

中国科学院

一九九六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、选择题(20分)

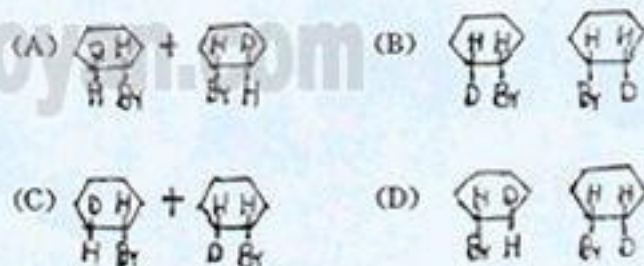
1. 下列四个化合物的 IR 谱 3000cm^{-1} 以上没有吸收的是 ()



2. $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ Lindlar 催化 ($\text{Pd}/\text{BaSO}_4/\text{喹啉}$) 加氢的产物是 ()



3. 环己烯 + $\text{DBr} \rightarrow$ 主要产物是 ()

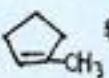
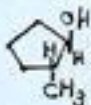


4. 下列哪个化合物具有芳香性 ()



5. $\text{H}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{Br}$ 与 $\text{H}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{Br}$ 一对化合物的相互关系是 ()



6. 由  转化为产物  应采取的试剂为 ()

(A) $\text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O}$ (B) $\text{H}_2\text{O}, \text{H}_3\text{PO}_4$

(C) (i) B_2H_6 (ii) $\text{H}_2\text{O}_2, \text{OH}^-$ (D) $\text{OsO}_4, \text{H}_2\text{O}$

7. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}$ 应选用的试剂是 ()

(A) $\text{NH}_3-\text{NH}_2/\text{KOH}/\text{二缩乙二醇}/\Delta$ (B) $\text{Fe}+\text{HOAc}$

(C) (i) $\text{Mg}(\text{Hg})$ (ii) H_2O (D) $\text{Na}+\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

8. $\text{CH}_2=\text{C} \begin{smallmatrix} \text{OR}' \\ \text{R} \end{smallmatrix} \longrightarrow$ 产物为 ()

(A) $\text{CH}_2\text{COR}+\text{R}'\text{OH}$

(B) $\text{CH}_2\text{COR}'+\text{ROH}$

(C) $\text{CH}_2-\underset{\text{R}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{OR}'$

(D) $\underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}_2}}-\underset{\text{R}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{OR}'$

9. PhCH_2COCl 经(1) $\text{CH}_3\text{N}_2/\text{Et}_2\text{O}$ (2) $\text{Ag}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ 处理再酸化水解, 主要产物是 ()

(A) $\text{PhCOOH}+\text{CH}_4$

(B) $\text{PhCOOH}+\text{CH}_3\text{OH}$

(C) PhCH_2COOH

(D) $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$

10. 吡啶与 NaNH_2 液氨反应生成 2-氨基吡啶, 反应历程属于 ()

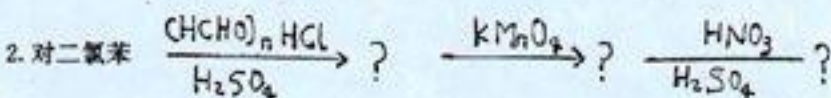
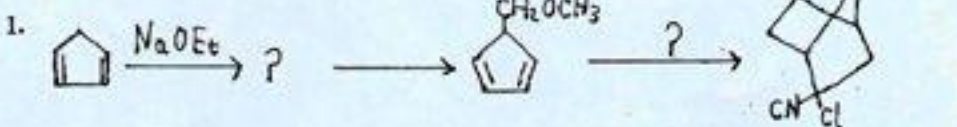
(A) 吡啶负离子历程

(B) 吡啶炔历程

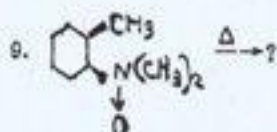
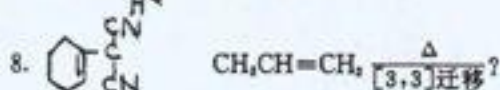
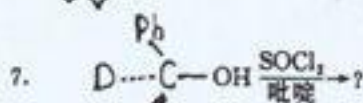
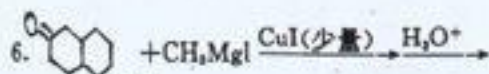
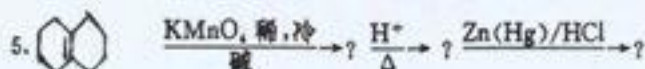
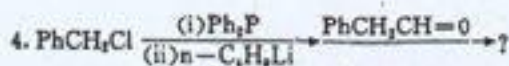
(C) 吡啶正离子历程

(D) 自由基历程

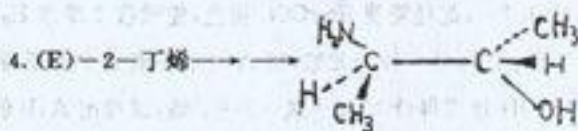
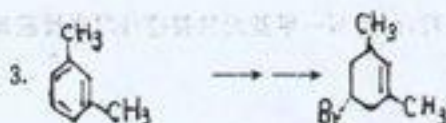
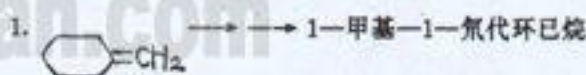
二、填空题: (20 分)



3. $2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{C}_{18}\text{H}_{16}$ (?)



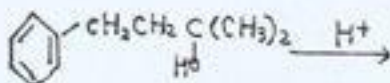
三、合成题, (20 分) 如何实现下列转变?





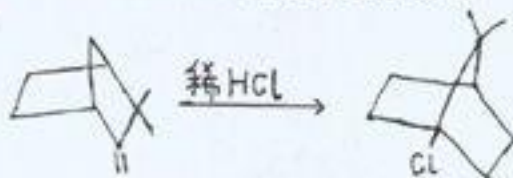
四、机理题：(20 分)

1. 预料下述反应的主要产物，并提出合理的反应机理。

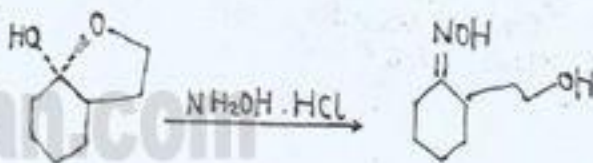


2. 试为下述反应建议合理的可能的分步反应机理：

(i)



(ii)



3. (Z)-2-丁烯与(E)-2-丁烯分别用过氧化化后进行酸性水解，两者的产物都不旋光，但前者的产物可拆分，而后者却不可拆分。

4. 丙酰胺在 NaOH 中用溴处理，获得乙胺，而用 N-甲基丙酰胺进行同样反应却得不到甲乙胺。

五、推结构题(20 分)

1. 测得某烃 A 含 C88.9%，H11.1%，此烃能使 Br_2/CCl_4 褪色，能吸收 2 摩尔 H_2 ，与 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 无反应，与 $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ 作用得一种一元酸，将 A 与钠在液氨中还原得 B，B 与 Cl_2 作用得 C，将 C 与 KOH/EtOH 作用得 (E)-2-氯-2-丁烯，试推出 A, B 的结

构(注明 E Z 构型), C 的 Newman 投影式(最优势构象)

2. 用 HNO_3 氧化己醛糖(A), 得到一光活性的糖二酸(B), (A) 经还原得到一个戊醛糖(C), 它经 HNO_3 氧化得到一个无光活性的糖二酸(D), 当(A)经过一系列反应, 使 C₁ 变成 $-\text{CH}_2\text{OH}$, C₅ 变成 $-\text{CHO}$, 仍然得到(A), 假设这个糖是 D-构型的糖, 问从(A)到(D)的结构是什么?

3. 一中性化合物 $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Br}$ 不产生酚或苯胺衍生物, IR 谱显示在 $2850\sim 2950\text{cm}^{-1}$ 有一些吸收峰, 但在 3000cm^{-1} 以上没有, 另一强吸收峰在 1740cm^{-1} , $^1\text{H-NMR}$ 谱显示如下的信号: $\delta 1.0(\text{t}, 3\text{H})$, $\delta 1.3(\text{d}, 6\text{H})$, $\delta 2.1(\text{m}, 2\text{H})$, $\delta 4.2(\text{t}, 1\text{H})$, $\delta 4.6(\text{m}, 1\text{H})$, 推断其结构并指认各谱峰的归属。

4. 某未知化合物的 IR, $^1\text{H-NMR}$ 和 MS 的数据如下所示:

IR: $3300\text{cm}^{-1}(\text{w})$, $2850\sim 2950\text{cm}^{-1}(\text{s})$, $1460\text{cm}^{-1}(\text{s})$, $1380-1370\text{cm}^{-1}(\text{s}, \text{双峰})$, $1175-1140\text{cm}^{-1}(\text{s}\rightarrow\text{m}, \text{双峰})$, $700\text{cm}^{-1}(\text{s})$

$^1\text{H-NMR}$, $\delta 1.0(\text{双重峰}, 12\text{H})$, $\delta 2.9(\text{七重峰}, 2\text{H})$, $\delta 0.6(\text{单峰}, 1\text{H})$

MS: $m/z 101(\text{M}^+)(7\%)$, $m/z 86(80\%)$, $m/z 44(100\%)$ 提出该化合物的结构, 并作简要的说明。