

南京大学 2006 年攻读硕士研究生入学试题(三小时)

考试科目名称及代码: 有机化学和仪器分析 334

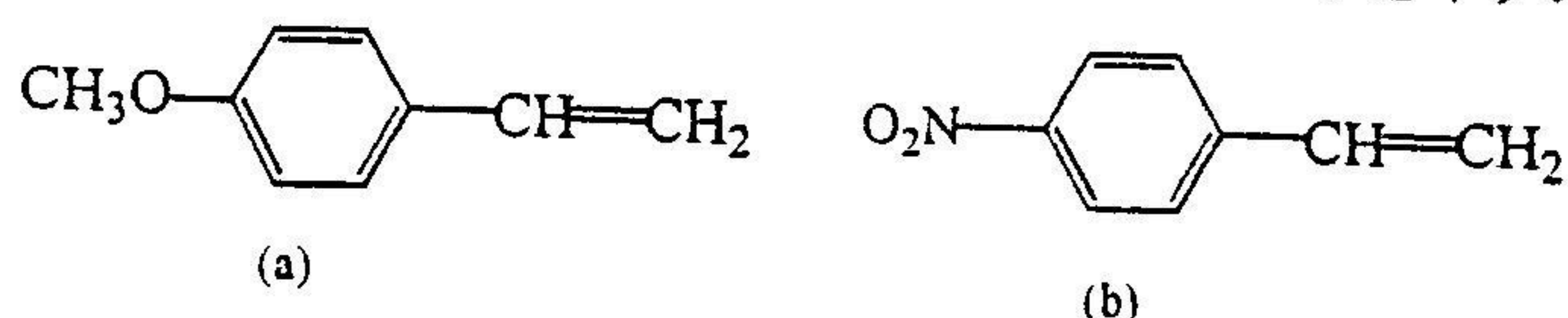
适用专业: 无机化学、分析化学、有机化学、物理化学

(本试卷共 150 分, 有机化学 90 分, 仪器分析 60 分)

注意: 1. 所有答案必须写在“ 研究生入学考试答题纸”上, 写在试卷和~~其~~他纸上无效;
2. 本科目~~目~~ 允许使用无字典存储和编程功能的计算器。

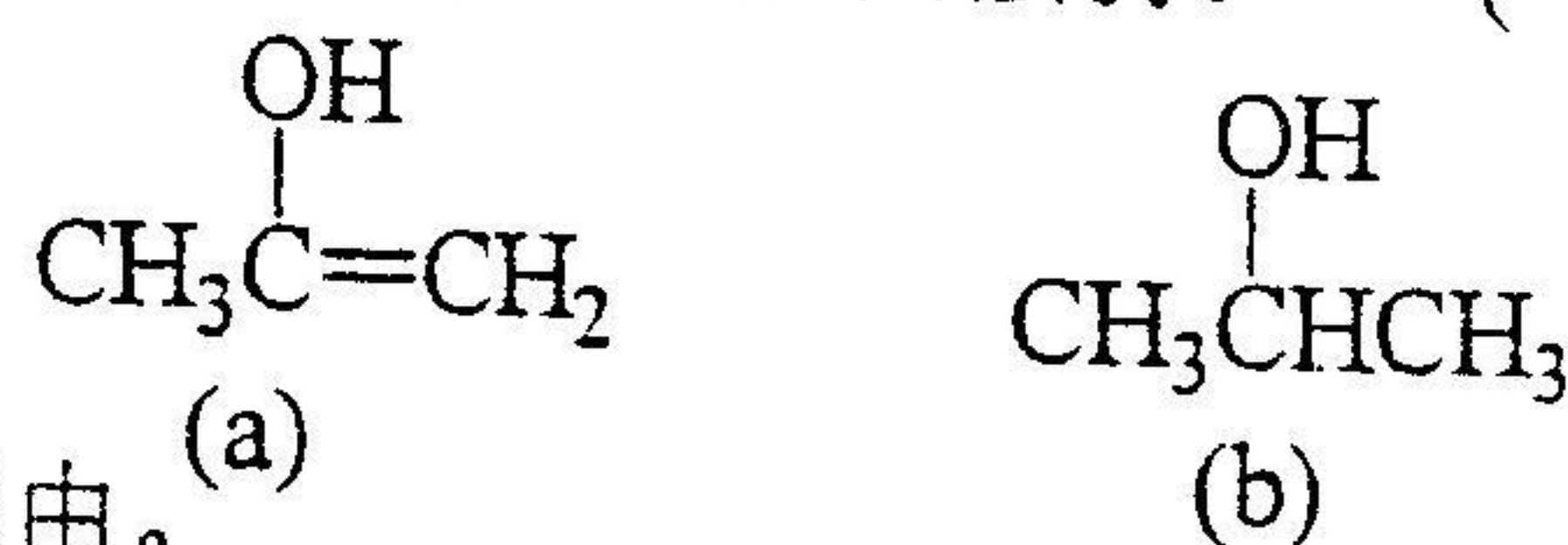
一、按下列题意回答问题: (10 分)

1. 比较下列取代苯乙烯与 HCl 起加成反应的速率大小。 (>)



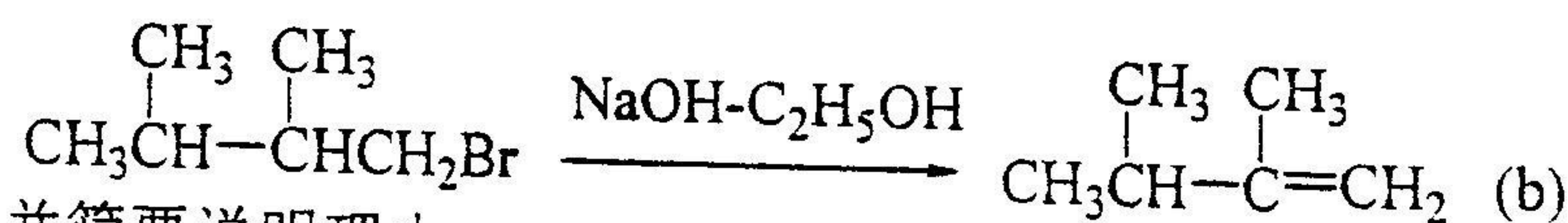
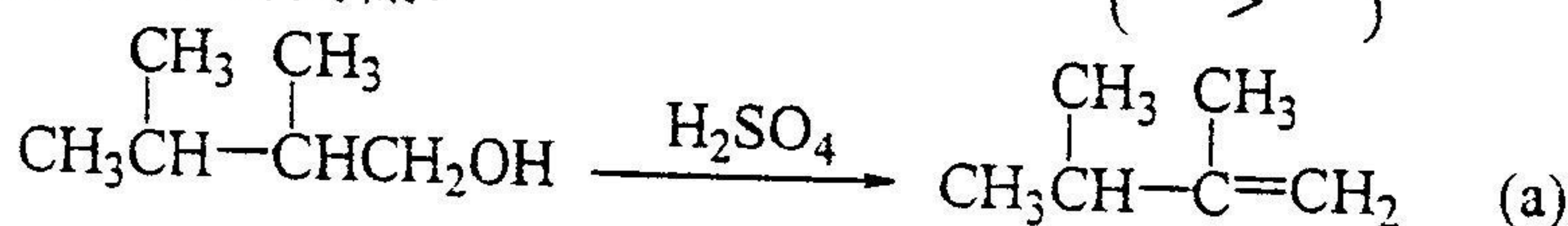
并画出相应的反应能线图, 用 Hammond 假定解释速率不同的原理。

2. 比较下列烯醇和仲醇的酸性强弱。 (>)



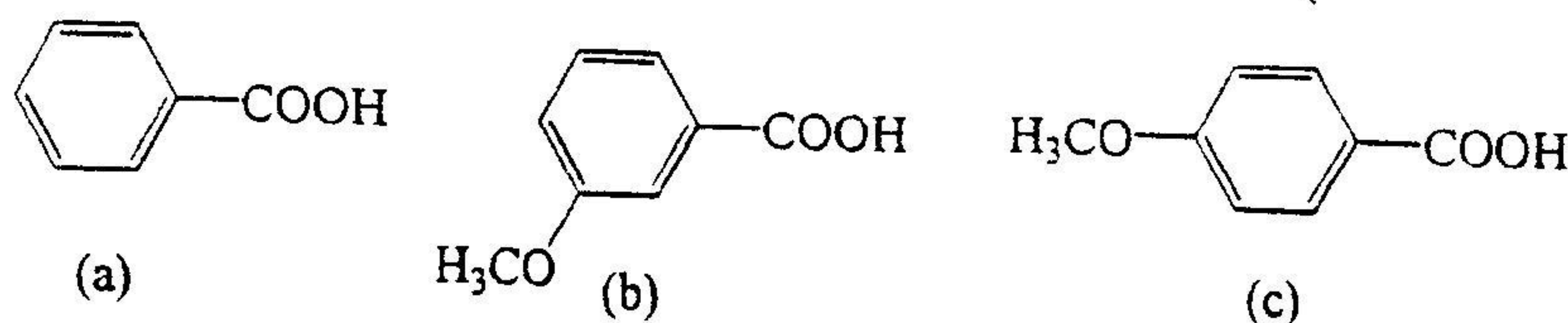
并说明理由。

3. 下列两反应都可以在相应的条件下发生消去反应, 生成 2,3-二甲基-1-丁烯: 比较产率的高低。 (>)



并简要说明理由。

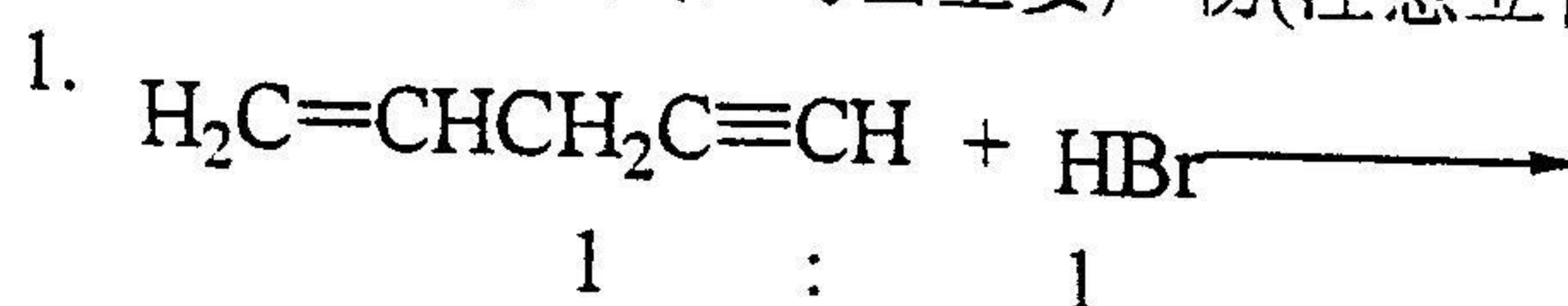
4. 比较下列化合物的酸性, 按由强到弱排列: (> >)



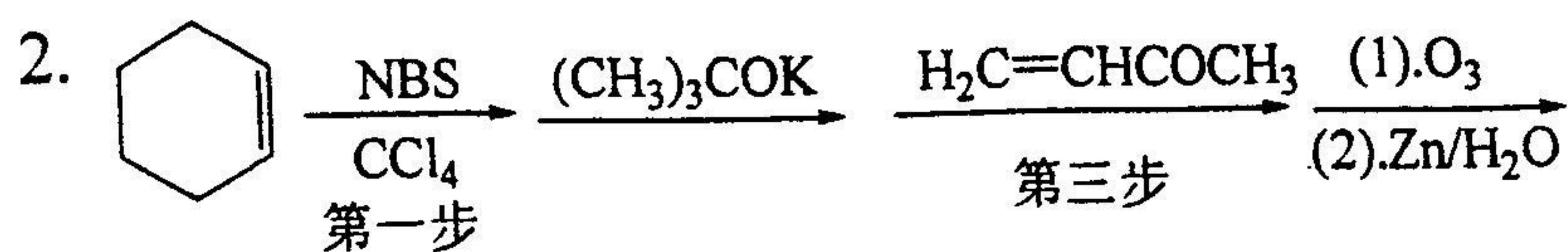
并简要说明理由。

5. 用光谱方法区别 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$

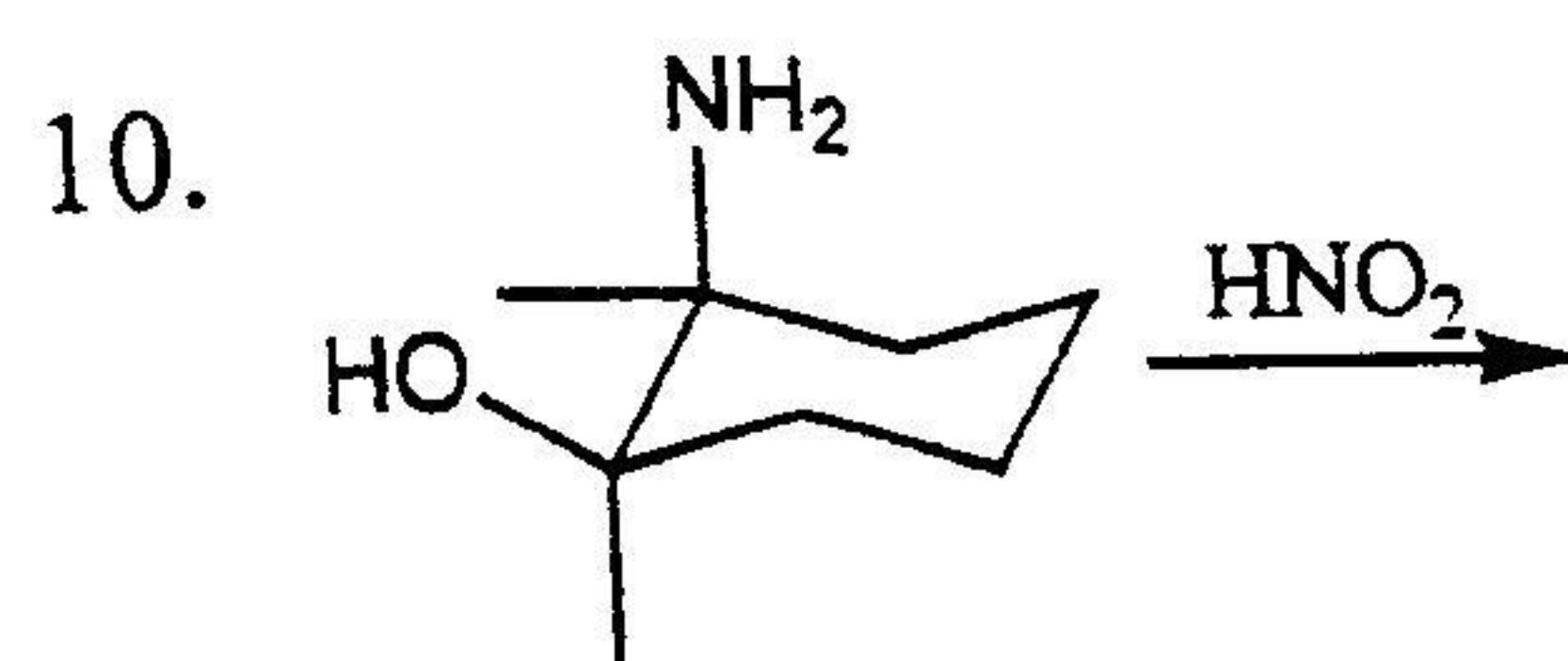
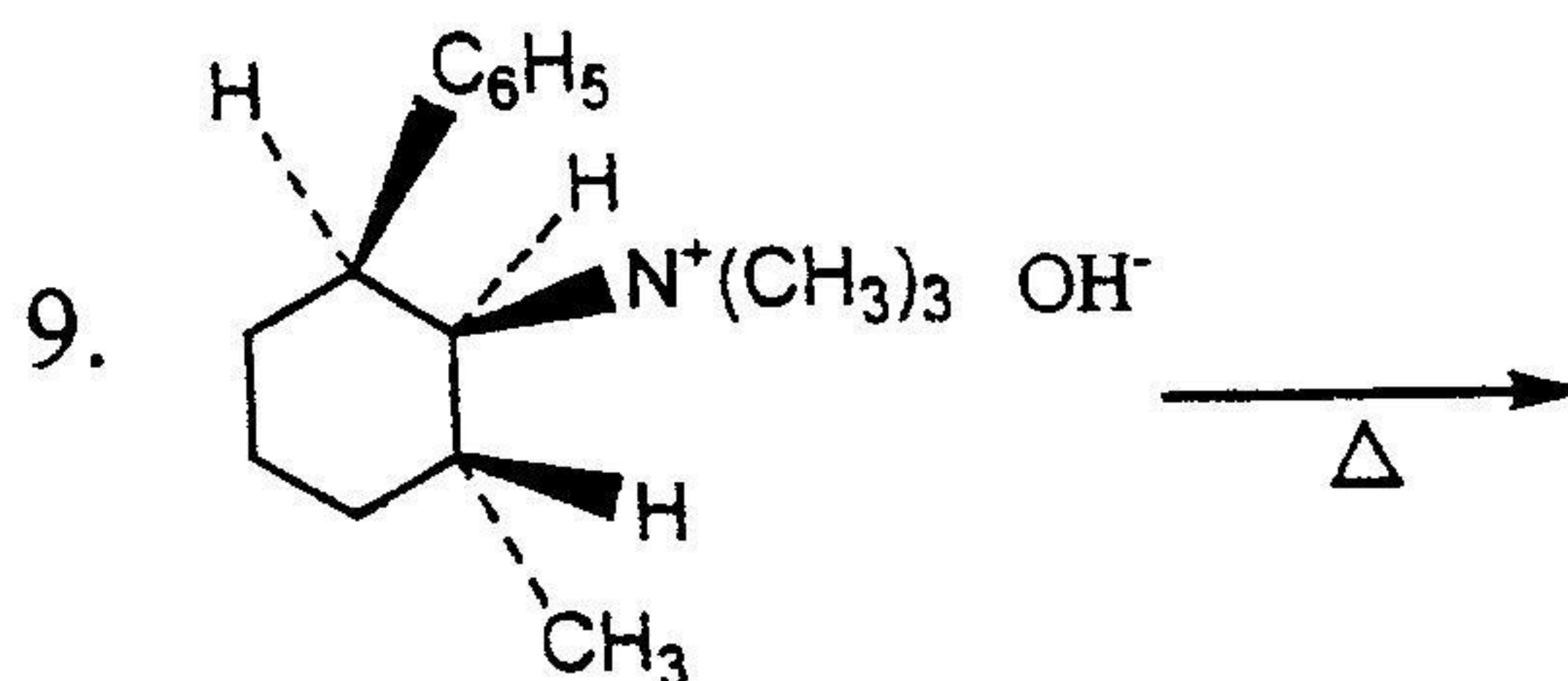
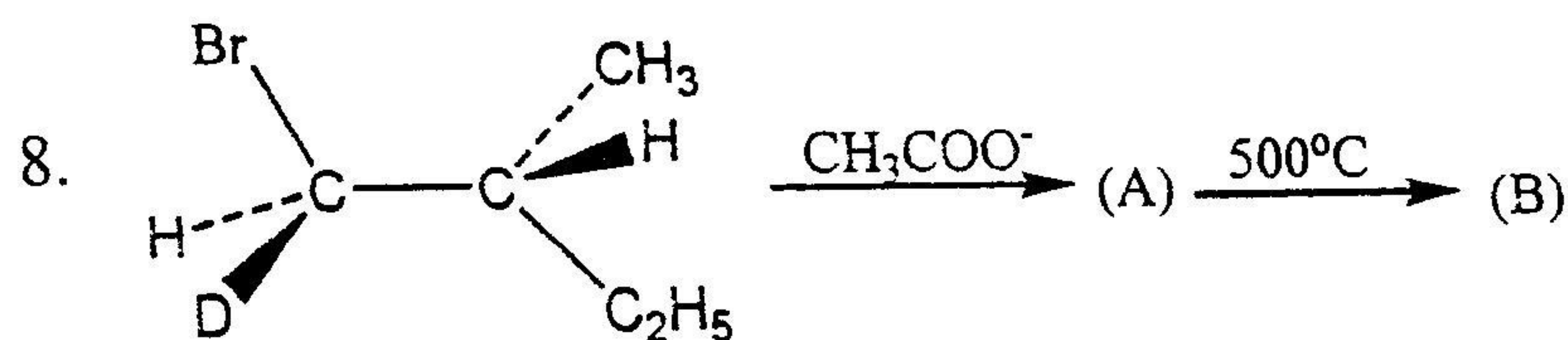
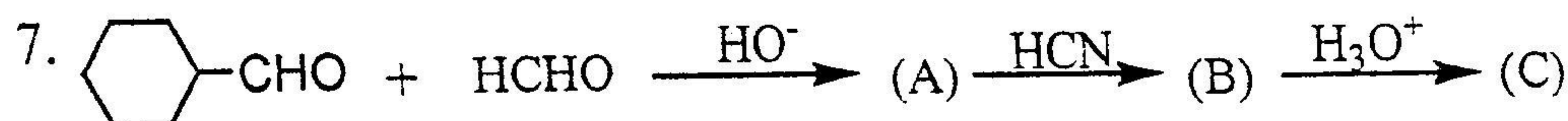
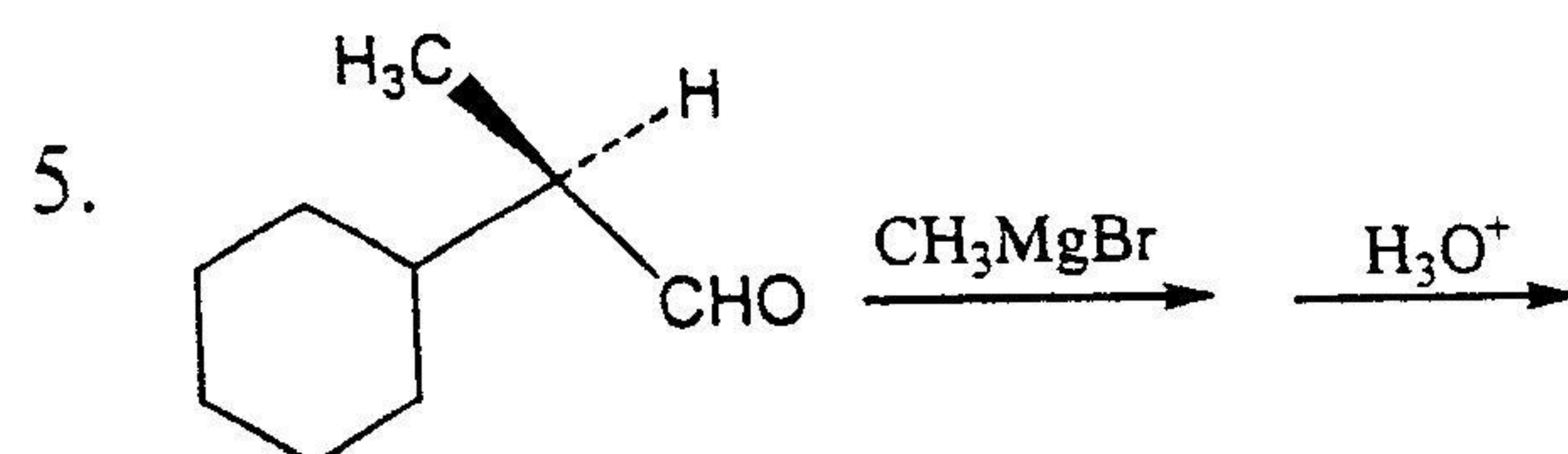
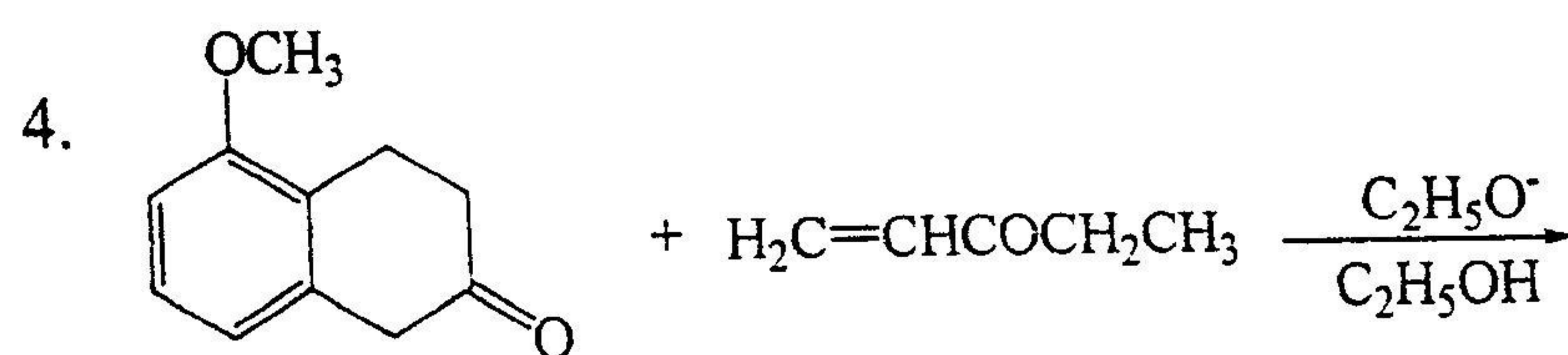
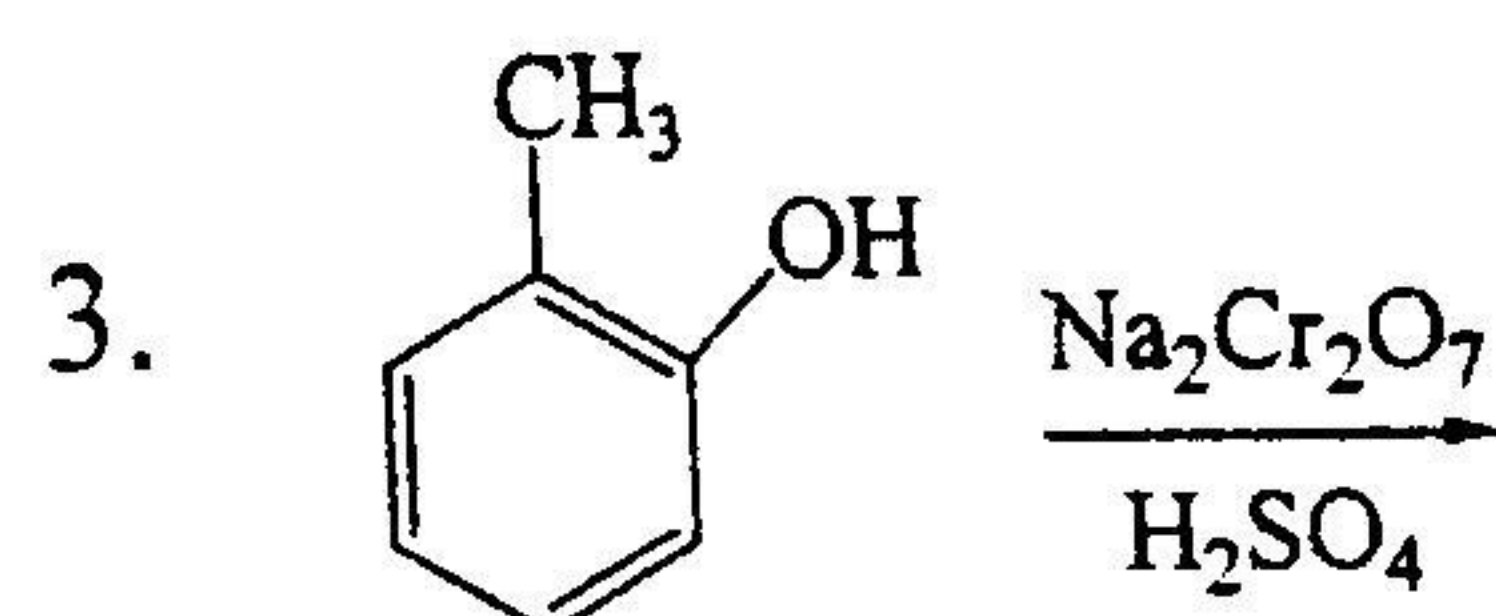
二、完成下列反应式, 写出主要产物(注意立体化学), 并回答相关问题: (20 分)



并说明理由。

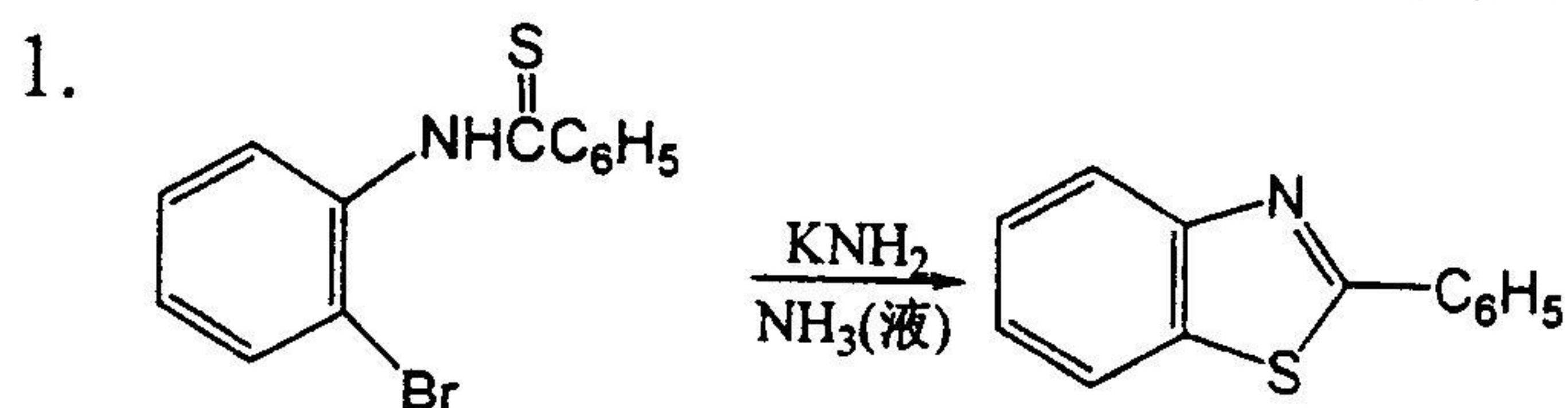


指出第一步和第三步各属什么反应机理。

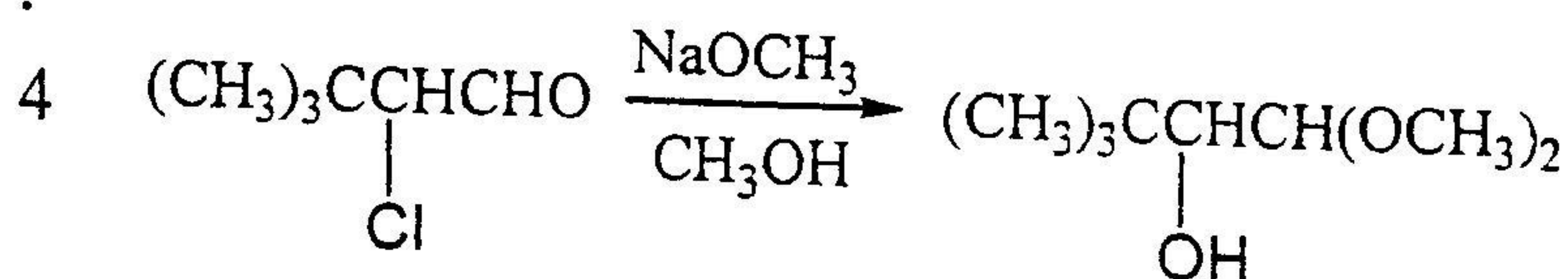
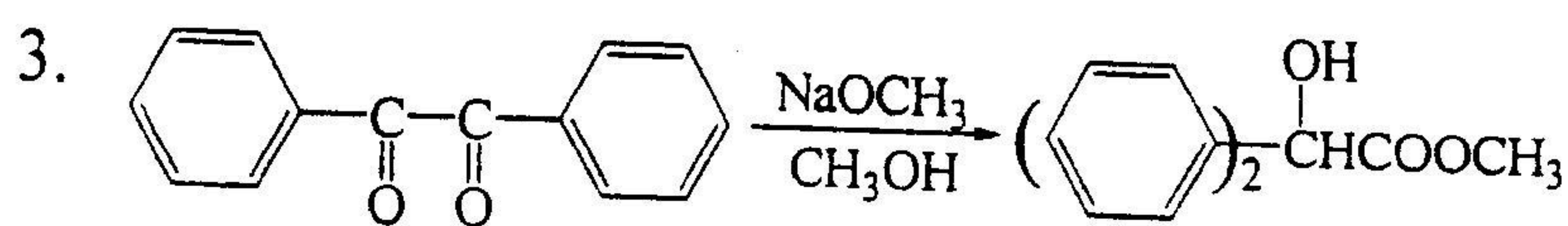
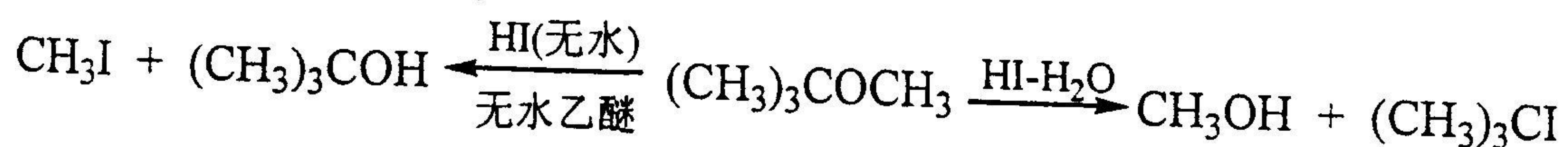


南京大学 2006 年攻读硕士学位研究生入学考试试题 (三小时)

三、对下列反应建议合理的反应机理: (12 分) (任选三题)

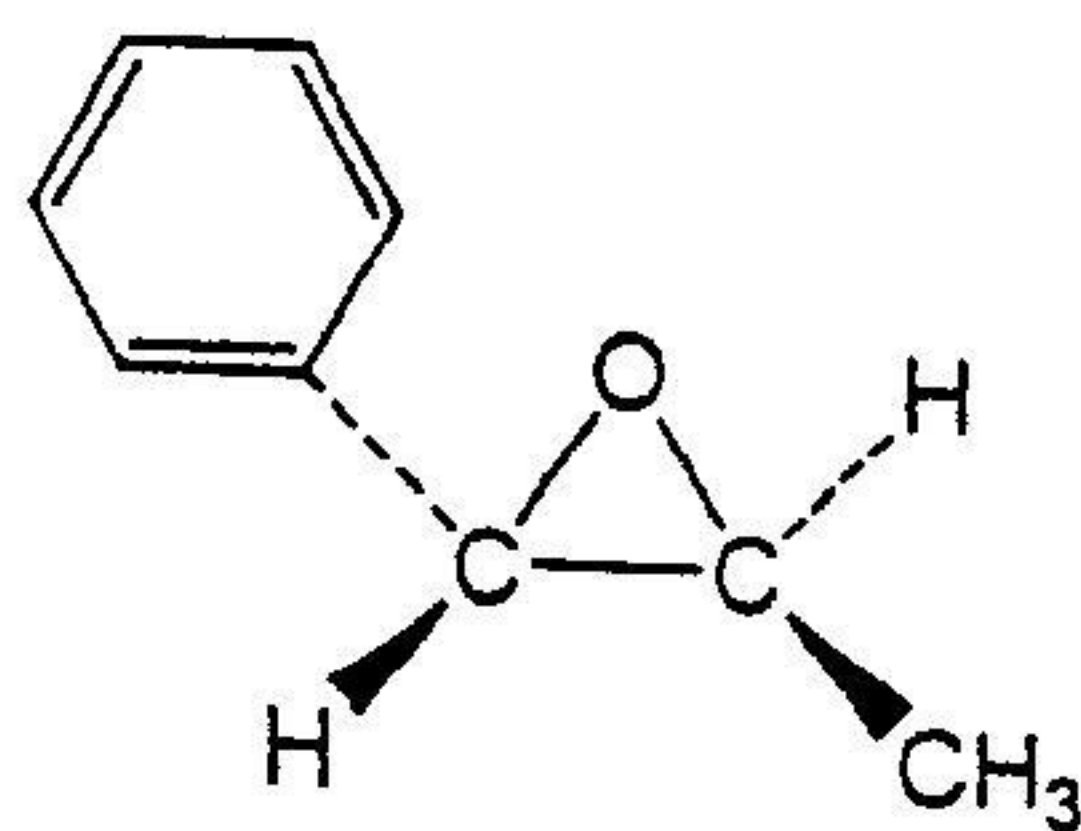


2. 甲基叔丁基醚与 HI 分别在无水乙醚和水溶剂中反应, 其得到的产物不同, 用反应机理说明其反应结果。

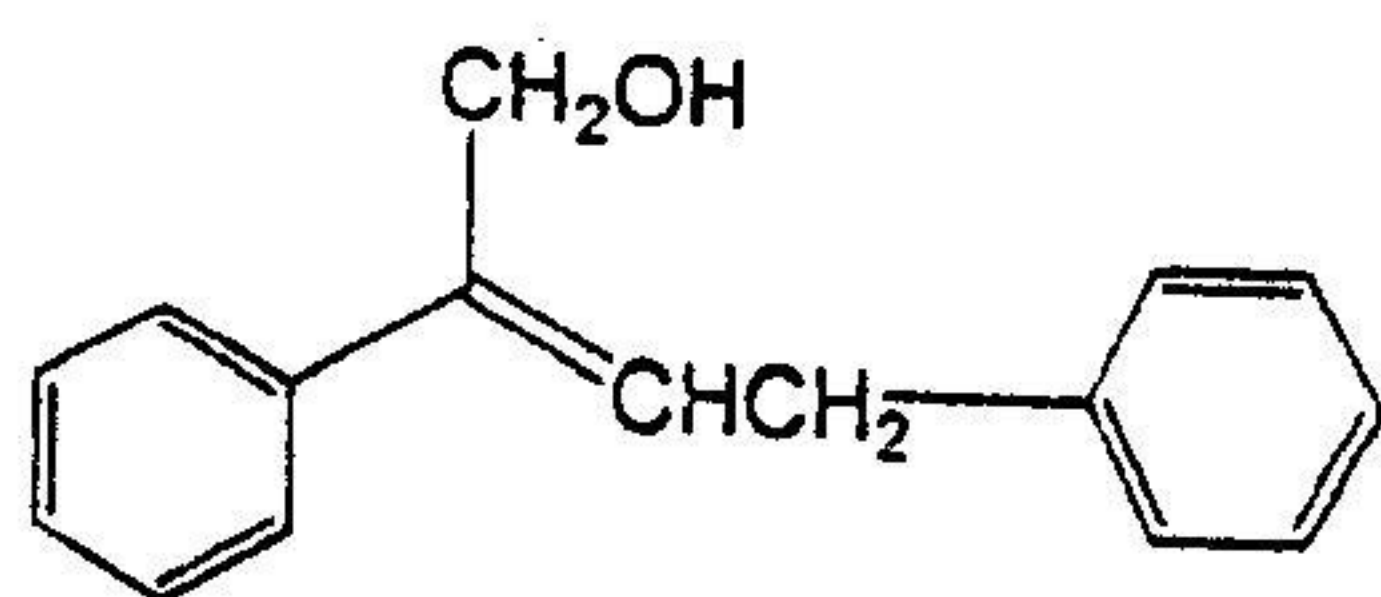


四、根据给定有机原料(无机试剂可任意使用)合成下列各化合物: (12 分) (任选三题)

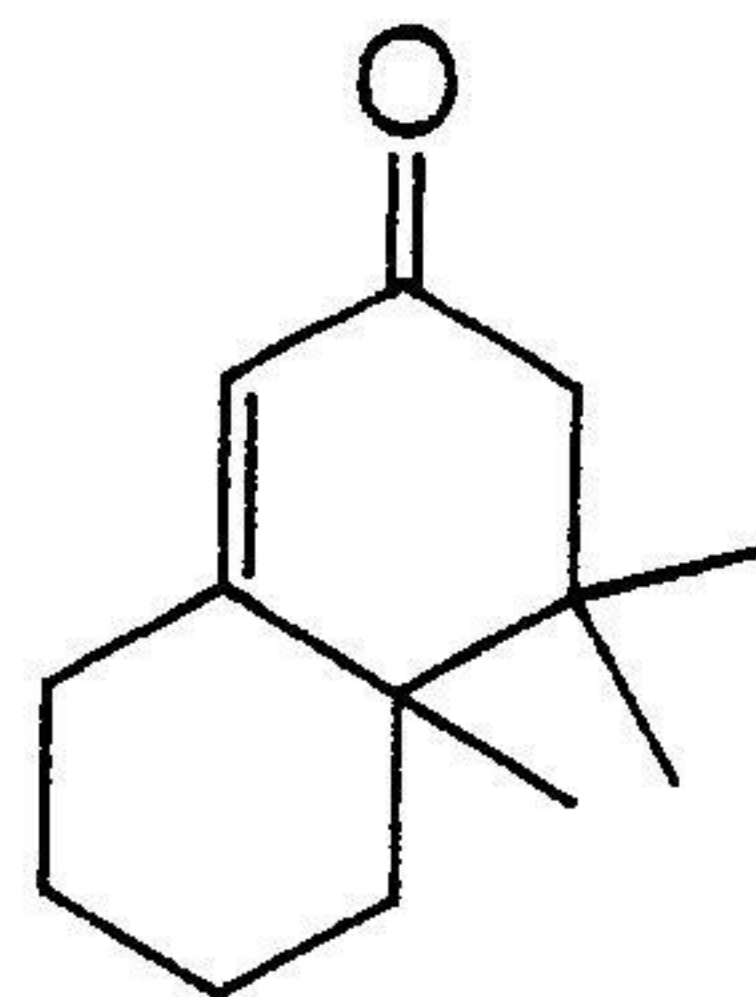
1. 由苯及不超过两个碳的有机原料合成:



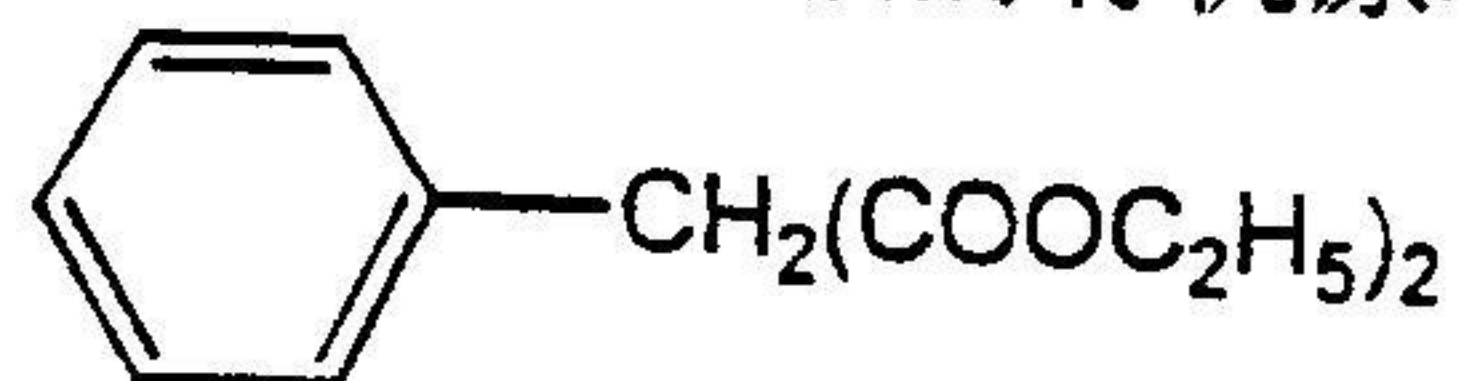
2. 由苯及不超过两个碳的有机原料合成:



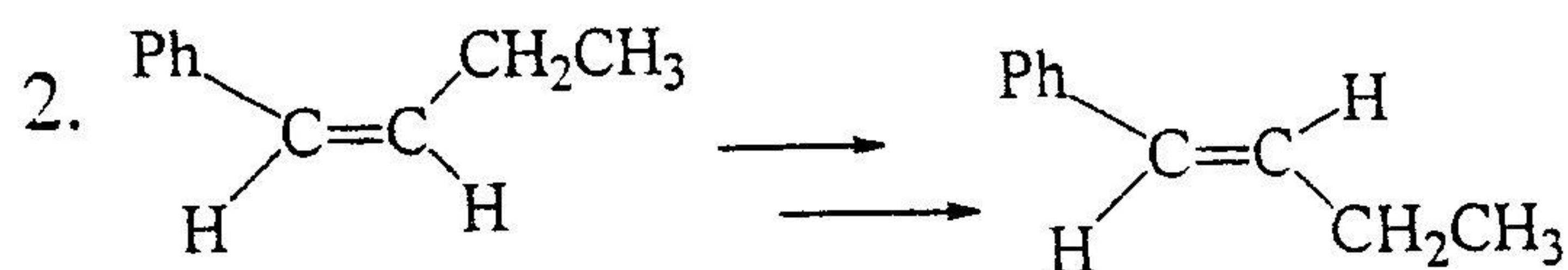
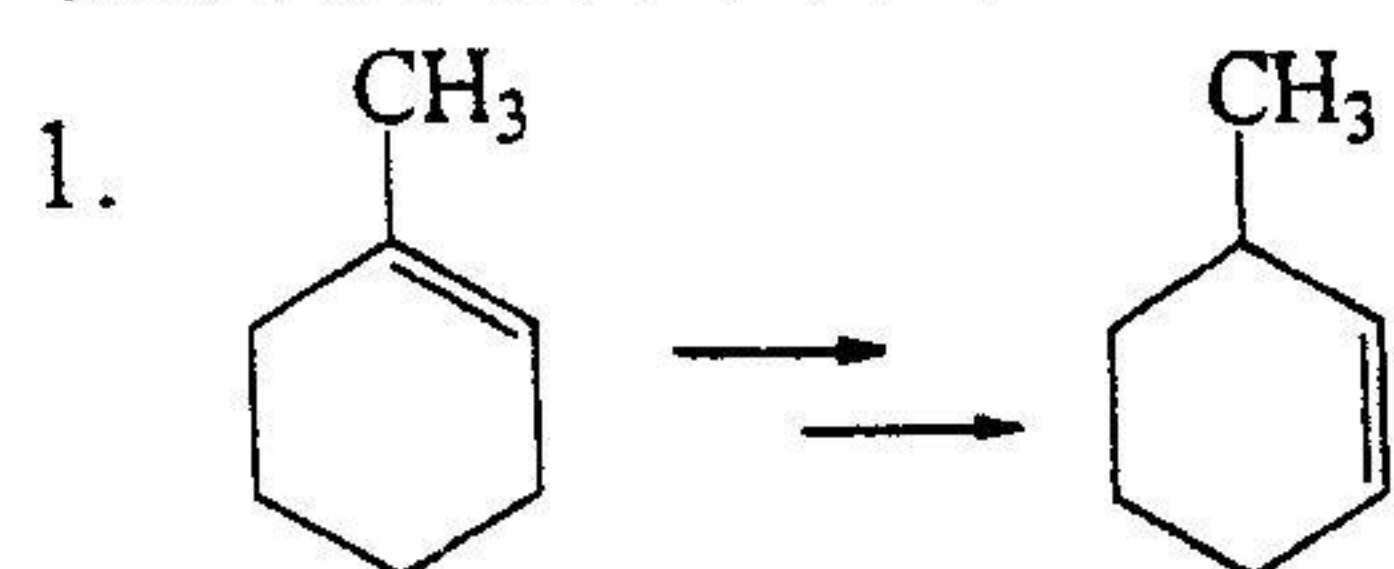
3. 由环己酮及不超过 3 个碳的有机原料合成:



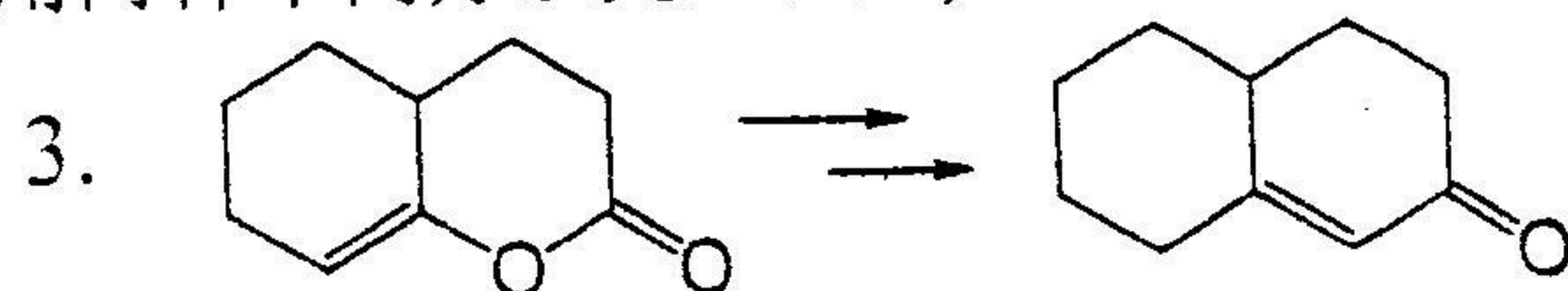
4. 由甲苯及不超过两个碳的有机原料合成:



五、如何实现下列转变：(12 分)

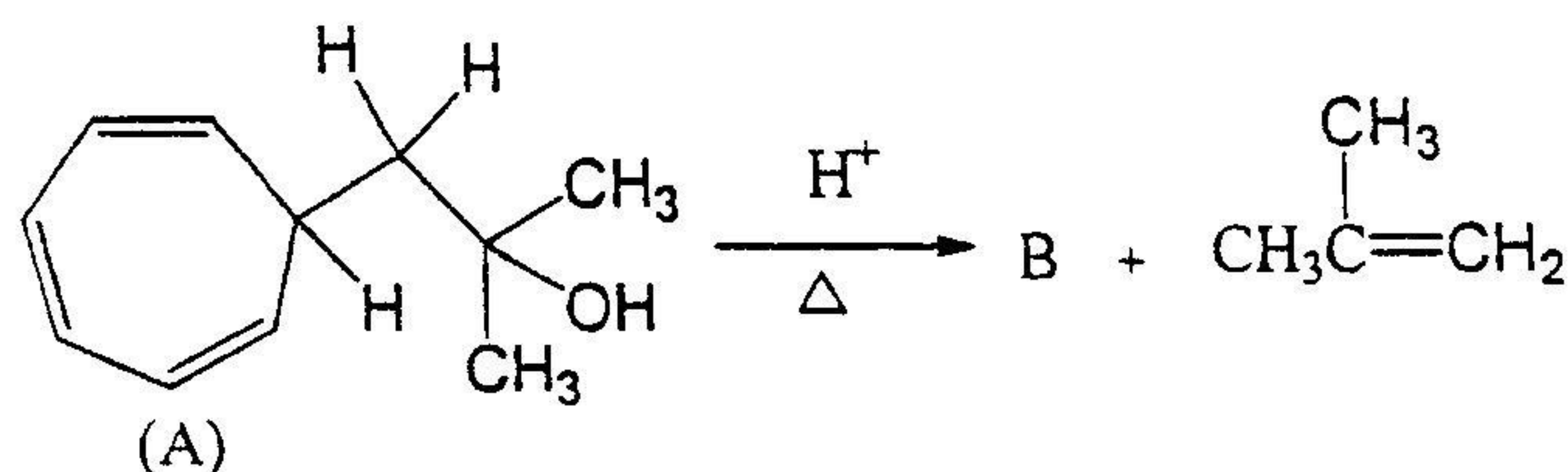


(用两种不同方法完成转变)



六、推出下列化合物的结构：(8 分)

1. 化合物 A 为叔醇，在酸催化下加热，得不到通常的消去产物，而得到化合物 B、2-甲基丙烯和水。



试推出 B 的结构，并用反应机理说明其形成过程。

2. 某化合物 A，分子式为 $C_5H_{11}NO$ ，IR 光谱显示在 1690cm^{-1} 附近有特征吸收峰， $^1\text{H-NMR}$ 谱显示面积比为 9:2 的两个单峰，(A) 用 NaOH-I_2 处理得分子式为 $C_4H_{11}N$ 的化合物(B)，(B) 与对甲苯磺酰氯反应得到一沉淀，沉淀能溶于 NaOH 水溶液。试推测出(A)和(B)的结构。

七、实验题(共 16 分)

- 气相色谱的型号和种类很多，但均由五大系统组成。它们是：_____、_____、_____、_____、_____。(2 分)
- 在 $^1\text{H-NMR}$ 操作中，在菜单中有 integrate 选择命令，简述该命令的含义和意义(经该操作后得到什么信息)。(2 分)
- 指出氘代氯仿、氘代丙酮、溴化钾、重水它们在哪些近代分析仪器中被使用？指出其相应的用途？(2 分)
- 实验室铺制薄层层析板时常用的基质有：_____ (1 分)

南京大学 2006 年攻读硕士学位研究生入学考试试题(三小时)

5. 在浓碱存在下, 4-苯氯苯甲醛发生 Cannizzaro 歧化反应。

- (1). 写出歧化反应的主要产物。(1 分)
- (2). 反应中用 TLC 检测其反应进程, 如果用 CH_2Cl_2 作展开剂, 在紫外光分析仪下观察, 比较原料和各产物的 R_f 值的相对大小。(2 分)
- (3). 为什么要在紫外光分析仪下观察?(1 分)
- (4). 如何决定反应已完成达到终点?(1 分)
- (5). 根据反应产物的特性, 建议产物分离方法。(2 分)
- (6). 分离后其中一产物可用重结晶或升华法提纯, 画出微型升华提纯的示意图。(2 分)

仪器分析部分(共 60 分)

一. 问答题(28 分)

1. 若溶液中存在主响应离子 A^{2+} 和干扰离子 B^{2+} 时, 请写出用 A^{2+} 离子选择电极测量时电池电动势的能斯特方程, 并说明各符号的意义。

2. 在酸性焦格酚溶液中 Sn(IV) 获得两个波高相同的直流极谱波, 其半波电位 $\phi_{1/2}$ 分别为 -0.20V (vs.SCE) 与 -0.40V (vs.SCE) 。若:



试解释: (1) 两极谱波的波高为何相等?

(2) 焦格酚与 Sn 的哪一种价态的配位作用强? 为什么?

3. 请解释示差脉冲极谱法灵敏度高的原因。

4. 用邻苯二甲酸二壬酯(中等极性)作固定液, 分离二氯甲烷、三氯甲烷和四氯化碳(沸点分别为 40°C 、 62°C 和 77°C), 预测出峰次序并说明其原因。

5. 按经典电泳理论, 正离子和负离子分别向阴极和阳极移动。请说明: 在高效毛细管电泳中, 正离子、负离子和中性分子的迁移方向和迁移速率的大小, 并解释原因。

6. 在原子吸收测量中, 严格的吸收理论是积分吸收, 而实际应用的是峰值吸收。请说明: 用峰值吸收代替积分吸收的关键是什么? 并扼要解释。

试题编号 化学334共 8 页

7. ^{13}C NMR 的灵敏度远低于 ^1H NMR, 而 ^{13}C 的化学位移范围 (δ 约 300) 远大于 ^1H 核。请解释原因。

二、(10 分) 在气相色谱中, 某人采用了粒度比原有柱更细的载体, 而其它一切条件均不变。问: 1. $H-u$ 关系曲线的形状和位置与原来的相比有无变化?

2. 若有变化, 作何变化? (要求: 画图, 并扼要分析原因)

三、(10 分) 欲监测某环境水体系中 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} (约为 10^{-6} mol/L) 的含量随时间的周期性变化情况。请回答:

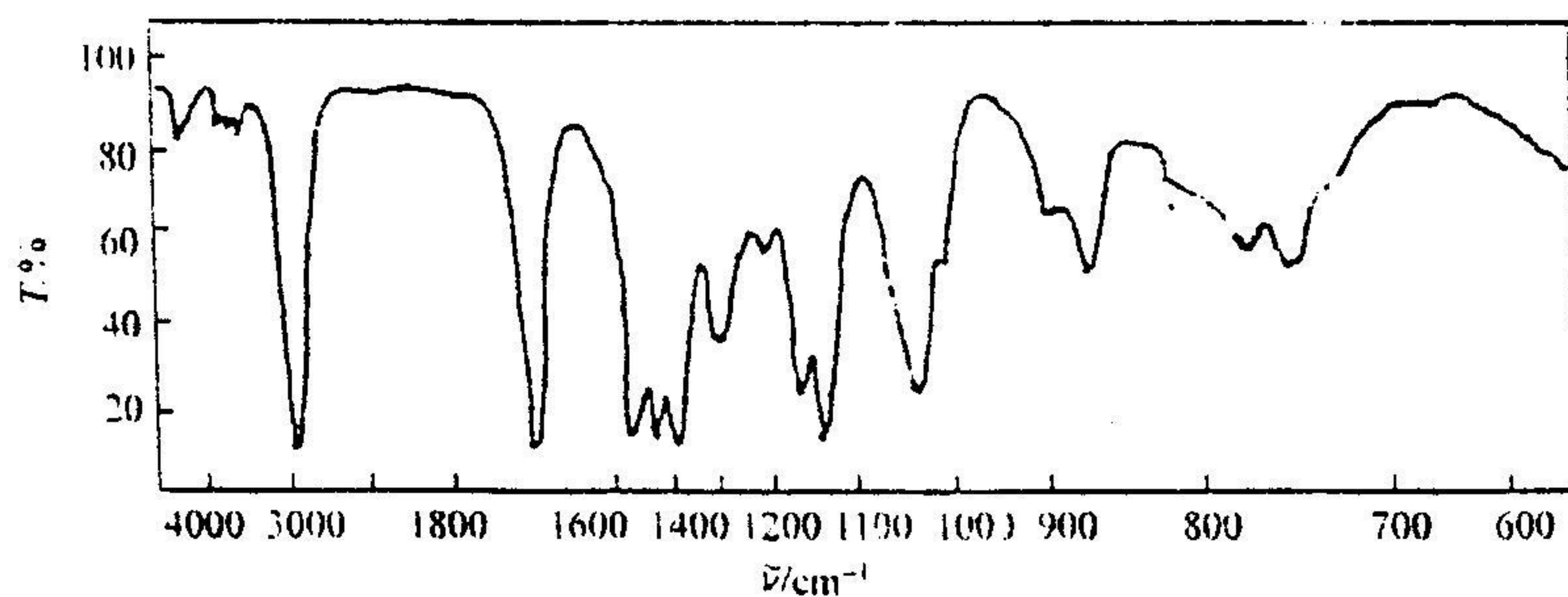
1. 写出至少三种合适的仪器分析方法;

2. 扼要说明所提出的每种方法的原理及大致做法。

四、(12 分) 某化合物的四谱数据如下, 请推断其结构式。各谱的主要数据须应用到结构推断过程中, 阐述条理清晰 (只写出一个结构式没有过程, 只得 1 分。).

紫外光谱 λ_{max} (乙醇) = 275 nm, $\epsilon_{\text{max}} = 12$;

红外光谱



附表

化合物

$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2$

m/z

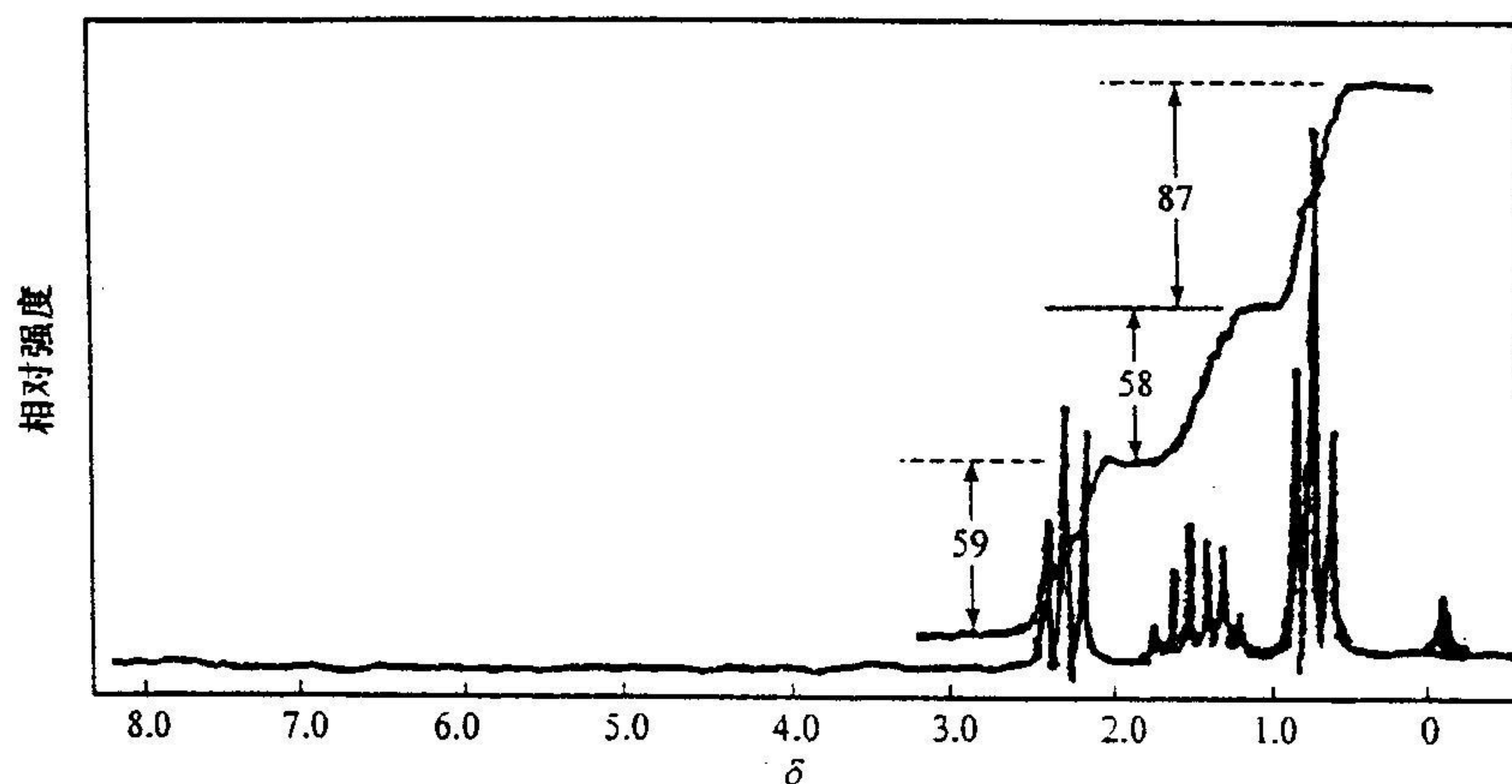
27

29

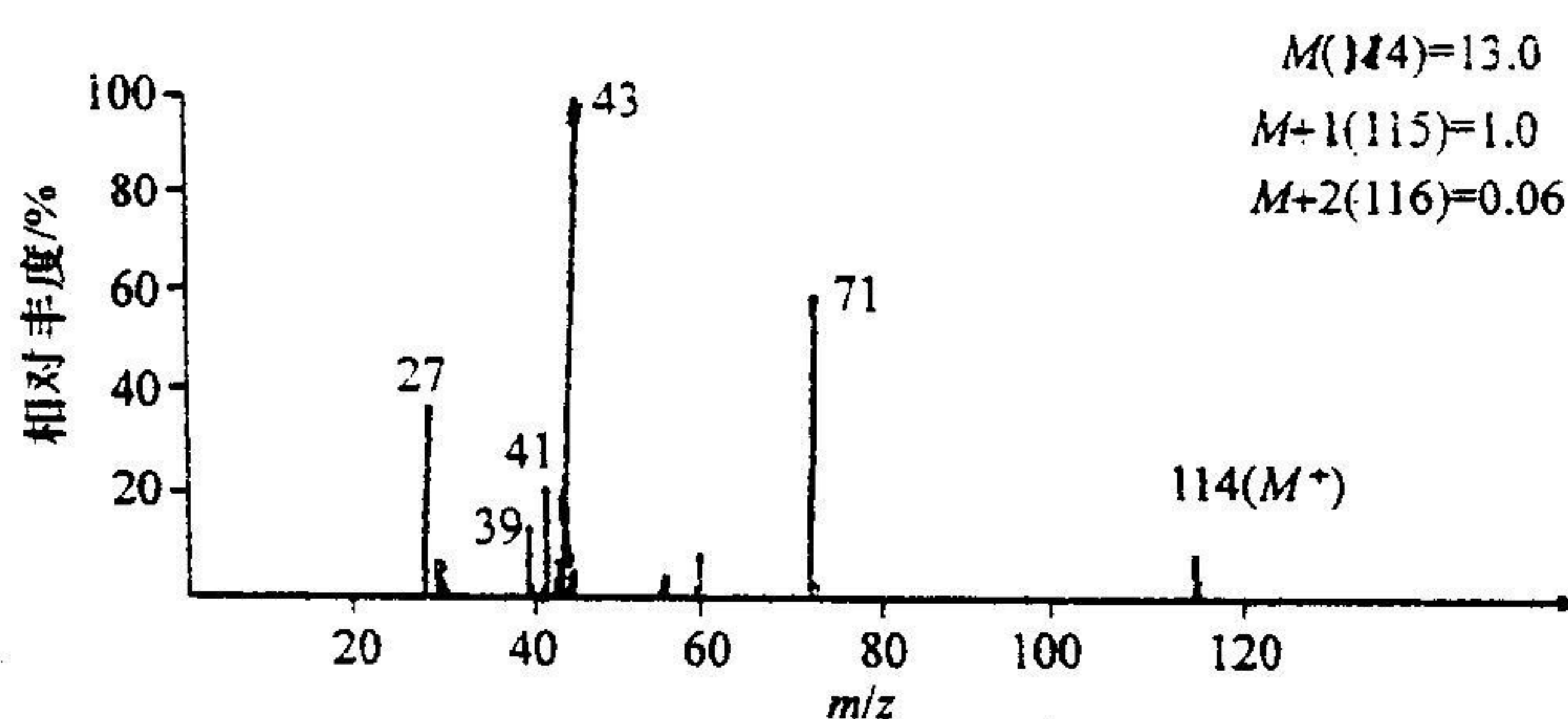
39

南京大学 2006 年攻读硕士学位研究生入学考试试题(三小时)

^1H 核磁共振谱



质谱



附表

Beynon 表 (M 为 114 的部分数据)

| 化合物 | M+1 | M+2 | 化合物 | M+1 | M+2 |
|-------------------------------------|------|------|-----------------------------------|------|------|
| $\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_2$ | 5.99 | 0.55 | $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$ | 7.83 | 0.47 |
| $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ | 6.72 | 0.59 | $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}$ | 8.20 | 0.29 |
| $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}$ | 7.10 | 0.42 | C_7NO | 7.98 | 0.48 |
| $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2$ | 7.47 | 0.24 | $\text{C}_7\text{H}_2\text{N}_2$ | 8.63 | 0.31 |

部分碎片离子 (省略电荷)

| m/z | 碎片离子 | m/z | 碎片离子 |
|-----|---------------------------------------|-----|--|
| 27 | C_2H_3 | 41 | C_3H_5 , $\text{CH}_2\text{C}=\text{N}+\text{H}$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{NH}$ |
| 29 | C_2H_5 , CHO | 43 | C_3H_7 , CH_3CO , $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ |
| 39 | C_3H_3 | 71 | C_5H_{11} , $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}$ |

部分官能团的红外吸收波数

| 波数范围/cm ⁻¹ | 官能团 | 波数范围/cm ⁻¹ | 官能团 |
|-----------------------|---|-----------------------|--|
| 3700—3600 | OH (H ₂ O, ROH, ArOH) | 1440—1400 | COOH |
| 3530—3400 | NH ₃ , NH | 1430—1400 | CO—CH ₃ |
| 3500—3060 | NH | 1420—1400 | CO—NH ₃ |
| 3300—2400 | COOH | 1400—1360 | (CH ₃) ₃ C(双峰) |
| 3000—2800 | C—H (—CH ₂ —, —CH ₃) | 1380—1370 | CH ₃ |
| 2835—2815 | OCH ₃ | 1380—1360 | CH(CH ₃) ₂ (双峰) |
| 1950—1600 | C=O | 1330—1310 | Ar—CH ₃ |
| 1710—1530 | —COO— | 1280—1180 | C—N—(芳香烃) |
| 1715—1630 | RCONH ₂ , RCONHR | 1280—1070 | —C—O—C— |
| 1680—1560 | C=C, C=N | 1255—1240 | (CH ₃) ₃ C— |
| 1615—1590 | 苯基 | 1230—1100 | —C—N— |
| 1515—1485 | 苯基 | 1000—970 | CH—CH ₂ |
| 1475—1450 | CH ₂ , CH ₃ — | 870—670 | 芳香环 |

各种化学环境中质子的化学位移范围

| 结 构 | δ, ppm | 结 构 | δ, ppm |
|-------------------------|----------|----------------------------|---------|
| CH ₃ —C (饱和) | 0.7—1.3 | CH ₃ —O— | 3.3—3.8 |
| CH ₃ —C—C—X | 0.9—1.2 | CH ₃ —C(=O)H | 2.2 |
| (X=OH, OR, OAr) | | CH ₃ —C(=O)R | 2.1 |
| —CH ₂ —(饱和) | 1.2—1.35 | —CH ₂ —C(=O)R | 2.4 |
| CH ₃ —C—X | 1.0—2.0 | CH ₃ —C—Ar | 1.1 |
| (X=OH, OR, OAr) | | —CH ₂ —C—Ar | 1.6 |
| CH ₃ —C=O | 1.9—2.6 | CH ₃ —C—C(=O)R | 1.1 |
| CH ₃ Ar | 2.1—2.5 | —CH ₂ —C—C(=O)R | 1.6 |
| ArH | 6.6—8.0 | CH ₃ —C—C(=O)OR | 1.1 |

* Ar 代表苯基