

练习题

一、 名词解释

1、 三线态卡宾(Triplet carbene)

卡宾是 $\text{H}_2\text{C:}$ 及其取代衍生物的通称，也叫碳烯，含有一个电中性的二价碳原子，该碳原子上有两个未成键的电子，属于中性活泼中间体，通常由含有容易离去基团的分子消去一个中性分子而形成。

三线态卡宾的碳原子为 sp 杂化，生成的两个杂化轨道分别与其他原子形成 σ 键，而未参与杂化的两个 p 轨道中各有一个未成键电子，自旋平行。

2、 前线分子轨道(Frontier Molecular Orbital)

原子轨道线性组合形成分子轨道，在填充有电子的分子轨道中，能量最高的轨道叫最高占有分子轨道 (HOMO)；在未填充电子的分子轨道中，能量最低的分子轨道叫最低未占分子轨道 (LUMO)。HOMO 与 LUMO 能量接近，HOMO 上的电子被束缚得最松弛，最容易激发到能量最低的 LUMO 中去，组成新轨道，HOMO 和 LUMO 是决定一个体系发生化学反应的关键，被称为前线分子轨道。

3、 协同反应(Concerted reaction)

是指反应过程中旧键的断裂和新键的形成同步进行，反应的过程中不产生离子或自由基等活性中间体，只有过渡态的动力学基元反应。如周环反应、协同亲核取代反应 ($\text{S}_{\text{N}}2$)、协同消除反应 (E2) 等。

4、 逆合成分析(Retrosynthesis)

有机合成路线设计的基本方法，其实质是将目标化合物(Target Molecule)合理地分割成简单的合成子 (Synthon)，反推出合成所需的基本化学原料。基本要求是反应步骤少，反应产率高，起始原料简便易得，有合适且合理的反应方法和反应机理作保证。

5、合成砌块(Synthetic block)

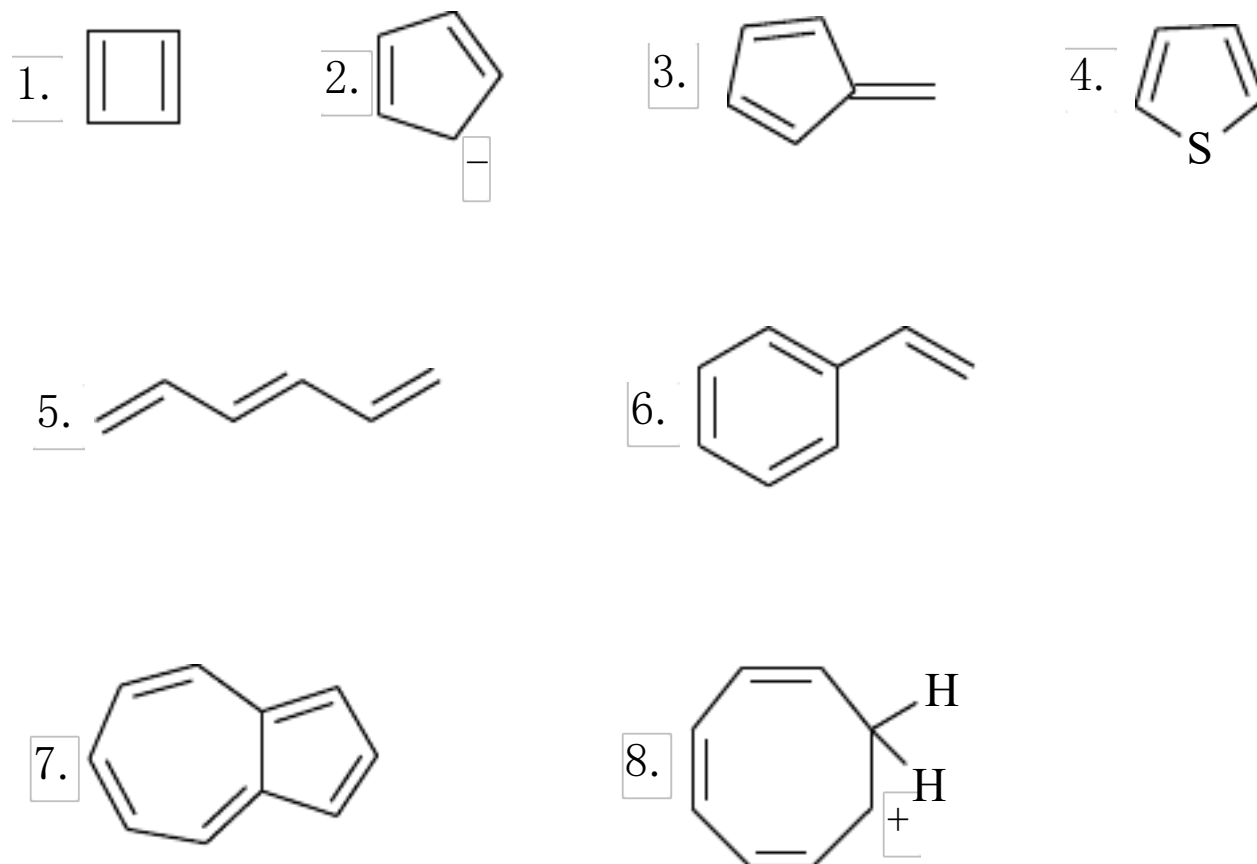
带有较复杂官能团的合成原料称合成砌块。

6、不对称合成(Asymmetric synthesis)

不对称合成即手性合成，将一种含前手性中心、前手性轴或前手性面的非手性化合物，与光学纯的化合物（手性试剂）反应形成新的光活性化合物，是对映选择合成的一种有效方法，文献上常叫“不对称合成”，属于立体选择反应。

或：将底物分子整体中的非手性单元通过反应剂以不等量地生成立体异构产物的途径转化为手性单元的合成方法是不对称合成。

二、运用 $4n+2$ 规则，判断以下化合物是否有芳香性？



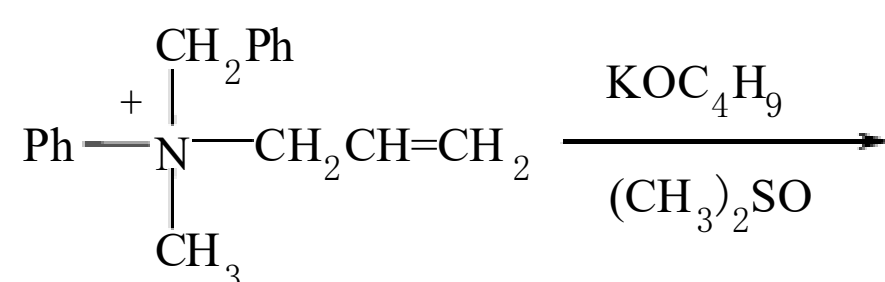
2、4、6、7 有芳香性，8 为同芳香性（也可答为有芳香性）

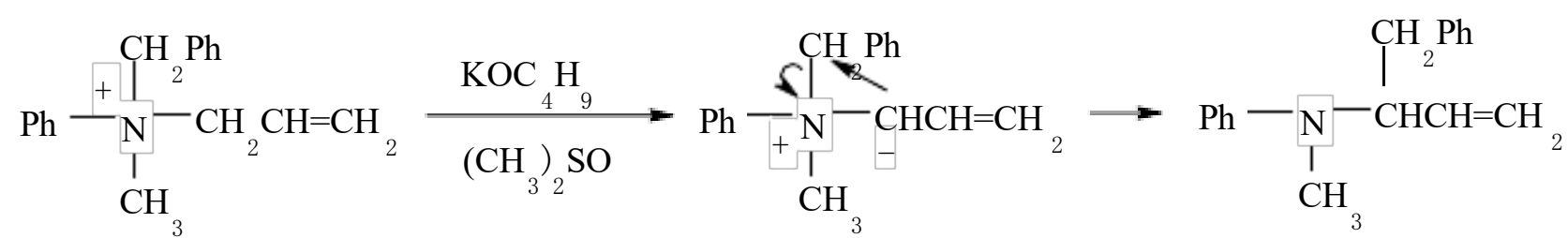
1 为反芳香性

3、5 为非芳香性

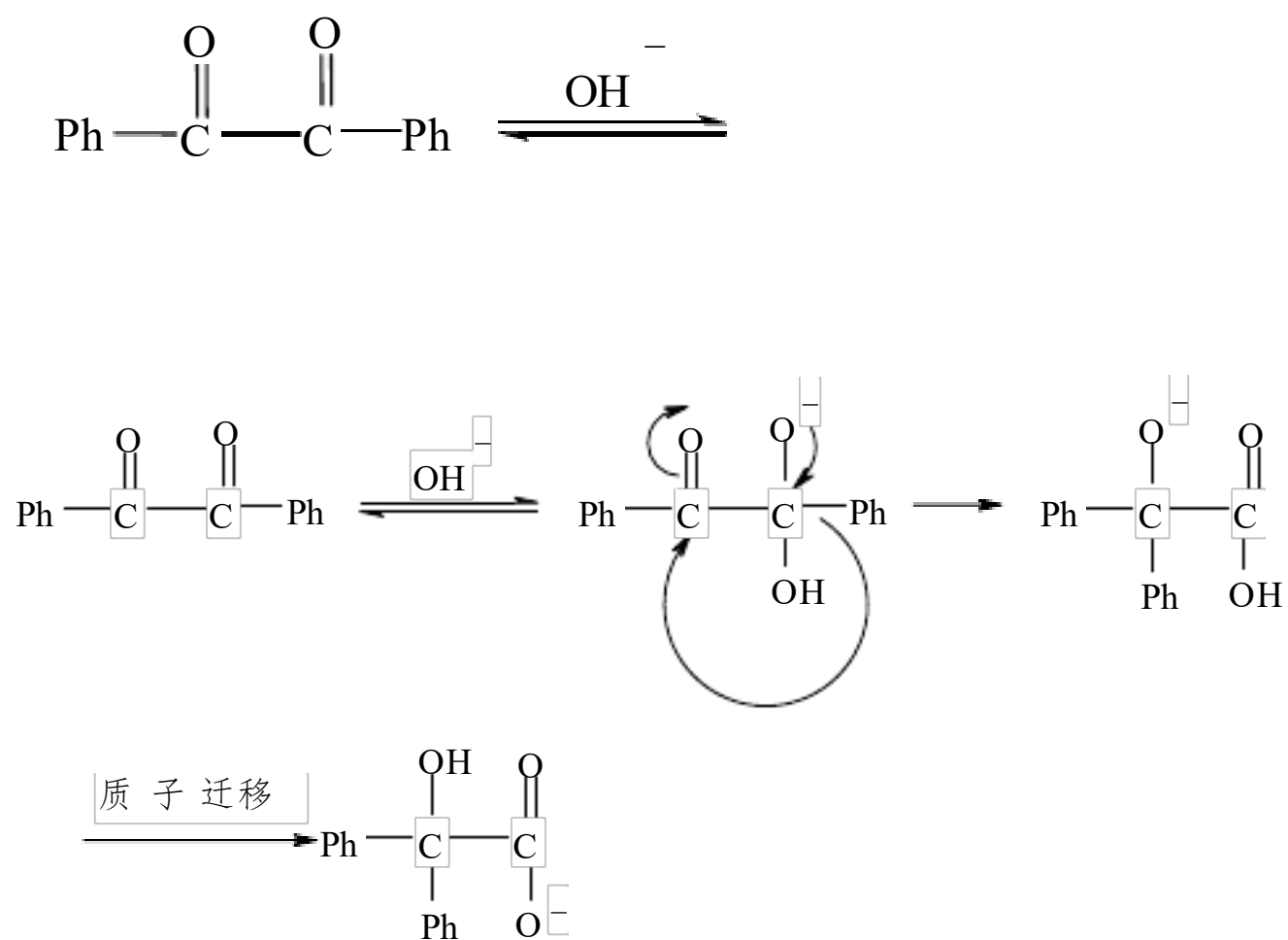
三、写出下列重排反应的产物：

1、

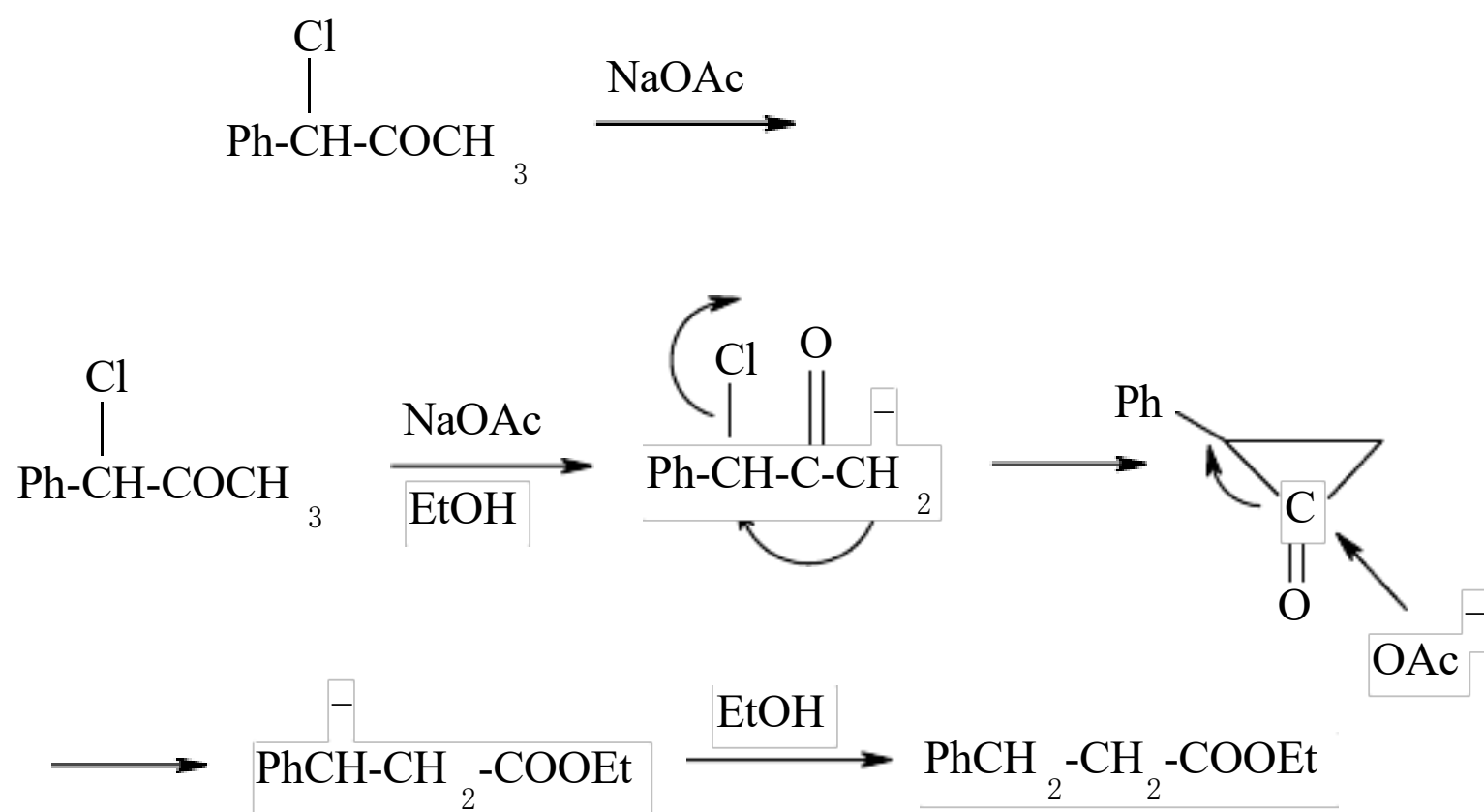




2、



3、



[illegible]

$$\begin{array}{c}
 \text{Ph} \\
 | \\
 \text{Ph} - \boxed{\text{C}} - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{H} \\
 | \\
 \text{Ph}
 \end{array}
 \xrightarrow{[(\text{CH}_3)_3\text{CO}]_2}$$

$$\begin{array}{c}
 \text{Ph} \\
 | \\
 \text{Ph} - \boxed{\text{C}} - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{H} \\
 | \\
 \text{Ph}
 \end{array}
 \xrightarrow{[(\text{CH}_3)_3\text{CO}]_2}
 \begin{array}{c}
 \text{Ph} \\
 | \\
 \text{Ph} - \boxed{\text{C}} - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \cdot \\
 | \\
 \text{Ph}
 \end{array}
 \xrightarrow{-\text{H} \cdot}$$

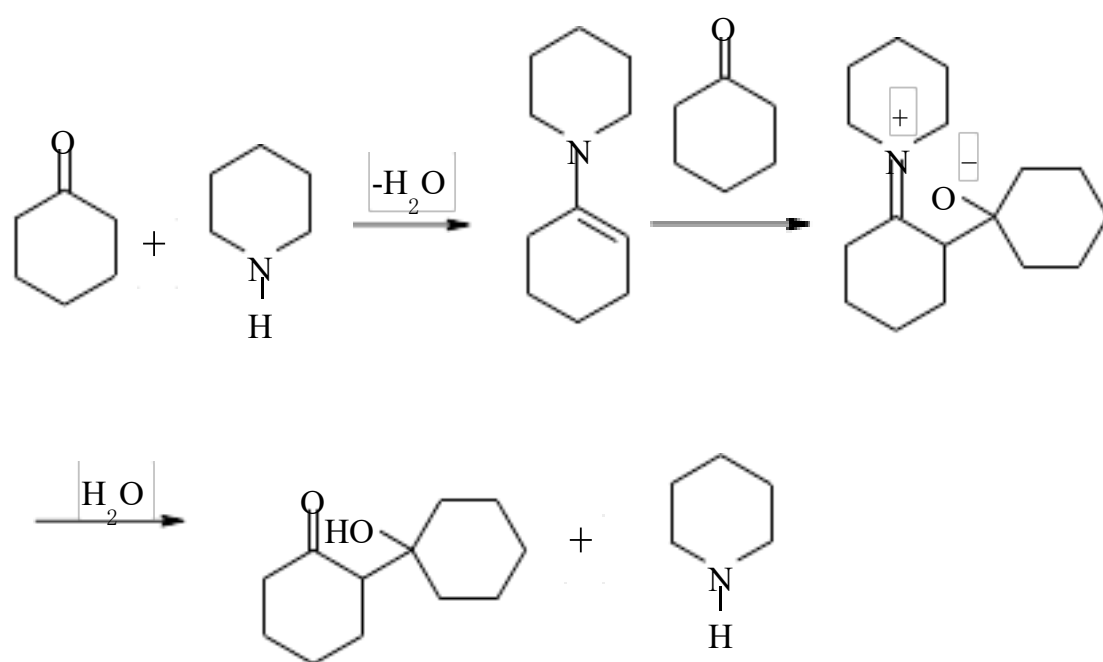
$$\begin{array}{c}
 \text{Ph} \\
 | \\
 \text{Ph} - \boxed{\text{C}} - \text{CH}_2 \cdot \\
 | \\
 \text{Ph}
 \end{array}
 \xrightarrow{-\text{CO} \cdot}
 \begin{array}{c}
 \text{Ph} \\
 | \\
 \text{Ph} - \boxed{\text{C}} - \text{CH}_2 - \text{Ph} \\
 | \\
 \cdot
 \end{array}
 \xrightarrow{\text{H} \cdot}
 \begin{array}{c}
 \text{Ph} \\
 | \\
 \text{Ph} - \boxed{\text{C}} - \text{CH}_2 - \text{Ph} \\
 | \\
 \text{H}
 \end{array}$$

1、

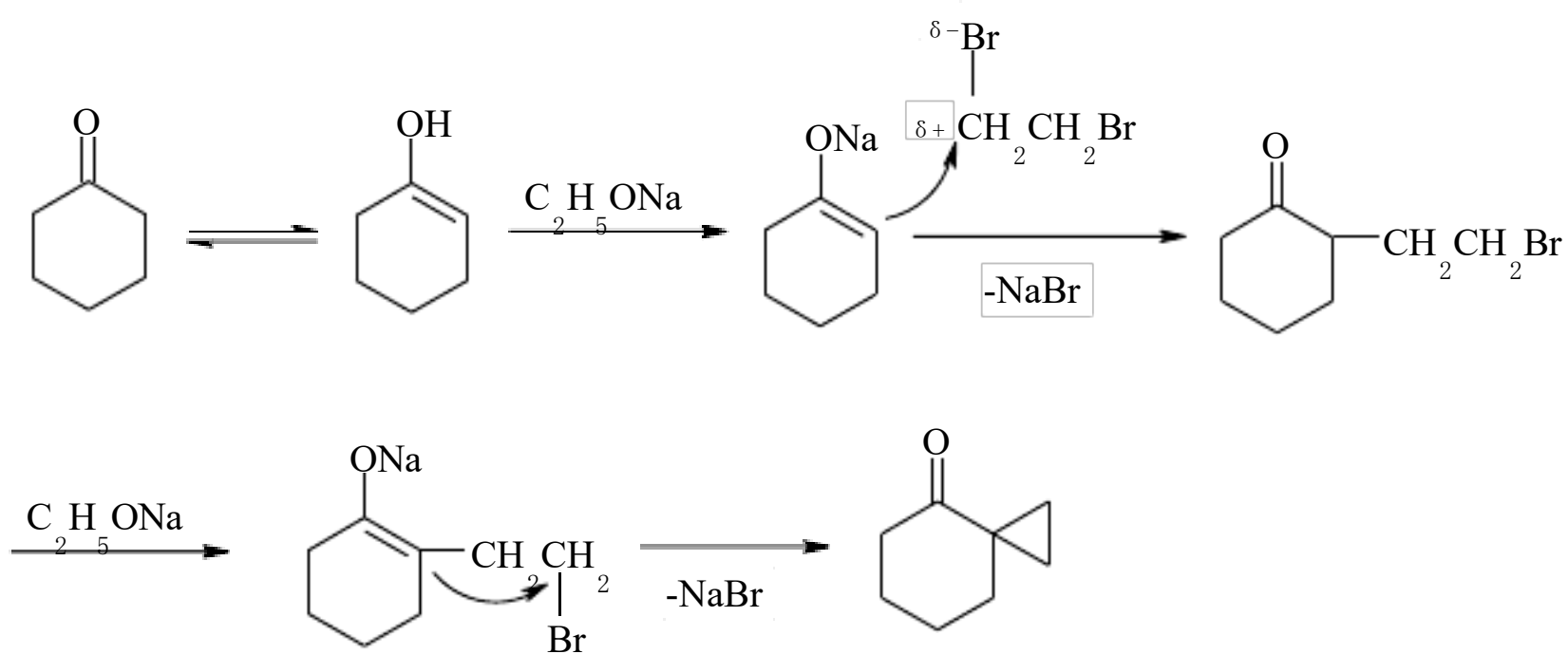
The diagram shows cyclohexanone reacting via three different pathways:

- Top pathway: Aldol condensation to form 2-(cyclohexylidene)cyclohexan-1-ol.
- Middle pathway: Baeyer-Villiger oxidation to form cyclohexanone oxirane.
- Bottom pathway: Wittig reaction to form methylenecyclohexane.

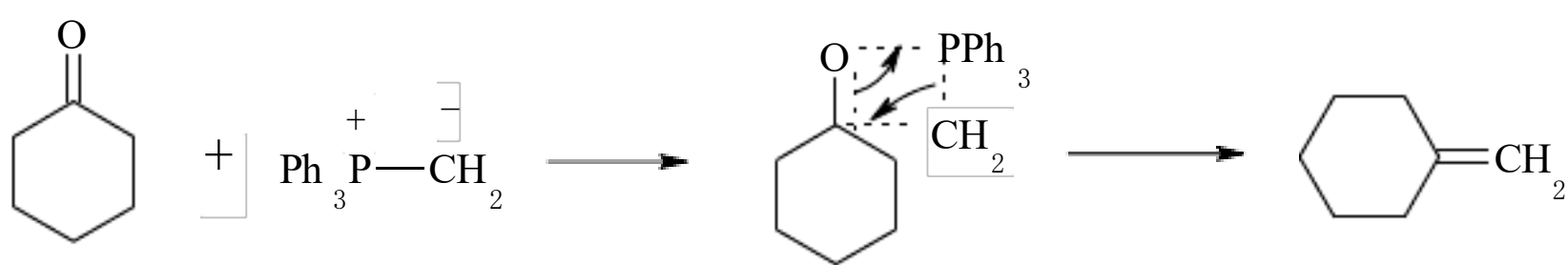
1、1-1：



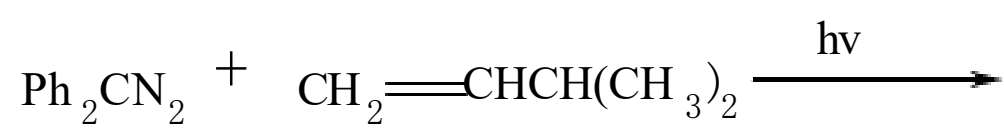
1-2:

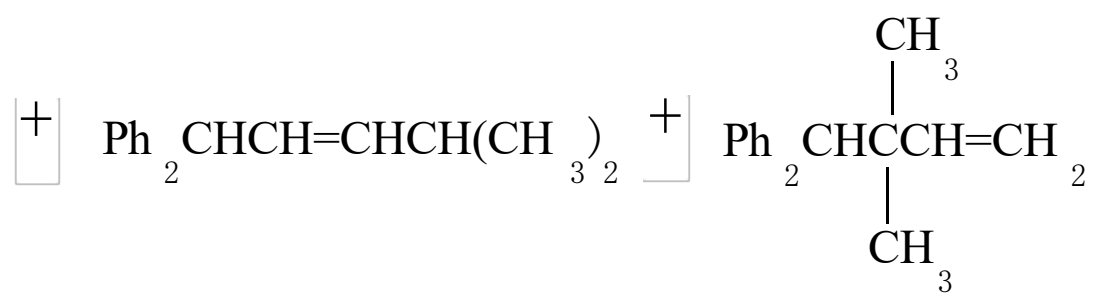
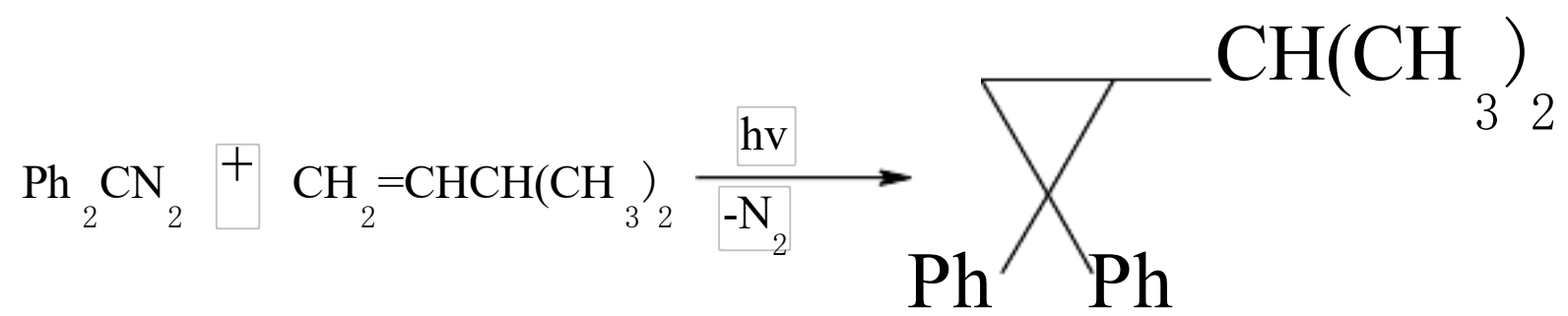


1-3:

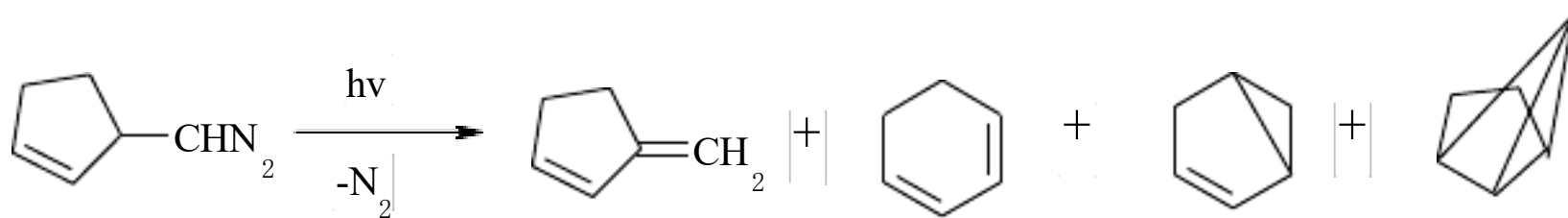
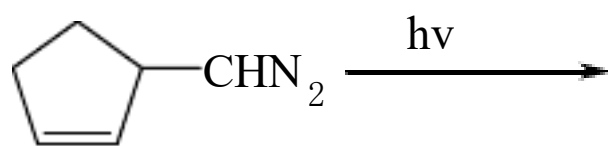


2、

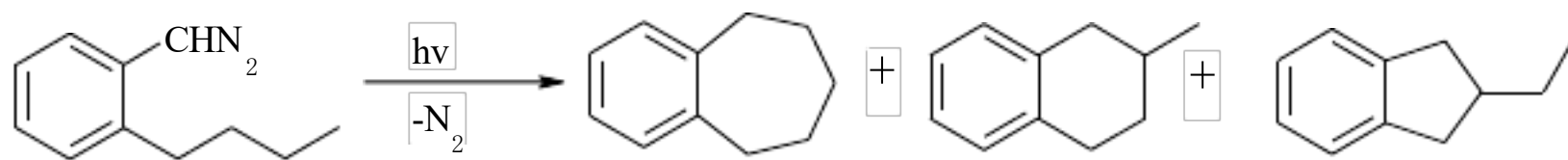
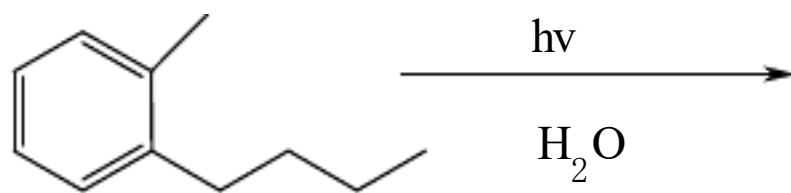




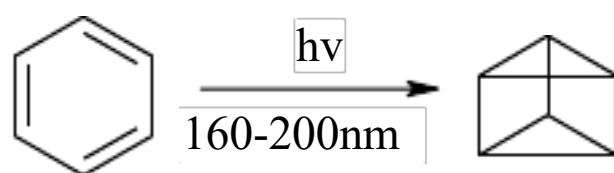
3、

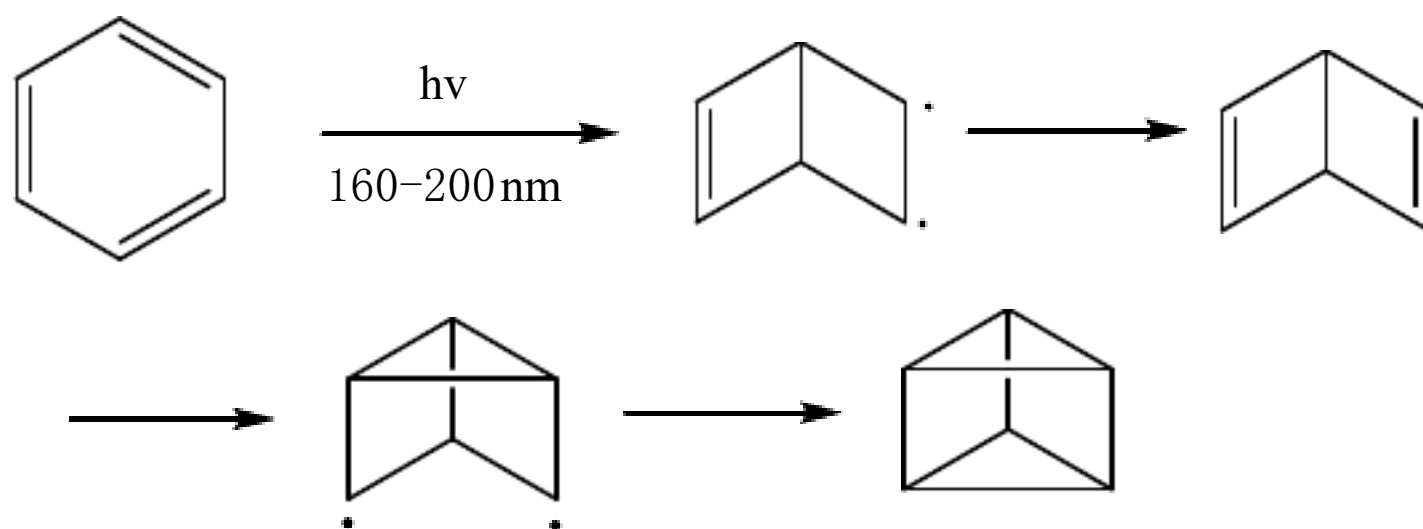


4、

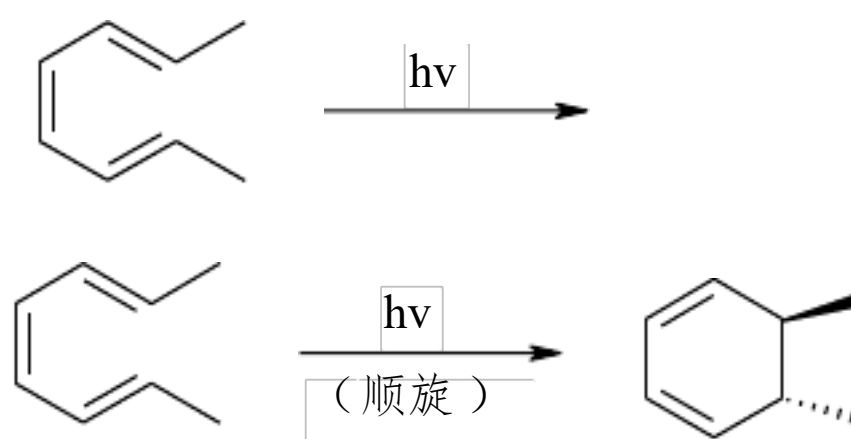


5、

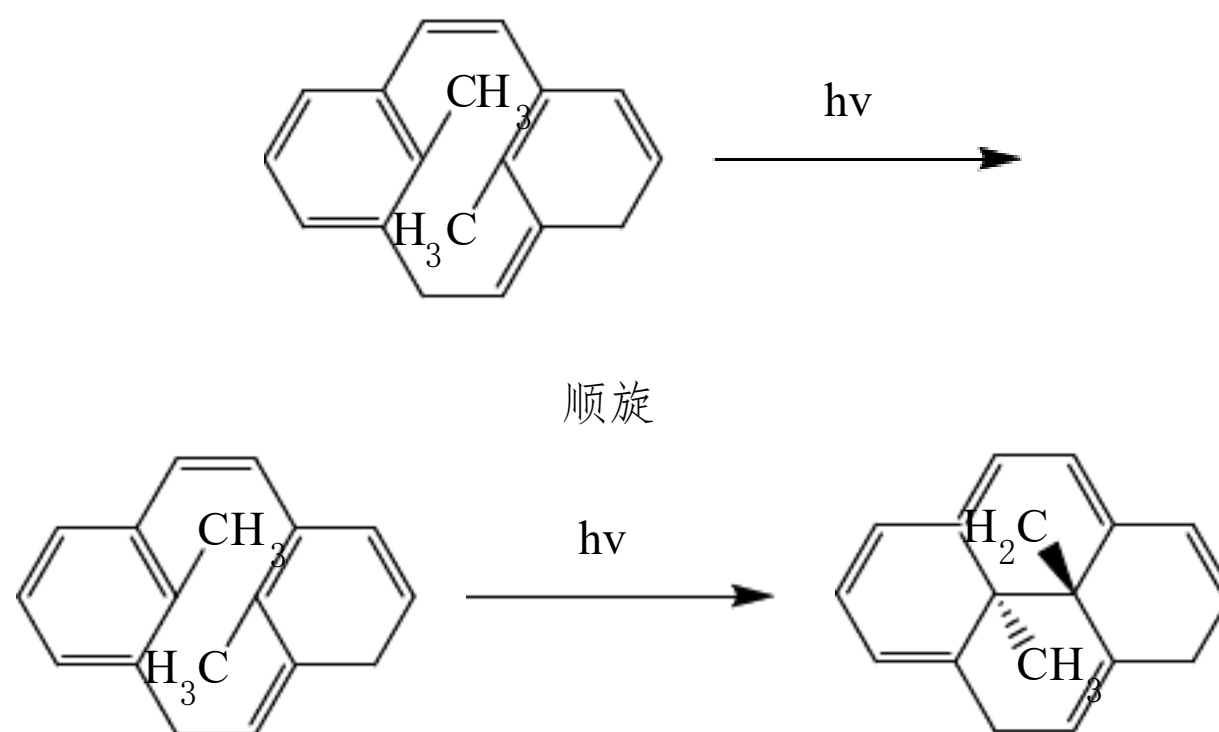




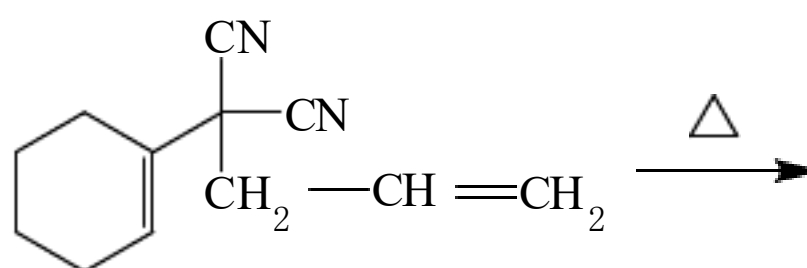
6、



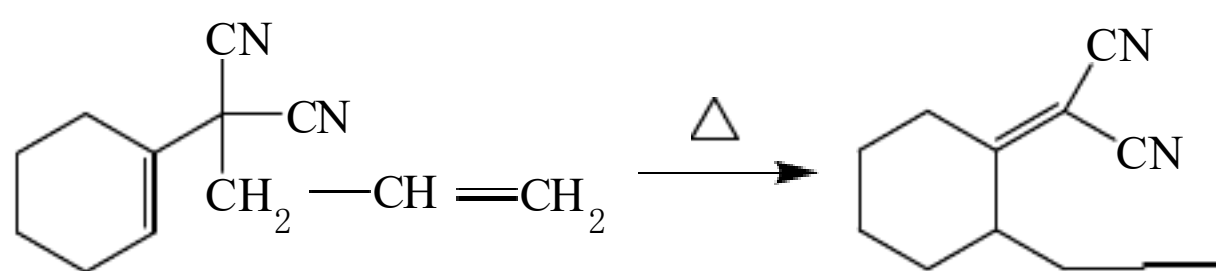
7、



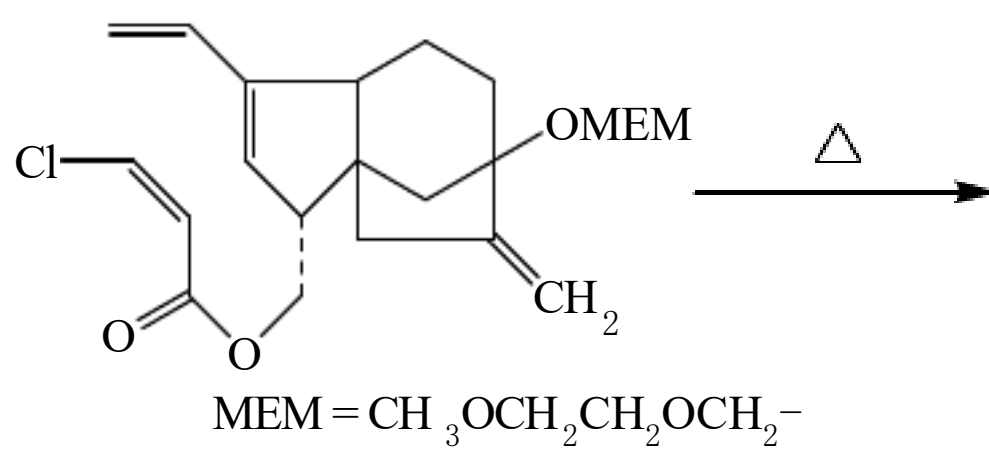
8、



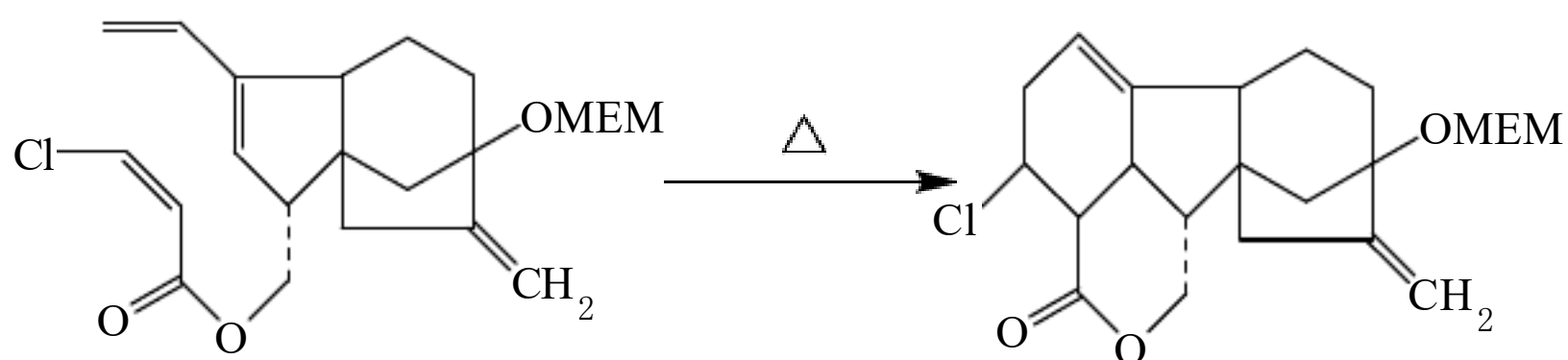
[3, 3] 迁移



9、

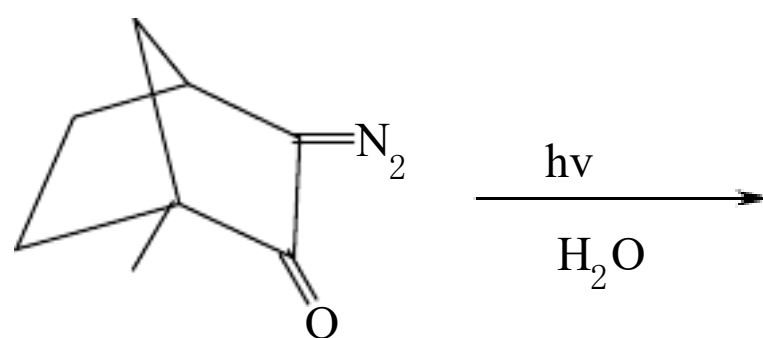


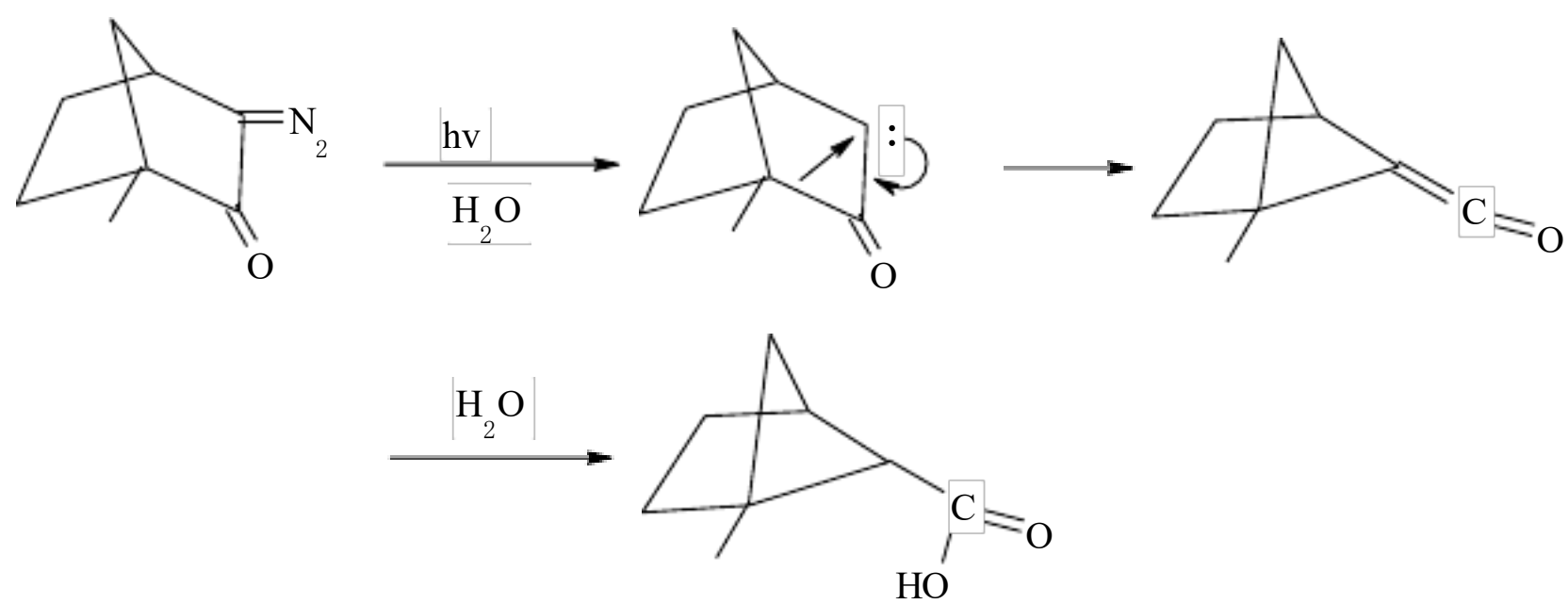
[4+2] 环加成



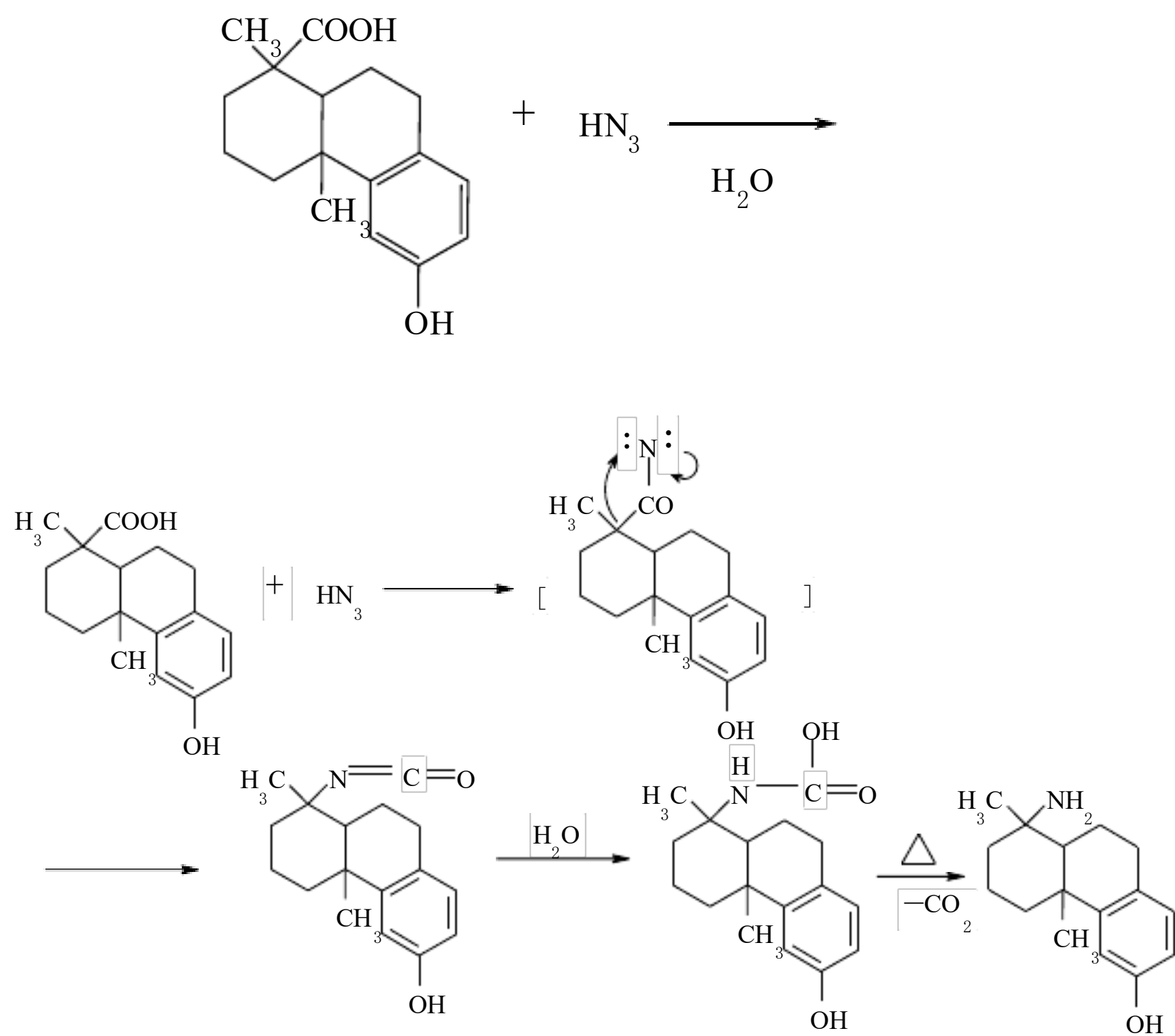
五、写出反应产物及历程：

1、

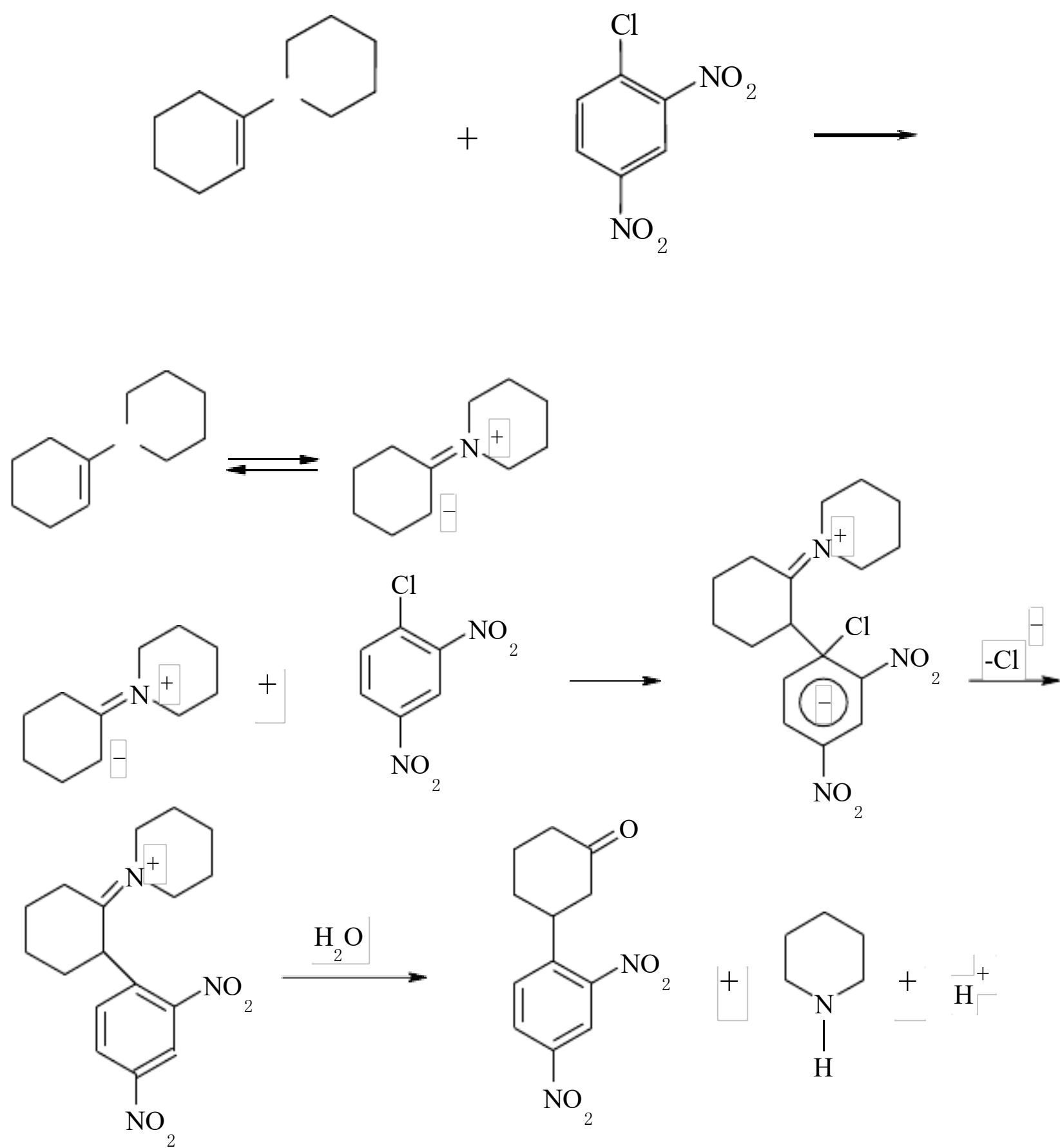




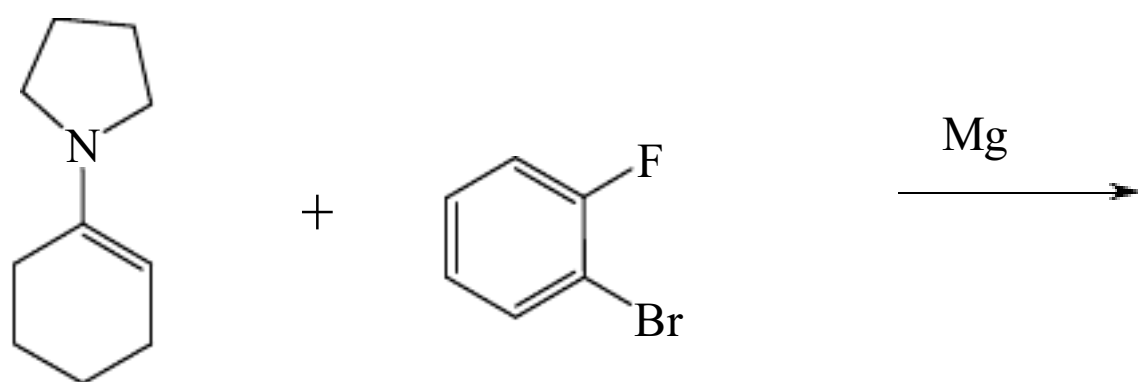
2、

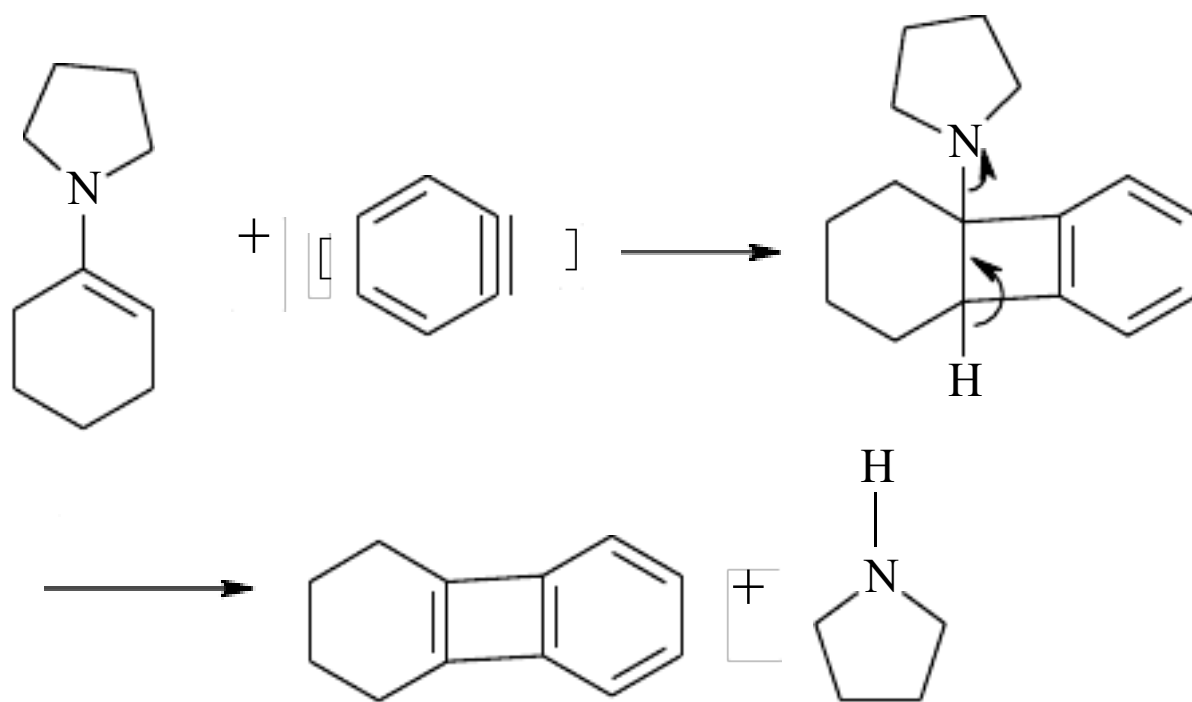
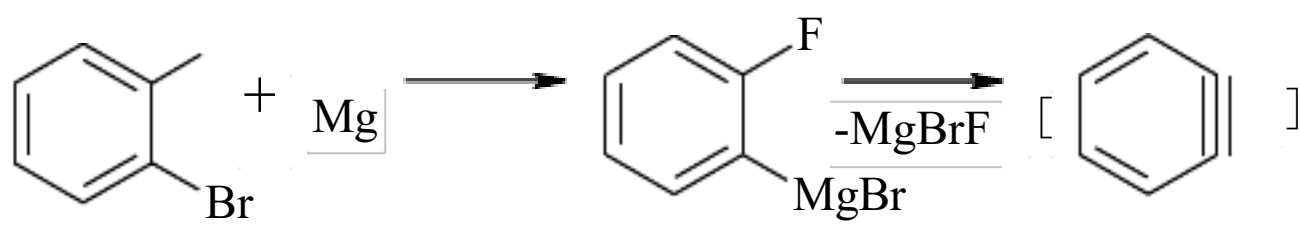


3

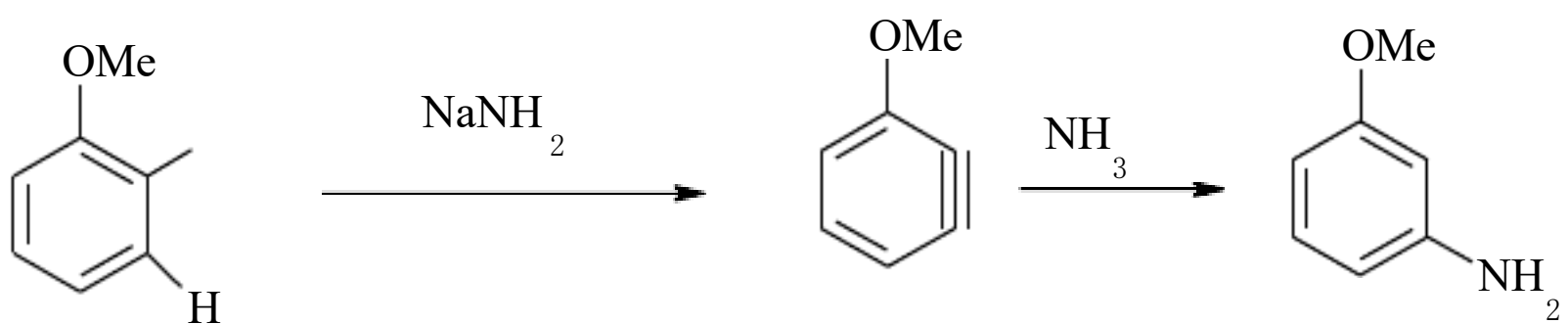
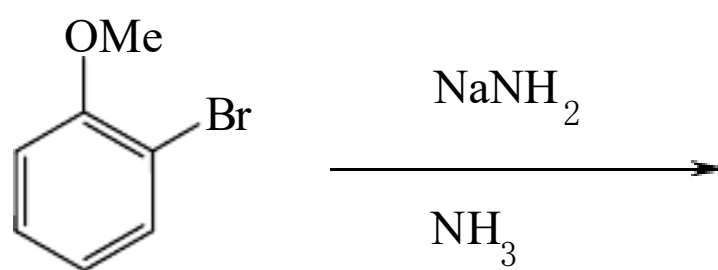


4、

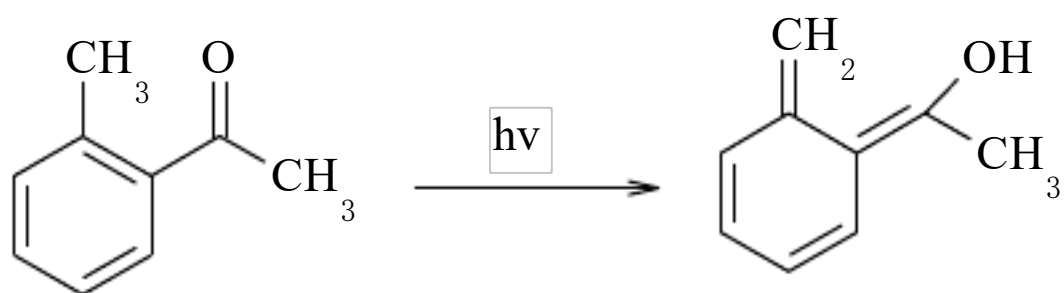




5



6、



以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/597061064001006040>