

南开大学 2013 年硕士研究生入学考试试题

小菇凉
加油~ ^^

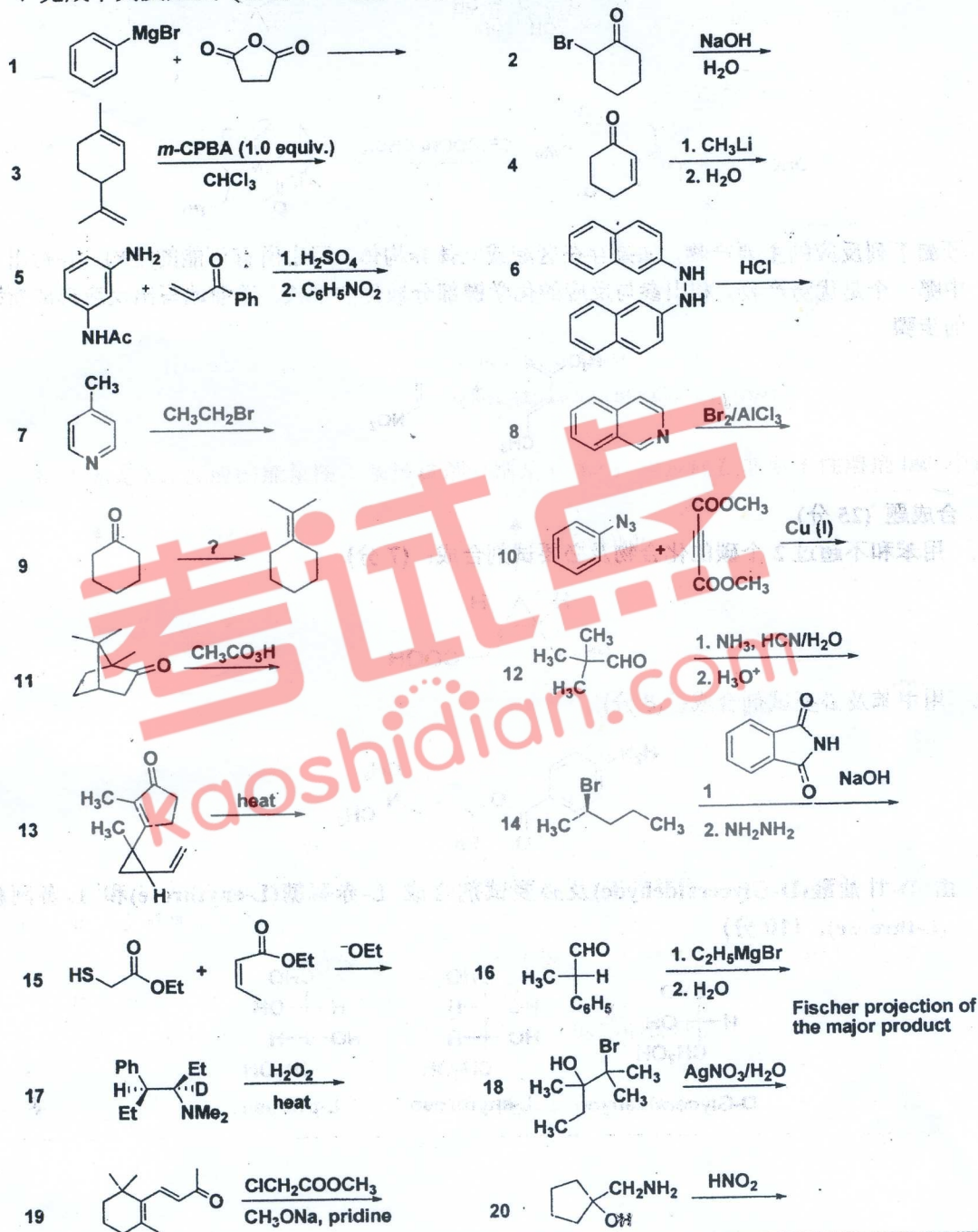
学 院: 051 化学学院

考试科目: 833 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、
材料物理与化学、材料学、应用化学、材料工程、化学工程、农药学

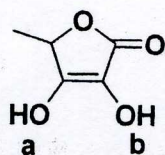
注意: 请将所有答案写在专用答题纸上, 答在此试题上无效!

一、完成下列反应式 (40 分, 每题 2 分)

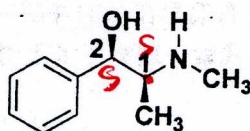


二. 简要回答问题 (45 分)

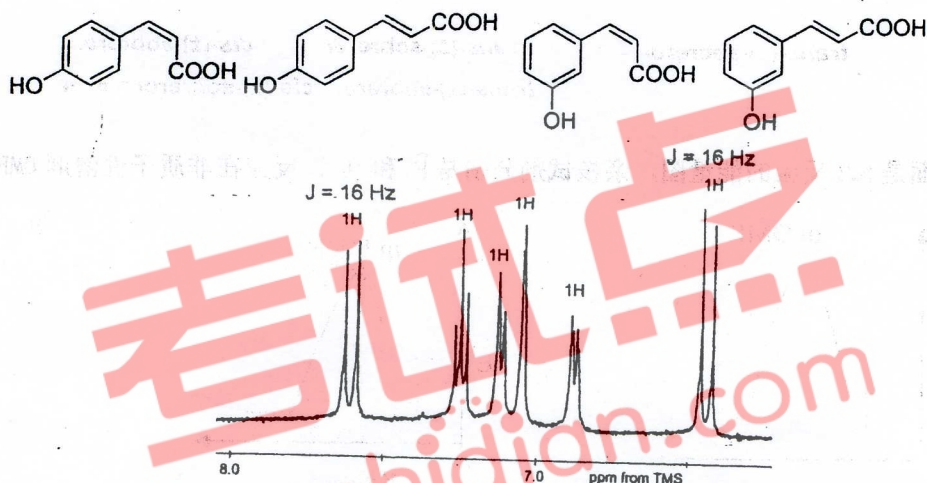
1. 比较下列化合物中 a 和 b 两个羟基哪个酸性更强, 并给出合理的解释。(4 分)



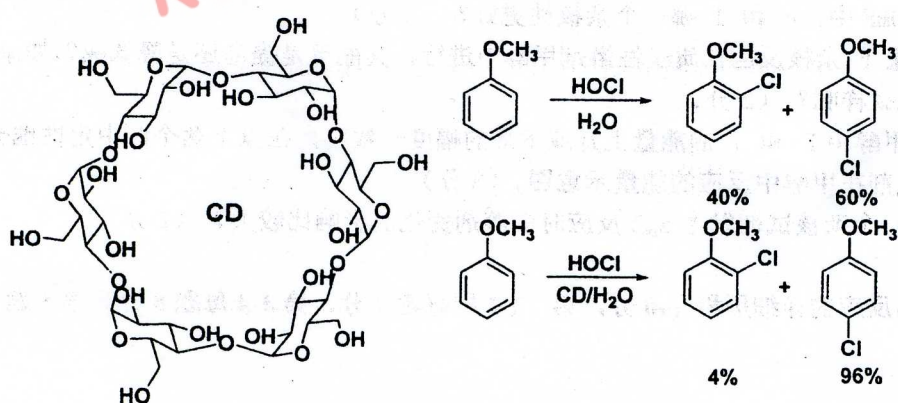
2. 请写出以下化合物 C1-C2 键的纽曼投影式构象 (Newman Projection), 指出其中最稳定的一个构象 (4 分)



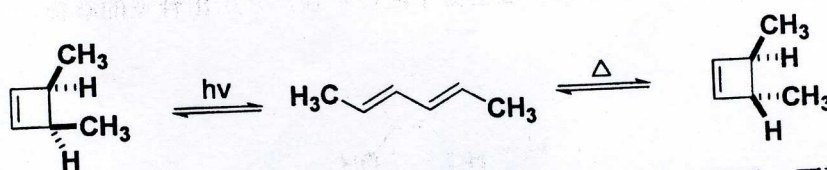
3. 请指出下图是哪个化合物在氘代水中的氢谱, 并说出你的判断依据。(4 分)



4. 试解释为何以下氯化反应在使用环糊精 (CD) 后, 反应的区域选择性会大大提高?(4 分)

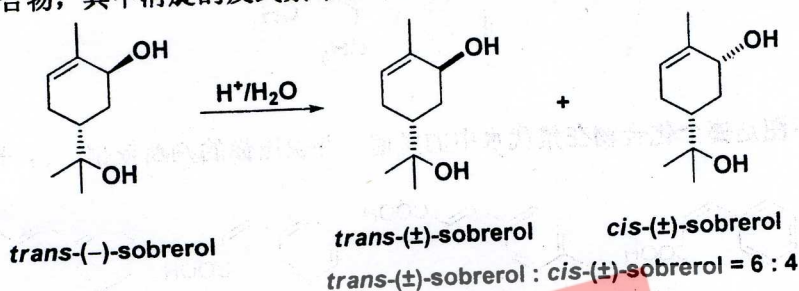


5. 请用分子轨道理论解释如下反应的立体选择性。(8分)

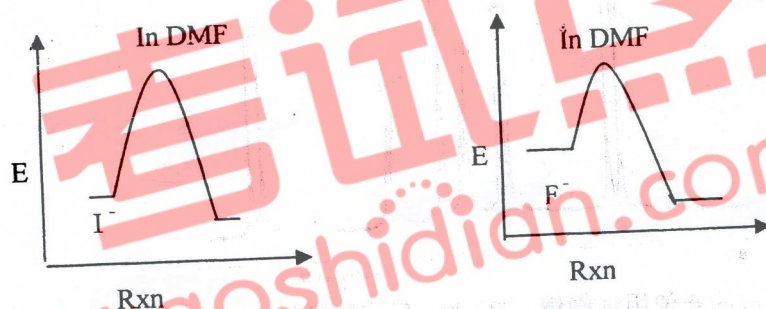


6. 当吡啶和单质溴在二氧六环中反应时, 反应的主要产物是3-溴代吡啶, 而不是2-溴代吡啶, 请用亲电取代反应中间体的稳定性图示解释说明该反应的区域选择性。(6分)

7. 请解释为什么光活性的反式索布瑞醇在热的稀酸中会转化为消旋的反式索布瑞醇和顺式索布瑞醇的混合物, 其中消旋的反式索布瑞醇还多于消旋的顺式索布瑞醇? (6分)



8. 下面是 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应的能量图, 亲核试剂分别是 F^- 和 I^- , 反应在非质子性溶剂 DMF 中进行。



(a) 在 DMF 中, F^- 和 I^- 哪一个亲核性更好? (2分)

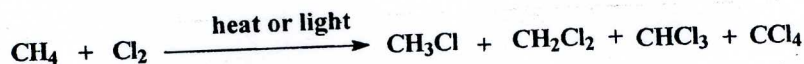
(b) 如果 F^- 亲核反应在质子性溶剂甲醇中进行, 其能量是提高还是降低呢? 如果是 I^- , 情况又是怎么样呢? (2分)

(c) 在甲醇中 F^- 和 I^- 的能量上升或下降的幅度一致吗, 在以上两个图中定性地分别画出两种亲核试剂在甲醇中反应的能量示意图。(3分)

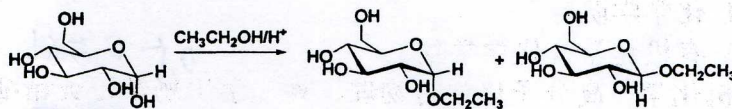
(d) 哪一个亲核试剂发生 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应时受溶剂变化的影响比较大? (2分)

三. 写出反应的详细历程 (40分, 第 1-2 题每题 7 分, 第 3-4 每题 8 分, 第 5 题 10 分)

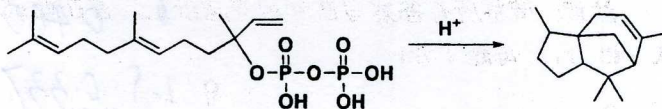
1.



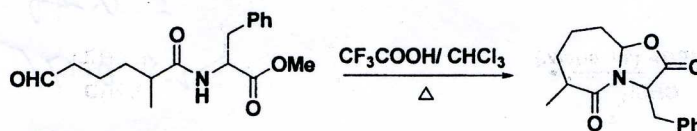
2.



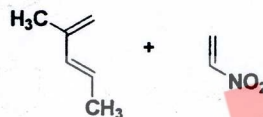
3.



4.

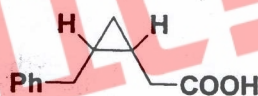


5. 预测下列反应的主要产物，如果存在区域或立体异构体，写出所有可能的结构，并指出其中哪一个是优势产物，利用参与反应的化学键部分极化的形式，详细地写出反应形成新键的步骤。

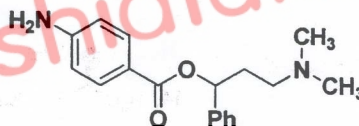


四. 合成题 (25 分)

1. 用苯和不超过 2 个碳的化合物及必要试剂合成: (7 分)



2. 用甲苯及必要试剂合成: (8 分)



3. 由 D-甘油醛(D-Glyceraldehyde)及必要试剂合成 L-赤藓糖(L-erythrose)和 L-苏阿糖(L-threose): (10 分)

