

南开大学

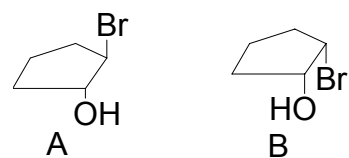
1996 年研究生入学考试试题 有机化学

一、完成下列反应式（只要写出主要产物）（21 分）

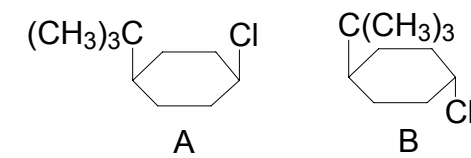
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{C}(\text{CH}_3)_2 + \text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O}) \longrightarrow$ (构型式)
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3 \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{HNO}_3}$
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4}$
- $\text{Cyclopentanone} + \text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}(1\text{mol}) \longrightarrow$
- $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[2. \text{NaBH}_4]{1. \text{Hg}(\text{OAc})_2/\text{H}_2\text{O}}$
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{\text{H}^+}$
- $\text{Biphenyl} \xrightarrow{\Delta} \text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$
- $\text{Naphthalene-1-carboxaldehyde} \xrightarrow[\text{HOCH}(\text{CH}_3)_2]{\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3}$
- $\text{Cyclopentylmethanol} \xrightarrow{\text{H}^+}$
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCNHC}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{NCH}_2\text{COCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \xrightarrow{\text{DCC}} ? \xrightarrow{\text{H}_2/\text{Pt}}$
- $\text{Naphthalene-1-carboxaldehyde} \xrightarrow[\text{HOC}_2\text{H}_5]{\text{NaOC}_2\text{H}_5}$
- $\text{Quinoline-2-methyl} + \text{Furan-2-carbaldehyde} \xrightarrow{\text{NaNH}_2}$
- $\text{N-methyl-N-ethylcyclopentylammonium hydroxide} \xrightarrow{\Delta}$
- $\text{Methyl glucoside} \xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+}$
- $\text{Bicyclic ketone} \xrightarrow{\Delta}$
- $\text{Benzoyl chloride} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{CH}_2\text{N}_2(\text{过量})} \xrightarrow{\text{Ag}_2\text{O}}$
- $\text{Naphthalene-1-diazotium} + \text{Naphthalene-2-ol} \xrightarrow{\text{PH } 4\sim 6}$
- $\text{Cinnamaldehyde} \xrightarrow{\text{稀OH}^-} ? \xrightarrow{\text{CH}_2=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3} ?$

二、选择题：（把答案写在括号内）（10 分）

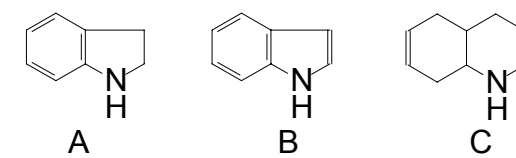
1. 下列化合物与盐酸反应速度快的是（ ）



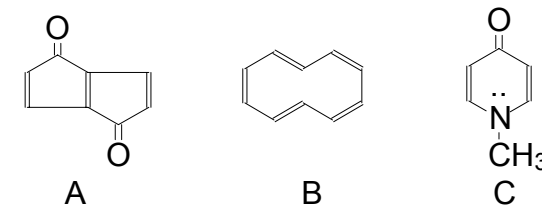
2. 下列化合物与 $\text{NaOH}/\text{HOC}_2\text{H}_5$ 反应速度快的是（ ）



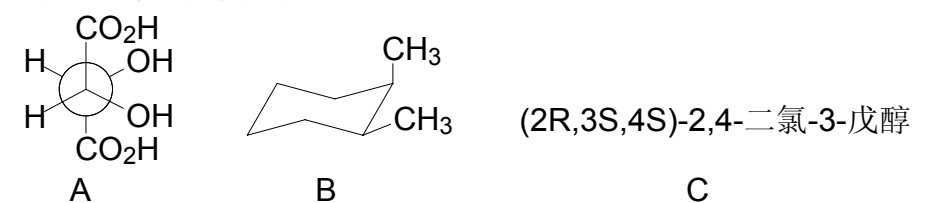
3. 下列化合物碱性最强的是（ ）



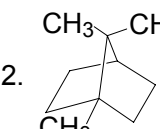
4. 下列化合物不具有芳香性的是（ ）



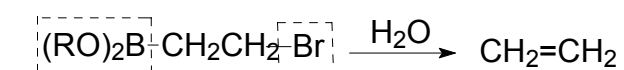
5. 下列化合物具有旋光性的是（ ）



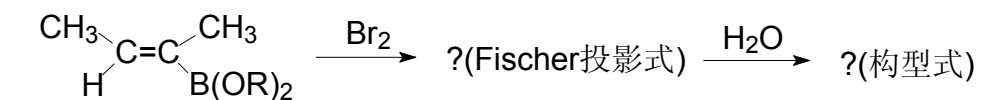
三、给下列化合物命名或根据名称写出结构（5 分）

- $\text{HOOCCH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
- 
- (2S,3R)-2-氯-3-溴丁酸（Fischer 投影式）
- 甲基-β-D-吡喃半乳糖苷

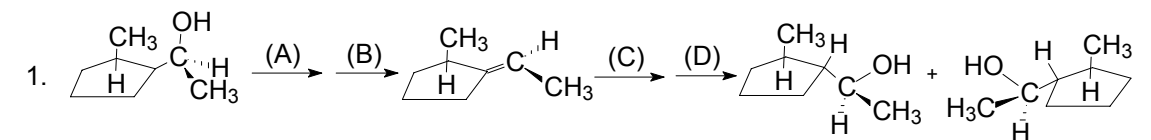
四、用水处理下列硼酸酯可生成烯，该反应为 E_2 消去反应。

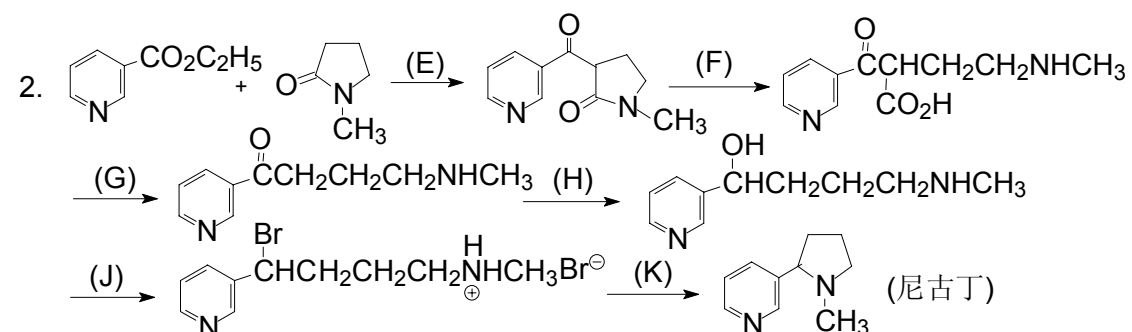


根据上述事实，写出下列化合物进行如下反应各步的产物。（需注明构型）（4 分）



五、写出下列合成中英文字母代表的反应条件或试剂的结构：（10 分）



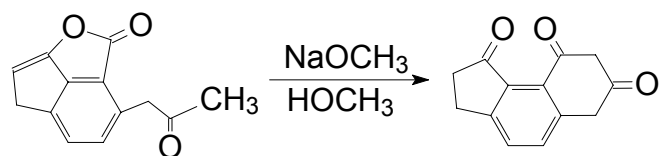


六, A, B 两个异构体, 分子式为 $C_4H_8O_2$, 它们的 IR 在 $1720cm^{-1}$ 附近有强的吸收峰, 其 HNMR 谱图数据如下, 写出 A, B 的结构。(6 分)

(A) $C_4H_8O_2$ δ 1.1(t,3H), 2.2(q,2H), 3.7(s,3H)ppm

(B) $C_4H_8O_2$ δ 1.3(t,3H), 2.0(s,3H), 4.1(q,2H)ppm

七, 写出下列反应的历程(要求写出中间体, 标明反应中电子转移方向)(5 分)

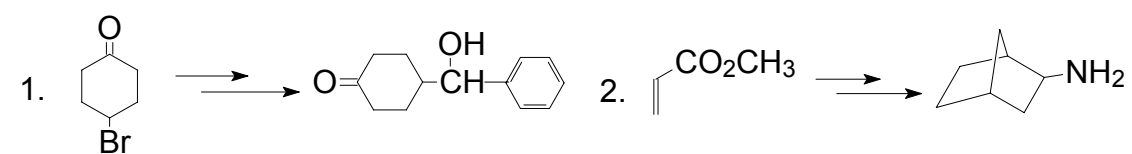


八, 用 HNO_3 氧化 D-己醛糖 A, 得到具有旋光活性的糖二酸 B。通过 Ruff 降解可把 A 变为 D-戊醛糖 C, 再用 HNO_3 氧化 C 生成非旋光活性的糖二酸 D, 假如把 A 中的 $-CHO$ 和 $-CH_2OH$ 互换位子, 仍得到与 A 相同的 D-己醛糖。根据以上实验事实和假定写出 A~D 的 Fischer 投影式。(6 分)

九, 设计分离方法, 分别分离下列混合物:(6 分)

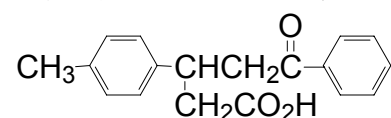
1. 环己酮和环己醇
2. 对二甲苯和间二甲苯

十, 完成下列转化(除指定原料必用外, 可采用其它有机和无机试剂)(8 分)

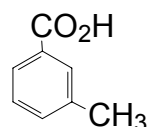


十一, 合成(12 分)

1. 由甲苯, 丙二酸二乙酯及其它必要有机, 无机试剂合成:



2. 由甲苯和必要有机, 无机试剂合成间甲基苯甲酸:



十二, 某化合物 A ($C_{11}H_{14}O$), 不易被 $KMnO_4$ 氧化, 但具有碘仿反应。A 的 IR 在 $1700cm^{-1}$ 附近有强吸收峰。A 用 $NaBH_4$ 处理生成 B, B 在 $180^\circ C$ 与 H_2SO_4 反应生成 C, C 的 HNMR 谱图有四组峰(a) δ 7.5(多重峰); (b) δ 1.53(单峰); (c) δ 1.50(单峰); (d) δ 1.65(单峰), 其峰面积比为: a:b:c:d=5:3:3:3。

1. 写出 A, B, C 的结构(4 分)
2. 写出由 B 生成 C 的历程(5 分)

十三, 1. 从薰衣草油中提取得一种醇叫沉香醇, 分子式为 $C_{10}H_{18}O$, 它可与 $2mol Br_2$ 加成。沉香醇用 $KMnO_4$ 氧化得到 CH_3COCH_3 , $HOOCCH_2CH_2C(CH_3)(OH)COOH$ 和 CO_2 。当用氢溴酸与沉香醇反应得到 A($C_{10}H_{17}Br$), A 仍可使溴褪色。写出沉香醇与 A 的结构。(4 分)

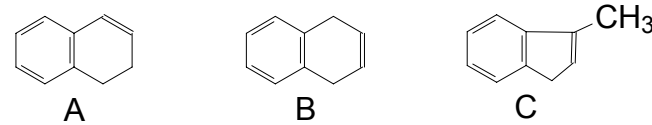
2. 牻牛儿醇与一分子氢气反应生成的一个产物的结构式为 $(CH_3)_2C=CHCH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2OH$, 该醇与氢溴酸反应生成溴代烃 B($C_{10}H_{19}Br$), B 不可使 Br_2 褪色, 写出 B 的结构式及其生成的历程。(5 分)

南开大学

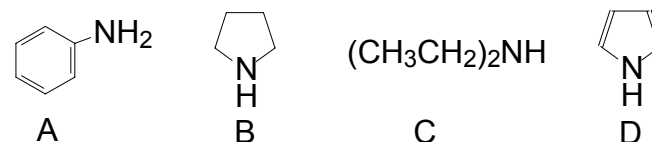
1997 年研究生入学考试试题 有机化学

一、简要回答问题（16 分）

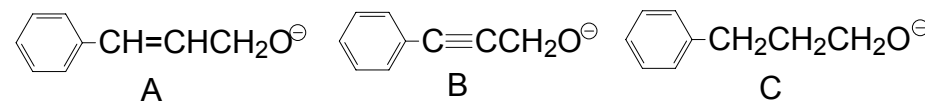
1. 排列下列烯烃与 Br_2 加成的反应活性顺序



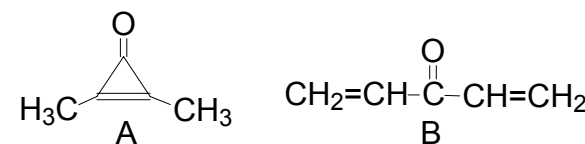
2. 排列下列含氮化合物碱性强弱顺序



3. 排列下列负离子亲核性强弱顺序

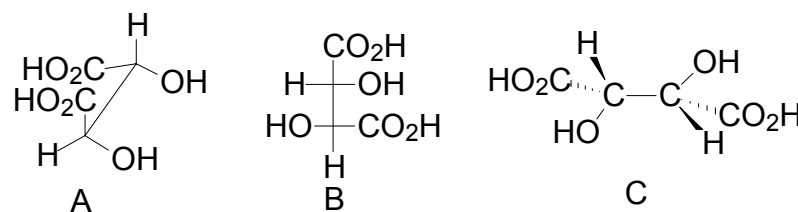


4. 说明下列酮 A 比酮 B 偶极矩大的原因。



5. 符合分子式 C_4H_8 的有机化合物有多少种？（包括构造和构型异构）。

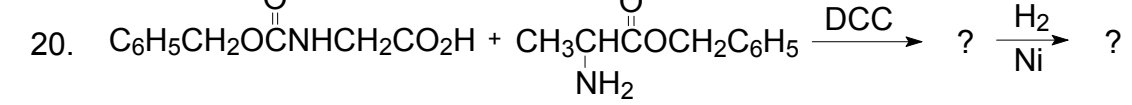
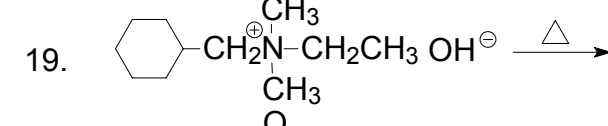
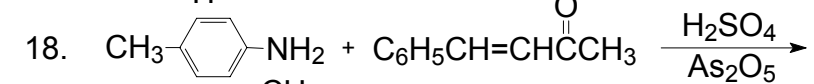
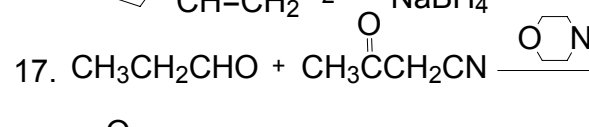
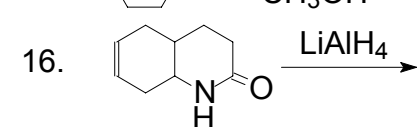
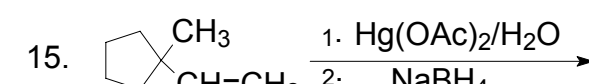
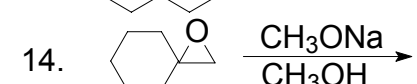
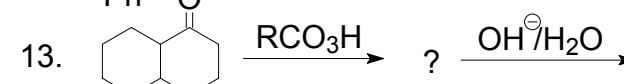
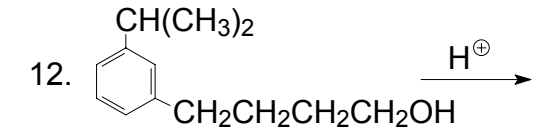
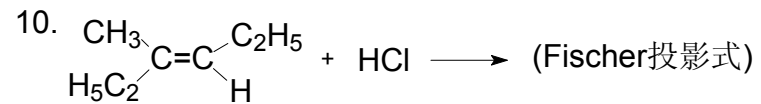
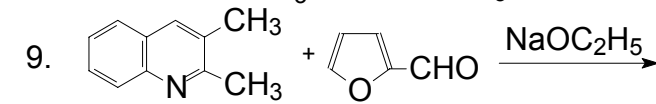
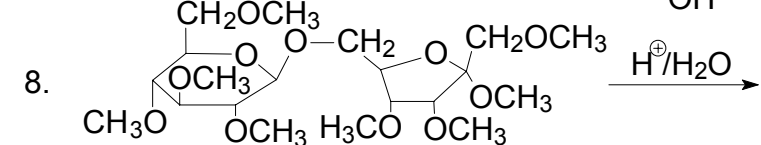
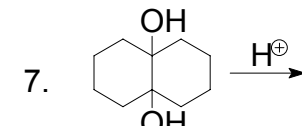
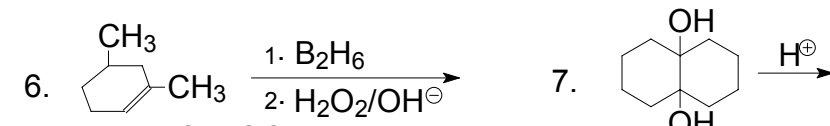
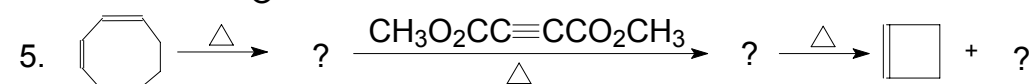
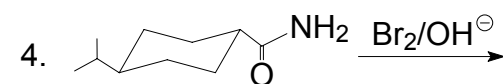
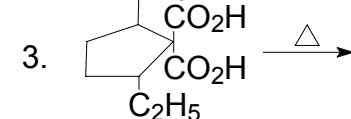
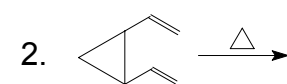
6. 下列化合物哪一个是内消旋体？哪一个是对映异构体。



7. 顺-2-苯基环己醇和反-2-苯基环己醇分别与 CITs 反应后用 RONa/ROH 处理，得到不同的产物。①写出产物结构。②标明哪一个反应速度快？

二、完成下列反应式（写出主要产物）（28 分）

1. $\text{ClCOCl} + \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow$ (产物不含氯)

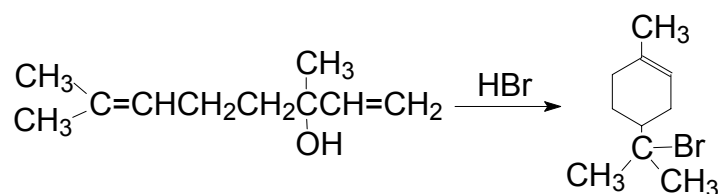


三、局部麻醉剂 Novocaine，分子式 $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$ ，不溶于水和稀碱，但可溶于稀酸。它与 NaNO_2/HCl 反应后加 β -萘酚产生红色固体。Novocaine 于稀碱加热后用乙醚萃取，水层小心酸化得到白色固体 A ($\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$)，若再加酸 A 有可溶解。A 的红外光谱在 840cm^{-1} 有特征吸收。醚层蒸出乙醚后得到 B ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{ON}$)。B 可溶于水，其水溶液可使石蕊试纸变蓝。B 可由乙二胺和环氧乙烷制得。写出 Novocaine 和 A, B 的结构。(6 分)

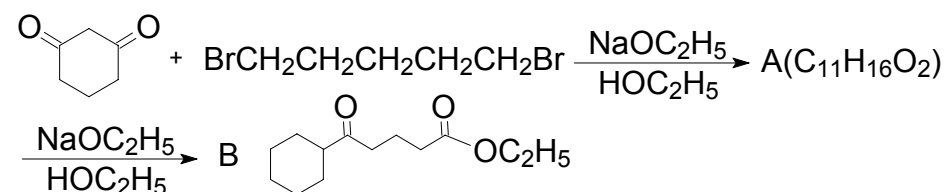
四、一油状含氧含氮化合物分子式 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$ ，红外光谱在 1730cm^{-1} 有特征吸收，它的 $^1\text{H NMR}$ 谱数据如下，写出该化合物的结构。(4 分)

$^1\text{H NMR}$: δ 1.0(t,3H), 2.8(s,6H), 3.6(s,2H), 4.0(q,2H)ppm

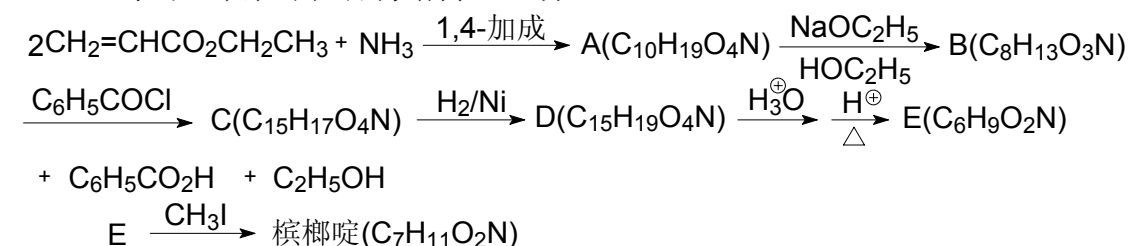
五、写出下列反应的历程(5 分)



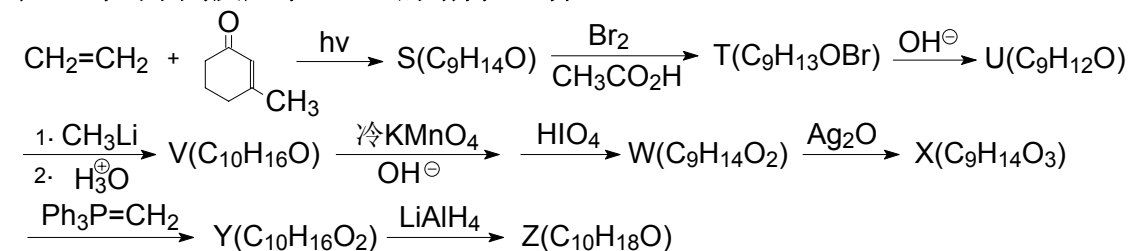
六, 1, 3-环己二酮在 NaOC_2H_5 / HOC_2H_5 存在下与 1, 5-二溴戊烷反应, 首先生成化合物 A, A 可继续反应生成 B。①写出 A 的结构②写出由 A 生成 B 的历程。(5 分)



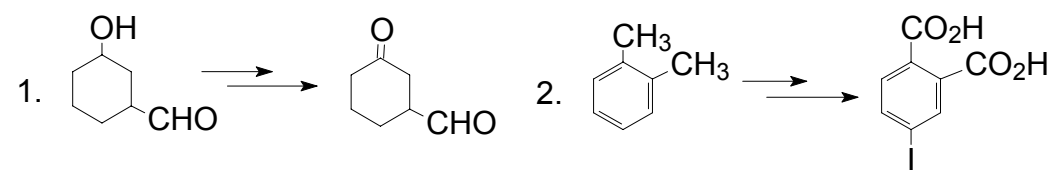
七, 槟榔碱是槟榔子中的生物碱, 它可由下列步骤合成。①写出各中间体和槟榔碱的结构。②下列合成中的 E 可脱 2 分子氢生成一个天然杂环化合物, 写出这个杂环化合物结构。(8 分)



八, 写出下列反应中 S~Z 的结构 (8 分)

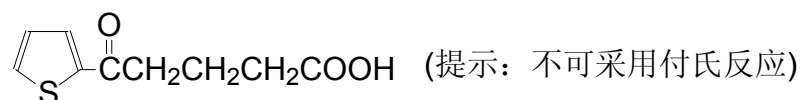


九, 完成下列转化 (除指定原料必用外, 可选用任何原料和试剂) (8 分)

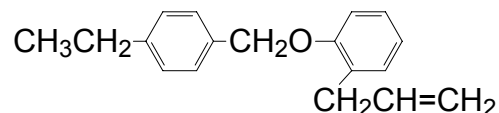


十, 合成 (12 分)

1. 由噻吩, 乙酸乙酯和其它必要有机, 无机原料和试剂合成



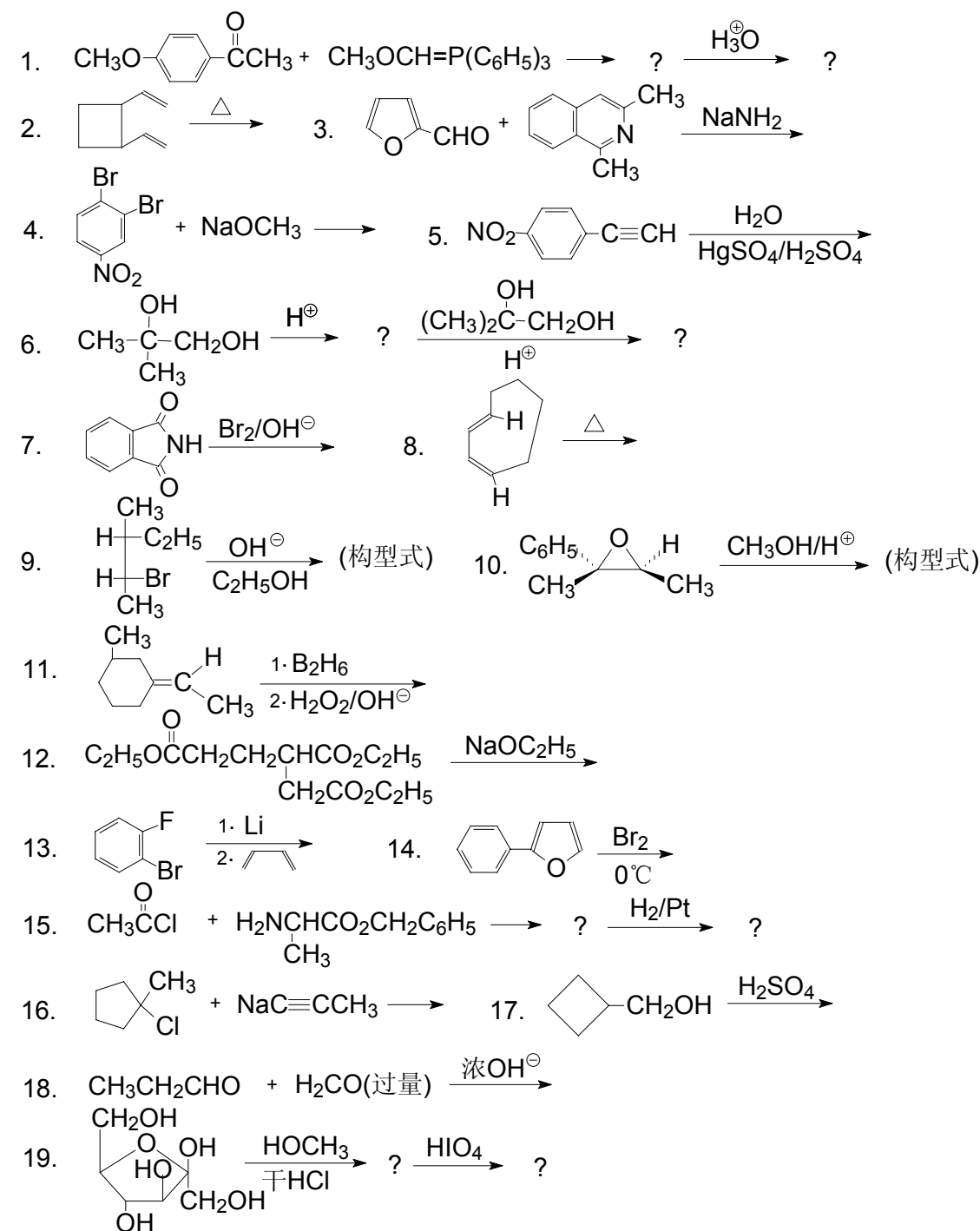
2. 由苯酚, 乙苯和不超过三碳的有机原料及必要无机试剂合成:



南开大学

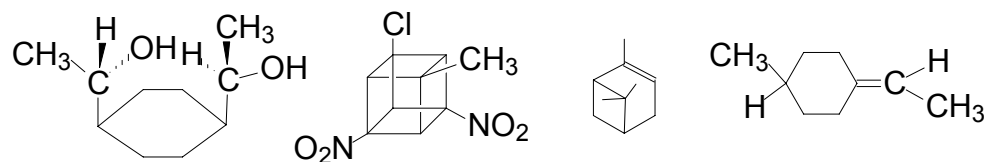
1998 年研究生入学考试试题
有机化学

一, 完成下列反应式 (26 分)

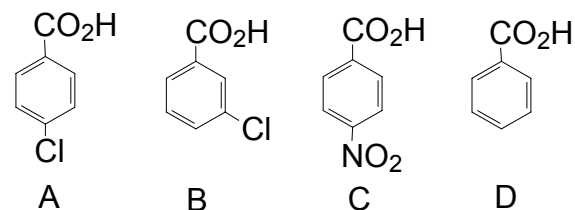


二, 简要回答问题: (14 分)

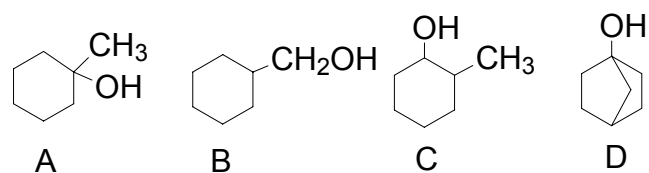
1. 判定下列化合物的手性 (在构型式下写“有”或“无”)



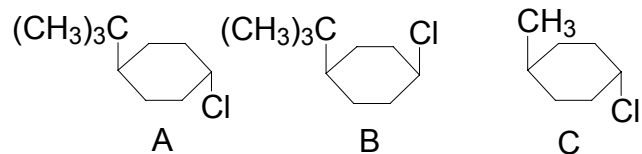
2. 按酸性强弱把下列化合物排列成序



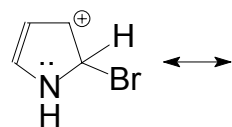
3. 按下列醇分子内脱水难易排列成序



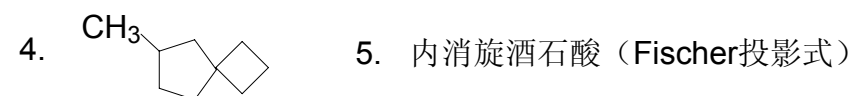
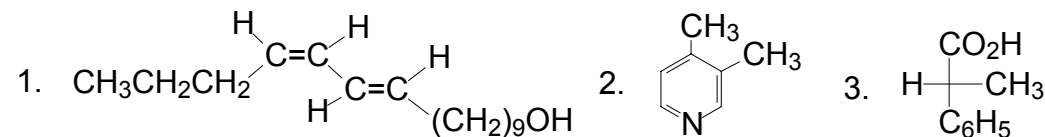
4. 把下列化合物按消去反应速度快慢排列成序



5. 写出下列中间体的共振极限式

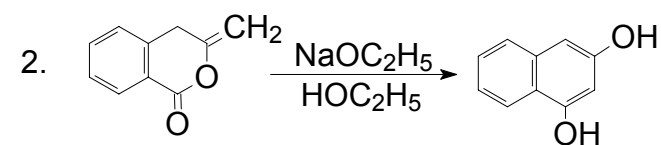
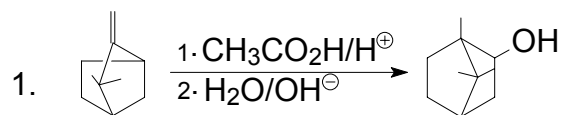


三、命名（有立体要求时需标记）或写结构（5分）



四、化合物A(C₅H₆O₃)经CH₃ONa/CH₃OH处理后酸化生成B(C₆H₁₀O₄)。B经下列两步反应(B $\xrightarrow{\text{SOCl}_2}$ H₂, Pd/BaSO₄, s-喹啉 \rightarrow C)生成C(C₆H₁₀O₃)。C能与Tollen试剂反应。A的IR在1725和1825cm⁻¹有强特征吸收；A的HNMR为δ 2.3(t, 4H), δ 1.1(五重峰, 2H)。B的IR特征吸收为1740, 1710, 2500—3000cm⁻¹(宽峰)。写出A.B.C的结构。(7分)

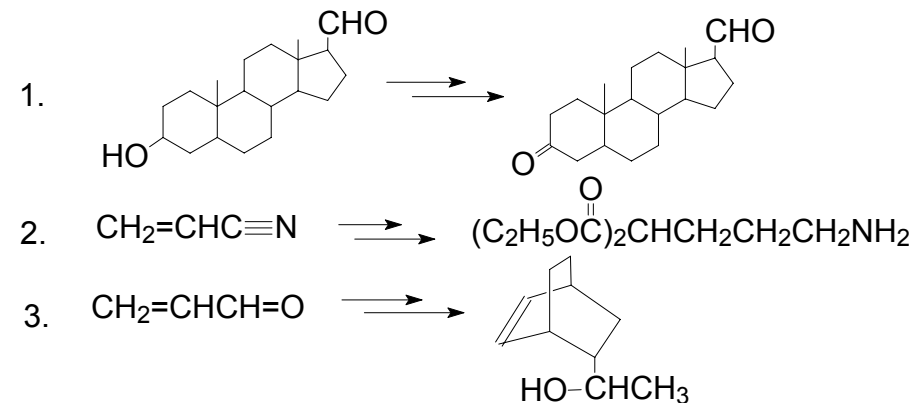
五、写出下列反应历程（8分）



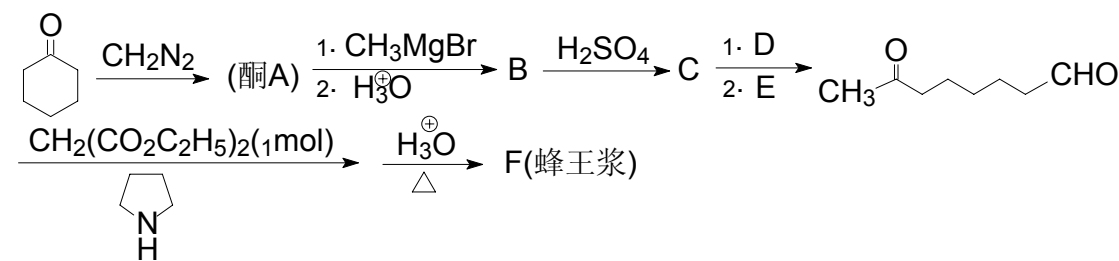
六、推结构（10分）

- 化合物A(C₇H₁₅N)与过量CH₃I作用生成B(C₉H₂₀NI)，B与Ag₂O共热生成C(C₉H₁₉N)。C再与过量CH₃I反应后又与Ag₂O共热生成D(C₇H₁₂)。D经①O₃②Zn/H₂O处理得两分子甲醛和E(C₅H₈O₂)。E与I₂/OH⁻反应后酸化加热，放出CO₂并得到乙酸。写出A, B, C, D, E的结构。(6分)
- D-己醛糖(M)经HNO₃氧化得有旋光活性的糖二酸，该糖二酸与D-葡萄糖氧化得到的糖二酸是对映体。M经Ruff降解得D-戊醛糖，再经NaBH₄还原生成无旋光活性的糖醇。①写出M的Fischer投影式(开链)②写出M的Haworth式并用α, β, 标记。(4分)

七、完成转化(除指定原料必用外,可任选有机,无机原料和试剂)(12分)

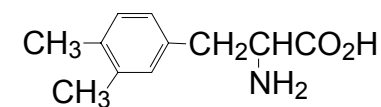


八、写出下列合成中英文字母代表的中间体,反应试剂,产物。(6分)

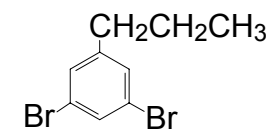


九、由指定原料合成(12分)

- 由邻二甲苯和必要的有机,无机原料和试剂合成:



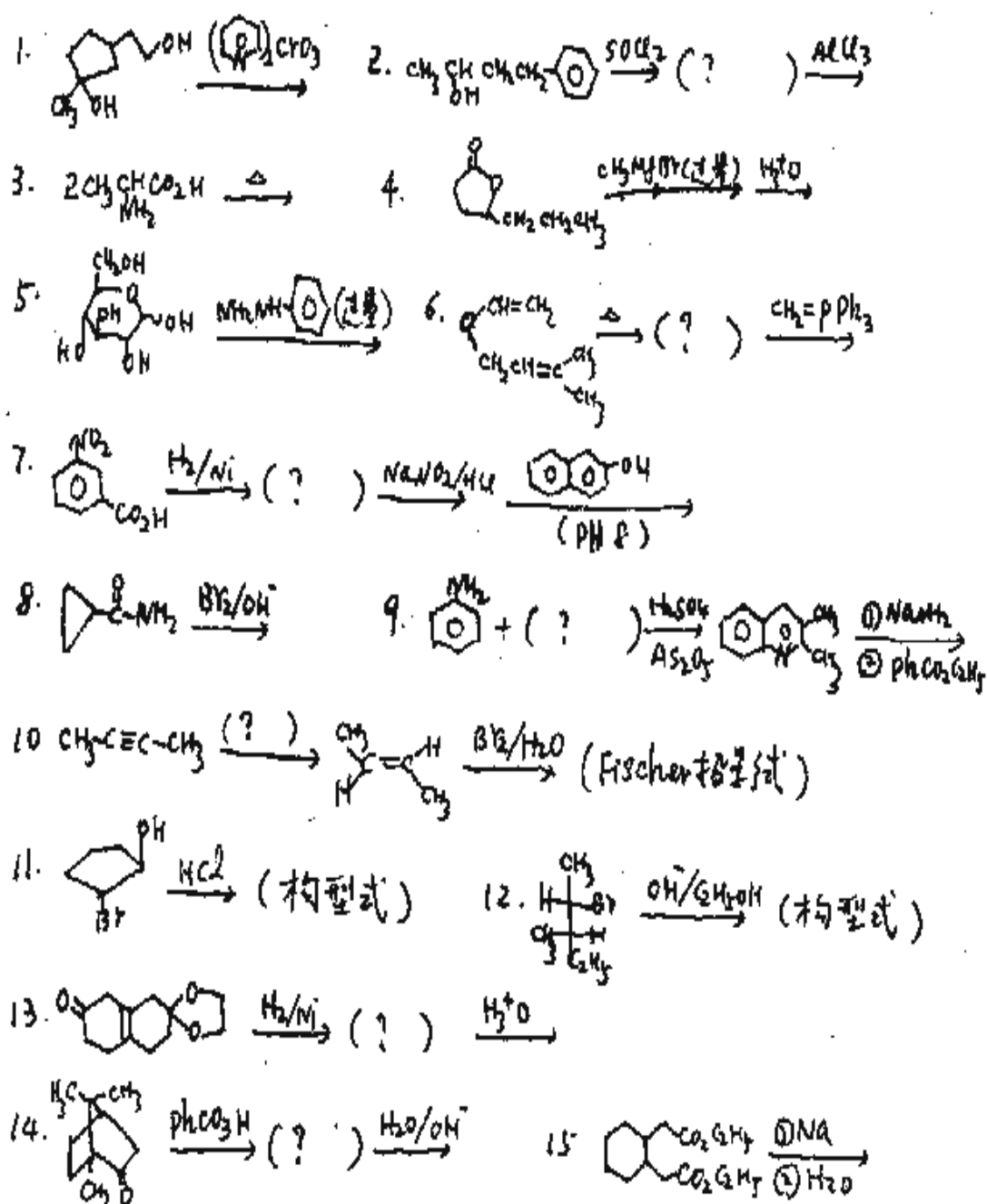
- 由苯和必要的有机,无机原料和试剂合成:



南开大学

1999 年研究生入学考试试题
有机化学

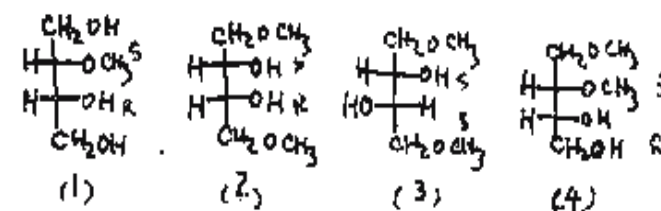
一. 完成下列反应式: (25分)



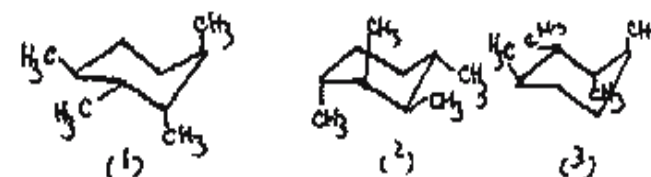
二. 简要回答问题 (17分)

1. 下列 (1), (2), (3), (4) 四种化合物想用 A, B, C, D 对号表示, 根据以

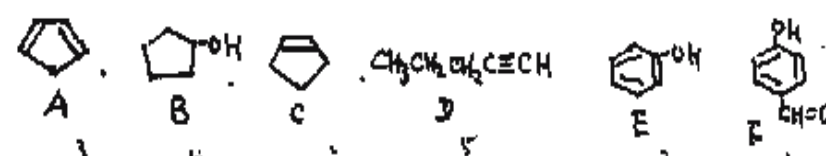
下试验事实请你把它们与 A, B, C, D 准确对号。下列化合物中 A, B, C 为旋光活性化合物, D 无光学活性; C 和 D 用 HIO4 氧化得相同产物; A 与 HIO4 作用。(4分)



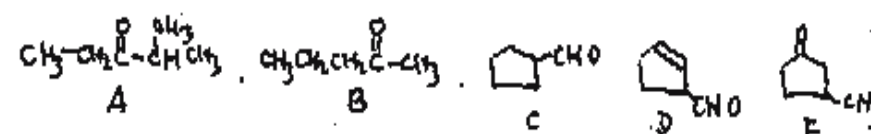
2. 指出下列化合物的关系 (对映体, 非对映体, 相同) (4分)



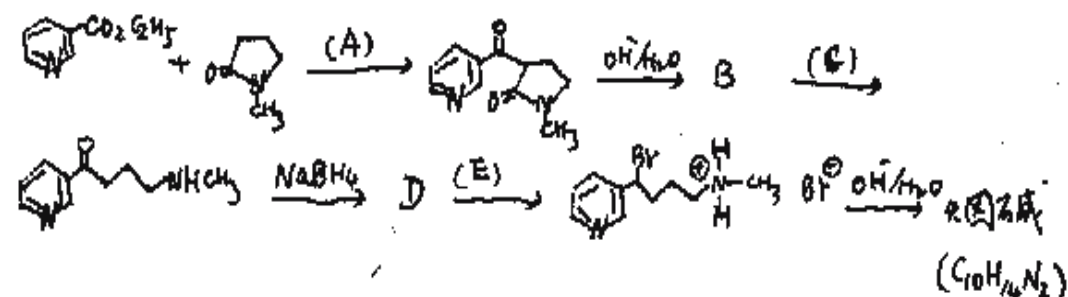
3. 把下列化合物按酸性强弱排列顺序 (5分)



4. 把下列化合物按它们与 HCN 反应活性由大到小, 排列顺序 (4分)



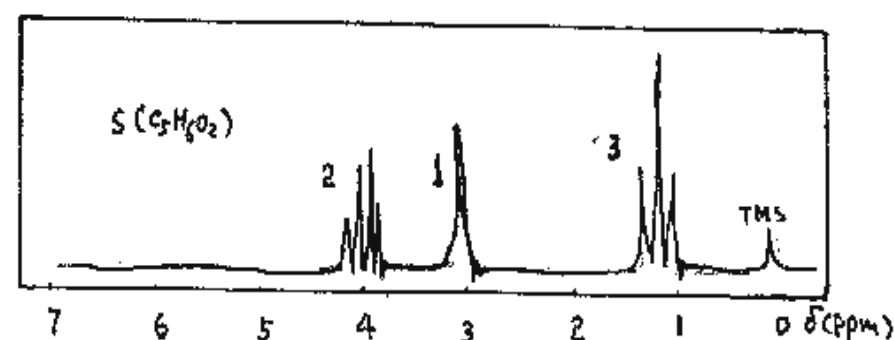
三. 化学家 20 年前就已确定了烟碱结构, 随后又发现了它的下述合成法。



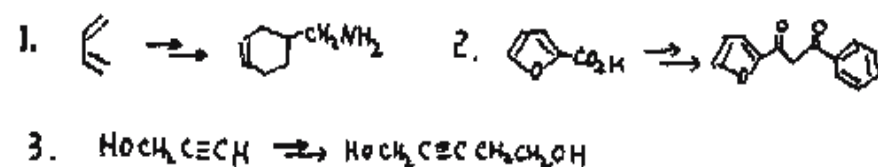
① 写出合成中英文字母 (A, B, C, D, E) 代表的试剂或中间体的结构和烟碱的结构。

② 烟碱有几种立体异构? (8分)

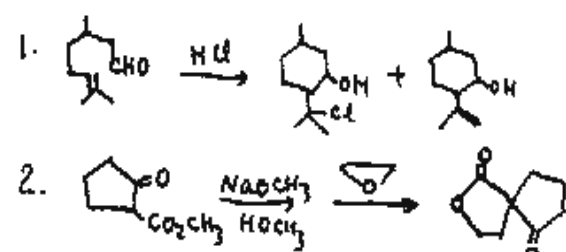
四. 化合物 S ($C_5H_8O_2$). IR 在 $3278, 2120, 1721, 1242 cm^{-1}$ 有特征吸收, 其 NMR 谱图如下, 写出 S 的结构。(5分)



五. 完成下列转化 (除指定原料外, 可选用任何原料和试剂)。(15分)



六. 写出下列反应历程 (用弯箭头表示电子转移方向)。(10分)



七. 一桥环胺类化合物 A ($C_{10}H_{17}N$) 可使溴褪色。A 与 IO_4^- 反应生成 B ($C_{11}H_{20}NI$), B 用 $AgOH$ 加热处理生成单环化合物 C ($C_{11}H_{19}N$), C 再经 IO_4^- 处理, 与 $AgOH$ 加热反应得到 D (C_9H_{12}), D 也可使溴褪色。D 经 O_3 氧化还原水解得到甲醛、乙醛和 CH3CH2CHO。D 与顺丁烯二酸酐加热反应只生成一种产物, D 用醛缩合可异构化为苯的衍生物。根据以上信息写出 A、B、C、D 的构造式。(6分)

八. 合成题 (14分)

1. 由三乙和开链化合物及必要试剂合成

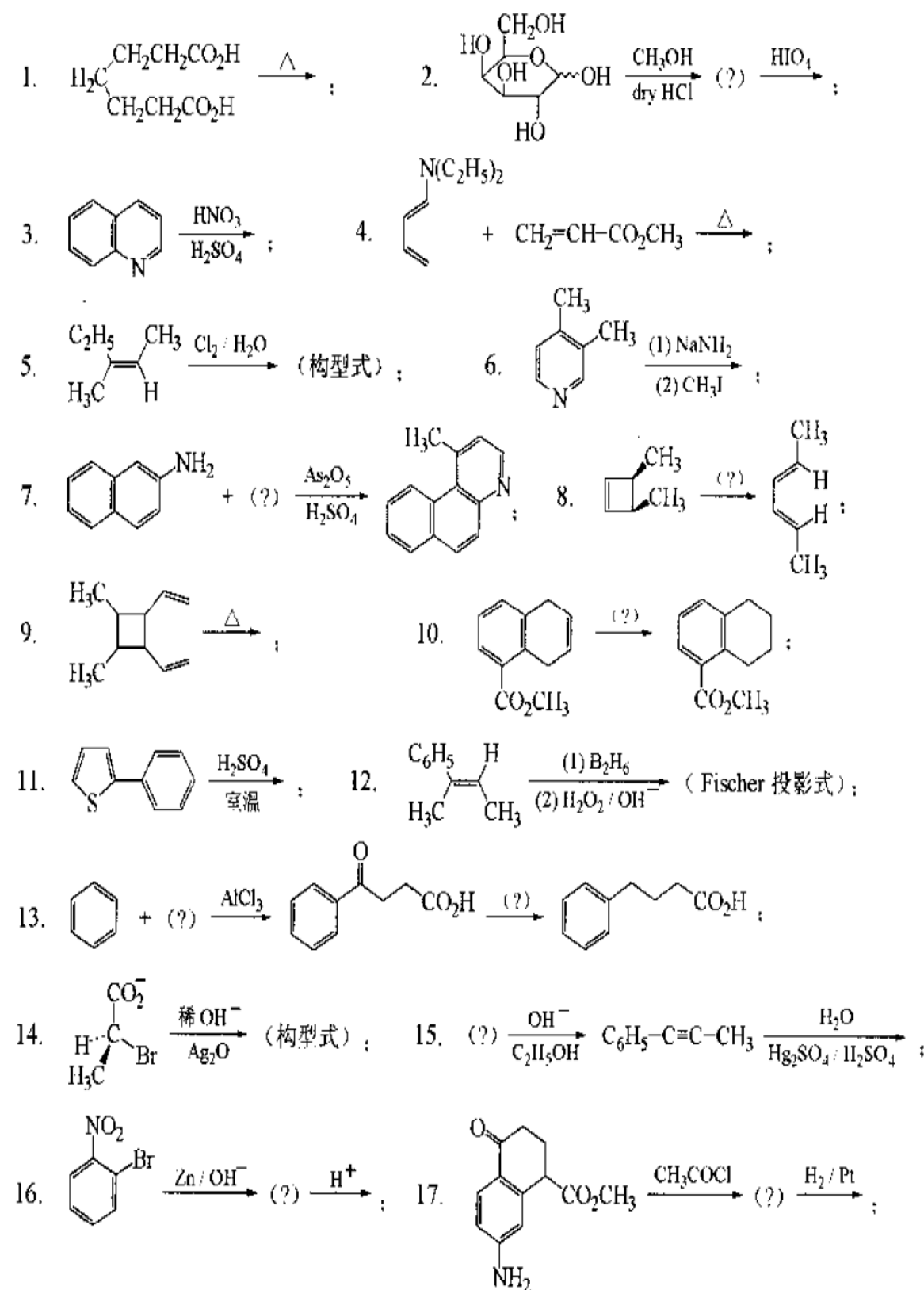


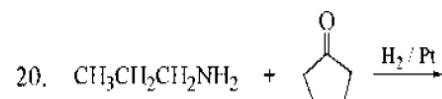
2. 由苯、不超过3碳的原料及必要试剂合成



2000 年试题

一. 完成下列反应式。(28分)

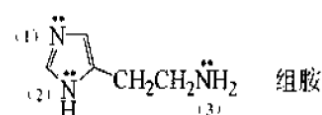




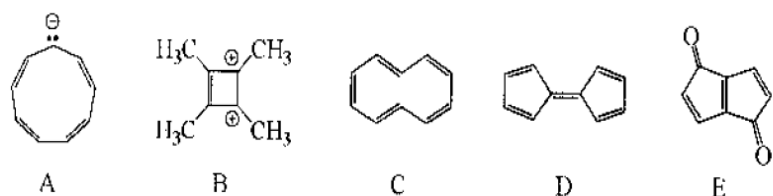
二、简要回答问题。(23分)

1. 1,2-环己二酮用 $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ 加热处理后酸化得化合物 M ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$)，M 在少量 H_2SO_4 存在下加热生成 N ($\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$)。M 可在室温下与 NaHCO_3 水溶液作用放出 CO_2 而 N 不发生此类反应。写出 M 和 N 的结构。(4分)

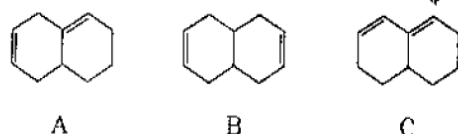
2. 组胺具有三个 N 原子 ((1)、(2)、(3))，排出其碱性强弱顺序。(3分)



3. 判定下列化合物的芳香性(用“有”“无”标出)。(5分)



4. 排列下列烯与 Br_2 加成的反应活性顺序。(3分)

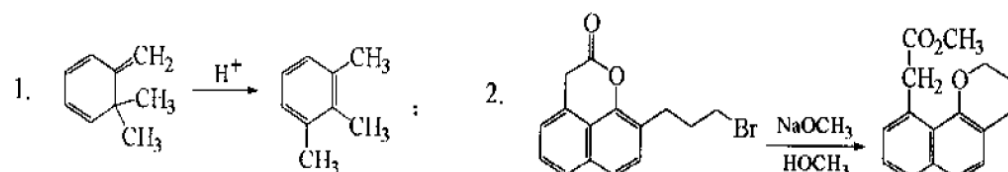


5. (2R,3S)-2,3-二苯基-2-溴丁烷用 NBS 处理得到每个分子均含有 2 个溴原子的混合物。

① 写出 (2R,3S)-2,3-二苯基-2-溴丁烷和产物混合物的 Fischer 投影式;

② 该混合物是否具有旋光活性? (8分)

三、写出下列反应的可能历程(机理)。(10分)

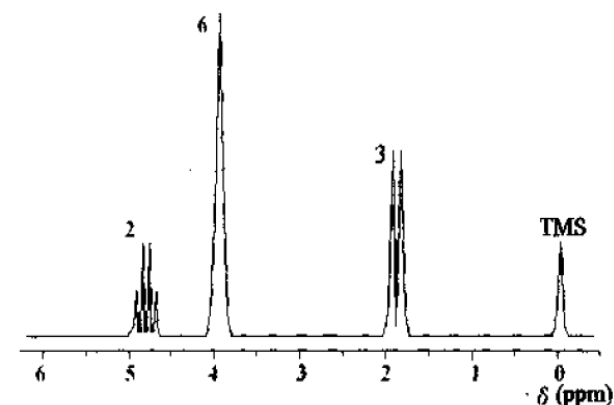


四、Granatine ($\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}$) 是存在于石榴皮中的一种生物碱。它与过量的 CH_3I 作用后再用 AgOH 加热处理生成 A ($\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}$)。A 再经 CH_3I 处理、 AgOH 加热得一双烯混合物 B 和 C，B 和 C 催化氢化都生成环辛烷。用紫外光谱鉴定双烯混合物发现无共轭双键存在。

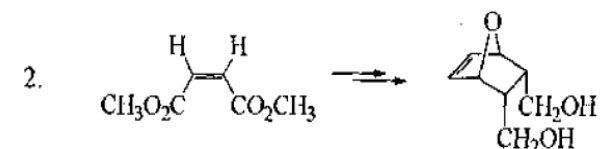
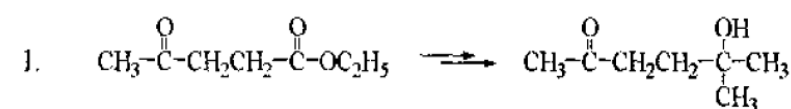
① 写出 Granatine、A、B 和 C 的结构;

② ② 写出双烯混合物与酸性 KMnO_4 加热反应的产物。(7分)

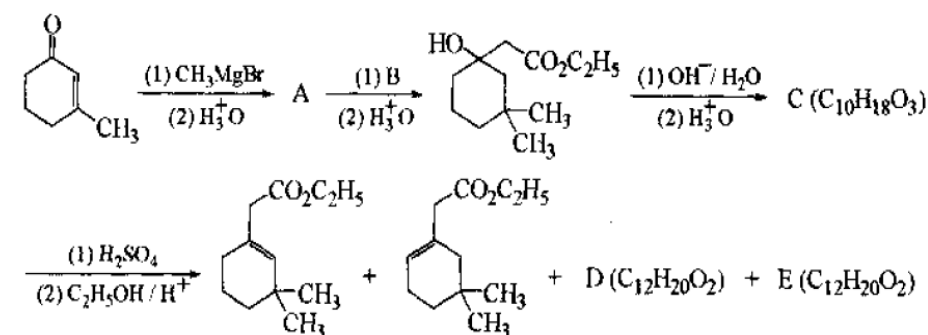
五、化合物 A ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{BrO}_2$)，其 IR 在 2980 cm^{-1} 、 1725 cm^{-1} 、 1300 cm^{-1} 、 1090 cm^{-1} 有特征吸收， $^1\text{H NMR}$ 谱图如下，写出 A 的结构。(5分)



六、完成下列转化(除指定原料必用外，可任选其他原料和试剂)。(8分)

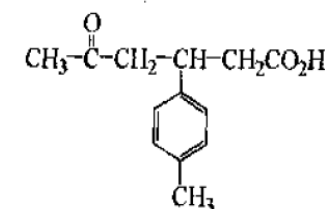


七、棉铃象性引诱剂合成中涉及以下步骤。写出下列合成中 A、B、C、D、E 所代表的结构。(5分)

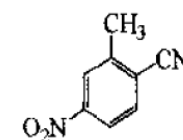


八、合成。(14分)

1. 由甲苯、丙二酸二乙酯及不超过 3 个碳的原料和必用试剂合成下列化合物。



2. 由甲苯及必用原料和试剂合成下列化合物。



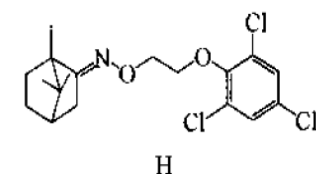
2001 年试题

一、完成反应式。(22 分)

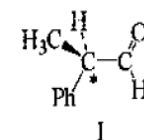
- $$\begin{array}{c} \text{CHO} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \xrightarrow{(1) \text{HCN}} \xrightarrow{(2) \text{H}_3\text{O}^+} \xrightarrow{(3) \text{Na-Hg}} ;$$
- $$\text{2. } \text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ClO} \xrightarrow{(?)} \text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{ClO} ;$$
- $$3. (?) + (?) \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{As}_2\text{O}_5} \text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N} \text{ (quinoline derivative)} ;$$
- $$4. \text{ (Fischer 投影式) } + \text{OH}^- \xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5 + \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O} ;$$
- $$5. \text{C}_2\text{H}_5-\text{C}(\text{Ph})_2-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2 \xrightarrow{\text{碱}} ;$$
- $$6. \text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_5)-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2 \xrightarrow{\text{Br}_2/\text{OH}^-} \text{ (构型式)} ;$$
- $$7. \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O} \xrightarrow{\text{OH}^-} ;$$
- $$8. \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{Na}/\text{NH}_3(l)} \text{ (构型式)} ;$$
- $$9. \text{C}_{10}\text{H}_8\text{O} + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} \xrightarrow{\text{H}^+} ;$$
- $$10. \text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N} \xrightarrow{\Delta} ;$$
- $$11. \text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{OCH}_3)_2 \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{HCl}} ;$$
- $$12. \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} \xrightarrow{\text{H}^+} ;$$
- $$13. \text{C}_3\text{H}_4 \xrightarrow{\Delta} ;$$
- $$14. \text{C}_{10}\text{H}_{16} \xrightarrow{\Delta} \text{ (构型式)} ;$$
- $$15. \text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl} \xrightarrow[(2) \text{Ag}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}]{(1) \text{CH}_3\text{N}_2 \text{ (excess)}} ;$$
- $$16. \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2 \xrightarrow[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]{\text{NaCN}} ;$$
- $$17. \text{C}_6\text{H}_{10} \xrightarrow[\text{OH}^-]{\text{CHCl}_3} ;$$
- $$18. \text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO} \xrightarrow[\text{HCl}]{\text{NaNO}_2} ;$$
- $$19. \text{C}_4\text{H}_6\text{O} + \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3 \xrightarrow{\Delta} ;$$
- $$20. \text{PhCH}_2\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{OH} + \text{H}_2\text{NCH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OCH}_2\text{Ph} \xrightarrow{\text{DCC}} (?) \xrightarrow{\text{H}_2/\text{Ni}} ;$$

二、简要回答问题。(20 分)

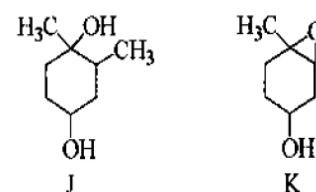
- 下列化合物 H 为具有杀虫杀菌效果的樟脑衍生物。它具有多少种立体异构体？(2 分)



- 下列化合物 I 在乙醇中具有旋光活性，但加酸后旋光值变小，最后值为零。解释这一事实。(2 分)

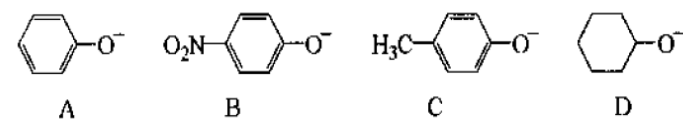


- 一个学生想制备化合物 J，他把 K 加到等摩尔的甲基格氏试剂中进行反应，然后在冷却条件下加入稀 HCl，结果他没能得到 J。(1) 他得到的是什么产物？(2) 你如何用 K 成功地制备 J？写出合成路线。(5 分)

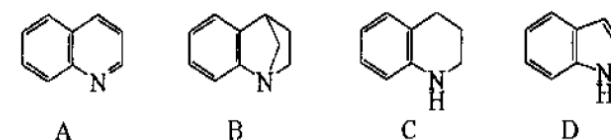


- 按要求排列顺序。(6 分)

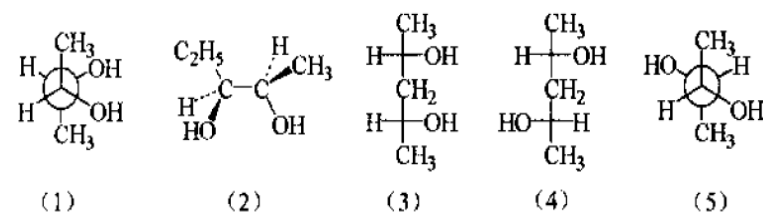
- 按亲核性强弱把下列化合物排列成序。



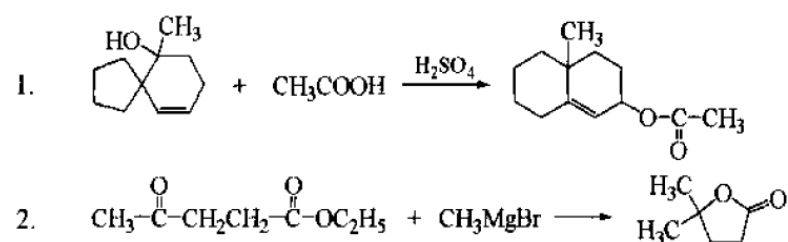
- 按碱性强弱把下列化合物排列成序。



- 五个瓶中分别装有下列化合物 (1)、(2)、(3)、(4)、(5) 中的一种。经检测瓶 A、D 和 E 中化合物有旋光性，而 B、C 瓶中化合物无旋光性。当用 HIO_4 氧化时，A 和 C 瓶中化合物只生成一种产物，D 中化合物生成两种产物，B 和 E 中化合物不与 HIO_4 反应。写出 A、B、C、D、E 瓶中所装化合物的编号。(5 分)



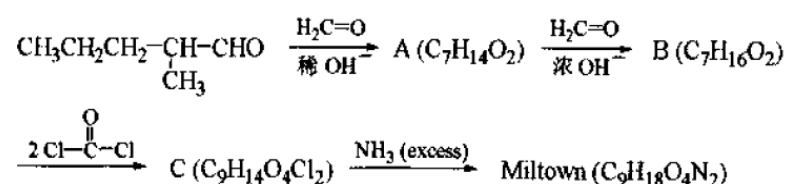
三、写出下列反应历程（机理）。（10分）



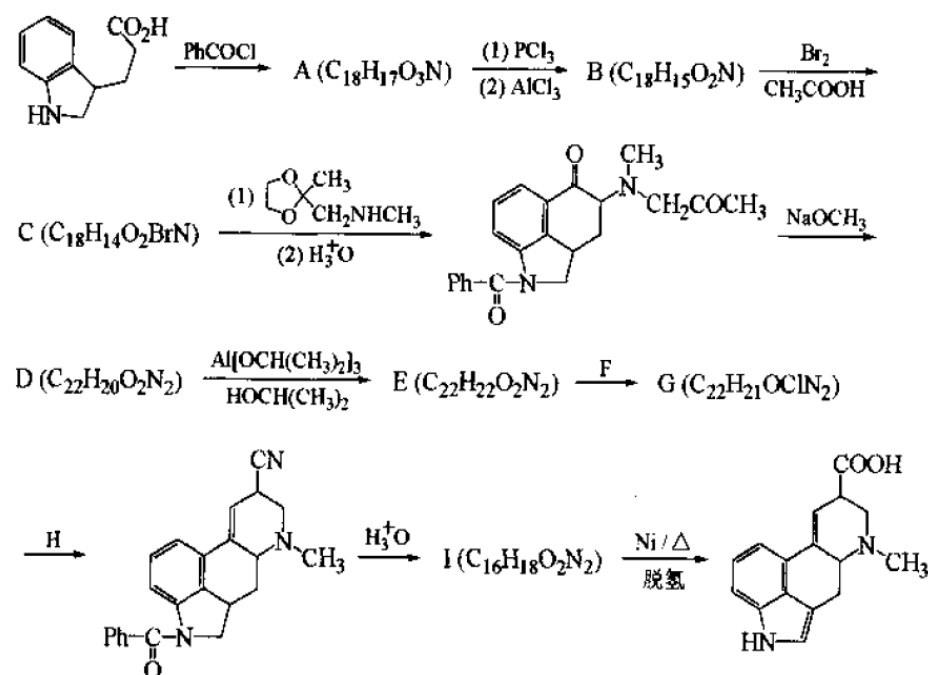
四、有两个 *D*-己醛糖分别用 NaBH_4 还原，A 生成无旋光性的糖醇，而 B 生成有旋光的糖醇。A 经 Ruff 降解得 *D*-戊醛糖，该 *D*-戊醛糖经 HNO_3 氧化生成有旋光活性的糖二酸。知 A 和 B 分别与苯肼反应生成相同的脎。写出 A、B 的开链结构（Fischer 投影式）。（6分）

五、填空。（13分）

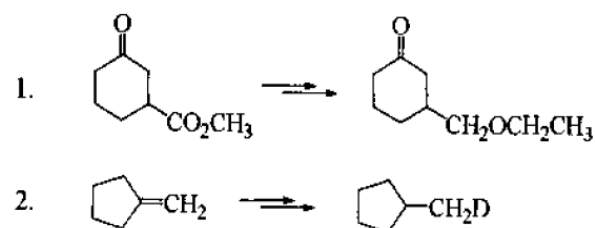
1. Miltown 为止痛药，可由下列步骤合成。写出 A~C 及 Miltown 的结构。（4分）



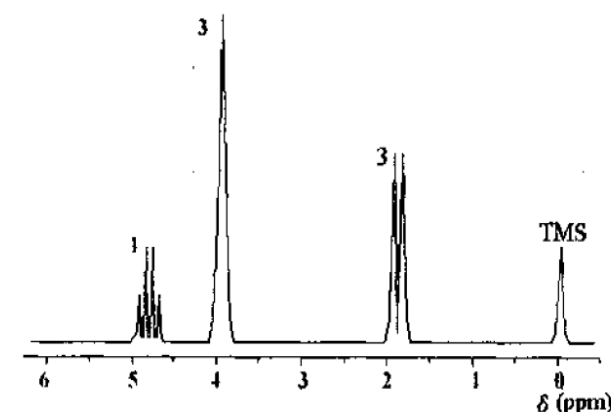
2. Lysergic acid 由下列步骤合成，写出 A~I 所代表的试剂或中间体结构。（9分）



六、完成下列转化（除指定原料必用外，可选用任何原料和试剂）。（10分）

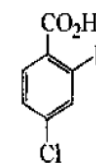


七、化合物分子式为 $\text{C}_4\text{H}_7\text{ClO}_2$ ，红外光谱在 2980 cm^{-1} 、 1750 cm^{-1} 、 1200 cm^{-1} 有特征吸收，其 $^1\text{H NMR}$ 谱图如下，写出其结构。（5分）

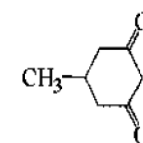


八、合成。（14分）

1. 由甲苯和必要的原料和试剂合成下列化合物。

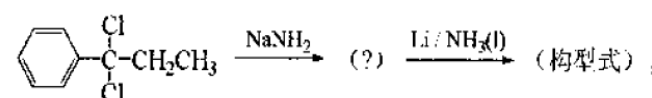
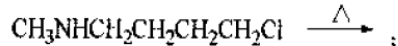
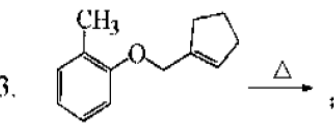
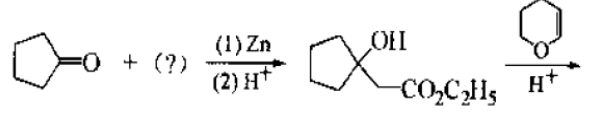
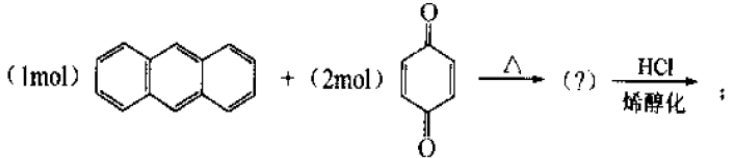
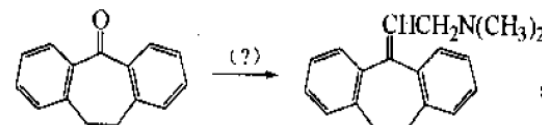
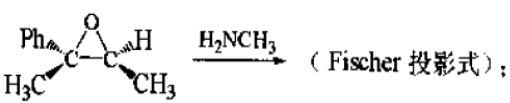
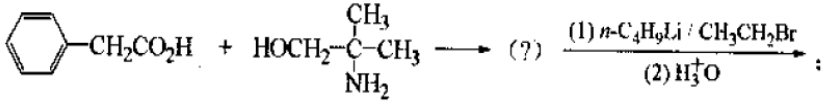
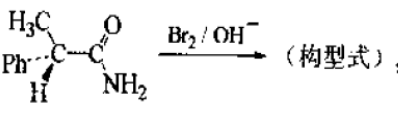
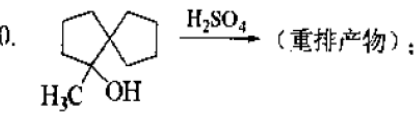
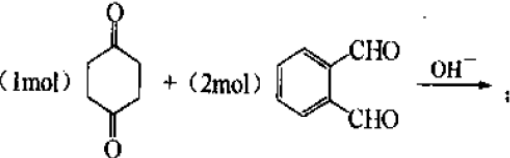
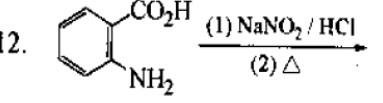
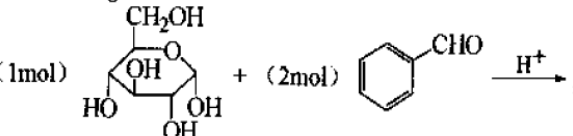
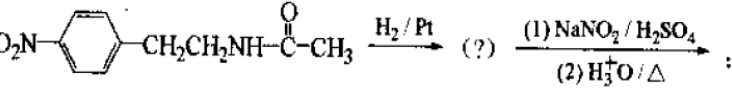
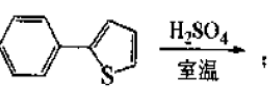
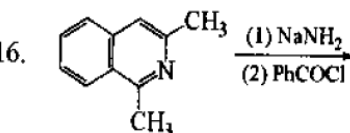


2. 由丙二酸二乙酯和不超过 3 个碳的原料及必要试剂合成下列化合物。



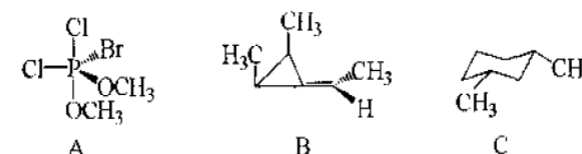
2002 年试题

一、完成反应式。(24 分)

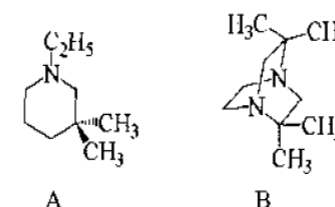
- 
- 
- 
- 
- 
- 
- 
- 
- 
- 
- 
- 
- 
- 
- 
- 

二、简要回答问题。(20 分)

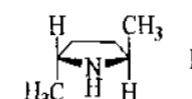
1. 判断下列化合物是否具有手性(用“有”“无”标出)。(3 分)



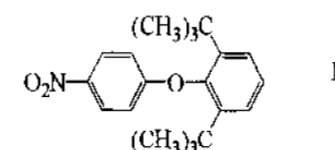
2. 下列化合物在室温下能否拆分为有旋光活性的物质(用“能”“不能”标出)。(2 分)



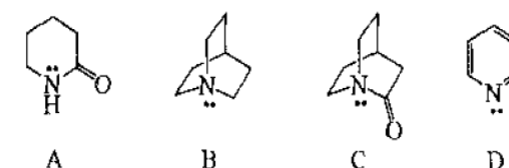
3. 酮与第二胺作用可生成烯胺。(1) 若具有光学活性的第二胺 P (见下) 与环己酮反应生成的烯胺是否具有旋光性? 写出反应产物的构型式。(2) 写出上述产物与溴乙烷作用后, 再酸性水解所得主要产物的构型式 (5 分)



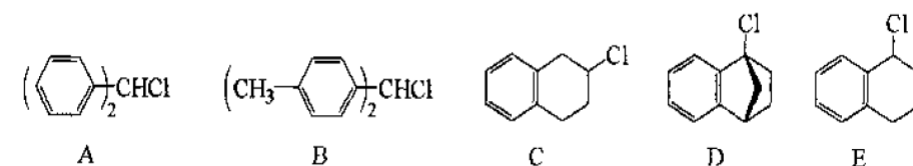
4. 想用对硝基氯苯和 2,6-二叔丁基苯酚钠盐合成下列醚 I, 但实际得到的却不是 I, 而是它的异构体, 这个异构体仍含有酚羟基。(1) 简要说明为什么得不到 I; (2) 写出反应实际生成物的构造式。(3 分)



5. 按下列化合物碱性由强到弱排序。(3 分)



6. 按下列化合物进行 SN1 反应活性由大到小排序。(4 分)

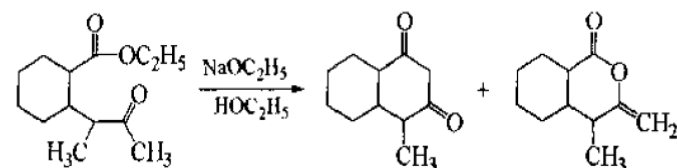


三、化合物 A ($C_{22}H_{27}NO$) 不溶于酸和碱, A 与盐酸水溶液一起加热, 得到一清亮溶液, 该溶液冷却后得苯甲酸沉淀。过滤出苯甲酸后, 滤液加碱得到化合物 B ($C_{15}H_{23}N$), B 是非手性化合物, B 与苯甲酰氯反应可生成 A。当用 $NaNO_2/HCl$ 处理 B 时无气体放出, 但可得到一不溶于稀酸的化合物。B 用过量 CH_3I 处理后再经 $AgOH/\Delta$ 处理, 得化合物 C ($C_9H_{19}N$) 和苯乙烯。C 再经 CH_3I 和 $AgOH/\Delta$ 处理得 D。D 可由环己酮和 $CH_2=PPh_3$ 反应制备。写出 A、B、

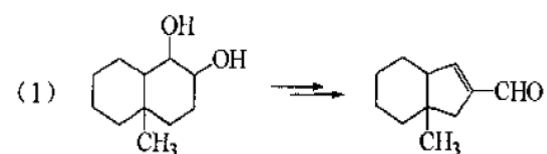
C、D 的结构。(4 分)

四、写反应历程(要用弯箭头表示电子转移方向)。(11 分)

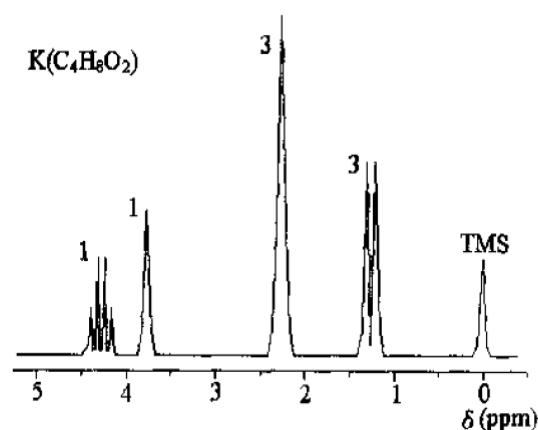
1. 环己烯在 AlCl_3 存在下与乙酰氯作用生成 1-乙酰基-2-氯环己烷, 写出反应机理。
2. 写出下列反应的历程。



五、完成下列转化(除指定原料必用外, 可选用任何原料和试剂)。(10 分)

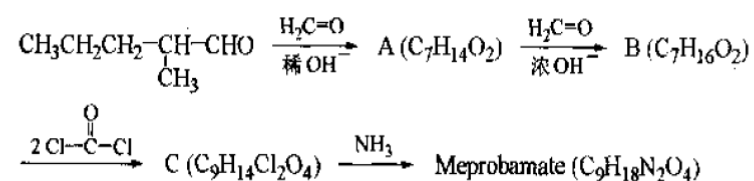


六、化合物 K ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$) 的 IR 在 1720 cm^{-1} , $3600\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ 有特征吸收峰, $^1\text{H NMR}$ 谱图如下, 写出 K 的结构。(5 分)

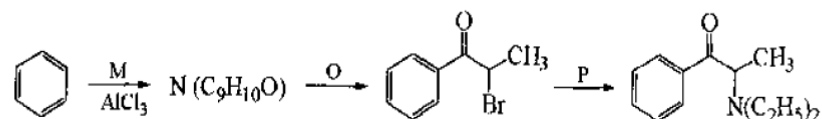


七、写出下列合成中英文字母代表的试剂、中间体和产物。(8 分)

1. 止痛药 Meprobamate 由下列路线合成, 写出 Meprobamate 和 A、B、C 的结构。

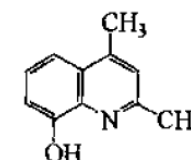


2. 2-(N,N-二乙氨基)-1-苯丙酮是医治厌食症的药物, 它的合成步骤如下, 写出英文字母 (M、N、O、P) 代表的中间体或试剂。

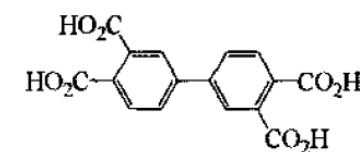


八、合成。(18 分)

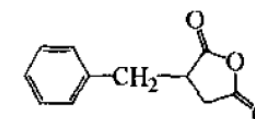
1. 由苯酚和不超过 3 个碳的原料和必要试剂合成下列化合物。



2. 由甲苯和必要无机试剂合成下列化合物。

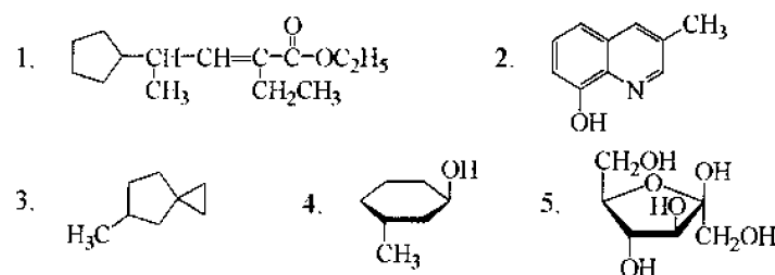


3. 由丙二酸二乙酯, 甲苯和不超过 4 个碳的原料和必要试剂合成下列化合物。

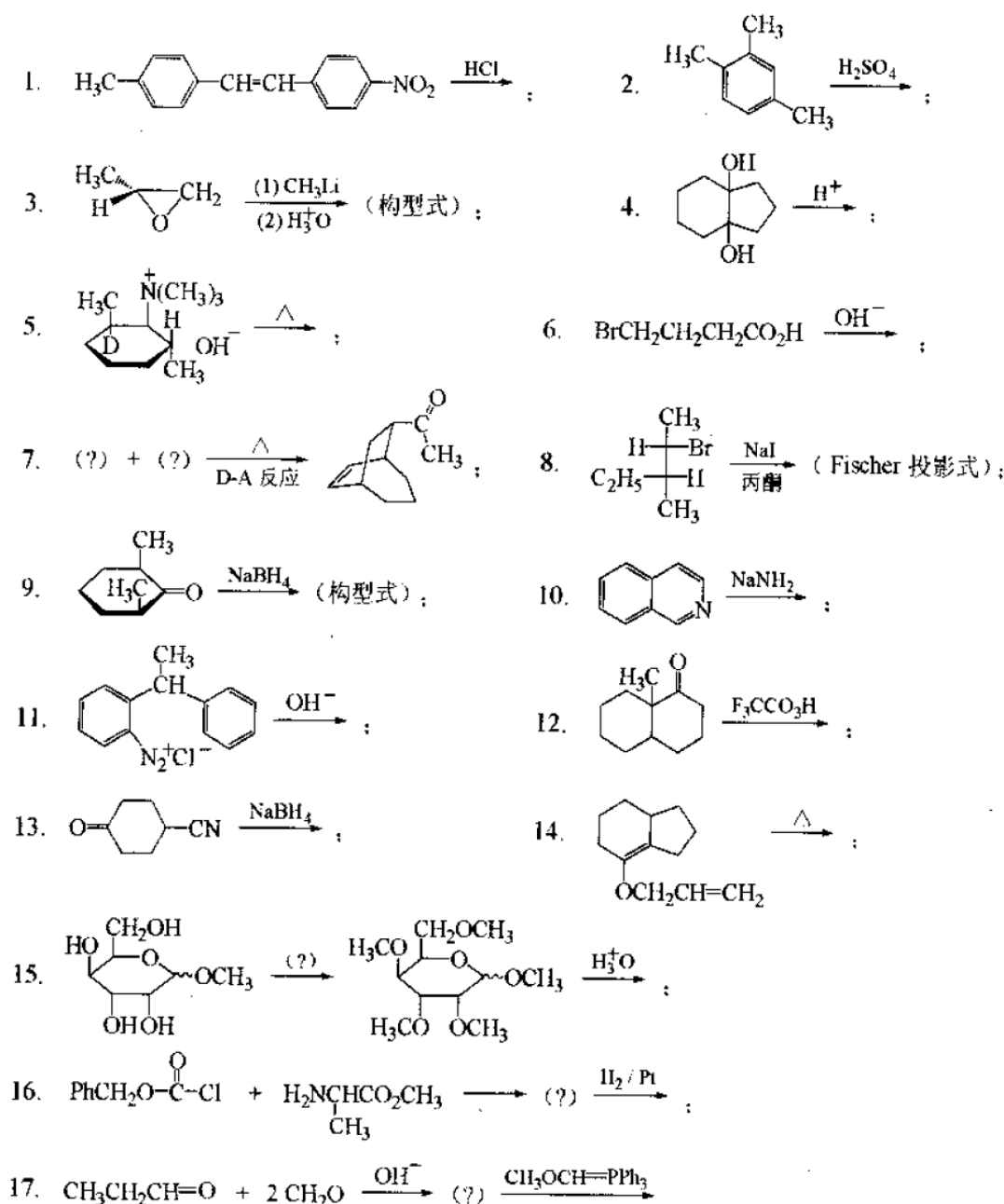


2003 年试题 (必考)

一、命名。(8 分)

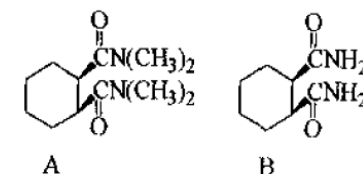


二、完成下列反应式。(32 分)

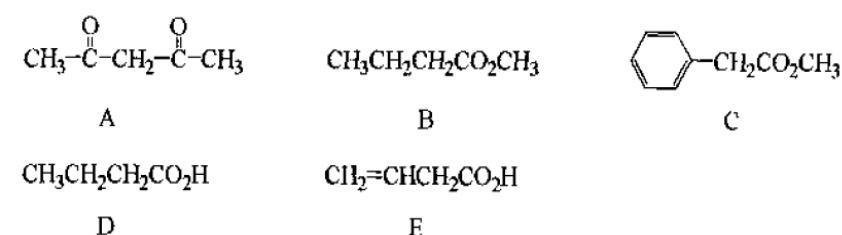


三、简要回答问题。(27 分)

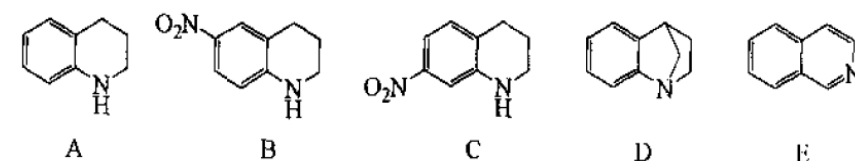
- 2,5-二甲基环戊醇有多少种立体异构? 其中有几种无光学活性? (6 分)
- 写出 (1R,2R,4S)-4-苯基-2-溴环己醇的稳定构象, 并写出它用 OH⁻ 处理后的产物。(4 分)
- ① 下列化合物 A 在强碱作用下可发生顺反异构的转化, 转化过程的中间体是什么
② 下列化合物 B 是否在相同条件下发生顺反异构化? (4 分)



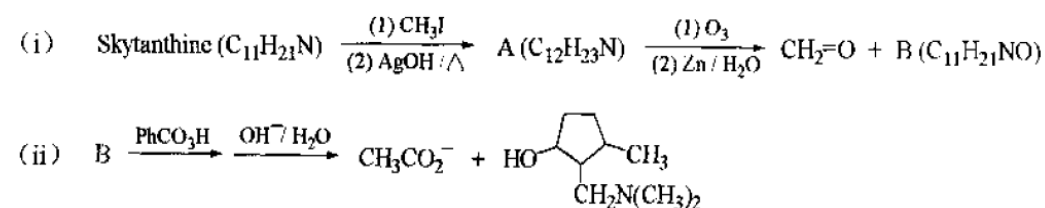
4. 按下列化合物酸性由强到弱排序。(6 分)



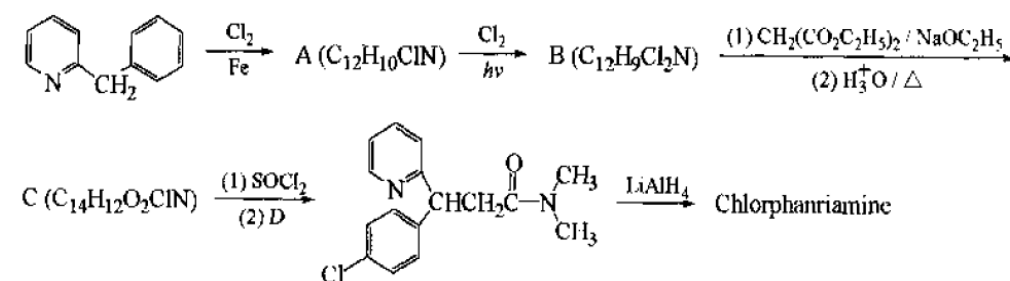
5. 按下列化合物碱性由强到弱排序。(6 分)



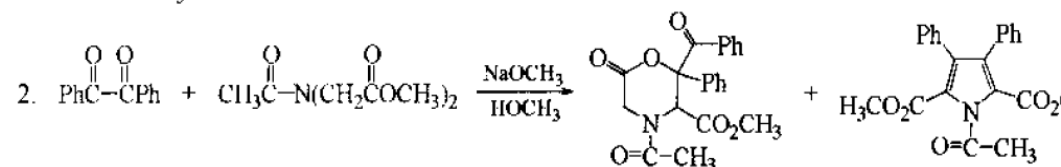
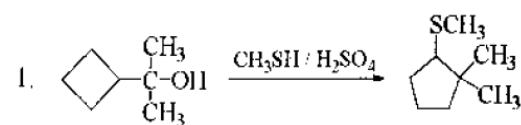
四、一个生物碱 Skytanthine (C₁₁H₂₁N), 其红外指出在 3 000 cm⁻¹ 以上无吸收。¹H NM 指出它含 3 个甲基 (δ 1.20 (双峰), δ 1.32 (双峰), δ 2.52 (单峰)), 根据以下对它结构鉴定的反应, ① 写出 Skytanthine 的结构; ② 写出反应中 A 和 B 的结构。(9 分)



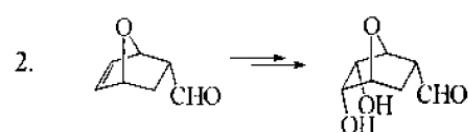
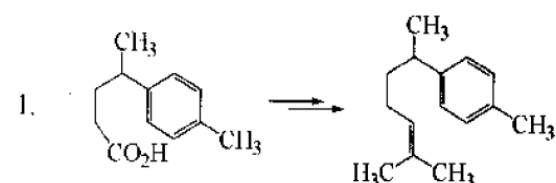
五、抗组胺药 Chlorpheniramine 可由以下路线合成。写出中间体或反应试剂 A、B、C、I 的结构和 Chlorpheniramine 的结构。(10 分)



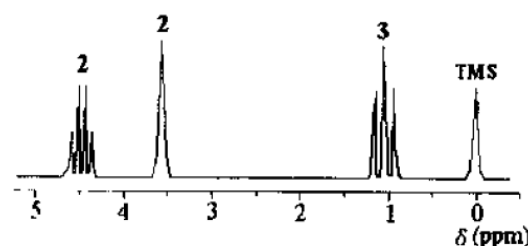
六、写出下列反应的历程。(15分)



七、完成下列转化(除指定原料和试剂必用外,可采用任何原料和试剂)。(14分)

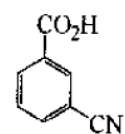


八、化合物 M ($C_5H_7NO_2$) 不使 Br_2 (水) 褪色, 也不与羰基试剂反应。它的 IR 在 2250 cm^{-1} 和 1750 cm^{-1} 有特征吸收, 1H NMR 谱图如下, 写出 M 的结构。(8分)

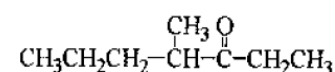


九、合成。(27分)

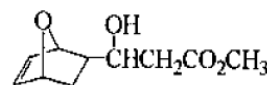
1. 由苯和必要无机试剂合成下列化合物。



2. 由丙酸甲酯和不超过3个碳的原料和必要试剂合成下列化合物。



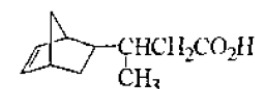
3. 由呋喃和不超过4个碳的原料和必要试剂合成下列化合物(不考虑立体构型)。



2003年试题(选考)

一、简要回答问题。(29分)

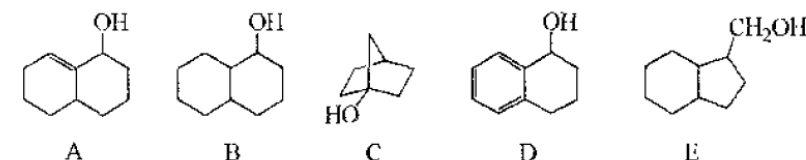
1. 下列化合物有多少种立体异构?(4分)



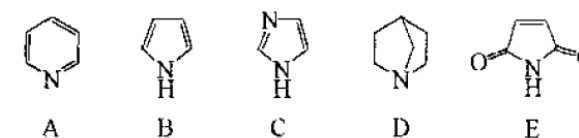
2. ① 写出 (1S,2R,4S)-4-甲基-2-溴环己醇的稳定构象; ② 写出它与 OH^- 作用后的产物(5分)

3. 写出 $C_4H_{10}O$ 所有同分异构体(包括立体异构)。(8分)

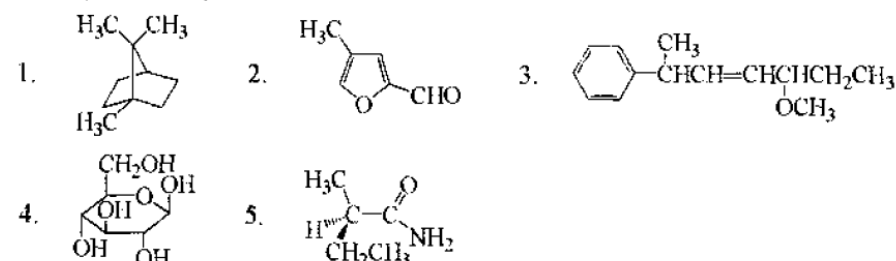
4. 按下列醇在硫酸存在下脱水活性由大到小排序。(6分)



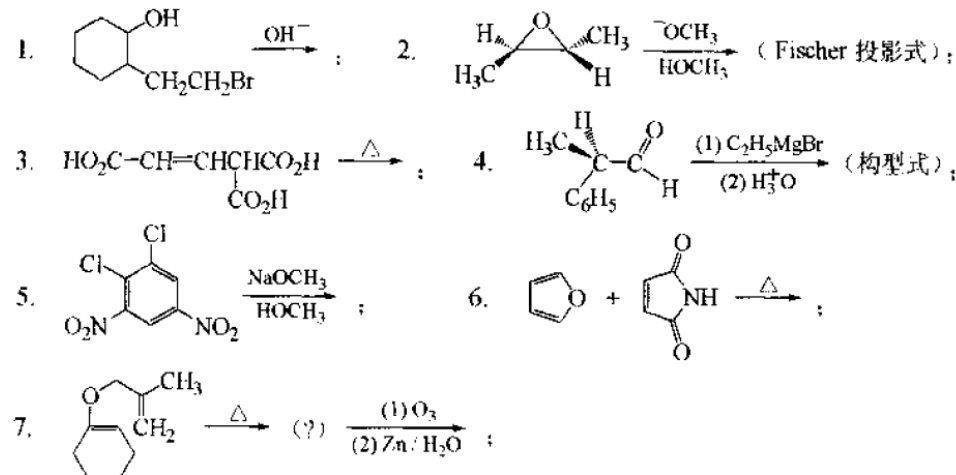
5. 按下列含氮化合物碱性由强到弱排序。(6分)

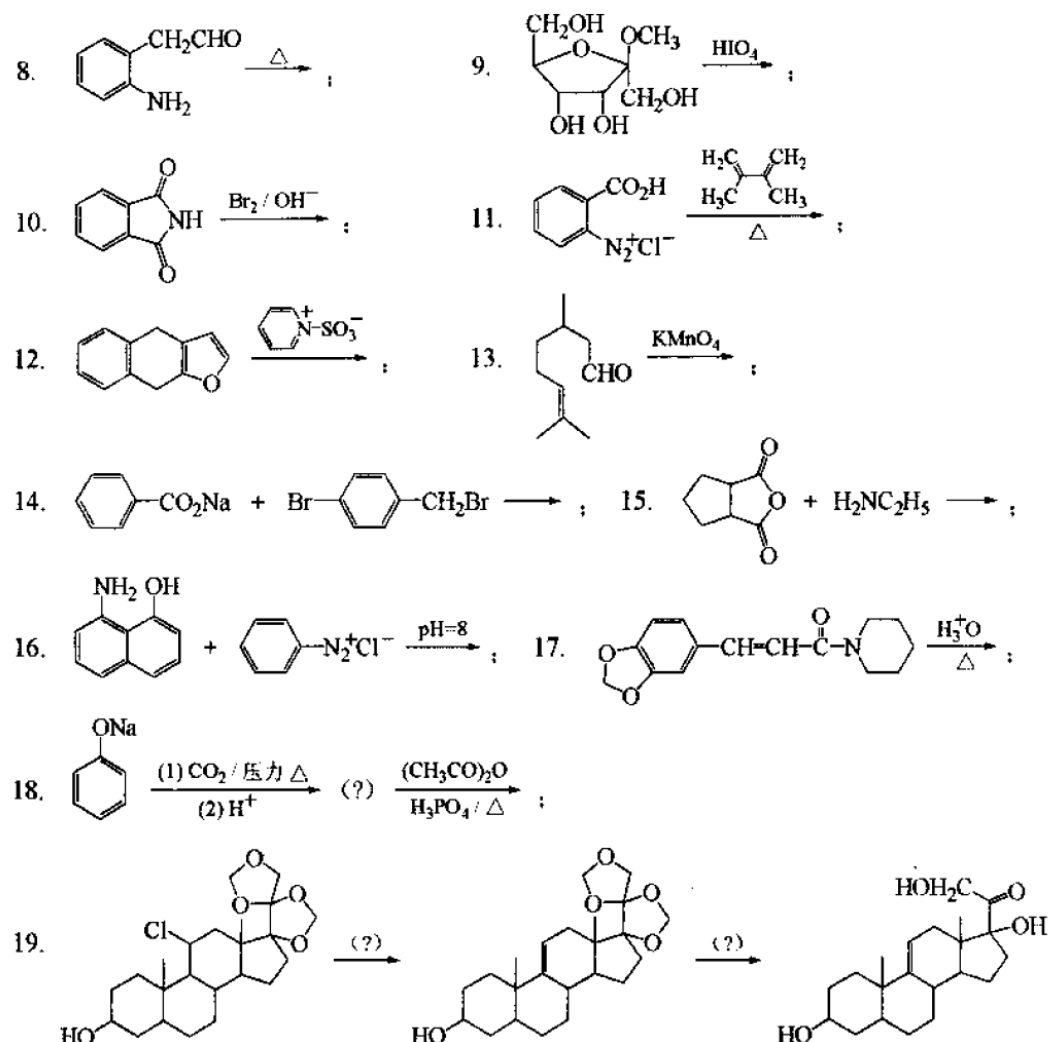


二、命名。(8分)



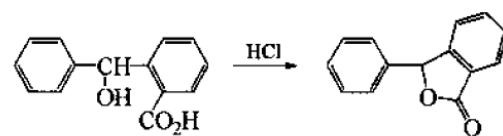
三、完成反应式。(34分)



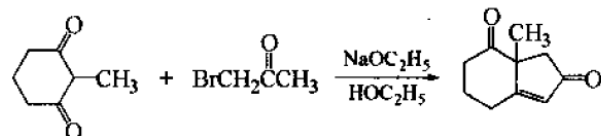


四、写历程。(13分)

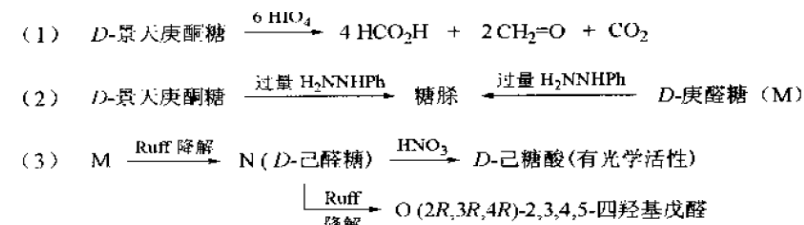
1. 写出下列反应的两种可能历程。(8分)



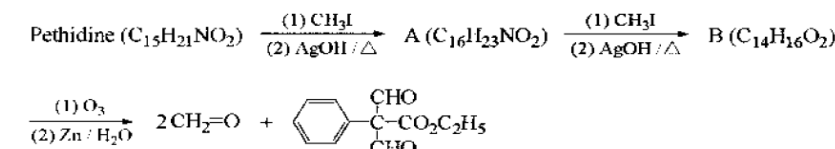
2. 写出下列反应历程。(5分)



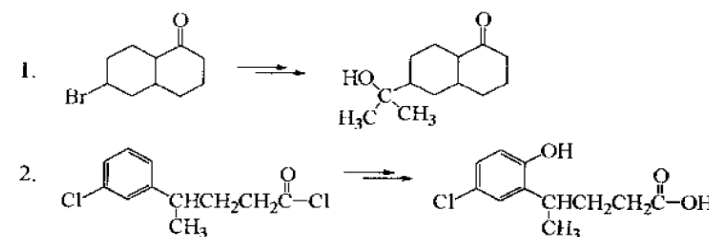
五、*D*-景天庚酮糖为天然糖，它在生物糖的代谢过程中担当重要角色。根据如下实验报告，写出 *D*-景天庚酮糖的 Fischer 投影式和推断过程中中间体 M、N、O 的 Fischer 投影式。(8分)



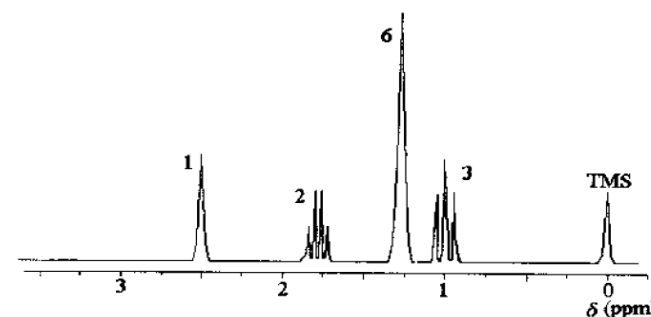
六、麻醉镇痛药 Pethidine，可通过以下实验结果推断其结构。写出 Pethidine 的结构和反应系列中 A 和 B 的结构。(9分)



七、完成下列转化 (除指定原料必用外，可采用任何有机、无机试剂)。(14分)

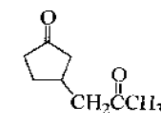


八、化合物 Q ($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$)，IR 在 $3500 \sim 3150 \text{ cm}^{-1}$ 有一宽吸收峰， ^1H NMR 谱图如下，写出 Q 的结构。(8分)

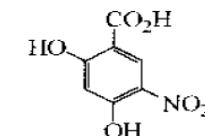


九、合成。(27分)

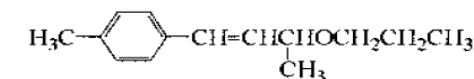
1. 由三乙、环戊醇和必要的有机、无机试剂合成下列化合物。



2. 由甲苯起始，利用重氮盐的反应合成下列药物中间体。



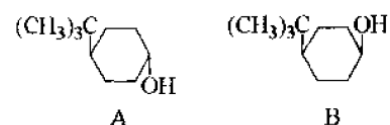
3. 由甲苯和不超过 3 个碳的原料及必要的有机、无机试剂合成下列化合物。



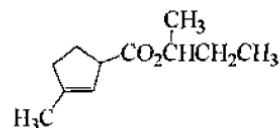
2004 年试题 (必考)

一、简要回答问题 (30 分)

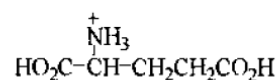
1. 写出下列 A 和 B 两个立体异构体的稳定构象。若 A 和 B 与乙酸酐反应, 哪一个反应速度快? (6 分)



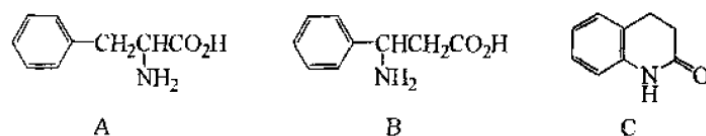
2. 写出下列化合物所有的立体异构, 并对各构型式用 R、S 标记。(12 分)



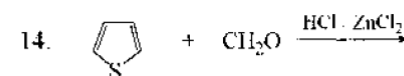
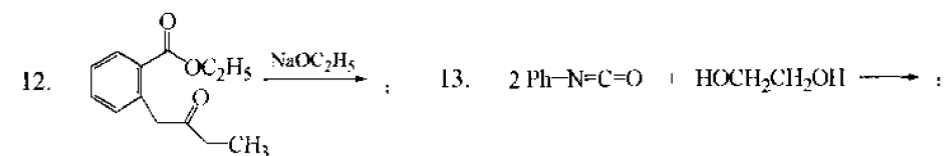
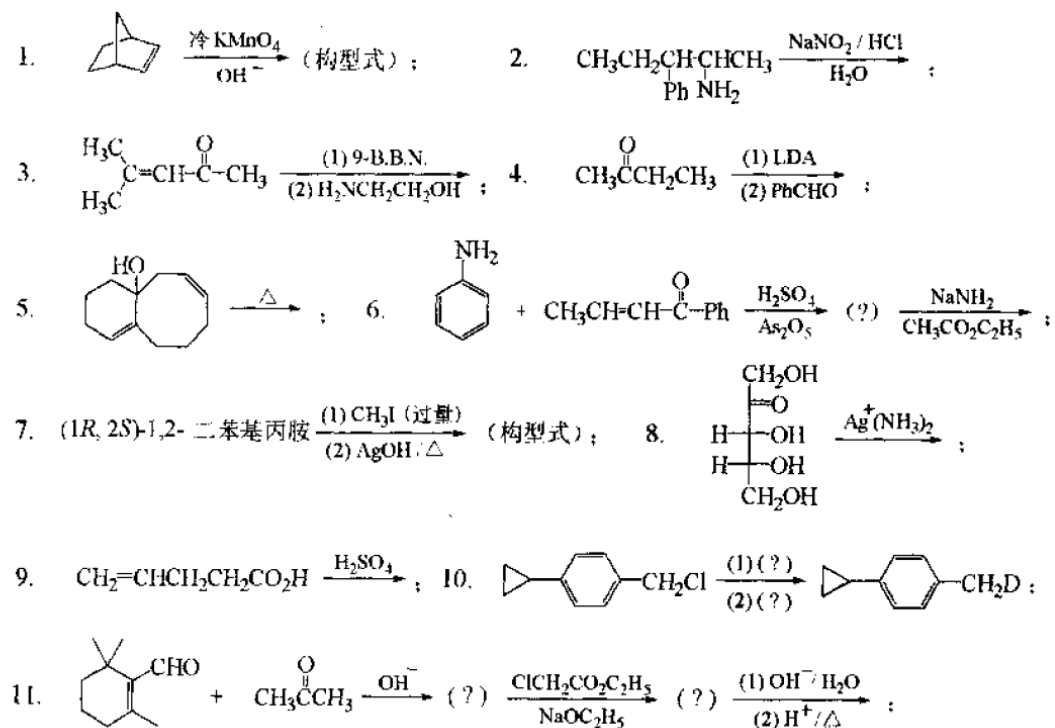
3. 谷氨酸 (正离子) 有 3 个 pK_a 值, 即 pK_{a1} 2.13, pK_{a2} 4.32, pK_{a3} 9.95。① 指出相应数值对应的离解质子; ② 写出谷氨酸的等电点。(8 分)



4. 用简单化学方法鉴别下列化合物。(4 分)

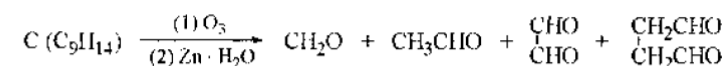
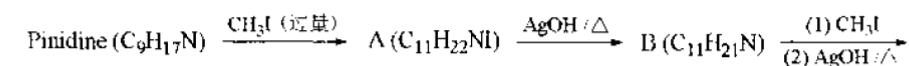


二、完成下列反应式。(27 分)

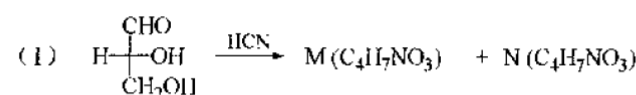


三、写出系列反应中英文字母代表的化合物。(29 分)

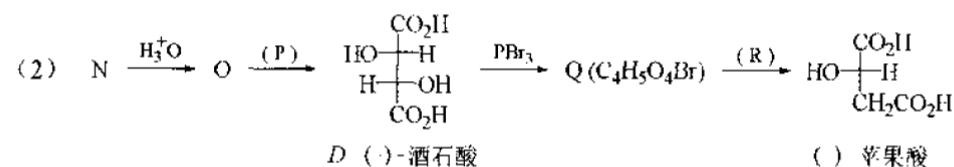
1. Pinidine 是某些松树中的生物碱, 通过以下反应推测其结构。写出反应中间体 A、B、C 和 Pinidine 的结构。(8 分)



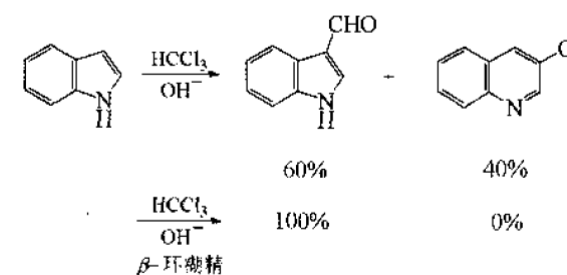
2. 写出下列合成反应中英文字母代表的试剂和反应中间体的构型式。(12 分)



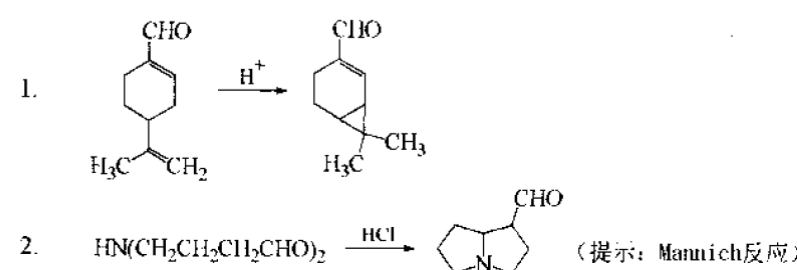
R-(+)-甘油醛



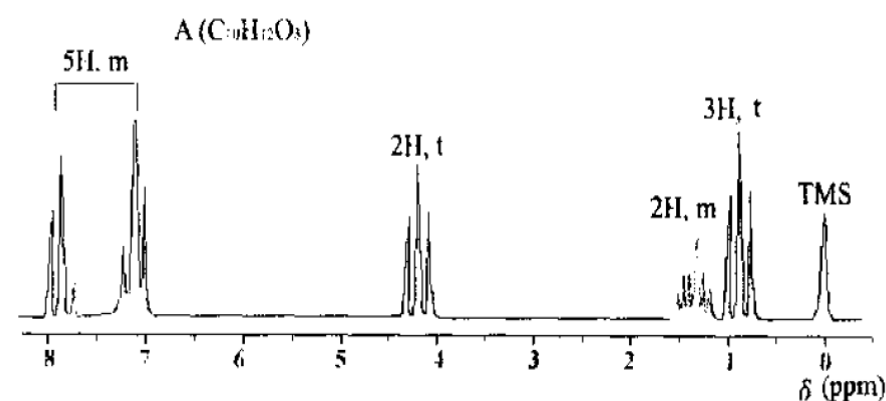
3. 下面是吲哚进行 Reimer-Tiemann 反应的实验结果。(1) 写出副产物 3-氯喹啉的生成过程; (2) 说明为什么 β -环糊精存在下副产物不易生成。(9 分)



四、写出下列反应历程。(14 分)

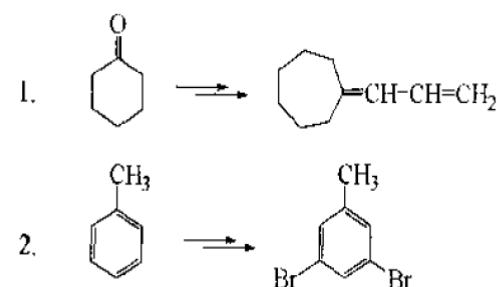


五、化合物 A ($C_{10}H_{12}O_3$) 不与羰基试剂作用, 也不与 $NaHCO_3$ 反应, 但可与 $NaOH$ 反应。A 的 IR 在 $3500\sim3200\text{ cm}^{-1}$ 、 1710 cm^{-1} 、 $1600\sim1400\text{ cm}^{-1}$ (多峰)、 840 cm^{-1} 有特征吸收, 它的 1H NMR 谱如下, 写出 A 的结构。(8 分)



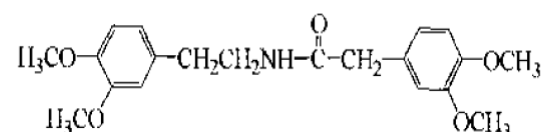
六、旋光化合物 A ($C_5H_6O_3$) 与乙醇作用生成互为构造异构的 B 和 C。B 和 C 分子式均为 $C_7H_{12}O_4$, B 和 C 均与 $NaHCO_3$ 作用。当用 $SOCl_2$ 分别处理 B 和 C 后, 再与乙醇反应得同一化合物 D ($C_9H_{16}O_4$), D 也具有旋光性。写出 A、B、C、D 的构型式。(8 分)

七、完成转化 (除指定原料必用外, 可选用任何有机、无机原料和试剂)。(14 分)

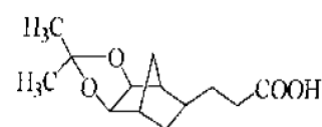


八、合成。(20 分)

1. 由邻苯二甲酸二甲酯和不超过 2 个碳的原料及必要试剂合成下列化合物。

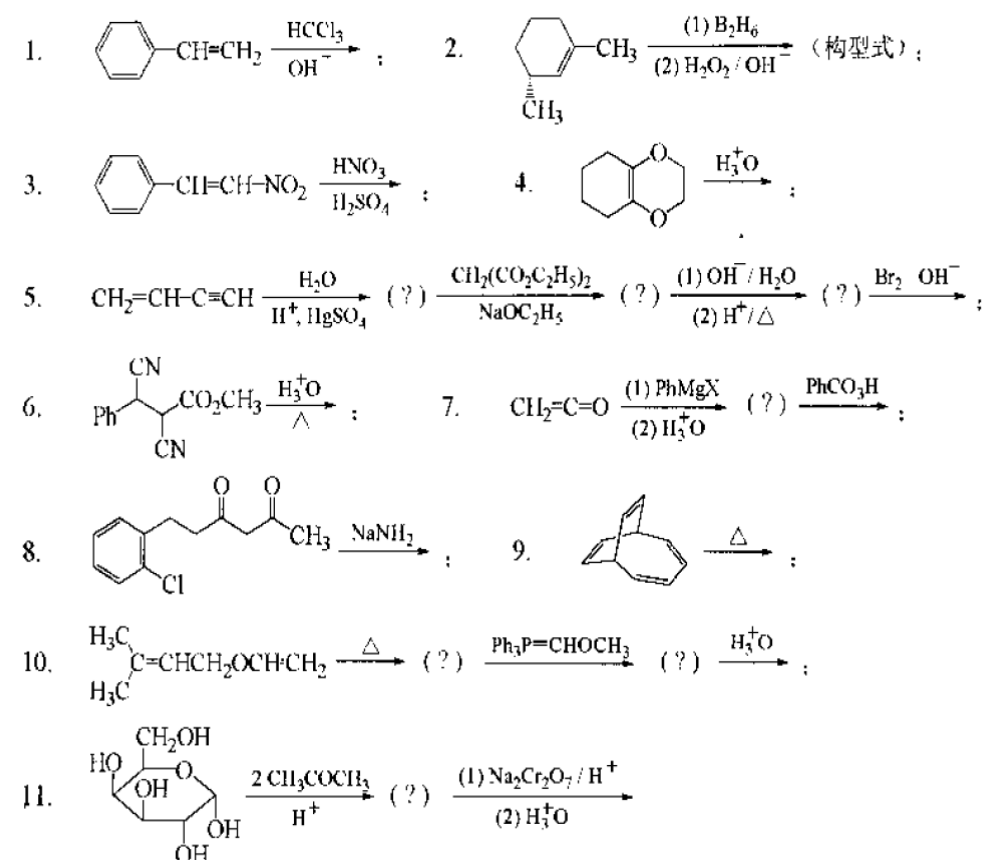


2. 由丙烯酸甲酯、丙二酸二乙酯及不超过 5 个碳的原料和试剂合成下列化合物。



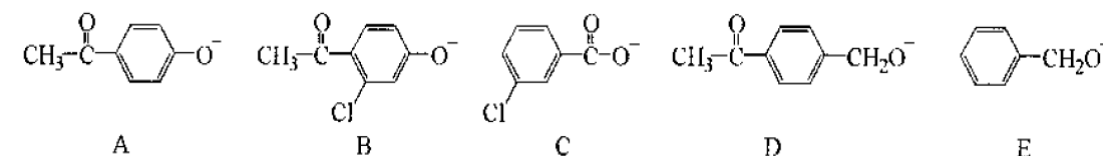
2004 年试题 (选考)

一、完成反应式。(27 分)

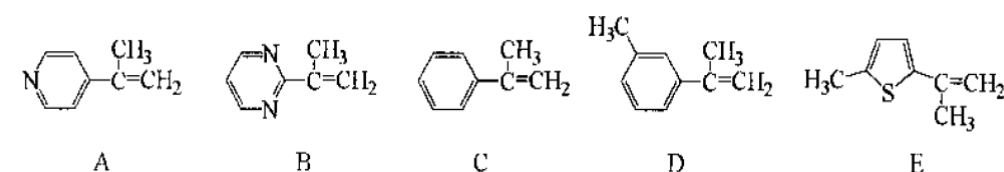


二、简要回答问题 (31 分)

1. 按下列负离子作为离去基团时活性从大到小排序。(6 分)

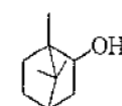


2. 按下列化合物与 HCl 加成反应活性从大到小排列顺序。(6 分)

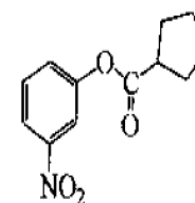


3. 化合物 M (C_7H_{12}) 在室温下不能使溴水褪色, 经仪器测试发现它含 3 种碳和 2 种氢, 写出其结构并命名。(5 分)

4. 下列化合物有多少种手性碳? 写出它的所有立体异构体。(10 分)



5. 下列化合物 P 和 Q, P 可与 Tollen 试剂反应而 Q 不可, 为什么? (4 分)

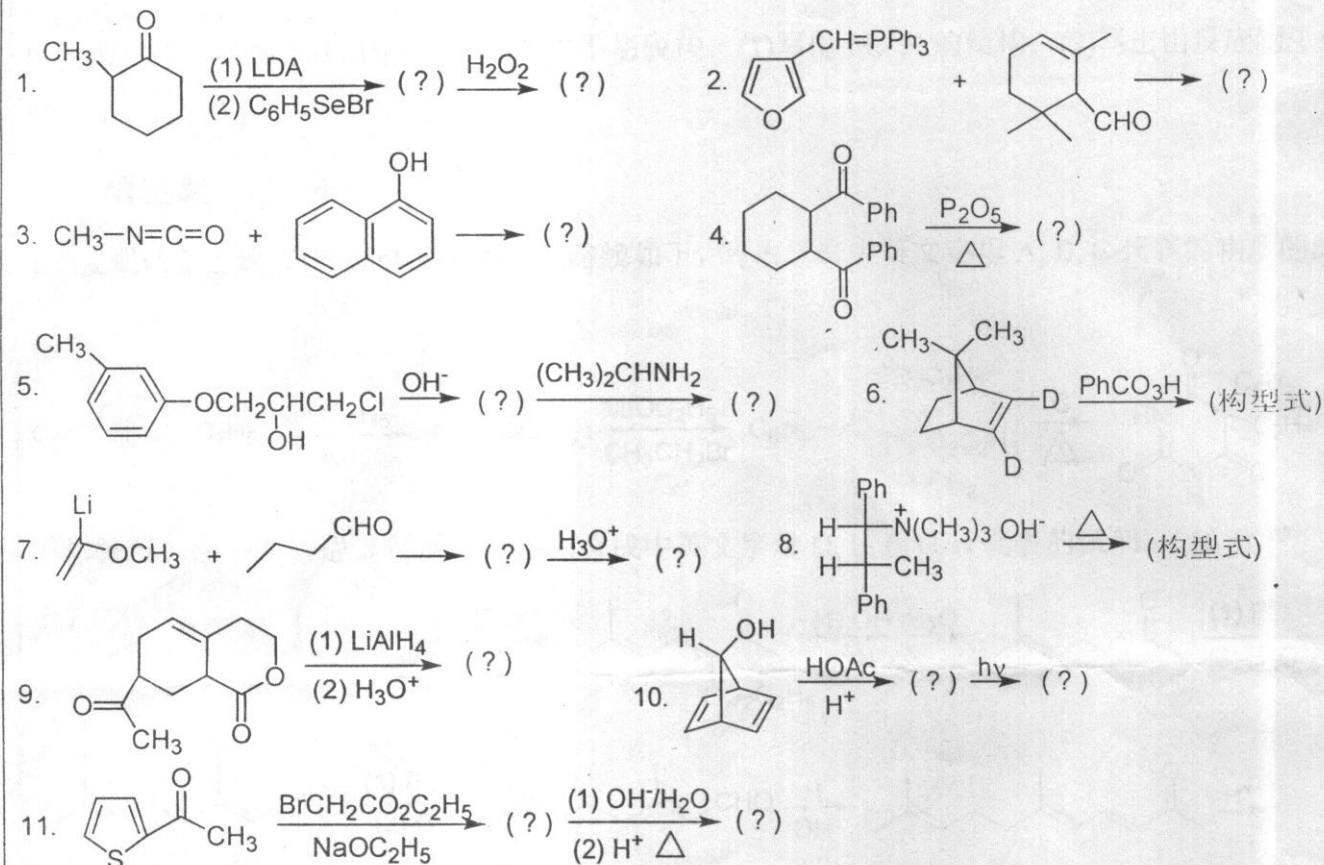


考试科目：有机化学

专业：化学类

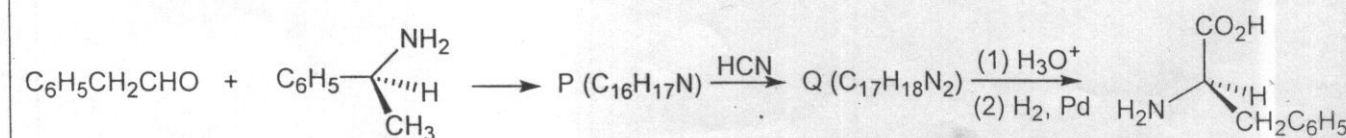
说明：答案必须写在答题纸上，若写在试题卷上无效！

一. 完成下列反应式 (25 分)

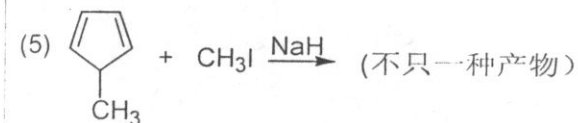
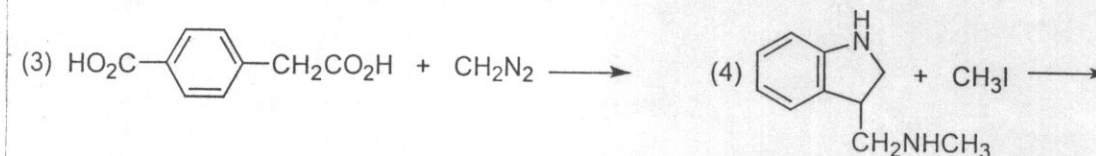


二. 简要回答问题 (32 分)

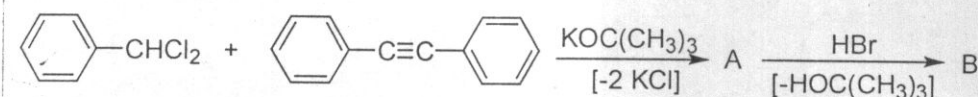
- 写出 D-核糖及其差向异构体的 Fisher 投影式。(6 分)
- 方酸(Squaric acid)结构如下，它的酸性强于乙酸。(1)写出方酸双负离子的共振式；(2)说明方酸双负离子的碳—氧，碳—碳键是否等长？(6 分)
- 下列反应为 α -苯丙氨酸的手性合成。由手性试剂(S)- α -苯乙胺起始通过几步反应合成(R)-苯丙氨酸。写出中间体 P 的加成构象和 Q 的构型式。【提示：(1) P 与 HCN 反应遵守 Cram 规则；(2) 反应中催化氢化可断裂苄位 C-N 键】。(6 分)



4. 在下列反应中，反应的摩尔比均为 1:1，写出每个反应的主要产物。(8 分)

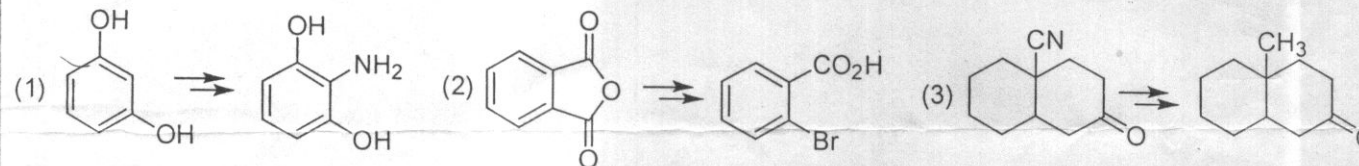


5. 考虑下列反应：

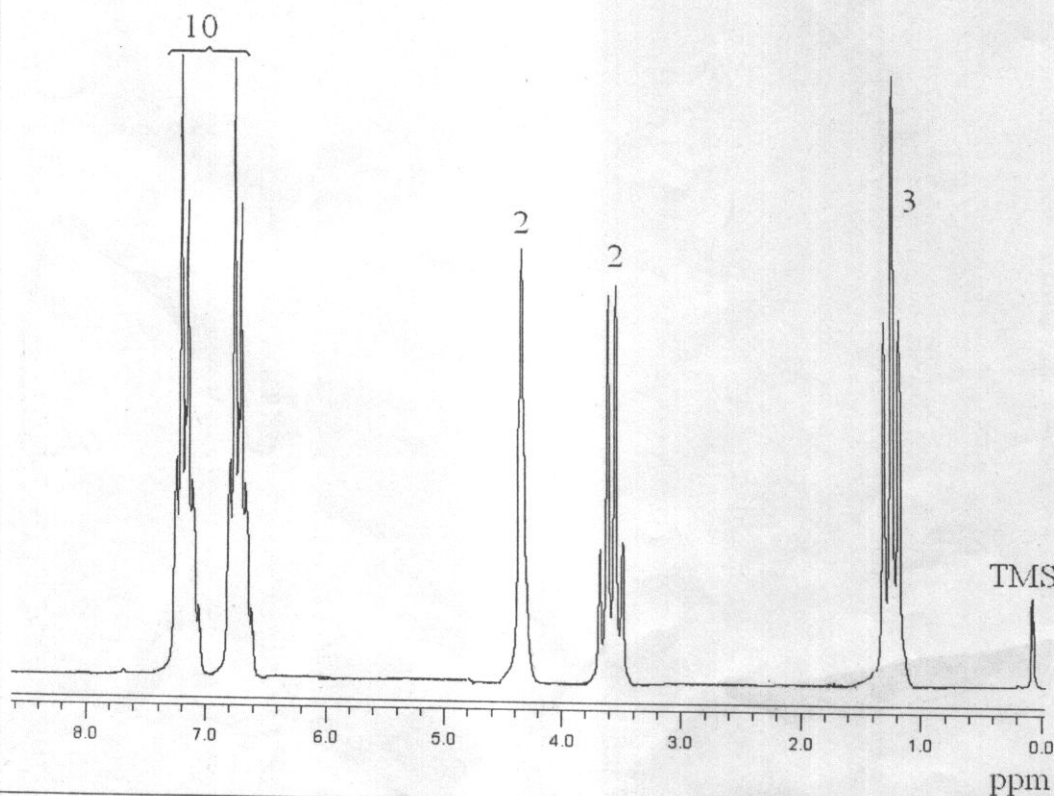


反应中间体 A 为共价化合物，A 的 $^1\text{H NMR}$ 具有典型芳环特征共振峰，另外还存在一个 δ 1.21 的单峰，两组峰面积比为 5:3。最终产物 B 为离子型化合物，它的 $^1\text{H NMR}$ 只具有芳环上氢的共振峰。写出 A, B 的结构。(6 分)

三. 完成转化 (除指定原料必用外，可选用任何原料和试剂)。(21 分)



四. 化合物 W($\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}$)可溶于酸，但在碱条件下不与苯磺酰氯作用，其 $^1\text{H NMR}$ 谱图如下，写出 W 的结构。(8 分)



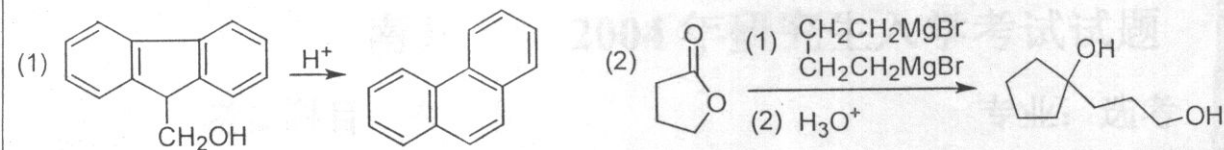
NK0XB72

南开大学 2006 年硕士研究生入学考试试题

考试科目：有机化学

专业：有机化学，应用化学，农药学，化学生物学（选考）

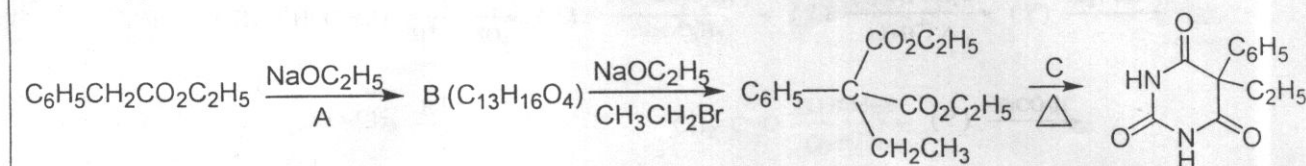
五. 写出下列反应的历程。(14 分)



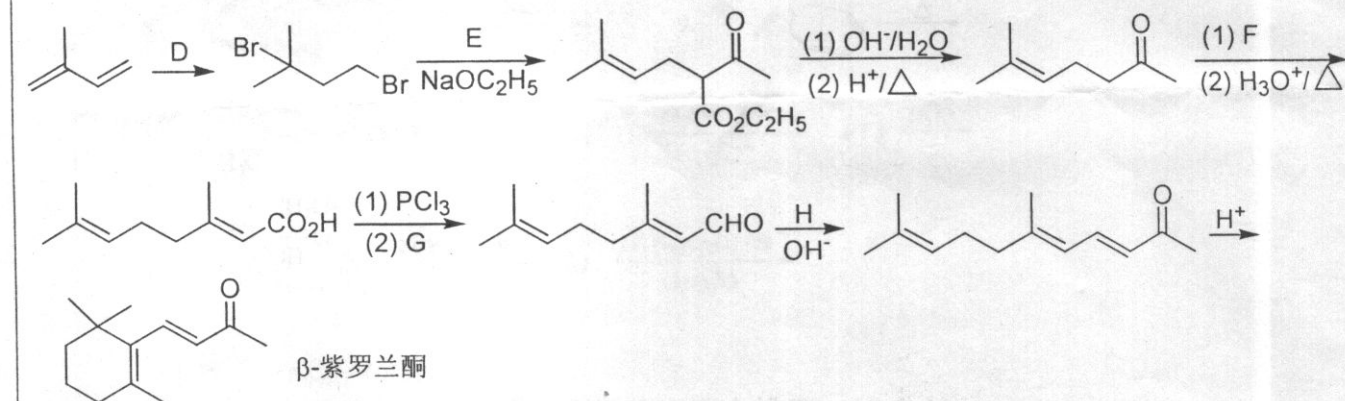
六. 1,3-二溴丙烷和乙酰乙酸乙酯在乙醇钠存在下反应得到一种产物 $M(C_9H_{14}O_3)$ 。M 进行碱性水解再酸化得一个酸 $N(C_7H_{10}O_3)$ 。N 加热不易脱羧。(1)写出 M, N 的结构；(2)写出由反应物生成 M 的历程。(14 分)

七. 填空题。(16 分)

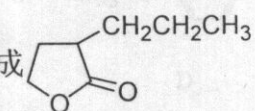
1. 安眠药苯巴比妥(Phenobarbital)合成路线如下, 写出反应中英文字母 A, B, C 代表的物质的结构。(6 分)



2. β -紫罗兰酮一个合成途径如下, 写出合成中英文字母 D, E, F, G, H 代表的试剂。(10 分)



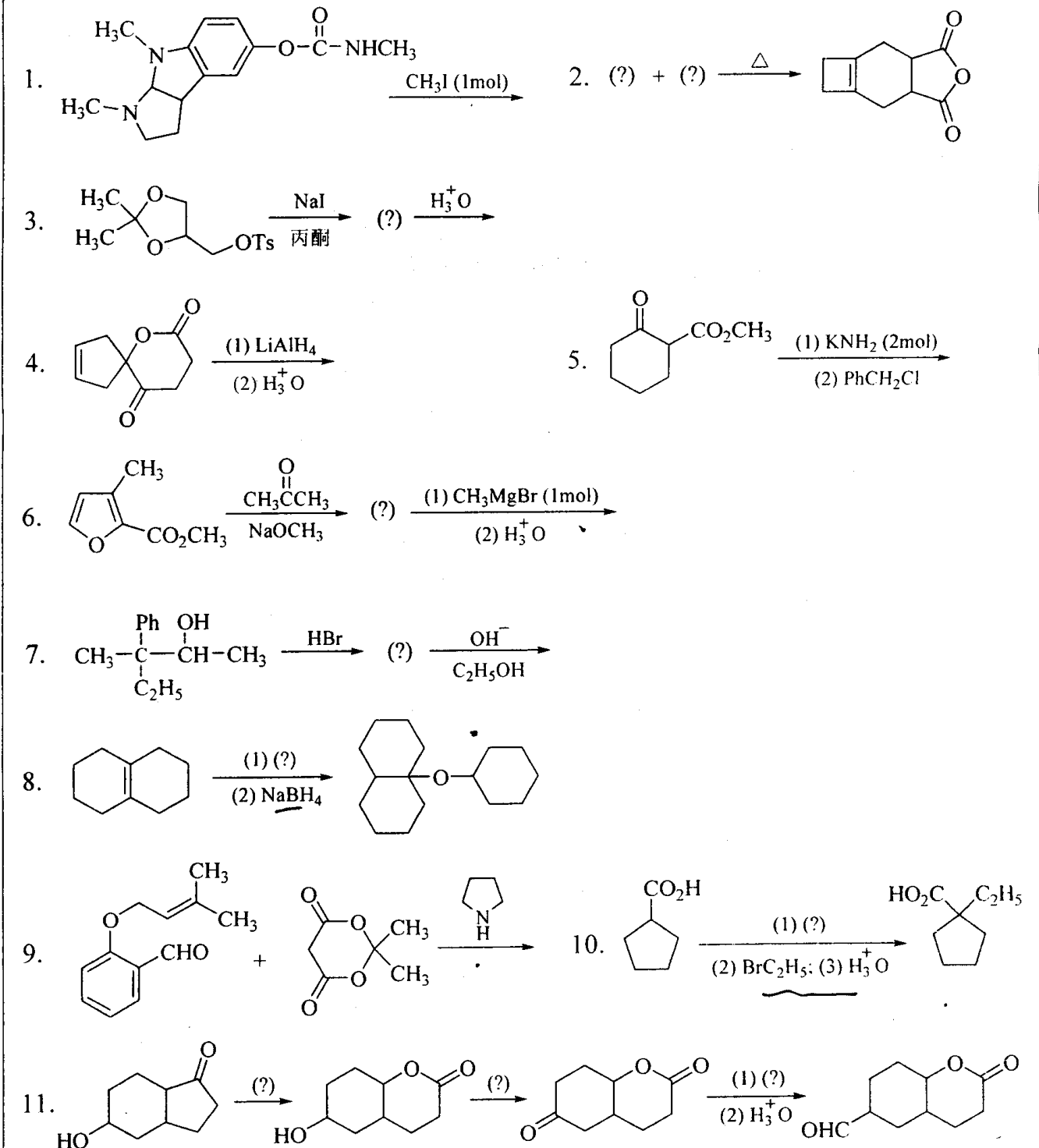
八. 合成。(20 分)

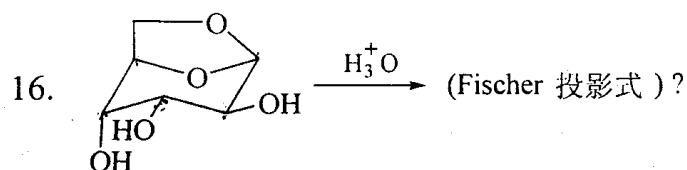
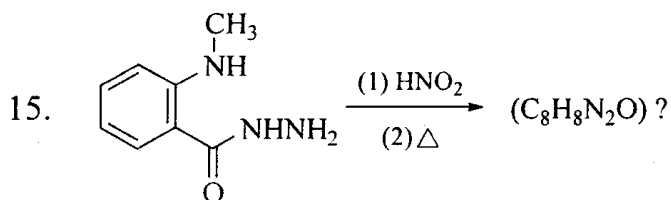
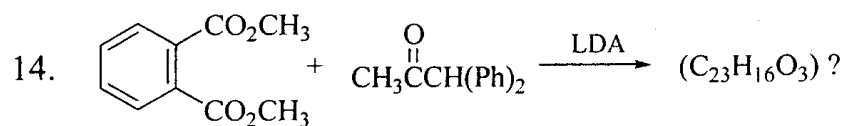
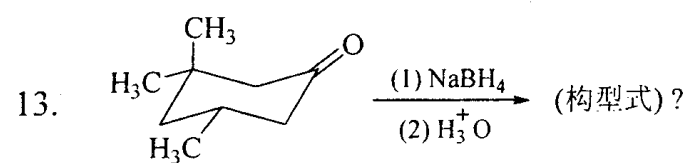
1. 由丙二酸二乙酯及不超过 3 碳的原料和必要试剂合成 

2. 由苯和不超过 3 碳的原料及必要试剂合成抗心律失常药物 $(CH_3)_2CH-C_6H_4-CH_2CONH_2$

注意: 请将答案写在专用答题纸上, 答在此试题上无效!

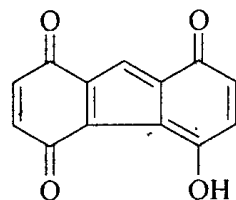
一. 完成下列反应式。(34 分)



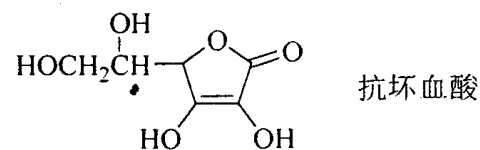


二、简要回答问题：(23 分)

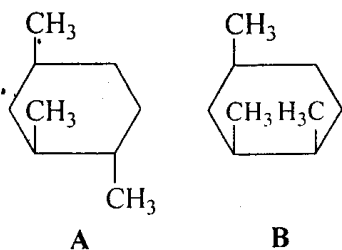
1. ① 下列化合物是否具有芳香性？② 该化合物呈明显酸性 (pK_a 2.7)，这是由于质子离解后负离子很稳定。该负离子最稳定的一种共振式含有 6π 电子环系。写出该负离子的共振形式。(4 分)



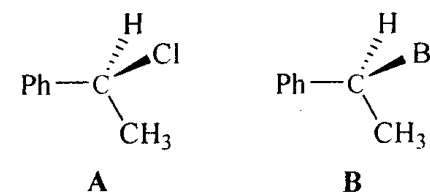
2. 写出抗坏血酸 (ascorbic acid) 的所有立体异构并标记。(8 分)



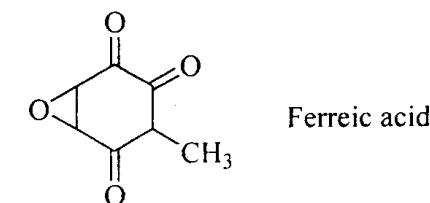
3. 下列两个化合物相应稳定构象中哪一个更稳定？写出该构象。(4 分)



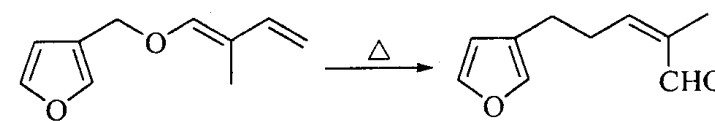
4. 下列两个旋光化合物用水处理哪一个得到无旋光的产物？(2 分)



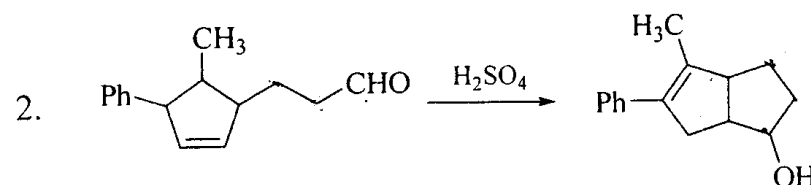
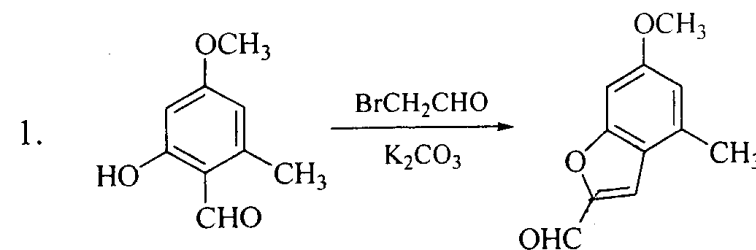
5. 天然抗菌素 (Ferrel acid) 实际以一个烯醇形式存在，写出这个最稳定的烯醇形式结构。(2 分)



6. 下列反应属于什么类型的反应？写出反应中间体结构。(3 分)

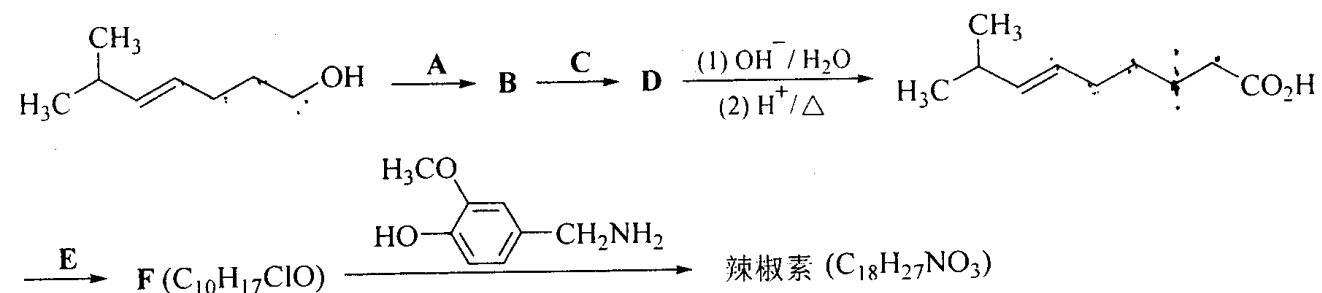


三、写出下列反应历程。(14 分)

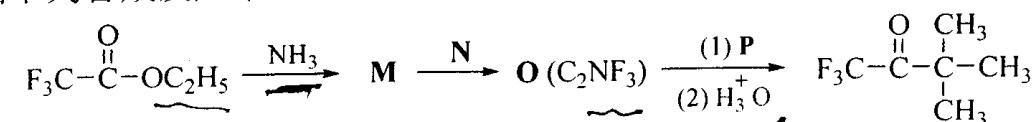


四、填空：(22 分)

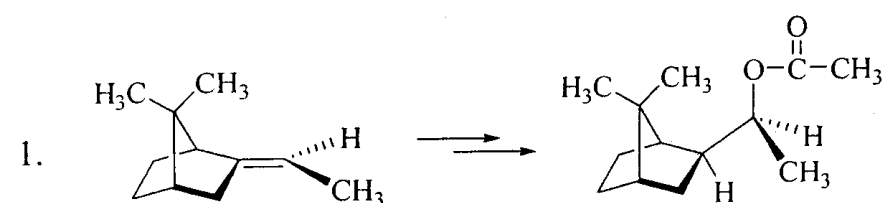
1. 辣椒素 (Capsaicin) 是辣椒粉呈现辣味的主要成分，它的合成路线如下。写出辣椒素 (Capsaicin) 的结构和合成反应中 A、B、C、D、E、F 代表的试剂或中间体的结构。(14 分)



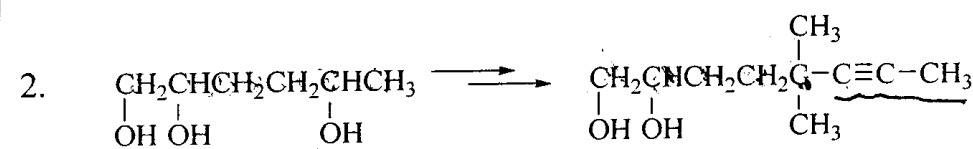
2. 写出下列合成反应中 M、N、O、P 的结构。(8 分)



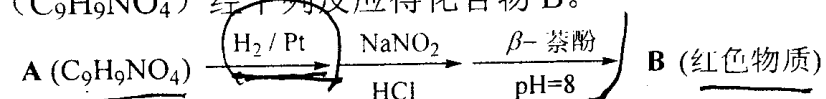
五、完成下列转化 (除指定原料必用外, 可任选其他原料和试剂)。(16 分)



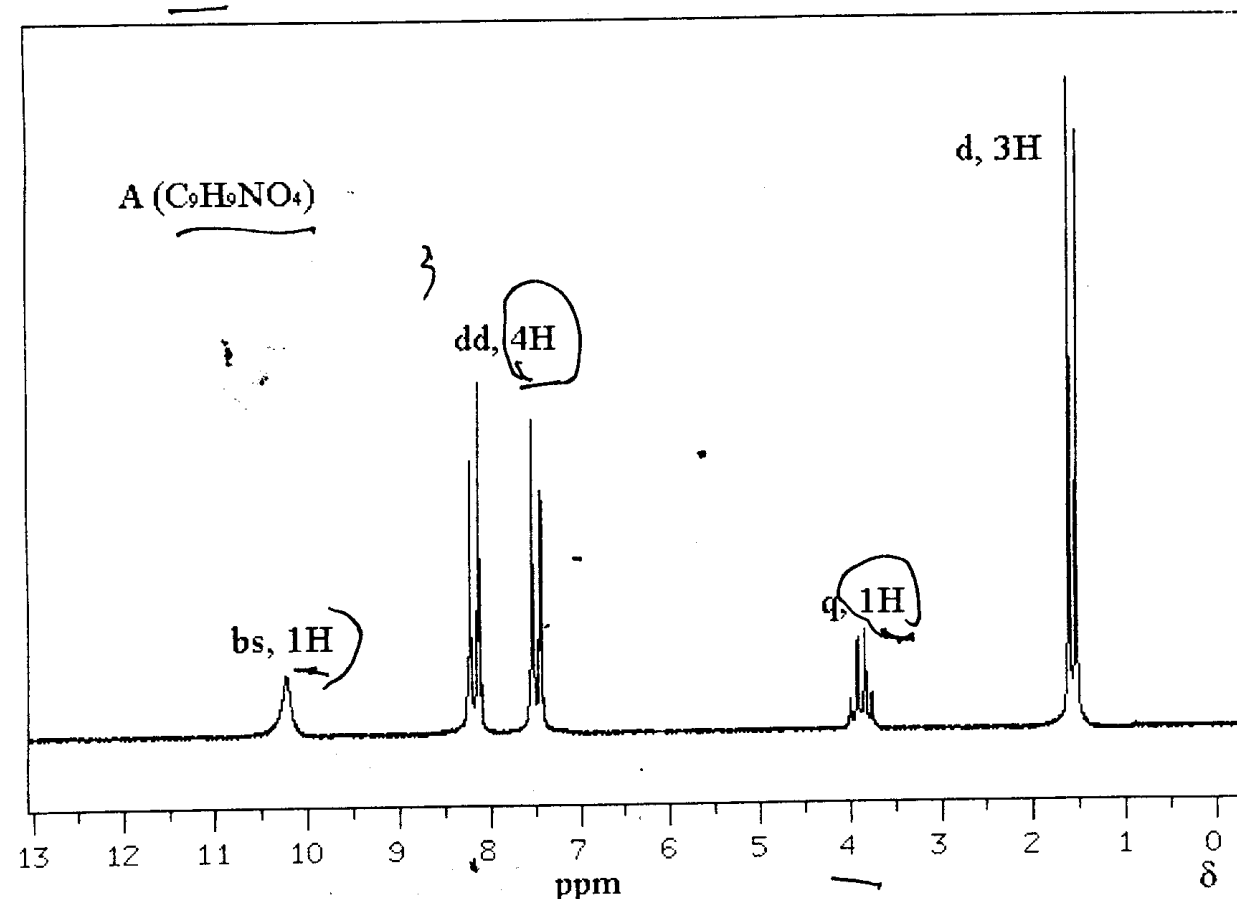
(提示: 利用立体专一性和选择性反应)



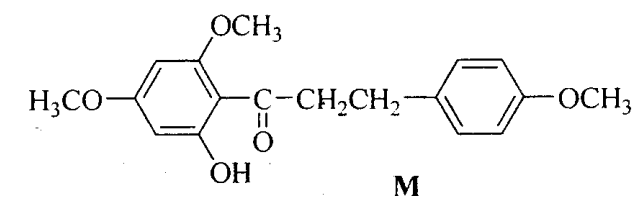
六、化合物 A ($\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_4$) 经下列反应得化合物 B。



A 的红外在 $3400\sim 2500\text{cm}^{-1}$ 、 1720cm^{-1} 和 840cm^{-1} 有特征吸收。A 的 ^1H NMR 谱图如下, 写出 A、B 的结构。(10 分)

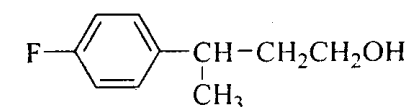


七、自苹果树、梨树和李属植物根皮中提取的根皮素 (Phlorizin) X ($\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_{10}$) 经苦杏仁酶水解得到 D-葡萄糖和化合物 Y ($\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_5$)。当 X 在 K_2CO_3 存在下与过量 CH_3I 反应后再经酸性水解得 Z ($\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_6$) 和下列化合物 M。写出 X (根皮素)、Y、Z 的结构。(9 分)

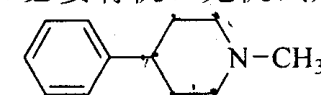


八、合成: (22 分)

1. 由乙苯和不超过 4 碳的原料和必要试剂合成:



2. 由丙烯酸甲酯、甲胺、苯和必要有机、无机试剂合成:



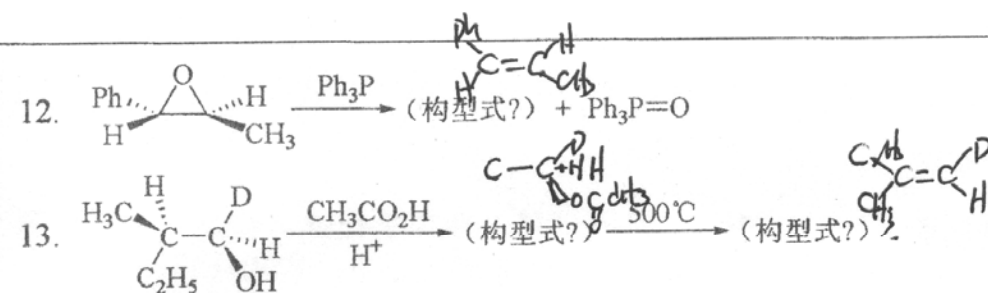
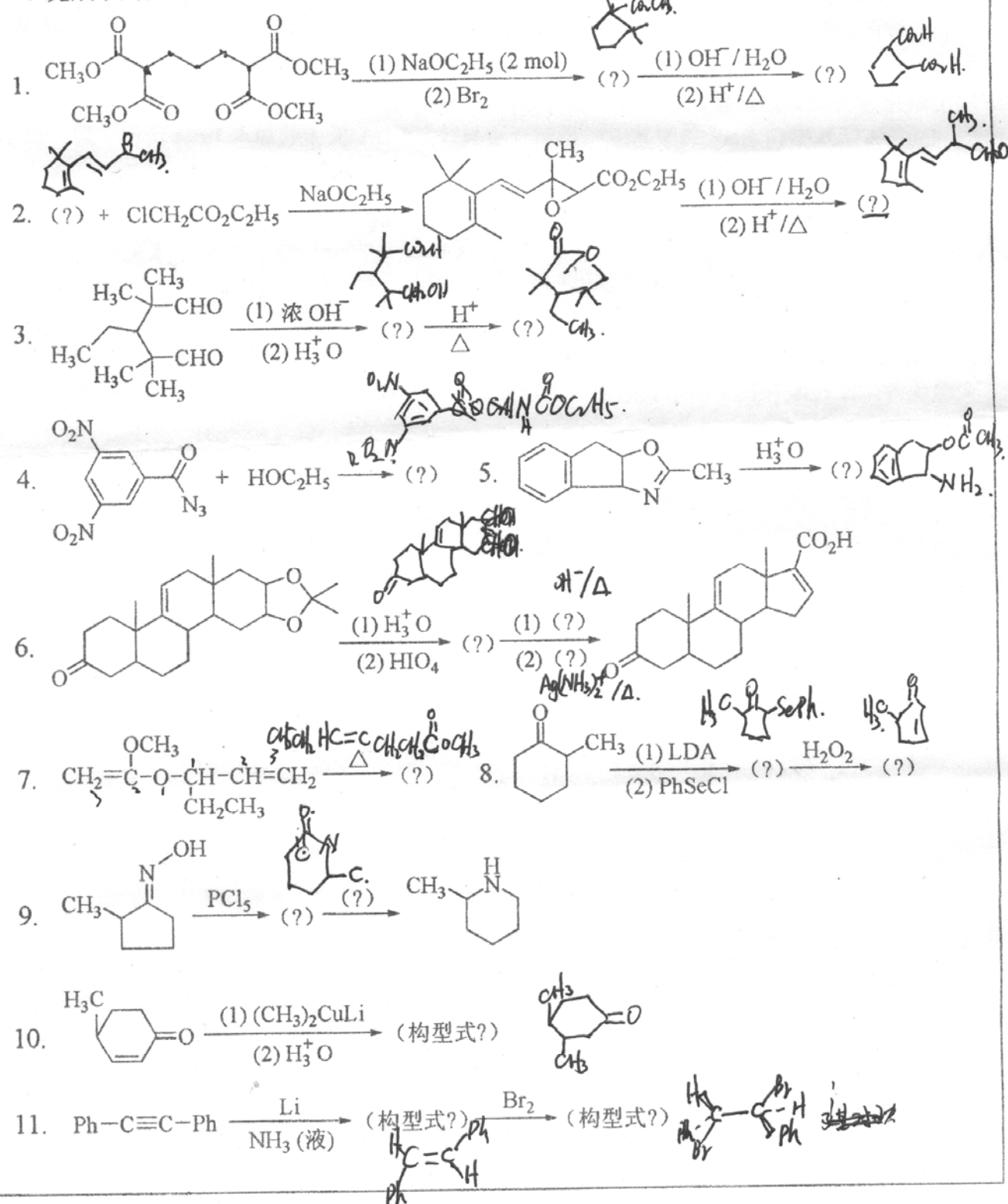
南开大学 2007 年硕士研究生入学考试试题

学院： 化学学院

考试科目： 有机化学 专业： 有机化学、高分子化学与物理、精细化学
品化学、化学生物学、应用化学、农药学

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)



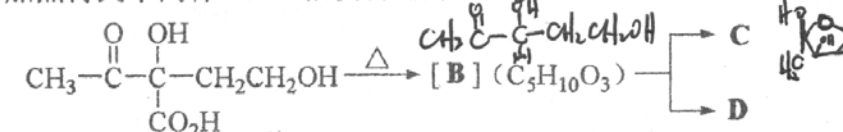
二、简要回答问题 (22 分)

① 叔丁基氯与 0.01M 的 NaCN 乙醇溶液加热反应得到两种不含氮的有机产物。① 写出这两种产物的结构式；② 用文字表示两种产物生成的历程（不用正常书写历程的方式）。(5 分)

2. ① 写出 (1R, 2S, 4R, 5S)-1,2,4-三甲基-5-氯环己烷平面构型式，并用英文命名该化合物。② 写出该化合物的稳定构象。(5 分)

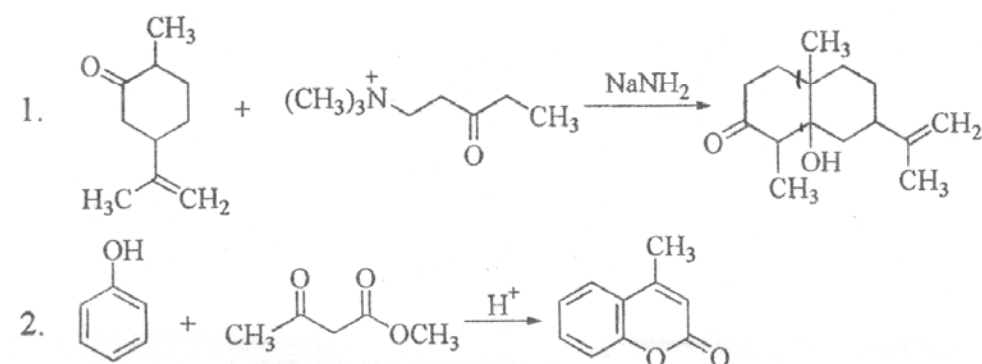
③ 1mol 邻氯苯酚和 1mol 邻甲基苯甲酸混合物与过量 LDA 反应后加入 1mol 正溴丁烷，反应后酸化，只得到一种与正溴丁烷反应的产物，写出其结构。(3 分)

④ 下列化合物 A 加热得到中间体 B，B 很快转化为 C 和 D。写出 B、C、D 的结构式。(4 分)

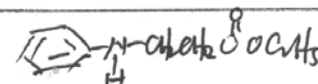


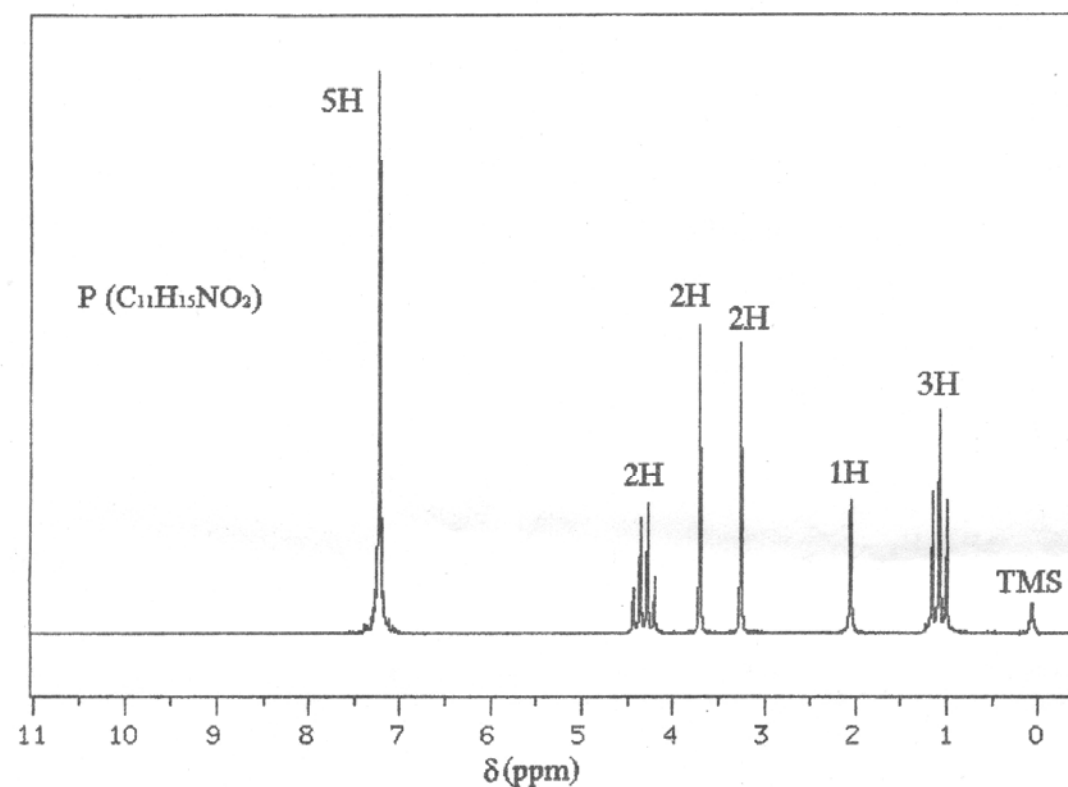
⑤ 具旋光活性的化合物 X ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$) 的 IR 在 $3240\sim 3550\text{ cm}^{-1}$ 有特征吸收峰，在 $1600\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ 无吸收峰。X 在酸存在下与水反应得到无旋光性、也不可拆分的化合物 Y。写出 X 和 Y 的结构。(5 分)

三、写出下列反应历程 (16 分)

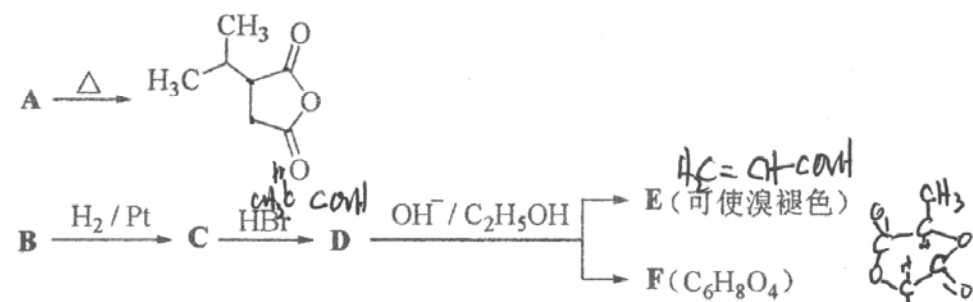


四、化合物 P ($\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_2$) 可溶于稀酸，与 HNO_2 作用生成不溶于酸的黄色油状物。当 P 与氢氧化钠水溶液共热后酸化得到化合物 Q ($\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$)。Q 可以内盐形式存在，Q 既可溶于酸，又可溶于碱。P 的 IR 在 750 cm^{-1} 和 700 cm^{-1} 有特征吸收，P 的 $^1\text{H NMR}$ 谱图如下，写出 P、Q 的结构。(10 分)

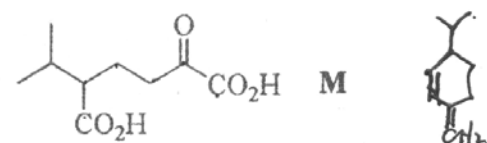




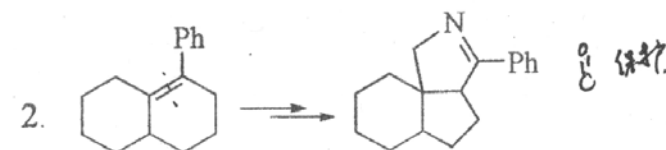
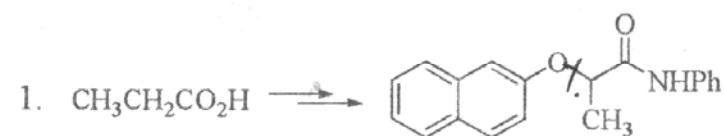
五、薄荷油中含有少量 α -非兰烯和 β -非兰烯，两者都只含碳和氢，并互为同分异构体，分子量为 136。它们催化加氢均得到 1-甲基-4-异丙基环己烷。 α -非兰烯经 $KMnO_4$ 加热氧化得 A 和 B，A 与 B 的反应如下：



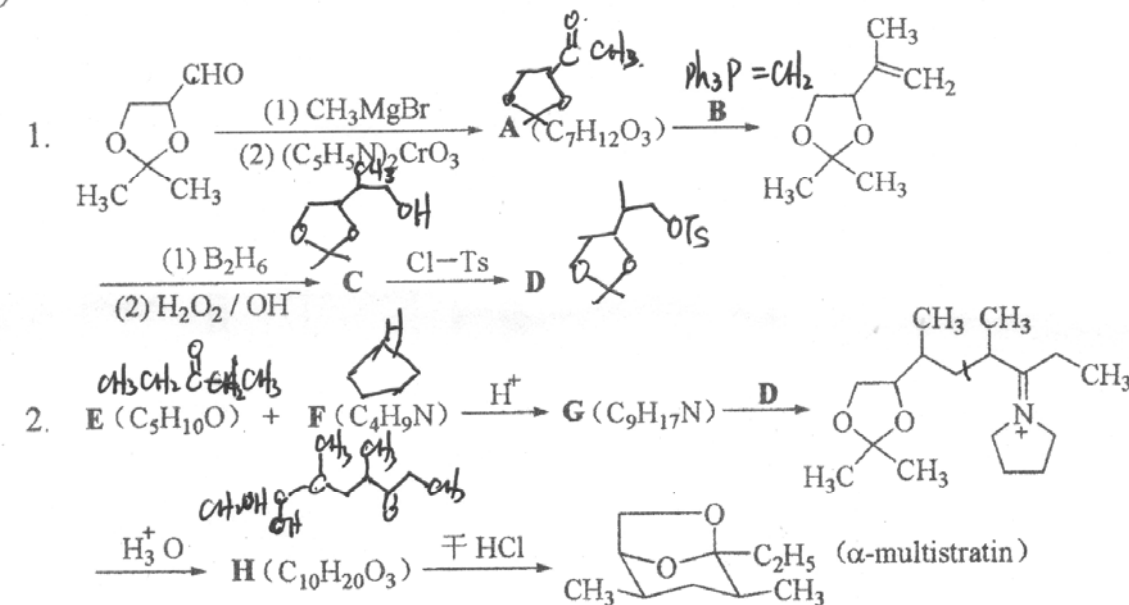
β -非兰烯经与 $KMnO_4$ 加热反应后只分离出了化合物 M (其结构如下)。写出 α -非兰烯、 β -非兰烯和 B、C、D、E、F 的结构式。(14 分)



六、完成下列转化 (除指定原料必用外，可选用任何原料和试剂) (18 分)

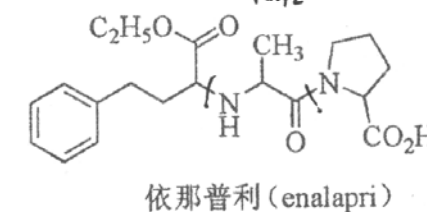
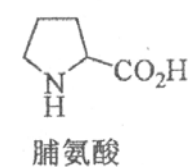


七、天然信息素 α -multistratin 合成路线如下，写出合成中英文字母代表的化合物结构式。(12 分)

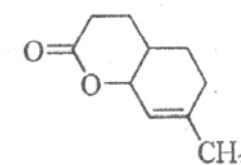


八、合成 (22 分)

1. 依那普利 (enalapri) 是医治高血压的药物。请由 4-苯基丁酸、丙氨酸和脯氨酸及必要的原料和试剂合成依那普利。



2. 由三乙、丙烯酸乙酯和不超过 4 碳的原料及必要试剂合成：



南开大学 2008 年硕士研究生入学考试试题

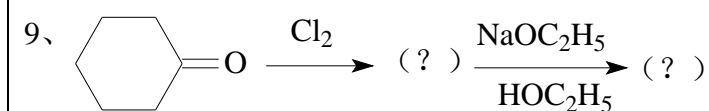
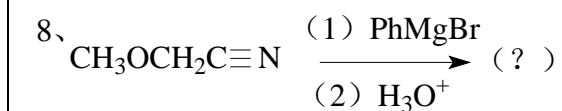
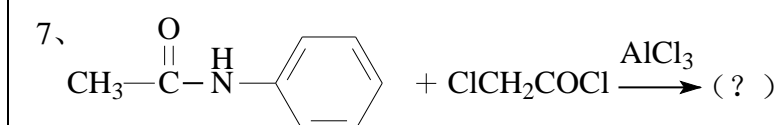
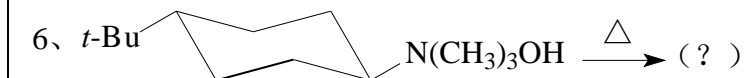
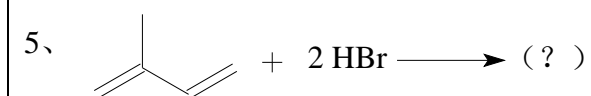
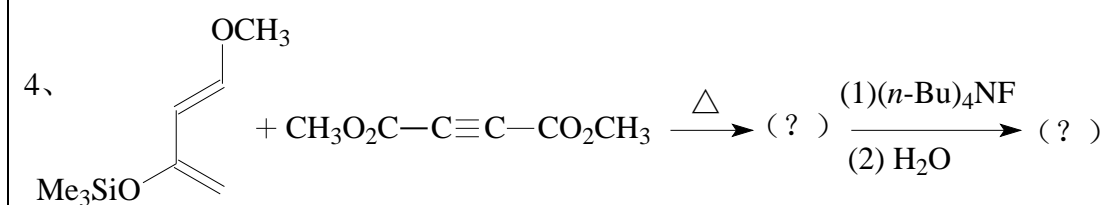
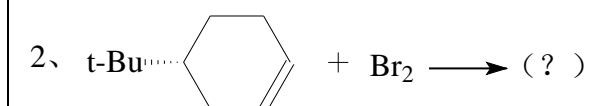
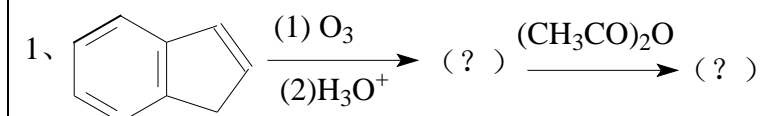
学 院：051 化学学院、065 药学院

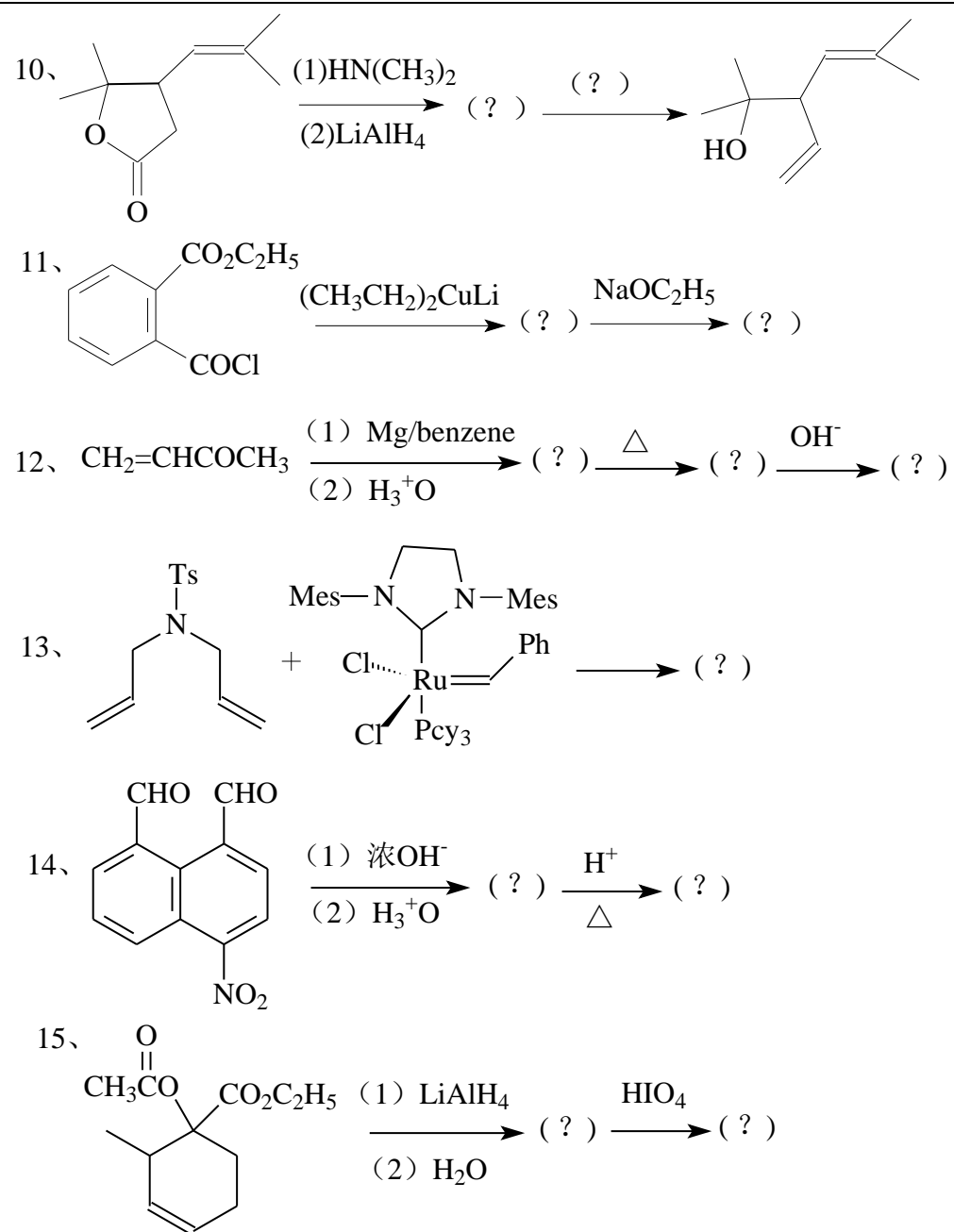
考试科目：820 有机化学

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！

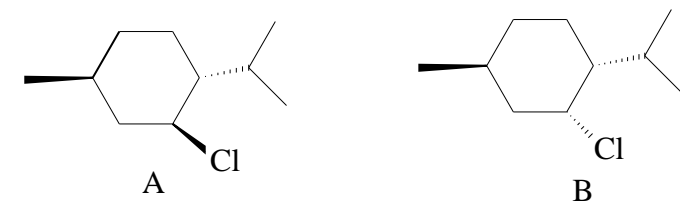
一、完成下列反应式。（36 分）



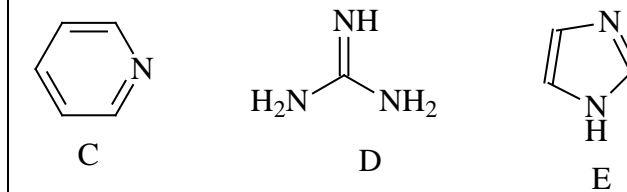


二、简要回答问题。(36 分)

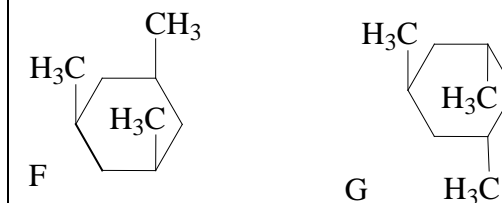
- 写出 1,2,3-环戊三醇的所有立体异构体,标出手性碳的构型。(8 分)
- 比较 如下两个化合物发生 E2 消除反应的速度,并分别写出其主要产物的结构。(4 分)



3、将下列化合物的碱性排序。(3 分)

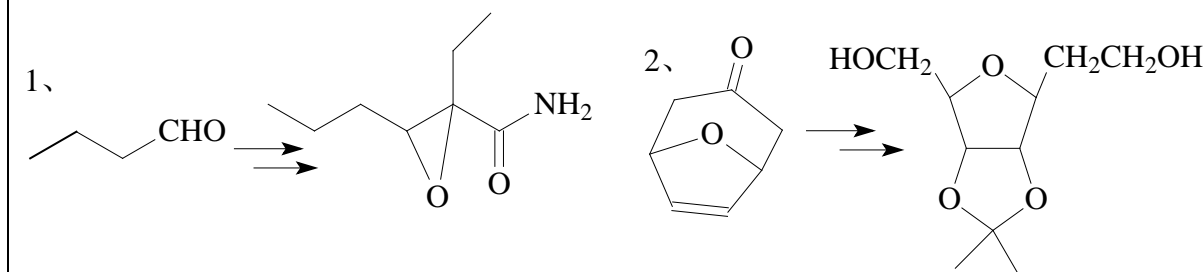


- 亚硝基苯在发生亲电取代反应时,亚硝基是第一类定位基或是第二类定位基,它致活或致钝苯环,简要解释之。(4 分)
- 为何环丙酮在甲醇中观察不到明显的羰基红外吸收峰。(3 分)
- 如何用波谱方法简单明了地区分如下两化合物 F 和 G。(4 分)

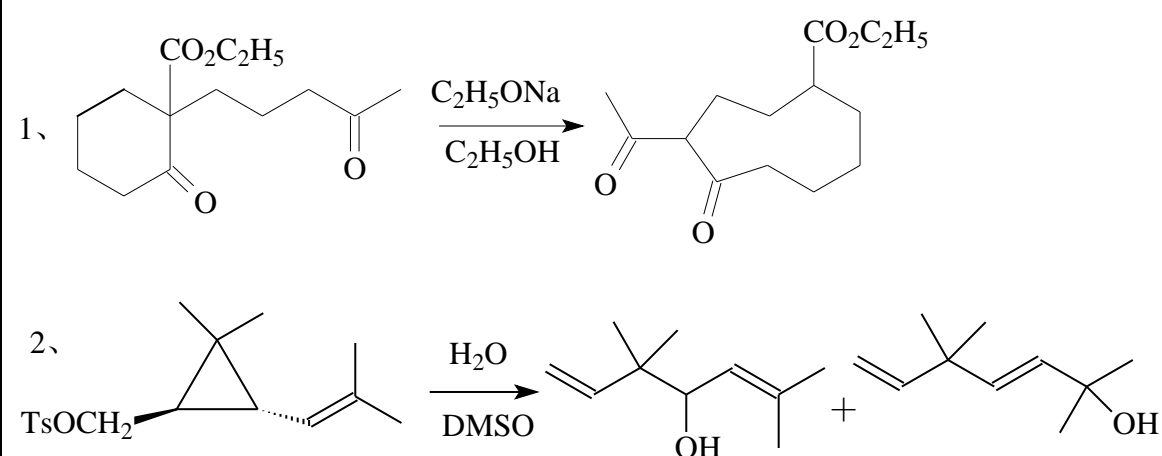


- 双环[2.2.1]-2-庚烯用酸性 KMnO_4 处理得到化合物 $\text{H}(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4)$, 写出 H 的结构,标出手性碳的构型,并判断其是否有光学活性。(4 分)
- 从一植物中分离得到化合物 $\text{I}(\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_7)$, 它可被 β -葡萄糖苷酶水解为 D-葡萄糖和一化合物 $\text{J}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2)$ 。J 的 ^1H NMR 数据如下: δ 6.81(s, 4H), 8.59(s, 2H)。I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

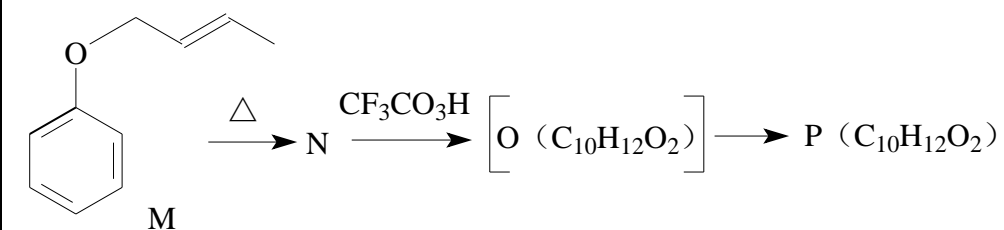
三、完成转化(除指定原料必用外,可选用任何原料和试剂)。(14 分)



四、写出下列反应的历程。(14 分)

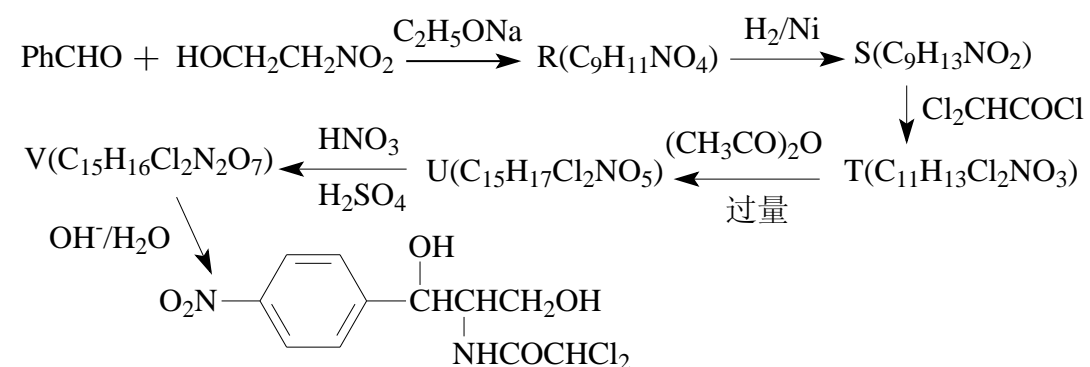


五、化合物 M 在加热下转变为 N，当用 $\text{CF}_3\text{CO}_3\text{H}$ 处理 N 时，得到一不稳定的化合物 O，它迅速转化为化合物 P。P 的 IR 谱在 3400cm^{-1} 处有一宽而强的吸收， ^1H NMR 数据如下： δ 7.2-6.8(m, 4H), 4.2(m, 1H), 3.9(d, 2H), 2.8(m, 1H), 1.9(s, 1H), 1.3(d, 3H)ppm。写出 N, O, P 的结构，并写出由 O 到 P 的历程。(10 分)



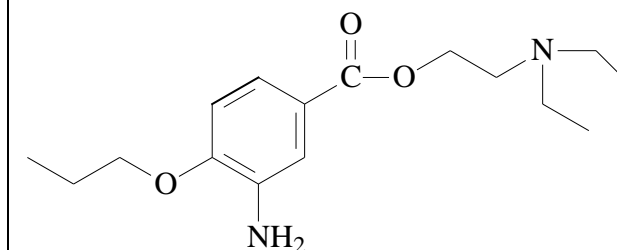
六、在无水 CaCl_2 存在下，用无水氨处理丙酮时可分离得到化合物 Q($\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NO}$)，其 IR 光谱在 $3350(\text{s})$, $1705(\text{vs})\text{cm}^{-1}$ 有明显的吸收； ^1H NMR 数据如下： δ 2.3(s, 4H), 1.7(s, 1H), 1.2(s, 12H)。试写出 Q 的结构。(6 分)

七、写出如下反应中英文字母 R-V 代表物质的结构。(10 分)

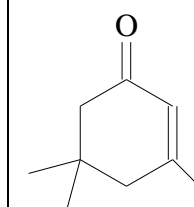


八、合成。(24 分)

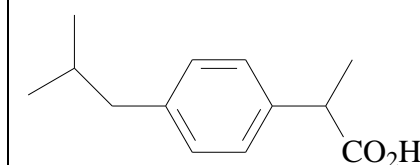
1、由苯酚及不超过 4 个碳原子的有机原料和其它必要试剂合成局部麻醉剂



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



南开大学 2009 年硕士研究生入学考试试题

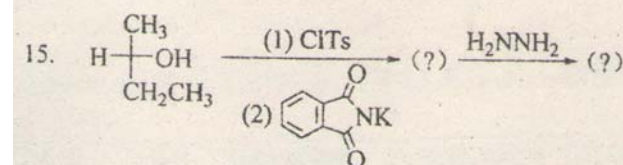
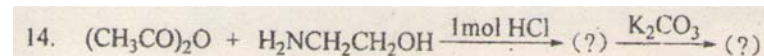
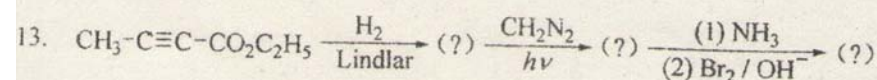
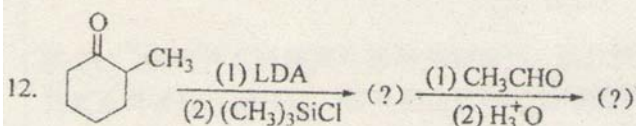
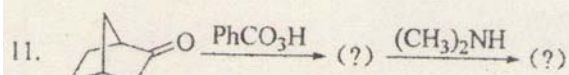
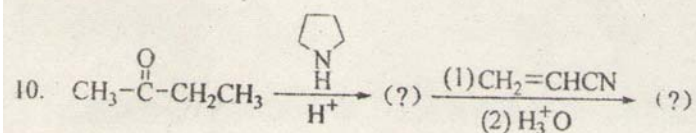
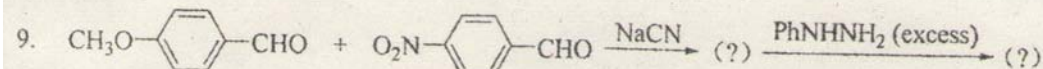
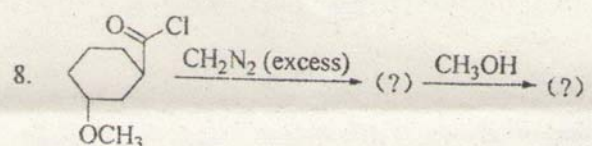
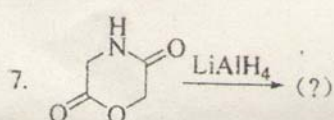
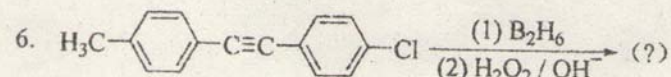
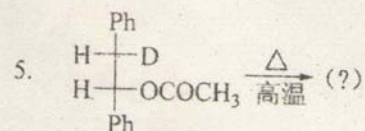
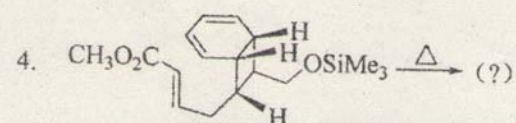
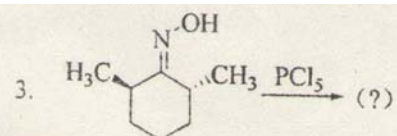
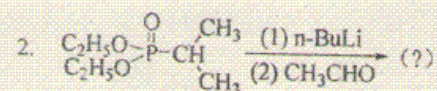
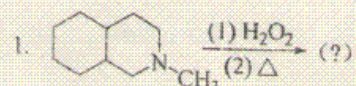
学 院：051 化学学院

考试科目：820 (化学学院) 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

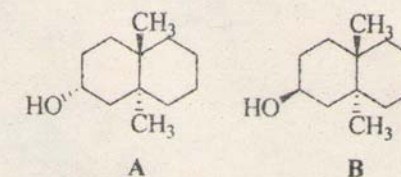
注意：请将所有答案写在专用答题纸上，答在此试题上无效！

一、完成下列反应式 (36 分)

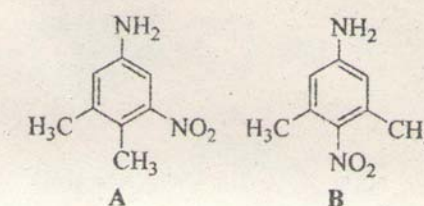


二、简要回答问题 (38 分)

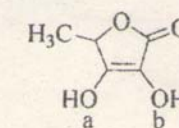
1. 比较以下两个化合物被高锰酸钾氧化成酮反应活性的高低，并用构象加以解释。(5 分)



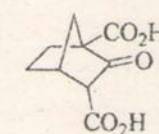
2. 比较以下两个化合物的碱性强弱，并给出合理解释。(4 分)



3. 比较如下结构的化合物中的两个羟基哪个酸性更强？解释为什么具有如上的酸性次序。(4 分)

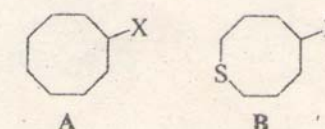


4. 以下化合物中的两个羧基，在加热条件下哪个更容易脱去？用反应历程给出合理解释。(4 分)

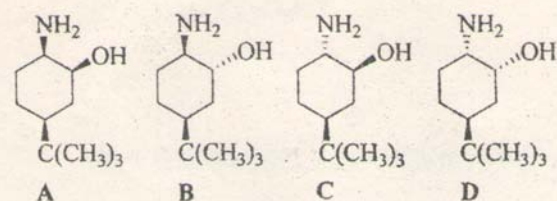


5. (R)-2-甲基-3-丁酮酸乙酯用 NaBH_4 进行还原，产物经柱色谱分离得到 2 种产物。(1) 写出此二产物的 Fischer 投影式；(2) 判断哪种产物为主要产物；(3) 此二异构体互为什么异构体关系？(5 分)

6. 比较以下两个化合物在乙醇中的溶剂解速度，并用反应历程给出合理解释。(4 分)

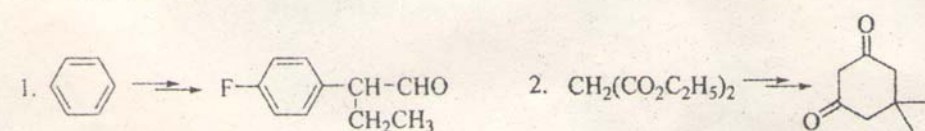


7. 以下四个化合物用 HNO_2 处理分别得到什么产物？用构象解释这些产物是如何形成的。（8分）

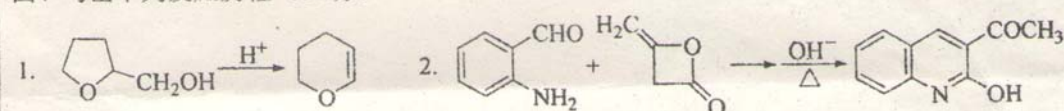


8. 1,3,5-三甲苯在液态 SO_2 中用 HF 和 SbF_5 处理，得到某化合物 **G**，化合物 **G** 的 $^1\text{H NMR}$ 数据如下， δ 2.8 (s, 6H), 2.9 (s, 3H), 4.6 (s, 2H), 7.7 (s, 2H)，写出化合物 **G** 的结构，并指出各吸收峰的归属。（4分）

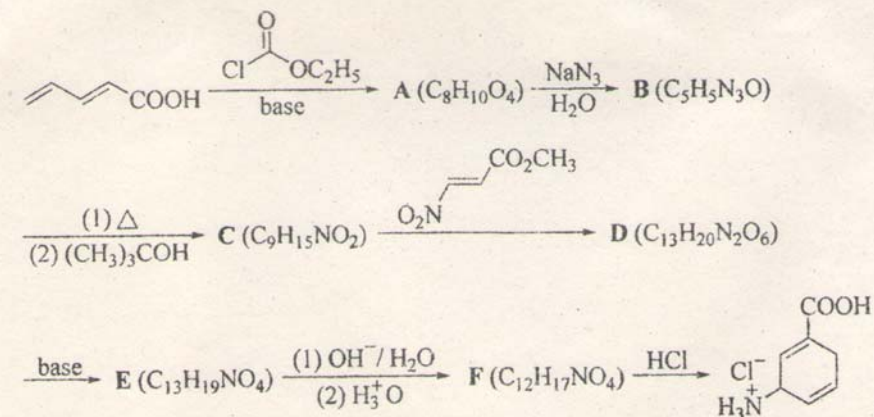
三、完成下列转化（指定原料必用，可选用 3 碳以下有机原料及其他必要试剂）（14分）



四、写出下列反应历程（14分）



五、写出如下反应中英文字母 A~F 代表的化合物结构。（12分）

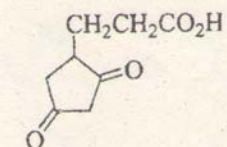


六、化合物 **M** ($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$)，其 $^1\text{H NMR}$ 数据如下， δ 3.7 (s, 3H), 5.2 (d, 1H), 6.1 (d, 1H), 7.1~7.6 (m, 5H)。**M** 对碱性条件稳定，在酸性条件下很容易发生水解得化合物 **N**，**N** 可与 Tollen 试剂发生反应，写出 **M** 和 **N** 的结构。（6分）

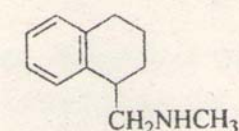
七、化合物 **P** ($\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{N}$) 可溶解于稀盐酸，但用对甲苯磺酰氯和 KOH 处理无现象。**P** 的 $^1\text{H NMR}$ 数据如下， δ 1.2 (t, 3H), 3.4 (q, 2H), 4.5 (s, 2H), 6.7~7.3 (m, 10H)。**P** 经彻底甲基化，然后用 Ag_2O 加热处理得化合物 **Q** 和 **R**，写出化合物 **P**、**Q**、**R** 的结构。（6分）

八、合成（24分）

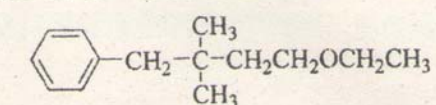
1. 由丙二酸二乙酯和不超过 4 碳的有机原料，以及其他必要试剂合成：



2. 由苯和不超过 4 碳的有机原料，以及其他必要试剂合成：



3. 由苯和不超过 3 碳的有机原料，以及其他必要试剂合成：



bbs.my666.com(kaoyao009)

南开大学 2010 年硕士研究生入学考试试题

学院: 051 化学学院

考试科目: 822 有机化学 (化学学院)

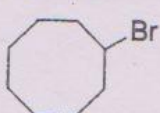
专业: 有机化学、高分子化学与物理、★化学生物学、★精细化学品化学、应用化学

注意: 请将所有答案写在专用答题纸上, 答在此试题上无效!

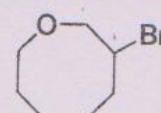
一、完成下列反应。(39 分)

- C1=CC=CC=C1 + ClC(=O)O >> [NaOEt] >> [hv]
- C1CCC2(CCCC2)CC1 >> [(1) B2H6] >> [(2) H2O2/OH-]
- CC(C)CCO >> [(1) Hg(OAc)2] >> [(2) NaBH4]
- C1CCC(CC1)C=O >> [(1) HNO3] >> [(2) EtOH/H+] >> [(1) Na/Ph] >> [(2) H2O]
- O=C1CCC(=O)O1 >> [(1) 2 LDA] >> [(2) 2 CH3I]
- O=C1C=CC2=C1C=CC=C2 >> [Ph3P+CHOCH2CH=CH2] >> [Delta]
- COc1ccc(C)cc1 >> [Na/NH3] >> [tBuOH] >> [(1) O3 (1 mol)] >> [(2) Zn/HOAc] >> [(1) NaOCH3] >> [(2) H2O]
- CC(C)(N(C)C)C(=O)O >> [(1) H2O2] >> [(2) Delta]
- CCCC(N)C(=O)O >> [Br2/OH-] >> [NaNO2/HCl]
- O=Cc1ccccc1 + CH3NO2 >> [OH-] >> [HNO3/H2SO4]
- O=C1CCC(=O)O1 >> [C2H5OH] >> [SOCl2] >> [LiAlH(OBu^t)3]
- OC(=O)C=CC >> [(1) SOCl2] >> [(2) CH2N2(过量)] >> [hv]
- O=C(=O)C(=O)c1ccccc1 + (PhCH2)2CO >> [KOH]

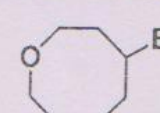
二、简要回答问题。(24 分)

- 试写出 1,2,3,4,5,6-六氯环己烷发生 E2 消除反应最慢的异构体的稳定构象, 并简要解释其反应慢的原因。(3 分)
 - 比较如下化合物在醋酸中发生溶剂解的速度。(4 分)
- 

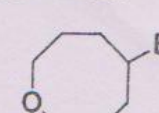
A



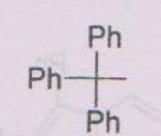
B



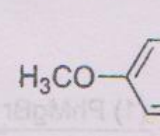
C



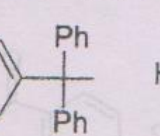
D
- 试比较如下化合物中 O¹ 和 O² 原子谁优先质子化, 并简要解释之。(3 分)

- 三苯甲基(E)及其类似物(F)和(G)常用来选择性地保护核苷 5' 位的羟基, 试比较如下化合物 H 中 Ar 分别为 E, F, G 时在稀酸下去保护基的水解速度, 并简要解释之。(5 分)
- 

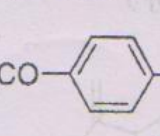
E



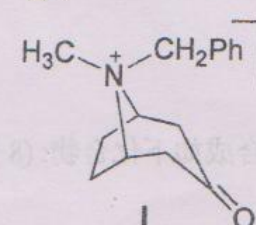
F



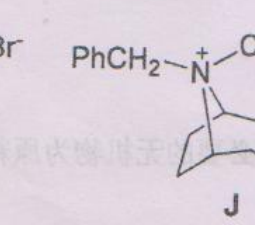
G



H

- 在碱性条件下处理化合物 I 时将发生消旋作用, 导致 J 的形成, 试写出其转化过程。(4 分)
- 

I



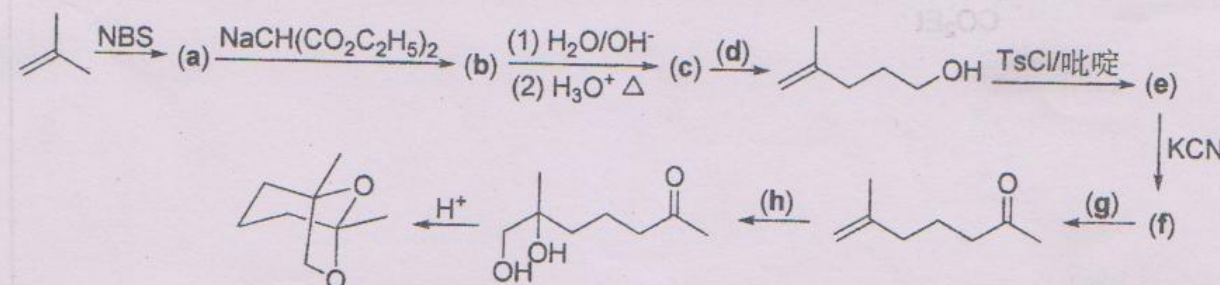
J
- 为何 α-氨基酸的红外光谱上观察不到典型的羰基伸缩振动吸收峰? 而在 pH 值小于其等电点时则能明显的观察到? (3 分)
 - 为何 D-果糖对 Tollens 试剂呈正性反应而对溴水呈负性反应? (2 分)

三、化合物 K, 分子式为 C₁₁H₁₄O₂, IR 在 1740 cm⁻¹ 处有强的特征吸收峰。¹H NMR 数据如下: δ 1.11 (t, 3H), 1.60 (d, 3H), 2.32 (q, 2H), 5.81 (q, 1H), 7.30 (m, 5H) ppm。试写出 K 的所有可能结构, 并设计一简单可行的方法来区分这些异构体。(6 分)

四、化合物 L, 分子式为 C₆H₁₂O, IR 在 1724 cm⁻¹ 有强的特征吸收, ¹H NMR 数据如下: δ 0.92 (t, 3H), 1.10 (d, 3H), 1.52 (m, 1H), 1.68 (m, 1H), 2.21 (s, 3H), 2.42 (m, 1H) ppm。试写出 L 的结构。(5 分)

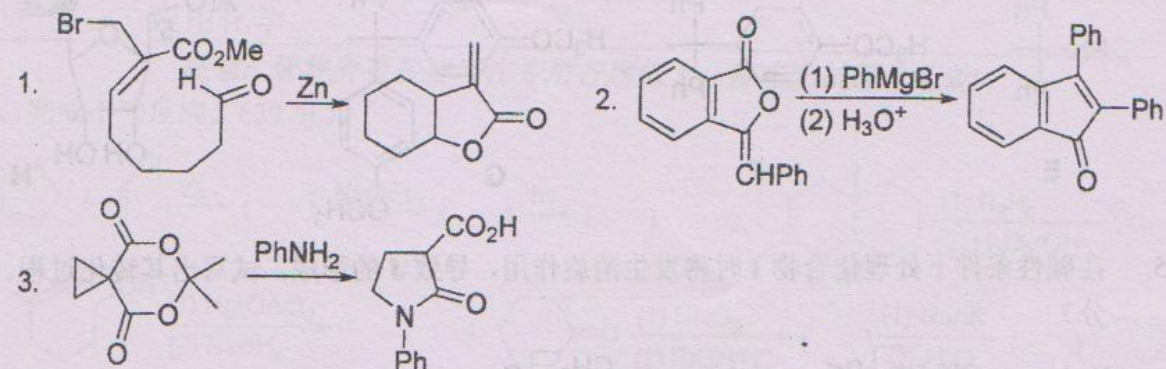
五、化合物 M, 分子式为 C₁₁H₁₆N₂, IR 光谱在 3272 cm⁻¹ 处有特征吸收。¹H NMR 数据为: δ 1.56 (s, 1H), 2.39 (m, 4H), 2.86 (m, 4H), 3.47 (s, 2H), 7.20 (m, 5H) ppm。¹³C NMR 如下: δ 46.1, 54.5, 63.6, 126.9, 128.1, 129.1, 138.1 ppm。试写出 M 结构。(5 分)

六、写出如下反应中英文字母 a-h 所代表的物质或反应条件。(12 分)



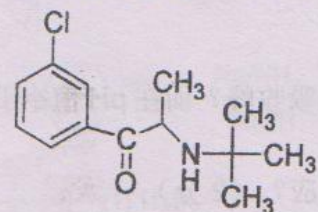
七、用 $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ 处理 1,1-二苯乙烯得到化合物 **N**, 分子式为 $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}$ 。将其用稀酸处理得到化合物 **O**, 分子式仍为 $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}$ 。**O** 在 1730 cm^{-1} 处有强的吸收, $^1\text{H NMR}$ 数据如下: $\delta 4.92$ (d, 1H), $7.23-7.33$ (m, 10H), 9.72 (d, 1H) ppm。试写出 **N** 和 **O** 的结构, 并写出由 **N** 到 **O** 的反应机理。(8 分)

八、写出如下反应的机理。(18 分)

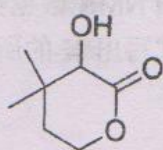


九、合成。(33 分)

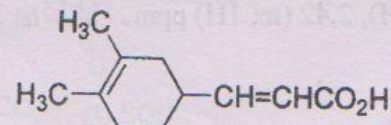
1. 由苯及不超过 4 个碳原子的有机物及其他必要的无机物为原料合成如下化合物: (8 分)



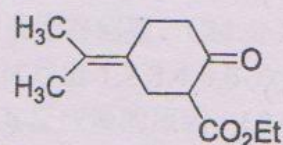
2. 由不超过 4 个碳原子的有机物及其他必要的无机物为原料合成如下化合物: (8 分)



3. 由不超过 3 个碳原子的有机物及其他必要的无机物为原料合成如下化合物: (8 分)



4. 由丙二酸二乙酯及不超过 3 个碳原子的有机物及其他必要的无机物为原料合成如下化合物: (9 分)



南开大学 2011 年硕士研究生入学考试试题

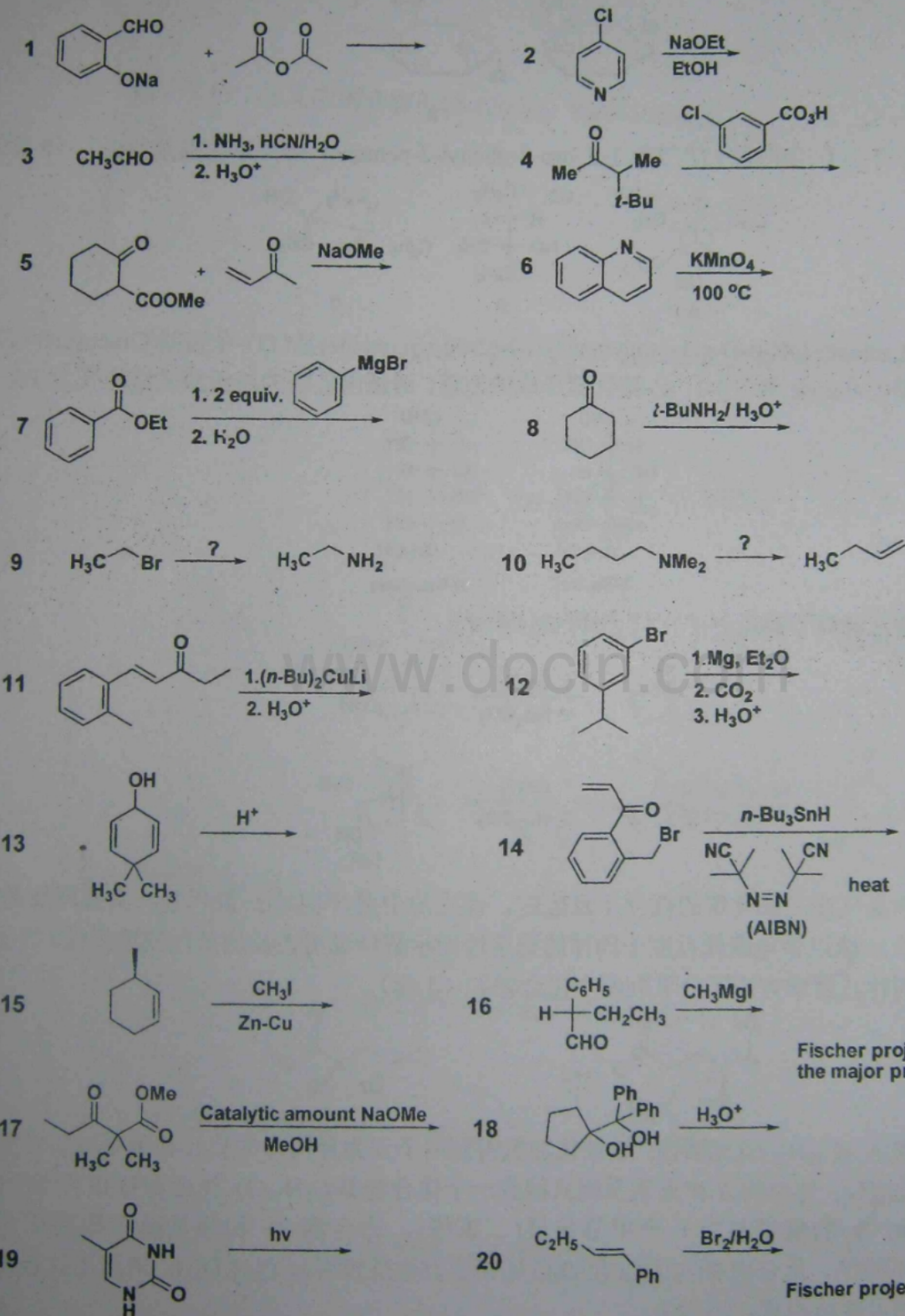
学 院: 051 化学学院

考试科目: 830 有机化学 (化学学院)

专 业: 化学学院化学类各专业

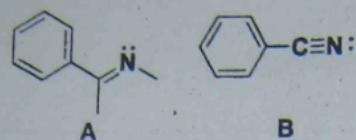
注意: 请将所有答案写在专用答题纸上, 答在此试题上无效!

一、完成下列反应式 (40 分, 每题 2 分)

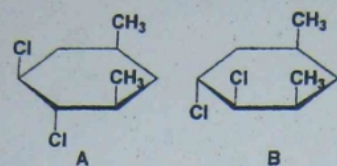


二、简要回答问题 (40 分)

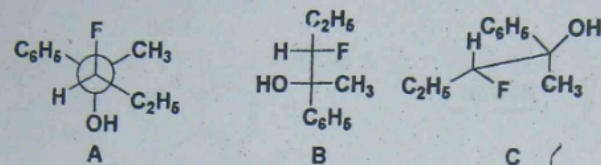
1. 下列 A 和 B 两个化合物在和碘甲烷反应时哪一个表现出更强的亲核性, 并解释。(3 分)



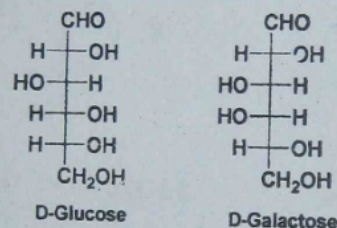
2. 哪一个化合物的偶极矩大? 并用图示解释答案。(6 分)



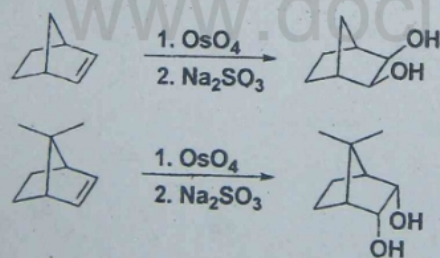
3. 请说明下列化合物和 (2R, 3R)-3-fluoro-2-phenyl-2-pentanol 的关系分别是什么? (6 分)



4. 乳糖(Lactose, 1,4'-β-D-galactopyranosyl-D-glucopyranoside)是(D)-葡萄糖(Glucose)和(D)-半乳糖(Galactose)通过β-1, 4'-糖苷键形成的双糖, 请画出乳糖的哈沃斯式结构式。(5 分)

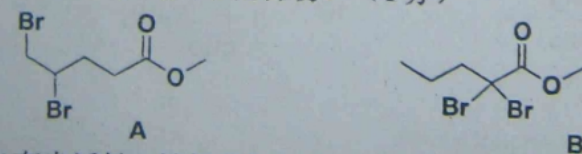


5. 请用图示解释下列反应的立体选择性。(4 分)



6. 当萘和氯气在三氯化铁的催化下反应时, 反应的主要产物是α-氯代萘, 次要产品是β-氯代萘, 请用亲电取代反应中间体的稳定性图示解释说明该反应的区域选择性。(7 分)

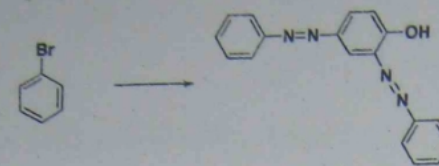
7. 请用两种波谱学方法区分下列两个化合物? (4 分)



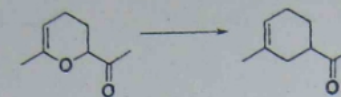
8. 化合物 A ($C_{12}H_{20}$)有光活性, 铂催化加氢得到两个互为异构体的化合物 B 和 C, 化学式均为 $C_{12}H_{22}$, 化合物 A 和臭氧反应只得到一个化合物 D ($C_6H_{10}O$), 化合物 D 也有光活性, 化合物 D 的氢谱只有一个甲基信号(二重峰), 化合物 D 和羟氨反应得到化合物 E ($C_6H_{11}NO$), 化合物 D 与 DCl 在 D_2O 中可以发生交换得到 $C_6H_7D_3O$, 请写出化合物 A—E 的可能结构式。(5 分)

三、完成下列转化 (15 分, 第 1 题 7 分, 第 2 题 8 分)

1.

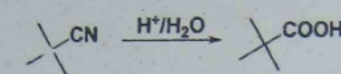


2.

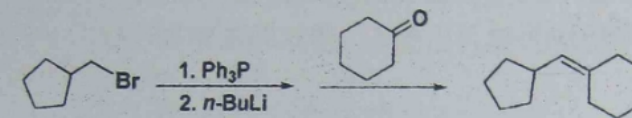


四、写出下列反应的详细历程 (30 分, 第 1-3 题每题 5 分, 第 4 题 7 分, 第 5 题 8 分)

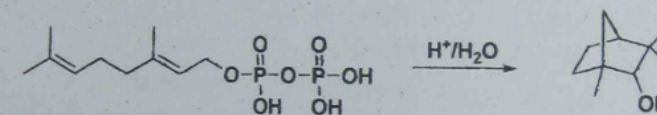
1.



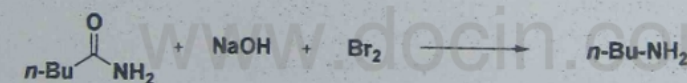
2.



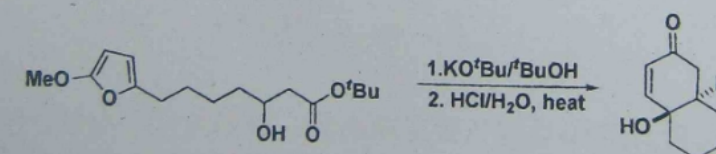
3.



4.

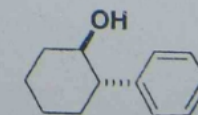


5.

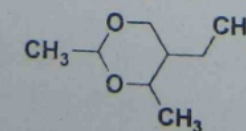


五、合成题 (25 分)

1. 用苯和不超过 4 个碳的化合物及必要试剂合成: (7 分)



2. 用乙酸及必要试剂合成: (8 分)



3. 用不超过 4 个碳的化合物及必要试剂合成: (10 分)

