

# 中国协和医科大学

## 2004年硕士(博士)研究生入学考试试题

题号: 322

考试科目: 有机化学

考试日期: 2004年1月11日上午

题号	一	二	三	四	五	六	七	八	九	十	总分
分数											
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;
2. 答案一律写在本试卷上, 尽量不使用其它答题纸, 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。

答题说明:

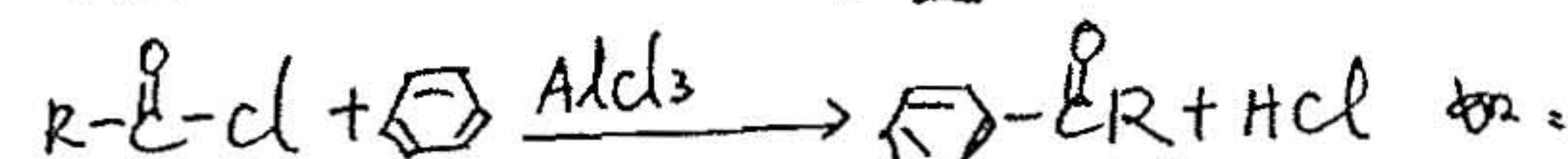
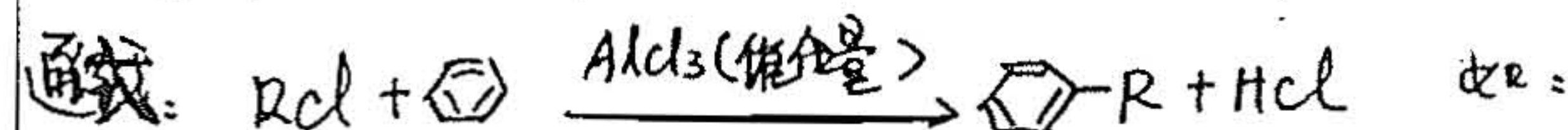
反应一定是记忆性味

胺及含氮 V 的反应相当重要, 苯环反应不能忽视。

一、名词解释: (要求举例说明) (每小题 3 分, 共计 15 分)

1. 付氏反应 (Friedel-Crafts reaction)

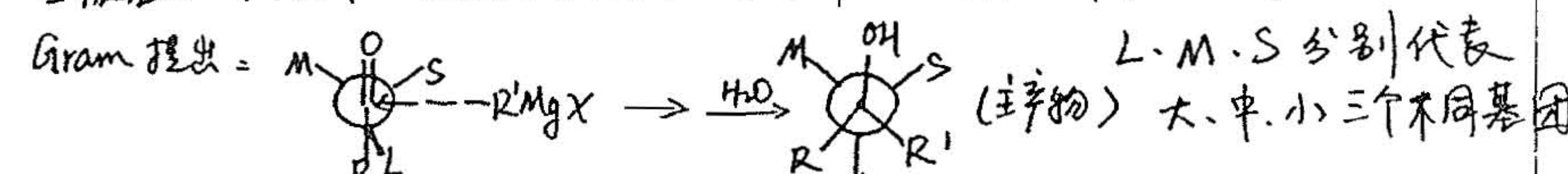
苯环上的烷基化反应和酰基化反应统称为付氏反应



反应机制: 首先在催化剂作用下生成烷基(羰基)碳正离子, 它作为亲电试剂进攻苯环, 发生亲电取代。

2. 克拉姆法则 (Cram's rule)

当羰基与一个手性中心相连时, 它与格式试剂反应, 这是一个手性诱导反应。

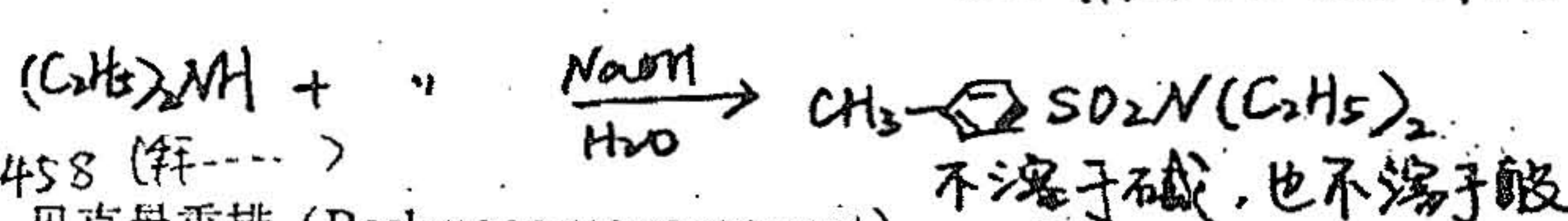
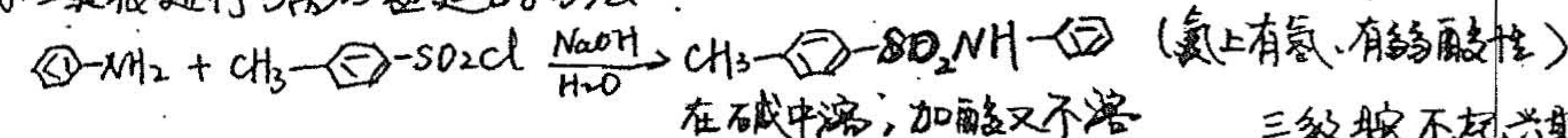


大基团(L)与R呈重叠型, 两较小基团呈交叉型, 与试剂反应时, 试剂从羰基空同位置较小的基团(S)一边接近分子, 生成主要产物。eg:  $\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{MgI} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{H}-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_3$  (主产)

3. 兴斯堡试验 (Hinsberg test)

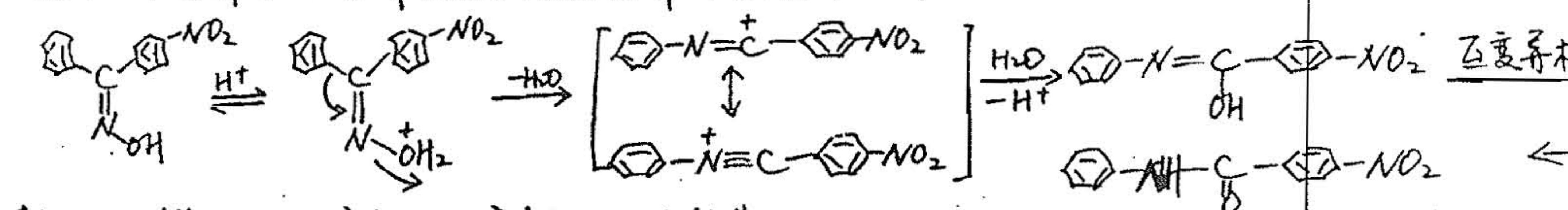
是利用一、二、三级胺的磺酰化反应

对二胺进行分离与鉴定的方法



4. 贝克曼重排 (Beckmann rearrangement)

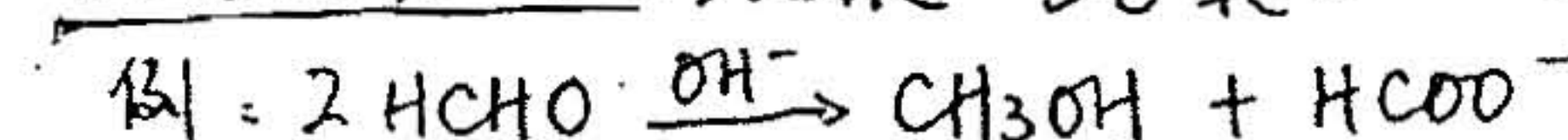
肟在酸性条件下的重排反应, 把肟重排为酰胺。



特点: 1. 强酸催化, 助OH-离去, 2. 离去基团与迁移基团处于反式, 3. 离去与迁移是同步的

5. 康尼查罗反应 (Cannizzaro reaction)

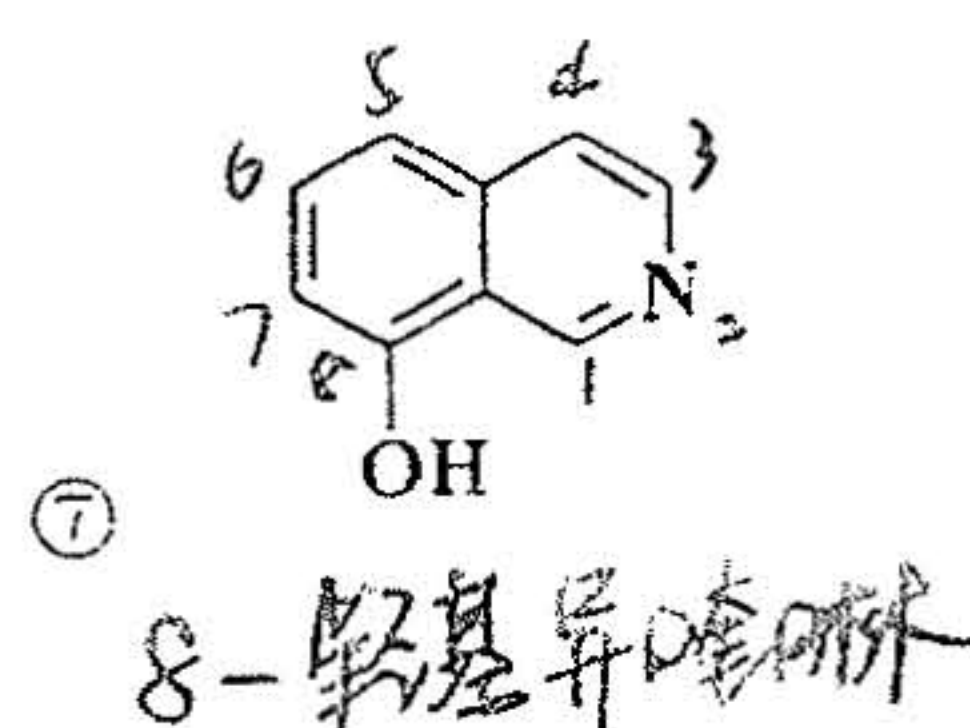
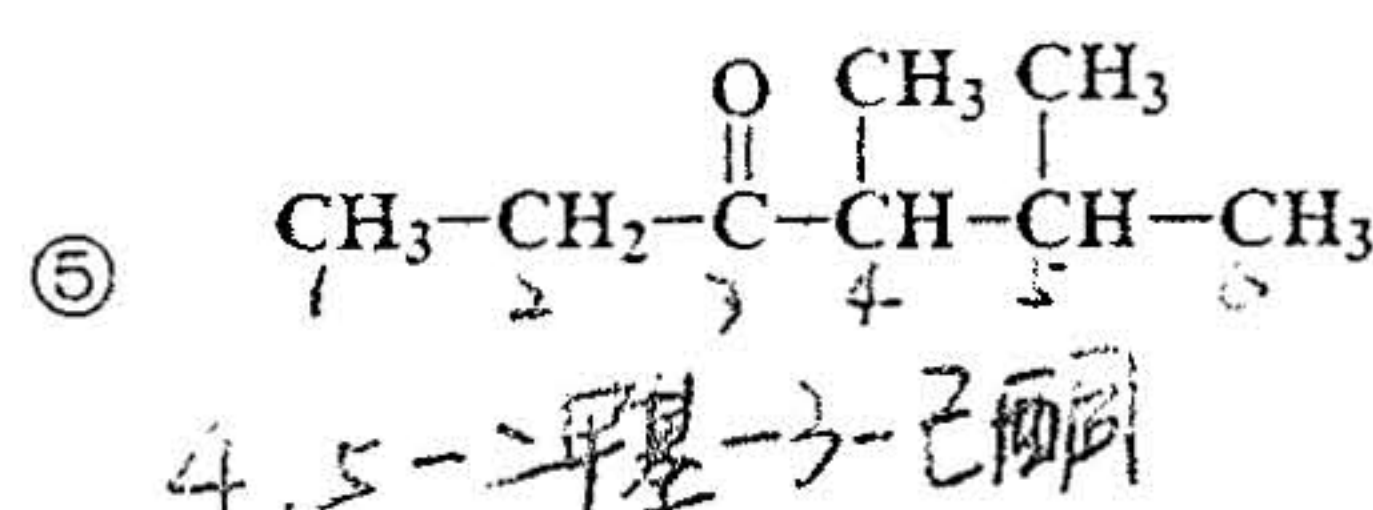
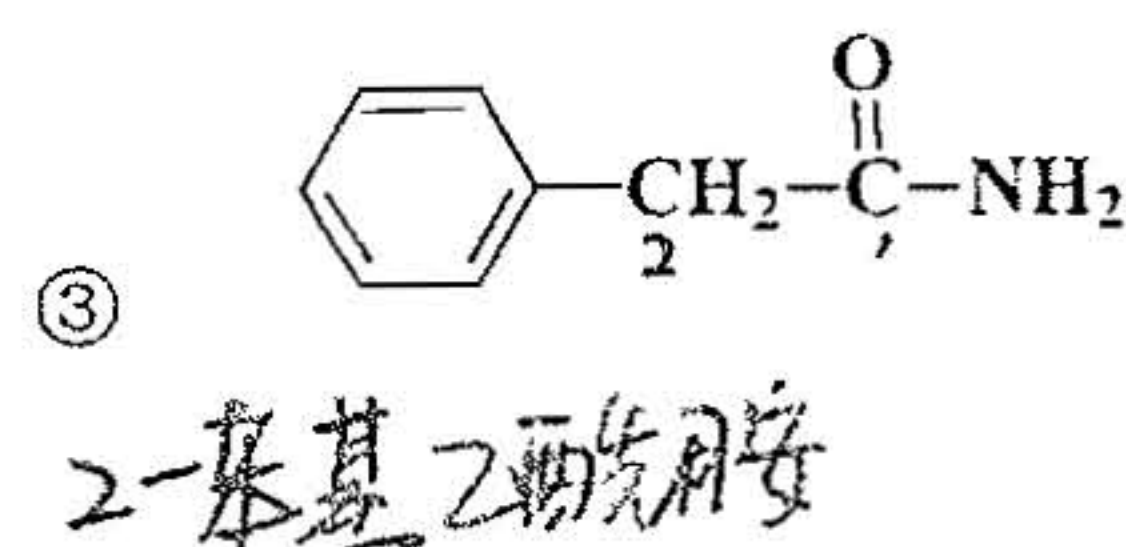
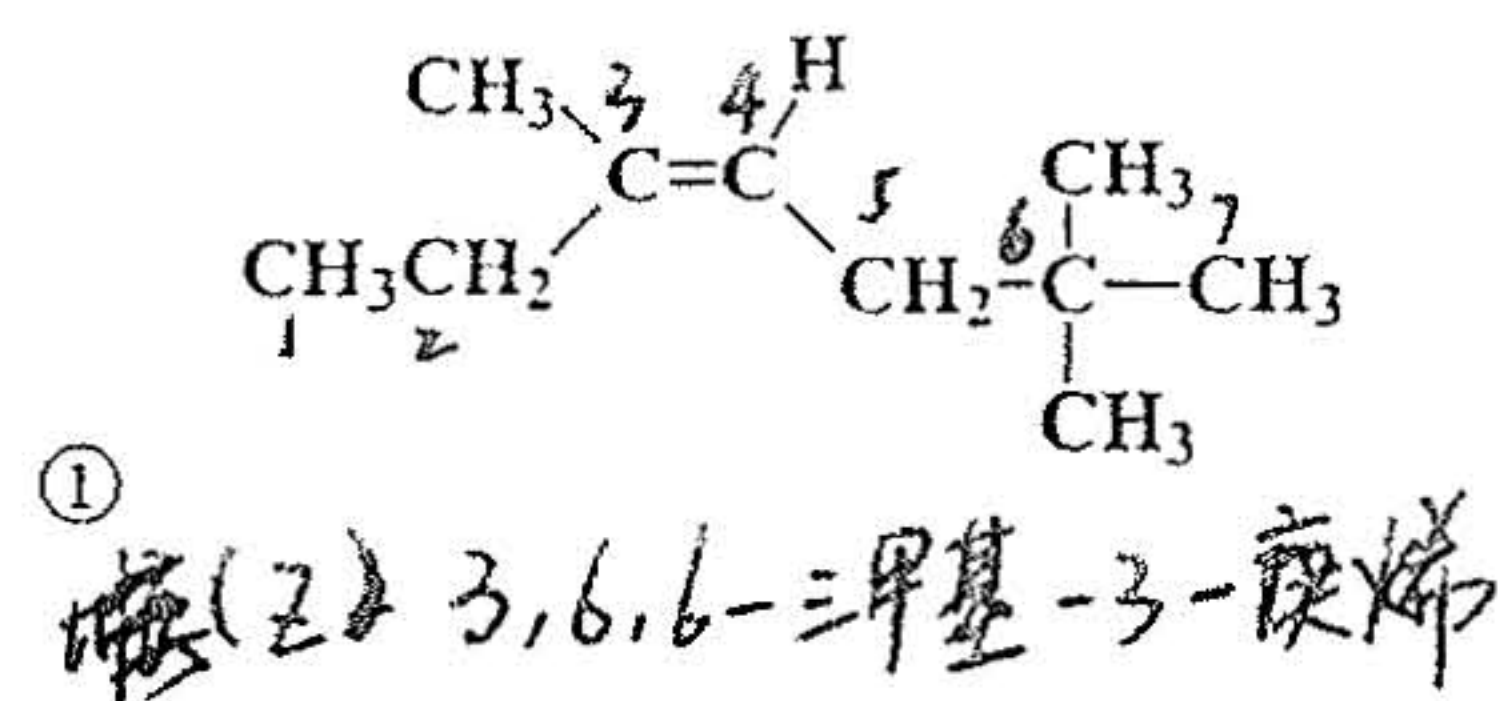
是无α-活泼氢的醛, 在强碱作用下, 一个分子的醛基氢以氢负离子的形式转移给另一分子, 结果一分子氧化, 一分子还原, 发生歧化反应。





二、按 IUPAC 规定对化合物分子命名或按命名画出结构式：(图中有确定构型的，应标出立体构型) (每小题 1 分，共计 15 分)

1. 对以下化合物命名：

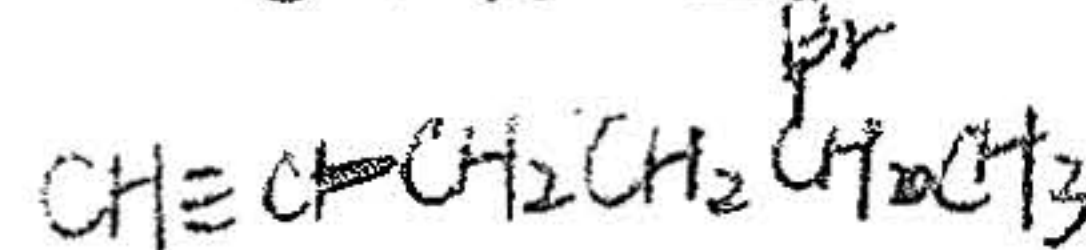


2. 画出下列各化合物分子结构式：

① 2,4'-二氯联苯



② 5-溴-1-己炔



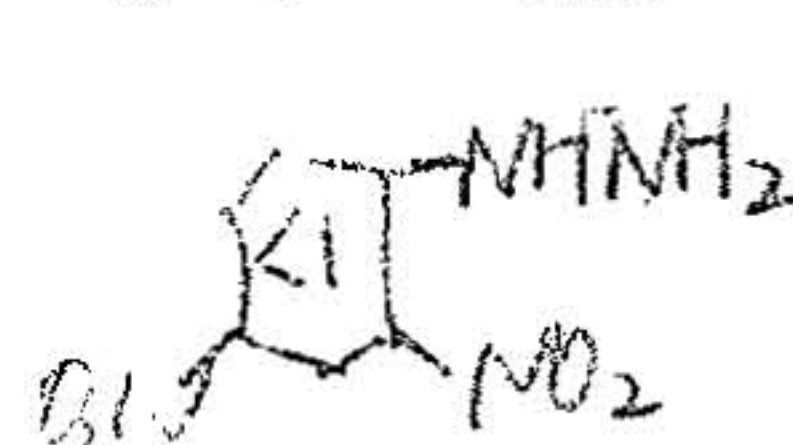
③ 2-甲基-1-萘酚



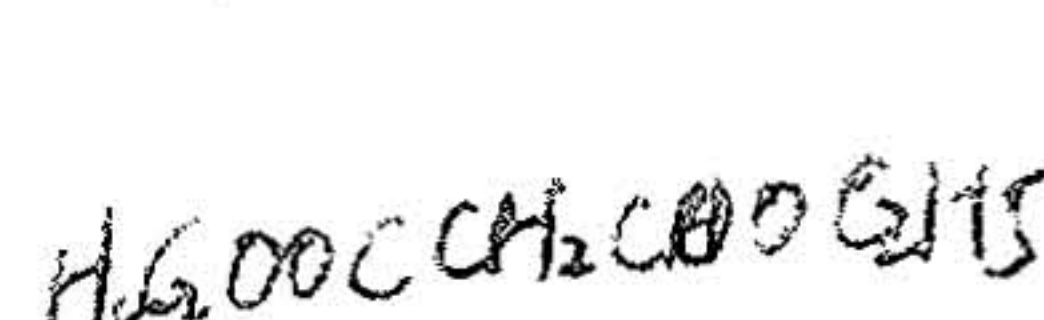
④ 1,2-二甲基环戊烷



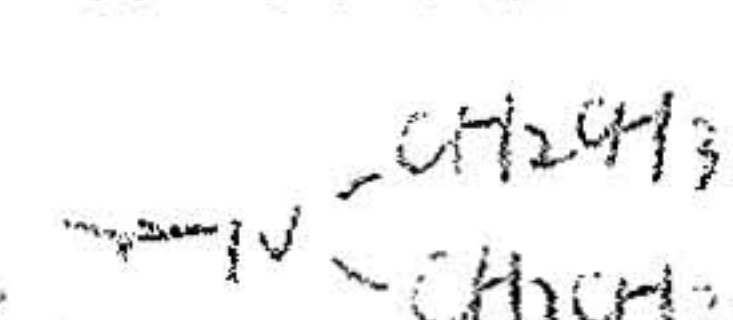
⑤ 2,4-二硝基苯肼



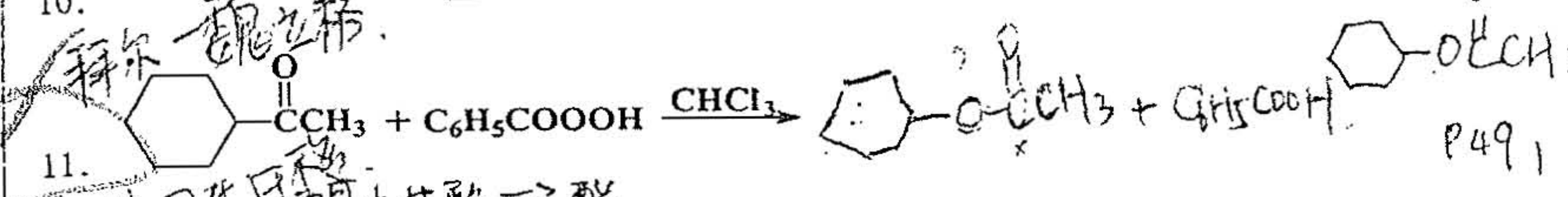
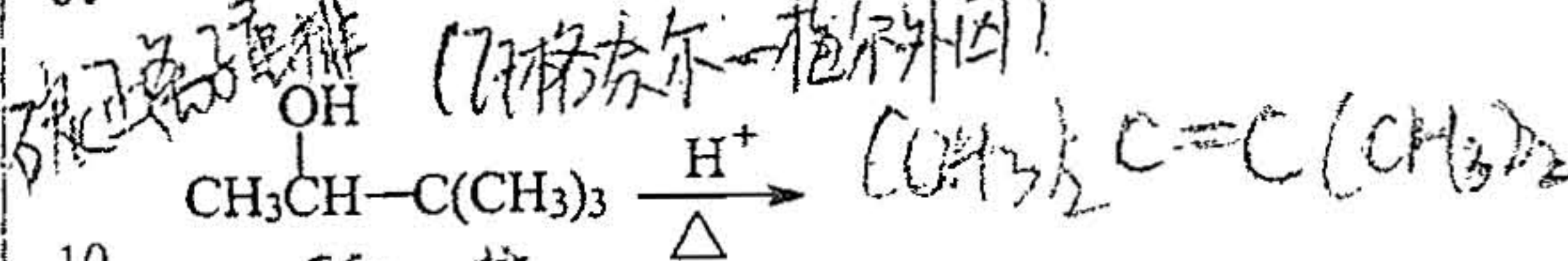
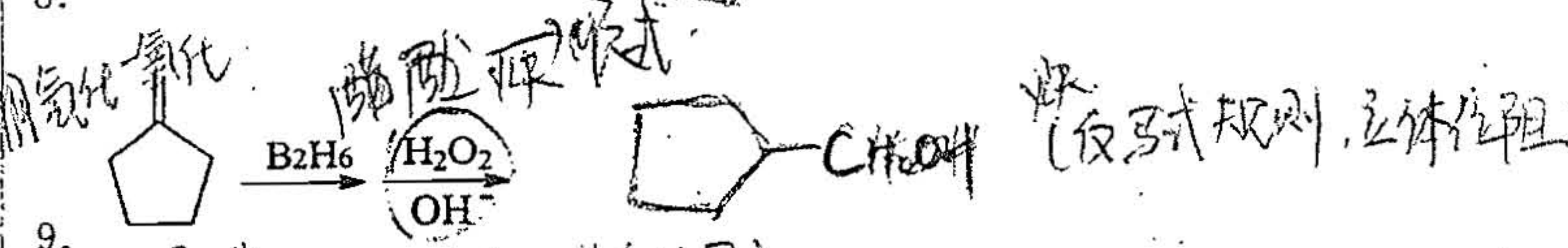
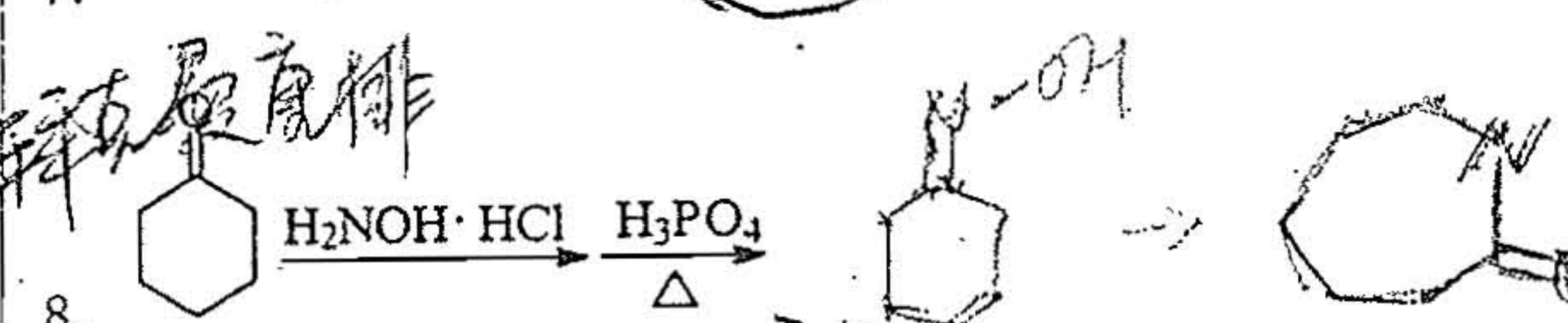
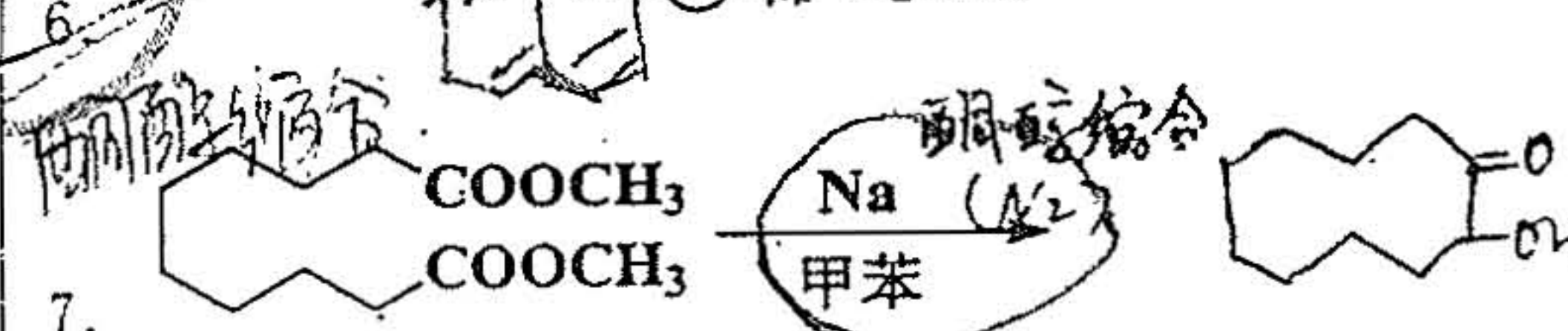
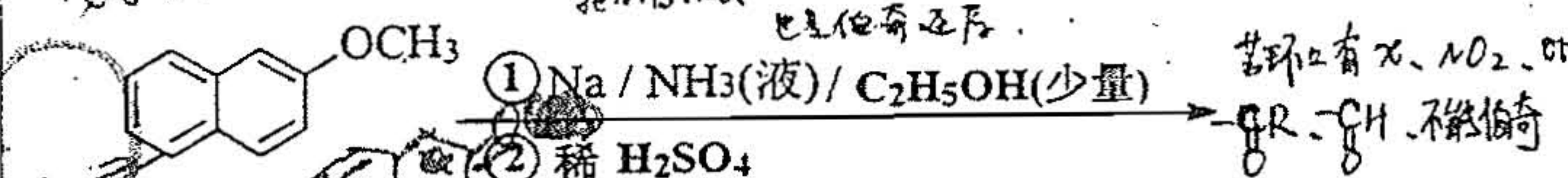
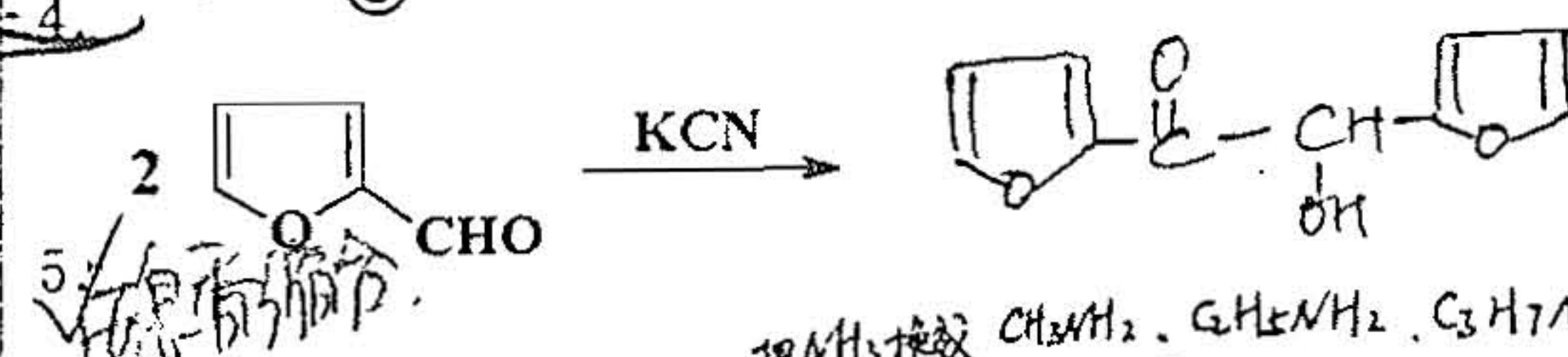
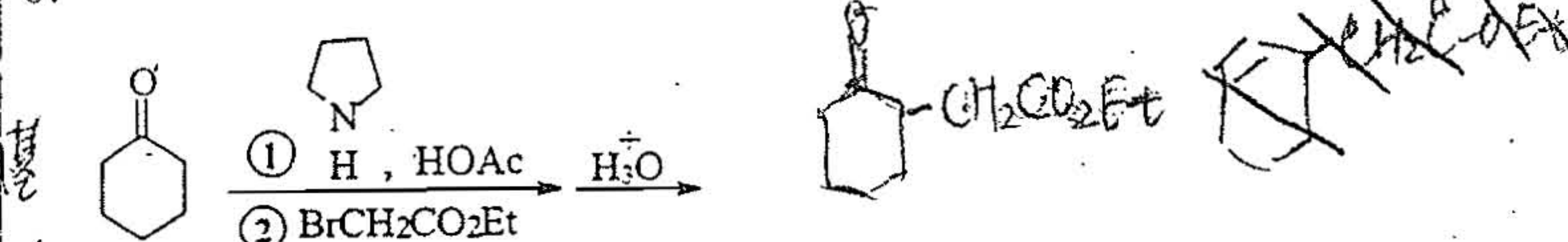
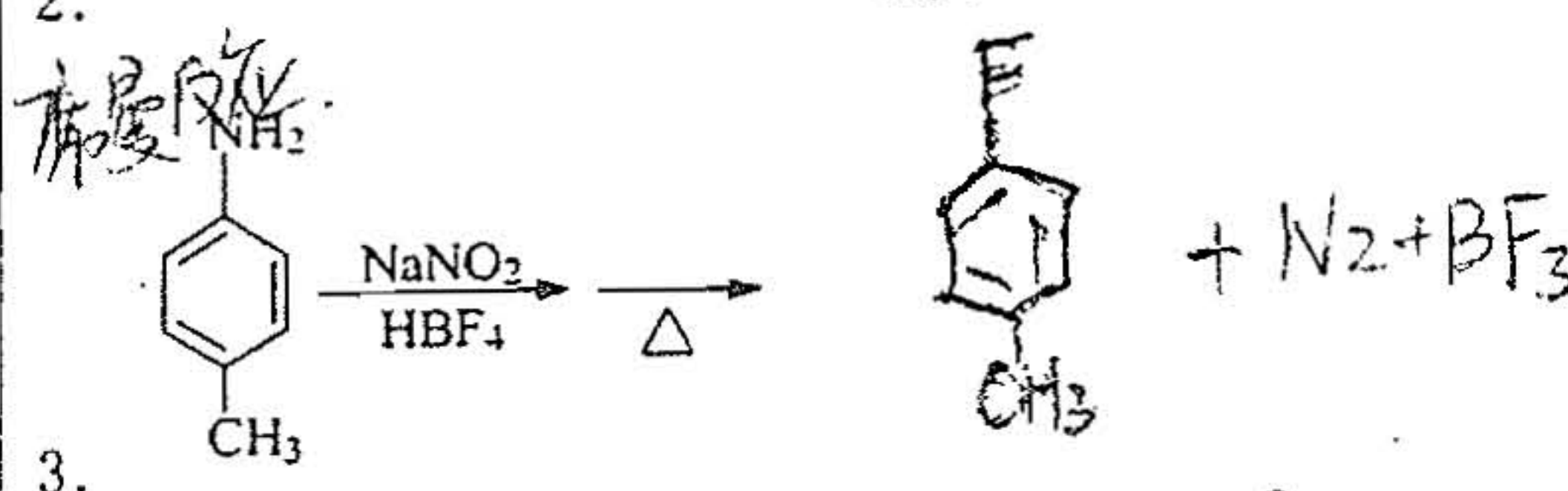
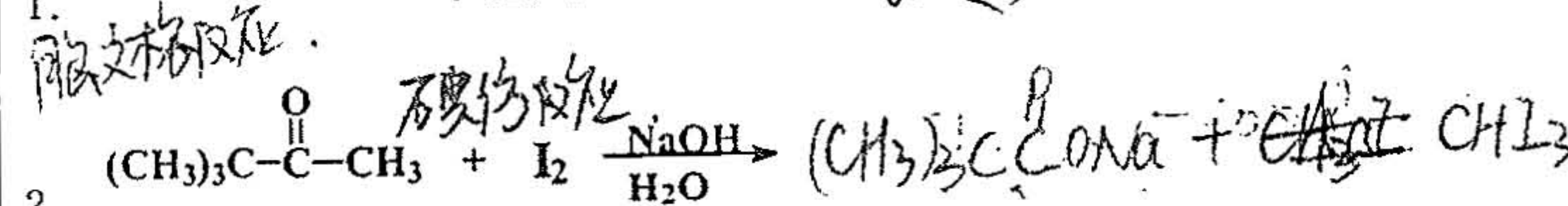
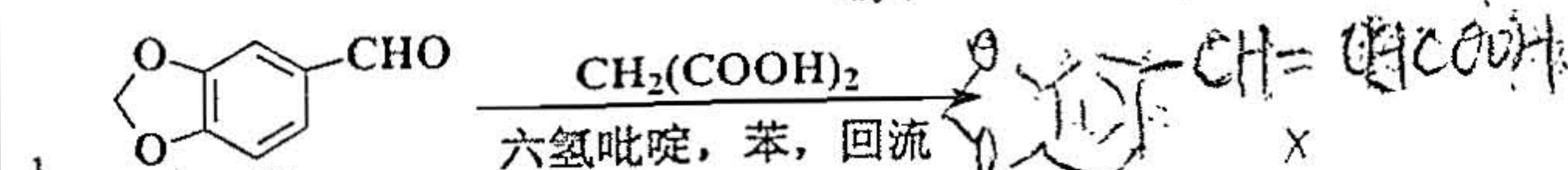
⑥ 丙二酸二乙酯



⑦ N,N-二乙基-对甲苯胺

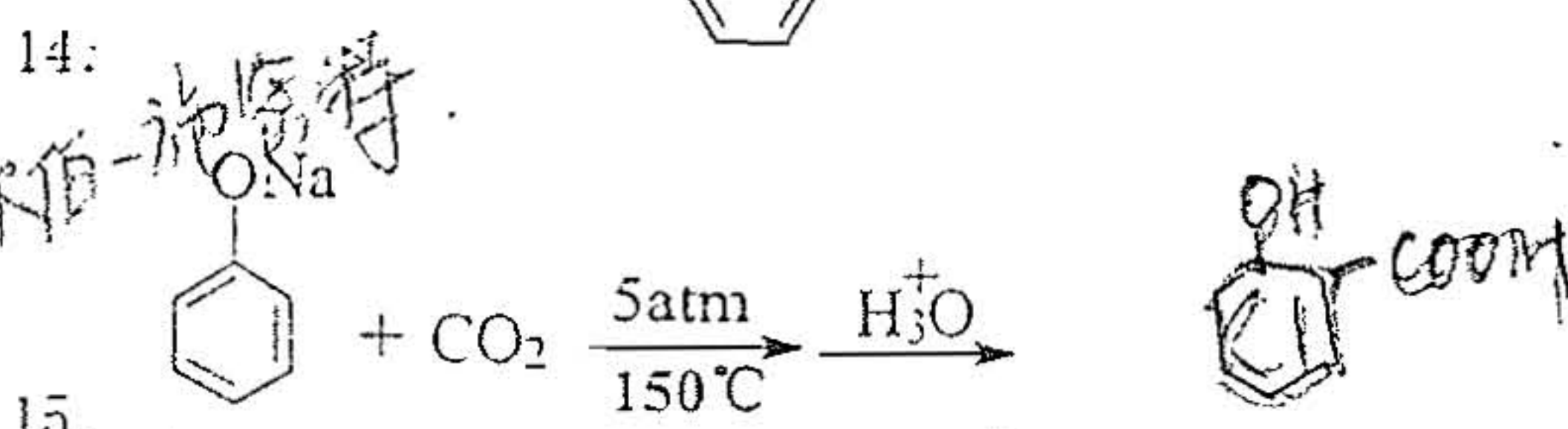
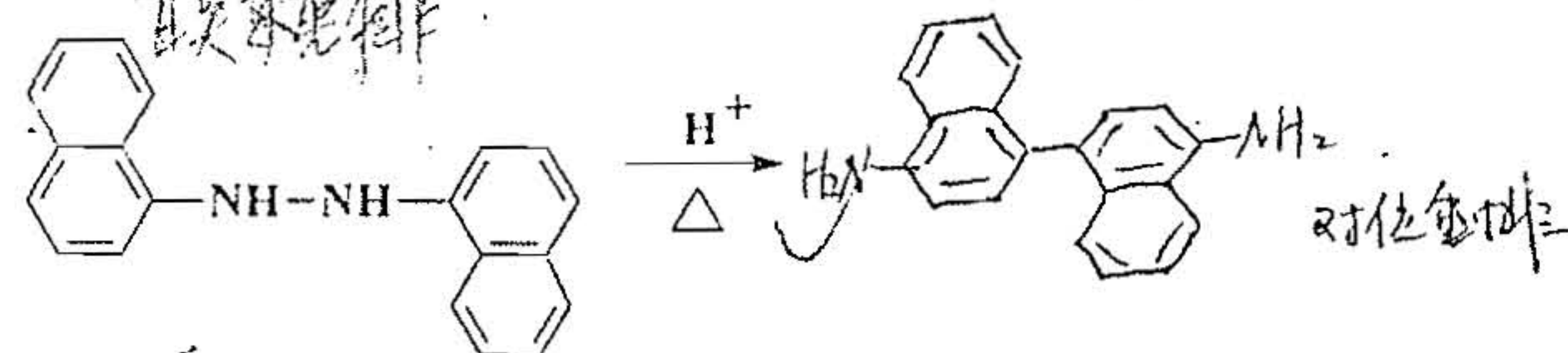
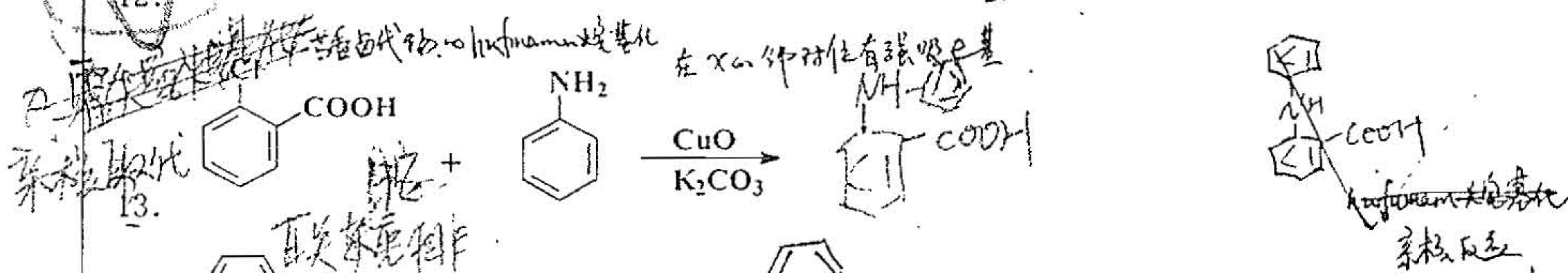
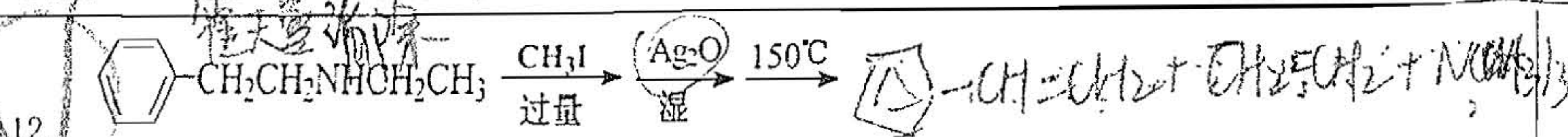


三、完成以下反应，给出主要产物。产物如有立体异构，要求画出主要产物的立体结构式：(每小题 2 分，共计 30 分)

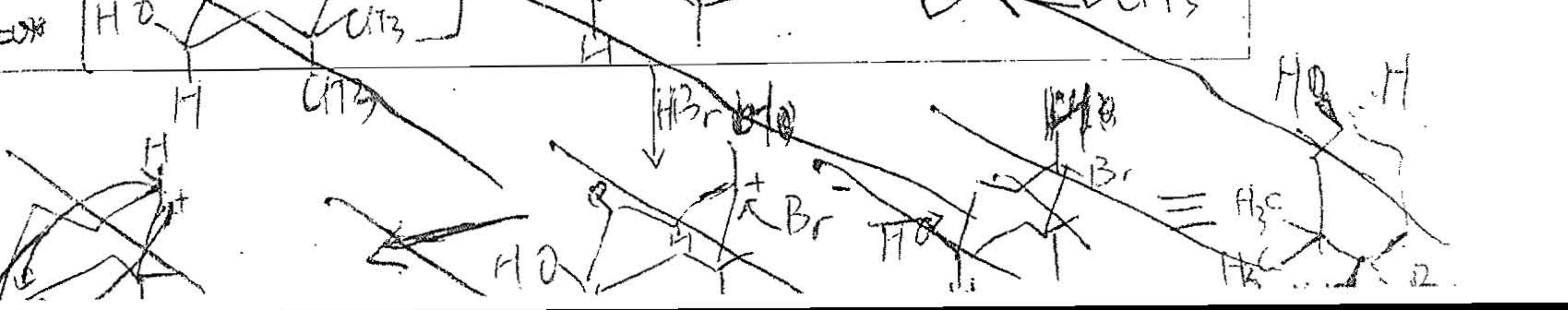
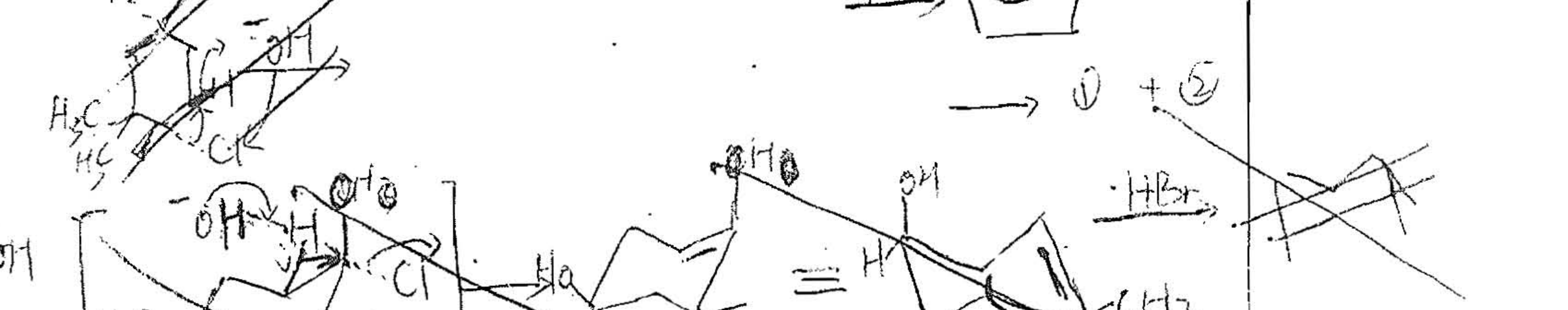
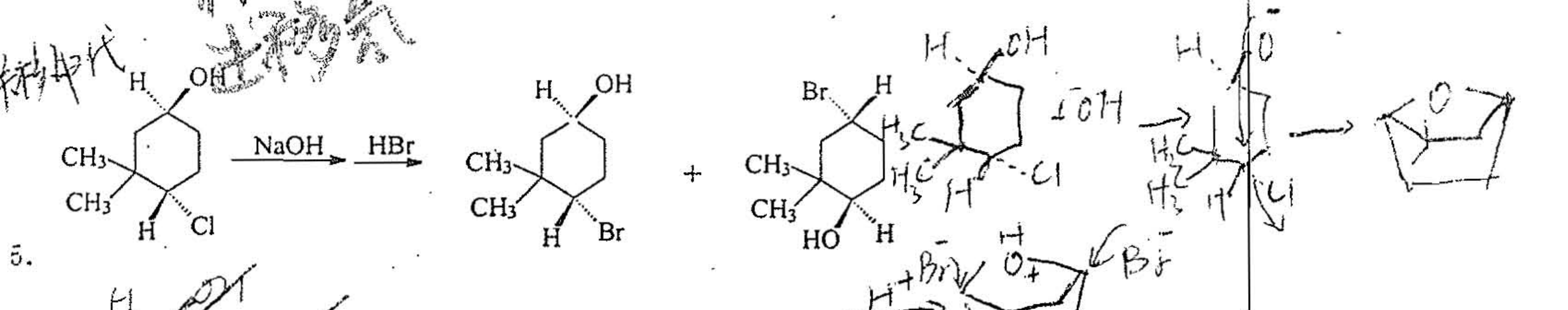
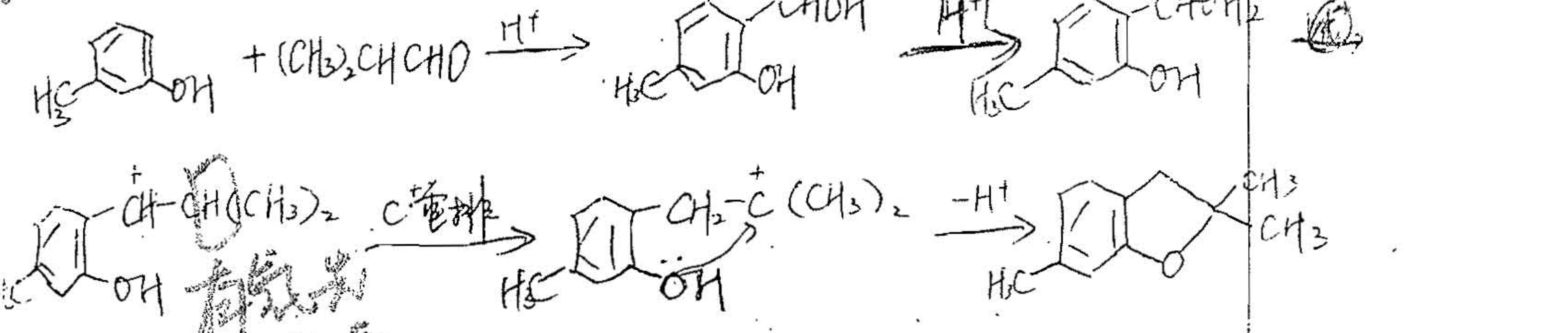
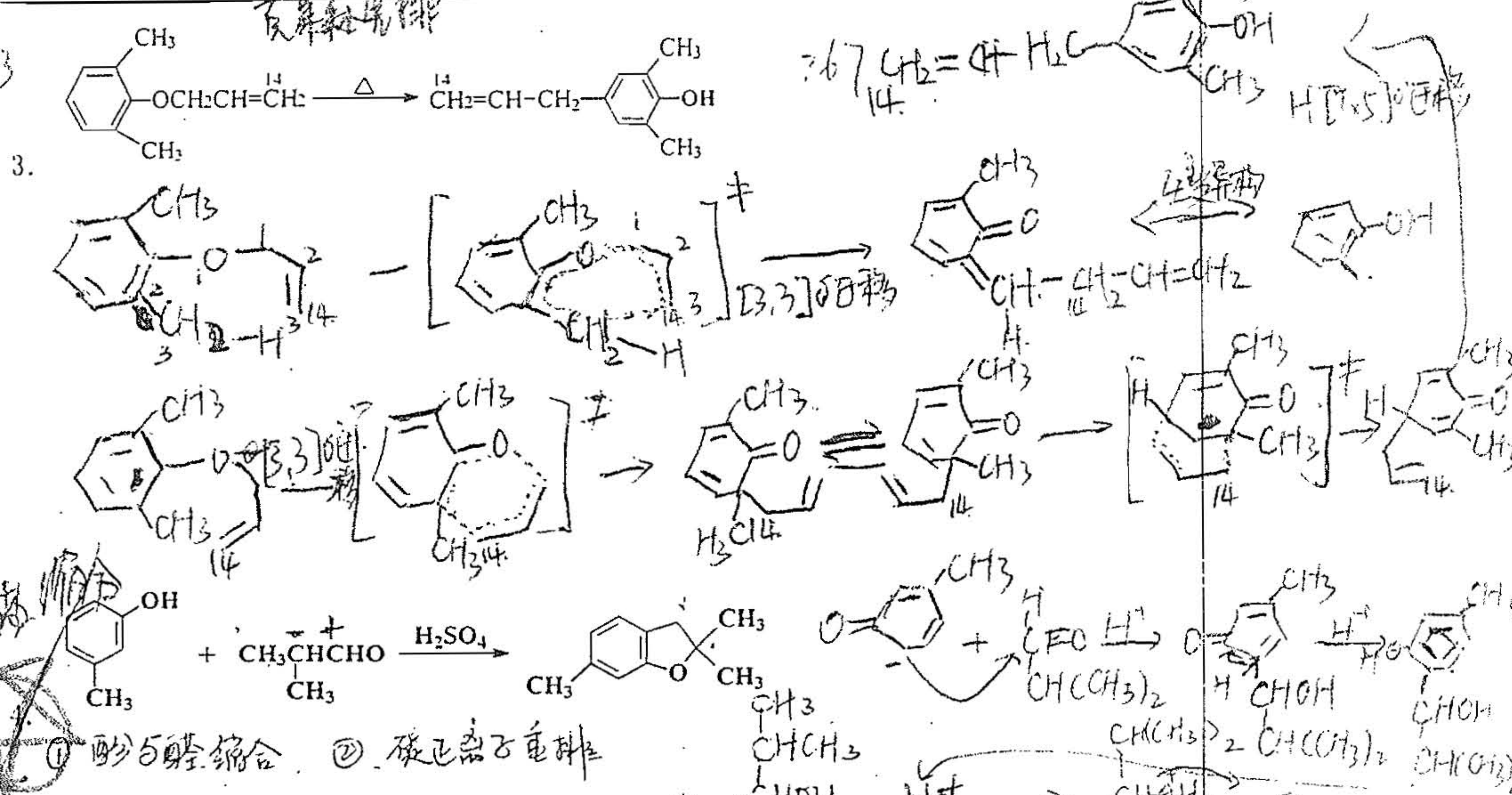
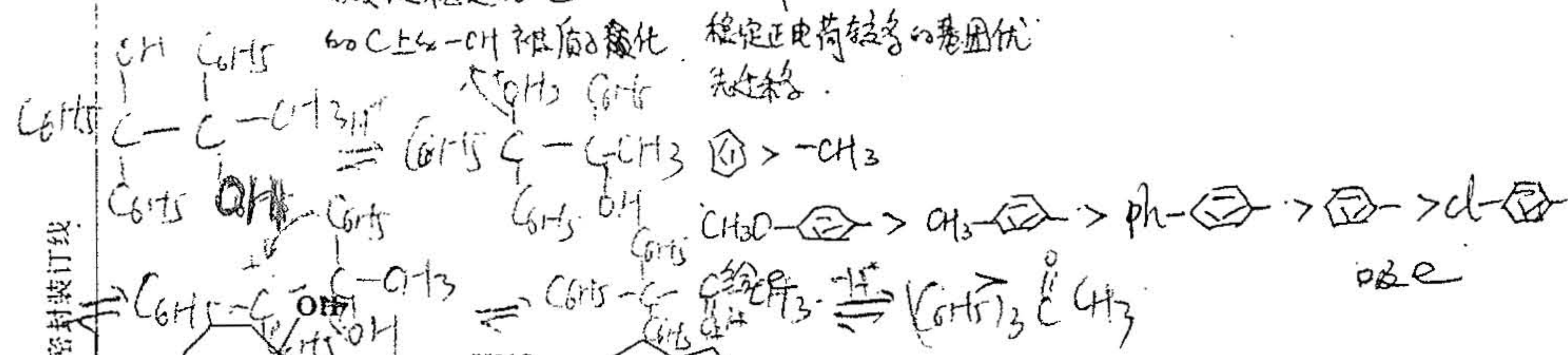
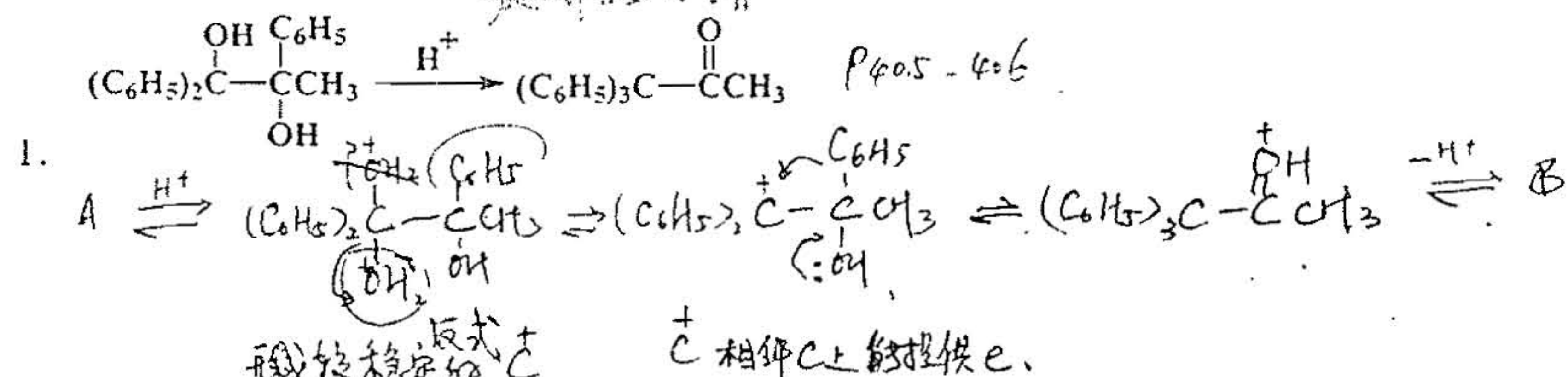


3°C > 2°C > 苯基C > 苯基C > 1°C > CH3



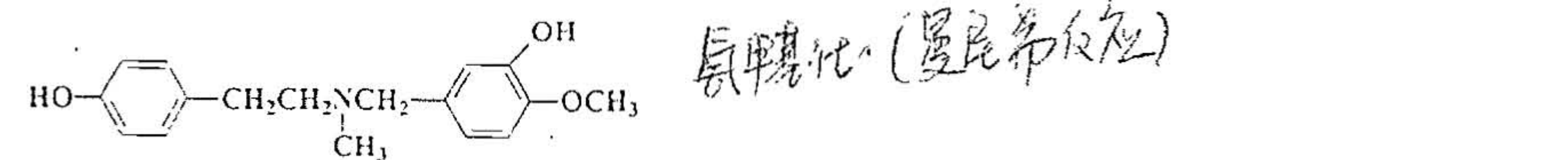
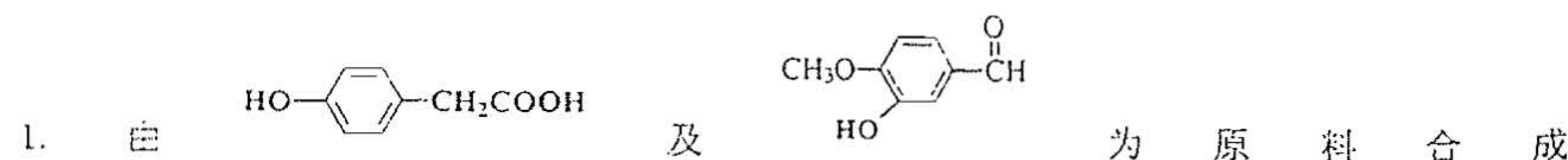


四、解释下列反应机理，用必要的文字和在结构式上用箭头表示电子转移，要求写出各步中间体：（每小题3分，共计15分）

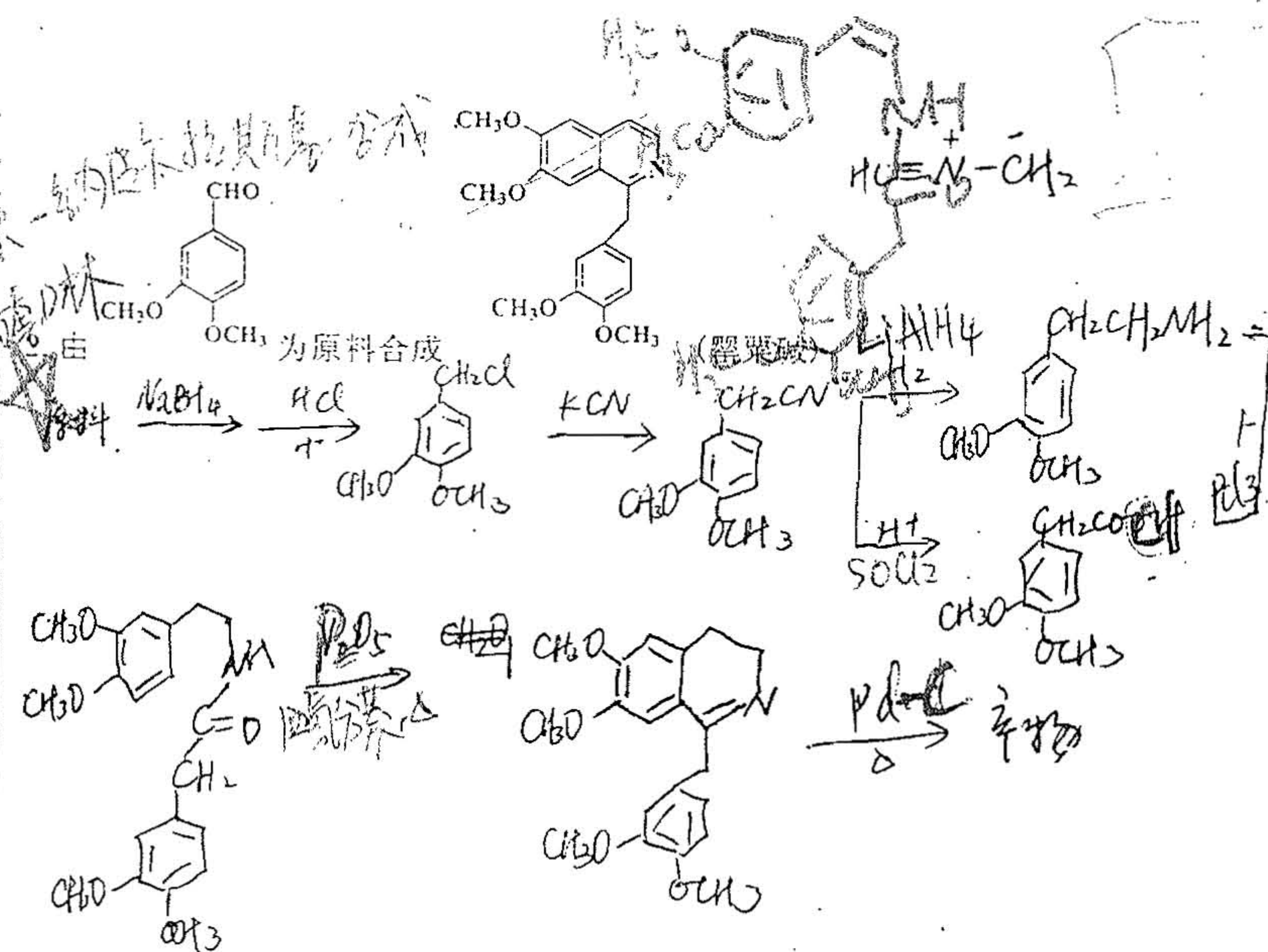
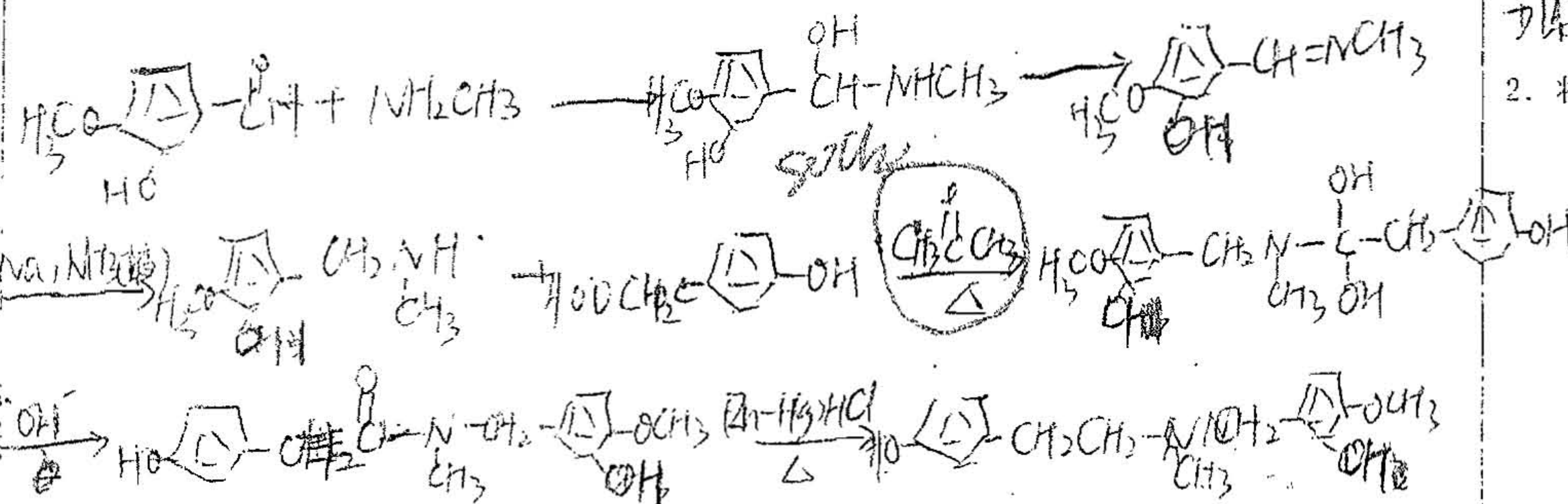




五、从指定的原料，用尽可能简便的方法，合成指定的产物，并写出各步反应中间体及反应条件：（每题 10 分，共计 20 分）



曼尼希反应



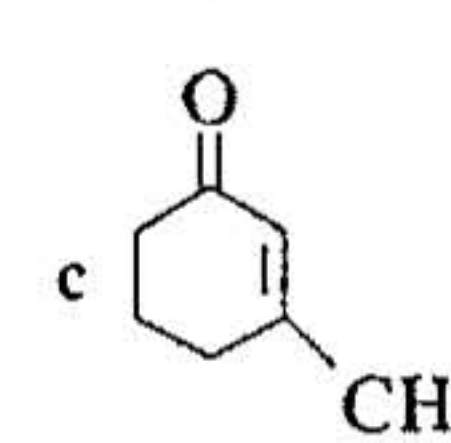
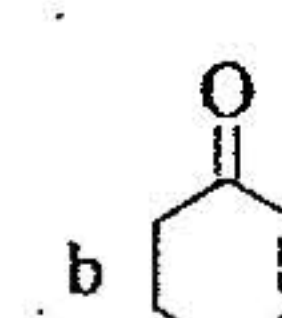
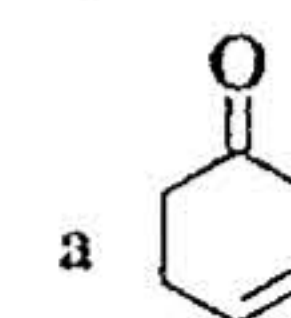
六、光谱解析：（第 1、2、3 小题各 3 分，第 4、5 小题各 4 分，共计 17 分）

1. 红外图谱中，化合物 CH3C(=O)CH3 分子中  $C=O$  伸缩振动吸收峰在  $1720\text{cm}^{-1}$ ，而 CH3C(=O)CH=CH2 分子中， $C=O$  伸缩振动吸收峰在  $1685\text{cm}^{-1}$ ，解释原因。

共轭效应，降低电子云密度

共轭效应使羰基中电子云密度降低，结果原来双键处电子云密度降低，键力常数减小，振动频率降低。

2. 将下列化合物按其紫外吸收波长大小排序，简述原因。



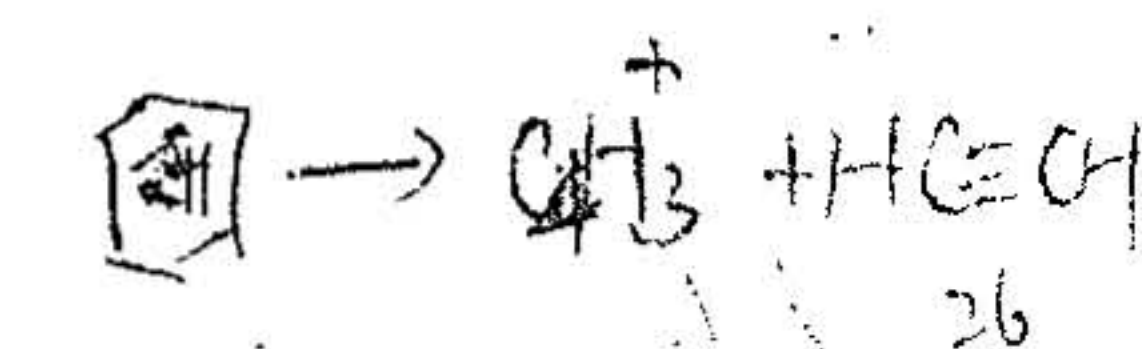
c > b > a

共轭，吸收能量与波长成反比

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

3. 一化合物分子式为  $C_7H_7ON$ ，其质谱在  $m/z$  121, 105, 77, 51 处有较强的峰，该化合物的不饱和度是多少？根据质谱数据推断可能的结构式。

$$\Omega = \frac{2 + 2 \times 7 + 1 - 7}{2} = 5$$



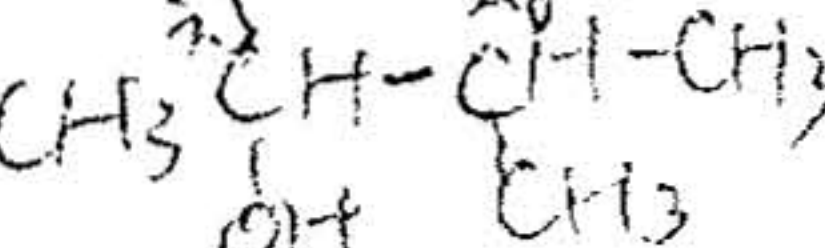
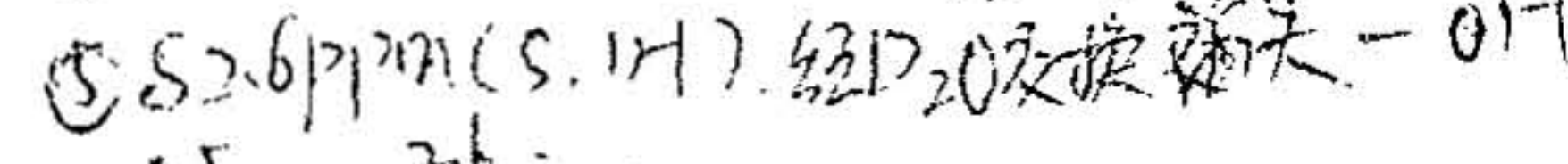
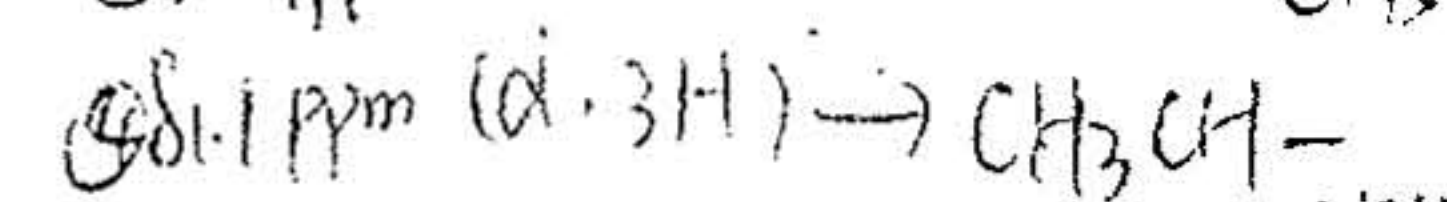
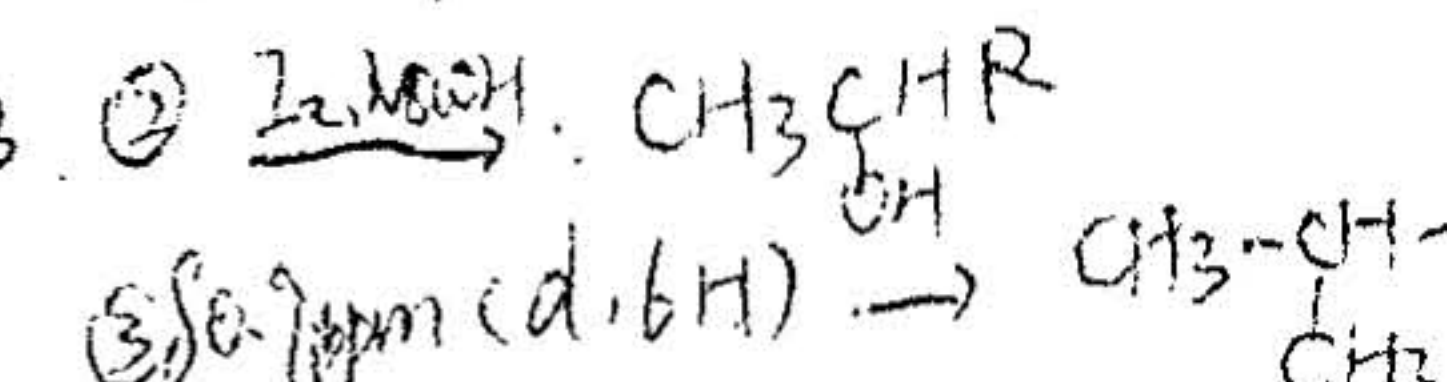
4. 一未知物，只含 C, H, O 三种元素，元素分析值：C: 68.13%, H: 13.72%，测得相对分子量为 88.15；与金属钠反应可放出氢气；与碘及氢氧化钠溶液反应可产生碘仿。该未知物的  $^1\text{H-NMR}$  谱： $\delta$  0.9ppm 处有一个二重峰 (6H)； $\delta$  1.1ppm 处有一个二重峰 (3H)； $\delta$  1.6ppm 处有一个多重峰 (1H)； $\delta$  2.6ppm 处有一单峰 (1H)，经  $D_2O$  交换消失； $\delta$  3.5ppm 处有一多重峰 (1H)，推测该化合物的结构，并简述推导过程。

$$C: 68.15\%$$

$$n \cdot C : H : O = 5.68 : 13.72 : 1.13 \Rightarrow C_5H_{12}O$$

$$\Omega = 0$$

$$Na \rightarrow H_2 \uparrow = -O-$$

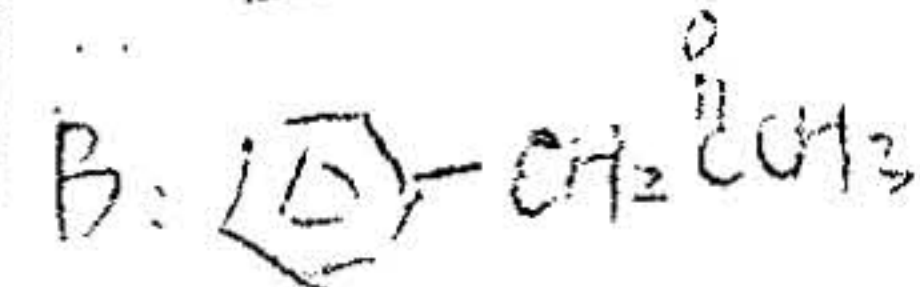




5. 某化合物 A ( $C_8H_{10}O$ ) 不发生碘仿反应, IR 谱表明在  $1690\text{ cm}^{-1}$  处有强吸收峰。A 的  $^1\text{H NMR}$  谱为:  $\delta 1.2\text{ ppm}$  (3H, 三重峰);  $\delta 3.0\text{ ppm}$  (2H, 四重峰);  $\delta 7.7\text{ ppm}$  (5H, 多重峰)。另一化合物 B 为 A 的同分异构体, 可发生碘仿反应, 其 IR 谱:  $1705\text{ cm}^{-1}$  处有强吸收峰, B 的  $^1\text{H NMR}$  谱为:  $\delta 2.0\text{ ppm}$  (3H, 单峰);  $\delta 3.5\text{ ppm}$  (2H, 单峰);  $\delta 7.1\text{ ppm}$  (5H, 多重峰), 推断化合物 A 与 B 的结构, 并简述推导过程。

$$I = \frac{8 \times 9 + 2 - 10}{2} = 5 \quad \text{无 } CH_3C(=O)CH_3 \text{ 结构}$$

$1690\text{ cm}^{-1}$  有强吸收



七、回答有关实验技术方面的问题: (每小题 3 分, 共计 18 分)

1. 为什么乙醚在蒸馏处理前要检查是否有过氧化物存在? 如何进行检查? 如有过氧化物存在, 如何除去?

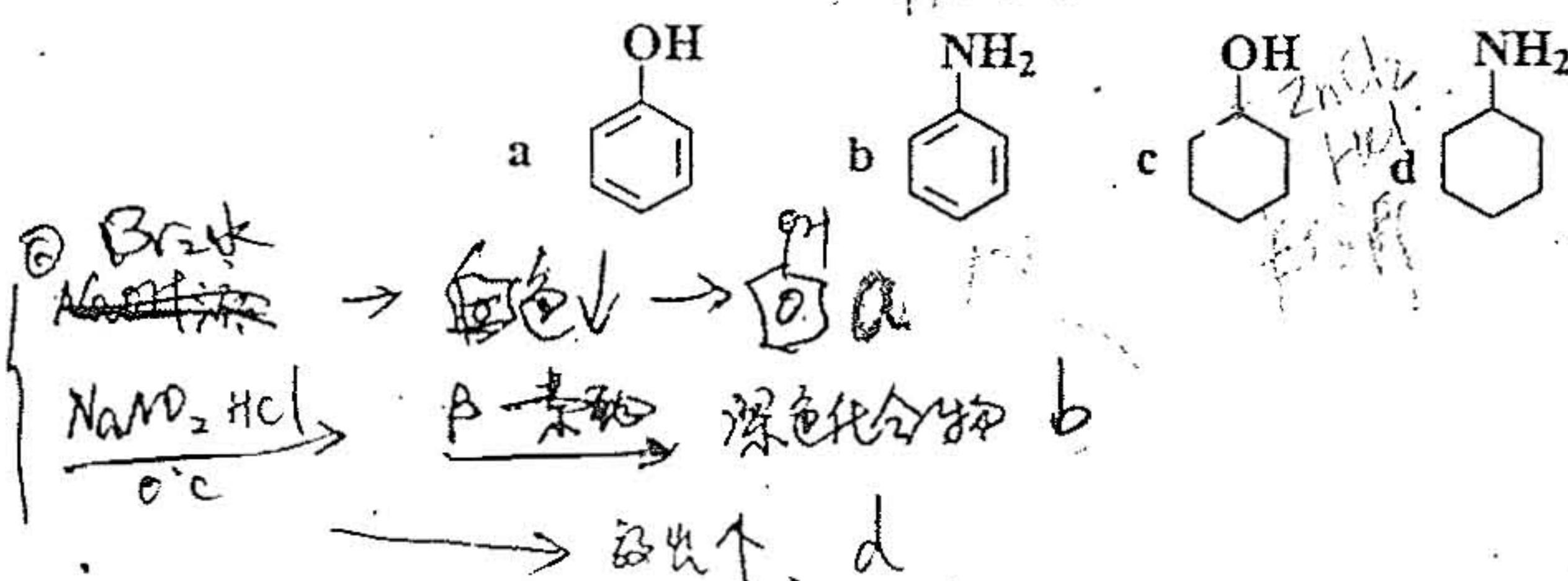
2% KI - 淀粉 HCl 溶液  
2% KI 溶液  
FeSO<sub>4</sub>

过氧化乙醚与过氧化氢类似, 过氧化乙醚是爆炸性极强的过氧化物。

2. 在所给干燥剂中, 写出不宜用于干燥下列有机化合物的干燥剂:

无水  $\text{CaCl}_2$ , 无水  $\text{MgSO}_4$ , 无水  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{CaO}$   
低级醇 ( $\text{CaCl}_2$ ), 酯 ( $\text{KOH}$ )

3. 用化学方法鉴别下列化合物:



不可用卢卡斯试剂

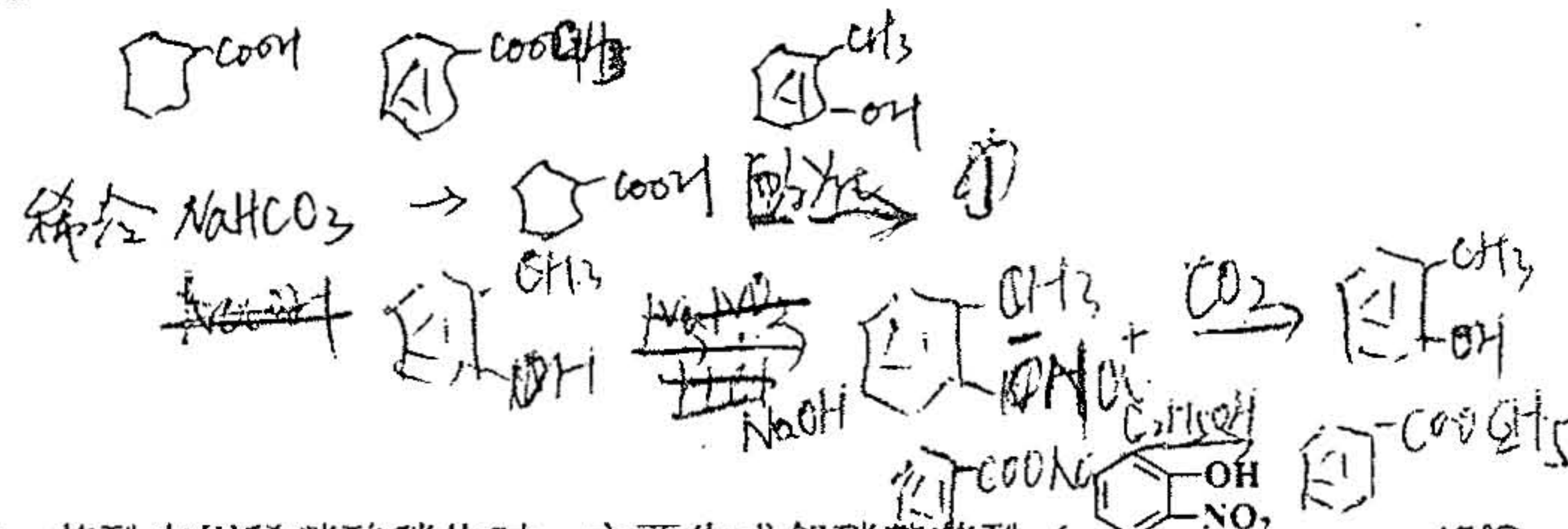
卢卡斯试剂:  $\text{CaCl}_2$  - 丙酮、丙醇、丙酸、丙醛、丙胺

$\text{K}_2\text{CO}_3$ : 酸性物质

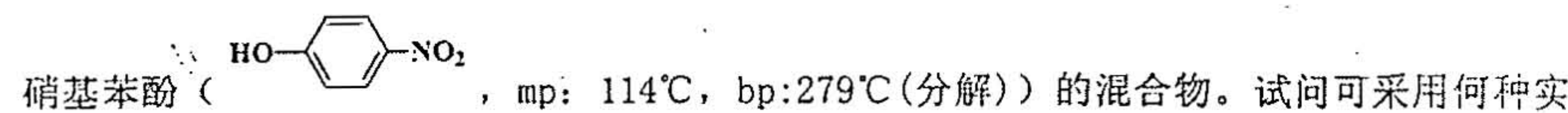
$(\text{KOH})$   $\text{NaOH}$ : 酸性物质、丙酮、丙醇、丙酸、丙醛、丙胺 (用卢卡斯)

$\text{CaO}$ : 酸性物质、丙酮、丙醇、丙酸、丙醛、丙胺

4. 如何从环己基甲酸、苯甲酸甲酯和邻甲苯酚的三者混合物中分别将其分离提纯?



5. 苯酚在用稀硝酸硝化时, 主要生成邻硝基苯酚 ( $\text{mp: } 45^\circ\text{C}$ ,  $\text{bp: } 214^\circ\text{C}$ ) 和对硝基苯酚 ( $\text{mp: } 114^\circ\text{C}$ ,  $\text{bp: } 279^\circ\text{C}$  (分解)) 的混合物。试问可采用何种实验方法将两个化合物分离? 请说明原因。



采用水蒸气蒸馏法分离。

因为邻硝基苯酚分子内形成氢键, 挥发性高; 对硝基苯酚分子间形成氢键, 挥发性低。

邻硝基苯酚:  $\text{mp: } 45^\circ\text{C}$ ,  $\text{bp: } 214^\circ\text{C}$  对硝基苯酚:  $\text{mp: } 114^\circ\text{C}$ ,  $\text{bp: } 279^\circ\text{C}$  (分解)

因为邻硝基苯酚分子内形成氢键, 挥发性高; 对硝基苯酚分子间形成氢键, 挥发性低。

邻硝基苯酚:  $\text{mp: } 45^\circ\text{C}$ ,  $\text{bp: } 214^\circ\text{C}$  对硝基苯酚:  $\text{mp: } 114^\circ\text{C}$ ,  $\text{bp: } 279^\circ\text{C}$  (分解)

6. 苯甲酸和邻氯苯甲酸的固体混合物是否可以用甲酸钠的水溶液处理, 使它们彼此分开? 请说明原因。

$\text{pKa}$  酸性  $\text{Ka}$  碱性  $\text{Ka}$  酸性  $\text{Ka}$  碱性

$\text{HCO}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{o-Cl-C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$

$\text{K}_a$   $1.7 \times 10^{-5}$   $6.3 \times 10^{-5}$   $1.2 \times 10^{-3}$

$\text{HCO}_2\text{Na} \rightleftharpoons \text{HCO}_2^- + \text{H}^+$

$\text{K}_a = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_2^-]}{[\text{HCO}_2\text{Na}]}$

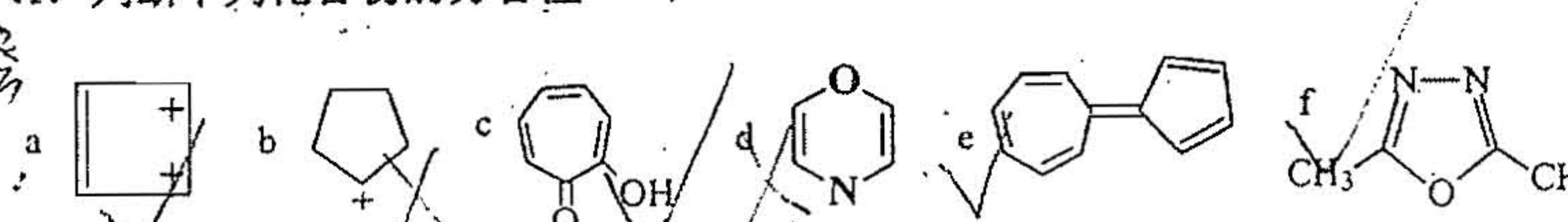
$\text{K}_a(\text{HCO}_2\text{Na}) = \frac{10^{-14}}{1.7 \times 10^{-5}} = 5.88 \times 10^{-10}$

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H} + \text{HCO}_2\text{Na} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{Na} + \text{HCO}_2\text{H}$

$\text{K}_a = 6.3 \times 10^{-5}$   $\text{K}_a = 5.88 \times 10^{-10}$   $\text{K}_a = 1.7 \times 10^{-3}$

八、回答下列问题: (第 1、2、3、4 小题各 3 分, 第 5 小题 8 分, 共计 20 分)

1. 判断下列化合物的芳香性



a: 芳香性 b: 芳香性 c: 芳香性 d: 芳香性 e: 芳香性 f: 芳香性

a: 芳香性 b: 芳香性 c: 芳香性 d: 芳香性 e: 芳香性 f: 芳香性

a: 芳香性 b: 芳香性 c: 芳香性 d: 芳香性 e: 芳香性 f: 芳香性

a: 芳香性 b: 芳香性 c: 芳香性 d: 芳香性 e: 芳香性 f: 芳香性

a: 芳香性 b: 芳香性 c: 芳香性 d: 芳香性 e: 芳香性 f: 芳香性

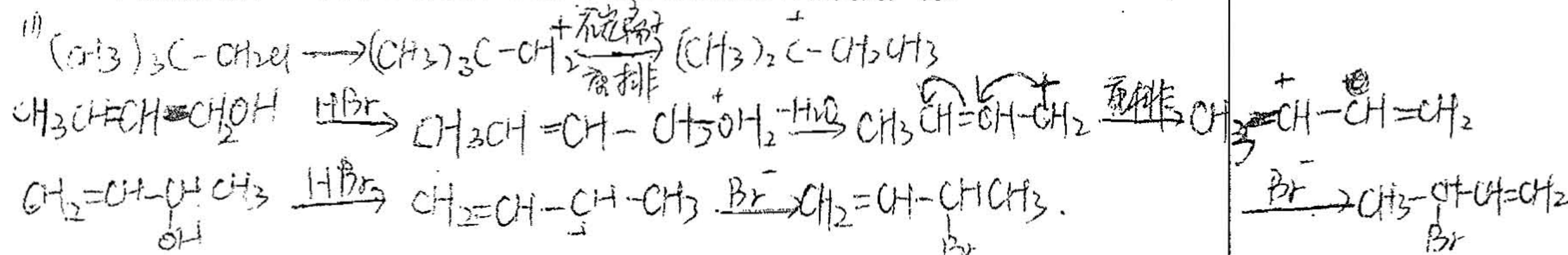
a: 芳香性 b: 芳香性 c: 芳香性 d: 芳香性 e: 芳香性 f: 芳香性

a: 芳香性 b: 芳香性 c: 芳香性 d: 芳香性 e: 芳香性 f: 芳香性

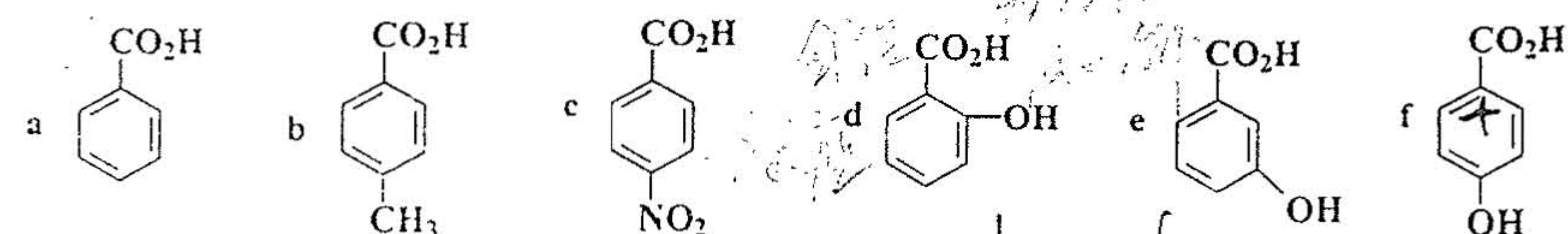
a: 芳香性 b: 芳香性 c: 芳香性 d: 芳香性 e: 芳香性 f: 芳香性



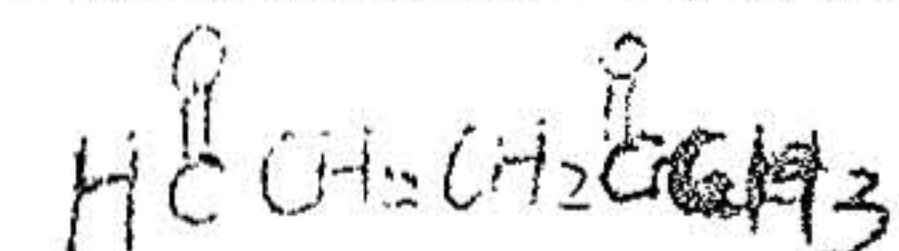
2. 解释下列实验现象

(1) 一级卤代烃  $(CH_3)_3C-CH_2Cl$  不能发生典型  $S_N2$  反应。(2)  $HBr$  水溶液分别和 2-丁烯-1-醇及 3-丁烯-2-醇作用生成两种相同的产物。

3. 排列化合物酸性大小顺序



$c > a > d > e > b > f$

4. 化合物 A ( $C_5H_8O_2$ ) 可被还原为正戊烷, 与  $NH_2OH$  作用可生成二脎。A 可发生碘仿反应及银镜反应, 写出 A 的结构。  $n = \frac{2 \times 5 + 2 - 8}{2} = 2$ 

5. 化合物 A、B、C 分子式均为  $C_8H_9OBr$ , 均不溶于水, 可溶于冷的浓  $H_2SO_4$  中; 用  $AgNO_3$  处理时, B 产生沉淀, 而 A、C 无反应; A、B、C 均不与稀  $KMnO_4$  或  $Br_2/CCl_4$  溶液作用; 用热的碱性  $KMnO_4$  氧化 A、B、C 后再酸化, A 生成酸 D ( $C_8H_7O_3Br$ ), B 生成酸 E ( $C_8H_8O_3$ ), C 不变; 用热的浓氢溴酸处理后, A 变为 F ( $C_7H_7OBr$ ), B 变为 G ( $C_7H_7OBr$ ), C 变为 H ( $C_6H_5OBr$ ), E 变为 I ( $C_7H_6O_3$ )。已知 H 为邻溴苯酚, I 为邻羟基苯甲酸。当对羟基苯甲酸在  $NaOH$  存在下与  $(CH_3)_2SO_4$  反应, 酸化后可得产物 J ( $C_8H_8O_3$ ), J 与  $Br_2/Fe$  作用可得到 D。

试确定 A、B、C、D、E、F、G、J 的结构, 并写出推导过程。

$n = \frac{2 \times 8 + 2 - 9 - 1}{2} = 4$  有 4 个

A: Br 在苯环上

B: Br 在侧链末端

