

第二十八屆國際化學奧林匹亞競賽 一試題參考解答及評分標準 (V)

張一知* 陸大榮#
林金全+ 方泰山*
*國立臺灣師範大學化學系
+國立臺灣大學化學系
#國立中興大學化學系

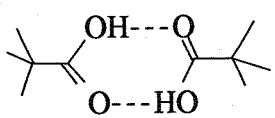
問題 6. 解答及評分標準：(每項的分數載有陰影的括弧號內) 總分 [31]

1. (1)

碳氫化合物之通式	C_nH_{2n}
----------	-------------

諸如 $(CH_2)_n$; $n(CH_2)$ 等的答案亦可。若答案是 CH_2 扣 [-0.5]。其他答案一律不給分。

2. 化合物 D-合計 (3)

在水溶液中的結構式	在氣相時的結構式
$(CH_3)_3CCOOH$ [2]	 [1]

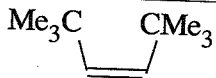
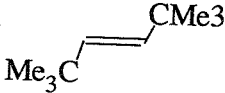
由此羧酸之蒸氣密度可以推測在氣相時是雙分子的結構。在氣相時的分子量是 $9.1 \times 22.4 = 204$ ，非常接近 $(CH_3)_3CCOOH$ 分子量的兩倍。因此這個酸可能像其他的脂肪酸一樣，在氣相時是以雙分子的方式存在。在水溶液中的結構式如為 $(CH_3)_3CCOO^-$ 扣 [-0.5]。

3. (1)

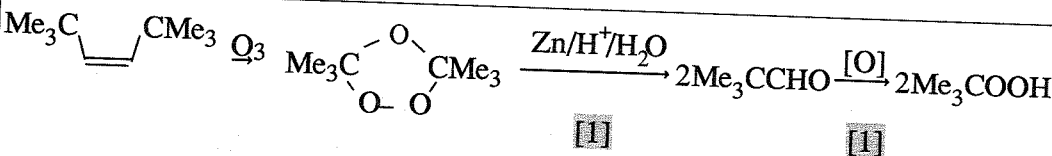
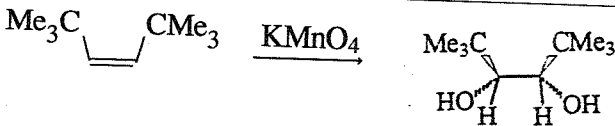
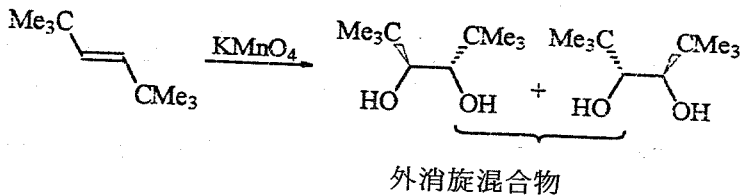
化合物 C	$(CH_3)_3CCHO$
-------	----------------

第二十八屆國際化學奧林匹亞競賽—試題參考解答及評分標準 (V)

4. 合計 [4]

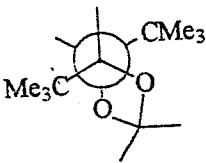
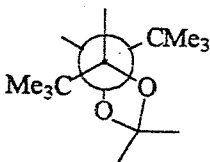
在水溶液中的結構式	在氣相時的結構式
	
[2]	[1]

5. 合計 [5]

A → C → D	
	<p>寫出由A經臭氧解生成醛的反應式給[1]，醛氧化到酸再給[1]。畫出ozonide的結構不給分，未畫出ozonide的結構亦不扣合。</p>
A → F	
	[1]
B → G1+G2	
 <p style="text-align: center;">外消旋混合物</p>	[2]

如寫出反應式但未標示立體化學（任何一種表示法均可），或畫錯立體化學扣[-0.25]。

6. 合計 [4]

H1	H2
	
[2]	[2]

7. 合計 [6]

非極性溴化產物的結構式 (下列三種表示立體化學的方式中的任何一種均可)

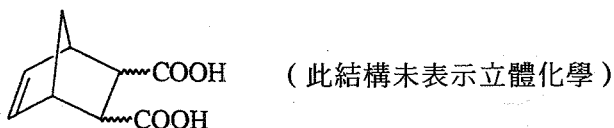
只寫出反應式但未標示立體化學給 [0.25]
 寫出反應式但書錯立體化學 (任何一個非內消旋的雙溴化合物) 給 [2]
 除RS未標示外, 其餘全對給 [4]
 兩個立體中心均為R或S給 [4]
 立體中心的R及S標示顛倒 (R換成S, 或反過來者) 給 [4,5]
 產物不對, 但R及S標示正確給 [2]

8. 合計 [7]

K	L1	L2
 [2]	 [1]	 [1]
<input type="checkbox"/> 是, 具有光學活性 <input checked="" type="checkbox"/> 否, 不具有光學活性 [1]	<input checked="" type="checkbox"/> 是, 具有光學活性 <input type="checkbox"/> 否, 不具有光學活性 [1]	<input checked="" type="checkbox"/> 是, 具有光學活性 <input type="checkbox"/> 否, 不具有光學活性 [1]

問題 7. : (10 分)

有機化合物的立體化學有時可以由它們的反應模式 (chemical behavior) 來決定。
 5-雙環庚烯-2,3-雙羧酸 (5-norbornene-2,3-dicarboxylic acid) 的所有異構物中的一個 (化合物 X), 其結構可經由下列的實驗結果來判定 :



第二十八屆國際化學奧林匹亞競賽一試題參考解答及評分標準 (V)

當此化合物被加熱時，會脫掉一分子水而生成化合物 Y。化合物 Y 在過量的 NaOH 水溶液中會慢慢溶解且所生成的產物 X_1 與 X 在 NaOH 水溶液中所得到的產物 X_1 完全相同。當 X_1 的水溶液與碘 (iodine) 反應時會生成一個含碘的產物。這些產物再經酸化後會生成兩個比例為 3 : 1 互為異構物的產物 A 與 B。當 0.3913g 的化合物 A 以酚酞做指示劑時，需要 12.70mL 的 0.100M 之 NaOH 溶液來滴定。0.3913g 的 B 也需要與 A 等量之 0.100M 之 NaOH 溶液來滴定。化合物 A 被加熱時，會慢慢生成化合物 C，而 C 不含碘原子但會與水反應。在相同條件下化合物 B 不會發生此反應，但在鹽酸溶液中加熱時會得到化合物 A。

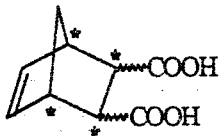
所有的反應式必需要寫出其平衡方程式。無需寫出反應機構。如有需要，你可以向監考老師要額外的答案紙作答。

- 問 1. 在 5-雙環庚烯-2,3-雙羧酸分子中的每一個不對稱碳原子 (asymmetric carbon) 旁劃上星 (*) 號。
- 問 2. 畫出 X 所有的立體異構物之結構式。
畫出所有可以發生脫水反應之異構物的脫水產物 Y 之結構式。
- 問 3. 寫出任何一個 (any) X 的立體異構物與 NaOH 水溶液之反應式，
寫出任何一個 Y 的立體異構物與 NaOH 水溶液之反應式。
- 問 4. 計算化合物 A 的莫耳質量 (molar mass)。
寫出由 X_1 生成 A 之反應式。
- 問 5. 寫出 A 生成 C 之反應式。
寫出化合物 C 與水的反應式。
- 問 6. 畫出滿足上述條件之化合物 X 的立體結構式。
- 問 7. 寫出由化合物 B 生成 A 之反應式。
- 問 8. 請問化合物 A 與 B 是不是 “非鏡像異構物” (diastereomer) ?

問題 7 : 解答及評分標準

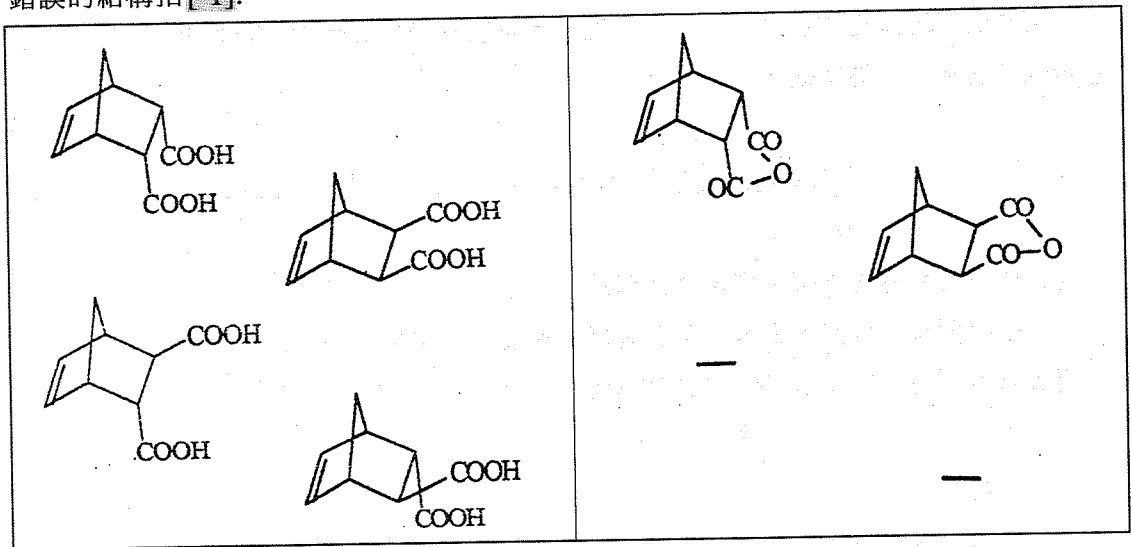
(每項的分數載有陰影的中括弧號內) 總分 [32]

1. 每個正確的不對稱碳原子給 [1]，每個錯誤的不對稱碳原子扣 [-1]。滿分 [4]



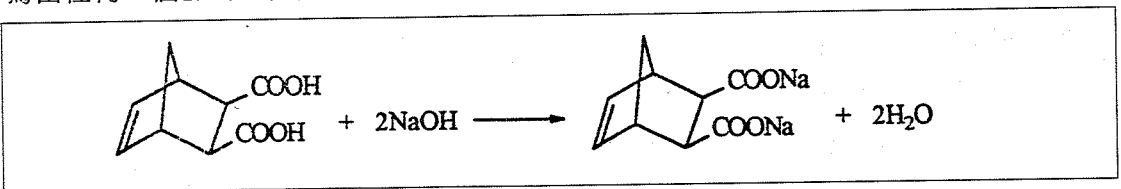
2. 合計 [6]

在左欄中填寫化合物 X 所有的立體異構物之結構式，在右欄中填相對應的脫水產物之結構式（在無法生成脫水產物的地方以“-”表示）。每個正確的結構給 [1]，每個錯誤的結構扣 [-1]。

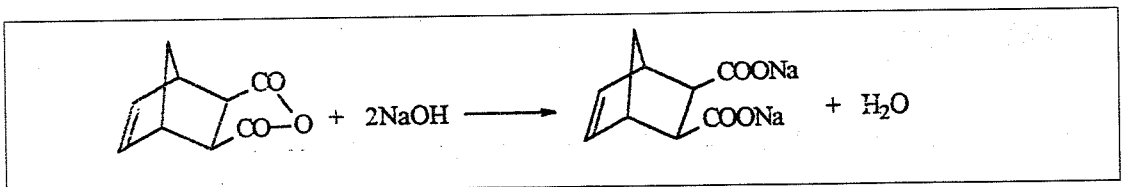


3. 合計 [2]

寫出任何一個 X 的立體異構物與 NaOH 水溶液之反應式給 [1]。



寫出相對應的化合物 Y 與 NaOH 水溶液之反應式給 [1]。

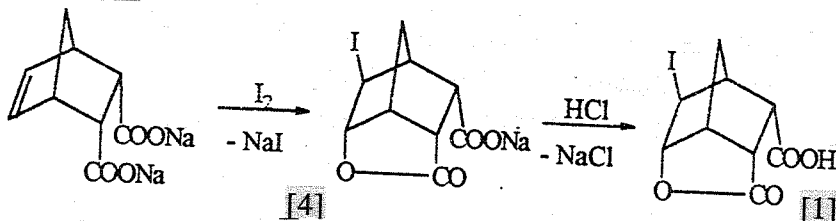


4. 合計 [7]

化合物A的莫耳質量, g/mol	308 [2]	_____	計算
------------------	------------	-------	----

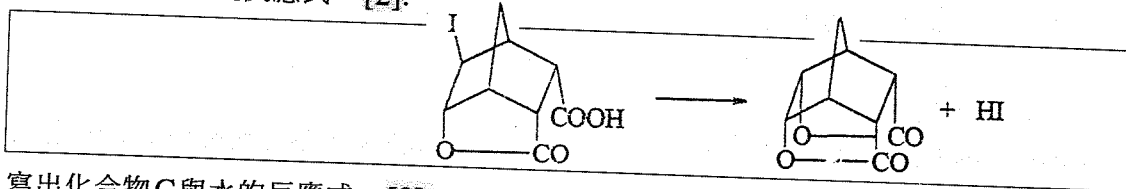
計算正確但答案錯誤給 [1].

寫出由X1生成A之反應式: [5].

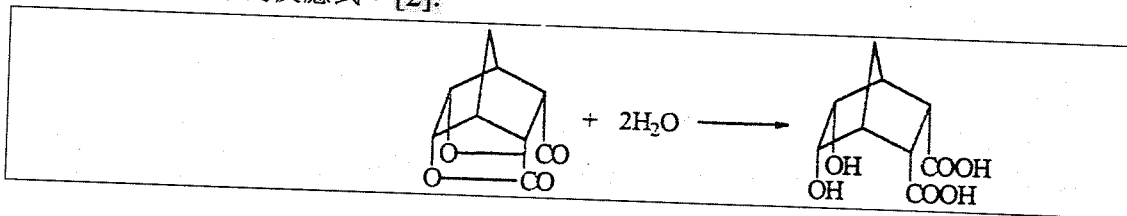


5. 合計 [4]

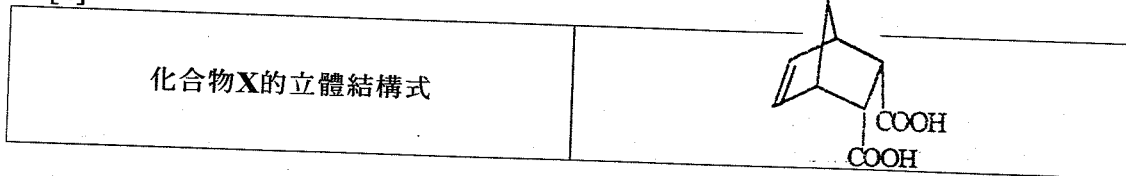
寫出由A生成C之反應式: [2].



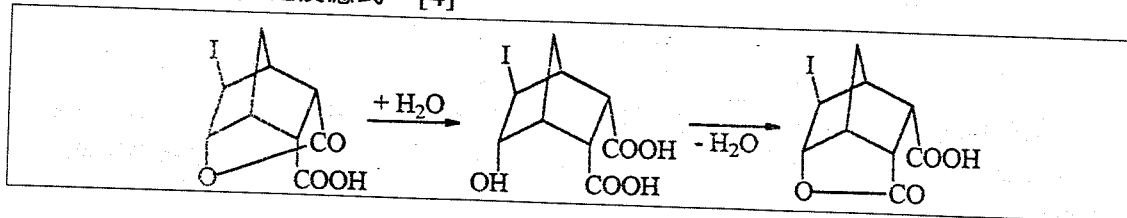
寫出化合物C與水的反應式: [2].



6. [4]



7. 由化合物B生成A之反應式: [4]



8. 在下方正確答案之方格中打勾; [1]

是, A與B是非鏡像異構物

否, A與B不是非鏡像異構物