

第三十三屆國際化學奧林匹亞競賽

孟買, 西元 2001 年 7 月 10 日 (星期二)

理論測驗

Mumbai India

學生指導說明

- 於所有問題紙的第一頁上方角落寫下你的姓名及學生代碼, 其他答案紙則寫上學生代碼。
- 你有 5 小時時間完成問題, 並將答案記錄在答案框框中。當指導員喊 STOP 時, 馬上停止, 並交回答案卷。若超過 3 分鐘才交卷, 本次理論測驗將被取消, 該測驗並以零分計算。
- *所有答案必須寫在答案紙的指定框框位置上, 否則不予計分。請勿在答案紙背面寫字或計算, 若你需要額外的紙張書寫或更換答案卷, 可向指導員索取。*
- 當你考完時, 必須將所有的紙放入信封中, 然後將信封封上。只有在密封信封內的試卷才予以計分。
- 還沒告知可離開試場時, 不可離開試場。當你離開試場時, 你將收到一張告訴你已經交出密封信封的收據。
- 只能使用大會所提供的筆和計算機。
- 你必須在所提供的答案框框中, 填入計算的主要步驟。
- 如試題說明, 複選答案將被扣點。
- 一些基本的常數值(Values of some fundamental constants) 和有用的資訊將在第 2 頁提供。
- 在試題的最後一頁, 提供一張影印的元素週期表。
- 本理論測驗本包括 39 頁的問題及答案卷。
- 唯有提出要求時, 方提供正式英文版的試題。

Some Useful InformationAvogadro' s constant $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ Electronic charge $e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ Molar gas constant $R = 8.315 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ Planck' s constant $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}$ Speed of light (in vacuum) $c = 2.998 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$ 1 atomic mass unit (1u) $= 931.5 \text{ MeV}/c^2$ 1 Dalton $= 1.661 \times 10^{-27} \text{ kg}$ 1 eV $= 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$ 1 bar $= 10^5 \text{ Pa}$ $= 10^5 \text{ Nm}^{-2}$ 1 Å $= 10^{-10} \text{ m}$

For a sequence of first order reactions



$$[B]_t = \frac{k_1[A]_0}{(k_2 - k_1)} [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}]$$

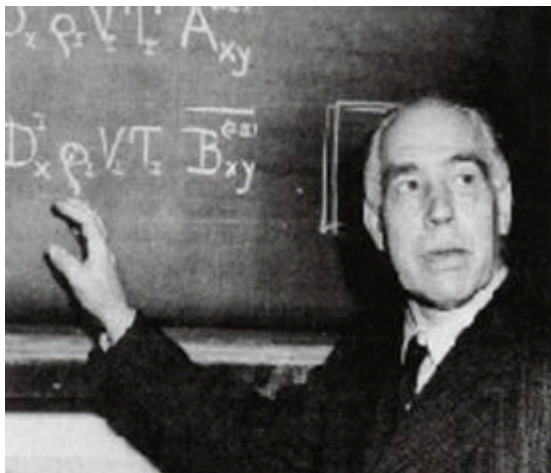
Name :

Student code :

33rd IChO · Problem 1

7 Points

氫原子及氫分子(Hydrogen Atom and Hydrogen Molecule)



$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right); \quad n = 3, 4, 5, \dots$$

瑞士教師巴耳麥(Johann Jakob Balmer)首先提出，氫原子線性光譜中，可見光線的波長可以表示成下面的經驗式

$$R_H = \frac{m_e e^4}{8 a_0^2 h^3 c} = 109678 \text{ cm}^{-1}$$

Niels Bohr (1885-1962)

R_H 是賴得堡常數(Rydberg constant)， m_e 是電子的質量。1913年，波耳(Niels Bohr)以理論推導此式。此方程式對任一單電子原子(one-electron atom)或離子系統均適用。

- 1.1 計算帶正一價的氦離子(He^+)在巴耳麥系光譜中波長最長的光譜線的波長(以 \AA 表示， $1 \text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$)，計算中可忽略原子核運動的影響。

- 1.2 氫原子中，電子由較高能階掉至最低能階所產生的其他光譜系列，亦可由類似巴耳麥的經驗式描述之。請寫出此一公式，並利用此公式計算出氫原子在基態 (ground state) 的能量 (以 eV 為單位表示)。

‘muonic hydrogen atom’ 是一種類似氫原子的原子，但其中的電子被換成一種更重的粒子，稱為 muon (介子)。此 muon 的質量大約是電子的 207 倍，所帶的電荷則和電子相同。Muon 的生命期雖然很短，但在這裡我們忽略其不安定的性質。

- 1.3 計算 muonic hydrogen atom 的最低能量和第一波耳軌道的半徑 (radius of the first Bohr orbit) 及半徑。在你的計算中，可以忽略原子核運動所帶來的影響。氫原子的第一波耳軌道的半徑 (稱為波耳半徑 Bohr radius, $a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$) 等於 0.53 Å。

在波耳理論中的古典軌道 (orbit) 的概念，現在已被換成量子力學軌域 (orbital) 的觀念。

氫原子在基態的軌域 ($\psi_{1s}(r)$)，可表示為

$$\psi_{1s}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$$

在此 r 代表電子到原子核的距離， a_0 代表波耳半徑。

- 1.4 一個內徑為 r ，而厚度是 Δr 的圓球形殼的體積是 $4\pi r^2 \Delta r$ 。試推算在半徑為 a_0 而厚度為 $0.001a_0$ 的圓球殼層內，發現電子的機率為多少？

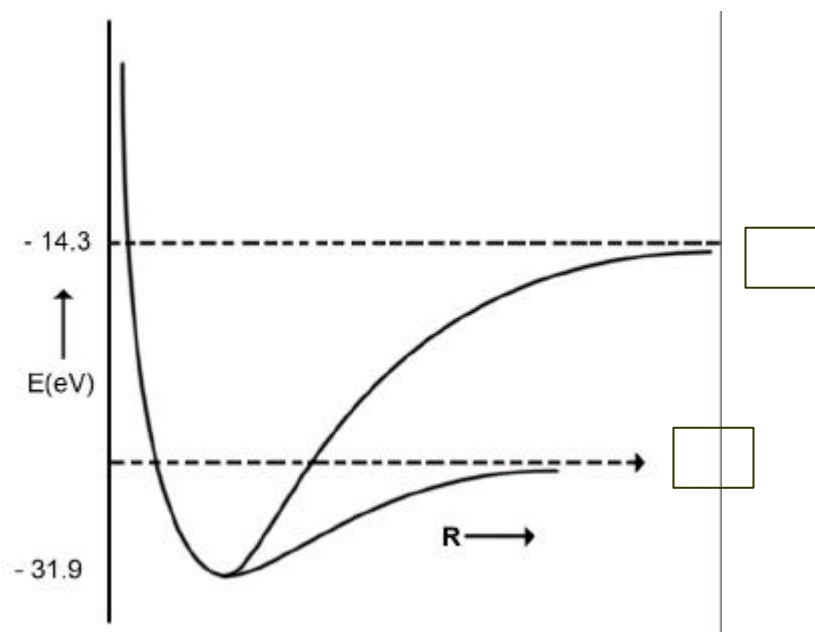


氫分子能經由下列二種不同管道(channel)裂解(dissociate):

- (i) $\text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{H}$ (兩個分開的氫原子)
- (ii) $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}^-$ (一個質子(proton)和氫陰離子(hydride ion))

氫分子的能級(E)和原子核間距離(R)的關係圖示意如下。此圖將原子和分子能級顯示在相同的座標上。

1.5 正確的裂解管道的標示(i)或(ii)寫在下圖合適的框格中。



1.6 依據氫分子不同的裂解管道，分別決定其裂解能量(以 eV 表示)

channel (i)

eV

channel (ii)

eV

1.7 根據所給的資料，計算下列過程的能量改變量(energy change): $\text{H}^- \rightarrow \text{H} + \text{e}^-$.

1.8 氫陰離子(H^-)是一個雙電子的原子系統。若將原子核所帶電荷由 Z 換成 Z_{eff} ，則波耳的能量公式仍能適用。試計算的 H^- 的 Z_{eff} 。

Name :

Student code :

33rd IChO · Problem 2

7 Points

磷酸(Phosphoric Acid)

磷酸(Phosphoric acid)在肥料製程上極為重要。再者，磷酸及其各種不同鹽類在金屬處理、食物、清潔劑及牙膏工業上有許多應用價值。

2.1 在 25°C 時，磷酸的三個解離常數為：

$$pK_{1a} = 2.12$$

$$pK_{2a} = 7.21$$

$$pK_{3a} = 12.32$$

寫出含有二個氫原子的磷酸根(磷酸二氫根，dihydrogen phosphate ion)的共軛鹼(conjugate base)，並算出其 pK_b 值。

少量的磷酸常被用來添加酸味或果酸味的可樂或沙士飲料中。如果有一密度為 1.00 g mL^{-1} 的可樂樣品中含有重量百分比為 0.050% 的磷酸。

2.2 假設此可樂的酸性完全來自於磷酸的解離，(不考慮磷酸的第二和第三酸性解離步驟的情況下)，試計算此可樂的 pH 值。

2.3 在農業上，磷酸可被使用為肥料。將 $1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ 的磷酸加入土壤的水溶液中，而且其 pH 值為 7.00.

假設中有任何土壤成份會與。試計算上述溶液中各種不同的含磷的物種，分別佔含磷物種總量的比列(以小數表示)是多少?

2.4 鋅是植物成長必需的微養分。鋅的不同化學態中,唯有可溶於水的化學態才可被植物吸收。假設一個 pH = 7.0 的土壤水溶液中，所有的磷與鋅均來自於磷酸鋅。試計算在此溶液中, Zn^{2+} 和 PO_4^{3-} 的濃度為何? (磷酸鋅的 K_{sp} 為 9.1×10^{-33} .)

Name :

Student code :

33rd IChO · Problem 3

8 Points

熱力學第二定律(Second Law of Thermodynamics)

熱力學第二定律是科學的基本定律。在這個問題中我們考慮理想氣體(ideal gas)、相變(phase transition)及化學平衡(chemical equilibrium) 的熱力學問題。



J.W.Gibbs (1839 – 1903)

3.00 莫耳的 CO_2 氣體，在外在固定為 1.00 bar 的壓力下，做等溫膨脹(expands isothermally) (亦即此氣體與環境(surroundings)有熱接觸(thermal contact); 溫度 = 15.0°C) . 最初及最終的氣體體積分別為 10.0 L 和 30.0 L。

3.1 請選擇出系統熵變化 (ΔS_{sys}) 及環境熵變化 (ΔS_{sur}) 的正確的答案 :

- | | | | |
|----------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------|
| (a) | $\Delta S_{\text{sys}} > 0$ | $\Delta S_{\text{sur}} = 0$ | <input type="checkbox"/> |
| (b) | $\Delta S_{\text{sys}} < 0$ | $\Delta S_{\text{sur}} > 0$ | <input type="checkbox"/> |
| (c) | $\Delta S_{\text{sys}} > 0$ | $\Delta S_{\text{sur}} < 0$ | <input type="checkbox"/> |
| (d) | $\Delta S_{\text{sys}} = 0$ | $\Delta S_{\text{sur}} = 0$ | <input type="checkbox"/> |
| [在正確的框格中畫上 X。] | | | <input type="checkbox"/> |

3.2 假設 CO_2 為理想氣體，計算 ΔS_{sys} 。

3.3 計算 ΔS_{sur}

3.4 計算整體熵的變化(the change in entropy of the universe)

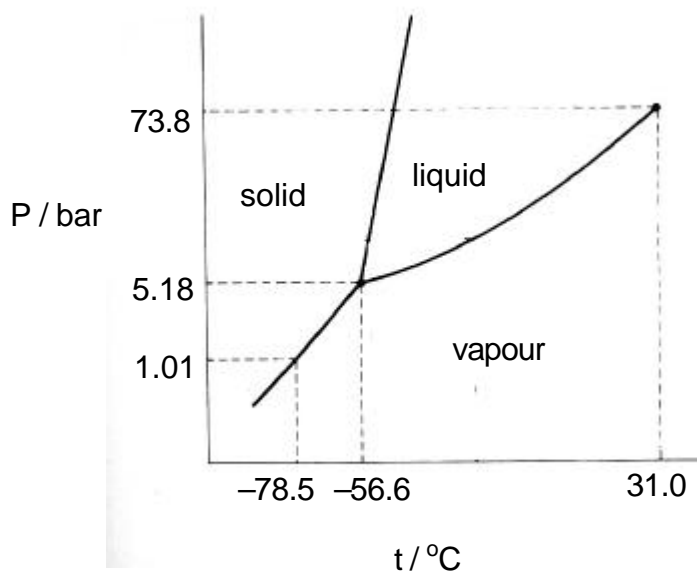
你的答案是否符合熱力學第二定律?

[在正確的框格中畫上 X。]

Yes

No

下面的示意圖是 CO_2 壓力-溫度的相圖。 刻度標示僅為示意(The diagram is not to scale.)



CO_2 的相圖

3.5 壓力 4.0 bar、溫度為 10.0 °C 的起始狀況，CO₂ 氣體等壓冷，
：

(a) CO₂ 氣體先轉變成液相(liquid phase)然後
再變成固相(solid phase)

(a) CO₂ 直接變成固相無需經過液相

[在正確的框格中畫上 X。]

3.6 和上題 (3.5) 相同的起始壓力和溫度下，CO₂ 等溫壓縮 (compressed isothermally). 在此過程中:

(b) CO₂ 氣體先轉變成液相(liquid phase)然後
再變成固相(solid phase)

(b) CO₂ 直接變成固相無需經過液相

[在正確的框格中畫上 X。]

3.7 由相圖中所得到的資料，計算 CO₂ 昇華時的莫耳焓變化(molar enthalpy change of sublimation)，並寫出所使用的方程式。

- 3.8 CO 氣體在有機合成中常被大量使用，可經由 CO₂ 氣體和石墨反應而製得。利用下列資料證明此反應在 298.15K 時的平衡常數比 1 小。

At 298.15 K

$$\text{CO}_2(\text{g}) : \quad \Delta H_f^\circ = -393.51 \text{ kJ mol}^{-1}; \quad S_i^\circ = 213.79 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{CO}(\text{g}) : \quad \Delta H_f^\circ = -110.53 \text{ kJ mol}^{-1}; \quad S_i^\circ = 197.66 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{C (graphite)} : \quad S_i^\circ = 5.74 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

- 3.9 試估算在何種溫度下，上述反應的平衡常數會等於 1. 請忽略由於溫度變化所造成熱力學數據的些微變化。

- 3.10 若上述 3.8 的化學反應，乃是將 CO₂ 和過量的熱石墨，放置在溫度維持為大約 800°C，且總壓為 5.0 bar 的反應器中進行。在此狀況下，平衡常數 K_p 為 10.0. 計算在平衡狀態下，CO 的分壓為多少？

Name :

Student code :

33rd IChO · Problem 4

6 Points



Kerala 州的沙灘礦石(Beach Sand Mineral in Kerala)

在印度 Kerala 州有大量獨居石(monazite) , 這是一種沙灘礦石, 含有豐富的鈾(thorium) 。 一個典型的獨居石樣品含有大約 9% ThO_2 和 0.35% U_3O_8 。 ^{232}Th 的放射銳變最終產物為 ^{208}Pb , 而 ^{238}U 銳變的最終產物 ^{206}Pb 。 在獨居石中所含的鉛(Pb)均來自放射過程而產生。 .

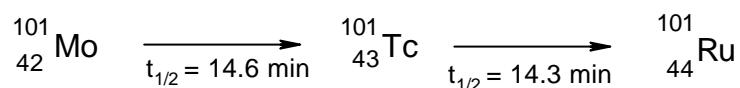
以 質譜分析得知, 在一個獨居石樣品中, 同位素之原子數的比值 $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ 為 0.104 。 The half-lives of ^{232}Th 的半衰期為 1.41×10^{10} 年, 而 ^{238}U 的半衰期為 4.47×10^9 。 假設自獨居石生成後 ^{208}Pb , ^{206}Pb , ^{232}Th 和 ^{238}U 都一直完全留在獨居石樣品中。

4.1 計算獨居石樣品的年代 (生成後至今的時間)。

4.2 估算在獨居石樣品中 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 的原子數比值。

- 4.3 釷-232 能進行一系列核反應而釋放出核能。在熱中子撞擊下，釷-232 可吸收一個中子，然後進行連續的 β^- 核銳變而生成 ^{233}U 試寫出從 ^{232}Th 生成 ^{233}U 的核反應過程。

- ^{233}U 的核分裂過程，會產生許多不同原子序和質量的原子核，其中 ^{101}Mo 會進行下列的放射銳變：



- 4.4 一個新製備的 ^{101}Mo 純放射性樣品，在未發生核反應前含有 ^{101}Mo 共 5000 個原子。試求在 14.6 分鐘後，樣品內所含有下列的原子數各為多少？

- i) ^{101}Mo
- ii) ^{101}Tc
- iii) ^{101}Ru

Name :

Student code :

33rd IChO · Problem 6

12 Points

鹵素化學(Halogen Chemistry)

鹵素間的反應以及鹵素與其他各種元素的反應，可以生成具有各種結構，鍵結及化學行為的許多化合物。其中，金屬鹵化物 (metal halides)，鹵素衍生物 (halogen derivatives) 及鹵素相互鍵結的化合物 (interhalogens) 為主要的鹵素化合物。

(A) 照相術(Photography)

相機的黑白底片，乃是將溴化銀塗覆醋酸纖維 (cellulose acetate) 的基質上而製成。

5.1 寫出當光照射在塗覆有溴化銀固體顆粒的底片時所發生的光化學反應。

5.2 在沖洗相片的定影過程中，未受光照射的溴化銀，可使用硫代硫酸鈉 (sodium thiosulphate) 溶液，藉著將正一價的銀離子 (Ag(I)) 和硫代硫酸根形成錯化物的反應，而清除之。寫出固體溴化銀與硫代硫酸鈉反應的反應式。

5.3 一般洗除時，常將沖洗所得的清洗液視為廢棄物。事實上，沖洗液可經由先加入氰離子 (cyanide)，再加入金屬鋅，而將所生成的金屬銀回收之。分別寫出這些回收的反應式。

(B) 分子形狀，光譜及反應性(Shapes, spectra and reactivity)

氟在鹵素中反應力最強，氟在控制的實驗條件下，可以分別和氯或溴或碘反應，而分別生成總共含有 4 個或 6 個或 8 個原子的鹵素化合物分子。

5.4 依照 VSEPR 原理，分別寫出這些鹵素化合物分子的化學式及三度空間的立體結構式。(若中心原子具有未鍵結電子對時，你必須在中心原子的合適空間方位上，畫出這些電子對。)

Formula	Structure

把含有碘蒸氣與氯氣的混合後，注入質譜儀中，並分析其質譜，可得到二群質譜峰(A 和 B)，顯示此反應生成之產物為二個不同分子，其質譜峰的 m/z 值分別為：

A: (162, 164)

B: (464, 466, 468, 470, 472, 474, 476)

5.5 請寫下並標明清楚質譜峰 m/z 值為 162, 164, 466 和 476 時，所對應的化合物(species)。再者，畫出質量最重的化合物 ($m/z = 476$) 的結構(並在此結構式之各個碘原子上標明其未鍵結電子對的空間方位)。

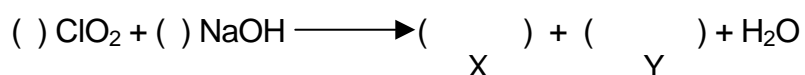
Mass	Species	結構式(Structure)
162		
164		
466		
476		

在水溶液中，氯氣可以把硫代硫酸鈉(sodium thiosulphate)氧化至含有硫之最高氧化態的離子。

5.6 寫出此反應的化學方程式。

5.7 寫出硫代硫酸根離子的路易士電子點結構式(Lewis dot structure)。並同時在這個結構式上圈選出氧化態較低的硫原子。

5.8 二氧化氯與氫氧化鈉反應如下。寫出此反應式之 X 及 Y 產物的化學式(X 和 Y 兩者都含有 Cl)，並平衡此化學反應式。

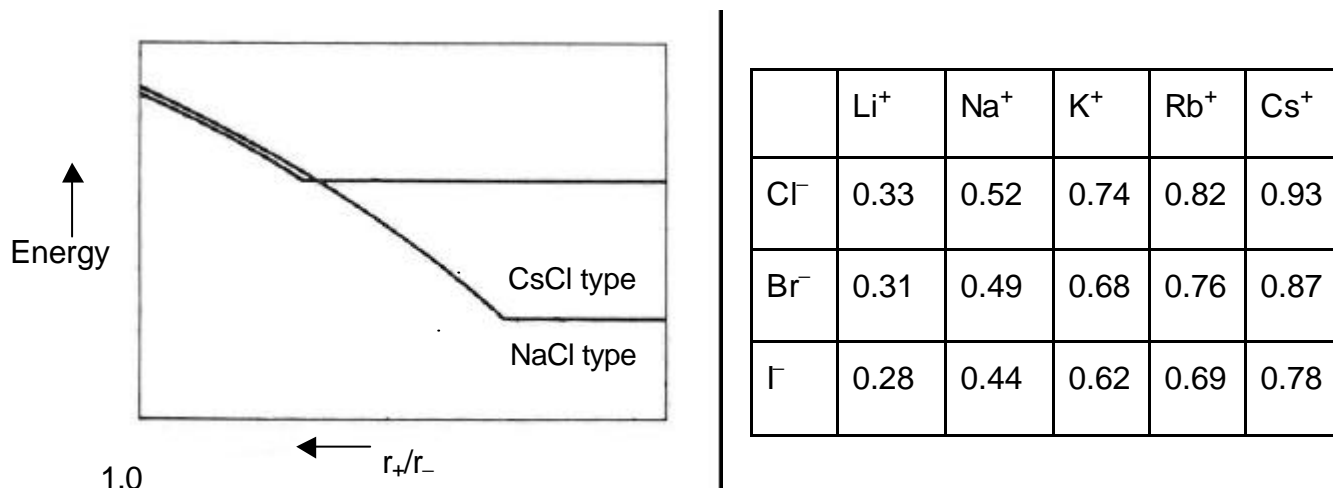


5.9 氯分子可和鹼土金屬氧化物反應，用來製造漂白粉或漂白水。試寫出生成漂白粉或漂白水任一反應式。

5.10 在漂白粉或漂白水的成分中，氯的各種氧化數分別為多少？

(C) 鹼金屬鹵化物與 X-ray 結晶學結構分析 (crystallography)

X-ray 結晶結構分析可以顯示金屬鹵化物的各種不同的結構資訊。在此分析中，半徑比例參數 r_+/r_- 相當有用，可以對其結構及穩定性，提供合理的解釋。下表所列，乃是一些鹼金屬鹵化物的半徑比例參數。另外，下圖所示，乃是鹼金屬鹵化物具有氯化鈉晶格類型(NaCl-type)與氯化銫晶格類型(CsCl-type)的晶格能(lattice energy)中，主要來自靜電作用力的晶格能隨半徑比例參數(r_- 為固定值)之改變的變化圖。



5.11 對相同陰離子而言，氯化鈉晶格類型(NaCl-type)的晶格能曲線，在小的 r_+/r_- 值的情況下是平坦的原因，乃在於

- (a) 沿著晶格面的對角線(face diagonal)有陽離子與陽離子的相互接觸
- (b) 沿著晶格面的對角線(face diagonal)有陰離子與陰離子的相互接觸
- (c) 沿著晶格邊長方向(cell edge)有陽離子與陰離子的相互接觸.

[在正確的框格中畫上 X.]

5.12 在 LiBr, NaBr 及 RbBr 等鹵化物中，何者在溫度或壓力改變時，可能進行從 NaCl 型到 CsCl 型晶體結構的相轉變？

- 5.13 計算當 CsCl 型晶體結構的晶格能隨 r_+/r_- 值之變化，發生平坦化時，其 r_+/r_- 半徑比例參數值為何？請寫出計算過程。

- 5.14 在 Cu $K\alpha$ X-rays ($\lambda = 154 \text{ pm}$) 照射下，具有面心立方晶體結構(fcc structure) 的 KCl 晶體的繞射，出現在 θ 角為 14.2° 。假設 (i) 繞射乃是從 $h^2 + k^2 + l^2 = 4$ 的平面上產生(hkl 是米勒指數(Miller index)) (ii) 在立方晶體(cubic crystal)中 $d_{hkl} = a / (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$ ，其中'd'乃是相鄰 hkl 平面間的距離，'a' 是晶格參數 (lattice parameter)，(iii) 在面心立方晶體中，反射只發生在 hkl 全部都是奇數或 hkl 全部都是偶數的平面上。計算氯化鉀(KCl)的晶格參數 a 。

- 5.15 在下表中，請寫出氯化鉀(KCl)晶體中之 K^+ 離子的第二及第三鄰近離子層(2nd and 3rd nearest neighbours)的所需資訊。

2 nd nearest neighbours			3 rd nearest neighbours		
number	sign of the charge	distance (pm)	number	sign of the charge	distance (pm)

- 5.16 試計算出 KCl 結構發生繞射可能的最小 θ 角為何？

印度辛辣食物的有機化學(Organic chemistry of Indian spices)



根莖狀的薑因有醫療和調味的用途而家戶喻曉。在 Ayurveda (印度的傳統用藥系統)，薑的不同配方常被用來治療胃腸系統的毛病或普通感冒或其他疾病。薑所以辛辣是因為含有數種不同化合物的成份，許多成份皆是由含苯且帶有不同側鏈之簡單芳香族化合物所組成。其中三種不同成份如薑油酚酮(Zingerone)，薑油酚酮醇(Gingerol)和薑油酚烯酮(Shogaol)特別重要。

(薑油酚酮)Zingerone $C_{11}H_{14}O_3$

(薑油酚酮醇)Gingerol $C_{17}H_{26}O_4$

(薑油酚烯酮)Shogaol $C_{17}H_{24}O_3$

6.1 薑油酚酮(Zingerone)可以用三氯化鐵($FeCl_3$)或 2,4-二硝基苯聯胺(2,4-DNP, 2,4-dinitrophenylhydrazine) 進行測試得到正結果之反應，但它不會和多倫試劑(Tollen's reagent)反應。根據上述性質指出薑油酚酮含有那幾種官能基：

[在所有正確的框格中畫上 X。]

- | | | | |
|------------------------------------|--------------------------|------------------|--------------------------|
| (a) 醇類之羥基(氫氧基)(alcoholic hydroxyl) | <input type="checkbox"/> | (e) 酯基(ester) | <input type="checkbox"/> |
| (b) 醛類之羰基(aldehydic carbonyl) | <input type="checkbox"/> | (f) 烷氧基(alkoxyl) | <input type="checkbox"/> |
| (c) 酮類之羰基(ketonic carbonyl) | <input type="checkbox"/> | (g) 不飽和基 | <input type="checkbox"/> |
| (d) 酚類之羥基(氫氧基)(phenolic hydroxyl) | <input type="checkbox"/> | (unsaturation) | |

表 1 是有關薑油酚酮的氫核磁共振光譜($^1\text{H NMR}$)數據。表 2 是一些常見化合物的

化學位移(chemical shifts)和偶合常數(coupling constant)。

表 1：薑油酚酮的 $^1\text{H NMR}$ 數據($^1\text{H NMR}$ spectral data* on Zingerone)

化學位移(Cheical shifts) (δ)	分裂情形(Multiplicity)	積分比 (Relative intensity)
2.04	單峰(singlet)	3
2.69, 2.71	兩組峰各有三峰且每組的積分相等 (two triplets of equal intensity)	4
3.81	單峰(singlet)	3
5.90	胖的單峰 D_2O 交換 (broad singlet (D_2O exchangeable))	1
6.4 – 6.8	兩組化學位移相似的雙峰以及一組單峰 (two doublets with similar shifts and one singlet)	3

(*為了方便清楚表達, 部分數據已稍作修改.)

表 2：一些常見的氫原子的 NMR 化學位移(δ)及偶合常數 (J)。

^1H 化學位移(Cheical shifts) (δ)

alkyl - H	0.9 - 1.5		3.4 - 3.6
	2.0 - 2.7		4.0 - 7.0
Ph - CH	2.3 - 2.9	Ph - H	6.0 - 8.0
- O - CH	3.3 - 3.9	Ar - OH	4.0 - 11.0

偶合常數(Spin-spin coupling constants (J))

Alkenes(烯類)	順式(<i>cis</i>)	5 – 14 Hz (通常是 6 – 8 Hz)
	反式(<i>trans</i>)	11 – 19 Hz (通常是 14 – 16 Hz)

薑油酚酮(Zingerone)和溴水進行溴化反應時,只得到含有一個苯環且只有一個溴取代基的產物。紅外光譜(IR spectrum)分析薑油酚酮顯示此分子有微弱的分子內氫鍵 (*intramolecular hydrogen bond*)。即使把薑油酚酮經過 Clemmensen (Zn-Hg/HCl)還原反應後,仍具有微弱的分子內氫鍵。

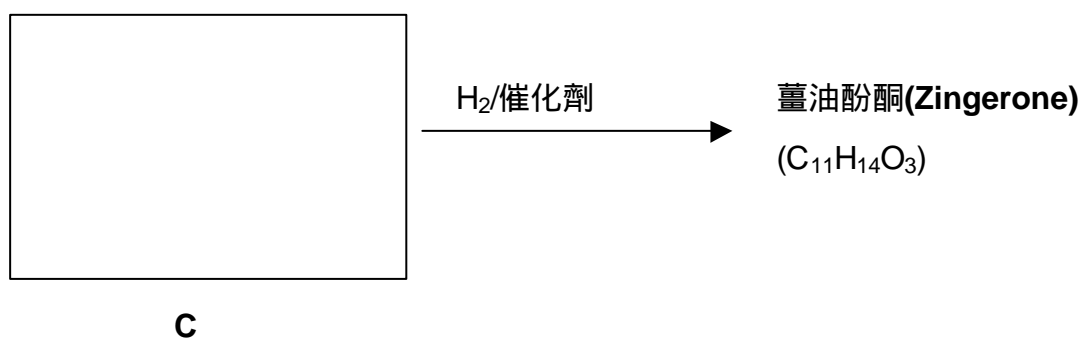
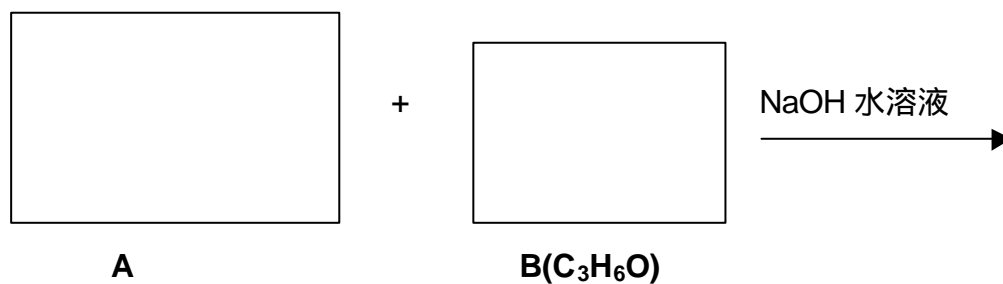
6.2 根據上述敘述推出下列結論：

- i. 薑油酚酮的側鏈結構為
- ii. 位於苯基上之取代基為
- iii. 上述取代基位於苯基上的位置為

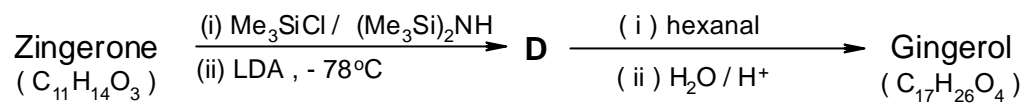
6.3 依據上述資料畫出薑油酚酮之可能結構。



6.4 在下列反應式的空格內填入適當之分子的結構,以完成薑油酚酮之合成。



6.5 根據下列反應,薑油酚酮可以十分容易被轉換成薑油酚酮醇(Gingerol) :



附註： (1) $\text{Me}_3\text{SiCl} / (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ 可把 OH 轉換成 $-\text{OSiMe}_3$; $-\text{SiMe}_3$ 可經由水解移去.

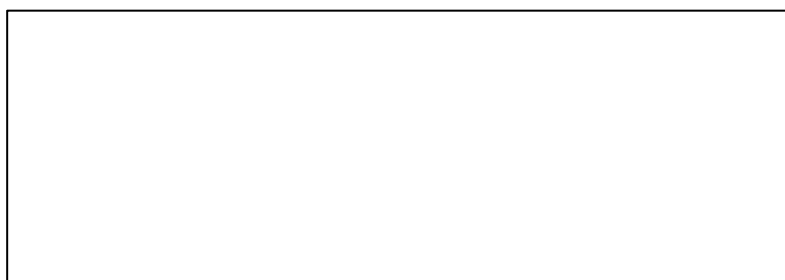
(2) LDA 為是一種非親核性的強鹼.

(Hexanal 為正己醛).

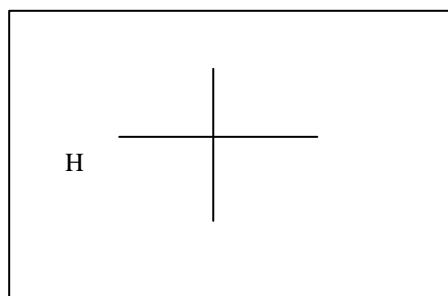
i. 畫出 **D** 的結構.



ii. 畫出薑油酚酮醇(Gingerol)的結構.



iii. 用 Fischer 投影法(Fischer projection)畫出光學異構物中的 *R*- 薑油酚酮醇(*R*-Gingerol).



- iv. 在 6.5 的反應過程中, 同時會產生大約 2–3% 的少量的另一種不同結構異構物(E)(constitutional isomer), 畫出 E 之結構.



- v. 化合物 E 會以何種形式存在

(a) 一對鏡像異構物(a pair of enantiomers)?

(b) 非鏡像異構物的混合物(a mixture of diastereomers)?

(c) 包含鏡像異構物(enantiomeric pair)和仲介異構物

(meso isomer)的混合物?

[在正確的框格中畫上 X。]

- vi. 如果將薑油酚酮醇(Gingerol $C_{17}H_{26}O_4$)和酸(如 $KHSO_4$)加熱, 可得到薑油酚烯酮(Shogaol $C_{17}H_{24}O_3$)。 畫出薑油酚烯酮(Shogaol)的結構。

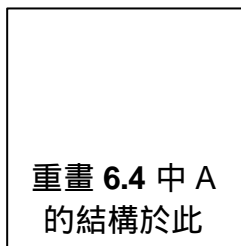


- 6.6 薑黃(Turmeric)在印度常被使用做辛辣食物, 它也可被用做醫療用途. 薑黃素(Curcumin $C_{21}H_{20}O_6$), 是薑黃的有效成分, 它的結構和薑油酚酮醇相關, 並具有酮-烯醇結構互換(keto-enol tautomerism)的特性. 薑黃素是薑黃顯示黃色的主要成分, 而且可能嚐起來具有刺激性.

有關薑黃素具有酮基結構時的 1H NMR 圖譜, 和薑油酚酮醇類似皆具有苯基的訊號. 並且包括了化學位移約 3.5 的單峰 (2H) 和兩組化學位移在 6–7 間的雙峰且

$J = 16 \text{ Hz}$, 且各組含兩個氫. 薑黃素可經由 2 莫耳 A (參閱 6.4) 和 1 莫耳的 2,4-戊二酮(pentan-2,4-dione)縮合而得到.

i. 畫出具有酮基結構形式之薑黃素(Curcumin).



ii. 畫出具有烯醇結構形式之薑黃素.



iii. 薑黃素之所以具有黃色是因為它有

(a) 苯基(a phenyl ring)

(b) 羰基(a carbonyl group)

(c) 具有延伸的共軛性質(an extended conjugation)

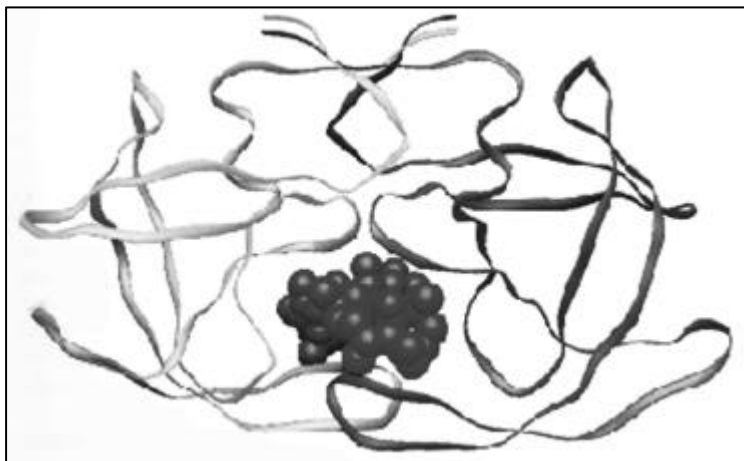
(d) 羥基(a hydroxyl group)

Name :

Student code :

33rd IChO · Problem 7

9 Points



類 和 蛋 Peptides and Proteins

Protein folding

蛋白質(多 類)有許多不同類的骨架構造.其中一種構造其骨架幾乎完全的伸展(如 parallel 及 anti-parallel β -sheet), 而另一種構造則是完全摺疊而成螺旋狀(如 α -helix).

7.1 一個含有 6 個 胺 基 酸 所 構 成 的 胺 基 基(exapeptide), 當它完全地伸展時, 從其構形的一尾端到另一尾端的距離為:

(a) 10 Å

(b) 15 Å

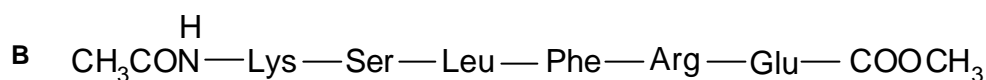
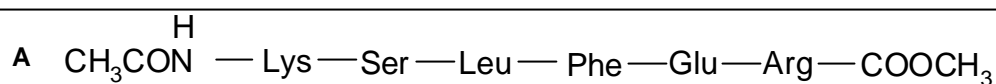
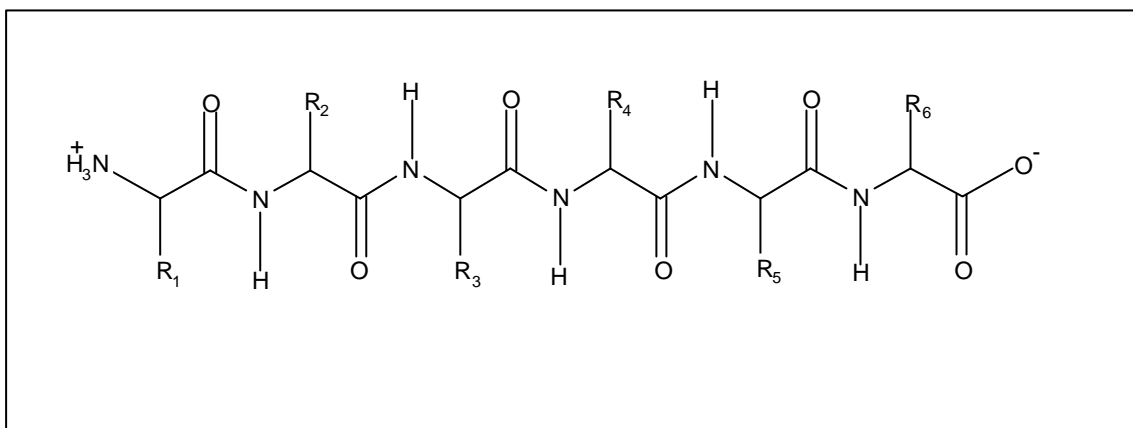
(c) 20 Å

(d) 25 Å

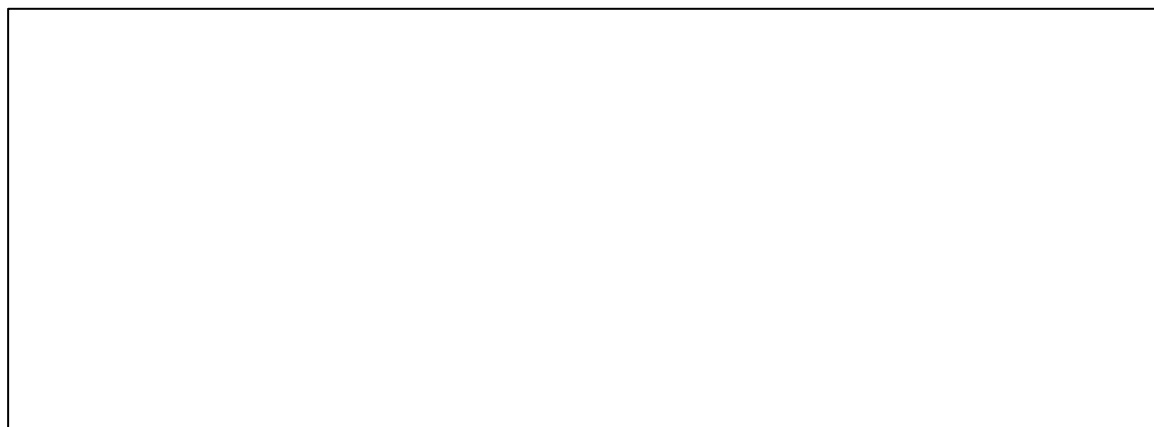
[在正確的框格中畫上 X。]

胺基酸 (Amino Acid)	結構 (Structure)	分子量 (Molecular mass (Da))
Glu - Glutamic acid	$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	147
Hms - Homoserine	$\begin{array}{c} \text{COC}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	119
Leu - Leucine	$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH} \begin{array}{l} / \text{CH}_3 \\ \backslash \text{CH}_3 \end{array} \\ \\ \text{H} \end{array}$	131
Met - Methionine	$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{S} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$	149
Lys - Lysine	$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2 \\ \\ \text{H} \end{array}$	146
Phe - Phenylalanine	$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{H} \end{array}$	165
Arg - Arginine	$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{C} \begin{array}{l} / \text{NH}_2 \\ \backslash \text{NH} \end{array} \\ \\ \text{H} \end{array}$	174
Ser - Serine	$\begin{array}{c} \text{COO}^- \\ \\ \text{H}_3\text{N}^+ - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	105

7.2 假 設 有 一 個, 靠 氫 鍵 之 形 成, 使 此 分 子 螺旋 狀 結 構 穩 定 存 在, 請 使 用 雙 向 箭 號, 連 結 形 成 此 氫 鍵 所 需 之 胺 基 (NH) 的 氫 與 羰 基 的 氧.

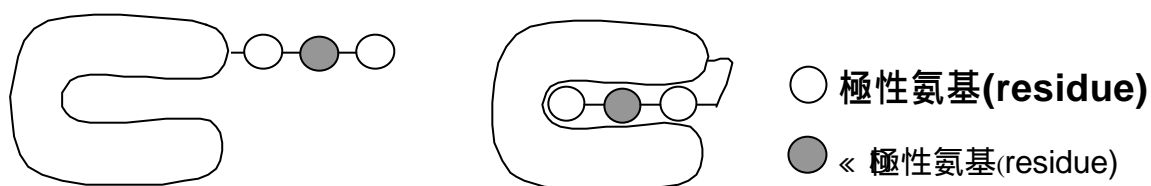


7.3 有 兩 個 六 肽 **A** 和 **B**, 在 pH=7.0 的 水 溶 液 中, 當 它 們 serine 中 的 羥 基 和 磷 酸 形 成 磷 酸 酯 化 時 會 形 成 完 全 不 同 結 構 的 構 造, **A** 本 來 祇 稍 為 螺 旋, 但 當 其 serine 和 磷 酸 反 應 時, 則 會 發 生 相 當 程 度 的 螺 旋 化. 完 全 相 反 的 結 果 是, 當 **B** 的 serine 進 行 磷 酸 酯 化 時, 則 由 稍 為 螺 旋 而 變 為 完 全 不 規 則 地 伸 展 開. 請 用 雙 向 箭 號, 連 結 **A** 分 子 內 不 同 胺 基 酸, 以 表 示 當 此 二 胺 基 酸 互 相 作 用, 造 成 磷 酸 酯 化 時, 螺 旋 化 將 加 強; 並 同 樣 以 雙 向 箭 號, 連 結 **B** 分 子 內 不 同 胺 基 酸 間 之 作 用, 顯 示 其 將 造 成 螺 旋 化 的 弱 化.



考慮某一巨大的蛋白質分子中, 含有一個三胺基片段可以進行折疊-去折疊反應. 此反應之自由能改變(ΔG)乃由非折疊態的(i)溶劑(水)的作用, (ii)和此蛋白質中其他部分之折疊態的作用, 所共同決定(參考下圖). 假設此三胺基乃由親水性, 灰色)胺基(residue)及兩個極性(親水性, 白色)胺基所組成. 並假設下列作用的自由能變化值大約為::

- (a) 一個非極性胺基與溶劑(水) (a non-polar residue and the solvent (water))
 $\Delta G = +8 \text{ kJ mol}^{-1}$
- (b) 一個非極性胺基與蛋白質其他部分(a non-polar residue and the rest of the protein)
 $\Delta G = -4 \text{ kJ mol}^{-1}$
- (c) 一個極性胺基與溶劑(水)(a polar residue and the solvent (water))
 $\Delta G = -16 \text{ kJ mol}^{-1}$
- (d) 一個極性胺基與蛋白質其他部分(a polar residue and the rest of the protein)
 $\Delta G = -14 \text{ kJ mol}^{-1}$



三胺基在非

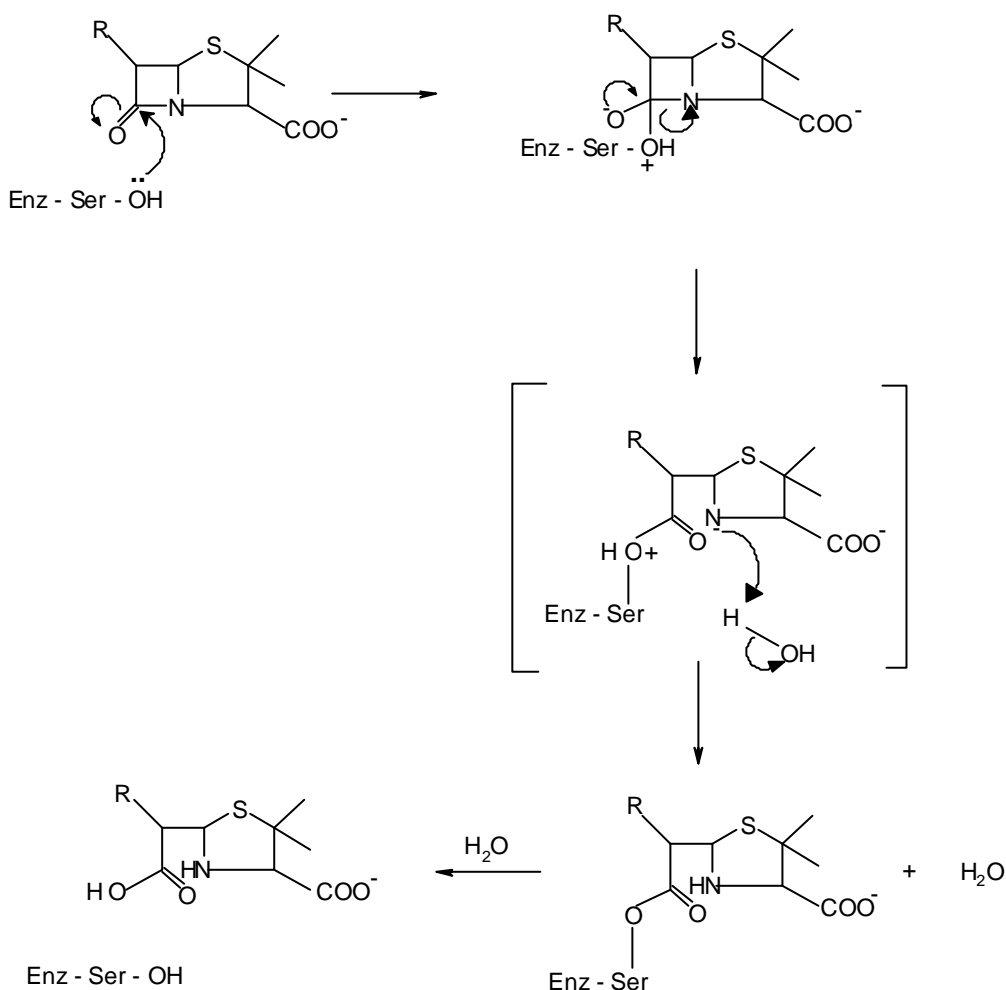
三基在折

7.4 計算此三胺基 ΔG

7.5 假設三胺基片段 (polar) 胺基, 計算此三胺基 ΔG .

b - 醯 胺 和 藥 - Lactamase and drug resistance)

盤尼西林(Penicillins)是非常有用的抗菌藥品, 近年來由於被濫用已出現抗藥性之細菌, 而使盤尼林西日漸失去藥性. 此抗藥性細菌因可分泌出一種酵素稱為 β -內 醯 胺- lactamase 也 叫 做 盤 尼 下 文 簡 稱 為 此 破 壞 以 打 開 盤 尼 西 林 中 的 β -內醯胺環而使其失去藥效. 此 β -內醯胺環之打開機制, 乃是細菌所分泌的 serine 中之羥基, 可以用親核性地攻擊(nucleophilic attack)盤尼西林, 而使盤尼西林的 β -內醯胺(β -lactam)開環而喪失藥效, 如下頁的圖形所示.



破 壞 之, 也 藉 著 將 此 *Staphylococcus aureus* 分離出來而鑑定之. 當此分離而得的破 壞與含有放射性 ^{32}P 之磷酸酯化試劑作用後, 將使其 serine 的活性部位被標記. 分析結果顯示, 破 壞 此部分的 serine {分子量 = 105 mass units (Da)} 佔全部破 壞之 0.35% 重量百分比.

7.6 估算此破壞之最小分子量.

7.7 此破壞蛋白質大約包括了幾個胺基酸?

(a) 100

(b) 150

(c) 275

(d) 375

[在正確的框格中畫上 X。]

7.8 破壞可被胰(rypsin),所水解而知其活化部位, 水解之產物包括了一個六胺基酸片段的 P1 ,而且此片段含有活化部位的 serine. 胺基酸分析結果顯示, 此片段內有等莫耳比例的: Glu, Leu, Lys, Met, Phe 和 Ser.

當 P1 和艾得曼試劑(Edman's reagent, 成分為苯異硫氰化物 (phenyl isothiocyanate))反應, 產生 phenylalanine 的 phenyl thiohydantoin (PTH)衍生物和一個 P2.

當 P1 和 cyanogen bromide (CNBr)反應得到一個酸性的四個胺基片段之 P3 和一個二胺基酸片段的 P4.

將 P2 和 1-氟-2,4-二硝基苯(1-fluoro-2,4-dinitrobenzene)反應, 隨後並完全水解, 可得到氮 2,4-二硝基苯-Glu(N-2,4-dinitrophenyl-Glu).

P1, P2, 和 P3 均含有 serine 的活性部位.

根據上述的訊息, 推導出 P1, P2, P3 和 P4 的胺基酸序列.

7.9 根據 32 頁表中所列的數據,計算出 P3 的分子量(使用 Da 為單位)

7.10 破壞 擾部位提供了一個獨特的分子內之微環境,使得催化中心的 serine-OH 成為一個非常活潑的親核性試劑. 這種破壞之催化反應的一級反應速率常數為 350 s^{-1} . 當盤尼西林在溶液中,被自由的 serine-OH (at 1M)水解時,其類一級反應(the pseudo first order)的速率常數為 0.5 s^{-1} .

根據上述資料,計算在破壞活性部位上之 serine-OH 的有效濃度為何(the effective concentration of this nucleophile at the enzyme active site)?

7.11 抑制劑因可和盤尼西林互相競爭,來和破壞的活性部位作用,而產生抑制破壞的功用. 抑制劑可以和破壞形成三錯物(inhibitor-lactamase complex),其解離常數(Dissociation constants (K_D)) 分別為:

Inhibitor	Dissociation constant (K_D)
A	2.0×10^{-3}
B	1.0×10^{-6}
C	5.0×10^{-9}

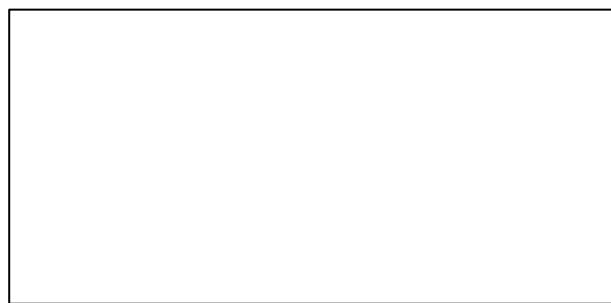
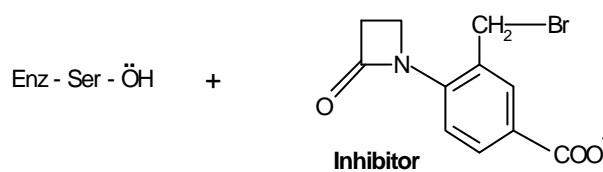
指出那一種抑制劑是抑制破壞最有效的抑制劑,可使盤尼西林得以發揮其藥效.

[在正確的框格中畫上 X。]

A	<input type="checkbox"/>
B	<input type="checkbox"/>
C	<input type="checkbox"/>

若有一個抑制劑，其結構類似盤尼西林，被設計來和破壞反應而使破壞喪失活。其原理是此抑制劑與破壞中的 Ser-OH 進行親核性加成反應，而打開抑制劑中的 β -內醯胺，並且同時放出抑制劑中的溴離子(Br⁻)。反應進行中會產生一個非常活潑的親電子性中間體，此中間體可以捕捉住的一個具有活性部位的 X，如此使整個喪失。

7.12 根據上述資料，寫出此一活潑的親電子性中間體(A)和由抑制劑、破壞以及反應所形成的最終產物(B)。



A



B