

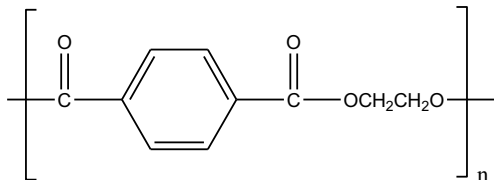
# 2012 年新生化学大赛初赛试题 (含试题答案)

总分: 100+2

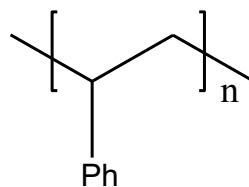
命题: 清华大学化学系科协

## 一、选择题 (8×4 分)

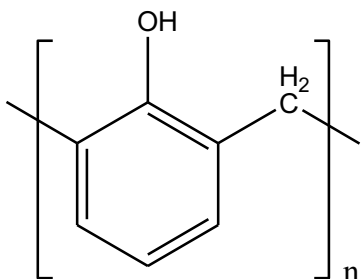
1. 下列哪个高分子的聚合方式与其他三种不同: ( )



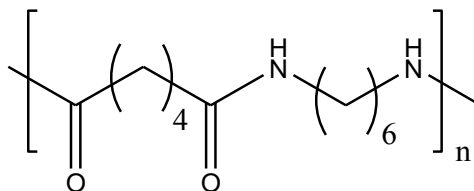
A. 涤纶



B. 聚苯乙烯



C. 酚醛树脂



D. 尼龙 66

答案: B, 聚苯乙烯为加聚, 其它三者均为缩聚。

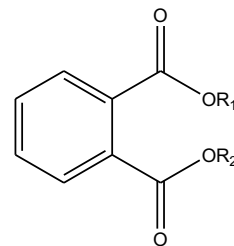
2. 植物体内细胞用淀粉储存糖类, 需要能量时再水解转化为葡萄糖。不直接以单糖的形式储存糖类的原因是: ( )

- A. 单糖溶解度不高  
B. 单糖容易在细胞内结晶, 导致细胞受损  
C. 单糖浓度高会导致渗透压过高  
D. 单糖在生物体内不稳定, 容易被氧化

答案: C, 另外, 内部过高的葡萄糖浓度也会影响细胞对于胞外葡萄糖的摄取。

3. 2011 年的饮料行业的“塑化剂风波”曾经引起人们对于食品安全的极大恐慌。很多黑心的企业将工业用品塑化剂 (结构如图) 充当起云剂来增加饮料的稠度, 改善外观, 但是塑化剂本生对人体可能存在许多潜在的威胁。要想检测出饮料中的塑化剂, 用一下那种方法比较合理 ( )

- A. 气相色谱  
B. 高效液相色谱  
C. 核磁共振氢谱  
D. 毛细管电泳



答案: A 或 B 皆可, 核磁共振氢谱需要用高纯的样品; 塑化剂不带电荷, 不适于普通的毛细管电泳方法, 且毛细管电泳的重现性不好, 不太适于标准分析; 国家标准 GB/T 21911-2008 指明可以使用 GC-MS 进行检测, 而使用高效液相色谱也可以进行有效检测。

4. Who came up with the concept of macromolecule?

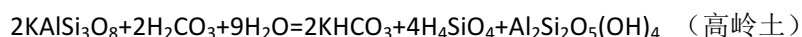
- A. Linus Carl Pauling  
B. Hermann Staudinger  
C. Wallace Hume Carothers  
D. Svante August Arrhenius

答案: B

5. 地壳岩石中含有很多种复杂的硅酸盐, 像花岗石里的正长石 ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) 在长期风化, 可产生一系列其他物质。请推测这些物质可能是: ( )

- A. 石灰石、沸石和硅酸钾  
B. 高岭土、硅酸和碳酸氢钾  
C. 滑石粉、刚玉和硝酸钾  
D. 石英砂、明矾和碳酸氢钾

答案: B, 可以从元素守恒角度考虑



石灰石:  $\text{CaCO}_3$

沸石: Si、Al 氧化物及水分子形成的复合物

滑石粉:  $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$

刚玉:  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

石英砂: 主要成分为  $\text{SiO}_2$ , 含有微量  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

6. 纳米催化剂是当今催化化学领域的重要研究课题, 它具有高比表面积、高表面活性的特点, 请问限制纳米催化剂应用于化工领域的最主要原因是 (B)

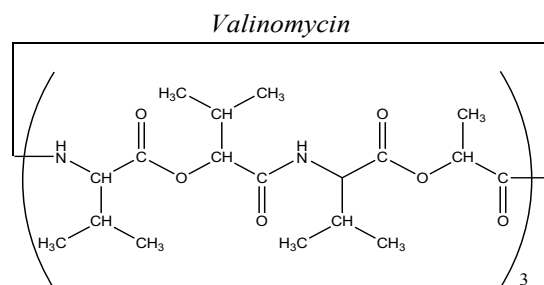
- A. 纳米颗粒可以通过血脑屏障, 对人员健康造成严重损伤
- B. 纳米材料有小尺寸效应, 其熔点较低, 受热易变性失活
- C. 纳米材料的表面活性过高, 不易控制反应有序进行
- D. 纳米催化剂的合成较为困难, 成本过高, 性价比低

答案: B

7. 缬氨霉素(Valinomycin)是一种脂溶性的抗生素, 是由 12 个小分子缩合而成的环状化合物, 它结构如图所示。下列有关说法正确的是: ( )

- A. 缬氨霉素是一种蛋白质
- B. 缬氨霉素完全水解可得四种氨基酸
- C. 缬氨霉素完全水解后的产物中有三种产物互为同系物

D. 缬氨霉素完全水解, 其中一种产物与甘油醛 ( $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CHO} \\ | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$ ) 互为同分异构体

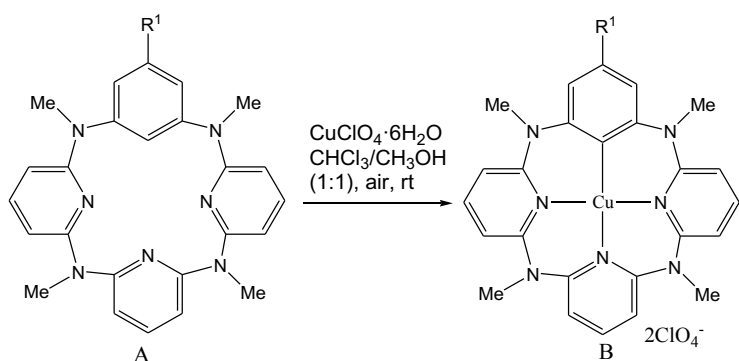


答案: D

8. 杯芳烃被誉为是第三代主体化合物。已知化合物 A 是一种含杂原子的杯芳烃。A 与  $\text{CuClO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶于  $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$  中在室温下通过不断鼓入空气下可以生成化合物 B, 且 B 在一定条件下是可以稳定存在的。请结合图中所给 A、B 的结构以及反应式, 判断下列叙述正确的是: ( )

- A. B 中铜 (Cu) 呈正二价
- B. 不能通过  $^1\text{H}$ NMR 信号来区分 A 与 B
- C. B 为反磁性物质且可视作金属有机化合物
- D. B 的稳定性与三个吡啶环上氮原子的配位作用有关

答案: D, B 中 Cu 为 +3 价; 由于 Cu 将 A 中位于杯芳烃环内的 H 原子所取代, 因此该氢原子所对应的核磁信号会消失, 因此可以通过  $^1\text{H}$ NMR 区分 A 和 B; B 为顺磁性物质。

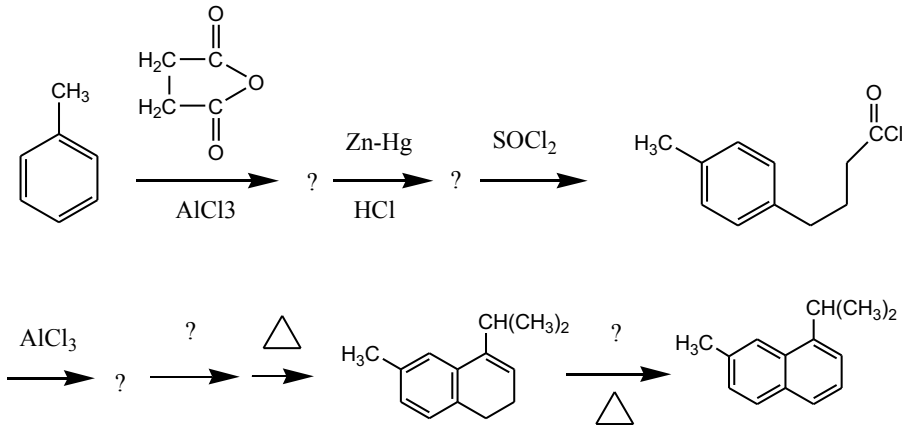


## 二、填空题 (16分)

1. 聚乙烯与高密度聚乙烯是生活中非常常见的高分子材料，前者质软、密度较小、透明，是保鲜膜等用品的制作材料；而后者刚性较强、相对密度高、不透明，常用来制造牛奶瓶、洗发水瓶。两者之中一个具有线型分子结构，一个具有支链型分子结构，请问有线型结构的是 \_\_\_\_\_，为什么？ \_\_\_\_\_。

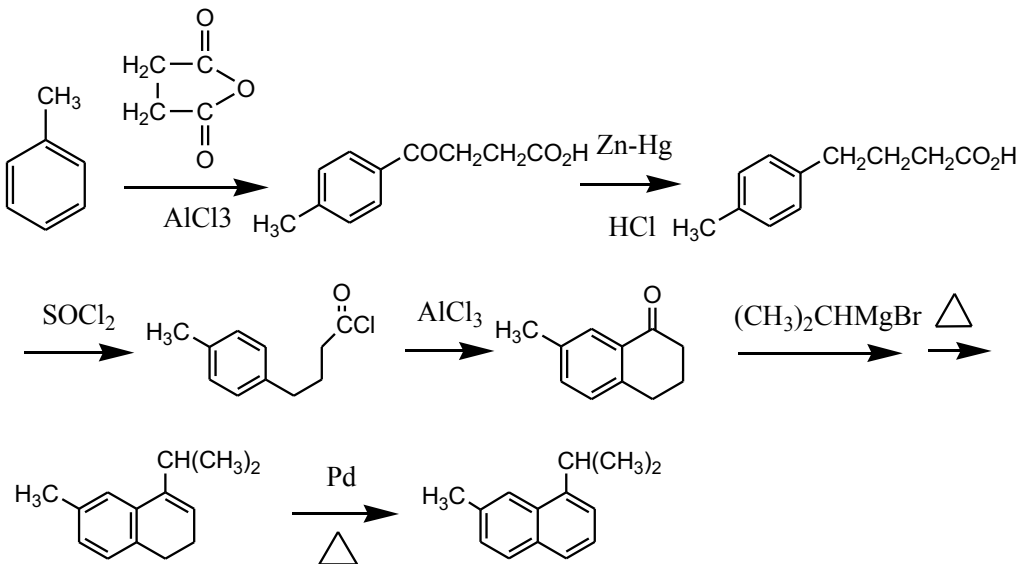
**答案：**高密度聚乙烯 (1分)，分子规整排列整齐 (1分)，密度较大，聚合物中有大量晶型区域，所以相对刚性较强，不透明 (1分)。

2. 写出下列合成的中间产物或试剂：



这些试剂依次是 \_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_。

**答案：**



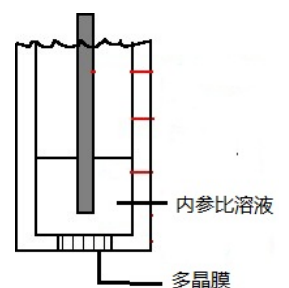
(5分，一空一分)

3. 汽车尾气的可吸入颗粒物组分中，常含有铅元素，这对吸入者的生命健康会造成威胁。其实，原油中基本不含铅元素，请通过查找资料解释为何会引入铅元素？ \_\_\_\_\_。

已知含铅添加剂在高温的气缸内可以反应为固体氧化铅，粘附在汽缸壁和活塞上，从而会影响发动机性能，并且会缩短其使用寿命。通过添加适量的氯萘可以很好解决这一问题，请解释缘由： \_\_\_\_\_。

**答案：**因为需要加入了四乙基铅防爆剂 (1分)；在燃烧过程中铅能转化为熔沸点低的氯化物，随尾气排出 (2分)。

4. 在电位分析方法之中，膜电极的引入大大地拓宽了该检测方法的应用范围。膜电极的



离子选择性膜有多种类型,  $\text{Ag}_2\text{S-PbS}$ 多晶膜电极也包括在内。 $\text{Ag}^+$ 在膜中承担着电荷传递的作用,膜内侧 $\text{Ag}^+$ 浓度一定时,膜电位随着 $\ln c_{\text{Ag}^+(\text{膜外})}$ 线性增加。这种膜电极可用于哪些离子的检测? \_\_\_\_\_。

若存在样品溶液中存在 $\text{Cu}^{2+}$ ,哪种离子的检测基本不受干扰? \_\_\_\_\_。

**答案:**。 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{S}^{2-}$ 与 $\text{Pb}^{2+}$  (3分),该膜的电位直接与 $c_{\text{Ag}^+}$ 相关,当溶液中大量存在后两种离子中的一种时,它们可以通过溶解平衡与 $c_{\text{Ag}^+}$ 挂钩; $\text{Ag}^+$ 测定不受干扰 (2分),因为有 $\text{Cu}^{2+}$ 之时 $\text{S}^{2-}$ 浓度极低, $\text{Ag}_2\text{S}$ 溶解不能达到平衡,因而不能用于后两种离子测定。

### 三、问答题 (52+2)

1. 在水溶液中，离子迁移的快慢用淌度来表示。对于大多数离子而言，其淌度基本都小于  $6 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$ 。然而水溶液中  $\text{H}^+$  的淌度却异常地大 (达到了  $3.25 \times 10^{-3} \text{ cm/s}$ )。问：

1.1 请依据化学知识来解释，为什么在水溶液中  $\text{H}^+$  的淌度远高于一般离子 (可画图作答)？

1.2 事实上，在水溶液中淌度较大的离子并不止  $\text{H}^+$  一种，根据第一问推断还可能有什么离子有这样的性质？

答案：(共 5 分)

1.1 反应中涉及 **O-H 键和 O...H 氢键的相互转化**。水分子通过氢键构成如图 1.1 的链结构， $\text{H}^+$  能通过以上的这种转化沿着水分子链传递 (说明氢离子迁移图像，2 分)。由于转化过程  $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$ ，所需活化能很小 (如图 1.2 所示)，所以迁移能够快速地进行 (说明过程动力学有利，2 分)；

1.2  $\text{OH}^-$ ，原理与上问基本相同 (1 分)。

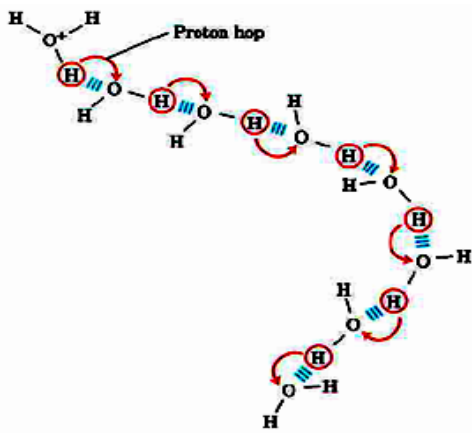


图 1.1

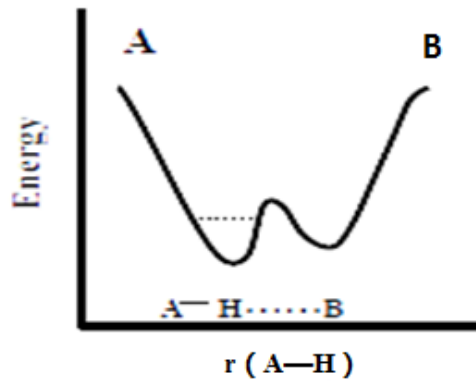


图 1.2

2. “超分子化学”是上世纪 80 年代发展起来的一个新的领域。1987 年诺贝尔化学奖授予美国化学家 Donald J. Cram、Charles J. Pedersen 和法国化学家 Jean-Marie Lehn，以表彰他们在这一领域的先驱性发现。

2.1 Pedersen 在一次研究中偶然合成出了冠醚---“超分子化学”中最基本的一种配体。他原本希望得到化合物 A，却意外得到 0.4% 的化合物 B (如图 2.1.1)，原定合成路线如图 2.1.2：

虽然 B 的含量极低 (约 0.4%)，但他还是将其分离并做了性质测试，发现 B 能够有效地与钾离子结合。请回答为什么 B 能有效地结合钾离子？

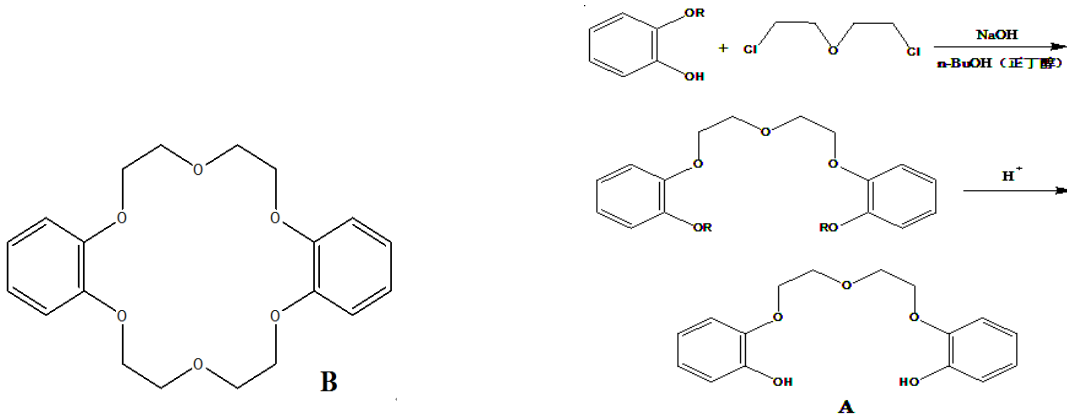


图 2.1.1

图 2.1.2

2.2 已知偶氮苯的顺式和反式异构体在不同波长的光照下可以互变，如图 2.2.1 所示。人们发现，图 2.2.2 中的物质在紫外线照射前能很好地结合  $K^+$ ，经紫外线照射后对  $K^+$  的结合程度大大降低。请解释发生这一现象的原因。

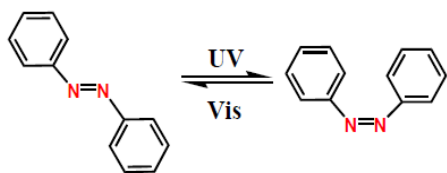


图 2.2.1

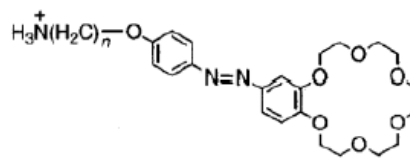


图 2.2.2

2.3 除了配体与简单离子的结合，超分子化学研究的对象还包括离子、分子等形成的更复杂的“超分子组装体”以及“超分子聚合物”等等。

曾经有人报道利用(C)和(D)自组装得到了一个新的超分子组装体。

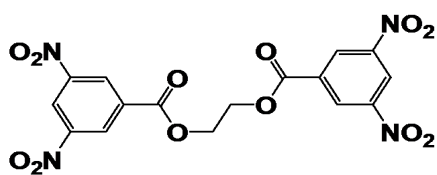


图 2.3.1 C 的结构

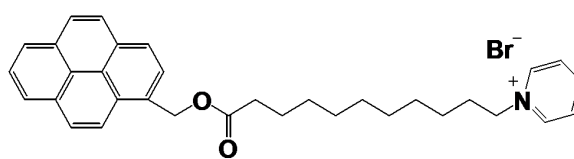


图 2.3.2 D 的结构

2.3.1 试画出该组装体的结构，并指出该组装体中存在的主要的作用力；

2.3.2 解释为什么在此处，这种作用力能够强到足以维系该组装体的稳定存在。

2.4 研究发现，由单体(E)出发（结构如图 2.4 所示），可以得到一种超分子聚合物材料。试根据该分子的结构特点猜测并画出其聚合物的该聚合物的结构，并解释为什么这种非传统的聚合物能具有一定的稳定性，并预测该聚合物可能具有的性质。

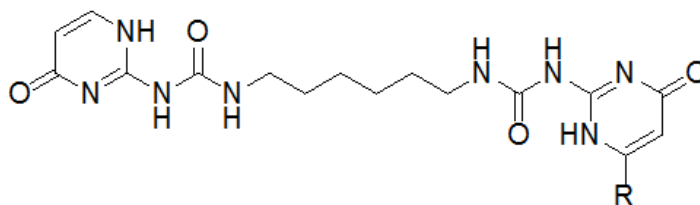


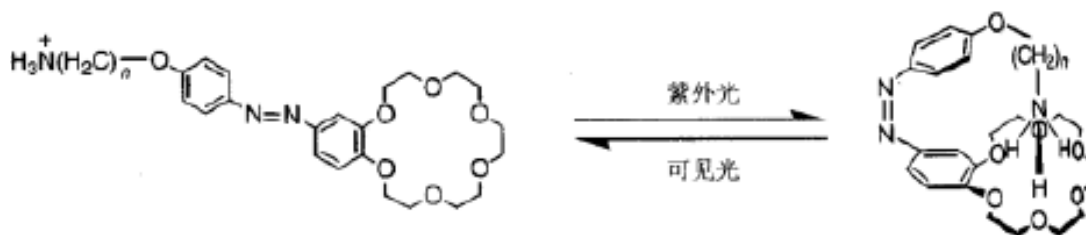
图 2.4


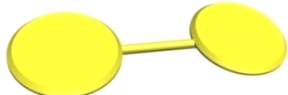
2.5 从刚才的几个问题中，相信大家已经对“超分子化学”的研究内容有了一个很初步的了解。那么，请试用你自己的语言为“超分子化学”下一个定义。

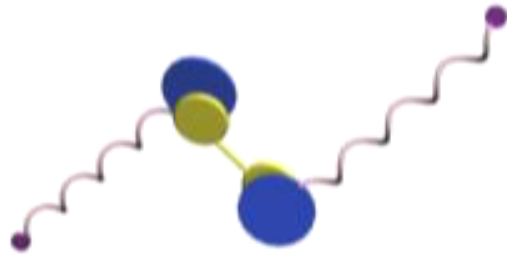
答案：（共 14 分）

2.1 空穴大小匹配（1 分）和多位点（0.5 分）的静电相互作用（0.5 分）（意思相近即可）；

2.2 铵离子体积与  $K^+$  相近（0.5 分）、且与  $K^+$  带有相同电荷（0.5 分），在紫外光照后分子中的偶氮苯结构由反式变为顺式，分子中的铵离子恰好可以在空间上靠近冠醚（1 分），并与其结合，从而有效抑制了冠醚与  $K^+$  结合。

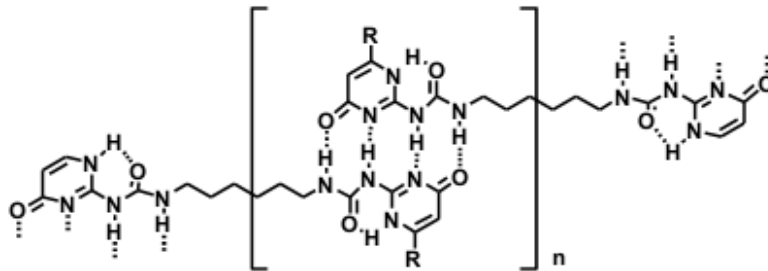


2.3 以  表示 (C),  表示 (D), 最后得到的自组装物质为



(结构 2 分)

作用方式主要为  $\pi$ - $\pi$  堆积。(1 分) 通过分析 (C) 和 (D), 发现 (C) 的芳环电子云密度高, 而 (D) 的苯环受到硝基的吸电子效应电子云密度低, 使得两个芳环之间  $\pi$ - $\pi$  堆积作用较强, 足以维系该组装体的稳定存在。(1 分)



2.4

(结构 2 分)

该单体是通过多重(四重)(0.5 分)氢键(0.5 分)形成的超分子材料, 故虽然单体之间没有以共价键连接仍有一定的稳定性。

性质: 较好的柔性、自修复性..... (1 分)

(5)要点: 指明非共价相互作用, 酌情给分。(2 分)

3. 糜蛋白酶 (Chymotrypsin) 是胰腺分泌的一种蛋白水解酶, 能迅速分解变性蛋白质, 其作用、用途与胰蛋白酶相似。它一般作用于酪氨酸 (Tyr), 色氨酸 (Trp), 苯丙氨酸 (Phe) 三种氨基酸残基的 C 端 (羧基端)。其原因可以从对该蛋白质的三维结构的分析而得到 (如图 3.1 所示):

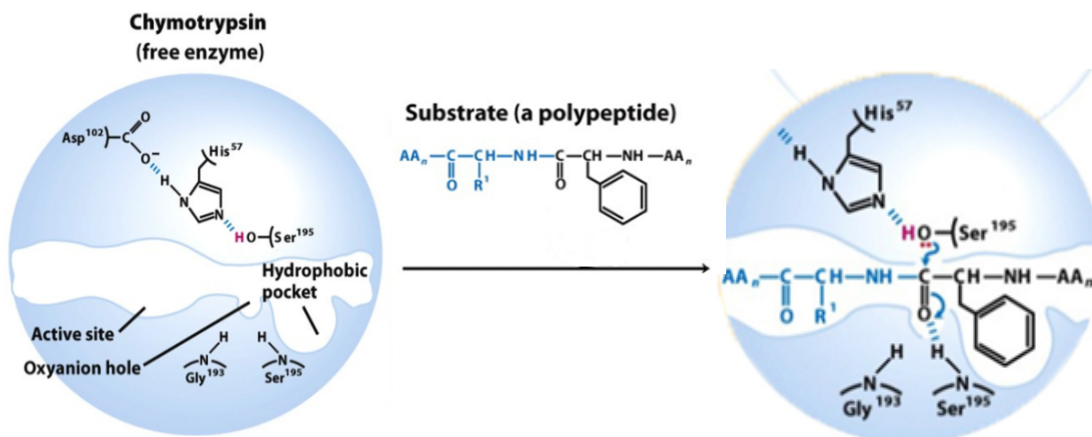


图 3.1 糜蛋白酶与蛋白质的作用原理



然而如果糜蛋白酶 189 位的丝氨酸 (Ser) 突变为天冬氨酸 (Asp) 的话 (189 氨基酸残基恰处于糜蛋白酶的那个“口袋”的底部), 突变后的糜蛋白酶就具有了另外一种蛋白酶——胰蛋白酶的催化特异性。

请根据上述材料, 回答下列问题:

3.1 请解释糜蛋白酶能够特异性催化这三种氨基酸水解的主要原因 (即什么作用稳定了酶—底物复合物)

3.2 请结合各种氨基酸侧链的特点, 推测糜蛋白酶突变成胰蛋白酶后会特异性催化哪几种氨基酸残基的 C 端肽键断裂。(提示: 可查询相关资料获取各种氨基酸的结构, 需要注意的是不同 pH 下氨基酸残基的形体并不相同)

答案: (共 8 分)

3.1 糜蛋白酶作用的三种氨基酸的侧链基团都有一个大的疏水的芳香基团, 恰好可以嵌入糜蛋白酶的“疏水口袋”中, 从而利于形成酶—底物复合体从而行使催化作用。也可能存在  $\pi$ - $\pi$  堆叠作用甚至芳香氢键。(三个里面答出两个即可得 2 分)

3.2 赖氨酸 (Lys, Lysine) (1 分) 和精氨酸 (Arg, Arginine) (1 分)。

因为仅有这两个氨基酸残基侧链在生理条件下带正电荷 (1 分), 而天冬氨酸残基在生体条件下侧链带负电荷 (1 分), 所以“口袋”中的天冬氨酸残基侧链可以通过静电作用选择性结合 Lys 与 Arg (1 分), 从而有利于形成相应的酶—底物复合体 (1 分), 发生催化反应。(氨基酸错写一个扣 1 分, 直至将该问的两分扣完)

4. Within a specific temperature range, amphiphilic molecules with a concentration exceeding a critical value in aqueous solution will form spontaneously a structure called a “micelle”, as is shown in the diagrams below. In the diagrams, the balls represent the hydrophilic “heads” of the molecules and the curves represent the hydrophobic “tails”.

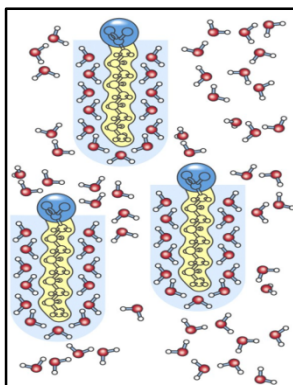


图 4.1

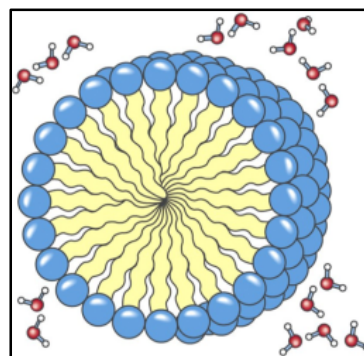


图 4.2

This process, in which the amphiphilic molecules are assembled into a more organized state, seems to be an entropy-reducing process. However, the formation of micelles is spontaneous under the given conditions. Please explain the phenomenon in either Chinese or English (you get extra scores for expression in fluent English).

答案: (给分标准: 中文回答按要点给分, 要点答全得满分 7 分; 英文回答除要点分 7 分外, 形成句子且表达清晰者总分外加 2 分)

(1) 脂肪链 (用 A 代表) 与水分子的极性相差大, 因而 A— $H_2O$  相互作用要弱于 A—A 相互作用及  $H_2O$ — $H_2O$  相互作用 (1 分); 在 1 到 2 的过程中, 大量 A— $H_2O$  相互作用被 A—A 相互作用与  $H_2O$ — $H_2O$  相互作用取代,



体系趋于稳定,  $\Delta H < 0$  (2分);

(2) 双亲分子单个存在于水中时, 水分子会在其疏水链段形成较为有序的由氢键连接的笼形结构 (1分)。在从 1 到 2 的过程中, 大量水分子由束缚态变为自由态, 这使水分子的熵增加 (1分); 虽然双亲分子形成有序的胶束会使得熵减小, 但是过程中释放的水分子数相对较多, 因而总体作用为熵增, 即  $\Delta S > 0$  (1分);

(3) 综上, 知  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ , 所以形成胶束的过程是自发的 (1分)。

5. 细胞内正常的生理活动需要适宜的 pH 范围, 生化反应的进行也伴随着 pH 的改变。因此如果要对细胞的生理行为进行研究, 了解细胞内的 pH 是很有必要的。平时我们测定溶液的 pH 时可以使用 pH 试纸或 pH 计直接测量, 但是要对活体细胞内的 pH 进行测定, 这些方法肯定是行不通的。

有一组美国科学家用一种叫做 lipobead 的小球巧妙地测定了细胞内的 pH, 原理如下。

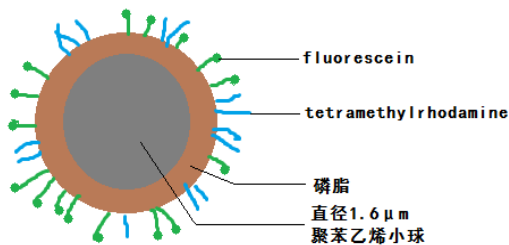


图 5.1.1 lipobead 结构图

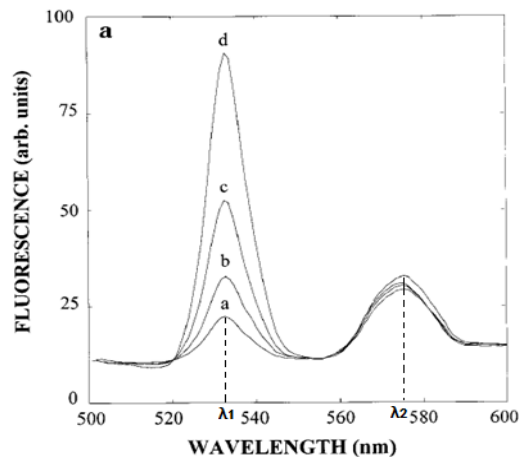


图 5.1.2 不同 pH 下两种荧光分子发射的荧光强度的变化

图 5.1 为 lipobead 的结构, 它是聚苯乙烯小球用磷脂分子进行共价表面修饰, 再在磷脂分子上连接荧光分子: fluorescein 和 tetramethylrhodamine。

图 5.2 显示的是不同 pH 下两种荧光分子发射的荧光强度的变化。a、b、c、d 分别对应 pH=5、6、7、8;  $\lambda_1$  处为 fluorescein 的荧光发射峰,  $\lambda_2$  处为 tetramethylrhodamine 的荧光发射峰。不同 pH 值下, tetramethylrhodamine 的发射强度基本不变, 而 fluorescein 却会发生明显的、单调的变化。

实验过程: 将 1mL 巨噬细胞浓度为  $1-3 \times 10^6 \text{ mL}^{-1}$  的溶液与 200 $\mu\text{L}$  0.5% 的 lipobead 悬液混合。之后用 pH=7.4 的缓冲液冲洗细胞。然后取出一定量细胞, 通过测定荧光强度即可确定 pH。

问题:

5.1 fluorescein 的分子结构如图 5.1.3 所示, 试着说明为何其荧光发射强度随着 pH 的升高而升高 (写出相关的反应方程式)。

5.2 实验中荧光分子 tetramethylrhodamine 起什么作用?

5.3 为什么要在聚苯乙烯小球外结合一层磷脂再结合荧光分子而不直接将荧光分子连接到聚苯乙烯小球表面?

5.4 巨噬细胞清除体内异物的原理是: 异物通过胞吞进入细胞, 并储存于囊泡结构中。含有异物的囊泡与溶酶体融合, 溶酶体中的酶将异物降解。已知溶酶体中的酶在酸性条件下活性最大。

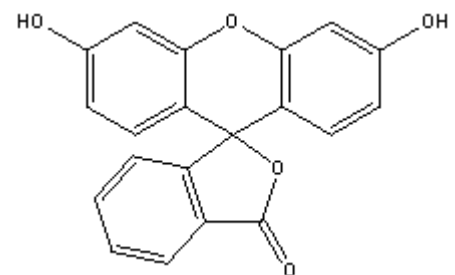


图 5.1.3

请画出 lipobead 从进入巨噬细胞开始到进入溶酶体内的过程中, fluorescein 发射的波长为  $\lambda_1$  的荧光与 tetramethylrhodamine 发射的波长为  $\lambda_2$  的荧光这两者的强度之比对时间的变化图像。

5.5 根据类似的原理, 科学家们还设计了其他的方案用于测定细胞内的 pH, 如下:

①“囊泡”: 由于磷脂分子在水溶液中可以形成双分子层的囊泡结构, 可以使其容纳荧光分子, 而这种装有荧光分子的磷脂囊泡即可用于测定细胞内的 pH。

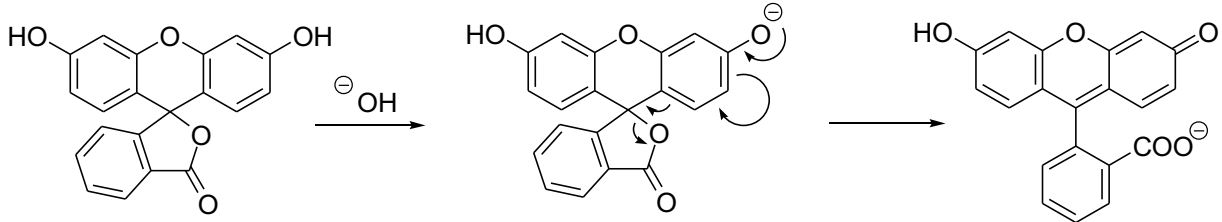
②“PEBBLE”: 全称为“probes encapsulated by biologically localized embedding”。该法是在合成聚丙烯酰胺时

加入荧光分子，反应后荧光分子即被固定在高分子骨架中。利用固定有荧光分子的聚丙烯酰胺小颗粒测定细胞内的 pH。

试比较“lipobead”方法、“囊泡”方法和“PEBBLE”方法的优缺点。（至少从三个不同角度）

答案：（共 18 分）

5.1 环境碱性增强时，酚羟基电离增加，如以下反应（两步各 1 分）所示：



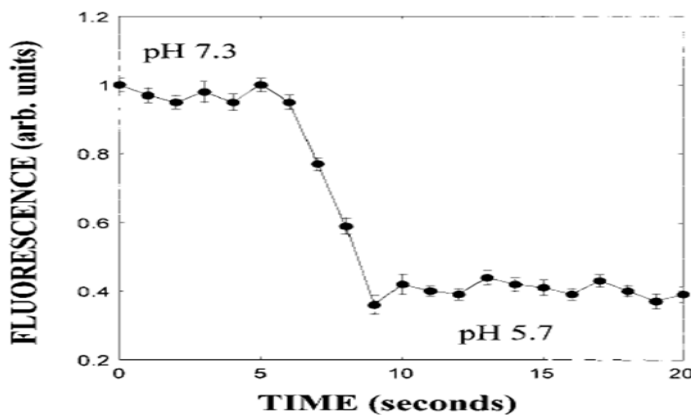
原分子经过电子迁移过程，形成了一个刚性的平面结构（1 分），更大的共轭体系（1 分）。分子的荧光发射效率随之提高。

5.2 由于各个细胞摄入的小球的数量是不一样的（1 分），且测量荧光的绝对强度误差较大（1 分）；利用发射的荧光强度随 pH 基本不变的 tetramethylrhodamine 作参照（1 分），把两者的荧光发射强度的相对值作为变量，可以消除这些影响。

5.3 ①提高生物相容性，有利于 lipobead 进入细胞。（1 分）②磷脂分子能减少荧光分子与体系中其他分子的相互作用，降低荧光猝灭的几率（1 分，意思相近即可）③荧光分子若直接与聚苯乙烯小球表面键连，会对分子本身的性质造成影响；而磷脂分子在这里起到“桥梁”作用，使荧光分子的行为更接近于其游离在溶液中的状态。（1 分，答出“降低对荧光分子性质的影响”即可酌情给分）

5.4 （2 分，下图为文献给出。表现出进入溶酶体后两种荧光强度之比减小即可给满分。）

图 5.3  $\lambda_1$  的荧光与  $\lambda_2$  的荧光两者的强度之比对时间的变化图像



5.5 （满分 6 分，答中 n 个要点：0 ≤ n ≤ 3 时得 2n 分，n > 3 时得满分 6 分）

①囊泡与细胞融合，荧光分子分散在整个细胞中，得到的数据平均化且分辨率不高；而 PEBBLE 和 lipobead 相比之下可集中在细胞的一个区域，更有特异性且更准确。

②囊泡直接将荧光分子释放到细胞中，而 PEBBLE 和 lipobead 中的荧光分子都受到限制不能自由分散。直接分散在细胞里的荧光分子容易与细胞中的生物大分子和一些离子等相互作用而影响其发光性质甚至可能造成荧光猝灭，而后两者中荧光分子可以得到较好的保护。

③囊泡直接将荧光分子释放到细胞中，而 PEBBLE 和 lipobead 中的荧光分子都受到限制不能自由分散。因此后两者对细胞的生理影响更小，生物相容性更好。

④“囊泡”方法中荧光分子分散在细胞中，因此要求荧光分子有一定的亲水性；而 PEBBLE 中使用的聚丙烯酰胺是亲水高分子，因此同样要求荧光分子具有亲水性。在 lipobead 中由于均为共价键连接而对荧光分子的亲疏水性质没有要求。

⑤因为结合的作用力不同，相对于 lipobead 而言，PEBBLE 中的荧光分子更有可能脱离骨架而影响该结构的

稳定性和灵敏度。

⑥ PEBBLE 中荧光分子存在于高分子骨架里，而 lipobead 中荧光分子存在于微粒表面。因此  $H^+$  与前者作用时需要扩散进入高分子骨架内，可能会降低 PEBBLE 的响应时间。