

# 中山大学

## 二00五年攻读硕士学位研究生入学考试试题

科目代码: 473

科目名称: 有机化学

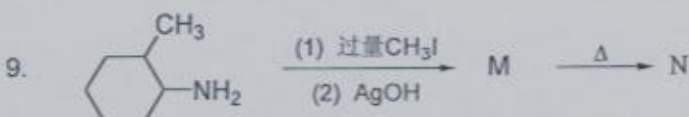
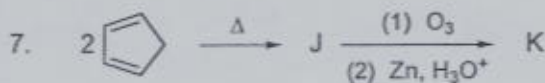
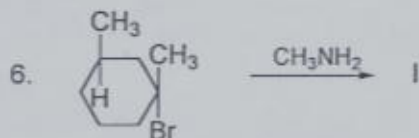
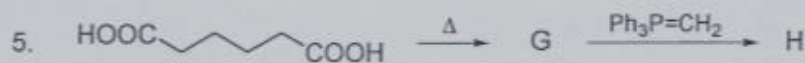
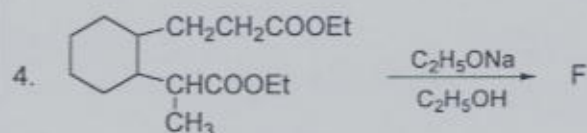
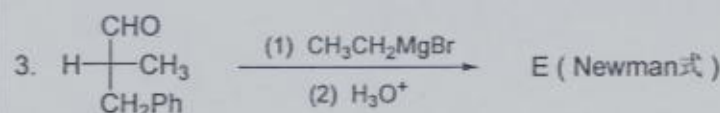
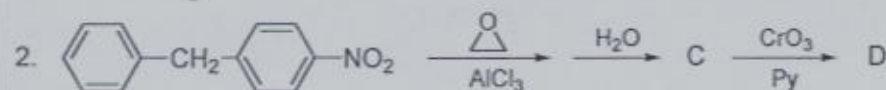
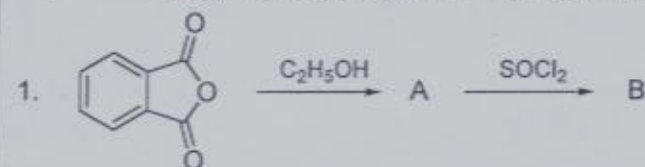
考试时间: 1月23日下午

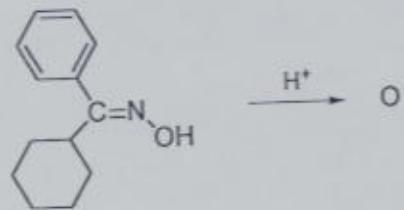
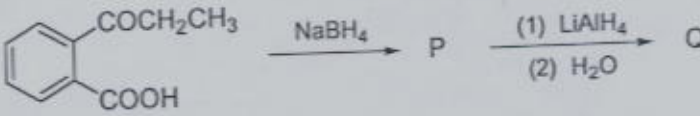
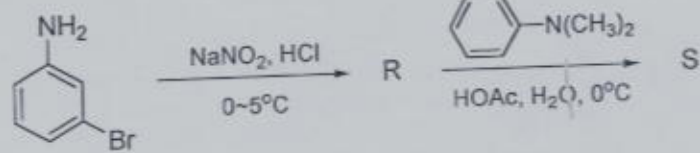
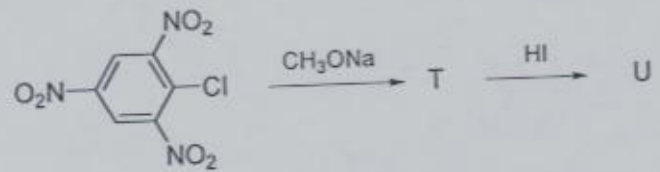
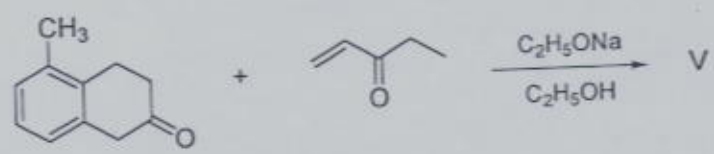
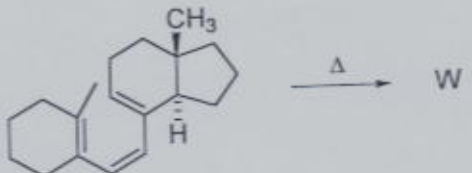
### 考生须知

全部答案一律写在答题纸上, 答在试题纸上的不得分! 请用蓝、黑色墨水笔或圆珠笔作答。答题要写清题号, 不必抄原题。

### I、基本反应原理题: (共60分)

一、(24分) 完成下列反应, 写出反应的主要产物, 必要时表示出产物的构型:

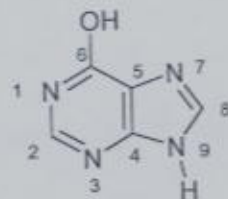


10.   $\xrightarrow{H^+}$  O
11.   $\xrightarrow{NaBH_4}$  P  $\xrightarrow[(2) H_2O]{(1) LiAlH_4}$  Q
12.   $\xrightarrow[0-5^\circ C]{NaNO_2, HCl}$  R  $\xrightarrow[HOAc, H_2O, 0^\circ C]{Ph-N(CH_3)_2}$  S
13.   $\xrightarrow{CH_3ONa}$  T  $\xrightarrow{HI}$  U
14.   $\xrightarrow[C_2H_5OH]{C_2H_5ONa}$  V
15.   $\xrightarrow{\Delta}$  W

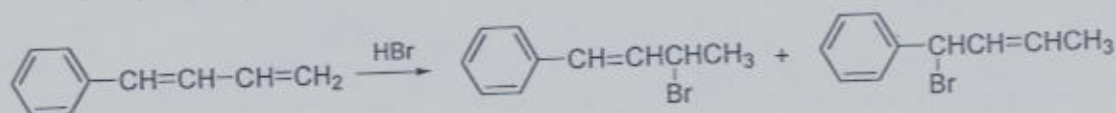
## 二、(26 分) 简答题

### 1、(4 分) 判断题

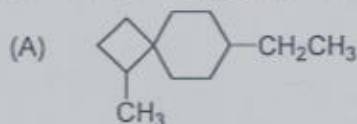
(1) 在 6-羟基嘌呤的环氮原子中，哪一个氮原子的碱性最弱。



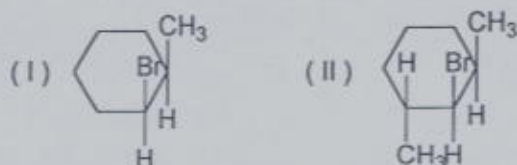
(2) 在下面的加成反应中，哪一个产物是主要产物。



2、(4分) 写出化合物(A)可能的立体异构体, 并用 *R/S* 表示出不对称碳原子的构型。



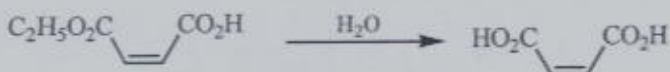
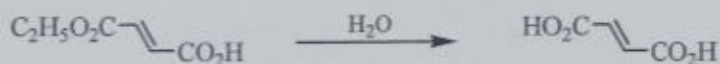
3、(4分) 下列化合物在脱卤化氢的反应中, 为什么化合物(I)的反应速率大于化合物(II)。



4、(4分) 试分析 5-溴-1,3-环戊二烯与 7-溴-1,3,5-环庚三烯进行  $S_N1$  水解反应时的反应速率大小。

5、(6分) 解释下列反应现象:

(1) 反-丁烯二酸的水解反应速率比顺-丁烯二酸的慢许多。



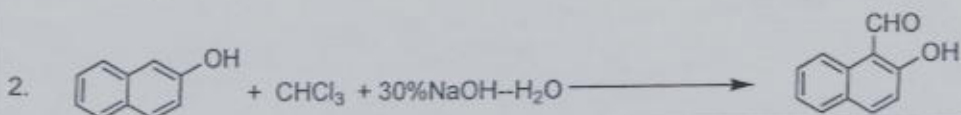
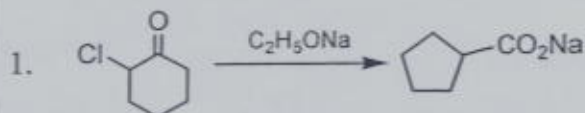
(2) 氯代丙酮的水解反应速率比 1,1,1-三氟-2-氯乙烷的快许多。



6、(4分) 指出下列二反应, 溶剂极性大小对反应速率的影响, 并加以解释。



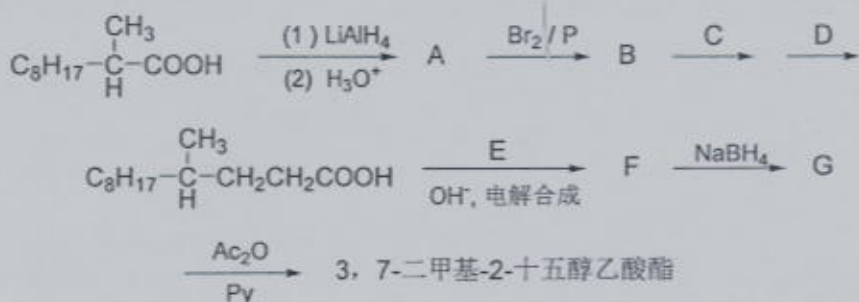
三、(10分) 写出下列反应的机理 (每小题 5 分):



## II、合成题：(30 分)

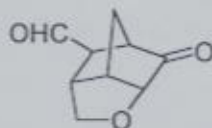
一、(5 分) 三羟甲基丙烷 (TMP) 又名 2-乙基-2-羟甲基-1, 3-丙二醇。它是一种含有  $\alpha$ -羟甲基的新式结构的多元醇，是一个重要的化学中间体和精细化工原料。它的工业生产方法之一是丁醛与甲醛在碱性条件下反应，其中有甲酸钠副产物生成，请用反应式表示，并解释副产物产生的原因。

二、(5 分) 3, 7-二甲基-2-十五醇乙酸酯是松树叶蜂信息素之一，Coppel 领导的小组采用下列方法进行了全合成。请列出相关的试剂及中间产物。



三、(20 分) 合成下列目标化合物。

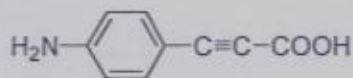
1、以环戊二烯为主要原料合成



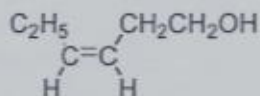
2、以丁烯-2-醛为主要原料合成



3、以甲苯为主要原料合成

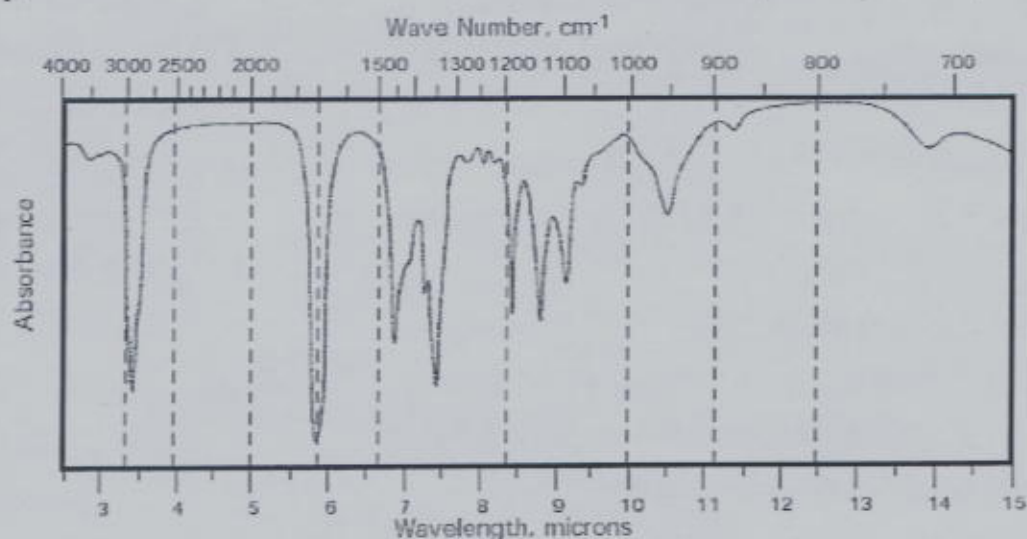
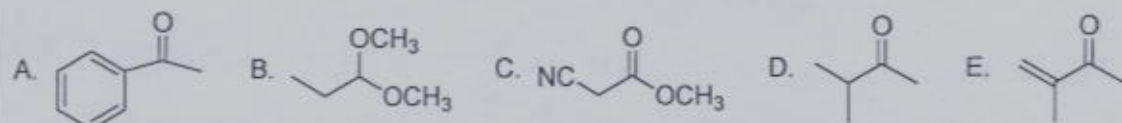


4、以乙炔为主要原料合成

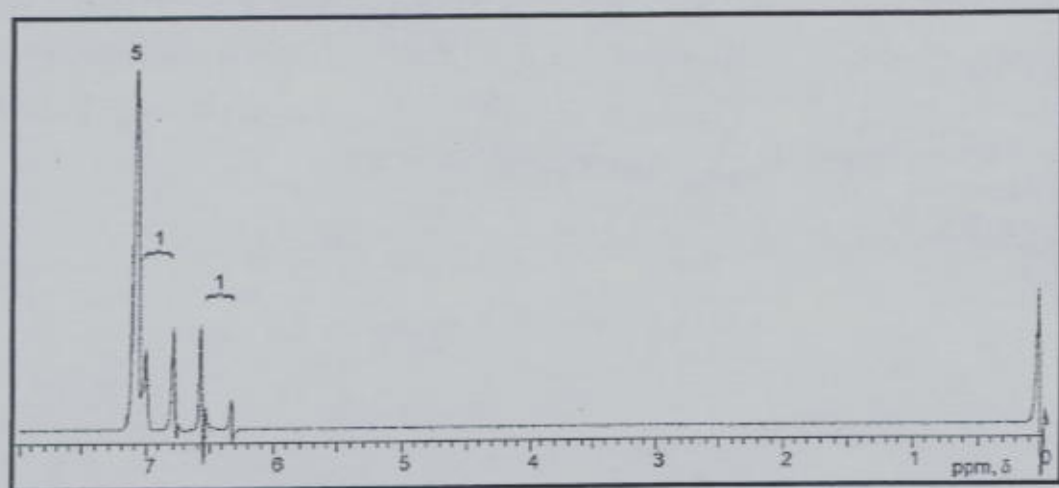
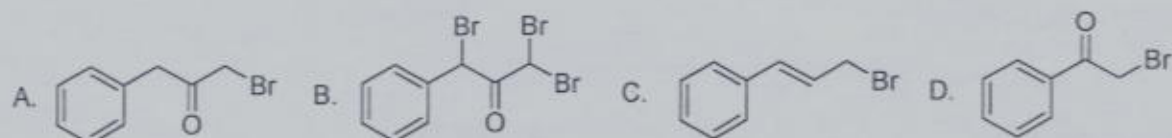


### III、波谱题：（共30分）

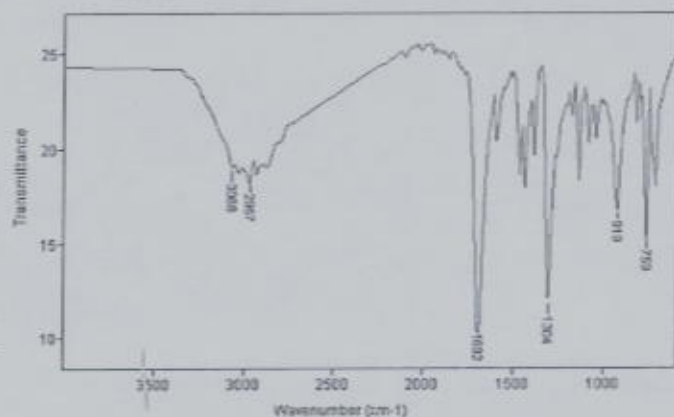
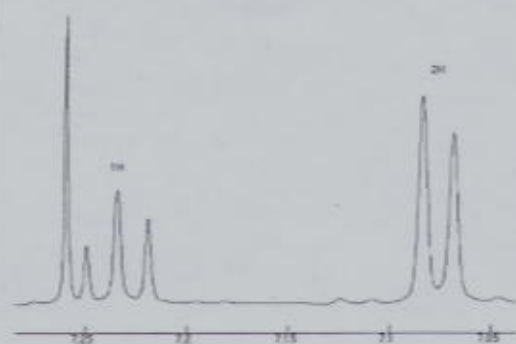
一、（5分）下面哪个化合物的结构与下面红外光谱一致？说明理由。



二、（5分）下面化合物哪一个与<sup>1</sup>HNMR数据相符？请说明理由。

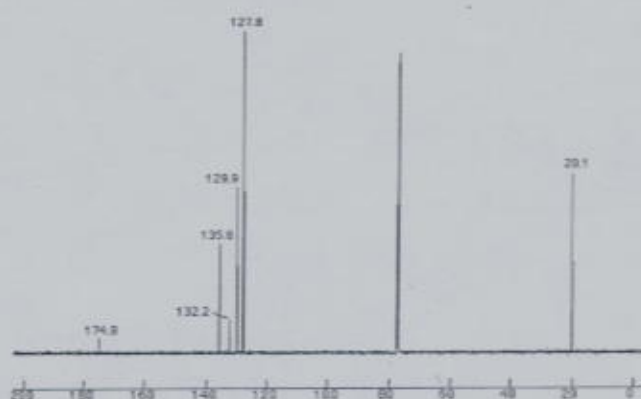
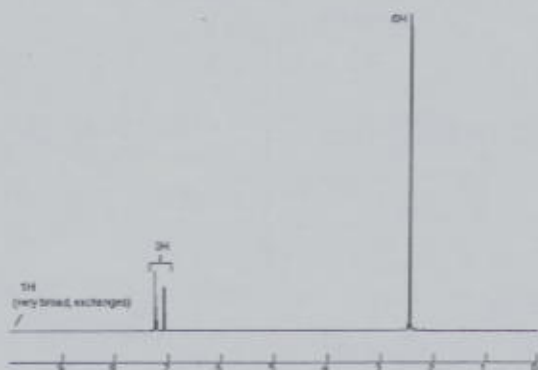


三、(10分) 根据各波谱数据推导化合物的结构式。分子式:  $C_9H_{10}O_2$ , MW = 150  
IR 谱图如下

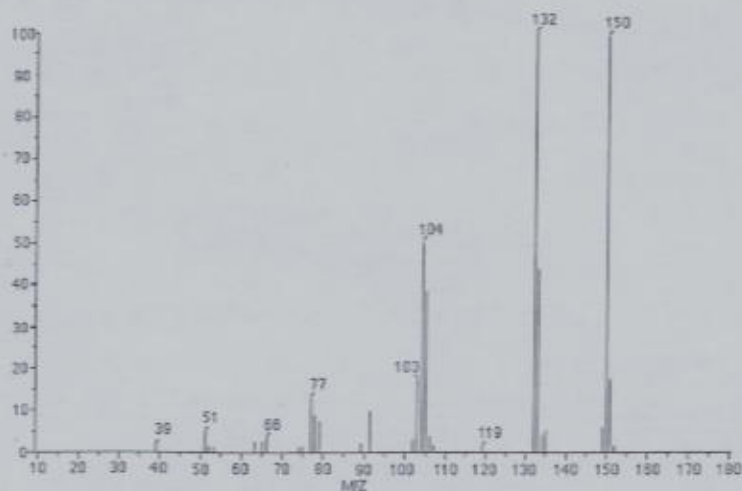


$^1H$  NMR 谱图 (7.26ppm 为溶剂峰)  
上图为局部放大图

下图为  $^{13}C$  NMR 谱图 (77 为溶剂峰)



EI-MS (70 eV) 谱图如下:

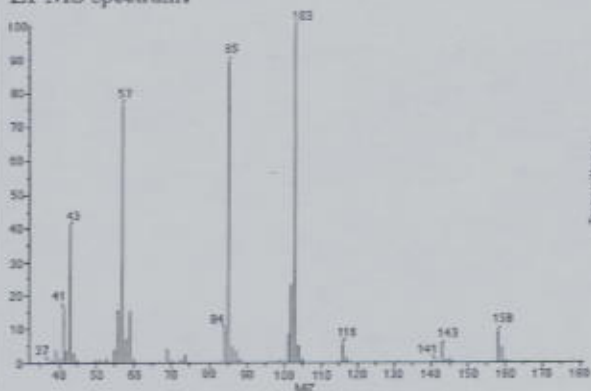


根据以上谱图回答:

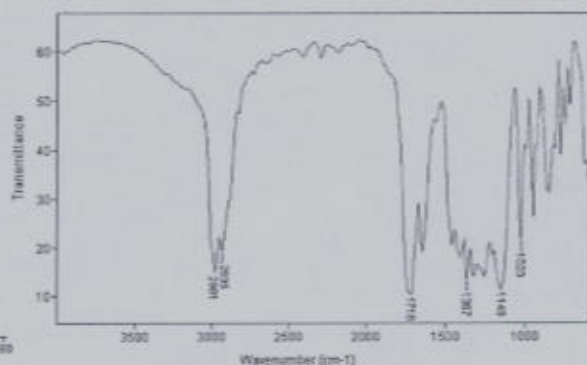
- 1、从 IR 谱图可以得出什么结构信息?
- 2、从  $^1H$  NMR 谱图可以得出什么结构信息?
- 3、从  $^{13}C$  NMR 谱图可以得出什么结构信息?
- 4、从 EI-MS 谱图可以得出什么结构信息?
- 5、写出化合物的结构。
- 6、该化合物在 UV 谱图中是否有吸收峰?

四、(10分) 根据各波谱数据推导化合物的结构式。化合物  $C_8H_{14}O_3$ ，MW = 158

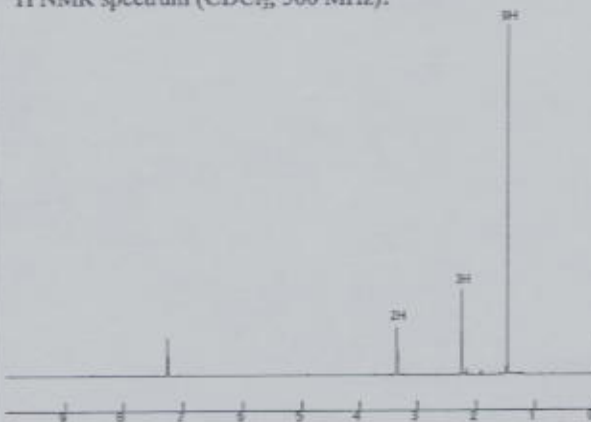
EI-MS spectrum:



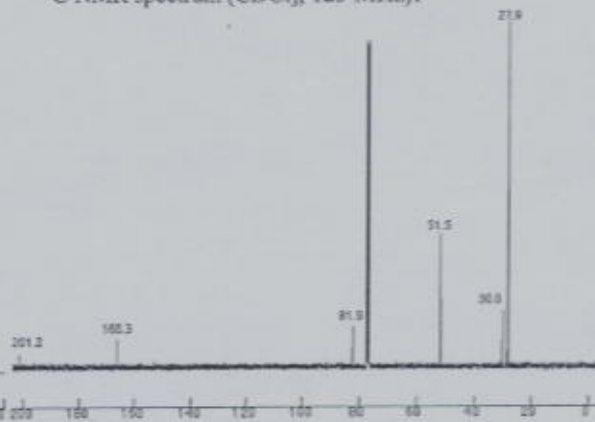
IR spectrum:



$^1H$  NMR spectrum ( $CDCl_3$ , 500 MHz):



$^{13}C$  NMR spectrum ( $CDCl_3$ , 125 MHz):



根据以上谱图回答:

- 1、IR 谱图可以得出什么结构信息?
- 2、从  $^1H$  NMR 谱图可以得出什么结构信息?
- 3、从  $^{13}C$  NMR 谱图可以得出什么结构信息?
- 4、从 EI-MS 谱图可以得出什么结构信息?
- 5、写出化合物的结构。
- 6、该化合物在 UV 谱图中是否有吸收峰?

#### IV、实验题: (共 30 分)

一、(8分) 指出下列实验操作中有下划线处使用的仪器或操作是否正确, 如错写出正确的。

萘 (mp 80.5℃) 的重结晶: 称取 3g 粗萘, 放置于 50mL 圆底瓶 (1) 中, 加入 35mL 70%乙醇和沸石, 圆底瓶口装上空气冷凝管 (2), 于石棉网上 (3) 加热至沸使萘溶解。利用有颈漏斗和棉花 (4) 趁热过滤, 以除去不溶性杂质, 滤液用水润湿的烧杯 (5) 接收。冷却析出结晶后, 用布氏漏斗抽滤 (6), 结晶用水洗涤一次 (7), 结晶抽干后转移到表面皿, 在 100℃ 的干燥箱中烘干 (8), 称重, 计算重结晶收得率。

二、(14 分) 下列是由用苯甲醛、氯仿和浓碱为原料, 在催化剂作用下制备扁桃酸的实验操作, 阅读后回答根据标号处所提出的问题:

实验操作: 在 250 mL 三颈烧瓶中加入 7.1g 新蒸苯甲醛 (1)、0.7g 三乙基苄基氯化铵 (2) 和 12mL 氯仿, 中间口接电动搅拌器 (3), 一侧口接温度计, 另一侧口通过“Y”型管连接滴液漏斗和冷凝管。加热并开搅拌, 在 55~60℃下从滴液漏斗慢慢滴加 17mL 50%NaOH 溶液(4)。滴加完毕后在 55~60℃下继续搅拌 2h。在反应液中加入 135mL 水, 用乙醚提取二次 (每次 20mL) (5), 合并待回收。水层用硫酸酸化至 pH=1~2, 用乙醚提取三次 (每次 20mL) (6), 合并酸化后的乙醚提取液, 干燥 (7), 先在水浴上蒸去乙醚, 并尽量除净乙醚。黄色油状物经磨擦后结晶, 得粗产品 6~7g。

问题: (1) 为什么要用新蒸苯甲醛?

(2) 三乙基苄基氯化铵在本实验中起何作用?

(3) 该反应为何要用电动搅拌器? 用磁力搅拌器好吗?

(4) 50%NaOH 溶液一次加入行吗?

(5) 酸化前的乙醚提取是提取什么?

(6) 酸化后的乙醚提取是提取什么?

(7) 此处可以使用的干燥剂是\_\_\_\_\_。(从下列中选择)

A.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  B.  $\text{MgSO}_4$  C. NaOH D.  $\text{CaCl}_2$  E. 4Å 分子筛

三、(8 分) 薄层层析 (TLC) 是有机化学中常用的分离分析方法, 请简述其基本原理和薄层板的制备方法, 并回答以下问题: 1、当某样品在 TLC 板展开后只显示出一个点, 该样品是否纯化合物? 为什么? 2、某同学使用 TLC 方法跟踪某反应进程时, 产物的  $R_f$  值大于原料的  $R_f$  值, 但是在不改变反应条件下进行重复实验时, 却出现产物  $R_f$  值小于原料的  $R_f$  值的情况。请分析可能的原因。