

考生编号: 100236018 009007
考生姓名: 袁成玉
报考专业: 协和医学院

密封装订线

2006 中国协和医科大 年硕(博)士研究生入

试试题

题号: 322

考试科目: 有机化学

考试日期: 2005年1月15日上午

题号	一	二	三	四	五	六	七
分数	9.5	12	16	10	10	12	2
阅卷人	袁成玉						

九	十	总分
10.5		81

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。
2. 答案一律写在本试卷上, 尽量不使用其它答题纸, 空栏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:

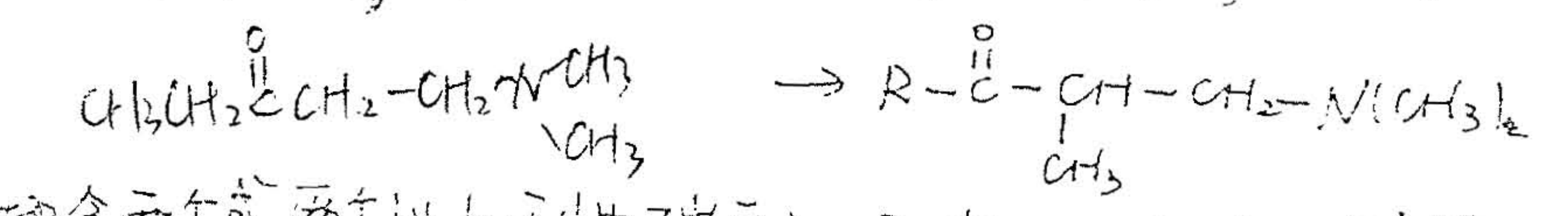
一、名词解释(要求举例说明): (每小题3分, 共计15分)

1. 曼尼希(Mannich)反应

答: 又称亚甲基化反应, 是醛酮的α-H被叔胺取代, 常用甲醛与二甲胺为试剂:



2. 差向异构体

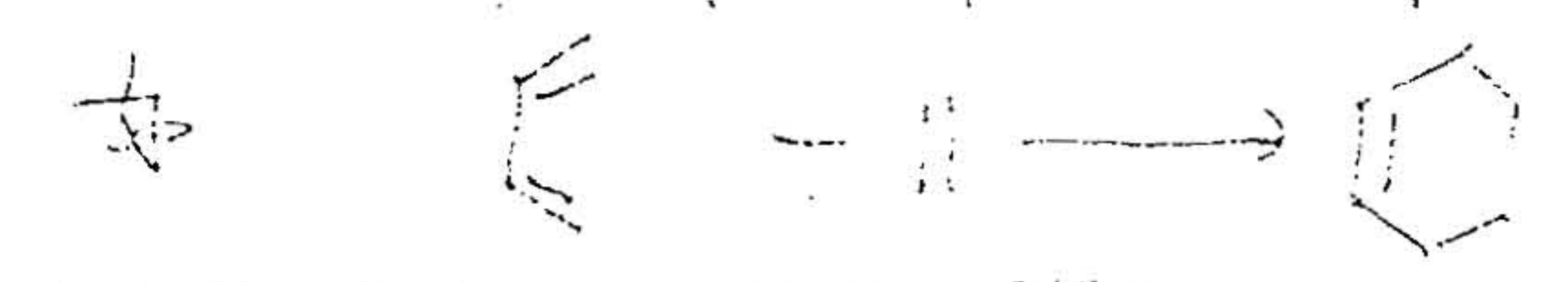


答: 两个分子中如含有两个或两个以上手性碳原子, 而其中只有一个手性碳原子互成异构, 其他手性碳相同(异构相同)称 差向异构。如糖的差向异构。



3. 狄尔斯-阿尔德(Diels-Alder)反应

答: 由双烯合成, 顺反式的双烯与亲双烯体共同成环反应。



4. 霍夫曼(Hofmann)降解(重排)

答: 四级胺(季铵)的降解反应, 消除β-氢, 含有β-氢的季铵盐。



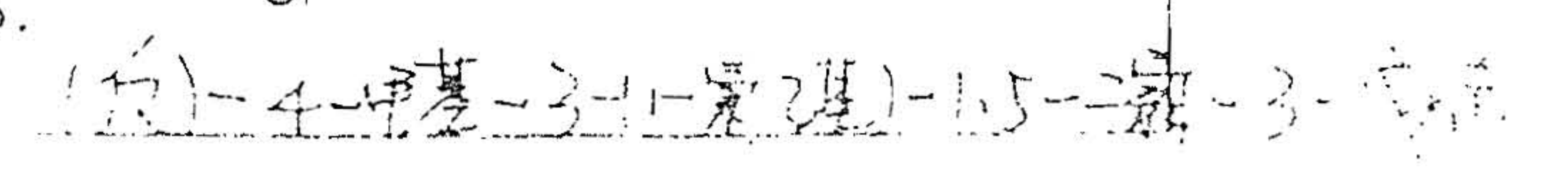
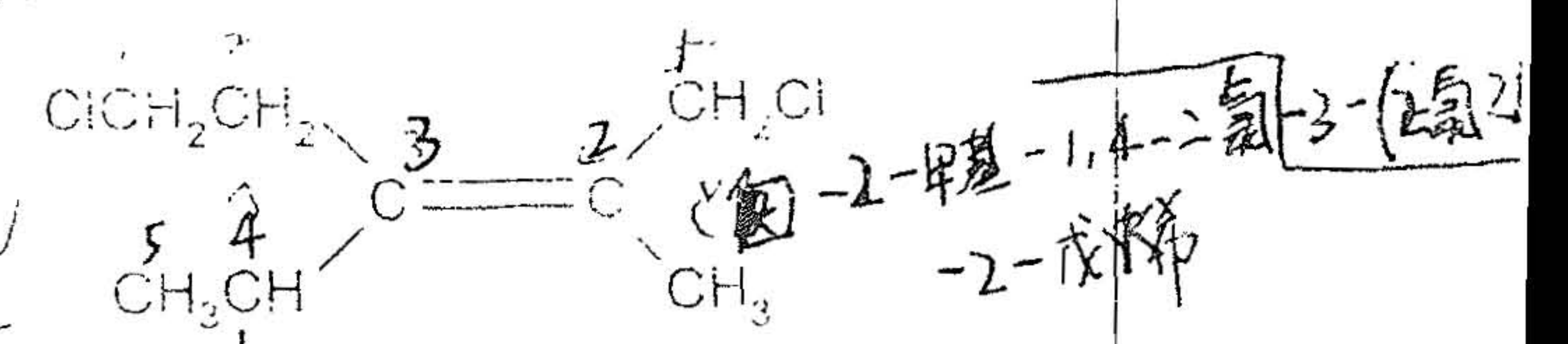
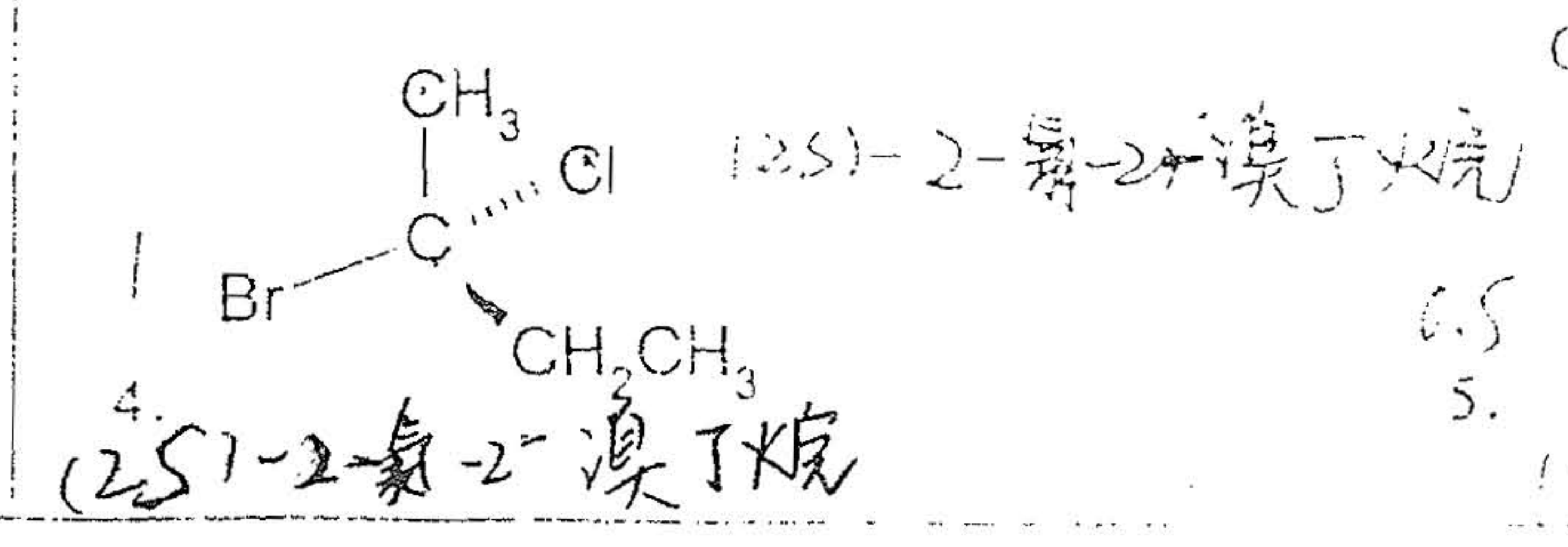
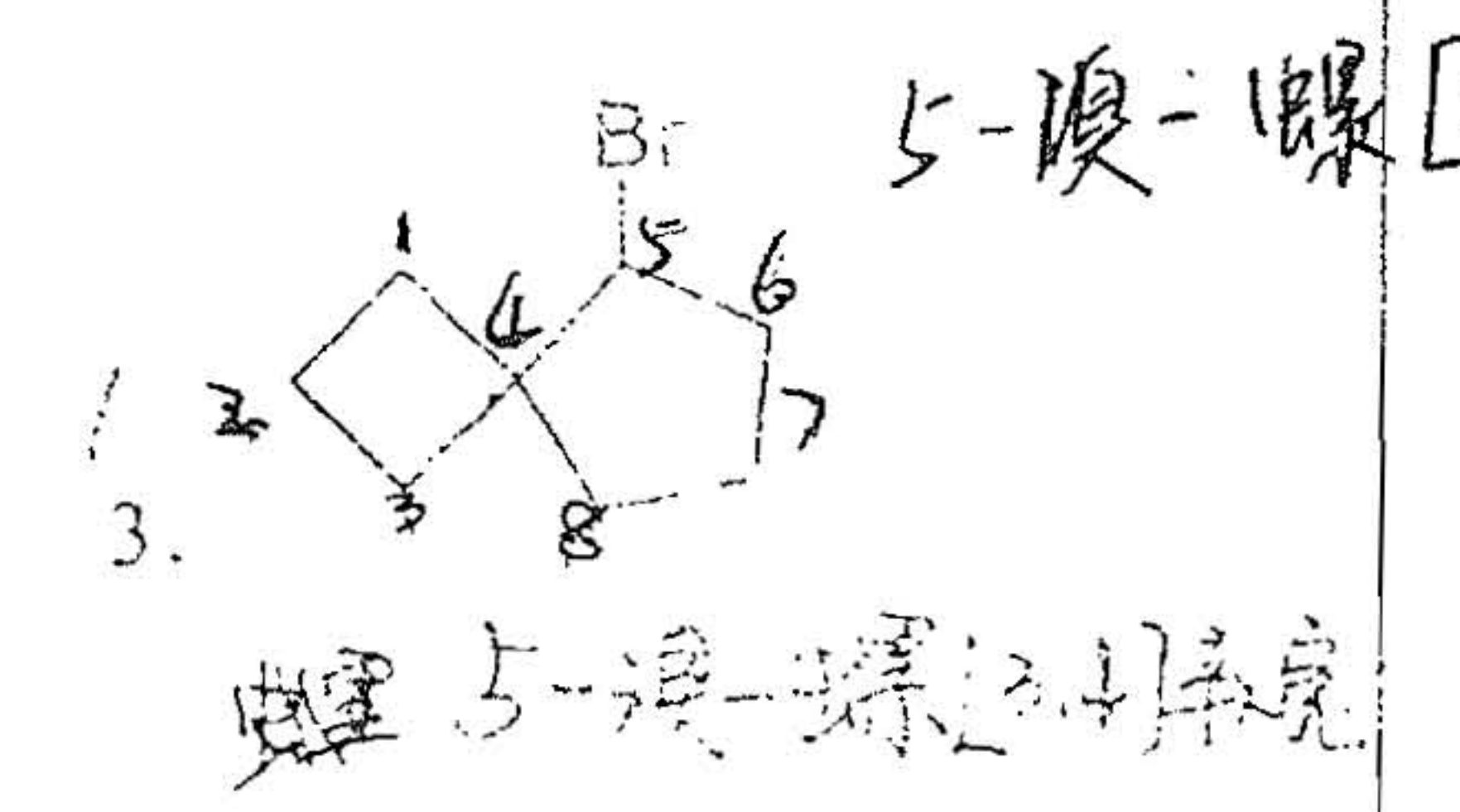
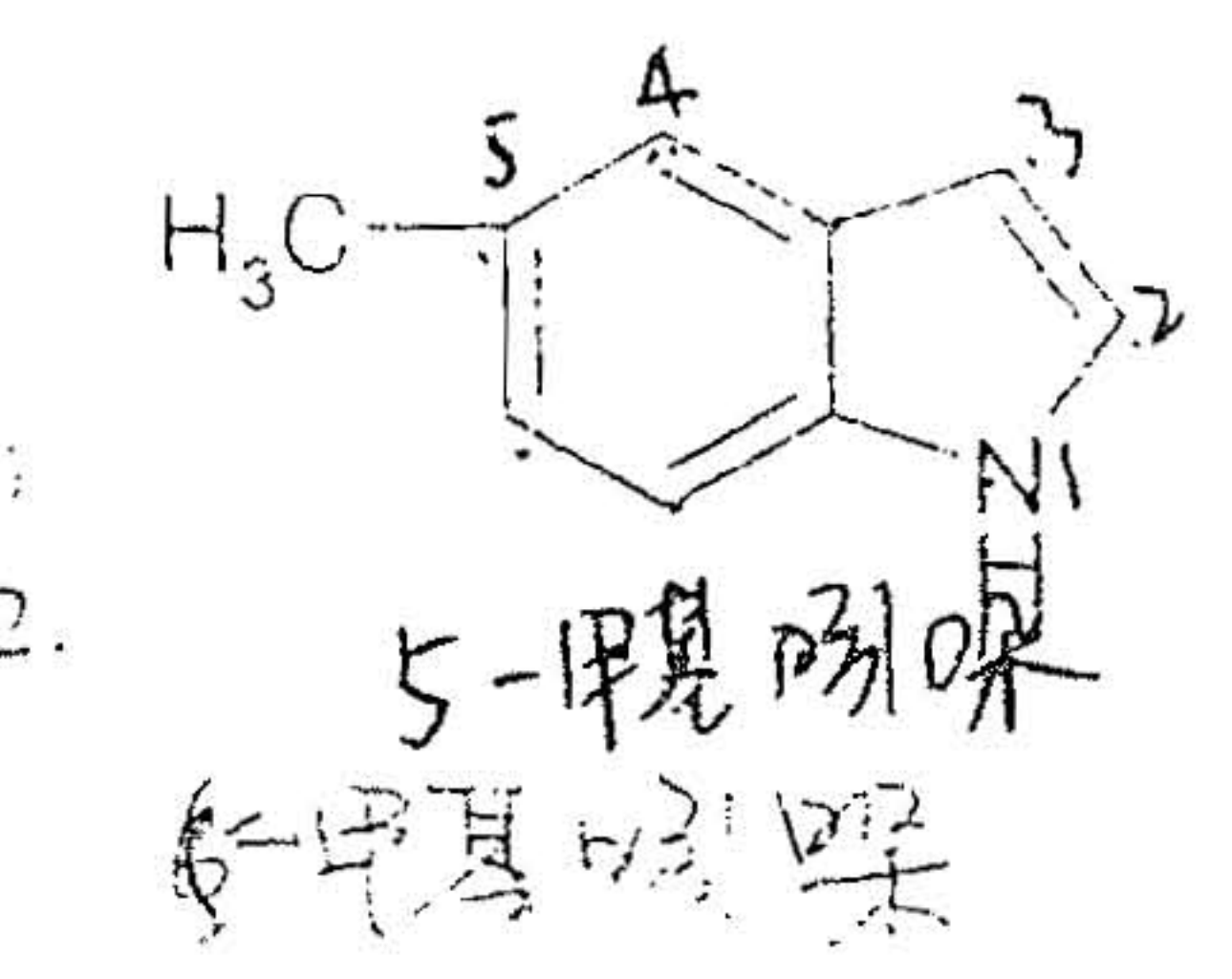
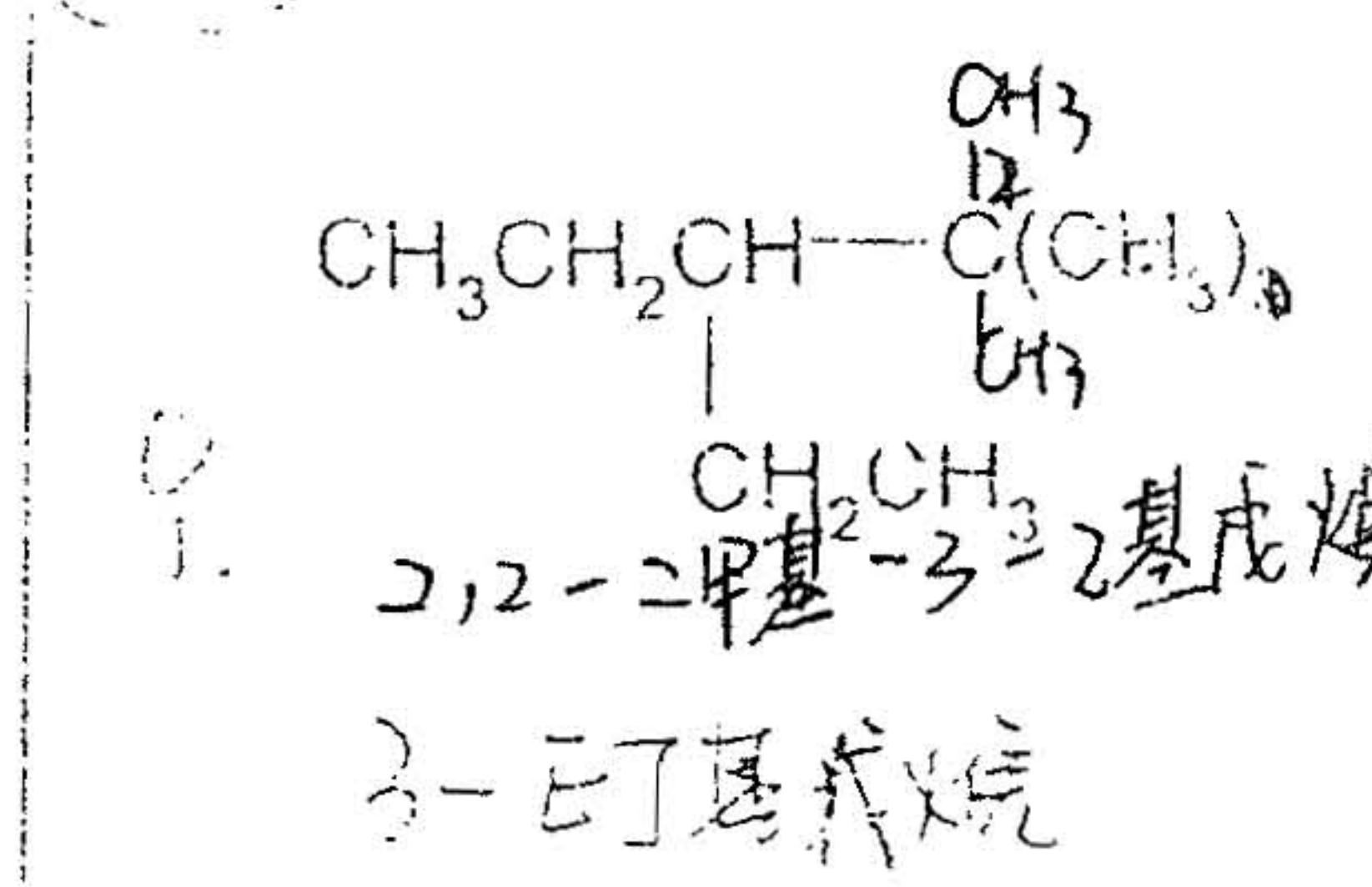
5. 相转移催化剂

答: 与两相溶剂都互溶, 反应中能与不相溶的有机相液体形成络合物, 反应

物转移到一相中, (其中一些起催化作用的物质在反应中转移到另一相)

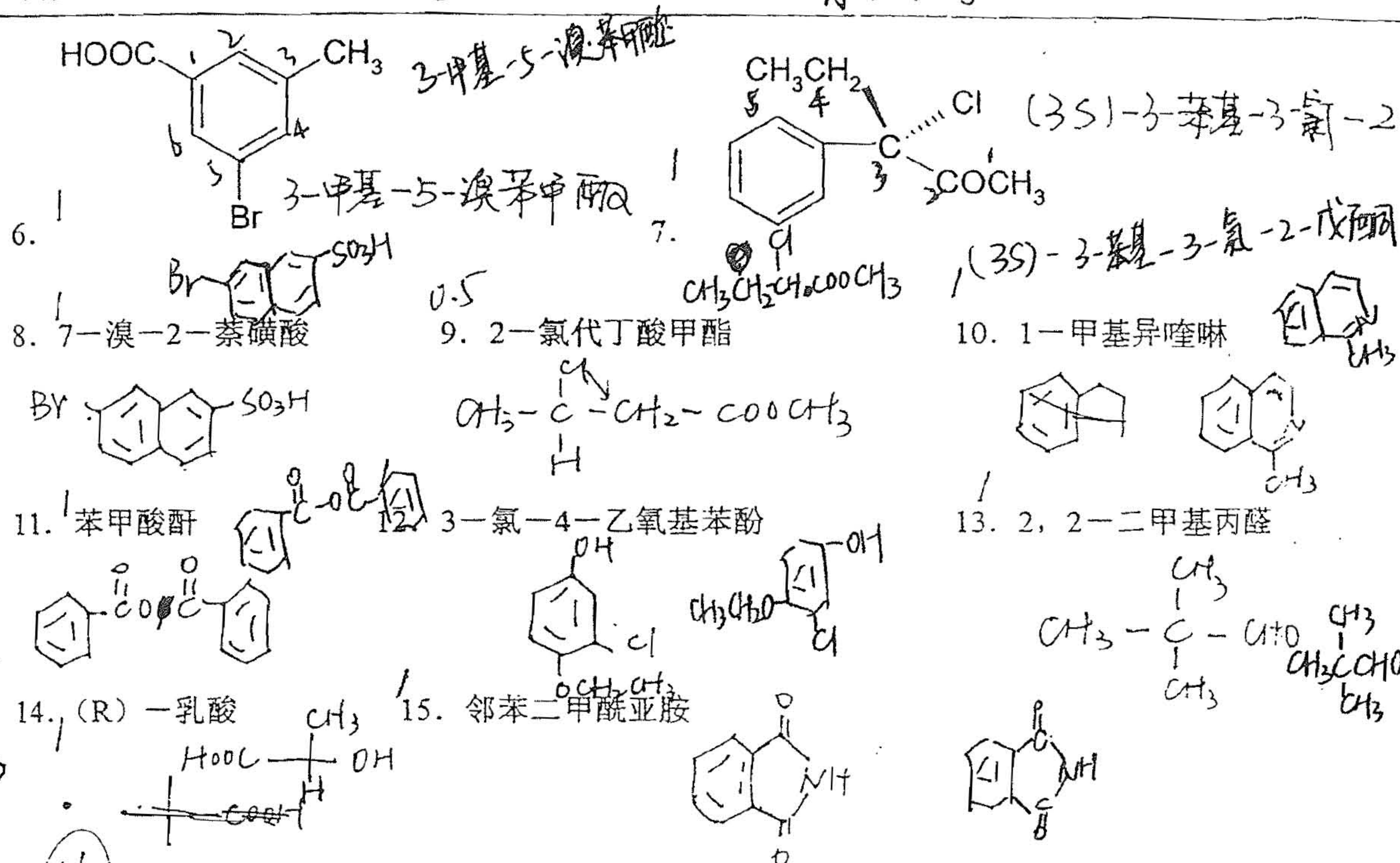
例如四烷基铵盐, 季铵盐

二、按系统命名法命名下列化合物或按名称写出对应结构式: (每小题1分, 共计15分)



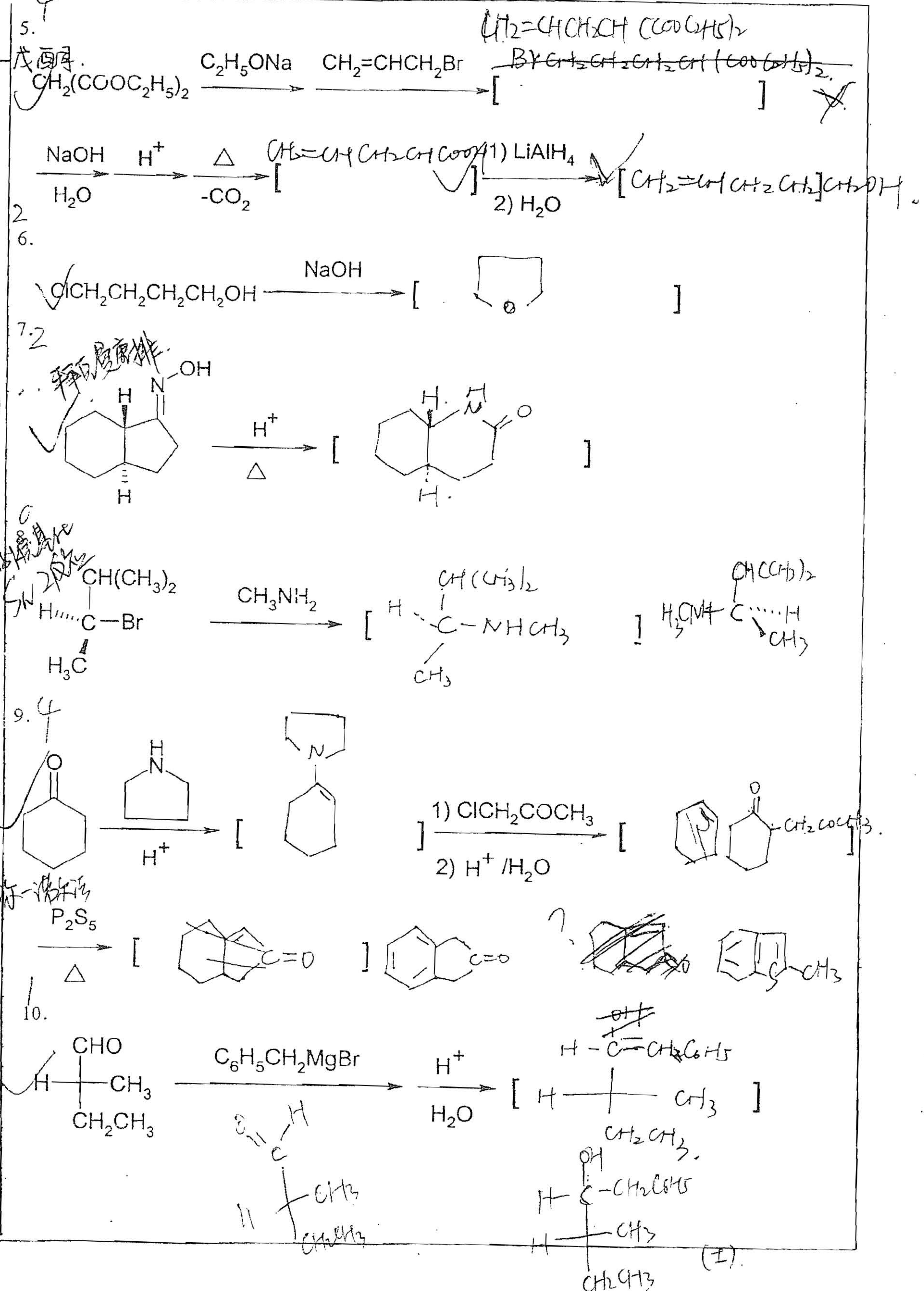
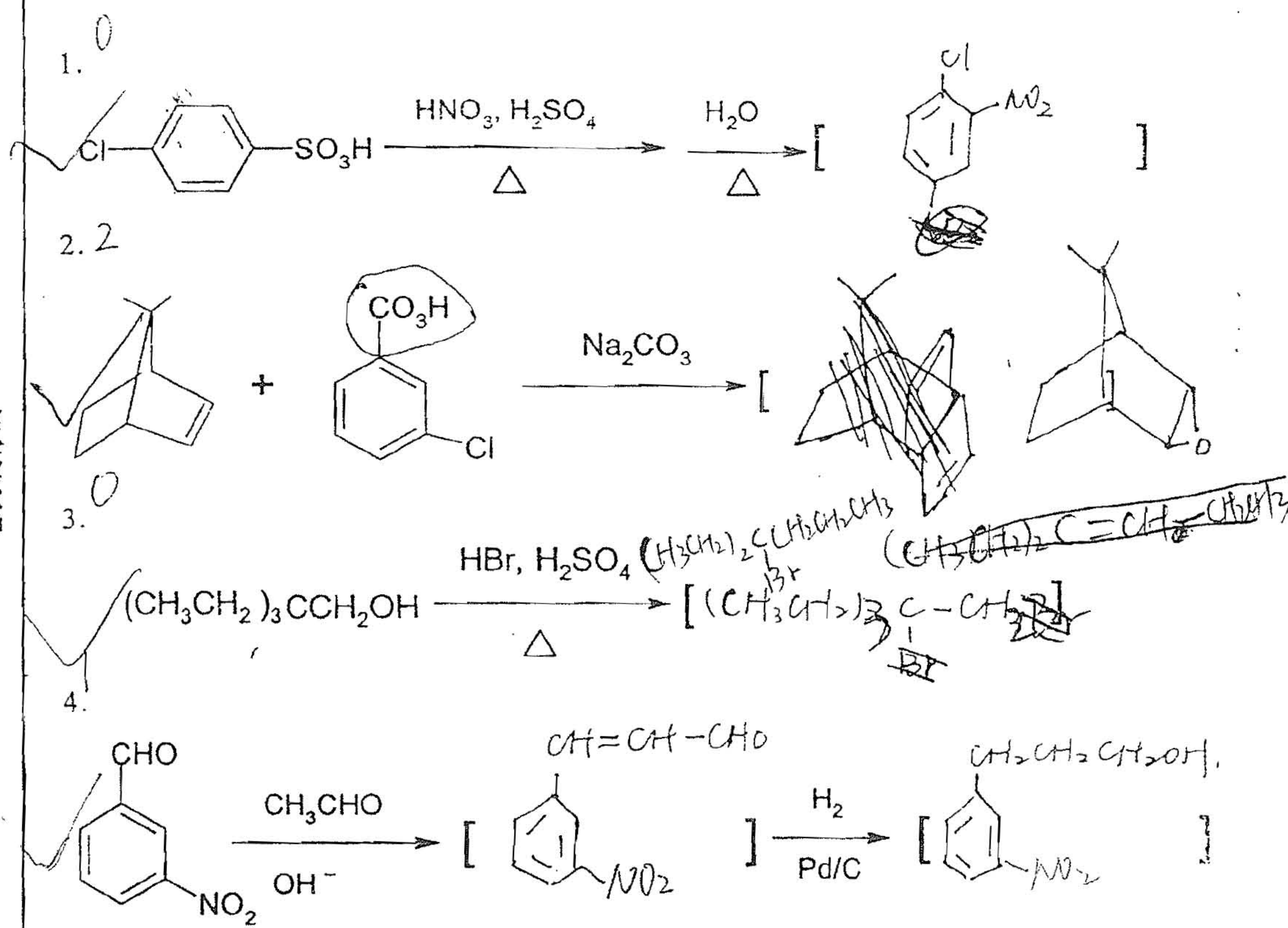
密封装订线

密封装订线



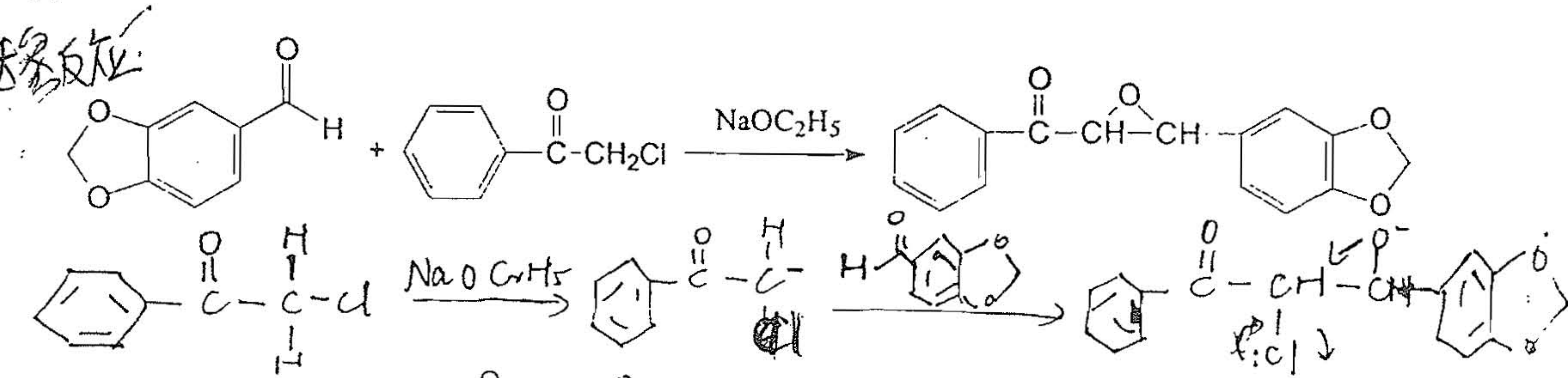
三、完成下列反应，写出反应的主要产物（必要时，要表示出产物的立体构型）：

（每空 2 分，共计 30 分）

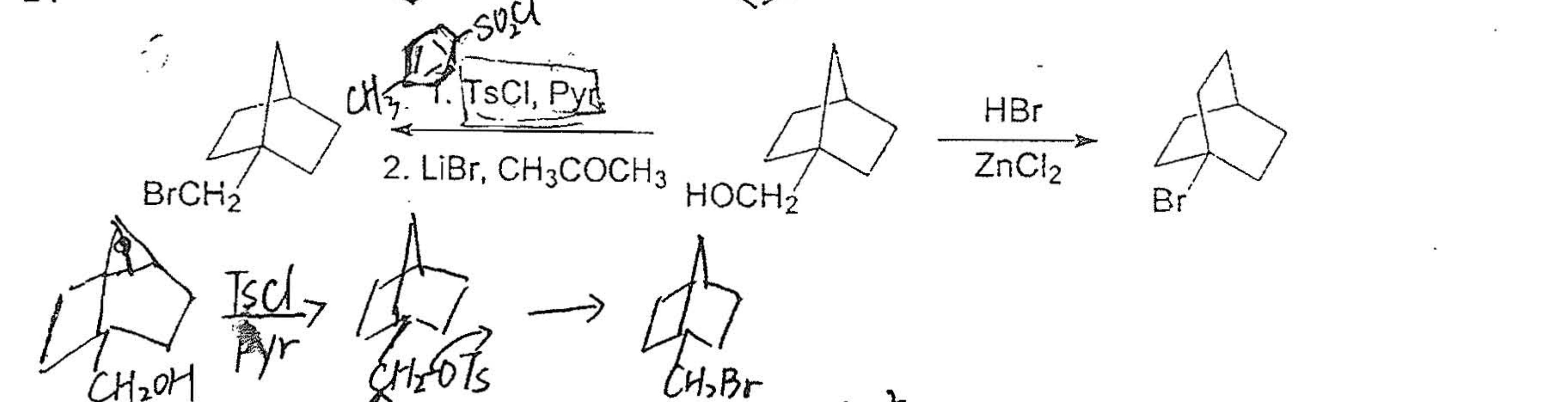


四、解释下列反应的机理，用必要的文字和在结构式上用箭头表示电子转移，要求写出各步中间体：(每小题 5 分，共计 20 分)

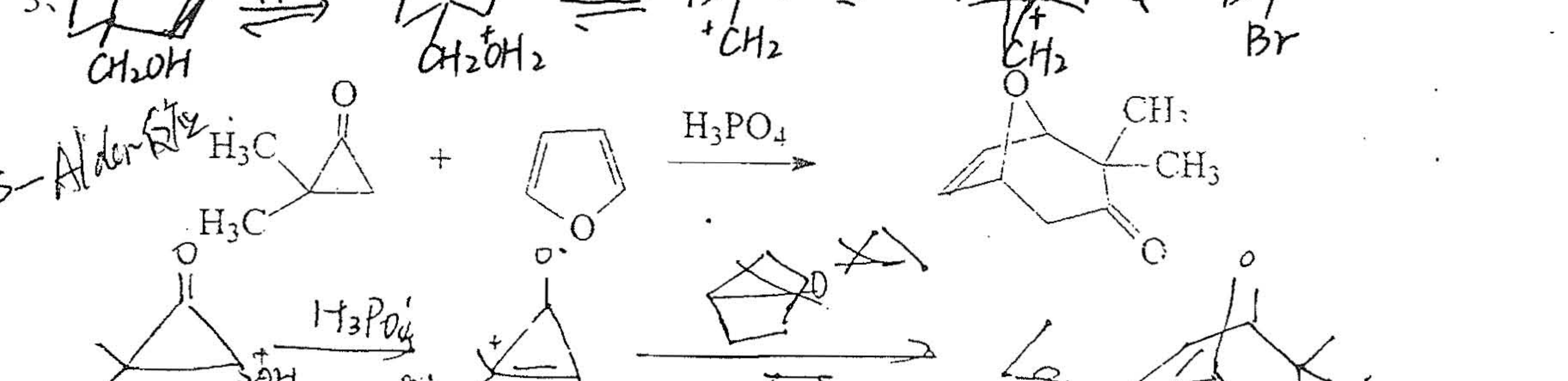
1.



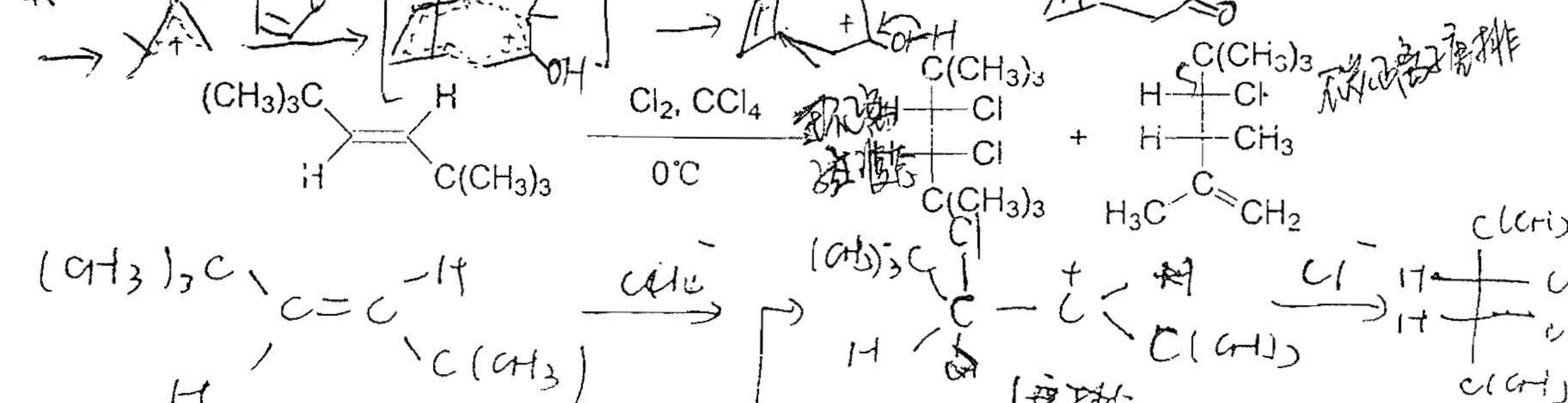
2.



3.

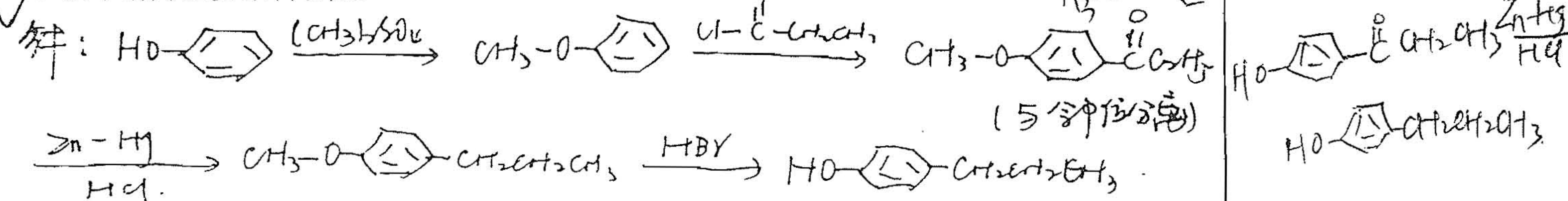


4.

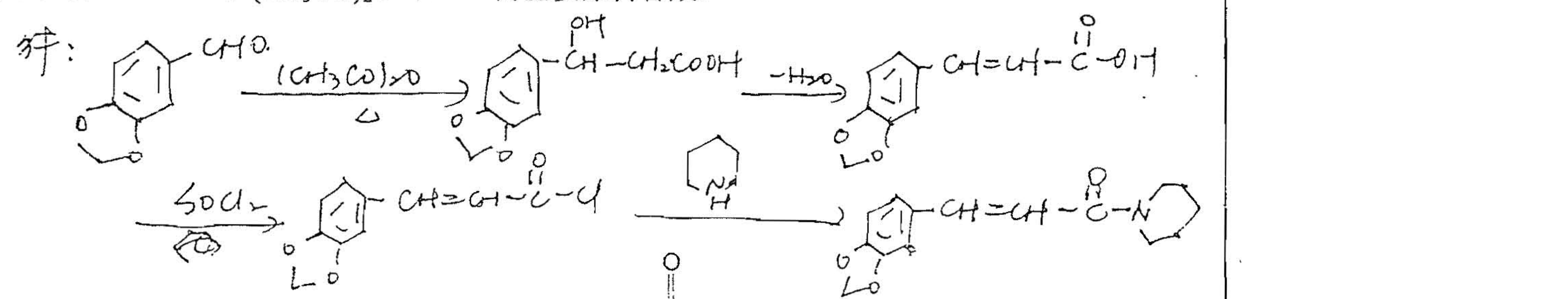


五、从指定原料合成产物(除主要原料外，可选用其它可能需要的 3 个碳及以下的有机原料 /O 和无机原料)：(每小题 5 分，共计 20 分)

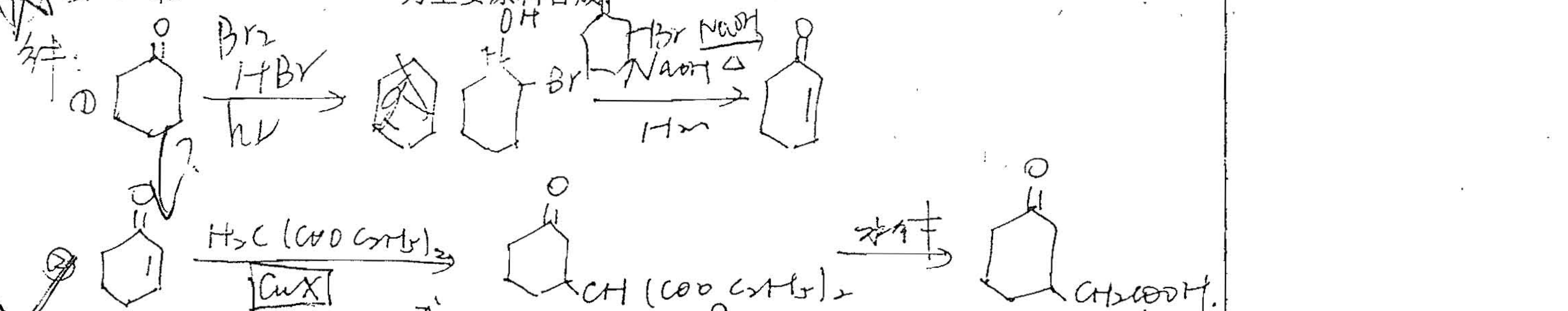
1. 以苯酚为主要原料合成：



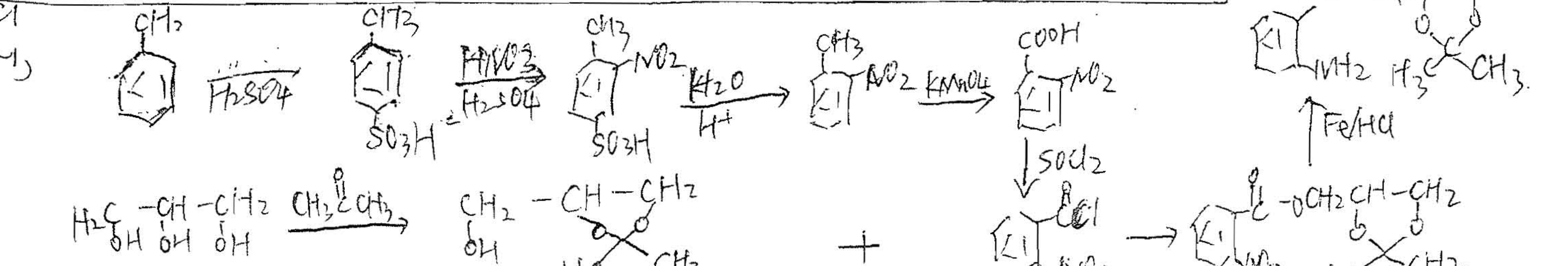
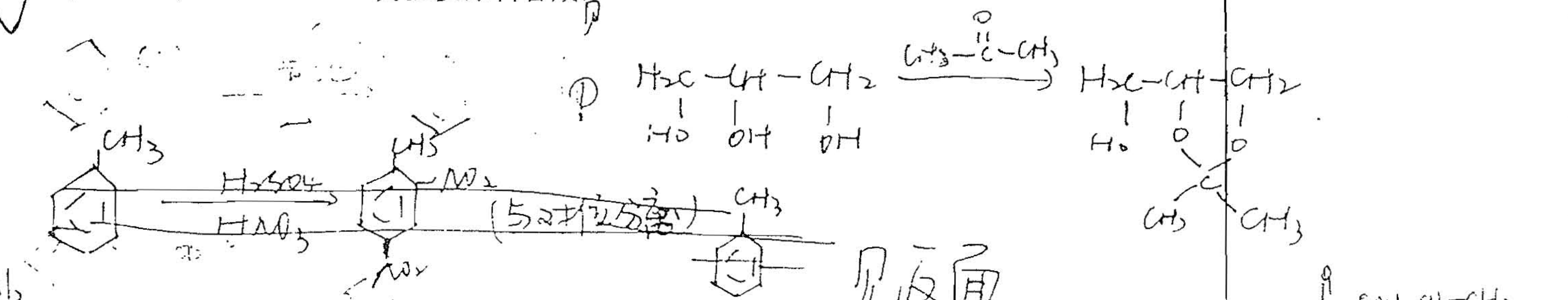
2. 以 c1ccccc1O、(CH3CO)2O 和 H 为主要原料合成：



以 c1ccccc1O 和 H2C(COOC2H5)2 为主要原料合成：



以 c1ccccc1O 和 H2C(COOC2H5)2 为主要原料合成：



续页

题号 322

考试科目 有机化学

第四页 共五页

六、光谱解析：(每题4分，共12分)

1、用红外光谱区别下列化合物：

① 1,3-己二烯与1,4-戊二烯

② 环己醇与苯酚

符：① $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 与 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 区别：前者含 CH_3 有 $\text{C}-\text{H}$ 振动，在 2900 处有强峰。后者为共轭二烯， 1600 处有强峰， $1680/1620$ 有双峰。
② 环己醇与苯酚。后者有苯环在 $1600, 1580, 1500, 1450 \text{ cm}^{-1}$ 有4个峰， 3000 以上有 $\text{C}-\text{H}$ 吸收峰。前者没有。

苯环： $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动： $1600 \text{ cm}^{-1}, 1500 \text{ cm}^{-1}, 1500 \text{ cm}^{-1}, 1450 \text{ cm}^{-1}$ (3个)。 $\text{C}-\text{H}$ $3100 \sim 3010 \text{ cm}^{-1}$ 。

2、四个具有相同分子式的胺 $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$ ，其 $^1\text{H-NMR}$ 数据如下：

① $\delta 0.8$ (单峰, 1H), $\delta 1.1$ (三重峰, 6H), $\delta 2.6$ (四重峰, 4H)。

② $\delta 1.1$ (三重峰, 3H), $\delta 2.2$ (单峰, 6H), $\delta 2.3$ (四重峰, 2H)。

③ $\delta 1.1$ (单峰, 9H), $\delta 1.3$ (单峰, 2H)。

④ $\delta 0.9$ (双峰, 6H), $\delta 1.6$ (多重峰, 1H), $\delta 1.8$ (单峰, 2H), $\delta 2.5$ (双峰, 2H)。

推测①、②、③、④的结构。

答：① $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

② $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{NH}_2$

④ $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{NH}_2$

3、化合物A和B为同分异构体，分子式为 $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$ ，用热 KMnO_4 氧化均得到邻苯二甲酸。

A: IR: 1705 cm^{-1} ，强。 $\text{C}=\text{O}$

$^1\text{H-NMR}$: $\delta 7.3$ (多重峰, 4H), $\delta 3.4$ (单峰, 4H)。

B: IR: 1765 cm^{-1} ，强。 $\text{C}=\text{O}$

$^1\text{H-NMR}$: $\delta 7.5$ (多重峰, 4H), $\delta 3.1$ (三重峰, 2H), $\delta 2.5$ (三重峰, 2H)。

写出A、B的结构。

符：不饱和度 $\Omega = \frac{2 \times 9 - 8}{2} = 6$ 。

解： $\Omega = \frac{2 \times 9 - 8}{2} = 6$ 。有苯环且邻位取代，取代基不饱和度为2。

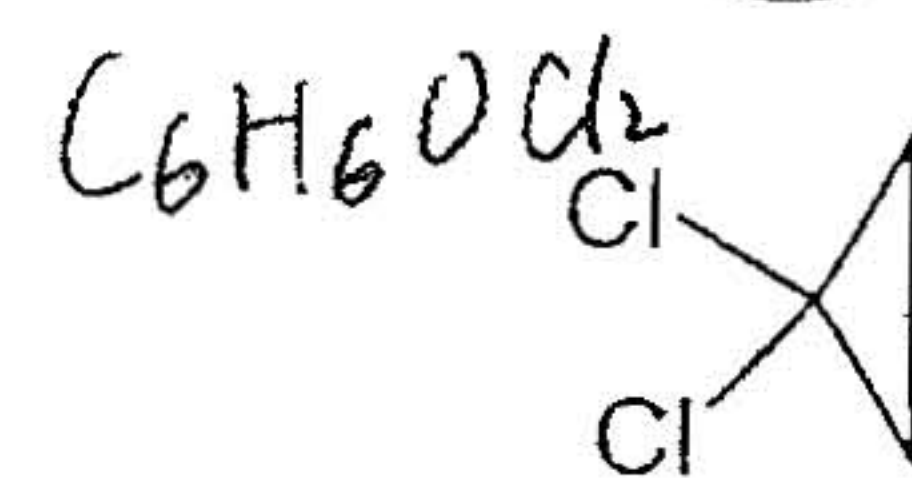


$-\text{CH}_3$: 1380 单峰

1460 左右单峰裂分成等强度双峰

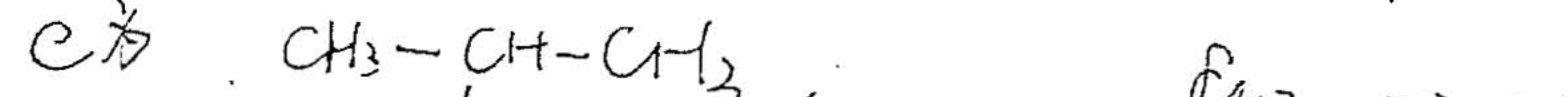
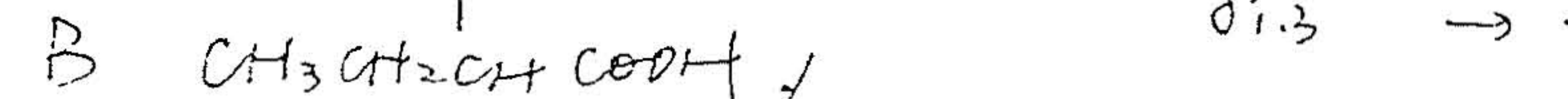
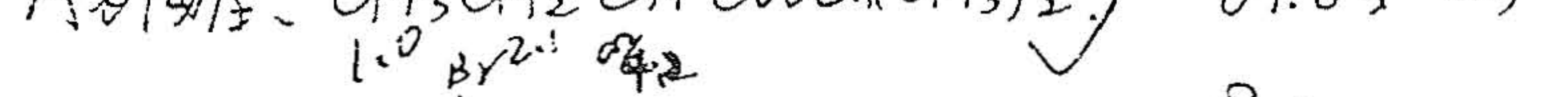
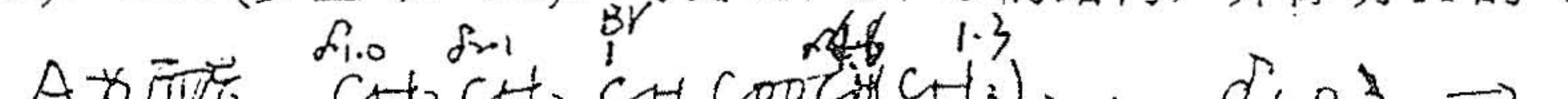
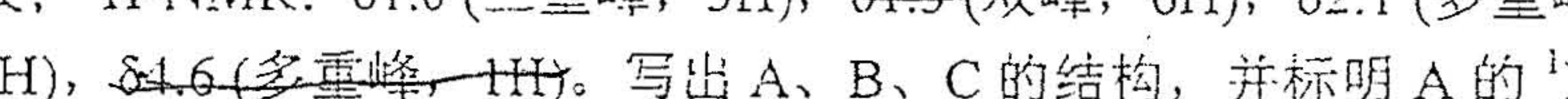
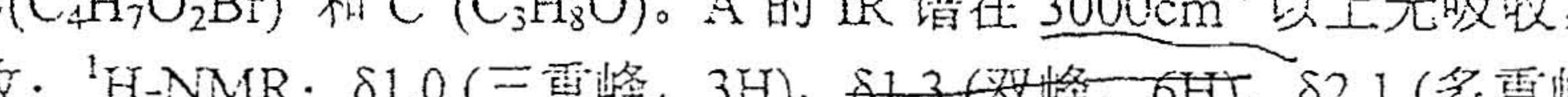
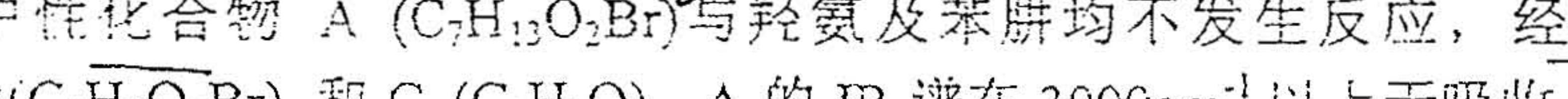
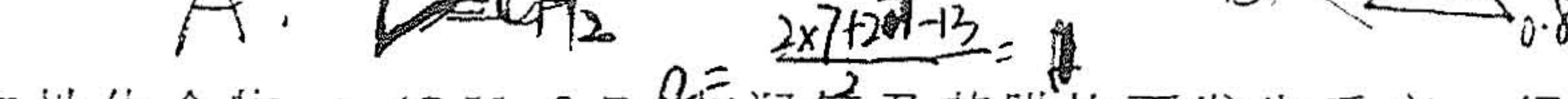
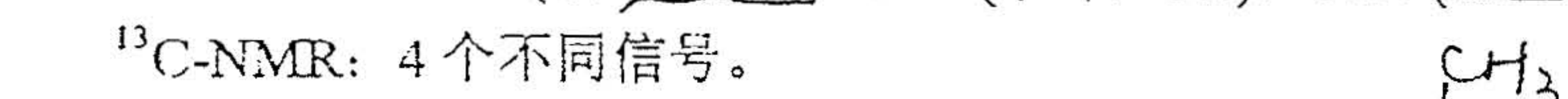
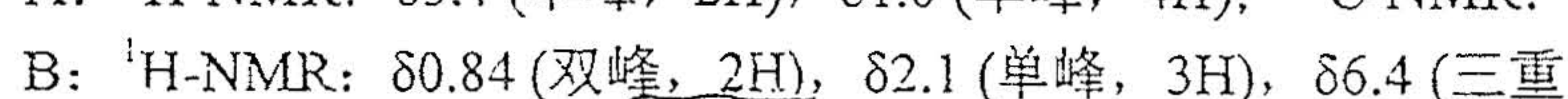
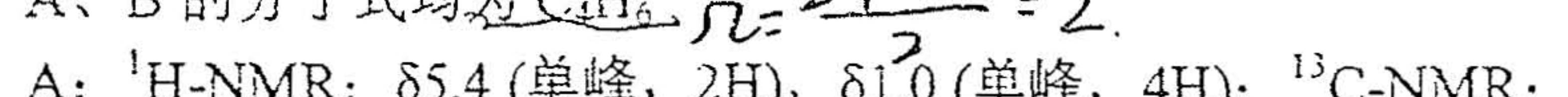
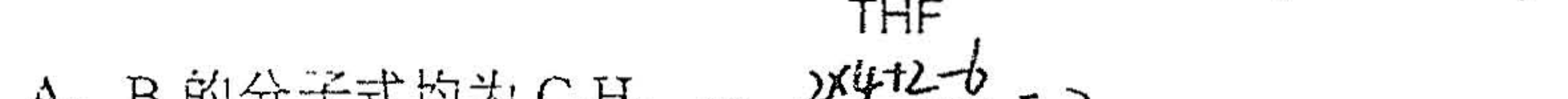
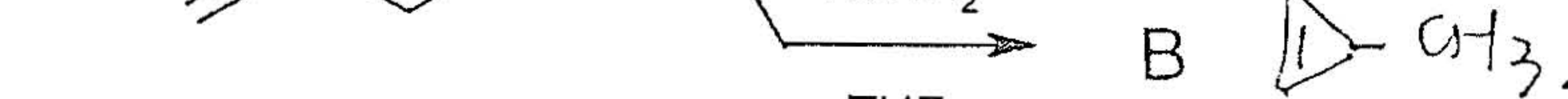
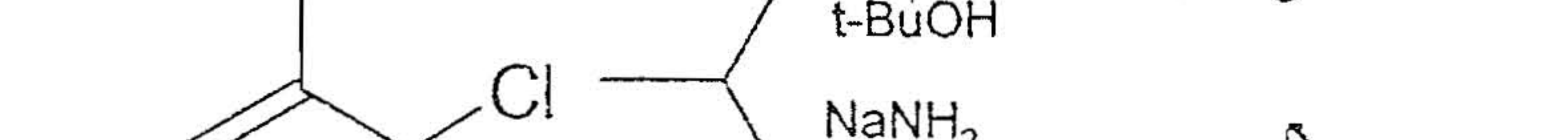
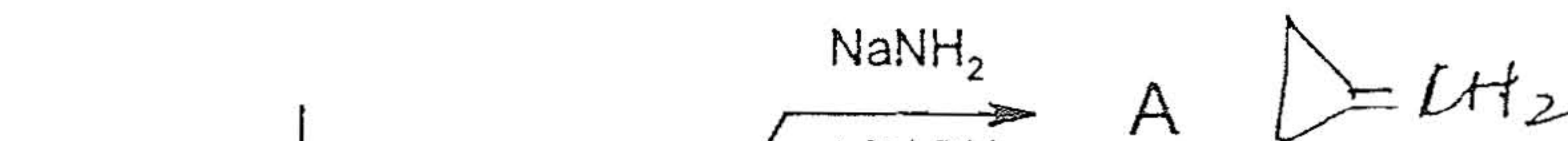
1460 左右单峰裂分成不等强度双峰，仍波数强度大

4、判断反应产物结构



产物不饱和度为4，IR: $3500 \text{ cm}^{-1}, 1600 \text{ cm}^{-1}, 1500 \text{ cm}^{-1}$ ，MS: M^+ 128, 130

$^1\text{H-NMR}$: $\delta 7.1$ (双峰, 2H), $\delta 6.8$ (双峰, 2H), $\delta 5.4$ (宽峰, 1H)。



③

七、回答有关实验及技术方面问题：(每题2分，共计10分)

1、减压蒸馏结束时，按顺序排列操作过程：①③④②

① 撤去热源停止加热。 ② 停止通冷凝水。

③ 关闭泵马达停止抽气。 ④ 拔去减压管使系统消除负压。

2、分别用一种试剂鉴别下列各对化合物：

① $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CHO}$ 与 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$ CH_3I 。前者有黄色沉淀。

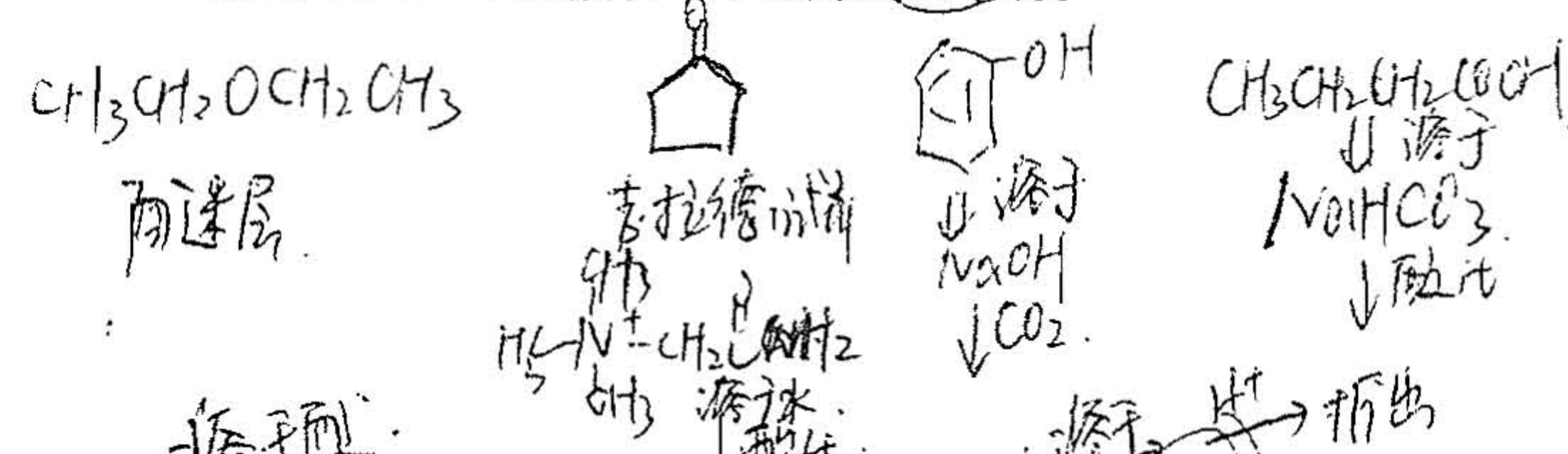
② $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOCH}_3$ 与 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$ Br_2 。前者能褪色。

芳香胺 + $HNO_2 \rightarrow$ 蓝色油状液体或固体
 (芳香) 胺 + $HNO_2 \rightarrow$ 绿色结晶
 (芳香) 胺 + $HNO_2 \xrightarrow{\text{苯酚}}$ 棕色(棕色)

续页 题号 322 考试科目 有机化学

第五页 共五页

3. 用化学方法分离下列混合物: ① $CH_3CH_2OCH_2CH_3$ 正丁醚、环戊酮、苯酚及正丁酸



4. 用简便方法除去杂质: ① 三乙胺中含少量二乙胺

② 苯中含少量环己烯

三乙胺、二乙胺均溶于水, 用乙醚萃取, 三乙胺溶于乙醚, 二乙胺不溶, 故可除去杂质

① 利用长斯提反应, 乙酸反应产物溶于碱不溶, 二乙胺反应产物不溶于

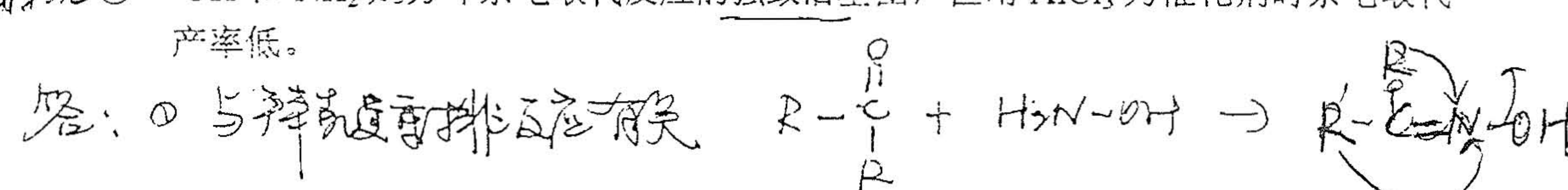
乙酸, 三乙胺不反应, 但溶于碱, 故可除去杂质

② 加入溴, 环己烯加成, 苯不反应, 然后用水蒸气蒸馏分离

用 $NaNO_2$ 处理, 二乙胺生成重氮盐, 三乙胺不反应

均溶于反溶剂中, 解释下列实验现象: ① 对称酮和羟胺反应生成一种肟, 不对称酮则生成二种肟

② $-OH$ 和 $-NH_2$ 是芳环亲电取代反应的强致活基团, 但用 $AlCl_3$ 为催化剂时亲电取代产率低

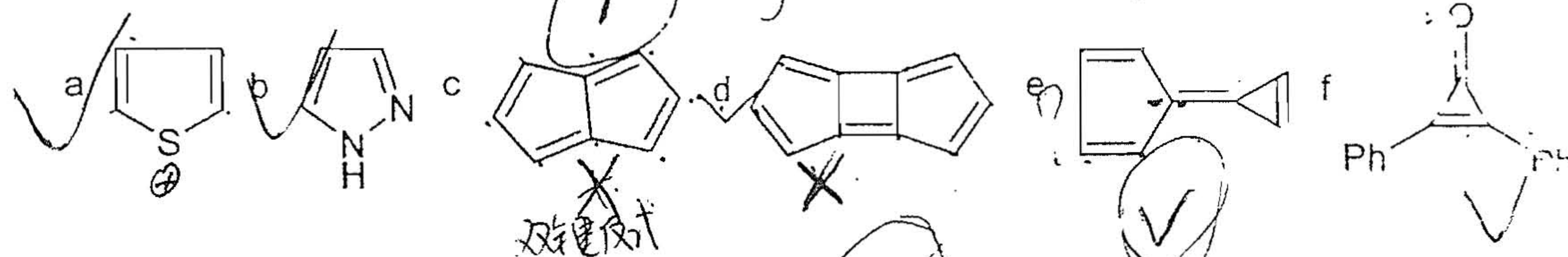


② 用 $AlCl_3$ 催化时易导致二苯醚水, 故产率低

$AlCl_3$ 属于路易斯酸, 与 $-OH$ 和 $-NH_2$ 中 O 和 N 的孤对电子结合

八、回答下列问题: (第 1, 2 题, 每题 2 分, 第 3 题 4 分, 第 4, 5 题, 每题 6 分, 共计 20 分)

1. 下列哪些化合物具有芳香性: a. b. f. a. b. e. f.



2. 比较下列化合物酸性强弱, 并简述原因: ① Ph_3CH ② Ph_2CH_2 ③ $PhCH_3$ ④ CH_4

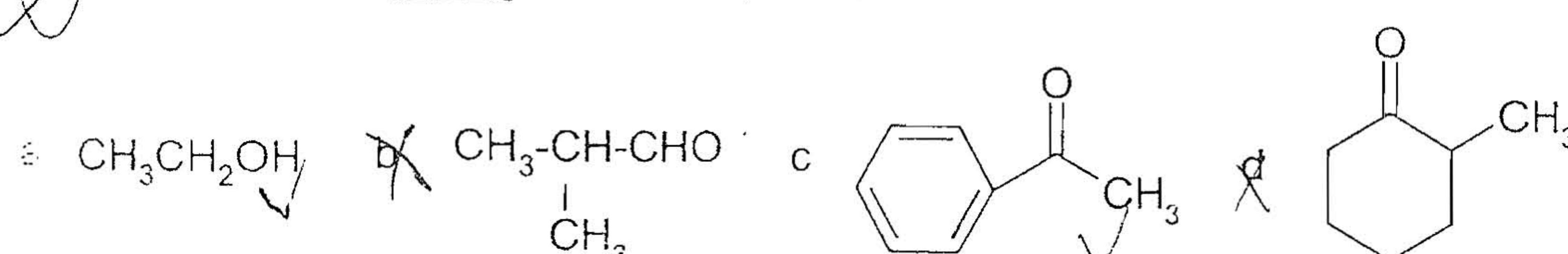
酸性: ① > ② > ③ > ④. 因为 Ph 有吸电子效应, 使得 H^+ 比较容易失去

Ph 与 CH 形成 $p-\pi$ 共轭, 分散 C 上的电子, 使电子密度降低, 对 H 的吸引力减弱, H 易离去

Ph 越多, C 原子上电子密度越低, 负离子越稳定

选择题: 2.5

下列哪些化合物不能发生碘仿反应 (b d):



① $LiAlH_4$ 为强还原剂, 不能还原的有机化合物为 (a) $-C(=O)NH_2$ 或 $-COOR$

a. $CH_2=CH_2$ b. $R-CN$ c. $R-CO_2H$ d. $R-CHO$

② 乙酸乙酯中含少量乙酸, 为除去乙酸应用 (d) $NaOH$ 水溶液

a. $NaOH$ 水溶液 b. $NaHCO_3$ 水溶液 c. 金属钠 d. 乙醇和硫酸

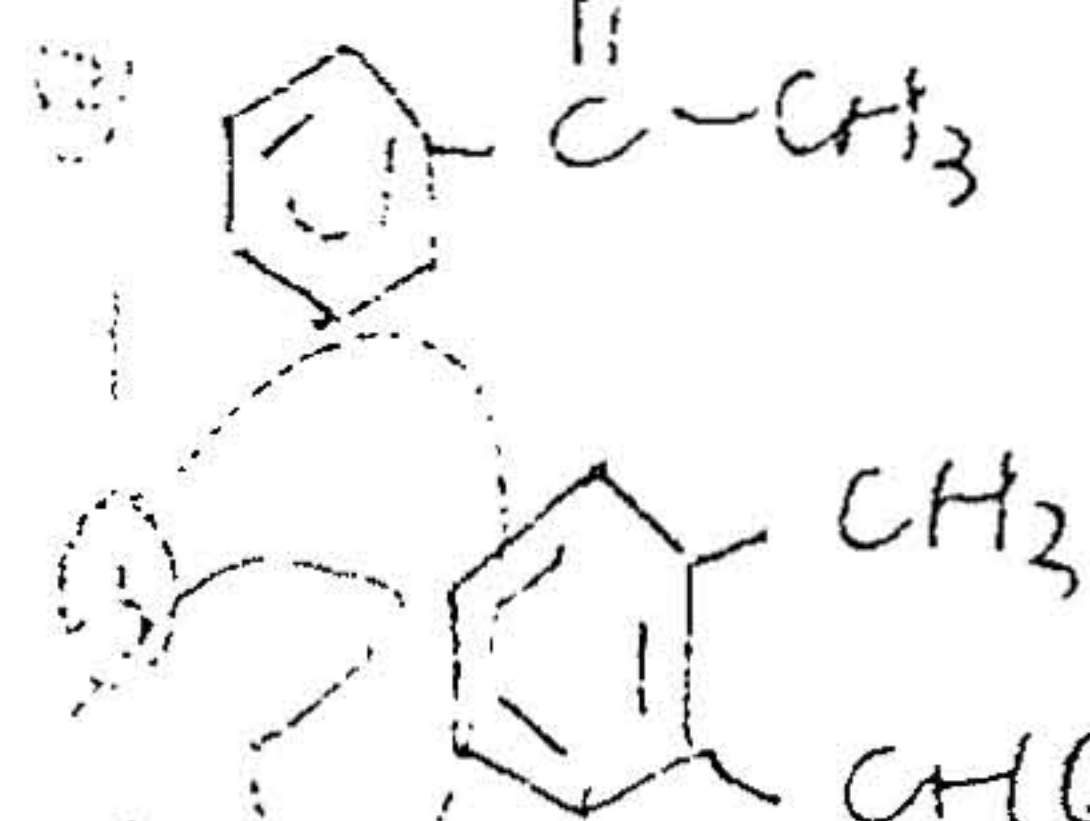
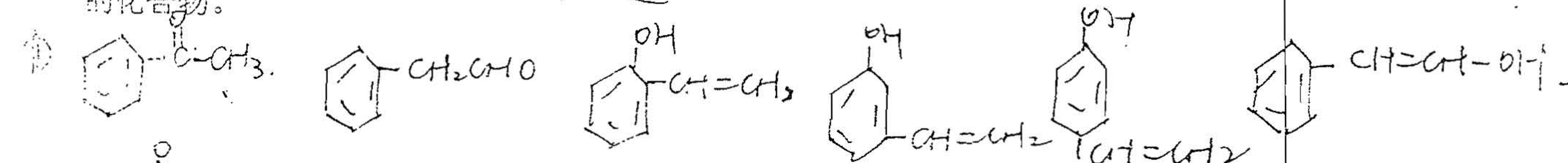
③ 下列哪些化合物存在互变异构现象 (a, c) $CH_3COCH_2CO_2C_2H_5$ b. $PhCOPh$ c. $CH_3CH_2CH_2NO_2$ d. $(CH_3)_3CNO_2$

④ 现有分子式为 C_8H_8O 的含苯环化合物, 写出符合下列情况的结构式:

① 写出六个可能的结构异构体

② 用 $LiAlH_4$ 处理后, 能生成含手性碳原子的化合物

③ 用酸性 $KMnO_4$ 水溶液处理后, 生成 $C_8H_6O_4$ 的化合物, 将后者用乙酸酐处理生成 $C_8H_4O_3$ 的化合物



③ 化合物 A ($C_{10}H_{12}O_2$) 不溶于 $NaOH$ 溶液, 能与 2, 4-二硝基苯肼反应, 但不与 Tollens 试剂作用

A 经 $LiAlH_4$ 还原为 B ($C_{10}H_{14}O_2$), A、B 均能发生碘仿反应. A 与 HI 作用生成 C ($C_9H_{10}O_2$), C 能溶于 $NaOH$ 溶液, 但不溶于 Na_2CO_3 溶液. C 经 Clemmensen 反应生成 D ($C_9H_{12}O$), C 经 $KMnO_4$ 氧化后生成对羟基苯甲酸

推断 A、B、C、D 的结构

解: A: 不饱和度 $\Omega = \frac{2 \times 10 + 2 - 12}{2} = 5$

