

109年公務人員特種考試司法人員、法務部
調查局調查人員、國家安全局國家安全情報
人員、海岸巡防人員及移民行政人員考試試題

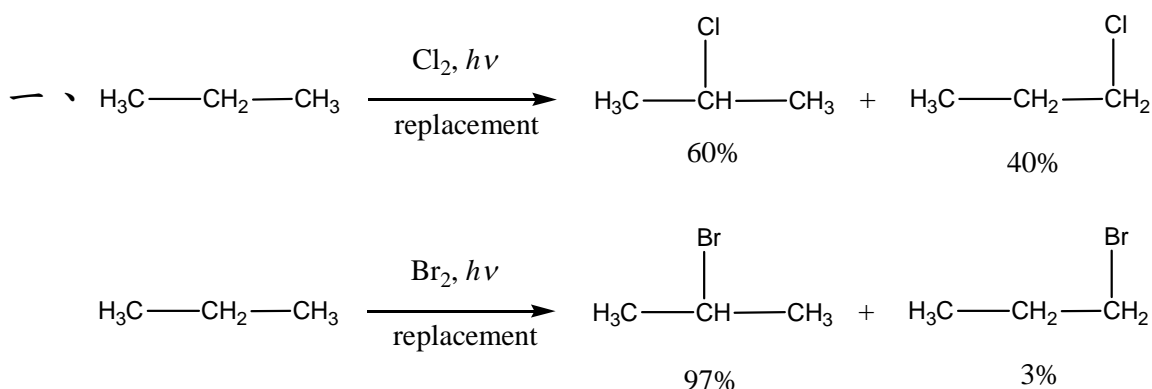
考試別：調查人員
等 別：三等考試
類 科 組：化學鑑識組、醫學鑑識組
科 目：有機化學
考試時間：2小時

座號：_____

※注意：(一)禁止使用電子計算器。

(二)不必抄題，作答時請將試題題號及答案依照順序寫在試卷上，於本試題上作答者，不予計分。

(三)本科目除專門名詞或數理公式外，應使用本國文字作答。



請根據哈蒙德假說 (Hammond Postulate) 解釋為什麼下列自由基溴化反應比起自由基氯化反應的方位選擇性高。(每小題4分，共12分)

(一)請解釋什麼是哈蒙德假說。

(二)請利用能量剖面圖分別解釋自由基溴化與氯化丙烷反應的反應過渡態能量，請標示圖的橫軸與縱軸之含意。

(三)請畫出上述自由基溴化正丙烷以及氯化正丙烷的反應過渡態，請標示化學鍵的長短特徵。

二、請將下列五個化合物的沸點由高往低排列，並解釋沸點高低之原因：(8分)

(A)新戊烷 (neopentane)

(B)正己烷 (*n*-hexane)

(C)2,3-二甲基丁烷 (2,3-dimethylbutane)

(D)1-戊醇 (1-pentanol)

(E)2-甲基-2-丁醇 (2-methylbutan-2-ol)

三、(一)請依照能量由低而高畫出1, 3, 5-己三烯的六個 π -分子軌域，並標示其節面。(6分)

(二)請寫出1, 3, 5-己三烯基態 (ground state) 的電子組態。(2分)

(三)請寫出1, 3, 5-己三烯與順丁烯二酸酐 (maleic anhydride) 進行[6+2]環化加成反應的產物 (注意立體化學)。(2分)

(四)請解釋1, 3, 5-己三烯與順丁烯二酸酐進行[6+2]環化加成反應在熱化學上是不可行的 (thermally forbidden)，但是在照光之下是可行的 (photochemically allowed)。(4分)

(五)請寫出1, 3, 5-己三烯與順丁烯二酸酐進行狄爾斯阿德爾反應 (Diels-Alder Reaction) 的產物 (注意立體化學)。(2分)

(六)那兩位化學家因為前沿分子軌域 (Frontier Molecular Orbitals) 理論的研究而獲頒1981年的諾貝爾化學獎。(2分)

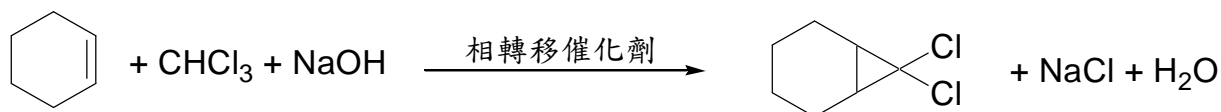
四、依據所列資料推論化合物分子結構式，推估不飽和度並須將光譜訊號與分子結構加以連結及說明。

(一)化合物 A 分子式 C_5H_8O ；碳核磁共振光譜 (^{13}C NMR)： δ 173(C_q), 67(CH_2), 27(CH_2), 20(CH_2), 9(CH_2)，其中 C_q 代表四級碳。它的紅外線光譜 (IR spectrum) 有數個很強的訊號： $<3000\text{ cm}^{-1}$, 1730 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} , 1250 cm^{-1} 。(5分)

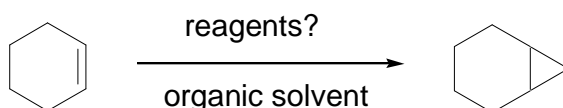
(二)化合物 B 分子式 $C_9H_{10}O_2$ ；碳核磁共振光譜 (^{13}C NMR)： δ 181.0(C_q), 139.7(C_q), 128.6(CH), 127.6(CH), 127.3(CH), 45.4(CH), 18.1(CH_3)。它的紅外線光譜 $3500\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ (broad), 1708 cm^{-1} (strong)。(5分)

(三)化合物 C；質譜 (m/z)：113(M^+), 86, 68, 40, 29, 27；氫核磁共振光譜 (1H NMR)： δ 4.1 (quartet, $J = 7.1\text{ Hz}$, 2H), 3.5 (singlet, 2H), 1.3 (triplet, $J = 7.1\text{ Hz}$, 3H)；紅外線光譜 $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ (strong), 2260 cm^{-1} (medium), 1740 cm^{-1} (strong)。(10分)

五、(一)何謂相轉移催化劑 (phase-transfer catalyst) ? 請在下列的反應中添加一個相轉移催化劑並分別解釋它在水相以及有機相中的功能。(10分)

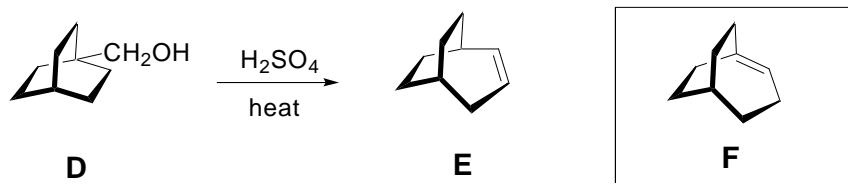


(二)請提供下述有機溶劑中欲製雙環[4.1.0]庚烷之試劑。(2分)

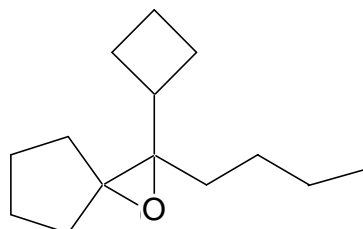


六、(一)請逐步寫出反應物 D 到產物 E 轉換過程的各個中間物。(6分)

(二)請解釋在你的反應機制中重排發生的原因以及為什麼沒有生成產物 F。(4分)



七、(一)請使用五個碳以下的任何醇類 (例如: 環戊醇、環丁甲基醇) 當作原料完成下列化合物的合成。(7分)



(二)請以乙炔及1-溴-2-甲基丙烷 (又稱異丁基溴) 當作原料完成(±)-2,7-雙甲基-4,5-辛二醇的合成。你可以使用任何無機試劑。(7分)

(三)使用任何有機、無機試劑完成下列的合成。(6分)

