

# CHEMISTRY: ART, SCIENCE, FUN



## 理論競賽 題目卷

**JULY 20, 2007  
MOSCOW, RUSSIA**

**24863** characters in Problems and Answer Sheets

## 一般規定

- 在每一頁答案紙上寫下你的姓名及代號。
- 考試時間共 5 個小時。在停止作答命令宣布後繼續作答，可能會導致零分。
- 在答案紙上指定的區域，寫下你的答案與計算。
- 只能用主辦單位所提供的筆和計算機。
- 題目卷共 **19** 頁 (包括封面與週期表); 答案卷有 **22** 頁。
- 主辦單位也提供英文試卷。
- 在允許的情形下，你可以使用洗手間。
- 完成考試後將所有試卷 (包括題目卷與答案卷)，置入信封並封起來。
- 保持坐在自己的位子上，直到被通知離開。

## 常數與有用的公式

氣體常數	$R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
亞佛加厥常數	$N_A = 6.022\cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
普朗克常數	$h = 6.626\cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
	$\hbar = 1.055\cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
光速	$c = 3.00\cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

測不準原理	$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$
在壓力為 $p$ 時，一個凝相的 Gibbs 能	$G = pV + \text{const}$
表面能（張力）所造成的額外壓力	$\Delta P_{\text{in}} = 2\sigma / r$
平衡常數與 Gibbs 能的關係	$RT \ln K = -\Delta_r G^\circ$
定溫下的 Gibbs 能	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
化學反應的等溫線	$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln Q$ with $Q = \frac{\text{product of } c(\text{products})}{\text{product of } c(\text{reactants})}$
Arrhenius 方程	$k = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$
溶液的滲透壓	$p = c RT$
Beer- Lambert law 定律	$A = \log \frac{P_0}{P} = \varepsilon lc$

$$V(\text{圓柱體}) = \pi r^2 h$$

$$S(\text{球表面積}) = 4\pi r^2$$

$$V(\text{球體積}) = \frac{4}{3} \pi r^3$$

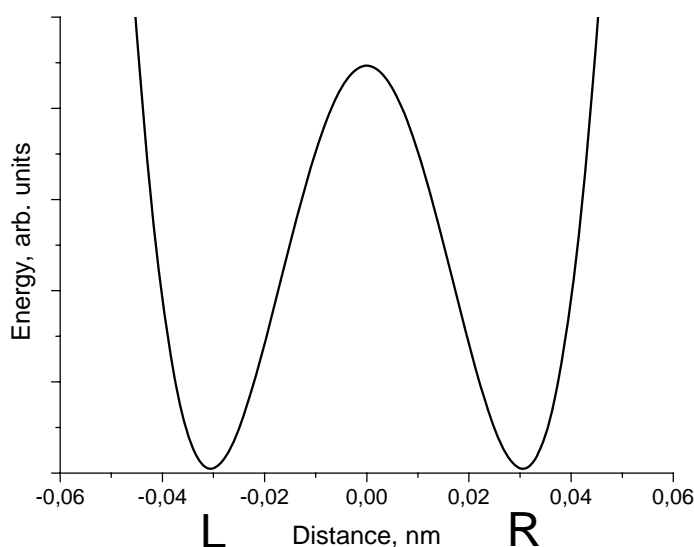
## Problem 1. 質子穿隧效應

質子穿隧過能障是一種重要的效應，這可以在許多含氫鍵的複雜分子中觀察到（例如 DNA、蛋白質等等）。1,3-丙二醛（Propanedial）是一種最簡單，且可以觀察到分子內質子穿隧效應可以發生的分子。

1.1.1 畫出 1,3-丙二醛與其兩個異構物的結構式，此兩種異構物可以與 1,3-丙二醛形成平衡而存在。

1.1.2 水溶液中的 1,3-丙二醛是一種弱酸，它的強度與醋酸相當。指出其中的酸性氫原子，並解釋其酸性（從答案卷上挑選）。

下圖給出分子內質子轉移的位能曲線圖（能量與質子運動距離的關係，以 nm 為單位）。此位能曲線具有左右對稱的雙能井形式。

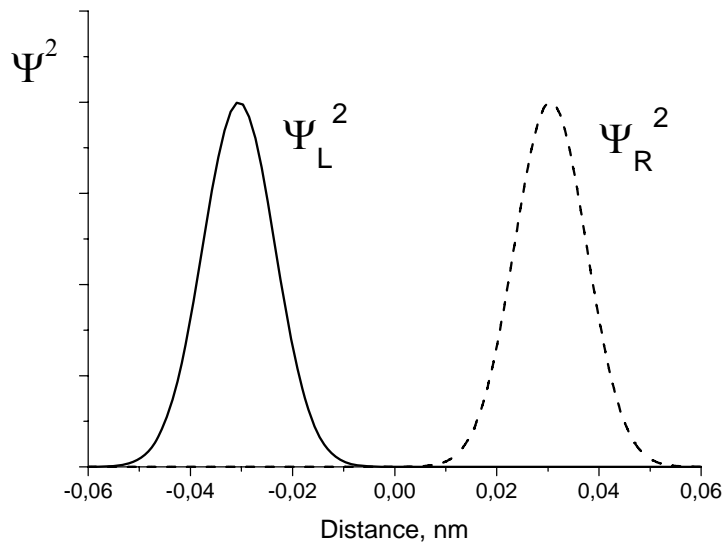


1.2.1 畫出位能曲線上兩個最低點所對應的結構。

一質子非局域化於兩原子之間，並且以角頻率  $\omega = 6.48 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$  在位能區線上的兩個最低點間振盪（用 L 與 R 表示）。此質子的機率密度隨時間變化可寫為：

$$\Psi^2(x,t) = \frac{1}{2} \left[ \Psi_L^2(x) + \Psi_R^2(x) + (\Psi_L^2(x) - \Psi_R^2(x)) \cos(\omega t) \right],$$

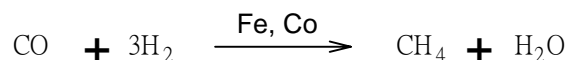
其中  $\Psi_L(x)$  與  $\Psi_R(x)$  分別代表質子局域化在左右兩個位能井的波函數：



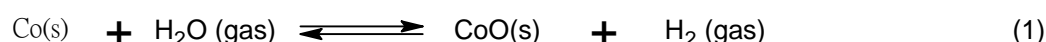
- 1.3.1** 寫下在下列三個時刻時的機率密度：(a)  $t = 0$ , (b)  $t = \pi/(2\omega)$ , (c)  $t = \pi/\omega$ ，並簡單畫出此三函數的圖形。
- 1.3.2** 不做任何計算，直接決定在  $t = \pi/(2\omega)$  時，在左位能井發現質子的機率？
- 1.3.3** 質子從一位能井移動到另一位能井所需的時間為何？在這轉移中，質子的平均速率為何？
- 1.3.4** 從上圖中的位能曲線，估計此系統中形成氫鍵之質子的位置不準度。並由此估計質子速率的最小不準度。比較此值與你從 **1.3.3** 所得的速率，進一步做出有關質子轉移的簡單結論。（從答案卷中挑選一個答案）

## Problem 2. 奈米化學

鐵族金屬是一種能將一氧化碳氫化的有效催化劑（Fisher-Tropsch 反應）：



催化劑（例如鈷）常以球形結構的固體奈米粒子的形式被使用（圖一）。縮小催化劑粒子的大小，可以顯著地增加催化劑的活性。但是催化劑的氧化則是我們所不希望發生的副反應（side reaction）：



固體氧化鈷（bulk）可能在反應槽中形成，這會導致催化劑質量不可逆地損失與減少。固體氧化鈷也可能沈積在 Co(s) 的表面，此時一層球殼形狀的氧化鈷會在催化劑的表面形成（圖二），導致催化劑的活性下降。

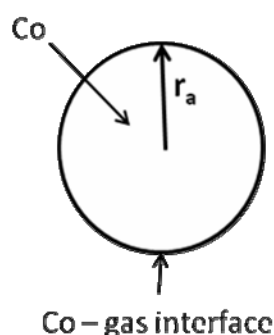


Fig. 1

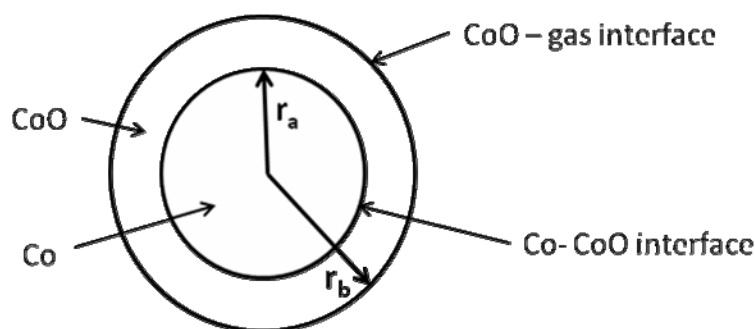


Fig. 2

首先，讓我們檢視奈米粒子的形成，會如何影響反應 (1) 的平衡。

有用的公式：
$$G^0(r) = G^0(\text{bulk}) + \frac{2\sigma}{r}V$$

2.1.1 計算在  $T = 500 \text{ K}$  時，反應 (1) 的標準 Gibbs 能， $\Delta_r G^0(1)$ ，與平衡常數。

2.1.2 若鈷催化劑是分散成球形的奈米粒子（圖一），計算反應 (1) 在下列兩種不同半徑下的平衡常數：

- (a)  $10^{-8} \text{ m}$ .
- (b)  $10^{-9} \text{ m}$ .

假設鈷—氣體界面的表面能是  $0.16 \text{ J/m}^2$ ，且 CoO 是形成 bulk phase。

將在 Fischer-Tropsch 反應中所牽涉到的氣體混合物(CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O)，置入含有鈷催化劑的反應槽中。總壓力為  $p = 1 \text{ bar}$ ，溫度是  $T = 500 \text{ K}$ 。混合物中的氫之莫耳分率為 0.15%。

**2.2.1** 能讓催化劑自發進行我們所不希望的氧化反應，導致氧化鈷固體 (bulk, 宏觀) 出現在系統之中，所需氣體混合物中的水之最小莫耳分率(%)為多少？假定鈷催化劑以下列兩種形式存在：

(a) a bulk phase

(b) 半徑  $r_a$  為 1 nm 的球形奈米粒子 (圖一)

**2.2.2** 在一定的  $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2)$  比例與定溫下，你會如何去保護 Co 的奈米粒子，不讓它自發地進行氧化反應，形成宏觀的 CoO。

(a) 增加  $r_a$

(b) 減少  $r_a$

(c)  $r_a$  的改變並不會造成影響。

假定固體鈷的氧化物在奈米鈷粒子上形成一層球殼 (圖二)。在此情形下，奈米粒子包含反應物 (Co) 與產物 (CoO) 兩層。

在下面幾題中，我們用  $\sigma_{\text{CoO-gas}}$  與  $\sigma_{\text{CoO-Co}}$  表示表面能， $r_a$  與  $r_b$  表示半徑， $V(\text{Co})$  與  $V(\text{CoO})$  表示莫耳體積。

**2.3.1** 寫下雙層奈米粒子中 CoO 的標準莫耳 Gibbs 能的表示式。

**2.3.2** 寫下雙層奈米粒子中 Co 的標準莫耳 Gibbs 能的表示式。

**提示：**如果有兩個球形界面環繞在一奈米粒子周圍，奈米粒子的中心會感受到額外之壓力 (excess pressure)，如下式所述：

$$P_{\text{in}} - P_{\text{ex}} = \Delta P = \Delta P_1 + \Delta P_2 = 2 \frac{\sigma_1}{r_1} + 2 \frac{\sigma_2}{r_2}$$

其中  $r_i$  與  $\sigma_i$  分別代表第  $i$  個球形界面的半徑與表面能。

**2.3.3** 用  $\sigma_{\text{CoO-gas}}$ ， $\sigma_{\text{CoO-Co}}$ ， $r_a$ ， $r_b$ ， $V(\text{Co})$ ， $V(\text{CoO})$  與  $\Delta_r G^0(l)$  來表示反應 (1) 的標準 Gibbs 能， $\Delta_r G^0(l, r_a, r_b)$ 。

**2.3.4** 當 Co 的自發氧化開始進行時，奈米粒子的兩層的半徑幾乎相等， $r_a = r_b = r_0$ ，且  $\Delta_r G^0(l, r_a, r_b) = \Delta_r G^0(l, r_0)$ 。假定 that  $\sigma_{\text{CoO-gas}} = 2\sigma_{\text{CoO-Co}}$ 。答案卷上的那一個圖，正確地描述  $\Delta_r G^0(l, r_0)$  與  $r_0$  的關係？

**2.3.5** 在一定的  $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2)$  比例與定溫下，你該如何去保護 Co 奈米粒子，避免它自發地進行氧化反應，形成一層球殼形的 CoO。

a) increase  $r_0$  增加  $r_0$

b) decrease  $r_0$  減少  $r_0$

c) change of  $r_0$  has no effect. 改變  $r_0$ ，不會有影響。

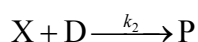
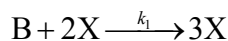
參考資料：

物質	$\rho$ , g/cm <sup>3</sup>	$\Delta_r G_{500}^\circ$ , kJ/mol
Co (s)	8.90	
CoO (s)	5.68	-198.4
H <sub>2</sub> O (gas)		-219.1

### Problem 3. 不穩定化學反應

許多化學反應可以呈現不穩定的動態行為 (kinetic behavior)。在不同的反應條件 (濃度與溫度)，此類反應可以用不同模式進行：穩定，振盪、或是混沌。這些反應多半包含自我催化的基本步驟。

考慮下列包含自我催化步驟的簡單反應機制：



其中的 B 與 D 是反應物，X 是中間物，而 P 是產物。

**3.1.1** 寫下這個含有兩個反應步驟的反應機制之全反應式 (overall reaction equation)。並寫下 X 的速率定律式。

**3.1.2** 利用 穩定態 (Steady-state) 近似，推出速率定律式，並找出下列所述之反應級數：

(i) 相對於 B 的級數

(ii) 相對於 D 的級數

(iii) 整個反應的級數

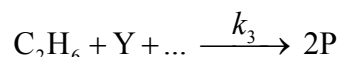
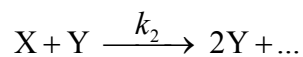
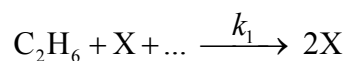
若此反應發生在開放的系統中，不斷地加入試劑 B 與 D 到此混合體系，以保持他們的濃度相等且固定不變： $[B] = [D] = \text{常數}$ 。

**3.2.1** 無須解速率定律式，畫出下列幾種情形的 x 的濃度隨時間的變化， $[X](t)$ ：

1)  $[X]_0 > k_2/k_1$ ;    2)  $[X]_0 < k_2/k_1$ .

**3.2.2** 無須解動態速率定律式，假設反應是在封閉反應槽中進行，初始條件為  $[B]_0 = [D]_0$ ， $[X]_0 > k_2/k_1$ ，畫出 x 的濃度隨時間的變化， $[X](t)$ 。

若是反應體系含有數個中間物，更複雜的動態行為也有可能產生。下列是乙烷在氧氣中的冷燃燒 (cold burning) 的簡化反應機制：



在特定的條件下，此反應呈現振盪行為。

中間物為過氧化物  $C_2H_6O_2$  與醛類化合物  $C_2H_4O$ ，而 P 是穩定的產物。

**3.3.1** 鑑定 X、Y、P。並將答案填入答案卷上反應機制中的空白處。



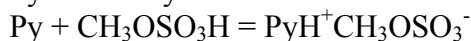
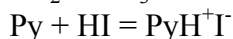
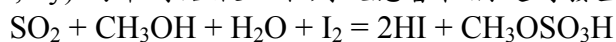
不穩定反應的行為通常由溫度所控制，這是因為溫度能影響速率常數。上述的氧化還原機制，僅在  $k_1 \geq k_2$  濃度才會出現振盪行為。下表列出由實驗測得的 Arrhenius 方程式中的相關參數：

步驟	$A, \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_A, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
1	$1.0 \cdot 10^{11}$	90
2	$3.0 \cdot 10^{12}$	100

**3.4.1** 能出現振盪行為之最高溫度為何？寫下你的計算過程。

## Problem 4. 利用 Fischer 滴定法測定含水量

水可以用傳統的費許 (Fischer) 方法來偵測。Fischer 試劑是碘溶液和過量  $\text{SO}_2$  和吡啶 ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , Py) 的甲醇溶液。下列反應會在滴定时發生:



$\text{I}_2$  的濃度常用  $T$ , (mg/mL) 來表示, 它的定義是每 1.00 mL 的  $\text{I}_2$  溶液可以和多少 "mg" 的水反應。  $T$  可用實驗求得, 如滴定一已知含水量的無機鹽類, 或是用一標準的水在甲醇中的溶液, 若是用此法滴定, 就一定要記得扣掉甲醇原本所含的水。在本題所有計算中原子量都必須用到小數點下第二位。

4.1. 有時此滴定會在 Py 溶液中進行而不含甲醇, 那麼  $\text{I}_2$ ,  $\text{SO}_2$  和 Py 會如何反應? 要寫出平衡的反應式。

計算下列各題中  $\text{I}_2$  溶液的  $T$  值。

4.2.1. 滴定 1.352 g 的酒石酸鉀鈉含水晶體  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  需要 12.20 mL 的碘溶液, 計算碘溶液的  $T$  值。

4.2.2. 將 21.537 g 的水, 放入 1 L 的量瓶中, 並用甲醇稀釋到刻度線, 滴定此 10.00 mL 的溶液需要 22.70 mL 的碘溶液。同時滴定 25.00 mL 用來稀釋  $\text{I}_2$  溶液的甲醇需要 2.20 mL 的碘溶液, 求碘溶液的  $T$  值。

4.2.3. 用甲醇稀釋 5.624 g 的水到 1.000 L (溶液 A)。取某一  $\text{I}_2$  溶液(溶液 B) 15.00 mL 被溶液 A 滴定, 需要 22.45 mL。另外, 混合 25.00 mL 的甲醇(稀釋水用的)和 10.00 mL 的 B 溶液, 此混合溶液再用溶液 A 來滴定, 需要 10.79 mL 的溶液 A。求溶液 B 的  $T$  值。

4.3. 有一個沒有經驗的分析者想要用 Fischer 試劑來分析  $\text{CaO}$  的含水量, 你認為它的結果可信嗎? 寫出所有可能造成問題的反應式。

當滴定 0.6387 g 的  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 要用 10.59 mL of 的碘液 ( $T = 15.46$  mg/mL)。

4.4.1. 上述滴定中會有哪些副反應發生? 寫出兩個反應式。

4.4.2. 寫出  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  和 Fischer 試劑的全反應式。

4.4.3. 計算  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  的結晶水含量, 即算出  $x$  為若干? ( $x =$  整數)

## Problem 5. 一個神祕的混合物 — 有機捉迷藏遊戲

混合物 X 是由三種無色有機液體 A, B 及 C 以等莫耳量混合而成。混合物 X 與水並加入一滴鹽酸加熱進行反應, 在把水分離後, 僅得到醋酸 (acetic acid) 及乙醇 (ethanol) 的混合物, 兩者的莫耳比是 1:2, 沒有其他的產物生成。在前述水解 (hydrolysis) 後的產物混合物加入催化劑量 (catalytic amount) (1-2 滴) 的濃硫酸, 經由長時間的迴流加熱 (reflux) (在迴流冷凝管 (reflux condenser) 下加熱至沸騰 (boiling)) 後形成產率為 85% 的化合物 D, 此化合物為具有香味的揮發性液體 (pleasant smell)。化合物 D 與化合物 A, B 或 C 均不相同。

**5.1.1** 畫出化合物 D 的結構?

**5.1.2** 化合物 D 屬於哪一類的有機化合物? 請從答案卷上所列的化合物種類中選出適當的分類。

**5.1.3** 這個反應即使迴流加熱的時間延長為兩倍, 產物 D 的生成產率仍無法超越 85%。如果是將乙醇及醋酸以 1:1 的莫耳比混合來進行反應, 試計算產物 D 預期的產率。假設: a) 反應過程中體積不會改變; b) 所有伴隨的因素: 例如溶劑效應, 體積的非加成性 (non-additivity), 溫度的改變等等, 均忽略不計。若參賽者無法作一個定量的估算, 請指出該反應的產率是: a) 與前述反應相同 (即 85%); b) 高於 85%; c) 低於 85%。

化合物 A, B 及 C 的  $^1\text{H}$  NMR 光譜看起來非常類似, 都顯示 singlet (單重峰), triplet (三重峰) 及 quartet (四重峰), 相對應的積分強度比 (ratio of integral intensity) 是 1 : 3 : 2。

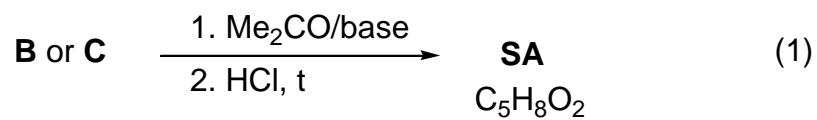
當混合物 X 在鹼性條件下進行水解反應 (alkaline hydrolysis), 化合物 A 不受影響而被分離。剩下的溶液部份, 在酸化 (acidification) 及短暫沸騰加熱後, 形成醋酸及乙醇的混合物 (莫耳比是 2:3) 並伴隨氣體的逸散。

當混合物 X (3.92 g) 溶解於乙醚 (diethyl ether) 中以鈀碳 (Pd/C) 為催化劑進行氫化 (hydrogenation) 反應時, 0.448 L (標準狀態 (standard conditions)) 的氫氣被吸收 (absorbed), 反應結束後, 化合物 A 及 C 未參與反應而被分離回收 (3.22 g 的混合物被回收)。然而氫化反應結束後, 除了乙醚外, 並沒有偵測到化合物 B 或者其他有機化合物的存在。

**5.2.1** 試決定並畫出化合物 A, B 及 C 的結構。

**5.2.2** 畫出以下反應的中間產物: 化合物 C 在酸性下的水解反應 (acidic hydrolysis), 及化合物 B 在鹼性下的水解反應 (basic hydrolysis)。

化合物 B 或 C 與丙酮 (acetone) (在鹼存在下) 反應, 接下來用稀釋的鹽酸酸化 (acidification) 並溫和地加熱後形成相同的產物 – senecioic acid (SA), 一個在自然界中廣泛存在的化合物。此外, 丙酮與濃鹽酸反應形成的中間產物以碘 (iodine) 在鹼性溶液下進行氧化也可以得到 senecioic acid。這個反應除了得到 senecioic acid 的鈉鹽外, 同時形成深黃色的沉澱 E (詳見 scheme 2)。



**5.3.1** 試決定 *senecioic acid* 的結構，並畫出由丙酮形成 *senecioic acid* 的鈉鹽的反應式 (reaction scheme)。

**5.3.2** 試決定化合物 E 的結構。

## Problem 6. 地殼的主要成分：矽酸鹽

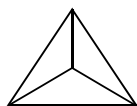
矽和它的氧化物，氧化矽，大約佔了地殼的 90 %。矽也可以生成一美麗的物质-玻璃。沒有人知道玻璃是如何被發現的，但有一充滿想像的故事是說腓尼基水手有次在無意間將海砂和蘇打粉混合而成。但較可能的是腓尼基人發現了偏矽酸鈉 ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ )，又稱為水玻璃 (LGL)，是一種可溶於水的物質。

**6.1.1** 寫出 LGL ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) 和空氣反應的平衡離子方程式 (要考慮空氣中有許多的少量氣體)。

LGL 的水解會得到矽酸的膠體溶液。

**6.1.2.** 要直接在答案紙上回答問題。寫出平衡的離子反應式。對每一個反應如果會影響 pH 值的話，就在寫 Yes 的格子內打勾；若不影響 pH 值，就在寫 No 的格子內打勾。

矽酸根在水中的結構有些複雜，但是它的主要架構是由一個個正四面體的矽酸根連接而成的 ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ，如圖 1)：



(1)

現在水溶液中發現  $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{n-}$ ：

**6.2.1** 決定電荷 ( $n$ )。

**6.2.2** 判斷此結構中共有幾個氧原子被兩個正四面體所共用。

**6.2.3** 用圖 (1) 的型式畫出  $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{n-}$ 。

黏土中有單層帶電的  $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{m-}$  單位

**6.2.4** 同 6.2.1-6.2.3 所述，先決定  $m$  值，再決定在此結構中共有幾個氧原子被兩個立方體所共用，最後畫出由 16 個正四面體結合合成的平面結構，其中有十個正四面體會和別人共用兩個頂點，另外六個會和別人共用三個頂點。

當將無機鹽類混進 LGL 溶液時，此鹽類會向上擴散長成很漂亮的樹狀，且此樹會保留無機鹽類的顏色，例如  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  會長成藍色的樹， $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  會長成綠色的樹。

**6.3.1** 假設銅的水合離子 ( $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ) 會部分水解，且其解離常數  $K_a^1 = 1 \times 10^{-7} \text{ M}$ 。

現求 0.1 M 硫酸銅溶液的 pH 值。

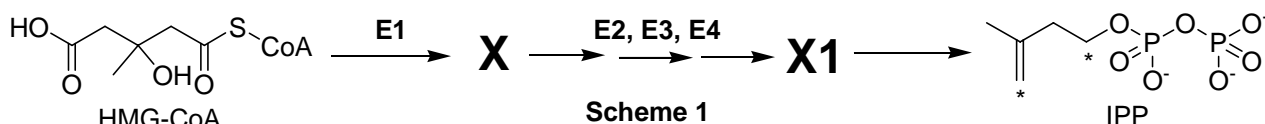
**6.3.2** 寫出  $\text{CuSO}_4$  和 LGL ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) 的反應，要由此兩種鹽類在水中的 pH 值來判斷。

## Problem 7. 動脈硬化與膽固醇生化合成的中間體

膽固醇是自然界生命體中廣泛存在的一種脂質。中斷它的代謝會導至動脈硬化及相關可能致命的疾病。

物質 X 及 Y 是動物體內膽固醇生化合成的兩個重要的中間體。

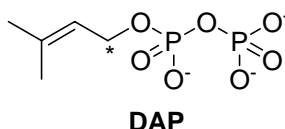
X 是僅由三種元素的原子所組成具有光學活性的單羧基有機酸 (monocarboxylic acid) 化合物。在生物體內，X 是由 (S)-3-hydroxy-3-methylpentanedioyl-coenzyme A (HMG-CoA) 所形成。這個反應是由酵素 E1 (這個酵素催化進行兩步化學反應) 所催化，反應的過程中水並沒有參與反應。X 進一步被代謝成 X1，這個反應共有三個反應階段，分別由酵素 E2，E3 及 E4 催化，三個反應階段均是相同且單一的化學反應。最後，X1 自發性地 (不需經由酵素催化) 分解為 isopentenyl pyrophosphate (3-methylbut-3-enyl diphosphate，即 IPP) 及無機產物：



7.1.1 在答案卷裡選擇 E1 及 E3 的反應形式 (可複選)。

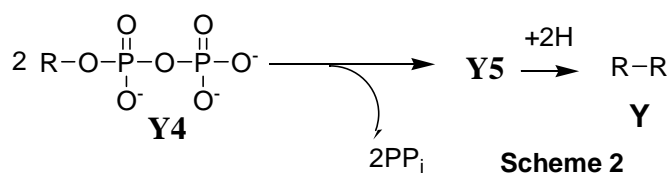
7.1.2 畫出 X 的結構，需包含詳細的立體化學並指出立體中心 (stereocenter) 的絕對構形 (R 或 S)。

Y 是一個不飽和的非環狀碳氫化合物。當 Y 進行還原臭氧化反應僅得到由三種有機物質 Y1，Y2 及 Y3 所組成的混合物，三者的莫耳數比是 2:4:1。Y 是由 IPP 及 dimethyl allyl pyrophosphate (3-methylbut-2-enyl diphosphate，即 DAP) 兩個異構物 (isomeric substance) 經由數次連續的耦合反應，並將最後一次耦合產物 Y5 所形成的雙鍵還原而得。在 Y 的生合成過程，IPP 及 DAP 中會參與碳-碳鍵形成的碳原子都用星號標示。



7.2.1 寫出 DAP 進行還原臭氧化反應完整的反應方程式，其中進行臭氧化反應所用的還原劑為二甲基硫醚 (dimethyl sulfide)。

最後一次耦合反應所形成的產物 (碳氫化合物 Y5) 是由相同的兩個中間體 Y4 (R 為碳氫化合物取代基 (residue)) 結合而成：



除了前述 Scheme 2 的反應以外，每一個耦合步驟都會釋放出與產物相等莫耳數的焦磷酸根 (pyrophosphate, PPI, 即  $P_2O_7^{4-}$ )。

7.2.2 若已知 Y2 及 Y3 分別含有 5 及 4 個碳原子，試決定 Y 的分子式。

**7.2.3** 若已知來自兩個異構型式的焦磷酸酯 (pyrophosphate, 即 IPP 及 DAP) 所有的碳原子都在 Y 的生合成中被納入, 試計算形成一個分子的 Y5 共需要幾分子的 IPP 及 DAP。

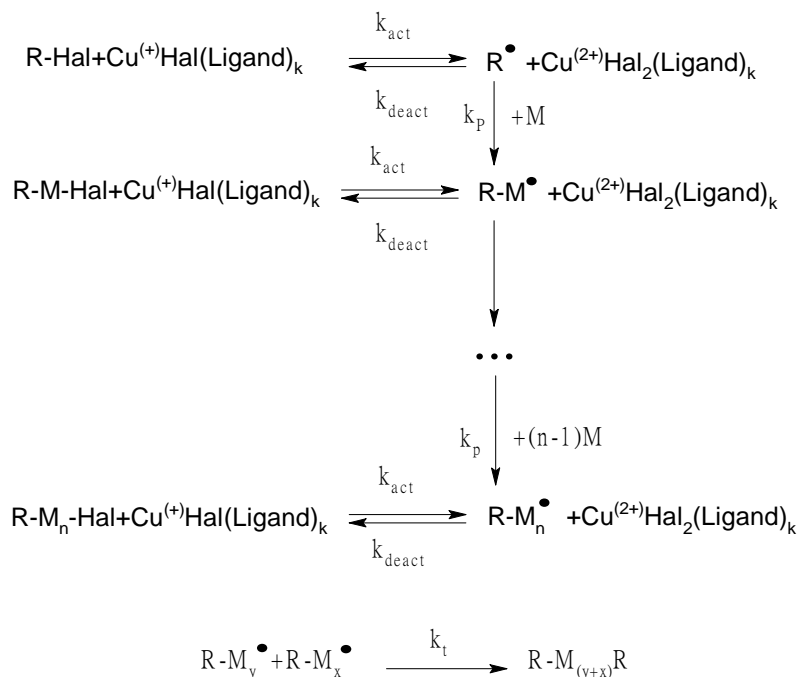
**7.2.4** 試畫出由一分子 IPP 及一分子 DAP 進行耦合反應所形成的產物 (碳-碳鍵 僅能以星號標示位置的碳原子來形成), 若已知該耦合產物在進行還原臭氧化之後會生成 Y1, Y2 及另一個含有磷原子的化合物。

在由 Y5 形成 Y 的過程中唯一被還原的雙鍵是在 Scheme 2 中描述的反應所形成的雙鍵。所有在 Y 及 Y4 中的雙鍵皆是以反式 (*trans*) 構形存在。

**7.2.5** 試畫出 Y 及 Y4 的結構, 須包含詳細的立體化學。

## Problem 8. ATRP — 新型高分子的合成

ATRP (原子轉移自由基聚合化, Atom Transfer Radical Polymerization) 是一種具有前景、又新穎的高分子合成方法。這種自由基聚合化的方法是利用有機鹵化物與過渡金屬 (特別是 Cu(I)) 配位化合物的氧化還原反應。此過程可以用下列反應機制表示 (M—單體, Hal—鹵素) :



反應速率常數如下：

$k_{\text{act}}$ —所有的活化反應； $k_{\text{deact}}$ —所有的可逆去活化反應(deactivation reactions)； $k_p$ —連鎖增長(chain propagation)； $k_t$ —不可逆的終止。

**8.1.1** 寫下 ATRP 基本步驟的速率表示式：活化 ( $v_{\text{act}}$ )、去活化 ( $v_{\text{deact}}$ )，增長(propagation) ( $v_p$ ) 與終止 ( $v_t$ )。(假設僅有一個反應物種  $R'X$ ，寫下一般速率方程式。 $X$  代表 Hal，而  $R'$  可代表 R-或是  $R-M_n$ -。)

若高分子鏈的總數等於起始分子 (initiators) 的數目。並假定在聚合反應的每一瞬間，所有的高分子鏈都有相同的長度。

**8.1.2** 比較去活化 (deactivation) 的速率與其他 ATRP 基本步驟的速率。

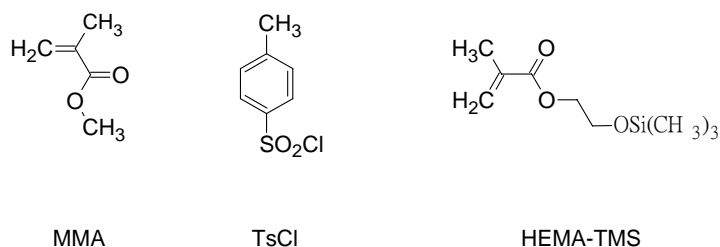
在 ATRP 中，單體濃度 ( $[M]$ ) 隨反應時間 ( $t$ ) 之變化可表為：

$$\ln\left(\frac{[M]}{[M]_0}\right) = -k_p \cdot [R] \cdot t,$$

其中的  $[M]_0$ —初始單體濃度， $k_p$ —增長(propagation)的速率常數， $[R]$ —(具活化的) 自由基的濃度。



用 ATRP 製備一高分子，將適當的催化劑 CuCl，有機配基 (L) 與 31.0 mmol 的單體 (methylmethacrylate, or MMA) 混合。加入 0.12 mmol 的起始分子 tosyl chloride (TsCl) 引發反應。讓聚合反應進行 1400 秒。已知  $k_p$  為  $1616 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ，而自由基穩定態的濃度為  $1.76\cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。



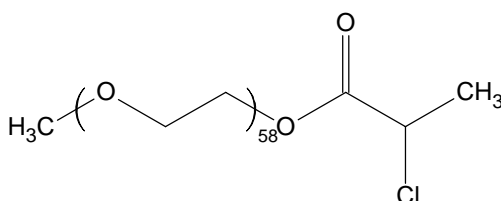
### 8.2.1 計算所得高分子的質量 ( $m$ )。

在另一實驗中，MMA 聚合的時間被改變，而所有其他反應條件保持不變。所得高分子的質量為 0.73 克。然後加入 2-(trimethylsilyloxy)ethyl methacrylate, HEMA-TMS (23.7 mmol) 到混合物中，讓聚合反應進行另外的 1295 秒。假定在此反應條件下，MMA 與 HEMA-TMS 的反應性相同。

### 8.2.2 計算所得高分子的聚合度 (Degree of Polymerization, DP)

8.2.3 畫出所得高分子的結構 (包含終端基團)，用 A 與 B 分別表示 MMA 與 HEMA-TMS 單元。如果需要的話，可以使用共聚物結構表示的符號：區塊型 (block)，統計分佈型 (statistical, stat)，交替型 (alternating, alt)，梯度型 (gradient, grad)，接枝型 (grafted, graft)。例如， $(A_{65}\text{-graft-}C_{100})\text{-stat-}B_{34}$  代表高分子 C 接枝在單元 A 上，而 A 與 B 進一步形成統計分佈型的共聚物。

現在應用 ATRP 技術合成兩個區塊共聚物 P1 與 P2，兩個區塊共聚物中有一樣的，而且是從 mono-(2-chloropropionyl)-polyethylene 氧化物作為宏觀起始物所合成。



另一區塊，在 P1 由 styrene (C) 所組成；而在 P2 由 p-chloromethylstyrene (D) 單元所組成。

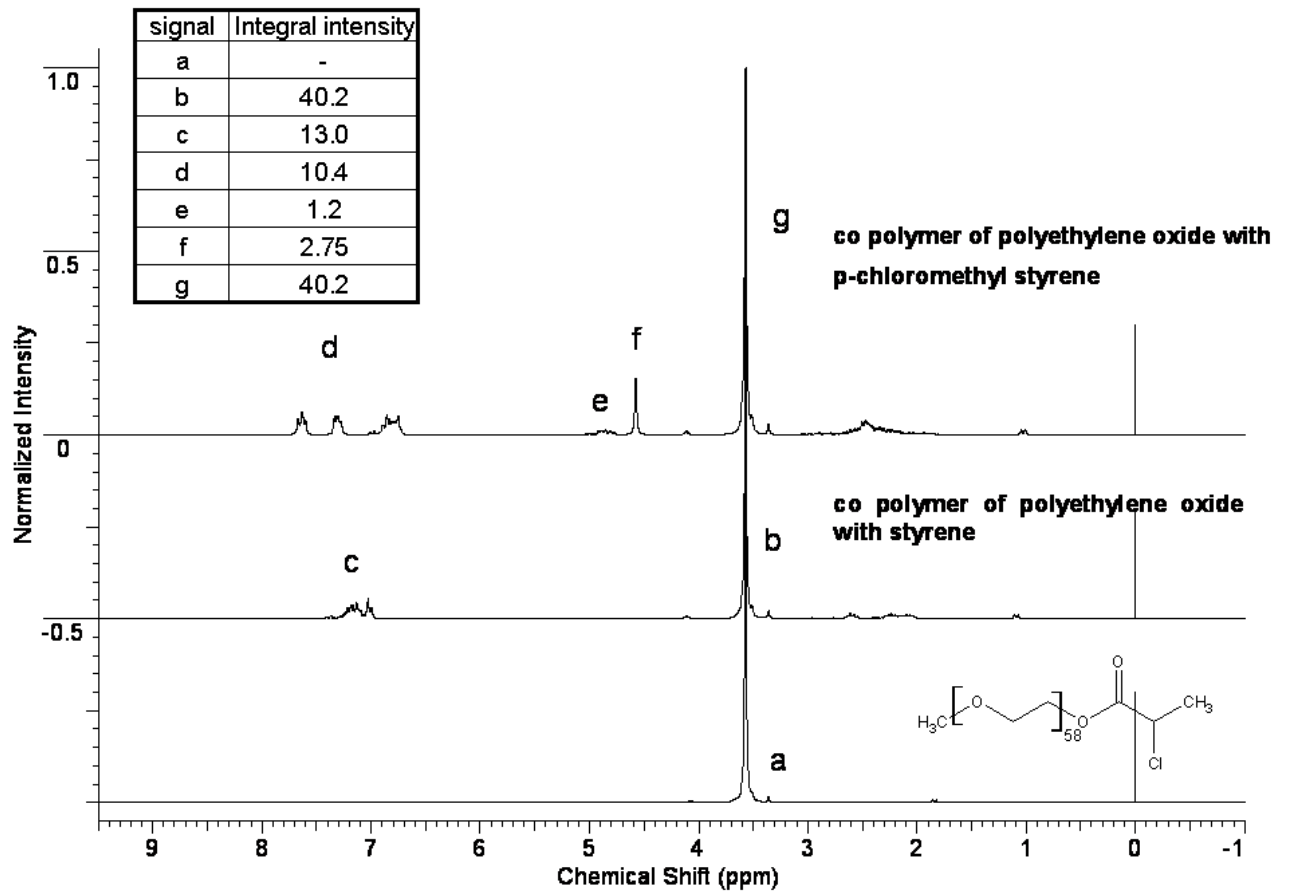
宏觀起始物 P1 及 P2 的  $^1\text{H}$  NMR 光譜如下。特定訊號(characteristic signal) 的積分強度 (integral intensity) 詳見列表。

### 8.3.1 在答案卷上標示各個結構部份 (substructure) 對應的 $^1\text{H}$ NMR 訊號。

### 8.3.2 決定 C 單元及 D 單元的莫耳分率以及 P1 及 P2 的分子量。

8.3.3 寫下在合成 P1 及 P2 時發生活的所有可能的反應。你可以用 R 符號來描述該高分子中結構未改變的部份，但必須註明 R 所代表的部份結構。

8.3.4 畫出 P1 的結構, 及一個可能的 P2 結構, 以波浪狀曲線代表 poly(ethylene oxide) 鏈, 並分別用 C 與 D 表示其單體 (co-monomers) 的單元。



# *Periodic Table of Elements*

*with atomic masses*

<b>1</b> <b>H</b> 1.01																	<b>2</b> <b>He</b> 4.00
<b>3</b> <b>Li</b> 6.94	<b>4</b> <b>Be</b> 9.01											<b>5</b> <b>B</b> 10.81	<b>6</b> <b>C</b> 12.01	<b>7</b> <b>N</b> 14.01	<b>8</b> <b>O</b> 16.00	<b>9</b> <b>F</b> 19.00	<b>10</b> <b>Ne</b> 20.18
<b>11</b> <b>Na</b> 22.99	<b>12</b> <b>Mg</b> 24.31											<b>13</b> <b>Al</b> 26.98	<b>14</b> <b>Si</b> 28.09	<b>15</b> <b>P</b> 30.97	<b>16</b> <b>S</b> 32.07	<b>17</b> <b>Cl</b> 35.45	<b>18</b> <b>Ar</b> 39.95
<b>19</b> <b>K</b> 39.10	<b>20</b> <b>Ca</b> 40.08	<b>21</b> <b>Sc</b> 44.96	<b>22</b> <b>Ti</b> 47.88	<b>23</b> <b>V</b> 50.94	<b>24</b> <b>Cr</b> 52.00	<b>25</b> <b>Mn</b> 54.94	<b>26</b> <b>Fe</b> 55.85	<b>27</b> <b>Co</b> 58.93	<b>28</b> <b>Ni</b> 58.69	<b>29</b> <b>Cu</b> 63.55	<b>30</b> <b>Zn</b> 65.39	<b>31</b> <b>Ga</b> 69.72	<b>32</b> <b>Ge</b> 72.61	<b>33</b> <b>As</b> 74.92	<b>34</b> <b>Se</b> 78.96	<b>35</b> <b>Br</b> 79.90	<b>36</b> <b>Kr</b> 83.80
<b>37</b> <b>Rb</b> 85.47	<b>38</b> <b>Sr</b> 87.62	<b>39</b> <b>Y</b> 88.91	<b>40</b> <b>Zr</b> 91.22	<b>41</b> <b>Nb</b> 92.91	<b>42</b> <b>Mo</b> 95.94	<b>43</b> <b>Tc</b> 98.91	<b>44</b> <b>Ru</b> 101.07	<b>45</b> <b>Rh</b> 102.91	<b>46</b> <b>Pd</b> 106.42	<b>47</b> <b>Ag</b> 107.87	<b>48</b> <b>Cd</b> 112.41	<b>49</b> <b>In</b> 114.82	<b>50</b> <b>Sn</b> 118.71	<b>51</b> <b>Sb</b> 121.76	<b>52</b> <b>Te</b> 127.60	<b>53</b> <b>I</b> 126.90	<b>54</b> <b>Xe</b> 131.29
<b>55</b> <b>Cs</b> 132.91	<b>56</b> <b>Ba</b> 137.3	<b>57-71</b>	<b>72</b> <b>Hf</b> 178.49	<b>73</b> <b>Ta</b> 180.95	<b>74</b> <b>W</b> 183.84	<b>75</b> <b>Re</b> 186.21	<b>76</b> <b>Os</b> 190.23	<b>77</b> <b>Ir</b> 192.22	<b>78</b> <b>Pt</b> 195.08	<b>79</b> <b>Au</b> 196.97	<b>80</b> <b>Hg</b> 200.59	<b>81</b> <b>Tl</b> 204.38	<b>82</b> <b>Pb</b> 207.19	<b>83</b> <b>Bi</b> 208.98	<b>84</b> <b>Po</b> 208.98	<b>85</b> <b>At</b> 209.99	<b>86</b> <b>Rn</b> 222.02
<b>87</b> <b>Fr</b> 223	<b>88</b> <b>Ra</b> 226	<b>89-103</b>	<b>104</b> <b>Rf</b> 261	<b>105</b> <b>Db</b> 262	<b>106</b> <b>Sg</b> 263	<b>107</b> <b>Bh</b> 264	<b>108</b> <b>Hs</b> 265	<b>109</b> <b>Mt</b> 268									

<b>57</b> <b>La</b> 138.91	<b>58</b> <b>Ce</b> 140.12	<b>59</b> <b>Pr</b> 140.91	<b>60</b> <b>Nd</b> 144.24	<b>61</b> <b>Pm</b> 144.92	<b>62</b> <b>Sm</b> 150.36	<b>63</b> <b>Eu</b> 151.96	<b>64</b> <b>Gd</b> 157.25	<b>65</b> <b>Tb</b> 158.93	<b>66</b> <b>Dy</b> 162.50	<b>67</b> <b>Ho</b> 164.93	<b>68</b> <b>Er</b> 167.26	<b>69</b> <b>Tm</b> 168.93	<b>70</b> <b>Yb</b> 173.04	<b>71</b> <b>Lu</b> 174.97
<b>89</b> <b>Ac</b> 227	<b>90</b> <b>Th</b> 232	<b>91</b> <b>Pa</b> 231	<b>92</b> <b>U</b> 238	<b>93</b> <b>Np</b> 237	<b>94</b> <b>Pu</b> 244	<b>95</b> <b>Am</b> 243	<b>96</b> <b>Cm</b> 247	<b>97</b> <b>Bk</b> 247	<b>98</b> <b>Cf</b> 251	<b>99</b> <b>Es</b> 252	<b>100</b> <b>Fm</b> 257	<b>101</b> <b>Md</b> 258	<b>102</b> <b>No</b> 259	<b>103</b> <b>Lr</b> 262

# CHEMISTRY: ART, SCIENCE, FUN



## 實作競賽試題

**JULY 18, 2007  
MOSCOW, RUSSIA**

*21408 characters in Problems and Answer Sheets*

## 一般規定

- **安全規則**：遵守準備題中所述之安全規定，實驗室內嚴禁飲食。
- **第一次違反安全規定，你會被警告；再犯一次，你就會被踢出去。**
- 試卷共有 12 頁（含封面與元素週期表）、兩個題目，從第一題開始做。
- **作答時間**：五小時，結束前三十分鐘，會提醒大家。
- 答案卷共有 6 頁（不含封面）。
- 把你的名字與學生碼(student code)寫在每一頁答案卷上。
- 解答必須寫在答案卷上所要求之地方，不可以寫在其他地方。相關的計算也必須寫出來。
- 只可以使用主辦單位所提供的筆與計算機。
- 實驗結果的有效數字必須根據實驗誤差的運算規律。有效數字不對也會扣分，縱然你的實驗技巧完美無缺。
- 使用滴定管，讀數儘可能讀得越精確越好。
- 你可以跟實驗室助理要更多的一般藥品。不會扣分。
- **若需要額外的待測樣品或是打破任何管柱，每一項各扣 10 分。**
- 有關安全，儀器，藥品，組織，或是須上廁所等事項，你可以跟實驗室助理講。
- 化學藥品廢棄物必須置於所指定之容器中。
- **正式的英文試卷僅供澄清中文翻譯使用。若有所須，可向實驗室助理索取。**
- 停止作答訊號響起後，將你的答案卷與光譜置於信封中（無須封起來）。將信封交予實驗室助理。將試卷與筆及計算機置於一起。
- 停止作答訊號響起後，你必須立刻停止你手邊的所有工作。逾時五分鐘，你正在做的問題變為零分。
- 在實作測驗中，你的玻璃器皿有可能使用超過一次，須小心清洗。

## 藥品清單

試劑 (Reagent)	數量 (Quantity)	容器 (Placed in)	容器上之標示 (Labeled)
<b>實作 1</b>			
沖提液-1 (Eluent 1)	100 mL	棕色玻璃瓶 *	Eluent 1
沖提液-1 (Eluent 1)	1 mL	塑膠微量離心管	Eluent 1
沖提液-2 (Eluent 2)	50 mL	棕色玻璃瓶 *	Eluent 2
沖提液-2 (Eluent 2)	1 mL	塑膠微量離心管	Eluent 2
沖提液-3 (Eluent 3)	50 mL	棕色玻璃瓶 *	Eluent 3
沖提液-3 (Eluent 3)	1 mL	塑膠微量離心管	Eluent 3
0.5 M 碳酸根緩衝溶液, pH 9.5	10 mL	玻璃樣品瓶	NaHCO <sub>3</sub>
0.5 M Tris-HCl 緩衝溶液, pH 8.5	10 mL	玻璃樣品瓶	Tris-HCl
待測的胺基酸混合液**	1.2 mL	塑膠微量離心管	數字介於 301 及 600 之間
Ellmann 試劑: 0.2 M 磷酸根緩衝溶液 (Phosphate buffer solution) 含有 10 mM EDTA 及 3 mM 5,5'-Dithiobis(2-nitrobenzoic acid), pH 7.0	10 mL	玻璃樣品瓶	DTNB
Pauli's 試劑: sodium 4-diazonium-benzenesulfonate 的 0.1 M 鹽酸水溶液 (solution of sodium 4-diazonium-benzenesulfonate in 0.1 M aqueous HCl)	1 mL	塑膠微量離心管	Pauli
10% 氫氧化鈉水溶液	10 mL	玻璃樣品瓶	NaOH 10%
8-Hydroxyquinoline 的 5.2 mM 乙醇 / 正丁醇 (9:1) 溶液, (8-Hydroxyquinoline, 5.2 mM solution in ethanol/n-butanol (9:1) mixture)	5 mL	玻璃樣品瓶	8-HQ
0.24 M 的次溴酸鈉於 10% 氫氧化鈉水溶液 (Sodium hypobromite, 0.24 M solution in 10% aqueous NaOH)	1.2 mL	塑膠微量離心管	NaBrO
3.4 mM 的 2,4,6-Trinitrobenzenesulfonic acid 水溶液 (2,4,6-Trinitrobenzenesulfonic acid, 3.4 mM aqueous solution)	1 mL	塑膠微量離心管	TNBS
8 M 的尿素水溶液	1 mL	塑膠微量離心管	Urea
<b>實作 2</b>			
HCl, 標準溶液, ~1 M (正確濃度標示於瓶上)	40 mL	棕色玻璃樣品瓶	HCl <和正確濃度>
NaOH (需要被標定)	200 mL	棕色玻璃樣品瓶	NaOH
待測粉末樣品**	0.5 – 1 g	150 mL 燒杯蓋有表玻璃	<實驗桌號>
蒸餾水(H <sub>2</sub> O)	400 mL	塑膠洗瓶	H <sub>2</sub> O
蒸餾水(H <sub>2</sub> O) (兩個學生共用)	30 mL	玻璃滴瓶	H <sub>2</sub> O
蒸餾水(H <sub>2</sub> O) (實驗室共用)	5 L	附有橡皮管和止水閥的大瓶水(在實驗桌上方)	H <sub>2</sub> O
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , 15% 的溶液 (兩個學生共用)	20 mL	玻璃滴瓶	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 15%
溴甲酚綠, 0.5% 在 20%酒精中的溶液 (同排三到四個學生共用)	30 mL	玻璃滴瓶	Bromcresol green
百里酚酞, 0.5% 的酒精溶液 (同排學生共用)	30 mL	玻璃滴瓶	Thymolphthalein
K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , 15% 的溶液(兩個學生共用)	50 mL	棕色玻璃樣品瓶	K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 15%

\*固定在實驗架子上方(不要移動它), 附有橡皮管和止水閥。

\*\*若需要額外的待測樣品, 每一項各扣 10 分。

### 沖提液的成分 (Eluents 1 to 3)

**Eluent 1:** 0.1 M aqueous sodium citrate, 50 mM sodium chloride, 40 mM thiodiglycol, 1 mM caprylic acid, 0.1% Brij-35; **pH 4.9.**

**Eluent 2:** 0.2 M aqueous sodium phosphate, 0.1% Brij-35; **pH 7.0.**

**Eluent 3:** 0.2 M aqueous sodium hydroxide. **pH 13**

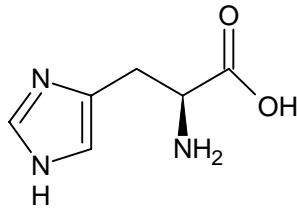
## 器材清單

項目	數量
試管架	1
鐵架	1
含離子交換樹脂之層析管柱	1
墊有白紙之鐵架	1
滴定管架	1
鐵環	1
25 mL 的滴定管	1
100 mL 貼有“Waste”(廢液)的瓶子	1
100 mL 量瓶	2
100 mL 錐形瓶	2
附有針頭的注射筒	1
有刻度的試管用有收集分離液及混合試劑使用	50
96 小格之塑膠盤	1
微量自動滴管(體積已固定為 0.1 mL)	1
可拋棄式滴管頭(在藍色塑膠杯內)	20
分光光度計的樣品槽(cuvette);標有“A1”,“B1”,“A2”,“B2”,“A3”,“B3”(置於樣品槽收藏盒中)	6
10 mL 有刻度之塑膠吸量管	3
10 mL 玻璃吸量管	1
安全吸球	1
管狀的新式安全吸球	1
玻璃棒	1
漏斗	1
小漏斗	1
60 mL 棕色玻璃樣品瓶用來裝合併的分離液(peaks)	3
10 mL 量筒;標有“K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 15%”(兩個學生共用)	1
10 mL 量筒(兩個學生共用)	1
50 mL 量筒	1
100 mL 量筒;標有“H <sub>2</sub> O”(同排三到四個學生共用)	1
裝濾紙的塑膠盒*** (同排三到四個學生共用)	每人 3 張
加熱板(在通風櫥內共用)	6 人共用一個通風櫥
防熱橡皮墊	每通風櫥中有 6 個
分光光度計(共用;你的實驗桌上有寫你可使用的光度計之編號“SP____”)	
簽字筆	1
尺	1
白紙	1

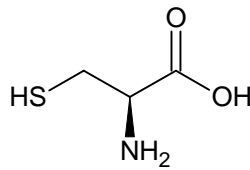
\*\*\*可向實驗室助理要更多的濾紙

## 實作一 利用離子交換管柱層析法分離胺基酸

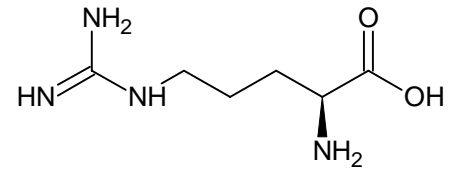
離子交換層析 (ion-exchange chromatography) 是用來分離帶電荷物質 (charged substance) 的一項重要的分析及製備應用的方法。這項分析方法主要的理論是利用帶電荷物質的離子性基團 (ionic group) 與樹脂 (resin) 上面的相對應離子 (counterion) 間的作用力不同而進行分離。在這個問題中, 你將利用離子交換管柱 (column) 將含有三個胺基酸的混合液進行分離, 分離後的胺基酸將分別與特定的顯色基團 (chromogenic) 進行反應, 再以光譜方法進行定量分析 (quantitative assay)。由於光譜光度計 (spectrophotometer) 會需要排隊等待處理, 因此主辦單位強烈建議你先進行實作一的實驗。



His



Cys



Arg

分析樣品中含有三個胺基酸 (結構如上)。分別是Histidine (His), Cysteine (Cys) 及 Arginine (Arg). 陽離子交換 (cation-exchange) 樹脂 (resin) 是使用具有磺醯化 (sulfonated) 交錯鍵結 (cross-linked) 的聚苯乙烯 (polystyrene)。在實驗開始前, 離子交換樹脂管柱 (column) 是以沖提液-1 (Eluent 1) (pH 4.9) 達成平衡。

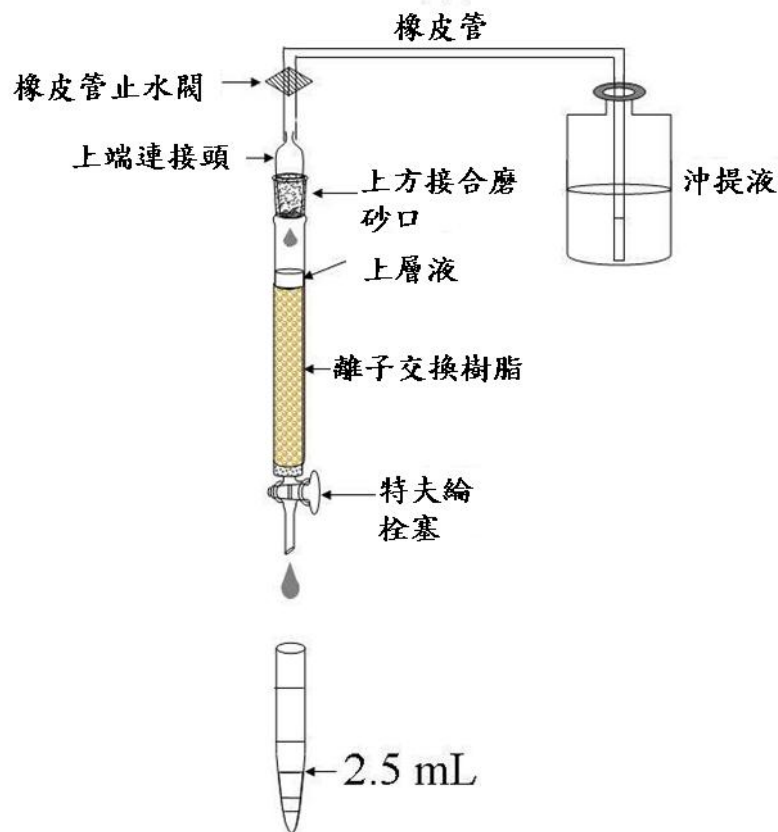
### 步驟

#### 層析法: 第一步

依下列步驟將含有待測胺基酸混合物的溶液加入管柱。首先, 打開管柱栓塞讓上層液流出至標示有“廢液”(“Waste”)的錐形瓶中, 直到非常靠近樹脂的上端, 但不能讓樹脂乾掉。然後將開關關閉, 利用注射針筒 (syringe) 小心的將待測溶液加至管柱樹脂的上方, 再度打開栓塞讓樣品溶液流入樹脂 (管柱下方的流出液仍收集至“廢液”(“waste”)的錐形瓶中)。再度關閉栓塞, 並小心地釋放沖提液-1橡皮管的止水夾 (clamp) 以便加入約 1 mL 的沖提液-1 (Eluent 1) 至管柱中 (大約相當於管柱內 1 cm 高的液體量)。再來以一手扶著管柱另一手持上端沖提液-1的橡皮管的連接頭, 並將連接頭緊密地接至管柱上方 (務必確認兩者緊密結合)。此時, 將“廢液”(“waste”)瓶移開, 改用試管架上的試管。再釋放橡皮管的止水夾並開啟下方的栓塞, 開始收集流出管柱的沖提液。(利用開啟/關閉管柱栓塞及上方的止水夾來開始/停止沖提)。

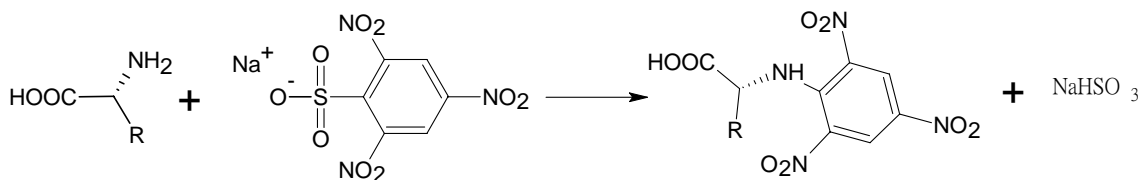
每支試管收集約 2.5 mL 的流出液(如圖所示), 每收集 4-8 支試管就停止沖提, 並先對收集的樣品進行定性分析。(試管可用簽字筆編號, 但編號須對應定性分析時, 檢測盤中小格的編號標示)。





### 樣品的定性分析

胺基酸的定性分析是利用他們的  $\alpha$ -胺基 ( $\alpha$ -amino group) 與 TNBS (sodium 2,4,6-trinitrobenzene sulfonate) 進行反應:



這個檢測需要在塑膠盤上的小格進行，每一個小格對應到一支試管。在開始檢測前，將 1 mL 的 TNBS 溶液與 10 mL 的碳酸根緩衝溶液 (carbonate buffer solution) 混合，然後於半數的塑膠盤小格中 (自 A1 至 H5) 每格加入 0.1 mL 的上述混合液。每個小格中再加入 0.1 mL 的待測試管溶液 (相對應的試管)，自 A1 格開始，然後依序自 B1, C1 等 (從上而下，由左至右)。如果待測試管中有胺基酸存在，在三分鐘內，相對應的小格中就會有強烈的黃色出現。以第一個小格的顯色作為參考 (第一格應該只含沖提液，所以顏色應為無色)。將塑膠盤置於一張白紙上以便能夠有效地判斷顯色強度。

**注意:** 利用微量自動取液管進行所有的 0.1 mL 取樣及添加。主辦單位希望你用同一個滴管頭 (tip) 來取用同一個成份分離峰 (peak) 的數個試管。

**1.1a** 在答案卷的檢測盤簡圖上畫出顯色強度的圖表 (定性地記錄即可)。利用以下的圖示: (-) 代表無顯色; 1 - 弱顯色; 2 - 中顯色; 及 3 - 強顯色。在整個層析分離過程中持續畫出所觀察結果的圖表。

持續以試管收集分離物並進行定性分析，直到黃色不再出現後再有至少兩個小格的顯色與 A1 格相同，這顯示第一個胺基酸已經完全流出管柱（第一個分離峰結束）。

### 層析法:第二步

一旦你完成第一個成份峰 (peak) 的收集，即將沖提液改為沖提液-2 (Eluent 2)。更換沖提液的方法如下：首先，將管柱下方的栓塞關閉，同時將上方的橡皮管止水夾夾住（非常重要！），將連結沖提液-1 (Eluent 1) 的橡皮管連接頭拆下，讓上層液流出直到非常靠近樹脂的上端，但不能讓樹脂乾掉。此時要持續用試管收集。關閉栓塞，並小心地釋放沖提液-2 橡皮管的止水夾以便加入約 1 mL 的沖提液-2 (Eluent 2) 至管柱中(同第一步)，再將沖提液-2 橡皮管的連接頭緊密地接至管柱上（非常重要！）。

1.1b 在檢測盤簡圖上的相對應小格之間畫線以標示更換沖提液的位置。

依之前所述的方法持續沖提，以試管收集，並對樣品進行定性分析。

### 層析法:第三步

一旦你完成第二個成份峰 (peak) 的收集，即依第二步所述方法將沖提液改為沖提液-3 (Eluent 3)。持續進行層析分離直到第三個胺基酸完全離開管柱為止。

完成層析後，將管柱下方的栓塞關閉，同時將上方的橡皮管止水夾固定夾住。根據之前所作的定性分析結果，挑選出含有胺基酸的部份。

1.1c 在答案卷寫下所挑選出的部份對應到檢測盤小格上的編號標示。

1.2 將同一個成份峰 (peak) 的數個試管合併，並用量筒測量合併後的體積。在答案卷上紀錄所得合併後的體積。（不須加回做定性分析所消耗的體積）。

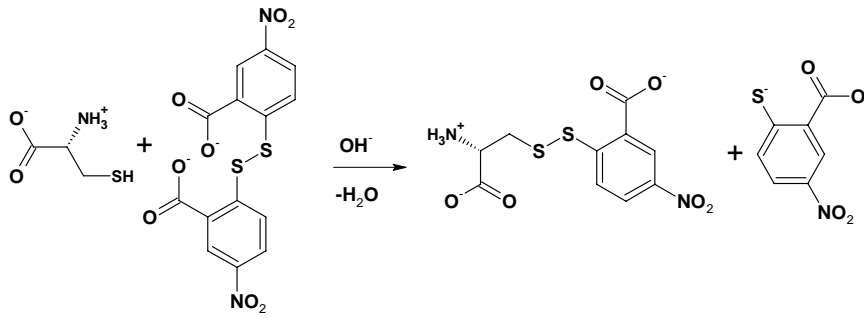
將合併後的部份倒入標註有“peak 1”，“peak 2”，“peak 3”的棕色玻璃瓶內。再依以下所述的方法準備樣品進行分光光度分析。

當實作完成後，將這些玻璃瓶蓋上瓶蓋，並將它們放在桌面上。這些合併後的成份將由實驗室工作人員進行進一步的分析。

### 分光光度分析 (Spectrophotometric analysis)

每一個測試，你須準備兩個光度計樣品槽(cuvette) 給儀器操作者 (operator)。兩個測試品的準備方法如下：重要！當光度計樣品槽 (cuvette) 不用時務必置於專用的收藏盒中！所有的光度計樣品槽 (cuvette) 都有兩個光學面及兩個非光學面。當手持光度計樣品槽 (cuvette) 時，切勿觸摸兩個光學面，否則將會得到錯誤的吸收值。

測試一 (成份分離峰-1 (peak 1))：Cysteine 濃度利用 Ellmann 反應來決定：



取一試管標號為 A1 (作為參考基準)。並從塑膠微量離心管內取 0.1 mL 的沖提液-1 (Eluent 1) 加入此試管中，再加入 2.9 mL 的 Ellmann 試劑 (DTNB)。

取一試管標號為 B1 (待測樣品)。再由標有 "peak 1" 的棕色玻璃瓶中取 0.1 mL 的溶液加入試管中，並加入 2.9 mL 的 Ellmann 試劑 (DTNB)。

將試管內的溶液充分混合後，移至標示有 A1 (作為參考基準) 及 B1 (待測樣品) 相對應的光度計樣品槽 (cuvette) 中。

**測試二 (成份分離峰-2 (peak 2)):** Histidine 濃度的決定是利用 Imidazole 的部份與 diazonium 化合物進行反應 (Pauli 反應)。

取一試管標號為 A2 (作為參考基準)。並將 2.8 mL 的 Tris-HCl 緩衝溶液加入試管中，再從塑膠微量離心管內取 0.1 mL 的沖提液-2 (Eluent 2) 加入試管中，最後加入 0.1 mL 的 Pauli 試劑。

取一試管標號為 B2 (待測樣品)。將 2.8 mL 的 Tris-HCl 緩衝溶液 (buffer solution) 加入試管中，再由標有 "peak 2" 的棕色玻璃瓶中取 0.1 mL 的溶液加入試管中，最後加入 0.1 mL 的 Pauli 試劑。

將試管內的溶液充分混合後，移至標示有 A2 (作為參考基準) 及 B2 (待測樣品) 相對應的光度計的樣品槽 (cuvette) 中。

**測試三 (成份分離峰-3 (peak 3)):** Arginine 濃度的決定是利用 guanidinium 的部份與一些酚類 (phenols) 化合物在鹼性及氧化條件下進行反應 (Sakaguchi 反應)。

取一試管標號為 A3 (作為參考基準)。取 0.1 mL 的沖提液-3 (Eluent 3) 加入試管中，並加入 1.5 mL 的 10% 氫氧化鈉 (NaOH) 溶液, 1 mL 的 8-hydroxyquinoline 溶液，及 0.5 mL 的次溴酸鈉 (sodium hypobromite) 溶液。

取一試管標號為 B3 (待測樣品)。再由標有 "peak 3" 的棕色玻璃瓶中取 0.1 mL 的溶液加入試管中，並加入 1.5 mL 的 10% 氫氧化鈉 (NaOH) 溶液，1 mL 的 8-hydroxyquinoline 溶液，及 0.5 mL 的次溴酸鈉 (sodium hypobromite) 溶液。

將試管溶液劇烈地搖晃兩分鐘後 (**非常重要!**) 即可觀察到橘色的出現，再分別加入 0.2 mL 的 8 M 尿素 (urea) 溶液到 A3 及 B3 試管中，充分混合後分別取 3 mL 的混合溶液至標示有 A3 (作為參考基準) 及 B3 (待測樣品) 相對應的光度計的樣品槽 (cuvette) 中。

每一樣品須等十分鐘後再送分光光度分析，但在兩個小時內一定要測完。將一組共六個樣品槽送至分光光度計操作員。為了避免在分光光度計排隊等待，請操作員將你的學生

(student code) 登記在簽到表 (list on the signboard) 上。一旦樣品分析完成時，操作員將會通知你。在此同時，你可以回答理論問題和開始準備進行實作二。

若待測樣品無法在適當的時間內完成光譜分析 (發生機率不高)，你需要重新準備待測樣品。

取得待測樣品的光譜資料後，檢查一下再簽上自己的名字後請操作員簽名。

**1.3 決定每個胺基酸樣品在相對應的波長下的吸收度A，並依此計算每個胺基酸在你的混合液中的含量 (以毫克 (mg) 表示)。光度計的樣品槽 (cuvette) 的光徑 (l) 是 1.0 cm。在作答時假設每一莫耳的胺基酸會生成一莫耳相對應的分析產物 (即產率為 100%)。**

參考數據:

莫耳消光係數:	胺基酸的莫耳質量 (Molar mass).
Ellmann 反應的產物: 在 410 nm 為 $13600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	Cysteine 121 g/mol
Pauli 反應的產物: 在 470 nm 為 $6400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	Histidine 155 g/mol
Sakaguchi 反應的產物: 在 500 nm 為 $7700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	Arginine 174 g/mol

**1.4 Ellmann 反應所形成的產物有許多共振結構，畫出其中三種能造成顯色的共振結構。**

## 實作二 測定研磨劑中碳酸根和磷酸氫根的含量

$\text{Na}_2\text{CO}_3$ ， $\text{CaCO}_3$  和  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  是研磨劑中的主要成份。這個實驗就是要利用酸鹼滴定來定量此研磨劑中碳酸根和磷酸氫根的含量。

基本觀念是先加入已知量的過量鹽酸，在這情況下磷酸氫根會先酸化為 $\text{H}_3\text{PO}_4$ ，同時碳酸根會氣化為 $\text{CO}_2$ 而可經由加熱完全去除。原來在研磨劑中的鈣離子則仍然在溶液中。因鈣離子會影響滴定，所以滴定前要先將之形成草酸鈣沉澱再過濾掉。

接著就是酸鹼滴定，磷酸的含量可藉由已知濃度之 $\text{NaOH}$ 的滴定來判斷。有兩個滴定實驗要利用到不同的酸鹼指示劑：溴甲酚綠(BCG)及百里酚酞(TP)。第一個滴定實驗是將 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 滴定變成 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ，此滴定終點為微酸(pH 4.5)，所以用BCG作為指示劑，顏色會由黃變藍。第二個滴定實驗是將 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 滴定變成 $\text{HPO}_4^{2-}$ ，此滴定終點為微鹼(pH of ~10)，正好是百里酚酞的變色範圍，它會由無色變為藍色。

樣品中碳酸根離子 $\text{CO}_3^{2-}$ 的含量可由下列兩個實驗值的差值再計算而得。

a) 最先加入於研磨劑中之鹽酸的當量數。

b) 達到第二個滴定實驗(用TP當指示劑)的終點時所使用之 $\text{NaOH}$ 的當量數。

樣品中 $\text{HPO}_4^{2-}$ 的量可由達到第一個滴定實驗的終點和第二個滴定實驗的終點所使用之 $\text{NaOH}$ 的當量數的差值再計算而得。

### 步驟

#### 第一步驟 溶解樣品及去除 $\text{CO}_2$

你有一個 150 mL 的燒杯上蓋有表玻璃，內有一些粉末上面寫有你的實驗桌號。用吸量管吸取 10.00 mL 約 1 M 的 $\text{HCl}$ 加入(一定要量得很準，注意不要拿開表玻璃也不要濺灑出來)，鹽酸的正確濃度寫在瓶子上。當幾乎不再有氣體生成後，將樣品拿到通風櫃中的加熱板上小心加熱(表玻璃要一直蓋著)，一直加熱到不再有氣體產生。此時將溶液加熱至沸騰，並持續沸騰 2-3 分鐘。

#### 第二步驟 鈣離子的沉澱

取回燒杯，將表玻璃上凝結的水滴用蒸餾水將它們小心的沖回燒杯中。用吸量管量 1-2 mL 的 15% 的 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 加入，將燒杯放置一旁，直到大部分的沉澱形成(大約 10-20 分鐘)利用這段時間可以先做 $\text{NaOH}$ 的標定。

#### 第三步驟 標定 $\text{NaOH}$ 溶液

用吸量管量取 10.00 mL 的 $\text{HCl}$ 到 100 mL 的量瓶中，並加水稀釋到刻度線(要混合均勻)。將滴定管裝滿 $\text{NaOH}$ 。再用吸量管由量瓶中吸取 10.00 mL 的稀釋過後的 $\text{HCl}$ 溶液，放入錐形瓶中，加入 1-2 滴的百里酚酞作為指示劑，開始滴定至藍色生成，並可維持 5-10 秒鐘。

\*\*\***滴定相關事項**。 滴定可視需要重複數次，一般是希望數次滴定的結果差距在 0.10 mL 之內。將數據(體積，紀錄到小數點下兩位即 0.01 mL)全部填入答案紙中。

**2.1a** 完成答案紙上的表格

**2.1b** 計算 $\text{NaOH}$ 溶液的濃度(單位為 mol/L)。

#### 第四步驟 過濾草酸鈣

當大部分的草酸鈣都沉澱後，將之過濾，並將濾液收集到 100 mL 的量瓶中，若濾液有一點渾濁是無所謂的，因為少量的草酸鈣並不影響實驗。濾紙要用蒸餾水清洗數次，洗下的水也都要收集到先前的同一個量瓶中，最後用蒸餾水將量瓶加至刻度線。此為待測溶液。濾紙可丟入垃圾桶中。

#### 第五步驟 用溴甲酚綠的滴定

用吸量管吸取 10.00 mL 由第四步驟中所得到的待測溶液放至錐形瓶中，加入 3 滴 BCG 指示劑。用另一錐形瓶加入 3 滴 15% 的  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  溶液和 3 滴 BCG 指示劑，再稀釋到 15-20 mL，觀察顏色以作為 NaOH 滴定終點的顏色比較。

#### 2.2 完成答案紙上的表格

#### 第六步驟 用百里酚酞的滴定

用吸量管吸取 10.00 mL 由第四步驟中所得到的待測溶液放至錐形瓶中，加入 2 滴 TP 指示劑，並用氫氧化鈉滴定，直至藍色出現，並可維持至少 5-10 秒。

#### 2.3 完成答案紙上的表格

#### 第七步驟 計算

2.4 計算樣品中  $\text{CO}_3^{2-}$  的重量

2.5 計算樣品中  $\text{HPO}_4^{2-}$  的重量

#### 第八步驟 相關問題

在答案紙上回答

2.6a 若不去掉  $\text{Ca}^{2+}$  會造成此分析上的問題，寫出任一個反應(反應式)說明  $\text{Ca}^{2+}$  可能造成的問題。

2.6b 上述實驗步驟中任何一步都可能發生錯誤，現將可能的錯誤列在答案紙上，試判斷這些錯誤會對此定量分析造成什麼樣的誤差，用“0”代表不變(不造成誤差)，”+”代表實驗測量值大於正確值，”-”代表實驗測量值小於正確值。

# *Periodic Table of Elements*

*with atomic masses*

<b>1</b> <b>H</b> 1.01	<i>Periodic Table of Elements</i> <i>with atomic masses</i>																<b>2</b> <b>He</b> 4.00
<b>3</b> <b>Li</b> 6.94	<b>4</b> <b>Be</b> 9.01											<b>5</b> <b>B</b> 10.81	<b>6</b> <b>C</b> 12.01	<b>7</b> <b>N</b> 14.01	<b>8</b> <b>O</b> 16.00	<b>9</b> <b>F</b> 19.00	<b>10</b> <b>Ne</b> 20.18
<b>11</b> <b>Na</b> 22.99	<b>12</b> <b>Mg</b> 24.31											<b>13</b> <b>Al</b> 26.98	<b>14</b> <b>Si</b> 28.09	<b>15</b> <b>P</b> 30.97	<b>16</b> <b>S</b> 32.07	<b>17</b> <b>Cl</b> 35.45	<b>18</b> <b>Ar</b> 39.95
<b>19</b> <b>K</b> 39.10	<b>20</b> <b>Ca</b> 40.08	<b>21</b> <b>Sc</b> 44.96	<b>22</b> <b>Ti</b> 47.88	<b>23</b> <b>V</b> 50.94	<b>24</b> <b>Cr</b> 52.00	<b>25</b> <b>Mn</b> 54.94	<b>26</b> <b>Fe</b> 55.85	<b>27</b> <b>Co</b> 58.93	<b>28</b> <b>Ni</b> 58.69	<b>29</b> <b>Cu</b> 63.55	<b>30</b> <b>Zn</b> 65.39	<b>31</b> <b>Ga</b> 69.72	<b>32</b> <b>Ge</b> 72.61	<b>33</b> <b>As</b> 74.92	<b>34</b> <b>Se</b> 78.96	<b>35</b> <b>Br</b> 79.90	<b>36</b> <b>Kr</b> 83.80
<b>37</b> <b>Rb</b> 85.47	<b>38</b> <b>Sr</b> 87.62	<b>39</b> <b>Y</b> 88.91	<b>40</b> <b>Zr</b> 91.22	<b>41</b> <b>Nb</b> 92.91	<b>42</b> <b>Mo</b> 95.94	<b>43</b> <b>Tc</b> 98.91	<b>44</b> <b>Ru</b> 101.07	<b>45</b> <b>Rh</b> 102.91	<b>46</b> <b>Pd</b> 106.42	<b>47</b> <b>Ag</b> 107.87	<b>48</b> <b>Cd</b> 112.41	<b>49</b> <b>In</b> 114.82	<b>50</b> <b>Sn</b> 118.71	<b>51</b> <b>Sb</b> 121.76	<b>52</b> <b>Te</b> 127.60	<b>53</b> <b>I</b> 126.90	<b>54</b> <b>Xe</b> 131.29
<b>55</b> <b>Cs</b> 132.91	<b>56</b> <b>Ba</b> 137.3	<b>57-71</b>	<b>72</b> <b>Hf</b> 178.49	<b>73</b> <b>Ta</b> 180.95	<b>74</b> <b>W</b> 183.84	<b>75</b> <b>Re</b> 186.21	<b>76</b> <b>Os</b> 190.23	<b>77</b> <b>Ir</b> 192.22	<b>78</b> <b>Pt</b> 195.08	<b>79</b> <b>Au</b> 196.97	<b>80</b> <b>Hg</b> 200.59	<b>81</b> <b>Tl</b> 204.38	<b>82</b> <b>Pb</b> 207.19	<b>83</b> <b>Bi</b> 208.98	<b>84</b> <b>Po</b> 208.98	<b>85</b> <b>At</b> 209.99	<b>86</b> <b>Rn</b> 222.02
<b>87</b> <b>Fr</b> 223	<b>88</b> <b>Ra</b> 226	<b>89-103</b>	<b>104</b> <b>Rf</b> 261	<b>105</b> <b>Db</b> 262	<b>106</b> <b>Sg</b> 263	<b>107</b> <b>Bh</b> 264	<b>108</b> <b>Hs</b> 265	<b>109</b> <b>Mt</b> 268									

1

<b>57</b> <b>La</b> 138.91	<b>58</b> <b>Ce</b> 140.12	<b>59</b> <b>Pr</b> 140.91	<b>60</b> <b>Nd</b> 144.24	<b>61</b> <b>Pm</b> 144.92	<b>62</b> <b>Sm</b> 150.36	<b>63</b> <b>Eu</b> 151.96	<b>64</b> <b>Gd</b> 157.25	<b>65</b> <b>Tb</b> 158.93	<b>66</b> <b>Dy</b> 162.50	<b>67</b> <b>Ho</b> 164.93	<b>68</b> <b>Er</b> 167.26	<b>69</b> <b>Tm</b> 168.93	<b>70</b> <b>Yb</b> 173.04	<b>71</b> <b>Lu</b> 174.97
<b>89</b> <b>Ac</b> 227	<b>90</b> <b>Th</b> 232	<b>91</b> <b>Pa</b> 231	<b>92</b> <b>U</b> 238	<b>93</b> <b>Np</b> 237	<b>94</b> <b>Pu</b> 244	<b>95</b> <b>Am</b> 243	<b>96</b> <b>Cm</b> 247	<b>97</b> <b>Bk</b> 247	<b>98</b> <b>Cf</b> 251	<b>99</b> <b>Es</b> 252	<b>100</b> <b>Fm</b> 257	<b>101</b> <b>Md</b> 258	<b>102</b> <b>No</b> 259	<b>103</b> <b>Lr</b> 262