

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

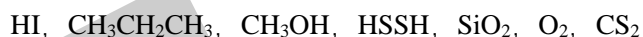
裴 坚

2020 年春

# 第一卷

第1题 请解释为何 $\text{NH}_3$ 的分子形状为何不是三角形而是三角锥形,键角为 $107.3^\circ$ ;  
而 $\text{H}_2\text{O}$ 的分子形状非直线型,而是弯折形,键角为 $104.5^\circ$ 。

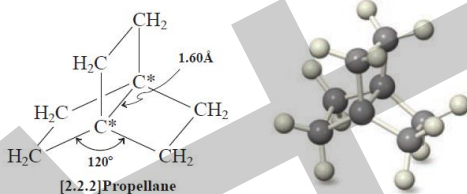
第2题 请画出以下分子的 Lewis 结构式:



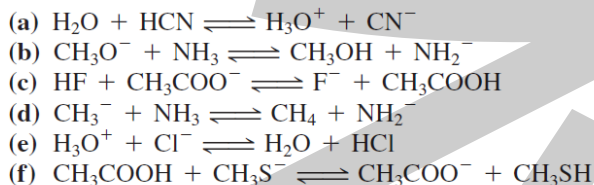
第3题 请画出亚硝基氯的所有符合八隅体的共振式。你认为哪一个更合理?

第4题 对比硝基甲烷和亚硝酸甲酯的路易斯结构:至少画出这两个化合物的两个共振形式。根据这些共振形式,分别判断每一个化合物的两个 N-O 键的极性和键级?(硝基甲烷是有机合成中的一种溶剂,也是有机合成的重要合成子。其中两个氧原子可以在乏氧的齐缝中让它充分燃烧。在赛车中,在燃料中引入“硝基”可以使燃料增加额外的动力。)

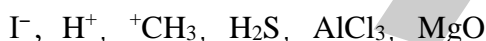
第5题 依据所给的数据,给出用星号标记的碳原子的杂化形式和连接这两个碳原子的键的轨道类型。你认为这种键会比普通的碳-碳单键强还是弱?



第6题 判断下列反应式中每一种物质哪些属于 Brøsted 酸,哪些属于 Brøsted 碱,指出反应平衡是向左还是向右,如有可能,计算每个反应的  $K$ 。



第7题 判断以下基团或试剂中的每一个原子的亲核性或亲电性?



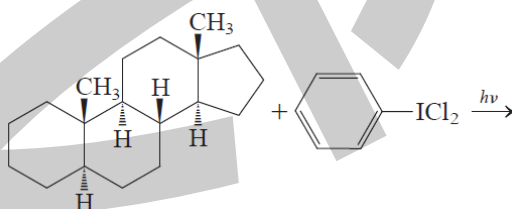
第8题 实验结果表明当丙烷与  $\text{Br}_2$  和  $\text{Cl}_2$  的等摩尔混合物反应时,溴化产物的选择性比丙烷与  $\text{Br}_2$  反应时要差得多。请解释其原因。

第 9 题 在烷基的自由基卤化反应中加入某些物质可以使反应几乎完全停止。例如,  $I_2$  对甲烷氯化反应的抑制作用。请解释其原因。

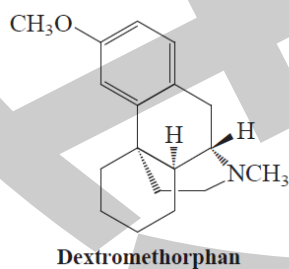
第 10 题  $PhICl_2$  是一个使烷烃氯化的试剂。请判断此化合物分子的几何形状。并画出此试剂将烷烃  $RH$  转化为  $RCI$  的反应机理。



此外, 它还可以使甾族化合物氯化, 如与下面这个甾族化合物反应生成 3 个单氯代的主产物。请画出这三个化合物的立体结构。



第 11 题 确定以下化合物的手性位点和绝对构型, 并画出此化合物的对映体立体结构。

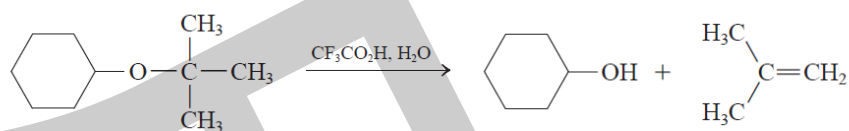


第 12 题 研究结果表明卤代环丙烷和卤环丁烷的  $S_N2$  反应比类似的非环二级卤代烷要慢得多。请解释此实验结果。

第 13 题 碘代烷烃由相应的氯代物在丙酮中与碘化钠通过  $S_N2$  反应而容易制备。由于氯化钠不溶于丙酮; 其沉淀使平衡朝正方向进行。因此, 没有必要使用过量的  $NaI$ , 而且这个过程在很短的时间内就完成了。有个学生尝试以  $S$ -2-氯戊烷为原料合成  $R$ -2-碘戊烷。为了保证实验顺利进行, 他加入了过量的  $NaI$ , 并将反应

液搅拌了一个周末。结果，他高产率得到了 2-碘戊烷；但出乎他意料，产物为外消旋体。请解释此实验结果。

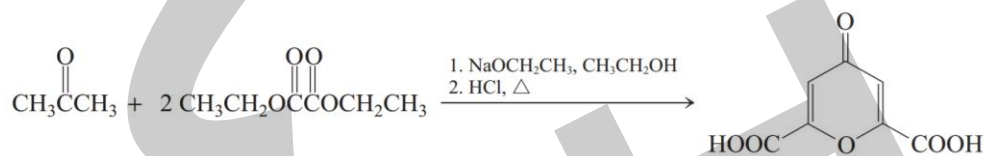
第 14 题 · 请画出以下反应的反应中间体，并说明其中酸的作用。



第 15 题 对比以下反应结果，请解释。



第 16 题 请画出以下反应的所有中间体：



第 17 题 在微量酸存在下，葡萄糖与氨反应产生  $\beta$ -D-吡喃葡萄糖胺，请解释为何只有 C1 位的羟基被取代？

第 18 题 碳酸实际上是非常稳定的，在完全无水条件下可分离得到。它的分解是一种脱羧反应，水可以强烈催化此脱羧过程。目前不使用专门的技术很难完全排除水分，这也说明为什么碳酸是一种难以拿到纯的形态的物种。请画出水分子催化碳酸脱羧的过程。（提示：试试把一个水分子和一个碳酸分子排成由氢键稳定的六元环，然后看脱羧时是否有环芳香过渡态存在。）并依据你的结论，判断水是否能催化以下化合物的脱羧过程。如果能，请画出其过渡态和最终产物；如果不能，请解释原因。

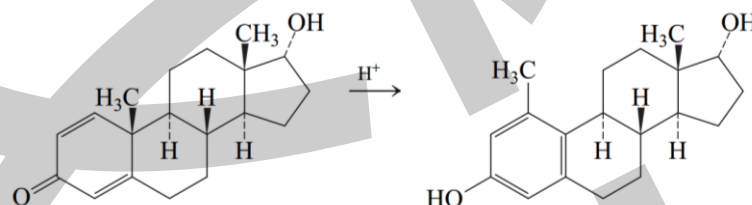
1. 碳酸单甲酯；2. 碳酸二酯；3. 氨基甲酸；4. 氨基甲酸酯

第 19 题 在桑德迈尔反应中亚铜离子催化芳烃重氮盐的氮被  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$  或  $\text{CN}^-$  取代, 这个反应按包括自由基在内的复杂的机理发生。请解释为什么这些取代反应不能  $\text{S}_{\text{N}}1$  或  $\text{S}_{\text{N}}2$  途径进行。

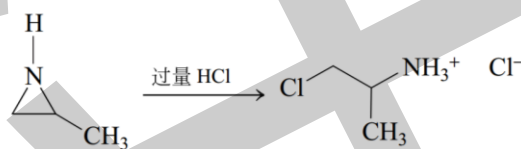
第 20 题 作为一种儿童药物, 泰诺比阿司匹林有较大的市场优势, 泰诺的水溶液比阿司匹林水溶液稳定 (特别是泰诺溶于水带有香味)。请解释其原因。

第 21 题 四氰基乙烯在碱性水溶液中加热时可以转化为三氰基乙烯醇(它的烯醇型是稳定的), 请为此转换提供合理的机理。

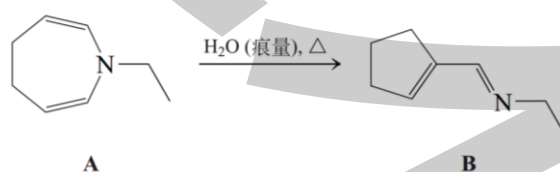
第 22 题 请为以下反应提供合理的反应机理:



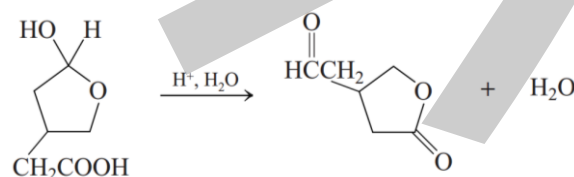
第 23 题 请解释以下实验结果



第 24 题 请为以下反应提供合理的中间体:



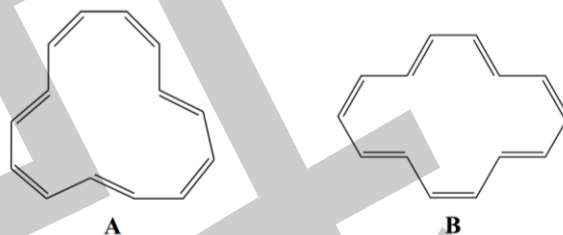
第 25 题 请为以下反应提供合理的中间体:



第 26 题 实验结果表明 1,3-二甲苯的卤化反应比 1,2-二甲苯或 1,4-二甲苯的卤化

反应要快 100 倍, 请解释其原因。

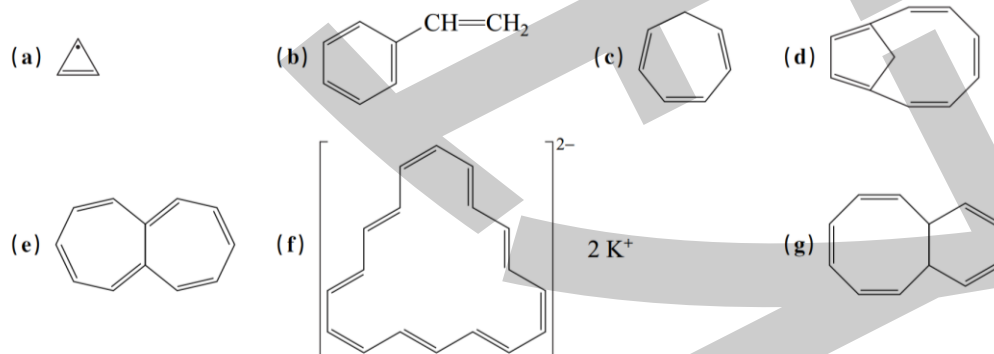
第 27 题 [14]轮烯最稳定的异构体的  $^1\text{H}$  NMR 谱图在  $\delta = -0.61$  (4H) 和 7.88 ppm (10H) 处有 2 个信号峰。 以下画出了 [14]轮烯的 2 个可能的异构体, 它们的差别在哪里? 哪一种结构与所给出的  $^1\text{H}$  NMR 谱图吻合? 为什么?



第 28 题 2,3-二苯基环丙烯酮与  $\text{HBr}$  反应, 画出此反应产物的结构, 并说明此化合物稳定存在的理由。

第 29 题 烷基苯比苯更易接受亲电进攻。请画出烷基苯的反应过程能量图, 定量说明甲苯的亲电取代反应与苯的区别。

第 30 题 根据 Hückel 规则, 判断下列化合物哪些具有芳香性:

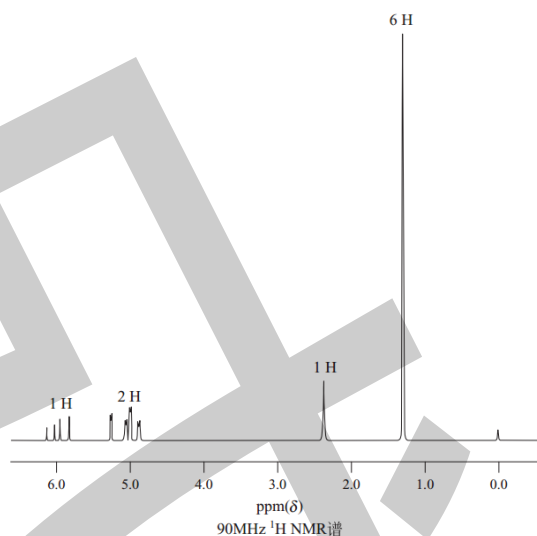


第 31 题 请画出磺化反应的逆反应和  $\text{SO}_3$  的水合反应。

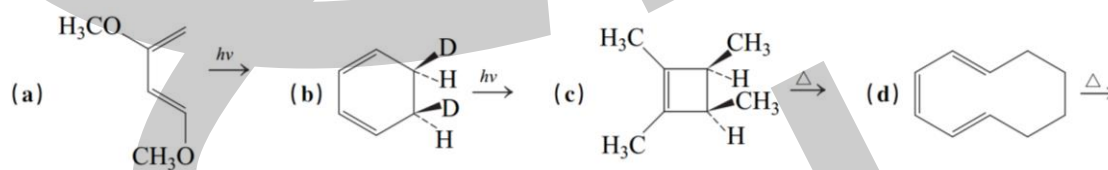
第 32 题 在一个已发表的合成实验中, 丙酮和乙烯基溴化镁反应, 反应混合物以强酸水溶液中和。产物的  $^1\text{H}$  NMR 谱图如下所示。请画出此产物的结构简式。

如果反应混合物 (不适当地) 在酸的水溶液中保持过长的时间, 可观察到另一个化合物产生, 它的  $^1\text{H}$  NMR 谱图的信号峰分别位于:  $\delta = 1.70$  (s, 3H), 1.79 (s, 3H),

2.25 (宽 s, 1H), 4.10 (d,  $J = 8$  Hz, 2H) 和 5.45 (t,  $J = 8$  Hz, 1H) ppm。请画出第二个产物的结构简式, 并说明其产生的原因。



第 33 题 请画出以下电环化反应的产物立体结构:



第 34 题 请给出丙炔与  $\text{Br}_2$  的水溶液反应产物。

第 35 题 芥子气, 二(2-氯乙基)硫醚, bis(2-chloroethyl)sulfane, 是一种生物武器, 其毒性在与空气中的湿气反应后立即生成  $\text{HCl}$ ; 然而, 1,5-二氯戊烷的毒性就要弱得多。请解释此现象。

第 36 题 比较以下两个化合物, 哪一个氮原子具有较强的碱性? 并解释。

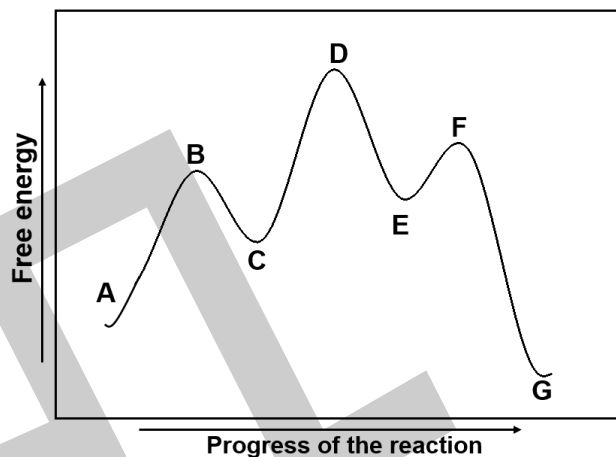


第 37 题 请画出以下反应的势能图, 并在图中标出第一个反应的活化能和氢化能和第二个反应活化能、过渡态和中间体的结构式

1. 顺式和反式 2-丁烯在  $\text{Pd/C}$  催化下的氢化反应;
2. 2-甲基丙烯与溴化氢反应。



第 38 题 根据以下反应势能图判断：



38-1 在此反应中会形成多少个中间体和过渡态？将正确的字母填入下面

中间体：\_\_\_\_\_； 过渡态：\_\_\_\_\_

38-2 图中反应速度最快的步骤是\_\_\_\_\_；

38-3 图中哪一个物种最稳定？\_\_\_\_\_；

38-4 化合物 A 可以转化为 C；E 也可以转化为 C；你认为哪一种转化更快？

38-5 反应的决速步是\_\_\_\_\_；

38-6 哪一个中间体最稳定？\_\_\_\_\_；

38-7 哪一个正反应的反应速率常数最大？\_\_\_\_\_；

38-8 哪一个逆反应的反应速率常数最小？\_\_\_\_\_。

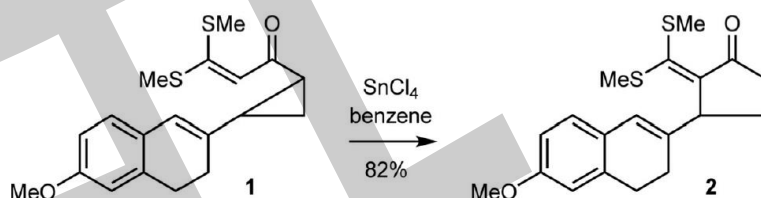
第 39 题 依据以下不同温度下的速率常数，计算该反应在在 30 °C 时的 $\Delta G^\ddagger$ 、

$\Delta H^\ddagger$ 、以及 $\Delta S^\ddagger$ ：

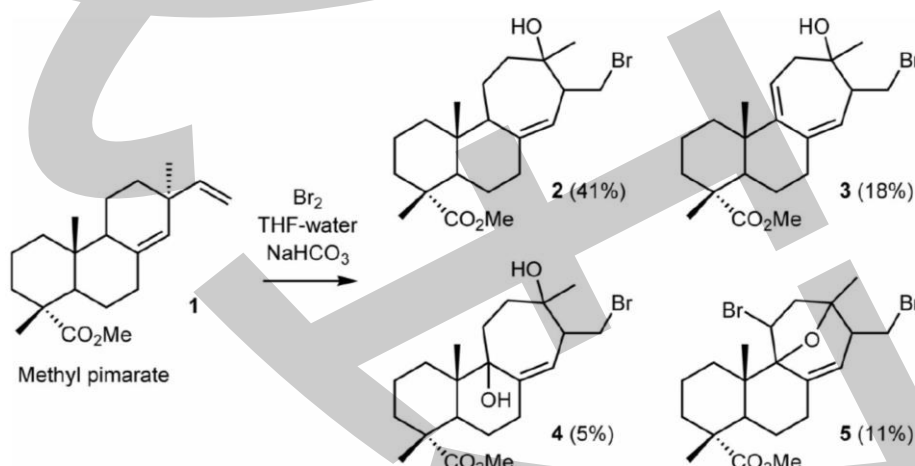
Temperature	Observed rate constant
31.0 °C	$2.11 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
40.0 °C	$4.44 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
51.5 °C	$1.16 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
59.8 °C	$2.10 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
69.2 °C	$4.34 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

常用数据：普朗克常数 (Planck's constant):  $6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ ;  $k_B$ : 玻尔兹曼常数 (Boltzman constant):  $1.38 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ ; 气体常数:  $8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 。

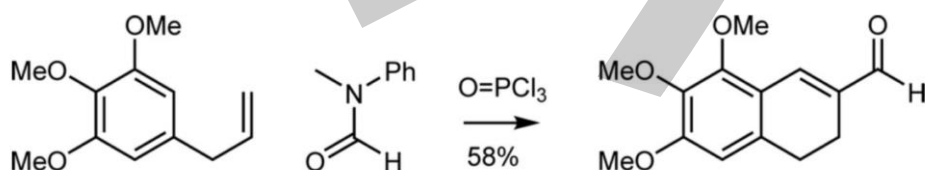
第 40 题 1992 年, 印度化学家在  $20^\circ\text{C}$  下用四氯化锡作为 Lewis 酸催化三元环开环转化为五元环 2。请为此转换画出合理的、分步的中间体:



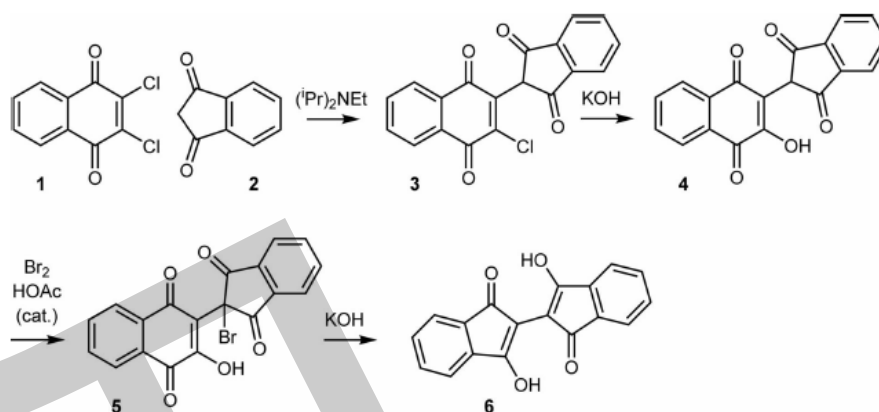
第 41 题 1989 年, 法国化学家研究甲基海松酸酯(化合物 1)的骨架重排反应。化合物 1 在  $0^\circ\text{C}$  下, 在碱性溶液( $\text{NaHCO}_3$ )的 THF/ $\text{H}_2\text{O}$  混合溶液中与溴反应十分钟, 可以转化为含有二萜 2、3、4 以及 5 的混合物。为此转换提供合理的中间体。



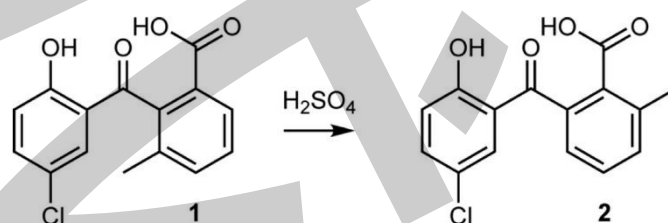
第 42 题 1979 年, 印度化学家进行了以下的反应, 产率为 58%。他们认为, 该反应包含了两次甲酰化以及后续的还原过程。通过氘代同位素标记实验确定, 还原所需的氢来自 *N*-甲基-*N*-苯基甲酰胺中的甲基。请为此反应提供合理的中间体。



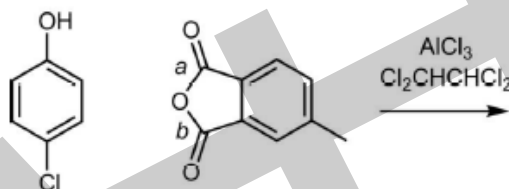
第 43 题 为以下反应提供合理的中间体:



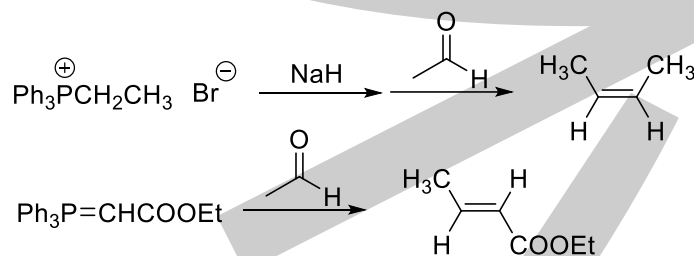
第 44 题 为以下转换提供合理的中间体



依据你所提供的机理，完成以下反应式，写出三种以上的产物：

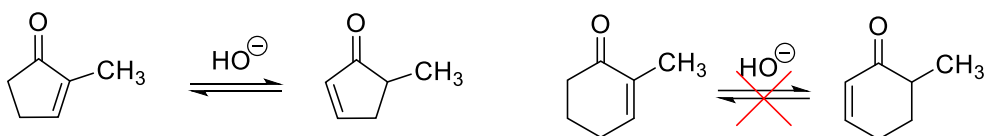


第 45 题请画出以下反应的反应势能图，并对反应的烯烃立体选择性做出合理解释：

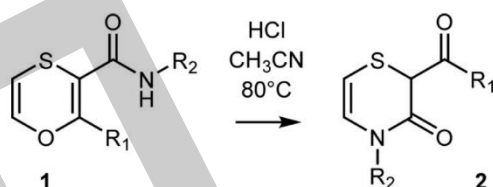


说明：以上产物均为主产物。

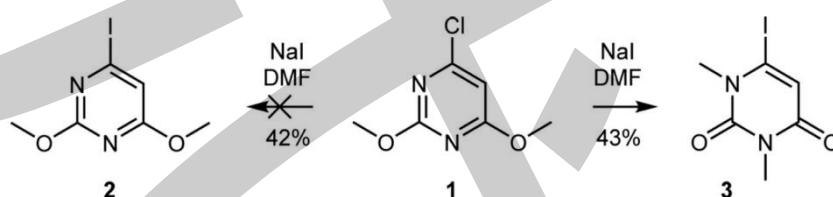
第 46 题 2-甲基-2-环戊烯酮在碱性条件下可以转化为 5-甲基-2-环戊烯酮；而 2-甲基-2-环己烯酮在同样条件下无法异构化为 5-甲基-2-环己烯酮。请解释。



第 47 题 为以下转换提供合理的中间体:



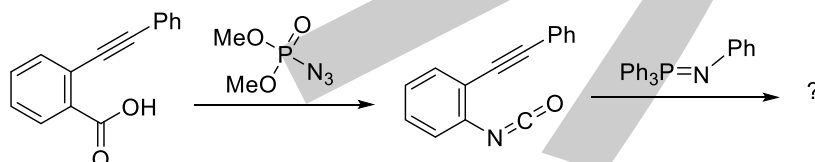
第 48 题 为以下转换提供合理的中间体:



第 49 题 1996 年, 美国科学家观察到, 在  $\text{PhNEt}_2$  中  $200^\circ\text{C}$  下进行, 化合物 1 可转化为产物 2。此外, 当  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$  (HMDS) 加入到以上反应体系中, 产物 2 的产量有了显著提高。基于这些实验结果, 请提出了这种转变的机制, 并思考 HMDS 的作用。



第 50 题 请写出此转换过程中第一步反应的合理的中间体, 并请预测第二步反应的产物:



Me: 甲基; Ph: 苯基;

说明: 题目并不是按照难度排序, 请同学们自由选择完成。