

题目 1: 氨

哈伯-博施法以氮气和氢气为原料生产氨，是历史上影响最为深远的工业过程之一，据估计，它维系着当今世界约一半人口的生存。该过程通常在恒定的温度和压力下，分别为 400 °C 和 100 bar。在反应器中，反应物与产物在铁基催化剂上达到平衡。

N_2 、 H_2 和 NH_3 的标准气相热化学数据如下。假设反应的焓变和熵变与温度无关。

	$\text{N}_2(\text{g})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{NH}_3(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ / (\text{kJ mol}^{-1})$	0	0	-45.9
$S^\circ / (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$	191.6	130.7	192.8

1.1 — 7 分

求出在上述生产条件下，以按化学计量比混合的氮气和氢气为原料时，氮气转化为氨的摩尔转化率（以百分数表示）。请写出计算过程，以便获得部分分数。若无法求得结果，请在后续计算中使用 66%。

哈伯-博施法的反应物之一是氢气，主要通过甲烷的蒸汽重整制得。这一过程分为两步，首先由 CH_4 与水反应，生成 H_2 和 CO 。随后， CO 与水反应，生成 CO_2 和更多的氢气。

1.2 — 2 分

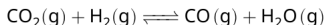
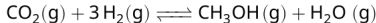
写出这两个步骤合并后的总反应方程式。给出该反应中每生产 1.0 kg H_2 所产生的 CO_2 的质量 (m_{CO_2})。

实际上，在蒸汽重整过程中，每生产 1.0 kg 氢气会产生 7.0 kg 二氧化碳。根据 CO_2 的处理方式，所生产的氨可分为不同类别。对于“灰氨”， CO_2 被排放到大气中；对于“蓝氨”， CO_2 被捕集并封存。“绿氨”则由生产过程中不产生碳排放的氢气制得。

1.3 — 3 分

计算生产 40,000 kg “蓝氨”需要捕集的二氧化碳质量 ($m_{\text{CO}_2, \text{blue}}$)。假设二氧化碳仅来源于实际的蒸汽重整过程。进一步假设氨由按化学计量比混合的氮气和氢气反应至平衡制得。

利用廉价的可再生氢气，使其与捕集的 CO_2 反应转化为甲醇，似乎具有良好的前景。然而，在这一过程中，还存在生成 CO 的竞争反应：



将 $\text{CO}_2 : \text{H}_2$ 摩尔比为 1 : 4 的混合气体通入保持在 250 °C 和 50 bar 的反应器中。研究发现，当这两个反应达到平衡时， CO_2 的转化率为 30%， H_2 的转化率为 18.5%。无需考虑其他过程。

1.4 — 5 分

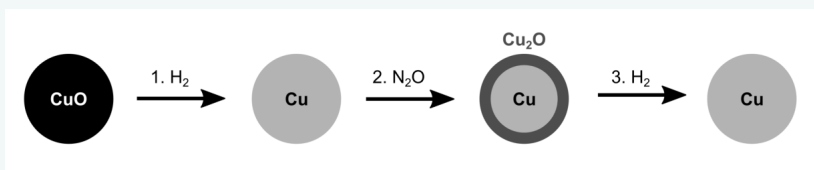
计算这两个反应在 250 °C 下的热力学平衡常数。

含铜多相催化剂常用于 CO_2 加氢。两种特定的含 Cu 催化剂 (A 和 B) 在将 CO_2 转化为甲醇方面表现出应用潜力。这些催化剂不仅催化反应速率不同，而且表面积、Cu 含量和 Cu 分散度（催化剂中表面 Cu 与总 Cu 的比值）也不同。

Cu 分散度很重要，因为只有表面的 Cu 物种对 CO_2 加氢具有催化活性。在这一假设下，1 摩尔活性位点对应于 1 摩尔表面 Cu。这些活性位点的效率用其转换频率 (TOF, 单位时间内每摩尔活性位点所生成产物的摩尔数) 表示。

下表列出了两种催化剂的性能（以单位时间内每单位催化剂总质量所生成的甲醇质量表示）和比表面积。催化剂的 Cu 含量和分散度也按以下步骤进行了测定：

- 起初，催化剂中的所有铜（事先已氧化）均以 $\text{Cu}(\text{II})$ 形式存在；用氢气将其完全还原为 $\text{Cu}(\text{0})$ 。除铜的氧化物外，催化剂中的其他物种均不与氢气反应。
- 在室温下向还原后的样品中通入 N_2O 。在此温度下， N_2O 仅将表面活性位点氧化为 $\text{Cu}(\text{I})$ 。
- 再用氢气将 $\text{Cu}(\text{I})$ 表面活性位点还原为 $\text{Cu}(\text{0})$ 。



	催化剂性能 ($\text{g MeOH g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$)	比表面积 ($\text{m}^2 \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)	步骤 1 中消耗的 H_2 ($\text{mmol g}_{\text{cat}}^{-1}$)	步骤 3 中消耗的 H_2 ($\text{mmol g}_{\text{cat}}^{-1}$)
催化剂 A	0.80	100	5.0	0.30
催化剂 B	0.90	120	4.0	0.70

1.5 — 3 分

求出催化剂 A 和 B 按 Cu 总质量计的甲醇生成速率（单位为 $\text{g}_{\text{MeOH}} \text{g}_{\text{Cu}}^{-1} \text{h}^{-1}$ ）。

1.6 — 3 分

求出催化剂 A 和 B 的 TOF （单位为 h^{-1} ）。

若无法求得结果，请在后续计算中使用 $TOF_{\text{Catalyst } A} = 100 \text{ h}^{-1}$ 和 $TOF_{\text{Catalyst } B} = 1 \text{ h}^{-1}$ 。

1.7 — 1 分

在答题纸上指出正确的陈述。

- a. 催化剂 A 的活性位点效率更高。
b. 催化剂 B 的活性位点效率更高。
c. 两种催化剂的活性位点效率相同。

阿伏伽德罗常数：	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	气体常数：	$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
298.15 K 时水的离子积：	$K_w = 10^{-14}$	摄氏温标的零点：	$0^\circ \text{C} = 273.15 \text{ K}$
法拉第常数：	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$	普朗克常数：	$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
光速：	$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$	标准压力：	$p^\circ = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$
理想气体状态方程：	$pV = nRT$	朗伯-比尔定律：	$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot l \cdot c$
焓：	$H = U + pV$	吉布斯能：	$G = H - TS$
$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE^\circ_{\text{cell}}$		亨德森-哈塞尔巴尔赫方程：	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$
阿伦尼乌斯方程：	$k = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$	零级反应积分速率方程：	$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$
球的表面积：	$A = 4\pi R^2$	一级反应积分速率方程：	$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$
球的体积：	$V = \frac{4\pi}{3} R^3$	$\sum_{k=0}^{\infty} ar^k = \frac{a}{1-r}$ 当 $ r < 1$	

元素周期表

1																18																			
1 H 1.008																2 He 4.003																			
3 Li 6.94		4 Be 9.01														13 B 10.81		14 C 12.01		15 N 14.01		16 O 16.00		17 F 19.00		10 Ne 20.18									
11 Na 22.99		12 Mg 24.30		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		13 Al 26.98		14 Si 28.09		15 P 30.97		16 S 32.06		17 Cl 35.45		18 Ar 39.95	
19 K 39.10		20 Ca 40.08		21 Sc 44.96		22 Ti 47.87		23 V 50.94		24 Cr 52.00		25 Mn 54.94		26 Fe 55.85		27 Co 58.93		28 Ni 58.69		29 Cu 63.55		30 Zn 65.38		31 Ga 69.72		32 Ge 72.63		33 As 74.92		34 Se 78.97		35 Br 79.90		36 Kr 83.80	
37 Rb 85.47		38 Sr 87.62		39 Y 88.91		40 Zr 91.22		41 Nb 92.91		42 Mo 95.95		43 Tc -		44 Ru 101.1		45 Rh 102.9		46 Pd 106.4		47 Ag 107.9		48 Cd 112.4		49 In 114.8		50 Sn 118.7		51 Sb 121.8		52 Te 127.6		53 I 126.9		54 Xe 131.3	
55 Cs 132.9		56 Ba 137.3		57-71		72 Hf 178.5		73 Ta 180.9		74 W 183.8		75 Re 186.2		76 Os 190.2		77 Ir 192.2		78 Pt 195.1		79 Au 197.0		80 Hg 200.6		81 Tl 204.4		82 Pb 207.2		83 Bi 209.0		84 Po -		85 At -		86 Rn -	
87 Fr -		88 Ra -		89-103		104 Rf -		105 Db -		106 Sg -		107 Bh -		108 Hs -		109 Mt -		110 Ds -		111 Rg -		112 Cn -		113 Nh -		114 Fl -		115 Mc -		116 Lv -		117 Ts -		118 Og -	

57 La 138.9		58 Ce 140.1		59 Pr 140.9		60 Nd 144.2		61 Pm -		62 Sm 150.4		63 Eu 152.0		64 Gd 157.3		65 Tb 158.9		66 Dy 162.5		67 Ho 164.9		68 Er 167.3		69 Tm 168.9		70 Yb 173.0		71 Lu 175.0	
89 Ac -		90 Th 232.0		91 Pa 231.0		92 U 238.0		93 Np -		94 Pu -		95 Am -		96 Cm -		97 Bk -		98 Cf -		99 Es -		100 Fm -		101 Md -		102 No -		103 Lr -	

题目译自官方英文原文。

答案

- 1.1: 氮气转化率 = 51.0%。
- 1.2: $\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2$; $m_{\text{CO}_2} = 5.46 \text{ kg} \approx 5.5 \text{ kg}$ ，对应于每 1.0 kg 氢气。涉及的物种为甲烷 c、水 o、二氧化碳 o=c=o 和氢气 [H][H]。
- 1.3: $m_{\text{CO}_2, \text{blue}} = 9.74 \times 10^4 \text{ kg} \approx 9.7 \times 10^4 \text{ kg}$ 。
- 1.4: 甲醇合成: $K = 2.26 \times 10^{-5}$ 。一氧化碳生成: $K = 1.05 \times 10^{-2}$ 。两者均为无量纲量，适用于 250°C 。
- 1.5: 催化剂 A : 2.52; 催化剂 B : 3.54, 单位为 $\text{g}_{\text{MeOH}} \text{g}_{\text{Cu}}^{-1} \text{h}^{-1}$; 保留两位有效数字时分别为 2.5 和 3.5。
- 1.6: $TOF_A = 41.6 \text{ h}^{-1}$ 和 $TOF_B = 20.1 \text{ h}^{-1}$; 保留两位有效数字时分别为 42 和 20 h^{-1} 。
- 1.7: a. 催化剂 A 的活性位点效率更高。

解答

解答中涉及的分子物种的名称和 SMILES 如下：

化学式	名称	SMILES
N ₂	氮气	N#N
H ₂	氢气	[H][H]
NH ₃	氨	N
CH ₄	甲烷	C
H ₂ O	水	O
CO	一氧化碳	[C-]#[O+]
CO ₂	二氧化碳	O=C=O
CH ₃ OH	甲醇	CO
N ₂ O	一氧化二氮	N#[N+][O-]

金属铜的原子 SMILES 为 [Cu]。氧化铜 (CuO) 和氧化亚铜 (Cu₂O) 可分别编码为形式上的离子式单元 [Cu+2].[O-2] 和 [Cu+].[Cu+].[O-2]。这些固体具有延展结构；上述编码并未指定其晶格或表面配位情况。

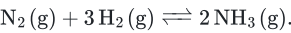
对于气相平衡，采用理想气体活度，

$$a_i = \frac{p_i}{p^\circ}, \quad p^\circ = 1 \text{ bar}.$$

这样定义的热力学平衡常数为无量纲量。

1.1 氮气的平衡转化率

配平后的合成氨反应为



由所给热化学数据，

$$\Delta_r H^\circ = 2(-45.9) = -91.8 \text{ kJ mol}^{-1},$$

以及

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\circ &= 2(192.8) - 191.6 - 3(130.7) \\ &= -198.1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}. \end{aligned}$$

在 $T = 400 + 273.15 = 673.15 \text{ K}$ 时，

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \\ &= -91800 - (673.15)(-198.1) \\ &= 41551 \text{ J mol}^{-1}. \end{aligned}$$

因此，

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{41551}{8.314(673.15)}\right) = 5.96535 \times 10^{-4}.$$

取初始混合物为 1 mol 氮气和 3 mol 氢气。设氮气转化的分数为 x 。

物种	初始物质的量 / mol	平衡物质的量 / mol
N ₂	1	1 - x
H ₂	3	3(1 - x)
NH ₃	0	2 x
总计	4	4 - 2 x

由于 $p_i = y_i P$,

$$\begin{aligned} K &= \frac{(p_{\text{NH}_3}/p^\circ)^2}{(p_{\text{N}_2}/p^\circ)(p_{\text{H}_2}/p^\circ)^3} \\ &= \frac{4x^2(4-2x)^2}{27(1-x)^4} \left(\frac{p^\circ}{P}\right)^2. \end{aligned}$$

代入 $P/p^\circ = 100$ ，取正平方根，得到

$$\frac{x(2-x)}{(1-x)^2} = \frac{\sqrt{27}}{4}(100)\sqrt{K} = 3.17278.$$

利用 $x(2-x) = 1 - (1-x)^2$,

$$\frac{1}{(1-x)^2} - 1 = 3.17278,$$

因此，具有物理意义的根为

$$x = 1 - \frac{1}{\sqrt{4.17278}} = 0.510461.$$

于是，

氮气转化率 = $100x = 51.0\%$.

1.2 合并后的重整过程产生的二氧化碳

两个配平后的步骤分别为蒸汽重整，



以及水煤气变换反应,



将两式相加并消去中间产物一氧化碳, 得到



由所给原子量可得

$$\begin{aligned} M_{\text{H}_2} &= 2(1.008) = 2.016 \text{ g mol}^{-1}, \\ M_{\text{CO}_2} &= 12.01 + 2(16.00) = 44.01 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

每生成四摩尔氢气, 同时生成一摩尔二氧化碳。因此

$$\begin{aligned} m_{\text{CO}_2} &= (1.0 \text{ kg}) \frac{44.01}{4(2.016)} \\ &= 5.4576 \text{ kg}. \end{aligned}$$

所以,

$$\boxed{m_{\text{CO}_2} \approx 5.5 \text{ kg 对应于每 } 1.0 \text{ kg of hydrogen.}}$$

1.3 — 蓝氨生产中的二氧化碳捕集

按化学计量比进料并进行单程反应至平衡来计算。氮气和氢气均具有相同的转化分数 x , 因为它们按 1 : 3 的比例供给并消耗。

每生成 $2x \text{ mol}$ 氨, 初始进料中含有 3 mol 氢气。因此,

$$n_{\text{H}_2, \text{feed}} = \frac{3}{2x} n_{\text{NH}_3}.$$

氨的摩尔质量为

$$M_{\text{NH}_3} = 14.01 + 3(1.008) = 17.034 \text{ g mol}^{-1}.$$

于是,

$$\begin{aligned} m_{\text{H}_2, \text{feed}} &= m_{\text{NH}_3} \frac{3M_{\text{H}_2}}{2xM_{\text{NH}_3}} \\ &= (40000 \text{ kg}) \frac{3(2.016)}{2(0.510461)(17.034)} \\ &= 13911.1 \text{ kg}. \end{aligned}$$

实际重整过程中, 每供给一千克氢气会产生 7.0 kg 二氧化碳。因此,

$$\begin{aligned} m_{\text{CO}_2, \text{blue}} &= 7.0 m_{\text{H}_2, \text{feed}} \\ &= 97377.9 \text{ kg}. \end{aligned}$$

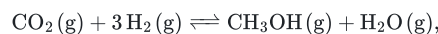
这些二氧化碳必须全部捕集:

$$\boxed{m_{\text{CO}_2, \text{blue}} \approx 9.7 \times 10^4 \text{ kg.}}$$

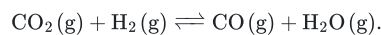
计算中需要计入转化率, 因为达到平衡时, 所供给的氢气中仍有一部分未反应。

1.4 — 甲醇和一氧化碳生成反应的平衡常数

两个反应分别为甲醇合成,



以及逆水煤气变换反应,



取进料为 1.000 mol 二氧化碳和 4.000 mol 氢气。设甲醇合成和一氧化碳生成的反应进度分别为 ξ_{M} 和 ξ_{CO} 。

由二氧化碳的转化率可得

$$\xi_{\text{M}} + \xi_{\text{CO}} = 0.300 \text{ mol}.$$

由氢气的转化率可得

$$3\xi_{\text{M}} + \xi_{\text{CO}} = (0.185)(4.000) = 0.740 \text{ mol}.$$

两式相减,

$$2\xi_{\text{M}} = 0.440 \text{ mol},$$

因此

$$\xi_{\text{M}} = 0.220 \text{ mol}, \quad \xi_{\text{CO}} = 0.080 \text{ mol}.$$

在 $P = 50 \text{ bar}$ 时, 平衡组成和分压为:

物种	平衡物质的量 / mol	分压 / bar
CO_2	$1 - 0.220 - 0.080 = 0.700$	7.6754
H_2	$4 - 3(0.220) - 0.080 = 3.260$	35.7456
CH_3OH	0.220	2.4123
H_2O	$0.220 + 0.080 = 0.300$	3.2895
CO	0.080	0.87719
总计	4.560	50.000

对于甲醇合成, $\Delta\nu = -2$ 。因此,

$$K_M = \frac{a_{\text{CH}_3\text{OH}} a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{CO}_2} a_{\text{H}_2}^3}.$$

代入 $a_i = (n_i/n_{\text{tot}})(P/p^\circ)$,

$$\begin{aligned} K_M &= \frac{(0.220)(0.300)(4.560)^2}{(0.700)(3.260)^3} \left(\frac{1}{50}\right)^2 \\ &= 2.26351 \times 10^{-5}. \end{aligned}$$

于是,

$$\boxed{K_M = 2.26 \times 10^{-5}.}$$

对于一氧化碳的生成, $\Delta\nu = 0$, 因此总压力和总物质的量相消:

$$\begin{aligned} K_{\text{CO}} &= \frac{a_{\text{CO}} a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{CO}_2} a_{\text{H}_2}} \\ &= \frac{(0.080)(0.300)}{(0.700)(3.260)} \\ &= 0.0105171. \end{aligned}$$

因此,

$$\boxed{K_{\text{CO}} = 1.05 \times 10^{-2}.}$$

两个常数均为无量纲量, 对应的温度为 $250^\circ\text{C} = 523.15\text{ K}$ 。

1.5 — 按铜总质量计的甲醇生成速率

在步骤 1 中, 氧化铜被完全还原:



一摩尔氢气可还原一摩尔铜。因此,

$$n_{\text{Cu, total}} = n_{\text{H}_2, \text{ step 1}}.$$

采用 $M_{\text{Cu}} = 63.55\text{ g mol}^{-1}$, 可得铜含量为

$$\begin{aligned} \left(\frac{m_{\text{Cu}}}{m_{\text{cat}}}\right)_A &= (5.0 \times 10^{-3})(63.55) = 0.31775\text{ g}_{\text{Cu}}\text{ g}_{\text{cat}}^{-1}, \\ \left(\frac{m_{\text{Cu}}}{m_{\text{cat}}}\right)_B &= (4.0 \times 10^{-3})(63.55) = 0.25420\text{ g}_{\text{Cu}}\text{ g}_{\text{cat}}^{-1}. \end{aligned}$$

将所给的各甲醇生成速率除以相应的铜质量分数:

$$\begin{aligned} r_{A, \text{Cu}} &= \frac{0.80}{0.31775} = 2.5177\text{ g}_{\text{MeOH}}\text{ g}_{\text{Cu}}^{-1}\text{ h}^{-1}, \\ r_{B, \text{Cu}} &= \frac{0.90}{0.25420} = 3.5405\text{ g}_{\text{MeOH}}\text{ g}_{\text{Cu}}^{-1}\text{ h}^{-1}. \end{aligned}$$

因此, 保留两位有效数字,

$$\boxed{r_{A, \text{Cu}} = 2.5, \quad r_{B, \text{Cu}} = 3.5\text{ g}_{\text{MeOH}}\text{ g}_{\text{Cu}}^{-1}\text{ h}^{-1}.}$$

1.6 — 转换频率

步骤 2 中表面铜的选择性氧化反应为



在步骤 3 中, 生成的氧化亚铜被还原:



因此, 步骤 3 中消耗的一摩尔氢气对应于**两摩尔表面铜**, 也就对应于两摩尔活性位点:

$$n_{\text{sites}} = 2n_{\text{H}_2, \text{ step 3}}.$$

每克催化剂中,

$$\begin{aligned} n_{\text{sites}, A} &= 2(0.30) = 0.60\text{ mmol g}_{\text{cat}}^{-1}, \\ n_{\text{sites}, B} &= 2(0.70) = 1.40\text{ mmol g}_{\text{cat}}^{-1}. \end{aligned}$$

对应的铜分散度为

$$D_A = \frac{0.60}{5.0} = 12\%, \quad D_B = \frac{1.40}{4.0} = 35\%.$$

甲醇的摩尔质量为

$$M_{\text{CH}_3\text{OH}} = 12.01 + 4(1.008) + 16.00 = 32.042\text{ g mol}^{-1}.$$

根据定义,

$$TOF = \frac{\text{每小时生成甲醇的摩尔数}}{\text{活性位点的摩尔数}}.$$

对于催化剂 A,

$$\begin{aligned} TOF_A &= \frac{0.80/32.042}{0.60 \times 10^{-3}} \\ &= 41.612 \text{ h}^{-1}. \end{aligned}$$

对于催化剂 B ,

$$\begin{aligned} TOF_B &= \frac{0.90/32.042}{1.40 \times 10^{-3}} \\ &= 20.063 \text{ h}^{-1}. \end{aligned}$$

因此,

$$TOF_A \approx 42 \text{ h}^{-1}, \quad TOF_B \approx 20 \text{ h}^{-1}.$$

这一计算不需要使用比表面积, 因为氢气消耗量可直接测定具有催化活性的表面铜的物质的量。

1.7 活性位点的效率

活性位点的效率用转换频率衡量。此处,

$$\frac{TOF_A}{TOF_B} = \frac{41.612}{20.063} \approx 2.07.$$

因此, 催化剂 A 上每个活性位点在单位时间内生成的甲醇约为催化剂 B 上每个活性位点的两倍。

选择:

a. 催化剂 A 的活性位点效率更高。

解答已与官方解答核对。

题目 2: 电子鼻

电阻式气体传感器, 尤其是采用半导体金属氧化物 (SMOX) 的传感器, 正得到越来越广泛的应用。它们能够检测微量杂质, 体积小、稳定性好, 而且易于制造和使用。这些特点使 SMOX 传感器在基于各种不同物理和化学原理工作的众多气体传感器中脱颖而出。

具有正尖晶石晶体结构 $A^{2+}B_2^{3+}O_4^{2-}$ 的混合氧化物 X 就是这类 SMOX 材料的一个例子。将金属 Z 的结晶水合草酸盐 $ZC_2O_4 \cdot kH_2O$ 在空气中分解, 即可得到 X 。加热至 140°C 时, 该结晶水合物失去其质量的 19.7%。在空气中继续加热, 在 500°C 时生成 2.407 g 黑色的 X , 以及在 101325 Pa 下体积为 3.8 dm^3 的二氧化碳。

2.1 确定 X 的化学式以及 $ZC_2O_4 \cdot kH_2O$ 中 k 的值。4 分

在尖晶石结构中, 氧原子形成面心立方 (FCC) 晶格。在正尖晶石中, A^{2+} 阳离子占据部分四面体晶格位点, B^{3+} 阳离子占据部分八面体晶格位点。

2.2 计算正尖晶石 $A^{2+}B_2^{3+}O_4^{2-}$ 中被占据的四面体位点所占的百分比。2 分

除正尖晶石外, 通式 MM'_2O_4 也可用于描述反尖晶石和混合尖晶石结构。这里, M 为四面体配位的阳离子, M' 为八面体配位的阳离子; 但与正尖晶石不同, 特定的阳离子并不局限于一种晶格位点。反尖晶石结构的一个特征是, M' 位点上阳离子的电子组态为 d^0 、 d^5 或 d^{10} 。

2.3 在答题纸上, 从给出的化学式中选出两个具有反尖晶石结构的化学式: Fe_3O_4 、 $NiFe_2O_4$ 、 Mn_3O_4 、 $FeCr_2O_4$ 。1 分

半导体是轨道中存在少量过剩电子或电子缺失的材料, 分别由此产生负电荷或正电荷 (空穴)。这些电荷可以在半导体中移动, 使其能够导电。化学反应可以增加或减少半导体上的电荷, 从而改变其电导率。

X 是一种由正电荷 (空穴) 传导电流的半导体。对于基于 X 的电阻式气体传感器, 在让气体流经传感器的同时, 测量电阻 R 随时间 t 的变化。这样, 气体与半导体表面之间便可发生氧化还原反应, 并根据气体的电子给体或受体性质改变传感器的电阻。图 1 展示了以这种方式得到的两种不同类型的信号。

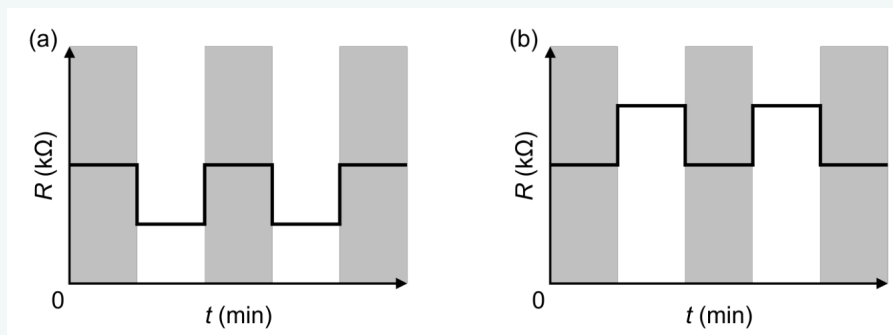


图 1: 两种可能的信号类型 (a) 和 (b) 的电阻随时间变化曲线。

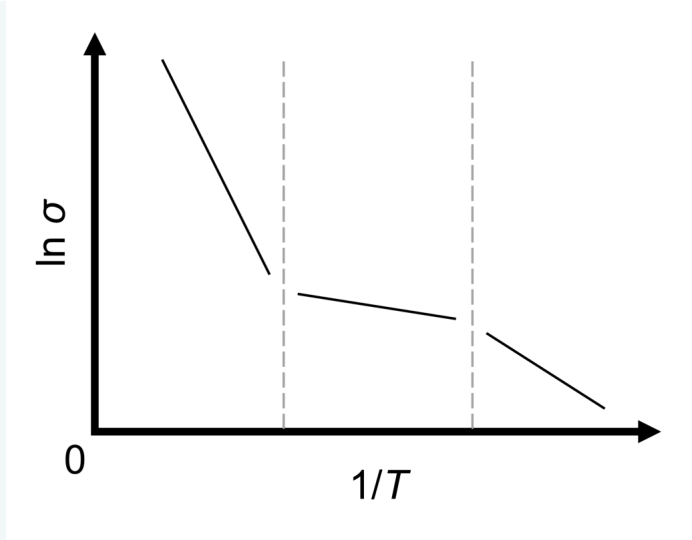
灰色条带 = 空气, 白色条带 = 空气 + 待测气体。

2.4 将基于 X 的传感器在检测低浓度待测气体 (H_2S 、 O_3 、 NO_2 、 NH_3) 时得到的信号类型 (a 或 b) 与相应气体对应起来。2 分

X 的电导率 (σ) 与温度的关系由阿伦尼乌斯定律描述: $\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-E_a/(RT))$, 其中 E_a 为导电活化能。在不同温度范围内, 可区分出三种导电类型:

电离导电 (I): 444–570 K, 杂质导电 (II): 585–765 K, 以及本征导电 (III): 800–905 K。

下方示意图展示了这三个温度范围内电导率与温度的关系。



2.5 根据上方示意图，将不同导电类型对应的活化能 $E_a(I)$ 、 $E_a(II)$ 和 $E_a(III)$ 按从大到小的顺序排列。3 分

阿伏伽德罗常数:	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	气体常数:	$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
298.15 K 时水的离子积:	$K_w = 10^{-14}$	摄氏温标的零点:	$0^\circ\text{C} = 273.15 \text{ K}$
法拉第常数:	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$	普朗克常数:	$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
光速:	$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$	标准压力:	$p^\circ = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$
理想气体状态方程:	$pV = nRT$	比尔-朗伯定律:	$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot l \cdot c$
焓:	$H = U + pV$	吉布斯能:	$G = H - TS$
$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$		亨德森-哈塞尔巴尔赫方程:	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$
阿伦尼乌斯方程:	$k = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$	零级反应积分速率方程:	$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$
球的表面积:	$A = 4\pi R^2$	一级反应积分速率方程:	$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$
球的体积:	$V = \frac{4\pi}{3} R^3$	$\sum_{k=0}^{\infty} ar^k = \frac{a}{1-r}$ 当 $ r < 1$	

元素周期表

1																	18																
1 H 1.008																	2 He 4.003																
3 Li 6.94																	4 Be 9.01																
11 Na 22.99																	12 Mg 24.30																
19 K 39.10																	20 Ca 40.08																
37 Rb 85.47																	38 Sr 87.62																
55 Cs 132.9																	56 Ba 137.3																
87 Fr -																	88 Ra -																
21 Sc 44.96																	22 Ti 47.87																
39 Y 88.91																	40 Zr 91.22																
57-71																	72 Hf 178.5																
89-103																	104 Rf -																
23 V 50.94																	24 Cr 52.00																
41 Nb 92.91																	42 Mo 95.95																
73 Ta 180.9																	74 W 183.8																
105 Db -																	106 Sg -																
127 Bh -																	128 Hs -																
159 Mt -																	160 Ds -																
187 Rg -																	188 Cn -																
209 Nh -																	210 Fl -																
228 Mc -																	229 Lv -																
261 Ts -																	262 Og -																
13 B 10.81																	14 C 12.01																
31 Al 26.98																	32 Si 28.09																
49 In 114.8																	50 Sn 118.7																
67 Ga 69.72																	68 Ge 72.63																
85 As 74.92																	86 Se 78.97																
103 P 30.97																	104 S 32.06																
121 Cl 35.45																	122 Ar 39.95																
139 Br 79.90																	140 Kr 83.80																
157 I 126.9																	158 Xe 131.3																
175 At -																	176 Rn -																
209 Po -																	210 Bi 209.0																
227 Pb 207.2																	228 Tl 204.4																
255 Og -																	256 Fr -																
273 Ts -																	274 Mc -																
293 Lv -																	294 Nh -																
311 Fl -																	312 Al -																
329 Cf -																	330 Bk -																
347 Es -																	348 Fm -																
365 Md -																	366 No -																
383 Lr -																	384 Lu -																
57 La 138.9																	58 Ce 140.1																
71 Pr 140.9																	72 Nd 144.2																
89 Pm -																	90 Sm 150.4																
107 Eu 152.0																	108 Gd 157.3																
125 Tb 158.9																	126 Dy 162.5																
143 Ho 164.9																	144 Er 167.3																
161 Tm 168.9																	162 Yb 173.0																
179 Lu 175.0																	180 La -																
197 Ac -																	198 Th 232.0																
215 Pa 231.0																	216 U 238.0																
231 Np -																	232 Pu -																
251 Am -																	252 Cm -																
269 Bk -																	270 Cf -																
287 Es -																	288 Fm -																
305 Md -																	306 No -																
323 Lr -																	324 Lu -																

题目译自官方英文原文。

答案

- 2.1: $X = \text{Co}_3\text{O}_4$, $k = 2$ 。X 为四氧化三钴；前体为二水合草酸钴(II)， $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。
- 2.2: 四面体位点的 12.5% 。
- 2.3: Fe_3O_4 和 NiFe_2O_4 ：磁铁矿和铁酸镍(II)。
- 2.4: (a) 臭氧， O_3 ， $[\text{O}-][\text{O}^+]=\text{O}$ ，以及二氧化氮， NO_2 ， $[\text{O}-][\text{N}^+]=\text{O}$ ；(b) 硫化氢， H_2S ，s，以及氨， NH_3 ，N。

- 2.5: $E_a(\text{III}) > E_a(\text{I}) > E_a(\text{II})$ 。

解答

2.1 — 确定氧化物和水合物

由于前体仅含一种金属，该尖晶石必然含有该金属的两种氧化态，其化学式为 Z_3O_4 。无水草酸盐在空气中氧化的总反应为



因此，

$$n(\text{Z}_3\text{O}_4) = \frac{n(\text{CO}_2)}{6}.$$

取气体温度为题目给出的分解温度，

$$T = 500 + 273.15 = 773.15 \text{ K}, \quad V = 3.8 \times 10^{-3} \text{ m}^3.$$

由理想气体状态方程可得，在计算中保留额外数位，

$$\begin{aligned} n(\text{CO}_2) &= \frac{pV}{RT} \\ &= \frac{(101325 \text{ Pa})(3.8 \times 10^{-3} \text{ m}^3)}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(773.15 \text{ K})} \\ &= 0.0598999 \dots \text{ mol} \approx 0.060 \text{ mol}. \end{aligned}$$

因此，该金属的摩尔质量为

$$\begin{aligned} M(\text{Z}) &= \frac{M(\text{Z}_3\text{O}_4) - 4M(\text{O})}{3} \\ &= \frac{1}{3} \left[\frac{6(2.407 \text{ g})}{0.0598999 \dots \text{ mol}} - 4(16.00 \text{ g mol}^{-1}) \right] \\ &\approx 59 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

这与钴相符：题目给出的钴的摩尔质量为 58.93 g mol^{-1} ，其黑色正尖晶石氧化物为四氧化三钴：

$$\boxed{\text{X} = \text{Co}_3\text{O}_4}.$$

其摩尔质量为

$$M(\text{Co}_3\text{O}_4) = 3(58.93) + 4(16.00) = 240.79 \text{ g mol}^{-1}.$$

在正尖晶石中，钴(II)离子 Co^{2+} ， $[\text{Co}+2]$ ，占据四面体位点；钴(III)离子 Co^{3+} ， $[\text{Co}+3]$ ，占据八面体位点。阴离子晶格由氧离子 O^{2-} ， $[\text{O}-2]$ ，构成。这些孤立离子的 SMILES 不编码延展的晶格结构或其中的配位几何构型。

在 140°C 时损失的质量来自结晶水。利用

$$M(\text{CoC}_2\text{O}_4) = 58.93 + 2(12.01) + 4(16.00) = 146.95 \text{ g mol}^{-1}$$

以及 $M(\text{H}_2\text{O}) = 18.016 \text{ g mol}^{-1}$ ，可得

$$\frac{18.016k}{146.95 + 18.016k} = 0.197.$$

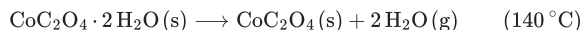
因此，

$$k = \frac{0.197(146.95)}{(1 - 0.197)(18.016)} = 2.001 \dots,$$

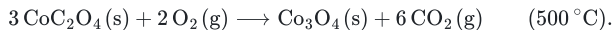
所以

$$\boxed{k = 2}.$$

各步骤的配平反应方程式为



和



对于该二水合物，计算得到的含水量为

$$\frac{2(18.016)}{146.95 + 2(18.016)} \times 100\% = 19.69 \dots \% \approx 19.7\%.$$

这些方程式中的分子物种为水 O 、氧气 $\text{O}=\text{O}$ 和二氧化碳 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ 。草酸根离子 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的 SMILES 为 $[\text{O}-]\text{C}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})[\text{O}-]$ 。仅表示组成的二水草酸钴(II)离子 SMILES 为 $[\text{Co}+2].[\text{O}-]\text{C}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})[\text{O}-].\text{O}.\text{O}$ ；它并未指定该固体的配位结构。氧气的 SMILES 并未指定其三重态基态。

2.2 — 四面体位点的占据率

含有 N 个氧离子的面心立方排列具有 $2N$ 个四面体空隙。

正尖晶石的每个化学式单位含有四个氧离子，对应的四面体空隙数为

$$2 \times 4 = 8$$

个。其中，只有一个 A^{2+} 阳离子占据四面体空隙；两个 B^{3+} 阳离子占据八面体空隙。

因此，

$$\boxed{\text{四面体位点占据率} = \frac{1}{8} \times 100\% = 12.5\%}.$$

2.3 — 选择反尖晶石

在正尖晶石中，二价阳离子位于四面体位点，三价阳离子位于八面体位点。反尖晶石则具有如下分布：

$$(B^{3+})_{tet}[A^{2+}B^{3+}]_{oct}O_4.$$

相关离子分别为铁(II) [Fe+2]、铁(III) [Fe+3]、镍(II) [Ni+2]、锰(II) [Mn+2]、锰(III) [Mn+3] 和铬(III) [Cr+3]。

它们在四种候选氧化物中的分布如下：

氧化物	每个化学式单位中的四面体位点阳离子	每个化学式单位中的八面体位点阳离子	类型
Fe ₃ O ₄ , 四氧化三铁 (磁铁矿)	Fe ³⁺ , <i>d</i> ⁵	Fe ²⁺ , <i>d</i> ⁶ , 以及 Fe ³⁺ , <i>d</i> ⁵	反尖晶石
NiFe ₂ O ₄ , 铁酸镍(II)	Fe ³⁺ , <i>d</i> ⁵	Ni ²⁺ , <i>d</i> ⁸ , 以及 Fe ³⁺ , <i>d</i> ⁵	反尖晶石
Mn ₃ O ₄ , 四氧化三锰	Mn ²⁺ , <i>d</i> ⁵	两个 Mn ³⁺ , 各为 <i>d</i> ⁴	正尖晶石
FeCr ₂ O ₄ , 亚铬酸亚铁	Fe ²⁺ , <i>d</i> ⁶	两个 Cr ³⁺ , 各为 <i>d</i> ³	正尖晶石

具有 *d*⁵ 组态的高自旋 Fe³⁺，无论采用四面体配位还是八面体配位，其晶体场稳定化能均为零。因此，Fe²⁺，尤其是 Ni²⁺，对八面体配位的偏好使这两种铁酸盐更倾向于采取反尖晶石排列。

对于其余候选物，Mn³⁺ 和 Cr³⁺ 偏好八面体配位，因此有利于形成正尖晶石排列。

所以，应选择两个化学式为

$$Fe_3O_4 \quad \text{和} \quad NiFe_2O_4.$$

题目中关于反尖晶石的 M'（八面体）阳离子具有 *d*⁰、*d*⁵ 或 *d*¹⁰ 电子组态的判据似乎存在位点标注错误：在所选的两种反尖晶石中，八面体位点除含有 *d*⁵ Fe³⁺ 外，还含有 *d*⁶ Fe²⁺ 或 *d*⁸ Ni²⁺，而四面体位点仅含有 *d*⁵ Fe³⁺。

2.4 — 传感器对气体的响应

该氧化物是一种 **p 型半导体**：其可移动载流子为空穴。

接受电子的氧化性气体从半导体表面夺取电子，使空穴浓度增大。电导率增大，电阻减小，因此在白色区间内产生**信号 (a)**。

提供电子的还原性气体提供的电子会与空穴复合。电导率减小，电阻增大，因此产生**信号 (b)**。

待测物	氧化还原行为	对空穴浓度的影响	接触待测气体时的电阻	信号
硫化氢, H ₂ S, s	还原性；电子给体	减小	增大	b
臭氧, O ₃ , [O-][O+]=O	氧化性；电子受体	增大	减小	a
二氧化氮, NO ₂ , [O-][N+]=O	氧化性；电子受体	增大	减小	a
氨, NH ₃ , N	还原性；电子给体	减小	增大	b

臭氧和二氧化氮的 SMILES 各自表示一种共振式。这两种分子均为折线形，且二氧化氮是一种自由基。表面电子转移及其引起的载流子浓度变化已在上文描述；仅靠分子 SMILES 无法体现这些过程。

2.5 — 活化能的排序

对阿伦尼乌斯表达式取对数，

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}.$$

因此，ln σ 对 1/T 作图所得直线的斜率为

$$\text{斜率} = -\frac{E_a}{R}.$$

负斜率的绝对值越大，对应的活化能越大。

由于横坐标为 1/T，温度从左向右降低。因此，这三个线段分别表示：

图中位置	温度范围	导电类型	斜率的绝对值
左侧	800—905 K	本征导电, III	最大
中间	585—765 K	杂质导电, II	最小
右侧	444—570 K	电离导电, I	居中

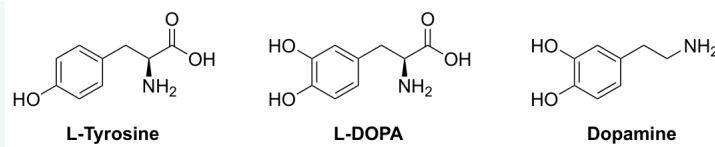
因此，

$$E_a(\text{III}) > E_a(\text{I}) > E_a(\text{II}).$$

解答已与官方解答核对。

题目 3：酪氨酸酶

酪氨酸 3-单加氧酶具有重要的生物学作用，因为它催化神经递质多巴胺生物合成过程中的第一步反应，而这一步也是限速步骤。在这第一步中，在溶解氧、四氢叶酸和亚铁离子存在的条件下，氨基酸 L-酪氨酸 (Tyr) 转化为 L-DOPA。在随后的步骤中，另一种酶将 L-DOPA 转化为多巴胺。

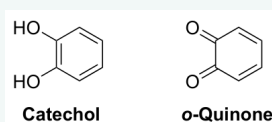


最简单的酶作用模型——米氏方程，能够很好地描述酪氨酸 3-单加氧酶的活性。该方程给出了 L-DOPA 的生成速率 (r) 与酶 (E) 及底物 Tyr (S) 浓度之间的关系，如下所示：

$$r = \frac{k[E][S]}{K_M + [S]}$$

本题中需要时可使用以下酶催化转换频率 ($k = 250 \text{ min}^{-1}$) 和米氏常数 ($K_M = 0.49 \text{ mmol dm}^{-3}$) 的数值。

邻苯二酚 (1,2-二羟基苯) 可将酪氨酸 3-单加氧酶转化为无活性形式，使其不可逆失活。当精心纯化的邻苯二酚样品在排除溶解氧的条件下与该酶混合时，完全观察不到变化。因此，邻苯二酚与溶解氧反应生成邻苯醌的过程必定起着重要作用。



可以在无酶的条件下研究这一过程。在不与外界空气接触的反应器中，于 37°C 、pH 7.5 条件下进行的一次试验得到了以下动力学数据：

时间 (min)	邻苯二酚浓度 (mmol dm^{-3})	氧气浓度 (mmol dm^{-3})	邻苯醌浓度 ($\mu\text{mol dm}^{-3}$)
0	2.00	0.200	0
20.0	1.97	0.170	30
40.0	1.94	0.140	60
60.0	1.91	0.111	89
80.0	1.88	0.083	117
100.0	1.85	0.054	146

3.1 — 5.0 分

确定唯一的副产物（它不是上表所列的任何一种分子），并根据动力学数据，用分子式写出该过程的配平反应方程式。

3.2 — 2.0 分

计算本实验中邻苯醌生成的初始速率 (r_0)，并给出适当的单位。

通过改变反应物的初始浓度，确定了该过程的速率方程。改变氧气浓度不影响该过程的初始速率。使用不同的邻苯二酚浓度，得到了以下邻苯醌生成的初始速率：

邻苯二酚浓度 (mmol dm^{-3})	邻苯醌生成的初始速率 ($\mu\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$)
1.0	0.75
4.0	3.0
6.0	4.5
8.0	6.0
10.0	7.5

3.3 — 5.0 分

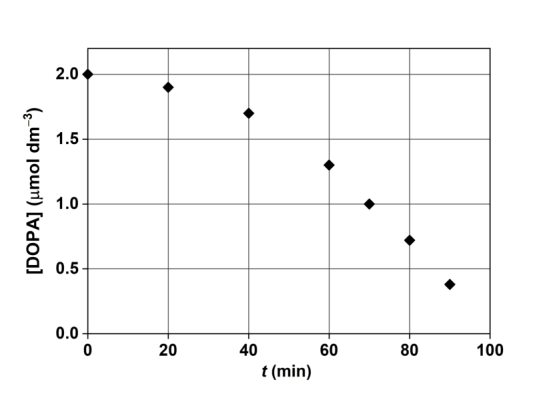
确定邻苯二酚与氧气反应生成邻苯醌的速率方程。计算该过程的速率常数 (k_{catechol})，并给出适当的单位。

另外的实验确认，无论是邻苯醌还是该副产物，单独存在时都不能使酶失活，即使两者共同存在也不能使酶失活。

然而，在溶解氧存在的条件下使酶与邻苯二酚反应的实验中，确实观察到了失活现象。

该实验在敞口容器中进行，以便过程中消耗的氧气能够不断从空气中得到补充。在 37°C 、pH 7.5 条件下，酶的初始浓度为 4.2 nmol dm^{-3} ，邻苯二酚的初始浓度为 $2.00 \text{ mmol dm}^{-3}$ 。

定期从酶与邻苯二酚的反应混合物中取样，并通过加入 L-酪氨酸、四氢叶酸和亚铁离子来测定酶活性。在酶活性测定过程中，所加入的 L-酪氨酸浓度为 $10.0 \text{ mmol dm}^{-3}$ ，并在 2.0 分钟后测量每份测定样品中的 L-DOPA 浓度。得到了以下结果：



失活反应时间 t (min)	活性测定开始 2.0 分钟后的 L-DOPA 浓度 $[DOPA]$ ($\mu\text{mol dm}^{-3}$)
0	2.0
20.0	1.9
40.0	1.7
60.0	1.3
70.0	1.00
80.0	0.72
90.0	0.38

3.4 — 4.0 分

推导一个公式，使你能够根据这些实验的数据，利用 k ($= 250 \text{ min}^{-1}$)、 K_M ($= 0.49 \text{ mmol dm}^{-3}$) 和/或试剂浓度，计算活性酶的实际浓度 ($[E]$)。

活性酶浓度随时间的变化可以用抛物线 ($[E] = [E]_0 - k_{\text{obs}}t^2$) 很好地描述，其中 k_{obs} 为表观速率常数（即随后可表示为基元反应速率常数与初始浓度的组合的常数）， $[E]_0$ 为酶的初始浓度。

3.5 — 3.0 分

给出 k_{obs} 的数值及适当的单位。

3.6 — 3.0 分

确定酶失活反应的第一个半衰期。推导第一个半衰期与酶的初始浓度及 k_{obs} 之间关系的公式。

使用其他邻苯二酚初始浓度测定了酶失活的第一个半衰期。在这些情况下，活性酶浓度随时间的变化也都能用抛物线很好地描述。

邻苯二酚浓度 (mmol dm^{-3})	第一个半衰期 (min)
1.0	140
4.0	35
6.0	23
8.0	17.5
10.0	14

3.7 — 6.0 分

推导一个与所有实验观察结果相符的酶失活过程的速率方程。

3.8 — 3.0 分

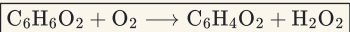
酶失活过程决速步骤的反应物是什么？在答题纸上选择唯一正确的选项。

- A) 邻苯二酚 + $\text{O}_2 \longrightarrow \dots$
B) 邻苯二酚 + 邻苯醌 $\longrightarrow \dots$
C) 邻苯醌 + $\text{O}_2 \longrightarrow \dots$
D) 酶 + 2 邻苯二酚 $\longrightarrow \dots$
E) 酶 + $\text{O}_2 \longrightarrow \dots$
F) 2 邻苯二酚 + $\text{O}_2 \longrightarrow \dots$
G) 酶 + 邻苯二酚 $\longrightarrow \dots$
H) 酶 + 副产物 $\longrightarrow \dots$

题目译自官方英文原文。

答案

- 3.1: 过氧化氢, H_2O_2 , SMILES oo。



- 3.2: $r_0 = 1.5 \mu\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ 。

- 3.3: $r = k_{\text{catechol}}[\text{邻苯二酚}]$, 在所研究的范围内, 对邻苯二酚为一级, 对氧气为零级, 其中

$$k_{\text{catechol}} = 7.5 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}.$$

- 3.4: 当测定时长为 $\tau = 2.0 \text{ min}$ 时,

$$[E] = \frac{[\text{DOPA}](K_M + [S])}{k\tau[S]}.$$

- 3.5:

$$k_{\text{obs}} \approx 4.2 \times 10^{-4} \text{ nmol dm}^{-3} \text{ min}^{-2} = 4.2 \times 10^{-13} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-2}.$$

- 3.6: 约为 70 min, 其中

$$t_{1/2} = \sqrt{\frac{[E]_0}{2k_{\text{obs}}}}.$$

- 3.7: 记 $C = [\text{邻苯二酚}]$ 、 $Q = [o\text{-苯醌}]$, 且 $C_0 = C(0)$, 一个与实验结果相符的速率方程为

$$-\frac{d[E]}{dt} = k_I C Q \simeq k_I k_{\text{catechol}} C_0^2 t, \quad k_{\text{obs}} = \frac{1}{2} k_I k_{\text{catechol}} C_0^2.$$

- 3.8: B — 邻苯二酚 + *o*-苯醌。邻苯二酚: Oc1ccccc1O; *o*-苯醌: O=C1C=CC(=O)C=C1。

解答

3.1 — 副产物的确定与反应方程式的配平

相关分子为邻苯二酚 (苯-1,2-二醇), Oc1ccccc1O, 分子式为 $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$; 氧气, $\text{O}=\text{O}$; 以及 *o*-苯醌 (1,2-苯醌), O=C1C=CC(=O)C=C1, 分子式为 $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ 。

在最初的 20.0 min 内,

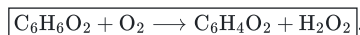
$$\begin{aligned} -\Delta[\text{邻苯二酚}] &= 2.00 - 1.97 = 0.030 \text{ mmol dm}^{-3}, \\ -\Delta[\text{O}_2] &= 0.200 - 0.170 = 0.030 \text{ mmol dm}^{-3}, \end{aligned}$$

以及

$$\Delta[o\text{-苯醌}] = 30 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3} = 0.030 \text{ mmol dm}^{-3}.$$

因此, 邻苯二酚的消耗量、氧气的消耗量与苯醌的生成量之比为 1 : 1 : 1 (物质的量之比)。

一个邻苯二酚分子转化为一个苯醌分子时, 会脱去两个氢原子。由于消耗了一个氧分子, 根据原子守恒, 另一种产物必须是过氧化氢, H_2O_2 , 即:



方程式两边均含有六个碳原子、六个氢原子和四个氧原子。

3.2 — 苯醌生成的初始速率

由第一个时间区间可得初始斜率:

$$r_0 \simeq \frac{[\text{苯醌}]_{20} - [\text{苯醌}]_0}{20.0 - 0} = \frac{30 - 0}{20.0}.$$

因此,

$$r_0 = 1.5 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

在数据精度范围内, 下一个时间区间给出的斜率相同。

3.3 — 速率方程与邻苯二酚氧化的速率常数

将经验速率方程写为

$$r = k_{\text{catechol}}[\text{邻苯二酚}]^a[\text{O}_2]^b.$$

改变氧气浓度不会改变初始速率, 因此在所研究的浓度范围内, $b = 0$ 。

邻苯二酚浓度从 1.0 增大至 4.0 mmol dm^{-3} 时, 速率从 0.75 增大至 3.0 $\mu\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$, 同样增大至原来的四倍。其他所有测量结果也表现出相同的正比关系。因此 $a = 1$, 且

$$r = k_{\text{catechol}}[\text{邻苯二酚}].$$

将分子和分母中的浓度单位统一,

$$k_{\text{catechol}} = \frac{0.75 \times 10^{-3} \text{ mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}}{1.0 \text{ mmol dm}^{-3}} = 7.5 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}.$$

对氧气为零级这一结论, 适用于实验条件下有氧气可供反应的情况; 它并不意味着氧化反应可以在无氧条件下进行。

3.4 — 由活性测定求活性酶浓度

活性测定所用的底物是 L-酪氨酸, N[C@@H](Cc1ccc(O)cc1)C(=O)O, 测量的产物是 L-DOPA, N[C@@H](Cc1ccc(O)c(O)c1)C(=O)O。这些 SMILES 表示试卷中所示的中性结构, 两种 L-氨基酸均为 *S* 构型。

用 $\tau = 2.0 \text{ min}$ 表示活性测定时长, 以区别于失活时间 t 。产物的最高浓度仅为 2.0 $\mu\text{mol dm}^{-3}$, 而底物浓度为 10.0 mmol dm^{-3} 。因此, 底物的消耗比例最多为

$$\frac{2.0 \times 10^{-3}}{10.0} \times 100\% = 0.020\%,$$

所以可将 $[S]$ 视为恒定。

采用短时间测定近似，认为所取样品中的活性酶浓度基本保持不变，则

$$\frac{[\text{DOPA}]}{\tau} = r = \frac{k[E][S]}{K_M + [S]}.$$

整理得

$$[E] = \frac{[\text{DOPA}]}{k\tau} \left(1 + \frac{K_M}{[S]} \right).$$

代入数值得

$$[E] = [\text{DOPA}] \frac{0.49 + 10.0}{250(2.0)(10.0)} = 0.002098[\text{DOPA}],$$

其中两种浓度使用相同的单位。等价地，

$$\frac{[E]}{\text{nmol dm}^{-3}} = 2.098 \frac{[\text{DOPA}]}{\mu\text{mol dm}^{-3}}.$$

对于初始样品，由此得到 $2.098(2.0) = 4.196 \text{ nmol dm}^{-3}$ ，与题目给出的 4.2 nmol dm^{-3} 一致。

3.5 — 表观速率常数

由

$$[E] = [E]_0 - k_{\text{obs}} t^2,$$

可得

$$k_{\text{obs}} = \frac{[E]_0 - [E](t)}{t^2}.$$

当 $t = 90.0 \text{ min}$ 时，

$$[E](90) = 2.098(0.38) = 0.79724 \text{ nmol dm}^{-3}.$$

因此，

$$k_{\text{obs}} = \frac{4.2 - 0.79724}{(90.0)^2} = 4.2009 \times 10^{-4} \text{ nmol dm}^{-3} \text{ min}^{-2}.$$

取合理的精度，

$$k_{\text{obs}} \approx 4.2 \times 10^{-4} \text{ nmol dm}^{-3} \text{ min}^{-2}.$$

使用所有测量数据进行拟合，在相同单位下得到的结果约为 4.20×10^{-4} 。其单位为浓度除以时间的平方，符合抛物线方程的要求。

3.6 — 第一个半衰期

测得的 DOPA 浓度与活性酶浓度成正比。在 $t = 70.0 \text{ min}$ 时，DOPA 浓度从 2.0 降至 $1.00 \mu\text{mol dm}^{-3}$ ，所以实验测得的第一个半衰期约为

$$t_{1/2} \approx 70 \text{ min}.$$

一般而言，代入 $[E](t_{1/2}) = [E]_0/2$ 得

$$\frac{[E]_0}{2} = [E]_0 - k_{\text{obs}} t_{1/2}^2.$$

因此，

$$t_{1/2} = \sqrt{\frac{[E]_0}{2k_{\text{obs}}}}.$$

使用 3.5 中的系数，得

$$t_{1/2} = \sqrt{\frac{4.2}{2(4.2 \times 10^{-4})}} = 70.7 \text{ min},$$

这与经过舍入的实验数据所给出的约 70 min 一致。

3.7 — 酶失活的速率方程

令

$$C = [\text{邻苯二酚}], \quad Q = [o\text{-苯醌}], \quad C_0 = C(0).$$

首先，对实验观察到的抛物线求导，得

$$r_I \equiv -\frac{d[E]}{dt} = 2k_{\text{obs}} t.$$

因此，活性酶的损失速率随时间近似线性增大。

其次，半衰期数据表明

$$C_0 t_{1/2} \approx 140 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ min}.$$

例如， $1.0(140) = 4.0(35) = 8.0(17.5) = 10.0(14) = 140$ ； 6.0 这一组数据给出 138 ，其差异与舍入相符。因此，

$$t_{1/2} \propto C_0^{-1}.$$

在酶的初始浓度固定时，由 3.6 中的关系必有

$$k_{\text{obs}} \propto t_{1/2}^{-2} \propto C_0^2.$$

记 $k_{\text{obs}} = aC_0^2$ ，直接推得的含时间的速率方程为

$$r_I = 2aC_0^2 t.$$

为将其表示为反应物种浓度的函数，利用苯醌的生成速率：

$$\frac{dQ}{dt} = k_{\text{catechol}} C.$$

对于近似的抛物线模型，取 $C \simeq C_0$ 。这一近似在所报告的实验期间是合理的：邻苯二酚自身的氧化在 90 min 内仅使其浓度变化约 6.5%。初始苯醌浓度可忽略不计，

$$Q(t) \simeq k_{\text{catechol}} C_0 t.$$

因此，对邻苯二酚和苯醌均为一级的速率方程给出

$$r_I = k_I C Q \simeq k_I k_{\text{catechol}} C_0^2 t,$$

这恰好具有所需的时间依赖关系和邻苯二酚初始浓度依赖关系。因此，一个与实验结果相符的速率方程为

$$-\frac{d[E]}{dt} = k_I [\text{邻苯二酚}] [o\text{-苯醌}].$$

在相同近似下积分，得

$$[E](t) \simeq [E]_0 - \frac{1}{2} k_I k_{\text{catechol}} C_0^2 t^2,$$

因此

$$k_{\text{obs}} = \frac{1}{2} k_I k_{\text{catechol}} C_0^2.$$

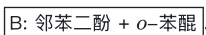
这里， k_I 是针对活性酶损失速率定义的常数，其中包含每次慢反应事件所造成的固定失活产额。其拟合值为

$$k_I = \frac{2(4.2 \times 10^{-13})}{(7.5 \times 10^{-4})(2.00 \times 10^{-3})^2} \approx 2.8 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}.$$

该模型通过以下过程解释实验观察结果：邻苯二酚与苯醌缓慢生成一种使酶失活的物种，该物种随后迅速与酶反应。生成苯醌需要氧气；没有邻苯二酚时，苯醌与过氧化氢无法通过这一路径使酶失活。只要仍有足量的活性酶来捕获所生成的物种，酶浓度就不会出现在决速过程的速率表达式中。

3.8 — 决速步骤的反应物

上述推导的速率方程与邻苯二酚浓度和苯醌浓度的乘积成正比。因此，所列选项中对应的反应物为



邻苯二酚为 Oc1ccccc1O，*o*-苯醌为 O=C1C=CC(=O)C=C1。

苯醌随时间近似线性积累，因此它与浓度几乎恒定的邻苯二酚缓慢反应，以不断增大的速率生成使酶失活的物种。这就产生了实验观察到的活性酶损失量随时间呈二次函数变化的现象。

解答已与官方解答核对。

题目 4：钾

单质钾是第一个通过电解制得的金属（1807 年）。Humphry Davy 使用伏打电池，并将电极浸入熔融的 KOH 中。

4.1 写出阴极 (1) 和阳极 (2) 上所发生过程的配平反应方程式。2 分

鲜为人知的是，仅在 Davy 制得钾一年后，法国化学家就通过化学还原制得了钾。其中一种方法是将碳酸钾与细粉状碳混合，在枪管中将混合物加热至极高温度。一氧化碳和钾蒸气从枪管末端逸出，金属钾可在此处凝结成固体。

4.2 写出仅生成上述两种产物的配平反应方程式。1 分

化学法制钾的产率很低。视具体条件而定，枪管内会残留相当多的微红色糊状物。1825 年，Gmelin 通过在水中重结晶，从这种残留物中分离出一种有趣的化合物 (X)。直到一个半世纪之后，这种副产物 X 的确切结构才得以确定。

X 是一种水合盐 (2 mol 水 : 1 mol 盐)，形成金黄色晶体。其阴离子具有高度对称（由振动光谱证实）且稳定的平面环状结构。

由盐 X 可生成的二元酸 (Y) 具有出人意料地低的 $\text{p}K_a$ 值：0.8 和 2.2（至少在仅作表面观察的人看来如此）。

4.3 给出溶解的酸 Y 中有 95% 以中性酸形式存在时的 pH。3 分

4.4 计算盐 X 在纯水中形成的 0.01 mol dm^{-3} 溶液的 pH。4 分

确定 X 结构的关键步骤是用碘甲烷处理无水盐。该盐与两当量的碘甲烷反应，所得化合物具有一定挥发性，其摩尔质量为 170.12 g/mol （用质谱仪测得）。

在混合物中还鉴定出少量的多种类似盐。相应的钾盐经两当量的 MeI 处理后，生成的衍生物的摩尔质量分别为： 142.11 g/mol 、 114.10 g/mol 、 198.13 g/mol 。

4.5 给出 Gmelin 所得化合物 X 的实验式。4 分

4.6 画出游离酸 Y 的结构。3 分

与 X 类似的盐中, 这一系列阴离子的非凡稳定性可归因于电子离域。

4.7 为这四种盐中的每一种阴离子各画出一个贡献显著的共振式。4 分

阿伏伽德罗常数:	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	气体常数:	$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
298.15 K 时的离子积:	$K_w = 10^{-14}$	摄氏温标的零点:	$0^\circ\text{C} = 273.15 \text{ K}$
法拉第常数:	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$	普朗克常数:	$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
光速:	$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$	标准压力:	$p^\circ = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$
理想气体状态方程:	$pV = nRT$	朗伯-比尔定律:	$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot l \cdot c$
焓:	$H = U + pV$	吉布斯能:	$G = H - TS$
$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE^\circ_{\text{cell}}$		亨德森-哈塞尔巴尔赫方程:	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$
阿伦尼乌斯方程:	$k = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$	零级反应积分速率方程:	$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$
球的表面积:	$A = 4\pi R^2$	一级反应积分速率方程:	$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$
球的体积:	$V = \frac{4\pi}{3} R^3$	$\sum_{k=0}^{\infty} ar^k = \frac{a}{1-r} \quad \text{当 } r < 1$	

元素周期表

[illegible]

题目译自官方英文原文。

答案

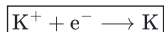
- 4.1 阴极 (1): $\boxed{\text{K}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{K}}$ 。阳极 (2): $\boxed{4\text{OH}^- \longrightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-}$ 。
- 4.2 $\boxed{\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{C} \longrightarrow 2\text{K}(\text{g}) + 3\text{CO}(\text{g})}$ 。
- 4.3 $\boxed{\text{pH} = -0.48}$ 。
- 4.4 $\boxed{\text{pH} = 7.21}$ ，已计入 298.15 K 时水的自电离。
- 4.5 X 是二水合克酮酸钾， $\boxed{\text{K}_2\text{C}_5\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$ ，按元素组成表示的实验式为 $\text{C}_5\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_7$ 。SMILES: $[\text{K}^+].[\text{K}^+].[\text{O}-]\text{C1}=\text{C}([\text{O}-])\text{C}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{C1}=\text{O}.\text{O}.\text{O}.$
- 4.6 Y 是克酮酸， $\boxed{\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_5}$ ，也称为 4,5-二羟基环戊-4-烯-1,2,3-三酮。SMILES: $\text{OC1}=\text{C}(\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{C1}=\text{O}.$
- 4.7 下表列出了每种阴离子的一个贡献显著的共振式。每个共振式中均有两个位于相邻位置、以单键连接且带负电荷的氧原子，与它们相连的两个环碳原子之间为双键，其余所有环碳原子上均有羰基。

阴离子	化学式	一个共振式的 SMILES
克酮酸根	$\text{C}_5\text{O}_5^{2-}$	<chem>[O-]C1=C([O-])C(=O)C(=O)C1=O</chem>
方酸根	$\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$	<chem>[O-]C1=C([O-])C(=O)C1=O</chem>
三角酸根	$\text{C}_3\text{O}_3^{2-}$	<chem>[O-]C1=C([O-])C1=O</chem>
玫棕酸根	$\text{C}_6\text{O}_6^{2-}$	<chem>[O-]C1=C([O-])C(=O)C(=O)C(=O)C1=O</chem>

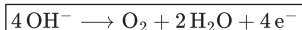
解答

4.1

在熔融氢氧化钾中，钾阳离子在阴极获得电子：



氢氧根离子在阳极失去电子，生成氧气和水：



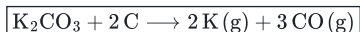
原子数和电荷均守恒。将阴极反应方程式乘以四，再与阳极反应方程式相加，得到总反应：



涉及的物种分别为氢氧化钾， $[\text{K}^+]\cdot[\text{OH}^-]$ ；钾阳离子， $[\text{K}^+]$ ；钾， $[\text{K}]$ ；氢氧根离子， $[\text{OH}^-]$ ；氧气， $\text{o}=\text{o}$ ；以及水， o 。钾原子的 SMILES 并不描述块体金属中的金属键。

4.2

一个碳酸钾化学式单位提供两个钾原子和三个氧原子。由于一氧化碳是唯一的含氧产物，因此必定生成三个一氧化碳分子。除碳酸根中的碳原子外，还需要两个碳原子：



碳酸钾的 SMILES 为 $[\text{K}^+]\cdot[\text{K}^+]\cdot[\text{O}^-]\text{C}(=\text{O})[\text{O}^-]$ ；一氧化碳的 SMILES 为 $[\text{C}-]\#[\text{O}^+]$ 。单质碳具有延展的固体结构，不能用单个分子的 SMILES 表示。

4.3

将该二元酸记为 H_2A ，其平衡为



这里的 H^+ （质子的 SMILES 为 $[\text{H}^+]$ ）是水溶液酸碱反应中惯用的简写。下文将确定该酸及其阴离子的具体种类。

采用通常的理想溶液浓度处理方法，

$$K_{a1} = 10^{-0.8} = 0.158489, \quad K_{a2} = 10^{-2.2} = 0.00630957.$$

令 $h = [\text{H}^+]$ ，浓度以 mol dm^{-3} 表示。平衡时的浓度比为

$$\frac{[\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} = \frac{K_{a1}}{h}, \quad \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{A}]} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{h^2}.$$

因此，以中性酸形式存在的分数为

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]} = \frac{h^2}{h^2 + K_{a1}h + K_{a1}K_{a2}}.$$

令 $\alpha_0 = 0.95$ ，得到

$$h^2 - 19K_{a1}h - 19K_{a1}K_{a2} = 0.$$

其正根为

$$h = \frac{19K_{a1} + \sqrt{(19K_{a1})^2 + 76K_{a1}K_{a2}}}{2} = 3.01759 \text{ mol dm}^{-3}.$$

因此

$$\boxed{\text{pH} = -\log_{10}(3.01759) = -0.47966 \approx -0.48}.$$

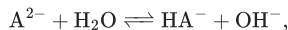
中性酸、一价阴离子和二价阴离子的相应分数分别为 0.950000、0.049896 和 0.000104。pH 可以为负值。

4.4

该二钾盐提供的二价阴离子的分析浓度为

$$C = 0.010 \text{ mol dm}^{-3}, \quad [\text{K}^+] = 2C.$$

其主要水解平衡为



其中

$$K_b = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{10^{-14}}{10^{-2.2}} = 1.58489 \times 10^{-12}.$$

估算值 $\sqrt{K_b C} = 1.26 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ 与纯水中的氢氧根离子浓度相当。因此，必须计入水的自电离。

物料守恒和电荷守恒关系为

$$C = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]$$

和

$$2C + h = [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-].$$

消去 C ，得到

$$[\text{OH}^-] = h + [\text{HA}^-] + 2[\text{H}_2\text{A}].$$

在接近中性的 pH 下，两个酸解离常数均远大于 h 。因此，来自该酸的物质几乎全部仍以二价阴离子的形式存在：

$$[\text{A}^{2-}] \simeq C, \quad [\text{HA}^-] \simeq \frac{Ch}{K_{a2}}, \quad [\text{H}_2\text{A}] \ll [\text{HA}^-].$$

利用 $[\text{OH}^-] = K_w/h$, 得到

$$\frac{K_w}{h} \simeq h + \frac{Ch}{K_{a2}},$$

所以

$$h \simeq \sqrt{\frac{K_w}{1 + C/K_{a2}}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1 + 0.010/0.00630957}} = 6.22 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}.$$

因此,

$$\boxed{\text{pH} = 7.2062 \approx 7.21}.$$

作为检验,

$$[\text{OH}^-] \approx 1.61 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}, \quad [\text{HA}^-] \approx 9.86 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}.$$

一价阴离子的浓度仅约占酸的分析浓度的 9.86×10^{-6} , 这验证了近似 $[\text{A}^{2-}] \simeq C$ 的合理性。联立求解完整的平衡关系和电荷守恒关系, 在所报告的精度下得到相同的 pH。

4.5

与两当量碘甲烷反应会向二价阴离子中引入两个甲基。利用所给的原子质量,

$$M(\text{CH}_3) = 12.01 + 3(1.008) = 15.034 \text{ g mol}^{-1}.$$

因此, **X** 中阴离子骨架的摩尔质量为

$$170.12 - 2(15.034) = 140.052 \text{ g mol}^{-1}.$$

各衍生物的摩尔质量之差为

$$28.01 \text{ g mol}^{-1} = 12.01 + 16.00,$$

的整数倍, 该值对应一个碳-氧单元的摩尔质量。从每种衍生物中扣除两个甲基, 得到:

衍生物摩尔质量 / g mol^{-1}	骨架摩尔质量 / g mol^{-1}	碳-氧单元数	阴离子
170.12	140.05	5	克酮酸根, $\text{C}_5\text{O}_5^{2-}$
142.11	112.04	4	方酸根, $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$
114.10	84.03	3	三角酸根, $\text{C}_3\text{O}_3^{2-}$
198.13	168.06	6	玫瑰酸根, $\text{C}_6\text{O}_6^{2-}$

结合题目所述的平面环状对称结构, 这些摩尔质量可将它们确定为环状氧碳二价阴离子: 碳原子构成环, 每个碳原子均连接一个环外氧原子。

对于 **X**, 骨架为 $\text{C}_5\text{O}_5^{2-}$ 。两个钾阳离子使其电荷平衡, 而题目所述的水合形式还包含两个水分子:

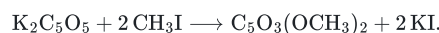


按元素组成表示, 其实验式也可等价地写为



该化合物为**二水合克酮酸钾**, SMILES 为 $[\text{K}^+].[\text{K}^+].[\text{O}^-]\text{C1}=\text{C}([\text{O}^-])\text{C}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{C1}=\text{O}.\text{O}.\text{O}$ 。这一表示法给出了各组分及阴离子的一个共振式; 它不描述晶格或水的配位情况。

甲基化反应为



有机产物为**克酮酸二甲酯**, SMILES 为 $\text{COC1}=\text{C}(\text{OC})\text{C}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{C1}=\text{O}$ 。碘甲烷为 CI , 碘化钾为 $[\text{K}^+].[\text{I}^-]$ 。计算得到的产物摩尔质量为

$$M(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5) = 7(12.01) + 6(1.008) + 5(16.00) = 170.118 \text{ g mol}^{-1},$$

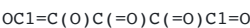
四舍五入后即给定的 $170.12 \text{ g mol}^{-1}$ 。

4.6

将克酮酸根某一共振式中两个带负电荷的氧原子质子化, 即得到**克酮酸**, $\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_5$:



其名称为**4,5-二羟基环戊-4-烯-1,2,3-三酮**, SMILES 为:



准确画出该结构的方法如下:

1. 画一个由五个碳原子构成的环, 依次编号为 1-5。
2. 在 1、2、3 号碳原子上各连接一个环外羰基氧原子。
3. 在 4 号和 5 号碳原子之间画一个双键。
4. 在 4 号和 5 号碳原子上各连接一个羟基。
5. 其余所有环内键均为单键; 没有氢原子直接与环碳原子相连。

因此, 4.3-4.4 中使用的酸碱物种分别为克酮酸、克酮酸氢根和克酮酸根。**克酮酸氢根**, C_5HO_5^- , 可用代表性的 SMILES $[\text{O}^-]\text{C1}=\text{C}(\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{C1}=\text{O}$ 表示。

较低的 $\text{p}K_a$ 值与共轭碱通过共轭碳-氧骨架上的电子离域而得到稳定相一致。

4.7

对于每一种阴离子，均可用相同的方法画出一个贡献显著的共振式：

- 画一个由 n 个碳原子组成的环。
- 选择两个相邻的环碳原子，用双键连接它们。
- 在这两个碳原子上各以单键连接一个 O^- 。
- 在其余每个环碳原子上连接一个环外羰基氧原子。
- 其余所有环内键均画为单键。

由此得到以下明确的结构：

阴离子	碳环	两个以双键相连的环碳原子上的基团	其余环碳原子上的基团
克酮酸根	五元环	两个以单键连接的 O^- 原子	三个羰基
方酸根	四元环	两个以单键连接的 O^- 原子	两个羰基
三角酸根	三元环	两个以单键连接的 O^- 原子	一个羰基
玫瑰酸根	六元环	两个以单键连接的 O^- 原子	四个羰基

相应的名称、化学式和明确的 SMILES 已列于答案，4.7 中。在每个共振式中，每个碳原子和氧原子均满足八隅体规则，净电荷为 -2 ，且两个形式负电荷均位于氧原子上。

电子对的移动可以在不移动原子的情况下产生其他共振式。例如，一个带负电荷的氧原子上的孤电子对可以形成羰基键，同时相邻的环内双键发生移动，另一个羰基的 π -电子对移至氧原子上。这样，形式负电荷就会在共轭骨架上转移。

实际离子是共振杂化体。定域的 SMILES 不显示其平面几何结构、电荷离域或键的均一化；尤其是，单个定域共振式不能呈现克酮酸根的完整对称性。

解答已与官方解答核对。

题目 5：未知物

将两种颜色明显不同的化合物 **B** 和 **C** 的冷饱和水溶液按化学计量比混合，即可通过简单的复分解反应制得含金属的盐 **A**。将含有 10.00 g **B** 的溶液与含有 12.86 g **C** 的溶液混合，并立即冷却至 2°C ，可得到 4.90 g 固体 **A**。**A** 的产率为 32.6 %。

为确定 **A** 的组成，首先进行碘量法分析。将已知质量的 **A** 加入滴定瓶中，用硫酸酸化，再加入过量的 **KI**，此时有沉淀生成。几分钟后，加入柠檬酸钠溶液，直至溶液中的沉淀完全消失。柠檬酸根离子与混合物中存在的一种金属离子形成稳定的配合物，使生成沉淀的反应完全逆向进行。用硫代硫酸钠溶液滴定所得混合物（滴定 I，通过反应 1）。向滴定后的蓝色溶液中再加入一份硫酸（用量显著多于最初的用量），使柠檬酸根质子化。先前的固体沉淀再次生成 [反应 2]。用同一硫代硫酸钠溶液滴定该混合物（滴定 II，通过反应 1）。

对于 100.0 mg **A**，使用 $5.000 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ 的硫代硫酸盐溶液滴定时，滴定 I 和滴定 II 的平均消耗体积分别为 54.12 cm^3 和 5.41 cm^3 。

加热 **A** 的水溶液时，可观察到蓝色沉淀 **D** [反应 3]。化合物 **E** 可从 **D** 上方的液体中结晶析出。合成 **A** 时保持低温十分重要，可避免 **E** 混入。

5.1 写出反应 [1] 和 [2] 的配平方程式。 4.0 分

研究人员详细研究了 **A** 的热分解。缓慢加热纯 **A** 时，温度仅达到约 75°C 就会发生爆炸。若将该化合物分散在氧化铝中，再加热混合物，基质便会吸收多余的热量，从而避免爆炸。可观察到两个分解阶段。第一阶段（在 65°C 时）除质量减少 14.1 % 外，还会形成含两种组分的固体残留物 [反应 4]。该残留物的组分很容易分离，因为 **F** 易溶于水，而 **G** 完全不溶于水。**F**:**G** 的质量比为 1.00 : 2.97。继续加热时，**F** 分解，不留下固体残留物 [反应 5]。这意味着纯 **G** 是 **A** 最终的固体分解产物。**G** 中氧的质量分数为 27.0 wt%，此外还含有另外两种元素。第一分解阶段形成的气体混合物含有两种组分，其中一种可通过用酸性溶液吸收而方便地进行定量测定。

一些提示

- 化合物 **A** 分解时不释放氧气。
- 化合物 **A** 含有两种不同的金属。
- 化合物 **A** 和 **B** 均含有配离子。
- **C** 是任何化学学生都熟悉的化合物。
- 化合物 **F** 不含任何金属。

5.2 给出 **A—G** 的化学式。无须展示计算过程，但若所给化合物不正确，正确的计算过程仍可能获得部分分数。28.0 分

5.3 写出反应 [3]—[5] 的配平方程式。 12.0 分

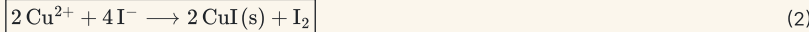
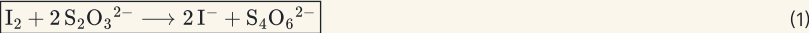
元素周期表

1 1 H 1.008																	18 2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											13 5 B 10.81	14 6 C 12.01	15 7 N 14.01	16 8 O 16.00	17 9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 13 Al 26.98	14 14 Si 28.09	15 15 P 30.97	16 16 S 32.06	17 17 Cl 35.45	18 18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -
57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0			
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -			

题目译自官方英文原文。

答案

- 5.1 — 反应 [1] 和 [2]

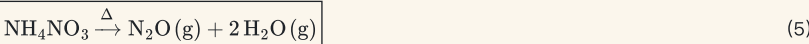
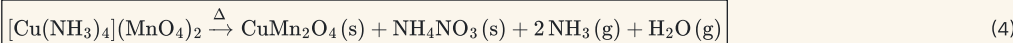


- 5.2 — A–G 的化学式

化合物	化学式	名称	SMILES 或形式化的化学式单元表示
A	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{MnO}_4)_2$	高锰酸四氨合铜(II)	$[\text{Cu}+2](<-[\text{NH}_3])(<-[\text{NH}_3])(<-[\text{NH}_3])<-[\text{NH}_3].[O-][\text{Mn}](=O)(=O)=O.[O-][\text{Mn}](=O)(=O)=O$
B	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	一水合硫酸四氨合铜(II)	$[\text{Cu}+2](<-[\text{NH}_3])(<-[\text{NH}_3])(<-[\text{NH}_3])<-[\text{NH}_3].[O-]\text{S}(=O)(=O)[O-].O$
C	KMnO_4	高锰酸钾	$[\text{K}+].[O-][\text{Mn}](=O)(=O)=O$
D	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	氢氧化铜(II)	$[\text{Cu}+2].[OH-].[OH-]$
E	NH_4MnO_4	高锰酸铵	$[\text{NH}_4+].[O-][\text{Mn}](=O)(=O)=O$
F	NH_4NO_3	硝酸铵	$[\text{NH}_4+].[O-][\text{N}](=O)[O-]$
G	CuMn_2O_4	铜锰氧化物, 或亚锰酸铜	形式离子组成: $[\text{Cu}+2].[\text{Mn}+3].[\text{Mn}+3].[O-2].[O-2].[O-2].[O-2]$

配位键 SMILES 用 <- 表示氮向铜提供电子对。四个氮配位原子形成近似平面正方形的 CuN_4 单元；这些字符串未指定晶体中的轴向接触。以点分隔的表示法给出离子组成。D 和 G 均为具有延展结构的固体，因此其条目给出的是化学式单元的组成，而非离散分子结构。

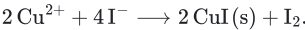
- 5.3 — 反应 [3]–[5]



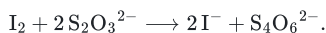
解答

5.1 — 确定碘量法反应

蓝色溶液以及难溶碘化物的形成表明存在铜(II)。碘离子将铜(II)还原为铜(I)，后者以碘化亚铜的形式沉淀：



用硫代硫酸盐滴定碘，生成连四硫酸根：



这些方程式中的分子和离子物种如下：

物种	名称	SMILES
Cu^{2+}	铜(II)离子	[Cu+2]
CuI	碘化亚铜	[Cu+] . [I-]
I^-	碘离子	[I-]
I_2	碘	I I
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	硫代硫酸根离子	[O-]S(=O)(=O)[S-]
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	连四硫酸根离子	[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]

柠檬酸根 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ 的 SMILES 为 [O-]C(=O)CC(O)(CC(=O)[O-])C(=O)[O-]，它能与铜(II)形成稳定的配合物。除去游离铜(II)使反应 [2] 向逆向移动：碘化亚铜溶解，最初由铜(II)反应生成的碘被消耗。

因此，**滴定 I** 测定的是 **A** 中的另一种氧化性组分。随后酸化使柠檬酸根质子化，释放铜(II)，并使反应 [2] 再次发生。因此，**滴定 II** 仅测定铜。

将反应 [1] 和 [2] 合并可知，在滴定 II 中，一摩尔铜(II)对应一摩尔硫代硫酸根。

5.2 — 确定 A–G

以下计算使用题目所给的原子质量；中间结果保留额外位数，以减小舍入误差。

铜含量与 G 的组成。

对于 100.0 mg 的样品，

$$\begin{aligned} n_{\text{I}}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) &= (5.000 \times 10^{-2})(54.12 \times 10^{-3}) \\ &= 2.706 \times 10^{-3} \text{ mol}, \\ n_{\text{II}}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) &= (5.000 \times 10^{-2})(5.41 \times 10^{-3}) \\ &= 2.705 \times 10^{-4} \text{ mol}. \end{aligned}$$

因此，

$$n(\text{Cu}) = 2.705 \times 10^{-4} \text{ mol}, \quad m(\text{Cu}) = 17.19 \text{ mg}.$$

第一分解阶段留下原质量的 85.9%。利用所给的 **F:G** 质量比，由 100.0 mg **A** 得到的 **G** 的质量为

$$m(\text{G}) = (100.0 \text{ mg})(0.859) \frac{2.97}{1.00 + 2.97} = 64.26 \text{ mg}.$$

其中氧的质量为

$$m(\text{O}) = (0.270)(64.26) = 17.35 \text{ mg}.$$

因此，

$$\frac{n(\text{O})}{n(\text{Cu})} = \frac{0.01735/16.00}{2.705 \times 10^{-4}} = 4.009 \approx 4.$$

剩余质量属于第二种金属：

$$m(\text{第二种金属}) = 64.26 - 17.35 - 17.19 = 29.72 \text{ mg}.$$

每摩尔铜所对应的该金属质量为

$$\frac{0.02972}{2.705 \times 10^{-4}} = 109.88 \text{ g mol}^{-1} = 2(54.94) \text{ g mol}^{-1}.$$

由此确定，**每个铜原子对应两个锰原子**，得到

$$\boxed{\text{G} = \text{CuMn}_2\text{O}_4}.$$

计算得到的氧质量百分数证实了这一判断：

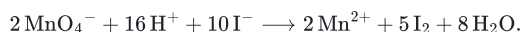
$$\begin{aligned} M(\text{G}) &= 63.55 + 2(54.94) + 4(16.00) = 237.43 \text{ g mol}^{-1}, \\ w_{\text{O}}(\text{G}) &= \frac{64.00}{237.43} \times 100\% = 26.955\% \approx 27.0\%. \end{aligned}$$

A 中的氧化性阴离子和配合物。

滴定体积比为

$$\frac{n_{\text{I}}}{n_{\text{II}}} = \frac{54.12}{5.41} = 10.00.$$

因此，除铜以外的氧化剂每对应一个铜原子接受十个电子。由于每个铜原子对应两个锰原子，每个锰原子接受五个电子。这表明发生的是高锰酸根在酸性条件下还原为锰(II)的反应：



其中，高锰酸根离子为 MnO_4^- ，SMILES 为 [O-][Mn](=O)(=O)=O；锰(II)为 [Mn+2]，质子为 [H+]。高锰酸根中锰周围的配位构型为四面体；其 SMILES 给出一种定域化的共振式表示。

一个高锰酸根离子生成的碘需要五个硫代硫酸根离子来滴定。另行计算可得，

$$\begin{aligned} n(\text{MnO}_4^-) &= \frac{2.706 \times 10^{-3}}{5} = 5.412 \times 10^{-4} \text{ mol}, \\ \frac{n(\text{MnO}_4^-)}{n(\text{Cu})} &= \frac{5.412 \times 10^{-4}}{2.705 \times 10^{-4}} = 2.001 \approx 2. \end{aligned}$$

每摩尔铜所对应的 **A** 的质量为

$$\frac{0.1000 \text{ g}}{2.705 \times 10^{-4} \text{ mol}} = 369.7 \text{ g mol}^{-1}.$$

扣除一个铜和两个高锰酸根后, 剩余部分约为

$$369.7 - 63.55 - 2(54.94 + 64.00) = 68.3 \text{ g mol}^{-1}.$$

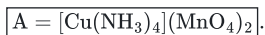
可被酸吸收的气体提示存在氨, 其化学式为 NH_3 , SMILES 为 N 。四个氨配体贡献的摩尔质量为

$$4M(\text{NH}_3) = 4[14.01 + 3(1.008)] = 68.136 \text{ g mol}^{-1}.$$

因此, 该配离子为四氨合铜(II),



SMILES 为 $[\text{Cu}+2](<-[\text{NH}_3])(<-[\text{NH}_3])(<-[\text{NH}_3])<-[\text{NH}_3]$, 且



其计算摩尔质量为

$$M(\text{A}) = 369.566 \text{ g mol}^{-1}.$$

由该化学式预测,

$$V_{\text{I}} = \frac{10(0.1000/369.566)}{0.05000} = 0.0541175 \text{ dm}^3 = 54.12 \text{ cm}^3,$$
$$V_{\text{II}} = \frac{0.1000/369.566}{0.05000} = 0.00541175 \text{ dm}^3 = 5.41 \text{ cm}^3,$$

与两次滴定的结果均吻合。

根据制备过程确定 B 和 C。

A 的理论质量为

$$m_{\text{theor}}(\text{A}) = \frac{4.90}{0.326} = 15.0307 \text{ g},$$

对应的物质的量为

$$n_{\text{theor}}(\text{A}) = \frac{15.0307}{369.566} = 0.0406712 \text{ mol}.$$

在复分解反应中, 每生成一个 **A** 的化学式单元, **B** 提供一个四氨合铜(II)离子, 同时需要两个一价阳离子的高锰酸盐 **C** 的化学式单元。因此, 推算出的摩尔质量

$$M(\text{B}) \approx \frac{10.00}{0.0406712} = 245.9 \text{ g mol}^{-1},$$
$$M(\text{C}) \approx \frac{12.86}{2(0.0406712)} = 158.1 \text{ g mol}^{-1}.$$

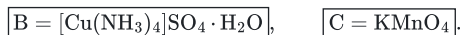
常见的紫色化合物 **C** 是高锰酸钾:

$$M(\text{KMnO}_4) = 39.10 + 54.94 + 64.00 = 158.04 \text{ g mol}^{-1}.$$

与 **B** 相符的深蓝色铜氨配盐是一水合硫酸四氨合铜(II):

$$M([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 63.55 + 4(17.034) + 96.06 + 18.016$$
$$= 245.762 \text{ g mol}^{-1}.$$

因此,



制备反应为



另一种盐是硫酸钾, 化学式为 K_2SO_4 , SMILES 为 $[\text{K}+].[K+].[O-]S(=O)(=O)[O-]$ 。水的 SMILES 为 O 。

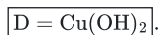
核对题给用量:

$$m(\text{C}) = \frac{10.00}{245.762}(2)(158.04) = 12.861 \text{ g},$$
$$m_{\text{isolated}}(\text{A}) = \frac{10.00}{245.762}(369.566)(0.326) = 4.902 \text{ g},$$

舍入后分别为 12.86 g 和 4.90 g。

确定 D 和 E。

加热氨配合物的水溶液会促进氨的脱除。蓝色含铜沉淀是氢氧化铜(II):



生成一个化学式单元的氢氧化物需要两个水分子。两个氨配体转变为铵离子, 另外两个则以氨的形式释放。因此, 两个高锰酸根离子与铵离子一起留在溶液中:



铵离子 NH_4^+ 的 SMILES 为 $[\text{NH}_4+]$ 。这解释了为什么合成混合物升温会使 **E** 作为杂质混入。

确定 F。

一个 A 的化学式单元生成一个 G 的化学式单元。根据残留物的质量比，与一摩尔 G 同时生成的 F 的质量为

$$\frac{237.43}{2.97} = 79.94 \text{ g.}$$

这与一摩尔硝酸铵的质量相符：

$$M(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 2(14.01) + 4(1.008) + 3(16.00) = 80.052 \text{ g mol}^{-1}.$$

硝酸铵可溶于水，不含金属，并且分解生成气态产物。因此，



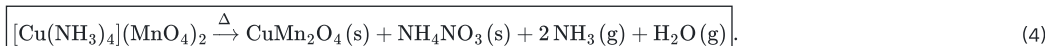
其中硝酸根离子 NO_3^- 的 SMILES 为 $[\text{O}-][\text{N}+](=\text{O})[\text{O}-]$ ；该离子呈平面三角形，具有离域化学键。

5.3 — 水溶液中的分解及热分解方程式

对于水溶液中的分解，由已确定的 D 和 E 可得



对于第一阶段的热分解，从 A 的组成中扣除 CuMn_2O_4 和 NH_4NO_3 ，恰好剩下两个氨分子和一个水分子：



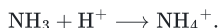
预测的质量减少百分数为

$$\frac{2M(\text{NH}_3) + M(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{A})} \times 100\% = \frac{2(17.034) + 18.016}{369.566} \times 100\% = 14.093\% \approx 14.1\%.$$

预测的固体质量比为

$$m(\text{F}) : m(\text{G}) = 80.052 : 237.43 = 1.00 : 2.966 \approx 1.00 : 2.97.$$

易于通过酸吸收进行定量测定的气体是氨：



反应 [4] 也与内部电子转移相符：两个锰原子从 +7 被还原至形式上的 +3 氧化态，总共接受八个电子；同时，一个氨配体中的氮从 -3 被氧化至硝酸根中的 +5，释放八个电子。

最后，硝酸铵分解，不留下固体残留物，也不放出氧气：

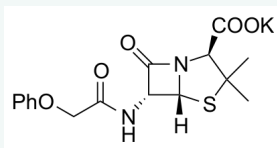


含氮气体是一氧化二氮，化学式为 N_2O ，SMILES 为 $\text{N}\#[\text{N}+][\text{O}-]$ 。它具有直线形的 N-N-O 排列；该 SMILES 表示其中一种共振式。

解答已与官方解答核对。

题目 6：青霉素

青霉素是一类抗生素，自发现以来一直在医学中发挥着至关重要的作用。



青霉素 VK

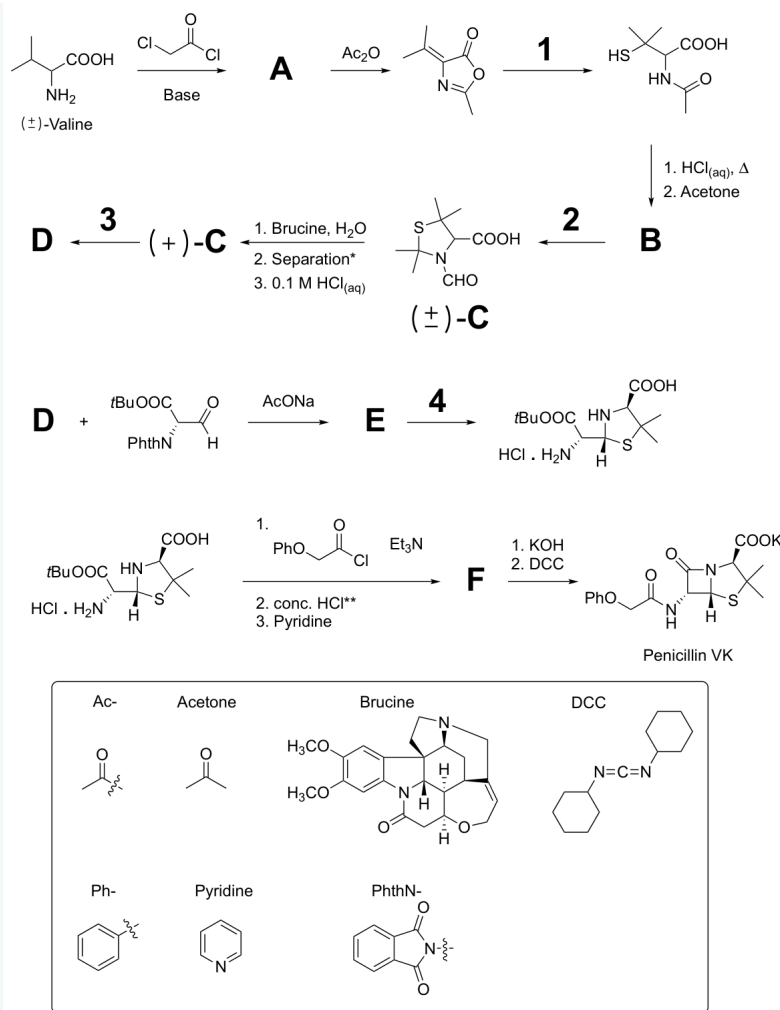
6.1. 在答题纸上的青霉素 VK 结构中标出手性碳中心。在答题纸上各中心旁写出相应的 *R/S* 立体描述符。6 分

6.2. 给出青霉素 VK 可能具有的立体异构体总数。2 分

合成青霉素 VK 的方法有很多，其中一种以氨基酸缬氨酸为起始原料，如本题下一页的反应路线所示。

提示：

- 化合物 A 的 ^1H NMR 谱中，除其他信号外，还有两个积分均为 3H 的信号。这两个信号均为二重峰。
- 化合物 A 和 D 为开链化合物，而 B 和 E 各含有一个五元环（不计 PhthN 基团中的环）。
- 马钱子碱用于手性拆分。



*请注意，在形成 (+)-C 的过程中，“Separation”一词表示分离。

**Conc. HCl 表示浓 HCl。

6.3. 在答题纸上为编号步骤 (1–4) 选择合适的试剂。8 分

- 2 M $\text{HCl}_{(\text{aq})}$
- SO_3 , H_2SO_4
- $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$
- HCO_2H , Ac_2O
- i) N_2H_4 ii) $\text{HCl}_{(\text{aq})}$, AcOH
- i) H_2S , Na , CH_3OH ii) H_2O

6.4. 在答题纸上画出 A、B、(+)-C、D、E 和 F 的结构。在适用时，用楔线式 (



) 表示立体结构。18 分

6.5. 在答题纸上选择丙酮在生成 B 的步骤中的作用。2 分

- 溶剂
- 催化剂
- 亲电试剂
- 亲核试剂

6.6. 在答题纸上选择 DCC 在由 F 生成青霉素 VK 的步骤中的作用。2 分

- 氧化剂
- 催化剂
- 偶联试剂
- 自由基引发剂

题目译自官方英文原文。

答案

- 6.1. 有三个成手性碳中心，按青霉素的标准编号，其构型为 (2*S*, 5*R*, 6*R*):
 - 连接羧酸根的碳: *S*。
 - 连接显式画出的氢的稠环共用碳: *R*。
 - 连接苯氧乙酰氨基取代基的 β-内酰胺碳: *R*。
- 6.2. 8 种立体异构体。
- 6.3. 1 → f; 2 → d; 3 → a; 4 → e。
- 6.4. 结构如下。A 和 B 为外消旋体；其 SMILES 仅指定连接关系，并未指定其中某一对映体。

化合物	名称	SMILES
A	(±)- <i>N</i> -(2-氯乙酰基)缬氨酸	<chem>CC(C)C(NC(=O)CCl)C(=O)O</chem>
B	(±)-2,2,5,5-四甲基-1,3-噻唑烷-4-甲酸	<chem>CC1(C)NC(C(=O)O)C(C)(C)S1</chem>
(+)-C	(4 <i>S</i>)-3-甲酰基-2,2,5,5-四甲基-1,3-噻唑烷-4-甲酸	<chem>CC1(C)N(C=O)[C@H](C(=O)O)C(C)(C)S1</chem>
D	(2 <i>S</i>)-2-氨基-3-甲基-3-巯基丁酸, D-青霉素	<chem>CC(C)(S)[C@H](N)C(=O)O</chem>
E	(2 <i>R</i> , 4 <i>S</i>)-2-[(1 <i>R</i>)-2-叔丁氧基-1-(1,3-二氧代异吲哚啉-2-基)-2-氧代乙基]-5,5-二甲基-1,3-噻唑烷-4-甲酸	<chem>CC(C)(C)OC(=O)[C@H](N1C(=O)c2ccccc2C1=O)[C@H]1SC(C)(C)[C@H](C(=O)O)N1</chem>
F	青霉素噻唑酸 V: (2 <i>R</i> , 4 <i>S</i>)-2-[(<i>R</i>)-羧基(2-苯氧乙酰氨基)甲基]-5,5-二甲基-1,3-噻唑烷-4-甲酸	<chem>O=C(O)[C@H](NC(=O)COC1CCCC1)[C@H]1SC(C)(C)[C@H](C(=O)O)N1</chem>

上表中的 D 以其中性母体形式表示。在步骤 3 的酸性混合物中，它以 D-青霉素盐酸盐的形式存在，CC(C)(S)[C@H]([NH3+])C(=O)O.[Cl-]。

- 6.5. c) 亲电试剂。
- 6.6. c) 偶联试剂。

解答

6.1. 成手性中心与绝对构型

青霉素 VK 是 (2*S*, 5*R*, 6*R*)-6-(2-苯氧乙酰氨基)-3,3-二甲基-7-氧代-4-硫杂-1-氮杂双环[3.2.0]庚烷-2-甲酸钾：

CC1(C)S[C@H]2[C@H](NC(=O)COC3CCCC3)C(=O)N2[C@H]1C(=O)[O-].[K+]

三个成手性碳及其 CIP 优先次序如下：

中心	在所给结构图中的位置	优先次序，由高到低	构型
C ₂	右上方连接羧酸根的碳	环上氮；偕二甲基碳；羧酸根碳；氢	<i>S</i>
C ₅	连接实楔线所示氢的稠环共用碳	硫；环上氮；C ₆ ；氢	<i>R</i>
C ₆	连接虚线键所示酰胺取代基的 β-内酰胺碳	侧链氮；C ₅ ；β-内酰胺羰基碳；氢	<i>R</i>

其中有两处碳与碳之间的优先次序比较值得注意：

- 在 C₂ 处，偕二甲基碳的下一层原子为 (S, C, C)，而羧酸根碳的下一层为氧原子。硫使前者具有更高的优先次序。
- 在 C₆ 处，C₅ 支链的下一层原子为 (S, N, H)，而羰基支链的下一层原子为 (O, O, N)。同样，含硫支链的优先次序更高。

将这些优先次序应用于图中所示的实楔线和虚楔线，可得 (2*S*, 5*R*, 6*R*)。连接两个甲基的碳不是成手性中心，因为这两个取代基相同。

6.2. 立体异构体数目

分子中有三个成手性碳中心，且不存在能产生内消旋体的内部对称性。因此，

$$N_{\text{立体异构体}} = 2^3 = \boxed{8}.$$

这些立体异构体构成四对对映体。

6.3. 试剂的确定

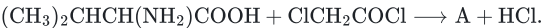
步骤	选项及试剂，附 SMILES	原因
1	f: 硫化氢 S、钠 [Na]、甲醇 CO；随后用水 O	在连接两个甲基的碳上引入巯基；随后水解使噻唑酮开环。
2	d: 甲酸 O=CO、乙酸酐 CC(=O)OC(C)=O	使噻唑烷的氮发生甲酰化，生成图示的 <i>N</i> -甲酰基化合物 C。
3	a: 2 M 盐酸水溶液；氯化氢 c1	水解 <i>N</i> -甲酰基和由丙酮形成的环状 <i>N</i> , <i>S</i> -缩醛，释放开链的青霉素。
4	e: 肼 NN；随后用盐酸 c1 和乙酸 CC(=O)O	通过肼解除除邻苯二甲酰基保护基，得到氨基酯盐酸盐。

分子形式的 SMILES c1 表示氯化氢。它在水中电离后的表示形式为水合氢离子与氯离子，[OH3+].[Cl-]。

6.4. 结构与反应序列

以下方程式均为配平的净反应方程式。除明确注明为盐酸盐外，均采用中性母体结构。

A 和噻唑酮的形成。 外消旋缬氨酸，即 2-氨基-3-甲基丁酸，CC(C)C(N)C(=O)O，与氯乙酰氯 O=C(Cl)CCl 发生氮上的酰化反应：



所加入的碱捕获氯化氢。因此，A 为 *N*-(2-氯乙酰基)缬氨酸。

异丙基保持完整。每个甲基均与相邻次甲基上的质子耦合，产生积分为三个氢的二重峰。由于分子中含有相邻的成手性 α -碳，这两个甲基可以具有不同的化学位移。这与 NMR 提示一致。

以 **U** 表示图示的噁唑酮，即 2-甲基-4-(丙-2-亚基)-1,3-噁唑-5(4H)-酮：

CC1=NC(=C(C)C)C(=O)O1

其形成过程涉及环化脱水 and 脱去氯化氢。将作为脱水剂的乙酸酐计入，可得配平的净反应方程式



硫的引入与 B 的形成。 在步骤 1 中，硫氢根离子 $[\text{SH}^-]$ 加成到环外双键上连接两个甲基的碳。随后水解使噁唑酮开环，得到 **X**，即 *N*-乙酰基-DL-青霉胺：

CC(=O)NC(C(=O)O)C(C)(C)S

净反应为



热盐酸水溶液使乙酰基保护基水解。将所得外消旋青霉胺记为 **P**，CC(C)(S)C(N)C(=O)O，以中性母体表示的配平方程式为



随后，**P** 的氨基和巯基与丙酮（丙-2-酮）CC(=O)C 缩合：

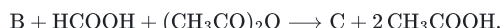


所得五元环中各原子的排列顺序为

S – 来自丙酮的碳 – **N** – 连接羧基的碳 – 偕二甲基碳。

因此，**B** 为外消旋的 2,2,5,5-四甲基-1,3-噻唑烷-4-甲酸。来自丙酮的碳不是成手性中心，因为它连接两个相同的甲基。

C 的形成与拆分。 经乙酸酐活化的甲酸使环上的仲胺氮发生甲酰化：



此时 **C** 为外消旋体。马钱子碱与其两个对映体形成非对映异构的盐，从而可通过物理方法分离。随后用稀酸处理，释放出 **(+)-C**。

旋光方向的正负不能决定 *R/S* 描述符。所需构型可由合成过程确定：这个连接羧基的立体中心最终成为青霉素 VK 中连接羧酸根的 *S* 构型中心。因此，**(+)-C** 的构型为 *4S*。

D 的形成。 步骤 3 使甲酰胺基团和由丙酮形成的 *N, S*-缩醛均发生水解：



因此，**D** 为 (*S*)-青霉胺，在这些条件下以盐酸盐形式获得。其成手性碳的构型保持不变。

E 的形成。 以 **G** 表示反应路线中给出的醛：(2*S*)-2-(1,3-二氧代异吲哚啉-2-基)-3-氧代丙酸叔丁酯：

CC(C)(C)OC(=O)[C@H]([NH3+])C(=O)C2CCCC2C1=O)C=O

D 的氨基与醛缩合，随后分子内巯基加成，闭合形成五元噻唑烷环。乙酸钠 CC(=O)[O-].[Na+] 使盐酸盐能够进行缩合。配平的净反应方程式为



此处氯化钠的 SMILES 为 [Na+].[Cl-]。

在 **E** 中：

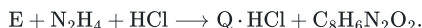
- 青霉胺的立体中心成为噻唑烷的 C_4 ，构型为 *S*。
- 原来的醛基碳成为新形成的噻唑烷 C_2 ；对于图示合成中继续参与后续反应的产物，其构型为 *R*。
- 环外连接邻苯二甲酰亚胺基的碳具有 *R* 构型。

最后一项构型指认涉及描述符改变，但构型未发生翻转。在 **G** 中，酯基碳的优先次序高于醛基碳，因为它们的下层原子分别为 (O, O, O) 和 (O, O, H)。环化后，原来的醛基碳与硫、氮和氢相连。此时该支链的优先次序高于酯基支链，使构型保持不变的立体中心的描述符由 *S* 变为 *R*。

邻苯二甲酰基的脱除。 以 $\text{Q} \cdot \text{HCl}$ 表示步骤 4 后画出的氨基酯盐酸盐：即 (2*R, 4S*)-2-[(1*R*)-1-氨基-2-叔丁氧基-2-氧代乙基]-5,5-二甲基-1,3-噻唑烷-4-甲酸的盐酸盐：

CC(C)(C)OC(=O)[C@H]([NH3+])[C@H]1SC(C)(C)[C@H](C(=O)O)N1.[Cl-]

肼脱除邻苯二甲酰基，生成邻苯二甲酰肼 O=C1NNC(=O)C2CCCC21，其分子式为 $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$ 。计入盐酸盐的形成，



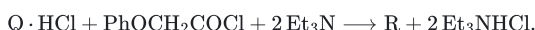
叔丁酯仍然保留。

F 的形成。 苯氧乙酰氯 O=C(Cl)COc1ccccc1 使新释放的氨基发生酰化。三乙胺 CCN(CC)CC 吸收所产生的酸。

以 **R** 表示所得青霉噻唑酸 **V** 的侧链叔丁酯：

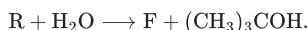
CC(C)(C)OC(=O)[C@H]([NH3+])C(=O)COC1CCCC1[C@H]1SC(C)(C)[C@H](C(=O)O)N1

将起始盐酸盐及酰化过程中生成的酸计入，



三乙胺盐酸盐的 SMILES 为 CC[NH+](CC)CC.[Cl-]。

浓盐酸脱除叔丁酯；随后用吡啶 n1ccccc1 进行碱性后处理。写成酯水解的净反应方程式为



此配平方程式中的醇为叔丁醇 CC(C)(C)O。因此，**F** 含有两个游离羧基、一个未被保护的噻唑烷氮以及已引入的苯氧乙酰氨基侧链。

答题纸上楔线式的精确画法：

- A 和 B：**画出外消旋结构，使用未指定立体构型的键，或同时画出两个对映体。

- **(+)-C**: 保持图中外消旋 **C** 的取向。将其环上手性碳与右侧羧基之间的键画为**虚楔线**，相应的氢朝向观察者。这样得到 **4S** 构型。
- **D**: 画出主链，使带有巯基的偕二甲基碳位于左侧，羧基碳位于右侧。在立体中心下方用**虚楔线**画出氨基，氢朝向观察者。这样得到 **2S** 构型。
- **E** 和 **F**: 采用步骤 4 后所示氨基酯的取向。保持环上 C_4 -羧基键为**实楔线**、环上 C_2 -氢键为**实楔线**，环外立体中心与其含氮取代基之间的键为**虚楔线**。在 **E** 中，该氮属于邻苯二甲酰亚胺基；在 **F** 中，它属于苯氧乙酰氨基。**E** 含有叔丁酯，而 **F** 含有相应的游离羧基。

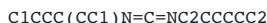
6.5. 丙酮的作用

丙酮 $\text{CC}(=\text{O})\text{C}$ 起**亲电试剂**的作用。

其羰基碳接受氨基的亲核进攻。随后通过缩合和分子内硫原子的进攻，形成环状 *N,S*-缩醛。丙酮的羰基碳成为氮与硫之间的环上碳，并保留两个甲基。因此，正确选项为 **c**。

6.6. DCC 的作用

DCC 是 *N,N'*-二环己基碳二亚胺：

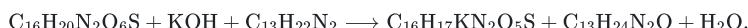


它起**偶联试剂**的作用，活化 **F** 的侧链羧基，使噻唑烷氮能够对其进行分子内进攻。该酰胺键的形成使四元 β -内酰胺环闭合。

DCC 在反应中被消耗，生成 *N,N'*-二环己基脲，即 **DCU**：



计入氢氧化钾 $[\text{K}^+]\cdot[\text{OH}^-]$ 后，原子数守恒的总反应方程式为



有机反应物为 **F** 和 DCC；有机产物为**青霉素 VK** 和 DCU。未参与形成 β -内酰胺的羧基以羧酸钾盐形式保留。

因此，正确选项为 **c**。

解答已与官方解答核对。

题目 7: SABIC

沙特基础工业公司 (SABIC) 成立于20世纪70年代中期，是沙特阿拉伯经济多元化计划的一部分。如今，SABIC 已成为全球化工巨头，年产各类产品 6900万吨。

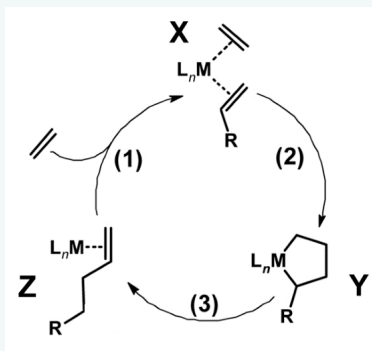
部分 A

SABIC 自有的独特乙烯齐聚技术（低聚物是仅含少量单体单元的聚合物）可生产直链 α -烯烃（1-烯烃），这类化合物具有广泛的工业用途。

直链 α -烯烃通过乙烯的催化齐聚反应制得，所得产物具有不同的链长，并呈一定的分布。不同催化剂可使产物呈现不同的分布。

在几何分布（即 Schulz-Flory 分布）中，每一种低聚物的量与前一种低聚物的量满足关系式 $T_{n+1} = \alpha T_n$ ，其中 T_n 表示含有 n 个乙烯单元的低聚物的物质的量， α 是一个常数，称为链增长概率。单体乙烯不属于该系列 ($n \geq 2$)。

一种催化齐聚过程可用相对简单的机理描述：



虽然这一机理并非经典的链反应，因为最终产物并不是在循环内生成的，但仍可对其应用链反应的常规动力学处理方法。图中所示的三个过程 (1–3) 均为链增长步骤。每经历一个循环， R 就增长一次。

这三个反应对链载体均为一级反应。对于乙烯，采用未知的反应级数 ρ ，其值将在后面确定。

7.1 以 k_1 、 k_2 和 k_3 分别作为相应的速率常数，写出反应 1–3 的速率方程。这些速率常数与碳链长度无关。1 分

生成低聚物的链终止步骤是一个与反应 1 竞争的一级反应。

7.2 写出终止步骤的 i) 化学方程式和 ii) 速率方程。以 k_t 作为相应的速率常数。2 分

7.3 求出 ρ 的值，使反应在封闭体系中进行时，烯烃产物混合物中各产物的比例符合 Schulz-Flory 分布。**推导**在此情况下 α 与各速率常数之间的关系式。4 分

烷基铝在乙烯齐聚过程中用作助催化剂。研究发现，它们还会催化齐聚反应所用芳香族溶剂的 Friedel-Crafts 烷基化反应。

在一次典型的齐聚反应中，从以甲苯为溶剂进行乙烯齐聚所得到的复杂反应混合物中，分离出一种烷基化芳香族化合物 **Q**。该烷基化芳香族化合物 **Q** 的分子式为 $\text{C}_{11}\text{H}_{16}$ ，其 ^1H NMR 谱包含以下信号峰。

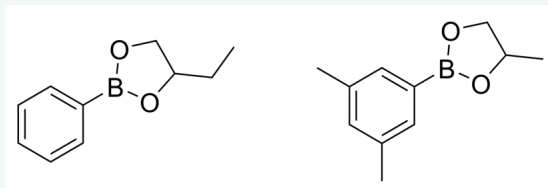
Q 的 ^1H NMR: δ 0.9 (*t*, 3H) ; 1.35 (*m*, 2H) ; 1.59 (*m*, 2H) ; 2.34 (*s*, 3H) , 2.60 (*t*, 2H) ; 7.18 (*d*, 2H) ; 7.22 (*d*, 2H) 。

7.4 画出 Q 的结构。3 分

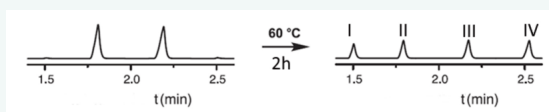
部分 B

类玻璃高分子是一类具有“可逆”共价键的适应性聚合物，能够在特定条件下改变形状并实现自修复。本部分探讨类玻璃高分子化学的原理，这是 SABIC 聚合物研究中的一个重要课题。

最近阐明的一种涉及二氧杂硼杂环戊烷的快速可逆反应，可作为此类适应性聚合物网络的化学基础。下列两种二氧杂硼杂环戊烷分别由苯硼酸与1,2-丁二醇、3,5-二甲苯硼酸与1,2-丙二醇反应制得。



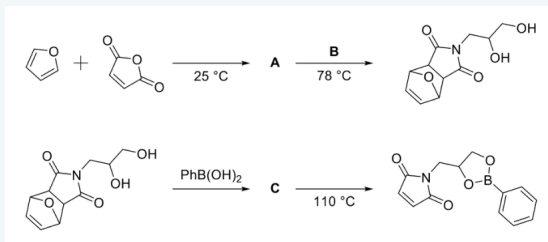
它们参与一个模型复分解（交换）反应。将经过仔细纯化的这两种化合物在无溶剂条件下混合，并将混合物在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下保持两小时。有趣的是，在保温开始和结束时，混合物的气相色谱图均只出现下列色谱峰，各组分的物质的量相等。该体系中各峰的分离顺序与摩尔质量有关：质量较小的化合物在较早的洗脱时间出现。



混合物中未检测到催化剂、水、二醇或酸。

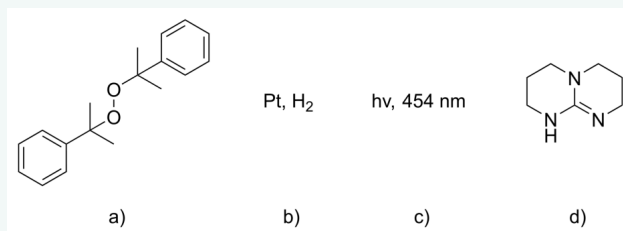
7.5 画出色谱图中峰 I-IV 对应的化合物。2 分

将功能单元连接到聚合物链上的过程称为接枝，这些功能单元称为接枝剂。在本例中，二氧杂硼杂环戊烷单元通过马来酰亚胺基团，经自由基过程连接到聚合物链上；在这一过程中，一个马来酰亚胺基团与聚合物链上随机的一个碳原子偶联。下列反应方案介绍了一条灵活的合成路线，用于制备类玻璃高分子所使用的二氧杂硼杂环戊烷马来酰亚胺接枝剂。



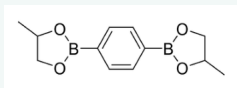
7.6 画出 A-C 的结构。3 分

7.7 在答题纸上选择适合将二氧杂硼杂环戊烷马来酰亚胺单元连接到聚乙烯上的试剂和/或条件。1 分



类玻璃高分子的制备过程如下：

- 将二氧杂硼杂环戊烷马来酰亚胺接枝到聚乙烯上。假设二氧杂硼杂环戊烷马来酰亚胺化合物之间不发生副反应。
- 从大分子中除去试剂。
- 加入丙二醇官能化的双二氧杂硼杂环戊烷，以实现交联。



- 小心加热混合物，使复分解（交换）反应发生。

为了确定类玻璃高分子的接枝程度和交联程度，在室温下采用红外（IR）光谱法进行测定；在该温度下，复分解反应极其缓慢。假设类玻璃高分子是均匀的。

- 从聚合物中除去所有小分子。
- 测量聚合物薄膜的 IR 光谱。
- IR 光谱包含与特定官能团对应的吸收峰。
- 可利用 Beer-Lambert 定律定量测定这些官能团的浓度。

所给数据表列出了相关特征峰的波长、相应的摩尔吸收系数（以指定的官能团计），以及类玻璃高分子样品的吸光度。

振动波数及对应的官能团	摩尔吸收系数, ϵ ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \mu\text{m}^{-1}$)	样品在该波数处的吸光度, A
酰亚胺基团在 1710 cm^{-1} 处的吸收带	2.67	0.451
单取代苯环在 1600 cm^{-1} 处的吸收带	0.28	0.022
二取代苯环在 1520 cm^{-1} 处的吸收带	0.68	0.042
聚乙烯的 CH_2 基团在 1470 cm^{-1} 处的吸收带	0.021	0.904

7.8 根据测量结果，计算聚乙烯的接枝密度 (X_g)，即接枝基团数与乙烯单元数之比。3 分

7.9 计算接枝基团中不参与交联的基团所占的百分比 (p_{nc})。4 分

题目译自官方英文原文。

答案

• 7.1

$$v_1 = k_1[Z][\text{C}_2\text{H}_4]^\rho, \quad v_2 = k_2[X], \quad v_3 = k_3[Y].$$

• 7.2



释放的产物是直链端烯烃，其通用 SMILES 为 c=ccc[*]，其中 * 表示 R。

• 7.3

$$\rho = 0, \quad \alpha = \frac{k_1}{k_1 + k_t}.$$

• 7.4 Q 为 1-丁基-4-甲基苯，也称为 *p*-*n*-丁基甲苯: CCCCc1ccc(C)cc1。

• 7.5 按洗脱时间递增的顺序，各化合物为：

I: 4-甲基-2-苯基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷: CC1COB(c2ccccc2)O1。

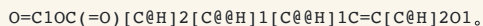
II: 4-乙基-2-苯基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷: CCC1COB(c2ccccc2)O1。

III: 2-(3,5-二甲基苯基)-4-甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷: CC1COB(c2cc(C)cc(C)c2)O1。

IV: 2-(3,5-二甲基苯基)-4-乙基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷: CCC1COB(c2cc(C)cc(C)c2)O1。

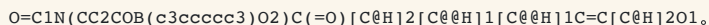
• 7.6

A: 呋喃与马来酸酐的 Diels-Alder 加成产物，表示为外型-7-氧杂双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二甲酸酐：



B: 3-氨基丙烷-1,2-二醇: NCC(O)CO。

C: 呋喃保护的 N-[(2-苯基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷-4-基)甲基]马来酰亚胺，保留了 A 的双环核心结构：



• 7.7 仅选择 a，即过氧化二异丙苯: CC(C)(OOC(C)(C)c1ccccc1)c1ccccc1。

• 7.8

$$X_g \approx 7.8 \times 10^{-3} = 0.78\%.$$

• 7.9

$$p_{nc} \approx 66\%$$

(按给定数值计算得到 66.2%)。

解答

7.1 — 链增长速率方程

乙烯的 SMILES 为 C=C，它在反应 1 中参与反应，与链载体 Z 反应。反应 2 和 3 分别将 X 转化为 Y、将 Y 转化为 Z，而不消耗额外的游离乙烯。因此，

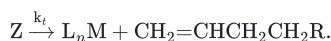
$$v_1 = k_1[Z][\text{C}_2\text{H}_4]^\rho, \quad v_2 = k_2[X], \quad v_3 = k_3[Y].$$

当速率以 $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$ 表示时， k_2 和 k_3 的单位为 s^{-1} ，而 k_1 的单位为

$$(\text{mol dm}^{-3})^{-\rho} \text{s}^{-1}.$$

7.2 — 链终止

链终止与 Z 捕获乙烯的过程相竞争。因此，终止步骤释放的是已经与金属配位的端烯烃：



这是一个解离过程：没有增加或移除任何原子。释放的直链端烯烃的通用 SMILES 为 c=ccc[*]，其中 * 表示 R。

在 Z 中，烯烃通过其双键配位，通常称为 η^2 配位。普通的分子 SMILES 无法充分表示这种配位方式，而且未具体指定的金属-配体片段 L_nM 也没有唯一的分子 SMILES。

由于链终止为一级反应，

$$v_t = k_t[Z],$$

其中 k_t 的单位为 s^{-1} 。

7.3 — 满足 Schulz–Flory 分布的条件

每次到达 Z 时，链都可以通过反应 1 继续增长，也可以终止。因此，其链增长概率为

$$\alpha = \frac{v_1}{v_1 + v_t} = \frac{k_1[C_2H_4]^\rho}{k_1[C_2H_4]^\rho + k_t}.$$

如果这一概率保持不变，则生成多含一个乙烯单元的低聚物，需要多经历一次成功的链增长。因此，

$$T_{n+1} = \alpha T_n,$$

从 $n = 2$ 时最小的低聚物开始，有

$$T_n = T_2 \alpha^{n-2}.$$

在封闭体系中，乙烯浓度随反应进行而降低。当链增长和链终止的速率常数均为正值时，只有在下列条件下，上述分支概率才与不断变化的乙烯浓度无关：

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

此时，该概率变为

$$\boxed{\alpha = \frac{k_1}{k_1 + k_t}}.$$

常数 k_2 和 k_3 决定链通过 X 和 Y 的快慢。它们不影响链增长与链终止之间的选择，因为在给定机理中，这两种中间体均不存在与之竞争的链终止步骤。

7.4 — Q 的鉴定

对于 $C_{11}H_{16}$ ，不饱和度为

$$DBE = \frac{2(11) + 2 - 16}{2} = 4,$$

与含有一个苯环相符。

NMR 信号的归属如下：

信号	归属
$\delta 0.9$ ，三重峰，3H	n -丁基的末端甲基
$\delta 1.35$ ，多重峰，2H	丁基中与末端甲基相邻的亚甲基
$\delta 1.59$ ，多重峰，2H	较靠近芳环的中间亚甲基
$\delta 2.34$ ，单峰，3H	直接连接在芳环上的甲基
$\delta 2.60$ ，三重峰，2H	n -丁基中位于苄位的亚甲基
$\delta 7.18$ 和 7.22 ，两个二重峰，各为 2H	对位二取代苯环上两对等价的芳香氢

因此，应画出一个在相对位置分别连有甲基和直链丁基的苯环：



SMILES: CCCCc1ccc(C)cc1。

7.5 — 色谱峰的归属

交换反应生成两种芳基硼基团与两种二醇残基的全部四种组合。每种产物均保留一个五元二氧杂硼杂环戊烷环。

峰	与硼相连的芳基	环上源自二醇的取代基	分子式
I	苯基	甲基	$C_9H_{11}BO_2$
II	苯基	乙基	$C_{10}H_{13}BO_2$
III	3,5-二甲基苯基	甲基	$C_{11}H_{15}BO_2$
IV	3,5-二甲基苯基	乙基	$C_{12}H_{17}BO_2$

它们的名称和 SMILES 已列于答案 7.5。画出各结构时，将所列芳基连接到硼原子上，并将甲基或乙基取代基连接到五元环的一个碳原子上。

表中相邻的分子式相差一个 CH_2 ，因此摩尔质量恰好按 I–IV 的顺序递增。根据题目给出的质量与保留时间的关系，即可确定这一洗脱顺序。

起始物为 II 和 III；交换反应生成 I 和 IV：



这一净交换反应不需要水、游离二醇或游离酸。

题目未指定源自二醇的立体中心的构型，因此在 SMILES 中也不指定这些构型。

7.6 — A–C 的结构

A: Diels–Alder 保护。 呋喃 c1ccoc1 作为二烯，与马来酸酐 O=C1OC(=O)C=C1 反应。该环加成反应生成具有氧桥的双环酐 A：



画出后续受保护酰亚胺中所所示的双环骨架，但将酰亚胺氮原子替换为酸酐氧原子。保留氧桥、剩余的碳碳双键，以及由马来酸酐保留下来的顺式关系。

此处采用的外型结构表示为：

O=C1OC(=O)[C@H]2[C@@H]1[C@@H]1C=C[C@H]2O1。

B: 引入氨基二醇。图中 78 °C 步骤后的产物, 其酰亚胺氮原子上连有侧链 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 。因此, B 必须为 **3-氨基丙烷-1,2-二醇**, NCC(O)CO。其氨基使酸酐开环, 随后脱水形成酰亚胺:



该受保护的羟基酰亚胺为**咪唑保护的 N-(2,3-二羟基丙基)马来酰亚胺**:

O=C1N(CC(O)CO)C(=O)[C@H]2[C@@H]1[C@@H]1C=C[C@H]2O1。

副产物为水, O 。

C: 形成环状硼酸酯。苯硼酸 OB(O)c1ccccc1 与两个相邻的羟基缩合, 脱去两分子水:

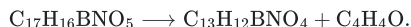


因此, C 为咪唑保护的 **N-[(2-苯基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷-4-基)甲基]马来酰亚胺**:

O=C1N(CC2COB(c3ccccc3)O2)C(=O)[C@H]2[C@@H]1[C@@H]1C=C[C@H]2O1。

画出 C 时, 保持受保护的酰亚胺部分不变, 将其侧链上的两个氧原子连接到同一个带有苯基的硼原子上。这样便闭合形成五元二氧杂硼杂环戊烷环。

最后, 加热至 110 °C 会发生逆 Diels-Alder 反应:



产物为咪唑以及所需的接枝剂 **N-[(2-苯基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷-4-基)甲基]马来酰亚胺**:

O=C1N(CC2COB(c3ccccc3)O2)C(=O)C=C1。

7.7 — 聚乙烯的自由基接枝

仅选择 a。

过氧化二异丙苯 CC(C)(OOC(C)(C)c1ccccc1)c1ccccc1 受热时, 其过氧键发生均裂。生成的自由基能够从聚乙烯中夺取氢原子, 产生聚合物自由基。该自由基对马来酰亚胺双键的加成形成将接枝剂与聚合物连接起来的化学键。

其他选项不能实现所需的接枝过程:

- **b:** 铂 [Pt] 与氢气 [H][H] 提供的是加氢条件。
- **c:** 在没有合适光引发体系的情况下, 454 nm 的光不能提供所需的自由基引发作用。
- **d:** 双环胍碱 TBD, 即 1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯, C1CN2CCCN=C2NC1, 不适合作为这种自由基接枝反应的引发剂。

7.8 — 接枝密度

Beer-Lambert 定律为

$$A = \epsilon c \ell,$$

其中 c 的单位为 mol dm^{-3} , 薄膜厚度 ℓ 的单位为 μm 。因此, $A/\epsilon = c\ell$, 在计算浓度比时, 相同的厚度因子会约去。

每个接枝基团含有一个**酰亚胺基团**。吸收系数是按每个酰亚胺基团给出的, 因此不能将其中的两个羰基分别计数。

对于接枝基团,

$$c_g \ell = \frac{0.451}{2.67} = 0.168914 \text{ mol dm}^{-3} \mu\text{m}.$$

对于聚乙烯中的亚甲基,

$$c_{\text{CH}_2} \ell = \frac{0.904}{0.021} = 43.0476 \text{ mol dm}^{-3} \mu\text{m}.$$

每个乙烯重复单元含有两个主链碳原子, 可用聚乙烯重复片段 [*]CC[*] 表示。按每个重复单元含有两个亚甲基计算,

$$X_g = \frac{c_g}{c_{\text{CH}_2}/2} = \frac{2(0.451/2.67)}{0.904/0.021} = 0.00784777.$$

因此,

$$\boxed{X_g \approx 7.8 \times 10^{-3} = 0.78\%}.$$

若对每接枝一个基团就有一个主链亚甲基转化为次甲基这一变化作微小修正, 则得到

$$X_g = \frac{2c_g}{c_{\text{CH}_2} + c_g} = 0.00781709,$$

舍入后仍得到相同结果。

7.9 — 不参与交联的接枝基团

所加入的交联剂为 **1,4-双(4-甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷-2-基)苯**:

CC1COB(c2ccc(B3OCC(C)O3)cc2)O1。

保留下来的交联剂可以连接一个**接枝基团**, 也可以连接两个**接枝基团**。只有后一种情况才会在接枝基团之间形成桥连。未连接任何接枝基团的交联剂属于小分子, 已被除去。

设:

- g : 通过酰亚胺基团测得的接枝基团总浓度;
- m : 单取代苯环的浓度;
- d : 二取代苯环的浓度;

- s : 连接一个接枝基团的交联剂分子的浓度;
- b : 连接两个接枝基团的交联剂分子的浓度。

每个剩余的单取代苯环均属于一个与接枝基团相连的原有苯硼酸酯基团。每个保留下来的二取代苯环均属于一个交联剂分子。因此,

$$g = m + s + 2b, \quad d = s + b.$$

解得,

$$b = g - m - d, \quad s = 2d - g + m.$$

未交联的接枝基团包括仍保留原有苯硼酸酯基团的接枝基团, 以及与仅连接一个接枝基团的交联剂相连的接枝基团:

$$g_{nc} = m + s = 2m + 2d - g.$$

测得各量为

$$\begin{aligned} g\ell &= \frac{0.451}{2.67} = 0.168914, \\ m\ell &= \frac{0.022}{0.28} = 0.0785714, \\ d\ell &= \frac{0.042}{0.68} = 0.0617647, \end{aligned}$$

单位均为 $\text{mol dm}^{-3} \mu\text{m}$ 。

由此得到

$$b\ell = 0.0285777, \quad s\ell = 0.0331870.$$

因此,

$$\begin{aligned} p_{nc} &= 100 \frac{m + s}{g} \\ &= 100 \left[\frac{2(0.022/0.28) + 2(0.042/0.68)}{0.451/2.67} - 1 \right] \\ &= 66.16 \dots \% \end{aligned}$$

所以,

$$p_{nc} \approx 66\%.$$

若只计数单取代苯环, 就会漏掉那些连有仅与一个接枝基团相连的交联剂分子的接枝基团。

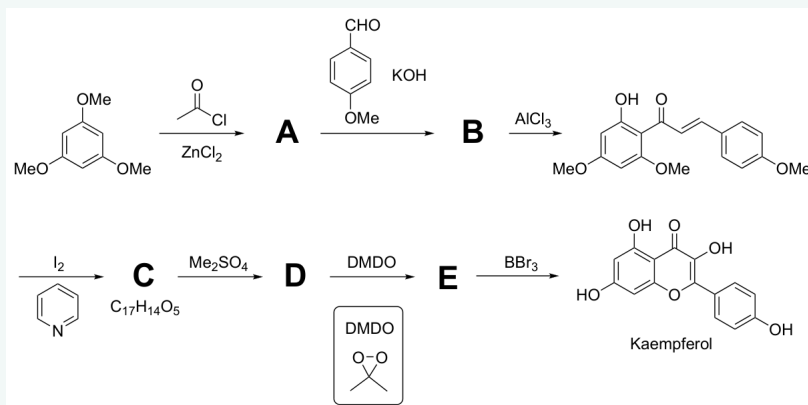
解答已与官方解答核对。

题目 8: 红花

在沙特文化中, 红花饮料是一种传统疗方, 因其镇静作用而被使用。



其中一种有益健康的成分是山奈酚。下列反应路线展示了它的全合成。

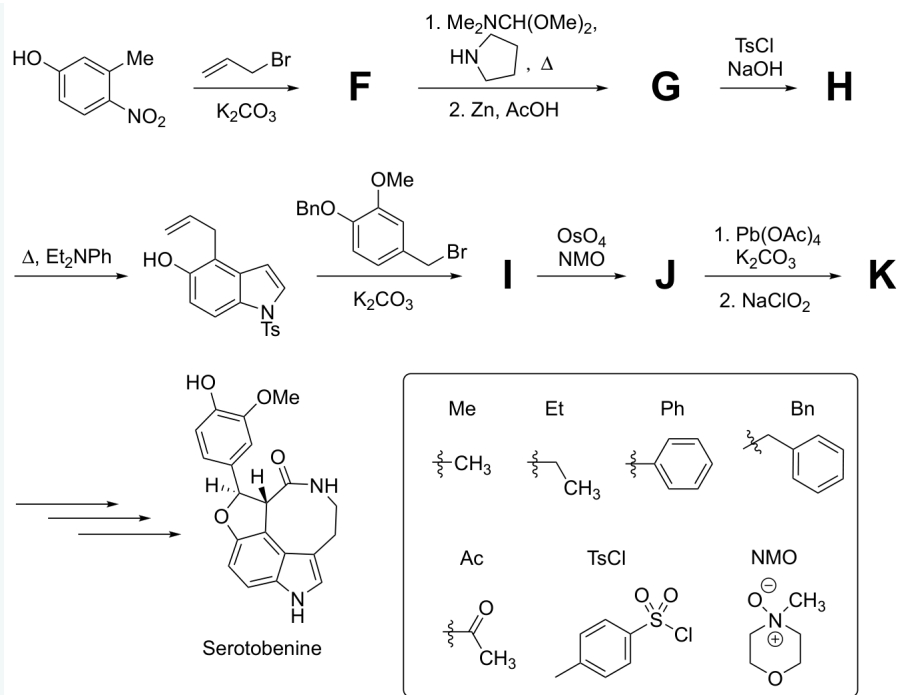


提示:

- C 具有三环体系。此外, 它所含羟基的数目与其前一步的化合物相同。
- 从 C 到 D 的步骤是必要的, 可避免与 DMDO 发生任何不希望发生的反应。
- DMDO 是一种羟基化试剂。

8.1. 画出化合物 A-E 的结构。 15 分

红花中发现的一种独特的五环吡咯生物碱——红花碱, 具有抗微生物活性。其全合成路线如下所示:

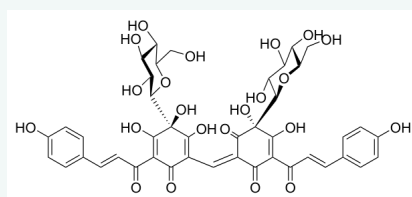


提示:

- **G** 是一种双环化合物, 其中一个环是杂环。
- **H** 在胺碱存在下加热时发生异构化。
- **K** 是 **J** 中新形成的官能团经氧化断裂得到的产物。**K** 的 ^1H NMR 谱在 12 ppm 处有一个信号。

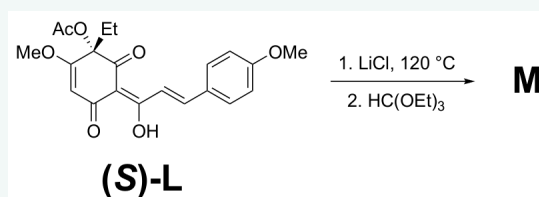
8.2. 画出化合物 **F-K** 的结构。 18 分

红花红色素赋予红花红色。



红花红色素

在红花红色素的全合成中, 使用模型底物 **L** 对组装过程进行了验证。注意, **M** 与红花红色素的核心结构相似。



8.3. 画出化合物 **M** 的结构, 包括其立体化学。(提示: 在甲醇- d_4 中, **L** 和 **M** 的 ^1H NMR 谱分别有 11 个和 10 个不同的质子信号。) 5 分

题目译自官方英文原文。

答案

8.1.

- **A** — 1-(2,4,6-三甲氧基苯基)乙-1-酮, 或 2,4,6-三甲氧基苯乙酮。
SMILES: CC(=O)c1c(OC)cc(OC)cc1OC
- **B** — (2E)-3-(4-甲氧基苯基)-1-(2,4,6-三甲氧基苯基)丙-2-烯-1-酮。
SMILES: COc1ccc(/C=C/C(=O)c2c(OC)cc(OC)cc2OC)cc1
- **C** — 5-羟基-7,4'-二甲氧基黄酮。
SMILES: O=c1cc(-c2ccc(OC)cc2)oc2cc(OC)cc(O)c12
- **D** — 5,7,4'-三甲氧基黄酮。
SMILES: O=c1cc(-c2ccc(OC)cc2)oc2cc(OC)cc(OC)c12

- **E** — 3-羟基-5,7,4'-三甲氧基黄酮，或山奈酚 5,7,4'-三甲醚。

SMILES: O=c1c(O)c(-c2ccc(OC)cc2)oc2cc(OC)cc(OC)c12

8.2.

- **F** — 烯丙基 3-甲基-4-硝基苯基醚。
SMILES: C=CCOc1cc(C)c([N+](=O)[O-])cc1
- **G** — 5-(烯丙氧基)-1H-吡啶。
SMILES: C=CCOc1ccc2[nH]ccc2c1
- **H** — 5-(烯丙氧基)-1-对甲苯磺酰基-1H-吡啶。
SMILES: C=CCOc1ccc2n(S(=O)(=O)c3ccc(C)cc3)ccc2c1
- **I** — 4-烯丙基-5-[(4-苄氧基-3-甲氧基苄基)氧基]-1-对甲苯磺酰基-1H-吡啶。
SMILES: C=CCc1c(OCc2cc(OC)c(OCc3ccccc3)cc2)ccc2n(S(=O)(=O)c3ccc(C)cc3)ccc12
- **J** — 外消旋的 3-{5-[(4-苄氧基-3-甲氧基苄基)氧基]-1-对甲苯磺酰基-1H-吡啶-4-基}丙烷-1,2-二醇。
SMILES: OCC(O)Cc1c(OCc2cc(OC)c(OCc3ccccc3)cc2)ccc2n(S(=O)(=O)c3ccc(C)cc3)ccc12
未指定构型的醇羟基所连立体中心表示产物为外消旋体。
- **K** — 2-[5-[(4-苄氧基-3-甲氧基苄基)氧基]-1-对甲苯磺酰基-1H-吡啶-4-基]乙酸。
SMILES: O=C(O)Cc1c(OCc2cc(OC)c(OCc3ccccc3)cc2)ccc2n(S(=O)(=O)c3ccc(C)cc3)ccc12

8.3.

- **M** — (S)-L 经烯醇原子上的去甲基化后形成的、由次甲基连接的同手性红花红色素模型二聚体，分子式为 $C_{41}H_{38}O_{14}$ 。两个原有立体中心均保持其构型。

其中一种中性的酮-烯醇互变异构体由下式指定，在此表示形式中，两个立体中心均为 **S**：

CC[C@]1(OC(C)=O)C(=O)/C(=C(/O)\C=C\c2ccc(OC)cc2)C(=O)/C(=C/C2=C(O)[C@](CC)(OC(C)=O)C(=O)/C(=C(/O)\C=C\c3ccc(OC)cc3)C2=O)C1=O

绘制时，先将两个 **L** 分子各自的环上烯醇醚去甲基化，再通过一个次甲基碳连接它们原来带有质子的环上烯醇碳。将中央共轭片段表示为 $C_{ring} = CH - C_{ring}$ ，相邻的羰基/烯醇排列如上述编码所示。保留两个乙酰氧基、两个乙基和两个芳环甲氧基。

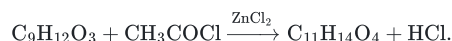
解答

8.1. A-E 的鉴定

A：傅-克酰基化反应。

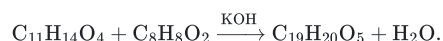
起始原料 1,3,5-三甲氧基苯的三个未取代位置是等价的。乙酰化在其中一个位置引入乙酰基，得到 **A**，即 2,4,6-三甲氧基苯乙酮。

配平后的有机反应式为



B：克莱森-施密特缩合反应。

碱使 **A** 形成烯醇负离子，后者加成到醛羰基上。脱水后得到共轭查耳酮 **B**，主要为 *E* 构型：



羰基仍与三甲氧基苯环相连。

C：伴随另一次去甲基化的环化反应。

图示 $AlCl_3$ 步骤的产物是 (2E)-1-(2-羟基-4,6-二甲氧基苄基)-3-(4-甲氧基苄基)丙-2-烯-1-酮：

COc1ccc(/C=C/C(=O)c2c(O)cc(OC)cc2OC)cc1

其邻位酚氧原子在氧化环化过程中成为杂环中的氧原子。查耳酮的羰基碳、 α -碳和 β -碳分别成为黄酮的 C4、C3 和 C2。

单独发生环化会得到分子式为 $C_{18}H_{16}O_5$ 的三甲氧基黄酮，不含游离羟基。然而，**C** 的分子式必须为 $C_{17}H_{14}O_5$ ，并且含有一个羟基。因此，必须再有一个甲氧基发生去甲基化。

剩余的、位于羰基邻位的甲氧基变为黄酮的 5-羟基。因此，**C** 是 5-羟基-7,4'-二甲氧基黄酮。这与其分子式及全部三个环相符。

D：酚羟基的保护。

硫酸二甲酯使 5-羟基甲基化，得到 **D**，即 5,7,4'-三甲氧基黄酮。保护可防止游离酚羟基在下一步中发生不希望发生的氧化。

E：C3 位的羟基化。

DMDO 在黄酮的 C3 位引入羟基，得到 **E**，即 3-羟基-5,7,4'-三甲氧基黄酮。

配平后的氧转移反应方程式为



这里的氧供体是二甲基二氧杂环丙烷，CC1(C)OO1，其还原产物是丙酮，CC(=O)C。

最后， Br_2 裂解三个甲醚基团。原有的 3-羟基保留，生成山奈酚，即 3,5,7,4'-四羟基黄酮：

O=c1c(O)c(-c2ccc(O)cc2)oc2cc(O)cc(O)c12

8.2. F–K 的鉴定

F: 酚羟基的 O-烯丙基化。

碳酸钾使酚生成酚盐，酚氧负离子取代烯丙基溴中的溴离子，得到烯丙基醚 **F**。甲基和硝基保持不变。

G: Leimgruber–Batcho 吲哚合成。

相邻的甲基和硝基提供了所需的邻硝基甲苯结构单元。

缩醛/吡咯烷处理将甲基取代基转化为含烯胺的二碳侧链。随后，乙酸中的锌还原硝基，使分子内关环并形成芳香性的吲哚。

原来连接硝基的芳环碳成为吲哚的 C7a，而原来连接甲基的芳环碳成为 C3a。因此，烯丙氧基取代基位于 **C5**，由此确定 **G** 为 5-(烯丙氧基)-1H-吲哚。

H: 吲哚氮原子的保护。

对甲苯磺酰氯用对甲苯磺酰基取代吲哚 N–H 中的氢。氧原子已以烯丙基醚的形式受到保护，因此 **H** 是 **G** 的 N-对甲苯磺酰基衍生物。

I 的形成: 克莱森重排，随后发生 O-苄基化。

加热 **H** 引发芳香族克莱森重排：与氧相连的烯丙基迁移至相邻的 **C4** 位，并恢复酚羟基。

图示重排产物是 **4-烯丙基-5-羟基-1-对甲苯磺酰基-1H-吲哚**：

C=CCc1c(O)ccc2n(S(=O)(=O)c3ccc(C)cc3)ccc12

随后，其酚氧原子取代所给取代苄基溴中的溴离子。该苄基的苯环在 3 位带有甲氧基、4 位带有苄氧基，从而得到 **I**。

J: 烯烃的双羟基化。

OsO_4 /NMO 体系将末端烯丙基双键转化为邻二醇。因此，取代基由烯丙基变为 2,3-二羟基丙基：

- 在 **I** 中，侧链为环- $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 。
- 在 **J** 中，侧链为环- $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ 。

加成为同面加成。由于底物和试剂均无手性，且只生成一个立体中心，因此 **J** 为外消旋体。

K: 氧化断裂，随后发生醛的氧化。

四乙酸铅使 **J** 中两个带羟基的碳之间的键断裂。末端碳从保留下来的侧链中被移除，留下一个通过原有苄位亚甲基连接的醛基。

亚氯酸钠将该醛氧化为羧酸 **K**。因此，**K** 中的取代基为环- $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ，而不是直接与环相连的羧基。

12 ppm 处的信号与羧酸质子相符。

8.3. M 的结构和立体化学

为便于说明，将 **L** 的每个环单独编号：以带有乙基/乙酰氧基的立体中心为 **C1**，沿所给图中的顺时针方向编号。于是：

- C2** 和 **C4** 是羰基碳。
- C3** 带有环外烯醇侧链。
- 环左侧的双键为 **C5=C6**，甲氧基位于 **C6**。

去甲基化。

与 LiCl 一起加热，可使活化的 **C6 烯醇醚** 脱去甲基。芳环甲氧基和乙酰氧基均保留。

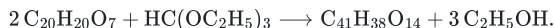
生成的 (**S**)-**L** 的 **6-羟基类似物** 经质子化后，其 SMILES 为：

CC[C@]1(OC(C)=O)C(=O)/C(=C(/O)\C=C\c2ccc(OC)cc2)C(=O)C=C1O

其分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_7$ 。

次甲基桥的形成。

原甲酸三乙酯提供一个碳原子，将两个这样的单元的 **C5** 连接起来。消去乙醇，生成由次甲基连接的共轭二聚体：



在答案所指定的互变异构体中：

- 第一个环通过 **C5=CH** 键与桥相连，**C6** 为羰基碳。
- 第二个环通过 **C5'** 与桥形成单键，并保留 **C5' =C6' –OH**。
- 两条原有的环外烯醇侧链均保持 **L** 中的表示形式。
- 中央双键具有 SMILES 中编码的 *Z* 构型。

由此得到与红花红色素中相同的、由次甲基连接的共轭环骨架。

立体化学。

这两步转化均未使任何一个带有乙酰氧基/乙基的立体中心上的键断裂。因此，两个中心均保持其绝对构型。在答案采用的特定互变异构体中，两者均为 **S**。原有侧链烯炔的 *E* 构型也得以保留。

与 NMR 提示核对。

在甲醇- d_4 中，不计可交换的羟基质子。由于相邻立体中心的存在，乙基中的亚甲基氢具有非对映异位性。

对于 **M**，快速的酮–烯醇互变使其两半分子中对应的环境在 NMR 时间尺度上等价。

质子环境	L 中的信号数	M 中的信号数
对位二取代苯环	2	2
侧链烯炔氢	2	2
芳环甲氧基	1	1
环上烯醇醚的甲氧基	1	0

质子环境	L 中的信号数	M 中的信号数
乙酰氧基中的甲基	1	1
乙基中的甲基	1	1
具有非对映异位性的乙基亚甲基氢	2	2
原有的环上 C5-H	1	0
新形成的桥连次甲基氢	0	1
总计	11	10

预测的信号数与题目所给的两个数值均一致。

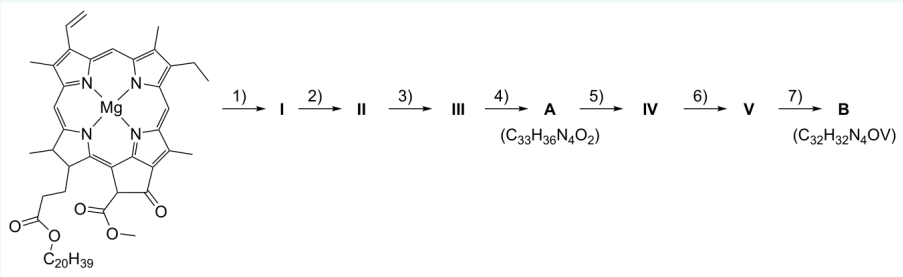
解答已与官方解答核对。

题目 9：卟啉配合物

部分 A. 石油中的金属

沙特阿拉伯石油主要由烃类组成，其中含有以卟啉配合物形式存在的钒等元素，这暗示了石油的生物成因。

推测石油中的钒配合物 **B** 由叶绿素按下列路线形成：

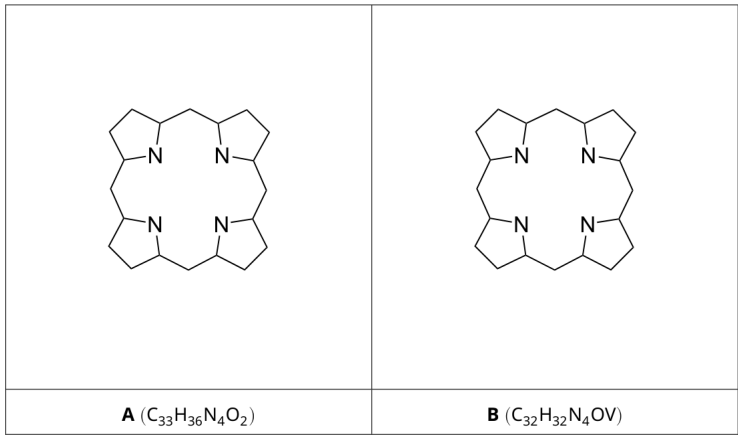


步骤	名称
1)	脱金属
2)	水解
3)	脱甲氧羰基
4)	还原
5)	芳构化
6)	脱羧
7)	金属螯合

9.1 将分子式 **a–e**（见答题纸）与中间体 **I–V** 对应。4.0 分

a	b	c	d	e
C ₃₂ H ₃₄ N ₄	C ₅₅ H ₇₄ N ₄ O ₅	C ₃₃ H ₃₄ N ₄ O ₃	C ₃₃ H ₃₄ N ₄ O ₂	C ₃₅ H ₃₆ N ₄ O ₅

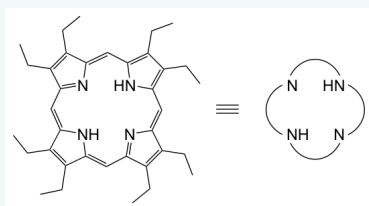
9.2 利用预先画好的卟啉骨架，画出中间体 **A** 和钒配合物 **B** 的结构。（如果需要新模板来重画结构，请向监考人员索取。） 7.0 分



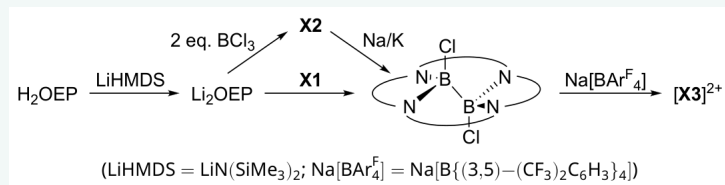
9.3 指出 **B** 中钒的氧化态。1.0 分

部分 B. 卟啉的非金属配合物

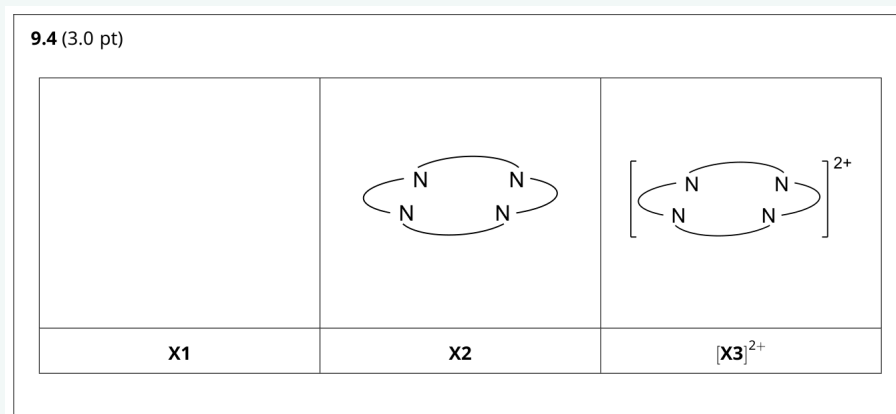
已知卟啉不仅能与金属形成螯合型配合物，还能与一些非金属（例如硼和磷）形成此类配合物。八乙基卟啉（H₂OEP）常用于模拟天然卟啉及研究卟啉配合物。其结构如下，也可简记为：



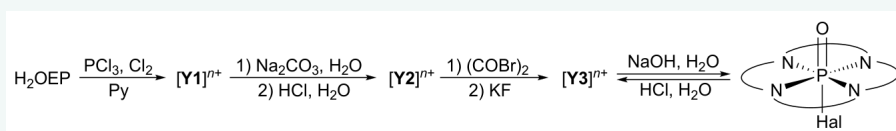
要制备平面的硼卟啉二价阳离子配合物 [X₃]²⁺，可使用 BCl₃ 或另一种二元化合物 X1 作为前体：



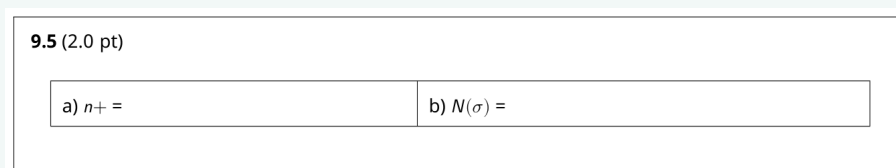
9.4 画出 X1、中间体配合物 X2 和产物 [X₃]²⁺ 的结构。3.0 分



磷可形成卟啉阳离子配合物 [Y₁]ⁿ⁺、[Y₂]ⁿ⁺ 和 [Y₃]ⁿ⁺。配合物 [Y₃]ⁿ⁺ 比 [Y₁]ⁿ⁺ 和 [Y₂]ⁿ⁺ 少一个对称面（考虑对称性时，忽略 OEP 配体上的乙基取代基）。此处以吡啶（Py）作为碱性溶剂，“Hal”表示卤素 F、Cl 或 Br 中的一种：

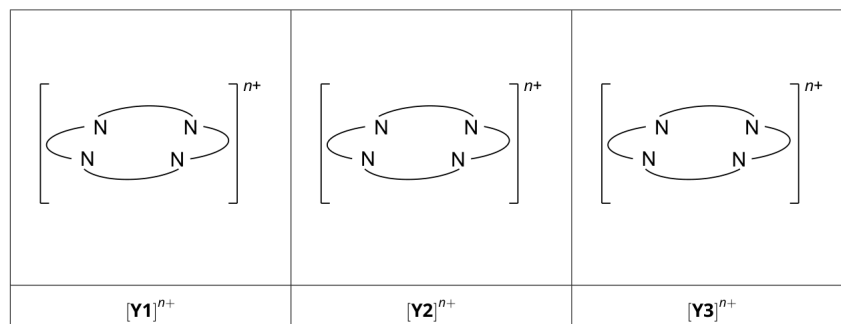


9.5 指出：a) 磷卟啉配合物的电荷“n+”；b) 配合物 [Y₁]ⁿ⁺ 的对称面数目 N(σ)。2.0 分



9.6 画出 [Y₁]ⁿ⁺、[Y₂]ⁿ⁺ 和 [Y₃]ⁿ⁺ 的结构。4.0 分

9.6 (4.0 pt)

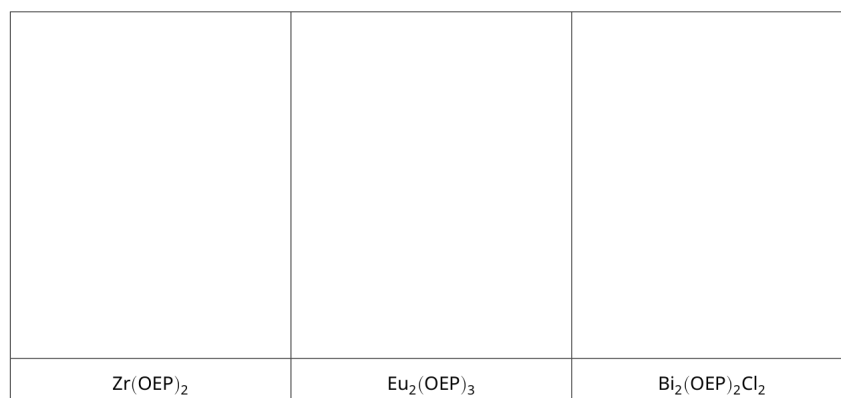


部分 C. 卟啉夹心配合物

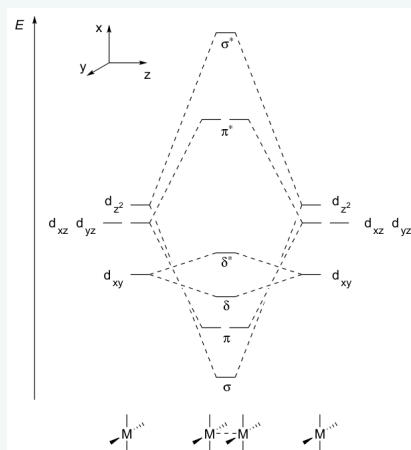
当多个卟啉环以一定的相对取向排列时，可形成卟啉夹心型配合物。例如 $Zr(OEP)_2$ 、 $Eu_2(OEP)_3$ 和 $Bi_2(OEP)_2Cl_2$ ，它们各自至少有 3 个对称面。注意，OEP 配体的孔径约为 4.0 Å，这些配合物中的平均金属—N 距离分别为 2.4，2.5，2.3 Å。

9.7 提出 $Zr(OEP)_2$ 、 $Eu_2(OEP)_3$ 和 $Bi_2(OEP)_2Cl_2$ 的可能结构。可以使用 OEP 配体的简化表示。3.0 分

9.7 (3.0 pt)

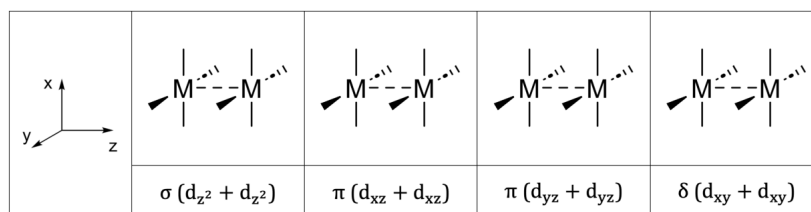


另一类卟啉夹心型配合物是具有金属—金属单键或多重键的金属—卟啉二聚体。例如， $[Ru(OEP)]_2$ 具有 Ru—Ru 双键（仅考虑 d 电子）。下图为 $[M(\text{porphyrin})]_2$ 型重叠式二聚体的分子轨道图（不考虑 $d_{x^2-y^2}$ 之间的相互作用，因为这些轨道的能量较高）：



9.8 按照指定的坐标系，画出 $\sigma(d_{z^2} + d_{z^2})$ 、 $\pi(d_{xz} + d_{xz})$ 、 $\pi(d_{yz} + d_{yz})$ 和 $\delta(d_{xy} + d_{xy})$ 成键轨道。4.0 分

9.8 (4.0 pt)



9.9 计算下列配合物在重叠式构象下的金属—金属键级： $[\text{Mo}(\text{OEP})]_2$ 、 $[\text{Ir}(\text{OEP})]_2$ 、 $[\text{Re}(\text{OEP})]_2^+$ 。3.0 分

$[\text{Mo}(\text{OEP})]_2$	$[\text{Ir}(\text{OEP})]_2$	$[\text{Re}(\text{OEP})]_2^+$

具有 7、8 或 9 个 d 电子的金属—卟啉二聚体通常更倾向于采用重叠式构象。其他情况下，这些配合物的交错式构象更稳定；在交错式构象中，卟啉环相对转动了 45° 。

9.10 选择从重叠式构象转变为交错式构象时，各类轨道相互作用的分裂（即反键轨道与成键轨道之间的能量差）如何变化：

- 增大；
- 保持不变；
- 减小（但不降至零）；
- 减小至零。

4.0 分

9.10 (4.0 pt)

σ/σ^*	π/π^*	δ/δ^*
☐ a ☐ b ☐ c ☐ d	☐ a ☐ b ☐ c ☐ d	☐ a ☐ b ☐ c ☐ d

题目译自官方英文原文。

答案

此处 L^{2-} 表示八乙基卟啉根配体，即 OEP^{2-} 。完整的结构描述和 SMILES 见后面的解答。

- 9.1: $\text{I} = \text{b}, \text{II} = \text{e}, \text{III} = \text{c}, \text{IV} = \text{d}, \text{V} = \text{a}$ 。
- 9.2: **A** 为 13¹-脱氧焦脱镁叶绿酸 a：植醇酯发生水解，甲氧羰基取代基被脱除，环上的酮基转变为亚甲基。**B** 是其经芳构化和脱羧后形成的氧合钷(IV)配合物；乙烯基保持不变。
- 9.3: $+4$ 。
- 9.4: **X1** 为四氯化二硼， $\text{Cl}_2\text{B}-\text{BCl}_2$ 。**X2** 为 $\text{L}(\text{BCl}_2)_2$ ，每个 B 与两个相邻的 N 配位原子配位，且不存在 B-B 键。 $[\text{X}_3]^{2+}$ 为平面的 $[\text{LB}_2]^{2+}$ ，保留 B-B 单键。
- 9.5: a) $n+ = 1+$ ；b) $N(\sigma) = 5$ 。
- 9.6: $[\text{Y}_1]^+ = [\text{P}(\text{L})\text{Cl}_2]^+$ 、 $[\text{Y}_2]^+ = [\text{P}(\text{L})(\text{OH})_2]^+$ 和 $[\text{Y}_3]^+ = [\text{P}(\text{L})(\text{OH})\text{F}]^+$ 。每种配合物均有两个互为反式的轴向配体。
- 9.7: ZrL_2 ：八配位的双层夹心结构。 Eu_2L_3 ：三层夹心结构，每对相邻层之间各有一个八配位的 Eu。 $\text{Bi}_2\text{L}_2\text{Cl}_2$ ： $\text{LBi}(\mu-\text{Cl})_2\text{BiL}$ ，具有两个桥联氯配体。
- 9.8: d_{z^2} 轨道以端对端方式同相重叠形成 σ ；在 xz 和 yz 平面内以侧向方式同相重叠形成两个 π 轨道； d_{xy} 轨道的四个瓣以面对面方式重叠形成 δ 。
- 9.9: 分别为 $4, 1, 3.5$ 。
- 9.10: $\sigma/\sigma^* : b; \quad \pi/\pi^* : b; \quad \delta/\delta^* : d$ 。

解答

以下 SMILES 指明原子间的连接关系。配位键使用 $\rightarrow$ 表示；配位几何构型另作描述。SMILES 表示中的形式电荷不一定等于氧化态。题给图中未指定的立体化学信息在此也不作指定。

9.1 — 分子式的对应

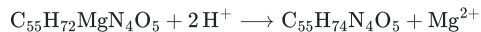
起始叶绿素的分子式为 $\text{C}_{55}\text{H}_{72}\text{MgN}_4\text{O}_5$ 。

中间体	分子式	选项	物质名称或说明
I	$\text{C}_{55}\text{H}_{74}\text{N}_4\text{O}_5$	b	脱镁叶绿素 a

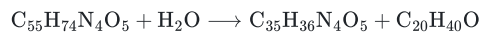
中间体	分子式	选项	物质名称或说明
II	C ₃₅ H ₃₆ N ₄ O ₅	e	脱镁叶绿酸 a
III	C ₃₃ H ₃₄ N ₄ O ₃	c	焦脱镁叶绿酸 a
IV	C ₃₃ H ₃₄ N ₄ O ₂	d	芳构化后的 A
V	C ₃₂ H ₃₄ N ₄	a	IV 脱羧后的产物，即 B 的无金属配体

原子守恒关系可解释每一项对应：

1. **脱金属：** 用两个与 N 相连的氢替换中心的 Mg²⁺。



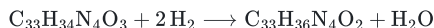
2. **水解：** 水解植醇酯，将 $-\text{OC}_{20}\text{H}_{39}$ 替换为 $-\text{OH}$ 。



3. **脱甲氧羰基：** 将环上的 $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ 取代基替换为 H。满足原子守恒的水解/脱羧过程可表示为



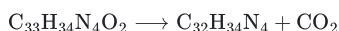
4. **还原：** 将环上剩余的酮基转变为亚甲基。



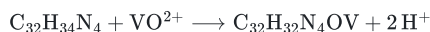
5. **芳构化：** 从还原的吡咯环上脱去两个氢。



6. **脱羧：**



7. **氧钒整合：**



步骤 4–5 中的 H₂ 表示净氧化还原计量关系；实际使用的还原剂和氧化剂并未指定。

相应结构的 SMILES 如下：

- I, 脱镁叶绿素 a, 采用常规的植醇基连接方式：
C=CC1=C(C)c2cc3[nH]c(c4c5nc(cc6[nH]c(cc1n2)c(C)c6CC)C(C)=C5C(=O)C4C(=O)OC)C(CCC(=O)OCC=C(C)CCCC(C)CCCC(C)CCCC(C)C)C
- II, 脱镁叶绿酸 a：
C=CC1=C(C)c2cc3[nH]c(c4c5nc(cc6[nH]c(cc1n2)c(C)c6CC)C(C)=C5C(=O)C4C(=O)OC)C(CCC(=O)O)C3C
- III, 焦脱镁叶绿酸 a：
C=CC1=C(C)c2cc3[nH]c(c4c5nc(cc6[nH]c(cc1n2)c(C)c6CC)C(C)=C5C(=O)C4)C(CCC(=O)O)C3C
- IV, A 的芳构化衍生物：
C=CC1=C(C)c2cc3[nH]c(c4c5nc(cc6[nH]c(cc1n2)c(C)c6CC)C(C)=C5CC4)C(CCC(=O)O)C3C
- V, IV 的脱羧衍生物：
C=CC1=C(C)c2cc3[nH]c(c4c5nc(cc6[nH]c(cc1n2)c(C)c6CC)C(C)=C5CC4)C(CC)C3C

9.2 — A 和 B 的结构

A: 13¹-脱氧焦脱镁叶绿酸 a, C₃₃H₃₆N₄O₂。

SMILES:



画 A 时，保留起始叶绿素的取向和外围取代方式，并作如下改变：

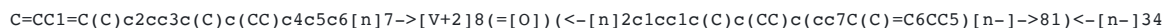
- 去除 Mg，在右上方和左下方的氮上各加一个 H，得到游离碱形式的二氢卟吩。
- 将左下方的丙酸酯基改为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 。
- 去除稠合五元环上的甲氧羰基取代基，以 H 替代。
- 将该环上的 C=O 基团替换为 CH₂。
- 保留左上方的乙烯基、右上方的乙基、全部四个甲基，以及左下方吡咯环两个外围碳原子之间的饱和键。

因此，稠合五元环中含有一个 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 桥，它连接的大环位置与起始结构中的相同。

分子式限定了还原的程度：将 C=O 替换为 CH₂，恰好对应于从 C₃₃H₃₄N₄O₃ 到 C₃₃H₃₆N₄O₂ 的变化。若乙烯基也进一步氢化，氢原子数就会过多。

B: V 的氧合钒(IV)配合物, C₃₂H₃₂N₄OV。

SMILES:



由 A 的结构图得到 B 时：

1. 在左下方吡咯环的两个饱和外围碳原子之间引入一个双键，形成卟啉的共轭体系。
2. 将 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 替换为 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 。
3. 去除两个内侧 N-H 上的氢，使四个氮均与 V 配位。
4. 添加一个端位轴向氧配体，画作 V=O。

其配位几何构型近似为四方锥形：四个卟啉氮构成基底的配位原子组，氧占据轴向位置。外围的乙烯基保持不变。

9.3 — 钒的氧化态

卟啉根配体的电荷为 -2，氧配体的电荷为 -2。由于 B 为中性，

$$x - 2 - 2 = 0, \quad \boxed{x = +4}.$$

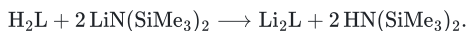
因此，金属为钒(IV)。

9.4 — 硼配合物

令 L^{2-} 表示八乙基卟啉根，其 SMILES 为：

CCC1=C(CC)c2cc3[n-]c(cc4nc(cc5[n-]c(cc1n2)c(CC)c5CC)C(CC)=C4CC)c(CC)c3CC

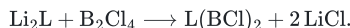
首先使两个内侧 N—H 基团脱质子：



X1 是四氯化二硼， B_2Cl_4 。

SMILES: ClB(Cl)B(Cl)Cl

画一条 B—B 单键，每个 B 上连接两个端位氯。它与配体二锂盐的反应为



该反应直接生成题目所示的、具有 B—B 键的二氯配合物。

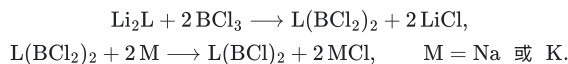
X2 是双(二氯硼)八乙基卟啉配合物， $L(BCl_2)_2$ 。

SMILES:

CCC1=C(CC)C2=[N+]3Cl=Cc1c(CC)c(CC)c(n1[B-]3(Cl)Cl)C=C1C(CC)=C(CC)C3=[N+]1[B-](Cl)(Cl)n1c(c(CC)c(CC)c1=C3)=C2

在大环内画两个 B 中心。其中一个与左侧两个相邻氮配位，另一个与右侧两个相邻氮配位。每个 B 还连接两个氯配体，形成近似四面体的配位构型。**X2** 中不存在 B—B 键。

其生成和还原过程的配方程式为



后一个反应将每个 B 的氧化态由 +3 还原为 +2，从每个 B 上移去一个氯配体，并形成 B—B 键。

$[X_3]^{2+}$ 是具有 B—B 键的二硼八乙基卟啉二价阳离子， $[LB_2]^{2+}$ 。

SMILES:

CCC1=C(CC)C2=[N+]3B4B5n6c(c(CC)c(CC)c6=CC6=[N+]5C(=Cc5c(CC)c(CC)c(n54)C=C13)C(CC)=C6CC)=C2

画出相同的相邻 N 原子对螯合方式，去除剩余的两个氯配体，并保留 B—B 单键。两个 B 中心与四个 N 配位原子共面；每个 B 均为三配位。

以 W^- 表示题目给出的弱配位硼酸根阴离子，



夺取氯离子的过程并非进一步还原，因此不会提高 B—B 键级。由电荷守恒也可得到

$$2(+2) + (-2) = +2$$

即二硼卟啉二价阳离子的电荷。

9.5 — 磷配合物的电荷和对称性

磷的氧化态为 +5。配合物含有一个二价阴离子卟啉根配体和两个各带一个负电荷的轴向配体，因此

$$q = +5 - 2 - 1 - 1 = +1.$$

所以，

$$\boxed{n+ = 1+}.$$

对于 **Y1**，两个相同的轴向氯配体与理想化的无取代卟啉骨架共同赋予其 D_{4h} 对称性。其镜面为：

- 卟啉平面， σ_h ；
- 两个通过相对 N 配位原子的垂直平面；
- 另外两个平分上述 N—P—N 方向之间夹角的垂直平面。

因此

$$\boxed{N(\sigma) = 1 + 2 + 2 = 5}.$$

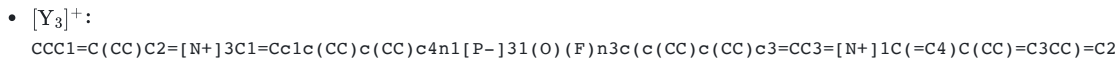
9.6 — 磷配合物的结构

三个阳离子中的 P 均与四个卟啉氮配位，另有两个配体位于卟啉平面的两侧。

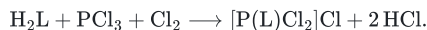
物种	名称	轴向配体
$[Y_1]^+$	二氯(八乙基卟啉根)合磷(V)	Cl 和 Cl
$[Y_2]^+$	二羟基(八乙基卟啉根)合磷(V)	OH 和 OH
$[Y_3]^+$	氟(羟基)(八乙基卟啉根)合磷(V)	F 和 OH

其 SMILES 如下，其中 P—N 键采用带电荷分离的共价键表示：

- $[Y_1]^+$ ：
CCC1=C(CC)C2=[N+]3Cl=Cc1c(CC)c(CC)c4n1[P-]31(Cl)(Cl)n3c(c(CC)c(CC)c3=CC3=[N+]1C(=C4)C(CC)=C3CC)=C2
- $[Y_2]^+$ ：
CCC1=C(CC)C2=[N+]3Cl=Cc1c(CC)c(CC)c4n1[P-]31(O)(O)n3c(c(CC)c(CC)c3=CC3=[N+]1C(=C4)C(CC)=C3CC)=C2

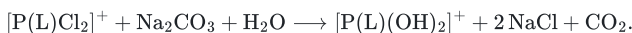


最初的氧化插入反应可配平为



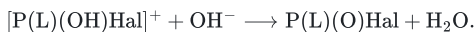
吡啶作为碱，捕获生成的酸。

水解将轴向氯配体替换为羟基配体。包含碳酸盐的净反应计量关系为

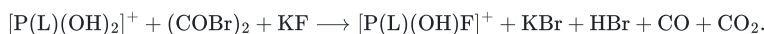


酸性后处理使其成为 **Y2** 所示的质子化羟基形式。

确定 **Y3** 的关键信息是：它在碱作用下可逆地转化为中性的氧-卤配合物。因此，**Y3** 必须保留一个 **OH 基团**：

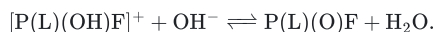


由于最后的取代试剂是 KF，所以 $Hal = F$ 。草酰溴/氟化物这一反应序列的总体原子守恒关系可表示为

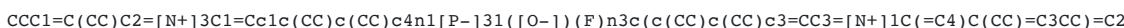


这只是净反应计量关系，并不表示对每一个基元步骤的断言。

因此，最终的酸碱相互转化为



中性产物为**氟(氧)(八乙基卟啉根)合磷(V)**。其电荷分离形式的 SMILES 为：



在所要求的结构图中，将其轴向氧表示为 $P=O$ 。

最后，**Y3** 中不同的轴向基团使原本会将二者互换的水平镜面消失。在理想化几何构型中，四个垂直镜面仍然保留，这解释了题述恰好减少一个对称面的原因。

9.7 — 夹心结构

空腔半径约为

$$r \approx \frac{4.0}{2} = 2.0 \text{ \AA}.$$

题给的三个金属-N 距离均大于该半径，因此，在所提出的结构中，金属必须位于各个 N 配位原子平面之外。对于理想的平面正方形 N 配位原子排列，若金属位于其中心的正上方，则

$$h = \sqrt{d_{M-N}^2 - r^2}.$$

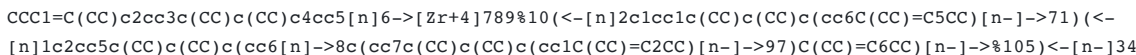
金属	d_{M-N}	高出 N 配位原子平面的近似高度 h
Zr	2.4 Å	1.3 Å
Eu	2.5 Å	1.5 Å
Bi	2.3 Å	1.1 Å

这些数值是利用近似空腔尺寸得到的几何估计。

Zr(OEP)₂：双(八乙基卟啉根)合锆(IV)。

画出两个平行、面对面的卟啉层，将 Zr 置于两个层中心之间。Zr 与每层的全部四个 N 配位原子结合，配位数为八。两个 N 配位原子正方形之间相对转动 45° ，可得到具有四个垂直镜面的四方反棱柱排列。

SMILES：



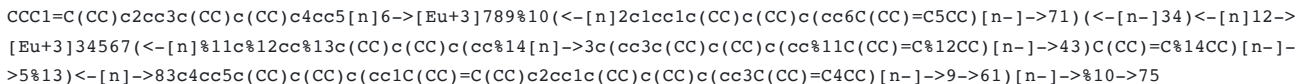
Eu₂(OEP)₃：三(八乙基卟啉根)合二铕(III)。

按以下顺序画出三个平行的层：



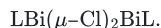
每个 Eu 与相邻两层中每层的四个氮配位。中间的卟啉与两个金属配位，每一面各有一个金属。使外侧两层对齐、中间层相对转动 45° 的排列可满足所要求的对称性。

SMILES：



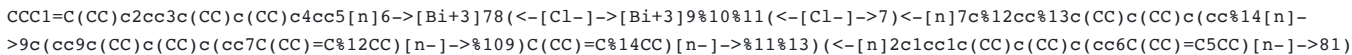
Bi₂(OEP)₂Cl₂：二-μ-氯-双[(八乙基卟啉根)合铋(III)]。

画出两个平行的卟啉，各与一个向层间空间偏移的 Bi 配位。用**两个桥联氯配体**连接两个 Bi 原子，形成中心的 Bi₂Cl₂ 四元环：



每个 Bi 与四个 N 配位原子和两个氯配体接触。卟啉层呈重叠式的对称排列具有三个镜面：Bi₂Cl₂ 环所在平面、通过 Bi-Bi 轴且垂直于该环平面的平面，以及位于两个卟啉层正中间的平面。不需要 Bi-Bi 键。

SMILES：



相应的氧化态平衡关系分别为

$$+4 + 2(-2) = 0, \quad 2(+3) + 3(-2) = 0, \quad 2(+3) + 2(-2) + 2(-1) = 0.$$

这些 SMILES 编码的是配位连接关系，并未编码刚才描述的层间转角。

9.8 — 成键轨道

取金属–金属轴为 z 轴，在题目印出的坐标系中指向右方。用两种颜色或 $+/-$ 符号表示轨道相位。在每一个成键组合中，核间区域内相互重叠的轨道瓣必须具有相同相位。

轨道	精确的绘图说明	包含 M–M 轴的节面
$\sigma(d_{z^2} + d_{z^2})$	在每个金属上沿 z 方向画两个瓣，并在 xy 平面内围绕金属画一个相位相反的环境。相向的两个轴向瓣具有相同相位，并以端对端方式重叠。	无
$\pi(d_{xz} + d_{xz})$	在每个金属的 xz 平面内、 x 轴与 z 轴之间画四个瓣。在 z 轴上方和下方，分别使跨越核间区域的轨道瓣相位匹配；上下两个重叠区域的相位相反。	yz
$\pi(d_{yz} + d_{yz})$	在 yz 平面内画出类似的四瓣轨道。在沿 y 方向的两侧，分别使跨越核间区域的轨道瓣相位匹配。	xz
$\delta(d_{xy} + d_{xy})$	在每个金属周围的 xy 平面内、 x 轴与 y 轴之间画四个瓣。两个金属上相对应的瓣以相同相位面对面重叠。相邻象限的相位相反。	xz 和 yz

原子轨道的整体正负号可任意选取。对于 π 组合，应选择合适的原子轨道相对相位，使题目中印出的“+”组合为同相叠加。

9.9 — 金属–金属键级

每个卟啉根配体贡献 -2 电荷。题给的分子轨道能级顺序为

$$\sigma < \pi < \delta < \delta^* < \pi^* < \sigma^*,$$

其中每个 π 能级包含两个轨道。键级为

$$\text{BO} = \frac{N_{\text{bonding}} - N_{\text{antibonding}}}{2}.$$

配合物	金属氧化态	d 电子总数	电子占据情况	键级
$[\text{Mo}(\text{OEP})]_2$	两个 Mo(II)	$2(6 - 2) = 8$	$\sigma^2 \pi^4 \delta^2$	$(8 - 0)/2 = \boxed{4}$
$[\text{Ir}(\text{OEP})]_2$	两个 Ir(II)	$2(9 - 2) = 14$	$\sigma^2 \pi^4 \delta^2 (\delta^*)^2 (\pi^*)^4$	$(8 - 6)/2 = \boxed{1}$
$[\text{Re}(\text{OEP})]_2^+$	氧化态之和为 $+5$	$2(7) - 5 = 9$	$\sigma^2 \pi^4 \delta^2 (\delta^*)^1$	$(8 - 1)/2 = \boxed{3.5}$

对于 Re 阳离子，平均氧化态为 $+2.5$ ；无需将正电荷指定给某一个金属。

9.10 — 转动 45° 的影响

σ/σ^* : **b**, 保持不变。

d_{z^2} 轨道关于金属–金属轴具有旋转对称性。因此，使一个卟啉绕 z 轴转动不会改变 σ 相互作用。

π/π^* : **b**, 保持不变。

必须同时考虑简并轨道对 $\{d_{xz}, d_{yz}\}$ 中的两个成员。转动按以下关系改变其基组：

$$\begin{pmatrix} d'_{xz} \\ d'_{yz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{xz} \\ d_{yz} \end{pmatrix}.$$

这会使两个轨道相互混合，但不会改变可用的 π 子空间及其成键–反键分裂。虽然单个同标记轨道间的重叠减小，但与另一个 π 轨道的交叉重叠会加以补偿。

δ/δ^* : **d**, 减小至零。

对于所保留的、基于 d_{xy} 的相互作用，重叠按下式变化：

$$S_\delta(\theta) \propto \cos(2\theta).$$

因此，在 45° 时，

$$S_\delta(45^\circ) \propto \cos 90^\circ = 0.$$

正、负重叠贡献相互抵消，因此，在所述模型中， δ 和 δ^* 能级变为非键能级并相互简并。

这也解释了为何 7、8 或 9 个 d 电子有利于重叠式构象：这些电子占据情况具有净的 δ 成键贡献，而转为交错式后这一贡献消失。

解答已与官方解答核对。