

# 1999 年第 31 屆 IChO 競賽(I)：試題與評析

## —邁向 2005 年第 37 屆國際化學奧林匹亞—

方泰山<sup>\*</sup> 汪炳鈞<sup>\*\*</sup> 劉如熹<sup>\*\*\*</sup> 何寶珠<sup>#</sup> 陳彥潔<sup>##</sup>

<sup>\*</sup>國立臺灣師範大學化學系 <sup>\*\*</sup>國立清華大學化學系

<sup>\*\*\*</sup>國立臺灣大學化學系 <sup>#</sup>國立基隆女子中學

<sup>##</sup>教育部中教司

### 試題評析與選手成績

在 51 國 196 名選手參與的第 37 屆國際化學奧林匹亞競賽，我國 4 名選手得分如表一。台北建中盧子敏及高雄中學高承楷同學各摘金牌一面，成績以 100 計分別為 82.65(第 19 名)，82.39(第 20 名)(獲兩面金牌)，花蓮中學彭昱璟取得銀牌第一名，80.17(第 23 名)，而桃園武陵中學朱如瓏獲銅牌，66.85(第 73 名)，國家獎牌數排名全世界第五名。累積八年來 31 位選手共獲取 9 金、15 銀、7 銅，統統得獎牌之光榮紀錄(見表二)。

理論題第一題為有關物化之熱化學範圍，其並能與溶液化學之內容(如凝固點下降)相結合，屬活用但不困難之考題。本題我國之學生均可拿高分。

理論題第二題為有關分析之二質子酸含指示劑滴定範圍，其並結合紫外/可見光譜之吸收度與穿透度實驗觀念。本題大會給分不僅答案要正確，計算之內容與觀念要完全正確才能拿到全部分數。相對於其它劉如熹教授負責之四個題目，本題我國之學生失分不少。

理論題第三題為有關原子核蛻變之範圍，屬較為典型之題目。本題我國之學生均可拿滿分或接近滿分，據大會之裁判老師說，我國為所有參與國表現最佳者。

理論題第四題為有關無機之配位化學之範圍，並結合可見光吸收光譜之波長與顏色之關係及磁性之內容。此題可見光吸收光譜與顏色之關係及磁性之內容與大會之準備題類似，故此部份並不困難，只要化合物之分子式答對，本題應可獲得高分。

理論第五與第六題，屬生物有機化學。第五題為一雙醣衍生物的結構及其基礎立體化學，反應機制。第六題則唯一生汰序列的分析與組成，牽涉到胺基酸的  $pK_a$ ，等電點及其相關基礎化學性質。相對於前四題，有機幾乎偏重在生化方面，尤其是第六題可預期會較難，果然四位選手之平均分數本題得分最差，只達六成二一，與其他五大題平均都在八成二以上，不可同日而語。

照往例實作仍排在第一天考，實作測驗為利用碘滴定技術決定丙酮和碘在水溶液中酸

催化反應動力中的反應速率定律式。本題的關鍵在於滴定  $I_2$  的濃度之準備性，來計算反應速是及其平均速率常數。

實作測驗 II 則難度更高了，是利用半微量蒸汽蒸餾單離出天然物中的一種精油，利用官能團之測試及一反應未知物，再由大會供給之兩個 NMR 光譜來確定其成份與反應機制。本實驗特殊的是大會供給了很少學生曾見過的所謂“微量實驗組”一套，再加上幾乎全世界中學實驗課程所沒有的“蒸汽蒸餾”及理論準題才有的解讀核磁共振(nmr)光譜。雖然這三者，我隊在選訓營都有預先讓選手看過，且加強訓練，但由於加熱板作蒸汽蒸餾的高難度，且規定實作測驗 I，由於溫度對動力學的敏感度，未完成該實驗以前，不能開始作實驗 II 之“時間”需求的加熱蒸汽蒸餾實驗。由於時間的限制，大多數“生手”可以說幾乎沒有從容時間去完成，因此成績大致都相當差，我隊平均得分也只有六成左右。

綜觀本次考題並不是屬冷僻艱深，只要將準備題之內容完全消化，並真正瞭解，要得到高分並非難事。故以我國學生之資質輔以正卻確之準備方向，相信在未來之國際奧林匹亞化學競賽中仍繼續會有好的表現。

#### **新修定規章 32nd IChO 丹麥見**

方團長攜帶教育部部長致大會：我國主辦公元 2005 年第 37 屆國際化學奧林匹亞信函，遞送指導委員會主席，正式列入大會紀錄。大會通過共計 16 章的國際化學奧林匹亞(IChO)新修訂規章並增訂「試題評論規範表」，及「IChO 實作部份的課程(比賽)大綱」，自 1999 年 9 月 1 日生效。大會同時也改選太平洋盆地指導委員會委員，由紐西蘭的 Sheila Woodgate 當選。又再度確認並通過往後 7 年的主辦國：丹麥(2000)、捷克(2001)、荷蘭(2002)、希臘(2003)、瑞士(土耳其?)(2004)、中華民國(2005)、韓國(2006)。

下一屆(32 屆)IChO，將在千禧年(Y2K)的 7 月 2~11 日在丹麥的哥本哈根及弗來(Vejle)兩市舉行，暫定行程列如表三。大會主席 Kurt B, Nielsen 歡迎大家繼續組團參賽，詳細資訊請上網<http://www.icho2000.gymfag.dk>察看。中文準備題亦已完成，請瀏覽全世界唯一的中文化學奧林匹亞網站：<http://pauling.chem.ntnu.edu.tw/~tsfang/icho.htm>。

表一 第 31 屆曼谷 IChO 中華民國代表隊得分一覽表

代碼	姓名	理論 題 1	理論 題 2	理論 題 3	理論 題 4	理論 題 5	理論 題 6	理論 總分	實作 題 1	實作 題 2	實作 總分	總成績	名次
		23 marks	20 marks	20 marks	28 marks	23 marks	16 marks	60	50 marks	28.6 marks	40	100	196 名
CT-1	彭 昱 璟	19.5	17.1	20	20.5	19.5	10.5		47.22	17			
	Red point	8.48	8.55	10.00	7.32	8.48	6.56	49.39	18.888	11.89	30.78	80.17	23
CT-2	高 承 楷	23	15.5	20	28	18	13		37.4	20			
	Red point	10.00	7.75	10.00	10.00	7.83	8.13	53.70	14.96	13.99	28.95	82.65	19
CT-3	朱 如 瓏	20	17.2	20	21	17	7.25		22.36	16			
	Red point	8.70	8.6	10.00	7.50	7.39	4.53	46.72	8.944	11.19	20.13	66.85	73
CT-4	盧 子 敏	19	18.7	17	28	21	9		48.22	17.5			
	Red point	8.26	9.35	8.50	10.00	9.13	5.63	50.87	19.288	12.24	31.53	82.39	20

註：理論題每題 10 red points，實作題每題 20 red points

表二 我國參加第 23 至 31 屆 IChO 情形

屆 別	公元	主辦國 (參加人數)	選手 (就讀高中)	獎牌 (名次)	領隊	觀察員 (服務機構)	計畫 主持人	國際排名
23	1991	波蘭 (30 國 118 名)	--	--	魏明通 (台師大)	方泰山 (台師大)	魏明通 (台師大)	--
24	1992	美國 (33 國 131 名)	尤嘯華 (台北建中) 林志宣 (台北建中) 莊平 (台中女中)	金牌(11) 銀牌(38) 銅牌(64)	方泰山 (台師大) 彭旭明 (台大)	吳清基(教育部) 蕭次融(台師大) 陳昭錦(師大附中)	施正雄 (台師大)	6

25	1993	義大利 (38 國 148 名)	曾柏文 (台中一中) 楊定學 (台北建中) 薛景中 (台北松中) 黃國維 (台北建中)	金牌(1) 金牌(8) 銀牌(30) 銀牌(42)	蕭次融 (台師大) 林英智 (台大)	陳幹男(化學會) 施正雄(台師大) 吳瑞謀(教育部) 曾惠芬(台師大)	方泰山 (台師大)	1
26	1994	挪威 (41 國 156 名)	蘇文達 (台北建中) 邱志鵬 (羅東高中) 尹湘志 (台北建中) 戴凱序 (台北建中)	銀牌(31) 銀牌(45) 銀牌(49) 銅牌(57)	蕭次融 (台師大) 陸天堯 (台大)	邱紀良(清大) 翁春和(台師大) 林如章(台師大) 許泰益(教育部)	方泰山 (台師大)	8
27	1995	中國大陸 (42 國 163 名)	葉國良 (新竹高中) 吳佳鴻 (港明高中) 林志闓 (台北建中) 林奇旺 (新竹科學高中)	銀牌(28) 銀牌(32) 銀牌(47) 銅牌(80)	蕭次融 (台師大) 黃良平 (台大)	張一知(台師大) 陸大榮(興大) 左如茜(台師大) 黃秀鳳(教育部)	方泰山 (台師大)	13
28	1996	俄羅斯 (45 國 175 名)	王宗興 (台北建中) 林奇旺 (新竹科學高中) 戴桓青 (台北建中) 蘇浩立 (彰化高中)	金牌(16) 銀牌(32) 銀牌(48) 銅牌(108)	方泰山 (台師大) 林金全 (台大)	卓英豪(教育部) 張一知(台師大) 陸大榮(興大) 周美娟(台師大)	方泰山 (台師大) 大)	7
29	1997	加拿大 (48 國 184 名)	盧宗揚 (師大附中) 陳韋哲 (台北建中) 王蕙茜 (台南女中) 王璇璣 (台南女中)	金牌(10) 金牌(15) 銀牌(26) 銅牌(63)	方泰山 (台師大) 牟中原 (台大)	周大紓(中研院) 曹淇峰(明倫高中)	方泰山 (台師大)	1

30	1998	澳大利亞 (47 國 184 名)	陳建宇 (台北建中) 陳勁吉 (台北建中) 劉偉光 (台北建中) 李逸祺 (台南一中)	金牌(7) 銀牌(29) 銀牌(53) 銅牌(75)	方泰山 (台師大) 方俊民 (台大)	張一知(台師大) 何鎮揚(北一女)	方泰山 (台師大)	8
31	1999	泰國曼谷 (51 國 196 名)	高承楷 (高雄雄中) 盧子敏 (台北建中) 彭昱璟 (花蓮花中) 朱如瓏 (武陵高中)	金牌(19) 金牌(20) 銀牌(23) 銅牌(73)	方泰山 (台師大) 汪炳鈞 (清大)	劉如熹(台大) 何寶珠(基隆女中) 陳彥潔(教育部)	方泰山 (台師大)	5

表三 公元 2000 年丹麥第 32 屆國際化學奧林匹亞行程表

日期	出團人員	教練團	學生團
七月二日(星期日)		· 抵達哥本哈根 · 註冊 · 歡迎晚會	· 抵達哥本哈根 · 註冊 · 歡迎晚會
七月三日(星期一)		· 哥本哈根大學開幕典禮 · 哥本哈根市政午宴款待 · 下午檢視實驗室考場 · 搭車赴 Vejle 闢場 · 第一次評審會議 · 翻譯實作試題	· 哥本哈根大學開幕典禮 · 哥本哈根市政午宴款待 · 哥本哈根市觀光 · 實驗考場安全講習
七月四日(星期二)		· 全天遊覽	· 實作考試
七月五日(星期三)		· 第二次評審會議 · 翻譯理論試題	· 全天遊覽 Riskilde 及 Lejre · 晚上 Disco 舞會
七月六日(星期四)		· 參觀 Odense 及 Kommunekemi 廢棄物處理廠 (在 Nyborg)	· 理論考試 · Tycho Brahe 天文台觀星
七月七日(星期五)		· 批改試卷 · 訪問化學工業公司行號 · 第三次評審會議	· 赴 Northern Sealand(北海地) · 參觀丹麥科學指導中心—“實驗”部門
七月八日(星期六)		· 第四次評審會議	· 遊覽 Trekroner 港口 · 參訪 Tivoli 城
七月九日(星期日)		· 全日遊北海地城堡	· 全日遊北海地城堡
七月十日(星期一)		· 決定獎牌 · Frederiksherg 市政廳閉幕典禮 及惜別晚宴	· DTU 化學演示 · Frederiksherg 市政廳閉幕典禮 及惜別晚宴
七月十一日(星期二)		· 歸程	· 歸程

試題

第三十一屆國際化學奧林匹亞競賽  
理論測驗題目卷

曼谷 星期四 七月八日 1999 年

作答指導：

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

問題 1

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

A 部分

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

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

- 1-1. 由計算決定化合物 Q 之分子式，並寫下其燃燒之平衡方程式，同時表示出各物質之正確狀態。

若水之比熱  $4.184 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  及此反應之內能變化( $\Delta U^\circ$ )為  $-3079 \text{ kJmol}^{-1}$ 。

1-2. 計算卡計之熱容量(the heat capacity of the calorimeter) (不包含水)。

1-3. 計算化合物 Q 之標準形成焓(the standard enthalpy of formation) ( $\Delta H_f^\circ$ )。

### B 部分

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

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

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

(假定 Q 於水中是單體)

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

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

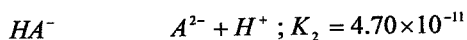
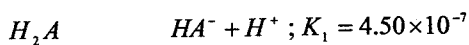
其中  $T_f$  為溶液之凝固點(freezing point),  $T_f^0$  為溶劑之凝固點,  $\Delta H_f$  為溶劑之熔化熱(heat of fusion),  $X_s$  為溶質之莫耳分率。苯之分子量為  $78.0 \text{ g mol}^{-1}$ 。1 大氣壓純苯於  $5.40^\circ\text{C}$  凝固, 苯之熔化熱為  $9.89 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

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

## 問題 2

### A 部分

二質子酸  $\text{H}_2\text{A}$  的解離反應如下:



20.00 mL 之  $\text{Na}_2\text{A}$  與  $\text{NaHA}$  之混合水溶液, 以 0.300 M 之鹽酸滴定之。於滴定過程中使用玻璃電極之 pH 計(pH meter)追蹤, 滴定取線之二組數據記錄如下:

所加入鹽酸之體積(mL)	pH
1.00	10.33

10.00

8.34

- 2-1. 加入 1.00 mL 之 HCl 後，混合水溶液中那一種離子最先反應？那一種離子成爲產物？
- 2-2. (2-1) 中的產物之產量是多少 mmol？
- 2-3. 寫出 (2-1) 中的產物與溶劑反應的主要平衡方程式？
- 2-4.  $\text{Na}_2\text{A}$  與  $\text{NaHA}$  原有存在之量爲多少 mmol？
- 2-5. 計算反應至第二當量(second equivalence point) HCl 的總體積爲多少？

### B 部分

I、II 與 III 之溶液中含一 pH 指示劑 HIn ( $K_{\text{In}} = 4.19 \times 10^{-4}$ ) 與其他列於下表之試劑。上述溶液於 400 nm 之吸收度(absorbance)液列於下表。其中  $\text{CH}_3\text{COOH}$  之  $K_a$  爲  $1.75 \times 10^{-5}$ 。

表

	溶液 I	溶液 II	溶液 III
Hin 指示劑之總濃度(M)	$1.00 \times 10^{-5} \text{ M}$	$1.00 \times 10^{-5} \text{ M}$	$1.00 \times 10^{-5}$
其他試劑	1.00 M HCl	0.100 M NaOH	1.00 M $\text{CH}_3\text{COOH}$
於 400nm 之吸收度	0.000	0.300	?

- 2-6. 計算溶液 III 於 400 nm 之吸收度。
- 2-7. 將溶液 II 與溶液 III 以 1:1 之體積比混合後，除了  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}^+$  及  $\text{OH}^-$  外，寫出於混合溶液中全部可能存在之化學物種。
- 2-8. (2-7)中的混合溶液於 400 nm 之吸收度(absorbance) 爲何？
- 2-9. (2-7)中的混合溶液於 400 nm 之穿透度(transmittance)爲何？

### 問題 3

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

- 3-1. 此系列中有多少貝他衰變 ( $\beta^-$  decays)？將其計算過程寫出。
- 3-2. 完成此衰變鏈有多少能量被釋放出來（以 MeV 爲單位）？
- 3-3. 以瓦(watts)爲單位計算 1.00 kg 的  ${}^{232}\text{Th}$  ((半生期  $t_{1/2} = 1.40 \times 10^{10}$  年)之能量生成速率。(1W =  $\text{J s}^{-1}$ )
- 3-4.  ${}^{228}\text{Th}$  爲釷系列之一員，當 1.00 g 之  ${}^{228}\text{Th}$  (半生期  $t_{1/2} = 1.91$  年)存於容器中 20.0 年，於  $0^\circ\text{C}$  及 1 大氣壓下將產生多少  $\text{cm}^3$  的氦(helium)？中間物核種之半生期比起  ${}^{228}\text{Th}$  的半生期短得多



3-5. 於分離後得釷系列之一員，並發現此核種含  $1.50 \times 10^{10}$  個原子，以每分鐘 3440 個原子的速率衰變(disintegrations per minute)，以年為單位計算其半生期。

計算所須之原子量如下所列：

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

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

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

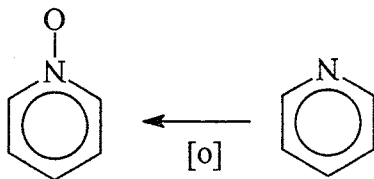
$$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

理想氣體於  $0^\circ\text{C}$  及 1 大氣壓下之莫耳體積為  $22.4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

#### 問題 4

配位基 L 可與許多過渡金屬形成錯合物，配位基 L 的形成是以雙吡啶(bipyridine)、冰醋酸與雙氧水混合於  $70\text{-}80^\circ\text{C}$  加熱 3 小時反應而得，最後產物 L 為細針狀，其分子量為 188。

吡啶進行類似之反應如下：



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

表 4a 元素分析(Elemental analyses)

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

使用下列資料：

原子序：Cr = 24, Fe = 26

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

表 4b 物理性質(Physical property)

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

表 4c 波長與顏色之關係

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

- 4-1. 寫出 L 之分子式。
- 4-2. 假如 L 為雙牙團(bidentate)螯合支配位基，畫出雙 啖之結構，且 L 之結構亦須畫出。
- 4-3. 配位基 L 具有電荷嗎？若有其淨電荷為何？
- 4-4. 當一分子的 L 與金屬(M)結合後，畫出所形成錯合物之結構，其中配位的原子必須清楚地表示出來。
- 4-5. 從表 4a 所列之數據，決定 A 的實驗式( empirical formula)。
- 錯合物  $\text{FeL}_m(\text{ClO}_4)_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  中 m 及 n 之值為何？
- 以 IUPAC 表示法 (IUPAC notation)寫出 A 之完整分子式。
- 當 A 溶解於水中時陽離子與陰離子之數目比為何？
- 4-6. Fe 於錯合物中之氧化數為何？
- 錯合物中 Fe 離子有多少個 d 電子？
- 寫出此錯合物中可能存在高自旋(high spin)及低自旋(low spin)之電子組態 (configurations)。
- 那一種組態是正確的？(高自旋還是低自旋)
- 提出最佳的證據來支持你的答案。
- 4-7. 從表 4c 預測 A 之最大吸收波長  $\lambda_{\text{max}}$  (以 nm 為單位)。
- 4-8. 仔細分析 B，顯示存在  $\text{Cr}^{3+}$  離子，計算紙考慮自旋時('spin-only')，此錯合物 B 之磁矩為何？
- 4-9. 化合物 B 為陰陽離子數 1 : 1 形式之電解質，決定 B 之實驗式及  $\text{CrL}_x\text{Cl}_y(\text{ClO}_4)_z \cdot \text{H}_2\text{O}$

中  $x$ 、 $y$ 、 $z$  之值。

### 問題 5

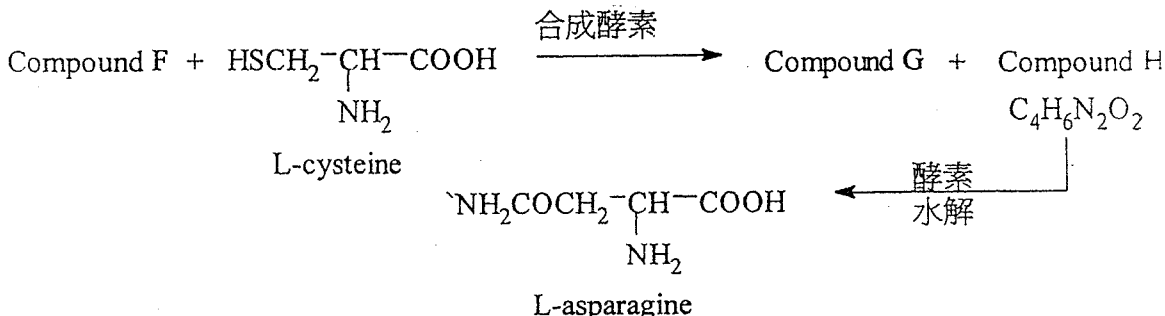
由 *Rosaceae* 植物種子中單離到的醣化合物 A ( $C_{20}H_{27}NO_{11}$ ) 與本氏液 (Benedict's solution) 或斐林試劑 (Fehling solution) 作用呈陰性反應。利用酵素水解 A 可得(-)-B ( $C_8H_7NO$ )及 C ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ )，但是以酸完全水解 A 則得到有機產物 (+)-D ( $C_6H_{12}O_6$ ) 及(-)-E ( $C_8H_8O_3$ )。

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

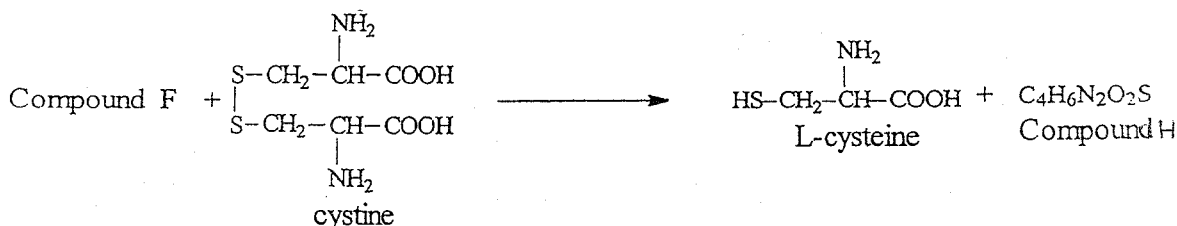
外消旋 B[(±)-B]可由苯甲醛與  $NaHSO_3$  及  $NaCN$  作用得到。將(±)-B 以酸水解可得(±)-E( $C_8H_8O_3$ )。

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

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



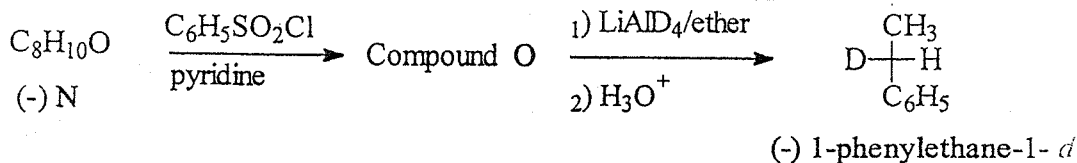
在人體中解毒少量的化合物 F，相信是化合物 F 直接與胱氨酸(cystine)反應後產生 L-半胱氨酸(L-cysteine)及化合物 I ( $C_4H_6N_2O_2S$ )，化合物 I 再由尿液排出。(立體化學未予標示)



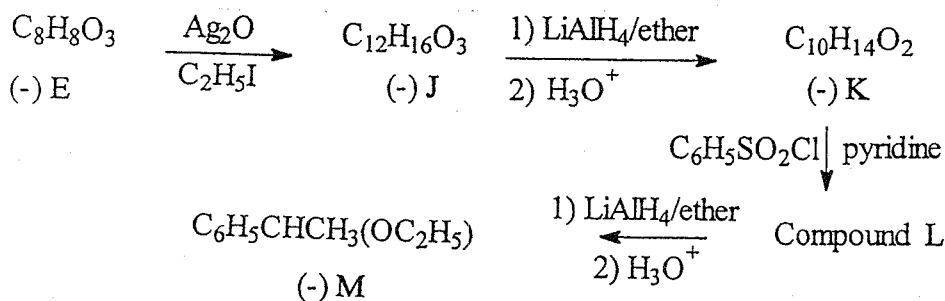
化合物 I 的紅外線光譜中在  $2150\sim 2250\text{cm}^{-1}$  無吸收，但是在  $1640\text{cm}^{-1}$  及羧酸應有的吸收則出現於光譜中。

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

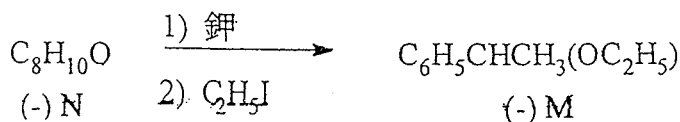
(-) -1-氘-1-苯基乙烷 [(-) -1-Phenylethane-1-d,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHDCH}_3$ ] 可以被合成具光學活性的形式，它的比旋 $[\alpha]_D$ 可高達-0.6。



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



化合物(-) -M 也可由化物 N 合成，反應式如下：



5-3. 導出(-) -E 的絕對組態。寫出反應流程中每個中間產物(J~O)的化學結構及其組態，按答案紙中的要求以 R 或 S 指出該化合物的絕對組態。

5-4. 在答案紙中圈選將化合物 O 轉化成(-) -1-氘-1-苯基乙烷的反應機構。

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

伸縮振動 Stretching Vibration	區間 Region ( $\text{cm}^{-1}$ )	伸縮振動 Stretching Vibration	區間 Region ( $\text{cm}^{-1}$ )
C-H (alkane)	2850-2960	O-H (free alcohol)	3400-3600
C-H (alkene)	3020-3100	O-H (H-bonded alcohol)	3300-3500
C=C	1650-1670	O-H(acid)	2500-3100

C-H (alkyne)	3300	C-O	1030-1150
C≡C	2100-2260	NH, NH <sub>2</sub>	3310-3550
C-H (aromatics)	3030	C-N	1030, 1230
C=C (aromatics)	1500-1600	C-N	1600-1700
C-H (aldehyde)	2700-2775, 2820-2900	C≡N	2210-2260
C=O	1670-1780		

## 問題 6

胜肽(peptide)A 分子量為 1007。用酸將其水解可得等莫耳數之天門冬酸(Asp)、胱氨酸(Cystine)、麩氨酸(Glu)、甘氨酸(Gly)、異白氨酸(Ile)、白氨酸(Leu)、脯氨酸(Pro)、及酪氨酸(Tyr)(見 Table 1)。將胜肽A 以過氧甲酸(HCO<sub>2</sub>OH)氧化僅得到 B, B 中含二個半胱氨酸磺酸。[半胱氨酸磺酸(cysteic acid) 簡寫成 Cya, 它是半胱氨酸(cysteine)的硫醇基被氧化成磺酸基的衍生物。]

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

將 B 部分水解可得一些二肽(di-peptide)及三肽(tri-peptide)B1-B6。這些水解產物的序列(sequence)可由下列方式確定。

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

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

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

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

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

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

B7 Gly-NH<sub>2</sub> (Glycinamide)

B8 Cya, Glu, Ile, Tyr

B9 Asp, Cya, Leu, Pro

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

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

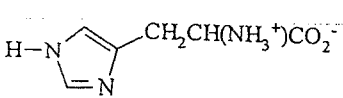
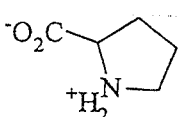
6-5. 利用表一的縮寫(abbreviation)寫出 A 的完整結構，同時標示二硫鍵(disulfide bond)的位置。

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

6-6. 寫出修正後 A 之結構，同時圈出結構中釋放出氨的部位。

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

表 1 常見氨基酸在等電點之化學式及縮寫

氨基酸名稱	化學式 Formula	縮寫 Three-letter symbol
Alanine	CH <sub>3</sub> CH(NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> )CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Ala
Arginine	H <sub>2</sub> NC(=NH)NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH(NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> )CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Arg
Asparagine	H <sub>2</sub> NCOCH <sub>2</sub> CH(NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> )CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Asn
Aspartic Acid	HO <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub> CH(NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> )CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Asp
Cysteine	HSCH <sub>2</sub> CH(NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> )CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Cys
Cystine	[SCH <sub>2</sub> CH(NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> )CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ] <sub>2</sub>	-
Glutamic Acid	HO <sub>2</sub> CCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> )CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Glu
Glutamine	H <sub>2</sub> NCOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> )CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Gln
Glycine	<sup>+</sup> H <sub>3</sub> NCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Gly
Histidine		His
Isoleucine	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH(NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> )CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Ile
Leucine	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> CH(NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> )CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Leu
Lysine	H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH(NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> )CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Lys
Methionine	CH <sub>3</sub> SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> )CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Met
Phenylalanine	PhCH <sub>2</sub> CH(NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> )CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Phe
Proline		Pro
Serine	HOCH <sub>2</sub> CH(NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> )CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Ser

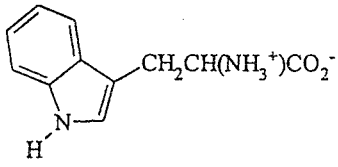
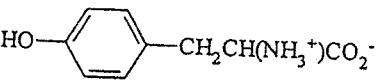
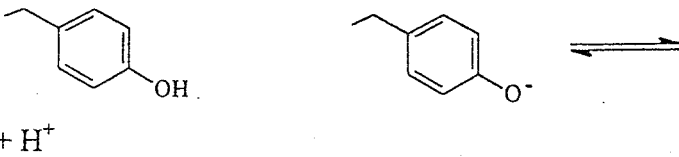
Threonine	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Thr
Tryptophan		Trp
Tyrosine		Tyr
Valine	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Val

表 2 氨基酸之重要官能基之  $\text{pK}_a$ 

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

## 第三十一屆國際化學奧林匹亞競賽實作測驗題目卷

曼谷 星期二 七月六日 1999 年

注意！

在實驗室裏，你必須全時間戴安全眼鏡或你自己已被證明可用的眼鏡，並利用所提供

的安全吸球裝填溶液。初次取下眼鏡或用嘴直接吸取溶液，監考官將會給你嚴重的警告。如果第二次犯錯，將被視為不能再繼續實驗的工作，你將被驅離實驗室，整個實驗將以零分計算。

若對安全問題有任何質疑，立刻問監考人員。

作答指導：

- 請仔細閱讀每個實驗內容與答案卷，才開始作答。
- 將你的姓名及貼在你的工作台上的個人隊碼，寫在每張問題答案卷第一面的上面角落，其餘答案卷亦須寫上你的姓名及隊碼。
- 你有五小時的時間作答，某些實驗步驟要求你進行下一步驟前須讓監考官簽名。當監考官喊 STOP 時，馬上停止，並交回答案卷。若超過 3 分鐘，該實驗題以零分計算。
- 答案須寫在指定的位置上，否則不予計分。絕對禁止在答案紙背面書寫。若你需要額外的紙張書寫或更換答案卷，可向監考員索取。
- 當你考完時，必須將所有的紙放入信封中，並由你簽名封上信封，交給監考官。只有在信封裏的答案紙才被計分。
- 還沒告知可離開試場時，不可離開試場。當你離開試場時，你將收到一張已收到信封的收據。
- 只能使用大會提供的筆和計算機。
- 只有使用蒸餾水。將廢棄物置入適當的容器中。
- 注意有效數字必須正確，須考慮估計實驗誤差，否則即使你的實驗技術無瑕疵，仍將依規定扣分。
- 實作測驗分別放兩個信封裡，第一個信封有 9 頁題目卷及 10 頁答案卷，第二個信封有 2 頁答案卷及 2 頁光譜圖。
- 藥品或任何實驗器材，如果用完或破損，每破損一次將被扣 1 分。
- 若試題有疑義，可向監試人員要求核對英文版的試題。

未做完實驗 I 之前，盡量不要做實驗 II。實驗 I 應該在約 1.5 小時內可以完成  
〔當然不包括計算所用時間〕。

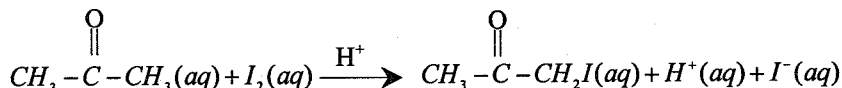
## 實驗 I

### 丙酮和碘在水溶液中酸催化的反應速率定律式的探討



## 簡介

丙酮和碘在水溶液中酸催化的反應式為：



本實驗碘化速率的測量可用於決定本反應速率定律式，亦即利用碘的消失速率，可表示反應速率如下：

$$\text{反應速率 Rate} = -\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = k[\text{CH}_3\text{COCH}_3]^x[\text{I}_2]^y[\text{H}^+]^z$$

其中  $\text{H}^+$  為催化劑。

為了求取反應速率常數  $k$ ，及各反應物的反應級數  $x$ 、 $y$ 、 $z$ ，可藉由測量初始反應速率來決定。

$$\text{初始反應速率 Initial rate} = k[\text{CH}_3\text{COCH}_3]_0^x[\text{I}_2]_0^y[\text{H}^+]_0^z$$

其中  $[\ ]_0$  分別為各成分： $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ 、 $\text{I}_2$ 、 $\text{H}^+$  的初始濃度。

若由各反應物的初始濃度求出的初始反應速率，則各反應成分的級數即可求得。

初始反應速率可由一段短的反應時間〔本實驗定為 7 分鐘〕測量碘液濃度的減少量而得到。至於如何終止 7 分鐘時的反應，可在 7 分鐘時加入醋酸鈉，此時醋酸根離子將移去反應液中的氫離子，而反應將因催化劑急劇減少而幾乎停止反應。

注意！雖因為加入醋酸根可終止反應，但並不能完全制止，因此滴定要在加入醋酸鈉溶液後立即進行。

所剩下未反應的碘  $\text{I}_{2(\text{aq})}$  可用硫代硫酸鈉溶液  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{aq})$  滴定決定之。在滴定快接近終點時，澱粉指示劑才加入，加入後繼續滴定至藍色消失，讀取結果。

## 器材

1. 附有蓋之錐形瓶 250 毫升	5 個	8. 燒杯 50 毫升	3 個
2. 錐形瓶 125 毫升	3 個	9. 燒杯 250 毫升(標有 waste disposal)	1 個
3. 滴定管 25 毫升	1 支	10. 量筒 10 毫升	1 個
4. 取液管 5 毫升	4 支	11. 洗滌瓶 500 毫升	1 個
5. 取液管 10 毫升	3 支	12. 碼錶	1 個
6. 附尖頭之吸球	1 個	13. 筆	1 支
7. 燒杯 100 毫升	1 個	14. 標籤紙	1 條[內有數小張]

## 藥品

1. 碘溶於 0.4M KI (aq)	80mL	4. 標準 0.2xxxM 溶液	200mL
2. 0.100MHCl(aq)	50mL	5. 丙酮水溶液(50%體積) (密度為 0.787 g/mL, 分子量 MW. = 58.08)	50mL
3. 0.50M Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (aq)	80mL	6. 澱粉指示劑	7mL

## 碼錶之使用法

A=〔右下〕按鈕，表示操作模式，已設定，千萬不要按此鈕。

B=〔右上方〕，表示〔開始/停止〕。

C=〔左上方〕，表示重新開始

## 操作步驟

1. 檢查零是否為 0.0000，若否，則告訴監考老師
2. 開始計時按 B
3. 停止計時再按 B
4. 重新歸零按 C

## 實驗步驟

### A. 標定碘液

1. mL 取液管吸取 5mL 碘液至一乾淨 125mL 之錐形瓶
2. 入 10mL 之蒸餾水
3. 定的 0.02xxxM Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3(aq)</sub> 滴定至碘液成淡黃色
4. 加入 3~4 滴澱粉指示劑應呈藍色，繼續滴定至藍色消失為止
5. 記下未滴定前及滴定終點滴定管之讀數，在答案卷上算出滴定之體積
6. 重複 1~5 之步驟，若有需要可滴定 2 至 3 次
7. 在答案卷上記下可供計算用之體積，給出計算用之最佳滴定體積
8. 計算碘液濃度

### B. 丙酮和碘在水溶液中酸催化的反應速率探討

1. 於有蓋的錐形瓶上標以 I、II、III 及 IV
2. 在每一瓶中，以下表所規定之物質及其體積量配製

瓶號	體積 (mL)		
	水	0.100M HCl	50%丙酮
I	5.00	5.00	5.00
II	0.0	5.00	5.00
III	0.0	5.00	10.00
IV	0.0	10.00	5.00

每瓶配製溶液完成後立即加蓋

3. 取 10mL 0.50M 醋酸鈉水溶液至量筒中。
4. 將碼錶歸零為 0.0000
5. 以 5.00mL 取液管取碘液，加入有蓋的瓶 I。注意當此碘液第一滴加入立刻按下碼錶開始計時。
6. 蓋上瓶蓋，不斷的連續搖盪反應瓶。
7. 在反應至 7.0 分鐘之前，取下瓶蓋，而在 7.0 分鐘時馬上加入 10mL 之醋酸鈉溶液（步驟 3 的溶液），加蓋馬上搖盪使溶液均勻。
8. 以標定之硫代硫酸鈉溶液滴定反應所剩下的碘液。
9. 紀錄所滴硫代硫酸鈉溶液之體積。
10. 對瓶 II、III 及 IV 重複 3~9 對瓶 I 所做的實驗，但每瓶加入碘液則依步驟 5 的方法依次加入下列所規定的碘液量行之
  - 瓶 II : 10.00 mL I<sub>2</sub> 液
  - 瓶 III : 5.00 mL I<sub>2</sub> 液
  - 瓶 IV : 5.00 mL I<sub>2</sub> 液

計算：

- B-1. 計算瓶 I 至瓶 IV 各瓶中之碘、丙酮及 HCl 溶液(設各瓶溶液為理想溶液)
- B-2. 計算瓶 I 至瓶 IV 在 7 分鐘時剩下之 [I<sub>2</sub>]
- B-3. 計算瓶 I 至瓶 IV 支出始反應速率
- B-4. 反應速率式為

$$\text{反應速率 Rate} = -\frac{d[I_2]}{dt} = k[CH_3COCH_3]^x [I_2]^y [H^+]^z$$

由初始反應速率及各成分濃度，計算反應之初始反應速率

由丙酮、碘及 HCl 之初始濃度計算其分別之反應級數 x、y、z。

注意：在答案卷上之 x、y、z 值應四捨五入為整數值

- B-5. 計算瓶 I 至瓶 IV 之速率常數 k 值並寫出正確的單位。
- B-6. 求出本反應的平均速率常數

## 實驗 II

### 單離及鑑定天然物中的一種精油

本實驗你將利用簡單蒸氣蒸餾法蒸餾出天然物中所含的主要精油成分(S)，同時決定它的構造及它在化學反應後之衍生物(未知物 Y)的化學結構。

你必須利用實驗桌上的試劑，已有機定性分析的方法來檢測化合物中所含的官能基後，才會取得氫核磁共振光譜( $^1\text{H}$  NMR spectra)。

#### 實驗桌上所提供的試劑：

樣品〔1g 在樣品瓶(vial)中〕	未知物 Y〔在樣品瓶(vial)中〕
無水硫酸鈉(在塑膠樣品瓶中)	二氯甲烷
硝酸鉍鈾(Ceric ammonium nitrate solution)	2,4-二硝苯胼(2,4-DNP)
2% aq. $\text{NH}_3$	5% aq. $\text{AgNO}_3$
5% aq. $\text{HCl}$	5% aq. $\text{NaOH}$
5% aq. $\text{NaHCO}_3$	1% $\text{FeCl}_3$ in EtOH
0.2% aq. $\text{KmnO}_4$ (可被易氧化的官能基褪色)	丙酮 (洗滌用)

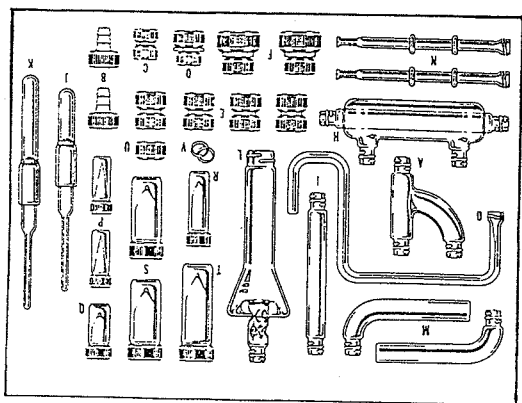
#### 裝置及玻璃器材

微量實驗組	1 套	橡皮管 (1 m)	2
圓底燒瓶, 25 mL	1	溫度計	2
加熱攪拌器/架子/夾子	1 套	木環	2
沙鍋	1	衛生紙	1
燒瓶(250 mL)	1	置於塑膠袋的棉花/一張紙	1 套
試管	16	棉製手套	1 副
試管架	1	樣品瓶 (作回收二氯甲烷之用)	1
Pasteur 吸管	8	木棒 (Wooden stick)	1
橡皮球	1	冰塊 (可在實驗室之桶中取得)	
微量刮勺	1		

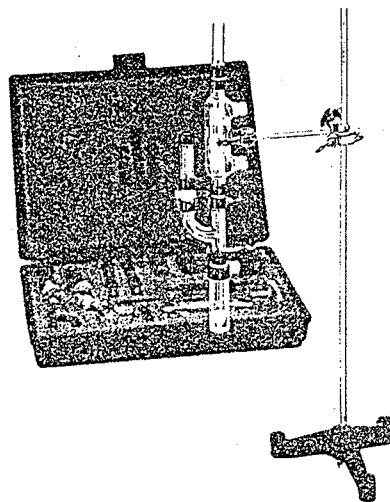
#### 實驗步驟

器材：使用一個 25 毫升圓底燒瓶做蒸餾及一個 10 毫升圓底燒瓶做收集瓶來組合蒸餾裝置 (如附圖一)，在進行下一步驟前，先將沙鍋加熱製  $25^\circ\text{C}$ 。

簡單蒸氣蒸餾：混合 1 克已磨碎的樣品及 15 毫升水於 25 毫升之圓底燒瓶中，將樣品在水中浸泡 10 分鐘後再蒸餾，不要忘記加磁攪拌子。打開冷凝管的水，同時啟動攪拌器，然後將混合物加熱，切勿讓沙鍋的溫度低於  $170^{\circ}\text{C}$ ，藉以提供穩定的加熱速率，至少須收集 5 毫升蒸餾液。在完成蒸餾後務必將加熱攪拌器關閉，拆掉蒸餾裝置，以丙酮淋洗冷凝管，在下次使用時，必須確認冷凝管已經乾燥。



(圖 1)



Q.1) 在進行下一動作前要先將收集到的蒸餾液給監考老師看，同時要求他(她)簽名。

精油萃取：將蒸餾液倒入 15 毫升附有蓋子的離心管，加入 1 毫升二氯甲烷以便萃取蒸餾液。緊密的蓋緊瓶蓋，在將離心管劇烈的搖盪後，至於冰浴中冷卻以便分層。使用 Pasteur 吸量管將二氯甲烷層移置 10 毫升之試管中，使用 1 毫升新鮮之二氯甲烷萃取二次然後與第一次之萃取液合併。

乾燥：加無水硫酸鈉於二氯甲烷萃取液中，並持續搖動 10 分鐘，以去除二氯甲烷萃取液中的水分。

蒸發：利用塞有乾淨棉花的 Pasteur 吸量管過濾有機層置一個乾燥之 5 毫升錐形樣品瓶中。使用 Pasteur 吸量管取約 1 毫升二氯甲烷洗滌前面殘留的硫酸鈉，並將洗液併入前述之錐形樣品瓶中，務須將硫酸鈉掉入其中。組合 Hickman 蒸餾頭及乾燥之冷凝管(如圖二所示)，將錐形樣品瓶中之二氯甲烷蒸出，至溶液體積剩下 1 毫升為止。使用吸管或針筒將蒸出的二氯甲烷由 Hickman 蒸餾頭移至標示"回收二氯甲烷"的樣品瓶中，保留蒸餾殘液做官能基檢測。

官能基分析：使用實驗桌上適當的試劑做蒸餾殘遺液(1 mL)的官能基分析。(注意二氯甲烷與水不互溶)

多倫試劑：加一滴 5% 的  $\text{AgNO}_3$  溶液於小試管中，再加入一滴 5% 的  $\text{NaOH}$  溶液，此時會產生棕色沉澱物，加 2% 的  $\text{NH}_3$  溶液於此試管中至沉澱完全溶解，此即為多倫試劑。

Q.2) 將你的結果填入答案卷中，同時指出有那些官能基出現於化合物中，那些官能基未出現於化合物中。

主要精油成份(S)的結構鑑定：主要精油成份(S)與碘甲烷( $\text{CH}_3\text{I}$ )在碳酸鉀的作用下，反應成化合物 X( $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$ )，化合物 X 氧化後得到未知物 Y ( $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$ )為主要產物及二氧化碳。

Q.3) 以實驗桌上之試劑，確認未知物 Y(以提供於錐形試樣瓶中)之官能基，並將答案填於答案紙，指出那些官能基出現於未知物 Y 中，那些官能基未出現於未知物 Y 中。

將填好官能基分析結果之答案紙 PART I 中"監考官聯"(Demonstrator copy)簽上你的姓名後交給監考官，並索取  $^1\text{H}$  NMR 光譜及第二部分之答案紙， $^1\text{H}$  NMR 光譜只有在完成官能基之分析後才會提供。

Q.4) 化出主要精油成份的結構於提供之方格中，以  $^1\text{H}$  NMR 光譜各訊號之編號於答案紙上標示出它們屬於那些氫所產生之訊號。

Q.5) 化出化合物 X 與未知物 Y 之結構於提供之方格中，與 Q.4 相同之作答方式，以  $^1\text{H}$  NMR 光譜各訊號之編號於答案紙上標示出它們屬於那些氫所產生之訊號。

(參考題解與評分標準請參見本刊下一期)