

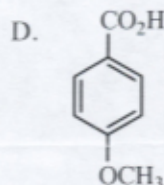
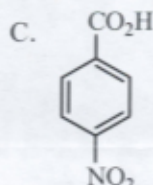
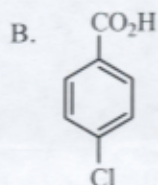
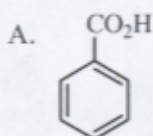
山东师范大学 硕士研究生入学考试试题

考试科目： 有机化学

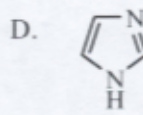
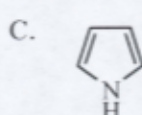
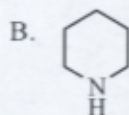
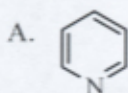
- 注意事项：1. 本试卷共 5 道大题（共计 39 个小题），满分 150 分；
 2. 本卷属试题卷，答题另有答题卷，答案一律写在答题卷上，写在该试题卷上或草纸上均无效。要注意试卷清洁，不要在试卷上涂划；
 3. 必须用蓝、黑钢笔或圆珠笔答题，其它均无效。

一. 回答问题（30 分）

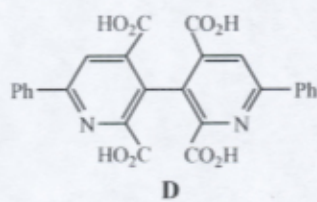
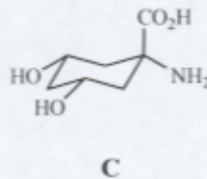
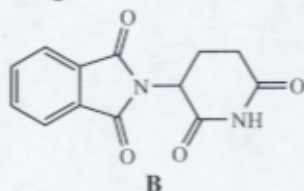
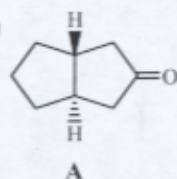
1. 比较下列化合物的酸性，按由强到弱的顺序排列。①



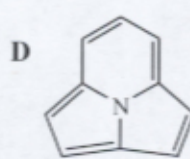
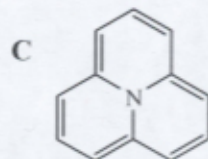
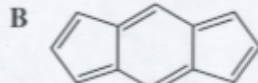
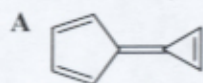
2. 比较下列化合物的碱性，按由强到弱的顺序排列。②



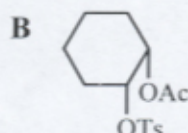
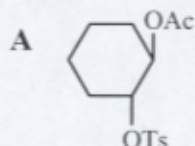
3. 下列化合物中，③不可拆分为光活性化合物。



4. 下列化合物中，④具有芳香性：



5. 乙酸溶剂解, 化合物 A 与 B 哪一个更快? 为什么?

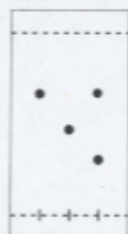


6. 一个化合物的氯仿溶液的旋光度为 $+10^\circ$, 用什么方法可以确定它的旋光度是 $+10^\circ$ 而不是 -350° ?

7. 环丙烷-1,2-二甲酸有立体异构体, 其熔点分别为 137°C 和 175°C 。熔点为 175°C 的异构体可以拆开成旋光的对映体。试写出其构型式并标定 *R/S* 构型。

8. 将等量的环己酮、呋喃甲醛和氨基脲混合, 几秒钟后即处理反应混合物, 得到的产物差不多完全是环己酮缩氨基脲; 如放置几小时后再行处理, 得到的产物差不多完全是呋喃甲醛缩氨基脲。为什么?

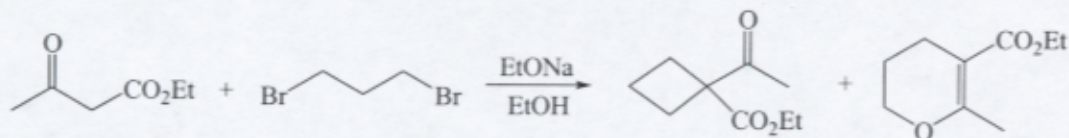
9. 薄层层析 (TLC) 在实验室中用于检验化合物的纯度、分离混合物、跟踪反应等。兹有一反应混合物, 为判断其中是否含有邻硝基苯胺或对硝基苯胺, 可在一块硅胶 (GF) 薄层板上分别点上邻硝基苯胺、对硝基苯胺及混合物三个样品点, 然后以氯仿为展开剂展开, 其展开



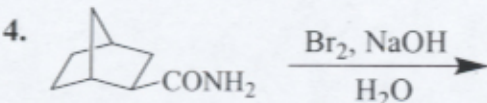
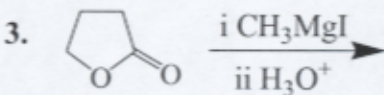
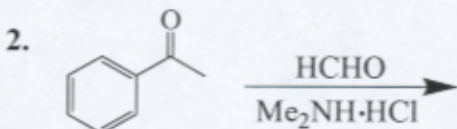
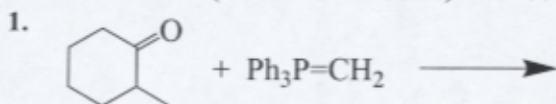
的结果如右图。

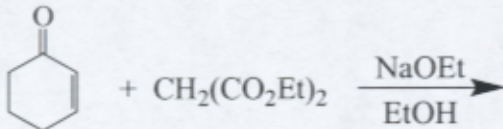
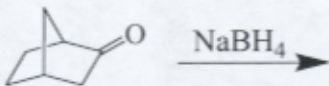
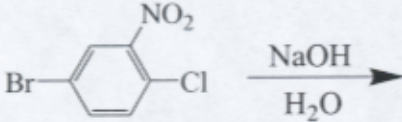
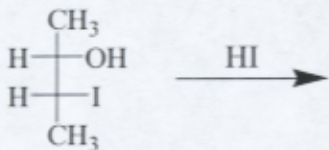
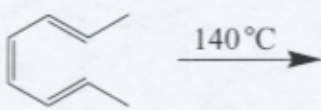
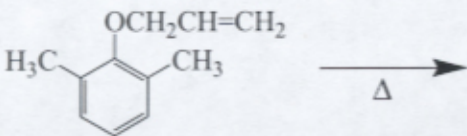
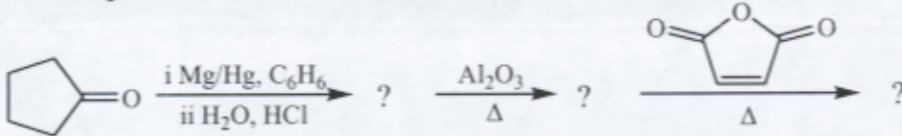
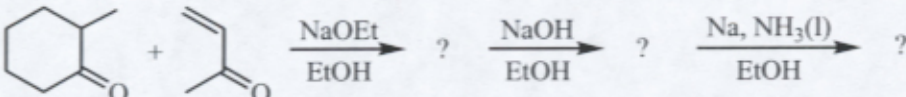
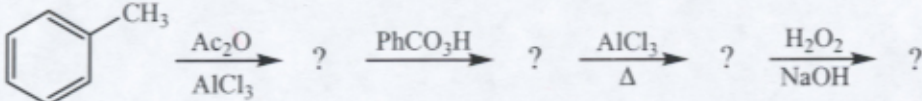
试回答: i 根据展开图判断哪一个是邻硝基苯胺, 哪一个是对硝基苯胺, 哪一个反应混合物; ii 反应混合物中含的是邻硝基苯胺还是对硝基苯胺; iii 判断依据是什么?

10. 乙酰乙酸乙酯与 1,3-二溴丙烷在醇钠作用下反应, 主要得到二氢吡喃衍生物而不是环丁烷衍生物。为什么?

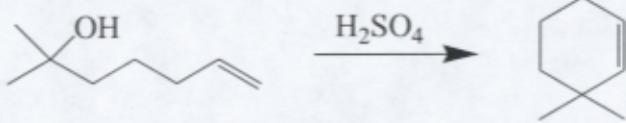
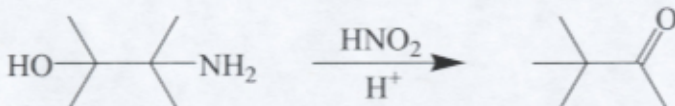


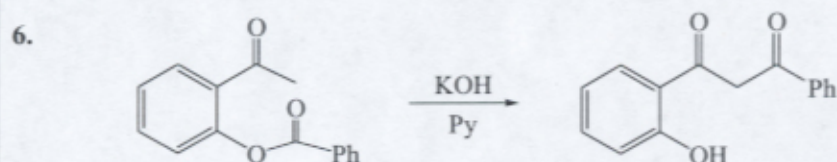
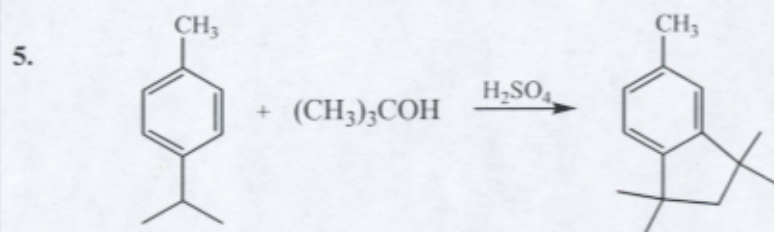
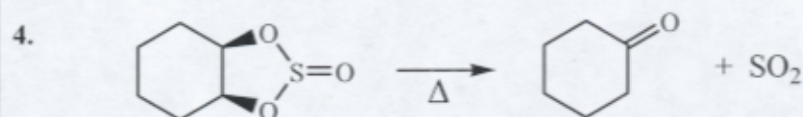
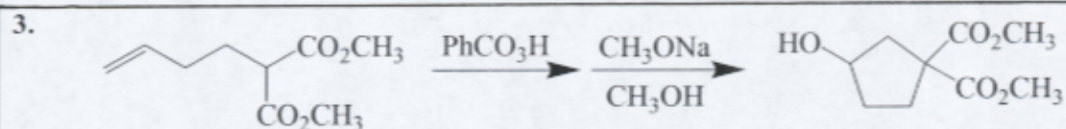
二. 完成反应 (明确必要的构型) (30 分)



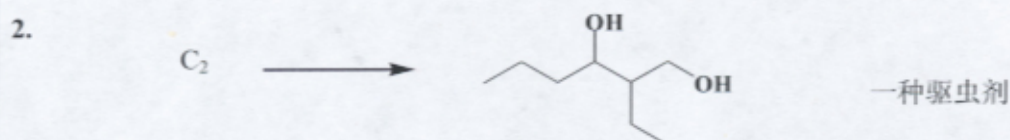
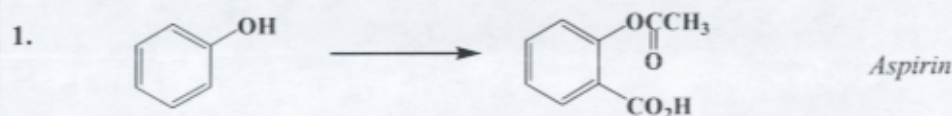
5.  O=C1CCCCC1.CCOC(=O)CC(=O)OCC>[NaOEt][EtOH]>
6.  O=C12CCCCC1C2>NaBH4>
7.  O=[N+]([O-])c1cc(Br)ccc1Cl>[NaOH][H2O]>
8.  C[C@H](O)[C@H](O)C>HI>
9.  C=CC=CC=C>140^\circ\text{C}>
10.  CC1=C(C)C(=CC=C1)OCC=C>\Delta>
11.  O=C1CCCC1>[i]Mg/Hg, C6H6>[ii]H2O, HCl>?>[Al2O3][\Delta]>?>O=C1OC(=O)C=CC1=O>[\Delta]>?
12.  CC1CCCCC1=O.CC=CC(=O)C>[NaOEt][EtOH]>?>[NaOH][EtOH]>?>[Na][NH3(l)][EtOH]>?
13.  CC1=CC=CC=C1>[Ac2O][AlCl3]>?>[PhCO3H]>?>[AlCl3][\Delta]>?>[H2O2][NaOH]>?

三. 建议机理 (用电子转移法表示) (30 分)

1.  CC(C)(C)CCCCO>H2SO4>CC1(C)C=CCCC1
2.  CC(C)C(C)(C)N>[HNO2][H^+]>CC(C)C(=O)C(C)C

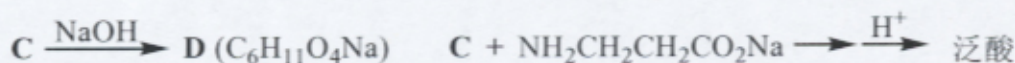
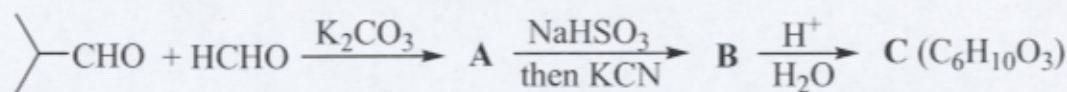


四. 合成 (除指定原料外, 所需其它原料或试剂任选) (30 分)



五. 推导结构 (30 分)

1. 泛酸 (Pantothenic acid, or Vitamin B5, $C_9H_{17}NO_5$) 存在于辅酶 A 中, 是糖类和脂肪代谢所不可缺少的。泛酸与稀 NaOH 作用给出 $C_9H_{16}NO_5Na$, 与乙醇作用生成 $C_{11}H_{21}NO_5$, 与热 NaOH 作用给出 D 和 β -氨基丙酸。泛酸已经下列反应合成:



试给出 A ~ D 及泛酸的结构。

2. 化合物 E ($C_5H_9BrO_2$) 有如下波谱数据:

ν_{\max} 1740 cm^{-1} ; δ_H 4.1 (q, 2H), 3.6 (t, 2H), 2.8 (t, 2H), 1.4 (t, 3H) ppm.

试给出 E 的结构。

3. 化合物 F ($C_6H_{12}O$) 有如下波谱数据:

ν_{\max} 1717 cm^{-1} ; δ_H 2.41 (q, 2H), 2.39 (t, 2H), 1.60 (m, 2H), 1.06 (t, 3H), 0.92 (t, 3H) ppm; m/z 100, 72, 71, 57, 43.

试给出 F 的结构并解释离子 m/z 100, 72, 71, 57 的产生。

4. 化合物 K ($C_9H_{10}O_2$) 的 IR 和 1H NMR 谱如下, 试推测其结构。

