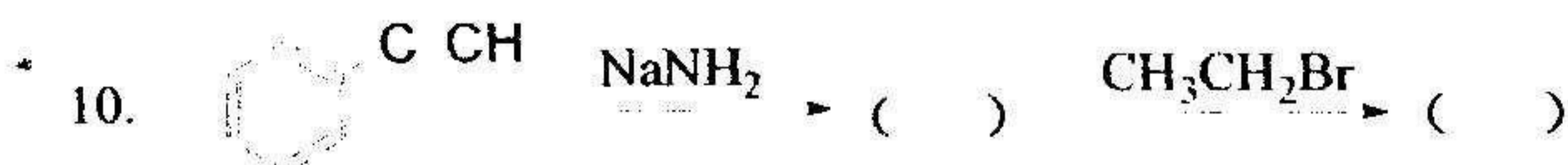
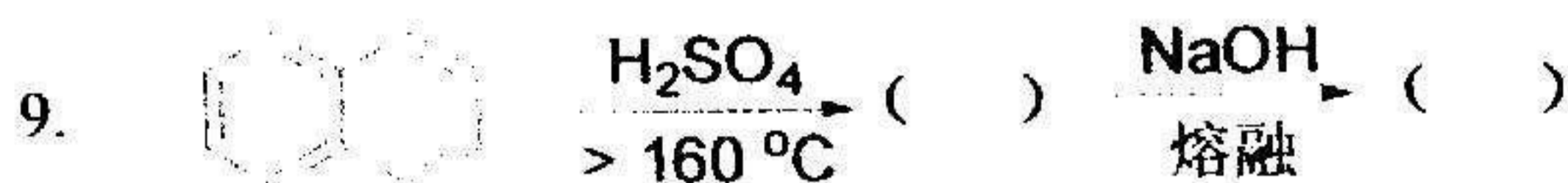
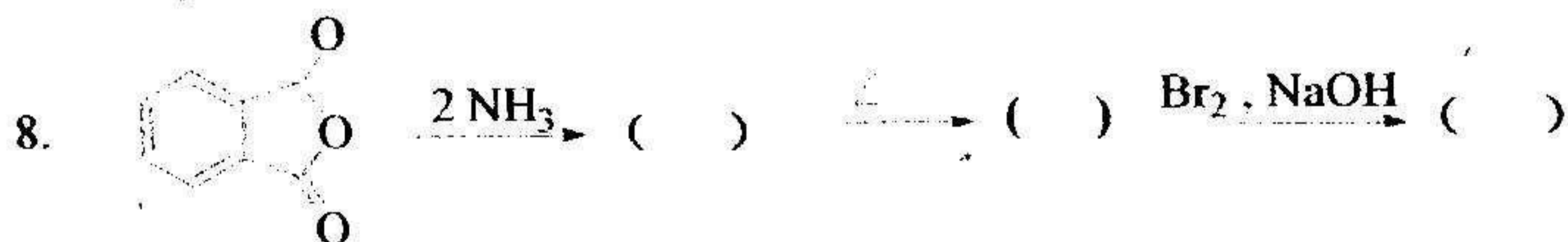
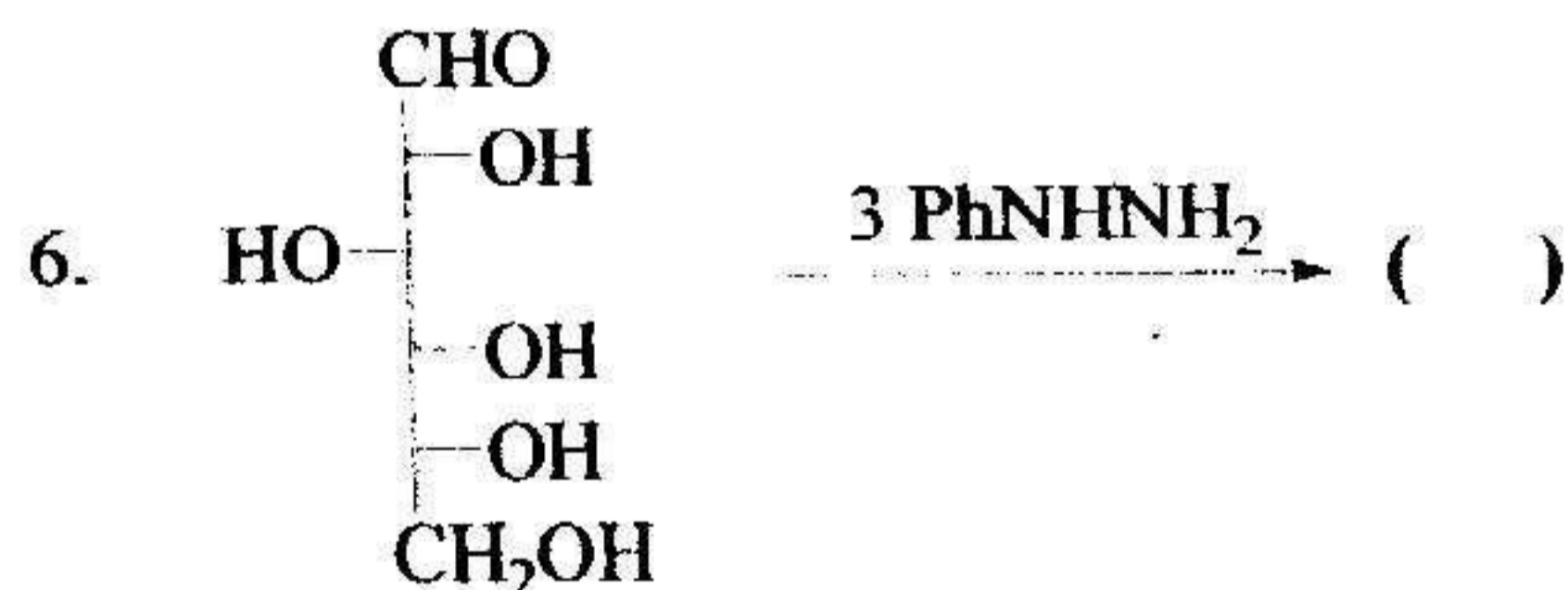
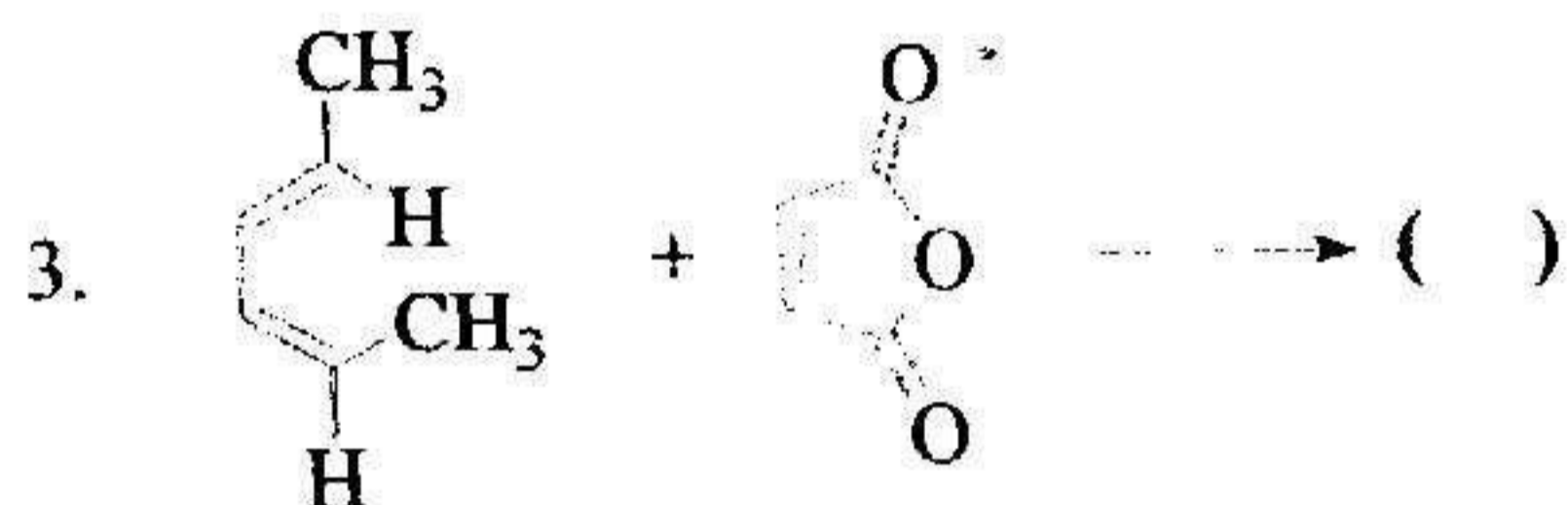
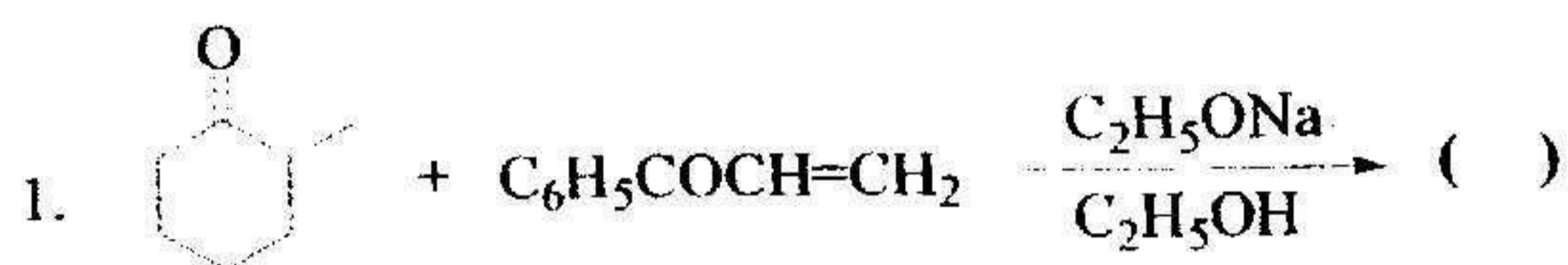


2005 年攻读硕士学位研究生入学试题

考试科目：有机化学

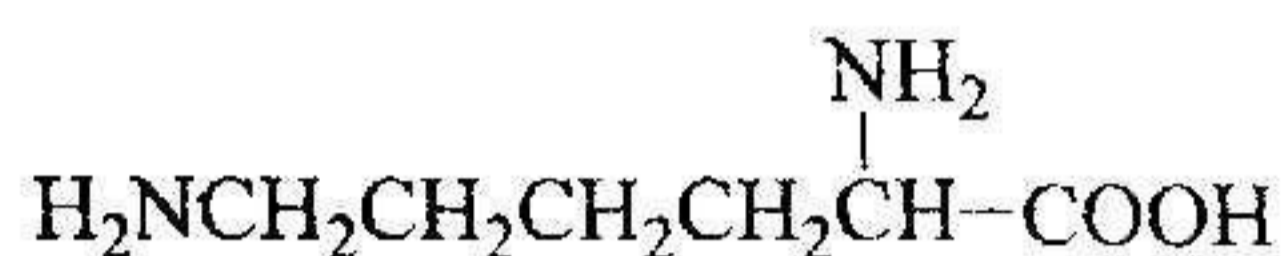
招生专业：

一、完成下列反应式，写出产物或反应条件（注意产物的立体化学）（21 分）



## 二、回答下列问题 (30 分)

1. 在酸存在下, 乙烯用异丁烷烷基化后, 并未得到新己烷 $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}_3$ , 而主要得到 2,3-二甲基丁烷。请详细解释此产物的生成机制。
2. 用冷的浓硫酸处理苧醇得到一种高沸点的树脂状产物, 请问这种物质的可能结构是什么? 是如何形成的?
3. 请画出烯丙基自由基的非键轨道 $\Psi_2$ 。
4. 为了除去苯中混入的少量噻吩, 常用下述哪种方法除去 ( )  
 (1) 用 NaOH 溶液洗                      (2) 用石油醚洗  
 (3) 用浓硫酸洗                            (4) 用分子筛吸附
5. 赖氨酸结构为:



试写出其在强酸性水溶液中和强碱性水溶液中存在的主要形式, 并估计其等电点。

6. 分别从顺-和反-1-甲基-2-溴环己烷的构象出发, 讨论在  $\text{CH}_3\text{ONa}-\text{CH}_3\text{OH}$  作用下发生 E2 消除反应的难易程度和产物有什么不同?

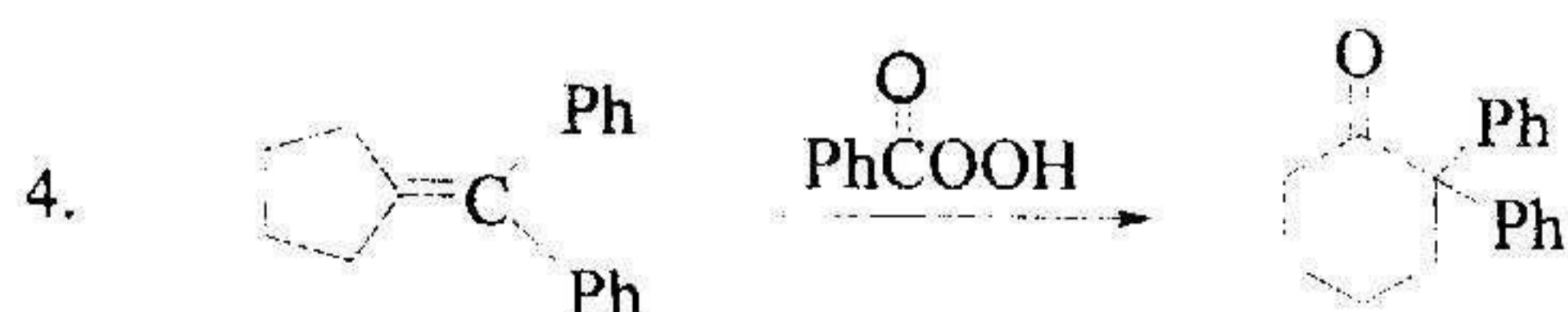
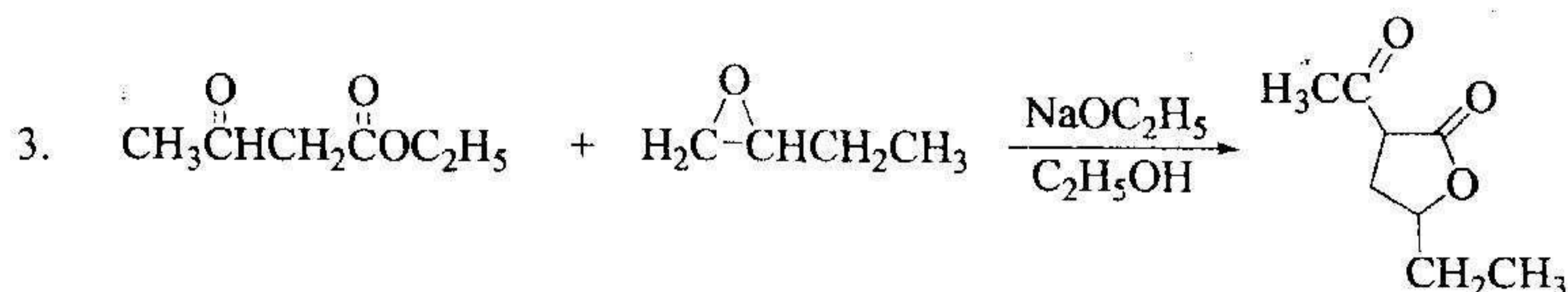
## 三、对下列反应提出合理的机理 (30 分)



2.

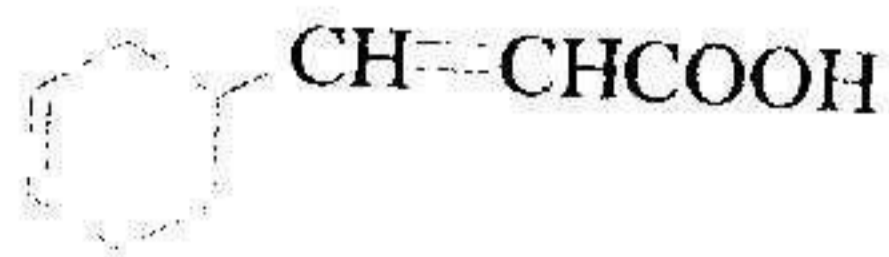


- (1) 写出反应的主要产物 (一元溴化);
- (2) 写出反应机理。

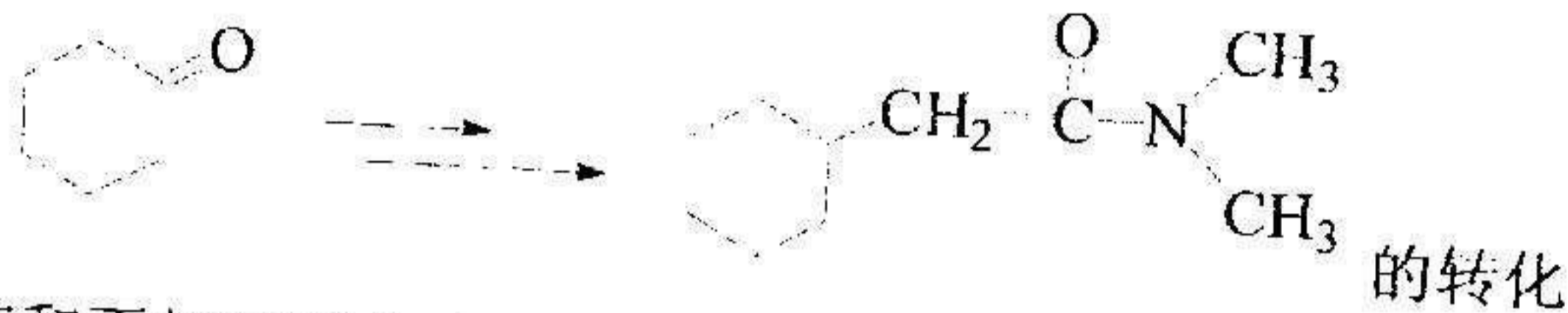


四、从指定原料合成下列化合物 (36 分)

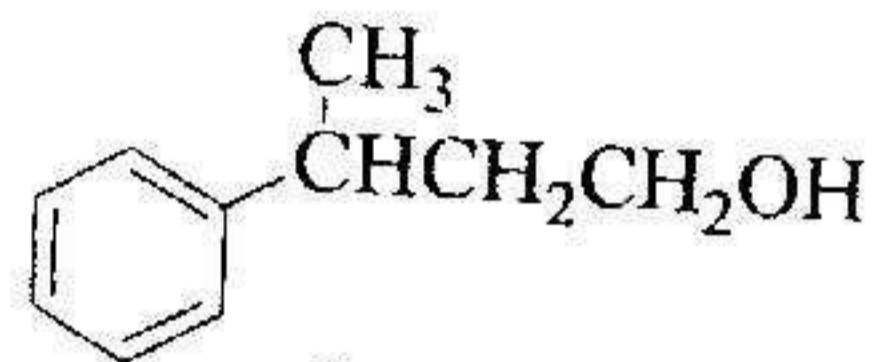
1. 用 1,3-丁二烯及不超过四个碳的有机化合物合成



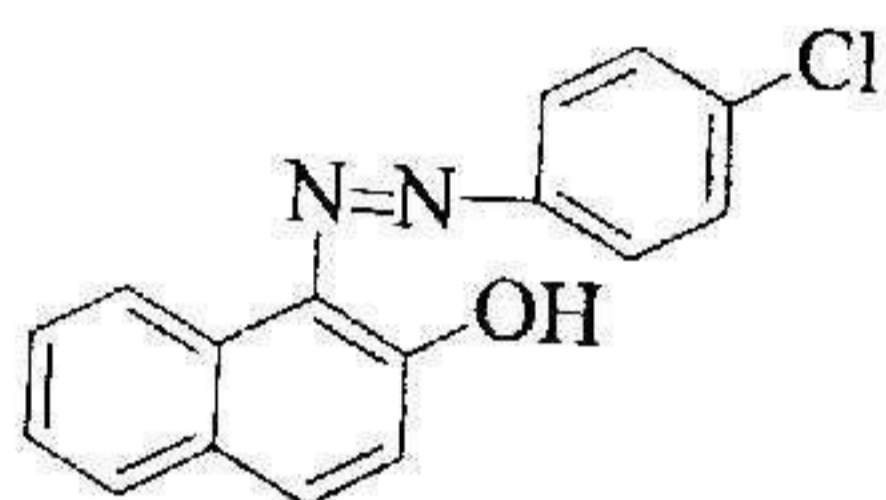
2. 如何实现



3. 用苯和不超过两个碳的有机原料合成



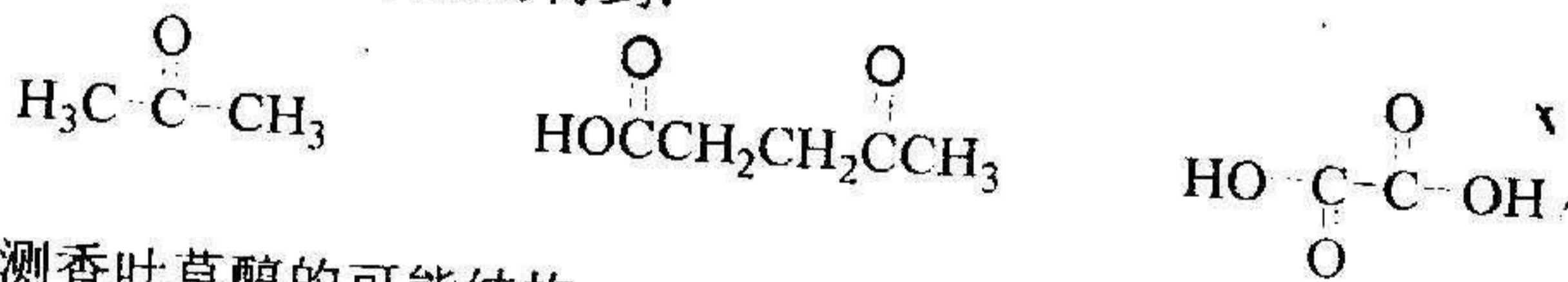
4. 从苯和萘合成



五、推测下列化合物的结构 (18 分)

1. 香叶草醇, 分子式为  $C_{10}H_{18}O$ , 是玫瑰油中发现的萜类。

- (1) 香叶草醇加 2 摩尔溴素则形成四溴化物 ( $C_{10}H_{18}Br_4O$ );  
 (2) 香叶草醇可以被氧化成十碳醛或十碳酸;  
 (3) 香叶草醇剧烈氧化时得到:



请推测香叶草醇的可能结构。

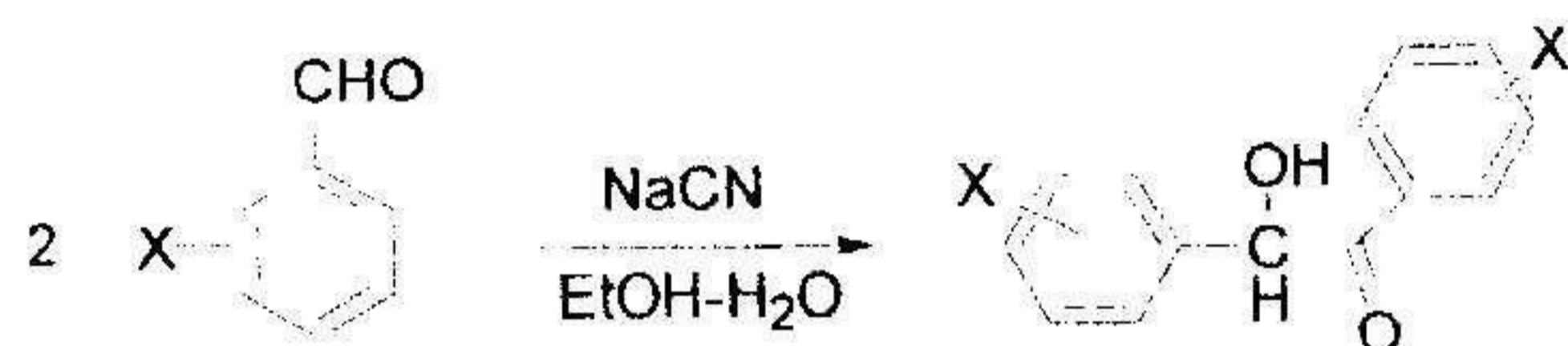
2. 一个化合物 A, 其分子式为  $C_{11}H_{14}O_2$ , 其 IR 光谱和  $^1H$  NMR 谱分别如图 1、2 所示。请推测化合物 A 的合理结构。

3. 化合物 B, 分子式为  $C_6H_{12}O_3$ , IR 光谱在  $1710\text{ cm}^{-1}$  处有强吸收峰, 与  $I_2-NaOH$  溶液作用生成黄色沉淀, 与 Tollen's 试剂呈负反应, 但经稀酸处理后的生成物却与 Tollen's 试剂显正反应。化合物 B 的  $^1H$  NMR 数据如下:

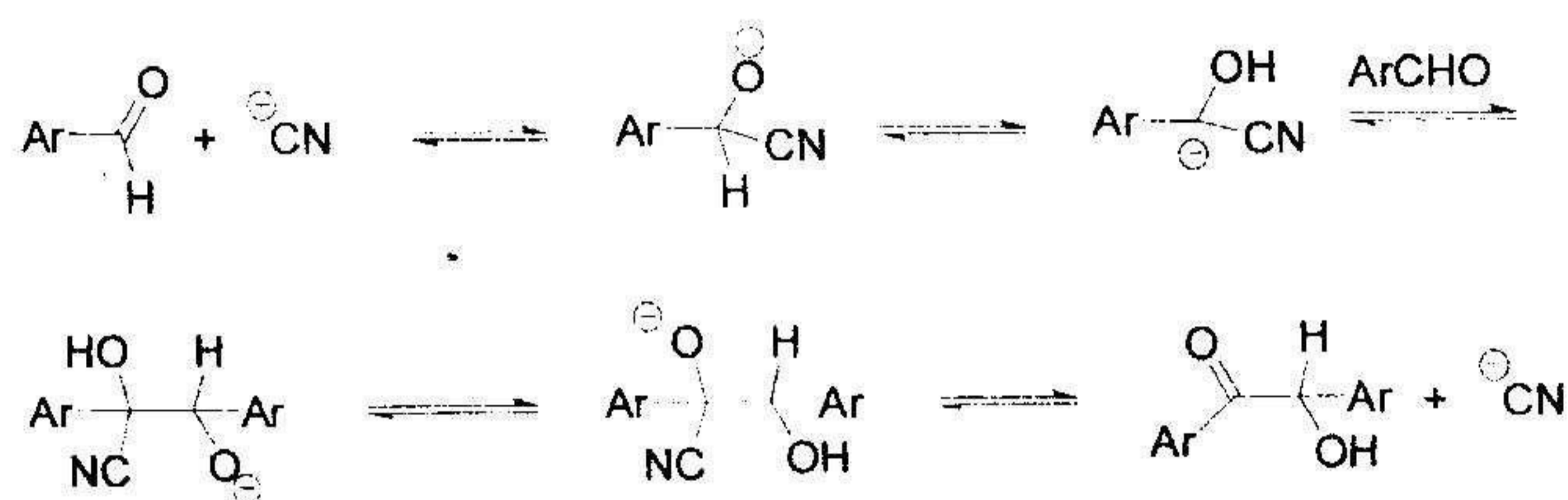
$\delta$  (ppm): 2.1 (s, 3H), 2.6 (d, 2H), 3.2 (s, 6H), 4.7 (t, 1H), 请推测化合物 B 的结构。

## 六、实验题 (15分)

芳香醛在氰化钠的催化下分子间缩合生成二芳基羟乙酮的反应称为安息香缩合。



机理如下:



请回答下列问题:

- (1) 与苯甲醛相比,对-二甲氨基苯甲醛进行安息香缩合是更容易还是更难?对硝基苯甲醛的情况又如何?为什么?
- (2) 如果以对-二甲氨基苯甲醛和对硝基苯甲醛进行混合安息香缩合,主要产物是什么?
- (3) 氰化钠为剧毒化学品,请说明氰化钠在使用,储存和废物处理过程中的主要注意事项。
- (4) 以氰化钠为催化剂进行苯甲醛的安息香缩合的实验中,二苯基羟乙酮粗产品一般通过重结晶纯化。但实际操作过程中如果直接在冰水中冷却往往得到油状物,不易结晶,有什么简便有效地的措施可以促进晶体的形成?
- (5) 在弱碱性条件下,噻唑盐类化合物,如维生素 B1,也可以催化芳香醛的安息香缩合,机理与氰化钠类似。两类催化剂催化的安息香缩合中哪一个更符合绿色化学的要求?为什么?

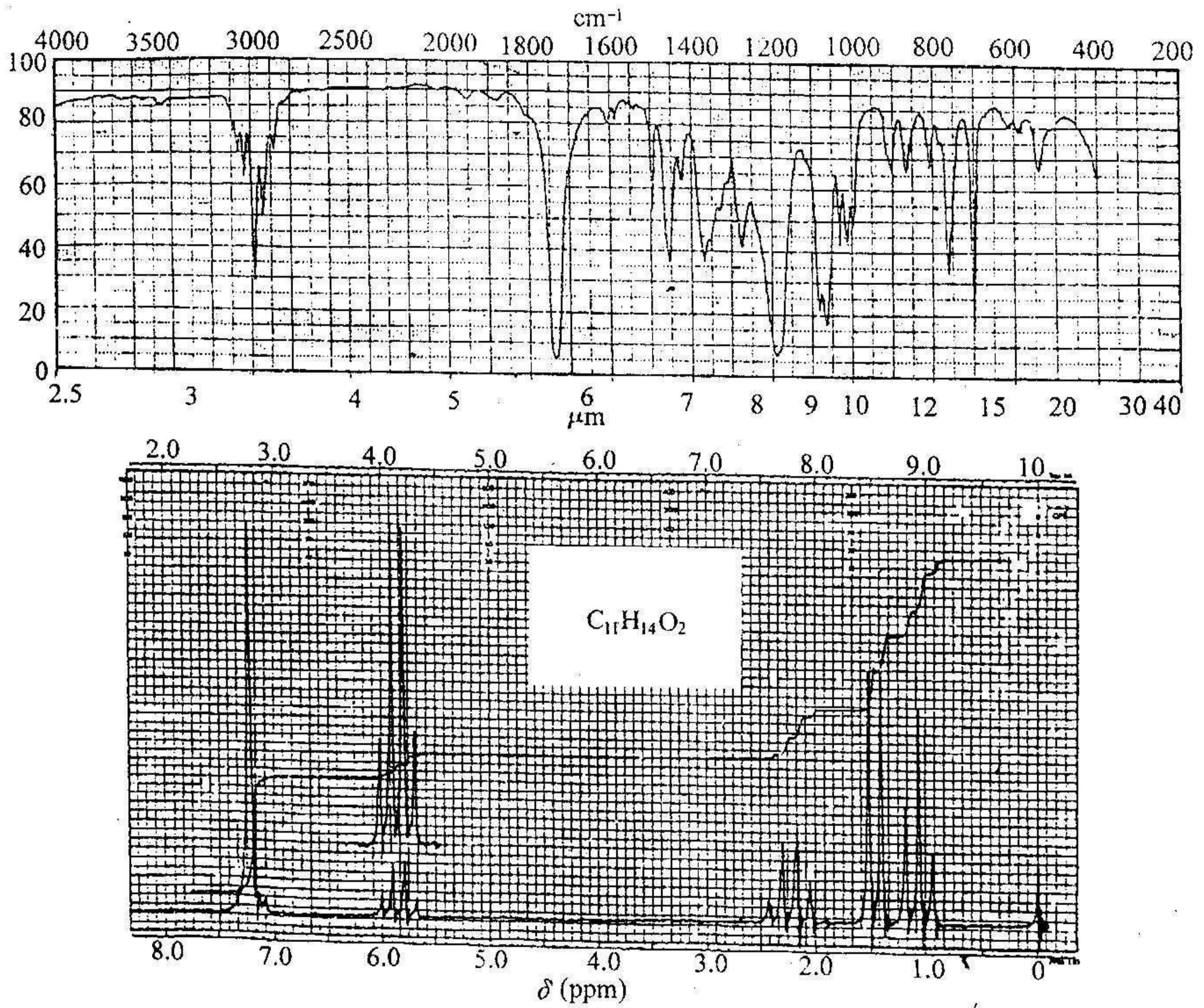


图1、图2. 化合物A的IR、 $^1H$  NMR谱 (由低场到高场, 核磁共振信号的积分面积之比为5:1:2:3:3)