

南开大学 2008 年硕士研究生入学考试试题

学 院：051 化学学院、065 药学院

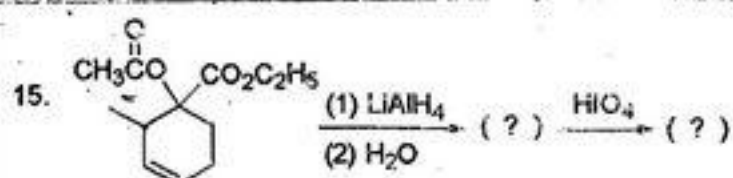
考试科目：820 有机化学

专 业：有机化学、高分子化学与物理、化学生物学、精细化学品化学、应用化学

注意：请将答案写在专用答题纸上，答在此试题上无效！

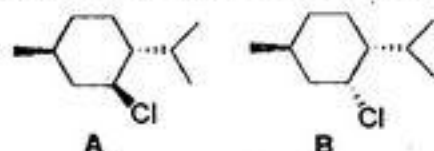
一、完成下列反应式。(36 分)

- c1ccc2ccccc2c1 $\xrightarrow{(1) O_3}$ $\xrightarrow{(2) H_3O^+}$ (?) $\xrightarrow{(CH_3CO)_2O}$ (?)
- CC(C)(C)C1=CCCCC1 + Br2 \rightarrow (?)
- Fc1ccc(cc1)C(=O)C + HN(CH3)2 \rightarrow (?)
- COC(=C)C(=C)OSi(C)(C)C + CH3O2C-C#C-CO2CH3 $\xrightarrow{\Delta}$ (?) $\xrightarrow{(1) (n-Bu)_4NF}$ (?) $\xrightarrow{(2) H_2O}$ (?)
- CC(C)=CC + 2 HBr \rightarrow (?)
- CC(C)(C)C1CCC(CC1)N(C)C $\xrightarrow{\Delta}$ (?)
- CC(=O)Nc1ccccc1 + ClCH2COCl $\xrightarrow{AlCl_3}$ (?)
- CH3OCH2C#N $\xrightarrow{(1) PhMgBr}$ $\xrightarrow{(2) H_3O^+}$ (?)
- O=C1CCCCC1 $\xrightarrow{CH_2}$ (?) $\xrightarrow{NaOC_2H_5}$ (?) $\xrightarrow{HOC_2H_5}$ (?)
- CC(C)C1=CC(=O)OC1C $\xrightarrow{(1) HN(CH_3)_2}$ (?) $\xrightarrow{(2) LiAlH_4}$ (?) \rightarrow CC(C)C1=CC(=O)OC1C
- CCOC(=O)c1ccccc1C(=O)Cl $\xrightarrow{(CH_3CH_2)_2CuLi}$ (?) $\xrightarrow{NaOC_2H_5}$ (?)
- CH2=CHCOCH3 $\xrightarrow{(1) Mg/benzene}$ (?) $\xrightarrow{(2) H_3O^+}$ (?) $\xrightarrow{\Delta}$ (?) $\xrightarrow{OH^-}$ (?)
- CC(C)=CC + CN(C)C1=CC(=O)OC1C \rightarrow (?)
- O=C1C=CC(=O)C=C1 $\xrightarrow{(1) 浓OH^-}$ (?) $\xrightarrow{(2) H_3O^+}$ (?) $\xrightarrow{H^+}$ (?) $\xrightarrow{\Delta}$ (?)

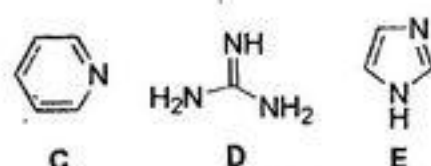


二、简要回答问题。(36 分)

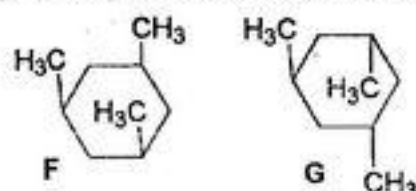
1. 写出 1,2,3-环戊三醇的所有立体异构体, 标出手性碳的构型。(8 分)
2. 比较如下两个化合物发生 E2 消除反应的速度, 并分别写出其主要产物的结构。(4 分)



3. 将下列化合物的碱性排序。(3 分)

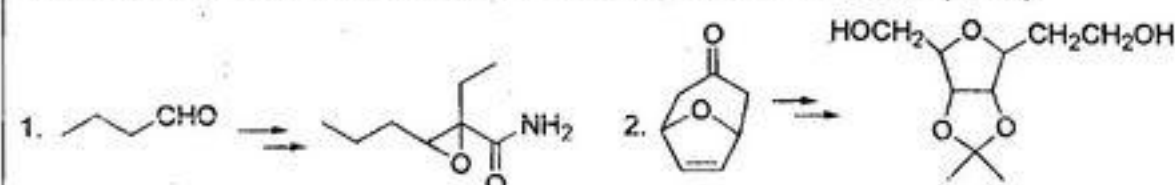


4. 亚硝基苯在发生亲电取代反应时, 亚硝基是第一类定位基或是第二类定位基, 它致活或致钝苯环, 简要解释之。(4 分)
5. 为何环丙酮在甲醇中观察不到明显的羰基红外吸收峰。(3 分)
6. 如何用波谱方法简单明了地区分如下两化合物 F 和 G。(4 分)

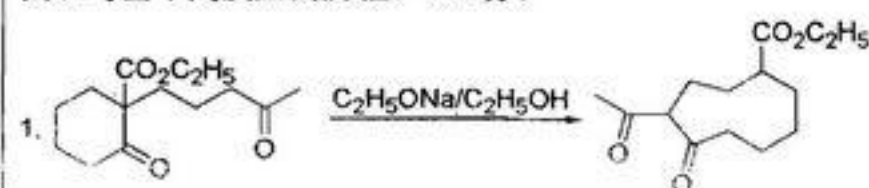


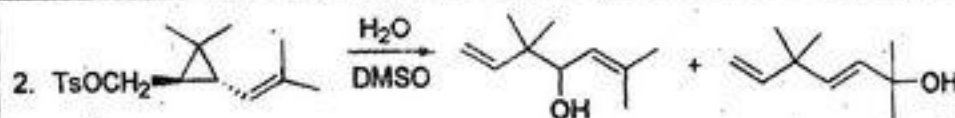
7. 双环[2.2.1]-2-庚烯用酸性 KMnO_4 处理得到化合物 H ($\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$), 写出 H 的结构, 标出手性碳的构型, 并判断其是否有光学活性。(4 分)
8. 从一植物中分离得到化合物 I ($\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_7$), 它可被 β -葡萄糖苷酶水解为 D-葡萄糖和一化合物 J ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$). J 的 ^1H NMR 数据如下: δ 6.81 (s, 4H), 8.59 (s, 2H). I 在碱性条件下用 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ 处理然后酸性水解得到 2,3,4,6-四-O-甲基-D-葡萄糖和化合物 K ($\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$), K 在 $\text{CH}_3\text{I}/\text{Ag}_2\text{O}$ 作用下可转化为化合物 L ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$), 其 ^1H NMR 数据为: δ 3.75 (s, 6H), 6.83 (s, 4H). 试写出化合物 I 的稳定构象以及 J, K, L 的结构。(6 分)

三、完成转化 (除指定原料必用外, 可选用任何原料和试剂)。(14 分)

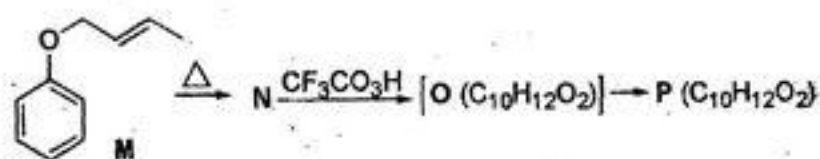


四、写出下列反应的历程。(14 分)



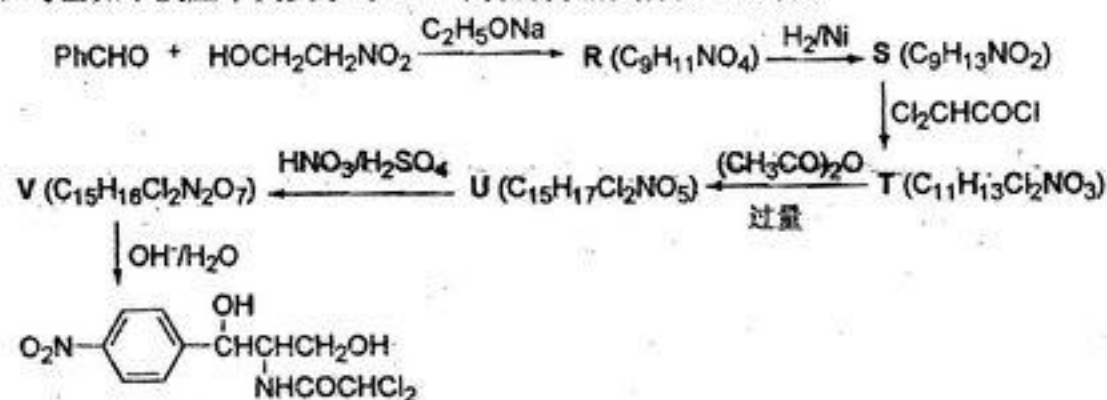


五、化合物 M 在加热下转变为 N, 当用 $\text{CF}_3\text{CO}_3\text{H}$ 处理 N 时, 得到一不稳定的化合物 O, 它迅速转化为化合物 P. P 的 IR 谱在 3400 cm^{-1} 处有一宽而强的吸收, $^1\text{H NMR}$ 数据如下: δ 7.2-6.8 (m, 4H), 4.2 (m, 1H), 3.9 (d, 2H), 2.8 (m, 1H), 1.9 (s, 1H), 1.3 (d, 3H) ppm. 写出 N, O, P 的结构, 并写出由 O 到 P 的历程。(10 分)



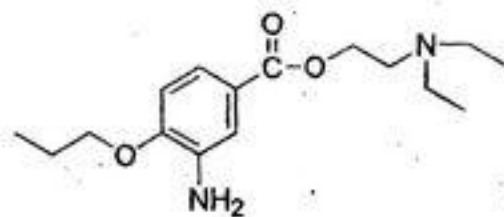
六、在无水 CaCl_2 存在下, 用无水氨处理丙酮时可分离得到化合物 Q ($\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NO}$), 其 IR 光谱在 3350 (s) , $1705\text{ (vs)}\text{ cm}^{-1}$ 有明显的吸收; $^1\text{H NMR}$ 数据如下: δ 2.3 (s, 4H), 1.7 (s, 1H), 1.2 (s, 12H). 试写出 Q 的结构。(6 分)

七、写出如下反应中英文字母 R-V 代表物质的结构。(10 分)

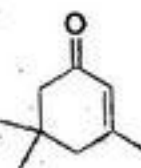


八、合成。(24 分)

1. 由苯酚及不超过 4 个碳原子的有机原料和其它必要试剂合成局部麻醉剂



2. 由乙酰乙酸乙酯和不超过 3 个碳原子的有机原料及其它必要试剂合成



3. 由苯及不超过 4 个碳原子的有机原料和其它必要试剂合成治疗风湿病的化合物

