

南开大学 2008 年硕士研究生入学考试试题

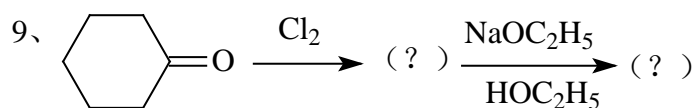
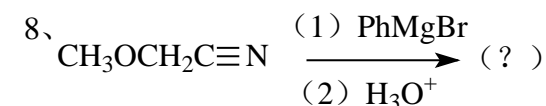
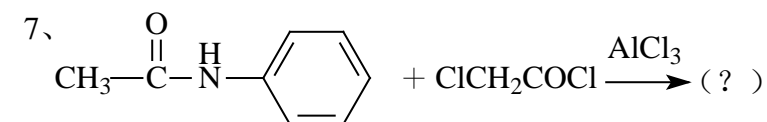
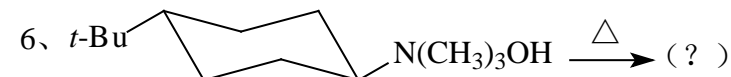
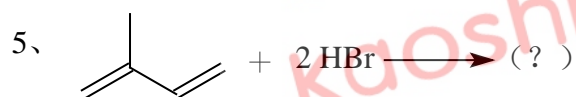
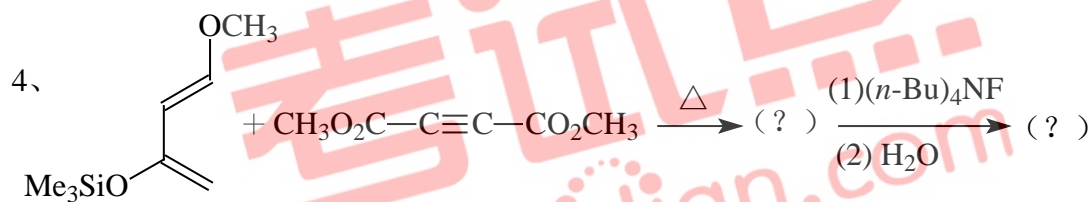
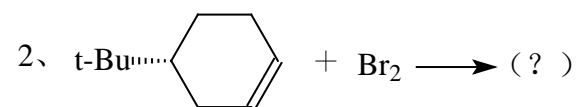
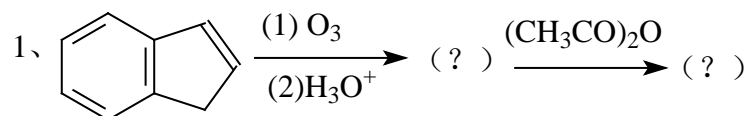
学 院：051 化学学院、065 药学院

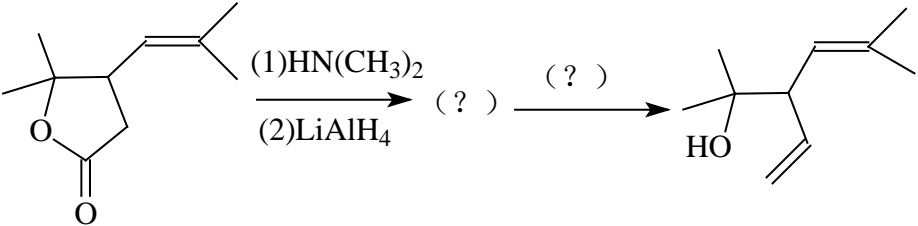
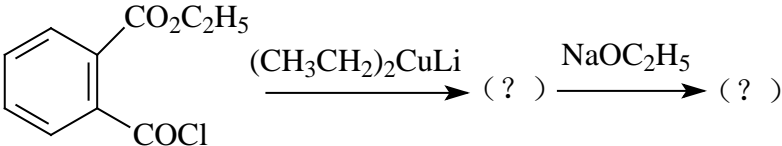
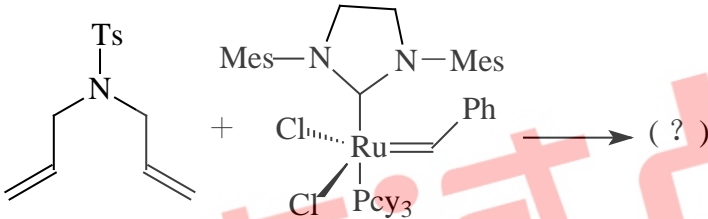
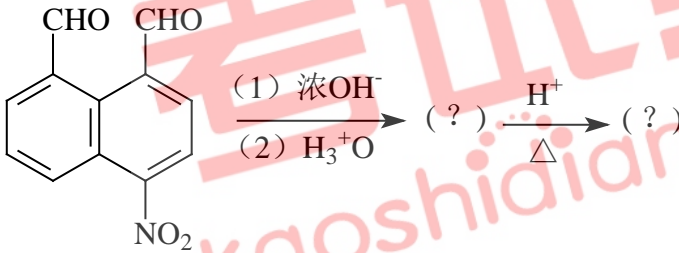
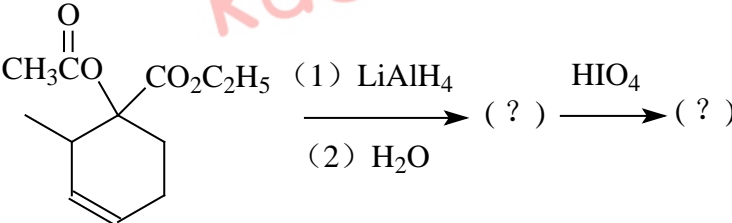
考试科目：820 有机化学

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！

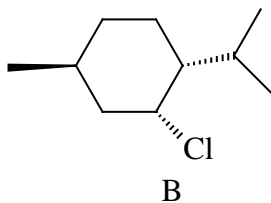
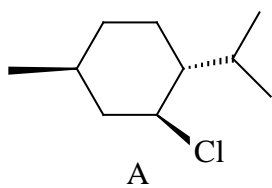
一、完成下列反应式。(36 分)



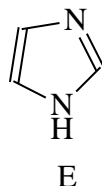
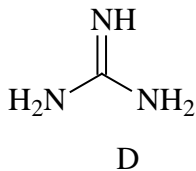
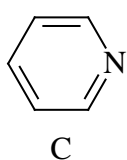
- 10、
- 11、
- 12、 $\text{CH}_2=\text{CHCOCH}_3 \xrightarrow[(2) \text{H}_3^+\text{O}]{(1) \text{Mg/benzene}} (?) \xrightarrow{\Delta} (?) \xrightarrow{\text{OH}^-} (?)$
- 13、
- 14、
- 15、

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)



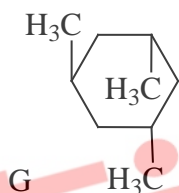
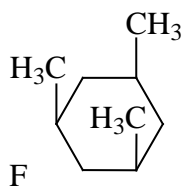
3、将下列化合物的碱性排序。(3 分)



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)

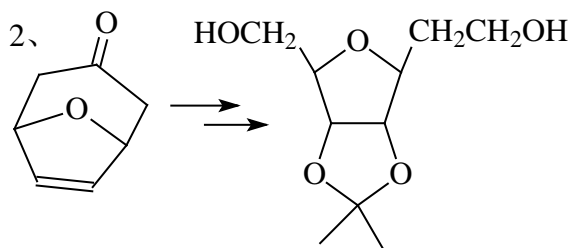
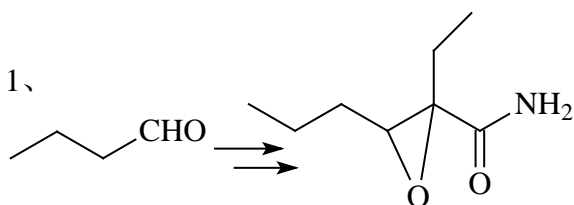
6、如何用波谱方法简单明了地区分如下两化合物 F 和 G。(4 分)



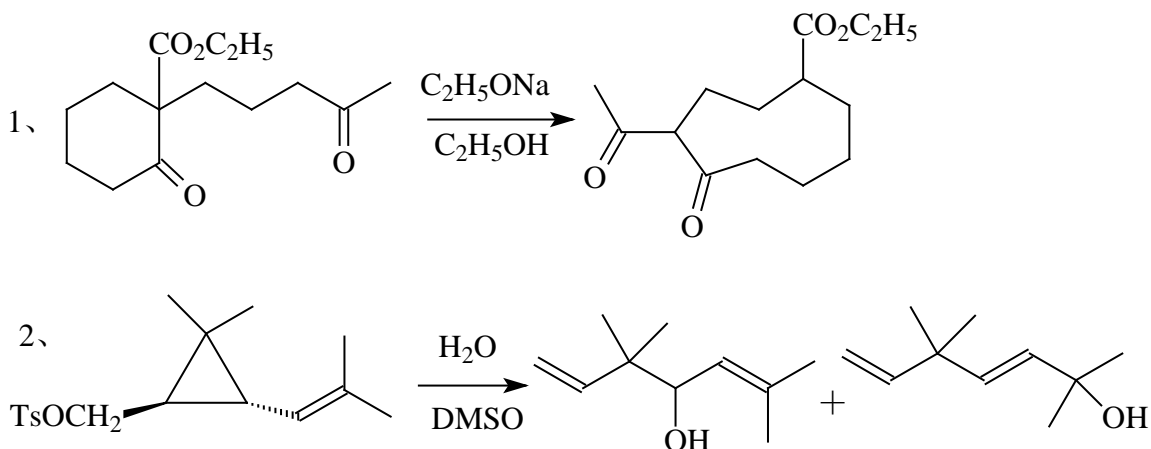
7、双环[2.2.1]-2-庚烯用酸性 KMnO_4 处理得到化合物 $\text{H}(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4)$ ，写出 H 的结构，标出手性碳的构型，并判断其是否有光学活性。(4 分)

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)

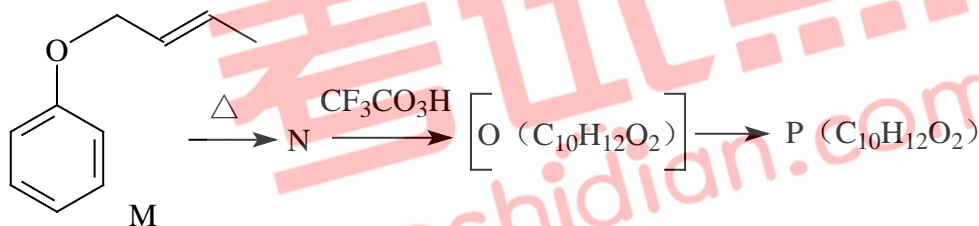
三、完成转化（除指定原料必用外，可选用任何原料和试剂）。(14 分)



四、写出下列反应的历程。(14 分)

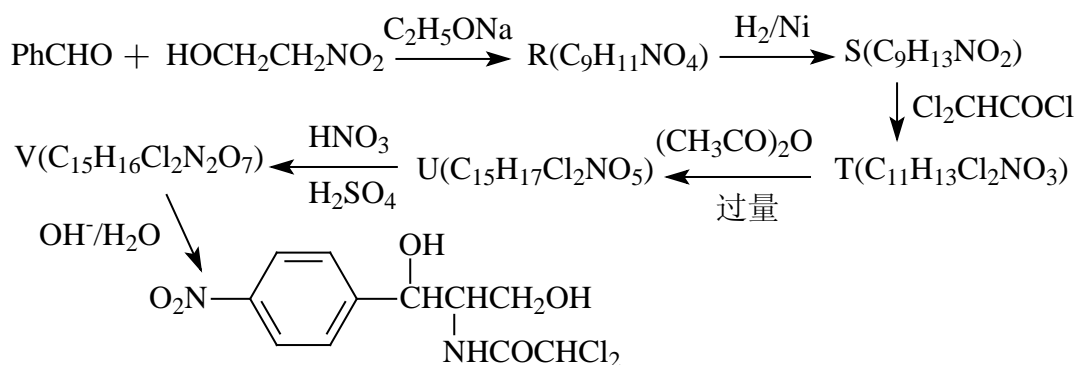


五、化合物 M 在加热下转变为 N，当用 $\text{CF}_3\text{CO}_3\text{H}$ 处理 N 时，得到一不稳定的化合物 O，它迅速转化为化合物 P。P 的 IR 谱在 3400cm^{-1} 处有一宽而强的吸收， ^1H NMR 数据如下： δ 7.2-6.8(m, 4H), 4.2(m, 1H), 3.9(d, 2H), 2.8(m, 1H), 1.9(s, 1H), 1.3(d, 3H)ppm。写出 N, O, P 的结构，并写出由 O 到 P 的历程。(10 分)



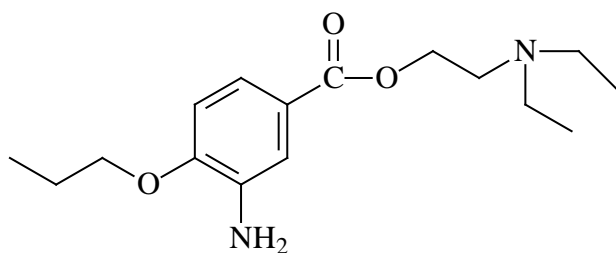
六、在无水 CaCl_2 存在下，用无水氨处理丙酮时可分离得到化合物 Q($\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NO}$)，其 IR 光谱在 $3350(\text{s})$, $1705(\text{vs})\text{cm}^{-1}$ 有明显的吸收； ^1H NMR 数据如下： δ 2.3(s, 4H), 1.7(s, 1H), 1.2(s, 12H)。试写出 Q 的结构。(6 分)

七、写出如下反应中英文字母 R-V 代表物质的结构。(10 分)

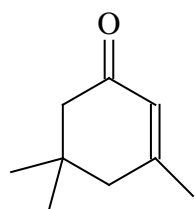


八、合成。(24 分)

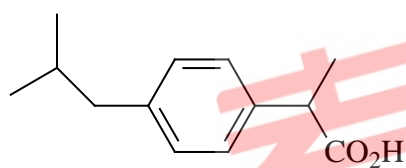
1、由苯酚及不超过 4 个碳原子的有机原料和其它必要试剂合成局部麻醉剂



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

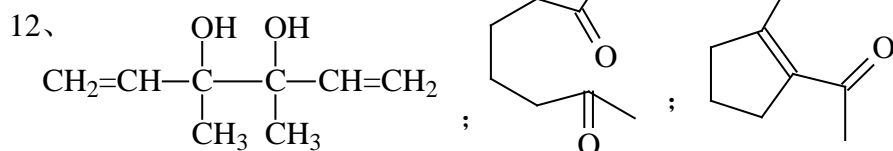
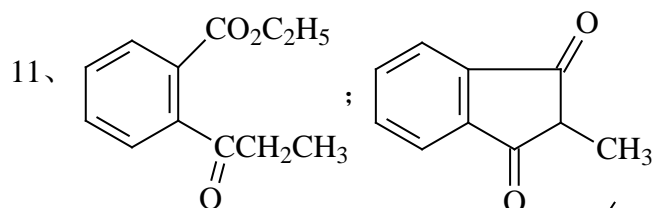
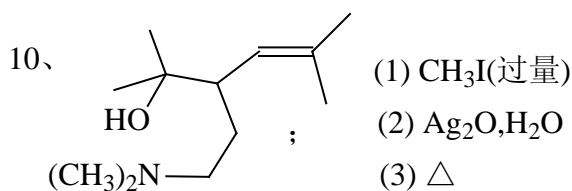
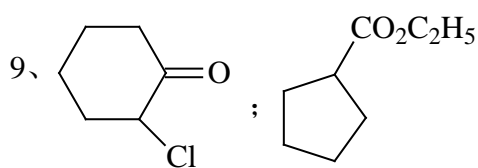
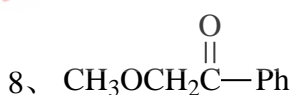
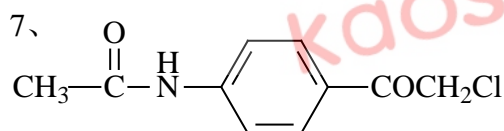
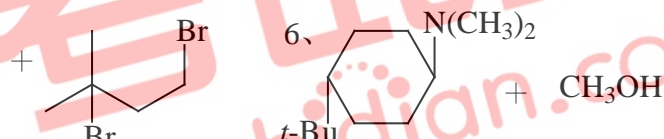
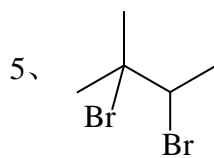
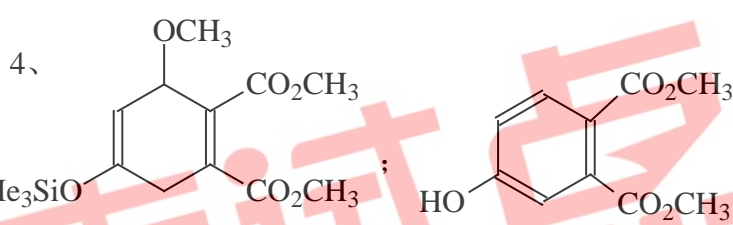
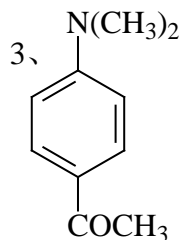
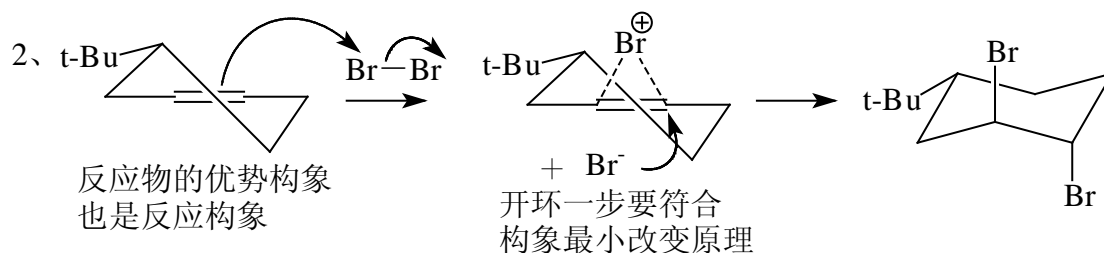
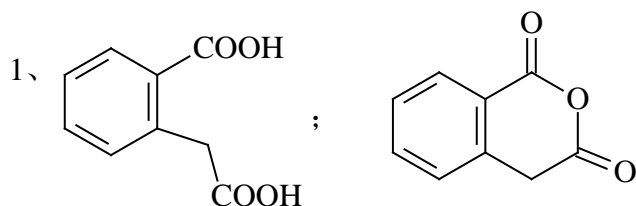


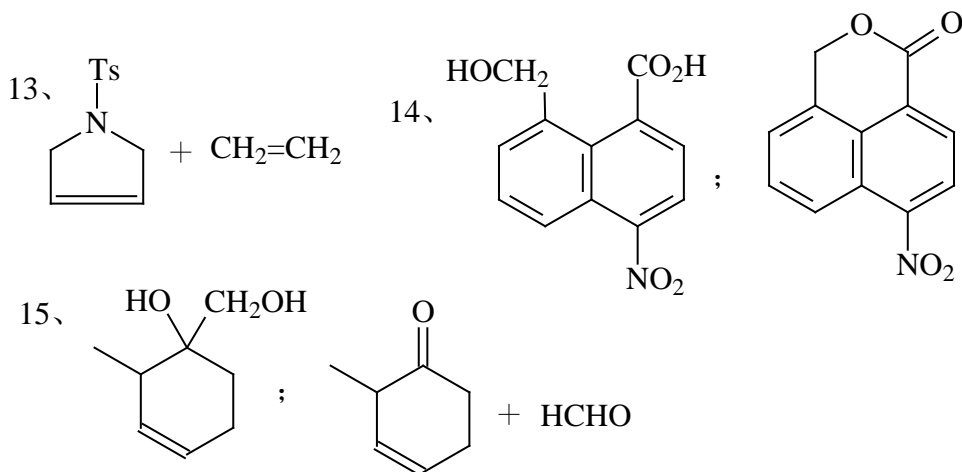
3、由苯及不超过 4 个碳原子的有机原料和其它必要试剂合成治疗风湿病的化合物



南开大学 2008 年硕士研究生入学考试试题参考答案

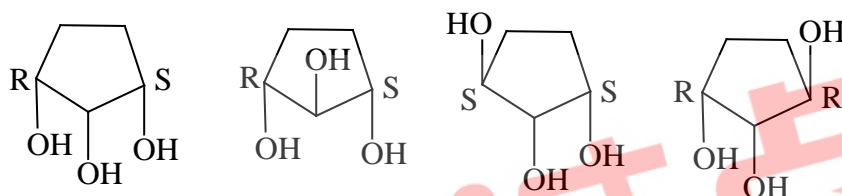
一、完成下列反应式。(36 分)



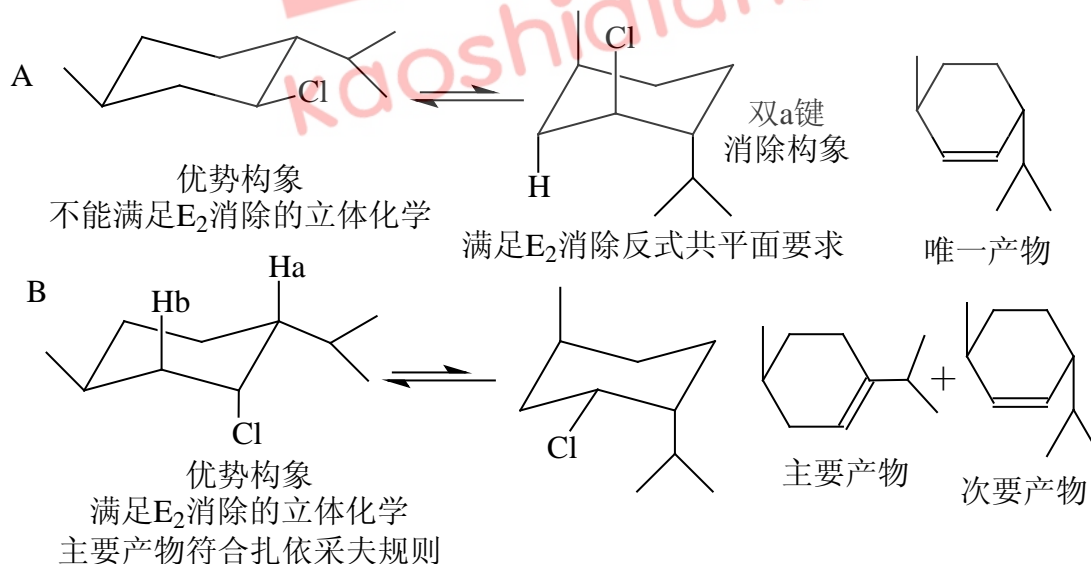


二、简要回答问题。(36 分)

1、有四个异构体，其中两个为一对对映体。

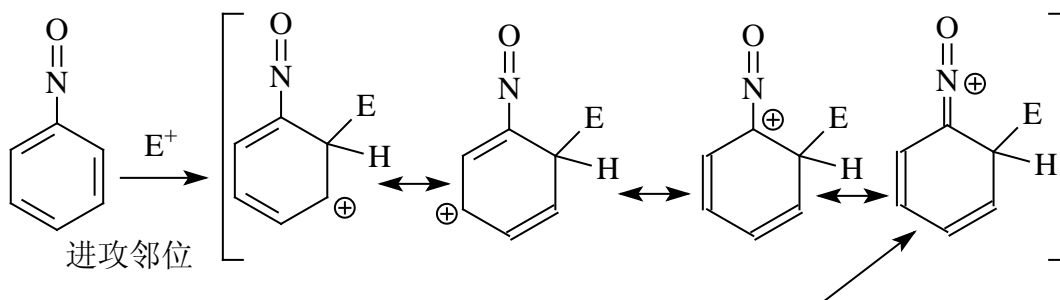


2、A 的优势构象不能满足 E_2 消除的立体化学，需要转变为不稳定双 a 键构象才能进行 E_2 消除，故 A 的消除反应速度较慢，B 的反应速度快。A 得到唯一的产物，B 得到两种产物，主要产物符合扎依采夫消除规则。

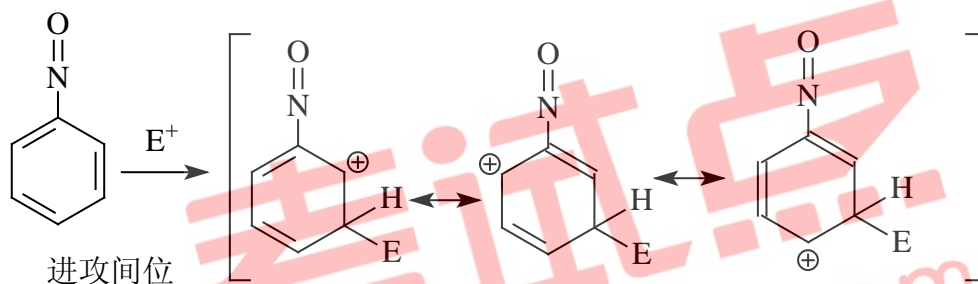
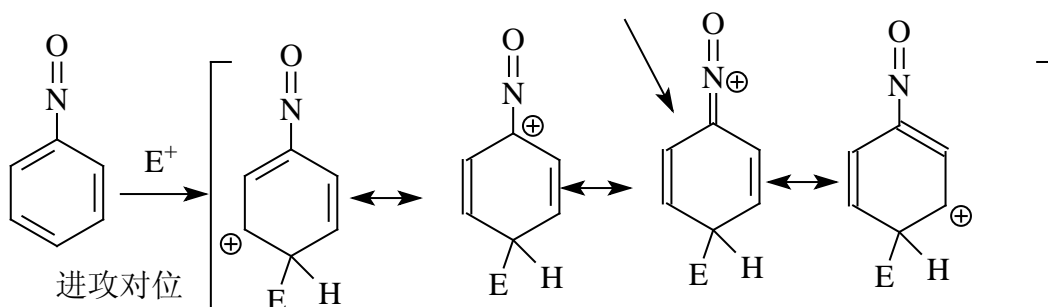


3、化合物 D 为胍，碱性最强；咪唑的碱性比吡啶要强。碱性排序为： $\text{D} > \text{E} > \text{C}$ 。

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，亲电试剂主要进入亚硝基邻对位；亚硝基致活苯环。



特别稳定：每个原子(H 除外)，均满足八隅体结构



没有特别稳定的共振结构

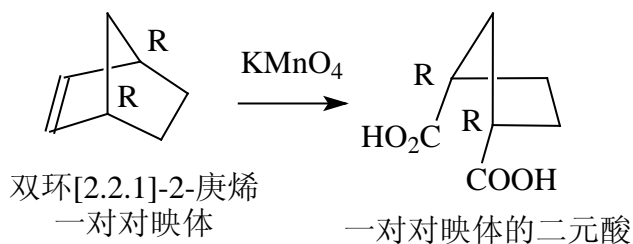
因此：-NO是邻对位定位基。

N上有孤对电子，可与苯环形成p- π 共轭；故-NO为给电子基团，使苯环致活。

5、环丙酮的张力很大，在甲醇中形成缩酮可以部分缓解环张力，因此观察不到明显的羰基红外吸收峰。

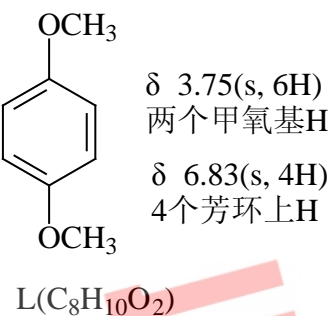
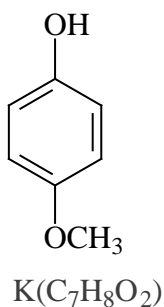
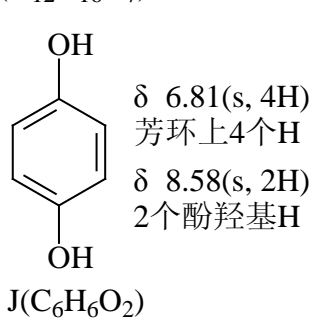
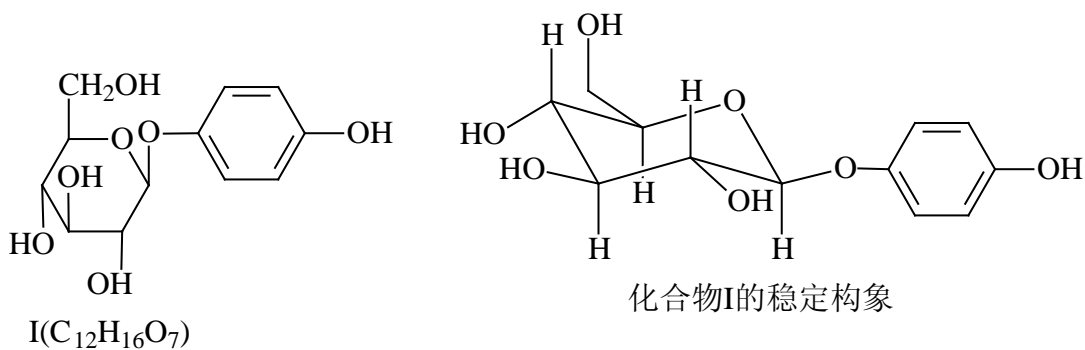
6、可以采用 ^{13}C NMR 谱：化合物 F 具有对称性，在全去偶 ^{13}C NMR 谱中出现三种碳的吸收峰（一种甲基碳、两种环碳），而 G 则 6 个吸收峰（两种甲基碳、四种环碳）。

7、双环[2.2.1]-2-庚烯有一对对映体；用酸性 KMnO_4 处理得到二酸，也没有光学活性。

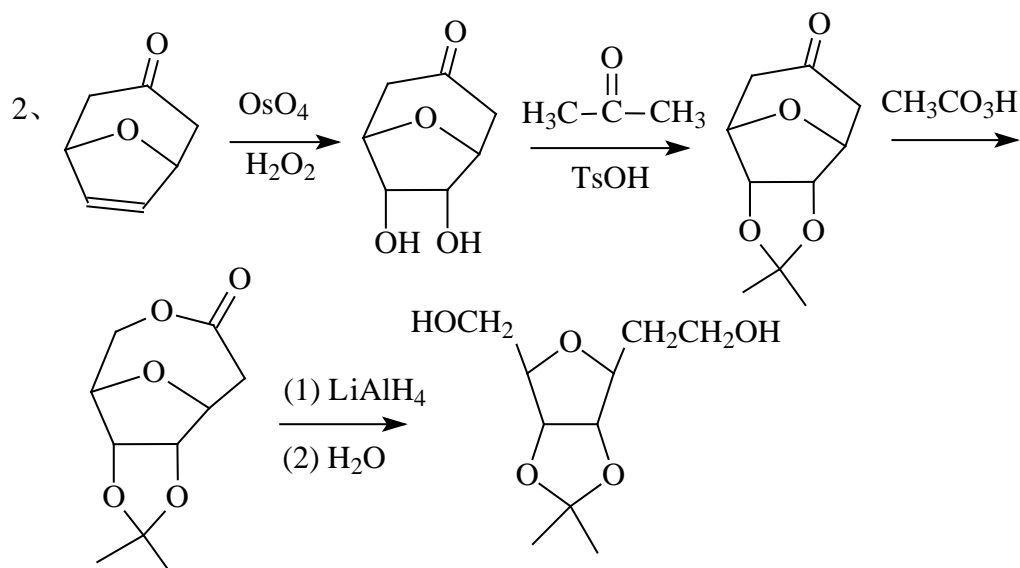
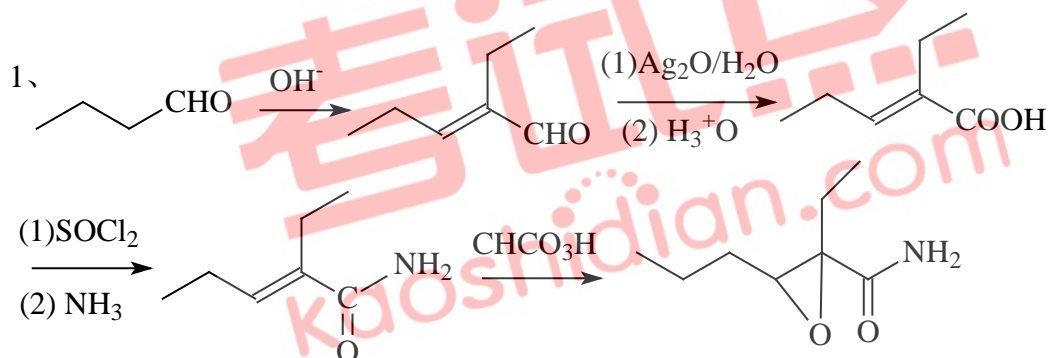


8、I 可被 β -葡萄糖苷酶水解，因此具有 β -糖苷键。J 的不饱和度=4，从 ^1H NMR 数据推出为对苯二酚。化合物 L 为对苯二酚二甲醚，K 为对甲氧基苯酚。从酸性水解产物

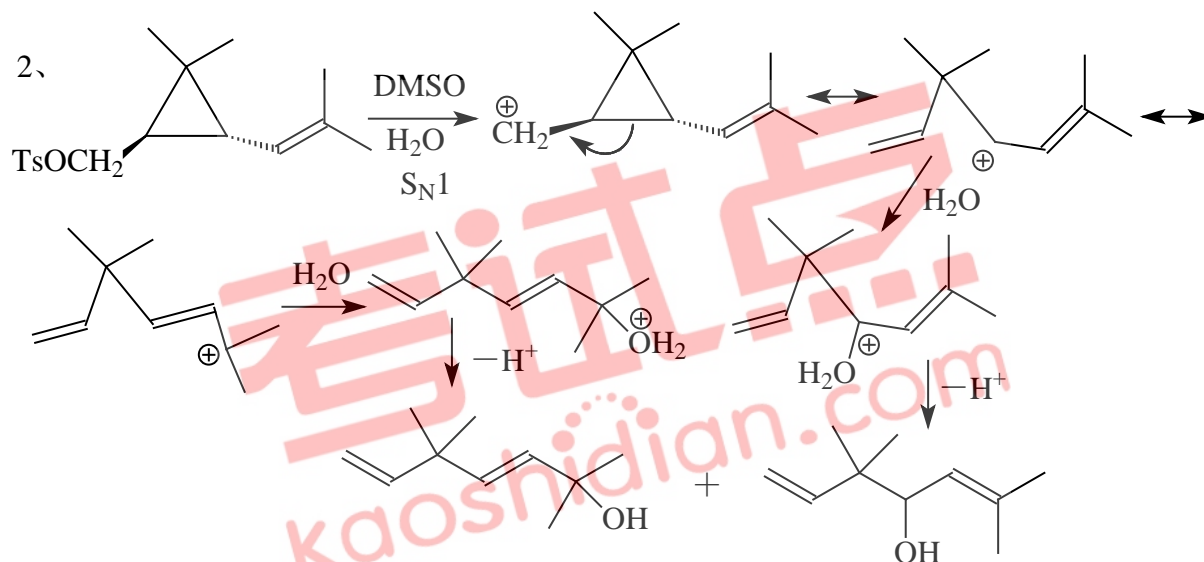
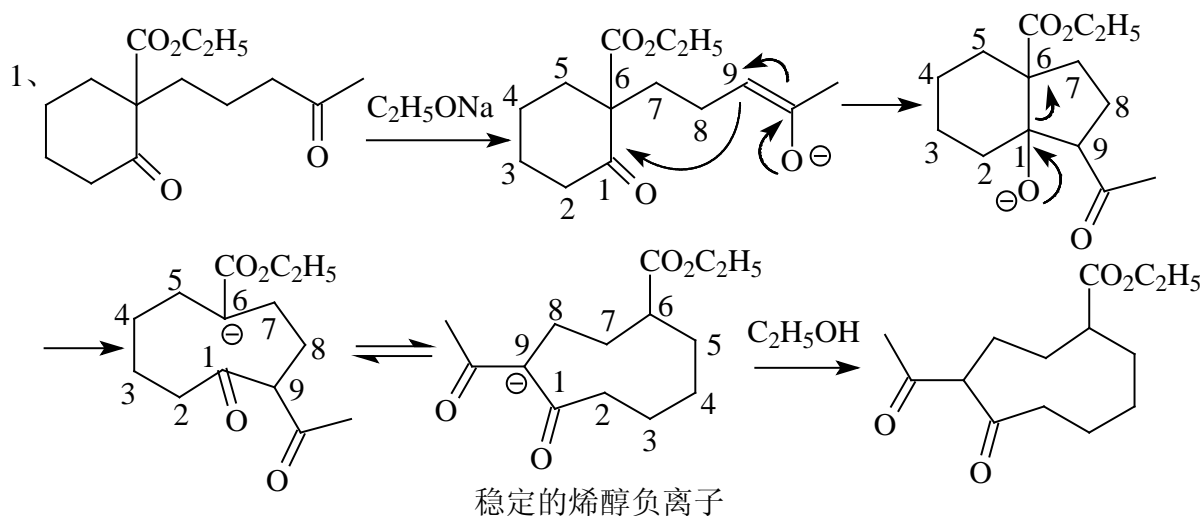
判断 I 利用半缩醛 OH 形成糖苷键。



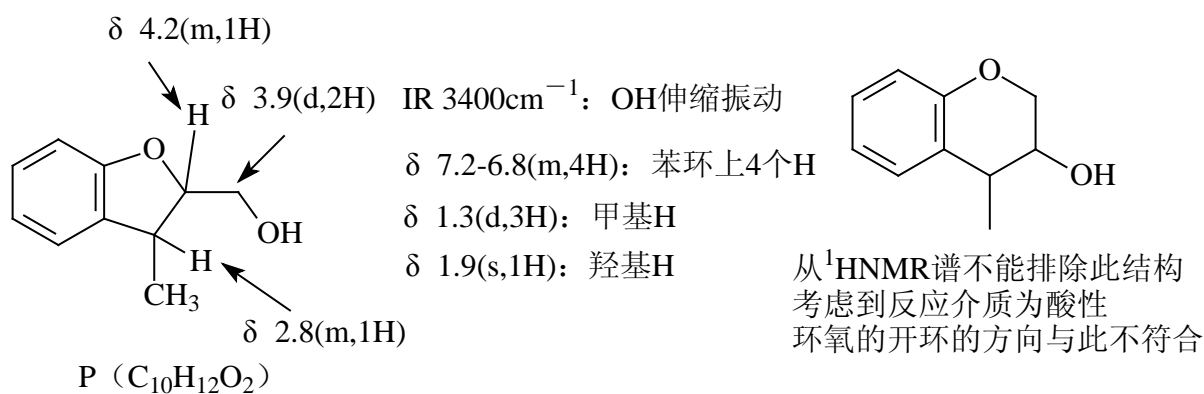
三、完成转化（除指定原料必用外，可选用任何原料和试剂）。（14 分）

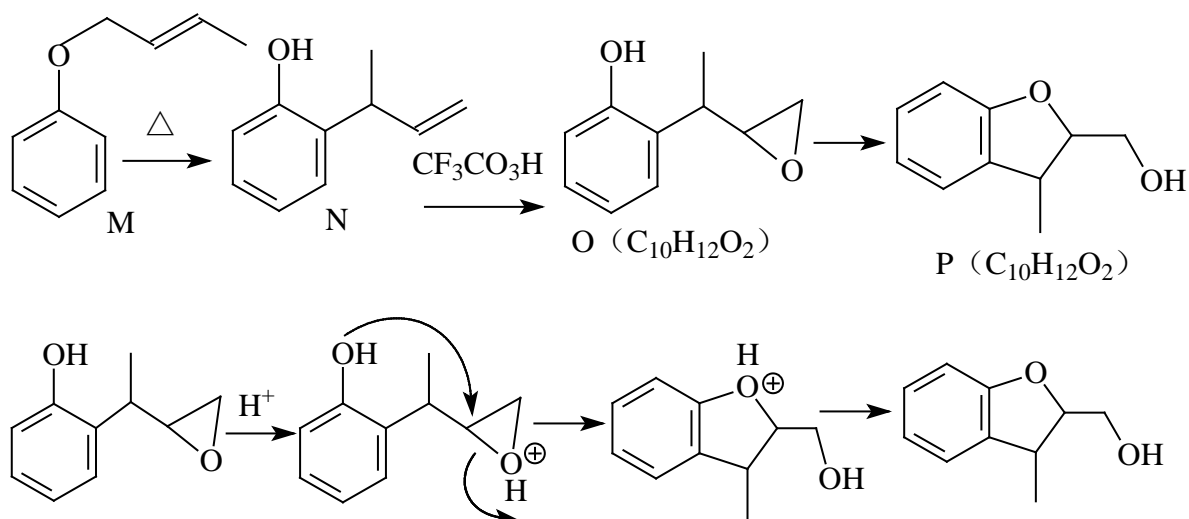


四、写出下列反应的历程。(14分)

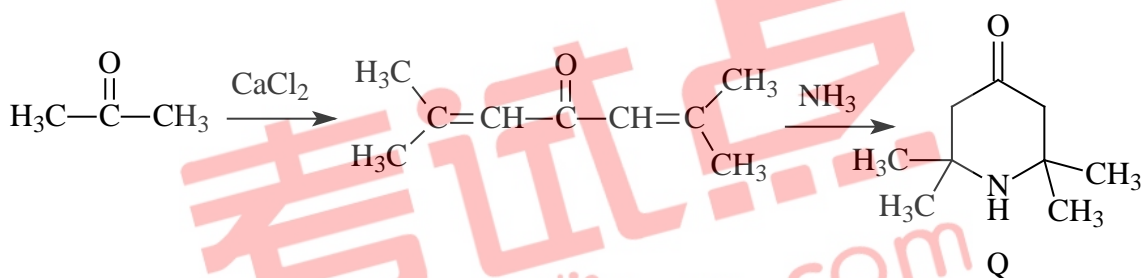


五、化合物 M 经 Claisen 重排转变为 N; N 的烯键与 $\text{CF}_3\text{CO}_3\text{H}$ 发生环氧化生成中间体 O, 进而在反应条件下酚 OH 对环氧进行开环得到化合物 P。

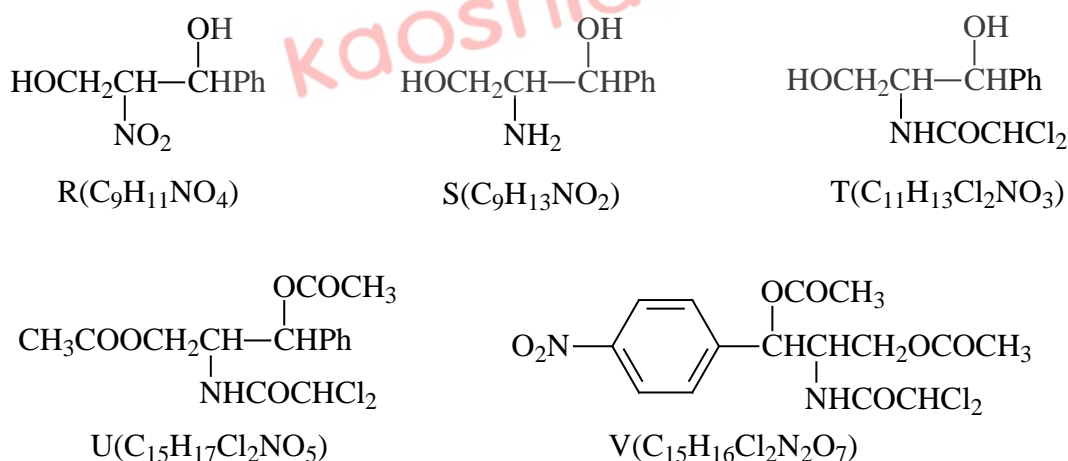




六、IR 光谱表明化合物 Q 中有 OH 或 NH，还有羰基。由于 O 用于羰基，所以推出有 NH。 ^1H NMR 数据提示 Q 为饱和化合物，没有烯键，对称性较好。Q 的不饱和度=2，除去羰基外，可能含有环。从 Q 的分子式判断，估计为三分子丙酮缩合形成的某种化合物。



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)

