

中国科学院

一九九七年招收硕士学位研究生入学考试试题

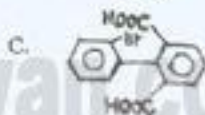
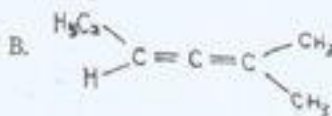
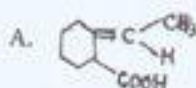
试题名称: 有机化学

一、回答问题(15分)

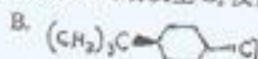
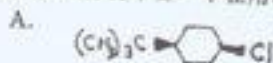
1. 分子式 C_8H_{14} 且具有三元环的所有异构体(包括顺反、对映异构体)共有多少个?

- A. 7个 B. 6个 C. 5个 D. 4个

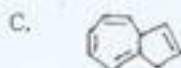
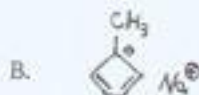
2. 下列化合物哪一个能拆分为对映体



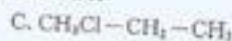
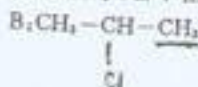
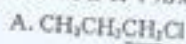
3. 下列化合物中哪一个在用乙醇钠的乙醇溶液处理时易发生 E_2 反应



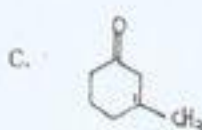
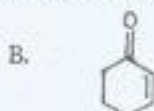
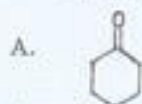
4. 下列化合物哪几个具有芳香性



5. 下列化合物中用黑线标记的氢原子, 哪个在 NMR 的较低场



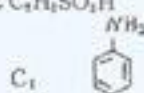
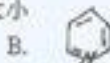
6. 排列下列化合物紫外光谱吸收波长的长短顺序



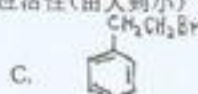
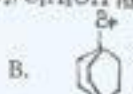
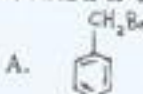
7. 比较下列化合物酸性大小



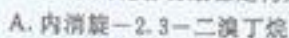
8. 比较下列化合物碱性大小



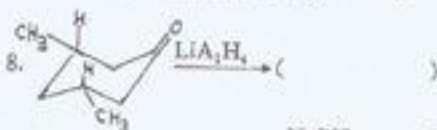
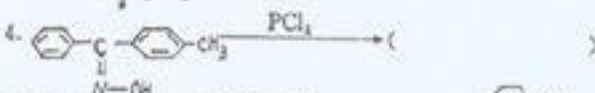
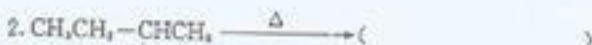
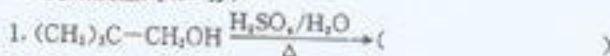
9. 下列化合物与 $\text{AgNO}_3/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶液反应活性(由大到小)

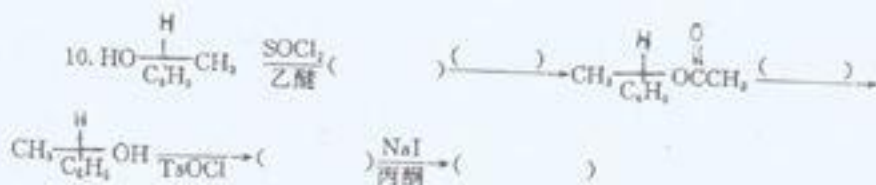


10. 画出下列化合物最稳定构象(优势构象)



二、完成反应式(20分)





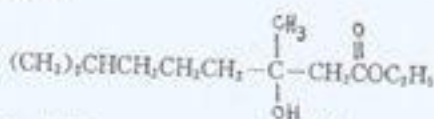
表示产物最终立体结构

三、试为下列各反应提出其合理的反应机理(20分)



四、合成题:(20分)

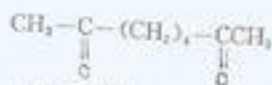
1. 以乙酰乙酸乙酯、6C以下有机物及必要无机试剂合成:



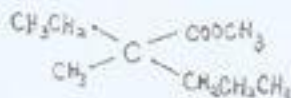
2. 由苯合成: $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ (可加必要有机、无机试剂)

3. 由 合成 (可加必要有机、无机试剂)

4. 由丙酮、C₃以下有机原料及无机原料合成:



5. 以不超过 C_4 有机物及无机试剂合成:



五、测定结构(20分)

1. 某化合物 A (含一个溴原子), 与溴作用生成含有三个溴原子化合物 B. A 能使 KMnO_4 水溶液褪色, 生成含有一个溴的 1,2-二醇. A 易和 NaOH 作用生成 C 和 D. C 和 D 氯化后分别产生两种互为异构体的饱和一元醇 E 和 F. E 比 F 易脱水, E 脱水后产生两个异构化合物, F 脱水后只生成一个化合物, 这些脱水化合物都还原成正丁烷, 写出 A、B、C、D、E、F 结构式和各步反应, 并标明化合物(A→F)中哪个有立体异构体, 各有几个?

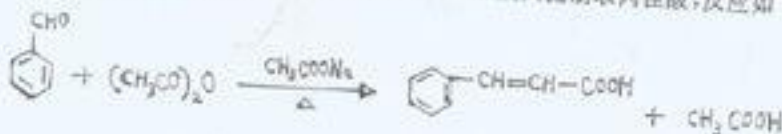
2. 由元素分析知某化合物分子式 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$, IR 谱在 1680cm^{-1} , 1430cm^{-1} , 1360cm^{-1} 处有强吸收峰, 质谱分子离子峰在 120, 最强峰 $m/e=105$, 另外, $m/e43$, $m/e77$ 处有较强峰, 试确定该化合物结构.

3. 某饱和酮 A: $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$, 与甲基碘化镁反应再经酸化水解后得到醇 B: $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$, B 用硫酸氢钾处理脱水得两个异构烯烃 C 和 D: C_9H_{16} 的混合物, C 还能通过 A 和亚甲基三苯基磷, $\text{CH}_2=\text{PPh}_3$ 反应制得. D 经臭氧化分解生成酮酸 E: $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$, E 用湿的氧化银氧化变为酮酸 F: $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, F 用溴在氢氧化钠中处理得到 3-甲基-1,6-己二酸, 试写出 A、B、C、D、E、F 结构式和反应式.

4. 某化合物 A: $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ 能吸收 Br_2 , 也能使 KMnO_4 溶液褪色, A 的 IR 谱: 1700cm^{-1} (强), 1640cm^{-1} (弱), NMR 谱: δ : 1.05ppm (6H) 单峰, δ : 1.70ppm (3H) 宽单峰, δ : 2.0-2.4ppm (4H) 多重峰, δ : 2.6-2.8 (2H) 多重峰, δ : 5.1-5.4ppm (1H) 多重峰. A 与水合肼反应, 再在二甘醇中与 KOH 加热得 B: $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$, B 与臭氧反应, 再用 $\text{Zn}/\text{H}_2\text{O}$ 处理得 C: $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$, C 对 Tollens 试剂呈阳性反应. 且能生成双苯腙, 在稀碱中加热得 D: $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, D 用 Pd/C 催化氢化, 可吸收 1molH_2 生成 E: $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$, E 与 I_2/NaOH 反应生成 CHI_3 和 4,4-二甲基-1-环己烷甲酸, 写出 A→E 结构式

六、实验题(5分)

用苯甲醛和醋酐在醋酸钠存在下, 于 $170\sim 180^\circ\text{C}$ 加热回流制取肉桂酸, 反应如下:



原料和产物的主要物理常数如下：

原料、产物	相对密度 d_4^{20}	m. p $^{\circ}\text{C}$	b. p $^{\circ}\text{C}$	溶解度 (g/100g, 20 $^{\circ}\text{C}$)		
				H_2O	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$
苯甲醛	1.0504	—	180	0.33	∞	∞
醛肟	1.0871	—	140	13.6	∞	∞
肉桂酸	—	133	300	0.1	23	易熔

试设计如何从反应混合物中分离得到肉桂酸。