

广西师范大学 2001 年研究生入学考试试题

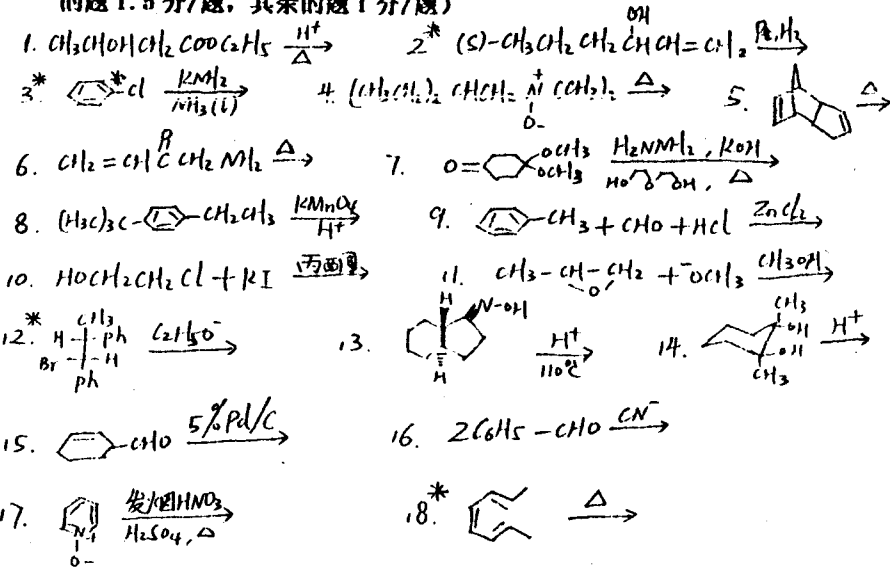
专 业：无机化学、有机化学

研究方向：

科 目：有机化学

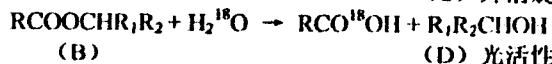
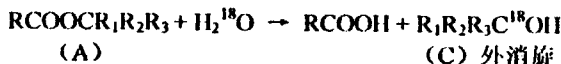
(答案必须写在考试答题纸上, 否则造成错批、漏批等后果自负)

一、完成下列各反应。若涉及立体化学问题, 请写出正确的构型 (共 20 分。带* 的题 1.5 分/题, 其余的题 1 分/题)



二、机理题 (15 分)

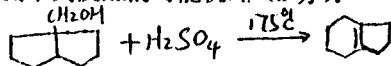
1. 解释为什么光活性的酯(A)用 H_2^{18}O 酸催化水解, 得到含 ^{18}O 的外消旋的醇(C); 而光活性的酯(B)在同样的条件下水解, 得不到含 ^{18}O 的光活性的醇(D)。(4 分)



2. 解释以下结果: 已知 3-溴-1-戊烯与 $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ 在乙醇中的反应速率取决于 $[\text{RBr}]$ 和 $[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-]$, 产物是 3-乙氧基-1-戊烯; 但是当它与 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 反应时, 反应速度只与 $[\text{RBr}]$ 有关, 除了产生 3-乙氧基-1-戊烯, 还生成 1-乙氧基-2-戊烯。(3 分)

3. $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CH}_3$ 与 Br_2 在酸性条件下反应可停止在一元卤代阶段, 获得 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCHBrCH}_3$; 在碱性条件下, 反应难以控制在一元取代, 而直接获得 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCBr}_2\text{CH}_3$ 。试解释之。(5 分)

4. 推测下列反应的可能机理 (3 分):



三、由指定的原料合成下列化合物 (共 20 分)

1. (由甲苯) (5 分)

2. (由己二酸二乙酯和丁烯酮) (5 分)

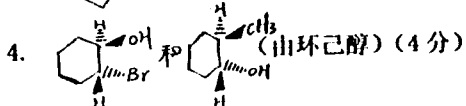
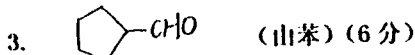
广西师范大学 2001 年研究生入学考试试题

专 业：无机化学、有机化学

研究方向：

科 目：有机化学

(答案必须写在考试答题纸上, 否则造成错批、漏批等后果自负)



四、回答下列问题 (共 18 分)

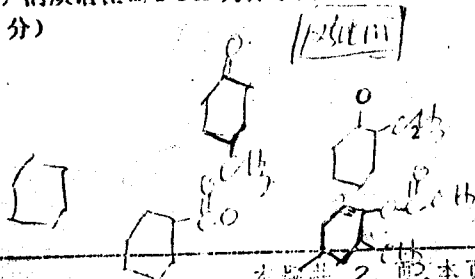
- 环氧乙烷和四氢呋喃都是环醚化合物, 但它们的化学性质差异很大, 请预测它们的化学活泼性, 并说明理由。(2分)
- 顺和反十氢化萘之间的稳定性之差为 9 kJ/mol , 只有在非常激烈的条件下, 才能从一个转变为另一个; 环己烷的椅型和扭船型稳定性之差为 27.2 kJ/mol , 但在室温下却能很快地互变。怎样解释这个差别?(2分)
- 在室温下, 环己烷的核磁共振谱只有一个信号, 但在 -100°C 时分裂成两个峰。试解释环己烷在这两种不同温度下的 NMR 图。(2分)
- 酰基衍生物进行羰基碳的亲核取代的能力次序为酰氯 > 酸酐 > 酯 > 酰胺, 试解释其原因。(4分)
- 写出两种顺式 3-异丙基-1-甲基环己烷及两种反式 3-异丙基-1-甲基环己烷的构象, 并分别指出那一种更稳定。(3分)
- 排列下列化合物的沸点高低: 正丁醛、正丁醇、(乙醚)、正丁酸。(1分)
- 排列下列化合物进行 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应的速率: 1-溴丁烷、2, 2-二甲基-1-溴丁烷、2-甲基-1-溴丁烷、3-甲基-1-溴丁烷。(1分)
- 排列下列化合物的水溶性高低: 苯酚和对硝基苯酚。(1分)
- 排列下列化合物的酸性强弱: 间羟基苯甲酸和对羟基苯甲酸。(1分)
- 比较环丁烷、环己烷和环庚烷分子中每摩尔 CH_2 的燃烧值大小。(1分)

五、有机实验 (共 17 分)

- 在《乙酰苯胺的制备》实验中: 1) 为什么要加入锌粉, 锌粉加入量对操作有什么影响? 2) 乙酰苯胺重结晶时, 制备乙酰苯胺热的饱和溶液过程中出现的油珠是什么? 它的存在对重结晶质量有何影响? 应如何处理? 3) 加入活性炭的目的是什么? 怎样进行这一操作? 4) 用什么方法鉴定乙酰苯胺? (8分)
- 在水蒸气蒸馏中, 有时会出现水蒸气发生器的安全管顶冲出热水, 有时又会出现安全管顶冒出蒸汽。出现这两种现象的原因是什么? 应如何处理? (4分)
- 呋喃甲醛在浓碱作用下可发生 Cannizzaro 反应, 生成_____和_____。试写出这两个产物的分离纯化过程。(5分)

六、推断题 (共 10 分)

- 已知 (Z)-2-丁烯用稀冷 KMnO_4 处理时, 得到一熔点为 34°C 的邻二醇, 而 (E)-2-丁烯则得到一个熔点为 19°C 的邻二醇, 二产物都不旋光。请根据该反应的立体化学, 写出反应式及产物。(6分)
- 甲基环己基酮的氯仿溶液用过苯甲酸在室温处理 16 小时, 得到一化合物 (A)。(A) 的红外光谱在 1740cm^{-1} 和 1250cm^{-1} 处有强吸收; NMR 谱 δ (ppm) 在 2.0 有一单峰 (3H), 4.8 有一多重峰 (1H); (A) 的质谱在 m/z 142 为分子离子峰, 在 m/z 43 有一强峰, 写出 (A) 的结构。(4分)



注: 1. 试题用黑色墨水书写, 字迹必须清晰工整。

2. 题间互不干扰, 题卷分开 (答卷纸另发)。