

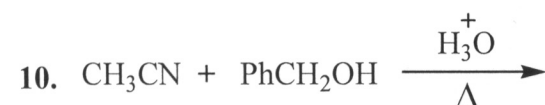
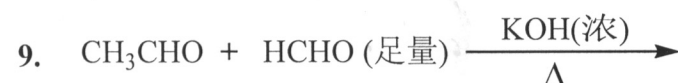
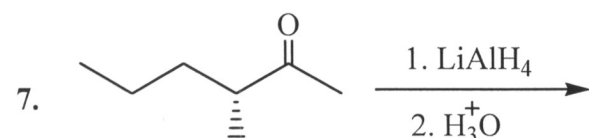
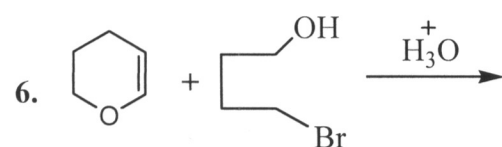
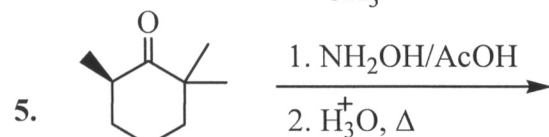
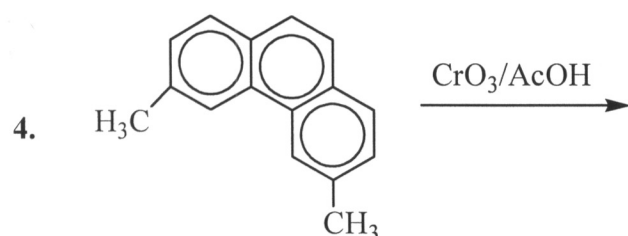
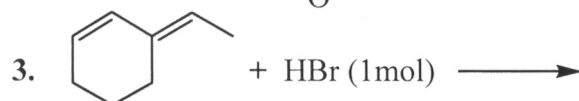
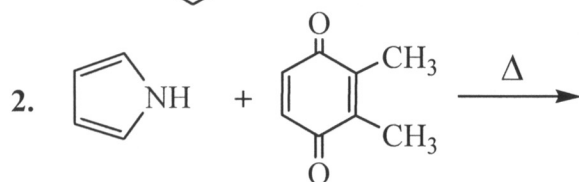
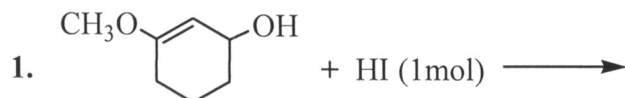
## 2010 年博士学位研究生入学考试试卷

考试科目:有机化学

使用单位:中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

所有试题答案写在答题纸上, 答案写在试卷上无效

一、完成下列反应, 给出反应的主要产物(涉及立体化学问题须标明产物的空间相对位置关系)(每小题 2 分, 共 20 分)

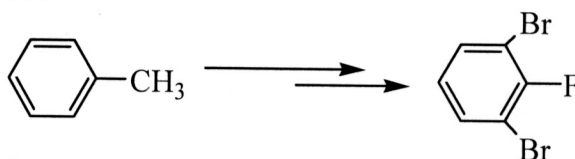


二、在括号内填充适当的反应物或反应条件完成下列反应（每小题 2 分，共 20 分）

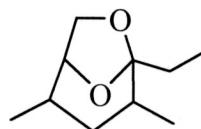
- $$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{( ? )}]{\text{( ? )}} \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}(\text{I})\text{CH}_3$$
- $$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH} \xrightarrow[\text{( ? )}]{\text{( ? )}} \text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{Br})\text{CH}_2\text{Br}$$
- $$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5 + \text{( ? )} \xrightarrow[\Delta]{\text{H}_3\text{O}^+} \text{CH}_3\text{O}-\text{C}_{10}\text{H}_6$$
- $$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3 + \text{Br}_2 \xrightarrow{\text{( ? )}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{Br})\text{CH}_3$$
- $$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{( ? )}} \text{C}_{10}\text{H}_7\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$$
- $$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O} + \text{CH}_3\text{MgI} \xrightarrow{\text{( ? )}} \xrightarrow{\text{( ? )}} \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$$
- $$\text{PhCHO} + \text{BrCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \xrightarrow[\Delta]{\text{( ? )}} \xrightarrow[\Delta]{\text{H}_3\text{O}^+} \text{PhCH}=\text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$$
- $$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{COCl} \xrightarrow{\text{( ? )}} \text{C}_6\text{H}_{11}\text{CHO}$$
- $$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{C}(=\text{O})\text{C}_2\text{H}_5 \xrightarrow[\text{( ? )}]{\text{( ? )}} \xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}} \text{C}_6\text{H}_{11}\text{C}(=\text{O})\text{C}_2\text{H}_5$$
- $$\text{C}_{18}\text{H}_{32} \xrightarrow{\text{( ? )}} \text{C}_{18}\text{H}_{32} + \text{( ? )}$$

## 三、合成题（每小题 4 分，共 20 分）

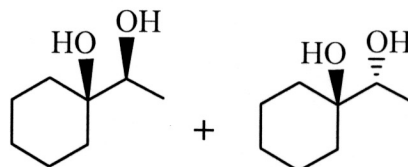
1. 选用适当的方法和试剂实现如下所示转换：



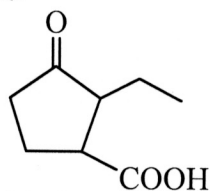
2. 以不超过三个碳原子的有机化合物为起始物合成：



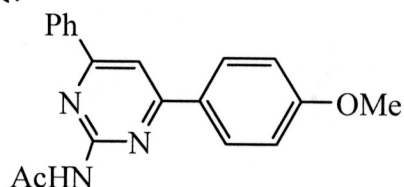
3. 以不超过四个碳的有机化合物为原料合成：



4. 以乙酸乙酯为原料辅以必要的试剂合成：

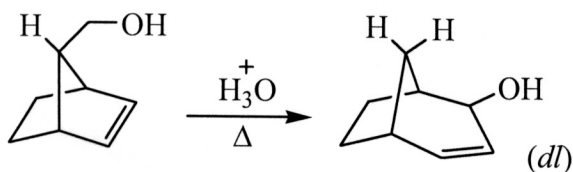


5. 以苯和乙酸乙酯为原料辅以必要的试剂合成：

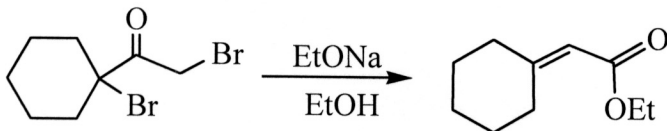


## 四、给出下列各转换的分步、合理的机理（每小题 4 分，共 20 分）

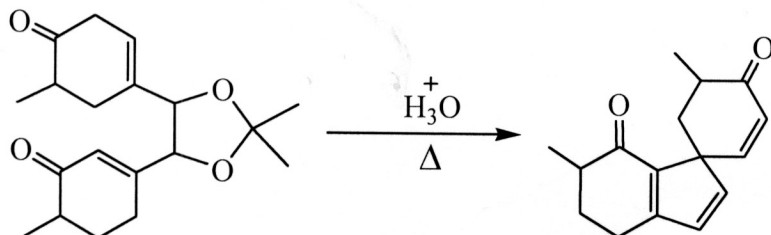
1.



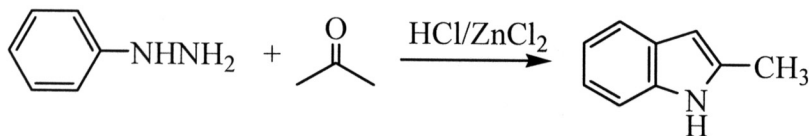
2.



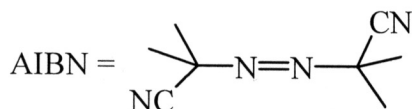
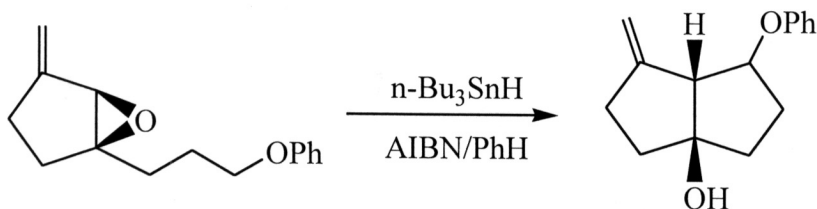
3.



4.



5.



## 五、结构解析 (每小题 10 分, 共 20 分)

1. 具有光学活性的 D-己醛糖 A 用 Kiliani 氰化增碳法合成得到两个新的 D-庚醛糖 B 和 C, B 用  $\text{NaBH}_4$  还原得到具有光学活性的 D, 而 C 经  $\text{NaBH}_4$  还原得到没有光学活性的 E; A 经 Ruff 降解得到 F, 用稀硝酸氧化 F 得到 G, F 和 G 都具有光学活性; F 再经 Ruff 降解得到具有光学活性的 H, 用稀硝酸氧化 H 得到无光学活性的 I。试推导出 A、B、C、D、E、F、G、H、I 的结构, 并用 Fischer 投影式表示; 此外, 哪一种糖可经差向异构化得到 F, 给出该糖的 Fischer 投影式。

2. 化合物 A 的分子式为  $\text{C}_6\text{H}_{10}$ , 其四氯化碳溶液在  $-20^\circ\text{C}$  和避光条件下与氯气作用, 分离反应液得到 1,4-二氯-2,3-二甲基-2-丁烯 (45%), 此外还得到产物 I (54%) 和产物 II (1%)。产物 I 的 MS 分析显示, 质荷比最大的离子峰是 118 和 116, 并且在  $m/e=81$  有强的离子峰, 在产物 I 的  $^1\text{H-NMR}$  谱中, 有  $\delta=1.90$  (s, 3H) 和  $\delta=4.20$  (s, 2H) 吸收信号, 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 II 的 MS 中质荷比最大离子峰也是 118 和 116, 在 II 的  $^1\text{H-NMR}$  谱中, 有  $\delta=1.78$  (s, 3H)、 $\delta=1.85$  (s, 3H) 和  $\delta=6.20$  (s, 1H), 另有两个峰分别在  $\delta=5.08$  和  $\delta=5.00$ , 它们代表 2H。试推测 I 和 II 的结构, 给出其  $^1\text{H-NMR}$  谱吸收峰的归属, 并写出生成各种产物的反应式。