

北京科技大学

2008 年硕士学位研究生入学考试试题

试题编号: 835 试题名称: 有机化学 B (共 5 页)

适用专业: 分析化学、无机化学、有机化学、物理化学

说明: 所有答案必须写在答题纸上, 做在试题或草稿纸上无效。

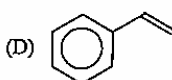
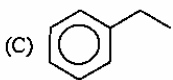
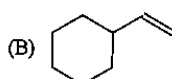
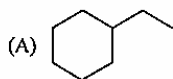
一、选择题 (共 16 题 32 分)

1. 2 分

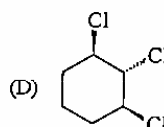
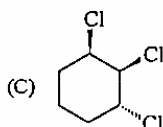
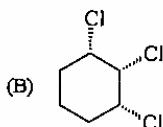
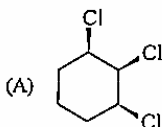
某分子中, C—Cl 键长为 0.169nm, 而一般氯代烷中 C—Cl 键长为 0.177nm, 这是因为分子中存在着_____效应, 而使 C—Cl 键长变短。

- (A) σ -p 超共轭
(B) σ - π 超共轭
(C) p- π 共轭
(D) π - π 共轭

2. 2 分 下列四个化合物的 IR 谱, 3000cm^{-1} 以上没有吸收的是:



3. 2 分 1,2,3-三氯环己烷的下列四个异构体中, 最稳定的异构体是哪一个?

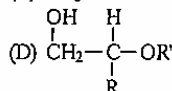
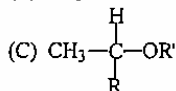
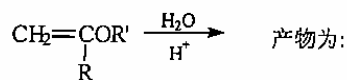


4. 2 分

下列酚: 苯酚(I), 邻硝基苯酚(II), 间硝基苯酚(III) 和 2,4-二硝基苯酚(IV) 酸性大小次序为:

- (A) I>II>III>IV (B) III>II>IV>I (C) IV>II>III>I (D) IV>III>II>I

5. 2 分



No: 835-2

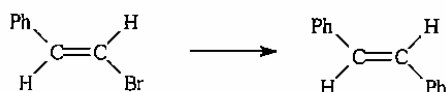
6. 2 分 由环戊烯转化为反-1,2-环戊二醇应采用的试剂为:

- (A) $\text{KMnO}_4, \text{H}_2\text{O}$ (B) (1) O_3 (2) $\text{Zn} + \text{H}_2\text{O}$
 (C) (1) $(\text{BH}_3)_2$ (2) $\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-$ (D) (1) CH_3COOH (2) OH^-

7. 2 分 下列四个反应,哪一个不能用来制备醛:

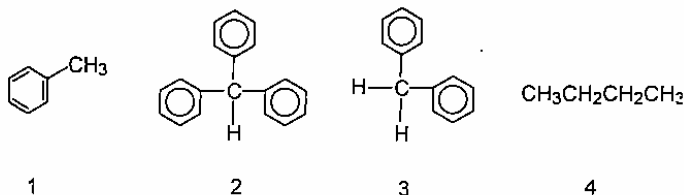
- (A) $\text{RMgX} + \text{HC(OEt)}_3 \xrightarrow{\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}$ (B) $\text{RCH}_2\text{OH} + \text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{\text{蒸馏}}$
 (C) $\text{RCH=CHR} + \text{O}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}/\text{Zn}}$ (D) $\text{RCOCl} + \text{H}_2/\text{Pt}$

8. 2 分 欲完成下述转变,需采用哪个试剂?



- (A) PhLi (B) PhMgBr (C) Ph_2CuLi (D) Ph_2Cd

9. 2 分 下列化合物酸性次序排列正确的是



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

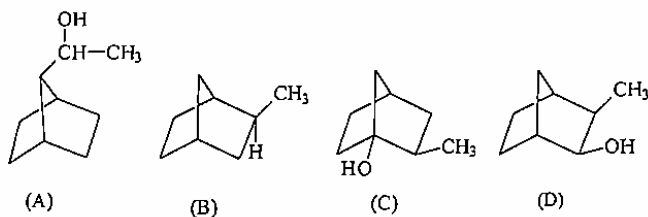
10. 2 分 用 HBr 处理 (R)-2-溴丁烷得到 (S)-2-溴丁烷的反应机理是:

- A. $\text{S}_{\text{N}}1$; B. $\text{E}_{1\text{c}}$ C. $\text{S}_{\text{N}}2$; D. E_2

11. 2 分 从电负性考虑,下面一组化合物中, ^1H NMR 的 δ 值由大到小顺序应该是:

- (A) $\text{CH}_3\text{F}, \text{CH}_3\text{Cl}, (\text{CH}_3)_4\text{Si}$ (B) $(\text{CH}_3)_4\text{Si}, \text{CH}_3\text{Cl}, \text{CH}_3\text{F}$
 (C) $\text{CH}_3\text{F}, (\text{CH}_3)_4\text{Si}, \text{CH}_3\text{Cl}$ (D) $\text{CH}_3\text{Cl}, \text{CH}_3\text{F}, (\text{CH}_3)_4\text{Si}$

12. 2 分 下列有机物哪一个能发生碘仿反应?

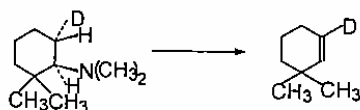

13. 2 分 $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{OH}$ 在 HBr 水溶液中形成的主要产物是

- A $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$ B $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$
 C $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{Br}$ D $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_3$

No: 835-3

14. 2 分 哪一种化合物不能用于干燥甲醇?
(A) 无水氯化钙 (B) 氧化钙 (C) 甲醇镁 (D) 无水硫酸钠

15. 2 分 实现下列转变的条件为:



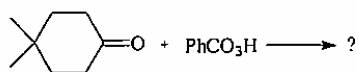
- A. $\text{H}_2\text{O}_2 / \Delta$
B. $\text{CH}_3\text{I} / \text{Ag}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O} / \Delta$
C. Br_2, OH^-
D. Δ

16. 2 分 比较下列化合物在水中的溶解度
(1) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$
(3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (4) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
(A) (1) > (4) > (2) > (3)
(B) (1) > (2) > (4) > (3)
(C) (2) > (4) > (1) > (3)
(D) (3) > (2) > (1) > (4)

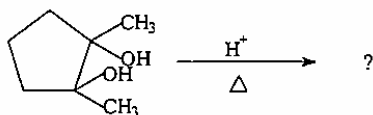
二、填空题 (共 14 题 34 分)

17. 2 分 写出下列烯烃经硼氢化-氧化生成醇的结构式(包括立体化学)。
4-甲基-1-戊烯

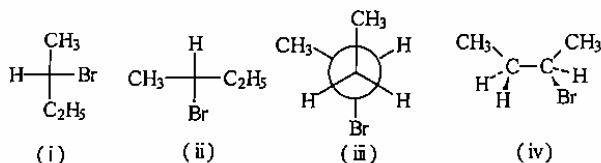
18. 2 分 写出下列反应的主要有机产物或所需之原料、试剂(如有立体化学问题请注明)。



19. 2 分 完成下列反应:



20. 6 分 判断下列各立体结构式的关系——对映体或同一物:

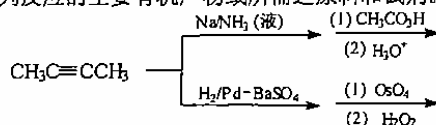


- (a) (I)和(II)的关系 (b) (I)和(III)的关系 (c) (I)和(IV)的关系

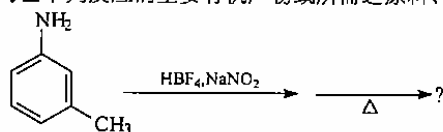
21. 2 分 给出下列化合物的结构式:
丙醛二乙醇缩醛

22. 2 分 化合物(E)-3,4-二甲基-2-戊烯的结构式是:

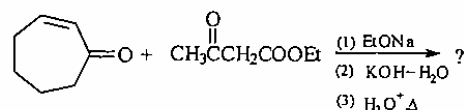
23. 2 分 写出下列反应的主要有机产物或所需之原料和试剂。请注明立体化学问题



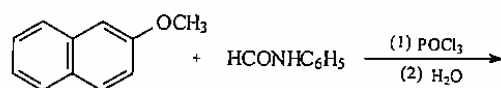
24. 2 分 写出下列反应的主要有机产物或所需之原料、试剂。



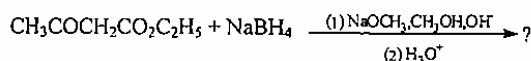
25. 2 分 写出下列反应的主要有机产物或所需之原料、试剂。



26. 2 分 写出下列反应的主要有机产物,如有立体化学问题,也应注明。



27. 2 分 写出下列反应的主要有机产物,如有立体化学问题,也应注明。



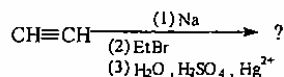
28. 2 分 写出下列反应的主要有机产物,如有立体化学问题,也应注明。



29. 2 分

在旋光仪中测得一具有光学活性的化合物的旋光度为 $+10^\circ$, 判断其为 $+10^\circ$, 而不是 -350° 的方法是 []。

30. 4 分 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注明)。

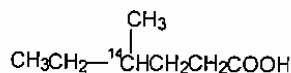


三、合成题 (共 6 题 34 分)

31. 8 分 如何实现下列转变?



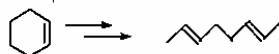
32. 6 分 以 $^{14}\text{CH}_3\text{CHO}$ 及其它 C_2 有机原料合成化合物



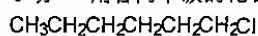
33. 6 分 用含 4C 或 4C 以下的原料合成指定结构的产物



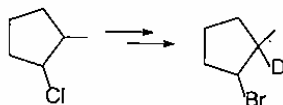
34. 4 分 如何完成下列转变?



35. 6 分 用含两个碳的化合物合成



36. 4 分 如何完成下列转变



四、推结构题 (共 6 题 36 分)

37. 8 分

化合物 $\text{AC}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4$ 有光学活性。不与 Br_2/CCl_4 作用,亦不溶于水,但可溶于稀碱溶液中。将 A 水解,生成二个新的化合物 B 和 C, $\text{B}(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4)$ 无光学活性,可溶于碱中,当 B 受热时能迅速释放出 CO_2 生成化合物 $\text{D}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2)$ 。化合物 $\text{CC}_9\text{H}_{12}\text{O}$ 有光学活性,具芳香性。当 C 同酸性高锰酸钾共热后得化合物 $\text{E}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2)$, 当 C 和浓 H_2SO_4 共热时生成化合物 $\text{F}(\text{C}_9\text{H}_{10})$, F 没有光学活性,可以使 Br_2/CCl_4 褪色,当 F 经臭氧化还原水解后得甲醛和 $\text{G}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})$ 。知 G 为一酮。试确定 A~G 的结构。

38. 4 分

某化合物 A, 分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$, 在 IR 谱中于 1710cm^{-1} 处有强吸收峰, 用 I_2/NaOH 溶液处理产生黄色沉淀, 用 Tollens 试剂处理时无反应, 但在 $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ 处理后再与 Tollens 试剂作用, 则有银镜生成。它的 NMR 谱的数据如下:

δ_{H} (ppm) 2.1 (3H, 单峰) 2.6 (2H, 双峰)
3.2 (6H, 单峰) 4.7 (1H, 三重峰)

试推出 A 的结构式。

39. 4 分

分子式为 $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ 的化合物 A, 与 AgNO_3 乙醇溶液作用立即有沉淀生成, 与水煮沸则生成一含氧化合物 B, 分子式为 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, 经 IR 谱测定在 3360 及 1200cm^{-1} 处有明显谱带。试推出 A, B 的结构式。

40. 6 分

化合物 A 分子式为 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{Br}_2$, A 具有光学活性, 与 KI-丙酮溶液反应, 很快生成沉淀。A 在 $\text{Zn}-\text{EtOH}$ 作用下生成化合物 B, B 无光学活性, 但能使 Br_2-CCl_4 溶液褪色, 不能使 KMnO_4 溶液褪色。请推测 A, B 的结构式。

41. 8 分

化合物 A, 分子式为 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2$, 能被还原为 $\text{B}(\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N})$, B 用过量的 CH_3I 处理后, 再用湿 Ag_2O 处理得 $\text{C}(\text{C}_8\text{H}_{21}\text{NO})$ 。C 加热分解成三甲胺和 2-甲基-1-丁烯。试推测 A, B, C 的结构式。

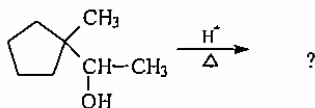
42. 6 分

某无色固体物 A ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$), 溶于氢氧化钠水溶液, 与氯气反应产物 $\text{B}(\text{C}_8\text{H}_9\text{OCl})$ 。A 催化氢化得化合物 $\text{C}(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O})$, C 与浓硫酸加热, 蒸出无色液体化合物 $\text{D}(\text{C}_8\text{H}_{14})$ 。D 经高锰酸钾氧化得化合物 $\text{E}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H})$, 试写出 A, B, C, D 的结构式。

五、机理题 (共 2 题 14 分)

43. 6 分

预料下述反应的主要产物, 并提出合理的、分步的反应机理。



44. 8 分

为下述实验事实提出合理的、分步的反应机理(用弯箭头表示电子对的转移, 用鱼钩箭头表示单电子的转移, 并写出各步可能的中间体)。

异丁烷和 CCl_4 的混合物在 $130\sim 140^\circ\text{C}$ 是十分稳定的, 但如加入少量叔丁基过氧化物就会发生反应, 主要产物为叔丁基氯和氯仿, 同时也有少量叔丁醇(已知叔丁基过氧化物是一个自由基的引发剂)