

# 湖南师范大学

## 2005 年研究生入学考试试题

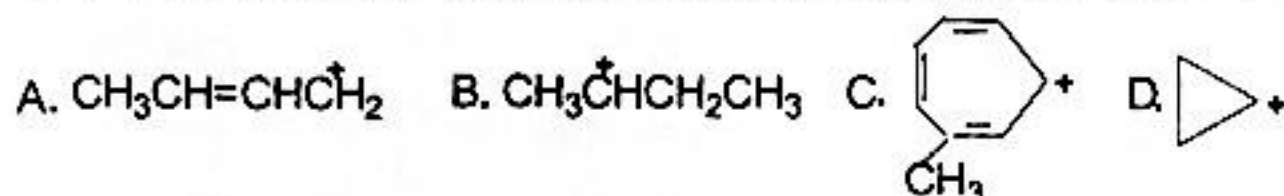
考试科目：有机化学

考试科目代码：481

注意：所有答案（含选择题、填空题、判断题、作图题等）一律答在答题纸上；  
写在试题纸上或其他地点一律不给分。

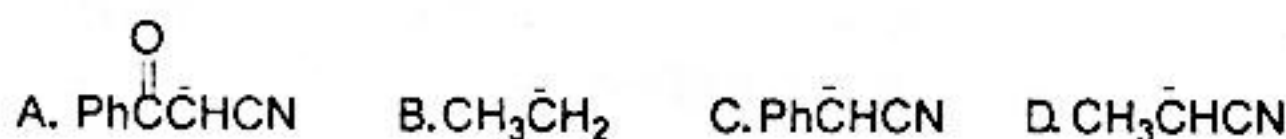
一、单选题（下列每小题只有一个正确答案，请在答题纸上写出其代号。每题 2 分，共 40 分）。

1. 对于下列碳正离子，按稳定性由高到低排列的次序为哪一个？



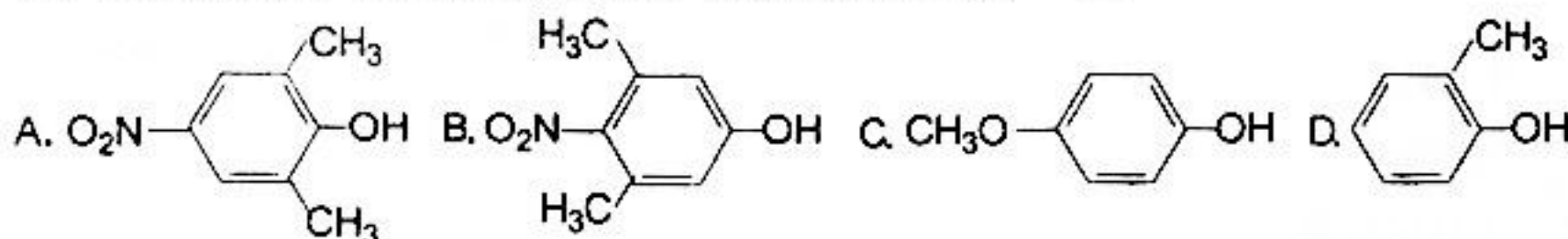
①  $\text{C} > \text{A} > \text{B} > \text{D}$  ②  $\text{D} > \text{C} > \text{B} > \text{A}$  ③  $\text{C} > \text{A} > \text{D} > \text{B}$  ④  $\text{C} > \text{D} > \text{A} > \text{B}$

2. 对于下列碳负离子，按稳定性由高到低排列的次序为哪一个？



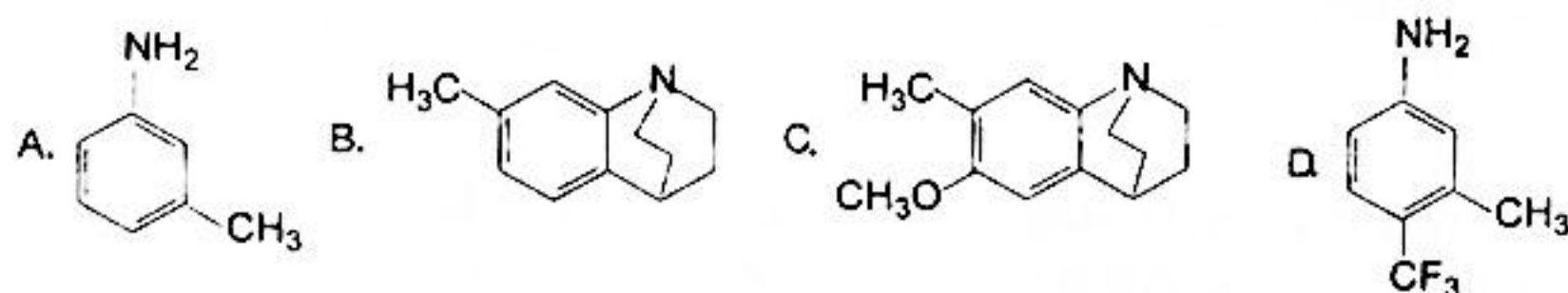
①  $\text{B} > \text{C} > \text{D} > \text{A}$  ②  $\text{A} > \text{C} > \text{D} > \text{B}$  ③  $\text{C} > \text{A} > \text{D} > \text{B}$  ④  $\text{C} > \text{D} > \text{A} > \text{B}$

3. 对于下列四种酚，按  $\text{pK}_a$  值由大到小排列的次序为哪一个？



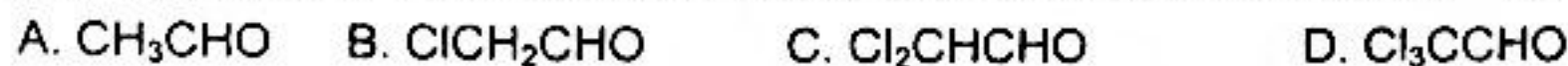
①  $\text{A} > \text{B} > \text{C} > \text{D}$  ②  $\text{B} > \text{A} > \text{D} > \text{C}$  ③  $\text{A} > \text{B} > \text{D} > \text{C}$  ④  $\text{C} > \text{D} > \text{B} > \text{A}$

4. 对于下列四种胺，按碱性由强到弱排列的次序为哪一个？



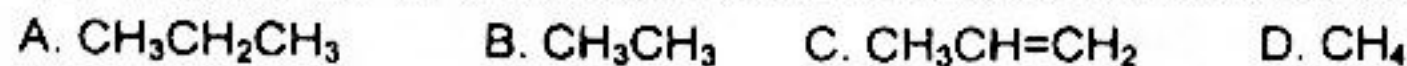
①  $\text{C} > \text{B} > \text{D} > \text{A}$  ②  $\text{C} > \text{B} > \text{A} > \text{D}$  ③  $\text{A} > \text{B} > \text{C} > \text{D}$  ④  $\text{A} > \text{D} > \text{B} > \text{C}$

5. 对于下列化合物，按发生亲核加成反应活性由高到低排列的次序为哪一个？



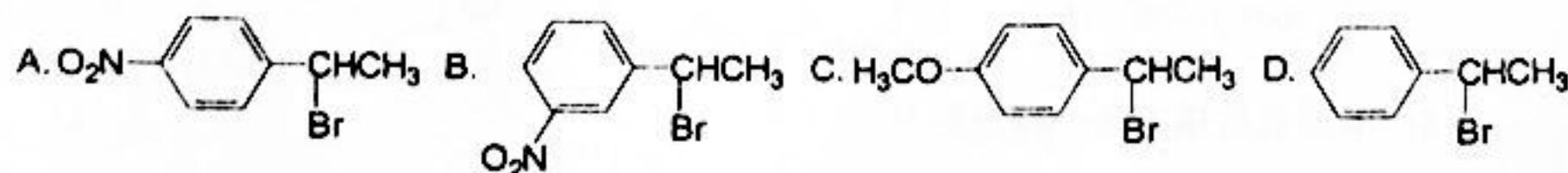
①  $\text{A} > \text{B} > \text{C} > \text{D}$  ②  $\text{D} > \text{C} > \text{B} > \text{A}$  ③  $\text{C} > \text{B} > \text{A} > \text{D}$  ④  $\text{B} > \text{C} > \text{D} > \text{A}$

6. 对于下列化合物，按与卤素发生自由基取代反应活性由高到低排列的次序为哪一个？



①  $\text{A} > \text{C} > \text{B} > \text{D}$  ②  $\text{D} > \text{B} > \text{C} > \text{A}$  ③  $\text{C} > \text{A} > \text{B} > \text{D}$  ④  $\text{A} > \text{B} > \text{D} > \text{C}$

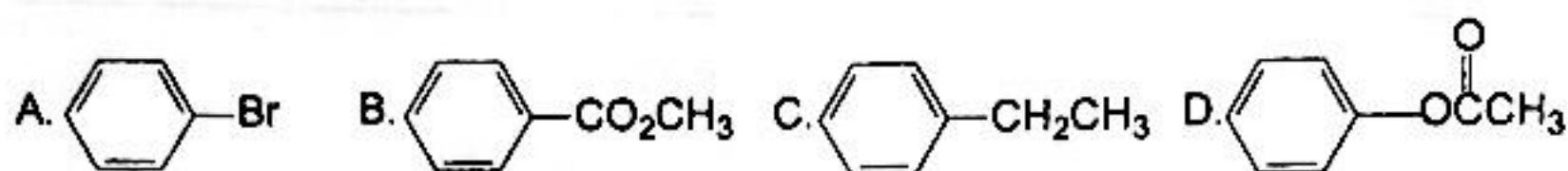
7. 对于下列化合物，按发生  $\text{E1}$  反应活性由高到低排列的次序为哪一个？



①  $\text{A} > \text{B} > \text{C} > \text{D}$  ②  $\text{C} > \text{A} > \text{B} > \text{D}$  ③  $\text{C} > \text{D} > \text{B} > \text{A}$  ④  $\text{D} > \text{C} > \text{B} > \text{A}$



8. 对于下列化合物, 按发生亲电取代反应活性由高到低排列的次序为哪一个?



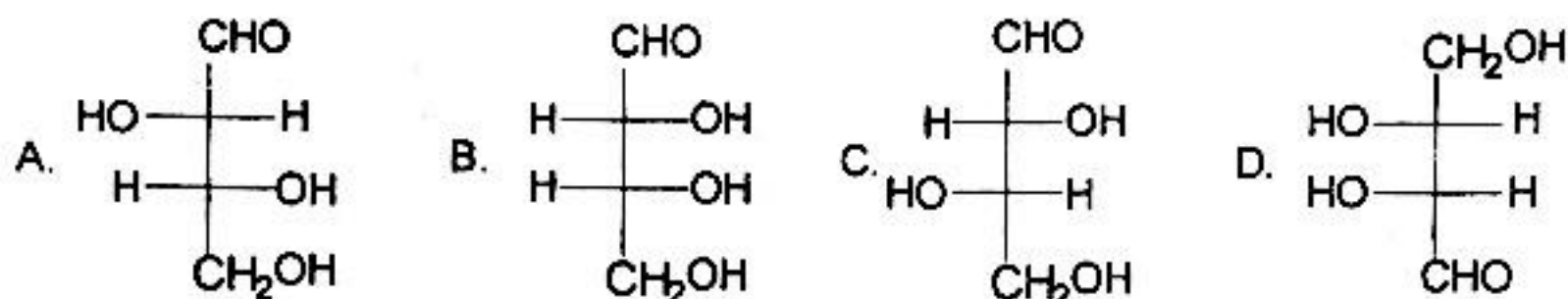
①A>C>D>B ②D>C>A>B ③C>D>A>B ④C>A>B>D

9. 对于下列化合物, 按发生  $S_N1$  反应活性由高到低排列的次序为哪一个?



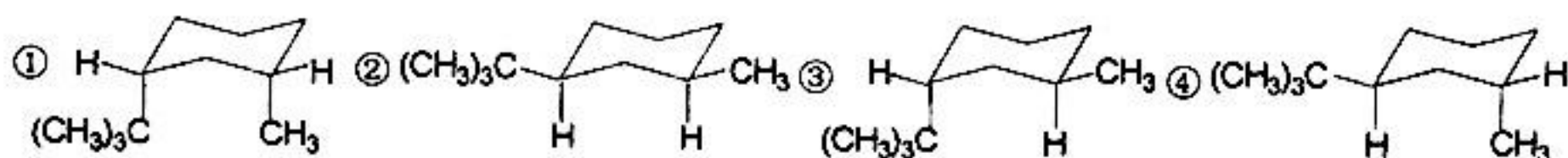
①A>B>C>D ②D>C>B>A ③B>A>C>D ④B>C>A>D

10. 下列化合物中, 互为对映异构体的是哪一组?

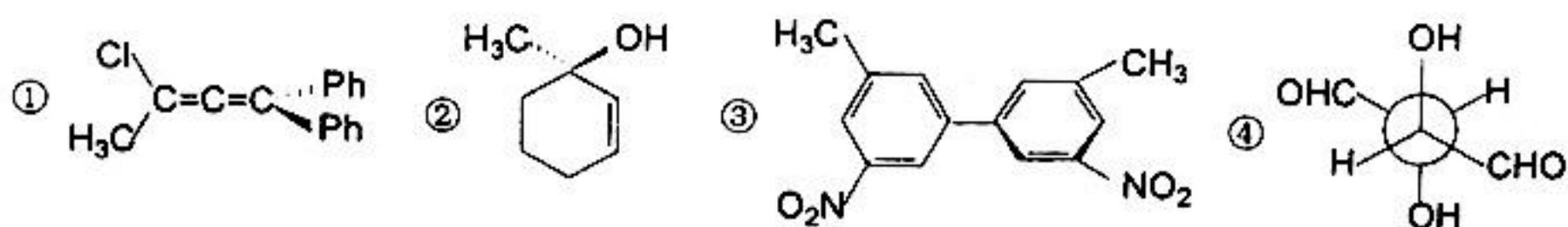


①A 和 B ②B 和 C ③A 和 C ④B 和 D

11. 化合物  的最稳定的构象是哪一个?



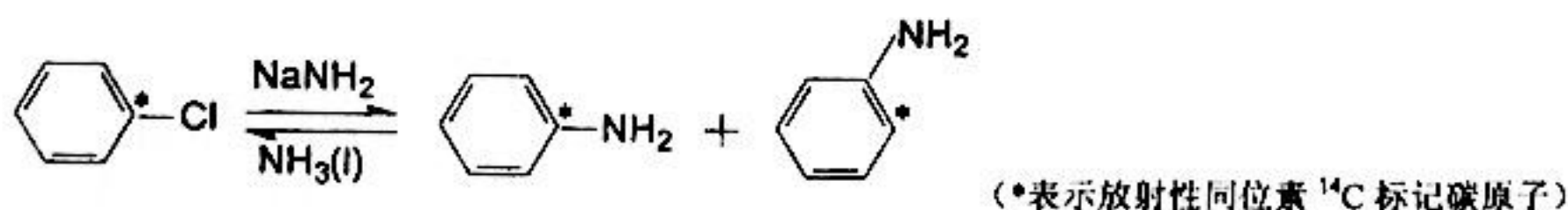
12. 下列化合物中, 具有旋光活性的是哪一个?



13. 下列化合物中, 能与  $NaNO_2/HCl(aq)$  反应放出  $N_2$  的是哪一个?

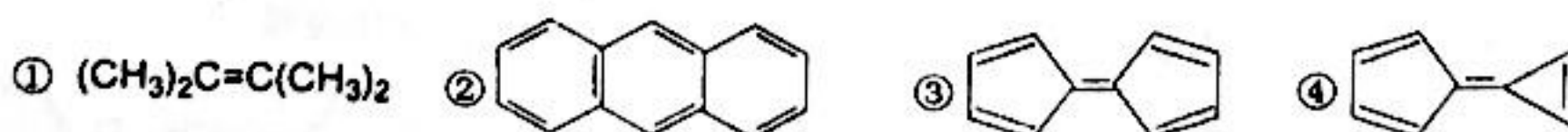
①甘氨酸 ②乙酰苯胺 ③二乙胺 ④三乙胺

14. 下面反应的活性中间体是什么?



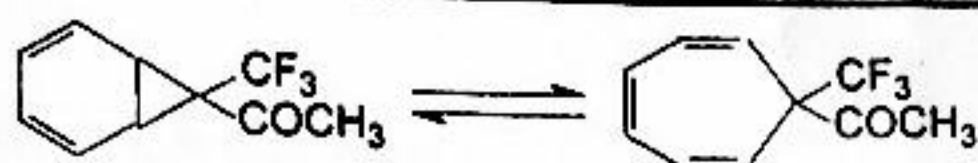
①碳正离子 ②碳烯(卡宾) ③自由基 ④苯炔

15. 下列化合物中, 偶极矩最大的是哪一个?



16. 下面反应属于哪一种反应?





- ①自由基反应      ②电环化反应      ③环加成反应      ④σ-迁移反应

17. β-环糊精是由哪种单糖组成的环状低聚糖?

- ①葡萄糖      ②果糖      ③甘露糖      ④核糖

18. 实验室蒸馏乙醚应选用哪种加热方式?

- ①酒精灯加热      ②温水浴加热(无明火)      ③酒精喷灯加热      ④煤气灯加热

19. 某有机物可溶于水, 在下列溶剂中溶解度较大。若要从水中萃取该有机物, 应选用哪种溶剂?

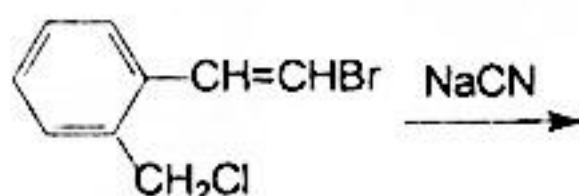
- ①乙醇      ②丙酮      ③DMF      ④氯仿

20. 干燥醇类化合物时, 不能选用下列哪种干燥剂?

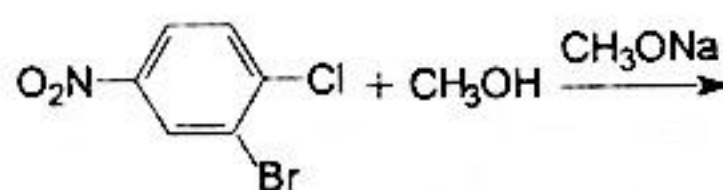
- ①无水硫酸镁      ②无水碳酸钠      ③无水氯化钙      ④无水硫酸铜

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。每题2分, 共40分)。

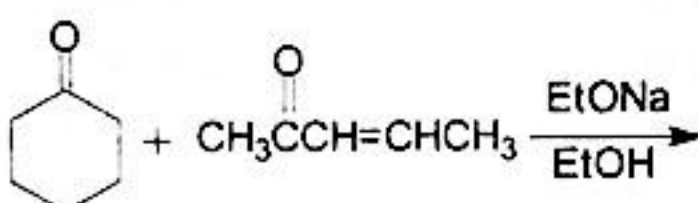
21.



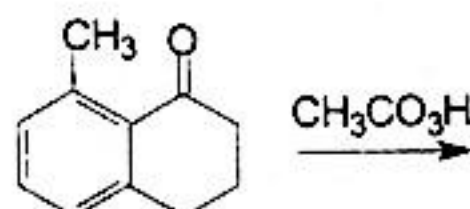
22.



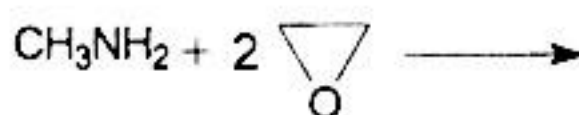
23.



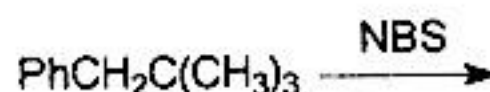
24.



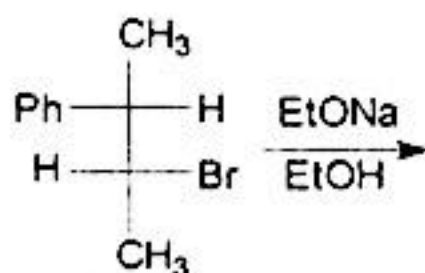
25.



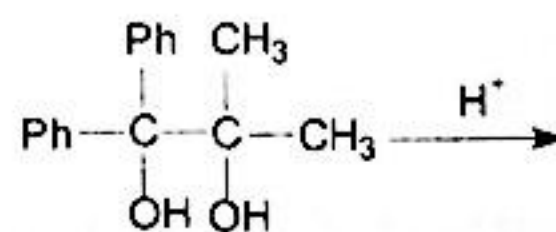
26.



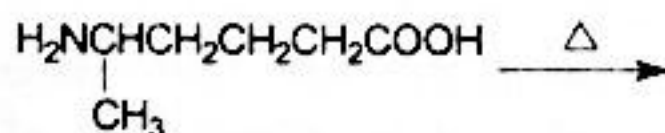
27.



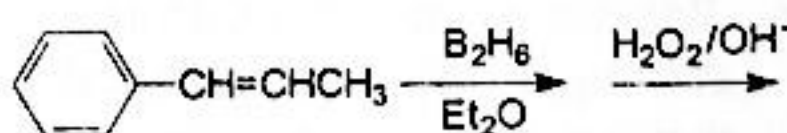
28.



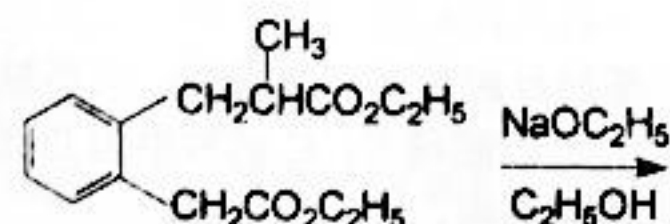
29.



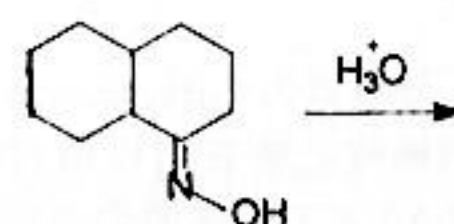
30.



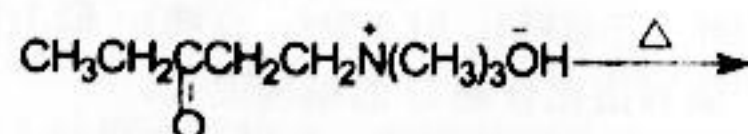
31.



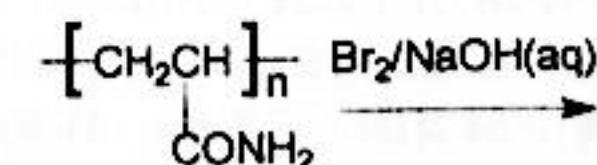
32.



33.

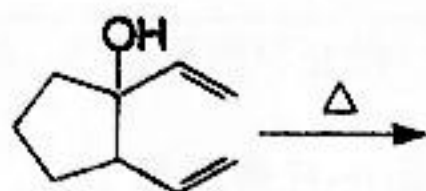


34.

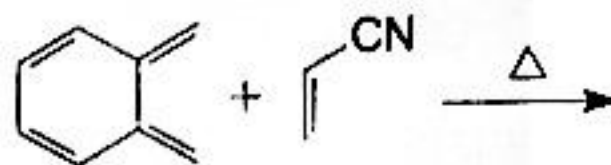




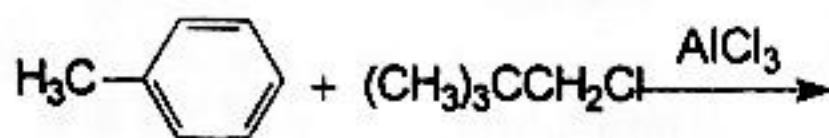
35.



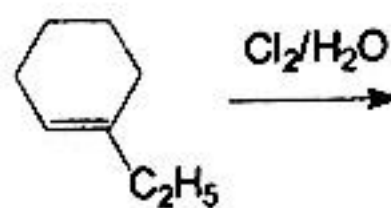
36.



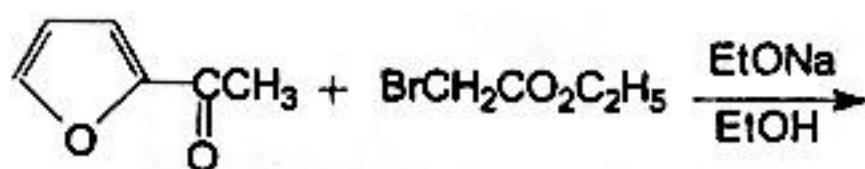
37.



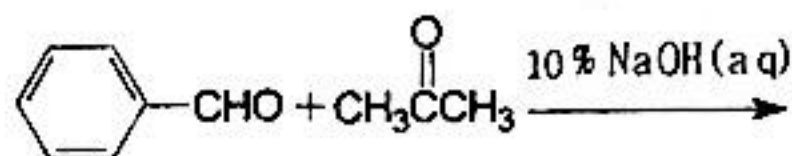
38.



39.

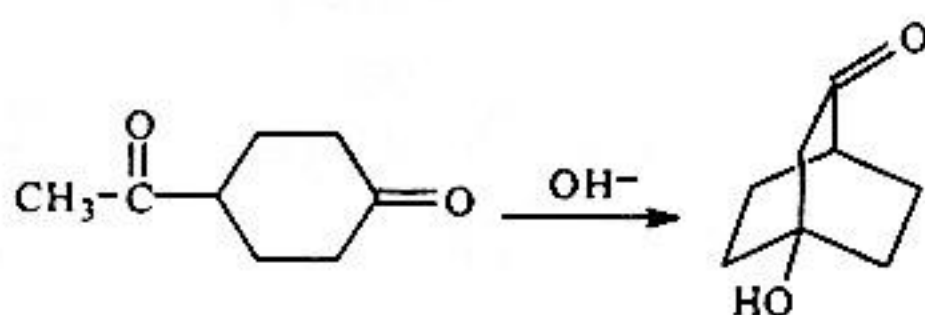


40.

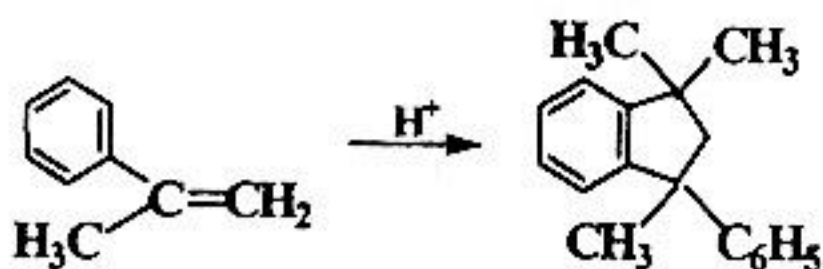


三、写出下列反应的机理 (每题 5 分, 共 15 分)。

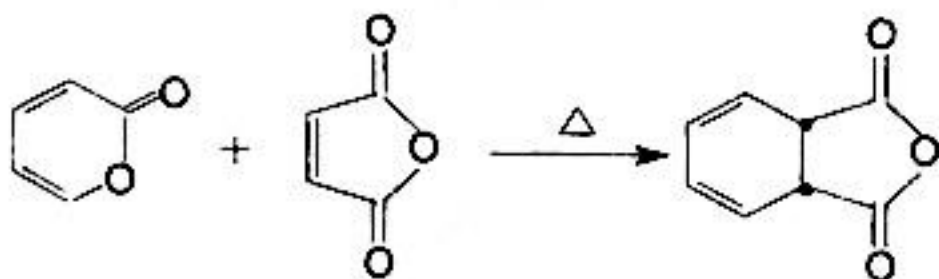
41.



42.



43.



四、有机结构分析 (每题 5 分, 共 15 分)。

44. 某化合物 A, 分子式为  $C_8H_{17}N$ , 其  $^1H$ NMR 谱图无双重峰。1 mol A 与 2 mol  $CH_3I$  反应, 然后与  $Ag_2O$  (湿) 作用, 接着加热, 生成一个分子式为  $C_{10}H_{21}N$  的中间体。该中间体进一步甲基化后与  $Ag_2O$  (湿) 作用, 加热生成三甲胺、1,5-辛二烯和 1,4-辛二烯的混合物。试写出 A 的结构简式。

45. 某化合物 B, 分子式为  $C_5H_{10}O_4$ , B 有光学活性, 和醋酸酐反应生成二醋酸酯, 但不和斐林试剂反应。用稀酸处理 B 可以得到甲醇和分子式为  $C_4H_8O_4$  的醛糖 C, C 的构型为 D-型, C 经还原生成 1,2,3,4-丁四醇的内消旋体。试写出化合物 B 的结构。

46. 某化合物 D, 分子式为  $C_7H_{13}BrO_2$ , 它不与羟胺反应成肟。它的 IR 谱图在 2950~2850、1740、1170 $cm^{-1}$  有特征吸收,  $^1H$ NMR 谱图数据为  $\delta$ 1.0(3H, 三重峰),  $\delta$ 1.3(6H, 双峰),  $\delta$ 2.1(2H, 多重峰),  $\delta$ 4.2(1H, 三重峰),  $\delta$ 4.6(1H, 多重峰)。试写出化合物 D 的结构简式。

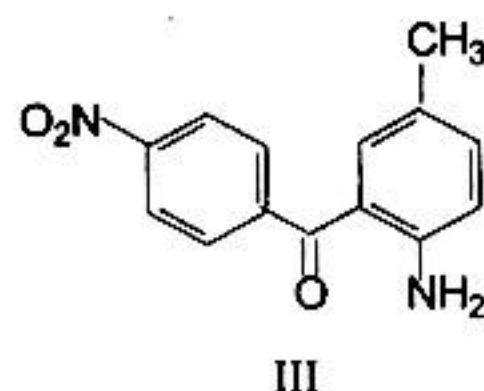
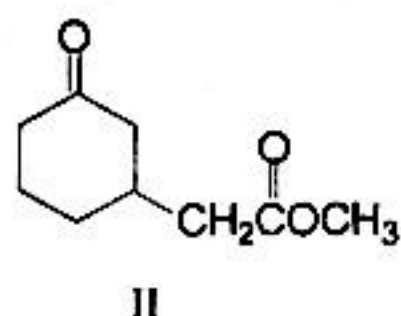
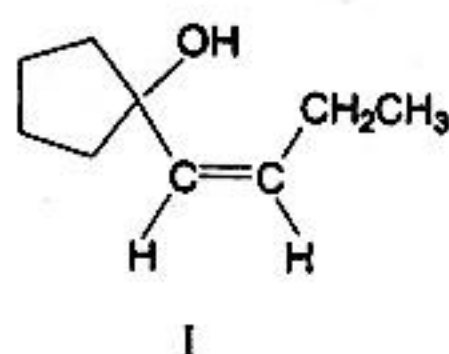


## 五、有机合成路线设计（每题 5 分，共 20 分）。

注：本大题的各小题中，溶剂和无机试剂任选；

所要合成的化合物 I、II、III 的结构附于本大题后。

47. 以环戊酮和 2 碳以下（含 2 碳）有机物为原料，合成化合物 I。
48. 以丙二酸二乙酯及 6 碳以下（含 6 碳）有机物为原料，合成化合物 II。
49. 以甲苯和 4 碳以下（含 4 碳）有机物为原料，合成化合物 III。
50. 以环己酮和 6 碳以下（含 6 碳）有机物为原料，合成反-1-乙基-2-苯基-1,2-环己二醇。



## 六、实验题（20 分）。

### 实验 1 乙酸乙酯的制备

在 100 mL 圆底烧瓶中加入 19 mL（约 0.4 mol）无水乙醇和 12 mL（约 0.2 mol）冰醋酸，小心加入 5 mL 浓硫酸，混匀后，投入几小粒沸石，装上回流冷凝管，加热，保持缓缓回流 0.5 h。停止加热，冷却后将回流装置改为蒸馏装置，接受瓶用冷水冷却。加热蒸出生成的乙酸乙酯，直至馏出液体积为反应物总体积的一半为止。在馏出液中缓慢加入饱和碳酸钠溶液，直至不再有二氧化碳气体产生。分液，酯层依次用 10 mL 饱和食盐水、10 mL 饱和氯化钙溶液、蒸馏水洗涤，用无水硫酸镁干燥。蒸馏，收集 73~78℃ 馏分，称重。

### 实验 2 乙酸丁酯的制备

在 100 mL 三口瓶上装上温度计和预先加入了一定量水的分水器，在分水器上装上回流冷凝管。从另一个侧口往三口瓶中加入 20 mL（约 0.22 mol）丁醇和 14 mL（约 0.24 mol）冰醋酸，滴入 5 滴浓硫酸，混匀后，投入几小粒沸石。加热，在 80℃ 反应 15 min 后，提高温度使反应处于回流状态，并适时从分水器中放出反应生成的水，记录放出的水量。当看不到水珠穿行时，停止加热，冷却后将分水器中的液体全部倒回反应瓶，分出水层，酯层依次用 10 mL 10% 碳酸钠溶液、10 mL 蒸馏水洗涤，用无水硫酸镁干燥。蒸馏，收集 124~126℃ 馏分，称重。

回答下列问题：

51. 实验 2 中回流分水的目的是什么？为什么实验 1 不采用回流分水？
52. 在上述两个实验中，加入浓硫酸时，都要注意混匀，为什么？
53. 在实验 1 将回流装置改为蒸馏装置时，是否要补加沸石？为什么？
54. 在实验 1 中，用饱和食盐水、饱和氯化钙溶液和蒸馏水洗涤酯层的目的分别是什么？
55. 为什么在实验 1 中用蒸馏水洗涤酯层前要用饱和的无机盐溶液洗涤，而在实验 2 中则用相对较稀的无机盐溶液洗涤？
56. 常用什么仪器分析乙酸乙酯和乙酸丁酯的纯度？
57. 在上述两个实验中，蒸馏时应选用哪种冷凝管？
58. 在实验 1 中，如果蒸馏得到的乙酸乙酯的量为 8.8 g，乙酸乙酯的产率为多少？