

2010 年第四十二屆國際化學奧林匹亞競賽 --理論試題與評分標準(3)

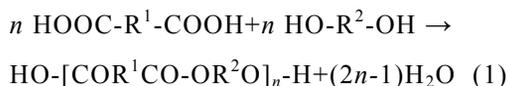
臺灣第 19 屆參加化奧賽工作委員會

問題八

佔總分6%

8a-1	8a-2	8a-3	8b-1	8b-2	Task 8
2	4	3	4	7	20

使用兩端皆具有相同官能基的分子進行酯化反應，如式(1)所示的聚縮合反應(亦稱為縮合聚合反應)，可產生一種典型的直鏈狀聚合物。如果小心控制聚合的條件及步驟，則可以決定此聚合股(或束)的長度，亦即平均聚合度(average degree of polymerization) X (注意：在式(1)中 $X = 2n$)。因為 X (或是 n) 是一個平均數，所以它未必是整數，也有可能是小數。



X 可由所消耗的官能基(在此為 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{OH}$) 的數量估算出來。首先，讓我們定義反應的程度為 p ， $p = (N_0 - N) / N_0$ (≤ 1)，而 N_0 和 N 分別代表為進行聚合之前和之後的官能基數目。對於雙羧酸基的分子(A)及雙羥基(或氫氧基)的分子(B)，我們分別用 N_{A0} 和 N_{B0} 來表示進行聚合前的官能基數目；而 N_A 和 N_B 則是代表聚合後的官能基數目，也就是 $N_0 = N_{A0} + N_{B0}$ 且 $N = N_A + N_B$ 。和上面式(1)不同的是，如果最初A

和B的使用量不同，例如在 $N_{A0} \leq N_{B0}$ 時，則X可以用 p_A 和 r 來表示，如式(2)所示，此時 $r = N_{A0} / N_{B0}$ (≤ 1) 且 $p_A = (N_{A0} - N_A) / N_{A0}$ 。當 $r = 1$ 時， p_A 和 p 相同，則式(2)就變成Carothers equation了。

$$X = (1 + r) / (1 + r - 2p_A r) \quad (2)$$

a) 某一類的nylon-6,6(耐綸-6,6)是由等莫耳數的己二酸(adipic acid 或 hexanedioic acid) 和 1,6-己二胺(1,6-diaminohexane)經縮合聚合反應而成。

a-1) 畫出nylon-6,6的結構 [注意：因為反應是用等莫耳數的原料來進行縮合反應，請小心頭尾兩端的官能基]

解：HO-[CO(CH₂)₄CO-NH(CH₂)₆NH]_n-H 或 相當的結構是可以的。

各2分，缺少“n”扣0.5分；缺少尾端的官能機扣0.5分。

a-2) 如果有一個nylon-6,6的平均分子量 M 為5507.25時，請詳細列式計算出 X 的數值(到小數點第二位)

解：計算過程必須經由適當的方程式來表示，否則將不會得到任何分數。

單體的分子量可由下列式子計算

$$M_u = (12.01 \times 12 + 1.01 \times 22 + 14.01 \times 2 + 16.00 \times 2) / 2 = 226.36 / 2 = 113.18$$

$$\underline{X} = (5507.25 - 18.02) / M_u = (5507.25 - 18.02) / 113.18 = 48.50$$

或

$$\underline{X} = 2n = 2 \times [(5507.25 - 18.02) / 226.36] = 48.50$$

劃線部分(或類似的方程式)的計算過程是必須的。滿分4分。計算錯誤扣1分。

a-3) 計算 p 的值(到小數點第五位)以達成製備分子量 $M=5507.25(\text{g mol}^{-1})$ 的nylon-6,6。

解: 經由方程式(2), 在 $r=1$ 與 $X=48.50$ 的情況下:

$$X = 48.50 = 1 / (1 - p), \text{ 可得 } p = 0.97938$$

$$\underline{p = 0.97938 (0.98095 \text{ when } X = 52.50.)}$$

總分3分, 計算錯誤扣1分。

b) 低分子量的聚酯(寡酯, oligoester)可由36.54克的己二酸(adipic acid)和 W 克的1,4-丁二醇(butane-1,4-diol, 簡稱為Bdiol)聚合而成。當 $p \rightarrow 1$ 時, 可獲得鏈兩端皆為Bdiol單位而 $X=11.00$

之寡酯。

b-1) 畫出 $X=11.00$ 之寡酯(oligoester)的化學結構。

解: $\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{O}-[\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}]_{5.000}-\text{H}$

或

$\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{O}-[\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}]_{5.000}-\text{H}$ 是可以接受的...

$\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{O}-[\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{O}]_5-\text{H}$ 是可以接受的。

滿分4分。缺少HO-與/或-H基, 每個扣1分。缺少最左邊的官能基, $\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{O}-$, 整題沒分。

b-2) 計算未知量 W (克)之值(到小數點第一位)

解: 計算過程必須經由適當的方程式來表示, 否則將不會得到任何分數。

$$M_w(\text{己二酸}) = 146.16, M_w(1,4\text{-丁二醇}) = 90.14$$

【解答方式一】

因為 $X=11.00$, 寡酯包含5.00單位的己二酸與6.00單位的1,4-丁二醇。[cf] $5.00+6.00=11.00=X$ 當 $p_A \rightarrow 1$ 時, 單體最初投入的莫耳比例等於產生聚酯的莫耳組成。

$$[\text{己二酸}]_0 / [1,4\text{-丁二醇}]_0 = 5.00 / 6.00$$

$$\underline{W = 90.14 \times (6.00 / 5.00) \times (36.54 / 146.16) = 27.042 \doteq 27.0 \text{ (g)}}$$

【解答方式二】

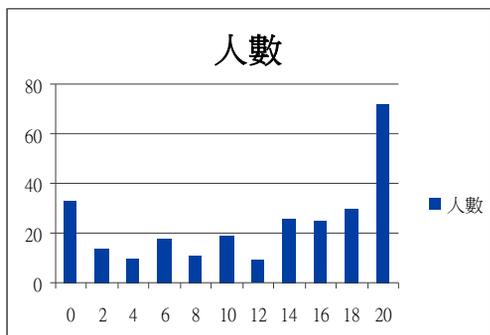
從方程式 2，當 $p_A \rightarrow 1$ 時， $X = (1 + r) / (1 - r)$ 。因此，

$$\begin{aligned} 11.00 &= [1 + \{(36.54 / 146.16) / \\ &\quad (W / 90.14)\}] / [1 - \\ &\quad \{(36.54 / 146.16) / (W / \\ &\quad 90.14)\}] \\ &= [(W / 90.14) + 0.2500] / \\ &\quad [(W / 90.14) - 0.2500] \\ 11.00 \times [(W / 90.14) - 0.2500] \\ &= [(W / 90.14) + 0.2500], \\ 10.00 \times (W / 90.14) &= 3.000 \\ W &= 3.000 \times 90.14 / 10.00 \\ &= 27.042 \cong 27.0 \text{ (g)} \end{aligned}$$

$W = 27.0 \text{ (g)}$

兩種計算過程都可以接受。劃線部分(或類似的方程式)的計算過程是必須的。滿分 7 分，計算錯誤扣 1 分。

267位選手解題統計：



問題九

佔總分 7%

9a	9b	9c	9d	9e	9f	Task 9
4	2	8	4	8	8	34

α -環糊精 (α -cyclodextrin，簡稱為 α CyD) 是一種由 6 個 α -D-環狀葡萄糖 (α -D-glucopyranoside) 的單體，經 $\alpha(1 \rightarrow 4)$ 的方式串連而成，它構型可用填充模型來表示(如圖 1)，而 α -D-環狀葡萄糖的單體在 α CyD 中是以最穩定的椅子構形存在。

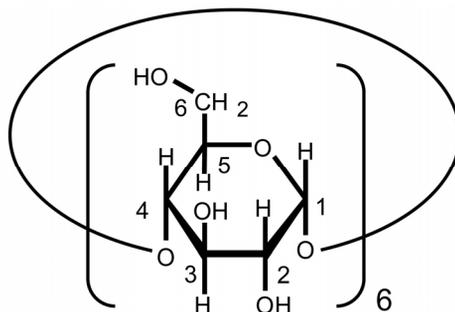


圖 1(a)、 α CyD

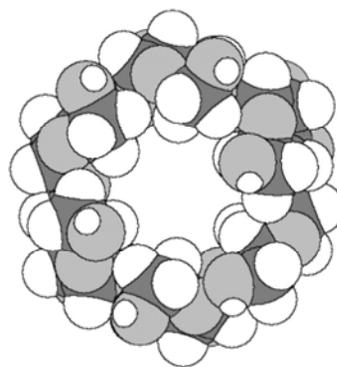


圖 1(b)、 α CyD 填充模型，由上向下看

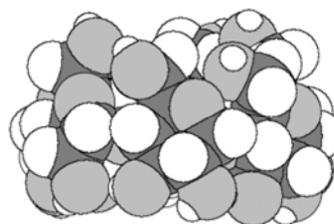


圖 1(c)、 α CyD 填充模型，從旁邊看

- a) 指出在D-glucose (D-葡萄糖) 中具有立體異構中心的C-2 (2號碳) 和C-5 (5號碳)的絕對組態(R或S)，同時畫出D-glucose (D-葡萄糖)直鏈狀之立體結構。

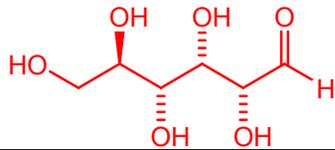
解：C-2 的絕對構型：

R (1 分)

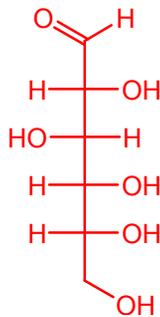
C-5 的絕對構型：

R (1 分)

鏈鎖形式：

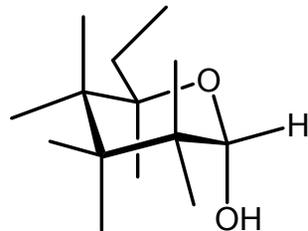
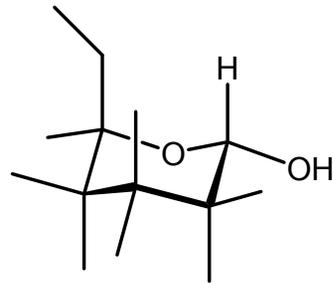
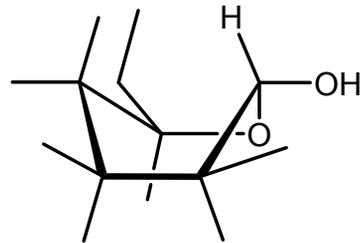
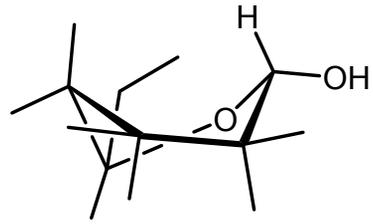


或

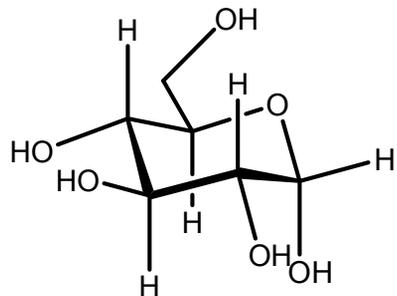


2分 (碳骨架n: 1 分; 其他: 1 分)。

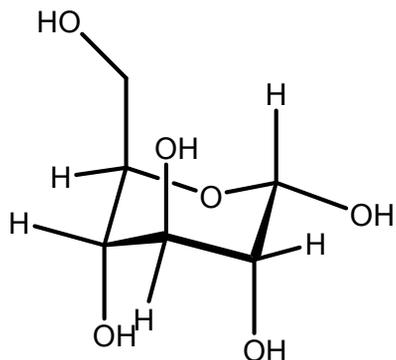
- b) 下面格子內有四種尚未畫完整的 α -D-環狀葡萄糖，在答案卷上圈出最穩定的構形，同時把其他四個OH基(羥基)畫到正確的位置，以完成最後的構形。



解：

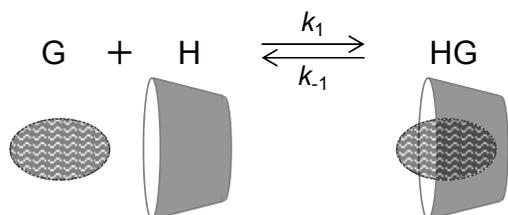


2分 (4C_1 : 1分; -OH: 1分)

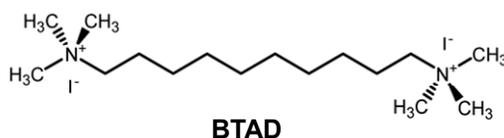


1分 (4C_1 : 0分; -OH: 1分), 其它0分

α CyD在水中可以結合疏水性的分子, 當主分子/客分子(host/guest, H/G)的計量比為1/1時, 它們的結合狀態可用下列平衡式來表示。



其中的 k_1 及 k_{-1} 分別表示正反應及逆反應的反應速率常數。客分子和主分子 α CyD形成錯合狀態後, 往往會造成 1H NMR光譜中化學位移的改變。圖2為部份的 1H NMR光譜, (此訊號是屬於 α CyD中的H-1(一號氫)的訊號), 其化學位移因含有不同量的客分子1,10-bis(trimethylammomium)decane diiodide (簡稱為BTAD)所引起的變化。



化學位移在5.06 ppm的雙重峰是未錯合(自由的)的主分子 α CyD的H-1(一號氫)訊號; 而化學位移5.14 ppm則是錯合後的主分子 α CyD的H-1(一號氫)的訊號。(注意: 圖2的光譜都是在主/客分子的錯合已達到平衡後所測到的)。

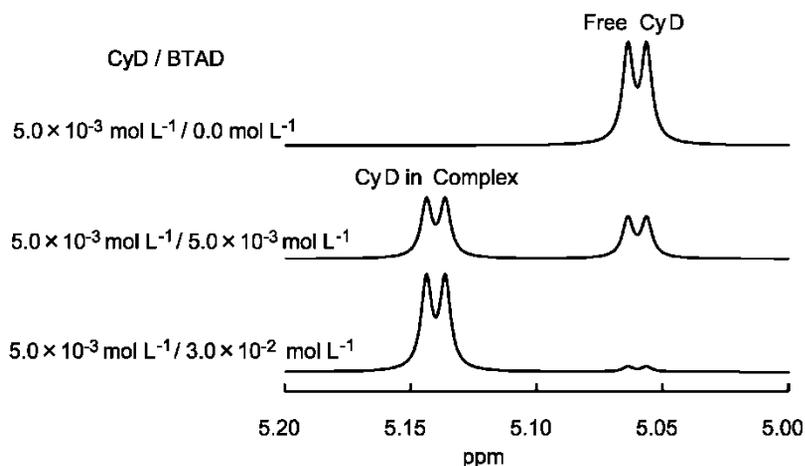


圖 2: α CyD 的 H-1(一號氫)之 1H NMR 放大圖, 濃度如圖上所示。

- c) 在圖2中，當 α CyD/BTAD濃度為 $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} / 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 時，其化學位移在 5.06 ppm 和 5.14 ppm 訊號之面積積分值分別為 0.41 及 0.59。列式計算出在此濃度下 α CyD/BTAD 的錯合平衡常數 K (equilibrium constant) 到小數點下第二位。

$$\text{解：} K = \frac{[\text{HG}]}{[\text{H}][\text{G}]} \quad (1\text{分})$$

$$= \frac{[\alpha\text{CyD}]_0 \times a_{5.14}}{[\alpha\text{CyD}]_0 \times a_{5.06} \times \{[\text{BTAD}]_0 - [\alpha\text{CyD}]_0 \times a_{5.14}\}} \quad (3\text{分})$$

$$= \frac{5.0 \times 10^{-3} \text{ M} \times 0.59}{(5.0 \times 10^{-3} \text{ M} \times 0.41)^2} \quad (3\text{分})$$

$$= 0.7 \times 10^3 \quad (1\text{分})$$

$a_{5.06}$ ：在 5.06 ppm 波峰的相對面積 = 自由 α CyD 的莫耳分率。

$a_{5.14}$ ：在 5.14 ppm 波峰的相對面積 = α CyD 與 BTAD 複合的莫耳分率。

$$K = 7.0 \times 10^2 \quad (\text{滿分} 8\text{分})$$

當 α CyD 和 hexyltrimethylammonium bromide (簡稱為 HTAB) 錯合時，它的 ^1H NMR 光譜的變化明顯的和 α CyD/BTAD 形成錯合的現象不一樣。

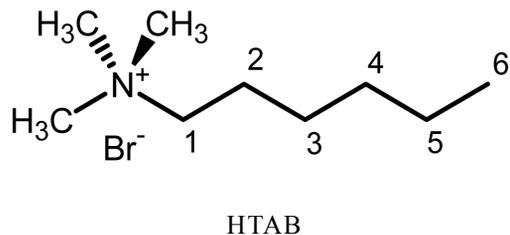


圖3為 HTAB 的 6 號氫在 α CyD/HTAB 溶液中的 ^1H NMR 光譜，此訊號只有一組三重峰(而非兩組的三重峰)，同時它的化學位移和 α CyD 的濃度有關，此 H-6 的化學位移在完全自由狀態為 0.740 ppm，全部和 α CyD 錯合後化學位移為 0.860 ppm。當錯合比例不等時，化學位移也會依比例移動。

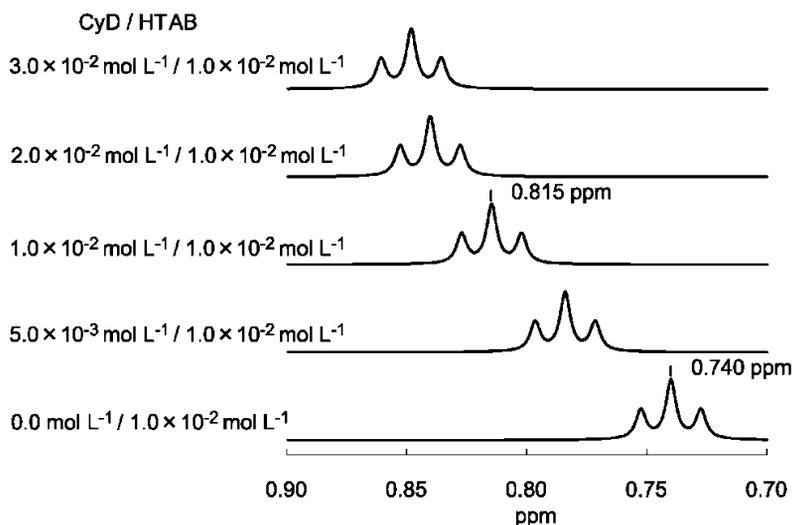


圖 3. HTAB 的 6 號氫的 ^1H NMR 光譜。濃度如圖上所示。

提示：當一個客分子可以快速而重覆的進出主分子 αCyD 時，此時只有一組客分子的化學位移會被觀察到，而這個化學位移可從自由和錯合時的客分子的化學位移，依兩者(自由 0.740 和錯合 0.860 ppm)存在的莫耳分率計算而得。

d) 在溶液中當 $\alpha\text{CyD}/\text{HTAB}$ 彼此間有錯合狀態時，其中 HTAB 的 H-6 的訊號顯示出只有一組三重峰，而它的化學位移和 αCyD 的濃度有關。指出下列那一種結論符合實驗結果。

- a. k_1 of $\text{CyD}/\text{HTAB} > k_1$ of CyD/BTAD
- b. k_1 of $\text{CyD}/\text{HTAB} < k_1$ of CyD/BTAD
- c. K of $\text{CyD}/\text{HTAB} > K$ of CyD/BTAD
- d. K of $\text{CyD}/\text{HTAB} < K$ of CyD/BTAD

解：a 4分，額外的選擇，每個扣2分。

e) 當 $\alpha\text{CyD}/\text{HTAB}$ 彼此的濃度比為 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} / 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ 時，其中 HTAB 的 H-6 的化學位移為 0.815 ppm。列式計算在此情況下 $\alpha\text{CyD}/\text{HTAB}$ 的平衡常數 K 值(至小數點第二位)。

解：在 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} / 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ CyD/HTAB

$$f_{10/10} = \frac{S_{10/10} - S_{free}}{S_{complex} - S_{free}}$$

$$= \frac{0.815 - 0.740}{0.860 - 0.740} = 0.625$$

S_{free} , $S_{complex}$ ：自由 HTAB 的化學位移與複合狀態。

$s_{10/10}$ ：在 $10.0\text{mM}/10.0\text{mM} \alpha\text{CyD}/\text{HTAB}$ 中 HTAB 的化學位移。

$f_{10/10}$ ：在 $10.0\text{mM}/10.0\text{mM} \alpha\text{CyD}/\text{HTAB}$ 中 HTAB 複合物的莫耳分率。

$$K = \frac{[\text{HG}]}{[\text{H}][\text{G}]}$$

$$= \frac{[\text{HTAB}]_0 \times f_{10/10}}{\{[\alpha\text{CyD}]_0 - f_{10/10}[\text{HTAB}]_0\} [\text{HTAB}]_0 (1 - f_{10/10})}$$

$$= \frac{1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \times 0.625}{[1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \times (1 - 0.625)]^2}$$

K: 4.4×10^2 (總共 8 分)

f) 在 40.0°C 及 60.0°C 時， $\alpha\text{CyD}/\text{HTAB}$ 的平衡常數 K 分別為 3.12×10^2 和 2.09×10^2 。列式計算出 ΔH (以 kJ mol^{-1} 為單位) 和 ΔS° (以 $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 為單位) 的數值(至小數點第二位)。(在此不需考慮溫度對 ΔH° 和 ΔS° 的影響。也就是把 ΔH° 和 ΔS° 視為定值)。

267位選手解題統計：

