

# 中国科学技术大学

## 2011 年硕士学位研究生入学考试试题 (有机化学)

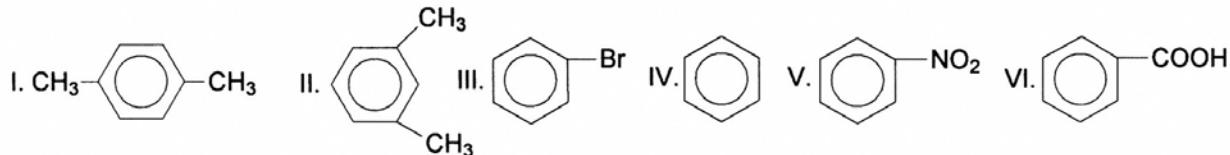
所有试题答案写在答题纸上，答案写在试卷上无效

需使用计算器

不使用计算器

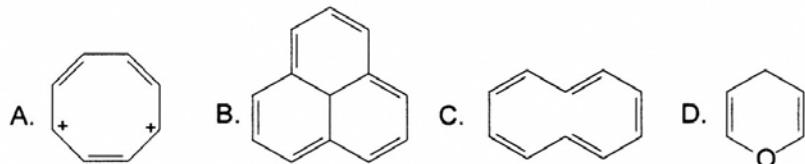
### 一、选择题 (每小题 2 分, 共 30 分)

1. 下列化合物苯环上的亲电取代反应活性顺序正确的是: ( )

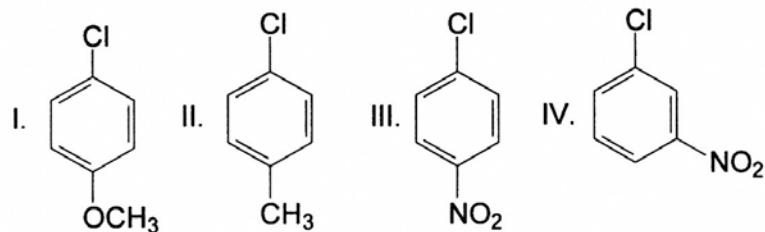


- A. I > II > III > IV > V > VI      B. I > II > IV > III > V > VI  
C. II > I > IV > III > VI > V      D. II > I > IV > III > V > VI

2. 请选出下列化合物中具有芳香性的化合物: ( )



3. 下面化合物芳环上起亲核取代反应速率顺序? ( )



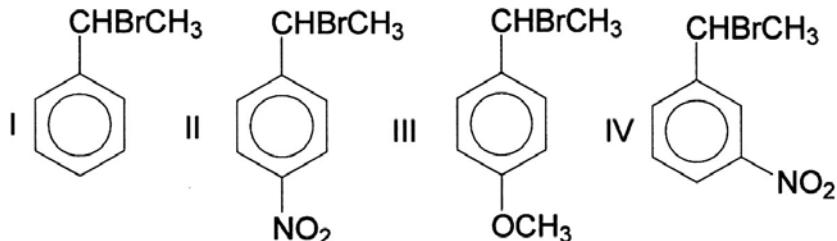
- A. I > II > III > IV      B. IV > III > II > I  
C. I > II > IV > III      D. III > IV > II > I

4. 试比较下列化合物在无水丙酮中与 KI 反应速度的快慢顺序( )



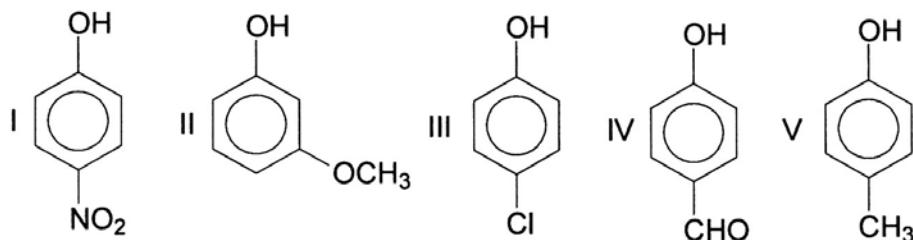
- A. II > I > III > IV      B. III > I > II > IV  
 C. II > III > I > IV      D. IV > III > I > II

5. 下列卤代烷，在按 E1 机理消去时的反应速度由快到慢的顺序为？（ ）



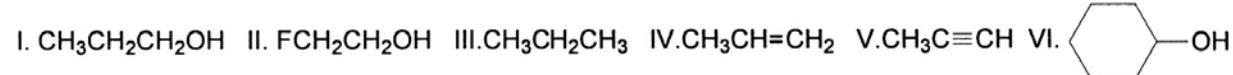
- A. III > IV > II > I      B. III > I > IV > II  
 C. III > I > II > IV      D. I > III > IV > II

6. 下列酚的酸性强弱次序如何？（ ）



- A. I > IV > III > V > II      B. II > III > I > IV > V  
 C. II > V > III > IV > I      D. I > IV > III > II > V

7. 下列各化合物的酸性顺序为？（ ）



- A. I > II > VI > V > IV > III      B. V > II > VI > I > IV > III  
 C. II > I > VI > V > IV > III      D. II > VI > I > V > IV > III

8. 下列各化合物的亲核加成反应活性次序如何？（ ）

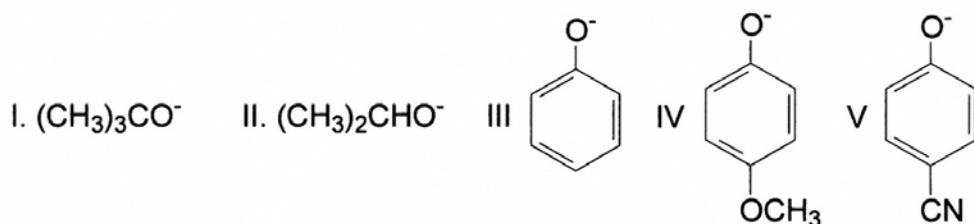


- A. I > III > II > V > IV      B. III > I > II > IV > V  
 C. II > III > I > V > IV      D. I > III > II > IV > V

9. 下面四个化合物中,可以在乙醚中形成稳定的格式试剂的是( )

- A. B.  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$  C.  $\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$  D.  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$

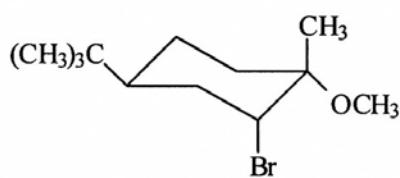
10. 下面化合物的碱性顺序为? ( )



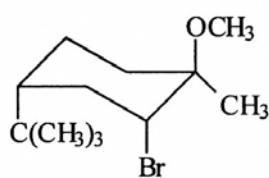
- A. I > II > IV > III > V      B. I > II > V > III > IV  
C. II > I > IV > III > V      D. IV > III > V > I > II

11. 1-甲基-4-叔丁基环己烯与溴在稀甲醇溶液中的加成产物是: ( )

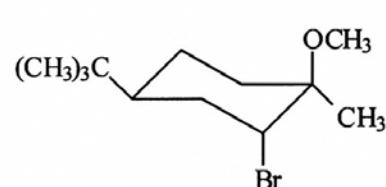
(A)



(B)



(C)



(D)



12. 比较  $\text{CH}_4$ (I),  $\text{NH}_3$ (II),  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ (III),  $\text{H}_2\text{O}$ (IV)四种化合物的酸性大小: ( )

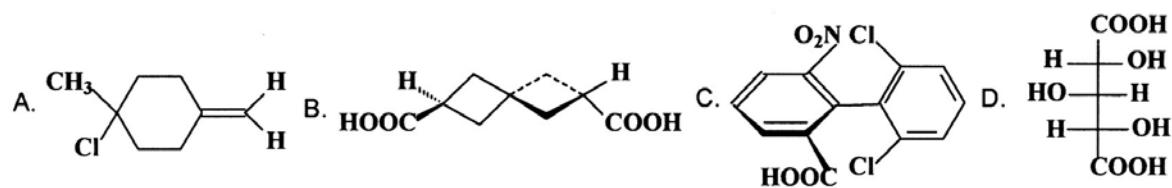
- A. I>II>III>IV      B. III>IV>II>I  
C. I>III>IV>II      D. IV>III>II>I

13. 比较下列化合物碱性的强弱顺序: ( )

- I.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^-$ , II.  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}^-$ , III.  $\text{CH}_3\text{CHBrCOO}^-$ , IV.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$ ,  
V.  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}^-$ , VI.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}^-$ , VII.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^-$

- A. VII > VI > V > I > II > IV > III      B. VII > VI > V > I > III > IV > II  
C. VII > VI > I > V > II > IV > III      D. VII > VI > I > V > III > IV > II

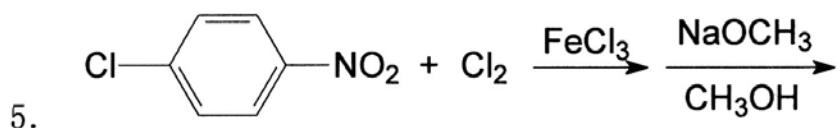
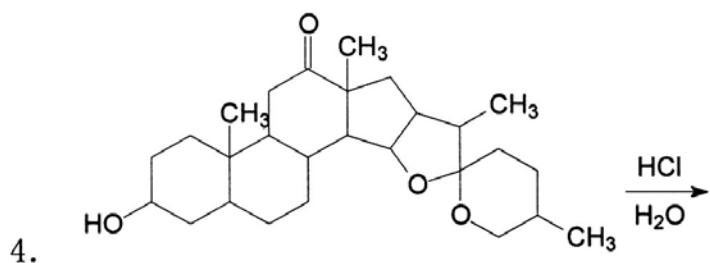
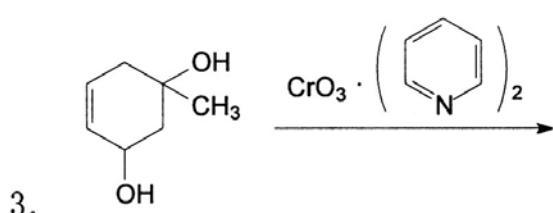
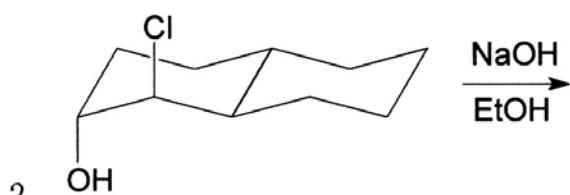
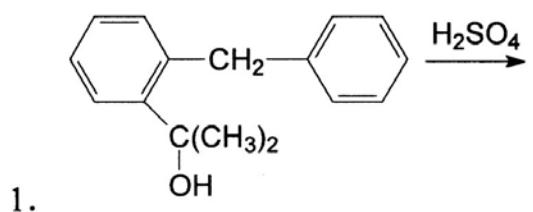
14. 下列化合物中具有手性的化合物是：( )

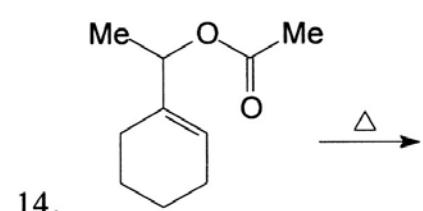
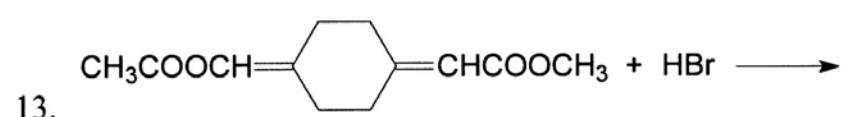
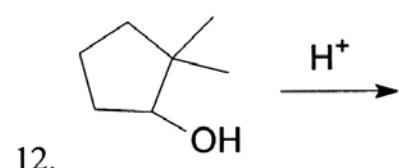
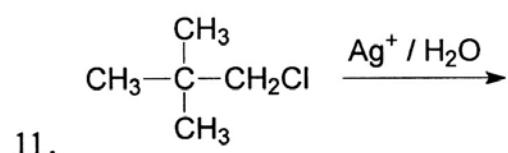
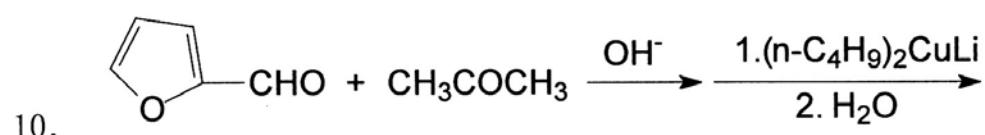
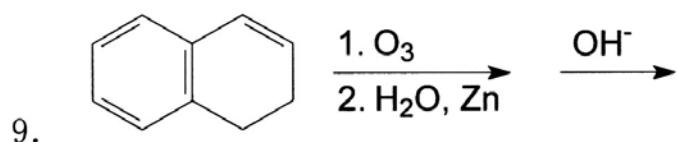
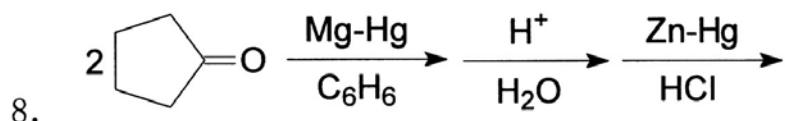
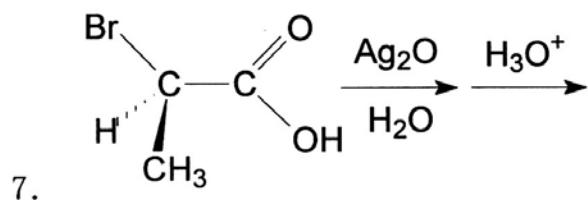
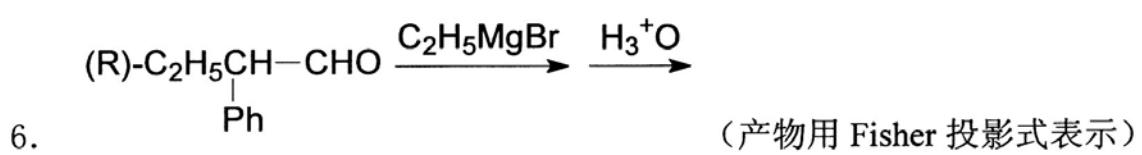


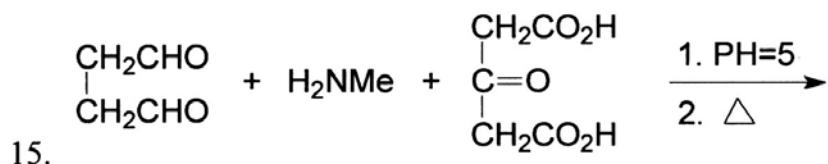
15. 苯(I), 呋喃(II), 吡咯(III), 嘧吩(IV), 发生亲电取代反应的次序：( )

- A. I > II > III > IV    B. II > I > III > IV    C. IV > III > II > I    D. III > II > IV > I

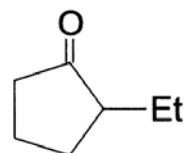
二、完成反应式，如有立体化学问题请注明（每题 2 分，共 30 分）



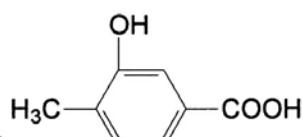




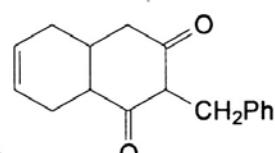
### 三、合成题（每小题 6 分，共 30 分）



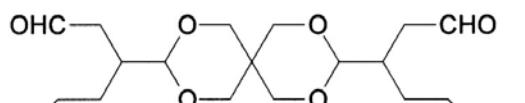
1. 用丙二酸二乙酯与不超过 4 个碳的化合物为原料合成：



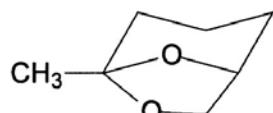
2. 以甲苯为原料合成



3. 用苯和不超过四个碳的有机原料及合适的无机试剂合成



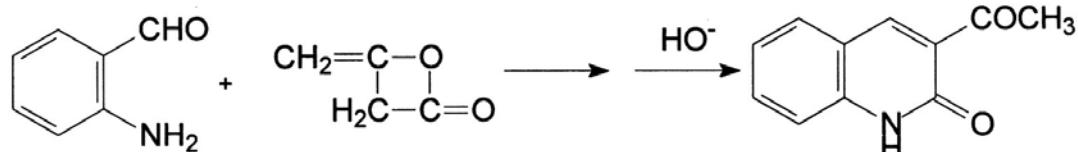
4. 用不多于四个碳的有机物合成



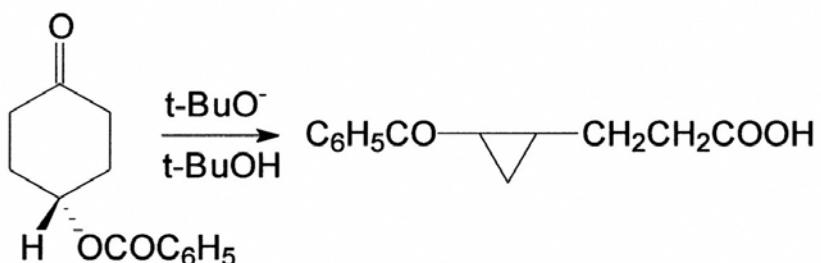
5. 由乙酰乙酸乙酯、丙烯酸乙酯以及  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$  合成

### 四、机理题（每小题 6 分，共 30 分）

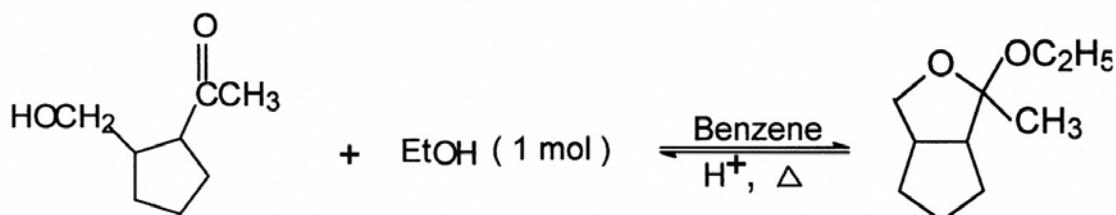
1. 试为下述反应建议合理的、可能的、分步反应机理：



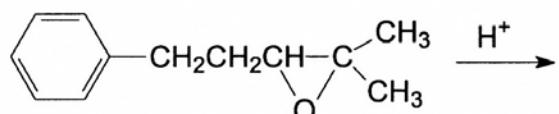
2. 试为下述转换建议合理的、可能的、分步反应机理:



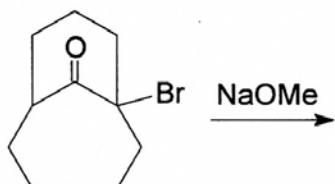
3. 试为下述转换建议合理的、可能的、分步反应机理:



4. 预测下述反应得产物，并建议合理的、可能的、分步的反应机理。



5. 预测下述反应得产物，并建议合理的、可能的、分步的反应机理。



## 五、推结构（共 30 分）

1. (10 分) 有一未知物经元素分析: C, 68.13%; H, 13.72%; O, 18.15%, 测得相对分子量为 88.15。与金属钠反应可放出氢气。该未知物的红外谱图显示  $3200-3500\text{cm}^{-1}$  处有强的吸收峰, 其核磁共振谱在 0.9ppm 处有一个二重峰(6H); 1.1ppm 处有一个二重峰(3H); 1.6ppm 处有一个多重峰(1H); 2.6ppm 处有一个单峰(1H); 3.5ppm 处有一个多重峰(1H)。推测该未知物的结构，并指认各峰的归属。

2. (10 分) 某 D 型单糖 A 的分子式为  $C_5H_{10}O_5$ , 有变旋现象。A 用溴水氧化得到 B, B 有光活性, 且很快形成内酯 C。A 用稀硝酸氧化得到 D, D 无光活性。A 与甲醇及含 HCl (气) 的溶液作用, 生成  $\alpha$ -糖苷 E 及  $\beta$ -糖苷 F, 再用  $(CH_3O)_2SO_2-NaOH$  使之完全甲基化, 得到多甲基衍生物 G、H, 它们的化学式均为  $C_9H_{18}O_5$ 。将 G 和 H 进行酸性水解得到 I 和 J, 然后用浓硝酸谨慎氧化, 得到最长碳链的二元酸 K, K 的分子式为  $C_6H_{10}O_6$ , 无旋光性。推测单糖 A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K 的结构式。

3. (10 分) 有一化合物 A 分子式为  $C_{12}H_{20}$ , 具有光活性, 在铂催化下加一分子氢得到两个异构体 B 和 C, 它们的分子式为  $C_{12}H_{22}$ ; A 臭氧化还原只得到一个化合物 D, 分子式为  $C_6H_{10}O$ , 也具有光活性, D 与羟氨反应得到 E, 其分子式为  $C_6H_{11}NO$ , D 与  $DCl$  在  $D_2O$  中可以与  $\alpha$ -活泼氢发生交换反应得到  $C_6H_7D_3O$ , 表明有三个  $\alpha$ -活泼氢, D 的核磁共振表明只有一个甲基, 是二重峰, 试推测 A, B, C, D, E 的结构。