1999 年上海交通大学有机化学(含有机化学实验)试题

1999 年上海交通大学有机化学(含有机化学实验)试题

1. 烷烃自由基卤代反应可采用磺酰氯(SO_2Cl_2)通过下述链增长过程进行：

$$R\cdot + ClSO_2Cl \longrightarrow RCl + \cdot SO_2Cl$$
$$\cdot SO_2Cl + RH \longrightarrow R\cdot + HSO_2Cl$$
} 链增长

以下述反应的产物组成计算 $\cdot SO_2Cl$ 自由基对烷烃伯、仲、叔氢的反应活性之比：（本题 5%）

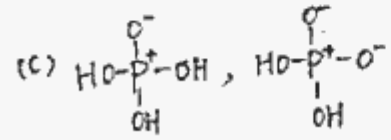
$$(CH_3)_2CH-CH_3 + ClSO_2Cl \xrightarrow{h\nu} (CH_3)_3CCl\ (31\%) + (CH_3)_2CHCH_2Cl\ (69\%)$$

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3 + ClSO_2Cl \xrightarrow{h\nu} C_2H_5CH_2CHClCH_3\ (43\%) +$$
$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2Cl\ (28\%) + CH_3CH_2CHClCH_2CH_3$$

2. 以下列各组化合物中选出 PKa 较大的化合物：（7%）

(a) HCl , H_2S

(b) H_2O , HF

(c) 

(d) H_2O , NH_3

(e) H_3O^+ , H_2O

(f) H_3O^+ , NH_4^+

(g) HOOH , H_2O

3. 计算下列各一化合物的 $[\alpha]_D$ 值：（2×3分）

(a) 0.13 M 的 Strychnine（马钱子碱，分子量 334.4）乙醇溶液装在 10 cm 长的盛液管中测得旋光读数为 −2.26°；

(b) 3.2 g 蔗糖（分子量 342.3）的 15 ml 水溶液装在 5 cm 长的盛液管中测得的旋光读数为 +7.1°。

4. 根据下列分子式和 NMR 数据，推断出各个化合物的结构式（4×2分）

(a) $C_4H_7Cl_3$；δ，1.4（S，3H）；4.0（S，4H）

(b) $C_4H_7Cl_3$；δ，1.3（d，3H）；2.4（S，2H）；4.6（q，1H）

(c) $C_4H_8Br_2$；δ，1.0（d，3H）；2.5（m，1H）；3.3（d，4H）

(d) $C_4H_7Br_3$；δ，1.4（d，3H）；2.6（t，2H）；3.6（m，1H）；5.4（t，1H）

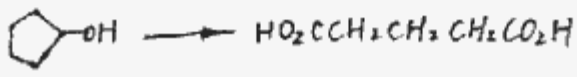
（S，d，t，q，m 分别表示单，双，三，五和多重峰）.

5. 写出完成下列反应所需的试剂和反应条件。（4×1.5分）

(a) $CH_3-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-Br \longrightarrow CH_3-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-OH$

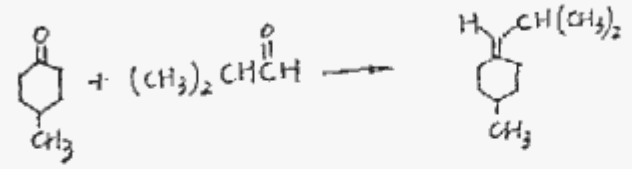
(b) $CH_3-CH_2-CH=CH_2 \longrightarrow CH_3-CH_2-CHOH-CH_2OH$

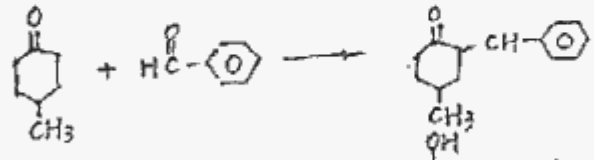
(c) 

(d) 

6. 完成下列转变：（4×2.5%）

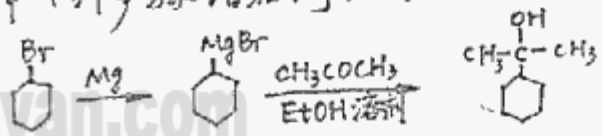
(a) $CH_3CH_2CH_2CHO \longrightarrow CH_3CH_2CH_2C(=NOH)CH_2CH_2CH_3$

(b) 

(c) 

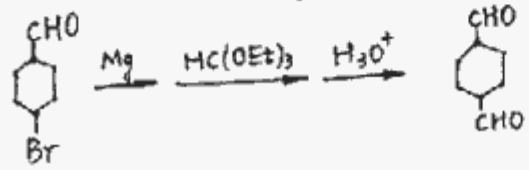
(d) $CH_3CH_2CHO \longrightarrow HOCH_2CH(CH_3)CHOHCH_2CH_3$

7. 解释下列步骤错在何处？（4×2%）

(a) 

(b) $CH_3CH_2C(CH_3)=CH_2 \xrightarrow[@H_2O]{①Br_2} CH_3CH_2C(CH_3)(OH)CH_2Br \xrightarrow{Mg} \xrightarrow{CO_2} \xrightarrow{H^+} CH_3CH_2C(CH_3)(OH)CH_2COOH$

(c) $CH_3CH_2Li + CH_3CH_2C(=O)CH_2COOH \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2C(OH)(CH_3)CH_2COOH$

(d) 

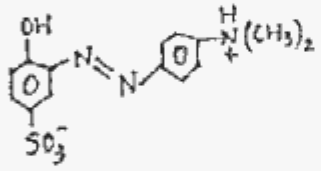
8. 按酸性逐渐增大的次序排列下列化合物（8×1%）

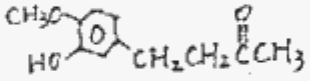
(a) F_2CHCO_2H　(b) $HOCH_2CH_2CO_2H$　(c) $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$

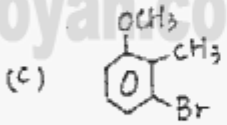
(d) $CH_3CH_2C(CH_3)_2CO_2H$　(e) $ClCH_2CO_2H$　(f) $CF_3CO_2CH_3$

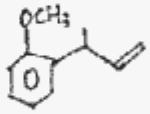
(g) CF_3CH_2OH　(h) $CH_3CH_2CO_2H$

9. 合成下述化合物，可要用单取代苯衍生物和非芳香族化合物为原料.（4×2.5%）

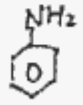
(a) 

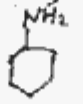
(b) 

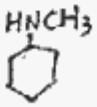
(c) 

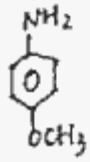
(d) 

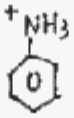
10. 按碱性逐渐增大的次序排列下列化合物（6×1%）

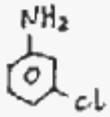
(a) 

(b) 

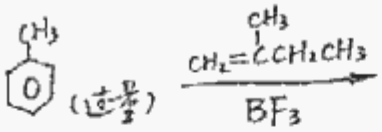
(c) 

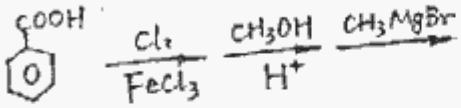
(d) 

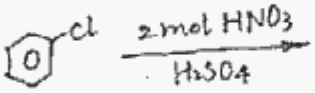
(e) 

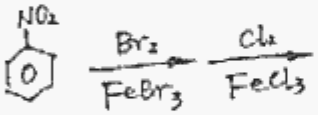
(f) 

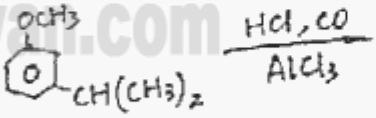
11. 写出下列反应产物，如果不止一个，请注明何者为主要产物（6×1.5%）

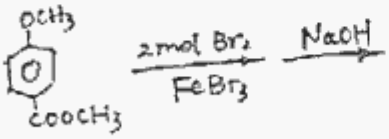
(a) 

(b) 

(c) 

(d) 

(e) 

(f) 

12. (实验题) 试将苯甲酸，对甲苯酚，苯胺和苯的混合物中的组分逐一分开。(15%)