

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: 479

科目名称: 有机化学




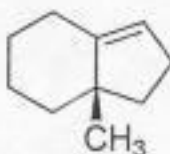
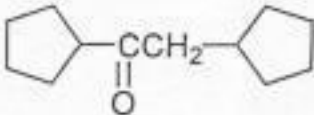
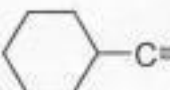
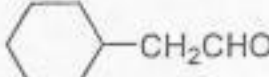
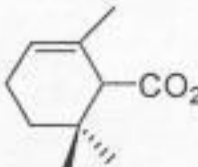
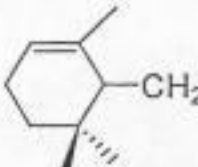
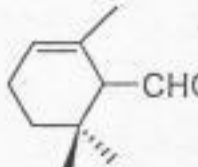
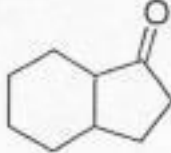
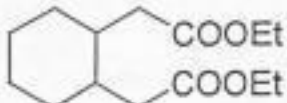
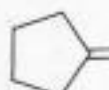
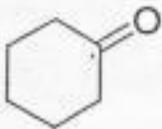
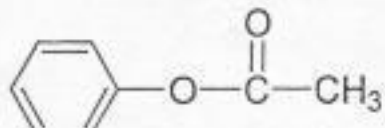
考试时间: 1月15日下午

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, 不必抄原题。

I、基本反应原理题: (共50分)

一、完成下列反应, 写出反应的可能产物, 准确表示出产物的构型 (20分):

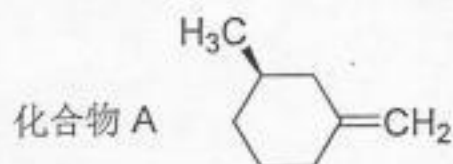
- (1)  $\xrightarrow[\text{Et}_2\text{O}]{\text{Mg}}$ A $\xrightarrow{\text{D}_2\text{O}}$ B
- (2)  + $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ $\xrightarrow{\Delta}$ C $\xrightarrow[\text{Me}_3\text{COK}]{\text{CHCl}_3}$ D
- (3)  $\xrightarrow[-60^\circ\text{C}]{\text{Br}_2}$ E
- (4)  $\xrightarrow{\text{RCO}_3\text{H}}$ F $\xrightarrow{\text{CH}_3\text{NH}_2}$ G
- (5) H $\xrightarrow[\text{H}^+, \text{Hg}^{2+}]{\text{H}_2\text{O}}$ 
- (6)  $\xrightarrow{\text{I}}$ 
- (7)  $\xrightarrow{\text{J}}$  $\xrightarrow{\text{K}}$ 
- (8)  $\xrightarrow[\text{THF}, -78^\circ\text{C}]{\text{LDA}}$ L $\xrightarrow[(2) \text{H}^+]{(1) \text{BrCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2}$ M
- (9)  $\xrightarrow{\text{EtONa}}$ N $\xrightarrow[(2) \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3]{(1) \text{EtONa}}$ O
- (10) $\text{Et}_2\text{NH} + \text{HCHO} + \text{cyclohexanone} \longrightarrow \text{P}$
- (11)  + $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+\text{CH}^-\text{COOEt}$ $\xrightarrow[25^\circ\text{C}]{\text{Et}_2\text{O}}$ Q
- (12)  + $\text{ClCH}(\text{COOEt})\text{CH}_2\text{CH}_3$ $\xrightarrow{\text{EtONa}}$ R
- (13) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ $\xrightarrow[(3) \text{NH}_4\text{Cl}]{(1) 2.0 \text{ mol KNH}_2, (2) \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{X}}$ S
- (14)  $\xrightarrow[\Delta]{\text{无水 AlCl}_3}$ T₁ + T₂

二、简答题（每小题 3 分，共 12 分）

- 1、为什么顺式 1, 2-二甲基环丙烷的氢化热比其反式异构体高？并由此判断两个异构体哪个更稳定。
- 2、环戊二烯的酸性 (pK_a 值为 16) 远强于一般的烯丙型氢的酸性 (pK_a 约为 43)，而烯丙型氢的酸性强于一般烷烃。为什么？
- 3、Olah 在溶液中发现了 CH_5^+ ，其结构中三个碳氢键不同于另外两个，请为之提出一个合理的结构。
- 4、1-氘代-2-碘环己烷的顺反异构体发生消去反应的速率不同，请写出它们的产物，并回答哪个异构体速率更快，为什么？

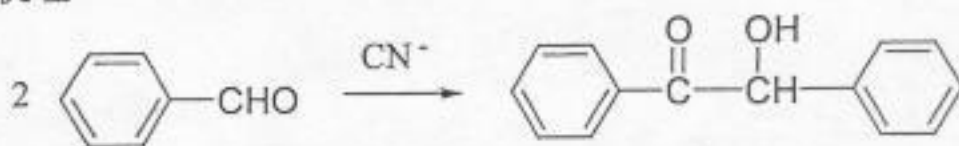
三、机理题（每小题 6 分，共 18 分）：

- 1、写出化合物 A 与 NBS 反应的全部可能产物的结构，并写出反应的活性中间体结构说明这些产物的形成。



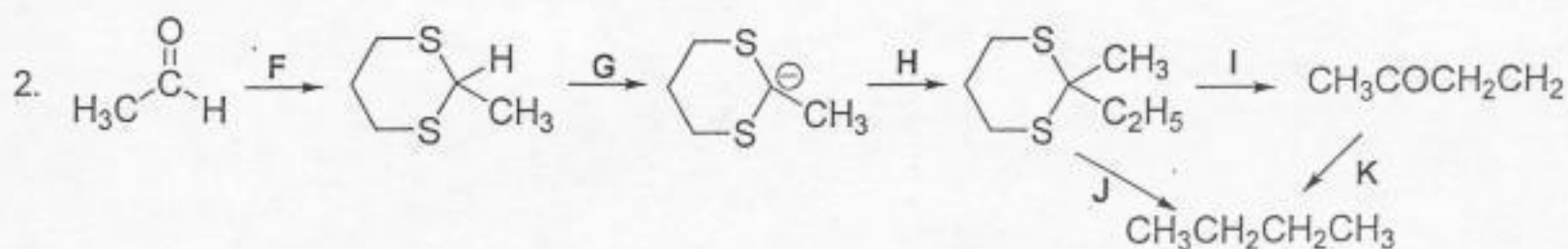
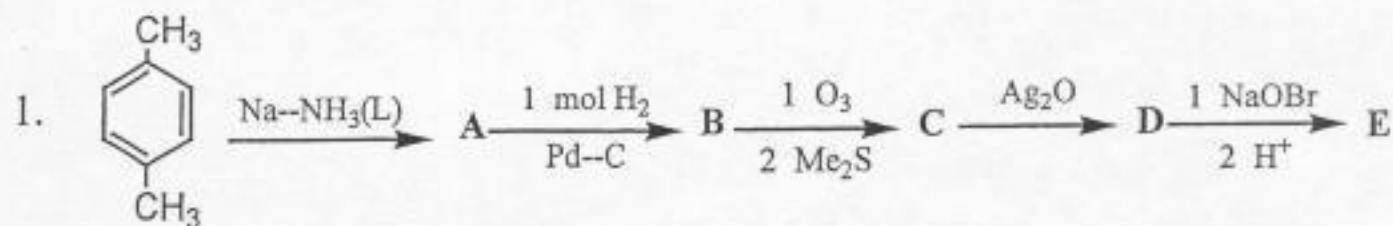
- 2、(1) 1, 2-二甲基环戊烯和 2, 3-二甲基环戊烯分别与 HBr 反应都将得到两种相同的异构产物 $C_7H_{13}Br$ ，试写出这两种异构体的结构，并从反应机理说明它们的形成；(2) 如果 1, 2-二甲基环戊烯和 2, 3-二甲基环戊烯分别与 HBr 在过氧化物存在下反应又将各自生成哪些可能产物，请写出它们的结构。

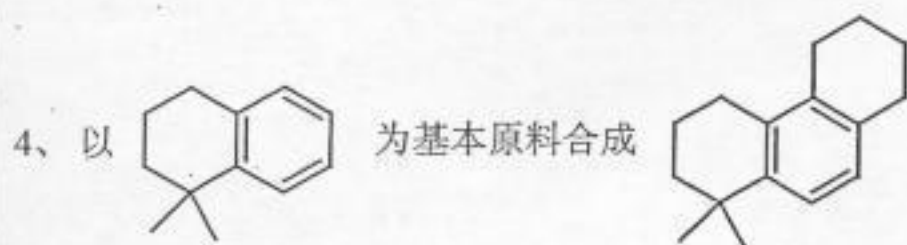
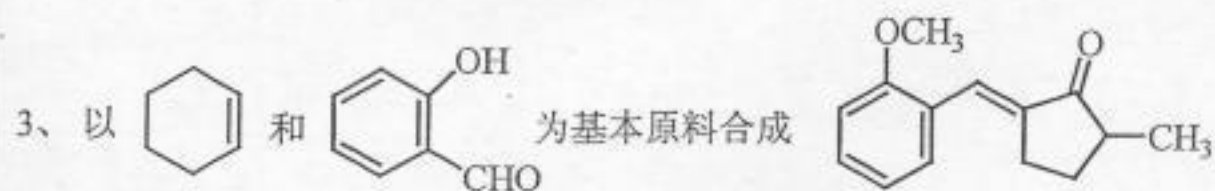
- 3、写出下列反应的机理



II、合成题：(35 分)

- 一、请写出下述有机合成反应的反应试剂、中间产物和最终产物。(20 分)

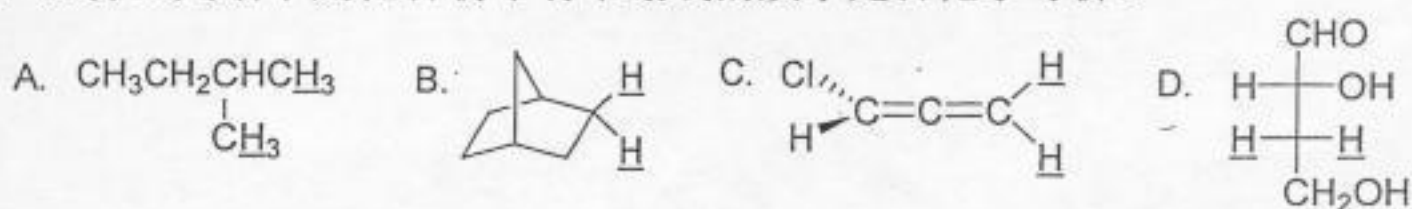




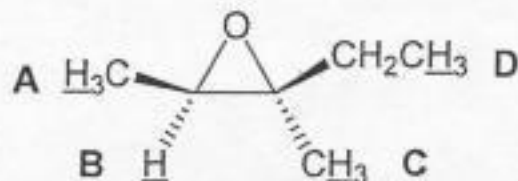
III、波谱题：（共30分）

一、选择填空题（10分）

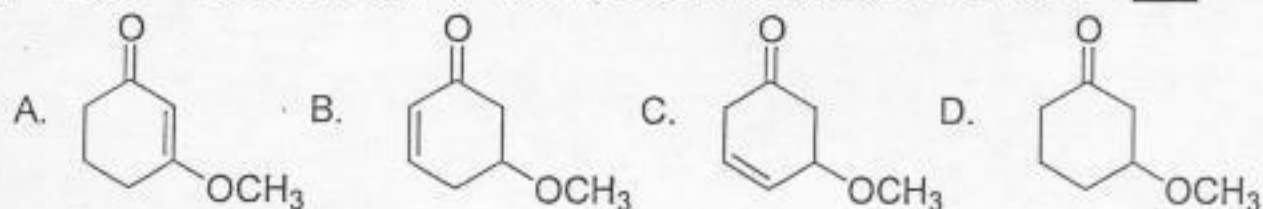
1、（2分）判断下列化合物中有下划线的质子是否化学等价。



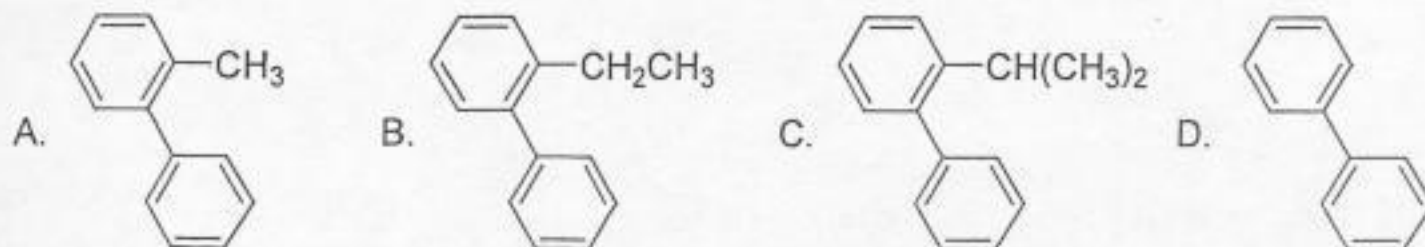
2、（2分）指出下列化合物中用 A、B、C、D 标记的氢受到自旋偶合作用将裂分成几重峰。



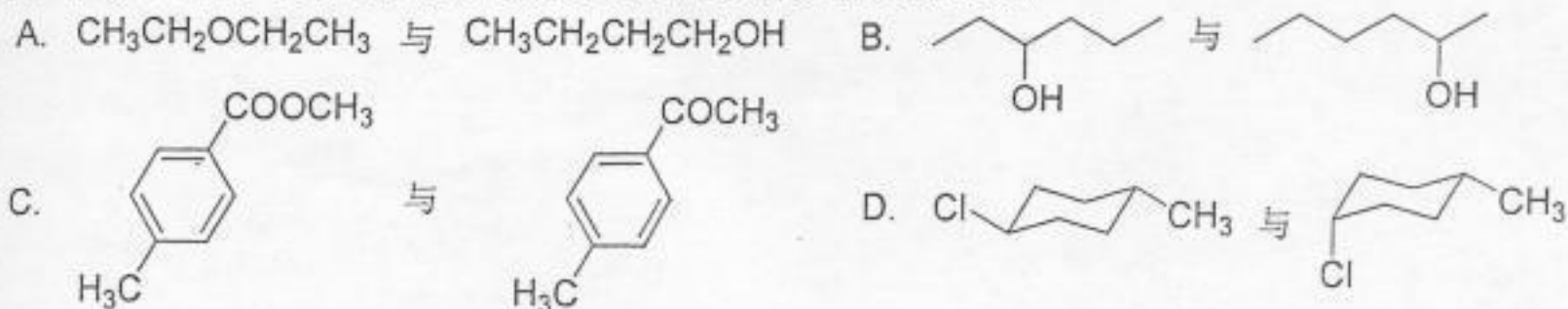
3、（1分）下列化合物中，紫外吸收光谱的 λ_{max} 最大的是：_____



4、（1分）下列化合物中，紫外吸收光谱的 ϵ 值最大的是：_____



5、（2分）指出下列各组化合物是否适合用红外光谱进行鉴别。

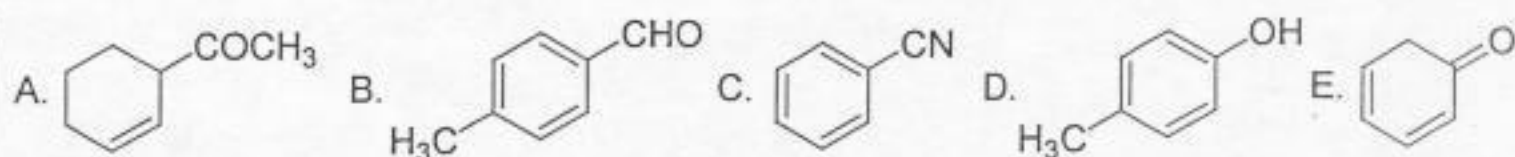


- 6、(1分) 一取代苯环在 ^{13}C NMR 的芳香区域出现几个峰：_____
- A. 6个 B. 3个 C. 4个 D. 2个 E. 1个单峰和1个双峰
- 7、(1分) 2, 4-二甲基-3-戊酮在电子轰击质谱中的主要碎片离子峰有：
- A. 86 B. 44 C. 71 D. 56

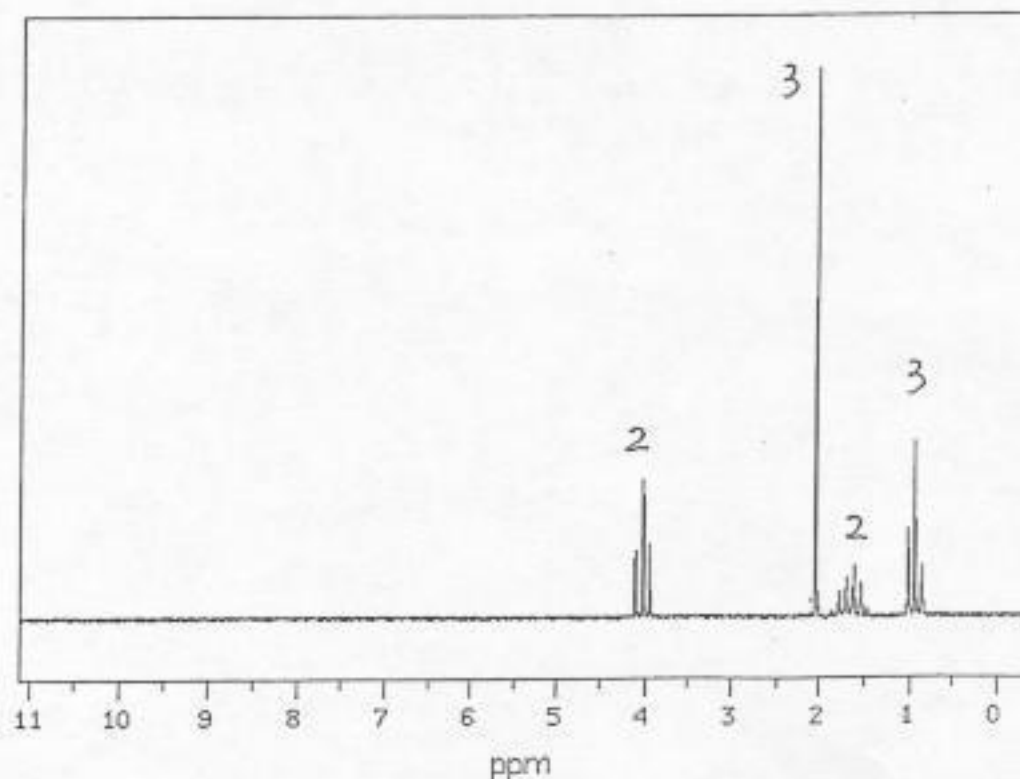
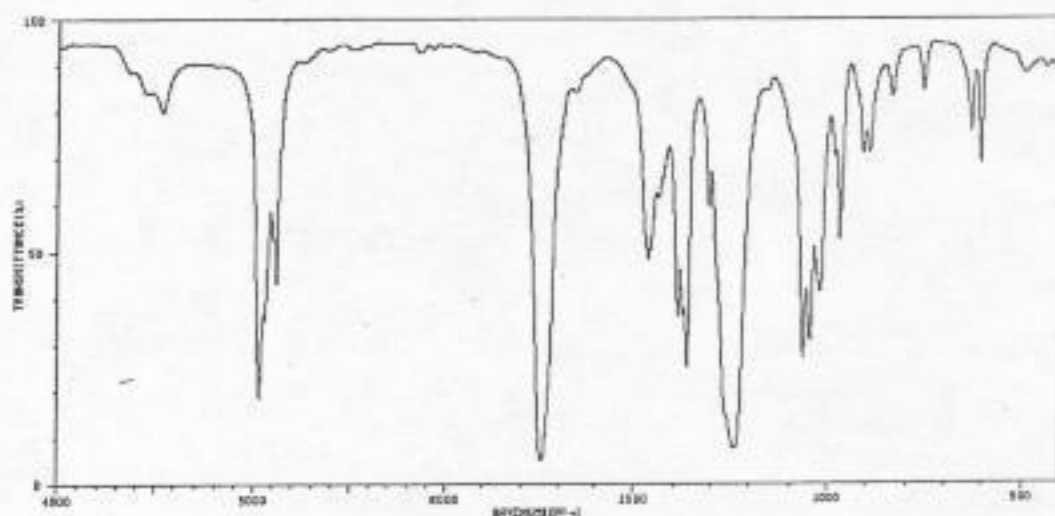
二、根据各波谱数据推导化合物的结构式，简要说明推导过程(20分)。

1、(2.5分) 一个化合物分子式为 $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, ^1H NMR有3个吸收峰, 4.2 ppm 处一个多重峰, 1.3 ppm 处一个双峰, 3.7 ppm 处一个单峰, 写出其结构, 简要说明理由。

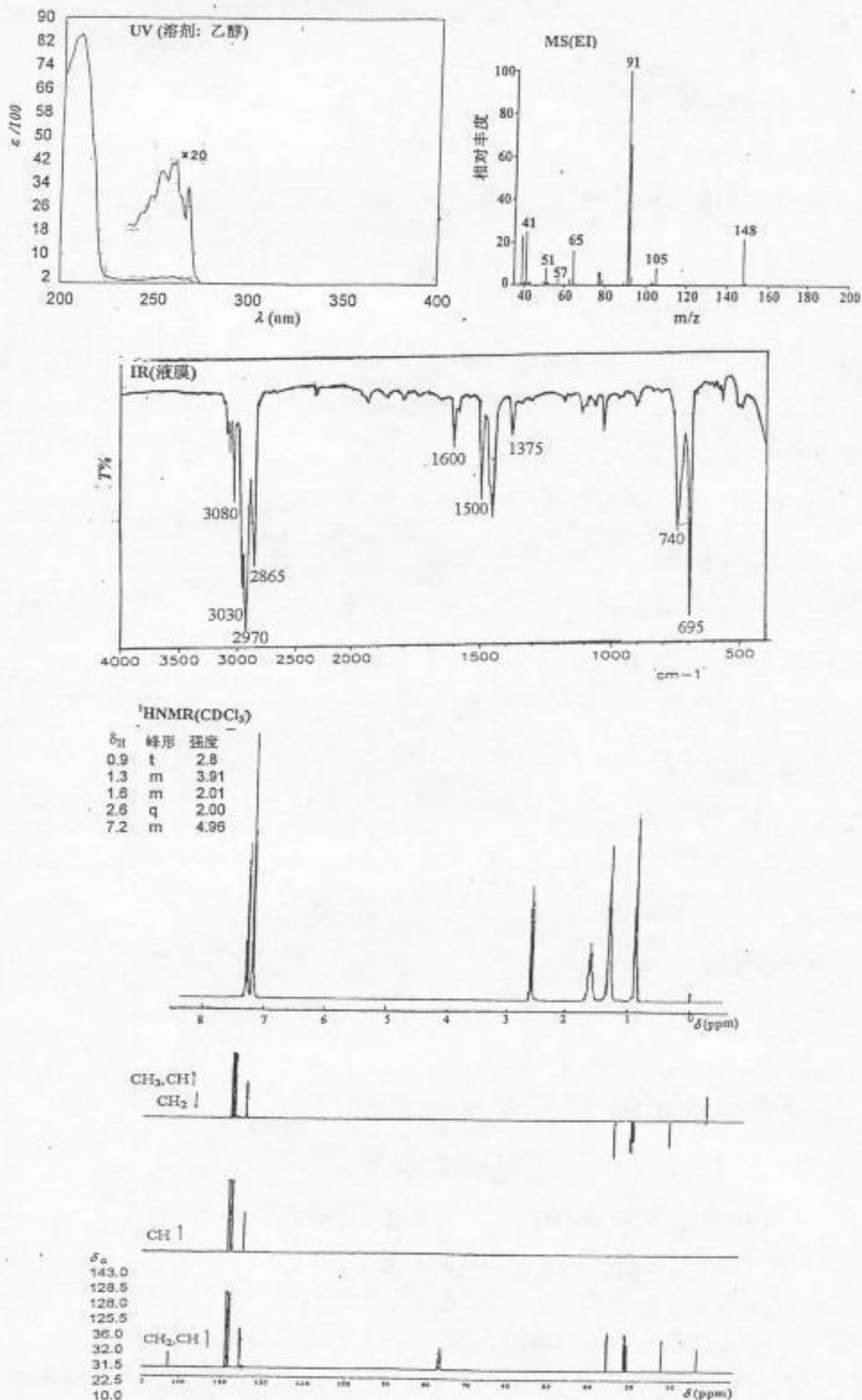
2、(2.5分) 一个化合物IR的特征吸收峰为: 3030, 2930, 2820, 2720, 1715, 1580, 1400, 1380, 789, 752, 705 cm^{-1} , 其结构是下列结构中哪一个, 为什么?



3、(5分) 某未知物 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ 的 IR 和 ^1H NMR 谱图如图所示, 确定其化学结构。



4、(10 分) 某未知物 $C_{11}H_{16}$ 的 UV、IR、 1H NMR、 ^{13}C NMR、MS 谱图如图所示，确定其化学结构。



IV、实验题：(共 35 分)

一、选择题 (8 分)

1. 用有机溶剂 (70%乙醇) 重结晶加热溶解被提纯物时, 选择合适的装置是_____。

A. 石棉网上加热的回流装置; B. 水浴加热的回流装置; C. 用烧杯加热溶解。

2. 蒸馏沸点为 101.3°C 的正溴丁烷的蒸馏装置中, 冷凝管应选用_____。

A. 直型水套冷凝管; B. 空气冷凝管; C. 球型冷凝管。

3. 停止减压蒸馏的操作顺序是_____。

A. ②①③; B. ③①②; C. ①③②; D. ②③①

注: ①关闭油泵; ②停止加热; ③ 连通大气。

4. 能用升华法提纯的固体应符合的条件是_____。

A. 杂质含量小于 5%; B. 熔点较低; C. 在较低温度下具有较高蒸气压。

5. 能用水蒸汽蒸馏分离的有机物应具备的三个基本条件是_____。

A. 与水在 100°C 时长时加热不发生变化; B. 能溶于水; C. 不溶或几乎不溶于水;

D. 近 100°C 时有 $<667\text{Kpa}$ 的蒸气压; E. 近 100°C 时有 $>667\text{Pa}$ 的蒸气压;

F. 与

水能形成共沸混合物。

6. 能用于有机物及电器引起的火灾灭火的灭火器是_____。

A. 泡沫灭火器; B. 二氧化碳灭火器; C. 1211 灭火器。

7. 色谱法在有机化学上的应用很广, 用于跟踪化学反应进行情况时常采用_____。

A. 薄层色谱; B. 柱色谱; C. 纸色谱。

8. 有机化学实验中常用萃取操作提取或纯化有机化合物, 实验室常用的仪器是_____。

A. 有 (长) 颈漏斗; B. 无 (短) 颈漏斗; C. 分液漏斗。

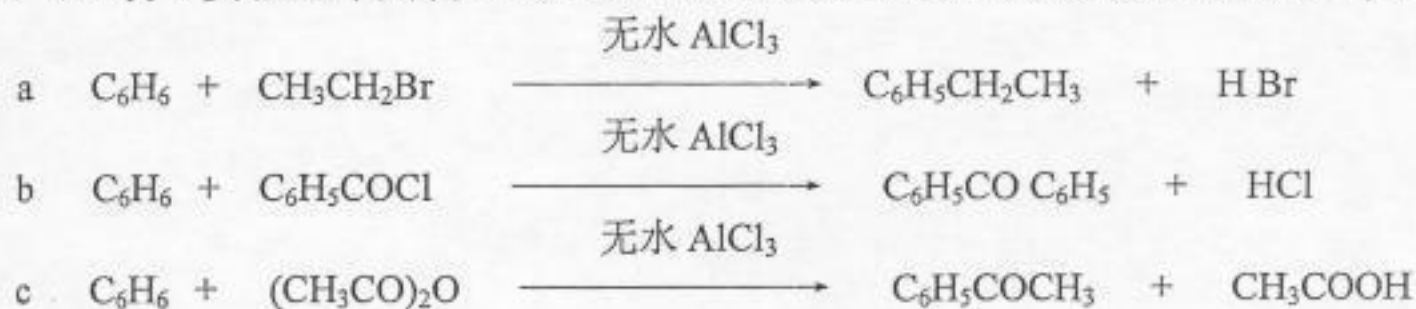
二、(15 分) 下列是由用苯甲醛为原料, 在浓碱作用下发生 Cannizzaro 反应制备苯甲醇和苯甲酸的实验操作:

在 100mL 锥瓶中将 9g KOH 和 9mL 水配成溶液, 冷却至室温后, 加入 10.5g 新蒸苯甲醛。用胶塞塞紧瓶口, 用力振摇, 使反应物充分混合成白色糊状物。放置 24h 以上, 并经常加以振摇。向反应混合物中逐渐加入足量的水 (1), 使苯甲酸盐全部溶解。用乙醚 (15mL \times 3) 萃取 (2)。合并乙醚萃取液, 依次用 5mL 饱和亚硫酸氢钠溶液 (3)、10mL 10% Na_2CO_3 溶液 (4) 及 10mL 水洗涤 (5), 干燥 (6)。先蒸去乙醚 (7), 再蒸馏苯甲醇 ($204\sim 206^{\circ}\text{C}$)。乙醚萃取后的水溶液, 用浓盐酸酸化至使刚果红试纸变蓝 (8), 充分冷却使苯甲酸析出。抽滤, 粗产品用水重结晶得苯甲酸。

阅读后回答问题：

- (1) 水量过多会有什么影响？
- (2) 乙醚萃取是萃取什么？
- (3) 饱和亚硫酸氢钠溶液是洗去什么？
- (4) Na_2CO_3 溶液是洗去什么？
- (5) 水又是洗去什么？
- (6) 此处可以使用的干燥剂是_____。(从下列中选择)
A. Na_2SO_4 B. MgSO_4 C. NaOH D. K_2CO_3 E. CaCl_2 F. 4Å 分子筛
- (7) 蒸馏乙醚时的注意事项有哪些？
- (8) 乙醚萃取后的水溶液，用盐酸酸化到中性是否适当？为什么？如果不用试纸或者试剂检验，怎样才知道酸化已经恰当？

三、(12 分) 实验室常用傅氏 (Friedel-Crafts) 反应制备烷基芳烃和芳香酮化合物，如：



请回答：(1) 上述反应要控制好哪些关键条件？为什么？

(2) 上述三实验中无水 AlCl_3 的用量各是多少？

(3) 上述三实验在反应结束后，都是把经冷却后的反应混合物在搅拌下倒入浓 HCl 与冰的混和液中（冰解），为什么？

(4) 这类反应常采用在激烈搅拌下向反应瓶中滴加其中某一原料的方法进行。请画出合理的反应装置图。