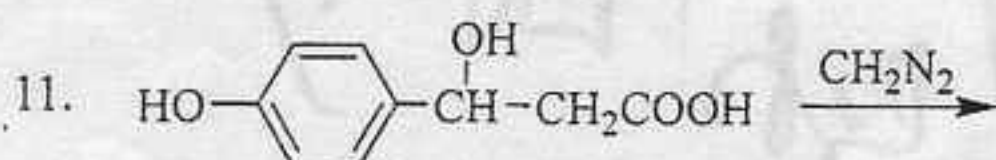
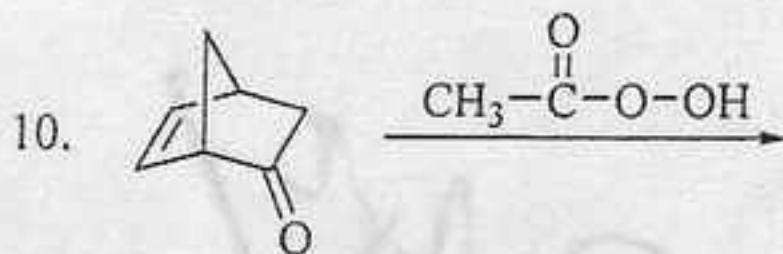
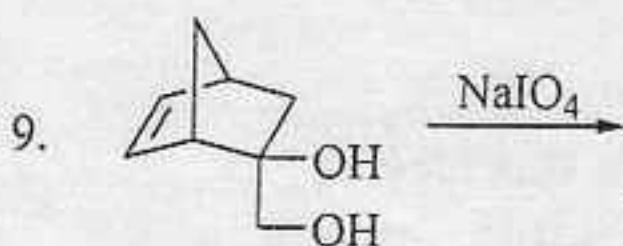
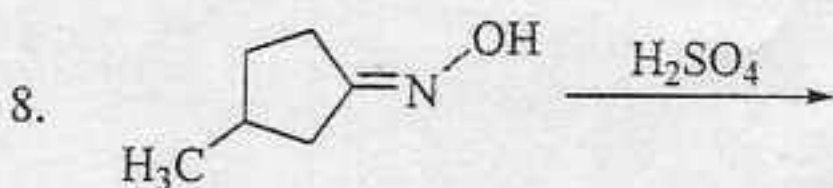
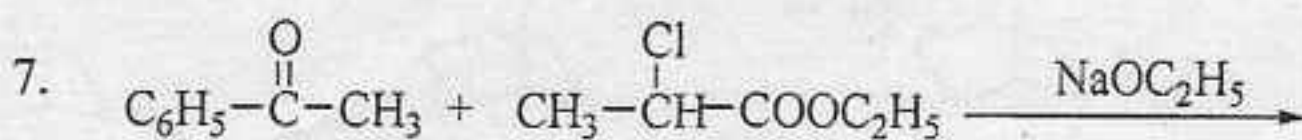
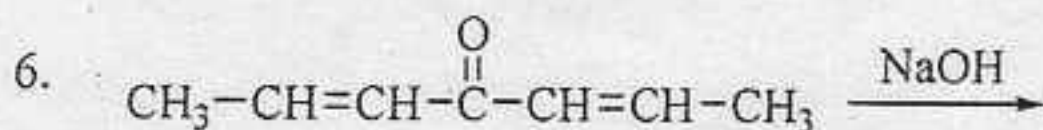
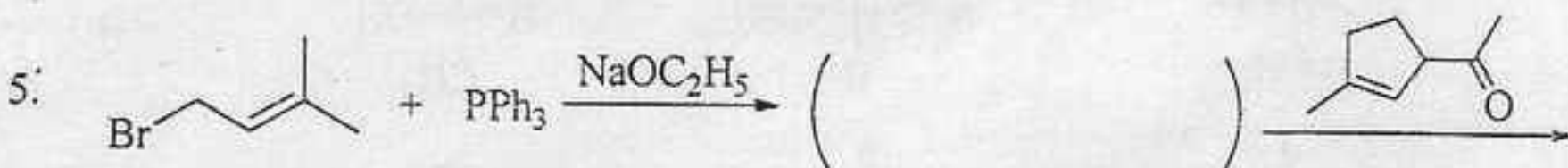
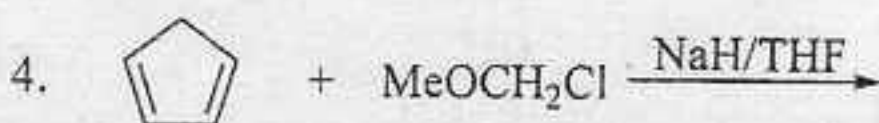
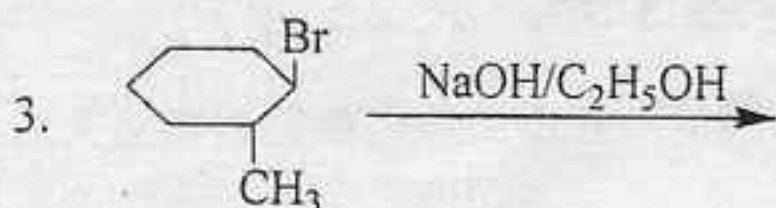
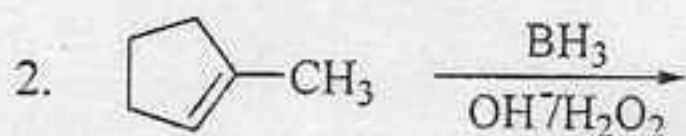
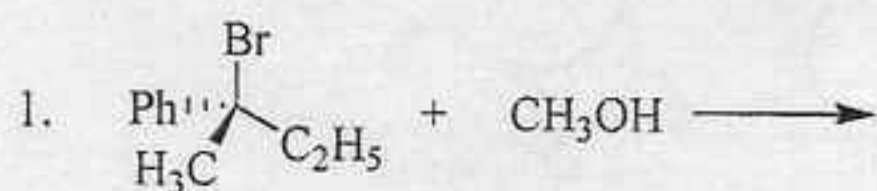
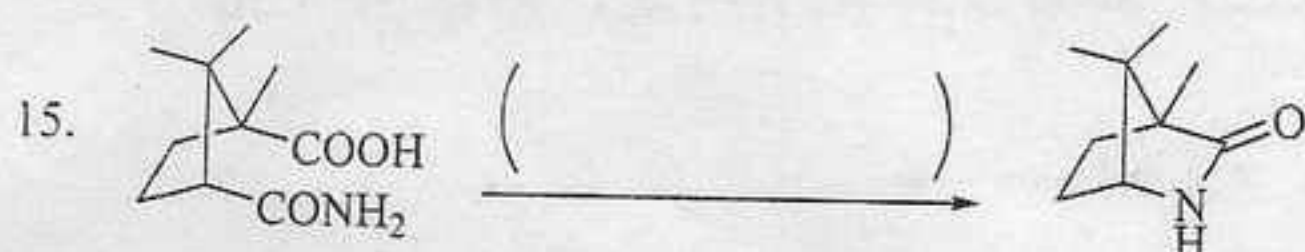
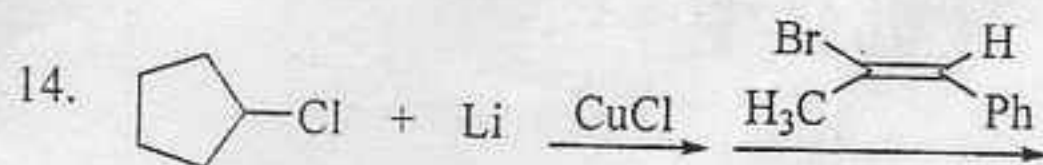
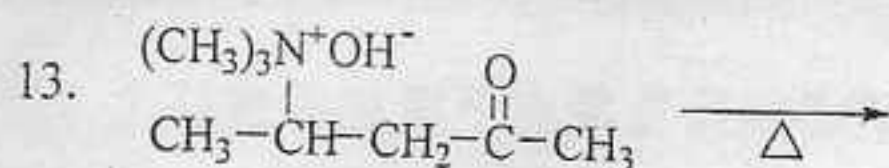
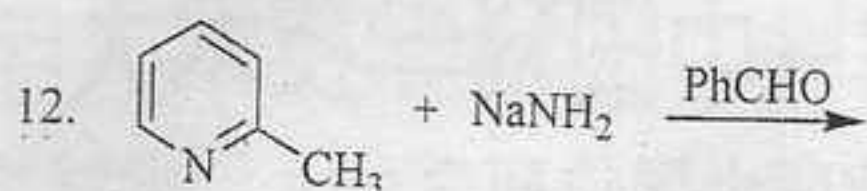


\* 说明：全部答题包括填空、选择题必须答在考点下发的答题纸上，否则，一律无效。

试题名称： 有机化学

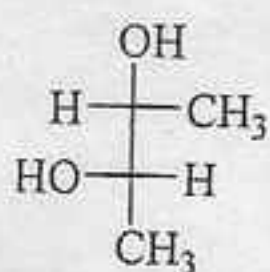
一、完成下列反应，如有立体化学问题，请注明（30 分）



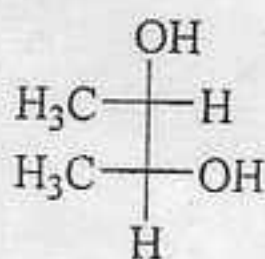


## 二、选择题（第1题4分，其余每题3分，共25分）

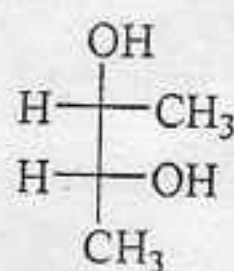
1. 下列哪些化合物有手性？标明其手性碳的构型，并指出各化合物的相互关系（对映体、非对映异构体或是相同化合物）



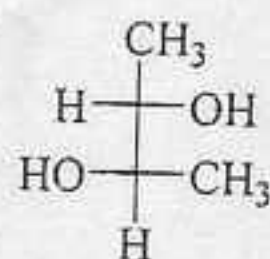
a



b



c



d

2. 比较下列正碳离子的稳定性



a



b



c



d

3. 下面反应，哪种产物为主？为什么？



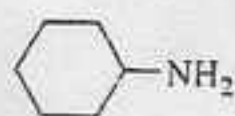
a

b

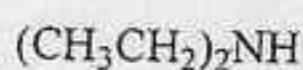
4. 下面反应中，用哪种溶剂（CH3OH 或 CHCl3）反应更快？为什么？



5. 指出下列化合物碱性由大至小的顺序



a



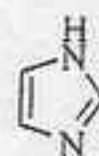
b



c



d



e

6. 在 DNA 分子中，正确的碱基配对是：

(a) A—T

(b) C—A

(c) G—A

(d) C—G



7. 下列哪种糖不产生变旋作用?

- (a) 蔗糖 (b) 纤维二糖 (c) 乳糖 (d) 果糖

8. 下列哪种试剂是对 *N*-端的端基分析非常有效的试剂?

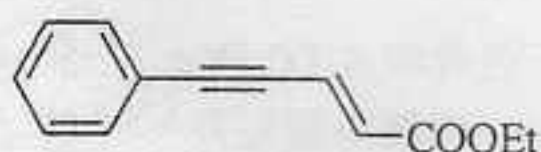
- (a) 茚三酮 (b)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (c)  (d)  $\text{NaOH}$

### 三、合成题 (30 分)

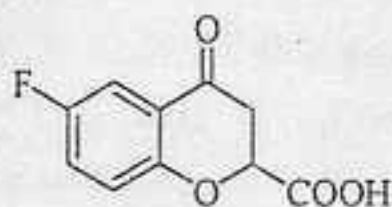
1. 用不大于 3 个 C 原子的有机原料及必要的试剂合成



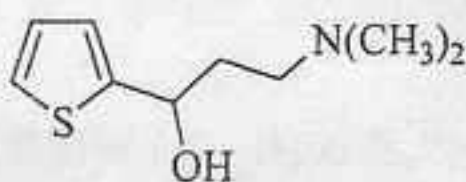
2. 由肉桂醛 (3-苯基丙烯醛) 和必要的试剂合成



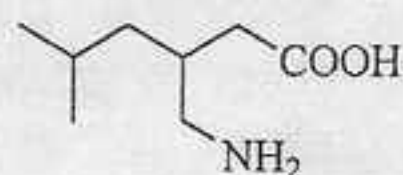
3. 用对氟苯酚和其他原料、试剂合成



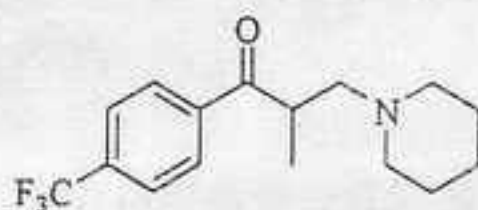
4. 由噻吩和不超过 2 个 C 原子的有机原料合成



5. 用不超过 5 个 C 原子的有机原料及必要试剂合成

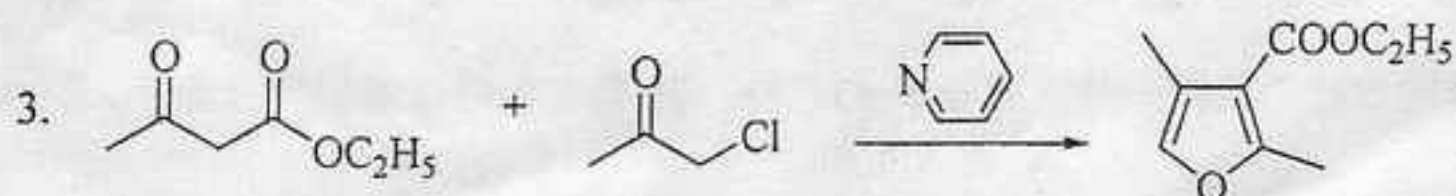
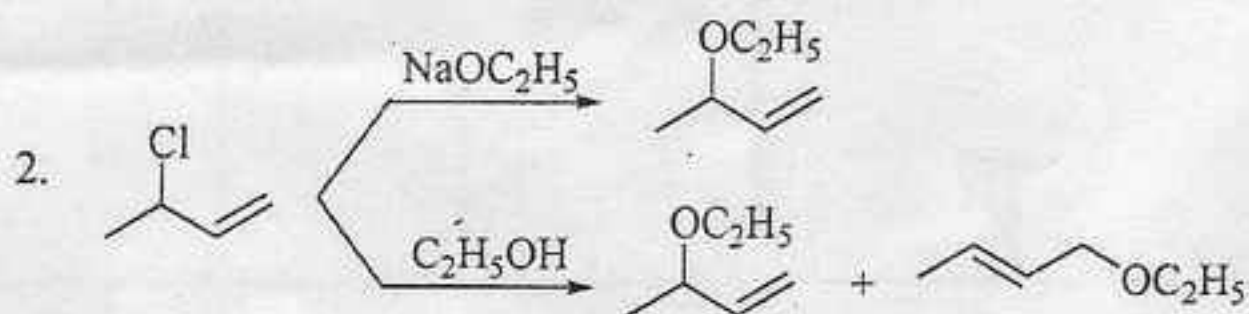
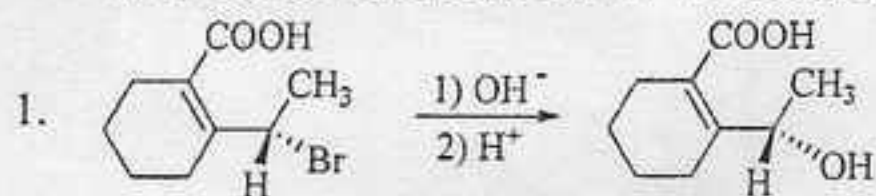


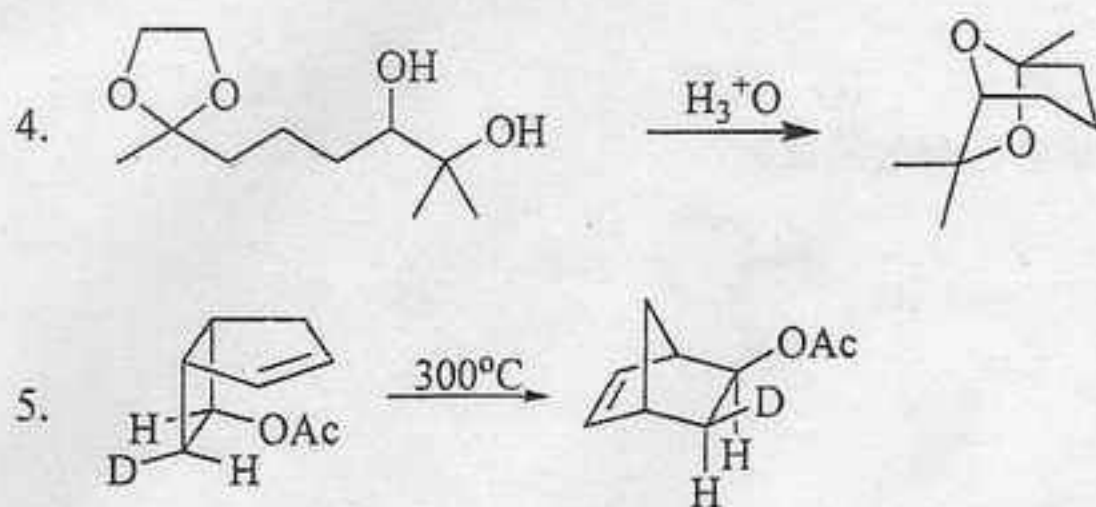
6. 用对三氟甲基苯甲醛和必要的原料合成



### 四、机理题 (30 分)

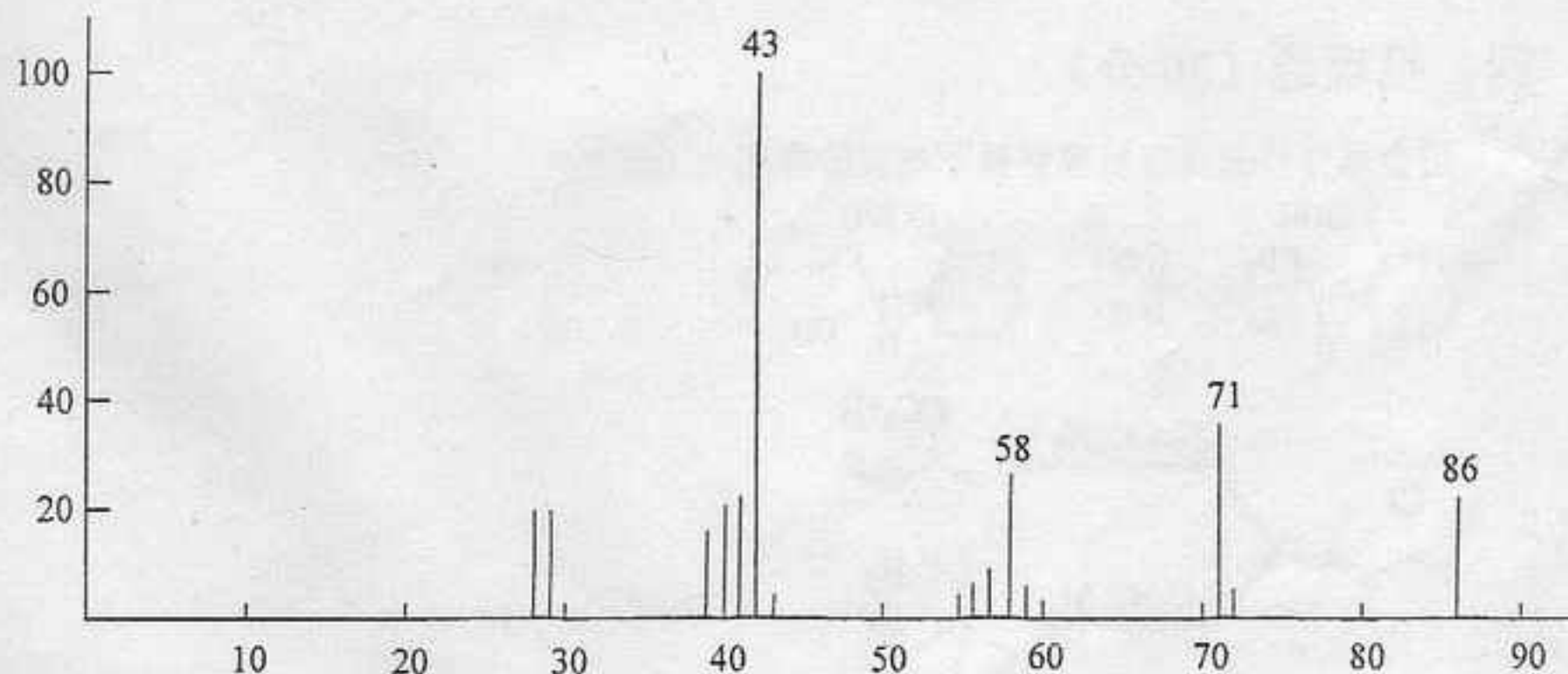
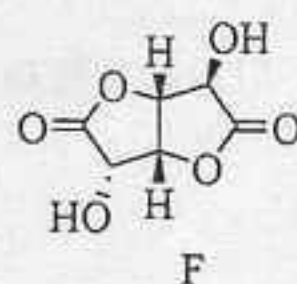
用合理分步的反应机理解释下列实验事实





## 五、推测结构题 (35 分)

- 化合物 A ( $C_9H_{10}O$ )，能与羟氨反应得 B ( $C_9H_{11}NO$ )。A 与土伦试剂不反应，但在 NaOH 与  $I_2$  溶液中反应得一种酸 C，C 强烈氧化得苯甲酸。A 在酸性条件下与乙二醇作用得 D ( $C_{11}H_{14}O_2$ )。试推测 A 至 D 各化合物的结构，并写出各步反应。
- 化合物 A ( $C_5H_{10}O_5$ ) 与 HCN 反应得两种异构体 B 和 C，分子式均为  $C_6H_{11}NO_5$ 。B 用氢氧化钡处理，然后酸化得 D ( $C_6H_{12}O_7$ )，D 用稀硝酸处理得 E ( $C_6H_{10}O_8$ )，E 加热得 F，其结构式如右图所示。试写出 A 至 E 各化合物的结构式。
- 化合物 A ( $C_9H_{18}O_2$ ) 对碱稳定，经酸性水解得 B ( $C_7H_{14}O_2$ ) 和 C ( $C_2H_6O_2$ )，B 与  $Ag^+(NH_3)_2$  反应，再酸化得 D，D 经碘仿反应后酸化得 E，E 加热得 F ( $C_6H_8O_3$ )。F 的 IR 主要特征吸收是  $1755cm^{-1}$  和  $1820cm^{-1}$ 。F 的 NMR 数据为， $\delta$ : 1.0 (二重峰, 3H); 2.1 (多重峰, 1H); 2.8 (二重峰, 4H)，推出 A 至 F 各化合物的结构。
- 化合物 A ( $C_{10}H_{12}O_2$ )，其 IR 谱在  $1735cm^{-1}$  处有强吸收， $3010cm^{-1}$  处有中等吸收。其 NMR 谱如下， $\delta_H$ : 1.3 (三重峰, 3H); 2.4 (四重峰, 2H); 5.1 (单峰, 2H); 7.3 (多重峰, 5H)。试写出 A 的结构式，并指出其 IR、NMR 各吸收峰的归属。
- 某化合物的元素分析表明只含 C、H、O，最简式为  $C_5H_{10}O$ ，IR 谱  $1720cm^{-1}$  处有强吸收， $2720cm^{-1}$  附近无吸收，该化合物的质谱图如下：

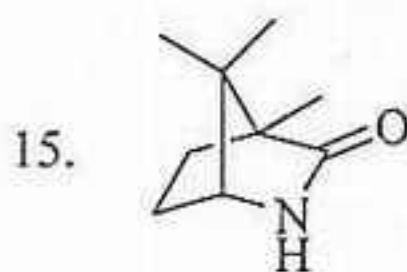
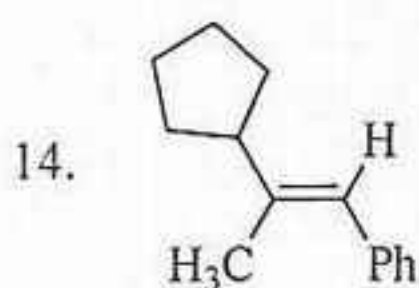
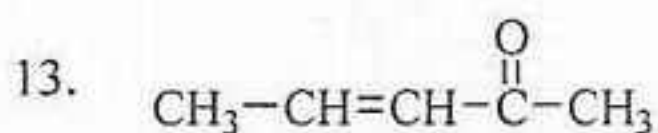
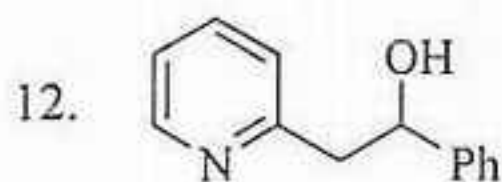
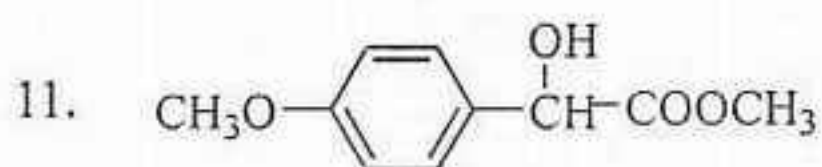
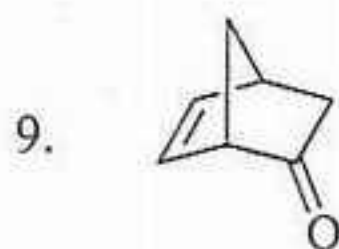
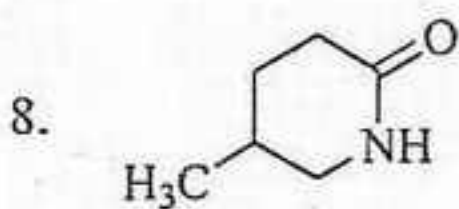
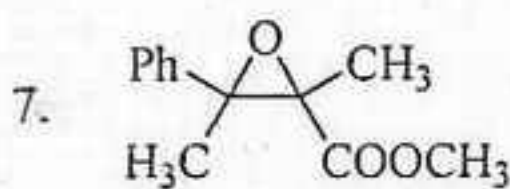
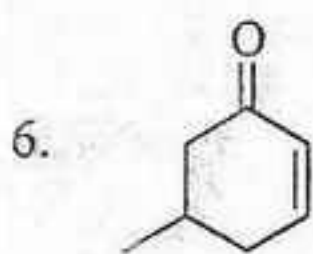
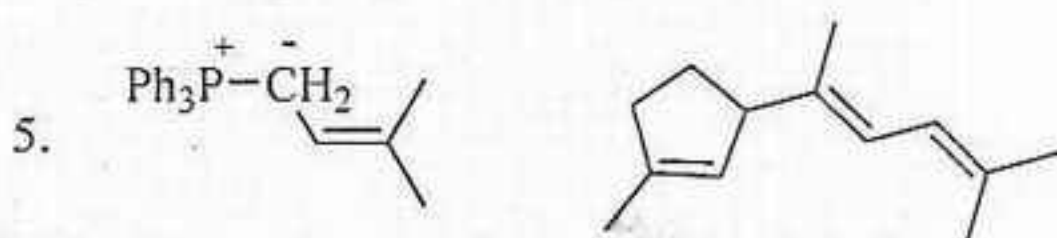
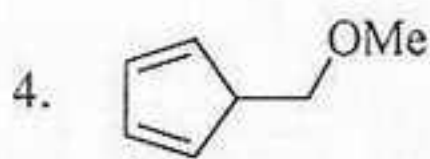
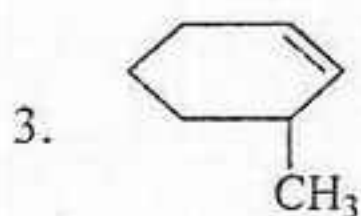
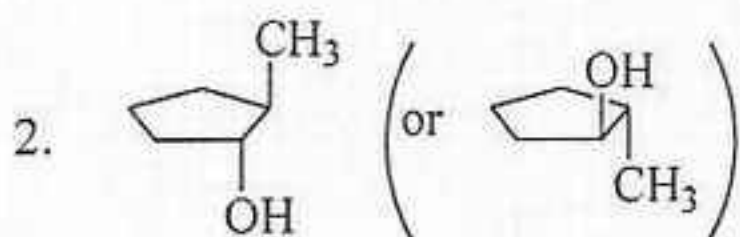
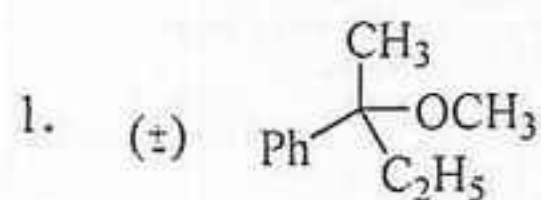


试推测该化合物的结构，并说明  $m/e=43$ , 58, 71 等主要碎片峰的生成途径。



试题名称：有机化学

一、完成反应

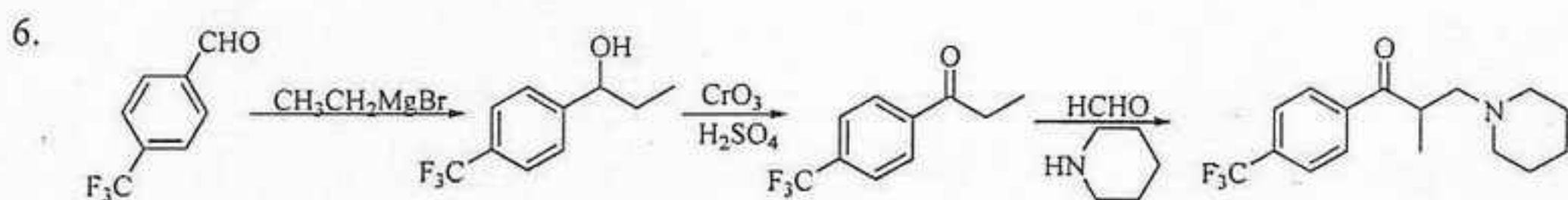
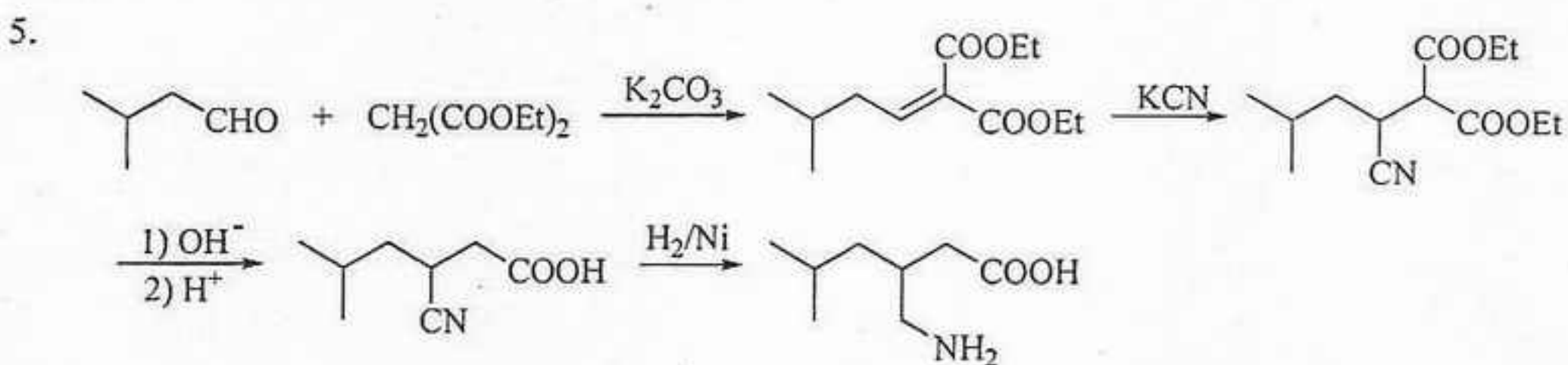
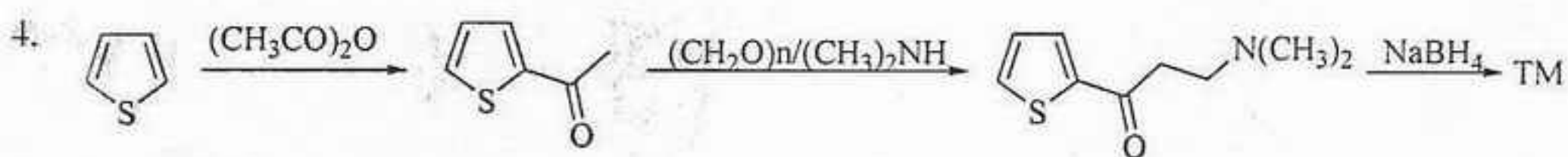
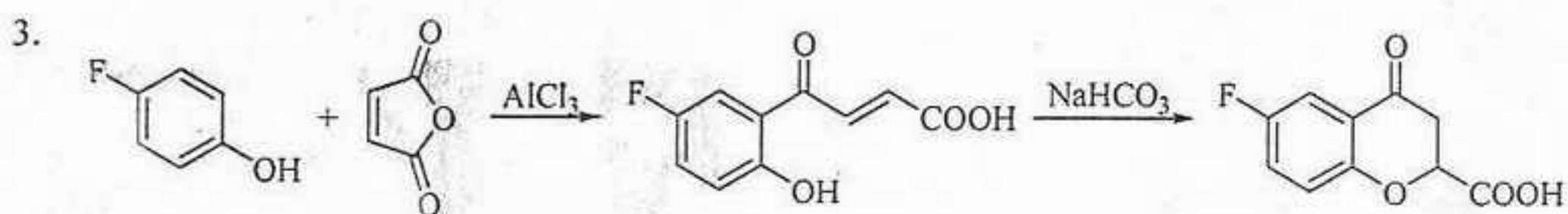
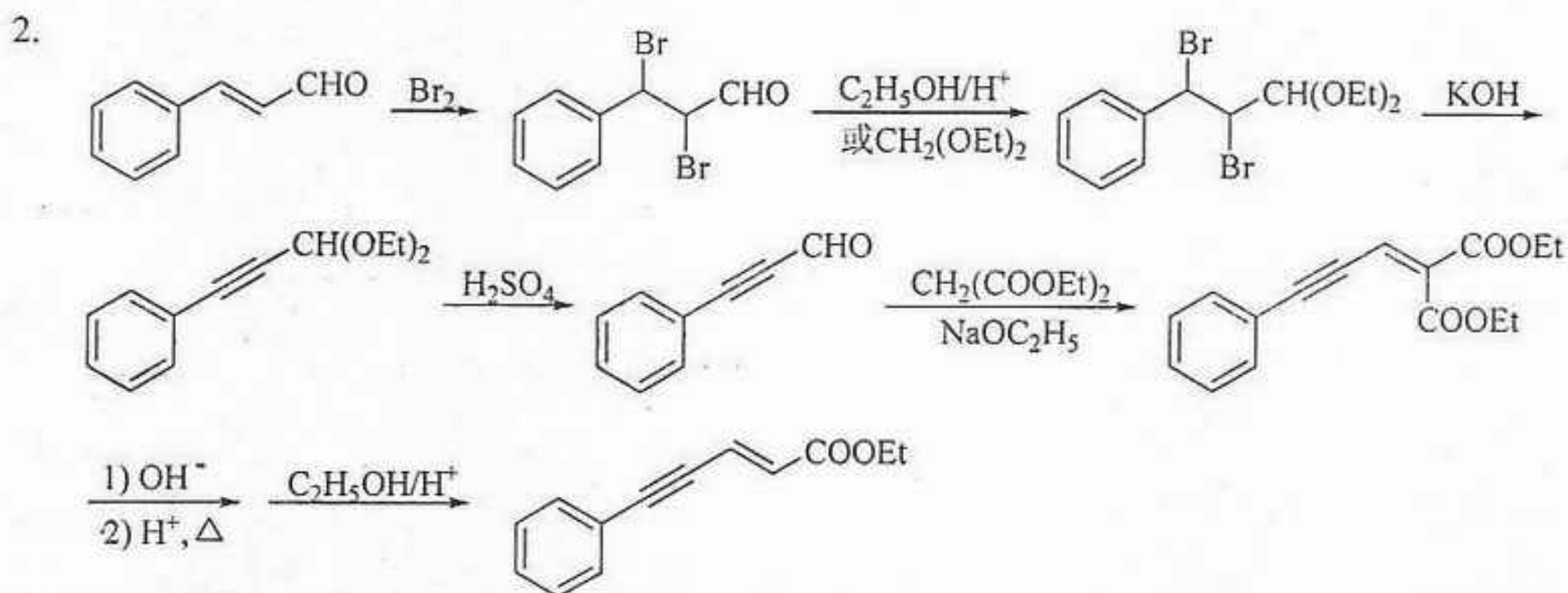
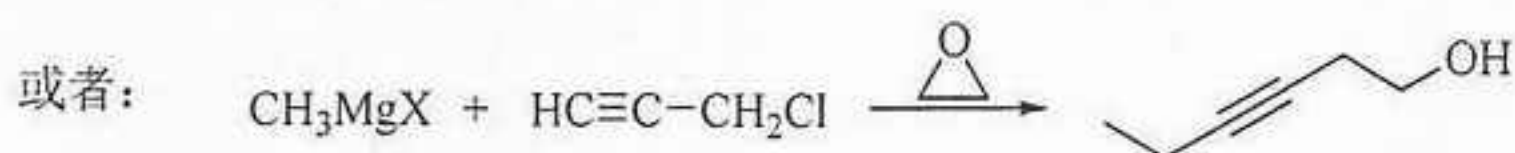


二、选择题

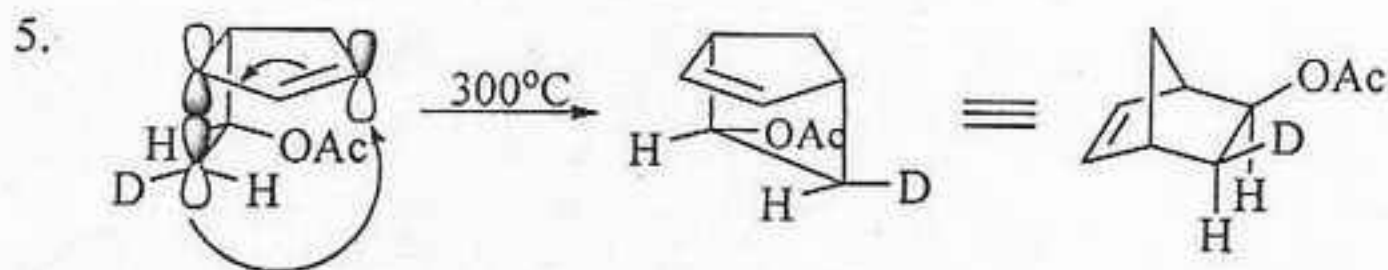
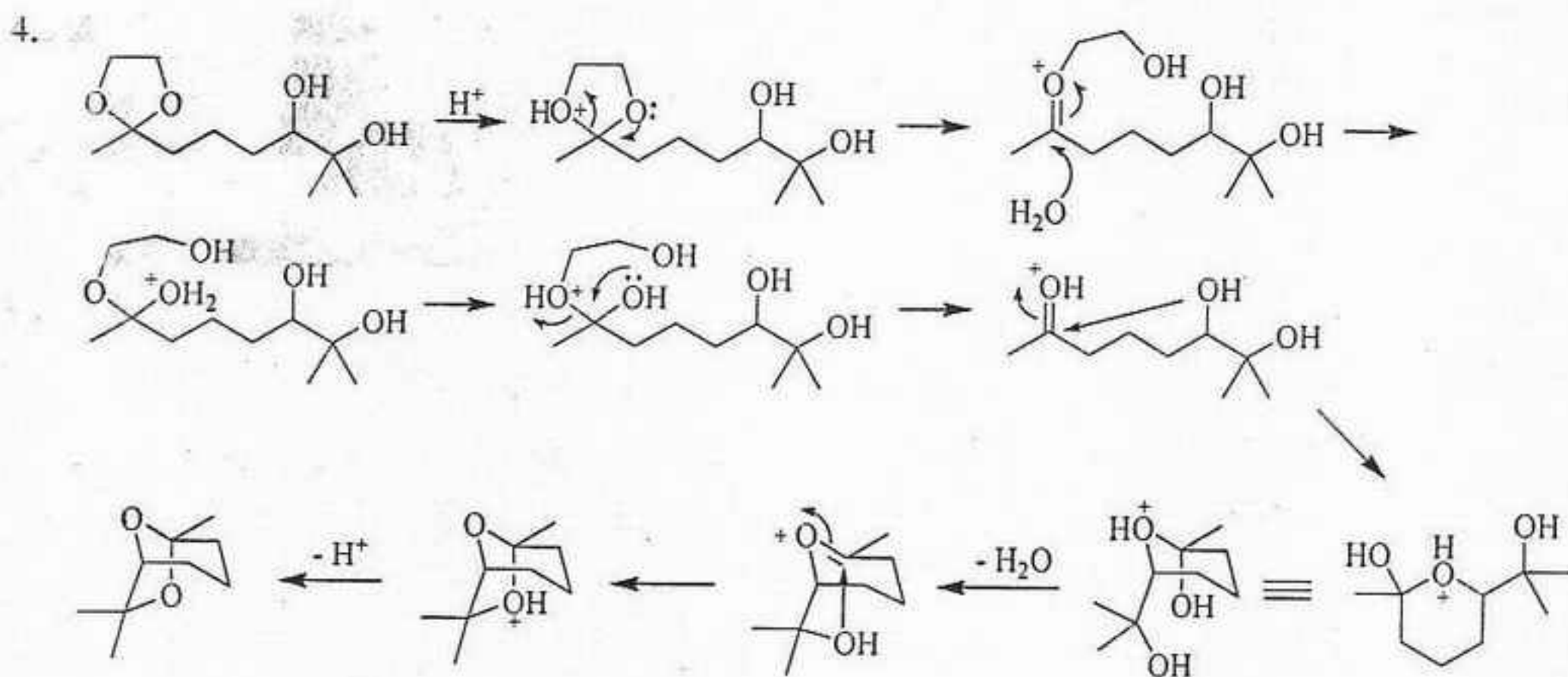
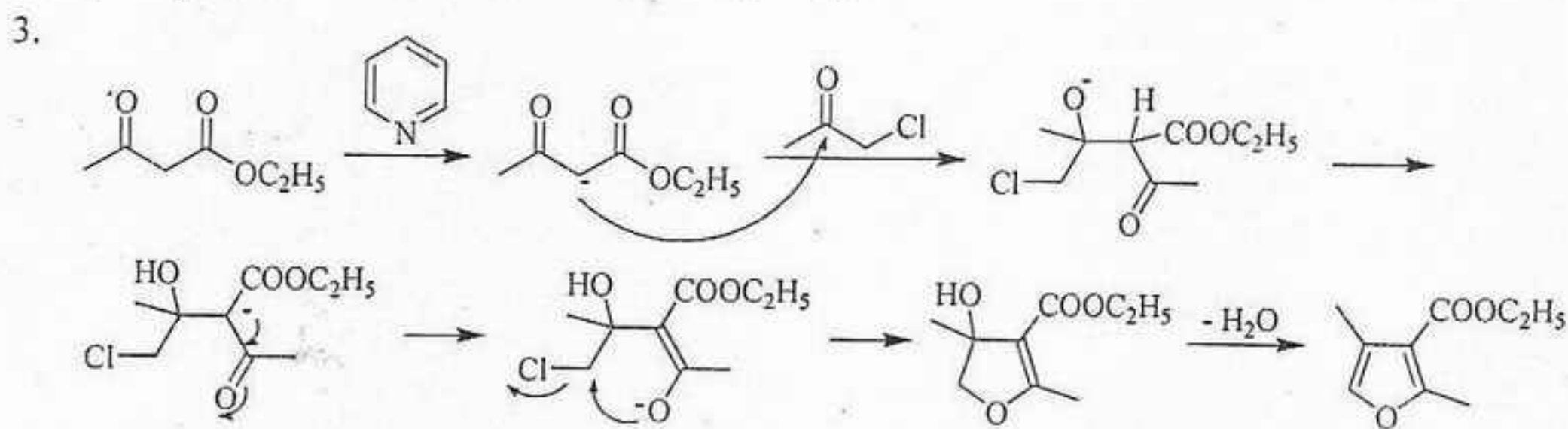
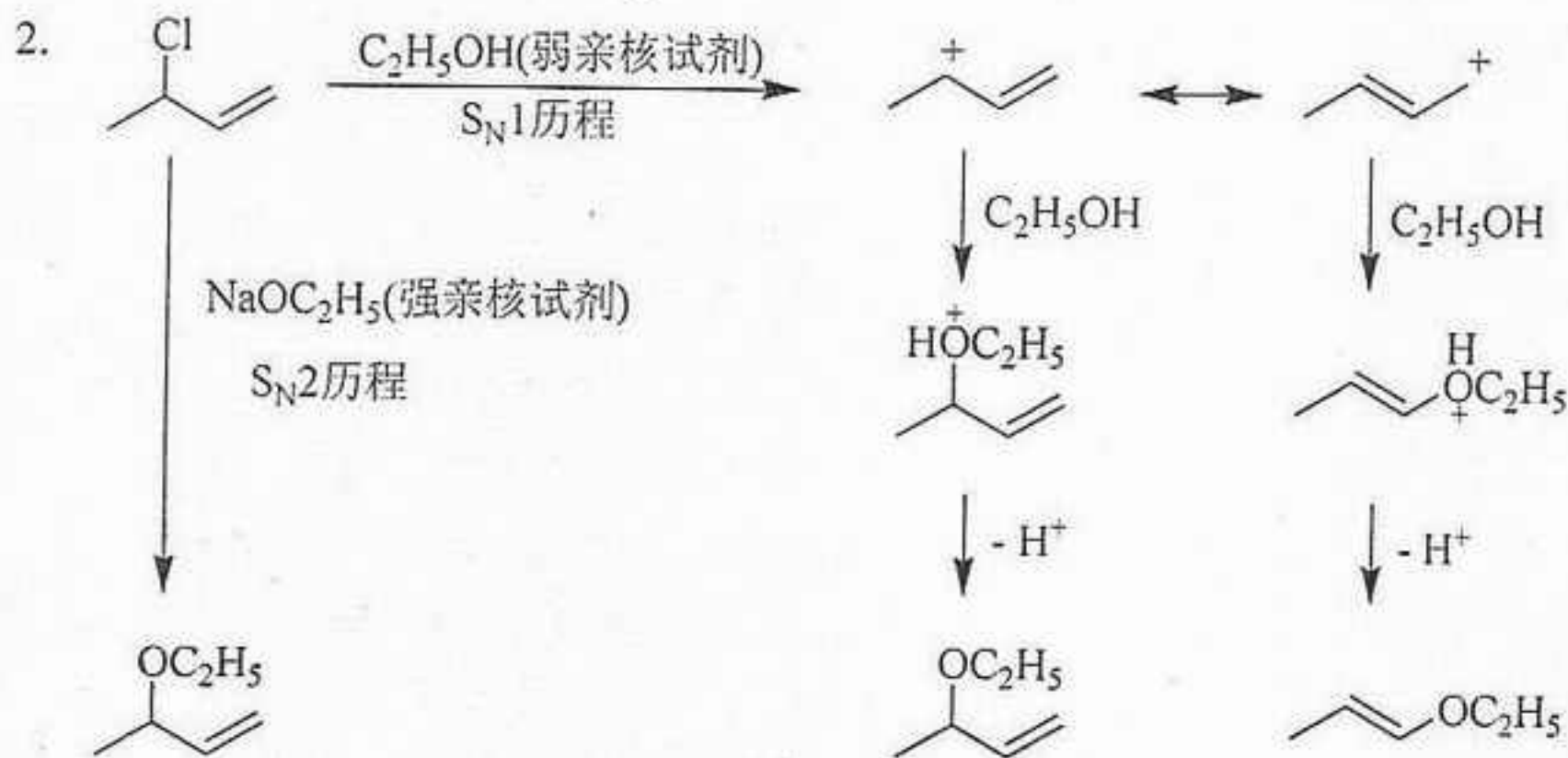
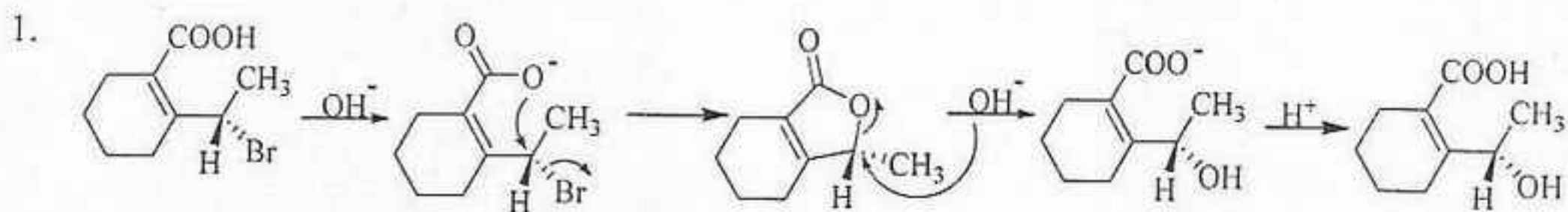
1. a, d 非手性; b. 手性 (S,S), c. 手性 (R,R)  
b 与 c 是对映体; b, c 与 a 或 d 是非对映异构关系
2. a>b>d>c
3. a 是主要产物, 因为 S 的亲核性大于 N
4. CHCl<sub>3</sub> 为溶剂比 CH<sub>3</sub>OH 反应快, 过渡态的电荷比试剂分散, 极性小的溶剂对反应有利

5. b>a>e>c>d
6. 正确配对的是 a 和 d
7. a 不变旋
8. c

### 三、合成题



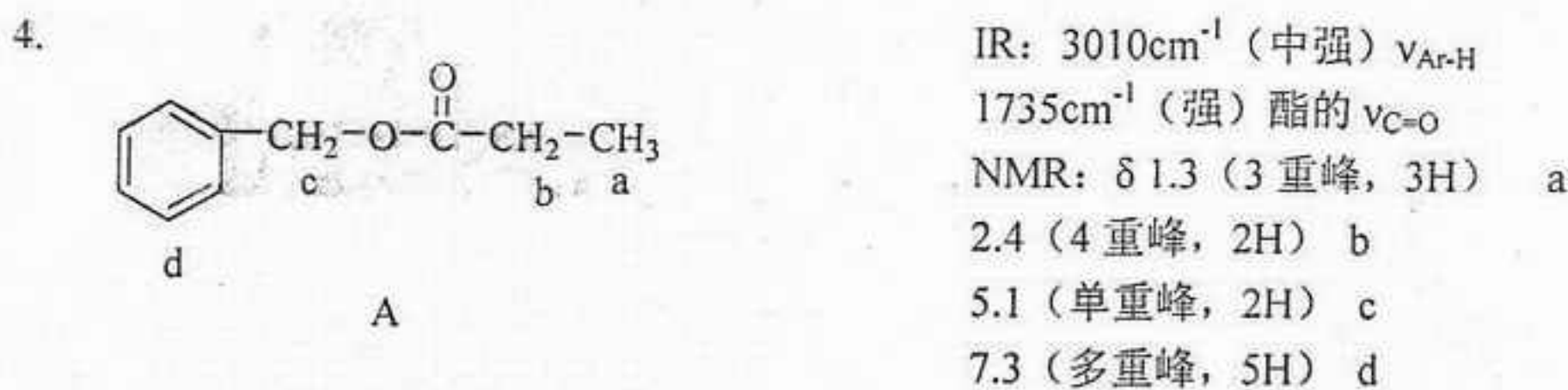
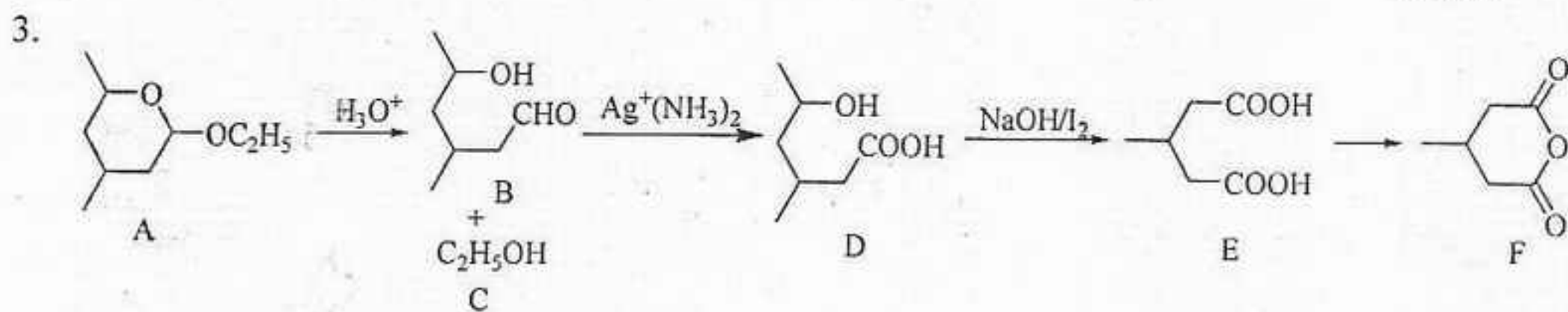
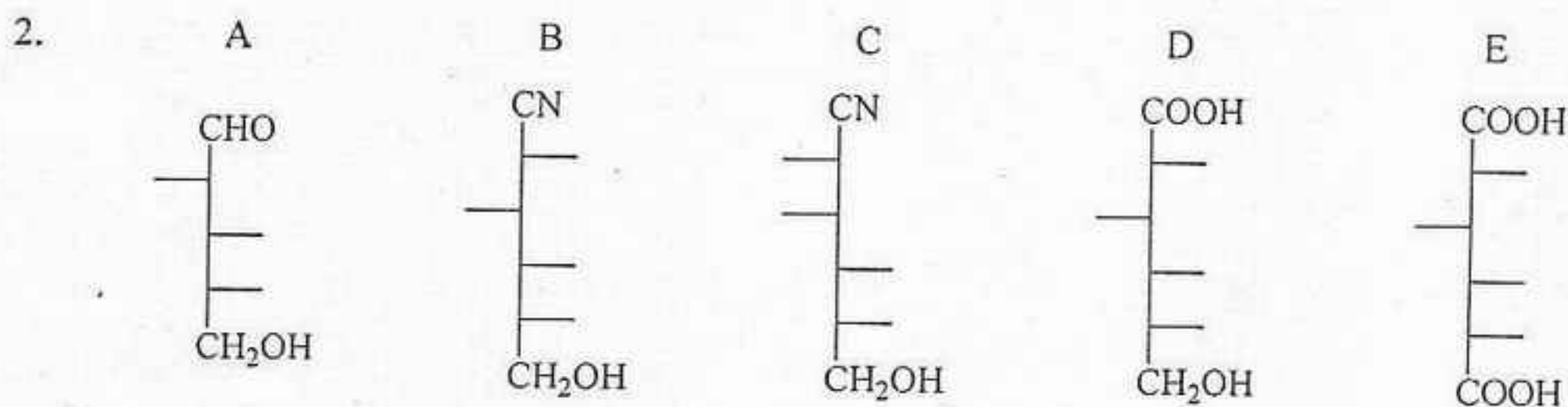
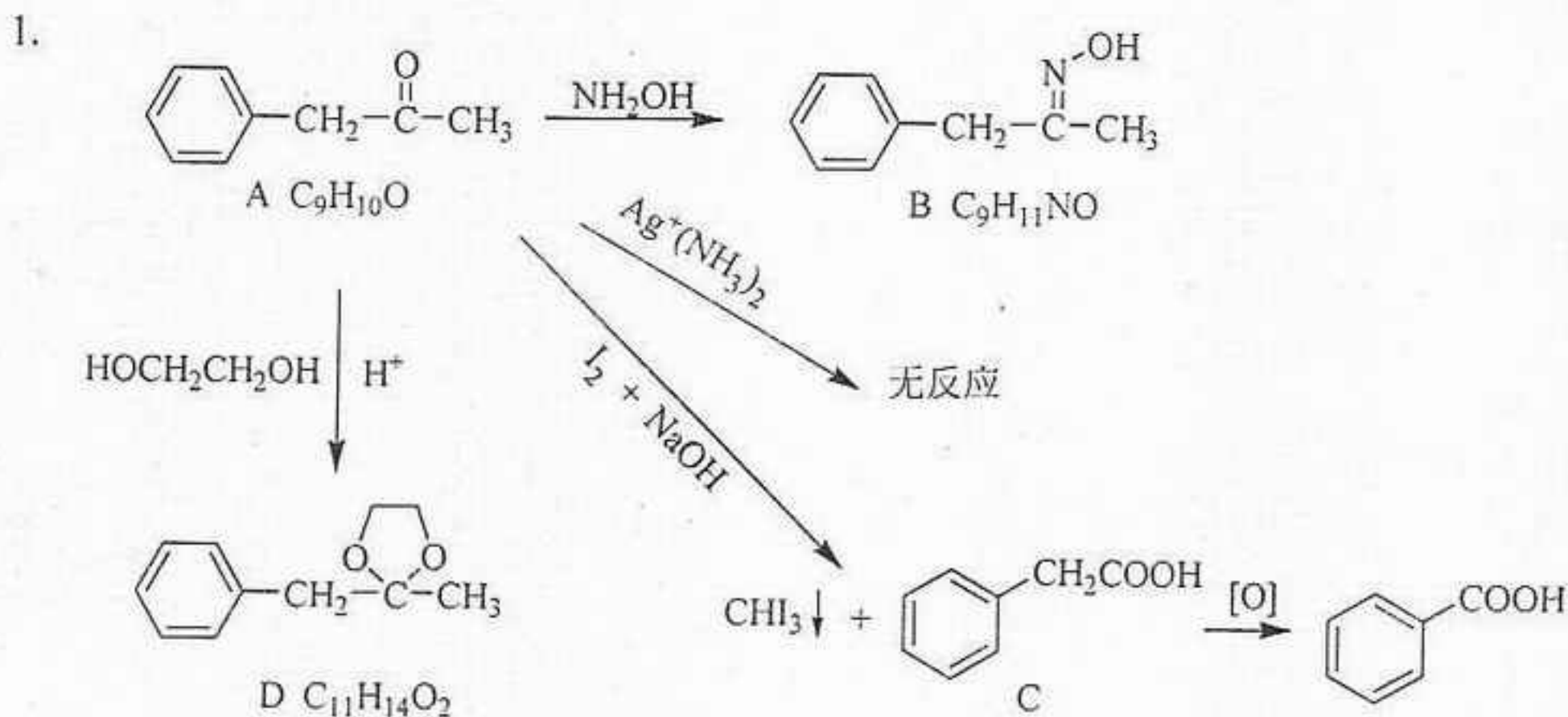
## 四、机理题



3,3- $\sigma$  碳迁移, 与 D 相连的 C 原子构型翻转



# 五、推测结构



5. IR  $1720cm^{-1}$  强吸收,  $2720cm^{-1}$  无吸收  $\rightarrow$  表明有酮羰基  $RCOR'$   
 $C_5H_{10}O$ ,  $M^+=86$   $\rightarrow$  可能为 2-戊酮或 3-戊酮  
 若为 3-戊酮, 必有  $m/e=57$  的丰度很高的碎片 ( $CH_3CH_2\dot{C}\equiv O$ ), 而图中丰度最大的碎片是  $m/e=43$  ( $CH_3\dot{C}\equiv O$ )  $\rightarrow$  应为 2-戊酮, 主要碎片峰的生成途径:

