

2009 年全国硕士研究生入学考试

自命题科目试题册

业务课代码: 848

业务课名称: 有机化学

考生须知: 1、答案必须写在答题纸上, 写在其它纸上无效。

2、答题时必须使用蓝、黑色墨水笔或圆珠笔作答, 用其它笔答题不给分, 不得使用涂改液。

一、单选题(下列每小题中只有一个正确答案, 请在答题纸上写出其代号, 每小题 2 分, 共 20 分)。

1. 下列负离子, 其亲核性由大至小的正确排序是:

- ①
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$
- ②
- CH_3COO^-
- ③
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$
- ④
- HO^-

- A. ①>②>③>④ B. ②>③>④>① C. ③>④>②>① D. ①>④>③>②

2. 下列碳正离子, 其稳定性由大至小的正确排序是:

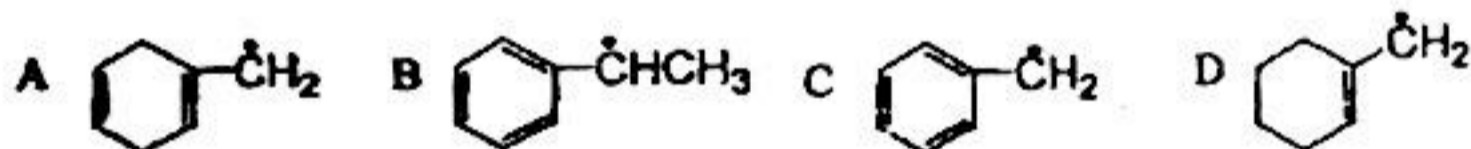
- ① 烯丙基碳正离子 ② 苄基碳正离子 ③ 叔丁基碳正离子 ④ 仲丁基碳正离子

- A. ①>②>④>③ B. ②>③>④>① C. ③>④>②>① D. ②>①>③>④

3. 下列化合物中, 同时含有 SP^3 、 SP^2 、 SP 杂化态碳的是:

- A.
- $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$
- B.
- $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
- C.
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
- D.
- $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$

4. 下列碳自由基, 最稳定的是:



5. 下列化合物, 其酸性由强至弱的正确排序是:

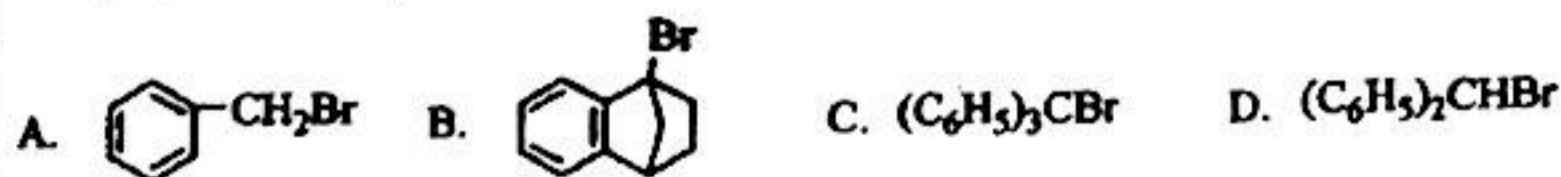
- ① 苯甲酸 ② 邻硝基苯甲酸 ③ 间硝基苯甲酸 ④ 对硝基苯甲酸

- A. ②>④>③>① B. ①>③>④>② C. ④>③>②>① D. ③>①>④>②

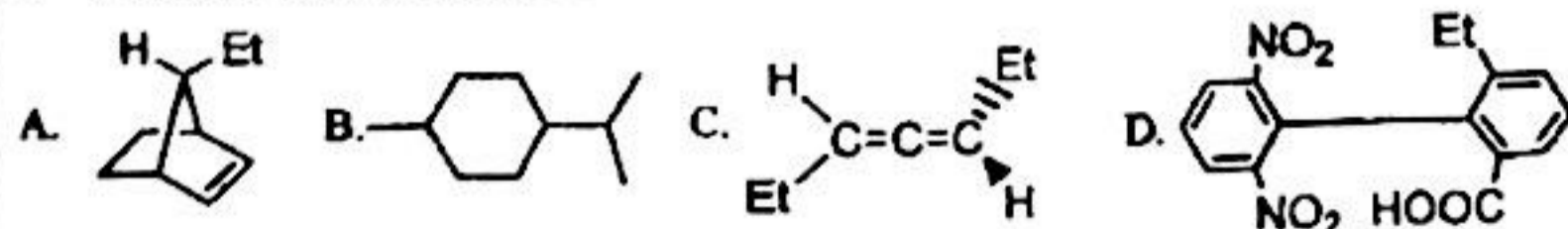
6. 下列化合物, 其碱性由强至弱的正确排序是:

- ① 四氢吡咯 ② 吡啶 ③ 苯胺 ④ 咪唑

- A. ②>①>④>③ B. ③>②>①>④ C. ①>②>③>④ D. ③>②>④>①

7. 下列化合物, $\text{S}_{\text{N}}1$ 和 $\text{S}_{\text{N}}2$ 均难进行的是:

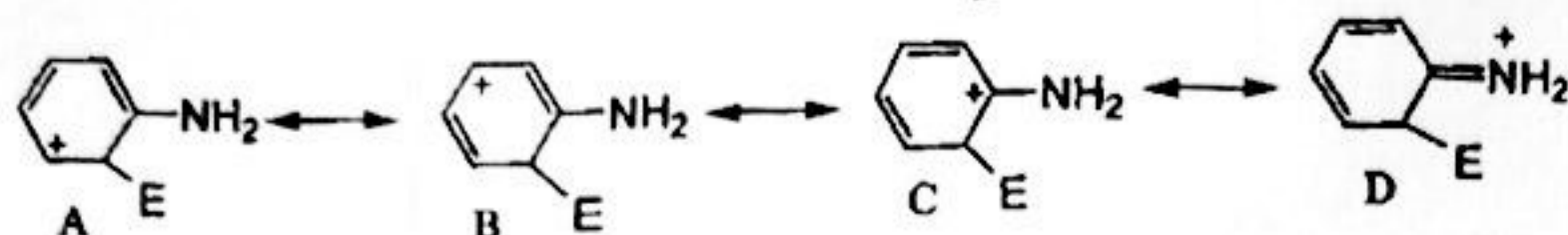
8. 下列化合物具有手性的是:



9. 下列化合物具有芳香性的是:

- A.
- C_9H_{10}
- 单环 B.
- C_9H_9^+
- 单环 C.
- C_9H_9^-
- 单环 D.
- C_9H_9
- 单环

10. 下列共振式对共振杂化体贡献最大的是: **D**.

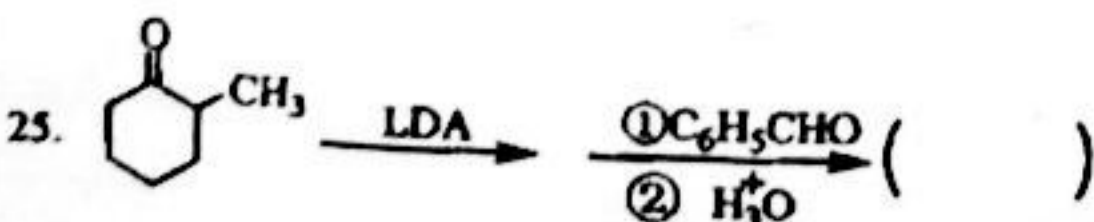
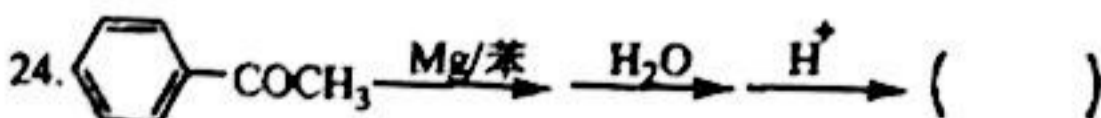
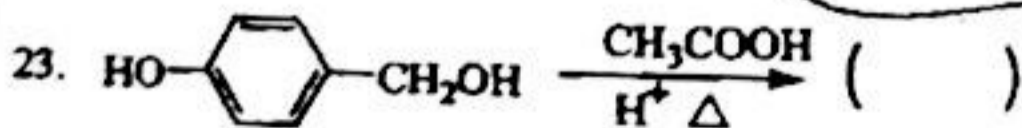
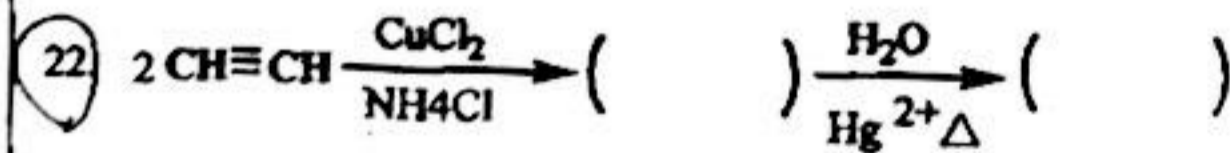
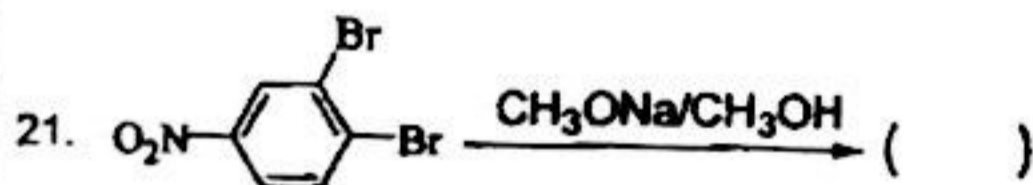
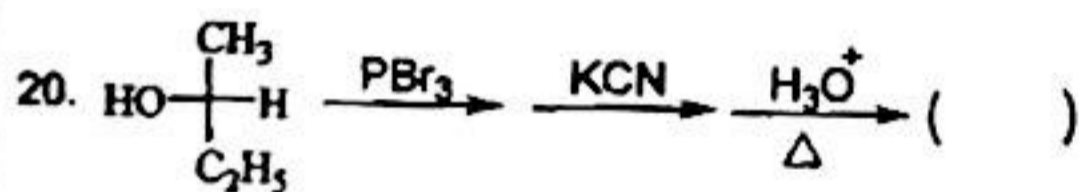
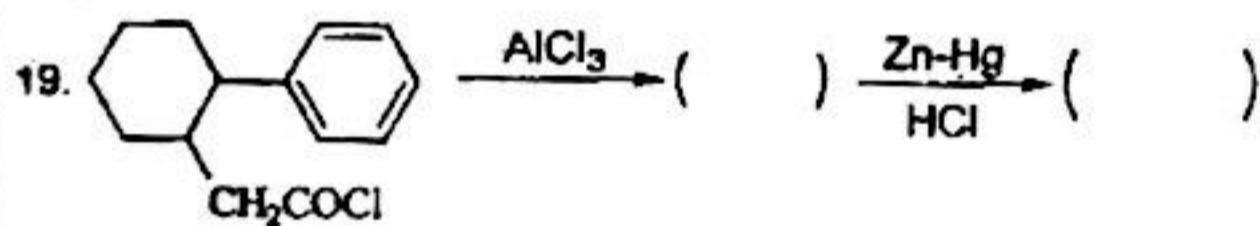
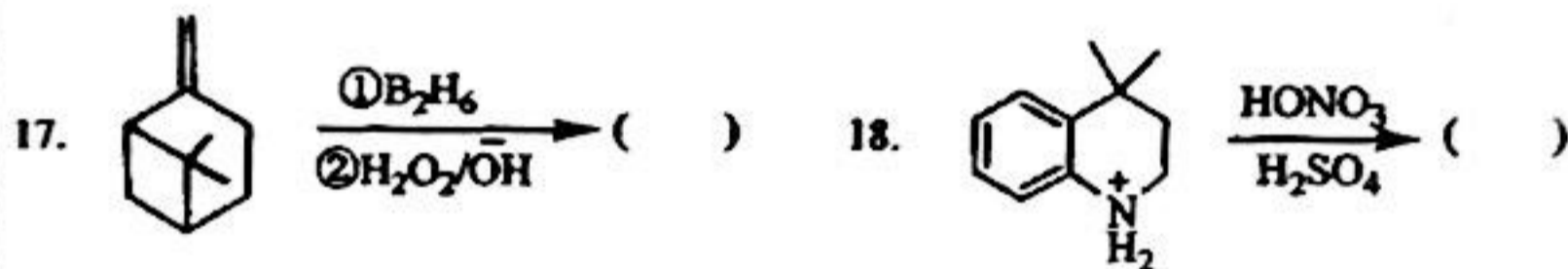
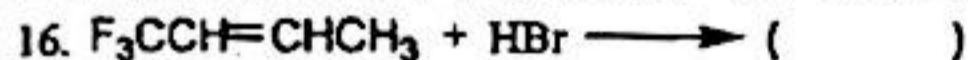


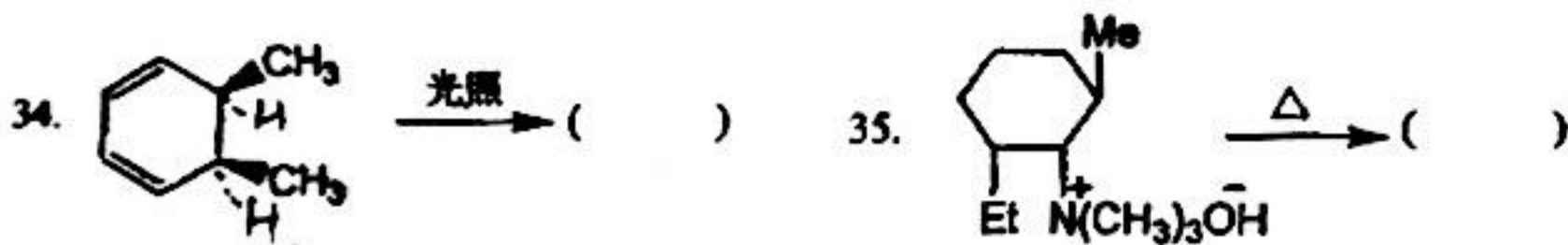
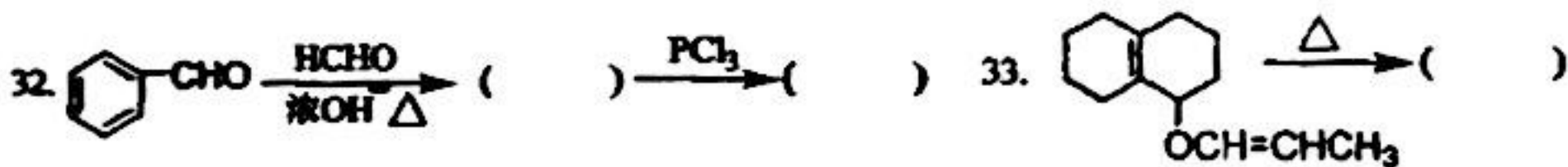
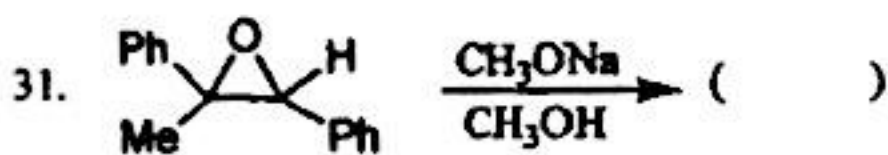
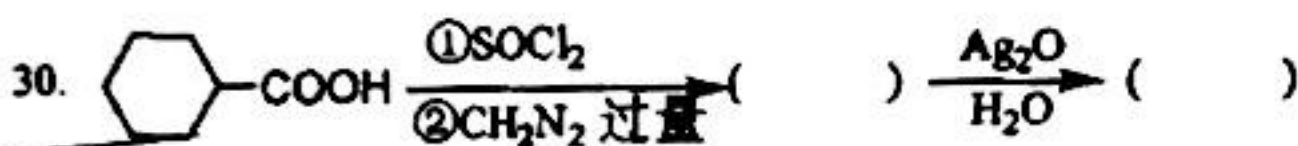
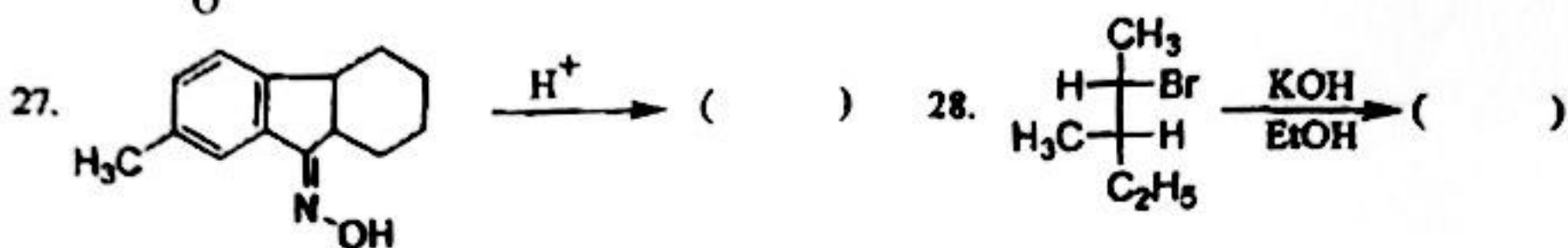
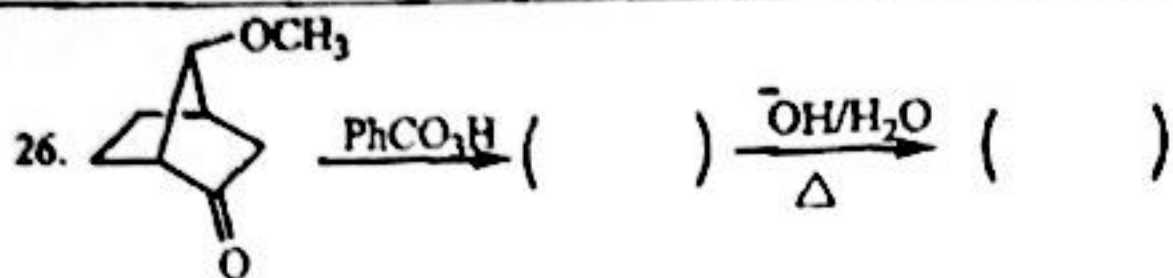
二、简要回答下列问题 (20 分)

已知三聚氰胺是一种对人体有害, 严禁在食品中加入的化工产品。世界上 90% 以上的三聚氰胺采用尿素法生产, 即将尿素以氨气为载体, 硅胶为催化剂, 在 380-400°C 下发生分解反应生成氰酸, 并进一步缩聚生成三聚氰胺。

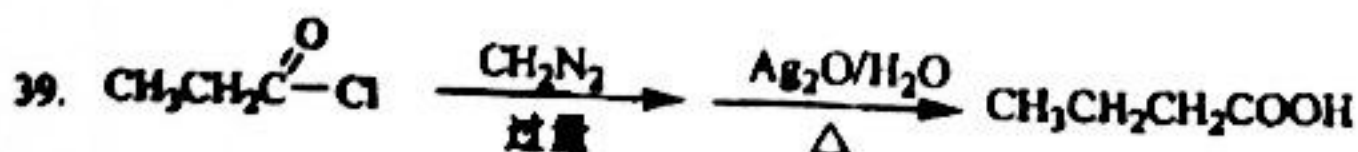
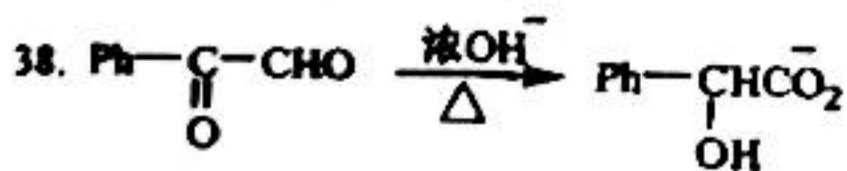
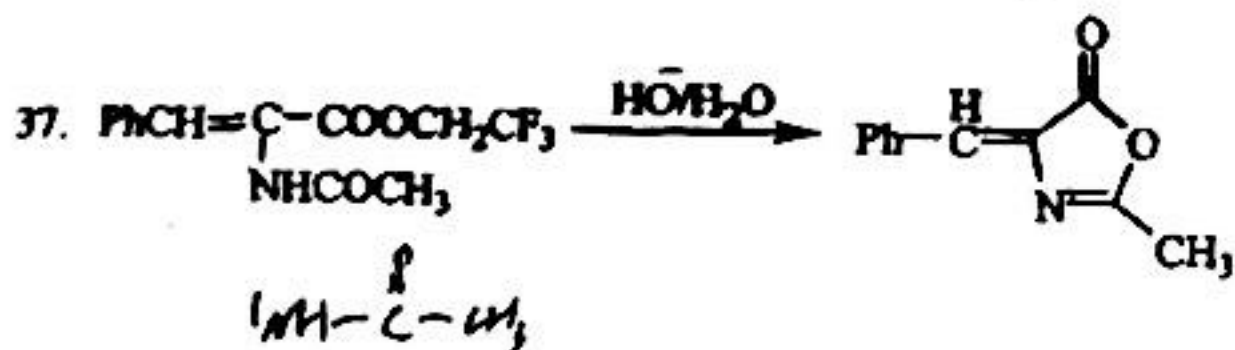
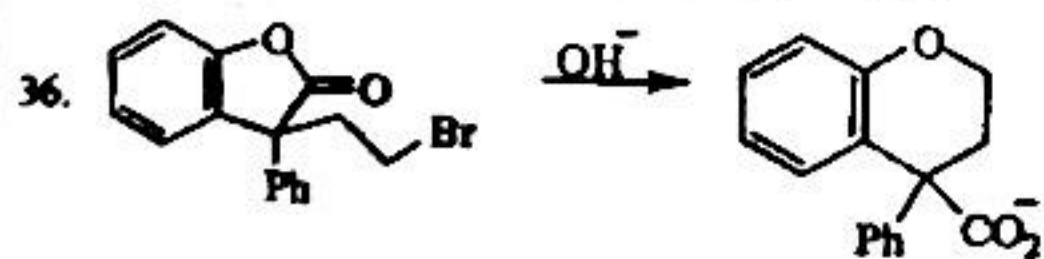
11. 写出尿素高温下分解生成氰酸的反应式。(4 分)
12. 写出三聚氰胺的结构式。(3 分)
13. 三聚氰胺是否具有芳香性, 为什么?(4 分)
14. 写出氰酸与异氰酸的互变机理。(4 分)
15. 写出尿素在乙醇钠存在下与丙二酸二乙酯作用的反应式。(5 分)

三、完成下列反应式 (写出主要产物, 若有立体化学问题, 需标明构型。每小题 2 分, 共 40 分)





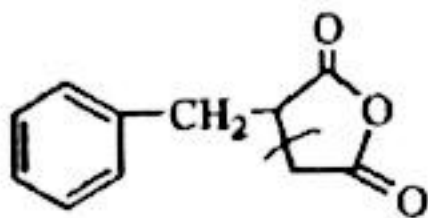
四、写出下列反应机理 (4 个小题, 共 15 分)



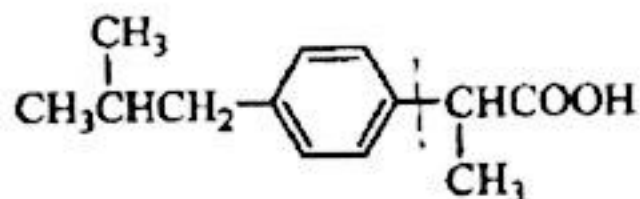
五、有机合成路线设计 (每小题 5 分, 共 25 分。除指定原料必用外, 其它试剂任选)

40. 由苯合成间溴甲苯

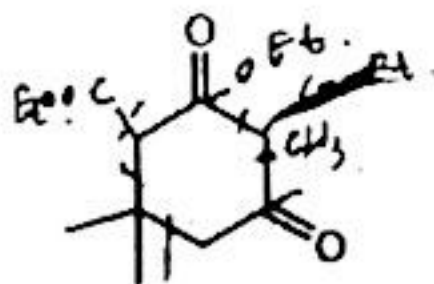
41. 由丙二酸二乙酯, 甲苯和不超过 4 个碳的有机物为原料合成:



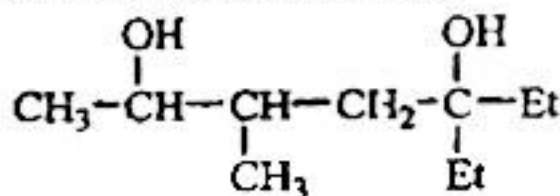
42. 由苯、和不超过 4 个碳的有机物为原料合成止痛药的有效成分 Ibuprofen:



43. 由丙酮和丙二酸酯为原料合成:



44. 由乙酰乙酸乙酯和不超过 4 个碳的有机物为原料合成:



六、推导结构式 (每小题 5 分, 共 15 分)

45. 某化合物 A, 分子式为 $C_6H_{12}O_3$, A 能进行碘仿反应, 不能发生银镜反应, 但 A 用稀酸处理后能发生银镜反应。A 的 IR 谱在 1710cm^{-1} 有强吸收。A 的 ^1H NMR: δ 2.1 (3H, 单峰), 2.6 (2H, 双峰), 3.2 (6H, 单峰), 4.7 (1H, 三重峰), 试推出 A 的结构式。

46. 有一中性化合物 A ($C_7H_{13}BrO_2$), 不与羟胺作用成肟。它的 IR 谱在 $2950-2850\text{cm}^{-1}$, 1740cm^{-1} , 1170cm^{-1} 有特征吸收, ^1H NMR: δ 1.0 (3H, 三重峰), 1.3 (6H, 双峰), 2.1 (2H, 多重峰), 4.2 (1H, 三重峰), 4.6 (1H, 多重峰)。试推出 A 的结构式。

47. 化合物 A ($C_{14}H_{17}ClNO$), 与 6mol/L 盐酸回流得 B ($C_7H_5ClO_2$) 和 C ($C_7H_{10}ClN$) 两种物质。B 在 PCl_5 存在下回流, 然后与氨反应得 D (C_7H_6ClNO)。D 经溴的氢氧化钠溶液处理得 E (C_6H_6ClN)。E 与 $NaNO_2/H_2SO_4$ 反应得到对氯苯酚。C 与 HNO_2 作用得黄色油状物。C 与苯磺酰氯反应得到的产物不溶于碱, C 与过量的 CH_3I 反应得到季铵盐。写出 A、B、C、D 和 E 结构式。

七、实验题 (15 分)

实验室以正丁醇、溴化钠和硫酸制备 1-溴丁烷, 请按要求回答如下问题:

1. 写出主反应式和可能的副反应式。
2. 反应完成后, 如何将反应混合物中的正溴丁烷分离出来?
3. 分离出来的粗产物中含有少量的正丁醇和正丁醚如何除去?
4. 如果反应的副产物中含有少量的 2-溴丁烷, 写出其形成机理。
5. 画出制备 1-溴丁烷的装置简图。