

中国协和医科大学  
二〇〇二年硕士(学)研究生入学考试试题

题号: 322

考试科目: 有机化学(基础)

考试日期: 1月27日 上午

题号	一	二	三	四	五	六	七	八	九	十	总分
分数	16	16	16	16	12	8	8	8			
阅卷人											

注意事项:

1. 报考专业、报考导师姓名、考生编号、考生姓名必须填写清楚、准确;
2. 答案写在试卷上,空栏不够可在背面续写,并标清题号,注意不要超过密封装订线;
3. 草稿纸另发,答题写在草稿纸上,一律无效;
4. 试题、草稿纸考试结束后统一收回。

周环反应——在化学反应过程中,能形成双键过程各原子协同反应  
(协同反应——在反应过程中,若有两个或两个以上原子键断裂和形成时,都必须协调地在同一步骤中完成)

特点: ① 反应过程中没有自由基或离子等活性中间体产生  
② 反应速率较少受溶剂极性、浓度、酸碱催化剂和影响,也受自由能(焓变)和熵变的影响  
③ 反应选择性高,如顺式加成,而在热力学控制下产物有反式选择

一、名词解释(要求举例说明)(任选8题,每小题2分,共16分)

1. 傅瑞德尔-克拉夫茨反应(Friedel-Crafts Reaction)

苯环上的烷基化反应和酰基化反应统称为傅克反应。

2. 曼尼希反应(Mannich)

醛含有α-H的酮的同和甲胺及一个胺同时反应,这样有一个α-H被一个胺基取代,称为曼尼希反应。

3. 苯环的邻、对位定位基

若G为苯环上的已有基团,正为后引入基团,产物中G在苯环的邻、对位,1m

4. 克拉姆规则(Cram)

当一个碳原子与三个基团相连时,产生三个Cram规则,大基团在

5. 查依采夫规则(Zaitsev)

在消除反应中,如果消除反应有以双键基团在双键的邻位,则消除反应时,双键基团

6. 周环反应

在化学反应中,能形成双键过程各原子协同反应

7. 单分子亲核取代反应(SN1)

反应物首先离解为碳正离子,然后才与亲核试剂结合,第一步为慢步骤,决定

8. 化学位移

同种核在不同化学环境不同而在核磁共振谱中处于不同位置,如: 苯环中H的δ为0.2, 0.8

9. 贺克规则(Hückel)

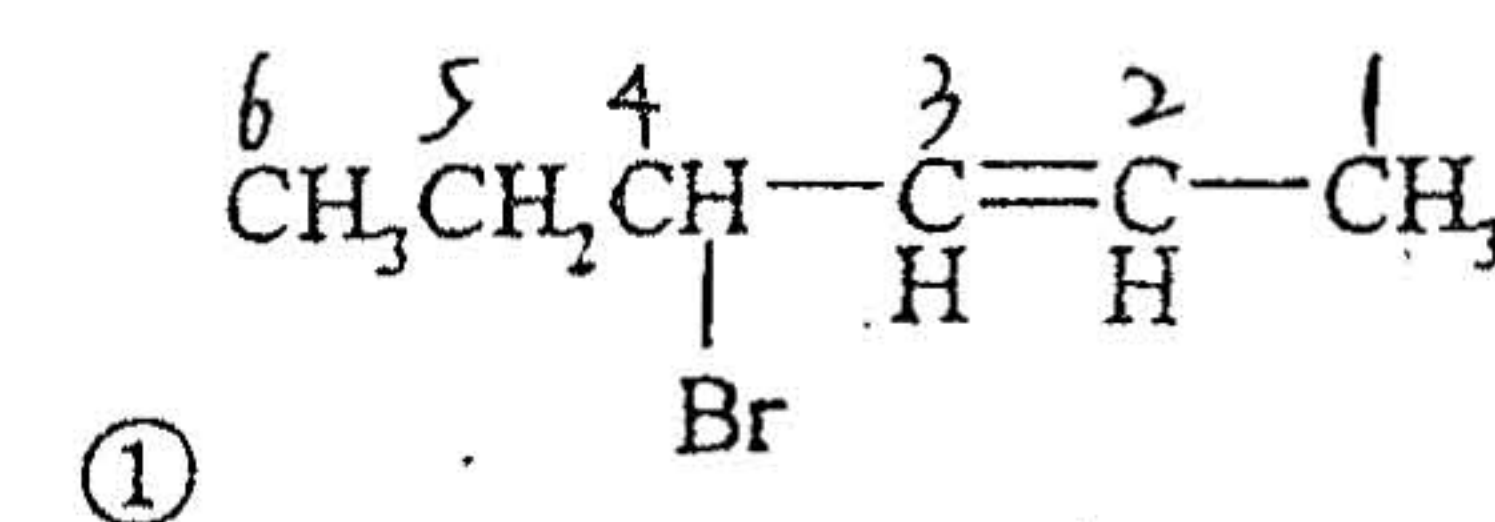
含有4n+2个π电子的单环共轭体系是芳香性的。

如: 苯环

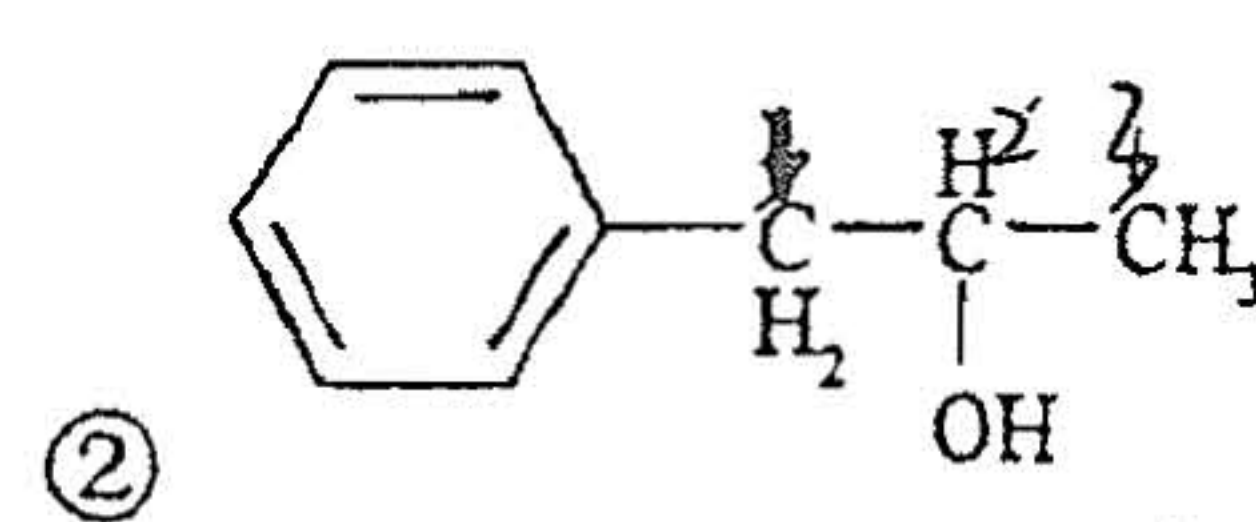


二、按 IUPAC 规定对化合物分子命名或按命名画出结构式。(每小题 1 分, 共 16 分)

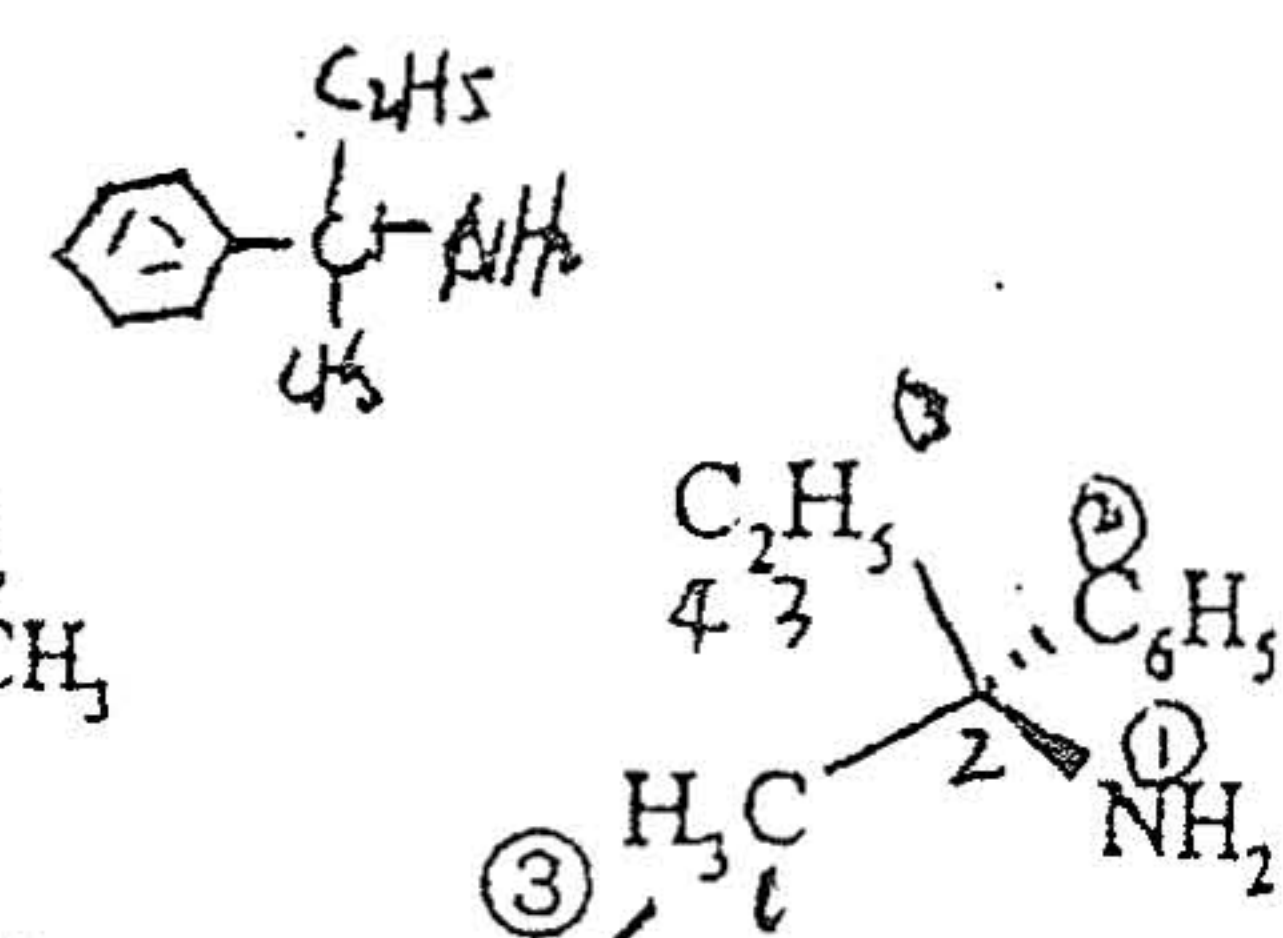
1. 对以下化合物命名:



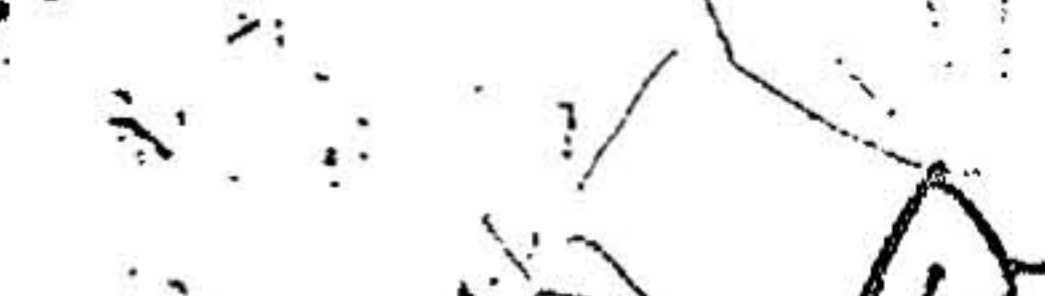
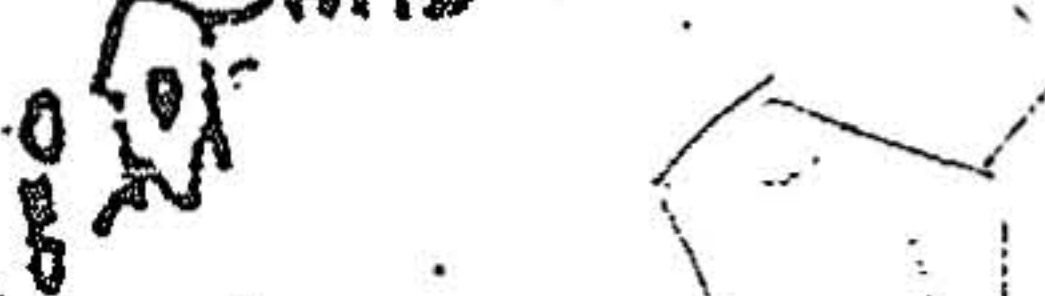
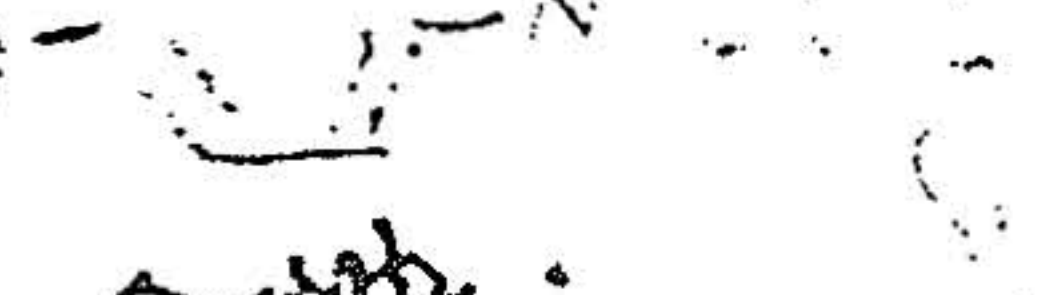
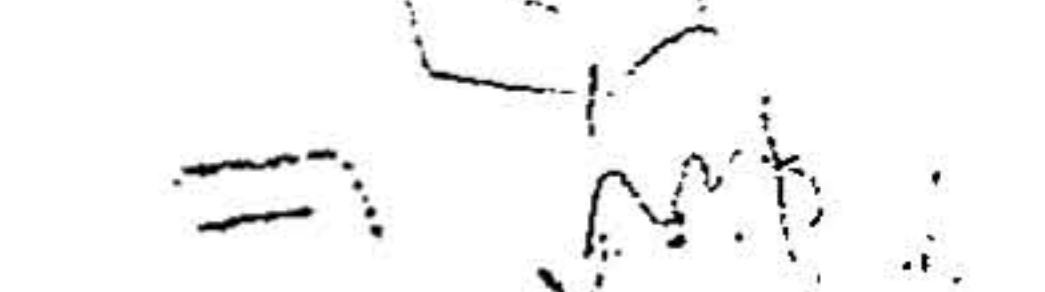
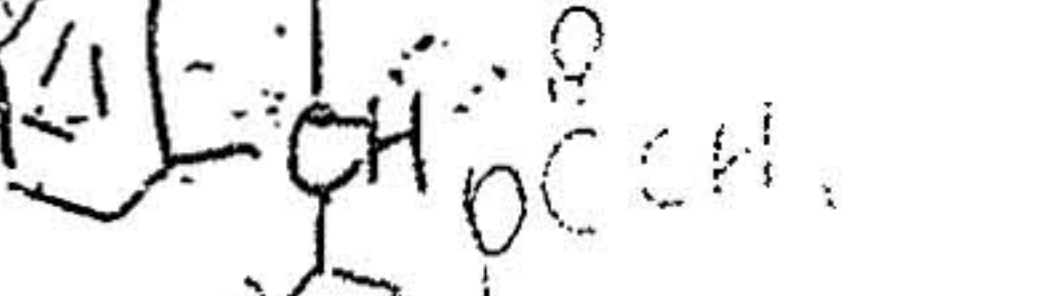
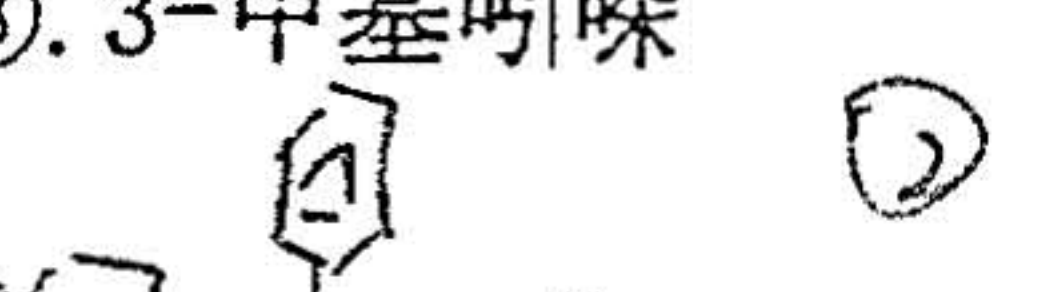
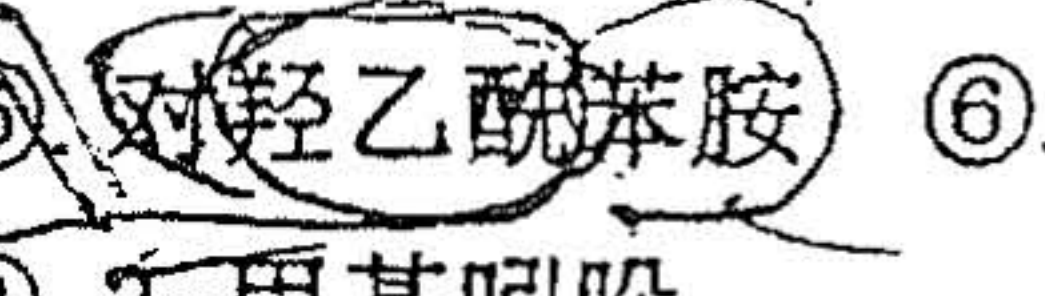
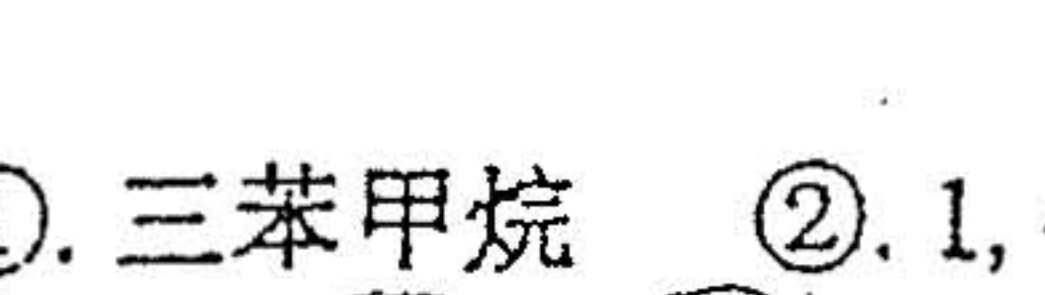
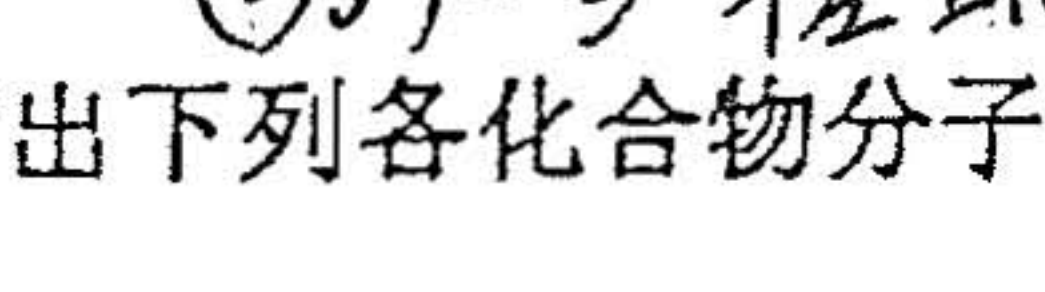
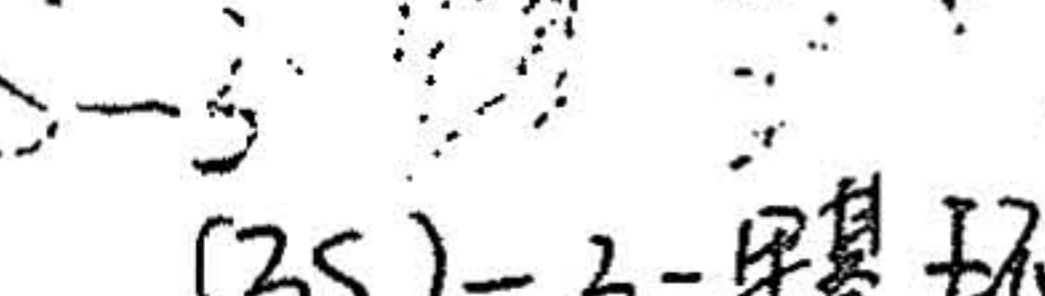
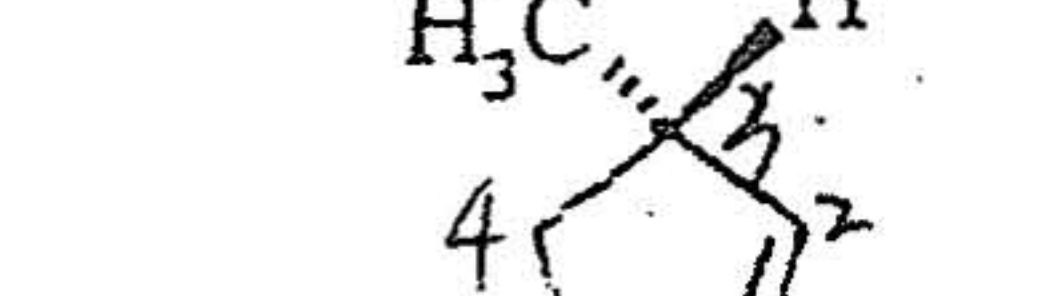
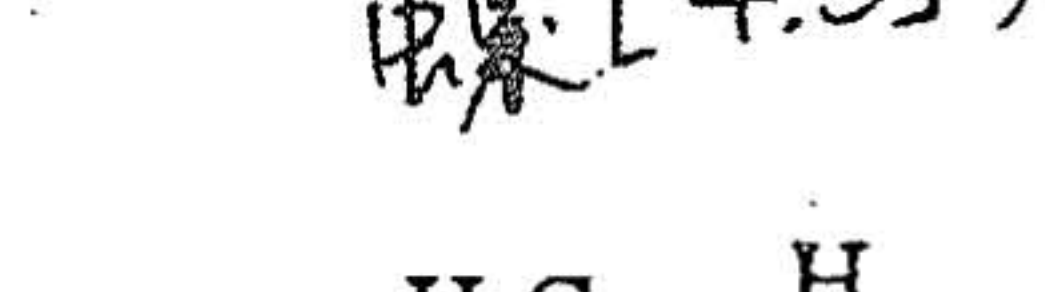
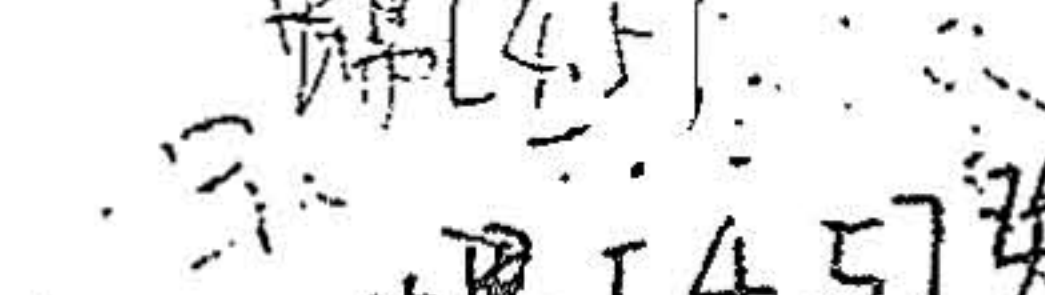
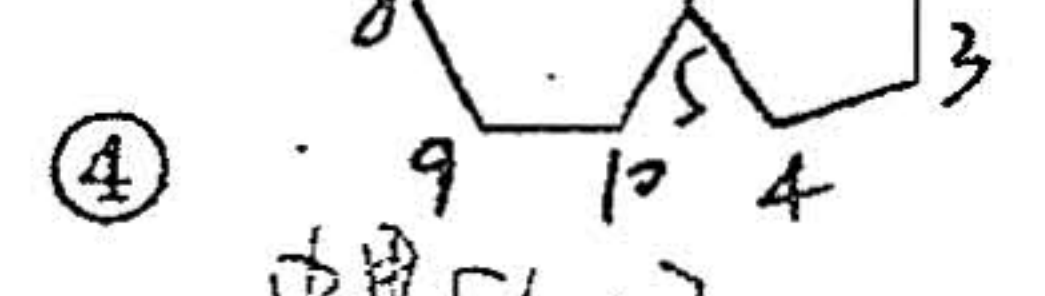
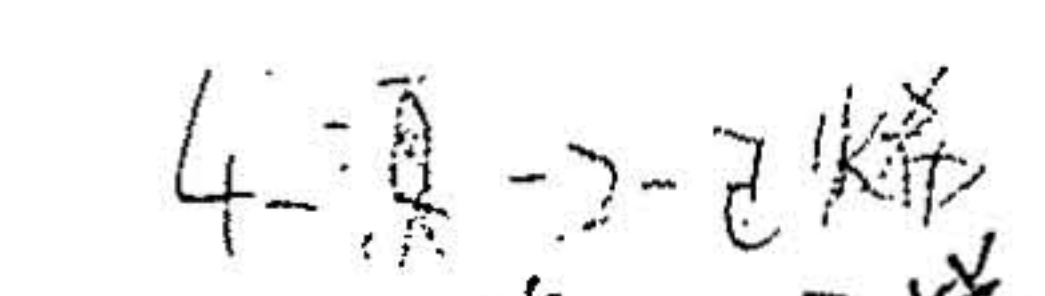
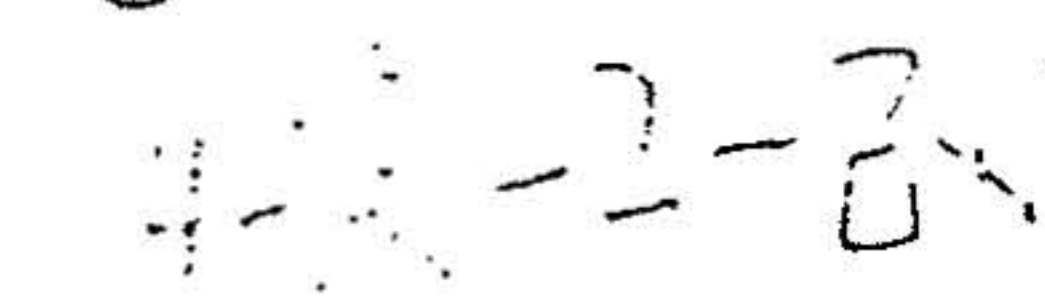
②



③



④

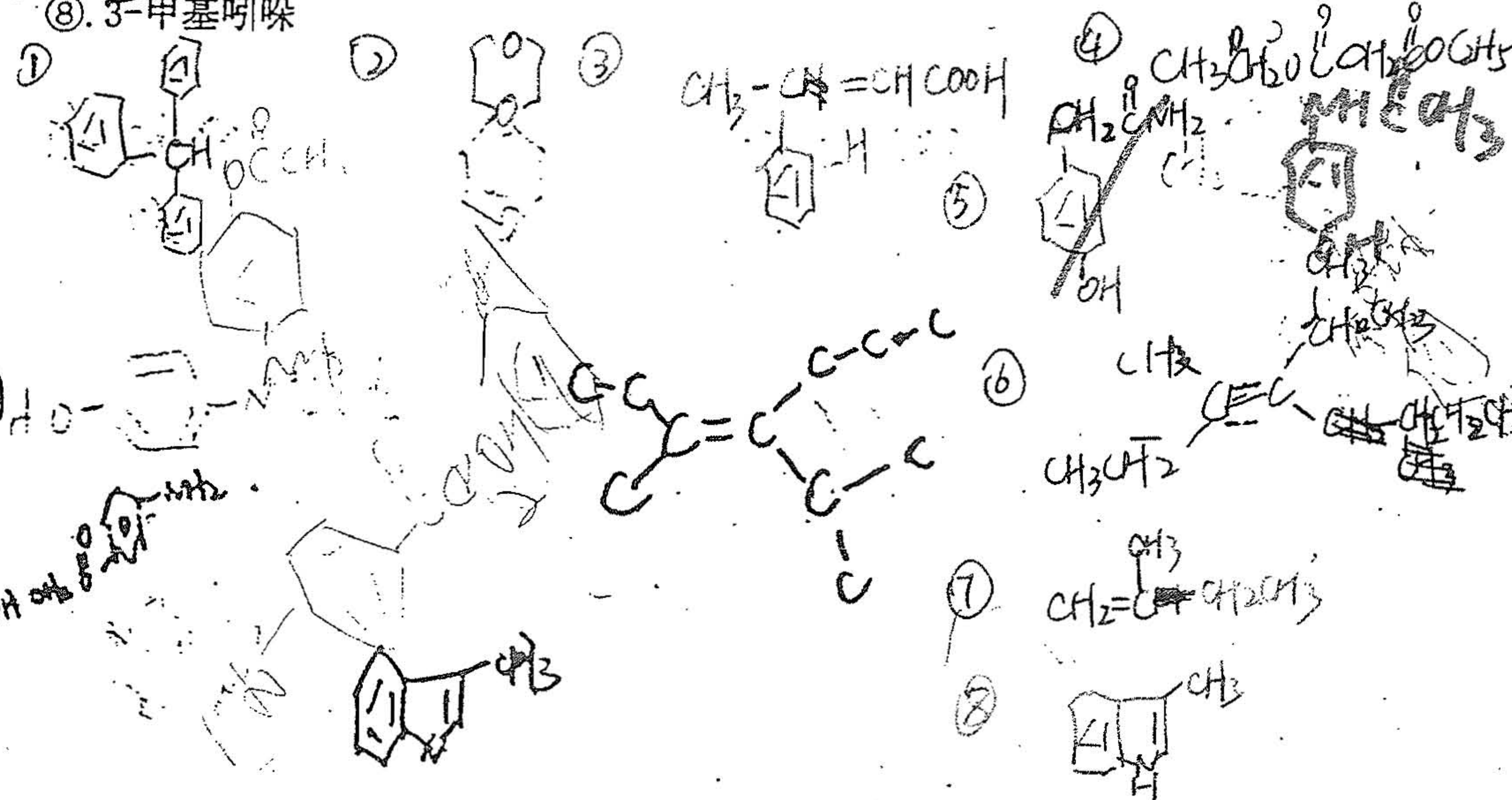


2. 画出下列各化合物分子结构式:

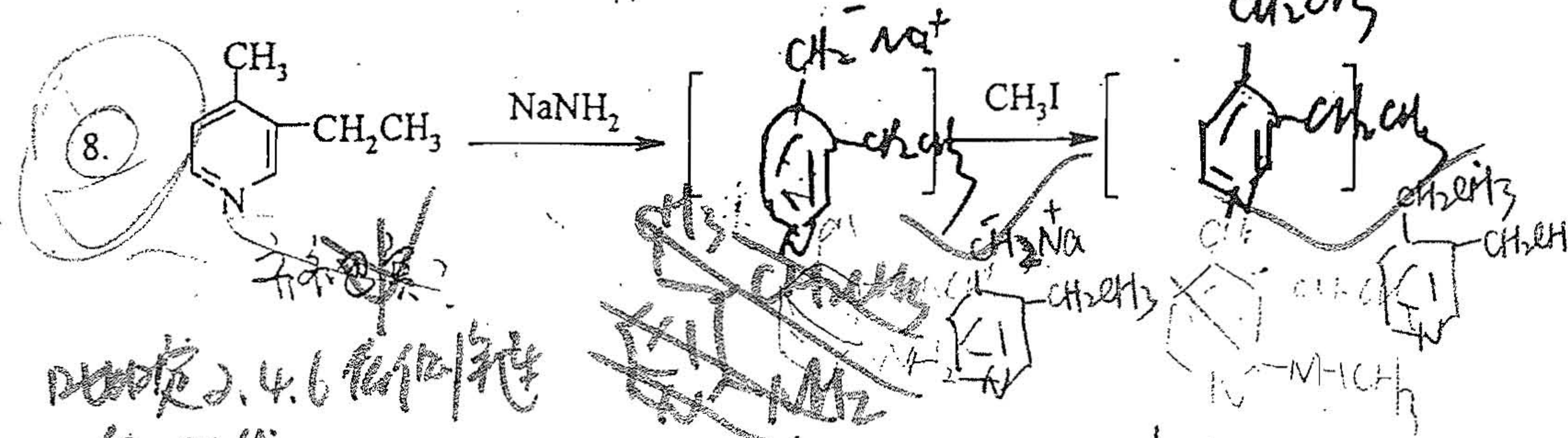
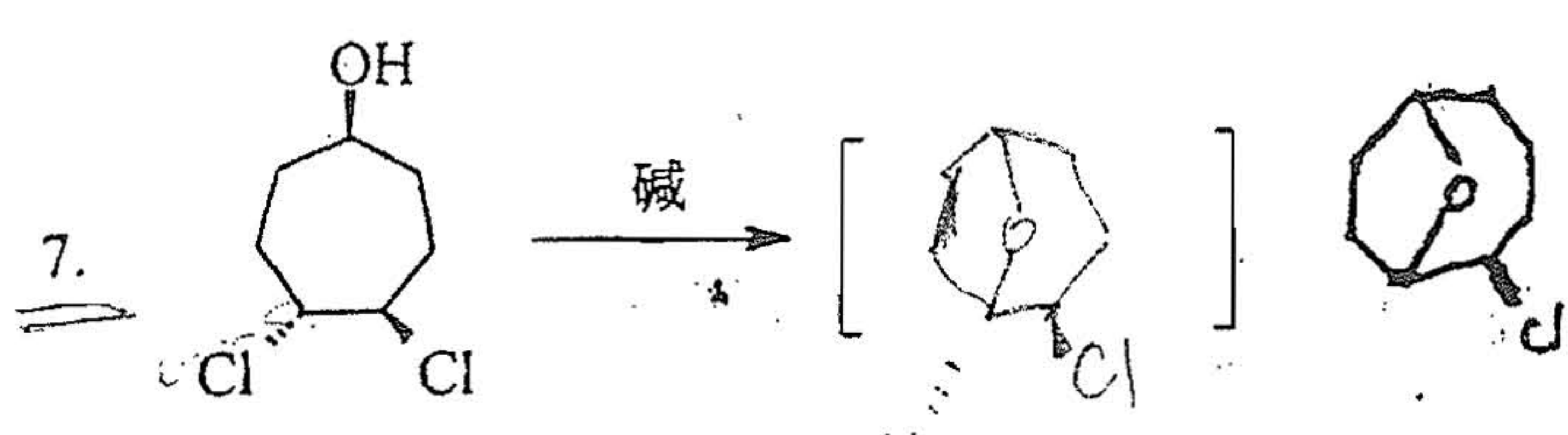
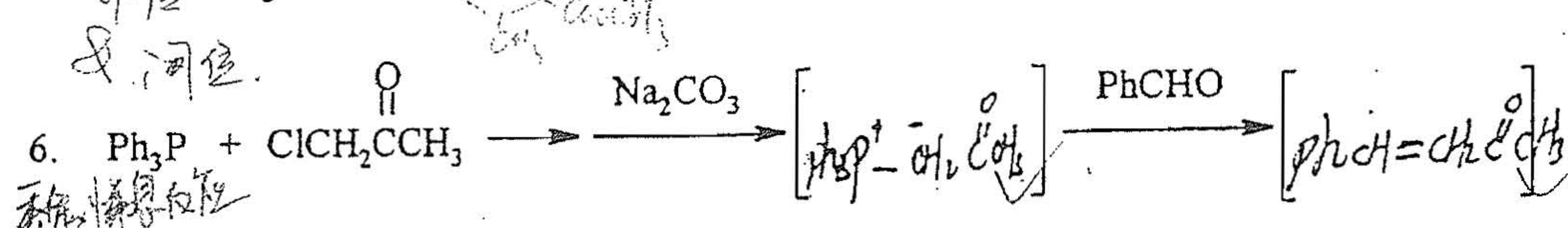
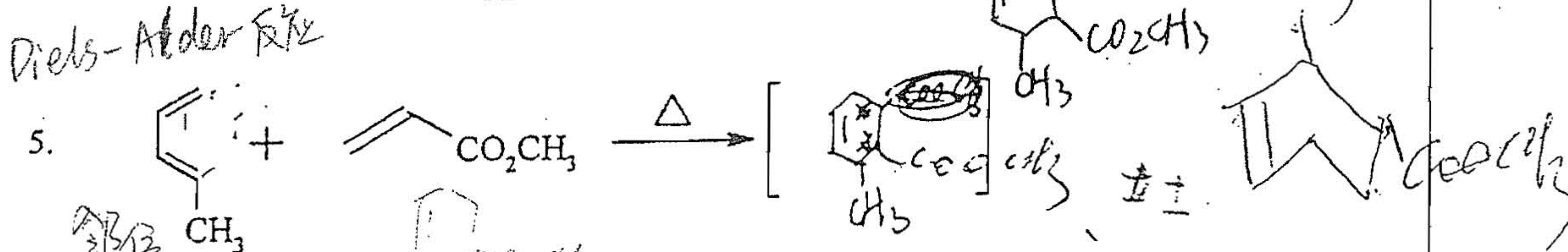
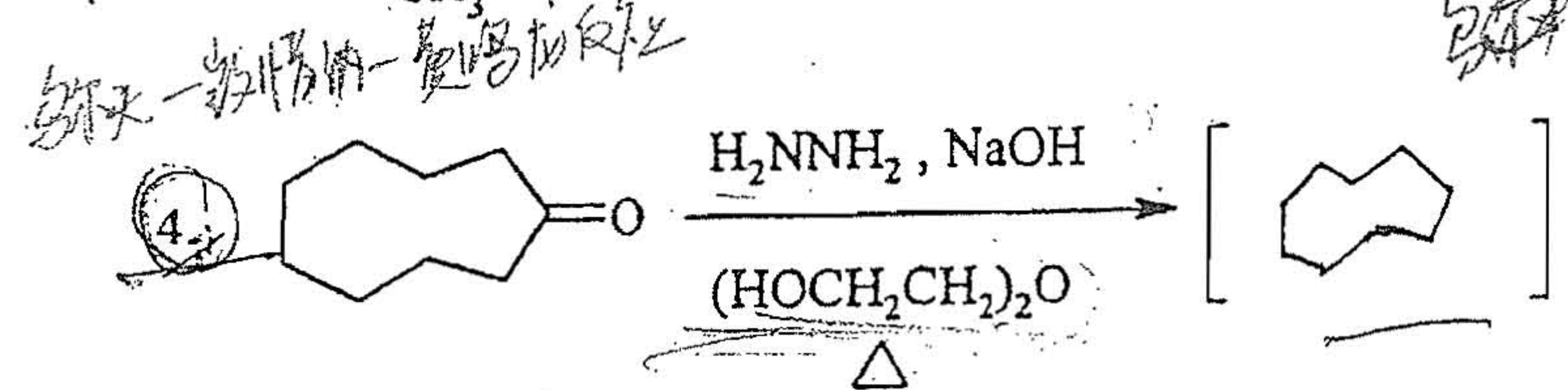
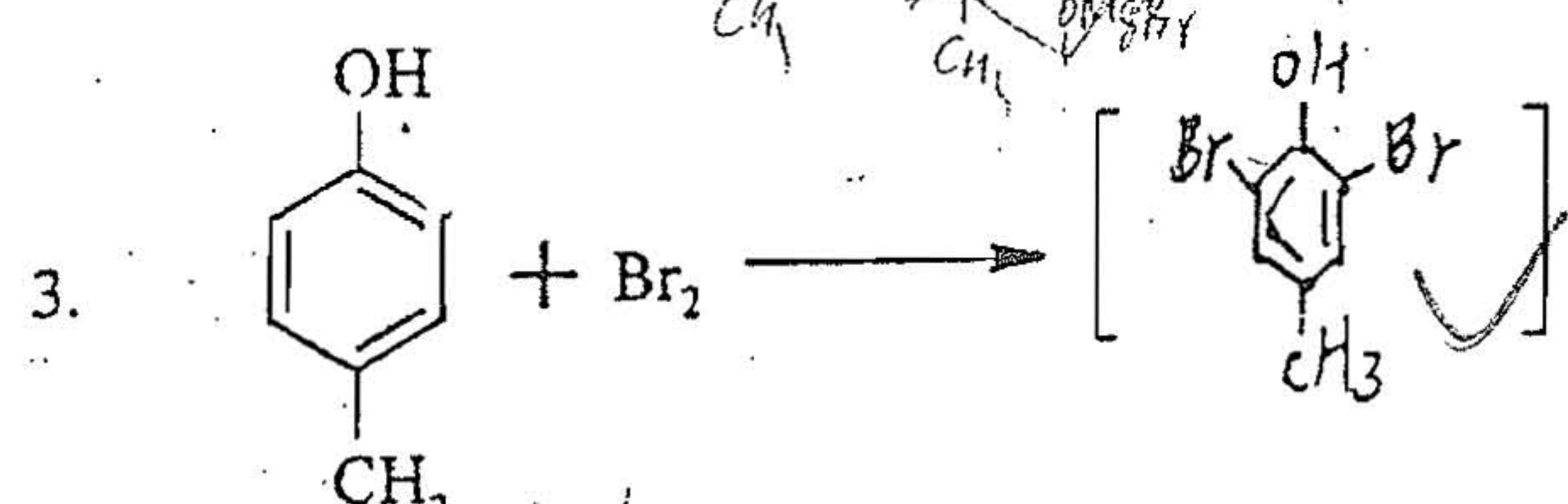
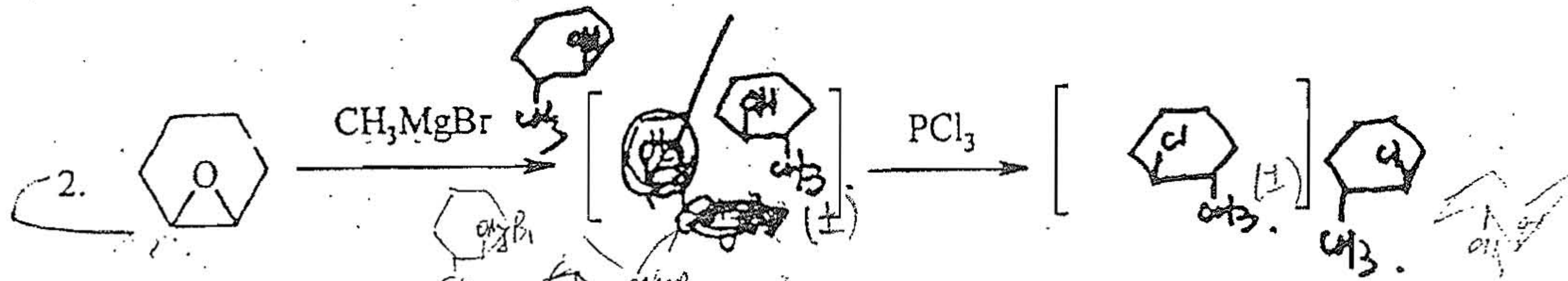
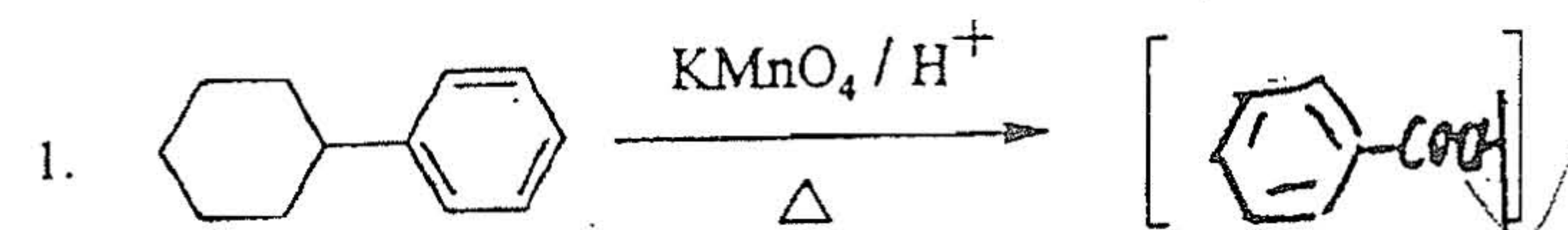
①. 三苯甲烷 ②. 1,4-二氧六环 ③. 3-苯基丙烯酸 ④. 丙二酸二乙酯

⑤. 对羟乙酰苯胺 ⑥. (E)-3-甲基-4-异丙基-3-庚烯 ⑦. 2-乙基-1-丁烯

⑧. 3-甲基吡啶

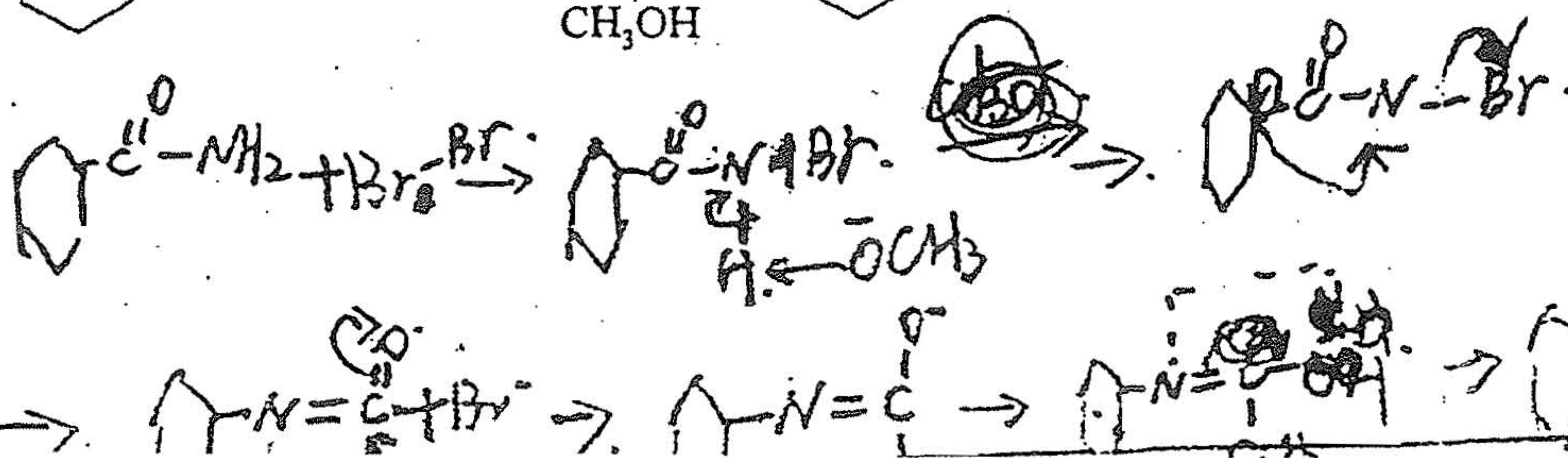
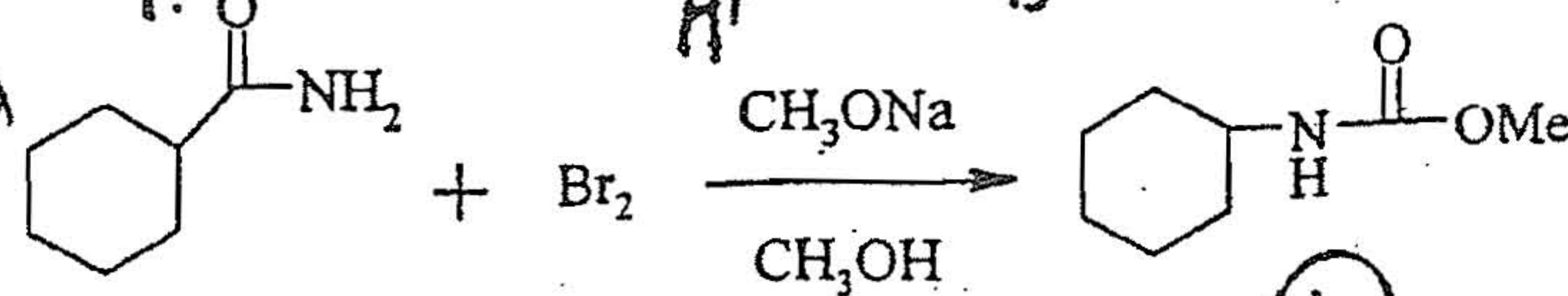
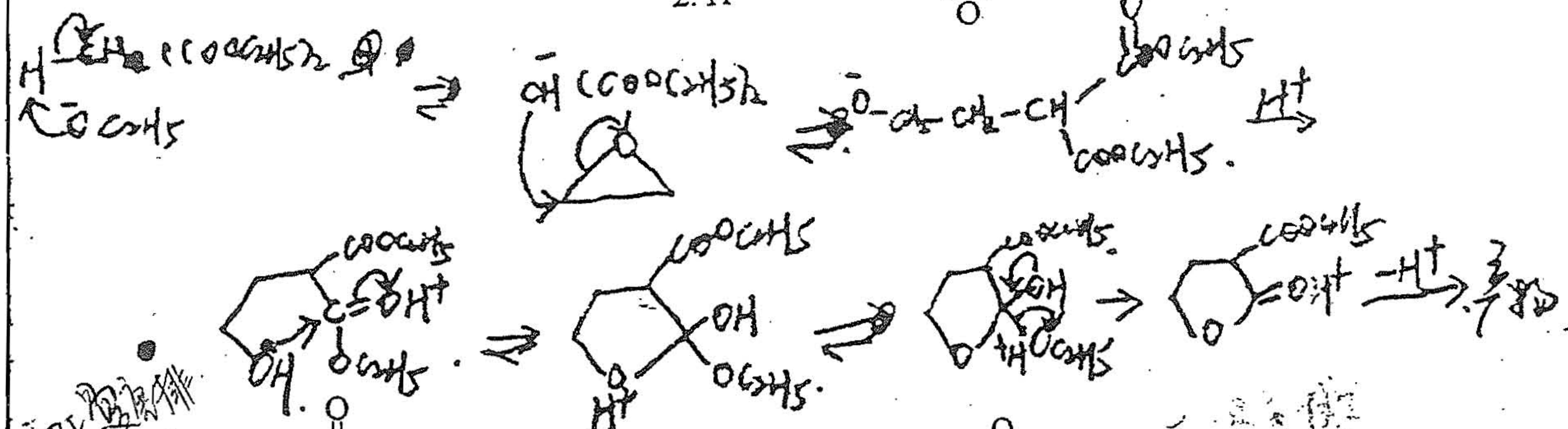
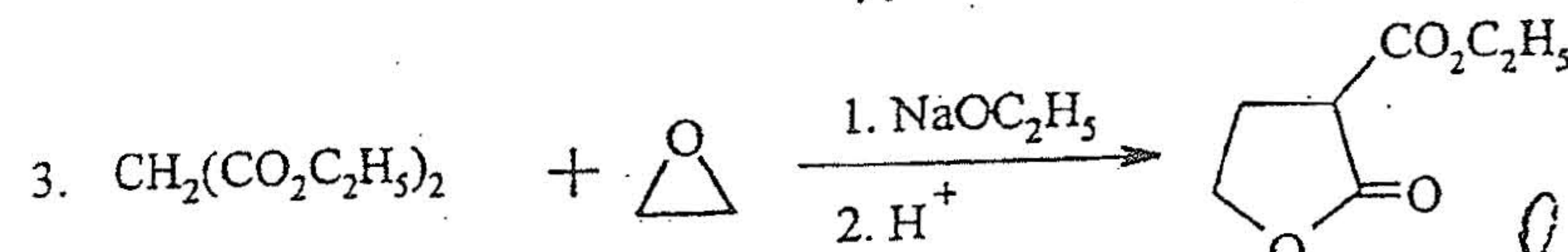
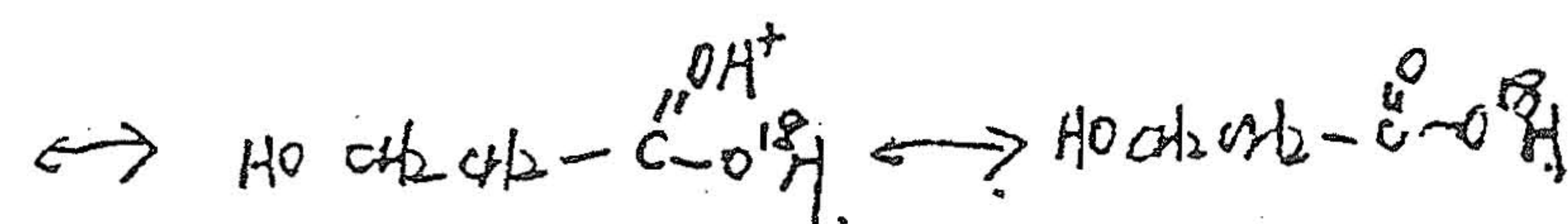
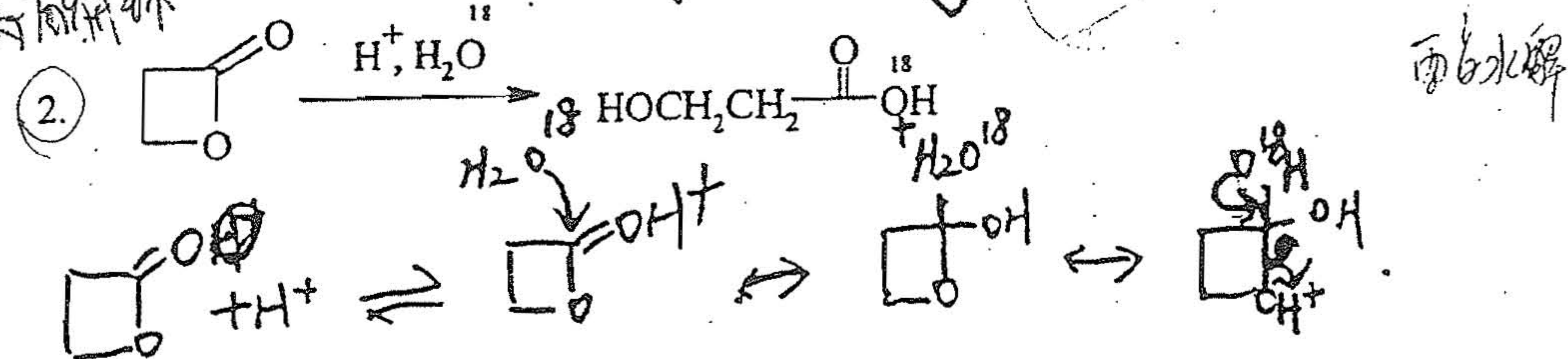
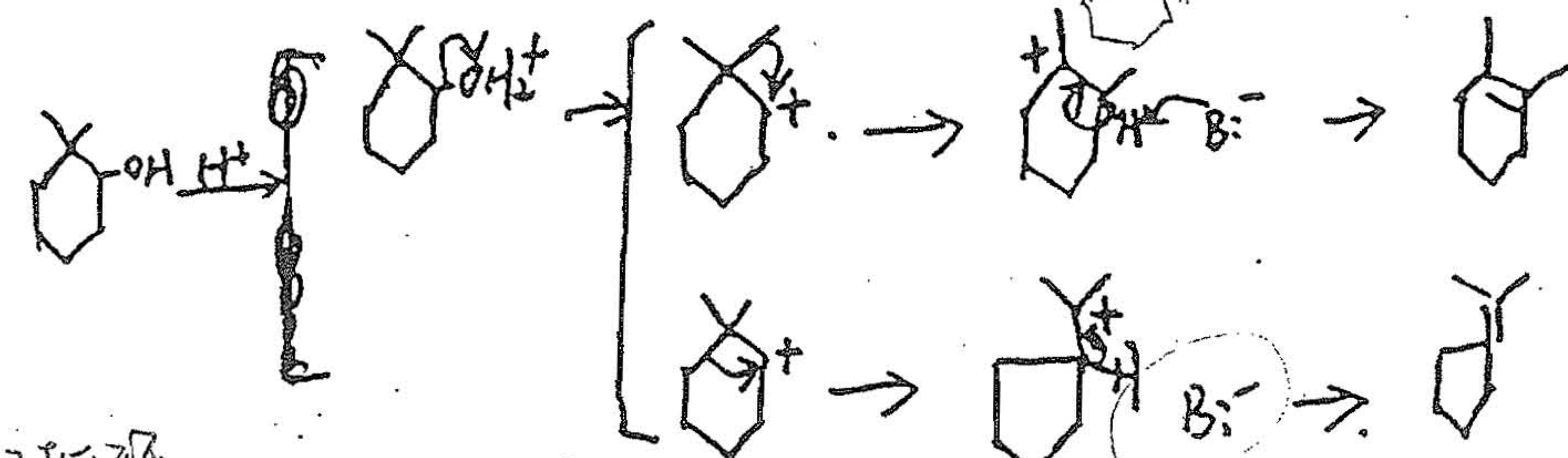
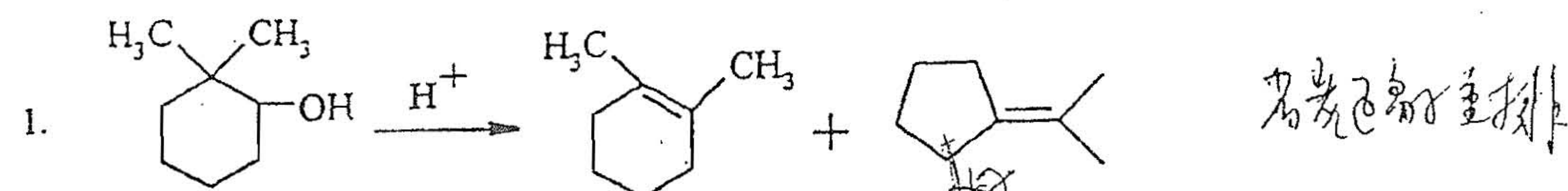


三、完成以下反应, 给出主要产物。产物如有立体异构, 要求画出主要产物的立体结构式 (每小题 2 分, 共 16 分)

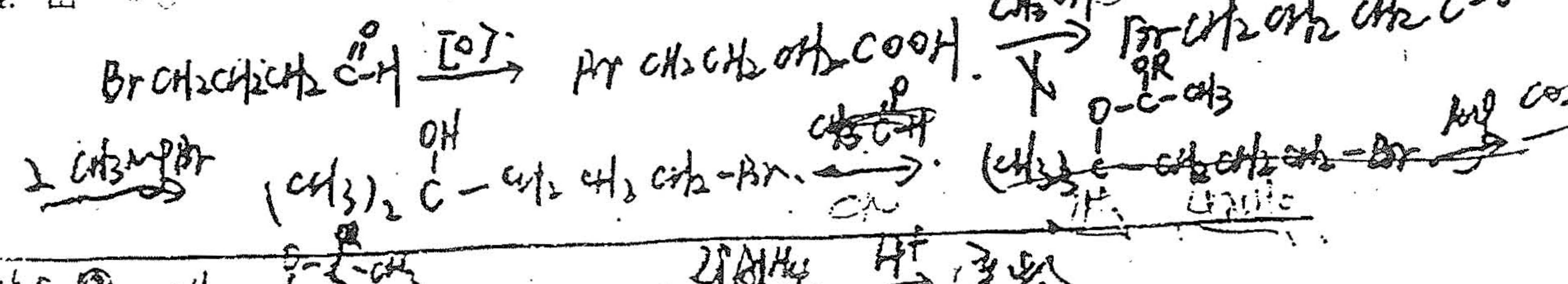
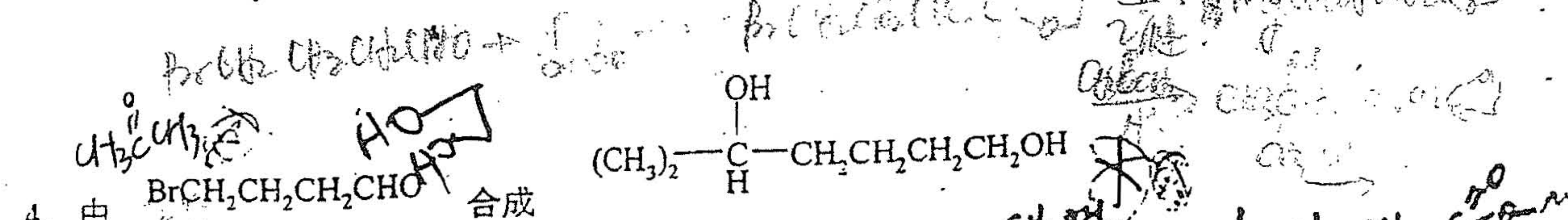
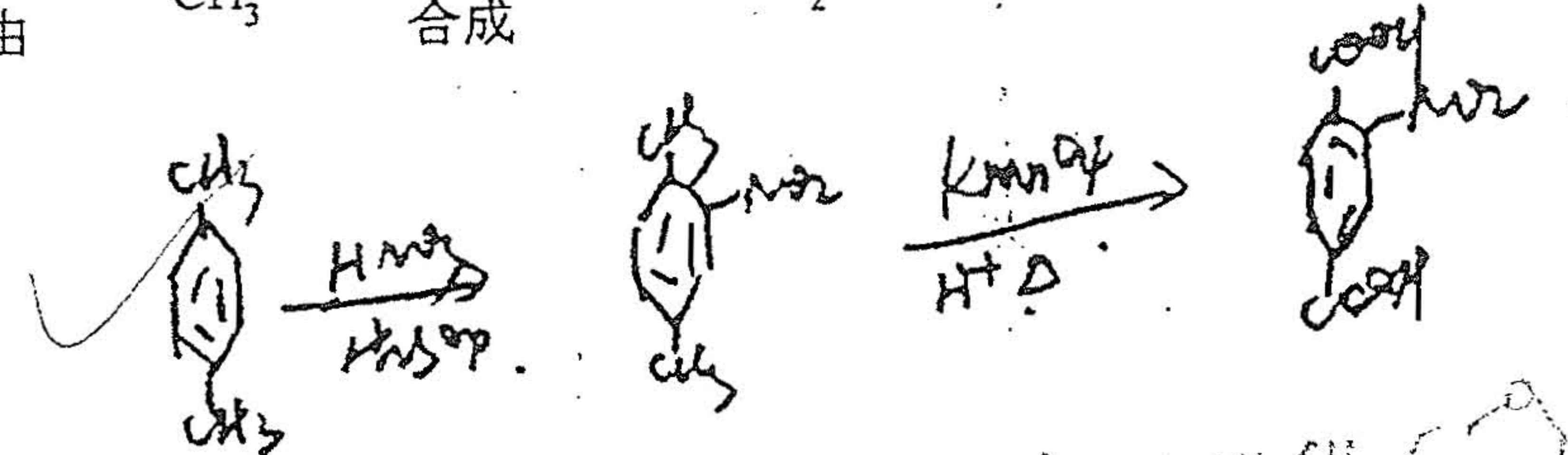
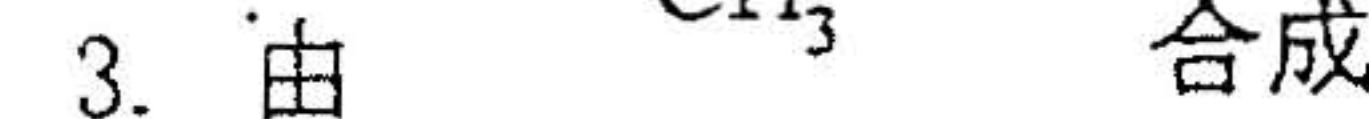
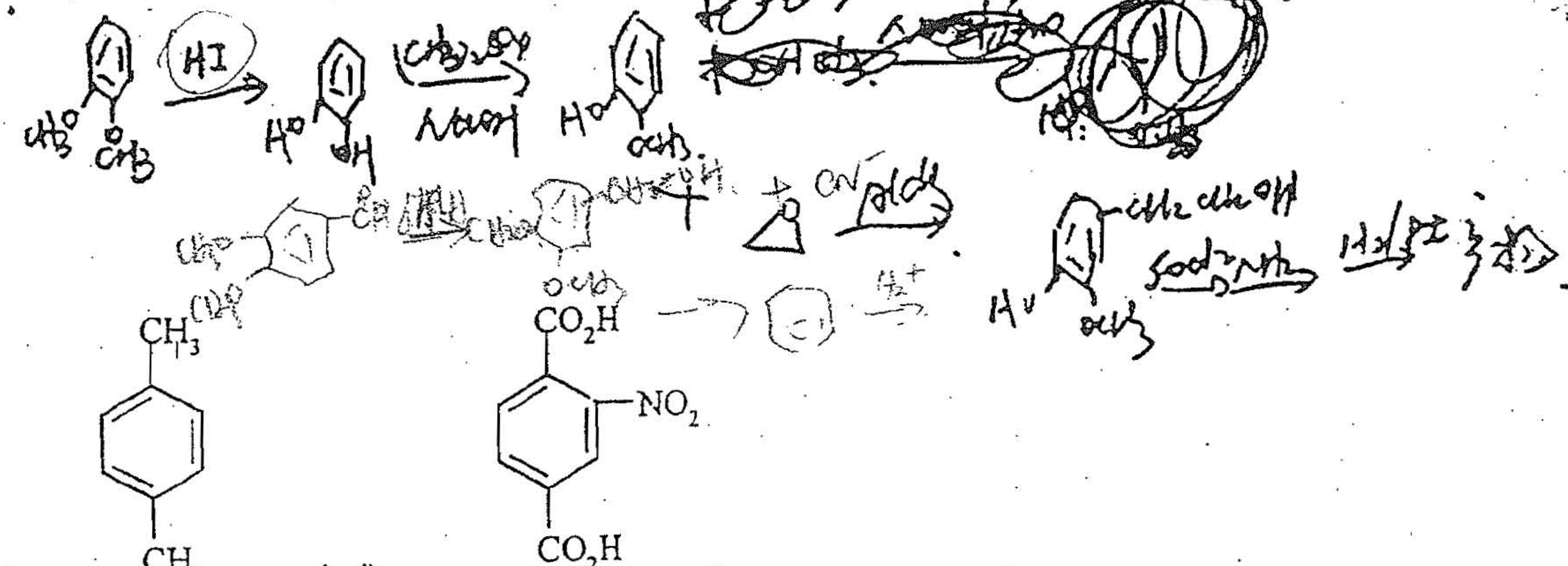
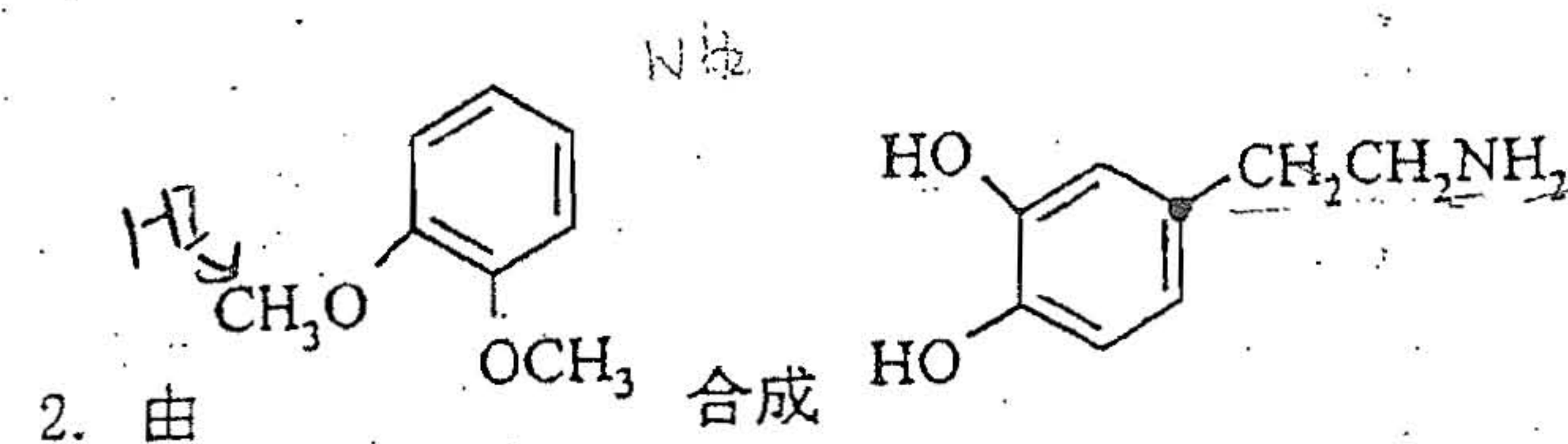
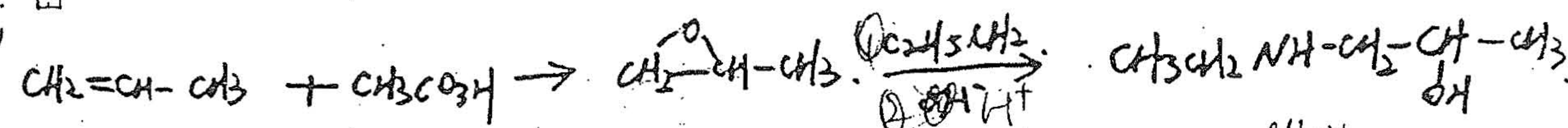
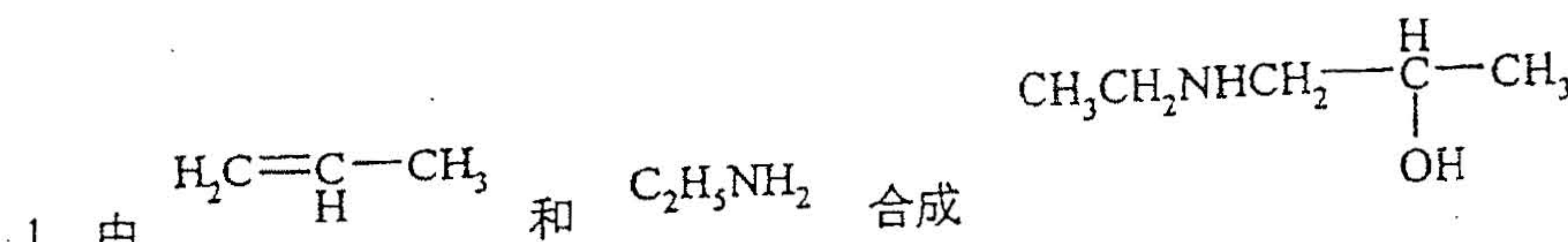




四、解释下列反应的机理，用必要的文字和在结构式上用箭头表示电子转移，要求写出各步中间体（每小题4分，共16分）



五、从指定的原料，用尽可能简便的方法，合成指定的产物，并写出各步反应中间体（每小题3分，共12分）



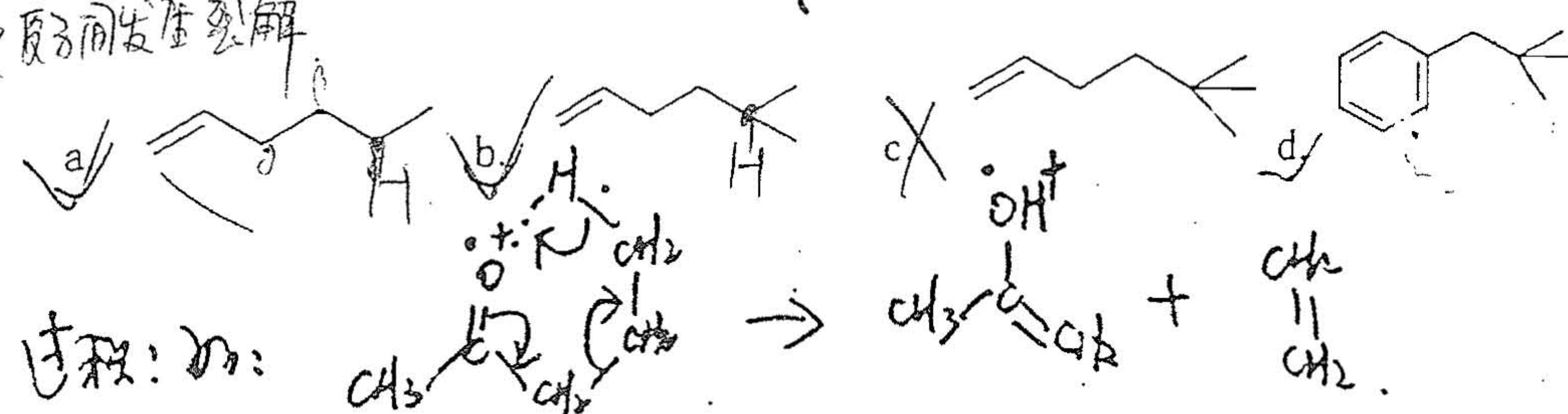


有共轭的侧链羧、烯烃、环氧化合物、醛酮等化合物。

①请说明质谱中发生麦氏重排 (McLafferty rearrangement) 的结构条件, 并写出重排的过程。

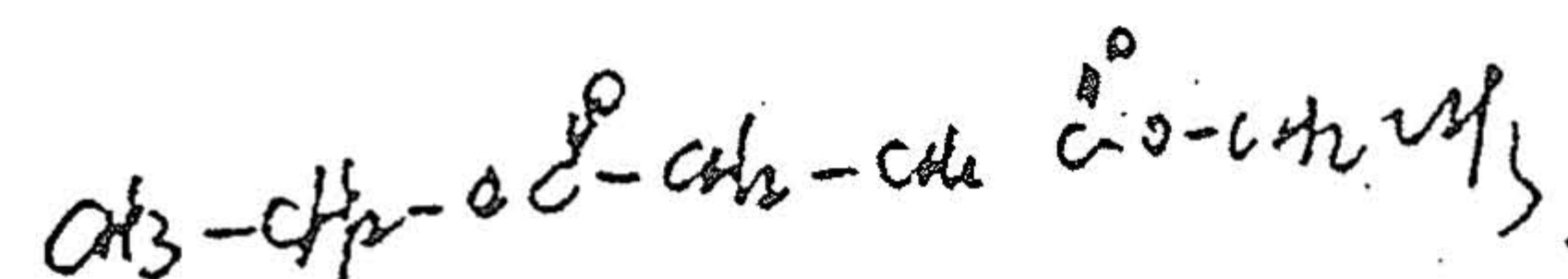
②下列化合物哪些能发生麦氏重排?

原子上α、β原子间发生重排



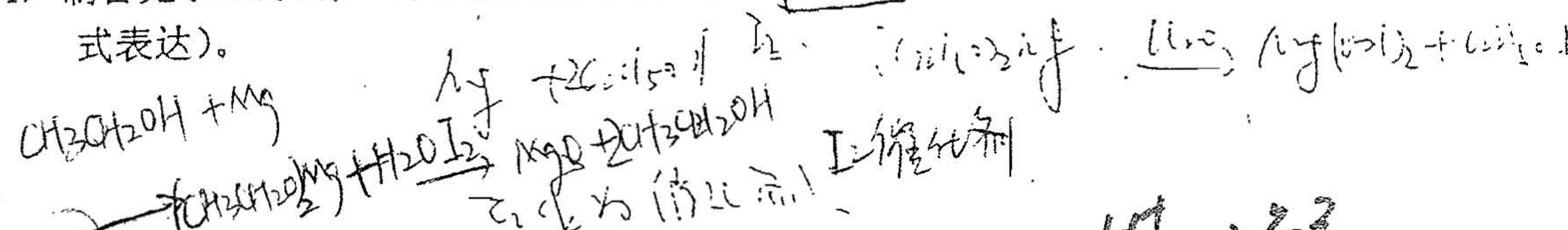
$$n = \frac{2 \times 8 + 2 - 4}{2} = 2$$

2. 某化合物分子式为  $C_8H_{14}O_4$ , IR 谱中于  $1735cm^{-1}$  处有强吸收;  $^1H$  NMR 谱:  $\delta$  1.3, 三重峰, 6H, 强度比为 1:2:1,  $J=8$ ;  $\delta$  2.5, 单峰, 4H;  $\delta$  4.1, 四重峰, 4H, 峰面积比为 1:3:3:1。试推判其结构。



七、回答下列有关实验技术方面的问题 (第一小题 2 分, 第 2、3 小题每题 3 分, 共 8 分)

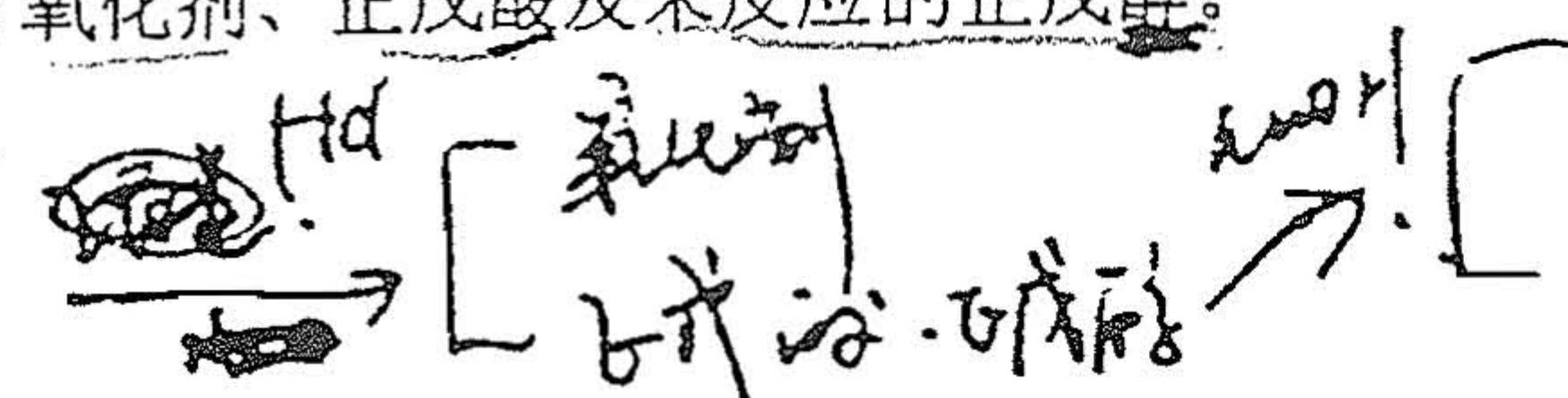
1. 制备无水乙醇时, 一种方法是采用金属镁和少量碘处理。请说明原理 (以反应方程式表达)。



2. 用正戊醇氧化制备正戊醛, 试设计一个提纯正戊醛的方法。

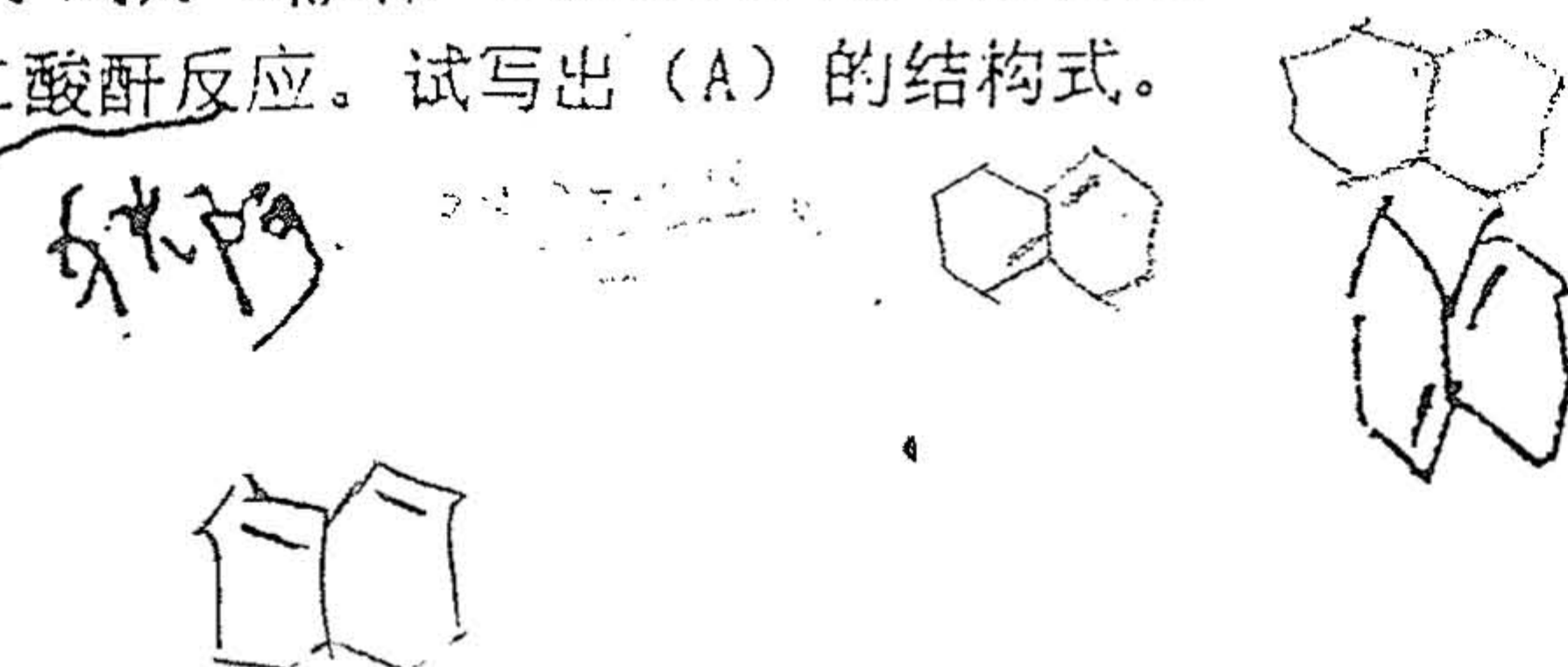


反应物中混有氧化剂、正戊酸及未反应的正戊醇。

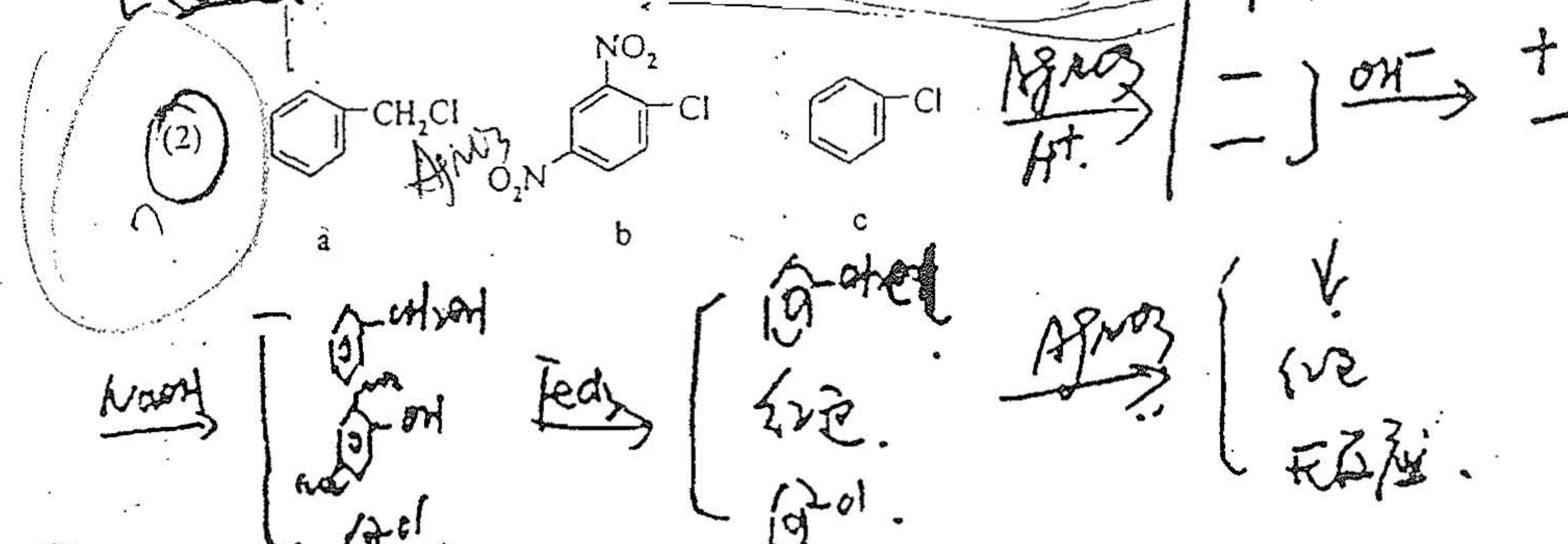
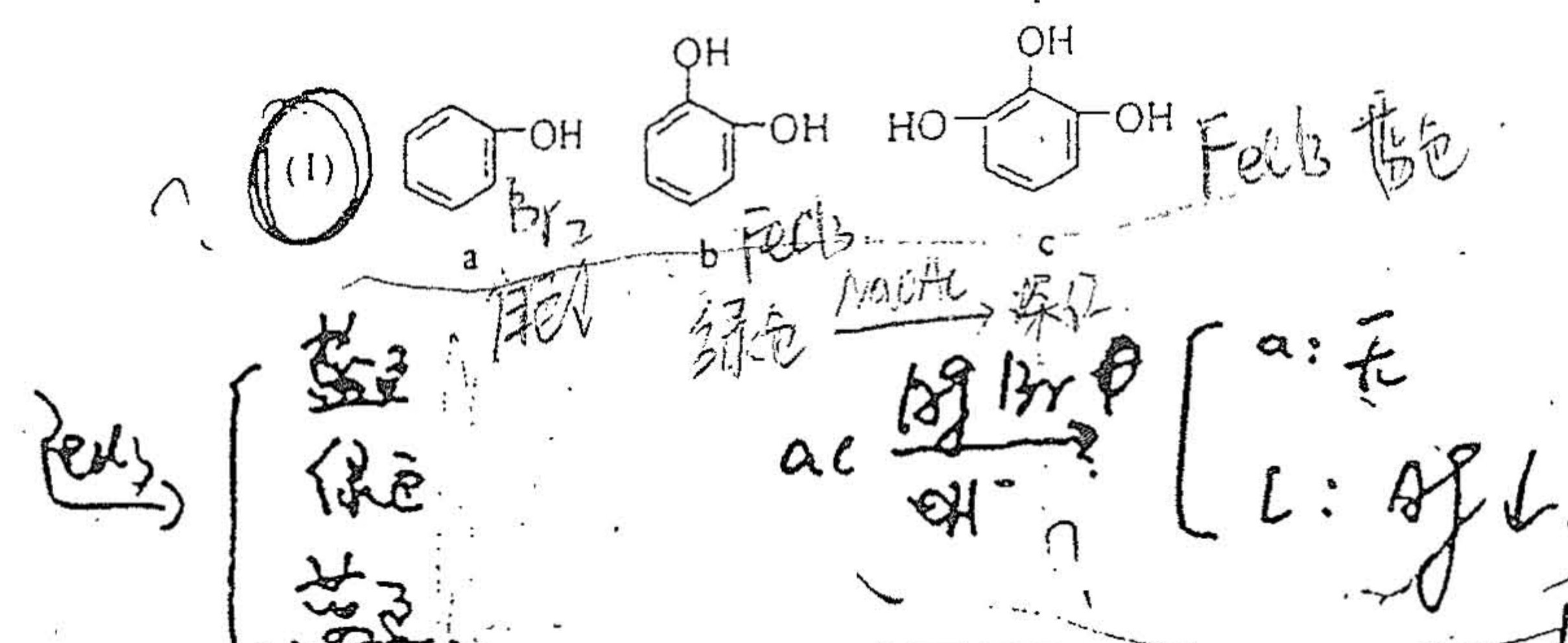


3. 某烃 (A) 分子式为  $C_{10}H_{14}$ , 已知其含有共轭双键, (A) 加氢后生成十氢萘, 但 (A) 不与顺丁烯二酸酐反应。试写出 (A) 的结构式。

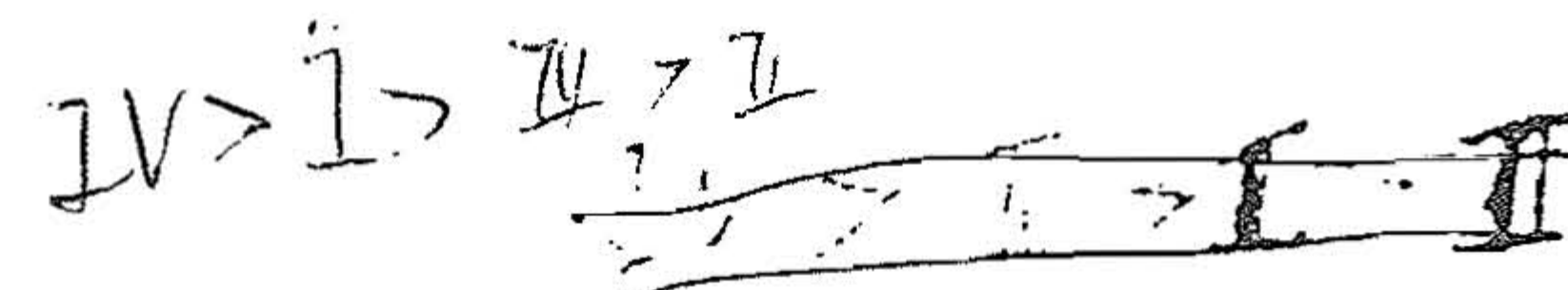
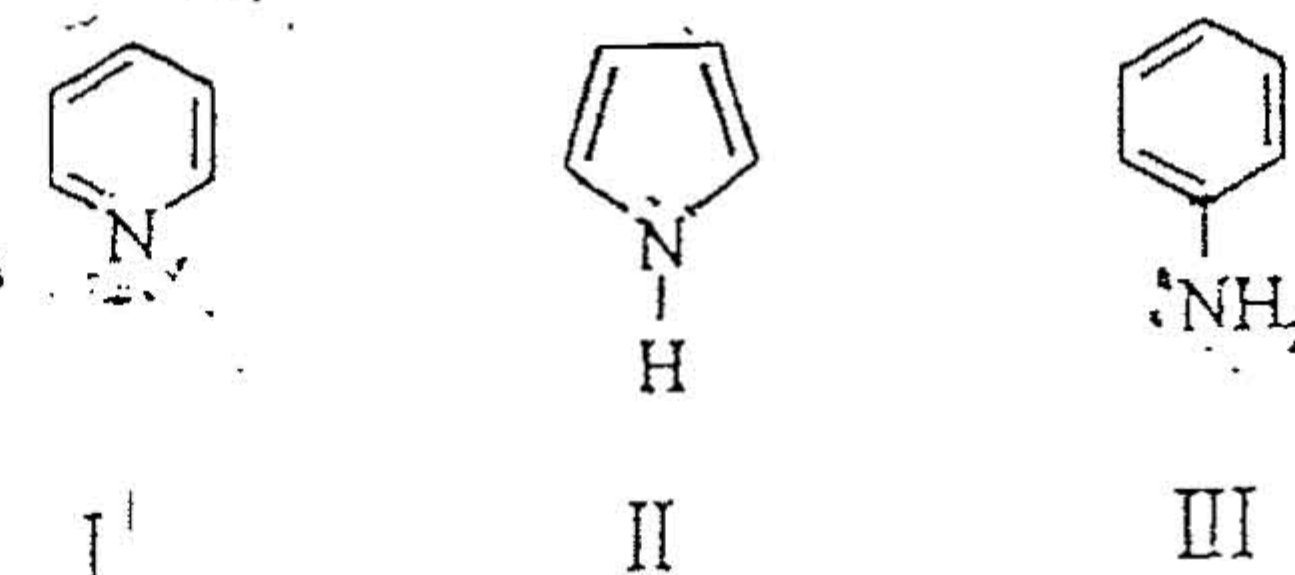
$$n = \frac{2 \times 10 + 2 - 14}{2} = 4$$



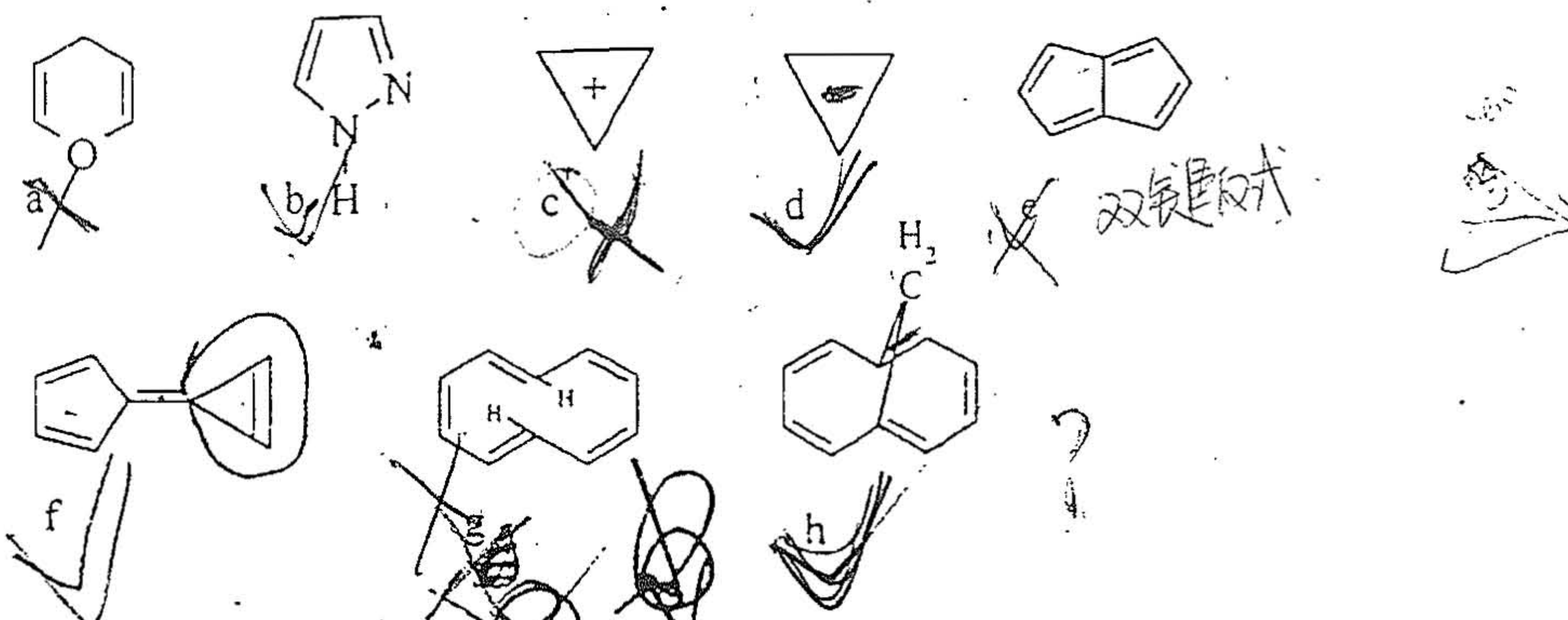
1. 用简便方法区别下列各组化合物:



2. 将下列化合物按碱性由大至小排序:



3. 判断下列化合物哪些具有芳香性



芳香性判断?