国际化学奥林匹克

IChO 2022

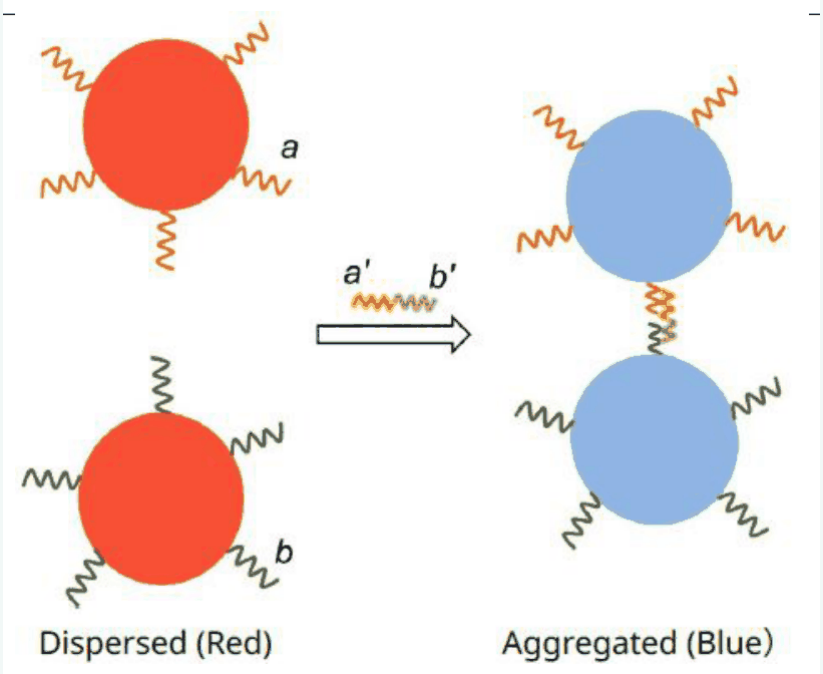
理论题与解答 · 中国天津（远程举办） · 9 道理论题及完整解答

eulersolve.org/icho/2022/

题目 1：COVID-19 的快速可视化核酸检测

目前迫切需要快速、简便的 COVID-19 早期检测方法。金纳米颗粒辅助检测是一种很有前景的方法。金纳米颗粒具有较高的摩尔消光系数（摩尔吸光系数），因此被广泛用作试纸条的可视化显色材料。金纳米颗粒呈现的颜色与其尺寸和分散性密切相关。一般而言，金纳米颗粒越大，颜色越偏红。一旦纳米颗粒发生聚集，颜色就会由红色变为蓝色。

当金纳米颗粒表面修饰有两种单链核酸片段 a 和 b 时，在靶核酸（$a'b'$）存在的情况下，金纳米颗粒会发生聚集，使溶液在几分钟内由红色变为蓝色（如下图所示）。根据这一原理，可以检测从样品中的冠状病毒采集到的靶核酸。



1.1 用适当的字母（**通用说明**中**图 0.1** 色轮上的 a–f）**指出**分散状态的金纳米颗粒的吸收带所在区域。

色轮

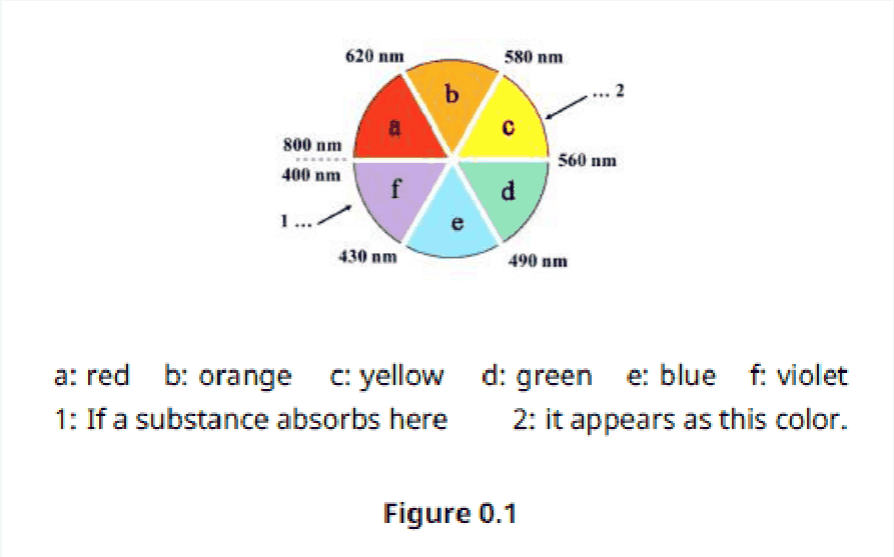


Figure 0.1

图 0.1

1.2 指出金纳米颗粒发生聚集后其吸收光谱的变化。与分散状态的金纳米颗粒的吸收波长相比，聚集后的纳米颗粒的吸收波长

(a) 变长

(b) 变短

(c) 不变

金纳米颗粒由金原子组成，其中金原子像在固态金中一样紧密堆积（密度 $\rho = 19.3\ \mathrm{g\,cm^{-3}}$）。

1.3 计算一个直径为 30.0 nm 的球形金纳米颗粒中含有多少个金原子（N）。

金纳米颗粒的合成依赖于四氯合金(III)酸（$\mathrm{HAuCl_4 \cdot 3\,H_2O}$，$MW = 394$）与还原性物质（如柠檬酸钠）之间的氧化还原反应。在 100.0 mL 反应溶液中，将 5.2 mg 的 $\mathrm{HAuCl_4 \cdot 3\,H_2O}$ 完全转化为直径均为 30.0 nm 的球形金纳米颗粒。用紫外–可见分光光度计在 530 nm 处测得所得红色溶液的吸光度为 0.800。

1.4 计算所得金纳米颗粒溶液在 530 nm 处以每摩尔金纳米颗粒计的摩尔消光系数（摩尔吸光系数）。所用比色皿的光程为 1 cm。如果未能在 1.3 中求出金原子数（N），请使用 $N = 1.00 \times 10^5$。

采用标准加入法对靶核酸进行比色检测。采集原始咽拭子样品，并将其等分为两份。加入探针溶液和水（如下所示）后，分别在 600 nm 处测量所得两份溶液的吸光度。

编号	咽拭子样品体积 (mL)	核酸片段修饰的金纳米颗粒溶液体积 (mL)	含 $2.0\ \mu\mathrm{g\,mL^{-1}}$ 靶核酸的标准溶液体积 (mL)	水的体积 (mL)	吸光度
1	0.10	0.80	0.00	0.10	0.400
2	0.10	0.80	0.10	0.00	0.900

1.5 计算原始咽拭子样品中病毒核酸的浓度。

题目译自官方英文原文。

答案

- **1.1: d**，绿色区域，约为 $490\text{–}560\ \mathrm{nm}$。
- **1.2: (a) 变长**：吸收带发生红移。
- **1.3:** $\boxed{N = 8.34 \times 10^{5}\ \text{个金原子/纳米颗粒}}$。
- **1.4:** $\boxed{\varepsilon_{530} = 5.1 \times 10^{9}\ \mathrm{L\,mol^{-1}\,cm^{-1}}}$，以每摩尔纳米颗粒计。
- **1.5:** $\boxed{C_{\text{原始}} = 1.6\ \mu\mathrm{g\,mL^{-1}}}$。

解答

1.1

观察到的颜色与被吸收光的颜色互为补色。在给出的色轮上，红色与绿色相对。因此，呈红色的分散状态纳米颗粒吸收**绿色区域 d** 的光，波长约为 $490\text{–}560\ \mathrm{nm}$。题目给出的测量波长 $530\ \mathrm{nm}$ 位于该区域内。

1.2

聚集后的纳米颗粒呈蓝色。在给出的色轮上，蓝色与橙色互为补色，橙色对应的波长约为 $580\text{–}620\ \mathrm{nm}$。

因此，聚集使吸收带从绿色区域向更长波长方向移动：

$$\lambda_{\text{aggregated}} > \lambda_{\text{dispersed}}.$$

答案为 **(a) 变长**。

1.3

使用标准常数

$$M(\mathrm{Au}) = 197.0\ \mathrm{g\,mol^{-1}}, \qquad N_{\mathrm{A}} = 6.022 \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}.$$

纳米颗粒的半径为

$$r = \frac{30.0}{2}\ \mathrm{nm} = 15.0\ \mathrm{nm} = 1.50 \times 10^{-6}\ \mathrm{cm}.$$

其体积和质量为

$$V_{\mathrm{p}} = \frac{4}{3}\pi r^{3} = \frac{4}{3}\pi (1.50 \times 10^{-6}\ \mathrm{cm})^{3} = 1.4137 \times 10^{-17}\ \mathrm{cm^{3}},$$

$$m_{\mathrm{p}} = \rho V_{\mathrm{p}} = (19.3\ \mathrm{g\,cm^{-3}})(1.4137 \times 10^{-17}\ \mathrm{cm^{3}}) = 2.7285 \times 10^{-16}\ \mathrm{g}.$$

因此，一个纳米颗粒中的金原子数为

$$N = \frac{m_{\mathrm{p}}}{M(\mathrm{Au})} N_{\mathrm{A}} = \frac{2.7285 \times 10^{-16}\ \mathrm{g}}{197.0\ \mathrm{g\,mol^{-1}}} (6.022 \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}).$$

$$\boxed{N = 8.34 \times 10^{5}\ \text{个原子/纳米颗粒}}.$$

1.4

前驱体的每个化学式单位含有一个金原子。因此，完全转化后得到

$$n_{\mathrm{Au}} = \frac{5.2 \times 10^{-3}\ \mathrm{g}}{394\ \mathrm{g\,mol^{-1}}} = 1.3198 \times 10^{-5}\ \mathrm{mol}.$$

由于每个纳米颗粒含有 N 个金原子，纳米颗粒的物质的量为

$$n_{\mathrm{NP}} = \frac{n_{\mathrm{Au}}}{N} = \frac{1.3198 \times 10^{-5}}{8.34 \times 10^{5}} \approx 1.582 \times 10^{-11}\ \mathrm{mol}.$$

因此，它们在 $100.0\ \mathrm{mL}$ 溶液中的物质的量浓度为

$$c_{\mathrm{NP}} = \frac{1.582 \times 10^{-11}\ \mathrm{mol}}{0.1000\ \mathrm{L}} = 1.582 \times 10^{-10}\ \mathrm{mol\,L^{-1}}.$$

根据朗伯–比尔定律，

$$A = \varepsilon c_{\mathrm{NP}} l,$$

$$\varepsilon_{530} = \frac{0.800}{(1.582 \times 10^{-10}\ \mathrm{mol\,L^{-1}})(1\ \mathrm{cm})} \approx 5.06 \times 10^{9}\ \mathrm{L\,mol^{-1}\,cm^{-1}}.$$

按照所给前驱体质量的有效数字位数，将结果保留两位有效数字，

$$\boxed{\varepsilon_{530} = 5.1 \times 10^{9}\ \mathrm{L\,mol^{-1}\,cm^{-1}}}.$$

该系数以每摩尔**纳米颗粒**计，因此所用浓度必须以颗粒为计数对象。

1.5

两份待测溶液的最终体积相同：

$$V_f = 1.00\ \mathrm{mL}.$$

设原始样品中的浓度为 C_x。每份溶液均含有 $V_x = 0.10\ \mathrm{mL}$ 的该样品。第二份溶液还含有 $V_s = 0.10\ \mathrm{mL}$ 的标准溶液，其浓度为 $C_s = 2.0\ \mu\mathrm{g\,mL^{-1}}$。

根据本次标准加入法测定所假设的吸光度线性响应关系，使用相同的比例常数 k，有

$$A_1 = k\frac{C_x V_x}{V_f}, \qquad A_2 = k\frac{C_x V_x + C_s V_s}{V_f}.$$

相减后取比值，即可消去 k 和 V_f：

$$\frac{A_1}{A_2 - A_1} = \frac{C_x V_x}{C_s V_s}.$$

因此，

$$C_x = \frac{A_1}{A_2 - A_1}\,\frac{C_s V_s}{V_x} = \frac{0.400}{0.900 - 0.400}\,\frac{(2.0\ \mu\mathrm{g\,mL^{-1}})(0.10\ \mathrm{mL})}{0.10\ \mathrm{mL}}.$$

$$\boxed{C_x = 1.6\ \mu\mathrm{g\,mL^{-1}}}.$$

解答已与官方解答核对。

题目 2：古今铬的应用



(The photo is from the website of Palace Museum)

（照片来自故宫博物院网站）

黑釉瓷是中国一种独特的瓷器，在唐宋时期（约 1000 年前）十分盛行。这类陶瓷器以氧化铁为主要呈色剂，并混入其他过渡金属氧化物，从而呈现红褐色、深棕色或黑色等不同颜色。如今，黑釉瓷在中国仍然广受欢迎。

典型的黑釉由具有尖晶石结构的含铁氧化物组成。尖晶石型氧化物的通式为 $\mathrm{AB_2O_4}$，其结构由 $\mathrm{O^{2-}}$ 离子的立方最密堆积构成，其中 **A** 阳离子占据八分之一的四面体空隙，**B** 阳离子占据一半的八面体空隙，其晶胞如图 2.1(a) 所示。

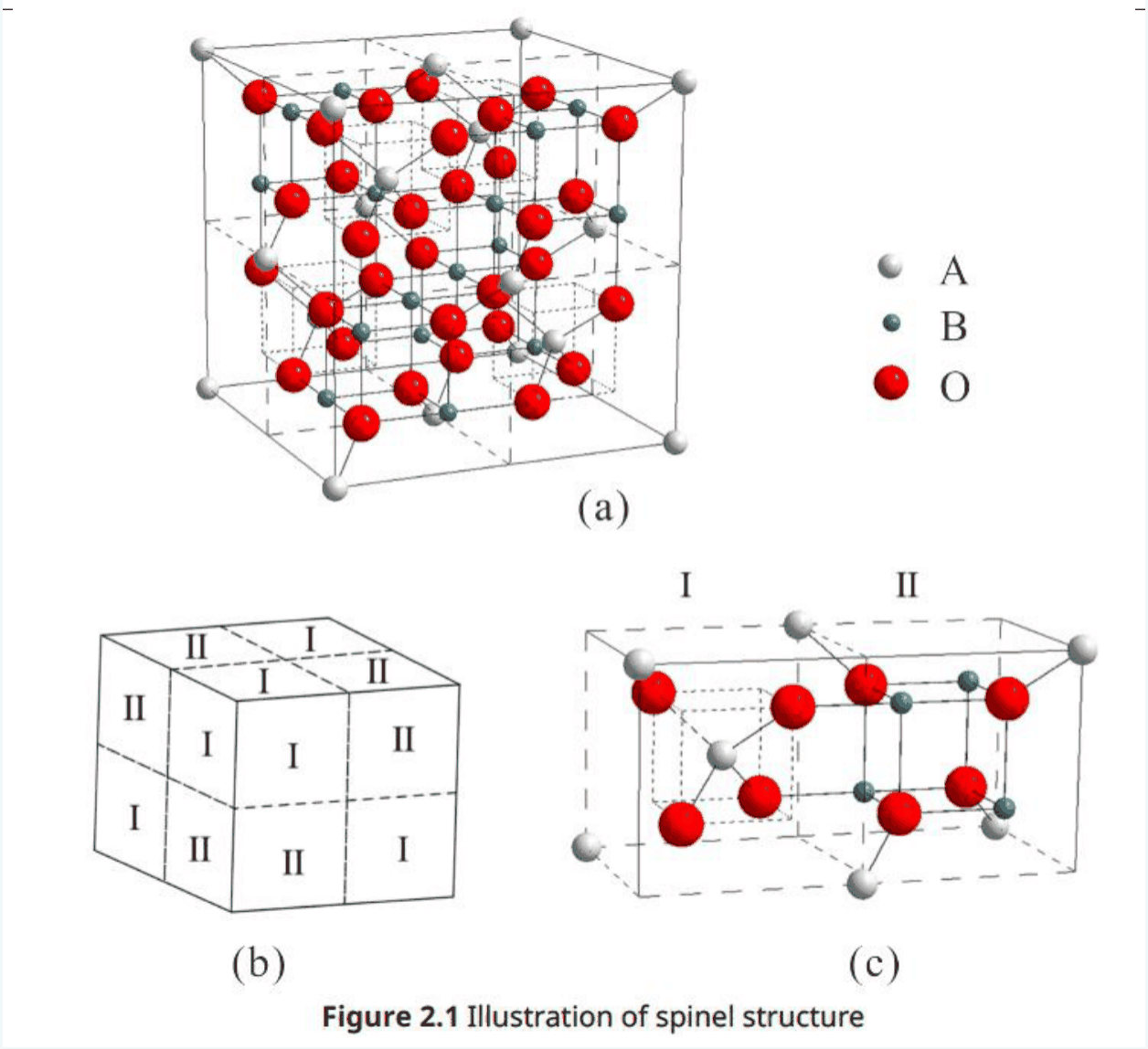


Figure 2.1 Illustration of spinel structure

图 2.1 尖晶石结构示意图

尖晶石结构的立方晶胞可划分为 8 个立方子单元，虚线表示子单元内部的棱。其中 4 个子单元属于 I 型，另外 4 个属于 II 型（图 2.1(b)）。相邻的 I 型和 II 型子单元的详细结构如图 2.1(c) 所示。

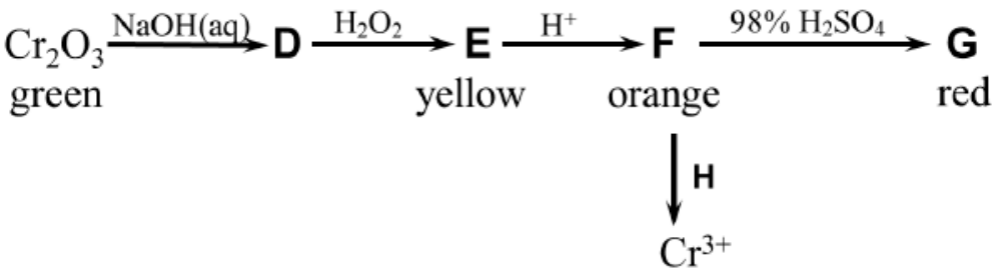
2.1 一个晶胞中分别有多少个 **A** 型和 **B** 型阳离子?

将一定比例的 $\mathrm{Fe_2O_3}$ 和 $\mathrm{Cr_2O_3}$ 在还原性气氛中焙烧，可制得具有尖晶石结构的黑色陶瓷釉（反应 (I)）。当 $\mathrm{Fe_2O_3}$ 与 $\mathrm{Cr_2O_3}$ 按质量比 63.6 : 36.4 反应时，两者完全转化为一种符合化学计量比的纯化合物。产物具有尖晶石结构，其中四面体 **A** 位仅由铁阳离子占据。

2.2 在反应 (I) 中，哪种元素被还原?

2.3 计算一个晶胞的 **B** 位中 $\mathrm{Fe^{3+}}$ 和 $\mathrm{Cr^{3+}}$ 的数目。

除了掺入黑色陶瓷釉中，含铬颜料也用于绘画和印刷，这是因为铬具有 +2、+3 和 +6 等不同氧化态，能呈现丰富的颜色。颜料铬绿（$\mathrm{Cr_2O_3}$）可通过下列过程转化为一系列其他化合物（**D–G**），其中 **E**、**F**、**G** 分别呈黄色、橙色和红色。



2.4 写出 **E** 的化学式。

2.5 写出 **F** $\rightarrow$ **G** 的反应方程式。

2.6 选出可用作 **H** 的试剂。

(A) $\mathrm{FeSO_4}$

(B) $\mathrm{FeCl_3}$

(C) $\mathrm{ZnSO_4}$

(D) $\mathrm{CuSO_4}$

铬的可变价态不仅对颜料生产十分重要，而且在催化领域也有用途。例如，用于乙烯聚合的典型 Phillips 催化剂由接枝在无定形二氧化硅等多孔载体材料上的氧化铬物种组成。四配位的 Cr(VI) 物种是预催化剂（**1**）的核心，据推测，它在反应开始时迅速被乙烯分子还原为六配位的 Cr(II) 物种（**2**）。据推测，**2** 随后进一步催化乙烯分子的聚合。

2.7 **1** 与乙烯的反应可通过紫外一可见光谱进行跟踪，光谱显示，在可见光区，**1** 和 **2** 分别在 $21500\ \mathrm{cm^{-1}}$ 和 $16700\ \mathrm{cm^{-1}}$ 处吸收光。选出 **1** 和 **2** 颜色的正确组合。

(A) 分别为橙色和白色

(B) 分别为橙色和蓝色

(C) 分别为蓝色和橙色

(D) 分别为蓝色和白色

2.8 假设 **2** 中的 Cr(II) 离子处于正八面体晶体场中，其分裂能 Δ_{o} 为 $16000\ \mathrm{cm^{-1}}$，画出 **2** 中 Cr(II) 离子的 d 电子排布，并计算 **2** 中 Cr(II) 离子的晶体场稳定化能（CFSE）。（注：**2** 中 Cr(II) 的电子成对能 P 为 $23500\ \mathrm{cm^{-1}}$。）

2.9 配位化合物或配离子含有未成对电子时表现出顺磁性，过渡金属阳离子的相应磁矩（μ）可由公式 $\mu = \sqrt{n(n+2)}\mu_B$ 计算，其中 n 为未成对电子数。计算 **2** 中 Cr(II) 离子的磁矩，以 μ_B 为单位表示。

题目译自官方英文原文。

答案

- **2.1:** 每个晶胞含 **8 个 A 阳离子**和 **16 个 B 阳离子**。
- **2.2:** **铁**，由 $\mathrm{Fe^{3+}}$ 还原为 $\mathrm{Fe^{2+}}$。

- **2.3:** 按正尖晶石的离子占位方式，B 位中有 **7 个** $\mathrm{Fe^{3+}}$ 和 **9 个** $\mathrm{Cr^{3+}}$ 离子。
- **2.4: 铬酸钠，**$\mathrm{Na_2CrO_4}$；其中呈黄色的离子是铬酸根离子，$\mathrm{CrO_4^{2-}}$。
- **2.5:** $\boxed{\mathrm{Na_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \longrightarrow 2\,CrO_3\,(s) + Na_2SO_4 + H_2O}}$，使用 98% 硫酸。**G** 是氧化铬(VI)。
- **2.6: (A)** $\mathrm{FeSO_4}$，硫酸亚铁。
- **2.7: (B)：1 呈橙色；2 呈蓝色。**
- **2.8: 高自旋** d^4，$t_{2g}^3 e_g^1$，有四个未成对电子。$\boxed{\mathrm{CFSE} = -9600\ \mathrm{cm^{-1}}}$，对应的稳定化能大小为 $9600\ \mathrm{cm^{-1}}$。
- **2.9:** $\boxed{\mu = \sqrt{24}\,\mu_B \approx 4.90\,\mu_B}$。

下文在确定各物种时给出了名称、SMILES 及有关结构表示的限定说明。

解答

2.1 — 阳离子数目

常规尖晶石晶胞包含氧离子立方最密堆积阵列的八个子单元。每个子单元对应四个氧离子，因此

$$N_{\mathrm{O}} = 8 \times 4 = 32.$$

氧离子为 $\mathrm{O^{2-}}$，SMILES 为 `[O-2]`。

含有 N 个阴离子的最密堆积阵列具有 $2N$ 个四面体空隙和 N 个八面体空隙。因此，

$$N_A = \frac{1}{8}(2 \times 32) = \boxed{8}, \qquad N_B = \frac{1}{2}(32) = \boxed{16}.$$

因此，该晶胞含有八个 $\mathrm{AB_2O_4}$ 化学式单位。尖晶石是具有延展结构的晶体；分子 SMILES 无法表示其周期性晶胞的几何结构。

2.2 — 被还原的元素

起初，两种金属在 $\mathrm{Fe_2O_3}$ 和 $\mathrm{Cr_2O_3}$ 中的氧化态均为 $+3$。

按照本题所采用的正尖晶石离子占位方式，B 位离子为三价。由 $\mathrm{AB_2O_4}$ 的电中性条件可得

$$q_A + 2(+3) + 4(-2) = 0,$$

所以 $q_A = +2$。由于 A 位仅含铁，因此铁必然发生还原：

$$\boxed{\mathrm{Fe^{3+} + e^- \longrightarrow Fe^{2+}}}.$$

这些物种分别是**铁(III)离子**，`[Fe+3]`，和**铁(II)离子**，`[Fe+2]`。

2.3 — B 位中的铁(III)和铬(III)

取 $100.0\ \mathrm{g}$ 混合物。使用近似摩尔质量

$$M(\mathrm{Fe_2O_3}) = 159.7\ \mathrm{g\,mol^{-1}}, \qquad M(\mathrm{Cr_2O_3}) = 152.0\ \mathrm{g\,mol^{-1}},$$

金属原子的物质的量为

$$n(\mathrm{Fe}) = 2\frac{63.6\ \mathrm{g}}{159.7\ \mathrm{g\,mol^{-1}}} \approx 0.796\ \mathrm{mol},$$

$$n(\mathrm{Cr}) = 2\frac{36.4\ \mathrm{g}}{152.0\ \mathrm{g\,mol^{-1}}} \approx 0.479\ \mathrm{mol}.$$

因此，

$$n(\mathrm{Fe}) : n(\mathrm{Cr}) \approx 1.66 : 1 \approx 5 : 3.$$

每个晶胞中有 $8 + 16 = 24$ 个金属离子，因此相应的整数数目为

$$N_{\mathrm{Fe}} = 24\frac{5}{8} = 15, \qquad N_{\mathrm{Cr}} = 24\frac{3}{8} = 9.$$

由于 A 位仅含铁，九个铬离子必须全部占据 B 位。铬保持三价：**铬(III)离子**的 SMILES 为 `[Cr+3]`。

按照正尖晶石的离子占位方式，八个 A 位离子均为 Fe^{2+}。其余七个铁离子以 Fe^{3+} 的形式占据 B 位：

$$\boxed{N_B(\mathrm{Fe}^{3+}) = 15 - 8 = 7}, \qquad \boxed{N_B(\mathrm{Cr}^{3+}) = 9}.$$

位点数目和电荷平衡均符合要求：

$$7 + 9 = 16,$$
$$8(+2) + 7(+3) + 9(+3) + 32(-2) = 0.$$

2.4 — 确定 E

过氧化氢，$\mathrm{H_2O_2}$，SMILES 为 `OO`，在碱性溶液中将铬(III)氧化为铬(VI)。黄色的铬(VI)物种是**铬酸根离子**：

$$\boxed{{\mathrm{CrO_4}}^{2-}},$$

SMILES 为 `[O-][Cr](=O)(=O)[O-]`。

由于溶液中含有来自氢氧化钠的钠离子，**E 是铬酸钠**：

$$\boxed{\mathrm{Na_2CrO_4}},$$

SMILES 为 `[Na+].[Na+].[O-][Cr](=O)(=O)[O-]`。

铬酸根离子中，铬周围呈四面体配位。该 SMILES 给出的是形式上的成键表示；它并未明确表示四面体几何构型，也未表示涉及各氧原子的成键离域情况。

2.5 — F 转化为 G

酸化使铬酸根向橙色的**重铬酸根离子** ${\mathrm{Cr_2O_7}}^{2-}$ 转化：

$$2\,{\mathrm{CrO_4}}^{2-} + 2\,\mathrm{H}^{+} \rightleftharpoons {\mathrm{Cr_2O_7}}^{2-} + \mathrm{H_2O}.$$

重铬酸根离子的 SMILES 为 `[O-][Cr](=O)(=O)O[Cr](=O)(=O)[O-]`；从结构上看，它包含两个共用一个氧原子的铬—氧四面体。

因此，**F 是重铬酸钠**，$\mathrm{Na_2Cr_2O_7}$，SMILES 为 `[Na+].[Na+].[O-][Cr](=O)(=O)O[Cr](=O)(=O)[O-]`。

用 98% 硫酸处理，生成红色的**氧化铬(VI)**，也称**三氧化铬**，$\mathrm{CrO_3}$：

$$\boxed{\mathrm{Na_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \longrightarrow 2\,CrO_3\,(s) + Na_2SO_4 + H_2O}}.$$

相应的净离子方程式为

$$\boxed{{\mathrm{Cr_2O_7}}^{2-} + 2\,\mathrm{H}^{+} \longrightarrow 2\,\mathrm{CrO_3\,(s)} + \mathrm{H_2O}}.$$

铬的氧化态保持为 $+6$。浓硫酸通过酸化和脱水促进该氧化物的形成。

三氧化铬的化学式单位可用 SMILES `O=[Cr](=O)=O` 表示。这一表示并未体现其由相互连接的铬—氧四面体构成的聚合型固体结构。

这些方程式中的其他物种为：

- **硫酸**，$\mathrm{H_2SO_4}$：`OS(=O)(=O)O`。
- **硫酸钠**，$\mathrm{Na_2SO_4}$：`[Na+].[Na+].[O-]S(=O)(=O)[O-]`。
- **氢离子**，$\mathrm{H^+}$：`[H+]`。
- **水**，$\mathrm{H_2O}$：`O`。

2.6 — 确定 H

必须将重铬酸根中的铬(VI)还原为铬(III)。铁(II)通过被氧化为铁(III)提供电子，因此适用的试剂是**硫酸亚铁**，$\mathrm{FeSO_4}$，SMILES 为 `[Fe+2].[O-]S(=O)(=O)[O-]`。

两个铬原子各得到三个电子，因此需要六个铁(II)离子：

$$\boxed{\mathrm{Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6\,Fe^{2+} \longrightarrow 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O + 6\,Fe^{3+}}}.$$

因此，

$$\boxed{\text{H 为选项 (A)，}\mathrm{FeSO_4}}.$$

2.7 — 1 和 2 的颜色

波长与波数之间的关系为

$$\lambda(\mathrm{nm}) = \frac{10^7}{\widetilde{\nu}(\mathrm{cm^{-1}})}.$$

对于 **1**，

$$\lambda_1 = \frac{10^7}{21500}\ \mathrm{nm} \approx 465\ \mathrm{nm}.$$

该波长位于蓝光区。吸收蓝光后，观察到的颜色为其互补色，即**橙色**。

对于 **2**，

$$\lambda_2 = \frac{10^7}{16700}\ \mathrm{nm} \approx 599\ \mathrm{nm}.$$

该波长位于橙光区，因此观察到的颜色为其互补色，即**蓝色**。

因此，

$$\boxed{\text{选项 (B)：1 呈橙色，2 呈蓝色。}}$$

2.8 — 电子排布与 CFSE

铬(II)离子，$\mathrm{Cr^{2+}}$，SMILES 为 `[Cr+2]`，具有 $3d^4$ 电子排布。该 SMILES 仅表示金属离子本身；由于题目未给出负载位点上的配体，所规定的八面体配位结构必须另行说明。

在八面体场中：

$$E(t_{2g}) = -0.4\Delta_\mathrm{o}, \qquad E(e_g) = +0.6\Delta_\mathrm{o}.$$

由于

$$\Delta_\mathrm{o} = 16000\ \mathrm{cm^{-1}} < P = 23500\ \mathrm{cm^{-1}},$$

将第四个电子放入 e_g 轨道所需的能量低于使其在 t_{2g} 轨道中成对所需的能量。因此，该电子排布为**高自旋**：

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

按题目要求作图：画出三个能量较低的简并 t_{2g} 轨道，每个轨道中各有一个自旋方向相同的电子。在其上方画出两个简并的 e_g 轨道，其中一个轨道含有一个自旋方向与上述电子相同的电子，另一个轨道为空。两组能级之间的间隔为 Δ_o。

由于没有成对电子，因此

$$\begin{aligned}\mathrm{CFSE} &= 3(-0.4\Delta_\mathrm{o}) + 1(+0.6\Delta_\mathrm{o}) \\ &= -0.6\Delta_\mathrm{o} \\ &= -0.6(16000\ \mathrm{cm^{-1}}).\end{aligned}$$

因此，

$$\boxed{\mathrm{CFSE} = -9600\ \mathrm{cm^{-1}}}.$$

稳定化能的大小为 $9600\ \mathrm{cm^{-1}}$。

作为核验，另一种低自旋排布 t_{2g}^4 将含有一对成对电子，其总能量为

$$-1.6\Delta_\mathrm{o} + P = -25600 + 23500 = -2100\ \mathrm{cm^{-1}},$$

比高自旋排布的能量高 $7500\ \mathrm{cm^{-1}}$。

2.9 — 磁矩

高自旋 $t_{2g}^3 e_g^1$ 排布含有四个未成对电子。代入题给表达式可得

$$\mu = \sqrt{n(n+2)}\,\mu_B = \sqrt{4(4+2)}\,\mu_B = \sqrt{24}\,\mu_B.$$

因此，

$$\boxed{\mu \approx 4.90\,\mu_B}.$$

解答已与官方解答核对。

题目 3：二氧化碳的捕集与转化

气候变化是当今全球面临的最严峻挑战之一。大气中 $\mathrm{CO_2}$ 浓度的升高已被认为是全球变暖的主要驱动因素。关于 $\mathrm{CO_2}$ 捕集与转化的研究受到了广泛关注。

直接空气捕集（DAC）技术旨在直接从环境空气中提取 $\mathrm{CO_2}$，具有良好的应用前景。传统的 DAC 方法是采用碱性氢氧化物溶液（通常为 NaOH）进行湿法洗涤，吸收空气中的 $\mathrm{CO_2}$，直至 pH ≈ 10（步骤 1）。通过向体系中加入氢氧化钙，使使用后的吸收剂再生（步骤 2）。步骤 2 中得到的白色沉淀 **A** 在 $700\,^\circ\mathrm{C}$ 下分解，生成 $\mathrm{CO_2}$ 和另一种白色化合物 **B**（步骤 3）。最后，**B** 经水合可生成氢氧化钙。这一过程的能耗很高。（$\mathrm{H_2CO_3}$：$K_{\mathrm{a}1} = 4.5 \times 10^{-7}$，$K_{\mathrm{a}2} = 4.7 \times 10^{-11}$）。

3.1 分别写出 **A** 和 **B** 的化学式。

3.2 写出步骤 1–3 中所有可能发生的反应的配平方程式。采用 NaOH 溶液作为吸收剂。

最近，研究人员开发了一种电化学过程，用于再生 DAC 应用中湿法洗涤过程的碱性溶液，并可回收适于储存或利用的纯 $\mathrm{CO_2}$ 气体。该过程基于一种 $\mathrm{H_2}$ 循环电化学系统（HRES），如图 3.1 所示。

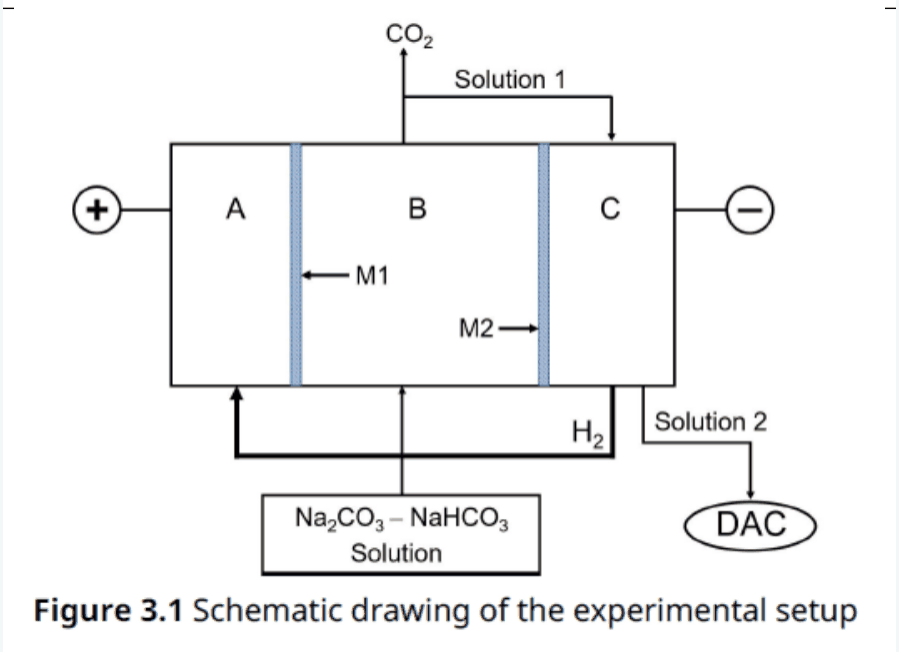


Figure 3.1 Schematic drawing of the experimental setup

图 3.1 实验装置示意图

电解池包含三个隔室：阳极区（A）、酸化区（B）和阴极区（C）。它们由离子选择性渗透膜 M1 和 M2 隔开。运行过程中，阳极上 H_2 氧化产生的质子被输送至酸化室，来自空气接触器的使用后溶液（Na_2CO_3–$NaHCO_3$）也被送入该室。溶液 pH 降低，使碳酸根转化为碳酸氢根（反应 1），碳酸氢根转化为碳酸（反应 2）。当溶液中溶解的 CO_2 达到饱和（溶解度：$0.033\ mol\,L^{-1}$）时，pH 进一步降低会使 CO_2 气体释放（反应 3）。阴极产生的 H_2 被引入阳极，阴极流出的溶液可重新用作 DAC 吸收剂。

3.3 分别写出阳极（A）和阴极（C）的电极反应。

3.4 写出酸化区（B）中反应 **1–3** 的配平方程式。

3.5 选出所有正确描述系统运行过程中阳离子迁移的选项。

(a) H^+ 离子通过 M1 从 A 迁移到 B。

(b) H^+ 离子通过 M2 从 B 迁移到 C。

(c) Na^+ 离子通过 M1 从 B 迁移到 A。

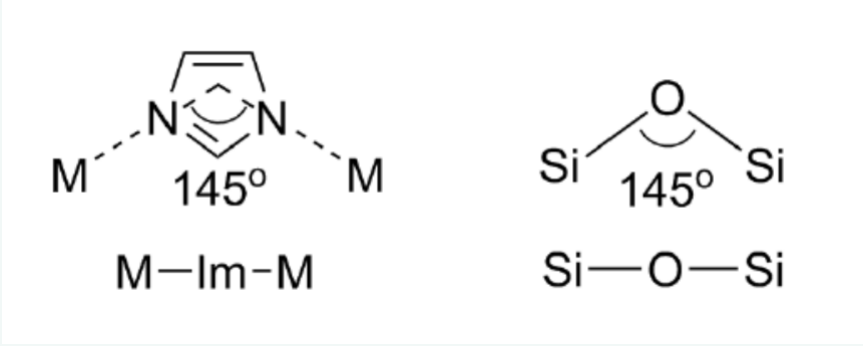
(d) Na^+ 离子通过 M2 从 B 迁移到 C。

(e) H^+ 和 Na^+ 离子均可透过 M1 和 M2。

当通过电解池的电流为 $2.00\ A$，且流入 B 区的溶液（$0.050\ mol\,L^{-1}\ Na_2CO_3$ – $0.10\ mol\,L^{-1}\ NaHCO_3$）流量为 $10.0\ mL\,min^{-1}$ 时，电解池处于稳态运行。在稳态下，阳极室的 pH 维持在 1。

3.6 计算 CO_2 气体的生成速率（以 $mmol\,min^{-1}$ 为单位）。

沸石咪唑酯骨架（ZIFs）是金属有机骨架（MOFs）的一个子类，是有望用于 CO_2 捕集与利用的材料。ZIFs 的结构与沸石相似。它们由咪唑负离子（Im^-）及其衍生物桥联四面体配位的金属离子（如 Zn^{2+}、Co^{2+}），形成三维骨架。咪唑负离子是咪唑（HIm）的共轭碱，通过其两个 N 原子与金属阳离子（M）结合。由于 $M-Im-M$ 键角与沸石中优选的 $Si-O-Si$ 键角（145°）相近（如下图所示），研究人员已合成了大量具有沸石型四面体拓扑结构的 ZIFs。



ZIF-8 是具有代表性的 ZIFs 之一，采用方钠石骨架（SOD），如图 3.2 所示。中国科学家陈小明等人首次通过 Zn^{2+} 与 2-甲基咪唑（$CH_3(C_3N_2H_3)$，HmIm）反应合成了 ZIF-8（他们将其命名为 MAF-4）。它属于立方晶系，无溶剂相的晶胞参数为 $a = 1.632\ nm$，有效孔径（由图 3.2d 中内部的虚拟球表示）为 $1.16\ nm$。

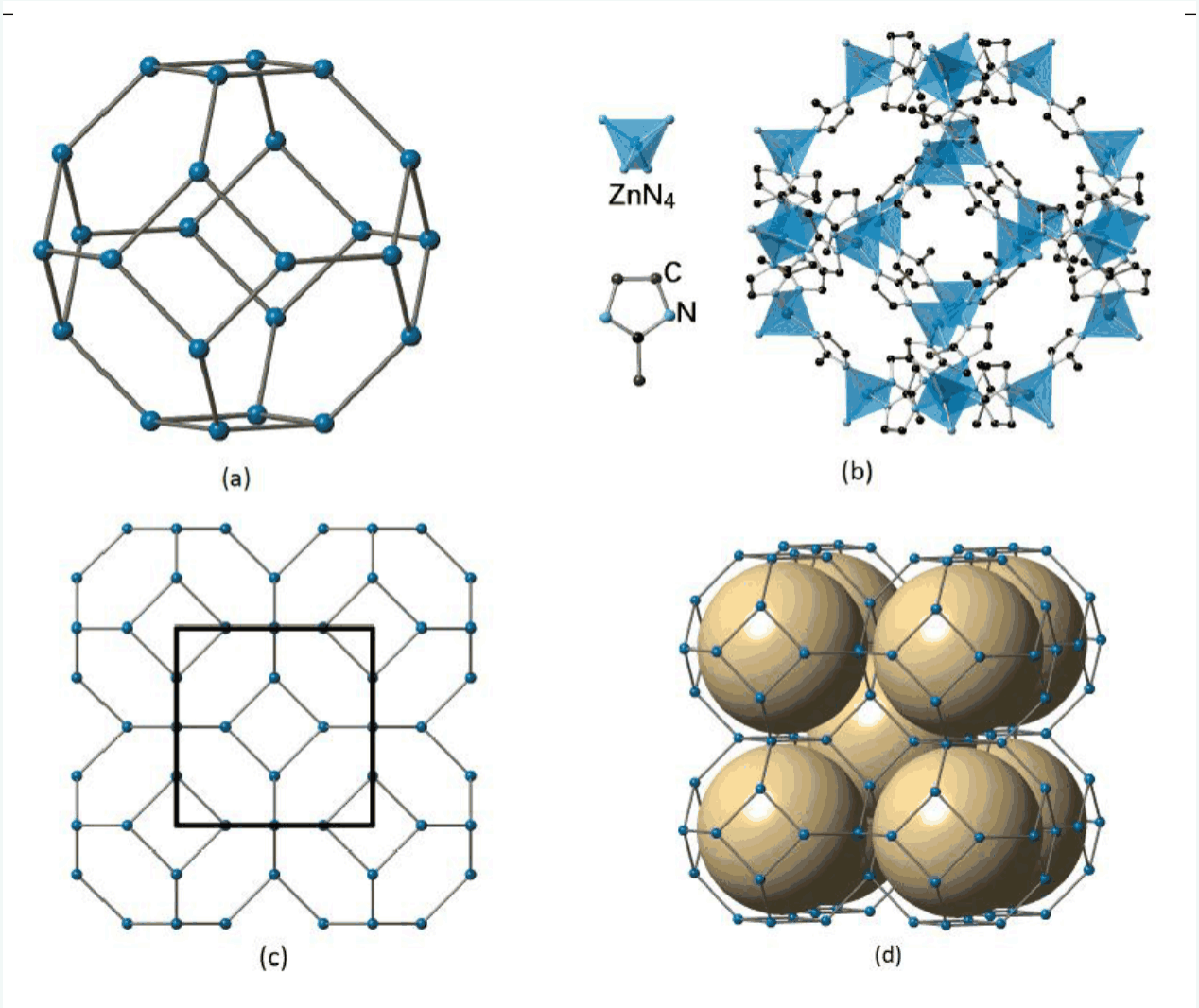


图 3.2 SOD 的拓扑结构与 ZIF-8 的结构

(a) SOD 笼的拓扑结构；

(b) ZIF-8 中由 Zn^{2+}（位于四面体中心）和咪唑负离子形成的 SOD 笼（为清晰起见，省略了 H 原子）；

(c) SOD 的骨架，方框表示晶胞；

(d) 用虚拟球突出显示 ZIF–8 中的部分孔隙。

注：解答以下问题时，可根据需要用符号“Hmim”和“mim”分别表示 2–甲基咪唑和 2–甲基咪唑负离子。

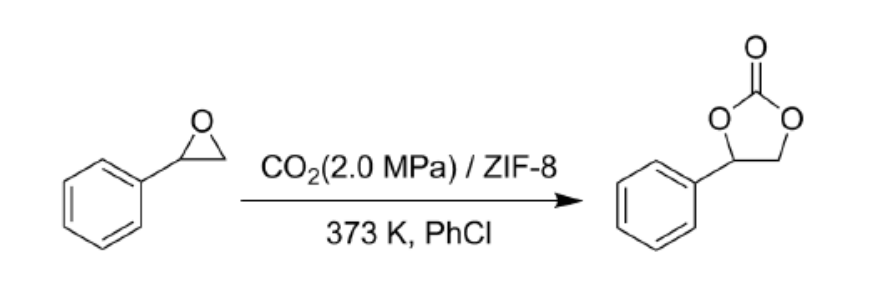
3.7 写出单个方钠石笼的化学式。

3.8 写出 ZIF–8 晶胞的组成。

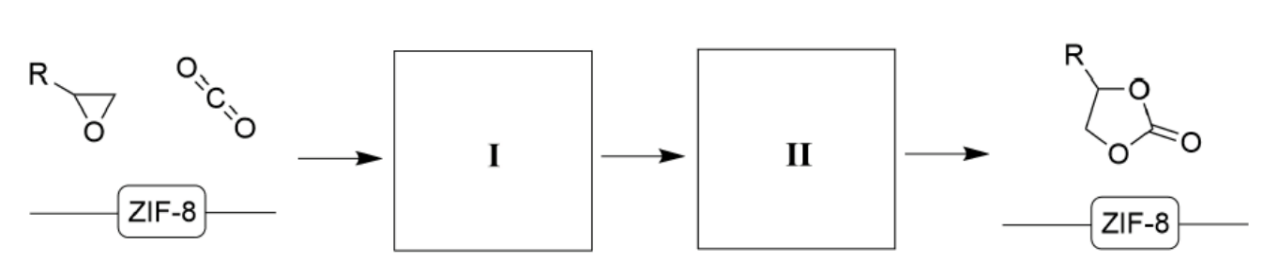
3.9 计算 1 g ZIF–8 中孔隙（以虚拟球模拟）的内表面积（S）（以 m^2 为单位）。如果未能求出晶胞的组成，可采用 3500 作为晶胞的式量。

3.10 计算 ZIF–8 的孔隙率 R（R 为孔隙体积与材料实际体积之比）以及 1 g ZIF–8 的孔隙体积（V_p，以 cm^3 为单位）。

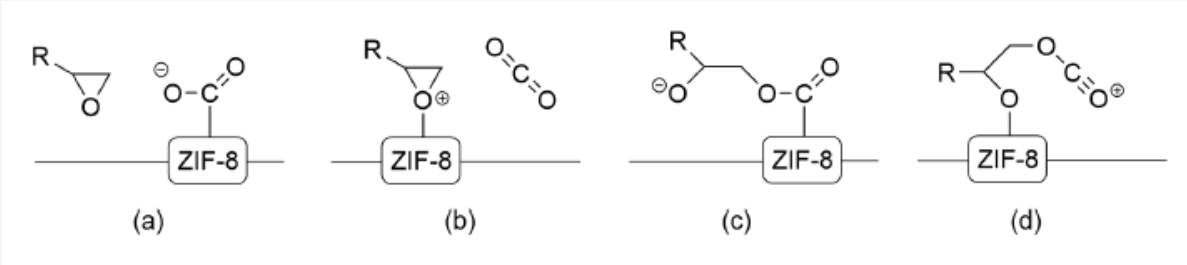
ZIF–8 还可作为催化剂，促进 $\mathrm{CO_2}$ 转化为高附加值化学品。通过 $\mathrm{CO_2}$ 环加成反应制备环状碳酸酯，是最有前景的 $\mathrm{CO_2}$ 固定途径之一。下图给出了一个例子：



有人提出了以下在 ZIF–8 催化剂上将 $\mathrm{CO_2}$ 催化转化为环状碳酸酯的机理：



3.11 如果 ZIF–8 在上述催化过程中提供酸性位点，请从下列物种中选择合理的中间体，补全该机理：



分别选择与 I 和 II 对应的中间体。

ZIF–8 具有较高的热稳定性。然而，最近一项研究表明，若将其用于潮湿的酸性环境，其结构会被破坏。$\mathrm{CO_2}$ 和 $\mathrm{H_2O}$ 与 ZIF–8 共存会导致 $\mathrm{ZnCO_3}$ 的生成。

3.12 写出 ZIF–8 与 $\mathrm{CO_2}$ 和 $\mathrm{H_2O}$ 反应的配平方程式。

题目译自官方英文原文。

答案

- **3.1** **A：** 碳酸钙，$\mathrm{CaCO_3}$，`[Ca+2].[O-]C(=O)[O-]`。**B：** 氧化钙，CaO，`[Ca+2].[O-2]`。
- **3.2** 主要反应为：

$$\begin{aligned}
\text{步骤 1:}\quad & \mathrm{CO_2 + 2\,NaOH \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O} \\
& \mathrm{Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow 2\,NaHCO_3} \\
\text{步骤 2:}\quad & \mathrm{Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCO_3\downarrow + 2\,NaOH} \\
& \mathrm{NaHCO_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCO_3\downarrow + NaOH + H_2O} \\
\text{步骤 3:}\quad & \mathrm{CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2\uparrow}
\end{aligned}$$

  等效的净反应以及最后的水合反应见解答。

- **3.3**

$$\begin{aligned}
\text{阳极:}\quad & \mathrm{H_2 \longrightarrow 2\,H^+ + 2\,e^-} \\
\text{阴极:}\quad & \mathrm{2\,H_2O + 2\,e^- \longrightarrow H_2 + 2\,OH^-}
\end{aligned}$$

- **3.4**

$$\begin{aligned}
&(1)\quad \mathrm{{CO_3}^{2-} + H^+ \longrightarrow {HCO_3}^-} \\
&(2)\quad \mathrm{{HCO_3}^- + H^+ \longrightarrow H_2CO_3} \\
&(3)\quad \mathrm{H_2CO_3 \longrightarrow CO_2\,(g) + H_2O}
\end{aligned}$$

- **3.5** 在题目预期的理想传输模型下，选 **(a) 和 (d)**。
- **3.6** $\boxed{\dot{n}_{\mathrm{CO_2\,(g)}} \approx 0.41\ \mathrm{mmol\,min^{-1}}}$，未舍入的化学计量计算结果为 $0.4137\ \mathrm{mmol\,min^{-1}}$。
- **3.7** 一个几何意义上的笼包含 $\boxed{[\mathrm{Zn_{24}(C_4H_5N_2)_{36}}]^{12+}}$，通常写作 $[\mathrm{Zn_{24}}(m\,\mathrm{Im})_{36}]^{12+}$。
- **3.8** 每个晶胞的组成为 $\boxed{\mathrm{Zn_{12}(C_4H_5N_2)_{24}}}$，或 $\mathrm{Zn_{12}C_{96}H_{120}N_{48}}$。
- **3.9** 对于 1 g，$\boxed{S = 1.86 \times 10^3\ \mathrm{m^2}}$。
- **3.10** 对于 1 g，$\boxed{R = 0.376 = 37.6\%}$，$\boxed{V_p = 0.360\ \mathrm{cm^3}}$。
- **3.11** $\boxed{\mathrm{I} = (b), \qquad \mathrm{II} = (d)}$。名称和示意性 SMILES 见下文。
- **3.12**

$$\boxed{\mathrm{Zn(C_4H_5N_2)_2 + CO_2 + H_2O \longrightarrow ZnCO_3 + 2\,C_4H_6N_2}}$$

  释放的有机化合物为 2-甲基咪唑，`Cc1ncc[nH]1`。

解答

以下名称和 SMILES 用于标识各方程式中使用的物种。盐的点分隔 SMILES 表示其组成离子，并不描述晶格。

物种	SMILES
二氧化碳，$\mathrm{CO_2}$	`O=C=O`
水，$\mathrm{H_2O}$	`O`
氢氧化钠，NaOH	`[Na+].[OH-]`
碳酸钠，$\mathrm{Na_2CO_3}$	`[Na+].[Na+].[O-]C(=O)[O-]`
碳酸氢钠，$\mathrm{NaHCO_3}$	`[Na+].O=C(O)[O-]`
氢氧化钙，$\mathrm{Ca(OH)_2}$	`[Ca+2].[OH-].[OH-]`
碳酸钙，$\mathrm{CaCO_3}$	`[Ca+2].[O-]C(=O)[O-]`
氧化钙，CaO	`[Ca+2].[O-2]`
氢气，$\mathrm{H_2}$	`[H][H]`
质子，$\mathrm{H^+}$	`[H+]`
氢氧根离子，$\mathrm{OH^-}$	`[OH-]`
碳酸根离子，$\mathrm{{CO_3}^{2-}}$	`[O-]C(=O)[O-]`
碳酸氢根离子，$\mathrm{HCO_3^-}$	`O=C(O)[O-]`
碳酸，$\mathrm{H_2CO_3}$	`O=C(O)O`
钠离子，$\mathrm{Na^+}$	`[Na+]`
锌(II)离子，$\mathrm{Zn^{2+}}$	`[Zn+2]`
2-甲基咪唑负离子，$\mathrm{C_4H_5N_2^-}$，缩写为 $m\,\mathrm{Im^-}$	`Cc1ncc[n-]1`
2-甲基咪唑，$\mathrm{C_4H_6N_2}$，缩写为 HmIm	`Cc1ncc[nH]1`
碳酸锌，$\mathrm{ZnCO_3}$	`[Zn+2].[O-]C(=O)[O-]`

3.1

沉淀中含有由氢氧化钙提供的钙，以及由吸收的二氧化碳形成的碳酸根。因此，**A 为碳酸钙**，$\mathrm{CaCO_3}$。

其热分解释放二氧化碳，留下的**氧化钙** CaO 即为 **B**。该氧化物经水合可再生氢氧化钙。

3.2

在 pH 为 10 时，

$$\frac{[\mathrm{{CO_3}^{2-}}]}{[\mathrm{HCO_3^-}]} = \frac{K_{\mathrm{a2}}}{[\mathrm{H^+}]} = \frac{4.7 \times 10^{-11}}{10^{-10}} = 0.47.$$

因此，必须同时考虑碳酸根和碳酸氢根。

在**步骤 1** 中，二氧化碳首先与强碱性溶液反应：

$$\mathrm{CO_2 + 2\,NaOH \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O}.$$

继续吸收会生成碳酸氢盐：

$$\mathrm{Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow 2\,NaHCO_3}.$$

生成碳酸氢盐的相应总反应方程式为

$$\mathrm{CO_2 + NaOH \longrightarrow NaHCO_3}.$$

在**步骤 2** 中，碳酸钙沉淀析出，同时再生氢氧化钠：

$$\mathrm{Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCO_3\,(s) + 2\,NaOH}.$$

碳酸氢盐也会发生反应：

$$\mathrm{NaHCO_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCO_3\,(s) + NaOH + H_2O.}$$

此处，氢氧根首先夺取碳酸氢根的质子，

$$\mathrm{HCO_3^- + OH^- \longrightarrow CO_3^{2-} + H_2O,}$$

生成的碳酸根随后与钙离子形成沉淀。

若使用较少的氢氧化钙进行部分再生，一个等效的可能净反应为

$$\mathrm{2\,NaHCO_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCO_3\,(s) + Na_2CO_3 + 2\,H_2O.}$$

剩余的碳酸钠随后可发生步骤 2 中的第一个反应。

在**步骤 3** 中，加热引起煅烧分解：

$$\mathrm{CaCO_3\,(s) \longrightarrow CaO\,(s) + CO_2\,(g).}$$

最后，题述水合反应使钙循环闭合：

$$\mathrm{CaO\,(s) + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2.}$$

3.3

氢气在阳极被氧化，每转移一个电子就产生一个质子：

$$\boxed{\mathrm{H_2 \longrightarrow 2\,H^+ + 2\,e^-}}.$$

水在阴极被还原，生成用于循环的氢气和用于再生碱性吸收剂的氢氧根：

$$\boxed{\mathrm{2\,H_2O + 2\,e^- \longrightarrow H_2 + 2\,OH^-}}.$$

3.4

B 区中依次发生质子化：

$$\boxed{\mathrm{CO_3^{2-} + H^+ \longrightarrow HCO_3^-}} \qquad (1)$$

$$\boxed{\mathrm{HCO_3^- + H^+ \longrightarrow H_2CO_3}} \qquad (2).$$

碳酸产生溶解态二氧化碳；一旦达到饱和，二氧化碳便以气体形式逸出：

$$\boxed{\mathrm{H_2CO_3 \longrightarrow CO_2\,(g) + H_2O}} \qquad (3).$$

这些反应沿用题目中以碳酸表示的约定，描述酸碱反应和气体释放过程。

3.5

实现该过程的有效离子迁移为：

- 质子通过 M1 从 **A 迁移到 B**，提供反应 1 和 2 所需的酸。
- 钠离子通过 M2 从 **B 迁移到 C**，向阴极传递正电荷，并平衡阴极生成的氢氧根所带的电荷。

因此，题目预期的选项为

$$\boxed{(a)\ \text{和}\ (d)}.$$

3.6

采用 $F = 96485\ \mathrm{C\,mol^{-1}}$。质子的生成速率为

$$\dot{n}_{\mathrm{H^+}} = \frac{I}{F} = \frac{(2.00\ \mathrm{C\,s^{-1}})(60\ \mathrm{s\,min^{-1}})}{96485\ \mathrm{C\,mol^{-1}}} = 1.2437\ \mathrm{mmol\,min^{-1}}.$$

碳酸根和碳酸氢根的流入速率为

$$\dot{n}_{\mathrm{CO_3^{2-}},\mathrm{in}} = (0.050)(0.0100) = 0.500\ \mathrm{mmol\,min^{-1}},$$
$$\dot{n}_{\mathrm{HCO_3^{-}},\mathrm{in}} = (0.10)(0.0100) = 1.00\ \mathrm{mmol\,min^{-1}}.$$

首先，约 $0.500\ \mathrm{mmol\,min^{-1}}$ 的质子用于将碳酸根转化为碳酸氢根。剩余的质子将碳酸氢根转化为碳酸与溶解态二氧化碳：

$$\dot{n}_{\text{转化为}\ \ \mathrm{CO_2}} = 1.2437 - 0.500 = 0.7437\ \mathrm{mmol\,min^{-1}}.$$

离开 B 区的饱和液体携带溶解态二氧化碳的速率为

$$\dot{n}_{\mathrm{CO_2(aq)},\mathrm{out}} = (0.033\ \mathrm{mol\,L^{-1}})(0.0100\ \mathrm{L\,min^{-1}}) = 0.330\ \mathrm{mmol\,min^{-1}}.$$

因此，

$$\begin{aligned}\dot{n}_{\mathrm{CO_2(g)}} &= 0.7437 - 0.330\\ &= 0.4137\ \mathrm{mmol\,min^{-1}}.\end{aligned}$$

取合理的精度，得到

$$\boxed{\dot{n}_{\mathrm{CO_2(g)}} \approx 0.41\ \mathrm{mmol\,min^{-1}}}.$$

为检验结果的一致性，残留碳酸氢根的流出速率为

$$0.500 + 1.00 - 0.7437 = 0.7563\ \mathrm{mmol\,min^{-1}},$$

对应的浓度约为 $0.0756\ \mathrm{mol\,L^{-1}}$。由给定的酸解离常数可得

$$[\mathrm{H^+}]_\mathrm{B} \approx K_{\mathrm{a1}}\frac{0.033}{0.0756} = 1.96\times10^{-7}\ \mathrm{mol\,L^{-1}},$$

即 $\mathrm{pH_B} \approx 6.71$。在此 pH 下，

$$\frac{[\mathrm{CO_3^{2-}}]}{[\mathrm{HCO_3^{-}}]} \approx 2.4\times10^{-4},$$

因此可以合理地忽略残留的碳酸根。题目给定的 pH 为 1 指的是阳极室 A。

3.7

方钠石笼是一个截角八面体，具有六个四边形面和八个六边形面。每条棱由两个面共用，因此

$$E = \frac{6(4) + 8(6)}{2} = 36.$$

每个顶点有三条笼棱相交，所以

$$V = \frac{2E}{3} = 24.$$

每个顶点有一个锌离子，每条棱上有一个 2-甲基咪唑负离子连接体。因此，这个几何意义上的笼包含

$$\boxed{[\mathrm{Zn_{24}(C_4H_5N_2)_{36}}]^{12+}}$$

或写作 $[\mathrm{Zn_{24}}(m\text{-}\mathrm{Im})_{36}]^{12+}$。

这里统计的是在延展骨架中界定一个笼的原子和连接体。每个锌原子沿该笼具有三个连接，第四个连接则延伸至周围的网络。如果仅将所计入的组分视为一个独立片段，其形式电荷为 $24(2) - 36 = +12$；该笼并不是一个孤立的中性分子。

组成离子的 SMILES 为 `[Zn+2]` 和 `Cc1ncc[n-]1`。它们的周期性 Zn—N 配位及四面体几何构型由骨架描述确定，而不是由彼此不相连的分子 SMILES 确定。

3.8

立方晶胞包含两个等价的笼中心：

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

在填满空间的 SOD 排列中，每个锌顶点由四个笼共用，每条连接体棱由三个笼共用。因此，晶胞内的组分数目为

$$N_{\mathrm{Zn}}=\frac{2(24)}{4}=12,\qquad N_{\mathrm{mIm}}=\frac{2(36)}{3}=24.$$

因此

$$\boxed{\mathrm{Zn_{12}(C_4H_5N_2)_{24}=Zn_{12}C_{96}H_{120}N_{48}}}.$$

其最简式为 $\mathrm{Zn(C_4H_5N_2)_2}$。表示其离子组成的 SMILES 为 `[Zn+2].Cc1ncc[n-]1.Cc1ncc[n-]1`；该字符串不编码周期性的配位键。

3.9

采用标准原子量 $C=12.01$、$H=1.008$、$N=14.01$ 和 $Zn=65.38$，

$$M_{\mathrm{mIm}}=4(12.01)+5(1.008)+2(14.01)=81.10\ \mathrm{g\,mol^{-1}}.$$

因此，以晶胞为单位的摩尔质量为

$$M_{\mathrm{cell}}=12(65.38)+24(81.10)=2730.96\ \mathrm{g\,mol^{-1}}.$$

每个晶胞包含两个球形孔隙。取

$$N_{\mathrm{A}}=6.02214076\times10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}},$$

则 1 g 中的孔隙数为

$$N_{\mathrm{pores}}=\frac{(1.00\ \mathrm{g})(2N_{\mathrm{A}})}{M_{\mathrm{cell}}}=4.4103\times10^{20}.$$

孔隙半径为

$$r=\frac{1.16}{2}=0.580\ \mathrm{nm}.$$

于是

$$\begin{aligned}S&=N_{\mathrm{pores}}\,4\pi r^2\\&=(4.4103\times10^{20})4\pi(0.580\times10^{-9}\ \mathrm{m})^2\\&=1.8644\times10^{3}\ \mathrm{m^2}.\end{aligned}$$

因此，

$$\boxed{S=1.86\times10^{3}\ \mathrm{m^2}\ \text{对于 1 g}}.$$

3.10

单个球形孔隙的体积为

$$V_{\mathrm{sphere}}=\frac{4}{3}\pi(0.580)^3=0.817283\ \mathrm{nm^3}.$$

晶胞体积为

$$V_{\text{cell}} = a^3 = (1.632)^3 = 4.346708\ \text{nm}^3.$$

由于每个晶胞有两个孔隙，

$$R = \frac{2V_{\text{sphere}}}{V_{\text{cell}}} = \frac{2(0.817283)}{4.346708} = 0.376047.$$

因此

$$\boxed{R = 0.376 = 37.6\%}.$$

利用 $1\ \text{nm}^3 = 10^{-21}\ \text{cm}^3$，1 g 中的孔隙体积为

$$\begin{aligned} V_p &= N_{\text{pores}} V_{\text{sphere}} \\ &= (4.4103 \times 10^{20})(0.817283 \times 10^{-21}\ \text{cm}^3) \\ &= 0.36044\ \text{cm}^3. \end{aligned}$$

因此，

$$\boxed{V_p = 0.360\ \text{cm}^3 \text{ 对于 1 g}}.$$

3.11

路易斯酸位点接受环氧化合物氧原子提供的一对电子。这使环氧化合物活化，易于发生开环，对应于**中间体 (b)**。

随后，二氧化碳的一个氧原子进攻示意图中环氧基的末端碳原子。被进攻的碳原子与环氧氧原子之间的键断裂，生成与催化剂结合的开环中间体 **(d)**。

最后，原来的环氧氧原子进攻来自二氧化碳的碳原子。通过闭环并从酸位点释放，生成五元环状碳酸酯。

因此

$$\boxed{\text{I} = (b), \qquad \text{II} = (d)}.$$

为准确给出示意性 SMILES，令 `[*:1]` 表示催化剂酸位点，`[*:2]` 表示取代基 R：

物种	名称	示意性 SMILES
起始环氧化合物	R 取代的环氧乙烷	`[*:2]C1CO1`
I，选项 (b)	与酸位点结合的环氧化合物，以氧鎓加合物形式表示	`[*:1][O+]1C([*:2])C1`
II，选项 (d)	与催化剂结合的开环烷氧羰基阳离子	`[*:1]OC([*:2])COC#[O+]`
产物	4-R-1,3-二氧戊环-2-酮	`O=C1OCC([*:2])O1`

对于 II，其羰基阳离子共振式也可等效地写为 `[*:1]OC([*:2])CO[C+]=O`。

这些 SMILES 编码了示意性的连接关系和形式电荷。代表催化剂的通配符并不指定某个特定原子，图中也未完整指定表面配位几何构型。电子对的给出、键的断裂和闭环即为上述电子流动步骤。

在图示的苯基取代实例中，底物为**氧化苯乙烯（2-苯基环氧乙烷）**，`c1ccccc1C1CO1`，产物为 **4-苯基-1,3-二氧戊环-2-酮**，`O=C1OCC(c2ccccc2)O1`。题目未指定绝对立体化学构型。

3.12

每个中性骨架化学式单位包含一个锌离子和两个 2-甲基咪唑负离子。二氧化碳和水提供碳酸根基团，以及释放两个中性 2-甲基咪唑分子所需的两个质子。

按每个化学式单位计，

$$\boxed{\mathrm{Zn(C_4H_5N_2)_2 + CO_2 + H_2O \longrightarrow ZnCO_3 + 2\,C_4H_6N_2}}.$$

等效地，使用题目允许的配体缩写，

$$\boxed{\mathrm{Zn}(m\,\mathrm{Im})_2 + \mathrm{CO_2} + \mathrm{H_2O} \longrightarrow \mathrm{ZnCO_3} + 2\,\mathrm{HmIm}}.$$

碳酸锌沉淀析出，同时配位配体的质子化使 Zn–N 骨架连接断裂。

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

题目 4：古老硫元素的新征程



自古以来，人们就已经认识并使用硫。如今，硫作为一种廉价的化工原料，广泛用于化工生产和制药工业。

黄铁矿（$\mathrm{FeS_2}$）常用作工业生产单质硫的原料。在空气供应受限的条件下加热黄铁矿，单质硫的理论产率为 100%，另一产物为一种黑色磁性氧化物（$\mathrm{Fe_3O_4}$）。

4.1 写出描述上述转化的配平反应方程式。

在实际过程中，除硫以外，还会生成少量副产物 $\mathrm{SO_2}$。通过测定 $\mathrm{SO_2}$ 的量可以监测该反应。监测采用以下操作步骤：

将原矿粉末置于控温管式炉中加热。生成的 $\mathrm{SO_2}$ 用 2 mol $\mathrm{L^{-1}}$ NaOH 溶液吸收。反应完成后，将溶液转移至 500 mL 容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度。然后，取 25.00 mL 该稀释溶液，加入盛有 50.00 mL 0.05122 mol $\mathrm{L^{-1}}$ $\mathrm{I_2}$ 标准溶液和 5 mL 20% $\mathrm{H_2SO_4}$ 溶液的碘量瓶中。将碘量瓶避光放置 5 min 后，用 0.1012 mol $\mathrm{L^{-1}}$ $\mathrm{Na_2S_2O_3}$ 标准溶液滴定。当溶液变为浅棕色时，加入 3 mL 0.5% 淀粉指示剂。继续滴定，直至蓝色消失。

4.2 写出上述测定中涉及 $\mathrm{I_2}$ 的配平反应方程式。

4.3 在一次以黄铁矿为原料的上述试验中，收集到 17.6 g 单质硫。按上述步骤分析副产气体，消耗了 18.47 mL $\mathrm{Na_2S_2O_3}$ 标准溶液。假设未生成其他含硫物种，计算黄铁矿中的硫以副产物形式损失的百分比。

锂硫电池是一种备受关注的储能体系，因为其理论能量密度很高，超过了传统锂离子电池。锂硫电池的总反应可简化为：$16\,\mathrm{Li} + \mathrm{S_8} \longrightarrow 8\,\mathrm{Li_2S}$。放电时，硫为正极活性物质，金属锂为负极活性物质。

4.4 写出放电时正极 (a) 和负极 (b) 上发生反应的配平方程式。

4.5 根据电池总反应，计算正极活性物质与负极活性物质的质量比。

一种锂离子电池（LIB）的平均工作电压为 3.8 V，可用容量为 3110 mAh，充满电后可以为一部手机连续播放视频供电 22 小时。

4.6 若将该锂离子电池更换为一个理想锂硫电池组，其平均工作电压为 4.2 V，含有 23 g 硫作为电极活性物质，且这些硫在放电时能按化学计量关系反应，计算新电池组充满电后能为该手机连续播放视频供电多少小时。

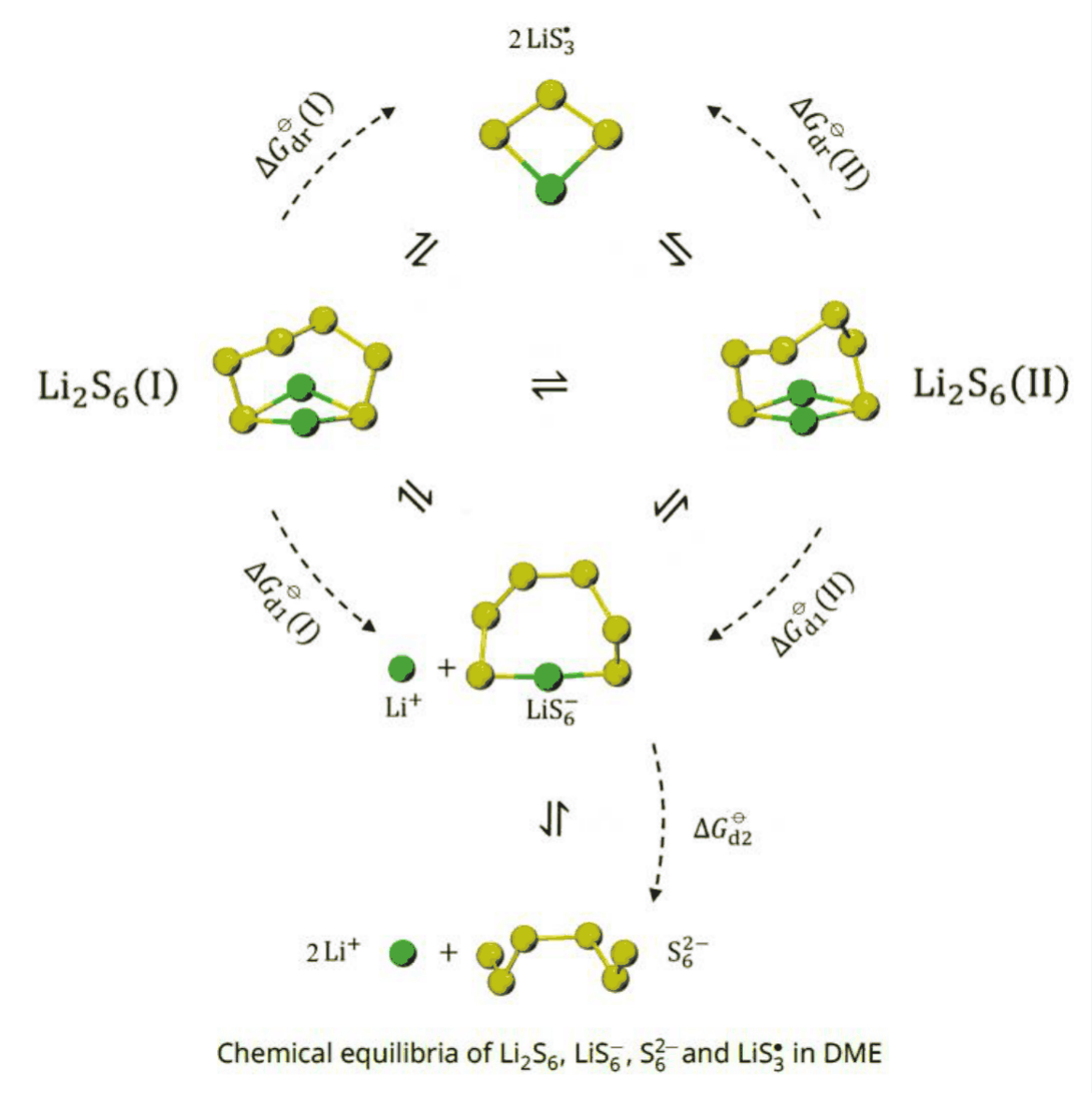
单质硫通常以 $\mathrm{S_8}$ 分子的形式存在。在实际锂硫电池中，放电时 $\mathrm{S_8}$ 并不直接还原为 $\mathrm{Li_2S}$，而是经历逐步反应，生成不同的可溶性多硫化锂（$\mathrm{Li_2S}_n$，$n = 3$–8）。这些多硫化锂能够扩散到负极并腐蚀负极，导致电极活性物质损失。这一现象称为“穿梭效应”。

4.7 写出可溶性多硫化锂（$\mathrm{Li_2S}_n$）腐蚀负极并生成 $\mathrm{Li_2S}$ 的配平反应方程式。

为了抑制“穿梭效应”，人们对多硫化物在电解液中的存在形式进行了广泛研究。$\mathrm{Li_2S_6}$ 是最具代表性的中间产物之一：

$$2\mathrm{Li^+} + \mathrm{S_8} + 2\mathrm{e^-} \longrightarrow \mathrm{Li_2S_6} + 2\mathrm{S}$$

一项理论研究表明，在锂硫电池常用的电解液溶剂 1,2–二甲氧基乙烷（DME）中，两种能量相近的构象异构体 $\mathrm{Li_2S_6}(I)$ 和 $\mathrm{Li_2S_6}(II)$ 共存。$\mathrm{Li_2S_6}$ 在 DME 中的解离如下所示：



Chemical equilibria of Li_2S_6, LiS_6^-, S_6^{2-} and $LiS_3^\bullet$ in DME

Li_2S_6、$LiS_6{}^-$、$S_6{}^{2-}$ 和 $LiS_3{}^\bullet$ 在 DME 中的化学平衡

表 4.1 DME 中不同反应的解离吉布斯能（$\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$）（298.15 K，1 bar）

$\Delta G_{\mathrm{d1}}^{\ominus}(I)$	$\Delta G_{\mathrm{d1}}^{\ominus}(II)$	$\Delta G_{\mathrm{d2}}^{\ominus}$	$\Delta G_{\mathrm{dr}}^{\ominus}(I)$	$\Delta G_{\mathrm{dr}}^{\ominus}(II)$
20.68	18.92	100.55	45.13	43.37

4.8 利用表 4.1 中的数据，计算两种构象异构体在 DME 中的平衡浓度比（298.15 K，1 bar），$\dfrac{\mathrm{Li_2S_6}(II)}{\mathrm{Li_2S_6}(I)}$。

4.9 利用表 4.1 中的数据，计算 $\mathrm{Li_2S_6 \longrightarrow Li^+ + LiS_6{}^-}$ 在 DME 中的表观解离常数（298.15 K，1 bar）。

4.10 将 DME 中的下列平衡浓度按从大到小的顺序排列：$[\mathrm{Li_2S_6}]$、$[\mathrm{LiS_6{}^-}]$、$[\mathrm{S_6{}^{2-}}]$、$[\mathrm{LiS_3{}^\bullet}]$。

4.11 在 298.15 K、1 bar 下，金属锂在水中的标准还原电势为：

$$E^{\ominus}(\mathrm{Li^+/Li}) = -3.040\ \mathrm{V}$$

气态 $\mathrm{Li^+(g)}$ 在不同溶剂中转化为 $\mathrm{Li^+(sol)}$ 的标准溶剂化吉布斯能如下。

	$\mathrm{Li^+(H_2O)}$	$\mathrm{Li^+(DME)}$
$\Delta G^\ominus/\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$	−116.9	−114.6

计算金属锂电极在 DME 中的标准还原电势。

研究表明，用二甲基亚砜（DMSO）替代 DME 可以提高锂硫电池的电动势。因此，多硫化物在 DMSO 中的存在形式也引起了研究人员的关注。

在一次试验中，将一定量的 $\mathrm{Li_2S}$ 和 4.81 mg 硫粉加入 10.00 mL DMSO 中，然后加热并搅拌至完全溶解（忽略体积变化）。假设 DMSO 中仅存在以下多硫物种：$\mathrm{S_3^{\bullet-}}$、$\mathrm{S_4^{2-}}$、$\mathrm{S_5^{2-}}$、$\mathrm{S_6^{2-}}$、$\mathrm{S_7^{2-}}$、$\mathrm{S_8^{2-}}$。这些含硫物种的平衡浓度比为：

$$[\mathrm{S_3^{\bullet-}}] : [\mathrm{S_4^{2-}}] : [\mathrm{S_5^{2-}}] : [\mathrm{S_6^{2-}}] : [\mathrm{S_7^{2-}}] : [\mathrm{S_8^{2-}}] = 17.50 : 1.00 : 4.50 : 55.00 : 5.00 : 0.75$$

4.12 计算最初加入 DMSO 中的 $\mathrm{Li_2S}$ 的质量 m（以 mg 为单位）。

题目译自官方英文原文。

答案

- **4.1**

$$\boxed{3\,\mathrm{FeS_2} + 2\,\mathrm{O_2} \longrightarrow \mathrm{Fe_3O_4} + 6\,\mathrm{S}}$$

- **4.2**

$$\boxed{\mathrm{SO_3^{2-}} + \mathrm{I_2} + \mathrm{H_2O} \longrightarrow \mathrm{SO_4^{2-}} + 2\,\mathrm{I^-} + 2\,\mathrm{H^+}}$$

$$\boxed{2\,\mathrm{S_2O_3^{2-}} + \mathrm{I_2} \longrightarrow \mathrm{S_4O_6^{2-}} + 2\,\mathrm{I^-}}$$

- **4.3** 原有硫的 $\boxed{5.59\%}$ 以 $\mathrm{SO_2}$ 的形式损失。
- **4.4** 正极 (a)：

$$\boxed{\mathrm{S_8} + 16\,\mathrm{Li^+} + 16\,\mathrm{e^-} \longrightarrow 8\,\mathrm{Li_2S}}$$

负极 (b)：

$$\boxed{16\,\mathrm{Li} \longrightarrow 16\,\mathrm{Li^+} + 16\,\mathrm{e^-}}$$

- **4.5** $\boxed{m_{\mathrm{cathode}} : m_{\mathrm{anode}} = 2.31 : 1}$。
- **4.6** $\boxed{t \approx 3.0 \times 10^2\ \mathrm{h}}$，未按有效数字舍入的结果为 $300.7\ \mathrm{h}$。
- **4.7**

$$\boxed{\mathrm{Li_2S_{\mathit{n}}} + 2\,(\mathrm{n{-}1})\mathrm{Li} \longrightarrow n\,\mathrm{Li_2S} \qquad (n = 3\text{–}8)}$$

- **4.8**

$$\boxed{\frac{[\mathrm{Li_2S_6}(II)]}{[\mathrm{Li_2S_6}(I)]} = 0.492}$$

- **4.9** 使用无量纲活度时，$\boxed{K_{\mathrm{app}} = 1.60 \times 10^{-4}}$。当 $c^\ominus = 1\ \mathrm{mol\,L^{-1}}$ 时，相应的浓度商为 $1.60 \times 10^{-4}\ \mathrm{mol\,L^{-1}}$。

- **4.10** 在通常浓度下，预期的排序为

  $$\boxed{[\mathrm{Li_2S_6}] > [\mathrm{LiS_6^-}] > [\mathrm{LiS_3^\bullet}] > [\mathrm{S_6^{2-}}]}.$$

  所给数据无法确定一个与浓度无关的排序；参见下文对适用条件的说明。

- **4.11** $\boxed{E^{\ominus}_{\mathrm{DME}} = -3.016\ \mathrm{V}}$，采用与水溶液数值相同的参比标度。

- **4.12** $\boxed{m(\mathrm{Li_2S}) = 1.38\ \mathrm{mg}}$。

这些答案中各物种的名称和 SMILES 汇总于解答末尾。

解答

数值计算采用

$$R = 8.31446\ \mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}, \qquad F = 96485.33\ \mathrm{C\,mol^{-1}},$$
$$M(\mathrm{S}) = 32.06\ \mathrm{g\,mol^{-1}}, \qquad M(\mathrm{Li}) = 6.94\ \mathrm{g\,mol^{-1}}.$$

在平衡计算中，活度近似为 $a_i = [i]/c^{\ominus}$，其中 $c^{\ominus} = 1\ \mathrm{mol\,L^{-1}}$。

4.1

磁铁矿的一个化学式单元含有三个铁原子和四个氧原子。因此，需要三个黄铁矿化学式单元和两个氧分子。黄铁矿中的六个硫原子转化为单质硫：

$$\boxed{3\,\mathrm{FeS_2} + 2\,\mathrm{O_2} \longrightarrow \mathrm{Fe_3O_4} + 6\,\mathrm{S}}.$$

这里的 S 表示按硫原子计量的单质硫。若用其常见分子形式环八硫来表示，则等价的方程式为

$$12\,\mathrm{FeS_2} + 8\,\mathrm{O_2} \longrightarrow 4\,\mathrm{Fe_3O_4} + 3\,\mathrm{S_8}.$$

4.2

碱性吸收液将二氧化硫转化为亚硫酸根离子：

$$\mathrm{SO_2} + 2\,\mathrm{OH^-} \longrightarrow \mathrm{SO_3^{2-}} + \mathrm{H_2O}.$$

随后，碘将亚硫酸根离子中氧化态为 $+4$ 的硫氧化为硫酸根离子中氧化态为 $+6$ 的硫。每个硫原子转移两个电子，而一个碘分子接受两个电子：

$$\boxed{\mathrm{SO_3^{2-}} + \mathrm{I_2} + \mathrm{H_2O} \longrightarrow \mathrm{SO_4^{2-}} + 2\,\mathrm{I^-} + 2\,\mathrm{H^+}}.$$

等价地，将酸性溶液中的硫(IV)物种表示为二氧化硫，可得

$$\mathrm{SO_2} + \mathrm{I_2} + 2\,\mathrm{H_2O} \longrightarrow \mathrm{SO_4^{2-}} + 2\,\mathrm{I^-} + 4\,\mathrm{H^+}.$$

过量的碘用硫代硫酸根离子测定，后者被氧化为连四硫酸根离子：

$$\boxed{2\,\mathrm{S_2O_3^{2-}} + \mathrm{I_2} \longrightarrow \mathrm{S_4O_6^{2-}} + 2\,\mathrm{I^-}}.$$

因此，一摩尔二氧化硫消耗一摩尔碘，而每摩尔剩余的碘消耗两摩尔硫代硫酸根离子。

4.3

碘量瓶中碘的初始物质的量为

$$n_0(\mathrm{I_2}) = (0.05000\ \mathrm{L})(0.05122\ \mathrm{mol\,L^{-1}}) = 2.5610 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol}.$$

消耗的硫代硫酸根离子的物质的量为

$$n(\mathrm{S_2O_3^{2-}}) = (0.01847\ \mathrm{L})(0.1012\ \mathrm{mol\,L^{-1}}) = 1.869164 \times 10^{-3}\ \mathrm{mol}.$$

因此，剩余碘的物质的量为

$$n_{\text{remaining}}(\mathrm{I_2}) = \frac{1}{2} n(\mathrm{{S_2O_3}^{2-}}) = 9.34582 \times 10^{-4}\ \text{mol}.$$

25.00 mL 分取液中的硫(IV)所消耗的碘的物质的量为

$$n_{\text{aliquot}}(\mathrm{SO_2}) = 2.5610 \times 10^{-3} - 9.34582 \times 10^{-4} = 1.626418 \times 10^{-3}\ \text{mol}.$$

换算至全部 500 mL 溶液，

$$n_{\text{total}}(\mathrm{SO_2}) = \frac{500}{25.00}(1.626418 \times 10^{-3}) = 0.03252836\ \text{mol}.$$

以这些二氧化硫形式损失的硫的质量为

$$m_{\text{lost}}(\mathrm{S}) = (0.03252836)(32.06) = 1.04286\ \text{g}.$$

由于收集到的单质硫和二氧化硫包含了原有的全部硫，

$$\text{损失百分比} = \frac{1.04286}{17.6 + 1.04286} \times 100\% = \boxed{5.59\%}.$$

4.4

放电时，硫在正极被还原。每个硫原子得到两个电子，因此一个 $\mathrm{S_8}$ 分子得到十六个电子：

$$\boxed{\text{正极 (a)：}\ \mathrm{S_8 + 16\,Li^+ + 16\,e^- \longrightarrow 8\,Li_2S}}.$$

锂在负极被氧化：

$$\boxed{\text{负极 (b)：}\ \mathrm{16\,Li \longrightarrow 16\,Li^+ + 16\,e^-}}.$$

将这两个半反应相加，消去锂离子和电子，即得到题目给出的总反应。

4.5

总反应每消耗十六摩尔锂，就消耗一摩尔 $\mathrm{S_8}$：

$$\frac{m_{\text{cathode}}}{m_{\text{anode}}} = \frac{8M(\mathrm{S})}{16M(\mathrm{Li})} = \frac{32.06}{2(6.94)} = 2.3098.$$

因此，

$$\boxed{m_{\text{cathode}} : m_{\text{anode}} = 2.31 : 1}.$$

4.6

原电池提供的能量为

$$E_{\text{LIB}} = (3.8\ \text{V})(3.110\ \text{Ah}) = 11.818\ \text{Wh}.$$

因此，手机的平均功耗为

$$P = \frac{11.818\ \text{Wh}}{22\ \text{h}} = 0.53718\ \text{W}.$$

每摩尔硫原子接受两摩尔电子。因此，23 g 硫完全放电时转移的电荷量为

$$Q = 2F\frac{m(\mathrm{S})}{M(\mathrm{S})} = 2(96485.33)\frac{23}{32.06} = 1.38438 \times 10^5\ \text{C}.$$

利用 $1\ \text{Ah} = 3600\ \text{C}$，

$$Q = 38.455\ \text{Ah}.$$

理想替换电池提供的能量为

$$E_{\mathrm{Li-S}} = (4.2\ \mathrm{V})(38.455\ \mathrm{Ah}) = 161.511\ \mathrm{Wh}.$$

在手机功耗相同的情况下，

$$t = \frac{161.511\ \mathrm{Wh}}{0.53718\ \mathrm{W}} = 300.66\ \mathrm{h}.$$

因此，按所给数据的精度，

$$\boxed{t \approx 3.0 \times 10^{2}\ \mathrm{h}}.$$

4.7

一个 $\mathrm{Li_2S}_n$ 化学式单元中的 n 个硫原子形成 n 个硫化锂化学式单元。这些产物含有 $2n$ 个锂原子；多硫化物中已经有两个，因此还需要从锂负极获得 $2n-2$ 个：

$$\boxed{\mathrm{Li_2S}_n + 2\,(\mathrm{n{-}1})\mathrm{Li} \longrightarrow n\,\mathrm{Li_2S}}.$$

该反应消耗金属锂，却不使其电子通过外电路传递，这解释了活性物质的损失。

4.8

两种构象异构体均解离为相同的产物 $\mathrm{Li^+ + LiS_6^-}$。因此，

$$G^{\ominus}_{II} - G^{\ominus}_{I} = \Delta G^{\ominus}_{\mathrm{d1}}(I) - \Delta G^{\ominus}_{\mathrm{d1}}(II) = 20.68 - 18.92 = 1.76\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}.$$

生成自由基的解离能给出相同的差值：$45.13 - 43.37 = 1.76\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$。

对于构象异构体之间的相互转化，

$$\frac{[\mathrm{Li_2S_6}(II)]}{[\mathrm{Li_2S_6}(I)]} = \exp\left(-\frac{G^{\ominus}_{II} - G^{\ominus}_{I}}{RT}\right).$$

因此，

$$\frac{[\mathrm{Li_2S_6}(II)]}{[\mathrm{Li_2S_6}(I)]} = \exp\left[-\frac{1760}{(8.31446)(298.15)}\right] = \boxed{0.492}.$$

构象异构体 I 的标准吉布斯能较低，因此其含量较高。

4.9

各自的无量纲解离常数为

$$K_I = \exp\left[-\frac{20680}{RT}\right] = 2.3824 \times 10^{-4},$$

$$K_{II} = \exp\left[-\frac{18920}{RT}\right] = 4.8457 \times 10^{-4}.$$

用 a_I 和 a_{II} 表示两种构象异构体的活度，并令 $p = a_{\mathrm{Li^+}} a_{\mathrm{LiS_6^-}}$。则

$$K_I = \frac{p}{a_I}, \qquad K_{II} = \frac{p}{a_{II}}.$$

表观常数以所有未解离物种的总量为基础：

$$K_{\mathrm{app}} = \frac{p}{a_I + a_{II}} = \frac{1}{K_I^{-1} + K_{II}^{-1}} = \frac{K_I K_{II}}{K_I + K_{II}}.$$

代入数值得

$$\boxed{K_{\mathrm{app}} = 1.5972 \times 10^{-4} \approx 1.60 \times 10^{-4}}.$$

写成浓度形式，

$$\frac{[\mathrm{Li^+}][\mathrm{LiS_6^-}]}{[\mathrm{Li_2S_6}(I)] + [\mathrm{Li_2S_6}(II)]} = K_{\mathrm{app}} c^{\ominus} = \boxed{1.60 \times 10^{-4}\ \mathrm{mol\,L^{-1}}}.$$

4.10

记

$$C_0 = [\mathrm{Li_2S_6}(I)] + [\mathrm{Li_2S_6}(II)].$$

对于第二级离子解离，

$$\mathrm{LiS_6^-} \rightleftharpoons \mathrm{Li^+} + \mathrm{S_6^{2-}},$$

$$K_{\mathrm{d2}} = \exp\left[-\frac{100550}{RT}\right] = 2.42 \times 10^{-18}.$$

因此，在通常的锂离子浓度下，游离六硫二价阴离子的生成受到强烈抑制。

对于自由基的生成，

$$\mathrm{Li_2S_6} \rightleftharpoons 2\,\mathrm{LiS_3^\bullet},$$

将两种构象异构体合并考虑时的表观常数为

$$K_{\mathrm{r},app} = \frac{\exp[-45130/(RT)]}{1 + 0.491656} = 8.32 \times 10^{-9}.$$

若这些解离是游离锂离子的唯一来源，则由电中性条件可得

$$[\mathrm{Li^+}] = [\mathrm{LiS_6^-}] + 2[\mathrm{S_6^{2-}}] \approx [\mathrm{LiS_6^-}],$$

因为在通常浓度下，第二级解离可以忽略。因此，

$$[\mathrm{LiS_6^-}] \approx \sqrt{K_{\mathrm{app}} C_0 c^{\ominus}},$$

$$[\mathrm{LiS_3^\bullet}] = \sqrt{K_{\mathrm{r},app} C_0 c^{\ominus}}.$$

两者之比近似为

$$\frac{[\mathrm{LiS_6^-}]}{[\mathrm{LiS_3^\bullet}]} \approx \sqrt{\frac{1.5972 \times 10^{-4}}{8.3157 \times 10^{-9}}} = 139.$$

因此，预期的排序为

$$\boxed{[\mathrm{Li_2S_6}] > [\mathrm{LiS_6^-}] > [\mathrm{LiS_3^\bullet}] > [\mathrm{S_6^{2-}}]}.$$

然而，第一个不等式近似要求

$$C_0 > \sqrt{K_{\mathrm{app}} C_0 c^{\ominus}} \quad \Longleftrightarrow \quad C_0 > K_{\mathrm{app}} c^{\ominus} = 1.60 \times 10^{-4}\ \mathrm{mol\,L^{-1}}.$$

当浓度足够低时，离子解离程度会很大，该不等式将反向。因此，上述排序取决于浓度条件；它并非仅凭标准吉布斯能就能得到的普遍结论。

4.11

锂离子从 DME 转移至水中的标准吉布斯能为

$$\Delta G^{\ominus}_{\mathrm{tr}} = \Delta G^{\ominus}_{\mathrm{solv,H_2O}} - \Delta G^{\ominus}_{\mathrm{solv,DME}} = -116.9 - (-114.6) = -2.3\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}.$$

DME 中的还原过程可用以下热力学循环表示：

1. 将 $\mathrm{Li^+}$ 从 DME 转移至水中。
2. 将水溶液中的锂离子还原为金属锂。

因此

$$\Delta G^{\ominus}_{\mathrm{red,DME}} = \Delta G^{\ominus}_{\mathrm{tr}} + \Delta G^{\ominus}_{\mathrm{red,H_2O}}.$$

对于这一单电子反应，利用 $\Delta G^{\ominus} = -FE^{\ominus}$，

$$-FE^{\ominus}_{\mathrm{DME}} = -2300 - FE^{\ominus}_{\mathrm{H_2O}},$$

于是

$$E^{\ominus}_{\mathrm{DME}} = E^{\ominus}_{\mathrm{H_2O}} + \frac{2300}{F} = -3.040 + \frac{2300}{96485.33}.$$

因此，

$$\boxed{E^{\ominus}_{\mathrm{DME}} = -3.016\ \mathrm{V}}.$$

这一变化的符号与 DME 对锂离子的稳定作用较弱相符：其还原在热力学上略微更有利。

4.12

设各浓度为题给比例数值乘以一个共同因子 x，其单位为 $\mathrm{mol\,L^{-1}}$。

硫原子浓度的相对值为

$$\begin{aligned}&3(17.50) + 4(1.00) + 5(4.50)\\ &\quad +6(55.00) + 7(5.00) + 8(0.75) = 450.00.\end{aligned}$$

因此，硫原子的总物质的量为 $450xV$。

三硫自由基阴离子带一个单位负电荷；其余列出的阴离子均带两个单位负电荷。因此，它们的总负电荷浓度对应的比例系数为

$$17.50 + 2(1.00 + 4.50 + 55.00 + 5.00 + 0.75) = 150.00.$$

设 n_0 为硫化锂的初始物质的量。每摩尔硫化锂提供两摩尔锂离子，因此由电荷平衡可得

$$2n_0 = 150xV, \qquad n_0 = 75xV.$$

由硫元素守恒可得

$$n_0 + n_{\mathrm{powder}} = 450xV.$$

扣除最初由硫化锂提供的硫，

$$n_{\mathrm{powder}} = (450 - 75)xV = 375xV.$$

因此，

$$\frac{n_{\mathrm{powder}}}{n_0} = \frac{375}{75} = 5.$$

共同的体积因子消去。因此，

$$n_0 = \frac{1}{5}\,\frac{4.81\ \mathrm{mg}}{32.06\ \mathrm{mg\,mmol^{-1}}} = 0.030006\ \mathrm{mmol}.$$

由于

$$M(\mathrm{Li_2S}) = 2(6.94) + 32.06 = 45.94\ \mathrm{mg\,mmol^{-1}},$$

$$m(\mathrm{Li_2S}) = (0.030006)(45.94) = \boxed{1.38\ \mathrm{mg}}.$$

物种名称和 SMILES

下列盐的表示法给出其形式上的离子组分，并不编码晶格、溶剂配位或锂—硫配位几何结构。特别是，两种 $\mathrm{Li_2S_6}$ 构象异构体具有相同的化学式单元 SMILES；它们不同的空间排列已在所给图中展示。$\mathrm{S_8}$ 的 SMILES 指定了一个八元环，但未指定其冠状构象。

物种	名称	SMILES
$\mathrm{FeS_2}$	黄铁矿；二硫化铁(II)，形式离子表示法	`[Fe+2].[S-][S-]`
$\mathrm{Fe_3O_4}$	磁铁矿；氧化铁(II,III)，形式离子表示法	`[Fe+2].[Fe+3].[Fe+3].[O-2].[O-2].[O-2].[O-2]`
$\mathrm{S_8}$	环八硫	`S1SSSSSSS1`
$\mathrm{O_2}$	氧气	`O=O`
$\mathrm{SO_2}$	二氧化硫	`O=S=O`
$\mathrm{H_2O}$	水	`O`
$\mathrm{OH^-}$	氢氧根离子	`[OH-]`
$\mathrm{H^+}$	氢离子；质子	`[H+]`
$\mathrm{SO_3^{2-}}$	亚硫酸根离子	`[O-]S(=O)[O-]`
$\mathrm{SO_4^{2-}}$	硫酸根离子	`[O-]S(=O)(=O)[O-]`
$\mathrm{I_2}$	碘	`II`
$\mathrm{I^-}$	碘离子	`[I-]`
$\mathrm{S_2O_3^{2-}}$	硫代硫酸根离子	`[O-]S(=O)(=O)[S-]`
$\mathrm{S_4O_6^{2-}}$	连四硫酸根离子	`[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]`
Li	锂；金属元素的原子表示法	`[Li]`
$\mathrm{Li^+}$	锂离子	`[Li+]`
$\mathrm{S^{2-}}$	硫离子	`[S-2]`
$\mathrm{Li_2S}$	硫化锂	`[Li+].[Li+].[S-2]`
$\mathrm{LiS_6^-}$	六硫化锂一价阴离子	`[Li+].[S-]SSSS[S-]`
$\mathrm{S_3^{\bullet -}}$	三硫自由基阴离子	`[S-]S[S]`
$\mathrm{LiS_3^\bullet}$	三硫化锂自由基	`[Li+].[S-]S[S]`
DME	1,2-二甲氧基乙烷	`COCCOC`
DMSO	二甲基亚砜	`CS(C)=O`

自由基的 SMILES 展示的是一种电荷和自由基定域的表示形式；它们并不描述自旋和电荷的实际离域情况。

一般腐蚀方程式和最后的平衡计算中涉及的多硫化物具有以下形式表示：

n	$\mathrm{S_n^{2-}}$：名称和 SMILES	$\mathrm{Li_2S_n}$：名称和 SMILES
3	三硫离子：`[S-]S[S-]`	三硫化锂：`[Li+].[Li+].[S-]S[S-]`
4	四硫离子：`[S-]SS[S-]`	四硫化锂：`[Li+].[Li+].[S-]SS[S-]`
5	五硫离子：`[S-]SSS[S-]`	五硫化锂：`[Li+].[Li+].[S-]SSS[S-]`
6	六硫离子：`[S-]SSSS[S-]`	六硫化锂：`[Li+].[Li+].[S-]SSSS[S-]`

n	S_n^{2-}：名称和 SMILES	Li_2S_n：名称和 SMILES
7	七硫离子：`[S-]SSSSS[S-]`	七硫化锂：`[Li+].[Li+].[S-]SSSSS[S-]`
8	八硫离子：`[S-]SSSSSS[S-]`	八硫化锂：`[Li+].[Li+].[S-]SSSSSS[S-]`

解答已与官方解答核对。

题目 5：氮氧化物之间的相互转化

占总分的 15%

题号	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	5.8	5.9	5.10	合计
分值	4	4	2	4	3	8	4	6	4	6	**45**
得分											

氮氧化物（包括 N_2O、NO、NO_2、N_2O_4 等，通常写作 NO_x）是主要的大气污染物之一，可引起臭氧层损耗、酸雨、光化学烟雾和温室效应等一系列问题。因此，必须控制 NO_x 的排放和转化，以改善空气质量。下面我们研究通过反应 $2\,NO + O_2 \longrightarrow 2\,NO_2$ 将 NO 氧化为 NO_2 的过程。

部分 A

通常认为，该反应在大气中按以下机理进行：

$$2\,NO \rightleftharpoons N_2O_2 \qquad (1)$$

$$N_2O_2 + O_2 \longrightarrow 2\,NO_2 \qquad (2)$$

反应 (1)、反应 (2) 以及反应 (1) 的逆反应均为基元反应。反应 (1) 为预平衡反应，其以浓度表示的平衡常数记为 K_{c1}。反应 (2) 是总反应的速率决定步骤，其速率常数为 k_2。

5.1 推导总反应 $2\,NO + O_2 \longrightarrow 2\,NO_2$ 的速率表达式，用 $[NO]$、$[O_2]$、K_{c1} 和 k_2 表示。**4.0 分**

K_{c1} 与温度的关系可近似表示为 $\ln K_{c1} = M - (N/T)$（M 和 N 为常数）。k_2 随温度的变化遵循阿伦尼乌斯方程，其指前因子为 A_2，表观活化能为 $E_{a,2}$。假设 $E_{a,2}$ 和 A_2 均与温度无关。

5.2 推导反应 $2\,NO + O_2 \longrightarrow 2\,NO_2$ 的指前因子（A_+）和表观活化能（E_{a+}）的表达式，用 M、N、A_2 和 $E_{a,2}$ 表示。**4.0 分**

总反应在 600 K 时的表观速率常数（k_+）为 $6.63 \times 10^5\ \mathrm{L^2\,mol^{-2}\,min^{-1}}$，其表观活化能为 $1.20\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}$。

5.3 计算该反应在 700 K 时的速率常数（单位为 $\mathrm{L^2\,mol^{-2}\,min^{-1}}$）。**2.0 分**

298.15 K 时的标准摩尔生成焓（$\Delta_f H_m^\ominus$）和标准摩尔熵（$S_m^\ominus$）如下：

	$NO\,(g)$	$O_2\,(g)$	$NO_2\,(g)$
$\Delta_f H_m^\ominus$ $(\mathrm{kJ\,mol^{-1}})$	91.3		33.1
$S_m^\ominus$ $(\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}})$	210.8	205.2	240.1

反应 $2\,\mathrm{NO} + \mathrm{O_2} \longrightarrow 2\,\mathrm{NO_2}$ 的标准反应焓变和熵变可视为与温度无关。在以下各题中，所有气体均视为理想气体。

5.4 计算该反应在 600 K 时的热力学平衡常数（$K_p^{\ominus}$）。**4.0 分**

5.5 计算该反应在 600 K 时的标准摩尔反应内能变 $\Delta_{\mathrm{r}}U_{\mathrm{m}}^{\ominus}$（单位为 $\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$）。**3.0 分**

实验观察表明，反应 $2\,\mathrm{NO_2} \longrightarrow 2\,\mathrm{NO} + \mathrm{O_2}$ 的速率与 NO 和 $\mathrm{O_2}$ 的浓度无关。

5.6 推导该反应的速率表达式（可直接用 k_- 表示表观速率常数），并**计算** 600 K 时表观速率常数 k_- 的值。
（若未能求出第 **5.4** 题中的 $K_p^{\ominus}(600\ \mathrm{K})$，请使用 $K_p^{\ominus}(600\ \mathrm{K}) = 350.0$）**8.0 分**

将 $\mathrm{NO_2}$ 气体通入一个保持在 600 K 的恒容容器中，并使其达到平衡。反应物的 20% 转化为 NO 和 $\mathrm{O_2}$。所有气体均视为理想气体。

5.7 计算该反应体系在平衡时的总压。（若未能求出第 **5.4** 题中的 $K_p^{\ominus}(600\ \mathrm{K})$，请使用 $K_p^{\ominus}(600\ \mathrm{K}) = 350.0$）**4.0 分**

部分 B

工业废气是 NO_x 的主要来源之一。减少 NO_x 排放的一种方法是先将 NO 氧化为 $\mathrm{NO_2}$，随后用吸收剂吸收所生成的 $\mathrm{NO_2}$。然而，由于废气中 NO 的浓度较低，其在大气中的自发氧化速率过慢，无法满足工业需求。通常使用固体催化剂来加快该反应。NO 在某种特定催化剂（**CatX**）表面的氧化按以下机理进行（吸附位点记为 Site）：

$$\mathrm{O_2(g)} + 2\,\mathrm{Site} \underset{k_{\mathrm{S}-1}}{\overset{k_{\mathrm{S}+1}}{\rightleftharpoons}} 2\,\mathrm{O\text{-}Site} \qquad \text{(S1)}$$

$$r_{\mathrm{S}+1} = k_{\mathrm{S}+1}\,[\mathrm{O_2}]\,\theta_v^2 \qquad r_{\mathrm{S}-1} = k_{\mathrm{S}-1}\theta_{\mathrm{O}}^2$$

$$\mathrm{NO\,(g)} + \mathrm{Site} \underset{k_{\mathrm{S}-2}}{\overset{k_{\mathrm{S}+2}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{NO\text{-}Site} \qquad \text{(S2)}$$

$$r_{\mathrm{S}+2} = k_{\mathrm{S}+2}[\mathrm{NO}]\theta_v \qquad r_{\mathrm{S}-2} = k_{\mathrm{S}-2}\theta_{\mathrm{NO}}$$

$$\mathrm{NO\,(g)} + \mathrm{O\text{-}Site} \xrightarrow{k_{\mathrm{S}+3}} \mathrm{NO_2\text{-}Site} \qquad \text{(S3)}$$

$$r_{\mathrm{S}+3} = k_{\mathrm{S}+3}[\mathrm{NO}]\theta_{\mathrm{O}}$$

$$\mathrm{NO_2\text{-}Site} \underset{k_{\mathrm{S}-4}}{\overset{k_{\mathrm{S}+4}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{NO_2(g)} + \mathrm{Site} \qquad \text{(S4)}$$

$$r_{\mathrm{S}+4} = k_{\mathrm{S}+4}\theta_{\mathrm{NO_2}} \qquad r_{\mathrm{S}-4} = k_{\mathrm{S}-4}\,[\mathrm{NO_2}]\,\theta_v$$

假设 NO、$\mathrm{NO_2}$ 和 O（来自 $\mathrm{O_2}$ 的解离）的吸附均不超过单分子层覆盖，且这些物种吸附在同一类表面位点上。它们的覆盖度（θ，定义为被占据的吸附位点数与吸附位点总数之比）分别记为 θ_{NO}、$\theta_{\mathrm{NO_2}}$ 和 θ_{O}。因此，未被占据的吸附位点所占的比例（θ_v）为 $\theta_v = 1 - \theta_{\mathrm{NO}} - \theta_{\mathrm{NO_2}} - \theta_{\mathrm{O}}$。假设所有吸附和脱附过程均远快于反应 (S3)。

5.8 推导 θ_v 的表达式，用 $[\mathrm{NO}]$、$[\mathrm{O_2}]$、$[\mathrm{NO_2}]$ 以及反应 (S1)–(S4) 中涉及的速率常数表示。**6.0 分**

5.9 选择反应 $2\,\mathrm{NO\,(g)} + \mathrm{O_2\,(g)} \longrightarrow 2\,\mathrm{NO_2\,(g)}$ 在反应初始时刻的正确速率表达式。假设 $\mathrm{NO_2}$ 的浓度及其吸附均可忽略。**4.0 分**

(A) $$r_{\mathrm{S+}} = \frac{k_{\mathrm{S+3}}(k_{\mathrm{S+1}}/k_{\mathrm{S-1}})^{0.5}[\mathrm{NO}][\mathrm{O_2}]^{0.5}}{1 + (k_{\mathrm{S+1}}[\mathrm{O_2}]/k_{\mathrm{S-1}})^{0.5} + k_{\mathrm{S+2}}[\mathrm{NO}]/k_{\mathrm{S-2}}}$$

(B) $$r_{\mathrm{S+}} = \frac{0.5k_{\mathrm{S+3}}(k_{\mathrm{S+1}}/k_{\mathrm{S-1}})^{0.5}[\mathrm{NO}][\mathrm{O_2}]^{0.5}}{1 + (k_{\mathrm{S+1}}[\mathrm{O_2}]/k_{\mathrm{S-1}})^{0.5} + k_{\mathrm{S+2}}[\mathrm{NO}]/k_{\mathrm{S-2}}}$$

(C) $$r_{\mathrm{S+}} = \frac{k_{\mathrm{S+3}}(k_{\mathrm{S+1}}/k_{\mathrm{S-1}})[\mathrm{NO}][\mathrm{O_2}]^{0.5}}{1 + k_{\mathrm{S+1}}[\mathrm{O_2}]/k_{\mathrm{S-1}} + k_{\mathrm{S+2}}[\mathrm{NO}]/k_{\mathrm{S-2}}}$$

(D) $$r_{\mathrm{S+}} = \frac{k_{\mathrm{S+4}}k_{\mathrm{S+3}}(k_{\mathrm{S+1}}/k_{\mathrm{S-1}})^{0.5}[\mathrm{NO}][\mathrm{O_2}]^{0.5}/k_{\mathrm{S-4}}}{1 + k_{\mathrm{S+1}}([\mathrm{O_2}]/k_{\mathrm{S-1}})^{0.5} + k_{\mathrm{S+2}}[\mathrm{NO}]/k_{\mathrm{S-2}}}$$

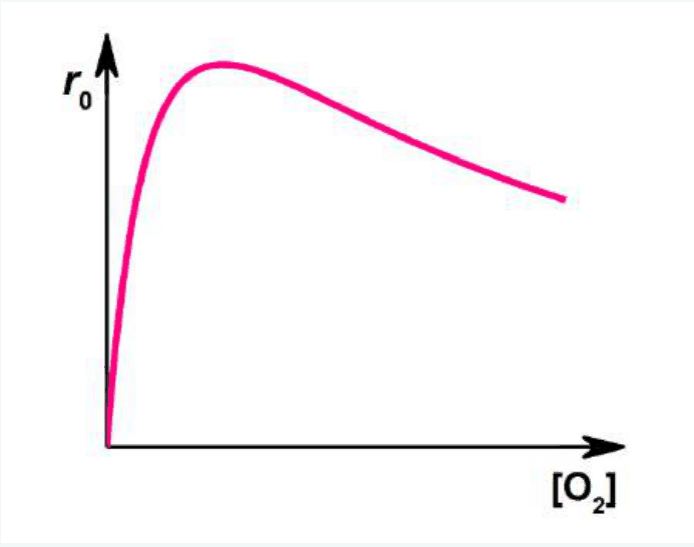
对于某些催化剂，表面反应通过另一种途径进行，而非反应 (S3)：

$$\mathrm{NO\text{-}Site} + \mathrm{O\text{-}Site} \xrightarrow{k_{\mathrm{S+5}}} \mathrm{Site} + \mathrm{NO_2\text{-}Site} \qquad \text{(S5)}$$

$$r_{\mathrm{S+5}} = k_{\mathrm{S+5}}\theta_{\mathrm{NO}}\theta_{\mathrm{O}}$$

这一步也是总反应的速率决定步骤。

使用催化剂（**CatY**）促进反应 $2\,\mathrm{NO} + \mathrm{O_2} \longrightarrow 2\,\mathrm{NO_2}$。当温度和 NO 浓度保持不变时，初始反应速率随 $\mathrm{O_2}$ 浓度的变化如下图所示：



5.10 选择与该曲线一致的机理。**6.0 分**

(A) S3
(B) S5
(C) 无法确定

题目译自官方英文原文。

答案

- **5.1:** $r_+ = k_2 K_{c1} [\mathrm{NO}]^2 [\mathrm{O_2}]$，因此 $k_+ = k_2 K_{c1}$。
- **5.2:** $A_+ = A_2 e^M, \qquad E_{a+} = E_{a,2} + RN.$
- **5.3:** $k_+(700\ \mathrm{K}) = 6.86 \times 10^5\ \mathrm{L^2\,mol^{-2}\,min^{-1}}.$
- **5.4:** $K_p^{\ominus}(600\ \mathrm{K}) = 2.99 \times 10^2$，无量纲。
- **5.5:** $\Delta_{\mathrm{r}} U_{\mathrm{m}}^{\ominus}(600\ \mathrm{K}) = -111.4\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}.$
- **5.6:** $r_- = k_- [\mathrm{NO_2}]^2, \qquad k_-(600\ \mathrm{K}) = 44.4\ \mathrm{L\,mol^{-1}\,min^{-1}}.$
- **5.7:** $P_{\mathrm{eq}} = 0.588\ \mathrm{bar} = 58.8\ \mathrm{kPa}.$
- **5.8:**

$$\boxed{\theta_v = \left[1 + \sqrt{\frac{k_{\mathrm{S}+1}[\mathrm{O_2}]}{k_{\mathrm{S}-1}}} + \frac{k_{\mathrm{S}+2}[\mathrm{NO}]}{k_{\mathrm{S}-2}} + \frac{k_{\mathrm{S}-4}[\mathrm{NO_2}]}{k_{\mathrm{S}+4}}\right]^{-1}}$$

- **5.9: (B)**；总反应速率为 $r_{\mathrm{S}+} = \frac{1}{2} r_{\mathrm{S}+3}$。
- **5.10: (B)，机理 (S5)。**

解答

取 $R = 8.314\ \mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$，标准压力为 $p^{\ominus} = 1\ \mathrm{bar} = 10^5\ \mathrm{Pa}$。

题目中涉及的分子名称及 SMILES 如下：

分子式	名称	SMILES
NO	一氧化氮（一氧化氮）	`[N]=O`
$\mathrm{O_2}$	氧气	`O=O`
$\mathrm{NO_2}$	二氧化氮	`[N+](=O)[O-]`
$\mathrm{N_2O_2}$	二氧化二氮，NO 的二聚体	`O=NN=O`
$\mathrm{N_2O}$	氧化亚氮（一氧化二氮）	`N#[N+][O-]`
$\mathrm{N_2O_4}$	四氧化二氮	`[O-][N+](=O)[N+](=O)[O-]`

二聚体的 SMILES 给出了通过 N—N 键连接的结构，但未指定构象。常规的 `O=O` 表示法不包含氧气的三重态自旋信息。表面结合的几何构型未作说明，因此无法确定完整的吸附物—催化剂结构。

对于按下式书写的总反应，

$$2\,\mathrm{NO} + \mathrm{O_2} \longrightarrow 2\,\mathrm{NO_2},$$

按化学计量数归一化的反应速率为

$$r = -\frac{1}{2}\frac{d[\mathrm{NO}]}{dt} = -\frac{d[\mathrm{O_2}]}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d[\mathrm{NO_2}]}{dt}.$$

当正、逆反应同时进行时，$r = r_+ - r_-$。

5.1

预平衡为

$$2\,\mathrm{NO} \rightleftharpoons \mathrm{N_2O_2}.$$

因此，

$$K_{c1} = \frac{[\mathrm{N_2O_2}]}{[\mathrm{NO}]^2}, \qquad [\mathrm{N_2O_2}] = K_{c1}[\mathrm{NO}]^2.$$

作为速率决定步骤的基元反应为

$$\mathrm{N_2O_2} + \mathrm{O_2} \longrightarrow 2\,\mathrm{NO_2},$$

其速率为

$$r_2 = k_2[\mathrm{N_2O_2}][\mathrm{O_2}].$$

该步骤每发生一次就生成两个 $\mathrm{NO_2}$ 分子，与总反应方程式完全一致。因此 $r_+ = r_2$，得到

$$\boxed{r_+ = k_2 K_{c1}[\mathrm{NO}]^2[\mathrm{O_2}]}.$$

因此，表观速率常数为

$$\boxed{k_+ = k_2 K_{c1}}.$$

5.2

由题给的温度依赖关系可得

$$K_{c1} = e^{M} e^{-N/T}, \qquad k_2 = A_2 \exp\left(-\frac{E_{a,2}}{RT}\right).$$

因此

$$\begin{aligned} k_+ &= A_2 e^{M} \exp\left(-\frac{N}{T} - \frac{E_{a,2}}{RT}\right) \\ &= A_2 e^{M} \exp\left[-\frac{E_{a,2} + RN}{RT}\right]. \end{aligned}$$

与 $k_+ = A_+ \exp[-E_{a+}/(RT)]$ 比较可得

$$\boxed{A_+ = A_2 e^{M}}, \qquad \boxed{E_{a+} = E_{a,2} + RN}.$$

5.3

两个温度下的阿伦尼乌斯关系式为

$$\ln\frac{k_+(700)}{k_+(600)} = \frac{E_{a+}}{R}\left(\frac{1}{600} - \frac{1}{700}\right).$$

代入 $E_{a+} = 1.20 \times 10^{3}\ \mathrm{J\,mol^{-1}}$，

$$\ln\frac{k_+(700)}{6.63\times 10^{5}} = \frac{1200}{8.314}\left(\frac{1}{600} - \frac{1}{700}\right) = 0.03437.$$

因此，

$$\boxed{k_+(700\ \mathrm{K}) = 6.63\times 10^{5} e^{0.03437} = 6.86\times 10^{5}\ \mathrm{L^2\,mol^{-2}\,min^{-1}}}.$$

5.4

对于反应

$$2\,\mathrm{NO}\,(\mathrm{g}) + \mathrm{O_2}\,(\mathrm{g}) \longrightarrow 2\,\mathrm{NO_2}\,(\mathrm{g}),$$

单质 $\mathrm{O_2}\,(\mathrm{g})$ 的标准生成焓为零。因此

$$\begin{aligned}\Delta_\mathrm{r}H_\mathrm{m}^\ominus &= 2(33.1) - 2(91.3) - 0 \\ &= -116.4\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}},\end{aligned}$$

且

$$\begin{aligned}\Delta_\mathrm{r}S_\mathrm{m}^\ominus &= 2(240.1) - 2(210.8) - 205.2 \\ &= -146.6\ \mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}.\end{aligned}$$

在 600 K 时，

$$\begin{aligned}\Delta_\mathrm{r}G_\mathrm{m}^\ominus &= \Delta_\mathrm{r}H_\mathrm{m}^\ominus - T\Delta_\mathrm{r}S_\mathrm{m}^\ominus \\ &= -116.4 - 600(-0.1466) \\ &= -28.44\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}.\end{aligned}$$

由于

$$\Delta_\mathrm{r}G_\mathrm{m}^\ominus = -RT\ln K_p^\ominus,$$

可得

$$K_p^\ominus = \exp\left(\frac{28440}{8.314(600)}\right) = 299.234.$$

因此，

$$\boxed{K_p^\ominus(600\ \mathrm{K}) = 2.99 \times 10^2}.$$

该热力学平衡常数是无量纲的。

5.5

对于理想气体，

$$\Delta_\mathrm{r}H_\mathrm{m}^\ominus = \Delta_\mathrm{r}U_\mathrm{m}^\ominus + \Delta n_\mathrm{g}RT.$$

按反应的化学计量关系，气体物质的量变化为

$$\Delta n_\mathrm{g} = 2 - (2 + 1) = -1.$$

因此，

$$\begin{aligned}\Delta_\mathrm{r}U_\mathrm{m}^\ominus &= \Delta_\mathrm{r}H_\mathrm{m}^\ominus - \Delta n_\mathrm{g}RT \\ &= -116.4 + \frac{8.314(600)}{1000} \\ &= -111.4116\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}.\end{aligned}$$

于是，

$$\boxed{\Delta_\mathrm{r}U_\mathrm{m}^\ominus(600\ \mathrm{K}) = -111.4\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}}.$$

5.6

逆反应为

$$2\,\mathrm{NO_2} \longrightarrow 2\,\mathrm{NO} + \mathrm{O_2}.$$

定义平衡浓度比

$$K_c = \frac{[\mathrm{NO_2}]_{\mathrm{eq}}^2}{[\mathrm{NO}]_{\mathrm{eq}}^2[\mathrm{O_2}]_{\mathrm{eq}}}.$$

平衡时，正、逆反应速率相等：

$$r_{-,\mathrm{eq}} = k_+[\mathrm{NO}]_{\mathrm{eq}}^2[\mathrm{O_2}]_{\mathrm{eq}} = \frac{k_+}{K_c}[\mathrm{NO_2}]_{\mathrm{eq}}^2.$$

由于逆反应速率仅取决于 $[\mathrm{NO_2}]$，为使其与平衡混合物的上述关系一致，可得

$$\boxed{r_- = k_-[\mathrm{NO_2}]^2}, \qquad \boxed{k_- = \frac{k_+}{K_c}}.$$

无量纲的压力平衡常数为

$$K_p^\ominus = \frac{(p_{\mathrm{NO_2}}/p^\ominus)^2}{(p_{\mathrm{NO}}/p^\ominus)^2(p_{\mathrm{O_2}}/p^\ominus)}.$$

代入 $p_i = [i]RT$，

$$K_p^\ominus = \frac{p^\ominus}{RT}K_c, \qquad K_c = \frac{RT}{p^\ominus}K_p^\ominus.$$

使用 $R = 0.08314\ \mathrm{L\,bar\,mol^{-1}\,K^{-1}}$，

$$K_c = \frac{(0.08314)(600)}{1}(299.234) = 1.4927 \times 10^4\ \mathrm{L\,mol^{-1}}.$$

因此，

$$\boxed{k_- = \frac{6.63 \times 10^5}{1.4927 \times 10^4} = 44.4\ \mathrm{L\,mol^{-1}\,min^{-1}}}.$$

仅考虑逆反应的贡献时，对应的消耗速率为

$$-\frac{d[\mathrm{NO_2}]}{dt} = 2r_- = 2k_-[\mathrm{NO_2}]^2.$$

5.7

平衡反应为

$$2\,\mathrm{NO_2\,(g)} \rightleftharpoons 2\,\mathrm{NO\,(g)} + \mathrm{O_2\,(g)}.$$

设 $\mathrm{NO_2}$ 的初始物质的量为 n_0。转化率为 20% 时：

物种	平衡物质的量	平衡摩尔分数
$\mathrm{NO_2}$	$0.80n_0$	$8/11$
NO	$0.20n_0$	$2/11$
$\mathrm{O_2}$	$0.10n_0$	$1/11$

总物质的量为 $1.10n_0$。由 $p_i = y_iP$，正向氧化反应的平衡常数为

$$
\begin{aligned}
K_p^{\ominus} &= \frac{y_{\mathrm{NO_2}}^2}{y_{\mathrm{NO}}^2 y_{\mathrm{O_2}}} \frac{p^{\ominus}}{P} \\
&= \frac{(8/11)^2}{(2/11)^2(1/11)} \frac{p^{\ominus}}{P} \\
&= 176 \frac{p^{\ominus}}{P}.
\end{aligned}
$$

因此

$$
\boxed{P = \frac{176 p^{\ominus}}{K_p^{\ominus}} = \frac{176}{299.234}\ \mathrm{bar} = 0.588\ \mathrm{bar} = 58.8\ \mathrm{kPa}}.
$$

5.8

用 $*$ 表示空的吸附位点，用 $\mathrm{O}\cdot$、$\mathrm{NO}\cdot$ 和 $\mathrm{NO_2}\cdot$ 表示被占据的位点。

快速的吸附和脱附步骤近似处于平衡。

对于 (S1),

$$
\mathrm{O_2\,(g)} + 2\cdot \rightleftharpoons 2\,\mathrm{O}\cdot,
$$

因此

$$
k_{\mathrm{S}+1}[\mathrm{O_2}]\theta_v^2 = k_{\mathrm{S}-1}\theta_{\mathrm{O}}^2.
$$

取具有物理意义的非负根,

$$
\theta_{\mathrm{O}} = \sqrt{\frac{k_{\mathrm{S}+1}[\mathrm{O_2}]}{k_{\mathrm{S}-1}}}\,\theta_v.
$$

对于 (S2),

$$
\mathrm{NO\,(g)} + \cdot \rightleftharpoons \mathrm{NO}\cdot,
$$

因此

$$
k_{\mathrm{S}+2}[\mathrm{NO}]\theta_v = k_{\mathrm{S}-2}\theta_{\mathrm{NO}},
$$

得到

$$
\theta_{\mathrm{NO}} = \frac{k_{\mathrm{S}+2}[\mathrm{NO}]}{k_{\mathrm{S}-2}}\theta_v.
$$

对于 (S4),

$$
\mathrm{NO_2}\cdot \rightleftharpoons \mathrm{NO_2\,(g)} + \cdot,
$$

因此

$$
k_{\mathrm{S}+4}\theta_{\mathrm{NO_2}} = k_{\mathrm{S}-4}[\mathrm{NO_2}]\theta_v,
$$

得到

$$
\theta_{\mathrm{NO_2}} = \frac{k_{\mathrm{S}-4}[\mathrm{NO_2}]}{k_{\mathrm{S}+4}}\theta_v.
$$

代入位点守恒关系

$$
1 = \theta_v + \theta_{\mathrm{O}} + \theta_{\mathrm{NO}} + \theta_{\mathrm{NO_2}}
$$

可得

$$\boxed{\theta_v = \frac{1}{1 + \sqrt{k_{\mathrm{S}+1}[\mathrm{O_2}]/k_{\mathrm{S}-1}} + k_{\mathrm{S}+2}[\mathrm{NO}]/k_{\mathrm{S}-2} + k_{\mathrm{S}-4}[\mathrm{NO_2}]/k_{\mathrm{S}+4}}}.$$

5.9

初始时，$\mathrm{NO_2}$ 的吸附项可忽略。因此，

$$\theta_{\mathrm{O}} = \frac{\sqrt{k_{\mathrm{S}+1}[\mathrm{O_2}]/k_{\mathrm{S}-1}}}{1 + \sqrt{k_{\mathrm{S}+1}[\mathrm{O_2}]/k_{\mathrm{S}-1}} + k_{\mathrm{S}+2}[\mathrm{NO}]/k_{\mathrm{S}-2}}.$$

慢步骤为

$$\mathrm{NO\,(g)} + \mathrm{O}\cdot \longrightarrow \mathrm{NO_2}\cdot,$$

其速率为

$$r_{\mathrm{S}+3} = k_{\mathrm{S}+3}[\mathrm{NO}]\theta_{\mathrm{O}}.$$

该步骤每发生一次就生成一个吸附态 $\mathrm{NO_2}$，随后迅速脱附。总反应每发生一次，需要 (S3) 发生两次：

$$2\,\mathrm{NO\,(g)} + \mathrm{O_2\,(g)} \longrightarrow 2\,\mathrm{NO_2\,(g)}.$$

因此，

$$r_{\mathrm{S}+} = \frac{1}{2} r_{\mathrm{S}+3},$$

且

$$\boxed{r_{\mathrm{S}+} = \frac{0.5 k_{\mathrm{S}+3}(k_{\mathrm{S}+1}/k_{\mathrm{S}-1})^{0.5}[\mathrm{NO}][\mathrm{O_2}]^{0.5}}{1 + (k_{\mathrm{S}+1}[\mathrm{O_2}]/k_{\mathrm{S}-1})^{0.5} + k_{\mathrm{S}+2}[\mathrm{NO}]/k_{\mathrm{S}-2}}}.$$

正确选项为 **(B)**。

5.10

对于另一种慢步骤，

$$\mathrm{NO}\cdot + \mathrm{O}\cdot \longrightarrow \cdot + \mathrm{NO_2}\cdot,$$

总反应速率为

$$r_{\mathrm{S}+} = \frac{1}{2} k_{\mathrm{S}+5}\theta_{\mathrm{NO}}\theta_{\mathrm{O}}.$$

在温度和 $[\mathrm{NO}]$ 固定时，定义

$$b = \frac{k_{\mathrm{S}+2}[\mathrm{NO}]}{k_{\mathrm{S}-2}}, \qquad a = 1 + b, \qquad x = \sqrt{\frac{k_{\mathrm{S}+1}[\mathrm{O_2}]}{k_{\mathrm{S}-1}}}.$$

其中 a 和 b 为常数，而 x 随 $[\mathrm{O_2}]$ 增大而增大。

在初始 $\mathrm{NO_2}$ 吸附可忽略时，

$$\theta_v = \frac{1}{a + x}, \qquad \theta_{\mathrm{O}} = \frac{x}{a + x}, \qquad \theta_{\mathrm{NO}} = \frac{b}{a + x}.$$

对于机理 (S3)，

$$r_{\mathrm{S}+}^{(S3)} = \frac{1}{2} k_{\mathrm{S}+3}[\mathrm{NO}]\frac{x}{a + x}.$$

其导数为

$$\frac{dr_{\mathrm{S}+}^{(S3)}}{dx} = \frac{1}{2}k_{\mathrm{S}+3}[\mathrm{NO}]\frac{a}{(a+x)^2} > 0.$$

因此，其速率单调上升并趋于平台。

对于机理 (S5)，

$$r_{\mathrm{S}+}^{(S5)} = \frac{1}{2}k_{\mathrm{S}+5}\frac{bx}{(a+x)^2},$$

且

$$\frac{dr_{\mathrm{S}+}^{(S5)}}{dx} = \frac{1}{2}k_{\mathrm{S}+5}b\frac{a-x}{(a+x)^3}.$$

当 $x < a$ 时，该导数为正；当 $x = a$ 时为零；当 $x > a$ 时为负。因此，速率先升至最大值，随后下降，与图示一致。达到最大值时满足

$$\sqrt{\frac{k_{\mathrm{S}+1}[\mathrm{O_2}]}{k_{\mathrm{S}-1}}} = 1 + \frac{k_{\mathrm{S}+2}[\mathrm{NO}]}{k_{\mathrm{S}-2}}.$$

在高氧浓度下，氧占据大多数位点，使吸附态 NO 的覆盖度降低。由于 (S5) 需要两种吸附态物种同时参与，其速率随之下降。

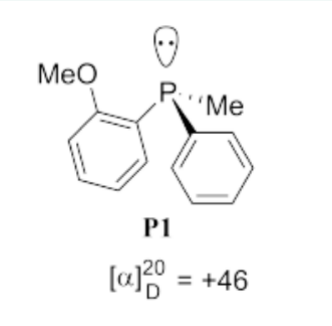
因此，与曲线一致的选项为

$$\boxed{\text{(B), 机理 (S5)}}.$$

解答已与官方解答核对。

题目 6：膦的妙用

膦是胺的磷类似物。磷原子上也有一对孤对电子，因此膦表现出路易斯碱性或亲核性。但与叔胺不同，像 **P1** 这样带有三个不同取代基的手性膦可以以单一对映异构体的形式分离出来。手性膦常用作过渡金属催化中的手性配体。



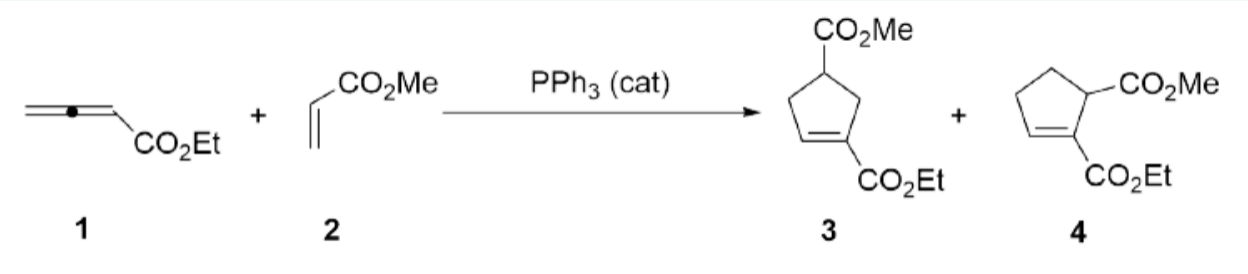
P1

$[\alpha]_{\mathrm{D}}^{20}$ = +46

6.1 用 R/S 符号标明 **P1** 的绝对构型。

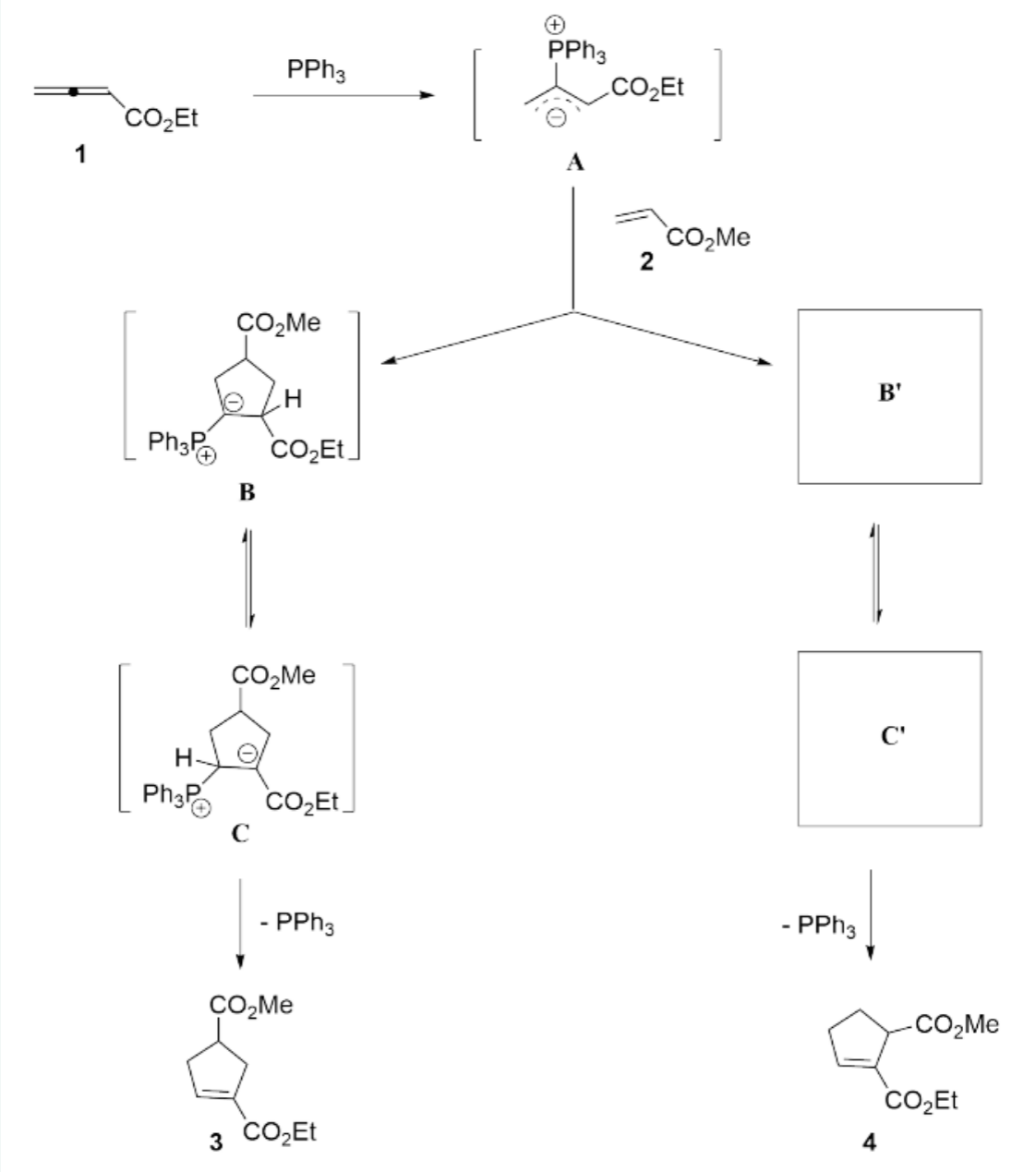
过去二十年来，随着有机催化的迅速发展，涌现出了大量由亲核性膦催化的合成反应。其中，最著名的膦催化反应之一是由中国科学家陆熙炎首次开发的 Lu (3+2) 环加成反应。例如，在三苯基膦的催化下，联烯酸乙酯 **1** 与丙烯酸甲酯 **2** 顺利反应，生成两种环戊烯衍生物 **3**（主产物）和 **4**（次产物）。

Lu (3+2) 环加成：



根据普遍接受的机理，Lu (3+2) 反应是一种*形式上的*环加成反应。首先，催化剂三苯基膦对联烯酸乙酯 **1** 发生亲核加成，生成两性离子中间体 **A**，随后 **A** 经由两条途径与丙烯酸甲酯 **2** 环化。在生成化合物 **3** 的途径中，*原位*生成的磷叶立德中间体 **B** *通过*质子转移可逆地转化为中间体 **C**；**C** 发生消除反应，生成主产物 **3** 并释放膦催化剂。在生成化合物 **4** 的途径中，先形成磷叶立德中间体 **B′**，它也*通过*质子转移可逆地转化为中间体 **C′**；**C′** 发生消除反应，生成次产物 **4** 并再生膦催化剂。

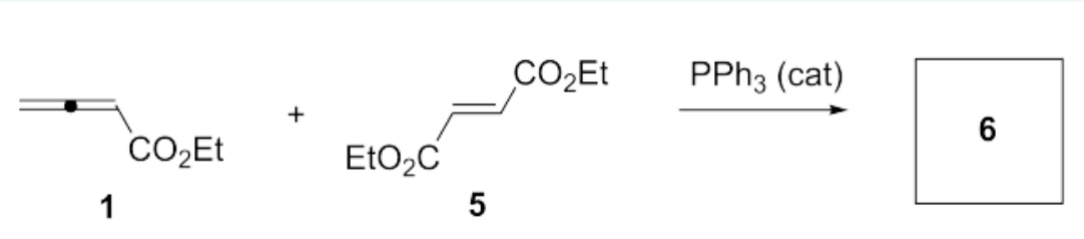
机理：



6.2 画出构成图示共振杂化体 **A** 的两个主要共振结构（不考虑酯基的参与，无需表示立体化学）。

6.3 画出中间体 **B′** 和 **C′** 的结构（无需表示立体化学）。

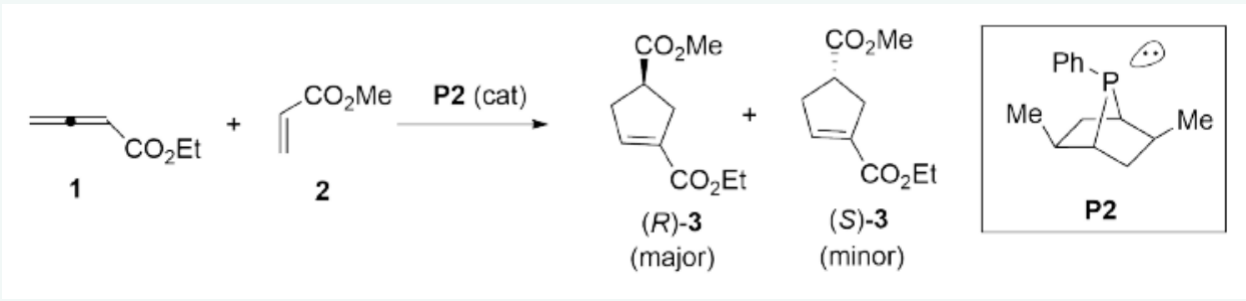
在类似条件下，联烯酸乙酯 **1** 与富马酸二乙酯 **5** 很容易生成相应的环加成产物 **6**。



6.4 画出化合物 **6** 的结构（无需表示立体化学）。

使用手性膦催化剂可以很容易地实现不对称 Lu (3+2) 环加成反应。例如，在手性双环膦 **P2** 的催化下，联烯酸乙酯 **1** 与丙烯酸甲酯 **2** 顺利反应，得到一种对映异构体富集的环加成产物 **3**，其 ee（对映体过量）为 80%。

不对称 Lu (3+2) 环加成：



ee 的计算公式：

$$\mathrm{ee} = \frac{n_{\mathrm{major}} - n_{\mathrm{minor}}}{n_{\mathrm{major}} + n_{\mathrm{minor}}} \times 100\%$$

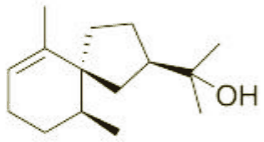
n_{major} = 主要对映异构体的物质的量

n_{minor} = 次要对映异构体的物质的量

6.5 用星号标出手性膦 **P2** 中的手性中心。（注意：每标错一个星号都会扣分，直至扣至 0 分）

6.6 给出产物 **3** 的 $n_{\mathrm{major}}/n_{\mathrm{minor}}$ 比值。

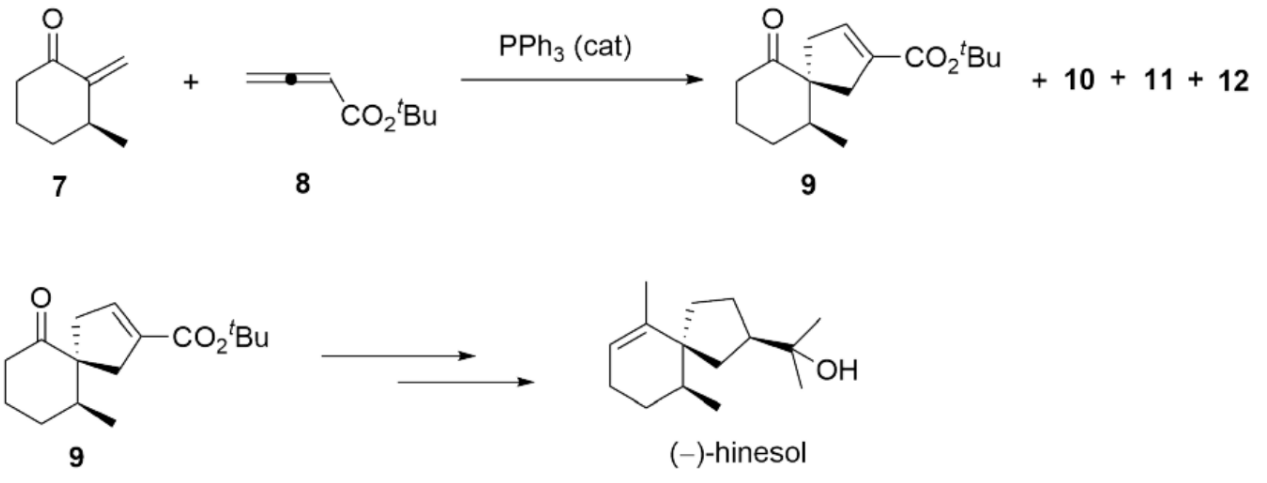
Lu (3+2) 环加成反应是有机合成中用途广泛的工具。例如，该反应已成功用于合成 (−)-茅苍术醇，它是中药苍术（*Atractylodes lancea var Chinensis*）的重要成分。在 $\mathrm{PPh_3}$ 的催化下，手性环己酮 **7** 与联烯酸叔丁酯 **8** 发生环化，得到主产物 **9** 和三种次产物 **10**、**11** 和 **12**。次产物 **10**—**12** 均为 **9** 的异构体。化合物 **9** 可以通过多步反应很容易地转化为 (−)-茅苍术醇。

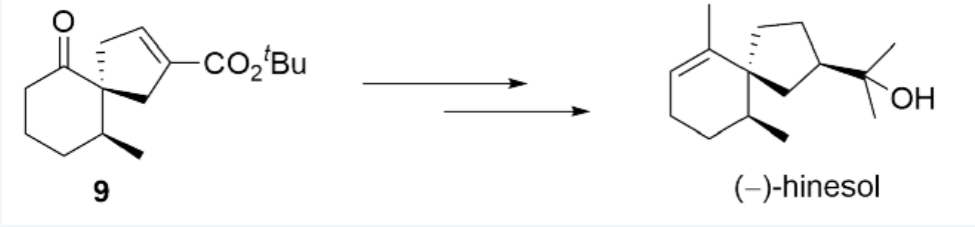


(−)-hinesol

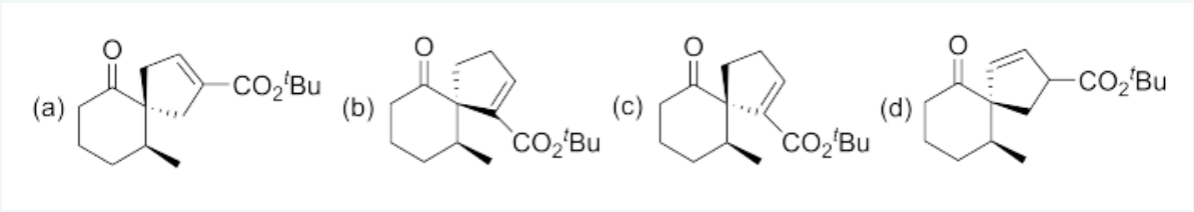


Chang Zhu





6.7 从下列化合物中选出不属于次产物 **10–12** 的一个。



题目译自官方英文原文。

答案

- **6.1：** R。P1 是 (R)–甲基(2–甲氧基苯基)(苯基)膦：`COc1ccccc1[P@](C)c1ccccc1`。
- **6.2：** β–三苯基膦鎓烯丙基两性离子 **A** 的两个共振贡献结构为：
- **α–碳负离子贡献结构：** `C=C([P+](c1ccccc1)(c1ccccc1)c1ccccc1)[CH-]C(=O)OCC`
- **γ–碳负离子贡献结构：** `[CH2-]C([P+](c1ccccc1)(c1ccccc1)c1ccccc1)=CC(=O)OCC`

- **6.3：**
- **B′**，环状三苯基膦鎓叶立德：`[C-]1([P+](c2ccccc2)(c2ccccc2)c2ccccc2)C(C(=O)OCC)C(C(=O)OC)CC1`
- **C′**，经质子转移形成的膦鎓酯烯醇负离子：`C1([P+](c2ccccc2)(c2ccccc2)c2ccccc2)[C-](C(=O)OCC)C(C(=O)OC)CC1`
- **6.4：** **6** 是环戊-3-烯-1,2,3-三甲酸三乙酯：`CCOC(=O)C1=CCC(C(=O)OCC)C1C(=O)OCC`。
- **6.5：** 标出**四个碳原子**：与磷相连的两个桥头碳原子，以及带有甲基的两个环碳原子。它们是 7-磷杂双环[2.2.1]庚烷骨架中的 **C1、C2、C4 和 C5。不要标记磷原子。**
  P2，2,5-二甲基-7-苯基-7-磷杂双环[2.2.1]庚烷：`C[C@H]1C[C@@H]2[C@@H](C)C[C@H]1P2c1ccccc1`。
- **6.6：** $\boxed{n_{\text{major}}/n_{\text{minor}} = 9}$，或 $9:1$；混合物含有 **90% 的** (R)**-3 和 10% 的** (S)**-3**。
- **6.7：** **(d)** 不属于这些次产物。它是 (5S,6S)-6-甲基-10-氧代螺[4.5]癸-3-烯-2-甲酸叔丁酯，其 C2 构型未指定：`O=C1CCC[C@H](C)[C@]12CC(C(=O)OC(C)(C)C)C=C2`。

解答

6.1

对于三角锥形的磷原子，将孤对电子视为优先级最低的基团。CIP 优先次序为

$$\text{2-甲氧基苯基} > \text{苯基} > \text{甲基} > \text{孤对电子}.$$

三个有机基团与磷直接相连的原子都是碳。在下一层比较中，芳香基团的优先级高于甲基，而邻位的氧原子使 2-甲氧基苯基与苯基得以区分。

图中，连接苯基的键是朝向观察者的实楔形键，而甲基位于纸面后方。将优先级最低的孤对电子朝向远离观察者的方向时，$1 \to 2 \to 3$ 的顺序为顺时针。因此，**P1 为** R **构型**。

图中所示的正旋光性本身并不能确定其为 R 构型；构型的判定依据是分子几何结构和 CIP 优先次序。

6.2

这里涉及的起始原料是丁-2,3-二烯酸乙酯，即**联烯酸乙酯 1**，`C=C=CC(=O)OCC`，以及**三苯基膦**，`P(c1ccccc1)(c1ccccc1)c1ccccc1`。

将联烯酸酯中与酯基相邻的碳标记为 $\boldsymbol{\alpha}$，联烯的中心碳标记为 $\boldsymbol{\beta}$，末端亚甲基碳标记为 $\boldsymbol{\gamma}$。磷进攻 β，$\alpha-\beta$ 的 π 电子移至 α，得到第一个贡献结构：

$$\mathrm{CH_2{=}C(PPh_3^{+}){-}CH^{-}{-}CO_2Et} \longleftrightarrow \mathrm{{}^{-}CH_2{-}C(PPh_3^{+}){=}CH{-}CO_2Et}.$$

要得到第二个贡献结构，将 α 碳上的孤对电子移入 $\alpha-\beta$ 键，并将 $\beta-\gamma$ 的 π 电子移至 γ。

因此，所要求绘制的结构应满足：

- 在**两个**贡献结构中，磷均带正电荷并与 β 相连。
- 一个贡献结构具有 $\beta-\gamma$ 双键，且 α 上带负电荷。
- 另一个贡献结构具有 $\alpha-\beta$ 双键，且 γ 上带负电荷。
- 酯基保持不变。

这些是同一个两性离子的共振贡献结构，而不是通过质子转移相互转化的物种。

6.3

参与反应的烯烃是**丙烯酸甲酯 2**，即丙–2–烯酸甲酯，`C=CC(=O)OC`。

两种产物为：

- **3**，4–(甲氧羰基)环戊–1–烯–1–甲酸乙酯：`CCOC(=O)C1=CCC(C(=O)OC)C1`。
- **4**，5–(甲氧羰基)环戊–1–烯–1–甲酸乙酯：`CCOC(=O)C1=CCCC1C(=O)OC`。

在生成次产物的途径中，**A** 的 γ 端与丙烯酸甲酯的末端碳成键。由此形成的、源自丙烯酸酯的碳负离子与联烯酸酯的 α 碳成键闭环，生成 **B′**。

为准确绘制结构，将五元环依次编号如下：

环原子	来源	**B′** 中的取代情况
1	联烯酸酯的 β 碳	$\mathrm{PPh_3}^+$，碳上带负电荷，无氢
2	联烯酸酯的 α 碳	$\mathrm{CO_2Et}$ 和一个氢
3	丙烯酸酯中带酯基的碳	$\mathrm{CO_2Me}$ 和一个氢
4	丙烯酸酯的末端碳	亚甲基
5	联烯酸酯的 γ 碳	亚甲基

B′ 中所有环内的键均为单键。环碳 1 与磷上相邻的形式电荷表明它是磷叶立德。

绘制 **C′** 时，将环碳 2 上的氢转移至环碳 1：

- 碳 1 变为电中性，并带有氢和 $\mathrm{PPh_3}^+$。
- 碳 2 带有负电荷和 $\mathrm{CO_2Et}$，不带氢。
- 其余连接关系保持不变。

最后，碳 2 上的孤对电子形成碳 1–碳 2 双键。碳–磷键断裂，成键电子回到磷上，释放三苯基膦并生成 **4**。

该消除反应的原子数守恒：

$$\mathrm{C_{28}H_{29}O_4P} \longrightarrow \mathrm{C_{10}H_{14}O_4} + \mathrm{C_{18}H_{15}P}.$$

对于任一区域异构体，总环加成反应均为

$$\mathrm{C_6H_8O_2} + \mathrm{C_4H_6O_2} \longrightarrow \mathrm{C_{10}H_{14}O_4} \qquad (\mathrm{PPh_3}\ \text{催化剂}).$$

6.4

富马酸二乙酯 5，即 (E)–丁–2–烯二酸二乙酯，其结构为 `CCOC(=O)/C=C/C(=O)OCC`。

其两个烯烃碳原子各带有一个乙氧羰基。这两个碳均进入新形成的五元环，并保留各自的取代基。联烯酸酯提供另外三个环碳以及第三个酯基。

因此，**6** 具有：

- 一个烯烃碳上带有一个 $\mathrm{CO_2Et}$ 基团。
- 两个相邻的饱和环碳上各带有一个 $\mathrm{CO_2Et}$ 基团。

由于富马酸酯具有对称性，其两种可能的取向会产生相同的构造。无需指定立体化学。

配平后的总反应方程式为

$$\mathrm{C_6H_8O_2} + \mathrm{C_8H_{12}O_4} \longrightarrow \mathrm{C_{14}H_{20}O_6} \qquad (\mathrm{PPh_3}\ \text{催化剂}).$$

6.5

P2 中有**四个手性中心**：

1. **带有甲基的两个环碳 C2 和 C5。** 每个碳均与氢、甲基以及沿双环骨架延伸的两条不同路径相连。
2. **两个桥头碳 C1 和 C4。** 每个碳均与氢、磷以及两条不同的碳链路径相连；其中一条路径紧接着遇到带甲基的碳，另一条则遇到亚甲基碳。

在这四个碳上各标一个星号。

与磷相连的两个碳配体在该立体化学骨架中是等价的。因此，磷不具有三个可区分的有机取代基，**不是额外的手性中心**。

答案中的异构 SMILES 记录了四个碳的构型；它并不复现绘制该笼状结构时采用的特定视角。

6.6

令

$$r = \frac{n_{\text{major}}}{n_{\text{minor}}}.$$

根据给定的 80% ee，

$$\frac{r-1}{r+1} = 0.80,$$

因此

$$r - 1 = 0.80r + 0.80, \qquad 0.20r = 1.80, \qquad \boxed{r = 9}.$$

等价地，

$$x_{\text{major}} = \frac{1 + 0.80}{2} = 0.90, \qquad x_{\text{minor}} = \frac{1 - 0.80}{2} = 0.10.$$

该比值无量纲。两种对映异构体为：

- **主要对映异构体 (R)–3：** (4R)–4–(甲氧羰基)环戊–1–烯–1–甲酸乙酯，`CCOC(=O)C1=CC[C@@H](C(=O)OC)C1`。
- **次要对映异构体 (S)–3：** (4S)–4–(甲氧羰基)环戊–1–烯–1–甲酸乙酯，`CCOC(=O)C1=CC[C@H](C(=O)OC)C1`。

6.7

起始化合物为：

- **7**，(3S)–3–甲基–2–亚甲基环己–1–酮：`C=C1[C@@H](C)CCCC1=O`。
- **8**，丁–2,3–二烯酸叔丁酯：`C=C=CC(=O)OC(C)(C)C`。

它们的环加成反应具有如下配平的分子式方程式

$$\mathrm{C_8H_{12}O} + \mathrm{C_8H_{12}O_2} \longrightarrow \mathrm{C_{16}H_{24}O_3} \qquad (\mathrm{PPh_3}\ \text{催化剂}).$$

原有的带甲基立体中心得以保留。存在两种区域异构的连接方式，而每一种连接方式在新形成的螺中心处都可产生两种构型。这些情况**总共形成四种产物**：主产物 **9**，以及由 **(a)**、**(b)** 和 **(c)** 表示的三种次产物。

它们分别为：

结构	名称	SMILES
9	(5S,6S)–6–甲基–10–氧代螺[4.5]癸–2–烯–2–甲酸叔丁酯	O=C1CCC[C@H](C)[C@]12CC(C(=O)OC(C)(C)C)=CC2
(a)	(5R,6S)–6–甲基–10–氧代螺[4.5]癸–2–烯–2–甲酸叔丁酯	O=C1CCC[C@H](C)[C@@]12CC(C(=O)OC(C)(C)C)=CC2
(b)	(5R,6S)–6–甲基–10–氧代螺[4.5]癸–1–烯–1–甲酸叔丁酯	O=C1CCC[C@H](C)[C@]12C(C(=O)OC(C)(C)C)=CCC2
(c)	(5S,6S)–6–甲基–10–氧代螺[4.5]癸–1–烯–1–甲酸叔丁酯	O=C1CCC[C@H](C)[C@@]12C(C(=O)OC(C)(C)C)=CCC2

因此，**(a)** 是 **9** 在螺中心处的差向异构体，而 **(b)** 和 **(c)** 是另一种区域异构体在螺中心处的两种构型。

在这些产物中的每一种中，膦的消除都会形成一个涉及联烯酸酯中**带酯基的 α 碳**的双键。因此，酯基与环内双键共轭。

在 **(d)** 中，酯基连接在一个**饱和**环碳上，而双键位于其他位置。图示的两条环加成 / 消除途径均不会产生这种连接关系。因此，

(d) 不属于产物 10–12。

图中未指定 **(d)** 中额外的、带酯基的饱和立体中心的构型。

结果已与主办方公布的官方答案核对。

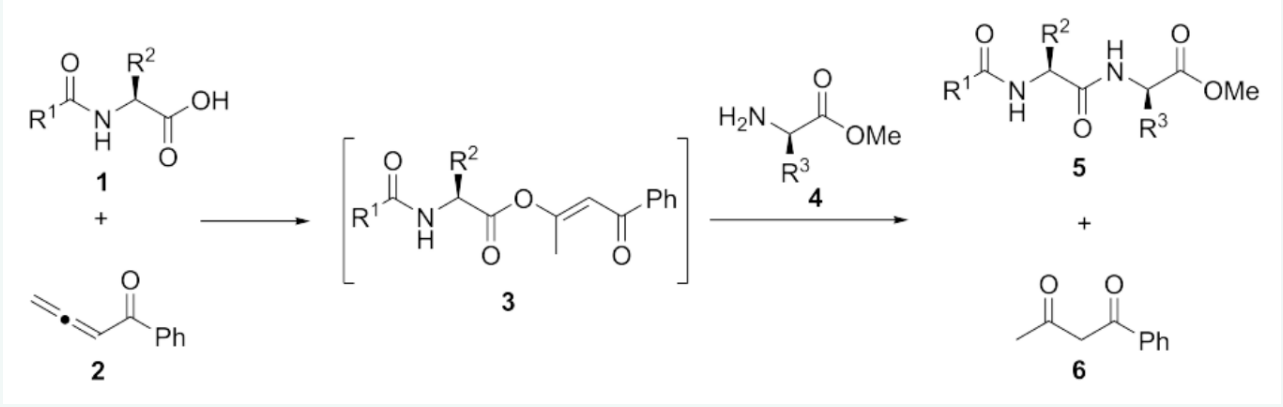
题目 7：生命中的有机分子

合成复杂的多肽和蛋白质是一项具有挑战性的任务。1965 年 9 月 17 日，中国科学家首次人工合成了结晶牛胰岛素，标志着人类在探索生命奥秘的征程中迈出了关键一步，并开启了蛋白质合成的时代。

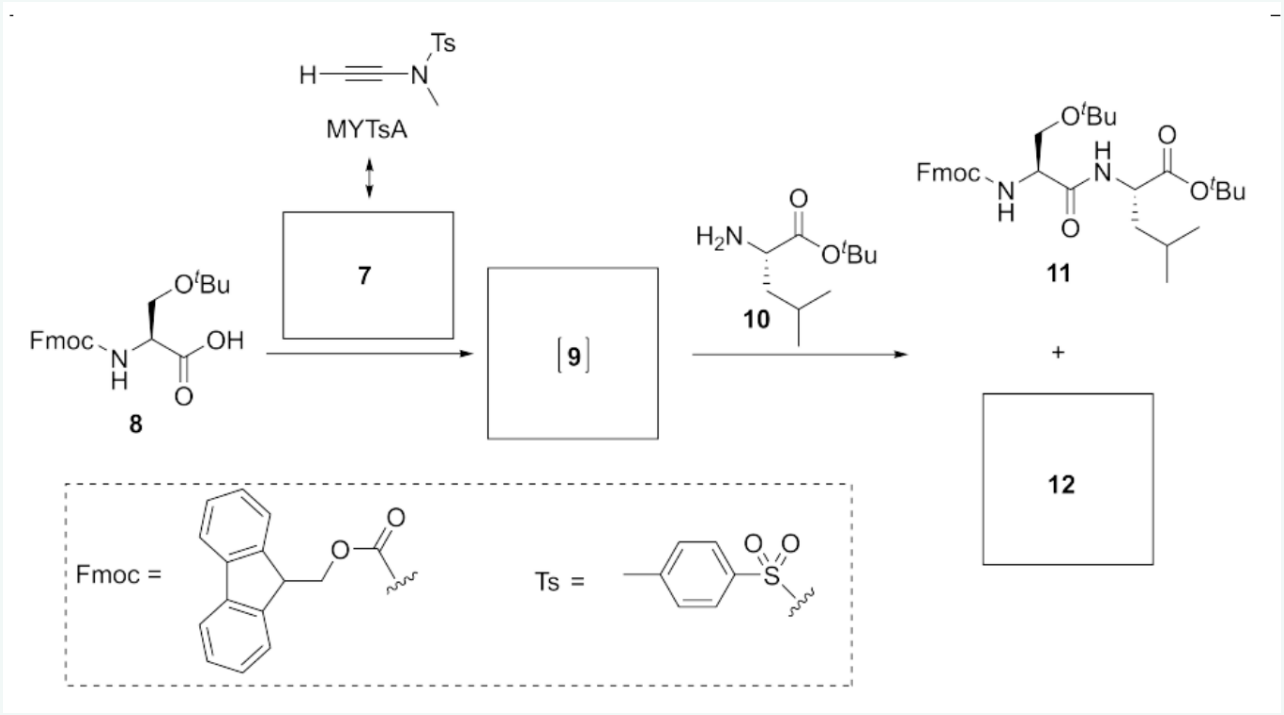


为纪念首次合成结晶牛胰岛素 50 周年（2015 年）而发行的邮票。

羧基与氨基偶联形成酰胺键，是多肽和蛋白质合成中最基本的反应。据报道，联烯酮 **2** 能够在温和的反应条件下活化羧酸 **1**，形成中间体 **3**。随后，中间体 **3** 与胺 **4** 反应，以高收率生成酰胺 **5**，同时产生副产物 **6**。

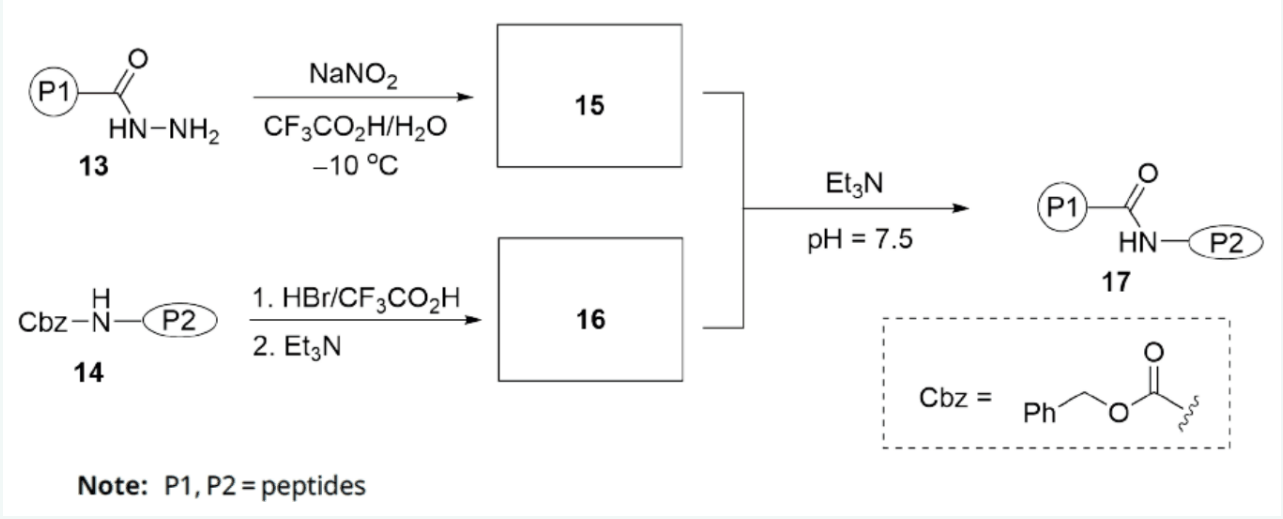


类似地，*N*–乙炔基–*N*–甲基对甲苯磺酰胺（MYTsA）的主要共振式为 **7**（不考虑 Ts 基团的参与），它能够以与联烯酮 **2** 相同的方式活化羧酸。



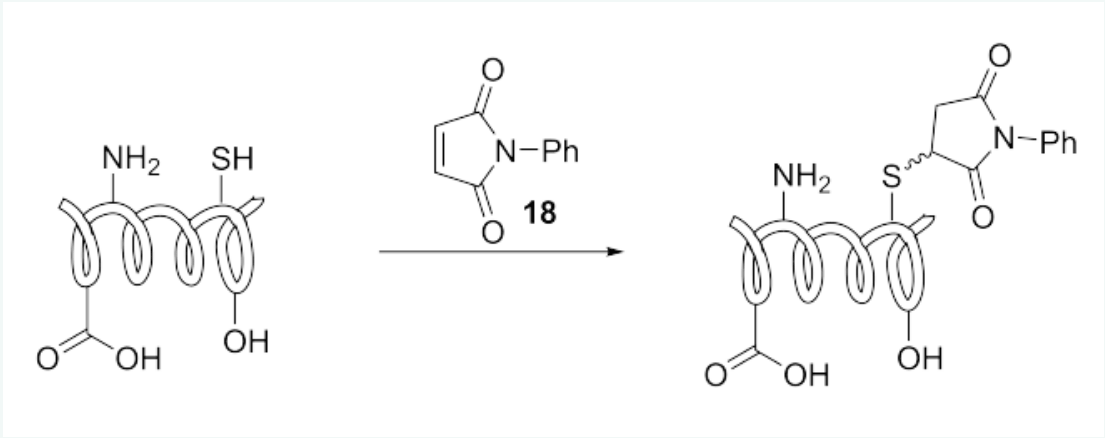
7.1 画出 **7**、中间体 **9** 和化合物 **12** 的结构。标明所有立体中心的立体化学。

随着肽链长度增加，酰胺键的形成变得更加困难，常规的缩合方法不再适用于蛋白质合成。在首次合成结晶牛胰岛素时，科学家开发了一种基于酰肼 **13** 的化学性质的方法，实现了两个肽片段之间具有挑战性的酰胺偶联。如下列反应式所示，化合物 **15** 在三乙胺存在下与 **16** 顺利反应。

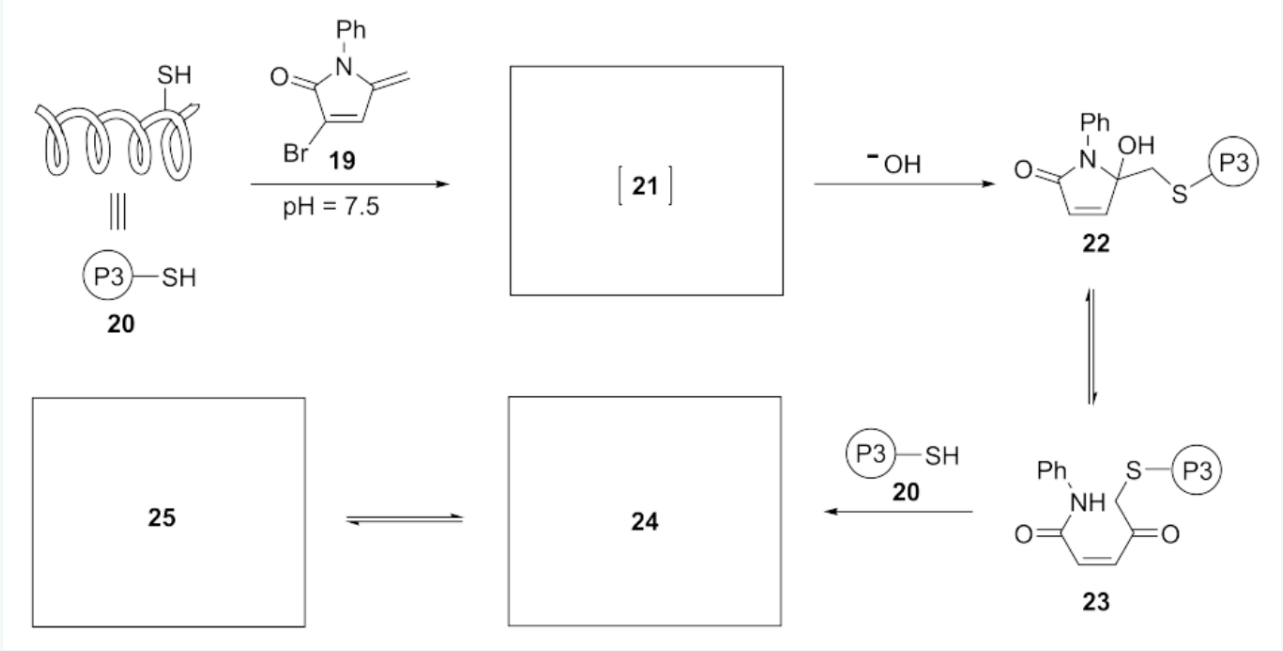


7.2 画出化合物 **15** 和 **16** 的结构。

除了*从头*合成，科学家还可以修饰已有的蛋白质。尽管蛋白质表面存在氨基、巯基和羧基等多个反应位点，但当蛋白质与 *N*–苯基马来酰亚胺 **18** 等亲电试剂*通过* Michael 加成发生反应时，亲核性最强的巯基是优先反应位点。



在温和的碱性条件下（pH = 7.5），提出用试剂 **19** 与蛋白质 **20** 的巯基反应，生成中性中间体 **21**，随后氢氧根离子进攻该中间体，生成化合物 **22**。化合物 **22** 可与其开链形式 **23** 建立平衡，随后与另一个蛋白质 **20** 反应。所得主要产物可以开链形式 **24** 或环状形式 **25** 存在，两者之间的平衡与 **22** 和 **23** 之间的平衡类似。



7.3 画出中间体 **21**、化合物 **24** 和 **25** 的结构。不要求标明立体化学。

题目译自官方英文原文。

答案

在以下 SMILES 中，`[*:1]` 和 `[*:2]` 表示未指定结构的肽残基 P1 和 P2。`[*:3]` 和 `[*:4]` 表示**两个独立的**蛋白质残基 P3。题目未指定它们的内部结构。

- **7.1**
- **7：** MYTsA 的电荷分离型烯酮亚胺鎓—碳负离子共振式：

  $$\mathrm{H{-}C^{-}{=}C{=}N^{+}(CH_3){-}Ts.}$$

  SMILES：`[CH-]=C=[N+](C)S(=O)(=O)c1ccc(C)cc1`
- **9： N–Fmoc–O–叔丁基–L–丝氨酸 1–[甲基(对甲苯磺酰基)氨基]乙烯酯**，即活化的烯醇酯。丝氨酸的立体中心保持 S 构型。

  SMILES：`O=C(OCC1c2ccccc2-c2ccccc21)N[C@@H](COC(C)(C)C)C(=O)OC(=C)N(C)S(=O)(=O)c1ccc(C)cc1` – **12： N–乙酰基–N–甲基–4–甲基苯磺酰胺**，也称为 N–甲基–N–对甲苯磺酰基乙酰胺。

  SMILES：`CC(=O)N(C)S(=O)(=O)c1ccc(C)cc1`
- **7.2**
- **15： P1 肽酰基叠氮化物**，$\mathrm{P_1{-}C(=O){-}N_3}$。

  SMILES：`[*:1]C(=O)N=[N+]=[N-]` – **16： 具有游离末端氨基的 P2 肽**，$\mathrm{H_2N{-}P_2}$。

  SMILES：`N[*:2]`

- 7.3
- 21： **3-溴-1-苯基-5-[(P3-硫基)甲基]-1,3-二氢-2H-吡咯-2-酮**，一种中性的溴代烯胺内酰胺。

  SMILES：`O=C1C(Br)C=C(CS[*:3])N1c1ccccc1` – 24： **N-苯基-4-氧代-2,5-双(P3-硫基)戊酰胺**：

  $$\mathrm{PhNH{-}C(=O){-}CH(S{-}P_3){-}CH_2{-}C(=O){-}CH_2{-}S{-}P_3}.$$

  SMILES：`O=C(Nc1ccccc1)C(S[*:4])CC(=O)CS[*:3]` – 25： **5-羟基-1-苯基-3-(P3-硫基)-5-[(P3-硫基)甲基]吡咯烷-2-酮**，即 24 的环状半缩醛胺形式。

  SMILES：`O=C1C(S[*:4])CC(O)(CS[*:3])N1c1ccccc1`

解答

7.1 — MYTsA 活化与肽键的形成

MYTsA 是 **N-乙炔基-N-甲基-4-甲基苯磺酰胺**，SMILES 为 `C#CN(C)S(=O)(=O)c1ccc(C)cc1`。

氮的孤电子对向相邻炔键给电子，同时炔键的一对 π 电子移至末端碳原子，得到共振式 **7**：

$$\mathrm{H{-}C{\equiv}C{-}N(CH_3){-}Ts} \longleftrightarrow \mathrm{H{-}C^{-}{=}C{=}N^{+}(CH_3){-}Ts}.$$

因此，末端碳原子带负形式电荷，氮原子带正形式电荷。这是共振关系，而不是不同化合物之间的平衡。

酸 **8** 是 **N-Fmoc-O-叔丁基-L-丝氨酸**，SMILES 为 `O=C(OCC1c2ccccc2-c2ccccc21)N[C@@H](COC(C)(C)C)C(=O)O`。

将其写作 $\mathrm{RCO_2H}$，并默认保留其已有的立体化学。向炔酰胺的三键进行加成时，酸的质子加到末端碳原子上，而羧酸根的氧原子加到与氮相邻的碳原子上：

$$\mathrm{R{-}C(=O){-}OH + H{-}C{\equiv}C{-}N(CH_3){-}Ts} \longrightarrow \mathrm{R{-}C(=O){-}O{-}C(=CH_2){-}N(CH_3){-}Ts}.$$

产物为 **9**。其新形成的酯键连接方式具体为

$$\mathrm{R{-}C(=O){-}O{-}C(=CH_2){-}N(CH_3){-}Ts}.$$

双键的一端为亚甲基，因此不存在 E/Z 立体异构。

在丝氨酸的立体中心，优先顺序依次为氨基氮原子、羧基碳原子、侧链碳原子和氢原子。**8** 中所示的构型为 S，由于该立体中心上的任何键都未断裂，因此 **9** 中保留了这一构型。所以，若采用与 **8** 相同的绘图取向，应保留指向丝氨酸侧链的实楔形键。

胺 **10** 是 **L-亮氨酸叔丁酯**，SMILES 为 `N[C@@H](CC(C)C)C(=O)OC(C)(C)C`。将其写作 $\mathrm{H_2N{-}R'}$，其氮原子进攻 **9** 的**氨基酸酰基羰基**。四面体中间体塌陷，形成肽键：

$$\mathrm{R{-}C(=O){-}O{-}C(=CH_2){-}N(CH_3){-}Ts + H_2N{-}R'} \longrightarrow \mathrm{R{-}C(=O){-}NH{-}R' + CH_3{-}C(=O){-}N(CH_3){-}Ts}.$$

离去片段最初经质子化生成 **1-[甲基(对甲苯磺酰基)氨基]乙烯-1-醇**，SMILES 为 `C=C(O)N(C)S(=O)(=O)c1ccc(C)cc1`。它经互变异构转化为 **12**：

$$\mathrm{CH_2{=}C(OH){-}N(CH_3){-}Ts} \rightleftharpoons \mathrm{CH_3{-}C(=O){-}N(CH_3){-}Ts}.$$

产物 **11** 是 **N-Fmoc-O-叔丁基-L-丝氨酰-L-亮氨酸叔丁酯**，SMILES 为 `O=C(OCC1c2ccccc2-c2ccccc21)N[C@@H](COC(C)(C)C)C(=O)N[C@@H](CC(C)C)C(=O)OC(C)(C)C`。

两个氨基酸立体中心均保留其 S 构型。上述两个偶联反应式均满足原子守恒；这些步骤中没有单独的水分子释放。

7.2 — 肽片段的酰基叠氮化物偶联

化合物 **13** 是 **P1 肽酰肼**，SMILES 为 `[*:1]C(=O)NN`。

酸化的亚硝酸盐通过亚硝化和脱水，将其酰肼基团转化为酰基叠氮化物。配平后的净离子方程式为

$$\mathrm{P_1{-}C(=O){-}NH{-}NH_2 + NO_2^- + H^+ \longrightarrow P_1{-}C(=O){-}N_3 + 2\,H_2O.}$$

因此，**15** 即为上文确定的酰基叠氮化物。其叠氮基团的一种明确标示电荷的正确表示方式为

$$\mathrm{P_1{-}C(=O){-}N{=}N^+{=}N^-.}$$

$-10\,^\circ\mathrm{C}$ 的低温使该酰基叠氮化物能够用于后续偶联。

化合物 **14** 是 **N–Cbz 保护的 P2 肽**，SMILES 为 `O=C(OCc1ccccc1)N[*:2]`。

溴化氢使苄基保护基团断裂，剩余的氨基甲酸酯部分随后脱羧。以溴离子作为铵离子的反离子，配平后的反应式为

$$\mathrm{P_2{-}NH{-}C(=O){-}O{-}CH_2{-}Ph + 2\,HBr \longrightarrow P_2{-}NH_3^+ + Br^- + Ph{-}CH_2{-}Br + CO_2.}$$

最初形成的 **P2 肽铵离子**的 SMILES 为 `[NH3+][*:2]`。三乙胺使游离胺 **16** 释放出来：

$$\mathrm{P_2{-}NH_3^+ + Et_3N \longrightarrow P_2{-}NH_2 + Et_3NH^+.}$$

随后，胺 **16** 进攻 **15** 的酰基羰基。叠氮离子离去并脱去一个质子，形成新的肽键。计入碱后，配平的偶联反应式为

$$\mathrm{P_1{-}C(=O){-}N_3 + H_2N{-}P_2 + Et_3N \longrightarrow P_1{-}C(=O){-}NH{-}P_2 + Et_3NH^+ + N_3^-.}$$

产物 **17** 是**通过酰胺键连接的 P1–P2 肽**，SMILES 为 `[*:1]C(=O)N[*:2]`。

这些反应式中使用的小分子或离子为：亚硝酸根离子，`[O-]N=O`；质子，`[H+]`；水，`O`；溴化氢，`[H]Br`；溴离子，`[Br-]`；溴化苄，`BrCc1ccccc1`；二氧化碳，`O=C=O`；三乙胺，`CCN(CC)CC`；三乙基铵离子，`CC[NH+](CC)CC`；以及叠氮离子，`[N-]=[N+]=[N-]`。

7.3 — 双蛋白质偶联物的形成

对于该五元环，将氮原子编号为 **1**，羰基碳原子编号为 **2**，其余环碳原子依次编号为 **3**、**4** 和 **5**。

试剂 **19** 是 **3–溴–5–亚甲基–1–苯基–1,5–二氢–2H–吡咯–2–酮**，SMILES 为 `C=C1C=C(Br)C(=O)N1c1ccccc1`。

蛋白质 **20** 是 **P3 硫醇**，SMILES 为 `[*:3]S`；其具有反应活性的**硫醇盐阴离子**形式的 SMILES 为 `[*:3][S-]`。

硫醇盐阴离子通过 **1,6–共轭加成**进攻末端的环外亚甲基碳原子。电子沿共轭体系移动，生成烯醇负离子，随后在环的 3 位发生质子化，生成中性的 **21**。用粗体编号的化合物作为分子标记，化学计量关系为

$$\mathrm{19 + P_3{-}SH \longrightarrow 21.}$$

21 的准确结构图应具有：

- 1 位为连接苯基的氮原子；
- 2 位为羰基；
- 3 位为 CHBr 基团；
- 4 位与 5 位之间为双键；
- 5 位带有一个 $\mathrm{-CH_2{-}S{-}P_3}$ 取代基。

特别是，**21 中仍保留与溴原子的连接**。

随后，氢氧根离子引发伴随双键迁移的烯丙位取代反应：氧原子与 5 位成键，双键移至 3—4 位之间，溴离子从 3 位离去。配平后的方程式为

$$21 + \mathrm{OH^-} \longrightarrow 22 + \mathrm{Br^-}.$$

氢氧根离子的 SMILES 为 `[OH-]`。产物 **22** 是 **5-羟基-1-苯基-5-[(P3-硫基)甲基]-1,5-二氢-2H-吡咯-2-酮**，SMILES 为 `O=C1C=CC(O)(CS[*:3])N1c1ccccc1`。

化合物 **22** 是一种环状半缩醛胺。断开其氮原子与 5 位之间的键，在 5 位形成羰基，并将羟基质子转移至氮原子，即得到 **23**。这一过程既不消耗水，也不生成水：

$$22 \rightleftharpoons 23.$$

化合物 **23** 是 **N-苯基-4-氧代-5-(P3-硫基)戊-2-烯酰胺**，SMILES 为 `O=C(Nc1ccccc1)C=CC(=O)CS[*:3]`。其连接方式为

$$\mathrm{PhNH{-}C(=O){-}CH{=}CH{-}C(=O){-}CH_2{-}S{-}P_3}.$$

该碳碳双键同时与酰胺羰基和酮羰基共轭。酮羰基对 Michael 受体的活化作用更强，因为氮原子的给电子作用减弱了酰胺羰基的吸电子效应。因此，第二个硫醇主要加成到**相对于酮羰基处于 *β* 位**的烯碳原子上，即紧邻酰胺羰基的碳原子：

$$\mathrm{PhNH{-}C(=O){-}CH{=}CH{-}C(=O){-}CH_2{-}S{-}P_3} + \mathrm{P_3{-}SH} \longrightarrow \mathrm{PhNH{-}C(=O){-}CH(S{-}P_3){-}CH_2{-}C(=O){-}CH_2{-}S{-}P_3}.$$

由此确定 **24** 的结构，其中第二个蛋白质通过硫原子连接到与酰胺羰基相邻的碳原子上。

最后，酰胺氮原子在分子内进攻酮羰基。经质子转移，生成环状半缩醛胺 **25**：

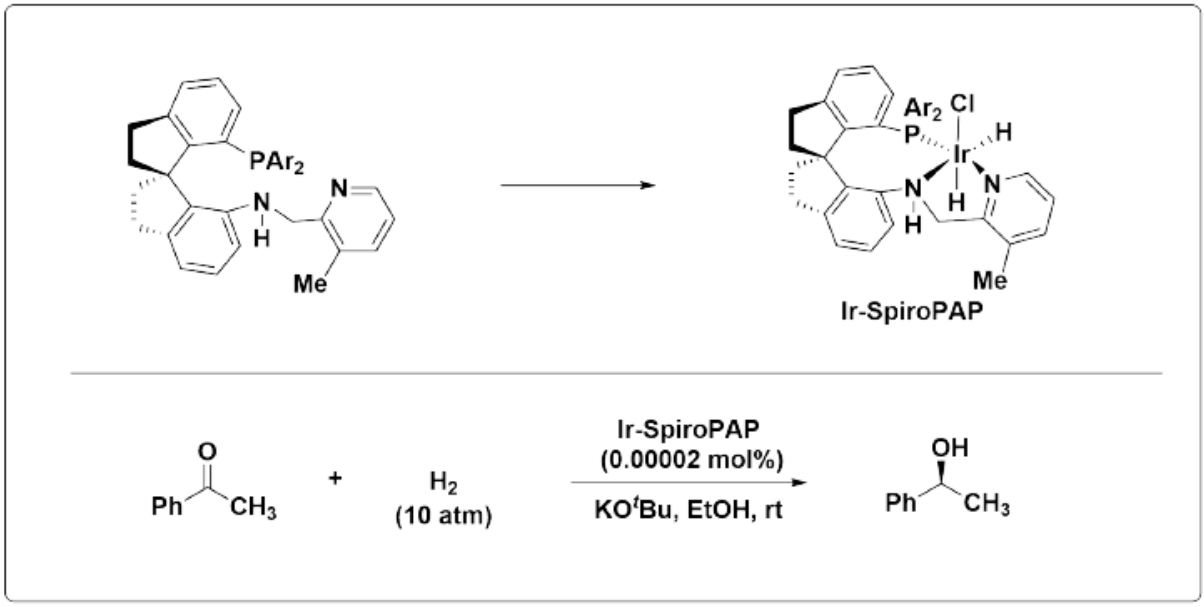
$$24 \rightleftharpoons 25.$$

25 的准确结构图为一个五元环：1 位是连接苯基的氮原子，2 位是羰基，3 位是 $\mathrm{CH(S{-}P_3)}$，4 位是亚甲基，5 位是同时带有 $-\mathrm{OH}$ 和 $-\mathrm{CH_2{-}S{-}P_3}$ 的碳原子。两个 P3 基团分别属于两个独立的蛋白质分子。该关环过程中不脱去水，且无需指定立体化学。

结果已与主办方公布的官方答案核对。

题目 8：神奇的手性螺环催化剂

手性化合物对人类健康十分重要，例如，目前临床使用的药物中，超过 50% 是手性分子的单一对映体。然而，合成对映体富集的手性分子是一项重大挑战。中国南开大学周其林教授团队开发了一系列高活性的手性螺环催化剂，将不对称合成的效率提升到了新的高度，并在制药工业中得到广泛应用。这些催化剂可使产物的 ee 值高达 99.9%，其用量可低至 0.00002 mol%。这项研究成果荣获 2019 年中国国家自然科学奖一等奖。

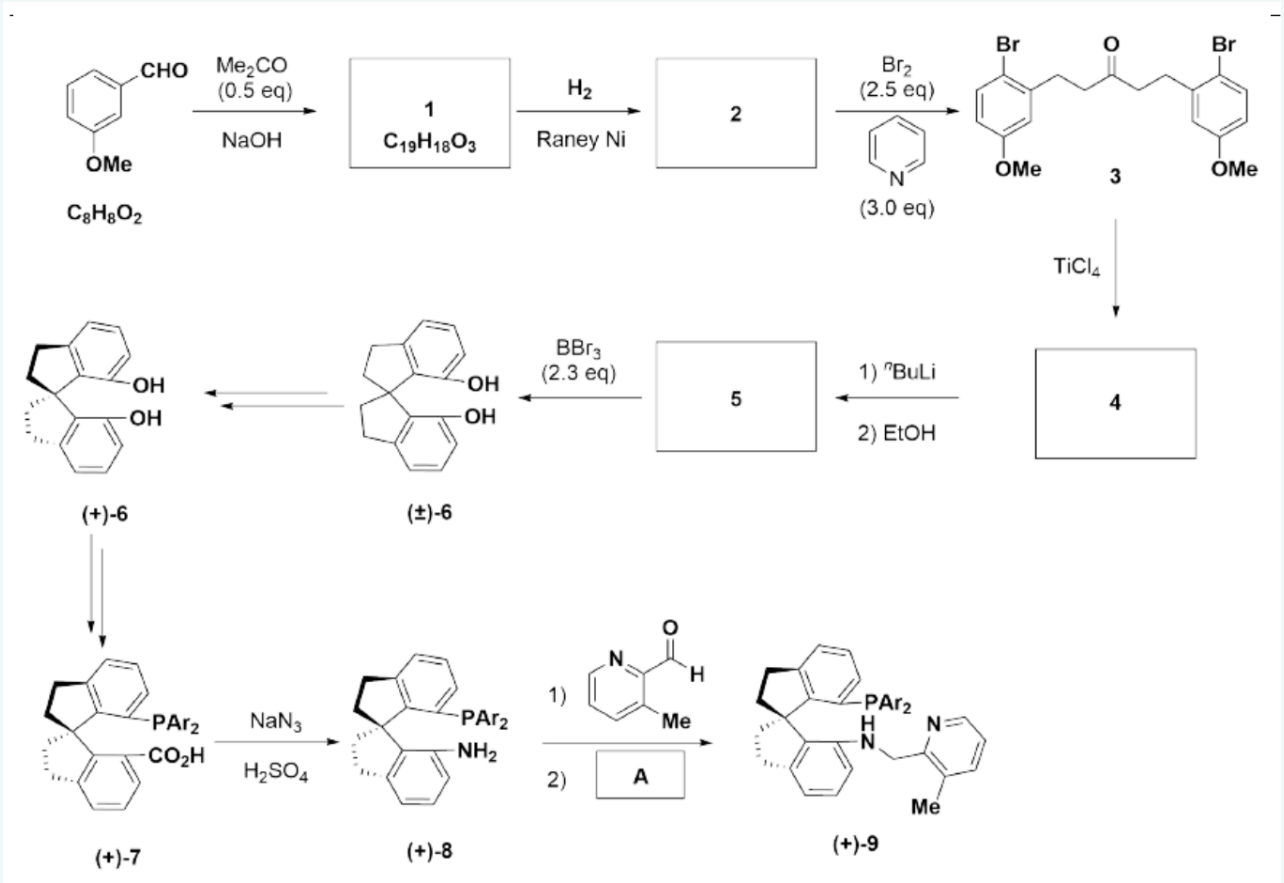


注：

$\mathrm{Ar} = 3,5\text{-}(^{t}\mathrm{Bu})_2\mathrm{C_6H_3}$

部分 A

手性配体 SpiroPAP 的合成路线如下图所示。



注：

eq = 当量

$\mathrm{Ar} = 3,5\text{-}(^t\mathrm{Bu})_2\mathrm{C_6H_3}$

8.1 画出 **1**、**2**、**4**、**5** 的结构。（不考虑立体化学）。

8.2 在下列试剂中，哪一种试剂 **A** 不能用于将 **8** 转化为 **9**?

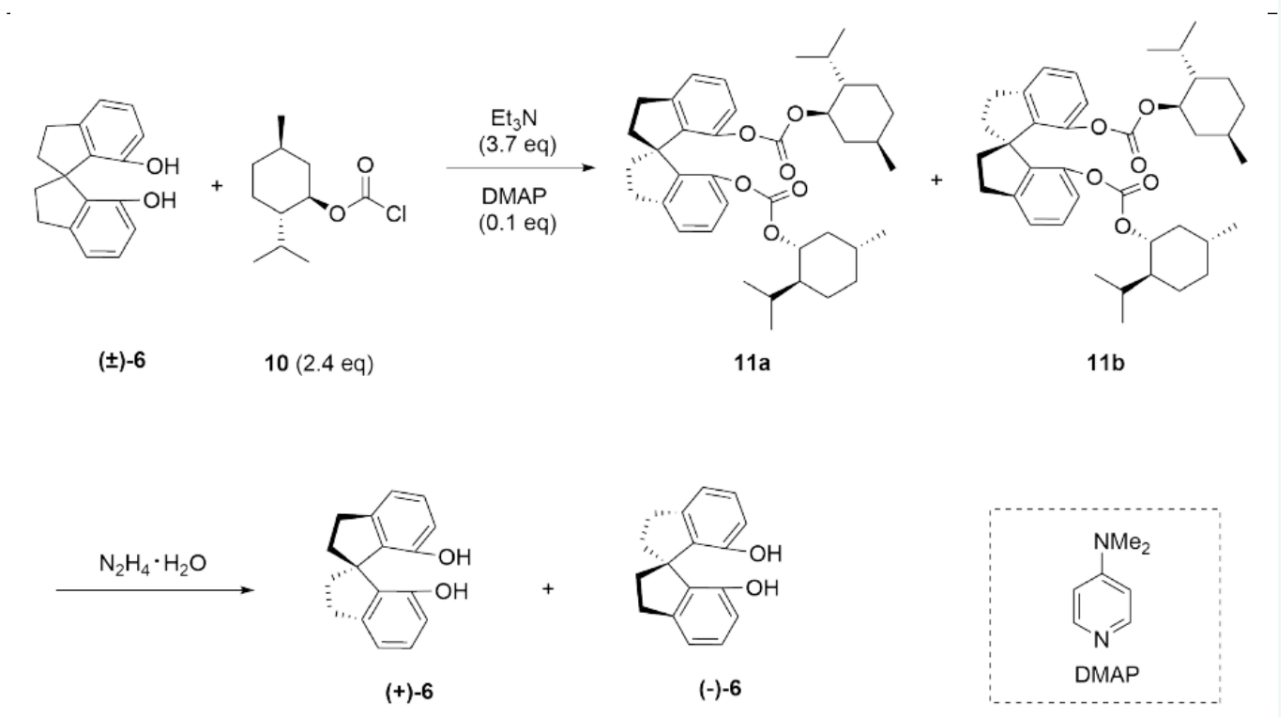
(a) $\mathrm{NaBH(OAc)_3}$

(b) $\mathrm{NaBH_3CN}$

(c) $\mathrm{NH_2NH_2}$、NaOH

(d) $\mathrm{NaBH_4}$

外消旋螺环化合物 **6** 与氯甲酸 (−)–薄荷酯（**10**）反应，生成化合物 **11a** 和 **11b**，二者可通过柱色谱分离，随后经肼解得到光学纯的 (+)–**6** 和 (−)–**6**。



注：

eq = 当量

8.3 选择下列正确的叙述。

(a) 化合物 **11a** 和 **11b** 是一对对映异构体。

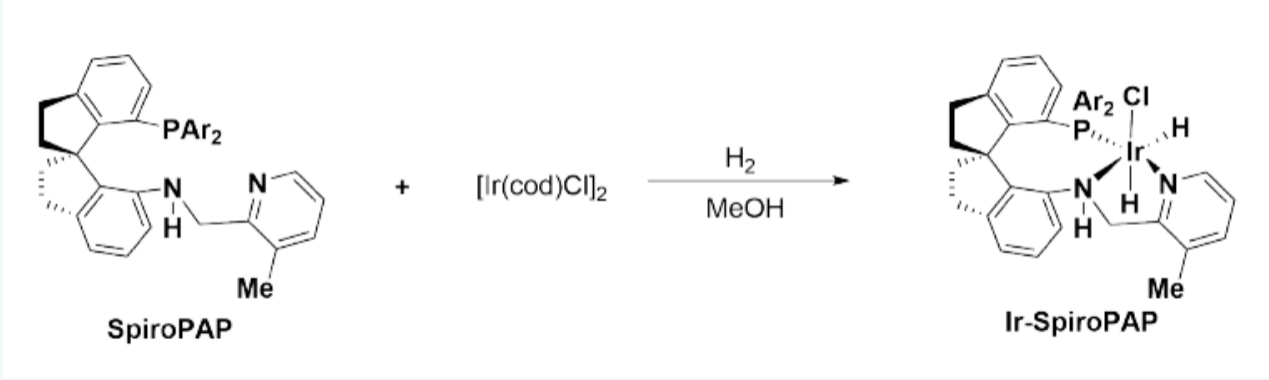
(b) 化合物 **11a** 和 **11b** 是一对非对映异构体。

(c) 化合物 **11a** 和 **11b** 是一对*顺反*异构体。

(d) 化合物 **11a** 和 **11b** 是一对构象异构体。

部分 B

如下图所示，在氢气气氛下，使 SpiroPAP 与 $[\mathrm{Ir(cod)Cl}]_2$（cod 为 1,5–环辛二烯）在 MeOH 中反应，制得 Ir–SpiroPAP。



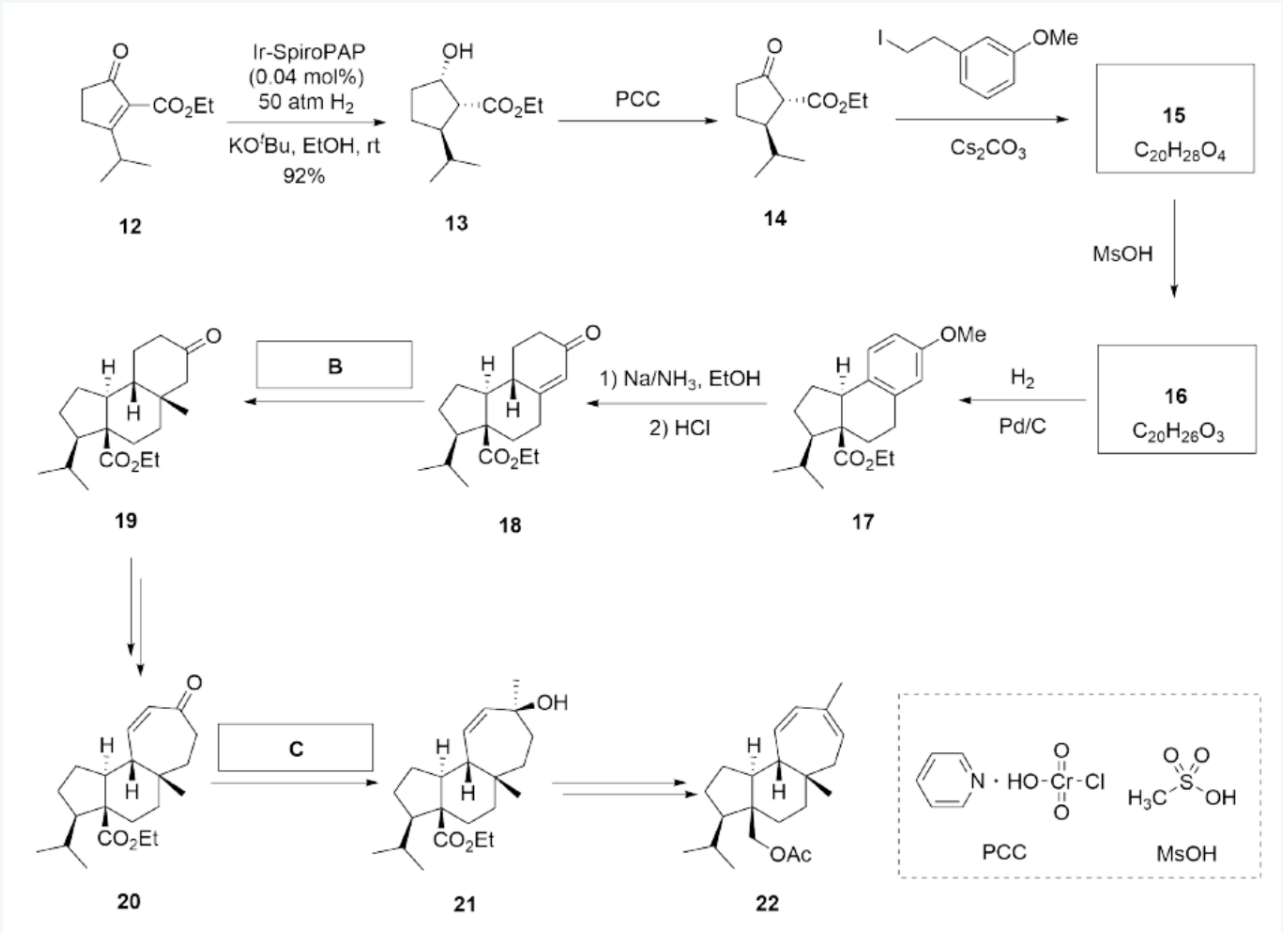
注：

$\mathrm{Ar} = 3,5\text{-}(^{t}\mathrm{Bu})_2\mathrm{C_6H_3}$

8.4 写出催化剂 Ir–SpiroPAP 中 Ir 的氧化数。

8.5 写出催化剂 Ir–SpiroPAP 中金属 Ir 的 d 轨道价电子数。

手性螺环催化剂 Ir–SpiroPAP 被用于木林烷型二萜 **22** 的不对称全合成，如下图所示。



8.6 画出 **15** 和 **16** 的结构，并标明正确的立体化学。

8.7 从下列试剂中，选择最适合用作 **B** 的试剂。

(a) $\mathrm{MeLi/CeCl_3}$

(b) $\mathrm{MeLi/CuI}$

(c) $\mathrm{MePh_3P^+\ I^-}$、$^{n}\mathrm{BuLi}$

(d) $Me_3S^+\ I^-$、NaH

8.8 从下列试剂中，选择最适合用作 **C** 的试剂。

(a) $MeLi/CeCl_3$

(b) $MeLi/CuI$

(c) $MePh_3P^+\ I^-$、^nBuLi

(d) $Me_3S^+\ I^-$、NaH

题目译自官方英文原文。

答案

- **8.1**
- **1：** 1,5–双(3–甲氧基苯基)–1,4–戊二烯–3–酮。
  SMILES: `COc1cccc(C=CC(=O)C=Cc2cccc(OC)c2)c1`
- **2：** 1,5–双(3–甲氧基苯基)戊烷–3–酮。
  SMILES: `COc1cccc(CCC(=O)CCc2cccc(OC)c2)c1`
- **4：** 4,4′–二溴–7,7′–二甲氧基–1,1′–螺二茚满。
  SMILES: `COc1ccc(Br)c2c1C1(CCc3c(Br)ccc(OC)c31)CC2`
- **5：** 7,7′–二甲氧基–1,1′–螺二茚满。
  SMILES: `COc1cccc2c1C1(CCc3cccc(OC)c31)CC2`
- **8.2：** **(c)** 肼 `NN` 与氢氧化钠 `[Na+].[OH-]`。
- **8.3：** **(b)** 非对映异构体。
- **8.4：** Ir 的氧化数为 $+3$。
- **8.5：** **六个 d 电子**，即 $5d^6$。
- **8.6**
- **15：** (1S,5R)–1–[2–(3–甲氧基苯基)乙基]–2–氧代–5–(丙–2–基)环戊烷–1–甲酸乙酯。
  SMILES: `CCOC(=O)[C@]1(CCc2cccc(OC)c2)C(=O)CC[C@@H]1C(C)C`
- **16：** (3R,3aS)–7–甲氧基–3–(丙–2–基)–2,3,4,5–四氢–3aH–环戊并[a]萘–3a–甲酸乙酯。
  SMILES: `CCOC(=O)[C@]12CCc3cc(OC)ccc3C1=CC[C@@H]2C(C)C`
  在 **15** 和 **16** 中，乙氧羰基与异丙基均为**顺式**。在 **16** 中，非芳香性双键位于五元环内。
- **8.7：** **(b)** 甲基锂 `[Li+].[CH3-]` 与碘化亚铜 `[Cu+].[I-]`。
- **8.8：** **(a)** 甲基锂 `[Li+].[CH3-]` 与三氯化铈 `[Ce+3].[Cl-].[Cl-].[Cl-]`。

解答

8.1 — 1、2、4 和 5 的结构

起始醛为 **3–甲氧基苯甲醛** `COc1cccc(C=O)c1`，酮试剂为**丙酮** `CC(=O)C`。

1 的生成。 丙酮具有两个可发生烯醇化的甲基。因此，题目所给的 0.5 当量丙酮可使两个醛分子与一个丙酮分子缩合。经过两次羟醛加成，每次加成后均发生脱水，得到共轭二烯酮 **1**：

$$2\,\mathrm{C_8H_8O_2} + \mathrm{C_3H_6O} \xrightarrow{\mathrm{NaOH}} \mathrm{C_{19}H_{18}O_3} + 2\,\mathrm{H_2O}.$$

因此，应画出一个中心酮基，其两侧各连接一个 $-\mathrm{CH{=}CH}-(3\text{-methoxyphenyl})$ 基团。其分子式与所给的 $\mathrm{C_{19}H_{18}O_3}$ 一致。按照题目要求，省略烯烃的立体化学。

2 的生成。 加氢使两个碳碳双键均被还原。酮基保留，这可由 **3** 的结构确认：

$$\mathrm{C_{19}H_{18}O_3} + 2\,\mathrm{H_2} \xrightarrow{\text{Raney Ni}} \mathrm{C_{19}H_{22}O_3}.$$

因此，**2** 具有一个中心酮基，连接两个 $-\mathrm{CH_2CH_2}-(3\text{-methoxyphenyl})$ 基团。

4 的生成。 在所给的二溴代酮 **3** 中，溴占据了每个芳环的一个邻位。四氯化钛活化羰基，使两个未被占据的邻位依次发生分子内傅—克环化反应。

原来的羰基碳成为两个五元环共用的螺碳原子。有机物的净反应式为：

$$\mathrm{C_{19}H_{20}Br_2O_3} \xrightarrow{\mathrm{TiCl_4}} \mathrm{C_{19}H_{18}Br_2O_2} + \mathrm{H_2O}.$$

画出两个仅共用 C1 原子的茚满单元。每个芳环的 C4 上连接溴，C7 上连接甲氧基。由此得到 **4**，即 4,4′ –二溴–7,7′ –二甲氧基–1,1′ –螺二茚满。

5 的生成。 丁基锂使两个芳基溴部位均发生溴—锂交换。随后，乙醇使两个碳—锂部位质子化，将两个溴均替换为氢。配平后的总反应式为：

$$\mathrm{C_{19}H_{18}Br_2O_2} + 2\,\mathrm{C_4H_9Li} + 2\,\mathrm{C_2H_5OH} \longrightarrow \mathrm{C_{19}H_{20}O_2} + 2\,\mathrm{C_4H_9Br} + 2\,\mathrm{C_2H_5OLi}.$$

螺环骨架和两个甲氧基均保持完整，得到 **5**。随后，三溴化硼使其甲醚键断裂，生成 **6** 中的两个酚羟基，从而确认了甲氧基的位置。

8.2 — 不能使用的试剂 A

该转化为**还原胺化**。**8** 的伯氨基首先与 **3–甲基吡啶–2–甲醛** `Cc1cccnc1C=O` 缩合，形成亚胺。随后还原得到仲胺 **9**。

用 R 表示螺环芳基部分，用 R' 表示 3–甲基吡啶–2–基：

$$\mathrm{RNH_2} + \mathrm{R'CHO} \rightleftharpoons \mathrm{RN{=}CHR'} + \mathrm{H_2O},$$
$$\mathrm{RN{=}CHR'} + 2\,[\mathrm{H}] \longrightarrow \mathrm{RNHCH_2R'}.$$

这里，$2[\mathrm{H}]$ 表示由还原和质子化提供的形式氢当量。

下列试剂可以还原亚胺：

- **三乙酰氧基硼氢化钠：** `[Na+].[BH-](OC(C)=O)(OC(C)=O)OC(C)=O`
- **氰基硼氢化钠：** `[Na+].[BH3-]C#N`
- **硼氢化钠：** `[Na+].[BH4-]`

硼氢化钠适用于此反应，因为反应路线明确规定先缩合、后还原。

肼与氢氧化钠提供了 **Wolff—Kishner 还原条件**。这些条件通过腙中间体将羰基转化为亚甲基；它们不能在保留与 **8** 的氨基连接的同时，完成所需的亚胺还原。

因此，**A 不能是 (c)**。

8.3 — 11a 与 11b 的关系

这两种衍生物具有：

- 相反的螺环骨架构型。
- 薄荷基中每个立体中心均相同的构型。

镜像会同时使螺环构型和薄荷基的所有立体中心构型反转。由于二者仅螺环构型不同，**11a 和 11b 是非对映异构体**。

它们的物理性质不同，因此可以通过色谱分离。随后脱除由薄荷基衍生的碳酸酯基团，即可分别得到 **6** 的两个对映体。

因此，**(b)** 正确。

8.4 — Ir 的氧化数

图示配合物呈电中性。其配体包括：

- 一个中性的三齿膦–胺–吡啶配体。
- 一个**氯离子配体** `[Cl-]`，电荷为 -1。
- 两个**氢负离子配体** `[H-]`，各带 -1 电荷。

与胺氮相连的氢属于中性胺的一部分；它不是额外的氢负离子配体。

若 Ir 的氧化数为 x，则

$$x + 0 - 1 - 1 - 1 = 0,$$

所以

$$\boxed{x = +3}.$$

SpiroPAP 的三个配位原子、氯离子和两个氢负离子形成六配位、近似八面体的配合物。

8.5 — 金属 d 电子数

铱属于第 9 族。因此，形式 d 电子数为

$$n_d = 9 - \text{氧化数} = 9 - 3 = 6.$$

因此，金属的电子构型为

$$\boxed{5d^6}.$$

作为一致性检验，六个 d 电子加上六个配位位点提供的十二个电子，构成一个 18 电子配合物。

8.6 — 15 和 16 的结构及立体化学

为追踪原子，将 **14** 的环戊酮环按如下方式编号：

- **C1：** 连接乙氧羰基的碳。
- **C2：** 酮羰基碳。
- **C3 和 C4：** 两个亚甲基碳。
- **C5：** 连接异丙基的碳。

对于引入的芳环，令 C1′ 连接乙基链，C3′ 连接甲氧基。

15 的生成。 烷基化试剂为 **1–(2–碘乙基)–3–甲氧基苯** `COc1cccc(CCI)c1`。

14 的 C1 上的氢位于酮羰基和酯羰基之间。在碳酸根辅助下形成烯醇负离子，随后发生 S_N2 烷基化，在 C1 上引入一个 $-\mathrm{CH_2CH_2}-(3\text{–methoxyphenyl})$ 基团。

包含碳酸根中和过程的配平总反应式为：

$$2\,\mathrm{C_{11}H_{18}O_3} + 2\,\mathrm{C_9H_{11}IO} + \mathrm{Cs_2CO_3} \longrightarrow 2\,\mathrm{C_{20}H_{28}O_4} + 2\,\mathrm{CsI} + \mathrm{CO_2} + \mathrm{H_2O}.$$

所得分子式即为所给的 $\mathrm{C_{20}H_{28}O_4}$。

15 的立体化学。 烯醇负离子的形成使 C1 原有的构型消失；该立体中心在烷基化过程中重新建立。C5 的构型保持不变。

后续的结构 **17** 确定了所需的相对构型：其中的乙氧羰基和异丙基均以实楔线表示。因此，这两个基团在 **15** 中就必须已经为**顺式**。新引入的苯乙基取代基与异丙基为**反式**。

按 **14** 的取向绘制 **15** 时，应保留以实楔线表示的异丙基，并将乙氧羰基画在同一面，新引入的苯乙基则位于相反的一面。其绝对构型为 **(1S,5R)**，与答案中的 SMILES 所编码的构型一致。

16 的生成。 甲磺酸活化酮基，使其发生分子内傅—克进攻。芳环 C6′ 进攻羰基碳 C2，形成一个新的六元环。C6′ 位于连接链的邻位、甲氧基的对位。

生成的醇脱水。烷基化后 C1 上没有氢，因此脱水在**五元环内形成 C2=C3 双键**：

$$\mathrm{C_{20}H_{28}O_4} \xrightarrow{\mathrm{MsOH}} \mathrm{C_{20}H_{26}O_3} + \mathrm{H_2O}.$$

这与题目所给 **16** 的分子式一致。

原有 C1 和 C5 的构型保持不变。在答案采用的稠环命名中，它们分别对应 **3aS** 和 **3R**。

准确绘制 **16** 的一种方法是从所给的 **17** 的结构出发：

1. 保留其完整的碳骨架、甲氧基、酯基和异丙基。
2. 保留以实楔线表示的酯基和异丙基取代基。
3. 去掉上方五元环与六元环稠合处以虚楔线表示的氢。
4. 将该稠合处原子与五元环中相邻的非稠合碳原子之间的键改为双键。

该烯烃随后经加氢得到 **17**：

$$\mathrm{C_{20}H_{26}O_3} + \mathrm{H_2} \xrightarrow{\mathrm{Pd/C}} \mathrm{C_{20}H_{28}O_3}.$$

8.7 — 最适合用作 B 的试剂

比较 **18** 与 **19**，所需的转化为：

- 在烯酮的 ***β*–碳**上加成一个甲基。
- 消耗烯酮的碳碳双键。
- 保留酮基。

这是 **1,4–共轭加成**。

甲基锂与碘化亚铜提供有机铜甲基试剂。一种代表性物种是**二甲基铜酸锂** `[Li+].C[Cu-]C`，其形式生成反应为：

$$2\,\mathrm{CH_3Li} + \mathrm{CuI} \longrightarrow \mathrm{LiCu(CH_3)_2} + \mathrm{LiI}.$$

包含质子化过程的共轭加成形式配平反应式为：

$$\mathrm{RCOCH{=}CR'R''} + \mathrm{CH_3^-} + \mathrm{H^+} \longrightarrow \mathrm{RCOCH_2C(CH_3)R'R''}.$$

有机铜酸盐倾向于发生这种共轭加成，生成甲基取代的饱和酮 **19**。

因此，**B 是 (b)**，$\mathrm{MeLi/CuI}$。

8.8 — 最适合用作 C 的试剂

比较 **20** 与 **21**，所需的转化为：

- 将甲基直接加成到酮羰基碳上。
- 将该羰基转化为叔醇。
- 保留原有的碳碳双键。

这是**对羰基的 1,2-加成**，其形式配平反应式为：

$$\mathrm{R_2C{=}O + CH_3^- + H^+ \longrightarrow R_2C(OH)CH_3.}$$

甲基锂与三氯化铈生成有机铈试剂，该试剂有利于羰基加成，并减少由强碱性引起的竞争反应。醇盐质子化后得到 **21**。

含铜试剂则倾向于发生共轭加成。磷叶立德和硫叶立德选项不能生成所需的甲基取代叔醇。

因此，**C 是 (a)**，$\mathrm{MeLi/CeCl_3}$。

结果已与主办方公布的官方答案核对。

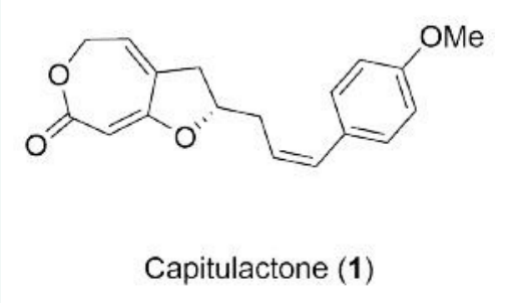
题目 9：头状仙茅内酯的全合成

大叶仙茅（*Curculigo capitulata*）生长于中国南部，长期以来一直被用作中草药，治疗多种疾病。头状仙茅内酯（**1**）是从大叶仙茅的根中分离得到的。通过结合光谱数据和全合成，明确确定了其结构及绝对构型。



Curculigo capitulata

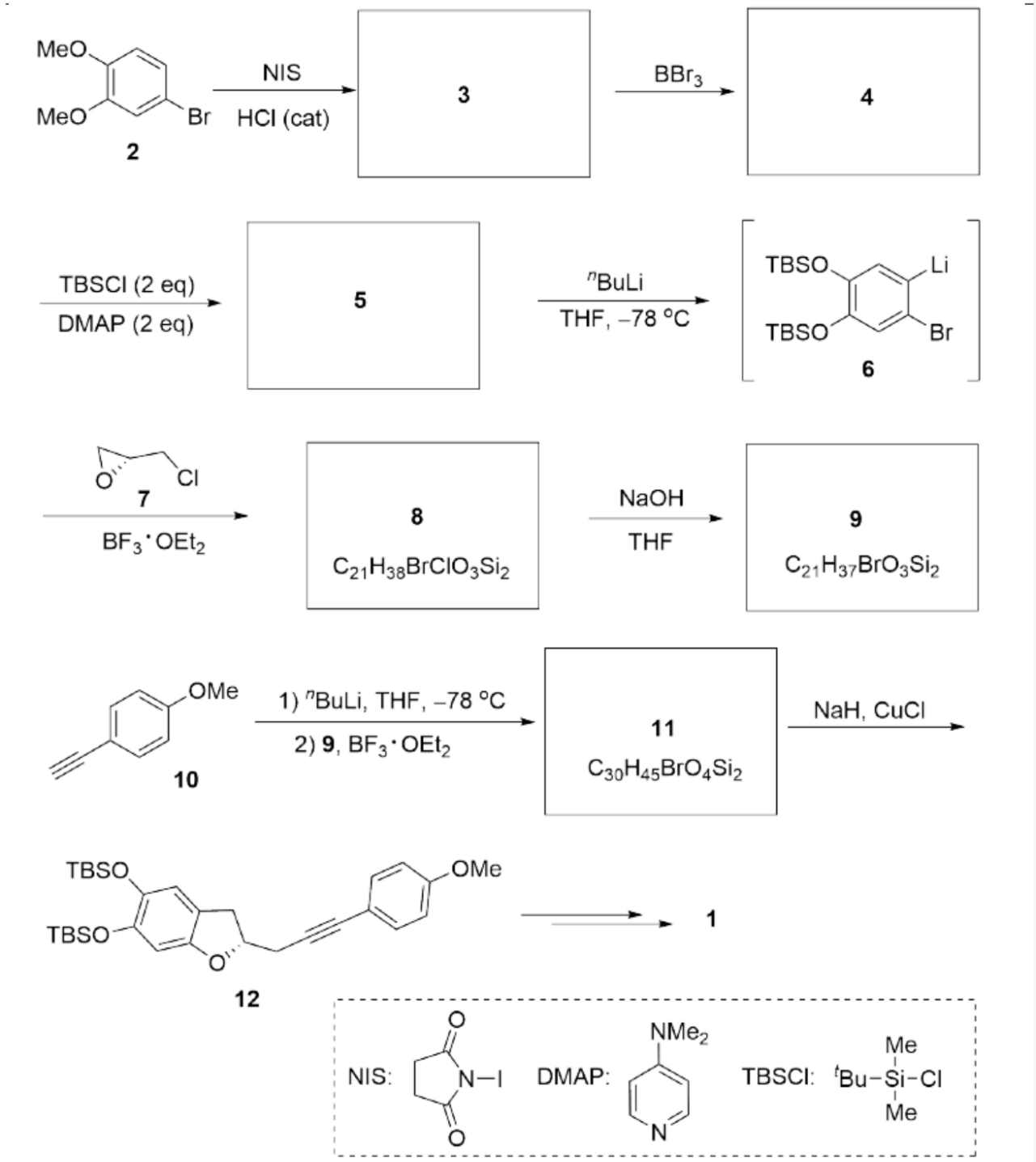
大叶仙茅（*Curculigo capitulata*）



Capitulactone (**1**)

头状仙茅内酯（**1**）

1 的全合成从市售的 4-溴藜芦醚 **2** 的碘化反应开始，经由关键中间体 **12** 完成，如下列合成路线所示。



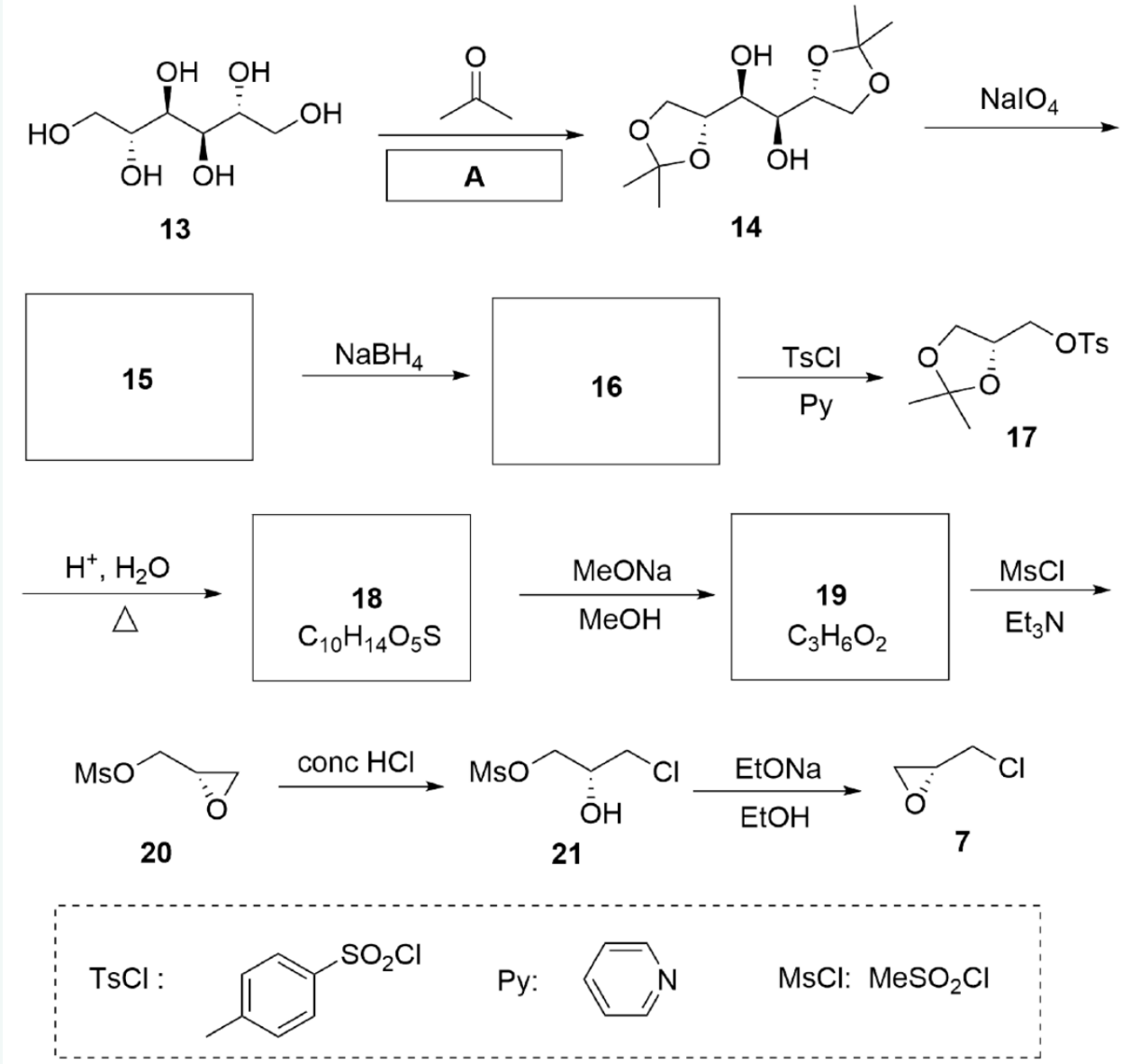
注：

cat = 催化剂

eq = 当量

9.1 画出化合物 **3–5**、**8**、**9** 和 **11** 的结构，并标明所有立体中心的立体化学。

(*R*)–环氧氯丙烷（**7**）由 (+)–甘露醇（**13**）经下列路线制备。



注：

eq = 当量

conc = 浓的

9.2 从下列条件中选择最适合 **A** 的条件。

(a) 吡啶

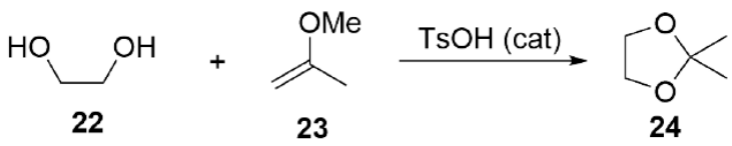
(b) 5% $\mathrm{KOH/H_2O}$

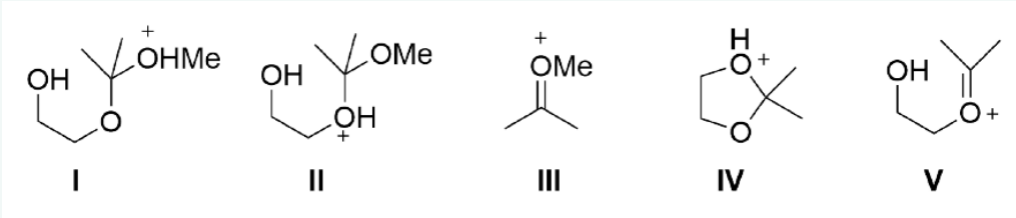
(c) 1% $\mathrm{HCl/H_2O}$

(d) 无水 $\mathrm{ZnCl_2}$

9.3 画出中间产物 **15**、**16**、**18** 和 **19** 的结构，并标明所有立体中心的立体化学。

在无水甲苯中，以催化量的甲苯磺酸（TsOH）为催化剂，使 (+)–甘露醇（**13**）与 2–甲氧基丙烯（**23**）反应，也可制得双缩酮 **14**。模型反应如下所示。





9.4 该反应所提出的机理涉及上图所示的关键中间体（**I–V**），请选择反应过程中这些关键中间体形成的正确顺序。

(a) **I, II, III, IV, V**

(b) **III, II, I, V, IV**

(c) **III, I, II, IV, V**

(d) **III, I, II, V, IV**

题目译自官方英文原文。

答案

- **9.1.** 结构如下：

化合物	名称及绝对构型	SMILES
3	4–溴–5–碘–1,2–二甲氧基苯	`COc1cc(I)c(Br)cc1OC`
4	4–溴–5–碘苯–1,2–二酚	`Oc1cc(I)c(Br)cc1O`
5	1–溴–2–碘–4,5–双[(叔丁基二甲基硅基)氧基]苯	`CC(C)(C)[Si](C)(C)Oc1cc(I)c(Br)cc1O[Si](C)(C)C(C)(C)C`
8	(2R)–1–氯–3–{2–溴–4,5–双[(叔丁基二甲基硅基)氧基]苯基}丙–2–醇	`CC(C)(C)[Si](C)(C)Oc1cc(C[C@@H](O)CCl)c(Br)cc1O[Si](C)(C)C(C)(C)C`
9	(2R)–2–[(2–溴–4,5–双[(叔丁基二甲基硅基)氧基]苯基)甲基]环氧乙烷	`CC(C)(C)[Si](C)(C)Oc1cc(C[C@@H]2CO2)c(Br)cc1O[Si](C)(C)C(C)(C)C`
11	(2S)–1–{2–溴–4,5–双[(叔丁基二甲基硅基)氧基]苯基}–5–(4–甲氧基苯基)戊–4–炔–2–醇	`CC(C)(C)[Si](C)(C)Oc1cc(C[C@@H](O)CC#Cc2ccc(OC)cc2)c(Br)cc1O[Si](C)(C)C(C)(C)C`

化合物 **3**–**5** 没有立体中心。化合物 **8**、**9** 和 **11** 各有一个立体中心。

- **9.2. (d) 无水氯化锌**，$ZnCl_2$，`[Zn+2].[Cl-].[Cl-]`。
- **9.3.** 结构如下：

化合物	名称及绝对构型	SMILES
15	(4R)–2,2–二甲基–1,3–二氧戊环–4–甲醛	`CC1(C)OC[C@H](C=O)O1`
16	[(4S)–2,2–二甲基–1,3–二氧戊环–4–基]甲醇，又称 (S)–甘油缩丙酮	`CC1(C)OC[C@H](CO)O1`
18	4–甲基苯磺酸 (2R)–2,3–二羟基丙酯	`OC[C@@H](O)COS(=O)(=O)c1ccc(C)cc1`
19	[(2R)–环氧乙烷–2–基]甲醇，又称 (R)–缩水甘油	`OC[C@@H]1CO1`

- **9.4. (b)：III → II → I → V → IV。**

解答

9.1 — 化合物 3–5、8、9 和 11 的确定

在以下解释中，令：

- Ar 表示 **2–溴–4,5–双[(叔丁基二甲基硅基)氧基]苯基**。
- An 表示 **4–甲氧基苯基**。

包含所有保护基的完整分子结构由“答案”部分中的 SMILES 给出。

3 的形成：芳香亲电碘化。

起始原料 4–溴藜芦醚（**2**）即 4–溴–1,2–二甲氧基苯，`COc1ccc(Br)cc1OC`。

甲氧基使芳环活化，易于发生芳香亲电取代反应。N–碘代丁二酰亚胺提供亲电性的碘。碘化发生在溴的邻位、同时也是一个甲氧基的对位的位置。题目给出的 **6** 的结构中与锂相连的碳也明确确定了这一位置。

因此，**3** 是 **4–溴–5–碘–1,2–二甲氧基苯**。

N–碘代丁二酰亚胺 `O=C1CCC(=O)N1I` 转化为丁二酰亚胺 `O=C1CCC(=O)N1`。配平的净反应方程式为

$$\mathrm{C_8H_9BrO_2 + C_4H_4INO_2 \longrightarrow C_8H_8BrIO_2 + C_4H_5NO_2.}$$

4 的形成：两个甲醚基的断裂。

三溴化硼与醚氧配位，促进氧—甲基键的断裂。经水解后处理，得到两个酚羟基。芳基—氧键及两个芳基—卤素键均保持完整。

因此，**4** 是 **4–溴–5–碘苯–1,2–二酚**。

包含水解后处理的一种配平反应式为

$$\mathrm{C_8H_8BrIO_2 + 2\,BBr_3 + 6\,H_2O \longrightarrow C_6H_4BrIO_2 + 2\,CH_3Br + 2\,B(OH)_3 + 4\,HBr.}$$

5 的形成：两个酚羟基的保护。

两当量的叔丁基二甲基氯硅烷将两个酚羟基均转化为 TBS 醚。DMAP 促进硅基化，并接受释放出的质子。

因此，**5** 与 **4** 具有相同的取代芳环，其中每个 OH 均被 $\mathrm{O{-}Si(CH_3)_2{-}C(CH_3)_3}$ 替代。

使用 TBSCl 和 DMAP 的分子式，配平的净反应方程式为

$$\mathrm{C_6H_4BrIO_2 + 2\,C_6H_{15}ClSi + 2\,C_7H_{10}N_2 \longrightarrow C_{18}H_{32}BrIO_2Si_2 + 2\,C_7H_{11}N_2^{+} + 2\,Cl^{-}.}$$

8 的形成：(R)-环氧氯丙烷的开环。

碘–锂交换将 5 转化为图示的芳基锂 6，同时保留芳基溴。

亲电试剂 7 是 **(R)-环氧氯丙烷**，即 (2R)-2-(氯甲基)环氧乙烷，`ClC[C@H]1CO1`。

芳基亲核试剂进攻**取代较少的环氧碳原子**，即环上的末端 $\mathrm{CH_2}$。立体中心碳原子上的碳–氧键不发生断裂。生成的醇盐经质子化后得到

$$\mathrm{Ar-CH_2-CH(OH)-CH_2Cl}.$$

这就是 8，具有 R 构型。其立体中心处的优先次序为

$$\mathrm{OH} > \mathrm{CH_2Cl} > \mathrm{CH_2Ar} > \mathrm{H}.$$

将锂–碘交换、环氧开环及水相后处理合并，配平的净反应方程式为

$$\mathrm{C_{18}H_{32}BrIO_2Si_2 + C_4H_9Li + C_3H_5ClO + H_2O \longrightarrow C_{21}H_{38}BrClO_3Si_2 + C_4H_9I + LiOH}.$$

产物的分子式与题目给出的 $\mathrm{C_{21}H_{38}BrClO_3Si_2}$ 一致。

9 的形成：分子内成环生成环氧化物。

氢氧根将醇转化为醇盐。醇盐通过分子内 $S_\mathrm{N}2$ 反应进攻相邻的、连有氯的伯碳原子。

因此，新形成的环氧环包含原先连有羟基的碳原子，以及原先属于 $\mathrm{CH_2Cl}$ 的碳原子。其取代基为 $\mathrm{Ar-CH_2-}$。

受到进攻的碳原子不是立体中心，因此原有的空间排列得以保留。9 的构型为 R：

$$\text{环氧环中的 O} > \text{环氧环中的 } \mathrm{CH_2} > \mathrm{CH_2Ar} > \mathrm{H}.$$

配平的反应方程式为

$$\mathrm{C_{21}H_{38}BrClO_3Si_2 + NaOH \longrightarrow C_{21}H_{37}BrO_3Si_2 + NaCl + H_2O}.$$

因此，分子式的变化相当于失去 HCl，与题目所示完全一致。

11 的形成：炔负离子使环氧化物 9 开环。

化合物 10 是 **1-乙炔基-4-甲氧基苯**，`COc1ccc(C#C)cc1`。

其端炔被 n-丁基锂去质子化。生成的炔负离子进攻环氧化物 9 中取代较少的碳原子，经质子化后得到

$$\mathrm{Ar-CH_2-CH(OH)-CH_2-C{\equiv}C-An}.$$

由此确定了 11 的结构。

原有立体中心处的碳–氧键同样保持不变。然而，其构型描述符变为 S，因为此时的优先次序为

$$\mathrm{OH} > \mathrm{CH_2Ar} > \mathrm{CH_2C{\equiv}CAn} > \mathrm{H}.$$

在 CIP 比较中，两条碳链在最初的比较层级上相同；沿邻位溴代芳环的路径继续比较，最终会遇到溴，因此该路径的优先次序高于炔基链。

包含去质子化和水相后处理的配平净反应方程式为

$$\mathrm{C_{21}H_{37}BrO_3Si_2 + C_9H_8O + C_4H_9Li + H_2O \longrightarrow C_{30}H_{45}BrO_4Si_2 + C_4H_{10} + LiOH}.$$

由此得到题目所给的分子式 $\mathrm{C_{30}H_{45}BrO_4Si_2}$。

作为结构核验，11 的羟基可在题目所示的 NaH/CuCl 作用下，于相邻的芳基溴位点发生分子内芳基醚形成反应。这将生成 12 的五元环：

(2S)-5,6-双[(叔丁基二甲基硅基)氧基]-2-[3-(4-甲氧基苯基)丙-2-炔-1-基]-2,3-二氢苯并呋喃，`CC(C)(C)[Si](C)(C)Oc1cc2c(cc1O[Si](C)(C)C(C)(C)C)O[C@@H](CC#Cc1ccc(OC)cc1)C2`。

净环化反应为

$$\mathrm{C_{30}H_{45}BrO_4Si_2 + NaH \xrightarrow{CuCl} C_{30}H_{44}O_4Si_2 + NaBr + H_2.}$$

9.2 — 条件 A 的选择

起始原料 **13** 是 **D-(+)-甘露醇**，
`OC[C@@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO`。

与丙酮 `CC(=O)C` 反应，使末端的 **1,2-和 5,6-两对羟基**以环状缩酮的形式受到保护。产物 **14** 是 **1,2:5,6-二-O-异丙叉基-D-甘露醇**，
`CC1(C)OC[C@H]([C@@H](O)[C@H](O)[C@H]2COC(C)(C)O2)O1`。

配平的平衡反应式为

$$\mathrm{C_6H_{14}O_6 + 2\,C_3H_6O \overset{ZnCl_2}{\rightleftharpoons} C_{12}H_{22}O_6 + 2\,H_2O.}$$

无水 $\mathrm{ZnCl_2}$，即选项 (d)，是最佳条件。 它作为路易斯酸活化丙酮，而无水条件有利于缩酮的形成。

吡啶和 KOH 水溶液不能提供所需的酸活化作用。HCl 水溶液虽能提供酸，但其中大量的水不利于缩酮形成，而有利于缩酮水解。

9.3 — 15、16、18 和 19 的确定

15 的形成：高碘酸盐使中部邻二醇断裂。

在 **14** 中，两端的邻二醇均已受到保护，仅剩原甘露醇 3 号和 4 号碳上的羟基可被高碘酸盐氧化。

高碘酸盐与这一邻二醇形成环状中间体，并使这两个碳原子之间的键断裂。两个碳原子各自转变为醛基碳。所得两部分完全相同，生成**两分子 (R)-甘油醛缩丙酮 15**。

配平的反应方程式为

$$\mathrm{C_{12}H_{22}O_6 + NaIO_4 \longrightarrow 2\,C_6H_{10}O_3 + NaIO_3 + H_2O.}$$

画 **15** 时，保留 **17** 中所示的丙酮缩酮环及立体化学排列，但将其 $\mathrm{CH_2OTs}$ 取代基替换为 CHO。环上立体中心为 **R** 构型。

16 的形成：醛基的还原。

硼氢化钠将 **15** 的醛基还原为伯醇。它不改变原有立体中心，也不改变丙酮缩酮结构。

因此，**16** 是 **(S)-甘油缩丙酮**。画其结构时，将 **17** 的 $\mathrm{CH_2OTs}$ 基团替换为 $\mathrm{CH_2OH}$，并保持图示的几何构型。

包含水相后处理的配平形式还原方程式为

$$\mathrm{4\,C_6H_{10}O_3 + NaBH_4 + 4\,H_2O \longrightarrow 4\,C_6H_{12}O_3 + Na[B(OH)_4].}$$

从 **15** 的 **R** 变为 **16** 的 **S**，是由于优先次序发生变化，而非构型翻转：

化合物	原有立体中心处的 CIP 优先次序
15	环上的 O $>$ CHO $>$ 环上的 $\mathrm{CH_2O}$ $>$ H
16	环上的 O $>$ 环上的 $\mathrm{CH_2O}$ $>$ $\mathrm{CH_2OH}$ $>$ H

在 **15** 中，比较时将醛基碳视为连接 $(\mathrm{O,O,H})$，其优先次序高于环上亚甲基碳所连接的 $(\mathrm{O,H,H})$。还原后，两个亚甲基分支在最初的比较层级上相同，但环上的氧与碳相连，而羟基氧与氢相连。

18 的形成：对甲苯磺酰化后进行丙酮缩酮水解。

对 16 中唯一的游离羟基进行对甲苯磺酰化，得到题目所给的 17，即 **4-甲基苯磺酸 [(4R)-2,2-二甲基-1,3-二氧戊环-4-基]甲酯**，
`CC1(C)OC[C@H](COS(=O)(=O)c2ccc(C)cc2)O1`。

酸性水解除去丙酮缩酮保护基，重新生成伯羟基和仲羟基，同时保留末端的对甲苯磺酸酯基。因此，18 具有如下连接方式

$$\mathrm{HOCH_2-CH(OH)-CH_2OTs}$$

且构型为 **R**。

配平的水解反应式为

$$\mathrm{C_{13}H_{18}O_5S + H_2O \xrightarrow{H^+} C_{10}H_{14}O_5S + C_3H_6O.}$$

因此，其分子式为 $\mathrm{C_{10}H_{14}O_5S}$，符合要求。

19 的形成：分子内取代对甲苯磺酸酯基。

甲氧基负离子使 18 的仲羟基去质子化。生成的醇盐进攻相邻的伯碳，即 $\mathrm{CH_2OTs}$ 中的碳，脱去对甲苯磺酸根并形成环氧化物。

产物为 **(R)-缩水甘油** 19：一种带有羟甲基取代基的环氧化物。取代发生在伯碳上，因此原有立体中心的空间排列保持不变。

配平的净反应方程式为

$$\mathrm{C_{10}H_{14}O_5S + CH_3ONa \longrightarrow C_3H_6O_2 + C_7H_7NaO_3S + CH_3OH.}$$

画 19 时，采用 20 所示的环氧环几何构型，将 MsO 替换为 HO。由此得到所要求的分子式 $\mathrm{C_3H_6O_2}$。

题目给出的后续转化可用于检验一致性：

- **20**，即**甲磺酸 [(2S)-环氧乙烷-2-基]甲酯**，`CS(=O)(=O)OC[C@@H]1CO1`，由伯羟基的甲磺酰化得到。
- 环氧环在末端开环，得到 **21**，即**甲磺酸 (2R)-3-氯-2-羟基丙酯**，`CS(=O)(=O)OC[C@@H](O)CCl`。
- 随后，甲磺酸酯基发生分子内取代，生成题目所给的 **(R)-环氧氯丙烷 7**。

这些步骤均保留了立体中心碳原子的几何构型；构型描述符的变化源于取代基优先次序的变化。

9.4 — 缩酮化中间体的排序

反应物为**乙二醇（22）**，`OCCO`，以及 **2-甲氧基丙-1-烯（23）**，`C=C(C)OC`。

正确顺序为 **III → II → I → V → IV**，理由如下。

1. **III：由甲氧基稳定的异丙基氧代碳正离子**，`C[O+]=C(C)C`。

烯烃的末端碳原子被质子化，使该碳转变为甲基。甲氧基氧的供电子作用使生成的阳离子稳定。图示结构是其氧带正电、具有碳—氧双键的共振贡献式。

2. **II：新引入的乙二醇氧被质子化的混合缩酮**，`COC(C)(C)[OH+]CCO`。

乙二醇的一个羟基氧进攻 **III** 的亲电碳原子。碳—氧 π 电子转移至甲氧基氧上。进攻的氧此时形成三个键，并带有正电荷。

3. **I：甲氧基氧被质子化的混合缩酮**，`C[OH+]C(C)(C)OCCO`。

质子转移将质子从新引入的乙二醇氧转移至甲氧基氧，这一过程可能由反应混合物中的其他分子介导。这样，甲氧基在断键时便可作为适宜的中性离去基团离去。

4. **V：由 2-羟基乙氧基稳定的异丙基氧代碳正离子**，`CC(C)=[O+]CCO`。

甲醇 CO 离去。剩余醚氧的供电子作用产生 **V** 所示的氧代碳正离子共振式。

5. **IV：O-质子化的 2,2-二甲基-1,3-二氧戊环**，`CC1(C)OCC[OH+]1`。

剩余羟基在分子内进攻亲电碳原子。这使五元环闭合，同时碳—氧 π 电子转移至另一个氧上。

最后，**IV** 去质子化，使酸催化剂再生，并生成 **2,2-二甲基-1,3-二氧戊环（24）**，`CC1(C)OCCO1`。

配平的总反应方程式为

$$\mathrm{C_2H_6O_2 + C_4H_8O \xrightarrow{H^+} C_5H_{10}O_2 + CH_3OH.}$$

III 和 **V** 的 SMILES 表示题目中画出的共振贡献式；实际的正电荷离域于氧—碳单元上。

结果已与主办方公布的官方答案核对。