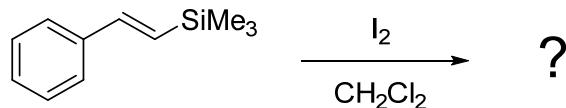
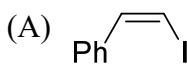
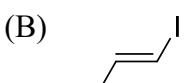
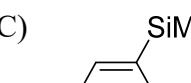
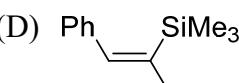


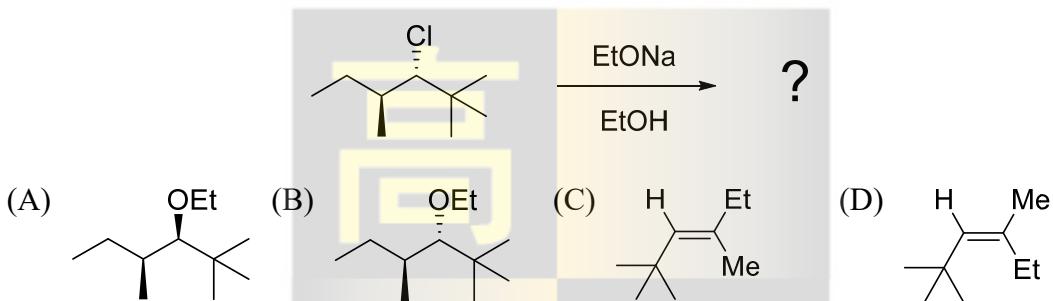
第5回試題

1. 請問以下反應的主要產物應為下列何者？

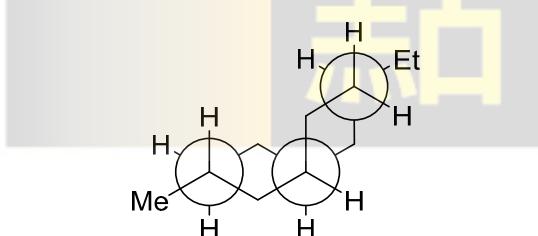


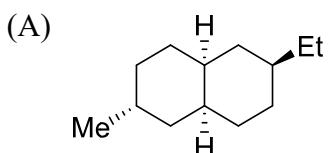
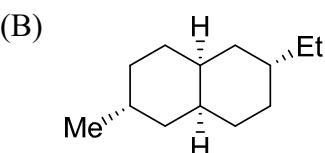
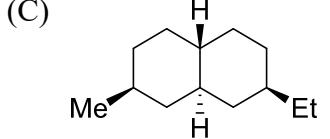
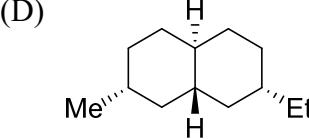
- (A) 
(B) 
(C) 
(D) 

2. 請問以下反應的主要產物應為下列何者？



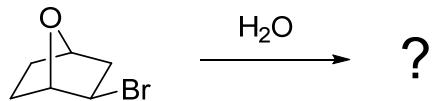
3. 請問以下紐曼投影式(Newman projection)可對應到下列何種結構？



- (A) 
(B) 
(C) 
(D) 

第5回試題

4. 請問以下反應的主要產物應為下列何者？



- (A)
- (B)
- (C)
- (D)

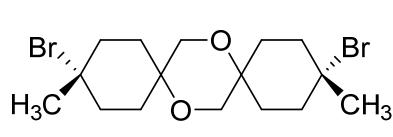


5. 請問以下反應的主要產物應為下列何者？

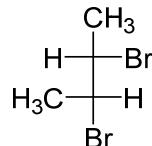
- (A)
- (B)
- (C)
- (D)

第5回試題

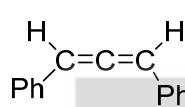
6. 請問下列共有幾種分子具有光學活性？



I

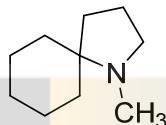


II



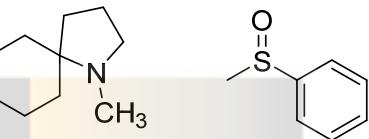
III

(A) 1



IV

(B) 2

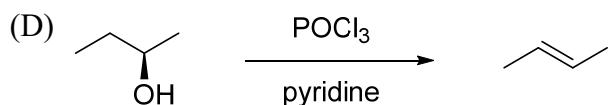
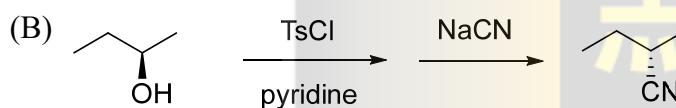


V

(C) 3

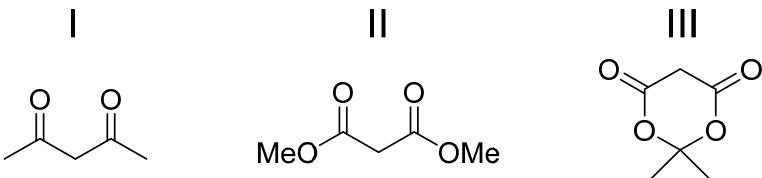
(D) 4

7. 請問以下反應何者主要產物預測錯誤？



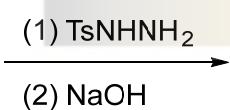
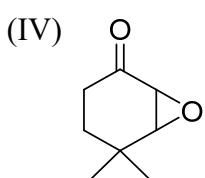
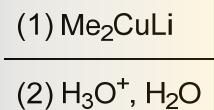
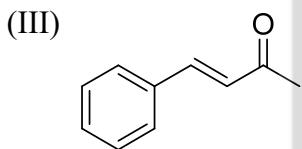
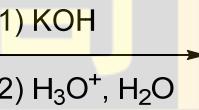
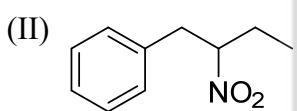
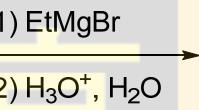
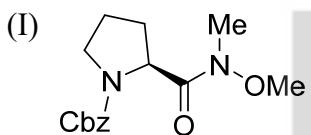
第5回試題

8. 請問以下三種分子的酸性大小排序何者正確(由大至小)？



- (A) I > II > III (B) II > III > I (C) III > I > II (D) III > II > I

9. 請問下列共有幾種反應可得到酮類(ketone)化合物？



- (A) 1 (B) 2 (C) 3 (D) 4

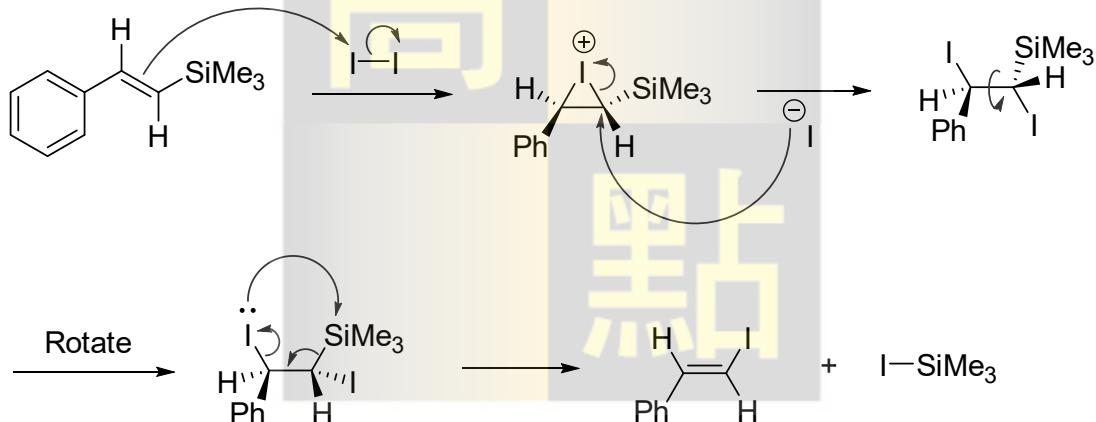
第5回詳解

答案

- | | | | | |
|---------|---------|---------|---------|---------|
| 1. (B) | 2. (D) | 3. (B) | 4. (C) | 5. (B) |
| 6. (B) | 7. (C) | 8. (C) | 9. (C) | 10. (C) |
| 11. (C) | 12. (A) | 13. (A) | 14. (C) | 15. (C) |
| 16. (A) | 17. (C) | 18. (D) | 19. (C) | 20. (C) |
| 21. (D) | 22. (C) | 23. (C) | 24. (A) | 25. (B) |

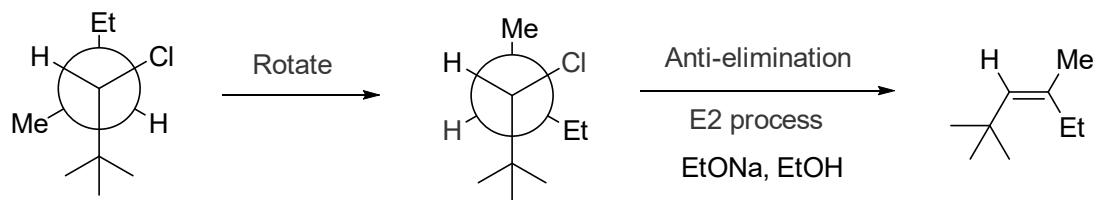
解析

1. 【重點觀念】加成反應、消去反應



2. 【重點觀念】紐曼投影式(Newman projection)、消去反應

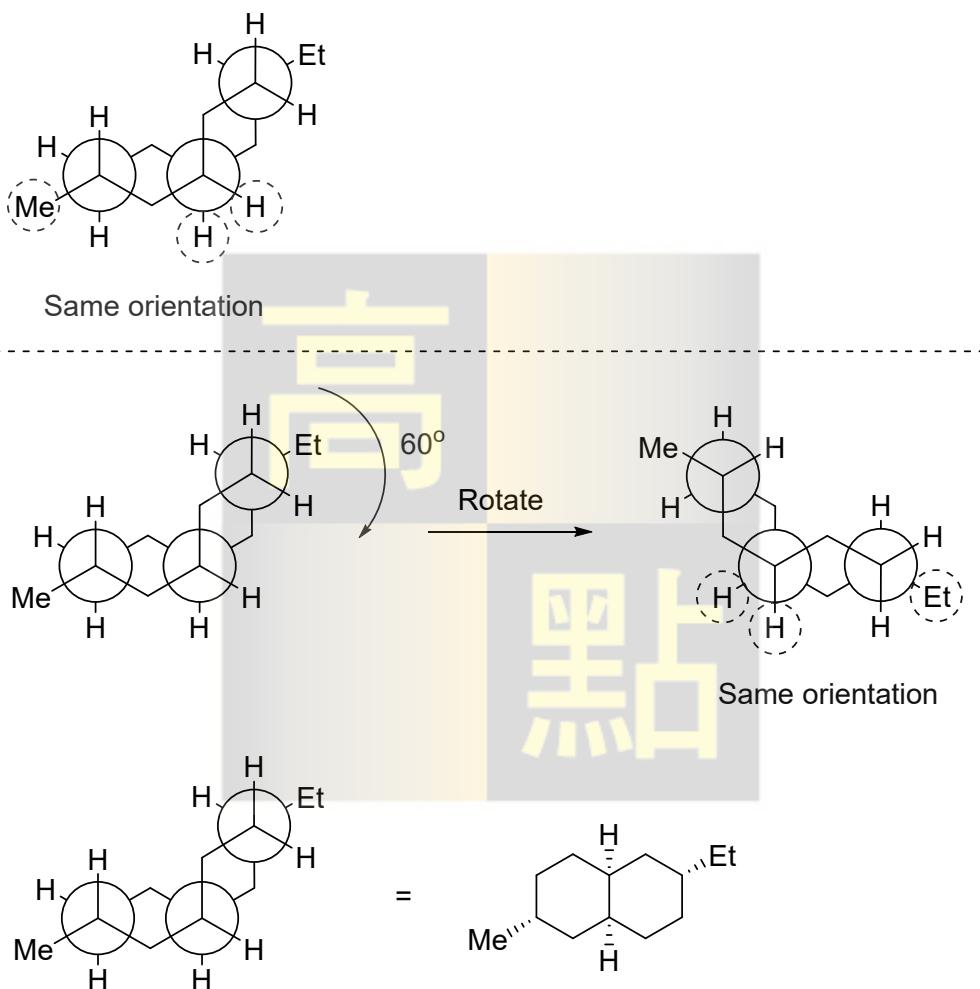
建議先將鏈式結構轉為紐曼投影式(Newman projection)，再進行反式共平面的消去反應，較能精確地判斷各基團的立體位向。



第5回詳解

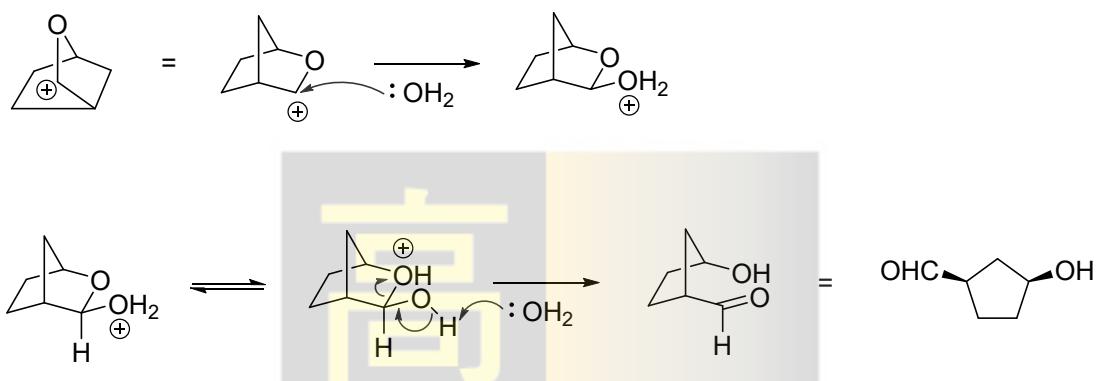
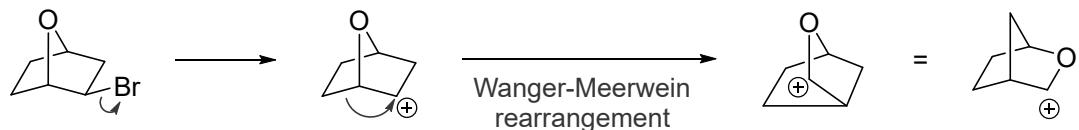
3. 【重點觀念】紐曼投影式(Newman projection)

經下圖分析，2個H原子、1個甲基、1個乙基均同方向，故應選(B)。

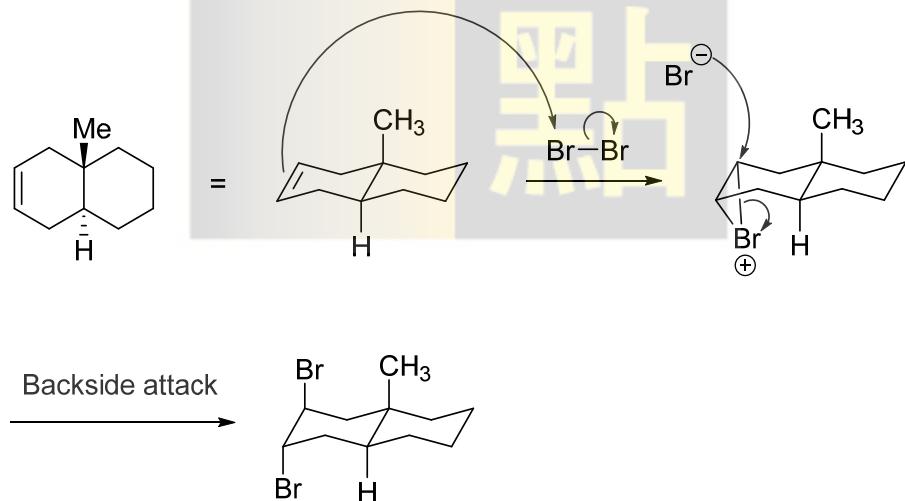


第5回詳解

4. 【重點觀念】Wanger-Meerwein重排反應、半縮醛水解反應

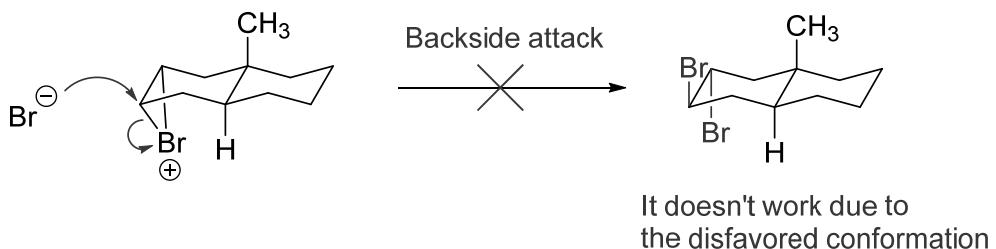


5. 【重點觀念】加成反應、環己烷椅形構型



第5回詳解

Br^- 在進行背向攻擊時無法遵循以下背向攻擊的路徑，因為會產生相對不穩定的椅型構型 (2 個 Br 的方位不正確)：

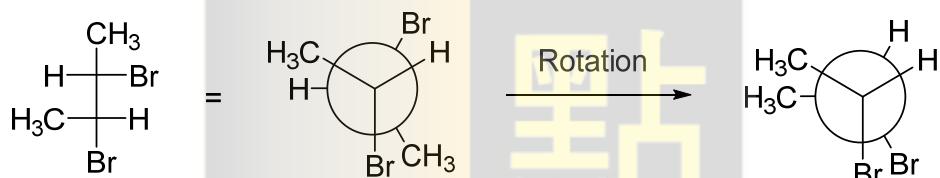


6. 【重點觀念】光學活性、光學異構物

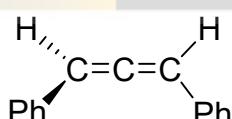
(I) 具有分子內對稱面，不具光學活性：



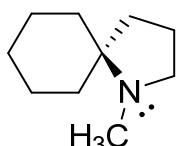
(II) 具有分子內對稱面，不具光學活性：



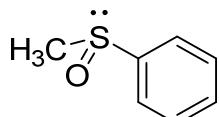
(III) 不具有分子內對稱面，具有光學活性：



(IV) 因 N 原子會發生 Nitrogen inversion，故不具光學活性：



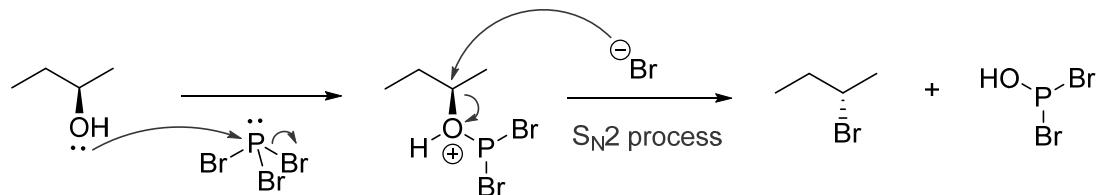
(V) 注意 S 的身上還有一對孤對電子，該分子不具分子內對稱面，故有光學活性：



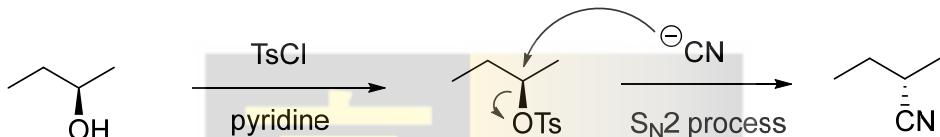
第5回詳解

7. 【重點觀念】親核基取代反應、取代反應

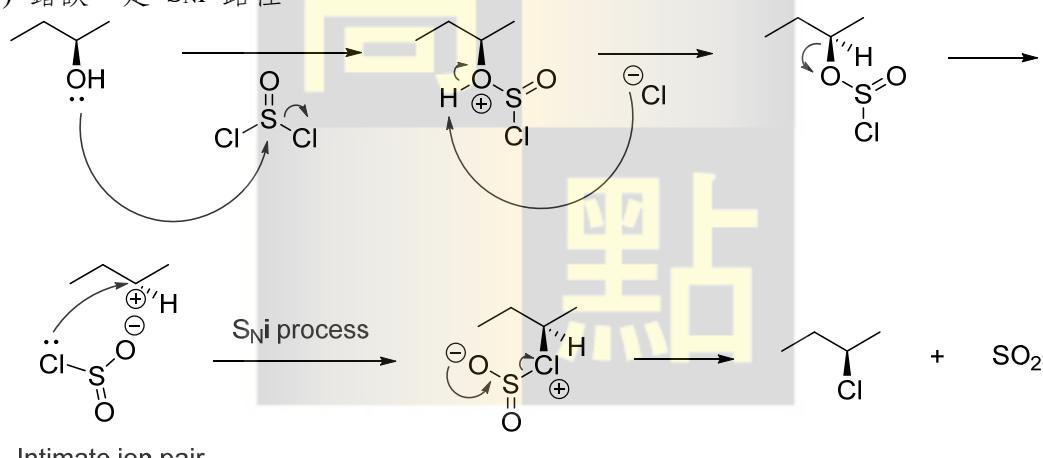
(A) 正確，走 S_N2 路徑：



(B) 正確，走 S_N2 路徑：

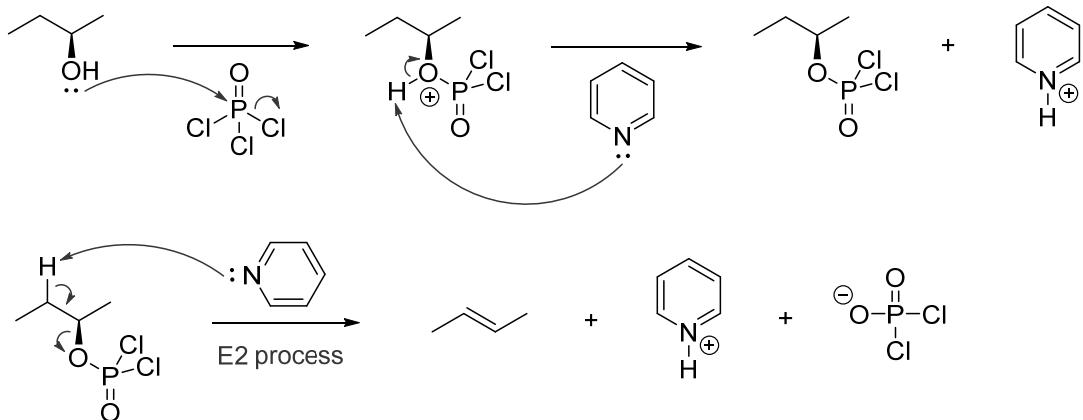


(C) 錯誤，走 S_{Ni} 路徑：



Intimate ion pair

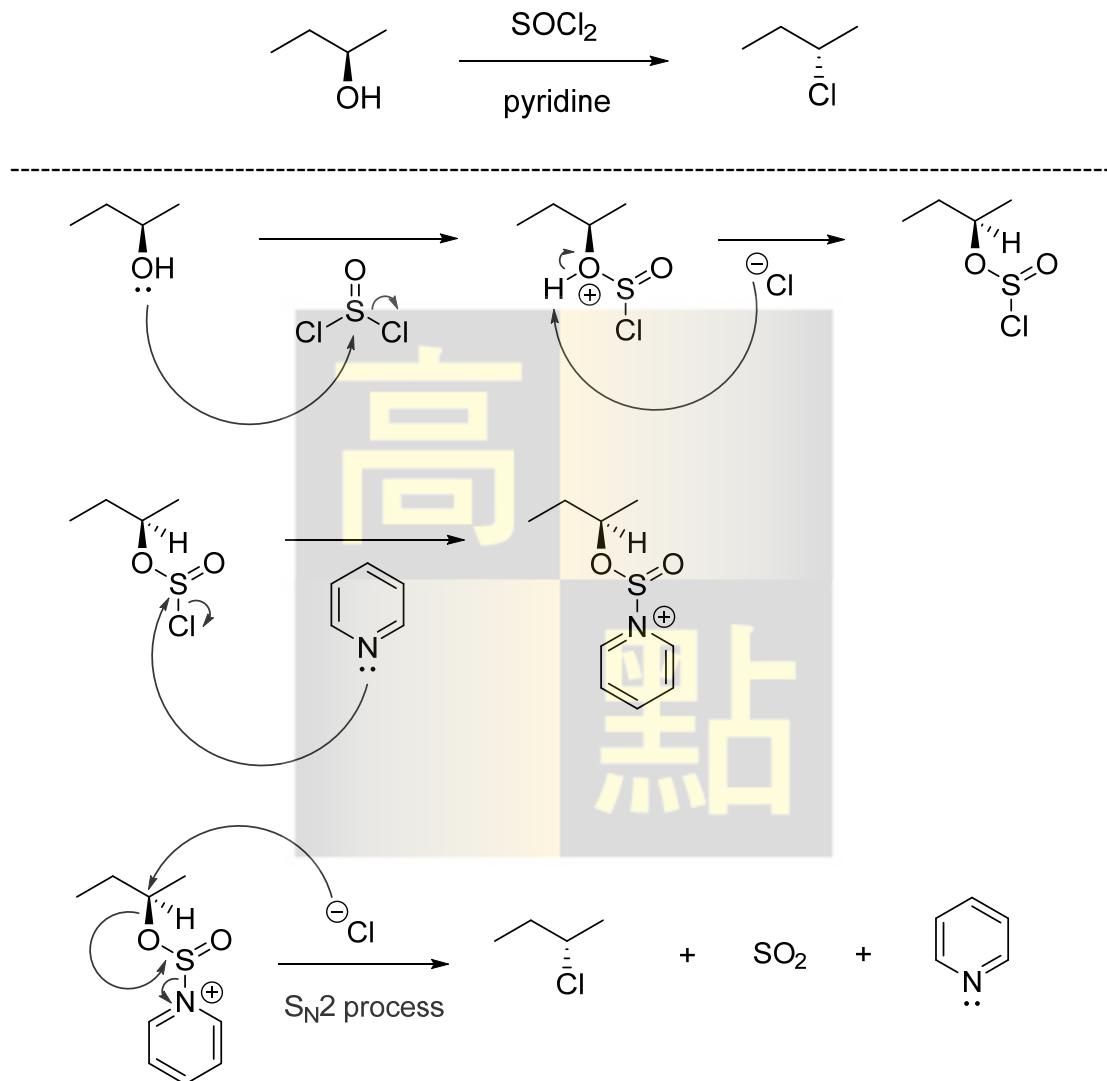
(D) 正確，走 $E2$ 路徑：



第5回詳解

〔補充說明〕

(C) 選項的反應中，若有加 pyridine 則走 S_N2 路徑：

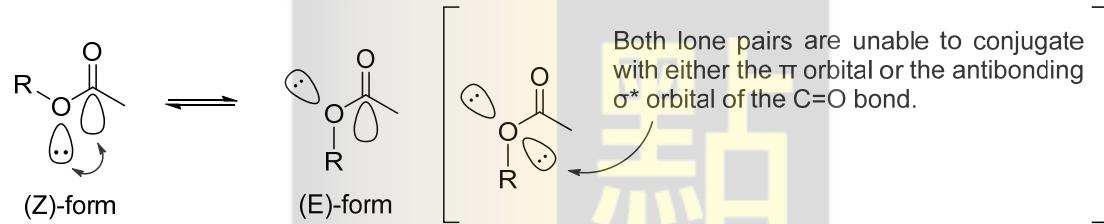


第5回詳解

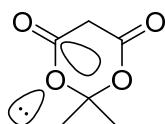
8. 【重點觀念】雙羰基化合物(Dicarbonyl compound)的酸性

對於一般酯類而言，-OR 基的 O 原子上的孤對電子可以與 C=O 鍵有兩種共軛形式，一是與 C=O 鍵上 π 鍵的 p 軌域共軛；二是與 C=O 鍵上 σ 鍵的反鍵結合分子軌域 (σ^*) 共軛。

對於酯類而言，一般可透過鍵結旋轉而產生兩種構型異構物(conformational isomer)，分別有 (E)-form 與 (Z)-form。對於 (Z)-form 而言，-OR 基的 O 原子上的孤對電子所在的軌域與 C=O 鍵上 σ 鍵的 σ^* 軌域共軛，所以該 O 原子會對 C=O 鍵有共振推電子 (resonance donation) 的能力；對於 (E)-form 而言，-OR 基的 O 原子上的孤對電子所在的軌域無法與 C=O 鍵上 σ 鍵的 σ^* 軌域共軛，主因為 O 上孤對電子的軌域與 C=O 鍵的 σ^* 軌域間對稱性不匹配，無法進行良好的軌域重疊(如：頭對頭重疊、側對側重疊)，因此該 O 原子對於 C=O 鍵就只有拉電子的效果，不具備共軛推電子的能力。

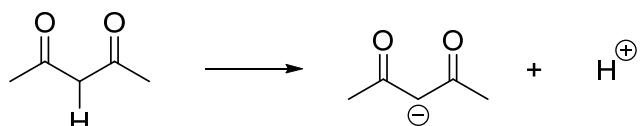


(III) 的結構酸性最強，因為該結構的酯類構型被鎖定在 (E)-form，其 -OR 基上的 O 原子無法與 C=O 鍵有效共軛，因此該 O 原子主要具備拉電子基的性質，所以會造成該結構 α 位的 H 酸性較高。



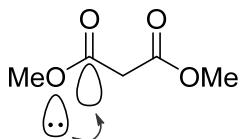
Because the oxygen atom on the ester group cannot conjugate with the p orbital or the σ^* orbital of the C=O bond, it exhibits electron-withdrawing behavior.

(I) 的結構酸性次之，其結構中不具有酯類，沒有額外推/拉電子基的問題，故酸性排名第二。



第5回詳解

(II) 的結構酸性最弱，因為該結構的酯類構型主要為 (Z)-form，其 -OR 基上的 O 原子可以與 C=O 鍵有效共軛，因此該 O 原子具備推電子基的性質，所以會造成該結構 α 位的 H 酸性較低。



Because the oxygen atom on the ester group can conjugate with the p orbital or the σ^* orbital of the C=O bond, it exhibits electron-donating behavior.

9. 【重點觀念】Weinreb酮類合成法、Nef反應、Gilman試劑、Eschenmoser斷裂反應

(I) Weinreb ketone synthesis :

