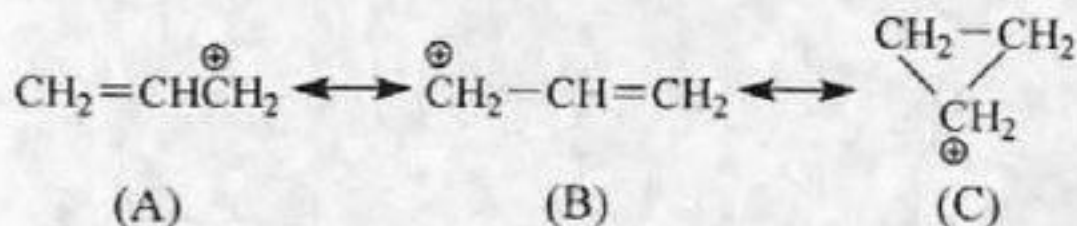




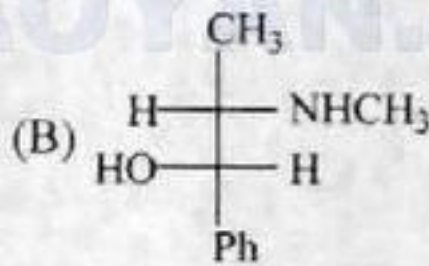
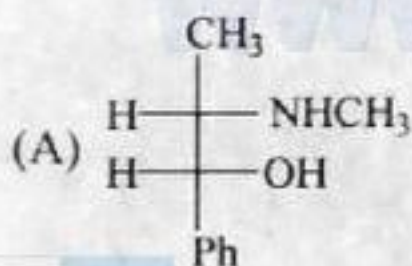
试题名称： 有机化学 答案必须做在答题纸上，做在试卷上以零分计

### 一、回答下列各问题（15 分）

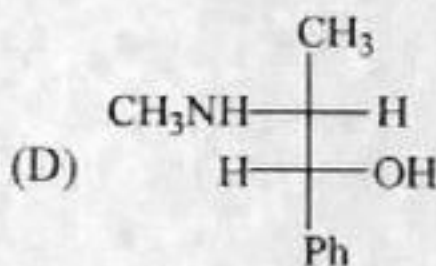
1. 指出下列共振结构式中，哪个式子是错的，为什么？



2.  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{NHCH}_3 \\ | \\ \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{Ph} \end{array}$  在  $\text{H}_2/\text{Pt}$  条件下产物为



(C) 外消旋产物



3. 完成下列反应所用氧化剂是



(A)  $\text{KMnO}_4/\text{H}^+$

(B)  $\text{KMnO}_4/\text{OH}^-$

(C)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}^+$

(D)  $\text{CrO}_3/\text{吡啶}$

4. 按烯醇式含量由高到低排列

(A)  $\text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$

(B)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$

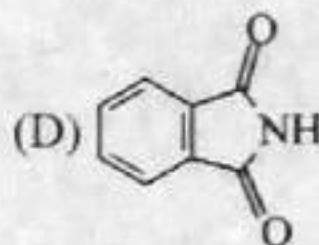
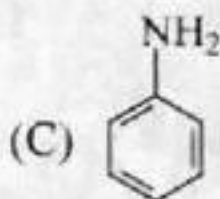
(C)  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$

(D)  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$

5. 按碱性从大到小排列是

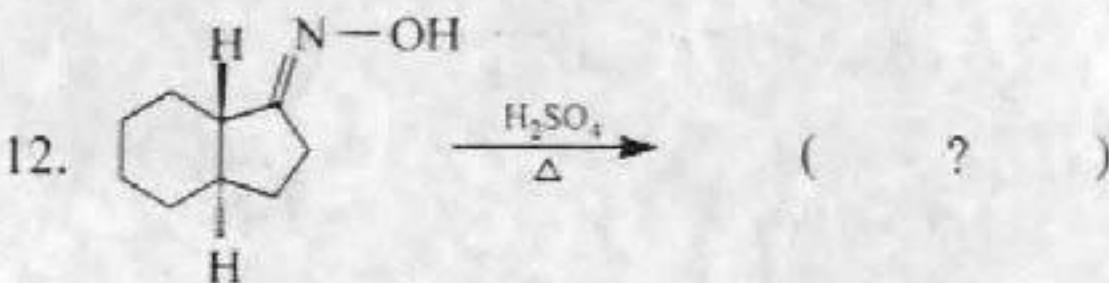
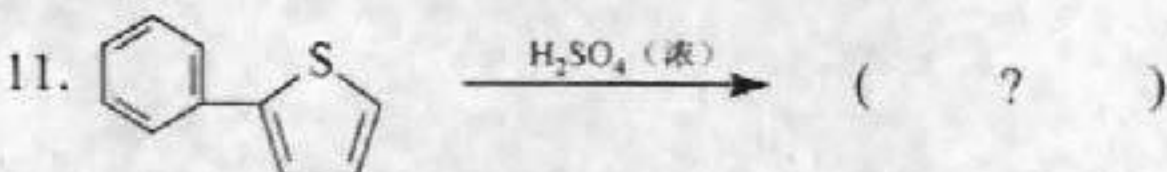
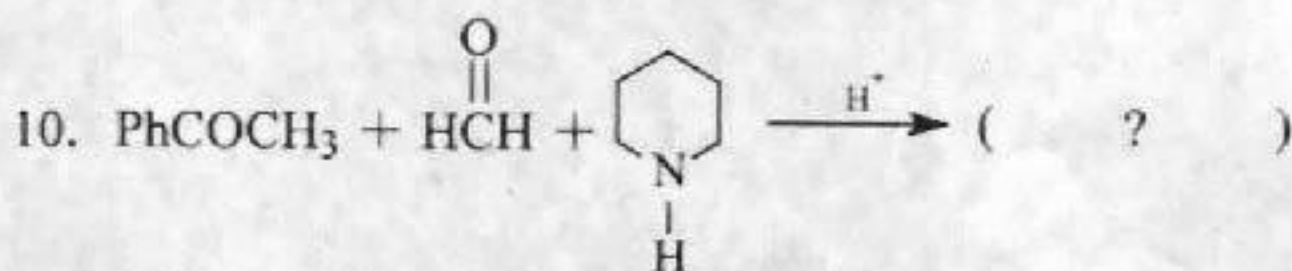
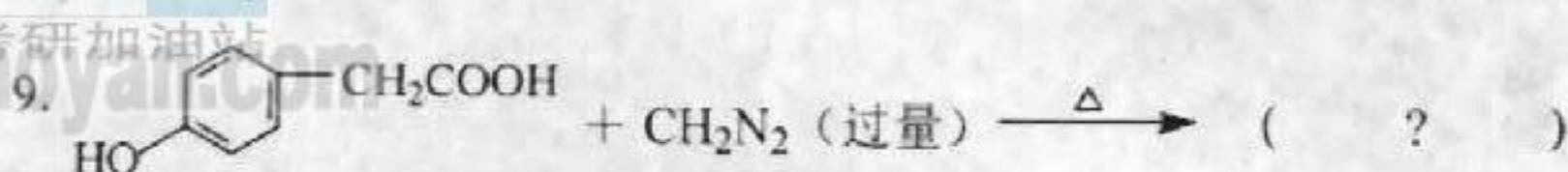
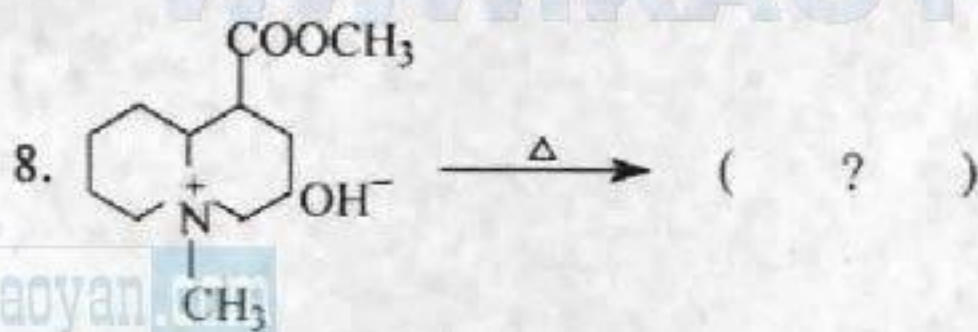
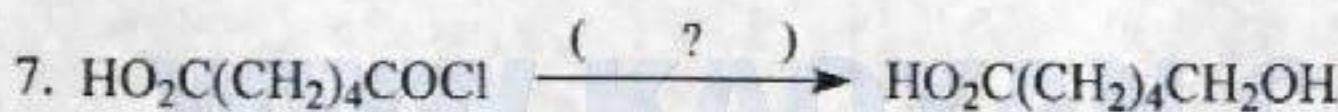
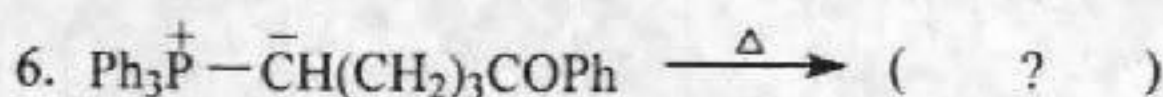
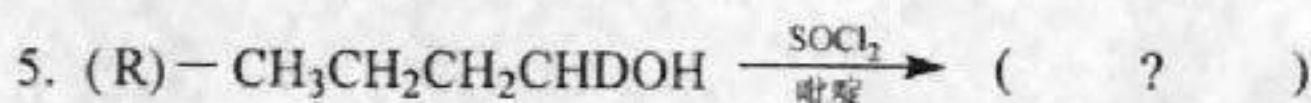
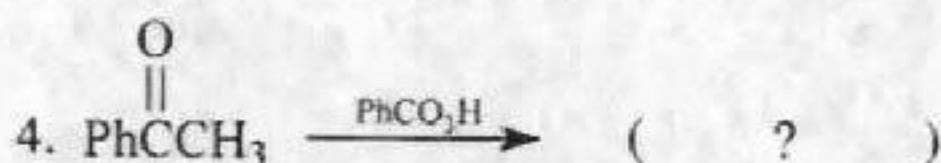
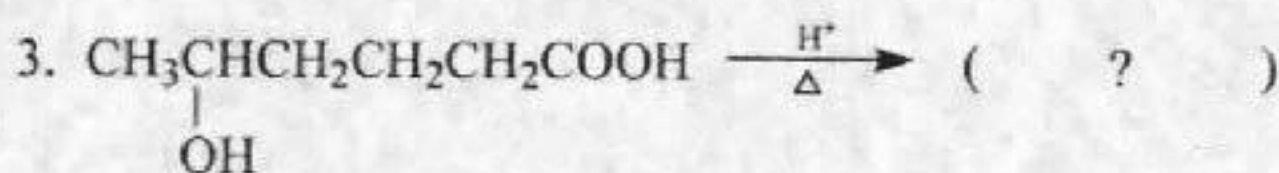
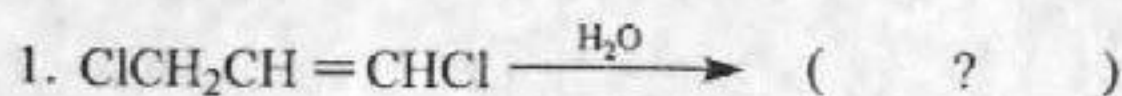
(A)  $\text{CH}_3\text{NH}_2$

(B)  $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}^\oplus$





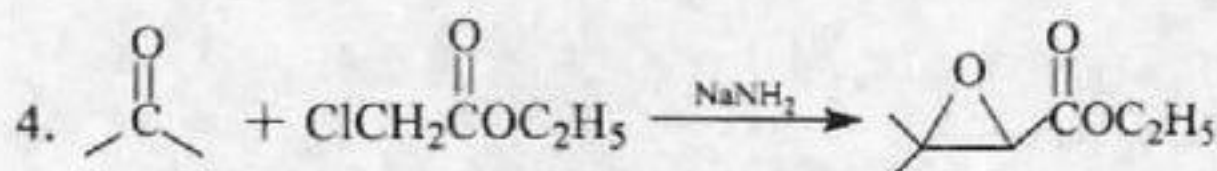
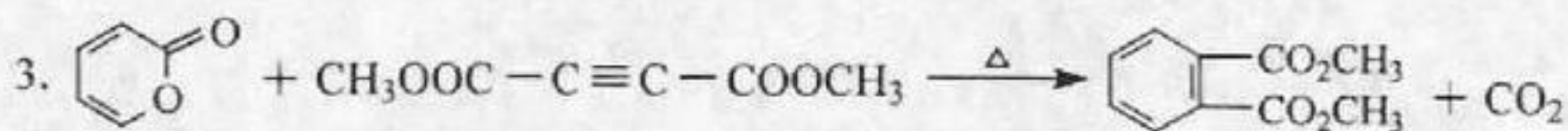
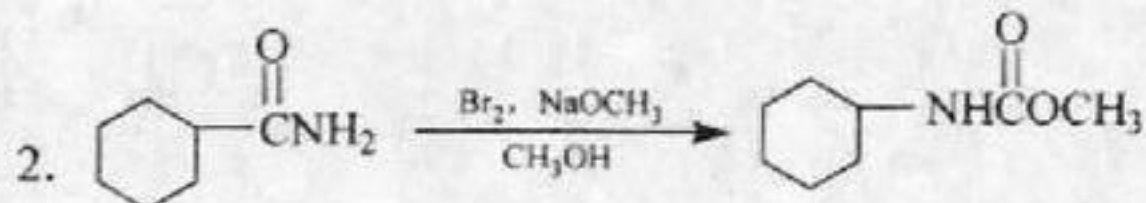
## 二、完成下列有机反应，如有立体化学请注明（36 分）



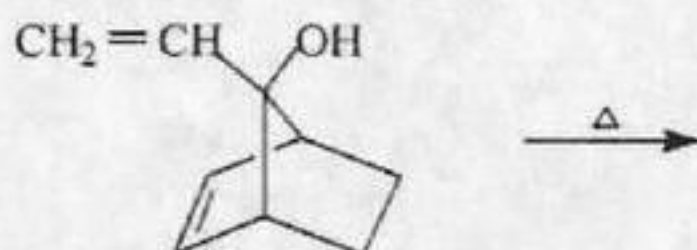
## 三、写出下列转变的机理（35 分）





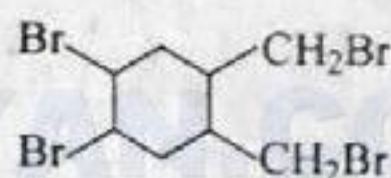


5. 预言产物，提出机理，注明立体化学

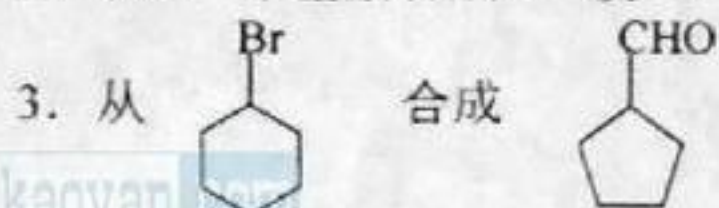


#### 四、合成题 (35 分)

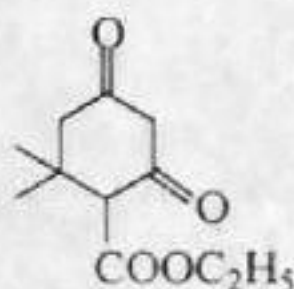
1. 用乙炔为原料选用适当的无机试剂合成



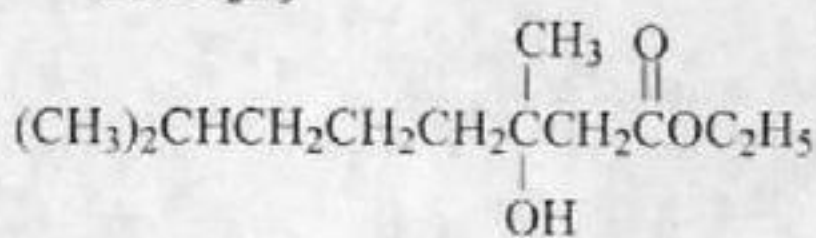
2. 从 2-甲基萘合成 1-溴-7-甲基萘



4. 从 C<sub>3</sub> 或 C<sub>3</sub> 以下有机化合物合成



5. 从 C<sub>6</sub> 或 C<sub>6</sub> 以下有机化合物合成

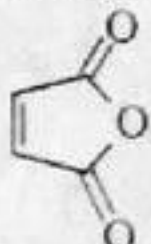


#### 五、推测下列化合物的结构 (29 分)

1. 化合物 A (C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>), UV 在 λ<sub>max</sub> = 236nm 有吸收, 催化加氢得 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>, A 用臭氧氧化后用 Zn/CH<sub>3</sub>COOH 处理得:



(1) 提出 A 的三个可能结构

(2) 化合物 A 与  反应得 Diels-Alder 产物



(3) 提出 A 的正确结构, 写出各反应。

2. 化合物 A ( $C_3H_6Br_2$ ) 与 NaCN 反应生成 B ( $C_5H_6N_2$ ), B 酸性水解生成 C, C 与乙酸酐共热生成 D 和乙酸, D 的图谱如下:

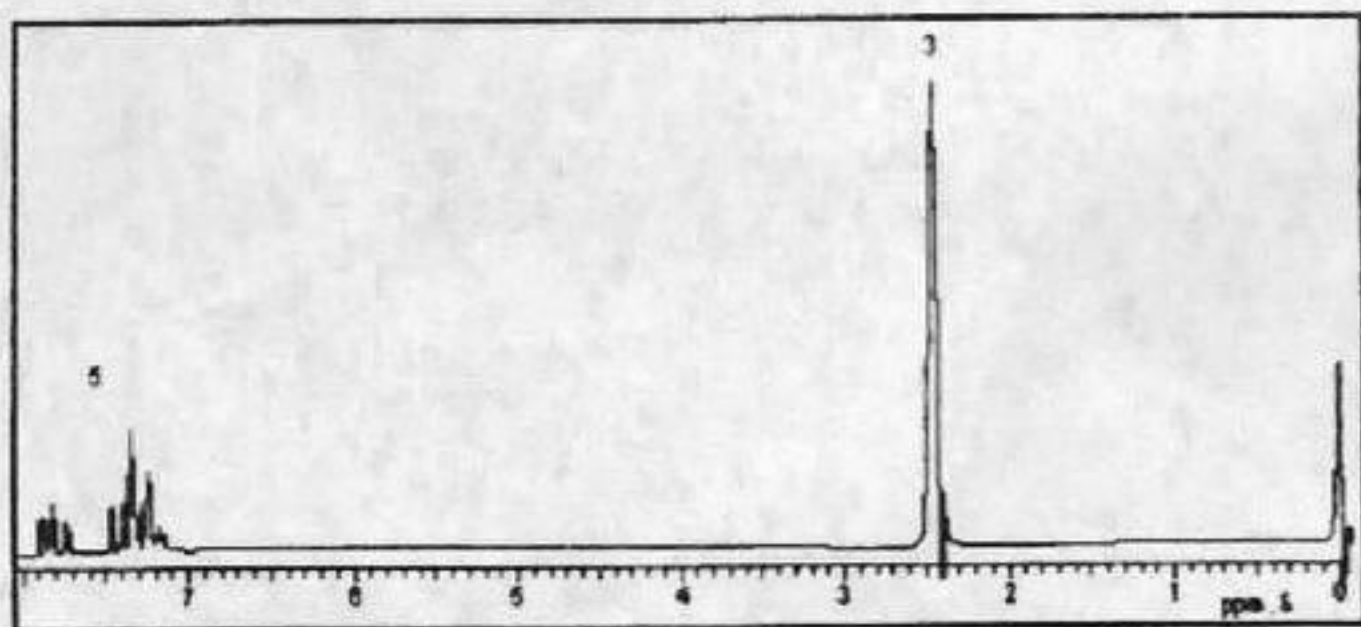
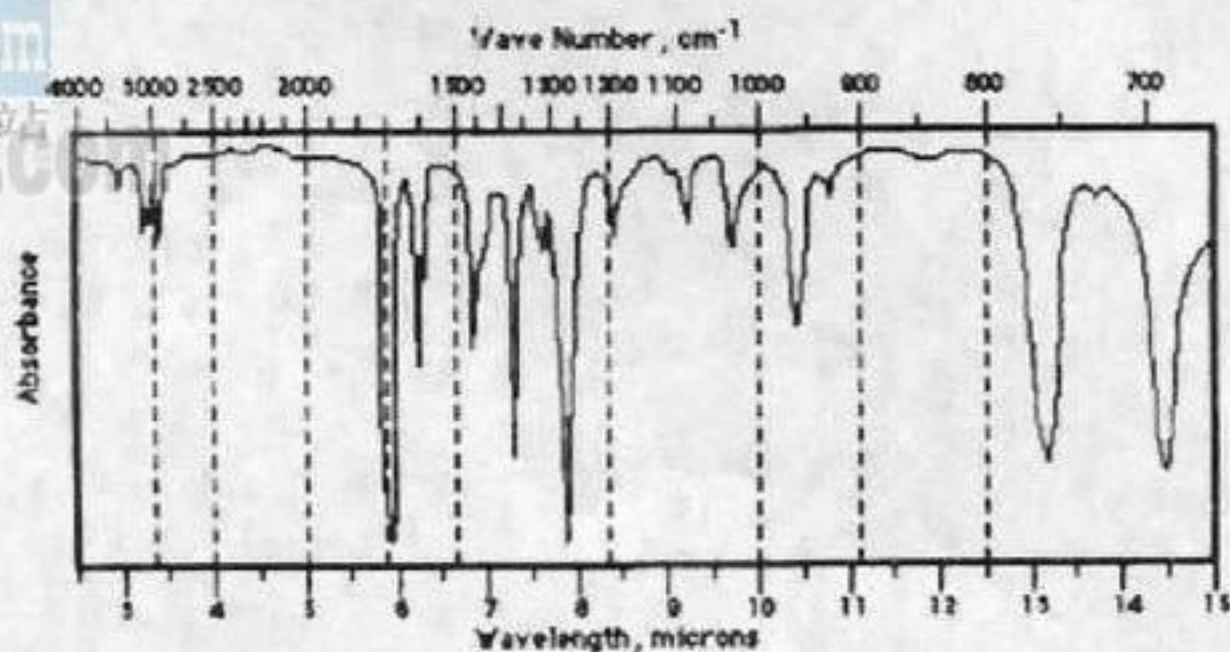
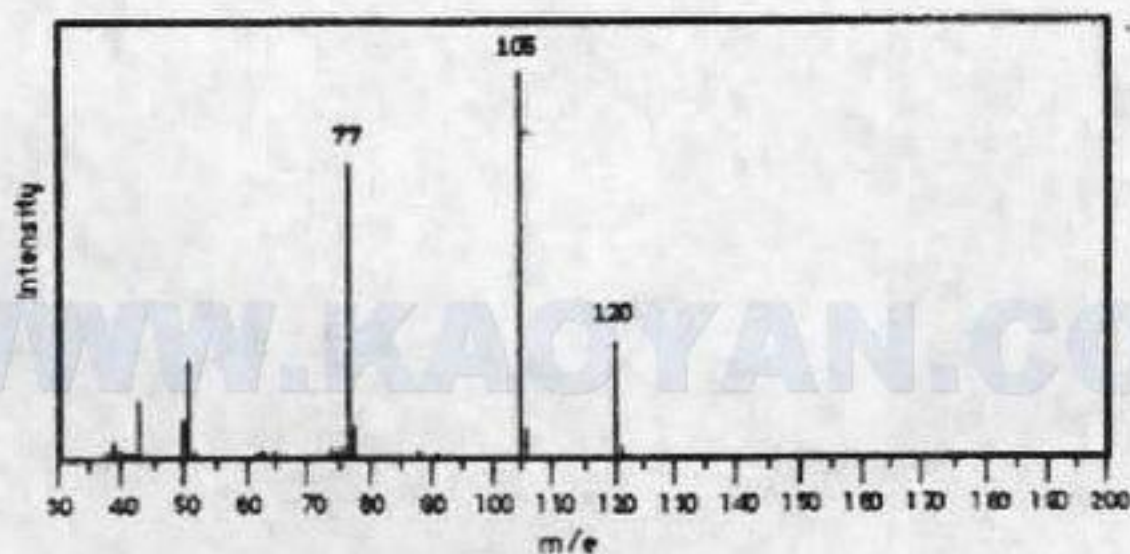
IR:  $1755\text{cm}^{-1}$ ,  $1820\text{cm}^{-1}$

NMR:  $\delta$ : 2.0ppm (五重峰),  $\delta$ : 2.8ppm (三重峰)

给出 A、B、C、D 的结构及 D 的图谱归属。

3. 某己糖 A, 能生成氰醇 B, B 经水解, 用 HI/P 还原得羧酸 C, C 可由碘丙烷和  $C_2H_5CH(COOC_2H_5)_2$  经一系列反应得到, 写出 A、B、C 结构式 (不需区别其手性碳结构)。

4. 化合物 A, mp:  $21^\circ\text{C}$ , 元素分析: C: 79.97, H: 6.71, O: 13.32, MS、IR、NMR 谱如图所示, 提出 A 的结构式并解释三谱的归属。





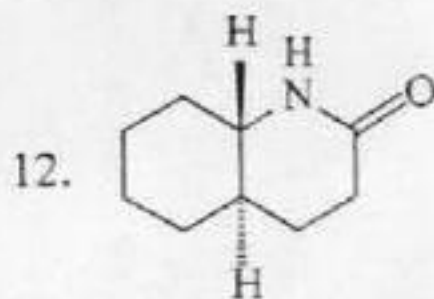
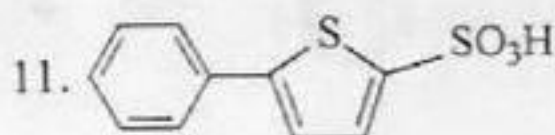
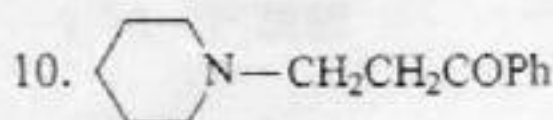
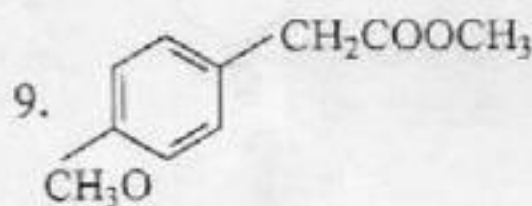
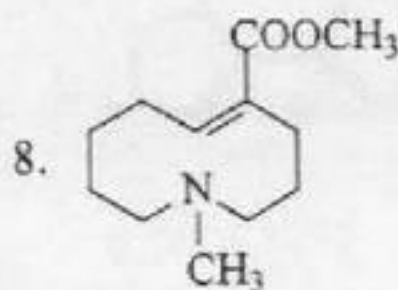
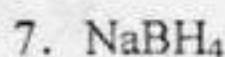
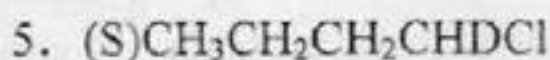
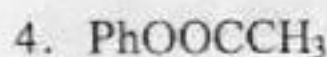
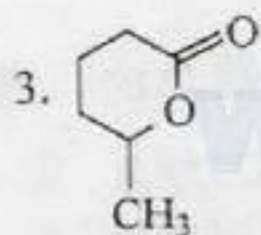
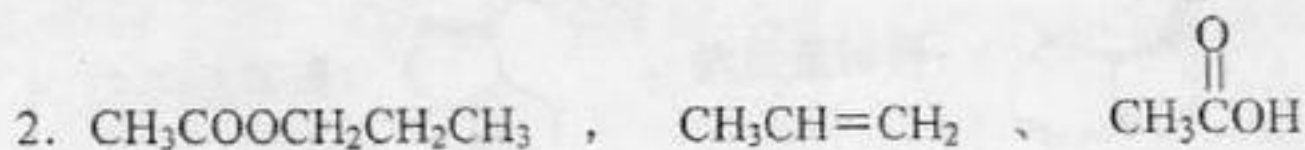
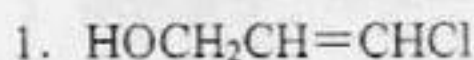
中国科学院 & 中国科学技术大学  
2004 年硕士学位研究生入学考试试题参考答案

试题名称： 有机化学

一、回答下列各问题 (15 分)

1. C    2. A    3. D    4.  $B > C > D > A$     5.  $B > A > C > D$

二、完成下列有机反应 (36 分)




三、写出下列转变的机理 (35 分)

1. 羟基上质子化, 脱水, 形成溴鎓离子, 溴负离子分别从溴鎓离子背面进攻形成产物 1 和 2。

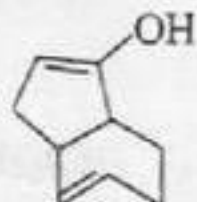
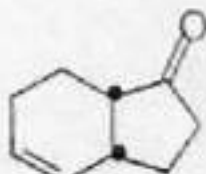
# 中国科学院 & 中国科学技术大学

## 2004 年硕士学位研究生入学考试试题参考答案

2. Hoffmann 重排, 得到 -N=C=O, CH<sub>3</sub>OH 加到羰基上, 再发生重排得产物。

3. 首先[4+2]反应, 接着发生逆 Diels-Alder 反应。

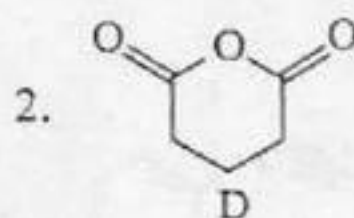
4. 碱性条件下形成  $\text{Cl}-\text{CH}=\overset{\cdot\cdot}{\underset{|}{\text{O}}}\text{COC}_2\text{H}_5$ , 再与丙酮发生亲核加成, 然后邻基参预。

5. [3,3]迁移得:  , 然后重排得: 

### 四、合成题 (35 分)

1. 乙炔二聚/ H<sub>2</sub>, Lindlar 催化/ Br<sub>2</sub>, 40°C/ [4+2]/ Br<sub>2</sub>
2. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/ Br<sub>2</sub>, Fe/ H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Δ, 水蒸汽
3. KOH, EtOH / KMnO<sub>4</sub>, OH<sup>-</sup>/ H<sup>+</sup>/ -H<sub>2</sub>O/ -H<sup>+</sup>
4. 丙酮, Ba(OH)<sub>2</sub>/ H<sup>+</sup>, Δ/ CH<sub>2</sub>(COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>
5. 乙酰乙酸乙酯, NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>/ (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br, 酮式分解/ Zn, BrCH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>/ H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>

### 五、推测下列化合物的结构 (29 分)



3. 3-己酮糖

