

中国科学院研究生院

2008 年招收攻读硕士学位研究生入学统一考试试题

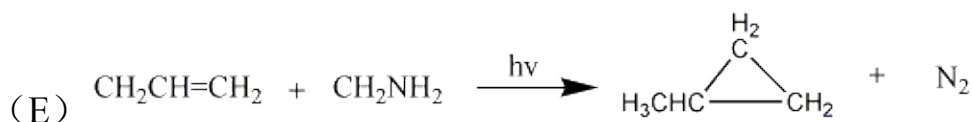
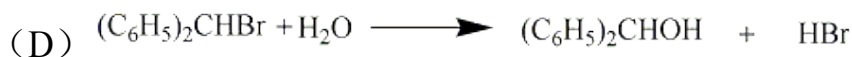
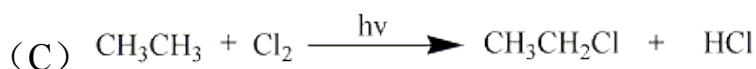
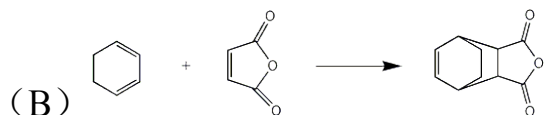
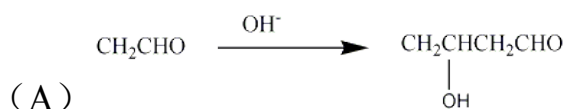
科目名称：有机化学

一. 综合简答及选择题。(单选)

1. 吡啶与 NaNH_2 在液氨中的反应生成 2-氨基吡啶, 反应历程属于()

- (A) 吡啶负离子历程 (B) 吡啶炔历程
(C) 吡啶正离子历程 (D) 自由基历程

2. 下列反应中, 哪一个涉及到碳正离子中间体 ()



3. 下列碳正离子中最稳定的是 ()

- (A) $^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (B) $^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (C) $^+\text{CH}_2\text{COOH}$ (D) $^+\text{CH}_2\text{NO}_2$

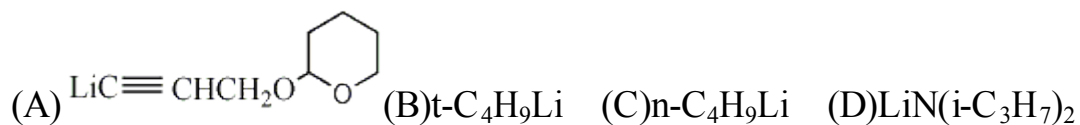
4. 下列化合物与稀碱溶液进行 $\text{S}_\text{N}2$ 反应速度最慢的化合物为 ()

- (A) $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{Br}$ (B) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$
(C) $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{CH}_3$ (D) $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{CH}_3$

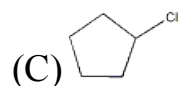
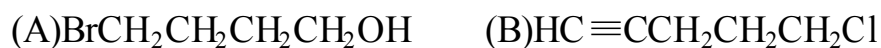
5. 写出下列常用试剂的结构式:

- (A) DMSO (B) DMF (C) THF (D) NBS

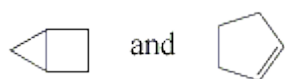
6. 下列化合物中亲核性最强的化合物为()



7. 下列化合物哪一个能用来制备 Grignard 试剂 ()



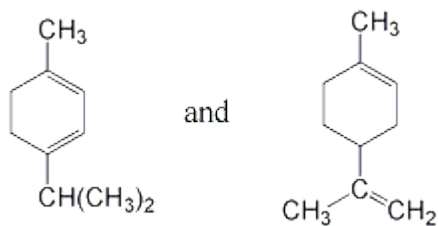
8. 下列各组化合物进行氧化时, 哪一组第一个化合物释放的能量比第二个化合物明显多 ()



(A)

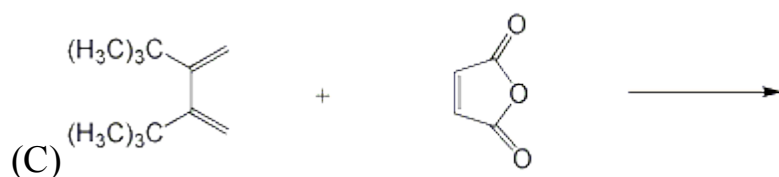
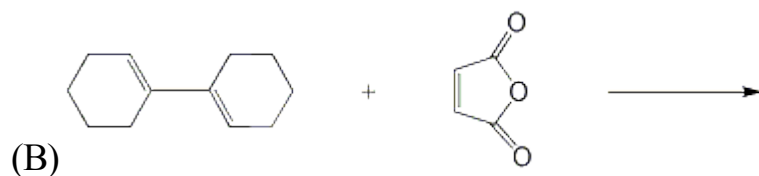
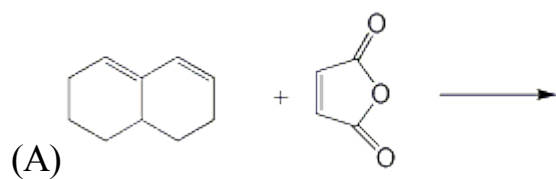


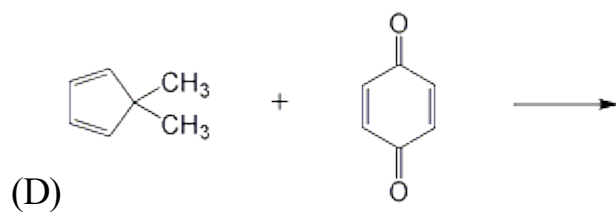
(B)



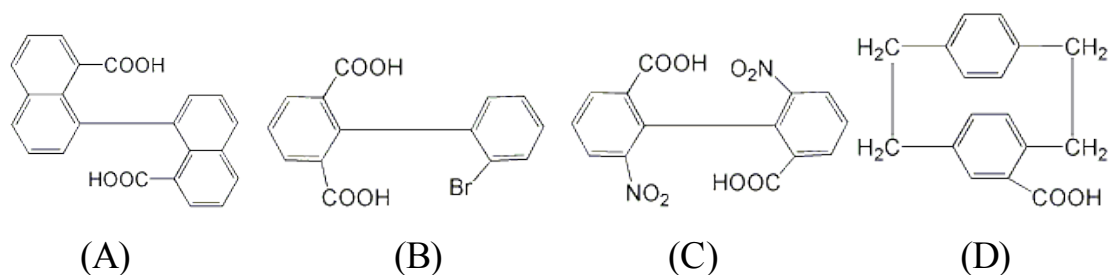
(C)

9. 下列哪一组最难进行 Diels-Alder 反应 ()

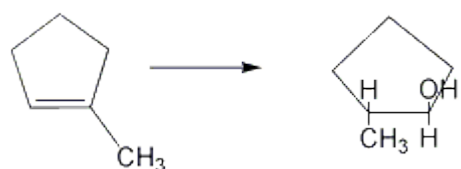




10. 下列化合物哪个不可能有光学异构体存在 ()



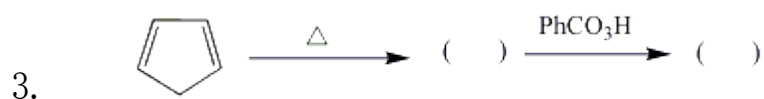
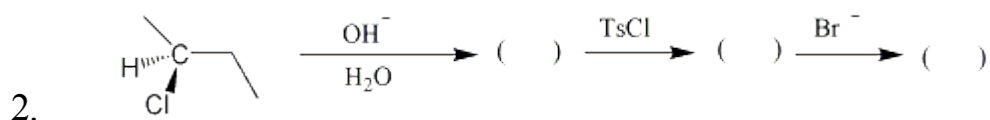
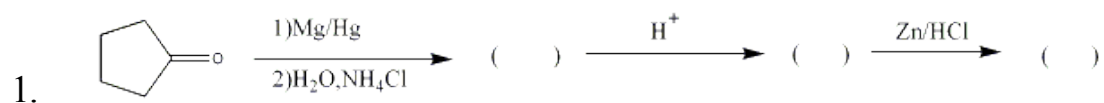
11. 实现下面转化应采取的试剂为 ()



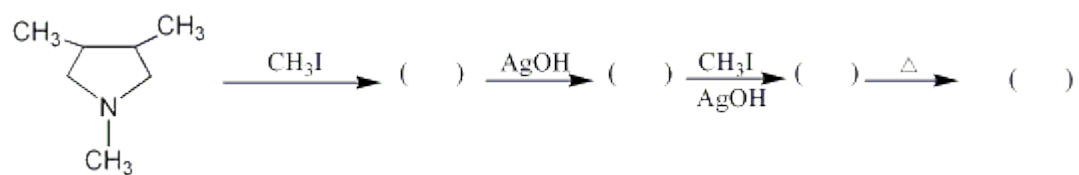
- (A) $\text{OsO}_4, \text{H}_2\text{O}$ (B) $\text{HSO}_4, \text{H}_2\text{O}$
 (C) $1) \text{B}_2\text{H}_6, 2) \text{H}_2\text{O}_2, \text{OH}^-$ (D) $\text{H}_2\text{O}, \text{H}_3\text{PO}_4$

12. 在国计民生中广泛应用的三大合成材料是 ()、()、()。

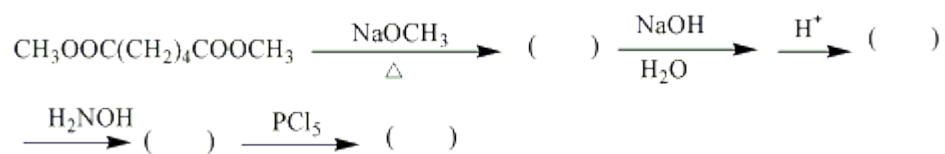
二. 完成下列反应。



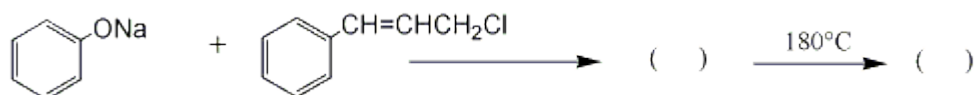
4



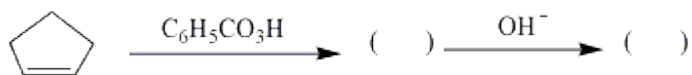
5.



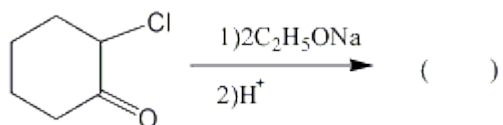
6.



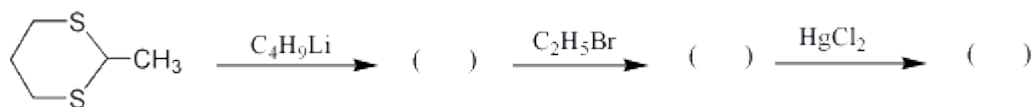
7.



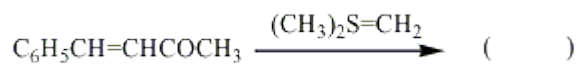
8.



9.

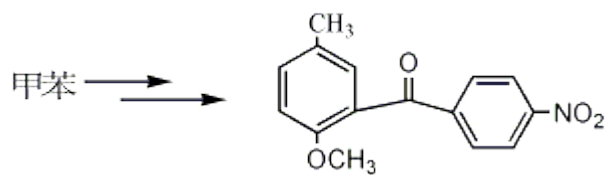


10.

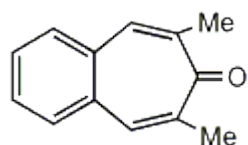


三．合成以下化合物并注意其立体化学、反应条件和试剂比例（允许应用 3 个碳原子以下的有机化合物作为辅助原料）

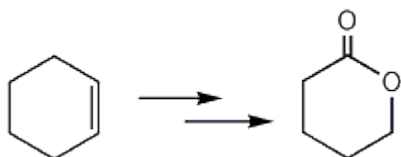
1.



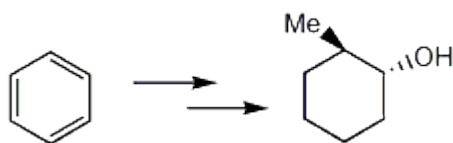
2. 从合适的芳香二醇类及 3-戊醇 ($\text{MeCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Me}$) 出发，合成下列化合物：



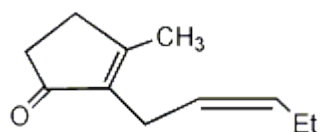
3.



4.

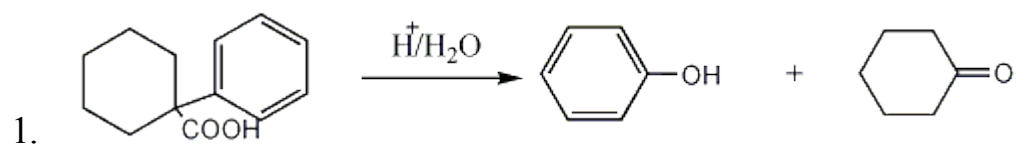


5. 从环戊二烯和 Cl_2CHCOCl 出发，利用其他常规有机原料或催化剂及温和的反应条件合成下列化合物：

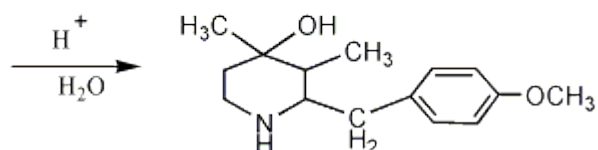
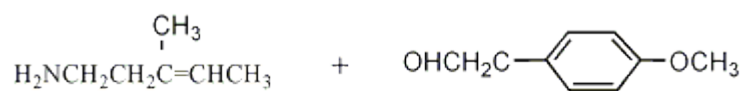


注意：DIBAL-H（二异丁基氢化铝）可以还原内酯（ $-\text{OC}=\text{O}$ ）为不开环的 $-\text{O}-\text{CH}(\text{OH})$ ，请参考使用

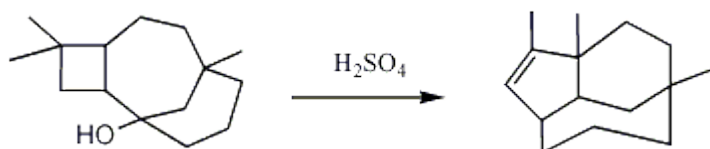
四、试为下述反应建议合理的、可能的、分步的反应机理，有立体化学及稳定构象必须说明



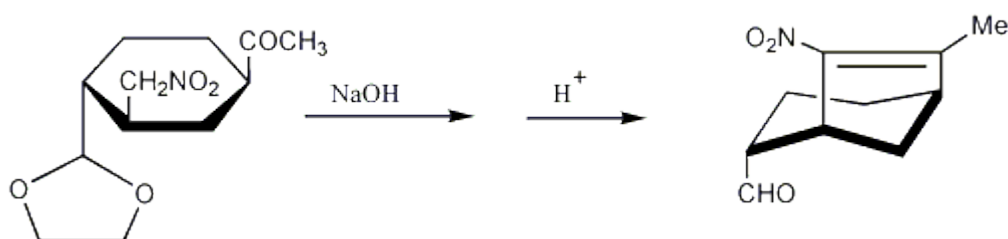
2.



3.



4.



五、推测下列化合物的结构

1. 有环状化合物 A ($C_{11}H_{16}O_2$) 的 IR 谱在 1714cm^{-1} 有强吸收, 其它波谱信息如下: ^1H NMR 谱 δ (ppm): 6.95 (t, 1H), ~ 3.16 (m, 1H), 2.59 (dd, 1H), 2.32~2.21 (m, 3H), 2.27 (s, 3H), 2.16 (s, 3H), 1.65~1.52 (m, 4H)

^{13}C NMR 谱 δ (ppm): 208.6, 199.1, 142.9, 142.3, 47.8, 29.9, 27.9, 26.4, 26.3, 25.8, 17.2

请利用相关信息推断化合物 A 的结构。

2. 异构体 A 和 B, 分子式为 C_8H_{10} , IR 谱中 A 和 B 在 1600 和 1475cm^{-1} 处都有吸收峰, ^1H NMR 谱中氢核的化学位移 (ppm) 为 A: 2.2 (6H, 单峰), 6.9 (4H, 单峰), B: 1.2 (3H, 三重峰), 2.4 (2H, 四重峰), 7.1 (5H, 宽单峰)。试推测 A、B 的结构式。

3. 某未知化合物质谱图中主要离子的质荷比和相对丰度为: m/z 134 (分子离子峰, 18%), 105 (100%), 77 (42%), 51 (17%)。其红外谱图在以下区域显示较强吸收峰: 3102 、 3087 、 3062 、 3030 、 1688 、 1598 、 1583 、 1460 、 1449 、 1353 、 1221 、 952 、 746 、 691cm^{-1} 。试推导该化合物的结构。

4. 一水溶性并有光学活性的化合物 A ($C_4H_8O_4$) 能还原菲林 (Fehling) 溶液, 同乙酰氯成三醋酸酯。A 与乙醇-HCl 反应得到两个光学异构体 B 和 C ($C_6H_{12}O_4$) 的混合物。B 用过碘酸氧化得一光学活性产物 D ($C_6H_{10}O_4$), 而 C 用同样方法得 E, D 与 E 是对映体。A 用 HNO_3 氧化得一光学活性的二元酸 F ($C_4H_6O_6$), 求 A、B、C、D、E、F 的结构。