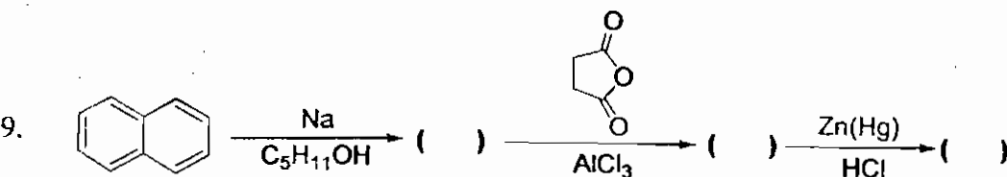
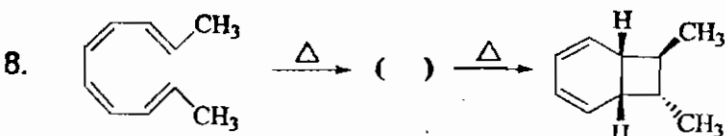
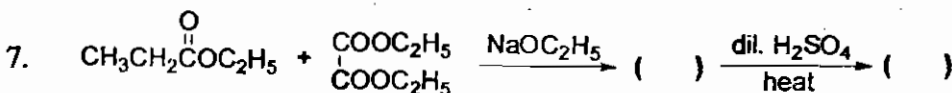
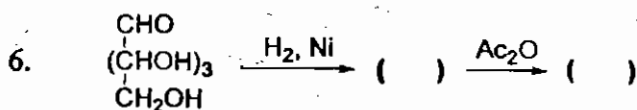
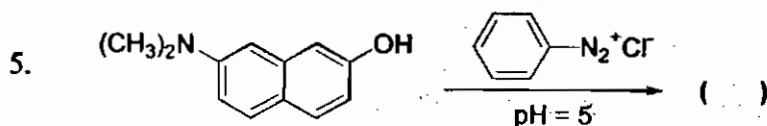
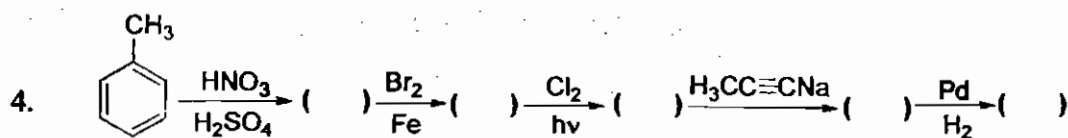
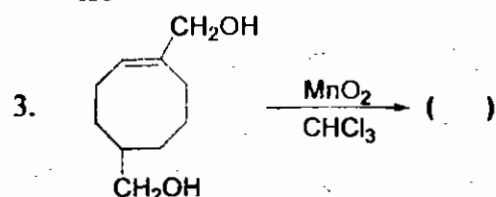
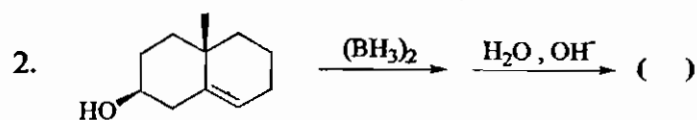
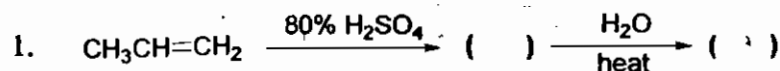


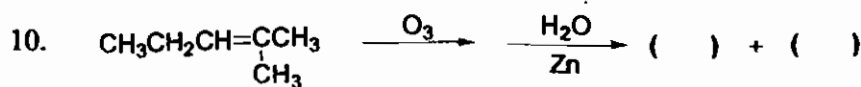
2004 年攻读硕士学位研究生入学试题

考试科目：有机化学

招生专业：有机化学、高分子化学与物理

一、完成下列反应式，写出产物，其中 2、4、8 题注意产物的立体化学（30 分）





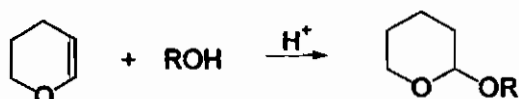
二、回答下列问题 (30 分)

1. 3-丁烯-2-醇与 HBr 水溶液反应时, 不仅生成 3-溴-1-丁烯, 还生成 1-溴-2-丁烯。

(1) 如何解释该结果?

(2) 预测 HBr 与 2-丁烯-1-醇反应的结果。

2. 二氢吡喃与醇酸催化下生成四氢吡喃醚:

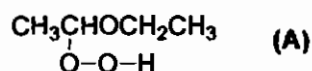


(1) 建议该反应的可能机理。

(2) 为什么该反应容易发生, 并且没有异构化产物生成?

3. 虽然多数醚对碱是惰性的, 但当 2,4-二硝基茴香醚与稀 NaOH 水溶液回流时, 则很快分解成甲醇和 2,4-二硝基苯酚。如何解释?

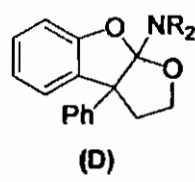
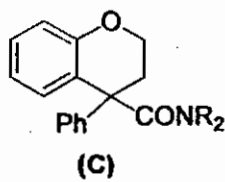
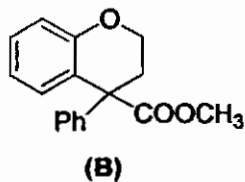
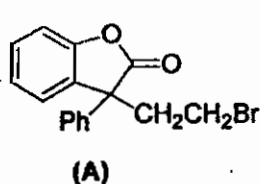
4. 乙醚在空气中长时间放置后容易生成爆炸性的过氧化物, 其中之一可能具有如下结构:



(1) 请写出由乙醚和 O_2 生成 (A) 的机理。

(2) 醚在蒸馏前如何检验是否含有过氧化物? 如有过氧化物, 如何除去?

5. 用 NaOCH_3 处理化合物(A)给出产物 (B), 用 R_2NH 处理化合物(A)给出相应的产物(C)。



(1) 请指出这些重排反应所有步骤的可能机理。

(2) 从 R_2NH 与化合物(A)的反应中也得到化合物(D), 可能是怎样形成的?

6. 在室温下, N,N-二甲基甲酰胺给出如下的核磁共振谱:

a 单峰 δ 2.88, 3H

b 单峰 δ 2.97, 3H

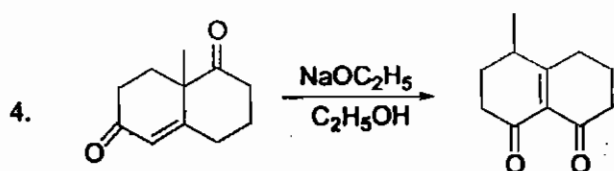
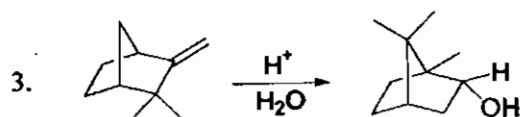
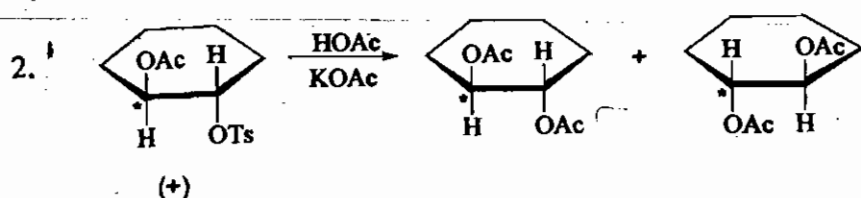
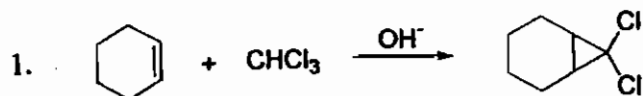
c 单峰 δ 8.02, 1H

随着温度的升高, 信号 a 和 b 逐渐变宽和重叠起来; 最后, 在 170 °C, 它们合并成一个尖锐单峰。请问:

(1) 如何解释这些现象?

(2) 它们对肽键的结构有什么意义?

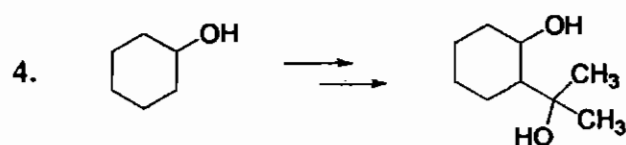
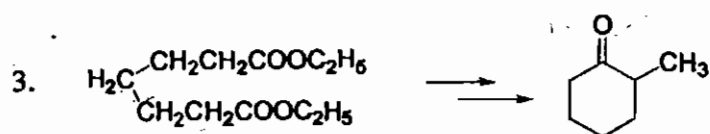
三、对下列反应提出合理的机理 (24 分)



四、从指定原料合成下列化合物 (33 分)

1. 从甲苯出发合成间-羟基苯甲酸。

2. 以甲苯和其它所需的脂肪族试剂合成苯丙氨酸。



五、推测下列化合物的结构 (18 分)

1. 有两个二元酸 A 和 B, 分子式均为 $C_5H_6O_4$, A 为不饱和酸, 加热后容易脱羧生成化合物 C, 分子式为 $C_4H_6O_2$. B 是饱和酸, 不易脱羧, 有光学异构体, 但它的几何异构体 D 却没有旋光, 也没有光学异构体。请推测 A、B、C、D 的结构。

2. 一个化合物 A, 其分子式为 $C_5H_7ClO_3$, 暴露在空气中有白色烟雾产生。A 的

IR 和 ^1H NMR 图谱分别如图 1、2 所示。请推测化合物 A 的结构。

3. 一个化合物 B, 分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$, 不能使稀、冷的高锰酸钾溶液褪色, 其 IR 和 ^1H NMR 图谱分别如图 3、4 所示。请推测化合物 B 的结构。

六、实验题 (15 分)

1. 请回答下列问题:

- (1) Grignard 试剂如何制备? 制备过程中应注意什么事项?
- (2) 用活泼的卤代烃和碘代物制备 Grignard 试剂时, 主要副反应是什么? 如何减少副反应的发生?
- (3) 制备 Grignard 试剂过程中, 对活性较差的卤化物或反应不易发生时, 应采取什么措施?
- (4) 简述 Grignard 试剂在制备及其反应中的限制。

2. Friedel-Crafts 酰基化是制备芳香酮的主要方法, 反应在 Lewis 酸, 如无水三氯化铝催化下进行, 请问:

- (1) 三氯化铝的作用是什么?
- (2) Friedel-Crafts 酰基化反应中, 如果用酰氯作酰基化试剂, 无水三氯化铝的用量大约为多少摩尔? 为什么? 用酸酐作酰基化试剂, 则无水三氯化铝的用量大约为多少摩尔? 请说明原因。
- (3) 为什么通常情况下用酸酐代替酰氯作酰化试剂?
- (4) 说明 Friedel-Crafts 酰基化与 Friedel-Crafts 烷基化的不同点。

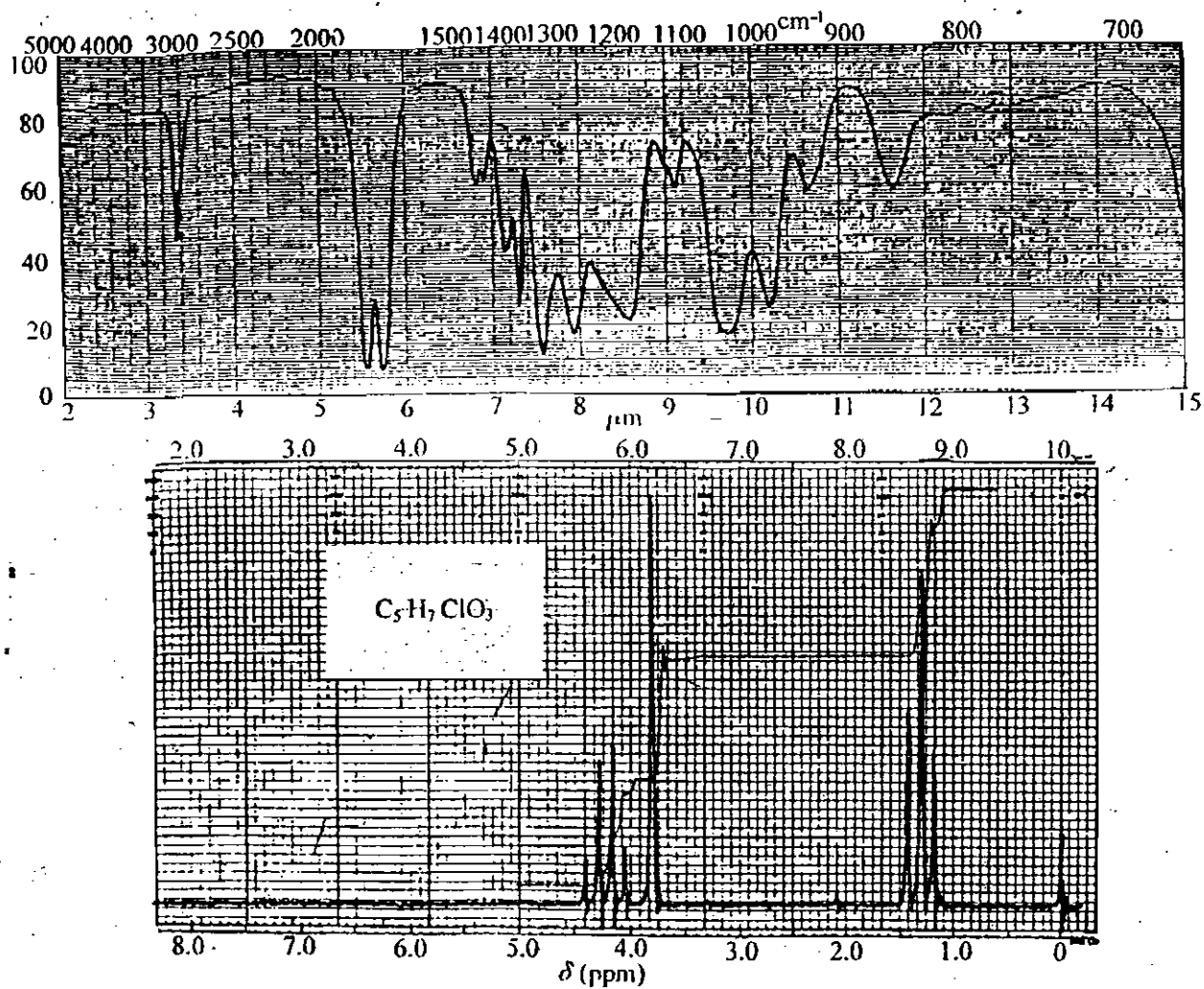


图1、图2. 化合物A的IR、 1H NMR谱 (由低场到高场, 核磁共振信号的积分面积之比为12:12:18)

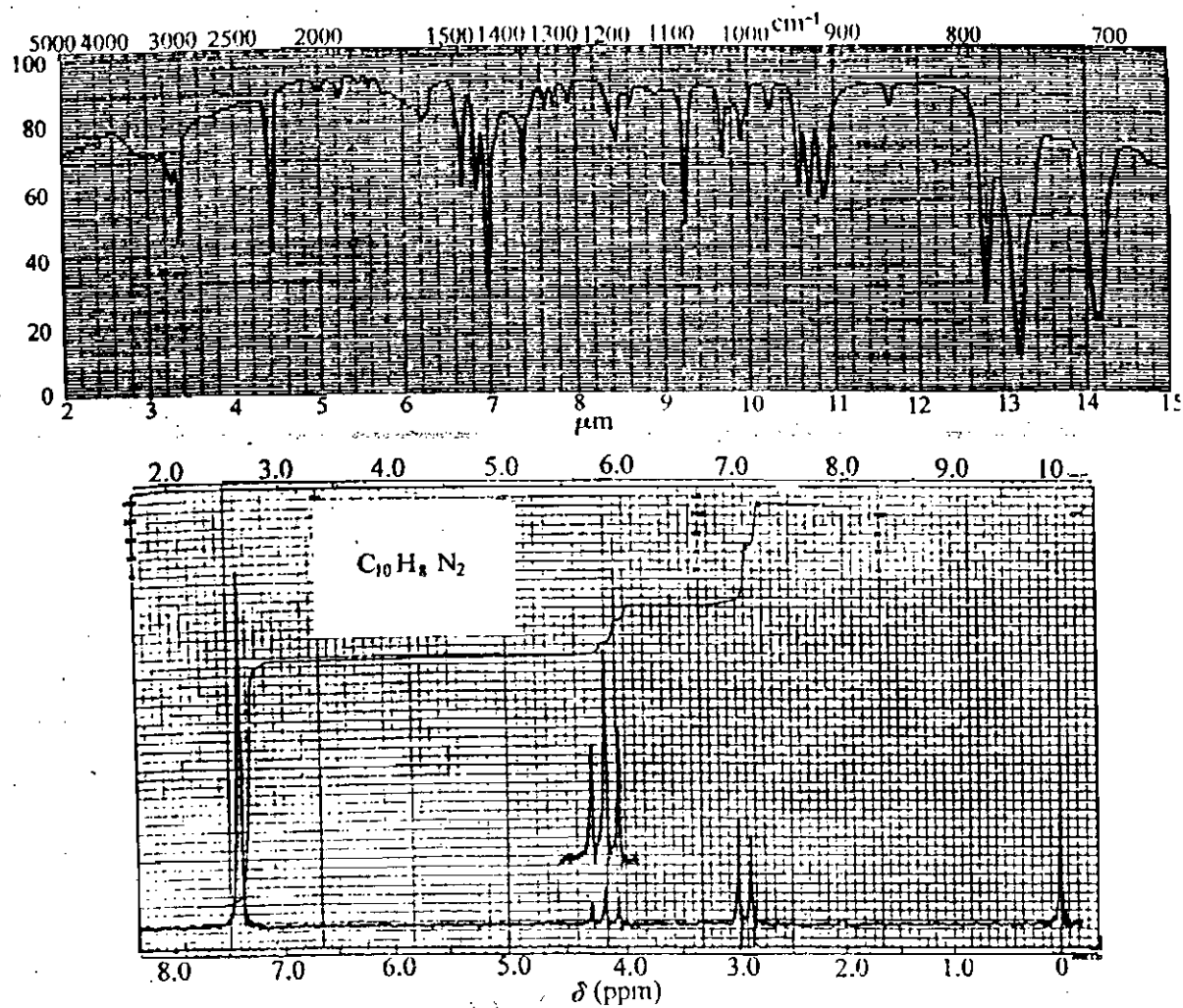


图3、图4. 化合物B的IR、 1H NMR谱（由低场到高场，核磁共振信号的积分面积之比为5:1:2）