

The Insufficient Approach for Organic Chemistry

V 0.0.2.1 beta Not Responsible for Error

作为 CIE 考试的重要部分，有机化学的题目不仅需要会做，而且需要会做的速度上有保障，否则难以招架素质差的 CIE 把题目设置成“一道题，做一年，0 分不花一分钱”。这里介绍有机题目的各大类型并且提出一些解题技巧以及一系列一定需要记住的反应机理和试剂，用于提升考试做题效率，在掌握核心科技以后（雾），选择题需要大量刷题掌握题感，而填空题则可以放飞自我，需要注意。

选择题：

【experimental】这里粗略的给出一些用于快速做有机选择题的方针和一般情况下做有机选择题的判断方法，归根到底还是一个速度问题，希望你们勤加练习

- Cracking
- Free radical substitution
- Nomenclature
- Isomers
- Reaction Pathway

简答题：

背诵定义：作为简答题的日常，有机化学也少不了各式定义题目…这里需要区分清楚各个机理的定义以及基本内容，否则背不出来还在这里花时间就很难以接受。下面列出常见的定义以兹鼓励：

- Structural/Molecular/Empirical Formula: The structural formula shows how individual atoms are joined together in a molecule. /The molecular formula gives the actual number of atoms of each element present in a molecule. /The empirical formula gives the simplest whole number ratio of the number of atoms of each element present in a molecule.
- Homologous Series: A series of organic compounds which have the same general formula and functional group
- Functional Group: an atom or a group of atoms within a molecule that is responsible for certain chemical properties and reactions of the compound
- Structural isomerism/ Stereoisomerism: Structural isomers are molecules which have the same molecular formula but a different structural formula/Stereoisomers have the same molecular and structural formula but the arrangement of their atoms in space is different [3D]
- EDG/EWG[Optional]
- Carbocation/Carbonian : A carbocation is a species that carries a positive charge on a carbon atom/A carbanion is a species that carries a negative charge on a carbon atom
- Nucleophile/ Electrophile: Donor of a Lone pair of electrons forming dative covalent bond, Electron rich species which is attracted to a group that can accept a pair of electrons/Acceptor of a Lone pair of electrons, Electron deficient species which is attracted to a group that can donate a pair of electrons
- Homolytic /Heterolytic fission: The breaking of a covalent bond such that one

electron goes to each of the atom, forming free radicals (Use Curly Half Arrow)/Breaking of a covalent bond such that both the electrons go to the same atom, forming positive and negative ions(Use Curly Arrow)

- Free radical/Free radical substitution : Reaction of ethane with Chlorine or Bromine
- Nucleophilic Substitution : An atom/group of atoms [of an element] replaced by another starting with an nucleophilic substitution
- Nucleophilic Addition/ Electrophilic Addition : Two or more molecules react together to form a single molecule starting with nucleophilic/electrophilic attack
- Elimination: A small molecule is removed from a larger one [usually form a double bond]
- Polymer/Polymerization (addition/condensation) :the formation of long chain molecules through small subunit
- Addition/Condensation: the combination of two alkene by breaking down the C=C bond/the combination of two molecules through the removal of a small molecules($\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$)
- Hydrolysis: the addition of water (H_2O) to a molecule
- Dehydration: removal of a water (H_2O) as the result of the reaction
- Cracking : Cracking is a chemical process of converting longer chain alkanes into shorter chain alkanes and alkenes or hydrogen which are more useful by the action of heat and catalyst

结构命名：请遵守 IUPAC 基本命名法则，画出结构式以后一定要选出主链！（血泪史）这里要再强调一遍命名顺序：

By: https://en.wikipedia.org/wiki/IUPAC_nomenclature_of_organic_chemistry

1. 画出结构式（displayed formula 最佳，当然各位熟练之后画个 skeletal 就好）
2. 寻找主链，标出主链名称（见到碳链就要上，包括 nitrile 里面的那个 C 也算！）
3. 判断主链是 $-/\equiv$ 键，给出 alkane/alkene/alkyne
4. 对主链标号
5. 寻找各个功能团的位置（注意是否带环）
6. 插上支链
7. 按照键位 > 支链 > 功能团的顺序标定序号，如果超过一个功能团接在同一碳上则用 di-/tri- 区分
8. 按照字母表顺序对功能团重新排序，并给出正确形式(功能团顺序按照首字母 a-z 进行排序)

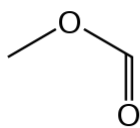
常见功能团合集（需要牢记）：

Functional Group	Displayed Structure	Formula	naming
Alkane		C_nH_{2n+2}	-ane
Alkenes		C_nH_{2n}	-ene
Alcohols		$RC-OH$	-ol
Aldehydes		$RCOH$	-al
Ketones		$RCOR$	-one
Carboxylic Acids		$RCOOH$	-oic acid
Esters		$RCOOCR$	alkyl- -oate
Halogenoalkanes		$C-X$	χ -fluoro, χ -chloro, χ -bromo, χ -iodo

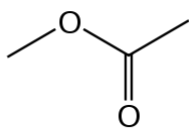
特殊命名复习：Ester

Ester 名字的结构：

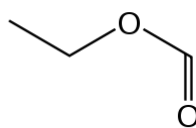
$R-CO-O-R$: alcohol group + carboxylic group (-oate/ate)



methyl methanoate
(formate)



methyl ethanoate
(acetate)



ethyl methanoate
(ethyl formate)

要点是：酸脱羟基 (OH) 醇脱氢 (H)，反向抽烟 (命名) 日神仙

对，醇的名字要写在支链上面 (-yl)，主链是酸 (带-oate)

有一类特殊的化合物需要注意：hydroxyalkanitrile (这是 AS Level 唯一需要加上 prefix 的)，hydroxyis-OH 的前缀，nitrile 是 $-C\equiv N$ (注意这里的这个 C 也应该被视作碳链的一部分)

同分异构体绘画技巧：按照下列顺序绘画

- Functional: Compounds with the same molecular formula but with atoms arranged to give different functional groups
- 不同官能团以及是否成环 (in AS particular, Aldehyde and Ketone, 反正 ether 不存在)

- Positional: Compounds with the same molecular formula but different structures due to different positions of the same functional group on the same carbon skeleton
功能团的不同组合方式: Basically the number = nCr 需要注意的是在 general formula 补齐的情况下, 应该计算的方法在主链画上对称轴之后把
- Chain: Compounds with the same molecular formula but different structures of the carbon skeleton
不同碳链的绘画方式 (注意, 是否成环) 一般来说, AS 的同分异构体主要集中在 这里了

立体异构体绘画技巧:

- Cis-Trans:
 1. Identify all double bond
 2. Find if the diagonal have different functional group
 3. Find if the same carbon share identical functional group
 4. Draw the basic cis-trans structure and use it to help with the development

看起来像条船的叫做 cis, 像个躺椅的叫 trans, 当然你写 Z/E 构型更好更科学 (cis \approx Z, trans \approx E)

如何判断一个有机物是否是 cis-trans?

1. 是否有 C=C 双键
2. C=C 双键一侧碳是否有相同的功能团? 只有在双键某一侧碳的功能团不同的情况下才需要讨论 cis-trans 的问题

一般来说, (尽管基本没有考到过) Cis 的能量要比 trans 的高一些, 因此一般情况下, trans 比 cis 更稳定

- Optical isomer
 1. Identify chiral center
 2. Draw space formula of the structure
 3. Draw a dashed line
 4. Flip the whole structure of the product

有没有旋光异构体的要点就在于判断是否有手性碳 (C*), 即四个碳单键的方向的功能团都不一样 (在环结构中则是对称性不一样的链接也算) 判断标准是: two non-super imposable configuration

结构式一般都需要画出三维结构保证稳定, 并且可能需要标注手性碳 (*)

如果左旋和右旋异构体的数量一样, 那么这个溶液就是外消旋的 (Racemic), 如果不是, 则是左旋或者右旋的

三个 formula 的区别:

a. Structure

只需要写出正确的化学方程式即可, 例如 CH3CH2CH(OH)CH3

较为常见的出现在考试中, 一般这个时候的建议是画出 skeleton formula 再进行判断, 极度不建议使用一般的结构式进行判断, 后果自负 (当然画框脱水法反而在这里好用一些)

b. Display

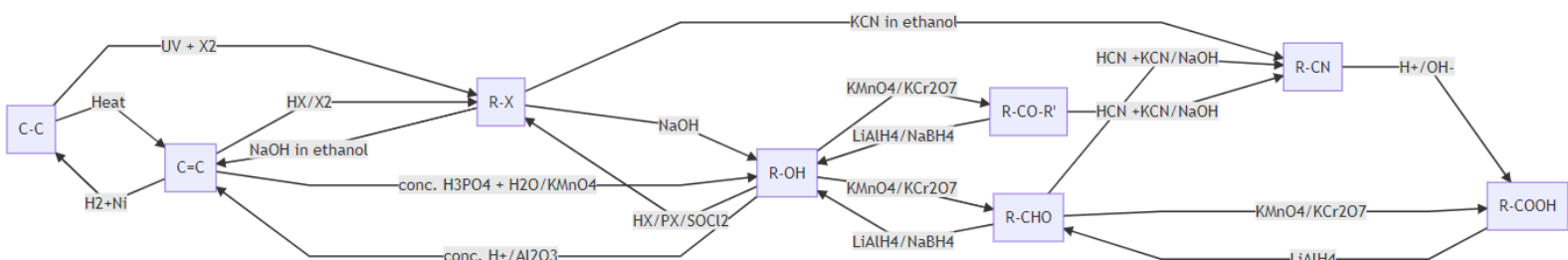
比较少见的形式, 要求画出所有的碳键和功能团, 传统意义的角度来说反而是最常用的。如果比较偷懒可以考虑用 skeleton formula 的形式来代替, 但是对于新手推荐画出所有反应区域的

c. Empirical

将化学结构式化成最简，基本不会用（只会用于计算题上面，正确的判断分子式的办法是根据 Mr 和 Empirical Formula 的整数比写出结构式然后再进行下一步的判断）

实验简述：

简答题的实验简述有多种类型，包括判断反应类型，反应试剂，反应机理等。对于繁复多样的各式反应，我们只有掌握一张合成路线图就可以以不变应万变，做到充分的了解一个



实验的同时还能更好的掌握大局观（我一直希望 CIE 能在书里画一个这个来着的，但是这样会让题目显得很简单）请务必把这张表背下来，基本上不可能考出这个范围的了

General 的答题步骤

1. 重写化学式为结构式
2. 标出变化部分（可能的话，在这个阶段根据氧化数判断是不是 oxidation/reduction）
3. 判断反应类型
4. 根据类型和结构式判断反应试剂（一般考到这里也就结束了，不会再往下面问更深的东西）
5. 根据 4 个机理的内容具体作答（我会给出一些常见的部分的模板）

请注意一些试剂的有效范围——不是所有的试剂都可以通吃反应，不同的反应条件也能造成不同的效果，请一定要区分好 heat with distillation 以及 heat with reflux 的区别

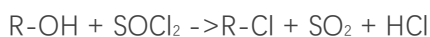
● Reaction with Inorganic reagent

- Alcohols

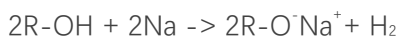
1. $\text{PCl}_5/\text{PCl}_3$:



2. SOCl_2

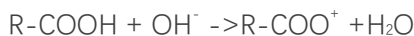


3. Na

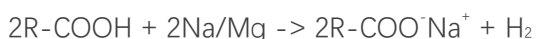


- Carboxylic Acid

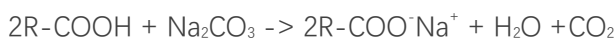
1. Alkaline



2. Metal



3. Carbonates



● Polymerization

LDPE/HDPE: LDPE 是由 R-O-O-R 催化的，HDPE 是由 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 催化的

● Reaction Condition

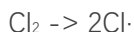
TBA.

机理讨论：

在 CIE 阶段，真正需要我们去牢固掌握的机理只有下列四个（这些非常重要，要求你正确的画出箭头和电性），而其他的机理本质上不需要掌握，凭着画框脱水法之流一样可以活的相当滋润（实际上画框脱水会在 MCQ 里面帮大忙）

- Free radical substitution

1. Initiation

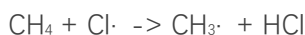


条件一定需要写上 UV, 箭头是 half curly arrow, 一边一个

注意这里的断键是 heterolytic fission, 电子是一边一个 ($\text{Cl}\cdot + \cdot\text{Cl}$)

断键取决于键能, 因此主要挑键能低的断 (可以从 data booklet 里面调研数据)

2. Propagation



随便拆 reactant 上面的键, 只要不形成 H 就可以了

3. Termination

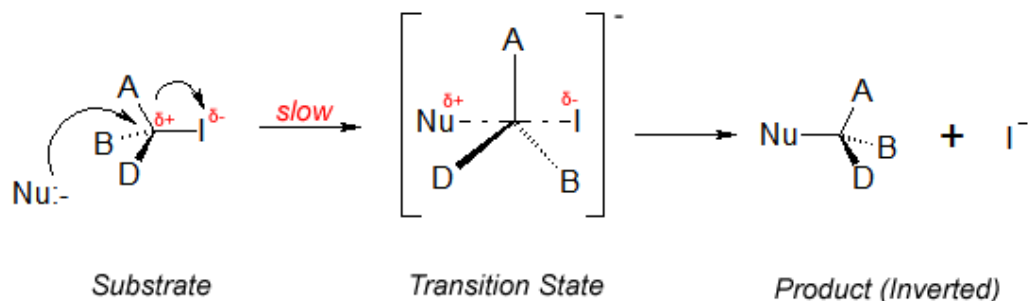


两个 free radical 撞在一起就可以了, 注意在一些情况下, 反应物的碳链长度可以延伸: $\text{CH}_3\cdot + \text{CH}_3\cdot \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_3$ 然后再次进行 free radical substitution...

- Nucleophilic Substitution

这两个反应都要求标出所有必要的极性和孤对电子

- a) SN2 (second order reaction)



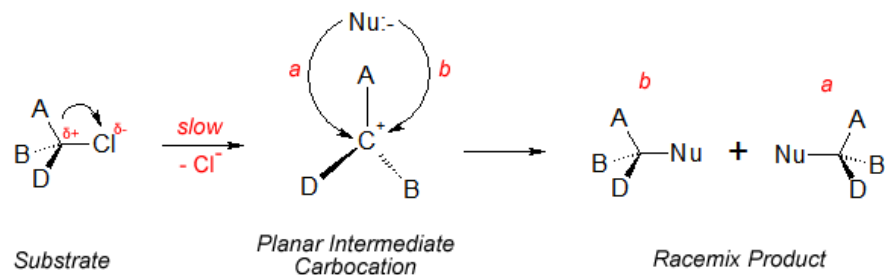
SN2 主要发生在 primary carbon 上, 因为 steric hindrance 比较小, 起不到阻碍作用。Nu⁻可以直接进攻这个极性碳, 而 primary carbocation 很不稳定, 因此无法进行 SN1 反应

注意：

Intermediate 的 - charge 一定不要忘记画上

这个产物是有手性的, 而且会反向原来产物的手性 (像雨伞一样)

- b) SN1 (first order reaction)



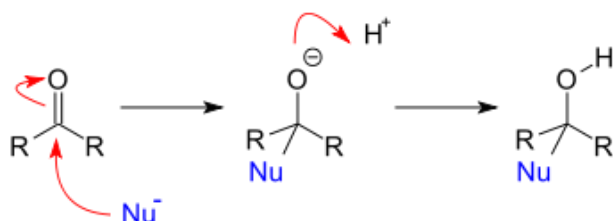
SN1 主要发生在 tertiary carbon 上面，因为三个 alkyl group 的 steric hindrance 很高，起到了很强的屏蔽作用，使得 Nu⁻ 无法直接进攻，只能等较为稳定的 tertiary carbocation intermediate 形成之后再主动进攻

注意：

不要忘记 intermediate 的 + charge

因为 tertiary carbocation 是 trigonal planar，因此 Nu⁻ 可以从上下两个方向进攻，从而形成对等的左旋和右旋产物（Racemic product）

- Nucleophilic Addition

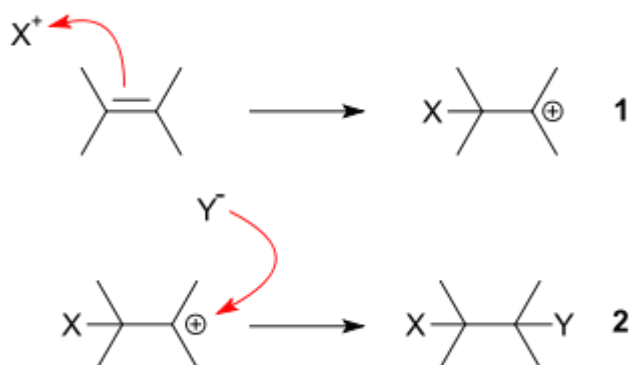


这个 reaction 重要的原因是因为通过添加 C≡N 可以使得碳链长度延长

这是一个类似“捅菊花”的反应，因为 C=O 键也是极性键，因此 C⁺ 可以被 Nu⁻ 进攻，同时这里的 C 会有 5 个键，因此断掉一个形成 C-O⁻，注意不要忘记这里的 - charge，然后再让这个 C-O⁻ 进攻 H⁺ 形成 hydroxyalkanenitrile

注意，如果使用 HCN 的话，需要加入 NaCN/NaOH 充当催化剂

- Electrophilic Addition

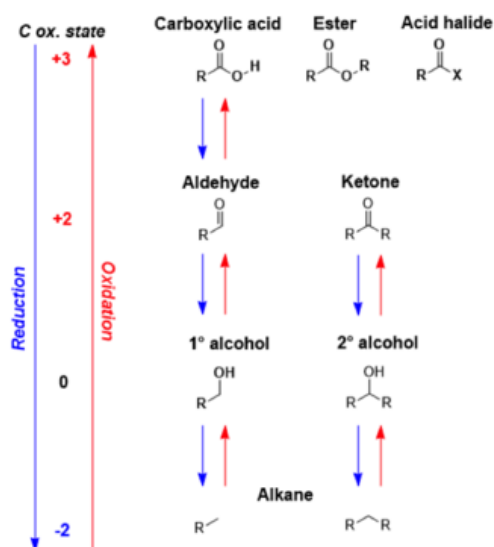


π 键 (双键) 是 electron rich 的地方，因此其电子可以主动进攻 E⁺ 或者通过形成 induced dipole-dipole bond 来促使电子进攻，形成一个 carbocation intermediate

请记住 Markovnikov's rule：H 亲 H（在 H 多的碳上），E⁺ 亲 C（在 alkyl group 多的碳上），本质上是由于产生的 carbocation 的稳定性导致的 (positive inductive effect & EDG)，用于判断产物的 major/minor

● Oxidation/Reduction[Optional]

Oxidation Ladder



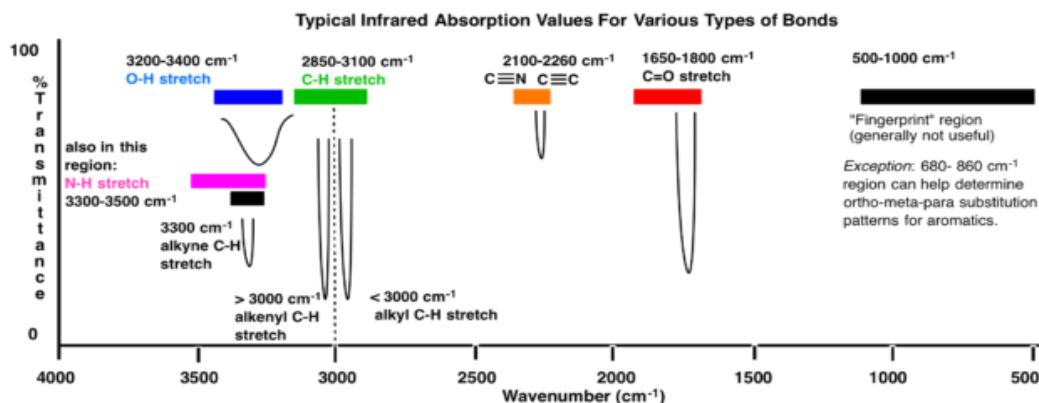
- 氧化用[O]表示，还原用[H]表示
- Cold dilute KMnO_4 对 $\text{C}=\text{C}$ 有效生产 diol ($\text{C}=\text{C}$ 加上 conc. H_3PO_4 生成 alcohol), Hot Conc. KMnO_4 对 $\text{R}-\text{OH}$ 和 $\text{R}-\text{C}=\text{O}$ 有效, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 对 $\text{R}-\text{OH}$ 和 $\text{R}-\text{C}=\text{O}$ 有效
- Hot Conc. KMnO_4 可以继续氧化 $\text{R}-\text{COOH}$ 成为 Carbonic Acid 并且热分解 ($\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$)
- LiAlH_4 对 $\text{R}-\text{OH}$ 无效而对 $\text{R}-\text{COOH}$ 和 $\text{R}-\text{C}=\text{O}$ 有效, NaBH_4 对 $\text{R}-\text{COOH}$ 无效而只对 $\text{R}-\text{C}=\text{O}$ 有效, H_2+Ni 只对 $\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{R}-\text{CO}-\text{R}'$ 有效 (在 AS 情况下是这样的) *
- 通过反向判断氧化产物 (比如说 cleavage 的产物) 可以获得原始 reactant 的化学式

红外光谱：

粗看起来 CIE 的光谱简直就是无头乱麻，但正是因为如此，CIE 的红外光谱才不可能设计一个让你准确识别的题目。通常都是需要结合化学式 (和其它谱) 来判断。在我们的学生阶段，CIE 光谱给出的条件是非常有限的，能识别的只有四个标志性特征，所以答题也只需要做出特征的具体比较即可 (而不要参见 data booklet 提供的非常详细的那张你横竖都看不出来东西的表)

一般来说，我们只需要关注如下图所示的区域，也就是 Group Frequency area 的特征曲线，而指纹区的特征由于人脑和眼睛的性质是不能为我等还存在 sanity 的人所阅读的。相反，这更适合于 san-cheek 撕卡前夕投个检定。一般来说，红外吸收谱的横坐标是 wavenumber，单位是 cm^{-1} ，也就是 frequency 的倒数 (不然不同的吸收峰坐标不一样，是一个伸展坐标系)。纵坐标则是吸收率 (transmittance/absorbance) 红外光谱的产生原因主要是 dipole 的拉伸，因此使用 spring analogy 去理解是一个比较好的过程。

注意：在 CIE AS 阶段，红外光谱阅读都是辅助手段，只需要进行基础比较就可以了，基本不需要考虑带 N 的一般，可以通过先观察需要对比的化学式来减少进行判断的损耗程度 (比如说事先排除 $\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{N}-\text{H}$ 之类的操作)

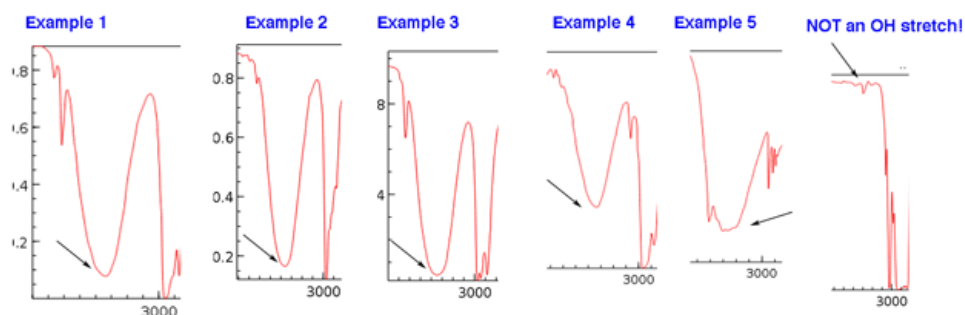


我们需要在 AS level 认识的红外光谱，归根结底可以划分成四个特征：

1. 3400-3200 的 O-H 吸收区

- 这里的吸收区一般都代表着 O-H (3300-3500 可能是 N-H)
- 较为粗大的吸收区一般是 Carboxylic Acid
- 较为细小的吸收区一般是 Alcohol
- 一般来说他们的吸收率都比较高，如果你在这个区域见到的是一个很浅的吸收峰，那么很大概率就不是 O-H
- 如果这个吸收峰和 3000 左右的 C-H 吸收峰合并了，那么基本可以断定他是 carboxylic acid 的吸收峰

A collection of “tongues” - the O-H stretch around 3400-3200 cm^{-1}

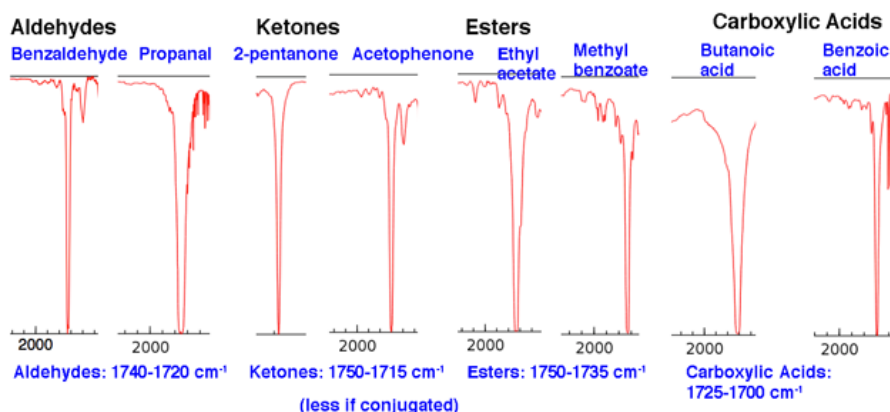


With the exception of the last example, each of these “blobs” represents the OH stretch of an alcohol

2. 1630-1800 的 C=O 吸收区

- 在 1700 左右一个尖锐的吸收峰（大宝剑）意味着肯定就是 C=O
- 如果吸收峰在 1630 以下，则肯定不是 C=O

A collection of “swords” - the C=O stretch around 1700 cm



Almost always the strongest peak on the spectrum

3. 3000 左右的 C-H 拉伸区
 - a) 低于 3000 是 alkane
 - b) 高于 3000 是 alkene
 - c) 一般吸收峰比较弱，不会像 C=O 大保健一样
4. 2200-2500 的 C≡X 吸收区
 - a) 这里特别微弱，加上基本不考 nitrile，可以略过了
 - b) 如果非要为的话，你就要注意底噪和微弱的吸收峰的区别了
 - c) 只需要寻找 C≡N 这个特殊的吸收峰就好了，C≡C 不存在于 AS

光谱方面没有什么巧计了，还是需要去多练一些才能有明确的判断，这里建议去搜索一些光谱进行自我训练。反正它才加进考纲里面两年，翻不起什么大浪的。最多会给你几个光谱判断谁是谁或者在选择题里面提供帮助。掌握以上四点，绝对不会翻车

给出一些较为标准的回答模板供参考：

—(在你自己做出判断以后)—

Spectrum A consist of strong/weak absorbance at xxxx/cm, so it contains y-y functional group

Spectrum B consist of strong/weak absorbance at xxxx/cm, so it contains y-y functional group

Spectrum C consist of strong/weak absorbance at xxxx/cm, so it contains y-y functional group

Therefore, spectrum A is zz, B is zz, C is zz