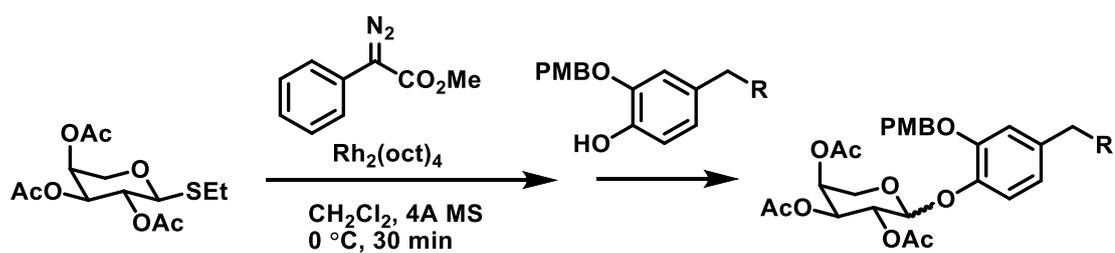
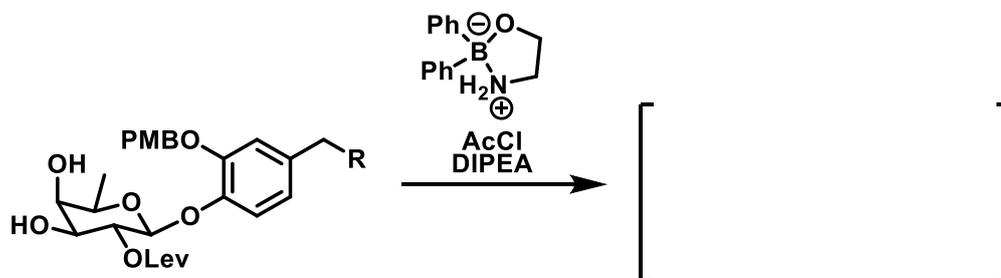


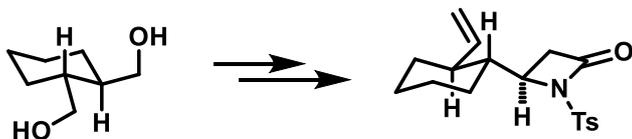
1. 请写出 swern 氧化的机理，并解释下面反应中卡宾试剂的作用。



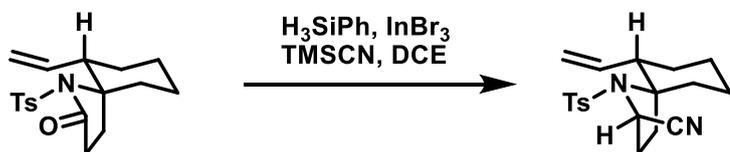
2. 请写出以下反应的产物。



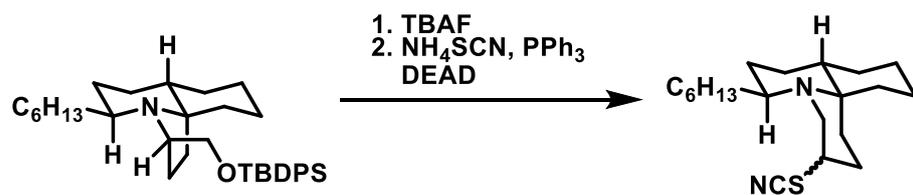
3. Tang 课题组通过对四元内酰胺的扩环反应构建六五螺环骨架, 其中使用了如下的前体, 请根据原料设计四元内酰胺的合成。(不一定要跟文献相同, 合理即可)



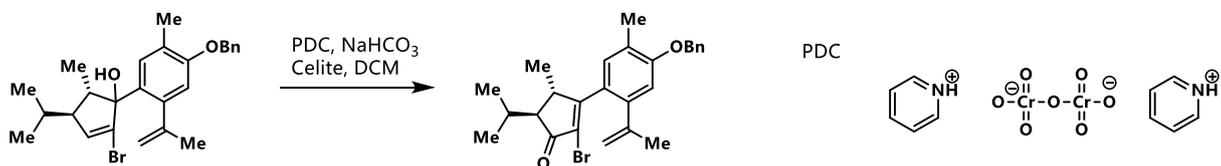
4. 写出以下反应的过程。

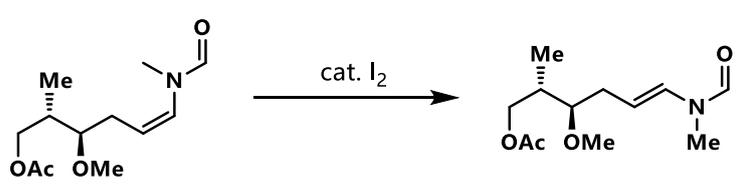
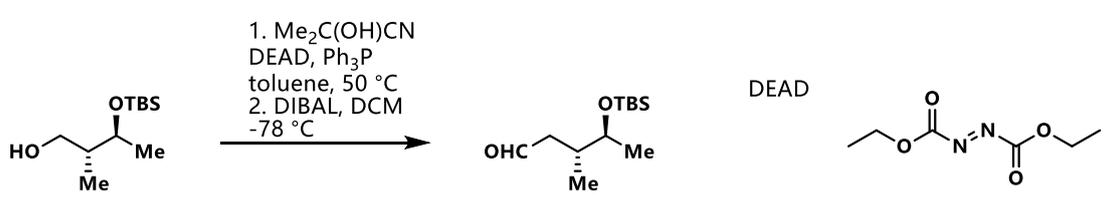
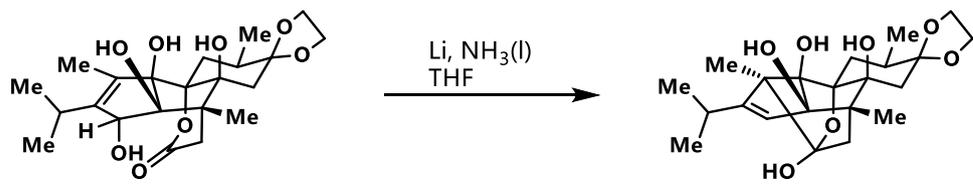


5. 写出以下反应的机理，并画出正确的手性。



6. 写出下列反应的机理

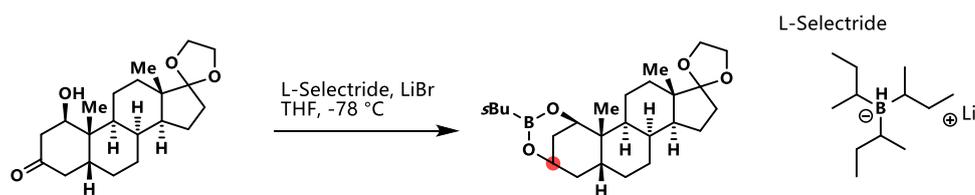




7. 写出反应的中间体和两步反应机理



8. 预测标红位点的立体化学并给出解释

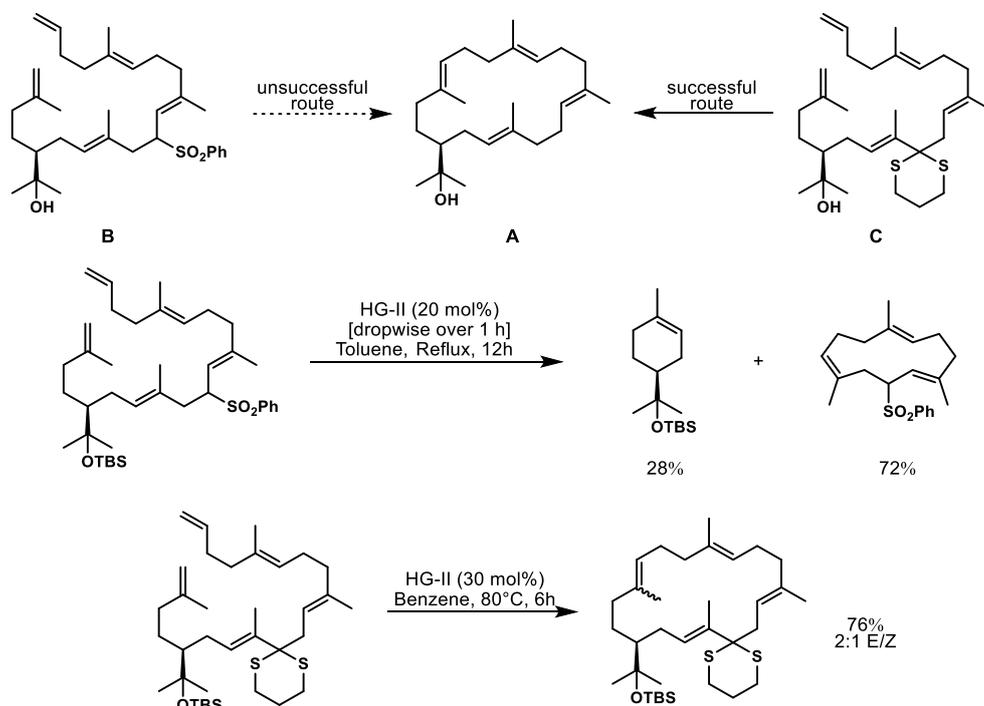


9. 写出中间体和两步的反应机理

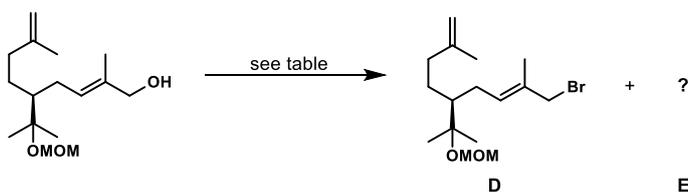
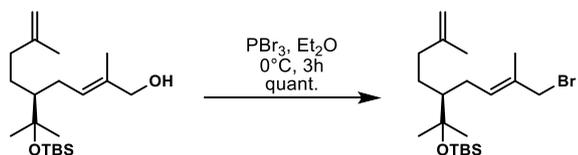


10. 选做题：请选择下面一道题进行回答

(a)：在完成分子 A 的合成过程中，作者完成了 B 与 C 两个复杂中间体的合成，其中 C 成功实现了大环的 RCM 反应，但 B 在此条件下会发生下述副反应，请根据底物结构特点与所学理论进行合理的推测。

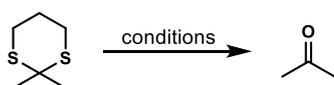
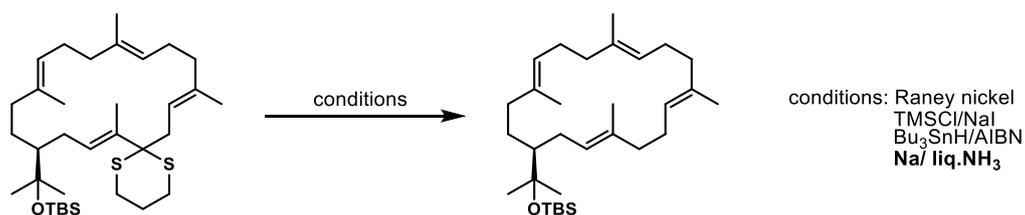


(b)：作者在使用 TBS 保护的底物进行溴代反应时，可以等当量得到目标产物，但选用 MOM 作为醇的保护基时，无法得到伯醇的官能团化产物，请猜测得到的副产物的结构与过程。



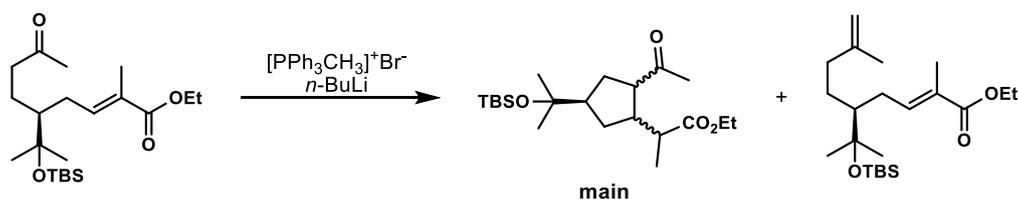
Reaction Conditions	D	E
NBS, PPh ₃ , DCM, -20 °C	ND	62%
CBr ₄ , PPh ₃ , DCM, 0 °C	ND	56%
TsCl, Et ₃ N, DMAP, DCM, 0 °C	ND	67%
Tf ₂ O, Pyridine, DCM, -20 °C	ND	83%

11. 二噻烷结构在合成中具有重要作用，对于其脱除在平时组会中也经常提及。作者在实现二噻烷脱除时，采用了如图所示的方法，其中仅有 Na/NH₃ 能得到目标产物。除了对二噻烷进行彻底还原脱除外，将二噻烷脱除得到羰基也是常见操作，请写出不少于 3 种脱除二噻烷得到羰基的试剂或方法。

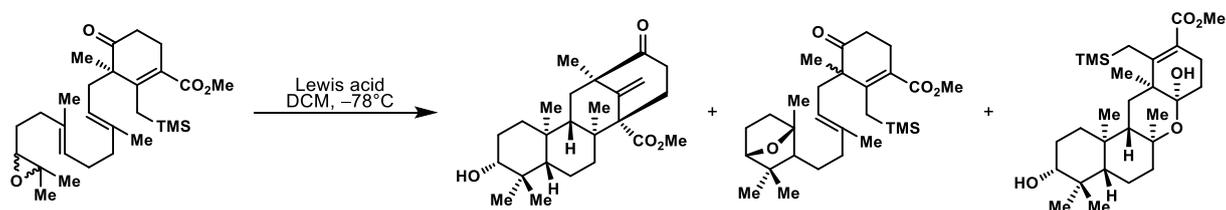


12. 在实际的合成工作中，经常会出现一些意料之外的情况。作者在实现如下羰基的亚甲基化时，按照常规的 wittig 反应进行时，主要得到的是 1,4-加成的产物，如果是你，你将如何调整从而得到目标产物，言之有理即可，不少于 2 条。

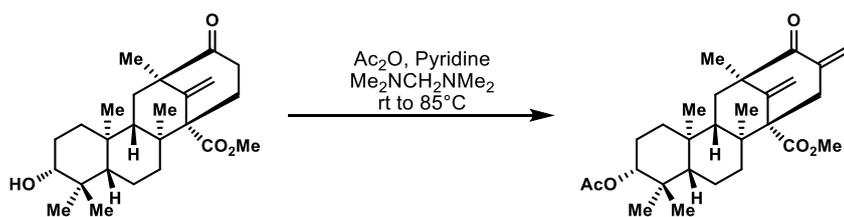
通用的 wittig 反应操作：低温下，甲基三苯基溴化磷与当量的碱搅拌一段时间得到叶立德（两者当量均大于醛酮的当量），然后将醛酮加入，反应慢可升温。



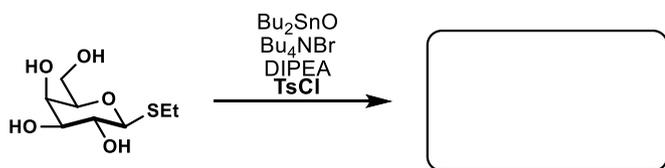
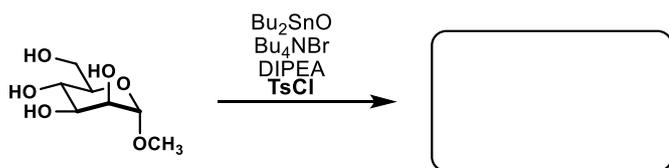
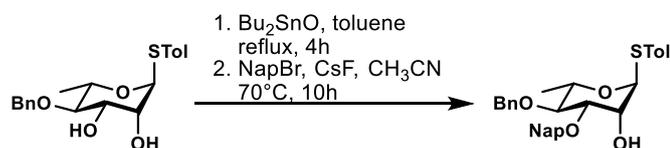
13. 近些年来，串联环化成为了合成多环萜类化合物的重要手段，如下正是利用 Lewis acid 实现的环氧结构的多烯环化，根据 Lewis acid 种类的不同，得到的反应结果也会有所差异。请画出如下三种产物的产生机理。



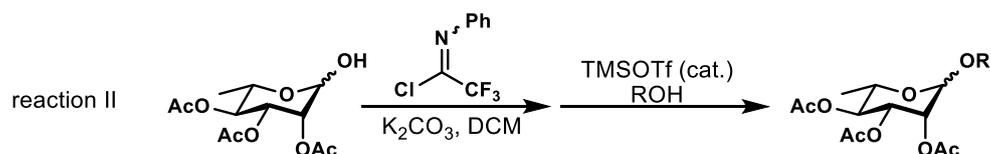
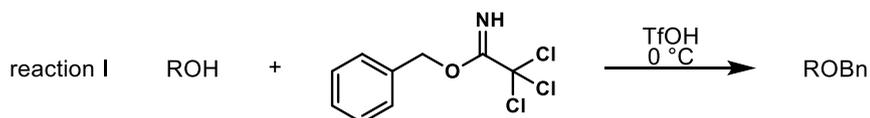
14. 如下是一锅法实现的两步反应，请写出具体的机理。



15. 糖化学一直以来都是研究的热门方向，对于多羟基的糖底物，如何实现选择性官能团化也就成为了重要一环。二丁基锡氧一方面可以作为羟基反应的活化剂，另一方面可以调控多羟基化合物的反应位点。请根据所读文献中的反应，猜测相关反应通性规律，推测另外相似反应的主要产物。(选择性单磺化反应)



16. 反应 I 是实验室常用的在低温与酸性条件下实现醇上苄基保护的方法，在糖苷化反应中也有与之类似的方法，请写反应 II 的机理。



17. 请写出如下反应的反应机理，无需考虑手性配体的控制。

