

中国协和医科大学

2005 年硕士(博)士研究生入学考试试题

号: 322

科目: 有机化学

日期: 1月19日上午

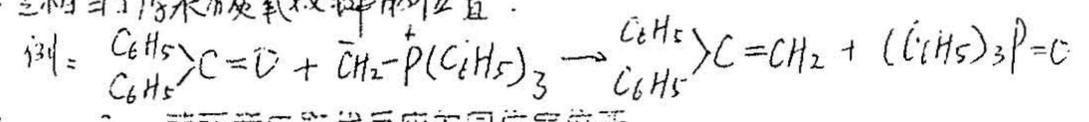
题号	一	二	三	四	五	六	七	八	九	十	总分
得分											
卷人											

- 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, 空格不够可在背面续写, 并标清题号, 注意不要超过密封线;
 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。

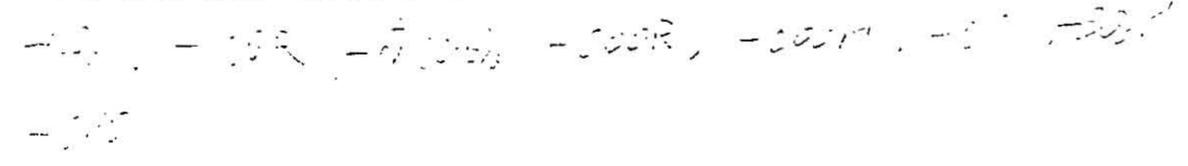
答题范围:

一、名词解释: (要求举例说明) (每小题2分, 共16分)

1. 可分子亲核取代反应 (S_N2)
2. 维蒂格(Wittig)反应 指磷叶立德试剂 $(C_6H_5)_3P=CH_2$ 与羰基化合物 (主要是醛、酮) 发生的亲核反应。主要用途是合成烯烃类化合物。产物的碳碳双键的位置主要是相当于原来羰基氧的位置。



3. 苯环亲电取代反应的同位定位基



4. 休克尔(Hückel)规则

5. 查依采夫 (Saytzeff) 规则

中氢供氢反式, 与Hofmann相反

6. 半正

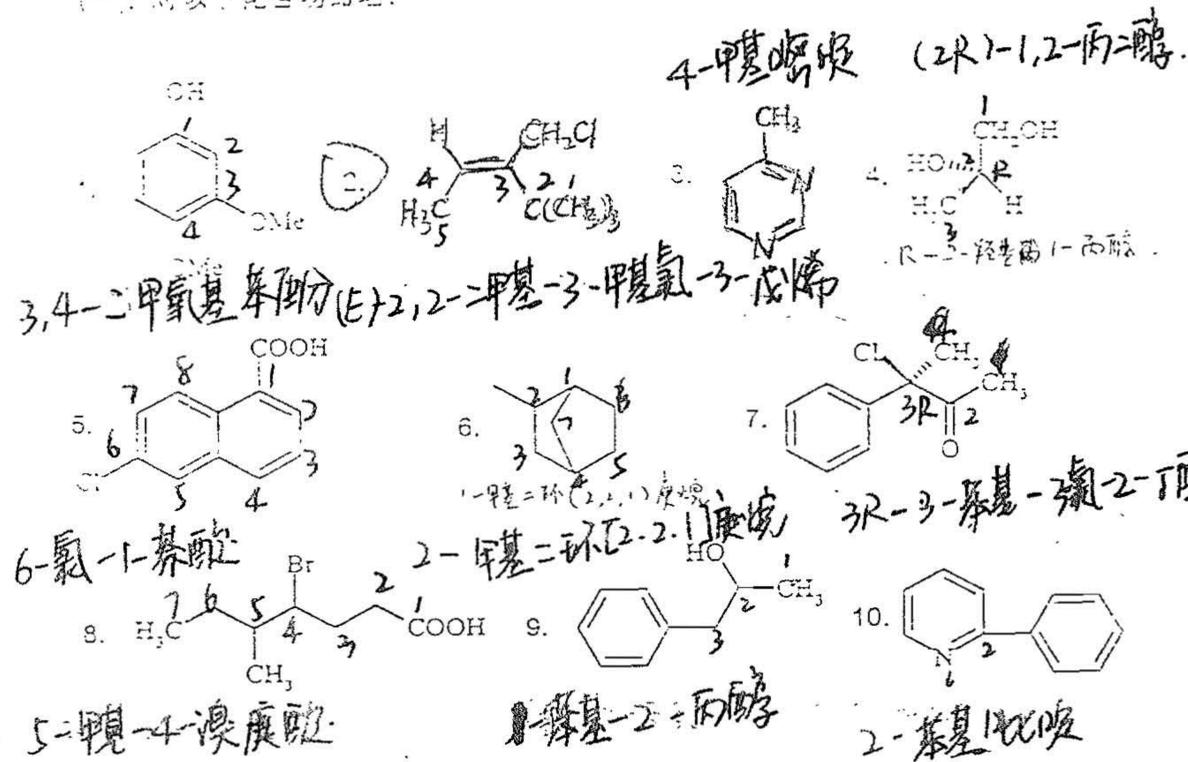
7. 马科夫尼科夫规则

8. 羟醛缩合反应

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 20 分)

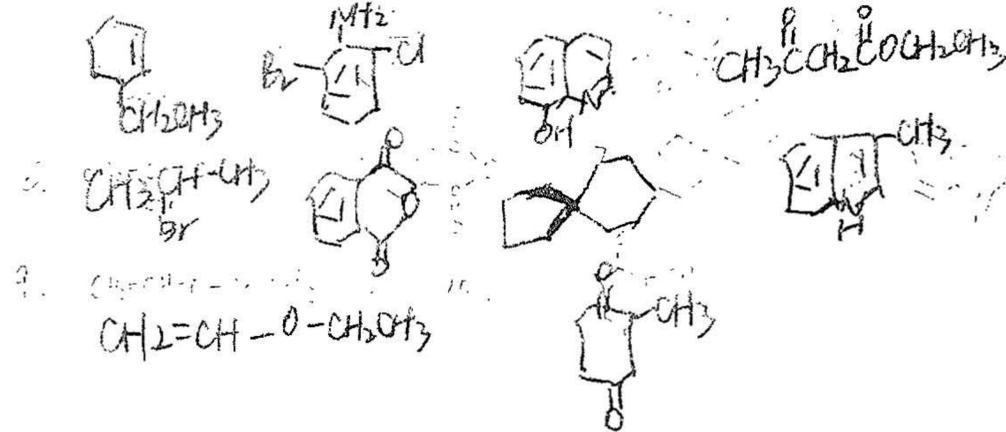
正丁烷的构型式，正给出生理构型

一、对以下化合物命名：

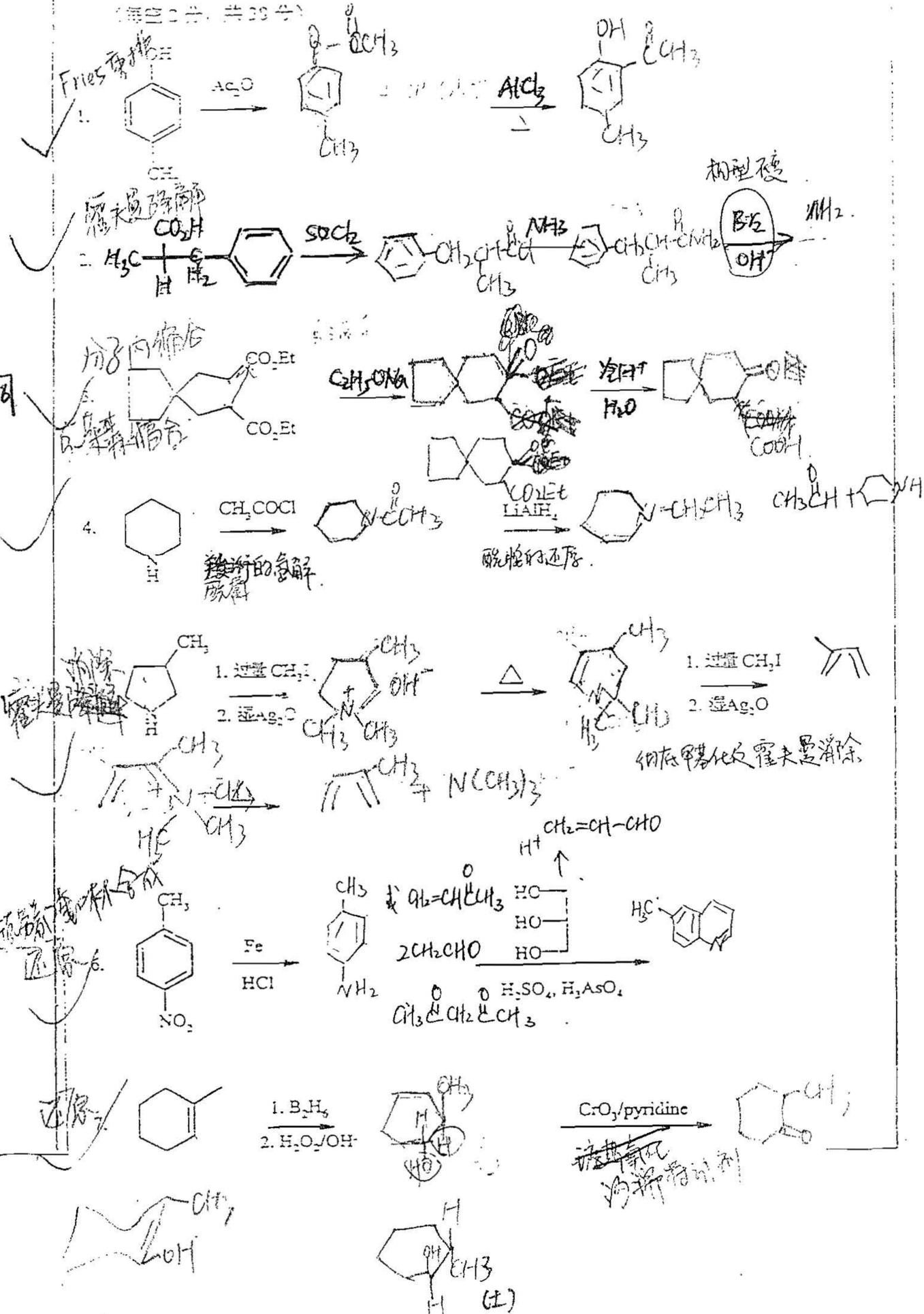


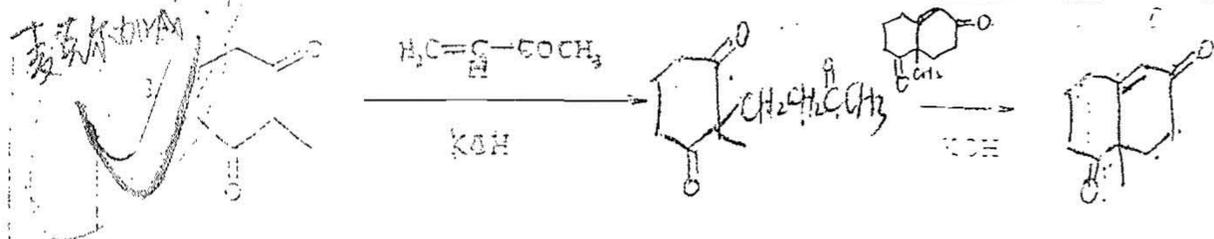
(二) 画出下列各化合物分子结构式：

- 3-乙基环己烯
- 2-氯-6-溴苯胺
- 8-羟基喹啉
- 乙酰乙酸乙酯
- 2-溴丙烷
- 邻苯二甲酸酐
- 噻吩
- 3-甲基吡啶
- 乙烯基乙基醚
- 2-甲基-1,4-环己二酮



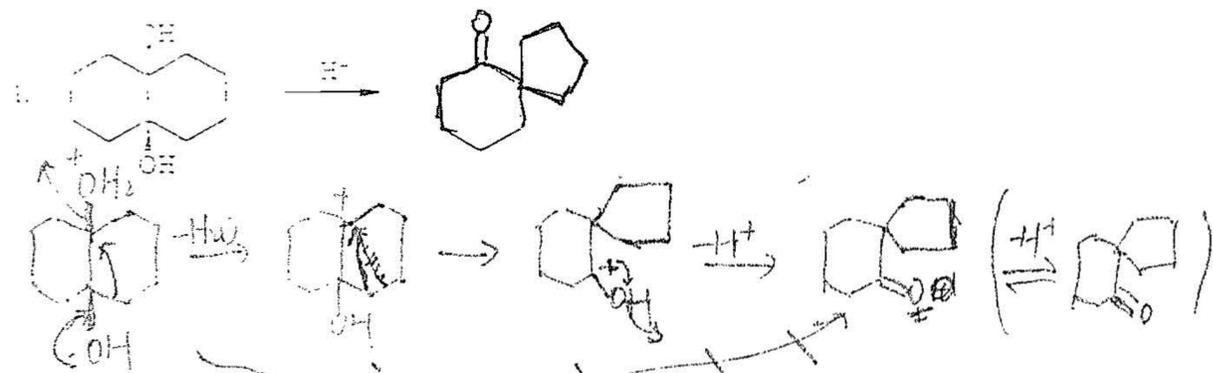
三、完成以下反应，给出主要产物。产物若有立体异构，要求画出主要产物的立体构型式：(每空 2 分，共 20 分)



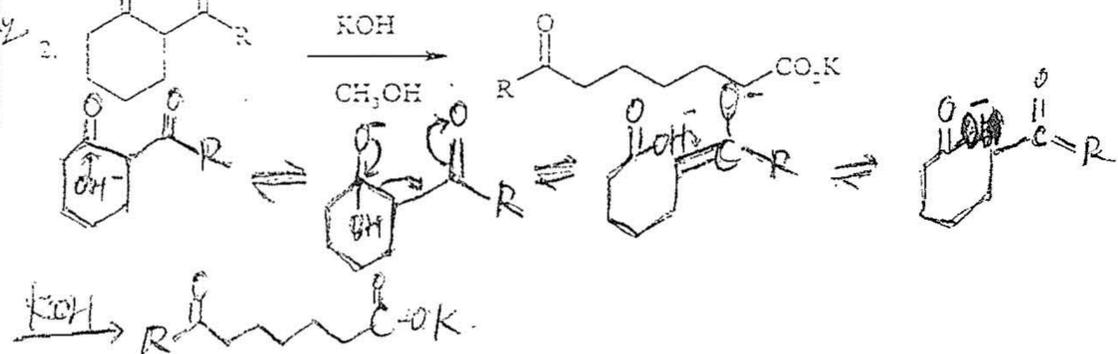


三、按下列反应的机理，用必要的文字并在结构式上用箭头表示电子转移，要求写出各步中间体。(每小题3分，共9分)

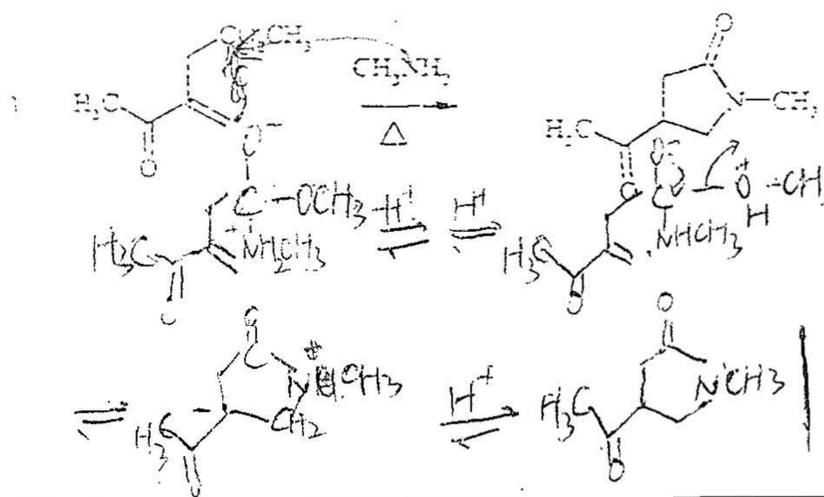
机理



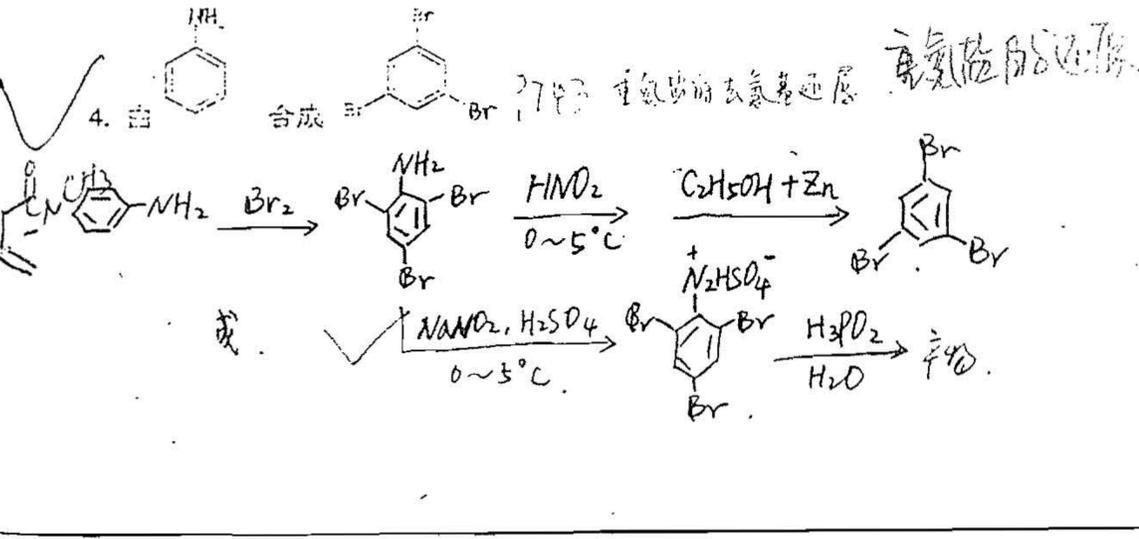
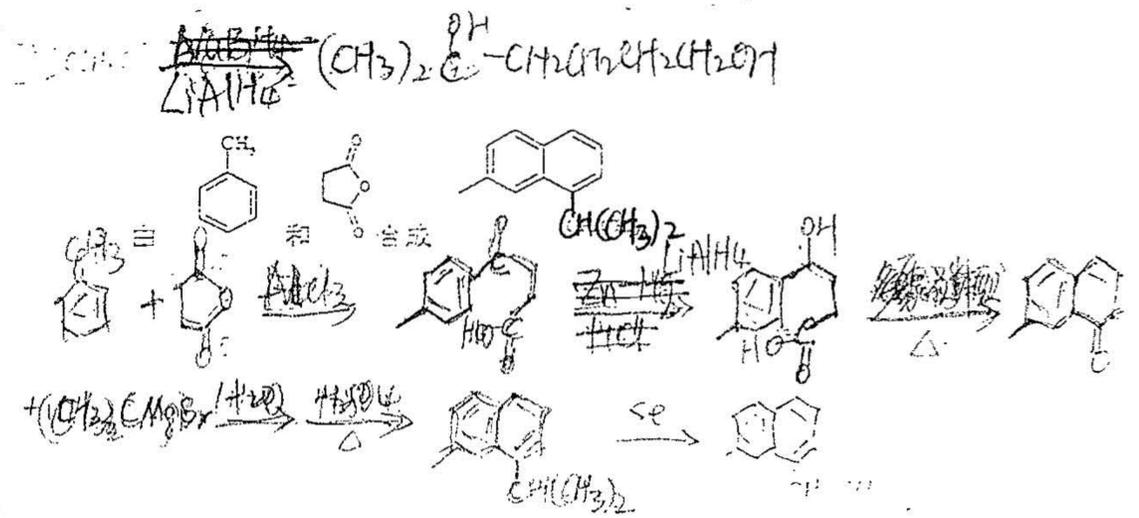
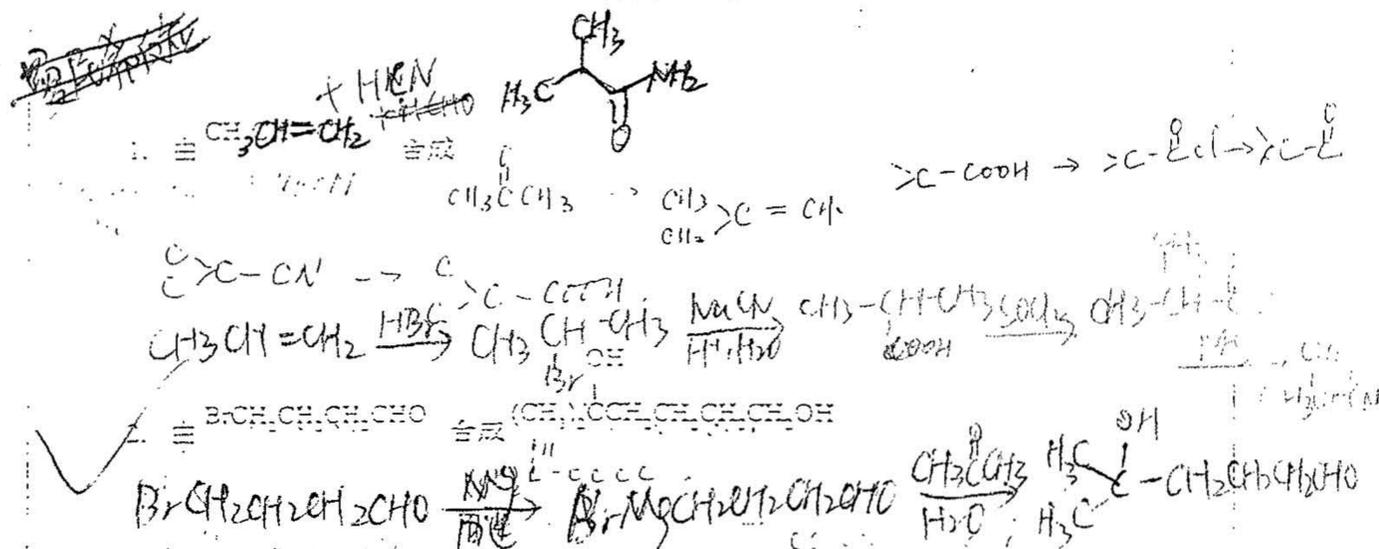
逆反应



机理

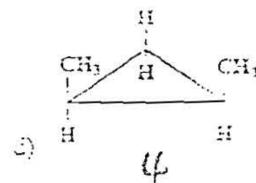
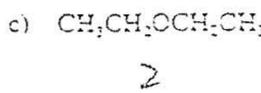
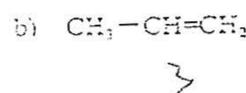
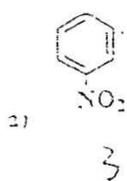


三、从指定的原料，用尽可能简便的方法，合成指定的产物，并写出各步反应中间体。(第1小题4分，第2、3、4小题各5分，共19分)

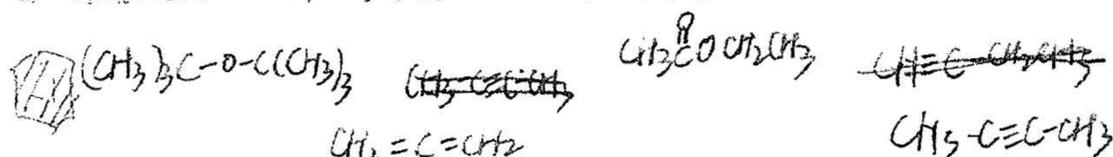
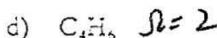
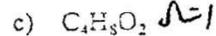
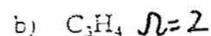
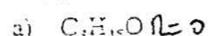


六、波谱解析 (每小题 4 分, 共 16 分)

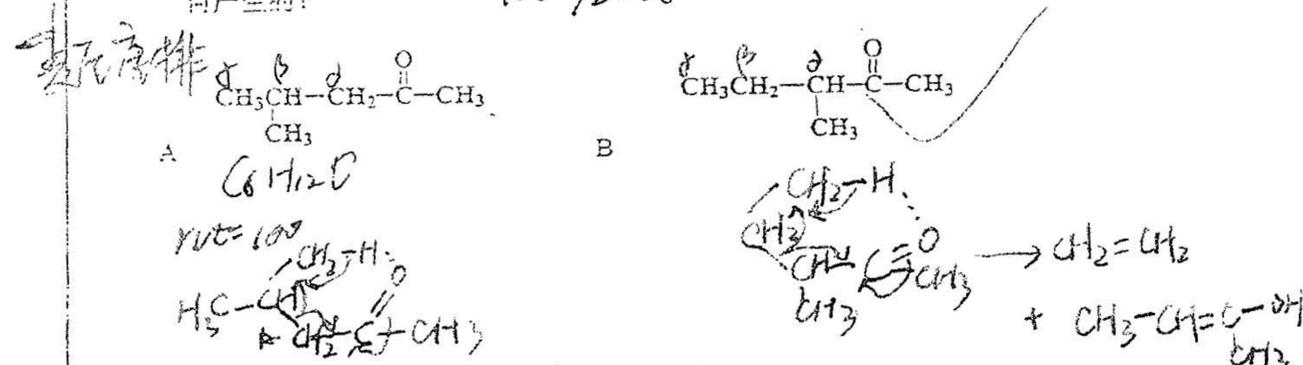
1. 指出下列化合物在基团中有几种化学环境不同的氢?



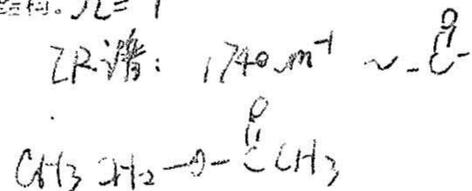
2. 下列化合物在 $^1\text{H-NMR}$ 谱中均只给出一个单峰, 试写出结构式:



3. 化合物 A 或 B, 在质谱中于 m/z 72 处有离子峰, 试问结构为何? m/z 72 峰片是如何产生的?



4. 某化合物, 分子式为 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$, IR 谱中 1740cm^{-1} 有吸收峰; $^1\text{H-NMR}$ 谱: δ 4.12ppm (四重峰, 2H); δ 2ppm (单峰, 3H); δ 1.25ppm (三重峰, 3H), 试推测该化合物的结构。 $n=1$



七、回答有关实验技术方面的问题: (第 1、2 题各 3 分, 第 3、4 题各 5 分, 共 16 分)

1. 在使用水蒸气蒸馏时, 被提纯的应具有何种条件?

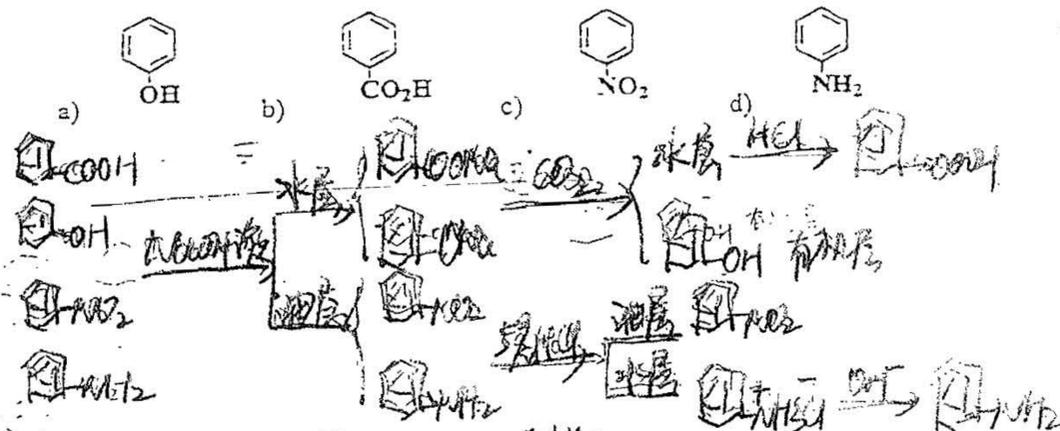
- 在 100°C 时有一定的蒸气压。
- 与水互不相溶或溶解度极小, 不与水反应。
- 与水长时间沸腾共存不发生化学组成改变。

2. 用适当化学方法将下列混合物中的少量杂质除去

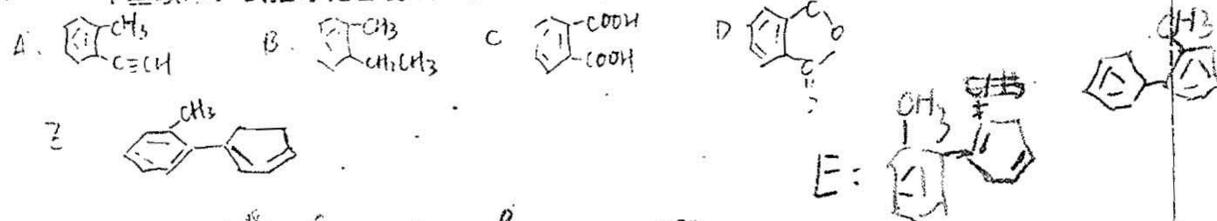
- 苯中混有少量噻吩 FeBr_3
- 甲苯中混有少量苯

- 1) 反复用硝酸提取, 噻吩比苯易氧化, 氧化产物溶于 H_2SO_4 。
2) 吡啶的硝酸酯溶于水, 可除去。

3. 用化学方法分离下列化合物



4. 某不饱和烃 A (C_9H_8) 能与氯化亚铜氨溶液反应生成红色沉淀。A 催化加氢得 B (C_9H_{12}), 将 B 用酸性重铬酸钾氧化得到酸性化合物 C ($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$), C 在脱水剂存在下加热得到 D ($\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2$)。若将 A 与丁二烯作用得到另一不饱和化合物 E, E 催化加氢得到 2-甲基庚三烯, 试推导化合物 A、B、C、D 和 E 的结构式。



$A: n = \frac{2 \times 9 + 2 - 8}{2} = 6 - 2\text{H} \quad 2\text{个双键}$

$B: n = \frac{2 \times 9 + 2 - 12}{2} = 4 \quad 4\text{个双键}$

$C: n = \frac{2 \times 8 + 2 - 6}{2} = 6$



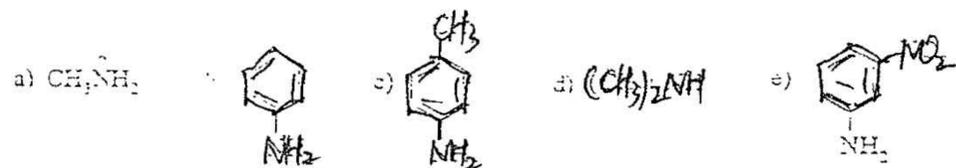
1. 回答下列问题: (每小题 4 分, 共 16 分)

1. 下列 5 个化合物分别选用两个试剂进行鉴别, 写出特征现象:

- 化合物: A) 对甲苯酚 b) 苯乙酮 C) 2,4,6-三硝基苯酚
 D) 葡萄糖 c) 苯乙炔 f) 2-甲基-2-丁醇 e)
- 试剂: a) $I_2/NaOH$ b) $FeCl_3$ c) $CaCl_2/NH_3 \cdot H_2O$
 d) NH_4CO_3 e) $HCl/ZnCl_2$ f) $AgNO_3/NH_3 \cdot H_2O$

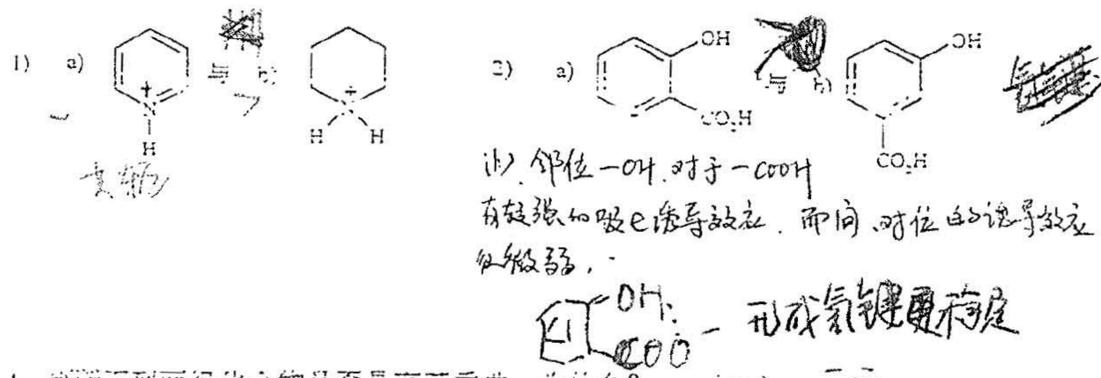
a-B: 黄色 b-A: 紫色 c-E: 红棕色
 d-C: 放出气泡 e-F: 油状物, 分层, 放热 f-D: 银镜反应

2. 比较下列化合物的碱性, 并从结构上分析原因:



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

3. 比较下列两对化合物的酸性, 并简述原因:



4. 判断下列两组化合物是否具有芳香性, 为什么?

