 互换，但不会改变结论。

第一次缩链降解将羧基碳 C_1 以二氧化碳的形式除去，得到 **1**。**1** 中两个末端连接氨基的碳经氧化后，成为戊二酸的两个羧基碳。随后的降解除去这两个碳，即 C_2 和 C_6 ，得到 **2**。

阶段	保留或收集到的原环碳
CO ₂ ，随后形成第 1 批	C_1
化合物 1	C_2, C_3, C_4, C_5, C_6
CO ₂ ，随后形成第 2 批	C_2, C_6
化合物 2	C_3, C_4, C_5

因此，**A** 的标记仅进入第 1 批。**B** 的标记进入化合物 **1** 和第 2 批。两种起始同位素异构体的标记均不会进入化合物 **2**。

为完整起见，图中未具体说明的多步反应箭头可以用以下配平的总反应方程式进行物料衡算。这里，[O] 表示一个氧原子氧化当量；这些方程式并未指明图中省略的实验试剂。羟胺为 NO。



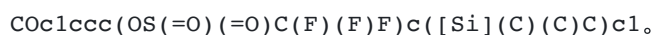
每次以碳酸盐形式收集二氧化碳时，均发生



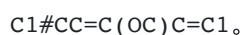
从纯 **B** 出发时，一个放射性碳分布在第二次降解释放的两个二氧化碳分子之中。因此，即使并非每个碳酸根离子都被标记，收集到的这一批仍具有放射性。

2.3 — 氟离子诱导生成芳炔及呋喃捕获

化合物 **3** 是三氟甲磺酸 4-甲氧基-2-(三甲基硅基)苯酯：



氟离子进攻硅。芳基-硅键断裂后，相邻的三氟甲磺酸酯基团消去，生成 **4-甲氧基苯炔**：



含硅产物为 **G**，即氟三甲基硅烷。离去的三氟甲磺酸根与铯结合，生成离子化合物 **F**。

配平后的芳炔生成反应方程式为



呋喃 c1ccoc1 通过 [4+2] 环加成反应捕获芳炔：



为核对组成，取 100.0 g 的 **E** 样品。使用常规原子摩尔质量，

$$n_{\text{C}} = \frac{75.8}{12.01} = 6.31 \text{ mol}, \quad n_{\text{H}} = \frac{5.8}{1.008} = 5.75 \text{ mol}, \quad n_{\text{O}} = \frac{18.4}{16.00} = 1.15 \text{ mol}.$$

以两个氧原子为基准归一化，得到

$$\text{C} : \text{H} : \text{O} = 10.98 : 10.01 : 2.00 \approx 11 : 10 : 2.$$

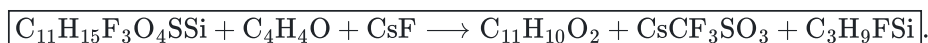
因此，该组成支持分子式 $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2$ ，这恰好是呋喃与甲氧基苯炔加成所得的分子式。其计算组成为

$$75.84\% \text{ C}, \quad 5.79\% \text{ H}, \quad 18.37\% \text{ O},$$

与所给的三个百分含量均一致。

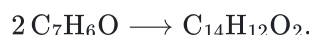
产物含有一个甲氧基氧和一个桥连醚氧，**不含羟基**，这解释了为何不存在可与 D_2O 交换的质子。

完整的配平反应为

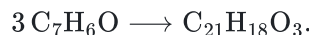


2.4 — 两种二聚体与两种三聚体

该甲氧基芳炔的分子式为 $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$ 。其两种可能的二聚连接方式对应联苯撑衍生物：



其两种可能的三聚连接方式对应苯并菲衍生物：



$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_3$ 的计算单同位素质量约为 318.126 Da，与所给的分子离子 $m/z = 318.1$ 一致。因此，**I** 和 **J** 是三聚体，而 **H** 和 **K** 是二聚体。

对于二聚体，画出一个中央为四元环、两侧各有一个苯型环的联苯撑骨架：

- 在 **H** 中，两个甲氧基位于骨架长轴的同一侧。这就是 2,7-二甲氧基联苯撑。其骨架结构具有分子平面这一镜面，以及与之垂直、可使两半苯型结构互换的第二个对称面。
- 在 **K** 中，甲氧基占据对角相对的位置。这就是 2,6-二甲氧基联苯撑。它不具有上述第二个镜面。

对于三聚体，三个源自芳炔的单元可以全部沿环向同向排列，也可以有一个单元反向排列：

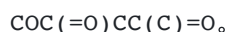
- J**，即 2,6,10-三甲氧基苯并菲，具有三重旋转对称性。其 21 个碳分成七组，每组三个等价碳，因此预计出现 7 个 ^{13}C -NMR 信号。
- I**，即 2,6,11-三甲氧基苯并菲，不具有任何可使其碳原子互换的对称操作。因此，它具有 21 种不同的碳环境，符合题意。

2.5 — 根据 NMR 谱确定 L 的结构

化合物 **5** 是三氟甲磺酸 2-(三甲基硅基)苯酯：



化合物 **6** 是乙酰乙酸甲酯，即 3-氧代丁酸甲酯：



两者反应得到 **L**，即 2-(2-乙酰基苯基)乙酸甲酯。

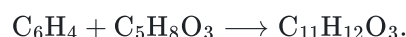
观测到的信号	在 L 中的归属
四个芳香质子， $\delta_{\text{H}} = 7.79$ 至 7.20 ppm	二取代苯环
$\delta_{\text{H}} = 3.91$ ppm, s, 2H; $\delta_{\text{C}} = 40.2$ ppm	苄位 $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$
$\delta_{\text{H}} = 3.66$ ppm, s, 3H; $\delta_{\text{C}} = 51.9$ ppm	酯的甲氧基
$\delta_{\text{H}} = 2.56$ ppm, s, 3H; $\delta_{\text{C}} = 28.8$ ppm	乙酰基中的甲基
$\delta_{\text{C}} = 201.3$ ppm	酮羰基
$\delta_{\text{C}} = 172.0$ ppm	酯羰基
从 127.5 至 137.1 ppm 的六个共振信号	六个不等价的芳香碳

该结构可以解释全部十一个碳共振信号和全部十二个氢。

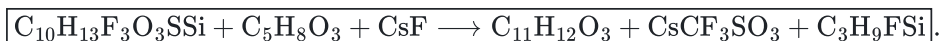
反应机理解释了两个取代基为何相邻：

- 氟离子使 **5** 生成苯炔，并使 **6** 形成烯醇负离子。
- 烯醇负离子的碳进攻一个芳炔碳，在相邻的芳香碳上产生碳负离子。
- 该碳负离子在分子内进攻酮羰基，形成四元环醇盐中间体。
- 羰基重新形成，使酮羰基碳与连接酯基的碳之间的原有键断裂。
- 质子化得到 **L**。

因此，苯炔在形式上插入乙酰乙酸甲酯的酮羰基碳—亚甲基碳之间的碳—碳键：



计入芳炔生成过程后，配平的净反应为



实验中使用两当量 CsF。其中一当量消耗于芳炔的生成；参与去质子化的氟离子在形式上的质子转移循环中再生，因此在净反应方程式中消去。

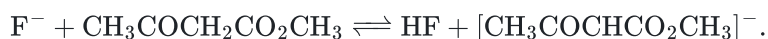
2.6 — 氟离子的两种作用

第一种作用是**对硅进行亲核进攻**，通过脱硅基和消去三氟甲磺酸根生成芳炔。

第二种作用是**使乙酰乙酸甲酯去质子化**。其负电荷位于碳上的烯醇负离子可表示为



配平的酸碱平衡为



利用所给的 pK_a 值，

$$K \approx 10^{pK_a(\text{HF}) - pK_a(\text{6})} = 10^{15-14} \approx 10.$$

按所引的 DMSO 标度，这有利于烯醇负离子的形成。该数值并非针对反应溶剂 MeCN 独立测定的平衡常数，但它支持题目所指的氟离子的碱性作用。

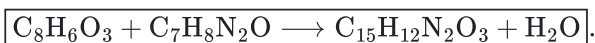
解释所观察到的反应既不需要三氟甲磺酸酯水解，也不需要酯羰基的进攻。因此，只有陈述 **2** 和 **3** 正确。

2.7 — 二氮杂吡喃酮的制备与反应

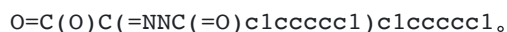
M 和 N 的生成。苯乙醛酸 **7**， $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{c1ccccc1}$ ，含有可与酰肼缩合的酮基。

该试剂必须提供第二个苯基、两个相邻的氮原子，以及构建杂环所需的碳—氧单元。苯甲酰肼 **M** 恰好满足这些条件，并具有所要求的分子式 $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$ 。

其末端氨基与 **7** 的酮基缩合，生成脎 **N**：



该脎的连接方式为



关环要求羧基与连接在氮上的苯甲酰基位于脎双键的同一侧。相应的可环化 *Z* 构型即为答案中给出的立体化学 SMILES。

环化脱水生成 8。化合物 **8** 是 2,5-二苯基-6H-1,3,4-噁二嗪-6-酮：



环化使苯甲酰基来源的氧与羧基碳相连，并在形式上失去一分子水：



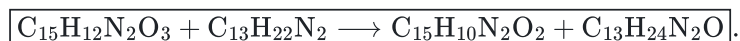
DCC 是 *N,N'*-二环己基碳二亚胺，



它接受构成水的原子，形成 *N,N'*-二环己基脒，



因此，包含脱水试剂的配平反应方程式为



O、P 和 Q 的生成。该炔烃为 *N,N*-二乙基丙-1-炔-1-胺，



8 的 $\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}$ 片段与这一不对称炔烃发生环加成。相邻的两个氮原子以 **Q**，即 N_2 的形式脱出，生成 α -吡喃酮。

炔烃的两个碳成为吡喃酮的 4 位和 5 位。它们的两种可能取向分别得到：

- **O**：4 位为二乙氨基，5 位为甲基；

- **P**: 4 位为甲基, 5 位为二乙氨基。

两者均在 3 位和 6 位保留苯基。下列配平反应方程式分别适用于任一区域异构体:



反应图中的 **O** + **P** 表示两种可能产物的混合物, 而不是由一个 **8** 分子各生成一个 **O** 和 **P** 分子。

氮气符合红外观测结果: 同核 N_2 分子的伸缩振动不改变其偶极矩, 因此其基频振动不具有红外活性。

R 的生成与分解。化合物 **9** 是邻氨基苯甲酸, 即 2-氨基苯甲酸,

Nc1ccccc1C(=O)O。

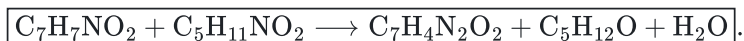
所用亚硝酸烷基酯为亚硝酸 3-甲基丁酯,

CC(C)CCON=O。

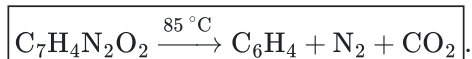
它使氨基重氮化, 生成内盐 **R**。图中所示的醇为 3-甲基丁-1-醇,

CC(C)CCO。

计入原子守恒所要求的水,



加热时, **R** 同时失去其重氮基和羧酸根中的碳:

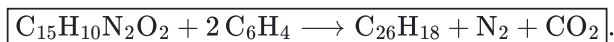


因此, **S** 是苯炔, **Q** 是氮气, **T** 是二氧化碳。该方程式表明, 每摩尔 **R** 恰好生成一摩尔 **S**, 与题述一致。

U 的生成。与两个苯炔分子反应, 经连续环加成并失去 N_2 和 CO_2 , 构建出蒽骨架。

每个苯炔贡献一个外侧苯型环。**8** 中两个连接苯基的碳成为蒽中央环的 9 位和 10 位。因此, **U** 是 **9,10-二苯基蒽**。

完整的配平反应方程式为

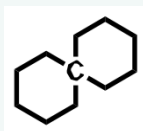


碳原子衡算尤其具有判别意义: **U** 中保留了 $15 + 2(6) - 1 = 26$ 个碳, 而全部十八个氢均保留在有机产物中。

结果已与主办方公布的官方答案核对。

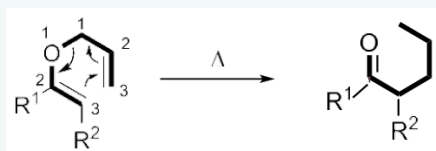
题目 3: (±)-Coerulescine

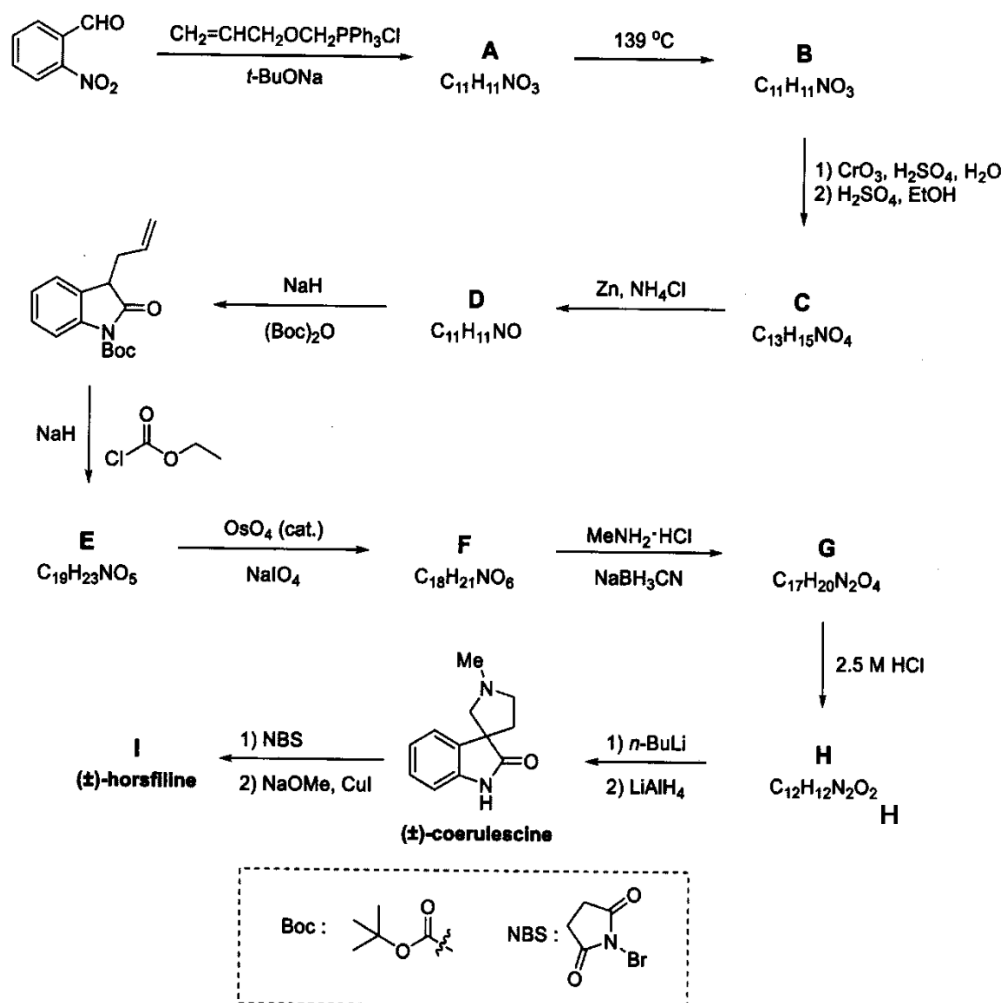
螺环化合物通常是指各环通过一个共用原子(螺原子)相连的有机化合物, 例如下图中以粗体标出的碳原子。螺[吡咯烷-3,3'-羟吲哚]环系是多种抑制细胞增殖的生物碱及非天然化合物所具有的结构骨架。Coerulescine (1) 和 horsfiline 是这一亚类中最简单的代表性成员, 可通过下列路线合成。



Claisen 重排是一种 [3,3]- σ 迁移重排, 是构建碳-碳键的有效反应; 在该反应中, 烯丙基乙烯基醚受热转化为不饱和羰基化合物, 如下列反应式所示。化合物 **A** 加热时发生 Claisen 重排, 生成羰基化合物 **B**。

本题所有答案均可不标明任何立体化学细节。





3.1 画出 A 和 B 的结构。

- A 是不可分离的顺式/反式异构体混合物。
- B 在 1726 cm^{-1} 处有红外吸收。

3.2 画出 C、D、E 和 F 的结构。

- D–F 具有双环结构。

3.3 选择 F 转化为 G 的正确步骤顺序。

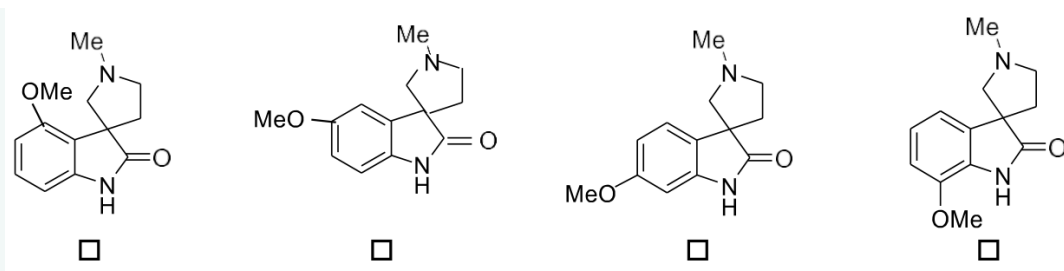
- ☐ 形成亚胺，然后还原，然后酰胺化
- ☐ 酰胺化，然后形成亚胺，然后还原
- ☐ 还原，然后酰胺化，然后形成亚胺

3.4 画出 G 和 H 的结构（两者均为螺环化合物）。

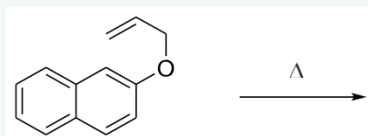
3.5 画出 $\text{H} \rightarrow \text{coerulescine (1)}$ 这一步中用 $n\text{-BuLi}$ 处理后生成的中间体的结构。

Coerulescine (1) 经 N -溴代丁二酰亚胺 (NBS) 处理，生成溴代衍生物；该衍生物在碘化亚铜存在下与甲醇钠一起加热，以 60% 的收率生成 **horsfiline (I)**。

3.6 根据下列选取的 ^1H -NMR 数据，选择化合物 I 的正确结构： δ 7.05 (d, $J = 1.4\text{ Hz}$, 1H), 6.78 (d, $J = 8.0\text{ Hz}$, 1H), 6.72 (dd, $J = 8.0, 1.4\text{ Hz}$, 1H) ppm。在相应方框内打勾。



3.7 2-萘酚的烯丙基醚受热时会发生 σ 迁移重排。写出从该反应中分离得到的主要产物的结构。



题目译自官方英文原文。

答案

下文不带撇号的位次属于羟吲哚环；带撇号的位次属于第二个含氮环。在题目允许的情况下省略立体化学信息。

• 3.1

- **A:** 烯丙基 2-(2-硝基苯基)乙烯基醚，为 *E/Z* 混合物。

E: C=CCO/C=C/c1cccc1[N+](=O)[O-]

Z: C=CCO/C=C\c1cccc1[N+](=O)[O-]

- **B:** 2-(2-硝基苯基)戊-4-烯醛。

O=CC(CC=C)c1cccc1[N+](=O)[O-]

• 3.2

- **C:** 2-(2-硝基苯基)戊-4-烯酸乙酯。

CCOC(=O)C(CC=C)c1cccc1[N+](=O)[O-]

- **D:** 3-烯丙基吲哚啉-2-酮。

O=C1Nc2ccccc2C1CC=C

- **E:** 2-氧代-3-(丙-2-烯-1-基)吲哚啉-1,3-二羧酸 1-叔丁酯 3-乙酯。

CCOC(=O)C1(CC=C)C(=O)N(C(=O)OC(C)(C)C)c2ccccc21

- **F:** 2-氧代-3-(2-氧代乙基)吲哚啉-1,3-二羧酸 1-叔丁酯 3-乙酯。

CCOC(=O)C1(CC=O)C(=O)N(C(=O)OC(C)(C)C)c2ccccc21

- 3.3 勾选第一个方框：形成亚胺，然后还原，然后酰胺化。

• 3.4

- **G:** 1'-甲基螺[吲哚啉-3,3'-吡咯烷]-2,2'-二酮的羟吲哚-N-Boc 衍生物。

CN1CCC2(C1=O)c1cccc1N(C(=O)OC(C)(C)C)C2=O

- **H:** 1'-甲基螺[吲哚啉-3,3'-吡咯烷]-2,2'-二酮。

CN1CCC2(C1=O)c1cccc1NC2=O

- 3.5 H 的羟吲哚氮原子去质子化后形成的锂盐。

CN1CCC2(C1=O)c1cccc1[N-]C2=O.[Li+]

- 3.6 勾选从左起第二个结构：horsifiline，即 coerulecine 的 5-甲氧基衍生物。

CN1CCC2(C1)c1cc(OC)ccc1NC2=O

- 3.7 1-烯丙基萘-2-酚，也称为 1-烯丙基-2-萘酚。

C=CCc1c(O)ccc2ccccc12

解答

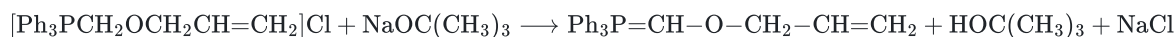
在整个解答中, Ar 表示 **2-硝基苯基**。在还原反应方程式中, [H] 表示由所列试剂提供的一个形式上的还原氢当量。

3.1 — Wittig 反应与 Claisen 重排

叔丁醇钠从磷盐中与磷相邻的碳原子上夺取一个质子, 生成**烯丙氧基亚甲基三苯基磷叶立德**, 其电荷分离式的 SMILES 表示如下:



活化反应和 Wittig 反应可写为:

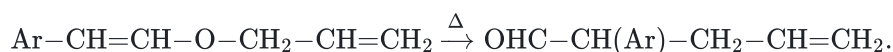


醛基碳成为新双键中连接芳基的碳原子。叶立德碳成为连接氧的碳原子。因此, **A** 的连接方式为



每个烯键碳原子均连接两个不同的取代基, 因此可能存在 *E* 和 *Z* 两种构型, 这解释了题目所述的不可分离的**顺式/反式**混合物。

在 139 °C 下, **A** 发生协同的 Claisen 重排:



六元环过渡态中的原子排列使以下三种变化同时发生:

1. 氧与烯丙基碳之间的键断裂。
2. 烯丙基末端碳与连接芳基的乙烯基碳之间形成新的碳—碳键。
3. 乙烯基醚转化为羰基, 同时烯丙基的双键发生迁移。

连接氧的乙烯基碳原本带有氢, 因此羰基产物是**醛 B**, 而不是酮。其醛羰基与 1726 cm⁻¹ 处的吸收一致。

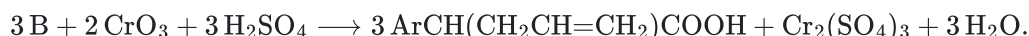
A 和 **B** 的分子式均为 C₁₁H₁₁NO₃, 符合异构化反应的要求。

3.2 — C、D、E 和 F 的确定

C 的生成。Jones 氧化将 **B** 的醛基氧化, 生成 **2-(2-硝基苯基)戊-4-烯酸**:



配平的氧化反应方程式为



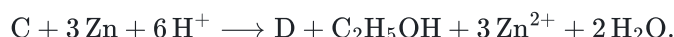
随后在酸催化下与乙醇发生酯化反应, 生成 **C**:



该乙酯的分子式为 C₁₃H₁₅NO₄, 与反应路线图相符。

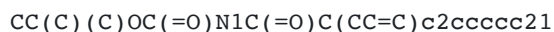
D 的生成。锌/氯化铵将邻位硝基还原为氨基。生成的氨基在分子内进攻酯羰基。脱去乙醇后, 五元内酰胺环闭合, 生成 **3-烯丙基吡啶-2-酮 D**。

将还原和环化合并后, 配平的净离子方程式为

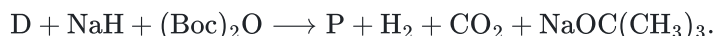


苯环与新形成的内酰胺环成题目要求的双环结构。产物的分子式为 C₁₁H₁₁NO。

E 的生成。首先, 用 Boc 保护羟吡啶的氮原子。将明确画出的保护后中间体记作 **P**, 即 **3-烯丙基-2-氧代吡啶-1-羧酸叔丁酯**:



在所给氢化钠条件下, 保护反应的配平净反应方程式为

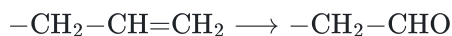


再次用氢化钠处理，脱去羟吡啶 C3 上剩余的氢。生成的烯醇负离子进攻**氯甲酸乙酯** CCOC(=O)Cl，在 C3 上引入乙氧羰基：



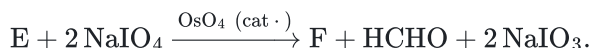
因此，E 的 C3 上同时连接烯丙基和乙氧羰基，而氮原子上连接 Boc。其分子式为 $C_{19}H_{23}NO_5$ 。

F 的生成。 催化量的四氧化锇与高碘酸钠使末端烯键断裂：



上式表示保留下来的分子片段中的变化。末端烯键碳转化为**甲醛（蚁醛）** $C=O$ 。

配平的氧化净反应为



因此，E 的烯丙基取代基在 F 中转化为 **2-氧代乙基取代基**。分子式由 $C_{19}H_{23}NO_5$ 变为 $C_{18}H_{21}NO_6$ ，与题中所示完全一致。

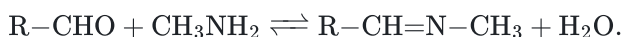
3.3 — F 到 G 的步骤顺序

正确顺序为**形成亚胺** → **还原** → **酰胺化**。

1. **形成亚胺。** 甲胺与 F 的醛基反应，脱去水。F 的 **N-甲基亚胺**为：



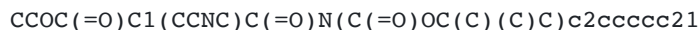
对于含醛基的片段，配平的缩合反应为



2. **还原。** 氰基硼氢化钠将亚胺/亚胺鎓官能团还原为仲胺：

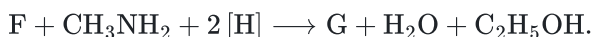


所得 F 的 **2-(甲氨基)乙基衍生物**为：



3. **酰胺化。** 仲胺在分子内进攻乙酯的羰基。脱去乙醇，形成五元 *N*-甲基内酰胺。

完整且原子配平的净转化为



醛基容易与甲胺发生缩合。若先发生酰胺化，则会生成亲核性弱得多的酰胺氮，使所设想的后续亚胺形成步骤不利于进行。

3.4 — G 和 H 的结构

酰胺化过程中形成的环按以下顺序连接：

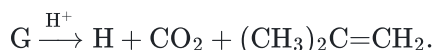


该环与羟吡啶环仅共用原来的羟吡啶 C3 原子，因此 G 是螺环化合物。它含有：

- 原有的羟吡啶羰基；
- 新形成的 *N*-甲基内酰胺羰基；
- 羟吡啶氮原子上的 Boc 基团。

其分子式为 $C_{17}H_{20}N_2O_4$ 。

用 2.5 M 盐酸处理，脱去 Boc，得到羟吡啶氮原子带有 N-H 的化合物 H。Boc 裂解的净反应可写为



这里的烃类副产物是 **2-甲基丙烯** $C=C(C)C$ 。分子式的变化相当于失去 $C_5H_8O_2$ ：



H 中仍保留两个内酰胺羰基。

3.5 — 与 $n\text{-BuLi}$ 反应形成的中间体

H 的羟吡啶氮原子带有一个酸性氢。 $n\text{-BuLi}$ 夺取该氢，生成 H 的酰胺锂盐和丁烷：



画中间体时，将 H 中羟吡啶部分的 N-H 替换为 N^- 及与之相伴的 Li^+ 。两个羰基均保留。

答案部分的离子 SMILES 表示这一形式上的氮去质子化结构。酰胺负离子的电荷在氮—羰基单元上离域；该 SMILES 并未指定锂的配位方式或聚集状态。

去质子化降低了羟吡啶羰基的亲电性。随后，氢化铝锂将另一个羰基，即 N -甲基内酰胺羰基，还原为亚甲基。后处理恢复羟吡啶的 N-H ，得到 **coerulescine**，即 **1'-甲基螺[吡啶-3,3'-吡咯烷]-2-酮**：



包括后处理在内的总还原反应，其形式上的配平方程式为



3.6 — horsfiline 的确定

答案为**从左起第二个结构**，甲氧基位于羟吡啶 C5。

它的三个芳香氢为 H4、H6 和 H7：

质子	给定信号	耦合归属
H4	$\delta 7.05$, d, $J = 1.4$ Hz	与 H6 发生间位耦合
H7	$\delta 6.78$, d, $J = 8.0$ Hz	与 H6 发生邻位耦合
H6	$\delta 6.72$, dd, $J = 8.0, 1.4$ Hz	与 H7 发生邻位耦合，并与 H4 发生间位耦合

较大的耦合常数表明存在一对相邻质子 H6—H7。较小的耦合常数表明存在一对间位质子 H4—H6。

4-甲氧基和 7-甲氧基的备选结构都保留了三个连续的芳香氢，因此都应有两个较大的邻位耦合常数。它们不符合观察到的信号模式。

仅凭耦合连接关系，也允许甲氧基位于 6 位。**化学位移归属和反应的区域选择性**确定了 C5：内酰胺氮使芳环溴化优先发生在其的对位，即 C5。随后，铜辅助的甲氧基化在同一个碳原子上以甲氧基取代溴。

中间体是 **5-溴代 coerulescine**：

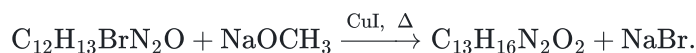


配平的溴化反应为



其中溴化试剂为 **N-溴代丁二酰亚胺** $\text{O}=\text{C}1\text{CCC}(=\text{O})\text{N1Br}$ ，其副产物为**丁二酰亚胺** $\text{O}=\text{C}1\text{CCC}(=\text{O})\text{N1}$ 。

甲氧基化生成 horsfiline：



题目给出的 60% 收率是分离收率，不影响结构的确定。

3.7 — 2-萘酚烯丙基醚的 Claisen 重排

起始原料是 **2-(烯丙氧基)萘**：



它优先发生的芳香族 Claisen 重排在萘的 C1 处形成新的碳—碳键，该位置与连接氧的 C2 相邻。这一路径在重排过程中保留一个苯型芳香环。

直接生成的酮式中间体为 **1-烯丙基萘-2(1H)-酮**：

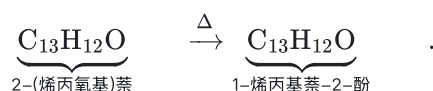


质子转移和酮—烯醇互变异构恢复芳香性，生成 **1-烯丙基萘-2-酚**：



因此，应画出的产物是一个 **C2 上连有 OH、C1 上连有 $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$** 的萘环。双键仍位于末端。

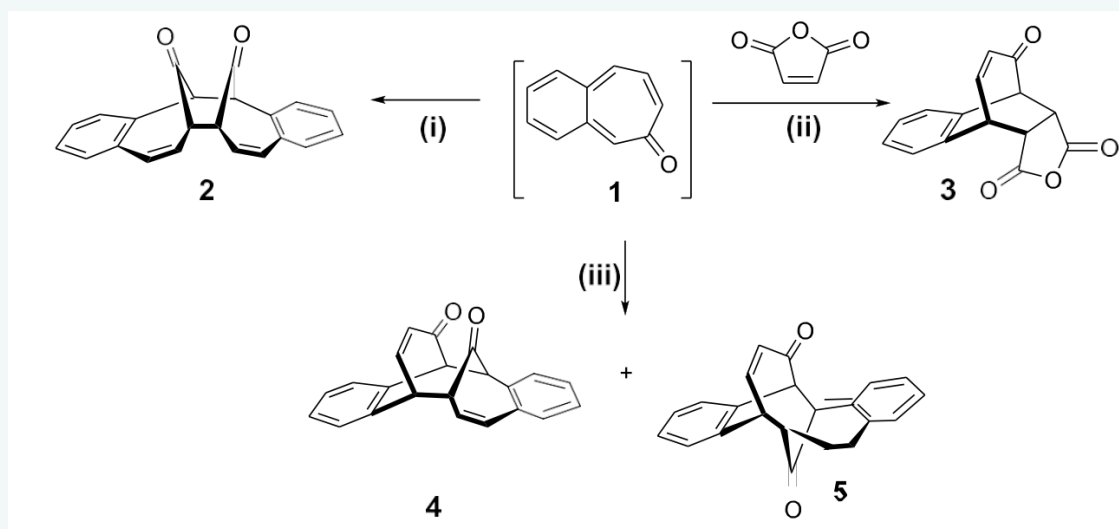
总反应是一个原子守恒的异构化反应：



结果已与主办方公布的官方答案核对。

题目 4：对称性确实很重要！

有机化学中有许多反应经过环状过渡态进行，这类反应称为周环反应。Robert B. Woodward 和 Roald Hoffmann 提出的 Woodward–Hoffmann 规则用于解释周环反应的立体化学特征和活化能。



Woodward–Hoffmann 规则

电子数	电环化反应：热反应 (Δ)	电环化反应：光化学反应 ($h\nu$)	环加成反应：热反应 (Δ)	环加成反应：光化学反应 ($h\nu$)
$4n, (n = 1, 2, \dots)$	顺旋 (con)	对旋	不利	有利
$4n + 2, (n = 1, 2, \dots)$	对旋 (dis)	顺旋	有利	不利

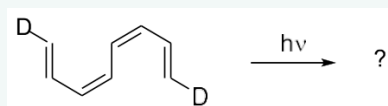
4.1 针对反应 (i)–(iii) 或产物 2–5 填写下表：

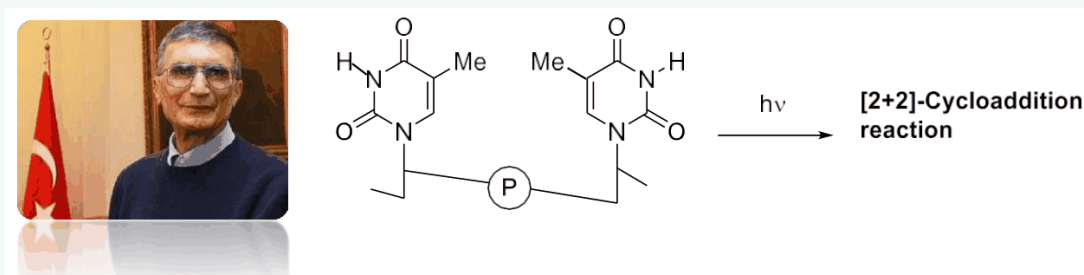
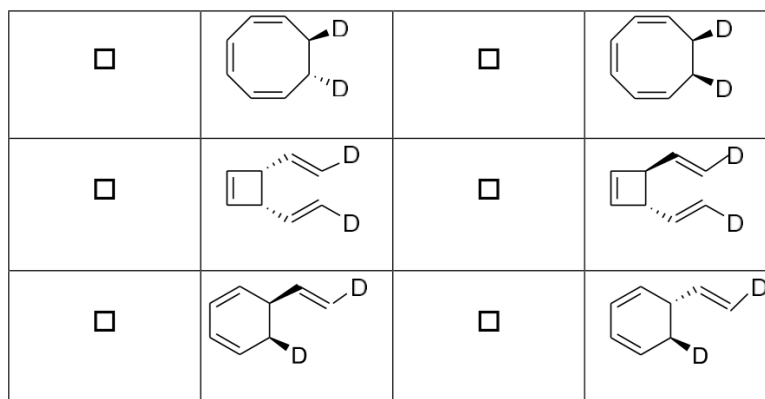
反应	产物	[? + ?] 环加成	Δ 或 $h\nu$
i	2		
ii	3		
iii	4		
	5		

苯并草酮有三种可能的异构体。虽然其中两种苯并草酮异构体已被分离得到，但 3,4-苯并草酮 (1) 尚未被分离得到。其不稳定性归因于 1 的邻醌式结构，因为其苯环中不存在六电子体系。

4.2 画出稳定的苯并草酮异构体 A (其 ^{13}C -NMR 谱有 6 个信号) 和 B (其 ^{13}C -NMR 谱有 11 个信号) 的结构。

4.3 当下列四烯在光化学条件下反应时，根据 Woodward–Hoffmann 规则，可形成三种不同环大小的对称性允许产物。在每一行中勾选正确答案。

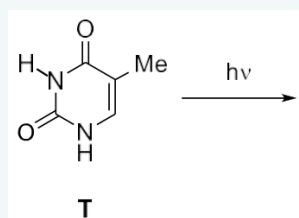




Aziz Sancar 教授、博士

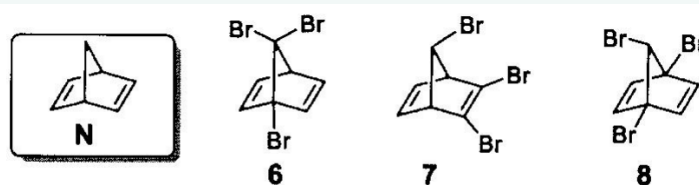
2015 年诺贝尔化学奖共同授予土耳其科学家 Aziz Sancar、瑞典科学家 Tomas Lindahl 和美国科学家 Paul Modrich，以表彰他们对“DNA 修复机制的研究”。DNA 中的嘧啶碱基在照射到人体皮肤的紫外光作用下，可能发生光化学 [2+2]-环加成反应（见上图），从而造成 DNA 损伤，最终可能导致皮肤癌。Aziz Sancar 教授的研究聚焦于这类损伤的 DNA 修复机制。

胸腺嘧啶（T）是能够在紫外光作用下发生此类光化学反应的核碱基之一。假设我们有一份游离胸腺嘧啶溶液，并对其进行紫外光照射。

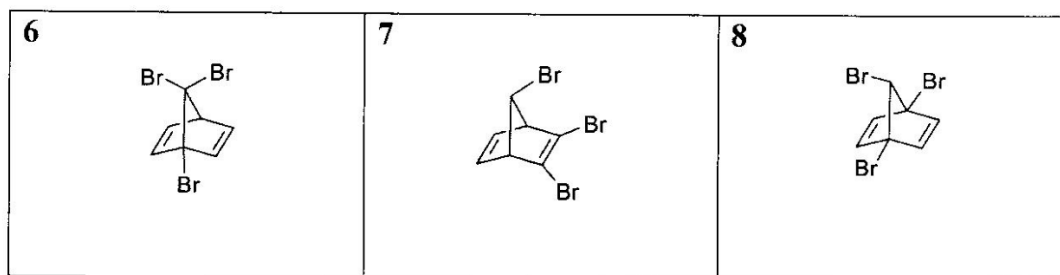


4.4 考虑立体化学，画出两个游离胸腺嘧啶（T）分子之间发生该反应时所有可能产物的结构。圈出具有手性的化合物。对于一对对映异构体，只需画出其中一个。请注意，只有 C=C 键参与此反应。

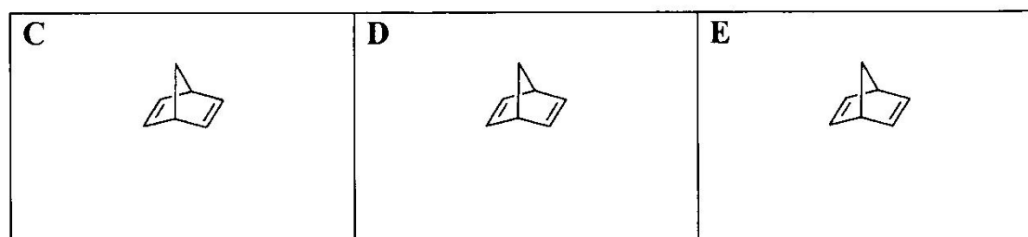
文献中已报道了多种降冰片二烯（N）的卤代衍生物。三溴降冰片二烯（C₇H₅Br₃）有六种非手性（内消旋）异构体。其中三种异构体（6、7 和 8）如下所示。



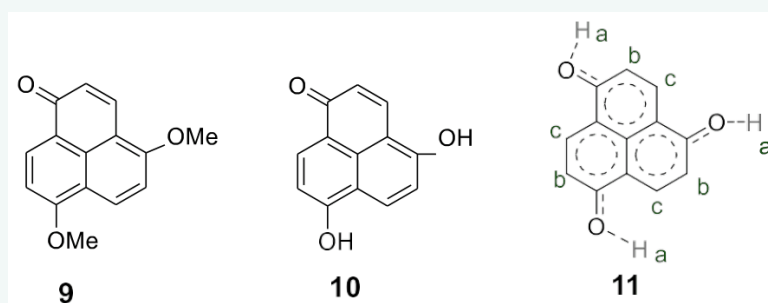
4.5 预计 6、7 和 8 的 ¹³C-NMR 谱各有多少个信号？填写下列方框。



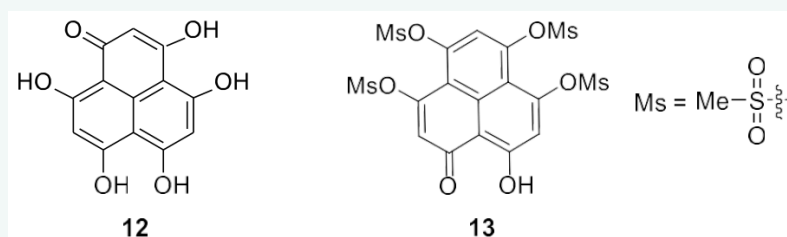
4.6 在方框内给定的图形上，画出除 6 – 8 外其余非手性（内消旋）三溴降冰片二烯（ $C_7H_5Br_3$ ）异构体（C、D 和 E）的结构。



醚 9 的 NMR 谱很复杂。两个 MeO^- 基团不等价，环上所有氢原子也各不相同。然而，二酚 10 的 NMR 谱非常简单，仅有三类质子（标记为 a、b 和 c）。能够合理反映所有共振结构及其对称性的平均结构如 11 所示。



4.7 预计 12 和 13 的 ^{13}C - 和 ^1H -NMR 谱各有多少个信号？



题目译自官方英文原文。

答案

• 4.1

反应	产物	环加成	条件
i	2	[6 + 6]	$h\nu$
ii	3	[4 + 2]	Δ

反应	产物	环加成	条件
iii	4	[6 + 4]	Δ
iii	5	[6 + 4]	Δ

• 4.2

A: 4,5-苯并萘酮 — O=C1C=Cc2ccccc2C=C1

B: 2,3-苯并萘酮 — O=C1c2ccccc2C=CC=C1

- 4.3 从上到下依次勾选右、左、左。所选的三个结构中，标出的取代基均为顺式。它们的立体化学 SMILES 见下文。
- 4.4 需要画出四个结构：顺式-同向、反式-同向、顺式-反向和反式-反向胸腺嘧啶二聚体。圈出反式-同向和顺式-反向二聚体。若计入每对对映异构体的两个成员，则共有六种立体异构体。
- 4.5 6: 5 个信号; 7: 4 个信号; 8: 4 个信号。
- 4.6 一种可行的指定方式为 C = 1,2,6-三溴降冰片二烯、D = 1,3,5-三溴降冰片二烯、E = 2,3,7-三溴降冰片二烯的另一种 7 位构型。确切结构及立体化学 SMILES 见下文。
- 4.7

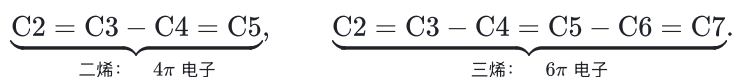
化合物	^{13}C -NMR 信号数	^1H -NMR 信号数
12	4	2
13	10	5

解答

4.1

对萘酮环进行编号，将羰基碳定为 C1。起始原料 3,4-苯并萘酮 (1) 的 SMILES 为 O=C1C=C2C(=CC=C1)C=CC=C2。

其中与反应有关的共轭片段为：

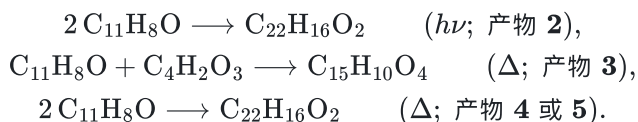


在这些环加成反应中，羰基保持不变。

- 产物 2: 两个分子均通过各自的六电子三烯片段参与反应。因此，这是一个涉及 $12 = 4(3)$ 个电子的 [6 + 6] 环加成反应，在光化学条件下有利。
- 产物 3: 四电子二烯片段与马来酸酐 O=C1OC(=O)C=C1 的二电子烯键反应。由于 $6 = 4(1) + 2$ ，这是热 [4 + 2] 环加成反应。
- 产物 4 和 5: 二者均由一个分子的四电子二烯片段与另一个分子的六电子三烯片段结合而成。因此，两者都是热 [6 + 4] 环加成产物，涉及 $10 = 4(2) + 2$ 个电子。

桥连酮基是识别六电子组分的一个特别鲜明的特征：在 C2 和 C7 处闭环后，羰基碳 C1 成为连接这两个端点的单碳桥。产物 4 和 5 的立体化学排列不同，但环加成所涉及的电子数相同。

各反应途径的配平分子方程式为：



每个二聚反应方程式描述一种产物的生成途径；形成混合物并不改变化学计量关系。

4.2

考虑编号方向的等价性后，三种可能的耦合位置为 2,3-、3,4- 和 4,5-。题目已指出 3,4-苯并萘酮是不稳定的异构体，因此剩下另外两种。

对于 **A**，即 **4,5-苯并萘酮**，将苯环画在萘酮环中与羰基相对的那条键上，与之稠合。存在一个可交换分子两侧的对称操作：

- 羰基碳独自构成一类。
- 其余十个碳构成五对等价碳。

因此，

$$N_{13C}(\mathbf{A}) = 1 + 5 = \boxed{6}.$$

对于 **B**，即 **2,3-苯并萘酮**，将苯环画在邻近羰基碳的那条键上，与之稠合。不存在能在保持完整结构不变的同时交换不同碳位置的对称操作，因此

$$N_{13C}(\mathbf{B}) = \boxed{11}.$$

它们的名称和 SMILES 已列于答案部分。两个结构均保留了苯型芳香六电子体系。

4.3

起始原料为 **(1E,3Z,5Z,7E)-1,8-二氘代辛-1,3,5,7-四烯**， $[2H]/C=C/C=C/C=C/C/[2H]$ 。

将其共轭碳原子从左至右编号为 C1—C8。对于备选答案中所示的反应途径：

行	反应片段	电子数	光化学反应所要求的旋转方式	所选结构的立体化学
八元环	C1—C8	8	对旋	两个 D 原子为顺式：右
四元环	C3—C6	4	对旋	两个乙烯基取代基为顺式：左
六元环	C1—C6，或等价的另一端片段	6	顺旋	D 与乙烯基取代基为顺式：左

末端双键的构型解释了这些结果：

- 完整的八电子片段具有 **E/E** 末端构型；对旋使 D 原子呈顺式。
- 中间的四电子片段具有 **Z/Z** 末端构型；对旋使乙烯基取代基呈顺式。
- 六电子片段具有 **E/Z** 末端构型；顺旋使 D 与乙烯基取代基呈顺式。

所选结构为：

产物	名称	立体化学 SMILES
八元环	顺式-7,8-二氘代环辛-1,3,5-三烯	$[2H][C@H]1/C=C/C=C/C=C/[C@H]1[2H]$
四元环	顺式-3,4-双[(E)-2-氘代乙烯基]环丁-1-烯	$[2H]/C=C/[C@H]1C=C[C@H]1/C=C/[2H]$
六元环	顺式-6-氘代-5-[(E)-2-氘代乙烯基]环己-1,3-二烯	$[2H][C@H]1C=CC=C[C@H]1/C=C/[2H]$

若产物具有手性，SMILES 指定的是该对对映异构体中的一个。同时反转所有实楔键和虚楔键，即可得到同样允许形成的镜像异构体。

每次电环化都会在两端形成一个 σ 键，同时使其余 π 键的位置发生移动。没有原子的增加或损失：



4.4

胸腺嘧啶，即 **5-甲基嘧啶-2,4(1H,3H)-二酮**，其 SMILES 为 CC1=CNC(=O)NC1=O。

只有它的 C5=C6 键参与反应。两个这样的键发生光化学 $[2+2]$ 环加成，生成一个环丁烷环：



两个分子有两种连接方式：

- **同向**：形成 C5—C5' 和 C6—C6' 键。连有甲基的两个碳在环丁烷环中相邻。
- **反向**：形成 C5—C6' 和 C6—C5' 键。连有甲基的两个碳在环丁烷环中处于相对位置。

对于任一种连接方式，两个甲基都可以呈**顺式**，位于环丁烷骨架的同一面，或呈**反式**，位于相反的两面。原有的嘧啶环连接关系保持不变。

二聚体名称	立体化学 SMILES	手性
顺式-同向胸腺嘧啶环丁烷二聚体	<chem>C[C@]12[C@H](NC(=O)NC1=O)[C@H]1[C@]2(C)C(=O)NC(=O)N1</chem>	非手性
反式-同向胸腺嘧啶环丁烷二聚体	<chem>C[C@]12[C@H](NC(=O)NC1=O)[C@H]1[C@@]2(C)C(=O)NC(=O)N1</chem>	有手性——圈出
顺式-反向胸腺嘧啶环丁烷二聚体	<chem>C[C@]12[C@H](NC(=O)NC1=O)[C@@]1(C)[C@H]2NC(=O)NC1=O</chem>	有手性——圈出
反式-反向胸腺嘧啶环丁烷二聚体	<chem>C[C@]12[C@H](NC(=O)NC1=O)[C@]1(C)[C@H]2NC(=O)NC1=O</chem>	非手性

顺式-同向排列具有可交换两个胸腺嘧啶单元的内部镜面对称性。**反式-反向**排列在理想化的对称构象中具有反演对称性。二者均为非手性。

反式-同向和**顺式-反向**排列均不存在能使其与镜像重合的非正对称操作。因此，它们各自以一对对映异构体的形式存在。因此，所要求的四幅结构图代表

$$1 + 2 + 2 + 1 = \boxed{6}$$

种不同的立体异构体。

4.5

采用降冰片二烯，即双环[2.2.1]庚-2,5-二烯 C1=CC2C=CC1C2 的标准编号：

- C1 和 C4 是桥头碳。
- 双键为 C2=C3 和 C5=C6。
- C7 是单碳桥。

给定结构可按下表明确表示。对于 7，“同向”表示 C7-Br 键指向二溴取代的烯桥。

化合物	名称	立体化学 SMILES
6	1,7,7-三溴双环[2.2.1]庚-2,5-二烯	<chem>[C@]12(Br)C=C[C@H](C=C1)C2(Br)Br</chem>
7	7-同向-2,3,7-三溴双环[2.2.1]庚-2,5-二烯	<chem>[C@H]12C(Br)=C(Br)[C@H](C=C1)[C@H]2Br</chem>
8	1,4,7-三溴双环[2.2.1]庚-2,5-二烯	<chem>[C@]12(Br)C=C[C@](Br)(C=C1)[C@H]2Br</chem>

它们的碳原子等价类为：

化合物	等价碳原子集合	信号数
6	{1}, {4}, {7}, {2, 6}, {3, 5}	5
7	{1, 4}, {2, 3}, {5, 6}, {7}	4
8	{1, 4}, {2, 3}, {5, 6}, {7}	4

在 6 中，经过 C1、C4 和 C7 的镜面交换两个烯桥，但两个桥头碳仍不等价。

在 7 和 8 中，另一个镜面交换两个桥头碳以及每个烯键的两端。C7 仍独自构成一类。

4.6

以下对 C、D 和 E 的指定是可行的；字母可以互换。

标号	名称	立体化学 SMILES
C	1,2,6-三溴双环[2.2.1]庚-2,5-二烯	<chem>[C@]12(Br)C(Br)=C[C@H](C=C1Br)C2</chem>
D	1,3,5-三溴双环[2.2.1]庚-2,5-二烯	<chem>[C@]12(Br)C=C(Br)[C@H](C(Br)=C1)C2</chem>
E	7-反向-2,3,7-三溴双环[2.2.1]庚-2,5-二烯	<chem>[C@H]12C(Br)=C(Br)[C@H](C=C1)[C@@H]2Br</chem>

在给定骨架上绘制这些结构的方法如下：

- **C**：在一个桥头碳上以及与该桥头碳直接相连的两个烯碳上各放置一个 Br。
- **D**：在一个桥头碳上以及与另一个桥头碳直接相连的两个烯碳上各放置一个 Br。
- **E**：保留 7 中位于同一双键上的两个 Br 原子，但反转 C7 上取代基的取向。其 C7-Br 键背向二溴取代的烯桥。

C 和 D 均保留了经过 C1、C4 和 C7 的镜面，该镜面交换两个烯桥。E 保留的镜面使 C1 与 C4、C2 与 C3、C5 与 C6 分别交换。

这些取代方式补全了六种非手性异构体：

- C7 上有两个 Br 原子的异构体有一种：**6**。
- C7 上没有 Br 的异构体有两种：**C** 和 **D**。
- C7 上有一个 Br 的异构体有三种：**7**、**8** 和 **E**。

4.7

必须考虑 **10/11** 所展示的平均化效应。氢核在氧原子之间的迁移属于**质子转移互变异构**，而非单纯的共振；快速交换使对称性相关的位置在 NMR 时间尺度上等价。

参照化合物 **10** 为 **4,7-二羟基非那烯-1-酮**，O=C1C=CC2=C(O)C=CC3=C(O)C=CC1=C23。

下列 SMILES 表示 **12** 和 **13** 各自的一种酮-烯醇互变异构体。普通 SMILES 无法编码其时间平均的分数键级或氢占有率。

化合物	所表示的互变异构体的名称	SMILES
12	3,4,6,7,9-五羟基非那烯-1-酮	<chem>O=C1C=C(O)C2=C(O)C=C(O)C3=C(O)C=C(O)C1=C23</chem>
13	9-羟基-3,4,6,7-四(甲磺酰氧基)非那烯-1-酮	<chem>O=C1C=C(OS(=O)(=O)C)C2=C(OS(=O)(=O)C)C=C(OS(=O)(=O)C)C3=C(OS(=O)(=O)C)C=C(O)C1=C23</chem>

对于 **12**，互变异构的平均化使六个连有氧的外围碳全部等价。三重旋转对称性和镜面对称性给出四类碳：

碳原子类别	该类中的碳原子数
三个环共用的中心碳	1
其他环稠合处的碳	3
连有氧的外围碳	6
外围 CH 碳	3

因此，

$$N_{13C}(\mathbf{12}) = \boxed{4}.$$

其质子分为两类：

- 三个等价的环上 CH 质子。
- 五个等价且发生交换的 OH 质子。

在平均化的描述中，五个 OH 质子分布在六个氧位置上；平均结构图并不意味着存在六个 OH 质子。因此，

$$N_{1H}(\mathbf{12}) = \boxed{2}.$$

对于 **13**，氧原子的甲磺酰化阻止了完全的三重等价性。剩余羰基与羟基位置之间的交换恢复了左右镜面对称性。

含 13 个碳的环骨架中，有三个在该对称操作下各自保持原位的碳，以及五对等价碳：

$$N_{\text{环碳环境数}} = 3 + \frac{13 - 3}{2} = 8.$$

四个甲磺酰基中的甲基碳构成两对等价碳，增加两个信号：

$$N_{13C}(\mathbf{13}) = 8 + 2 = \boxed{10}.$$

其质子类别为：

质子类别	总积分
位于镜面对称轴上的环上 CH	1 H
其余两个环上 CH 位置	2 H
发生交换的 OH 质子	1 H
第一对等价的甲磺酰基甲基	6 H
第二对等价的甲磺酰基甲基	6 H

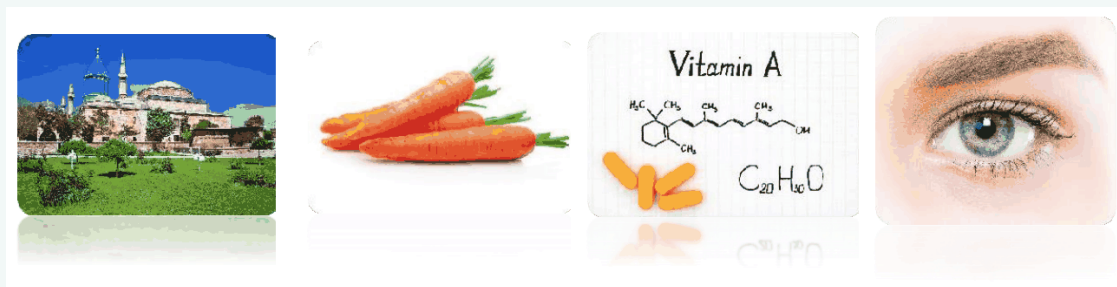
因此,

$$N_{\text{H}}(\mathbf{13}) = \boxed{5}.$$

上述计数包括 OH 共振信号, 统计的是不同的化学位移, 而不是多重峰中的各条谱线。

结果已与主办方公布的官方答案核对。

题目 5: 科尼亚、胡萝卜、 β -胡萝卜素、维生素 A、免疫系统、视觉



Mevlana (Rumi) 是一位伟大的神秘主义者和苏菲派诗人, 他于 13th 世纪在科尼亚度过了余生。科尼亚与化学的间接联系在于, 该市的胡萝卜产量占全国的 65%, 而胡萝卜是获取一种必需维生素 (维生素 A) 的来源。

胡萝卜是 β -胡萝卜素的重要来源, 后者赋予这种蔬菜橙色。这种分子是一种天然存在于植物和水果中的橙红色色素, 也是一种具有维生素 A 原活性的类胡萝卜素。它可转化为维生素 A, 维生素 A 对正常生长发育、免疫系统和视觉功能至关重要。

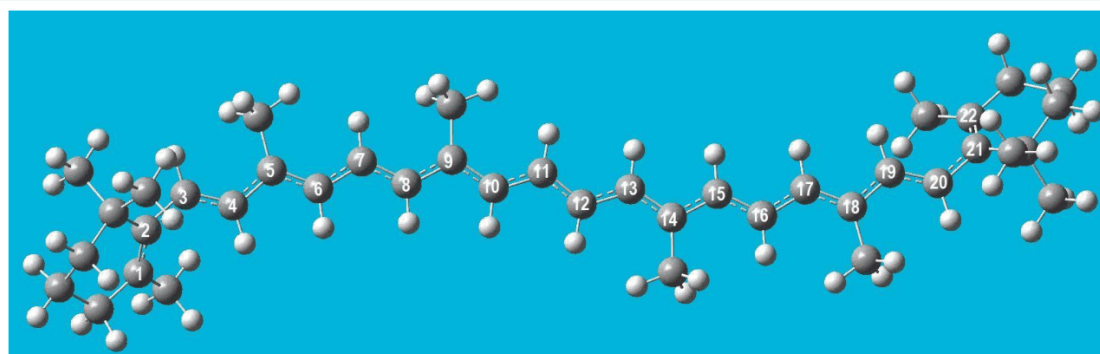


图 1. β -胡萝卜素结构的球棍模型。灰色球和白色球分别表示碳原子和氢原子。带编号的碳原子属于该分子的线性共轭 π 链段。

β -胡萝卜素具有一条由 22 个碳原子组成的延伸多烯链。它是一个单键和双键交替排列的共轭 π 体系。其实验测得的最大吸收波长 (λ_{max}) 为 455 nm。我们假设 C_1 与 C_{22} 之间的所有键均参与共轭。该分子中共有 22 个 π 电子 (图 1)。

作为一种粗略近似, 假设处于垂直于分子平面的 $C-2p_z$ 轨道中的电子能够沿整个分子运动, 且彼此之间没有相互作用。它们就像被限制在分子中、沿 x 轴作一维运动的独立粒子。 π 电子的这些特征使我们用最简单的模型, 即一维箱中粒子模型来处理它们。

电子在势垒无限高的一维箱中运动时, 其波函数及量子化能级的能量如下:

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

其中, n 为量子数, $n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty$, L 为箱长。

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

对于二维体系，在独立粒子近似下，波函数表示为一维波函数的乘积，能量表示为一维能量之和。二维矩形箱的能级如下：

$$E_{n_x n_y} = \left[\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right] \left\{ \frac{h^2}{8m_e} \right\}$$

其中， n_x, n_y 为量子数，均为正整数。 L_x, L_y 为二维模型中箱的尺寸，均为正数。

5.1 β -胡萝卜素分子呈橙色的原因是：

- i) 它在电磁波谱的可见光区域有吸收。
- ii) 吸收红外光子时发生 HOMO $\rightarrow$ LUMO 跃迁。
- iii) 第 22nd 与第 23rd 能级之间的能量间隔等于橙色波长处红外光子的能量。
- iv) 它吸收绿光/蓝光，并透过红光/黄光。
- v) 由于分子没有净偶极矩，因此它在紫外-可见光区域有吸收。

请选择上述说法中正确的一对。

各组说法如下：

☐ a) i 和 ii	☐ b) i 和 iii	☐ c) i 和 iv	☐ d) i 和 v
☐ e) ii 和 iii	☐ f) ii 和 iv	☐ g) ii 和 v	☐ h) iii 和 iv
☐ j) iii 和 v	☐ k) iv 和 v		

尽管这与实际情况相差很大，我们仍假设分子的共轭链段呈直线形，并用图 2 所示的一维箱中粒子模型处理。在这种情况下，箱长可近似为 $L = 1.40 \times n_C$ （单位为 Å），其中 n_C 为共轭链段中的碳原子数。

利用这些信息回答问题 5.2—5.6。

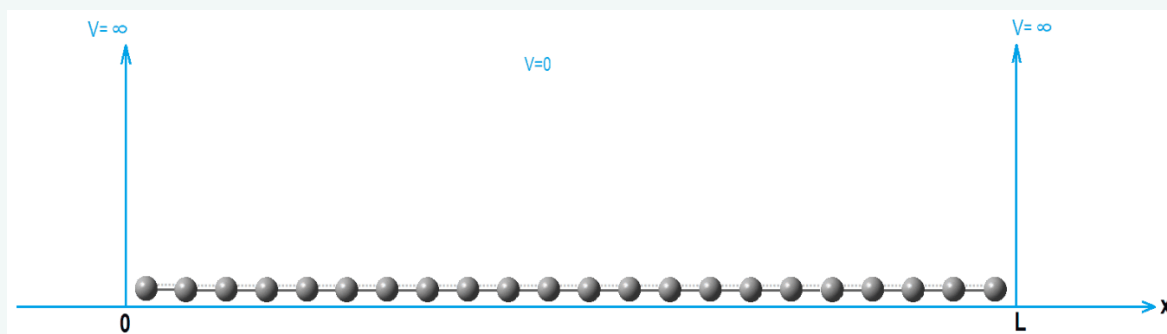


图 2. β -胡萝卜素的碳原子所构成的共轭直线链段在长度为 L 的一维箱中的示意图。

- 5.2 计算最低两个能级的能量（单位为 J）。
- 5.3 画出最低两个能级的波函数，并正确标注 x 轴。
- 5.4 画出直至 $n = 4$ 的能级示意图，体现各能级的相对间隔。
- 5.5 该分子的总 π 电子能量（单位为 J）是多少？
- 5.6 计算最高占据能级与最低未占据能级之间跃迁所对应的波长（单位为 nm）。

利用二维箱中粒子模型回答问题 5.7 – 5.8。

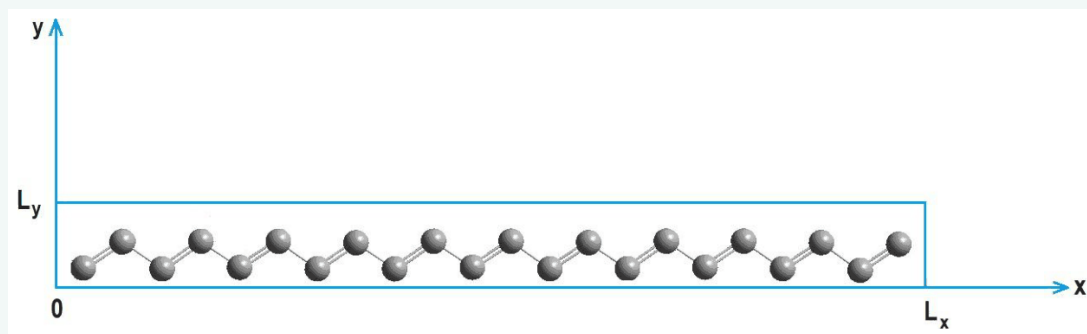


图 3. β -胡萝卜素的共轭碳原子在二维箱中的示意图。

假设共轭链段由彼此呈全反式排列的共轭键组成。在尺寸为 $L_x = 26.0 \text{ \AA}$ 、 $L_y = 3.0 \text{ \AA}$ 的二维矩形箱中研究 π 电子的运动（图 3）。

5.7 计算最高占据能级和最低未占据能级的能量（单位为 J），以及这两个能级之间跃迁所对应的波长（单位为 nm）。

5.8 若 L_y 保持为 $3.0 \text{ \AA}$ ，为使分子在实验测得的 $\lambda_{\max} = 455 \text{ nm}$ 处吸收光， L_x 的值（单位为 $\text{\AA}$ ）应为多少？（假设 homo 和 lumo 的量子数与问题 5.7 中相同。）

题目译自官方英文原文。

答案

- **5.1:** c) i 和 iv。
- **5.2:** $E_1 = 6.35 \times 10^{-21} \text{ J}$; $E_2 = 2.54 \times 10^{-20} \text{ J}$ 。
- **5.3:** 对于 $0 \leq x \leq L$ ，其中 $L = 30.8 \text{ \AA}$,

$$\Psi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\pi x}{L}, \quad \Psi_2(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{2\pi x}{L}.$$

第一个波函数为一个正半波；第二个波函数先有一个正波瓣，再有一个负波瓣，在 $x = L/2 = 15.4 \text{ \AA}$ 处有一个内部节点。

- **5.4:** 在 $E/E_1 = 1, 4, 9, 16$ 处画出水平能级线，分别标注 $n = 1, 2, 3, 4$ 。相邻能级间隔之比为 $3:5:7$ 。
- **5.5:** 每个分子的 $E_{\pi, \text{total}} = 6.43 \times 10^{-18} \text{ J}$ 。
- **5.6:** HOMO 为 $n = 11$ ，LUMO 为 $n = 12$; $\lambda = 1.36 \times 10^3 \text{ nm}$ 。
- **5.7:** HOMO 为 $(n_x, n_y) = (11, 1)$ ，其能量为 $E_H = 1.75 \times 10^{-18} \text{ J}$ ；LUMO 为 $(12, 1)$ ，其能量为 $E_L = 1.95 \times 10^{-18} \text{ J}$; $\lambda = 969 \text{ nm}$ 。
- **5.8:** 在规定的量子数保持不变的条件下， $L_x = 17.8 \text{ \AA}$ 。

解答

该分子为全反式- β -胡萝卜素， $\text{C}_{40}\text{H}_{56}$ ，其 SMILES 为

CC1=C(/C=C/C(C)=C/C=C/C(C)=C/C=C/C(C)=C/C=C/C(C)=C/C=C/C2=C(C)CCCC2(C)C)C(C)(C)CCC1。该表示指定了非环状双键的立体化学，但并未指定三维构象，也未指定模型所设定的箱形几何结构。

题目未列出物理常数。我们采用

$$h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ Js}, \quad m_e = 9.1093837 \times 10^{-31} \text{ kg}, \quad c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}.$$

每个空间轨道可容纳两个自旋相反的电子。因此，在基态下，22 个 π 电子占据能量最低的十一个空间轨道。

5.1 — 橙色的成因

实验测得的最大吸收波长为 455 nm，位于可见光谱的蓝光区域。吸收蓝光/绿光后，透射光或反射光中红光/黄光波段的相对比例增大，从而呈现橙色。因此，**i 和 iv 正确**，对应选项 **c**。

其余说法均不正确：

- **ii**：实验观察到的跃迁涉及的是可见光光子，而非红外光子。
- **iii**：每个能级容纳两个电子，因此一维模型中的 HOMO 和 LUMO 分别为第 11 和第 12 能级。此外，橙光属于可见光，而非红外光。
- **v**：没有永久偶极矩并不能说明分子会在紫外—可见光区域产生吸收。电子吸收取决于跃迁能量和跃迁偶极矩。

5.2 — 一维模型中最低的两个能级

题目规定的箱长为

$$L = (1.40 \text{ Å})(22) = 30.8 \text{ Å} = 3.08 \times 10^{-9} \text{ m}.$$

因此，

$$E_1 = \frac{h^2}{8m_e L^2} = \frac{(6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s})^2}{8(9.1093837 \times 10^{-31} \text{ kg})(3.08 \times 10^{-9} \text{ m})^2} = \boxed{6.35 \times 10^{-21} \text{ J}}.$$

由于 $E_n = n^2 E_1$ ，

$$E_2 = 4E_1 = \boxed{2.54 \times 10^{-20} \text{ J}}.$$

5.3 — 波函数示意图

令 $A = \sqrt{2/L}$ 。在箱内，

$$\Psi_1(x) = A \sin \frac{\pi x}{L}, \quad \Psi_2(x) = A \sin \frac{2\pi x}{L}.$$

两个波函数在箱壁处及箱外均为零。将横轴标为 x ，并标注以下位置：

x	0	$L/4$	$L/2$	$3L/4$	L
x , 单位为 Å	0	7.70	15.4	23.1	30.8
Ψ_1/A	0	$1/\sqrt{2}$	1	$1/\sqrt{2}$	0
Ψ_2/A	0	1	0	-1	0

对于 $n = 1$ ，从 $x = 0$ 到 $x = L$ 画出一条光滑的正半正弦波，在 $L/2$ 处达到最大值 $+A$ 。它没有内部节点。

对于 $n = 2$ ，画出一个完整的正弦波：在 $L/4$ 处达到正的最大值 $+A$ ，在 $L/2$ 处有一个节点，在 $3L/4$ 处达到负的最小值 $-A$ 。

任一波函数的整体符号均可反转，而不改变其物理意义。

5.4 — 能级图

各能级满足 $E_n = n^2 E_1$ ：

n	E_n/E_1	E_n , 单位为 J
1	1	6.35×10^{-21}
2	4	2.54×10^{-20}
3	9	5.72×10^{-20}
4	16	1.02×10^{-19}

画一条指向上方的能量轴，并在这些高度处画出水平线。能级间隔向上逐渐增大：

$$E_2 - E_1 = 3E_1, \quad E_3 - E_2 = 5E_1, \quad E_4 - E_3 = 7E_1.$$

因此，相邻能级间隔之比为 $\boxed{3 : 5 : 7}$ 。

5.5 — 总 π 电子能量

22 个电子填充 $n = 1, \dots, 11$ 的各能级，每个能级有两个电子。在独立电子近似下，

$$E_{\pi, \text{total}} = 2 \sum_{n=1}^{11} E_n = 2E_1 \sum_{n=1}^{11} n^2.$$

利用

$$\sum_{n=1}^{11} n^2 = \frac{11(12)(23)}{6} = 506,$$

可得

$$E_{\pi, \text{total}} = 1012E_1 = 1012(6.3508469 \times 10^{-21} \text{ J}) = \boxed{6.43 \times 10^{-18} \text{ J}}.$$

这是以箱内势能为零点时，每个分子的总能量。

5.6 — 一维模型中 HOMO–LUMO 跃迁的波长

最高占据能级为 $n = 11$ ，最低未占据能级为 $n = 12$ 。因此，

$$\Delta E = E_{12} - E_{11} = (12^2 - 11^2)E_1 = 23E_1 = 1.4606948 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

令此能隙等于光子能量，可得

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{(6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s})(2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})}{1.4606948 \times 10^{-19} \text{ J}}.$$

因此，

$$\lambda = 1.35993 \times 10^{-6} \text{ m} = \boxed{1.36 \times 10^3 \text{ nm}}.$$

预测得到的这一红外波长与实验值 455 nm 相差很大，反映了题目所规定的一维模型的局限性。

5.7 — 二维模型中的 HOMO、LUMO 及跃迁波长

将能量写为

$$E_{n_x, n_y} = A_x n_x^2 + A_y n_y^2,$$

其中

$$A_x = \frac{h^2}{8m_e L_x^2} = 8.91223 \times 10^{-21} \text{ J}, \quad A_y = \frac{h^2}{8m_e L_y^2} = 6.69407 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

这里， $L_x = 2.60 \times 10^{-9} \text{ m}$ ， $L_y = 3.0 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。

我们必须检查二维量子态的能量排序。满足 $n_y \geq 2$ 的最低能态为 (1, 2)：

$$E_{1,2} = A_x + 4A_y = 2.68654 \times 10^{-18} \text{ J}.$$

相比之下，

$$E_{12,1} = 144A_x + A_y = 1.95277 \times 10^{-18} \text{ J} < E_{1,2}.$$

因此，能量最低的十二个空间轨道均满足 $n_y = 1$ ，其中 $n_x = 1, \dots, 12$ 。填充十一个轨道后，得到

$$\boxed{\text{HOMO} = (11, 1)}, \quad \boxed{\text{LUMO} = (12, 1)}.$$

它们的能量为

$$E_{\text{H}} = 121A_x + A_y = 1.7477873 \times 10^{-18} \text{ J} \approx \boxed{1.75 \times 10^{-18} \text{ J}},$$

$$E_{\text{L}} = 144A_x + A_y = 1.9527686 \times 10^{-18} \text{ J} \approx \boxed{1.95 \times 10^{-18} \text{ J}}.$$

在计算能隙时，相同的 y 方向能量贡献相互抵消：

$$\Delta E = E_{\text{L}} - E_{\text{H}} = 23A_x = 2.0498129 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

使用这一未经舍入的能隙，

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = 9.69086 \times 10^{-7} \text{ m} = \boxed{969 \text{ nm}}.$$

5.8 — 在 455 nm 处吸收所需的长度

按照题目规定，保持 HOMO 和 LUMO 的量子数分别为 (11, 1) 和 (12, 1)。它们相同的 y 方向能量再次抵消：

$$\Delta E = \frac{23h^2}{8m_e L_x^2}.$$

若要在 $\lambda = 455 \times 10^{-9} \text{ m}$ 处产生吸收，则

$$\frac{hc}{\lambda} = \frac{23h^2}{8m_e L_x^2}.$$

解出正的长度值，

$$L_x = \sqrt{\frac{23h\lambda}{8m_e c}} = \sqrt{\frac{23(6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s})(455 \times 10^{-9} \text{ m})}{8(9.1093837 \times 10^{-31} \text{ kg})(2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})}}.$$

因此，

$$L_x = 1.78155 \times 10^{-9} \text{ m} = \boxed{17.8 \text{ Å}}.$$

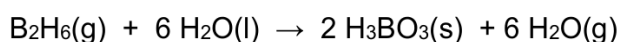
这一结果采用了题目明确规定的量子数固定不变的假设。若在这一较短的长度下对所有二维能级重新排序并重新填充，满足 $n_y = 2$ 的量子态将进入被占据的态之列。

解答已与官方解答核对。

题目 6：星际旅行中的热力学

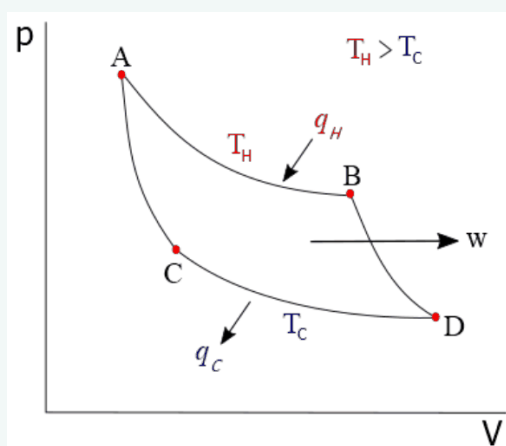
第 1 部分

在一个假想宇宙中，未知量的乙硼烷参与下列反应：



假设在这个假想宇宙中，该反应生成的 $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{s})$ 在 300 K 下完全升华。升华所需的能量来自一台理想热机在一个循环中对外做的功，其中一摩尔单原子理想气体经历下方压力 (p) – 体积 (V) 图所示的循环：

- A→B；等温可逆膨胀，在 1000 K (T_H) 下通过热传递从高温热源吸收 250 J 的热量 (q_H) 。
- B→D；可逆绝热膨胀。
- D→C；等温可逆压缩，在 300 K (T_C) 下向低温热源放出一定量的热 (q_C) 。
- C→A；可逆绝热压缩。

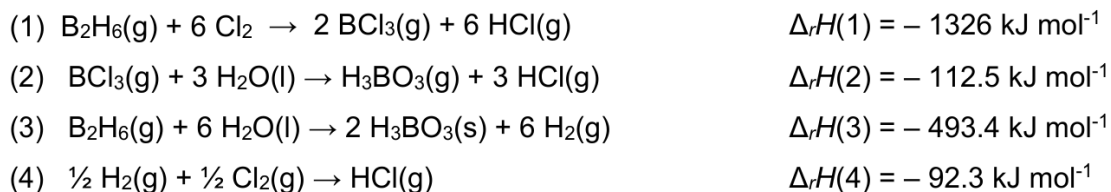


热传递后，剩余能量以功 (w) 的形式输出。此外， q_H 和 q_C 与 T_C 和 T_H 之间存在如下关系：

$$\frac{|q_H|}{|q_C|} = \frac{T_H}{T_C}$$

循环效率可由循环对外做的功 (w) 除以循环吸收的热量 (q_H) 求得。

现给出下列反应在 300 K 下的焓变。



6.1 计算 H_3BO_3 在 300 K 下的摩尔升华焓 (单位为 kJ mol^{-1})。

6.2 计算上述反应 (2) 和 (4) 在 300 K 下的 $\Delta_r U$ (内能变化), 以 kJ mol^{-1} 为单位 (假设各反应中的所有气体物种均具有理想气体行为)。

6.3 计算热机对外做的总功 ($|w|$) 及向低温热源放出的总热量 ($|q_C|$), 均以 J 为单位。

6.4 计算上述热机的效率。

6.5 计算热机中 $A \rightarrow B$ 和 $D \rightarrow C$ 过程的熵变 (ΔS), 以 J K^{-1} 为单位。

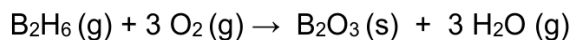
6.6 计算热机中 $A \rightarrow B$ 和 $D \rightarrow C$ 过程的吉布斯能变化 (ΔG), 以 J 为单位。

6.7 计算循环中 A 点压力与 B 点压力之比 (标准压力: 1 bar)。

6.8 根据本题开头给出的反应, 计算热机运行一个循环所对应生成的 $\text{H}_2(\text{g})$ 的物质的量 (以摩尔为单位)。

第 2 部分

使用乙硼烷作为火箭燃料可以实现星际旅行。乙硼烷的燃烧反应如下:



在一个密闭容器 (100 dm^3) 中, 于不同温度下进行乙硼烷的燃烧实验, 并记录平衡时各物质的物质的量。

温度	8930 K	9005 K
$\text{B}_2\text{H}_6(\text{g})$	0.38 mol	0.49 mol
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	0.20 mol	0.20 mol

$\text{O}_2(\text{g})$ 的分压稳定在 1 bar, 并在所有条件下保持不变。

假设在这个假想宇宙中, $\Delta_r S^\circ$ 和 $\Delta_r H^\circ$ 均与温度无关, $\text{B}_2\text{O}_3(\text{s})$ 的标准摩尔熵 (S°) 不随压力变化, 所有气体物种均具有理想气体行为, 而且在所有温度下, 各物种均保持相态不变, 在反应前后均不发生进一步分解。在这些假设下:

6.9 计算 8930 K 和 9005 K 下的 K_p (以压力表示的平衡常数)。

6.10 计算该反应在 8930 K 和 9005 K 下的 $\Delta_r G^\circ$, 以 kJ mol^{-1} 为单位。(如果你未能求出 K_p , 请使用 $K_p(8930 \text{ K}) = 2$, $K_p(9005 \text{ K}) = 0.5$ 。)

6.11 计算该燃烧反应在 298 K 下的 $\Delta_r G^\circ$ (单位为 kJ mol^{-1})、 $\Delta_r H^\circ$ (单位为 kJ mol^{-1}) 和 $\Delta_r S^\circ$ (单位为 $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)。(如果你未能求出 K_p , 请使用 $K_p(8930 \text{ K}) = 2$, $K_p(9005 \text{ K}) = 0.5$)

6.12 判断在标准压力 (1 bar) 下, 下列给定温度 T 是否有利于燃烧反应进行, 并在表格中勾选正确答案。

温度	有利	不利
298 K	☐	☐
8930 K	☐	☐
9005 K	☐	☐

温度	有利	不利
9100 K	☐	☐

6.13 利用下表给出的数值, 计算 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的 $\Delta_f H$ (kJ mol^{-1}) 和 S° ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)。 ($\Delta_f H$ = 生成焓, S° = 标准熵)

(如果你未能求出该燃烧反应的 $\Delta_r H^\circ$ 和 $\Delta_r S^\circ$, 请使用 $\Delta H^\circ = 1000 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\circ = 150 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)

化合物	ΔH_f (298 K)	S° (298 K)
$\text{B}_2\text{H}_6(\text{g})$	$36.40 \text{ kJ mol}^{-1}$	$0.23 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\text{O}_2(\text{g})$	0.00 kJ mol^{-1}	$0.16 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\text{B}_2\text{O}_3(\text{s})$	$-1273 \text{ kJ mol}^{-1}$	$0.05 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

题目译自官方英文原文。

答案

- **6.1:** 硼酸, H_3BO_3 , SMILES OB(O)O: $\Delta_{\text{sub}} H = +25.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。
- **6.2:** $\Delta_r U(2) = -120.0 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta_r U(4) = -92.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。
- **6.3:** $|w| = 175 \text{ J}$; $|q_C| = 75 \text{ J}$ 。
- **6.4:** $\eta = 0.700 = 70.0\%$ 。
- **6.5:** $\Delta S_{A \rightarrow B} = +0.250 \text{ J K}^{-1}$; $\Delta S_{D \rightarrow C} = -0.250 \text{ J K}^{-1}$ 。
- **6.6:** $\Delta G_{A \rightarrow B} = -250 \text{ J}$; $\Delta G_{D \rightarrow C} = +75 \text{ J}$ 。
- **6.7:** $p_A/p_B = 1.0305 \approx 1.031$ 。
- **6.8:** 氢气, H_2 , SMILES [H][H]: $n = 2.10 \times 10^{-2} \text{ mol}$ 。
- **6.9:** $K_p(8930 \text{ K}) = 1.16$; $K_p(9005 \text{ K}) = 0.915$, 采用经标准态归一化的无量纲常数。
- **6.10:** $\Delta_r G^\circ(8930 \text{ K}) \approx -11.0 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta_r G^\circ(9005 \text{ K}) \approx +6.64 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。
- **6.11:** 在 298 K 下, $\Delta_r G^\circ \approx -2.05 \times 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_r H^\circ \approx -2.12 \times 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$, 且 $\Delta_r S^\circ \approx -236 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ 。
- **6.12:** 有利: 298 K 和 8930 K。不利: 9005 K 和 9100 K。
- **6.13:** 水蒸气, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, SMILES O: $\Delta_f H^\circ \approx -269 \text{ kJ mol}^{-1}$, $S^\circ \approx 0.141 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ 。

解答

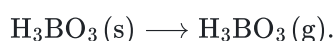
采用气体常数

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

对于作为工质的气体, 吸热为正, w 表示外界对气体所做的功, 因此 $\Delta U = q + w$ 。热机输出的功为 $|w|$ 。中间计算保留额外的位数。

6.1

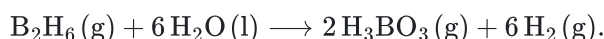
所求的硼酸升华过程为



将给定反应按下式组合:

$$(1) + 2(2) - 12(4).$$

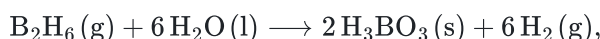
氯气、三氯化硼和氯化氢相互抵消, 得到



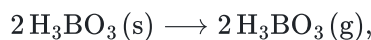
其反应焓为

$$\begin{aligned}\Delta_r H_{\text{gas}} &= -1326 + 2(-112.5) - 12(-92.3) \\ &= -443.4 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

减去反应 (3),



其焓变为 $-493.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。所得净过程为



两摩尔硼酸升华的焓变为

$$-443.4 - (-493.4) = +50.0 \text{ kJ}$$

因此

$$\boxed{\Delta_{\text{sub}} H(300 \text{ K}) = +25.0 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

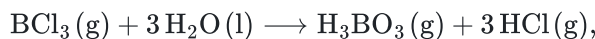
6.2

对于理想气体, 忽略凝聚相较小的 pV 贡献, 有

$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta n_g RT,$$

其中 Δn_g 为气态产物的化学计量数之和减去气态反应物的化学计量数之和。

对于反应 (2),



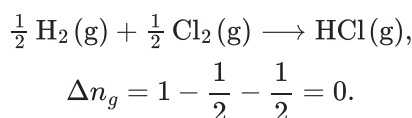
液态水对 Δn_g 没有贡献, 因此

$$\Delta n_g = (1 + 3) - 1 = 3.$$

所以

$$\begin{aligned}\Delta_r U(2) &= -112.5 - \frac{3(8.314)(300)}{1000} \\ &= -119.9826 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &\boxed{\approx -120.0 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

对于反应 (4),



因此

$$\boxed{\Delta_r U(4) = \Delta_r H(4) = -92.3 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

6.3

由给定的可逆热机关系式可得

$$|q_C| = |q_H| \frac{T_C}{T_H} = 250 \frac{300}{1000} = \boxed{75 \text{ J}}.$$

气体在一个循环后回到初始状态, 因此 $\Delta U_{\text{cycle}} = 0$ 。其净吸热量为

$$q_{\text{net}} = 250 - 75 = 175 \text{ J}.$$

因此, $w = -175 \text{ J}$, 对外做的功为

$$\boxed{|w| = 175 \text{ J}}.$$

6.4

$$\eta = \frac{|w|}{q_H} = \frac{175}{250} = 1 - \frac{300}{1000} = \boxed{0.700 = 70.0\%}.$$

6.5

对于可逆等温过程,

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}.$$

在 A→B 过程中, 气体吸热:

$$\Delta S_{A \rightarrow B} = \frac{250}{1000} = +0.250 \text{ J K}^{-1}.$$

在 D→C 过程中, 气体放热:

$$\Delta S_{D \rightarrow C} = \frac{-75}{300} = -0.250 \text{ J K}^{-1}.$$

两个可逆绝热步骤的熵变均为零, 因此作为工质的气体在整个循环中的总熵变为零。

6.6

理想气体的焓仅取决于温度。因此, 对于每个等温步骤, $\Delta H = 0$, 且

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -T\Delta S.$$

于是

$$\Delta G_{A \rightarrow B} = -1000(0.250) = -250 \text{ J},$$

且

$$\Delta G_{D \rightarrow C} = -300(-0.250) = +75 \text{ J}.$$

6.7

对于一摩尔气体的可逆等温膨胀,

$$q_H = nRT_H \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right).$$

由于 $p_A V_A = p_B V_B$,

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{p_A}{p_B}.$$

因此

$$\ln\left(\frac{p_A}{p_B}\right) = \frac{250}{(1)(8.314)(1000)},$$

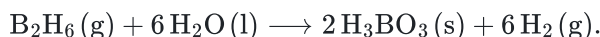
且

$$\frac{p_A}{p_B} = \exp\left(\frac{250}{8314}\right) = 1.030526 \approx 1.031.$$

标准压力在该压力比中约去。

6.8

与反应 (3) 一致的配平反应式为



输出的 175 J 功全部用于提供升华能量。因此

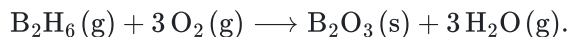
$$n(\text{H}_3\text{BO}_3) = \frac{175 \text{ J}}{25.0 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}} = 7.00 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

该反应每生成两摩尔硼酸, 同时生成六摩尔氢气:

$$\begin{aligned} n(\text{H}_2) &= \frac{6}{2} n(\text{H}_3\text{BO}_3) \\ &= 3(7.00 \times 10^{-3}) \\ &= \boxed{2.10 \times 10^{-2} \text{ mol}}. \end{aligned}$$

6.9

配平的燃烧反应式为



取纯固体 B_2O_3 的活度为一,

$$K_p = \frac{(p_{\text{H}_2\text{O}}/p^\circ)^3}{(p_{\text{B}_2\text{H}_6}/p^\circ)(p_{\text{O}_2}/p^\circ)^3}, \quad p^\circ = 1 \text{ bar}.$$

由于 $p_{\text{O}_2} = p^\circ$, 其对应因子等于一。

使用 $p_i = n_i RT/V$, 其中 $V = 100 \text{ dm}^3$:

温度	$p_{\text{B}_2\text{H}_6} / \text{bar}$	$p_{\text{H}_2\text{O}} / \text{bar}$
8930 K	$\frac{0.38(0.08314)(8930)}{100} = 2.82127276$	$\frac{0.20(0.08314)(8930)}{100} = 1.48488040$
9005 K	$\frac{0.49(0.08314)(9005)}{100} = 3.66851093$	$\frac{0.20(0.08314)(9005)}{100} = 1.49735140$

压力比为无量纲量, 由此得到

$$K_p(8930 \text{ K}) = \frac{(1.48488040)^3}{2.82127276} = 1.16045779 \boxed{\approx 1.16},$$

且

$$K_p(9005 \text{ K}) = \frac{(1.49735140)^3}{3.66851093} = 0.91512703 \boxed{\approx 0.915}.$$

6.10

标准反应吉布斯能为

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p.$$

在 8930 K 下,

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= - \frac{(8.314)(8930) \ln(1.16045779)}{1000} \\ &= -11.04859 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &\boxed{\approx -11.0 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

在 9005 K 下,

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= - \frac{(8.314)(9005) \ln(0.91512703)}{1000} \\ &= +6.64018 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &\boxed{\approx +6.64 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

这些数值为标准反应吉布斯能。在各平衡组成下, 实际反应吉布斯能均为零。

6.11

根据假设, $\Delta_r H^\circ$ 和 $\Delta_r S^\circ$ 均与温度无关。因此

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ.$$

将该式在两个温度下的表达式相减, 得

$$\Delta_r S^\circ = - \frac{\Delta_r G^\circ(9005) - \Delta_r G^\circ(8930)}{9005 - 8930}.$$

使用未舍入的数值,

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\circ &= - \frac{6.640184 - (-11.048592)}{75} \\ &= -0.23585035 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= \boxed{-235.85035 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \approx -236 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}. \end{aligned}$$

于是

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= \Delta_r G^\circ(8930) + 8930 \Delta_r S^\circ \\ &= -11.048592 + 8930(-0.23585035) \\ &= -2117.19224 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &\approx -2.12 \times 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

这些焓和熵的数值也适用于 298 K。因此

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ(298) &= -2117.19224 - 298(-0.23585035) \\ &= -2046.90884 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &\approx -2.05 \times 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

作为独立核验，利用积分形式的范特霍夫方程，

$$\ln\left(\frac{K_{p,2}}{K_{p,1}}\right) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right),$$

可得到相同的反应焓。

6.12

在标准态条件下，当 $\Delta_r G^\circ < 0$ 时，燃烧反应有利于进行。

这里，

$$\Delta_r G^\circ(T) = -2117.19224 + 0.23585035T \text{ kJ mol}^{-1},$$

其中 T 以开尔文为单位。因此：

温度	$\Delta_r G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	有利	不利
298 K	-2046.91	✓	
8930 K	-11.05	✓	
9005 K	+6.64		✓
9100 K	+29.05		✓

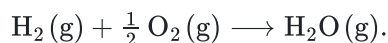
有利与不利的转变温度为

$$T_* = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ} = \frac{-2117.19224}{-0.23585035} \approx 8977 \text{ K}.$$

由于 $\Delta_r H^\circ$ 和 $\Delta_r S^\circ$ 均为负值，低于该温度时有利于燃烧反应进行。

6.13

水蒸气的标准生成反应为



令

$$h = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})).$$

对于燃烧反应，将产物生成焓之和减去反应物生成焓之和，得到

$$\Delta_r H^\circ = [-1273 + 3h] - [36.40 + 3(0.00)].$$

因此

$$-2117.19224 = 3h - 1309.40,$$

所以

$$h = \frac{-2117.19224 + 1309.40}{3} = -269.26408 \approx -269 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

类似地，令

$$s = S^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))$$

其单位为 $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ 。则

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\circ &= [0.05 + 3s] - [0.23 + 3(0.16)] \\ &= 3s - 0.66.\end{aligned}$$

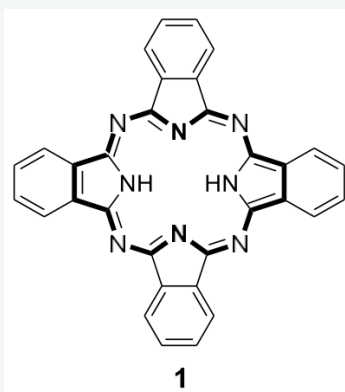
使用 $\Delta_r S^\circ = -0.23585035 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$,

$$s = \frac{-0.23585035 + 0.66}{3} = 0.14138322 \approx 0.141 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}.$$

这些数值由题目设定的假想宇宙数据得出。

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：酞菁

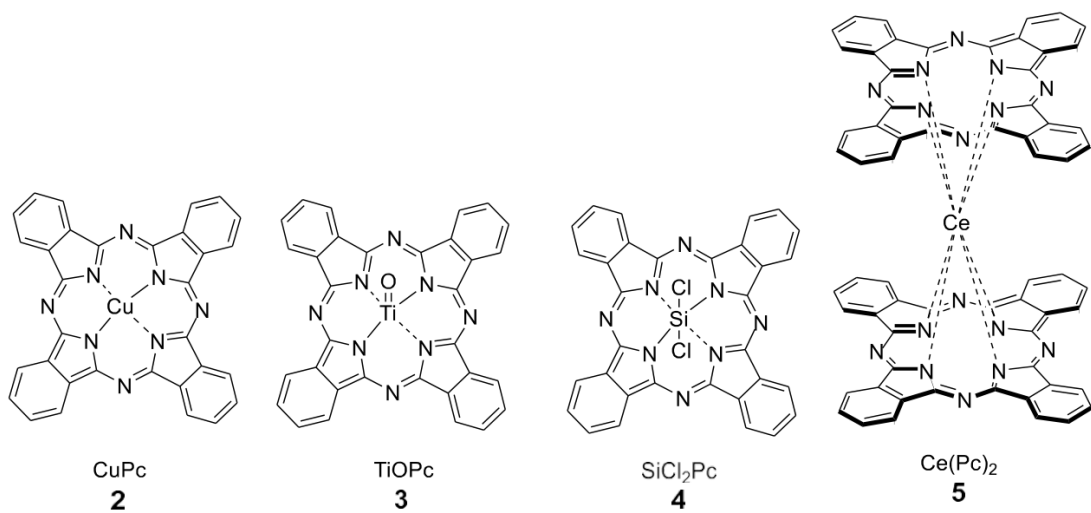


荣休教授 *Özer Bekaroğlu*

酞菁 (Pc) 一词源自希腊语“naphtha” (意为石油) 和“cyanine” (意为深蓝色)。土耳其科学家 *Özer Bekaroğlu* 可被视为土耳其酞菁化学的先驱。

无金属酞菁 (**1**, H_2Pc) 是一种大型平面大环化合物，其化学式为 $(\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2)_4\text{H}_2$ 。

7.1 上图化合物 **1** 中， H_2Pc 分子加粗区域内有多少个 π 电子？



含有一个或两个金属离子的酞菁称为金属酞菁（MPcs），它们具有上图所示的不同几何构型。

7.2 确定 2—5 中中心离子的配位数，完成答题纸上的表格。

中心离子	铜离子	钛离子	硅离子	铈离子
配位数				

7.3 确定 2、3 和 5 中各金属（Cu、Ti 和 Ce）的氧化数，完成答题纸上的表格。

化合物中的金属	2	3	5
氧化数			

7.4 确定化合物 2—5 的几何构型，完成答题纸上的表格。

几何构型	化合物
八面体	
四方柱	
四方锥	
平面正方形	

7.5 确定化合物 2—5 的磁性，完成答题纸上的表格。

- 用字母“p”表示顺磁性，用字母“d”表示抗磁性。

化合物	磁性
2	
3	
4	
5	

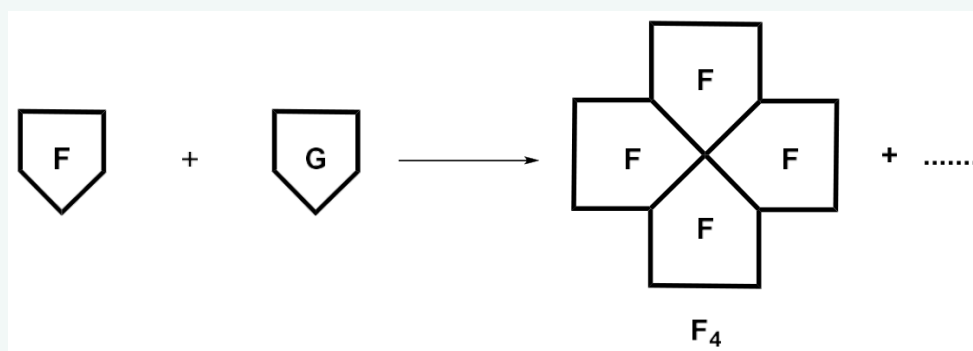
7.6 写出化合物 4 中硅（Si）离子的基态电子组态，并求出其基态中各 2p 电子的全部量子数。

电子组态：				
2p 电子的量子数：	n	l	m_l	m_s

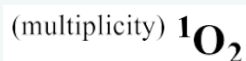
无金属酞菁（1，H₂Pc）通常通过邻苯二甲腈的环四聚反应生成。而具有不同取代基的酞菁称为不对称酞菁，可通过两种不同邻苯二甲腈的统计环化反应制备。该方法没有选择性，产物是有可能异构体的混合物。

7.7 用 F 和 G 画出统计环化法中可能生成的产物。若存在立体异构体，请标注为 *cis*- 或 *trans*-。

- **F** 和 **G** 代表两种不同的对称邻苯二甲腈。
- 其中一种产物是下图所示的 F_4 。
- 参照 F_4 的形式画出其他产物。



酞菁在可见光区有强吸收，且摩尔吸光系数高，因此被用作癌症光动力学疗法（PDT）中的光敏剂。PDT 包含三个必要组分：**光敏剂**、光和氧。它们单独均无毒性，但共同作用时会引发光化学反应，生成具有细胞毒性、能够破坏癌细胞的单重态氧 ($^1O_2$)。



- 能级的多重度定义为 $2S + 1$
- 若两个自旋平行 ($\uparrow\uparrow$)，则 $S = 1$ ；若两个自旋反平行 ($\uparrow\downarrow$)，则 $S = 0$ 。

7.8 画出氧分子最低能量单重态 ($^1O_2$) 的分子轨道 (MO) 图，并计算键级。

- 该状态中没有未成对电子！

7.9 若将三重态氧激发为单重态氧所需的光波长为 1270 nm，计算这一跃迁过程所需的能量（单位为 kJ/mol）。

题目译自官方英文原文。

答案

- **7.1:** 18 个 π 电子。
- **7.2:** 配位数：铜 **4**，钛 **5**，硅 **6**，铈 **8**。
- **7.3:** 氧化数：**2:** +2；**3:** +4；**5:** +4。
- **7.4:** 八面体：**4**；四方柱：**5**；四方锥：**3**；平面正方形：**2**。
- **7.5:** **2:** p；**3:** d；**4:** d；**5:** d。
- **7.6:** Si^{4+} : $1s^2 2s^2 2p^6$ 。六组量子数为 $(2, 1, -1, \pm\frac{1}{2})$ 、 $(2, 1, 0, \pm\frac{1}{2})$ 和 $(2, 1, +1, \pm\frac{1}{2})$ ，每种情况下均分别取正、负两种符号。
- **7.7:** 包括所给示例在内共有六种产物： F_4 、 F_3G 、*cis*- F_2G_2 、*trans*- F_2G_2 、 FG_3 和 G_4 。
- **7.8:** 将能量最高的两个占据电子成对填入其中一个简并的 π^* 轨道，另一个保持空置。键级：**2**。
- **7.9:** 94.2 kJ mol^{-1} 。

解答

7.1 — 加粗环路中的电子

化合物 **1** 是无金属酞菁 H_2Pc ，分子式为 $C_{32}H_{18}N_8$ 。

SMILES: c12[nH]c(c3ccccc32)nc2nc(c3ccccc32)nc2[nH]c(c3ccccc32)nc2nc(c3ccccc32)n1

加粗的共轭环路包含九个双键。每个双键贡献两个 π 电子：

$$N_{\pi} = 9(2) = \boxed{18}.$$

这也符合休克尔 $4n + 2$ 规则，其中 $n = 4$ 。这里统计的是加粗环路中的电子，因此不计入其余苯环中的键。

7.2 — 配位数

每个酞菁配体通过其四个朝向环内的氮原子配位。配位数统计的是直接连接的配位原子数；与一个配位原子形成多重键仍只计为一个。

化合物	中心原子周围的配位原子	配位数
2, 酞菁铜(II)	四个氮原子	4
3, 酞菁氧钛(IV)	四个氮原子和一个氧原子	5
4, 酞菁二氯合硅(IV)	四个氮原子和两个氯原子	6
5, 双(酞菁)合铈(IV)	两个配体各提供四个氮原子	8

以下 SMILES 表示这些结构及其配位连接关系。箭头 $\rightarrow$ 表示由配位原子指向中心原子的配位键。其空间几何构型见 7.4。

- **2 — 酞菁铜(II), CuPc:**
[Cu+2]1234.c56[n-]->1c(c7cccc75)nc5n->2c(c7cccc75)nc5[n-]->3c(c7cccc75)nc5n->4c(c7cccc75)n6
- **3 — 酞菁氧钛(IV) (氧钛酞菁), TiOPc:**
[O-2]->[Ti+4]1234.c56[n-]->1c(c7cccc75)nc5n->2c(c7cccc75)nc5[n-]->3c(c7cccc75)nc5n->4c(c7cccc75)n6
- **4 — 酞菁二氯合硅(IV), SiCl₂Pc:**
Cl[Si-2]1234(Cl).c56n1c(c7cccc75)nc5[n+]+2c(c7cccc75)nc5n3c(c7cccc75)nc5[n+]+4c(c7cccc75)n6
- **5 — 双(酞菁)合铈(IV), Ce(Pc)₂:**
[Ce+4]12345678.c9%10[n-]->1c(c%11cccc%119)nc9n->2c(c%11cccc%119)nc9[n-]->3c(c%11cccc%119)nc9n->4c(c%11cccc%119)n%10.c9%10[n-]->5c(c%11cccc%119)nc9n->6c(c%11cccc%119)nc9[n-]->7c(c%11cccc%119)nc9n->8c(c%11cccc%119)n%10

对于 4，采用普通键的 SMILES 通过形式电荷分离来表示六配位硅。si-2 和两个 [n+] 的形式电荷与氧化数不同；硅的氧化数为 +4。对于 3，离子型配位键表示法给出了端位氧的连接关系，而未尝试完整表达钛—氧多重键的性质。

7.3 — 氧化数

从金属酞菁中移去两个内侧 N—H 上的质子，得到酞菁(2-)配体 Pc^{2-} ，其化学式为 $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8^{2-}$ 。

SMILES: c12[n-]c(c3cccc32)nc2nc(c3cccc32)nc2[n-]c(c3cccc32)nc2nc(c3cccc32)n1

3 中的端位氧是氧离子配体 O^{2-} ，其 SMILES 为 [o-2]。三个配合物均为中性，因此由电荷可得：

化合物	电荷平衡	中心离子及其 SMILES	氧化数
2	$x - 2 = 0$	铜(II), Cu^{2+} , <chem>[Cu+2]</chem>	+2
3	$x - 2 - 2 = 0$	钛(IV), Ti^{4+} , <chem>[Ti+4]</chem>	+4
5	$x + 2(-2) = 0$	铈(IV), Ce^{4+} , <chem>[Ce+4]</chem>	+4

7.4 — 配位几何构型

几何构型	化合物	所需图示的说明
八面体	4	四个配位氮原子构成赤道平面上的正方形；两个氯离子配体占据相对的轴向位置。
四方柱	5	八个配位氮原子构成两个平行且相互对齐的正方形，铈位于两个酞菁配体之间。
四方锥	3	四个配位氮原子构成正方形底面，端位氧占据锥顶位置。
平面正方形	2	铜及其四个配位氮原子位于同一平面，配位原子围绕铜，大致位于正方形的四个顶点。

因此，4 中两个轴向氯离子配体呈反式 (*trans*) 排列。仅凭 SMILES 字符串无法确定这些空间排列。

7.5 — 磁性

具有未成对电子的物种呈顺磁性；所有电子均成对的物种呈抗磁性。这里的酞菁配体是闭壳层二价阴离子。

化合物	中心离子的电子组态	未成对电子数	磁性
2	$\text{Cu}^{2+} : [\text{Ar}] 3d^9$	1	p
3	$\text{Ti}^{4+} : [\text{Ar}], 3d^0$	0	d
4	$\text{Si}^{4+} : [\text{Ne}]$	0	d
5	$\text{Ce}^{4+} : [\text{Xe}], 4f^0$	0	d

对于铜(II)，九个电子分布在五个 d 轨道中，必然留下一个未成对电子。

7.6 — 硅的电子组态和量子数

在 4 中，酞菁配体的电荷为 -2 ，每个氯离子 Cl^- (SMILES 为 $[\text{Cl}-]$) 的电荷为 -1 。因此，

$$x - 2 - 1 - 1 = 0 \implies x = +4.$$

中心离子为硅(IV)， Si^{4+} ，其 SMILES 为 $[\text{Si}+4]$ 。硅的原子序数为 14，因此该离子有 $14 - 4 = 10$ 个电子：

$$1s^2 2s^2 2p^6 = [\text{Ne}].$$

对于每个 $2p$ 电子， $n = 2$ ， $l = 1$ 。轨道磁量子数的三个可能取值为 $m_l = -1, 0, +1$ 。每个轨道容纳两个自旋相反的电子：

电子	n	l	m_l	m_s
1	2	1	-1	$+\frac{1}{2}$
2	2	1	-1	$-\frac{1}{2}$
3	2	1	0	$+\frac{1}{2}$
4	2	1	0	$-\frac{1}{2}$
5	2	1	+1	$+\frac{1}{2}$
6	2	1	+1	$-\frac{1}{2}$

7.7 — 统计环化产物

四个构筑单元依次占据大环周围的四个位置。由于 **F** 和 **G** 各自均为对称结构，它们自身的取向不会引入额外的可能情况。

使用题目中的四臂轮廓画出各产物，并按下表在其上、右、下、左四个区域填入相应单元：

产物	上	右	下	左	说明
F_4 ，已给出	F	F	F	F	四个 F 单元
F_3G	F	F	F	G	三个 F 单元和一个 G 单元
$\text{cis-F}_2\text{G}_2$	F	F	G	G	相同单元占据相邻区域
$\text{trans-F}_2\text{G}_2$	F	G	F	G	相同单元占据相对区域
FG_3	F	G	G	G	一个 F 单元和三个 G 单元
G_4	G	G	G	G	四个 G 单元

因此，除已给出的 F_4 外，还须画出另外五种产物。

为证明没有遗漏，按 G 单元的数量对产物分类：

- 零个或四个 G 单元时，各有一种排列。
- 一个或三个 G 单元时，各有一种排列，因为所有放置方式都可通过旋转相互重合。
- 两个 G 单元时，有两种排列：相邻或相对。

因此，

$$N_{\text{不同产物}} = 1 + 1 + 2 + 1 + 1 = \boxed{6}.$$

上述 *cis/trans* 标记沿用题目的术语。界定 **F** 和 **G** 的实际取代基并未给出，因此，除构筑单元的描述外，这些抽象产物没有唯一的分子名称或化学 SMILES。

7.8 — 单重态氧的分子轨道图和键级

该分子为单重态氧分子 $^1\text{O}_2$ ，表示其连接关系的 SMILES 为 O=O。普通 SMILES 不指定其自旋多重度或轨道占据情况；这些必须另行说明。

共有 12 个价电子。按照题目要求的电子成对表示法，如下填充轨道。能量向上升高；每个 π 能级行中的两个方框表示简并轨道。

分子轨道能级，最高能级在前	占据情况
$\sigma^*(2p_z)$	[]
$\pi^*(2p)$ ，两个简并轨道	[↑↓] []
$\pi(2p)$ ，两个简并轨道	[↑↓] [↑↓]
$\sigma(2p_z)$	[↑↓]
$\sigma^*(2s)$	[↑↓]
$\sigma(2s)$	[↑↓]

两个简并的 π^* 方框中，任意一个均可画为被占据。表中省略了已填满的内层轨道 $\sigma(1s)^2\sigma^*(1s)^2$ ；它们的成键与反键贡献相互抵消。

在所要求的轨道图中，所有电子均成对，因此

$$S = 0, \quad 2S + 1 = 1.$$

价层成键电子数和反键电子数为

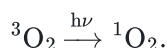
$$N_b = 2 + 2 + 4 = 8, \quad N_{ab} = 2 + 2 = 4.$$

因此，

$$\text{键级} = \frac{N_b - N_{ab}}{2} = \frac{8 - 4}{2} = 2.$$

7.9 — 三重态到单重态激发的能量

三重态氧分子 $^3\text{O}_2$ 具有相同的连接关系 SMILES O=O；其三重态电子态必须另行指定。激发过程为



每个分子吸收一个光子时，

$$E_{\text{光子}} = \frac{hc}{\lambda}, \quad E_{\text{摩尔}} = \frac{N_A hc}{\lambda}.$$

采用标准 SI 常数

$$\begin{aligned} h &= 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}, \\ c &= 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}, \\ N_A &= 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}, \end{aligned}$$

以及

$$\lambda = 1270 \text{ nm} = 1.270 \times 10^{-6} \text{ m},$$

可得

$$E_{\text{光子}} = \frac{(6.62607015 \times 10^{-34})(2.99792458 \times 10^8)}{1.270 \times 10^{-6}} = 1.56413 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

因此，

$$E_{\text{摩尔}} = (1.56413 \times 10^{-19})(6.02214076 \times 10^{23}) = 9.41941 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1},$$

即

$$E_{\text{摩尔}} = 94.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

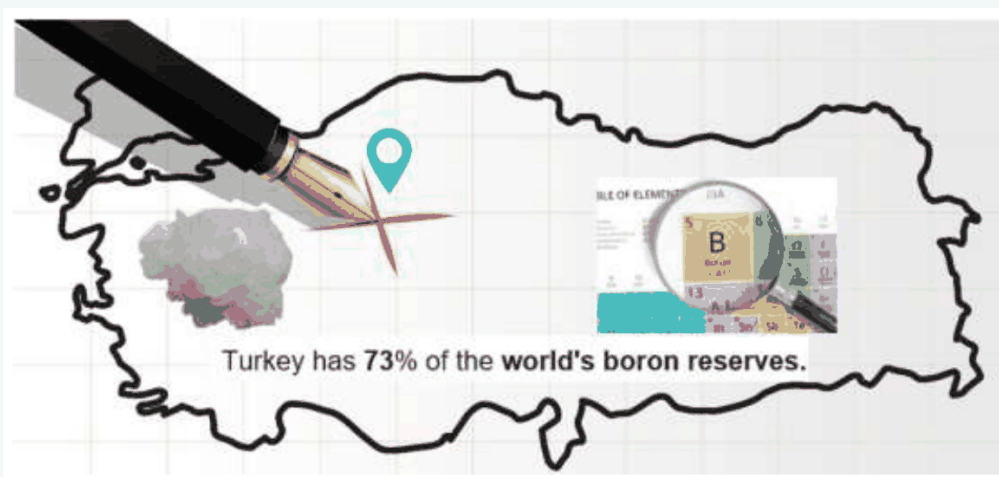
解答已与官方解答核对。

题目 8：硼化合物与储氢

占总分的 14%

问题	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	8.7	8.8	总计
分值	3	3	4	4	4	4	6	3	58
问题	8.9	8.10	8.11	8.12	8.13	8.14	8.15	8.16	
分值	2	3	2	4	4	4	2	2	
问题	8.17								
分值	4								

题目 8. 硼化合物与储氢



硼氢化钠 (NaBH_4) 和氨硼烷 (BNH_6) 是研究最多的化学储氢材料。在本题中，你将探索硼的化学性质以及硼化合物作为储氢材料的应用。

硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 是土耳其 ETI 矿业公司生产的一种含硼矿物。在二氧化硅 (硅石) 存在下，于 700°C 、高压氢气气氛中，用金属钠还原无水硼砂可合成 NaBH_4 ，此法称为拜耳法。在这一过程中，所有氢均储存在 NaBH_4 中。另一方面，研究表明，在 40°C 下，使 NaBH_4 与硫酸铵在无水四氢呋喃 (THF) 中反应，可合成氨硼烷 (BNH_6) (提示：合成 BNH_6 必须在通风良好的通风橱中进行，因为生成的副产物之一是易燃气体)。 NaBH_4 是离子化合物，而氨硼烷是路易斯酸碱加合物。

8.1. 写出由无水硼砂合成 NaBH_4 的配平化学方程式。

8.2. 写出由 NaBH_4 合成氨硼烷的配平化学方程式。

8.3. 画出 BH_4^- 离子和 BNH_6 分子的空间构型。

8.4. 计算 NaBH_4 和 BNH_6 的氢质量百分含量 (wt%)。

在室温下，借助适当的催化剂，这两种化合物储存的氢均可通过水解反应释放。1 摩尔 NaBH_4 和 BNH_6 水解时，分别释放 4 摩尔和 3 摩尔 H_2 气体，同时生成含有 B-O 键的偏硼酸根阴离子。

8.5. 写出 NaBH_4 和 BNH_6 水解反应的配平化学方程式。

最简单的稳定硼酸盐之一是三氧化二硼 (B_2O_3)。还可以形成更高级的硼酸根，例如具有含 B-O 键环状结构的 $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ 。由于 B_2O_3 是酸性化合物，它很容易与水反应生成硼酸 (H_3BO_3)。另一方面， B_2O_3 与氨在高温高压下反应生成二维氮化硼，其结构由 B 和 N 原子交替排列形成的类石墨平面片层组成。

8.6. 写出合成硼酸和氮化硼的配平化学方程式。

8.7. 画出 $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ 离子、硼酸以及单层二维氮化硼的分子结构。提示：氮化硼结构中至少要画出 10 个 B 原子。

此外，称为硼烷的 B-H 化合物是一类重要的硼化合物。最简单的稳定硼烷是乙硼烷 (B_2H_6)，许多高级硼烷可通过乙硼烷热解制得。乙硼烷可通过卤化硼与氢化物源之间的复分解反应合成。

8.8. 写出 BF_3 与 LiBH_4 反应合成乙硼烷的配平化学方程式。提示：两种产物均为硼化合物。

8.9. 画出乙硼烷分子的空间构型。提示：该结构中不存在 B-B 键。

BH_3 (甲硼烷) 是一种不稳定且反应活性很高的分子。因此，在通常条件下无法将其以 BH_3 的形式分离出来。然而，它可通过与一氧化碳反应生成羰基硼烷 (BH_3CO) 化合物而得到稳定，该化合物是甲硼烷的一种加合物。 BH_3CO 的制备在探索硼烷化学方面具有重要作用，因为它表明甲硼烷分子很可能存在。

8.10. 画出 $\text{BH}_3\text{--CO}$ 分子的路易斯电子点式，并标出形式电荷。

8.11. 当 BH_3 与 CO 成键时，答题纸所列的哪项描述符合 CO 分子中 C-O 键的变化？在正确的方框中打勾。

- ☐ 键长变长，因为会发生从 BH_3 到 CO 的 π 反馈给电子作用。
- ☐ 键长变长，因为 CO 将 π 成键电子给予 BH_3 。
- ☐ 键长不变或仅略有变化，因为 CO 给予 BH_3 的电子主要是非键电子。
- ☐ 键长变短，因为 CO 将 π^* 反键电子给予 BH_3 。

环硼氮烷由以单键和双键连接成环的 B-N 单元及连接在这些原子上的氢原子组成，分子式为 $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ ，与苯具有相同的结构类型。环硼氮烷可通过两步法合成：首先使氯化铵与三氯化硼反应，合成环硼氮烷的对称三氯取代衍生物 ($\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$)，然后在 THF 中用 LiBH_4 还原 $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$ 。

8.12. 写出从氯化铵出发、在 THF (四氢呋喃) 中经两步合成环硼氮烷的配平化学方程式。提示：THF 通过形成路易斯酸碱加合物使其中一种产物稳定。

8.13. 画出环硼氮烷及其对称三氯取代衍生物的分子结构。

催化剂是使反应沿能量较低的途径进行、从而加快反应速率的物质。催化剂的催化活性通常用转换频率 (TOF) 衡量，其计算方法是将产物的物质的量除以活性催化剂的物质的量与时间的乘积 ($\text{TOF} = \text{产物的物质的量} / (\text{催化剂的物质的量} \times \text{时间})$)。一次典型的 BNH_6 水解实验在 10.0 mL 水中进行，使用 100.0 mM 的 BNH_6 和 5.0 mg CuPt/C 催化剂 (负载于炭黑上的 CuPt 合金纳米颗粒，其中 Pt 原子的质量百分含量为 8.2 wt%)。5 分钟内生成了 67.25 mL 氢气。

8.14. 假设催化反应在标准状况 (1 atm 和 273.15 K) 下进行，根据生成的氢气体积，计算 CuPt/C 催化剂在 BNH_6 水解反应中仅以 Pt 原子计的 TOF (min^{-1})。

对合成的 Cu_xPt_y 合金纳米颗粒 (下标表示合金结构中各原子的摩尔百分数) 进行详细晶体分析后，确定其面心立方 (fcc) 晶胞由 Pt 原子构成，并认为面心立方晶胞面上的 Pt 原子被 Cu 原子取代，从而形成 Cu_xPt_y 置换合金纳米颗粒。根据上述信息，回答以下问题。

8.15. 求出 Cu_xPt_y 中的 x 和 y ，确定合金纳米颗粒的组成。

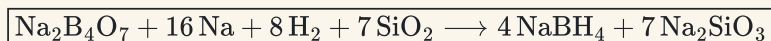
8.16. 画出上述 Cu_xPt_y 合金纳米颗粒的晶胞形状，并标明晶胞上所有原子的位置。

8.17. 另一种合金的组成为 Cu_2Pt_1 。假设该合金也具有面心立方晶胞，晶胞边长为 380 pm，但 Cu 和 Pt 原子随机分布于原子位置上。计算该合金的密度，以 g/cm^3 为单位。

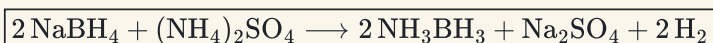
题目译自官方英文原文。

答案

- 8.1.



- 8.2.

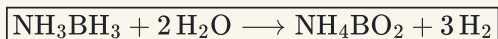
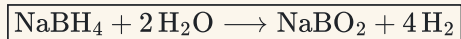


- 8.3. 硼氢根离子, $[\text{BH}_4^-]$: 正四面体形。氨硼烷, $[\text{NH}_3^+][\text{BH}_3^-]$: B 和 N 周围均为近似四面体配位, 每个中心各连有三个 H 原子, 两个中心之间以一个 B–N 单键连接。

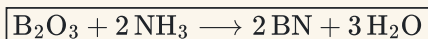
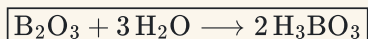
- 8.4.

$$w_{\text{H}}(\text{NaBH}_4) = 10.66\%, \quad w_{\text{H}}(\text{BNH}_6) = 19.59\%$$

- 8.5.

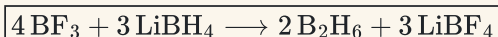


- 8.6.

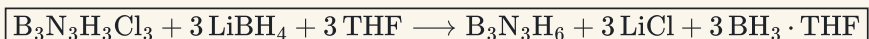
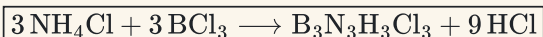


- 8.7. 环状三聚偏硼酸根离子, $[\text{O}-]\text{B}(\text{O})\text{B}([\text{O}-])\text{O}([\text{O}-])\text{B}(\text{O})\text{B}([\text{O}-])\text{O}$: 由 B 和 O 交替排列的六元 B–O 环, 每个 B 上连有一个端位 O^- 。硼酸, $\text{OB}(\text{O})\text{O}$: 平面三角形的 $\text{B}(\text{OH})_3$ 。六方氮化硼: B 和 N 交替占据顶点的平面蜂窝状片层; 由七个稠合六边形构成的片段含有 12 个 B 原子和 12 个 N 原子。无限延伸的片层不存在有限分子的 SMILES 表示。

- 8.8.



- 8.9. 乙硼烷具有四个端位 H 原子和两个桥联 H 原子, 含有两个三中心二电子 B–H–B 键, 不存在直接的 B–B 键。其示意性连接关系字符串为 $[\text{BH}_2]1[\text{H}][\text{BH}_2][\text{H}]1$; 下文将说明该表示法在描述多中心键方面的局限。
- 8.10. 羰基硼烷, $[\text{BH}_3-]\text{C}\equiv[\text{O}+]$: 三个 B–H 单键、一个 B–C 单键和一个 $\text{C}\equiv\text{O}$ 三键。O 上有一对孤电子。形式电荷: B = -1, C = 0, O = +1; 所有 H = 0。
- 8.11. 第三项: “键长不变或仅略有变化, 因为 CO 给予 BH_3 的电子主要是非键电子。”
- 8.12.



- 8.13. 环硼氮烷: 由 B/N 交替排列的平面六元环, 每个原子上各连有一个 H。一个凯库勒共振式的 SMILES 为 $[\text{BH}-]1=[\text{NH}+][\text{BH}-]=[\text{NH}+][\text{BH}-]=[\text{NH}+]1$ 。其 B, B', B''-三氯衍生物的三个 B 原子上均连有 Cl, 三个 N 原子上均连有 H: $[\text{B}-]1(\text{Cl})=[\text{NH}+][\text{B}-](\text{Cl})=[\text{NH}+][\text{B}-](\text{Cl})=[\text{NH}+]1$ 。

- 8.14.

$$\text{TOF} = 285.5 \text{ min}^{-1} \approx 2.9 \times 10^2 \text{ min}^{-1}$$

- 8.15.

$$x = 75, \quad y = 25$$

因此, 原子组成为 $\text{Cu}_{75}\text{Pt}_{25}$, 最简原子比为 Cu_3Pt 。

- 8.16. 画一个立方体, 八个顶点均为 Pt, 六个面的中心均为 Cu。
- 8.17.

$$\rho = 13.0 \text{ g cm}^{-3}$$

解答

题目未提供原子质量表或常数表。数值计算采用以下标准数值:

元素	H	B	N	Na	Cu	Pt
原子的摩尔质量 / g mol^{-1}	1.008	10.81	14.01	22.99	63.55	195.08

$$R = 0.0820574 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

下文出现的小分子包括氢气 $[\text{H}][\text{H}]$ 、水 O 、氨 N 、氯化氢 Cl 和四氢呋喃 (THF) C1CCOC1 。盐的 SMILES 中用点分隔离子组分。无限延伸的网络固体没有唯一的有限分子 SMILES；其化学式和结构将直接给出。

8.1. 硼氢化钠的合成

含氧副产物为偏硅酸钠 Na_2SiO_3 。一个无水硼砂化学式单位中的四个 B 原子全部转化为硼氢化钠 $[\text{Na}^+][\text{BH}_4^-]$ 。

设二氧化硅的系数为 s ，则偏硅酸钠的系数也为 s 。由氧原子守恒得

$$7 + 2s = 3s \Rightarrow s = 7.$$

四个 NaBH_4 化学式单位需要 16 个 H 原子，由八个氢分子提供。再由钠原子守恒得

$$2 + n_{\text{Na}} = 4 + 2(7) \Rightarrow n_{\text{Na}} = 16.$$

因此，在 700°C 、高压氢气气氛下，

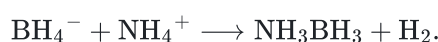


无水四硼酸钠、二氧化硅和偏硅酸钠均为网络固体；有限分子的 SMILES 无法描述它们的固态结构。

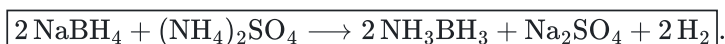
8.2. 氨硼烷的合成

一个与 B 相连的氢和铵离子中的一个氢结合，生成氢气。剩余的氨单元与甲硼烷单元形成路易斯酸碱加合物氨硼烷 $[\text{NH}_3^+][\text{BH}_3^-]$ 。

净离子方程式为



铵离子的 SMILES 为 $[\text{NH}_4^+]$ 。由于硫酸铵含有两个铵离子，



反应在 40°C 的无水 THF 中进行。易燃的气态副产物为氢气。

涉及的盐为硫酸铵 $[\text{NH}_4^+][\text{NH}_4^+][\text{O}^-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]$ 和硫酸钠 $[\text{Na}^+][\text{Na}^+][\text{O}^-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]$ 。

8.3. 硼氢根与氨硼烷的空间构型

对于**硼氢根离子** $[\text{BH}_4^-]$ ，B 具有四对成键电子，没有孤电子对。因此，根据价层电子对互斥理论 (VSEPR)，其构型为正四面体形：

$$\angle \text{H}-\text{B}-\text{H} \approx 109.5^\circ.$$

作图时，将 B 置于中心，使两个 B—H 键位于纸面内，一个实楔形键朝向观察者，一个虚楔形键背向观察者。将整个结构置于方括号内，并标出整体带一个负电荷。

对于**氨硼烷** $[\text{NH}_3^+][\text{BH}_3^-]$ ，氮将其孤电子对给予缺电子的硼。这样，每个中心均形成四个键：三个与 H 相连，一个与另一中心原子相连。两个中心均具有近似四面体配位。

画出一个 B—N 单键，并在其两端各以四面体方式排列三个 H 原子。可采用绕该键的交错式构象。SMILES 指定连接关系和形式电荷，但不限定该构象。

8.4. 氢的质量百分含量

氢的质量百分含量为

$$w_{\text{H}} = \frac{\text{一摩尔化合物中 H 的质量}}{\text{化合物的摩尔质量}} \times 100\%.$$

对于硼氢化钠，

$$M(\text{NaBH}_4) = 22.99 + 10.81 + 4(1.008) = 37.832 \text{ g mol}^{-1},$$

因此

$$w_{\text{H}}(\text{NaBH}_4) = \frac{4(1.008)}{37.832} \times 100\% = 10.66\%.$$

对于氨硼烷,

$$M(\text{BNH}_6) = 10.81 + 14.01 + 6(1.008) = 30.868 \text{ g mol}^{-1},$$

于是

$$w_{\text{H}}(\text{BNH}_6) = \frac{6(1.008)}{30.868} \times 100\% = 19.59\%.$$

这些数值是化合物自身的氢含量。

8.5. 水解反应

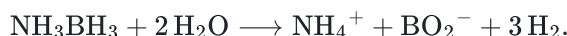
采用题目指定的偏硼酸盐产物,



以及



第二个方程式也可等价地写为

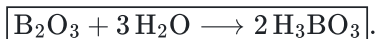


产物为偏硼酸钠和偏硼酸铵。**偏硼酸根离子**的一种形式上的单体路易斯表示为 $[\text{B}-](=\text{O})=\text{O}$; 相应的化学式单位 SMILES 为 $[\text{Na}+].[\text{B}-](=\text{O})=\text{O}$ 和 $[\text{NH}_4+].[\text{B}-](=\text{O})=\text{O}$ 。这些化学式单位表示不描述水合或缩合硼酸盐结构。

两个方程式中各元素均守恒, 且分别产生题目所述的四当量和三当量氢气。释放出的氢气中有一部分氢来自水, 因此产气量并不简单等于 8.4 中计算的原始氢质量含量。

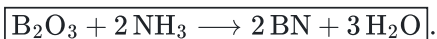
8.6. 硼酸和氮化硼的生成

酸性氧化物水合生成**硼酸** $\text{OB}(\text{O})\text{O}$:



其结构式为 $\text{B}(\text{OH})_3$ 。

在高温高压下, 与氨反应生成氮化硼和水:



两个 B 原子均成为氮化物的一部分, 而三个 O 原子则以三个水分子的形式离去。

8.7. 硼酸根离子、硼酸和氮化硼的结构

对于**环状三聚偏硼酸根离子** $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$, 其 SMILES 为 $[\text{O}-]\text{B1OB}([\text{O}-])\text{OB}([\text{O}-])\text{O1}$:

- 按 $\text{B}-\text{O}-\text{B}-\text{O}-\text{B}-\text{O}$ 的顺序画出一个六元环。
- 在每个 B 上再连接一个端位 O 原子。
- 将每个端位 O 的形式电荷标为 -1 ; 三个桥联 O 原子均为中性。
- 每个 B 均与三个 O 原子成键, 呈近似平面三角形配位。

这样, 结构中共有三个 B 原子、六个 O 原子, 总电荷为 -3 。

对于**硼酸** $\text{OB}(\text{O})\text{O}$, 画出一个中心 B 与三个羟基相连的结构:



B 原子及与其直接相连的三个 O 原子位于同一平面内, $\text{O}-\text{B}-\text{O}$ 键角约为 120° 。每个 O 上连有一个 H。

对于**六方氮化硼片层**, 画出由稠合六边形组成的平面蜂窝状结构。将相邻顶点交替标为 B 和 N, 使每个键均连接不同种类的原子。每个 B 有三个相邻 N, 每个 N 有三个相邻 B。

要准确画出满足所需大小的片段, 可先画一个中心六边形, 再在其六条边上各稠合一个六边形。所得七个六边形组成的片段共有 24 个顶点: 12 个 B 原子和 12 个 N 原子。在片段边缘标示晶格继续延伸。无限片层无法用有限分子的 SMILES 编码。

8.8. 乙硼烷的合成

反应物为三氟化硼 BF_3 和硼氢化锂 $[\text{Li}^+][\text{BH}_4^-]$ 。

根据提示，含锂产物应为四氟硼酸锂 $[\text{Li}^+][\text{B}^-(\text{F})(\text{F})(\text{F})\text{F}]$ ，而非不含硼的产物。

写出

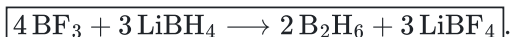


由锂、氟和氢原子守恒得

$$b = d, \quad 3a = 4d, \quad 4b = 6c.$$

最小整数系数为 $a = 4, b = d = 3, c = 2$ 。硼原子也满足守恒： $4 + 3 = 2(2) + 3$ 。

因此，



8.9. 乙硼烷的空间构型与成键

乙硼烷 B_2H_6 含有四个端位 H 原子和两个桥联 H 原子。

准确作图的步骤如下：

1. 将两个 B 原子沿水平方向间隔放置。
2. 在每个 B 上连接两个端位 H 原子。两个 B 原子与四个端位 H 原子均位于同一平面内。
3. 在该平面的上方和下方各放置一个桥联 H，使它们对称地位于两个 B 原子之间。
4. 将每个桥联 H 与两个 B 原子均相连，以表示三中心桥键。不要画出直接的 B—B 键。

两个 B 原子和两个桥联 H 原子所在的平面，与四个端位 H 原子所在的平面垂直。理想化分子具有 D_{2h} 对称性。

其 12 个价电子分布如下：

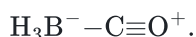
$$4 \text{ 个端位双中心键} \times 2e^- + 2 \text{ 个三中心桥键} \times 2e^- = 12e^-.$$

示意性连接关系字符串为 $[\text{BH}_2]1[\text{H}][\text{BH}_2][\text{H}]1$ 。这并不是忠实描述其成键、且符合通常价态规则的普通 SMILES 表示：标准 SMILES 无法直接表达三中心二电子键。尤其不能将每个桥联 H 理解为形成两个彼此独立的普通共价键。

8.10. 羰基硼烷的路易斯结构

反应物为甲硼烷 $[\text{BH}_3]$ 和一氧化碳 $[\text{C}^-]\#[\text{O}^+]$ 。一氧化碳中位于碳上的孤电子对与 B 成键。

产物为羰基硼烷 $[\text{BH}_3-]\text{C}\#[\text{O}^+]$ ，其连接关系为



画出三个 B—H 单键、一个 B—C 单键、一个 C≡O 三键，以及 O 上的一对孤电子。在此路易斯结构中，B 和 C 上均没有孤电子对。

利用

$$\text{FC} = (\text{价电子数}) - (\text{非键电子数}) - \frac{1}{2}(\text{成键电子数}),$$

可得形式电荷为

$$\text{FC}(\text{B}) = 3 - 0 - 4 = -1,$$

$$\text{FC}(\text{C}) = 4 - 0 - 4 = 0,$$

$$\text{FC}(\text{O}) = 6 - 2 - 3 = +1,$$

$$\text{FC}(\text{H}) = 1 - 0 - 1 = 0.$$

总电荷为零。B 周围呈近似四面体构型，B—C—O 近似呈直线排列。

8.11. 对碳氧键的影响

正确选项为：

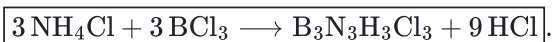
键长不变或仅略有变化, 因为 CO 给予 BH₃ 的电子主要是非键电子。

所给予的电子来自一氧化碳中主要位于碳上、近似非键的 σ 轨道。因此, 这仅使 C—O 键发生很小的变化。缺电子的甲硼烷无法提供第一项所述的显著 π 反馈给电子作用。

8.12. 环硼氮烷的两步合成

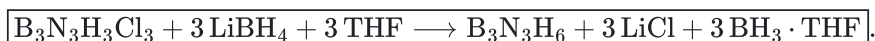
起始原料为氯化铵 [NH₄⁺].[Cl⁻] 和三氯化硼 ClB(Cl)Cl。

第一步中, 三个 B 原子和三个 N 原子形成六元环。每个 B 保留一个 Cl, 每个 N 保留一个 H。其余 H 和 Cl 原子形成氯化氢:



方程式两侧均有 12 个 H 原子和 12 个 Cl 原子。

第二步中, 与 B 相连的三个 Cl 原子被 H 取代。每个硼氢根为该取代反应提供一个氢负离子, 并留下一个甲硼烷单元, 由 THF 捕获:



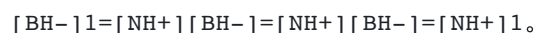
副产物为氯化锂 [Li⁺].[Cl⁻] 和甲硼烷—四氢呋喃加合物 [BH₃—][O⁺]1CCCC1。

在后者中, THF 的氧原子上的一对孤电子与 B 成键。这就是提示中所指的路易斯酸碱稳定作用。

8.13. 环硼氮烷及其氯衍生物的结构

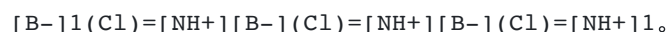
环硼氮烷 B₃N₃H₆ 具有由 B 和 N 原子交替排列形成的平面六元环。沿环画出交替的单键和双键, 并在每个环原子上连接一个 H。

其中一个凯库勒路易斯共振式可编码为



每个 B 和 N 周围均呈近似平面三角形构型。实际的环内成键是离域的; 该 SMILES 选取的是一个定域的路易斯共振式。

对于 B, B', B''-三氯环硼氮烷 B₃N₃H₃Cl₃, 保留相同的环, 将连接在每个 B 上的 H 替换为 Cl。三个 N 原子均保留各自的 H 原子:



这些字符串中 B 的负电荷和 N 的正电荷, 是所选交替双键共振式中的形式电荷。这是因为其中每个 B 和 N 的总键级均为四。

氯取代基位于 B 上, 是因为合成的第一步保留了 B—Cl 键, 而第二步将这些键还原为 B—H 键。

8.14. 转换频率

根据理想气体状态方程可求得氢气的物质的量:

$$n_{\text{H}_2} = \frac{PV}{RT} = \frac{(1.000 \text{ atm})(0.06725 \text{ L})}{(0.0820574 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(273.15 \text{ K})} = 3.00036 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

催化剂中 Pt 的质量为

$$m_{\text{Pt}} = (5.0 \times 10^{-3} \text{ g})(0.082) = 4.10 \times 10^{-4} \text{ g}.$$

因此

$$n_{\text{Pt}} = \frac{4.10 \times 10^{-4} \text{ g}}{195.08 \text{ g mol}^{-1}} = 2.10170 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

题目给出的定义采用氢气产物的物质的量与 Pt 原子的物质的量:

$$\text{TOF} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{Pt}} t} = \frac{3.00036 \times 10^{-3}}{(2.10170 \times 10^{-6})(5)} = 285.5 \text{ min}^{-1}.$$

因此, 按催化剂质量和 Pt 百分含量的精度,

$$\boxed{\text{TOF} \approx 2.9 \times 10^2 \text{ min}^{-1}}.$$

作为一致性检验，起始氨硼烷的物质的量为

$$(0.1000 \text{ mol L}^{-1})(0.0100 \text{ L}) = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

完全水解产生约 $3.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 氢气，与实测体积相符。

8.15. 合金组成

立方体顶点上的一个原子对晶胞的贡献为 $1/8$ ；面心上的一个原子对晶胞的贡献为 $1/2$ 。

Pt 位于顶点，因此

$$N_{\text{Pt}} = 8 \left(\frac{1}{8} \right) = 1.$$

Cu 位于面心，因此

$$N_{\text{Cu}} = 6 \left(\frac{1}{2} \right) = 3.$$

每个晶胞共有四个原子，故原子百分数为

$$x = \frac{3}{4}(100) = 75, \quad y = \frac{1}{4}(100) = 25.$$

因此，

$$\boxed{\text{Cu}_{75}\text{Pt}_{25}, \quad x = 75, \quad y = 25}.$$

其最简原子比为 Cu_3Pt 。

8.16. 晶胞作图

画出一个立方体，其中：

- 八个 Pt 原子：每个顶点各一个。
- 六个 Cu 原子：每个面的中心各一个。

用分数坐标表示时，Pt 原子占据所有顶点 (i, j, k) ，其中 $i, j, k \in \{0, 1\}$ 。Cu 原子占据

$$\begin{aligned} & \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \right), \quad \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1 \right), \\ & \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} \right), \quad \left(\frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2} \right), \\ & \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right), \quad \left(1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right). \end{aligned}$$

立方体体心处没有原子。图中边界上共有 14 个原子位置，考虑这些原子由相邻晶胞共用后，每个晶胞实际含有三个 Cu 和一个 Pt。

8.17. 随机占位合金的密度

一个面心立方常规晶胞含有四个原子位点。对于组成为 Cu_2Pt_1 的合金，各位点的平均占位比例为 $2/3$ Cu 和 $1/3$ Pt。因此，每个晶胞中的平均原子数为

$$N_{\text{Cu}} = \frac{8}{3}, \quad N_{\text{Pt}} = \frac{4}{3}.$$

这些分数数值是对大量随机占位晶胞求得的平均值。

每摩尔原子位点对应的平均摩尔质量为

$$\overline{M} = \frac{2M_{\text{Cu}} + M_{\text{Pt}}}{3} = \frac{2(63.55) + 195.08}{3} = 107.3933 \text{ g mol}^{-1}.$$

因此，晶胞质量为

$$m_{\text{cell}} = \frac{4\overline{M}}{N_{\text{A}}} = \frac{4(107.3933)}{6.02214076 \times 10^{23}} = 7.13323 \times 10^{-22} \text{ g}.$$

将边长换算为厘米：

$$a = 380 \text{ pm} = 3.80 \times 10^{-8} \text{ cm}.$$

于是

$$V_{\text{cell}} = a^3 = (3.80 \times 10^{-8})^3 = 5.4872 \times 10^{-23} \text{ cm}^3.$$

最后,

$$\rho = \frac{m_{\text{cell}}}{V_{\text{cell}}} = \frac{7.13323 \times 10^{-22}}{5.4872 \times 10^{-23}} = 13.0 \text{ g cm}^{-3}.$$

解答已与官方解答核对。本解答与官方解答不同之处，均为官方解答中的错误或印刷错误。

题目 9：重金属离子的定量测定

| 占总分的 12% | 分值 | 5 | 5 | 8 | 16 | 5 | 6 | 25 | 30 | 100 |

题目 9. 重金属离子的定量测定

为对某工厂废水池中的重金属离子进行定量分析，一位分析人员在 298 K 下进行了以下操作：

步骤 1) 从废水池的五个不同区域各取 10 mL 样品，在一个 100 mL 烧杯中混合，然后用磁力搅拌器搅拌 5 分钟。

步骤 2) 从该 100 mL 烧杯中取出 10 mL 样品溶液，在搅拌的同时加入 142 mg Na_2SO_4 ，然后转移至图 1a 所示的三电极电解池中。在该电化学池中，Pt 丝、Ag/AgCl (3 M KCl) 和 Pt 箔分别用作工作电极、参比电极和对电极。

步骤 3) 将这些电极连接至恒电位仪，以 Ag/AgCl 为参比，施加 -0.50 V 的恒定电位，持续 14 分钟，如图 1b 所示（水平线）。假定 14 分钟足以使预期的电化学反应完全进行。

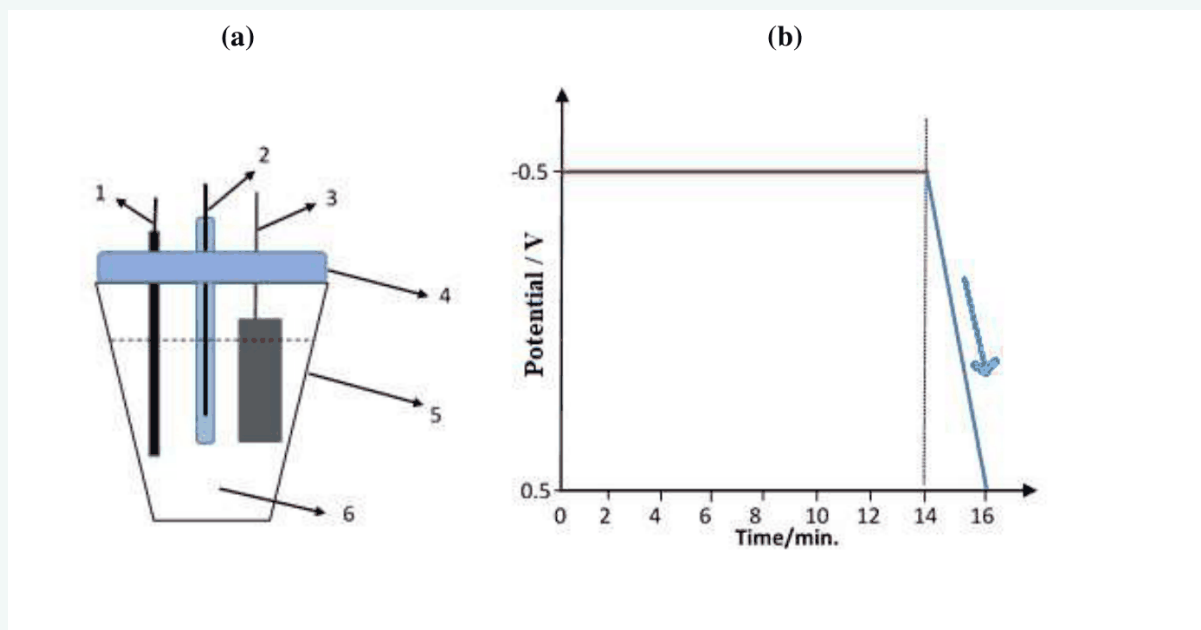
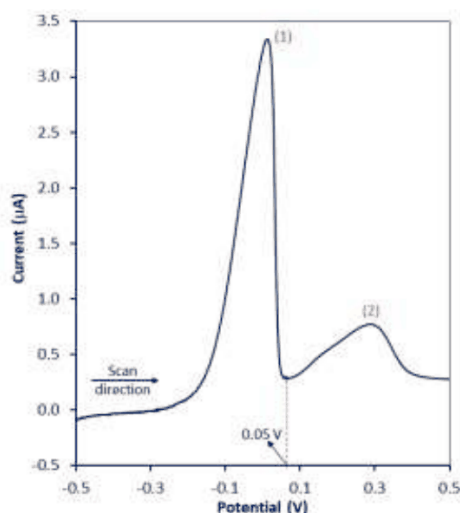


图 1. **a)** 电化学池的结构；1) 工作电极 (Pt 丝)，2) 参比电极 (Ag/AgCl, 3M KCl)，3) 对电极 (Pt 箔)，4) 池体活塞，5) 电化学池，6) 10 mL 样品溶液。**b)** 工作电极电位随时间的变化。y 轴：电位/V（相对于 Ag/AgCl），x 轴：时间/min。

步骤 4) 用蒸馏水冲洗电极，将其放入另一个含有 10 mL 0.1 M H_2SO_4 溶液的电化学池中，在 -0.50 至 +0.50 V 之间扫描电位，如图 1b 所示（2 分钟内向下倾斜的线）。本步骤的电流—电位数据如图 2a 所示，其形状宛如土耳其最高山峰——阿拉拉特山 (Ağrı Dağı) 的壮丽景色 (图 2b)。

(a)



(b)

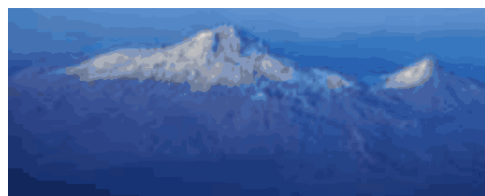


图 2. **a)** 将工作电极在 10 mL 废水样品中保持于 -0.50 V 的恒定电位 (如图 1b 中的水平线所示) 后, 在 $0.1\text{ M H}_2\text{SO}_4$ 溶液中进行电位扫描所得的电位与电流关系。y 轴: 电流/ μA , x 轴: 电位/ V (相对于 Ag/AgCl) , **b)** 大阿拉拉特山和小阿拉拉特山山峰的景色。

步骤 5) 另取 10 mL 在步骤 1 中制备的样品溶液, 依次进行步骤 2 和 3 中所述的操作。用蒸馏水冲洗电极, 并将其放入 10 mL $0.1\text{ M H}_2\text{SO}_4$ 溶液中。随后将工作电极的电位恒定在 $+0.05\text{ V}$, 持续 14 分钟。假定 14 分钟足以使预期的电化学反应完全进行。

步骤 6) 完成步骤 5 后, 将电化学池中的溶液置于适当的烘箱中, 在 150°C 下蒸发, 直至得到干燥固体。

步骤 7) 向步骤 6 中得到的固体加入 5 mL 乙二醇四乙酸 (EDTA, H_4Y) (图 3) 溶液, 振荡使其溶解。已知 1 mL EDTA 溶液相当于 3.85 mg/mL 的 BaCO_3 。然后将溶液的 pH 调至 10.0。用标准 $0.0010\text{ M Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液滴定过量的 EDTA, 观察到达到终点时消耗了 $95.60\text{ mL Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液。

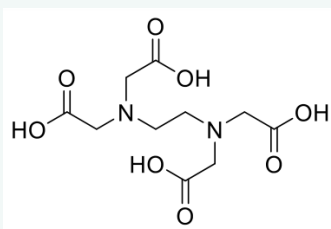


图 3. EDTA (H_4Y) 的化学结构。

- 在 H_2S 饱和的水中, $[\text{H}_2\text{S}]$ 的平衡浓度为 0.1 M 。
- $K_{\text{sp}}(\text{NiS}) = 4.0 \times 10^{-20}$; $K_{\text{sp}}(\text{CuS}) = 1.0 \times 10^{-36}$
- $K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{S}) = 9.6 \times 10^{-8}$; $K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{S}) = 1.3 \times 10^{-14}$

反应	E°/V (298 K 时)
$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	-0.83
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0.24
$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0.00
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0.34
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s})$	+0.80

反应	E°/V (298 K 时)
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.23

9.1. 图 2a 中的峰 1 和峰 2 分别对应以下哪一项？在答题纸的正确方框中打勾。

- ☐ 峰 1: Ni 的电化学还原 / 峰 2: Cu 的电化学还原
- ☐ 峰 1: Cu 的电化学还原 / 峰 2: Ni 的电化学还原
- ☐ 峰 1: Ni 的电化学还原 / 峰 2: Cu 的电化学氧化
- ☐ 峰 1: Ni 的电化学氧化 / 峰 2: Cu 的电化学氧化
- ☐ 峰 1: Cu 的电化学氧化 / 峰 2: Ni 的电化学氧化

9.2. 如果在图 1b 的第一阶段（水平线）施加的电位为 -1.2 V 而非 -0.5 V ，预期会发生以下哪种情况？在答题纸的正确方框中打勾。

- ☐ 析出 NO
- ☐ 析出 NO_2
- ☐ 析出氮气
- ☐ 析出氧气
- ☐ 析出氢气

9.3. 计算图 2a 所示数据在 298 K 下的扫描速率，以 mV/s 为单位。

测得下列电池的电动势为 0.437 V 。



9.4. 计算半电池 $\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ 在 298 K 下的标准电极电位值 (V)。注意：必须写出全部计算过程。

9.5. 下列哪一项是本分析中步骤 5 的主要目的？在答题纸的正确方框中打勾。

- ☐ 用 Ni-Cu 合金膜修饰 Pt 丝
- ☐ 用 Ni 膜修饰 Pt 丝
- ☐ 将 Cu 和 Ni 从 Cu-Ni 修饰的 Pt 丝上电化学溶出至溶液中
- ☐ 将 Cu 从 Cu-Ni 修饰的 Pt 丝上电化学溶出至溶液中
- ☐ 将 Ni 从 Cu-Ni 修饰的 Pt 丝上电化学溶出至溶液中

9.6. 在答题纸上写出步骤 7 中配位反应和返滴定反应的净离子方程式。

9.7. 计算该工厂废水中 Ni^{2+} 的浓度，以 mg/L 为单位。注意：必须写出全部计算过程。

9.8. 向步骤 5 所得溶液中通入 H_2S 气体直至饱和，计算溶液中 Ni^{2+} 离子开始沉淀所需的最低 pH 值。如果你无法解答 9.7，本题可使用 20 mg/L 的 Ni^{2+} 样品进行计算。注意：必须写出全部计算过程。

题目译自官方英文原文。

答案

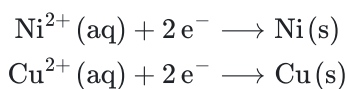
- 9.1. 第四个方框：峰 1 为镍的氧化；峰 2 为铜的氧化。
- 9.2. 第五个方框：析出氢气， H_2 ，SMILES $[\text{H}][\text{H}]$ 。
- 9.3. $v = +8.33\text{ mV s}^{-1}$ 。
- 9.4. $E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^\circ = +0.222\text{ V}$ ，相对于标准氢电极。
- 9.5. 第五个方框：将镍从铜-镍沉积层中选择性地电化学溶出至溶液中。
- 9.6. 配位反应： $\text{Ni}^{2+} + \text{H}_4\text{Y} \longrightarrow [\text{NiY}]^{2-} + 4\text{H}^+$ 。返滴定反应，采用完全去质子化的 EDTA 表示： $\text{Ni}^{2+} + \text{Y}^{4-} \longrightarrow [\text{NiY}]^{2-}$ 。各物种的名称和 SMILES 见下文。
- 9.7. $c_{\text{mass}}(\text{Ni}^{2+}) \approx 11.4\text{ mg L}^{-1}$ ，或保留两位有效数字时约为 11 mg L^{-1} 。

- 9.8. $\text{pH}_{\min} \approx 3.11$ 。

解答

9.1. 溶出峰的归属

在沉积步骤中，镍(II)离子 Ni^{2+} (SMILES $[\text{Ni}+2]$) 和铜(II)离子 Cu^{2+} (SMILES $[\text{Cu}+2]$) 在工作电极上被还原并沉积：

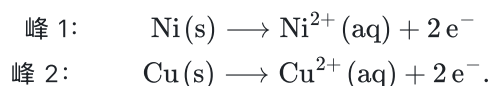


随后的扫描从 -0.50 V 进行至 $+0.50\text{ V}$ ：尽管图 1b 中的线看起来向下倾斜，扫描方向实际上是朝向更正的电位。因此，沉积的金属被氧化并溶出至溶液中。

镍的标准还原电位较低：

$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^{\circ} = -0.24\text{ V} < E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = +0.34\text{ V}.$$

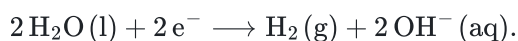
因此，镍在较早出现、电位较低的溶出峰处被氧化，随后是铜：



因此，在第四个方框中打勾。

9.2. 施加 -1.2 V 电位的影响

负得多的工作电极电位会促进水的还原和氢气的析出：



这些物种分别为水，SMILES o ；氢气，SMILES $[\text{H}][\text{H}]$ ；以及氢氧根离子，SMILES $[\text{OH}-]$ 。

因此，在第五个方框中打勾：析出氢气。

9.3. 扫描速率

电位在 $2\text{ min} = 120\text{ s}$ 内变化了 1.00 V ：

$$v = \frac{\Delta E}{\Delta t} = \frac{(+0.50) - (-0.50)}{120} = 8.333 \times 10^{-3}\text{ V s}^{-1}.$$

因此，

$$v = +8.33\text{ mV s}^{-1}.$$

正号表示电位升高。

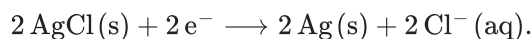
9.4. 银/氯化银电极的标准电位

盐酸提供氢离子 H^{+} (SMILES $[\text{H}+]$) 和氯离子 Cl^{-} (SMILES $[\text{Cl}-]$)。氯化银(I)的离子组分 SMILES 为 $[\text{Ag}+]$ 、 $[\text{Cl}-]$ ；它表示其组成离子，而非其晶格。

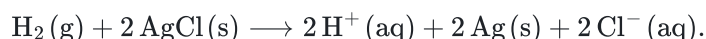
左侧电极发生氧化反应：



右侧电极发生还原反应：



因此，电池总反应为



反应转移两个电子，反应商为

$$Q = \frac{a_{\text{H}^{+}}^2 a_{\text{Cl}^{-}}^2}{p_{\text{H}_2}/p^{\circ}}.$$

将溶液中各物种的活度近似为其浓度除以标准浓度，并忽略氯化银溶解所贡献的少量氯离子，

$$a_{\text{H}^+} = a_{\text{Cl}^-} = 1.50 \times 10^{-2}, \quad \frac{p_{\text{H}_2}}{p^\circ} = 0.92.$$

于是，

$$Q = \frac{(1.50 \times 10^{-2})^4}{0.92} = 5.5027 \times 10^{-8}.$$

由于标准氢电极的 $E^\circ = 0$,

$$E_{\text{cell}}^\circ = E_{\text{AgCl/Ag}}^\circ.$$

由能斯特方程可得

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^\circ - \frac{RT}{2F} \ln Q,$$

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

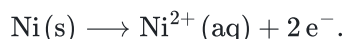
$$\begin{aligned} E_{\text{AgCl/Ag}}^\circ &= 0.437 + \frac{(8.314)(298)}{2(96485)} \ln(5.5027 \times 10^{-8}) \\ &= 0.437 - 0.2146 \\ &= 0.2224 \text{ V}. \end{aligned}$$

因此，

$$E_{\text{AgCl/Ag}}^\circ = +0.222 \text{ V 相对于 SHE}.$$

9.5. 步骤 5 的目的

在图 2a 中，+0.05 V 位于镍的溶出峰之后、铜的溶出峰之前。将电极保持在这一电位，可选择性地氧化沉积的镍：



根据题目所给反应完全进行的假设，镍被转移至新配的酸溶液中，而铜仍留在电极上。这样便将镍分离出来，以供后续测定。

因此，在第五个方框中打勾。

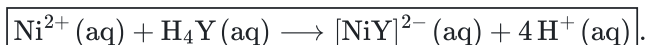
9.6. 配位反应与返滴定反应的方程式

配体及配合物如下：

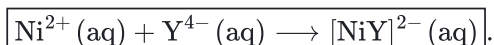
- 乙二胺四乙酸， H_4Y : O=C(O)CN(CC(=O)O)CCN(CC(=O)O)CC(=O)O
- 乙二胺四乙酸根离子， Y^{4-} : O=C([O-])CN(CC(=O)[O-])CCN(CC(=O)[O-])CC(=O)[O-]
- 镍(II)-EDTA 配合物， $[\text{NiY}]^{2-}$ ，采用含配位键的 SMILES: [Ni+2]12345<-N(CC(=O)[O-]->1)(CC(=O)[O-]->2)CCN->3(CC(=O)[O-]->4)CC(=O)[O-]->5

EDTA 通过两个胺氮原子以及四个羧酸根基团各自的一个氧原子参与配位。这使镍周围形成近似八面体的配位环境。该 SMILES 表示配位原子的连接关系；并未指定某一种配位立体异构体或构象。

对于样品中镍的配位反应，采用题目指定的酸形式书写，



对于过量 EDTA 的返滴定反应，采用完全去质子化的配体形式书写，



这两种写法采用了不同的质子化形式，描述的本质上是同一个配合物形成过程。第二个方程式并不要求在 pH 10 时所有未配位的 EDTA 均以 Y^{4-} 的形式存在；配位过程伴随着质子化平衡。

关键在于，在这两个阶段中，一摩尔镍(II)均消耗一摩尔 EDTA。

9.7. 废水中的镍浓度

将 EDTA 的标定结果理解为每毫升 EDTA 溶液相当于 3.85 mg 碳酸钡。

碳酸钡 BaCO_3 的离子组分 SMILES 为 $[\text{Ba}+2] \cdot [\text{O}-]\text{C}(=\text{O})[\text{O}-]$ 。每摩尔碳酸钡含有一摩尔钡(II)离子 $[\text{Ba}+2]$ ，在 1:1 的金属-EDTA 配合物中对应一摩尔 EDTA。

采用

$$M(\text{BaCO}_3) = 197.34 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{Ni}) = 58.69 \text{ g mol}^{-1},$$

可得 EDTA 的浓度为

$$c_{\text{EDTA}} = \frac{3.85 \times 10^{-3} \text{ g} / (197.34 \text{ g mol}^{-1})}{1.00 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0.0195095 \text{ mol L}^{-1}.$$

加入的 5 mL 溶液中 EDTA 的物质的量为

$$n_{\text{EDTA,added}} = (0.005 \text{ L})(0.0195095 \text{ mol L}^{-1}) = 9.75474 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

返滴定测得的是未消耗的 EDTA:

$$\begin{aligned} n_{\text{EDTA,excess}} &= n_{\text{Ni,titrant}} \\ &= (0.09560 \text{ L})(0.0010 \text{ mol L}^{-1}) \\ &= 9.560 \times 10^{-5} \text{ mol}. \end{aligned}$$

在减法中保留额外位数以避免舍入误差，可得从所取废水试样中回收的镍的物质的量为

$$\begin{aligned} n_{\text{Ni,sample}} &= n_{\text{EDTA,added}} - n_{\text{EDTA,excess}} \\ &= 9.75474 \times 10^{-5} - 9.560 \times 10^{-5} \\ &= 1.9474 \times 10^{-6} \text{ mol}. \end{aligned}$$

这些镍来自 10 mL = 0.010 L 废水。因此，

$$\begin{aligned} c_{\text{mass}}(\text{Ni}^{2+}) &= \frac{(1.9474 \times 10^{-6} \text{ mol})(58.69 \text{ g mol}^{-1})(10^3 \text{ mg g}^{-1})}{0.010 \text{ L}} \\ &= 11.429 \text{ mg L}^{-1}. \end{aligned}$$

因此，按给定数值计算得到的结果为

$$\boxed{c_{\text{mass}}(\text{Ni}^{2+}) \approx 11.4 \text{ mg L}^{-1}},$$

或保留两位有效数字时约为 11 mg L^{-1} 。

100 mL 烧杯不会引入稀释倍数：这里只是将五份各 10 mL 的样品混合，并未要求将其稀释至 100 mL。所得结果代表混合后的废水样品。

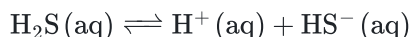
9.8. 硫化镍沉淀所需的最低 pH

步骤 5 中回收的镍存在于 10 mL 溶液中，因此沉淀前其浓度为

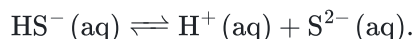
$$[\text{Ni}^{2+}] = \frac{1.9474 \times 10^{-6} \text{ mol}}{0.010 \text{ L}} = 1.9474 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}.$$

含硫物种分别为硫化氢 H_2S ，SMILES s ；硫氢根离子 HS^- ，SMILES $[\text{SH}-]$ ；以及硫离子 S^{2-} ，SMILES $[\text{s}-2]$ 。

它们的酸解离平衡为



以及



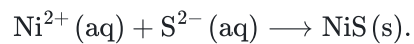
将两个平衡常数表达式相乘，得到

$$K_{\text{a1}}K_{\text{a2}} = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]}.$$

因此，

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K_{\text{a1}}K_{\text{a2}}[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2}.$$

硫化镍(II) NiS 的离子组分 SMILES 为 $[\text{Ni}+2] \cdot [\text{s}-2]$ ；其沉淀反应为



在刚开始沉淀时,

$$[\text{Ni}^{2+}][\text{S}^{2-}] = K_{\text{sp}}.$$

因此, 所需的硫离子浓度为

$$[\text{S}^{2-}]_{\text{crit}} = \frac{4.0 \times 10^{-20}}{1.9474 \times 10^{-4}} = 2.0540 \times 10^{-16} \text{ mol L}^{-1}.$$

采用给定的饱和浓度 $[\text{H}_2\text{S}] = 0.1 \text{ M}$,

$$\begin{aligned} &= \sqrt{\frac{K_{\text{a1}}K_{\text{a2}}[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{S}^{2-}]_{\text{crit}}}} \\ &= \sqrt{\frac{(9.6 \times 10^{-8})(1.3 \times 10^{-14})(0.1)}{2.0540 \times 10^{-16}}} \\ &= 7.7948 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}. \end{aligned}$$

所以,

$$\boxed{\text{pH}_{\text{min}} = -\log_{10}(7.7948 \times 10^{-4}) = 3.108 \approx 3.11}.$$

升高 pH 会增大硫离子浓度, 因此超过这一阈值后有利于沉淀生成。由于步骤 5 选择性地将镍转移至溶液中, 因此不需要使用硫化铜的溶度积。

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。