

山东师范大学

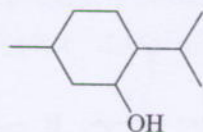
硕士研究生入学考试试题

考试科目： 有机化学

- 注意事项：1. 本试卷共 5 道大题（共计 32 个小题），满分 150 分；
 2. 本卷属试题卷，答题另有答题卷，答案一律写在答题卷上，写在该试题卷上或草纸上均无效。要注意试卷清洁，不要在试卷上涂划；
 3. 必须用蓝、黑钢笔或圆珠笔答题，其它均无效。

一. 回答问题 (30 分)

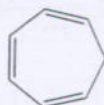
1. 香料薄荷醇 (menthol) 有 () 个立体异构体，写出最稳定的构象。



2. 制备缩醛，反应后要加碱使反应混合物呈碱性，然后蒸馏。为什么？
 3. 试解释环戊二烯与环庚三烯的酸性差异。

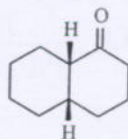


$pK_a = 16$



$pK_a = 39$

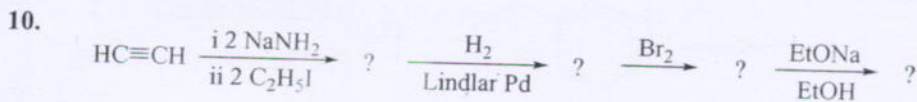
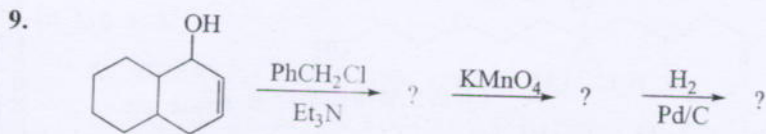
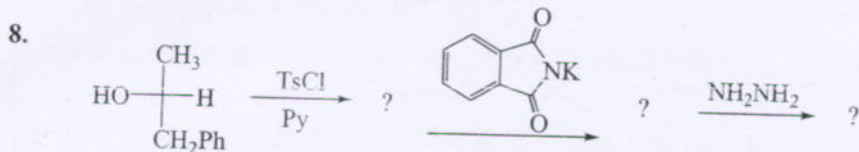
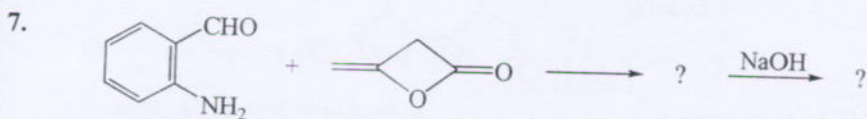
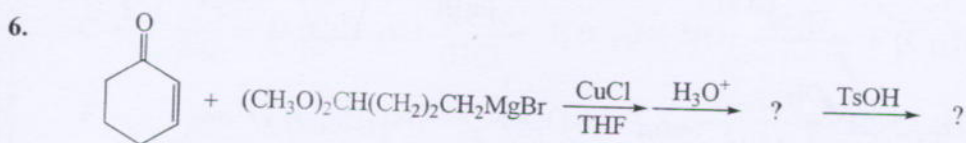
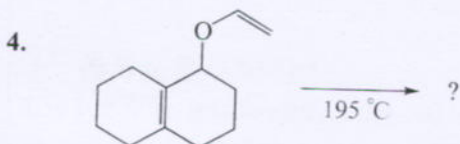
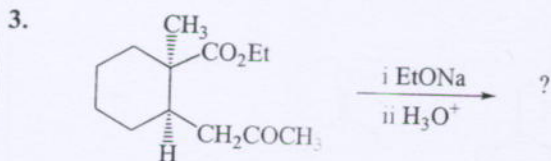
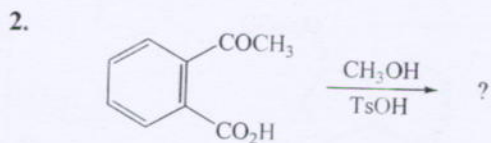
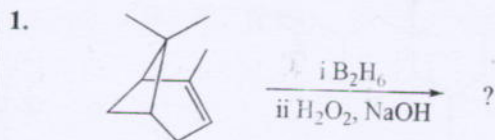
4. 用碱处理顺-1-萘烷酮，体系达到平衡时，溶液中含约 95% 的反-1-萘烷酮和 5% 的顺-1-萘烷酮。请解释之。



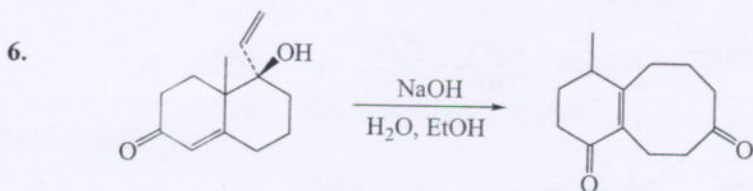
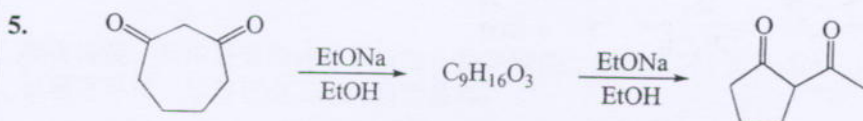
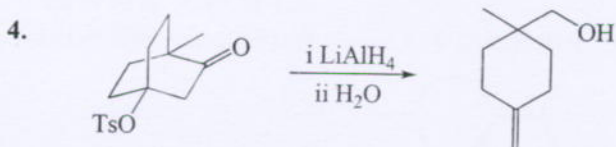
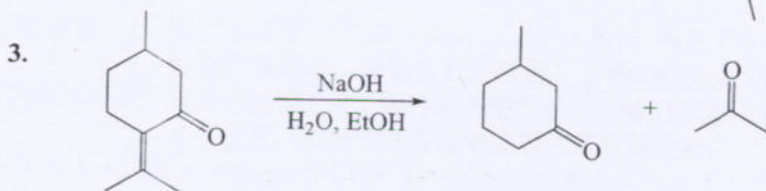
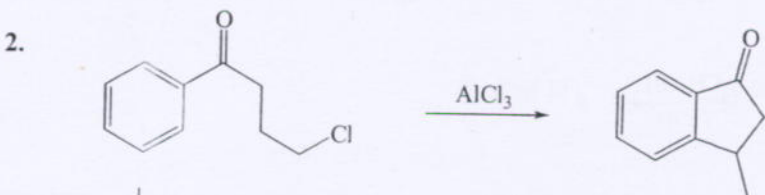
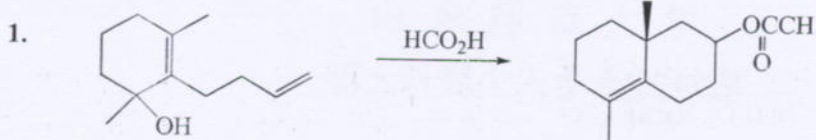
顺-1-萘烷酮

5. 二(2-氯乙基)硫醚 (芥子气) 是一种糜烂性毒剂。水解或氧化都能使芥子气失去毒性。芥子气与一般的伯卤代烃不同，极易与亲核试剂如 H_2O 、 RNH_2 (致毒原因) 等反应，为什么？
 6. 酒石酸有几种立体异构体？写出 Fischer 构型式；酒石酸可以几种形式存在？写出内消旋 (meso) 酒石酸的非对映异构体的构型式。
 7. 以乙酸和正丁醇为原料，硫酸催化酯化制备乙酸正丁酯。采取什么措施以提高原料转化率和产品产率？已知，丁醇-水二元共沸物，沸点 $93^\circ C$ (含水 42.5%)；乙酸丁酯-水二元共沸物，沸点 $90.7^\circ C$ (含水 28.7%)；丁醇-乙酸丁酯二元共沸物，沸点 $117.2^\circ C$ (含丁醇 47%，乙酸丁酯 53%)；丁醇-乙酸丁酯-水三元共沸物，沸点 $89.4^\circ C$ (含丁醇 27.4，乙酸丁酯 35.3，水 37.3%)。如何分离、纯化？纯乙酸丁酯是无色液体，沸点 $125^\circ C$ ， d^{20}_4 0.882。

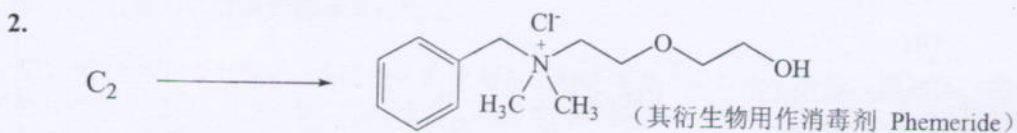
二. 完成反应 (明确必要的构型) (30分)



三. 建议机理 (用电子转移法表示) (30 分)

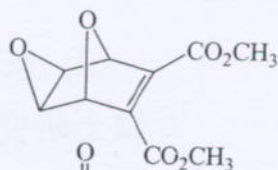


四. 合成 (除指定原料外, 所需其它原料或试剂任选) (30 分)

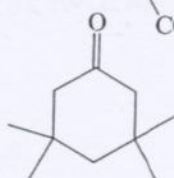
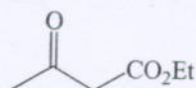


4.

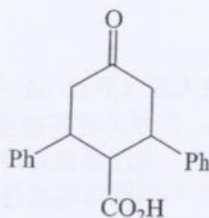
丁炔二酸二甲酯



5.

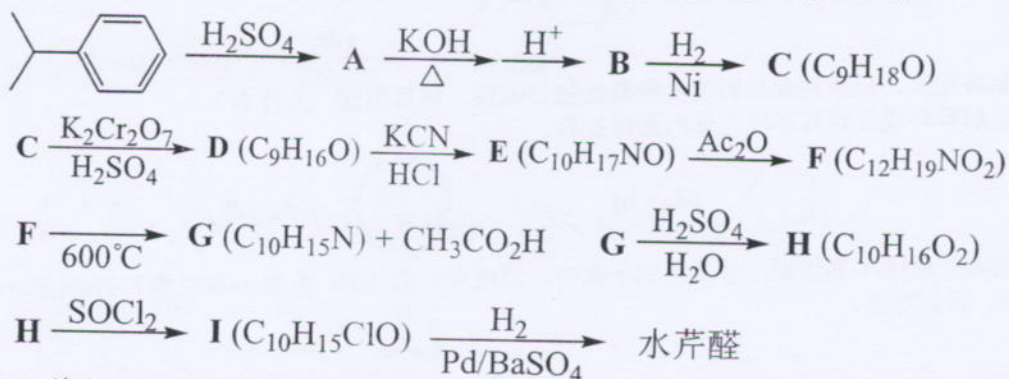


6.

 $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{Et})_2$


五. 推导结构 (30 分)

1. (-)-水芹醛 (phellandral, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$) 是在桉树油中发现的萜烯。水芹醛可被氧化成 (-)-水芹酸, 后者吸收一摩尔氢生成二氢水芹酸 ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$)。水芹醛已通过下列反应合成:



(1) 给出 A~I 和水芹醛的结构。

(2) 合成水芹醛是否有旋光性? 为什么?

(3) 二氢水芹酸实际上是两个无旋光活性的异构体的混合物, 写出其结构并解释之。

2. 化合物 A、B 和 C ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$) 均有 IR ν_{max} 1710~1720 cm^{-1} 和 UV λ_{max} 280 nm, 其 ^1H NMR 和 MS 数据如下:

A: δ_{H} 2.44 (q), 1.06 (t) ppm; m/z 86, 57.

B: δ_{H} 2.40 (t), 2.13 (s), 1.60 (m), 0.93 (t) ppm; m/z 86, 71, 58, 43.

C: δ_{H} 2.50 (m), 2.10 (s), 1.10 (d) ppm; m/z 86, 71, 43.

推导 A、B 和 C 的结构。

3. 化合物 D (C₈H₁₆O₂) 的 IR 和 ¹H NMR 谱如下，试推测其结构。

