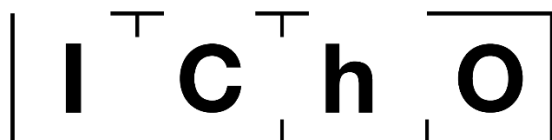


理論試題




**51st — International
Chemistry Olympiad
France — Paris — 2019**

一起玩科學！

2019-07-26



| | | |
|---|---|--|
|  | MINISTÈRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE ET DE LA JEUNESSE | MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR, DE LA RECHERCHE ET DE L'INNOVATION |
|---|---|--|

說明

- 本理論試題共有 63 頁。
- 聽到 **Start** (開始) 命令，立即開始作答。
- 作答時間共 **5 小時**。
- 所有的答案必須用筆清楚地在指定答案區內作答。書寫在答案區之外的答案，均不計分。
- 可以利用考卷背面計算。但須謹記，寫在答案區之外的答案，均不計分。
- 僅可使用大會所提供的筆和計算機。
- 為了釐清題意，可以要求提供官方英文版試題本供你參考。
- 若你需要離開考場（例如：吃點心或上廁所），請舉起對應的 IChO 卡片，監試人員會來陪伴你。
- **選擇題修改答案請注意**：選擇題勾錯要取消，必須把要取消的那個選項框框塗滿，然後在旁邊畫一個空方框。
- 在 **Stop**(停止) 命令前的 30 分鐘，監試人員將會提醒你。
- 當 **Stop** 命令宣布時，必須立即停止作答。若繼續作答超過半分鐘，將導致你的理論測驗成績無效。
- **Stop** 命令宣布後，將你的試題本放回信封袋內，坐在座位上等候，監試人員會在你的面前封好並收走。

祝考試順利！

目錄

本卷共有 9 大題，配分與頁碼如下：

| | | |
|--|------|------|
| 問題 T1：丁二烯(butadiene)與無窮高位能井模型 | (6%) | p. 8 |
| 問題 T2：水裂解成氫 | (7%) | p.13 |
| 問題 T3：關於氯化銀 | (5%) | p.20 |
| 問題 T4：從火藥中發現碘 | (7%) | p.25 |
| 問題 T5：Azobenzene - β -cyclodextrin (偶氮苯- β -環糊精)錯合物可用於奈米機器 | (8%) | p.31 |
| 問題 T6：團聯共聚物(block-copolymer)之鑑定 | (8%) | p.40 |
| 問題 T7：在[2]交環烷([2]catenane)的環之運動 | (6%) | p.48 |
| 問題 T8：肌醇(inositols)的鑑定與合成 | (6%) | p.53 |
| 問題 T9：左旋布比卡因(levobuvacaine)的合成 | (7%) | p.58 |

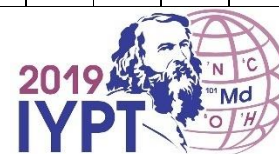
常數與公式

這些實驗中，我們假設水溶液所有物質的活性(有效濃度)與其濃度(以 mol L⁻¹ 表示)相當接近。為了簡化公式，標準濃度 c⁰ = 1 mol L⁻¹ 在此被省略了。

| | |
|--|---|
| 亞佛加厥常數 Avogadro's constant: | $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ |
| 通用氣體常數 Universal gas constant: | $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ |
| 標準壓力 Standard pressure: | $p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ |
| 大氣壓力 Atmospheric pressure: | $P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1.013 \text{ bar} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ |
| 攝氏零度 Zero of the Celsius scale: | 273.15 K |
| 法拉第常數 Faraday constant: | $F = 9.6485 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ |
| 瓦特 Watt: | $1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$ |
| 千瓦小時 Kilowatt hour: | $1 \text{ kWh} = 3.6 \cdot 10^6 \text{ J}$ |
| 普朗克常數 Planck constant: | $h = 6.6261 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$ |
| 真空中的光速 Speed of light in vacuum: | $c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$ |
| 基本電荷 Elementary charge: | $e = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ |
| 電功率 Electrical power: | $P = \Delta E \times I$ |
| 電能效率 Power efficiency: | $\eta = P_{\text{obtained}} / P_{\text{applied}}$ |
| 普朗克-愛因斯坦關係式 Planck-Einstein relation: | $E = hc/\lambda = h \nu$ |
| 理想氣體方程式 Ideal gas equation: | $pV = nRT$ |
| 吉布斯自由能 Gibbs free energy: | $G = H - TS$ |
| | $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$ |
| | $\Delta_r G^\circ = -n F E_{\text{cell}}^\circ$ |
| 反應 $a A(\text{aq}) + b B(\text{aq}) = c C(\text{aq}) + d D(\text{aq})$ 的反應商 Reaction quotient Q for a reaction | $Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$ |
| 韓德森方程式 Henderson-Hasselbalch equation: | $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$ |
| 奈斯特方程式， Q 為還原半反應的反應商 Nernst-Peterson equation: where Q is the reaction quotient of the reduction half-reaction | $E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q$ at $T = 298 \text{ K}$, $\frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0.059 \text{ V}$ |
| 比爾定律 Beer-Lambert law: | $A = \epsilon lc$ |
| 反應速率積分式 Rate laws in integrated form: | |
| 零級反應- Zero order: | $[A] = [A]_0 - kt$ |
| 一級反應- First order: | $\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$ |
| 二級反應- Second order: | $1/[A] = 1/[A]_0 + kt$ |
| 一級反應半生期 Half-life for a first order process: | $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ |
| 數目平均莫耳質量 Number average molar mass M_n : | $M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$ |
| 質量平均莫耳質量 Number average molar mass M_w : | $M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$ |
| 多分散指數 Polydispersity index I_p : | $I_p = \frac{M_w}{M_n}$ |

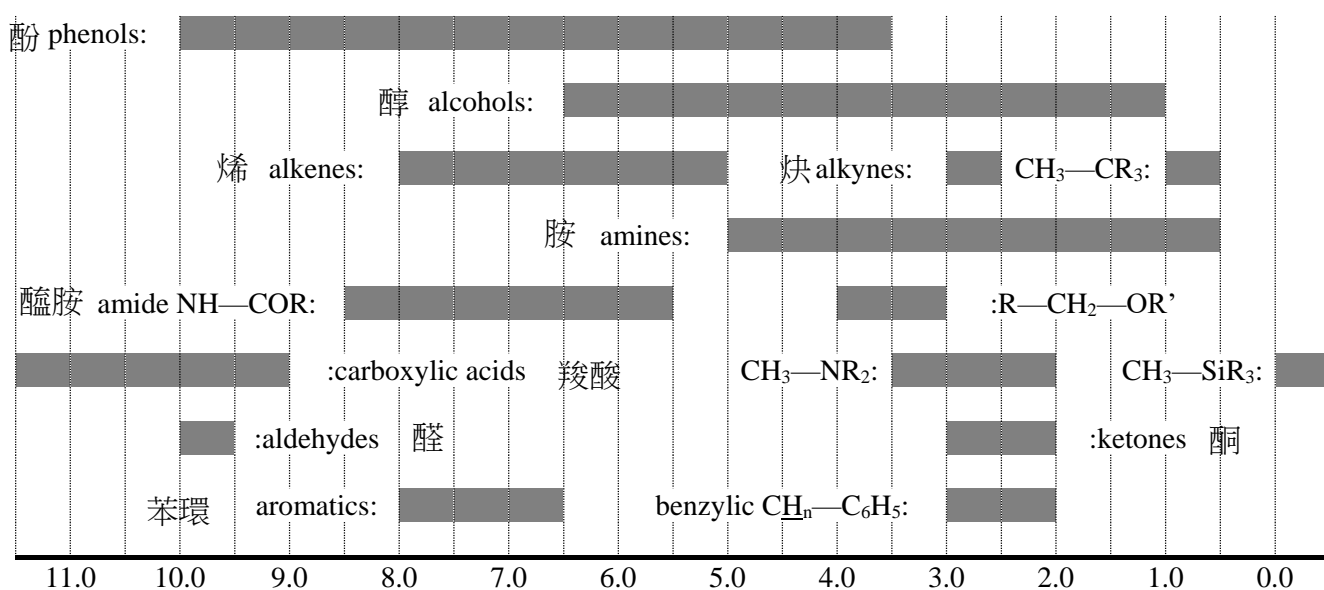
週期表

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|--|
| 1 | | | | | | | | | | 18 | | | | | | | | | |
| 1 H 1.008 | | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 He 4.003 | |
| 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 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 Al 26.98 | 14 Si 28.09 | 15 P 30.97 | 16 S 32.06 | 17 Cl 35.45 | 18 Ar 39.95 | | |
| 19 K 39.10 | 20 Ca 40.08 | 21 Sc 44.96 | 22 Ti 47.87 | 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 65.38 | 31 Ga 69.72 | 32 Ge 72.63 | 33 As 74.92 | 34 Se 78.97 | 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 95.95 | 43 Tc - | 44 Ru 101.1 | 45 Rh 102.9 | 46 Pd 106.4 | 47 Ag 107.9 | 48 Cd 112.4 | 49 In 114.8 | 50 Sn 118.7 | 51 Sb 121.8 | 52 Te 127.6 | 53 I 126.9 | 54 Xe 131.3 | | |
| 55 Cs 132.9 | 56 Ba 137.3 | 57-71 | 72 Hf 178.5 | 73 Ta 180.9 | 74 W 183.8 | 75 Re 186.2 | 76 Os 190.2 | 77 Ir 192.2 | 78 Pt 195.1 | 79 Au 197.0 | 80 Hg 200.6 | 81 Tl 204.4 | 82 Pb 207.2 | 83 Bi 209.0 | 84 Po - | 85 At - | 86 Rn - | | |
| 87 Fr - | 88 Ra - | 89-103 | 104 Rf - | 105 Db - | 106 Sg - | 107 Bh - | 108 Hs - | 109 Mt - | 110 Ds - | 111 Rg - | 112 Cn - | 113 Nh - | 114 Fl - | 115 Mc - | 116 Lv - | 117 Ts - | 118 Og - | | |
| 57 La 138.9 | 58 Ce 140.1 | 59 Pr 140.9 | 60 Nd 144.2 | 61 Pm - | 62 Sm 150.4 | 63 Eu 152.0 | 64 Gd 157.3 | 65 Tb 158.9 | 66 Dy 162.5 | 67 Ho 164.9 | 68 Er 167.3 | 69 Tm 168.9 | 70 Yb 173.0 | 71 Lu 175.0 | | | | | |
| 89 Ac - | 90 Th 232.0 | 91 Pa 231.0 | 92 U 238.0 | 93 Np - | 94 Pu - | 95 Am - | 96 Cm - | 97 Bk - | 98 Cf - | 99 Es - | 100 Fm - | 101 Md - | 102 No - | 103 Lr - | | | | | |



¹H NMR

Chemical shifts of hydrogen 氫的化學位移(單位 ppm / TMS in ppm / TMS)



H-H coupling constants (in Hz) H-H 耦合常數(單位 Hz)

| 氫的類型 Hydrogen type | $ J_{ab} $ (Hz) |
|---|--|
| $\text{R}_2\text{CH}_a\text{H}_b$ | 4-20 |
| $\text{R}_2\text{H}_a\text{C—CR}_2\text{H}_b$ | 2-12 自由轉動時(if free rotation): 6-8 ax-ax (環己烷 cyclohexane): 8-12 ax-eq or eq-eq (環己烷 cyclohexane): 2-5 |
| $\text{R}_2\text{H}_a\text{C—CR}_2\text{—CR}_2\text{H}_b$ | 自由轉動時(if free rotation): < 0.1 其他(剛性 rigid): 1-8 |
| $\text{RH}_a\text{C=CRH}_b$ | 順式(cis): 7-12 反式(trans): 12-18 |
| $\text{R}_2\text{C=CH}_a\text{H}_b$ | 0.5-3 |
| $\text{H}_a(\text{CO})\text{—CR}_2\text{H}_b$ | 1-3 |
| $\text{RH}_a\text{C=CR—CR}_2\text{H}_b$ | 0.5-2.5 |

eq = 水平方向的(equatorial), ax = 軸向的 (axial)

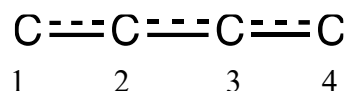
IR 光譜表 IR spectroscopy table

| 振動模式 Vibrational mode | σ (cm ⁻¹) | 強度 Intensity |
|------------------------------|------------------------------|------------------|
| 醇(alcohol) O—H (伸縮) | 3600-3200 | 強 strong |
| 羧酸(carboxylic acid) O—H (伸縮) | 3600-2500 | 強 strong |
| N—H (伸縮) | 3500-3350 | 強 strong |
| ≡C—H (伸縮) | 3300 | 強 strong |
| =C—H (伸縮) | 3100-3000 | 弱 weak |
| C—H (伸縮) | 2950-2840 | 弱 weak |
| —(CO)—H (伸縮) | 2900-2800 | 弱 weak |
| C≡N (伸縮) | 2250 | 強 strong |
| C=C (伸縮) | 2260-2100 | 可變的 variable |
| 醛(aldehyde) C=O (伸縮) | 1740-1720 | 強 strong |
| 酸酐(anhydride) C=O (伸縮) | 1840-1800; 1780-1740 | 弱 weak; 強 strong |
| 酯(ester) C=O (伸縮) | 1750-1720 | 強 strong |
| 酮(ketone) C=O (伸縮) | 1745-1715 | 強 strong |
| 醯胺(amide) C=O (伸縮) | 1700-1500 | 強 strong |
| 烯(alkene) C=C (伸縮) | 1680-1600 | 弱 weak |
| 苯環(aromatic) C=C (伸縮) | 1600-1400 | 弱 weak |
| CH ₂ (彎曲 bending) | 1480-1440 | 中 medium |
| CH ₃ (彎曲 bending) | 1465-1440; 1390-1365 | 中 medium |
| C—O—C (伸縮) | 1250-1050 | 強 strong |
| C—OH (伸縮) | 1200-1020 | 強 strong |
| NO ₂ (伸縮) | 1600-1500; 1400-1300 | 強 strong |

| 問題 T1 6% | 小題 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 合計 |
|----------------|----|---|---|---|---|---|---|---|-----|-----|----|----|----|
| | 配分 | 3 | 4 | 4 | 2 | 3 | 2 | 2 | 4.5 | 2.5 | 3 | 3 | 33 |
| | 得分 | | | | | | | | | | | | |

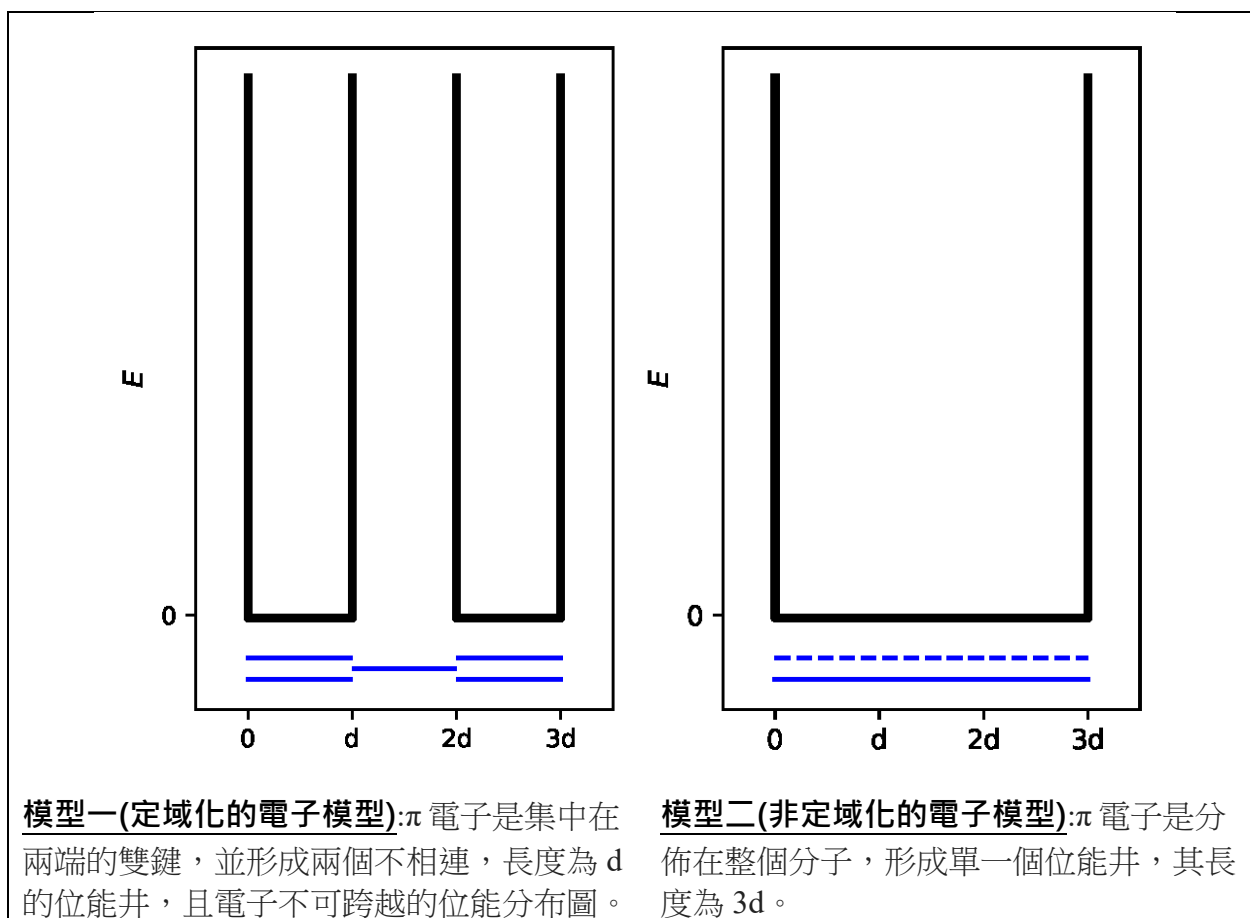
問題 T1：丁二烯(butadiene)與無窮高位能井模型

1,3-丁二烯 (buta-1,3-diene) 分子可寫成具有單鍵、雙鍵交替的 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 。然而，它的化學反應性並不能以這樣的表示法來呈現，其中它的 π 電子適合描述為分佈在三個鍵上：



這樣的分子可用電子自由移動的一維箱子模型來描述。在箱子的長度為 L 的模型裡，其電子能量為 $E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2}$ ， n 為正整數。

1. 請討論下圖兩個不同的模型。在個別的模型能階圖中，畫出至少三個最低能量的能階，並表示出模型間、模型內能階間相對的高低差異。



2. 將 π 電子填入模型一的能階圖裡，並使用 h , m_e , 與 d 三個變數來表示模型一裡 π 電子的總能量。

$$E(1) =$$

3. 將 π 電子填入模型二的能階圖裡，並使用 h , m_e , 與 d 三個變數來表示模型二 π 電子的總能量。

$$E(2) =$$

共軛能定義為: 實際上 π 電子系統的總能，減去相同 π 電子數的乙烯分子們的能量。

4. 使用 h , m_e , 與 d 三個變數來表示丁二烯分子的 π 電子系統的共軛能。

$$\Delta E_c =$$

模型一、二皆視為過度簡化的電子結構模型。以下將提出一個新的模型:

5. 除了下圖的路易士結構之外，請以路易士表示法畫出另外三個丁二烯可能的共軛結構。



為了納入碳原子的原子半徑的影響，模型二修正成模型三，如下所示:

- 新的位能井的總長表示為 L ，橫坐標只介於 0 到 L 之間;
- 四個碳原子則位於 $L/8$; $3L/8$; $5L/8$ 與 $7L/8$ 的位置。

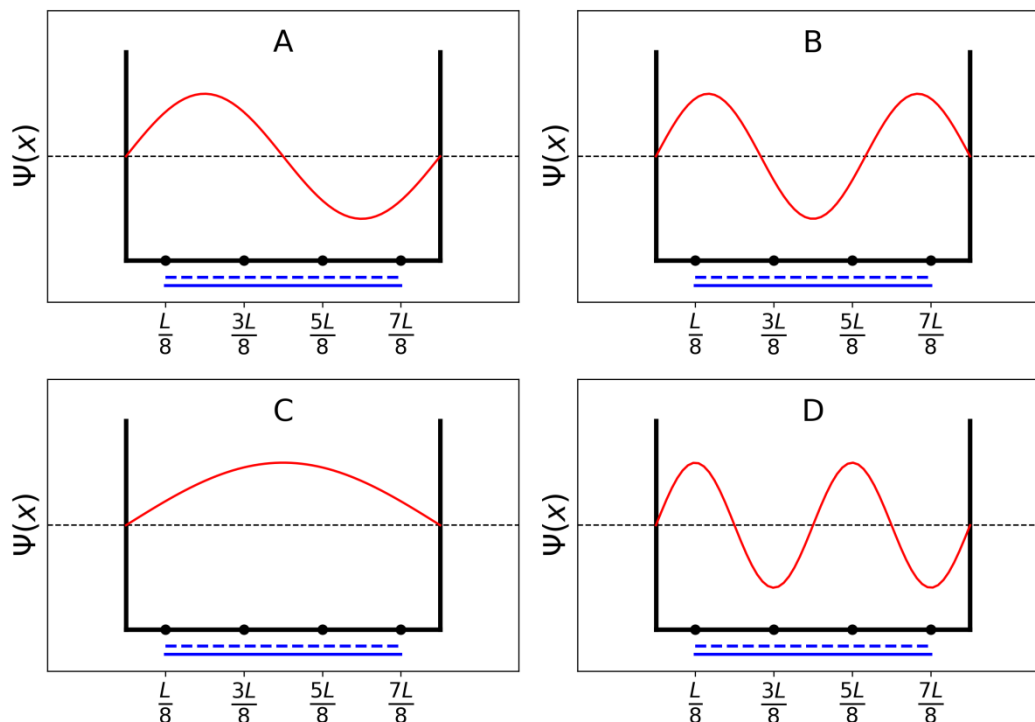
模型三的每個能階，其 π 電子的波函數表示為:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

對一個有 N 個 π 電子系統而言，其 π 電子密度函數可表示為:

$$\rho(x) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i(x)|^2$$

下列 4 個 π 電子的波函數，代表不同的 π 電子分子軌域(其排序為隨機的)。



6. 將上圖的四個波函數的能量排序(波函數能量以 E_A , E_B , E_C 與 E_D 代表)。

$E_A < E_B < E_C < E_D$

7. 選出填有丁二烯所有 π 電子的軌域。(A, B, C 或 D)。

8. 在模型三裡，當 $n = 1$ 與 $n = 2$ 時，計算出波函數在 $x = 0, L/4$ 與 $L/2$ 的各別數值。

$$\psi_1(0) =$$

$$\psi_1\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\psi_1\left(\frac{L}{2}\right) =$$

$$\psi_2(0) =$$

$$\psi_2\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\psi_2\left(\frac{L}{2}\right) =$$

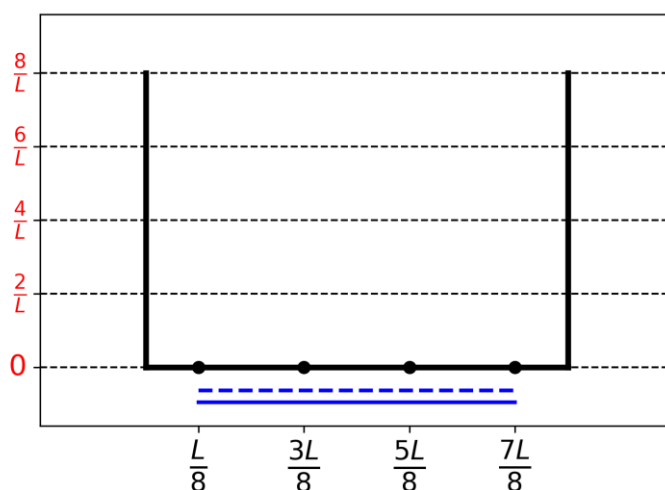
9. 在模型三裡，計算出在 $x = 0, L/4$ 與 $L/2$ ， π 電子密度的數值。

$$\rho(0) =$$

$$\rho\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\rho\left(\frac{L}{2}\right) =$$

10. 畫出 π 電子在 0 至 L 之間，其電子密度的變化曲線圖。



11. 將下列 5 種 CC 化學鍵(標示為 B1, B2, ..., B5)其鍵長遞增的順序，使用數學符號來表示其相對順序(= 或 <)

B1: 丁二烯裡的 C1C2 鍵

B2: 丁二烯裡的 C2C3 鍵

B3: 丁二烯裡的 C3C4 鍵

B4: 乙烷的 CC 鍵

B5: 乙烯的 CC 鍵

| | | | | | | | | | | | | |
|----------------|----|---|---|---|---|---|---|---|---|---|----|----|
| 問題 T2 7% | 小題 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 合計 |
| | 配分 | 1 | 4 | 2 | 3 | 3 | 6 | 4 | 1 | 8 | 2 | 34 |
| | 得分 | | | | | | | | | | | |

問題 T2: 水裂解成氫

數據:

| | | | | |
|--|--------------------|---------------------|---------------------|--------------------|
| 化合物 | H ₂ (g) | H ₂ O(l) | H ₂ O(g) | O ₂ (g) |
| $\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹) | 0 | -285.8 | -241.8 | 0 |
| S_m° (J mol ⁻¹ K ⁻¹) | 130.6 | 69.9 | 188.7 | 205.2 |

氫分子(H₂)視為石化燃料的替代品。然而，降低氫分子的生產成本，與生產過程中對環境影響，是一個巨大的挑戰。針對這些問題，發展水裂解科技是一個具有前景的選擇。

1. 寫下液態水裂解的化學反應平衡方程式，假設 H₂O 的係數為 1。

2. 使用前述的熱力學數據，透過計算說明水裂解反應在 298 K 的條件下，在熱力學上是否有利於發生？

計算：

在熱力學上是否有利於發生? (Reaction thermodynamically favorable?)

Yes No

水裂解反應可在酸性水溶液中，透過兩個電極，並供給電壓，進行電化學分解(如圖 1)。兩端的電極表面，皆可觀察到氣泡的產生。

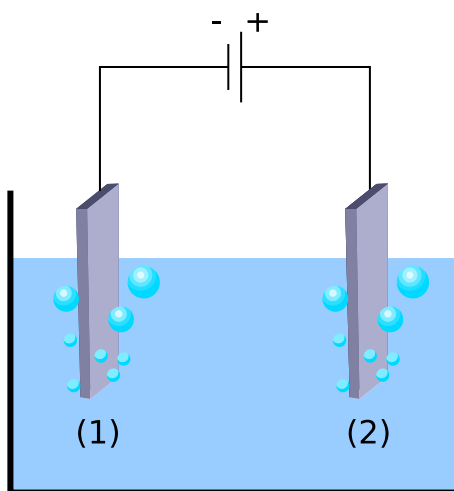


圖 1 – 水裂解電化學裝置

3. 針對兩個電極，分別寫下其平衡的電化學半反應式。

電極(1)：

電極(2)：

4. 使用前面提供(或是第 2 小題計算出)的熱力學數據，計算在 298 K 的條件下，使水裂解反應可以進行的理論電壓(ΔE_{th})；並選出實際實驗時的外加電壓($\Delta E_{applied}$)與理論電壓(ΔE_{th})的大小關係。假設反應物與產物皆為標準狀態。計算過程所用的符號需標示狀態，並計算至小數點第三位。

計算：

- $\Delta E_{applied} = \Delta E_{th}$
 $\Delta E_{applied} > \Delta E_{th}$, $\Delta E_{th} = \dots\dots\dots V$ (數字寫到小數點三位)
 $\Delta E_{applied} < \Delta E_{th}$

如果你無法計算 ΔE_{th} 的數值，請使用 1.200V 在以下的問題中。

實驗上，通常需要提供大於熱力學有利條件的電壓，才能觀測到水裂解反應。假設陰極的電極材料為白金(Pt)，針對不同的陽極材料，需要供給的實際電壓(ΔE_{min})如下表所示：

| Anode | ΔE_{min} (V) |
|--------------------------------|----------------------|
| IrO _x | 1.6 |
| NiO _x | 1.7 |
| CoO _x | 1.7 |
| Fe ₂ O ₃ | 1.9 |

ΔE_{th} 與 ΔE_{min} 之間的數值差異，則代表實驗裝置耗損的電力。

5. 請使用 ΔE_{th} 與 ΔE_{min} ，**推導出**水裂解反應裝置的能源轉換效率 η_{elec} (使用在水裂解反應的能源轉換比例)。請**計算**以 Pt 為陰極， Fe_2O_3 為陽極的 η_{elec} 。請**選出**能源轉換效率最高的陽極材料。

$\eta_{elec} =$

能源轉換效率的計算是以 Pt 與 Fe_2O_3 為電極。

$\eta_{elec} =$ %

效率最高陽極材料:

如果你無法計算 η_{elec} 的數值，請使用 75% 在以下的問題中。

另一種水裂解反應可以利用光催化劑來驅動。這樣的反應模式，需要使用到半導體材料來吸收光線。

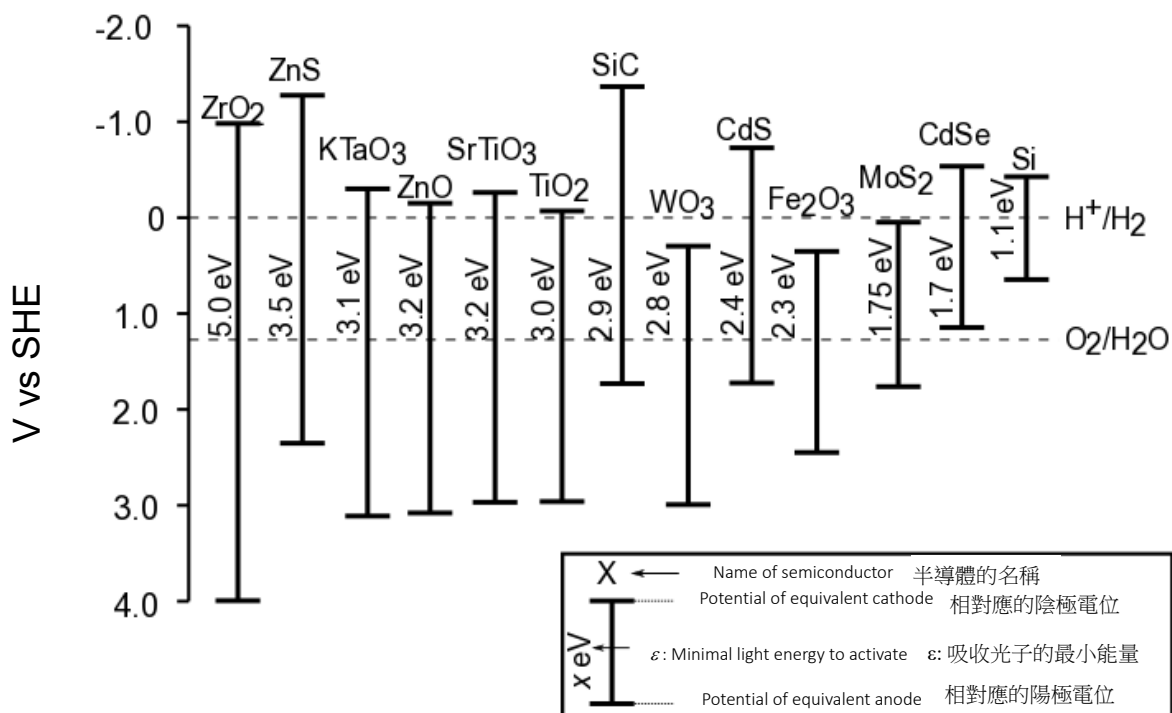


圖 2 不同半導體材料所對應的陰極、陽極電位，以及所需的光子能量。虛線表示在標準狀態下，水的氧化與還原的電位。SHE = 標準氫電極

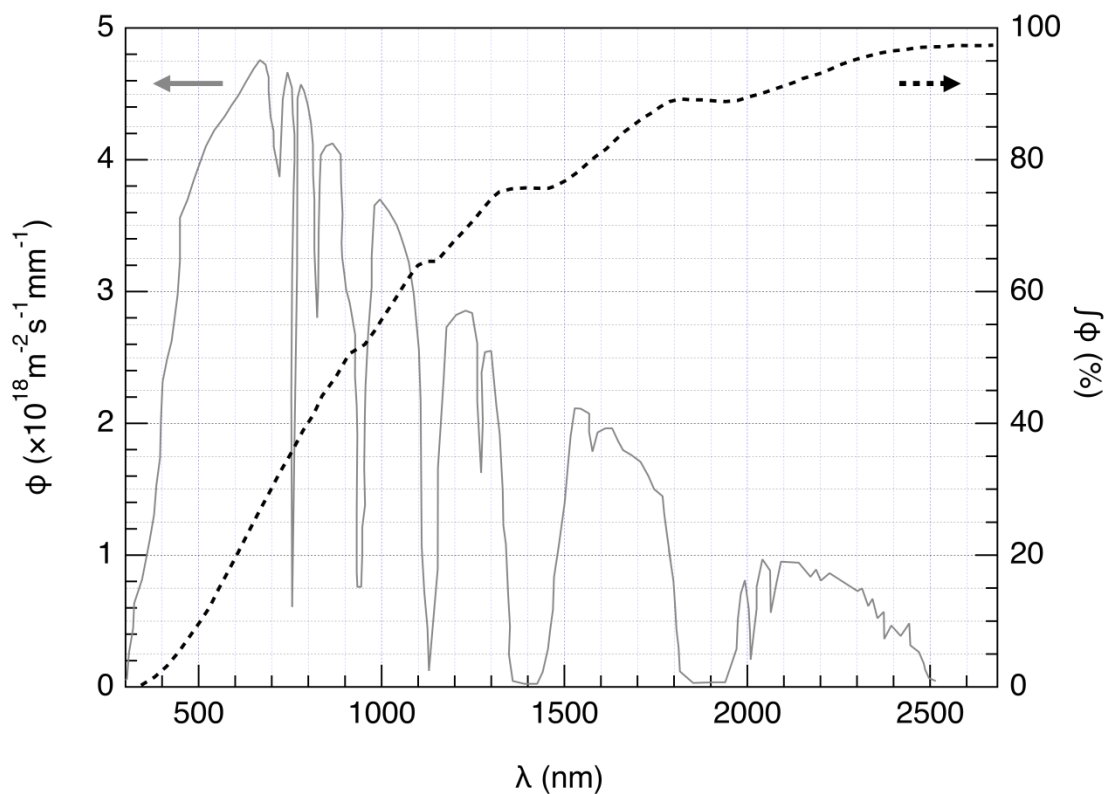


圖. 3 左邊 y 軸: 太陽光的光子通量(ϕ)在各種波長的分布。光子通量定義為在單位面積、單位時間的條件下，照射到半導體表面的光子數目。右邊 y 軸: 累計的光子通量比例(%) ϕ (由最短波長開始累加至特定波長，所算出的光子通量占比)

6. 請計算出 TiO₂, CdS 與 Si 三種半導體材料，在吸收光子時所相對應的累計的光子通量比例 $\int \phi$ (%)。請詳細列出計算式與單位。

解釋與計算:

| | 累計的光子通量比例 $\int \phi$ (%) |
|------------------|---------------------------|
| | Approximate fraction |
| TiO ₂ | % |
| CdS | % |
| Si | % |

半導體材料的吸光過程，造成材料表面電位的改變。因此，前述現象可將材料吸光後的激發狀態，視為一組陰極、陽極電極分別擁有不同的電位。

7. 依據圖 2 的數據，在下列陽極材料名單中，**選出**在吸光的激發態下，能同時驅動水裂解的陽極、陰極反應的所有材料。

| | | | |
|---|---|---|--|
| <input type="checkbox"/> ZrO ₂ | <input type="checkbox"/> ZnO | <input type="checkbox"/> TiO ₂ | <input type="checkbox"/> WO ₃ |
| <input type="checkbox"/> CdS | <input type="checkbox"/> Fe ₂ O ₃ | <input type="checkbox"/> CdSe | <input type="checkbox"/> Si |

8. 承問題 7，請哪一個半導體材料，能產生最多氫分子？

近來的研究中，某一個光催化的水裂解反應在 $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 與 p_{atm} 的條件下，能成功產生 H_2 與 O_2 。其所使用的入射光強度 $P = 1.0\text{ kW m}^{-2}$ 且光陽極的表面積為 $S = 16\text{ mm}^2$ 。此光催化裝置在照射一小時的太陽光後，能產生 $V = 0.37\text{ cm}^3$ 的 $\text{H}_2(\text{g})$ 。

9. 請**計算**此光催化裝置的能源轉換效率 η_{direct} 。

計算:

$\eta_{\text{direct}} =$ _____ %

如果你無法計算 η_{direct} 的數值，請使用 $\eta_{\text{direct}} = 10\%$ 在以下的問題中。

轉換太陽光的能量到產生氫分子共有兩種模式：直接光催化反應(direct photocatalysis)與非直接光驅動電解反應(indirect photo-electrolysis)，後者是組合一個太陽能電池(photovoltaic panel)產生電力後，再將電力傳輸至一個電解裝置來產生 H_2 。當前市場上，太陽能電池發電的能源轉換效率約為 $\eta_{\text{panels}} = 20\%$ 。

10. 承問題 9 的直接光催化法，與非直接光驅動電解(以 Fe_2O_3 為陽極、Pt 為陰極的電解裝置)，比較兩種產氫模式的能源轉換效率相對大小(η_{direct} 與 η_{indirect})。

計算:

$\eta_{\text{direct}} > \eta_{\text{indirect}}$

$\eta_{\text{direct}} \approx \eta_{\text{indirect}}$

$\eta_{\text{direct}} < \eta_{\text{indirect}}$

| 問題 T3 5% | 小題 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 合計 |
|----------------|----|---|---|---|---|---|---|---|---|---|----|----|----|----|
| | 配分 | 1 | 3 | 3 | 3 | 4 | 2 | 7 | 2 | 2 | 3 | 4 | 6 | 40 |
| | 得分 | | | | | | | | | | | | | |

問題 T3：關於氯化銀

298 K 下的數據:

$-\log(K_{s1}(\text{AgCl})) : pK_{s1}(\text{AgCl}) = 9.7;$

$-\log(K_{s2}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)) : pK_{s2}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 12$

錯合物 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$ 生成常數： $\beta_n = 10^{7.2}$

以下為相對於標準氫電極的電位：

$\text{Ag}^+/\text{Ag}(\text{s})$ 的標準電位： $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}(\text{s})) = 0.80 \text{ V}$

海水中所量測出的電位 $\text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq})$ ： $E'(\text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq})) = 0.75 \text{ V}$

第 A 部分：給呂薩克(Louis Joseph Gay-Lussac)化學課上曾經說過的話。

下列為 Louis Joseph Gay-Lussac(法國化學家與物理學家，1778-1850)在化學課上，針對處理部分 AgCl 的化學性質，所說過的話。

語句 A: “我現在要談到 AgCl ，它是一個乳白色的固體。它可以輕易地透過在硝酸銀 (AgNO_3) 水溶液中加入氯化氫(HCl)而得。”

語句 B: “因為 AgCl 不溶於水，這種鹽類吃起來沒有任何味道。”

語句 C: “ AgCl 這個化合物完全不溶於乙醇(ethanol)，甚至不溶於酸。但在濃鹽酸下， AgCl 可輕易溶解。”

語句 D: “另外， AgCl 可輕易溶解於氨水。”

語句 E: “因此，我們可以透過在氨水中加入酸，把先前溶解於氨水的 AgCl 趕出來。”

語句 F: “如果你用一個銀製的碗來裝海水，並將其加熱揮發，你將得到不純的氯化鈉 (NaCl)，其中混雜著乳白色固體。”

1. 語句 A: 寫出生成 $\text{AgCl}(\text{s})$ 的平衡化學反應式。

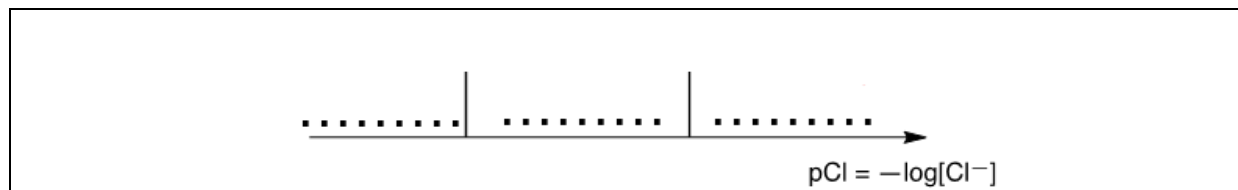
2. 語句 B: 計算在 298K 的水中， $\text{AgCl}(\text{s})$ 的溶解度 (代號為 s ，其單位為 mol L^{-1})

Calculation:

計算:

$s =$ mol L^{-1}

3. **語句 C:** 在高濃度的氯離子(Cl^-)環境中，一種化學計量比例為 1:2 的錯合物會生成。在下圖中，橫軸代表由左至右遞增的 pCl 數值 ($\text{pCl} = -\log[\text{Cl}^-]$)，請在橫軸上的三個區塊中，寫下最主要生成的化合物。 pCl 值不需計算出來。



語句 D: 當氨水加入 AgCl 中，某種配位數為 n 的錯合物生成。

4. 寫下由 AgCl 加入 NH_3 合成 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$ 錯合物的平衡化學反應方程式，並計算出錯合物形成平衡常數的值。

平衡化學反應方程式

計算:

$$K =$$

如果你無法計算 K 的數值，請使用 $K = 10^{-3}$ 在以下的問題中。

5. 將 NH_3 與 0.1 mol AgCl(s) 加入 1 公升(L)的水中，直到當固體完全溶解時。此時發現 $[\text{NH}_3] = 1.78 \text{ mol L}^{-1}$ 。假設反應物的體積所造成的稀釋效應可以忽略，請推理出生成的錯合物的配位數組成。

計算:

$$n =$$

6. 請針對語句 E 的描述，寫出相對應的平衡化學反應方程式。

7. 假設海水是弱鹼性，蘊藏豐富的氧氣。在這種情況下，銀金屬在海水裡，可以還原氧氣。寫下語句 F 所描述的，生成乳白色固體的平衡反應式，並請把氧氣的係數訂為 1。請計算該化學平衡在 298 K 條件下的平衡常數值。

平衡化學反應方程式：

計算：

$K =$

第 B 部分：莫爾法(The Mohr method)

莫爾法是利用銀離子(Ag^+)在鉻酸鉀(2K^+ , CrO_4^{2-})的協助下，滴定氯離子(Cl^-)的變色檢定法。把三滴 $7.76 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 的 K_2CrO_4 水溶液(約 0.5 mL)加入 $V_0 = 20.00 \text{ mL}$ 未知濃度的 NaCl 溶液，其 Cl^- 的濃度標示為 C_{Cl} 。接著使用 $C_{\text{Ag}} = 0.050 \text{ mol L}^{-1}$ 的 AgNO_3 水溶液，來滴定前述未知濃度的 Cl^- ，並生成固體 **A**。當加入 AgNO_3 體積為 4.30 mL 時 ($V_{\text{Ag}} = 4.30 \text{ mL}$)，紅色固體 **B** 會產生。

8. 寫出滴定反應中，會發生的平衡化學反應方程式。並計算其相關的平衡常數。

| | |
|--|-----------------|
| | $K^{\circ}_1 =$ |
| | $K^{\circ}_2 =$ |

9. 寫出固體產物化學式。

| | |
|----------|--|
| Solid A: | |
| Solid B: | |

10. 計算原始的 NaCl 溶液中氯離子的濃度 C_{Cl} 。

計算：

| | | |
|--|------------|---------------------|
| | $C_{Cl} =$ | mol L^{-1} |
|--|------------|---------------------|

如果你無法計算 C_{Cl} 的數值，請使用 $C_{Cl} = 0.010 \text{ mol L}^{-1}$ 在以下的問題中。

11. 計算生成 AgCl(s) 沉澱所需的最小體積 $V_{Ag}(\text{min})$ 。

計算：

| | | |
|--|------------------------|----|
| | $V_{Ag}(\text{min}) =$ | mL |
|--|------------------------|----|

12. 當 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s})$ 開始沉澱時，請計算此時剩餘的剩餘的氯離子濃度 $[\text{Cl}^-]_{\text{res}}$ 。藉由比較 Cl^- 的濃度變化，判斷 CrO_4^{2-} 是否為適用於滴定終點的指示劑。

計算:

$$[\text{Cl}^-]_{\text{res}} = \quad \quad \quad \text{mol L}^{-1}$$

CrO_4^{2-} 是一個適合的滴定終點指示劑，因為：

| | | | | | | | | | | |
|----------------|----|---|---|---|---|---|---|---|----|----|
| 問題 T4 7% | 小題 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 合計 |
| | 配分 | 6 | 9 | 8 | 5 | 6 | 2 | 2 | 12 | 50 |
| | 得分 | | | | | | | | | |

問題 T4：從火藥中發現碘

在十九世紀，法國的企業家 B. Courtois 專門從事用於火藥的硝酸鹽 **A** ($M_A(NO_3)_m$) 的生產。**A** 最初都是從亞洲進口，之後是利用硝酸鹽 **B** ($M_B(NO_3)_n$) 與取自藻類(algae)的化合物 **C** 進行交換反應而製得。

1. 寫出硝酸鹽 **A** 與 **B** 的化學式。已知 **A** 與 **B** 為無水的硝酸鹽類，其金屬(M_A 和 M_B) 是鹼金屬或鹼土金屬。其中一種硝酸鹽所含有的非金屬不純物的比例小於 1 w%，而另一個含 9 ± 3 w% 的不純物。金屬 M_A 在硝酸鹽 **A** 中的含量為 38.4 w%，金屬 M_B 在硝酸鹽 **B** 中的含量為 22.4 w%。請詳列計算式及說明來支持你的答案。

A:

and **B:**

為了得到 **A**，將 262.2 g 的固體化合物 **C** 加入含有 442.8 g 硝酸鹽 **B** (此時 **B** 為過量) 的溶液，結果，過濾後可得 190.0 g 白色沉澱物 **D**。之後將濾液蒸發後，可得到固體混合物 **E**。將 **E** 繼續加熱直到質量不再變化，可得成分皆為亞硝酸鹽 (NO_2^-) 的固體和唯一的氣態產物氧氣。在 0°C 、 1atm 下，氧氣體積為 60.48 L。(氧氣可視為理想氣體)

2. 假設 **E** 只含有化合物 **A** 及 **B**，不含其他的雜質，且 **C** 為純的無水化合物。詳列計算過程，求出混合物 **E** 中的組成比例(w%)。

w% of **A**: and of **B**:

3. 決定化合物 **C** 與 **D** 的化學式，並寫出 **B** 和 **C** 反應的平衡反應式。

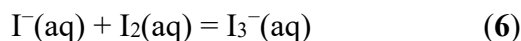
| |
|---|
| <p>C: and D:</p> |
| <p>B 和 C 反應的平衡反應式：</p> |

西元 1811 年，Courtois 以銅製容器在研究藻類的灰燼，發現容器的腐蝕損毀速度較平時為快。當他正在研究這個現象時，他的貓跑進實驗室打翻了濃硫酸且濺在乾燥的藻類灰燼上。紫色的蒸氣瞬間從容器內冒出來 (**1**, 硫酸是氧化劑)：碘(**I₂**)就這樣被發現了！而且 **I₂** 就是造成銅被腐蝕 (**2**) 的原因。由於 **I₂** 在醫藥方面有許多用途，因而 Courtois 開發一個製備 **I₂** 的新方法，也就是使用藻類灰燼與氯氣來反應產生 **I₂** (**3**)。目前，**I₂** 是使用下列兩組反應物 (**NO₃⁻, I⁻, H⁺**) (**4**) 或是 (**IO₃⁻, I⁻, H⁺**) (**5**) 來製得。

4. 寫出反應 **1-5** 的平衡反應式。

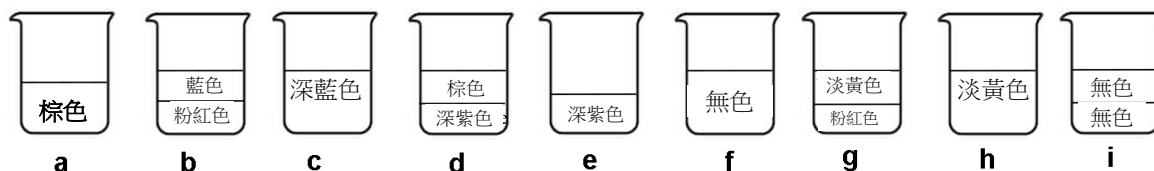
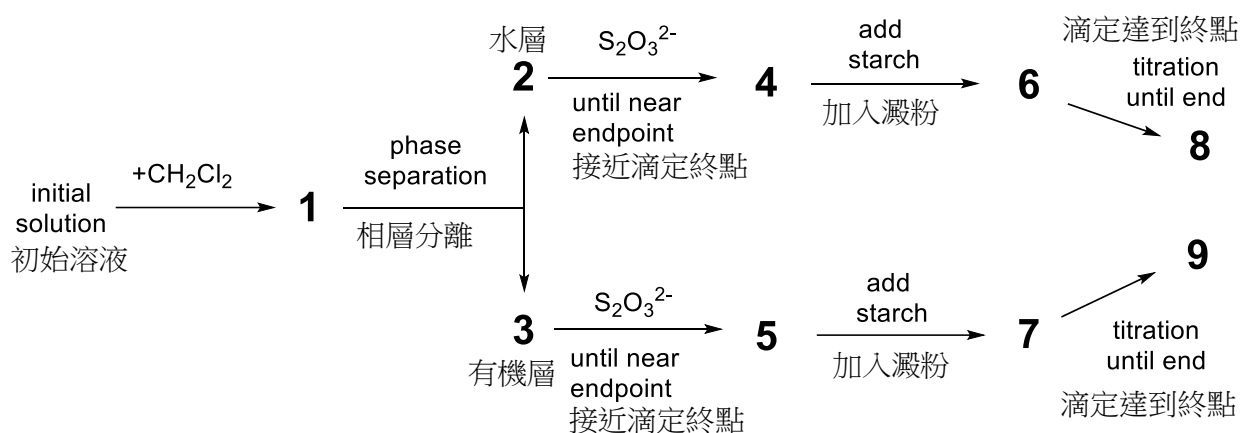
| |
|----------|
| 1 |
| 2 |
| 3 |
| 4 |
| 5 |

碘分子(I₂)在水中的溶解度非常低，但若加入碘離子(iodide ion, I⁻)時，則 I₂的溶解度會明顯增加。原因是兩者會結合形成三碘離子(triiodide, I₃⁻)：



平衡式 (6)可經由使用二氯甲烷 (dichloromethane, CH₂Cl₂) 萃取 I₂過程來了解。原因是 I⁻與 I₃⁻不溶於有機溶劑中，而 I₂可以；當使用 CH₂Cl₂進行萃取時，I₂在 CH₂Cl₂中的溶解度為其在水中的 15 倍。

進行下列實驗可說明上述現象。為了配製初始溶液，首先將少量的固體 I₂ 加入至含有 0.1112 g 的碘化鉀 (KI) 的 50 mL 水溶液中。接著，加入 50 mL 的 CH₂Cl₂ 並劇烈搖晃直到達成平衡為止，之後將有機層與水層分離。再用硫代硫酸鈉的標準溶液 (由 14.9080 g 的 Na₂S₂O₃ · 5H₂O 配成 1.000 L 水溶液) 分別進行滴定。結果有機層用去 16.20 mL，而水層用去 8.00 mL。實驗完整流程如下：



5. 找出此實驗的不同階段 (1-9) 與實驗圖示(a-i)之間的相對應關係

| 階段 | 圖示 |
|----|----|
| 1 | |
| 2 | |
| 3 | |
| 4 | |
| 5 | |
| 6 | |
| 7 | |
| 8 | |
| 9 | |

6. 寫出在水層的滴定過程中，碘物種與 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 發生的兩個化學反應之平衡反應式。

7. 計算用於製備初始溶液所需 I_2 的質量。

$$m(\text{I}_2) = \qquad \qquad \qquad \text{g}$$

8. 計算反應式 (6) 達到平衡時的平衡常數 K° 。

$K^{\circ} =$

| 問題 T5 8% | 小題 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 合計 |
|----------------|----|---|---|---|---|---|---|---|---|---|----|----|----|----|
| | 配分 | 3 | 4 | 4 | 2 | 5 | 5 | 4 | 3 | 5 | 2 | 2 | 2 | 41 |
| | 得分 | | | | | | | | | | | | | |

問題 T5 : Azobenzene – β -cyclodextrin (偶氮苯- β -環糊精)錯合物可用於奈米機器

奈米機器是可將能源轉換為奈米-移動的分子元件，可應用於藥物釋放等。許多分子機器都是運用偶氮化合物($R-N=N-R'$)照光之異構化反應來達成。

1. 畫出偶氮苯($H_5C_6-N=N-C_6H_5$)的立體異構物，並畫出一條連接兩個距離最遠的碳原子的直線。比較這兩條直線距離的大小(d_{trans} 和 d_{cis})。

| | |
|--------------------|------------|
| <i>trans</i> | <i>cis</i> |
| 比較： d_{trans} | d_{cis} |

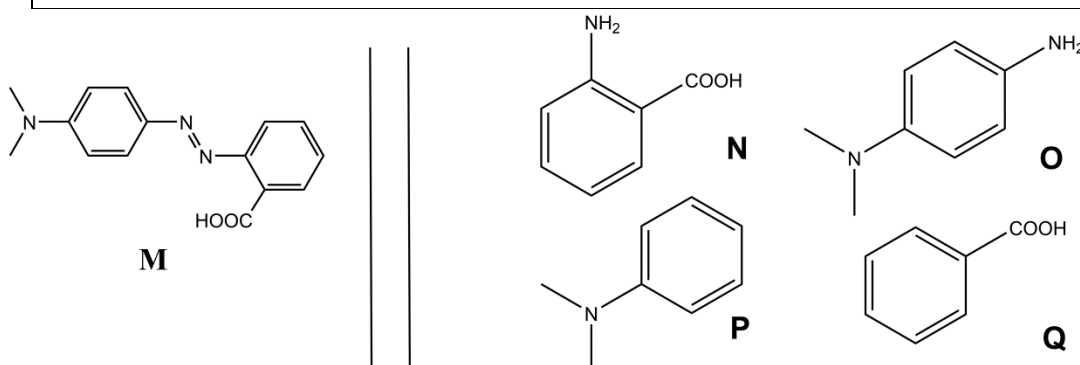


圖 1 : 合成 **M** 的可能反應物

2. **M** 可由簡單的反應物經兩步驟合成(圖 1)。從建議的反應物(**N** 到 **Q**)中選擇二個反應物以得到具有非常高位置選擇性之 **M**。溶於冷鹽酸中的亞硝酸鈉($NaNO_2$)是用於合成之第一步的試劑。

Reactants: _____ and _____

決定結合常數 K_t

β -環糊精(圖 2 中的 **C**)是環狀的葡萄糖七聚物(heptamer)，可和偶氮化合物形成包含錯合物(inclusion complexes)。在 3~6 小題，我們將利用光譜法來決定包含錯合物(CM_{trans})之形成反應的結合常數 K_t 。(如圖 2 所示)

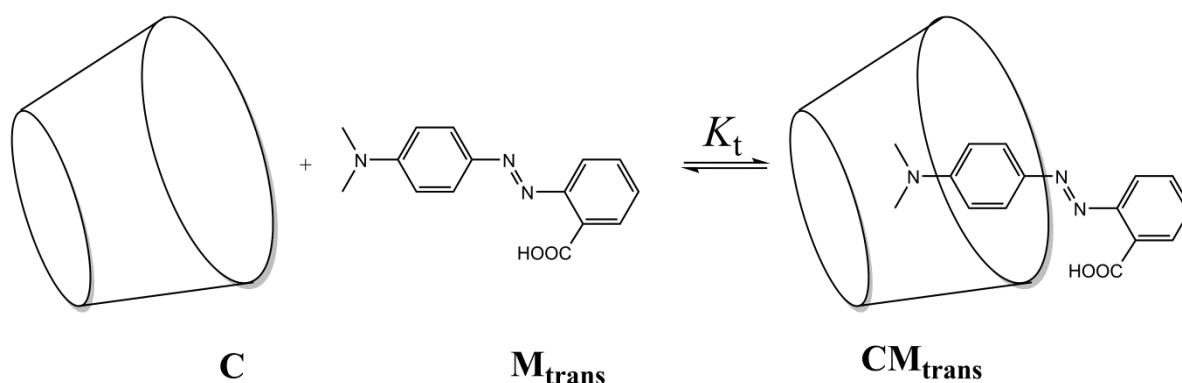


圖 2 : CM_{trans} 包含錯合物的形成反應

由不同比例的 **C** 和 M_{trans} 混合來配製數種溶液，**C** 的初始濃度為 $[C]_0$ 、 M_{trans} 的初始濃度為 $[M_{trans}]_0$ ，其中所有溶液的 $[M_{trans}]_0$ 固定，而 $[C]_0$ 改變。我們在固定波長下，偵測每一溶液和純 M_{trans} 溶液之吸光度差值 ΔA 的變化情形。已知常數： $\epsilon_{CM_{trans}}$ 與 $\epsilon_{M_{trans}}$ 分別為 CM_{trans} 與 M_{trans} 的莫耳吸光度；而 L 為通過溶液的光徑長度；**C** 之吸光度(ϵ_c)可忽略。

3. 證明 $\Delta A = \alpha [CM_{trans}]$ ，並求出 α 與已知常數間的關係。

證明過程：

$$\alpha =$$

4. 當 C 的濃度遠大於 M_{trans} (即 $[C]_0 \gg [M_{\text{trans}}]_0$)，證明 C 的濃度可視為定值，意即 $[C] \approx [C]_0$

證明過程：

5. 當 C 的濃度遠大於 M_{trans} (即 $[C]_0 \gg [M_{\text{trans}}]_0$)，證明 $\Delta A = \alpha \cdot \frac{\beta \cdot [C]_0}{1 + K_t \cdot [C]_0}$ ，並求出 β 與已知常數和初始濃度的關係。

證明過程：

$$\beta =$$

6. 根據下圖求出 K_t (圖 3)

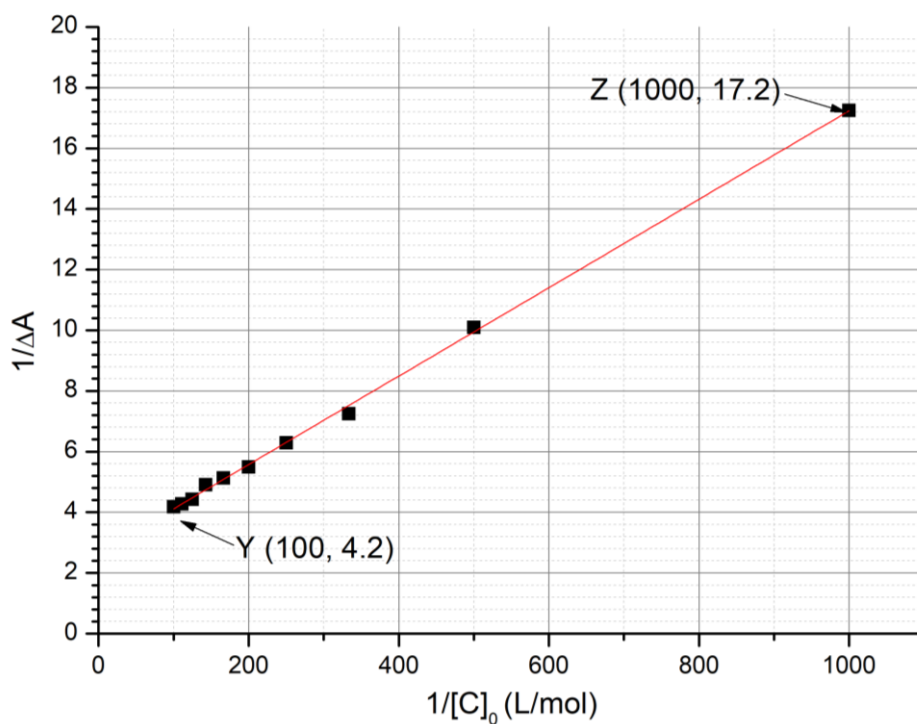


圖 3 : $1/\Delta A$ 對 $1/[C]_0$ 作圖

計算過程：

$$K_t =$$

決定結合常數 K_c

在小題 7~9，我們將利用動力學的方法來決定 M_{cis} 形成包含錯合物 CM_{cis} 的結合常數 K_c 。將只含 M_{trans} 的樣品照光，可產生 M_{cis} ，其濃度為 $[M_{cis}]_0$ 。 M_{cis} (未錯合或者在包含錯合物內)皆可經由熱異構化轉換為 M_{trans} 。在沒有 C 的情況下，異構化反應遵守一級動力學，其速率常數為 k_1 。所有錯合平衡都比異構化過程快。此實驗之動力學機制如圖 4 所示。

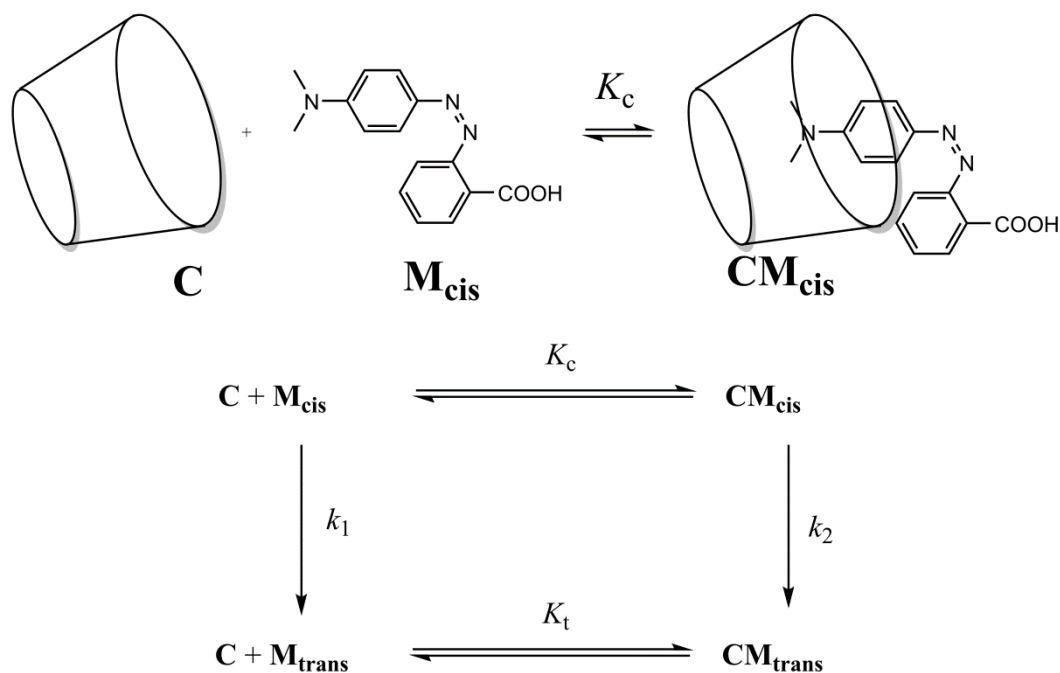


圖 4：在 C 存在下， M_{cis} 之異構化的動力學機制

M_{cis} 之總量(未錯合以及錯合)的消耗速率 r 定義為：

$$r = k_1[M_{cis}] + k_2[CM_{cis}]$$

實驗上， r 可視為一級反應動力學，其速率常數為 k_{obs} ：

$$r = k_{obs}([M_{cis}] + [CM_{cis}])$$

7. 證明 $k_{obs} = \frac{\gamma + \delta \cdot k_2 [C]}{1 + K_c [C]}$ 公式，並求出 γ 和 δ 與已知常數間的關係。

證明過程：

$$\gamma = \qquad \qquad \qquad \text{and} \qquad \qquad \delta =$$

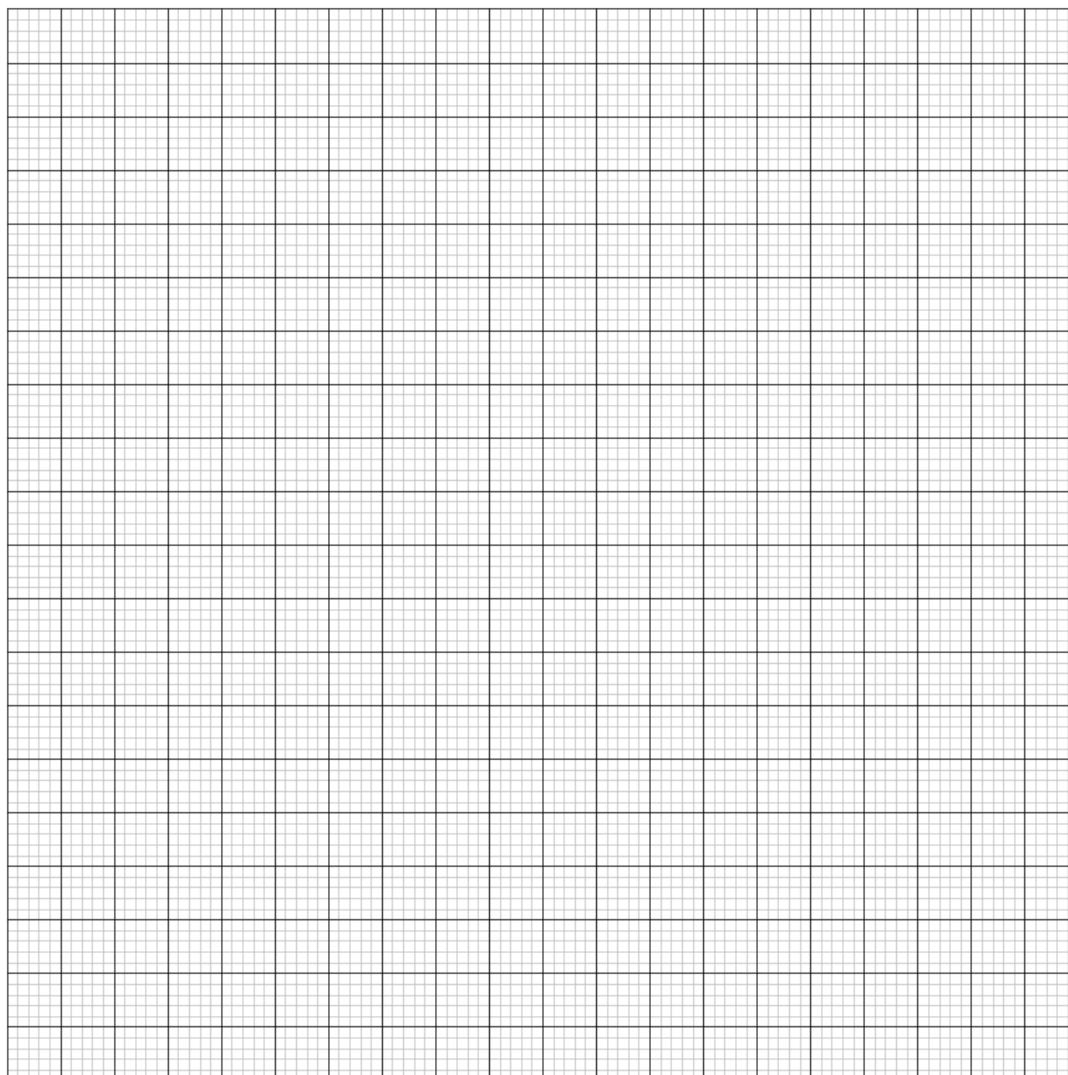
8. 已知 $[C]_0 \gg [M_{cis}]_0$ ，選擇在什麼條件下， k_{obs} 對應的半生期 $t_{1/2}$ 可表示為 $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c [C]_0)$ 。並經由數學推導驗證你的答案。

- 在環糊精內的 M_{cis} 異構化非常慢
- 未錯合的 M_{cis} 異構化非常慢
- CM_{cis} 非常安定
- CM_{trans} 非常安定

證明過程：

9. 假設在滿足第 8 題的條件下，利用下面的數據進行線性回歸以決定 K_c 。你可以使用計算機或作圖。

| $[C]_0$ (mol L ⁻¹) | $t_{1/2}$ (s) | $[C]_0$ (mol L ⁻¹) | $t_{1/2}$ (s) |
|--------------------------------|---------------|--------------------------------|---------------|
| 0 | 3.0 | $3.0 \cdot 10^{-3}$ | 5.9 |
| $1.0 \cdot 10^{-4}$ | 3.2 | $5.0 \cdot 10^{-3}$ | 7.7 |
| $5.0 \cdot 10^{-4}$ | 3.6 | $7.5 \cdot 10^{-3}$ | 9.9 |
| $1.0 \cdot 10^{-3}$ | 4.1 | $1.0 \cdot 10^{-2}$ | 12.6 |



線性回歸公式：

$$K_c =$$

Formation of nanomachines 奈米機器的形成

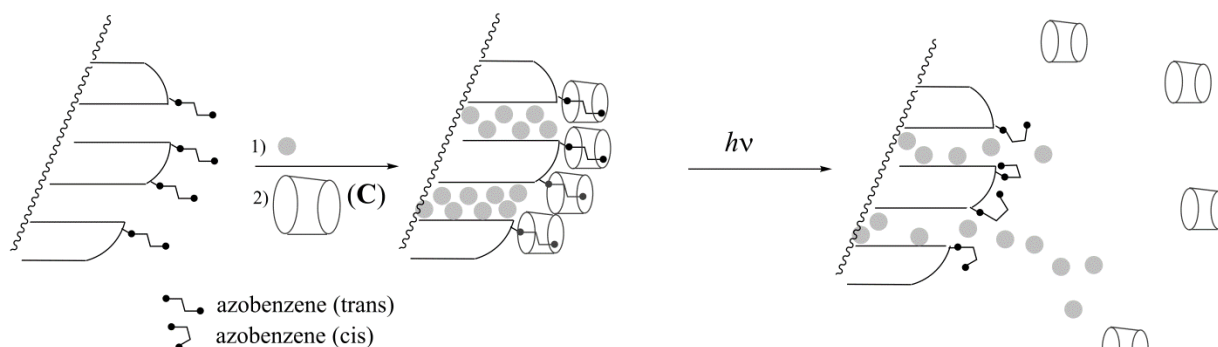


圖 5：光啟動的異構化反應誘發偶氮苯-環糊精包合錯合物的解離，可使藥物(灰色球)釋放

將另一偶氮苯化合物(其 $K_c \ll K_t$)，其起始型式為 *trans*，以共價鍵種植在玻璃片上(圖 5)，玻片上孔洞會填滿染料分子(玫瑰紅 B，rhodamine B，圖 5 中的灰色球)。當加入 C 時會形成包合錯合物堵住孔洞，避免染料分子釋放。

10. 選擇最適當的條件(單選)，使孔洞在 C 的存在下，開始時為堵住狀態，而照光時會釋放染料分子。

- | | |
|--------------------------|-----------------------------|
| <input type="checkbox"/> | $K_t \gg 1$ |
| <input type="checkbox"/> | $K_t \gg 1$ and $K_c \ll 1$ |
| <input type="checkbox"/> | $K_t / K_c \ll 1$ |
| <input type="checkbox"/> | $K_t \gg 1$ and $K_c \gg 1$ |
| <input type="checkbox"/> | $K_c \ll 1$ |

將填有染料分子的偶氮苯-矽膠粉末，放入光析管的一個角落(圖 6)，粉末不會溶出進入溶液。然後用波長 λ_1 的光照射粉末，以啟動染料分子自孔洞釋出(圖 5)。為了用光譜法偵測釋出的染料分子，我們測量溶液在波長 λ_2 的吸光度。

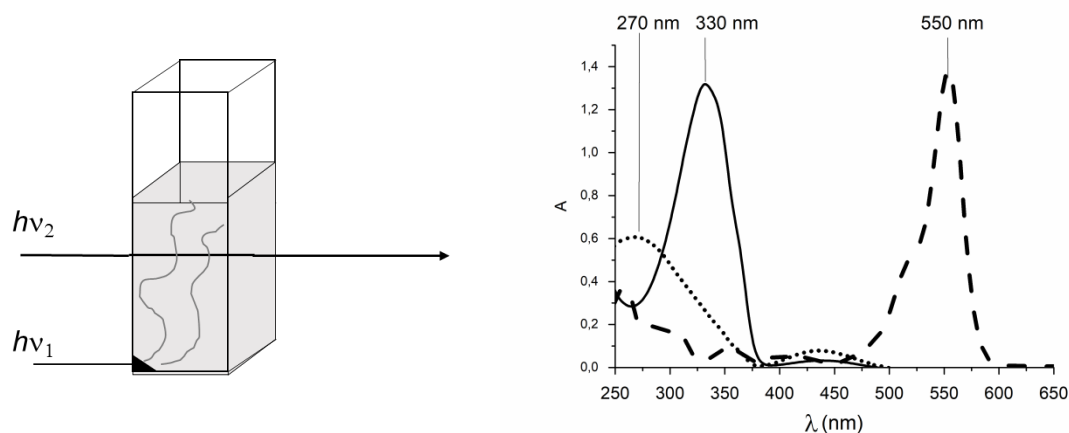


圖 6：左邊：監測染料分子釋放的實驗裝置；右邊：*trans*-偶氮苯(實線)，*cis*-偶氮苯(點線)和玫瑰紅 B(虛線)的吸收光譜

11. 寫下 λ_1

$\lambda_1 =$ nm

12. 寫下 λ_2

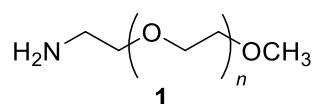
$\lambda_2 =$ nm

| | | | | | | | | | | | |
|----------------|----|---|---|---|---|----|---|---|---|---|----|
| 問題 T6 8% | 小題 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 合計 |
| | 配分 | 4 | 4 | 5 | 3 | 10 | 2 | 9 | 6 | 5 | 48 |
| | 得分 | | | | | | | | | | |

問題 T6：團聯共聚物(block-copolymer)之鑑定

團聯共聚物是連結不同聚合物(團聯)而得，具有獨特性質，如自組裝的能力。本題將探討這類聚合物分子的合成與鑑定。

第一團聯的研究



在這部分，我們將探討一水溶性同聚物(homopolymer) **1**。

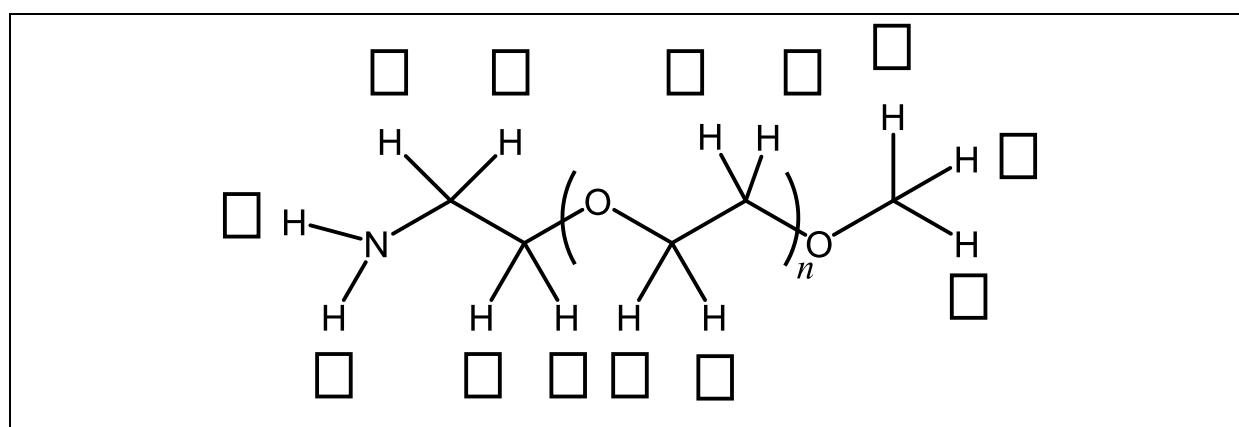
(**1** 的英文名稱為 α -methoxy- ω -aminopolyethyleneglycol)

聚合物 **1** 之 ^1H NMR 光譜(DMSO- d_6 , 60 °C, 500 MHz)包括下列訊號：

| 代號 | δ (ppm) | 訊號面積 Peak Area |
|----|----------------|-------------------|
| a | 2.7* | 0.6 |
| b | 3.3 | 0.9 |
| c | 3.4 | 0.6 |
| d | ~ 3.5 | 133.7 |

表一：*在 D_2O 的存在下，2.7 ppm 的訊號消失

1. 寫出各氫原子對應於表一中 ^1H NMR 訊號的代號(a, b, c, d)。



2. 寫出平均聚合度 n 與 $A_{\text{OC}_2\text{H}_4}$ (重複單元之 NMR 訊號的面積) 和 A_{OCH_3} (末端甲基之 NMR 訊號的面積) 的關係，並計算 n 。

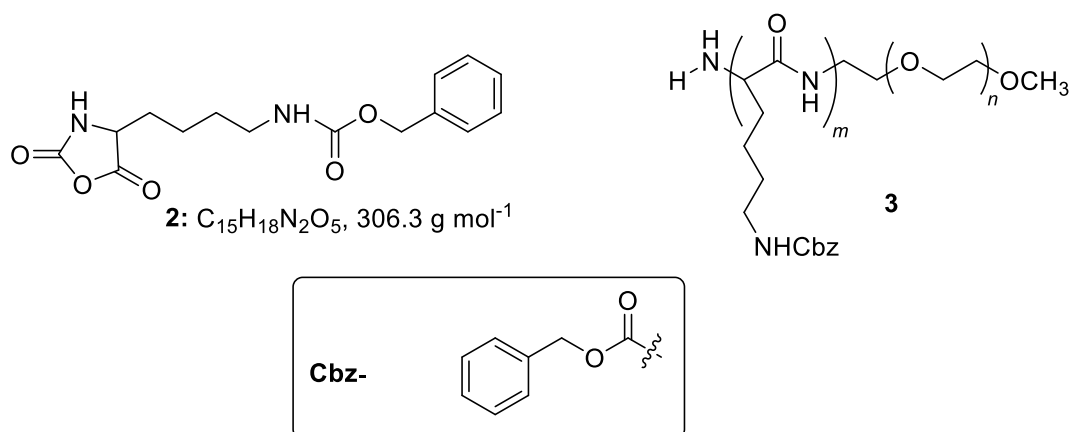
$n =$

假如未能算出 n ，以 $n = 100$ 用於後續問題

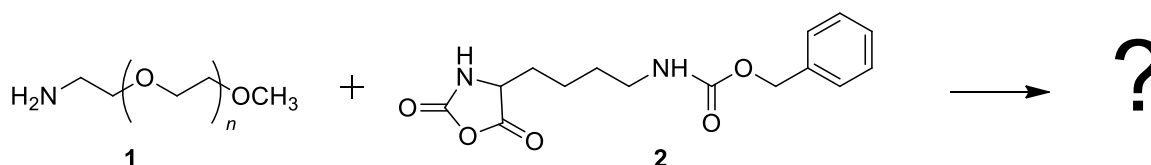
二團聯共聚物(diblock-copolymer)的研究

共聚物之第二團聯的合成是由 **1** 和 **2** 反應而得，此反應產生團聯共聚物 **3**。

(**2** 的英文名稱為： ϵ -(benzyloxycarbonyl)-lysine *N*-carboxyanhydride)

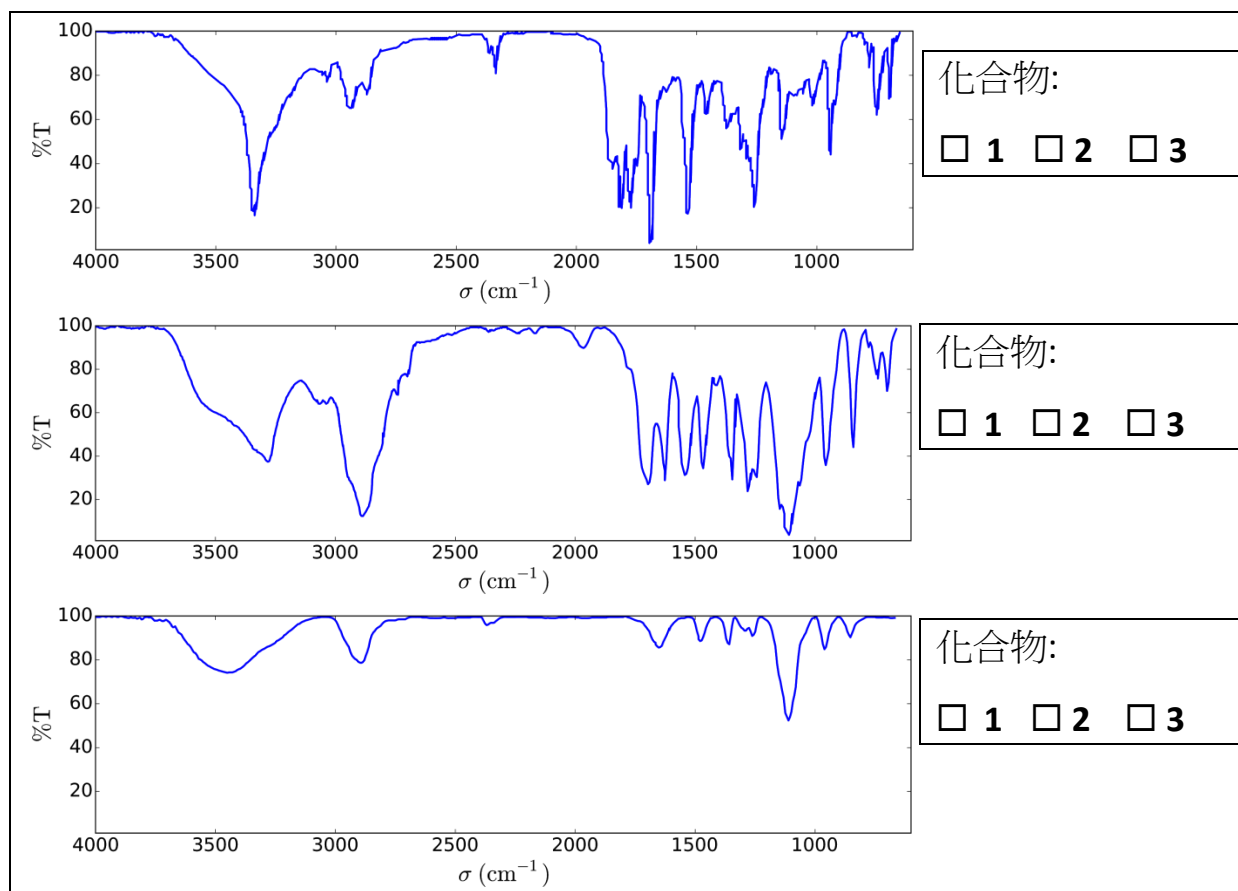


3. 將 **1** 加入 **2** 反應，第一步驟會產生中間體，畫出此中間體的結構；第二步驟會產生氣體分子 **G**，畫出 **G** 的結構。



G:

4. 紅外光譜(IR)可用於鑑定化合物。勾選下列三個紅外光譜所對應的化合物 1, 2 和 3。



5. 圖 1 顯示共聚物 3 的 ¹H NMR 光譜(in DMSO-d₆, at 60 °C, 500 MHz)。利用部分或全部的 NMR 訊號(訊號面積列於表 2)，來計算數目平均莫耳質量, M_n , 其中 n 來自於第 2 小題。在答案卷上圈出你在計算過程中所需使用的原子團, 並寫出他們對應的訊號(α , β ...)。

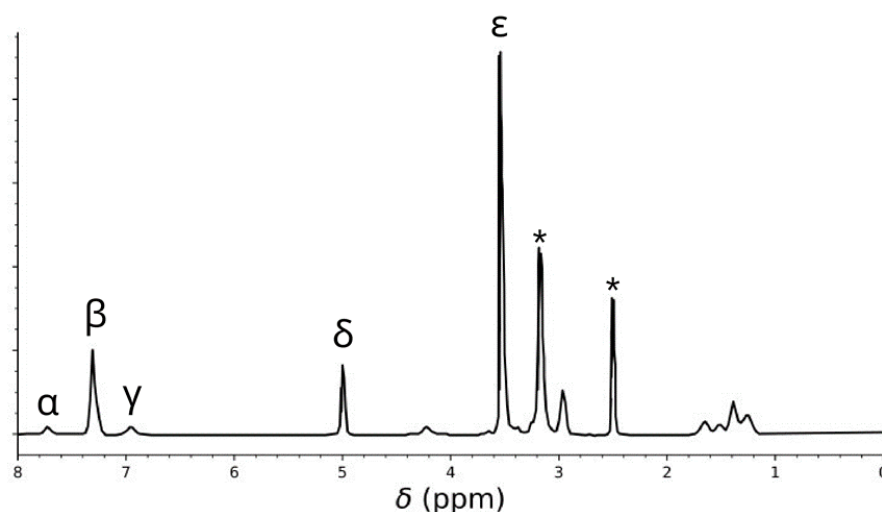
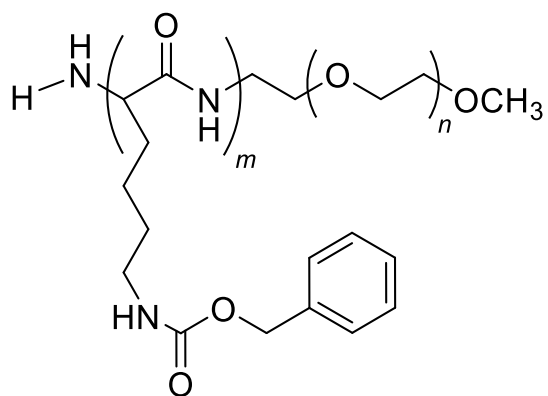


圖. 1 - 有* 的標記為水和溶劑的訊號

表 2

| Peak | Area |
|------------|------|
| α | 22.4 |
| β | 119 |
| γ | 23.8 |
| δ | 47.6 |
| ϵ | 622 |



$M_n =$ kg mol^{-1}
 答案寫至小數點下二位

在 40 °C 下，**1** 和 **2** 反應 20 小時，25 小時和 30 小時分別產生共聚物 **3a**，**3b** 和 **3c**。圖 2 顯示 SEC (size-exclusion chromatography，粒徑篩析層析) 實驗的結果。

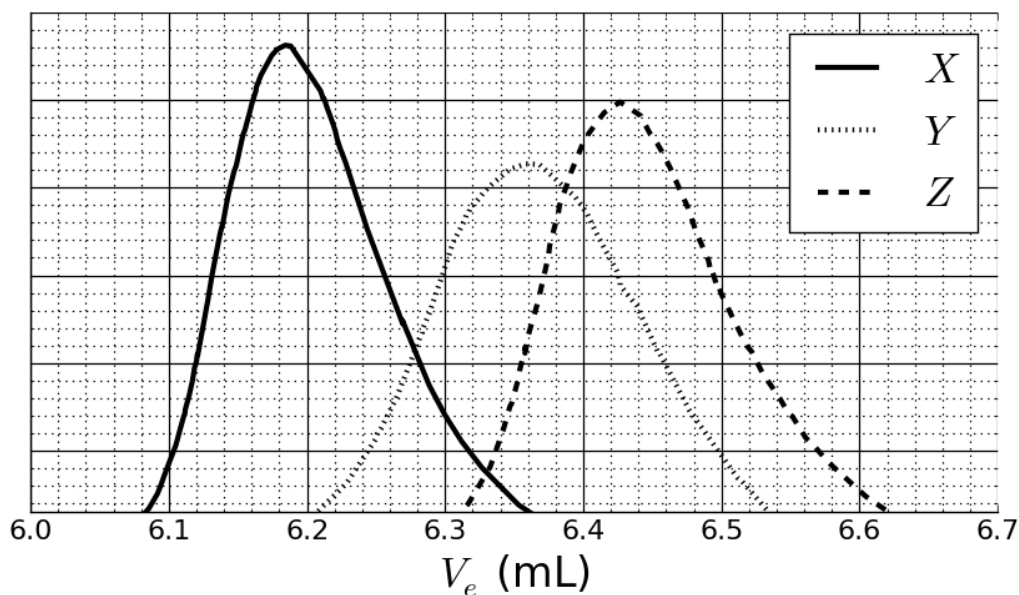


圖 2 : **3a**, **3b** 和 **3c** 對應於沖提液體積 V_e 的 SEC 層析圖。

6. 勾選共聚物 **3a**，**3b** 和 **3c** 在圖 2 中的訊號。

| | | | |
|------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 3a: | <input type="checkbox"/> X | <input type="checkbox"/> Y | <input type="checkbox"/> Z |
| 3b: | <input type="checkbox"/> X | <input type="checkbox"/> Y | <input type="checkbox"/> Z |
| 3c: | <input type="checkbox"/> X | <input type="checkbox"/> Y | <input type="checkbox"/> Z |

為了得到層析圖的檢量線，使用已知莫耳質量(3, 30, 130, 700 和 7000 kg mol^{-1})的聚合物標準品混合物進行層析(圖 3)。莫耳質量的對數值對沖提液(elution)體積 V_e 作圖為線性關係。

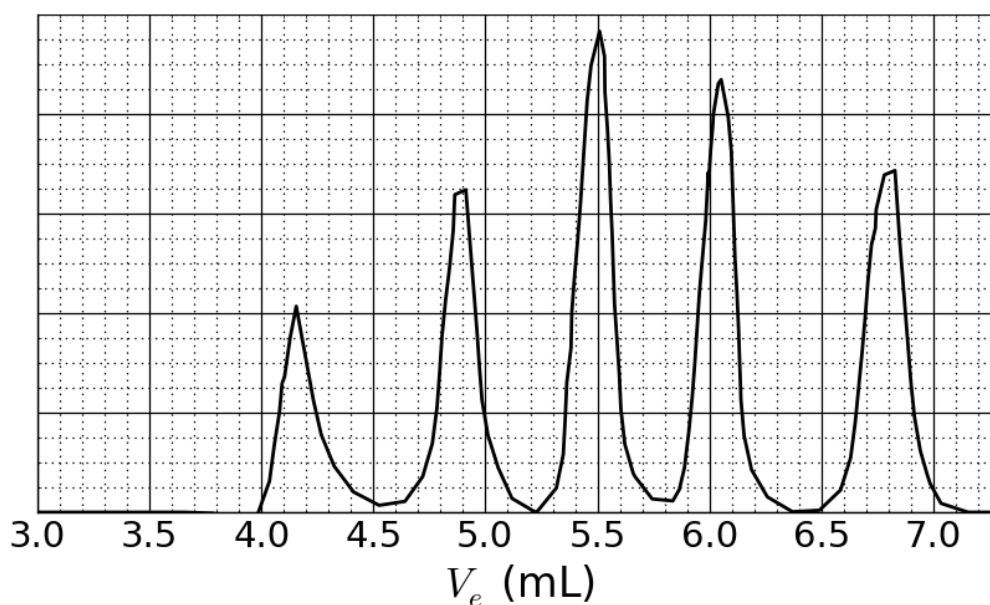
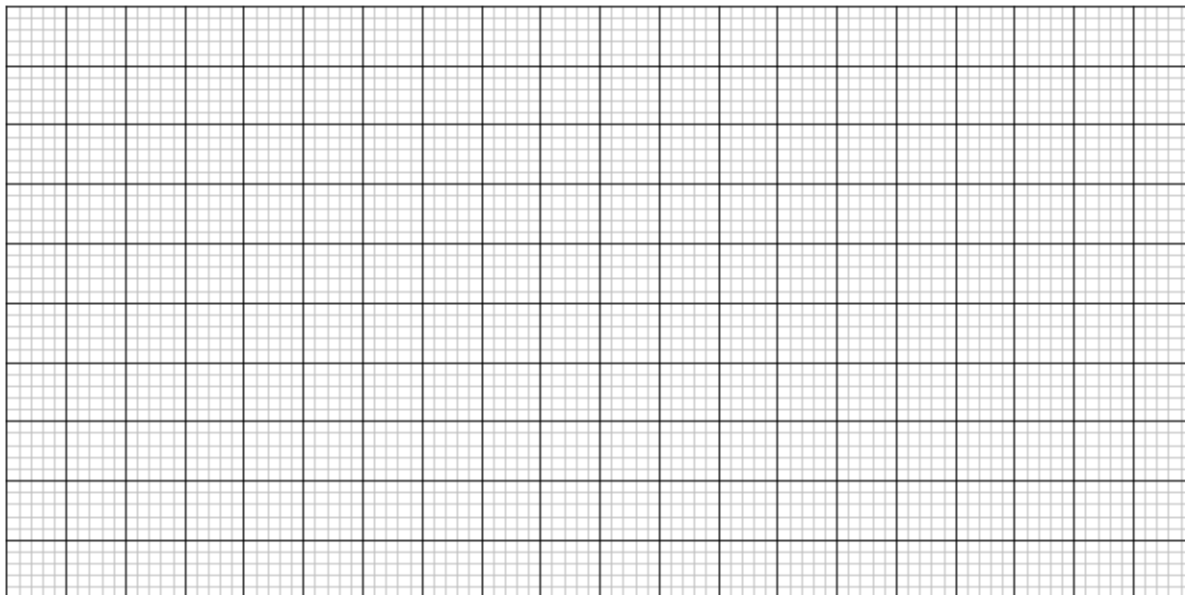


圖 3 : 標準品混合物的 SEC 層析圖

7. 根據圖 2 和 3 的 SEC 圖，寫出層析峰為 X 之對應聚合物的沖提體積 V_e ，並計算第二團聯的聚合度 m 。寫出詳細計算過程，你可以使用計算機或作圖法。

$V_e =$

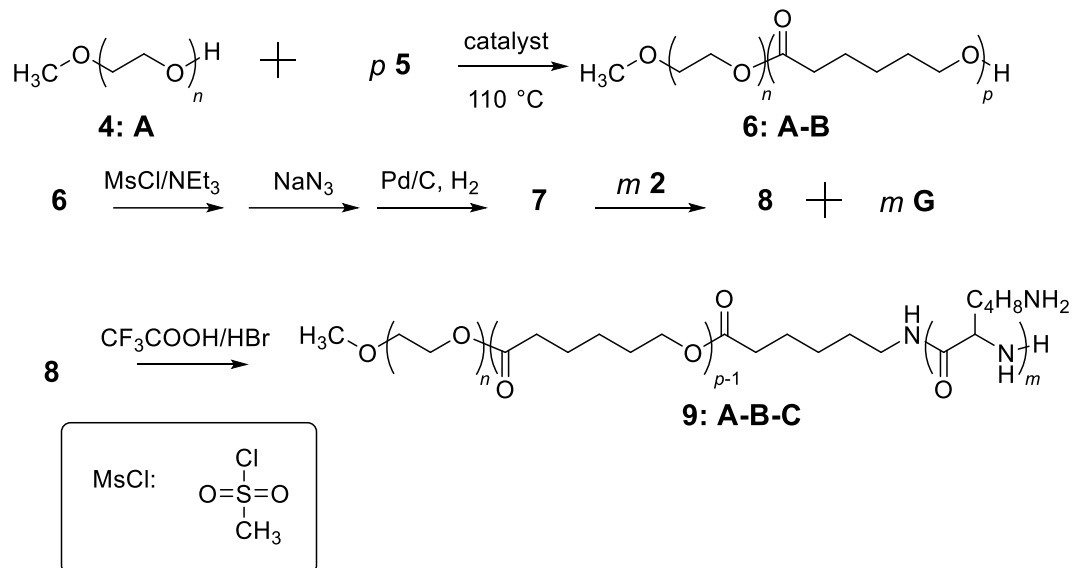
mL



$m =$

三團聯共聚物(Triblock copolymer)之合成

三團聯共聚物 **9**，可經由引入一中間團聯(middle block)，**B**，與單體 **5** 反應而成。此共聚物可形成微胞(micelle)作為生物上的應用。



8. 畫出 **5**, **7** 和 **8** 的結構式

5 (反應產物只有 **6:A-B**，沒有其他副產物)

7 (在最後步驟有一氣體形成)

8

9.兩性團聯共聚物，如 **9: A-B-C**，因其在水中會自組裝形成微胞(pH = 7)，所以可用於醫療用途之藥物載體。勾選此共聚物中，每一團聯對應之性質。假設只有 4 個聚合物鏈，畫出在水中所形成微胞的結構示意圖。

| | | | |
|-----------|------------------------------|------------------------------|--|
| A: | <input type="checkbox"/> 疏水性 | <input type="checkbox"/> 親水性 | |
| B: | <input type="checkbox"/> 疏水性 | <input type="checkbox"/> 親水性 | |
| C: | <input type="checkbox"/> 疏水性 | <input type="checkbox"/> 親水性 | |

A

B

C

\rightleftharpoons

問題 T7：在[2]交環烷([2]catenane)的環之運動

| Problem | 問題 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | Total |
|---------|----|---|----|---|---|---|---|---|---|---|----|----|-------|
| T7 | 配分 | 4 | 12 | 2 | 2 | 2 | 5 | 5 | 8 | 4 | 5 | 5 | 54 |
| 6% | 得分 | | | | | | | | | | | | |

西元 2016 年，諾貝爾化學獎頒給了 J.-P. Sauvage 和 J. F. Stoddart 以及 B. L. Feringa 所研究的“分子機器的設計與合成”。在諸多範例之一就是[2]交環烷，它是由兩個互鎖的環所組成的分子。在此系統中，其中一個巨環分子含有一個鄰二氮菲(phenanthroline)，此為雙牙配基(bidentate)，而第二個巨環分子則含有兩種配基：一是鄰二氮菲，另一個是 2,2':6',2"-三聯吡啶(terpyridine)，此為三牙配基(tridentate)。銅離子是被每個巨環分子的其中一個配基所配位鍵結。其配位化合物具有兩種結構組態，完全取決於銅的氧化數(+I 或 +II)來決定，如圖 1。

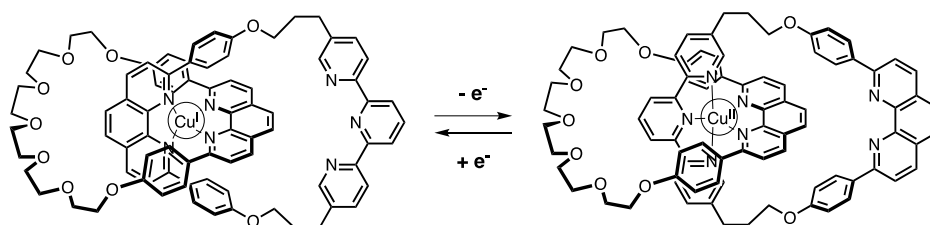
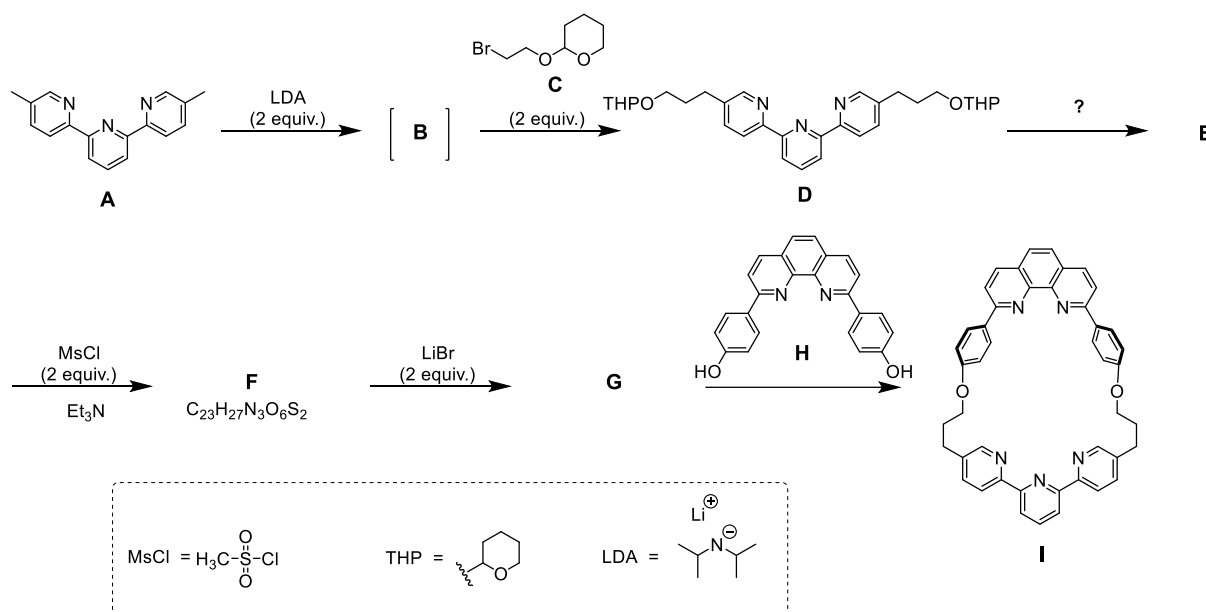


圖 1 環在[2]交環烷中的多重穩定性

巨環分子的合成過程如下：



1. 畫出 B 的結構式。

B

2. 畫出 **E**, **F** 及 **G** 的結構式。

| |
|----------|
| E |
| F |
| G |

3. 在下列選項中，勾選可從 **D** 反應得到 **E** 的反應條件。

| |
|--|
| <input type="checkbox"/> H^+ , H_2O <input type="checkbox"/> OH^- , H_2O <input type="checkbox"/> NaBH_4 , CH_3OH <input type="checkbox"/> H_2 , Pd/C , THF |
|--|

4. 在合成的策略中，使用 MsCl 的目的是為了得到：

| |
|--|
| <input type="checkbox"/> 離去基(a leaving group) <input type="checkbox"/> 保護基(a protecting group) <input type="checkbox"/> 去活化基(a deactivating group) <input type="checkbox"/> 引位基 (a directing group) |
|--|

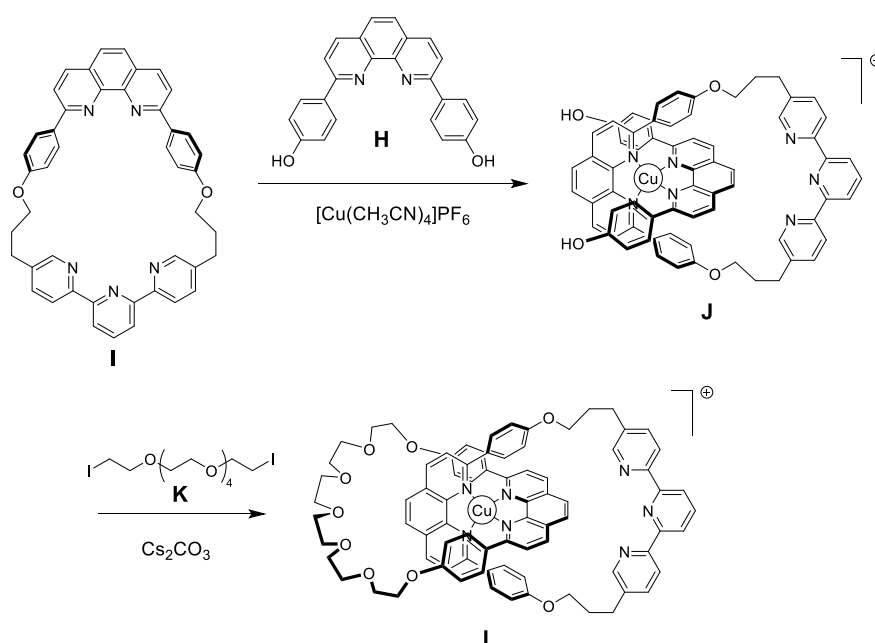
5. 由 **F** 與 LiBr 在丙酮中反應可以得到 **G**。這反應是屬於：

| |
|---|
| <input type="checkbox"/> 親電芳香性取代反應(electrophilic aromatic substitution) <input type="checkbox"/> 親核芳香性取代反應(nucleophilic aromatic substitution) <input type="checkbox"/> 單分子親核取代反應($\text{S}_{\text{N}}1$) <input type="checkbox"/> 雙分子親核取代反應($\text{S}_{\text{N}}2$) |
|---|

6. **畫出**反應 **F→G** 之速率決定步驟的過渡狀態，以 3D 幾何結構表示。只需畫出一個反應中心，主要的碳鍵以 R 來表示。

過渡狀態(Transition state):

[2]交環烷 L 的合成是利用銅錯合物的模板效應(template effect)：



7. **寫出** $\text{Cu}(0)$ 在基態的完整電子組態。**給出**錯合物 **J** 中銅之氧化數，並寫出此種氧化數之銅離子獨立存在時的電子組態。

$\text{Cu}(0)$ 的電子組態：

在 **J** 中，銅的氧化數：

在 **J** 中，銅的電子組態：

8. 勾選在 **L** 中銅的幾何結構。假設在中心銅之周圍的配基位於理想的幾何結構，畫出於此結晶場中 d 軌域的能階分裂圖，並將電子填入分裂軌域中。針對此錯合物，求出總自旋量子數(S)的最大值。

在 **L** 中，銅的幾何結構 The geometry of Cu in **L** is:

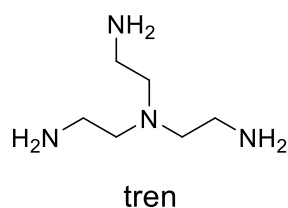
- 八面體形 (Octahedral)
 四面體形(Tetrahedral)
 平面正方形(Square planar)
 雙三角錐形(Trigonal bipyramid)

d 軌域的分裂與填入電子 (Splitting and filling of d orbitals):

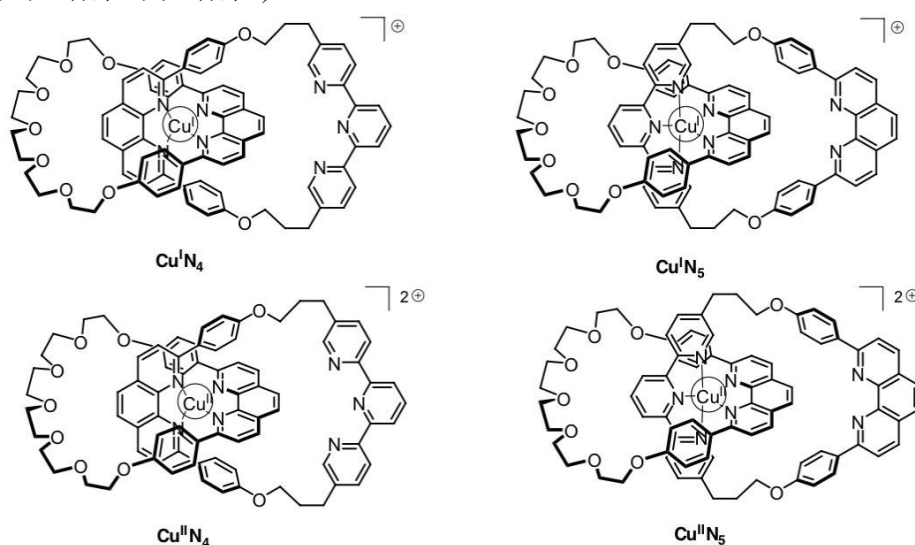
總自旋量子數 $S =$

9. 在下列化合物中，勾選哪個或哪些物質可以移出 **L** 中的銅離子，得到獨立的[2]交環烷。

- CH_3CN
 NH_4PF_6
 KCN
 tren



在[2]交環烷 **L** 中，銅離子存在兩種氧化數(+I) 或 (+II)，且每種結構都具有不同的配位圈(分別為四配位或五配位)。




Cu(I)錯合物的穩定性可由其電子組態與鈍氣的電子組態相比較來推測。

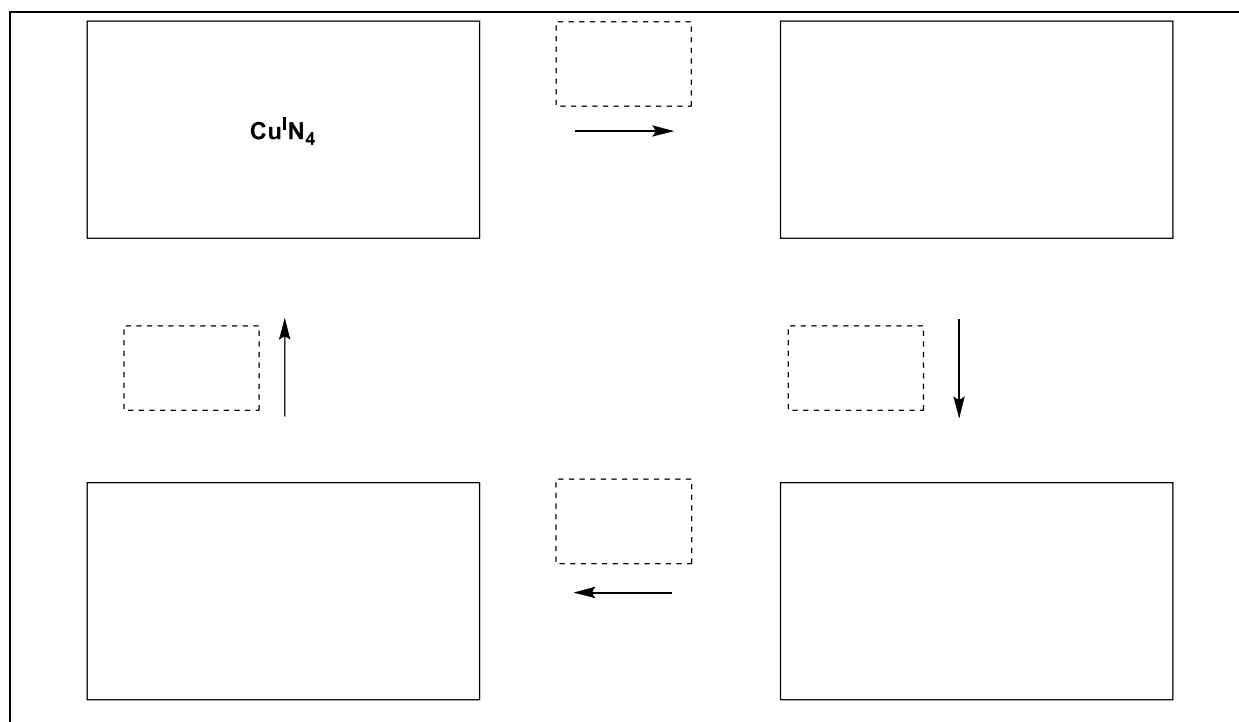
10. 在空白處填入數字或在空格中標記(打勾)：

在金屬的配位圈結構中，Cu^IN₄ 錯合物具有 _____ 個電子。

在金屬的配位圈結構中，Cu^IN₅ 錯合物具有 _____ 個電子。

Cu^IN₄ 錯合物的穩定度較 Cu^IN₅ 錯合物為 更佳 / 更差

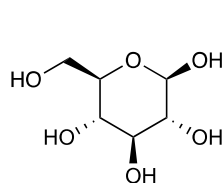
11. 在實線方格內填入圖 2 中所涉及的錯合物代號，並在虛線方格內填入  (旋轉: rotation); + e⁻; - e⁻ 等符號，以完成此系統之電化學控制流程。



| 問題 | 小題 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 合計 |
|----|----|---|---|---|---|----|---|---|---|---|----|----|----|----|----|----|----|
| T8 | 配分 | 2 | 6 | 2 | 2 | 11 | 2 | 4 | 3 | 4 | 2 | 6 | 8 | 2 | 6 | 4 | 64 |
| 6% | 得分 | | | | | | | | | | | | | | | | |

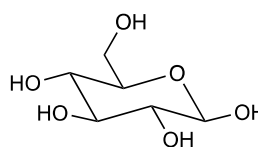
問題 T8 : 肌醇(inositols)的鑑定與合成

在這個問題中，我們先定義了所謂的”3D 結構”和”透視法結構式”。下圖為 β -葡萄糖 (Glucose)所呈現的樣式。



3D structure

3D 結構



perspective formula

透視法結構式

肌醇泛指 1, 2, 3, 4, 5, 6-六氫氧基環己烷。這些六元環的分子中，尤其是肌肉肌醇(myo-inositol)，參與了許多生物程序。

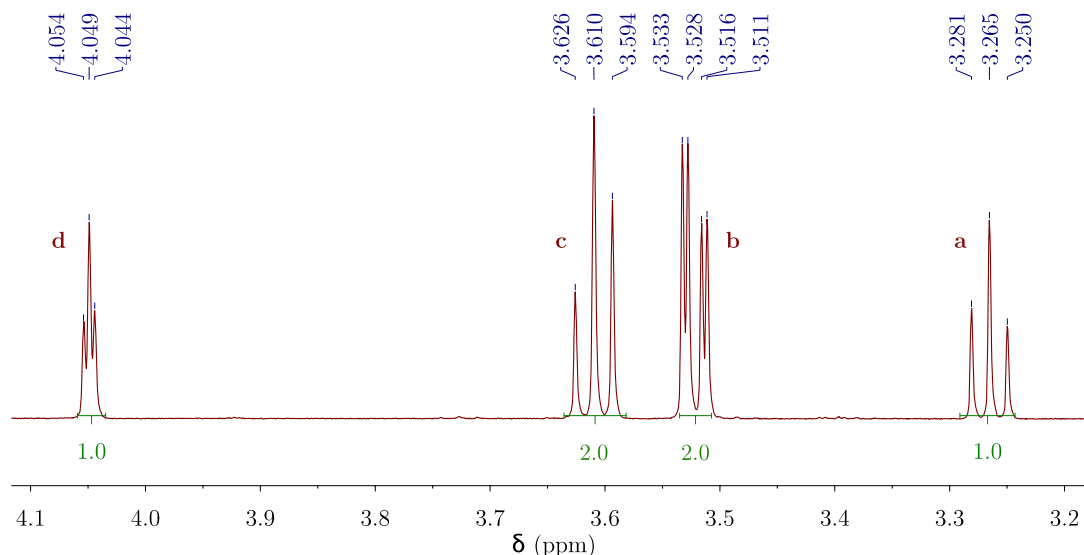
肌肉肌醇(myo-inositol)的結構

1. **畫出**肌醇(inositols)的結構式，不需要畫出詳細的立體化學位向

這個家族的分子包含了 9 種不同的立體異構物，包含光學異構物

2. **畫出**所有具有光學活性的立體異構物的 3D 結構

某一特殊肌醇的結構，名為肌肉肌醇(myo-inositol)，將在這裡被討論。其中有一種椅型結構特別穩定占絕大多數，而且此結構可以經由 NMR 的氫譜分析推導出來。下列的光譜是樣品在重水中(D₂O)利用 600 MHz 所測量的。這個分子所有的訊號都出現在此光譜當中，每一個訊號的積分值也顯示在光譜中。



3. 寫出這個從肌肉肌醇(myo-inositol)衍生出的主要化合物的分子式，而且這個分子式可以圓滿地解釋在 NMR 氫譜中所觀察到的氫的數目。

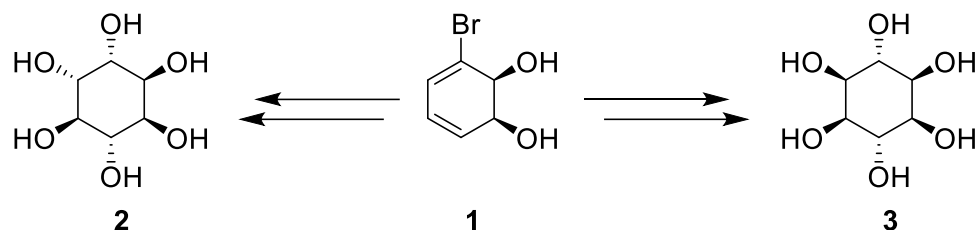
4. 基於氫訊號的數量和積分，有幾個對稱平面存在於此分子當中。

5. 完成下列肌肉肌醇(myo-inositol)最穩定構型的透視畫法，然後根據上面 NMR 的結果標記每個氫相對應的字母(a, b, c 或 d)。在下列的表示法中氫原子 a 必須連接於碳原子 a 上。接著，畫出其 3D 結構。

| | |
|--|----------------------|
| | <p>3D structure:</p> |
|--|----------------------|

肌醇(inositols)的合成

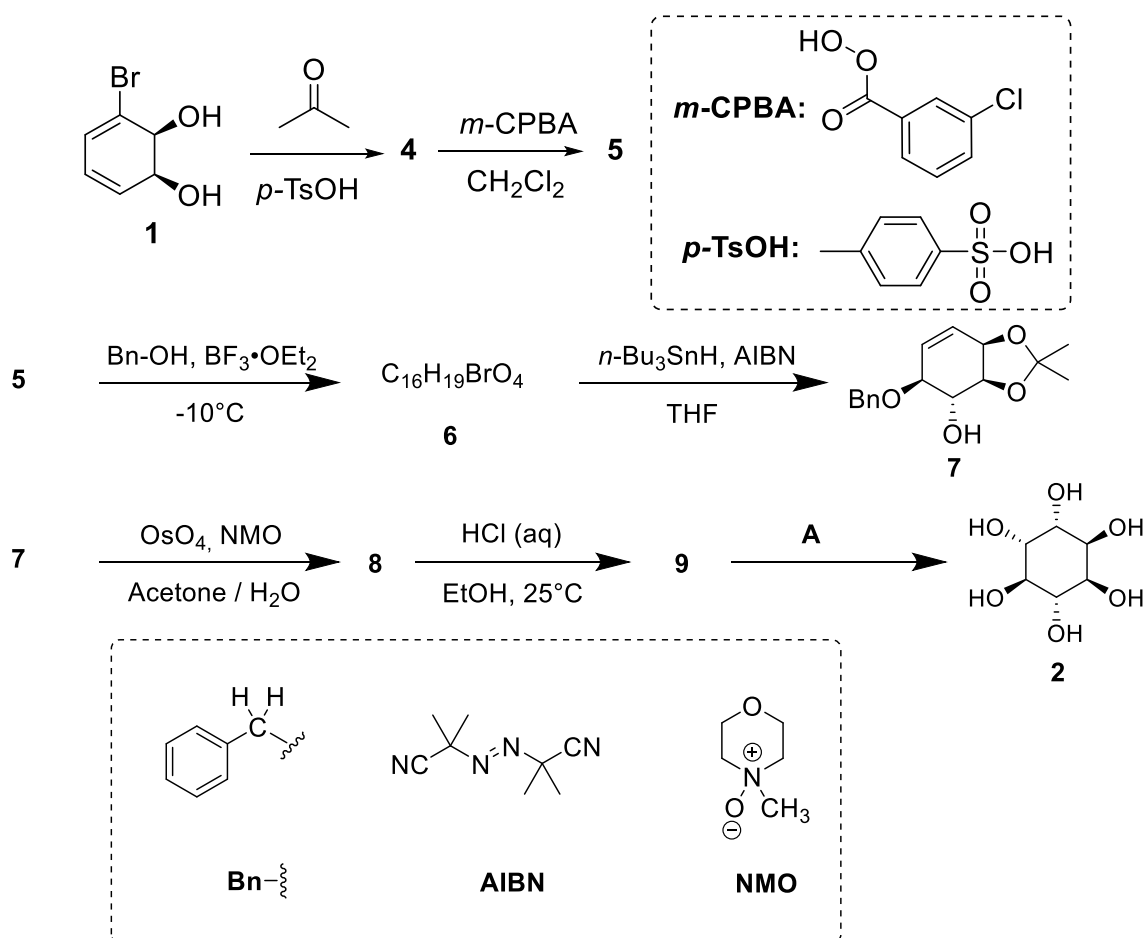
對於藥物應用而言，能夠大量地合成一些肌醇(inositols)磷酸酯是很有幫助的。我們將研究從溴二醇(bomodiol) **1** 來合成肌醇(inositols) **2**。



6. 選擇化合物 **2** 和 **3** 之間正確的結構上關係

- 鏡像異構物 enantiomers
- 差向異構體 epimers
- 非鏡像異構物 diastereomers
- 阻轉異構物 atropoisomers

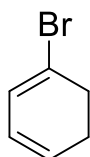
肌醇(inositols) **2** 可從化合物 **1** 經由七個步驟而獲得



7. **畫出**化合物 **4** 的 3D 結構

4

8. 可以獲得化合物 **5** 的反應是發生在具有最高電子密度的雙鍵上。考慮下方 1-溴-1,3-環己二烯(1-bromo-1,3-cyclohexadiene)的結構，它為化合物 **4** 的部分結構。首先**圈出**具有最高電子密度的雙鍵，接著分別**畫出**可以解釋由於溴原子所具有的不同特性時，所造成雙鍵有不同電子密度的現象。



9. **畫出**主要的非鏡像異構物 **5** 的 3D 結構。

5

10. 從單一鏡像化合物 **1** 開始合成，可得到有多少個屬於產物 **5** 的立體異構物？

11. 從化合物 **5** 轉換到化合物 **6**，同時可以產生另一個具有相同分子式的產物 **6'**。
畫出化合物 **6** 和 **6'** 的 3D 結構。

6

6'

12. 畫出主要的非鏡像異構物 **8** 和 **9** 的 3D 結構

| | |
|----------|----------|
| 8 | 9 |
|----------|----------|

13. 選出可以獲得化合物 **2** 的最佳反應條件 A。

- H₂, Pd/C
- K₂CO₃, HF
- HCOOH, H₂O
- BF₃·OEt₂

14. 假設溴原子不存在化合物 **1** 時，除了可以產生化合物 **2** 以外，同時會獲得另一個立體異構物。如果在此合成的步驟中，反應的立體選擇性、化學試劑和劑量均相同。畫出另一個立體異構物的 3D 結構，並選出它與化合物 **2** 的關係。

- 鏡像異構物(enantiomers)
- 差向異構體(epimers)
- 非鏡像異構物(diastereoisomers)
- 阻轉異構物(atropoisomers)

15. 從化合物 **1** 合成至化合物 **2** 的過程，選出所有可以去除保護基(protecting groups)和可以去除取代基(directing groups)的步驟。

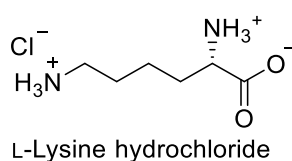
- 1** → **4**
- 4** → **5**
- 5** → **6**
- 6** → **7**
- 7** → **8**
- 8** → **9**
- 9** → **2**

| 問題 T9 7% | 小題 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 合計 |
|----------------|----|---|---|---|---|---|----|---|---|---|----|----|----|----|----|
| | 配分 | 2 | 2 | 4 | 3 | 2 | 17 | 1 | 1 | 2 | 4 | 2 | 2 | 2 | 44 |
| | 得分 | | | | | | | | | | | | | | |

問題 T9 : 左旋布比卡因(levobupivacaine)的合成

第一部分

局部麻醉劑左旋布比卡因(levobupivacaine，以商標名 Marcaine 銷售)被列入世界衛生組織基本藥物清單內。雖然目前使用的藥物是左旋及右旋的混合物，但實驗已證明左旋的布比卡因(levobupivacaine)比較安全。左旋布比卡因(levobupivacaine)可以從天然氨基酸 L-賴氨酸(L-Lysine)合成而來



L-賴氨酸鹽酸鹽

1. 選出 L-賴氨酸(L-Lysine)鹽酸鹽其立體中心的絕對構型(configuration)，並且排列出取代基的優先順序來證明你的答案

| | |
|---|---|
| 構型 configuration: <input type="checkbox"/> R <input type="checkbox"/> S | 優先順序 Priority 1 > 2 > 3 > 4: <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <input type="checkbox"/> </div> <div style="text-align: center;"> <input type="checkbox"/> </div> <div style="text-align: center;"> <input type="checkbox"/> </div> <div style="text-align: center;"> <input type="checkbox"/> </div> </div> |
|---|---|

2. L-賴氨酸(L-Lysine)的字首 L 代表的是其相對構型。選出正確的陳述

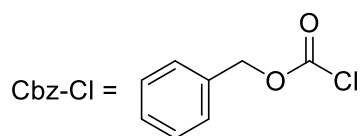
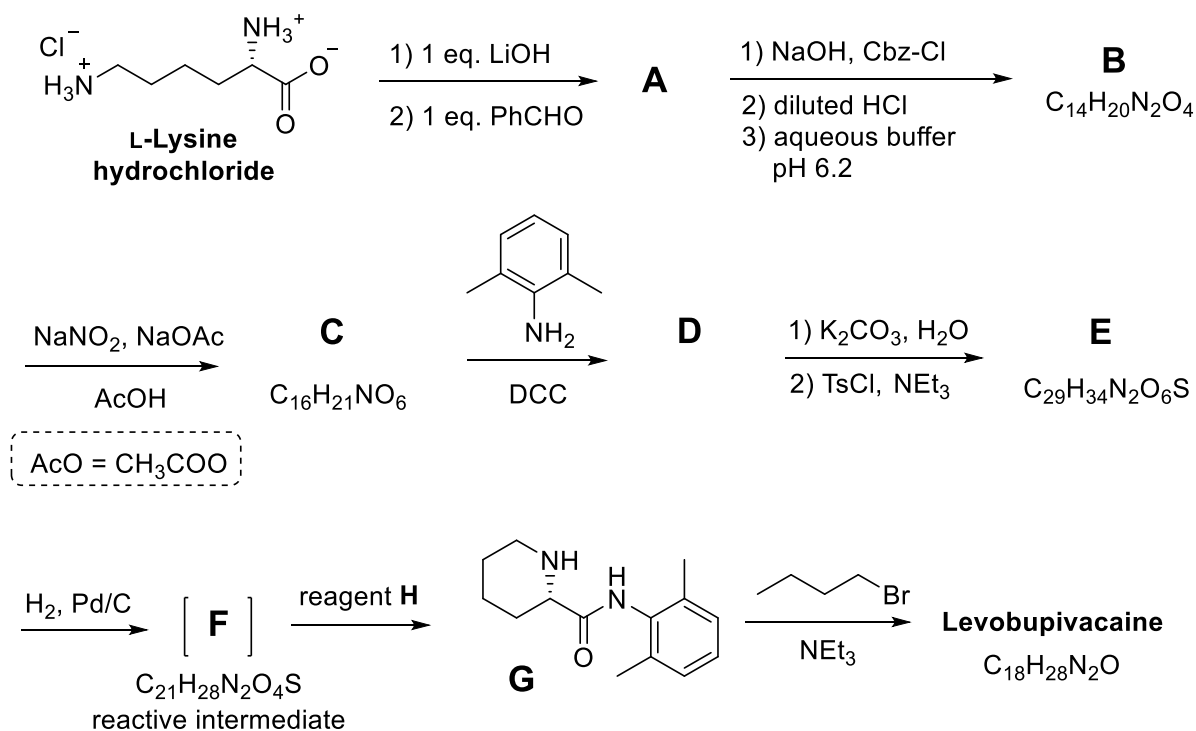
- 所有天然 L-form 的氨基酸都是左旋的(All natural L-amino acids are levorotatory)
- 天然 L-form 的氨基酸可能是左旋也可能是右旋
(Natural L-amino acids can be levorotatory or dextrorotatory)
- 所有天然 L-form 的氨基酸都是 S form 絕對構型 (All natural L-amino acids are (S))
- 所有天然 L-form 的氨基酸都是 R form 絕對構型 (All natural L-amino acids are (R))

通常我們希望 L-賴氨酸(L-Lysine)進行反應時，能夠讓其中一個胺基進行反應即可。在此我們可以利用含 Cu^{2+} 的鹽類與含有過量的氫氧根的水溶液來選擇性地遮蔽一個胺基，以避免它發生反應。當錯合物形成之後，此時只有一個屬於非配位性的胺基可以進行後續反應。

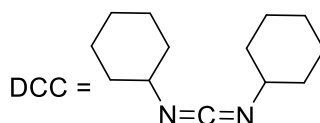
3. 因為 L-賴氨酸(L-Lysine)具有雙牙基配位的特性。一個 Cu^{2+} 離子可與兩個 L-賴氨酸(L-Lysine)分子進行配位，畫出此錯合物的結構。

錯合物的結構

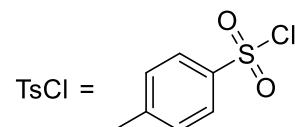
幸運的是，在下列顯示的合成左旋布比卡因(levobupivacaine)過程中，可以觀察到相似的选择性但不需要使用含 Cu^{2+} 的鹽類。



(benzyloxycarbonyl chloride)



(N,N'-dicyclohexylcarbodiimide)



(p-toluenesulfonyl chloride)

從現在開始，你可以使用上列步驟中所提及的縮寫代號

4. 畫出化合物 **A** 的結構，包含其適當的立體化學。

A

5. L-賴氨酸(L-lysine)轉變成 **A** 屬於哪種類型的反應，選出合適的答案。

- 鏡像選擇性反應 (an enantioselective reaction)
- 鏡像專一性反應 (an enantiospecific reaction)
- 區域選擇性反應 (a regioselective reaction)

6. 畫出化合物 **B** 到 **F** 的結構包含其適當的立體化學

| | |
|--|--|
| <p>B $C_{14}H_{20}N_2O_4$</p> | <p>C $C_{16}H_{21}NO_6$</p> |
| <p>D</p> | <p>E $C_{29}H_{34}N_2O_6S$</p> |
| <p>F $C_{21}H_{28}N_2O_4S$</p> | |

7. 在 **C** 轉變成 **D** 的過程，DCC 作為甚麼角色

- | |
|---|
| <p><input type="checkbox"/> 作為胺基的保護基 (Protecting group for the amino group)</p> <p><input type="checkbox"/> 作為羧基的保護基 (Protecting group for the hydroxy group)</p> <p><input type="checkbox"/> 作為醯胺鍵(amide bond)形成的活化劑 (Activating agent for the amide bond formation)</p> |
|---|

8. TsCl 反應中的用途，可幫助

- | |
|--|
| <input type="checkbox"/> 胺基進行親核性取代 (Nucleophilic substitution of an amino group) |
| <input type="checkbox"/> 胺基進行親電子性取代 (Electrophilic substitution of an amino group) |
| <input type="checkbox"/> 氫氧基進行親核性取代 (Nucleophilic substitution of a hydroxy group) |
| <input type="checkbox"/> 氫氧基進行親電子性取代 (Electrophilic substitution of a hydroxy group) |

9. 選出所有可能作為試劑 **H** 使用的試劑：

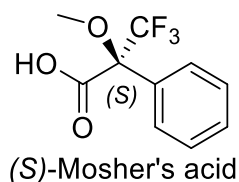
- | | |
|---|---|
| <input type="checkbox"/> diluted HCl | <input type="checkbox"/> Zn/HCl |
| <input type="checkbox"/> K ₂ CO ₃ | <input type="checkbox"/> H ₂ SO ₄ |
| <input type="checkbox"/> diluted KMnO ₄ | <input type="checkbox"/> diluted NaOH |
| <input type="checkbox"/> SOCl ₂ | <input type="checkbox"/> PCl ₅ |

10. 畫出左旋布比卡因(Levobupivacaine)的結構，並包含適當的立體化學。

Levobupivacaine C₁₈H₂₈N₂O

第二部分

左布比卡因(levobupivacaine)的合成需要使用 L-賴氨酸(L-lysine)的單一鏡像化合物。確認氨基酸單一鏡像化合物的常用方法是使用 Mosher's acid 將其轉化為醯胺(參見下面 S 構型的 Mosher's acid)



11. 畫出 L-賴氨酸(L-lysine)的胺基經由(S)-Mosher's acid 衍生化所形成的醯胺結構，並清楚地表達出每一個對掌中心的立體化學

12. 如果使用外消旋混合的 L-賴氨酸(L-lysine)與(S)-Mosher's acid 反應，會有多少個產物形成? (如果考慮只有一個胺基可以反應)

- 兩個非鏡像異構物(Two diastereoisomers)

四個非鏡像異構物(Four diastereoisomers)

兩個鏡像異構物所得的外消旋混合物(A racemic mixture of two enantiomers)

四個化合物包含兩個鏡像異構物和兩個非鏡像異構物(Four compounds: two enantiomers and two diastereoisomers)

13. 選出可以用來量化決定 L-賴氨酸(L-lysine)與(S)-Mosher's acid 反應後鏡像異構物的純度的方法。

- NMR 光譜 NMR spectroscopy.

液態層析 Liquid chromatography.

質譜儀 Mass spectrometry.

紫外光-可見光光譜 UV-vis spectroscopy.