

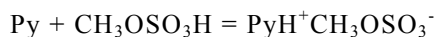
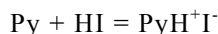
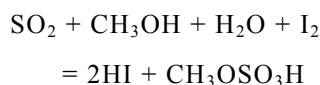
# 第卅九屆 2007 年國際化學奧林匹亞競賽 一理論試題、參考解答與評分標準(II)

臺灣代表隊教練團

## 問題四、利用 Fischer 滴定法測定 含水量

### (一) 試題

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後第二位。

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? 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 15.00 mL Fischer 試劑加入 22.45 mL 的溶液 A (溶液 B)。然後, 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 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 0.6387g 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)。

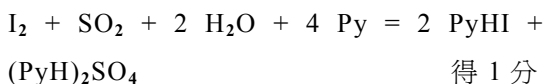
4.4.1. 上述滴定中會有哪些副反應發生? 寫出兩個反應式。

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)

(二) 參考解答與評分

4.1. 平衡方程式：



(沒有解釋 Py 鹽的生成者，則得 0.75 分)

4.2.1. T 值等於：

$$M(Na_2C_4H_4O_6 \cdot 2H_2O) = 230.05$$

$$2M(H_2O) = 36.04$$

$$m(H_2O) = 1.3520 \times 36.04 / 230.05 = 0.2118 \text{ g} = 211.8 \text{ mg} \quad \text{寫出分子式得 1 分}$$

$$T = 211.8 / 12.20 = 17.36 \text{ mg/mL}$$

正確結果者，可得 0.25 分(須有兩位小數)

最高得 1.25 分

4.2.2. T 值等於：

為了滴定 10ml 純甲醇(CH<sub>3</sub>OH)，而消耗的碘體積為：

$$2.20 \times 10.00 / 25.00 = 0.88 \text{ mL}$$

寫出甲醇的滴定分子式可得 0.5 分

$$T = 21.537 \times 0.01 \times 10^3 / (22.70 - 0.88)$$

$$= 9.87 \text{ mg/mL}$$

更精確的解法：

10.00 mL 的溶液包含  $(1000 - 21.5) \times 10.00 / 1000 = 9.785 \text{ mL}$  的甲醇

為了滴定 9.785ml 純甲醇(CH<sub>3</sub>OH)，而消耗的碘體積為：

$$2.20 \times 9.785 / 25.00 = 0.86 \text{ mL}$$

$$T = 21.537 \times 0.01 \times 10^3 / (22.70 - 0.86)$$

$$= 9.86 \text{ mg/mL}$$

寫出水的滴定分子式可得 1 分

若計算數值未減去 0.88，則可得 0.5 分

$$T = 9.87 \text{ mg/mL} \quad \text{寫出正確的結果得 0.25 分}$$

最高得 1.75 分

4.2.3. T 值等於：

方法 1.

1 mL CH<sub>3</sub>OH 含 x mg H<sub>2</sub>O，而 1 mL 的 A

含  $((1.000 - 0.006) \times x + 5.624) \text{ mg H}_2\text{O}$ .

$15.00 \times T = 22.45 \times (0.994 \times x + 5.624)$  - 第一次滴定，

$10.00 \times T = 25.00 \times x + 10.79 \times (0.994 \times x + 5.624)$  - 第二次滴定，

$x = 1.13 \text{ mg/mL}$ ,  $T = 10.09 \text{ mg/mL}$  (若值為 10.10，則是未考慮到係數 0.994)

方法 2.

消耗 y mL 的 B 去滴定水，包含 1 mL 的 CH<sub>3</sub>OH。

$$T = \frac{22.45 \times 5.624}{15.00 - 22.45 \times 0.994 \times y} \quad \text{(第一次滴定)}$$

$$= \frac{10.79 \times 5.624}{10.00 - 25.00y - 10.79y} \quad \text{(第二次滴定)}$$

因此， $y = 0.1116$ ， $T = 10.10 \text{ mg/mL}$

$T = 10.09 \text{ mg/mL}$  (若值為 10.10，則是未考慮到係數 0.994)

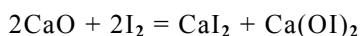
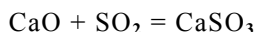
寫出正確的分子式可得 2 分

(不管有沒有考慮係數 0.994)

寫出正確的結果可得 0.25 分

最高得 2.25 分

4.3. 反應式：

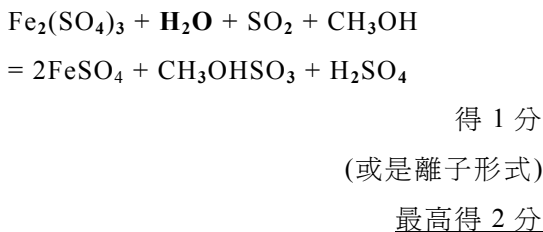
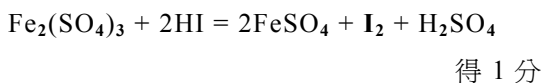


(代替 CaO, Ca(OH)<sub>2</sub> 可能會被寫出來)

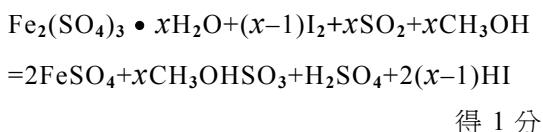
寫出任一正確的方程式可得 1 分

最高得 1 分

4.4.1 方程式：



4.4.2. 方程式：



4.4.3. 結晶水的含量：

$$\begin{aligned} M(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}) &= 399.9 + 18.02x \\ m_{\text{H}_2\text{O}}(\text{g}) &= \frac{0.6387 \times 18.02x}{(399.9 + 18.02x)}; \end{aligned}$$

得 1 分

$$\begin{aligned} m_{\text{H}_2\text{O}}(\text{g}) &= 10.59(\text{mL}) \times 15.46(\text{mg/mL}) \\ &\times 0.001(\text{g/mg}) \times \frac{x}{x-1} \end{aligned}$$

得 1 分

$$\rightarrow 0.1637 \times (399.9 + 18.02x) = 11.51x - 11.51;$$

$$x = 8.994$$

$$\begin{aligned} \text{分子式： } \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O} \quad x = 9 \\ \text{得 0.25 分 (寫出正確的答案)} \\ \text{最高得 2.25 分} \end{aligned}$$

**問題五、一個神祕的混合物—有機捉迷藏遊戲**

(一) 試題

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。若你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，都顯示單重峰 (singlet)，

三重峰(triplet)及四重峰(quartet)，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(3.92g) 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。

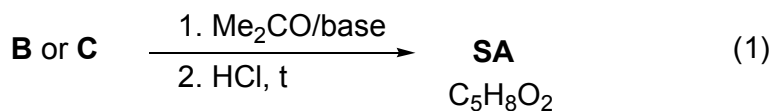
5.2.1 試決定並畫出化合物 A, B 及 C 的結構。

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-異戊烯酸(seneciolic 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在鹼性溶液下進行氧化也可以得到 SA。這個反應除了得到 SA 的鈉鹽外，同時形成深黃色的沉澱 E (詳見式子(2))。

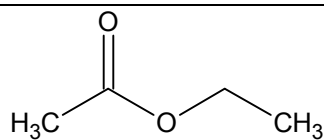
5.3.1 試決定 SA 的結構，並畫出由丙酮形成 SA 的鈉鹽的反應式。

5.3.2 試決定化合物 E 的結構。



## (二) 參考解答與評分

5.1.1 畫出 D 的結構：



醋酸乙酯(Ethyl acetate, ethyl ethanoate)

任何的結構分子式，或其他較短的形式，包括被採用的有機縮寫詞根(Me, Et, Ac)，或是有系統的 IUPAC 命名皆可得 5 分。

5.1.2 下列哪一個是 **D** 化合物呢？選出是當的答案。

**注意！** 只有一個確認符號被允許，若出現其他的確認符號，則此題以 0 分計算。

酮 ketones	醚 ethers	乙縮醛 acetals	乙二醇 glycols	酯 esters	醇 lcohols	醛 aldehydes
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

只有選出正確的答案才可得 5 分

5.1.3 **D** 的預期產率：

反應平衡方程式並未有更近一步的描述者，只可得 1 分

答出定量的問題：低於 85%，可得到 2 分。

假定反應在一平衡狀態，且平衡係數並不會因溫度和反應混合物組成的變動而有差異下，產率的定性估計則可得知。

$$K = \frac{[\text{AcOEt}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{AcOH}][\text{EtOH}]} = \frac{(0.85)^2}{0.15 \times 1.15} = 4.2$$

當混合物以 1 : 1 的形式去計算，可得到產率等於 67%

**產率 = 67%**

如果計算出的產率誤差在  $67 \pm 1\%$ ，最多得 10 分

5.2.1 畫出 **A**, **B**, 與 **C** 的結構：

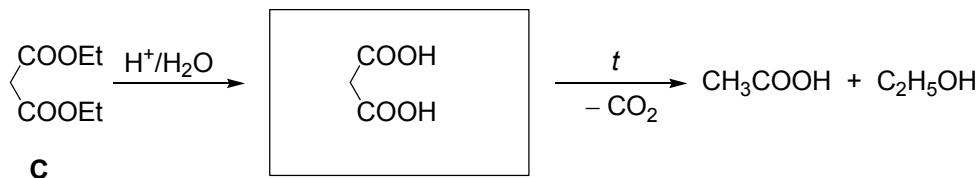
 $\text{CH}_3\text{C}(\text{OEt})_3$	 $\text{HC} \equiv \text{COEt}$	 $\text{CH}_2(\text{COOEt})_2$
<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>

每一個結構皆是由結構分子式，或清楚的直線標記符號者，可得 10 分。

寫出結構的系統名稱可得 5 分。

5.2.2 畫出下列反應的中間產，化合物 **C** 在酸性情況下的水解反應，及化合物 **B** 在鹼性情況下的水解反應。

a) 水解 diethyl malonate，得中間產物 Malonic acid，得 5 分。

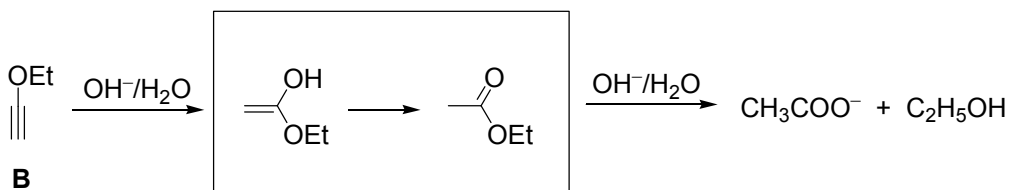


**C**

寫出 monoethyl malonate 可得 2 分

最高得 5 分

b) 當加入 hydroxide(OH<sup>-</sup>)後，ethoxyacetylene 開始水解，而三鍵會快速變成不穩定的 ethylacetate 的烯醇形式(enol- forms)。



**B**

指出任何 keto- 或 enol- forms 可得 5 分。

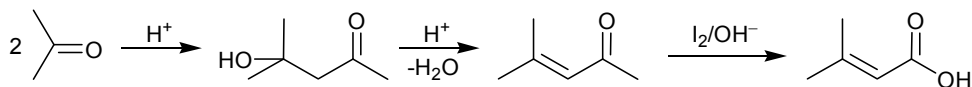
強醯鍵水解後產生的 hydroxyacetylene，或任何會有此反應過程的結構形式(烯酮 ketene, 雙烯酮 diketene)，皆是不被認許的給分標準，不得任何分數。

a)和 b)的總得分為 10 分

### 5.3.1 SA 的結構

單獨只有丙酮的合成反應，包括 aldol 縮合，和脫水後隨即產生的碘仿反應。

得 3 分



只有 SA 的結構可得 4 分，畫出整個完整過程和結構，最高可得 10 分。

### 5.3.2 E 的結構

碘仿, 三碘甲烷(triiodomethane), CHI<sub>3</sub>

得 5 分

## 問題六、地殼的主要成分：矽酸鹽

### (一) 試題

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質-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 (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>)，

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)：

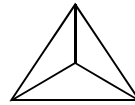


圖 1

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，且此樹狀會保留無機鹽類的顏色，例如  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  會長成藍色的樹狀， $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  會長成綠色的樹狀。

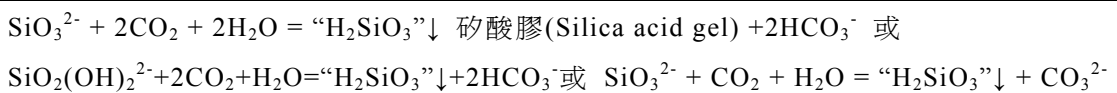
**6.3.1** 假設銅的水合離子 ( $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ) 會部分水解，且其解離常數  $K_a^1 = 1 \times 10^{-7} \text{ M}$ 。

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。

## (二) 參考解答與評分

### 6.1.1



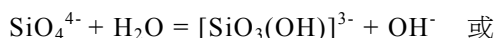
如果寫出矽酸的任何形式者，可得 2 分。

最高得 3 分

如果反應式寫出碳酸鹽(或雙碳酸鹽)離子，但並未寫出矽酸鹽者，則可得 1 分。

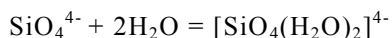
## 6.1.2

a) 鄰位(ortho-)矽酸鹽離子的質子化(protonation)反應，會造成 Si-OH 的產生。



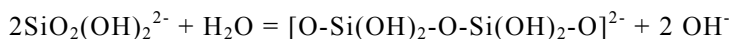
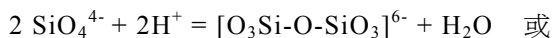
Yes  No

b)  $[\text{SiO}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$  陰離子的水合型態。



Yes  No

c) 鄰位(ortho-)矽酸鹽離子的多重縮合(polycondensation)反應，會造成 Si-O-Si 鍵的形成。



Yes  No

每寫出一個正確的反應式者，可得 2 分。

每由表中選出一個正確的答案者，可得 1 分。

最高得 9 分

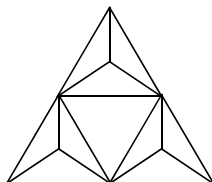
6.2.1  $n=6$  (假定矽的氧化數為+4，氧的氧化數為-2，或考慮結構認定鄰位矽酸鹽電荷為-4)。

每錯一處扣 1 分。最多得 2 分

6.2.2  $\text{Si}_3\text{O}_9 \equiv 3 [\text{SiO}_4] - 3 \text{O}$ , i.e. 有 3 個氧原子被兩個正四面體所共用。

每計算錯一處扣 1 分。最高得 2 分

## 6.2.3



最高得 3 分

## 6.2.4

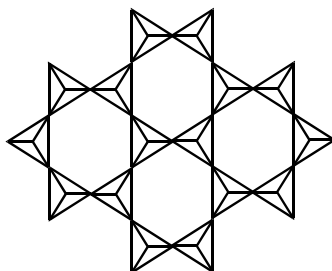
計算：

$m=4$  (假定矽的氧化數為+4，氧的氧化數為-2，或考慮結構認定鄰位矽酸鹽電荷為-4)

$\text{Si}_4\text{O}_{10} \equiv 4[\text{SiO}_4] - 6\text{O}$ , i.e. 現在正四面體的形式是  $\text{SiO}_{2.5}$ ，只會有一個氧原子屬於單一這一個四面體，其他三個氧原子皆被共用在兩個四面體間。(其貢獻度=3/2)。

如果四面體皆使用基底部的頂點處連結在一起，並建立在一平面上，這是可能發生的。





判定電荷可得 2 分。

最高得 10 分

氧橋(oxygen bridges)數的判定可得 3 分。

畫出正確的結構可得 5 分。

畫出 6-15 個連接正確的四面體扣 1 分。

如果畫出少於六個四面體者，則扣 3 分。(換言之，其沒有清楚的層狀形式多面體)。

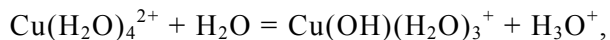
在 3D 的網狀系統中，兩者之間的連接通過頂點者扣 4 分。

在 1D 的鏈系統中，兩者之間的連接通過頂點者扣 4 分。

畫出其他結構以 0 分計算。

### 6.3.1

$$\text{pH} = 4$$



$$[\text{H}^+] \approx (c K_a^1)^{1/2} = 1 \times 10^{-4} \text{ M}, \text{pH} = -\log[\text{H}^+] = 4$$

每錯一處扣 1 分。

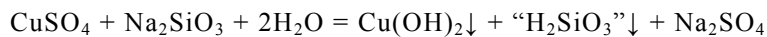
最高得 5 分

若用  $K_a^1$  表達  $[\text{H}^+]$  的方式錯誤，則扣 2 分。

pH 定義的表達錯誤(換句話說，使用 ln 而不是使用 lg)，則扣 2 分。

如果水解的反應式錯誤則扣 3 分。

### 6.3.2



此反應(除矽酸銅型態外)可能是從事實上的反應相互(self-amplifying)水解而被推論出來的。

LGL 的 pH 值超過 7 (看問題 6.2)，而硫酸銅溶液的 pH 值低於 7 (見問題 6.3.1)。

如果反應式的係數錯誤，則可得 2 分。

最高得 3 分

如果兩主要沉澱物( $\text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow$  或  $\text{“H}_2\text{SiO}_3\text{”}\downarrow$ )只寫出一個，則只可得 1 分。

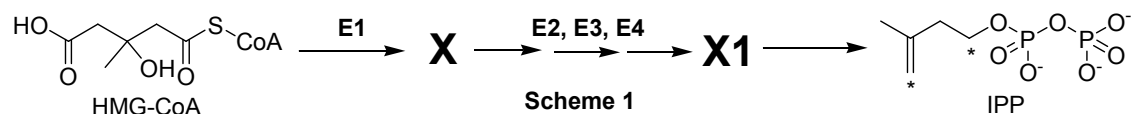
## 問題七、動脈硬化與膽固醇生化合成的中間體

### (一) 試題

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。

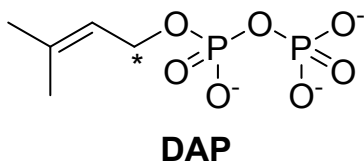
**X** 是僅由三種元素的原子所組成具有光學活性的單羧基有機酸 (monocarboxylic acid) 化合物。在生物體內，**X** 是由 (S)-3-hydroxy-3-methylpentanedioyl-coenzyme A (HMG-CoA) 所形成。這個反應是由酵素 **E1** (這個酵素催化進行兩步化學反應) 所催化，反應的過程中水並沒有參與反應。**X** 進一步被代謝成 **X1**，這個反應共有三個反應階段，分別由酵素 **E2**，**E3** 及 **E4** 催化，三個反應階段均是相同且單一的化學反應。最後，**X1** 自發性地 (不需經由酵素催化) 分解為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

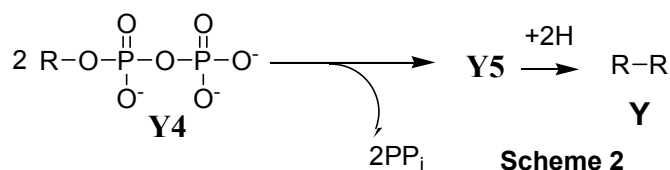
7.1.2 畫出 **X** 的結構，需包含詳細的立體化學並指出立體中心 (stereocenter) 的絕對構形 (R 或 S)。

**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  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ )。

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。

## (二) 參考解答與評分

### 7.1.1

**E2**, **E3** 及 **E4** 的催化反應類型均是相同的。這個單一反應能在一連串單磷酸化反應 (monophosphorylation) 過程中，共進行三次 (所有停止的反應類型，其最初與最終的產物是不一致的)。**X1** 會自發性地分解為與無機產物 (包含無機磷酸鹽)，及存在於 IPP 中的 pyrophosphate 取代基。

**X** 是一個由碳、氫及氧三種原子所共同組成的 monocarboxylic acid，其不含有硫與磷(在 CoA 中，可看見硫與磷的存在；在 HMG-CoA 變成 IPP 的過程，可發現有磷的存在)。因此，**E1** 非水解催化 HMG-CoA，使得 CoA 被移除，且 **E1** 並不參與 phosphorylation。在這個反應中，水並不是一個基質(substrate)，所以釋放 CoA 必須與其他在 HMG-CoA 中，會影響羧基團酯化的反應產生共軛。所以其四個電子，還原成氫氧根是唯一的可能性。因為 **X** 的光學活性，所以 **E1** 並不能催化脫水反應(水的去除會導致主要掌性中心的消失)。自從 **X** 變成酸性後，其必定含有羥基，所以去碳酸反應是被排除的。根據  $\beta$ -氧化機制，在 HMG-CoA 想要氧化羥基是不可能發生的。進一步證據，事實上在 IPP 中，當羥基開始進入硫酯(thioester)鍵的形成時，氫氧根的取代基是存在的。

所以：

**E1** : 4, 5

**E3** : 6

最高得 12 分

**E1** : 如果選出兩個正確的反應類型，可得 9 分。

如果只選出一個正確的反應類型，可得 4 分。

如果選出兩個正確和一個不正確的反應類型，可得 4 分。

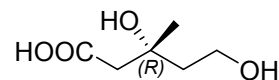
如果只選出一個正確的反應類型，但是卻又寫出任一不正確的反應類型，則得 0 分。

如果選出超過三個以上的反應類型，則得 0 分。

**E3** : 如果選出正確的反應類型，可得 3 分；其他則以 0 分計算。

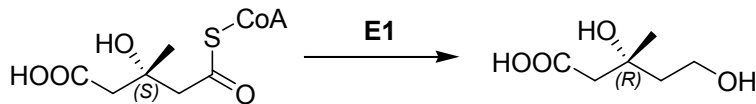
### 7.1.2

根據 **E1** 的反應催化種類和 HMG-CoA 立體中心的組成，將可得到 **X** 的結構：



**X**, mevalonic acid

**注意**：當 HMG-CoA 產生物質交換而變成 mevalonic acid 時，將會導致取代基先被改變，所以掌性中心(chiral center)的絕對組態隨之改變。



最高得 12 分

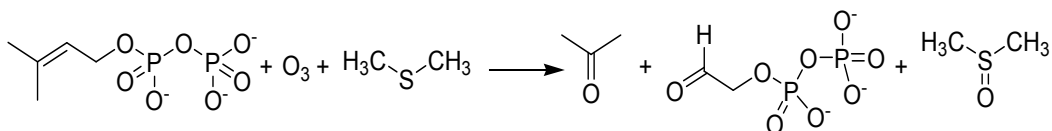
寫出正確的結構型態可得 8 分。

寫出正確的立體化學可得 4 分(當寫出的結構正確，而且能指出 R 形式的異構物時可得分；其他皆為 0 分)。

未寫出或寫出不正確的立體化學結構和性質者，不予以扣分。

### 7.2.1

寫出還原臭氧化反應的方程式：



最高得 5 分

寫出正確的產物，可得 4.5 分（每一個產物得 1 分），寫出不正確的產物不扣分。

寫出正確的反應係數，可得 0.5 分。

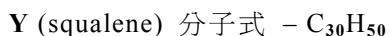
### 7.2.2

在 DAP 分子中，只含有一個碳原子，當 Y 在產生生物合成時，則此種碳原子會產生 C-C 鍵的生成。把 DAP 混合到 Y 中，這些碎片的臭氧解反應會產生丙酮(acetone)。(見題 7.2.1，DAP 的臭氧解反應)。因此，丙酮能被確認為是 Y1，其包含三個碳原子(Y2 和 Y3 各有五個和四個碳原子)。所以臭氧解反應之產物的比例為：

$$\text{碳原子的數量 } n_Y(\text{C}) = 2 \times n_{Y1}(\text{C}) + 4 \times n_{Y2}(\text{C}) + n_{Y3}(\text{C}) = 2 \times 3 + 4 \times 5 + 4 = 30$$

Y 是非環狀的分子，然而 DAP 取代基能在 Y 的尾端被發現。因為 IPP 有兩個延長區(elongation site)，所以 Y 即有兩個尾端(至少要有三個以上的延長區，才可得到一有之鏈的分子)。一個 Y 分子的臭氧解反應，會有兩個丙酮的產生(Y 有三十個碳原子)。計算確認在 Y 分子當中有多少個氫原子雙鍵。在耦合反應當中，每一個雙鍵的形成是需要有兩個氫原子的犧牲。所以 Y 分子與其臭氧解反應總產物的比為 1：7(2+4+1)，即表示 Y 分子有六個雙鍵的存在。因此可藉由計算烷類的通式得：

$$\text{氫原子的數量 } n(\text{H}) = 2 \times n_Y(\text{C}) + 2 - 2 \times n_{\text{c}=\text{c}} = 30 \times 2 + 2 - 6 \times 2 = 50$$



最高得 12 分

寫出計算出分子式的證明，可得 8 分。

寫出正確的分式，可得 4 分。

### 7.2.3

IPP 和 DAP 互為是結構異構物，且均含有五個碳原子。在 Y 中，皆可發現到 IPP 和 DAP 所有的碳原子，因此，試計算出形成一個 Y 分子需要幾分子的 IPP 及 DAP。

$$n(\text{IPP\&DAP}) = n_Y(\text{C})/5 = 30/5 = 6$$

一開始需要兩分子的 DAP；而後需要四分子的 IPP。

DAP 的分子數為 2 ； IPP 的分子數為 4

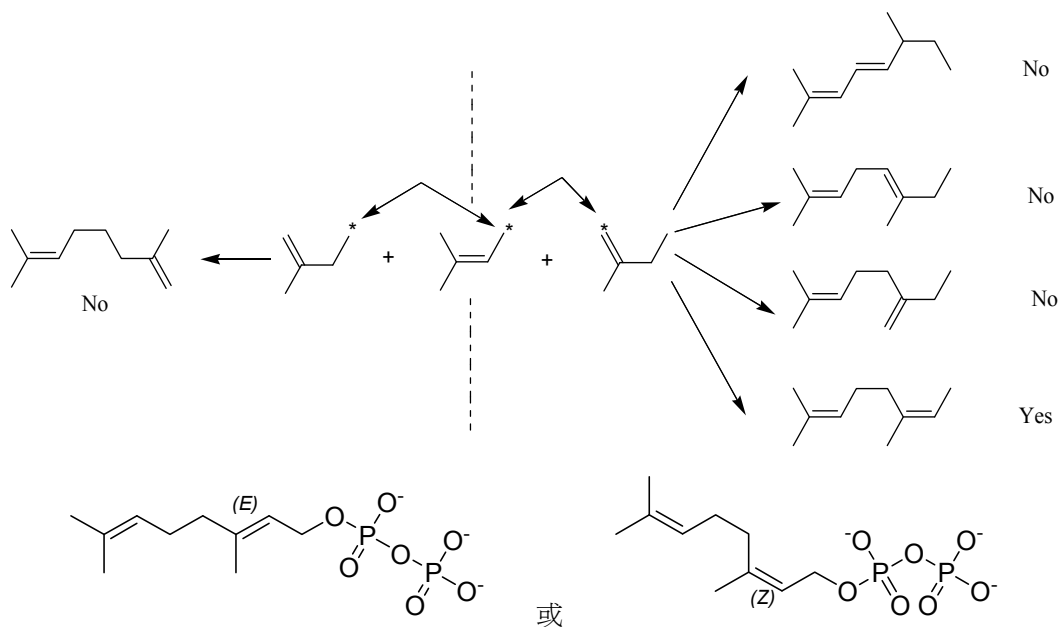
最高得 7 分

計算出 DAP 和 IPP 的總分子數，可得 3.5 分。

正確的寫出 DAP 和 IPP 個別分子數，可得 3.5 分。

### 7.2.4

所有可能的組成皆列於下表，其中碳氫骨架均為相同(焦磷酸酯-pyrophosphate 的碎片並未畫出)。藉由虛線區分，將可看到不同位置耦合反應後，而產生兩種不同碳原子型態的產物。IPP 的碎片應該是屬於 DAP 的，所以產物的臭氧解反應將會導致 Y2 有五個碳原子。若考慮立體化學，則只會有一種化合物；若未考慮立體化學，則會有兩種化合物產生。



上面的異構物是典型的焦磷酸酯(pyrophosphate)。

最高得 8.5 分

寫出正確的結構，可得 8.5 分。

任何正確的結構皆可被接受，所以畫出立體結構也不扣分。

如果只寫出產物的臭氧解反應會產生丙酮，而未寫出五個碳原子的化合物者，則得 2.5 分。

如果只寫出產物的臭氧解反應會產生五個碳原子的化合物，而未寫出丙酮者，則得 2.5 分。

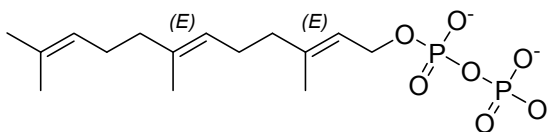
寫出其他的化合物者，得 0 分。

### 7.2.5

Scheme2 耦合反應中的 **Y4**，其中有部分是由十五個碳原子，或 1 個 DAP 及 2 個 IPP 碎片所形成的；而後者是由前者不斷連接組合而成。

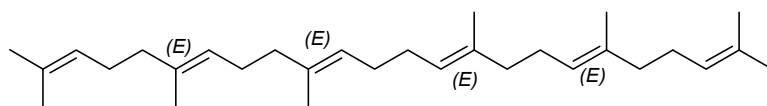
**Y3** 無法由 **Y4** 的兩個碳氫取代基中被發現，其只能由臭氧解反應的過程中被形成，產生與 **Y** 莫耳比率為一比一的情況。然而，(geranyl phosphate)是形成 **Y** 過程中的一個中間產物(所有的雙鍵均為反式(trans)形式)。下一個 IPP 碎片形成香葉基磷酸的反應過程，會因為其臭氧解反應，而造成產物產生一莫耳的 **Y1** 和兩莫耳的 **Y2**。

**Y4** 的立體化學：



**Y4**, 法尼基焦磷酸(farnesyl pyrophosphate)

**Y4** 結合兩個碳氫化合物的碎片，並且考慮到兩者之間雙鍵的還原，因此我們將可得到下列 **Y** 的結構：



**Y**, 角鯊烯(squalene)

最高得 16 分

寫出法尼基焦磷酸，可得 9 分。(寫出正確的結構分子式，可得 6.5 分；寫出正確的立體化學，可得 2.5 分。)

寫出角鯊烯，可得 7 分。(寫出正確的結構分子式，可得 5 分；寫出正確的立體化學，可得 2.5 分。)

角鯊烯未還原雙鍵，則扣 2.5 分。