

中山大学

二〇一五年攻读硕士学位研究生入学考试试题

科目代码：879

科目名称：有机化学（A）

考试时间：12月28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30分）

在每小题列出的多个备选项中只有一个符合题目要求的，请将其代码填写在答题纸上。错选、多选或未选均无分。

1. 下列化合物的碳碳键键长最短的是（ ）。

- A. 乙炔 B. 乙烷 C. 苯 D. 乙烯

2. 下列化合物无 $p-\pi$ 共轭的是（ ）。

- A. 苯酚 B. 苯氯 C. 氯苯 D. 烯丙基正离子

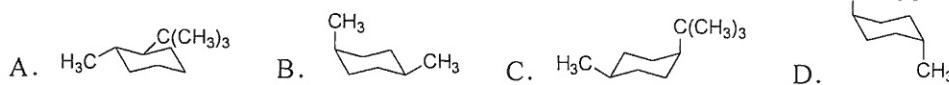
3. 下列化合物不具有芳香性的是（ ）。

- A. 吡啶 N-氧化物 B. 吡喃 C. 环戊二烯负离子 D. 环庚三烯正离子

4. 下列碳正离子最稳定的是（ ）。

- A. $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{+}{\text{CH}_2}$ B. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\overset{+}{\text{CH}_2}$ C.  D. $\overset{+}{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$

5. 下列化合物构象最不稳定的是（ ）。



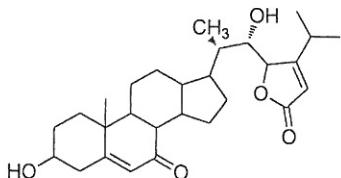
6. 下列化合物碱性最强的是（ ）。

- A. 邻苯二甲酰亚胺 B. 苯甲酰胺 C. 苯胺 D. 环己胺

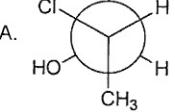
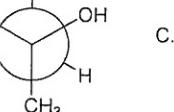
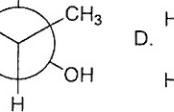
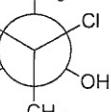
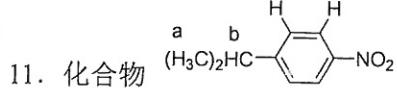
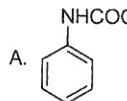
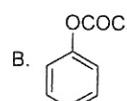
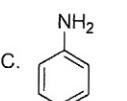
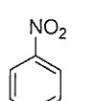
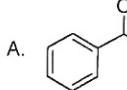
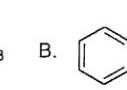
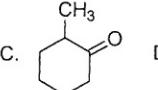
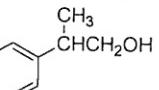
7. 区分安息香（2-羟基-1,2-二苯基乙酮）和水杨酸可用下列哪种方法？（ ）

- A. NaOH (aq) B. Na_2CO_3 C. FeCl_3 (aq) D. I_2/OH^- (aq)

8. 下图为绵霉分子的结构式，它含有的手性碳原子数是（ ）。

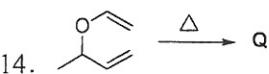
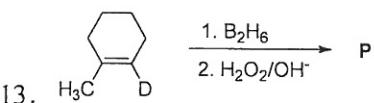
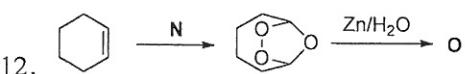
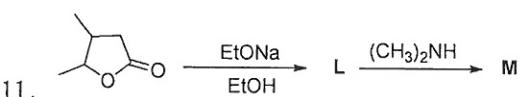
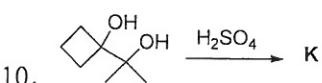
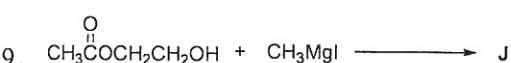
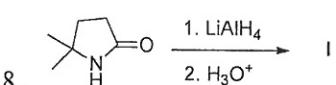
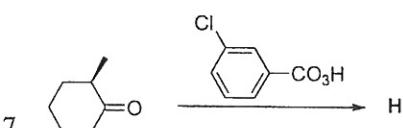
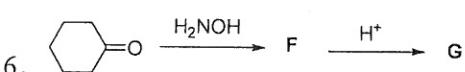
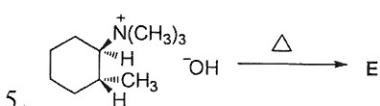
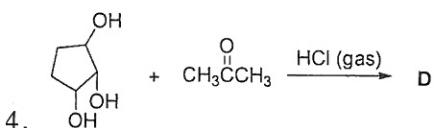
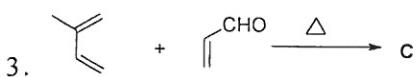
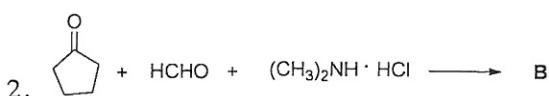
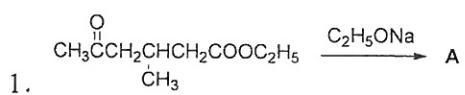


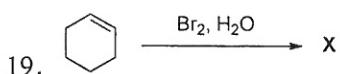
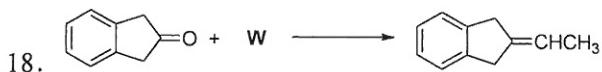
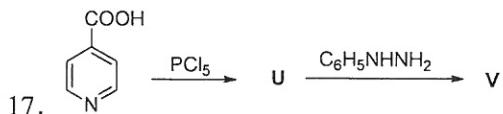
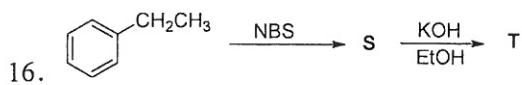
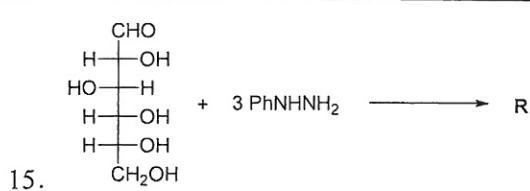
- A. 7个 B. 8个 C. 9个 D. 10个

9. 与化合物  的结构一致的 Newman 投影式是 ()。
- A.  B.  C.  D. 
10. 下列说法符合 S_N1 反应特征的是 ()。
- A. 反应一步发生 B. 溶剂极性越小，反应越易发生
 C. 可能有重排产物产生 D. 反应速率与卤代烃及亲核试剂的浓度都有关
11. 化合物  中各类质子在 1H NMR 谱中，化学位移 δ 值的大小顺序是 ()。
- A. $a < b < c < d$ B. $b < a < c < d$ C. $a < b < d < c$ D. $b < a < d < c$
12. 如下化合物中进行溴化反应速率最快的是 ()。
- A.  B.  C.  D. 
13. 可发生碘仿反应的化合物是 ()。
- A.  B.  C.  D. 
14. 橙花油醇的构造式为 $(CH_3)_2C=CHCH_2CH_2C(CH_3)=CHCH_2OH$ ，它属于 ()。
- A. 半萜 B. 单萜 C. 倍半萜 D. 双萜
15. 在核酸中连接两个核苷酸间的化学键是 ()。
- A. 酰胺键 B. 磷酸二酯键 C. 苷键 D. 醚键
- 二、是非题 (本大题共 10 小题，每小题 1 分，共 10 分)**
- 请在答题纸上打“√”和“×”表示对和错。
- () 吡喃、噻吩及吡咯都比苯更容易发生亲电取代反应。
 - () 一般而言，烷基碳负离子的稳定性： 1° 碳负离子 $>$ 2° 碳负离子 $>$ 3° 碳负离子。
 - () 某化合物具有光学活性，则它一定含有手性碳原子。
 - () Lewis 酸碱理论相比 Bronsted 酸碱理论极大地扩展了酸碱的范围。
 - () 蛋白质的三级结构是指通过链内或链间氢键而形成的只涉及肽链主链的空间结构（与支链无关）。
 - () N,N -二甲基乙酰胺的相对分子质量比乙酰胺的大，因此沸点也相应较高。
 - () 对于一个反相吸附色谱，通常先洗脱出的是极性较小的化合物。
 - () 在吡啶和吡咯中，氮原子均以 sp^2 杂化轨道成键。但由于孤对电子所处轨道不同，吡啶表现出碱性，而吡咯表现出一定的酸性。
 - () 立体化学中的 R、S 构型表示的是手性中心或分子的立体构型，与对映体的旋光方向并无直接联系。
 - () 同一碳原子上的两个质子由于化学环境相同，在核磁共振氢谱中具有相同的化学位移。

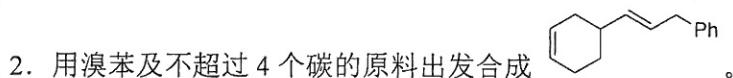
三、完成反应题（本大题共 24 空格，每空格 2 分，共 48 分）

在答题纸上写出反应的可能产物或反应试剂，若涉及立体化学问题，请表示出产物的构型。



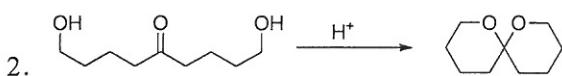
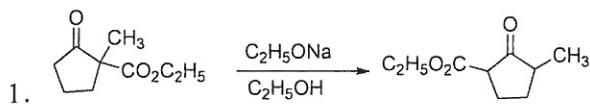


四、合成题（本大题共 3 小题，每小题 6 分，共 18 分）



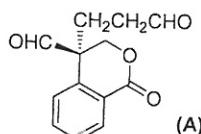
五、反应机理题（本大题共 2 小题，每题 6 分，共 12 分）

写出下列转化的反应机理。

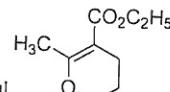


六、综合分析题（本大题共 5 小题，共 32 分）

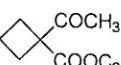
1. 化合物 (A) 经 (1) NaBH_4 ; (2) $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$ 先后处理后的产物是旋光的还是外消旋体？为什么？(6 分)



2. 乙酰乙酸乙酯及 $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 在醇钠作用下反应，主要得到



，而不是



3. 某化合物的分子式为 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ ，其红外光谱在 1700 cm^{-1} 处有一强吸收峰， $^1\text{H NMR}$ $\delta_{\text{H}} = 9\sim 10 \text{ ppm}$ 处无吸收峰，质谱 $m/z = 57$ 为基峰， $m/z = 43$ 和 $m/z = 71$ 处无峰，求此化合物的结构式并解释之。(5 分)

4. 一碱性化合物 **A** ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$)，臭氧化可产生醛及其它化合物。**A** 催化加氢给出化合物 **B** ($\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}$)，**B** 亦可从己酰胺用 Br_2 在水合 NaOH 溶液中得到。在过量的碘甲烷作用下，**A** 转变为一盐 **C** ($\text{C}_8\text{H}_{18}\text{IN}$)，**C** 在 AgOH 作用下伴随产物热分解给出二烯 **D** (C_5H_8)，**D** 和 $\text{MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me}$ 反应给出酯 **E** ($\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$)。**E** 在铂上脱氢给出 3-甲基邻苯二甲酸甲酯。请写出用字母表示的各化合物和各步反应过程。(6 分)

5. 某化合物 **A** 的元素分析表明其 C、H、O 原子的个数比为 4: 7: 2，其质谱图给出 174 的分子离子峰。红外光谱图在 1740 cm^{-1} 处有强的吸收峰，核磁共振氢谱信号为 1.2 ppm (三重峰)、2.5 ppm (单峰) 和 4.1 ppm (四重峰)，各峰相应的积分面积比为 3: 2: 2。试推测化合物 **A** 的结构并指明各波谱数据的归属。(8 分)