

IChO 2025

理论题与解答 · 阿拉伯联合酋长国迪拜 · 9 道理论题及完整解答

eulersolve.org/icho/2025/

题目 1: 异石竹烯、丁香烯和葑草烯

占总分的 6%

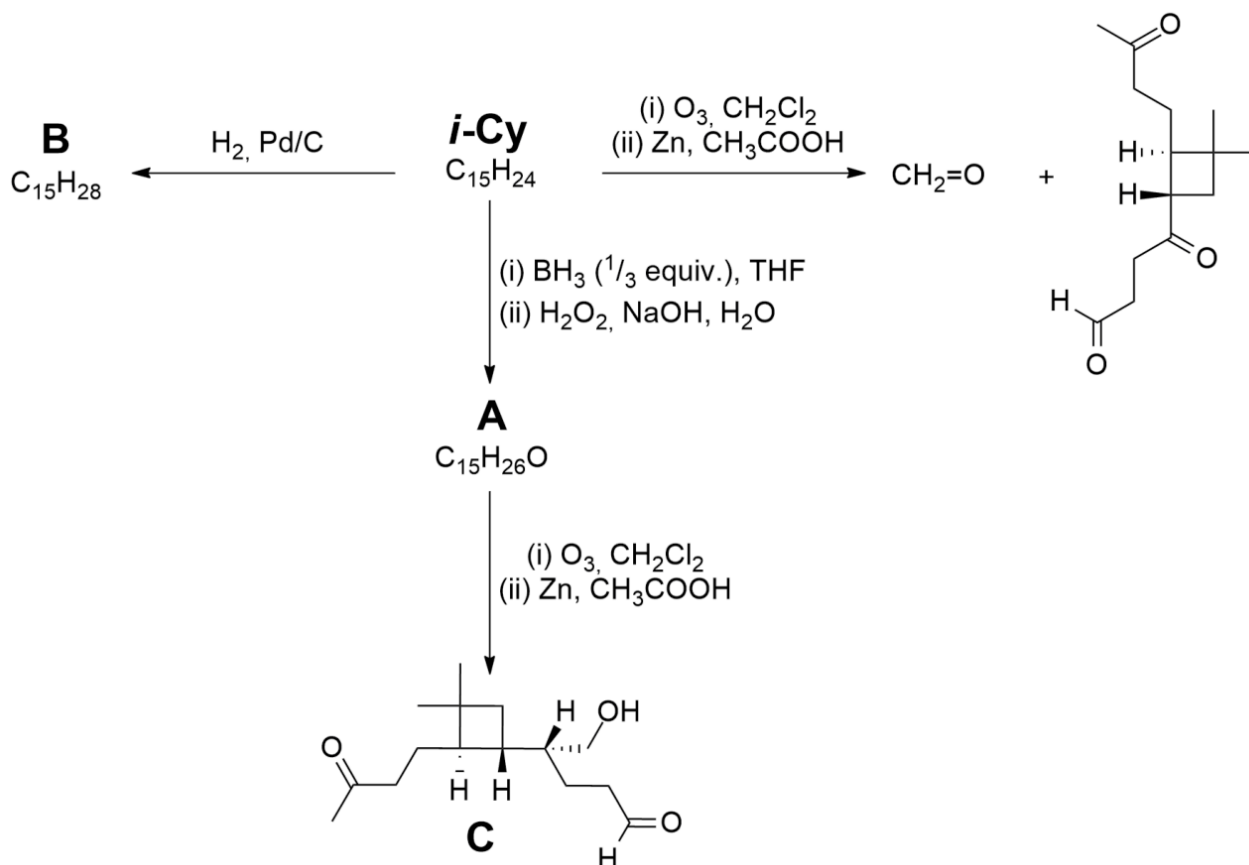
1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	总计
7	3	6	2	2	8	2	2	2	34



倍半萜的分子式为 $C_{15}H_{24}$ 。它们是植物的次生代谢产物，既能驱避取食植物的昆虫，又能吸引捕食这些昆虫的动物。

异石竹烯 (**i-Cy**) 是一种存在于牛至、迷迭香、胡椒和丁香中的倍半萜。

通过进行各种反应并分析产物，可以确定 **i-Cy** 的结构式，如图所示。

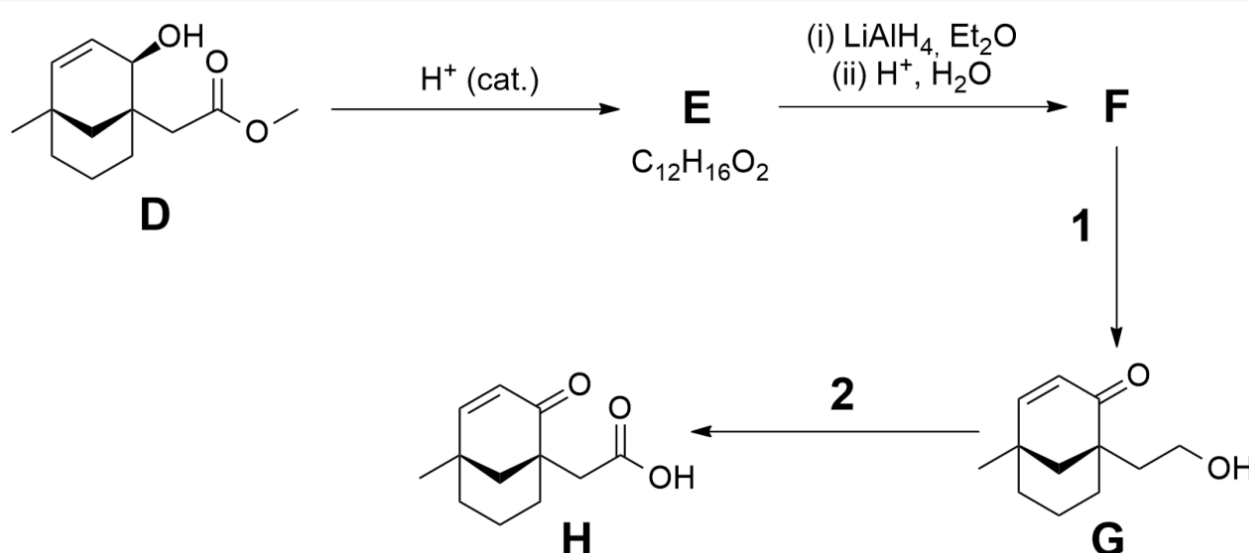


equiv. = 当量

1.1 画出 *i*-Cy、A 和 B 的结构。不要求表示立体化学。

1.2 圈出化合物 C 中的立体中心，并标明其构型为 *R* 或 *S*。

丁香烯 (Cv) 可由 *i*-Cy 在酸催化下合成。Cv 的合成从化合物 D 开始。

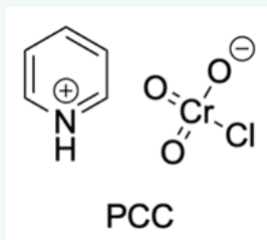


H^+ (cat.) = " H^+ (催化剂)"

1.3 画出化合物 E 和 F 的结构。不要求表示立体化学。

对于步骤 '1' 和 '2', 可以考虑多种试剂。例如：

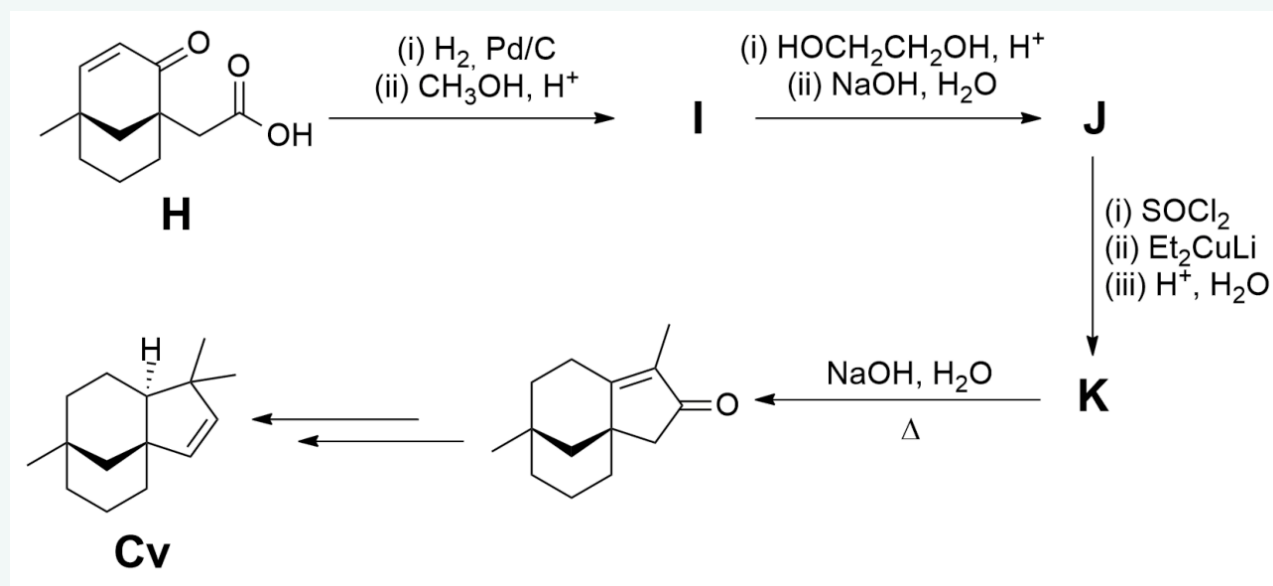
- ☐ PCC
- ☐ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2SO_4 , H_2O
- ☐ MnO_2
- ☐ (i) OsO_4 , (ii) KHSO_3



1.4 在上述试剂中，勾选适用于步骤 '1' 的试剂（可多选）。

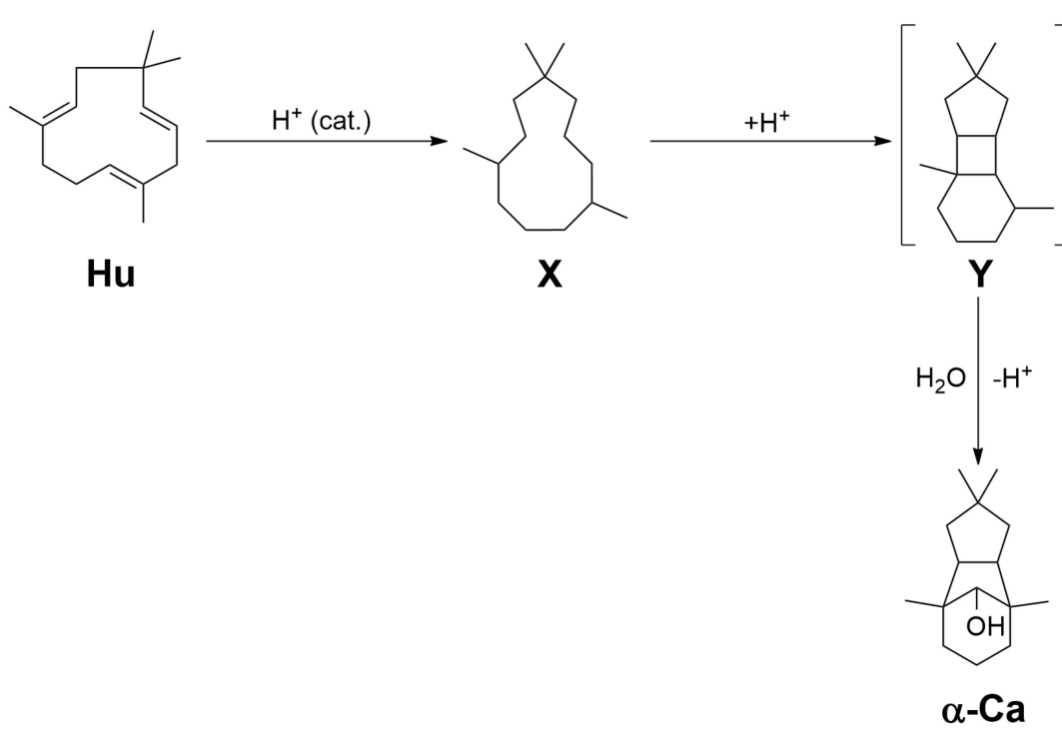
1.5 在上述试剂中，勾选适用于步骤 '2' 的试剂（可多选）。

合成的最后部分如下所示。



1.6 画出化合物 I、J 和 K 的结构。不要求表示立体化学。

葎草烯 (Hu) 是另一种倍半萜。它可以转化为 α -石竹醇 (α -Ca)，后者的结构与 Cv 相似。这一转化是酸催化的水合反应，经过多个中间体。图中给出了其中一些中间体 X 和 Y 的不完整结构。



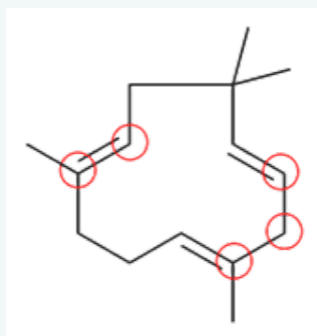
$\text{H}^+ (\text{cat.}) = \text{H}^+ (\text{催化剂})$

从 Hu 到 X 的转化是酸催化的异构化反应。中间体 Y 带有电荷。

1.7 在正确的位置添加双键，补全中间体 X 的结构。

1.8 在正确的位置添加正电荷，补全中间体 Y 的结构。

Hu 中有五个碳原子被圈出。通过理解反应机理，我们可以确定这五个碳原子最终在 $\alpha\text{-Ca}$ 中的位置。



1.9 圈出 $\alpha\text{-Ca}$ 中与 Hu 中所圈出的五个碳原子相对应的碳原子。

题目译自官方英文原文。

答案

• 1.1

i-Cy — 异石竹烯，4,11,11-三甲基-8-亚甲基双环[7.2.0]十一碳-4-烯：

CC1=CCCC(=C)C2CC(C)(C)C2CC1

A — 8-(羟甲基)-4,11,11-三甲基双环[7.2.0]十一碳-4-烯:

CC1=CCCC(CO)C2CC(C)(C)C2CC1

B — 四氢异石竹烯, 2,6,10,10-四甲基双环[7.2.0]十一烷:

CC1CCCC(C)C2CC(C)(C)C2CC1

- 1.2 圈出从左到右沿环丁烷下边缘并延伸至侧链的三个相邻立体中心。它们的构型为 *R*, *S*, *R*。

C — (4*R*)-5-羟基-4-[(1*S*,2*R*)-3,3-二甲基-2-(3-氧代丁基)环丁基]戊醛:

CC(=O)CC[C@H]1C(C)(C)C[C@@H]1[C@H](CO)CCC=O

- 1.3

E — 2-(2-羟基-5-甲基双环[3.3.1]壬-3-烯-1-基)乙酸形成的五元内酯:

O=C1CC23C(O1)C=CC(C)(CCC2)C3

F — 1-(2-羟乙基)-5-甲基双环[3.3.1]壬-3-烯-2-醇:

OCCC12C(O)C=CC(C)(CCC1)C2

- 1.4 仅勾选 MnO_2 — 二氧化锰, 形式离子 SMILES 为 $[\text{Mn}+4].[O-2].[O-2]$ 。这一表示式反映其组成; 固体具有延展的晶格结构。
- 1.5 仅勾选 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2SO_4 , H_2O :

重铬酸钾 $[\text{K}+].[K+].[O-][\text{Cr}](=O)(=O)\text{O}[\text{Cr}](=O)(=O)[O-]$; 硫酸 $\text{OS}(=O)(=O)\text{O}$; 水 O 。

- 1.6

I — 2-(5-甲基-2-氧代双环[3.3.1]壬烷-1-基)乙酸甲酯:

COC(=O)CC12C(=O)CCC(C)(CCC1)C2

J — 2-(5-甲基-2-氧代双环[3.3.1]壬烷-1-基)乙酸的乙二醇缩酮:

O=C(O)CC12C3(OCCO3)CCC(C)(CCC1)C2

在所述碱性水解条件下, J 以羧酸盐的形式存在; 其钠盐为:

[Na+].O=C([O-])CC12C3(OCCO3)CCC(C)(CCC1)C2

K — 5-甲基-1-(2-氧代丁基)双环[3.3.1]壬烷-2-酮:

CCC(=O)CC12C(=O)CCC(C)(CCC1)C2

- 1.7 X — (1*Z*,3*E*,7*E*)-1,5,5,8-四甲基环十一碳-1,3,7-三烯:
CC1(C)/C=C/C=C(C)\CCC/C(C)=C/C1

在给定的 X 结构图中, 将以下键改为双键:

1. 右上方的斜键, 该键与连有偕二甲基的碳原子之间相隔一个键。
2. 右侧以连有甲基的碳原子为一端的竖直键。
3. 左侧连有甲基的碳原子与其右上方相邻碳原子之间的键。

- 1.8 将 + 标在六元环右下方连有甲基的碳原子上。

Y — 三环的叔环丁基甲基型碳正离子:

CC1(C)CC2C3[C+](C)CCCC3(C)C2C1

• 1.9 在 α -石竹醇中, 圈出:

1. 构成顶部五元环底边的两个碳原子。
2. 左右两侧连有甲基的两个桥头碳原子。
3. 中央连有 OH 的桥碳原子。

α -石竹醇:

CC1(C)CC2C(C1)C1(C)CCCC2(C)C1O

解答

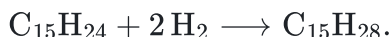
1.1 — 重建 i-Cy、A 和 B 的结构

$C_{15}H_{24}$ 的不饱和度为

$$DBE = \frac{2(15) + 2 - 24}{2} = 4.$$

氢化生成 $C_{15}H_{28}$, 其 DBE 为 2。因此, 氢化使不饱和度降低了两个单位。臭氧分解产物表明, 这两个不饱和度单位对应于两个碳碳双键, 其余对应于两个环。

氢化反应的配平方程式为



因此, 每摩尔 i-Cy 吸收 2 mol 氢气。

臭氧分解产物确定了重新连接碳骨架的方式:

- 甲醛 $C=O$ 表明存在末端 $=CH_2$ 基团。
- 原先与其形成双键的另一碳原子, 是直接连接环丁烷的羰基碳原子。
- 剩余的醛基和甲基酮的羰基碳必须通过双键重新连接。这会闭合成一个九元环, 并与环丁烷共用一个键。

给出的较大臭氧分解产物为 4-[(1S,2R)-3,3-二甲基-2-(3-氧代丁基)环丁基]-4-氧代丁醛:

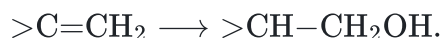
CC(=O)CC[C@H]1C(C)(C)C[C@@H]1C(=O)CCC=O

其分子式为 $C_{14}H_{22}O_3$ 。还原性臭氧分解的原子守恒方程式为

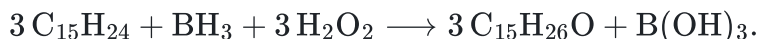


由此得到答案中列出的 i-Cy 结构: 一个由四元环和九元环稠合而成的双环体系, 含有一个环内双键和一个环外亚甲基。

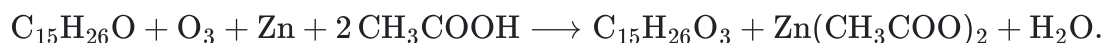
硼烷 $[BH_3]$ 优先对位阻较小的环外双键进行硼氢化。反马尔科夫尼科夫加成使硼连接在末端碳上; 随后用过氧化氢 OO 氧化, 将碳硼键替换为碳氧键。因此,



环内双键保持不变。每个硼烷分子含有三个 B-H 键, 因此 1/3 当量即可提供足够的 B-H 键, 使每个底物分子中的一个双键发生硼氢化。以硼酸 $OB(O)O$ 作为中性后处理的产物进行物料衡算,



由此确定 A。其剩余的环内双键发生臭氧分解, 生成 C:



若将两个双键完全氢化，则得到 B：环外亚甲基变为甲基，环内双键变为单键。

1.2 — C 中的绝对构型

将给定结构图中的三个立体中心从左到右标记为 L 、 M 和 R 。

中心	CIP 优先次序，从高到低	构型
L ：环丁烷左下方碳原子	连有偕二甲基的环碳原子 $> M >$ 甲基酮侧链 $> \text{H}$	R
M ：环丁烷右下方碳原子	$R > L >$ 环上亚甲基 $> \text{H}$	S
R ：相邻的侧链碳原子	$\text{CH}_2\text{OH} > M > \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO} > \text{H}$	R

在 L 处，三个以碳连接的基团首先给出以下比较序列

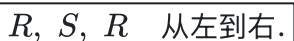


其氢原子背向观察者，因此顺时针的 $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ 次序给出 R 构型。

在 M 处，优先次序最高的两个基团在初次比较时相同。在下一层比较中，右侧基团的羟甲基分支遇到氧原子，因此优先次序较高。氢原子朝向观察者，所以必须将表观旋转方向反转，得到 S 构型。

在 R 处，羟甲基碳的比较序列为 $[\text{O}, \text{H}, \text{H}]$ ，优先于另外两个仅由碳构成比较项的基团。由于氢原子朝向观察者，将表观旋转方向反转后得到 R 构型。

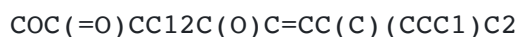
因此，所需的构型指认为



连有偕二甲基的碳原子不是立体中心，因为它的两个甲基取代基相同。

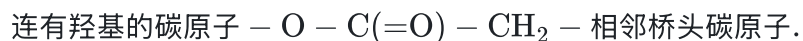
1.3 — 内酯化与还原

D 为 2-(2-羟基-5-甲基双环[3.3.1]壬-3-烯-1-基)乙酸甲酯：

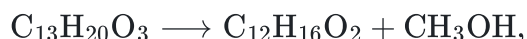


其烯丙位羟基所处的位置适合对酯基进行分子内进攻。酸催化使酯羰基活化，随后脱去甲醇 CO ，生成五元内酯。

新形成的内酯环按以下顺序连接



分子式的配平关系为



这与题目给出的 E 的分子式完全一致。

氢化铝锂 $[\text{Li}^+].[\text{AlH}_4^-]$ 还原内酯羰基，并断开其酰氧键。经后处理后：

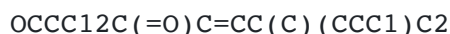
- 原来的醇氧原子重新成为烯丙位仲羟基的氧原子。
- 原来的酯羰基碳成为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 取代基的末端碳原子。
- 碳碳双键保持不变。

因此，F 是答案中所列的二醇，分子式为 $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$ 。省略旁观锂离子后，还原及后处理过程的配平方程式为



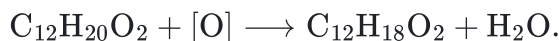
1.4 — 将 F 选择性氧化为 G

G 为 1-(2-羟乙基)-5-甲基双环[3.3.1]壬-3-烯-2-酮:



所需的转化是氧化烯丙位仲醇, 同时保留非烯丙位伯醇。

二氧化锰可实现这一选择性氧化。采用氧当量表示法, 其中 [O] 表示一个形式上的氧原子氧化当量,



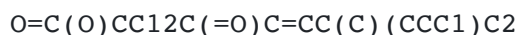
其余选项均不适用:

- PCC 也会将伯醇氧化为醛。
- 酸化的重铬酸盐也会氧化伯醇, 最终生成羧酸。
- 四氧化锇处理后再用亚硫酸氢盐进行后处理会使烯烃发生双羟基化。

因此, 仅勾选 MnO_2 。

1.5 — 将 G 氧化为 H

H 为 2-(5-甲基-2-氧代双环[3.3.1]壬-3-烯-1-基)乙酸:



伯醇必须发生四电子氧化



酸化的重铬酸盐水溶液可实现这一转化。配平后的离子方程式为



PCC 在其常规无水条件下通常将氧化停留在醛阶段。二氧化锰不能实现对这一非烯丙位伯醇所需的氧化, 而四氧化锇作用于烯烃。

因此, 仅勾选 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2SO_4 , H_2O 。

1.6 — 确定 I、J 和 K

为便于说明, 对双环[3.3.1]壬烷骨架编号, 使连有侧链的桥头碳为 C1, 相邻的酮羰基碳为 C2, 对侧连有甲基的桥头碳为 C5。

I 的形成。 氢化使 H 中的烯烃双键消失, 同时保留酮基。随后, 甲醇在酸催化下使羧酸发生酯化。

总的有机反应配平关系为



因此, I 含有饱和双环酮结构, 且 C1 上连有一个 $-\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ 取代基。

J 的形成。 乙二醇, 即 1,2-乙二醇 occco , 将环上的酮基保护为五元环状缩酮。随后, 氢氧化钠水溶液使甲酯水解, 而不脱除这一缩酮保护基。

在所述碱性条件下, 合并后的配平关系为



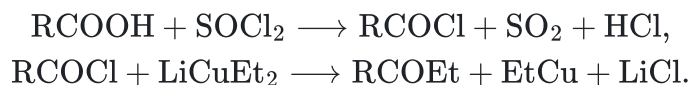
酸化后将得到主要答案中所示的中性羧酸:



因此，J 在 C2 处保留乙二醇缩酮，并在 C1 处连有 $-\text{CH}_2\text{COOH}$ 基团或其羧酸盐形式。

K 的形成。 氯化亚砷将羧基转化为酰氯。随后，二乙基铜锂以一个乙基取代酰氯中的氯，生成酮。

以 R 表示 J 中经缩酮保护的其余部分，并令 $\text{Et} = \text{C}_2\text{H}_5$,



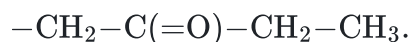
相应的受保护结构如下：

中间体	SMILES
由 J 衍生的、经缩酮保护的酰氯	<chem>O=C(C1)CC12C3(OCCO3)CCC(C)(CCC1)C2</chem>
经乙二醇缩酮保护的 K	<chem>CCC(=O)CC12C3(OCCO3)CCC(C)(CCC1)C2</chem>

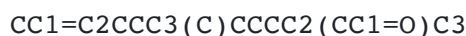
最后，酸性水溶液使缩酮水解，恢复原来的环上酮基：



因此，K 含有两个酮基：一个在环上，另一个在以下侧链中



随后的羟醛缩合独立地证实了这一结构判定。在侧链酮基的乙基一侧形成的烯醇负离子进攻环上酮基，闭合成五元环。脱水后得到图示的三环烯酮：



其分子式的配平关系为



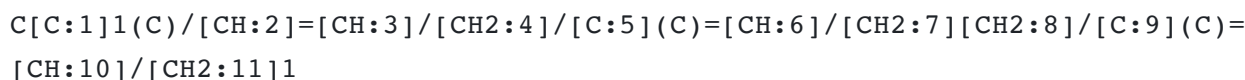
因此，乙基的末端甲基成为新形成的烯酮双键上的甲基取代基。

1.7 — X 中的双键

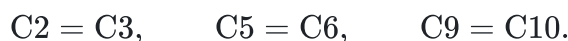
采用以下原子追踪标号，这些标号独立于系统命名中的编号：

- 将 Hu 中连有偕二甲基的环碳原子标记为 **C1**。
- 沿 Hu 结构图顺时针依次将其余环原子标记为 **C2–C11**。
- 另外两个连有甲基的环碳原子为 **C5** 和 **C9**。

葎草烯为 **(1E,4E,8E)–2,6,6,9–四甲基环十一碳–1,4,8–三烯**。按这一追踪约定，其带原子映射的 SMILES 为：



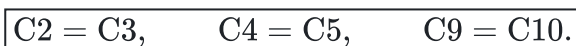
因此，其双键为



酸催化异构化使 $\text{C5}=\text{C6}$ 双键迁移至 $\text{C4}=\text{C5}$ ：

1. 在 C6 处质子化，生成位于 C5 的碳正离子。
2. C4 失去一个质子，再生酸催化剂，并形成 $\text{C4}=\text{C5}$ 。

所生成的共轭二烯使后续环化得以发生。因此，X 中的双键为



没有原子增加或损失：Hu 和 X 的分子式均为 $C_{15}H_{24}$ 。在给定的 X 结构图中，C4=C5 为 *Z* 构型，另外两个双键为 *E* 构型；答案中的 SMILES 已包含这些几何构型。

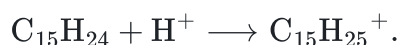
1.8 — Y 中的正电荷

从 X 出发，可以通过三个电子流动步骤追踪环化过程：

1. C2=C3 在 **C2** 处质子化，使 C3 成为碳正离子。
2. C9=C10 的 π 键通过 **C10** 进攻，形成新的 **C3—C10** 键，并使 C9 成为碳正离子。
3. C4=C5 的 π 键通过 **C4** 进攻，形成新的 **C4—C9** 键，并使 **C5** 成为碳正离子。

这两个新形成的碳碳键恰好构成 Y 图中所示的稠合五元环、四元环和六元环。

配平关系为



C5 是六元环右下方连有甲基的碳原子。它形成三个碳碳 σ 键，不连接氢原子，并带有正电荷。

1.9 — 追踪五个被圈出的碳原子

按照上述编号，Hu 中被圈出的五个原子为

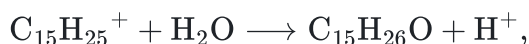
C3, C4, C5, C9, C10.

Y 转化为 α -石竹醇的过程涉及 瓦格纳—梅尔魏因重排：

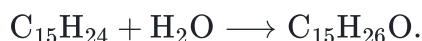
1. **C3—C4** σ 键向带正电荷的 **C5** 迁移，形成新的 **C3—C5** 键。
2. 正电荷从 C5 转移至 **C4**。
3. 水进攻 C4，随后脱质子生成醇。

这一迁移使四元环扩环，并形成产物中所示的桥环骨架。因此，连有羟基的碳原子就是原来的 **C4**。

水合反应的配平关系为



因此，总的酸催化反应为



α -石竹醇的带原子映射的 SMILES 为：

```
C[C:1]1(C)[CH2:2][CH:3]2[CH:10]([CH2:11]1)[C:9]1(C)[CH2:8][CH2:7][CH2:6][C:5]2(C)[CH:4]1O
```

因此，应圈出的位置如下：

原先被圈出的原子	在给定的 α -Ca 结构图中的位置
C3	顶部五元环的右下角
C10	顶部五元环的左下角
C9	左侧连有甲基的桥头碳原子
C5	右侧连有甲基的桥头碳原子
C4	中央连有 OH 的桥碳原子

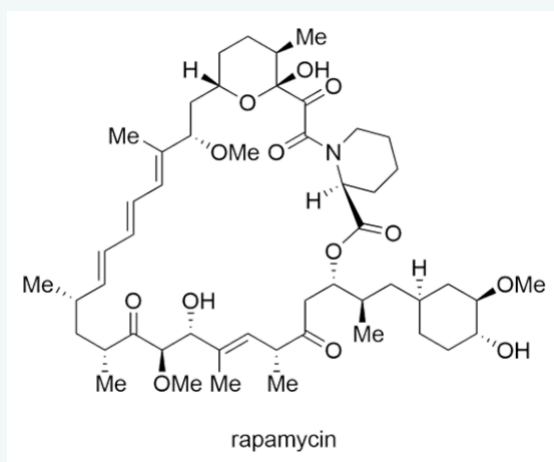
带原子映射的 SMILES 指定了原子的对应关系和连接方式。各桥的空间排列由给出的骨架结构图表示；本小题不要求额外指认绝对构型。

结果已与主办方公布的官方答案核对。

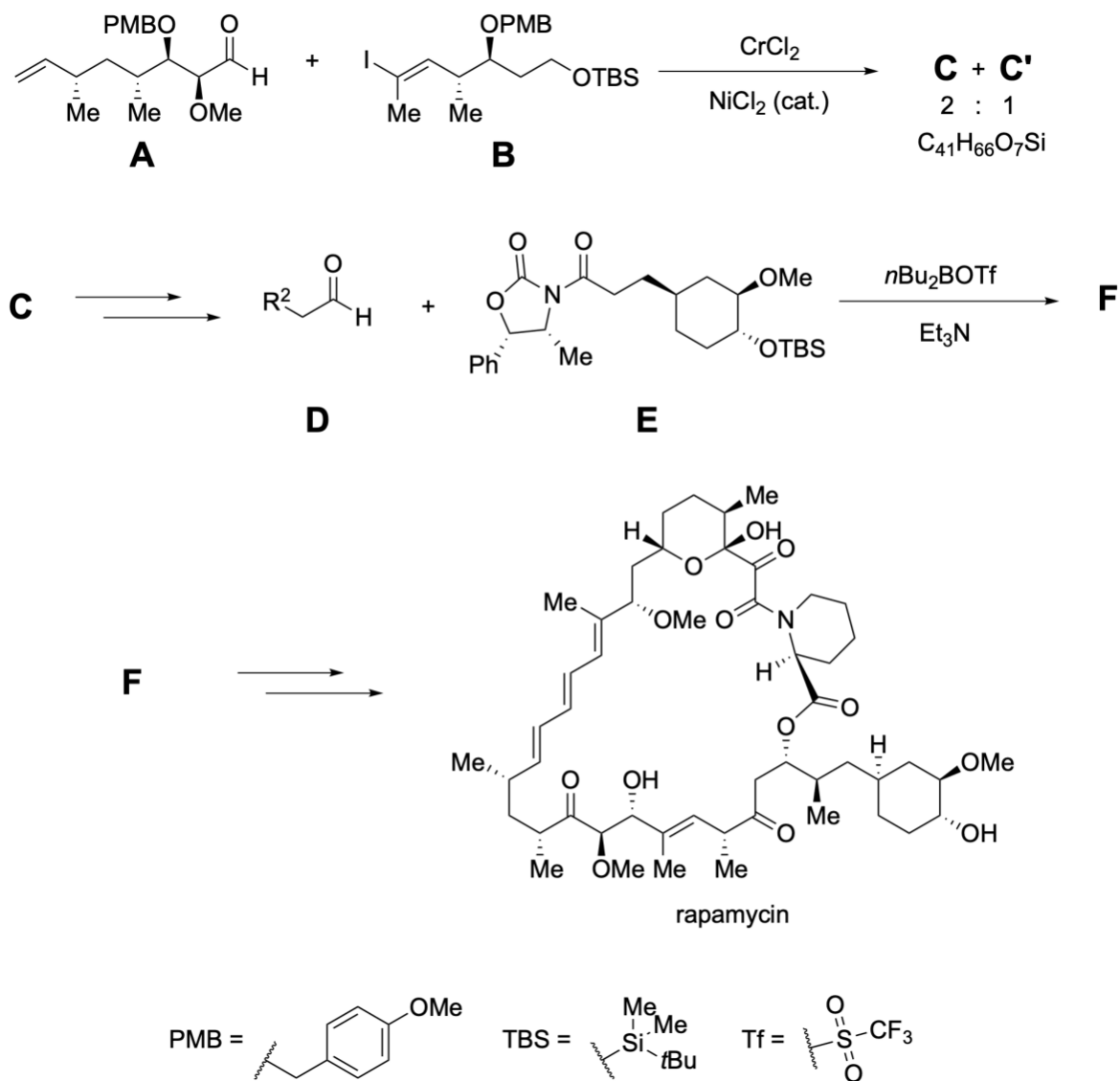
题目 2：雷帕霉素——一种分子胶

占总分的 6.5%

2.1	2.2	2.3	2.4	总计
12	19	18	18	67



1972 年，人们从吸水链霉菌 (*Streptomyces hygroscopicus*) 中分离出了雷帕霉素。它起到“分子胶”的作用，通过与另一种蛋白质结合来抑制 mTOR 蛋白的活性。它已被用于治疗多种疾病。雷帕霉素复杂的立体化学使其全合成极具挑战性。图中展示了 Nicolaou 课题组首次完成其全合成的部分过程。



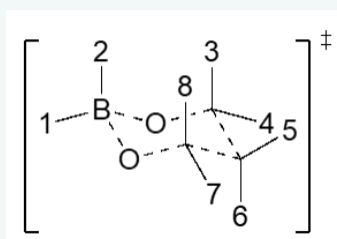
醛 **A** 与烯基碘化物 **B** 经铬介导的偶联反应生成主要立体异构体 (**C**)，可用非螯合 Felkin-Anh 模型预测该产物。

2.1a 画出表示该反应中亲核试剂最佳进攻方式的纽曼投影式。使用标签 =O、—H、—R¹、—OMe 和 Nu。

2.1b 画出主要非对映异构体 **C** 的完整结构，标明全部立体化学信息。

经过数步转化，**C** 可转化为醛 **D**，后者与 **E** 反应生成 **F**。**F** 可进一步转化为雷帕霉素。

2.2a 使用 Zimmerman-Traxler 模型，预测生成 **F** 的反应中，反应物相互接近并形成六元环过渡态时的排列方式。画出数字标记位置上的取代基。如果某个位置没有取代基，请在方框内填入“X”。方框 1 和 2 已填写作为示例。你可以使用上方反应路线中给出的缩写 R²。



2.2b 画出 **F** 的结构，标明全部立体化学信息。你可以使用上方反应路线中给出的缩写 R²。

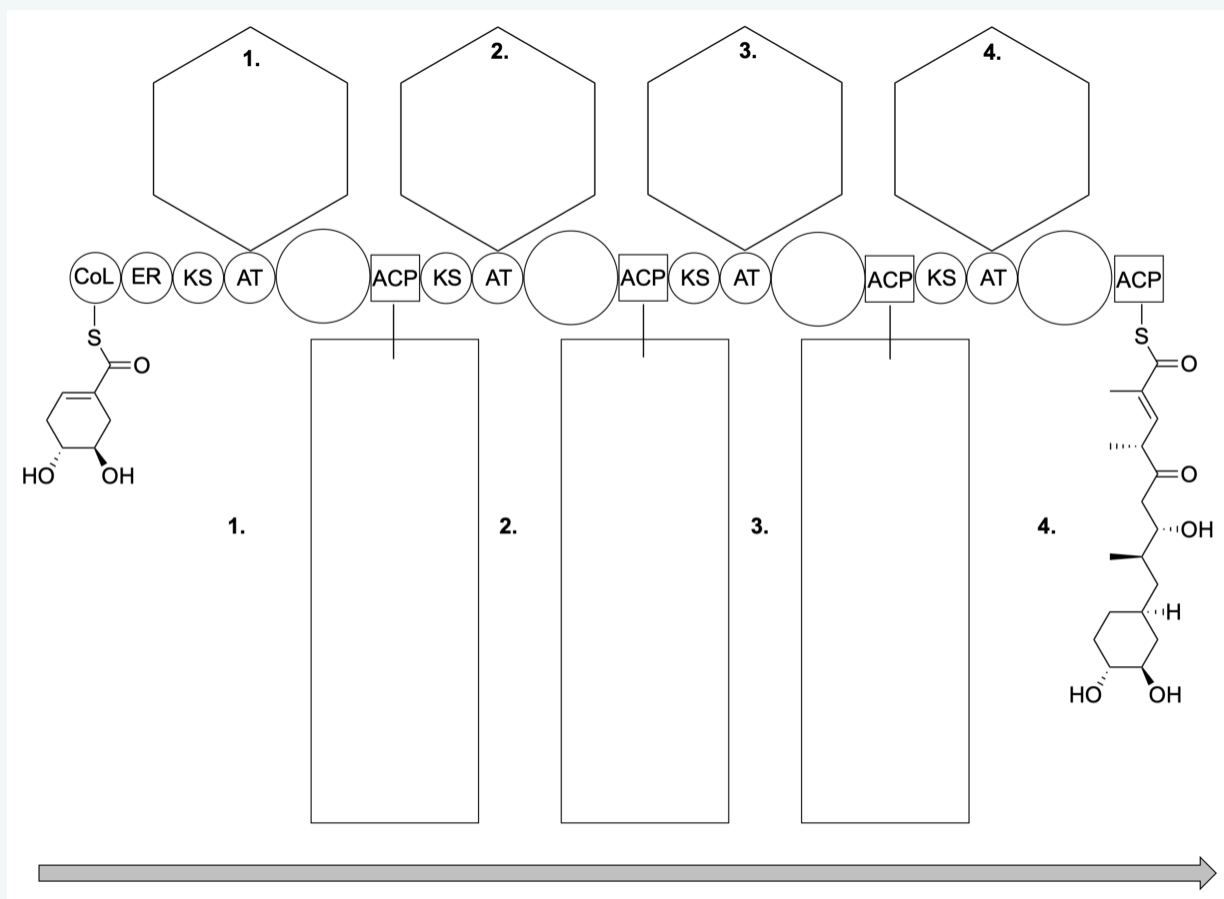
尽管在化学合成中控制立体化学具有挑战性，生物合成却能通过由多种酶构成的装配线巧妙地控制立体化学。

碳链通过逐个添加单体而构建。这些单元通过硫酯键与辅酶 A (CoA) 相连。

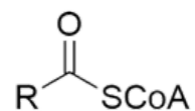
各种酶和蛋白质的功能见下表。

缩写	名称	功能
ACP	酰基载体蛋白	携带正在延长的链在各结构域之间转移
CoL	辅酶 A 连接酶	活化羧酸底物，使其装载到 ACP 上
AT	酰基转移酶	选择单体并将其转移至 ACP
KS	酮合酶	接受来自前一个 ACP 的延长链，并将其活化，使其与下一个装载了单体的 ACP 发生克莱森缩合
KR	酮还原酶	将前一个单体的羰基还原为羟基
DH	脱水酶	通过前一个单体上的消除反应形成 α, β -不饱和硫酯
ER	烯酰还原酶	将前一个单体上的 α, β -不饱和硫酯还原为饱和链

下图给出了装配线的第一部分，其中留有空白。酶以圆圈表示，并按箭头所示顺序发挥作用。



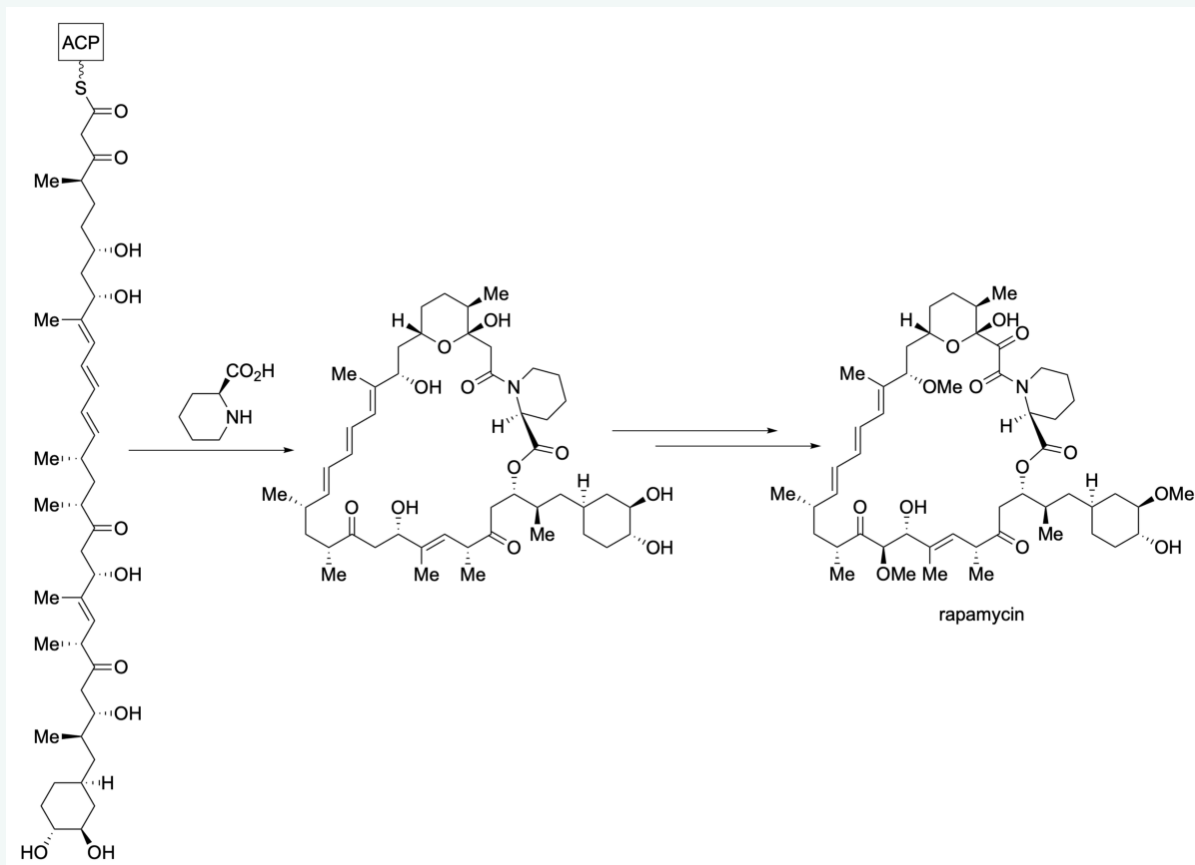
2.3a 在各六边形内画出编号 1-4 处的 AT 酶所需单体的结构。单体并入碳链时会释放二氧化碳。这些单体具有如下通式，其中 R 基团带负电荷：



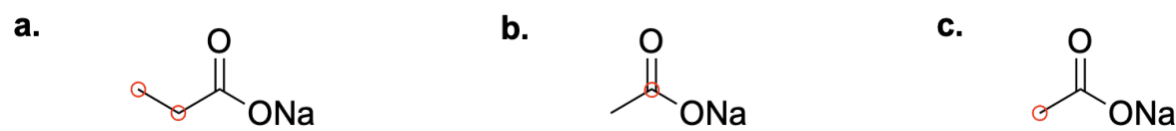
2.3b 在每个圆圈内填入所需酶的缩写。如果不需要额外的酶，填写“X”。

2.3c 在矩形框内补全连接在酶上、正在延长的分子的结构。

酶促合成的最后几步如下所示。



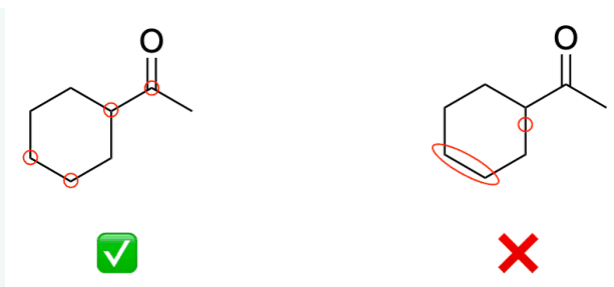
通过分别向该细菌饲喂三种不同的 ^{13}C 标记起始原料，确定了合成所涉及的构建单元；这些起始原料会并入单体中 (^{13}C 如下图所示以圆圈标出)：



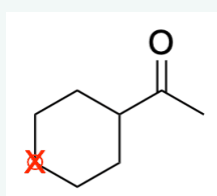
2.4 按照下一页的指导，分别以三种起始原料 **a-c** 饲喂细菌时，圈出雷帕霉素中会被 ^{13}C 标记的碳原子。圈错会扣分，但本题得分不会低于零。

圈出碳原子的指导：

- 每个圆圈应清楚地圈住一个碳原子
- 不要在同一个圆圈内包含多个碳原子
- 不要圈住任何化学键



- 如果想修改答案并取消某个圆圈，请在该圆圈上打“X”。



题目译自官方英文原文。

答案

在下列 SMILES 中，[*:2] 表示允许使用的缩写 R^2 。大分子缩写中，s[*:90] 表示 SCoA，s[*:91] 表示 SACP。其他星号表示片段的连接点。

- **2.1a. 从醛基碳朝其相邻的立体中心碳观察。**将前方的 $=O$ 放在 9 点钟方向，前方的 H 放在 3 点钟方向。在后方碳上，将 OMe 放在 6 点钟方向， R^1 放在 10 点钟方向，H 放在 2 点钟方向。画出 Nu 从前方碳的上方、与后方 C—OMe 键相反的方向，沿通常的 Bürgi–Dunitz 进攻轨迹接近。
- **2.1b. 主要 Felkin–Anh 偶联产物 C 新形成的醇立体中心具有 R 构型：**

C=C[C@@H](C)C[C@H](C)[C@@H](OCc1ccc(OC)cc1)[C@H](OC)[C@H](O)/C(C)=C/[C@@H](C)[C@@H](OCc1ccc(OC)cc1)CCO[Si](C)(C)C(C)(C)C

- **2.2a. 按如下方式填写给定的椅式构象。**辅基通过其氮原子连接； R^3 是解答中定义的受保护的环己基甲基。

位置	填入内容
1	n -Bu
2	n -Bu
3	通过 N 连接的 (4 <i>R</i> , 5 <i>S</i>)-4-甲基-5-苯基噁唑烷-2-酮辅基
4	X
5	H
6	$R^3 = CH_2$ -受保护的环己基
7	CH_2R^2
8	H

- **2.2b. F 是 (2*R*, 3*S*) 同向 (syn) 羟醛加成产物，其酰基链从与辅基相连的羰基开始编号：**

[*:2]C[C@H](O)[C@@H](C[C@H]1C[C@@H](OC)[C@H](O[Si](C)(C)C(C)(C)C)CC1)C(=O)N1[C@H](C)[C@H](c2ccccc2)OC1=O

- 2.3a. 单体如下:

六边形	单体	SMILES
1	甲基丙二酰辅酶 A 的羧酸根形式	<chem>C[C@@H](C(=O)[O-])C(=O)S[*:90]</chem>
2	丙二酰辅酶 A 的羧酸根形式	<chem>O=C([O-])CC(=O)S[*:90]</chem>
3	甲基丙二酰辅酶 A 的羧酸根形式	<chem>C[C@@H](C(=O)[O-])C(=O)S[*:90]</chem>
4	甲基丙二酰辅酶 A 的羧酸根形式	<chem>C[C@@H](C(=O)[O-])C(=O)S[*:90]</chem>

甲基丙二酰基的 SMILES 指定了通常的 (2*S*) 底物; 题目本身并未给出延伸单元的绝对构型。

- 2.3b. 各圆圈依次填入 KR, DH, ER; KR; X; KR, DH。
- 2.3c. 三个与 ACP 结合的中间体如下:

矩形框 1——第一次延伸的产物:

[*:91]SC(=O)[C@H](C)C[C@H]1C[C@@H](O)[C@H](O)CC1

矩形框 2——第二次延伸的产物:

[*:91]SC(=O)C[C@H](O)[C@H](C)C[C@H]1C[C@@H](O)[C@H](O)CC1

矩形框 3——第三次延伸的产物:

[*:91]SC(=O)[C@@H](C)C(=O)C[C@H](O)[C@H](C)C[C@H]1C[C@@H](O)[C@H](O)CC1

- 2.4. 将聚酮来源的、与哌啶-2-羧酸残基的氮原子相连的酰胺羰基定义为 P_1 。沿碳骨架连续编号至 P_{29} , 即连接环己基环的亚甲基。下文给出了明确标示该编号的原子映射 SMILES。

饲喂原料	需要逐个圈出的碳原子	圆圈数
a	$P_4, P_{10}, P_{16}, P_{18}, P_{22}, P_{24}, P_{28}$, 以及分别连接在这七个原子上的甲基碳	14
b	$P_1, P_5, P_7, P_{11}, P_{13}, P_{19}, P_{25}$	7
c	$P_2, P_6, P_8, P_{12}, P_{14}, P_{20}, P_{26}$	7

解答

2.1a——Felkin-Anh 投影式

受保护的 α -甲氧基醛 A 为:

C=C[C@@H](C)C[C@@H](C)[C@@H](OCc1ccc(OC)cc1)[C@H](OC)C=O

其与醛基相邻的碳具有 *S* 构型。这里, R^1 表示连接在该中心上的碳链其余部分。

对于非螯合的极性 Felkin-Anh 模型, 应使 C-OMe 键大致垂直于羰基平面。亲核进攻从该键的反方向沿 Bürgi-Dunitz 轨迹发生, 亲核试剂-羰基碳-氧的夹角约为 107° 。

纽曼投影式的精确规定如下:

组成部分	从 CHO 朝相邻碳观察时的位置
前方羰基氧	9 点钟方向
前方醛基氢	3 点钟方向
后方 OMe	6 点钟方向
后方 R^1	10 点钟方向
后方氢	2 点钟方向
进攻的 Nu	从前方碳的上方接近, 与后方 OMe 方向相反

该投影式同时确定了底物的手性和受进攻的面。普通 SMILES 无法表示这种进攻几何关系；底物和产物的 SMILES 则明确给出了相应的构型。

2.1b——C 的结构

受保护的烯基碘化物 **B** 为：

I/C(C)=C/[C@@H](C)[C@@H](OCc1ccc(OC)cc1)CCO[Si](C)(C)C(C)(C)C

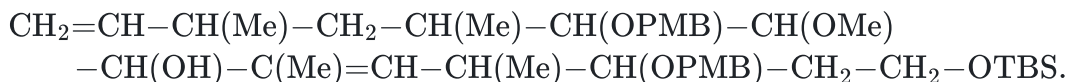
铬介导的活化使烯基 C—I 键被具有亲核性的碳—铬键取代。该烯基碳进攻 **A** 的醛基碳。所得醇盐经质子化生成 **C**。

形式上的还原偶联反应经原子和电荷配平后为



这里, RCHO 代表 **A**, $R'I$ 代表 **B**。质子为 $[H^+]$, 碘离子为 $[I^-]$ 。该方程式表示净氧化还原计量关系, 并未指定具体的铬配位物种。

所得连接关系为



所有原有立体中心均保持其空间构型, 烯基的几何构型也保持不变。新生成的醇立体中心为 *R* 构型, 如答案中的完整 SMILES 所示。

绘图时, 保持 **A** 左侧部分原有的锯齿形取向, 使碳链经过原来的醛基碳继续延伸, 并将其新形成的 OH 键画成朝上的虚楔键。相邻的 OMe 键仍为朝下的实楔键。

完整结构的分子式为 $C_{41}H_{66}O_7Si$, 与反应路线中给出的分子式一致。

2.2a——Zimmerman-Traxler 过渡态

醛 **D** 是 R^2 取代的乙醛：

[*:2]CC=O

手性 *N*-酰基噁唑烷酮 **E** 为：

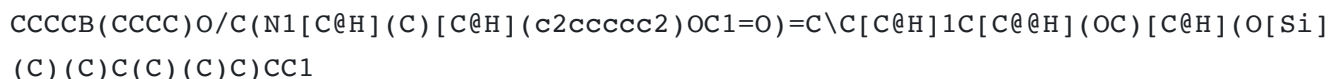
O=C(N1[C@H](C)[C@H](c2ccccc2)OC1=O)CC[C@H]1C[C@@H](OC)[C@H](O[Si](C)(C)C(C)(C)C)CC1

定义椅式构象中使用的两个取代基如下：

符号或描述	名称及标明连接点的 SMILES
位置 3 的辅基	通过 <i>N</i> 连接的 (4 <i>R</i> , 5 <i>S</i>)-4-甲基-5-苯基噁唑烷-2-酮: <chem>*N1[C@H](C)[C@H](c2ccccc2)OC1=O</chem>

符号或描述	名称及标明连接点的 SMILES
位置 6 的 R^3	受保护的环己基甲基: <chem>*C[C@H]1C[C@@H](OC)[C@H](O[Si](C)(C)C(C)(C)C)CC1</chem>
位置 1 和 2 的 n -Bu	丁-1-基: <chem>*CCCC</chem>

硼试剂与碱使 **E** 生成 **Z** 型硼烯醇盐。其构造及烯醇盐的几何构型可表示为：



醛基氧与硼配位，新的碳-碳键经六元椅式过渡态形成。在题目所印图示的特定观察角度下，环上原子依次排列为：



因此：

- 右上方带有位置 3/4 的碳是烯醇盐中源自羰基的碳。
- 右侧带有位置 5/6 的碳是烯醇盐的 α -碳。
- 中间偏下、带有位置 7/8 的碳是醛基碳。

因此各位置应填写：

位置	取代基	原因
1	n -Bu	硼上的第一个烷基配体
2	n -Bu	硼上的第二个烷基配体
3	通过 N 连接的手性辅基	烯醇盐中源自羰基的碳上的取代基
4	X	该碳上没有第四个取代基
5	H	烯醇盐 α -碳上的氢
6	R^3	E 原有的侧链
7	CH_2R^2	醛的取代基，处于有利的平伏键位置
8	H	醛基氢

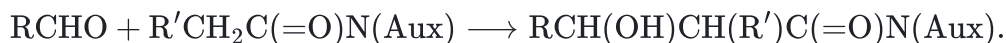
这一安排生成 $2R, 3S$ 产物。明确位置 3/4 对应烯醇盐碳，位置 7/8 对应醛基碳，对于保持给定椅式构象的手性至关重要。

2.2b——F 的结构

羟醛加成得到的连接关系为

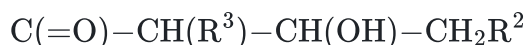


没有碳原子损失。羟醛加成反应经配平后的一般形式为



Z 型烯醇盐使新生成的 OH 基团与 R^3 呈同向 (**syn**) 关系。将与辅基相连的羰基碳计为 C1 时，辅基选择使产物具有 $2R, 3S$ 构型的反应面。

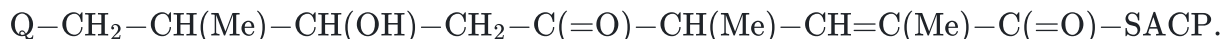
绘图时，将碳链



画成从左至右延伸的常规锯齿形。将 R^3 和 OH 均画在**实楔键**上；各自对应的氢指向平面后方。保留辅基的 (4*R*, 5*S*) 构型以及环己基上的全部三个立体中心。该图对应于答案中 **F** 的 SMILES。

2.3a——单体的确定

用 Q 表示具有给定产物中所示环上立体化学的环己基。从起始单元一端朝 ACP 方向读取四个模块作用后的产物，得到

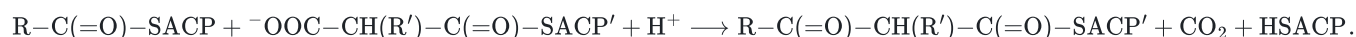


每次延伸贡献两个骨架碳。甲基丙二酰单元还在其新引入的 α -碳上提供一个甲基支链。

因此，各次延伸依次需要：

模块	新引入的 α -碳的取代情况	所需延伸单元
1	甲基取代	甲基丙二酰辅酶 A
2	无取代	丙二酰辅酶 A
3	甲基取代	甲基丙二酰辅酶 A
4	甲基取代	甲基丙二酰辅酶 A

将延伸单元装载至其 ACP 后，脱羧链延伸的一般反应式为



对于丙二酰基， $R' = H$ ；对于甲基丙二酰基， $R' = Me$ 。二氧化碳为 $O=C=O$ 。释放出的碳是延伸单元中游离羧酸根的碳。

核对碳原子数时，七碳起始单元加上这四次延伸，得到

$$7 + 3 + 2 + 3 + 3 = 18$$

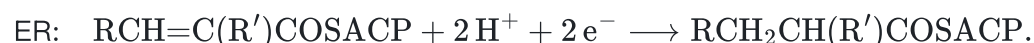
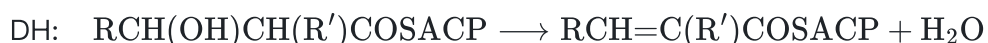
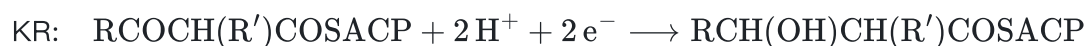
个碳原子，位于图示的四模块酰基链中，包括其环己基环和甲基支链。

2.3b——酶的确

加工结构域作用于**本次延伸后成为 β -羰基**的那个羰基。

模块	该羰基所需经历的转化	按作用顺序排列的酶
1	酮 $\rightarrow$ 醇 $\rightarrow$ 烯烃 $\rightarrow$ 亚甲基	KR, DH, ER
2	酮 $\rightarrow$ 醇	KR
3	羰基保持为酮羰基	X
4	酮 $\rightarrow$ 醇 $\rightarrow$ 烯烃	KR, DH

这些净转化可写成配平的还原半反应和脱水反应：



水的 SMILES 为 o。这些方程式展示了还原当量的计量关系，没有引入题目中未提及的辅因子。

2.3c——与 ACP 结合的延长链

最初给出的 ER 使起始单元环上的双键饱和。因此，补全后的矩形框应显示：

矩 形 框	从环己基一端朝 ACP 方向书写的碳链	从硫酯羰基开始编号的酰基链立体中心构型
1	$\text{Q}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Me})-\text{C}(=\text{O})-\text{SACP}$	$2R$
2	$\text{Q}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Me})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{SACP}$	$3S, 4R$
3	$\text{Q}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Me})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}(\text{Me})-\text{C}(=\text{O})-\text{SACP}$	$2S, 5S, 6R$

在这三个结构中，按各产物中取代环的编号，环己基均具有 $(1S, 3R, 4R)$ 构型。完整的立体化学 SMILES 见答案。

绘图时，若要与给定最终碳链的竖直取向一致：

- 保留环上用虚线键表示的 H、用虚线键表示的 OH 和用实楔键表示的 OH。
- 将模块 1 引入的甲基画在实楔键上。
- 将模块 2 生成的醇羟基用虚楔键表示。
- 将模块 3 引入的甲基画在虚楔键上。

经过模块 4 后，所得与 ACP 结合的 α, β -不饱和硫酯为：

[*:91]SC(=O)/C(C)=C/[C@@H](C)C(=O)C[C@H](O)[C@H](C)C[C@H]1C[C@@H](O)[C@H](O)CC1

其 *E* 型双键、保留的酮基、醇羟基和甲基支链与装配线右侧印出的产物一致。

2.4——碳原子示踪

对雷帕霉素采用以下明确编号：

- P_1 ：直接与哌啶-2-羧酸残基的氮原子相连的酰胺羰基。
- P_2 ：相邻的酮羰基。
- P_3 ：带有 OH 的半缩酮碳。
- 沿碳骨架继续编号，依次经过六元含氧环、三烯以及大环的下部。
- P_{27} ：其所连氧原子参与形成大环酯的碳。
- P_{28} ：相邻的带甲基侧链碳。
- P_{29} ：直接连接环己基环的亚甲基。

为完整确定各位置，雷帕霉素的原子映射 SMILES 如下。映射编号 1—29 对应 P_1-P_{29} ；映射编号 $100+i$ 表示连接在 P_i 上的甲基：

[C:1]1(=O)[C:2](=O)[C@@:3]2(O)[C@H:4]([CH3:104])[CH2:5][CH2:6][C@H:7](O2)[CH2:8][C@H:9](O[CH3:209])/[C:10]([CH3:110])=[CH:11]/[CH:12]=[CH:13]/[CH:14]=[CH:15]/[C@@H:16]([CH3:116])[CH2:17][C@@H:18]([CH3:118])[C:19](=O)[C@H:20](O[CH3:220])[C@H:21](O)/[C:22]([CH3:122])=[CH:23]/[C@@H:24]([CH3:124])[C:25](=O)[CH2:26][C@@H:27]([C@H:28]([CH3:128])[CH2:29][C@H:30]2[CH2:31][C@@H:32](O[CH3:232])[C@H:33](O)[CH2:34][CH2:35]2)O[C:41](=O)[C@@H:36]2[CH2:37][CH2:38][CH2:39][CH2:40]N12

该结构的分子式为 $\text{C}_{51}\text{H}_{79}\text{NO}_{13}$ 。

十四个延伸单元提供了连续的碳原子对。下表中每一对均按（原酰基羰基碳，原 α -碳）的顺序书写：

乙酸来源的碳原子对	丙酸来源的碳原子对
(P_1, P_2)	(P_3, P_4)

乙酸来源的碳原子对	丙酸来源的碳原子对
(P_5, P_6)	(P_9, P_{10})
(P_7, P_8)	(P_{15}, P_{16})
(P_{11}, P_{12})	(P_{17}, P_{18})
(P_{13}, P_{14})	(P_{21}, P_{22})
(P_{19}, P_{20})	(P_{23}, P_{24})
(P_{25}, P_{26})	(P_{27}, P_{28})

羧化作用将乙酸和丙酸来源的酰基单元分别转化为丙二酰和甲基丙二酰延伸单元。新加入的羧基碳随后以 CO_2 的形式脱去；原有的酰基羰基碳则保留在产物中。

随后的还原、脱水、环化、氧化和甲基化改变了官能团，但保持了骨架碳原子的对应关系。

碳原子总数核算为

$$\underbrace{7(2)}_{\text{乙酸单元}} + \underbrace{7(3)}_{\text{丙酸单元}} + \underbrace{7}_{\text{起始单元}} + \underbrace{6}_{\text{嘧啶-2-羧酸残基}} + \underbrace{3}_{\text{O-甲基}} = 51.$$

饲喂原料 a: $[2,3-^{13}\text{C}_2]$ 丙酸钠

起始原料的 SMILES:

[13CH3][13CH2]C(=O)[O-].[Na+]

标记的亚甲基碳成为带甲基的骨架碳，标记的末端甲基仍作为其甲基支链。因此，应圈出

$$P_4, P_{10}, P_{16}, P_{18}, P_{22}, P_{24}, P_{28},$$

以及分别连接在各碳上的甲基：共 **14 个独立的圆圈**。

相应的标记雷帕霉素为：

C1(=O)C(=O)[C@@]2(O)[13C@H]([13CH3])CC[C@H](O2)C[C@H](OC)/[13C]([13CH3])=C/C=C/C=C/[13C@H]([13CH3])C[13C@@H]([13CH3])C(=O)[C@H](OC)[C@H](O)/[13C]([13CH3])=C/[13C@@H]([13CH3])C(=O)C[C@H]([13C@H]([13CH3])C[C@H]2C[C@@H](OC)[C@H](O)CC2)OC(=O)[C@@H]2CCCCN12

饲喂原料 b: $[1-^{13}\text{C}]$ 乙酸钠

起始原料的 SMILES:

C[13C](=O)[O-].[Na+]

标记的羧基碳成为每对乙酸来源碳原子中的第一个。因此，应圈出

$$P_1, P_5, P_7, P_{11}, P_{13}, P_{19}, P_{25}$$

共 **7 个独立的圆圈**。

相应的标记雷帕霉素为：

[13C]1(=O)C(=O)[C@@]2(O)[C@H](C)[13CH2]C[13C@H](O2)C[C@H](OC)/C(C)=[13CH]/C=[13CH]/C=C/[C@@H](C)C[C@@H](C)[13C](=O)[C@H](OC)[C@H](O)/C(C)=C/[C@@H](C)[13C](=O)C[C@H]([C@H](C)C[C@H]2C[C@@H](OC)[C@H](O)CC2)OC(=O)[C@@H]2CCCCN12

饲喂原料 c: $[2-^{13}\text{C}]$ 乙酸钠

起始原料的 SMILES:

[13CH3]C(=O)[O-].[Na+]

标记的甲基碳成为每对乙酸来源碳原子中的第二个。因此，应圈出

$P_2, P_6, P_8, P_{12}, P_{14}, P_{20}, P_{26}$

共 7 个独立的圆圈。

相应的标记雷帕霉素为：

C1(=O)[13C](=O)[C@@]2(O)[C@H](C)C[13CH2][C@H](O2)[13CH2][C@H](OC)/C(C)=C/[13CH]=C/[13CH]=C/[C@H](C)C[C@H](C)C(=O)[13C@H](OC)[C@H](O)/C(C)=C/[C@H](C)C(=O)[13CH2][C@H]([C@H](C)C[C@H]2C[C@H](OC)[C@H](O)CC2)OC(=O)[C@H]2CCCCN12

按照题目中的构建单元并入模型，起始单元来源的碳、哌啶-2-羧酸残基的碳以及三个 O-甲基碳均不会获得这些标记。

结果已与主办方公布的官方答案核对。

题目 3：灯笼与哈利法塔

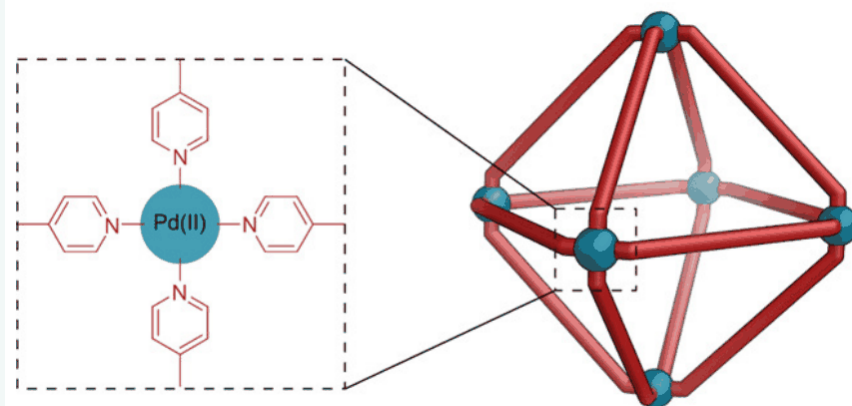
占总分的 7.5%

3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	总计
6	4	4	5	40	20	32	111

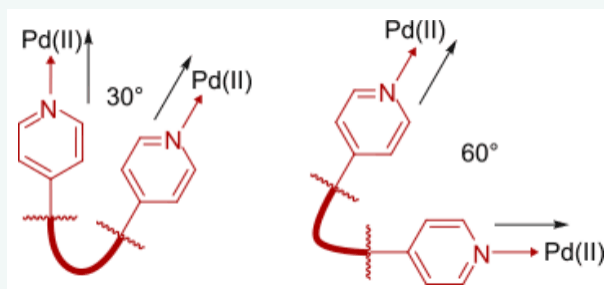


迪拜的哈利法塔高 829.8 m，是世界上最高的建筑物。为简化施工，许多楼层采用了相似的构件。通过配位化学，仅用两类构件——金属离子和有机配体——就能构筑某些人造的“分子摩天大楼”。

在这些三维结构中，每个顶点都含有一个与四个吡啶配体配位、呈平面正方形构型的 Pd(II) 离子。每条棱上均有一个弯折的有机配体，由两个相连的吡啶组成。

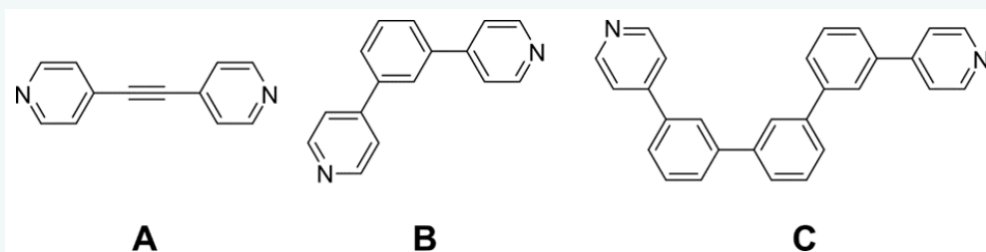


同一配体上的两个 N → Pd 键之间的夹角决定了形成哪种结构。夹角越大，形成的结构就越大。

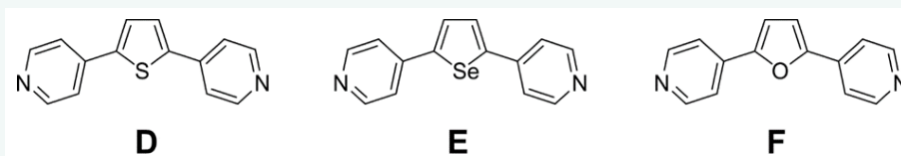


当可以绕某个键自由旋转时，配体会采取使夹角尽可能小的构象来形成结构。

3.1 勾选配体 A、B 和 C 所能达到的两个 N → Pd 键之间的最小夹角（近似值）。



3.2 使用“<”，按所能形成的两个 N → Pd 键之间的夹角从小到大，将配体 D、E 和 F 排序。

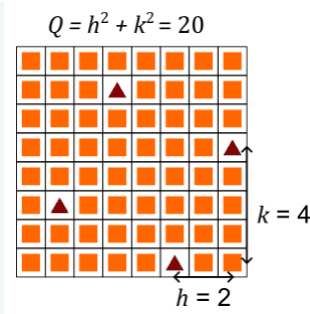


有一系列结构可用多面体建模，四配位的 Pd(II) 离子位于顶点。所有结构都具有八个三角形面 (F_3)，以及数目不同的正方形面 (F_4)。

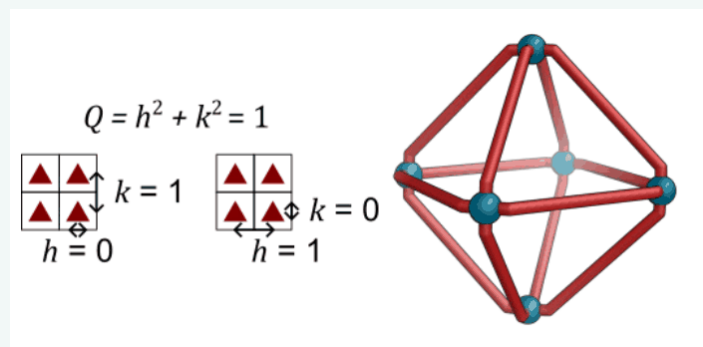
这些三角形面和正方形面可以铺在方格网格上，其中两个最近邻三角形的相对位置用整数坐标 h 和 k 描述。 Q 则由下式给出：

$$Q = h^2 + k^2$$

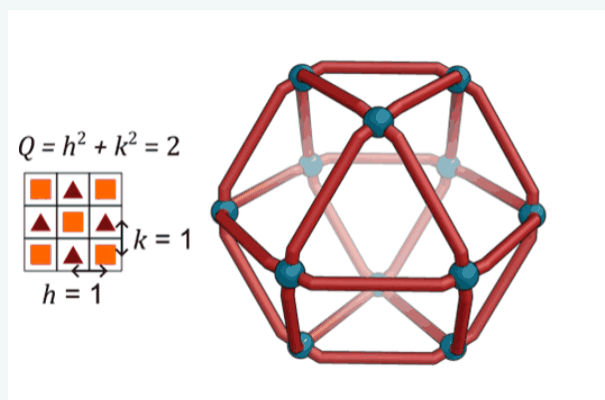
下图展示了 $h = 2$ 、 $k = 4$ 的结构所对应的部分网格。



这一系列中最小的可能结构是八面体，其中 $Q = 1$ ，且 $(h, k) = (0, 1)$ 或 $(1, 0)$ 。它有六个顶点、八个三角形面和 12 条棱。两个最近邻三角形之间的距离相当于沿一个方向移动一个面。



第二小的结构是立方八面体，其中 $Q = 2$ 。两个最近邻三角形之间的距离相当于沿两个方向各移动一个面。



3.3 填写表格中 $Q = 2$ 的一列，给出顶点数 V 、棱数 E 、面总数 F 和正方形面数 F_4 。

Q	1	2
(h, k)	$(0, 1)$ 或 $(1, 0)$	$(1, 1)$
V	6	
E	12	
F	8	
F_3	8	8
F_4	0	

所有结构均遵循以下规则：

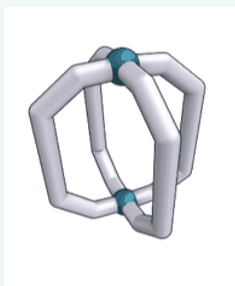
$$V - E + F = 2$$

$$V = 6Q$$

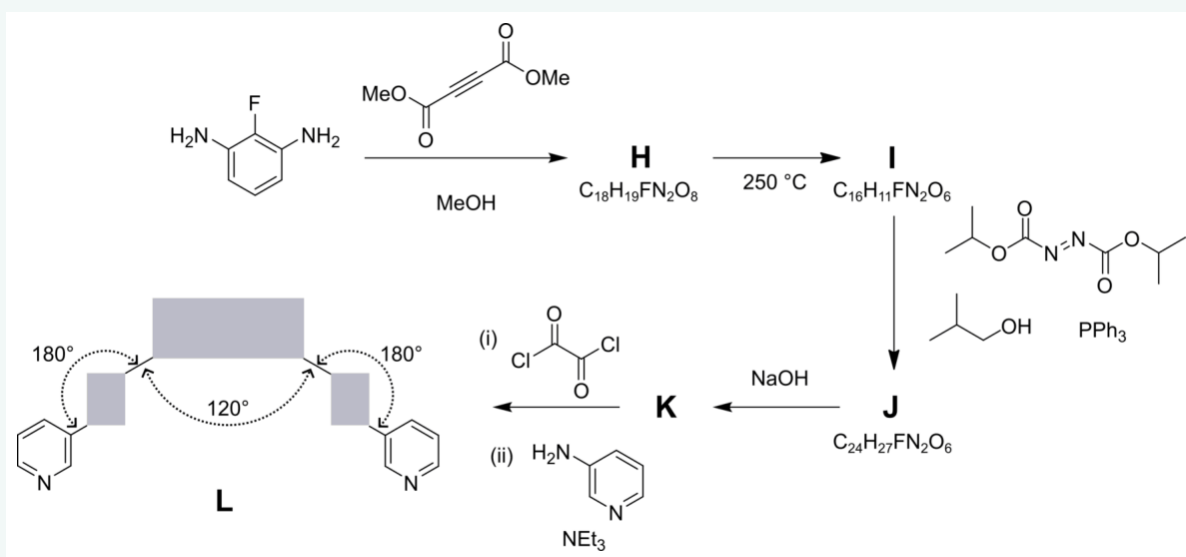
$$F - V = 2$$

3.4 填写第三小的结构 ($Q = 4$) 对应的表格。

Q	4
(h, k)	
V	
E	
F	
F_3	8
F_4	



与这些大型结构相比，最小的结构含有两个金属中心和四个配体，被称为灯笼。它们的形状类似于迪拜灯光节上的传统灯笼。灯笼由 **L** 这类能形成两个平行 $N \rightarrow Pd$ 键的配体构成。配体 **L** 有两个对称面，并可采取具有图示角度的平面构象。

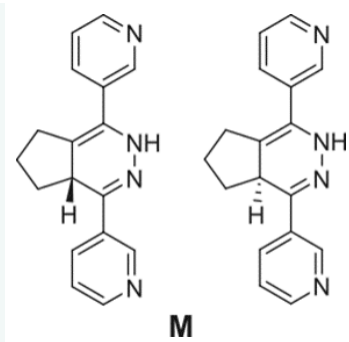


提示：

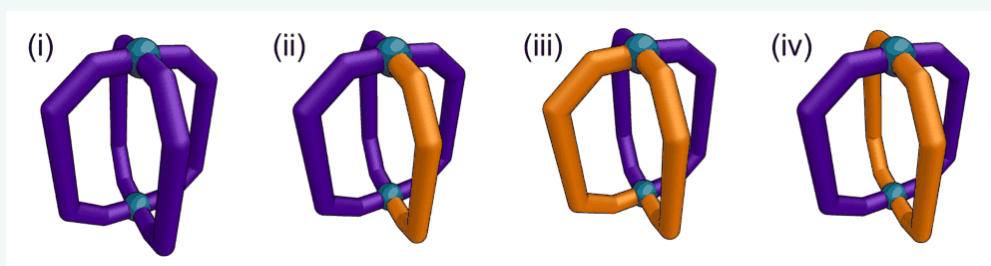
- 从 **H** 到 **I** 的转化也可通过路易斯酸催化实现。

3.5 画出化合物 **H**、**I**、**J**、**K** 和配体 **L** 的结构。

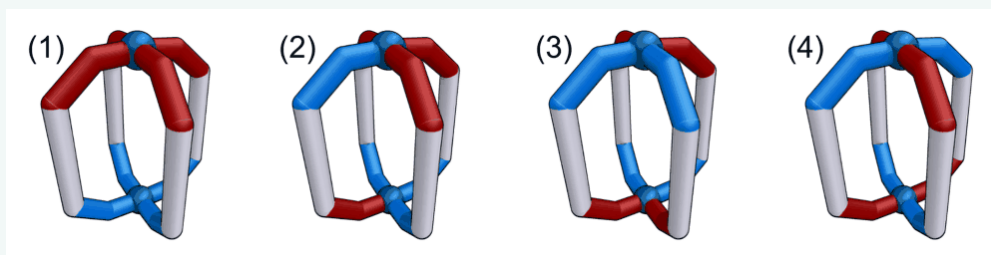
与对称配体 **L** 不同，手性配体 **M** 不具有对称性，并以 *R* 和 *S* 一对对映异构体的形式存在。



配体 **M** 可以形成多种灯笼异构体。我们可以用两种方式对这些异构体进行分类。首先，按灯笼中各类配体的数量分类：(i) 全部相同 (*RRRR* 或 *SSSS*)，(ii) 一个不同 (*RRRS* 或 *SSSR*)，(iii) 顺式-*RRSS*，以及 (iv) 反式-*RSRS*。

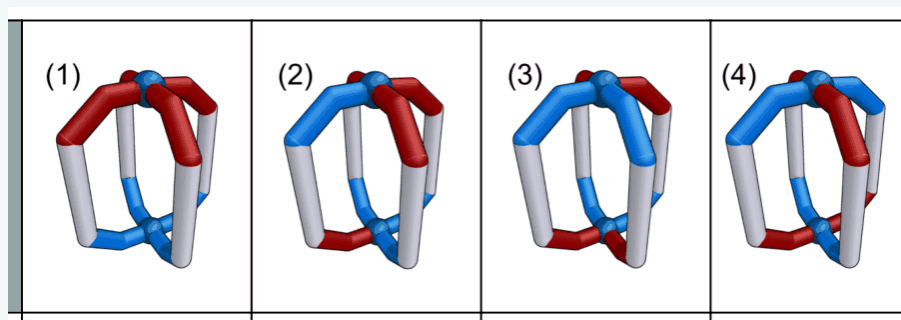


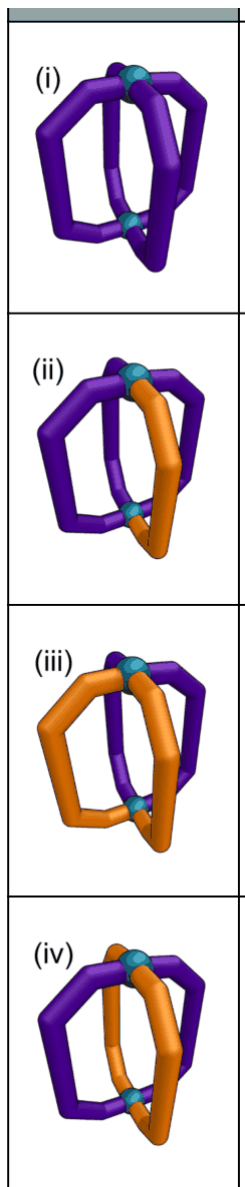
其次，配体 **M** 的两端并不相同；配体具有头端 (H) 和尾端 (T)。按头尾取向，结构可分为四类：(1) 全部朝上 (HHHH)，(2) 三个朝上 (HHHT)，(3) 顺式-HHTT，以及 (4) 反式-HTHT。



表格中的空白单元格表示这些类别的 16 种可能组合。有些组合只有一种可能的异构体，而另一些组合则有多种可能的异构体。在任一组合中，所有可能的异构体要么均为手性的，要么均为非手性的。

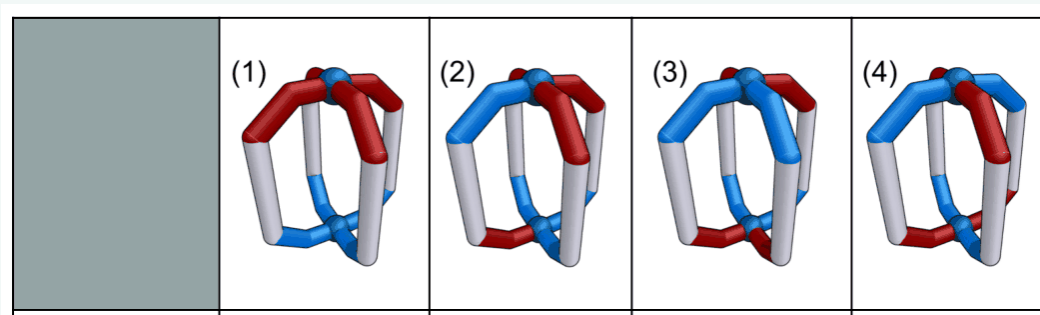
3.6 填写表格，用“C”表示手性，用“A”表示非手性。注意，本小题中，每个正确答案均可得分，每个错误答案均会扣分，最低扣至零分。空白单元格不扣分。

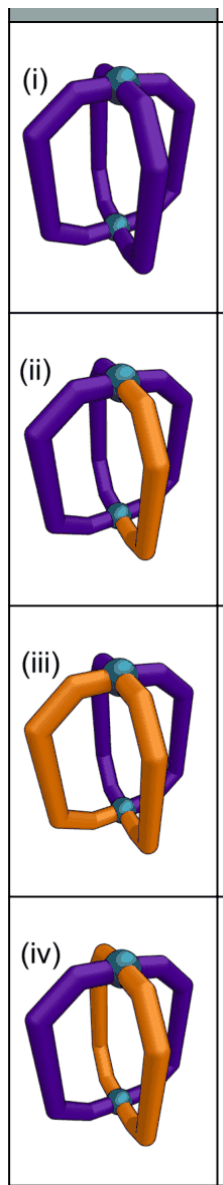




	(1)	(2)	(3)	(4)
(i)				
(ii)				
(iii)				
(iv)				

3.7 填写表格，给出每种组合可能的异构体数目。





	(1)	(2)	(3)	(4)
(i)		2		
(ii)			4	
(iii)				
(iv)				

题目译自官方英文原文。

答案

- 3.1: $A : 180^\circ, B : 120^\circ, C : 0^\circ$ 。
- 3.2: $F < D < E$ 。
- 3.3: $V = 12, E = 24, F = 14, F_4 = 6$ 。
- 3.4: $(h, k) = (0, 2)$ 或 $(2, 0), V = 24, E = 48, F = 26, F_3 = 8, F_4 = 18$ 。

- 3.5: 以下结构明确给出了所需绘制的结构。

H — (2Z,2' Z)-2,2' -[(2-氟苯-1,3-二基)双(亚氨基)]双(丁-2-烯二酸)四甲酯，即双重氮杂 Michael 加成产物：

COC(=O)/C=C(\Nc1cccc(N/C(=C\C(=O)OC)C(=O)OC)c1F)C(=O)OC

I — 9-氟-4,5-二羟基-1,8-二氮杂蒽-2,7-二甲酸二甲酯，以其羟基互变异构体表示：

COC(=O)c1cc(O)c2cc3c(O)cc(C(=O)OC)nc3c(F)c2n1

J — 9-氟-4,5-双(2-甲基丙氧基)-1,8-二氮杂蒽-2,7-二甲酸二甲酯：

COC(=O)c1cc(OCC(C)C)c2cc3c(OCC(C)C)cc(C(=O)OC)nc3c(F)c2n1

K — 9-氟-4,5-双(2-甲基丙氧基)-1,8-二氮杂蒽-2,7-二甲酸，经酸化后处理得到：

O=C(O)c1cc(OCC(C)C)c2cc3c(OCC(C)C)cc(C(=O)O)nc3c(F)c2n1

L — 9-氟-4,5-双(2-甲基丙氧基)- N^2, N^7 -双(吡啶-3-基)-1,8-二氮杂蒽-2,7-二甲酰胺：

O=C(Nc1cccnc1)c1cc(OCC(C)C)c2cc3c(OCC(C)C)cc(C(=O)Nc4cccnc4)nc3c(F)c2n1

- 3.6: 列和行均采用题目中的编号。

配体构型	(1) HHHH	(2) HHHT	(3) 顺式-HHTT	(4) 反式-HTHT
(i) RRRR 或 SSSS	C	C	C	C
(ii) RRRS 或 SSSR	C	C	C	C
(iii) 顺式-RRSS	A	C	A	C
(iv) 反式-RSRS	A	C	A	A

- 3.7: 对映异构体分别计数。

配体构型	(1) HHHH	(2) HHHT	(3) 顺式-HHTT	(4) 反式-HTHT
(i) RRRR 或 SSSS	2	2	2	2
(ii) RRRS 或 SSSR	2	8	4	2
(iii) 顺式-RRSS	1	4	3	2
(iv) 反式-RSRS	1	2	1	1

共有 39 种立体异构体：7 种非手性结构和 16 对对映异构体。

解答

3.1 — 最小夹角

吡啶-4-基的配位方向沿着连接其氮原子与对位取代基的直线。因此，将该环绕其连接键旋转不会改变配位方向。

- A, 1,2-双(吡啶-4-基)乙炔, n1ccc(C#Cc2ccncc2)cc1, 通过直线形的乙炔基连接。它的两个配位矢量指向相反方向：

$$\theta_A = 180^\circ.$$

- **B**, 1,3-双(吡啶-4-基)苯, c1cc(-c2ccncc2)cc(-c2ccncc2)c1, 在中央的间位二取代苯环上, 两个取代基朝外的方向之间约成 120° 夹角:

$$\theta_B = 120^\circ.$$

- **C**, 1,3-双[3-(吡啶-4-基)苯基]苯, c1cc(-c2ccccc(-c3ccncc3)c2)cc(-c2ccccc(-c3ccncc3)c2)c1, 含有三个由间亚苯基形成的弯折。绕环间单键的旋转可使其采取折叠构象, 其中链方向每次连续改变 60° , 且转向均相同。此时, 末端的配位矢量指向同一方向:

$$\theta_C = 0^\circ.$$

绘制 C 的最小夹角构象时, 将芳香环链折叠成 U 形, 使两个末端的 $N \rightarrow Pd$ 箭头平行且同向。

3.2 — 取决于杂环的夹角

这些配体为:

配体	名称	SMILES
D	2,5-双(吡啶-4-基)噻吩	<chem>s1c(-c2ccncc2)ccc1-c1ccncc1</chem>
E	2,5-双(吡啶-4-基)硒吩	<chem>[se]1c(-c2ccncc2)ccc1-c1ccncc1</chem>
F	2,5-双(吡啶-4-基)咪喃	<chem>o1c(-c2ccncc2)ccc1-c1ccncc1</chem>

杂原子处的内角 $C-X-C$ 按氧、硫、硒的顺序减小。因此, 两个吡啶基取代基朝外的方向之间的夹角逐渐增大。

在假设碳原子具有理想三角形构型的模型中, 它们之间的夹角近似为

$$\theta_{\text{配位矢量}} \simeq 240^\circ - \angle C-X-C.$$

因此,

$$F < D < E.$$

3.3 — 立方八面体

金属为钯(II), $[Pd+2]$; 其四个配位原子均为吡啶氮, 吡啶可表示为 n1cccc1。局部配位几何构型为平面正方形。

每个顶点的度数为四。对棱的端点计数可得

$$4V = 2E, \quad E = 2V.$$

由欧拉公式可得

$$F = 2 - V + E = V + 2.$$

由于有八个三角形面,

$$F_4 = F - 8 = V - 6.$$

当 $Q = 2$ 时,

$$V = 6Q = 12, \quad E = 24, \quad F = 14, \quad F_4 = 6.$$

因此, 填写完整的一列为:

量	$Q = 2$
(h, k)	$(1, 1)$
V	12
E	24

量	$Q = 2$
F	14
F_3	8
F_4	6

3.4 — 第三小的结构

对于非负网格坐标,

$$h^2 + k^2 = 4$$

的解为 (0, 2) 和 (2, 0)。反转坐标方向可得到等价的带符号取值。

利用相同的关系式,

$$\begin{aligned} V &= 6(4) = 24, & E &= 2(24) = 48, \\ F &= 24 + 2 = 26, & F_4 &= 26 - 8 = 18. \end{aligned}$$

这些数目对应于小斜方截半立方体。

3.5 — 合成与结构鉴定

答案中的 SMILES 明确给出了各产物的连接关系。

H 的形成。起始原料为 2-氟苯-1,3-二胺, Nc1cccc(N)c1F, 以及乙炔二甲酸二甲酯, COC(=O)C#CC(=O)OC。

每个氨基均与一个缺电子炔键发生加成。氮原子进攻一个炔碳原子, 随后通过质子转移形成一条烯胺臂:



因此, 有两当量的炔烃被引入, 且不发生消除:

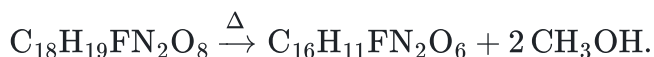


这与题目给出的 H 的分子式一致。在原有的两个氨基氮上画出两条相同的烯胺臂。在能够发生环化的排列中, 每个氮原子与远端酯基位于烯键的同侧。

I 的形成。每条烯胺臂均在其所连接苯环的未被占据的邻位发生环化。另一个邻位被氟占据。

芳环碳原子与远端酯基的羰基碳原子形成键, 闭合成一个六元环。酰基取代和质子转移使甲醇 CO 脱去, 并生成喹啉-4-酮单元。其羟基互变异构体为 4-羟基喹啉单元。

两侧均发生这一反应:



分子式之差恰好为两个甲醇分子。两个新形成的环分别与原苯环的两条相对的边共用, 形成直线形的 1,8-二氮杂萸骨架。用路易斯酸活化酯羰基即可实现提示中提到的另一种环化途径。

绘图时, 保留中央环上的氟; 在 2 位和 7 位放置酯基, 在 4 位和 5 位放置羟基。相应的双内酰胺型互变异构体也表示同一互变异构体系。

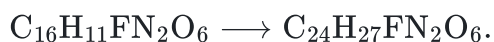
J 的形成。我将这一步归属为两个羟基均与 2-甲基丙-1-醇 CC(C)CO 发生 Mitsunobu 醚化反应。

所用试剂为三苯基磷, P(c1ccccc1)(c1ccccc1)c1ccccc1, 以及偶氮二甲酸二异丙酯, CC(C)OC(=O)N=NC(=O)OC(C)C。

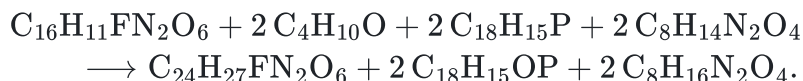
每个羟基氧原子进攻经活化的伯醇碳原子, 引入



用两个异丁基取代两个羟基氢，使组成增加 C_8H_{16} ：



完整的 Mitsunobu 反应物料衡算为



其他产物为三苯基氧化膦， $O=P(c1ccccc1)(c1ccccc1)c1ccccc1$ ，以及胂-1,2-二甲酸二异丙酯， $CC(C)OC(=O)NNC(=O)OC(C)C$ 。

K 的形成。氢氧根离子 $[OH^-]$ 使两个甲酯基皂化：



所得二羧酸根为



用质子 $[H^+]$ 酸化，得到二元羧酸 K：



烷氧基取代基保持完整。

L 的形成。草酰氯 $O=C(Cl)C(=O)Cl$ 首先将两个羧基转化为酰氯基：



中间体为 K 对应的二酰氯：



副产物为一氧化碳 $[C-]\#[O+]$ 、二氧化碳 $O=C=O$ 和氯化氢 Cl 。

与两当量的吡啶-3-胺 $Nc1cccn1$ 反应，形成两个酰胺基。三乙胺 $CCN(CC)CC$ 捕获氯化氢：



三乙胺盐酸盐为 $CC[NH^+](CC)CC.[Cl^-]$ 。

因此，L 中每个末端的连接方式必须为



绘制所要求的配体结构时，将两条酰胺-吡啶基臂放置在稠环核心上，使其互为镜像。采用图示的核心伸出方向之间的 120° 夹角，以及臂中标示的 180° 排列。调整末端吡啶环的取向，使两个 $N \longrightarrow Pd$ 矢量平行。普通的连接关系 SMILES 并不编码这些构象选择。

3.6 — 灯笼的手性

题目给出的配体 M 是一种与环戊烷稠合的双吡啶基二氢吡嗪。其对映异构体可表示为：

- **R-M:** $C1(c2cccn2)=C2CCC[C@H]2C(c2cccn2)=NN1$
- **S-M:** $C1(c2cccn2)=C2CCC[C@@H]2C(c2cccn2)=NN1$

绕金属-金属轴将四个配体位置依次编号为 0, 1, 2, 3。在每个位置记录两个属性： R/S ，以及位于上方金属处的是头端还是尾端。

有八种正常旋转可用于判定排列是否等价：

1. 绕金属-金属轴的四种旋转，产生循环置换。

2. 绕垂直于该轴的各轴进行的四种半周旋转。这些旋转会反转循环次序并交换上下两端，因此也会交换 H 和 T。

正常旋转绝不会交换 R 和 S 。

检验手性时，将笼状结构关于其赤道面反射。这会在每个位置同时交换 $R \leftrightarrow S$ 和 $H \leftrightarrow T$ 。当且仅当存在一种正常旋转，使某一排列与其反射后的排列重合时，该排列为非手性的。

对于 (i) 和 (ii) 两行，反射改变了 R 和 S 配体的数量。旋转无法消除这一变化。因此，这两行中的每一项均为 C。

对于两种数量相等的行：

- **HHHH**：顺式-RRSS 和反式-RSRS 均允许通过一个竖直镜面反射，交换相应的 R 和 S 位置。两者均为 A。
- **HHHT**：唯一一个反向的配体使得任何对称操作都无法在保持头端分布的同时交换全部 R 和 S 位置。两者均为 C。
- **顺式-HHTT**：对于顺式-RRSS，反演能够正确交换两对属性。对于反式-RSRS，适当的竖直镜面反射可实现这一交换。两者均为 A。
- **反式-HTHT**：与顺式-RRSS 的组合缺少所需的非正常对称性，因此为 C。与反式-RSRS 的组合具有四重非正常旋转 S_4 ，因此为 A。

最后一种情形说明，仅凭缺少明显的镜面并不能确定结构具有手性： S_4 操作同样会使结构成为非手性的。

3.7 异构体数目

我们仅在上述八种正常旋转下判定排列是否等价。互为镜像的结构若不能重合，则分别计数。

在按旋转关系归并之前，(1)–(4) 各列的头端分布数目为

$$\mathbf{n} = (2, 8, 4, 2).$$

这些数目分别计入了 HHHH/TTTT、八种三比一分布、四种相邻的二比二分布，以及两种交替分布。

第 (i) 行：所有构型相同。

固定为 RRRR 时，每一列内的所有头端分布在旋转下均等价。因此，每列有一种排列。SSSS 则提供其不同的对映异构体：

$$\boxed{(2, 2, 2, 2)}.$$

第 (ii) 行：一个构型不同。

固定 RRRS 中唯一的 S 配体的位置。有两种正常旋转保持这一 R/S 分布：恒等操作，以及绕经过该唯一配体与其对面配体、垂直于金属–金属轴的轴进行半周旋转。

该半周旋转将头端分布取补，因此不会使任何有标号的头端指派保持不变。故 RRRS 有 $\mathbf{n}/2$ 种排列。对映的 SSSR 组成使该数目加倍：

$$\boxed{(2, 8, 4, 2)}.$$

第 (iii) 行：顺式-RRSS。

固定循环分布 RRSS。保持这一分布的旋转群有两个元素。非恒等元素交换两个 R 位置，交换两个 S 位置，并将 H/T 取补。

该操作保持不变的头端指派数目为

$$\mathbf{f} = (0, 0, 2, 2).$$

由伯恩赛德计数公式可得

$$\frac{\mathbf{n} + \mathbf{f}}{2} = \frac{(2, 8, 4, 2) + (0, 0, 2, 2)}{2} = \boxed{(1, 4, 3, 2)}.$$

第 (iv) 行：反式-RSRS。

交替的 R/S 分布在四种正常旋转下保持不变。除恒等操作外，绕主轴的半周旋转保持不变的头端指派数目如下：

$$\mathbf{g} = (2, 0, 0, 2)$$

绕垂直轴的两种半周旋转均不能保持任何头端指派不变，因为每种旋转都必须在一个位置保持不动的同时将该位置的 H/T 取补。

因此，

$$\frac{\mathbf{n} + \mathbf{g}}{4} = \frac{(2, 8, 4, 2) + (2, 0, 0, 2)}{4} = \boxed{(1, 2, 1, 1)}.$$

作为独立核查，最初共有 $2^4 \times 2^4 = 256$ 种有标号的指派。对全部八种正常旋转使用伯恩赛德公式，可得

$$N = \frac{256 + 2(4) + 16 + 2(0) + 2(16)}{8} = \boxed{39}.$$

将标记为 A 的各项相加，得到七种非手性结构。其余 $39 - 7 = 32$ 种结构组成十六对对映异构体。

结果已与主办方公布的官方答案核对。

题目 4：网球的一生

占总分的 6%

4.1	4.2	4.3	4.4	总分
3	16	5	16	40



本题向杰出的拉斐尔·纳达尔致敬。这位真正的网球传奇人物于 2024 年结束了辉煌的职业生涯。

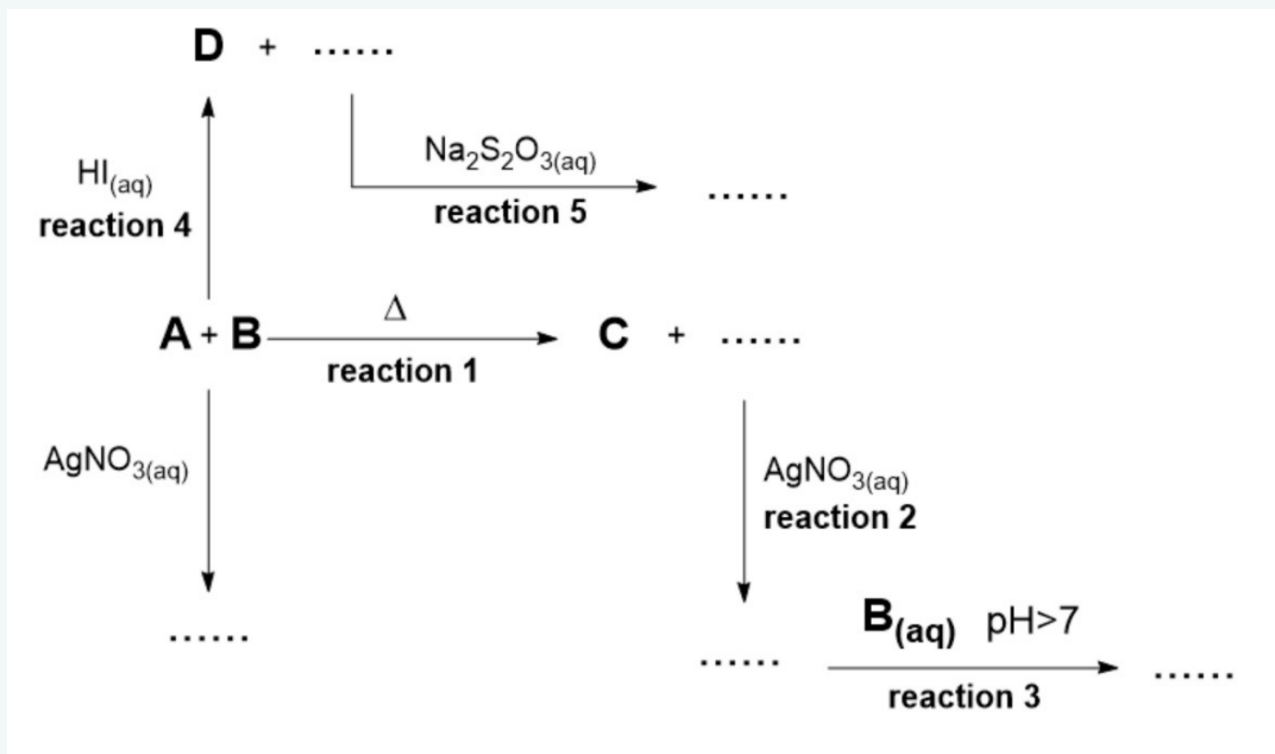
迪拜网球锦标赛是一项每年在阿联酋举办的著名赛事。包括拉斐尔·纳达尔、罗杰·费德勒、诺瓦克·德约科维奇和安迪·穆雷在内的许多世界顶尖选手都曾在此夺冠。

网球的组成在数百年间不断演变。为确保良好的弹性，现代网球内部的压力高于大气压。然而，早期的空心网球内部仅含有大气压下的空气。

本题中，假设网球的内半径为 $R = 3.0 \text{ cm}$ ，且在整个加压过程中保持不变。假设空气的体积组成为 20% 的 O_2 和 80% 的 N_2 。认为超压不会使球膨胀。

4.1 计算在 $T_0 = 25^\circ\text{C}$ 时，一个早期网球内部空气的质量 m （单位为 g）。

后来，化学家发现，可以利用化合物 **A** 和 **B** 之间的反应，使球内压力升至大气压以上。该反应生成气体 **C**（以产生额外的内部压力）以及其他非气态产物。



将一个装有 $m_{\text{mix}} = 0.3389 \text{ g}$ 混合物的胶囊放入内部充满大气压空气的球中；该混合物由两种白色无机化合物 **A** 和 **B** 按化学计量比混合而成。加热时，它们在球内完全反应，生成气体 **C** 和其他产物（**反应 1**），使球内总压力达到 $p = 1.600 \text{ atm}$ （在 25°C 时）。打开这个球后，收集内部的全部残留物并将其溶于水。向该溶液中滴加硝酸银，生成白色沉淀（**反应 2**）。收集所得的沉淀可部分溶解于 **B** 的浓水溶液中。提高该混合体系的 pH 后，沉淀完全溶解（**反应 3**）。如果将相同的初始 **A+B** 胶囊溶于水，并加入浓硝酸银溶液，则生成 $m_{\text{precipitate}} = 0.8224 \text{ g}$ 白色沉淀，其质量约为**反应 2**中所生成沉淀质量的两倍。

当 **A+B** 胶囊溶于 **HI** 溶液时，开始生成气体 **D**，同时溶液变为棕色（**反应 4**）。继续加入硫代硫酸钠后，该颜色消失（**反应 5**）。

气体 **C** 和 **D** 的密度相差不超过 10%。

4.2 写出化合物 **A–D** 的化学式。

4.3 写出**反应 1–5**的反应方程式。

现代网球内部的压力为 $p_0 = 1.80 \text{ atm}$ 。它们装在加压罐中出售，罐内压力与球内压力相同，以防止储存期间气体逸出。

普通网球内充空气，高档网球内充纯 N_2 。一旦打开罐子，球内便开始减压，气体从球内向外扩散，直至内部压力达到大气压。假设在任何时候都没有气体扩散进入球内。高档网球减压过程的活化能为 $E_A = 50.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

网球的减压速率（压力/时间）可用类似于化学动力学中的方程来描述。在 $T_0 = 25.0\text{ }^\circ\text{C}$ 下打开罐子后，高档网球在 $t_1 = 241\text{ h}$ 后减压至 $p_1 = 1.40\text{ atm}$ ，在约 $t_2 = 21\text{ 天}$ 后减压至 $p_2 = 1.19\text{ atm}$ 。普通网球的初始减压速率比高档网球快 10%。

4.4a 通过计算 N_2 的减压速率常数 k_{N_2} （单位为 h^{-1} ），证明减压过程遵循一级动力学。

注：如果无法计算出答案，请在后续计算中使用 $k_{\text{N}_2} = 10^{-3}\text{ h}^{-1}$ 。

4.4b 假设两种气体的速率可以相加，计算 O_2 的（减压）速率常数 k_{O_2} （单位为 h^{-1} ）。

今天不仅是 IChO 2025 理论考试日，也是温布尔登网球锦标赛半决赛日（后者或许没那么重要）。阿曼达·阿尼西莫娃的一场比赛将在距现在 $t_{\text{match}} = 12.0\text{ h}$ 后开始。天气预报显示，今天温布尔登的温度将恒定在 $T_W = 30.0\text{ }^\circ\text{C}$ 。假设现在打开一罐全新的高档网球，这些球是在 $T_0 = 25.0\text{ }^\circ\text{C}$ 下制造并装罐的，开罐后其温度迅速变为 $T_W = 30.0\text{ }^\circ\text{C}$ 。

4.4c 计算比赛开始时球内的压力 p_{start} （单位为 atm）。

元素周期表和数据表

物理常数和公式

阿伏伽德罗常数	N_A	$6.022 \times 10^{23}\text{ mol}^{-1}$
摩尔气体常数	R	$8.314\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$
法拉第常数	F	96485 C mol^{-1}
普朗克常数	h	$6.626 \times 10^{-34}\text{ J s}$
真空中的光速	c	$2.998 \times 10^8\text{ m s}^{-1}$
电子质量	m_e	$9.109 \times 10^{-31}\text{ kg}$
电子电荷	e	$1.602 \times 10^{-19}\text{ C}$
大气压	p_{atm}	101325 Pa
298 K 时水的离子积	K_W	10^{-14}

$1\text{ nm} = 1 \times 10^{-9}\text{ m}$
$1\text{ Å} = 1 \times 10^{-10}\text{ m}$
$1\text{ pm} = 1 \times 10^{-12}\text{ m}$
$0\text{ }^\circ\text{C} = 273.15\text{ K}$
$1\text{ kWh} = 3600\text{ kJ}$
$1\text{ W} = 1\text{ J s}^{-1}$
$1\text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19}\text{ J}$
$1\text{ bar} = 10^5\text{ Pa}$

三角形的面积	$A = \frac{1}{2}ab \cdot \sin C$
立方体的体积	$V = a^3$
球体的体积	$V = \frac{4}{3}\pi r^3$
球体的表面积	$S = 4\pi r^2$
理想气体状态方程	$pV = nRT$
光的频率	$\nu = \frac{c}{\lambda}$

光子的能量	$E = \frac{hc}{\lambda}$
比尔-朗伯定律	$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon cd$
自旋磁矩	$\mu = \sqrt{n(n+2)} \text{ BM}$
亨德森-哈塞尔巴尔赫方程	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$
0 th 级反应积分速率方程	$[A] = [A]_0 - kt$
1 st 级反应积分速率方程	$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$
阿伦尼乌斯方程	$k = A \cdot e^{-E_a/(RT)}$
焓	$H = U + pV$
吉布斯能	$G = H - TS$
标准吉布斯能变	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE^\circ_{\text{cell}}$
克劳修斯-克拉佩龙方程	$\ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$
比热容	$Q = mC_p \Delta T$
沸点升高	$\Delta T = iK_b m_i$
凝固点降低	$\Delta T = iK_f m_i$

除非另有说明，所有气体均视为理想气体。

在平衡常数计算中，所有浓度均以 1 mol dm^{-3} 为参考浓度。

元素周期表

1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31											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 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	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 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	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

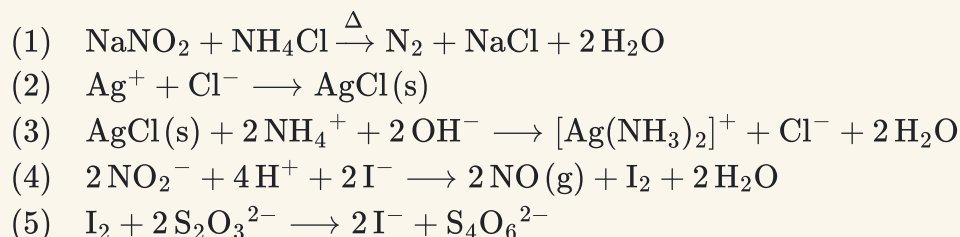
Lanthanides	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm	62 Sm 150.4	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97
	Actinides	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No

题目译自官方英文原文。

答案

- 4.1: $m = 0.133 \text{ g}$, 或保留两位有效数字为 0.13 g 。

- **4.2:** **A:** NaNO_2 , 亚硝酸钠, $[\text{Na}^+].[\text{O}^-]\text{N}=\text{O}$; **B:** NH_4Cl , 氯化铵, $[\text{NH}_4^+].[\text{Cl}^-]$; **C:** N_2 , 氮气, $\text{N}\equiv\text{N}$; **D:** NO , 一氧化氮 (氧化氮), $[\text{N}]=\text{O}$.
- **4.3:** 配平的反应方程式如下, 在适当情况下采用净离子方程式:



其他物种的名称和 SMILES 见解答。

- **4.4a:** 对超压 $p - p_{\text{atm}}$ 为一级动力学, 速率常数为

$$k_{\text{N}_2} = 2.88 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}.$$

- **4.4b:**

$$k_{\text{O}_2} = 4.31 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}.$$

- **4.4c:**

$$p_{\text{start}} = 1.79 \text{ atm}.$$

解答

4.1

为区分球的半径与气体常数, 将半径记为 $r = 0.030 \text{ m}$ 。内部体积为

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi(0.030 \text{ m})^3 = 1.13097 \times 10^{-4} \text{ m}^3.$$

在 $T_0 = 298.15 \text{ K}$ 时, 空气的物质的量为

$$n_{\text{air}} = \frac{p_{\text{atm}}V}{RT_0} = \frac{101325(1.13097 \times 10^{-4})}{8.314(298.15)} = 4.62300 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

对于理想气体, 体积分数等于摩尔分数。其组分为氧气, O_2 , $\text{o}=\text{o}$, 以及氮气, N_2 , $\text{N}\equiv\text{N}$ 。因此

$$\overline{M} = 0.20(2 \times 16.00) + 0.80(2 \times 14.01) = 28.816 \text{ g mol}^{-1}.$$

所以,

$$m = n_{\text{air}}\overline{M} = (4.62300 \times 10^{-3})(28.816) = 0.133216 \text{ g}.$$

$$m \approx 0.133 \text{ g} \approx 0.13 \text{ g} \text{ (保留两位有效数字)}.$$

4.2

额外的压力来自气体 **C**。由于体积和最终温度均不变,

$$n_{\text{C}} = \frac{(p - p_{\text{atm}})V}{RT_0} = 0.600 n_{\text{air}} = 2.77380 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

根据定性实验现象, 可按如下过程确定反应物。

最终残留物生成的白色沉淀符合氯化银 AgCl 的特征。在 **B** 的溶液中提高 pH 后，该沉淀溶解，表明形成了氨配合物：提高 pH 使铵离子转化为氨，氨使氯化银以二氨合银(I)离子的形式溶解。这表明 **B** 为氯化铵。

另一种反应物必须能够在加热时与铵离子反应生成气体，并能在酸性条件下将碘离子氧化为碘。亚硝酸根满足这两项要求：



而酸化的亚硝酸根会氧化碘离子，自身被还原为一氧化氮。因此，**C** 为氮气，**D** 为一氧化氮。

它们的摩尔质量分别为

$$M_C = 28.02 \text{ g mol}^{-1}, \quad M_D = 30.01 \text{ g mol}^{-1}.$$

在相同温度和压力下，气体密度与摩尔质量成正比，因此

$$\frac{\rho_D - \rho_C}{\rho_C} = \frac{30.01 - 28.02}{28.02} = 0.0710 = 7.10\%,$$

满足题目给定的限制。

利用银盐沉淀的数据可以确定 **A** 中的阳离子。加热前，氯离子和亚硝酸根离子都会形成沉淀：



对于一价金属的亚硝酸盐与氯化铵按 1:1 混合的体系，每摩尔反应混合物会分别生成一摩尔这两种沉淀。它们的摩尔质量分别为

$$M(\text{AgCl}) = 107.87 + 35.45 = 143.32 \text{ g mol}^{-1},$$

$$M(\text{AgNO}_2) = 107.87 + 14.01 + 32.00 = 153.88 \text{ g mol}^{-1}.$$

因此，初始沉淀所对应的物质的量为

$$n = \frac{0.8224}{143.32 + 153.88} = 2.76716 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

由于

$$M(\text{NH}_4\text{Cl}) = 14.01 + 4(1.008) + 35.45 = 53.492 \text{ g mol}^{-1},$$

推算出的 **A** 的摩尔质量为

$$M_A = \frac{0.3389}{2.76716 \times 10^{-3}} - 53.492 = 68.980 \text{ g mol}^{-1}.$$

减去亚硝酸根的贡献，得到阳离子的摩尔质量：

$$68.980 - (14.01 + 32.00) = 22.970 \text{ g mol}^{-1},$$

这与钠的摩尔质量 22.99 g mol^{-1} 相符。因此，**A** 为亚硝酸钠。

综上，各物质的完整鉴定结果为：

化合物	化学式	名称	SMILES
A	NaNO_2	亚硝酸钠	$[\text{Na}^+] \cdot [\text{O}^-]\text{N}=\text{O}$
B	NH_4Cl	氯化铵	$[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{Cl}^-]$
C	N_2	氮气	$\text{N}\#\text{N}$
D	NO	一氧化氮（氧化氮）	$[\text{N}]=\text{O}$

用所确定的混合物直接核验，可得

$$n_{\text{reaction}} = \frac{0.3389}{69.00 + 53.492} = 2.76671 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

由此预测

$$m_{\text{initial precipitate}} = n_{\text{reaction}}(143.32 + 153.88) = 0.82227 \text{ g,}$$

与 0.8224 g 一致。加热后，仅有氯化物形成沉淀：

$$m_{\text{reaction 2}} = n_{\text{reaction}}(143.32) = 0.39653 \text{ g.}$$

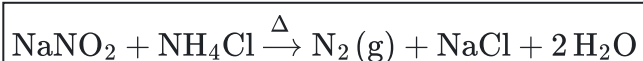
两者的比值为

$$\frac{0.82227}{0.39653} = 2.0737,$$

符合“约为两倍”的描述。预测的最终压力为 1.5985 atm；考虑到半径仅给出两位有效数字，该结果与题目给出的 1.600 atm 一致。

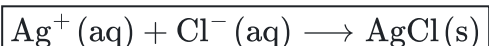
4.3

反应 1：加热生成氮气



铵离子中氮的氧化态为 -3 ，亚硝酸根中氮的氧化态为 $+3$ 。两者均转化为氧化态为零的氮。在最终温度下，按照题目所述模型，将水视为凝聚态产物。

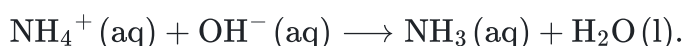
反应 2：氯化银沉淀的生成



氯化钠残留物提供氯离子。

反应 3：通过形成氨配合物而溶解

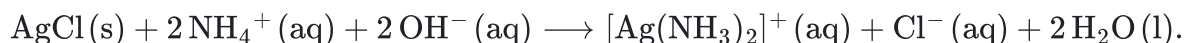
提高 pH 会释放氨：



氨与银(I)配位，使溶解平衡发生移动：

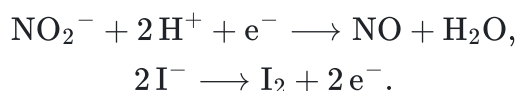


将这些方程式合并，可得等价的总反应方程式，其中明确包含了 B 中的铵离子和加入的碱：

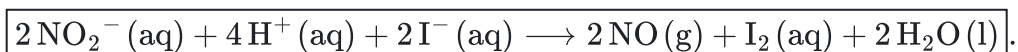


反应 4：酸化的亚硝酸根氧化碘离子

亚硝酸根被还原，其中氮的氧化态由 $+3$ 降至 $+2$ ，而碘离子被氧化为碘：

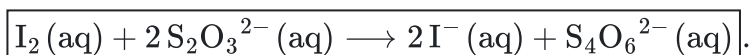


将半反应相加，得到



生成的游离碘使溶液呈棕色。

反应 5：硫代硫酸根还原碘



碘被还原为碘离子，而硫代硫酸根被氧化为连四硫酸根，棕色因此消失。

上述其他物种的名称和 SMILES 如下：

化学式	名称	SMILES
NaCl	氯化钠	[Na+].[Cl-]
H ₂ O	水	O
Ag ⁺	银(I)离子	[Ag+]
Cl ⁻	氯离子	[Cl-]
AgCl	氯化银(I)	[Ag+].[Cl-]
AgNO ₂	亚硝酸银(I)	[Ag+].[O-]N=O
NH ₄ ⁺	铵离子	[NH4+]
OH ⁻	氢氧根离子	[OH-]
NH ₃	氨	N
[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	二氨合银(I)离子	[NH3]->[Ag+]<-[NH3]
NO ₂ ⁻	亚硝酸根离子	[O-]N=O
H ⁺	氢离子，质子	[H+]
I ⁻	碘离子	[I-]
I ₂	碘	II
S ₂ O ₃ ²⁻	硫代硫酸根离子	[O-]S(=O)(=O)[S-]
S ₄ O ₆ ²⁻	连四硫酸根离子	[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]

盐的 SMILES 中以点分隔的写法表示组成离子，而非晶格。二氨合银(I)的配位键 SMILES 并未指定其近似直线形的 N–Ag–N 配位几何构型。

4.4a

压力逐渐趋近大气压。因此，衰减至零的量是超压

$$q = p - p_{\text{atm}}.$$

对于一级减压过程，

$$-\frac{dq}{dt} = k_{\text{N}_2} q, \quad q(t) = q_0 e^{-k_{\text{N}_2} t}.$$

因此

$$k_{\text{N}_2} = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{p_0 - p_{\text{atm}}}{p(t) - p_{\text{atm}}} \right).$$

使用第一次测量的数据，

$$k_{\text{N}_2} = \frac{1}{241 \text{ h}} \ln \left(\frac{1.80 - 1.00}{1.40 - 1.00} \right) = \frac{\ln 2}{241 \text{ h}} = 2.87613 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}.$$

使用第二次测量的数据，其中 21 days = 504 h，

$$k_{\text{N}_2} = \frac{1}{504 \text{ h}} \ln \left(\frac{1.80 - 1.00}{1.19 - 1.00} \right) = 2.85236 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}.$$

两个数值的相对差异约为 0.8%，考虑到第二个时间为近似值，且压力经过舍入，两者是相符的。特别地，采用第一个数值可预测

$$p(504 \text{ h}) = 1.00 + 0.80e^{-(2.87613 \times 10^{-3})(504)} = 1.18774 \text{ atm},$$

舍入后即为题目给出的 1.19 atm。

因此，这些数据支持超压遵循一级衰减，其速率常数为

$$k_{\text{N}_2} = 2.88 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}.$$

4.4b

在相同的初始超压 q_0 下，高档网球的初始速率为

$$v_{\text{premium},0} = k_{\text{N}_2} q_0.$$

对于题设的速率可加模型，空气的初始速率为按组成加权的和：

$$v_{\text{air},0} = (0.80k_{\text{N}_2} + 0.20k_{\text{O}_2})q_0.$$

充空气的网球初始减压速率快 10%，因此

$$0.80k_{\text{N}_2} + 0.20k_{\text{O}_2} = 1.10k_{\text{N}_2}.$$

所以，

$$k_{\text{O}_2} = \frac{1.10 - 0.80}{0.20} k_{\text{N}_2} = 1.50k_{\text{N}_2},$$

并且

$$k_{\text{O}_2} = 1.50(2.87613 \times 10^{-3}) = 4.31 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}.$$

4.4c

首先，计算 30.0 °C 时的速率常数：

$$T_0 = 298.15 \text{ K}, \quad T_W = 303.15 \text{ K}.$$

由阿伦尼乌斯方程可得

$$\ln \left(\frac{k_W}{k_0} \right) = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_W} \right).$$

因此，

$$\frac{k_W}{k_0} = \exp \left[\frac{50000}{8.314} \left(\frac{1}{298.15} - \frac{1}{303.15} \right) \right] = 1.39471,$$

$$k_W = (2.87613 \times 10^{-3})(1.39471) = 4.01137 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}.$$

温度的快速变化也会使压力立即升高。在体积恒定、尚未发生显著气体损失时，

$$p(0^+) = p_0 \frac{T_W}{T_0} = 1.80 \frac{303.15}{298.15} = 1.83019 \text{ atm}.$$

由此产生的超压随后衰减 12.0 h：

$$p_{\text{start}} = p_{\text{atm}} + [p(0^+) - p_{\text{atm}}] e^{-k_W t_{\text{match}}}.$$

代入数值得

$$p_{\text{start}} = 1.000 + (1.83019 - 1.000)e^{-(4.01137 \times 10^{-3})(12.0)} = 1.79117 \text{ atm}.$$

$$p_{\text{start}} = 1.79 \text{ atm}.$$

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 5：太阳能驱动的多级闪蒸海水淡化

占总分的 6.5%

5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	5.8	总分
2	2	3	2	2	2	1	2	16

阿联酋气候干旱，淡水资源匮乏。该国依靠太阳能驱动的海水淡化厂生产淡水。迪拜的一家海水淡化厂采用多级闪蒸（MSF）海水淡化工艺。在多级闪蒸海水淡化过程中，海水流经一系列换热器，受热升温，达到高压下的饱和温度。当压力降低时，这些过热的海水释放出纯水蒸气，重新达到饱和状态，这一过程称为闪蒸。



假设迪拜海水的温度为 $T_0 = 25.00\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，且为 NaCl 质量分数为 3.45 % 的水溶液。假设 NaCl 在水中完全电离。

海水的沸点高于纯水。沸点升高常数为 $K_b = 0.5120\text{ K kg mol}^{-1}$ 。

5.1 计算迪拜海水在大气压下的沸点 T （单位为 $^{\circ}\text{C}$ ）。

如果你未能算出答案，请在后续计算中使用 373.50 K 这一温度。

5.2 计算沸点为 $T_b = 378.00\text{ K}$ 的水溶液中 NaCl 的质量百分数 w_{NaCl} 。

5.3 海水的沸点也会随压力增大而升高。**计算初始迪拜海水**在压力 $p = 2.50\text{ atm}$ 下的沸点 T （单位为 $^{\circ}\text{C}$ ）。水的汽化潜热为 $E_{\text{vap}} = 2260\text{ kJ kg}^{-1}$ (40.716 kJ/mol)。假设海水的汽化潜热与水相同。

该厂的一个闪蒸室（容积为 $V = 100\text{ L}$ ）内装有质量为 1.00 kg 、温度为 $T_1 = 90.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的海水 (I)。

随后，将另一份质量为 1.00 kg 的海水在高压下过热至 $T_2 = 110.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，再加入该闪蒸室；在室内，压力降低使部分水变为蒸气。

达到平衡后，室内温度为 $T_f = 97.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。假设没有能量损失，且汽化潜热与温度无关。

海水的比热容为 $C_p = 3.85\text{ kJ kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$ ，假设其与温度无关。海水的密度为 $d = 1025\text{ kg m}^{-3}$ 。

5.4 计算汽化的水的物质的量 n （单位为 mol ），假设汽化潜热与压力无关，且室内水蒸气的热容可忽略不计。

如果你未能算出答案，请在后续计算中使用 0.56 mol 。

5.5 假设向室内加入过热海水前的**初始**蒸气压为 $p_i = 0.690\text{ atm}$ ，且水蒸气表现为理想气体，**计算**室内的最终蒸气压 p_f （单位为 atm ）。

5.6 计算将质量为 1.00 kg 的海水从 $T_1 = 25.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热至 $T_2 = 110.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 所需的热能 E (单位为 kWh) 。

如果你未能算出答案, 请在后续计算中使用 0.1 kWh 。

5.7 一家海水淡化厂每天生产 $50,000\text{ m}^3$ 纯水。该厂使迪拜海水经过 30 次闪蒸循环, 总共可提取其中 85% 的水。**计算**每天所需迪拜海水的质量 m (单位为 kg) 。

如果你未能算出答案, 请在后续计算中使用 $6.0 \times 10^7\text{ kg}$ 。

海水淡化厂高效利用换热器来节约能源。我们可以假设, 该厂所需的总能量等于将全部海水从 $T_1 = 25.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热至 $T_2 = 110.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 所需的能量。

5.8 假设一块面积为 10 m^2 的太阳能板在每天 12 小时的运行时间内平均功率为 2.00 kW , 且能量利用效率为 67%, **计算**该厂所需太阳能板的数量 N 。

元素周期表和数据表

物理常数与公式

阿伏伽德罗常数	N_A	$6.022 \times 10^{23}\text{ mol}^{-1}$
摩尔气体常数	R	$8.314\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$
法拉第常数	F	96485 C mol^{-1}
普朗克常数	h	$6.626 \times 10^{-34}\text{ J s}$
真空中的光速	c	$2.998 \times 10^8\text{ m s}^{-1}$
电子质量	m_e	$9.109 \times 10^{-31}\text{ kg}$
电子电荷	e	$1.602 \times 10^{-19}\text{ C}$
大气压	p_{atm}	101325 Pa
298 K 时水的离子积	K_w	10^{-14}

$1\text{ nm} = 1 \times 10^{-9}\text{ m}$
$1\text{ \AA} = 1 \times 10^{-10}\text{ m}$
$1\text{ pm} = 1 \times 10^{-12}\text{ m}$
$0\text{ }^{\circ}\text{C} = 273.15\text{ K}$
$1\text{ kWh} = 3600\text{ kJ}$
$1\text{ W} = 1\text{ J s}^{-1}$
$1\text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19}\text{ J}$
$1\text{ bar} = 10^5\text{ Pa}$

三角形面积	$A = \frac{1}{2}ab \cdot \sin C$
立方体体积	$V = a^3$
球体体积	$V = \frac{4}{3}\pi r^3$
球体表面积	$S = 4\pi r^2$
理想气体状态方程	$pV = nRT$
光的频率	$\nu = \frac{c}{\lambda}$
光子的能量	$E = \frac{hc}{\lambda}$

朗伯-比尔定律	$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon cd$
仅考虑自旋的磁矩	$\mu = \sqrt{n(n+2)} \text{ BM}$
亨德森-哈塞尔巴尔赫方程	$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}} + \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$
0 th 级反应积分速率方程	$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$
1 st 级反应积分速率方程	$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$
阿伦尼乌斯方程	$k = A \cdot e^{-E_{\text{a}}/RT}$
焓	$H = U + pV$
吉布斯能	$G = H - TS$
标准吉布斯能变	$\Delta_{\text{r}}G^{\circ} = -RT \ln K = -nFE^{\circ}_{\text{cell}}$
克劳修斯-克拉佩龙方程	$\ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$
比热容	$Q = mC_{\text{p}}\Delta T$
沸点升高	$\Delta T = iK_{\text{b}}m_{\text{i}}$
凝固点降低	$\Delta T = iK_{\text{f}}m_{\text{i}}$

除非另有说明，所有气体均视为理想气体。

在平衡常数计算中，所有浓度均以 1 mol dm^{-3} 为参照浓度。

元素周期表

1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31											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 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	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 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	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
		Lanthanides	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm	62 Sm 150.4	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97	
		Actinides	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	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: $T = 100.63 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。
- 5.2: 质量百分数为 $w_{\text{NaCl}} = 21.7\%$ 。

- 5.3: $T = 128.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。
- 5.4: $n = 0.567\text{ mol}$ 。
- 5.5: 考虑液体所占体积, $p_f = 0.886\text{ atm}$ 。
- 5.6: $E = 0.0909\text{ kWh}$ 。
- 5.7: 每天需要海水 $m \approx 6.1 \times 10^7\text{ kg}$ 。
- 5.8: $N \approx 3.4 \times 10^5$ 块太阳能板; 按给定数值计算得到的最少数量为 **344,422 块太阳能板**。

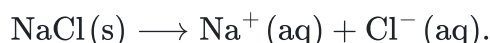
第 5.7–5.8 小题使用 $\rho_{\text{纯水}} = 1000\text{ kg m}^{-3}$ 。

解答

相关物种为水, H_2O , SMILES 为 o; 钠离子, Na^+ , SMILES 为 [Na+]; 以及氯离子, Cl^- , SMILES 为 [Cl-]。氯化钠 NaCl 的离子型 SMILES 表示为 [Na+].[Cl-]。

5.1 — 大气压下的沸点 (2 分)

完全电离时, 每个化学式单位产生两个离子:



因此, 范特霍夫因子为 $i = 2$ 。由元素周期表可得,

$$M(\text{NaCl}) = 22.99 + 35.45 = 58.44\text{ g mol}^{-1}.$$

取 100.00 g 海水。其中含有 3.45 g 盐和 $96.55\text{ g} = 0.09655\text{ kg}$ 水。其质量摩尔浓度为

$$b = \frac{3.45\text{ g}/(58.44\text{ g mol}^{-1})}{0.09655\text{ kg}} = 0.611444\text{ mol kg}^{-1}.$$

沸点升高值为

$$\Delta T_b = iK_b b = 2(0.5120)(0.611444) = 0.626119\text{ K}.$$

纯水在大气压下的沸点为 $100.00\text{ }^{\circ}\text{C}$, 所以

$$\boxed{T = 100.63\text{ }^{\circ}\text{C}}.$$

对应的绝对温度为 373.776119 K , 保留此数值用于第 5.3 小题。

5.2 — 沸点为 378.00 K 时盐的质量百分数 (2 分)

在大气压下,

$$\Delta T_b = 378.00 - 373.15 = 4.85\text{ K}.$$

因此,

$$b = \frac{\Delta T_b}{iK_b} = \frac{4.85}{2(0.5120)} = 4.736328\text{ mol kg}^{-1}.$$

对于 1.000 kg 水, 所需盐的质量为

$$m_{\text{NaCl}} = (4.736328\text{ mol})(58.44\text{ g mol}^{-1}) = 276.791\text{ g}.$$

质量百分数以溶液总质量为分母:

$$w_{\text{NaCl}} = \frac{276.791}{1000 + 276.791} \times 100\% = 21.6786\%.$$

$$\boxed{w_{\text{NaCl}} = 21.7\%}.$$

5.3 — 2.50 atm 下的沸点 (3 分)

以第 5.1 小题中初始海水的沸点为参照:

$$P_{\text{ref}} = 1.00 \text{ atm}, \quad T_{\text{ref}} = 373.776119 \text{ K}.$$

利用给定的恒定摩尔汽化焓,

$$\Delta H_{\text{vap}} = 40716 \text{ J mol}^{-1},$$

由克劳修斯-克拉佩龙方程可得

$$\ln \left(\frac{P}{P_{\text{ref}}} \right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{ref}}} - \frac{1}{T} \right).$$

整理得,

$$T = \left[\frac{1}{T_{\text{ref}}} - \frac{R}{\Delta H_{\text{vap}}} \ln \left(\frac{P}{P_{\text{ref}}} \right) \right]^{-1}.$$

代入数值得

$$T = \left[\frac{1}{373.776119} - \frac{8.314}{40716} \ln(2.50) \right]^{-1} = 401.881381 \text{ K}.$$

因此,

$$\boxed{T = 128.7 \text{ }^{\circ}\text{C}}.$$

5.4 — 汽化的水的物质的量 (2 分)

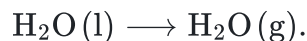
热海水从 $110.0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷却至 $97.0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时释放热量:

$$Q_{\text{hot}} = m_2 C_p (T_2 - T_f) = (1.00)(3.85)(110.0 - 97.0) = 50.05 \text{ kJ}.$$

将初始海水从 $90.0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热至 $97.0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 消耗的热量为

$$Q_{\text{cold}} = m_1 C_p (T_f - T_1) = (1.00)(3.85)(97.0 - 90.0) = 26.95 \text{ kJ}.$$

在无热量损失且蒸气热容可忽略的情况下, 剩余能量使水汽化:



因此,

$$n \Delta H_{\text{vap}} = Q_{\text{hot}} - Q_{\text{cold}} = 23.10 \text{ kJ}.$$

$$n = \frac{23.10 \text{ kJ}}{40.716 \text{ kJ mol}^{-1}} = 0.567345 \text{ mol}.$$

$$\boxed{n = 0.567 \text{ mol}}.$$

相应的蒸发质量为

$$m_{\text{evap}} = \frac{23.10}{2260} = 0.0102212 \text{ kg}.$$

5.5 — 最终蒸气压 (2 分)

初始蒸气仍留在室内, 新蒸发的水使蒸气量增加。必须同时考虑温度变化和蒸气空间体积的变化。

初始时,

$$T_i = 363.15 \text{ K}, \quad V_{g,i} = V - \frac{m_1}{d} = 0.100 - \frac{1.00}{1025} = 0.0990244 \text{ m}^3.$$

因此，初始蒸气的物质的量为

$$n_i = \frac{p_i V_{g,i}}{RT_i} = \frac{(0.690 \times 101325)(0.0990244)}{(8.314)(363.15)} = 2.29304 \text{ mol.}$$

最终液体质量为

$$m_{l,f} = 1.00 + 1.00 - m_{\text{evap}} = 1.989779 \text{ kg.}$$

利用给定的液体密度，

$$V_{g,f} = 0.100 - \frac{1.989779}{1025} = 0.0980588 \text{ m}^3.$$

在 $T_f = 370.15 \text{ K}$ 时，

$$n_f = n_i + n = 2.29304 + 0.567345 = 2.86039 \text{ mol.}$$

因此，

$$p_f = \frac{n_f RT_f}{V_{g,f}} = \frac{(2.86039)(8.314)(370.15)}{0.0980588} = 8.9769 \times 10^4 \text{ Pa,}$$

并且

$$\boxed{p_f = 0.886 \text{ atm.}}$$

若忽略液体体积，并在整个过程中将蒸气体积近似为 100 L ，则相应的近似结果为

$$p_f = p_i \frac{T_f}{T_i} + \frac{nRT_f}{V} = 0.876 \text{ atm.}$$

5.6 — 加热 1.00 kg 海水所需的能量 (2 分)

温度升高值为

$$\Delta T = 110.0 - 25.0 = 85.0 \text{ K.}$$

因此，

$$E = mC_p \Delta T = (1.00 \text{ kg})(3.85 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1})(85.0 \text{ K}) = 327.25 \text{ kJ.}$$

利用 $1 \text{ kWh} = 3600 \text{ kJ}$,

$$E = \frac{327.25}{3600} = 0.0909028 \text{ kWh.}$$

$$\boxed{E = 0.0909 \text{ kWh.}}$$

5.7 — 每天所需的海水量 (1 分)

采用通常的近似值 $\rho_{\text{纯水}} = 1000 \text{ kg m}^{-3}$ ，每天的产品质量为

$$m_{\text{product}} = (50000 \text{ m}^3)(1000 \text{ kg m}^{-3}) = 5.0000 \times 10^7 \text{ kg.}$$

进料中水的质量分数为

$$w_{\text{water}} = 1 - 0.0345 = 0.9655.$$

由于其中 85% 的水被回收，

$$m_{\text{product}} = 0.85(0.9655)m.$$

因此，

$$m = \frac{5.0000 \times 10^7}{0.85(0.9655)} = 6.09255 \times 10^7 \text{ kg.}$$

$$m \approx 6.1 \times 10^7 \text{ kg per day}.$$

题目给出的 85% 是全部 30 次循环的总回收率，因此只应用一次。

5.8 — 太阳能板的数量 (2 分)

在题设的热回收假设下，每天所需的热能等于将每天的全部海水进料加热一次所需的能量：

$$E_{\text{day}} = m (0.0909028 \text{ kWh kg}^{-1}) = 5.53829 \times 10^6 \text{ kWh}.$$

每块太阳能板每天提供的有效能量为

$$E_{\text{panel}} = (2.00 \text{ kW})(12 \text{ h})(0.67) = 16.08 \text{ kWh}.$$

给定的 2.00 kW 已经是一整块面积为 10 m^2 的太阳能板的功率。

因此，

$$N = \frac{E_{\text{day}}}{E_{\text{panel}}} = \frac{5.53829 \times 10^6}{16.08} = 344421.23.$$

向上取整得到按给定数值计算的最少数量：

$$N_{\text{min}} = 344422 \text{ 块太阳能板}.$$

按所给效率的精度表示，

$$N \approx 3.4 \times 10^5 \text{ 块太阳能板}.$$

解答已与官方解答核对。

题目 6：通过还原 CO₂ 实现太阳能转化

6. 通过还原 CO₂ 实现太阳能转化

占总分的 6%

6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	合计
5	2	3	3	3	2	4	22

使用以下数据解答本题。假设反应的焓变和熵变不随温度变化。

	CO ₂ (g)	CO (g)	O ₂ (g)	Zn (s)	Zn (l)	Zn (g)	ZnO (s)
$\Delta_f H_{298}^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	-393.5	-110.5			6.5	130.4	-350.5
$S_{298}^\circ / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	213.8	197.7	205.1	41.7	50.8	161.0	43.7
熔点 / K				692.7			2247
沸点 / K					1180		

二氧化碳的光化学还原是一种很有前景的方法，既可用于太阳能转化，又可用于降低大气中的 CO₂ 含量。将 CO₂ 转化为 CO 及其他有用物质的方法有多种。

直接分解

CO₂ 直接分解为 CO 和 O₂ 是一个强吸热过程，需要由热或光提供大量能量。

6.1 估算在总压为 1 bar 时，平衡状态下有一半 CO₂ 分解所需的温度（以 K 为单位）。

催化分解

采用金属/金属氧化物催化体系，可通过热化学循环显著降低 CO_2 分解的温度，并使气态产物更易于分离。

考虑一个基于 Zn/ZnO 体系、包含两个反应的催化循环。净反应为 CO_2 分解成 CO 和 O_2 。反应 1 为放热反应，而反应 2 为强吸热反应——需要将反应物加热至所需温度。

6.2 写出反应 1 和反应 2 的方程式。

反应 1 的操作温度为 1073 K。

6.3 计算此温度下反应 1 的平衡常数 K ，并求出 CO_2 的转化率 x 。

反应 2 在高得多的温度 2000 K 下进行。

6.4 计算此温度下氧气的平衡分压 $p(\text{O}_2)$ ，以 bar 为单位。

光催化还原

用水对 CO_2 进行光催化还原，类似于自然界中的光合作用。植物将 CO_2 转化为碳水化合物作为能量来源，而人类文明需要烃类来产生能量。在从 CO_2 到 C_xH_y 的转化过程中， CO_2 的还原可能产生许多中间产物。

6.5 完成下表，填入由 CO_2 还原产生的单碳物种的化学式；这些物种除含有一个 C 原子外，只含 H 和/或 O 原子。表中给出了各物种中碳的氧化数。对于 +2 氧化态，分别给出一种阴离子“阴离子”和一种中性分子“中性分子”的化学式。每个空格中仅填写一种物种。

+3	+2 (阴离子)	+2 (中性分子)	0	-2	-4

可见光 ($400\text{ nm} < \lambda < 700\text{ nm}$) 占到达地球的太阳辐射总量的 $>40\%$ 。半导体或染料可以吸收光，引起电子激发，从而促进氧化还原反应。下表列出了一些常见半导体的带隙。

半导体	CdS	Ge	Si	SiC	WO_3	ZrO_2
带隙 / eV	2.4	0.67	1.1	3.2	2.8	5.0

6.6 勾选可被可见光激发、因而有潜力用作光催化剂的半导体。通过计算支持你的答案。

在一项早期的光催化实验中，将 SiC 半导体悬浮于 $V = 100\text{ mL}$ 水中，并以 $v = 3.0\text{ L min}^{-1}$ 的流量通入 CO_2 ($T = 25^\circ\text{C}$, $p = 1\text{ atm}$)。用一盏 $P = 500\text{ W}$ 的灯 ($\lambda = 365\text{ nm}$) 照射该悬浮液 $t = 7\text{ h}$ 。照射后，溶液中含有 $c(\text{HCHO}) = 1.0 \times 10^{-3}\text{ M}$ 和 $c(\text{CH}_3\text{OH}) = 5.4 \times 10^{-3}\text{ M}$ 。

表观量子产率 ϕ 定义为：

$$\phi = \frac{N_e}{N_i},$$

其中， N_e 为转移的电子数， N_i 为入射光子数。

6.7 计算 CO_2 的总转化率 η 和光催化还原的表观量子产率 ϕ 。

元素周期表和数据表

物理常数和公式

阿伏伽德罗常数	N_A	$6.022 \times 10^{23}\text{ mol}^{-1}$
摩尔气体常数	R	$8.314\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$

法拉第常数	F	96485 C mol^{-1}
普朗克常数	h	$6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$
真空中的光速	c	$2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
电子质量	m_e	$9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
电子电荷	e	$1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$
大气压	p_{atm}	101325 Pa
298 K 时水的离子积	K_W	10^{-14}

$1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$
$1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$
$1 \text{ pm} = 1 \times 10^{-12} \text{ m}$
$0^\circ\text{C} = 273.15 \text{ K}$
$1 \text{ kWh} = 3600 \text{ kJ}$
$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$
$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$
$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

三角形面积	$A = \frac{1}{2}ab \cdot \sin C$
立方体体积	$V = a^3$
球体体积	$V = \frac{4}{3}\pi r^3$
球体表面积	$S = 4\pi r^2$
理想气体状态方程	$pV = nRT$
光的频率	$\nu = \frac{c}{\lambda}$
光子能量	$E = \frac{hc}{\lambda}$
朗伯-比尔定律	$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon cd$
仅考虑自旋的磁矩	$\mu = \sqrt{n(n+2)} \text{ BM}$
亨德森-哈塞尔巴尔赫方程	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$
0 th 级反应积分速率方程	$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$
1 st 级反应积分速率方程	$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$
阿伦尼乌斯方程	$k = A \cdot e^{-E_a/(RT)}$
焓	$H = U + pV$
吉布斯能	$G = H - TS$
标准吉布斯能变	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$
克劳修斯-克拉佩龙方程	$\ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$
比热容	$Q = mC_p \Delta T$
沸点升高	$\Delta T = iK_b m_i$
凝固点降低	$\Delta T = iK_f m_i$

除非另有说明，所有气体均视为理想气体。

计算平衡常数时，所有浓度均以 1 mol dm^{-3} 为参照浓度。

题目译自官方英文原文。

答案

- 6.1: $T \approx 3.04 \times 10^3 \text{ K}$ 。
- 6.2: 在给定的操作温度下:
- 反应 1: $\text{Zn(l)} + \text{CO}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{ZnO(s)} + \text{CO(g)}$ 。
- 反应 2: $\text{ZnO(s)} \longrightarrow \text{Zn(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$ 。
- 6.3: 对于所写的反应 1, $K = 2.46 \times 10^2$, 且 $x = 0.99595 \approx 99.6\%$ 。
- 6.4: $p(\text{O}_2) = 0.121 \text{ bar}$ 。
- 6.5: 从左到右, 在空格中填入: $\text{CO}_2^{\bullet-}$ — 二氧化碳自由基阴离子, $[\text{O-}][\text{C}]=\text{O}$; HCOO^- — 甲酸根, $\text{o}=\text{C}[\text{O-}]$; CO — 一氧化碳, $[\text{C-}]\#[\text{O+}]$; HCHO — 甲醛, $\text{C}=\text{O}$; CH_3OH — 甲醇, CO ; CH_4 — 甲烷, C 。
- 6.6: 勾选 CdS , Ge , Si , WO_3 。
- 6.7: $\eta \approx 1.2 \times 10^{-5} = 0.0012\%$, 且 $\phi \approx 9.5 \times 10^{-5} = 0.0095\%$ 。

解答

采用标准压力 $p^\circ = 1 \text{ bar}$, 气体的无量纲活度为 p_i/p° , 纯固相和纯液相的活度均为 1。 $\text{O}_2(\text{g})$ 和 Zn(s) 的标准生成焓为零。

反应方程式中出现的分子物种包括二氧化碳, CO_2 , $\text{o}=\text{C}=\text{O}$; 一氧化碳, CO , $[\text{C-}]\#[\text{O+}]$; 氧气, O_2 , $\text{o}=\text{O}$; 以及水, H_2O , O 。氧气的 SMILES 不表示其三重态电子基态。金属、金属氧化物及其他固体半导体均为延展相, 其晶体结构不能用分子 SMILES 表示。

6.1

按每摩尔二氧化碳写出分解反应:



从 1.00 mol 纯二氧化碳开始, 分解 50% 后有

$$n(\text{CO}_2) = 0.50 \text{ mol}, \quad n(\text{CO}) = 0.50 \text{ mol}, \quad n(\text{O}_2) = 0.25 \text{ mol}.$$

总物质的量为 1.25 mol。当总压为 1 bar 时,

$$p(\text{CO}_2) = 0.40 \text{ bar}, \quad p(\text{CO}) = 0.40 \text{ bar}, \quad p(\text{O}_2) = 0.20 \text{ bar}.$$

因此, 所需的平衡常数为

$$K = \frac{[p(\text{CO})/p^\circ][p(\text{O}_2)/p^\circ]^{1/2}}{p(\text{CO}_2)/p^\circ} = \frac{0.40\sqrt{0.20}}{0.40} = \sqrt{0.20} = 0.447214.$$

标准反应焓变和熵变为

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= -110.5 - (-393.5) = 283.0 \text{ kJ mol}^{-1}, \\ \Delta_r S^\circ &= 197.7 + \frac{1}{2}(205.1) - 213.8 = 86.45 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}. \end{aligned}$$

利用

$$\Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = -RT \ln K,$$

可得

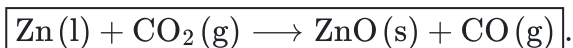
$$T = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ - R \ln K} = \frac{283000}{86.45 - 8.314 \ln(0.447214)} = 3038.4 \text{ K}.$$

因此,

$$T \approx 3.04 \times 10^3 \text{ K}.$$

6.2

在反应 1 中, 锌从氧化态 0 被氧化为 +2, 而碳从二氧化碳中的 +4 被还原为一氧化碳中的 +2:



在 1073 K 时, 锌为液态, 因为

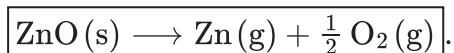
$$692.7 < 1073 < 1180.$$

氧化锌仍为固态。焓变为

$$\begin{aligned}\Delta_r H_1^\circ &= [-350.5 + (-110.5)] - [6.5 + (-393.5)] \\ &= -74.0 \text{ kJ mol}^{-1},\end{aligned}$$

这证实反应 1 为放热反应。

反应 2 通过分解氧化锌使锌再生:



在 2000 K 时, 由于温度超过锌的沸点, 锌为气态; 而氧化锌仍为固态, 因为 $2000 < 2247 \text{ K}$ 。该反应的焓变为

$$\Delta_r H_2^\circ = 130.4 - (-350.5) = 480.9 \text{ kJ mol}^{-1},$$

因此它是强吸热反应。

锌蒸气经冷却、冷凝后, 再用于反应 1。计入这一物理循环步骤 $\text{Zn(g)} \longrightarrow \text{Zn(l)}$ 后, 净化学反应为



6.3

对于反应 1,

$$\Delta_r S_1^\circ = 43.7 + 197.7 - 50.8 - 213.8 = -23.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

在 1073 K 时,

$$\begin{aligned}\Delta_r G_1^\circ &= \Delta_r H_1^\circ - T \Delta_r S_1^\circ \\ &= -74000 - 1073(-23.2) \\ &= -49106.4 \text{ J mol}^{-1}.\end{aligned}$$

因此,

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_1^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{49106.4}{8.314(1073)}\right) = 245.83.$$

于是,

$$K = 2.46 \times 10^2.$$

当纯液态锌和固态氧化锌同时存在时,

$$K = \frac{p(\text{CO})}{p(\text{CO}_2)}.$$

起始时有二氧化碳而无一氧化碳, 设二氧化碳的转化分数为 x 。一氧化碳和剩余二氧化碳的物质的量分别与 x 和 $1 - x$ 成正比。因此,

$$K = \frac{x}{1 - x}, \quad x = \frac{K}{1 + K}.$$

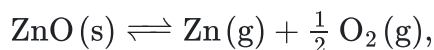
由此得到

$$x = \frac{245.83}{246.83} = 0.99595 \approx 99.6\%.$$

这一平衡转化率以有足量的锌为前提。

6.4

对于



熵变为

$$\Delta_r S_2^\circ = 161.0 + \frac{1}{2}(205.1) - 43.7 = 219.85 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

在 2000 K 时,

$$\Delta_r G_2^\circ = 480900 - 2000(219.85) = 41200 \text{ J mol}^{-1}.$$

因此,

$$K_2 = \exp\left(-\frac{41200}{8.314(2000)}\right) = 0.083932.$$

由于锌为气态, 平衡常数表达式中必须包含其分压:

$$K_2 = \frac{p(\text{Zn})}{p^\circ} \left(\frac{p(\text{O}_2)}{p^\circ}\right)^{1/2}.$$

当气体仅由氧化锌分解产生时, 由化学计量关系可得

$$n(\text{Zn}) = 2n(\text{O}_2), \quad p(\text{Zn}) = 2p(\text{O}_2).$$

因此,

$$K_2 = 2 \left(\frac{p(\text{O}_2)}{p^\circ}\right)^{3/2},$$

并且

$$p(\text{O}_2) = p^\circ \left(\frac{K_2}{2}\right)^{2/3} = (1 \text{ bar}) \left(\frac{0.083932}{2}\right)^{2/3}.$$

所以,

$$p(\text{O}_2) = 0.121 \text{ bar}.$$

6.5

取氢的氧化数为 +1，氧的氧化数为 -2。各原子氧化数的总和等于物种的总电荷。

碳的氧化数	应填物种	名称和 SMILES	氧化数核验
+3	$\text{CO}_2^{\bullet-}$	二氧化碳自由基阴离子, $[\text{O-}][\text{C}]=\text{O}$	$+3 + 2(-2) = -1$
+2, 阴离子	HCOO^-	甲酸根离子, $\text{O}=\text{C}[\text{O-}]$	$+2 + 1 + 2(-2) = -1$
+2, 中性分子	CO	一氧化碳, $[\text{C-}]\#[\text{O+}]$	$+2 - 2 = 0$
0	HCHO	甲醛 (系统命名为甲醛), $\text{C}=\text{O}$	$0 + 2(+1) - 2 = 0$
-2	CH_3OH	甲醇, CO	$-2 + 4(+1) - 2 = 0$
-4	CH_4	甲烷, C	$-4 + 4(+1) = 0$

+3 价物种由二氧化碳经单电子还原产生。其 SMILES 表示一种定域化的路易斯结构，并不表示其弯曲几何构型或共振离域。一氧化碳 SMILES 中的形式电荷与其氧化数不同。

6.6

光子的能量为

$$E = \frac{hc}{\lambda}.$$

使用给定的常数,

$$E \text{ (eV)} = \frac{(6.626 \times 10^{-34})(2.998 \times 10^8)}{\lambda \text{ (nm)} \times 10^{-9}(1.602 \times 10^{-19})} \approx \frac{1240}{\lambda \text{ (nm)}}.$$

在可见光范围的两个边界处,

$$E(400 \text{ nm}) \approx 3.10 \text{ eV}, \quad E(700 \text{ nm}) \approx 1.77 \text{ eV}.$$

当 $E \geq E_g$ 时, 光子可激发电子跨越带隙。等价地, 能够引起激发的最长波长为

$$\lambda_{\max} \text{ (nm)} \approx \frac{1240}{E_g \text{ (eV)}}.$$

半导体	E_g / eV	近似 $\lambda_{\max}$ / nm	可见光激发
硫化镉, CdS	2.4	517	勾选
锗, Ge	0.67	1850	勾选
硅, Si	1.1	1130	勾选
碳化硅, SiC	3.2	388	不勾选
氧化钨(VI), WO_3	2.8	443	勾选
氧化锆(IV), ZrO_2	5.0	248	不勾选

因此,

$$\boxed{\text{CdS, Ge, Si, WO}_3}.$$

锗和硅符合条件, 因为可见光光子的能量大于它们的带隙。该计算确定了光激发的可行性; 仅凭带隙无法确定能带边缘的电势是否适合某一特定的氧化还原反应。

6.7

照射和通气的持续时间为

$$t = 7(60) = 420 \text{ min} = 25200 \text{ s}.$$

在给定的入口条件下测得的二氧化碳供给总体积为

$$V_{\text{feed}} = (3.0 \text{ L min}^{-1})(420 \text{ min}) = 1260 \text{ L} = 1.260 \text{ m}^3.$$

在 $25^\circ\text{C} = 298.15 \text{ K}$ 和 $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$ 条件下,

$$n_{\text{feed}}(\text{CO}_2) = \frac{pV_{\text{feed}}}{RT} = \frac{101325(1.260)}{8.314(298.15)} = 51.50 \text{ mol}.$$

0.100 L 溶液中产物的物质的量为

$$n(\text{HCHO}) = (1.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1})(0.100 \text{ L}) = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol},$$

$$n(\text{CH}_3\text{OH}) = (5.4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1})(0.100 \text{ L}) = 5.4 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

每个产物分子均含一个碳原子, 因此

$$n_{\text{converted}}(\text{CO}_2) = 1.0 \times 10^{-4} + 5.4 \times 10^{-4} = 6.4 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

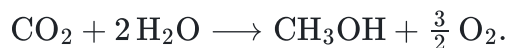
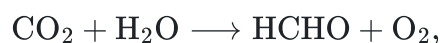
所以,

$$\eta = \frac{n_{\text{converted}}(\text{CO}_2)}{n_{\text{feed}}(\text{CO}_2)} = \frac{6.4 \times 10^{-4}}{51.50} = 1.2426 \times 10^{-5}.$$

保留两位有效数字,

$$\boxed{\eta = 1.2 \times 10^{-5} = 0.0012\%}.$$

计算量子产率时, 碳从 +4 氧化态还原至甲醛中的 0 价, 每个分子需要四个电子; 还原至甲醇中的 -2 价, 每个分子需要六个电子。相应的与水反应的总反应为



因此, 转移电子的物质的量为

$$\begin{aligned} n_e &= 4n(\text{HCHO}) + 6n(\text{CH}_3\text{OH}) \\ &= 4(1.0 \times 10^{-4}) + 6(5.4 \times 10^{-4}) \\ &= 3.64 \times 10^{-3} \text{ mol}. \end{aligned}$$

转移的电子数为

$$N_e = n_e N_A = (3.64 \times 10^{-3})(6.022 \times 10^{23}) = 2.1920 \times 10^{21}.$$

每个入射光子的能量为

$$E_\gamma = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.626 \times 10^{-34})(2.998 \times 10^8)}{365 \times 10^{-9}} = 5.4424 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

将给定的灯功率视为入射单色辐射功率,

$$E_{\text{incident}} = Pt = (500 \text{ J s}^{-1})(25200 \text{ s}) = 1.260 \times 10^7 \text{ J}.$$

因此,

$$N_i = \frac{Pt}{E_\gamma} = \frac{1.260 \times 10^7}{5.4424 \times 10^{-19}} = 2.3152 \times 10^{25}.$$

最后,

$$\phi = \frac{N_e}{N_i} = \frac{2.1920 \times 10^{21}}{2.3152 \times 10^{25}} = 9.4681 \times 10^{-5}.$$

保留两位有效数字，

$$\phi = 9.5 \times 10^{-5} = 0.0095\%$$

解答已与官方解答核对。

题目 7：迪拜原油

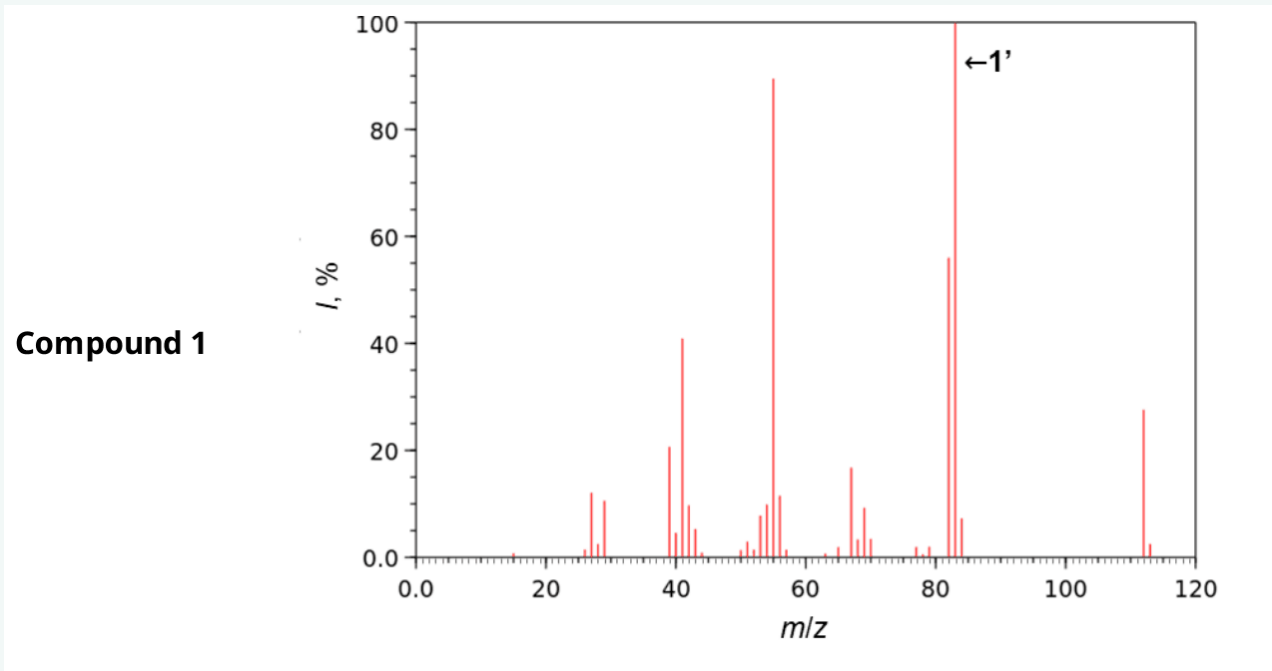
占总分的 7%

7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	总计
8	2	3	1	8	22

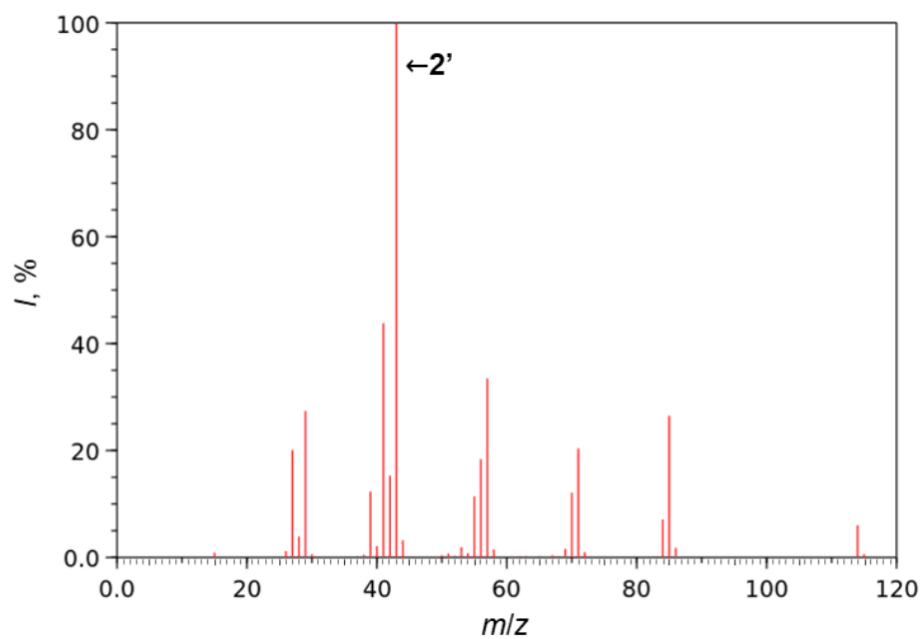
石油工业在阿联酋经济中发挥着重要作用。被称为“迪拜原油”的石油是全球油价的基准之一。原油是有机化合物的复杂混合物，主要由烃类组成，还含有少量含 S、N 和 O 的化合物。

石油的烃类组成用 PONA 值表征。该缩写分别表示：*P*——链烷烃（烷烃），*O*——烯烃，*N*——环烷烃，以及 *A*——芳香烃（芳烃）。气相色谱—质谱联用法（GC—MS）是测定石油组成的方法之一。

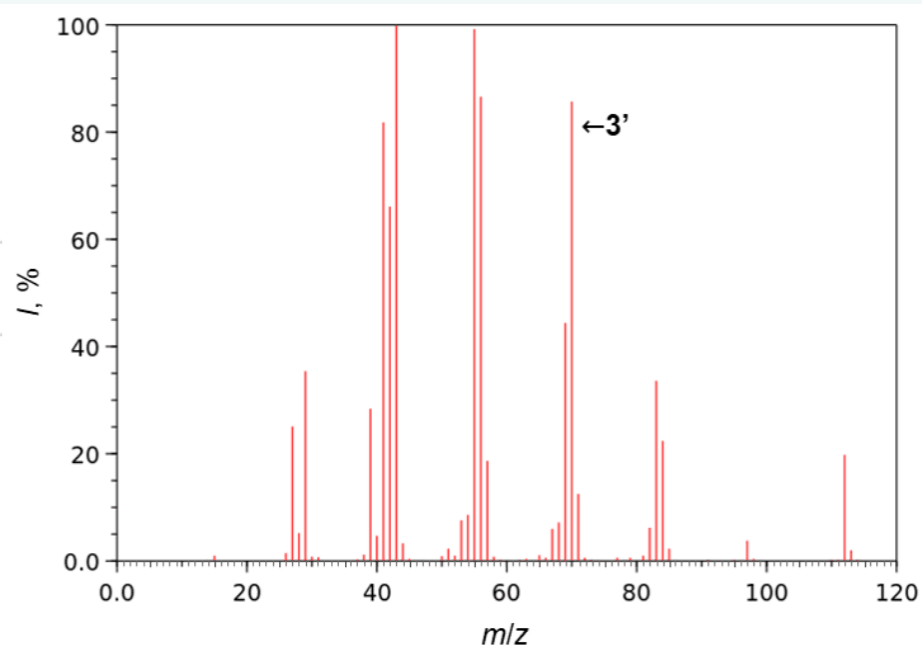
下图为迪拜原油中四种烃 1—4 的质谱图（电子轰击电离，*I*——相对强度）。它们包括直链烷烃 *P*、直链烯烃 *O*、单取代环烷烃 *N* 和芳香烃 *A*。烯烃 *O* 不存在 顺反异构体。1'—4' 是选定的碎裂产物。



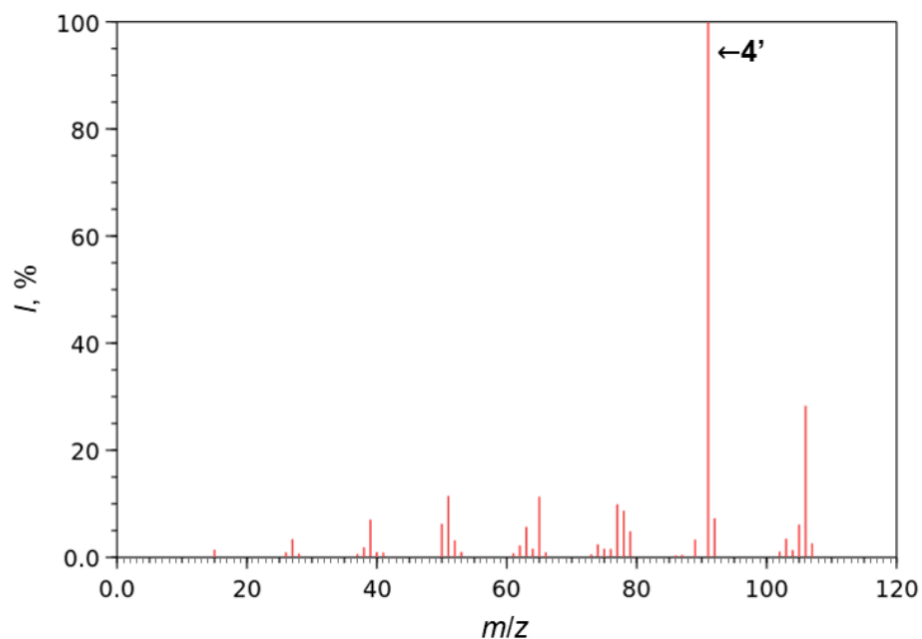
Compound 2



Compound 3



Compound 4

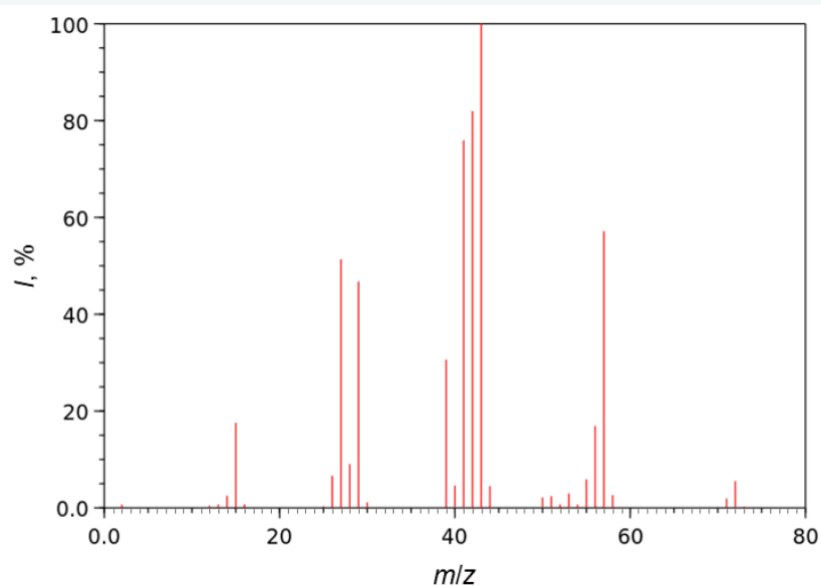


7.1 画出 1-4 和 1' -4' 的结构。如果无法确定 1-4 的结构，写出相应的字母代码 (P/O/N/A) 和分子式。

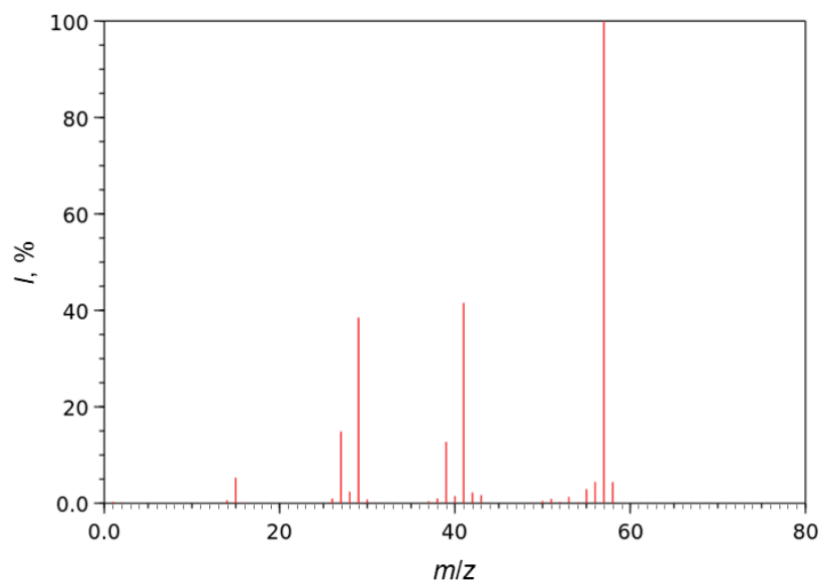
提示：物种 3' 由分子离子按 McLafferty 机理发生重排而形成。

为了区分异构烷烃（异烷烃， I ）与正烷烃，可以用 PIONA 值更精确地描述原油组成。下图为支链烷烃 5 和 6 的质谱图。在 6 的质谱图中， $[M_1^+]^+$ 峰的强度约为分子离子的 $[M]^+$ 峰强度的 5.4%。

Compound 5



Compound 6



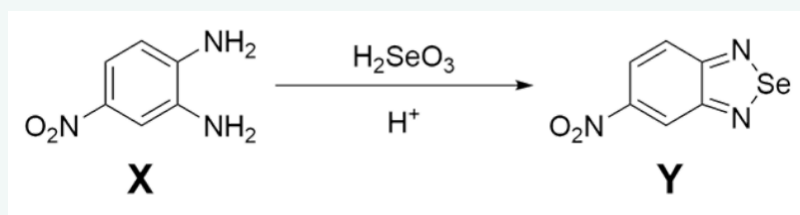
7.2 画出化合物 5 和 6 的结构。

根据硫含量，原油可分为低硫原油 ($<0.5 \text{ wt}\%$) 或高硫原油 ($>0.5 \text{ wt}\%$)。将一份体积为 $V = 115 \mu\text{L}$ 的迪拜原油样品 ($\rho = 871 \text{ g dm}^{-3}$) 完全燃烧。将所得混合气体通入含有过量 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 的 H_2O_2 溶液中，生成了 $m = 1.395 \text{ g}$ 白色沉淀。用 HNO_3 酸化后，沉淀的质量减少了 98.95%。

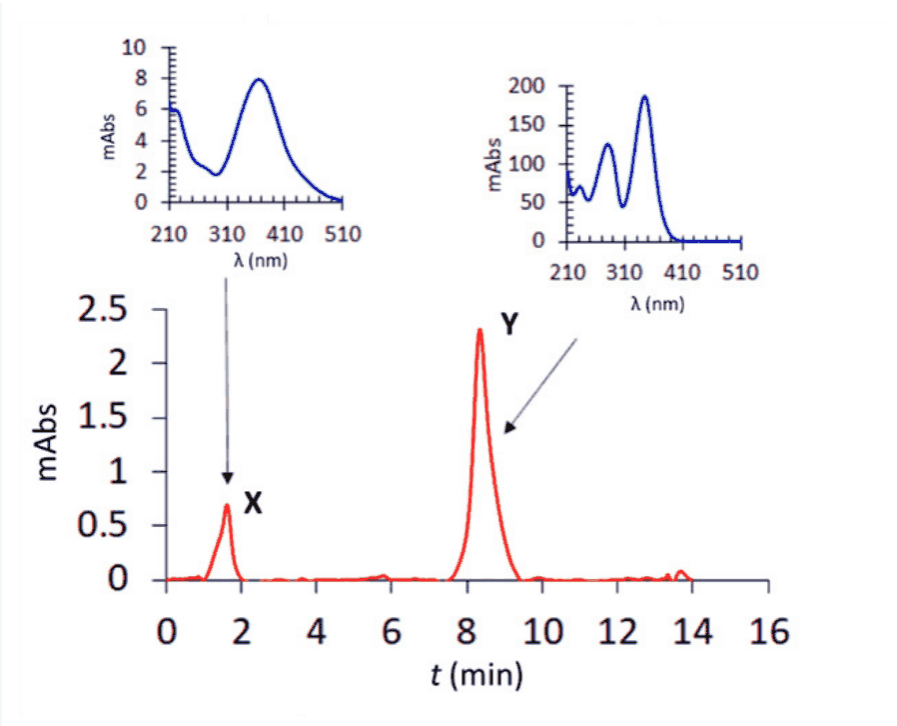
7.3 计算迪拜原油的硫含量 ($w(\text{S})$, wt%)。

除硫以外，原油还含有痕量硒，硒会转移到炼油过程中使用的水中。在水溶液中，硒以 SeO_3^{2-} 和 SeO_4^{2-} 的形式存在。

SeO_3^{2-} 在酸性条件下可与二胺 **X** 选择性反应，生成苯并硒二唑衍生物 **Y**，利用这一反应可通过色谱法测定其浓度。只有在适当的 pH 范围内，该反应才能完全进行。



在下方所示的色谱图中，**X** 和 **Y** 在不同时间 (t) 洗脱。图中还给出了 **X** 和 **Y** 的吸收光谱 (1 mAbs 对应于吸光度 $A = 0.001$)。



7.4 勾选色谱分析中测量吸光度的最佳波长 (λ) 。

☐ 270 nm ☐ 300 nm ☐ 350 nm ☐ 510 nm

对炼油过程中产生的含 SeO_3^{2-} 和 SeO_4^{2-} 的酸化水（溶液 1）进行如下分析。取 9.50 mL 样品，与 0.50 mL X 的水溶液（300 μM ，过量）混合，配成溶液 2。

测量各色谱峰下的面积 S 。这些面积与相应峰中物种的量成正比。在相同条件下，用不含硒的水进行空白实验，游离二胺 X 的峰面积 $S(\text{X})$ 为 0.825 mAbs·min。用已知量的 SeO_3^{2-} 进行相同测量，结果表明 Y 的峰面积 (mAbs·min) 与 Se 浓度 (μM) 的关系为： $S(\text{Y}) = 1.21 \cdot c(\text{Se})$ 。

通过添加四种不同的强酸调节 pH，在不同 pH 下对含硒样品（溶液 2）进行测量。各次测量中峰 X 与峰 Y 的峰面积之比 $S(\text{X})/S(\text{Y})$ 列于下表。假设所有反应均已达到平衡。

表： $S(\text{X})/S(\text{Y})$ ，使用四种强酸在不同 pH 下测得

pH	3.0	2.0	1.5	1.0	0	-0.50
HNO_3	1.523	3.334	5.454	7.783	10.232	13.450
HCl	0.634	0.538	0.523	0.523	0.581	0.782
HBr	0.523	0.377	0.368	0.368	0.399	0.546
HI	1.722	2.223	5.114	8.123	11.736	15.780

提示：只需使用表中的两个数值即可解答本题。

7.5 计算 溶液 1 中各含硒物种的浓度 ($c_0(\text{SeO}_3^{2-})$ 、 $c_0(\text{SeO}_4^{2-})$)，单位为 μM 。

元素周期表

1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31											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 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	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 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	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
Lanthanides		58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm	62 Sm 150.4	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97		
Actinides		90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	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

• 7.1

化合物	归属	分子式	SMILES
1	N, 乙基环己烷	C ₈ H ₁₆	CCC1CCCCC1
2	P, 正辛烷	C ₈ H ₁₈	CCCCCCCC
3	O, 1-辛烯	C ₈ H ₁₆	C=CCCCCCC
4	A, 乙苯, 为优先归属	C ₈ H ₁₀	CCc1ccccc1

碎片	m/z	归属	SMILES
1'	83	环己基正离子, C ₆ H ₁₁ ⁺	[CH+] ₁ CCCCC1
2'	43	丙基正离子, C ₃ H ₇ ⁺ : 直接断裂生成丙烷-1-基正离子, 可重排为丙烷-2-基正离子	CC[CH ₂ +]; 重排后的形式为 C[CH+] ₁ C
3'	70	1-戊烯自由基正离子, C ₅ H ₁₀ ^{+•}	[CH ₂][CH+] ₁ CCC, 一种电荷/自由基局域化的表示形式
4'	91	环庚三烯基正离子, C ₇ H ₇ ⁺	[CH+] ₁ C=CC=CC=C1

- 7.2: 5 是 2-甲基丁烷, CC(C)CC; 6 是 2,2-二甲基丙烷 (新戊烷), CC(C)(C)C。
- 7.3: $w(S) = 2.01 \text{ wt}\%$ 。因此, 迪拜原油属于高硫原油。
- 7.4: 勾选 350 nm。
- 7.5: 在溶液 1 中:

- 亚硒酸根, SeO_3^{2-} , $[\text{O}-][\text{Se}](=\text{O})[\text{O}-]$: $c_0 = 1.26 \mu\text{M}$ 。
- 硒酸根, SeO_4^{2-} , $[\text{O}-][\text{Se}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$: $c_0 = 0.473 \mu\text{M}$, 约为 $0.47 \mu\text{M}$ 。

解答

7.1 — 化合物和碎片的鉴定

1-4 的分子离子峰分别出现在标称 $m/z = 112, 114, 112$, 和 106 处。紧邻这些质量数且质量略高的同位素峰并非其他分子离子。

化合物	分子离子 m/z	分子式	不饱和度
1	112	C_8H_{16}	1
2	114	C_8H_{18}	0
3	112	C_8H_{16}	1
4	106	C_8H_{10}	4

这里, 不饱和度为

$$\text{DBE} = \frac{2n_{\text{C}} + 2 - n_{\text{H}}}{2}.$$

化合物 1 和碎片 1'。 $m/z = 83$ 处的显著碎片为 $\text{C}_6\text{H}_{11}^+$ 。它由分子离子失去一个乙基自由基而形成:



乙基自由基为 $\text{c}[\text{CH}_2]$ 。乙基取代基与六元环之间的键断裂, 生成仲环己基正离子, 其结构列于答案中。因此, 将 1 归属为乙基环己烷, 即环烷烃 N。

在答题纸上, 为 1 画出一个带有乙基取代基的环己烷环。对于 1', 画出六元环, 并在脱去乙基的环碳原子上标出正电荷; 该碳原子仍保留一个氢原子。

化合物 2 和碎片 2'。分子质量为 114, 对应于直链烷烃:

$$14n + 2 = 114 \implies n = 8.$$

因此, 2 是 n -辛烷, 即 P。 $m/z = 43, 57, 71$, 和 85 处的峰属于特征性的烷基正离子系列, 相邻离子依次相差一个 CH_2 单元。

所选的 $m/z = 43$ 碎片的分子式为 C_3H_7^+ 。碳链直接断裂可写为



其中, 同时生成的中性碎片为戊烷-1-基自由基, $[\text{CH}_2]\text{CCCC}$ 。

直接断裂生成丙烷-1-基正离子, $\text{CC}[\text{CH}_2^+]$ 。随后发生 1,2-氢负离子迁移, 生成更稳定的仲丙烷-2-基正离子, $\text{C}[\text{CH}^+]\text{C}$ 。仅凭该峰的质量无法区分这些离子结构。

化合物 3 和碎片 3'。该化合物的分子式为 C_8H_{16} , 且是题目指定的直链烯烃。直链八碳单烯烃若含有内双键, 就会存在顺反异构。因此, 双键必定位于链端: 3 是 1-辛烯, 即 O。

标出的碎片位于 $m/z = 70$, 对应于 $\text{C}_5\text{H}_{10}^{+\bullet}$ 。其形成过程中失去中性丙烯, $\text{c}=\text{cc}$:



从双键端开始对 1-辛烯碳链编号, 因此初始双键位于 C1 与 C2 之间。在 McLafferty 重排中:

1. C5 上的一个氢通过由 C1-C5 及所迁移的氢构成的六元排列转移至 C1。

2. C3—C4 键断裂。
3. C2—C3 和 C4—C5 之间形成双键。

C1—C3 部分变为中性丙烯。C4—C8 部分变为 **1-戊烯自由基正离子**，即 **3'**。

作答时，将 1-戊烯的结构画在方括号内，并在括号外标注 $+ \bullet$ 。SMILES [CH2][CH+]CCC 给出了一种电荷/自由基层域化的表示形式；该离子的电子结构在原烯烃单元上离域。SMILES 并未表示上述重排所需的折叠几何构型或相互耦合的电子移动。

化合物 4 和碎片 4'。 $m/z = 106$ 处的分子离子对应于 C_8H_{10} ，与芳烃相符。占主导的 $m/z = 91$ 峰是共振稳定的 $C_7H_7^+$ 离子的特征峰。

优先将其归属为**乙苯**，即 **A**。失去一个**甲基自由基** [CH3] 后生成**苄基正离子** [CH2+]c1ccccc1，后者可重排为**环庚三烯基正离子**：



对于 **4'**，画出一个含有三个交替双键、整体带一个正电荷的七元碳环。正电荷是离域的；该环含有六个 π 电子。答案中的 SMILES 表示一种 Kekulé 式。

7.2 一支链烷烃的鉴定

对于 **5**，由 $m/z = 72$ 处的分子离子峰可得

$$14n + 2 = 72 \implies n = 5,$$

因此其分子式为 C_5H_{12} 。

具有该分子式的支链烷烃有两种结构：**2-甲基丁烷**，CC(C)CC，以及**2,2-二甲基丙烷**，CC(C)(C)C。

5 的强 $m/z = 43$ 峰与 2-甲基丁烷断裂生成仲丙烷-2-基正离子的过程相符：



因此，**5 是 2-甲基丁烷**。

对于 **6**，按通常的天然丰度，每个碳原子中的 ^{13}C 对 $M + 1$ 峰的贡献约为 1.1%。因此

$$n_C \approx \frac{5.4}{1.1} \approx 5.$$

由于 **6** 是烷烃，其分子式也为 C_5H_{12} 。它占主导的 $m/z = 57$ 峰对应于**叔丁基正离子**，C[C+](C)C：



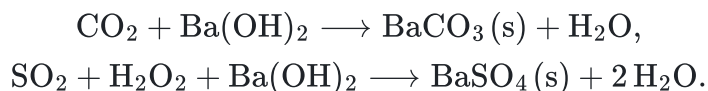
新戊烷的四个碳—碳键全部等价，任意一个键断裂都会生成这一稳定的叔碳正离子。这解释了该碎片为何占主导，以及分子离子峰为何很弱。

因此，**6 是 2,2-二甲基丙烷**。画出一个与四个甲基相连的中心碳原子。

7.3 一 硫含量

燃烧生成二氧化碳和硫的氧化物。在碱性过氧化氢溶液中，碳以**碳酸钡** [Ba+2].[O-]C(=O)[O-] 的形式被收集，硫则以**硫酸钡** [Ba+2].[O-]S(=O)(=O)[O-] 的形式被收集。

相关的已配平吸收反应为



硝酸使碳酸盐溶解：



硫酸钡作为不溶于酸的沉淀保留下来。

这些方程式中的其他物种为二氧化碳 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ 、二氧化硫 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 、过氧化氢 $\text{O}=\text{O}$ 、氢氧化钡 $[\text{Ba}+2] \cdot [\text{OH}-] \cdot [\text{OH}-]$ 、水 O 、硝酸 $\text{O}=[\text{N}+]([\text{O}-])\text{O}$ 和硝酸钡 $[\text{Ba}+2] \cdot [\text{O}-][\text{N}+](=\text{O})[\text{O}-] \cdot [\text{O}-][\text{N}+](=\text{O})[\text{O}-]$ 。这些用点号分离离子的 SMILES 表示的是组成，而非晶体结构。

剩余沉淀的质量为

$$m(\text{BaSO}_4) = 1.395(1 - 0.9895) = 0.0146475 \text{ g.}$$

使用题目给出的原子量，

$$M(\text{BaSO}_4) = 137.33 + 32.06 + 4(16.00) = 233.39 \text{ g mol}^{-1}.$$

每摩尔硫酸钡含有一摩尔硫，因此

$$m(\text{S}) = 0.0146475 \text{ g} \frac{32.06}{233.39} = 2.01208 \times 10^{-3} \text{ g.}$$

原油样品的初始质量为

$$m_{\text{oil}} = \rho V = (871 \text{ g dm}^{-3})(1.15 \times 10^{-4} \text{ dm}^3) = 0.100165 \text{ g.}$$

因此，

$$w(\text{S}) = \frac{2.01208 \times 10^{-3}}{0.100165} \times 100\% = 2.00876\%.$$

$$\boxed{w(\text{S}) = 2.01 \text{ wt}\%}.$$

由于该值超过 0.5 wt%，该原油属于**高硫原油**。

7.4 — 检测波长

选择

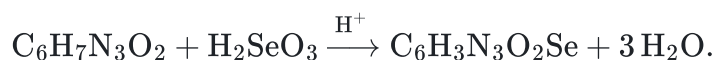
$$\boxed{\lambda = 350 \text{ nm}}.$$

Y 的吸收光谱在该波长附近具有最强的吸收峰，因此在所列选项中，该波长对含硒衍生物的检测灵敏度最高。在其他波长下，**Y** 的吸收较弱；在 510 nm 处，其吸收基本为零。

7.5 — 硒的形态分析

衍生化试剂 **X** 为 **4-硝基苯-1,2-二胺**， $\text{Nc1ccc}([\text{N}+](=\text{O})[\text{O}-])\text{cc1N}$ 。产物 **Y** 为 **5-硝基-2,1,3-苯并硒二唑**， $\text{O}=[\text{N}+]([\text{O}-])\text{c1ccc2n[se]nc2c1}$ 。

与**亚硒酸** $\text{O}[\text{Se}](=\text{O})\text{O}$ 的缩合反应为



因此，每生成一摩尔 **Y**，就消耗一摩尔 **X**，且每摩尔 **Y** 含有一摩尔硒。

所需的两个比值是 pH 1.0–1.5 时保持恒定的最小值：

$$R_{\text{HCl}} = 0.523, \quad R_{\text{HBr}} = 0.368.$$

在这些条件下，衍生化反应可定量进行。在盐酸中，氯离子 $[\text{Cl}-]$ 在这些条件下不会还原硒酸根，因此测得的信号对应于原有的硒(IV)。

溴离子 $[\text{Br}-]$ 将硒(VI) 还原为硒(IV)：



这里，溴为 BrBr ，质子为 $[\text{H}+]$ 。因此，HBr 条件下的测量测得的是原有硒(IV) 与硒(VI) 的**总和**。

首先计算加入溶液 2 中的 X 的浓度:

$$c_{\text{X},0} = 300 \mu\text{M} \frac{0.50 \text{ mL}}{10.00 \text{ mL}} = 15.0 \mu\text{M}.$$

由空白实验确定游离 X 的响应系数:

$$k_{\text{X}} = \frac{0.825 \text{ mAbs min}}{15.0 \mu\text{M}} = 0.0550 \text{ mAbs min } \mu\text{M}^{-1}.$$

设溶液 2 中生成的 Y 的浓度为 y , 单位为 μM 。剩余游离二胺的浓度为 $15.0 - y$ 。因此,

$$S(\text{X}) = 0.0550(15.0 - y), \quad S(\text{Y}) = 1.21y,$$

两个峰面积的单位均为 $\text{mAbs} \cdot \text{min}$ 。

由此可得,

$$R = \frac{S(\text{X})}{S(\text{Y})} = \frac{0.0550(15.0 - y)}{1.21y},$$

以及

$$y = \frac{0.825}{0.0550 + 1.21R} = \frac{15.0}{1 + 22.0R} \mu\text{M}.$$

对于 HCl 条件下的测量,

$$y_{\text{HCl}} = \frac{15.0}{1 + 22.0(0.523)} = 1.199424 \mu\text{M}.$$

这就是原有亚硒酸根稀释至溶液 2 后的浓度。

对于 HBr 条件下的测量,

$$y_{\text{HBr}} = \frac{15.0}{1 + 22.0(0.368)} = 1.649077 \mu\text{M}.$$

这就是溶液 2 中硒的总浓度。因此, 溶液 2 中原有硒酸根的浓度贡献为

$$1.649077 - 1.199424 = 0.449652 \mu\text{M}.$$

最后, 校正从 9.50 mL 溶液 1 稀释至 10.00 mL 溶液 2 的稀释效应:

$$c_0(\text{SeO}_3^{2-}) = 1.199424 \frac{10.00}{9.50} = 1.262552 \mu\text{M},$$

$$c_0(\text{SeO}_4^{2-}) = 0.449652 \frac{10.00}{9.50} = 0.473318 \mu\text{M}.$$

因此

$$\boxed{c_0(\text{SeO}_3^{2-}) = 1.26 \mu\text{M}}, \quad \boxed{c_0(\text{SeO}_4^{2-}) = 0.473 \mu\text{M}}.$$

考虑到表中比值的舍入, 最后一个数值约为 $0.47 \mu\text{M}$ 。

解答已与官方解答核对。

题目 8：一氧化碳：致命毒物还是前景可期的治疗药物？

占总分的 7.5%

8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	8.7	8.8	8.9	总计
4	1	6	3	2	2	4	8	5	35

一氧化碳是一种有毒气体，因为它会与血红蛋白结合，阻碍氧气的结合。发动机燃料的不完全燃烧是 CO 的一个主要来源。因此，许多排气系统都装有催化转化器，用于去除 CO 以及未燃烧的烃和氮氧化物 (NO_x) 等其他有害化合物，主要生成水蒸气、二氧化碳和氮气。

8.1 写出下列物质在催化转化器中发生反应的方程式。勾选方框，指出碳原子或氮原子是被氧气氧化了 ("Ox")、被还原了 ("Red")，还是保持了相同的氧化态 ("Same")。请忽略尾气中各气体之间的任何反应。

(a) CO

(b) 未燃烧的烃 C_xH_y

(c) 氮氧化物 NO_x

催化转化器含有起催化作用的贵金属纳米颗粒，这些颗粒固定在廉价、高比表面积的材料上，例如 Al₂O₃。

在一项实验中，在管式反应器中使用了 $m(\text{cat.}) = 0.10 \text{ g}$ 的催化剂，其中 $w(\text{Pd}) = 10 \text{ wt}\%$ 。气体以连续流动的方式通过催化剂。CO 气体的流量为 $v(\text{CO}) = 10 \text{ mL min}^{-1}$ ，在进入反应器之前，于 $T = 273.15 \text{ K}$ 和 $p = 1.00 \text{ atm}$ 条件下与另一股空气流（假设含 20% O₂、80% N₂）混合。

8.2 计算使反应物按化学计量比存在时所需的空气流量 v （以 mL min^{-1} 为单位）。

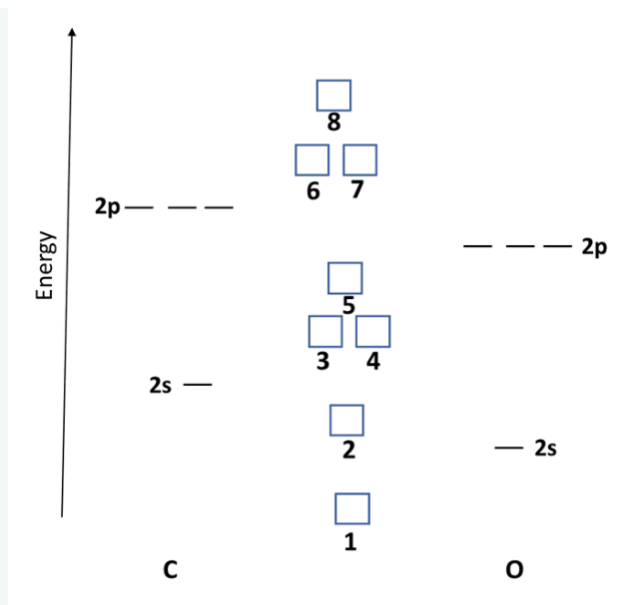
假设纳米颗粒中 10% 的 Pd 原子暴露在表面上。假设 CO 转化为 CO₂ 的转化率为 $\eta = 70\%$ 。

8.3 计算经过 $t = 1 \text{ h}$ 后，每个表面 Pd 原子所对应生成的 CO₂ 分子数 N 。

钌纳米颗粒是 CO 燃烧的高效催化剂。CO 分子与表面 Ru 原子之间的成键相互作用有两种类型：

1. 通过碳原子上的孤电子对形成 σ 键；
2. 通过 Ru 的价层 d 轨道与 CO 分子轨道的重叠形成 π 相互作用。

8.4 在 CO 的分子轨道 (MO) 图中填入电子，并在下表中填写形成各分子轨道的重叠类型 (σ/π)。



MO	1	2	3	4	5	6	7	8
重叠类型								

8.5 Ru—CO 的 π 相互作用对 Ru—CO 和 C—O 的键强度有何影响？勾选正确答案。

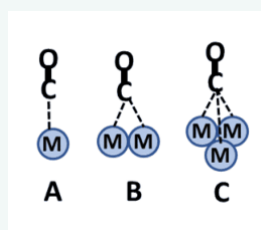
(i) Ru—CO 键强度：

- ☐ 增强 "in"
- ☐ 减弱 "dec"
- ☐ 不变 "nc"

(ii) C—O 键强度：

- ☐ 增强 "in"
- ☐ 减弱 "dec"
- ☐ 不变 "nc"

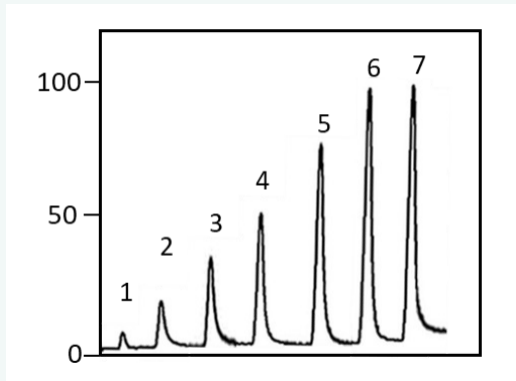
吸附的 CO 分子因 C—O 伸缩振动而具有强烈的红外吸收。下图展示了 CO 在金属表面吸附时的三种结合模式，其中 CO 可以与一个或多个金属原子相互作用。在游离 CO 和三种结合模式的吸附态 CO 的红外光谱中，观测到的吸收峰波数为 1850、1930、2100 和 2143 cm^{-1} 。



8.6 勾选各吸附模式（A、B 和 C）以及游离 CO 所对应的波数。

金属催化剂的分散度是指其暴露在表面上的原子所占的百分比。由于 CO 会选择性地吸附在表面原子上，因此可以通过 CO 脉冲化学吸附法测定分散度。以等量脉冲的形式注入已知量的 CO，每次脉冲中都有一定量被吸附。用检测器测量剩余量，并绘制如下所示的峰；每个峰下的面积与相应脉冲中未被吸附的 CO 的量相关。持续注入，直至不再有 CO 被吸附。

一项实验在 25 °C 和 100 kPa 条件下，使用了体积为 50 μL 的脉冲气体，其组成为以 He 为载气、体积分数为 10% 的 CO。实验使用了 15 mg 催化剂，其组成为负载于 Al_2O_3 载体上的 10 wt% Ni。假设每个表面 Ni 原子吸附一个 CO 分子。



脉冲编号 (x 轴)	1	2	3	4	5	6	7
脉冲中未被吸附的百分比 (y 轴)	4	10	20	50	80	100	100

8.7 计算暴露在表面上的 Ni 原子的百分比 $\%_{\text{Ni}}$ 。

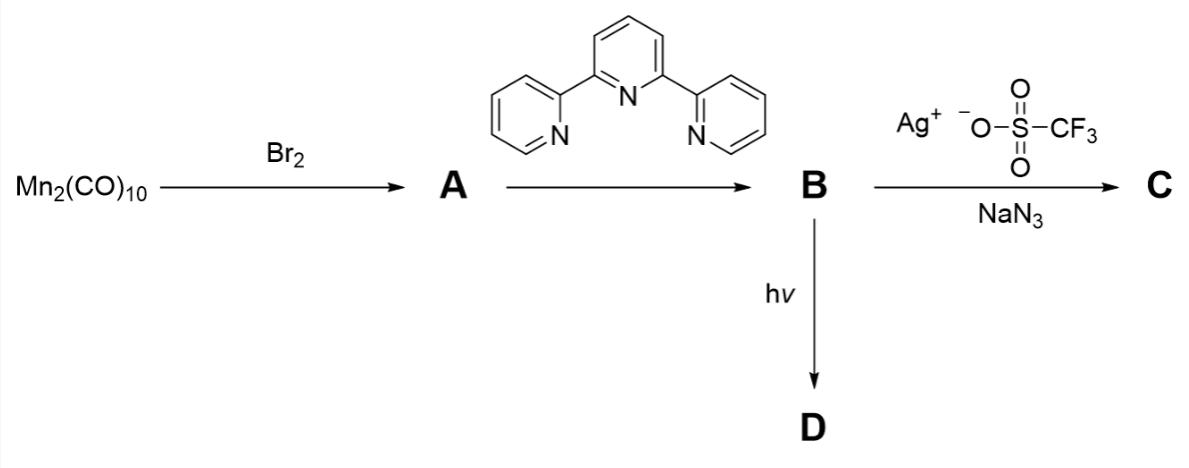
尽管 CO 在较高浓度下有毒，但在 10–250 ppm 的浓度下，它表现出抗炎作用。称为 CO 释放分子 (CORMs) 的前药可响应触发信号，向组织靶向递送有效剂量的 CO。Mn(I) 羰基配合物在光照下可以释放 CO，因此作为光控 CO 释放分子 (PhotoCORMs) 展现出应用前景。

化合物 **A–D** 均为中性的 Mn(I) 羰基配合物。

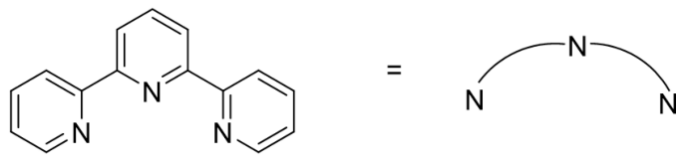
B、C 和 D 中均不存在两个呈反式排列的 CO 配体。

C 的红外光谱除 CO 伸缩振动吸收带外，还在 2042 cm^{-1} 处有一条吸收带。金属羰基配合物红外光谱中 CO 伸缩振动吸收带数目的表格见试卷开头的表格部分。

化合物	Mn 的质量百分比	CO 伸缩振动吸收带数目
A	19.98	3
B	12.15	3
C	13.26	3
D	12.95	2

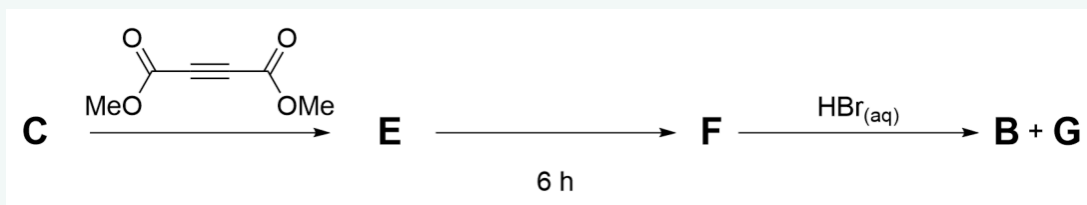


为简便起见，可将配体画为：



8.8 画出化合物 A–D 的结构，确保清楚地表示其三维构型。若化合物具有手性，只需画出一个对映异构体。

化合物 **C** 可与炔烃反应，该反应可用于标记蛋白质。这称为无机点击（iClick）反应。



在 **C** 转化为 **E** 的过程中，**C** 的红外光谱中位于 2042 cm^{-1} 的吸收带消失。**E** 的红外光谱在 $1735\text{--}1725\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现两条新的 $\text{C}=\text{O}$ 吸收带。再经过 6 h，化合物 **E** 转化为化合物 **F**，后者在 $1735\text{--}1725\text{ cm}^{-1}$ 范围内仅有一条 $\text{C}=\text{O}$ 吸收带。化合物 **G** 不含锰，并具有两个对称面。

8.9 画出化合物 E、F 和 G 的结构，确保清楚地表示其三维构型。若化合物具有手性，只需画出一个对映异构体。

元素周期表和数据表

物理常数和公式

阿伏伽德罗常数	N_A	$6.022 \times 10^{23}\text{ mol}^{-1}$
摩尔气体常数	R	$8.314\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$
法拉第常数	F	96485 C mol^{-1}
普朗克常数	h	$6.626 \times 10^{-34}\text{ J s}$
真空中的光速	c	$2.998 \times 10^8\text{ m s}^{-1}$
电子质量	m_e	$9.109 \times 10^{-31}\text{ kg}$
电子电荷	e	$1.602 \times 10^{-19}\text{ C}$
大气压	p_{atm}	101325 Pa
298 K 时水的离子积	K_w	10^{-14}

$1\text{ nm} = 1 \times 10^{-9}\text{ m}$
$1\text{ Å} = 1 \times 10^{-10}\text{ m}$
$1\text{ pm} = 1 \times 10^{-12}\text{ m}$
$0\text{ °C} = 273.15\text{ K}$
$1\text{ kWh} = 3600\text{ kJ}$
$1\text{ W} = 1\text{ J s}^{-1}$
$1\text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19}\text{ J}$
$1\text{ bar} = 10^5\text{ Pa}$

三角形面积	$A = \frac{1}{2}ab \cdot \sin C$
-------	----------------------------------

立方体体积	$V = a^3$
球体体积	$V = \frac{4}{3}\pi r^3$
球体表面积	$S = 4\pi r^2$
理想气体状态方程	$pV = nRT$
光的频率	$\nu = \frac{c}{\lambda}$
光子的能量	$E = \frac{hc}{\lambda}$
比尔—朗伯定律	$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon cd$
纯自旋磁矩	$\mu = \sqrt{n(n+2)} \text{ BM}$
亨德森—哈塞尔巴尔赫方程	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$
0 th 级反应积分速率方程	$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$
1 st 级反应积分速率方程	$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$
阿伦尼乌斯方程	$k = A \cdot e^{-E_a/(RT)}$
焓	$H = U + pV$
吉布斯能	$G = H - TS$
标准吉布斯能变	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$
克劳修斯—克拉佩龙方程	$\ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$
比热容	$Q = mC_p \Delta T$
沸点升高	$\Delta T = iK_b m_i$
凝固点降低	$\Delta T = iK_f m_i$

除非另有说明，所有气体均视为理想气体。

计算平衡常数时，所有浓度均以 1 mol dm^{-3} 为参照浓度。

红外吸收数据

键的伸缩振动频率

键的类型		波数 (cm^{-1})
C—H	烷烃	3000–2850
	烯烃	3100–3000
	芳香族化合物	3150–3050
	炔烃	~ 3300
C=C	醛	2900–2700
	烯烃	1680–1600
C≡C	芳香族化合物	1600–1400
	炔烃	2250–2100
C=O	醛	1740–1720
	酮	1725–1705
	羧酸	1725–1700
	酯	1750–1720

键的类型		波数 (cm^{-1})
	酰胺	1670–1640
	酸酐	1810, 1760
C–O	醇、醚、酯、羧酸、酸酐	1300–800
O–H	醇、酚, 游离态	3600–3200
	形成氢键	3500–3200
	羧酸	3400–2500
N–H	伯胺、仲胺及一级、二级酰胺	3500–3100
C–N	胺	1350–1000
C=N	亚胺和肟	1690–1640
C≡N	腈	2260–2240
N=O	硝基 ($\text{R}-\text{NO}_2$)	1600–1500, 1400–1300
S=O	亚砷	1050
	硫酸盐、磺酰胺	1200–1140

阴离子物种的特征键伸缩振动频率

阴离子	波数 (cm^{-1})
SO_4^{2-}	1100–1200 (ν_{as})
ClO_4^-	1050–1170 (ν_{as})
NO_3^-	1370 (ν_{as})
CN^-	2089
SCN^-	2053 ($\nu_{\text{C-N}}$), 748 ($\nu_{\text{C-S}}$)
N_3^-	2042 (ν_{as}), 1343 (ν_{s})
CNO^-	2052 ($\nu_{\text{C-N}}$), 1057 ($\nu_{\text{N-O}}$)

金属羰基配合物红外光谱中 CO 伸缩振动吸收带的数目

配合物	吸收带数目
$\text{M}(\text{CO})_6$	1
$\text{M}(\text{CO})_5\text{X}$	3
<i>cis</i> - $\text{M}(\text{CO})_4\text{X}_2$	4
<i>trans</i> - $\text{M}(\text{CO})_4\text{X}_2$	1
<i>fac</i> - $\text{M}(\text{CO})_3\text{X}_3$	2
<i>mer</i> - $\text{M}(\text{CO})_3\text{X}_3$	3
<i>fac</i> - $\text{M}(\text{CO})_3\text{X}_2\text{Y}$	3
<i>cis</i> - $\text{M}(\text{CO})_2\text{X}_4$	2
<i>trans</i> - $\text{M}(\text{CO})_2\text{X}_4$	1

元素周期表

1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31											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 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	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 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	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
		Lanthanides	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm	62 Sm 150.4	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97	
		Actinides	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	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

• 8.1 — 4 分

- (a) $2\text{CO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CO}_2$: **Ox**。
(b) $\text{C}_x\text{H}_y + (x^+y/4)\text{O}_2 \longrightarrow x\text{CO}_2 + (\frac{y}{2})\text{H}_2\text{O}$: **Ox**。
(c) $2\text{NO}_x \longrightarrow \text{N}_2 + x\text{O}_2$: **Red**。

这些分子物种分别为一氧化碳 $[\text{C}^-]\#[\text{O}^+]$ 、氧气 $\text{O}=\text{O}$ 、二氧化碳 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ 、水 O 和氮气 $\text{N}\#\text{N}$ 。含变量的化学式 C_xH_y 和 NO_x 表示的是一类物质，因此二者都没有唯一的 SMILES。

• 8.2 — 1 分

$$v(\text{air}) = 25 \text{ mL min}^{-1}$$

• 8.3 — 6 分

$$N = 1.994 \times 10^3 \approx 2.0 \times 10^3 \text{ 个 CO}_2 \text{ 分子，对应每个表面 Pd 原子}$$

• 8.4 — 3 分

MO	1	2	3	4	5	6	7	8
电子	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	空	空	空
重叠类型	σ	σ	π	π	σ	π	π	σ

• 8.5 — 2 分

(i) Ru—CO 键强度：增强，“in”。

(ii) C—O 键强度：减弱，“dec”。

• 8.6 — 2 分

物种或吸附模式	波数 (cm ⁻¹)	SMILES 或示意性配位 SMILES
A: 端位一氧化碳	2100	[C-](->*)#[O+]
B: 双桥联一氧化碳	1930	[C-](->*)(->*)#[O+]
C: 三桥联一氧化碳	1850	[C-](->*)(->*)(->*)#[O+]
游离一氧化碳	2143	[C-]#[O+]

此处 * 表示未指定的表面金属原子。这些片段描述的是连接关系；它们并未从电子结构的角度表示金属表面或其 π 反馈成键。

• 8.7 — 4 分

$$\%_{\text{Ni}} = 2.65\% \quad (\text{约为 } 2.7\%)$$

• 8.8 — 8 分

用 tpy 表示 2,2':6',2''-三联吡啶, n1c(-c2ccccn2)cccc1-c3ccccn3。

四种配合物均为八面体构型。配位 SMILES 使用从配位原子指向金属的箭头；@OH 描述符指定八面体排列方式。解答中给出了明确的空间描述。

A: 溴五羰基合锰(I), [MnBr(CO)₅]。

SMILES: [Br-]->[Mn+](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])<-[C-]#[O+]

B: 面式-溴三羰基(κ^2 -三联吡啶)合锰(I), fac-[MnBr(CO)₃(tpy)]。中央吡啶基的氮原子和一个末端吡啶基的氮原子参与配位；另一个末端氮原子保持未配位状态。

SMILES: [O+]#[C-]->[Mn@OH3+](1(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[Br-])<-[n]2c(-c3cccc[n]->13)cccc2-c1ccccn1

C: 面式-叠氮三羰基(κ^2 -三联吡啶)合锰(I), fac-[Mn(N₃)(CO)₃(tpy)]。叠氮根通过一个末端氮原子配位。

SMILES: [O+]#[C-]->[Mn@OH3+](1(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[N-]=[N+]=[N-])<-[n]2c(-c3cccc[n]->13)cccc2-c1ccccn1

D: 顺式-溴二羰基(κ^3 -三联吡啶)合锰(I), cis-[MnBr(CO)₂(tpy)]。三联吡啶的三个氮原子均以经式排列参与配位。

SMILES: [O+]#[C-]->[Mn@OH9+](12(<-[C-]#[O+])(<-[Br-])<-[n]3c(-c4cccc[n]->14)cccc3-c1cccc[n]->21

• 8.9 — 5 分

E: 面式-三羰基(κ^2 -三联吡啶)(4,5-双(甲氧羰基)-1,2,3-三唑根- κN^1)合锰(I)。三唑根通过其三个连续氮原子中的一个端位氮原子配位。

SMILES: [O+]#[C-]->[Mn@OH3+](1(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[n-]2nnc(C(=O)OC)c2C(=O)OC)<-[n]2c(-c3cccc[n]->13)cccc2-c1ccccn1

F: 面式-三羰基(κ^2 -三联吡啶)(4,5-双(甲氧羰基)-1,2,3-三唑根- κN^2)合锰(I)。此时,三唑根通过其三个连续氮原子中的中间氮原子配位。

SMILES: [O+]#[C-]->[Mn@OH3+]1(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[n-]2nc(C(=O)OC)c(C(=O)OC)n2)<-[n]2c(-c3cccc[n]->13)cccc2-c1cccn1

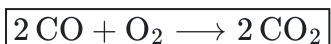
G: 2H-1,2,3-三唑-4,5-二甲酸二甲酯。氢原子位于中间的氮原子 N2 上。

SMILES: COC(=O)c1n[nH]nc1C(=O)OC

解答

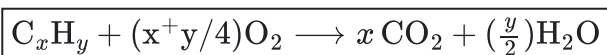
8.1

一氧化碳被氧化为二氧化碳:



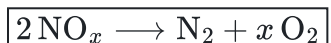
碳的氧化态从 +2 升高至 +4, 因此应勾选 **Ox**。

未燃烧的烃完全燃烧生成二氧化碳和水:

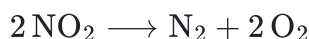
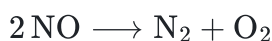


产物含有 x 个碳原子、 y 个氢原子和 $2x + y/2$ 个氧原子。因此,氧气的系数为 $x + y/4$ 。碳的平均氧化态从 $-y/x$ 升高至 +4, 因此应勾选 **Ox**。

排除尾气中各气体之间的反应后, 题目要求的氮氧化物形式转化为:



氮的平均氧化态从 $+2x$ 变为零, 因此应勾选 **Red**。例如:



此处一氧化氮为 $[\text{N}]=\text{O}$, 二氧化氮为 $\text{O}=[\text{N}+][\text{O}-]$ 。这些方程式遵循了题目关于排除其他尾气组分还原作用的要求。

8.2

根据燃烧方程式, 每两摩尔一氧化碳需要一摩尔氧气。在相同温度和压力下, 气体体积流量具有相同的比例:

$$v(\text{O}_2) = \frac{1}{2}v(\text{CO}) = \frac{1}{2}(10) = 5.0 \text{ mL min}^{-1}.$$

空气中氧气的体积分数为 20%, 因此

$$0.20 v(\text{air}) = 5.0 \text{ mL min}^{-1},$$

得到

$$v(\text{air}) = 25 \text{ mL min}^{-1}.$$

8.3

一小时内, 通入的一氧化碳体积为

$$V(\text{CO}) = (10 \text{ mL min}^{-1})(60 \text{ min}) = 600 \text{ mL} = 6.00 \times 10^{-4} \text{ m}^3.$$

每个发生转化的一氧化碳分子生成一个二氧化碳分子。因此,

$$n(\text{CO}_2) = \eta \frac{pV(\text{CO})}{RT} = \frac{0.70(101325)(6.00 \times 10^{-4})}{(8.314)(273.15)} = 1.87394 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

钯的总质量为

$$m(\text{Pd}) = (0.10 \text{ g})(0.10) = 0.010 \text{ g.}$$

由于 10% 的钯原子为表面原子，

$$n(\text{Pd})_{\text{surface}} = 0.10 \frac{0.010 \text{ g}}{106.42 \text{ g mol}^{-1}} = 9.39673 \times 10^{-6} \text{ mol.}$$

阿伏伽德罗常数在比值中约去：

$$N = \frac{n(\text{CO}_2)N_A}{n(\text{Pd})_{\text{surface}}N_A} = \frac{1.87394 \times 10^{-2}}{9.39673 \times 10^{-6}} = 1994.24.$$

因此，

$$N \approx 2.0 \times 10^3 \text{ 个二氧化碳分子，对应每个表面 Pd 原子.}$$

8.4

碳贡献四个价电子，氧贡献六个价电子，共有十个价电子。

按能量由低到高的顺序填充所给能级。轨道 1 和 2 各填入两个电子，简并轨道 3 和 4 总共填入四个电子，轨道 5 填入剩余的两个电子。轨道 6、7 和 8 保持空置。

使用通常的轨道标记，价电子组态为

$$(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\sigma_{2p_z})^2.$$

取分子轴为 z 轴，头碰头重叠形成 σ 轨道，肩并肩重叠形成 π 轨道。因此：

MO	占据电子数	重叠类型
1	2	σ
2	2	σ
3	2	π
4	2	π
5	2	σ
6	0	π
7	0	π
8	0	σ

在题目要求的图中，在方框 1—5 中各填入一对自旋相反的电子，方框 6—8 留空。

8.5

该 π 相互作用是金属向羰基的反馈给电子作用：已占据的钌 d 轨道将电子密度给予一氧化碳的空 π^* 轨道，即能级 6 和 7。

这种相互作用在钌与羰基配体之间具有成键性，但在一氧化碳内部具有反键性。因此：

$$\text{Ru—CO 增强；C—O 减弱.}$$

8.6

对于伸缩振动,

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

其中 k 为键的力常数, μ 为约化质量。由于参与振动的原子始终为碳和氧, 频率的大小顺序主要反映 C—O 的力常数。

游离一氧化碳的分子内键最强, 因此波数最高, 为 2143 cm^{-1} 。金属的反馈给电子作用会削弱该键。在图示的吸附模式中, 参与相互作用的金属原子数越多, 伸缩振动波数越低:

游离一氧化碳 :	2143 cm^{-1} ,
A, 端位 :	2100 cm^{-1} ,
B, 双金属桥联 :	1930 cm^{-1} ,
C, 三金属桥联 :	1850 cm^{-1} .

三种吸附模式均通过碳端结合。

8.7

每次脉冲含有

$$V_{\text{CO,pulse}} = (50 \mu\text{L})(0.10) = 5.0 \mu\text{L} = 5.0 \times 10^{-9} \text{ m}^3.$$

在 $T = 298.15 \text{ K}$ 和 $p = 1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ 条件下,

$$n_{\text{CO,pulse}} = \frac{pV}{RT} = \frac{(1.00 \times 10^5)(5.0 \times 10^{-9})}{(8.314)(298.15)} = 2.01709 \times 10^{-7} \text{ mol}.$$

用 1 减去每次脉冲中未被吸附的分数, 即可得到被吸附的分数:

脉冲	被吸附的分数
1	0.96
2	0.90
3	0.80
4	0.50
5	0.20
6	0
7	0

它们的总和为

$$0.96 + 0.90 + 0.80 + 0.50 + 0.20 = 3.36.$$

因此, 总吸附量为

$$n_{\text{CO,ads}} = 3.36(2.01709 \times 10^{-7}) = 6.77742 \times 10^{-7} \text{ mol}.$$

一个被吸附的分子对应一个表面镍原子, 因此这也是表面镍原子的物质的量。

镍的总物质的量为

$$n_{\text{Ni,total}} = \frac{(15 \times 10^{-3} \text{ g})(0.10)}{58.69 \text{ g mol}^{-1}} = 2.55580 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

因此,

$$\%_{\text{Ni}} = 100 \frac{6.77742 \times 10^{-7}}{2.55580 \times 10^{-5}} = 2.65178\% \approx 2.65\%.$$

8.8

三联吡啶配体的分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3$, 其摩尔质量为

$$M(\text{tpy}) = 15(12.01) + 11(1.008) + 3(14.01) = 233.268 \text{ g mol}^{-1}.$$

此外,

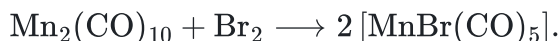
$$M(\text{CO}) = 28.01 \text{ g mol}^{-1}.$$

由提出的组成计算得到:

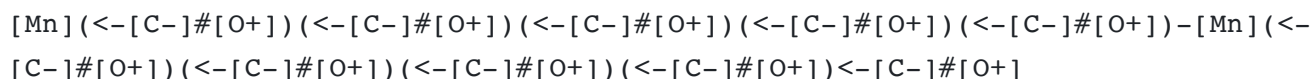
化合物	组成	计算所得摩尔质量 (g mol^{-1})	计算所得 Mn 质量百分比
A	$[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$	274.890	19.986%
B	$[\text{MnBr}(\text{CO})_3(\text{tpy})]$	452.138	12.151%
C	$[\text{Mn}(\text{N}_3)(\text{CO})_3(\text{tpy})]$	414.268	13.262%
D	$[\text{MnBr}(\text{CO})_2(\text{tpy})]$	424.128	12.954%

除 A 的最后一位小数存在可忽略的差异外, 这些结果与所给的组成数据一致。

A 的鉴定。 溴使锰—锰键断裂, 将两个锰原子均从 Mn(0) 氧化为 Mn(II) :

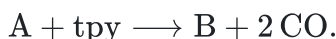


溴的 SMILES 为 BrBr。起始物**十羰基合二锰(0)**具有一根锰—锰键, 每个金属上均连有五个端位羰基; 其配位 SMILES 为:



A 是八面体构型的 $\text{M}(\text{CO})_5\text{X}$ 配合物, 这与其具有**三条羰基伸缩振动吸收带**相符。

B 的鉴定。 加入一个三联吡啶配体会取代两个羰基:



由质量百分比可知, 配合物保留了三个羰基和一个溴配体。这些配体占据四个配位位点, 留给三联吡啶两个位点。因此, 三联吡啶通过中央氮原子和一个末端氮原子配位; 另一个末端吡啶基作为悬挂基团保持未配位状态。

不存在反式羰基, 说明羰基必须呈**面式排列**。其三条羰基吸收带与所给的 $\text{fac-M}(\text{CO})_3\text{X}_2\text{Y}$ 模式一致。

C 的鉴定。 银以溴化银的形式除去溴离子, 叠氮根取代其位置:



该取代反应中的物种为**三氟甲磺酸银(I)** $[\text{Ag}^+].[O-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})\text{C}(\text{F})(\text{F})\text{F}$ 、**叠氮化钠** $[\text{Na}^+].[N-]=[N+]=[N-]$ 、**溴化银(II)** $[\text{Ag}^+].[Br-]$ 和**三氟甲磺酸钠** $[\text{Na}^+].[O-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})\text{C}(\text{F})(\text{F})\text{F}$ 。

2042 cm^{-1} 处的吸收带表明存在**叠氮根离子** $[N-]=[N+]=[N-]$ 。它取代溴离子也解释了质量变化:

$$79.90 - 3(14.01) = 37.87 \text{ g mol}^{-1}.$$

C 保留了面式三羰基基团和 κ^2 -三联吡啶。叠氮根通过一个末端氮原子以端位方式配位。

D 的鉴定。 光解脱去一个羰基:



先前未配位的末端吡啶基氮原子随后占据空出的位点。因此，D 含有 κ^3 -三联吡啶、两个羰基和一个溴配体。

三联吡啶以经式方式配位：其两个末端氮配位原子互为反式。两个羰基互为顺式，这符合题目要求，也得到两条羰基伸缩振动吸收带的支持。

四种结构均与具有 18 电子的 Mn(I)、 d^6 中心相符。

精确的三维描述。 将锰置于原点，其六个配位原子沿 $\pm x, \pm y, \pm z$ 轴分布。同一轴上符号相反的位点互为反式；其余任意两个位点均互为顺式。令 N_c 表示三联吡啶的中央氮原子， N_t 表示第一个末端氮原子， N_u 表示另一个末端氮原子。

化合物	$+x$	$-x$	$+y$	$-y$	$+z$	$-z$
A	CO	CO	CO	CO	CO	Br
B	CO	N_c	CO	N_t	CO	Br
C	CO	N_c	CO	N_t	CO	叠氮根的末端 N
D	CO	N_c	N_u	N_t	CO	Br

每个羰基均通过碳原子配位。在 B 和 C 中， N_u 未配位。在 D 中，它占据原先由 $+y$ 方向羰基占据的位点。按照 SMILES 中给出的真实三联吡啶骨架，将 N_c 与每个末端吡啶环连接起来。

这给出了 B 和 C 各自的一种符合要求的立体异构体；其镜像也同样可以接受。

8.9

该炔烃为乙炔二甲酸二甲酯，也称为 2-丁炔二酸二甲酯，其 SMILES 为 COC(=O)C#CC(=O)OC。

E 的形成。 配位的叠氮根与炔烃发生 $[3 + 2]$ 环加成反应。叠氮根的三个氮原子和炔烃的两个碳原子成为 1,2,3-三唑根环的五个原子：



原有的叠氮官能团被消耗，这解释了其 2042 cm^{-1} 吸收带的消失。两个酯基保持完整。

将环依次编号为 **N1-N2-N3-C4-C5**，其中 C5 再与 N1 成键闭环。C4 和 C5 各连有一个甲氧羰基 $-C(=O)OCH_3$ 。

在 E 中，锰仍与叠氮根中形成 **N1** 的那个氮原子成键。N1 与 C5 相邻，而另一端的氮原子 N3 与 C4 相邻。这种配位方式使环上带有酯基的两侧不等价，与出现两条新的酯羰基吸收带相符。

E 向 F 的转化。 金属的连接位置从端位氮原子 N1 迁移至中间氮原子 N2：



在 F 中，由于通过 N2 配位的配体片段具有对称性，三唑根上带有酯基取代的两侧由对称操作关联，这与所报告的单条酯羰基吸收带一致。因此，E 和 F 分别为通过 **N1** 和 **N2** 配位的配位异构体；酯基并未脱去。

在 E 和 F 中，锰均保留其面式三羰基基团和 κ^2 -三联吡啶。它们的八面体排列与上表中的 C 相同，其中 $-z$ 位点由以下原子占据：

- **E**：三唑根的 N1；
- **F**：三唑根的 N2。

该环具有芳香性，且近似为平面。SMILES 和所给数据均未确定其绕金属-氮键旋转的构象。

G 的形成。 氢溴酸使三唑根配体质子化，并提供溴离子以再生 B：



溴化氢的分子 SMILES 为 Br；其在水中的解离可表示为 $[\text{H}^+].[\text{Br}^-]$ 。

产物 G 为 **2H 互变异构体**：氢原子连接在中间的氮原子 **N2** 上。其分子式为 $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4$ ，SMILES 为 COC(=O)c1n[nH]nc1C(=O)OC。

按题目要求作图时，将三唑环画成平面，并将两个相同的酯基画成彼此匹配、由对称操作关联的构象。两个对称面为：

1. 三唑环和平面酯基骨架所在的平面。
2. 垂直于环平面，并通过 N2-H 和 C4-C5 键中点的平面。该对称面将 N1 与 N3、C4 与 C5 以及两个酯基互相交换。

N1 质子化的互变异构体会破坏上述第二个对称面，因此题目给出的对称性确定了产物为 **2H 互变异构体**。

解答已与官方解答核对。

题目 9：酶与辅因子

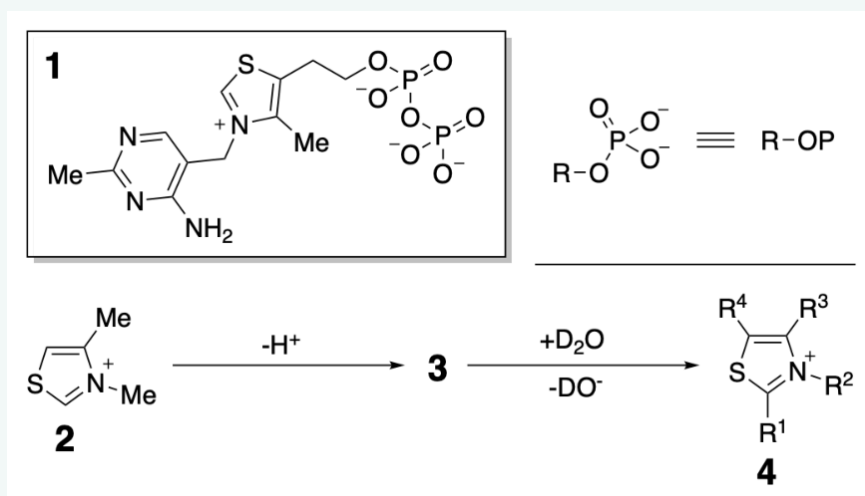
占总分的 7%

9.1	9.2	9.3	9.4	9.5	9.6	总计
2	6	2	6	10	10	36

本题所有答案均**无须表示立体化学**，磷酸基团可简写为“OP”（见下图）。

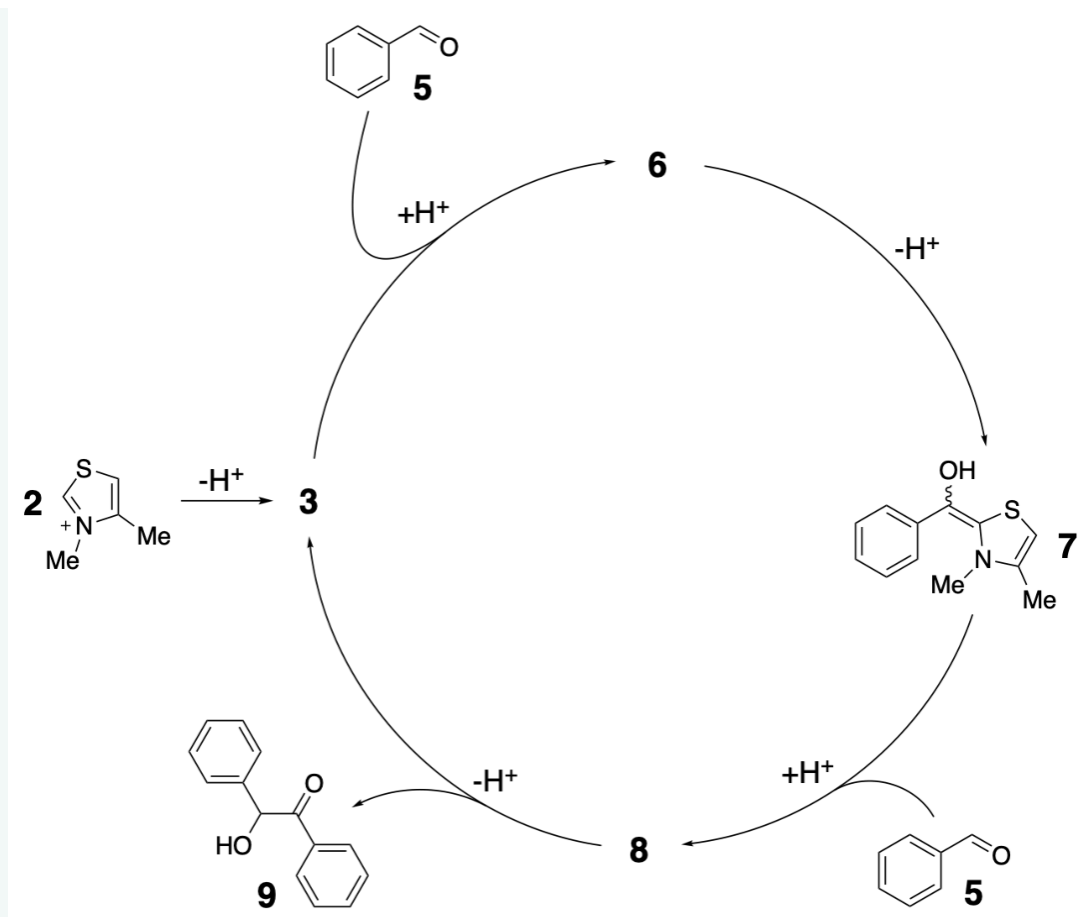
转酮醇酶（TK）和转醛醇酶（TA）是催化 C-C 键断裂的酶。TK 的活性位点含有辅因子焦磷酸硫胺素 **1**，它是维生素 B1 的衍生物。

Breslow 及其合作者研究了辅因子 **1** 的模型阳离子 **2**，以证明硫胺素具有较强的酸性。阳离子 **2** 在 D_2O 中发生了一次 H/D 交换，经由中间体 **3** 生成 **4**。



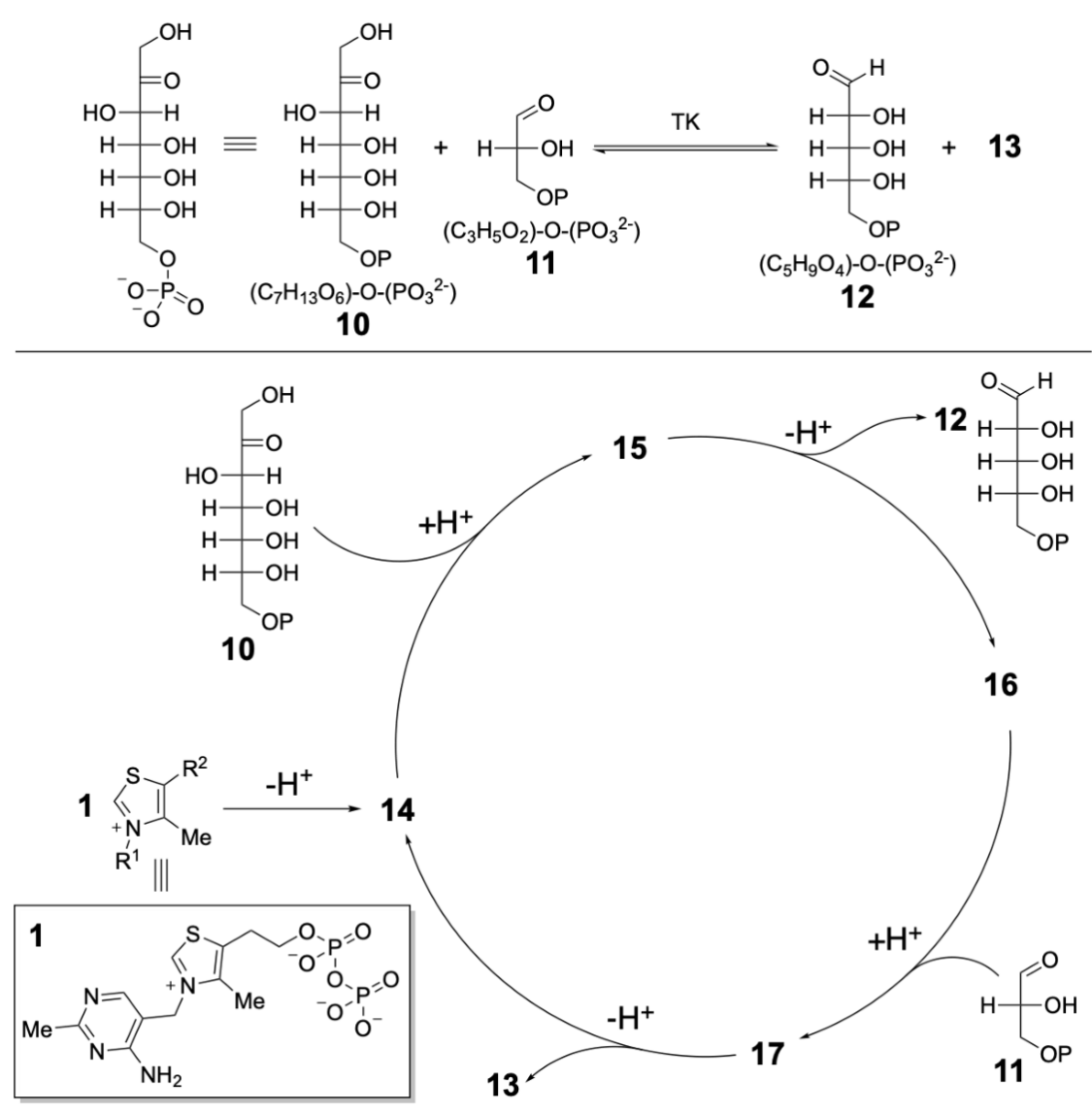
9.1 从答题纸所列的结构中，**选出**与化合物 **4** 对应的结构。

像 **3** 这样的化合物在有机催化中有着广泛的应用。在苯甲醛 **5** 的溶液中生成催化量的 **3** 时，会通过所示的催化循环发生缩合反应，得到产物 **9**。



9.2 画出化合物 3、6 和 8 的结构。中间体 6 和 8 是阳离子。该催化循环中不发生重排。

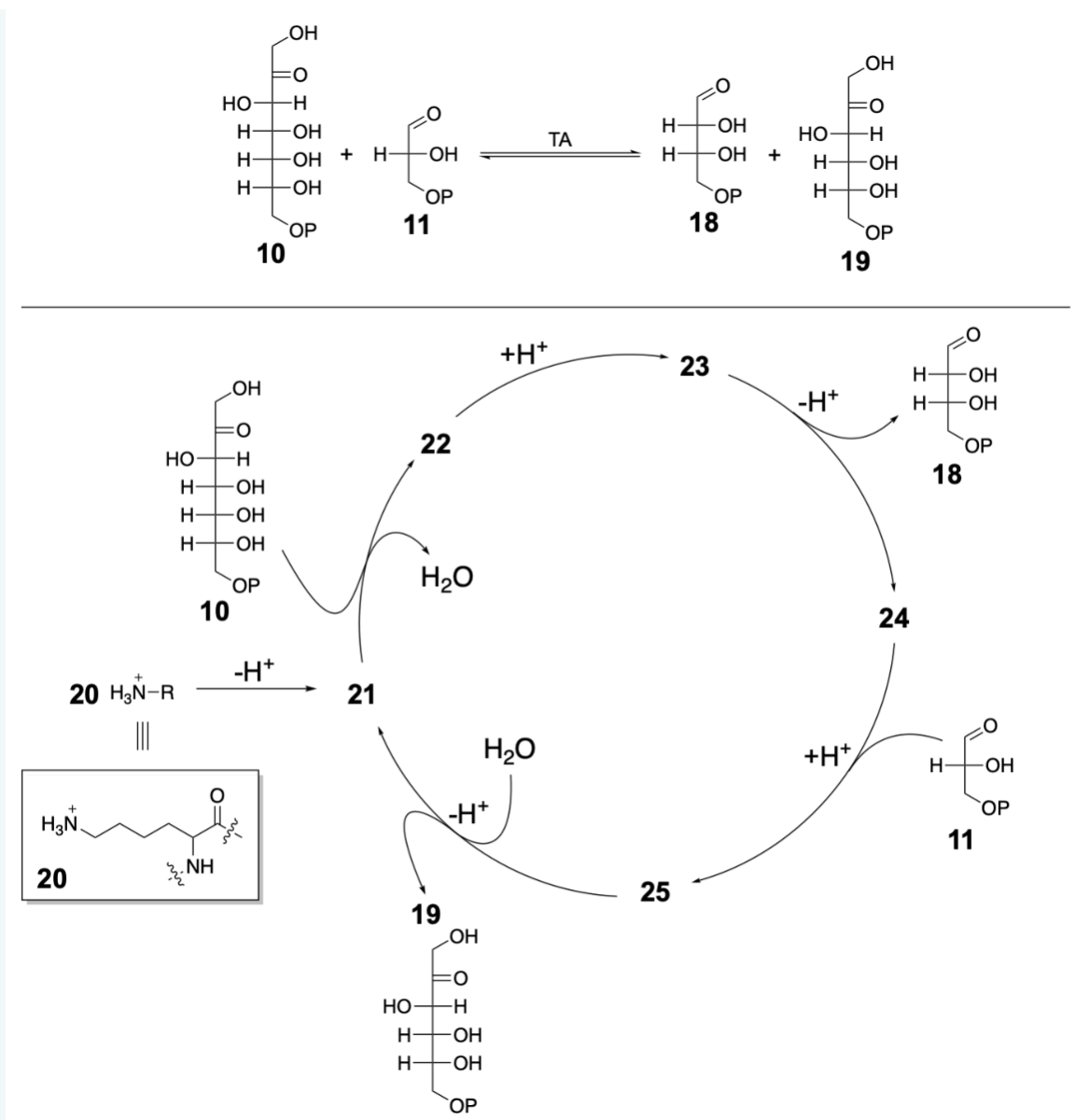
醛糖是含有醛基的糖。酮糖是含有酮基的糖。酶 TK 含有辅因子 1，通过下述催化循环催化一个二碳片段从酮糖转移到醛糖。



9.3 画出 13 的结构。

9.4 画出中间体 15-17 的结构。

酶 TA 催化一个三碳片段从酮糖转移到醛糖。TA 活性位点中的赖氨酸残基 20 负责该酶的催化活性。

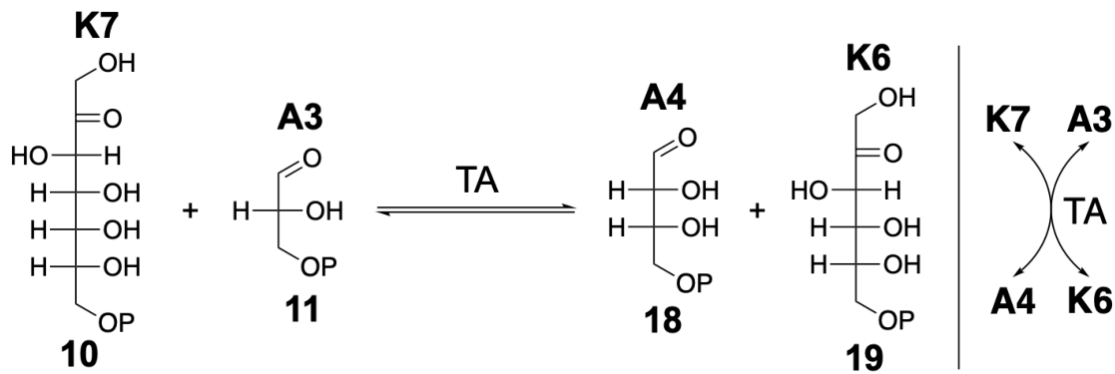


9.5 画出中间体 21-25 的结构。23 和 25 具有相同的官能团。

某些生物利用 TK 和 TA 将五分子三碳糖转化为三分子五碳糖。

9.6 提出实现这一转化的反应序列。用一个字母后接一个数字来标记所有糖。对所有醛糖使用字母 A，对所有酮糖使用字母 K。使用与糖的碳原子数对应的数字；参见下方示例（例如，将结构 10 表示为 K7；无须使用完整的结构式）。糖中间体的碳原子数在 3 到 7 之间。该途径中没有非酶促步骤。

为每一步写出催化剂 TA 或 TK。忽略所有磷酸化、去磷酸化和异构化反应。除转醛醇酶活性外，TA 还具有醛缩酶活性，该活性所催化的反应仅生成一种产物。任何五碳糖（A5 或 K5）均可作为产物。使用与下图相同的表示方式。



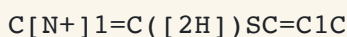
题目译自官方英文原文。

答案

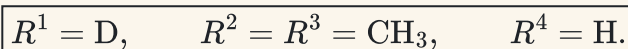
按照题目要求，全文均省略立体化学。SMILES 中磷酸基团的电荷与图示一致。对于 21–25，[*:1] 表示连接在赖氨酸氮原子上的、保持不变的蛋白质取代基 *R*。

• 9.1 — 2 分。

4 是 2-氘代-3,4-二甲基噻唑鎓，D 位于 S 与 N 之间的环碳原子上：

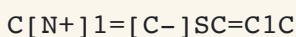


用图中的符号表示：

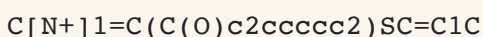


• 9.2 — 6 分。

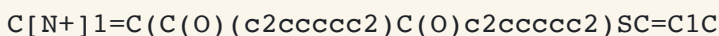
3: 3,4-二甲基噻唑-2-亚基，以其整体电中性的电荷分离式噻唑鎓叶立德共振式表示：



6: 2-[羟基(苯基)甲基]-3,4-二甲基噻唑鎓，第一个醛加成产物：

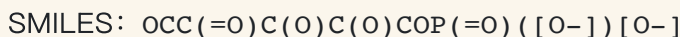
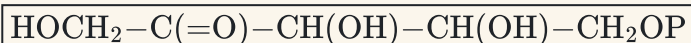


8: 2-(1,2-二羟基-1,2-二苯基乙基)-3,4-二甲基噻唑鎓，偶联形成的二醇加成产物：



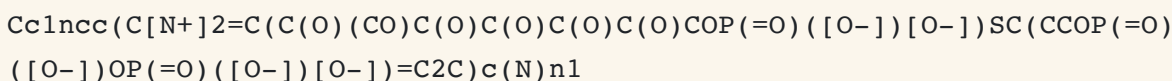
• 9.3 — 2 分。

13 是酮戊糖-5-磷酸，通常为木酮糖-5-磷酸：



• 9.4 — 6 分。

15: 景天庚酮糖-7-磷酸-TPP 共价加成产物；供体糖的 C2 连有 OH，并与噻唑鎓的 C2 成键：



16: 二羟乙基-TPP 烯胺醇；噻唑环的 C2 与环外带有 OH 和 CH₂OH 的碳原子以双键相连：



17: 酮戊糖-5-磷酸-TPP 共价加成产物, 为释放酮戊糖前的中间体:

Cc1ncc(C[N+]2=C(C(O)(CO)C(O)C(O)COP(=O)([O-])[O-])SC(COP(=O)([O-])OP(=O)([O-])[O-])=C2C)c(N)n1

• 9.5 — 10 分。

21: 赖氨酸的中性 ϵ -氨基, RNH_2 :

[*:1]N

22: 景天庚酮糖-7-磷酸-赖氨酸酮亚胺, 其亚胺氮原子不带电荷:

[*:1]N=C(CO)C(O)C(O)C(O)C(O)COP(=O)([O-])[O-]

23: N-质子化的景天庚酮糖-7-磷酸-赖氨酸酮亚胺, 一种亚胺鎓中间体:

[*:1][NH+]=C(CO)C(O)C(O)C(O)C(O)COP(=O)([O-])[O-]

24: 与赖氨酸结合的三碳烯胺, $\text{RNH}-\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})=\text{CH}(\text{OH})$:

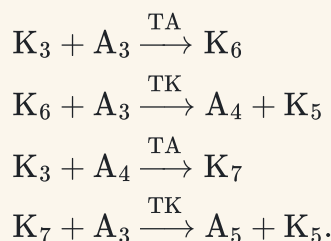
[*:1]NC(CO)=CO

25: N-质子化的果糖-6-磷酸-赖氨酸酮亚胺, 一种亚胺鎓中间体:

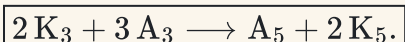
[*:1][NH+]=C(CO)C(O)C(O)C(O)COP(=O)([O-])[O-]

• 9.6 — 10 分。

一个可行的四步反应序列为



TA 在第一步和第三步中发挥醛缩酶作用。净转化为



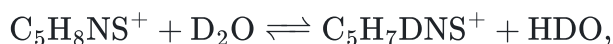
解答

9.1

化合物 2 是 3,4-二甲基噻唑鎓, $\text{C}[\text{N}^+]1=\text{CSC}=\text{C}1\text{C}$ 。其中最容易发生交换的氢连接在 C2, 即硫原子与带正电荷的氮原子之间的碳原子上。

脱去这个质子得到 3, 即通过共振稳定的噻唑鎓叶立德/N-杂环卡宾。答案中的 SMILES 采用叶立德表示法: N 带 +1 电荷, C2 带 -1 电荷, 分子整体呈电中性。

该碳中心与重水 D_2O 、 $[\text{2H}]\text{O}[\text{2H}]$ 反应, 使 D 连接到 C2 上。两个甲基以及环上另一处 C-H 均不发生变化。配平后的净同位素交换反应为



其中 HDO 为一氘代水, $[\text{2H}]\text{O}$ 。

因此, 所需绘制的结构为原来的噻唑鎓环, 但其 C2 上的氢被 D 取代。

9.2

理解该循环还需要以下结构：

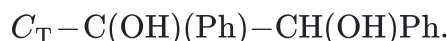
化合物	名称	SMILES
5	苯甲醛	<chem>O=Cc1ccccc1</chem>
7	Breslow 烯胺醇中间体	<chem>CN1C(=C(O)c2ccccc2)SC=C1C</chem>
9	苯偶姻, 2-羟基-1,2-二苯基乙-1-酮	<chem>O=C(c1ccccc1)C(O)c1ccccc1</chem>

令 C_T 表示噻唑环的 C2, Ph 表示苯基。

6 的形成。 3 中的亲核碳原子进攻苯甲醛的羰基碳。羰基的 π 电子转移至氧原子, 随后氧原子被质子化。因此, 应画出从 C_T 到 $CH(OH)Ph$ 基团的一根单键。噻唑鎓的氮原子仍带正电荷。

7 的形成。 中间体 6 失去的是其苄位碳原子上的质子, 而不是羟基质子。由此引起的电子重排使该碳原子与 C_T 之间形成环外双键, 同时环内的 $N=C_T$ 键变为单键。氮原子变为电中性。这就是 Breslow 中间体, 它是酰基负离子等价体。

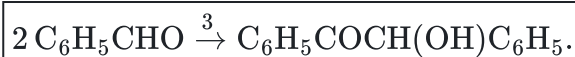
8 的形成。 7 的环外烯胺醇碳原子进攻第二分子苯甲醛的羰基碳。新形成的醇盐被质子化, 得到 8。其侧链的连接方式为



直接与催化剂相连的碳原子上没有氢: 它与 OH、Ph、来自第二分子醛的碳原子以及 C_T 成键。环上的氮原子再次带正电荷。

9 的释放。 紧邻催化剂的羟基去质子化后, 其氧原子可形成羰基。与 C_T 相连的键断裂, 释放苯偶姻并再生 3。

配平后的总反应为



虽然称为苯偶姻缩合, 但该净反应并不脱水。

9.3

给定各糖的名称及其开链结构如下：

化合物	名称	SMILES
10	景天庚酮糖-7-磷酸	<chem>OCC(=O)C(O)C(O)C(O)C(O)COP(=O)([O-])[O-]</chem>
11	甘油醛-3-磷酸	<chem>O=CC(O)COP(=O)([O-])[O-]</chem>
12	核糖-5-磷酸	<chem>O=CC(O)C(O)C(O)COP(=O)([O-])[O-]</chem>

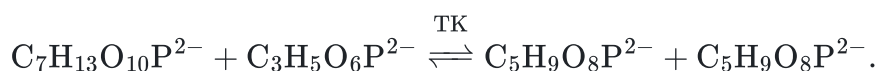
从 10 未磷酸化的 CH_2OH 端开始对碳原子编号。TK 通过断裂 C2—C3 键, 移走其 C1—C2 二碳单元。剩余的原 C3—C7 片段变为五碳醛糖 12。

随后, 转移的二碳单元与三碳醛糖 11 结合。该二碳单元的羰基碳成为新酮糖的 C2, 得到



即 13, 一种酮戊糖-5-磷酸。

采用题目所示的磷酸基团电离状态, 配平后的分子方程式为



两种产物的分子式相同，但羰基位置不同：**12** 为醛糖，**13** 为酮糖。

9.4

辅因子 **1** 是二磷酸硫胺素，按题图所示的质子化状态表示为：

Cc1ncc(C[N+]2=CSC(CCOP(=O)([O-])OP(=O)([O-])[O-])=C2C)c(N)n1

其 C2 去质子化形式 **14**，即二磷酸硫胺素叶立德，为：

Cc1ncc(C[N+]2=[C-]SC(CCOP(=O)([O-])OP(=O)([O-])[O-])=C2C)c(N)n1

其化学过程与苯偶姻催化循环类似。

中间体 15。**14** 中具有亲核性的噻唑环 C2 进攻糖的 C2，即 **10** 的酮羰基碳。氧原子质子化后，得到具有四面体构型的醇。

绘图时，保留硫胺素的所有取代基，并将其噻唑鎓 C2 与下列碳链的第二个碳原子相连：

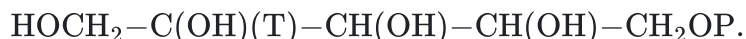


其中 *T* 表示与噻唑鎓环相连的单键。环上的氮原子带 +1 电荷。

中间体 16。断开糖的 C2 与 C3 之间的键。原 C3 上的羟基失去质子，其氧原子成为 **12** 的醛基氧。C1—C2 片段仍与 TPP 相连。

电子重排使噻唑环 C2 与保留下来的、带有 OH 和 CH₂OH 的碳原子之间形成环外双键。此时噻唑环的 C2—N 键为单键，N 呈电中性。这就是二碳烯胺醇 **16**。

中间体 17。环外烯胺醇碳原子进攻 **11** 的醛基碳。新形成的醇盐质子化后，生成五碳加成产物：



噻唑鎓的氮原子再次带 +1 电荷。

最后，糖 C2 上的羟基去质子化并形成羰基，使其与催化剂之间的键断裂，释放 **13** 并再生 **14**。

15 和 **17** 中氮原子的正电荷是指噻唑鎓环上的电荷；它们的完整结构还包含带负电荷的磷酸基团。

9.5

与酶相连的赖氨酸铵基 **20** 表示为 [*:1][NH3+]。去质子化后得到中性的 ε-氨基 **21**，RNH2。

该循环中释放的糖为：

化合物	名称	SMILES
18	赤藓糖-4-磷酸	<chem>O=CC(O)C(O)COP(=O)([O-])[O-]</chem>
19	果糖-6-磷酸	<chem>OCC(=O)C(O)C(O)C(O)COP(=O)([O-])[O-]</chem>

22 的形成。赖氨酸的氨基进攻 **10** 的酮羰基碳 C2。失去水 o 后，得到席夫碱。因此，将 **10** 的 C2 羰基氧替换为 N—R：



22 的亚胺氮原子上没有氢，也不带形式电荷。

23 的形成。质子化发生在亚胺氮原子上：



生成的亚胺鎓基团有利于随后发生的 C—C 键断裂。

24 的形成。 键断裂发生在原糖的 **C3 与 C4** 之间。C4 上的羟基转变为醛基，使 C4–C7 片段以赤藓糖–4–磷酸 **18** 的形式释放。

保留下来的 C1–C3 片段转变为烯胺



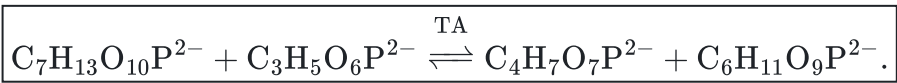
亚胺的 π 电子转移到氮原子上，同时形成 C2=C3 双键。因此，氮原子呈电中性，并保留其氢原子。

25 的形成。 烯胺末端的碳原子，即原来的 C3，进攻 **11** 的醛基碳。新形成的醇盐被质子化，同时恢复亚胺键。生成的六碳结构为



因此，**23** 和 **25** 均含有亚胺基团、醇羟基和磷酸酯，符合题目要求。两者的区别在于碳链长度。

25 的水解消耗水并恢复酮基，释放果糖–6–磷酸 **19**、赖氨酸的中性氨基 **21**，以及一个质子 H^+ 、 $[\text{H}^+]$ 。形成席夫碱时释放的水在水解时被消耗。配平后的总转化为



9.6

选择两分子 **K3** 和三分子 **A3** 作为起始的五分子丙糖。本小题按要求省略磷酸化。各类糖的代表如下：

标记	代表性糖	不含立体化学或磷酸基团的 SMILES
A3	甘油醛	<chem>O=CC(O)CO</chem>
K3	二羟基丙酮	<chem>OCC(=O)CO</chem>
A4	赤藓糖	<chem>O=CC(O)C(O)CO</chem>
A5	核糖	<chem>O=CC(O)C(O)C(O)CO</chem>
K5	木酮糖	<chem>OCC(=O)C(O)C(O)CO</chem>
K6	果糖	<chem>OCC(=O)C(O)C(O)C(O)CO</chem>
K7	景天庚酮糖	<chem>OCC(=O)C(O)C(O)C(O)C(O)CO</chem>

该反应序列的过程如下：

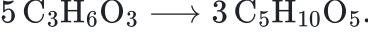
步骤	反应	说明
1	$\text{K}_3 + \text{A}_3 \xrightarrow{\text{TA}} \text{K}_6$	TA 的醛缩酶活性使两分子丙糖结合，生成一分子六碳酮糖。
2	$\text{K}_6 + \text{A}_3 \xrightarrow{\text{TK}} \text{A}_4 + \text{K}_5$	TK 将两个碳原子从 K6 转移至 A3。保留 K5 作为最终产物。
3	$\text{K}_3 + \text{A}_4 \xrightarrow{\text{TA}} \text{K}_7$	TA 的醛缩酶活性使剩余的 K3 与 A4 结合，生成一分子七碳酮糖。
4	$\text{K}_7 + \text{A}_3 \xrightarrow{\text{TK}} \text{A}_5 + \text{K}_5$	TK 将两个碳原子从 K7 转移至剩余的 A3，再生成两分子戊糖。

在答题纸的示意图中，通过 **K6**、**A4** 和 **K7** 将这四步依次连接起来。在第 2 步画出一个 **K5** 产物支路，并以 **A5** 和 **K5** 作为第 4 步的终产物。将各步反应依次标记为 TA、TK、TA、TK。

消去中间体后得到



省略磷酸化时，分子计量关系为



因此,

$$5 \times 3 = 3 \times 5 = 15$$

个碳原子守恒。每种糖都含有三至七个碳原子，所列的每个反应都是酶促反应。两个醛缩酶催化步骤均为加成反应；它们不涉及净脱水。

结果已与主办方公布的官方答案核对。