

南京大學 2004 年攻讀碩士學位研究生入學考試試題(三小時)

考試科目名稱及代碼

有機化學和物理化學 334

適用專業:

無機化學, 分析化學, 有機化學, 物理化學

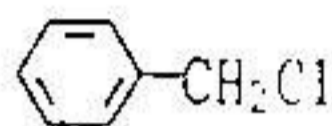
注意:

1. 所有答案必須寫在“ 研究生入學考試答題紙”上, 寫在試卷和其他紙上無效;

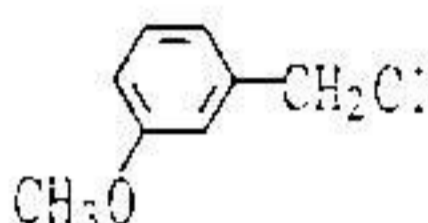
2. 本科目允許/不允許使用無字典存儲和編程功能的計算器。

一、按下列題意回答問題: (16 分)

1. 比較下列苄基氯在含水丙酮中發生溶劑分解反應的相對速率(> >)



(a)

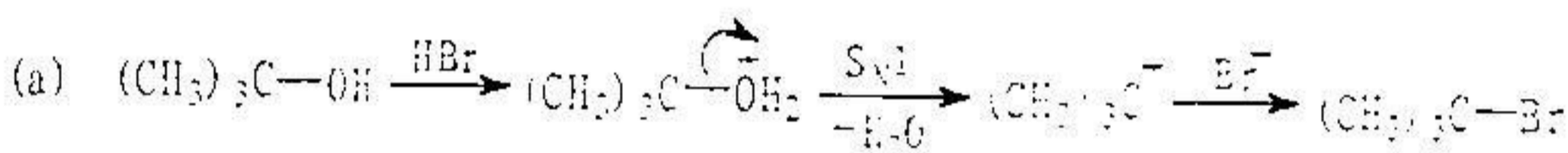


(b)

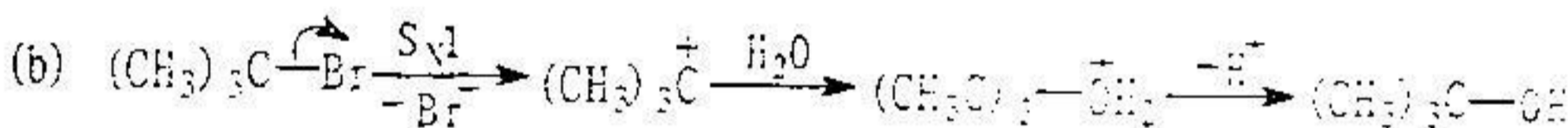


(c)

2. 叔丁醇與 HBr 按 S_N1 机理起下列取代反應: ()

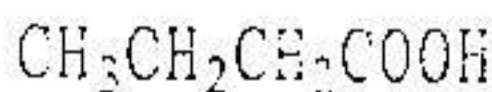


其逆反應為:

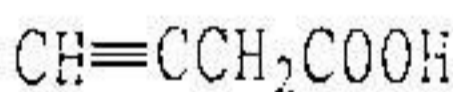


試考察當溶劑極性增加時, 是有利於正反應還是有利於逆反應?

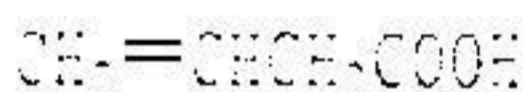
3. 比較下列幾種酸的酸性強弱: (> >)



(a)

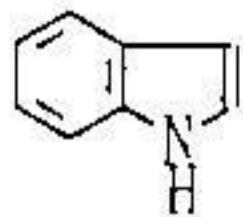


(b)



(c)

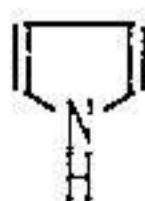
4. 將下列含氮化合物的鹼性由強到弱排列: (> >)



(a)

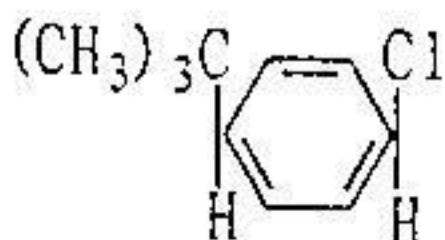


(b)

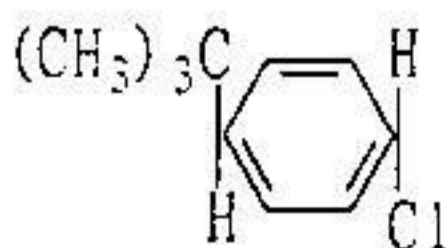


(c)

5. 比較下列氯代環己烷在 C₂H₅ONa/C₂H₅OH 作用下起 E2 反應的速率(>)



(a)

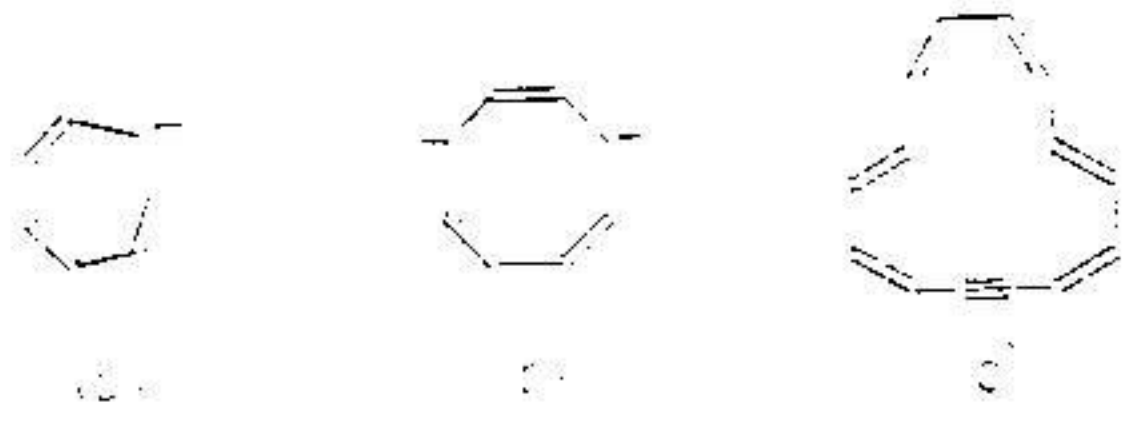


(b)

6. 比较下列四组烯烃和 5-环己烯的稳定性，并指出其稳定性顺序。

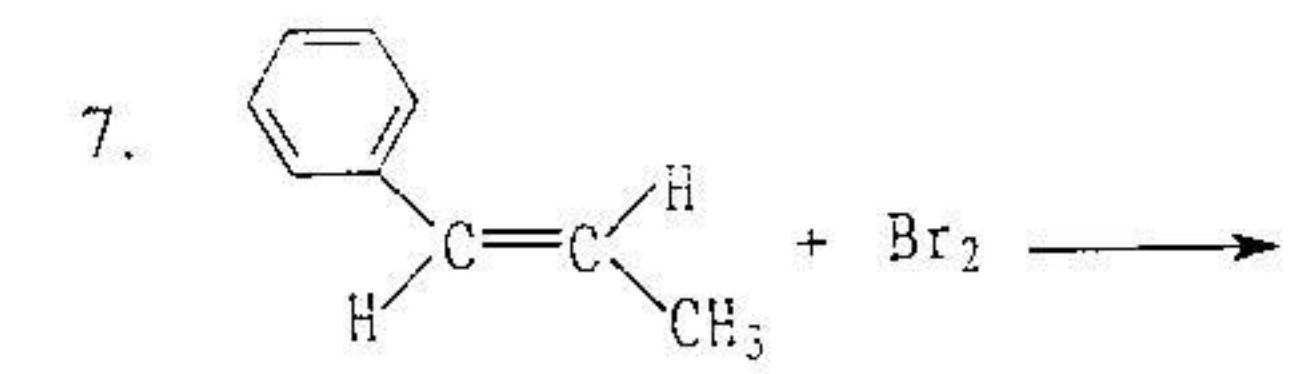
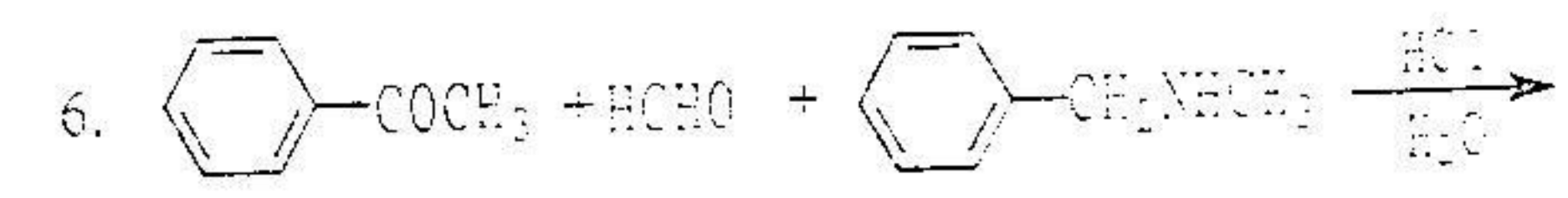
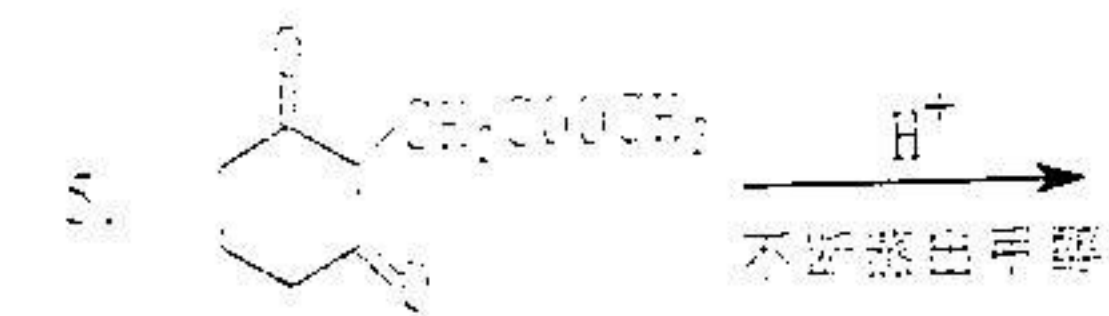
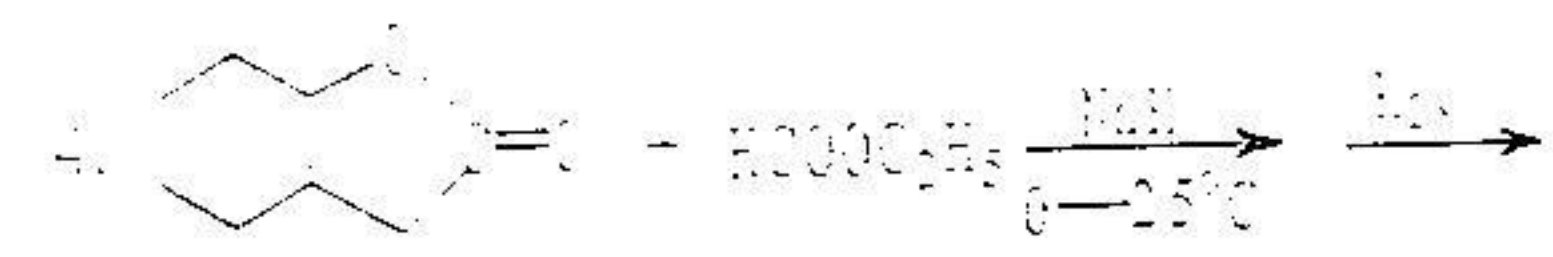
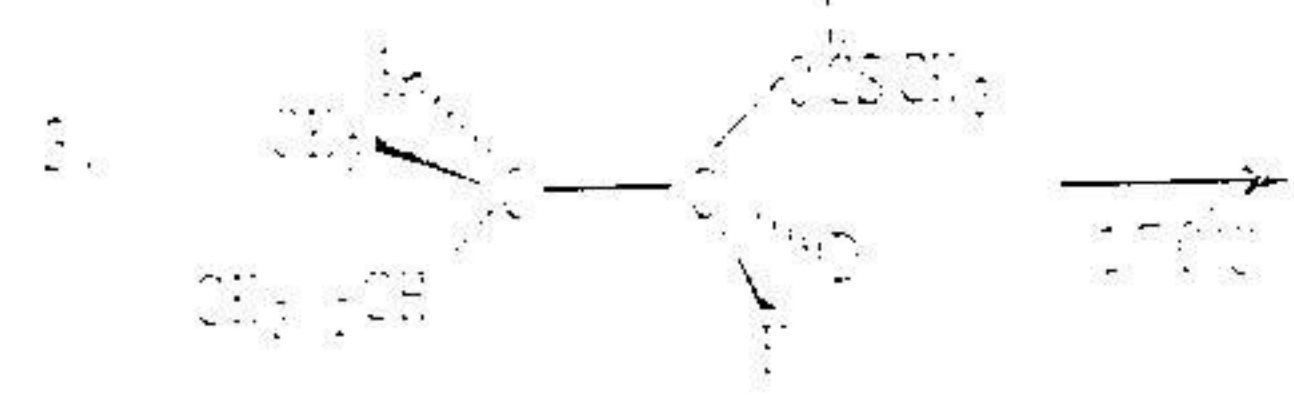
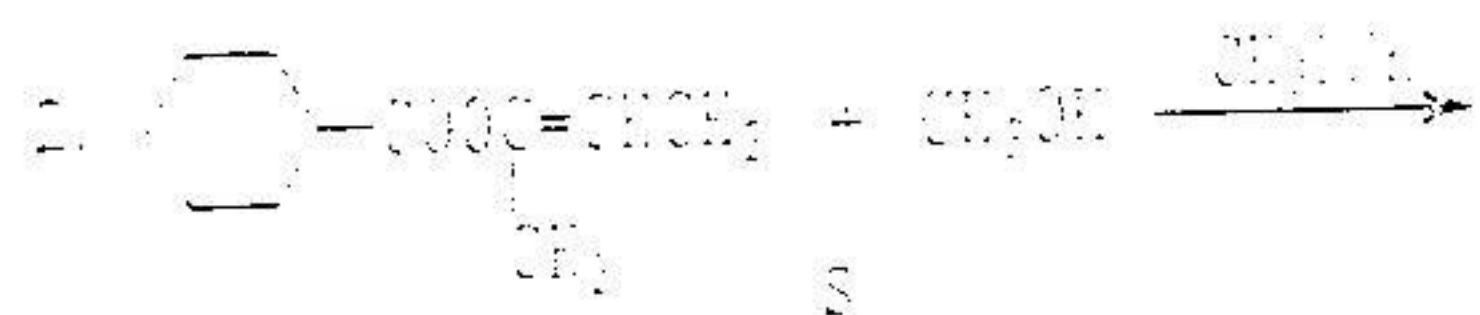
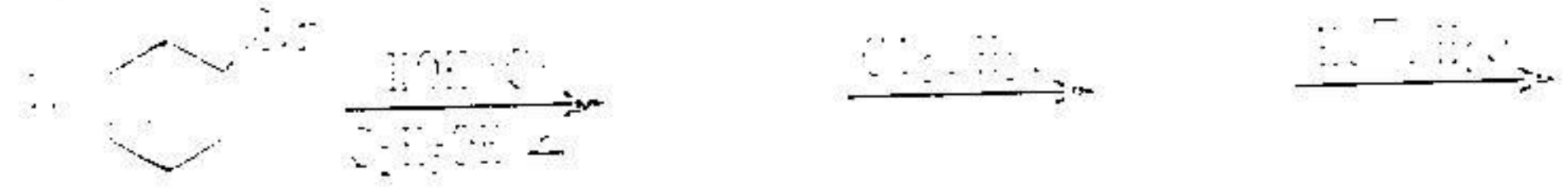


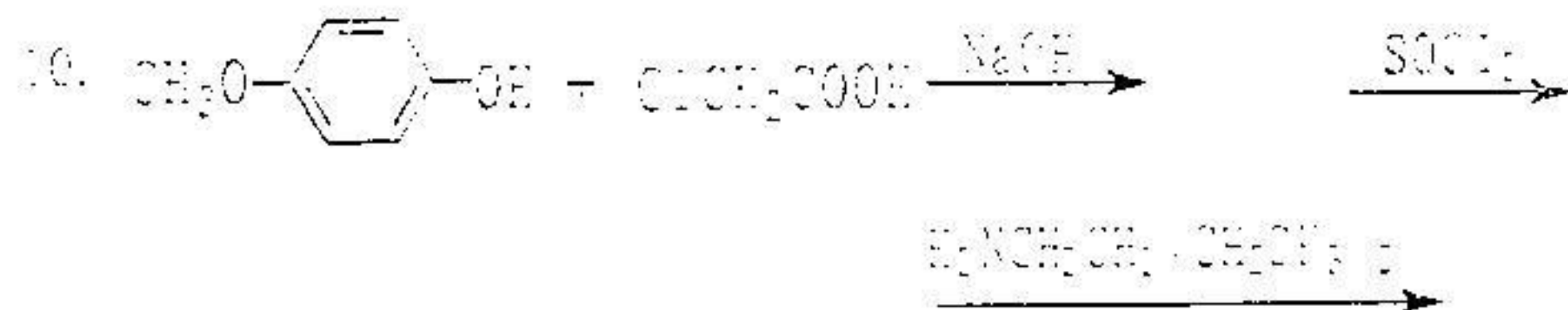
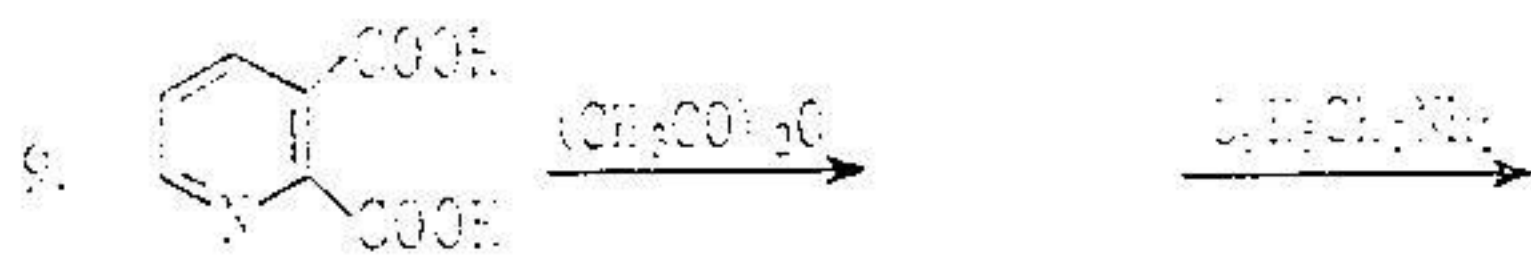
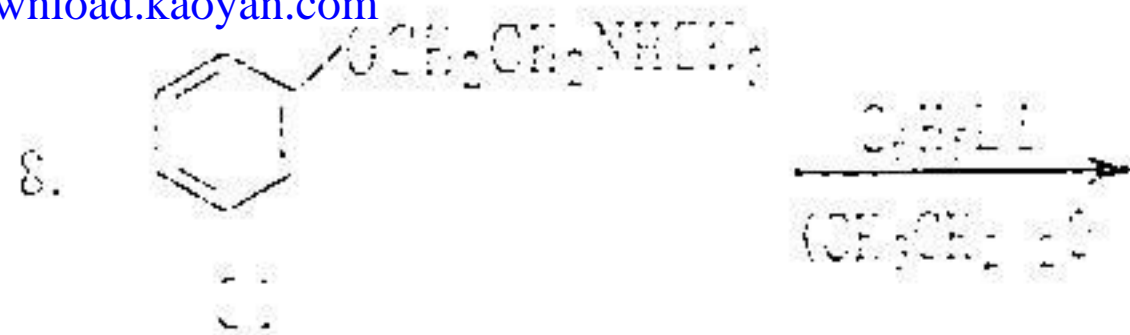
7. 下列结构为芳香性吗？



8. 邻硝基苯酚和邻硝基苯胺在结构上有什么共同点？它们都可以与同一种试剂发生分子内缩合反应生成内盐，写出该试剂并写出内盐的结构，画出内盐的共振式。

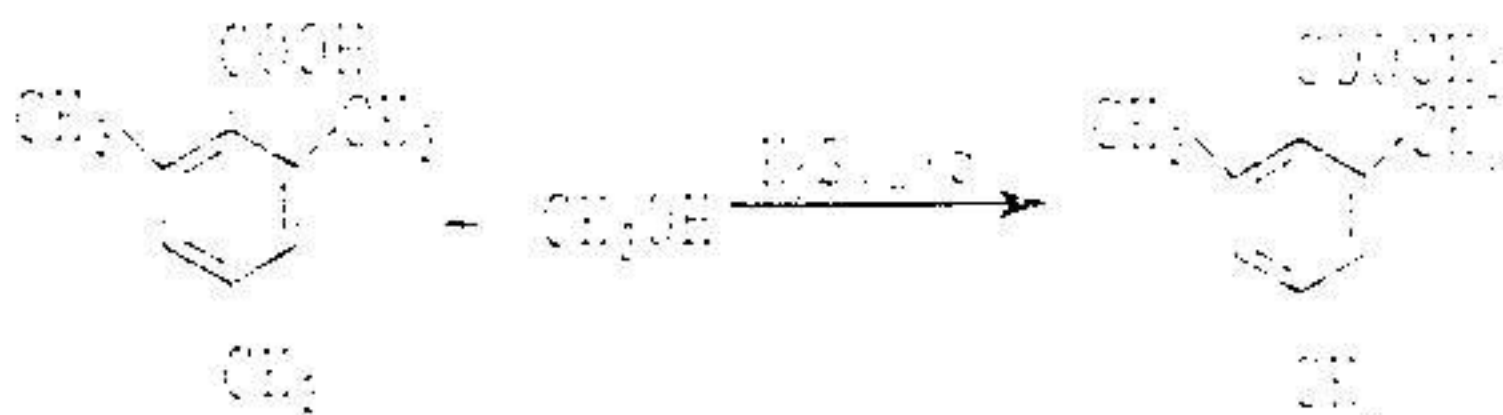
二、完成下列反应式，写出其主要产物(注明立体化学)。(20分)



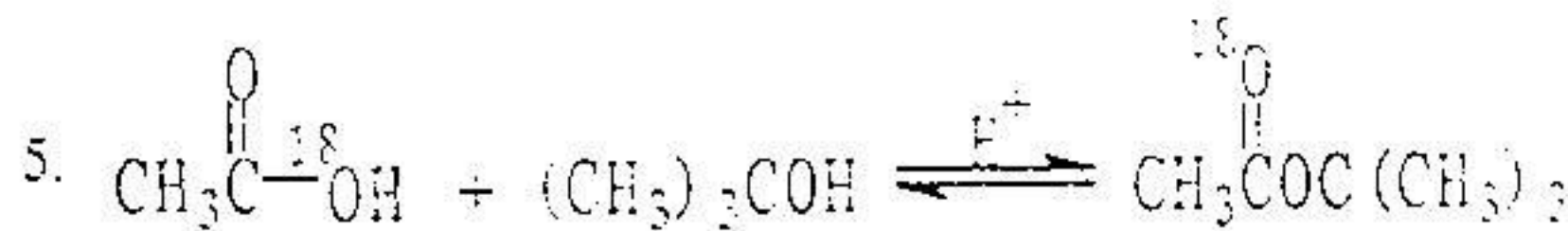
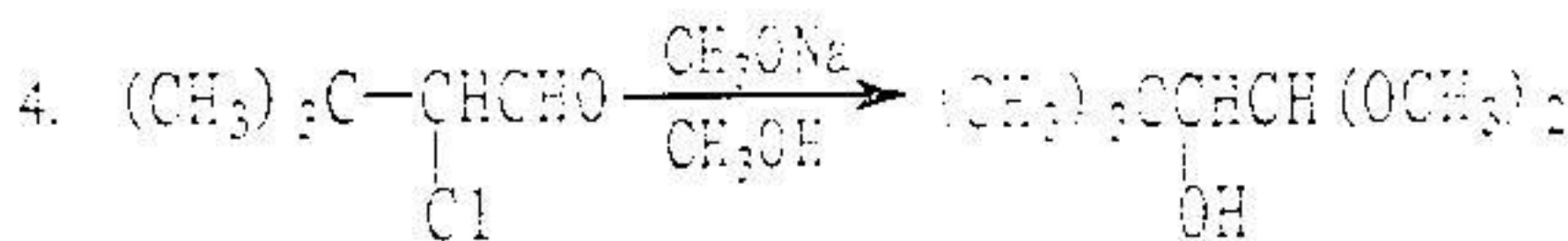
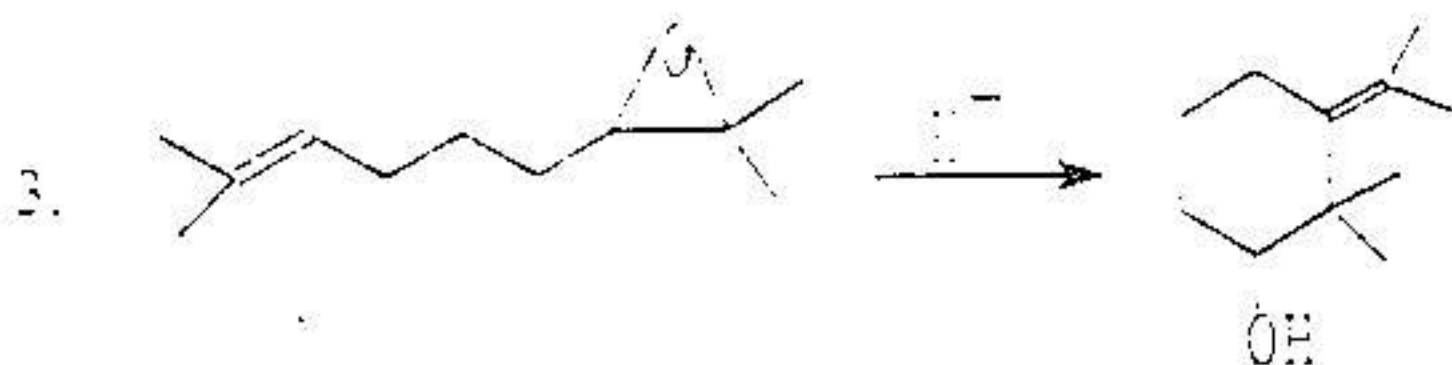
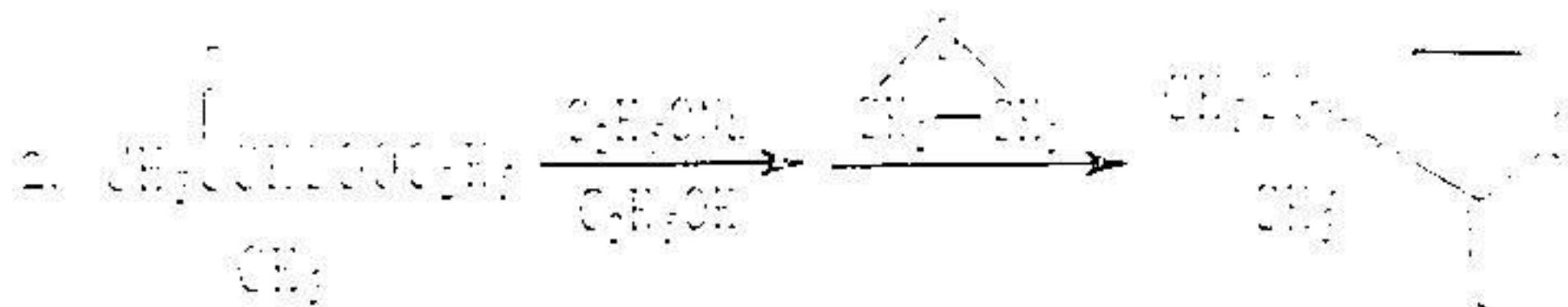


三、对下列反应建议合理的反应机理：(20分) (2,3,4,5 题任选三题)

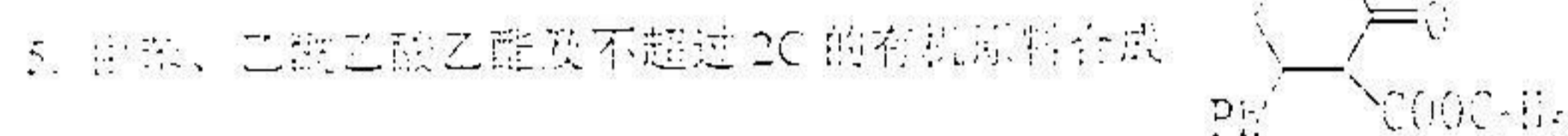
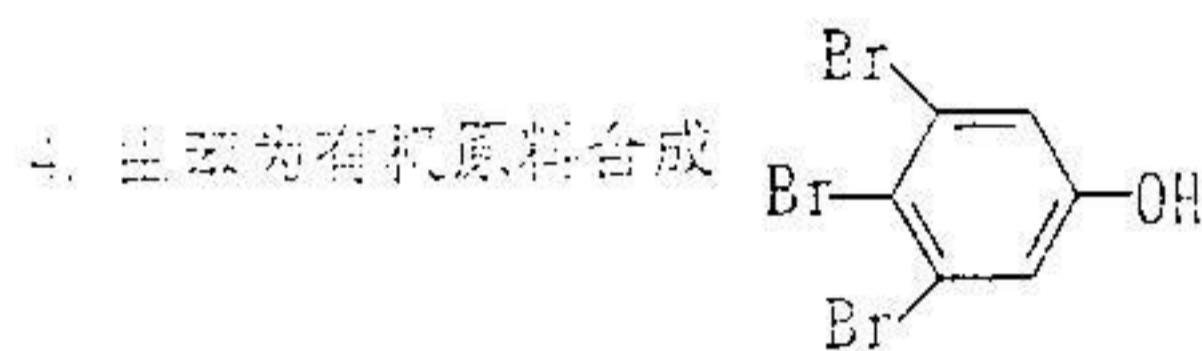
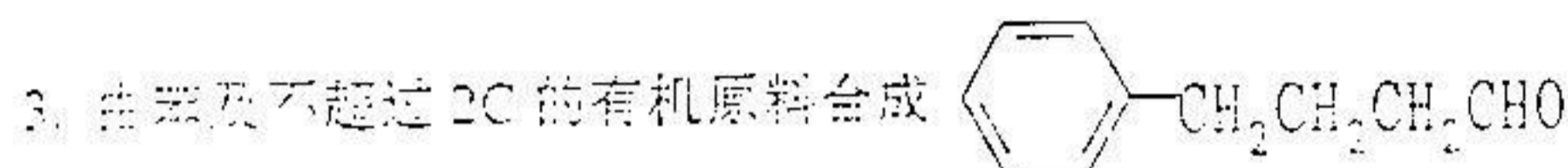
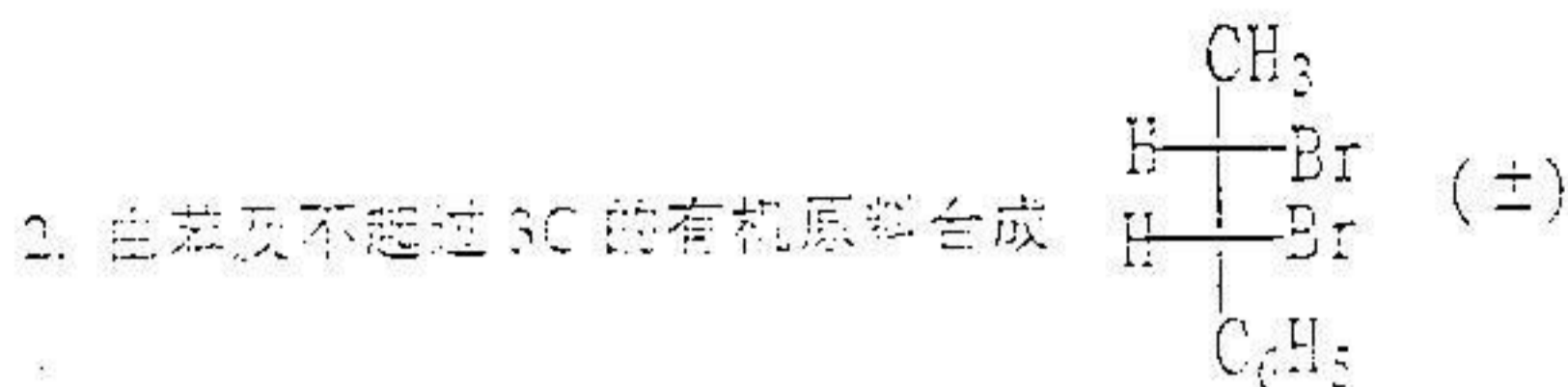
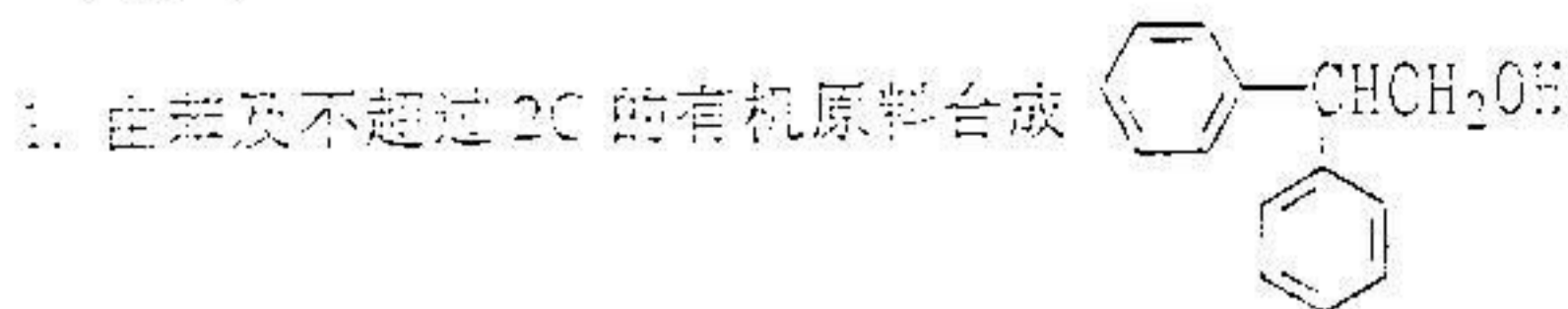
1. 吡啶甲酸催化下，2,4,6-三甲基苯甲酸与甲醇反应生成 2,4,6-三甲基苯甲酸甲酯



2. 写出该反应详细各步骤的机理，并指出该反应的机理类型(如亲电取代、亲核取代等)



四、合成(无机试剂可任意使用)(20分)(任选四题)



五、推出下列化合物的结构(10分)

1. 化合物 A, 分子式为 C_5H_8O , 其光谱数据如下:

IR: 1725cm^{-1} 处有强吸收.

$^1\text{H-NMR}$: (δ) 1.2(d, 6H), 3.3(m, 1H), 9.7(d, 1H)ppm

试推出化合物 A 的结构, 并说明 IR、 $^1\text{H-NMR}$ 谱的归属.

2. 化合物 A, 分子式为 $C_5H_9NO_2$, 是具 R-构型的手性化合物, 不溶于水和稀酸, 但可溶于 NaOH 溶液. 当化合物 A 溶于 NaOH 后再酸化, 则给出 A 的一对外消旋体; R-构型 A 经 H_2/Ni 催化还原, 得到 R-构型的化合物 B, 分子式为 C_5H_9N ; B 用 HNO_2 处理后, 水解得到不旋光的醇 C 和 D 的混合物. 试推测出化合物 A、B、C 和 D 的结构, 并用反应式表示其反应过程.

六、实验题(共 14 分)

由苯甲酸乙酯与溴化苯基镁反应制备三苯甲醇

1. 在 250mL 反应瓶中, 用 1.5g 镁屑(0.06mol)和 6.4mL 溴苯(0.06mol, 溶于 25mL 乙醚)制备成 Grignard 试剂.

(1). 画出制备 Grignard 试剂的反应装置图。(4 分)

(2). 对反应所用的仪器及试剂有什么特殊要求?(2 分)

2. 将上述制备的 Grignard 试剂溶液在冰水浴冷却下, 加入 3.6mL 苯甲酸乙酯(3.8g, 约 0.03mol)溶于 15mL 乙醚的溶液, 加热回流 1h, 冷却后加入 20g

碎冰，然后再加入 10mL 稀盐酸(1:1)，分解加成产物。分出醚层，水层用 15mL 乙醚提取一次，合并乙醚层，蒸去乙醚，残留物进行水蒸气蒸馏。冷却，过滤，固体用乙醇-水重结晶，得三苯甲醇纯品 4.5g(产率的 58%)，熔点 160~162℃。

(3). 画出水蒸气蒸馏的装置图(4分)

(4). 这里水蒸气蒸馏的目的是什么?(2分)

(5). 举出任意一本可以查找化合物熔点、沸点等物理常数的工具书(中文或外文)的书名。(2分)

分析化学部分(共50分)

十、填空(20分)

(1) (4分) 用吸收了 CO_2 的标准 NaOH 溶液测定工业 HAc 的含量时，会使分析结果_____；如以甲基橙为指示剂，用此 NaOH 溶液测定工业 HCl 的含量时，对分析结果_____。(填偏高、偏低、无影响)

(2) (2分) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 作为基准物用来标定 HCl 溶液的浓度，有人将其置于干燥器中保存。这样，对标定 HCl 溶液的浓度会_____。(填偏高、偏低、无影响)

(3) (4分) 含有 $0.010\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Mg}^{2+} - \text{EDTA}$ 配合物的 $\text{pH} = 10$ 的碱性溶液中， $[\text{Mg}^{2+}] = \underline{\hspace{2cm}} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $[\text{Y}^{4-}] = \underline{\hspace{2cm}} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $\lg K_{\text{MgY}} = 8.7$ ， $\text{pH} = 10$ ， $\lg \alpha_{\text{Y}(\text{OH})} = 6.45$ 。

(4) (4分) 在 $\text{pH} = 5.0$ 的 $\text{HAc} - \text{Ac}^-$ 缓冲溶液介质中，以 EDTA 滴定 Pb^{2+} 至化学计量点时，当溶液中 ac^- 浓度增大时， pPb^{2+} 和 pPb_{ST} 值的变化情况是 pPb^{2+} _____； pPb_{ST} _____。(填增大、减小、不变)

(5) (4分) $0.10\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 铝氟配合物溶液中，已知其中游离 F^- 的浓度为 $0.010\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。溶液中配合物的两种主要存在形式是 _____ 和 _____；其浓度分别为 _____ 和 _____ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。(Al³⁺-F 配合物的 $\lg \beta_1 - \lg \beta_2$ 分别为 6.1, 11.1, 15.0, 17.8, 19.4, 19.80)

(6) (2分) 利用 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($M_r = 222.6$) 沉淀形式称重，测定 MgO ($M_r = 40.32$) 时，其换算因数为_____。

