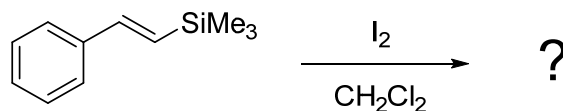


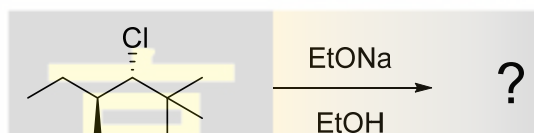
## 第 5 回 試 題

1. 請問以下反應的主要產物應為下列何者？



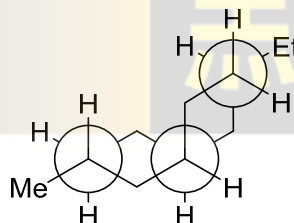
- (A) (B) (C) (D)

2. 請問以下反應的主要產物應為下列何者？



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

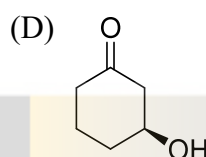
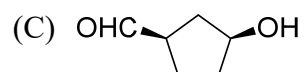
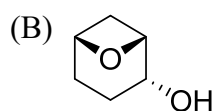
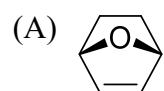
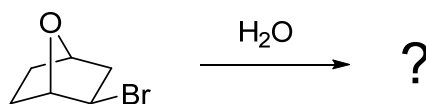
3. 請問以下紐曼投影式(Newman projection)可對應到下列何種結構？



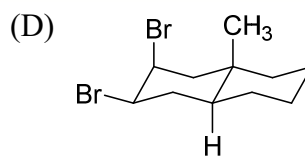
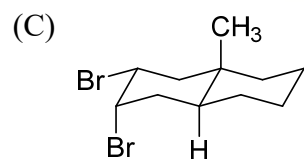
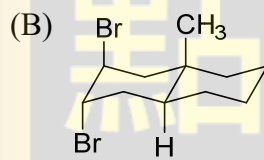
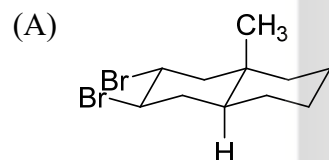
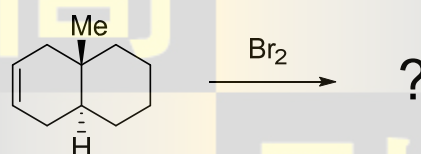
- (A) (B) (C) (D)

## 第 5 回 試 題

4. 請問以下反應的主要產物應為下列何者？

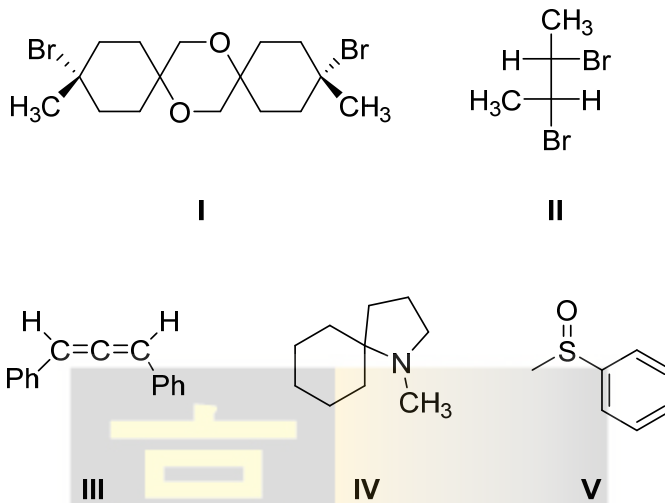


5. 請問以下反應的主要產物應為下列何者？



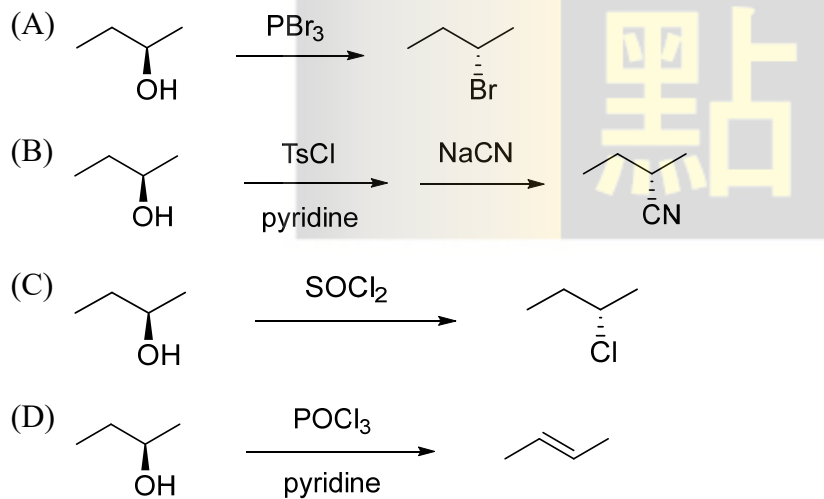
## 第 5 回 試 題

6. 請問下列共有幾種分子具有光學活性？



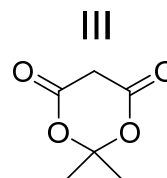
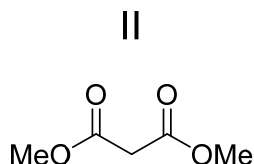
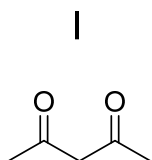
- (A) 1                      (B) 2                      (C) 3                      (D) 4

7. 請問以下反應何者主要產物預測錯誤？



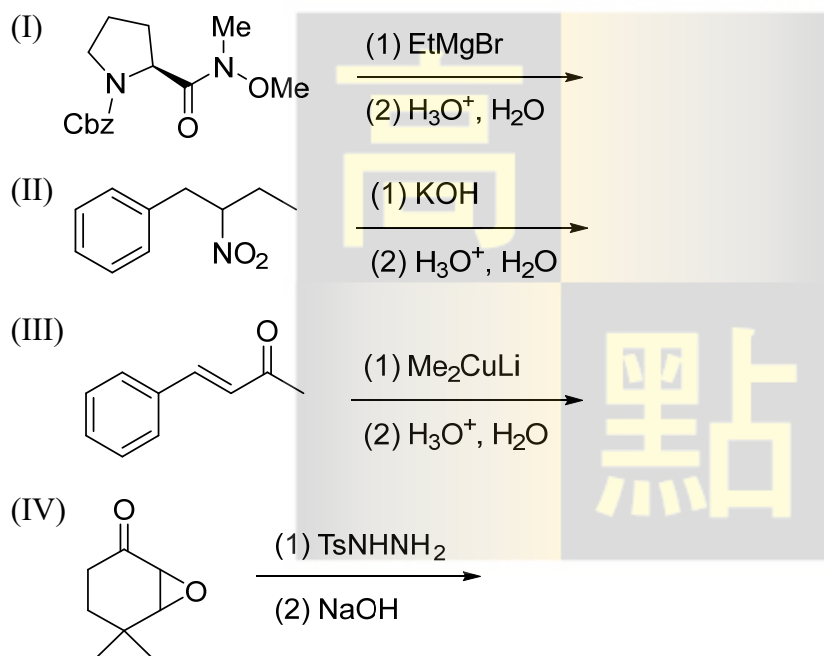
## 第 5 回 試 題

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

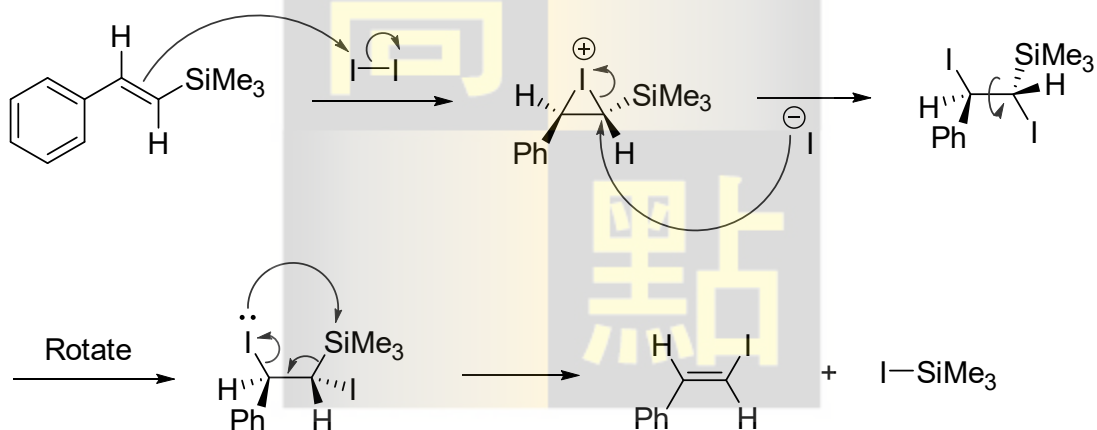
## 第5回詳解

### 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) |

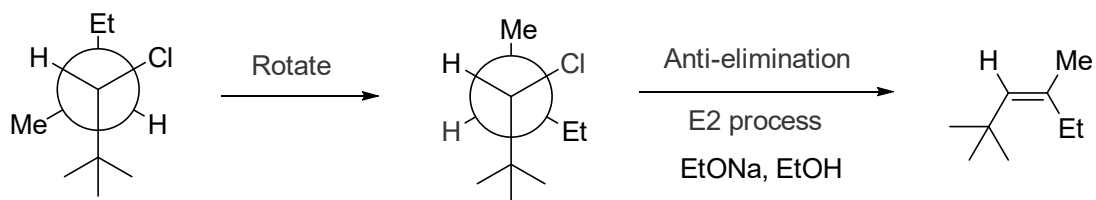
### 解析

#### 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

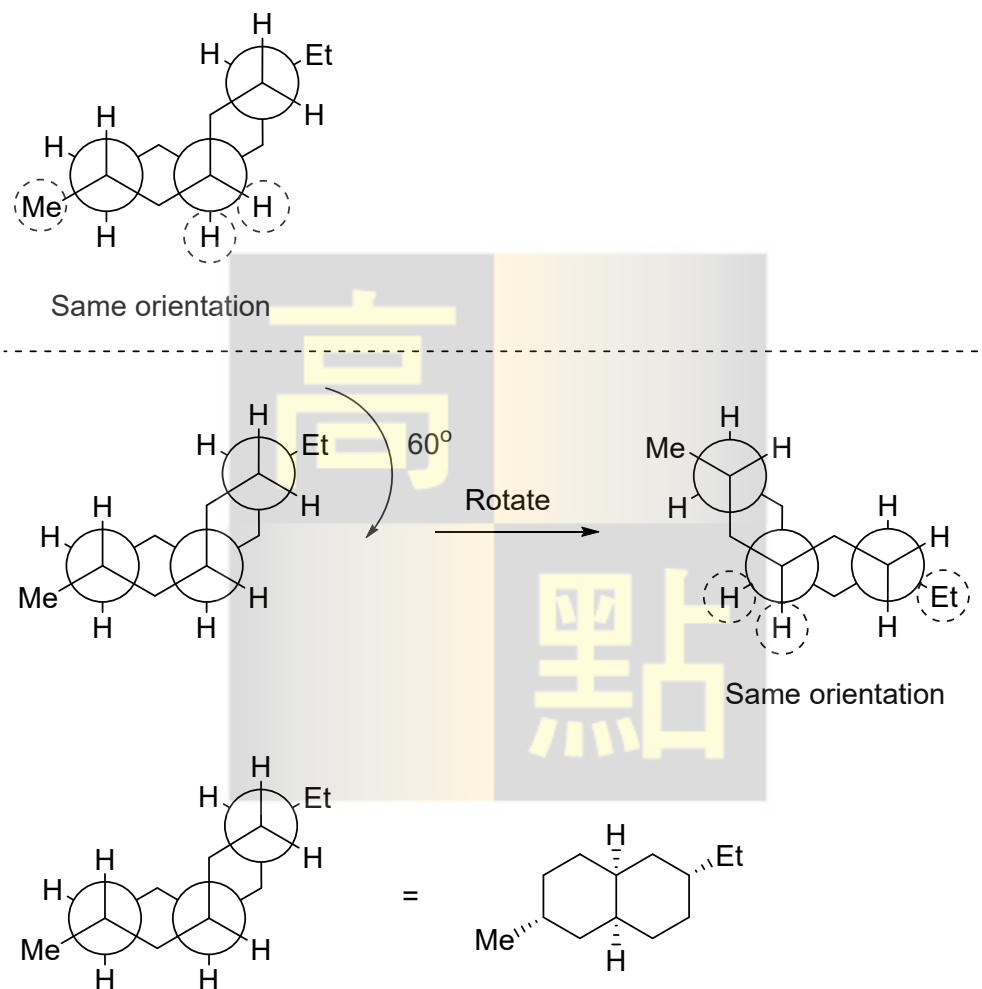
建議先將鏈式結構轉為紐曼投影式(Newman projection)，再進行反式共平面的消去反應，較能精確地判斷各基團的立體位向。



## 第5回詳解

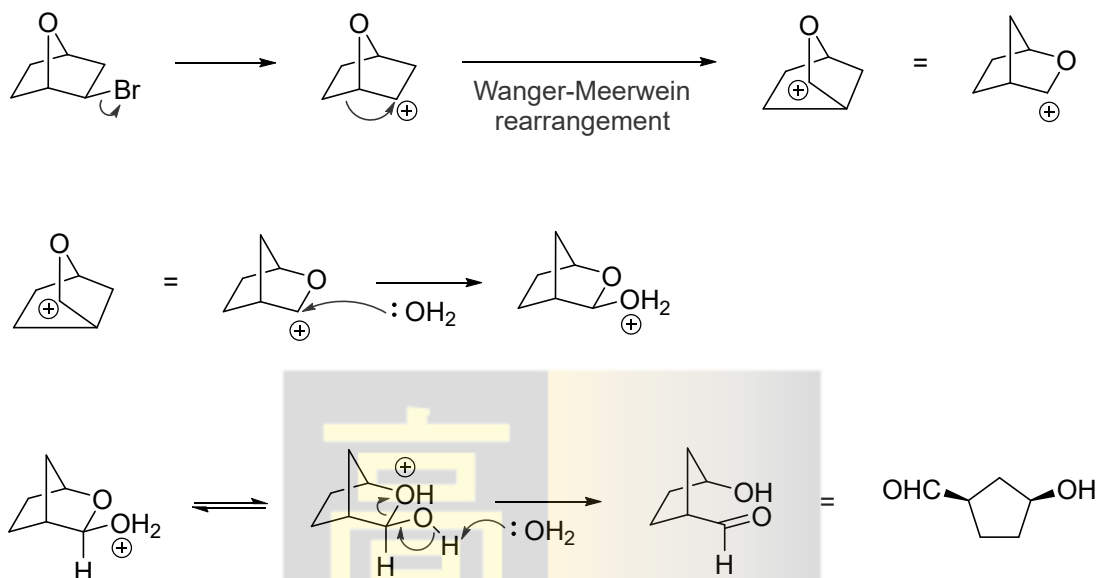
### 3. 【重點觀念】紐曼投影式(Newman projection)

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)。

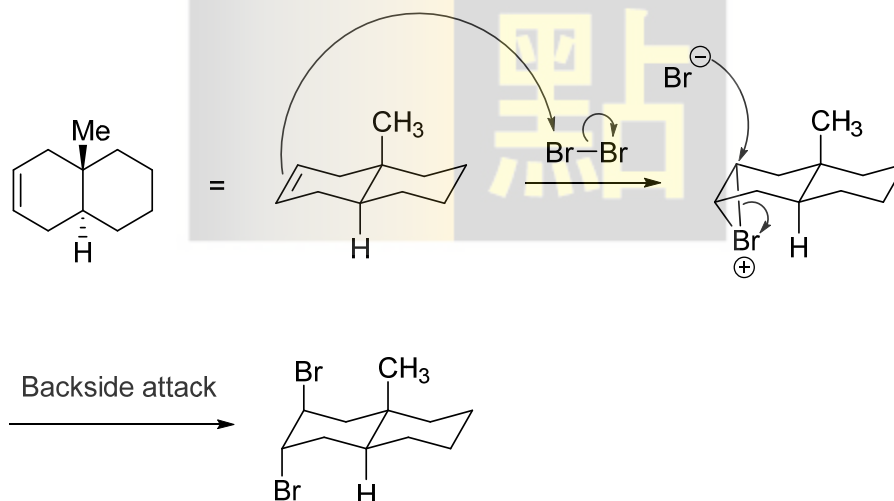


## 第5回詳解

### 4. 【重點觀念】Wanger-Meerwein重排反應、半縮醛水解反應

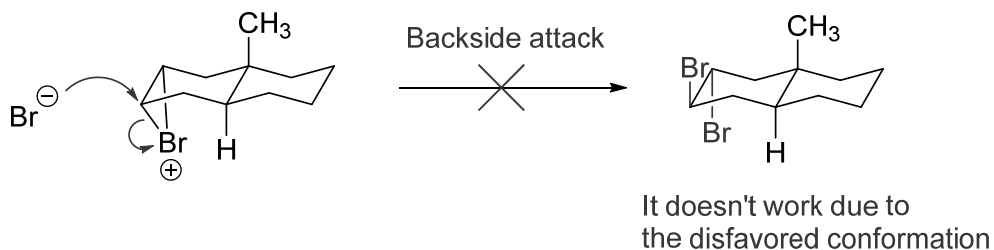


### 5. 【重點觀念】加成反應、環己烷椅形構型



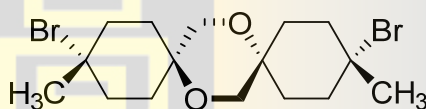
## 第5回詳解

$\text{Br}^-$  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  $\text{Br}$  的方位不正確)：

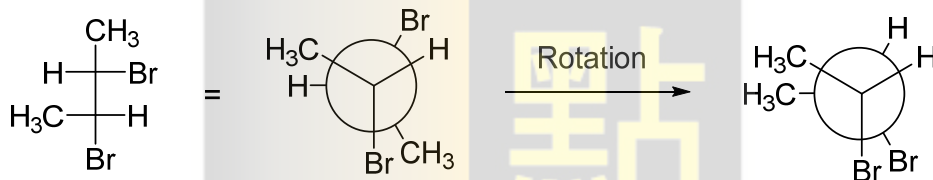


### 6. 【重點觀念】光學活性、光學異構物

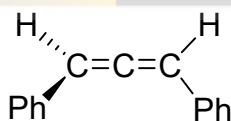
(I) 具有分子內對稱面，不具光學活性：



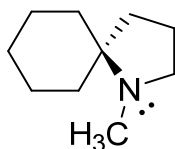
(II) 具有分子內對稱面，不具光學活性：



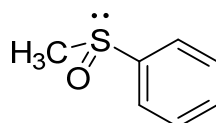
(III) 不具有分子內對稱面，具有光學活性：



(IV) 因  $\text{N}$  原子會發生 Nitrogen inversion，故不具光學活性：



(V) 注意  $\text{S}$  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：

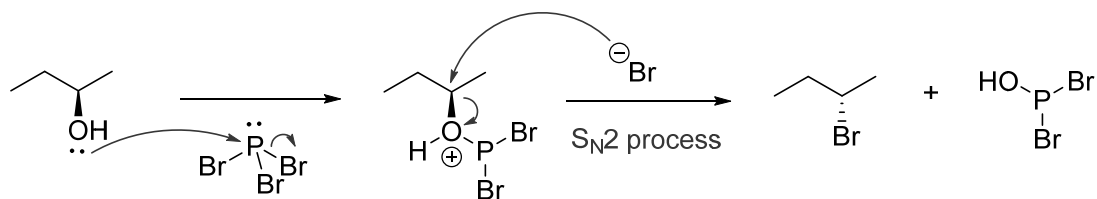




## 第5回詳解

### 7. 【重點觀念】親核基取代反應、取代反應

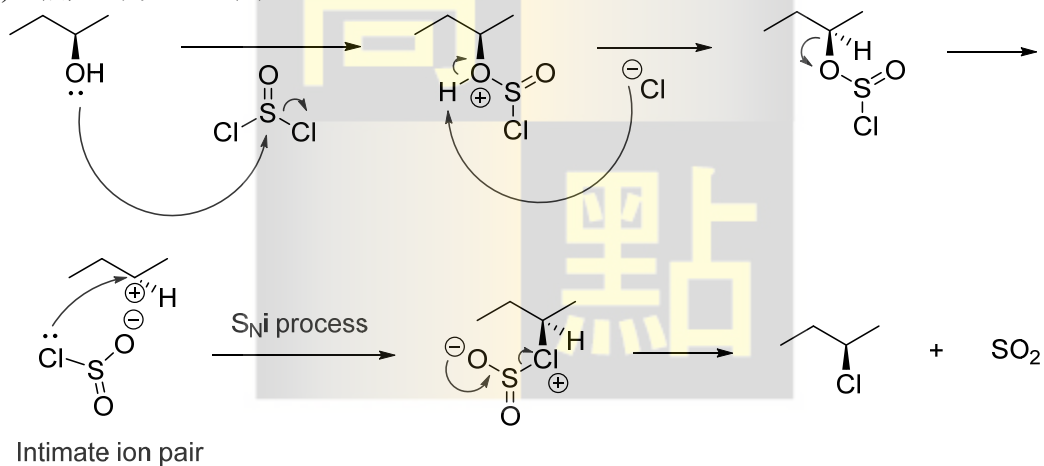
(A) 正確，走  $S_N2$  路徑：



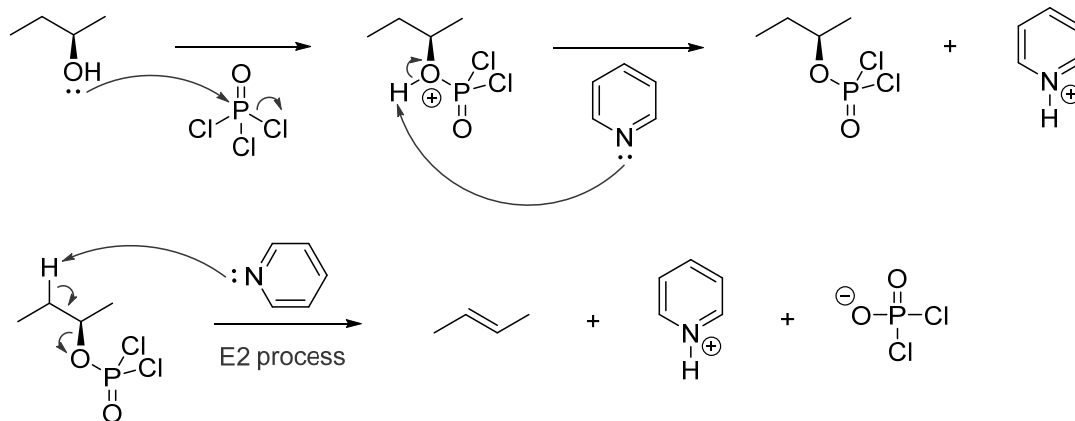
(B) 正確，走  $S_N2$  路徑：



(C) 錯誤，走  $S_Ni$  路徑：



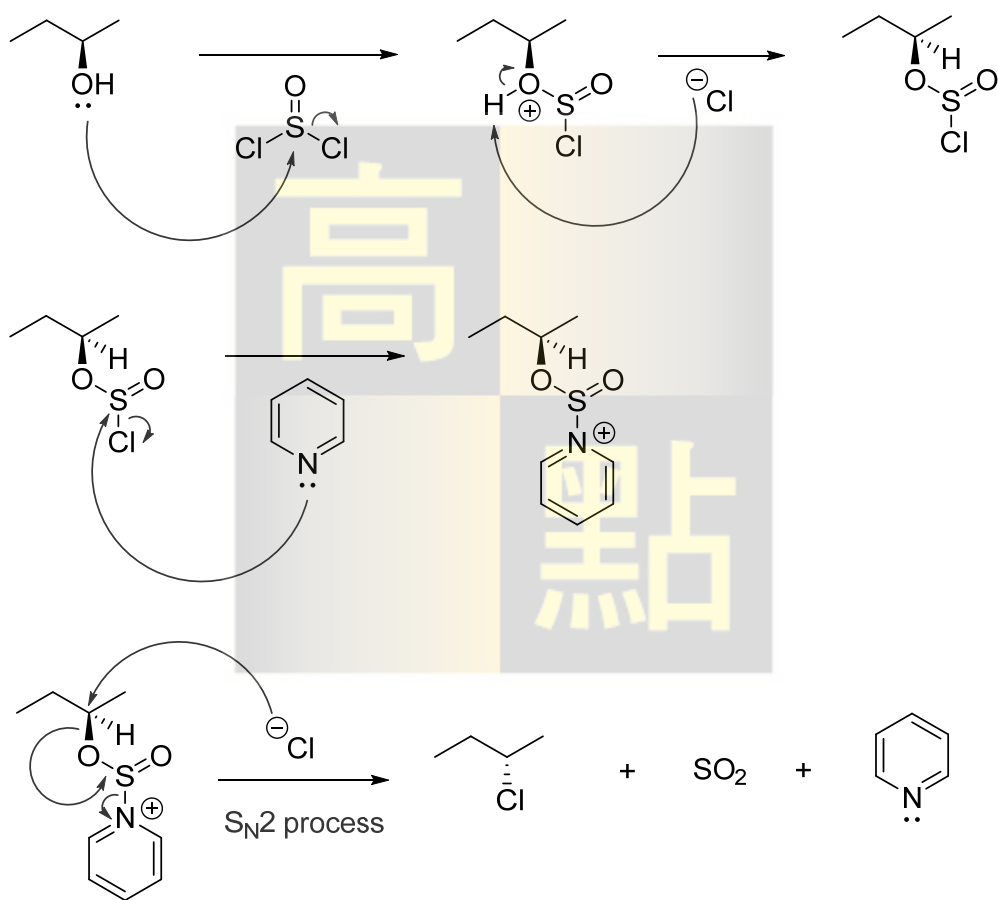
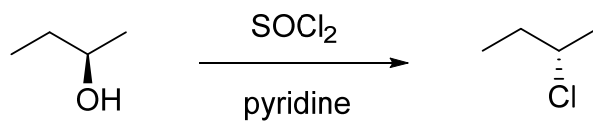
(D) 正確，走  $E2$  路徑：



## 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：

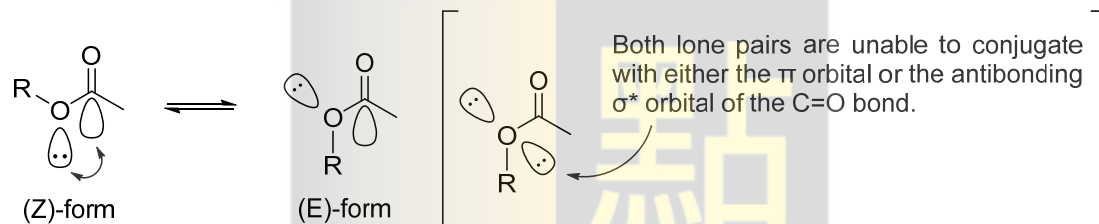


## 第5回詳解

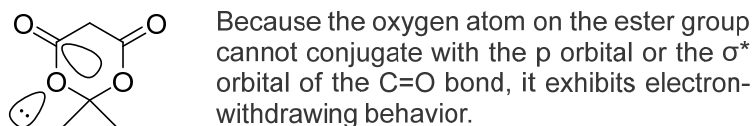
### 8. 【重點觀念】雙羰基化合物(Dicarbonyl compound)的酸性

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

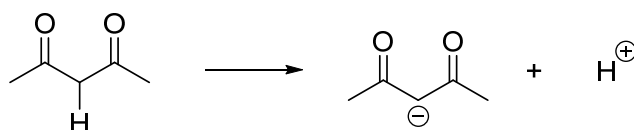
對於酯類而言，一般可透過鍵結旋轉而產生兩種構型異構物(conformational isomer)，分別有 (*E*)-form 與 (*Z*)-form。對於 (*Z*)-form 而言， $\text{-OR}$  基的  $\text{O}$  原子上的孤對電子所在的軌域與  $\text{C=O}$  鍵上  $\sigma$  鍵的  $\sigma^*$  軌域共軛，所以該  $\text{O}$  原子會對  $\text{C=O}$  鍵有共振推電子 (resonance donation) 的能力；對於 (*E*)-form 而言， $\text{-OR}$  基的  $\text{O}$  原子上的孤對電子所在的軌域無法與  $\text{C=O}$  鍵上  $\sigma$  鍵的  $\sigma^*$  軌域共軛，主因為  $\text{O}$  上孤對電子的軌域與  $\text{C=O}$  鍵的  $\sigma^*$  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  $\text{O}$  原子對於  $\text{C=O}$  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  $\text{-OR}$  基上的  $\text{O}$  原子無法與  $\text{C=O}$  鍵有效共軛，因此該  $\text{O}$  原子主要具備拉電子基的性質，所以會造成該結構  $\alpha$  位的  $\text{H}$  酸性較高。

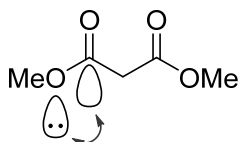


(I) 的結構酸性次之，其結構中不具有酯類，沒有額外推/拉電子基的問題，故酸性排名第二。



## 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  $\alpha$  位的 H 酸性較低。



Because the oxygen atom on the ester group can conjugate with the p orbital or the  $\sigma^*$  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 :

