

2003 年第三十五屆國際化學奧林匹亞競賽

試題：實作部分

李成康* 李衍彰* 洪正雄* 楊慶成** 馮松林***

*國立彰化師範大學 化學系

**國立高雄師範大學 化學系

***國立大里高級中學

2003 年第三十五屆國際化學奧林匹亞競賽於七月五日至十四日於希臘雅典舉行。如往常一樣實作競賽先行舉行，休息一天後，再舉行理論競賽。在實作部份，有二道題目：一為難度較高的二胛肽合成，另一為相當簡單的維他命 C 滴定。相當有趣的，主辦單位在開幕大會後示範一些化學技巧，如：安全吸球、移液管的使用；並特別交代了血清塞(septum)如何地套上反應瓶。不可避免的，有機合成成為實作部分的主軸，但與往年不同的是合成後產物純度的鑑定、評分，不靠熔點測定而是以產物的旋光度為依據。合成實驗過程中較易導致結果較不理想的步驟為分液漏斗之使用、及將反應瓶中溶液以減壓旋轉濃縮儀除去有機溶劑等二個部分。前者若未減壓驟然開啓瓶塞將使液體噴出，導致產率降低。減壓旋轉濃縮儀由實驗室助理代為操作，但過多參賽者同時使用一台儀器，也可能會影響到實驗的品質。另外一個實驗是以碘酸鉀溶液滴定維他命 C，實驗報告中表格共列了九個滴定空格，鼓勵大家時間允許時應盡量重複操作，以求得較佳

的實驗平均數據，這也許是西方人思考的模式吧。

理論筆試部分，今年分為普通化學、物理化學、有機化學與無機化學四大部分，各部分配分大略相同。普通化學部分共有 24 題選擇，但約有三分之二以上為興分析化學有關（包括簡單的儀器分析）。物理化學部分包括熱力學、量子化學、光譜學及分子軌域能階等。試題附錄部分提供了相關的公式，降低了量子化學題目的難度。另外，有一半的題目須從題目提供的圖表中去尋找資料來解題。有機化學部分如同往年，包含化合物結構、立體構形及 NMR 譜圖。希臘最大的工業為製鋁業，所以在機學考題中有三分之一是與其製鋁有關的反應方程式，三分之一為與上述相關之熱力學及分子結構部分，另外一題為獨立的動力學主題。其實除無機化學部分外，普通化學部分也涵蓋了不少的物理化學主題，物理化學為這次理論筆試的贏家。理論筆試總共配了 125 分，但其實實際上佔總成績的百分之五十九，而實作部分佔百分之四十一。總括而言，今年的題目

較去年簡單，分數普遍提高，平均增加 5 分左右。理論上獎牌數是以參加選手之比例來決定，但主辦國以切割點分數相距太近不易切割開，而使本屆的金牌選手較規章多增加了數名。

下表分別為實作與理論部分各題目之主題內容、配分與其評分標準，而試題(附答案)則列在最後面，以供參考。

| 壹、實作部份 | | | |
|--|------------------|----|--|
| A. 有機合成：二肽的合成 | | | |
| Synthesis of the dipeptide <i>N</i> -acetyl- <i>L</i> -prolinyl- <i>L</i> -phenylalanine methyl ester (Ac- <i>L</i> -Pro- <i>L</i> -Phe-OCH ₃) | | | |
| 題目 | 內容 | 配分 | 評分標準 |
| 1 | 產率 | 10 | i. 產率小於 65% 得分 = (產率 - 15%) × 0.2 ii. 產率在 65% 至 70% 間 得分 = 10 iii. 產率大於 70% 得分 = 9 iv. 計算錯誤扣一分 |
| 2 | TLC 展開圖 | 2 | |
| 3 | R _f 值 | 2 | |
| 4 | R _f 值 | 2 | |
| 5 | TLC 結果分析 | 2 | |
| 6 | 產物之旋光度 | 10 | 得分 = $[\alpha]^T - 35$ |
| 7 | 副產物之判斷 | 2 | |
| 合計 | | 31 | |
| B. 分析化學：氧化還原滴定 | | | |
| 以碘酸鉀溶液滴定維他命 C | | | |
| 題目 | 內容 | 配分 | 評分標準 |

| | | | |
|----|-------|----|--------------------------|
| | 滴定結果 | 8 | i. 百分誤差小於 5% |
| | | | 得分 = 8 |
| | | | ii. 百分誤差大於 5% |
| | | | $8 - 3.2x$ (百分誤差 - 0.5%) |
| 1 | 平衡方程式 | 1 | |
| 2 | 其他計算 | 1 | |
| 合計 | | 10 | |
| 總計 | | 41 | 佔總成績之 41% |

| 貳、理論部份 | | | |
|---------|-----------------------------------|-----|--|
| A. 普通化學 | | | |
| 題目 | 內容 | 配分 | |
| Q1 | 沉澱物溶解度 | 1 | |
| Q2 | 稀強酸之氫離子濃度 | 1 | |
| Q3 | 濃度、重量、粒子數 | 1 | |
| Q4 | 濃度、粒子數 | 1 | |
| Q5 | 平衡常數 | 1 | |
| Q6 | 三元酸滴定 | 1 | |
| Q7 | 多元酸混合物滴定 | 1.5 | |
| Q8 | 計量化學 | 1 | |
| Q9 | 電解水之電量 | 1 | |
| Q10 | 核反應： α β γ 粒子 | 2.5 | |
| Q11 | 熱化學卡計 | 1 | |
| Q12 | 質譜圖同位素 | 1 | |
| Q13 | X 光繞射 | 1 | |
| Q14 | 酸與萃取分佈 | 1 | |
| Q15 | 比耳吸收定律(Beer's Law) | 1 | |
| Q16 | 波長與頻率 | 1 | |
| Q17 | 酸與比耳吸收圖 | 2.5 | |
| Q18 | 氫的含氧酸強度 | 1 | |
| Q19 | 晶體堆積 | 1 | |
| Q20 | 游離能 | 1 | |
| Q21 | 游離能 | 1 | |
| Q22 | 晶體堆積 | 3 | |

| | | | |
|---------|------------------------------|------|--|
| Q23 | 酸鹼 | 1 | |
| Q24 | 化學計量 | 2 | |
| | 合計 | 30.5 | |
| B. 物理化學 | | | |
| Q25 | 量子化學-muon 次粒子質量計算 | 8 | |
| Q26 | 一氧化碳光譜與量子化學 | 5 | |
| Q27 | 氫分子與離子鍵長游離能游離電子速度 | 6 | |
| Q28 | 冷卻圖譜與熱力學 | 5 | |
| Q29 | 熱力學熱量與 ΔS (以游泳池加熱為例) | 5 | |
| Q30 | 液體蒸發之分子速率計算 | 4 | |
| | 合計 | 33 | |
| C. 有機化學 | | | |

| | | | |
|---------|------------------------------|------|-----------|
| Q31 | 酯類的合成及反應 | 14 | |
| Q32 | 由 NMR 譜圖繪出反應產物結構 | 9 | |
| Q33 | 胜肽、外消旋作用及立體化學 | 11 | |
| | 合計 | 34 | |
| D. 無機化學 | | | |
| Q34 | 鋁的制備--反應方程式平衡 | 17.5 | |
| | 熱力學 ΔS ΔH 計算 | | |
| | 分子立體結構鍵長混成軌域 | | |
| Q35 | 動力學：反應數率與活化能 | 10 | |
| | 合計 | 27.5 | |
| | 總計 | 125 | 佔總成績之 59% |

實作測驗

二胜肽

N-acetyl-*L*-prolinyl-*L*-phenylalanine methyl ester

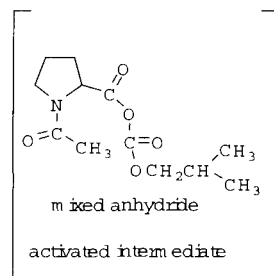
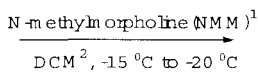
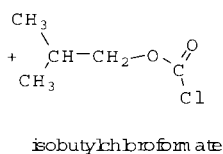
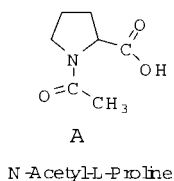
(Ac-*L*-Pro-*L*-Phe-OCH₃)的合成

簡介

胜肽合成已經是相當純熟的技術，且很多合成步驟很容易在基礎的實驗室來進行。

反應方程式

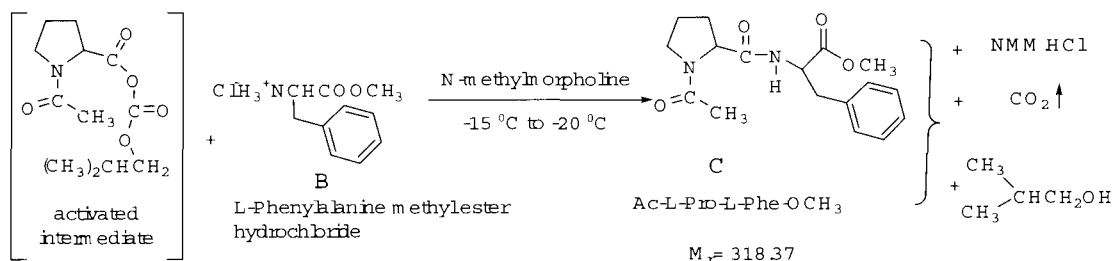
步驟 1



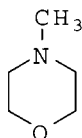
最近在胜肽研究上有很多重要的發現和重要的成果，例如安眠或麻醉(opiate)胜肽，和其他有生物活性的胜肽等等。

下面的實驗就是描述利用一瓶(one-pot)反應步驟的方法，把合適的保護基氨基酸組成份來合成二胜肽。

步驟 2



¹ N-甲基嗎林 *N*-methylmorpholine (NMM) =



² DCM = 二氯甲烷(Dichloromethane)

實驗步驟

步驟 1

取放置在實驗桌上的 1.50 克(0.0095 莫耳)*N*-acetyl-*L*-proline (標示 AcPro)，倒入 50 毫升的圓底反應瓶中。再取 20 毫升的溶劑二氯甲烷(標示 DCM)，放在有刻度的量筒中，接著從量筒中取出一些二氯甲烷，倒入原先起始物 Ac-Pro 的樣品瓶中，用來清洗出剩餘的 Ac-Pro。再把剩餘的所有二氯甲烷倒入反應瓶。用橡膠血清塞(septum)把反應瓶蓋上，再用固定夾(clamp)夾反應瓶，必須鬆的可以用手搖盪但不會滑掉。由於整個反應過程都必須在低溫下進行，所以要從監考人員那裡得到冰和食鹽混合，放在保麗龍盆當作冷卻槽，大約 5 分鐘達到 -20°C 到 -15°C 後，利用 5 毫升的塑膠針筒(syringe)取 1.2cm³(0.0109 莫耳)的 *N*-甲基嗎林(標示 NMM)，加到反應瓶內，然後再使用第二支塑膠針筒取 1.5cm³(0.0116 莫耳)異丁基氨酸酯(標示 IBCF)，再慢慢滴加入反應瓶內。在滴加試劑

的過程中，用手小心搖盪反應瓶。所有試劑加入後，再繼續搖盪 10 分鐘，反應中溫度一定要維持在 -20°C 到 -15°C 的範圍內。

步驟 2

取下血清塞後，立刻很快的利用塑膠漏斗加入全部的 *L*-苯基甲氨甲酯氯化氫鹽 (*L*-phenylalanine methyl ester hydrochloride) (2.15 克, 0.0100 莫耳) (標示 HCl·H₂NPheOCH₃) 到步驟 1 的反應混合物內，倒入 HCl·H₂NPheOCH₃ 後立刻蓋上原血清塞，馬上使用第三支塑膠針筒取 1.2cm³(0.0109 莫耳)的 *N*-甲基嗎林(標示 NMM)加入反應瓶，加入 NMM 同時必須用手搖盪反應瓶。**注意：**讓塑膠針筒的針頭部份，留在血清塞上。此反應時間必須進行 60 分鐘，且使溫度維持在 -20°C 到 -15°C，在反應過程中，每隔一段時間用手搖盪反應瓶。

在此等待時間中，除了必須每隔一段時間用手搖盪冷卻槽中的反應瓶外，你應開始做分析化學的實驗

在 -20°C 到 -15°C 冰鹽混合冷卻槽中冷卻 60 分鐘後，將圓底燒瓶從冷卻槽中移出，整個圓底反應瓶置在 250cm^3 燒杯中，使其回溫到室溫後，取出圓底反應瓶，在 50cm^3 的分液漏斗上放置玻璃漏斗，將圓底反應瓶中溶液倒入分液漏斗。用 3 至 5cm^3 的二氯甲烷溶液(標示 DCM)清洗圓底反應瓶，並將此潤洗後的二氯甲烷溶液併入分液漏斗中。以 20cm^3 的 0.2M HCl 水溶液清洗分液漏斗中二氯甲烷溶液二次，再以 20cm^3 的 1% NaHCO_3 水溶液清洗二次，最後用 10cm^3 飽和食鹽水(標示 brine)清洗一次。

重要事項

在每次加入清洗液時，分液漏斗搖晃後應靜置足夠時間，使不同相完全分開。再者，一般溶有產物的有機二氯甲烷相(DCM)在下層。所有清洗後的水相洗液，須轉移到同一錐形瓶中。尤其小心記住，用 1% NaHCO_3 清洗時，會產生 CO_2 ，使得分液漏斗內產生壓力，每一次上下搖晃過後必須將分液漏斗倒置，轉鈕向上，旋開轉鈕釋放氣體後關閉。

繼續下一步驟前，先用水清洗玻璃漏斗、 50cm^3 量筒和 50cm^3 圓底燒瓶後，再用丙酮清洗，乾燥後即可使用。監試人員會告訴你水及丙酮廢液應倒於何處。

將有機層倒入乾淨的 50cm^3 錐形瓶，並加入無水硫酸鈉(標示 Na_2SO_4 的玻璃樣品瓶)，使錐形瓶中溶液變為澄清。將棉花塞入乾淨且乾燥漏斗的細頸部。利用此漏斗過濾

有機相液體，並以乾淨且乾燥 50cm^3 圓底燒瓶收集濾液。原錐形瓶再加入少量(3 至 5cm^3)的二氯甲烷(DCM)來清洗殘餘物，並用同一漏斗過濾到同一圓底燒瓶中。此燒瓶中溶液以減壓旋轉濃縮儀除去有機溶劑，實驗室助理將代為操作減壓旋轉濃縮儀。助理在除去溶劑後，並會為你加入 20cm^3 的乙醚到燒瓶中，此時會有沈澱物產生。將含乙醚的燒瓶，置於冰浴中冷卻 5 分鐘後，以刮勺刮取圓底燒瓶內壁上的產物，將此二肽結晶產物利用玻璃過濾器(漏斗上有一白色多孔過濾片者)以抽氣過濾。用乙醚沖洗二次，每次用量 5cm^3 。

暫勿馬上將固體由過濾器上刮出，繼續抽氣至少三分鐘，接著將固體刮出收集於秤量紙上，在監考助教監視下稱重。稱重後小心將產物轉到樣品瓶中，並在樣品瓶上標上你的學生編號和產物(C)的重量，並將此結果另填於答案卷 1 上(在下一頁)。

TLC- Analysis

在你的桌上有兩個黃蓋塑膠樣品瓶，其中一個(瓶 C)為空的，另一個(瓶 B)裝有少量標準化合物 B。將少量化合物 C 轉移到空的黃蓋塑膠樣品瓶內。將 B 及 C 兩樣品瓶，各加入數滴甲醇來溶解。分別取 B 和 C 瓶的液體點於同一 TLC 片上，置於氯仿-甲醇-醋酸(7:0.2:0.2)的展開液中，當溶液前緣展開到適當位置後，以 UV 燈照射分析 TLC 片。在 TLC 片上詳細描出起始點的線、展開液的前緣、及在 UV 燈下可看到的所有化合物的點。

將上述 TLC 片上的結果在答案卷中重畫出，並算出 R_f 值。

最後將 TLC 片置入一小封口塑膠袋中，phenylalanine methyl ester 的旋光角度，及比
再放於監試助教所提供的信封中，於信封上 旋光值 $[\alpha]_D^{25}$ (specific rotation)。
標清楚你的學生編號。

主辦單位於考試後，會以旋光儀測你的
產物二胜肽 *N*-acetyl-*L*-prolinyl-*L*-

答案卷 1

二胜肽 *N*-Acetyl-*L*-prolinyl-*L*-phenylalanine methyl ester
(Ac-*L*-Pro- *L*-Phe-OCH₃) 的合成

| 題目 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|----|----|---|---|---|---|----|---|
| 配分 | 10 | 3 | 2 | 2 | 2 | 10 | 2 |

1. 所得 Ac-*L*-Pro-*L*-Phe-OCH₃ (產物 C) 的重量: _____ 克(g)

計算 Ac-*L*-Pro-*L*-Phe-OCH₃ (產物 C) 的產率:

產率 % = _____

2. 畫出由紫外燈看到的薄層色層展開圖

B

C



基線(原點)

注意:也須標出溶劑的最前緣

3. *L*-苯基甲氨甲酯氫化氫鹽 *L*-phenylalanine methyl ester hydrochloride (化合物 B) 在 TLC 上的 R_f 值為何

4. Ac-*L*-Pro-*L*-Phe-OCH₃ (產物 C) 的 R_f 值為何

5.分析 TLC 的結果:

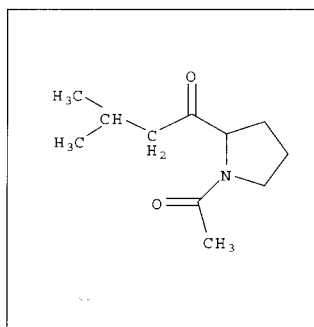
化合物 C:

- 是純的
- 含有一些化合物 B
- 有多個副產物(污染物)
- 沒有結論

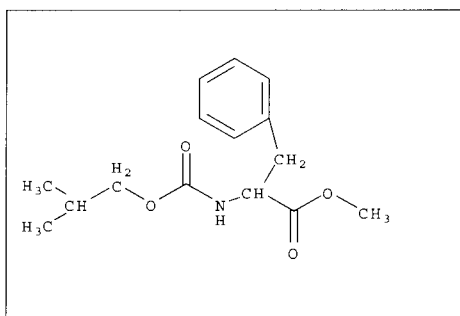
6.二胜肽(dipeptide) Ac-L-Pro-L-Phe-OCH₃(化合物 C)的比旋光度爲何?(比旋光度由主辦單位於試後測定填寫)

$$[\alpha]_D^T =$$

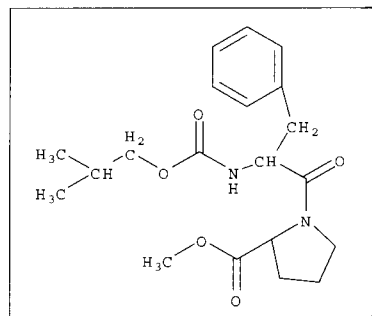
7.在苯甲胺酸甲酯(phenylalanine methylester)化合物 B 與未分離有活性的酸酐中間物反應中(亦即反應步驟 2),其產物除了欲得的二胺基酸胜肽(化合物 C)外,常伴隨著另一副產物,其結構爲下列結構 I, II, III 其中的一種。圈出正確結構的羅馬字母。



I



II

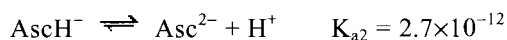
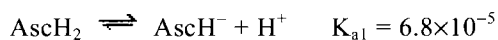


III

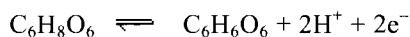
分析化學實驗以碘酸鉀溶液滴定維他命 C

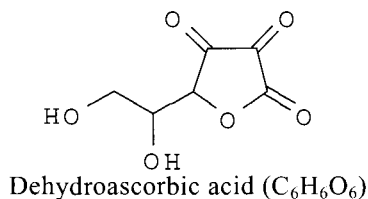
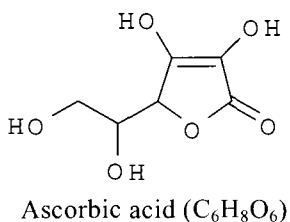
簡介

Ascorbic acid (維他命 C、C₆H₈O₆, 以 AscH₂ 表示) 爲一弱酸, 此弱酸有下列二個解離步驟:

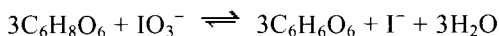


Ascorbic Acid 可被氧化成 dehydroascorbic Acid, 其步驟可用下列半反應方程式表示:

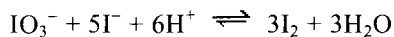




碘酸鉀 (KIO_3) 為用來氧化還原滴定 Ascorbic Acid 之典型試劑。若在 1 M HCl 之環境下滴定，反應如下：



當滴定稍微越過終點時，過量的碘酸根離子與溶液中已生成的碘離子作用，而生成碘分子。澱粉指示劑會與碘分子作用而使溶液顏色變藍。



原理

以已知濃度的碘酸鉀溶液來滴定維他命 C。滴定若在 1 M HCl 環境下操作，澱粉指示劑可用來偵測滴定終點。

溶液

1. 已知濃度的碘酸鉀標準溶液。

將瓶上標示的濃度寫在下面方格內：

碘酸鉀溶液的摩耳濃度：

Molarity of KIO_3 = M

- 2 M HCl 溶液

3. 澱粉溶液

步驟

滴定管與滴定試劑之準備

以去離子水潤溼滴定管至少三次，再以碘酸鉀溶液潤溼滴定管二次。最後將碘酸鉀溶液填入滴定管中，記錄最初讀數 ($V_{initial}$)。未知樣本的滴定

取得未知樣本溶液，它是裝在 250 mL 的量液瓶中，記錄下此樣品的編號。加入去離子水使其達到量液瓶之刻度，並搖盪量液瓶使之混合均勻。取一移液管將量液瓶中 25.00mL 溶液移入 250 mL 錐形瓶中，再加入（以量筒量取）25 mL 的 2 M HCl 溶液，搖盪錐形瓶使溶液均勻混合。接著加入 40 滴的澱粉試劑，再以標準碘酸鉀溶液滴定至終點。滴定終點為不褪去的藍色，記錄此滴定管之最終讀數 (V_{final})。如時間允許，可儘量重複上述實驗步驟，並記錄下數據。計算樣本中維他命 C 的含量（每毫升中之毫克數，即 $mg C_6H_8O_6/mL$ of solution）。記得每次滴定前，滴定管要重新裝填碘酸鉀溶液。

答案卷 3

實驗結果 (配分 8 分)

樣本溶液之編號：

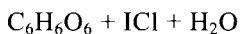
| |
|--|
| |
|--|

| 滴定序號 | 最初體積 V_{initial} , mL | 最終體積 V_{final} , mL | 滴定體積 V , mL |
|----------|-----------------------------------|---------------------------------|------------------|
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| 最後平均滴定體積 | | | |

| | |
|---------------------|--|
| mg $C_6H_8O_6$ / mL | |
|---------------------|--|

問題 (配分 2 分)

1. 如果維他命 C 的滴定是在 5 M HCl 的環境下操作，其反應將如下列式子所表示：



平衡上述反應式，並將平衡後之方程式寫入下列方格內：

| |
|--|
| |
|--|

2. 如果 V_1 及 V_2 分別代表在 1 及 5 M HCl 的環境下，滴定 25.00mL 維他命 C 所需的碘酸鉀溶液之滴定體積。試將此二體積關係的正確答案圈選出來。

- a. $V_2 = (3/2) V_1$
- b. $V_2 = (2/3) V_1$
- c. $V_2 = V_1$
- d. 以上皆非