

湖南师范大学二〇〇四年攻读硕士学位 研究生入学考试试题

学科、专业：有机化学，物理化学，高分子化学与物理，
应用化学，工业催化，药物分析学
考试科目：有机化学

一. 单选题 (下列各小题中，每题只有一个正确答案。请把你认为正确的答案的代号写在答题纸上。每小题1分，共30分)

1. 下列化合物中，哪一个含有 sp 、 sp^2 和 sp^3 三种杂化轨道？

A. 甲苯； B. 苯乙炔； C. 1,2-丁二烯； D. 1,3-丁二烯。

2. 构型式为 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 的化合物的中文名称是下列名称

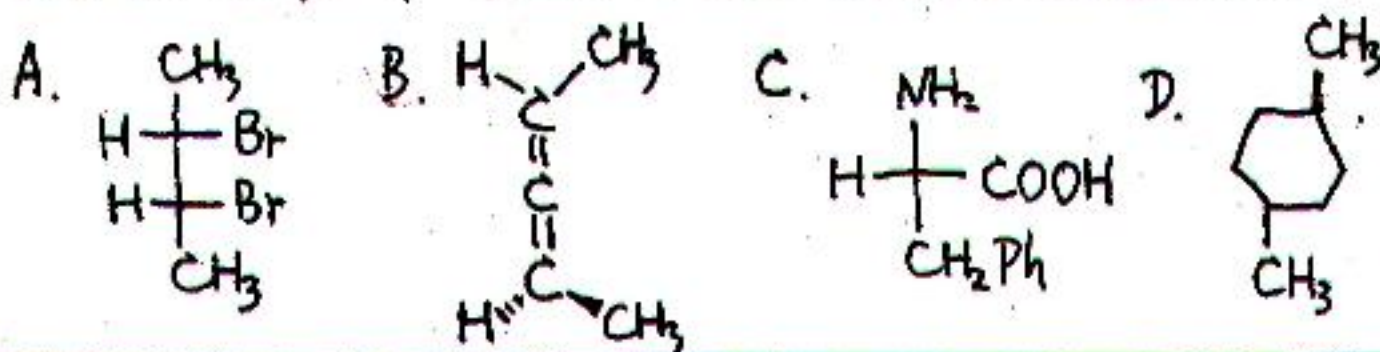
中的哪一个？

A. 顺-2-苯基-2-丁烯； B. 反-2-苯基-2-丁烯；
C. 顺-3-苯基-2-丁烯； D. 反-3-苯基-2-丁烯。

3. 异丁烷的氯代反应进程中，不会出现下列哪一个自由基或原子？

A. $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot$ ； B. $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\cdot$ ； C. $\text{Cl}\cdot$ ； D. $\text{H}\cdot$ 。

4. 下列化合物中，哪一个既不含手性碳原子，又无光学活性？



六. 实验题 (24分).

62. 实验室制备苯乙酮的方法如下:

在 100 mL 三口瓶上, 装上回流冷凝管, 冷凝管上口接一个装有无水 CaCl_2 的干燥管并连接气体吸收装置。在三口瓶的另一个口上装上恒压滴液漏斗, 装好电动搅拌器。向反应瓶中加入无水 AlCl_3 和 16 mL (0.18 mol) 苯, 开动搅拌, 边搅拌边滴加 40 mL (0.042 mol) 乙酸酐, 开始先少加几滴, 待反应发生后控制滴加速度继续滴加, 待原料加完后, 用水浴加热反应瓶直至无 HCl 气体逸出。将反应瓶置于冷水浴, 边搅拌边慢慢滴加 18 mL 浓盐酸和 40 g 碎冰的混合物, 使固体全部溶解。然后将反应液倒入分液漏斗中, 分出有机相, 用 40 mL 石油醚分 2 次萃取, 萃取后的石油醚与有机相合并, 依次用 10 mL 10% NaOH 和 10 mL 水洗涤, 在水浴上蒸出石油醚和苯后, 用常压蒸馏蒸出苯乙酮, 收集 $198 \sim 202^\circ\text{C}$ 的馏分, 称重。

回答下列问题:

(1) 本实验中, 加入无水三氯化铝的量应为多少?

- A. 48 g (0.36 mol); B. 24 g (0.18 mol);
C. 12 g (0.09 mol); D. 6 g (0.45 mol).

(2) 本实验中使用的苯要预先用无水 CaCl_2 干燥过后再使用, 为什么?

(3) 怎样检验是否有 HCl 气体逸出?

(4) 反应后滴加浓盐酸和冰水混合物的目的是什么?

(5) 如何判断分液漏斗中上层还是下层为有机相?

(6) 萃取用的石油醚属于下列哪一类有机物？

- A. 一定沸程的烷烃的混合物；
- B. 一定沸程的芳烃的混合物；
- C. 醚类；
- D. 烷烃和芳烃的混合物。

(7) 在水浴上蒸出石油醚和苯的时候，应采用哪种冷凝管？

- A. 球形冷凝管(通冷凝水)；
- B. 直形冷凝管(通冷凝水)；
- C. 蛇形冷凝管(通冷凝水)；
- D. 空气冷凝管。

(8) 蒸出石油醚和苯以后，在蒸馏苯乙酮时，当温度超过 135°C 后，应采用哪种冷凝管？[从(7)中的4种冷凝管中选择]。

(9) 在蒸馏过程中，加热一段时间后，发现忘了加入沸石，应如何处置？

- A. 停止加热，立即加入沸石；
- B. 不停止加热，快速取下温度计，加入沸石后，立即装上温度计；
- C. 停止加热，待烧瓶冷却后，加入沸石，重新开始蒸馏；
- D. 不用补加沸石，继续加热。

(10) 蒸馏前用10% NaOH和水洗涤有机相的目的是什么？

(11) 若蒸馏收集到的苯乙酮的量为3.3g，本实验反应的产率为多少？

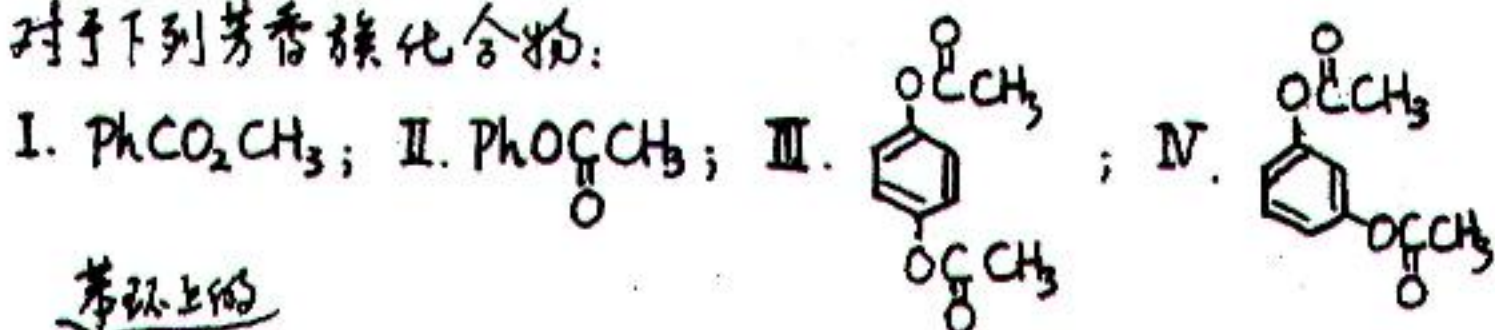
5. 2,3,4-三羟基戊二酸有四个异构体:

- I. (2R, 4R)-2,3,4-三羟基戊二酸;
- II. (2S, 4S)-2,3,4-三羟基戊二酸;
- III. (2R, 3R, 4S)-2,3,4-三羟基戊二酸;
- IV. (2R, 3S, 4S)-2,3,4-三羟基戊二酸.

其中熔点相同的异构体是下列哪一组?

- A. III和IV; B. II和III; C. I和II; D. II和IV.

6. 对于下列芳香族化合物:



苯环上的
按亲电反应活性由高到低排列的次序是下列哪一个?

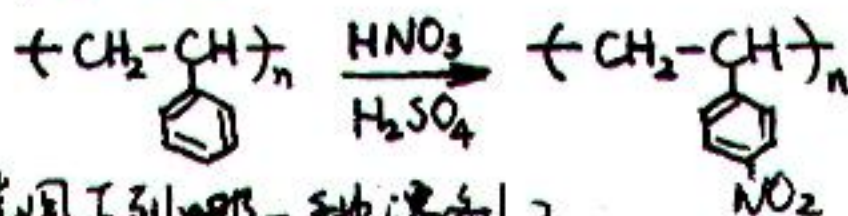
- A. I > II > III > IV; B. IV > III > II > I;
- C. III > IV > II > I; D. II > I > III > IV.

7. 对于下列化合物:

I. PhCH_3 ; II. Ph_2CH_2 ; III. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$; IV. CH_3CH_3 .
按在光照条件下发生溴代反应活性由高到低排列的次序是哪一个?

- A. II > I > III > IV; B. III > IV > I > II;
- C. II > III > I > IV; D. III > II > IV > I.

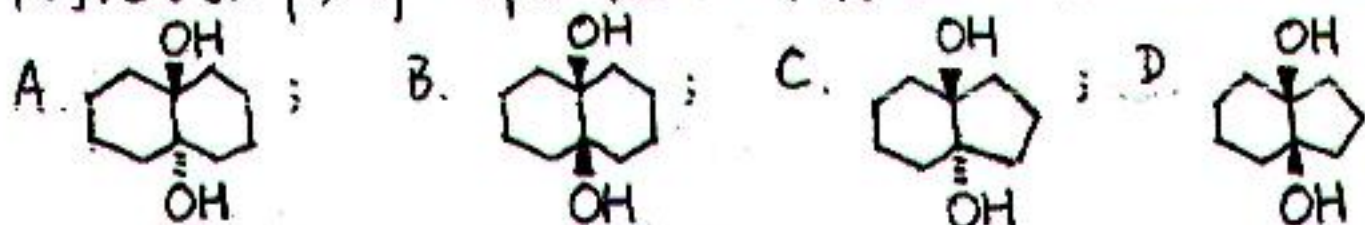
8. 对于下述反应:



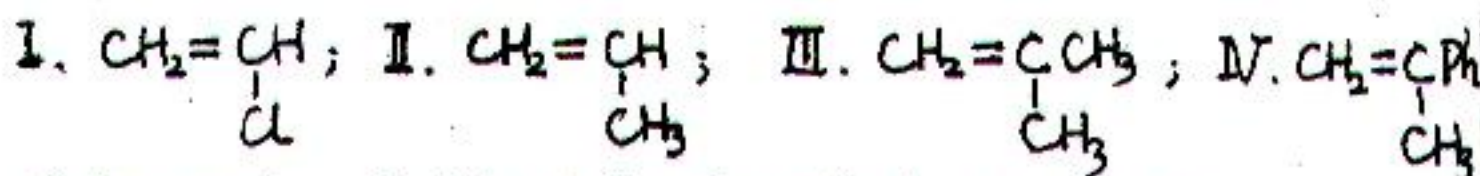
应选用下列哪一种溶剂?

- A. 苯; B. 甲苯; C. 二甲苯; D. 硝仿.

9. 下列化合物中, 哪一种能被 HIO_4 氧化生成 1,5-环壬二酮?



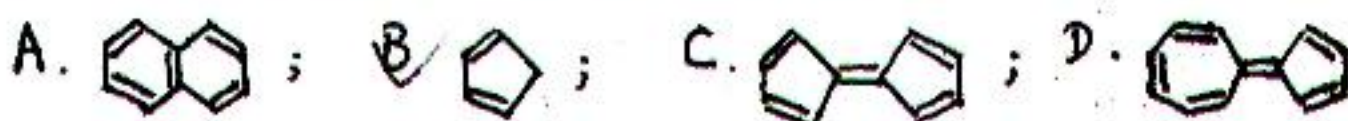
10. 对于下列烯烃及烯烃衍生物:



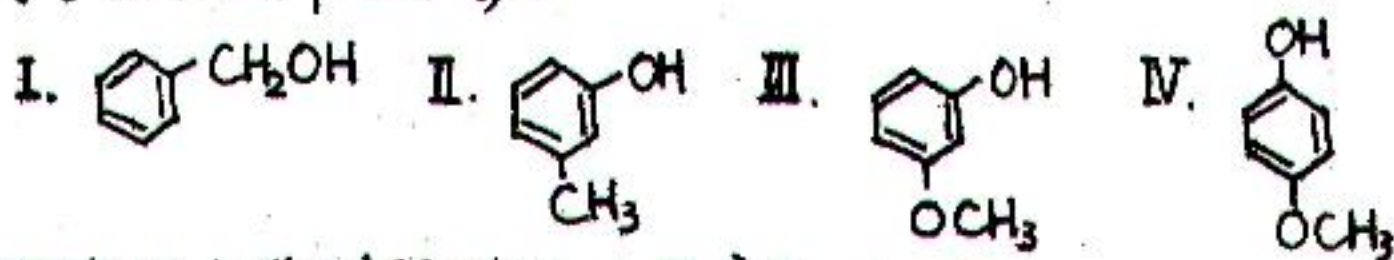
按亲电加成反应活性由高到低排列的顺序为哪一个?

- A. I > II > III > IV; B. IV > III > II > I;
C. III > IV > I > II; D. IV > III > I > II.

11. 下列化合物中, 偶极矩最大的是哪一个?



12. 对于下列四种化合物:



按酸性由强到弱排列的顺序是哪一个?

- A. I > II > III > IV; B. III > II > IV > I;
C. II > III > IV > I; D. III > IV > II > I.

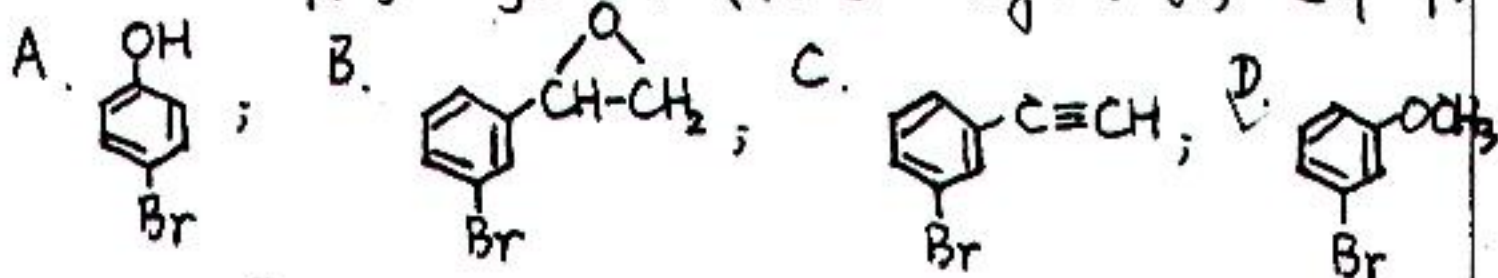
13. 下列化合物中, 与丙烯酸发生 Diels-Alder 反应活性最高的是哪一个?



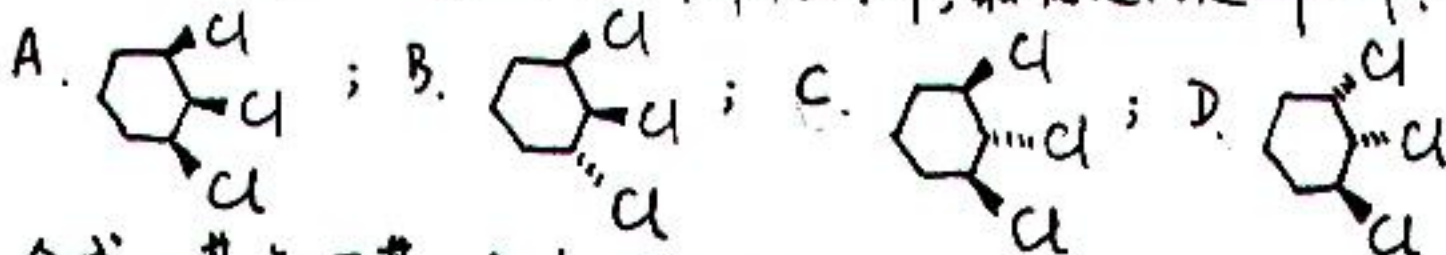
14. 下列化合物中, 属于叔胺的是哪一个?

A. $(\text{HOCH}_2)_3\text{C-NH}_2$; B. $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2$; C. $(\text{CH}_3)_3\text{N}$; D. PhNH_2

15. 下列化合物中, 可与 Mg 反应生成稳定的 Grignard 试剂的是哪一个?



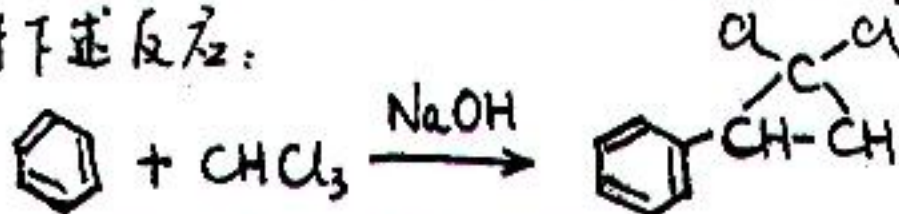
16. 1,2,3-三氯环己烷的下列4个异构体中, 最稳定的是哪一个?



17. 合成乙基叔丁基醚时, 下列哪条路线最佳?

- A. 将乙醇和叔丁醇在酸催化下反应;
- B. 将乙醇钠与叔丁基氯反应;
- C. 将溴乙烷与叔丁醇钠反应;
- D. 将溴乙烷与叔丁醇的 NaOH 水溶液反应。

18. 对于下述反应:



反应的活性中间体是下列哪一种?

- A. 碳正离子; B. 碳负离子; C. 苯炔; D. 卡宾。

19. $\text{S}_{\text{N}}2$ 代表如下哪种反应机理?

- A. 单分子亲核取代反应; B. 双分子亲核取代反应;
- C. 单分子消去反应; D. 双分子消去反应。

20. 呋喃甲醛在浓 NaOH 作用下可发生下列哪一种反应?

- A. 羟醛缩合反应; B. Cannizzaro 反应;
- C. 聚合反应; D. 分解为戊糖。

21. 下列化合物中, 发生亲电取代反应活性最低的是哪一个?

- A. 苯; B. 吡喃; C. 吡咯; D. 吡啶.

22. 下列化合物中, 能与 HNO_2 反应生成重氮盐的是哪一个?

- A. 苯胺; B. α -萘胺; C. 二甲胺; D. N-甲基苯胺.

23. D-(+)-葡萄糖和 D-(-)-果糖互为哪种异构体?

- A. 对映体; B. 非对映体; C. 互变异构体; D. 构造异构体.

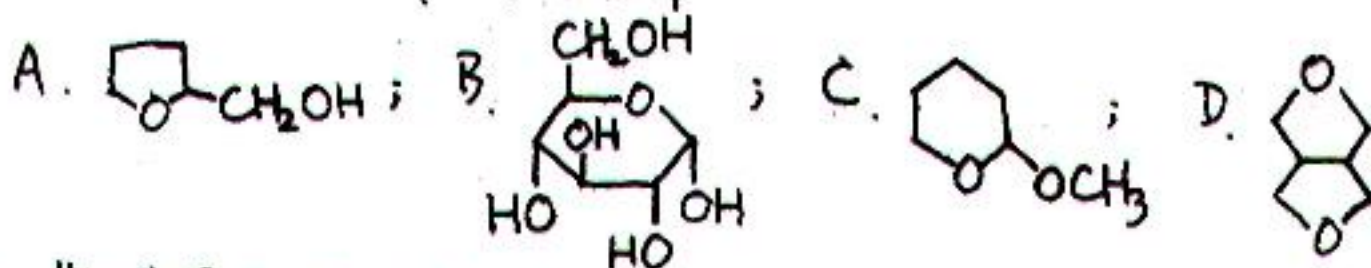
24. 对于下列四种化合物:



按碱性由强到弱排列的次序为哪一个?

- A. $\text{IV} > \text{I} > \text{II} > \text{III}$; B. $\text{I} > \text{II} > \text{III} > \text{IV}$;
C. $\text{IV} > \text{II} > \text{I} > \text{III}$; D. $\text{III} > \text{IV} > \text{I} > \text{II}$.

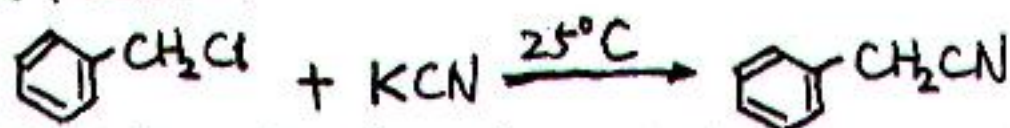
25. 下列化合物中, 哪一个具有半缩醛结构?



26. α -萜烯属于哪一类化合物?

- A. 单萜; B. 倍半萜; C. 二萜; D. 三萜.

27. 对于下述反应:



选用下列哪种化合物作相转移催化剂效果最佳?

- A. 12-冠-4; B. 15-冠-5; C. 18-冠-6; D. 苯并-15-冠-5.

28. 下列化合物中, 哪一个在室温下与水互溶?

A. 石油醚; B. 苯; C. 丙酮; D. 乙醚.

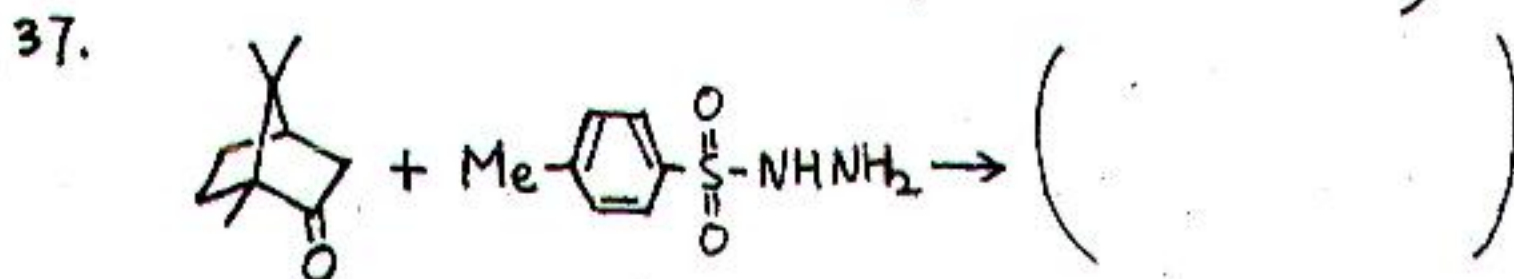
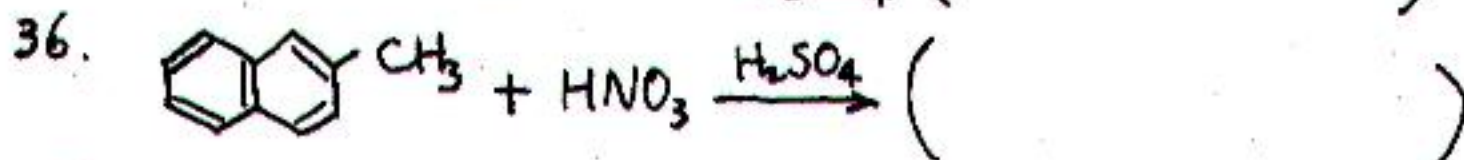
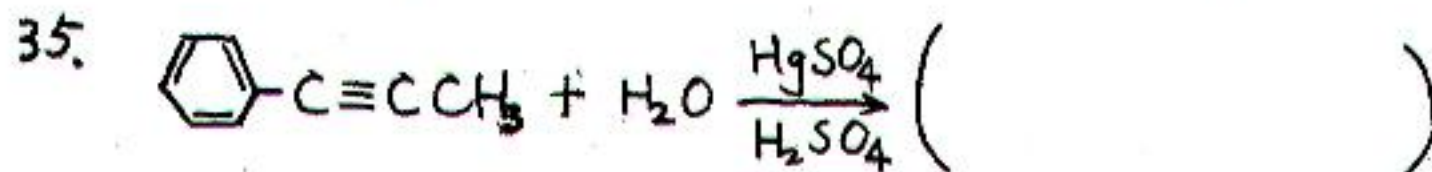
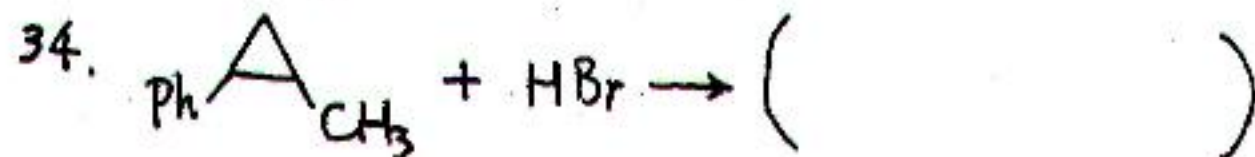
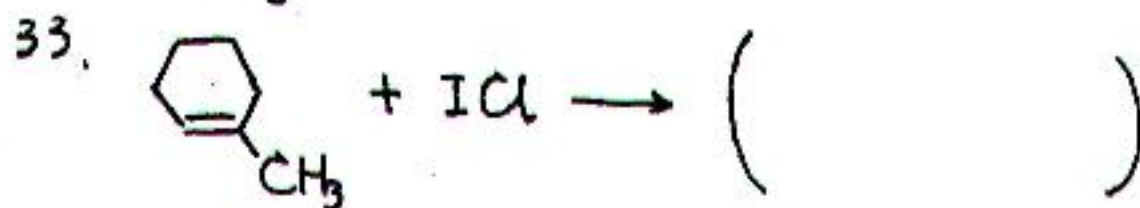
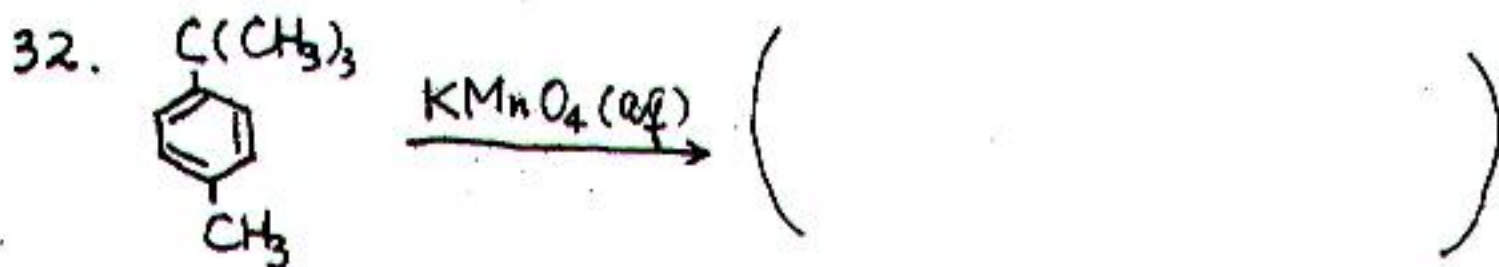
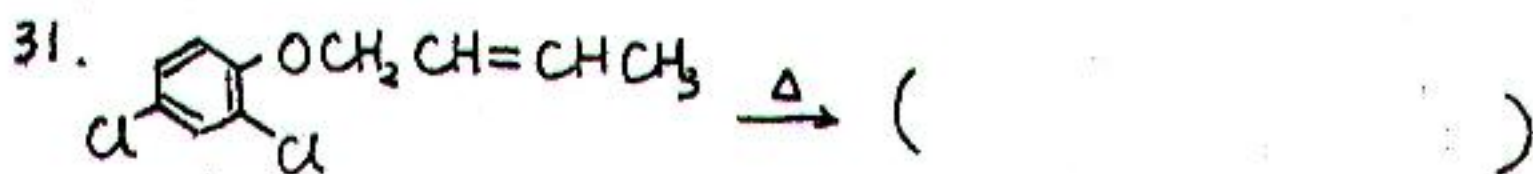
29. 用苯基溴化镁与下列哪种物质反应能简便地合成三苯甲醇:

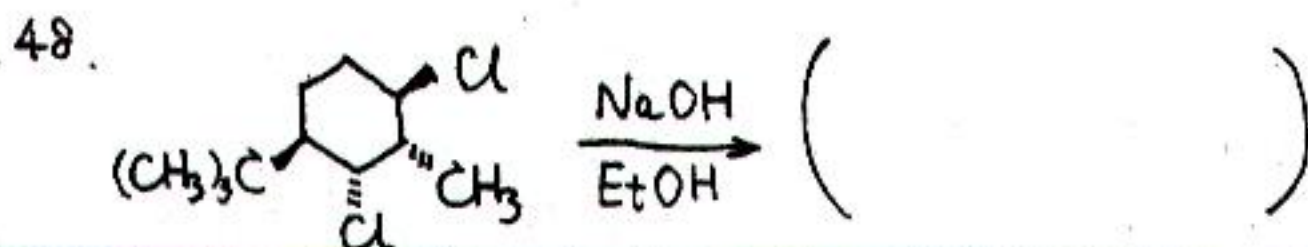
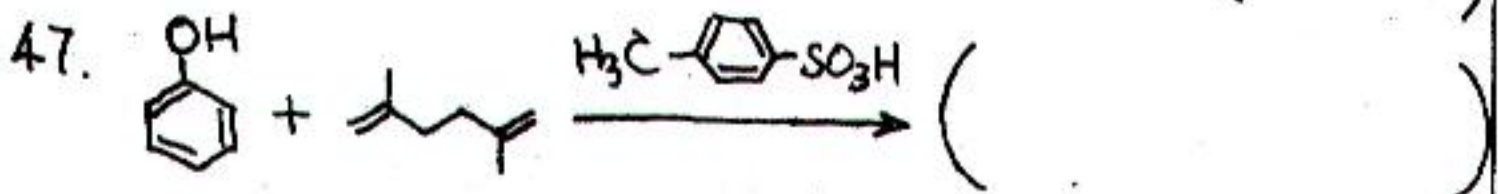
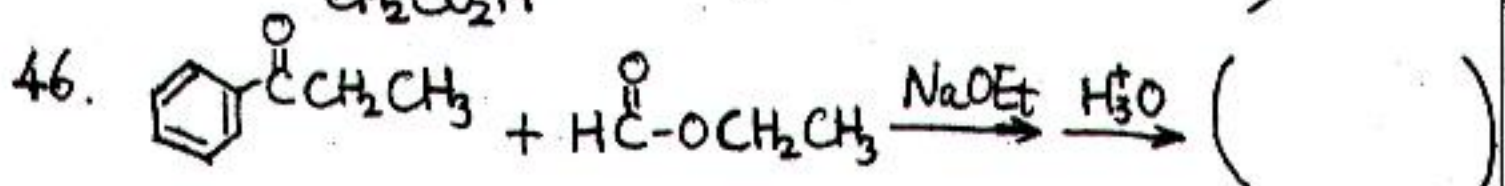
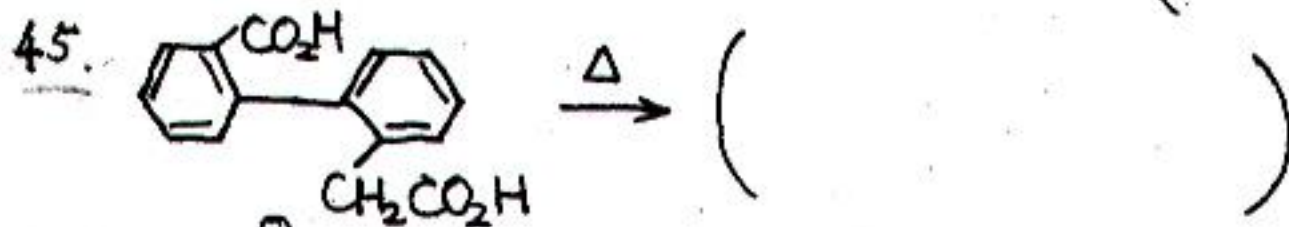
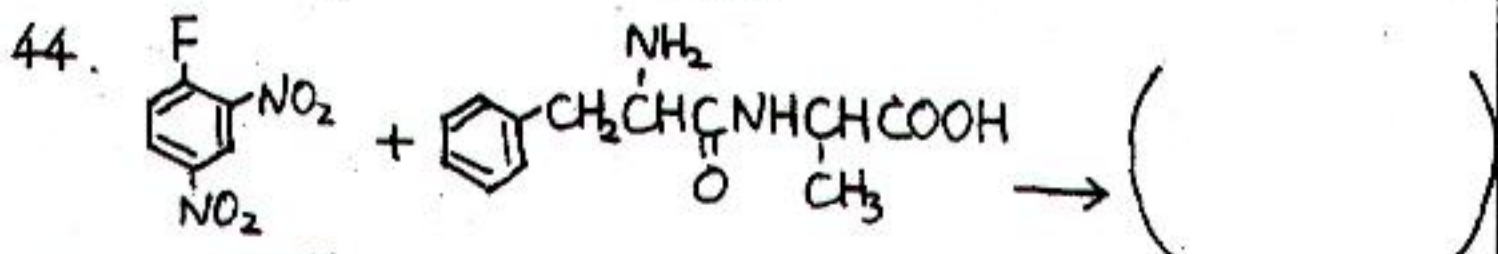
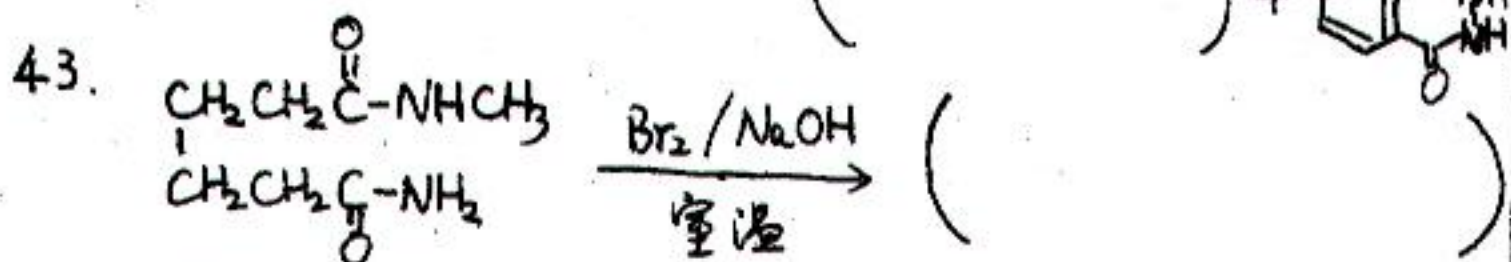
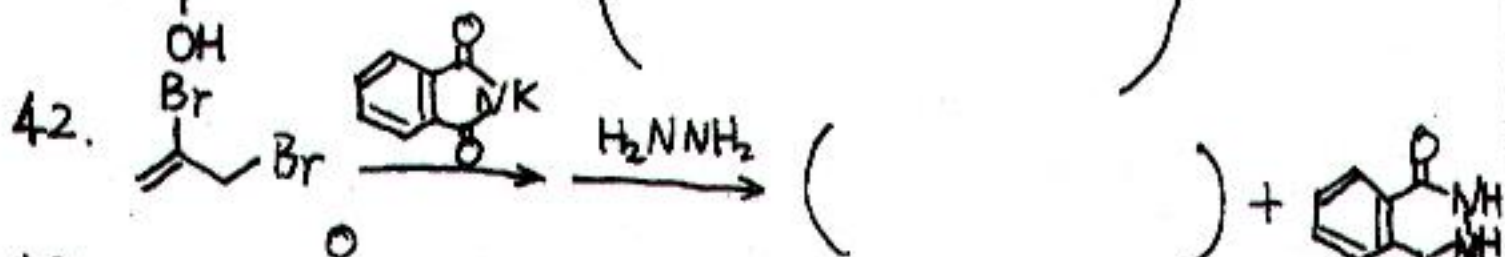
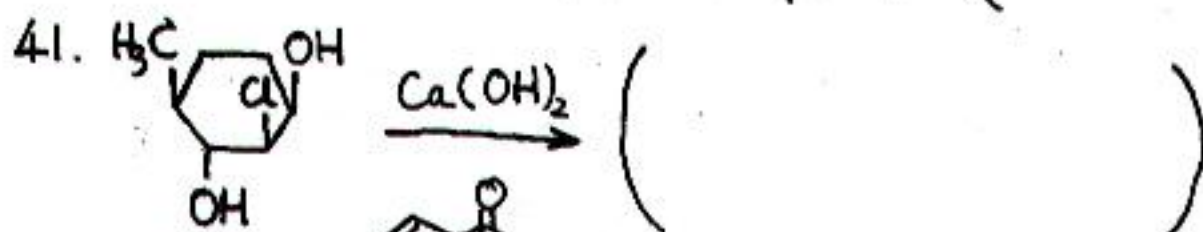
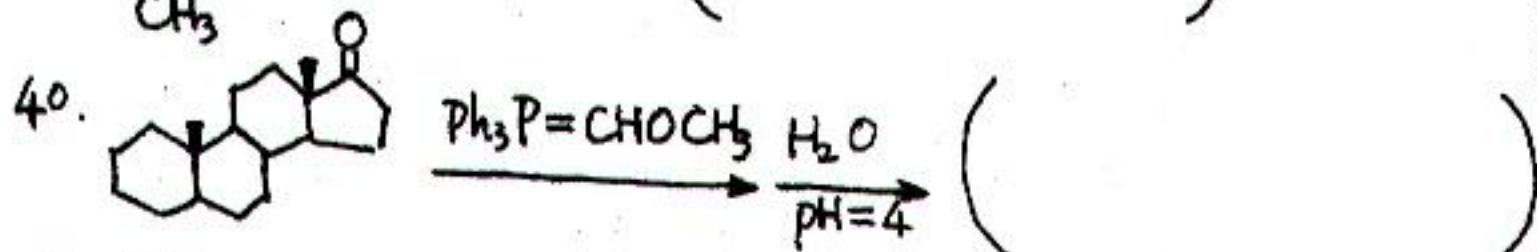
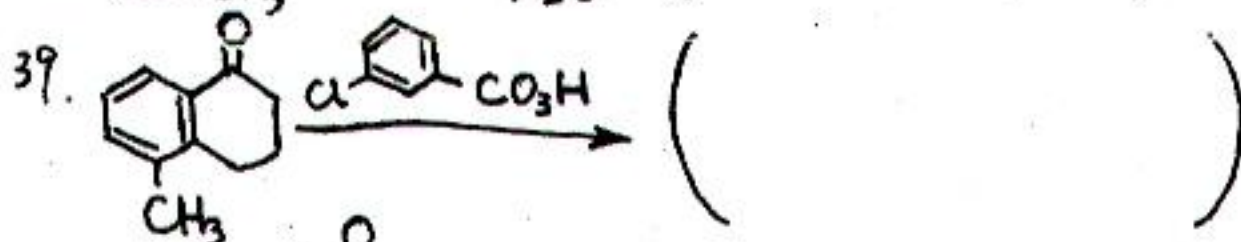
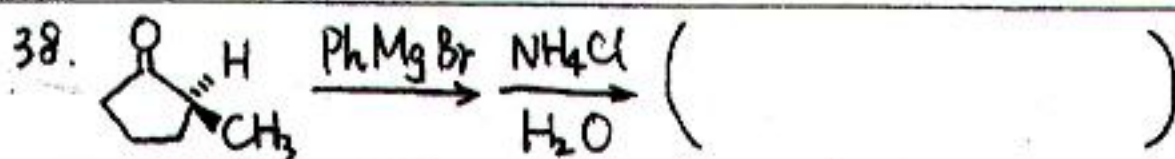
A. 苯甲醛; B. 苯乙酮; C. 苯氯; D. 苯甲酸乙酯.

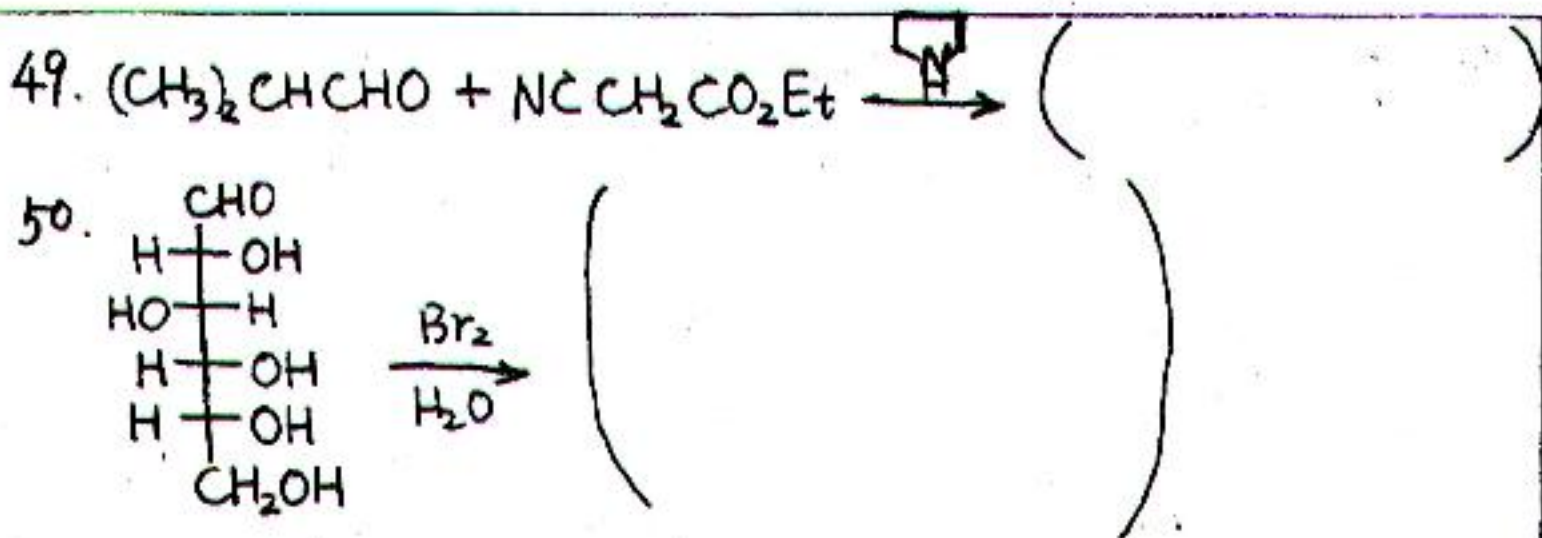
30. 味精的主要成分是下列哪种化合物:

A. 丝氨酸; B. 谷氨酸; C. 甘氨酸; D. 精氨酸

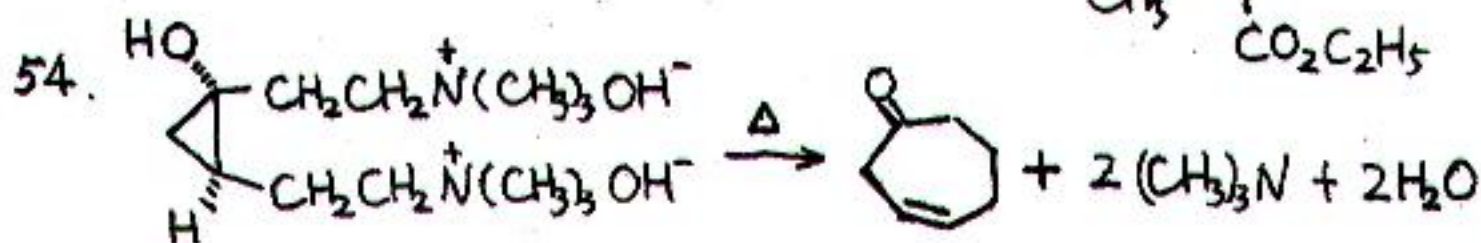
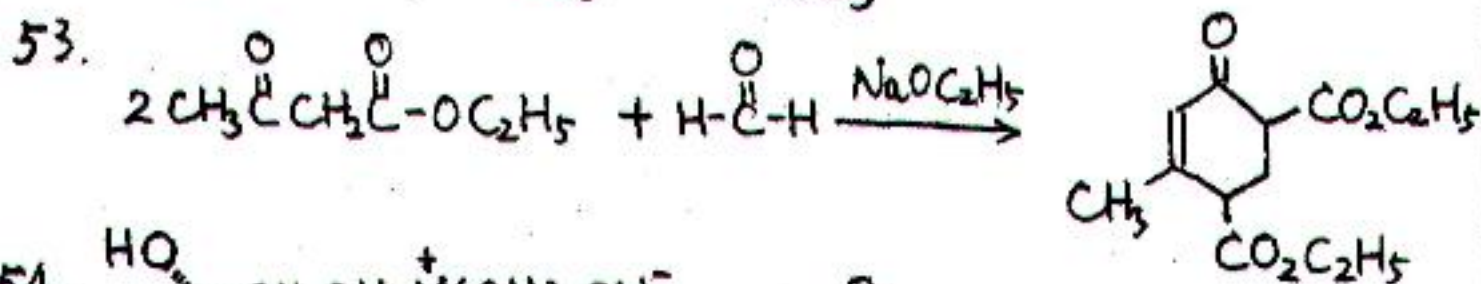
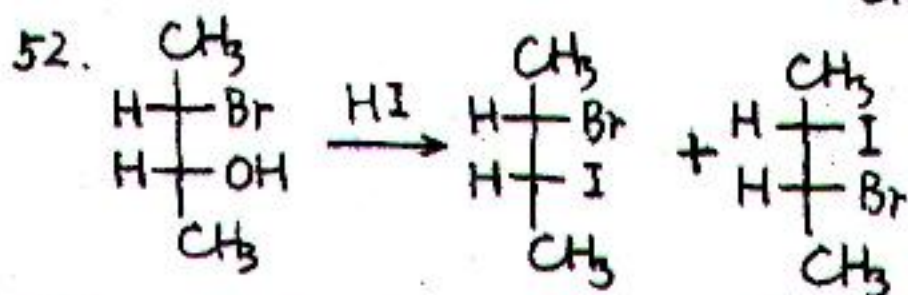
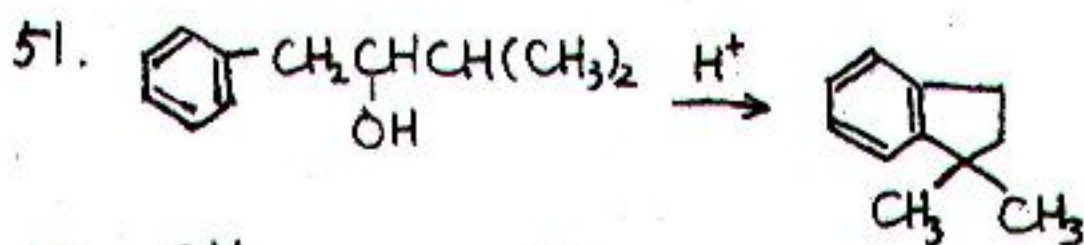
二. 写出下列反应的主要产物. 若有立体异构体, 需写出构型式.
(每小题 2 分, 共 40 分).







三. 写出下列反应的机理 (每小题 5 分, 共 20 分).



四. 有机结构分析 (16 分).

55. 化合物 A 的分子式为 $\text{C}_{13}\text{H}_{18}$, 具有旋光性。A 与 Br_2/CCl_4 溶液反应生成 B (分子式为 $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{Br}_2$)。A 与臭氧作用后, 再用 Zn 粉和水处理, 得到化合物 C 和 D。化合物 C 的分子式为 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$, 具有旋光性, 能发生银镜反应。化合物 D 的分子式为 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$, 无旋光性。经 IR 测定, D 在 $1700, 750$ 和 690 cm^{-1} 处有特征吸收峰。经 $^1\text{H NMR}$ 测定, D 的化

学位移值如下： δ 3.5 (2H, 单峰), δ 7.2 (5H, 多重峰), $\delta \geq 9$ 以上有一单峰。试写出化合物 A、B、C、D 的构造式。(8分)

56. 化合物 E 的分子式为 C_7H_8O , IR 谱图在 $3200 \sim 3550 \text{ cm}^{-1}$ 处有特征吸收峰, $^1\text{H NMR}$ 谱数据如下: δ 2.43 (1H, 单峰), δ 4.18 (2H, 单峰), δ 7.28 (5H, 多重峰)。试写出 E 的构造式。(4分)

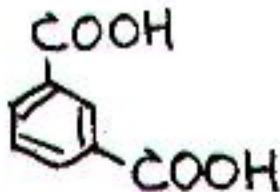
57. 化合物 F 的分子式为 $C_4H_8O_3$, IR 谱图在 $2500 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 和 1715 cm^{-1} 处有特征吸收。 $^1\text{H NMR}$ 谱数据如下: δ 1.27 (3H, 三重峰), δ 3.66 (2H, 四重峰), δ 4.13 (2H, 单峰), δ 10.95 (1H, 单峰)。试写出 F 的构造式。(4分)

五. 有机合成路线设计 (每小题 5 分, 共 20 分)。

以下各小题中, 无机试剂和溶剂任选。

58. 以苯和乙醇为原料, 合成 $\text{Ph}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{Ph}}{\text{C}}}-\text{COOH}$ 。

59. 以乙酰乙酸乙酯和 2C 以下有机物 (包括 2C 有机物) 为原料, 合成 $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{CH}_3$ 。

60. 以苯甲酸为原料, 合成间苯二甲酸 

61. 以异戊二烯和 4C 以下有机物 (包括 4C 有机物) 为原料,

合成 