

中山大学

二〇〇五年攻读硕士学位研究生入学考试试题

科目代码: 705

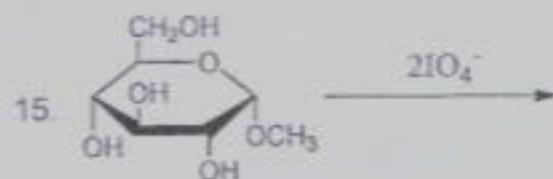
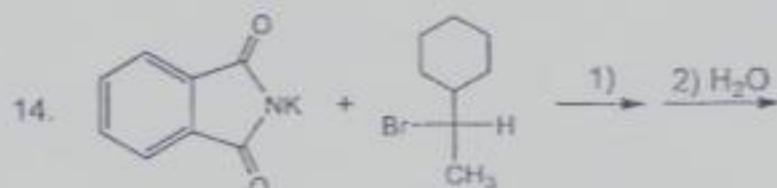
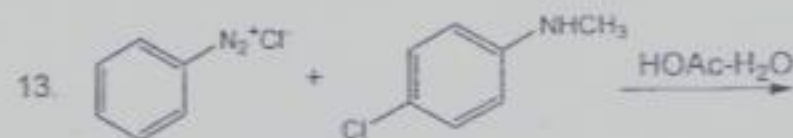
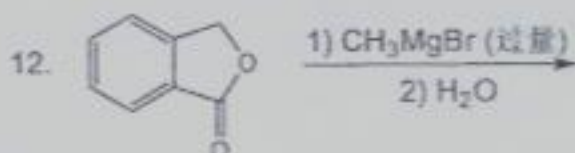
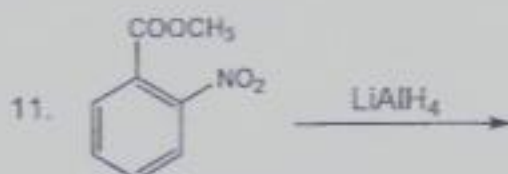
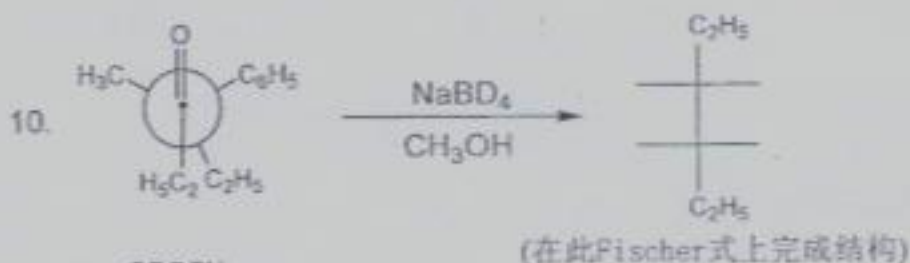
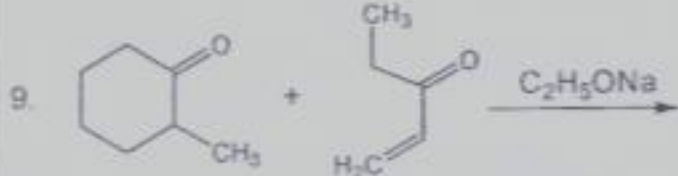
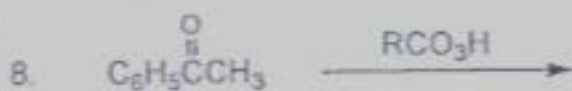
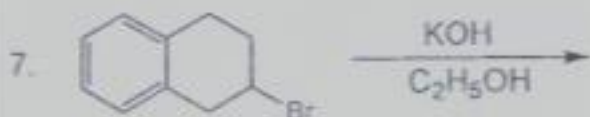
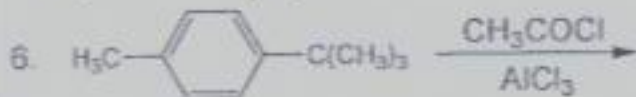
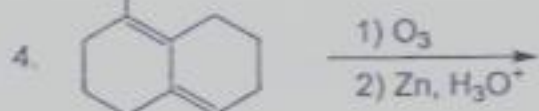
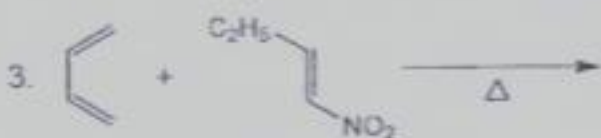
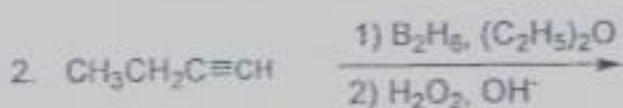
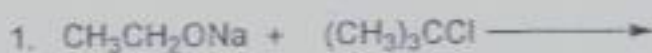
科目名称: 有机化学基础

考试时间: 1月23日上午

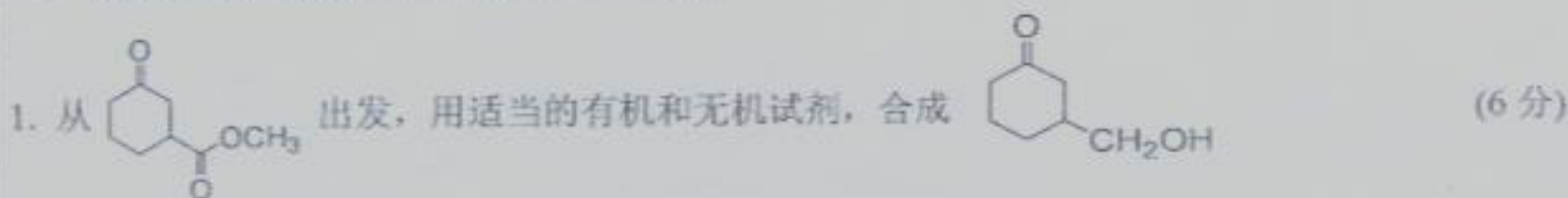
考生须知

全部答案一律写在答题纸上,
答在试题纸上的不得分! 请用
蓝、黑色墨水笔或圆珠笔作答。
答题要写清题号, 不必抄题。

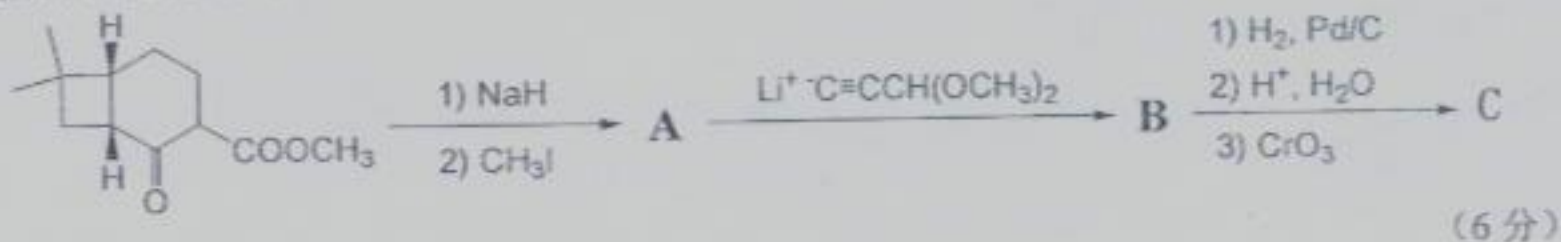
一. 完成反应式 (写出主要产物, 注意立体构型, 每小题 2 分, 共 30 分)



二. 根据要求实现下列合成 (共 25 分)



2. 完成下列合成路线:



3. 用 2-甲基-1,3-丁二烯, 氯乙烯及其他不超过三个碳的试剂合成 (6分)

4. 用乙酰乙酸乙酯和不超过 4 个碳的试剂合成 (7分)

三. 回答下列问题 (每小题 5 分, 共 20 分)

1. 下面两个异构体中, 那个构象更稳定? 请解释原因。



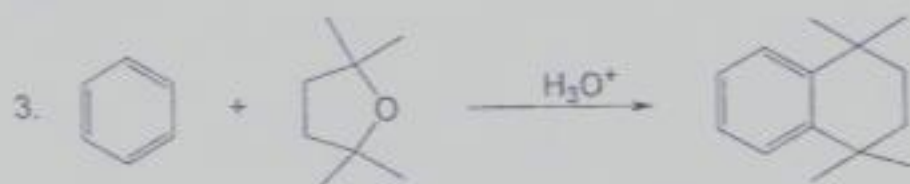
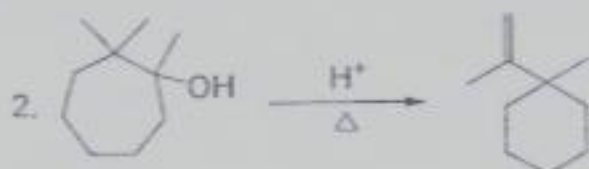
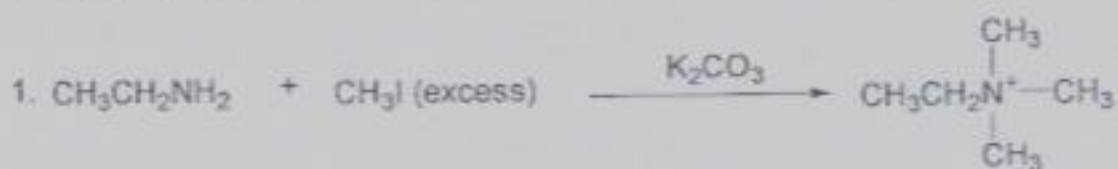
2. 苯甲酸及羟基取代苯甲酸的 pKa 值测定结果如下, 请解释为什么有这样的结果。

| | 苯甲酸 | 邻羟基苯甲酸 | 间羟基苯甲酸 | 对羟基苯甲酸 |
|-----|------|--------|--------|--------|
| pKa | 4.20 | 2.98 | 4.08 | 4.57 |

3. 顺-1-甲基-2-溴己烷在 $\text{CH}_3\text{ONa}-\text{CH}_3\text{OH}$ 作用下发生 E_2 消除反应的产物有哪些? 其中哪个是主要产物? 为什么?

4. 用反应式说明: 为什么糖的转化和合成不能在碱性条件下进行?

四. 对下述反应提出合理的反应机理 (任选三题, 每小题 10 分, 共 30 分)



4. 用反应式及适当说明解释: 缩醛和缩酮在酸性条件下会发生水解, 回到醛和酮, 而在碱性条件下却是相对稳定的。

五. 综合分析题 (每小题 10 分, 共 30 分)

1. 根据下面给出的化合物的波谱信息, 回答问题。

MS: m/z (rel. int.) 114 (M^+ , 12), 71 (80), 43 (100), 27 (35)。

IR: ν 3020, 2920, 1740, 1480, 1395, 1150, 1045 cm^{-1} 。

$^1\text{H NMR}$: δ 2.37 (t), 1.60 (m), 0.90 (t), 已知这三组质子信号的积分曲线高度比为: 2:2:3。

(1) 确定化合物的结构。

(2) 解析质谱中 m/z 43 的基峰。

(3) 指出红外光谱中 ν 为 3020, 1740 cm^{-1} 的振动吸收峰分别代表哪种化学键。

(4) 对化合物的 $^1\text{H NMR}$ 数据进行归属。

2. 已知化合物 A 和 B 是两个分子式均为 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ 的酯。它们的 $^1\text{H NMR}$ 数据分别是: A: δ 7.35 (t, 2H), 7.20 (t, 1H), 7.07 (d, 2H), 2.28 (s, 3H); B: δ 8.01 (d, 2H), 7.53 (t, 1H), 7.40 (t, 2H), 3.79 (s, 3H)。

(1) 推测 A 和 B 的化学结构。

(2) 当分别将 A 或 B 加到 $\text{pH}=10$ 的水溶液中, 哪种酯在达到反应平衡时, 水解更完全, 说明理由。

3. 化合物 A ($\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{NO}$) 不溶于酸和碱, 但能与浓 HCl 加热得一澄清溶液, 冷却后有苯甲酸沉淀析出。滤去苯甲酸后的溶液再用碱处理, 溶液分层, 分出液体 B。B 在吡啶中可以与苯甲酰氯在加热条件下反应, 又得到化合物 A。用 NaNO_2/HCl 水溶液处理 B, 并无气体逸出。B 同过量的碘甲烷反应后, 用 Ag_2O 处理并加热, 得到化合物 C ($\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}$) 和苯乙烯。化合物 C 再与碘甲烷反应, 然后用 Ag_2O 处理, 加热, 得到一个烯烃化合物 D。化合物 D 可通过环己酮与 ylid $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2^-$ 反应制得。

(1) 给出化合物 A, B, C, D 的化学结构。

(2) 写出各步反应的化学方程式。

六. 实验题 (共 15 分)

实验室制备二苯甲酮通常用苯和苯甲酰氯为反应原料, 通过发生 Friedel-Crafts 酰基化反应实现。请回答以下问题:

1. 写出完整的反应方程式 (即写出所有原料、试剂和产物), 并指出反应原料和试剂中哪个 (或哪几个) 应该过量。

2. 反应需在无水条件下进行, 为什么? 达到无水的反应条件可以采取哪些有效的措施?

3. 根据反应原料、试剂以及反应的特点, 提出最佳投料方式。

4. 画出反应实验装置示意图。