

中山大学

2019年攻读硕士学位研究生入学考试试题

科目代码: 868

科目名称: 有机化学

考试时间: 2018年12月23日下午

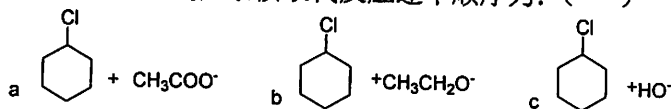
考生须知

全部答案一律写在答题纸上, 答在试题纸上的不计分! 答题要写清题号, 不必抄题。

一、单项选择题 (本大题共15小题, 每小题2分, 共计30分)

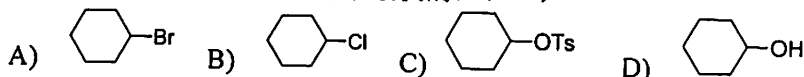
在每小题给出的多个备选答案中, 只有一个是符合题目要求的, 请将正确答案的代码填写在答题纸上, 错选, 多选或未选均不给分。

1. 下列反应发生 S_N2 亲核取代反应速率顺序为: ()

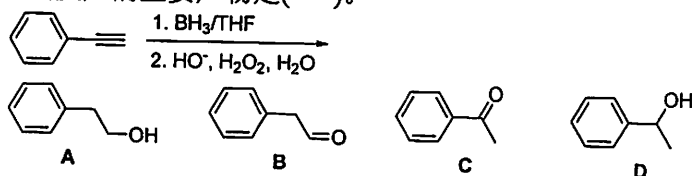


A) $b > c > a$ B) $a > c > b$ C) $c > b > a$ D) $a > b > c$

2. 下列化合物发生消去反应速率最快的: ()



3. 下面反应的主要产物是()。



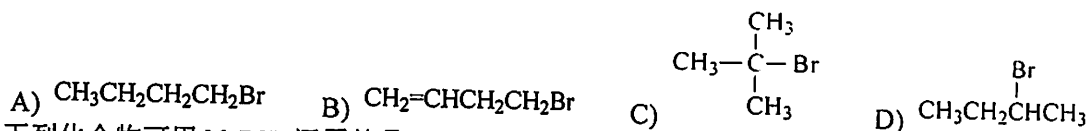
4. 下列关于 Diels-Alder 反应, 不正确的表述是: ()

- A) 亲双烯体含吸电子基团, 活性增大;
B) 双烯体中只有 s-cis 共轭双烯才能反应;
C) 环状二烯发生 Diels-Alder 反应时, 外型产物为动力学控制产物;
D) 双烯体和亲双烯体上均有取代基且为不对称结构时, 主要产物通常为邻位或对位产物

5. 下列烯烃与溴化氢加成反应的活性顺序是: ()

a. $CH_3CH=CHCl$ b. $(CH_3)_2C=CH_2$ c. $(CH_3)_2C=CHCH_3$ d. $(CH_3)_2C=C(CH_3)_2$
A) $a > d > c > b$ B) $d > c > b > a$ C) $b > c > d > a$ D) $d > c > a > b$

6. 下列化合物脱去 HBr 活性最低的为()。



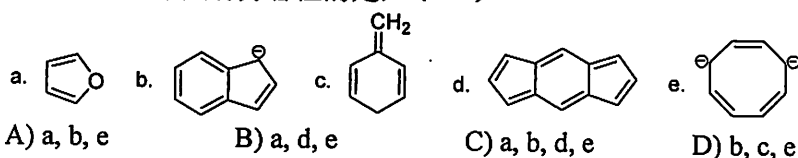
7. 下列化合物可用 $NaBH_4$ 还原的是: ()

A) 羧酸 B) 酯 C) 酮 D) 酰胺

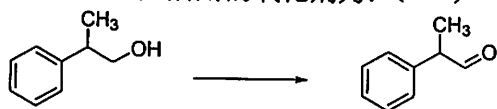
8. 下列化合物在碱性条件下稳定的是()。

A) 醛 B) 缩醛 C) 半缩醛 D) α, β -不饱和醛

9. 下列结构中具有芳香性的是: ()

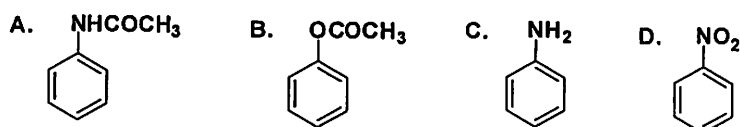


10. 完成下列反应所用的氧化剂为: ()

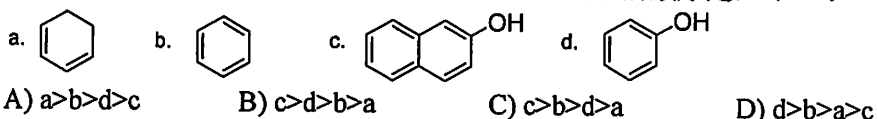


- A) Sarrett 试剂 B) $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ C) HNO_3 D) HIO_4

11. 如下化合物中进行溴化反应速率最快的是: ()



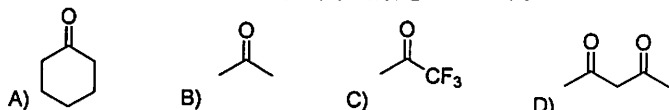
12. 下列各化合物 UV 特征吸收峰的 λ_{max} 由大到小的顺序是: ()



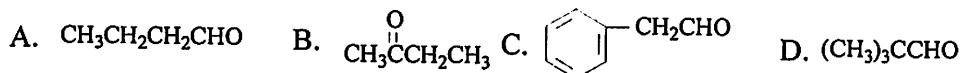
13. 下列不属于蛋白质一级结构的是: ()

- A) α -螺旋和 β 折叠;
 B) 多肽链的数目;
 C) 多肽链中氨基酸的数目、种类和排列顺序;
 D) 链内二硫键和链间二硫键的数目和位置。

14. 下列化合物中烯醇化程度最大的是: ()。



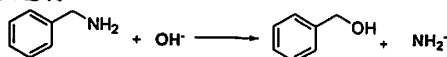
15. 下列化合物中, 哪个可发生 Cannizzaro 反应 ()



二、是非题 (本大题共 10 小题, 每小题 1 分, 共计 10 分)

请在答题纸上打“√”和“×”表示对和错。

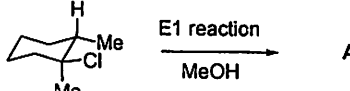
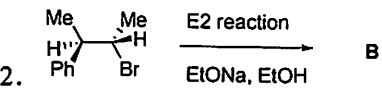
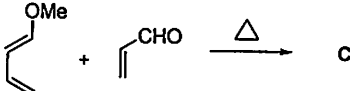
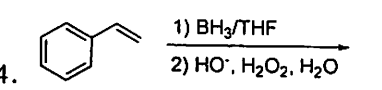
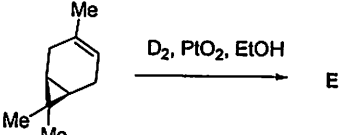
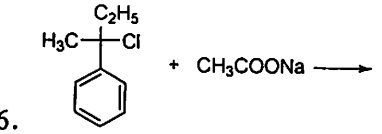
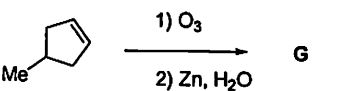
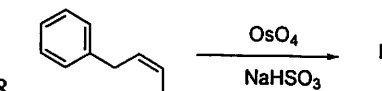
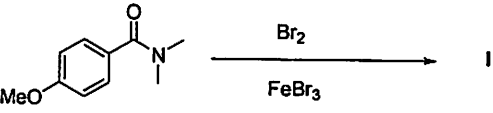
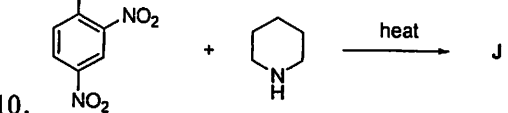
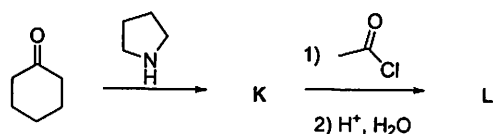

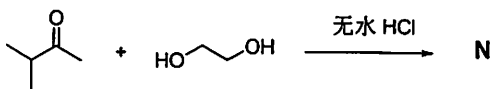
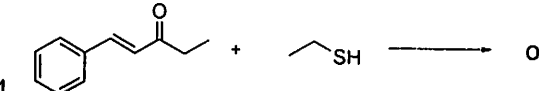
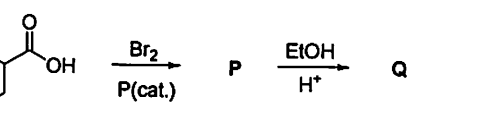
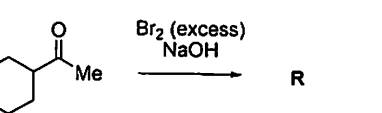
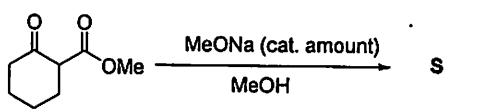
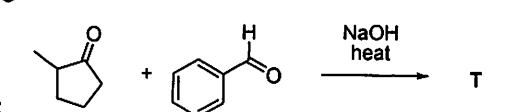
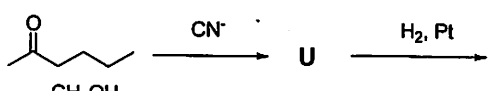
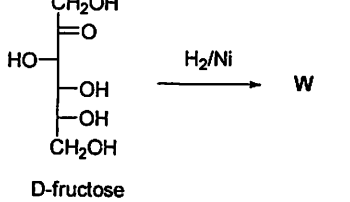
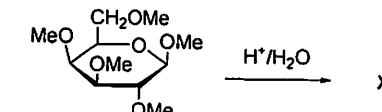
() 1. 下列亲核取代反应能够进行。



- () 2. 淀粉和糖原均具有 α -糖苷键, 糖原比淀粉具有更多的分支。
 () 3. 醇的脱水反应往往在酸性条件下, 先质子化后进行, 因此醇的脱水反应以 E1 反应为主。
 () 4. 富电子的芳环容易发生亲核取代反应。
 () 5. 伯胺、仲胺均可与酮发生反应, 生成相应的亚胺产物。
 () 6. σ -迁移反应中, σ 键与 π 键的数目均未发生改变。
 () 7. 角鲨烯 (squalene) 在自然界分布很广, 属于三萜类化合物, 含有 15 个碳原子。
 () 8. 异头体是差向异构体的一种, 差向异构体是非对映异构体的一种。
 () 9. 蛋白质的基本结构单元为 α -氨基酸。除甘氨酸外, 所有组成蛋白质的氨基酸均为手性分子, 且为 L 构型。
 () 10. 氨基酸既具有酸性又具有碱性, $\text{pH}=7$ 为其等电点, 此时水溶性最小。

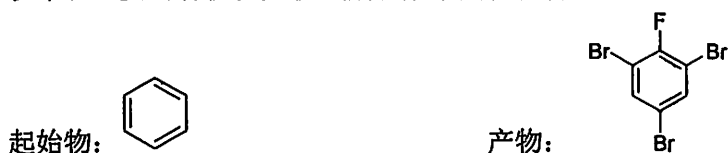
三、完成反应题（本大题共 24 空格（A - X），每空格 2 分，共 48 分）

在答题纸上写出反应的可能产物，若涉及立体化学问题，请表示出产物的构型。

1.  1. CC1(Cl)C(C)CCCC1 $\xrightarrow[\text{MeOH}]{\text{E1 reaction}}$ A
2.  2. C[C@H](Br)[C@H](C)C1=CC=CC=C1 $\xrightarrow[\text{EtONa, EtOH}]{\text{E2 reaction}}$ B
3.  3. COC=C + C=O $\xrightarrow{\Delta}$ C
4.  4. C=Cc1ccccc1 $\xrightarrow[2) \text{HO}^-, \text{H}_2\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}]{1) \text{BH}_3/\text{THF}}$ D
5.  5. CC1=CCCC(C)C1 $\xrightarrow{\text{D}_2, \text{PtO}_2, \text{EtOH}}$ E
6.  6. CC(C)(C)Cl + CC(=O)O[Na] \longrightarrow F
7.  7. CC(C)=CC $\xrightarrow[2) \text{Zn, H}_2\text{O}]{1) \text{O}_3}$ G
8.  8. C=CCc1ccccc1 $\xrightarrow[\text{NaHSO}_3]{\text{OsO}_4}$ H
9.  9. CN(C)C(=O)c1ccc(OC)cc1 $\xrightarrow[\text{FeBr}_3]{\text{Br}_2}$ I
10.  10. Clc1cc([N+](=O)[O-])cc([N+](=O)[O-])c1 + C1CCNCC1 $\xrightarrow{\text{heat}}$ J
11.  11. O=C1CCCCC1 $\xrightarrow{\text{pyrrolidine}}$ K $\xrightarrow[2) \text{H}^+, \text{H}_2\text{O}]{1) \text{CH}_3\text{COCl}}$ L
12.  12. CC(=O)OC + 2 c1ccccc1[Mg]Cl \longrightarrow M
13.  13. CC(=O)C + OCCO $\xrightarrow{\text{无水 HCl}}$ N
14.  14. C=CCc1ccccc1 + OCCS \longrightarrow O
15.  15. OC(=O)C1CCCCC1 $\xrightarrow[\text{P(cat.)}]{\text{Br}_2}$ P $\xrightarrow[\text{H}^+]{\text{EtOH}}$ Q
16.  16. O=C1CCCCC1 $\xrightarrow[\text{NaOH}]{\text{Br}_2 (\text{excess})}$ R
17.  17. COC(=O)C1CCCCC1 $\xrightarrow[\text{MeOH}]{\text{MeONa (cat. amount)}}$ S
18.  18. CC(=O)C1CCCC1 + O=Cc1ccccc1 $\xrightarrow[\text{heat}]{\text{NaOH}}$ T
19.  19. CCC(=O)CC $\xrightarrow{\text{CN}^-}$ U $\xrightarrow{\text{H}_2, \text{Pt}}$ V
20.  20. OCC(O)C(O)C(O)CO $\xrightarrow{\text{H}_2/\text{Ni}}$ W
21.  21. COC1OC(OC)OC(OC)OC1OC $\xrightarrow{\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}$ X

四、合成及机理题（本大题共 5 小题，每小题 6 分，共 30 分）

1. 以苯和必要的有机及无机试剂合成下列化合物。



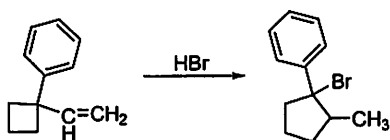
2. 以环己烷和必要的有机试剂（4 个碳及以下）及无机试剂合成



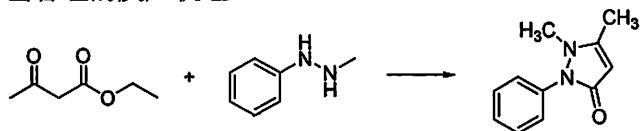
3. 以化合物 A、甲醛、丙酮为起始原料，完成下列分子的合成。



4. 请为下述反应提出合理的反应机理



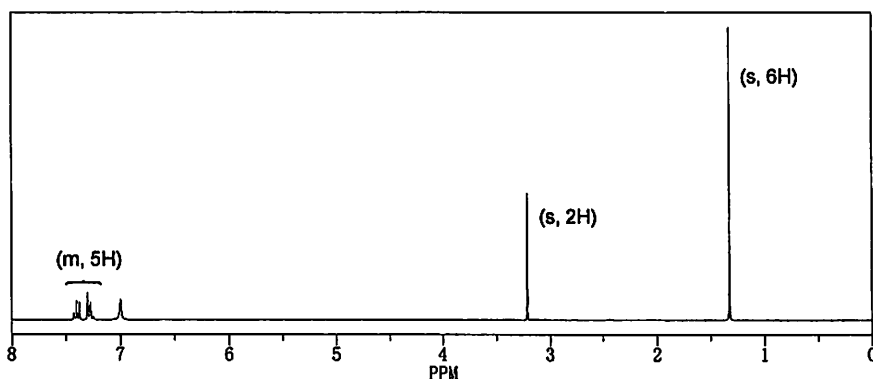
5. 安替比林是一种二氢吡唑退烧镇痛药，可以用苯肼与乙酰乙酸乙酯合成，请尝试为该反应写出合理的反应机理。



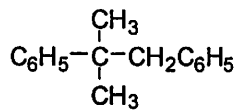
五、综合分析题（本大题共 5 小题，共 32 分）

1. 某一未知化合物 A，分子式为 $C_{10}H_{16}ClN$ 。它溶于水，不溶于醚，与硝酸银反应很快生成白色沉淀，与 NaOH 水溶液作用可得化合物 B。化合物 B 与亚硝酸反应放出氮气，化合物 A 的红外光谱： $3200-2800\text{ cm}^{-1}$ 强宽峰， $2800-2400\text{ cm}^{-1}$ 中强峰， 2000 cm^{-1} 中强峰， $1650-1450\text{ cm}^{-1}$ 中强峰， 730 cm^{-1} 强峰， 700 cm^{-1} 强峰。核磁共振谱如图所示。请确定未知化合物 A、B 的结构并给出简明的理由。（本小题 8 分）

$^1\text{H NMR}$

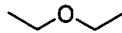
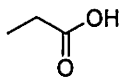
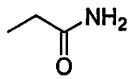


2. 用纽曼式画出下列化合物的优势构象。(本小题 4 分)

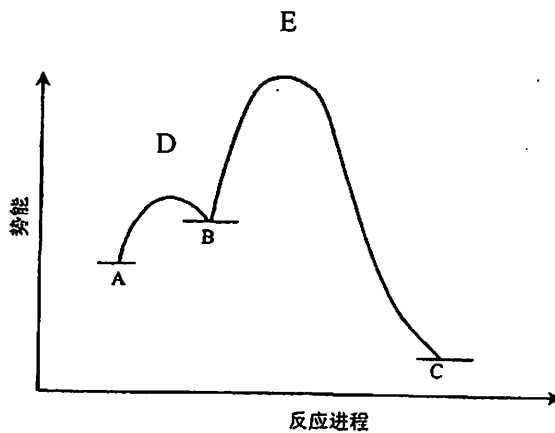


3. 有两种烯烃 (A) 和 (B), 分子式均为 C_7H_{14} 。它们都有旋光性, 且旋光构型相同。分别催化加氢后都得到化合物 C, C 也有旋光性。试推测 A, B, C 的结构式。(本小题 6 分)

4. 比较下列物质的沸点, 并说明理由 (本小题 4 分)



5. 考虑假设的两步反应: $A \xrightleftharpoons[K_2]{K_1} B \xrightleftharpoons[K_4]{K_3} C$, 它是用下面的能量轮廓图来描述的, 请回答: (10 分)



(1) 总的反应 ($A \rightarrow C$) 是放热还是吸热? (2 分)

(2) 哪个是反应的中间体? 哪个是反应的过渡态? (4 分)

(3) 正确的速度常数的大小次序是什么? (2 分)

(A) $K_1 > K_2 > K_3 > K_4$

(B) $K_2 > K_1 > K_3 > K_4$

(C) $K_4 > K_1 > K_3 > K_2$

(D) $K_3 > K_2 > K_4 > K_1$

(4) 哪一个是最稳定的化合物? (2 分)