

中国科学技术大学

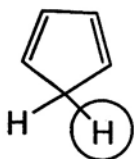
2010 年硕士学位研究生入学考试试题

考试科目：有机化学

所有试题答案写在答题纸上，答案写在试卷上无效

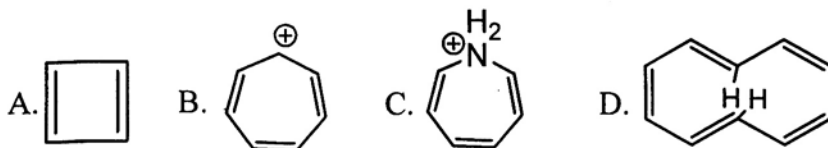
一、 选择题(每小题 2 分，共 30 分)

1. 估计圆圈中质子的 pK_a 值： ()

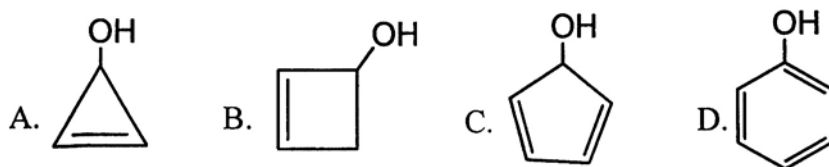


- A. 50 B. 30 C. 15 D. 5

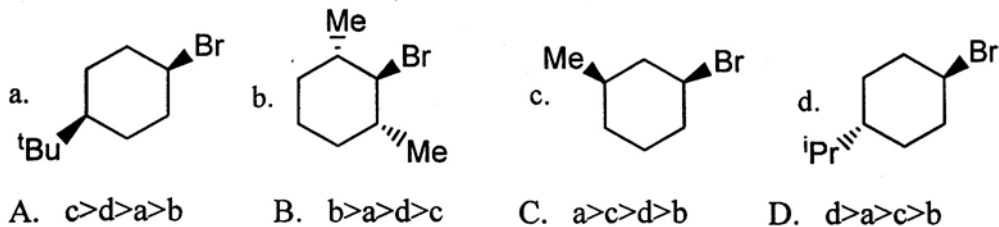
2. 下列化合物哪个可能采用平面构型？ ()



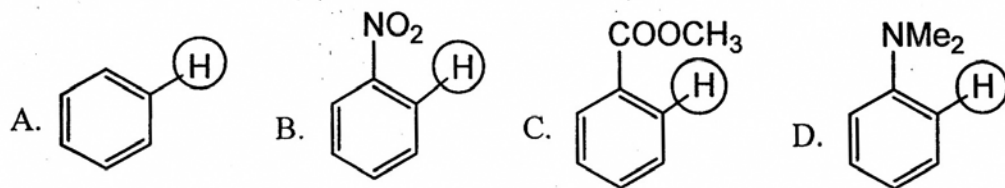
3. 当用 HCl 质子化时，下列化合物哪个最可能失去水分子？ ()



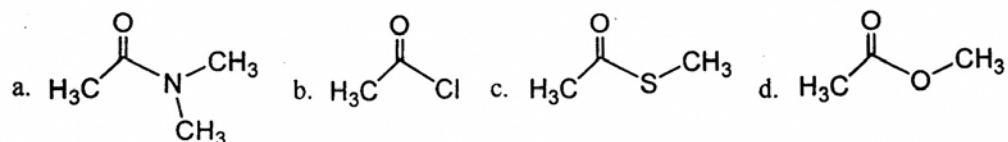
4. 下列化合物发生 E2 反应($\text{NaO}^i\text{Pr}/^i\text{PrOH}$)的活性次序为： ()



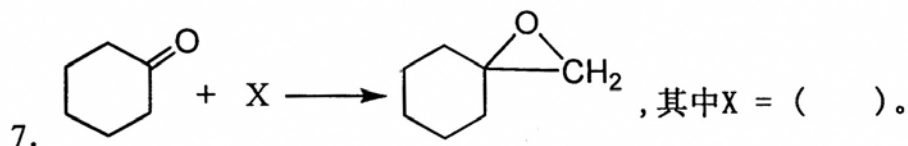
5. 下列化合物圆圈中的H哪个具有更高场的 ^1H NMR: ()



6. 下列化合物亲电性顺序正确的是: ()

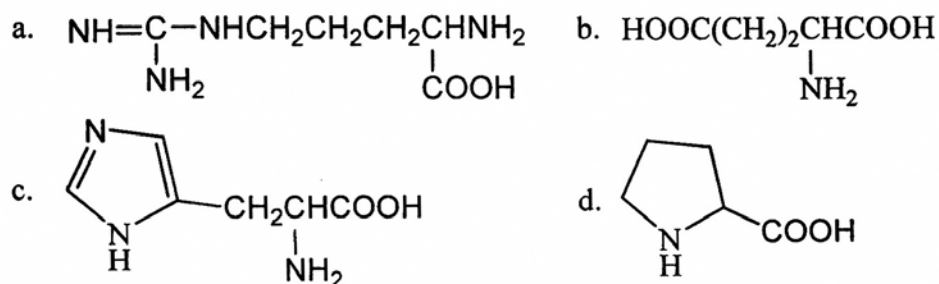


A. $b > c > d > a$ B. $c > a > d > b$ C. $b > d > c > a$ D. $d > a > c > b$



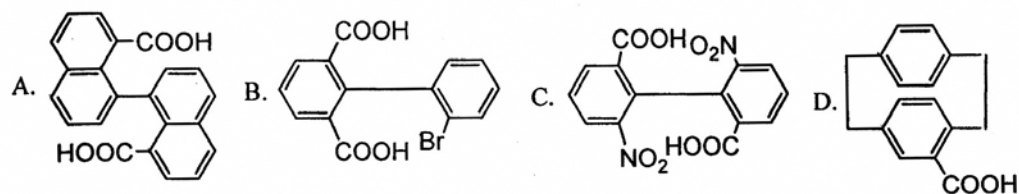
A. $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ B. $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}-\text{CH}^-\text{CH}_2\text{RLi}^+$ C. $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2^-$ D. $(\text{H}_3\text{C})_2-\text{S}^+-\text{CH}_2^-$

8. 下列氨基酸等电点由大到小的次序是: ()

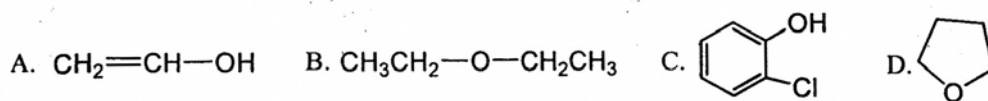


A. $d > b > c > a$ B. $c > a > b > d$ C. $a > c > d > b$ D. $b > c > d > a$

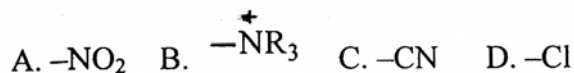
9. 下列化合物哪个不可能有光学异构体存在? ()



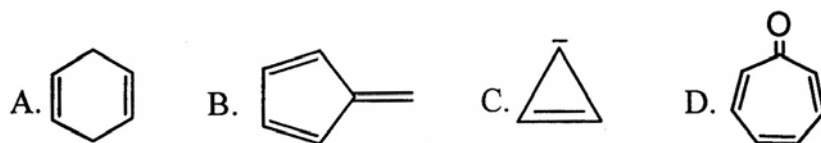
10. 下列化合物中 O 原子杂化状态为 sp^2 的是: ()



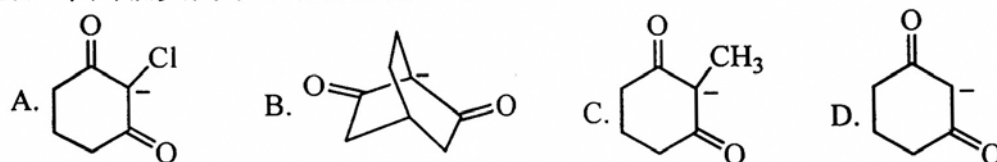
11. 下列哪一个基团的 -I 效应最强? ()



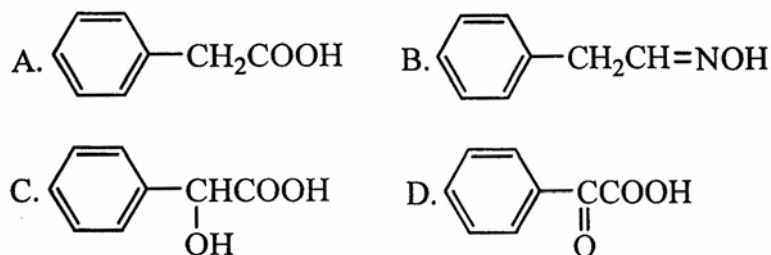
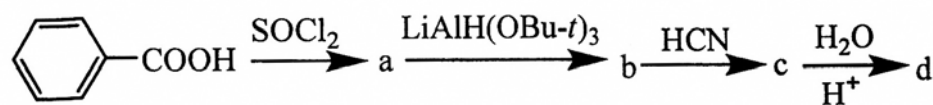
12. 下列化合物中具有芳香性的是: ()



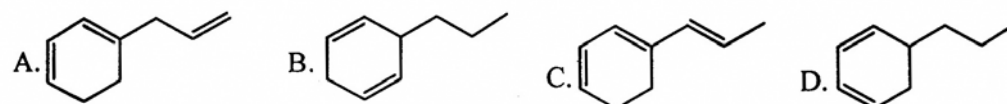
13. 下列碳负离子最稳定的是: ()



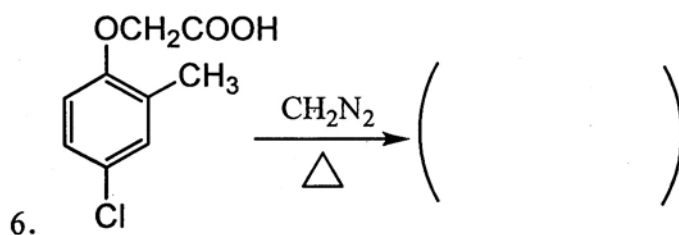
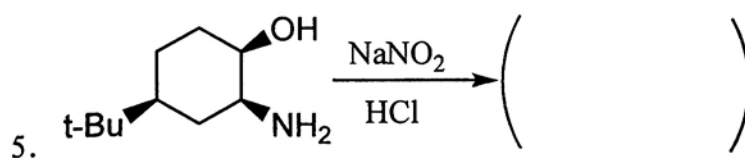
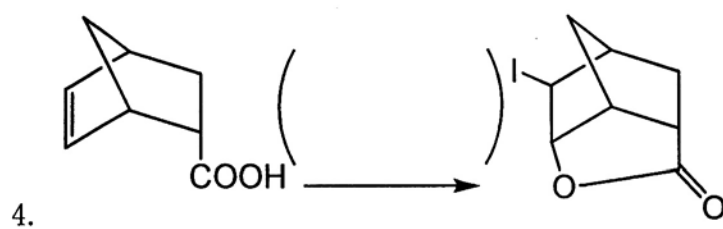
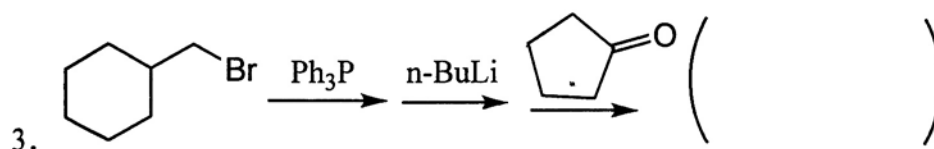
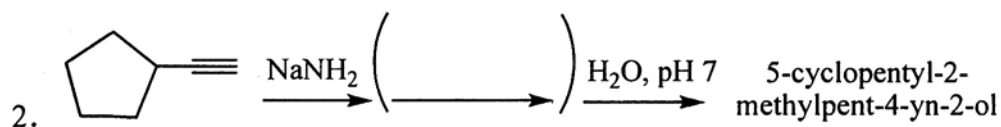
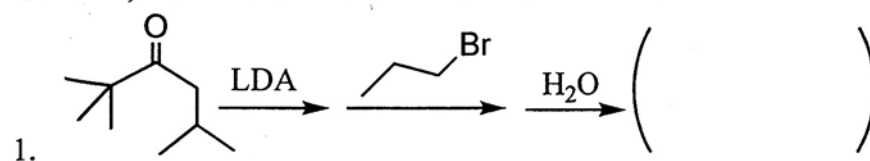
14. 如下反应步骤中, 反应产物 d 的结构式应为: ()

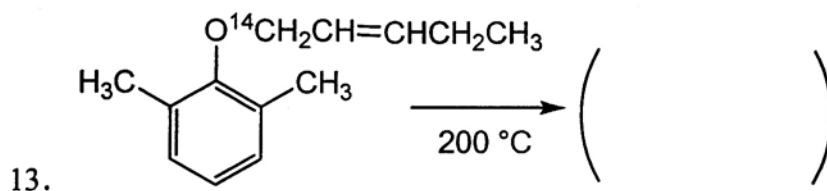
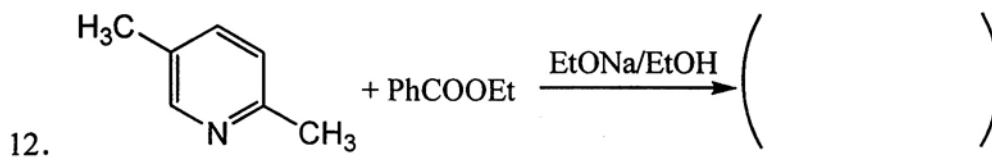
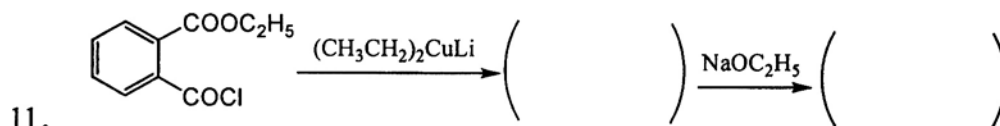
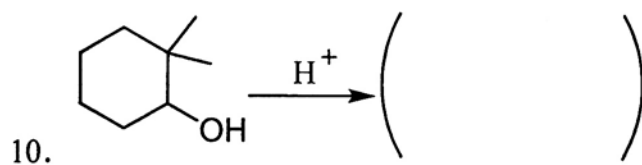
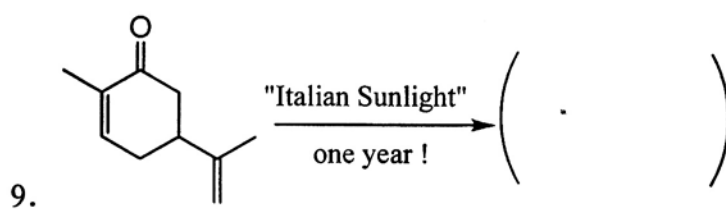
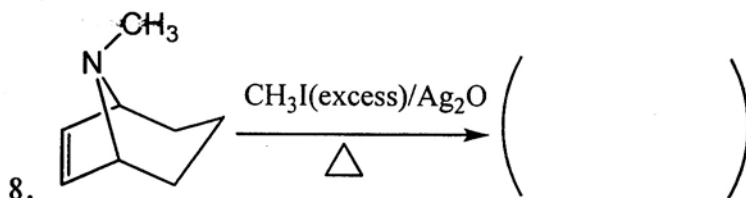
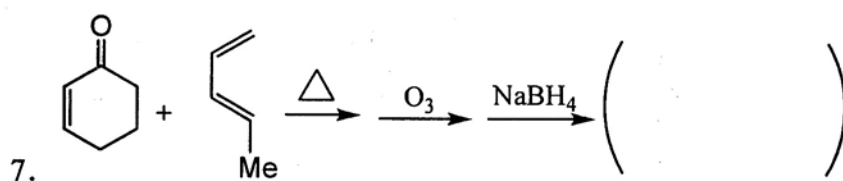


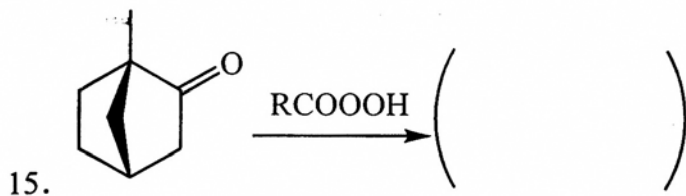
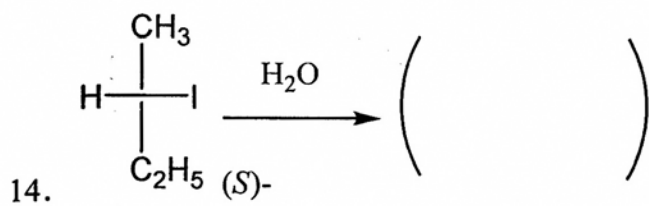
15. 指出下列哪一个化合物的紫外吸收光谱波长最短: ()



二、写出下列反应的主要产物，或所需的试剂(如有立体化学请注明) (每小题 2 分，共 30 分)

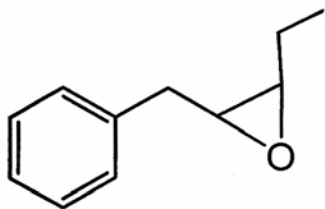






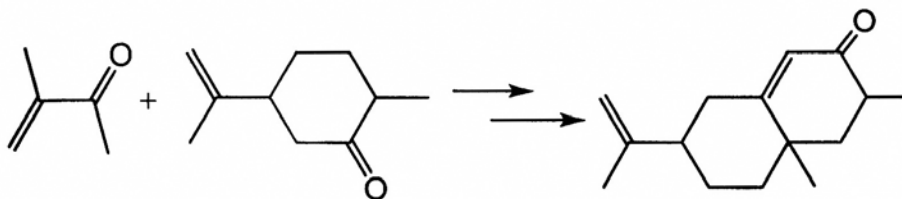
三、合成题（注意立体化学）（每小题 6 分，共 30 分）

1. 试以苄基溴和乙炔为原料及不多于二个碳的烷烃合成：

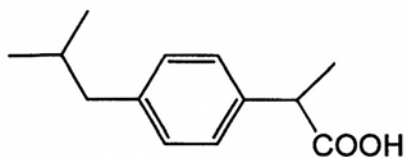


2. 从苯和其它试剂(含碳试剂只能有一个碳原子)合成甲基苯丙胺(N-methyl-1-phenylpropan-2-amine, 一种中枢兴奋药)。

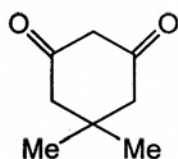
3. 完成下列转变：



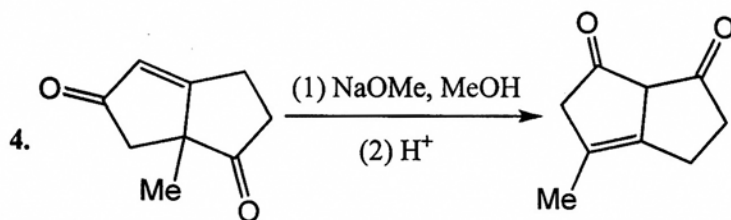
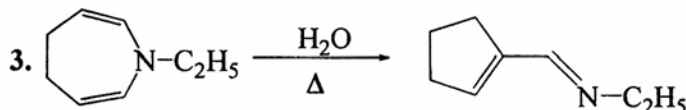
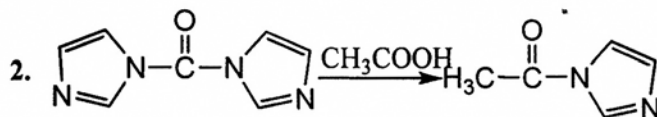
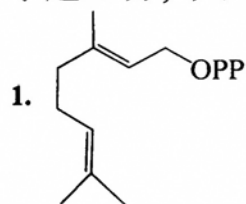
4. 由苯及不超过 4 个碳原子的有机原料和其它必要试剂合成：



5. 仅从乙酸甲酯和其它必要的试剂(如 LDA, 其它含碳试剂只能有一个碳原子)合成, 请至少提供 3 条有效的合成路线。



四、试为下述反应建议合理的、可能的、分步的反应机理 (每小题 6 分, 共 24 分)



五、推测下列化合物的结构 (第 1~3 小题每小题 6 分, 第 4 小题 8 分, 第 5 小题 10 分, 共 36 分)

1. 化合物 A, 分子式为 $C_{10}H_{14}O$, 能溶于 NaOH 水溶液, 而不溶于 $NaHCO_3$ 溶液, 与 Br_2/H_2O 反应得到化合物 B, 分子式为 $C_{10}H_{12}Br_2O$ 。化合物 A 的 IR 和 1H NMR 谱的数据如下:

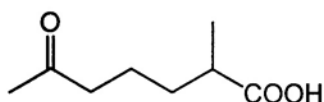
IR: 3250 cm^{-1} 有宽峰, 830 cm^{-1} 有吸收峰;

1H NMR: δ 1.3 (s, 9H), δ 4.9 (s, 1H), δ 7.0 (m, 4H)。

试推测 A 的结构, 并指出 IR 和 1H NMR 谱中各峰的相应归属。

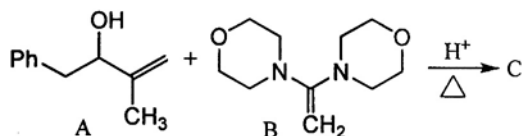
2. 2,3-二甲基-1,3-丁二烯的四氯化碳溶液在-20 °C 和避光条件下与氯气作用, 除得到 1,4-二氯-2,3-二甲基-2-丁烯 (45%) 外, 还得到产物 A (54%) 和产物 B (1%)。MS 显示产物 A 的最大 m/e 离子峰是 118 和 116, 并且在 m/e 81 有强的离子峰, 在 $^1\text{H NMR}$ 谱中, 产物 A 有 $\delta = 1.90$ (S, 3H)、4.20 (S, 2H), 另有四个峰分别在 $\delta = 6.06$ 、6.19、6.22 和 6.30, 它们代表 4H。产物 B 的 MS 最大离子峰也是 m/e 118 和 116, 在 B 的 $^1\text{H NMR}$ 谱中, 有 $\delta = 1.78$ (S, 3H)、1.85 (S, 3H)、6.20 (S, 1H), 另有两个峰分别在 $\delta = 5.08$ 和 5.00, 它们代表 2H。试推测 A 和 B 的结构, 并写出生成各种产物的反应式。

3. 分子式为 $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ 的化合物 A 与 $\text{CH}_2=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 反应, 得到化合物 B (C_9H_{16}), 用 LiAlH_4 处理 A 得互为异构体的非等量的 C 和 D, 分子式均为 $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$ 。C 和 D 在碱性条件下加热均能得到 E (C_8H_{14}), E 用臭氧氧化后还原水解得 F, F 进一步用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 氧化得到如下结构的化合物。请推测 A~F 的结构式, 并标出立体构型。



4. 从一植物中分离得到化合物 A ($\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_7$), 它可被 β -葡萄糖苷酶水解为 D-葡萄糖和一化合物 B ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$)。B 的 $^1\text{H NMR}$ 数据如下: δ 6.81 (s, 4H), 8.59 (s, 2H)。A 在碱性条件下用 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ 处理然后酸性水解得到 2,3,4,6-四-O-甲基-D-葡萄糖和化合物 C ($\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$), C 在 $\text{CH}_3\text{I}/\text{Ag}_2\text{O}$ 作用下可转化为化合物 D ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$), 其 $^1\text{H NMR}$ 数据为: δ 3.75 (s, 6H), 6.83 (s, 4H)。试给出化合物 A 的稳定构象及 B, C, D 的结构。

5. 由 A 和 B 在酸性催化下加热可得到 C (分子量: 273.17), C 的光谱数据如下表。试推测 C 的结构, 并给出相应的反应机理。



$^1\text{H NMR}(\text{ppm})$	IR
7.05–7.15, m, 5H; 5.80, t, $J = 6.3$ Hz, 1H; 3.67, t, $J = 6.5$ Hz, 4H; 3.47, t, $J = 6.5$ Hz, 4H; 3.22, d, $J = 6.3$ Hz, 2H; 2.34, t, $J = 7.4$ Hz, 2H; 2.12, t, $J = 7.4$ Hz, 2H; 1.71, s, 3H.	1685 cm^{-1}