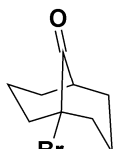
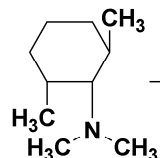
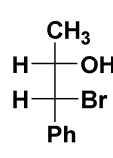
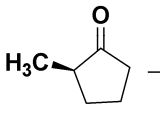
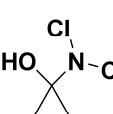
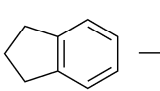
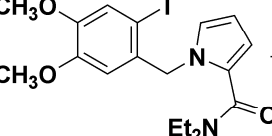
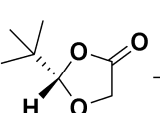
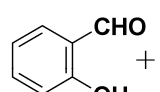
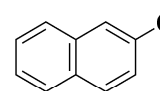
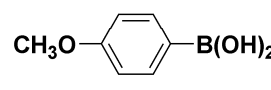
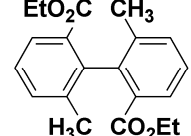


# 南开大学 2012 年硕士研究生入学考试试题

学 院: 051 化学学院  
 考试科目: 839 有机化学  
 专 业: 材料学

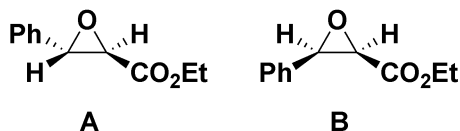
注意: 请将所有答案写在专用答题纸上, 答在此试题上无效!

一、完成下列反应式。(40 分)

- Ph-C(=O)-CH2-C(=O)-CH3
 $\xrightarrow[(2) \text{ 1mol CH}_3\text{COCl}]{(1) \text{ 2mol LDA}}$  (?)
- 
 $\xrightarrow{\text{NaOH}}$  (?)
- 
 $\xrightarrow[(2) \Delta]{(1) \text{ H}_2\text{O}_2}$  (?)  $\xrightarrow{\text{Br}_2, \text{H}_2\text{O}}$  (?)
- 
 $\xrightarrow[\text{HOCH}_3]{\text{NaOCH}_3}$  (?)
- 
 $\xrightarrow[(2) \text{ H}_2, \text{Ni}]{(1) \text{ HCN}}$  (?)  $\xrightarrow{\text{HNO}_2}$  (?)
- 
 $\xrightarrow{\text{AgNO}_3}$  (?)
- 
 $\xrightarrow[\text{CuCl}]{\text{N}_2\text{CHCO}_2\text{CH}_3}$  (?)  $\xrightarrow{\Delta}$  (?)
- 
 $\xrightarrow{\text{Li}}$  (?)
- 
 $\xrightarrow[(2) \text{ CH}_3\text{I}]{(1) \text{ LDA}}$  (?)  $\xrightarrow[(2) \text{ H}_3^+\text{O}]{(1) \text{ LiAlH}_4}$  (?)
- 
 $+ \text{BrCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3 \xrightarrow{\text{KOH}}$  (?)
- 
 $\xrightarrow[\text{NaOH}]{\text{CHCl}_3}$  (?)  $\xrightarrow{\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}=\text{C}=\text{O}}$  (?)
- 
 $+ \text{TsO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{Et} \xrightarrow[\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{THF}]{5\% \text{ PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2}$  (?)
- 
 $\xrightarrow[(2) \text{ LiAlH}_4]{(1) \text{ CH}_3\text{NH}_2}$  (?)  $\xrightarrow[(2) \text{ Ag}_2\text{O}, \Delta]{(1) \text{ CH}_3\text{I}}$  (?)  $\xrightarrow[(2) \text{ Ag}_2\text{O}, \Delta]{(1) \text{ CH}_3\text{I}}$  (?)

二、简要回答问题。(20 分)

1. 三苯基膦 ( $\text{PPh}_3$ ) 和如下两个化合物 **A**、**B** 反应, 分别得到什么产物? 请用图示解释得到相应产物的原因。(4 分)

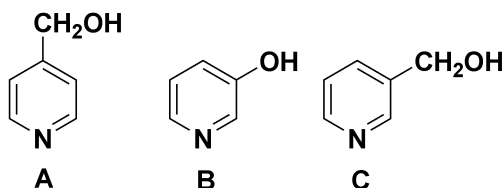


2. 如下两个化合物 **A** 和 **B**, 用  $\text{NaOH}$  水溶液处理, 分别得到什么产物? 请用图示解释得到相应产物的原因。(4 分)

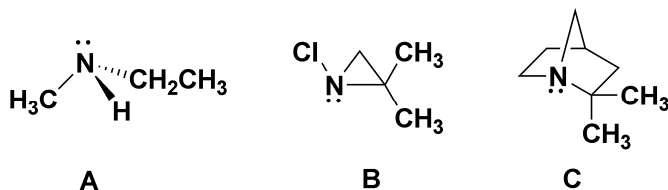
(**A**) (1R,2R,4S)-2-bromo-4-isopropylcyclohexanol

(**B**) (1S,2R,4S)-2-bromo-4-isopropylcyclohexanol

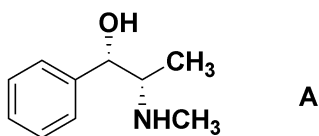
3. 比较如下三个化合物的酸性次序, 并解释为何为该次序? (4 分)



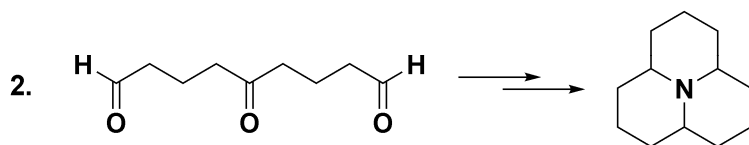
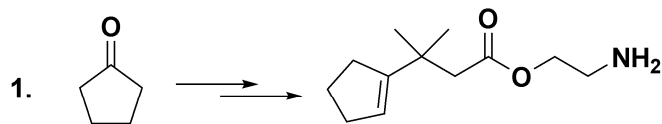
4. 下列三个化合物 **A**、**B**、**C** 氮原子上均连有三个不同的基团。已知 **A** 在室温下不能拆分为光学活性物质, 而 **B** 和 **C** 在室温下可拆分为稳定的光学活性物质, 为什么? (4 分)



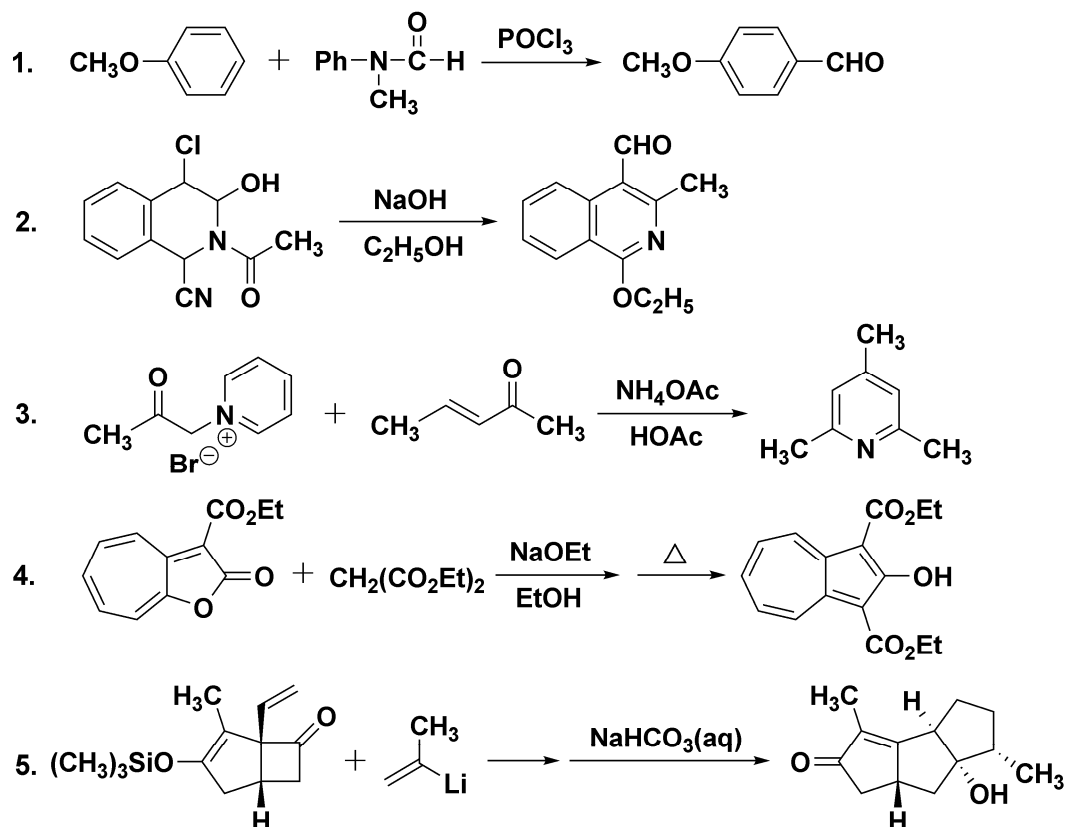
5. 假麻黄素 **A** (Pseudoephedrine) 是抗鼻炎喷雾剂中的一个有效成分, 其结构如下所示。**A** 用  $\text{KMnO}_4$  在温和条件下氧化得兴奋剂 **B** (Methcathinone), **B** 用  $\text{LiAlH}_4$  还原得 **C**, **C** 的熔点和 **A** 不同。写出 **B** 和 **C** 的结构, 并解释为何得到该立体构型的产物? (4 分)



三、完成下列转化(指定原料必用, 可任选不超过 4 碳的有机原料及其它必要试剂)。(14 分)

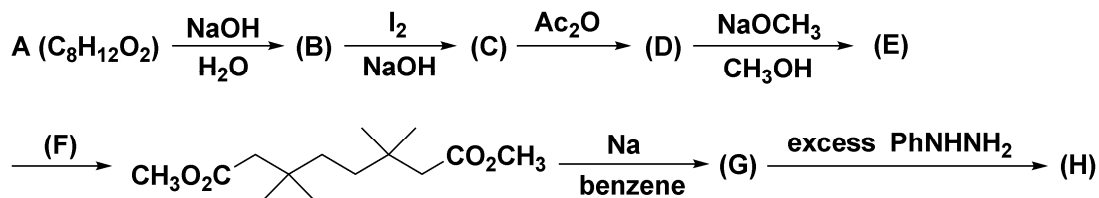


四、写出下列反应的详细历程，并用箭头标明电子转移的方向。(30 分)



五、推断化合物结构。(22 分)

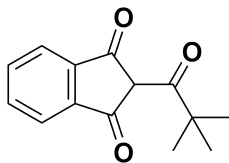
1. 化合物 **A** ( $C_8H_{12}O_2$ ) 的  $^1H$  NMR 数据为  $\delta$  1.04 (s, 6H), 2.14 (s, 4H), 5.27 (s,  $\approx 1H$ ), 10.82 (brs,  $\approx 1H$ ) ppm。写出如下系列反应中 **A**~**H** 代表的反应试剂或反应条件。(12 分)



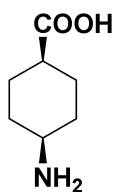
2. 化合物 **P** ( $C_{11}H_{12}O_2$ ) 的核磁共振数据如下。 $^1H$  NMR 如下:  $\delta$  4.23~4.40 (m, 4H), 5.75 (t, 2H), 5.84 (s, 1H), 7.31~7.53 (m, 5H) ppm。 $^{13}C$  NMR 如下:  $\delta$  64.5, 102.1, 126.4, 128.1, 128.3, 129.9, 138.9 ppm。试写出 **P** 结构。(5 分)
3. 化合物 **Q** ( $C_8H_{14}O_3$ ) 的核磁共振数据如下。 $^1H$  NMR 如下:  $\delta$  0.94 (d, 6H), 1.91~2.00 (m, 1H), 2.28 (s, 3H), 3.47 (s, 2H), 3.93 (d, 2H) ppm。 $^{13}C$  NMR 如下:  $\delta$  19.0, 27.7, 30.1, 50.1, 71.4, 167.1, 200.4 ppm。试写出 **Q** 结构。(5 分)

六、合成题（24 分）

1. 由苯或萘、不超过 3C 的有机原料，以及其它必要试剂合成如下化合物。（8 分）



2. 由不超过 3C 的有机原料，以及其它必要试剂合成如下化合物。（8 分）



3. 由丙二酸二乙酯或乙酰乙酸乙酯、不超过 3C 的有机原料，以及其它必要试剂合成如下化合物。（8 分）

