

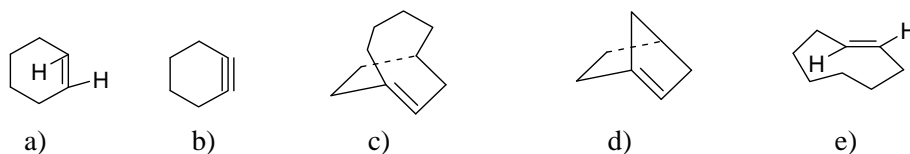
中国科学院研究生院
2007 年招收攻读硕士学位研究生入学统一考试试题
科目名称：有机化学

考生须知：

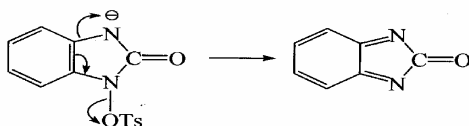
1. 本试卷满分为 150 分，全部考试时间总计 180 分钟。
2. 所有答案必须写在答题纸上，写在试题纸上或草稿纸上一律无效。

一、综合简答及选择题（28 分）

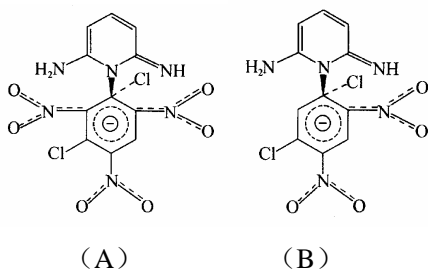
- 1) 分子内氢键对红外光谱的影响是：（2 分）
(a) 多数不确定 (b) 一般向低波数方向移动 (c) 一般向高波数方向移动 (d) 变化不大
- 2) 以下化合物哪一些很难存在？哪一些不稳定？哪一些能稳定存在？（2.5 分）



- 3) 在合成芳醚时为何可以用酚 ($pK_a \approx 10$) 的 NaOH 水溶液而不需用酚钠及无水条件, 而在合成脂肪醚时要用醇钠及无水条件？（4 分）
- 4) 哪一种糖水解会生成两种不同的碳水化合物葡萄糖和果糖？（2 分）
a) 麦芽糖 b) 蔗糖 c) 木糖 d) 乳糖
- 5) 下面的反应机理对吗？如不对请用箭头改正过来（2 分）



- 6) 下面两个瞬态中间体，哪个在能量上更为稳定一些？（2 分）

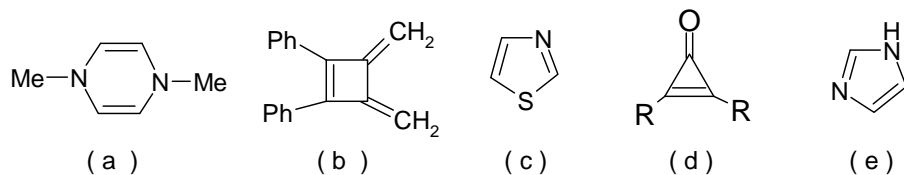


- 7) 试比较下列化合物进行 S_N1 反应时的反应速率大小：（3 分）
a) 3-甲基-1-溴戊烷 b) 2-甲基-2-溴戊烷 c) 2-甲基-3-溴戊烷.
- 8) 有机化合物的核磁共振化学位移的真实值 (ν) 不同于其相对值 (δ)，以下对 ν 的描述哪一个是对的？（2 分）
a) 化学位移不依赖于磁场 b) 化学位移与溶剂无关 c) 化学位移依赖于磁场，磁场越大，位移越大 d) 化学位移依赖于磁场，磁场越大，位移越小。

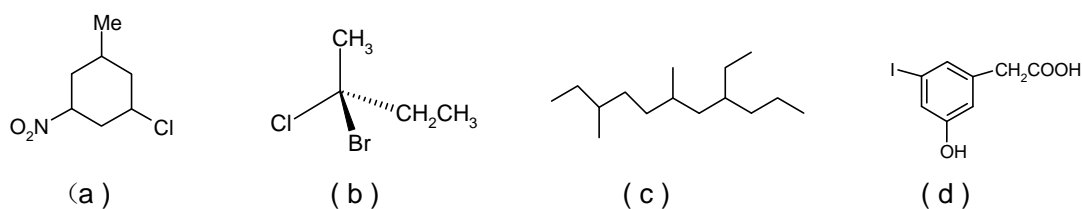
9) 对映体过量(e. e)等于零的含义是: (2 分)

- a) 肯定不含手性化合物 b) 没有左旋化合物 c) 左右旋体为等量 d) 没有右旋化合物。
e) 没有手性化合物。

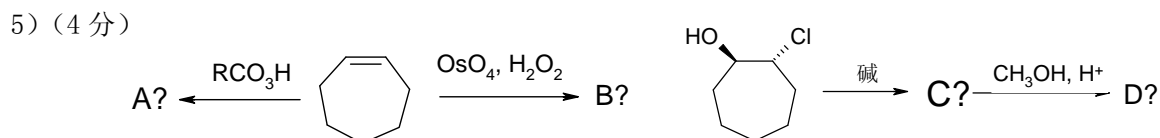
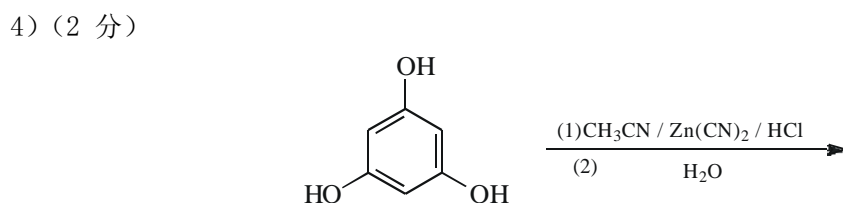
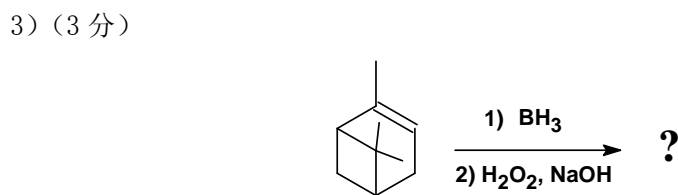
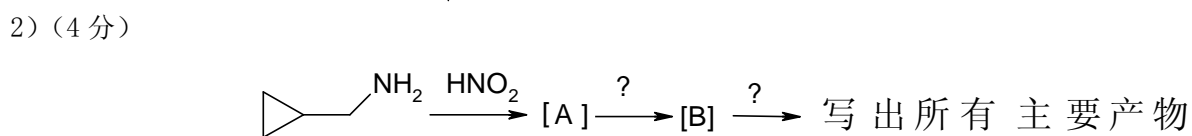
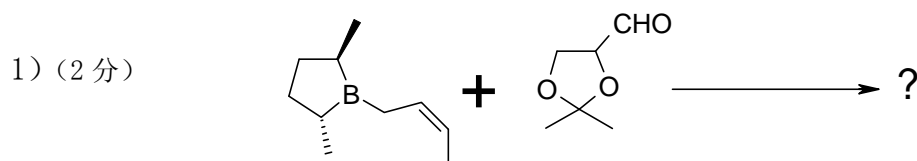
10) 下列化合物哪一些有芳香性? (2.5 分)



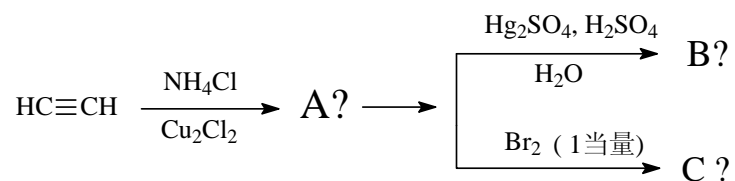
11) 命名下列化合物 (有立体构型的需要注明) (4 分)



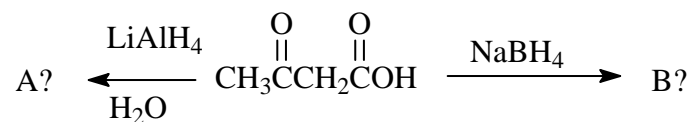
二、 写出下列反应的主要有机产物或所需之原料、试剂 (如有立体化学问题请特别注明)。(37 分)



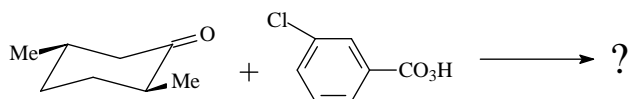
6) (3分)



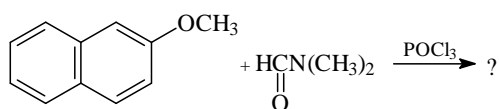
7) (2分)



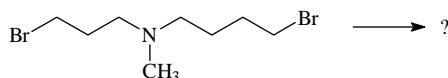
8) (2分)



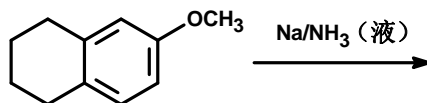
9) (2分)



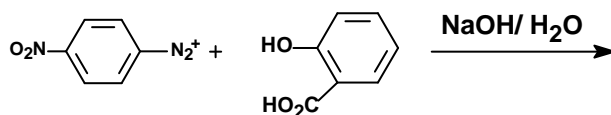
10) (2分)



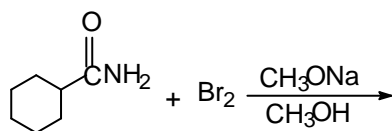
11) (2分)



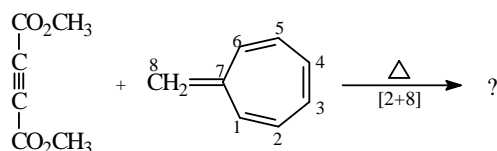
12) (2分)



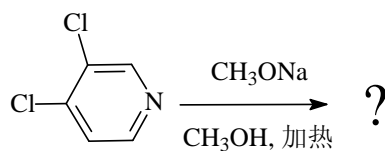
13) (2分)



14) (3分)

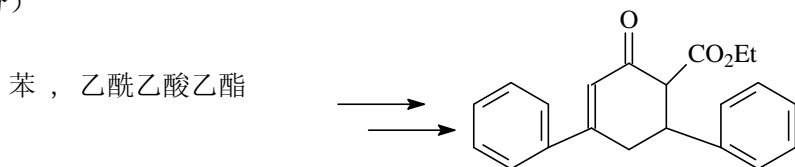


15) (2分)

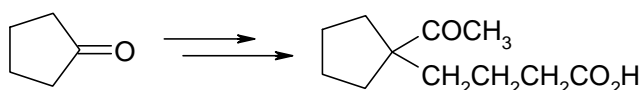


三、用指定的有机原料或其他四碳以下的有机化合物及合理的条件完成下列化合物的转变（30分）

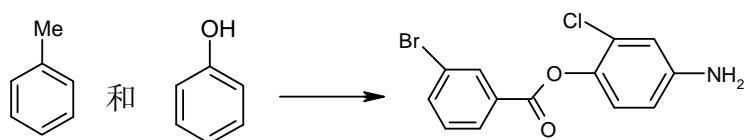
1) (6分)



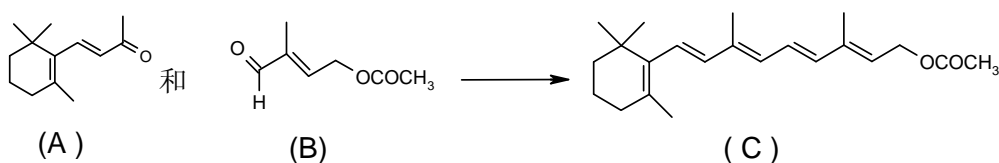
2) (5分)



3) (7分)



4) (6分) 从β紫罗酮(A)和不饱和醛(B)合成化合物 Vitamin A 乙酸酯 (C)

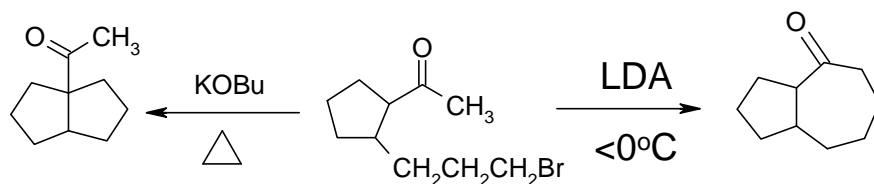


5) (6分) 用不超过四个碳的醇为原料合成：

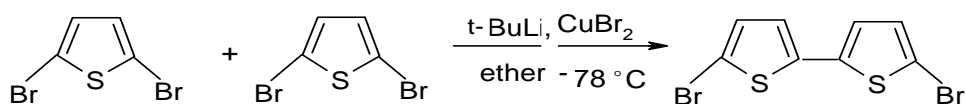


四、试为下述反应建议合理的、可能的、分步的反应机理。(用箭头表示电子或化学键的转移或重排) (25分)

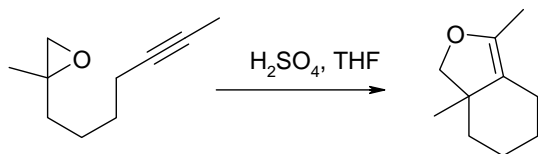
1) (6分) 请写出以下化学反应的反应机理并解释其原因(LDA为二异丙胺锂)



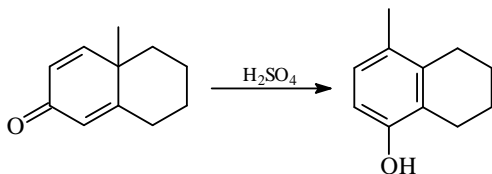
2) (3分)



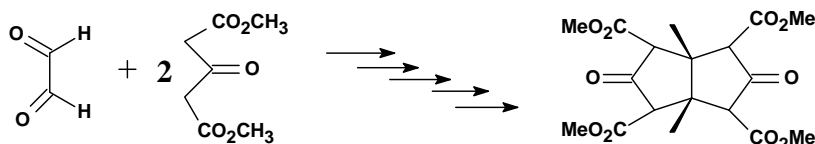
3) (5分)



4) (5分)



5) (6分)



五、根据波谱数据推测下列化合物的结构 (30分)

1) (10分) 某化合物 A($C_9H_{10}O$)不能发生碘仿反应,其红外光谱在 $1690cm^{-1}$ 处有强吸收, A 的核磁共振谱吸收峰如下: δ 1.2(3H, 三重峰); 3.0(2H, 四重峰); 7.7(5H, 多重峰)。另一化合物 B 是 A 的同分异构体,能发生碘仿反应,其 IR 在 $1705cm^{-1}$ 处有强吸收,而 NMR 为: δ 2.0(3H, 单峰); 3.5(2H, 单峰); 7.1(5H, 多重峰)。试写出 A、B 的结构式,并指出各类质子的化学位移及 IR 吸收峰的归属。

2) (10分) 不饱和酮 A(C_5H_8O)与碘化甲基镁反应,经水解得到饱和酮 B($C_6H_{12}O$)和不饱和醇 C($C_6H_{12}O$)的混合物。经溴的 NaOH 溶液处理,B 转化为 3-甲基丁酸钠。C 和硫酸氢钾共热,则脱水生成 D(C_6H_{10}),D 与丁炔二酸反应得到 E($C_{10}H_{12}O_4$), E 在钯上脱氢得到 3,5-二甲基邻苯二甲酸。试鉴定 A,B,C,D 和 E。

3) (10分) 某化合物的分子式为 $C_5H_{10}O$,其紫外吸收光谱数据为: λ_{max} 280 nm ($\log \epsilon$ 1.3); 其质谱图中主要有: 分子离子峰(m/z 86, 10%) 和碎片离子峰(m/z 43, 100%); 其红外谱图在 $1717cm^{-1}$ 处有强吸收; 其核磁共振谱为: δ 0.9(3H, 三重峰); 1.6(2H, 六重峰); 2.1(3H, 单峰); 2.4(2H, 三重峰)。请确定质谱、IR 及 NMR 的归属,并推断其结构。