

中山大学

二 00 六 年攻读硕士学位研究生入学考试试题

科目代码: 373

科目名称: 有机化学基础

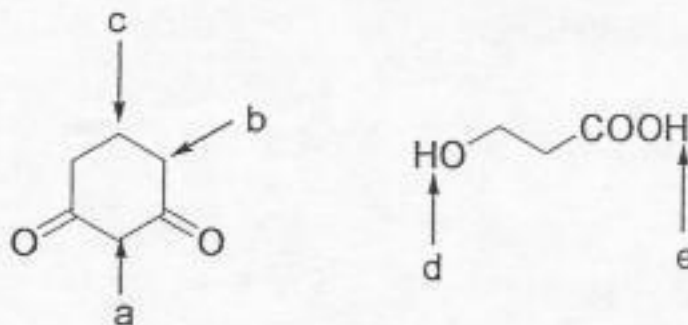
考试时间: 1 月 15 日 上 午

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. 基础知识考察 (32 分, 每题 4 分)

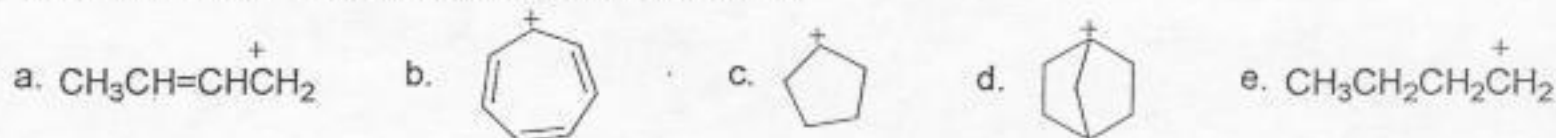
1. 将下面箭头所指的 5 种氢原子按酸性从强到弱的顺序排列。



2. 将下列化合物按其碱性从强到弱的顺序排列。

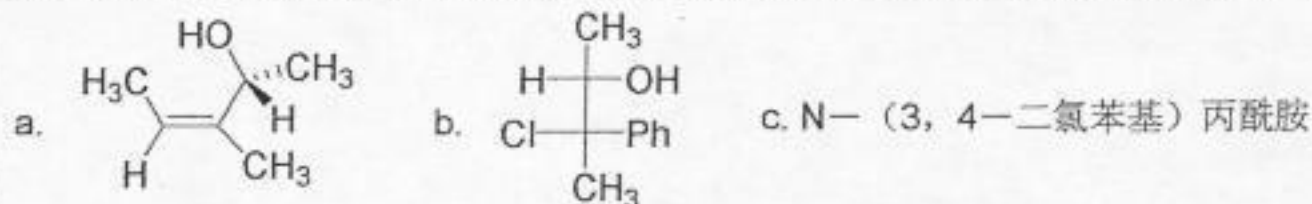
a. 环己胺 b. 苯胺 c. 三乙胺 d. 苯甲酰胺 e. 氯化三甲基苄基胺

3. 将下列正离子按稳定性从高到低的顺序排列。



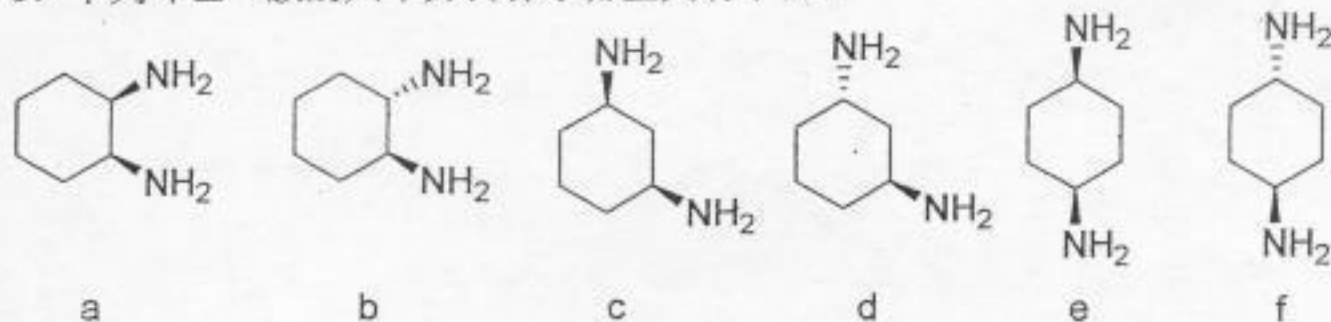
4. 画出 $\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 的邻位交叉 Newman 构象式, 并解释为何这是最稳定的构象。

5. 给出化合物的系统命名或根据名称写出结构式, 须准确标识立体异构体 (包括对映异构体)。



d. (1S, 2R, 5S) - 2-异丙基-5-甲基-环己醇

6. 下列环己二胺的六个异构体中哪些具有手性？

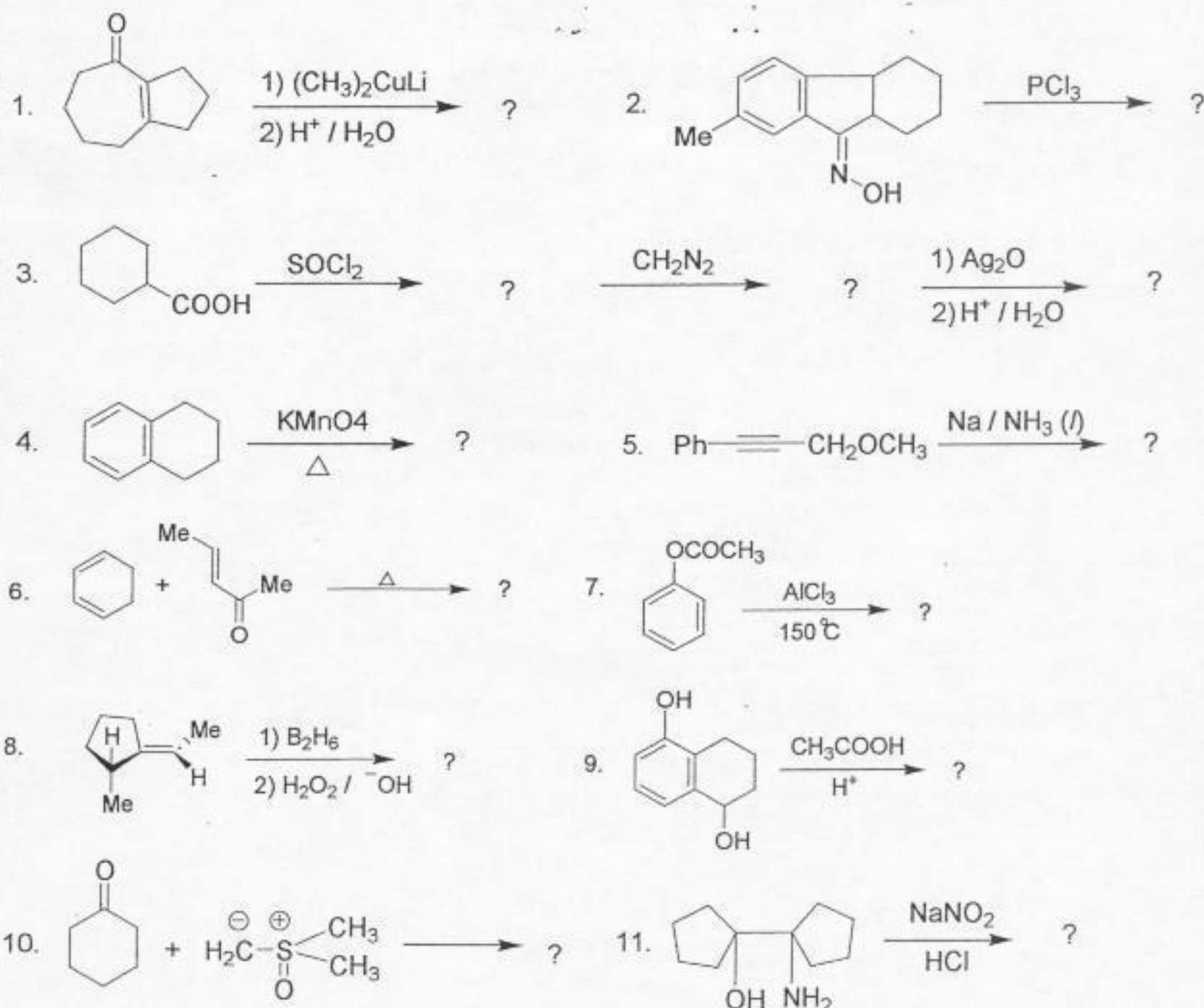


7. 写出下列化学刊物的中文名称

(a) C. A. (b) J. Org. Chem. (c) Tetrahedron Lett. (d) J. Am. Chem. Soc.

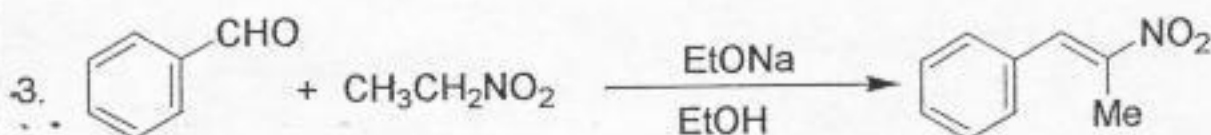
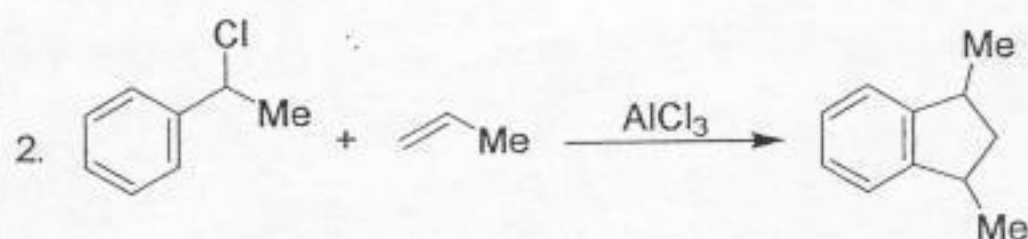
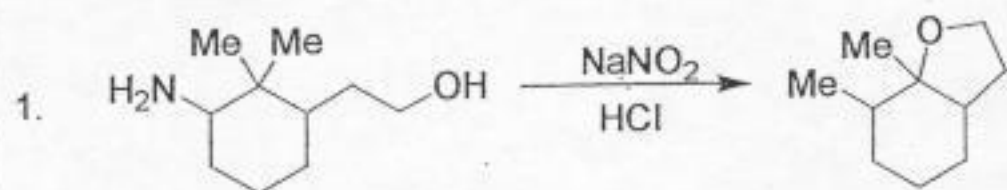
8. 2005 年 Nobel 化学奖授予法国和美国的三位科学家，请简述他们的获奖成就及其在有机化学领域的重要价值。

二. 完成反应式 (写出主要产物，当产物有不同的立体异构体时，须表明产物的立体构型，但不要求区分对映异构体) (每空 2 分，共 30 分)





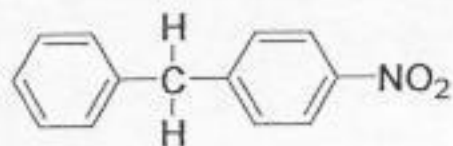
三. 写出下列反应的合理反应机理，并用弯箭头表示电子对的转移，用鱼钩箭头表示单电子的转移 (28 分) (10 分 + 8 分 + 10 分)



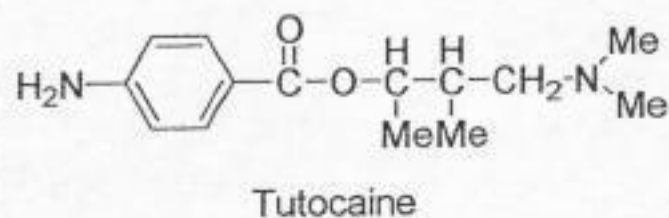
(根据反应机理解释为何这一反应中仅需要催化量的乙醇钠)

四. 根据要求实现下列合成 (20 分, 每题 5 分)

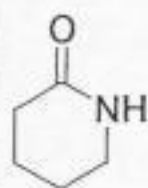
1. 以甲苯和苯为原料合成对硝基二苯基甲烷



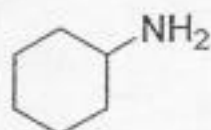
2. 从甲苯、2-丁酮和其他必要原料合成局部麻醉药物 Tutocaine



3. 从己二酸出发合成哌啶-2-酮

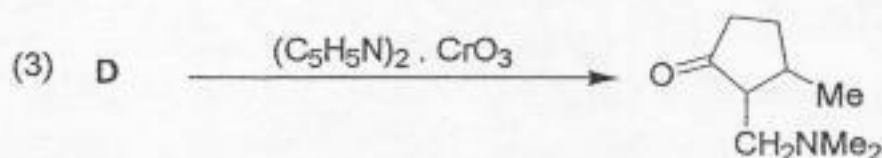
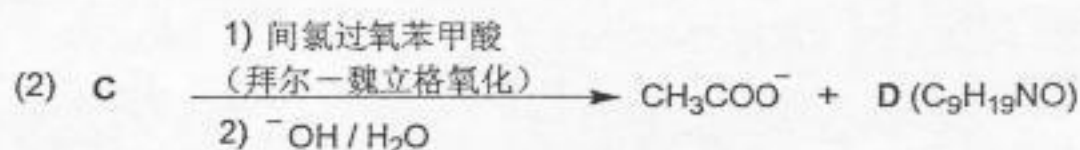
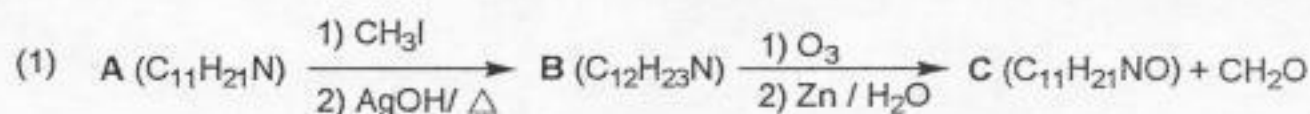


4. 从丙烯腈和其他开链化合物合成环己胺



五. 推测结构 (20 分) (请写出推导过程)

1. 具有光学活性的胺发生完全甲基化, 然后进行 Hofmann 消除。得到的烯烃用臭氧化并用锌粉进行还原, 得到等摩尔的甲醛和丁醛。试推断胺的结构。(5 分)
2. 一个无环的中性化合物 $C_7H_{13}O_2Br$, 与羟胺和苯肼均无反应。IR 在 $2850 \sim 2950 \text{ cm}^{-1}$ 区域有吸收, 而在 3000 cm^{-1} 以上区域无吸收峰。在 1740 cm^{-1} 有较强的吸收, $^1\text{H NMR}$ 谱 (δ 1.0, 3 H, 三重峰; 1.3, 6 H, 二重峰; 2.1, 2 H, 多重峰; 4.2, 1 H, 三重峰; 4.6, 1 H, 多重峰)。已知该化合物的合成使用了异丙醇, 给出该化合物的结构式和指出 $^1\text{H NMR}$ 谱中各质子的归属。(6 分)
3. 一个单萜生物碱 **A** ($C_{11}H_{21}N$), 其 IR 在 3000 cm^{-1} 以上无吸收, $^1\text{H NMR}$ 谱指出它具有三个甲基 (δ 1.20, 二重峰; 1.33, 二重峰; 2.82, 单峰)。为测定 **A** 的结构, 进行了下面的一些研究。已知 **A** 具有双环结构, **C** 的红外光谱在 1710 cm^{-1} 处有强吸收。写出生物碱 **A** 和反应中间体 **B**、**C**、**D** 的结构。(9 分)



六. 实验及综合测试 (20 分)

缩酮在有机合成中经常用于保护酮基, 请完成从环己酮制备环己酮缩乙二醇的反应。

- (1) 写出详细的反应式, 包括原料、产物、催化剂、溶剂和反应条件。
- (2) 给出反应的详细机理, 用弯箭头表示电子对的转移, 用鱼钩箭头表示单电子的转移。
- (3) 为使反应进行到底, 需使用什么特殊的反应装置? 画出反应的整个装置图。
- (4) 如何判断反应是否结束, 举出至少两种判断方法。
- (5) 在反应结束后, 可以采用何种方法纯化产物?