

• 研究论文 •

金属铜配合物催化氧化 1-(3,4-二甲氧基苯)乙醇的动力学研究

曾伟鹏 李小红 杜娟 李建梅 张平
胡常伟 孟祥光*

(四川大学化学学院 绿色化学与技术教育部重点实验室 成都 610064)

摘要 合成了 1-(3,4-二甲氧基苯)乙醇(DMPE)作为木质素模型物,并用初始速率法研究了 40 °C时在 pH 6.5~8.5 磷酸缓冲溶液中 *N,N*-双(2-乙基-5-甲基-咪唑-4-亚甲基)乙醇胺合铜、*N,N*-双(2-(2-羟乙基氨基)乙基)草酰胺合铜和 5,7,12,14-四甲基-1,4,8,11-四氮杂环十四-4,7,11,14-四烯合铜催化氧化 1-(3,4-二甲氧基苯)乙醇的动力学,提出了 1-(3,4-二甲氧基苯)乙醇氧化反应动力学模型,并由此计算出不同 pH 值条件下催化反应动力学参数 k_2 和 K_m 。铜配合物的催化活性随着 pH 的增大而增大。具有大共轭体系的配体催化剂表现出更好的催化活性。提出并讨论了 H₂O₂ 氧化 DMPE 的催化氧化反应机理。

关键词 1-(3,4-二甲氧基苯)乙醇; 铜配合物; 过氧化氢; 动力学; 木质素

Kinetic Study on Oxidation of 1-(3,4-Dimethoxyphenyl)ethanol Catalyzed by Copper(II) Complexes

Zeng, Weipeng Li, Xiaohong Du, Juan Li, Jianmei Zhang, Ping
Hu, Changwei Meng, Xiangguang*

(College of Chemistry, Sichuan University, Key Laboratory of Green Chemistry and Technology, Ministry of Education, Chengdu 610064)

Abstract 1-(3,4-Dimethoxyphenyl)ethanol (DMPE) was synthesized and used as the model of lignin. Kinetics of the reaction of DMPE with hydrogen peroxide catalyzed by three copper(II) complexes was studied in phosphoric acid buffer solution at 40 °C. A kinetic model of catalytic oxidation of DMPE was suggested, and the kinetic parameters k_2 and K_m under different conditions were obtained. The catalytic efficiency of the copper(II) complexes increased with increasing pH. The complex with the electron conjugated ligand showed the best catalytic activity on the oxidation reaction. A possible catalytic mechanism of the oxidation of DMPE was proposed and discussed in detail.

Keywords 1-(3,4-dimethoxyphenyl)ethanol; copper(II) complex; hydrogen peroxide; kinetics; lignin

木质纤维素是目前地球上最丰富的可再生资源,如何进行合理有效的利用,对解决目前人类社会面临的资源和能源匮乏等问题具有重要意义。如何有效地将木质素从木质纤维素中分离降解并转化是当前木质纤维素生物质预处理以及后续开发利用的关键问题之一^[1]。研究木质素降解的新型绿色化技术还可以对目前造纸等

工业领域带来技术革新,解决高耗能和环境污染的问题。目前,木质素降解的方法主要有:碱处理法^[2]、超(或亚)临界法^[3]、湿法氧化法^[4]、微生物法^[5]、酶法^[6,7]等。前三种方法存在成本高或者环境污染等问题。微生物法反应慢、处理时间长并难以控制利用。酶法处理具有反应条件温和、反应快、无环境污染的优点,近来备

* E-mail: mengxgchem@163.com

Received April 2, 2009; revised June 8, 2009; accepted September 1, 2009.

国家自然科学基金(No. 20803050), 教育部博士点基金(No. 20090181110074)和国家重点基础研究发展计划(973)(No. 2007CB210203)资助项目。

受关注. 木质素降解酶是自然界中对木质素降解最有效的天然酶之一, 包括木质素过氧化物酶、锰过氧化物酶和漆酶^[8,9]. 但天然酶也存在分离困难、成本昂贵、容易失活的缺点; 而且木质素降解酶由于分子较大, 难于进入天然木质素的狭小网状空间, 从而使得它的催化效率并不理想. 木质素是由苯基丙烷为主体构成的天然高分子聚合物, 结构单元之间以醚键或碳碳键联接, 联接方式主要有 β -O-4, β -5, β - β , 5-5, α -O-4 及 β -1 等^[10]. 由于其化学组成和空间交联的复杂性, 使得对它的直接研究变得困难, 而选择结构简单的、化学组成相同或相似的结构单元作为它的模型物, 来研究它的降解转化情况及其反应机理, 对大分子木质素的降解研究具有重要意义. 国内外学者对此做出许多尝试, 如用甲基三氧化铈、Schiff 碱金属配合物 Mn(IV)-Me₄DTNE 以及卟啉类金属配合物催化氧化 β -O-4 酚型和非酚型系列模型物的研究^[11~13], 木质素的多聚模型物也被作为研究对象^[14].

本文中我们合成具有典型木质素结构单元特征的 1-(3,4-二甲氧基苯)乙醇(DMPE)作为木质素模型物, 研究了系列铜配合物在温和条件下对它的催化氧化降解情况及其反应机理.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

2-甲氧基苯酚(愈创木酚)、乙酸酐、多聚磷酸、硼氢化钠、乙醚、30%过氧化氢、碳酸钾、硫酸二甲酯、四氯化碳、氯仿、丙酮、碳酸氢钠均为市售分析纯试剂; 实验用水为二次蒸馏去离子水; 缓冲溶液用 50 mmol·L⁻¹ NaH₂PO₄-NaOH 配制; UV-1700 紫外-可见光光度计(美析(中国)仪器有限公司); GC-MS (Agilent Technologies 68900 GC System); H₂O₂ 的浓度用标准 KMnO₄ 溶液标定; pH 值用 PHS23C 型数字酸度计(上海虹益仪器厂)测定.

1.2 1-(3,4-二甲氧基苯)乙醇的合成

1-(3,4-二甲氧基苯)乙醇的合成参考文献[15, 16]方法并加以改进. 将愈创木酚 8.69 g 放入三口烧瓶中, 加入 40 g 多聚磷酸和 3.31 mL 乙酸酐, 在 90 °C 下强力搅拌反应 30 min, 待颜色变为紫红色时冷却, 并加入一定量的冰水溶解, 有黄色沉淀析出. 沉淀物用乙醚萃取, 用碳酸氢钠洗两次, 再用水洗两次, 真空蒸发得到浅黄色的 4-乙酰基-2-甲氧基苯酚固体物质. 然后将 1.66 g 4-乙酰基-2-甲氧基苯酚溶于 20 mL 丙酮中, 加入 2.76 g 碳酸钾和 0.947 mL 硫酸二甲酯, 回流 3 h, 用四氯化碳萃取然后用稀盐酸中和, 水洗两次后用无水硫酸钠干燥, 蒸去溶剂后得到黄色液体产物 1-(3,4-二甲氧基苯)乙醇

(DMPK). 然后再将其溶于 3:1 (V:V)的甲醇和水中, 加入 3 equiv.硼氢化钠, 回流 6 h, 氯仿萃取后用大量二氧化碳气体中和, 用无水硫酸钠干燥减压蒸馏, 真空干燥后, 用 V(乙酸乙酯)/V(正己烷)=1:1 作洗脱剂过柱色谱得到无色的油状液体即得 1-(3,4-二甲氧基苯)乙醇(DMPE). *m/z* (%): 182 (M⁺, 59), 167 (87), 153 (47), 139 (100), 124 (32), 93 (49), 77 (19), 65 (25), 43 (41).

1.3 金属配合物的制备

配体 *N,N*-双(2-乙基-5-甲基-咪唑-4-亚甲基)乙醇胺及其铜配合物(L¹Cu)参考文献[17]方法合成. Anal. calcd for C₁₆H₂₇N₅OCuCl₂: C 43.71, H 6.14, N 15.90, Cl 16.15, Cu 14.44; found C 43.73, H 6.13, N 15.91, Cl 16.16, Cu 14.3.

配体 *N,N*-双(2-(2-羟乙基氨基)乙基)草酰胺及其铜配合物(L²Cu)参考文献[18]合成. Anal. calcd for Cu₂N₄O₆C₁₀H₂₄: C 28.37, H 5.67, N 13.24, Cu 30.02; found C 28.27, H 5.68, N 13.12, Cu 30.08.

配体 5,7,12,14-四甲基-1,4,8,11-四氮杂环十四-4,7,11,14-四烯及其铜配合物(L³Cu)参照文献[19]合成. Anal. calcd for C₁₄H₂₆N₄CuCl₂: C 43.92, H 6.28, N 14.64, Cl 18.56; found C 43.80, H 6.19, N 14.50, Cl 19.01.

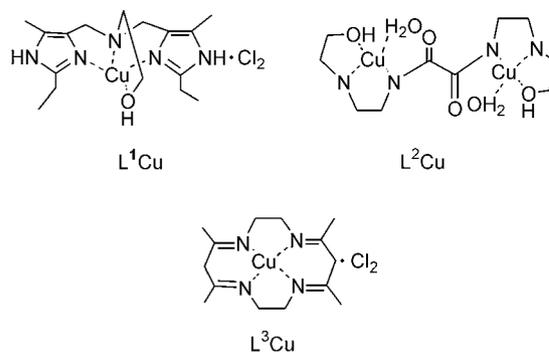


图 1 3 种金属配合物的结构

Figure 1 Structures of three copper(II) complexes

1.4 测量和方法

在装有磷酸缓冲液的容量瓶中依次加入催化剂 LCu、过氧化氢和一定浓度的底物 DMPE, 使溶液中各物质的初始浓度为: [LCu]₀ = 5 × 10⁻⁵ mol·L⁻¹, [H₂O₂]₀ = 0.1 mol·L⁻¹, [DMPE]₀ = 1~5 mmol·L⁻¹, 密闭反应装置, 在 40 °C 下搅拌, 每隔一定时间取出反应液, 用 UV-5300 型紫外-可见光光度计于 303 nm 处检测吸光度 *A* 来跟踪 DMPK 的生成以监测反应. pH 为 7 时, 40 °C 下在 [L¹Cu]₀ = 5 × 10⁻⁵ mol·L⁻¹, [H₂O₂]₀ = 0.1 mol·L⁻¹, [DMPE]₀ = 1 mmol·L⁻¹, 反应溶液中的 UV 光谱图随着时间的变化如图 2 所示. 经分析得到产物 DMPK 的摩尔吸光系数 ϵ_{303} = 8550 L·mol⁻¹·cm⁻¹. DMPK 的初始生成速

率 r_0 由下式计算: $r_0 = \Delta A / (\epsilon l \Delta t)$.

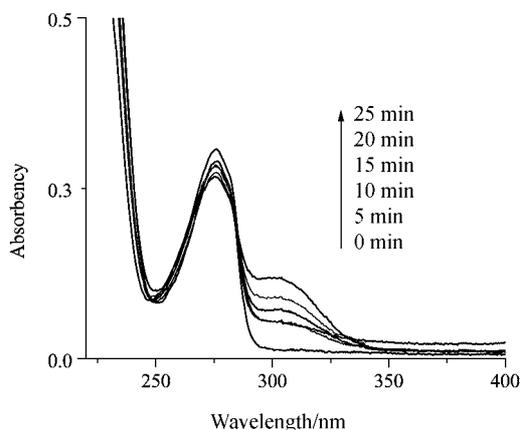


图2 L^1Cu 催化氧化 DMPE 随时间变化 UV 光谱图

Figure 2 UV spectrum of DMPE oxidation by H_2O_2 catalyzed by L^1Cu

2 结果与讨论

2.1 pH 效应和动力学分析

通过 GC-MS, UV 光谱等的研究分析发现, 1-(3,4-二甲氧基苯)乙醇(DMPE)的催化氧化反应在实验条件下, 生成了 1-(3,4-二甲氧基苯)乙酮(DMPK), 这样通过检测 303 nm 处吸光度的变化, 可以检测 DMPK 的生成情况, 从而得到反应速率和动力学数据.

在本实验条件下, 通过对实验数据的分析, 我们提出了下列反应动力学模型:

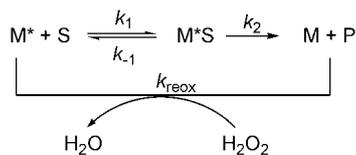


图3 1-(3,4-二甲氧基苯)乙醇(DMPE)的催化氧化动力学模型

Figure 3 The kinetic model of catalytic oxidation of DMPE

其中, S 为底物 1-(3,4-二甲氧基苯)乙醇(DMPE), P 为产

物 1-(3,4-二甲氧基苯)乙酮(DMPK), M 为金属配合物, M^* 为 M 被氧化生成的活性金属配合物. 首先, 活性金属配合物 M^* 与底物 S 可逆结合为中间复合物 M^*S , 正反应和逆反应速率常数分别是 k_1 和 k_{-1} ; 然后中间复合物进一步生成产物, 这一步是控速步骤, 速率常数为 k_2 .

Michaelis 常数 K_m 表示为:

$$K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \quad (1)$$

在我们的实验中, 过氧化氢的浓度远远大于催化剂的浓度, 因此我们认为金属配合物 M 几乎被全部氧化成了活化态 M^* , 从而可以推论得到下列方程:

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_2[M]_T} + \frac{K_m}{k_2[M]_T[S]_0} \quad (2)$$

其中 r_0 是 DMPE 氧化的初始反应速率, $[M]_T$ 是催化剂的总浓度, $[S]_0$ 是底物 DMPE 的初始浓度.

改变底物的初始浓度, 反应溶液的 pH=6.5~8.5 范围内, 我们计算得到三个金属配合物催化 H_2O_2 氧化 DMPE 反应的初始速率 r_0 , 如表 1 所示. 从表 1 中可以发现, 在某一个固定 pH 下, 反应的初始速率 r_0 随底物 DMPE 浓度的增加而增加. 由方程(2)可知, 以 $1/r_0$ 对 $1/[S]_0$ 作图应该得到一条直线, k_2 和 K_m 的值可由直线的斜率和截距计算得到. 在我们的实验中, 由表 1 的数据 $1/r_0$ 对 $1/[S]_0$ 作图的确得到了非常好的线性关系, 所有的相关系数都不低于 0.99. 计算得到的 k_2 和 K_m 值列于表 2 中. 从表 2 中我们也发现三个催化体系中 DMPE 的氧化速率常数都随 pH 的升高而显著变大. 而在没有催化剂情况下, 底物氧化速率非常缓慢, 几乎检测不到, 说明实验中的催化剂在弱碱性条件下具有良好的催化活性.

2.2 催化反应机理分析

从表 2 的数据我们发现溶液的 pH 值对 DMPE 的催化氧化反应影响显著, 催化反应速率常数 k_2 随 pH 值的升高而不断增加. 我们认为配合物催化体系所显示的

表 1 DMPE 在 pH 6.5~8.5 范围内的催化氧化初始速率 r_0 ($10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

Table 1 Initial reaction rate r_0 ($10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) of the oxidation of DMPE catalyzed by copper(II) complexes at 40 °C

[S] ₀ /(mmol·L ⁻¹)	L ¹ Cu					L ² Cu					L ³ Cu				
	6.50	7.00	7.5	8.00	8.50	6.50	7.00	7.50	8.00	8.5	6.5	7.0	7.5	8.0	8.5
1	0.55	2.34	1.49	1.82	4.73	1.67	2.09	2.82	4.35	9.7	4.4	8.9	16	21.6	12
2	0.75	3.31	2.49	3.01	7.3	2.05	3.29	4.68	7.04	15	5.0	12	19	28.6	20.7
3	0.94	3.73	2.64	3.73	8.13	2.25	4.18	5.72	9.24	21	5.5	13	24	31.1	23.6
4	0.98	4.42	3.46	5.12	10.2	2.46	4.73	6.22	10.8	24	5.7	13	25	32.1	28.9
5	1.06	5.67	3.86	5.62	11.4	2.61	4.88	6.84	17.6	28	5.7	15	26	35.8	28.9

表2 不同配合物催化氧化 DMPE 的速率常数 k_2 和 K_m 值
Table 2 The kinetic parameters k_2 and K_m of DMPE oxidation catalyzed by copper(II) complexes

pH	CuL ¹		CuL ²		CuL ³	
	$10^3 k_2/s^{-1}$	$10^3 K_m/(mol \cdot L^{-1})$	$10^3 k_2/s^{-1}$	$10^3 K_m/(mol \cdot L^{-1})$	$10^3 k_2/s^{-1}$	$10^3 K_m/(mol \cdot L^{-1})$
6.5	0.681	1.51	1.44	0.848	3.10	0.435
7.0	2.19	1.90	3.13	1.540	8.15	0.829
7.5	2.88	2.85	5.48	2.850	15.4	1.020
8.0	5.85	5.53	9.93	3.120	20.3	2.060
8.5	7.93	2.38	22.1	3.580	24.6	3.050

pH 效应可能是由于催化剂在溶液中存在酸式电离所引起的:



$$K_a = [M^*S(OH^-)][H^+] / [M^*S] \quad (4)$$

根据物料平衡:

$$[M^*S]_T = [M^*S] + [M^*S(OH^-)] \quad (5)$$

其中 $[M^*S]_T$ 代表 M^*S 的总浓度.

若假定催化剂电离后的碱式状态 $M^*S(OH^-)$ 是反应的真实催化活性物种, 那么速率方程可以用下式表示:

$$r_0 = k_2[M^*S]_T = k'_2[M^*S(OH^-)] \quad (6)$$

结合(3)~(6)并重排可得:

$$\frac{1}{k_2} = \frac{1}{k'_2} + \frac{[H^+]}{k'_2 K_a} \quad (7)$$

其中 k'_2 是真正的催化反应速率常数, 它不受溶液 pH 的影响. 根据方程(7), $1/k_2$ 对 $[H^+]$ 作图应为一条直线, 如图 4 所示, 所有的线性相关系数都不低于 0.99, 这说明我们上面提出的动力学模型是合理的. k'_2 和 K_a 的值可以从得到的直线的斜率和截距得到, 列在表 3 中.

表3 计算得到的催化氧化 DMPE 的 k'_2 和 pK_a 值

Table 3 Calculated values of k'_2 and pK_a of the catalytic oxidation of DMPE at 40 °C

Complexes	$10^2 k'_2/s^{-1}$	pK_a
L ¹ Cu	0.766	7.51
L ² Cu	1.520	7.48
L ³ Cu	2.680	7.38

我们曾经对铜配合物在水溶液中催化 H_2O_2 氧化酚类物质的反应作了较深入的探讨^[20~22], 认为在此类反应体系中, 氧化活性物种主要以结合自由基 $LCu^{I \cdot}OOH$

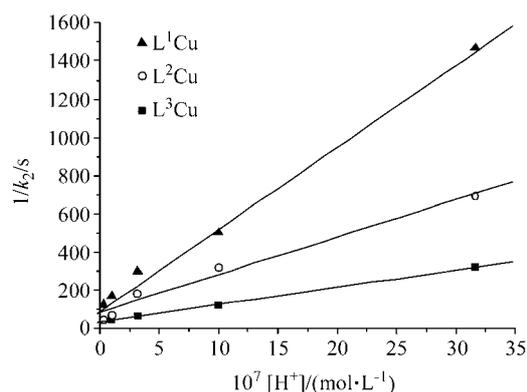
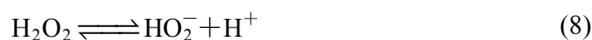


图4 $1/k_2$ 对 $[H^+]$ 的关系图

Figure 4 Plots of $1/k_2$ vs. $[H^+]$

的形式存在^[20]. H_2O_2 在水溶液中会存在下列电离平衡:



然后, 阴离子 HO_2^- 和 LCu^{II} 结合后, 通过两者间的电子转移生成 $LCu^{I \cdot}OOH$.



根据本文的实验条件, 我们提出了如图 5 所示的催化氧化反应机理: 首先, 在反应体系中作为反应的主要活性物种 $M^*(OH^-)$ 与底物 DMPE(S) 结合后, 活性的 $\cdot OOH$ 基团进攻底物 α 碳上的 H, 失去电子后 H 原子带正电并与铜配位的 OH^- 结合生成水. 底物 S 失去一个电子和一个质子成为自由基中间体 $S\cdot$; 同时催化剂物种 $M^*(OH^-)$ 被还原为 LCu^I . 随后自由基中间体 $S\cdot$ 与活性物种 $M^*(OH^-)$ 结合再被氧化失去一个电子和一个质子, 生成产物 DMPK, 而 LCu^I 被 H_2O_2 氧化成高活性物种, 继而酸式电离后重新生成活性物种 $M^*(OH^-)$.

2.3 三种金属铜(II)配合物催化活性的比较

从表 3 中我们发现三种不同的铜配合物作为催化剂表现出的对 DMPE 的催化活性顺序为 $L^3Cu > L^2Cu > L^1Cu$. 这可能是由于这三种铜配合物对 H_2O_2 的活化以

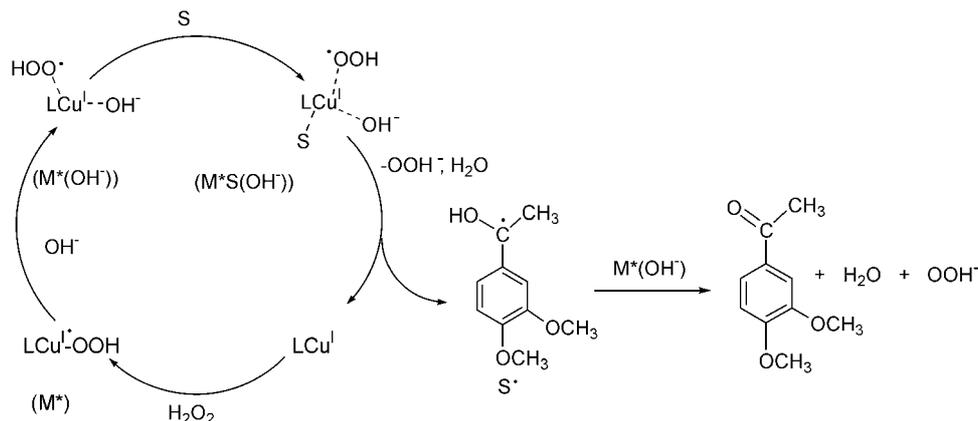


图 5 DMPE 催化氧化的可能反应机理

Figure 5 Possible catalytic mechanism for the oxidation of DMPE

及电子转移的能力不同而引起的。从三种铜配合物的化学结构我们发现, L^3Cu 具有一个闭环的配体结构, 这种结构中形成了一个以铜为中心的共轭大 π 键, 这样的结构既利于电子在铜离子与配体间的转移, 也利于电子在配体间的传递, 从而加快反应活性中间体的形成和氧化还原反应的进行; 关于 L^2Cu , 除了与 L^1Cu 和 L^3Cu 结构不同而引起的催化能力不同外, 特别应该提到的地方是它有两个活性中心, 根据上面提出的催化机理, 我们可以认为底物 S 在两个铜离子活性中心间能够连续失去两个电子和两个质子, 生成产物, 这样的催化过程比 S 和催化剂的两次同样单电子氧化还原过程更快, 从而也表现出了较好的催化能力; L^1Cu 具有咪唑基团, 它在质子转移过程中起重要作用, 因此在中性溶液中也表现了较好的催化效果, 从表 2 可以发现, 它在弱碱性条件下, 催化能力并没有像另两种配合物那样出现明显的增大, 这说明它的电子转移能力在这种情况下较另两种催化剂弱。

3 结论

合成了木质素模型物 1-(3,4-二甲氧基苯)乙醇。系统地研究了水溶液中三种铜配合物催化氧化 1-(3,4-二甲氧基苯)乙醇的反应动力学。三种铜配合物都对 H_2O_2 氧化 DMPE 表现出了良好的催化活性, 具有大共轭体系的配合物表现出更好的催化性能。铜配合物的催化活性受反应体系的 pH 影响显著。本文提出了催化氧化反应的动力学模型, 合理解释了动力学上的 pH 效应, 提出 $LCu^I \cdot OOH$ 是对反应起重要作用的可能活性物种, 探讨了催化反应机理。

References

- Chapple, C.; Ladisch, M.; Meilan, R. *Nat. Biotechnol.* **2007**, *25*, 746.
- Norgren, M.; Edlund, H.; Wagberg, L. *Langmuir* **2002**, *18*, 2859.
- Britt, P. F.; Buchanan, A. C.; Cooney, M. J.; Martineau, D. R. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1376.
- Bhargava, S.; Jani, H.; Tardio, J.; Akolekar, D.; Hoang, M. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 8652.
- Himmel, M. E.; Ding, S. Y.; Johnson, D. K.; Adney, W. S.; Nimlos, M. R.; Brady, J. W.; Foust, T. D. *Science* **2007**, *315*, 804.
- Bacocchi, E.; Fabbri, C.; Lanzalunga, O. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 9061.
- Rocheffort, D.; Bourbonnais, R.; Leech, D.; Paice, M. G. *Chem. Commun.* **2002**, *11*, 1182.
- Pogni, R.; Baratto, M. C.; Giansanti, S.; Teutloff, C.; Verdin, J.; Valderrama, B.; Lenzian, F.; Lubitz, W.; Vazquez-Duhalt, R.; Basosi, R. *Biochemistry* **2005**, *44*, 4267.
- Wang, K.; Zhang, F.; Li, H. *Acta Chim. Sinica* **2007**, *65*, 1493 (in Chinese).
(王康, 张方, 李华, 化学学报, **2007**, *65*, 1493.)
- Guo, J.-B.; Tao, Z.-Y.; Luo, X.-G. *Acta Chim. Sinica* **2005**, *63*, 1536 (in Chinese).
(郭京波, 陶宗娅, 罗学刚, 化学学报, **2005**, *63*, 1536.)
- Zucca, P.; Mocci, G.; Rescigno, A.; Sanjust, E. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *278*, 220.
- Crestini, C.; Pro, P.; Neri, V.; Saladino, R. *Bioorg. Med. Chem.* **2005**, *13*, 2569.
- Chen, C. L.; Capanema, E. A.; Gracz, H. S. *J. Agric. Food Chem.* **2003**, *51*, 6223.
- Ciofi-Baffoni, S.; Banci, L.; Brandi, A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 3207.

- 15 Svenson, D. R.; Kadla, J. F.; Chang, H. M.; Jameel, H. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 5927.
- 16 Kishimoto, T.; Uraki, Y.; Ubukata, M. *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 1067.
- 17 Bouwman, E.; Douziech, B.; Gutierrez-Soto, L.; Beretta, M.; Driessen, W. L.; Reedijk, J.; Mendoza-Diaz, G. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *304*, 250.
- 18 Shi, J. M.; Liao, D. Z.; Cheng, P.; Jiang, Z. H.; Wang, G. L. *Transition Met. Chem.* **1997**, *22*, 209.
- 19 Chandra, S.; Gupta, K.; Sharma, S. *Synth. React. Inorg. Met.* **2001**, *31*, 1205.
- 20 Li, J.-M.; Meng, X.-G.; Hu, C.-W.; Du, J.; Zeng, X.-C. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, *299*, 102.
- 21 Meng, X.-G.; Guo, Y.; Hu, C.-W.; Zeng, X.-C. *J. Inorg. Biochem.* **2004**, *98*, 2107.
- 22 Meng, X.-G.; Zhu, J.; Yan, J.; Xie, J.-Q.; Kou, X.-M.; Kuang, X.-F.; Yu, L.-F.; Zeng, X.-C. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2006**, *81*, 2.

(A0904021 Qin, X.; Fan, Y.)