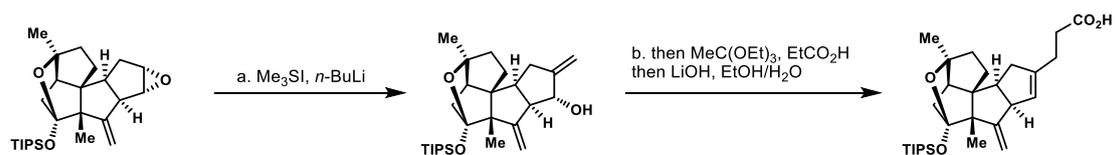
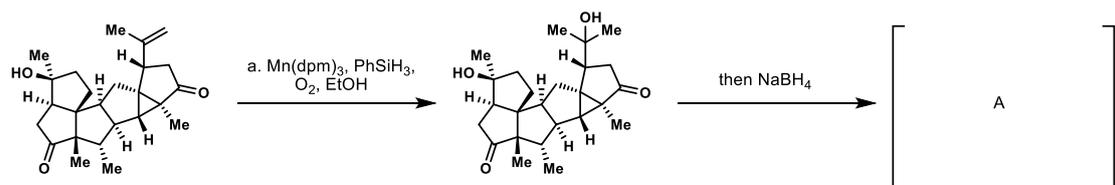


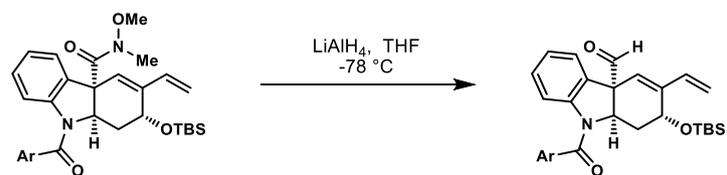
1. 请写出 a, b 两步的机理。



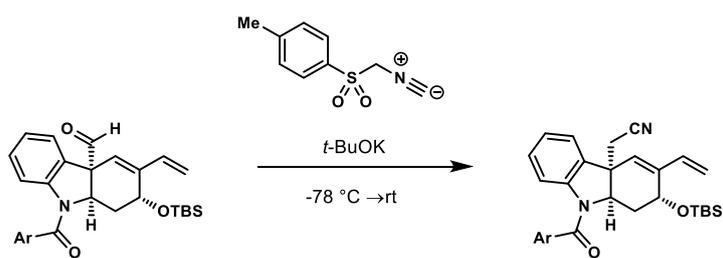
2. 请写出 a 步骤的机理，及 A 的结构式。



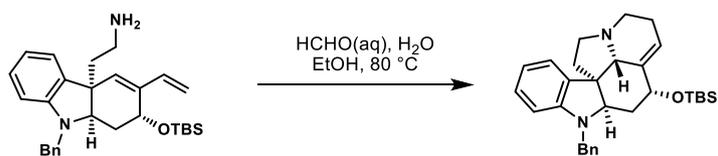
3. 请解释为什么 weinreb 酰胺能够选择性的还原到醛基（画出过渡态）。



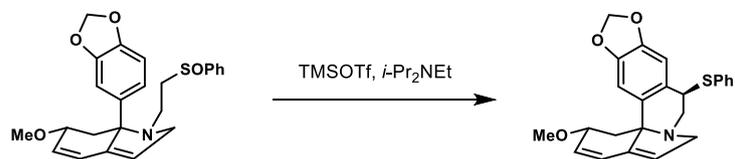
4. 请写出如下反应的机理。



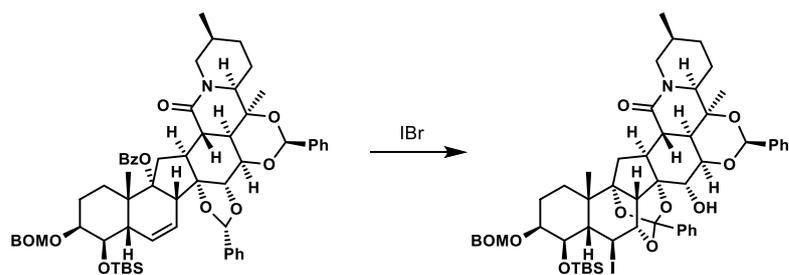
5. 请写出如下反应的机理。



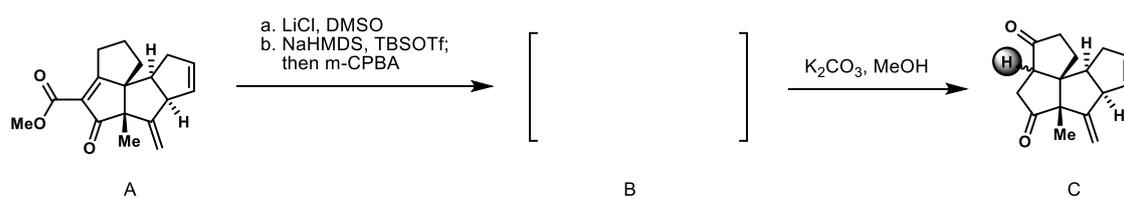
6. 请写出如下反应的机理。



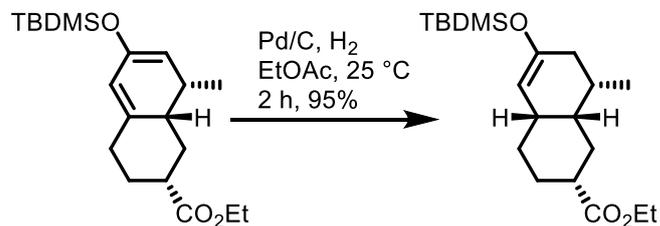
7. 写出如下反应的机理并解释碘的立体选择性。



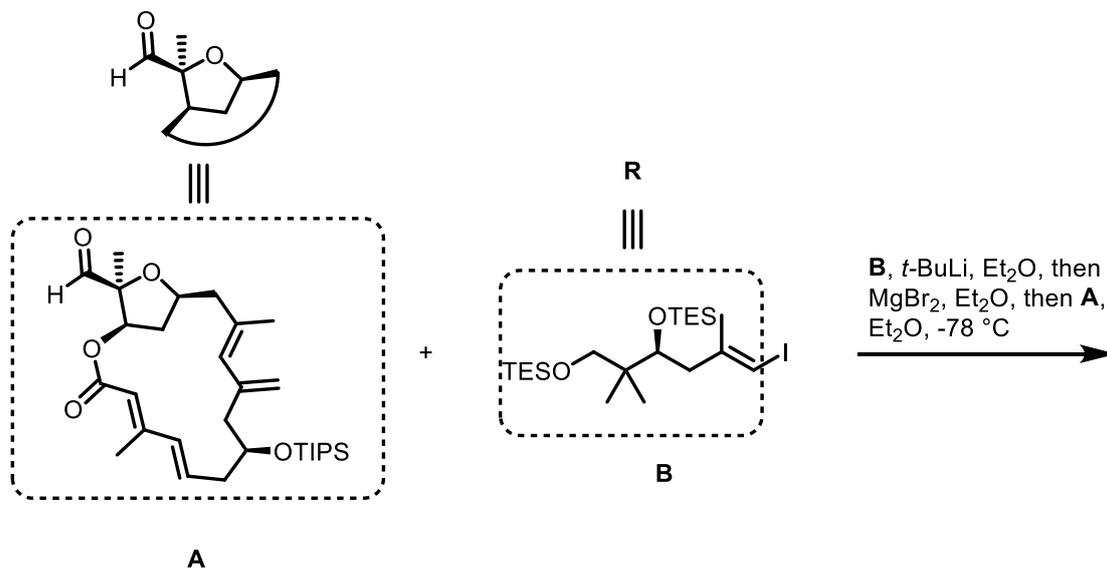
8. 请画出 B 的结构, 及 C 结构氢的手性。



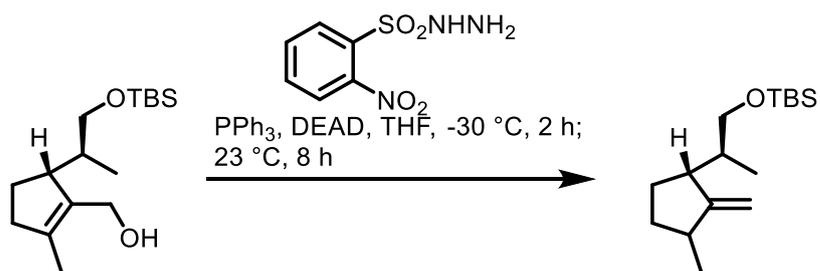
9. 有关 Pd/C 还原，有人认为是 H₂ 吸附在活性炭上，后金属 Pd 与双键配位还原，也有人认为是 H₂ 会氧化加成到金属 Pd，后与双键配位还原消除将双键还原，请根据自己的理解写出下列反应的过程。



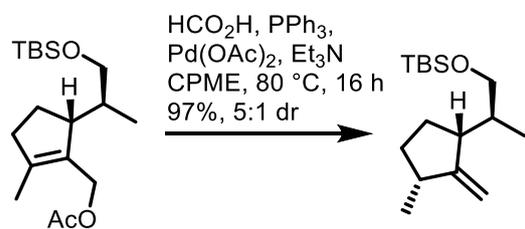
10. 预测下列反应的主产物并通过纽曼式解释其原因。



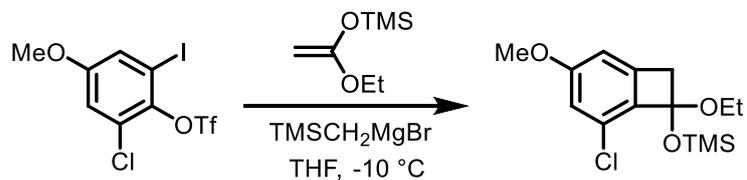
11. 写出该反应的反应机理。



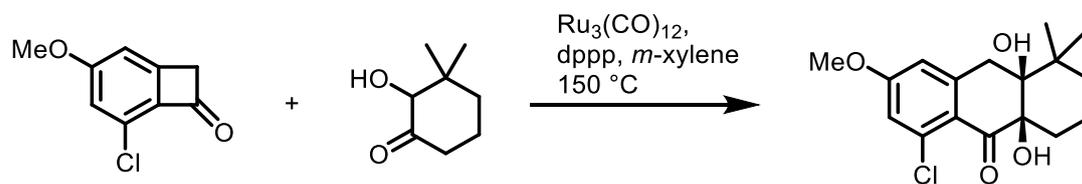
12. Tsuji-Trost 反应过程中所形成的烯丙基钯物种在合成中经常用到，请写出该反应的反应机理及中间体解释所产生的甲基的立体化学。



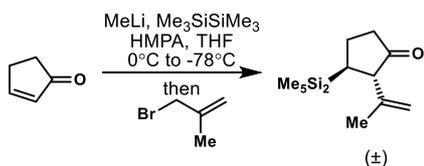
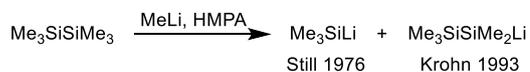
13. 在涉及芳香体系的合成工作中，苯炔是一个非常重要的中间体，但因其取代基的不同，苯炔的三键也显示出不同的电性，请写出该反应的机理并解释苯炔中间体反应过程中的化学选择性。



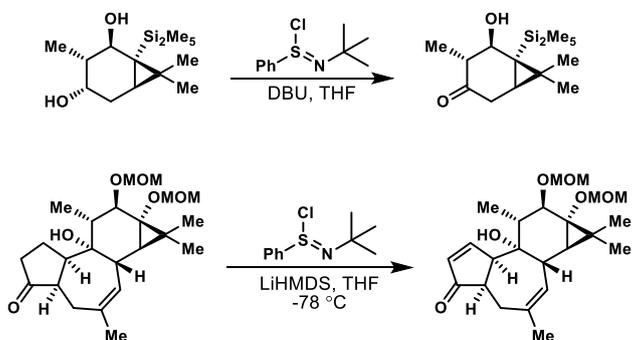
14. 通过[X+Y]构筑环系是最快捷简便的方法之一，目前发展的通过 0 价金属钌催化的[4+2]反应越来越多的应用到合成中，请写出该反应的机理。



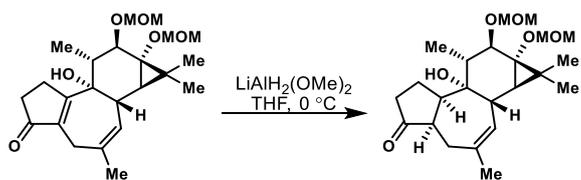
15. Still 发现在 $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$ 的 HMPA 溶液中加入等当量的 MeLi, 可以产生 Me_3SiLi 和四甲基硅烷的深红色溶液, 其可以用于对醛酮等底物的加成当中。贾彦兴课题组在完成 Phorbol 时, 则使用了 Krohn 于 1993 年的发现, 通过硅基锂的 1,4-加成引入了二硅基基团, 具体操作为: 于 4 当量 $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_3$ 的 HMPA 溶液中加入 2 当量的 MeLi 原位制备 $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_2\text{Li}$, 根据已知信息, 书写 $\text{Me}_3\text{SiSiMe}_2\text{Li}$ 的合成机理。



16. 贾彦兴课题组在完成 Phorbol 时, 使用了两次 Mukaiyama's reagent, 请分别书写这两次的机理。

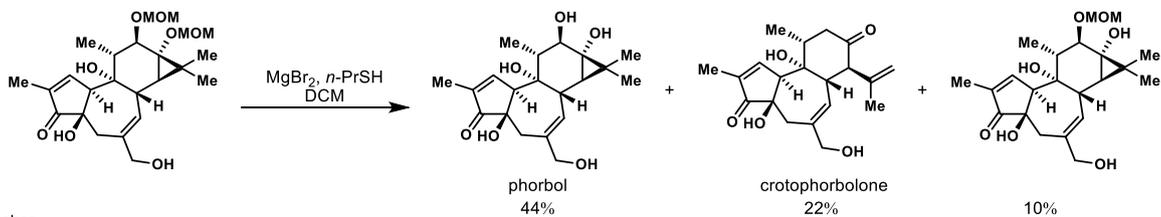


17. 请简要解释如下还原步骤的立体选择性。

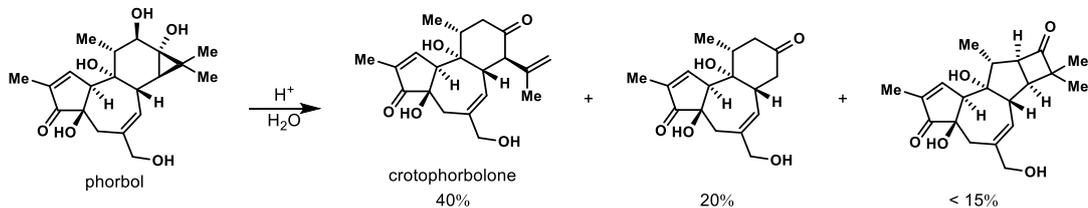


18. 在 Phorbol 最后一步脱保护时，会极容易产生另一个异构体 crotophorbolone，请根据 Hecker 在酸性条件下研究 Phorbol 产生副产物的结果，对 crotophorbolone 的产生进行猜测。

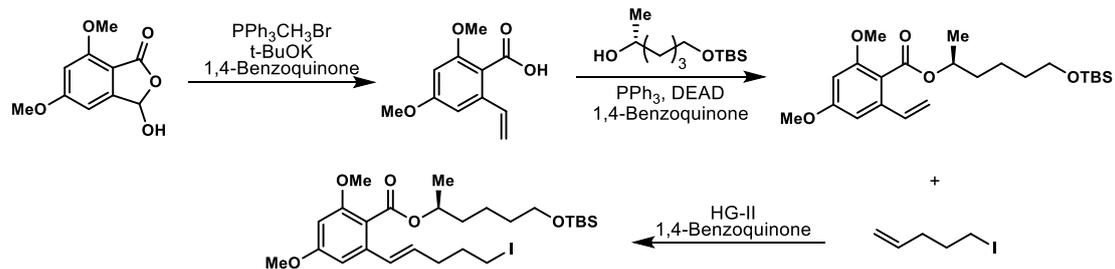
Yanxing Jia



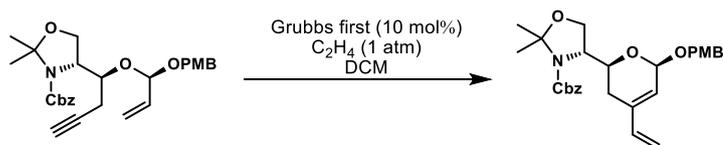
Hecker



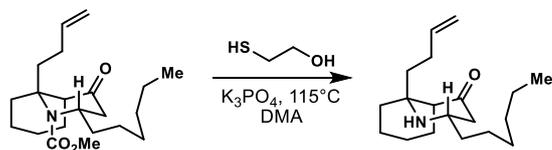
19. 在如下连续三步中，均加入少量的 1,4-苯醌，请根据底物结构，给出你的猜测。



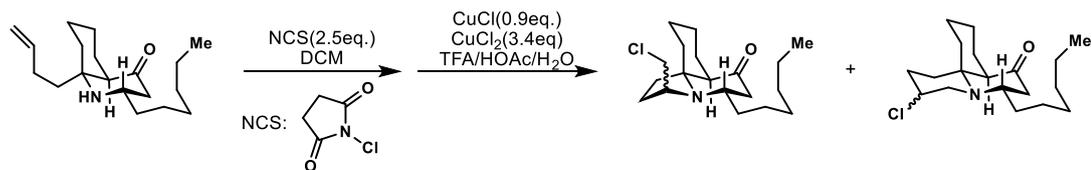
20. 烯炔-炔炔之间的复分解反应常用于合成 1,3-二烯结构，请写出如下烯炔复分解的机理。
(提示：添加物均发挥了作用，催化剂可用[Ru]表示，机理书写中应出现含金属的四元环过渡态)



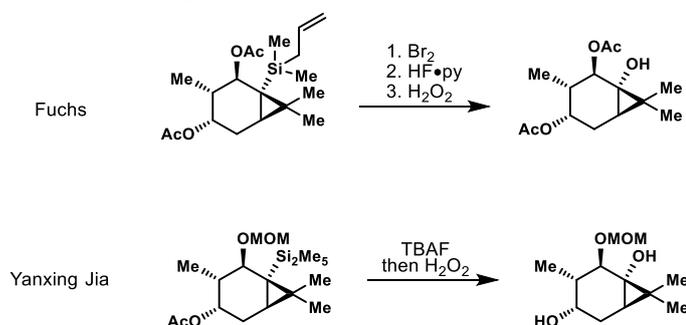
21. 请简要书写巯基乙醇实现氨基甲酸酯裂解的机理。



22. 如下发生了连续的两步反应，请写出第一步的产物以及第二步反应的机理。



23. Fuchs 与贾彦兴在构建 Phorbol 的六元环结构时，均采用硅基当作羟基的前置基团，后续可通过 Tamao-Fleming 反应转化为羟基。请分别写出两课题组如下步骤的机理（均为 Tamao-Fleming 反应），从而可以发现二硅基团的优势所在。



24. 选做题，请任选下面一项进行回答

A: 书写步骤 1、2 的反应机理

B: 书写步骤 3 的反应机理，并写出三种在羰基 α 位引入羟基的方法

