

# 中国科学院大学

## 2013 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

#### 考生须知：

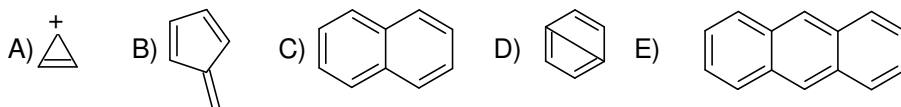
1. 本试卷满分为 150 分，全部考试时间总计 180 分钟。
2. 所有答案必须写在答题纸上，写在试题纸上或草稿纸上一律无效。

#### 一) 选择题(每小题 2 分， 共 19 题， 共 38 分)

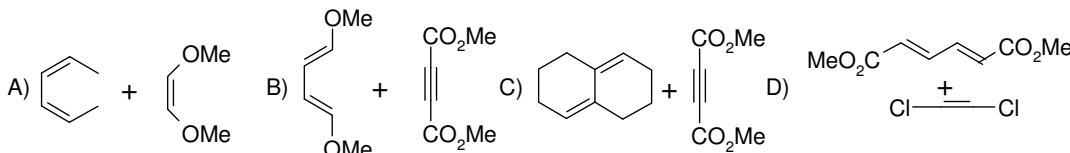
1) 以下描述哪个是对的？

- A)  $S_N1$  或  $E1$  反应总是单分子自己反应,与溶剂无关; B)  $S_N1$  或  $E1$  只是表示关键步骤是单分子反应; C)  $S_N1$  或  $E1$  反应与其它试剂无关; D)  $S_N1$  或  $E1$  反应与其温度无关。

2) 以下哪一个化合物芳香性最强？



3) 在常规加热条件下最易发生[2+4]环加成反应组合是哪一组？



4) 下列碳正离子稳定性顺序是



- A) ①>②>③>④ B) ①>③>②>④ C) ①>④>②>③ D) ①>②>④>③

5) 下列化合物按照酸性从强到弱如何排序？

- ①  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{COOH}$ ; ②  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ ; ③  $\text{NO}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ; ④  $\text{BrCH}_2\text{COOH}$

- A) ①>②>③>④ B) ③>④>①>② C) ②>④>①>③ D) ④>③>②>①

6) 哪个试剂对水最敏感? A) 格氏试剂; B) 有机锂试剂; C) 所有 Lewis 酸; D) 烯烃

7) 在 Pt 催化下, 烷基取代烯烃(乙烯, 单取代烯, 二元取代烯, 三元取代烯, 四元取代烯) 的氢化速率大小是哪种顺序?

- A) 乙烯<单取代烯<二元取代烯<三元取代烯<四元取代烯;  
B) 单取代烯<二元取代烯<三元取代烯<乙烯<四元取代烯;  
C) 乙烯>单取代烯>二元取代烯>三元取代烯>四元取代烯;  
D) 二元取代烯>三元取代烯>四元取代烯>乙烯>单取代烯。

8) 蛋白质一级结构中的主键是:

- A) 盐键;      B) 氢键;      C) 肽键;      D) 配位键

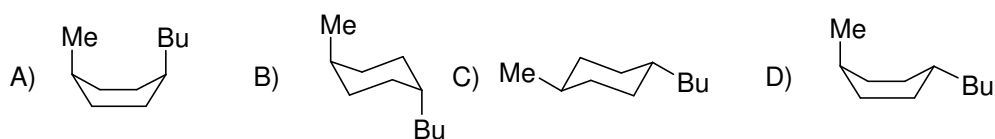
9) C<sub>60</sub>、石墨烯及碳纳米管等与金刚石的最主要区别, 以下特征哪一个表达是错误的?

- A) 结构不同;    B) 杂化轨道不同;    C) 颜色不同;    D) 金刚石硬度最大;  
E) 反应活性不一致.

10) 分子式相同而结构不同的化合物称为:

- A) 同素异构体;    B) 复合物异构体;    C) 同分异构体;    D) 立体异构体

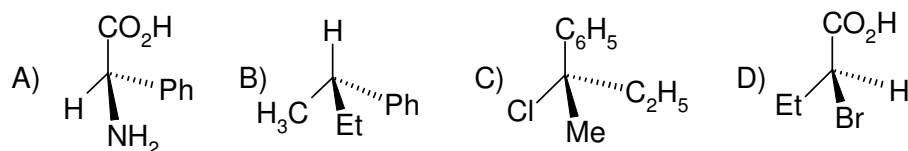
11) 以下结构中最稳定构型或构象是:



12) 羰基衍生物  $\text{RCONH}_2$ ,  $\text{RCOCl}$ ,  $\text{RCOOCOR}$ ,  $\text{RCOOR}$  等参与亲核取代(交换)反应  $\text{RCOX} + \text{B}^- \rightarrow \text{RCOB} + \text{X}^-$  时的活性顺序是:

- A)  $\text{RCONH}_2 > \text{RCOCl} > \text{RCOOCOR} > \text{RCOOR}$ ;  
B)  $\text{RCOCl} > \text{RCOOCOR} > \text{RCOOR} > \text{RCONH}_2$ ;  
C)  $\text{RCO}_2\text{COR} > \text{RCOCl} > \text{RCOOR} > \text{RCONH}_2$ ;  
D)  $\text{RCOOR} > \text{RCONH}_2 > \text{RCOOCOR} > \text{RCOCl}$ .

13) 以下哪个化合物立体化学构型是 R 构型?



14) 下列说法错误的是哪一种?

- A) 当一个有机反应可能产生几个立体异构体, 而其中的一个或者一对对映的立体异构体优先获得时, 这种反应被称为立体选择性反应;  
B) 当某一化合物的质谱中出现两个强度相当的  $M$  和  $M+2$  峰时, 可以判断该化合物中存在溴或者碘等卤素原子;

C) 有两种分子参与了决定反应速率关键步骤的亲核取代反应称为双分子亲核取代反应, 简称为  $S_N2$ ;

D) 在一对顺、反异构体中, 一般反式构型更加稳定。

15) 下列化合物中最不容易发生傅克反应(Friedel-Crafts)的是哪一种?

A) 1,3-二甲苯; B)  $C_6H_5NO_2$ ; C)  $C_6H_5COC_2H_5$ ; D)  $C_6H_5OCH_3$

16) 天然气和石油气主要区别是:

A) 天然气为低分子量烷烃甲烷乙烷等, 石油气为不同烃类包括烷烃、环烷烃和芳香烃等;

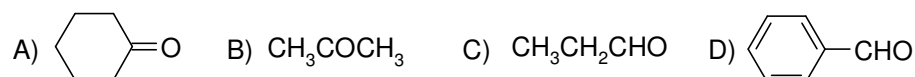
B) 天然气为不同烃类, 包括烷烃、环烷烃和芳香烃; 石油气为低分子量烷烃甲烷乙烷等;

C) 石油气为  $C_1-C_4$  烷烃气体, 天然气为低分子量烷烃如甲烷乙烷等;

D) 石油气为低分子量烷烃甲烷乙烷等; 天然气为  $C_5-C_{12}$  烷烃。

17) 属于单糖的是哪种化合物? A) 乳糖; B) 淀粉; C) 麦芽糖; D) 果糖

18) 可发生卡尼查罗 (Cannizzaro) 反应的化合物是哪一种?

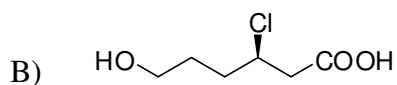
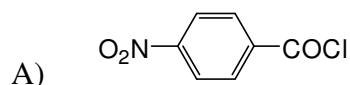


19) 下列化合物的稳定性如何? a) 乙烯醇; b) 长链多烯(如胡萝卜素等); c) 甲苯; d) 二苯胺。

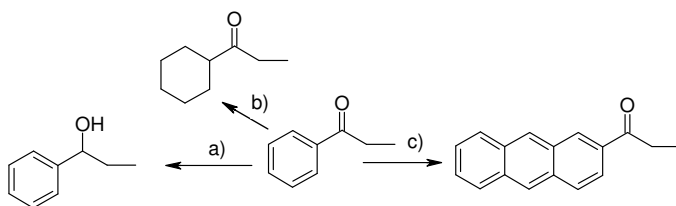
A)  $a>b>c>d$ ; B)  $b>a>d>c$ ; C)  $d>a>b>c$ ; D)  $c>b>d>a$

## 二) 综合题(9 分)

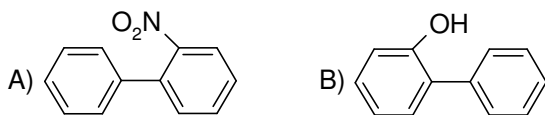
1) (每题 1 分, 共 2 分) 将下列化合物命名 (如果含有手性请注明)



2) (3 分) 不用核磁/质谱/元素分析等方法, 如何用最简单仪器分析手段判断 a-c 反应是否可能已经发生?



3) (2 分) 指明以下化合物在 Friedel-Crafts 单酰基化中主产物的位置:



4) (2 分) 以下哪一些是以有机化学专业为主的杂志?

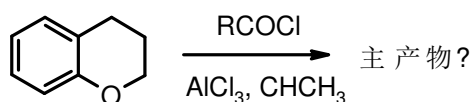
- A) Journal of the American Chemical Society; B) Advanced Materials;  
C) The Journal of Organic Chemistry; D) Tetrahedron Letters; E) Nature ;  
F) Supramolecular Chemistry.

三) 完成下列有机反应或填写反应条件, 注意立体化学及主要产物

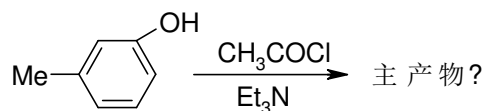
(22空, 每空2分, 共  $22 * 2 = 44$ 分)

特别提醒: 有立体化学未标注或有多个产物时未注明主产物不得分!

1) (2 分)

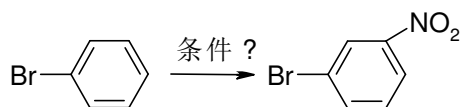


2) (2 分)

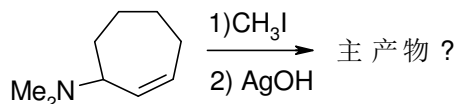


3) (2 分)  $\text{RLi} \xrightarrow{\text{CO}_2, \text{D}_2\text{O}}$  主产物?

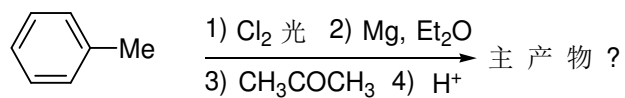
4) (2 分)



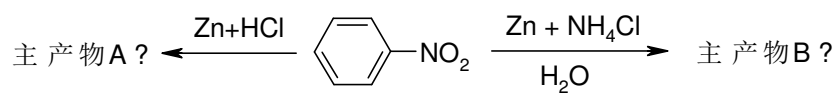
5) (2 分)



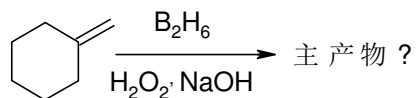
6) (2 分)



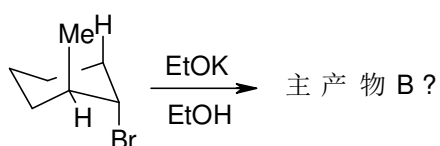
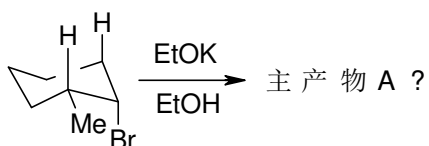
7) (2+2=4 分)



8) (2 分)



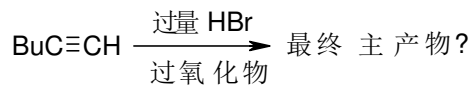
9) (2 + 2=4 分)



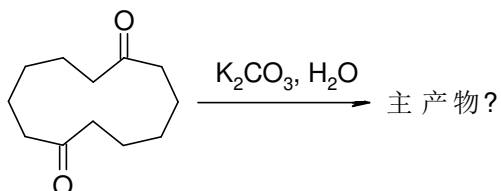
10) (2 + 2=4 分)



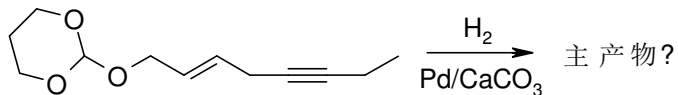
11) (2 分)



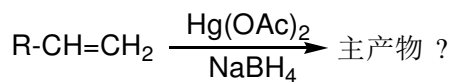
12) (2 分)



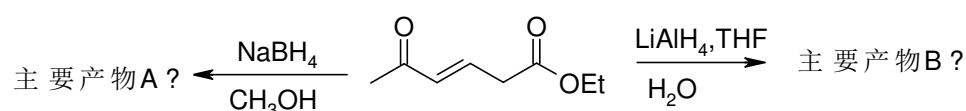
13) (2 分)



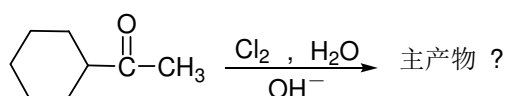
14) (2 分)



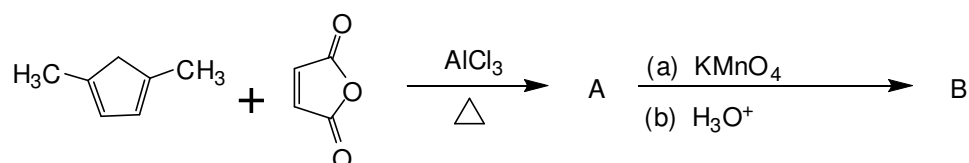
15) (2 + 2 = 4 分)



16) (2 分)

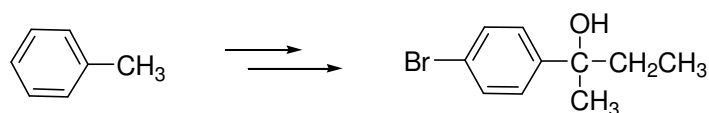


17) (2+2=4 分)

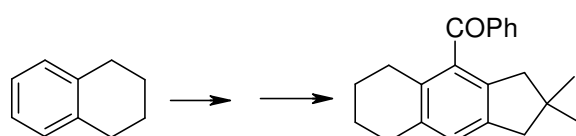


四) 实现以下转变合成并注意其立体化学、反应条件和试剂比例 (可使用常规试剂或 3-5 个碳原子以下的其他有机化合物作为辅助原料) (共 18 分)

- (4 分) 以丙二酸乙酯和其它含碳原子不多于 4 的化合物为原料合成  $\text{Cyclopropyl-CO-CH}_3$
- (5 分) 由甲苯及必要的试剂合成目标化合物。



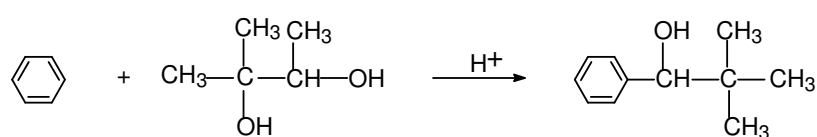
- (5 分) 利用常规原料完成以下转变:



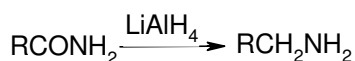
- (4 分) 用不多于五个碳原子(C1-C5)的普通化工原料合成  $\text{Me(CH}_2\text{)}_5\text{CO}_2\text{Et}$ .

五) 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 (共19分).

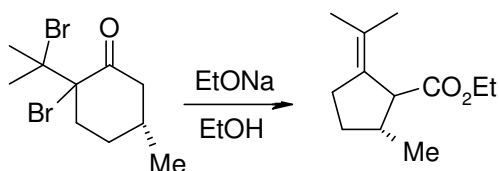
- (6 分)



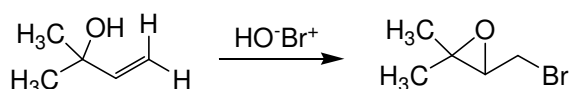
2) (5 分)



3) (4 分)



4) (4 分)



#### 六) 波谱分析和结构推理题 (共22分)

- n 要有具体推理过程及波谱数据归属, 只有正确结构而无推理最多给相应分数的 50%。
  - n 结构正确, 有部分推理, 可以给全部分数
  - n (峰裂分: s 单峰; d 双峰; t 三重峰; dt 先双再三重峰; dd 两次双重峰裂分; m 多重峰; br 宽峰;  $J$  为裂分后计算出的偶合常数)
- 1) (6 分) 3-氯-2-甲基-1-丙烯发生反应后得到分子式为  $\text{C}_4\text{H}_6$  的化合物, 该化合物给出如下的氢谱数据:  $\delta$  6.4 (1H, t,  $J=1\text{Hz}$ ), 2.1 (3H, s), 0.8 (2H, d,  $J=1\text{Hz}$ ); 该化合物的碳谱出现 4 个不同的峰。推断其结构。
- 2) (5 分) 化合物  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ , 其谱学数据为: 红外的最强吸收峰在 1730 波数处; 氢谱均有裂分; 碳谱数据 (ppm) 为 202, 46, 16, 13。推断其结构。
- 3) (6 分) 一含酮化合物反应后得到某化合物( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCl}$ ), 该化合物给出如下的谱学数据: 红外峰有 3500, 1600 和 1500 波数; 氢谱数据为  $\delta$  7.1 (2H, d,  $J=7\text{Hz}$ ), 6.8 (2H, d,  $J=7\text{Hz}$ ), 5.4 (1H, br, s)。推断该化合物的结构。
- 4) (5 分) 某低沸点化合物 A ( $\text{C}_6\text{H}_{10}$ ) 与 m-CPBA (间氯过氧苯甲酸) 发生反应生成化合物 B, B 与  $\text{LiAlH}_4$  的乙醚溶液反应可以得到化合物 C。化合物 C 经过  $\text{CrO}_3$  氧化后可以得到化合物 D ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ ), 而化合物 D 也可以与 m-CPBA 反应, 反应产物为化合物 E。请写出化合物 A 到 E 的各个结构式。

《请将试题与答卷一起交回》