

# 2009 年第四十一屆國際化學奧林匹亞競賽(II) --理論試題與評分標準(2)

## 第四十一屆國際化學奧林匹亞競賽臺灣代表團

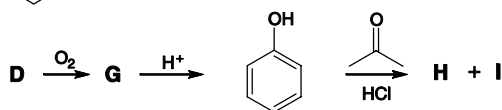
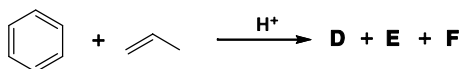
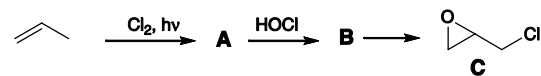
### 問題五(5) 環氧樹脂

總分之 10%

5a	5a	5b	5c	5c	5c	5d	5e	5f
A	B		D	E	F	G	H	
2	2	1	2	2	2	3	3	1

5g	5h	5h	5h	5i	5j	5k	Total
I	J	K	L	M	N	O	
2	2	2	2	2	4	3	35

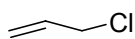
環氧樹脂 (epoxy resin) 的合成是一個高達天文數字金額的全球工業。環氧樹脂是一種高性能的黏著劑，它的製備是利用雙環氧化合物 (bis-epoxide) 與二胺類 (diamine) 經由反應而產生。此雙環氧化合物可由化合物 **H** 和化合物 **C** (epichlorohydrin) 反應而生成。化合物 **H** 和化合物 **C** 的合成法如下圖所標示。



化合物 **C** 的製備是用丙烯 (propene) 和氯氣 (chlorine) 在照光的條件下反應而獲得。

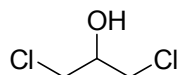
a) 畫出 **A** 和 **B** 的結構：

**A**

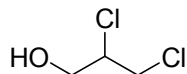


總共 2 分 (若答案為 1,2-dichloropropane 者得 1 分)。

**B**



和/或



總共 2 分 (答案為 diol 者為 0 分)。

b) 寫出可將 **B** 轉換成化合物 **C** 的適當試劑：

NaOH，或其他適宜的鹼類。

1 分

化合物**H**的製備可以從苯及丙烯在酸的催化下，可生成一個量較多的主產物**D**和其他兩個量較少的產物**E**和**F**的結果方面著手。

c) 根據下面的資料，畫出**D**、**E**和**F**的結構

**D**：元素分析C 89.94%，H 10.06%；

$^{13}\text{C}$  NMR光譜有 6 條吸收峰

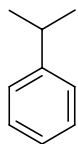
**E**：元素分析C 88.82%，H 11.18%；

$^{13}\text{C}$  NMR光譜有 4 條吸收峰

**F**：元素分析C 88.82%，H 11.18%；

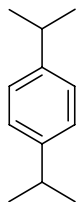
$^{13}\text{C}$  NMR光譜有 5 條吸收峰

**D**



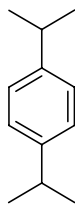
總共 2 分 (若只寫出分子式，或其他沒有芳香環之答案者，0 分)。

**E**



總共 2 分 (若答案為不正確的異構物，或沒有芳香環者，0 分)。

**E**



總共 2 分 (若答案為不正確的異構物，或沒有芳香環者，0 分)。

將氧氣通到熱的**D**溶液時可生成**G**，將**G**和酸反應時，則會產生酚 (phenol) 和丙酮 (acetone)。

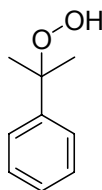
**G**可使碘化鉀-澱粉 (starch-iodine) 試紙由白色變為深藍色，而且**G**的 $^{13}\text{C}$ NMR光譜有6 條吸收峰，其 $^1\text{H}$  NMR 光譜資料如下：

$\delta$  7.78 (1H, s), 7.45-7.22 (5H, m), 1.56 (6H, s)。

如果加入 $\text{D}_2\text{O}$  時，則 $\delta = 7.78$  的吸收峰會消失。(s：單峰，m：多重峰)

d) 畫出**G** 的結構

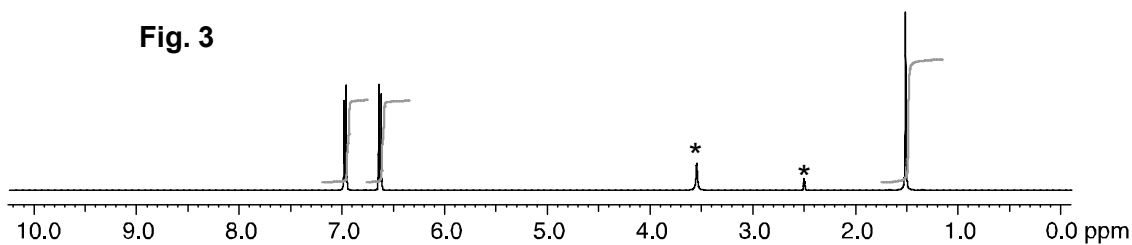
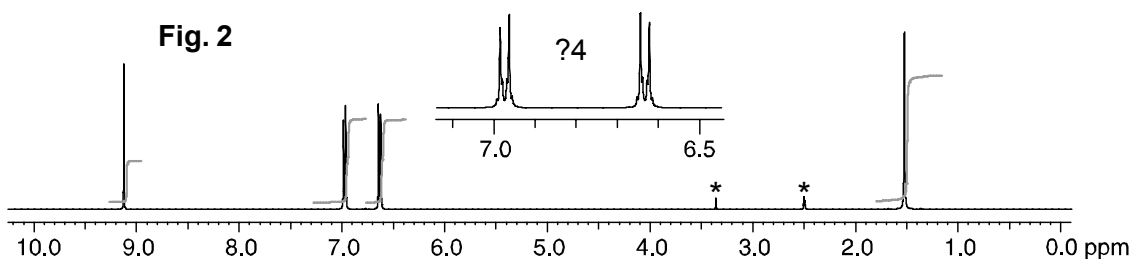
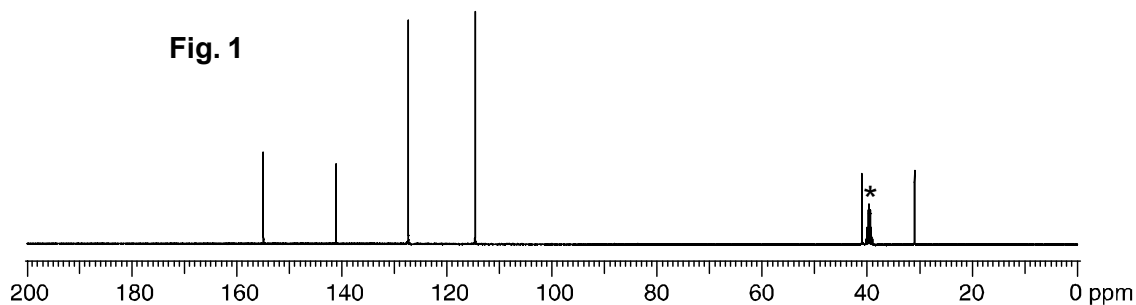
**G**



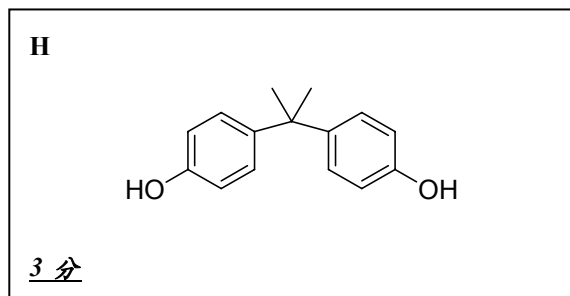
總共 3 分 (若有明顯氧化劑者得 1 分，若可替換 OH 的位置是在明顯處者，可得 1 分，化合物結構能與 NMR 值相符合者得 1 分)。

將酚、丙酮和鹽酸反應時會產生化合物H，化合物H的 $^{13}\text{C}$  NMR光譜如圖1 (Fig.1) 所表示，而 $^1\text{H}$  NMR光譜則如圖2 (Fig. 2) 所表示，其中化學位移6.5~7.1 ppm的部分是以放大4倍的方式呈現出

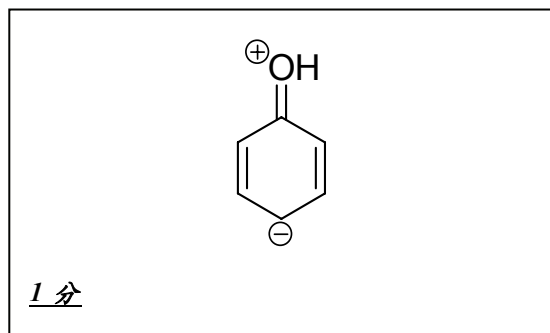
來。而且加入一滴 $\text{D}_2\text{O}$  之後，化合物H的 $^1\text{H}$  NMR光譜變成如圖3 (Fig. 3) 所表示。光譜圖中的溶劑峰均用星號(\*)標示出來。



e) 畫出化合物H的結構



f) 畫出酚的某一個共振結構 (resonance structure)，此結構可以清楚地說明為何酚用來合成化合物 H 時會具有位置選擇性 (regioselective formation)。



當酚和丙酮反應時亦會產生第二種化合物 I，化合物I的<sup>13</sup>C NMR光譜有12條吸收峰；其<sup>1</sup>H NMR光譜資料如下：

$\delta$  7.50-6.51 (8H, m)，

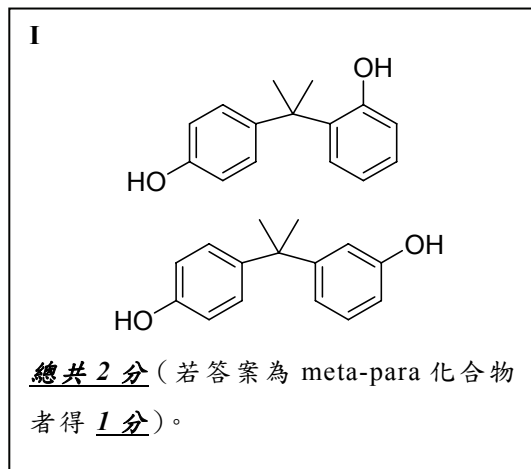
5.19 (1H, s)，

4.45 (1H, s)，

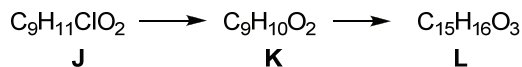
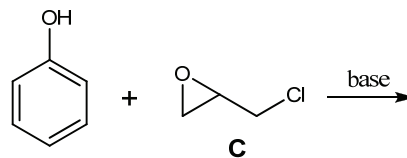
1.67 (6H, s)。

加入D<sub>2</sub>O 時， $\delta$  = 5.15 和 4.45 的吸收峰會消失。(s：單峰，m：多重峰)

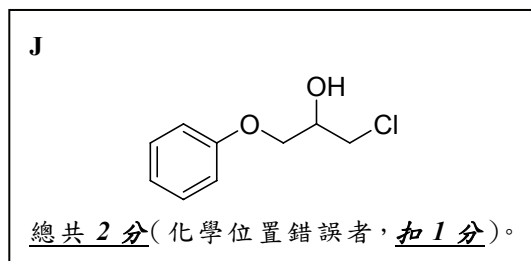
g) 畫出 I 的結構。



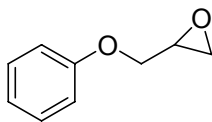
過量的酚和化合物C在鹼的作用下可生成<sup>13</sup>C NMR 光譜有6條吸收峰的產物 L。如果反應在未完全反應完畢前便停止下來時，則會發現有產物J和K的生成，而且可以分離出來。產物K是從產物J轉換而來；而產物L則是從產物K轉換而來。



h) 畫出J、K和L的結構。

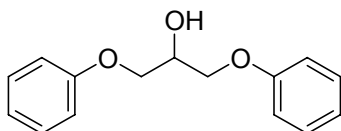


K



總共 2 分 (化學位置錯誤者, 扣 1 分)。

L

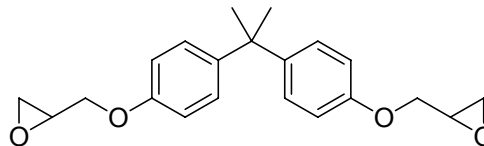


總共 2 分 (若答案為 1,2-biphenoxy 者, 則為 0 分)。

如果將化合物H和極過量的化合物C以及鹼反應時,則可生成含有雙環氧基 (bisepoxide) 的單體M,而且M不含有氯或氫氧基 (OH或羥基)。

i) 畫出M的結構。

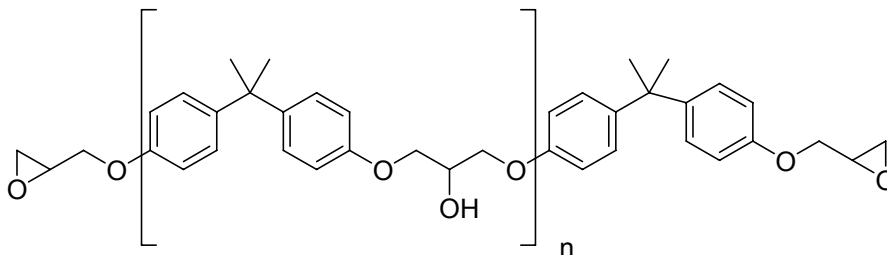
M

2 分

如果將化合物H和稍微過量的化合物C以及鹼反應時,則可生成N。N是以“尾端基團1-[重複單元]<sub>n</sub>-尾端基團2” (endgroup1-[repeat unit]<sub>n</sub>-endgroup2) 的形式存在而且n大約是介於10 - 15間。N不含有氯,但每一個的重複單元 (repeat unit)中均含有一個氫氧基 (OH或羥基)。

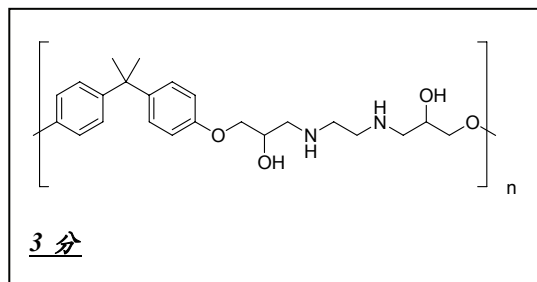
j) 如上述:用“尾端基團1-[重複單元]<sub>n</sub>-尾端基團2” (endgroup1-[repeat unit]<sub>n</sub>-endgroup2) 的方式畫出 N 的結構

N



總共 4 分 (正確寫出重複單體者,可得 2 分; 正確寫出尾端單體者,可各得 1 分)。

- k) 當雙環氧化合物M (bis-epoxide M) 和1,2-二胺基乙烷(ethane-1,2-diamine) 進行反應時，可生成多聚合的環氧樹脂O (polymeric epoxy resin O)。以畫重複單元(repeat unit) 的方式畫出O的結構。



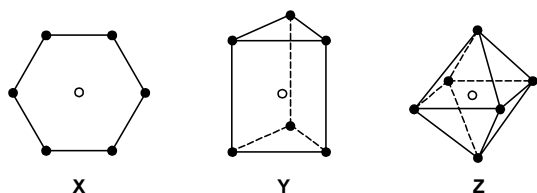
問題六(6) 過渡金屬錯合物

總分之 12%

6a	6b	6c	6d	6e	6f	6g
18	5	4	6	5	2	3

6h	6i	6j	6k	6l	Total
2	4	4	2	6	61

Alfred Werner使用“異構物計數”的方法推斷配位數為6的金屬錯合物之結構。他考慮的三種形狀如下所示。



在每一個結構中，空心圓圈顯示中心金屬原子的位置，實心圓圈顯示配位基的位置。

結構X是平面六角形，結構Y是三角柱、結構Z則是正八面體。

當所有的配位基是相同的時，這三個形狀不同的錯合物都只有一種結構，即當錯合物的分子式為 $MA_6$ 時，其中A是配位基。然而，當配位基A被一個或多個配位基取代後，每個結構就可能具有幾何異構物。這些幾何異構物中，又可能具有光學活性，而以一對光學異構物存在。

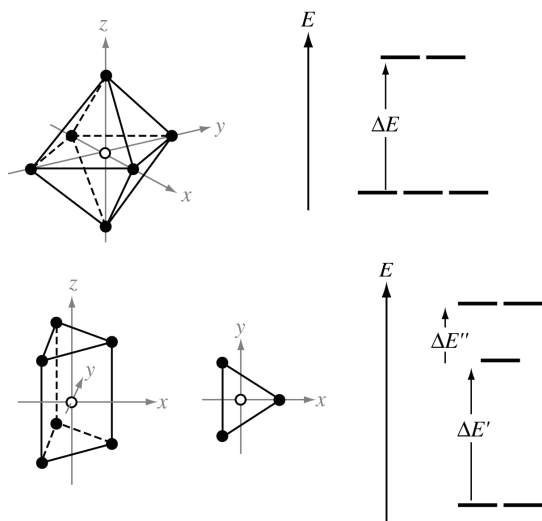
- a) 在下表中填寫出當錯合物中的單牙配位基A被單牙配位基B取代，或被對稱的雙牙基C—C取代，結構X、Y和Z會有多少幾何異構物？（雙牙基C—C只能取代相鄰位置的兩個配基，即在各結構中以一線聯結的位置）。

在空格中寫出每一種情況下的幾何異構物的數目。如果其中的一個幾何異構物有一對光學異構物的存在，就用一個星號“\*”表示。如果有兩個具有光學異構物，則用兩個星號表示，以此類推。例如，如果你認為有五個幾何異構物的某個結構，其中3個具有光學異構物，則寫為5\*\*\*。

	預期之幾何異構物的數目		
	平面六角形X	三角柱Y	正八面體Z
$MA_6$	1	1	1
$MA_5B$	1	1	1
$MA_4B_2$	3	3*	2
$MA_3B_3$	3	3*	2
$MA_4(C-C)$	1	2	1
$MA_2(C-C)_2$	2	4*	2*
$M(C-C)_3$	1	2	1*

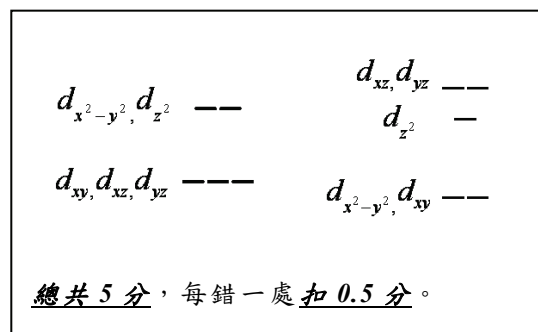
總共18分（每錯1處扣1分）。

到目前尚未發現有錯合物以平面六角形**X**的結構存在，但三菱柱結構**Y**和正八面體結構**Z**則有許多例子。在這些錯合物中，金屬d-軌域會分裂，其分裂形式會因幾何形狀的不同而不同，也因而有不同的能量，他們的分裂形式如下：



能階的能差 $\Delta E$ 、 $\Delta E'$ 和 $\Delta E''$ 之大小和錯合物的特性有關。

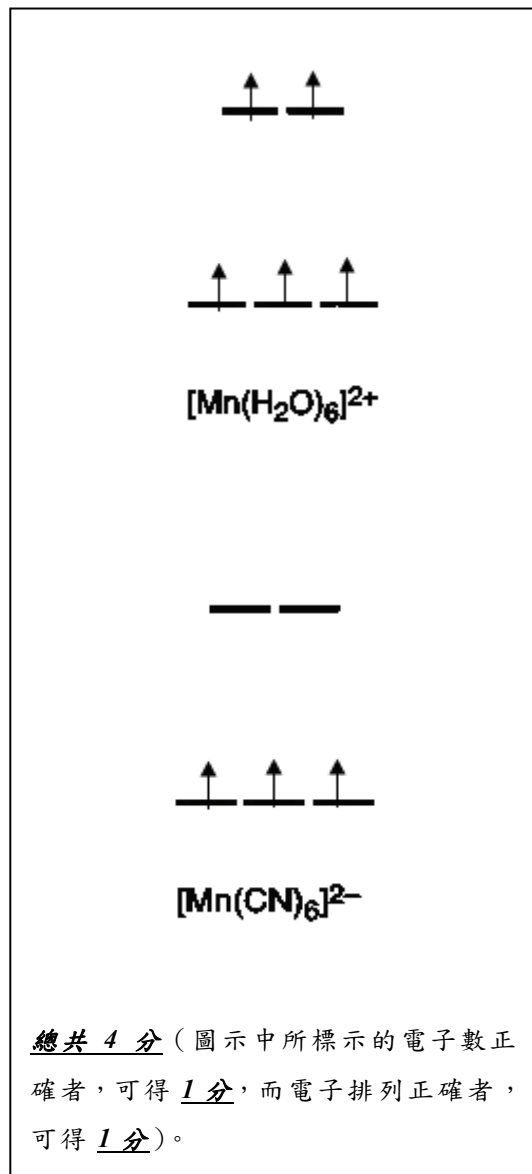
a) 在下圖每一個能階右側標出相對應的d-軌域之名稱：



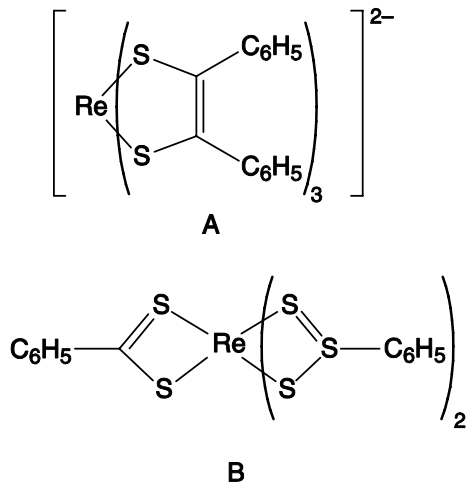
現有錯合物  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  和  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{2-}$  均為正八面體結構。其一的磁

矩為 5.9 BM，另一為 3.8 BM，你必須判斷誰是誰。

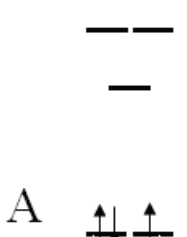
c) 在下圖中，畫出各個錯合物之電子組態。

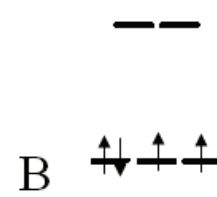


下列錯合物 **A** 和 **B** 的磁矩一為 1.9 BM，另一為 2.7 BM，你必須判斷誰是誰。



- d) 畫出這兩個錯合物各別的d-軌域分裂圖，並將電子填入。



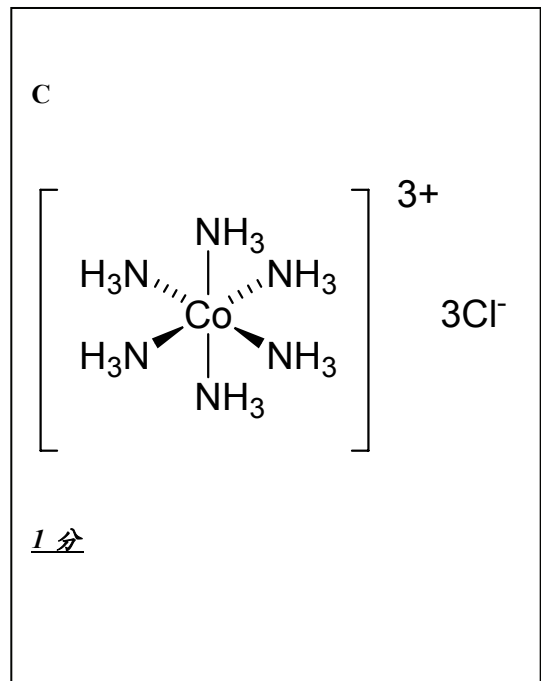


**總共 6 分** (正確標示出各錯合物之電子數者，可得 1 分，正確標示出各錯合物之未成對電子數正確者，可得 1 分，而畫出正確的分裂圖者，可得 1 分)

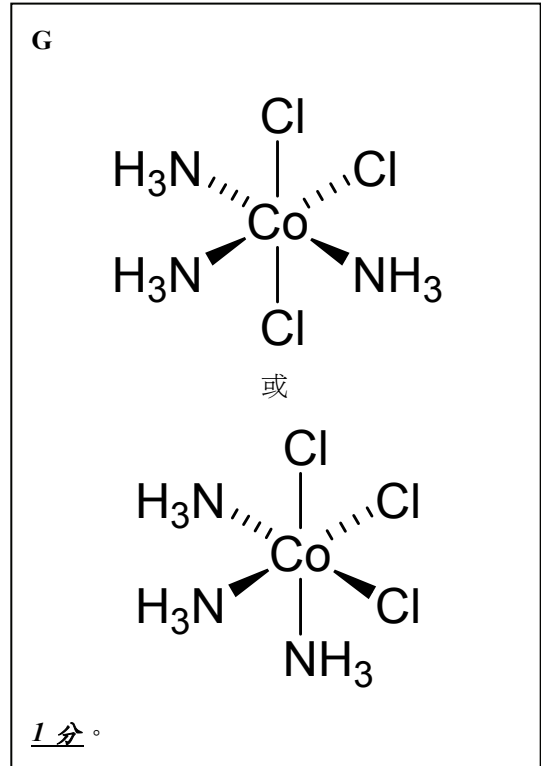
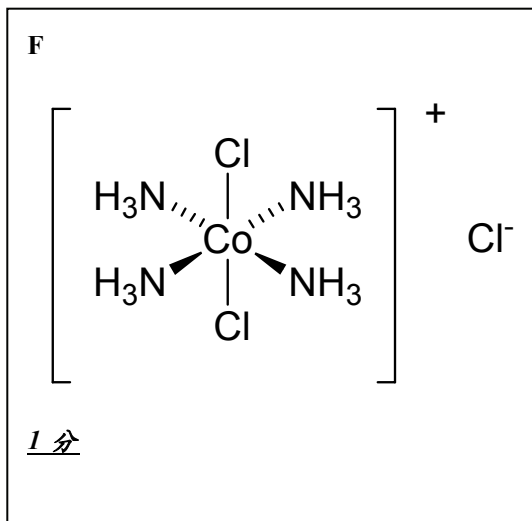
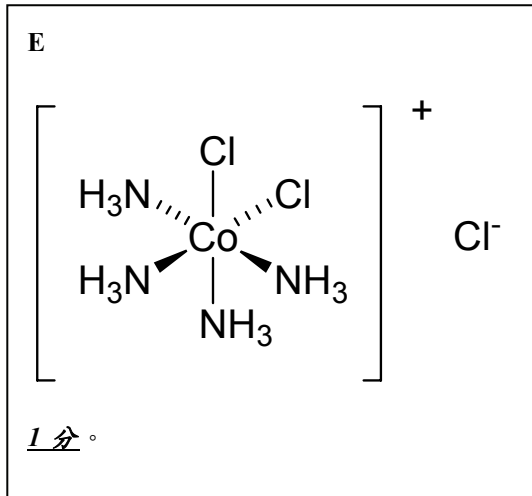
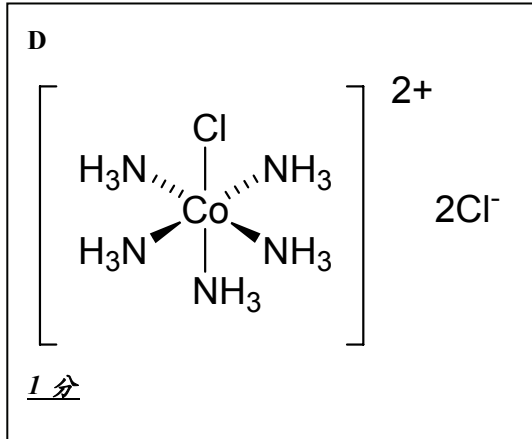
錯合物為正八面體結構者遠遠多於三菱柱結構。Werner 在一隻含有Co(III)、Cl 和 NH<sub>3</sub>的錯合物中分離出五種化合物C到G。他們都是正八面體結構。(此物有6種化合物，但Werner只能分離出其中5種)。Werner的5種錯合物的莫耳導電度如下所示(此數值為外插延伸到非常稀的溶液，單位為某固定單位)。化合物G不會和AgNO<sub>3</sub>溶液反應。化合物C、D和E和AgNO<sub>3</sub>溶液反應時的計量各不相同。化合物E和F和AgNO<sub>3</sub>溶液反應時的計量相同。

	C	D	E	F	G
莫耳導電度	510	372	249	249	~0

- e) 畫出化合物C到G的結構。







Werner 也是第一位分離出正八面體結構之光學異構物，H，的化學家。化合物H不含任何碳原子，只含有Co、Cl、NH<sub>3</sub>和一個含氧的物質，它可能為H<sub>2</sub>O或HO<sup>-</sup>或O<sup>2-</sup>。此化合物中鈷是以正八面體形式鍵結，所有的氯離子都可以很容易的由AgNO<sub>3</sub>溶液滴定去除。0.2872 g 的化合物H (不含結晶水)需要0.100 M的AgNO<sub>3</sub> 溶液22.8mL來沉澱所有的氯離子。

f) 計算化合物H 中，氯離子的重量百分比。

Ag<sup>+</sup>的莫耳數=Cl<sup>-</sup>的莫耳數=2.28×10<sup>-3</sup> ;  
Cl的質量=8.0826×10<sup>-2</sup> g ; %Cl=28.1

2 分

化合物H在酸中很穩定，但在鹼中會被水解。0.7934 g 的化合物H (不含結晶水) 和過量的NaOH 溶液加熱。產生Co(III) 氧化物，同時放出氨氣。將此氨氣完全蒸餾出來，並經由50.0 mL的0.500 M之HCl溶液吸收。剩下未反應的酸需要0.500 M的KOH 溶液24.8 mL才能中和。

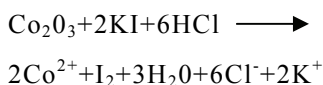
讓剩餘的Co(III) 氧化物懸浮物逐漸冷卻，再加入約1g的KI，再用HCl溶液酸化使反應。產生的I<sub>2</sub>分子再由0.200M的硫代硫酸鈉溶液滴定，共需21.0m。

g) 計算化合物H中，NH<sub>3</sub>的重量百分比。

KOH 的莫耳數=0.0124；氨中和 HCl 的莫耳數=0.025-0.0124=0.0126 mol  
 氨的質量=17.034×0.0126=0.2146g；  
 %氨=100×0.2146/0.7934=27.1%

3 分

h) 寫出Co(III)氧化物和KI在酸性水溶液中之反應式。



2 分

i) 計算化合物H中，Co的重量百分比。

硫代硫酸鹽的莫耳數  
 =0.200×21/1000=4.20×10<sup>-3</sup> mol  
 Co 的質量=4.20×10<sup>-3</sup>×58.93=0.2475 g；  
 %Co=0.2475/0.7934=31.2%

4 分

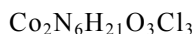
j) 計算化合物H中，含氧物質為何？須有過程！

假設100克的錯合物，其中有13.6克莫耳比分別為 Co : NH<sub>3</sub> : Cl=0.529 : 1.591 : 0.7927=2 : 6 : 3之含量。而O<sub>2</sub>，OH<sup>-</sup>或H<sub>2</sub>O 所消耗的莫耳數約為17g mol<sup>-1</sup>

氧消耗的莫耳分率約為13.6/17=0.8為達電荷平衡，2(+3)+6(0)+3(-1)=+3，因此需要-3來加以平衡，換而言之，需用OH<sup>-</sup>來達成此反應。

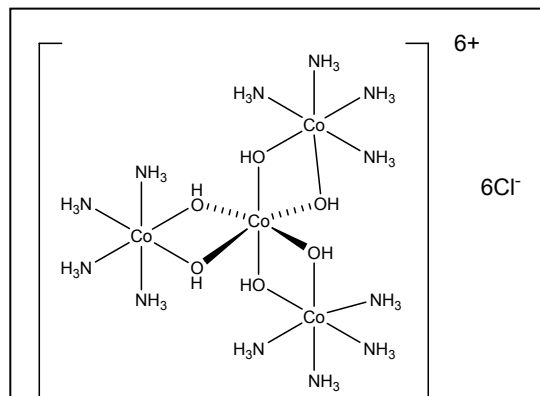
4 分

k) 寫出化合物H的實驗式。



2 分

l) 畫出此具光學活性化合物H的結構。



總共 6 分 結構仍必須與下列經驗式相符合，其中應只有八面體的 Co 存在，且具有掌性，若皆無符合這些條件者，則為 0 分。假若 Cl 直接與 Co 鍵結，亦或是 NH<sub>3</sub> 與超過 1 個以上的 Co 鍵結，則 扣 4 分。