
成环秘籍

与目前仍在孤独地坚持学习有机化学的竞赛同学共勉

裴 坚

2020 年春

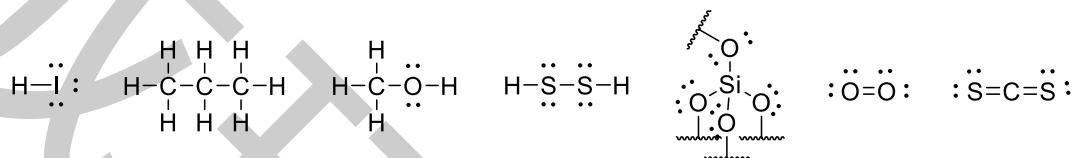
第一卷

参考答案

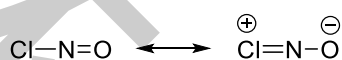
第 1 题

- 1、 NH_3 和 H_2O 均为 sp^3 杂化；
- 2、根据 VSEPS 理论， NH_3 和 H_2O 中心原子的成键数和孤对电子数之和为 4，键与孤对电子之间构成正四面体； NH_3 有一对孤对电子，分子呈三角锥形； H_2O 有两对孤对电子，分子呈折线形。

第 2 题

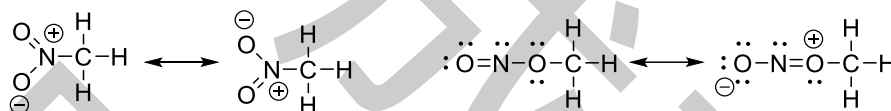


第 3 题



前者不带形式电荷，更加稳定。

第 4 题



左：硝基甲烷；右：亚硝酸甲酯

硝基甲烷和亚硝酸甲酯的路易斯结构式如上图所示。

硝基甲烷的两个共振式均存在形式电荷，极性更大。

硝基甲烷的两个 N-O 键等同，键级为 1.5；硝酸甲酯的两个 N-O 键不同，外侧为 1.5~2，内侧为 1~1.5。

第 5 题

sp^2 杂化；通过两个未杂化的 p 轨道头碰头形成 σ 键，比普通的碳碳单键弱。

第 6 题

平衡移动应考虑实际的浓度情况，本体应指标准条件下的平衡移动。

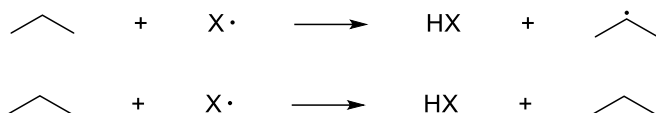
- (a) H_3O^+ 和 HCN 是 Brønsted 酸； H_2O 和 CN^- 是 Brønsted 碱；平衡左移。
- (b) NH_3 和 CH_3OH 是 Brønsted 酸； CH_3O^- 和 NH_2^- 是 Brønsted 碱；平衡左移。
- (c) HF 和 CH_3COOH 是 Brønsted 酸； F^- 和 CH_3COO^- 是 Brønsted 碱；平衡右移。
- (d) NH_3 和 CH_4 是 Brønsted 酸； CH_3^- 和 NH_2^- 是 Brønsted 碱；平衡右移。
- (e) H_3O^+ 和 HCl 是 Brønsted 酸； H_2O 和 Cl^- 是 Brønsted 碱；平衡左移。
- (f) CH_3SH 和 CH_3COOH 是 Brønsted 酸； CH_3S^- 和 CH_3COO^- 是 Brønsted 碱；平衡右移。

第 7 题

亲核性： I^- 、 H_2S (S)、 AlCl_3 (Cl)、 MgO (O)

亲电性： H^+ 、 $^+\text{CH}_3$ (H、C)、 H_2S (H)、 AlCl_3 (Al)、 MgO (Mg)

第 8 题



产物比例由以上两步反应决定，该步反应为卤代反应的决速步，因此为动力学问题。对于上述反应，氯化与溴化均为吸热反应，氯化吸热少，溴化吸热多。因此，氯化反应的过渡态来的更早，过渡态更近似于底物（丙烷）；溴化反应的过渡态来的更晚，过渡态更近似于产物（两种丙基自由基）。因此氯化反应两种产物的过渡态能量差别较小，选择性差；溴化反应两种产物的过渡态差别较大，选择性好。因此，丙烷与等摩尔的 Cl_2 和 Br_2 反应时，由于氯自由基与丙烷反应更快，因此生成了两种自由基，接着两种自由基与 Br_2 反应，就生成了两种溴代丙烷，这就使得溴化反应的选择性要比丙烷与 Br_2 单独反应要差得多。

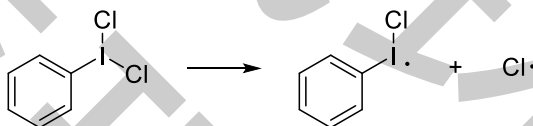
第 9 题

- 1、与 $\text{Cl}-\text{Cl}$ 键和 $\text{C}-\text{H}$ 键相比， $\text{I}-\text{I}$ 键的键能小，活性更高，更易反应，优先和体系中的自由基反应，生成碘代物和碘自由基，从而抑制了其他自由基反应；
- 2、碘自由基反应活性低，难以继续反应，导致链传递无法发生，自由基反应终止。

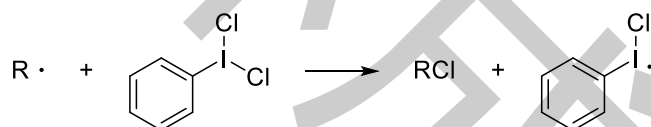
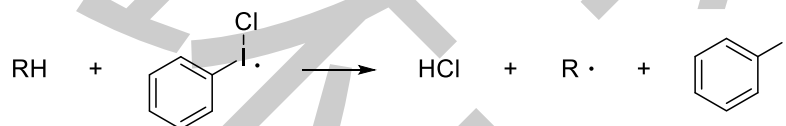
第 10 题

sp^3d 杂化，变形“T”形。

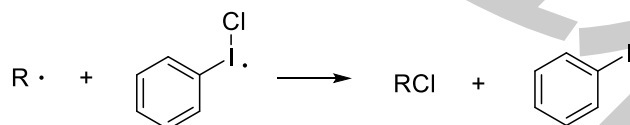
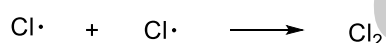
链引发：



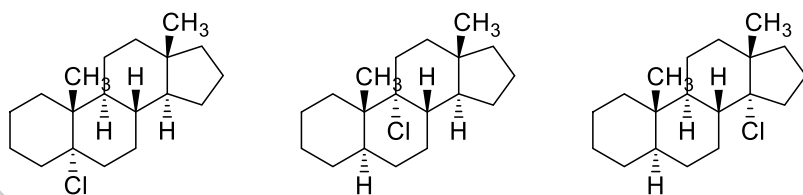
链传递：



链终止：

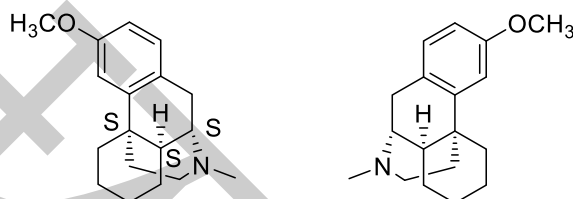


三种产物：

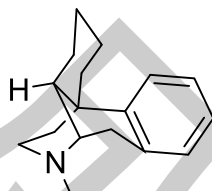


向上的氢受到两个甲基的位阻，反应活性较差。

第 11 题



左侧为手性位点和绝对构型；右侧为对映体。



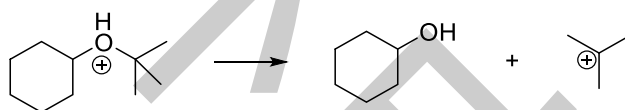
第 12 题

卤代烃 S_N2 反应需要经历三角双锥过渡态完成瓦尔登反转，非取代键的键角需要从正四面体的 $109^\circ 28'$ 扩张到 120° 。环丙烷和环丁烷的键角仅有 60° 和 90° ，键角继续增大会导致环系张力极大，反应难以发生。

第 13 题

碘离子浓度较大，进一步发生碘取代碘的反应，使产物消旋。

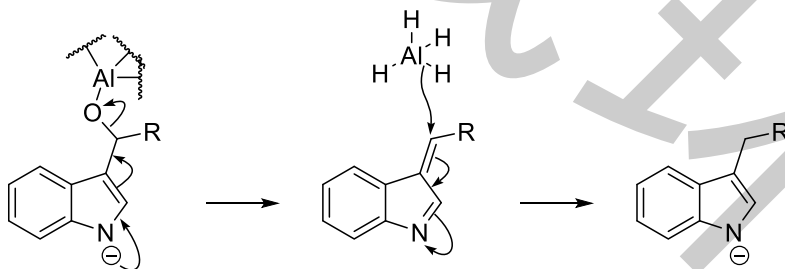
第 14 题



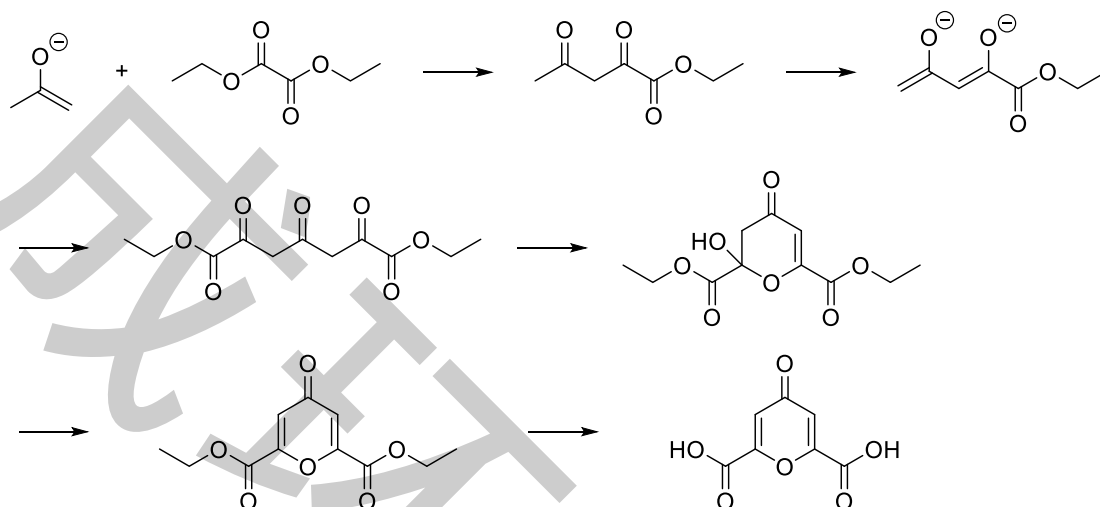
E1 消除，酸增强环己氧基的离去能力。

第 15 题

吡啶环有较强给电子能力，辅助羟基离去，使第二步还原能够发生。

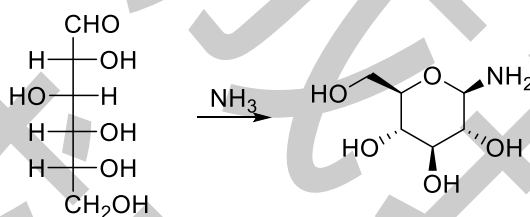


第 16 题



同学可以根据这个过程再多画一些结构,包括羰基的氧对羰基正离子的亲核加成,然后再脱去 α 位氢形成烯醇醚。

第 17 题



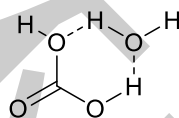
微量酸条件下,半缩醛形成羰基正离子,接着氨与羰基正离子发生加成反应。

第 18 题

6 电子过渡态。

能脱羧的底物至少需要一个羟基(氨基)。

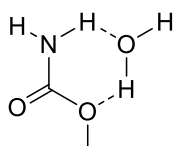
1、能,脱羧产物为甲醇。



2、不能。

3、能,脱羧产物为 NH_3 。

4、能,脱羧产物为 HNCO 和甲醇。



第 19 题

若发生 S_N1 ，则会生成苯基正离子，苯基正离子稳定性差，能量高，不利于反应。

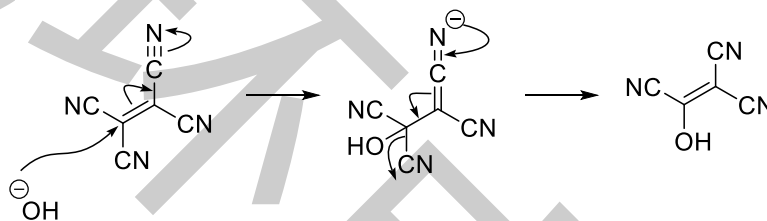
若发生 S_N2 ，亲核试剂需要在重氮基团 C-N 键的反键轨道进攻；C-N 键的反键轨道在苯环内部，位阻效应使 sp^2 杂化碳的 S_N2 反应难以发生。

第 20 题

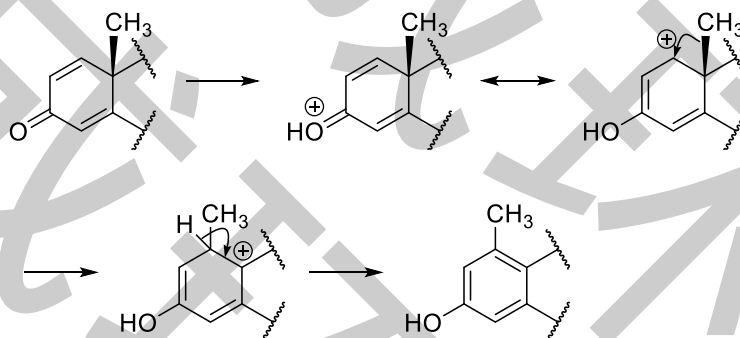
泰诺的主要成分为对乙酰氨基酚，阿司匹林的主要成分为乙酰水杨酸。

酰胺比酯更加稳定，同时乙酰氨基酚的酸性比乙酰水杨酸更弱。

第 21 题



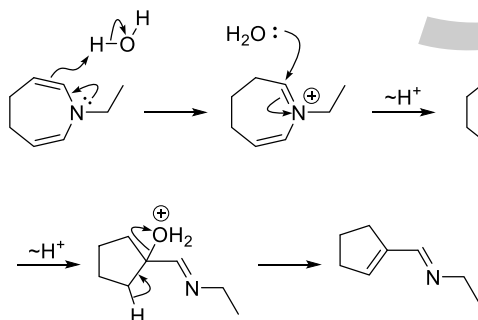
第 22 题



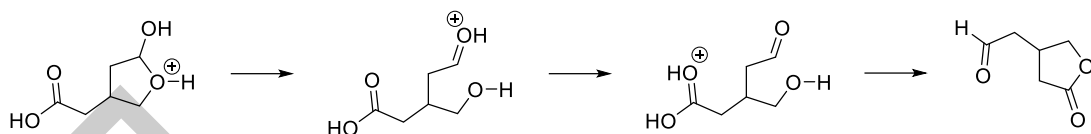
第 23 题

- 1、N 的亲核性相比于 O 更强，酸性条件下开环驱动力较弱，开环位点不是由碳正稳定性决定，而是由亲核位阻决定。
- 2、过量的酸使产物氨基质子化，降低氨基的亲核性，使反应得以发生。

第 24 题



第 25 题



第 26 题

卤化反应为方向亲电取代反应，甲基为邻对位定位基，1,3-二甲基苯的两个甲基定位效应相同，互相叠加，反应速率加快。

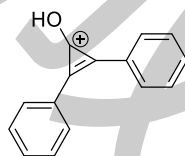
第 27 题

A 为 3 个反式烯烃和 4 个顺式烯烃；

B 为 4 个反式烯烃和 3 个顺式烯烃；

有四个氢在化学位移为负的位置，处于超高场，说明 4 个氢处于芳香环的内部，受到环电流的屏蔽效应。B 有 4 个氢位于内部，因此符合题目所给的信息的化合物是 B。

第 28 题



环丙烯正离子具有芳香性，能稳定存在。

第 29 题

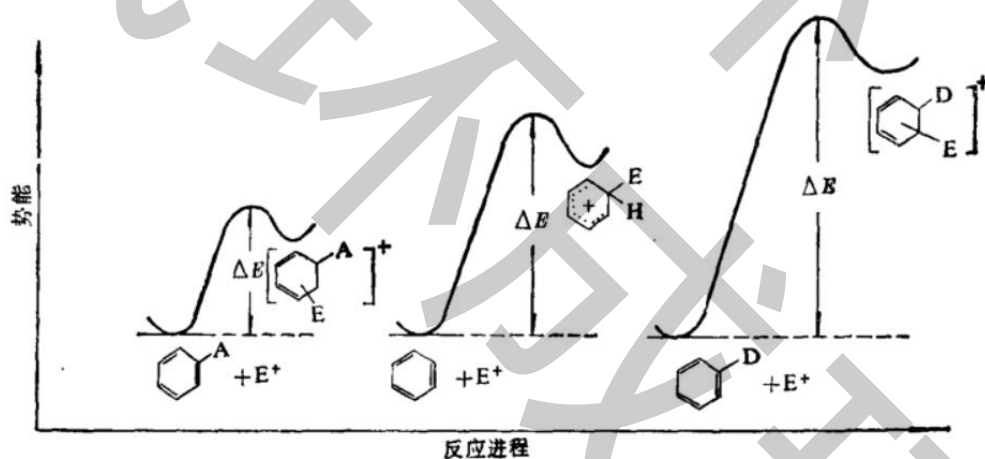


图 7-7 苯及带有活化基团或钝化基团的苯进行亲电取代反应的活化能相对大小示意图

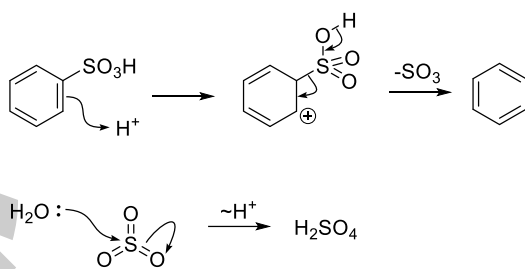
图中 A, D 分别代表活化基团和钝化基团, E^+ 为亲电试剂。

烷基为活化基团 (图中右侧)。

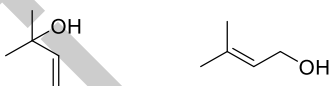
第 30 题:

只有 b 为芳香性。(d 为非平面, 按照休克尔规则应该是非芳香)

第 31 题:

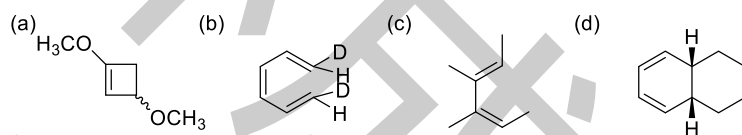


第 32 题

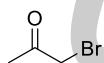


先发生亲核加成反应，后再酸性条件下发生重排。

第 33 题

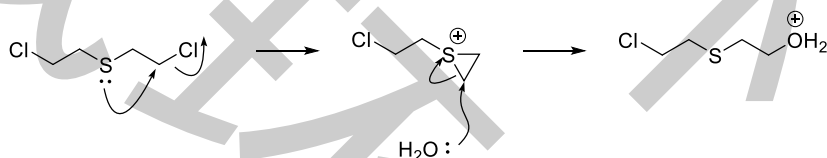


第 34 题



第 35 题

分子内硫辅助水解，水解速度快。

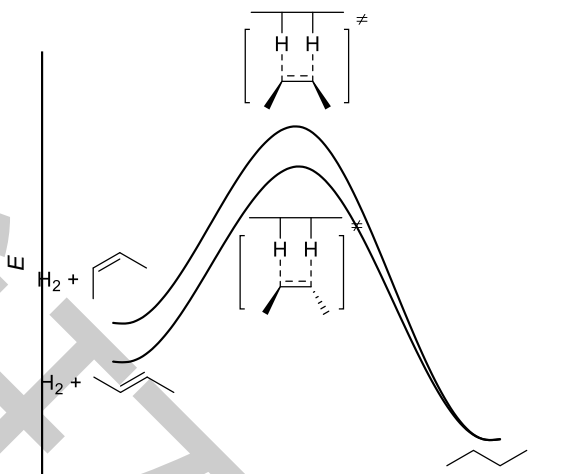


第 36 题

第一个碱性强。由于桥环的刚性，N的孤对电子无法和羰基共轭，N的碱性更强。

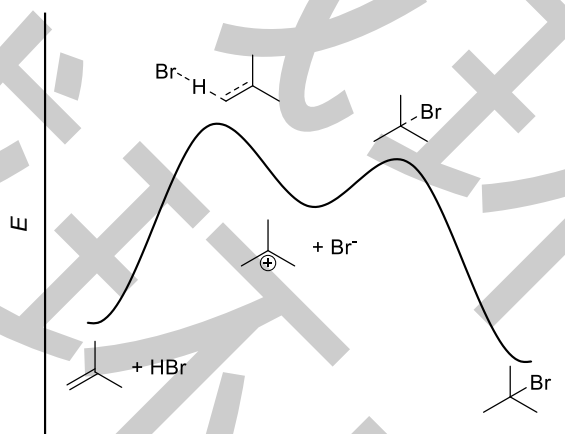
第 37 题

1、



此图也可以画成两个过渡态，也就行两个氢对双键的加成是分步的。

2、



第 38 题

38-1、中间体：C、E；过渡态：B、D、F

38-2、E 到 F

38-3、G

38-4、E 到 C 更快

38-5、C 到 E 为决速步

38-6、C

38-7、E 到 G

38-8、C 到 E

第 39 题:

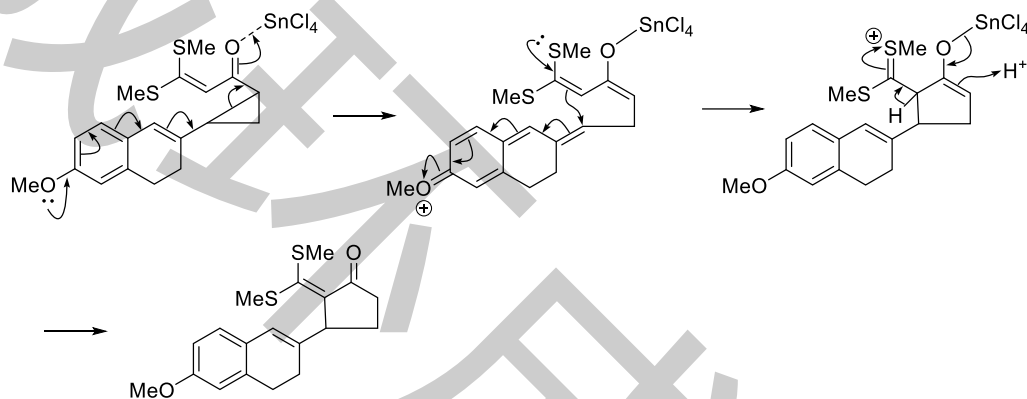
首先可以由阿伦尼乌斯公式和表中数据进行线性回归, 求得 $E_a = 68.4$ kJ/mol, 指前因子 $A = 1.17 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ 。

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT = 68.4 \text{ kJ/mol} - 8.314 \times 303.15 \text{ J/mol} = 65.9 \text{ kJ/mol}$$

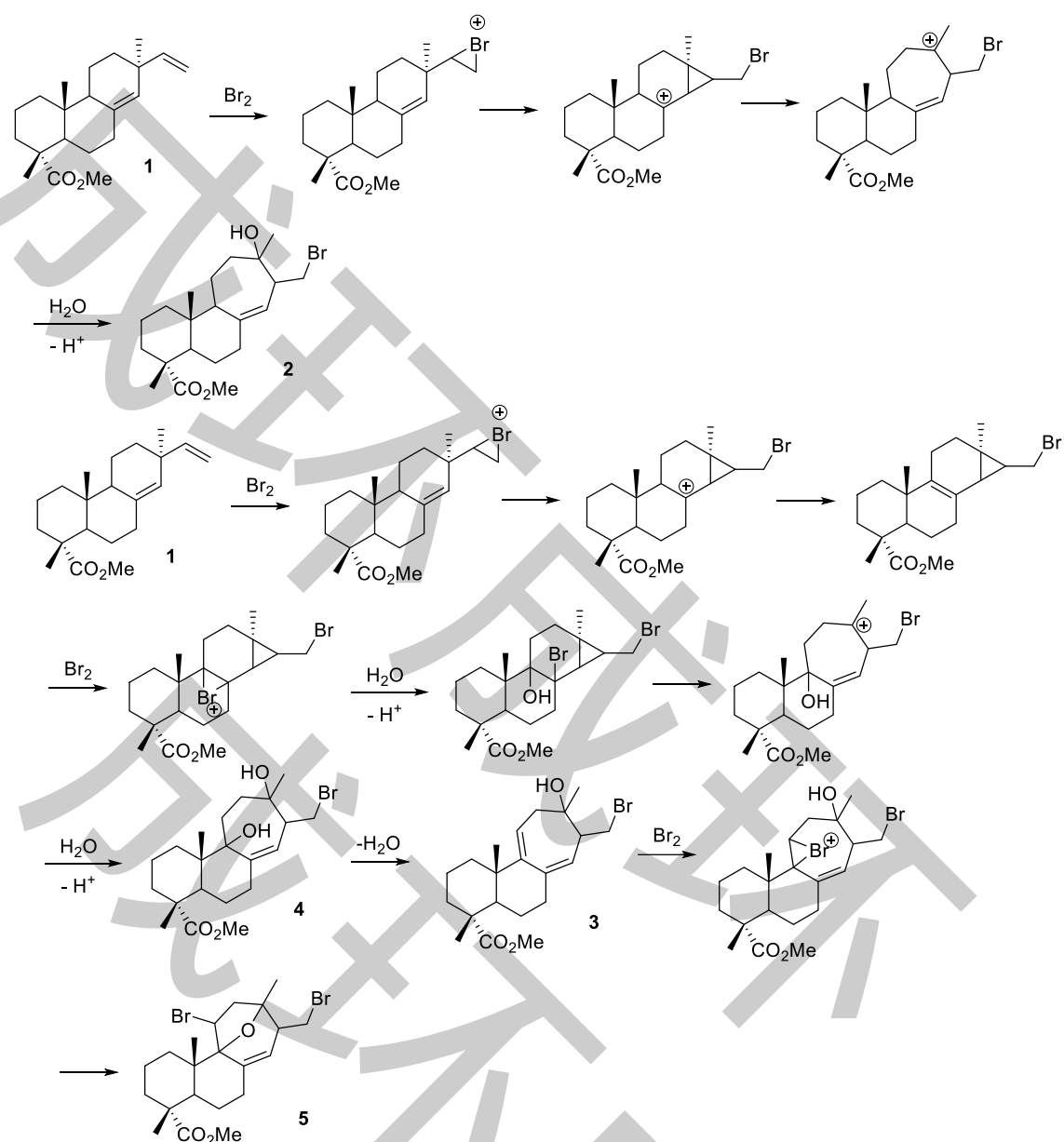
因为 $A = k_B T/h \times \exp(\Delta S^\ddagger/R)$, 可得 $\Delta S^\ddagger = -118 \text{ J/(mol K)}$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger = 101.7 \text{ kJ/mol}$$

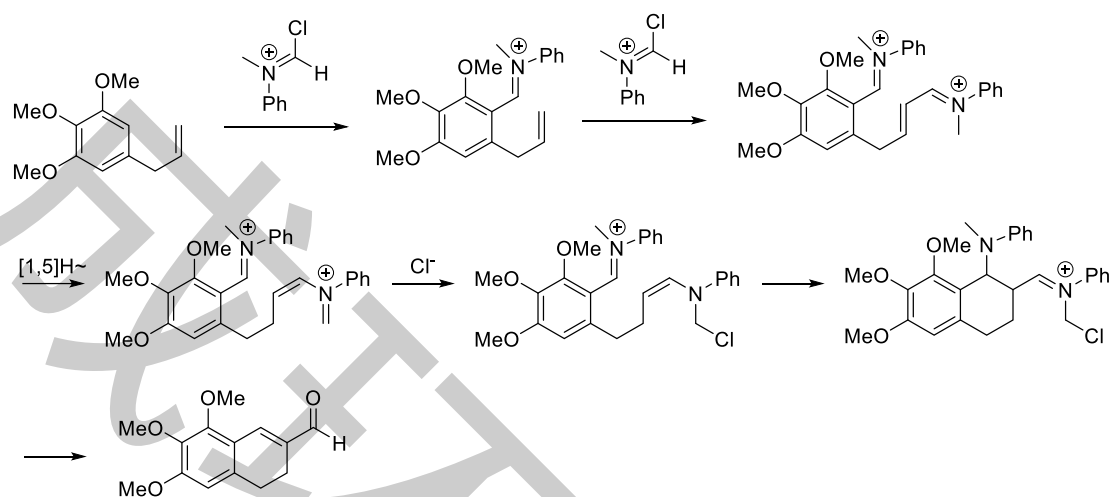
第 40 题:



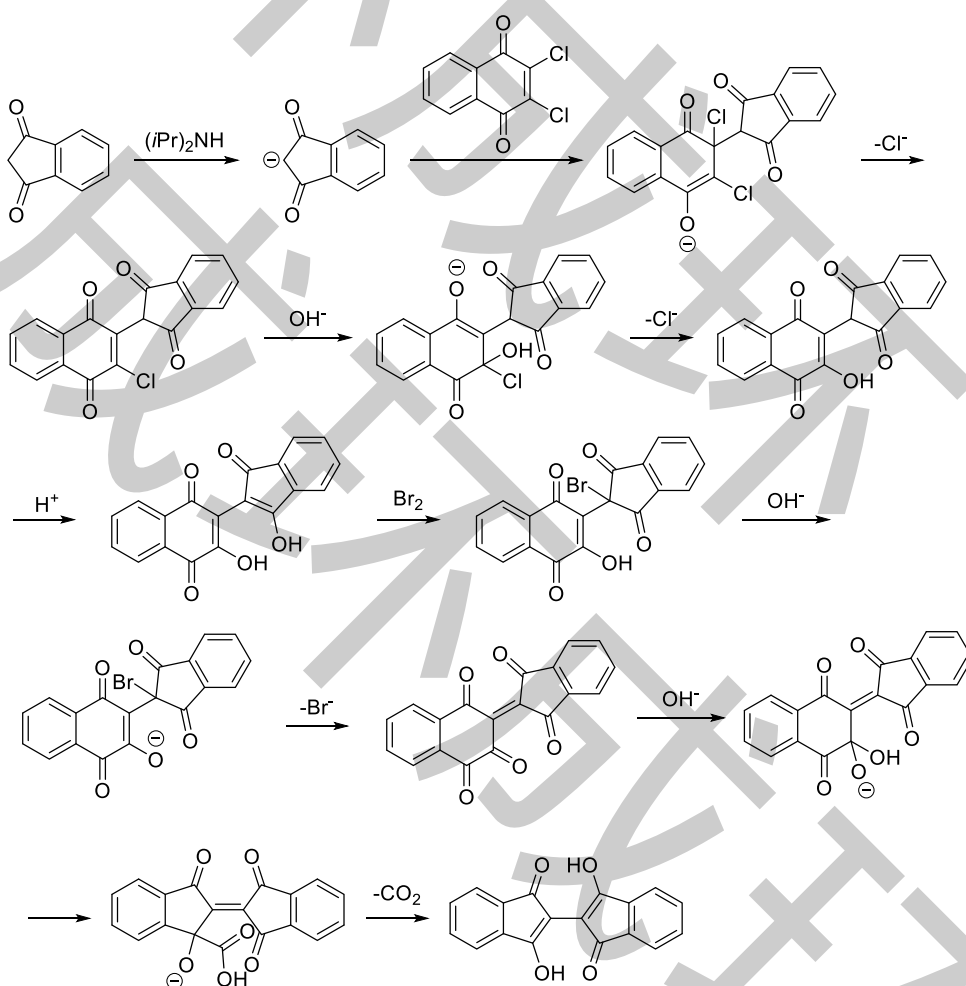
第 41 题:



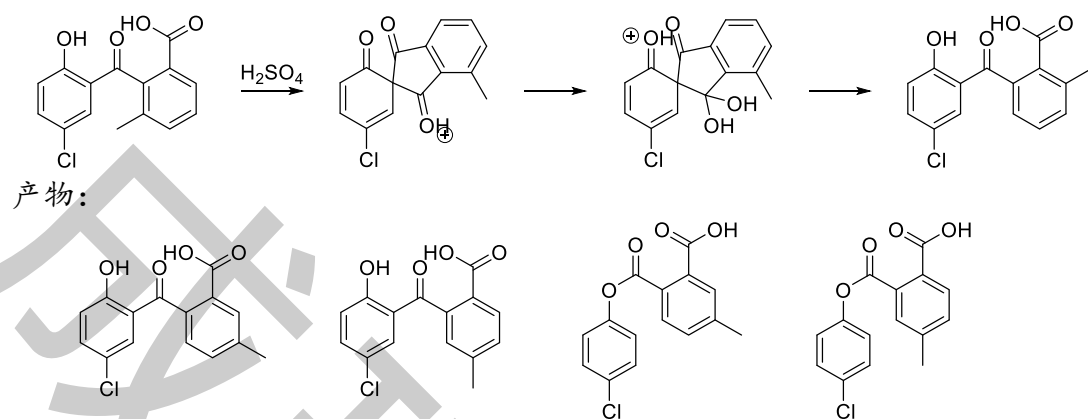
第 42 题:



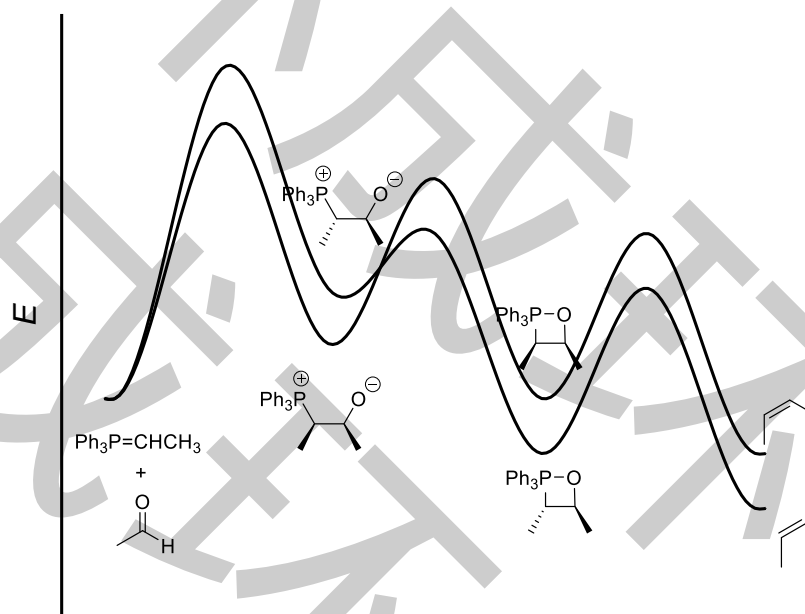
第 43 题:



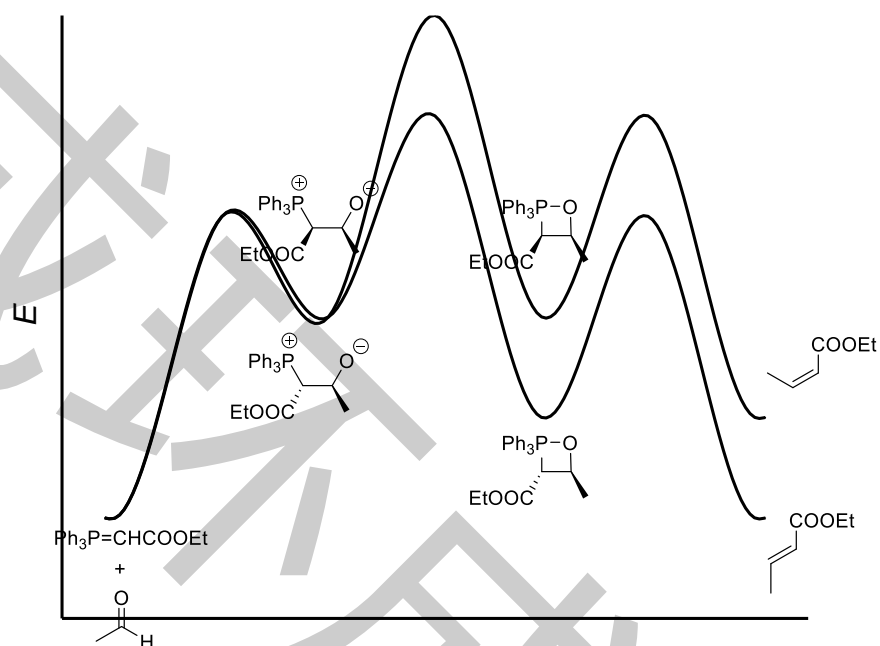
第 44 题



第 45 题

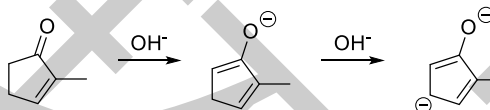


不稳定磷叶立德，亲核反应为决速步，亲核过程三本级磷位阻较大，与甲基处于反式，优先生成顺式烯烃。



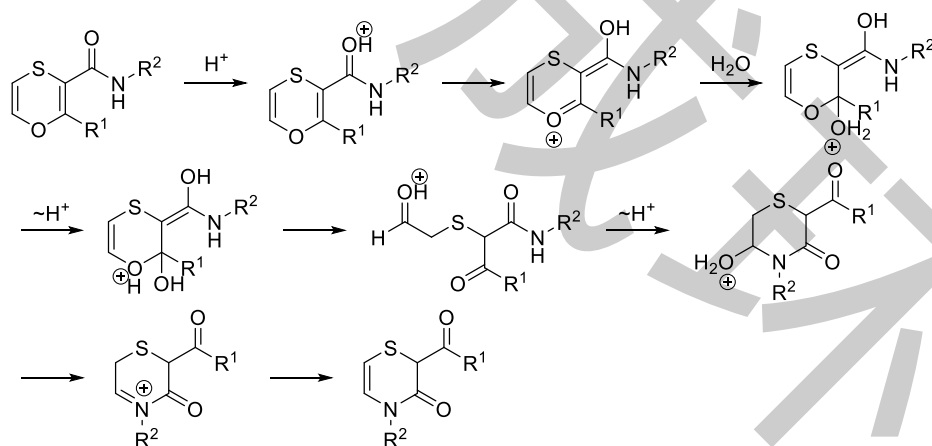
稳定叶立德的反应决速步为后两步，生成反式烯烃过程中位阻小，四元环过渡态能量低，优先生成反式烯烃。

第 46 题

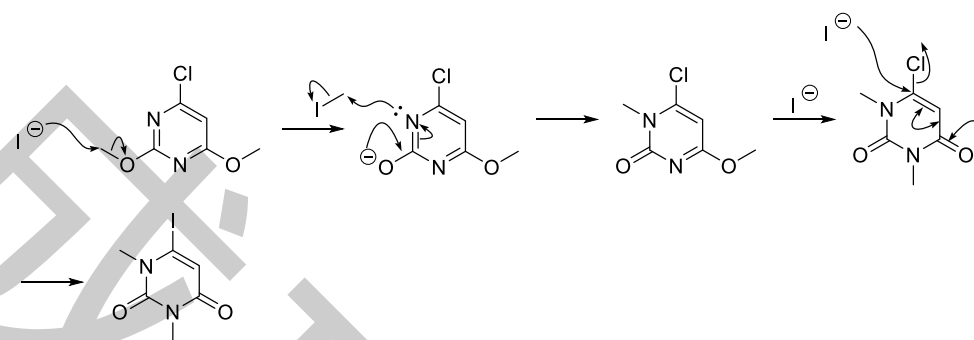


因为环戊二烯负离子具有芳香性，因此环戊二烯亚甲基氢酸性较强，可以在碱的作用下离去，发生重排；而环己烯酮不行。

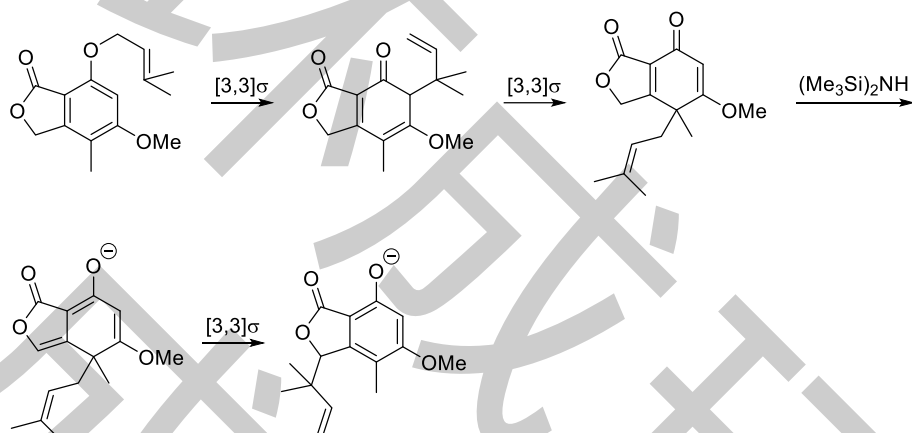
第 47 题



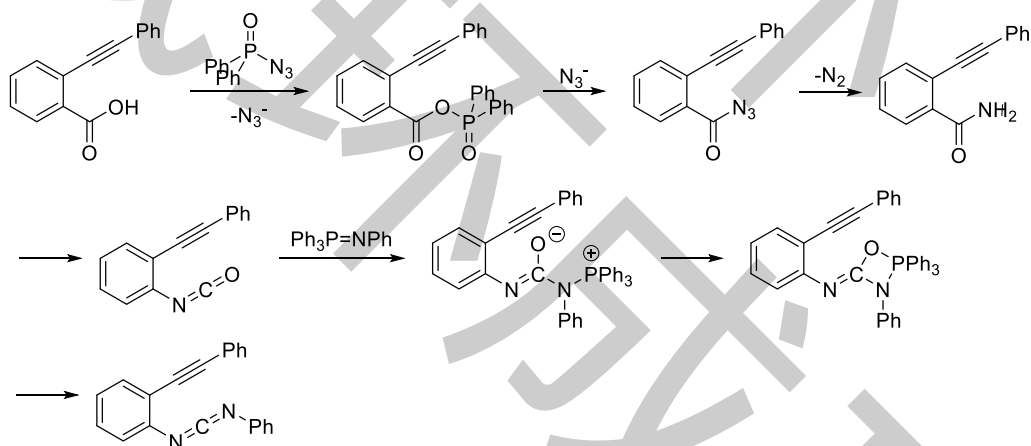
第 48 题



第 49 题



第 50 题



说明：以上答案不是标准答案；仅供参考，各位同学如有不同意见，尽可以发挥，不必拘泥于这些答案。