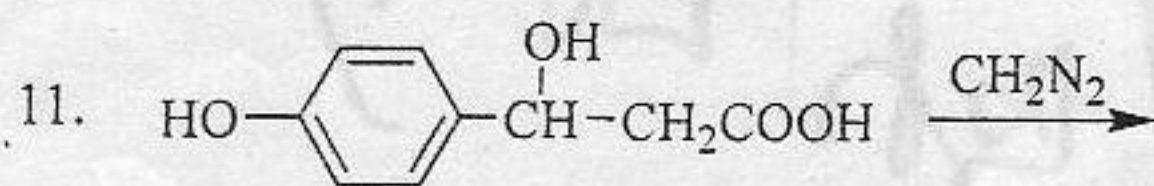
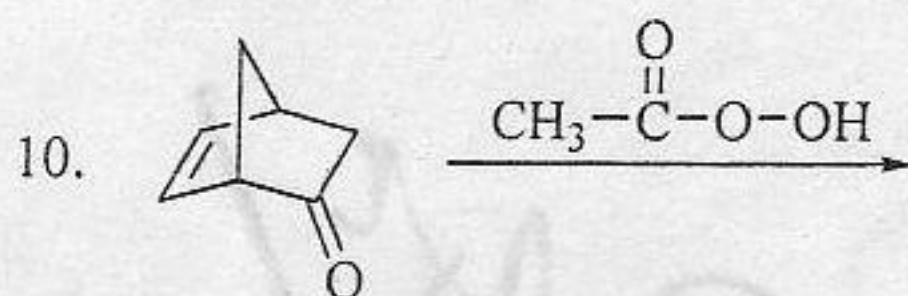
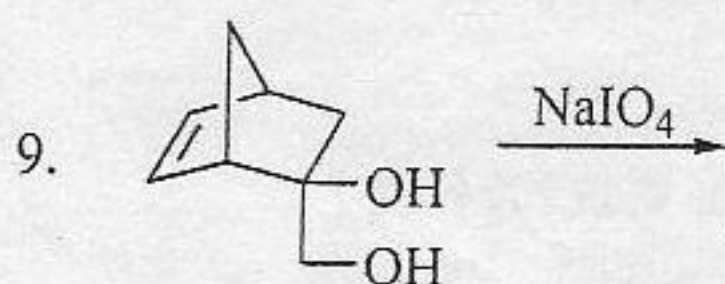
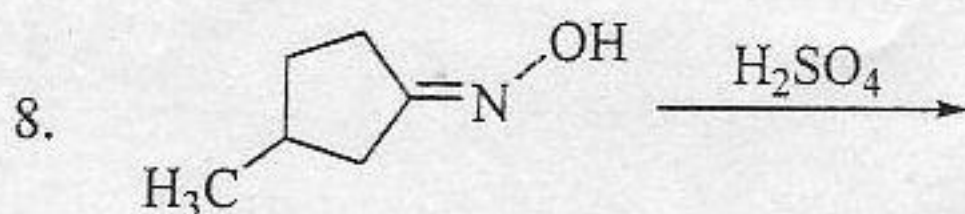
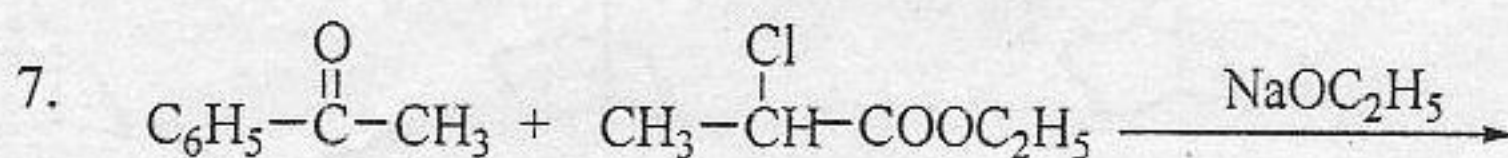
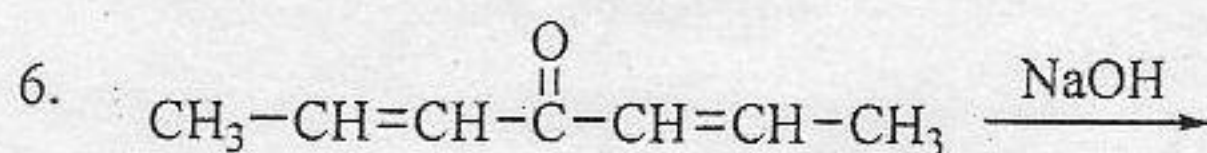
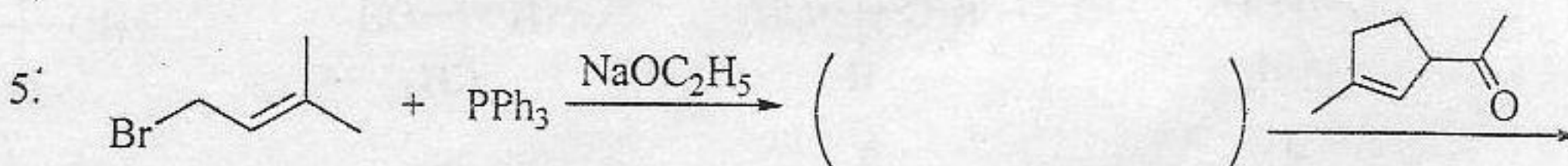
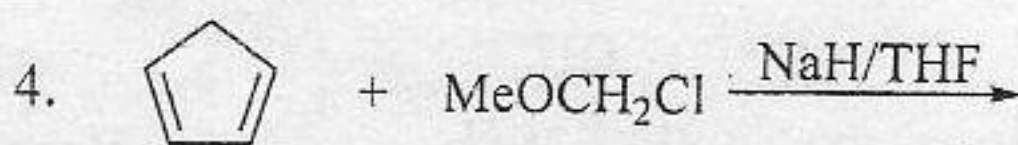
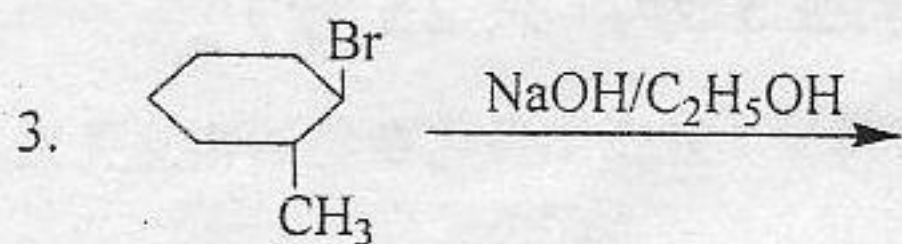
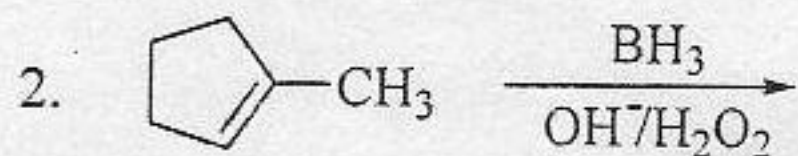
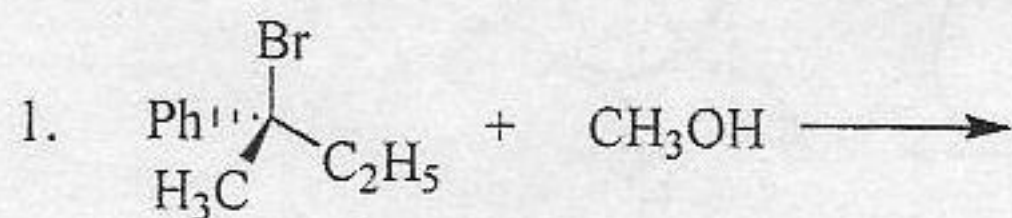


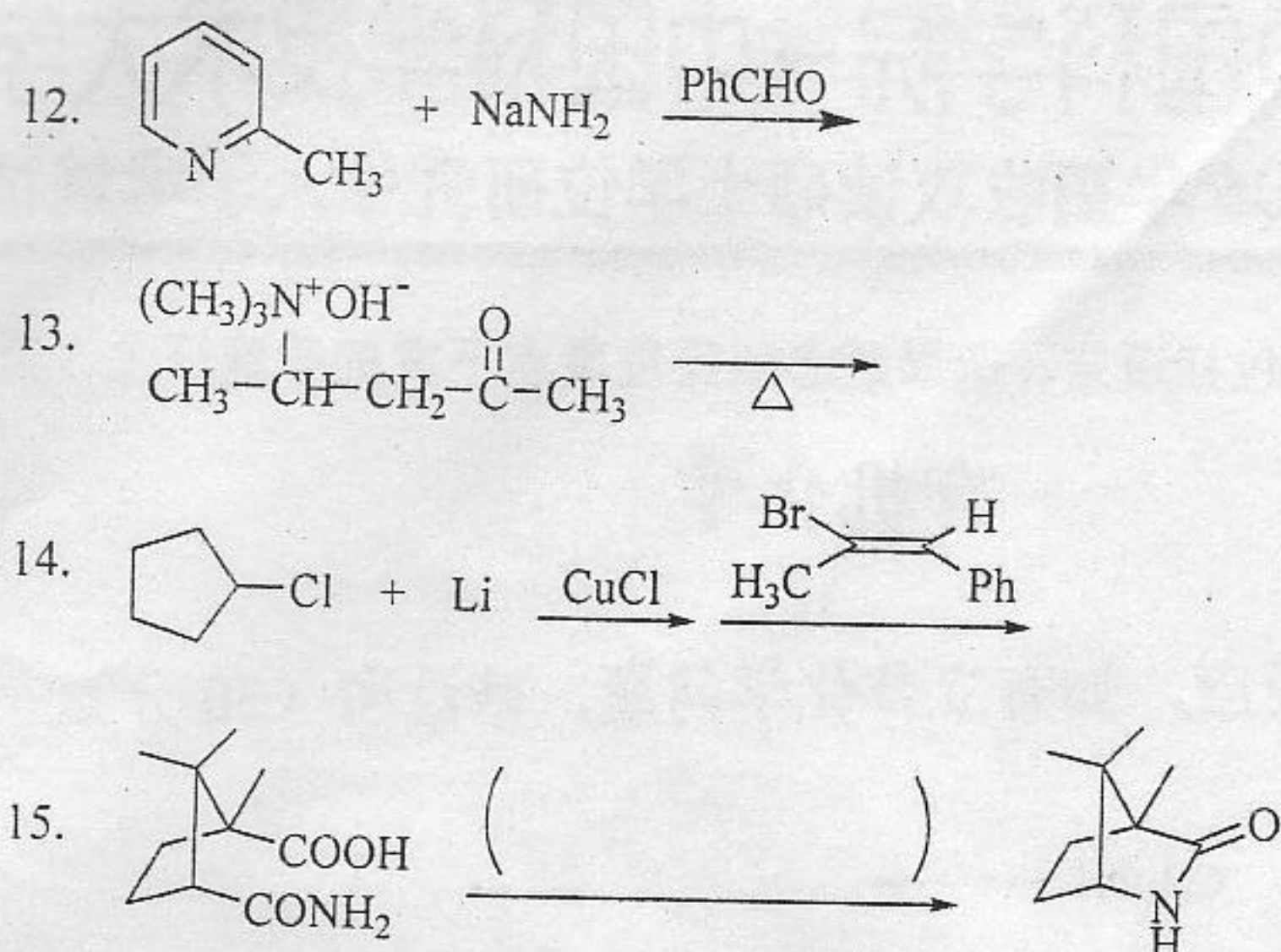
* 说明：全部答题包括填空、选择题必须答在考点下发的答题纸上，否则，一律无效。

试题名称：

有机化学

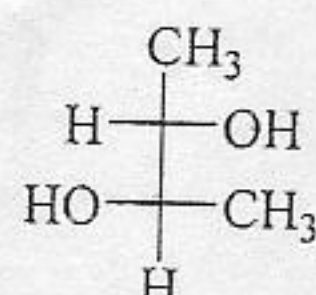
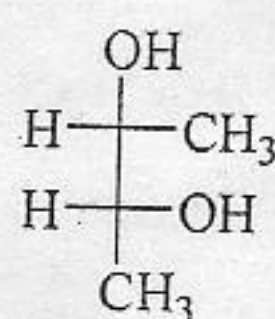
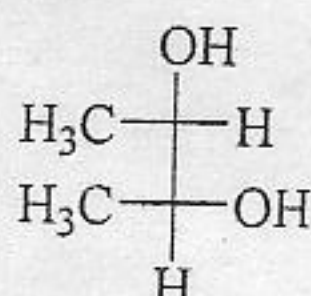
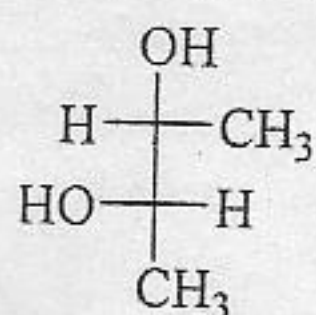
一、完成下列反应，如有立体化学问题，请注明（30 分）



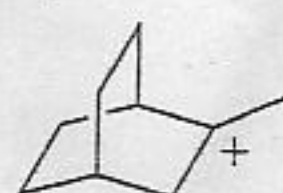


二、选择题（第1题4分，其余每题3分，共25分）

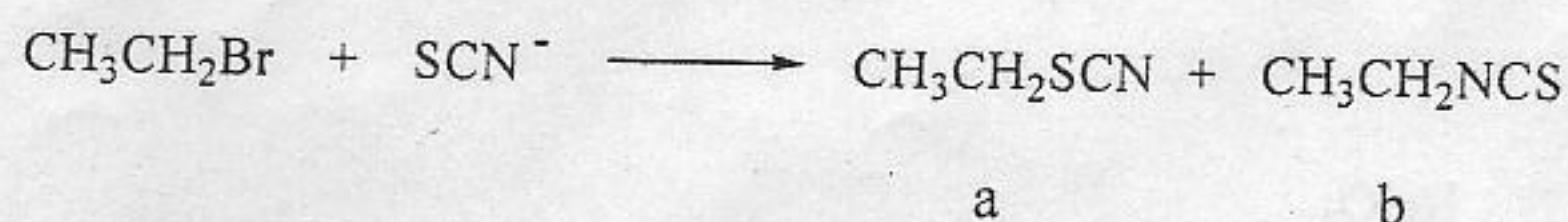
1. 下列哪些化合物有手性？标明其手性碳的构型，并指出各化合物的相互关系（对映体、非对映异构体或是相同化合物）



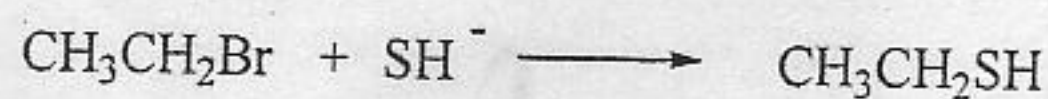
2. 比较下列正碳离子的稳定性



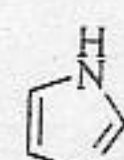
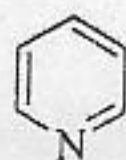
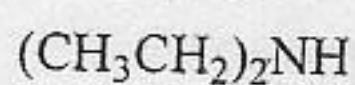
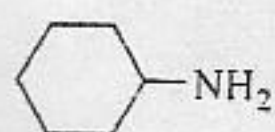
3. 下面反应，哪种产物为主？为什么？



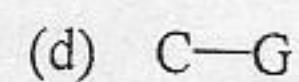
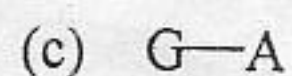
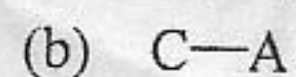
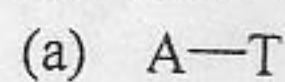
4. 下面反应中，用哪种溶剂（CH3OH 或 CHCl3）反应更快？为什么？



5. 指出下列化合物碱性由大至小的顺序



6. 在 DNA 分子中，正确的碱基配对是：



7. 下列哪种糖不产生变旋作用?

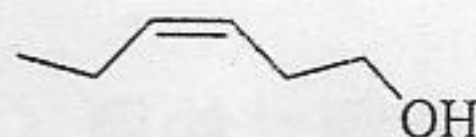
- (a) 蔗糖 (b) 纤维二糖 (c) 乳糖 (d) 果糖

8. 下列哪种试剂是对 N-端的端基分析非常有效的试剂?

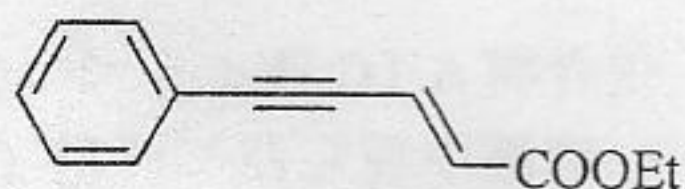
- (a) 茚三酮 (b) H_2SO_4 (c)  (d) NaOH

三、合成题 (30 分)

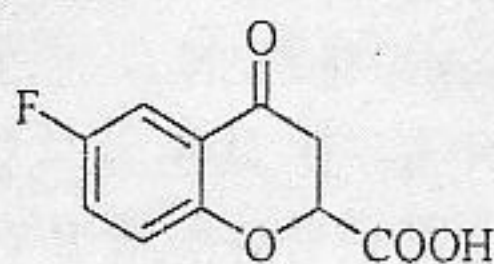
1. 用不大于 3 个 C 原子的有机原料及必要的试剂合成



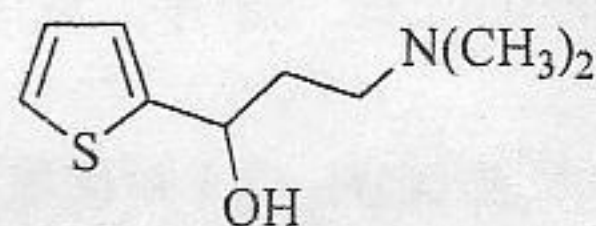
2. 由肉桂醛 (3-苯基丙烯醛) 和必要的试剂合成



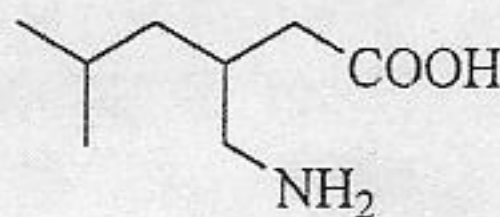
3. 用对氟苯酚和其他原料、试剂合成



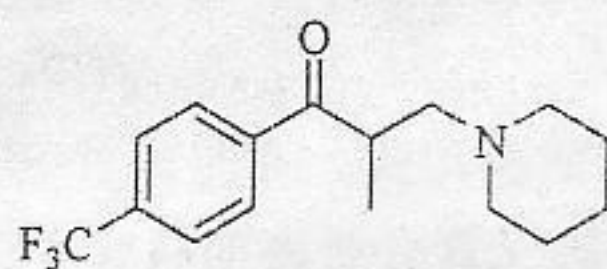
4. 由噻吩和不超过 2 个 C 原子的有机原料合成



5. 用不超过 5 个 C 原子的有机原料及必要试剂合成

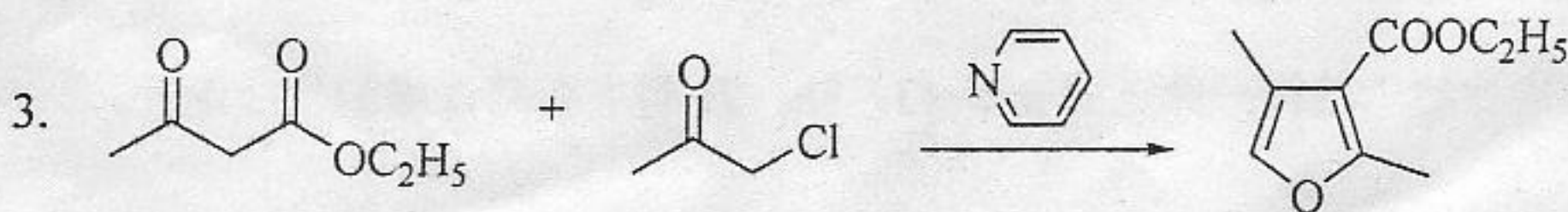
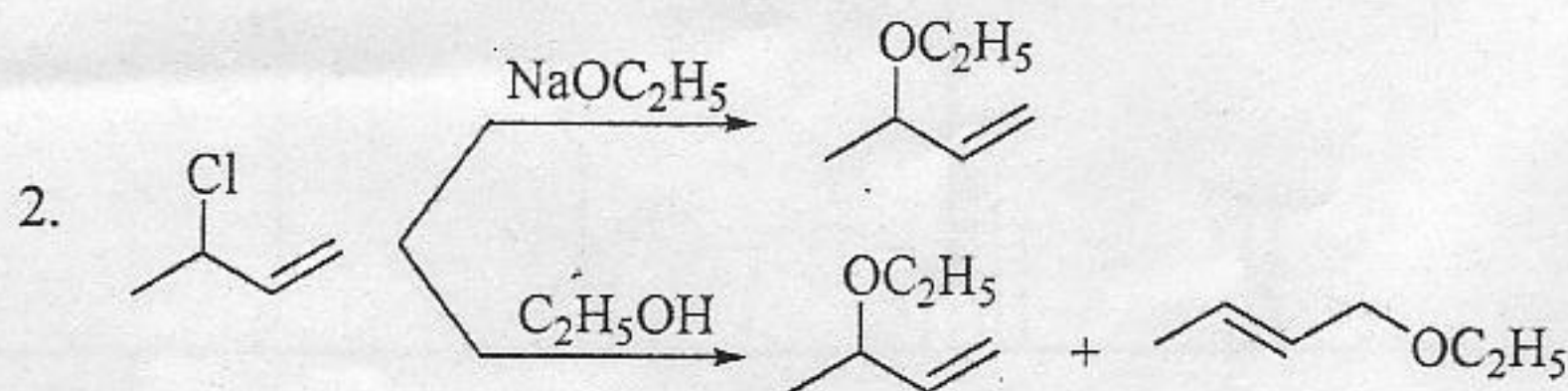
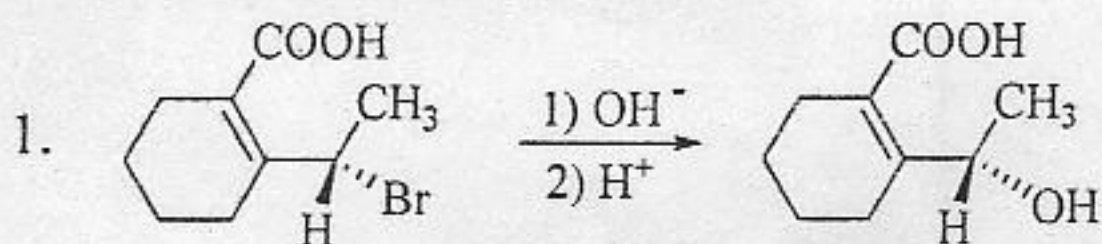


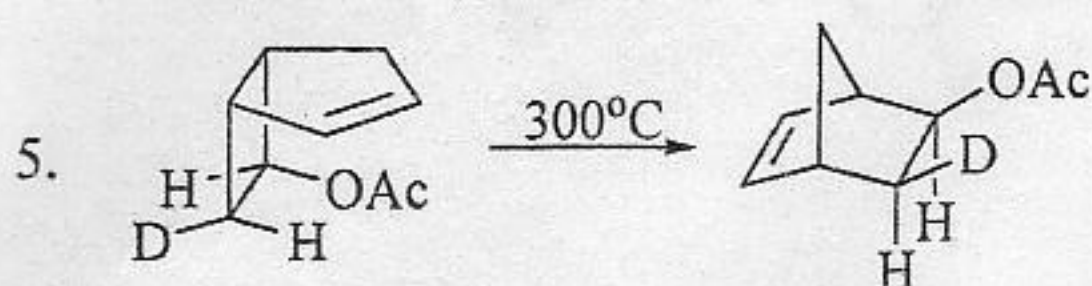
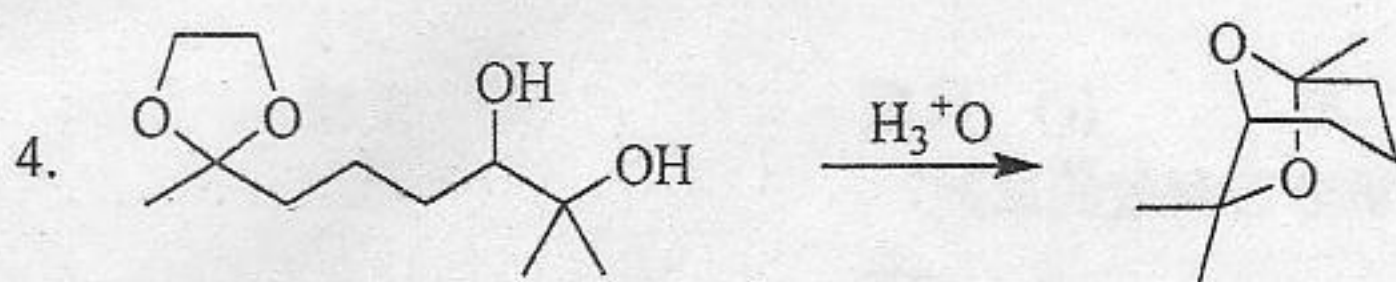
6. 用对三氟甲基苯甲醛和必要的原料合成



四、机理题 (30 分)

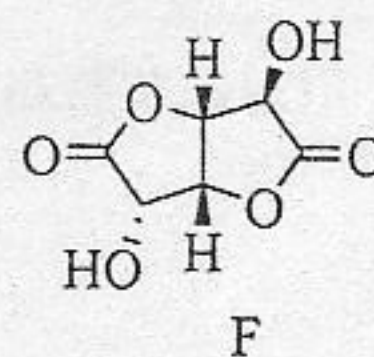
用合理分步的反应机理解释下列实验事实



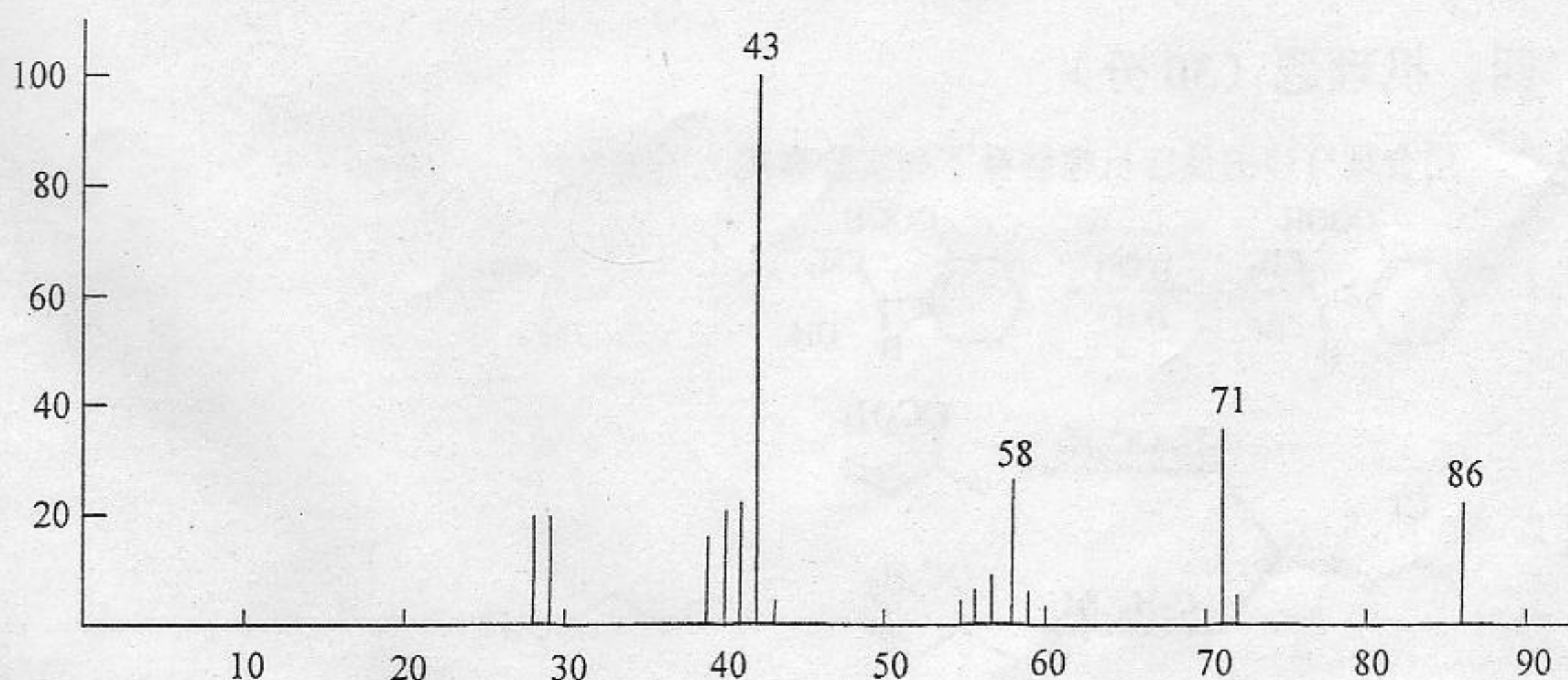


五、推测结构题 (35 分)

1. 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。
2. 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。



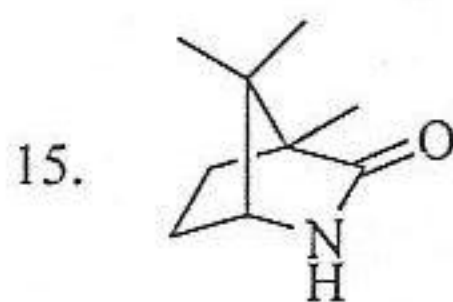
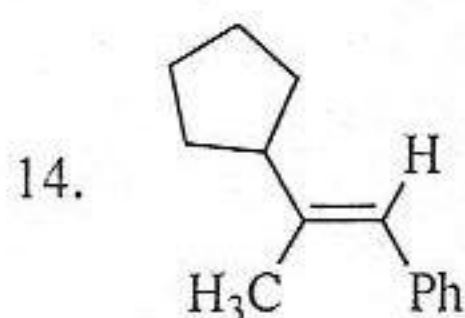
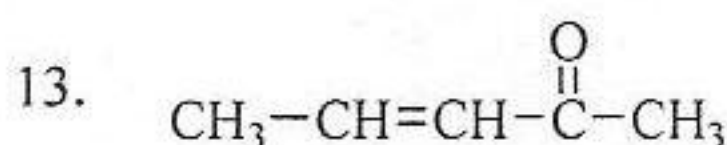
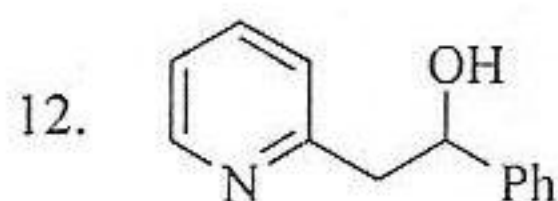
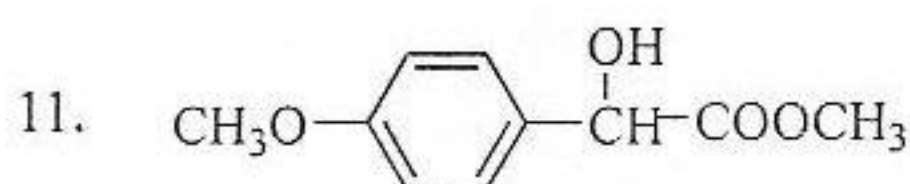
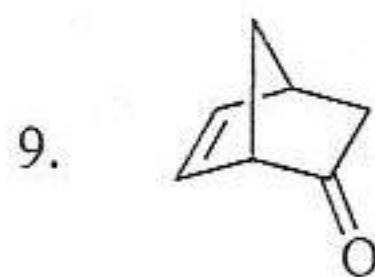
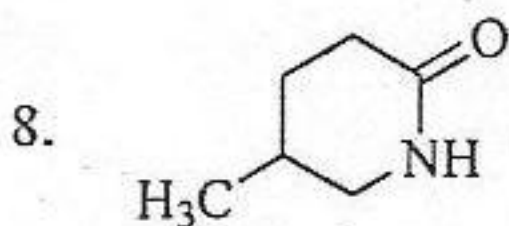
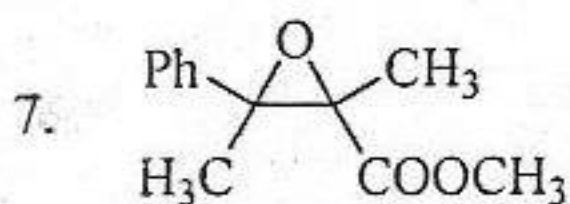
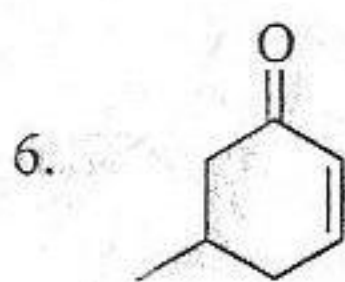
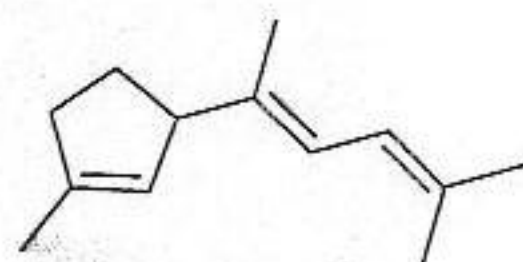
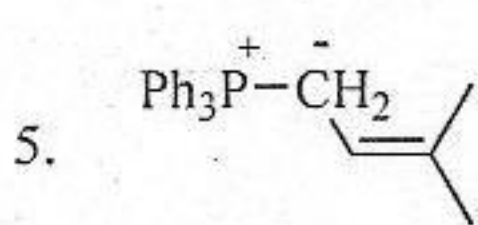
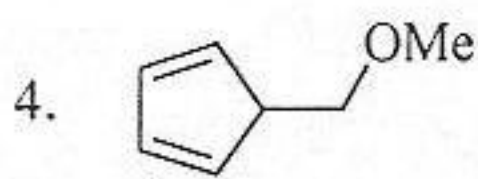
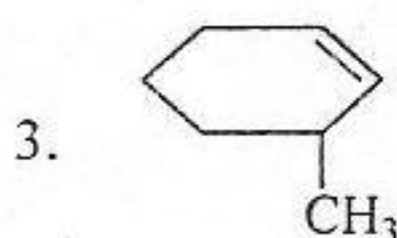
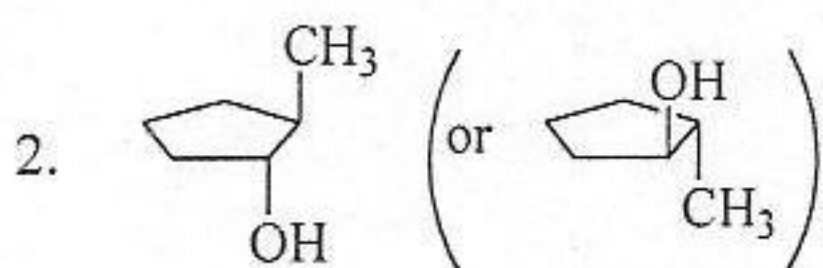
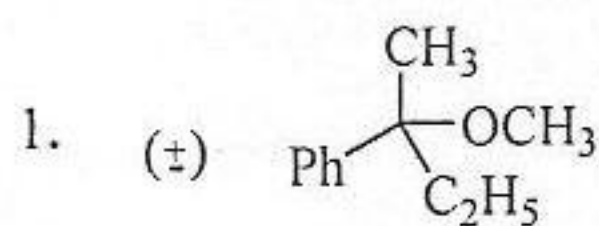
3. 化合物 A ($C_9H_{18}O_2$) 对碱稳定, 经酸性水解得 B ($C_7H_{14}O_2$) 和 C ($C_2H_6O_2$), B 与 $Ag^+(NH_3)_2$ 反应, 再酸化得 D, D 经碘仿反应后酸化得 E, E 加热得 F ($C_6H_8O_3$)。F 的 IR 主要特征吸收是 $1755cm^{-1}$ 和 $1820cm^{-1}$ 。F 的 NMR 数据为, δ : 1.0 (二重峰, 3H); 2.1 (多重峰, 1H); 2.8 (二重峰, 4H), 推出 A 至 F 各化合物的结构。
4. 化合物 A ($C_{10}H_{12}O_2$), 其 IR 谱在 $1735cm^{-1}$ 处有强吸收, $3010cm^{-1}$ 处有中等吸收。其 NMR 谱如下, δ_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。
5. 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

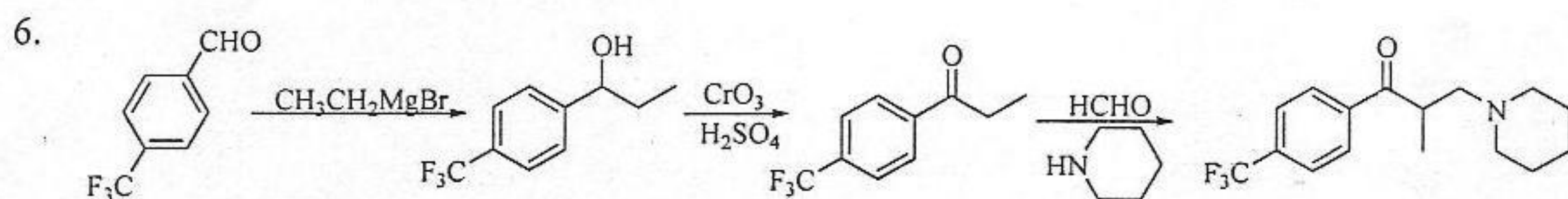
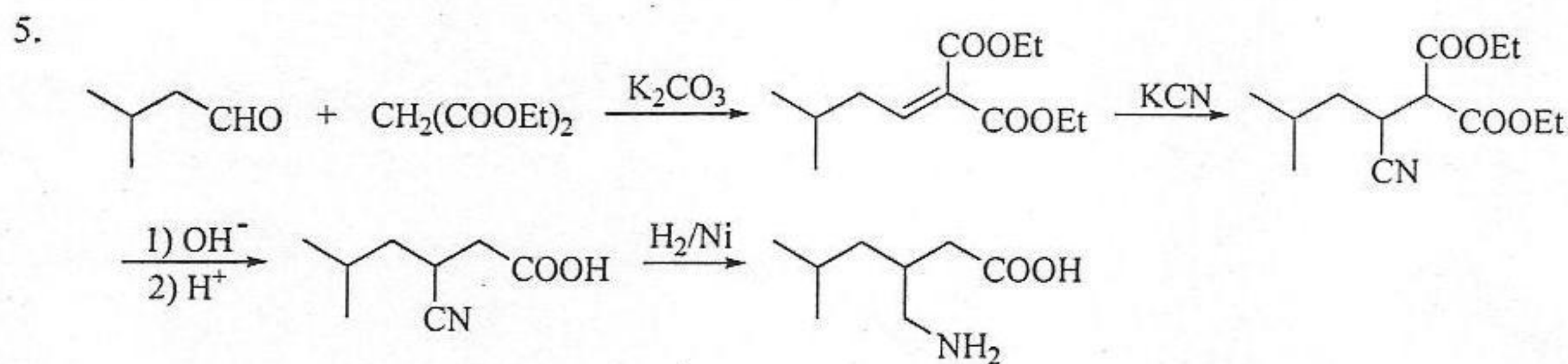
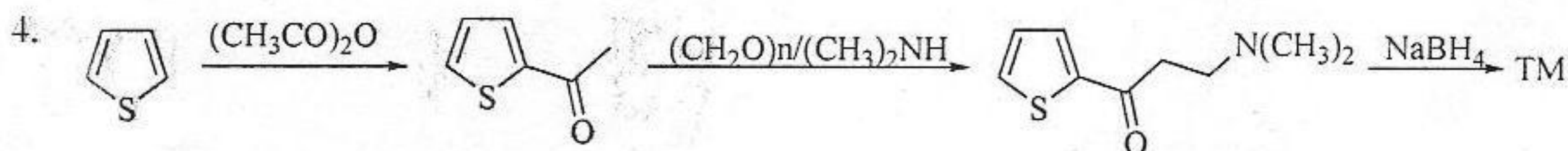
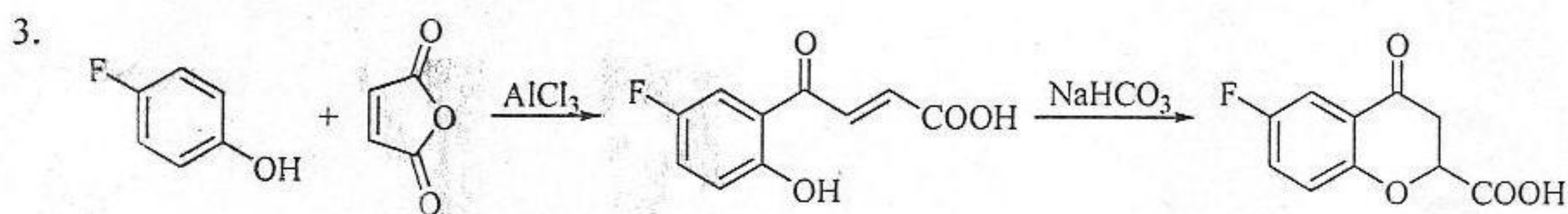
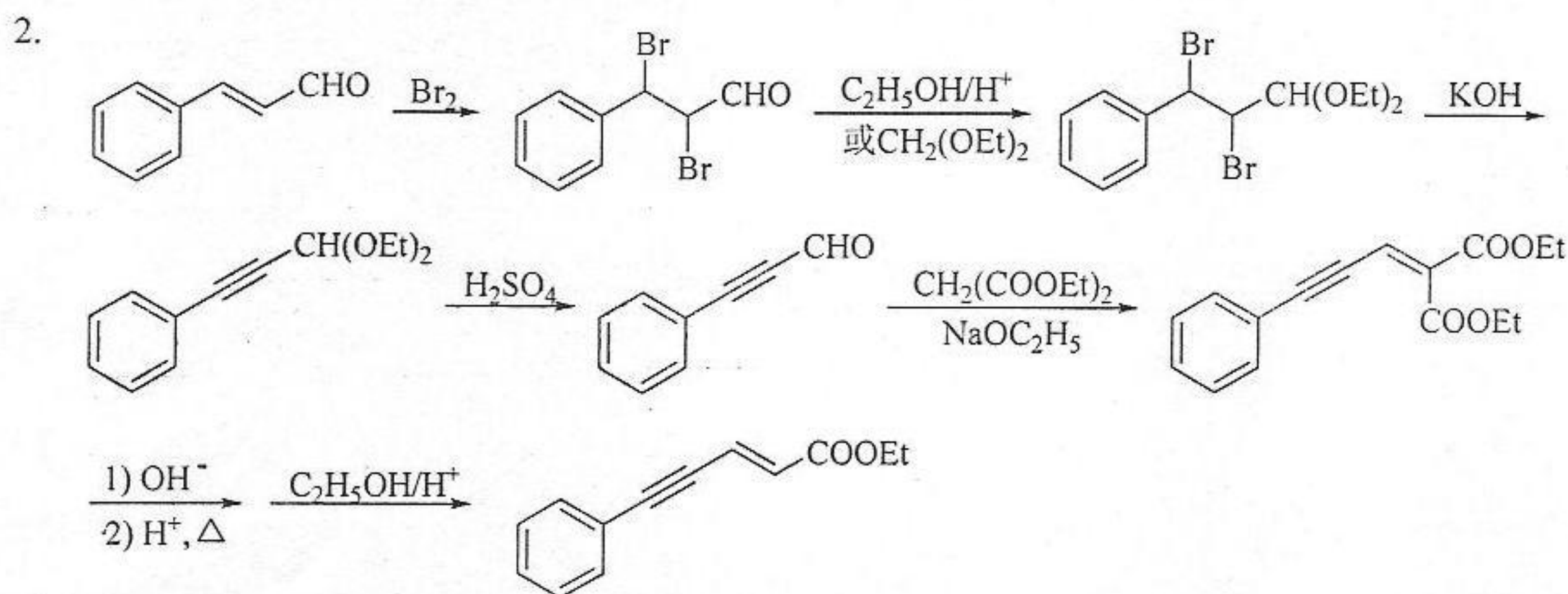
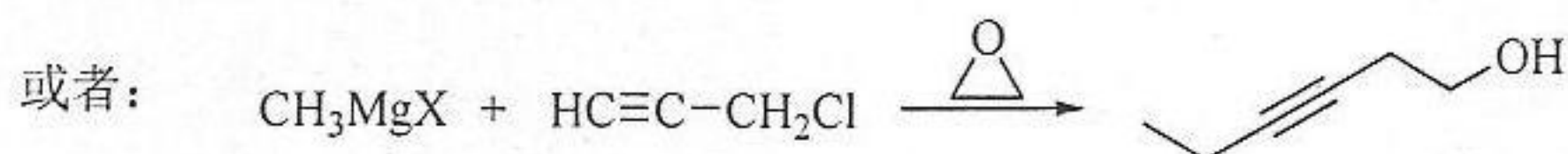
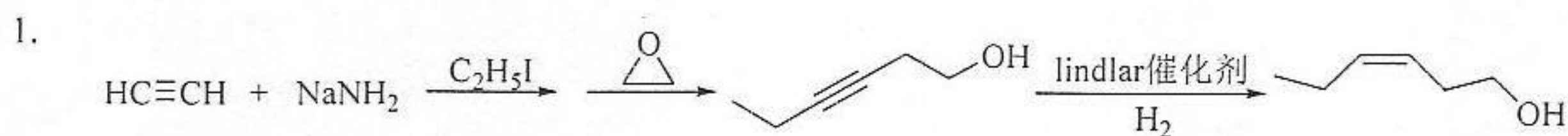


二、选择题

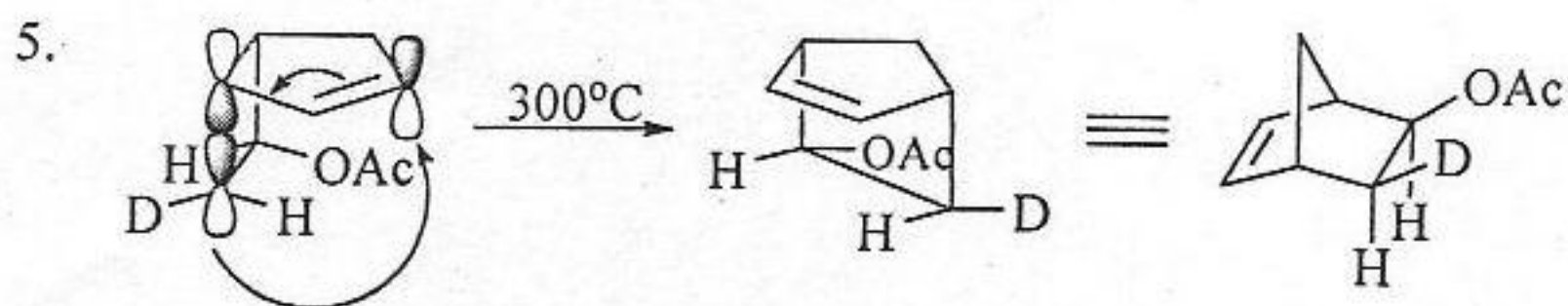
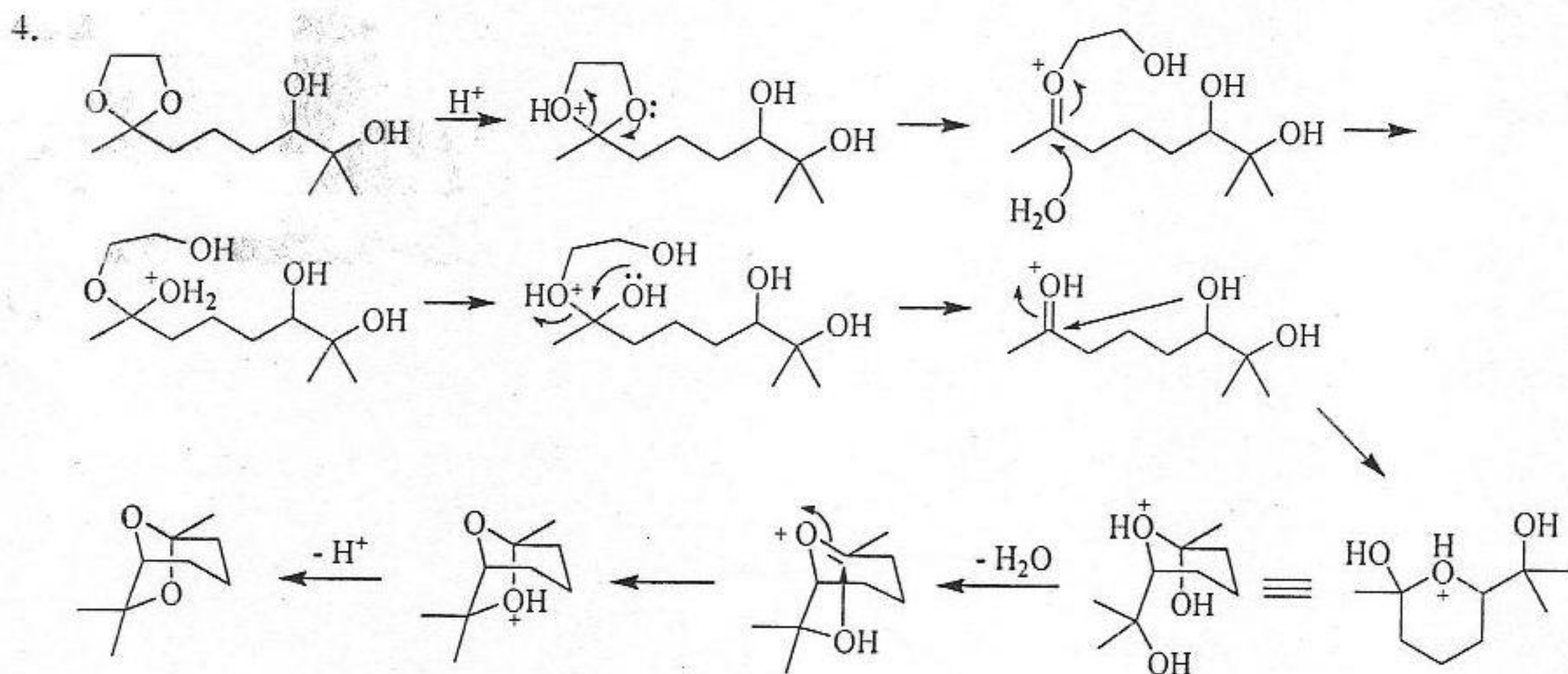
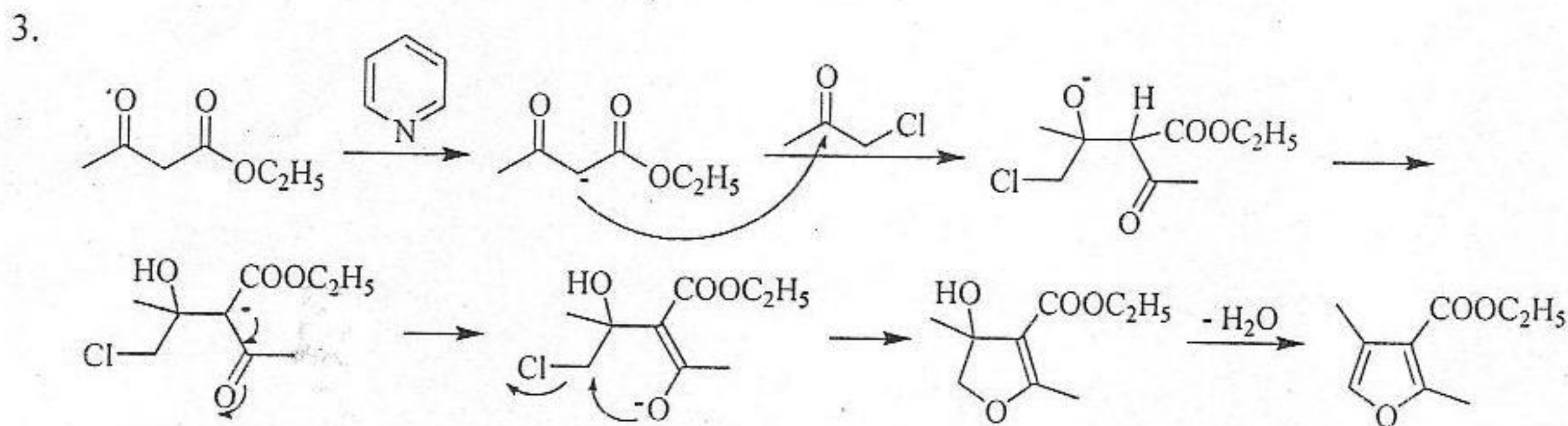
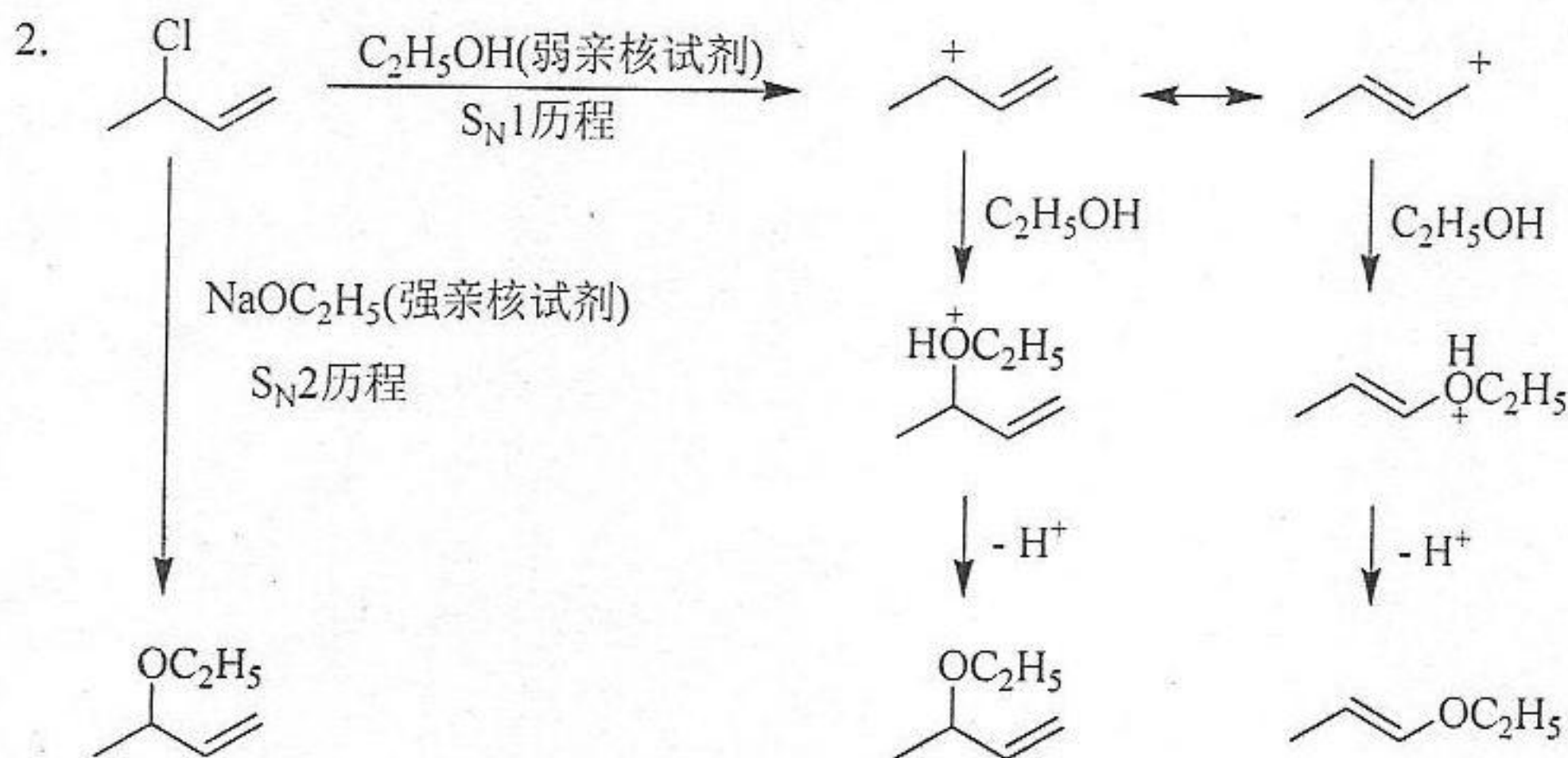
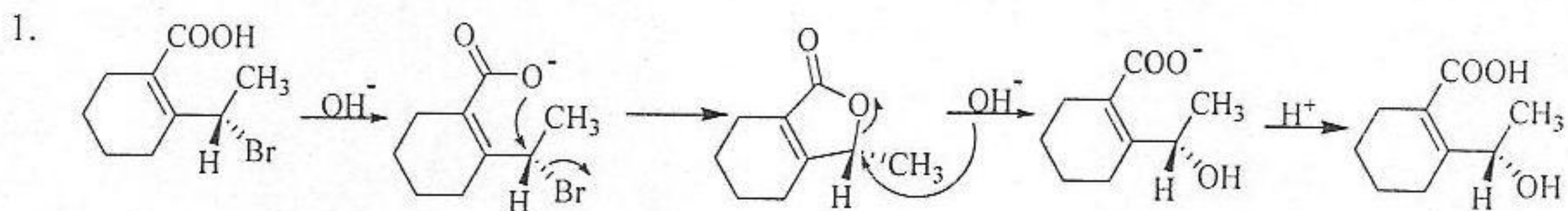
1. a, d 非手性; b. 手性 (S,S), c. 手性 (R,R)
b 与 c 是对映体; b, c 与 a 或 d 是非对映异构关系
2. $a > b > d > c$
3. a 是主要产物, 因为 S 的亲核性大于 N
 CHCl_3 为溶剂比 CH_3OH 反应快, 过渡态的电荷比试剂分散, 极性小的溶剂对反应有利
- 4.

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



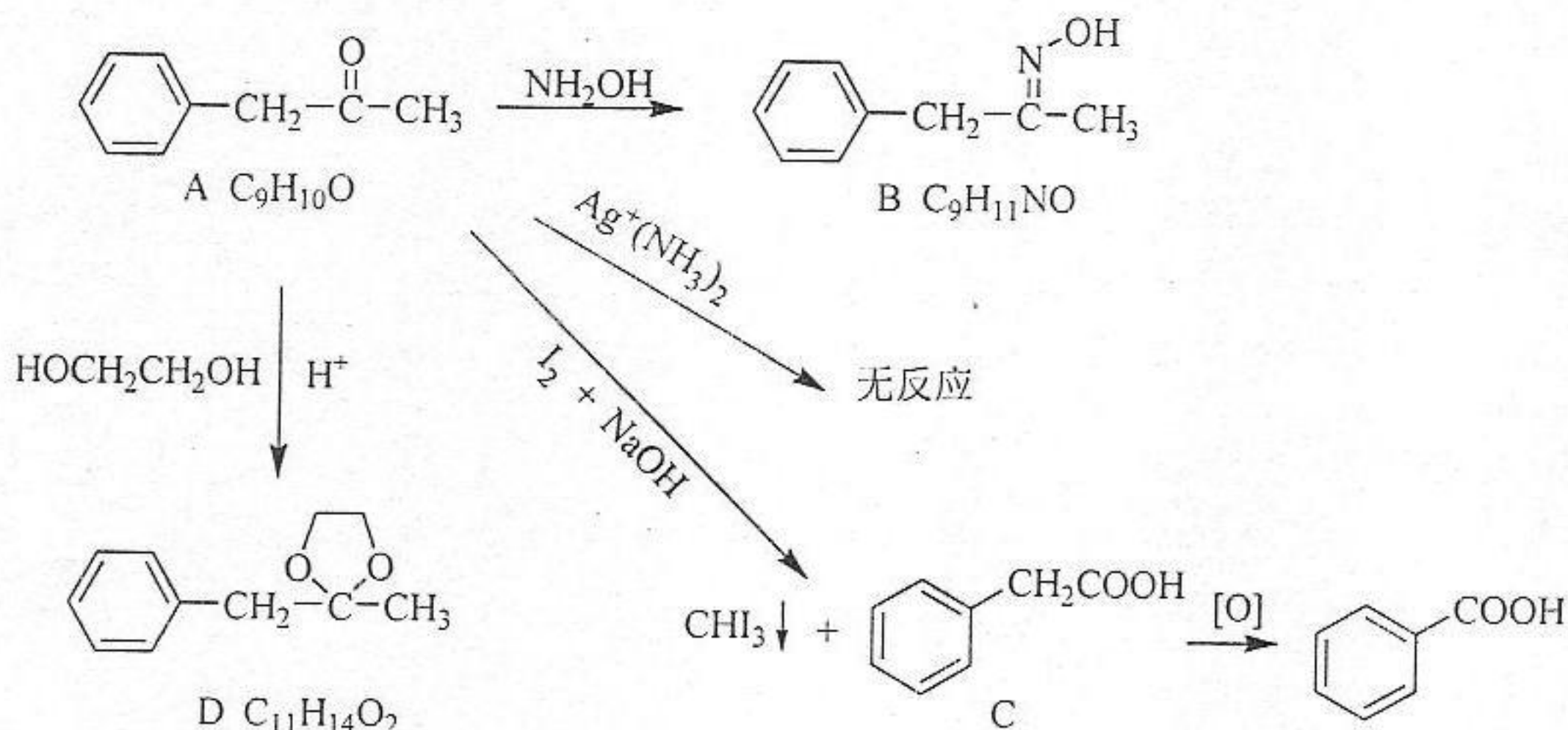
四、机理题



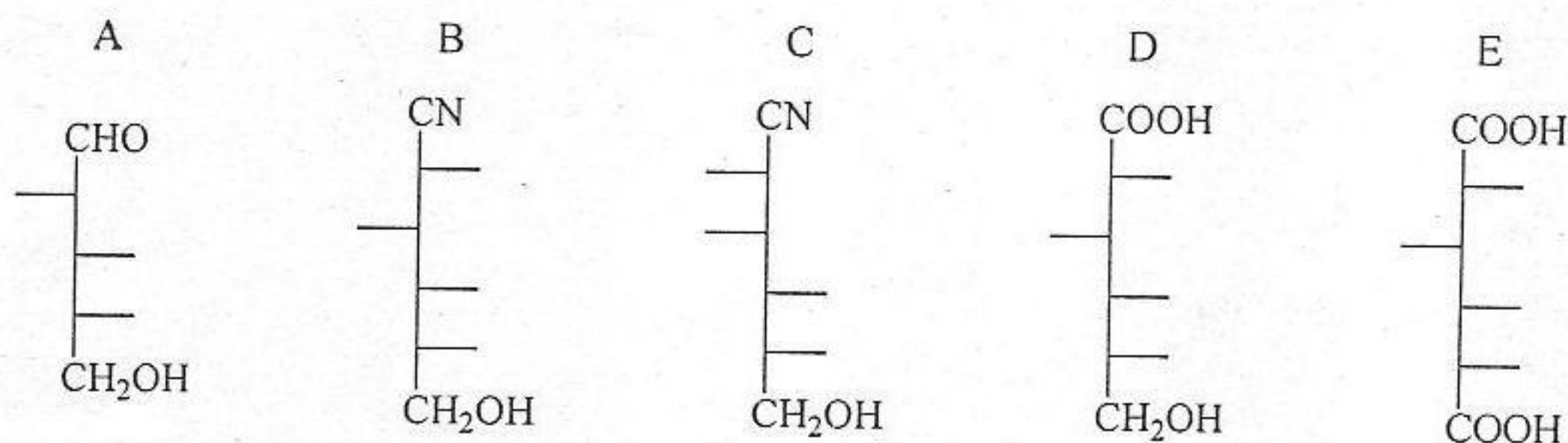
3,3- σ 碳迁移, 与 D 相连的 C 原子构型翻转

五、推测结构

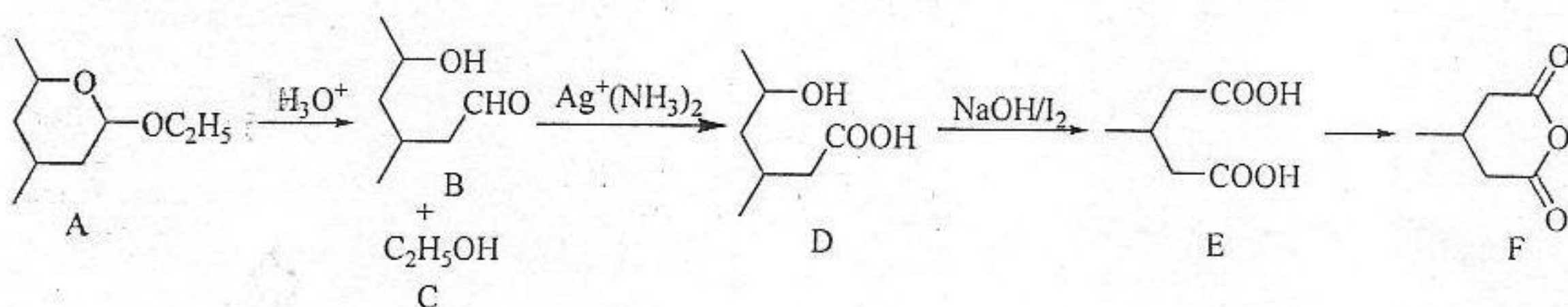
1.



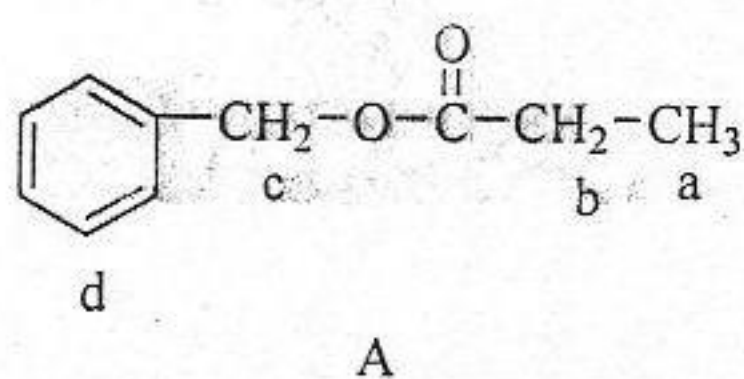
2.



3.



4.



IR: $3010cm^{-1}$ (中强) ν_{Ar-H}
 $1735cm^{-1}$ (强) 酯的 $\nu_{C=O}$
 NMR: δ 1.3 (3 重峰, 3H) a
 2.4 (4 重峰, 2H) b
 5.1 (单重峰, 2H) c
 7.3 (多重峰, 5H) d

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:

