



說明



- 僅使用提供的筆和不可編輯程式的計算機。
- 本理論試題共 63 頁，但不包括一般說明。
- 本理論試題共有 **9 大題**。
- 作答時間共 **5 小時**。
- 聽到 **START (開始)** 命令，才能開始作答。
- 所有的答案必須用筆清楚地在**答案卷**上指定的答案區內作答。如果需要草稿紙，請使用試題紙的背面。請記住，寫在答案框外的答案不予計分。
- 計算題需在相對應的答案區中，寫下詳細的計算過程。計算過程完整且答案正確，才會得到滿分。
- 在 Stop(停止) 命令前的 **30 分鐘**，監試人員將會提醒你。
- 當 **Stop(停止)** 命令宣布時，**必須停止**作答。若不停止作答，將導致你的成績無效。
- 為了釐清題意，可以要求提供官方英文版試題本供你參考。
- 未經允許，你不得離開考試地點。若你需要離開考場（例如：計算機損壞或上廁所等），請舉手並等待監考人員協助。

祝考試順利！



試題與配分

題號	標題	配分	佔總分比例 (%)
1	土耳其的兩個美女：梵貓 (Van Cat) 和安卡拉貓 (Ankara Cat)	24	8
2	一個活性中間體的故事	77	10
3	(±)-Coerulescine	51	8
4	對稱性非常重要！	66	10
5	科尼亞 (Konya)，胡蘿蔔， β -胡蘿蔔素，維生素 A，免疫系統，視覺	100	14
6	星際之旅中的熱力學	80	12
7	酞青素 (Phthalocyanines)	85	12
8	硼化合物與儲氫	58	14
9	重金屬離子的定量	100	12
	總分	641	100



作者

ALANYALIOĞLU, Murat, Atatürk University
AYDOĞAN, Abdullah, İstanbul Technical University
BURAT, Ayfer Kalkan, İstanbul Technical University
DAĞ, Ömer, Bilkent University
DAĞTAN, Arif, Atatürk University
KILIÇ, Hamdullah, Atatürk University
METİN, Önder, Koç University
SARAÇOĞLU, Nurullah, Atatürk University
TÜRKMEN, Yunus Emre, Bilkent University
ÜNLÜ, Caner, İstanbul Technical University
YILMAZ, İsmail, İstanbul Technical University
YURTSEVER, Mine, İstanbul Technical University

編輯

SARAÇOĞLU, Nurullah, Atatürk University



物理常數與公式

亞佛加厥常數 Avogadro' s number	$N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$
波茲曼常數 Boltzmann constant	$k_B = 1.3807 \times 10^{-23} \text{JK}^{-1}$
通用氣體常數 Universal gas constant	$R = 8.3145 \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1} = 0.08205 \text{atm LK}^{-1}\text{mol}^{-1}$
光速 Speed of light	$c = 2.9979 \times 10^8 \text{ms}^{-1}$
普朗克常數 Planck' s constant	$h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{Js}$
法拉第常數 Faraday' s constant	$F = 9.6485 \times 10^4 \text{C mol}^{-1}$
電子質量 Mass of electron	$m_e = 9.1093 \times 10^{-31} \text{kg}$
標準壓力 Standard pressure	$P = 1 \text{bar} = 10^5 \text{Pa}$
大氣壓力 Atmospheric pressure	$P_{atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{Pa} = 760 \text{mmHg} = 760 \text{torr}$
攝氏零度 Zero of the Celsius scale	273.15K
1 皮米 1 picometer (pm)	$10^{-12} \text{m}; 1 \text{\AA} = 10^{-10} \text{m}$
1 奈米 1 nanometer (nm)	10^{-9}m
	$1 \text{eV} = 1.6021 \times 10^{-19} \text{J}$
	$1 \text{cal} = 4.184 \text{J}$
	$1 \text{amu} = 1.6605 \times 10^{-27} \text{kg}$
一個電子的電量 Charge of an electron	$1.6021 \times 10^{-19} \text{C}$
理想氣體方程式 Ideal gas equation	$PV = nRT$



物理常數及方程式

焓 Enthalpy	$H = U + PV$
吉布斯自由能 Gibbs free energy	$G = H - TS$
	$\Delta_r G = \Delta G^0 + RT \ln Q$
	$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -nFE_{cell}^0$
熵的變化量 Entropy change	$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$, q_{rev} 是指可逆過程的熱量
熵的變化量 Entropy change	$\Delta S = nR \ln \frac{v_2}{v_1}$ (理想氣體絕熱膨脹時)
能斯特方程式 Nernst equation	$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{oxidation}}{C_{reduction}}$
光子的能量 Energy of a photon	$E = \frac{hc}{\lambda}$
速率定律式的積分 Integrated rate law	
零級 Zeroth-order	$[A] = [A]_0 - kt$
一級 First-order	$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$
二級 Second order	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$
阿瑞尼士方程式 Arrhenius equation	$k = Ae^{-E_a/RT}$
線性迴歸方程式 Equation of linear calibration curve	$y = mx + n$
比爾定律 Lambert-Beer equation	$A = \varepsilon lc$

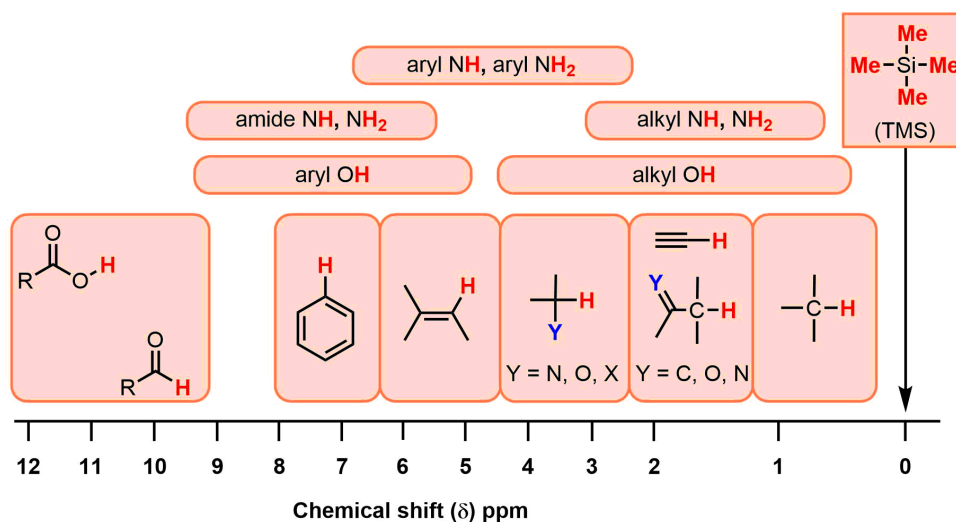


週期表

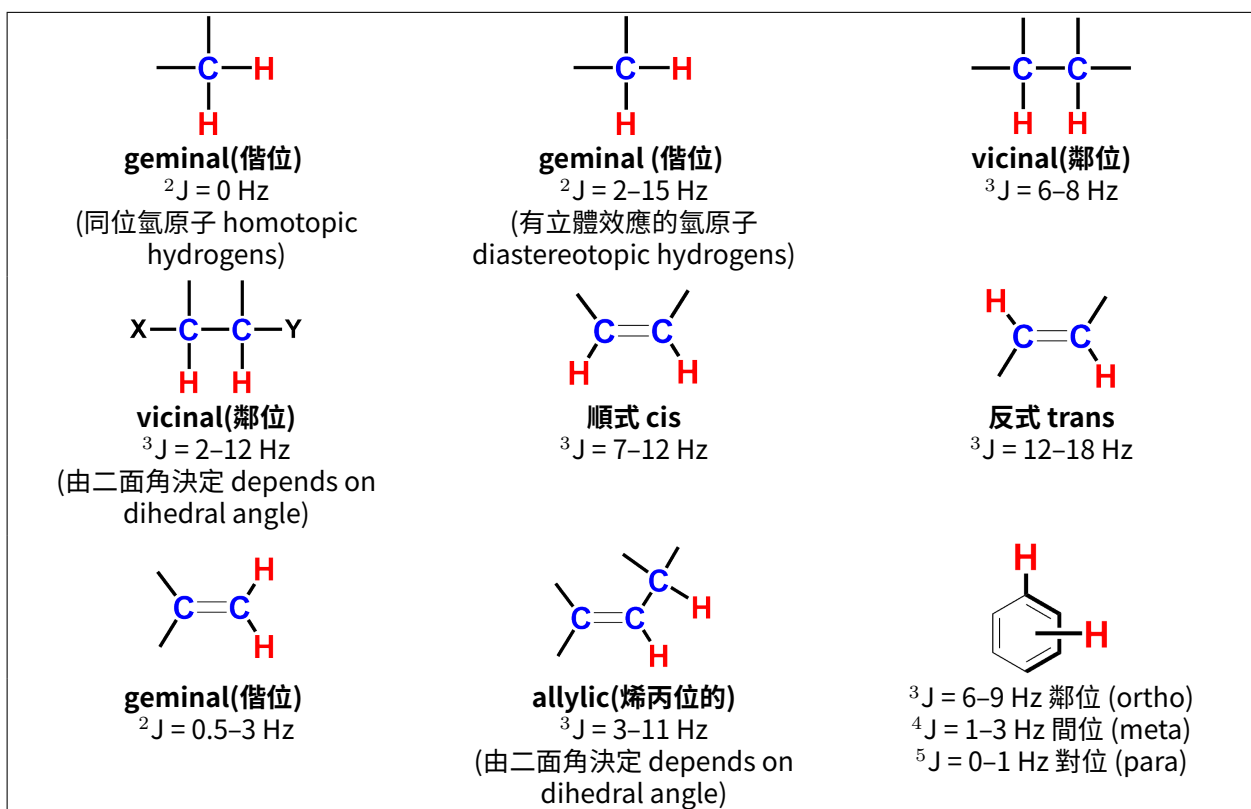
1																										18									
1 H 1.008		2		atomic number Symbol atomic weight										13		14		15		16		17		2 He 4.003											
3 Li 6.94		4 Be 9.01												5 B 10.81		6 C 12.01		7 N 14.01		8 O 16.00		9 F 19.00		10 Ne 20.18											
11 Na 22.99		12 Mg 24.31		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		13 Al 26.98		14 Si 28.09		15 P 30.97		16 S 32.06		17 Cl 35.45		18 Ar 39.95	
19 K 39.10		20 Ca 40.08		21 Sc 44.96		22 Ti 47.87		23 V 50.94		24 Cr 52.00		25 Mn 54.94		26 Fe 55.85		27 Co 58.93		28 Ni 58.69		29 Cu 63.55		30 Zn 65.38		31 Ga 69.72		32 Ge 72.63		33 As 74.92		34 Se 78.97		35 Br 79.90		36 Kr 83.80	
37 Rb 85.47		38 Sr 87.62		39 Y 88.91		40 Zr 91.22		41 Nb 92.91		42 Mo 95.95		43 Tc -		44 Ru 101.1		45 Rh 102.9		46 Pd 106.4		47 Ag 107.9		48 Cd 112.4		49 In 114.8		50 Sn 118.7		51 Sb 121.8		52 Te 127.6		53 I 126.9		54 Xe 131.3	
55 Cs 132.9		56 Ba 137.3		57-71		72 Hf 178.5		73 Ta 180.9		74 W 183.8		75 Re 186.2		76 Os 190.2		77 Ir 192.2		78 Pt 195.1		79 Au 197.0		80 Hg 200.6		81 Tl 204.4		82 Pb 207.2		83 Bi 209.0		84 Po -		85 At -		86 Rn -	
87 Fr -		88 Ra -		89-103		104 Rf -		105 Db -		106 Sg -		107 Bh -		108 Hs -		109 Mt -		110 Ds -		111 Rg -		112 Cn -		113 Nh -		114 Fl -		115 Mc -		116 Lv -		117 Ts -		118 Og -	

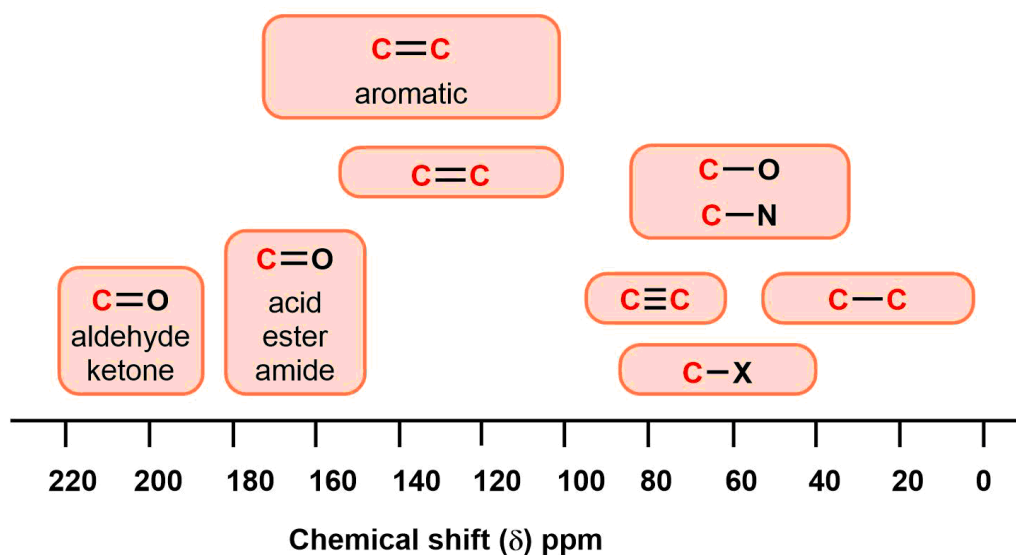
57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -





耦合常數 Typical Coupling Constants







IR 吸收頻率 IR Absorption Frequency Table

官能基 Functional Group	振動模式 Type of Vibration	吸收頻率範圍 Absorption Frequency Region (cm^{-1})	強度 Intensity
醇 Alcohol			
O-H	(伸縮 stretch, H-bonded)	3600–3200	強，寬 strong, broad
	(伸縮，可變的 stretch, free)	3700–3500	強，尖 strong, sharp
C-O	(伸縮 stretch)	1150–1050	強 strong
烷 Alkane			
C-H	伸縮 stretch	3000–2850	強 strong
	彎曲 bending	1480–1350	可變的 variable
烯 Alkene			
=C-H	伸縮 stretch	3100–3010	中 medium
	彎曲 bending	1000–675	強 strong
C=C	伸縮 stretch	1680–1620	可變的 variable
鹵烴 Alkyl Halide			
C-F	伸縮 stretch	1400–1000	強 strong
C-Cl	伸縮 stretch	800–600	強 strong
C-Br	伸縮 stretch	600–500	強 strong
C-I	伸縮 stretch	500	強 strong
炔 Alkyne			
C-H	伸縮 stretch	3300	強，尖 strong, sharp
C $\equiv$ C	伸縮 stretch	2260–2100	可變的，不存在於對稱炔烴 variable, not present in symmetrical alkynes



IR 吸收頻率表

胺 Amine			
N-H	伸縮 stretch	3500–3300	中 (一級胺有兩個峰；二級胺有一個峰，通常很弱) medium (primary amines have two bands; secondary amines have one band, often very weak)
C-N	伸縮 stretch	1360–1080	中-弱 medium-weak
N-H	彎曲 bending	1600	中 medium
芳香性的 Aromatic			
C-H	伸縮 stretch	3100–3000	中 medium
C=C	伸縮 stretch	1600–1400	中-弱，多重峰 medium-weak, multiple bands
羰基 Carbonyl			
C=O	伸縮 stretch	1820–1670	強 strong
酸 Acid			
C=O	伸縮 stretch	1725–1700	強 strong
O-H	伸縮 stretch	3300–2500	強，非常寬 strong, very broad
C-O	伸縮 stretch	1320–1210	強 strong
醛 Aldehyde			
C=O	伸縮 stretch	1740–1720	強 strong
C-H	伸縮 stretch	2850–2820 & 2750–2720	中，兩個峰 medium, two peaks
醯胺 Amide			
C=O	伸縮 stretch	1690–1640	強 strong
N-H	伸縮 stretch	3500–3100	未取代的，有兩個峰 unsubstituted have two bands
	彎曲 bending	1640–1550	強 strong

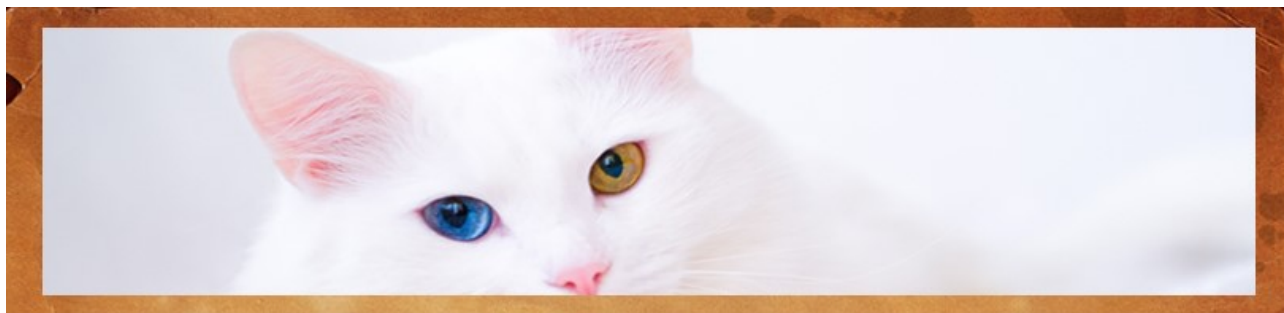


IR 吸收頻率表

酸酐			
C=O	伸縮 stretch	1830–1800 & 1775–1740	兩個峰 two bands
酯 Ester			
C=O	伸縮 stretch	1750–1735	強 strong
C–O	伸縮 stretch	1300–1000	兩個或兩個以上的峰 two bands or more
酮 Ketone			
非環狀的 acyclic	伸縮 stretch	1725–1705	強 strong
環狀的 cyclic	伸縮 stretch	三員環 3-membered - 1850	強 strong
	伸縮 stretch	四員環 4-membered - 1780	強 strong
	伸縮 stretch	五員環 5-membered - 1745	強 strong
	伸縮 stretch	六員環 6-membered - 1715	強 strong
	伸縮 stretch	七員環 7-membered - 1705	強 strong
α, β -未飽和 (α, β -unsaturated)	伸縮 stretch	1685–1665	強 strong
因為共軛所以吸收移到更低的波數 conjugation moves absorptions to lower wavenumbers			
含芳香基的酮 aryl ketone	伸縮 stretch	1700–1680	強 strong
醚 Ether			
C–O	伸縮 stretch	1300–1000 (1150–1070)	強 strong
腈 Nitrile			
C $\equiv$ N	伸縮 stretch	2260–2210	中 medium
硝基 Nitro			
N–O	伸縮 stretch	1560–1515 & 1385–1345	強，兩個峰 strong, two bands



土耳其的兩個美女：梵貓 (Van Cat) 和安卡拉貓 (Ankara Cat)



最美麗的貓，梵貓是一個只生活在梵湖盆地的純種貓。另一個特有種貓是安卡拉貓。牠們都被稱為安哥拉貓 (Angora cats)。牠們最重要的特點是牠們有兩種不同顏色的眼睛。

Van cat



Ankara cat

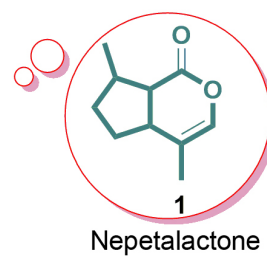
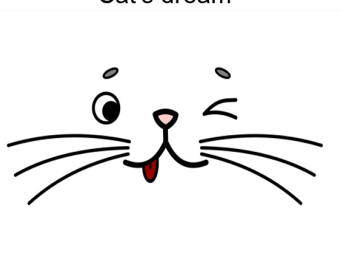
*Nepeta cataria* (catnip)

就像人類一樣，貓有時也會感到壓力和憤怒。正如人們會因褪黑激素 (melatonin) 的作用而感到快樂一樣，貓的壓力可以藉由天然物來減輕及獲得快樂。荊芥內酯 (Nepetalactone) 是一種有機化合物，可從植物貓薄荷 (學名 *Nepeta cataria*) 分離出來，它可作為貓的誘引劑。荊芥內酯 (Nepetalactone) 是含 10 個碳原子的雙稠環 (fused ring) 單萜 (monoterpenoid) 化合物，可由異戊二烯 (isoprene) 衍生而得，其結構又包含環戊烷 (cyclopentane) 和內酯 (lactone)。

Cat eating catnip in the garden

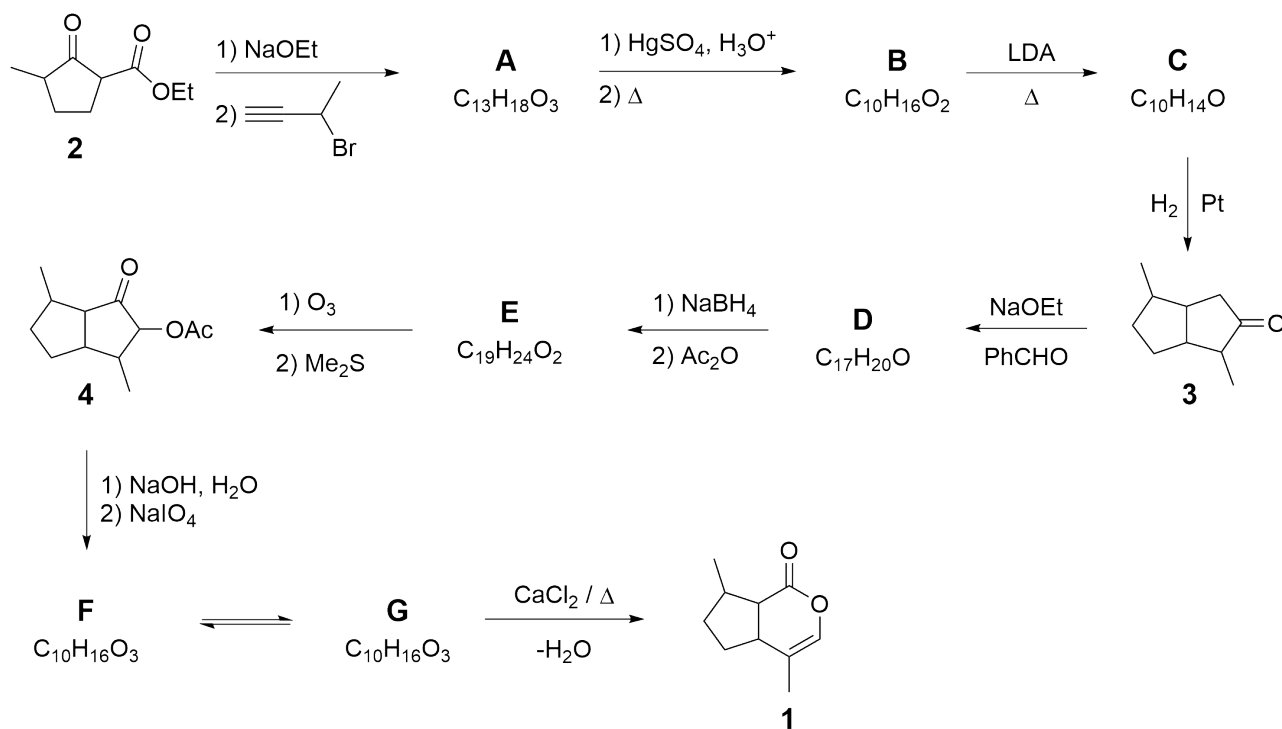


Cat's dream





荊芥內酯 (nepetalactone) 的全合成



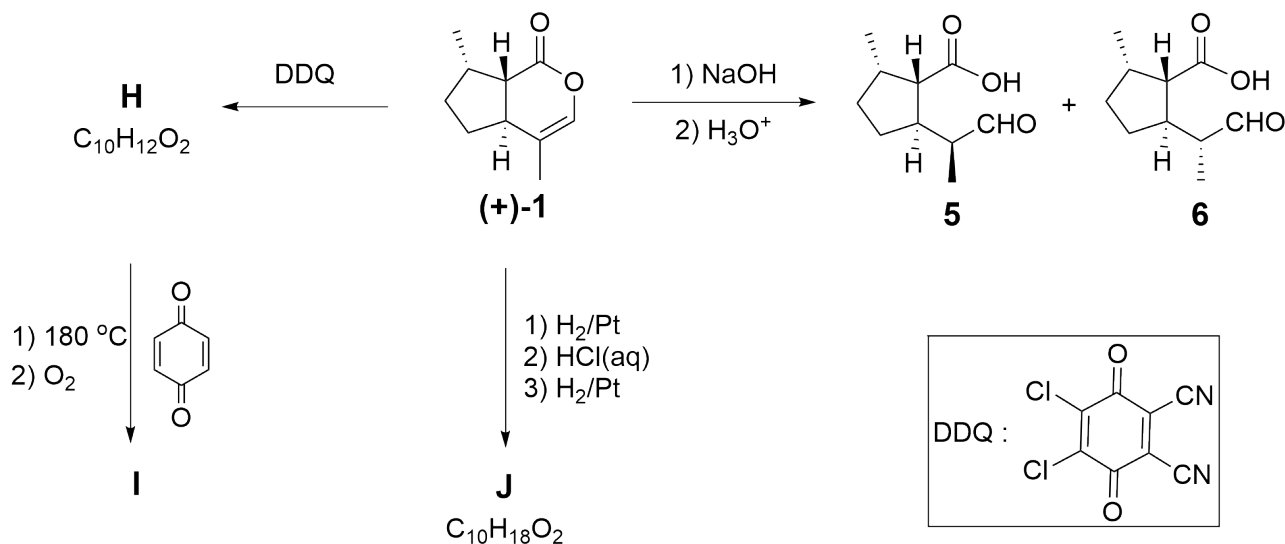
1.1 上述流程是荊芥內酯 (nepetalactone) 的全合成。畫出化合物 **A-G** 的結構式，不需表達立體化學細節。 14.0pt

提示：

- 化合物 **A** 在其 IR 光譜上位於 3300 cm^{-1} 有一強而尖的吸收峰
- 化合物 **A**、**B** 及 **F** 都是單環化合物；化合物 **C**、**D**、**E**、**G** 都是雙環化合物。
- 在 1H -NMR 圖譜中，化合物 **F** 在約 9.8 ppm 有 1 個二重峰 (doublet)



荊芥內酯 (nepetalactone) 的反應



上述流程包含了荊芥內酯 (nepetalactone) **1** 其中一種鏡像異構物的部分反應，其反應後的三種產物—化合物 **5**、**6** 和 **J**，在工業中多作為驅蟲劑使用。

1.2 關於化合物 **5** 和 **6** 的關係，下列敘述哪個或哪些是正確的？在答案卷上勾選 正確答案的方框 4.0pt

化合物 **1** 與 DDQ 的反應會產生具高度共軛性的化合物 **H**。此外，化合物 **H** 與對-苯醌 (p-quinone) 進行熱反應，可產生莫耳質量為 226.28 g/mol 的化合物 **I**。

1.3 畫出化合物 **H**、**I** 及 **J** 的結構式，且必須畫出其立體化學特性。 6.0pt

提示：

- 在形成化合物 **I** 時，依序發生了周環 (pericyclic reactions) 反應及氧化反應 (由於氧氣的存在)，且過程中產生了常見的氣體。
- 在 IR 圖譜中，化合物 **J** 在 3300 及 2500 cm⁻¹ 之間有一個強且寬廣的吸收帶。



A1-1

Traditional Chinese (Chinese Taipei)

土耳其的兩個美女：梵貓 (Van Cat) 和安卡拉貓 (Ankara Cat)

1.1 (14.0 pt)

A	B
C	D
E	F
G	



A1-2

Traditional Chinese (Chinese Taipei)

1.2 (4.0 pt)

- ☐ 鏡像異構物
- ☐ 非鏡像異構物
- ☐ 相同化合物
- ☐ 立體異構物

1.3 (6.0 pt)

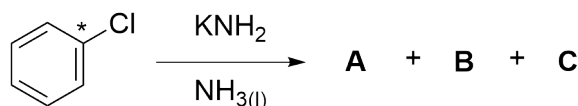
H	I
J	



一個活性中間體的故事

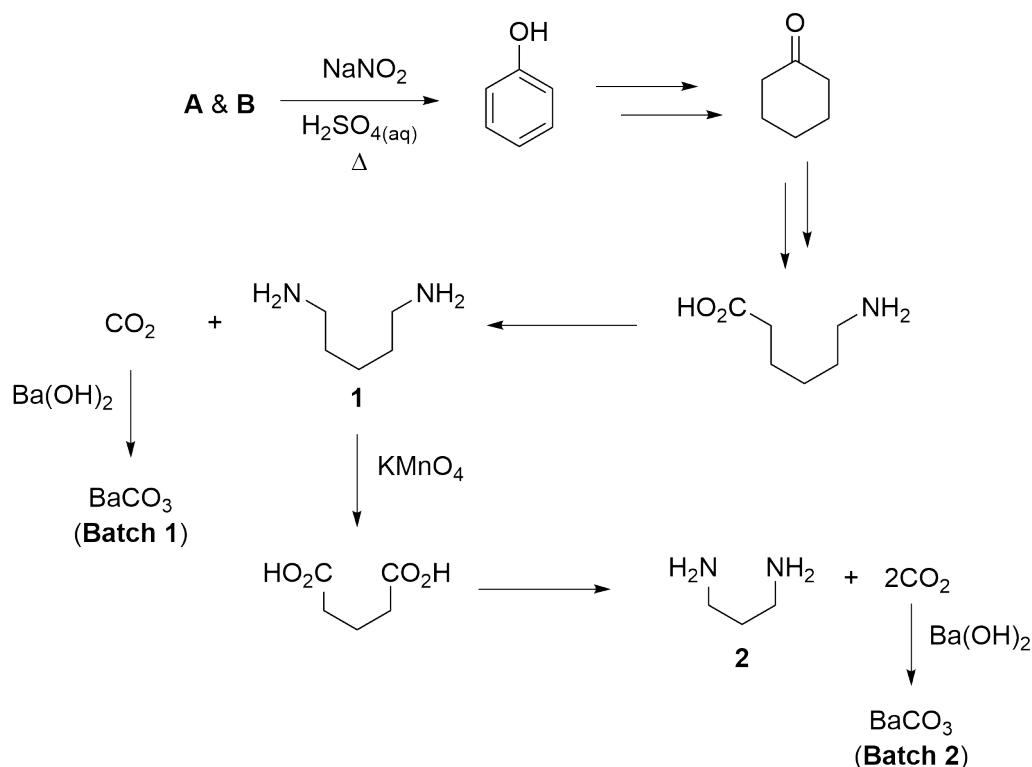
芳炔 (Arynes) 是一類特殊活性的中間體。1953 年，John D. Roberts 及其同事透過優雅的標記實驗，第一次以實驗證據證明了苯炔 (benzyne) 的結構。

在一個這樣的實驗中，1 號碳帶有放射性碳 14 標記的氯苯與胺化鉀 (KNH_2) 在液態氨 (NH_3) 中的反應，生成幾乎等量的同位素異構物 **A** 和 **B** 以及無機鹽 **C**。該反應是藉由形成芳炔中間體 **D** 來進行。



2.1 畫出化合物 **A**、**B** 和 **D** 的結構並提供化合物 **C** 的分子式。只要需要的話，並以星號 (*) 標記碳 14 的位置。 7.0pt

對有碳 14 標記的產物可藉由降解實驗進行分析（目前結構上未顯示有碳 14 標記的碳）。中間體和最終產物的放射性可被檢驗。

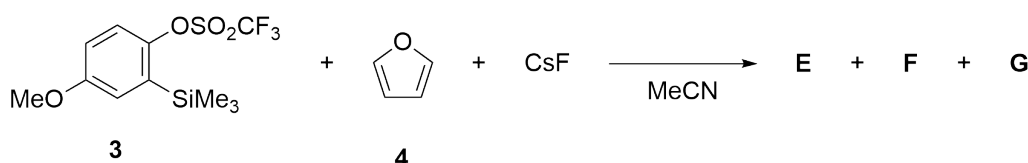




2.2 在答案卷上的方框裡，勾選 你預期具有放射性的中間體和產物。

9.0pt

為了促進芳炔的形成，Kobayashi 及其同事開發了氟化物誘導的芳炔生成方法。使用這種方法，苯衍生物 **3** 在氟化銫 CsF 存在下與呋喃 **4** 反應，可形成化合物 **E**、**F** 和 **G**。



- 化合物 **E** 的燃燒反應分析顯示出以下的原子含量：75.8%的碳，5.8%的氫和 18.4%的氧。
- 化合物 **E** 在 $^1\text{H-NMR}$ 光譜中沒有可與重水 D_2O 交換的質子。
- **F** 是離子化合物。

2.3 畫出 化合物 **E**、**F** 和 **G** 的結構 (不需要表示詳細的立體化學)

8.0pt

在沒有親核試劑或捕獲劑的情況下，芳炔在合適的條件下可以進行 [2 + 2] 環二聚合或 [2 + 2 + 2] 環三聚合反應。當化合物 **3** 與一當量的氟化銫 CsF 在乙腈 MeCN 中反應可以得到芳炔衍生物，理論上，可以得到四種不同的二聚合和三聚合產物 (**H-K**)。

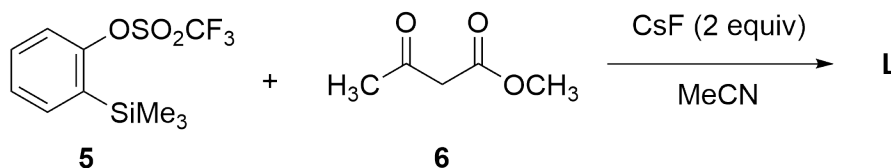
- 化合物 **H** 具有兩個對稱平面。
- 化合物 **I** 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 光譜，預期會有 21 個訊號。
- 化合物 **I** 和 **J** 的質譜圖均有 m/z 值為 318.1 的譜線。

2.4 畫出 化合物 **H-K** 的結構。

16pt

當化合物 **5** 在兩當量氟化銫 CsF 存在下於 80°C 與 β -酮酯化合物 **6** 反應，可得到主要產物化合物 **L**。在氘代氯仿 CDCl_3 中，測得化合物 **L** 的 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 數據如下：

- $^1\text{H-NMR}$: δ 7.79 (dd, $J = 7.6, 1.5$ Hz, 1H), 7.47–7.33 (m, 2H), 7.25–7.20 (m, 1H), 3.91 (s, 2H), 3.66 (s, 3H), 2.56 (s, 3H) ppm.
- $^{13}\text{C-NMR}$: δ 201.3, 172.0, 137.1, 134.4, 132.8, 132.1, 130.1, 127.5, 51.9, 40.2, 28.8 ppm.



2.5 畫出 化合物 **L** 的結構。

5.0pt



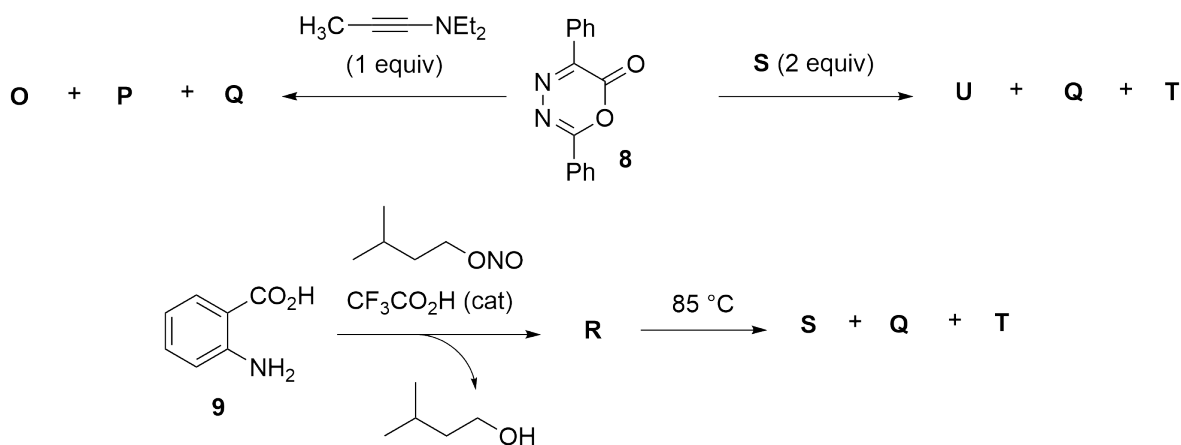
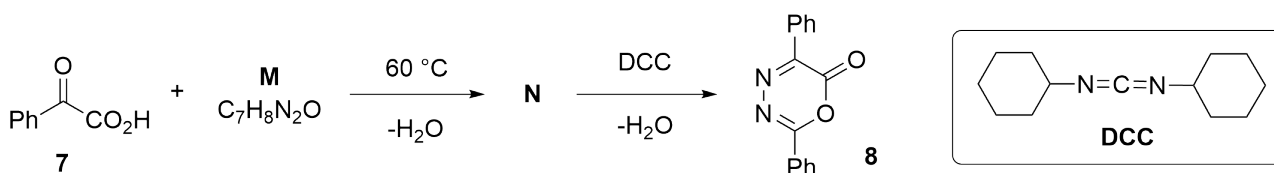
Q2-3

Traditional Chinese (Chinese Taipei)

- 2.6** 在任務 2.5 所示的反應中，答案卷中的哪些陳述描述了氟化銫 CsF 的功能？ 4.0pt
- 在二甲基亞砷 (DMSO) 中，氫氟酸 HF 和 β -酮酯化合物 **6** 的 pK_a 值分別約為 15 和 14。

重氮吡喃酮衍生物 **8** 是用於建構許多環狀架構很有用的反應物。它可由苯乙醛酸 phenylglyoxylic acid (**7**) 製備及其在兩個不同反應的用途，描述如下。

- 化合物 **Q** 和 **T** 在室溫條件下為氣體。
- 化合物 **O** 和 **P** 是結構異構物。
- 化合物 **Q** 在 IR 光譜中沒有任何信號。
- 在 85°C 下，加熱 1 莫耳化合物 **R** 會生成 1 莫耳活性中間體 **S**。
- 化合物 **8** 與兩當量的中間體 **S** 反應可獲得化合物 **U**，**Q** 和 **T**。

**Note:**

equiv= equivalent(當量)

cat= catalyst(催化劑)

- 2.7** 畫出 化合物 **M-U** 的結構。

28.0pt



一個活性中間體的故事

2.1 (7.0 pt)

A	B
C	D

2.2 (9.0 pt)

只考慮化合物 **A**

- ☐ 化合物 **1**
- ☐ BaCO₃ (**Batch 1**)
- ☐ 化合物 **2**
- ☐ BaCO₃ (**Batch 2**)

只考慮化合物 **B**

- ☐ 化合物 **1**
- ☐ BaCO₃ (**Batch 1**)
- ☐ 化合物 **2**
- ☐ BaCO₃ (**Batch 2**)



2.3 (8.0 pt)

E

F

G

2.4 (16.0 pt)

H

I

J

K



2.5 (5.0 pt)

L

2.6 (4.0 pt)

- ☐ 氟離子使化合物 **5** 中的三氟甲磺酸酯 (O_3SCF_3) 基團水解
- ☐ 氟離子攻擊化合物 **5** 的 -SiMe_3 基團
- ☐ 氟離子作為鹼，使化合物 **6** 去質子化
- ☐ 氟離子作為親核試劑且攻擊化合物 **6** 的酯基

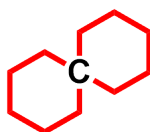


2.7 (28.0 pt)

M	N
O 和 P	Q
R	S
T	U

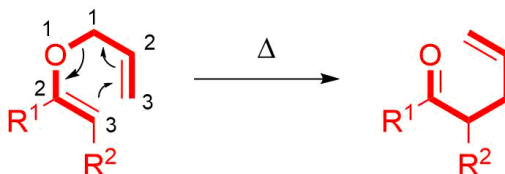
**(±)-Coerulescine**

螺環化合物 (spiro compound) 是由一個常見原子 (稱為螺原子; spiroatom) 將環連接在一起的有機化合物，螺原子如圖中以粗體表示的碳原子。螺環 [吡咯烷 3,3'-羥吲哚] (spiro[pyrrolidin-3,3'-oxindole]) 的環系統是一種結構框架常出現在數種細胞抑制生物鹼與非天然物中。Coerulescine (**1**) 和 horsfiline 是這個系列中最簡單的原型 (prototype) 物質，它顯示了多樣的生物活性並可透過下列路徑來合成。



克萊森重排 (Claisen rearrangement) 亦稱為 [3,3]- σ 重排 ([3,3]-sigmatropic rearrangement) 是一種形成碳-碳鍵很有效的反應，其中烯丙基乙烯基醚 (allyl vinyl ether) 在熱轉化下成為不飽和羰基化合物，如下流程所示。當加熱化合物 **A** 時，會發生克萊森重排 (Claisen rearrangement) 反應，產生羰基化合物 **B**。

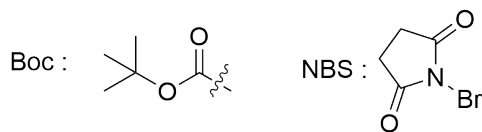
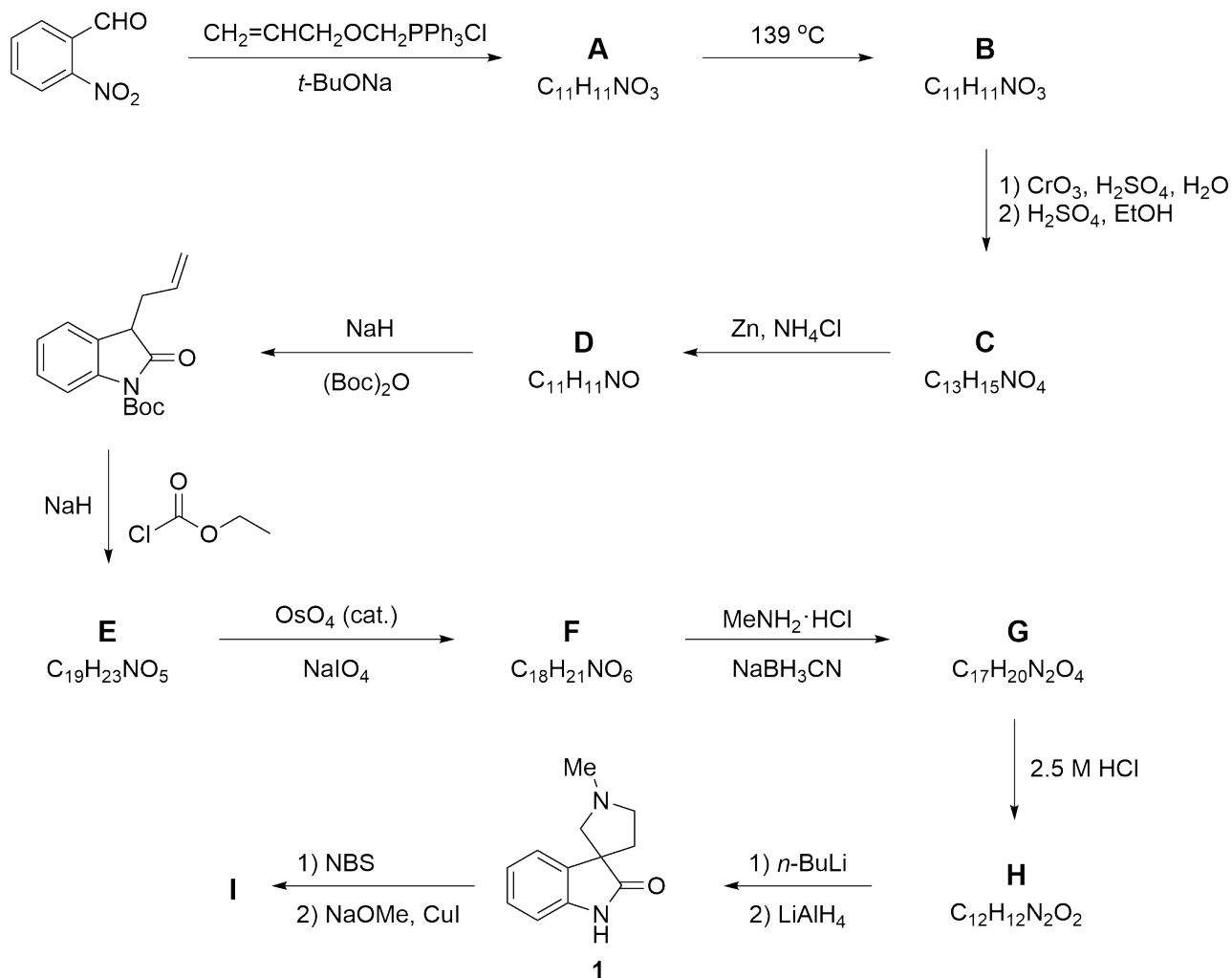
針對這個題目，你的答案可以不須提供立體化學細節。





Q3-2

Traditional Chinese (Chinese Taipei)





Q3-3

Traditional Chinese (Chinese Taipei)

- 3.1 **畫出** 化合物 **A** 和 **B** 的結構。 8.0pt
- **A** 為不可分離的混合物其含有順/反異構物
 - **B** 在 1726 cm^{-1} 處有 IR 吸收。

- 3.2 **畫出** 化合物 **C**、**D**、**E** 及 **F** 的結構。 16.0pt
- 化合物 **D-F** 皆有 1 個雙環結構。

- 3.3 針對化合物 **F** 轉變成 **G**，**選出** 正確的反應順序步驟。 4.0pt

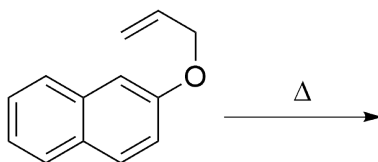
- 3.4 **畫出** 化合物 **G** 和 **H** 的結構 (兩者皆為螺環化合物)。 8.0pt

- 3.5 **畫出** 在 $\text{H} \rightarrow \text{coerulescine(1)}$ 步驟中，使用正丁基鋰 ($n\text{-BuLi}$) 處理所形成的**中間體** 結構。 5.0pt

使用 N-溴代丁二醯亞胺 (N-bromosuccinimide, NBS) 與 **Coerulescine(1)** 反應所得到的溴衍生物，在碘化亞銅存在下與甲氧鈉共熱時，可得到產率 60% 的 **horsfiline(I)**。

- 3.6 依據 $^1\text{H-NMR}$ 的數據： δ 7.05 (d, $J = 1.4\text{ Hz}$, 1H), 6.78 (d, $J = 8.0\text{ Hz}$, 1H), 6.72 (dd, $J = 8.0, 1.4\text{ Hz}$, 1H) ppm，**選出** 化合物 **I** 的正確結構。 5.0pt

- 3.7 當加熱 2-萘酚的烯丙基醚時，會引發 σ 重排反應。**畫出** 可由此反應單離出來的主要產物結構。 5.0pt





(±)-Coerulescine

3.1 (8.0 pt)

A

B

3.2 (16.0 pt)

C

D

E

F



3.3 (4.0 pt)

- ☐ 先亞胺的形成，再還原反應，再醯胺化反應
- ☐ 先醯胺化反應，再亞胺的形成，再還原反應
- ☐ 先還原反應，再醯胺化反應，再亞胺的形成

3.4 (8.0 pt)

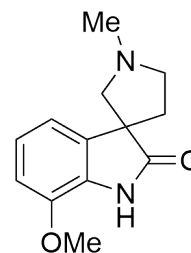
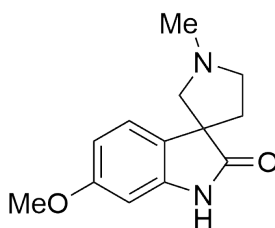
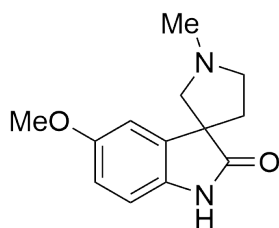
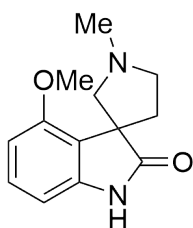
G

H

3.5 (5.0 pt)



3.6 (5.0 pt)

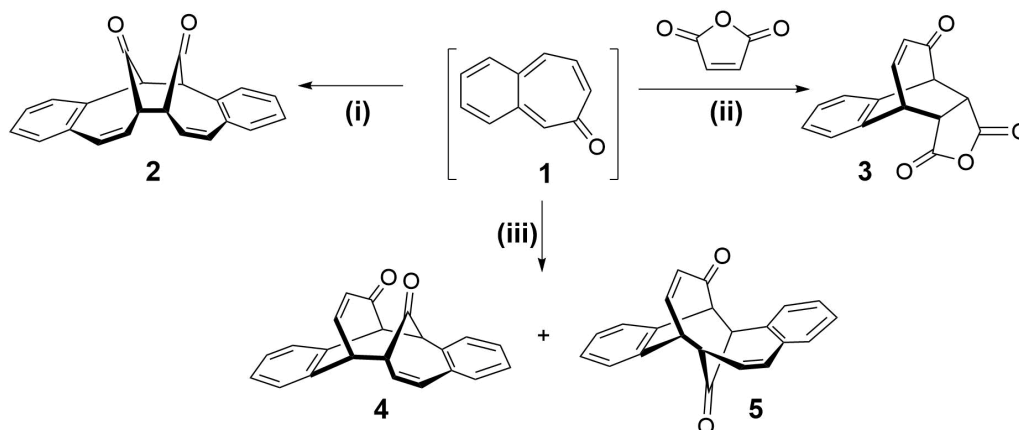


3.7 (5.0 pt)



對稱性非常重要！

有機化學中有許多反應會經由形成環形的過渡態而進行反應，這些反應被歸類為周環反應 (pericyclic reactions)。由 Robert B. Woodward 和 Roald Hoffmann 所提出的 Woodward-Hoffmann 規則，可用於合理解釋其立體化學和周環反應 (pericyclic reactions) 的活化能。



Woodward-Hoffmann 規則				
電子數量	電環反應 Electrocyclic reactions		環加成反應 Cycloadditions	
	加熱 (Δ)	光化學 Photochemical ($h\nu$)	加熱 (Δ)	光化學 Photochemical ($h\nu$)
$4n$ ($n = 1, 2, \dots$)	順旋 (Conrotatory, con)	對旋 (Disrotatory, dis)	理論上不利 (Disfavored)	理論上有利 (Favored)
$4n+2$ ($n = 1, 2, \dots$)	對旋 (Disrotatory, dis)	順旋 (Conrotatory, con)	理論上有利 (Favored)	理論上不利 (Disfavored)

4.1 在反應 (i) - (iii) 形成產物 2-5 中，填入表中所問訊息

12.0pt

有三種可能存在的苯并酮 (benzotropone) 異構物。儘管已分離出其中兩種苯并酮 benzotropone 異構物，但尚未分離出 3,4-苯并酮 benzotropone (1)。它的不穩定性是因為化合物 1 的鄰位醌 (o-quinoidal) 結構，在苯環中沒有六隅體 (sextet) 電子系統。

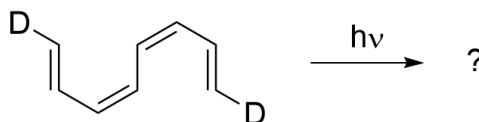
4.2 畫出穩定的苯并酮 benzotropone 異構物 A (其 ^{13}C -NMR 中有 6 個信號) 和 B (在 ^{13}C -NMR 中有 11 個信號) 的結構。 6.0pt



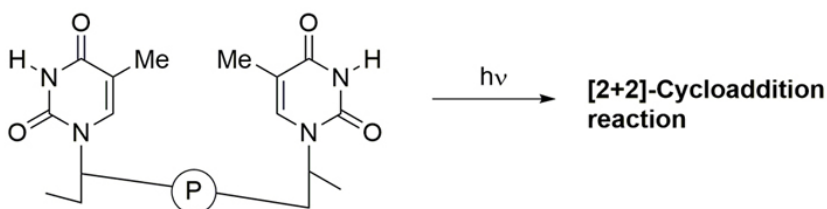
Q4-2

Traditional Chinese (Chinese Taipei)

- 4.3** 當下列的四烯化合物在光化學條件下反應時，根據 Woodward-Hoffmann 規則，可生成三種不同環尺寸對稱允許的產物。勾選 出每一橫列內，正確的產物結構。 6.0pt

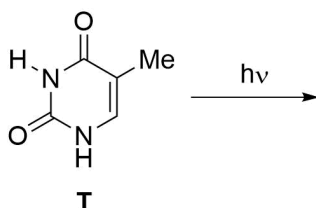


Prof. Dr. Aziz Sancar



土耳其科學家 Aziz Sancar，瑞典科學家 Tomas Lindahl 和美國科學家 Paul Modrich 共同獲得了 2015 年諾貝爾化學獎，以表彰他們的“對 DNA 修復的機理研究”。DNA 中存在的嘧啶鹼基 (Pyrimidine bases) 可能因為紫外線照射人的皮膚，使其進行光化學 [2 + 2] 環加成反應 (如上圖)，從而對 DNA 造成損害，最終可能導致皮膚癌的發生。Aziz Sancar 教授的研究則專注於這種類型損傷的 DNA 修復機制。

胸腺嘧啶 (Thymine) 是可以與紫外線發生這種光化學反應的核酸鹼基之一。假設有一個只含化合物 **T** 的溶液經過紫外線照射。



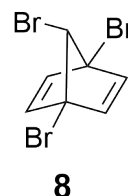
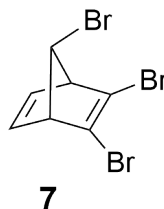
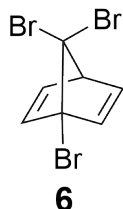
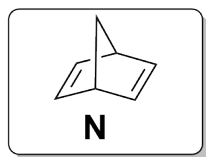
- 4.4** 考慮立體化學，畫出 兩個化合物 **T** 反應所形成之所有可能產物 的結構。並將具有掌性的分子圈起來。如果是成對的鏡像異構物，只畫出其中一個即可。 16.0pt
注意，只有 C=C 雙鍵參與此反應。

文獻中已知有廣泛的降冰片二烯 norbornadiene(**N**) 鹵化衍生物。三溴降冰片二烯 (C₇H₅Br₃) 具有六個非掌性 (內消旋) 異構物。其中三種 (化合物 **6**、**7** 和 **8**) 如下。



Q4-3

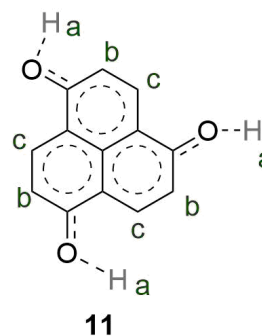
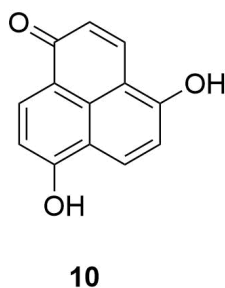
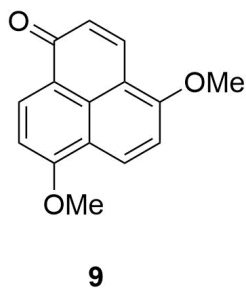
Traditional Chinese (Chinese Taipei)



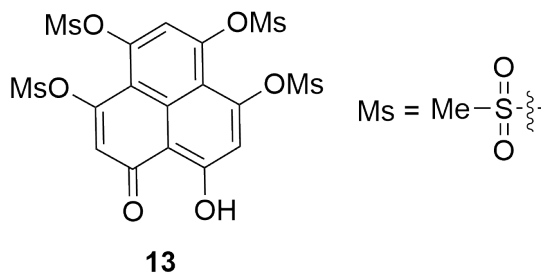
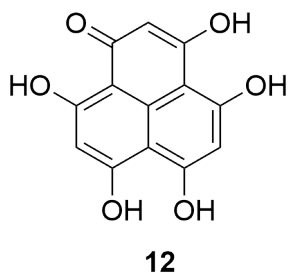
4.5 你認為異構物 **6**、**7** 和 **8** 的 ^{13}C -NMR 圖譜中分別有多少個信號？分別填入下面的框內。 9.0pt

4.6 除了化合物 **6-8** 以外，畫出其餘同為非掌性（內消旋）三溴降冰片二烯（ $\text{C}_7\text{H}_5\text{Br}_3$ ）異構物（**C**、**D** 和 **E**）的結構式 9.0pt

醚類化合物 **9** 的 NMR 光譜是複雜的，兩個甲氧基 (MeO) 的訊號位置與環上所有氫原子都不同。但是，雙酚 **10** 具有非常簡單的 NMR 圖譜，只有三種類型的質子（標記為 a, b 和 c）。合理的共振結構及其對稱性，如 **11** 所示。



4.7 您認為化合物 **12** 和 **13** 的 ^{13}C -NMR 和 ^1H -NMR 圖譜，分別有幾個信號？ 8.0pt





A4-1

Traditional Chinese (Chinese Taipei)

對稱性非常重要!!

4.1 (12.0 pt)

反應	產物	[? + ?] 環加成 cycloaddition	Δ or $h\nu$
i	2		
ii	3		
iii	4		
	5		

4.2 (6.0 pt)

A

B



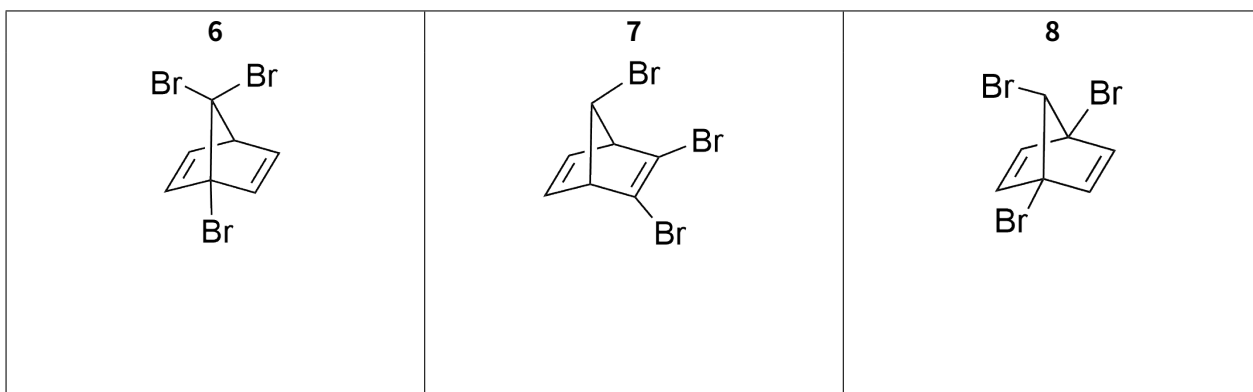
4.3 (6.0 pt)

☐		☐	
☐		☐	
☐		☐	

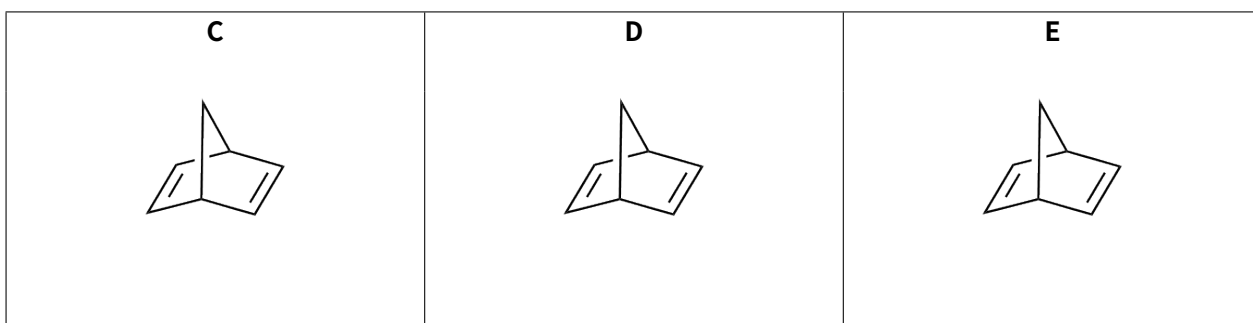
4.4 (16.0 pt)



4.5 (9.0 pt)

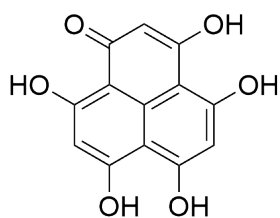


4.6 (9.0 pt)

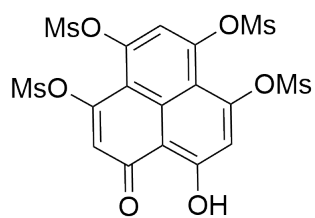


4.7 (8.0 pt)

12

 ^{13}C -NMR 訊號數量 = ^1H -NMR 訊號數量 =

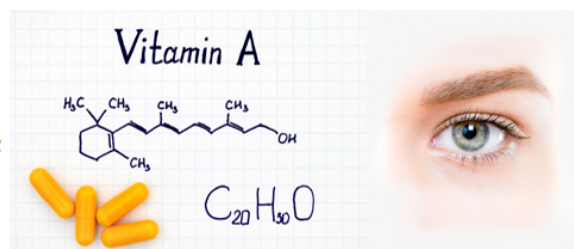
13

Ms = MeSO_2 ^{13}C -NMR 訊號數量 = ^1H -NMR 訊號數量 =



Q5-1

Traditional Chinese (Chinese Taipei)

科尼亞 (Konya)，胡蘿蔔， β -胡蘿蔔素，維生素 A，免疫系統，視覺

Mevlana (Rumi) 是 13 世紀生活在科尼亞市 (Konya) 的一位偉大神秘主義者和蘇菲派詩人。科尼亞市與化學的間接關聯是該市供應全國 65% 的胡蘿蔔產量，從胡蘿蔔可獲得一種必需維生素 (維生素 A)。

β -胡蘿蔔素可使蔬菜具有橙色，是天然存在於植物和水果中的橙紅色色素，是原維生素 A 之類胡蘿蔔素，可從胡蘿蔔中獲得。它會轉換為維生素 A，是正常的生長發育、免疫系統和視覺功能所必需。

β -胡蘿蔔素具有由 22 個碳原子構成的延伸多烯鏈，為單鍵和雙鍵交錯的共軛 π 系統。其最大吸收波長 (λ_{max}) 為 455 nm。假設 C_1 和 C_{22} 之間的鍵皆為共軛鍵，此分子內共有 22 個 π 電子 (圖 1)。

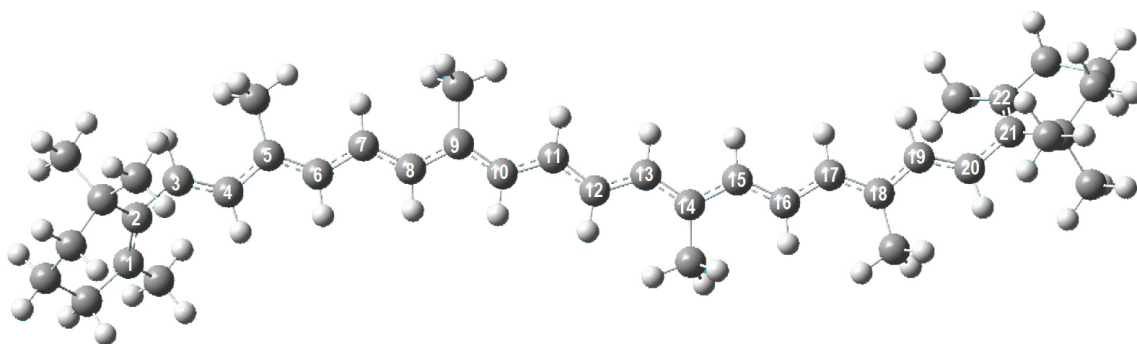


圖 1. β -胡蘿蔔素的球棍結構。灰球和白球分別代表碳原子和氫原子。有編號的碳原子屬於此分子的線性共軛 π 片段。

概略來說：碳的 $2p_z$ 軌域垂直於分子平面，假定其中的電子可以在分子內移動，且彼此無交互作用。這些 π 電子就像侷限在分子中沿著 x 軸做一維運動的獨立粒子，它們的特性適合用一維盒中粒子模型 (particle in one-dimensional box) 處理。

電子在具有無限大位能障壁的一維盒子中移動時，其量子化能階的波函數和能量如下：

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \quad (\text{式 1})$$

其中 n 是量子數， $n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty$ ， L 是盒子的長度。

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2} \quad (\text{式 2})$$

在獨立粒子近似的二維盒中粒子模型中，其波函數為一維波函數的乘積，且能量為一維能量的總和。二維長方形模型的能量如下：

$$E_{n_x, n_y} = \left[\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right] \left\{ \frac{h^2}{8m_e} \right\} \quad (\text{式 3})$$



Q5-2

Traditional Chinese (Chinese Taipei)

其中 n_x , n_y 是量子數，它們都是正整數。 L_x , L_y 是 2D 模型的盒子長度，均為正值

5.1 下面哪兩個敘述是正確的？在答案卷上勾選一個答案。

13.0pt

β -胡蘿蔔素分子是橙色的，因為：

- i) 它吸收電磁波的可見光區域。
- ii) HOMO $\rightarrow$ LUMO 躍遷是吸收紅外光所造成。
- iii) 第 22 和第 23 能階之能階差等於橙色波長之紅外光的能量。
- iv) 它可吸收綠色/藍色光，並透射紅色/黃色光。
- v) 因為分子沒有淨偶極矩，所以可吸收紫外-可見光。

雖然非常不真實，但假設分子的共軛片段是線性的，且可用一維盒中粒子模型處理，如圖 2 所示。在這種情況下，盒子的長度可以近似為 $L = 1.40 \times n_C$ （單位為 Å），其中 n_C 是共軛片段中的碳原子數。

根據上述資訊回答問題 5.2-5.6

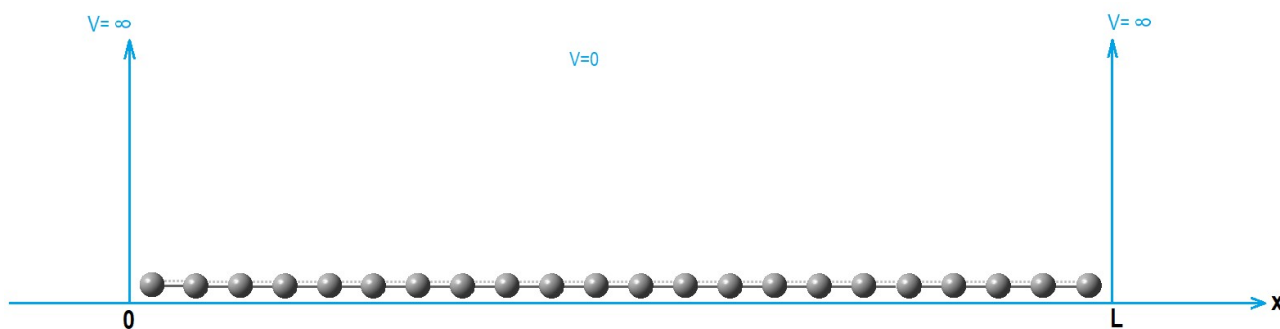


圖 2. 以 β -胡蘿蔔素的共軛線段碳原子所構成長度為 L 的一維盒子示意圖。

5.2 計算 最低兩個能階的能量（單位：J）

13.0pt

5.3 畫出 最低兩個能階的波函數，並標示出 x 軸適當的刻度。

15.0pt

5.4 畫出 直到 $n = 4$ 的能階圖，需顯示相對間距。

8.0pt

5.5 分子中所有 π 電子的總能量（單位：J）為多少？

12.0pt

5.6 計算 由最高填有電子能階躍遷至最低未填電子能階的波長（單位：nm）。

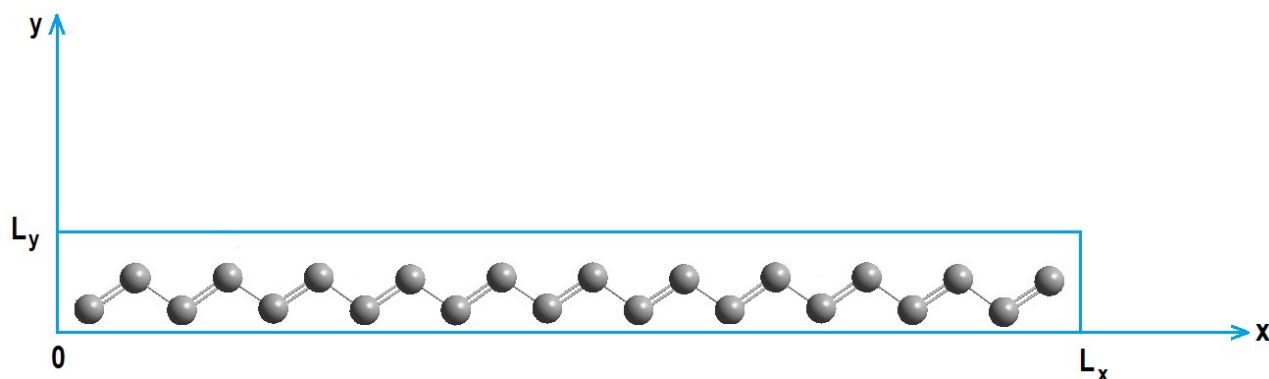
10.0pt

用二維盒中粒子模型回答問題 5.7-5.8。



Q5-3

Traditional Chinese (Chinese Taipei)

圖 3. β -胡蘿蔔素之共軛碳原子在二維盒子的示意圖。

假定共軛片段是由全反式的共軛鍵所組成。 π 電子在二維長方形盒子中運動，盒子大小為 $L_x = 26.0 \text{ \AA}$ ， $L_y = 3.0 \text{ \AA}$ (圖 3)。

- 5.7** 計算最高填有電子能階之能量及最低未填電子能階的能量 (單位: J)，及在此兩個能階間躍遷所對應的光子波長 (單位: nm) 17.0pt

- 5.8** 如果 L_y 為 $3.0 \text{ \AA}$ ， L_x 值應為多少 (單位: $\text{\AA}$) 才能使分子吸收 $\lambda_{max} = 455 \text{ nm}$ 的光。(假定 HOMO 和 LUMO 的量子數與問題 5.7 中的量子數相同。) 12.0pt



A5-1

Traditional Chinese (Chinese Taipei)

科尼亞 (Konya)，胡蘿蔔， β -胡蘿蔔素，維生素 A，免疫系統，視覺

5.1 (13.0 pt)

- | | | | |
|--|---------------------------------------|--------------------------------------|--|
| ☐ a) i and ii | ☐ b) i and iii | ☐ c) i and iv | ☐ d) i and v |
| ☐ e) ii and iii | ☐ f) ii and iv | ☐ g) ii and v | ☐ h) iii and iv |
| ☐ j) iii and v | ☐ k) iv and v | | |

5.2 (13.0 pt)

計算過程：

5.3 (15.0 pt)



5.4 (8.0 pt)

5.5 (12.0 pt)



5.6 (10.0 pt)

計算過程：

5.7 (17.0 pt)

計算過程：



A5-4

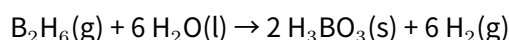
Traditional Chinese (Chinese Taipei)

5.8 (12.0 pt)



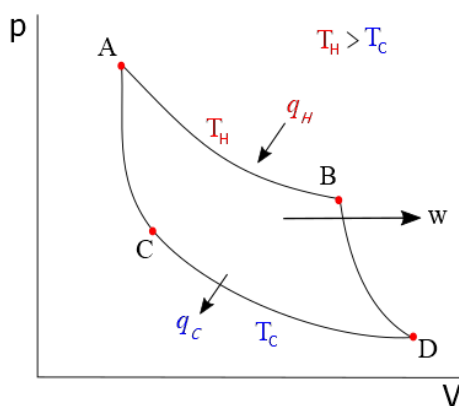
星際之旅中的熱力學

在一個假想的宇宙中，未知量的乙硼烷 (diborane) 參與了以下反應：



假設在這個假想的宇宙中，由此反應中獲得的 $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{s})$ 在 300 K 下完全昇華。昇華所需的能量來自理想熱機的一個循環所作的功。此熱機是利用一莫耳單原子理想氣體經由操作下面壓力 (p) – 體積 (V) 圖所示之循環步驟而成。

- A→B; 等溫可逆膨脹：自 1000 K (T_H) 高溫熱源經由熱傳遞吸收 250 J 的熱量 (q_H)。
- B→D; 絕熱可逆膨脹。
- D→C; 等溫可逆壓縮：在 300 K (T_C) 釋放一些熱量 (q_C) 至低溫槽。
- C→A; 絕熱可逆壓縮。

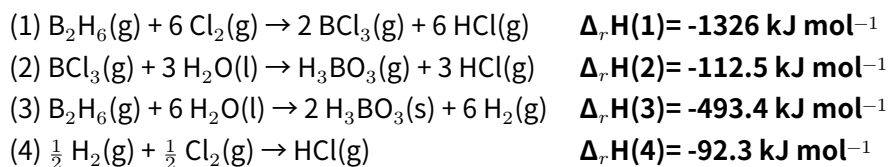


在釋放熱量後，剩餘的能量以功 (w) 的形式釋放。而且， q_H 和 q_C 與 T_C 和 T_H 的關係如下：

$$\frac{|q_H|}{|q_C|} = \frac{T_H}{T_C}$$

熱機的效率可以由一個循環所做的功 (w) 除以由高溫熱源所吸收的熱量 (q_H) 求得。

下面列出各反應在 300 K 時的焓 (enthalpies) 變化值

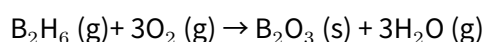




6.1	計算 H_3BO_3 在 300 K 的莫耳昇華焓 (單位: kJ mol^{-1})。	5.0pt
6.2	計算 上述反應 (2) 和 (4) 在 300 K 的 $\Delta_r U$ (內能; 單位: kJ mol^{-1}) (假設每一反應內的氣態物質均為理想氣體)	12.0pt
6.3	計算 熱機整個循環所做的功 ($ w $) 及釋放至低溫槽的熱量 ($ q_C $), 單位均為 J。	6.0pt
6.4	計算 上述熱機的效率。	3.0pt
6.5	計算 熱機中 $A \rightarrow B$ 和 $D \rightarrow C$ 過程的熵變化 (ΔS), 以 J K^{-1} 表示	6.0pt
6.6	計算 熱機中 $A \rightarrow B$ 和 $D \rightarrow C$ 過程的 Gibbs 自由能變化 (ΔG), 以 J 表示。	6.0pt
6.7	計算 在一個循環中, A 點和 B 點的壓力比。(標準壓力: 1 bar)	5.0pt
6.8	根據本題剛開始給的反應, 計算 操作熱機的一個循環所產生 H_2 (g) 的量 (莫耳數)。	3.0pt

Part 2

可以使用乙硼烷作為火箭燃料來進行星際旅行。乙硼烷的燃燒如下所示：



在不同溫度下, 於 100 升密閉容器中進行乙硼烷燃燒實驗, 達平衡時的量記錄如下表。

	8930 K	9005 K
$\text{B}_2\text{H}_6(\text{g})$	0.38 mol	0.49 mol
H_2O	0.20 mol	0.20 mol

在所有條件下, O_2 (g) 的分壓固定為 1 bar。假設在此假想的宇宙中; 在所有溫度下, $\Delta_r S^\circ$ 和 $\Delta_r H^\circ$ 與溫度無關, $\text{B}_2\text{O}_3(\text{s})$ 的標準莫耳熵 (S°) 不會隨壓力而變化, 所有氣態物質均為理想氣體, 且所有物種的狀態都維持不變, 以及反應前後都沒有進一步的分解, 然後

6.9	計算 8930 K 和 9005 K 時的 K_p (壓力的平衡常數)	8.0pt
6.10	計算 在 8930 K 和 9005 K 時反應的 $\Delta_r G^\circ$, 以 kJ mol^{-1} 表示。(如果你未能算出 K_p , 代入 K_p (8930 K) = 2, K_p (9005 K) = 0.5)	6.0pt



Q6-3

Traditional Chinese (Chinese Taipei)

6.11 計算298 K 時燃燒反應的 $\Delta_r G^\circ$ (以 kJ mol^{-1} 表示), $\Delta_r H^\circ$ (以 kJ mol^{-1} 表示) 和 $\Delta_r S^\circ$ (以 $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ 表示)。(如果你未能算出 K_p , 代入 $K_p(8930 \text{ K}) = 2$, $K_p(9005 \text{ K}) = 0.5$) 6.0pt

6.12 在標準壓力 (1bar) 及給定的溫度 T 下, 判斷燃燒反應是否有利, 在下表中勾選 正確答案。 8.0pt

6.13 使用下表的數據計算 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的 $\Delta_f H$ (kJ mol^{-1}) 和 S° ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)。($\Delta_f H$ =形成焓, S° =標準熵) (如果你未能算出燃燒的 $\Delta_r H^\circ$ 和 $\Delta_r S^\circ$, 代入 $\Delta H^\circ = 1000 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\circ = 150 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$) 6.0pt

	$\Delta_f H(298 \text{ K})$	$S^\circ(298 \text{ K})$
$\text{B}_2\text{H}_6(\text{g})$	$36.40 \text{ kJ mol}^{-1}$	$0.23 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\text{O}_2(\text{g})$	0.00 kJ mol^{-1}	$0.16 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\text{B}_2\text{O}_3(\text{s})$	$-1273 \text{ kJ mol}^{-1}$	$0.05 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$



星際之旅中的熱力學

6.1 (5.0 pt)

寫下你的計算過程：

6.2 (12.0 pt)

寫下你的計算過程：

6.3 (6.0 pt)

寫下你的計算過程：



6.4 (3.0 pt)

寫下你的計算過程：

6.5 (6.0 pt)

寫下你的計算過程：

6.6 (6.0 pt)

寫下你的計算過程：



6.7 (5.0 pt)

寫下你的計算過程：

6.8 (3.0 pt)

寫下你的計算過程：



6.9 (8.0 pt)

寫下你的計算過程：



6.10 (6.0 pt)

寫下你的計算過程：

6.11 (6.0 pt)

寫下你的計算過程：

**6.12** (8.0 pt)

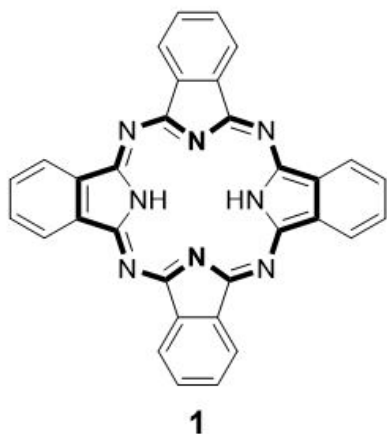
	有利的	不利的
298 K	☐	☐
8930 K	☐	☐
9005 K	☐	☐
9100 K	☐	☐

6.13 (6.0 pt)

寫下你的計算過程：



酞青素 (Phthalocyanines)



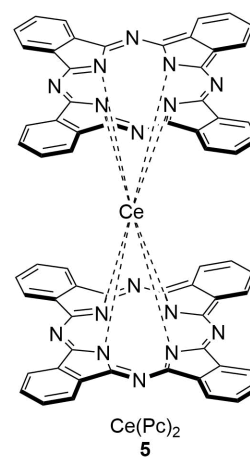
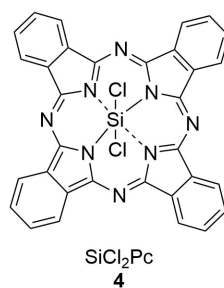
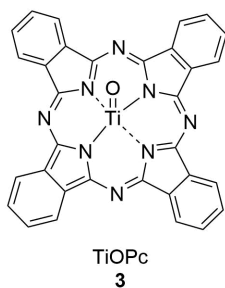
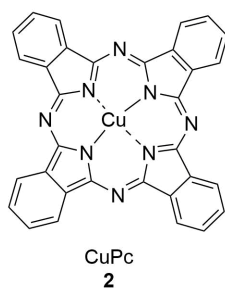
*Emeritus Professor Özer
Bekaroğlu*

酞青素 (Phthalocyanine, Pc) 這個名字源自希臘語中的”石腦油 (naphtha)”，意為岩油；”花青 (cyanine)”，其意指深藍色。土耳其科學家 Özer Bekaroğlu 可被視為土耳其研究 Pc 化學的先驅。

不含金屬的酞青素 (**1**, H_2Pc) 是一種平面大環化合物，分子式為 $(\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2)_4\text{H}_2$ 。

7.1 針對上圖所示的 H_2Pc 分子 (**1**)，其粗體標示的鍵結區域內有多少個 π 電子？

4.0pt





Q7-2

Traditional Chinese (Chinese Taipei)

含有一個或兩個金屬離子的 Pcs 稱為金屬酞青素 (MPcs)，它們有如上圖所示的各種幾何構型。

7.2 完成 答案卷中的表格：請確認上圖中 **2-5** 號中心離子的配位數。 8.0pt

7.3 完成 答案卷中的表格：請確認上圖中 **2** 號、**3** 號、**5** 號化合物的金屬離子 (Cu, Ti, Ce) 的氧化數。 6.0pt

7.4 完成 答案卷中的表格：請確認化合物 **2-5** 號的幾何結構類型。 8.0pt

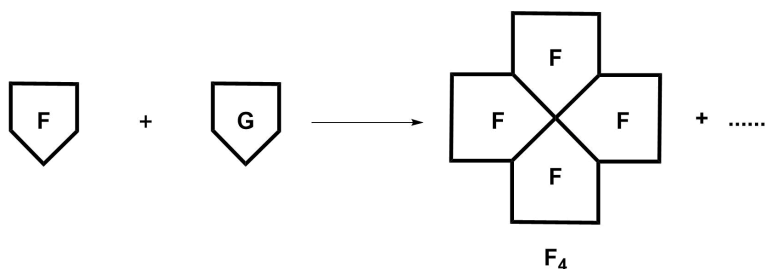
7.5 完成 答案卷中的表格：請確認化合物 **2-5** 號的磁性性質。若為順磁性以” **p**” 表示，若為逆磁性以” **d**” 表示。 8.0pt

7.6 先寫下 化合物 **4** 中矽 (Si) 離子的基態電子組態，**再寫出** 此基態時所有 2p 電子的量子數。 14.0pt

不含金屬的酞青素 (**1**, H₂Pc) 通常是通過鄰苯二甲腈 (phthalonitrile) 進行四聚合環化反應而得。另一方面，不對稱的 Pcs 是由不同的鄰苯二甲腈組合而成，可利用兩種不同的鄰苯二甲腈隨機環化聚合來製得。該方法沒有選擇性，產物可能是所有異構物的混合。

7.7 畫出 以 **F** 和 **G** 隨機環化聚合後，所有可能出現的產物。如果有任何立體異構物須加註順式 (cis-) 或反式 (trans-)。 19.0pt

- **F** 和 **G** 表示兩種不同的鄰苯二甲腈。
- 其中一種產物是 **F₄**，如下圖所示。
- 以類似 **F₄** 的表示法，畫出其他產物。



由於 Pcs 在可見光譜中具有強吸收和高莫耳吸光係數，使其在癌症的光動力療法 (PDT) 中被用作光敏劑。PDT 同時需要光敏劑、光和氧氣，三者單獨存在時沒有毒性，但同時存在會引發光化學反應，導致產生可破壞癌細胞的單重態氧 (¹O₂)。

(multiplicity: 能階重態) ¹O₂

- 能階重態可以定義為 2S+1
- 如果兩個電子的自旋為同向 (↑ ↑)，S = 1；若為反向 (↑ ↓)，S = 0。



Q7-3

Traditional Chinese (Chinese Taipei)

7.8	<u>畫出</u> 氧分子 ($^1\text{O}_2$) 在最低能量單重態的分子軌域 (MO)，並 <u>計算</u> 其鍵級。 · 在單重態時，沒有不成對的電子！	12.0pt
-----	---	--------

7.9	如果將三重態氧分子激發為單重態氧分子所需的光子波長為 1270 nm， <u>計算</u> 此激發過程所需的能量 (以 kJ/mol 為單位)。	6.0pt
-----	--	-------



酞青素 (Phthalocyanines)

7.1 (4.0 pt)

 H_2Pc 的 π 電子數：

7.2 (8.0 pt)

中心離子	銅離子 (Copper ion)	鈦離子 (Titanium ion)	矽離子 (Silicon ion)	鈰離子 (Cerium ion)
配位數 (Coordination number)				

7.3 (6.0 pt)

化合物中的金屬	2	3	5
氧化數			

7.4 (8.0 pt)

幾何結構	化合物
八面體 (Octahedral)	
正方柱 (Square prism)	
四角錐 (Square pyramidal)	
平面四方形 (Square planar)	

7.5 (8.0 pt)

化合物	磁性
2	
3	
4	
5	

7.6 (14.0 pt)

寫出電子組態：

[illegible]



A7-3

Traditional Chinese (Chinese Taipei)

7.7 (19.0 pt)

產物：



A7-4

Traditional Chinese (Chinese Taipei)

7.8 (12.0 pt)

分子軌域圖：

寫出鍵級：

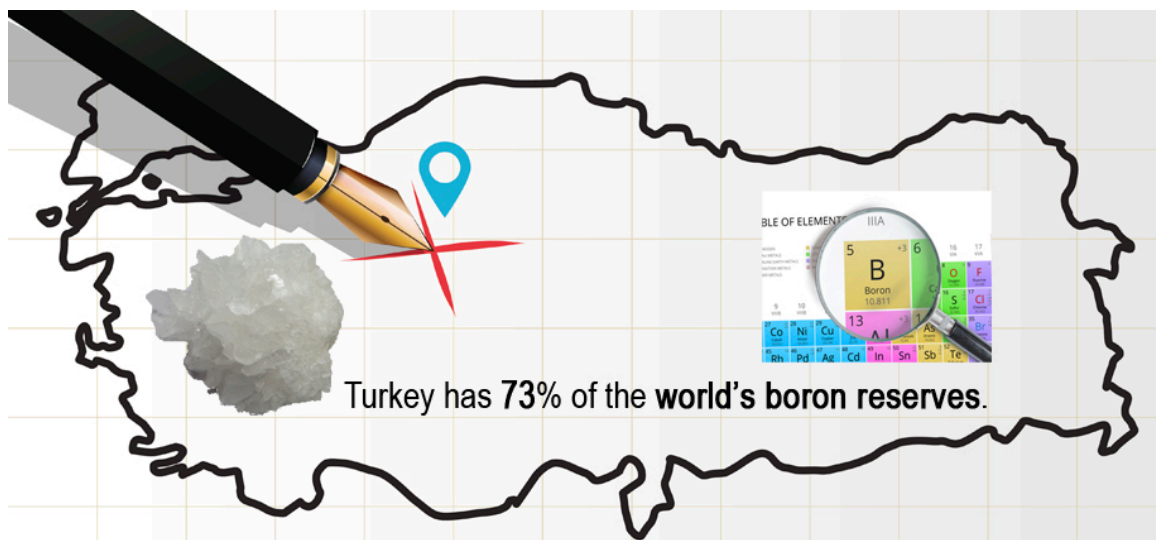
7.9 (6.0 pt)

寫出計算過程：

寫出能量 (kJ/mol) =



硼化合物與儲氫



硼氫化鈉 (NaBH_4) 和硼烷氨 (BNH_6) 是被廣泛研究的化學儲氫材料。本題將探討硼的化學性質以及硼化合物作為儲氫材料的用途。

土耳其 ETI 礦業公司生產的硼礦主成分為硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)。在高壓氫氣與 700°C 的二氧化矽的環境下，將無水硼砂用金屬鈉還原可製得 NaBH_4 ，此方法稱為拜耳法。在此過程中，所有氫都儲存在 NaBH_4 中。另一方面，實驗上可以在無水的四氫呋喃 (THF) 中，於 40°C 下使用 NaBH_4 與硫酸銨反應，來合成硼烷氨 (BNH_6)。(提示： BNH_6 的合成必須在通風良好的通風櫃進行，因為可燃氣體是副產品之一。 NaBH_4 是離子性的化合物，而硼烷氨是由一對路易斯酸鹼對組成。

8.1 寫出 平衡化學方程式：從無水硼砂中合成 NaBH_4 。 3.0pt

8.2 寫出 平衡化學方程式：從 NaBH_4 合成 BNH_6 。 3.0pt

8.3 畫出 BH_4^- 離子與 BNH_6 分子的立體結構。 4.0pt

8.4 計算 NaBH_4 與 BNH_6 中氫的重量百分比 (wt%)。 4.0pt

在室溫及合適的催化劑存在下，可以透過水解反應，釋放兩種化合物中儲存的氫。每莫耳的 NaBH_4 和 BNH_6 在水解反應中，分別釋放出 4 莫耳和 3 莫耳的 H_2 ，以及含有 B-O 鍵的偏硼酸根 (metaborate) 化合物。

8.5 分別寫出 平衡化學方程式： NaBH_4 與 BNH_6 的水解。 4.0pt

三氧化二硼 (B_2O_3) 是一種簡單的穩定硼酸鹽，也可以進一步形成含有環狀 B-O 鍵的硼酸鹽，如 $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ 。由於



Q8-2

Traditional Chinese (Chinese Taipei)

B_2O_3 是酸性化合物，容易與水反應生成硼酸 (H_3BO_3)。另一方面，在高溫高壓下 B_2O_3 與氨的反應產生二維氮化硼，是 B 和 N 原子交替排列組成類似石墨的平面結構。

8.6 分別寫出 生成硼酸 (H_3BO_3) 與生成氮化硼的平衡化學方程式。

4.0pt

8.7 分別畫出 $B_3O_6^{3-}$ 離子、硼酸和一層二維氮化硼的結構 (提示：至少在氮化硼結構中畫出 10 個硼原子)。

6.0pt

此外，稱為硼烷的 B-H 化合物是一類重要的硼化合物。最簡單的穩定硼烷是乙硼烷 (B_2H_6)，許多高級硼烷可以通過乙硼烷的熱解來製備。乙硼烷可以通過鹵化硼和氫化物的複分解來合成。

8.8 寫出 平衡化學方程式：從 BF_3 與 $LiBH_4$ 來合成乙硼烷 (提示：兩個產物皆為硼化合物)

3.0pt

8.9 畫出 乙硼烷的分子幾何構型。(提示：分子中沒有 B-B 鍵)

2.0pt

BH_3 (硼烷) 是一種不穩定的高反應性分子，在一般狀況下不易得到 BH_3 。但是， BH_3 可以與一氧化碳直接結合，生成穩定的硼烷羰基 (BH_3CO) 化合物。 BH_3CO 的製備在探索硼烷的化學中扮演重要作用，因為它顯示硼烷可能存在。

8.10 畫出 BH_3CO 分子的路易士電子點式結構，並標示各個原子的形式電荷。

3.0pt

8.11 在 BH_3 與 CO 之間形成鍵結時，可在 CO 分子的 C-O 鍵中，可觀察到答案卷上的那一個陳述？請勾選正確的選項。

2.0pt

環硼氮烷由單鍵和雙鍵環狀 B-N 單元以及連接到這些原子上的氫原子組成，分子式為 $B_3N_3H_6$ ，與苯相同構型。環硼氮烷可以通過二步驟來合成，包括從氯化銨和三氯化硼的反應中，合成環硼氮烷的對稱三氯取代衍生物 ($B_3N_3H_3Cl_3$)，然後在 THF 中用 $LiBH_4$ 還原 $B_3N_3H_3Cl_3$ 。

8.12 寫出 平衡化學方程式：在 THF (tetrahydrofuran 四氫呋喃) 中，從氯化銨開始兩步驟的合成環硼氮烷。(提示：THF 會與其中一個產物，形成路易士酸鹼對，使其穩定)。

4.0pt

8.13 畫出 環硼氮烷與其對稱的三氯取代衍生物的分子結構。

4.0pt

催化劑可以讓化學反應以較低的能量路徑進行，加快該反應的反應速率。催化劑的催化活性通常由周轉頻率 (TOF) 表示，周轉頻率是定義為：產物的莫耳數除以活性催化劑的莫耳數和時間。

$TOF = \text{產物莫耳數} / (\text{催化劑莫耳數} \times \text{時間})$

一個典型的 BNH_6 水解反應如下：使用 100.0 mM BNH_6 和 5.0 mg CuPt/C 催化劑 (含有 8.2 wt%Pt 的 CuPt 合金奈米粒子鑲嵌在炭黑上)，在 10.0 mL 水中進行 5 分鐘反應，可以生成 67.25 mL 的氫氣。



Q8-3

Traditional Chinese (Chinese Taipei)

- 8.14** 假設催化反應在標準狀態 (1 大氣壓、273.15 K) 下進行，根據生成的氫氣體積，在只考慮 Pt 能作用的前提下，計算以 CuPt/C 催化劑裡的 Pt，進行 BNH_6 水解反應的 TOF (min^{-1})。 4.0pt

對 Cu_xPt_y 合金奈米粒子進行詳細晶體分析的結果 (下標表示合金結構中原子的莫耳百分比)，可以確定以下資訊：Pt 原子組成面心立方單位晶格 (fcc)，各個面心的 Pt 原子被 Cu 取代，最後形成 Cu_xPt_y 合金奈米粒子。根據此上資訊，回答以下問題。

- 8.15** 計算 Cu_xPt_y 合金中的 x 和 y，並寫出合金奈米粒子的簡式。 2.0pt

- 8.16** 繪製 上述的 Cu_xPt_y 合金奈米粒子的單位晶格，並標示各種原子在晶格中的位置。 2.0pt

- 8.17** 假設某合金為 fcc 晶格，其晶格邊長為 380 pm，成分組成為 Cu_2Pt_1 ，Cu 與 Pt 原子在晶格中位置是隨機分布，計算 此合金晶格的密度 (單位： g/cm^3)。 4.0pt



硼化合物與儲氫

8.1 (3.0 pt)

8.2 (3.0 pt)

8.3 (4.0 pt)

8.4 (4.0 pt)



8.5 (4.0 pt)

8.6 (4.0 pt)

8.7 (6.0 pt)

$\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$	硼酸 (Boric acid)	氮化硼 (Boron nitride)



8.8 (3.0 pt)

8.9 (2.0 pt)

8.10 (3.0 pt)

**A8-4**

Traditional Chinese (Chinese Taipei)

8.11 (2.0 pt)

- ☐ 因為反饋 π 鍵的效應，使電子從 BH_3 轉移到 CO ，而使 CO 變長。
- ☐ 因為 CO 提供 π 鍵的電子到 BH_3 ，而使 CO 變長。
- ☐ 由於 CO 提供非鍵結的孤電子對到 BH_3 ，因此 CO 鍵沒有變化或變化微小。
- ☐ 因為 CO 提供 π^* 反鍵結的電子到 BH_3 ，而使 CO 變短。

8.12 (4.0 pt)**8.13** (4.0 pt)**8.14** (4.0 pt)



8.15 (2.0 pt)

8.16 (2.0 pt)

8.17 (4.0 pt)



重金屬離子的定量

為了定量分析工廠廢水池中的重金屬離子，使用分析儀在 298 K 下，進行下列步驟：

步驟 1) 分別自廢水池的五個不同區域各取 10 mL 樣品，混合於 100 mL 燒杯中，再使用磁攪拌器攪拌 5 分鐘。

步驟 2) 從 100 mL 燒杯中取出 10 mL 樣品溶液，一邊攪拌一邊加入 142 mg Na_2SO_4 ，然後再移入具有三電極的電化學槽中，如圖 1a 所示。在此電化學槽中，鉑絲，Ag / AgCl (3 M KCl) 和鉑箔分別作為工作電極，參考電極和相對電極。

步驟 3) 將這些電極連接到恆電位儀，並施加 -0.50 V 的固定電壓 (相對於 Ag / AgCl) 14 分鐘，如圖 1b 所示 (水平線)。假設 14 分鐘已經足以完成預期的電化學反應。

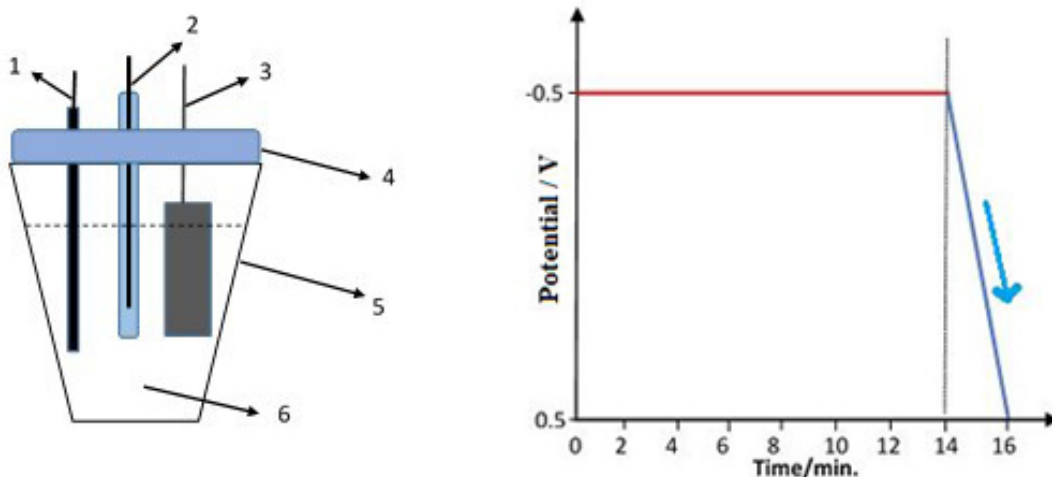


圖 1. a) 電化學槽構造；1) 工作電極 (Pt 絲)，2) 參考電極 (Ag / AgCl, 3M KCl)，3) 相對電極 (鉑箔)，4) 電化學槽上蓋，5) 電化學槽，6) 10 mL 樣品溶液。b) 工作電極的電位變化與時間的關係。y 軸：電位/V(相對於 Ag / AgCl)；x 軸：時間/min。

步驟 4) 以蒸餾水潤洗電極，將其置入另一個裝有 10 mL 0.1 M H_2SO_4 溶液的電化學槽中，並施加電位由 -0.50 V 掃描至 +0.50 V，如圖 1b 所示 (向下斜線，2 分鐘掃完)。此步驟之電流對電位的曲線如圖 2a，此圖就像土耳其最高山脈 Mount Ararat 的絕佳景色 (圖 2b)。



Q9-2

Traditional Chinese (Chinese Taipei)

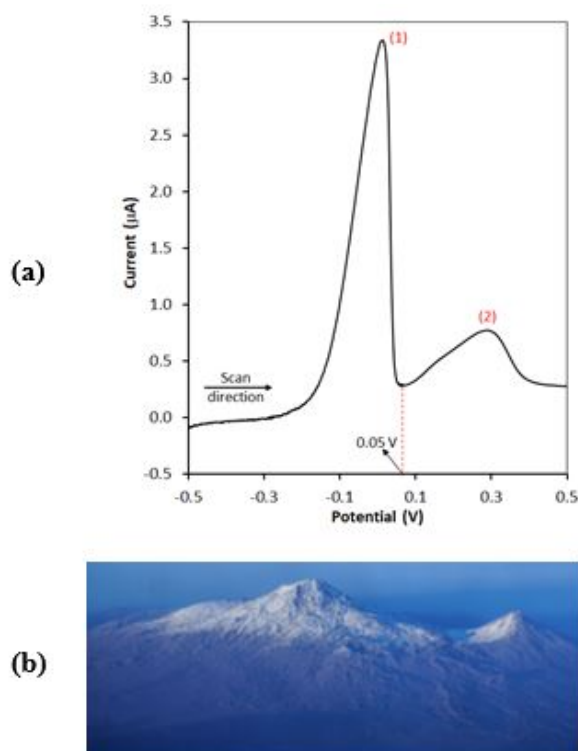


圖 2. **a)** 在 10 mL 的廢水樣品中，固定電位為 -0.50 V 完成如圖 1b(水平線) 後，再潤洗電極，置入 $0.1\text{ M H}_2\text{SO}_4$ 溶液中，掃描電位所得到的電流變化圖。y 軸：電流/ μA ，x 軸：電位/ V (相對於 Ag/AgCl)，**b)** 大、小 Ararat 峰的山景圖。

步驟 5) 由步驟 1 製備的樣品溶液中，另外取出 10 mL，同樣依序進行步驟 2 和 3 的操作。以蒸餾水潤洗電極後，置入 10 mL 的 $0.1\text{ M H}_2\text{SO}_4$ 溶液中。然後，將工作電極維持在 $+0.05\text{ V}$ 的電位 14 分鐘。假定 14 分鐘已經足以完成預期的電化學反應。

步驟 6) 完成步驟 5 之後，將電化學槽中的溶液放入烘箱中，在 150°C 下蒸發，直到乾燥的固體生成為止。

步驟 7) 將 5 mL 乙二胺四乙酸 (EDTA, H_4Y) (圖 3) 溶液加入步驟 6 所獲得的固體中，搖晃使其溶解。已知 1 mL EDTA 溶液相當於 3.85 mg/mL BaCO_3 。然後，調整溶液的 pH 值至 10.0。過量的 EDTA 用 $0.0010\text{ M Ni}(\text{NO}_3)_2$ 標準溶液來滴定，達到滴定終點共消耗 95.60 mL 的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 標準溶液。

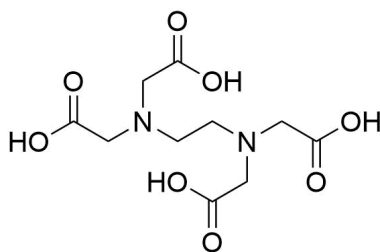


圖 3. EDTA (H_4Y) 的化學結構。



- H_2S 在水中飽和的平衡濃度 $[\text{H}_2\text{S}]$ 為 0.1 M
- $K_{sp}(\text{NiS}) = 4.0 \times 10^{-20}$; $K_{sp}(\text{CuS}) = 1.0 \times 10^{-36}$
- $K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = 9.6 \times 10^{-8}$; $K_{a2}(\text{HS}^-) = 1.3 \times 10^{-14}$

反應	$E^\circ / \text{V (at 298 K)}$
$2\text{H}_2\text{O(l)} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	-0.83
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni(s)}$	-0.24
$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0.00
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu(s)}$	+0.34
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag(s)}$	+0.80
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O(l)}$	+1.23

9.1 在圖 2a 中，峰 1 和峰 2 分別為何？在答案卷上勾選正確的方框。 5.0pt

9.2 在圖 1b 中的第一步（水平線），若將其電位由 -0.5 V 改為 -1.2 V ，則下列敘述何者正確？在答案卷上勾選正確選項。 5.0pt

9.3 根據圖 2a 中的數據，計算 在 298 K 的掃描速率，以 mV/s 表示。 8.0pt

下列電池所測得的電壓為 0.437 V 。

$\text{Pt, H}_2 (0.92 \text{ bar}) \mid \text{HCl}(1.50 \times 10^{-2} \text{ M}), \text{AgCl(sat)} \mid \text{Ag}$

9.4 計算 下面半電池在 298 K 的標準電極電位 (V)
 $\text{AgCl(s)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag(s)} + \text{Cl}^-(\text{aq})$
 注意：必須寫出所有計算過程。 16.0pt

9.5 下列哪一個敘述是此分析步驟 5 的主要目的？在答案卷上勾選正確的選項。 5.0pt

9.6 在答案卷上，分別寫出 步驟 7 中的錯合反應與反滴定反應的淨離子方程式。 6.0pt

9.7 計算 工廠廢水池中所含 Ni^{2+} 的濃度 (mg/L)。注意：必須寫出所有計算過程。 25.0pt

9.8 在步驟 5 所得到的溶液中，通入 H_2S 氣體直至飽和，計算 可使此溶液中 Ni^{2+} 開始沉澱的最小 pH 值。如果你未能解出問題 9.7，代入 20 mg/L 的 Ni^{2+} 樣品溶液作答。注意：必須寫出所有計算過程。 30.0pt



重金屬離子的定量

9.1 (5.0 pt)

- ☐ 峰 1：Ni 的電化學還原/峰 2：Cu 的電化學還原
- ☐ 峰 1：Cu 的電化學還原/峰 2：Ni 的電化學還原
- ☐ 峰 1：Ni 的電化學還原/峰 2：Cu 的電化學氧化
- ☐ 峰 1：Ni 的電化學氧化/峰 2：Cu 的電化學氧化
- ☐ 峰 1：Cu 的電化學氧化/峰 2：Ni 的電化學氧化

9.2 (5.0 pt)

- ☐ 釋出 NO
- ☐ 釋出 NO₂
- ☐ 釋出氮氣
- ☐ 釋出氧氣
- ☐ 釋出氫氣

9.3 (8.0 pt)

寫下計算過程:

掃描速率 = mV/s



9.4 (16.0 pt)

寫下計算過程:

標準電極電位 =V

9.5 (5.0 pt)

- ☐ 以 Ni-Cu 合金薄膜修飾鉑線
- ☐ 以 Ni 薄膜修飾鉑線
- ☐ 自 Ni-Cu 修飾的鉑線，使用電化學剝除 (stripping) Cu 和 Ni 至溶液中
- ☐ 自 Ni-Cu 修飾的鉑線，使用電化學剝除 (stripping) Cu 至溶液中
- ☐ 自 Ni-Cu 修飾的鉑線，使用電化學剝除 (stripping) Ni 至溶液中

9.6 (6.0 pt)

錯合反應:

反滴定:



9.7 (25.0 pt)

寫下你的計算過程:

Ni²⁺ 濃度:..... mg/L



A9-4

Traditional Chinese (Chinese Taipei)

9.8 (30.0 pt)

寫下你的計算過程::

最小 pH 值: