

請考生依指示
填寫准考證末三碼

--	--	--

國立臺灣大學
113 年度高中科學班資格測驗試題本

化學

—作答注意事項—

考試時間：共 120 分鐘（請自行斟酌分配時間）

作答方式：務必作答於「各科答案卷上」，請以黑色或藍色原子筆、鋼珠筆或中性筆作答，並標明題號。

祝考試順利！

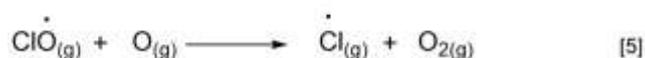
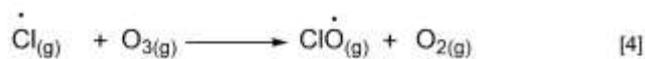
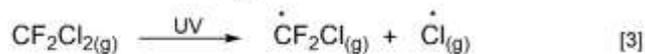
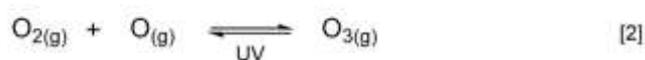
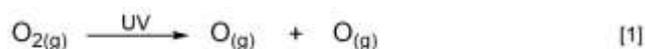
請聽到鈴(鐘)聲響後，於題本右上角方格內填寫准考證末 3 碼，再翻頁作答。

本試題分三大題。

說明：請依序將各問題答案書寫在答案卷上。

第一大題：共 25 分，請依序答題。

當大氣層中的氧氣受到紫外線輻射照射分解後生成氧原子，並進一步與氧氣反應生成臭氧[方程 1-2]。臭氧是三原子分子，在大氣層中，臭氧的產生和分解之間存在動態平衡。較氧氣而言，臭氧能更有效的吸收紫外線輻射，因此臭氧層充當無形的屏障，吸收來自太陽的有害紫外線輻射，達到保護地表的效果。在 1980 年代中期，科學家發現南極洲上空大氣層中的臭氧被嚴重消耗，產生了俗稱的“臭氧洞”。這一現象歸因於氯氟烴冷媒洩漏進入大氣中，慢慢上升到平流層後，被紫外線輻射分解產生氯原子自由基[方程 3]，進而將平衡破壞導致臭氧消耗[方程 4-5]。提出的理論反應方程如下：

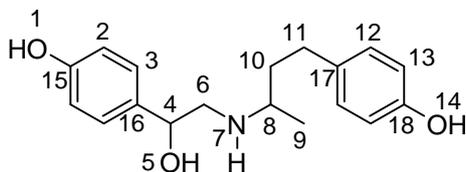


- (1) (2 分) 寫出氧氣分子價電子軌域式 (範例： $(\sigma_{1s})^2 \dots$)
- (2) (2 分) 解釋為何氧氣分子具有順磁性。
- (3) (4 分) 臭氧是三原子分子。寫出臭氧能滿足八隅體規律的兩種結構異構的路易士結構式。
- (4) (2 分) 已知臭氧擁有 C_{2v} 的對稱性 (與水分子相似)，鍵角 117° ，上述那一個路易士結構式較為合適？
- (5) (2 分) 又已知臭氧中兩個氧-氧鍵長均為 128 pm，如何利用上述路易士結構式解釋此現象。
- (6) (2 分) CF_2Cl_2 的氧化數為何？
- (7) (2 分) 在光分解過程中， CF_2Cl_2 被分解產生 $\text{CF}_2\text{Cl}\cdot$ 自由基，對中心碳原子而言，是被氧化還是被還原，試就碳原子氧化數改變的觀念解釋說明。
- (8) (2 分) 在第 4-5 反應式中， $\text{Cl}\cdot$ 及 $\text{ClO}\cdot$ 所扮演的角色為何？
- (9) (4 分) 已知在鹼性條件下，臭氧可將碘離子氧化成碘分子，反應如下：
$$2\text{I}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_3 \longrightarrow 2\text{OH}^- + \text{I}_2 + \text{O}_2$$
就此反應，提出對臭氧含量的定量滴定方法。
- (10) (3 分) 解釋為何停用氯氟烴後能讓臭氧洞消失，臭氧層漸恢復。

請翻頁繼續作答

第二大題：共 25 分，請依序答題。

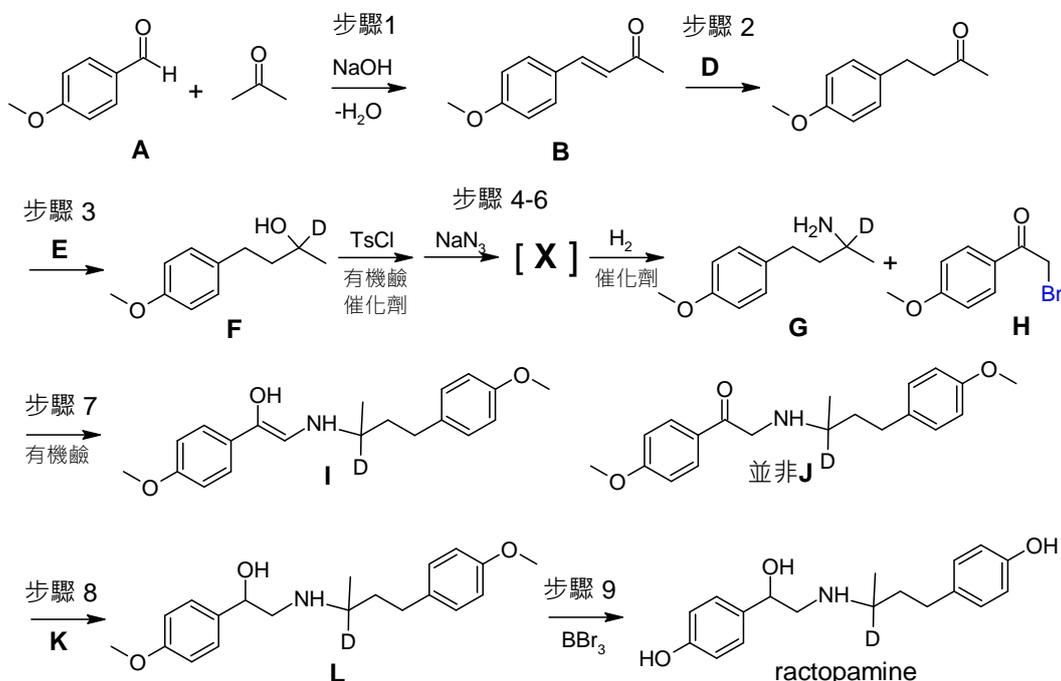
萊克多巴胺 (ractopamine) 是一種瘦肉精。該分子是一種 β 促效劑 (β -agonist)，能使豬、牛、火雞等禽畜的體脂肪減少，但其肉品殘留毒性引起爭議。萊克多巴胺能與受體對接，例如研究結果顯示，萊克多巴胺能與斑馬魚內源性 β 腎上腺素受體的胺基酸 (GLU-A101;ASP-A120;SER-A418) 透過氫鍵進行分子對接。回答下列萊克多巴胺的問題。



萊克多巴胺 (ractopamine)

- (1) (2分) 萊克多巴胺有多少個立體異構體？
- (2) (3分) 萊克多巴胺有那些位置可能產生氫鍵對接？
- (3) (2分) 萊克多巴胺那些位置酸性最高？
- (4) (2分) 萊克多巴胺那些位置 (或官能團) 最容易發生自由基氧化反應？
- (5) (2分) 萊克多巴胺上那幾個 $C(sp^3)-C(sp^3)$ 鍵能夠自由轉動，產生構象異構現象？

下圖是氘 (D) 同位素標記的萊克多巴胺的合成報導，就下圖資料回答問題。



- (6) (2分) 步驟 1 中所使用的 NaOH 的功用 (角色) 為何？

請翻頁繼續作答

- (7) (2分) 步驟 2 中所使用的試劑 **D** 為何？
(2分) 下列所展示的試劑中，那一些有可能是步驟 3 中所使用的試劑 **E**？
(i) D_2SO_4 (ii) $KMnO_4, D_2O, D^+$ (iii) $NaBD_4$ (iv) Br_2, DBr
- (8) (2分) 寫出步驟 4-6 中的中間產物 **[X]** 的結構式。
- (9) (2分) 經步驟 7，**G** 與 **H** 反應後所得的產物為 **I**，而非異構體 **J**，其原因為何？
- (10) (2分) 步驟 8 中所使用的試劑 **K** 為何？
- (11) (2分) 步驟 9 中所使用的 BBr_3 是常用的路易士酸，寫出 BBr_3 的路易士結構式，並說明為何 BBr_3 具有路易士酸的功用。

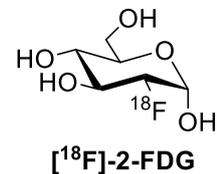
請翻頁繼續作答

第三大題：共 50 分，請依序答題。

核醫學是結合有機、無機、生物化學、醫學等概念所產生的應用；放射性同位素核種的不穩定性，可放出用於診斷或治療用的粒子或輻射。2023 年美國 FDA 核准了 55 款新藥，其中是 Posluma 就是利用放射性核種的診斷藥物。

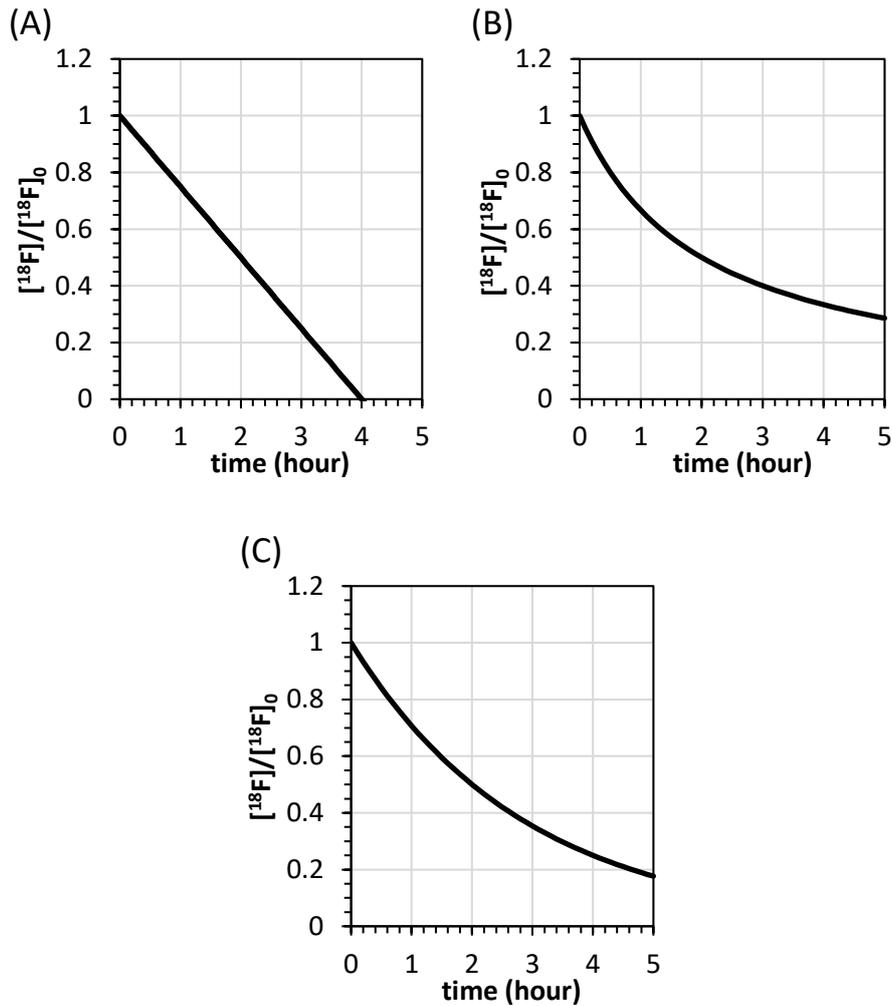
放射性核種會衰變產生常見的 α 、 β 及 γ 等高能放射線，會破壞周遭生物分子；若衰變發生在癌細胞附近，會導致癌細胞死亡，因此可用來做為治療的手段。而有些特殊核種，能發射出正電子(positron)，可用於正電子發射斷層掃描 (positron emission tomography, 簡稱 PET) 的診斷使用。正電子(e^+)是電子(e^-)的反物質，除電荷相反外，其他性質都與電子一致。正電子與電子相遇，會碰撞後湮滅，產生兩束方向相反的光子，可被掃描儀測得並反向精準推算湮滅位置。由於生物組織中富含原子，一旦正電子生成，即在產生處與電子碰撞湮滅。

核醫學中，常用有的放射性核種有：氟-18 (^{18}F)、鎵-68 (^{68}Ga)、碘-131 (^{131}I)、鎳-177 (^{177}Lu)、砒-211 (^{211}At) 等等。其中氟-18 (^{18}F) 就可以衰變產生正電子，一些含氟-18 (^{18}F) 化合物，如：氟-18 代去氧葡萄糖 ($[^{18}\text{F}]$ -2-FDG) 早已在癌症診斷或治療中應用許久。



1. 電子(e^-)可表示(${}_{-1}^0e$)，寫出正電子(e^+)相對應的表示式。(1pts)
2. 寫出氟-18 (^{18}F)核種衰變，放出正電子及對應產物的平衡方程式。(舉例：以 ${}^{18}_9\text{F}$ 表示氟-18) (2pts)
3. 畫出 2-氟代去氧葡萄糖(2-FDG)衰變方程式，包含物質及電荷平衡，並指出產物為何。(3pts)
4. 寫出氟-18 (^{18}F)衰變速率(rate)表示式，其中需包含速率常數(k)，及 k 的單位。(3pts)
5. 選出下列圖中，何者較符合氟-18 (^{18}F)的衰變，並推測其半衰期($t_{1/2}$)，其中 $[^{18}\text{F}]_0$ 為初始濃度， $[^{18}\text{F}]$ 為即時濃度。(3pts)

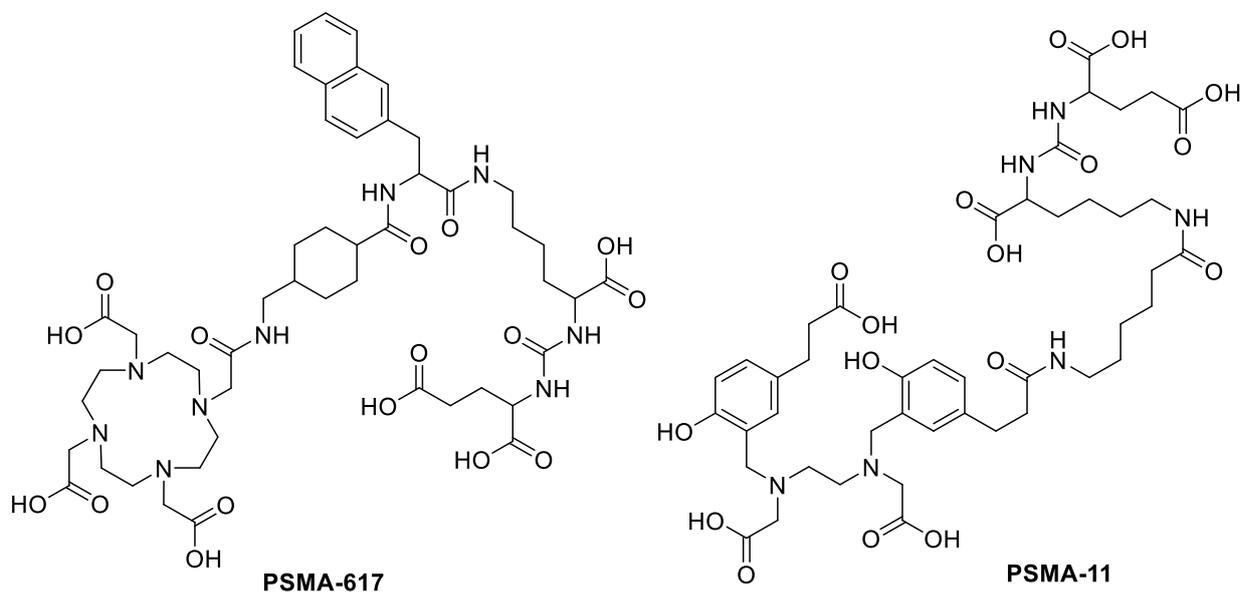
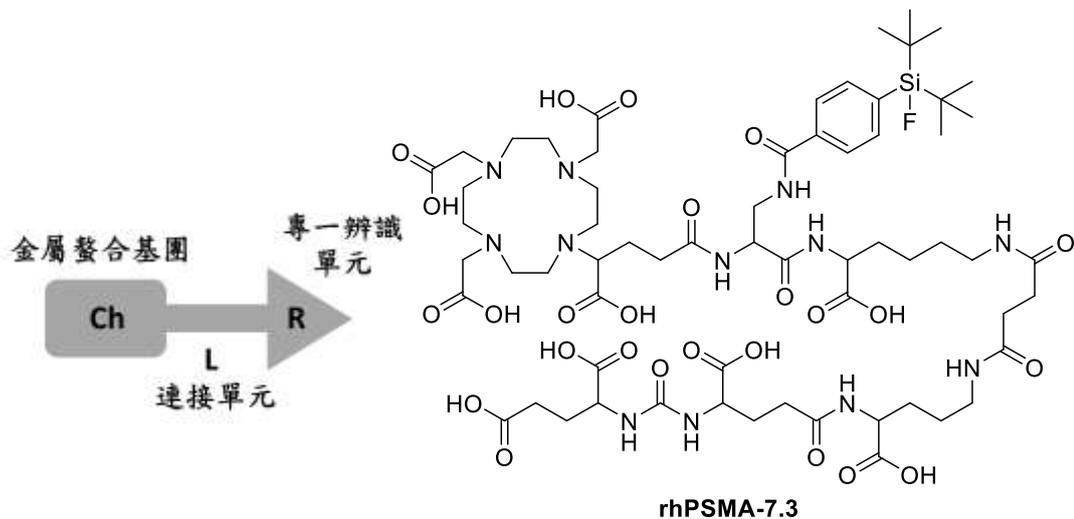
請翻頁繼續作答



6. 推測鎰-68(^{68}Ga)、碘-131(^{131}I)、鎳-177(^{177}Lu)、砒-211(^{211}At)等核種衰變方式，寫出它們的完整的衰變平衡方程式，並給出所有問號(?)表示的數字或物種。(4pts)
- (A) $^{68}_{31}\text{Ga} \rightarrow ^{68}_{?}\text{Zn} + ?$ (B) $^{131}_{54}\text{I} \rightarrow ^{131}_{54}?\text{?} + ?$
- (C) $^{177}_{71}\text{Lu} \rightarrow ^{?}_{72}\text{Hf} + ?$ (D) $^{211}_{85}\text{At} \rightarrow ^{207}_{83}?\text{?} + ?$
7. 從第 6 小題結果，鎰-68(^{68}Ga)、碘-131(^{131}I)、鎳-177(^{177}Lu)、砒-211(^{211}At)這四種放射性核種，那些可以作為診斷用，那些可以作為治療用。(4pts)

核醫學應用在攝護腺癌上，是相當成功的例子。攝護腺癌又稱前列腺癌，其中前列腺特異膜抗原(prostate-specific membrane antigen)，簡稱 **PSMA**，是表現在攝護腺癌細胞上的一種特異抗原蛋白質。現今攝護腺癌的診斷與治療藥物分子，多數都是設計來專一結合 PSMA 蛋白的。下面有三個例子：**rhPSMA-7.3**、**PSMA-617** 與 **PSMA-11**，其基本有機結構如下所示；若要做成可診斷與治療攝護腺癌藥物，還須適當進行轉換。已知三個分子都以相似結構專一辨識單元(R)與結合在 PSMA 蛋白中同樣的活性位點，並且經由醯胺鍵與分子主體的連接單元(L)連接。

請翻頁繼續作答



8. 觀察並比較三個分子，畫出與 PSMA 專一辨識單元(R)的共同結構。(3pts)

三個分子在結構上，多使用胺基酸(AA)為主要的組成單元，且大多經由醯胺鍵(-CONH-)一個一個把胺基酸(AA)連接在一起，少數以尿素基團(-CH₂N₂O-)或其他基團連接。常見的 α-胺基酸(α-AA)，或是其他胺基酸都出現在結構中。(α-胺基酸是胺基及羧酸接在同一個碳原子上)

9. 兩個胺基酸(AA1 及 AA2)可以醯胺鍵接在一起，寫出醯胺鍵的生成反應式，包含起始物與所有產物，劃出重要的官能基結構即可。(3pts)

10. 給出尿素分子(CH₄N₂O)的結構，並畫出尿素基團(-CH₂N₂O-)如何向外連接。(2+2pts)

11. 給出三個分子中，一個屬於其他胺基酸(非 α-胺基酸)的結構，其皆以醯胺鍵與其它組成連接。(2pts)

請翻頁繼續作答

為了讓三個分子有診斷與治療性質，還需要引入放射性核物種。**rhPSMA-7.3** 保留了氟的位置，可以直接換成氟-18 (^{18}F)。此外三個分子皆帶有金屬螯合基團(**Ch**)，可用來載入多種金屬離子，當然也可用來載入放射性核金屬離子。**rhPSMA-7.3** 與 **PSMA-617** 使用 **DOTA** 做為為關鍵的金屬螯合基團(**Ch**)；而 **PSMA-11** 並不使用 **DOTA**，但也有金屬螯合基團。各個金屬螯合基團(**Ch**)都經由醯胺鍵與分子主體連接單元(**L**)連接。

12. 畫出 **rhPSMA-7.3** 中金屬螯合 **DOTA** 基團可能結構。(提示：**DOTA** 本身不含醯胺鍵) (2pts)

13. 畫出 Ga^{3+} 結合上 **rhPSMA-7.3** 的可能結構。(提示：不須畫出全部 **rhPSMA-7.3**) (3pts)

PSMA-617 與 **PSMA-11** 並沒有保留氟的位置，但可以藉由另一個有趣的改造方式，即氟鋁製備法，藉由引入鋁(**Al**)，一起接上氟 18 (^{18}F)。

14. 推測氟鋁製備法的作用機制，並畫出氟 18 (^{18}F) 在藥物分子裡的局部結構，並須包含鋁跟氟-18 的價態 (提示：用任一分子做例子，不須畫出全部結構) (4pts)

15. **PSMA-617** 與 **PSMA-11** 兩個分子中，那一個分子比較適合氟鋁製備法，並給出適當的推理。(3pts)

在專一針對 **PSMA** 的診斷(diagnosics)與治療(therapeutics)藥物中，實際上利用了診療(theranostic)一體的設計理念；幾個可能診斷分子與治療分子的排列組合，如下表的設計形式(i)、(ii)及(iii)所示。其中各個簡寫表示：金屬螯合基團(**Ch**)、探針連接單元(**L**)、專一辨識單元(**Rn, n = 1, 2...**)；若有診斷功能部件標上(*)，若有治療功能部件標上(")。2023 中 FDA 核准的診斷藥 **Posluma**，又稱 **Flotufolastat F-18**，即在 **rhPSMA-7.3** 中同時載入 ^{18}F 及非放射性 Ga^{3+} ，表示為 ^{18}F -GaF-rhPSMA-7.3。

設計形式	診斷分子	治療分子
(i)	Ch*-L-R1	Ch"-L-R1
(ii)	Ch*-L"-R1	Ch*-L"-R1
(iii)	Ch*-L-R1	Ch"-L-R2

16. 某一分子 **X**，可同時利用 ^{177}Lu 及 ^{18}F ，生成 $^{177}\text{Lu}, ^{18}\text{F}$ -LuF-X，其屬於那一種設計形式？**rhPSMA-7.3**、**PSMA-617** 與 **PSMA-11** 那個或那些可滿足 **X** 的描述？(2+2pts)

17. FDA 核准的診斷藥 **Posluma** (**Flotufolastat F-18**)，要如何改造，才能變成診療(theranostic)一體設計？(2pts)

試題結束