

第三十一屆國際化學奧林匹亞競賽
理論測驗題目卷

曼谷 星期四 七月八日 1999

作答指導：

- 將你的姓名及貼在你的工作台上的個人隊碼，寫在每張問題答案卷第一面的上面角落。
- 你有五小時的時間作答。當監考官喊 STOP 時，馬上停止，並交回答案卷。若超過 3 分鐘，則以零分計算。
- 答案須寫在指定的位置上，否則不予計分。絕對禁止在答案紙背面書寫。若你須額外的紙張書寫或更換答案卷，可向監考員索取。
- 當你考完時，必須將所有的紙放入信封中，並封上信封。只有在信封裏的紙才被計分。
- 還沒告知可離開試場時，不可離開試場。當你離開試場時，你將收到一張已收到信封的收據。
- 只能使用大會提供的筆和計算機。
- 本測驗題目有 12 頁，答案卷 16 頁。
- 若對試題有疑義，可向監試人員要求核對英文版的試題。

問題 1

化合物 Q (分子量為 122.0 g mol^{-1}) 由碳、氫與氧等元素所組成。

A部分

於 $25.00 \text{ }^\circ\text{C}$ 下 $\text{CO}_{2(\text{g})}$ 與 $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ 之標準生成焓(The standard enthalpy of formation)分別為 -393.51 和 $-285.83 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。氣體常數 R 為 $8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ 。
(分子量: $\text{H} = 1.0$, $\text{C} = 12.0$, $\text{O} = 16.0$)

0.6000 克之固態化合物 Q 與過量的氧在卡計(bomb calorimeter)中燃燒，卡計中最初含 $25.000 \text{ }^\circ\text{C}$ 的水 710.0 克，完全反應後，溫度變為 $27.250 \text{ }^\circ\text{C}$ ，並產生 1.5144 克之 $\text{CO}_{2(\text{g})}$ 及 0.2656 克之 $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ 。

- 1-1. 由計算決定化合物 Q 之分子式，並寫下其燃燒之平衡方程式，同時表示出各物質之正確狀態。
若水之比熱 $4.184 \text{ J.g}^{-1}\text{K}^{-1}$ 及此反應之內能變化(U°)為 -3079 kJmol^{-1} 。
- 1-2. 計算卡計之熱容量(the heat capacity of the calorimeter) (不包含水)。
- 1-3. 計算化合物 Q 之標準形成焓(the standard enthalpy of formation) (ΔH_f°)。

B部分

下列數據為 $6 \text{ }^\circ\text{C}$ 化合物 Q 於苯(benzene)及水層之分布， C_B 及 C_w 為化合物 Q 分別於苯及水層之平衡濃度(equilibrium concentrations)，*假設 Q 在本中為唯一存在的物種，且與濃度和溫度無關。*

濃度, (mol L^{-1})	
C_B	C_w
0.0118	0.00281
0.0478	0.00566
0.0981	0.00812
0.156	0.0102

- 1-4. 由計算結果推算化合物 Q 於苯中主要為單體(monomer)呢？還是二聚體(dimer)呢？(假定 Q 於水中是單體)

$$T_f^0 - T_f = \frac{R(T_f^0)^2 \cdot X_s}{\Delta H_f}$$

一理想溶液之凝固點下降(freezing point depression)可以下式表示：

其中 T_f 為溶液之凝固點(freezing point)， T_f^0 為溶劑之凝固點， ΔH_f 為溶劑之熔化熱(heat of fusion)， X_s 為溶質之莫耳分率。苯之分子量為 78.0 g mol^{-1} 。1 大氣壓純苯於 $5.40 \text{ }^\circ\text{C}$ 凝固，苯之熔化熱為 9.89 kJ mol^{-1} 。

- 1-5. 計算含 0.244 克之 Q 化合物於 5.85 克之苯中形成溶液時，其凝固點(T_f) 在一大氣壓下為何？

A部分

二質子酸 H_2A 的解離反應如下：



20.00 mL 之 Na_2A 與 $NaHA$ 之混合水溶液，以 0.300 M 之鹽酸滴定之。於滴定過程中使用玻璃電極之 pH 計(pH meter)追蹤，滴定取線之二組數據記錄如下：

<u>所加入鹽酸之體積(mL)</u>	<u>pH</u>
1.00	10.33
10.00	8.34

- 2-1. 加入 1.00 mL 之 HCl 後，混合水溶液中那一種離子最先反應？那一種離子成爲產物？
- 2-2. (2-1) 中的產物之產量是多少 mmol？
- 2-3. 寫出 (2-1) 中的產物與溶劑反應的主要平衡方程式？
- 2-4. Na_2A 與 $NaHA$ 原有存在之量爲多少 mmol？
- 2-5. 計算反應至第二當量(second equivalence point) HCl 的總體積爲多少？

-
B部分

I、II 與 III 之溶液中含一 pH 指示劑 HIn ($K_m = 4.19 \times 10^{-4}$) 與其他列於下表之試劑。上述溶液於 400 nm 之吸收度(absorbance)列於下表。其中 CH_3COOH 之 K_a 為 1.75×10^{-5} 。

表：

	溶液 I	溶液 II	溶液 III
HIn 指示劑之總濃度(M)	$1.00 \times 10^{-5} \text{ M}$	$1.00 \times 10^{-5} \text{ M}$	1.00×10^{-5}
其他試劑 CH ₃ COOH	1.00 M HCl	0.100 M NaOH	1.00 M
於 400 nm 之吸收度	0.000	0.300	?

- 2-6. 計算溶液 III 於 400 nm 之吸收度。
- 2-7. 將溶液 II 與溶液 III 以 1 : 1 之體積比混合後，除了 H₂O、H⁺ 及 OH⁻ 外，寫出於混合溶液中全部可能存在之化學物種。
- 2-8. (2-7) 中的混合溶液於 400 nm 之吸收度(absorbance) 為何？
- 2-9. (2-7) 中的混合溶液於 400 nm 之穿透度(transmittance)為何？

問題 3

一種自然的衰變鏈起始於 ${}^{232}_{90}\text{Th}$ ，而結束於穩定的 ${}^{208}_{82}\text{Pb}$ 。

- 3-1. 此系列中有多少貝他衰變 (β decays)？將其計算過程寫出。
- 3-2. 完成此衰變鏈有多少能量被釋放出來(以 MeV 為單位)？
- 3-3. 以瓦(watts)為單位計算 1.00 kg 的 ${}^{232}\text{Th}$ (半生期 $t_{1/2} = 1.40 \times 10^{10}$ 年) 之能量生成速率。(1W = J s⁻¹)
- 3-4. ${}^{228}\text{Th}$ 為釷系列之一員，當 1.00 g 之 ${}^{228}\text{Th}$ (半生期 $t_{1/2} = 1.91$ 年)存於容器中 20.0 年，於 0 °C 及 1 大氣壓下將產生多少 cm³ 的氦 (helium)？中間物核種之半生期比起 ${}^{228}\text{Th}$ 的半生期短得多
- 3-5. 於分離後得釷系列之一員，並發現此核種含 1.50×10^{10} 個原子，以每分鐘 3440 個原子的速率衰變(disintegrations per minute)，以年為單位計算其半生期。

計算所須之原子量如下所列：

$${}^4_2\text{He} = 4.00260 \text{ u}, \quad {}^{208}_{82}\text{Pb} = 207.97664 \text{ u}, \quad {}^{232}_{90}\text{Th} = 232.03805 \text{ u} ;$$

$$1\text{u} = 931.5 \text{ MeV}$$

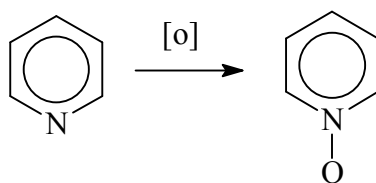
$$1\text{MeV} = 1.602 \times 10^{-13} \text{ J}$$

$$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

理想氣體於 0°C 及 1 大氣壓下之莫耳體積為 22.4 L.mol⁻¹。

問題 4

配位基 L 可與許多過渡金屬形成錯合物，配位基 L 的形成是以雙吡啶 (bipyridine)、冰醋酸與雙氧水混合於 70-80 °C 加熱 3 小時反應而得，最後產物 L 為細針狀，其分子量為 188。吡啶進行類似之反應如下：



L 與金屬 Fe 和金屬 Cr 所形成之錯合物的分子式分別為 $\text{FeL}_m(\text{ClO}_4)_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (A) 與 $\text{CrL}_x\text{Cl}_y(\text{ClO}_4)_z \cdot \text{H}_2\text{O}$ (B)。其元素分析與物理性質列於下表 4a 與 4b，而顏色與波長之關係列於表 4c。

表 4a 元素分析(Elemental analyses)

錯合物	元素分析 (重量百分率, wt.%)				
A	Fe 5.740,	C 37.030,	H 3.090,	Cl 10.940,	N 8.640
B	Cr 8.440,	C 38.930,	H 2.920,	Cl 17.250,	N 9.080

使用下列資料：

原子序： Cr = 24, Fe = 26

原子量： H = 1, C = 12, N = 14, O = 16, Cl = 35.45, Cr = 52, Fe = 55.8

表 4b 物理性質(Physical property)

錯合物	磁矩(Magnetic moment), m (B.M.)	顏色
A	6.13	黃色
B	未測量	紫色

表 4c： 波長與顏色之關係

吸收之光波長 (nm)及顏色	互補色
400 (紫)	黃綠
450 (藍)	黃
490 (藍綠)	橘
500 (綠)	紅
570 (黃綠)	紫
580 (黃)	藍
600 (橘)	藍綠
650 (紅)	綠

- 4-1. 寫出 L 之分子式。
- 4-2. 假如 L 為雙牙團(bidentate)螯合支配位基，畫出雙 吡啶之結構，且 L 之結構亦須畫出。
- 4-3. 配位基 L 具有電荷嗎？若有其淨電荷為何？
- 4-4. 當一分子的 L 與金屬(M)結合後，畫出所形成錯合物之結構，其中配位的原子必須清楚地表示出來。

- 4-5. 從表 4a 所列之數據，決定 A 的實驗式(empirical formula)。
錯合物 $\text{FeL}_m(\text{ClO}_4)_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 中 m 及 n 之值為何？
以 IUPAC 表示法 (IUPAC notation)寫出 A 之完整分子式。
當 A 溶解於水中時陽離子與陰離子之數目比為何？
- 4-6. Fe 於錯合物中之氧化數為何？
錯合物中 Fe 離子有多少個 d 電子？
寫出此錯合物中可能存在高自旋(high spin)及低自旋(low spin)之電子組態(configurations)。
那一種組態是正確的？(高自旋還是低自旋)
提出最佳的證據來支持你的答案。
- 4-7. 從表 4c 預測 A 之最大吸收波長 λ_{max} (以 nm 為單位)。
- 4-8. 仔細分析 B，顯示存在 Cr^{3+} 離子，計算紙考慮自旋時('spin-only')，此錯合物 B 之磁矩為何？
- 4-9. 化合物 B 為陰陽離子數 1 : 1 形式之電解質，決定 B 之實驗式及 $\text{CrL}_x\text{Cl}_y(\text{ClO}_4)_z \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中 x、y、z 之值。

問題 5

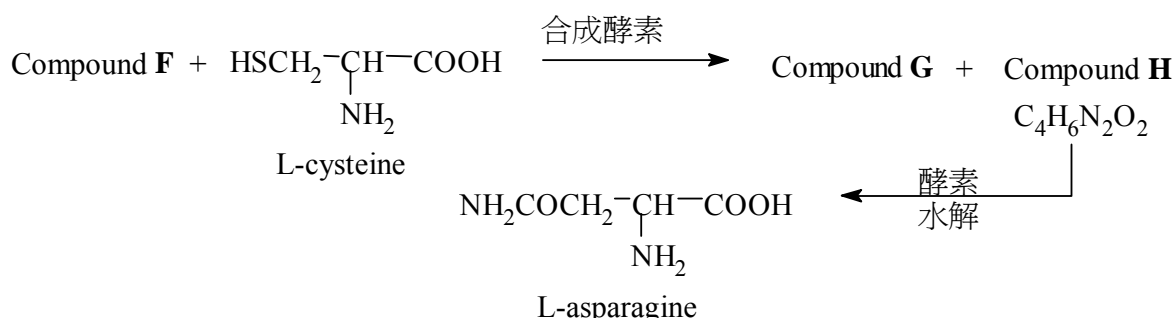
由 *Rosaceae* 植物種子中單離到的醣化合物 **A** ($C_{20}H_{27}NO_{11}$) 與本氏液 (Benedict's solution) 或斐林試劑 (Fehling solution) 作用呈陰性反應。利用酵素水解 **A** 可得(-)-**B** (C_8H_7NO)及 **C** ($C_{12}H_{22}O_{11}$)，但是以酸完全水解 **A** 則得到有機產物 (+)-**D** ($C_6H_{12}O_6$) 及(-)-**E** ($C_8H_8O_3$)。

C 含一個 β -變旋醣連結鍵 (β -glycosidic linkage)，與本氏液或斐林試劑作用呈陽性反應。將 **C** 與甲基碘及氧化銀作用做甲基化反應可得分子式為 $C_{20}H_{38}O_{11}$ 的化合物。將此化合物以酸水解，可得 2,3,4-*O*-三甲基-D-葡萄糖吡喃醣 (2,3,4-tri-*O*-methyl-D-glucopyranose) 及 2,3,4,6-*O*-四甲基葡萄糖吡喃醣 (2,3,4,6-tetra-*O*-methyl-D-glucopyranose)。

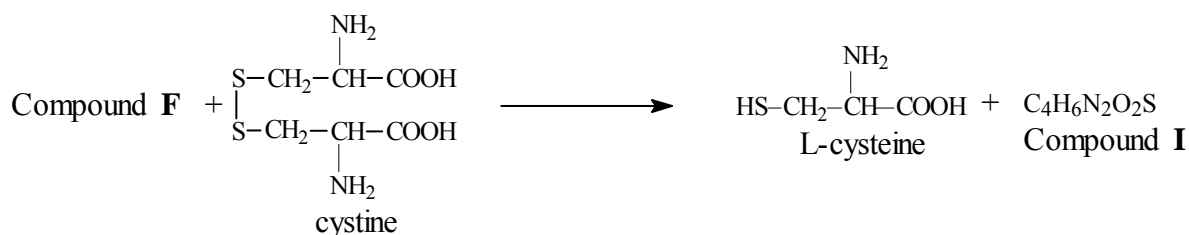
外消旋 **B**[(±)-**B**]可由苯甲醛與 $NaHSO_3$ 及 $NaCN$ 作用得到。將(±)-**B** 以酸水解可得(±)-**E**($C_8H_8O_3$)。

5-1. 寫出化合物 **A-D** 的化學結構，並以 Haworth 透析圖 (Haworth projection) 標示其立體化學 (**B** 除外)。

醣化合物 **A** 具毒性，此毒性相信是在水解時釋放的一劇毒化合物 **F** 所導致。在植物中解毒化合物 **F** 的方式如下列方程式所示(立體化學未顯示)。



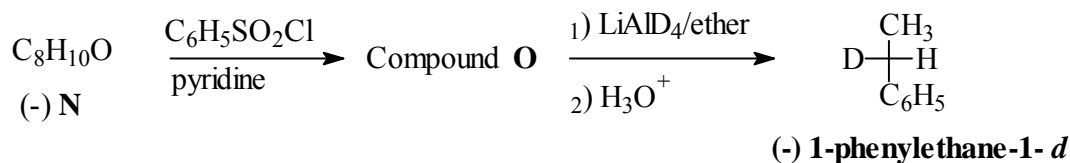
在人體中解毒少量的化合物 **F**，相信是化合物 **F** 直接與胱氨酸 (cystine) 反應後產生 L-半胱氨酸 (L-cysteine) 及化合物 **I** ($C_4H_6N_2O_2S$)，化合物 **I** 再由尿液排出。(立體化學未予標示)



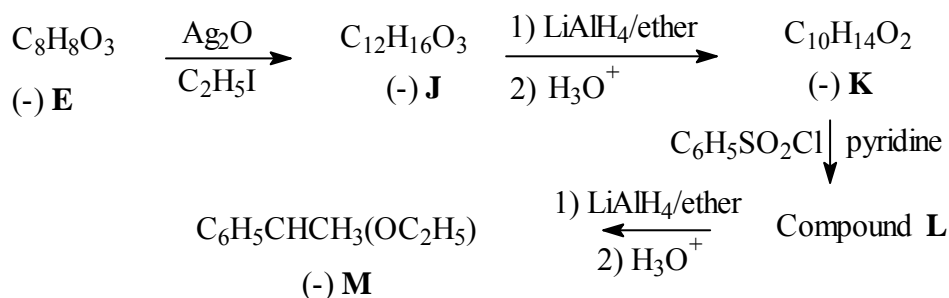
化合物 **I** 的紅外線光譜中在 $2150\sim 2250\text{cm}^{-1}$ 無吸收，但是在 1640cm^{-1} 及羧酸應有的吸收則出現於光譜中。

5-2. 寫出化合物 **F** 及 **G** 的分子式。寫出化合物 **H** 及 **I** 的化學結構，同時標示化合物 **H** 的立體化學。(表 5.1 的資料可協助結構鑑定)

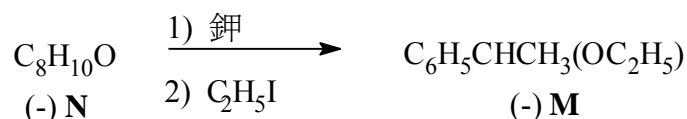
(-)-1-氘-1-苯基乙烷 [(-)-1-Phenylethane-1-d, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHDCH}_3$] 可以被合成具光學活性的形式，它的比旋 $[\alpha]_D$ 可高達-0.6。



(-)-1-氘-1-苯基乙烷的絕對組態(absolute configuration)與(-)-**E**的關係可由下列反應流程得知。



化合物(-)-**M** 也可由化物 **N** 合成，反應式如下：



- 5-3 導出(-)-**E** 的絕對組態。寫出反應流程中每個中間產物(**J-O**)的化學結構及其組態，按答案紙中的要求以 **R** 或 **S** 指出該化合物的絕對組態。
- 5-4 在答案紙中圈選將化合物 **O** 轉化成(-)-1-氬-1-苯基乙烷的反應機構。

表 5.1 特定之紅外線吸收(Characteristic Infrared Absorption)

伸縮振動 Stretching Vibration (cm^{-1})	區間 Region	伸縮振動 Stretching Vibration	區間 Region (cm^{-1})
C-H (alkane)	2850-2960	O-H (free alcohol)	3400-3600
C-H (alkene)	3020-3100	O-H (H-bonded alcohol)	3300-3500
C=C	1650-1670	O-H (acid)	2500-3100
C-H (alkyne)	3300	C-O	1030-1150
C≡C	2100-2260	NH, NH ₂	3310-3500
C-H (aromatics)	3030	C-N	1030, 1230
C=C (aromatics)	1500-1600	C=N	1600-1700
C-H (aldehyde)	2700-2775, 2820-2900	C≡N	2210-2280
C=O	1670-1780		

	60
--	----

問題 6

胜 (peptide)A 分子量為 1007。用酸將其水解可得等莫耳數之天門冬酸 (Asp)、胱氨酸(Cystine)、麩氨酸(Glu)、甘氨酸(Gly)、異白氨酸(Ile)、白氨酸(Leu)、脯氨酸(Pro)、及酪氨酸(Tyr)(見 Table 1)。將胜 A 以過氧甲酸(HCO₂OH)氧化僅得到 B，B 中含二個半胱氨酸。[半胱氨酸(cysteic acid) 簡寫成 Cya，它是半胱氨酸(cysteine)的硫醇基被氧化成磺酸基的衍生物。]

6-1 氧化一個二硫鍵(disulfide bond)可得到幾個磺酸基(sulfonic acid groups)?

將 B 部分水解可得一些二 (di-peptide)及三 (tri-peptide)B1-B6。這些水解產物的序列 (sequence) 可由下列方式確定。

N-末端氨基酸 (N-terminal amino acid) 的確認可由胜 與 2,4-二硝基氟代苯 (2,4-dinitrofluorobenzene, 簡稱 DNFB) 反應產生 DNP-胜 (DNP-peptide)。DNP-胜 以酸完全水解後，可得到一 DNP-氨基酸 (DNP-amino acid)。它的結構可經與一些 DNP-氨基酸標準品(standard DNP-amino acids)比對後確認。

6-2 B1 與 DNFB 反應後再經水解可得到產物 DNP-Asp。由此可知 B1 的 N-末端為天門冬酸 (aspartic acid)。寫出 DNP-Asp 在等電點 (isoelectric point) 時完整的化學結構 (不需標示立體化學)。

接下來，C-末端氨基酸 (C-terminal amino acid) 的確認可由胜 與聯氨 (hydrazine)在 100 °C 反應。除了 C-末端氨基酸，此反應可將所有的胜 鍵 (peptide bond) 切斷並將氨基酸轉化成氨基醯 (hydrazide)，僅有 C-末端氨基酸保留其羧基。

以此方式，N-及 C-末端氨基酸可以被確認，而 B1-B6 完整的序列 (sequence)如下。

B1 Asp-Cya	B4 Ile-Glu
B2 Cya-Tyr	B5 Cya-Pro-Leu
B3 Leu-Gly	B6 Tyr-Ile-Glu

將 B 以一由 *Bacillus subtilis* 得到的酵素進行水解可得 B7-B9。它們的成份如下：

B7 Gly-NH₂ (Glycinamide)

B8 Cya, Glu, Ile, Tyr

B9 Asp, Cya, Leu, Pro

6-3 假如 DNP-Cya 是由 B8 與 DNFB 反應後，再經酸進行完全水解得到的，寫出 B8 的序列(sequence)。

6-4 若 B9 N-末端確認為 Asp 且 C-末端確認為 Leu，寫出 B9 的序列。

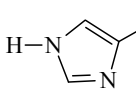
6-5 利用表一的縮寫(abbreviation)寫出 A 的完整結構，同時標示二硫鍵(disulfide bond)的位置。

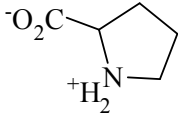
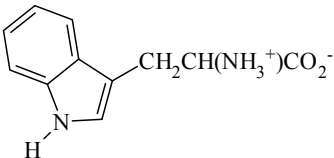
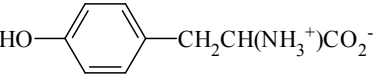
然而，由上述 A 的序列算出的分子量比實驗值多 2。仔細觀察以酸完全水解 A 的產物中，除了前述所偵測到的氨基酸外，另有三莫耳的氨(ammonia)產生。

6-6 寫出修正後 A 之結構，同時圈出結構中釋放出氨的部位。

6-7 利用表 2 的資料，計算 A 的等電點(isoelectric point)。

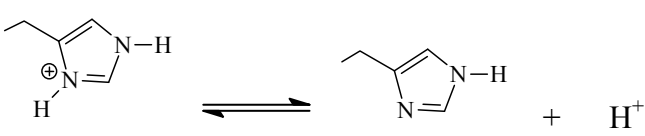
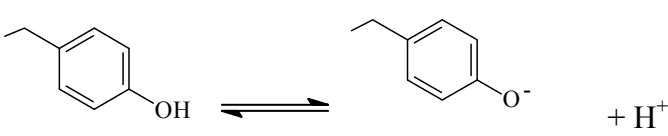
表 1：常見氨基酸在等電點之化學式及縮寫

氨基酸名稱	化學式 Formula	縮寫 Three-letter symbol
Alanine	CH ₃ CH(NH ₃ ⁺)CO ₂ ⁻	Ala
Arginine	H ₂ NC(=NH)NH(CH ₂) ₃ CH(NH ₃ ⁺)CO ₂ ⁻	Arg
Asparagine	H ₂ NCOCH ₂ CH(NH ₃ ⁺)CO ₂ ⁻	Asn
Aspartic Acid	HO ₂ CCH ₂ CH(NH ₃ ⁺)CO ₂ ⁻	Asp
Cysteine	HSCH ₂ CH(NH ₃ ⁺)CO ₂ ⁻	Cys
Cystine	[SCH ₂ CH(NH ₃ ⁺)CO ₂ ⁻] ₂	-
Glutamic Acid	HO ₂ CCH ₂ CH ₂ CH(NH ₃ ⁺)CO ₂ ⁻	Glu
Glutamine	H ₂ NCOCH ₂ CH ₂ CH(NH ₃ ⁺)CO ₂ ⁻	Gln
Glycine	⁺ H ₃ NCH ₂ CO ₂ ⁻	Gly
Histidine	 -CH ₂ CH(NH ₃ ⁺)CO ₂ ⁻	His

Isoleucine	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Ile
Leucine	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Leu
Lysine	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Lys
Methionine	$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Met
Phenylalanine	$\text{PhCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Phe
Proline		Pro
Serine	$\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Ser
Threonine	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Thr
Tryptophan		Trp
Tyrosine		Tyr
Valine	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Val

-

表 2：氨基酸之重要官能基之 pK_a

官能基 Groups	平衡式 Equilibrium	pK_a
Terminal carboxyl	$-\text{CO}_2\text{H} \rightleftharpoons -\text{CO}_2^- + \text{H}^+$	3.1
Asp /or Glu side-chain carboxyl	$-\text{CO}_2\text{H} \rightleftharpoons -\text{CO}_2^- + \text{H}^+$	4.4
His side-chain		6.5
Terminal amino	$-\text{NH}_3^+ \rightleftharpoons -\text{NH}_2 + \text{H}^+$	8.0
Cys side-chain	$-\text{SH} \rightleftharpoons -\text{S}^- + \text{H}^+$	8.5
Tyr side-chain		10.0
Lys side-chain amino	$-\text{NH}_3^+ \rightleftharpoons -\text{NH}_2 + \text{H}^+$	10.0
Arg side-chain	$-\text{NH}(\text{NH}_2)\text{C}=\text{NH}_2^+ \rightleftharpoons -\text{NH}(\text{NH}_2)\text{C}=\text{NH} + \text{H}^+$	12.0