

CHEMISTRY: ART, SCIENCE, FUN



理論競賽 題目卷

**JULY 20, 2007
MOSCOW, RUSSIA**

24863 characters in Problems and Answer Sheets

一般規定

- 在每一頁答案紙上寫下你的姓名及代號。
- 考試時間共 5 個小時。在停止作答命令宣布後繼續作答，可能會導致零分。
- 在答案紙上指定的區域，寫下你的答案與計算。
- 只能用主辦單位所提供的筆和計算機。
- 題目卷共 **19** 頁 (包括封面與週期表); 答案卷有 **22** 頁。
- 主辦單位也提供英文試卷。
- 在允許的情形下，你可以使用洗手間。
- 完成考試後將所有試卷 (包括題目卷與答案卷)，置入信封並封起來。
- 保持坐在自己的位子上，直到被通知離開。

常數與有用的公式

氣體常數	$R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
亞佛加厥常數	$N_A = 6.022\cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
普朗克常數	$h = 6.626\cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
	$\hbar = 1.055\cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
光速	$c = 3.00\cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

測不準原理	$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$
在壓力為 p 時，一個凝相的 Gibbs 能	$G = pV + \text{常數}$
表面能（張力）所造成的額外壓力	$\Delta P_{\text{in}} = 2\sigma / r$
平衡常數與 Gibbs 能的關係	$RT \ln K = -\Delta_r G^\circ$
定溫下的 Gibbs 能	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
化學反應的 Gibbs 能量變化	$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln Q$ with $Q = \frac{\text{product of } c(\text{products})}{\text{product of } c(\text{reactants})}$
Arrhenius 方程式	$k = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$
溶液的滲透壓	$p = c RT$
Beer- Lambert 定律	$A = \log \frac{P_0}{P} = \varepsilon lc$

$$V(\text{圓柱體}) = \pi r^2 h$$

$$S(\text{球表面積}) = 4\pi r^2$$

$$V(\text{球體積}) = \frac{4}{3} \pi r^3$$

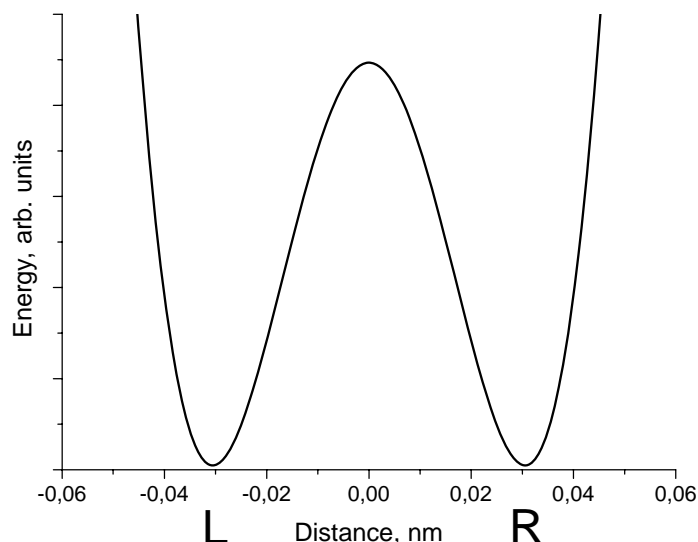
Problem 1. 質子穿隧效應

質子穿隧過能障是一種重要的效應，這可以在許多含氫鍵的複雜分子中觀察到（例如 DNA、蛋白質等等）。1,3-丙二醛（Propanedial）是一種最簡單，且可以觀察到分子內質子穿隧效應可以發生的分子。

1.1.1 畫出 1,3-丙二醛與其兩個異構物的結構式，此兩種異構物可以與 1,3-丙二醛形成平衡而存在。

1.1.2 水溶液中的 1,3-丙二醛是一種弱酸，它的強度與醋酸相當。指出其中的酸性氫原子，並解釋其酸性（從答案卷上挑選）。

下圖給出分子內質子轉移的位能曲線圖（能量與質子運動距離的關係，以 nm 為單位）。此位能曲線具有左右對稱的雙能井形式。

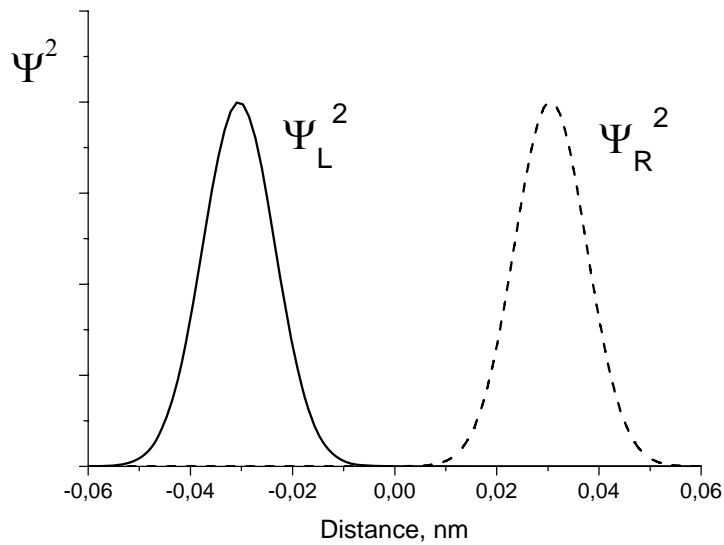


1.2.1 畫出位能曲線上兩個最低點所對應的結構。

一質子非局域化於兩原子之間，並且以角頻率 $\omega = 6.48 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ 在位能區線上的兩個最低點間振盪（用 L 與 R 表示）。此質子的機率密度隨時間變化可寫為：

$$\Psi^2(x,t) = \frac{1}{2} \left[\Psi_L^2(x) + \Psi_R^2(x) + (\Psi_L^2(x) - \Psi_R^2(x)) \cos(\omega t) \right],$$

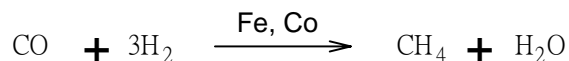
其中 $\Psi_L(x)$ 與 $\Psi_R(x)$ 分別代表質子局域化在左右兩個位能井的波函數：



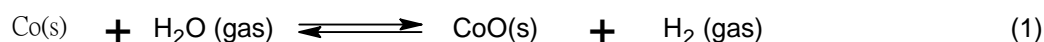
- 1.3.1** 寫下在下列三個時刻時的機率密度：(a) $t = 0$, (b) $t = \pi/(2\omega)$, (c) $t = \pi/\omega$ ，並簡單畫出此三函數的圖形。
- 1.3.2** 不做任何計算，直接決定在 $t = \pi/(2\omega)$ 時，在左位能井發現質子的機率？
- 1.3.3** 質子從一位能井移動到另一位能井所需的時間為何？在這轉移中，質子的平均速率為何？
- 1.3.4** 從上圖中的位能曲線，估計此系統中形成氫鍵之質子的位置不準度。並由此估計質子速率的最小不準度。比較此值與你從 **1.3.3** 所得的速率，進一步做出有關質子轉移的簡單結論。（從答案卷中挑選一個答案）

Problem 2. 奈米化學

鐵族金屬是一種能將一氧化碳氫化的有效催化劑 (Fisher-Tropsch 反應) :



催化劑 (例如鈷) 常以球形結構的固體奈米粒子的形式被使用 (圖一)。縮小催化劑粒子的尺寸, 可以顯著地增加催化劑的活性。但是催化劑的氧化則是我們所不希望發生的副反應 (side reaction) :



固體氧化鈷 (宏觀相, 即 bulk) 可能在反應槽中形成, 這會導致催化劑質量不可逆地損失與減少。固體氧化鈷也可能沈積在 Co(s) 的表面, 此時一層球殼形狀的氧化鈷會在催化劑的表面形成 (圖二), 導致催化劑的活性下降。

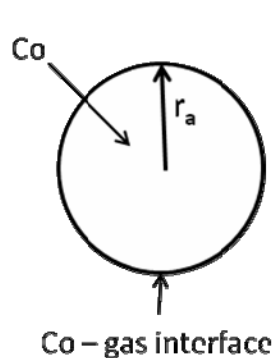


Fig. 1

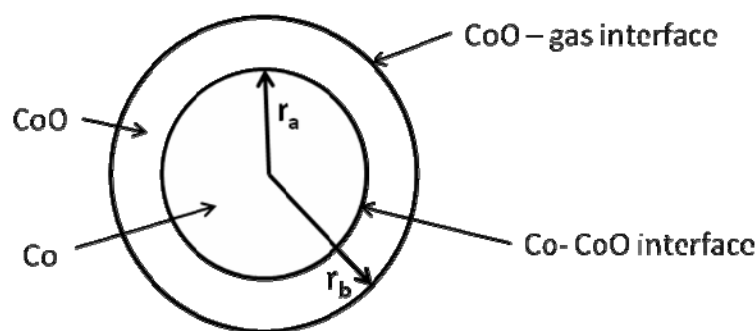


Fig. 2

首先, 讓我們檢視奈米粒子的形成, 會如何影響反應 (1) 的平衡。

有用的公式: $G^0(r) = G^0(\text{bulk}) + \frac{2\sigma}{r}V$

2.1.1 計算在 $T = 500 \text{ K}$ 時, 反應 (1) 的標準 Gibbs 能, $\Delta_r G^0(1)$, 與平衡常數。

2.1.2 若鈷催化劑是分散成球形的奈米粒子 (圖一), 計算反應 (1) 在下列兩種不同半徑下的平衡常數:

- (a) 10^{-8} m ,
- (b) 10^{-9} m .

假設鈷-氣體界面的表面能是 0.16 J/m^2 , 且 CoO 形成宏觀相 (bulk phase)。

將在 Fischer-Tropsch 反應中所牽涉到的氣體混合物 (CO, CH₄, H₂, H₂O), 置入含有鈷催化劑的反應槽中。總壓力為 $p = 1 \text{ bar}$, 溫度是 $T = 500 \text{ K}$ 。混合物中的氫之莫耳分率為 0.15%。

2.2.1 能讓催化劑自發進行我們所不希望的氧化反應，導致氧化鈷固體 (bulk, 宏觀) 出現在系統之中，所需氣體混合物中的水之最小莫耳分率 (%) 為多少？假定鈷催化劑以下列兩種形式存在：

- (a) 宏觀相 (bulk phase)
- (b) 半徑 r_a 為 1 nm 的球形奈米粒子 (圖一)

2.2.2 在一定的 $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2)$ 比例與定溫下，你會如何去保護 Co 的奈米粒子，不讓它自發地進行氧化反應，形成宏觀的 CoO。

- (a) 增加 r_a
- (b) 減少 r_a
- (c) r_a 的改變並不會造成影響。

假定固體鈷的氧化物在奈米鈷粒子上形成一層球殼 (圖二)。在此情形下，奈米粒子包含反應物 (Co) 與產物 (CoO) 兩層。

在下面幾題中，我們用 $\sigma_{\text{CoO-gas}}$ 與 $\sigma_{\text{CoO-Co}}$ 表示表面能、 r_a 與 r_b 表示半徑， $V(\text{Co})$ 與 $V(\text{CoO})$ 表示莫耳體積。

2.3.1 寫下雙層奈米粒子中 CoO 的標準莫耳 Gibbs 能的表示式。

2.3.2 寫下雙層奈米粒子中 Co 的標準莫耳 Gibbs 能的表示式。

提示：如果有兩個球形界面環繞在一奈米粒子周圍，奈米粒子的中心會感受到額外之壓力 (excess pressure)，如下式所述：

$$P_{\text{in}} - P_{\text{ex}} = \Delta P = \Delta P_1 + \Delta P_2 = 2 \frac{\sigma_1}{r_1} + 2 \frac{\sigma_2}{r_2}$$

其中 r_i 與 σ_i 分別代表第 i 個球形界面的半徑與表面能。

2.3.3 用 $\sigma_{\text{CoO-gas}}$ 、 $\sigma_{\text{CoO-Co}}$ 、 r_a 、 r_b 、 $V(\text{Co})$ 、 $V(\text{CoO})$ 與 $\Delta_r G^0(1)$ 來表示反應 (1) 的標準 Gibbs 能， $\Delta_r G^0(1, r_a, r_b)$ 。

2.3.4 Co 的自發氧化何時會開始進行，奈米粒子的兩層的半徑幾乎相等， $r_a = r_b = r_0$ 且 $\Delta_r G^0(1, r_a, r_b) = \Delta_r G^0(1, r_0)$ 。假定 that $\sigma_{\text{CoO-gas}} = 2\sigma_{\text{CoO-Co}}$ 。答案卷上的那一個圖，可正確地描述 $\Delta_r G^0(1, r_0)$ 與 r_0 的關係？

2.3.5 在一定的 $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2)$ 比例與定溫下，你該如何去保護 Co 奈米粒子，避免它自發地進行氧化反應，形成一層球殼形的 CoO。

- a) 增加 r_0
- b) 減少 r_0
- c) 改變 r_0 ，不會有影響。

參考資料：

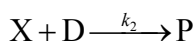
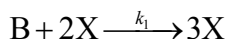
物質	$\rho, \text{g/cm}^3$	$\Delta_r G_{500}^\circ, \text{kJ/mol}$
Co (s)	8.90	
CoO (s)	5.68	-198.4

H ₂ O (gas)		-219.1
------------------------	--	--------

Problem 3. 不穩定化學反應

許多化學反應可以呈現不穩定的動態行為 (kinetic behavior)。在不同的反應條件 (濃度與溫度)，此類反應可以用不同模式進行：穩定，振盪、或是混沌。這些反應多半包含自我催化的基本步驟。

考慮下列包含自我催化步驟的簡單反應機制：



其中的 B 與 D 是反應物，X 是中間物，而 P 是產物。

3.1.1 寫下這個含有兩個反應步驟的反應機制之全反應式 (overall reaction equation)。並寫下 X 的速率定律式。

3.1.2 利用穩定態 (Steady-state) 近似，推出速率定律式，並找出下列所述之反應級數：

(i) 相對於 B 的級數

(ii) 相對於 D 的級數

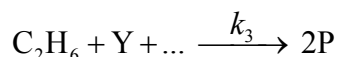
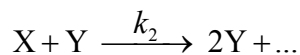
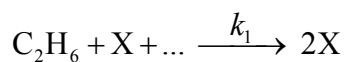
(iii) 整個反應的級數

若此反應發生在開放的系統中，不斷地加入試劑 B 與 D 到此混合體系，以保持他們的濃度相等且固定不變： $[B] = [D] = \text{常數}$ 。

3.2.1 無須解速率定律式，畫出下列幾種情形的 x 的濃度隨時間的變化， $[X](t)$ ：
1) $[X]_0 > k_2/k_1$; 2) $[X]_0 < k_2/k_1$ 。

3.2.2 無須解動態速率定律式，假設反應是在封閉反應槽中進行，初始條件為 $[B]_0 = [D]_0$ ， $[X]_0 > k_2/k_1$ ，畫出 x 的濃度隨時間的變化， $[X](t)$ 。

若是反應體系含有數個中間物，更複雜的動態行為也有可能產生。下列是乙烷在氧氣中的冷燃燒 (cold burning) 的簡化反應機制：



在特定的條件下，此反應呈現振盪行為。

中間物為過氧化物 $C_2H_6O_2$ 與醛類化合物 C_2H_4O ，而 P 是穩定的產物。

3.3.1 鑑定 X、Y、P。並將答案填入答案卷上反應機制中的空白處。

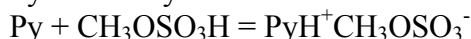
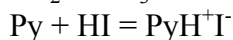
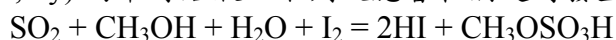
不穩定反應的行為通常由溫度所控制，這是因為溫度能影響速率常數。上述的氧化還原機制，僅在 $k_1 \geq k_2$ 濃度才會出現振盪行為。下表列出由實驗測得的 Arrhenius 方程式中的相關參數：

步驟	$A, \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_A, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
1	$1.0 \cdot 10^{11}$	90
2	$3.0 \cdot 10^{12}$	100

3.4.1 能出現振盪行為之最高溫度為何？寫下你的計算過程。

Problem 4. 利用 Fischer 滴定法測定含水量

水可以用傳統的費許 (Fischer) 方法來偵測。Fischer 試劑是碘溶液和過量 SO_2 和吡啶 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, Py) 的甲醇溶液。下列反應會在滴定时發生:



I_2 的濃度常用 T , (mg/mL) 來表示, 它的定義是每 1.00 mL 的 I_2 溶液可以和多少 "mg" 的水反應。 T 可用實驗求得, 如滴定一已知含水量的無機鹽類, 或是用一標準的水在甲醇中的溶液, 若是用此法滴定, 就一定要記得扣掉甲醇原本所含的水。在本題所有計算中原子量都必須用到小數點下第二位。

4.1. 有時此滴定會在 Py 溶液中進行而不含甲醇, 那麼 I_2 , SO_2 和 Py 會如何反應? 要寫出平衡的反應式。

計算下列各題中 I_2 溶液的 T 值。

4.2.1. 滴定 1.352 g 的酒石酸鉀鈉含水晶體 $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 需要 12.20 mL 的碘溶液, 計算碘溶液的 T 值。

4.2.2. 將 21.537 g 的水, 放入 1 L 的量瓶中, 並用甲醇稀釋到刻度線, 滴定此 10.00 mL 的溶液需要 22.70 mL 的碘溶液。同時滴定 25.00 mL 用來稀釋 I_2 溶液的甲醇需要 2.20 mL 的碘溶液, 求碘溶液的 T 值。

4.2.3. 用甲醇稀釋 5.624 g 的水到 1.000 L (溶液 A)。取某一 I_2 溶液 (溶液 B) 15.00 mL 被溶液 A 滴定, 需要 22.45 mL。另外, 混合 25.00 mL 的甲醇 (稀釋水用的) 和 10.00 mL 的 B 溶液, 此混合溶液再用溶液 A 來滴定, 需要 10.79 mL 的溶液 A。求溶液 B 的 T 值。

4.3. 有一個沒有經驗的分析者想要用 Fischer 試劑來分析 CaO 的含水量, 你認為它的結果可信嗎? 寫出所有可能造成問題的反應式。

當滴定 0.6387 g 的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 要用 10.59 mL of 的碘液 ($T = 15.46$ mg/mL)。

4.4.1. 上述滴定中會有哪些副反應發生? 寫出兩個反應式。

4.4.2. 寫出 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 Fischer 試劑的全反應式。

4.4.3. 計算 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的結晶水含量, 即算出 x 為若干? ($x =$ 整數)

Problem 5. 一個神祕的混合物 — 有機捉迷藏遊戲

混合物X是由三種無色有機液體A, B及C以等莫耳量混合而成。混合物X與水並加入一滴鹽酸加熱進行反應, 在把水分離後, 僅得到醋酸及乙醇的混合物, 兩者的莫耳比是1:2, 沒有其他的產物生成。在前述水解後的產物混合物加入催化劑量(1-2滴)的濃硫酸, 經由長時間的迴流加熱(在迴流冷凝管下加熱至沸騰)後形成產率為85%的化合物D, 此化合物為具有香味的揮發性液體。化合物D與化合物A, B或C均不相同。

5.1.1 畫出化合物D的結構?

5.1.2 化合物D屬於哪一類的有機化合物? 請從答案卷上所列的化合物種類中選出適當的分類。

5.1.3 這個反應即使迴流加熱的時間延長為兩倍, 產物D的生成產率仍無法超越85%。如果是將乙醇及醋酸以1:1的莫耳比混合來進行反應, 試計算產物D預期的產率。

假設: a) 反應過程中體積不會改變; b) 所有伴隨的因素: 例如溶劑效應, 體積的非加成性, 溫度的改變等等, 均忽略不計。若你無法作一個定量的估算, 請指出該反應的產率是: a) 與前述反應相同(即85%); b) 高於85%; c) 低於85%。

化合物A, B及C的 ^1H NMR光譜看起來非常類似, 都顯示單重峰(singlet), 三重峰(triplet)及四重峰(quartet), 相對應的積分強度比是1:3:2。

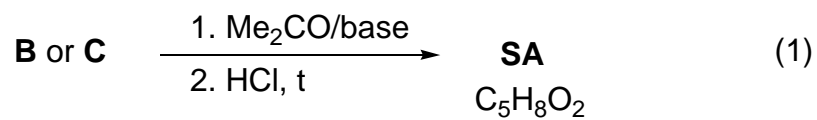
當混合物X在鹼性條件下進行水解反應, 化合物A不受影響而被分離。剩下的溶液部份, 在酸化及短暫沸騰加熱後, 形成醋酸及乙醇的混合物(莫耳比是2:3)並伴隨氣體的逸散。

當混合物X(3.92 g)溶解於乙醚中以鈀碳(Pd/C)為催化劑進行氫化反應時, 0.448 L(標準狀態)的氫氣被吸收, 反應結束後, 化合物A及C未參與反應而被分離回收(3.22 g的混合物被回收)。然而氫化反應結束後, 除了乙醚外, 並沒有偵測到化合物B或者其他有機化合物的存在。

5.2.1 試決定並畫出化合物A, B及C的結構。

5.2.2 畫出以下反應的中間產物: 化合物C在酸性下的水解反應, 及化合物B在鹼性下的水解反應。

化合物B或C與丙酮(在鹼存在下)反應, 接下來用稀釋的鹽酸酸化並溫和地加熱後形成相同的產物—senecioic acid(SA), 一個在自然界中廣泛存在的化合物。此外, 丙酮與濃鹽酸反應形成的中間產物以碘在鹼性溶液下進行氧化也可以得到senecioic acid。這個反應除了得到senecioic acid的鈉鹽外, 同時形成深黃色的沉澱E(詳見scheme 2)。



5.3.1 試決定 *senecioic acid* 的結構，並畫出由丙酮形成 *senecioic acid* 的鈉鹽的反應流程 (reaction scheme)。

5.3.2 試決定化合物 E 的結構。

Problem 6. 地殼的主要成分：矽酸鹽

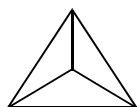
矽和它的氧化物，氧化矽，大約佔了地殼的 90 %。矽也可以生成一美麗的物质-玻璃。沒有人知道玻璃是如何被發現的，但有一充滿想像的故事是說腓尼基水手有次在無意間將海砂和蘇打粉混合而成。但較可能的是腓尼基人發現了偏矽酸鈉 (Na_2SiO_3)，又稱為水玻璃 (LGL)，是一種可溶於水的物質。

6.1.1 寫出 LGL (Na_2SiO_3) 和空氣反應的平衡離子方程式 (要考慮空氣中有許多的少量氣體)。

LGL 的水解會得到矽酸的膠體溶液。

6.1.2. 要直接在答案紙上回答問題。寫出平衡的離子反應式。對每一個反應如果會影響 pH 值的話，就在寫 Yes 的格子內打勾；若不影響 pH 值，就在寫 No 的格子內打勾。

矽酸根在水中的結構有些複雜，但是它的主要架構是由一個個正四面體的矽酸根連接而成的 (SiO_4^{4-} ，如圖 1)：



(1)

現在水溶液中發現 $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{n-}$ ：

6.2.1 決定電荷 (n)。

6.2.2 判斷此結構中共有幾個氧原子被兩個正四面體所共用。

6.2.3 用圖 (1) 的型式畫出 $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{n-}$ 。

黏土中有單層帶電的 $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{m-}$ 單位

6.2.4 同 6.2.1-6.2.3 所述，先決定 m 值，再決定在此結構中共有幾個氧原子被兩個立方體所共用，最後畫出由 16 個正四面體結合合成的平面結構，其中有十個正四面體會和別人共用兩個頂點，另外六個會和別人共用三個頂點。

當將無機鹽類混進 LGL 溶液時，此鹽類會向上擴散長成很漂亮的樹狀，且此樹會保留無機鹽類的顏色，例如 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 會長成藍色的樹， $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 會長成綠色的樹。

6.3.1 假設銅的水合離子 ($[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$) 會部分水解，且其解離常數 $K_a^1 = 1 \times 10^{-7} \text{ M}$ 。
現求 0.1 M 硫酸銅溶液的 pH 值。

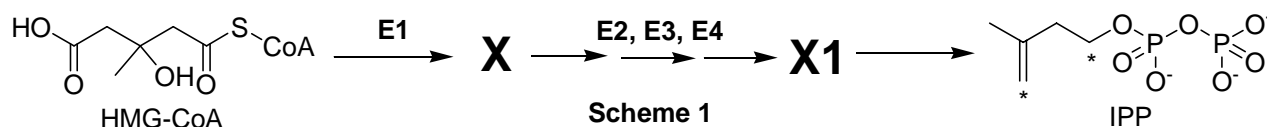
6.3.2 寫出 CuSO_4 和 LGL (Na_2SiO_3) 的反應，要由此兩種鹽類在水中的 pH 值來判斷。

Problem 7. 動脈硬化與膽固醇生化合成的中間體

膽固醇是自然界生命體中廣泛存在的一種脂質。中斷它的代謝會導至動脈硬化及相關可能致命的疾病。

物質X及Y是動物體內膽固醇生化合成的兩個重要的中間體。

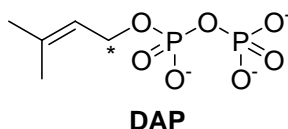
X是僅由三種元素的原子所組成具有光學活性的單羧基有機酸 (monocarboxylic acid) 化合物。在生物體內，X是由(S)-3-hydroxy-3-methylpentanedioyl-coenzyme A (HMG-CoA) 所形成。這個反應是由酵素E1 (這個酵素催化進行兩步化學反應) 所催化，反應的過程中水並沒有參與反應。X進一步被代謝成X1，這個反應共有三個反應階段，分別由酵素E2，E3及E4催化，三個反應階段均是相同且單一的化學反應。最後，X1自發性地 (不需經由酵素催化) 分解為 isopentenyl pyrophosphate (3-methylbut-3-enyl diphosphate, 即IPP) 及無機產物:



7.1.1 在答案卷裡選擇E1及E3的反應形式 (可複選)。

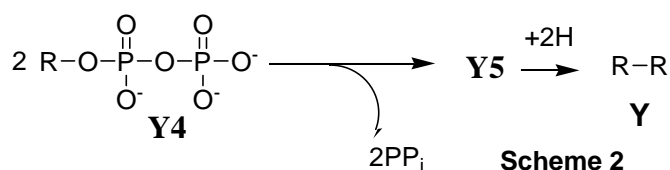
7.1.2 畫出X的結構，需包含詳細的立體化學並指出立體中心 (stereocenter) 的絕對構形 (R或S)。

Y是一個不飽和的非環狀碳氫化合物。當Y進行還原臭氧化反應僅得到由三種有機物質Y1，Y2及Y3所組成的混合物，三者的莫耳數比是2:4:1。Y是由IPP及 dimethyl allyl pyrophosphate (3-methylbut-2-enyl diphosphate, 即DAP) 兩個異構物經由數次連續的耦合反應，並將最後一次耦合產物Y5所形成的雙鍵還原而得。在Y的生合成過程，IPP及DAP中會參與碳-碳鍵形成的碳原子都用星號標示。



7.2.1 寫出DAP進行還原臭氧化反應完整的反應方程式，其中進行臭氧化反應所用的還原劑為二甲基硫醚 (dimethyl sulfide)。

最後一次耦合反應所形成的產物 (碳氫化合物Y5) 是由相同的兩個中間體Y4 (R為碳氫化合物取代基 (residue)) 結合而成:



除了前述Scheme 2的反應以外，每一個耦合步驟都會釋放出與產物相等莫耳數的焦磷酸根 (pyrophosphate, PPi, 即 $P_2O_7^{4-}$)。

7.2.2 若已知Y2及Y3分別含有5及4個碳原子，試決定Y的分子式。

7.2.3 若已知來自兩個異構型式的焦磷酸酯 (pyrophosphate, 即IPP及DAP) 所有的碳原子都在Y的生合成中被納入, 試計算形成一個分子的Y5共需要幾分子的IPP及DAP。

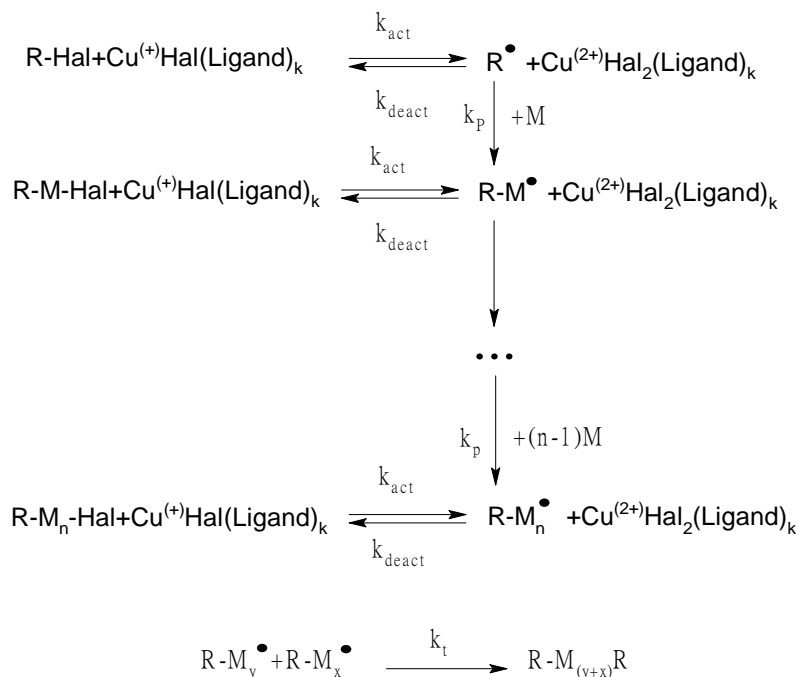
7.2.4 試畫出由一分子IPP及一分子DAP進行耦合反應所形成的產物(碳-碳鍵僅能以星號標示位置的碳原子來形成), 若已知該耦合產物在進行還原臭氧化之後會生成Y1, Y2及另一個含有磷原子的化合物。

在由Y5形成Y的過程中唯一被還原的雙鍵是在Scheme 2中描述的反應所形成的雙鍵。所有在Y及Y4中的雙鍵皆是以反式 (*trans*) 構形存在。

7.2.5 試畫出Y及Y4的結構, 須包含詳細的立體化學。

Problem 8. ATRP — 新型高分子的合成

ATRP (原子轉移自由基聚合化, Atom Transfer Radical Polymerization) 是一種具有前景、又新穎的高分子合成方法。這種自由基聚合化的方法是利用有機鹵化物與過渡金屬 (特別是 Cu(I)) 配位化合物的氧化還原反應。此過程可以用下列反應機制表示 (M—單體, Hal—鹵素) :



反應速率常數如下：

k_{act} —所有的活化反應； k_{deact} —所有的可逆去活化反應(deactivation reactions)； k_p —連鎖增長(chain propagation)； k_t —不可逆的終止。

8.1.1 寫下 ATRP 基本步驟的速率表示式：活化 (v_{act})、去活化 (v_{deact})，增長(propagation) (v_p) 與終止 (v_t)。(假設僅有一個反應物種 R'X，寫下一般速率方程式。X 代表 Hal，而 R' 可代表 R- 或是 R-M_n-。)

若高分子鏈的總數等於起始分子 (initiators) 的數目。並假定在聚合反應的每一瞬間，所有的高分子鏈都有相同的長度。

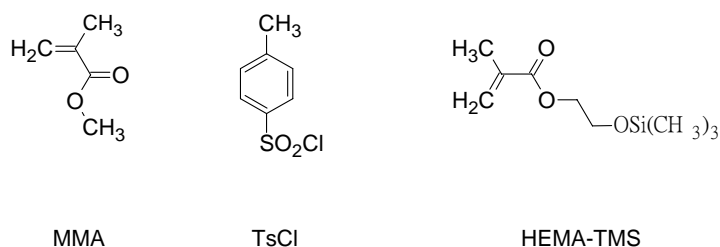
8.1.2 比較去活化 (deactivation) 的速率與其他 ATRP 基本步驟的速率。

在 ATRP 中，單體濃度 ($[M]$) 隨反應時間 (t) 之變化可表為：

$$\ln\left(\frac{[M]}{[M]_0}\right) = -k_p \cdot [R] \cdot t,$$

其中的 $[M]_0$ —初始單體濃度， k_p —增長(propagation)的速率常數， $[R]$ —(具活化的) 自由基的濃度。

用 ATRP 製備一高分子，將適當的催化劑 CuCl ，有機配基 (L) 與 31.0 mmol 的單體 (methylmethacrylate, or MMA) 混合。加入 0.12 mmol 的起始分子 tosyl chloride (TsCl) 引發反應。讓聚合反應進行 1400 秒。已知 k_p 為 $1616 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ，而自由基穩定態的濃度為 $1.76\cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。



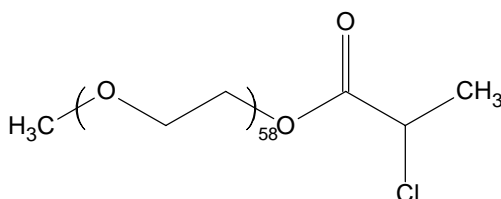
8.2.1 計算所得高分子的質量 (m)。

在另一實驗中，MMA 聚合的時間被改變，而所有其他反應條件保持不變。所得高分子的質量為 0.73 克。然後加入 2-(trimethylsilyloxy)ethyl methacrylate, HEMA-TMS (23.7 mmol) 到混合物中，讓聚合反應進行另外的 1295 秒。假定在此反應條件下，MMA 與 HEMA-TMS 的反應性相同。

8.2.2 計算所得高分子的聚合度 (Degree of Polymerization, DP)

8.2.3 畫出所得高分子的結構 (包含終端基團)，用 A 與 B 分別表示 MMA 與 HEMA-TMS 單元。如果需要的話，可以使用共聚物結構表示的符號：區塊型 (block)，統計分佈型 (statistical, stat)，交替型 (alternating, alt)，梯度型 (gradient, grad)，接枝型 (grafted, graft)。例如， $(A_{65}\text{-graft-}C_{100})\text{-stat-}B_{34}$ 代表高分子 C 接枝在單元 A 上，而 A 與 B 進一步形成統計分佈型的共聚物。

現在應用 ATRP 技術合成兩個區塊共聚物 P1 與 P2，兩個區塊共聚物中有一樣的，而且是從 mono-(2-chloropropionyl)-polyethylene 氧化物作為宏觀起始物所合成。



另一區塊，在 P1 由 styrene (C) 所組成；而在 P2 由 p-chloromethylstyrene (D) 單元所組成。

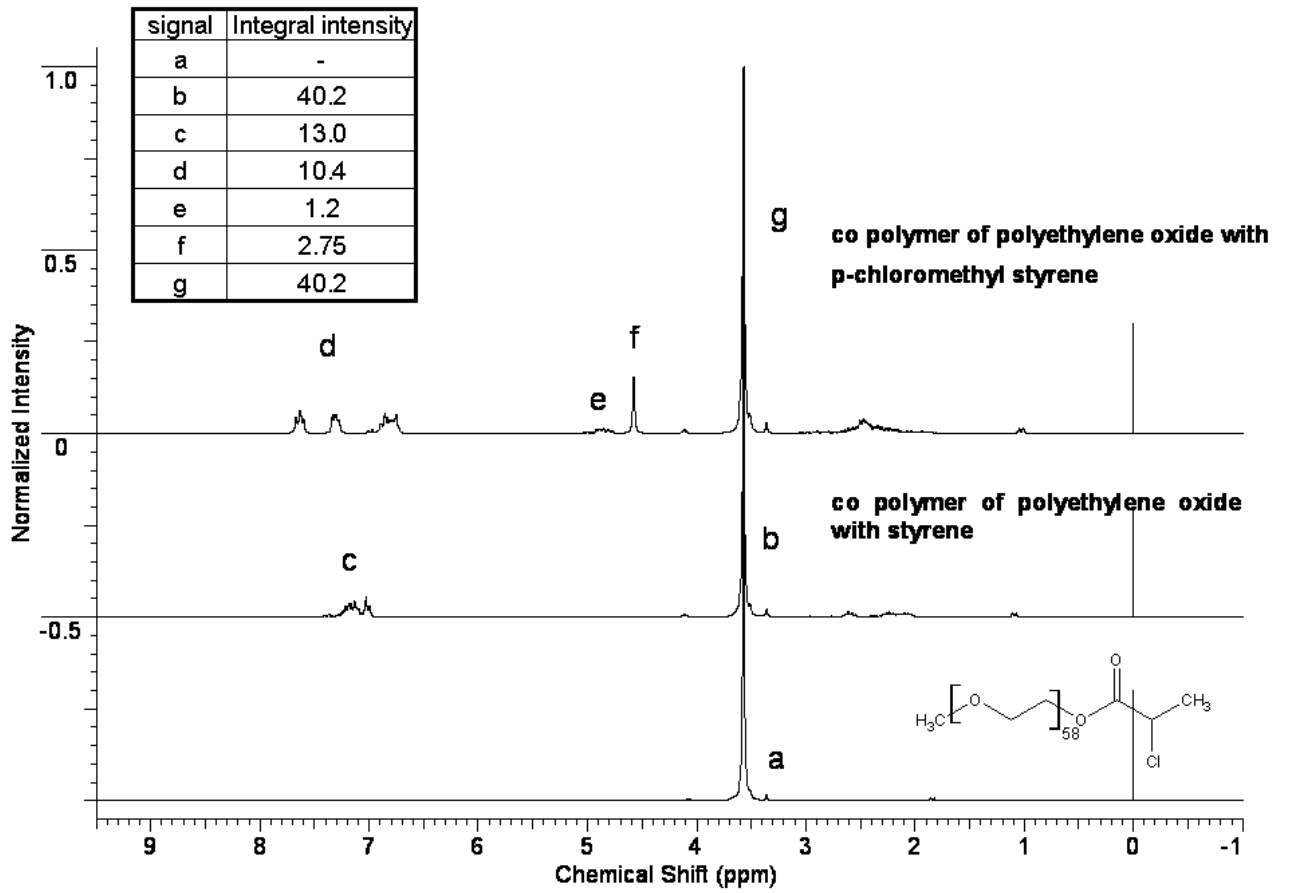
宏觀起始物 P1 及 P2 的 $^1\text{H NMR}$ 光譜如下。特定訊號 (characteristic signal) 的積分強度 (integral intensity) 詳見列表。

8.3.1 在答案卷上標示各個結構部份 (substructure) 對應的 $^1\text{H NMR}$ 訊號。

8.3.2 決定 C 單元及 D 單元的莫耳分率以及 P1 及 P2 的分子量。

8.3.3 寫下在合成 P1 及 P2 時發生活化的所有可能的反應。你可以用 R 符號來描述該高分子中結構未改變的部份，但必須註明 R 所代表的部份結構。

8.3.4 畫出P1的結構，及一個可能的P2結構，以波浪狀曲線代表 poly(ethylene oxide) 鏈，並分別用C與D表示其單體 (co-monomers) 的單元。



Periodic Table of Elements

with atomic masses

1 H 1.01																	2 He 4.00
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 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.88	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 65.39	31 Ga 69.72	32 Ge 72.61	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 95.94	43 Tc 98.91	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 137.3	57-71	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 207.19	83 Bi 208.98	84 Po 208.98	85 At 209.99	86 Rn 222.02
87 Fr 223	88 Ra 226	89-103	104 Rf 261	105 Db 262	106 Sg 263	107 Bh 264	108 Hs 265	109 Mt 268									

57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm 144.92	62 Sm 150.36	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
89 Ac 227	90 Th 232	91 Pa 231	92 U 238	93 Np 237	94 Pu 244	95 Am 243	96 Cm 247	97 Bk 247	98 Cf 251	99 Es 252	100 Fm 257	101 Md 258	102 No 259	103 Lr 262