

661 年

河北大学 2006 年硕士研究生入学考试试题

卷别: B 卷

学科、专业	研究方向	考试科目	考试时间
应用化学		有机化学	

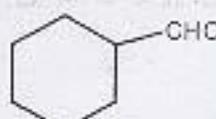
特别声明: 答案一律答在答题纸上, 答在本试题纸上无效。

一. 按下列题意要求排列顺序 (25 分, 除每小题外, 每小题 3 分)

1. 碱性强度大小: $a > d > c > b$

- a. $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ b. $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ c. $p\text{-O-NC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ d. $p\text{-Cl}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$

2. 与同一亲核试剂作用时的活性大小 $d > c > b > a$

- a. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ b. HCHO c.  d. $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$

3. 与卤素进行加成反应的速度快慢 $b > c > a > d$

- a. $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CN}$ b. $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ c. $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$ d. $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$

4. 与 $\text{AgNO}_3/\text{EtOH}$ 反应的快慢: $d > a > b > c$

- a. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ b. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHClCH}_3$ c. $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_3$ d. 1-氯乙基环己烷

5. 按 E1 反应, 速度的快慢 $a > c > d > b$

- a. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ b. $4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ c. $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ d. $4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$

6. 在混酸($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$)中硝化反应的快慢 $c > a > b > d$

- a. $p\text{-CNC}_6\text{H}_5$ b. $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ c. $p\text{-BrC}_6\text{H}_5$ d. C_6H_6

7. 与 Lucas 试剂作用的快慢次序: $b > a > d > c$

- a. 环己醇 b. 苯醇 c. 叔丁醇 d. 正丁醇

8. 碱性水解速度的快慢: $a > c > b > d$

- a. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ b. $(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ c. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ d. $(\text{CH}_3)_3\text{CCO}_2\text{C}_6\text{H}_5$

二. 选择题 (30 分, 每小题 3 分)

1. 有机玻璃是由单体 (b) 聚合而成。

- a. 甲基丙烯酸甲酯 b. 丙烯腈 c. 氯乙烯 d. 对苯二甲酸乙二醇酯

2. 不可用作相转移催化剂的为 (b)。

- a. 氯化三乙基苄基铵 b. 18-冠-6 c. 胆碱盐酸盐 d. 二甲亚砜

3. 在实验室, 分离纯化有机化合物最简单而又常用的方法为 (c)。

- a. 薄层色谱 b. 柱色谱 c. 纸色谱 d. 高压液相色谱

4. 下述反应不能用来制备 α, β -不饱和酮的是 (c)。

- a. 丙酮在酸性条件下发生醇醛缩合反应。 b. 苯甲醛和丙酮在碱性条件下反应。
c. 甲醛和苯甲醛在浓碱条件下反应。 d. 环己烯臭氧化水解, 然后碱性条件下加热反应。

5. 不具有芳香性的化合物是 (b)。

- a. 环丙烯酮 b. 环戊二烯负离子 c. 环庚三烯正离子 d. 10-轮烯

6. 有些物质在常压蒸馏时, 未达沸点即已分解、氧化或聚合。适于分离和提纯此类物质的方法为 ()。

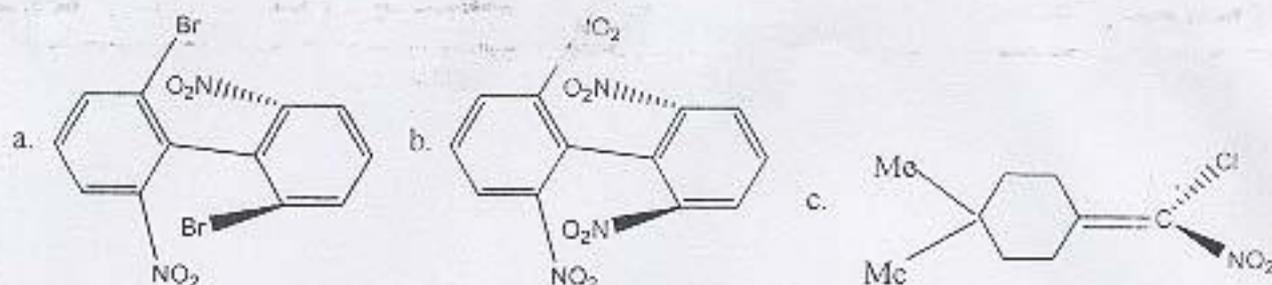
本试题共 3 页, 此页是第 1 页。

河北大学 2006 年硕士研究生入学考试试题

卷别: B 卷

学科、专业	研究方向	考试科目	考试时间
应用化学		有机化学	

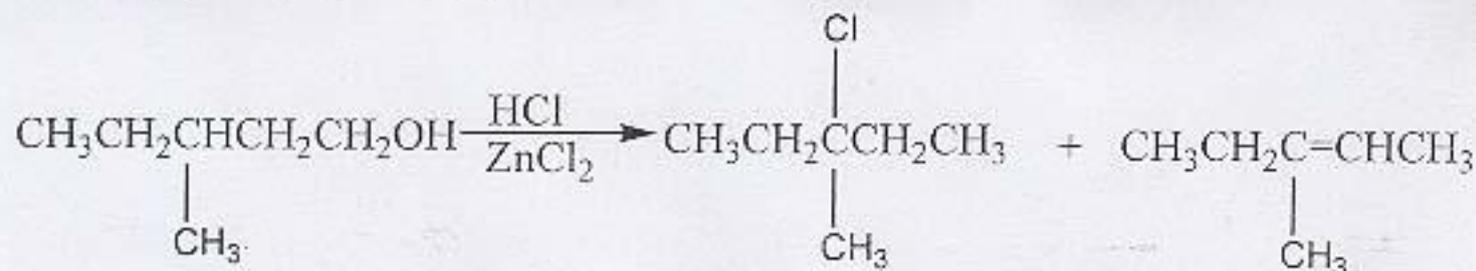
- a. 水蒸气蒸馏 b. 减压蒸馏 c. 升华 d. 回流
7. 在 1965 年提出“分子轨道对称性守恒原理”的是 ()。
- a. Pauling b. Woodward and Hoffmann c. Lewis d. Brown
8. 有手性的化合物是 ()。



9. Grignard 试剂 RMgBr 与 PhCOPh 作用生成四苯基乙二醇的反应是属于 ()。
- a. 亲电加成 b. 亲核加成 c. 单电子转移反应 d. 周环反应
10. 按 E2 反应, 速度最慢的是 ()。
- a. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBrCH}_3$ b. $4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CHBrCH}_3$ c. $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CHBrCH}_3$ d. $4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHBrCH}_3$

三. 反应机理 (25 分)

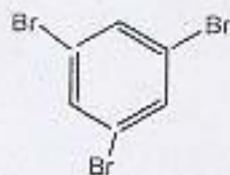
1. 写出反应的可能机理。(13 分)



2. 没有过氧化物时 3, 3 二甲基-1-丁烯与 HBr 发生加成反应生成 71% 的 $(\text{CH}_3)_2\text{CBrCH}(\text{CH}_3)_2$ 和 29% 的 $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 。当有过氧化物存在时, 却得到 100% 的 $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, 为什么? (12 分)

四. 合成 (20 分)

1. 由苯为起始原料合成 1, 3, 5-三溴苯 (10 分):



2. 由丙二酸二乙酯及合适原料合成 2-甲基庚酸 (10 分)

五. 推测结构 (25 分)

1. 化合物 $\text{A}(\text{C}_4\text{H}_7\text{ClO}_2)$, 其核磁共振有 a, b, c 三组峰, a 在 δ 1.25 处有一个三重峰, b 在 δ 3.95 处有一单峰, c 在 δ 4.21 处有一个四重峰, 红外光谱在 1730cm^{-1} 区域有一强的吸收峰。化合物 $\text{B}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O})$, 其

河北大学 2006 年硕士研究生入学考试试题

卷别: B 卷

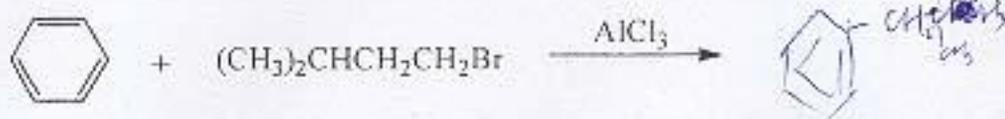
学科、专业	研究方向	考试科目	考试时间
应用化学		有机化学	

核磁共振有 a'、b' 二组峰, a' 在 δ 1.05 处有一三重峰, b' 在 δ 2.47 处有一个四重峰。红外光谱在 1700cm^{-1} 附近有特征吸收峰。A 与 B 在 Zn 作用下于苯溶剂中反应, 然后再水解得化合物 C ($\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_2$)。C 在 H^+ 催化下加热得 D ($\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_2$)。C 先用 NaOH 水溶液处理, 然后再酸化得化合物 E ($\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_2$)。请依据上述事实推测化合物 A、B、C、D、E 的结构, 并简述理由。(15 分)

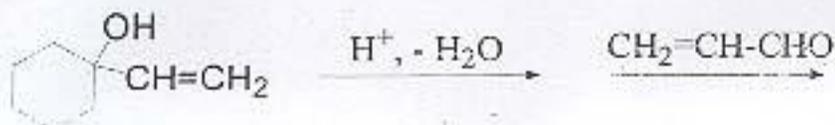
2. 有一中性化合物 A, 分子式为 $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Br}$, 与羟胺或苯肼均无反应, IR 光谱分析, 在 $2950\text{-}2850\text{cm}^{-1}$ 处有吸收峰, 而在 3000cm^{-1} 以上无吸收峰, 在 1740cm^{-1} 处有强吸收峰。NMR 谱如下: δ_{H} (ppm): 1.0 (3 H, 三重峰), 1.3 (6 H, 双峰), 2.1 (2 H, 多重峰), 4.2 (1 H, 三重峰), 4.6 (1 H, 多重峰)。试推测 A 的结构式。(10 分)

六. 完成下列反应式, 写出主要产物(注意立体化学问题)(25 分) (除 3 小题外, 每小题 4 分)

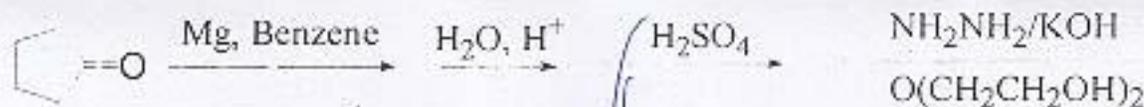
1.



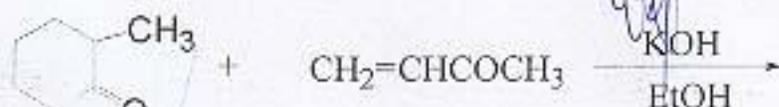
2.



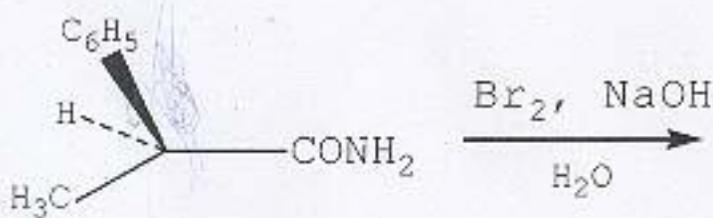
3.



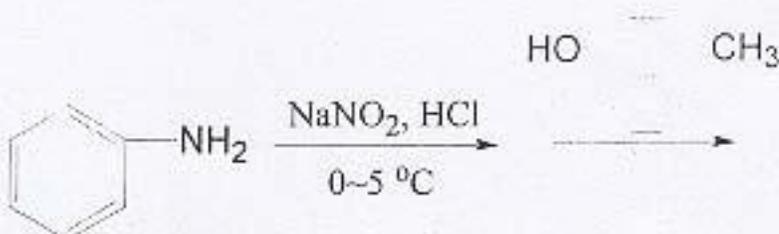
4.



5.



6.



本试题共 3 页, 此页是第 3 页。