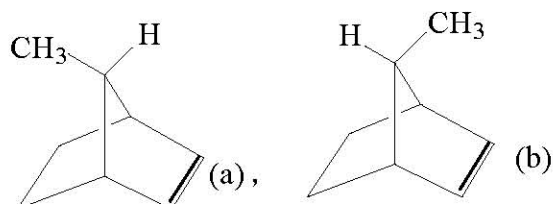


南京大学 1998 年攻读硕士研究生入学试题

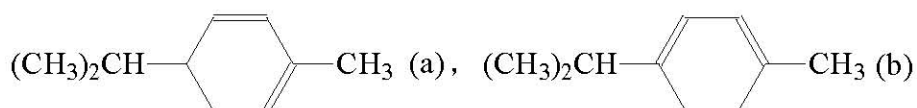
适用专业：无机、有机、分析、物化、高分子、应化

一、按下列各题要求解答问题：（1-9 小题 2×9 分，10 小题 3 分，共 21 分）

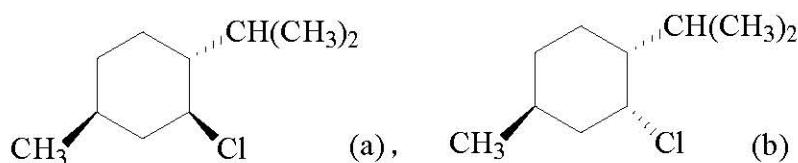
1、比较下述两烯烃在 Pt 催化下加氢的反应速度.....(>)



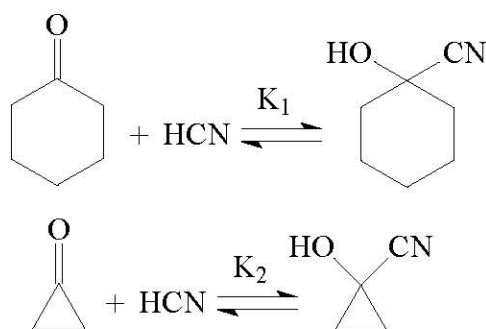
2、比较下列两烯烃的氢化热大小.....(>)



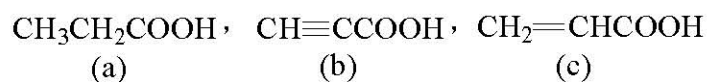
3、比较下述两卤代烃在 NaOEt-EtOH 中消去 HCl 的速度.....(>)



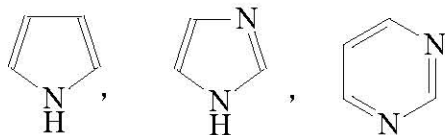
4、比较下列反应中 K₁ 和 K₂ 的大小.....(>)



5、比较的酸性大小

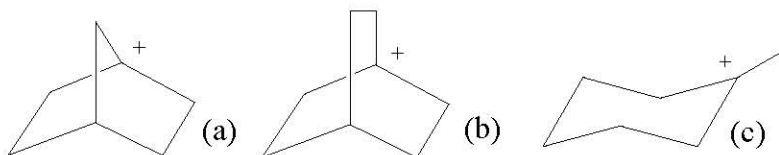


.....(> >)

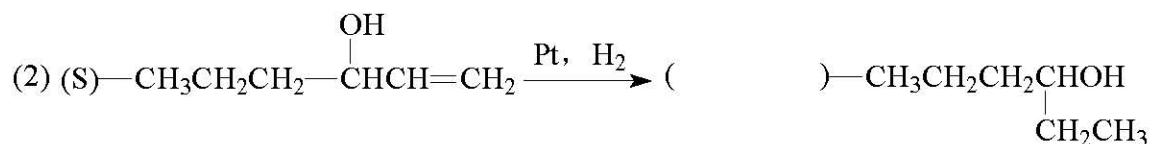
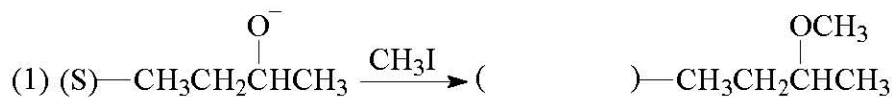


6、比较 (a) (b) (c) 碱性大小 (>)

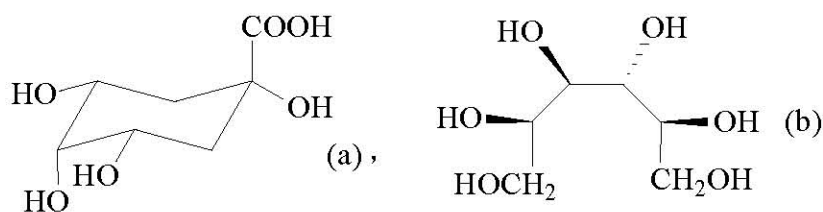
7、比较碳正离子的稳定性..... (> >)



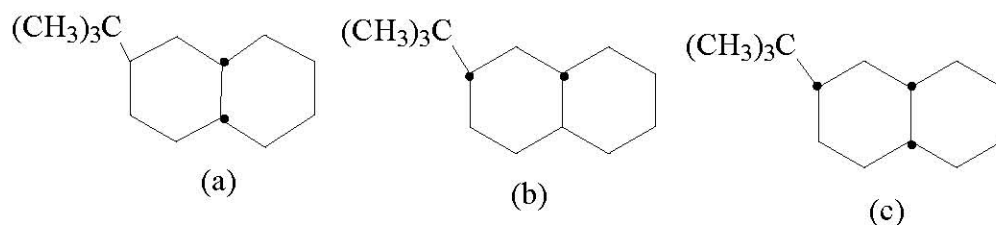
8、下列反应中，反应底物是光学性的，判断经反应后的构型(用 R/S 表示在相应的括号中)



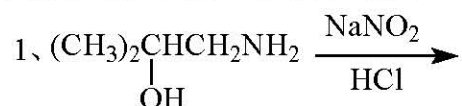
9、某天然产物 A 其结构式可能为下列两种结构(a 和 b)中的一种，现只知道 A 的比旋光度 $[\alpha]_D^{25} = +40.3^\circ$ ，你认为 A 为哪一种结构更合理，为什么？

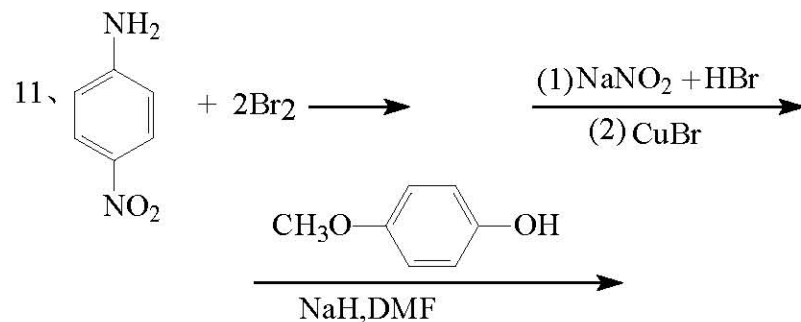
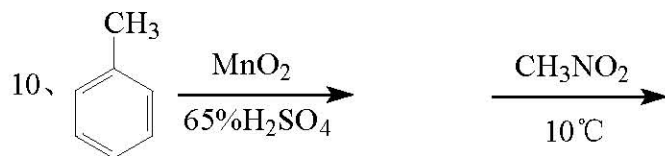
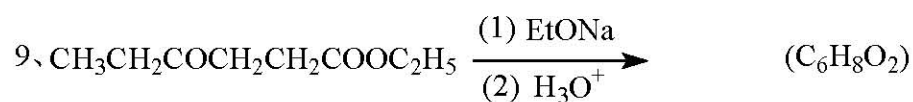
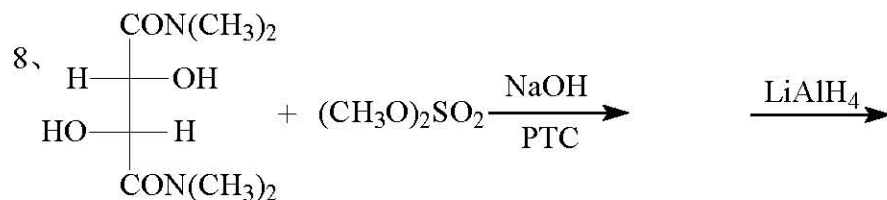
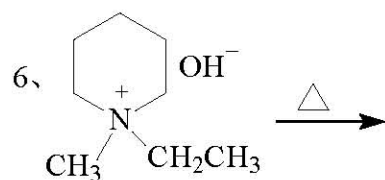
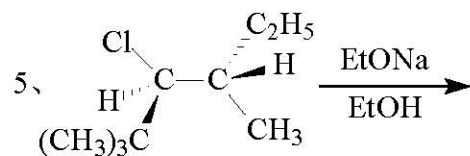
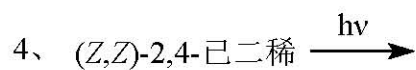
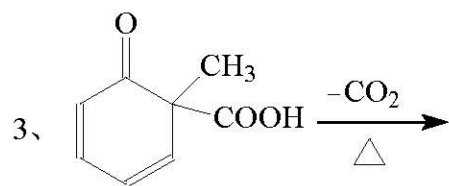
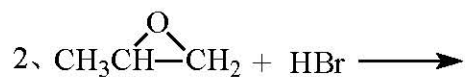


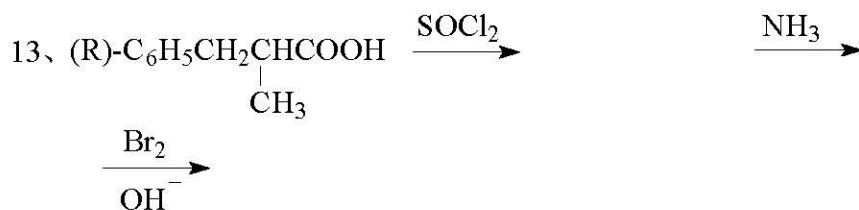
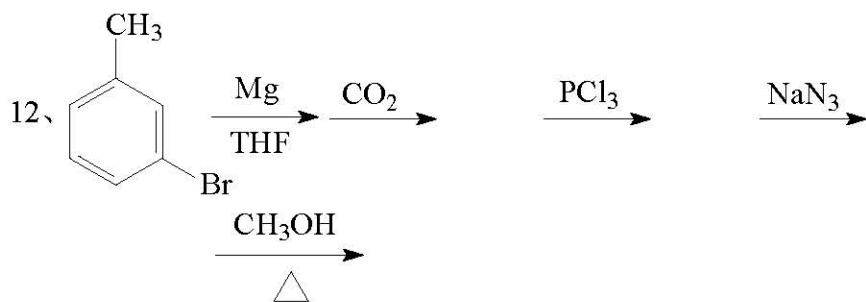
10、画出下述 3-叔丁基二环[4.4.0]癸烷不同构型的相应构象式。



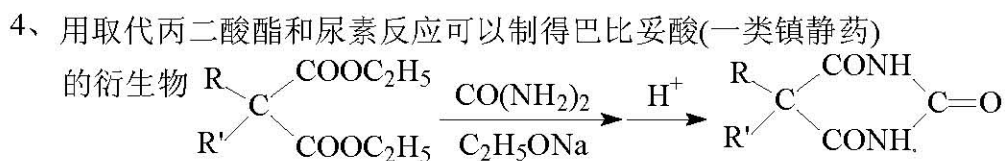
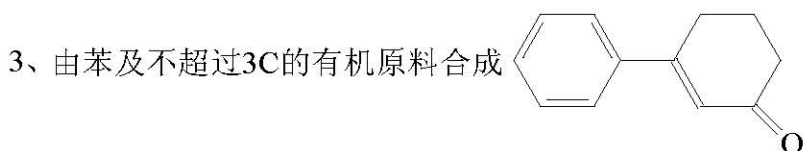
二、完成反应式(包括中间产物，最终产物。产物中有一种以上时，则写反应的主要产物。注意立体化学问题)(1-10 小题 2×10 分, 11-13 题 3×3 分, 共 29 分)



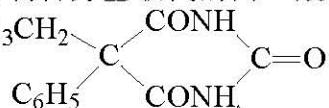




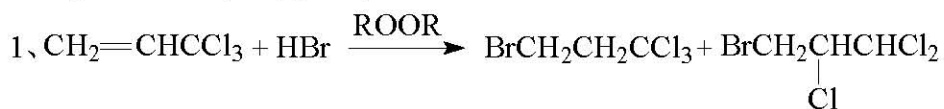
三、由指定原料合成下列各化合物：（无机试剂任选，16分）

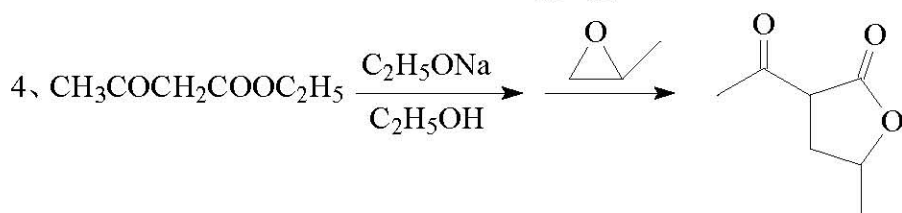
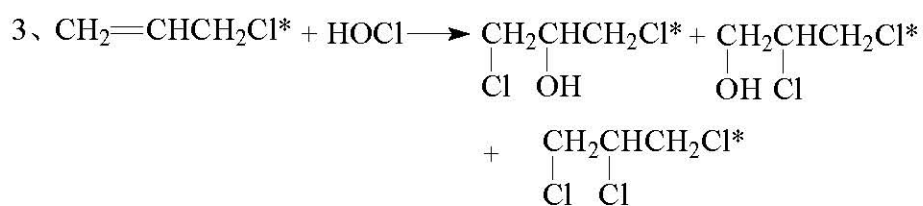
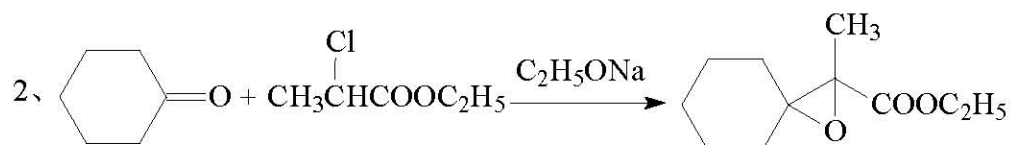


但由于芳卤不活泼，不能直接用它来制备芳基取代的丙二酸酯，请选用合适的有机原料合成 $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CONH}-\text{C}(=\text{O})-\text{CONH}-$



四、推测下列反应可能的机理：（16分）





五、结构推导：(9分)

1、中性化合物 A($\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$)，对碱稳定，在酸性溶液中 A 水解为 B($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$)和 C($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$)。B 与苯肼反应生成相应衍生物，而与 $\text{I}_2\text{-NaOH}$ 及 Tollens 试剂作用都显负反应。C 经氧化可生成 D($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$)，D 与 CaCl_2 水溶液生成不溶于水的 E($\text{C}_2\text{O}_4\text{Ca}$)，请推测 A、B、C、D、E 的结构式，并写出相关反应式。

2、化合物 F 的分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$ ，F 的红外光谱在 $3500\sim 3200\text{cm}^{-1}$ 区域中无吸收，F 的 ^1H NMR 谱显示： $\delta_1 1.0$ 和 $\delta_2 2.1$ ，其相对强度为 3: 2，试推测 F 的结构。

六、实验题：(9分)

在 250mL 反应瓶^[1]上配置上必要的反应装置^[2]，然后迅速称取 20g 无水 AlCl_3 放在反应瓶中，再加入 30mL 无水苯，在搅拌下，于 20 分钟内慢慢加入 6mL $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ 及 10 mL 无水苯的混合液，加完后在水浴上加热半小时，至无氯化氢气体逸出为止。反应瓶用冰水浴冷却，搅拌下慢慢加入 50mL 浓盐酸与 50mL 冰水的混合物，至固体完全溶解，分出苯层^[3]，水层用 15mL 苯萃取两次，合并苯层，依次用 5%NaOH 溶液，水各 20mL 洗涤，苯层用无水 MgSO_4 干燥，除去苯后，再蒸馏收集沸点为 $198\sim 202^\circ\text{C}$ 的馏份，得苯乙酮 $4\sim 5\text{g}$ ^[4]。

请仔细阅读上述步骤后再回答有关问题：

[1] 使用什么形状的反应瓶？

[2] 除反应瓶外，还需要哪些玻璃仪器？并画出反应装置图。

[3] 如何分出苯层？

[4] 用什么装置蒸出苯乙酮？