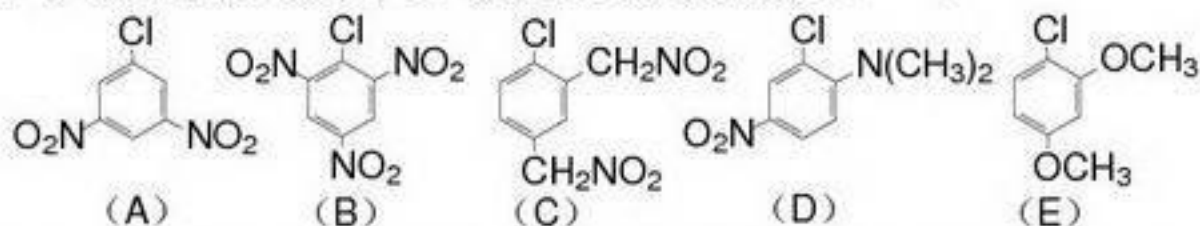


中国科学院

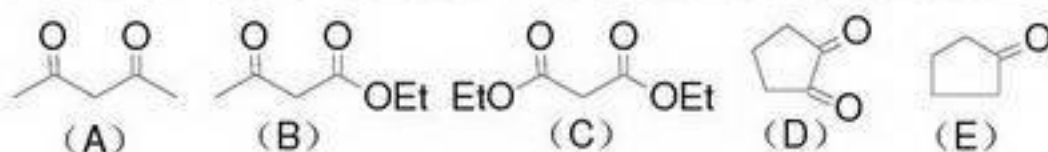
1988 年硕士学位研究生入学考试试题 有机化学

一、回答下列问题（每题 2 分，共 8 分）（可能要选多个答案，答案不全或过多都不给分）

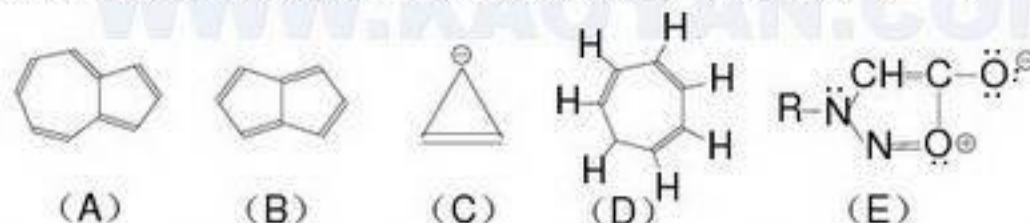
1. 与 CH_3OH 回流，分子中 Cl 可被 CH_3O 基置换的有：（ ）



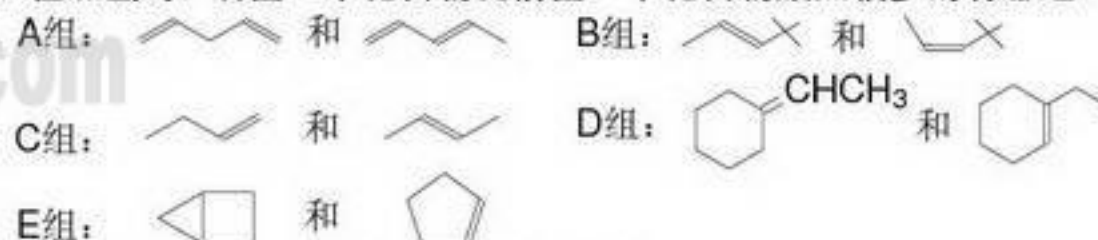
2. 在酮式—烯醇式互变异构中，烯醇含量最高的两个化合物是：（ ）



3. 可以认为有 Huckel 芳香性的化合物或分子物种是：（ ）

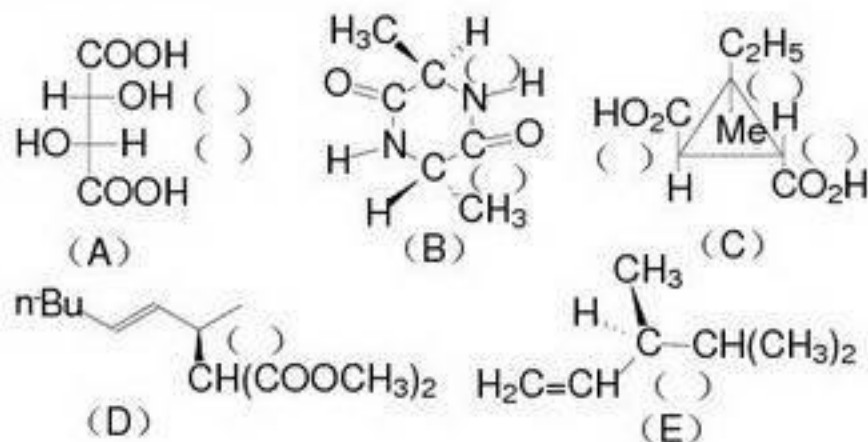


4. 在加氢时，后面一个化合物比前面一个化合物放热较多的有哪组？（ ）

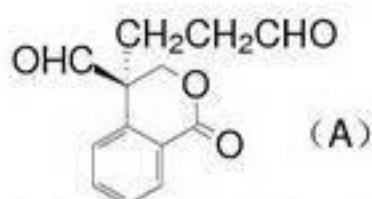


二、回答下列问题（10 分+6 分，共 16 分）

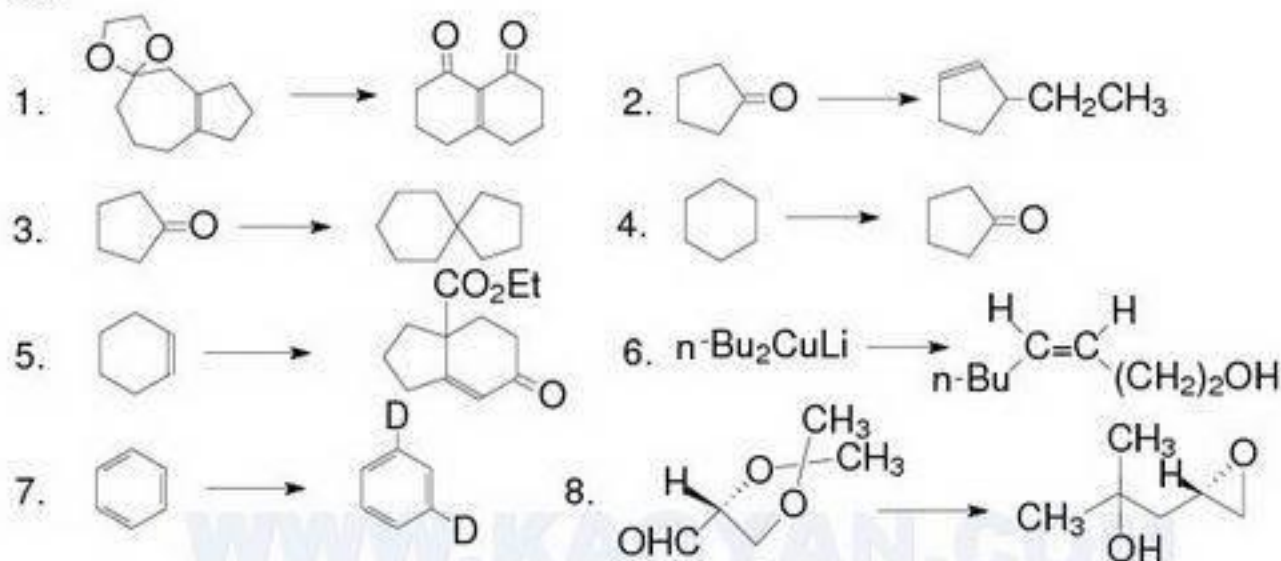
1. 请在下列结构式的有关碳原子旁括号内填入其构型符号，有手性的填以 R 或 S，无手性的填以 X。



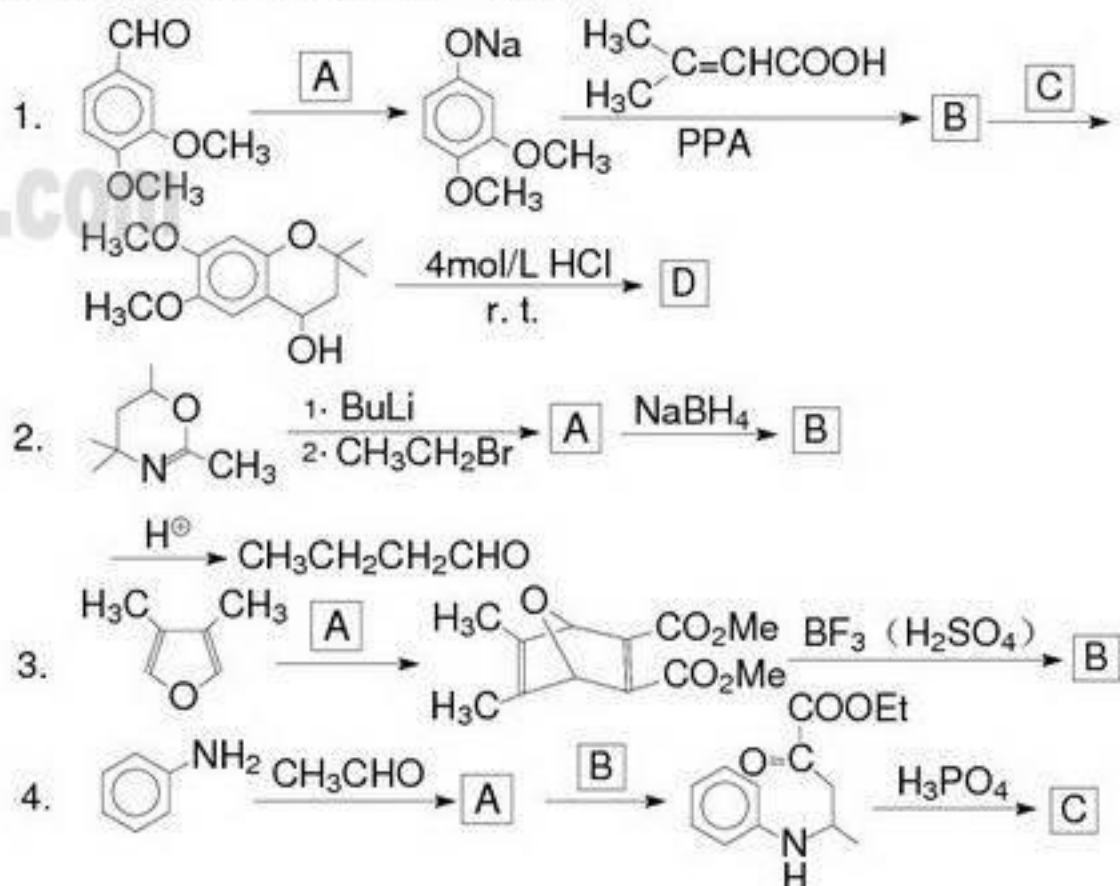
2. 化合物 (A) 经 (1) NaBH_4 (2) $\text{H}_2\text{O} / \text{H}^+$ 处理后的产物是旋光的还是外消旋体？为什么？



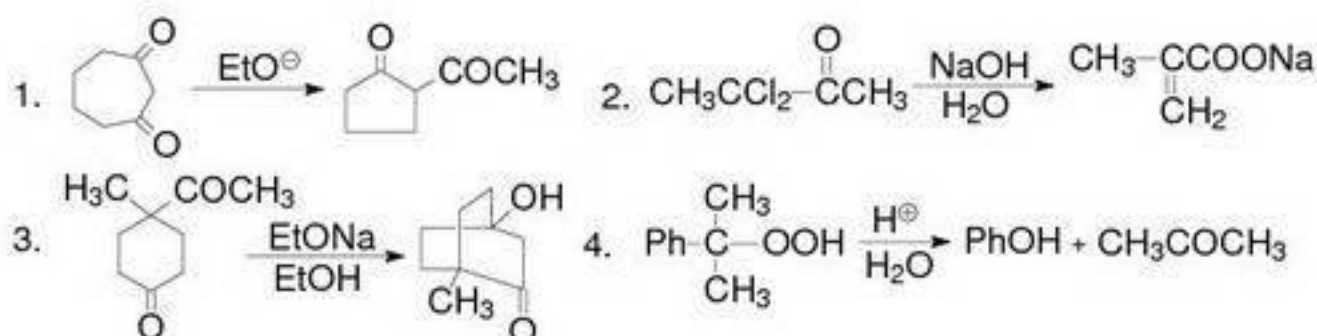
三, 以左边的化合物为原料, 合成右边的化合物, 写出各步所用的试剂, (如有必要, 允许应用 3 个碳原子以下的有机化合物作为辅助原料) (每题 3 分, 共 24 分)



四, 填充题, 写出下列合成步骤各空框中的化学结构式或反应条件 (每个空框可能有几种试剂) (每题 3 分, 共 12 分)



五, 写出形成下列产物的反应机理 (每题 5 分, 共 20 分)



六、推测未知化合物结构 (4分+4分+4分+8分, 共20分)

1. 最近从海南产沉香的低沸点部份分离到若干化合物, 其中某一组分:

质谱 分子离子峰 $m/z=178$

元素分析 实测值 C% 74.2 H% 7.9 O% 17.9

ν_{max} : 2840, 1715, 1615, 1588, 1512, 1360 cm^{-1}

δ_{H} (PPm): 2.23 (3H, s), 2.90 (4H, A_2B_2 系统), 3.90 (3H, s),
6.80-7.20 (4H, AA BB 系统)

此外, 2,4-二硝基苯肼试验为阳性反应, 请推出该化合物的结构式。

2. 某化合物的分子式为 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$, 其红外光谱在 1700cm^{-1} 处有一强吸收峰, $\delta_{\text{H}}=9\sim 10\text{ppm}$ 处无吸收峰, 质谱 $m/z=57$ 为基峰, $m/z=43$ 或 $m/z=71$ 处无峰, 求此化合物的结构式并解释之。
3. 一个中性化合物, 分子式为 $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Br}$, 不能形成肟及苯腙衍生物, 其红外光谱在 $2850\sim 2950\text{cm}^{-1}$ 有吸收, 但 3000cm^{-1} 以上没有吸收峰, 另一强吸收峰为 1740cm^{-1} 。 δ_{H} (ppm): 1.0 (3H, 三重峰), 1.3 (6H, 双重峰), 2.1 (2H, 多重峰), 4.2 (1H, 三重峰), 4.6 (1H, 多重峰), 推断该化合物的结构式, 并指定谱图各峰的归属。
4. 某化合物 (A), $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$, 稀溶液 IR: 1710, 1760, $2400\sim 3400\text{cm}^{-1}$ 有吸收信号, A 用 I_2/NaOH 处理可得 B, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$, (B) 的 $^1\text{H-NMR}$ 只有 $\delta 2.3$ 和 $\delta 12$ 两个单峰, 面积比为 2:1 (A) 用 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}^+$ 处理得 C, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$ 。(C) 被 LiAlH_4 还原得 D, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$ (D) 的 ν_{max} : 1050, 1100, 3400cm^{-1} 有吸收信号。 H^+ 催化可使 D 转变为 E。E 的 MS, $M^+=116$, 大块碎片有 $m/z=101$, ν_{max} : 1070, 1120cm^{-1} 有信号, 求化合物 A~E 的结构。

中国科学院

1988 年硕士学位研究生入学考试试题

有机化学答案

一、回答下列问题 (每题 2 分, 共 8 分) (可能要选多个答案, 答案不全或过多都不给分)

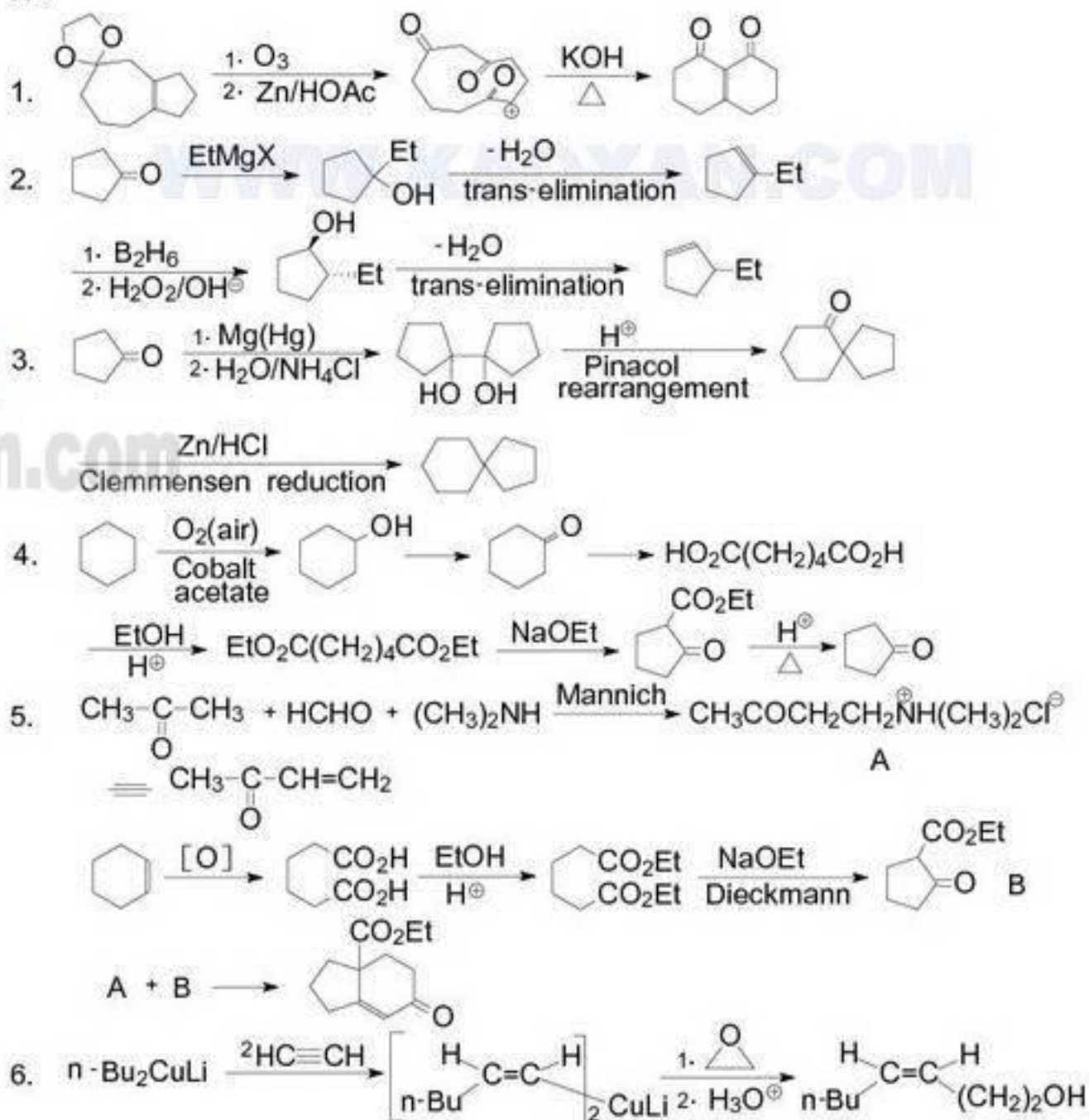
1. (B); 2. (A, D); 3. (A, D, E); 4. B 组。

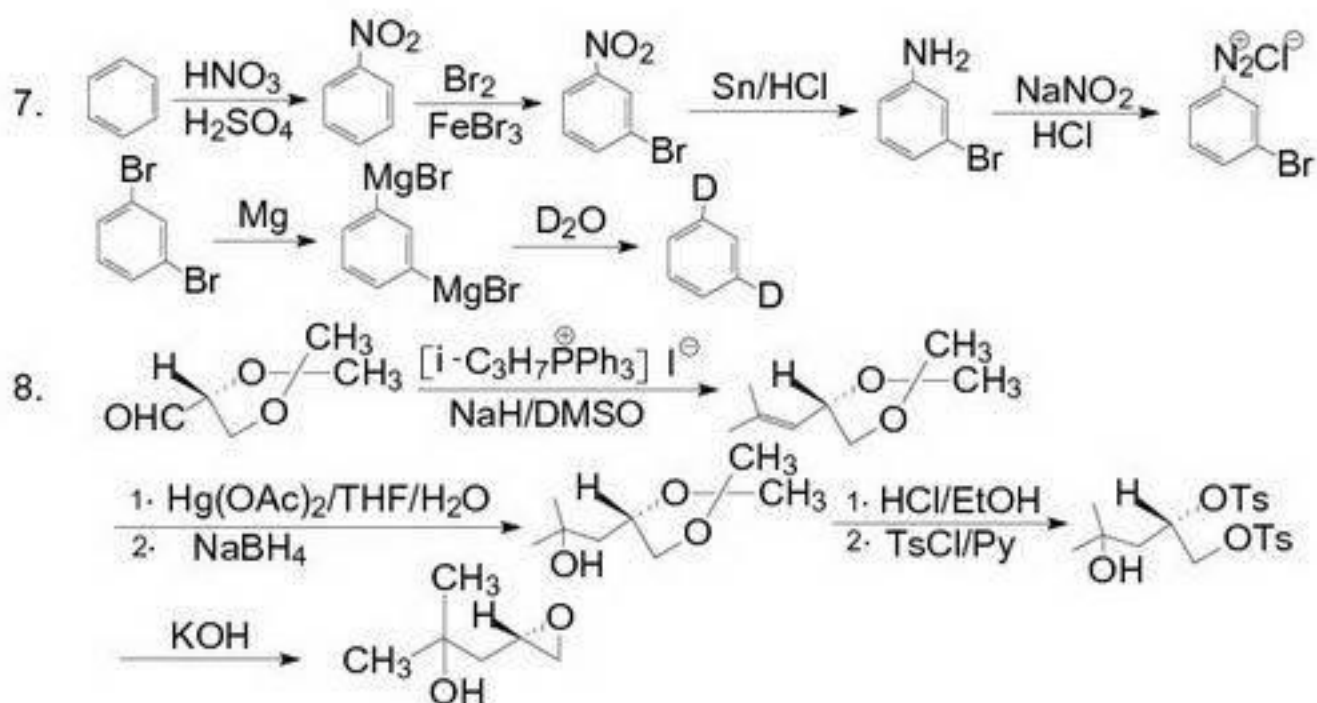
二、回答下列问题 (10 分 + 6 分, 共 16 分)

1. (A) R, R; (B) R, S; (C) R, ×, R; (D) R; (E) S。

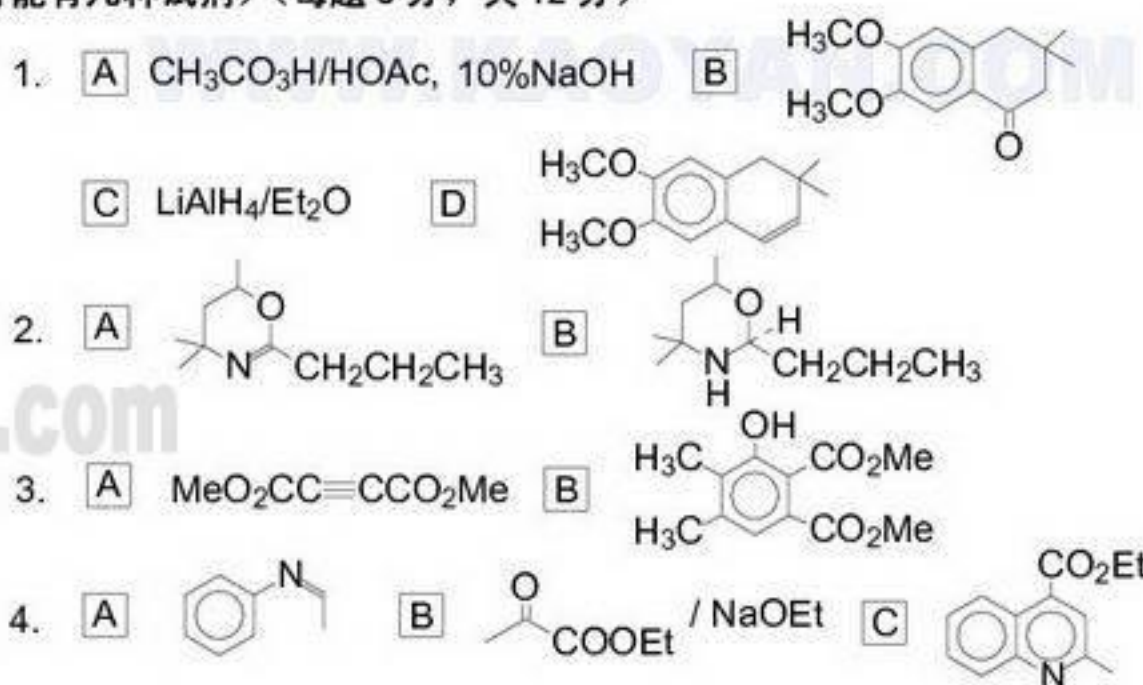
2. 外消旋体, 因为经 NaBH_4 还原, $-\text{CHO}$ 成为 $-\text{CH}_2\text{OH}$, 在酸性条件下, 内酯可与 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 基发生酯交换, 因而使手性中心消旋化。

三、以左边的化合物为原料, 合成右边的化合物, 写出各步所用的试剂, (如有必要, 允许应用 3 个碳原子以下的有机化合物作为辅助原料) (每题 3 分, 共 24 分)

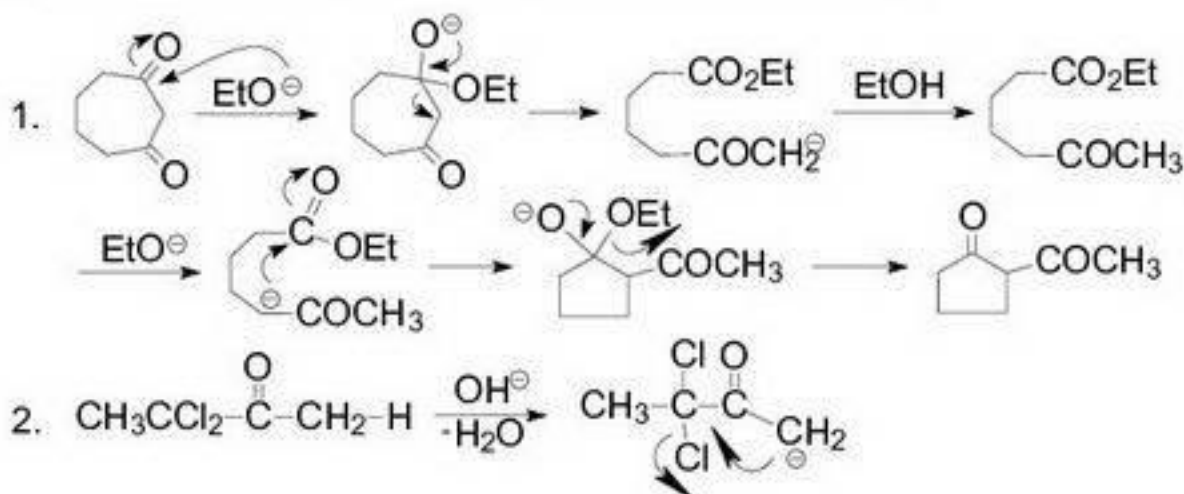


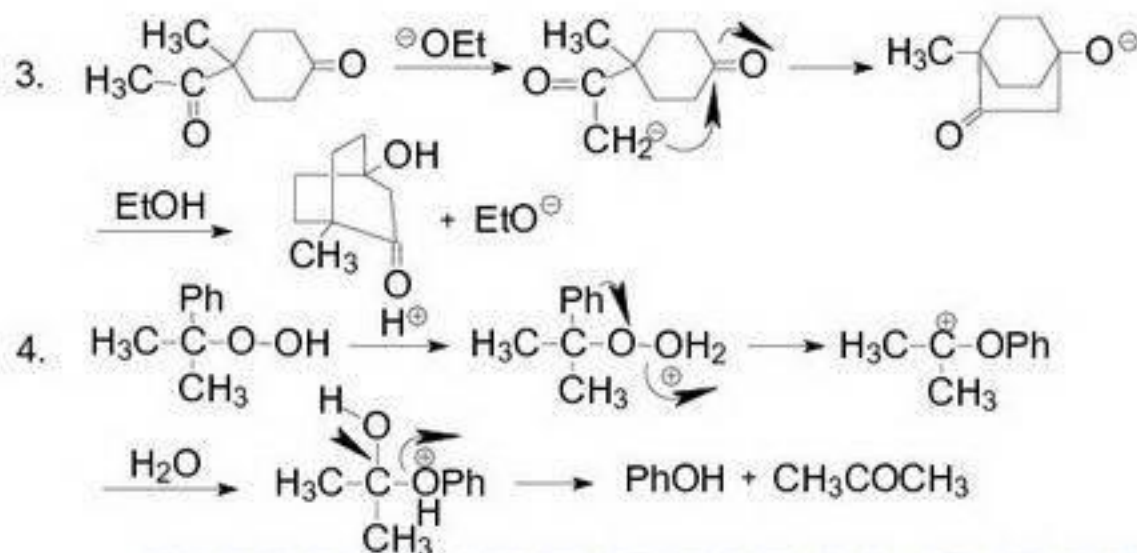
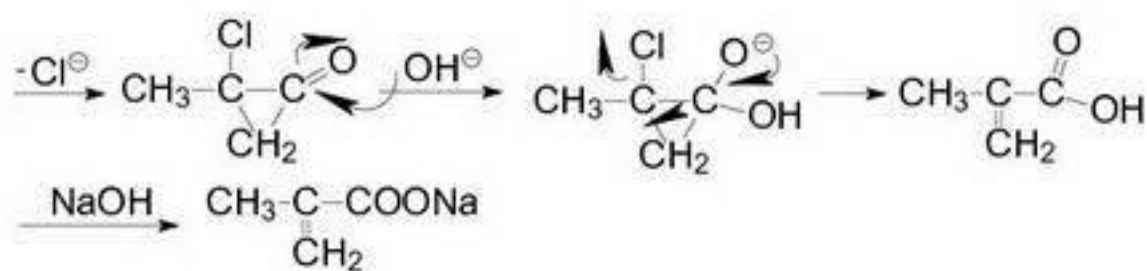


四、填充题，写出下列合成步骤各空框中的化学结构式或反应条件（每个空框可能有几种试剂）（每题 3 分，共 12 分）

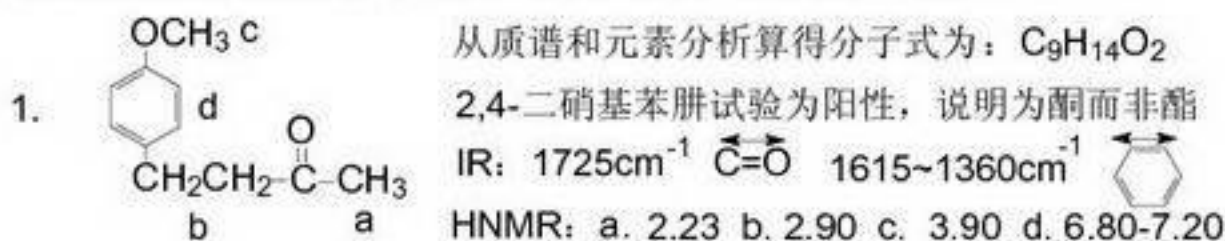


五、写出形成下列产物的反应机理（每题 5 分，共 20 分）

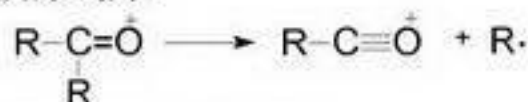




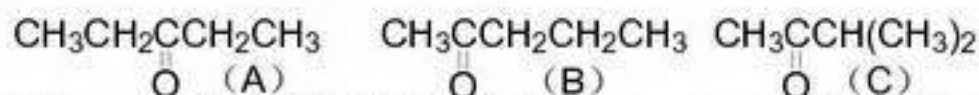
六、推测未知化合物结构 (4分+4分+4分+8分, 共20分)



2. $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 表示分子中有一个不饱和度, 1720cm^{-1} 吸收峰表明有 $\text{C}=\text{O}$
 $\delta = 9\sim 10$ 处无峰, 排除了醛, 所以是酮。
 酮在质谱的断裂方式为:



符合 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 结构的酮有三种可能:



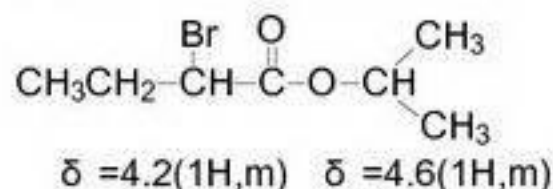
(B), (C) 分别有 $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}^+$ ($m/z = 43$) 及 $\text{C}_3\text{H}_7\text{C}=\text{O}^+$ ($m/z = 71$)

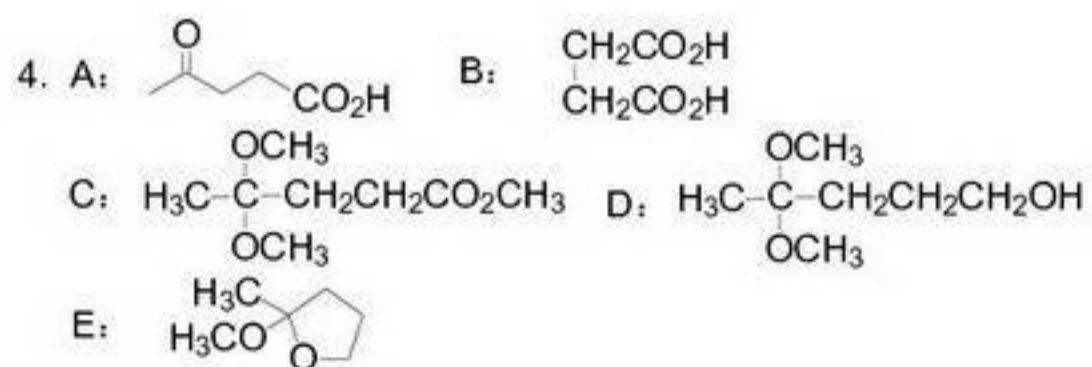
\therefore 只有 (A) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}=\text{O}^+$ ($m/z = 57$) 为唯一的选择。

3. $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Br}$ 中有一个环或一个双键, 1740cm^{-1} 说明是酯 $-\text{C}-\text{O}-$
 $2850\sim 2950\text{cm}^{-1}$ 是烷基的吸收

$\delta = 1.0$ (3H, 三重峰), 说明有 CH_3CH_2 ,

$\delta = 1.3$ (6H, 双重峰), 说明有 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, 唯一的结构为:





WWW.KAOYAN.COM

kaoyan.com

考研加油站

kaoyan.com