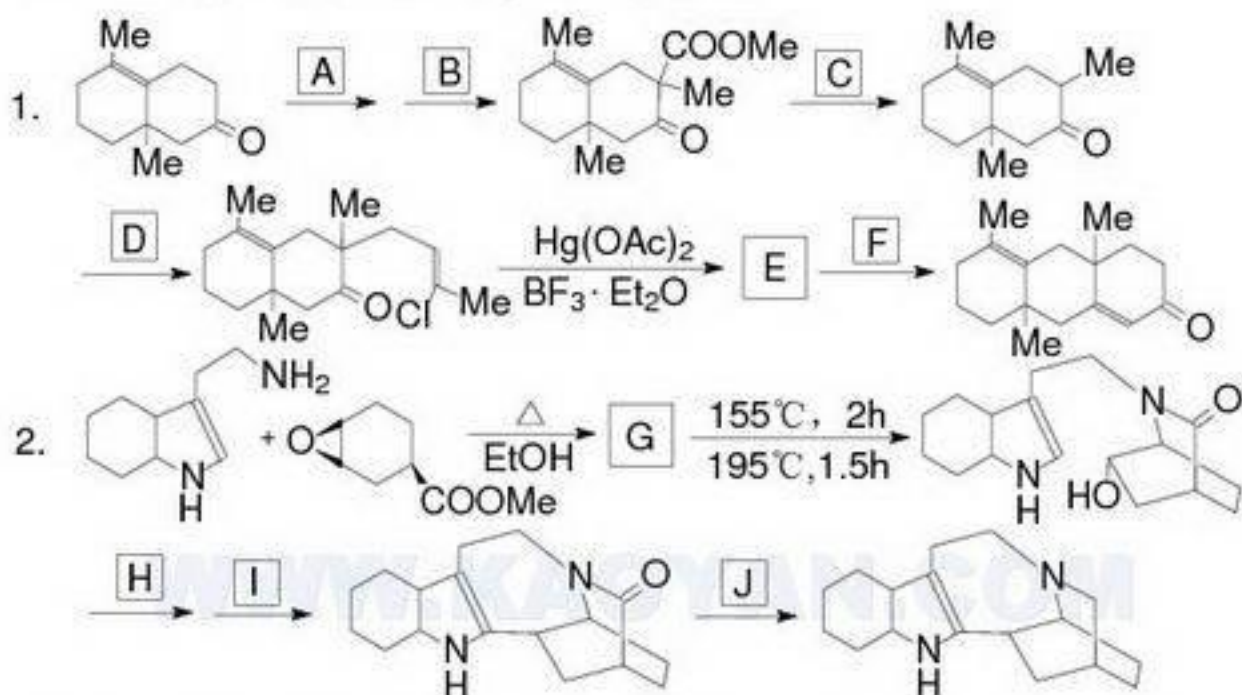
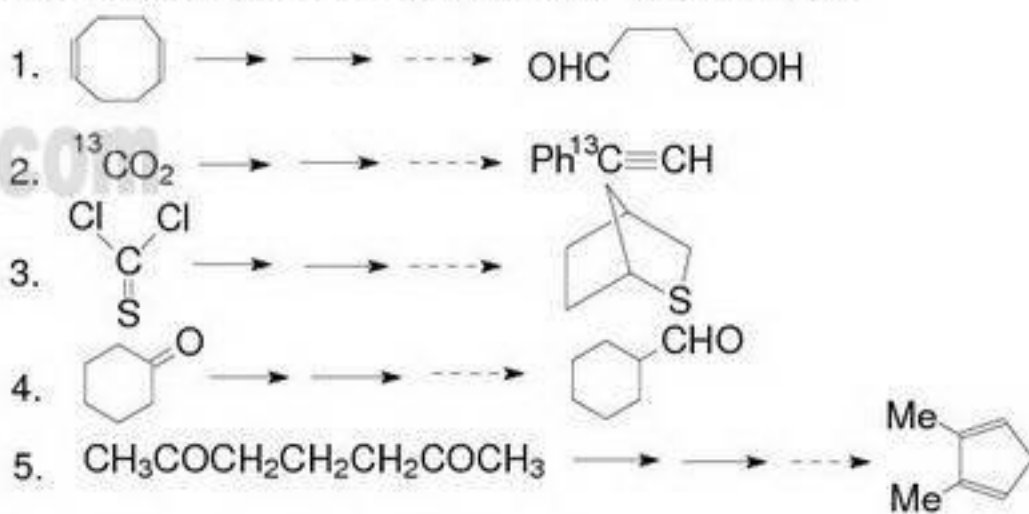


1986 年硕士学位研究生入学考试试题  
有机化学

一、填充题（共 10 分，每个空框 1 分），写出下列合成步骤空框中的化学结构或反应条件（每个空框，可能有几种试剂）：

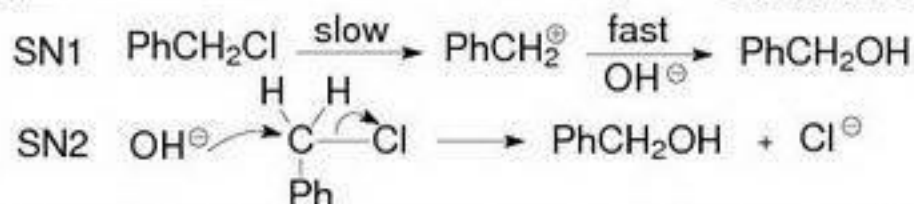


二、(共 20 分, 每题 4 分) 用常见试剂, 完成下列合成



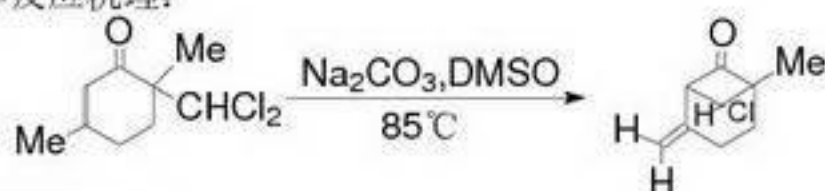
三、反应机理（共 12 分，每题 4 分）：

1. 反应:  $\text{PhCH}_2\text{Cl} + \text{OH}^\ominus \longrightarrow \text{PhCH}_2\text{OH}$  可能有两种机理, 即:

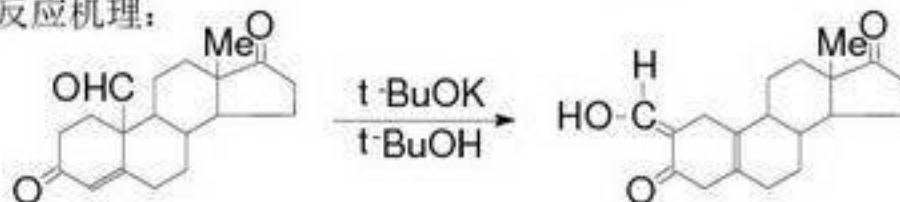


请设计至少两个不同的实验，来确证这一反应是按哪种机理进行的。

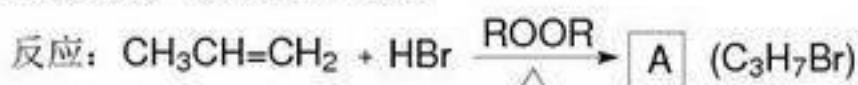
2. 解释反应机理:



3. 解释反应机理:



四, 共 8 分, 每个空框 2 分。



1. 化合物 A 有三个  $^1\text{H}$ NMR 信号      2.  $\text{ROOR} \xrightarrow{\Delta} \text{[B]}$

3. [B] + HBr  $\longrightarrow$  [C] + Br $\cdot$       4. Br $\cdot$  +  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 \longrightarrow$  [D]

5. [D] + HBr  $\longrightarrow$  [A] + Br $\cdot$

五, (14 分) 已知化合物 A, 分子式为  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$ , IR 和 UV 证明分子无羟基, 羰基以及共轭键, A 经  $\text{LiAlH}_4$  处理仍回收得 A;  $\delta$  0.87 (3H, t,  $J=6$ ), 1.30 (3H, s), 3.78 (1H, t), 3.98 (1H, t)。其余质子化学位移在 1.35~1.80ppm 范围内, 在 3.78ppm 的质子同 3.98ppm 质子间偶合常数接近零。A 经氢解碳骨架测定得正壬烷, 试写出 A 的结构式。

六, (8 分) 一直链羧酸甲酯的分析数据如下: 高分辨质谱中最大质荷比为 238.193  $\lambda_{\text{max}}$  231.5nm ( $\epsilon_{\text{max}}$ , 30000);  $\delta$  5.2~6.5 (4H, m), 3.6 (3H, s), 3.0 (2H, d), 2.2 (2H, q), 1.3 (12H, 宽), 0.9 (3H, t)。C, H, O 组合的分子量表如下:

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_4$	$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_3$	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4$	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2$	$\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_3$	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$	$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}$	$\text{C}_{17}\text{H}_2\text{O}_2$
238.1205	238.1569	238.0266	238.1934	238.0630	238.0994	238.1358	238.0054

求此羧酸甲酯的结构。

七, (12 分) 化合物 A 的分子式为  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}$ , 是光学活性化合物, 它与  $\text{H}_2/\text{Pt}$  反应生成两个异构体 B 和 C ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}$ ), A 经臭氧氧化后仅生成 E ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ ), 也是光学活性化合物, E 与羟胺反应生成 F ( $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ ), E 用  $\text{DCI}/\text{D}_2\text{O}$  处理 12h, 得 G, G 在质谱中的分子量为 101, NMR 中显示仅有一个甲基, 试推出 A, B, C, E, F, G 的结构。

八, (共 8 分, 每小题 0.5 分) 将下表中的空白处分别用后面所写的“供选择用的答案”填入, 只须填“供选择用答案”前面的号码 (每一格中只能填一个号码):

“供选择用答案”: (1) 构型翻转。(2) 依赖于亲核试剂和底物的浓度。(3) 单分子过程。(4) 高介电常数的质子溶剂加速反应速率。(5) 重排很少发生。(6) 反应过程中有一个中间体生成。(7) 双分子, 一步过程。(8) 消旋化。(9) 增加亲核度, 反应速率增加。(10) 连接离去基团的碳原子上的烷基数目增加, 反应速度降低。(11) 反应速率与亲核试剂的浓度无关。(12) 可有重排发生。(13) 没有中间体形成。(14) 一个。(15) 二个。(16) 溶剂效应小。(17) 与亲核试剂的亲核度无关。(18) 连接离去基团的碳原子上的烷基

数目增加，反应速率增加。

特 征	SN1	SN2
例如：立体化学	1	8
a, 反应机理		
b, 亲核试剂浓度对反应速率影响		
c, 亲核试剂的亲核度对反应速率影响		
d, 溶剂对反应速率影响		
e, 烷基结构对反应速率影响		
f, 发生重排的倾向性		
g, 反应过程中中间体的数目		
h, 反应过程中过渡态的数目		

九，共（8分，每题2分）写出下列化合物的肯恩光异构体的结构式，并说明是什么异构体？

- 1, 环辛稀    2, 己二烯-2, 4    3, 环丁烷-1, 2-二羧酸
- 4, 碘化甲, 乙, 丙, 苯基铵

WWW.KAOYAN.COM

kaoyan.com  
考研加油站

kaoyan.com



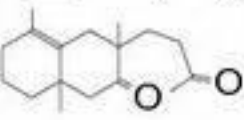
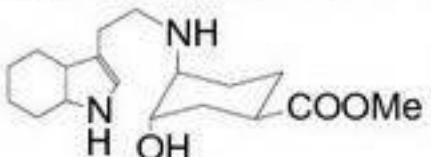
# 中国科学院

## 1986 年硕士学位研究生入学考试试题


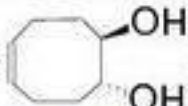

### 有机化学答案

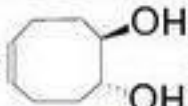
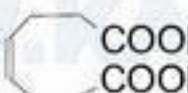

一、填充题 (共 10 分, 每个空框 1 分), 写出下列合成步骤空框中的化学结构或反应条件 (每个空框, 可能有几种试剂):

- [A]  $\text{NaH}, (\text{CH}_3)_2\text{CO}$  [B]  $\text{Na}, \text{CH}_3\text{I}$  [C]  $\text{Ba}(\text{OH})_2, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{H}_2\text{O}$

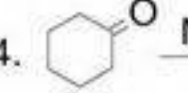
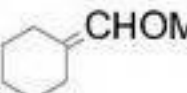
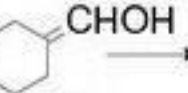
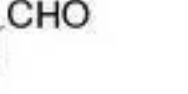
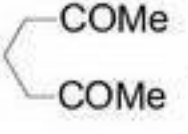
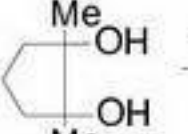
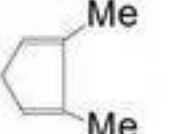
[D]  $\text{NaH}, \text{DMSO}, \text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$  [E]  [F]  $\text{K}_2\text{CO}_3, \text{CH}_3\text{OH}$
- [G]  [H]  $\text{TsCl}/\text{Py}$  [I]  $\text{AlCl}_3, \text{PhMe}$  [J]  $\text{LiAlH}_4$

二、(共 20 分, 每题 4 分) 用常见试剂, 完成下列合成

-   $\xrightarrow[\text{OH}^-]{\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCOOH}}$    $\xrightarrow{\text{NaIO}_4}$  

  $\xrightarrow{\text{Jones oxidation}}$    $\xrightarrow{\text{O}_3}$  
- $\text{PhMgBr} + {}^{13}\text{CO}_2 \longrightarrow \text{Ph}^{13}\text{COOH} \xrightarrow{\text{SOCl}_2} \text{Ph}^{13}\text{COCl}$

$\text{Ph}^{13}\text{COCl} \xrightarrow{\text{Me}_2\text{Cd}} \text{Ph}^{13}\text{COMe} \xrightarrow{\text{PCl}_3} \text{Ph}^{13}\text{CCl}_2\text{Me} \xrightarrow{\text{NaNH}_2} \text{Ph}^{13}\text{C}\equiv\text{CH}$
- $\text{ClCCl} + \text{Cyclopentadiene} \longrightarrow \text{Bicyclic Chloride} \xrightarrow{\text{Cyclohexanecarboxylic acid}} \text{Bicyclic Sulfonate}$

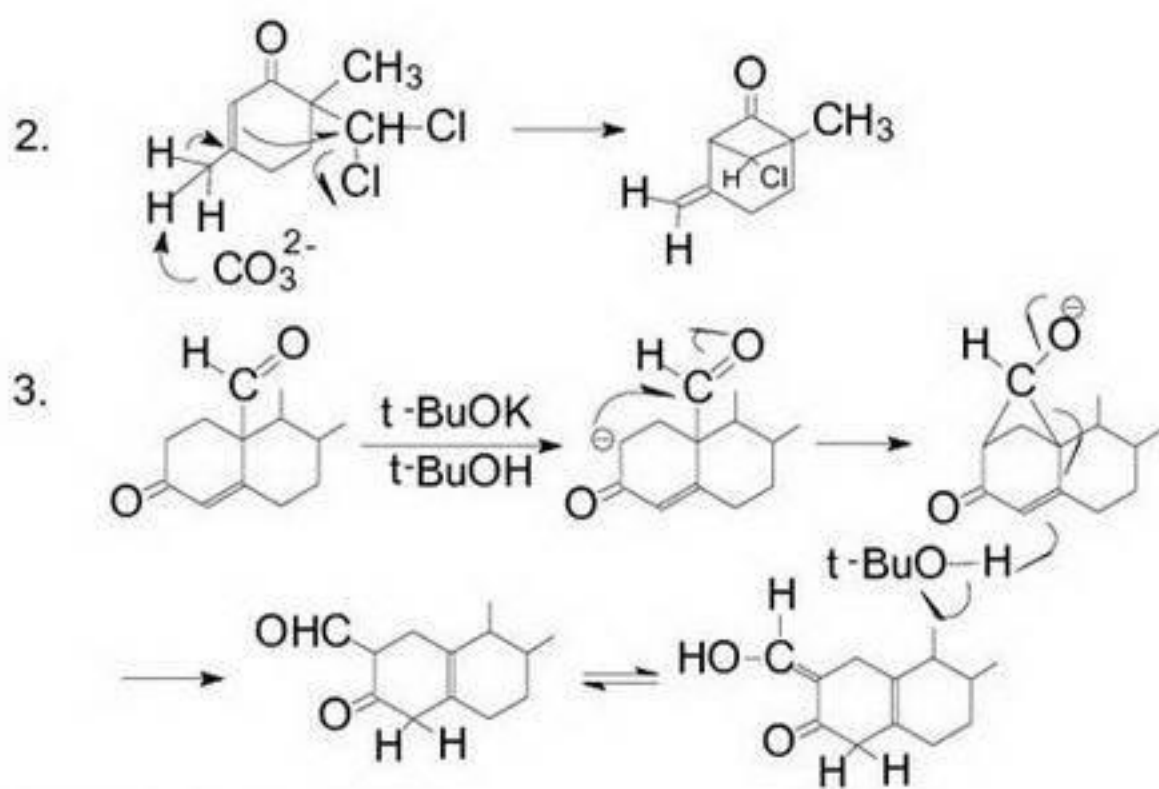
$\text{Bicyclic Chloride} \xrightarrow[\text{Pd}(\text{OH})_2, \text{NaH}]{\text{H}_2} \text{Bicyclic Sulfonate} \xrightarrow{\text{LiAlH}_4} \text{Bicyclic Thiol}$
-   $\xrightarrow{\text{MeOCH=PPh}_3}$    $\xrightarrow{\text{H}^+}$    $\longrightarrow$  
-   $\xrightarrow{\text{Mg-Hg}}$    $\xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\text{KHSO}_4}$  

三、反应机理 (共 12 分, 每题 4 分):

- (1) 用 D 代 H 得光学活性  $\text{Ph}\overset{\text{H}}{\underset{\text{D}}{\text{C}}}\text{Cl}$  看产物是反转还是消旋化;

(2) 测反应速度,  $\text{SN}_2$  依赖于  $[\text{RX}]$  和  $[\text{OH}^-]$ , 而  $\text{SN}_1$  只依赖于  $[\text{RX}]$ , 不依赖于  $[\text{OH}^-]$ ;

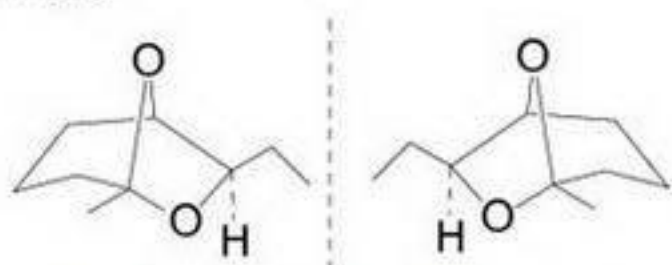
(3) 苯环上装极性基团, 由 Hammett 方程式, 求出  $\rho$ , 若  $\rho$  为负值, 则是  $\text{SN}_1$ ;  $\rho$  为正值, 则是  $\text{SN}_2$ 。



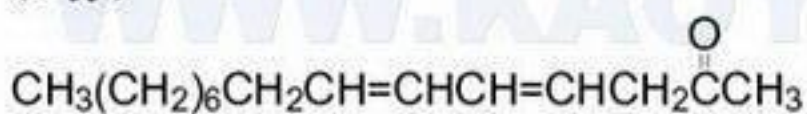
四, 共 8 分, 每个空框 2 分。

[A]  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$  [B]  $2\text{RO}\cdot$  [C]  $\text{ROH}$  [D]  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{Br}$

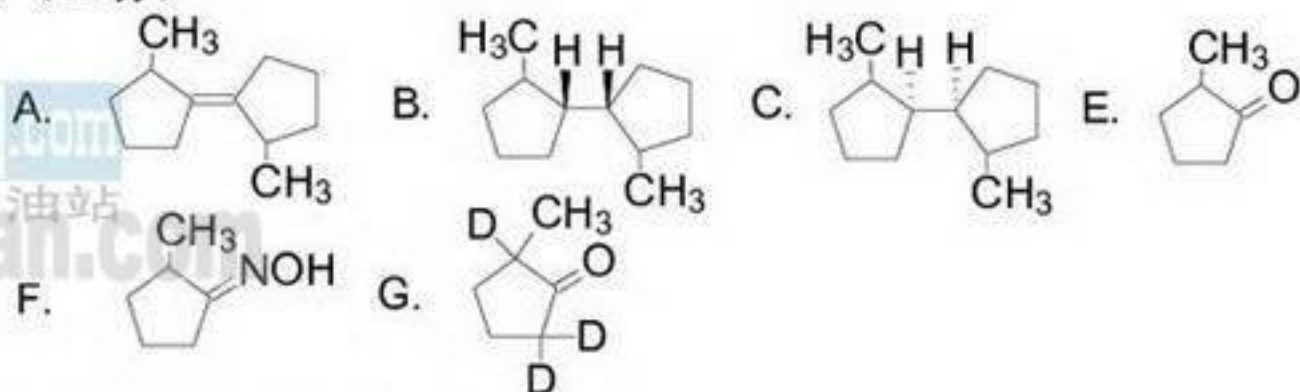
五, (14 分)



六, (8 分)



七, (12 分)



八, (共 8 分, 每小题 0.5 分)

	a	b	c	d	e	f	g	h
SN1	7	2	9	16	10	5	13	14
SN2	3	11	17	4	18	12	6	15

九, 共 (8 分, 每题 2 分)

