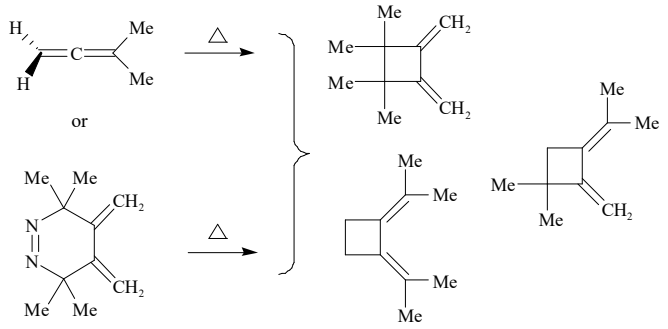
2020~2021 学年《物理有机化学》试题

姓名：学号：分数：/100

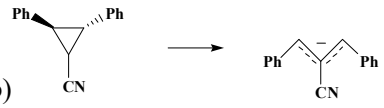
1. 试解释下列反应的结果：（20 分）

(a)



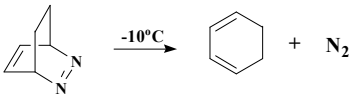
（5 分）

(b)



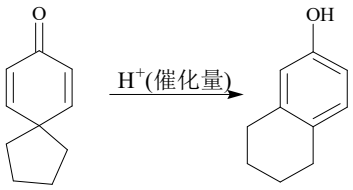
（1 分）

(c)



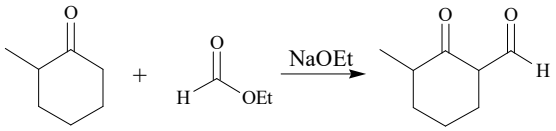
（1 分）

(d)



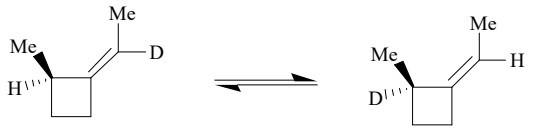
（2 分）

(e)



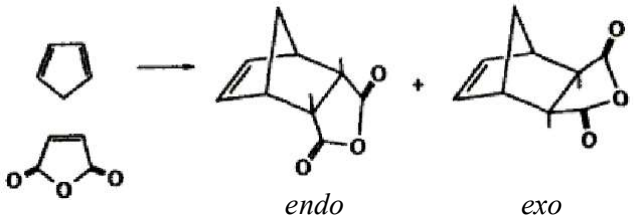
（2 分）

(f)



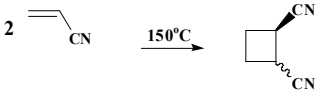
（2 分）

(g)



endo 99%　　*exo* 1%　（3 分）

(h)



2. 二苯酮是一个很好的三重态敏化剂，它的系间窜跃（ISC）的量子效率可达 100%，可以使许多不同类型的分子敏化。萘的 S_1 态能量在二苯酮之上。在荧光光度计上，用萘不吸收而二苯酮吸收的长波长的光照射含萘、二苯酮的乙醇溶液时，观察到萘的磷光。试解释这一现象。（10 分）

5. Hammett 用一系列取代的苯甲酸 ArCOOH 在水中的电离平衡为标准反应，建立了 σ 常数，即人为定义 ArCOOH 在水中电离平衡的反应常数ρ值为 1. 然而，在乙醇中，发现 ArCOOH 电离平衡的反应常数ρ值为 1.96. 试给予合理的解释。（12 分）

6. 对于下列各反应，试推测与反应机理相对应的反应常数ρ值，给出推测依据。（12 分）

ρ值：+0.24；+0.56；+1.05；+3.19；-1.31；-4.48

a) $ArC(Me)_2Cl + H_2O \rightarrow ArC(Me)_2OH + HCl$

b) $ArNH_3^+ + H_2O \rightarrow ArNH_2 + H_3O^+$

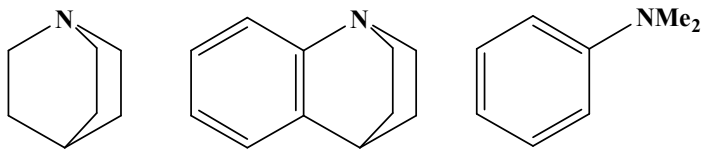
c) $ArCH_2NH_3^+ + H_2O \rightarrow ArCH_2NH_2 + H_3O^+$

d) $ArCH_2Cl + H_2O \rightarrow ArCH_2OH + HCl$

e) $ArCH_2COOH + H_2O \rightarrow ArCH_2COO^- + H_3O^+$

f) $ArCH_2CH_2COOH + H_2O \rightarrow ArCH_2CH_2COO^- + H_3O^+$

7. 对于以下三个胺，解释其共轭酸 pKa 数值的差异。（8 分）

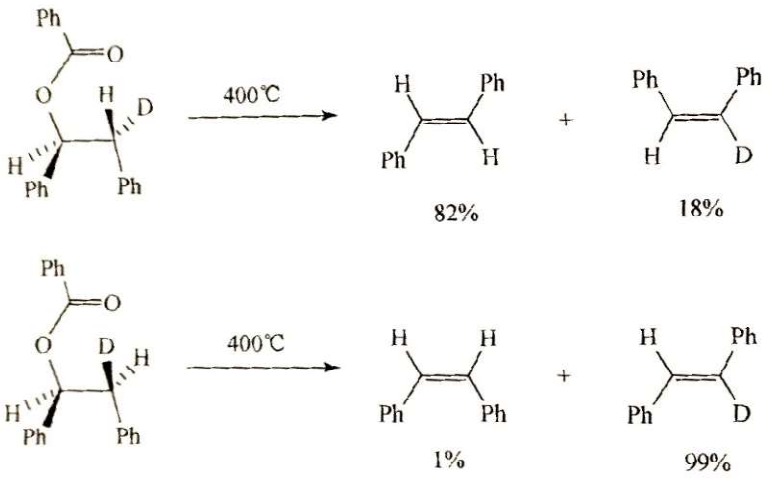


pKa(BH^+)	10.58	7.79	5.06

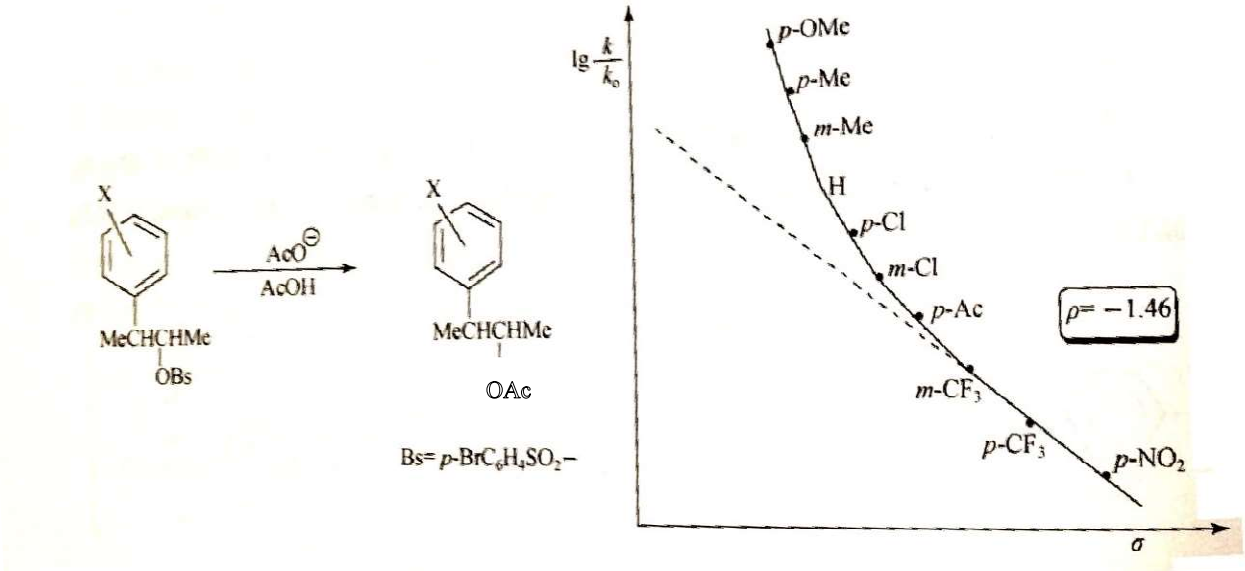
8. 合理化甲基取代基对取代苯甲酸的酸性效应：（10 分）

酸	2,6-二甲基苯甲酸	苯甲酸	3,5-二甲基苯甲酸	3,4-二甲基苯甲酸
pKa	**3.24**	**4.2**	**4.3**	**4.4**

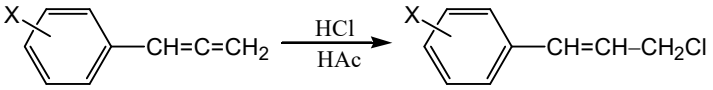
9. 对于以下的同位素标记实验，请从反应机理的角度给予合理的解释：(10 分)



10. 下面是亲核取代反应及其取代基效应所呈现的 Hammett 曲线，试对曲线给予解释：(10分)

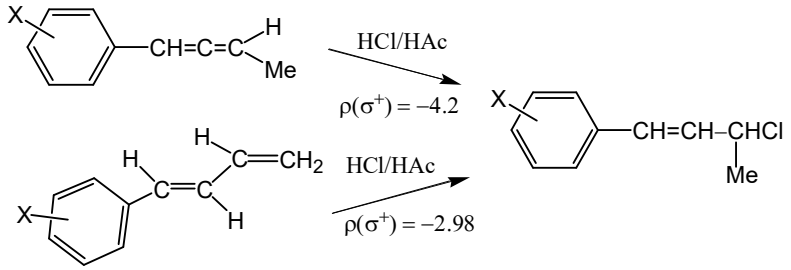


11. 氯化氢与苯基丙二烯在醋酸中发生亲电加成生成肉桂酸氯，速率常数与 σ+关联得到直线的 **Hammett** 图，反应常数ρ = –**4.2**。



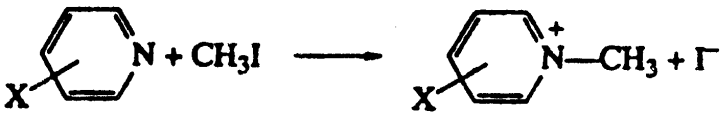
a) 讨论正离子中间体的结构。已知二甲基苄基氯 **ArC(Me)2Cl** 和甲基苄基氯 **ArCHMeCl** 溶剂解的ρ值均大约为–**4.**

b) 比较以下两反应，说明 **1,3-**二烯反应时ρ值较小的原因。（提示：根据丙二烯的结构考虑。双键的质子化为决速步。）



（**10** 分）

12. 对于取代吡啶和碘甲烷的 **Menshutkin** 反应的焓变和熵变以及相应的活化参数如下：（**10** 分）



X	$\Delta G^{\ddagger}$/kJ mol^{-1} (kcal mol^{-1})	$\Delta S^{\ddagger}$/J K^{-1} mol^{-1} (cal K^{-1} mol^{-1})	ΔG°/kJ mol^{-1} (kcal mol^{-1})	ΔS°/J K^{-1} mol^{-1} (cal K^{-1} mol^{-1})
H	93 (22)	−130 (−31)	−50 (−12)	−160 (−38·5)
3-Br	98 (23)	−134 (−32)	−26 (−6)	−167 (−40)
3-Cl	98 (23)	−134 (−32)	−21 (−5)	−177 (−42)
4-CN	99 (24)	−135 (−32)	−21 (−5)	−187 (−45)
3,5-diCl	103 (24·6)	−139 (−33)	−11 (−2·7)	−183 (−44)
2-Cl	105 (25)	−130 (−31)	−11 (−2·7)	−140 (−33·5)

请给出这个反应的过渡态结构，并对表中的数据进行解释。