

第56届国际化学奥林匹克试题(理论部分)

刘欲文³, 郑捷¹, 陈超², 张龙², 裴坚^{1,*}

¹ 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

² 清华大学化学系, 北京 100084

³ 武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072

Problems of 56th International Chemical Olympiad (Theoretical Section)

Yuwen Liu³, Jie Zheng¹, Chao Chen², Long Zhang², Jian Pei^{1,*}

¹ College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China.

² Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China.

³ College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China.

第1题 氮

利用氮气和氢气为原料生产氨气的哈伯-博世(Haber-Bosch)工艺是历史上影响最大的化工工艺之一,估计其对粮食的增产维持了当今约一半人口的生活所需。该工艺过程通常在400 °C和100 bar的恒温恒压条件下进行。反应物和产物在Fe基催化剂的作用下在反应器中建立了化学平衡。

N₂、H₂和NH₃的标准气相热化学数据如下所示。假设反应的焓和熵与温度无关。

	N ₂ (g)	H ₂ (g)	NH ₃ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	0	0	-45.9
S° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	191.6	130.7	192.8

1.1 计算在该工艺条件下,以符合化学计量比的氮气和氢气反应时,氮气转换为氨的摩尔转化率(以百分比表示)。如果没有计算出结果,请在随后的计算中使用66%。

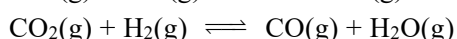
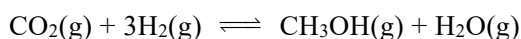
哈伯-博世(Haber-Bosch)工艺的反应物之一氢气,主要通过甲烷的蒸气重整产生。这包含了两步反应:第一步是CH₄与水反应生成H₂和CO;第二步是CO与水反应生成CO₂和另外一部分的氢气。

1.2 将上述两步反应合并,写出总反应方程式。根据总反应方程式计算每生产1.0 kg H₂会生成多少kg的CO₂ (m_{CO_2})。

实际上,在蒸气重整过程中,生产1.0 kg氢气同时会产生7.0 kg的二氧化碳。按照后续CO₂的具体处理方法可以将产生的氨气进行分类。若CO₂直接排放到大气中,生成的氨气被称为灰氨;若将CO₂捕获并储存起来,生成的氨气被称为蓝氨。绿氨是指利用无碳排放生产的氢气而生产的氨气。

1.3 计算生产40,000 kg蓝氨需要捕集的二氧化碳($m_{\text{CO}_2, \text{blue}}$)的质量。假设二氧化碳仅来自实际生产过程中的蒸气重整过程。另外,还假设氨是在氮气和氢气按化学计量比投料,并建立了化学平衡的条件下生成的。

利用廉价的可再生氢气,将其与捕获的CO₂反应转化为甲醇是一个很有前景的方案。然而,在这个过程中,有一个竞争反应会产生一氧化碳(CO):



在一反应器中,加入初始摩尔数之比CO₂:H₂=1:4的混合物。反应器的温度为250 °C,压强为50 bar,均保持不变。研究发现,当这两个反应均处于平衡时,二氧化碳的转化率为30%,氢气的转化率为18.5%。计算中无需考虑其他过程。

1.4 计算在250 °C 时,这两个反应的热力学平衡常数。

异相铜基催化剂通常用于CO₂与氢气的反应。两种基于Cu的特定催化剂(A和B)有望将CO₂转化为甲醇。这两种催化剂不仅在催化速率方面存在差异,而且在表面积、Cu含量和Cu分散性(催化剂表面上的Cu与总Cu的比率)等方面也存在差异。

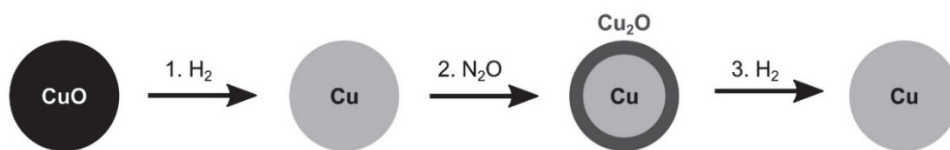
Cu的分散性很重要,因为只有催化剂表面上的铜物种在二氧化碳加氢中具有反应活性。基于此,可假定催化剂表面1摩尔的活性位点对应1摩尔的表面铜。催化剂表面活性位点的催化效率由其转化频率(TOF,在给定时间内每摩尔活性位点生成产物的摩尔数)表示。

下表列出了两种催化剂的性能(以给定时间内单位质量催化剂生成的甲醇质量表示)和比表面积。此外,还测量了两种催化剂的Cu含量和分散性,结果如下:

1) 第一步,反应开始时,催化剂中所有的铜(事先已被氧化)都以Cu(II)的形式存在;然后这些铜被氢气全部还原为Cu(0)。在还原过程中,除氧化铜外,催化剂中没有其他物质与氢气发生反应。

2) 第二步,在室温下,N₂O被引入到反应体系中。在此温度下,N₂O只将催化剂表面活性位点上的铜氧化成Cu(I)。

3) 第三步,催化剂表面活性位点上的Cu(I)再次被氢气还原为Cu(0)。



催化剂	催化剂性能 ($\text{g}_{\text{MeOH}} \text{g}_{\text{Cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$)	比表面积 ($\text{m}^2 \text{g}_{\text{Cat}}^{-1}$)	第1步反应消耗的 H_2 ($\text{mm g}_{\text{Cat}}^{-1}$)	第3步反应消耗的 H_2 ($\text{mm g}_{\text{Cat}}^{-1}$)
催化剂A	0.80	100	5.0	0.30
催化剂B	0.90	120	4.0	0.70

1.5 分别计算催化剂A和催化剂B催化生成甲醇的速率,用总铜含量为1 g的催化剂在1小时内催化生成甲醇的质量表示($\text{g}_{\text{MeOH}} \text{g}_{\text{Cu}}^{-1} \text{h}^{-1}$)。

1.6 分别计算催化剂A和催化剂B表面活性位点的催化效率,即TOF(单位: h^{-1})。

如果你没有计算出结果,可以在后续答题时使用 $\text{TOF}_{\text{Catalyst A}} = 100 \text{ h}^{-1}$ 和 $\text{TOF}_{\text{Catalyst B}} = 1 \text{ h}^{-1}$ 。

1.7 以下表述哪个是正确的?勾选正确解释。

- 催化剂A表面活性位点的催化效率更高。
- 催化剂B表面活性位点的催化效率更高。
- 这两种催化剂表面活性位点具有相同的催化效率。

第2题 电子鼻

电阻式气体传感器,尤其是使用半导体金属氧化物(SMOX)的传感器,正变得越来越流行。它们具有高效检测微量杂质、体积小且稳定、易于制造和使用等特点。这使得SMOX传感器在众多基于不同物理和化学原理的气体传感器中脱颖而出。

具有正尖晶石晶体结构的氧化物 $\text{X}(\text{A}^{2+}\text{B}_2^{3+}\text{O}_4)$ 就是这类SMOX材料的一个代表。 X 可以通过金属 Z 的水合草酸盐晶体($\text{ZC}_2\text{O}_4 \cdot k\text{H}_2\text{O}$)在空气中热分解得到。当加热到 $140 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,该结晶水合物会失去19.7%的质量。在空气中,进一步加热至 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 会生成2.407 g的黑色固体 X ,同时生成的二氧化碳在 101325 Pa 、 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 时体积为 3.8 dm^3 。

2.1 通过计算确定 X 的化学式和 $\text{ZC}_2\text{O}_4 \cdot k\text{H}_2\text{O}$ 中 k 的值。

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

2.2 计算正尖晶石 $\text{A}^{2+}\text{B}_2^{3+}\text{O}_4$ 结构中,被 A^{2+} 占据的四面体空隙数目占总四面体空隙数目的百分比。

除了正尖晶石之外,通式 $\text{MM}'_2\text{O}_4$ 还描述了反尖晶石和混合尖晶石结构。 M 是四面体配位的阳离子, M' 是八面体配位的阳离子,但与正尖晶石不同的是,特定的阳离子并不局限于一个晶格位点。反尖晶石结构的一个特点是 M' 位点阳离子的电子构型为 d^0 、 d^5 或 d^{10} 。

2.3 从四个选项中选出两个符合反尖晶石结构特点的化学式: Fe_3O_4 , NiFe_2O_4 , Mn_3O_4 , FeCr_2O_4 。

半导体的电子能带结构中含有少量过剩或不足的电子,分别导致其中存在少量的负电荷或正电荷(空穴)。这些电荷可在半导体中移动,使其导电。化学反应可以增加或减少半导体上的电荷,从而改变其导电性。

作为半导体, X 中的电流由正电荷(空穴)传导。这类电阻式气体传感器工作时,气体流经传感器表面上方,可以记录传感器电阻大小 R 随时间的变化。因气体与传感器表面之间会发生氧化还原反应,传感器阻值变化的特征取决于氧化物半导体传感器表面和待检测气体的给体-受体性质。图1显示了通过这种方法获得的两种不同类型的信号。

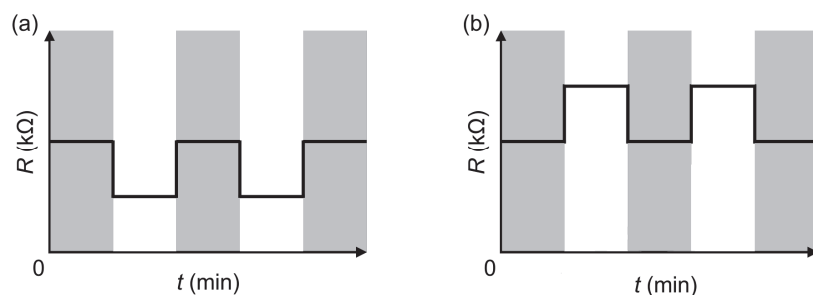


图1 电阻随时间变化信号输出的两种类型(a)和(b)

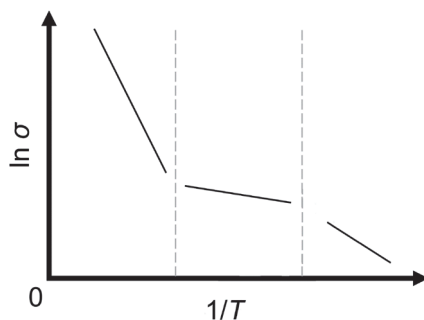
灰色条=空气, 白色条=空气+被分析气体

2.4 已知被分析气体(H_2S 、 O_3 、 NO_2 、 NH_3)浓度均很小, 以X为气体传感器进行检测时, 勾选与每一种气体对应的信号输出类型(a或b)。

X的电导率(σ)与温度的关系可用阿仑尼乌斯定律表述: $\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-E_a/(RT))$, 其中 E_a 是与电导率相关活化能。在不同的温度范围内, 可以区分出三种导电类型:

- 电离型(I): 444–570 K;
- 杂质型(II): 585–765 K;
- 本征型(III): 800–905 K。

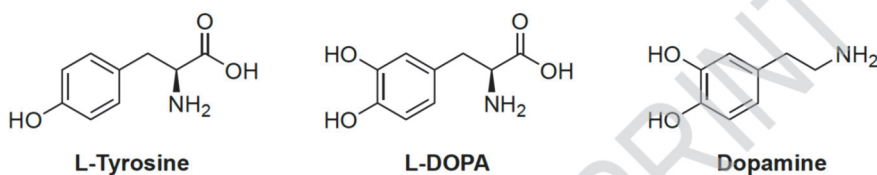
下图给出了三个温度范围内的电导率-温度关系。



2.5 基于上述示意图, 将不同导电类型的活化能 $E_a(\text{I})$ 、 $E_a(\text{II})$ 和 $E_a(\text{III})$ 从大到小进行排序。

第3题 酪氨酸酶

酪氨酸3-单氧化酶具有重要的生物学作用, 它可以催化神经递质多巴胺生物合成过程中的第一步和决速步骤。在第一步中, L-酪氨酸(L-Tyrosine, L-Tyr)在溶解氧、四氢叶酸和亚铁离子的作用下生成L-DOPA。接着, 另一种酶将L-DOPA转化为多巴胺(Dopamine)。



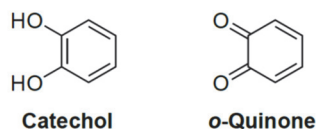
酪氨酸3-单氧化酶的活性可以用最简单的酶作用模型来描述, 即Michaelis-Menten方程。该方程

给出了L-DOPA的形成速率(r)与酶(E)和底物L-Tyr(S)浓度的函数关系, 如下所示:

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

本题中, 酶转化速率常数为 $k = 250 \text{ min}^{-1}$, Michaelis常数为 $K_M = 0.49 \text{ mmol dm}^{-3}$ 。

邻苯二酚(catechol)会使酪氨酸3-单氧化酶不可逆的失活, 转变成非活性形式。将经纯化后的邻苯二酚与酶混合, 无溶解氧时无任何失活现象。因此, 邻苯二酚与溶解氧反应生成邻苯二醌(*o*-quinone)的反应对酶的失活非常重要。



在不存在酶的条件下对这一反应进行研究。实验条件为 37°C 和 $\text{pH} = 7.5$, 将反应器与空气隔绝, 使体系中仅有溶解氧, 得出了以下动力学数据:

时间(min)	邻苯二酚浓度(mmol dm^{-3})	溶解氧浓度(mmol dm^{-3})	邻苯二醌浓度($\mu\text{mol dm}^{-3}$)
0	2.00	0.200	0
20.0	1.97	0.170	30
40.0	1.94	0.140	60
60.0	1.91	0.111	89
80.0	1.88	0.083	117
100.0	1.85	0.054	146

3.1 邻苯二酚与溶解氧反应, 只生成两种产物, 其中一种是邻苯二醌。基于表中数据, 写出另一产物的分子式, 并写出配平的化学方程式。

3.2 计算该实验中邻苯二醌生成的初始速率(r_0), 须给出正确的单位。

通过改变反应物的初始浓度, 可以确定该反应的速率方程。改变氧气浓度不会影响该过程的初始速率, 改变邻苯二酚的浓度, 得到以下邻苯二醌生成的初始速率:

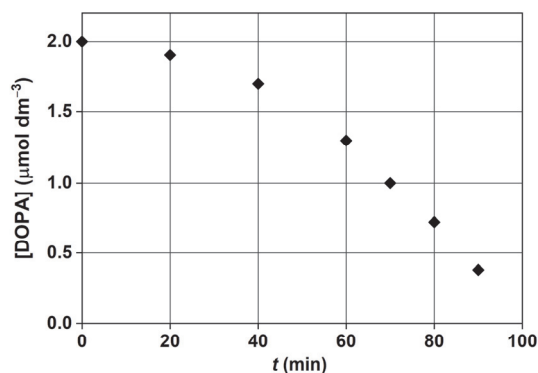
邻苯二酚浓度(mmol dm^{-3})	邻苯二醌生成的初始速率($\mu\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$)
1.0	0.75
4.0	3.0
6.0	4.5
8.0	6.0
10.0	7.5

3.3 确定邻苯二酚与氧气反应生成邻苯二醌的速率方程。计算该反应的速率常数(k_{catechol}), 须给出正确的单位。

其他独立的实验证实: 邻苯二醌、邻苯二酚氧化得到的另一种产物以及它们两者的组合都不会使酶失活。不过, 实验证明在溶解氧存在的情况下, 邻苯二酚与酶反应, 可以使酶失活。

酶失活实验在一个开放的容器中进行, 此时反应体系消耗的氧气可以不断地从空气中补充。酶的初始浓度为 4.2 nmol dm^{-3} , 邻苯二酚的初始浓度为 $2.00 \text{ mmol dm}^{-3}$, 反应在 37°C 和 $\text{pH} 7.5$ 下进行。

在反应过程的不同时刻从反应体系中取样，并对取出的样品进行酶活性分析实验获得残余的酶活性，实验方法为：添加L-酪氨酸(L-Tyr，浓度为 $10.0 \text{ mmol dm}^{-3}$)、四氢叶酸和亚铁离子，反应2.0 min后，开始测定样本中的L-DOPA浓度。结果如下：



酶失活反应时间 t (min)	酶活性分析实验中，反应2.0分钟后生成的L-DOPA浓度[DOPA] ($\mu\text{mol dm}^{-3}$)
0	2.0
20.0	1.9
40.0	1.7
60.0	1.3
70.0	1.00
80.0	0.72
90.0	0.38

3.4 推导在酶活性分析实验中活性酶浓度([E])的计算公式。使用 $k = 250 \text{ min}^{-1}$ 、 $K_M = 0.49 \text{ mmol dm}^{-3}$ 以及实验中反应物和产物的浓度，对[E]的计算公式进行化简。

在酶失活实验中，活性酶浓度[E]随时间的变化遵循二次函数($[E] = [E]_0 - k_{\text{obs}}t^2$)，其中 $[E]_0$ 是酶的初始浓度， k_{obs} 是表观速率常数。在后面速率方程的问题中， k_{obs} 需要用基元反应的速率常数和反应物的初始浓度来表示。

3.5 确定 k_{obs} 的值，并给出其单位。

3.6 计算酶失活反应的第一个半衰期。推导出第一个半衰期与酶的初始浓度和 k_{obs} 的函数关系，用公式表示。

改变初始邻苯二酚浓度，对酶失活反应的第一个半衰期进行测定。此时，活性酶浓度随时间的变化也遵循二次函数关系。

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

3.7 推导出符合所有实验观察结果的酶失活反应速率方程。

3.8 酶失活反应的决速步骤是什么? 请在答题纸上**选择**唯一正确的选项。

- (A) 邻苯二酚 + O₂ → ... (B) 邻苯二酚 + 邻苯二醌 → ... (C) 邻苯二醌 + O₂ → ...
 (D) 酶 + 2邻苯二酚 → ... (E) 酶 + O₂ → ... (F) 2邻苯二酚 + O₂ → ...
 (G) 酶 + 邻苯二酚 → ... (H) 酶 + 邻苯二酚氧化生成的另一产物 → ...

第4题 钾

钾是第一种通过电解法制备的金属(1807年)。汉弗莱-戴维使用伏打电池电解熔融KOH得到了金属钾。

4.1 写出该电解反应中阴极(1)和阳极(2)上反应的配平的反应方程式。

鲜为人知的是, 仅在一年后, 法国化学家就用化学还原法制备出了钾, 方法之一是将碳酸钾和细碳粉混合。这种混合物在枪管中被加热到非常高的温度。一氧化碳和钾蒸气从枪管末端排出, 金属钾在枪管末端凝结成固体。

4.2 写出配平的此反应方程式, 产物只有一氧化碳和钾。

钾的化学制备产量很低, 很多时候枪管中会留下大量的红色糊状物。1825年, Gmelin通过在水中重结晶的方法从这些残留物中分离出了一种有趣的化合物(X)。直到一个半世纪后, X的结构才被确定下来。X是一种水合盐, 为金黄色晶体, 每mol X中含有2 mol结晶水, 振动光谱显示, 其阴离子高度对称, 并具有稳定的平面环状结构。这种盐的阴离子对应的二元酸(Y)的pK_a值明显偏低, 为0.8和2.2。

4.3 当溶液中95%的Y以二元酸的中性分子形式存在时, 计算该溶液的pH值。

4.4 计算0.01 mol·dm⁻³的X水溶液的pH值。

X结构鉴定的关键步骤是用碘甲烷处理无水盐。无水盐与两当量的碘甲烷发生反应, 得到的化合物具有一定的挥发性, 用质谱仪测量其摩尔质量为170.12 g mol⁻¹。

在化学法制备金属钾得到的红色糊状混合物中还发现了一些含量更低的X的类似物。用2当量碘甲烷与相应的钾盐反应后, 得到的衍生物摩尔质量分别为: 142.11 g mol⁻¹、114.10 g mol⁻¹、198.13 g mol⁻¹。

4.5 给出Gmelin分离得到的化合物X的化学式。

4.6 画出二元酸Y的结构式。

这一系列阴离子具有很高的稳定性, 其原因在于强的电子离域性。

4.7 画出该系列中每一种盐(共四种)的阴离子最稳定的共振结构。这四种盐的阴离子与两当量碘甲烷反应生成的有机物的摩尔质量分别为: 114.10 g mol⁻¹、142.11 g mol⁻¹、170.12 g mol⁻¹、198.13 g mol⁻¹。

第5题 未知物

金属盐A可通过如下方式制备: 将化合物B和C的饱和水溶液在低温下按化学计量比混合, 通过简单的交换反应即可获得A, 其中B和C的水溶液颜色完全不同。将10.00 g B与12.86 g C分别配制成溶液, 将两种溶液混合, 并立即冷却至2 °C, 即可得到4.90 g固体A。A的产率为32.6%。

为确定A的组成, 首先进行碘量法测定。在滴定瓶中加入已知质量的A, 用硫酸酸化, 然后加入过量KI, 产生沉淀。几分钟后, 加入柠檬酸钠溶液, 直到溶液中沉淀完全消失。柠檬酸根离子与混合溶液中的一种金属离子形成稳定的水溶性配合物, 使生成的沉淀完全溶解。用硫代硫酸钠溶液滴定上述得到的混合液(滴定I, 通过[反应1]进行)。滴定终点得到蓝色溶液, 向其中继续加入硫酸(加入

量显著高于第一次酸化的量),使柠檬酸质子化,之前的固体沉淀再次形成[反应2]。用相同的硫代硫酸盐溶液滴定上述得到的混合物(滴定II,也通过[反应1]进行)。

用 $5.000 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ 硫代硫酸钠滴定100.0 mg A,消耗的滴定剂的平均体积分别为:滴定I: 54.12 cm^3 , 滴定II: 5.41 cm^3 。

加热A的水溶液,可观察到淡蓝色沉淀D的生成[反应3]。化合物E可以从除去沉淀D的母液中结晶出来。A合成过程中的低温对于避免E的生成非常重要。

5.1 写出[反应1]和[反应2]的配平的方程式。

对A的热分解进行了详细研究。缓慢加热A的纯净物时,在75 °C左右就会发生爆炸;将A分散在氧化铝中并加热混合物,惰性的氧化铝会吸收多余的热量从而避免爆炸。加热过程可以观察到两个分解步骤。在第一步(65 °C)中,质量减少14.1%,并形成了一种由F和G组成的双组分固体混合物[反应4],F极易溶于水,而G则完全不溶于水,因此两者很容易分离。生成的F与G的质量比为1.00:2.97。进一步加热后,F会完全分解,不会产生固体残留物[反应5],这意味着G是A热分解得到的最终固体产物。G中除了含27.0 wt%的氧,还含有另外两种元素。除固态产物外,A的第一步热分解([反应4])生成的其他两种产物可以气化逸出,逸出产物之一可被酸溶液吸收,能很容易地对其进行定量。

提示:

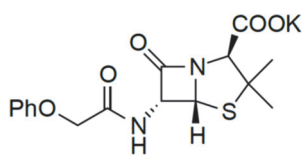
- 化合物A分解时不会释放氧气。
- 化合物A含有两种不同的金属。
- 化合物A和B都含有一种配合物离子。
- 对于化学专业的学生来说,C是一种非常常见的化合物。
- 化合物F不含任何金属。

5.2 写出A-G的化学式。计算过程不是必须的,但如果你的化学式不正确而计算过程正确,你将获得部分分数。

5.3 写出[反应3]、[反应4]、[反应5]的配平的化学方程式。

第6题 青霉素(Penicillin)

青霉素(Penicillin)类化合物是一类抗生素,自其发现以来就在医药领域发挥着重要作用。



Penicillin VK

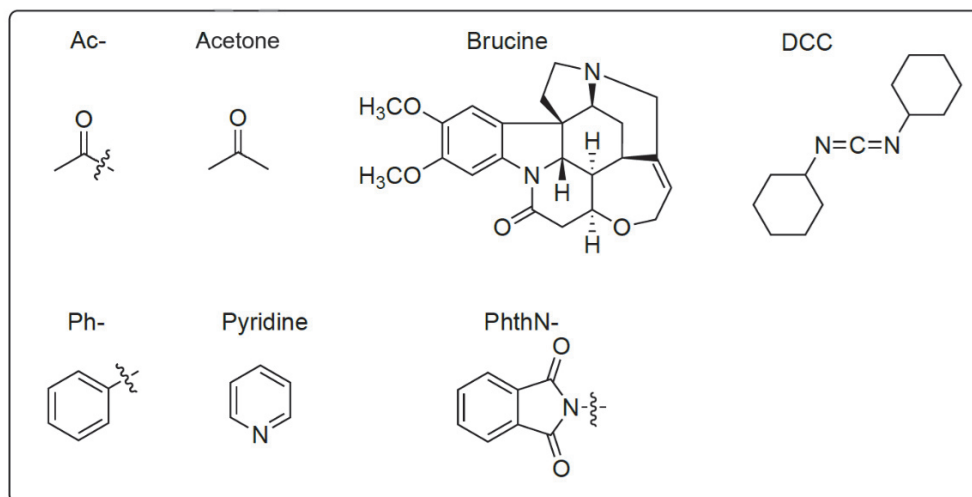
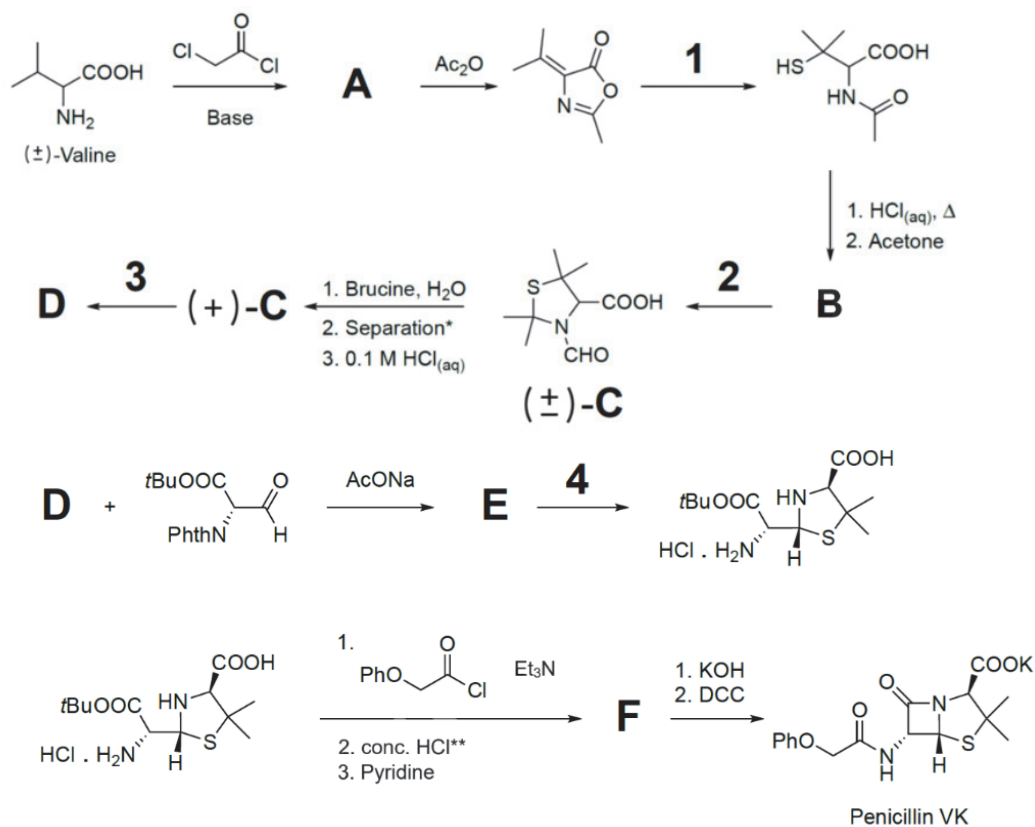
6.1 在答题纸上用*号标出青霉素VK结构中所有的手性碳原子。判断每个手性碳原子的绝对构型,并在其旁边用R/S表示。

6.2 写出青霉素VK可能的立体异构体总数。

青霉素VK的合成方法有多种,其中一种以缬氨酸(Valine)为原料,其合成路线如下。

提示:

- 在化合物A的核磁共振氢谱(^1H NMR)中,含有两组氢信号峰,均为双重峰,均为三个氢。
- 化合物A和D是开链化合物,而B和E都有一个五元环(不包括邻苯二甲酰亚胺(PhthN)基团中的五元环)。
- 马钱子碱(Brucine)用于手性拆分。



*请注意，在形成(+)-**C**时，“Separation”一词是指手性拆分。

**Conc.HCl: 浓盐酸; base: 碱; *t*Bu: 叔丁基; Et: 乙基; aq: 水溶液。

6.3 从下列试剂中，分别勾选适合反应步骤(1-4)的一种反应试剂。

- (a) 2 M HCl(aq)
- (b) SO₃, H₂SO₄
- (c) NaOH(aq)
- (d) HCO₂H, Ac₂O

(e) i) N_2H_4 , ii) $\text{HCl}(\text{aq})$, AcOH

(f) i) H_2S , Na , CH_3OH , ii) H_2O

1: a b c d e f

2: a b c d e f

3: a b c d e f

4: a b c d e f

6.4 画出A、B、(+)-C、D、E和F的立体结构式。用楔形键(▶)表示手性中心的立体结构。

6.5 以下哪个是丙酮在化合物B的合成步骤中所起的作用? 勾选正确答案。

- a) 溶剂
- b) 催化剂
- c) 亲电试剂
- d) 亲核试剂

6.6 以下哪个是DCC在从化合物F到青霉素VK的合成过程中所起的作用? 勾选正确答案。

- a) 氧化试剂
- b) 催化剂
- c) 偶联试剂
- d) 自由基引发剂

第7题 乙烯低聚反应

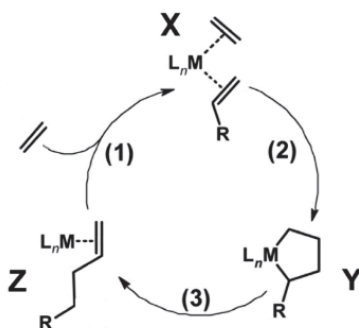
沙特基础工业公司(SABIC)成立于20世纪70年代中期,是沙特阿拉伯经济多元化计划的一部分。如今, SABIC已成为全球化工巨头,每年生产6900万吨产品。

A部分

SABIC利用自己独有的乙烯低聚(低聚物是指少量几个单体单元聚合而成的化合物)技术生产线性 α -烯烃(末端烯烃),这类烯烃可用于多种工业用途。通过乙烯的催化低聚可以生产线性 α -烯烃,这些烯烃具有不同的链长和分子量分布。不同的催化剂可产生不同链长分布的烯烃产品。

在几何分布或Schulz-Flory分布中,每个低聚物的摩尔分数与前一个低聚物的摩尔分数关系式 $T_{n+1} = \alpha T_n$, 其中 T_n 表示含 n 个乙烯单元的低聚物分子量, Flory系数 α 是一个叫做链增长率的常数。乙烯分子本身不遵从这个关系式,只有 $n \geq 2$ 时才遵从这个关系式。

一个催化低聚过程可以用一个相对简单的机理来描述, X、Y、Z代表其旁边的中间体, 如图所示:



尽管这种低聚反应不是经典的链式反应机理,最终产物不是在循环过程中产生的,不过,链式反应的常用动力学处理方法仍可以应用于此类低聚反应。图中所示的低聚反应三个过程(1-3)都属于

链增长步骤。每次循环都会使R链增长。

这三个反应1-3分别对于反应循环内的链载体物种Z、X和Y来说，都是一级反应。乙烯的级数用未知数 ρ 表示，待后续确定。

7.1 写出此低聚循环过程中反应1-3的速率方程，用 k_1 、 k_2 和 k_3 代表相应的速率常数，这些速率常数与碳链长度无关。

低聚物形成过程中的链终止步骤是与反应1竞争的一级反应。

7.2 写出i) 链终止的化学反应方程式和，ii) 链终止的速率方程。用 k_t 表示链终止反应的速率常数。

7.3 假设反应在封闭体系中进行，并保证此烯烃聚合的混合产物比例符合Schulz-Flory分布的条件下，推算出 ρ 的值。在这种情况下，推导出Flory系数 α 与速率常数的函数关系式。

在乙烯低聚过程中，烷基铝用作助催化剂。研究发现，烷基铝还能催化芳烃的付-克烷基化反应，而芳烃又是烯烃低聚反应的溶剂。

在一个以甲苯为溶剂的烯烃低聚反应中，从常见乙烯低聚反应的复杂混合物中分离出了一种烷基化芳香化合物Q，其分子式为 $C_{11}H_{16}$ ， 1H NMR谱包含以下信号峰：

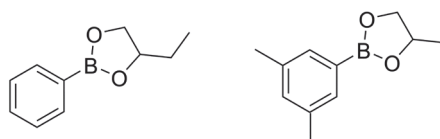
1H NMR: δ 0.9 (t, 3H); 1.35 (m, 2H); 1.59 (m, 2H); 2.34 (s, 3H), 2.60 (t, 2H); 7.18 (d, 2H); 7.22 (d, 2H)。

7.4 画出Q的结构式。

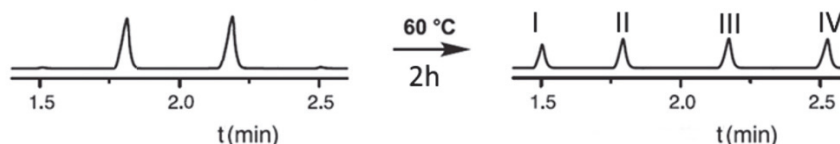
B部分

类玻璃化树脂Vitrimers是一类具有可逆共价键的自修复聚合物，可在特定条件下改变自身形状和自我修复。此题主要探讨Vitrimers的化学性质，这是SABIC公司聚合物研究的重要领域之一。

最近的研究表明，含二氧杂硼杂环戊烷结构单元的快速可逆反应可以用来构筑这种自修复聚合物。以下二氧杂硼杂环戊烷分别是通过苯硼酸与1,2-丁二醇，3,5-二甲基苯硼酸与1,2-丙二醇反应制备的。



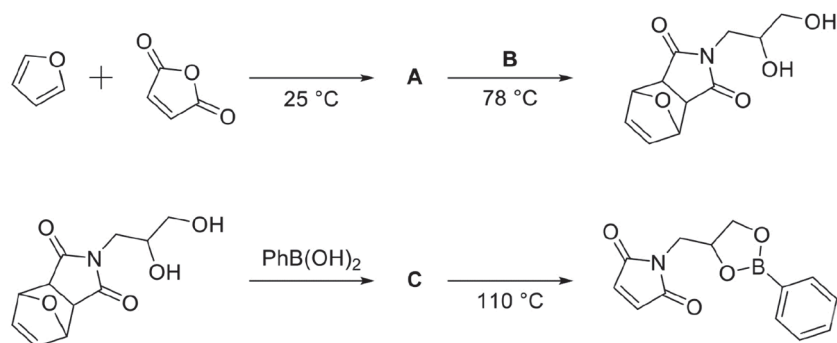
这两种化合物参与了一种类似复分解的反应(交换反应)。在没有溶剂的情况下，将已经高度纯化的这两种化合物混合在一起，并在 $60^\circ C$ 下将混合物保持两小时。有趣的是，在混合物反应开始和结束时，混合物的气相色谱图分别显示出下面的峰值，各组分的摩尔数相等。该系统中的化合物出峰与摩尔质量相关：摩尔质量较低的化合物出峰时间较早。



混合物中未检测到催化剂、水、二元醇或酸。

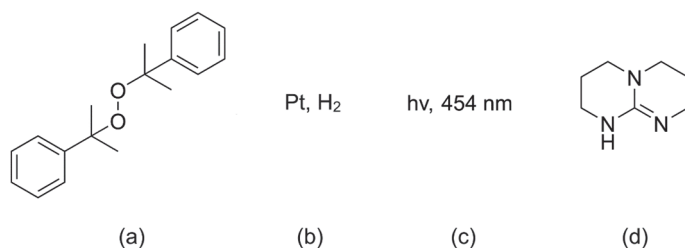
7.5 画出与色谱图中峰I-IV相应的化合物结构式。

将功能单元连接到聚合物链上的方法称为接枝，功能单元称为接枝剂。在本例中，利用二氧杂硼杂环戊烷基修饰的马来酰亚胺基团通过自由基反应连接到聚合物碳链上，其中马来酰亚胺基团会随机偶联在聚合物链的碳原子上。下图展示了二氧杂硼杂环戊烷基修饰的马来酰亚胺接枝剂的巧妙合成路线。



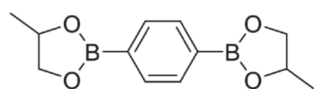
7.6 画出A-C的结构式。

7.7 以下哪个试剂和/或条件能将二氧杂硼杂环戊烷基团修饰的马来酰亚胺单元与聚乙烯连接。



某种Vitrimer的制备方法如下：

- 先让聚乙烯与二氧杂硼杂环戊烷基修饰的马来酰亚胺反应接枝，假定反应过程中不发生其他副反应。
- 再从大分子中去除小分子试剂。
- 接着添加下图所示的丙二醇修饰过的双二氧杂硼杂环戊烷，进行交联。



- 最后小心加热混合物，使其发生交换反应。
- 为了确定该Vitrimer中接枝和交联的程度，在室温下交换反应极其缓慢时，使用红外(IR)光谱进行监测。假设生成的Vitrimer是均匀的。
- 先将聚合物中的所有小分子都去除。
- 然后测量聚合物薄膜的红外光谱。
- 红外光谱包含与特定官能团相对应的吸收峰。
- 可用比尔-朗伯定律量化这些官能团的浓度。

数据表中提供了相关官能团特征峰的振动波数、相应的摩尔(与指定官能团有关)吸收系数以及Vitrimer样品的吸光度。

指定官能团的振动波数	摩尔吸收系数 ϵ ($\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \mu\text{m}^{-1}$)	该波数下的样品吸光度 A
酰亚胺基在 1710 cm^{-1}	2.67	0.451
单取代的苯环在 1600 cm^{-1}	0.28	0.022
双取代苯环在 1520 cm^{-1}	0.68	0.042
聚乙烯中的 CH_2 亚甲基在 1470 cm^{-1}	0.021	0.904

7.8 根据测量结果计算聚乙烯的接枝密度(X_g): 接枝密度即接枝基团数与乙烯单元数(CH_2CH_2)的比率。

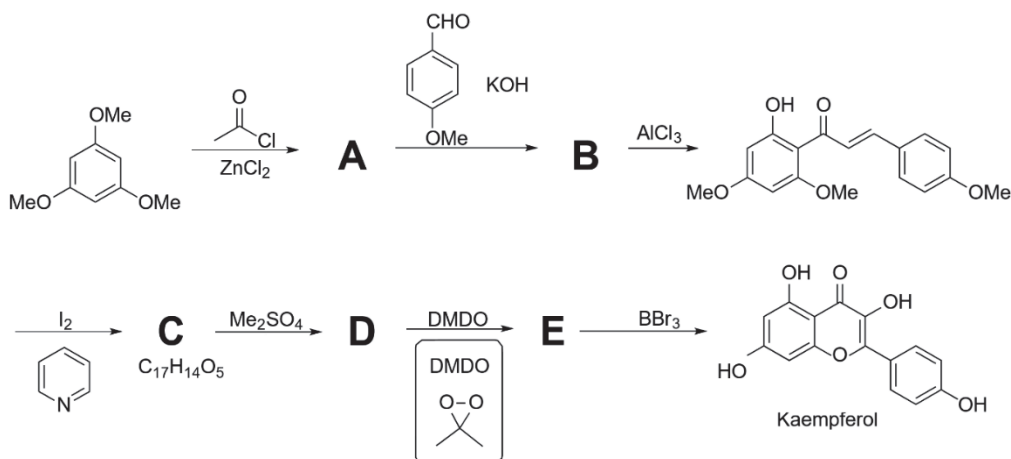
7.9 计算接枝基团中没有被交联部分所占百分比(p_{nc})。

第8题 红花

在沙特文化中, 红花饮品具有镇静功效。



山奈酚(Kaempferol)是红花饮品中的一种对健康有益的成分。下图是它的全合成路线。

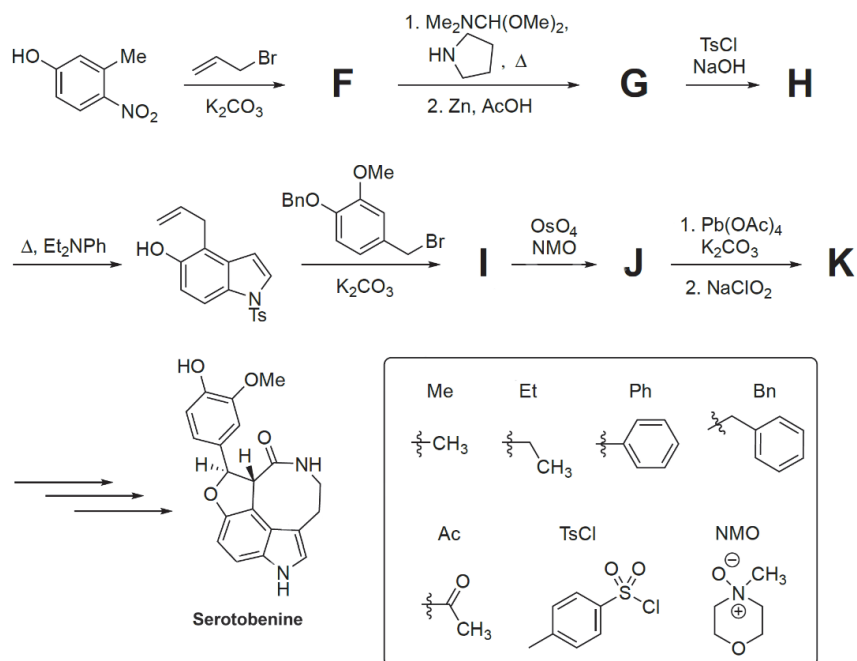


提示:

- 化合物**C**含有三个环, 同时, 它与合成它的前一步原料具有相同数量的羟基。
- 为了避免与二甲基二氧杂环丙烷(DMDO)发生其他副反应, 须先将**C**转化为**D**。
- 二甲基二氧杂环丙烷(DMDO)在此反应中是一种羟基化试剂。

8.1 画出化合物**A-E**的结构式。

红花含有一种独特的吲哚生物碱——Serotobenine，其具有抗菌活性。它的全合成过程如下：

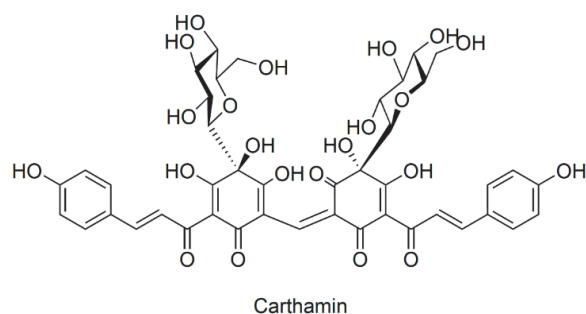


提示：

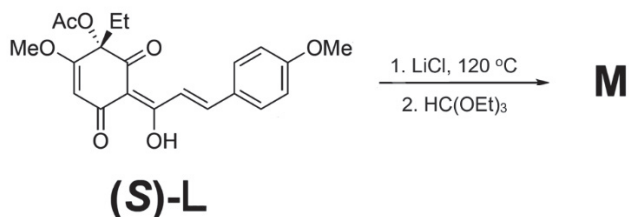
- **G**是双环化合物，其中一个环是杂环。
- 化合物**H**在碱(如苯基二甲基胺)存在下加热会发生异构化。
- **K**是**J**中新形成的官能团氧化切断的产物。**K**的核磁共振氢谱中有一化学位移为12 ppm的信号峰。

8.2 画出化合物**F-K**的结构式。

红花的红色是由红花苷(Carthamin)形成的。



在红花苷的全合成过程中，研究人员使用模型底物**L**来测试该合成路线。注意**M**和Carthamin的核心结构相似。



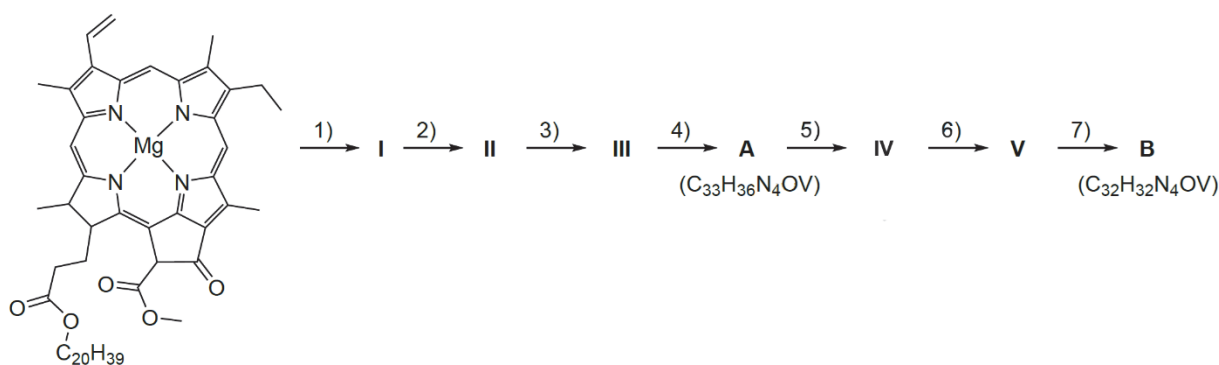
8.3 画出化合物**M**的立体结构式，手性中心用楔形键画出。(提示：在氘代甲醇(methanol- d_4)为溶剂的核磁共振氢谱中，**L**有11组氢信号峰，而化合物**M**只有10组氢信号峰)。

第9题 卟啉配合物

A 石油中的金属

沙特阿拉伯的石油主要由碳氢化合物组成，但也含有类似钒卟啉配合物的其他物质，这可能与其生物来源有关。

以下路线显示石油中的钒配合物**B**可能是由叶绿素形成的：

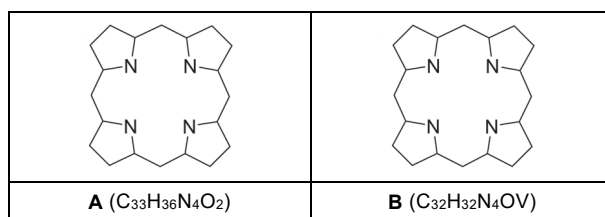


步骤	名称
1)	脱去金属离子
2)	水解
3)	脱去甲氧羰基
4)	还原
5)	芳构化
6)	脱羧
7)	金属螯合

9.1 在下表中，将中间体**I-V**归属到与其对应的分子式**a-e**下。

a	b	c	d	e
$C_{32}H_{34}N_4$	$C_{55}H_{74}N_4O_5$	$C_{33}H_{34}N_4O_3$	$C_{33}H_{34}N_4O_2$	$C_{35}H_{36}N_4O_5$

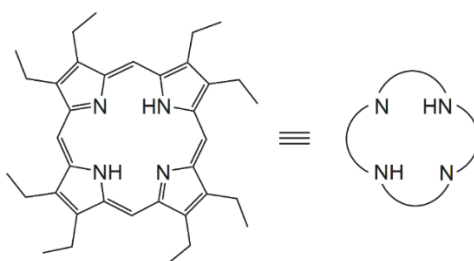
9.2 在下表中的卟啉骨架上画出中间体**A**和钒配合物**B**的结构式。



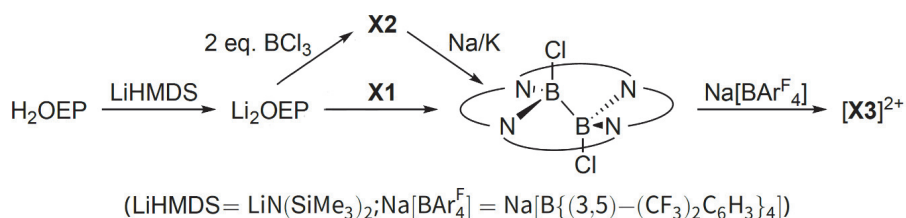
9.3 指出**B**中钒的氧化态。

B 卟啉非金属配合物

众所周知，卟啉不仅能与金属形成螯合物，也能与一些非金属(如硼和磷)形成螯合物。八乙基卟啉(H₂OEP)经常被用来模拟天然卟啉和研究卟啉络合物的性质。八乙基卟啉(H₂OEP)的结构如下，可以用结构式旁边的简图表示：

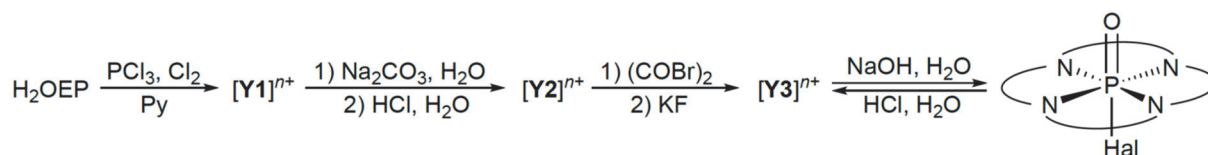


为了制备双阳离子平面硼卟啉配合物[X3]²⁺，可以使用BCl₃或另一个由两种元素构成的化合物X1作为反应前体。



9.4 画出X1、配合物中间体X2和产物[X3]²⁺的结构式。

磷可以形成卟啉阳离子配合物[Y1]ⁿ⁺、[Y2]ⁿ⁺和[Y3]ⁿ⁺。[Y3]ⁿ⁺配合物的对称面比[Y1]ⁿ⁺和[Y2]ⁿ⁺少一个(考虑对称性时忽略OEP配体中的乙基取代基)。这里吡啶(Py)作为碱性溶剂，“Hal”为卤素F、Cl或Br之一：



9.5 判断：a) 磷卟啉配合物的电荷数“n+”是多少？b) 配合物[Y1]ⁿ⁺的对称平面数N(σ)是多少？

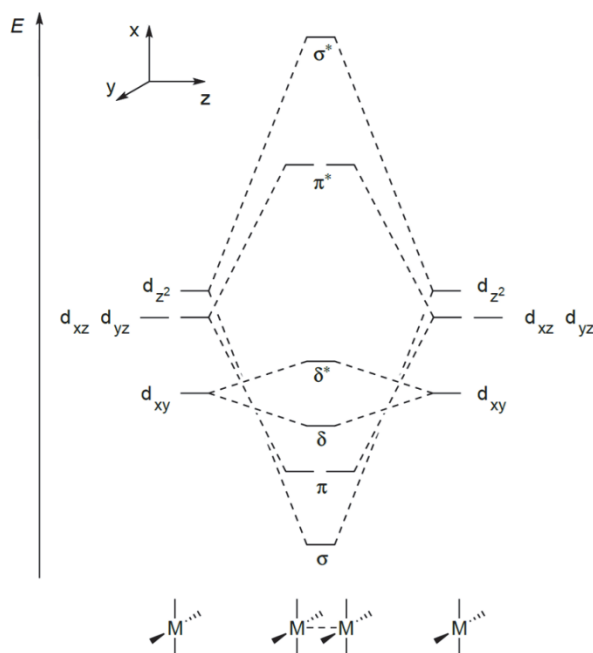
9.6 画出[Y1]ⁿ⁺、[Y2]ⁿ⁺和[Y3]ⁿ⁺的结构式。

C 卟啉夹心结构

当几个卟啉环相对排列时，就会形成卟啉夹心型配合物。例如： $Zr(OEP)_2$ ， $Eu_2(OEP)_3$ ， $Bi_2(OEP)_2Cl_2$ ，它们各有至少3个对称平面。需要注意的是，OEP配体中的空穴大小约为4.0 Å，这些配合物中金属-N键的平均长度分别为2.4, 2.5, 2.3 Å。

9.7 画出 $Zr(OEP)_2$ 、 $Eu_2(OEP)_3$ 和 $Bi_2(OEP)_2Cl_2$ 的结构式。你可以使用OEP配体的简化表示法。

另一种卟啉夹心型配合物是具有单个或多个金属-金属键的金属-卟啉二聚体。例如， $[Ru(OEP)]_2$ 含有一个Ru=Ru双键。下面是 $[M(\text{porphyrin})]_2$ 二聚体的分子轨道图，该二聚体是重叠构型(这里不考虑 $d_{x^2-y^2}$ 之间的相互作用，因为这些轨道的能量很高)：



9.8 按照下表左图所给的坐标系方向，在右边图中画出 $\sigma(d_{z^2} + d_{z^2})$ ， $\pi(d_{xz} + d_{xz})$ ， $\pi(d_{yz} + d_{yz})$ 以及 $\delta(d_{xy} + d_{xy})$ 成键轨道图。

	$\sigma(d_{z^2} + d_{z^2})$	$\pi(d_{xz} + d_{xz})$	$\pi(d_{yz} + d_{yz})$	$\delta(d_{xy} + d_{xy})$

9.9 以下三个配合物均为重叠构型，分别写出这些配合物中金属-金属键的键级：



一般来说，具有7、8和9个d电子的金属卟啉二聚体更倾向于重叠构型。在其他情况下，这些配合物的交叉构型更为稳定。在交叉构型中，两个卟啉环间的扭转角为45°。

9.10 在从重叠构型转化为交叉构型的过程中，每种轨道相互作用的分裂能(即反键轨道和成键轨道之间的能量差)是如何变化的？请从每种轨道相互作用下面的方框中勾选正确的答案：

- a) 增加;
- b) 保持不变;
- c) 减小(不到零);
- d) 减小到零。

σ/σ^*	π/π^*	δ/δ^*
<input type="checkbox"/> a <input type="checkbox"/> b <input type="checkbox"/> c <input type="checkbox"/> d	<input type="checkbox"/> a <input type="checkbox"/> b <input type="checkbox"/> c <input type="checkbox"/> d	<input type="checkbox"/> a <input type="checkbox"/> b <input type="checkbox"/> c <input type="checkbox"/> d