

中国科学院研究生院

2008 年招收攻读硕士学位研究生入学统一考试试题

科目名称：有机化学

考生须知：

1. 本试卷满分 150 分，全部考试时间总计 180 分钟

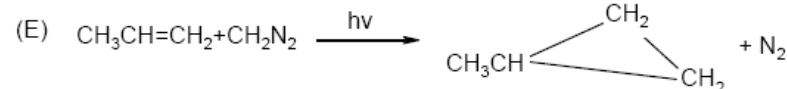
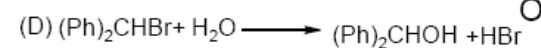
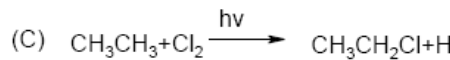
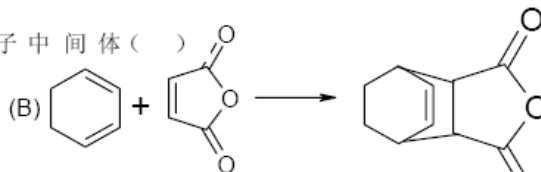
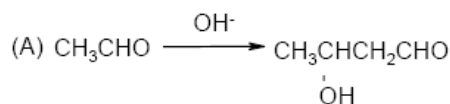
2. 所有答案必须写在答题纸上，写在试题纸上或草稿纸上一律无效。

一、综合简答及选择题（单选）（每小题 2 分，共 24 分）

1. 吡啶与 NaNH_2 在液氨中反应生成 2-氨基吡啶，反应历程属于（ ）

(A) 吡啶负离子历程 (B) 吡啶炔历程 (C) 吡啶正离子历程 (D) 自由基历程

2. 下列反应中，哪一个涉及到碳正离子中间体（ ）



3. 下列碳正离子中最稳定的是（ ）

(A) $^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (B) $^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (C) $^+\text{CH}_2\text{COOH}$ (D) $^+\text{CH}_2\text{NO}_2$

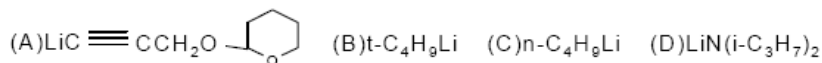
4. 下列化合物与稀碱溶液进行 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应最慢的化合物为（ ）

(A) $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{Br}$ (B) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ (C) $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{CH}_3$ (D) $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{CH}_3$

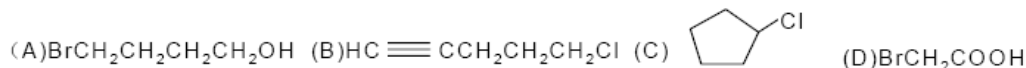
5. 写出下列常用试剂的结构式：

(A) DMSO () (B) DMF () (C) THF () (D) NBS ()

6. 下列化合物中亲核性最强的化合物为（ ）



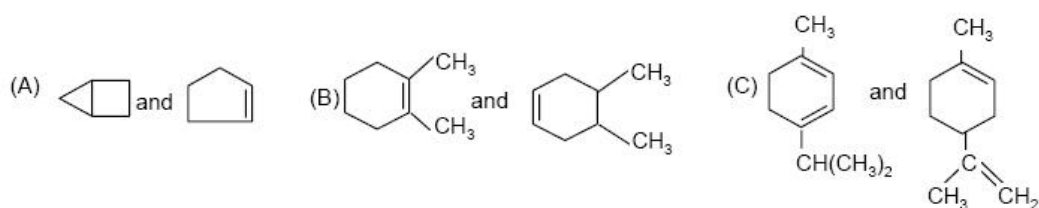
7. 下列化合物哪一个能用来制备 Grignard 试剂（ ）



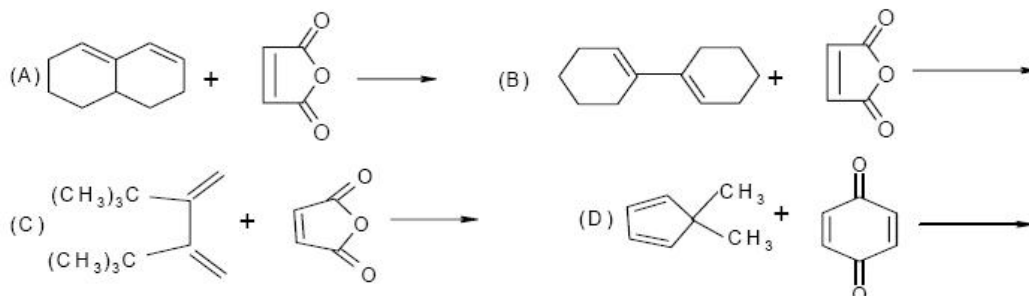
8. 下列各组化合物进行氧化时，哪一组第一个化合物释放的能量比第二个化合物明显多（ ）。

科目名称：有机化学

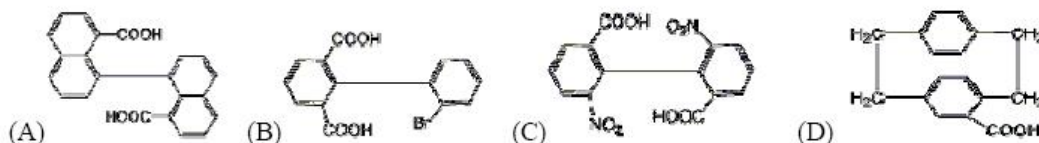
第 1 页 共 5 页



9. 下列哪一组最难进行 Diels-Alder 反应 ()



10. 下列化合物哪个不可能有光学异构体存在 ()



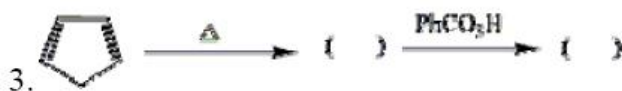
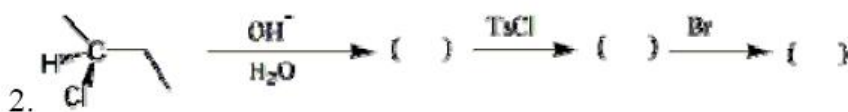
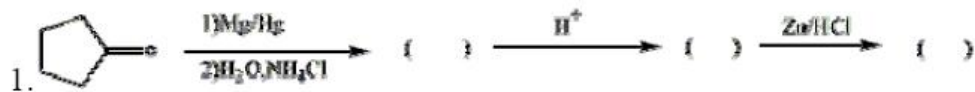
11. 实现下面转化应采取的试剂为 ()

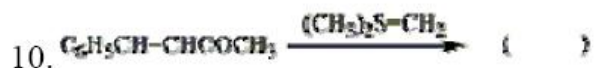
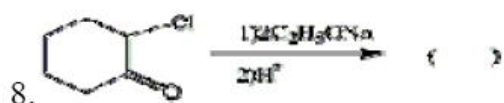
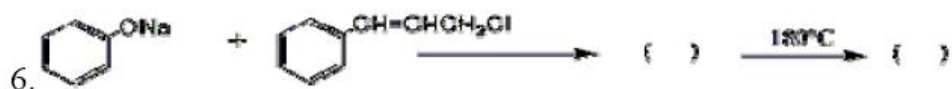
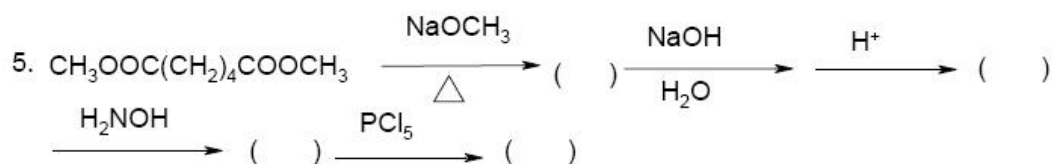


(A) $\text{OsO}_4, \text{H}_2\text{O}$ (B) $\text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O}$ (C) $1) \text{B}_2\text{H}_6, 2) \text{H}_2\text{O}_2, \text{OH}^-$ (D) $\text{H}_2\text{O}, \text{H}_3\text{PO}_4$

12. 在国计民生中广泛应用的三大合成材料是 ()、()、()

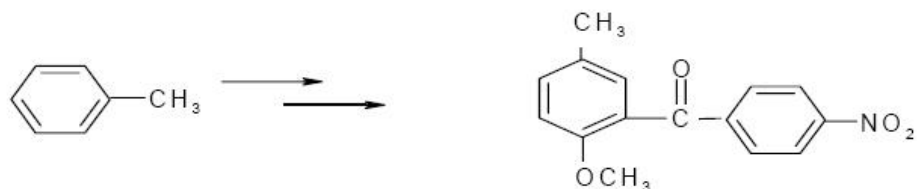
二、完成下列反应。(共 38 分, 每空 1.5 分, 其中第 8 小题每空 2 分)



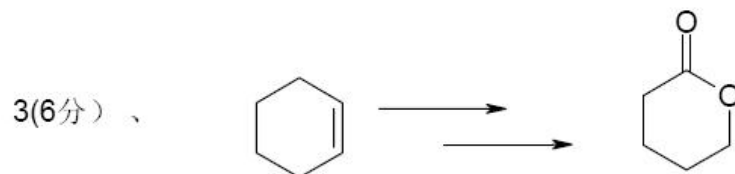
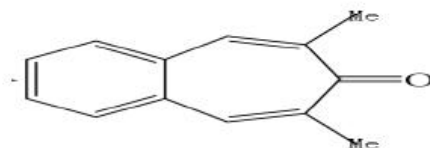


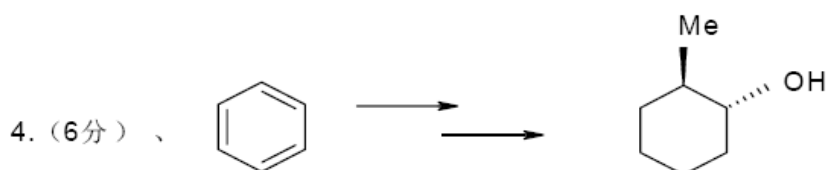
三、合成下列化合物并注明其立体化学、反应条件和试剂比例（允许应用 3 个碳原子以下的有机化合物作为辅助原料（共 30 分）

1（6 分）、如何实现下列转变？

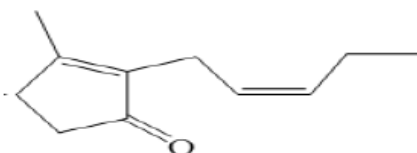


2（6 分）、从合适的芳香二醇类及 3-戊醇（ $\text{MeCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Me}$ ）出发合成下列化合物：





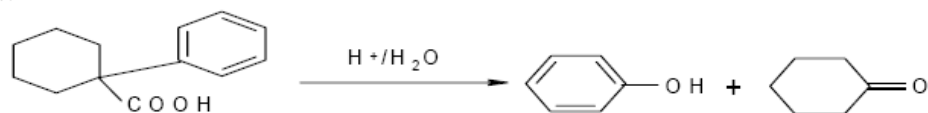
5. (6分)、从环戊二烯和 Cl_2CHCOCl 出发, 利用其他常规有机原料或催化剂和温和的反应条件合成下列化合物



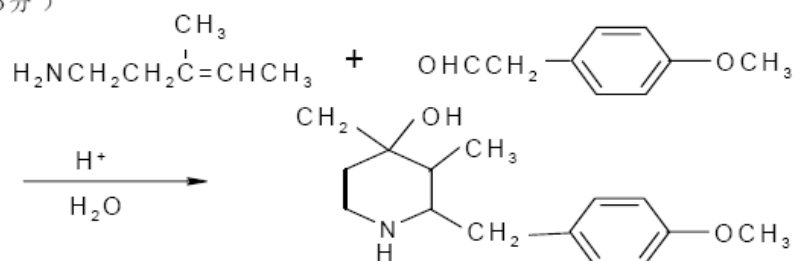
注意: DIBAL-H (二异丁基氢化铝) 可以还原内酯 ($-\text{OC}=\text{O}$) 为不开环的 ($-\text{O}-\text{CH}(\text{OH})-$), 请参考使用

四、试为下述反应建议合理的、可能的、分步的反应机理, 有立体化学及稳定构象必须说明 (共 30 分)

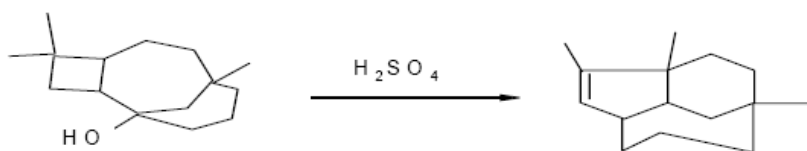
1) (7分)



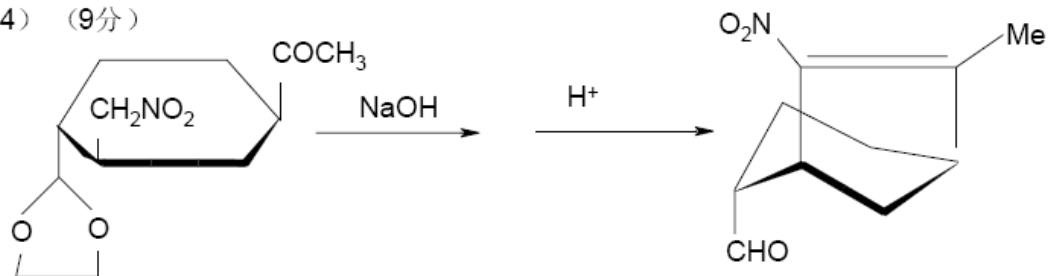
2) (8分)



3) (6分)



4) (9分)



五、推测下列化合物的结构（共 28 分）

1、（9 分）有环状化合物 A ($C_{11}H_{16}O_2$) 的 IR 谱在 1714cm^{-1} 有强吸收，其波谱信息如下：
 ^1H NMR 谱 δ (ppm) : 6.95 (t, 1H), ~3.16 (m, 1H), 2.59 (dd, 1H), 2.32~2.21 (m, 3H),
2.27 (s, 3H), 2.16 (s, 3H), 1.65~1.52 (m, 4H)
 ^{13}C NMR 谱 δ (ppm) : 208.6, 199.1, 142.9, 142.3, 47.8, 29.9, 27.9, 26.4, 26.3, 25.8, 17.2
请利用相关信息推断化合物 A 的结构

2、（4 分）异构体 A 和 B，分子式为 C_8H_{10} ，IR 谱中 A 和 B 在 1600 和 1475cm^{-1} 处都有吸收峰。
 ^1H NMR 谱中氢核的化学位移 (ppm) 为：A: 2.2 (6H, 单峰), 6.9 (4H, 单峰)；B: 1.2 (3H, 三重峰), 2.4 (2H, 四重峰), 7.1 (5H, 宽单峰)。试推断 A、B 的结构式。

3、（6 分）某未知化合物质谱图中主要的质荷比和相对丰度为： m/z 134（分子离子峰，18%），
105（100%），77（42%），51（17%），其红外谱图在以下区域显示较强吸收峰： 3102 、 3087 、
 3062 、 3030 、 1688 、 1598 、 1583 、 1460 、 1449 、 1353 、 1221 、 952 、 746 、 691cm^{-1} 。
请推导该化合物的结构。

4、（9 分）一水溶性并有光学活性的化合物 A ($C_4H_8O_4$) 能还原菲林 (Fehling) 溶液，同乙酰氯成三醋酸酯。A 与乙醇-HCl 反应得到两个光学异构体 B 和 C ($C_6H_{12}O_4$) 的混合物。B 用过碘酸氧化得一光学活性产物 D ($C_6H_{10}O_6$)，而 C 用同样的方法得 E，D 与 E 是对映体。A 用 HNO_3 氧化得一光学活性的二元酸 F ($C_4H_6O_6$)。求 A，B，C，D，E，F 的结构。

< 请将试题与答案一起交回 >