# 山 东 师 范 大 学 硕士研究生入学考试试题

考试科目:

有机化学

注意事项: 1. 本试卷共 5 道大题 (共计 32 个小题), 满分 150 分:

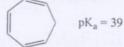
- 2. 本卷属试题卷,答题另有答题卷,答案一律写在答题卷上,写在该试题卷上或草纸上均无效。要注意试卷清洁,不要在试卷上涂划:
- 3. 必须用蓝、黑钢笔或圆珠笔答题, 其它均无效。

### 一. 回答问题 (30 分)

1. 香料薄荷醇 (menthol) 有 ( ) 个立体异构体, 写出最稳定的构象。

- 2. 制备缩醛, 反应后要加碱使反应混合物呈碱性, 然后蒸馏。为什么?
- 3. 试解释环戊二烯与环庚三烯的酸性差异。

$$pK_a = 16$$



4. 用碱处理顺-1-萘烷酮,体系达到平衡时,溶液中含约 95% 的反-1-萘烷酮和5%的顺-1-萘烷酮。请解释之。

顺-1-萘烷酮

- 5. 二(2-氯乙基)硫醚 (芥子气) 是一种糜烂性毒剂。水解或氧化都能使芥子气失去毒性。芥子气与一般的伯卤代烃不同,极易与亲核试剂如 H<sub>2</sub>O、RNH<sub>2</sub>(致毒原因) 等反应,为什么?
- 6. 酒石酸有几种立体异构体?写出 Fischer 构型式;酒石酸可以几种形式存在?写出内消旋(meso)酒石酸的非对映异构体的构型式。
- 7. 以乙酸和正丁醇为原料,硫酸催化酯化制备乙酸正丁酯。采取什么措施以提高原料转化率和产品产率?已知,丁醇-水二元共沸物,沸点 93℃(含水 42.5%);乙酸丁酯-水二元共沸物,沸点 90.7℃(含水 28.7%);丁醇-乙酸丁酯二元共沸物,沸点 117.2℃(含丁醇 47%,乙酸丁酯53%);丁醇-乙酸丁酯-水三元共沸物,沸点 89.4℃(含丁醇 27.4,乙酸丁酯 35.3,水 37.3%)。如何分离、纯化?纯乙酸丁酯是无色液体,沸点 125°C,d²0.882。

## 二. 完成反应 (明确必要的构型) (30分)

1. 
$$\frac{\text{i } B_2H_6}{\text{ii } H_2O_2, \text{NaOH}}$$

3. 
$$\begin{array}{c} CH_3 \\ CO_2Et \\ CH_2COCH_3 \end{array} \xrightarrow{i EtONa} ?$$

5. 
$$\frac{Br_2}{CH_3OH}$$
 ? + ?

6. 
$$O$$
 +  $(CH_3O)_2CH(CH_2)_2CH_2MgBr$   $CuCl$   $H_3O^+$  ?  $TsOH$  ?

9. OH 
$$\frac{PhCH_2Cl}{Et_3N} ? \frac{KMnO_4}{?} ? \frac{H_2}{Pd/C} ?$$

HC=CH 
$$\frac{\text{i 2 NaNH}_2}{\text{ii 2 C}_2\text{H}_5\text{I}}$$
?  $\frac{\text{H}_2}{\text{Lindlar Pd}}$ ?  $\frac{\text{Br}_2}{\text{EtONa}}$ ?  $\frac{\text{EtONa}}{\text{EtOH}}$ ?

### 三. 建议机理 (用电子转移法表示)(30分)

1. 
$$HCO_2H$$
  $OCCH$ 

3. 
$$\frac{\text{NaOH}}{\text{H}_2\text{O, EtOH}}$$
 +  $\frac{\text{O}}{\text{O}}$ 

5. 
$$O$$

$$EtONa$$

$$EtOH$$
 $C_9H_{16}O_3$ 

$$EtONa$$

$$EtOH$$

6. 
$$\frac{\text{NaOH}}{\text{H}_2\text{O, EtOH}}$$

## 四. 合成(除指定原料外,所需其它原料或试剂任选)(30分)

#### 五. 推导结构 (30分)

1. (-)-水芹醛 (phellandral, C10H16O) 是在桉树油中发现的萜烯。水芹醛可被氧化成 (-)-水芹 酸,后者吸收一摩尔氢生成二氢水芹酸  $(C_{10}H_{18}O_2)$ 。水芹醛已通过下列反应合成:

$$H_2SO_4$$
 A  $KOH$   $H^+$  B  $H_2$  C  $(C_9H_{18}O)$  C  $H_2SO_4$  D  $(C_9H_{16}O)$   $HCl$  E  $(C_{10}H_{17}NO)$   $H_2SO_4$  D  $(C_9H_{16}O)$   $HCl$  E  $(C_{10}H_{17}NO)$   $H_2SO_4$  F  $(C_{12}H_{19}NO_2)$  F  $G(C_{10}H_{15}N) + CH_3CO_2H$  G  $H_2SO_4$  H  $(C_{10}H_{16}O_2)$  H  $H_2O$  I  $(C_{10}H_{15}ClO)$   $H_2$  水芹醛

- (1) 给出 A~I 和水芹醛的结构。
- (2) 合成水芹醛是否有旋光性? 为什么?
- (3) 二氢水芹酸实际上是两个无旋光活性的异构体的混合物,写出其结构并解释之。
- 2. 化合物 A、 B 和 C (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O) 均有 IR  $\nu_{\rm max}$  1710~1720 cm<sup>-1</sup> 和 UV  $\lambda_{\rm max}$  280 nm, 其 <sup>1</sup>H NMR 和 MS 数据如下:
  - A:  $\delta_{\rm H}$  2.44 (q), 1.06 (t) ppm; m/z 86, 57.
  - **B**:  $\delta_{\rm H}$  2.40 (t), 2.13 (s), 1.60 (m), 0.93 (t) ppm; m/z 86, 71, 58, 43.
  - C:  $\delta_{\text{H}}$  2.50 (m), 2.10 (s), 1.10 (d) ppm; m/z 86, 71, 43.

推导A、B和C的结构。

