

52th ICHO 预备题中文翻译

ICHO 预备题中文翻译组

February 3, 2020

翻译说明

很高兴可以为大家提供第 52 届 IChO 预备题的中文翻译稿，该译稿基于 2020 年 1 月 31 日发布的原版第一版，我们在翻译过程中已尽可能仔细地审阅过试题（也修正了一些显而易见的错误），但仍可能存在一些难以发现的问题。限于时间与精力，我们不太可能会继续更新新的翻译版本。为确保题目的正确性，请读者自行访问官方网站，查看最新的官方勘误。

官方网站：<https://icho2020.tubitak.gov.tr/icho-2020-hazirlik-sorulari>

本译稿采用知识共享署名-非商业性使用-相同方式共享 3.0 中国大陆许可协议进行许可。全体译稿作者保留追究此协议及相关法律许可内的一切权利。

翻译人员名单（按拼音顺序排列）

翻译：

abc	清华大学
efg	北京大学

图片：

abc	清华大学
efg	北京大学

校对：

abc	清华大学
efg	北京大学

排版：

abc	清华大学
efg	北京大学
L <small>A</small> T <small>E</small> X	

前言

我们非常高兴为将于 2020 年在土耳其伊斯坦布尔举行的第 52 届国际化学奥林匹克竞赛提供预备题。我们准备了这些问题，旨在促进参与者的培训和准备。我们精心选择了问题的内容，以涵盖现代化学和经典化学中可能遇到的一系列具有挑战性的主题。这些问题可以通过应用高中化学的基本原理以及理论部分的 6 个高级难度主题和实践部分的 3 个高级难度主题来解决。这些高级主题明确列在“高级难度主题”下，并且在试题中演示了它们的应用。我们希望参与者熟悉这些高级主题。

本手册中列出的问题包括 25 个理论试题和 8 个实验试题。答案将在 2020 年 3 月 1 日之前通过电子邮件发送到每个国家的首席指导官，并在 2020 年 5 月 15 日之前在我们的 IChO 2020 网站上发布。我们欢迎您对 icho2020@tubitak.gov.tr 提出任何意见，建议，更正或疑问。

国际化学奥林匹克提供了一个很好的机会，激发年轻一代从事基础科学事业，并对公众对科学尤其是化学的态度产生积极影响。我们希望您会喜欢解决这些问题，并期待与您在 7 月的土耳其伊斯坦布尔见面。

致谢

我要感谢所有作者为筹备问题做出的奉献和努力，以及国际指导委员会成员的宝贵意见和建议，深表感谢。我们还高度赞赏土耳其科学技术研究委员会（TUBITAK）与伊斯坦布尔科技大学（ITU）理学院合作，为 IChO 2020 之前和期间的所有组织工作提供便利。

代表科学委员会

Dr. Arif DASTAN

目录

作者	vi
物理常数与方程	vii
元素周期表	viii
¹ H NMR 化学位移	ix
典型的耦合常数	x
¹³ C NMR 化学位移	xi
红外频率吸收表	xii
高级难点	xiv

理论试题	1
第 1 题 土耳其的鼠尾草属植物：松香烷型二萜的全合成	2
第 2 题 Istanbulin 和相关的倍半萜天然产物	5
第 3 题 茶，茶，檳，荳，茗，舜和格雷伯爵茶之味：香柠檬	8
第 4 题 马氏规则和俄国近现代有机化学家	9
第 5 题 阿恩特-艾司特同系增碳反应	12
第 6 题 阿托伐醌	14
第 7 题 哪个是 (±)-Trikentrin A	17
第 8 题 1,2,3-三苯基丙-1,3-二醇的立体异构体	21
第 9 题 核磁共振，对称性与结构分析	22
第 10 题 伍德沃德-霍夫曼规则与周环反应	24
第 11 题 苯并卟啉	27
第 12 题 绿松石，蓝绿色	29
第 14 题 抗癌的铂络合物	33
第 15 题 盐中的钠化合物	36
第 16 题 土耳其温泉和硫化学	38

第 17 题 芦丁的电化学测定	41
第 18 题 势箱问题：自由电子模型	44
第 19 题 谐振子与刚体转子模型	46
第 20 题 星际流浪	48
第 21 题 速率常数模型和动力学同位素效应	49
第 22 题 平行反应的动力学	51
第 23 题 包含吸光度测量的反应动力学	52
第 25 题 分光光度法测定抗组胺药	53
实验试题	55

作者

ALANYALIOĞLU, Murat, *Atatürk University*
ARSLAN, Yasin, *Burdur Mehmet Akif Ersoy University*
AYDOĞAN, Abdullah, *İstanbul Technical University*
BOZKAYA, Uğur, *Hacettepe University*
BURAT, Ayfer Kalkan, *İstanbul Technical University*
DAĞ, Ömer, *Bilkent University*
DAŞTAN, Arif, *Atatürk University (Chair of Scientific Committee)*
ELTUĞRAL, Nurettin, *Karabük University*
GÖLCÜ, Ayşegül, *İstanbul Technical University*
KANBUR, Yasin, *Karabük University*
KILIÇ, Hamdullah, *Atatürk University*
METİN, Önder, *Koç University*
SARAÇOĞLU, Nurullah, *Atatürk University*
TÜRKMEN, Yunus Emre, *Bilkent University*
ÜNLÜ, Caner, *İstanbul Technical University*
YILMAZ, İsmail, *İstanbul Technical University*

编辑:

SARAÇOĞLU, Nurullah, *Atatürk University*

物理常数与方程

Avogadro 常量: $N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Boltzmann 常量: $k_B = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

普适气体常量: $R = 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.08205 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

光速: $c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

Planck 常量: $h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J s}$

Faraday 常量: $F = 9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$

电子质量: $m_e = 9.10938215 \times 10^{-31} \text{ kg}$

标准气压: $P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

大气压: $P_{\text{atm}} = 1.01325^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr}$

摄氏零度: 273.15 K

1 pm = 10^{-12} m ; 1 Å = 10^{-10} m ; 1 nm = 10^{-9} m

1 eV = $1.6 \times 10^{-19} \text{ J}$

1 cal = 4.184 J

1 aum = $1.66053904 \times 10^{-27} \text{ kg}$

电子电荷: $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$

理想气体方程: $pV = nRT$

焓: $H = U + pV$

Gibbs 自由能: $G = H - TS$

$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln Q$

$\Delta G^\ominus = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^\ominus$

熵变: $\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$, 其中 q_{rev} 是可逆过程的热

$\Delta S = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$ (理想气体绝热膨胀)

Nernst 方程: $E = E^\ominus + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$

光子能量: $E = \frac{hc}{\lambda}$

速率方程

零级: $[A] = [A]_0 - kt$

一级: $\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$

二级: $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$

Arrhenius 方程: $k = Ae^{-E_a/RT}$

线性回归: $y = mx + n$

标准差: $s = \sqrt{\frac{\sum_{x=1}^N (x_1 - \bar{x})^2}{N-1}}$

Lambert-Beer 方程: $A = \varepsilon lc$

元素周期表

Table

¹H NMR 化学位移

111

典型的耦合常数

111

¹³C NMR 化学位移

111

红外频率吸收表

官能团	振动类型	吸收频率 (cm^{-1})	强度
醇			
O–H	(伸缩, H–键合的)	3600–3200	强, 宽
	(伸缩, 自由的)	3700–3500	强, 尖
C–O	(伸缩)	1150–1050	强
烷烃			
C–H	伸缩	3000–2850	强
	弯曲	1480–1350	可变的
烯烃			
=C–H	伸缩	3100–3010	中等
	弯曲	1000–675	强
C=C	伸缩	1680–1620	可变的
烷基卤			
C–F	伸缩	1400–1000	强
C–Cl	伸缩	800–600	强
C–Br	伸缩	600–500	强
C–I	伸缩	500	强
炔烃			
C–H	伸缩	3300	强, 尖
C C	伸缩	2260–2100	可变的, 对称炔没有
胺			
N–H	伸缩	3500–3300	伯胺有两个带, 中等 仲胺有一个带, 非常弱
C–N	伸缩	1360–1080	中等-弱
N–H	弯曲	1600	中等
芳香的			
C–H	伸缩	3100–3000	中等
C=C	伸缩	1600–1400	中等-弱, 多个带
羰基			
C=O	伸缩	1820–1670	强
羧酸			
C=O	伸缩	1725–1700	强
O–H	伸缩	3300–2500	强, 非常宽
C–O	伸缩	1320–1210	强
醛			
C=O	伸缩	1740–1720	强
C–H	伸缩	2850–2820 & 2750–2720	中等, 两个峰
酰胺			
C=O	伸缩	1690–1640	强

N–H	伸缩 弯曲	3500–3100 1640–1550	未取代的有两个带
酸酐			
C=O	伸缩	1830–1800 & 1775–1740	两个带
酯			
C=O	伸缩	1750–1735	强
C–O	伸缩	1300–1000	两个或多个带
酮			
非环状	伸缩	1725–1705	强
环状	伸缩	3-元环 - 1850	强
	伸缩	4-元环 - 1780	强
	伸缩	5-元环 - 1745	强
	伸缩	6-元环 - 1715	强
	伸缩	7-元环 - 1705	强
α, β -不饱和的	伸缩	1685–1665	强
芳基酮	伸缩	1700–1680	强
醚			
C–O	伸缩	1300–1000 (1150–1070)	强
腈			
C≡N	伸缩	2260–2210	中等
硝基			
N–O	伸缩	1560–1515 & 1385–1345	强，两个带

高级难点

理论部分

1. 周环反应（环加成和电环化反应）。
2. sp^2 碳中心的亲核取代反应。
3. 光谱：基本的 ^1H 和 ^{13}C NMR 谱（化学位移，信号多重性，强度和耦合常数）；简单的红外光谱。
4. 动力学：速率常数模型和动力学同位素效应。
5. 基本量子化学：电子能级，应用于共轭体系的跃迁，分子的振动和旋转运动（提供公式），以及共轭体系的简单理论。
6. 无机化学：同/异核双原子分子的配位化学（晶体结构，晶体场论和异构现象）和分子轨道能图。

注意：

- i) 下列主题不会在考试中出现
 - 金属催化的交叉偶联反应和烯烃复分解反应。
 - 使用 Microsoft Excel 或任何相关的计算机软件。
 - 使用导数和积分。
 - 尽管预备问题中的一些例子与生物分子有关，但不应要求学生将任何生物化学或碳水化合物化学作为高级主题。
 - 无机反应机理。
 - 多原子分子的分子轨道图。
- ii) 除非重要，否则反应流程中的箭头不会显示反应条件，例如溶剂和温度。

实验部分

1. 使用分光光度计（单/双波长测量）。
2. 有机合成中的基本技术：重结晶，薄层色谱法（TLC），过滤和按照所描述的程序干燥沉淀物。
3. 蒸馏和萃取。

注意：下列主题不会在考试中出现

- 确定熔点。
- 使用旋转蒸发仪。
- 处理和处理对水分敏感的化合物（使用注射器和气球）。
- 进行柱层析。
- 实验中通过聚合产生水凝胶体系。

理论试题

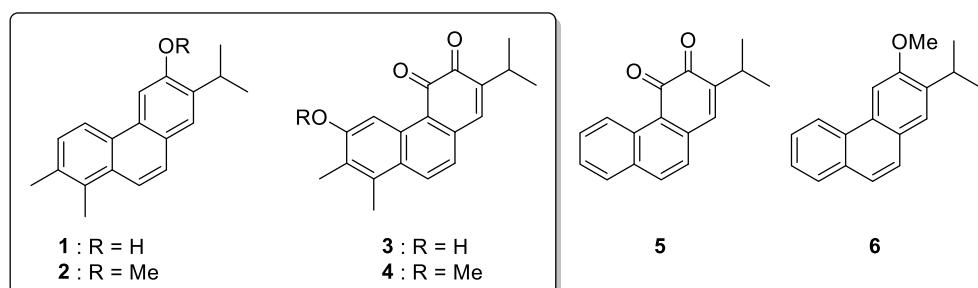
第 1 题 土耳其的鼠尾草属植物：松香烷型二萜的全合成

鼠尾草属的名字 *Salvia* 源自于拉丁语词汇 *salvare*，意为治疗师。该属包含多种具有药物活性的植物，自古以来就在世界上广泛用于治疗感冒、流感和月经失调。在土耳其民间医学中，鼠尾草属物种有驱风、利尿、止血、止痉、健胃的药效，并且因其抗菌和促进伤口愈合上的活性，亦被用于治疗口腔和咽喉炎症。世界上分布有超过 900 种鼠尾草属植物，其中 58 种为土耳其所特有。

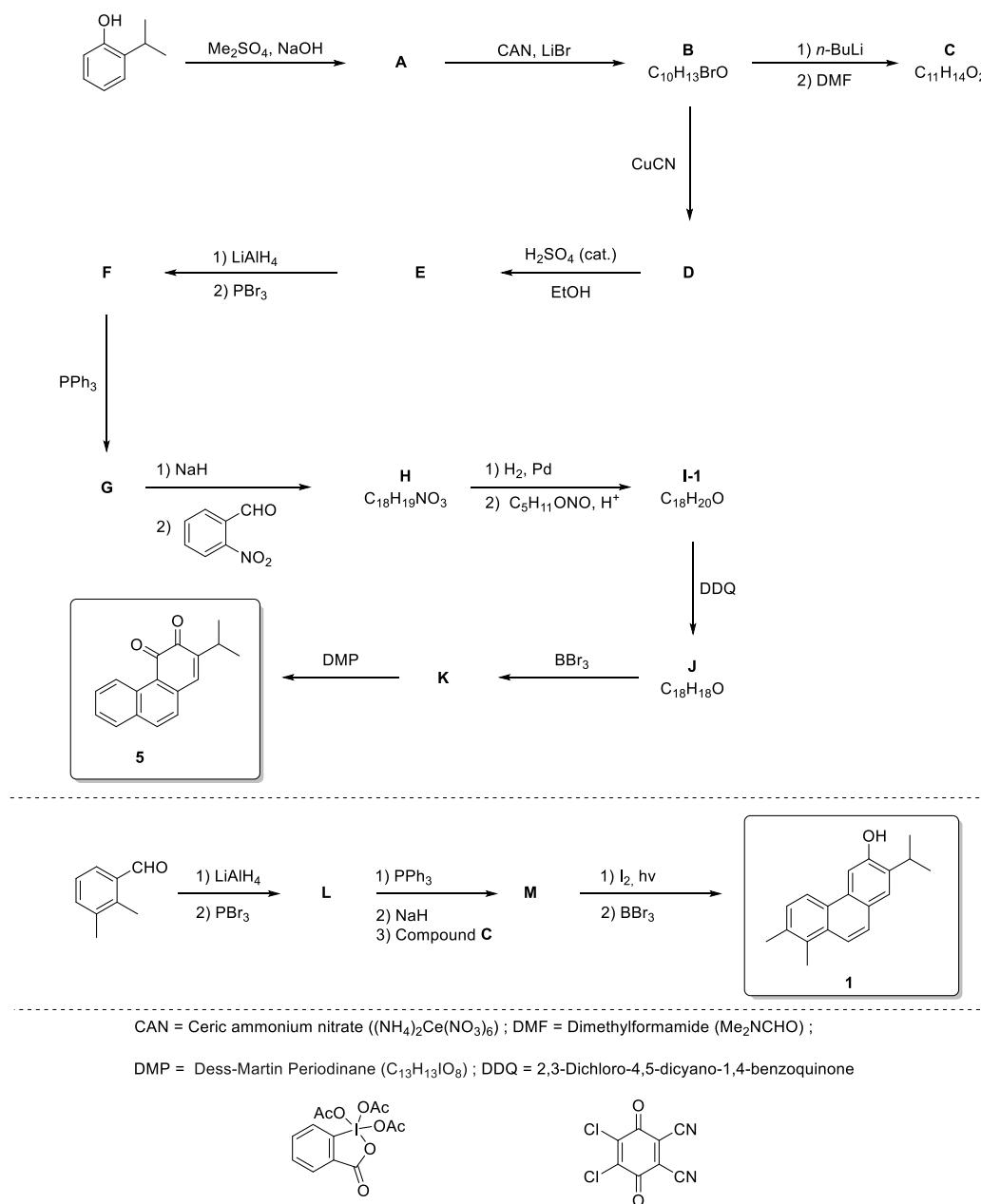
土耳其女科学家 Ulubelen 和 Topçu 与她们的合作者研究了土耳其安纳托利亚（译注：亦称作小亚细亚）地区生长的鼠尾草属植物，并从中分离和表征出超过 320 种天然产物，其中大多数为萜类化合物，1/3 为新报道的二萜类化合物。



在一篇关于 *Salvia multicaulis* Vahl. 的研究中，Ulubelen 和 Topçu 分离出了 4 种具有抗结核活性的全新芳香松香烷型二萜 **1–4**。不仅分离出的二萜化合物具有抗细菌和抗真菌活性，植物提取物也显示出抗氧化、消炎和抑制胆碱酯酶的活性。*S. multicaulis* 在小亚细亚民间亦有使用，如作为开胃菜、用于促进伤口愈合，以及治疗蝎子叮咬、呼吸道感染、尿路感染和糖尿病等。



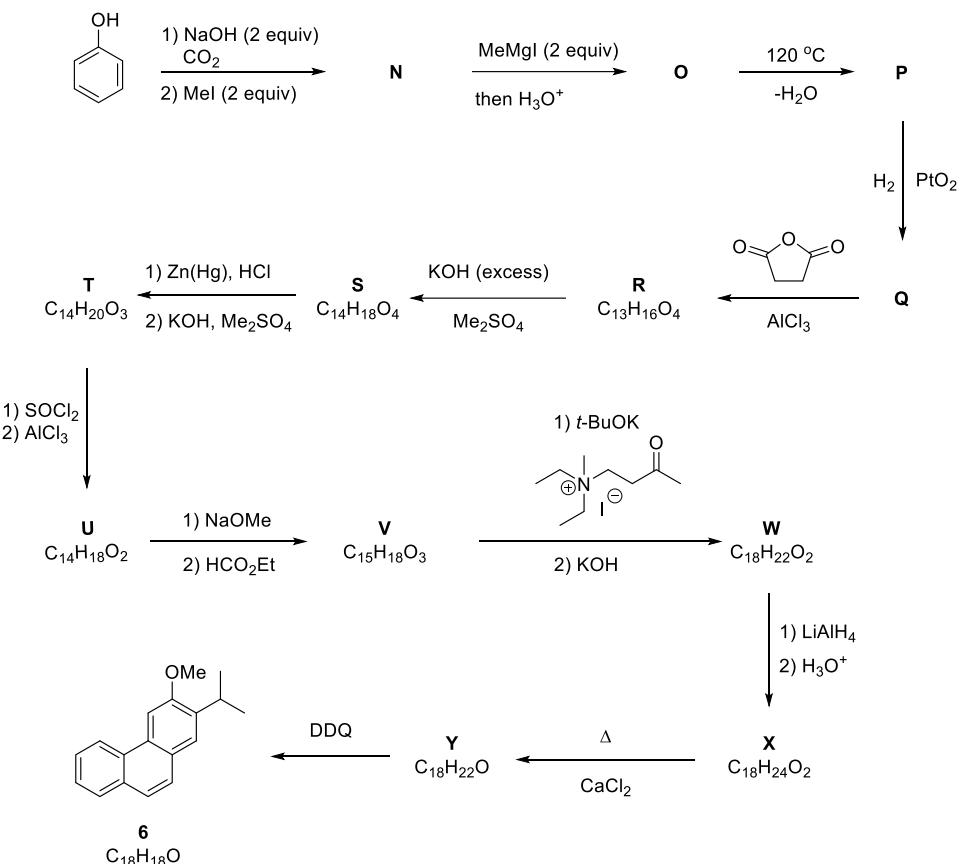
随后一个土耳其的研究组发展了天然产物 **1–4** 衍生物的合成路线，本题就来源于此。合成二萜 **1** 和 **5** 的反应图如下所示。



1.1. 画出产物 A–M 的结构，无需考虑立体构型。提示：第二步 ($\text{A} \rightarrow \text{B}$) 中，溴化锂和硫酸铈 (IV) 铵合用作溴化试剂。化合物 C 是苯甲醛衍生物并用于化合物 M 的多步合成中。

1.2. H 到 I1 的环化过程中同时生成了异构体 I2，其化学式为 $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}$ 。画出 I2 的结构。

1.3. 接下来的反应图与二萜 1 和 2 的去甲基衍生物 6 有关。画出产物 N–Y，无需考虑立体构型。提示：化合物 R、S、T 有酸性。化合物 V 到 W 的转化包含 Robinson 增环和一个可能的去甲酰化过程。



1.4. 化合物 **V** 到 **W** 的转化过程中, 使用 α,β -不饱和酮的前体 (例如 β -氯代酮或 N,N,N -三烷基-3-氧代丁基卤化铵) 更好。解释原因。

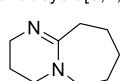
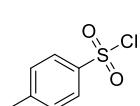
1.5. 画出化合物 **V** 可能的异构体。

1.6. 化合物 **Y** 也可由化合物 **Z** 经电环化关环得到。画出 **Z** 的结构。

1.7. 从 **X** 到 **Y** 的转化也可使用下列哪组试剂? (忽略 S_N2' 反应)。

- i) PBr_3 /吡啶; ii) $n-Bu_3SnH/AIBN$
- i) PBr_3 /吡啶; ii) $Na/t-BuOH$
- i) MnO_2 ; ii) DDQ
- i) $TsCl$ /吡啶; ii) $LiAlH_4$
- $TsCl$ /吡啶; ii) DBU

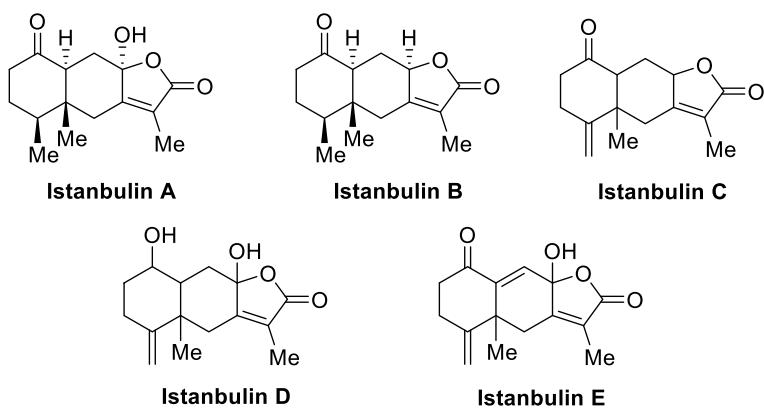
$TsCl = p$ -Toluenesulfonyl chloride $DBU = 1,8$ -Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene



第 2 题 Istanbulin 和相关的倍半萜天然产物

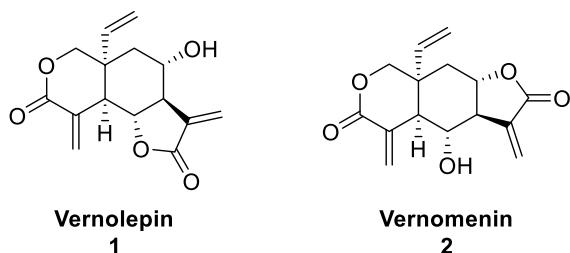


一些元素的名字源于由世界各地的地名。这一点上，瑞典村庄 Ytterby 创造了一项纪录，四种元素：镱 (ytterbium, Yb)、钇 (yttrium, Y)、铒 (erbium, Er) 和铽 (terbium, Tb) 得名于此。然而，并不仅仅是元素会以地名命名。有趣的是，一系列天然产物 **istanbulin A–E** 的名字源于城市伊斯坦布尔。这一系列的前两个成员即 **istanbulin A** 和 **B** 首次于 1971 年由教授 Ayhan Ulubelen 博士及其合作者从植物 *Smyrnium olusatrum* (译注：又名亚历山大草) 中分离得到。剩下的 3 个成员即 **istanbulin C–E** 由 Ulubelen 及其合作者在 1979 年至 1982 年间报道。

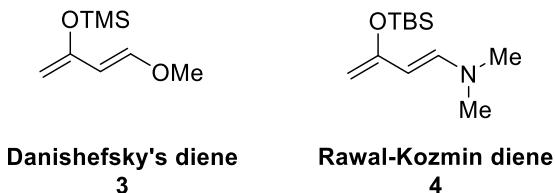


Istanbulin 是倍半萜天然产物这一更大家庭中的一员。Vernolepin **1** 和 vernomenin **2** 是两种重要的倍半萜天然产物，它们具有类似的 6-6-5 并环体系。1976 年，Danishefsky 及其合作者报道了这两个化合物的全合成。在这一漂亮的全合成路线中，Danishefsky 将所谓 Danishefsky 二烯用于 Diels–Alder (DA) 反应中。

请注意本题中所有的手性化合物的结构式都表示外消旋体。



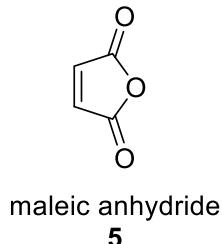
上下文中提到的 Danishefsky 二烯 3 和 Rawal-Kozmin 二烯 4 是两个富电子二烯，都已广泛用于有机合成中。它们的结构如下所示：



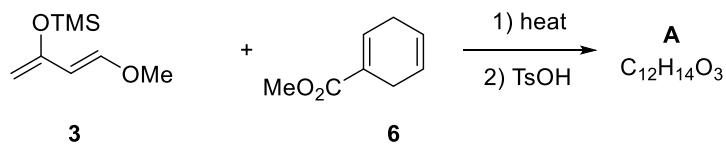
TMS: 三甲基硅基；TBS: 叔丁二甲基硅基

2.1. 画出 3 和 4 主要的共振式。指出每个二烯中电子密度最高的碳原子。

2.2. 化合物 3 和 4 广泛用作 Diels-Alder 反应的双烯体。画出 3 和 4 能够发生 DA 反应时的构象。推测在与顺丁烯二酸酐 5 发生 DA 反应时，哪个二烯的活性更高？



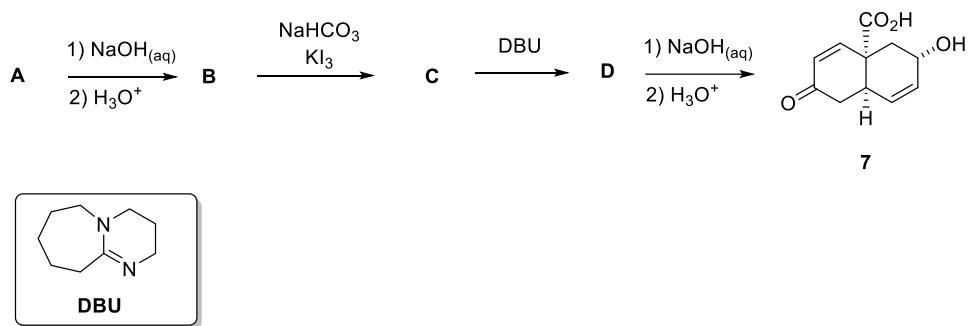
加热 Danishefsky 二烯 3 与化合物 6 的混合物，随后用酸（TsOH，对甲苯磺酸）处理，得到主要产物化合物 A。



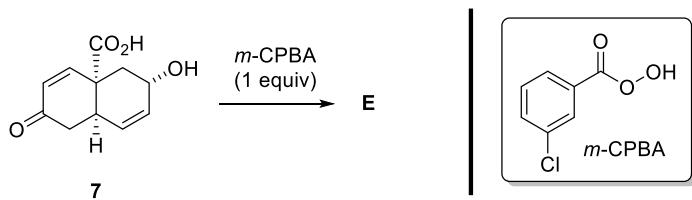
2.3. 画出 3 和 6 发生 Diels-Alder 反应所有可能的产物，它们的化学式都为 $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3$ 。每一组对映异构体画出其中一种即可。

2.4. 确定主产物 A 的结构。

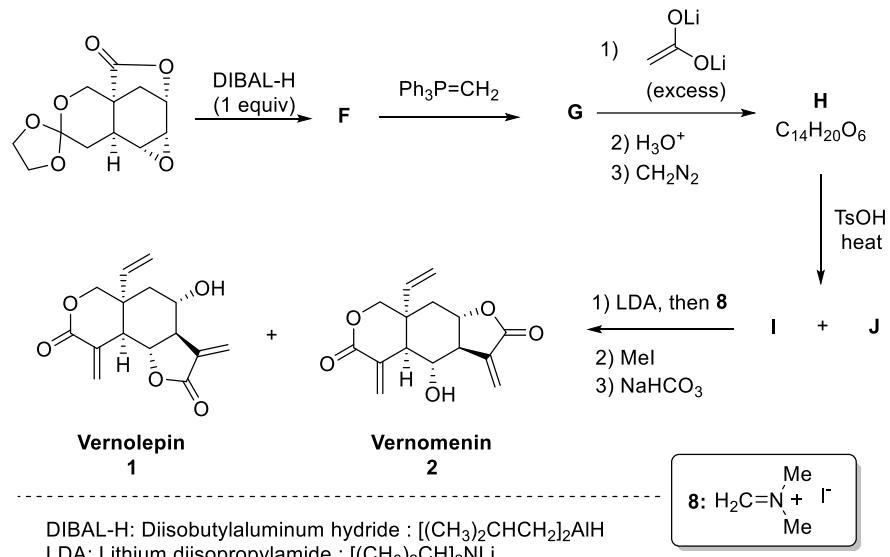
2.5. Diels-Alder 加合物 A 依次经历如下的 4 步反应转化为化合物 7。化合物 B 具有酸性。画出 B-D 的结构。



2.6. 化合物 7 与 1 当量 *m*-CPBA 反应得到主产物 E。圈出与 *m*-CPBA 选择性发生反应的官能团，画出 E 的结构。



2.7. Vernolepin 1 和 vernomenin 2 的全合成经如下步骤完成。画出化合物 F-J 的结构。最后一步中，化合物 I 是 1 的前体。



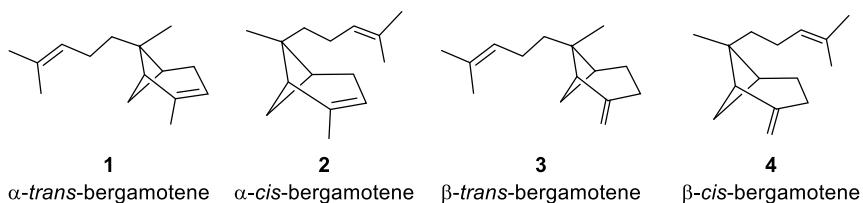
第 3 题 茶，茶，檳，護，茗，荈和格雷伯爵茶之味：香柠檬

一曰茶，二曰檳，三曰護，四曰茗，五曰荈

——陆羽《茶经》

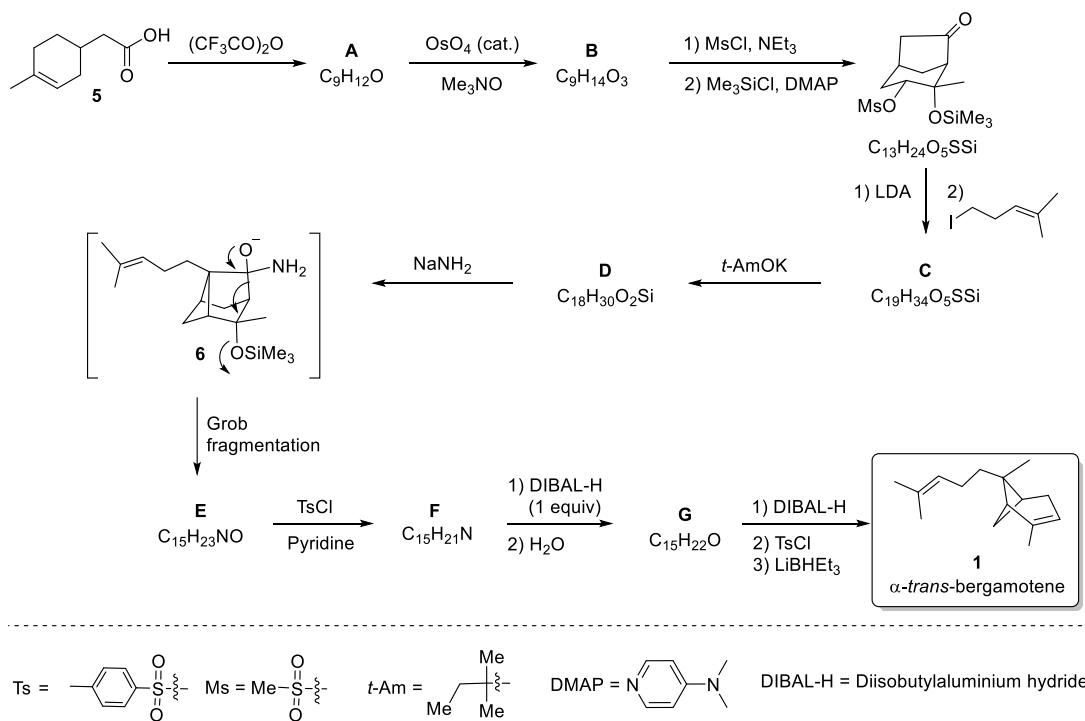
茶（土耳其语：çay）流行于土耳其以及海外土耳其人中。土耳其茶文化同时影响了阿塞拜疆在内的巴尔干半岛诸国。土耳其的人均茶消耗量世界第一，达到 2.5 kg/人/年，紧随其后的是英国（2.1 kg/人/年）。

香柠檬烯 (bergamotene) 及其衍生物 1-4 属倍半萜类化合物，皆为蒎烷类单萜的类似物。香柠檬烯存在于香柠檬油中，是格雷伯爵茶香和味的来源。



3.1. 以下的反应图示出了 α -反式香柠檬烯 1 的合成路线。画出产物 A-G 的结构。

3.2. 从 A 到 B 的转化中，试剂 Me_3NO 的作用是什么？



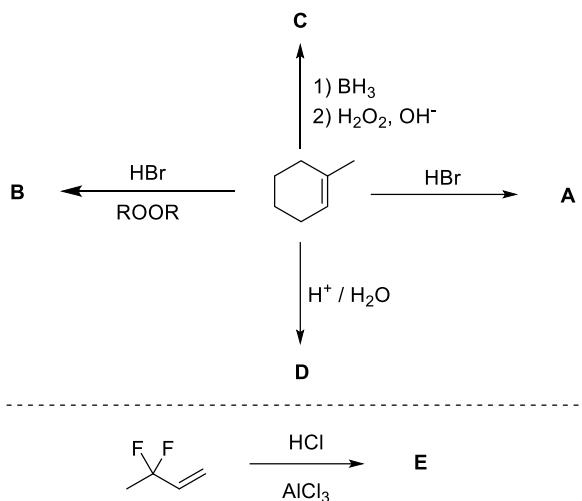
第 4 题 马氏规则和俄国近现代有机化学家

马氏规则由俄罗斯化学家马尔科夫尼科夫 (Vladimir V. Markovnikov) 在 1869 年提出，而 2019 年是马氏规则被提出的第 150 周年。马尔科夫尼科夫是俄罗斯著名科学家布特列洛夫 (Alexander Butlerov) 的博士生。在他 1869 年发布的博士论文中，马尔科夫尼科夫提出了几乎每本现今有机化学教科书中都有引用的马氏规则，其指出：当不对称的烯烃或炔烃与卤化氢（包括氯化氢、溴化氢及碘化氢）发生加成反应时，卤化氢中的氢原子加在含氢较多的碳原子上。但是在某些情况下，由于底物和试剂的不同，与上述结论相反的实验结果也被观察到，这种相反的结果被称作反马氏加成。虽然马氏规则是针对卤化氢对烯烃和炔烃的加成反应而提出的，但随着有机化学的发展，许多其它的加成反应因选择性相似而也被相应描述为马氏或反马氏规则。

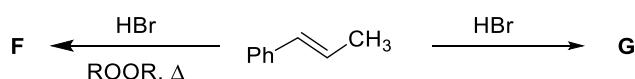
事实上，马氏规则应该被修改为：对碳碳双键和三键的加成选择性来自于更加稳定的中间体的形成。在某些情况下，除了电子效应之外，空间效应也会影响马氏或反马氏加成产物的比例。

以下问题主要与著名化学家布特列洛夫和他在喀山大学的同事及学生们的各类研究发现有关。

4.1. 画出下列反应主要产物 A-E 的结构，注意立体化学（不考虑光学异构）。



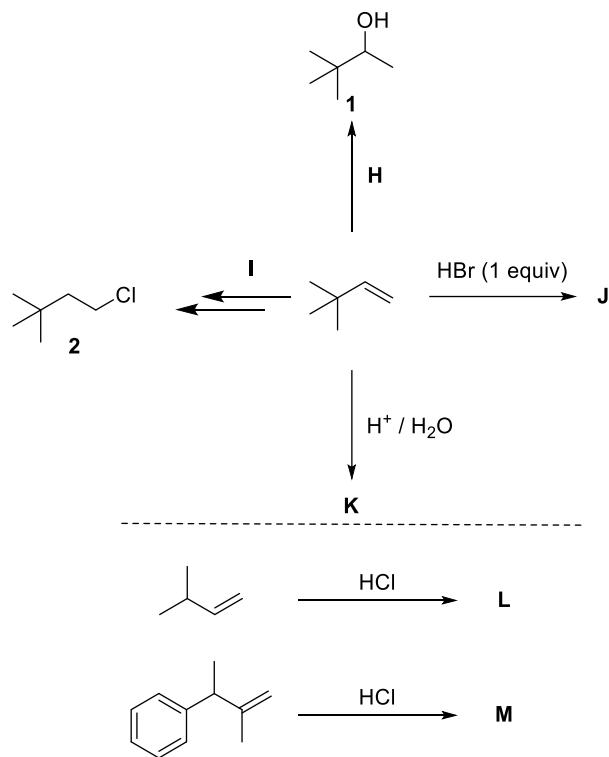
4.2. 画出下列反应的主要产物 F 和 G 的结构。



瓦格纳-梅尔外因重排反应 (Wagner-Meerwein Rearrangement, WMR)

瓦格纳是与布特列洛夫和马尔科夫尼科夫一同在喀山大学工作的另一位著名科学家。瓦格纳认为冰片基氯 (2-氯-1, 7, 7-三甲基双环 [2.2.1] 庚烷) 通过一个分子内的重排反应生成了蒎烯。梅尔外因随后推广了这类反应。因此，这类反应便被称作瓦格纳-梅尔外因重排反应。这类反应会在有碳正离子中间体生成时发生。一般来说，一个碳正离子会重排为一个更稳定

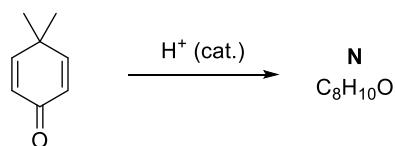
的碳正离子，如果可能的话还会经过邻基参与的过程。此外，如果一个反应不经历碳正离子或类似中间体的历程，重排反应便不会发生。



4.3. 充分考虑每个反应过程中生成的中间体，画出试剂 **H** 和 **I**，以及主要产物 **J-M** 的结构。

酸催化的瓦格纳-梅尔外因重排

4,4-二甲基环己-2,5-二烯-1-酮在酸催化下反应生成化合物 **N**。其 NMR 谱图如下所示。



For **N**; ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.95$ (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 6.61 (d, $J = 2.8$ Hz, 1H), 6.57 (dd, $J = 8.0, 2.8$ Hz, 1H), 5.39 (bs, 1H), 2.16 (s, 3H), 2.14 (s, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 153.4, 137.9, 130.4, 128.6, 116.6, 112.3, 19.8, 18.7.

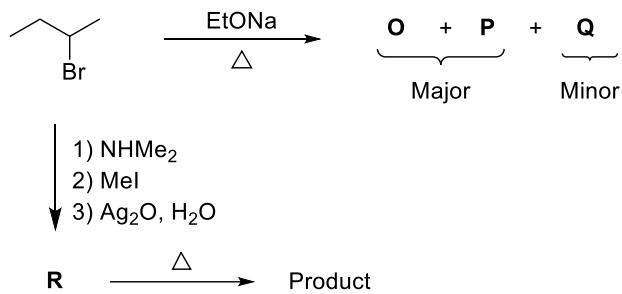
4.4. 推断化合物 **N** 的结构并推测合理的机理。

4.5. 推测当一滴 D_2O 加入 NMR 管的溶剂中后在 ^1H NMR 谱中会出现什么变化？

扎伊采夫规则 (Zaitsev's Rule)

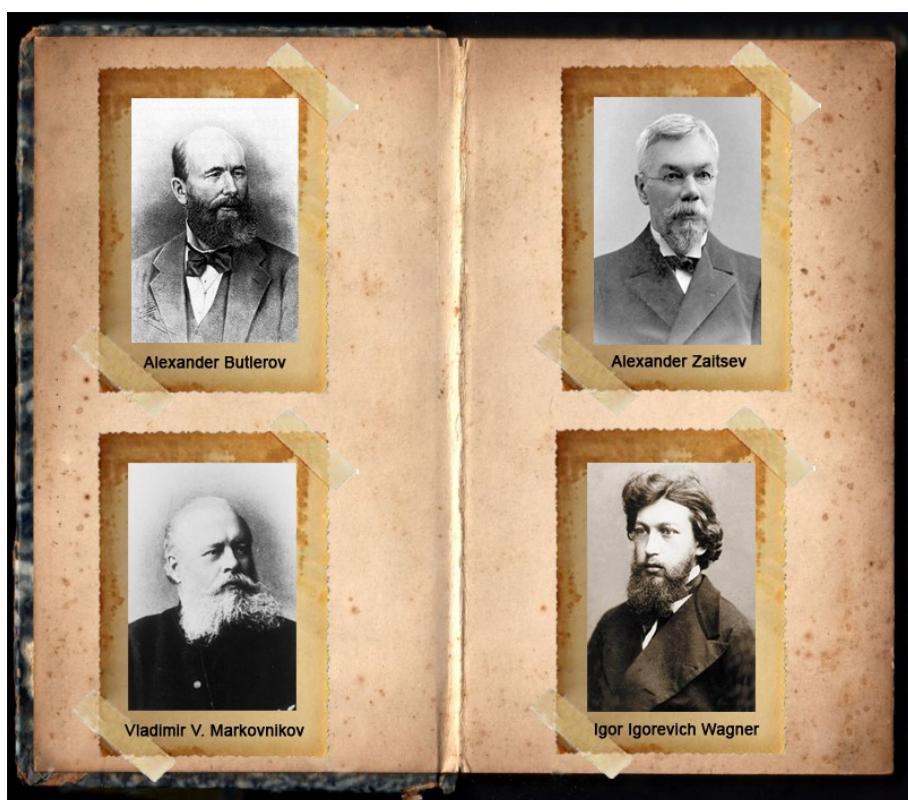
扎伊采夫是化学家布特列洛夫的另一个博士生，并且也提出了一个由他的名字命名的规则——扎伊采夫规则 (Zaitsev's or Saytzeff's or Saytzev's rule)。扎伊采夫规则是一个用以预测烯烃消除反应生成的优势产物的经验规则。在喀山大学，扎伊采夫研究了大量的消除反应，观测并总结了烯烃消除反应选择性的一般规律。更一般地说，扎伊采夫规则指出，在消除反应中优先生成最多取代的烯烃产物。接下来的问题主要与扎伊采夫规则有关。

4.6. 画出消除产物 O-Q 以及化合物 R 的结构。将 R 加热后生成的主要产物是什么？



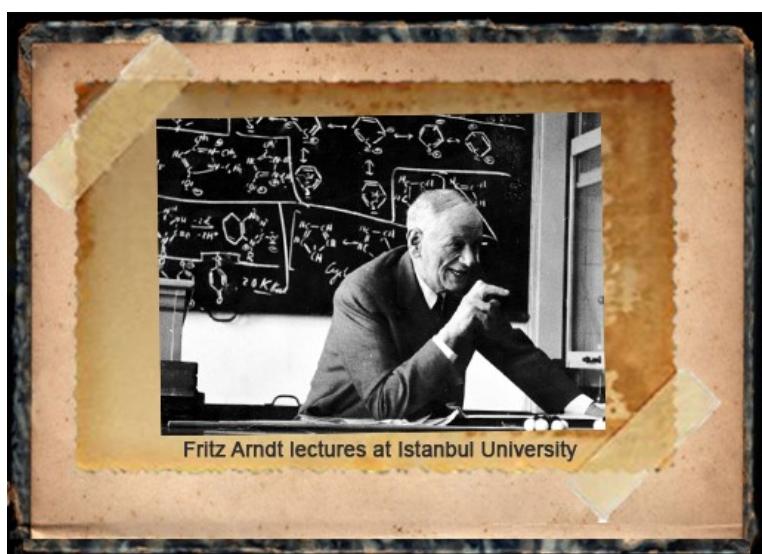
4.7. 与 EtONa 相比，下列碱中哪个或哪些可以增加生成产物 Q 的比例？

- NaOMe
- KOMe
- i*-PrOK
- t*-BuOK
- NH₃
- DBU
- i*-Pr₂NEt



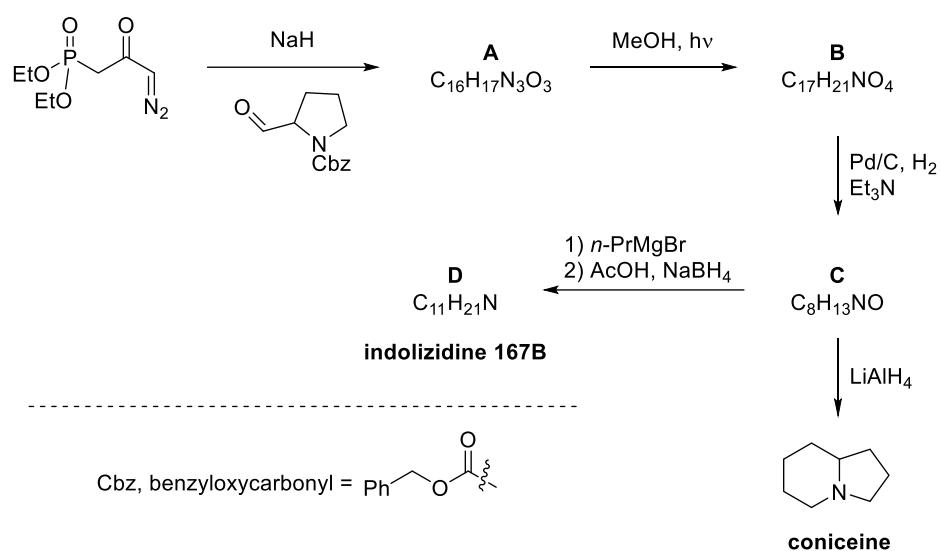
第 5 题 阿恩特-艾司特同系增碳反应

阿恩特 (Fritz Georg Arndt, 1885.7.6–1969.12.8) 是一位对土耳其的化学发展有着重要影响的德国化学家。在他的职业生涯中，他在土耳其伊斯坦布尔大学工作了二十余年。他和艾司特 (Bernd Eistert) 一同发现了阿恩特-艾司特合成法。这种合成法是一个可让羧酸碳链增长一个碳原子的反应，从而被称为同系增碳过程。在阿恩特-艾司特同系增碳反应中，关键的一步是利用沃尔夫重排 (Wolff Rearrangement)，在光照、加热或银 (Ag^+) 盐催化下将重氮酮转化为烯酮。在亲核试剂如水、醇或胺的存在下，烯酮中间体会反应生成相应的羧酸、酯或酰胺。在本题中，我们会研究吲哚里西啶类生物碱的合成。



根据以上描述，吲哚里西啶 167B 和去氢毒芹碱的合成易于通过 β,γ -不饱和酯 B 实现。其关键的步骤 A→B 是一步沃尔夫重排。化合物 C 含有内酰胺结构，且是一个包含六元环与饱和五元环稠合结构的双环杂环化合物，其中的一个桥头原子是氮原子。

5.1. 请画出 A-D 的机构 (不需表示立体化学)。



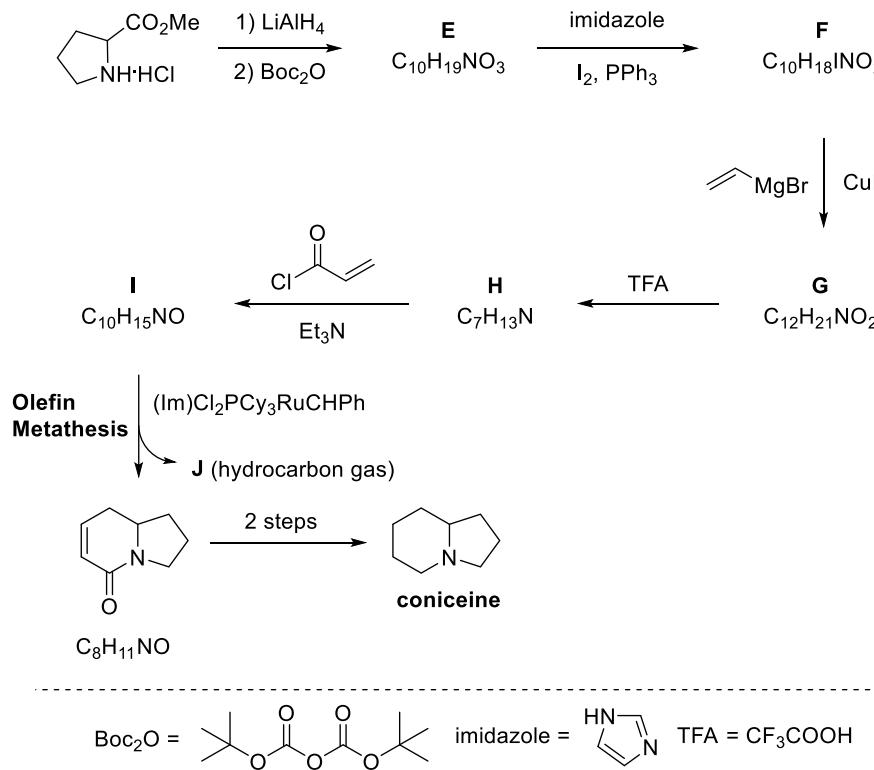
在阿恩特-艾司特同系增碳反应中， α -重氮酮可以通过光引发的沃尔夫重排转化为 β -羰基卡宾，并伴随着氮气的生成。这个中间体会经历一个 1,2-烷基迁移从而给出烯酮产物。

5.2. 画出在第二步 A→B 中 α -羰基卡宾和烯酮中间体的结构。

以丙基溴化镁对化合物 C 进行加成，随后以 AcOH/NaBH₄ 处理，是吲哚里西啶 167B 全合成的最后一步。

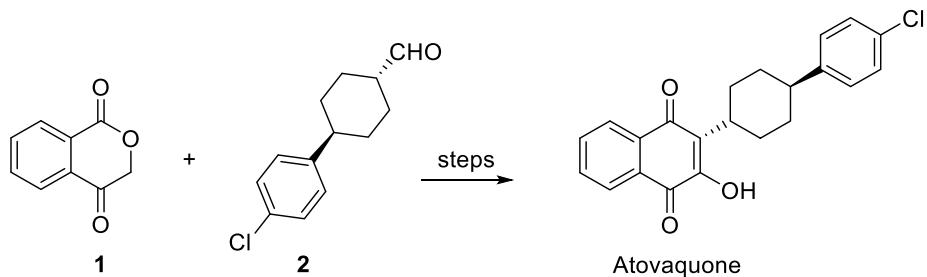
5.3. 画出在第四步 C→D 中中间体 C₁₁H₂₀N⁺ 的结构。

5.4. 去氢毒芹碱的另一个合成方法描述如下。画出化合物 E-J 的结构。



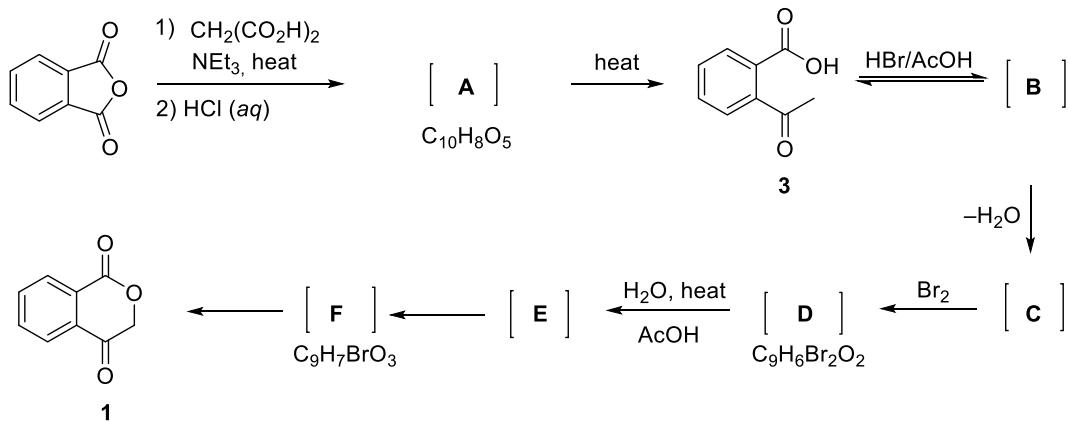
第 6 题 阿托伐醌

阿托伐醌，亦作阿托喹酮或美普龙，是一种可用于治疗肺囊虫病以及疟疾、瘴气的药物。酮酯 **1** 和醛 **2** 是合成阿托伐醌的关键化合物。



关键化合物酮酯 **1** 的合成如下所示。将丙二酸在加热条件下加入邻苯二甲酸酐和三乙胺的混合物，在此过程中可观察到有气体逸出。以盐酸处理反应体系可经过有两个羧基的中间体 **A** 得到酸 **3**。酸 **3** 可转化为分子式相同且包含半缩酮基团和酯基的中间体 **B**，随后脱水生成烯烃 **C**，再在酸性条件下溴化而生成 **D**。二溴代物 **D** 在热的 $\text{H}_2\text{O}/\text{AcOH}$ 混合体系中溶剂解生成叔碳正离子中间体 **E**，随后 **E** 被水捕获生成中间体半缩酮 **F**，最后，中间体半缩酮 **F** 重排生成关键化合物 **1**。

注：方括号表示产物未进行分离和纯化而直接进行进一步反应。由 **3** 到 **1** 的转化是一个一锅煮反应，即不经对中间体的分离纯化而在同一个容器中一个接着一个发生的一系列反应。



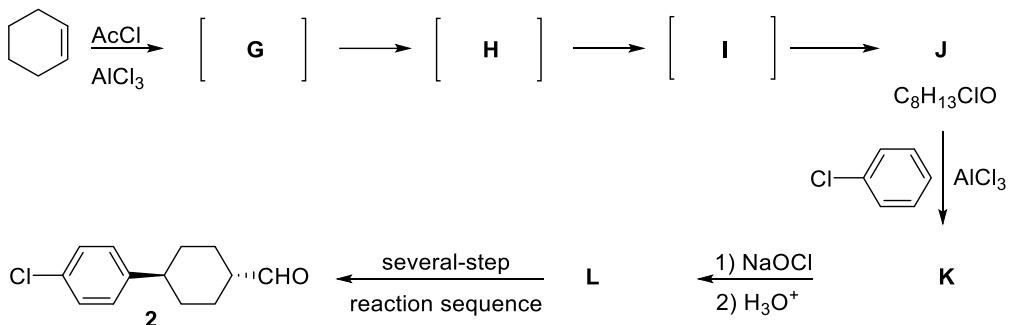
中间体 **B** 和 **C** 的光谱数据: **B**: ^1H NMR $\delta = 7.86\text{--}7.52$ (4H), 4.13 (bs, 1H, 可与 D_2O 交换), 1.97 (s, 3H). **C**: ^1H NMR $\delta = 7.92\text{--}7.58$ (4H), 5.24 (m, 2H); ^{13}C NMR $\delta = 166.8, 151.8, 139.0, 134.4, 130.4, 125.3, 125.1, 120.6, 91.3$; MS $m/z = 146.0$

6.1. 画出在 **1** 的合成中中间体 **A-F** 的结构。

从环己烯开始可经由一系列关键步骤，包括傅-克酰基化反应、卤仿反应、还原反应和氧化反应合成关键化合物 **2**。环己烯和乙酰氯进行傅-克酰基化反应生成氯代环己基甲基酮 **J**。环己烯和乙酰氯的反应最初生成了碳正离子 **G**，随后连续进行了两次瓦格纳-梅尔外因重排先后生成分子式不变的碳正离子 **H** 和 **I**。氯离子与碳正离子 **I** 反应生成了 **J**，**J** 再与氯苯发

生傅-克反应生成 **K**。用次氯酸钠 (NaOCl) 与甲基酮 **K** 进行卤仿反应生成相应的酸 **L**, **L** 再经由多步反应转化为醛 **2**。

6.2. 画出分子式相同的碳正离子 **G-I** 的结构式。



6.3. 碳正离子 **G-I** 有手性吗?

6.4. 画出化合物 **J-L** 的结构。

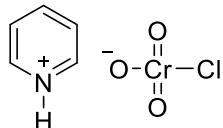
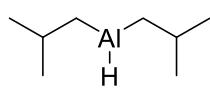
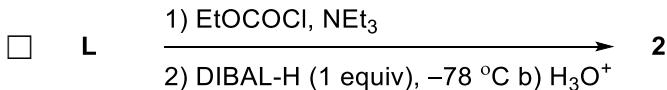
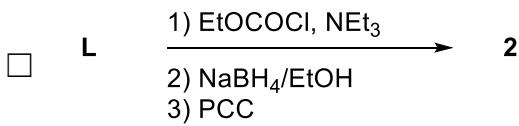
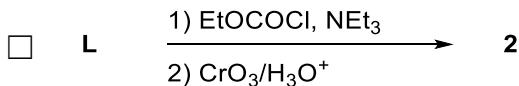
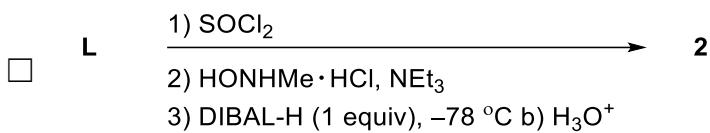
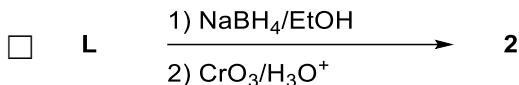
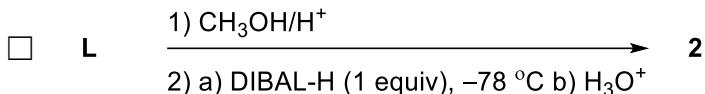
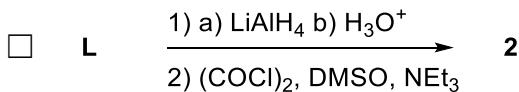
6.5. 选出所有正确的选项。

- L** 有四个立体异构体。
- L** 是一个手性化合物。
- L** 是一个非手性化合物。
- L** 是一个内消旋化合物。
- L** 有两个立体异构体。
- L** 的立体异构体之间是非对映异构体。
- L** 的立体异构体之间是对映异构体。

6.6 下列化合物中哪个或哪些在卤仿反应中生成?

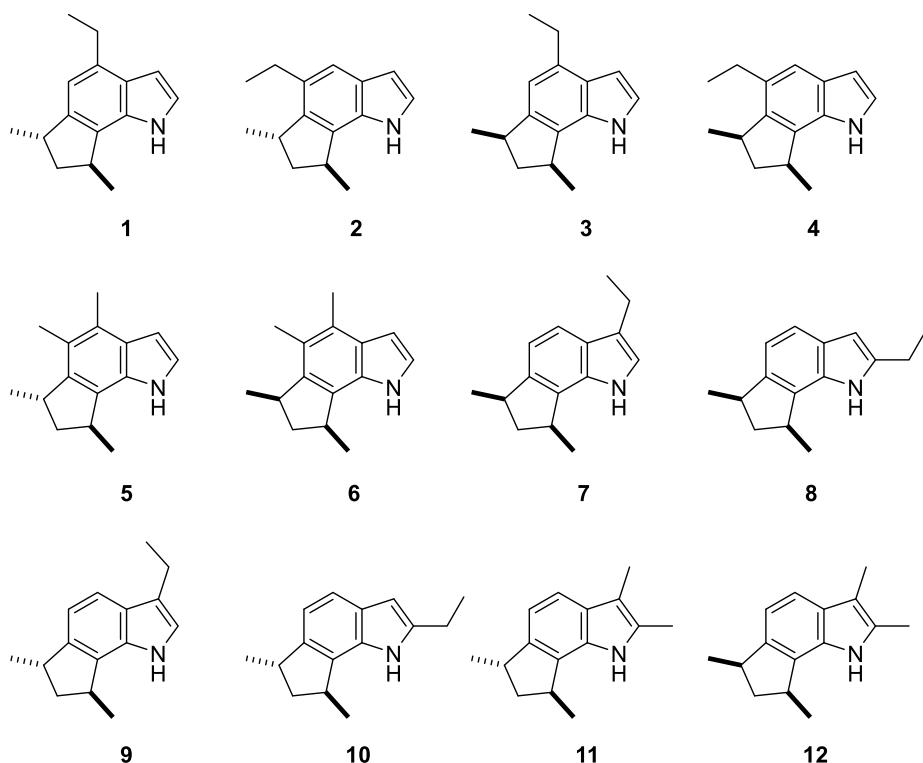
- CH₂Cl₂
- CH₃Cl
- CHCl₃
- CCl₄

6.7 下列由化合物 L 生成醛 2 的反应条件有哪些是正确的？选出所有的正确答案。

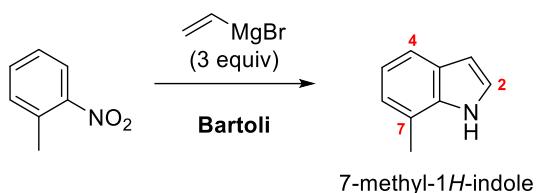


第 7 题 哪个是 (±)-Trikentrin A

虽然吲哚骨架在自然界中是普遍存在的，但是在苯环的任意位置上又加了个环的吲哚却并不常见。Trikentrins 和结构相似的 herbindoles 代表了 6,7-增环的吲哚或多烷基化的环戊烯基 [g] 吲哚天然产物。从蜘蛛海绵内分离出来的 Trikentrin 具有抗菌活性。下图展示了 Trikentrin A 的可能结构。在此问题中，我们将找出以下结构中哪个是 Trikentrin A。

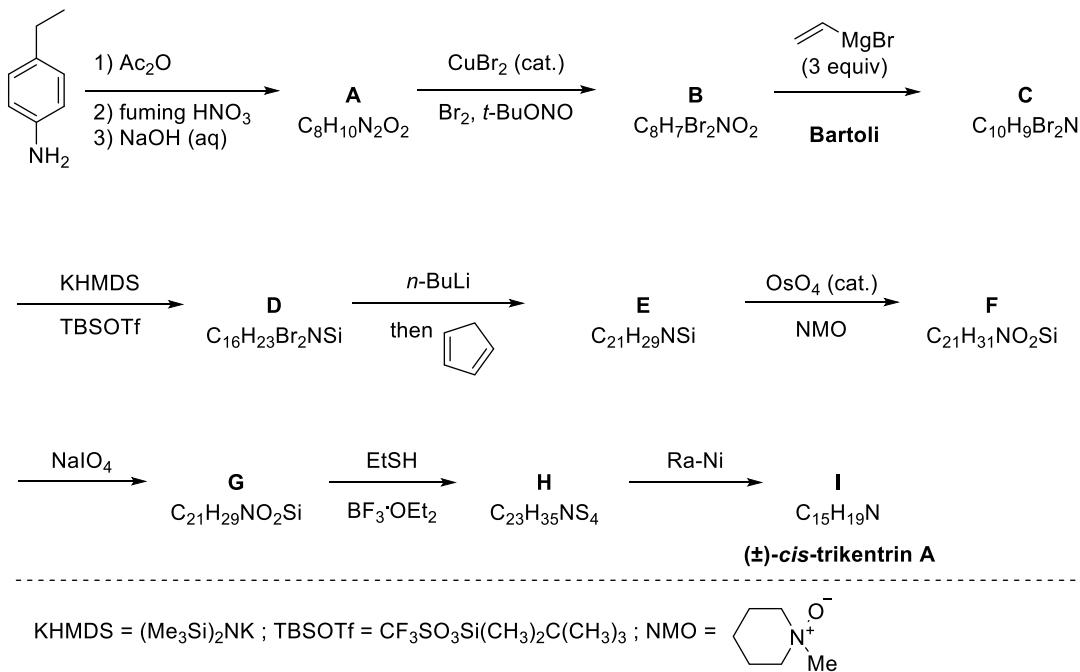


合成 Trikentrin A 的方法有几种：下面的两条路线包括基于芳炔的策略以及氢化乙烯基化的策略。试题 7.1 与 7.2 中的第一步是 Bartoli 吲哚合成法，即邻取代硝基芳香化合物与乙稀基格式试剂反应生成取代吲哚的反应。特别的，这也是合成 7-取代吲哚的最有效的途径。



(±)-Trikentrin A: ^1H NMR (CDCl_3): δ 8.08 (bs, NH, 1H), 7.15–6.59 (3H), 3.44 (dt, $J = 8.8, 7.5$ Hz, 1H), 3.22 (dt, $J = 8.8, 7.5$ Hz, 1H), 2.94 (dq, $J = 15.0, 7.5$ Hz, 1H), 2.93 (dq, $J = 15.0, 7.5$ Hz, 1H), 2.60 (dt, $J = 12.3, 7.5$ Hz, 1H), 1.50 (d, $J = 6.8$ Hz, 3H), 1.37 (d, $J = 7.0$ Hz, 3H), 1.36 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H), 1.32 (dt, $J = 12.3, 8.8$ Hz, 1H); ^{13}C NMR (CDCl_3): δ 143.4–101.6 (8 signals), 44.8–15.1 (7 signals).

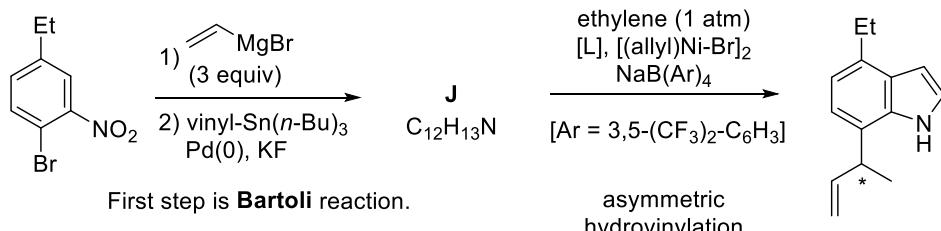
基于芳炔的策略



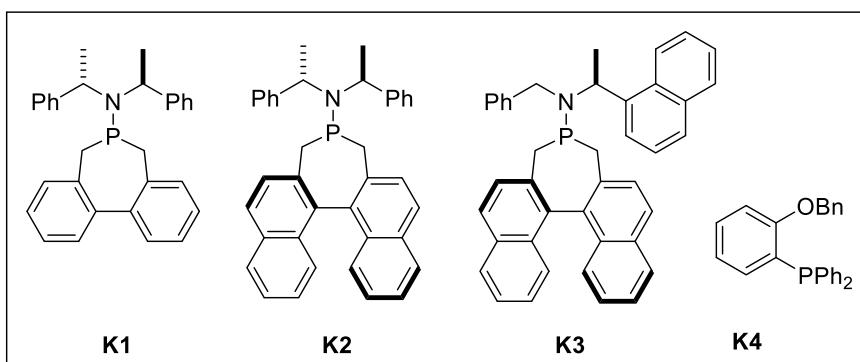
7.1. 画出 A-I 的结构。

7.2. 画出步骤 D-E 中芳炔中间体的结构。

氢化乙烯基化策略



ligand	yield (%) / ee%
K1	96 / 86
K2	95 / 87
K3	99 / 96
K4	90 / 0



7.3. 从溴代硝基苯到对应的 7-乙烯基吲哚 J 的转化包括了 Bartoli 吲哚合成法及随后使用乙
烯基锡的乙烯基化。画出 J 的结构。

第二步是 Ni(II) 催化的不对称氢化乙烯基化反应。该反应的配体 K1-K4 已在上图给出。

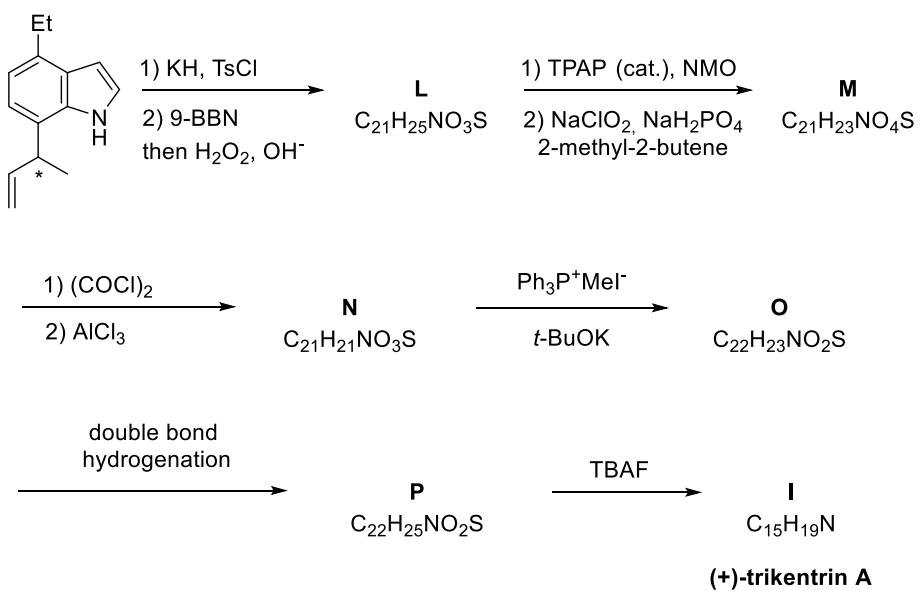
注：ee 为对映体过量， ee% = 占多数的对映体百分含量-占少数的对映体百分含量

7.4. 判断以下陈述：

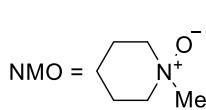
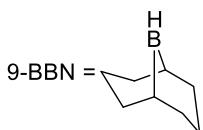
- 配体 3 给出了最好的对映体选择性
- 配体 4 给出了外消旋体
- 以上四个配体都是具有手性的
- 以上四个配体都给出了很高的产率 (>95%)

7.5. 对于氢化乙烯基化一步，判断以下陈述：

- 烯丙基溴化镍是乙烯基的来源。
- 在此烯丙基镍配合物中，镍的氧化态为 +2。
- 在此烯丙基镍配合物中，镍的外层电子数为 18。
- 此镍配合物具有平面四方的立体构型。



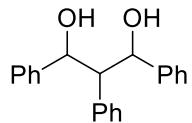
TsCl = *p*-toluenesulfonyl chloride ; TPAP = $(C_3H_7)_4NRuO_4$



TBAF = tetra-*n*-butylammonium fluoride

7.6. 画出 L-P 的结构。氢化乙烯基化的产物之绝对构型为 S。提示：在化合物 M 的¹³C NMR 谱中，有一个峰在 $\delta = 178.33$ ppm 处被观测到。

第 8 题 1,2,3-三苯基丙-1,3-二醇的立体异构体



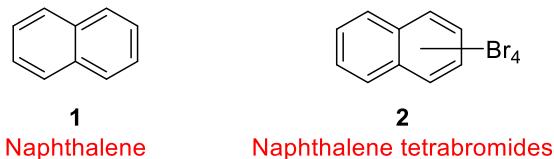
- 8.1. 画出 1,2,3-三苯基丙-1,3-二醇的所有立体异构体。
- 8.2. 列出其中所有的非手性化合物。
- 8.3. 列出其中所有的手性化合物。
- 8.4. 下列哪一些性质或者方法可以用来区分问题 8.3 中的手性化合物？选择所有正确的观点。

- 沸点
- 紫外光谱
- 折射率
- 熔点
- 旋光度
- 偶极矩
- 非手性环境中的核磁共振
- 红外光谱

第 9 题 核磁共振，对称性与结构分析

卤代萘：应用广泛的关键化合物

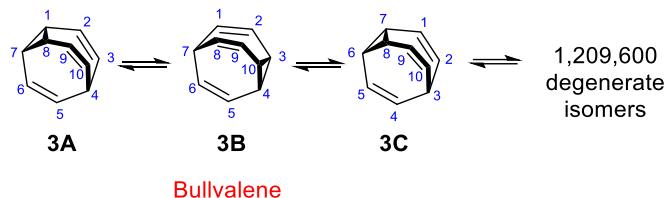
除了苯之外，萘也是广为人知的芳香烃之一。因此，萘 1 的化学被广为研究而且许多萘的衍生物已经被合成了出来。其中，它的卤代物是许多转化中的关键。为此，几乎所有的卤代萘在文献中都有出现。对称化合物的 ^1H 与 ^{13}C NMR 谱都很有特点，这就使得研究者排除可能的不对称化合物来分析对称的化合物。下面让我们来考虑四溴代萘 2 的异构体们。



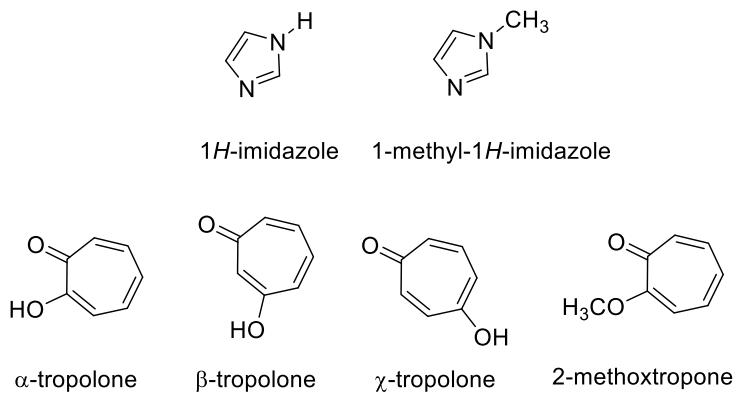
- 9.1. 画出所有 ^{13}C NMR 具有三个信号且 ^1H NMR 仅含一个信号的四溴代萘异构体。
- 9.2. 画出所有 ^{13}C NMR 具有五个信号的四溴代萘异构体。
- 9.3. 画出所有 ^{13}C NMR 具有六个信号且 ^1H NMR 含一个二重峰 ($J = 8\text{-}9 \text{ Hz}$) 的四溴代萘异构体。
- 9.4. 画出所有 ^{13}C NMR 具有六个信号且 ^1H NMR 含一个二重峰 ($J = 1.5\text{-}2.0 \text{ Hz}$) 的四溴代萘异构体。

动态核磁共振：在 NMR 中互变异构体的快速转化

瞬烯 3 非常容易发生简并的 Cope 重排。不考虑对映体，瞬烯重排产生的可分辨的互变异构体共有 $10!/3 = 1,209,600$ 个。这样的重排使得所有的碳原子和氢原子在核磁共振的时间尺度下均是等价的。在足够高的温度下，核磁共振碳谱与氢谱均只显示一个宽峰。然而，在 -60°C ，此时 Cope 重排不可发生，烯基氢跟烷基氢就可以分辨了。

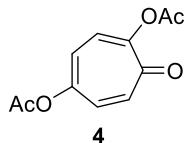


- 9.5. 低温时，不考虑任何的 Cope 重排， ^{13}C NMR 谱中应有多少个峰？用 a, b, c... 在分子结构中标记相同的碳原子。
- 9.6. 某些分子因互变异构带来的形式上的对称性而给出更清晰的核磁共振谱。根据此信息，您觉得以下化合物的 ^{13}C NMR 各有多少个峰呢？



9.7. 在文献中表明，环庚三烯酚酮衍生物 4 的 ^{13}C NMR 谱比预料中少了几个峰。

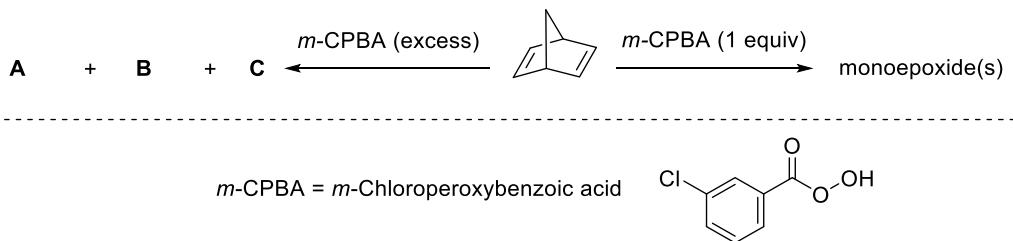
画出合理的共振结构和/或转化来体现这种对称性。您觉得以下化合物的 ^{13}C NMR 各有多少个峰呢？



双环（桥环）烯烃环氧化的立体化学

9.8. 考虑以下信息，画出所有在给出的反应条件下可能生成的立体异构体。

提示：A 和 B 是在 ^{13}C NMR 谱中含有三个峰的异构体，C 是在 ^{13}C NMR 谱中含有四个峰的异构体。



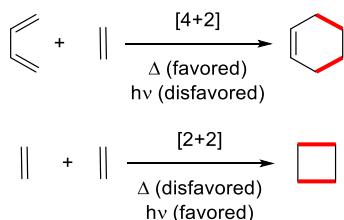
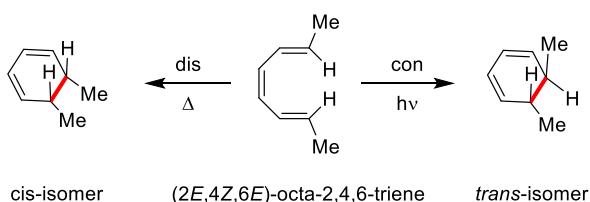
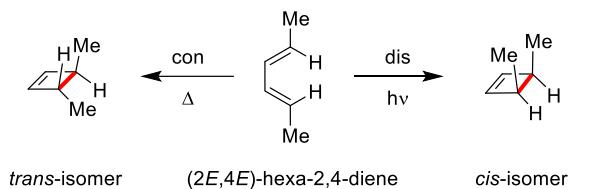
9.9. 画出所有在给出的反应条件下可能生成的立体异构体。您认为在 ^{13}C NMR 谱中，各产物有多少个峰呢？



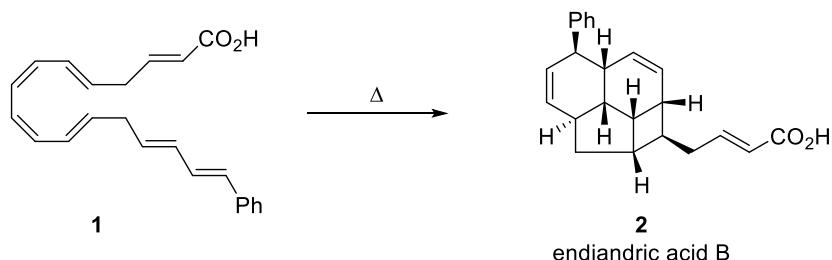
第 10 题 伍德沃德-霍夫曼规则与周环反应

由 Robert B. Woodward 与 Roald Hoffmann 提出的 Woodward-Hoffmann 规则（即周环反应选择性规则）可被用于解释和预测周环反应的立体化学选择性及活化能，这一规则对于包括环加成反应、 σ 迁移反应、电环化反应及鳌键反应的所有种类的周环反应（及它们的逆过程）都适用。

系统	条件	移动
$4n$	热 (Δ)	顺旋 (con)
	光 ($h\nu$)	对旋 (dis)
$4n+2$	热	对旋
	光	顺旋

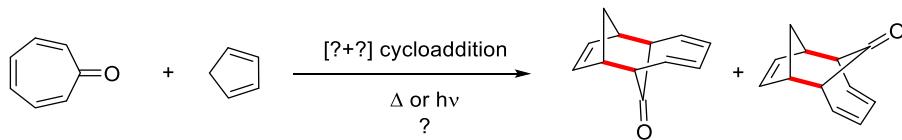


10.1. 化合物 1 在加热下经一系列环加成反应得到土楠酸 2，结构如下所示。画出反应的具体步骤并对其中的电环化反应进行分类。

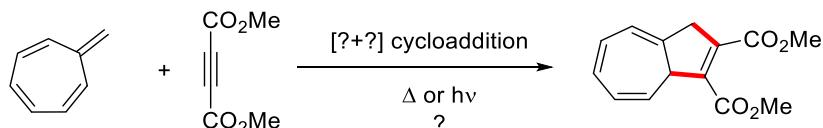


在以下两小问的反应中，分别有多少 π 电子参与？根据 Woodward-Hoffmann 规则，这些反应的条件为光照还是加热？

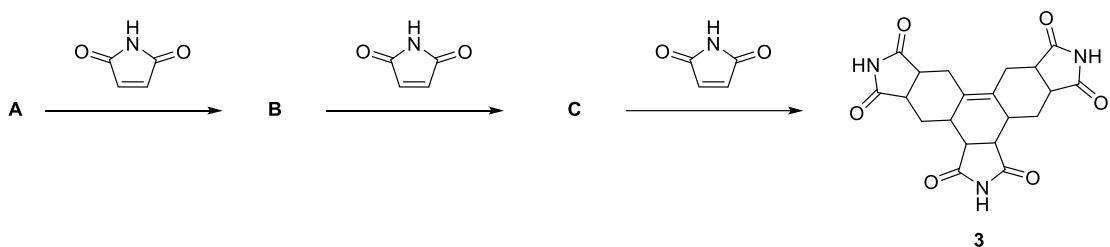
10.2.



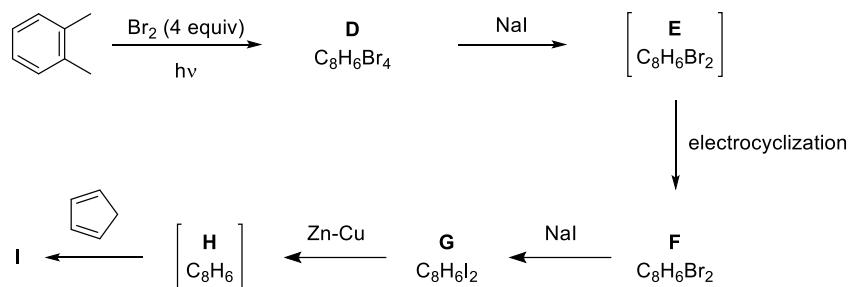
10.3.



10.4. A 与琥珀酰亚胺可以经连续的 Diels-Alder 反应生成化合物 3。画出化合物 A-C 的结构。



10.5. 下面的反应路径图展示了从邻二甲苯开始合成苯系四环烃 I 的内式异构体的方法。用四溴代邻二甲苯 D 与碘化钠进行 Br_2 消除反应，产生一个活性中间体 E，再经历一个 4π 电环化获得化合物 F。画出中间体和产物 D-I 的结构。



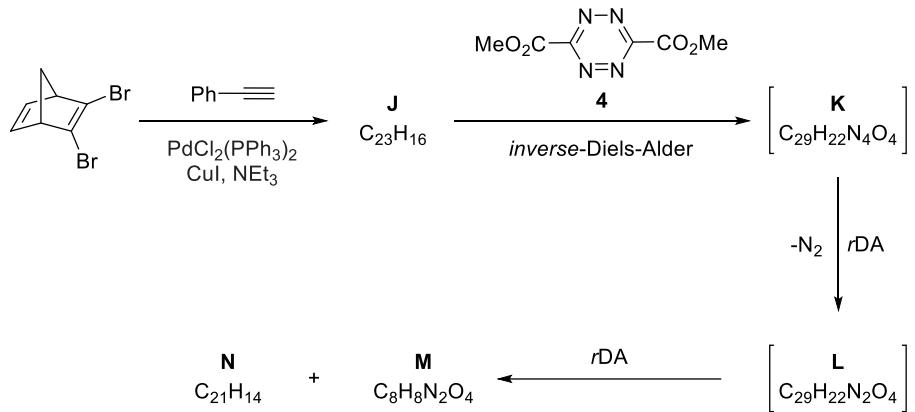
逆 Diels-Alder 反应

逆 Diels-Alder 反应是 Diels-Alder 反应的逆反应，环己烯衍生物分解为二烯及亲双烯体的反应便是一例。一般而言，逆 Diels-Alder 反应由热引发，但在某些情况下，由于底物性质不同，低温更利于反应的进行。

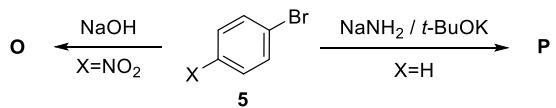
在有机化学、配位化学中，环戊二烯是常用的合成中间体，未取代的环戊二烯由二环戊二烯的分解反应制得。然而，由于顺式双键易迁移的特点，取代的环戊二烯并不稳定，因此制备取代的环戊二烯的方法十分有限。在下面的反应路径中，展示了取代环戊二烯衍生物的

合成方法，其中除了逆 Diels-Alder 反应，还有反 Diels-Alder 反应，即富电子的亲双烯体和缺电子的双烯体（如四嗪 4），通过亲双烯体的 HOMO 与双烯体的 LUMO 的相互作用进行的环加成反应。

10.6. 画出中间体和产物 J-N 的结构。

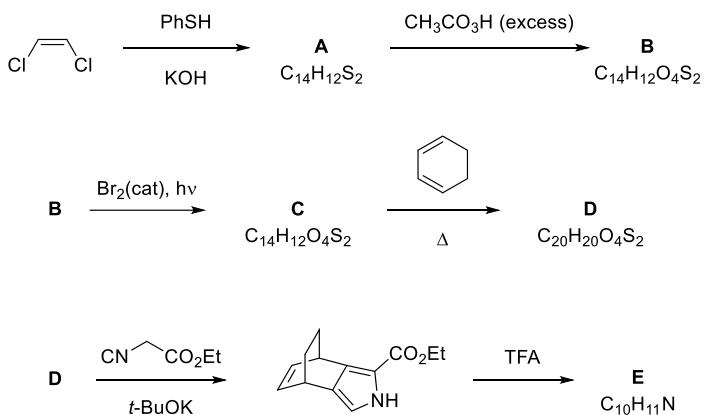


10.7. 亲核芳香取代反应是有机合成化学中一类非常重要的反应。在下图中，两种不同结构的芳香卤化物 5 在不同的反应条件下进行反应，反应中经历了两种不同的中间体，这两种中间体具有环状 1,3-二烯结构。画出两种产物（O 和 P）的结构，讨论生成这两种产物过程中可能的中间体。

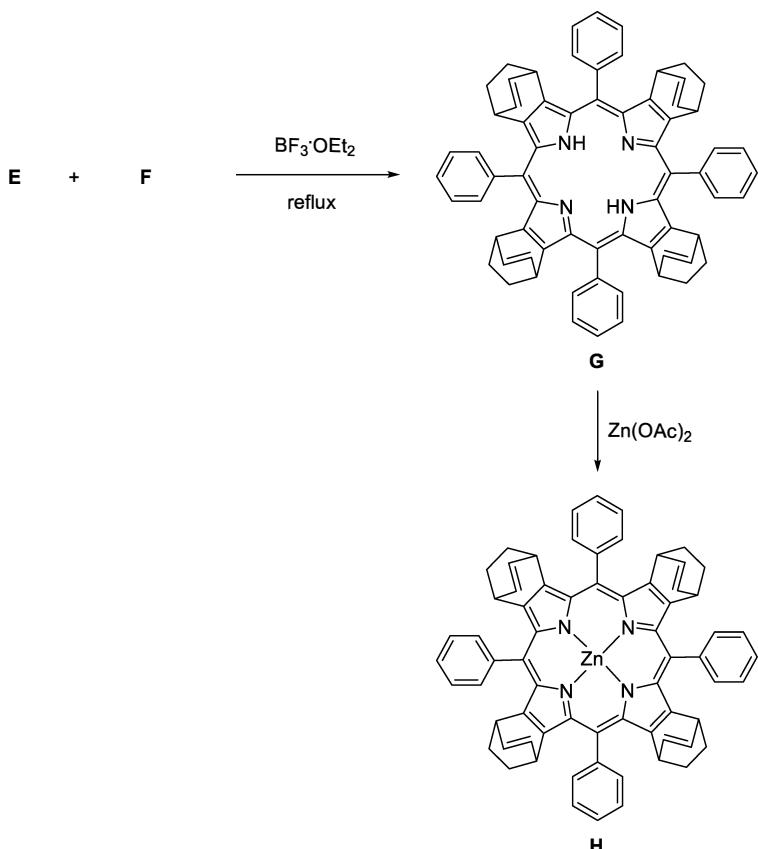


第 11 题 苯并卟啉

卟啉的英文名“porphyrin”源自于古希腊词汇“*porphyra*”，意为紫色。卟啉是一系列大环有机化合物的总称，其中包含四个被修饰的吡咯单元。卟啉共有 26 个 π 电子，其中 18 个构成了平面的卟啉环结构，常被认为具有芳香性。在自然界中，存在着卟啉与金属的配合物，其中最广为人知的一族卟啉配合物是红细胞色素，亚铁血红素。苯并卟啉由苯环与卟啉环中的吡咯单元邻接而成。



苯并卟啉可以由吡咯衍生物 **E** 制备，上面的合成路线展示了化合物 **E** 的制备方法。首先，反式 1,2-二氯乙烯与苯硫酚反应生成化合物 **A**，化合物 **A** 经氧化生成化合物 **B**，化合物 **B** 带有苯磺酰单元。顺式化合物 **B** 在紫外光照射下经催化量的 Br_2 处理转化为其反式异构体 **C**，**C** 与 1,3-环己二烯在加热条件下发生 Diels-Alder 反应得到化合物 **D**。化合物 **D** 与异氰基乙酸乙酯反应生成一种吡咯甲酸酯衍生物，其与 TFA 反应生成吡咯衍生物 **E**。

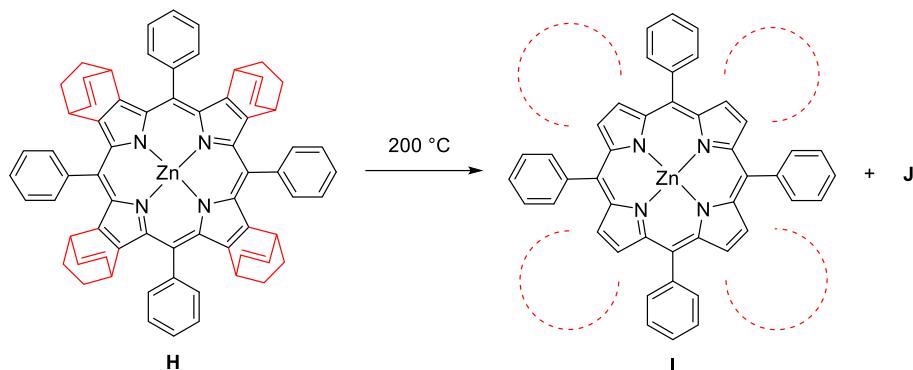


11.1. 画出化合物 A-E 的结构，必要时需表示出立体化学。

11.2. 吲哚可由吡咯衍生物与醛类化合物经环化反应制备。画出醛类化合物 F 的结构，写出化合物 H 中锌的氧化态。

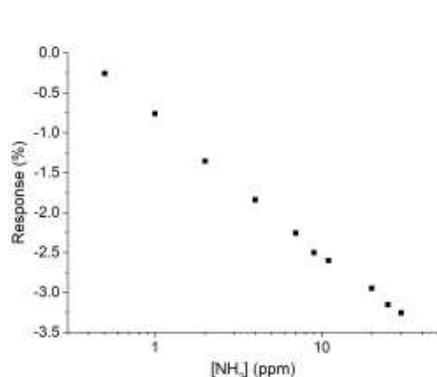
将化合物 H 在真空中加热，它会发生逆 Diels-Alder 反应，生成一个共轭体系更大的化合物。

11.3. 在虚线圆圈内画出化合物 I 不全的部分，画出化合物 J。



氨是一种重要的参与新陈代谢的分子，由于其与某些特定疾病有关，关于如何灵敏而准确地测定其浓度的研究近来十分受重视。在正常生理条件下，弱碱性血液中的氨可通过皮肤或呼吸排出。肝脏、肾脏可将氨转化为尿素，在这两个器官功能紊乱时，呼吸和尿液中的氨浓度会升高，因此对呼吸和尿液中氨浓度的探测可作为鉴定早期肝脏和胃部疾病的指标。要达到此目标，需要发展灵敏度在 50 ppb-2 ppm，响应迅速的测量传感器。

为此，化合物 I 被用于光纤氨分子探测传感器，氨分子能改变这种光纤的透光率。将不同浓度的氨气通过探测器，使用合适的光谱探测透光率的变化，结果列于下表。



[NH ₃] (ppm)	Sensor response (%)
0.500	-0.2540
1.00	-0.7590
2.00	-1.354
4.00	-1.838
7.00	-2.255
9.00	-2.500
11.0	-2.600
20.0	-2.947
25.0	-3.152
30.0	-3.256

11.4. 在探测器测得数据的线性区域作一条校准曲线，得到形如 $y = a + bx$ 的校准曲线方程。

11.5. 用此探测器探测一肝脏疾病患者呼吸中的氨浓度，检测器检测到 -3.812% 的信号变化。计算病人呼吸中的氨浓度。

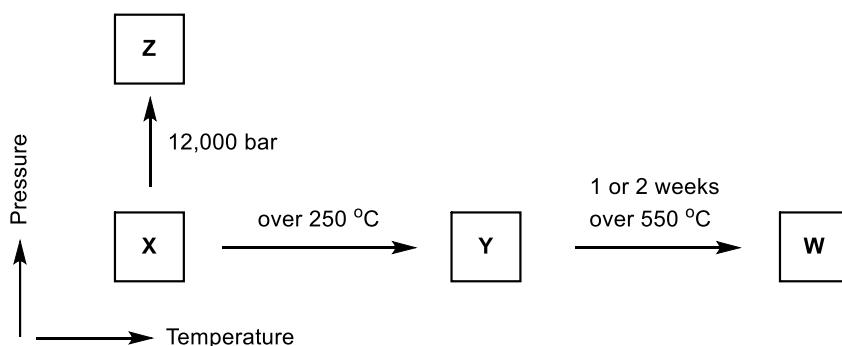
第 12 题 绿松石，蓝绿色

在土耳其南方省份布尔杜尔的叶西洛娃区，碧蓝之色与洁白的沙滩交相辉映，绿松石色（蓝绿色）的湖水令来自全世界的游客流连忘返，这里就是久负盛名，有着“土耳其的马尔代夫”之称的萨尔达湖。绿松石是一种不透明、蓝绿色的铜铝混合磷酸盐水合物矿石，其化学组成为 $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，绿松石也可作为宝石。绿松石一词最早来源于十七世纪的法语，意为“土耳其的”，其原因为绿松石最早是从曾经的波斯呼罗珊省经土耳其运入欧洲的。绿松石结构中的磷酸根是生命中不可缺少的一部分，它存在于维持生命所必需的 ATP、ADP 及 DNA 等化合物中，也可以在骨骼与牙齿的无机质中找到。自然界矿物中的磷酸盐几乎全部以最高氧化态存在，这些无机矿物部分由磷灰石组成，是商业上磷元素的主要来源。在农业上，磷酸盐可用作肥料、作为发酵粉和面粉的膨松剂、饮料的添加剂，并且在饲养动物和医药上也有应用。在工业上，磷酸盐可用于水质软化、防火、防锈、杀虫剂和清洁剂以及单质磷的生产。



萨尔达湖

磷有三种重要同素异形体：**X**、**Y** 和 **Z**。除此之外，还存在一种同素异形体 **W**。**X** 是一种很软、白色的固体，它化学性质活泼，有毒害并可表现出化学发光的性质。**X** 的晶体中包含 P_4 分子。将 **X** 在黑暗中加热至 250°C 可得到 **Y**，它无毒无味，且不具有化学发光的性质，为固体聚合物结构。**Z** 可由 **X** 在惰性气氛中转变得到，它最为稳定，具有层状结构。**W** 可由 **Y** 在 550°C 以上退火数日得到。



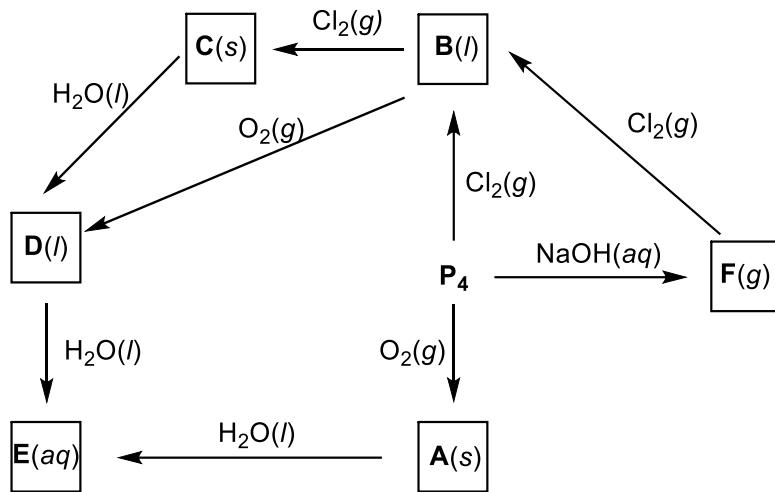
所有磷同素异形体的转化关系

12.1. 写出 X, Y, Z, W 分别是哪种磷的同素异形体。

12.2. 画出 X, Y, Z 的结构，绘出 X 的立体结构。

P_4 可在 35 °C 附近在空气中点燃得到一种磷的氧化物，因此它保存在水中。当 P_4 与不同量的干燥卤素反应时，可得到三卤化磷 (PX_3) 或五卤化磷 (PX_5)， PX_5 也可通过 PX_3 与卤素反应得到。五卤化磷可经历两步水化得到酸，磷酰卤可由适量五卤化磷与少量水反应制得，也可由三卤化磷与氧气反应制得。将磷的氧化物投入水中，会产生嘶嘶声，放热，生成酸。 P_4 与氢氧化钠或氢氧化钾反应生成主产物磷化氢及副产物磷化钾、磷化钠。磷在氯气中自发燃烧，生成三卤化磷 (PX_3) 或五卤化磷 (PX_5)。

12.3. 写出下图中化合物 A-F 的化学式。



磷与过量卤素反应生成如 PCl_5 的五配位化合物。如 PF_2Cl_3 的混合五卤化磷由一种卤素与另一种卤素形成的三卤化磷反应制得。

12.4. 画出 PCl_5 和 PF_2Cl_3 的路易斯结构式。

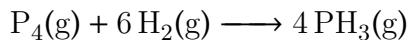
12.5. 根据 VSEPR 理论，预测 PCl_5 和 PF_2Cl_3 的分子构型。

12.6. 估计 PCl_5 和 PF_2Cl_3 分子的极性。

12.7. 比较 PCl_5 中轴向与赤道面上的 P–Cl 键键长。

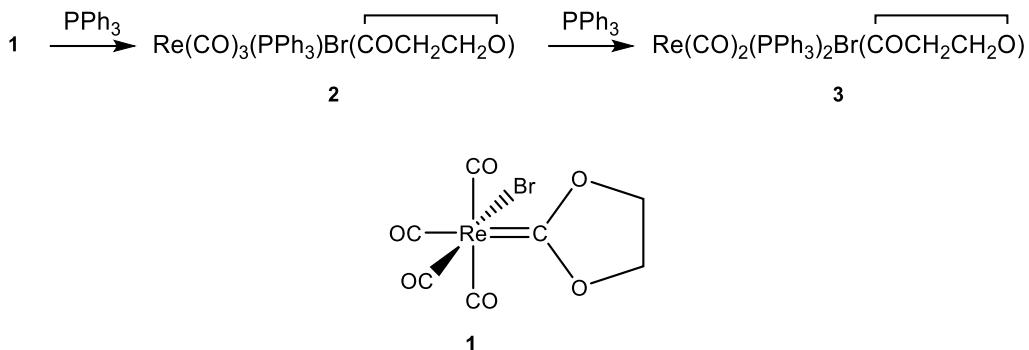
12.8. 画出 PF_2Cl_3 的杂化方式，预估哪些杂化轨道用于形成轴向与赤道面上的 P–X 键。

12.9. 以下是用氢气和白磷合成 PH_3 的方程式。利用键能计算反应的 ΔH 。（单键键能 (kJ mol⁻¹)，P–P: 213, H–H: 435, P–H: 326）。



有机磷化合物是含磷的有机化合物。磷可形成多种氧化态，这些有机磷化合物往往由其中磷主要由磷 (V) 还是磷 (III) 构成区别。有机磷化合物被广泛用作亲核试剂和配体，其中两大主要应用为作为 Wittig 反应的反应物和均相催化剂中的膦配体。它们与卤代烷反应生成膦盐证实了它们的亲电能力十分显著。膦可作为有机合成的亲电催化剂，如 Rauhut-Currier 反应和 Baylis-Hillman 反应。

三苯基膦 (PPh_3) 是一种常见的有机磷化合物，被广泛用于有机化合物和有机金属化合物的合成。将化合物 **1** 的丙酮溶液与过量 PPh_3 加热回流，会先形成化合物 **2**，再形成化合物 **3**。



化合物 1-3 的谱学数据列于下表 (^1H NMR 与 ^{13}C NMR 数据为相对 δ 值)

	1	2	3
^1H NMR	4.83 单峰	7.62–7.41 (m, 15H) 4.19 (m, 4H)	7.70–7.32 (m, 30H) 3.49 (s, 4H)
^{13}C NMR	224.3 187.2 185.3 184.0 73.3	231.0 194.9 189.9 188.9 129.0–134.7 (多峰)	237.1 201.8 193.8 127.7–134.0 (多峰) 68.80 72.2
IR		2038 cm^{-1} 1958 cm^{-1} 1906 cm^{-1}	1944 cm^{-1} 1860 cm^{-1}
MS (m/z)		684.5	919.7

12.10. 画出化合物 2 和 3 的结构。

提示：化合物 **1** 的在 224.3 ppm 的 ^{13}C NMR 信号与卡宾碳的信号类似；184、202 ppm 的信号与羰基信号一致；在 73.3 ppm 的信号是典型的双氧碳烯配体中 CH_2CH_2 桥的信号。

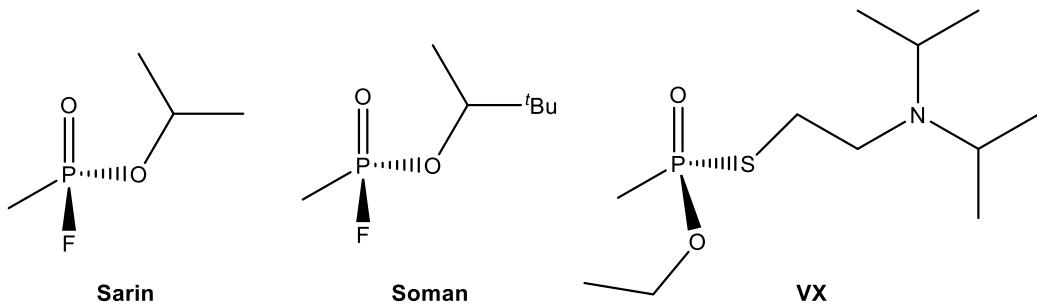
12.11. 指出化合物 **2** 更有可能是面式 (*fac*) 还是经式 (*mer*) 异构体。

提示：化合物 **2** 的红外光谱中观察到三个等强度羰基振动峰。卡宾配体的质子在 ^1H NMR 表现为多重峰。

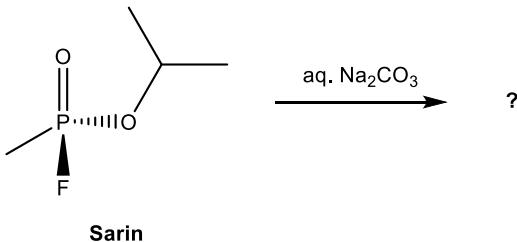
12.12. 指出化合物 **3** 更有可能是顺式 (*cis*) 还是反式 (*trans*) 异构体？

提示：化合物 **3** 的红外光谱中两个几乎等强度的羰基振动峰位于 1944、1860 cm^{-1} 。 ^{31}P NMR 显示一个单峰信号。

尽管许多有机磷化合物，如 Sarin, Soman, VX 在室温下为液体，它们仍被称为“神经毒气”。1997 年，签署了化学武器协定的国家，同意禁止化学武器，并在 2012 年之前销毁了化学武器及其生产装置。Sarin 在室温下可被 Na_2CO_3 水溶液破坏，生成 NaF 和一种有机磷化合物的钠盐。VX 的水化实现起来则更为困难，它在室温下与 NaOH 缓慢反应，在 360 K 时需反应数小时。



12.13. 指出以下反应生成的有机磷化合物的盐的化学式。



两种具有八面体结构的铬配合物含有配体 CO , PF_3 , PCl_3 。在八面体配合物中，配合物的分子轨道由六个 σ 配体每个提供 2 个电子时，称作 σ 配位；当配体有空的 p , d 或 π^* 轨道时， π 配位也是可能的。配体如 CO 、 CN^- 和膦是 π 受体，具有可以与金属 d 轨道形成 π 键的能力。在大多数情况下，反馈 π 键占据主导地位，电子云密度由中心流向配体， π 配位可以影响羰基、膦配体的键能、键长。

考虑 π 配位作用，回答下两个小问。

12.14. 哪个配合物中的 C–O 键键长更短， $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{PF}_3)$ 还是 $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{PCl}_3)$ ？

12.15. 在红外光谱中，哪个配合物的 C–O 键振动能量更高， $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{PF}_3)$ 还是 $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{PCl}_3)$ ？

第 13 题 尖晶石型氧化物

简单的 d 区元素氧化物例如 Fe_3O_4 或 Co_3O_4 以及许多有关的混金属化合物有重要的性质。它们有着与矿物尖晶石 MgAl_2O_4 相关的结构并能给出一个 AB_2O_4 的通式。

化学计量的两种过渡金属（A 和 B）的硝酸盐通过热反应生成尖晶石型 AB_2O_4 晶状固体，其具有面心立方（fcc）晶胞，晶胞由 8 个 AB_2O_4 组成。取决于两种阳离子（A 和 B）的位置，尖晶石结构被分为常式尖晶石和反式尖晶石两类。在常式尖晶石中， A^{2+} 离子占据四面体空隙， B^{3+} 离子占据八面体空隙。但在反式尖晶石中，结构中 $2+$ 的离子被一半的 $3+$ 离子取代。

结晶晶体具有晶胞在 3 个主轴上重复的三维有序结构。在材料中最小的一组能组成重合图案的原子被称为晶胞。晶胞通过沿着主轴重复构成晶体，完全反映了整个晶体的几何形状和结构。面心立方（fcc）是一种常见的晶体类型。阴离子（X）占据立方体的顶点和面心（每个顶点和每个面心分别算 $1/8$ 和 $1/2$ ，因为顶点和面心分别被 8 个和 2 个晶胞共用。阳离子（M）占据占据阴离子的空隙。在 fcc 结构中有 8 个四面体空隙（角落）和 4 个四面体空隙（1 个在中心 3 个在棱上，每个棱有 $1/4$ 个四面体空袭）。因此，晶胞组成为 M_4X_4 经验式为 MX 。然而，尖晶石结构的晶胞由 8 个面心立方单元组成。

29.746g 盐 A 与 58.202g 盐 B 在热反应过程中生成 24.724g 纯净产物， AB_2O_4 。在生成尖晶石型化合物过程中，盐 A 的金属离子保持了它的氧化态但金属离子 B 经历了氧化。两种盐都包含了相同数目的水分子，金属离子和硝酸根。对尖晶石型化合物元素分析提供了以下数据：6.538g 金属 A 和 11.786g 金属 B。假设最终产物为抗磁性固体。考虑前面提供的信息，回答下列问题。

13.1. 请给出盐 A 和 B 的化学式

13.2. 画出一种络合物离子结构 i) 不含 ii) 含一个作双齿配体的硝酸根并识别复合物中是否有反演中心。反演是一种将每个原子通过该中心到达对面位置的操作。

13.3. 将金属离子放入晶体结构中的合适位置并指出它是常式还是反式尖晶石。

AB_2O_4 的 X 射线衍射数据表明晶胞参数为 8.085\AA ，它由 8 个 fcc 单元组成并相当于立方体的棱长。

13.4. 绘制 AB_2O_4 的 fcc 单元之一，并将原子放入单元中。

13.5. AB_2O_4 的密度是多少？(提示：1 \AA 等于 $1.0 \times 10^{-10} \text{ m}$)

将该尖晶石型化合物与其它过渡金属（M）反应生成 M 掺杂的 AB_2O_4 。其中 M 可以选择占据 A 或 B 的位置。副产物为 AO（A 的一氧化物）。

13.6. 化合物 C 中 M 是 Mn^{2+} ，化合物 D 中 M 是 Ni^{2+} ，请给出在化合物 C 和 D 中 Mn^{2+} 和 Ni^{2+} 的位置。假设在八面体场中 Ni^{2+} 和 B^{3+} 的分裂能分别是 11500cm^{-1} 和 20800cm^{-1} ，配对能为 19500cm^{-1} 。

如果掺杂量很少或在某些情况下，在点阵中掺杂的金属离子的行为类似于自由离子（这意味着 M 的电子仅能感受到周围原子并局限于 M 和 M 自己的原子壳）。假设 Mn^{2+} 在点阵中表现得像自由离子并拥有自己得定域得电子能级。

13.7. 画出 d 轨道分裂图并确认 Mn^{2+} 物种是顺磁性还是抗磁性。

磁化率可通过仅自旋公式计算。

$$(\text{仅自旋}) = (n(n+2))^{1/2}$$

n 是未成对电子数。然而，一些其它得电子耦合也会影响磁矩因此需要一个修正项。修正项 是关于基态的（对于非畸变基态 $=4$, 对于畸变基态 $=2$, 基态简并度由电子构型决定, 例如全满和半满的轨道组成不形成畸变, 部分填充轨道组成造成畸变）(对于 $Mn^{2+} = 88\text{cm}^{-1}$, 对于 $Ni^{2+} = -315\text{cm}^{-1}$) 以及分裂能 (对于 $Mn^{2+}\Delta=5000\text{cm}^{-1}$, 对于 $Ni^{2+}\Delta=11500\text{cm}^{-1}$), 磁矩为

$$_{\text{eff}} = (\text{仅自旋}) (1 - / \Delta).$$

磁化率可以通过实验确定，并且与磁矩相互关联。磁矩（如果我们忽略抗磁贡献）具有以下公式

$$_{\text{eff}} = 2.828()^{1/2}$$

T 为开尔文温度, X_m 是摩尔磁化率。

13.8. 如果样品 C 和 D 的重量分别为 25.433 和 25.471g, 产物在 25°C 下的磁化率是多少?

13.9. 将所有金属离子 (A, B, Mn^{2+}, Ni^{2+}) 放入晶体中合适位置并填写下面表格。用 t_{2g} 代替 d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} 以及 e_g 代替 $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$ 在八面体 (O_h), 用 t_2 和 e 轨道在四面体 (T_d) 情况下。如果有畸变, 预测畸变类型并展示 d 轨道分裂。

(译者注：此处应有表格)

第 14 题 抗癌的铂络合物



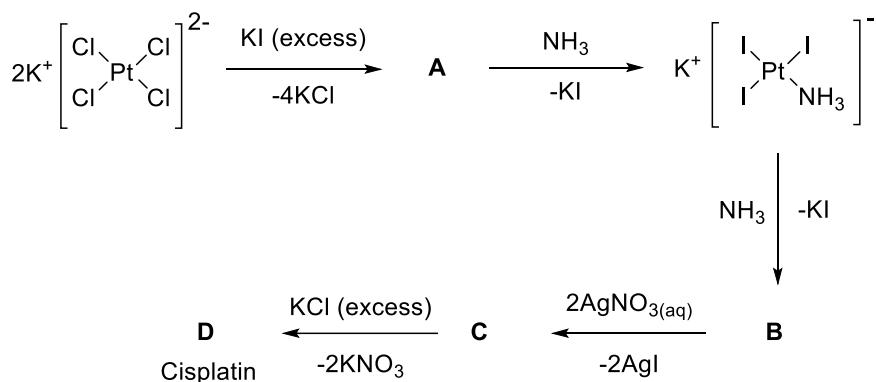
基于金属药物的药用无机化学被广泛定义为与金属离子和金属络合物及其临床应用有关的研究领域。这是从抗癌药顺铂的发现发展起来的一个新的研究领域。顺铂，顺二氯二氨铂(II)，是一种黄色粉末，也是一种抗癌药物。其广泛用于治疗多种肿瘤，尤其是睾丸，卵巢，头和颈部的肿瘤。

顺铂的合成始于 $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ ，自 100 多年前发表以来，已经历了几处改进。主要问题是杂质的出现和副产物反铂的形成。如今合成路线主要基于 Dhara 在 1970 年代发表的方法。在初始步骤中， $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ 与过量的 KI 反应，然后将铂络合物转化为碘类似物 A。随后，将 NH_3 加入化合物 A 中，并通过配体交换形成化合物 B，其中两个 NH_3 配体与两个碘配体交换。B 是黄色固体，将其过滤，干燥并与 AgNO_3 的水溶液混合。可以滤出不溶的 AgI ，形成顺式二氨二水合铂硝酸盐 C；然后将过量的 KCl 加入 C 溶液中，得到顺铂 D。

合成的成功取决于碘配体的强反位效应。在平面四方配合物中与离去基团处在反式的旁观配体 T 影响取代的速度。这种现象称为反位效应。关键是强的 σ 给体配体或 π 受体配体极大地促进了反式的配体取代。反位效应遵循以下顺序。

作为 σ 给体的 T: $\text{OH}^- < \text{NH}_3 < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{CN}^-$, $\text{CH}_3^- < \text{I}^- < \text{SCN}^-$, PR_3 , H^-

对于 π 受体的 T: $\text{Br}^- < \text{I}^- < \text{NCS}^- < \text{NO}_2^- < \text{CN}^- < \text{CO}, \text{C}_2\text{H}_4$



14.1. 写出 A-D 的分子式

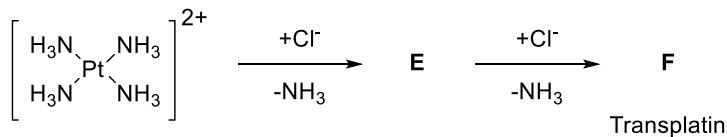
14.2. 画出 A-D 的分子结构

14.3. 化合物 D 是极性的吗？

14.4. 运用晶体场理论，画出顺铂 D 的 d 轨道分裂图并展示电子分配示意图。

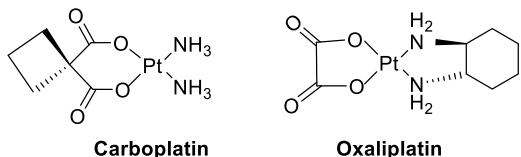
14.5. 确定络合物 A 的磁性。

铂络合物与 DNA 结合并引起交联，从而触发程序性细胞死亡（细胞凋亡）。然而，平面四方结构的另一几何异构体反铂，反式二氯二氨合铂 (II) F，对癌症的治疗无效。反铂是从 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 开始合成的，然后陆续添加二个 Cl^- 配体以形成反铂 F，如下图所示。

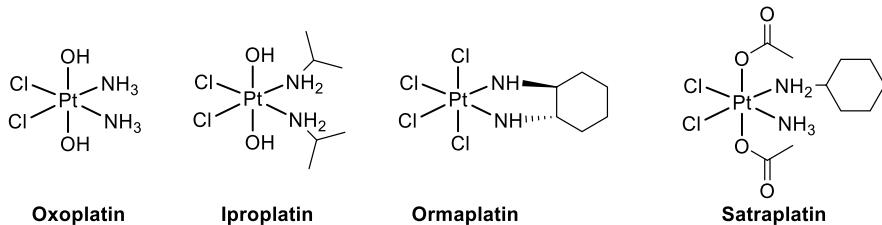


14.6. 画出 E 和 F 的分子结构

最重要的一类抗肿瘤药顺铂，卡铂 (carboplatin) 和奥沙利铂 (oxaliplatin) 作为二胺合铂 (II) 被广泛用于化学疗法中，以治疗各种癌症。



但是，这些药物的治疗指数相对较窄。它们的使用经常受到严重毒性和抗药性的困扰，这导致疾病进展。最近，氧铂 (oxoplatin)，异丙铂 (iproplatin)，奥马铂 (ormaplatin) 和沙铂 (satraplatin) 是临幊上已经使用的 (氧铂) 或试验中的铂络合物。



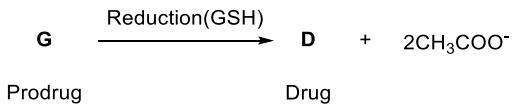
14.7. 所有配合物有相同的几何结构和对于 Pt 中心原子的氧化数。写出 Pt 的氧化数和配合物的几何构型。

14.8. 哪一个 Pt 络合物，顺铂还是沙铂，对于取代反应更动力学惰性？

14.9. 奥沙铂是 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2]$ 的一个异构体。画出所有的立体异构体并指明哪些有手性。

铂络合物 (氧铂，异丙铂，奥马铂和沙铂) 可以被认为是前体药，其主要在细胞内被生物还原剂 (如硫醇，抗坏血酸和谷胱甘肽 (GSH)) 激活以杀死癌细胞。

例如在一项研究中，癌细胞 (A2780, A2780cisR 和 HT-29) 的水溶液提取物可还原具有与沙铂相似结构的 *cis,trans,cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{OCOCH}_3)_2(\text{NH}_3)_2]$ (G, 前药) 产生顺铂 (D, 药物) 和游离乙酸根离子，如下所示。



14.10. 画出 G 的分子结构

14.11. 画出 G 中金属离子的 d 轨道分裂并写出电子排布。

14.12. G 是顺磁性还是反磁性的？

络合物 G 结晶成单斜晶体，其晶胞参数为： $a = 14.9973$, $b = 8.57220$, $c = 11.1352 \text{ \AA}$, $\beta = 126.7690^\circ$, 晶胞中的分子数 $Z = 4$, $M = 436.16 \text{ g mol}^{-1}$ (配合物在晶体结构中有一个水分子)。

14.13. 计算化合物的密度 ρ 。提示：单斜晶胞的体积为 $V = a \times b \times c \times \sin \beta$

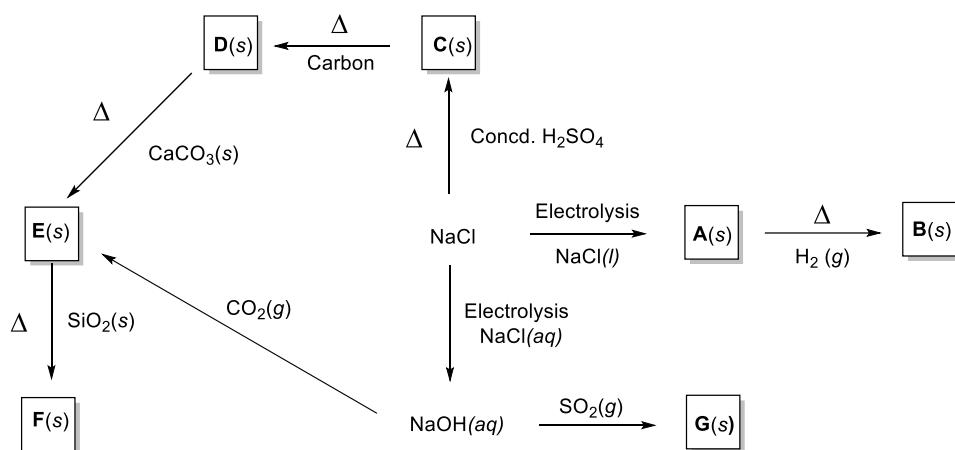
第 15 题 盐中的钠化合物

土耳其的盐湖盆地对于保护生物多样性非常重要，根据国际标准被归类为湿地。它也是土耳其保有鸟类最多的湖泊之一。有鸟类 85 种，昆虫 129 种（其中 4 种是特有的），15 种哺乳动物和 38 种特有的植物。该湖满足了土耳其约 40% 的食盐需求（作为食用盐）。盐湖中的盐是由气象水排入地下并融化先前形成的盐穹顶，并沿构造线携带它们而形成的。盐湖中的盐生产是通过在阳光下蒸发湖水来完成的。我们利用太阳能通过池式系统制盐。



盐湖

食用盐是最常见的家用化学品之一。它是 97% 到 99% 的氯化钠，它是化学式为 NaCl 的离子化合物，代表钠和氯离子的比例为 1:1。 NaCl 是最影响海水和许多细胞生物体细胞外液盐度的化合物。食用盐的可食用形式通常用作调味品和食品防腐剂。钠的第二个主要应用是在亚冰冻天气中，用氯化物给道路除冰。大量氯化钠还用于许多工业过程中，例如氯碱工业和纯碱工业以及其他工业用途：水软化，医药，农业，消防和清洁剂。 NaCl 直接或间接用于生产许多钠化合物。世界上大部分产量都为钠化合物。下图显示了从 NaCl 制备一些钠化合物的方法。

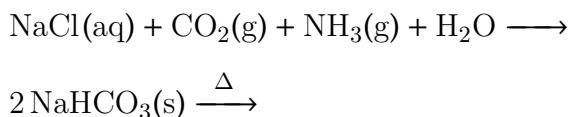


从 NaCl 开始制备一些钠化合物。

15.1. 写出 A-G 的分子式

碳酸钠 (Na_2CO_3 , 苏打粉)，主要用于制造玻璃。它主要来源于天然产物，例如天然碱， $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。其主要可通过 NaCl , CaCO_3 , NH_3 用一个比利时化学家 Ernest Solvay 在 1863 年发明的方法生产。关键步骤包括 $\text{NH}_3(\text{g})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$ 在饱和 $\text{NaCl}(\text{aq})$ 中反应。在所有可能从混合物结晶的离子型化合物中 (NaCl , NH_4Cl , NaHCO_3 , NH_4HCO_3)，溶解度最小的是碳酸氢钠 (NaHCO_3)。它通过过滤分离出来，然后通过加热转化为碳酸钠 (Na_2CO_3)。根据解释，

15.2. 配平下面的方程式



15.3. 使用 CaCO_3 (石灰石)，你怎样才能获得你想要的 CO_2 气体来生产 NaHCO_3 ?

15.4. 写出 CaCO_3 的包含所有共振式的 Lewis 结构，并标出每个原子的形式电荷。

15.5. 描述 CO_3^{2-} 的分子几何结构并提出中心原子合理的杂化方式。

15.6. 按照键长增长的顺序排列 CO_3^{2-} , CO , CO_2

NaCl 结晶为面心立方 (fcc) 结构。 NaCl 的密度为 2180 kg m^{-3} , Na^+ 的离子半径为 99pm 。

15.7. 在晶胞中有多少原子？什么原子占据八面体空隙？

15.8. 计算 NaCl 的晶胞长度和 Cl^- 的离子半径 (用 pm)

碱金属与氧气快速反应，生成几种不同的离子型氧化物。在适当的条件下，通常通过仔细控制氧气，每种碱金属都能生成氧化物 M_2O 。锂与过量氧气反应生成 A 和少量的 B。钠与过量的氧气反应生成大部分 C 和少量 D。钾，铷和铯反应与过量的氧气形成 E, F 和 G。

15.9. A-G 是哪些常见的金属氧化物？

15.11. 画出过氧和超氧离子的分子轨道能级图并比较它们的键长和能量。

当 LiClO_4 , NaClO_4 和 KClO_4 从水溶液结晶时，它们可能包含或不包含称为结晶水的水分子作为固体结构的一部分，尽管没有简单的规则可以确定地预测离子在固态中是否保留其全部或部分水化球，具有高电荷密度的阳离子倾向于将其全部或部分水化球保留在固态中。当阳离子具有低电荷密度时，它们往往会失去其水合球；因此，它们倾向于形成无水盐。 Li^+ , Na^+ 和 K^+ 的离子半径分别为 76 pm , 102 pm 和 138 pm 。

15.12. 计算这些离子的电荷密度 (单位用 C mm^{-3})

15.13. 哪种高氯酸盐最易形成无水化合物？

第 16 题 土耳其温泉和硫化学

土耳其是世界上热源丰富的 7 个国家之一，安纳托利亚全境有大约 1300 个温泉。土耳其的许多城市都有温泉酒店，例如安卡拉、布尔萨、巴勒克埃西尔、亚洛瓦、埃尔祖鲁姆、锡瓦斯和阿菲永卡拉希萨尔。阿菲永卡拉希萨尔，位于爱琴海地区，是土耳其最著名的温泉城市，那里的温泉水含有超过 42 种矿物质和许多微量元素，其中最浓的是硫、钙、氯化物、钠和碳酸盐。在这些矿物质中，硫被称为“大自然的美丽矿物质”，因为人体需要它来合成胶原蛋白，使人的皮肤年轻美丽有弹性。此外，硫还可以减轻皮炎、湿疹、头皮屑和疣等多种皮肤病的症状；有关节炎的人舒舒服服地泡个硫温泉能缓解疼痛；含硫的矿泉水也显示可以降低胆固醇和血压。因此，硫化学是一个非常重要的主题。在这道题中，你将通过学习硫的不同化合物及反应来探索硫化学。



温泉

硫可以从地下沉积物中以单质的形式提取出来，它有许多复杂的同素异形体，其中最常见的同素异形体是褶皱环状的 S₈（正交硫， α 型）。

16.1. 画出 S₈ 的分子结构并指出这个分子是否有一个水平的镜面。

S₈ 在氧气中燃烧会产生化合物 A，进一步催化氧化化合物 A 可以得到化合物 B。A 和 B 与水反应（水解）会生成 C 和 D，化合物 D 是一种含氧酸，也是世界化工的中心物质。

16.2. 写出化合物 A-D 的化学式。

16.3. 画出这些分子的形状并给出几何构型的名字。

16.4. 写出化合物 C 和 D 中硫原子的氧化态。

16.5. 给出合成化合物 A-D 的配平的化学方程式。

化合物 A 还可以通过在过量空气中加热碱金属和碱土金属的硫化物矿，如 CaS，来获得。

16.6. 写出从 CaS 合成化合物 A 的配平的化学方程式。

化合物 **B** 和 **D** 反应会立刻产生稠密的腐蚀性液体 **E**，一种用于碘化反应的基础试剂。

16.7. 给出从 **D** 合成化合物 **E** 的配平的化学方程式。

16.8. 写出 **E** 的分子式并画出分子的形状。

16.9. 确定 **E** 中硫原子的氧化态。

S_8 与化学计量的氯气反应可以得到化合物 **F**，**F** 与过量的氯气进一步反应会形成 **G**，一种合成硫化染料和合成橡胶的前体。**G** 和 **B** 反应会生成化合物 **H** 和 **A**，**H** 是一种有毒化合物，常在有机合成中用作氯化剂。

16.10. 写出 **F**，**G** 和 **H** 的分子式并画出分子的形状。

16.11. 给出合成化合物 **F**，**G** 和 **H** 的配平的化学方程式。

一种最常见的天然含硫矿物是黄铁矿 (FeS_2 : 铁 (II) 的二硫化物)，它被称为愚人金，因为它是一种铜黄色的矿物，所以许多人都以为它是金矿。用盐酸处理黄铁矿会生成一种无色、可燃、可溶于水的“臭鸡蛋”气味气体化合物 **I**。为了起到水疗的作用，化合物 **I** 被溶于温泉水中，因为据报道，温泉的疗效与其中的硫浓度直接相关。化合物 **I** 比空气稍重，可以被醋酸铅 (II) 试纸条检测出来，醋酸铅 (II) 和化合物 **I** 之间发生了反应产生了化合物 **J**。此外，氧化 **I** 可以得到化合物 **A**。

16.12. 写出 **I** 和 **J** 的分子式。

16.13. 写出 **I** 的分子式并画出分子的形状。

16.14. 给出合成化合物 **I** 和 **J** 的配平的化学方程式。

硫的含氧酸是含有硫、氧和氢原子的化合物。硫有几种含氧酸，其中一种叫硫代硫酸，化学式为 $H_2S_2O_3$ ，可由亚硫酸盐和 **I** 反应合成。另一方面，亚硫酸盐被 MnO_2 控制氧化可以得到另一种硫的含氧酸，被称为连二硫酸， $H_2S_2O_6$ 。

16.15. 给出合成 $H_2S_2O_3$ 和 $H_2S_2O_6$ 的配平的化学方程式。

16.16. 画出 $H_2S_2O_3$ 和 $H_2S_2O_6$ 的分子的形状。

另一方面，硫代硫酸根 ($S_2O_3^{2-}$) 是 Ag^+ 的良好络合剂，因此它被用于摄影术中从曝光的胶片上除去未反应的 $AgBr$ 。硫代硫酸钠与 $AgBr$ 反应将生成一种配位数为 2 的配合物钠盐。

16.17. 给出 $AgBr$ 与 $Na_2S_2O_3$ 反应的配平的化学方程式。

16.18. 考虑配合物的几何构型，画出它的分子结构

16.19. 写出配合物中银离子的电子构型。

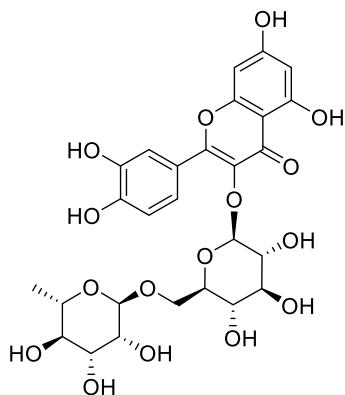
对于水疗来说，确定温泉水中 H_2S 的含量是很重要的，碘量法可以有效地达到这一目的。在一个典型的实验中，从温泉水源中收集 500 mL 的样品，用 $N_2(g)$ 净化以保证所有的 H_2S 都被转移到了 50 mL 0.010 M $NaOH$ 溶液的密闭体系中。调整溶液的 pH 至 6.0 左右，加入 1.25 mL 0.0030 M I_2 溶液和 1.0 g KI ，用封口膜密封，于暗处储存 15 分钟，加入 1.0 mL 20 mg mL^{-1} 淀粉溶液，用 0.0500 M $Na_2S_2O_3$ 滴定，终点时消耗 $Na_2S_2O_3$ 的体积为 95.62 mL。

16.20. 写出这个实验中所有配平的方程式。

16.21. 假设温泉水源中没有干扰物种，而且温泉水中所有的 H₂S 都被吹入了 NaOH 溶液中，计算水源中 H₂S 的浓度，结果用 ppm 表示。

第 17 题 芦丁的电化学测定

类黄酮是一类带有酚环的天然产物，存在于许多水果与蔬菜中。由于其抗氧化性和抗癌性，类黄酮常用于我们的日常生活。芦丁是一种典型的类黄酮物质，由黄酮醇槲皮昔和二糖芦丁糖构成。



芦丁的化学结构

芦丁对人类健康毒性很低，而且它能向活泼的自由基提供电子以形成更稳定、对健康威胁更小的结构。芦丁还被称作维生素 P，其中 P 是指它的渗透性。芦丁是一种电化学活性物质许多研究者用不同的电化学技术广泛地研究了它的电化学行为。

循环伏安法是一种有效的电化学测量技术，它将被分析物溶解在电解质溶液中，再向这个电化学电池溶液中插入三根电极：工作电极、对电极和参比电极。由于参比电极具有恒定的电极电势，所以将工作电极与参比电极的电势差进行扫描。工作电极的对电化学反应（译注：reverse electrochemical reactions，如电解水时，产生氢气的电极反应就是产生氧气的电极反应的对电化学反应）发生在对电极上，因此电流在工作电极和对电极之间流动。参比电极则是用来调节工作电极的电势到一个已知的值的。这种技术是基于动态电位的应用。工作电极与参比电极的电势差随时间在两个电势值之间扫描。循环伏安法的应用可以得到电流对扫描电势的图像（伏安图），其中有两个用于评估的重要参数：峰电势和峰电流，它们分别是伏安图的峰对应的 x 轴和 y 轴的值。

用玻碳电极、饱和甘汞电极 (SCE) 和 Pt 丝分别作为工作电极、参比电极和对电极，测试了芦丁 25 °C 下的循环伏安 (CV) 特性。在这项研究中，以 100 mV s⁻¹ 的扫描速率在 0.00 和 0.80 V 之间扫描电势，得到了不同 pH 的 1.0×10^{-4} mol dm⁻³ 芦丁溶液的 CV 数据。不同 pH 下的 CV 图中的阳极峰电势 (E_{p_c})、阴极峰电势 (E_{p_c})、阳极峰电流 (I_{p_a}) 和阴极峰电流 (I_{p_c}) 展示在下表中。

表不同 pH 的 1.0×10^{-4} mol dm⁻³ 芦丁溶液的 CV 数据

此处无 CV 数据表

17.1. 在一个三电极体系中，被分析物在电化学电池中的电化学氧化反应和还原反应发生在 _____ 上，因为它的电势是根据 _____ 调节的。

下列哪组词适合填在上面句子的空里？

- a) 工作电极/参比电极
- b) 对电极/工作电极
- c) 参比电极/工作电极
- d) 工作电极/对电极

17.2. 随着 pH 的升高，阳极峰电势和阴极峰电势的数值都降低了，因为 _____ 参与了芦丁的电化学反应。

下列哪个词适合填在上面句子的空里？

- a) Na^+
- b) K^+
- c) H^+
- d) I^-

17.3. 芦丁的电化学氧化反应是 _____，因为 I_{p_a}/T_{p_c} 约等于 1，而且 ΔE_p 约等于 $0.0592/n$ V。

下列哪个词适合填在上面句子的空里？

- a) 不可逆的
- b) 可逆的
- c) 准可逆的
- d) 催化的

17.4. 得到每组 CV 数据需要多长时间？

17.5. 计算 2 个 H^+ 参与的芦丁的电化学反应转移的电子数。

17.6. 给芦丁的电化学氧化还原建议一个机理。

17.7. SCE 的反应是 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{Cl}^-$ ，而且含有饱和 KCl 溶液：将 342 g KCl 溶于 1.0 L 水中。请问相较在 1.0 M KCl 的情况下，SCE 的电势怎样变化（降低或升高）？

为了测定一种维生素 P 片中芦丁的含量，采取了以下措施：

- i) 将一片 500 mg 的维生素 P 片溶于去离子水中，调节 pH 至 2.0，在 500 mL 容量瓶中定容。转移 10 mL 该溶液至一个三电极电池中，得到 CV 图：阳极峰电流 (I_{p_a}) 为 2.26 A。
- ii) 配置一份不含芦丁的 pH 为 2.0 的溶液，插入所有的电极，记录下三次实验的 CV 图，每次测量前都用去离子水清洁电极。 I_{p_a} 值分别为 0.16, 0.11 和 0.18 A。
- iii) 配置 1.0, 5.0, 10.0, 20.0, 30.0 和 50.0 mM 芦丁标准溶液，从这些溶液的 CV 图得到它们的 I_{p_a} 值，展示在下表中。

表不同芦丁标准溶液的 I_{p_a} 值

此处无 I_{p_a} 值表

注意，所有的 CV 图都是使用相同的工作电极获得的。

17.8. 画出芦丁测定方法的校准曲线。

17.9. 写出校准曲线的解析式。

17.10. 计算维生素 P 片的芦丁含量，结果用 wt% 表示。

17.11. 用 3.0 的信噪比 (S/N) 计算这个方法的灵敏度和检测限 (LOD)。

注：检测限： $LOD = \frac{k \times s_{blank}}{m}$

第 18 题 势箱问题：自由电子模型

一维势箱模型是共轭分子的一个粗糙近似，在这个模型中，假设 π 电子在共轭的碳骨架中自由运动，因此这个模型也被称为自由电子模型 (FEM)。势箱的长度可以通过 $L = n_C \times 1.40\text{\AA}$ 估计，其中 L 是势箱长度， n_C 是碳的个数。此外，在电子填入能级时，泡利不相容原理是适用的，一维势箱的能量公式如下：

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

其中 m 是粒子质量， h 是普朗克常量， n 是正整数。

对 1,3,5,7-辛四烯分子使用 FEM：

18.1. 画出能级图，填入电子，并计算轨道能量。

18.2. 计算分子的总 π 电子能量。

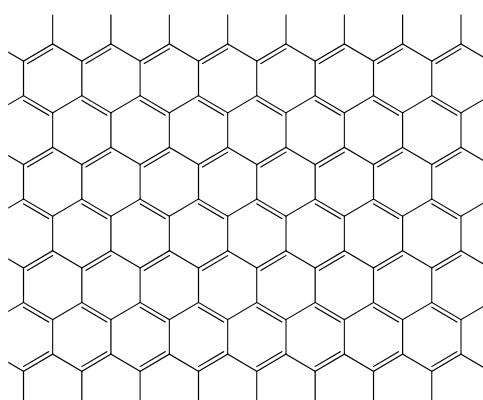
18.3. 确定可将电子从最高占有轨道 (HOMO) 激发到最低未占有轨道 (LUMO) 的光的波长 (结果用 nm 表示)。

对于二维共轭体系，我们会使用二维势箱模型，在这种情况下，能量公式如下：

$$E_{n_1, n_2} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2} \right)$$

其中 L_1 和 L_2 是长度， n_1 和 n_2 分别是两个维度的量子数。

石墨烯是一种二维六边形晶格的碳原子片，其中每个顶点由一个原子构成。



对于一张 $L_1 = L_2 = 11\text{\AA}$ 的正方形石墨烯片：

18.4. 6 碳六边形单元中两个相邻碳之间的距离大约 1.4\AA 。计算一张 $11\text{\AA} \times 11\text{\AA}$ 的石墨烯片有多少个电子。在这个问题中你可以忽略边缘的电子 (边长为 L 的正六边形的面积为 $A = \frac{2\sqrt{3}}{2}L^2$)。

18.5. 计算 HOMO 的能量。

18.6. 计算 LUMO 的能量。

18.7. LUMO 和 HOMO 之间的能量差被称为带隙 (E_g)。计算带隙。

一维和二维势箱模型可以扩展到边长为 L_1 、 L_2 和 L_3 的三维长方体势箱中，从而得到下面的允许的能级的能量公式：

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2} + \frac{n_3^2}{L_3^2} \right)$$

其中 n_1 、 n_2 和 n_3 分别是三个维度的量子数。对于一个边长为 L 的正方体势箱：

18.8. 给出 5 个能量不同且最低的能量表达式。

18.9. 画出展示了所有的五个能级的图，并指出每个能级的简并度。

第 19 题 谐振子与刚体转子模型

双原子分子可以抽象为两个由弹簧连接的质点，其弹性势能是偏离平衡距离的函数。因此，我们可以通过谐振子模型计算其振动频率，该方法得到的频率被称为简谐振动频率。谐振子的能量可以通过下面的公式计算：

$$E_n = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

其中， ν 是简谐振动频率， h 是普朗克常数， n 是非负整数。简谐振动的频率可以通过下面的公式计算：

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

其中 k 是力常数， μ 是约化质量。

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

其中 m_1 和 m_2 是两个原子各自的质量。

对于¹²C¹⁶O 分子，其力常数为 1902.4 N/m。本题中同位素的原子质量用其质量数近似计算。

19.1. 计算¹²C¹⁶O 的简谐振动频率（单位 Hz）。

19.2. 将¹²C¹⁶O 的简谐振动频率单位换算为 cm⁻¹。

19.3. 计算¹²C¹⁶O 的零点振动能 (ZPVE)（单位 kcal/mol）。

19.4. 计算¹³C¹⁶O 的简谐振动频率（单位 Hz）。

19.5. 计算¹²C¹⁷O 的简谐振动频率（单位 Hz）。

简谐振动模型也可以适用于多原子分子，其 n_{freq} 个振动频率的能量可以通过下面的公式计算：

$$E_{n_1 n_2 \dots n_{\text{freq}}} = h \sum_{i=1}^{n_{\text{freq}}} \nu_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right)$$

其中 ν_i 是简谐振动频率， h 是普朗克常数， n 是非负整数。

对于水分子，其简谐振动频率为 1649、3832 和 3943 cm⁻¹。试将谐振子模型应用在分子上：

19.6. 计算零点振动能 (ZPVE)（单位为 J mol⁻¹ 和 cm⁻¹）。

19.7. 计算其前 5 个能级（单位 cm⁻¹）。

刚体转动模型可以用来描述分子的旋转运动。在该模型中双原子分子的键长始终保持不变，其转动能量可以通过下面的公式计算：

$$E_l = \frac{h^2}{8\pi^2 I} l(l+1)$$

其中 I 是转动惯量， l 是非负整数。转动惯量的计算公式如下所示：

$$I = \mu R^2$$

其中 μ 是约化质量， R 是双原子分子的键长。

在¹²C¹⁶O 分子的微波光谱中，最低能量跃迁的频率为 115.270 GHz。

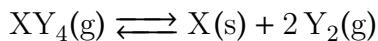
19.8. 计算¹²C¹⁶O 分子的键长（单位 Å）。

19.9. 预测¹²C¹⁶O 分子下面两个吸收的频率（跃迁选率为 $\Delta l = \pm 1$ ）。

19.10. 计算¹²C¹⁷O 分子的最低能量吸收频率。

第 20 题 星际流浪

在未来，人类可能因为地球上的所有资源被榨干而不得不移居到其他的行星之上。假设在新的星球上，标准大气压为 2 bar，标准浓度为 1 mol dm⁻³，所有气体都是理想气体。此时，你被钦定判断下面反应在该行星上的平衡常数：



在 298K 下， $\Delta_r S^\ominus = 80 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 。

20.1. 根据下面提供的信息，计算该反应在 298 K 下的标准焓变。

图片

20.2. 计算该反应在 298 K 下的 $\Delta_r C^\ominus$ 。

20.3. 计算该反应在 298 K 下的 K^\ominus 。

20.4. 假定该反应的 $\Delta_r H^\ominus$ 不随温度变化而变化，计算在 50 °C 下的 K 。

20.5. 计算在 298 K 下，当总压为 0.2 bar 时 XY_4 的解离度。

20.6. 提高下面哪一个选项可以提高产量（不定项选择题）。

压力

反应容器的温度

将来，地球上的气候可能会极不稳定，地表温度可能会骤然升高或降低。假设你正在经历这一段气候剧烈变化的过程，你又被钦定去观测生命之源——水相变过程中的热力学。假定此时温度突然下降到 -20 °C。

在 1 bar 压力下，1 摩尔的水变成了 -20 °C 的过冷水，并且在同样的温度下结冰（在此过程中环境的温度始终是 -20 °C）。

根据下面的数据：

在 0 °C，1 bar 下，冰的熔化焓 ($\Delta m H^\ominus$) 为 6020 J mol⁻¹

$$C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}(s)) = 37.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}(l)) = 75.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

在 -20 °C 摄氏度下过冷水结冰的过程中：

20.7. 计算系统的熵变。

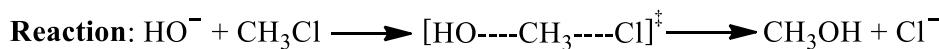
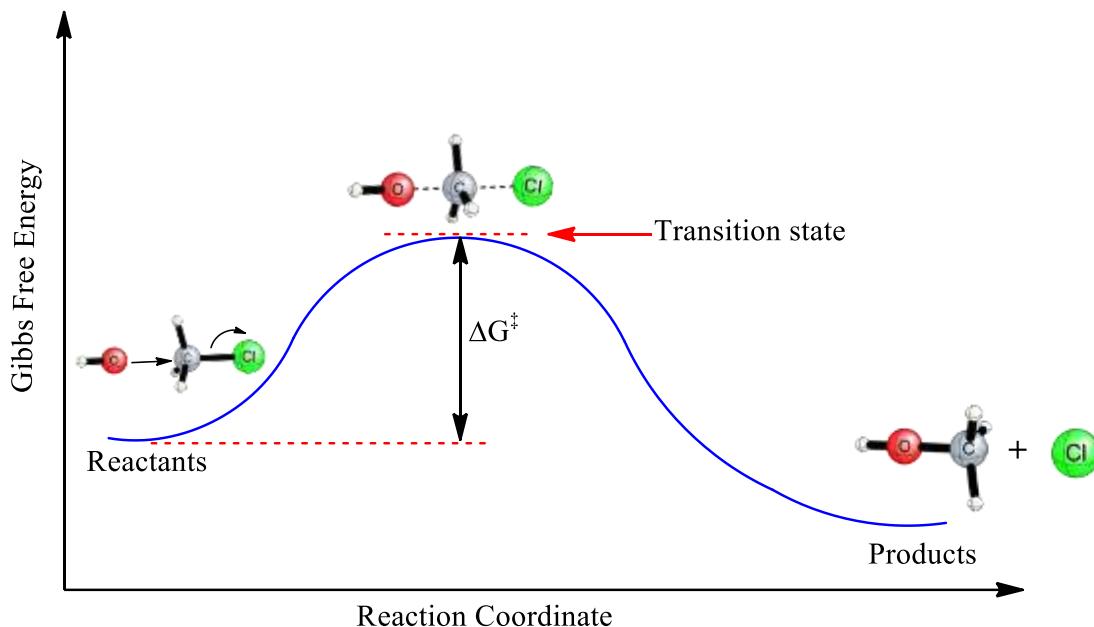
20.8. 计算环境的熵变。

20.9. 计算系统和环境总的熵变。

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_{\text{final}}}{T_{\text{initial}}}, \quad \Delta S = -\frac{Q_{\text{transition}}}{T}$$

第 21 题 速率常数模型和动力学同位素效应

过渡态理论 (TST) 有助于解释基元反应的速率。过渡态理论中假定反应物和过渡态之间存在准平衡过程。



与阿伦尼乌斯模型类似，过渡态理论中速率常数和温度的关系如下所示：

$$K_{\text{TST}} = \frac{k_B T}{h} \exp \left[-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT} \right]$$

其中， k_B 是玻尔兹曼常数， h 是普朗克常数， ΔG^\ddagger 是活化自由能。

过渡态理论的速率常数中引入了一个温度相关的项用来替代阿伦尼乌斯因子 A 。此外，过渡态理论使我们更好的理解了活化能的概念，并架起了理论与实验之间的桥梁。值得注意的是，相比于阿伦尼乌斯模型中常数 E_a ，过渡态理论中的活化自由能项是温度相关的。

有机化合物的分解反应符合一级反应动力学，其在给定温度下的速率常数如下所示：

t (°C)	10	30	50	70
$l/10^{-4}$ (s ⁻¹)	1.1408	17.2075	185.5042	1515.7157

21.1. 根据阿伦尼乌斯模型，计算反应活化能。

21.2. 计算阿伦尼乌斯因子 A 。

21.3. 计算该有机化合物在 75 °C 下的半衰期。

21.4. 假设该反应的速率常数满足过渡态理论而不是阿伦尼乌斯模型，试计算 30 °C 下的活化自由能。

21.5. 假设从阿伦尼乌斯模型和过渡态理论得到的速率常数相等，试推导出活化焓、活化熵与活化能以及阿伦尼乌斯因子之间的关系。

21.6. 根据上面得到的表达式，计算在 80 °C 下的活化焓。

当反应物中一个原子被替换成其同位素后，该反应速率的变化称为动力学同位素效应 (KIE)。有机化学中通常使用称为“氘代标记”的方法测定 KIE，该方法将分子中一个或多个氢原子替换为氘原子。

动力学同位素效应的一个原因是一级动力学同位素效应。在一级 KIE 中，反应速率的变化由量子化学因素引起，因为重的同位素的零点振动能 (ZPVE) 比轻的同位素更低。在过渡态理论之下，氘代后的活化自由能的改变只受到零点振动能的影响。据此，我们可以写出如下公式：

$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{\exp[(ZPVE(R, H) - ZPVE(TS, H))/RT]}{\exp[(ZPVE(R, D) - ZPVE(TS, D))/RT]}$$

其中， k_H 和 k_D 是含有氢和氘底物各自的速率常数， $ZPVE(R, H)$ 和 $ZPVE(R, D)$ 是各自的零点振动能， $ZPVE(TS, H)$ 和 $ZPVE(TS, D)$ 是各自过渡态的零点振动能。

对于某有机化合物的分解反应，其氘代底物的过渡态 (TS-D) 和氢代底物过渡态 (TS-H) 的零点振动能差为 -2.3 kJ/mol，氢代底物 (R-H) 的零点振动能比氘代底物 (R-D) 高 3.0 kJ/mol。

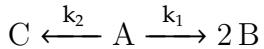
21.7. 计算 298.15 K 下 $\frac{k_H}{k_D}$ 的数值。

21.8. 计算 330.0 K 下 $\frac{k_H}{k_D}$ 的数值。

21.9. 当 k_H 为 2.5×10^2 ， k_D 为 2.2×10^2 时，温度为多少。

第 22 题 平行反应的动力学

反应物同时参与两个或更多个反应的情况，被称作平行反应或竞争反应。乙醇脱水、苯酚的硝化和苯的硝化反应即是平行反应的实例。以下反应是一个一级平行反应的例子：



22.1. 对于上述关于 A 的一级平行反应，给出 B 和 C 浓度关于 A 的初始浓度和反应时间 t 的表达式。给出 B 与 C 的浓度之比。

提示： $\int e^{ax} dx = \frac{1}{a}e^{ax} + c$

22.2. 定义 $k_1 + k_2$ 为 A 分解反应的有效速率常数 k_{eff} 。假设有效速率常数满足 Arrhenius 方程。写出用 $k_1, k_2, E_{a,1}$ 和 $E_{a,2}$ 表示的有效活化能 $E_{A,\text{eff}}$ ，并估算当 $k_1 = 6.2 \text{ min}^{-1}$, $k_2 = 3.2 \text{ min}^{-1}$, $E_{a,1} = 35 \text{ kJ mol}^{-1}$ 和 $E_{a,2} = 60 \text{ kJ mol}^{-1}$ 时 $E_{A,\text{eff}}$ 的值。

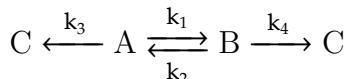
提示： $\frac{d}{dx}e^{ax} = ae^{ax}$

计算以有效速率常数确定的反应半衰期 $t_{1/2}(\text{eff})$ 。

22.3. 如果在 278 K 下，上述一级平行反应中 k_1 和 k_2 的值分别为 6.2 min^{-1} 和 3.2 min^{-1} ，计算得到相等摩尔浓度的 B 和 C 时的温度。(生成 B 和 C 的活化能分别是 35 kJ mol^{-1} 和 60 kJ mol^{-1})

22.4. 若 $k_1 > k_2$ ，示意地画出 [A], [B] 和 [C] 浓度变化曲线。

22.5. 以下给出一个包含可逆步骤的一级平行-连续反应。



反应的相关数据如下：

$$k_1 = 0.109 \text{ min}^{-1}, k_2 = 0.0752 \text{ min}^{-1}, k_3 = 0.0351 \text{ min}^{-1}, k_4 = 0.0310 \text{ min}^{-1}.$$

时间 (min)	$\theta_{A,t}$ (min)	$\theta_{B,t}$ (min)
12.9	6.89	3.79

$$\theta_{A,t} = \int_0^t \frac{[A]}{[A]_0} dt, \theta_{B,t} = \int_0^t \frac{[B]}{[B]_0} dt$$

若 $[A]_0 = 5 \text{ mol dm}^{-3}$ ，计算 12.9 分钟后 [A], [B] 和 [C] 的浓度。

第 23 题 包含吸光度测量的反应动力学

相较于直接测量浓度，通过分析手段得到与一个浓度成比例的仪器信号在操作上更为便捷。此类仪器信号包括吸光度、荧光强度和电导率等。这种方法的要求是，反应物和产物都能给出与其浓度直接成正比的信号，且该能被观察到的性质在反应过程中有实验上可用的变化。在下述实验中，可以使用吸收光谱和比尔定律。

A 是反应物，**B** 是唯一产物 ($\text{A} \rightarrow \text{B}$)，两者在指定波长下均有吸收，且吸光度与其浓度成正比。在此实验中， $\epsilon_A \neq \epsilon_B$ ，其中 ϵ 是摩尔吸光系数。

下表给出在水溶液中 **A** 水解为 **B** 时的吸光度数据。实验条件为：pH 为中性即 7.0，温度是 25 °C，**A** 的初始浓度为 4.0×10^{-6} M，使用吸收波长 400 nm 和 5 cm 吸收皿。

t/s	0	20	60	120	160	200	∞
A_t	0.0840	0.1090	0.1515	0.2010	0.2255	0.2440	0.3170

23.1. 计算在题给条件下 **A** 和 **B** 的摩尔吸光系数。

23.2. 计算反应速率常数。

23.3. 计算反应半衰期 ($t_{1/2}$)。

23.4. 计算在多少秒后 $[\text{A}]$ 变为 1.0×10^{-6} M？

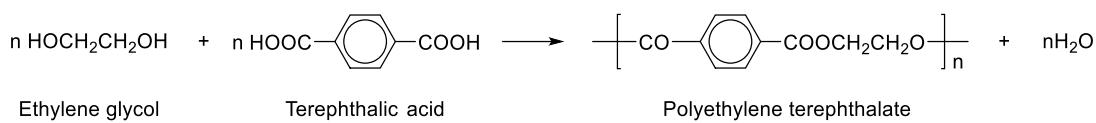
23.5. 如果 30 °C 时 $k = 0.01029 \text{ s}^{-1}$ ，计算 E_a 。

23.6. 假设过渡态速率常数与由实验数据得到的结果相同，计算活化自由能。

$$k_{\text{TST}} = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^\ddagger / RT}$$

其中 k_B 是玻尔兹曼常数， h 是普朗克常数， R 是理想气体常数。

酸催化下乙二醇和对苯二甲酸的缩合反应的速率是反应进度（即 $[\text{A}]$ 与 $[\text{A}]_0$ 之比）的函数，该反应遵循二级反应动力学。两个单体的浓度相等，均为 $[\text{A}]_0 = 4.8 \text{ mol dm}^{-3}$ 。



时间 (h)	0	0.5	1.5	2.5
反应进度	0	0.636	0.839	0.897

23.7. 计算速率常数。

23.8. 计算反应半衰期。

23.9. 一小时后单体的浓度为多少？

第 25 题 分光光度法测定抗组胺药

分光光度法是用于确定药物分子的简单、快速和准确的方法。该方法基于两种试剂之间形成复合物。许多复合物是有色的，并在可见光区域有吸收。因此可以用分光光度法测定它们。

抗组胺药物 D 作为给电子基团，与 π -受体 S 复合。所得的复合物在最大吸收 (460 nm) 处记录的吸光度与药物浓度线性相关，具有良好的相关系数。



$$K = \frac{[DS]}{[D][S]}$$

其中 $[DS]$, $[D]$ 与 $[S]$ 分别代表 DS 复合物, D 与 S 的平衡浓度。

$$c_D = [D] + [DS]$$

其中 c_D 是药物的总浓度。

只有所形成的 DS 络合物可以吸收光的波长下，以下表达式成立：

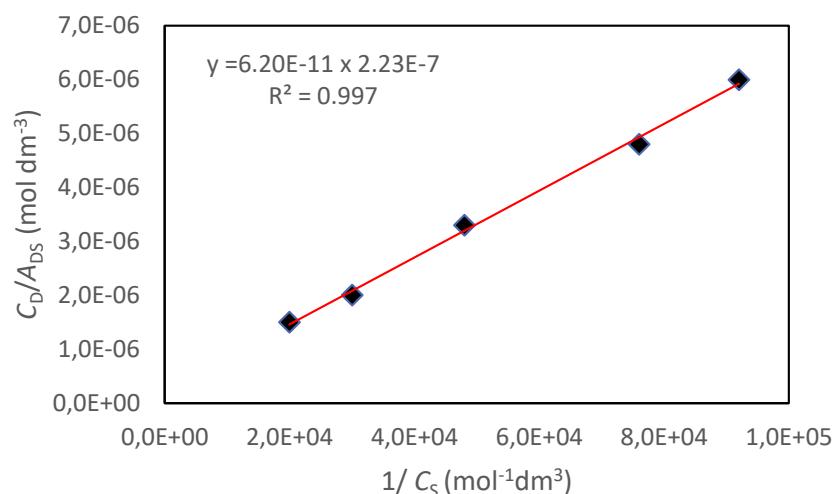
$$A = \varepsilon_{DS} l [DS]$$

其中 l 是吸收池长度。

可以使用 Benesi–Hildebrand 方程来计算络合物的结合平衡常数，该方程取决于实验条件，其中一种组分应大量过量，以使其浓度不会随复合物的形成而改变。

$$\frac{c_D}{A_{DS}} = \frac{1}{\varepsilon_{DS}} + \frac{1}{\varepsilon_{DS} K} \times \frac{1}{c_S}$$

其中 c_S 与 c_D 是 S 与 D 的总浓度。 A_{DS} 是复合物的吸光度， ε_{DS} 是复合物的摩尔吸光系数， K 是平衡常数。



25.1. 考虑在 25 °C 下记录的 Benesi–Hildebrand 图，给出复合物生成的平衡常数和复合物的摩尔吸光系数。

25.2. D 与 S 的起始浓度是 9×10^{-5} mol L⁻¹，计算平衡时复合物形成的百分数。D 与 S 在复合的时候比例为 1:1。

25.3. 计算 25 °C 下的 $\Delta_r G^\ominus$ ，单位为 kJ mol⁻¹。

通过改变温度（25、45 和 60 °C）研究 D 与 S 的络合动力学。该表给出了在不同温度下的络合速率常数。

T (°C)	25	45	60
k (min ⁻¹)	0.0200	0.0504	0.0944

25.4. 计算活化能 E_a 。

25.5. 已知 $k_{\text{TST}} = \frac{k_{\text{BT}}}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$ ，计算 25 °C 下的活化焓 ΔH^\ddagger ，活化熵 ΔS^\ddagger 以及活化自由能 ΔG^\ddagger 。（译注：原文为自由活化焓 ΔG^\ddagger ）

实验试题