

中山大学

二〇一〇年攻读硕士学位研究生入学考试试题

科目代码: 877

科目名称: 有机化学

考试时间: 2010年1月10日下午

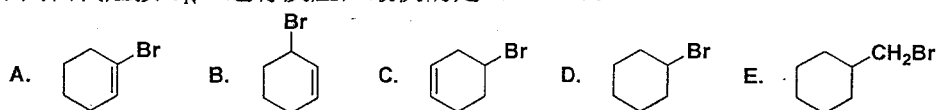
考生须知

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, 不必抄题。

一、单项选择题 (本大题共 15 小题, 每小题 2 分, 共 30 分)

在每小题列出的多个备选项中只有一个是符合题目要求的, 请将其代码填写在答题纸上。错选、多选或未选均无分。

1. 下列卤代烃按 S_N1 进行反应, 最快的是 ()。



2. 肽键具有 ()。

A. 直线型结构 B. 平面结构 C. 四面体结构 D. α -螺旋结构 E. β -片层结构

3. 下列化合物中下划线的 α -H 活性高低排列顺序为 ()。

a. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ b. $\text{CH}_3\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$
c. $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$ d. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$
A. $c > b > d > a$ B. $b > c > d > a$ C. $d > a > b > c$ D. $c > b > a > d$

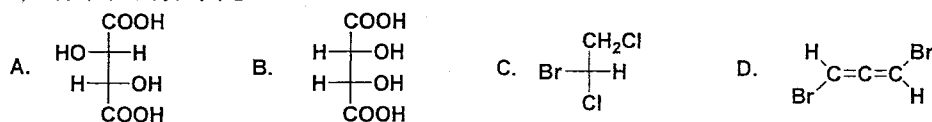
4. 下列自由基的稳定性从大到小的次序是 ()。

a. $\text{Ph}_3\dot{\text{C}}$ b. $(\text{CH}_3)_3\dot{\text{C}}$ c. $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$ d. $\text{CH}_3\text{CH}=\dot{\text{C}}\text{H}$
A. $d > c > b > a$ B. $d > c > a > b$ C. $a > b > c > d$ D. $c > b > a > d$

5. 用于鉴别 α -氨基酸的试剂是 ()。

A. Lucas 试剂 B. Fehling 试剂 C. 水合茚三酮 D. 硝酸银的乙醇溶液

6. 不具有手性的分子是 ()。

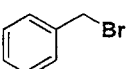
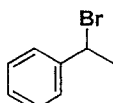
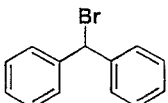
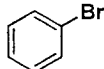


7. 烯炔在 () 条件下, 其亲电加成按反马氏规则进行。

A. HCl-ROOR B. HI-ROOR C. HBr-ROOR D. Na-ROOR

考试完毕, 试题和草稿纸随答题纸一起交回。

第 1 页 共 6 页

8. 在强碱性介质中, 稀 KMnO_4 冷溶液能将烯烃氧化成 ()。
- A. 醛 B. 羧酸 C. 酮 D. 邻二醇
9. 中间体不是碳正离子的反应是 ()。
- A. 丙烯与 HCl 的加成反应 B. 溴甲烷的水解反应 C. 1,3-丁二烯与 HBr 的反应
D. 苯的卤代反应
10. 下列各化合物进行 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应速率最快的是 ()。
- A.  B.  C.  D. 
11. 酸催化下, 下列醇发生分子内脱水反应活性最高的是 ()。
- A. $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ B. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ C. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
12. 羰基进行亲核加成反应活性最大的是 ()。
- A. $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(=\text{O})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ B. HCHO C. $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$ D. CH_3CHO
13. 下列化合物进行亲电取代反应活性最低的是 ()。
- A. 苯 B. 苯酚 C. 硝基苯 D. 氯苯
14. 用于鉴别糖是否具有还原性的试剂是 ()。
- A. Lucas 试剂 B. Fehling 试剂 C. 水合茚三酮 D. 硝酸银的乙醇溶液
15. 青霉素是一类 ()。
- A. 二肽衍生物 B. 蛋白质 C. 甾体化合物 D. 磷脂

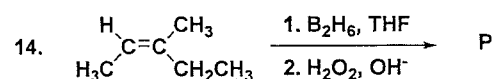
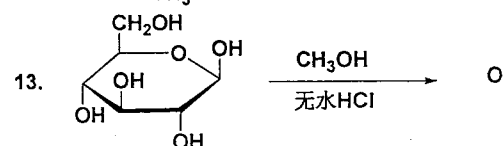
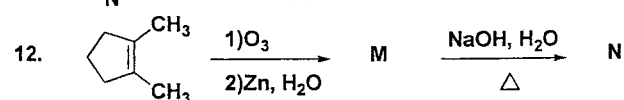
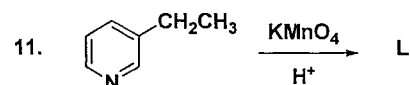
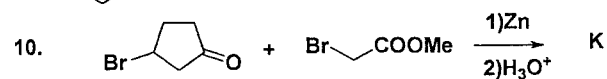
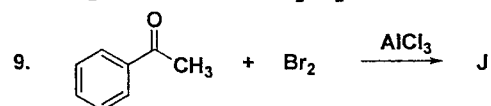
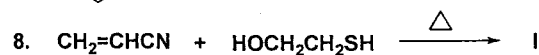
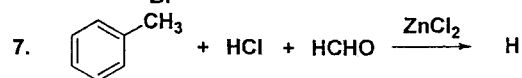
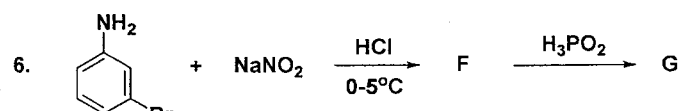
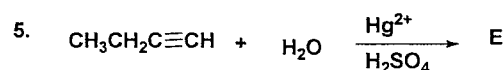
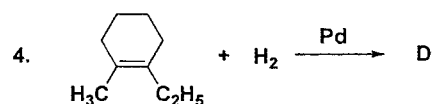
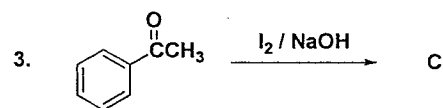
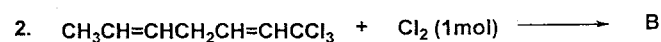
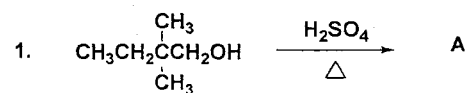
二、是非题 (本大题共 10 小题, 每小题 1 分, 共 10 分)


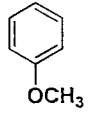

请在答题纸上打“√”和“×”表示对和错。

- () 1. 试剂的碱性越强, 其亲核性必定也越强。
- () 2. [4+2] 环加成反应 (Diels-Alder 反应) 只能在光反应条件下进行。
- () 3. 合成甲基苯基醚时, 不能选择溴苯和甲醇钠作为合成原料。
- () 4. 烯烃、炔烃都可以被 Na-NH_3 (liquid) 还原。
- () 5. 萜类是一种类脂。它的结构特点是分子由若干个异戊二烯单位通过某种方式连接而成。例如, 二萜是由两个异戊二烯单位组成的一类化合物。
- () 6. 硝基苯常可以用作其他取代苯进行 Friedel-Crafts 酰基化反应的溶剂。
- () 7. 尽管分子中参与共轭 P 轨道电子数符合 $4n+2$ 规则, 不表明分子一定具有芳香性。
- () 8. 甲醚、乙醇、乙醛和甲酸的分子量相近, 它们的沸点高低顺序是: 甲酸 > 乙醛 > 乙醇 > 甲醚。
- () 9. 对于一个正相吸附色谱, 通常先洗脱出的是极性小的物质。
- () 10. 某手性合成得到 R 构型产物 99%, 而 S 构型产物仅占 1%, 其 ee 值为 99%。

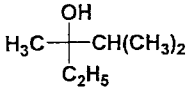
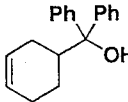
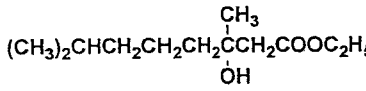
三、完成反应题（本大题共 18 小题 20 空，每空 2 分，共 40 分）

要求写出主要产物，若涉及立体化学问题，请写明构型。



15.  + NaBH₄ → Q
16.  + (CH₃CO)₂O $\xrightarrow{\text{无水AlCl}_3}$ R
17. H₂C=CHCH₂CH₂NHC₂H₅ $\xrightarrow{\text{CH}_3\text{I(过量)}}$ $\xrightarrow{\text{Ag}_2\text{O}}$ $\xrightarrow{\Delta}$ S
18.  + NaI $\xrightarrow{\text{丙酮}}$ T

四、合成题 (本大题共 5 小题, 每小题 6 分, 共 30 分)

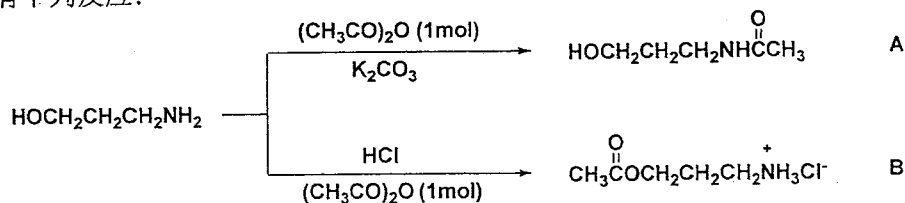
- 用 3 个碳或 3 个碳以下的化合物及必要的无机试剂合成 。
- 由 CH₃CH₂OH 及无机试剂合成 CH₃CH₂CH₂CH₂OH。
- 由 1,3-丁二烯及必要的有机和无机试剂合成 。
- 由苯出发合成 1,3-二溴苯。
- 以乙酰乙酸乙酯, 6C 以下有机物及必要无机试剂合成 。

五、问答题 (本大题共 3 小题, 每小题 6 分, 共 18 分)

- 写出下面反应的反应历程。

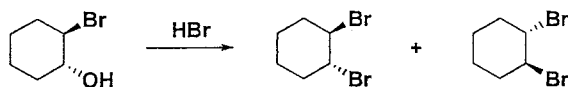


- 有下列反应:



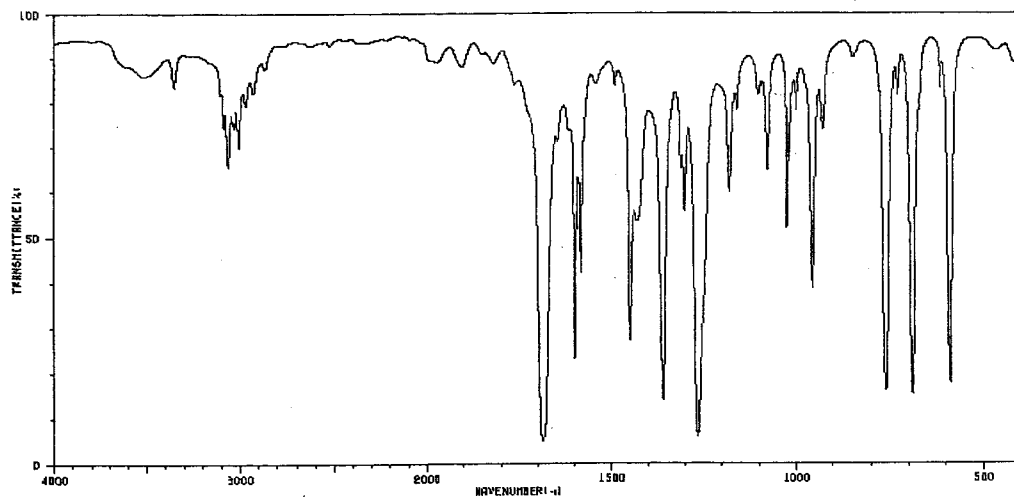
- 问：(1) 为何在 K_2CO_3 存在下，用 $1\text{mol} (CH_3CO)_2O$ ，氨基被酰化？
 (2) 为何在 HCl 存在下，用 $1\text{mol} (CH_3CO)_2O$ ，羟基被酰化？
 (3) 化合物 **B** 如用 K_2CO_3 处理，则会转变成 **A**，请写出合理的反应机制。

3. 用反应机理解释下面实验事实：

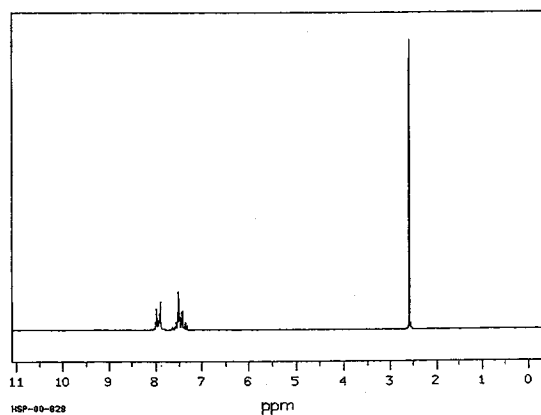


六、综合分析题（本大题共 3 小题，共 22 分）

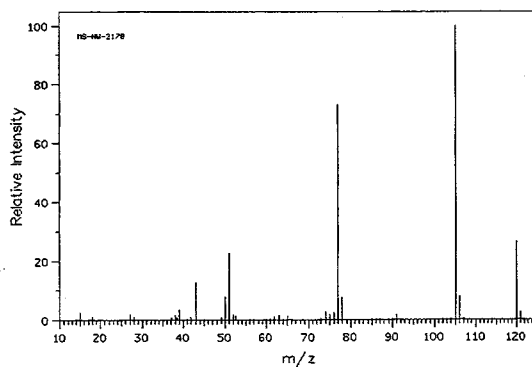
1. 化合物 **A**，mp: 21°C ，元素分析：C: 79.97, H: 6.71, O: 13.32, IR、 ^1H NMR、MS 谱如图所示，指出 **A** 的结构式并解释三谱的归属。（7 分）



IR



^1H NMR in CDCl_3



MS

2. 分子式为 $C_9H_{16}O$ 化合物 A, 经臭氧氧化后生成 B、C 两种化合物, B 能与 NH_2OH 作用, 但不与 $NaHSO_3$ 作用, C 能起碘仿反应, 同时生成一种酸, 酸的结构为 $CH_2(COOH)_2$ 。试写出 A、B、C 的结构式和反应式。(7 分)

3. 某饱和酮 A: $C_7H_{12}O$ 与甲基碘化镁反应再经酸化水解后得到醇 B: $C_8H_{16}O$, B 用硫酸氢钾处理脱水的两个异构烯烃 C 和 D: C_8H_{14} 的混合物。C 还能通过 A 和亚甲基三苯基膦 ($CH_2=PPh_3$) 反应制得。D 经臭氧分解生成酮醛 E: $C_8H_{14}O_2$, E 用湿的氧化银氧化变为酮酸 F: $C_8H_{14}O_3$, F 用溴在氢氧化钠中处理得到 3-甲基-1,6-乙二酸。试写出 A、B、C、D、E、F 结构式和反应式。(8 分)