

2010 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。

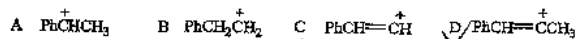
一、单选题 (下列每小题中只有一个正确答案, 请在答题纸上写出其代号。每小题 2 分, 共 20 分)。

1. 下列负离子, 其稳定性由大至小的正确排序是:

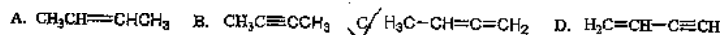


A. ①>②>③>④ B. ②>③>④>① C. ③>④>②>① D. ④>①>②>③

2. 下列碳正离子, 最不稳定的是:



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

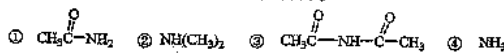


4. 下列化合物, 其酸性由强至弱的正确排序是:

① 苯甲酸 ② 对甲基苯甲酸 ③ 邻甲基苯甲酸 ④ 对甲氧基苯甲酸

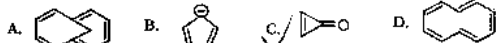
A. ①>②>③>④ B. ②>③>④>① C. ④>③>①>② D. ③>①>②>④


5. 下列化合物, 其碱性由强至弱的正确排序是:



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

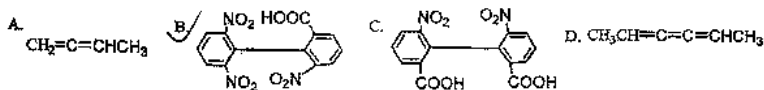
6. 下列化合物无芳香性的是:



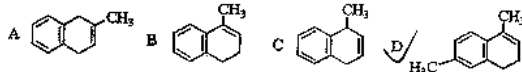
7. 化合物  的构型为:

A. (1S, 2R) B. (1R, 2S) C. (1S, 2S) D. (1R, 2R)

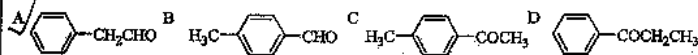
8. 下列化合物具有手性的是:



9. 下列化合物与 HBr 发生亲电加成, 反应活性最高的是:



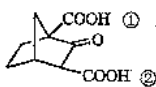
10. 下列化合物与亚硫酸氢钠加成速度最快的是:



二、简答题下列各题 (20分)

1. 何谓温室效应? 造成温室效应的直接原因是什么? 其危害是什么? 如何防止温室效应进一步加剧?

2. 下面化合物中的两个羧基, 加热时哪个更易离去? 用反应机理给出合理解释。



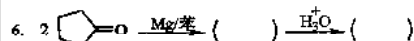
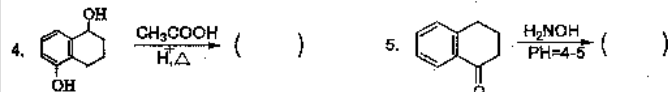
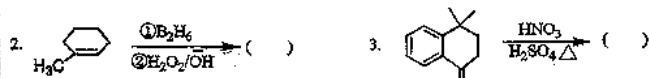
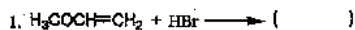
3. 比较下列两个化合物发生 E2 消除反应的速度, 并分别写出其主要产物的结构。



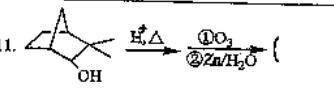
4. 下列卤素负离子在质子性溶剂中亲核性排列顺序如 I 所示, 而在 DMF 中亲核性排列顺序如 II 所示, 为什么?

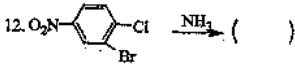


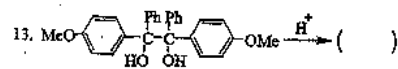
三、完成下列反应式 (写出主要产物, 若有立体化学问题, 需标明构型, 每小题 2 分, 共 40 分)

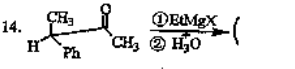


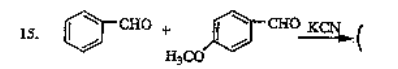
10. $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{Br} \\ | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \xrightarrow[\text{EtOH}, \Delta]{\text{KOH}}$ ()

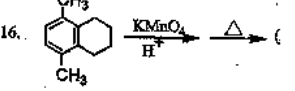
11.  ()

12.  ()

13.  ()

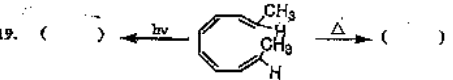
14.  ()

15.  ()

16.  ()

17. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOEt} \xrightarrow[\text{H}^+]{\text{Na/苯}}$ ()

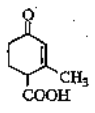
18. $\begin{matrix} \text{CHO} \\ | \\ \text{CHO} \end{matrix} + \text{H}_2\text{NCH}_3 + \text{CH}_3\text{COCH}_3 \xrightarrow{\text{H}^+}$ ()

19.  ()

20. $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{COOEt} \end{matrix} \xrightarrow{\text{FeCl}_3}$ () $\xrightarrow[\text{H}_2/\text{Ni}]{\text{NaN}_3}$ ()

四、写出下列反应机理 (3个小题, 共 15 分)


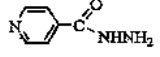
1. $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOEt} \longrightarrow \text{Cyclohexene derivative}$

2. $2 \text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{COOEt} + \text{HCHO} \xrightarrow[\text{H}_3\text{O}^+/\Delta]{\text{EtONa}}$ 

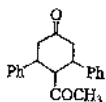
3. $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{NHO}-\text{C}(=\text{O})-\text{R} \xrightarrow{\text{碱}} \text{RN}=\text{C}=\text{O} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{RNH}_2$

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)

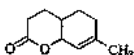
1. 由苯合成间硝基甲苯。

2. 由  合成 

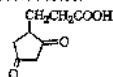
3. 由苯甲醛、“三乙”及不多于四个碳有机原料和必要的试剂合成:



4. 由“三乙”、丙烯酸乙酯及不超过4个碳的有机物和必要的试剂合成:



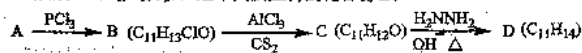
5. 由丙二酸酯及不超过4个碳的有机物为原料合成:



六、推导结构式 (每小题5分, 共15分)

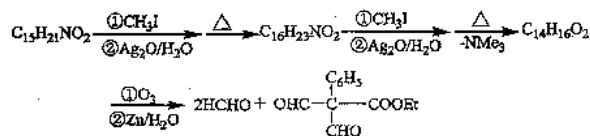
1. 化合物A ($C_6H_{10}O_3$), 在 1710cm^{-1} 有强的红外吸收峰。A 和 $\text{NaOH}-\text{I}_2$ 溶液作用生成黄色沉淀。A 与托伦 (Tollens) 试剂无银镜反应, 但 A 用稀硫酸处理后生成的化合物 B 与托伦试剂作用有银镜生成。A 的 $^1\text{H NMR}$ δ 数据为: 2.1 (单峰, 3H), 2.6 (双峰, 2H), 3.2 (单峰, 4H), 4.7 (三重峰, 1H)。写出 A 和 B 的结构式。

2. 羧酸 A ($C_{11}H_{14}O_2$), 经下列反应得到化合物 D:



D 的 $^1\text{H NMR}$ δ 数据为: 1.22 (单峰, 6H), 1.85 (三重峰, 2H), 2.33 (三重峰, 2H), 7.02 (单峰, 4H)。根据以上实验事实, 写出 A、B、C 和 D 的结构式。

3. 哌替啶 (pethidine) 是麻醉止痛药物杜冷丁的活性成分, 经二次彻底甲基化和 Hofmann (霍夫曼) 消除反应, 然后经臭氧氧化还原水解得到下列结果:



根据上述信息推出哌替啶的结构式。

七、实验题 (15分)

- 在 7, 7-二氯【4.1.0】庚烷的制备过程中, 加入相转移催化剂 Q^+X^- 的作用是什么? 简要叙述 (或图解) Q^+X^- 的工作原理。
- 为什么制备乙酸乙酯时不能使用分水器, 而在制备乙酸正丁酯时可用分水器?
- 在有机化合物制备过程中, 什么情况下应用减压蒸馏? 简述减压蒸馏的基本操作步骤。
- 在有机合成中使用乙醚、THF 等醚类溶剂时, 如何检验是否存在有过氧化物? 若有, 一般可通过什么方法除去?