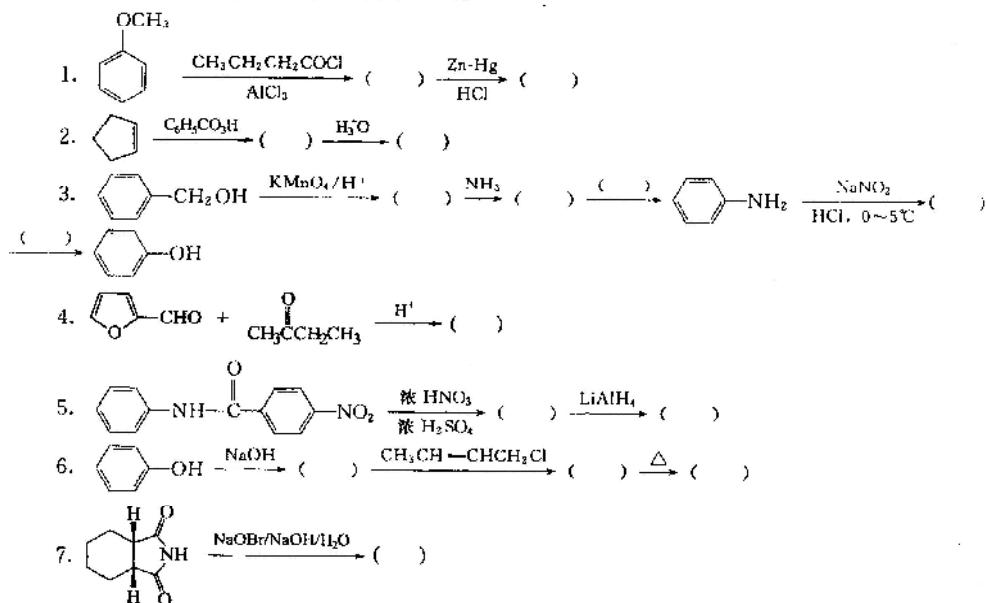


华东理工大学 2009 年硕士研究生入学考试试题

考试科目代码及名称: 459 有机化学 (含实验)

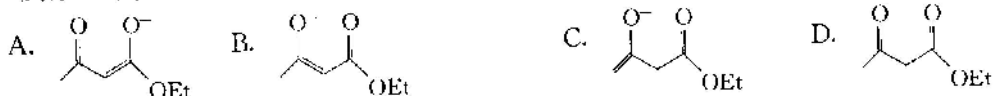
一、完成反应式 (24 分, 每空 1.5 分)



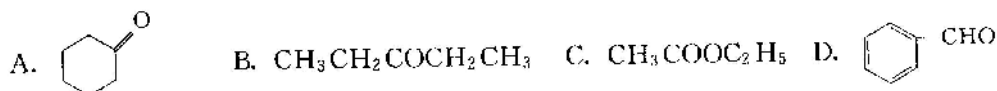
二、选择题 (30 分, 每题 2 分)

- 一个化合物虽然含有手性碳原子, 但该化合物自身可以与它的镜像叠合, 这个化合物叫 ( )。
  - 内消旋体
  - 外消旋体
  - 对映异构体
  - 低共熔化合物
- 下列化合物中, 不能与  $\text{FeCl}_3$  溶液发生颜色反应的是 ( )。
  - 对苯二酚
  - 酚
  - 2,4-戊二酮
  - 对羟基苯甲酸
- $\alpha$ -苯乙醇和  $\beta$ -苯乙醇可以通过下列 ( ) 来鉴别。
  - 金属钠
  - 碘仿反应
  - 托伦斯试剂
  - 浓 HI
- 下列化合物酸性最强的是 ( )。
  - 氟乙酸
  - 乙酸
  - 溴乙酸
  - 碘乙酸
- 乙酰乙酸乙酯在  $\text{EtONa}$  作用下所生成的共轭碱, 可以写成多种共振式, 其中能量最

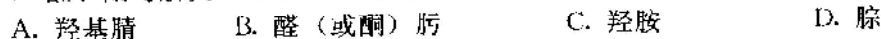
低、“贡献”最大的是 ( )。



6. 下列化合物中不能与  $\text{Ph}_3\text{P}^-\text{CHCH}_2\text{CH}_3$  发生反应的是 ( )。



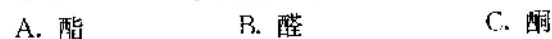
7. 醛、酮与胍类 ( $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$  等) 缩合的产物叫 ( )。



8. 下列说法中正确的是 ( )。

- A. 质谱中母离子峰就是基准峰  
 B. 氢原子周围的电子云密度越大, 化学位移值  $\delta$  越大  
 C. 化合物的紫外吸收随共轭体系的生长而波长变短  
 D. 通过质谱中母离子峰的质荷比测得分子的摩尔质量

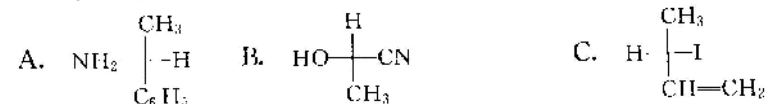
9. Reformatsky 试剂不与下面 ( ) 类化合物的羰基发生反应。



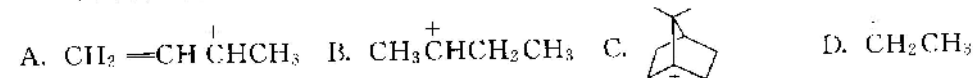
10. 推测下列化合物中, ( ) 是具有芳香性的。



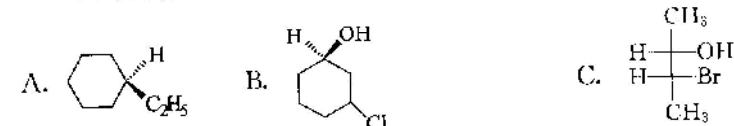
11. 下列化合物中, S-构型的是 ( )。



12. 下列碳正离子中, 最不稳定的 ( )。



13. 下列化合物中, 没有旋光性的是 ( )。



14. 下列化合物中, 与  $\text{NaHSO}_3$  加成反应活性最高的是 ( )。



15. 下列化合物中, 不能发生 Friedel-Craft 酰基化反应的是 ( )。

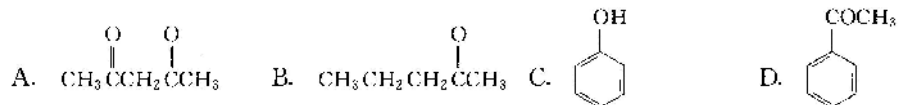


### 三、回答问题 (15分, 每题5分)

- 如何证明在邻羟基苯甲醇 (水杨醇) 中含有一个酚羟基和一个醇羟基?
- 试比较在酸和碱的介质中不对称酮的  $\alpha$  H 原子的活性, 并说明原因。  
 A.  $-\text{COCH}_3$  B.  $-\text{COCH}_2\text{R}$  C.  $-\text{COCHR}_2$
- 比较羰基的克莱门森还原和沃尔夫-基施纳-黄鸣龙还原的适用范围, 并举例。

### 四、鉴别题 (5分)

请用化学方法鉴别下列各化合物:



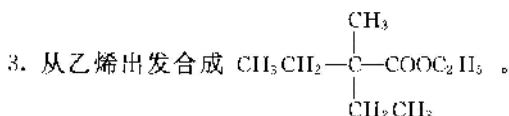
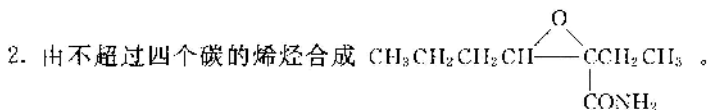
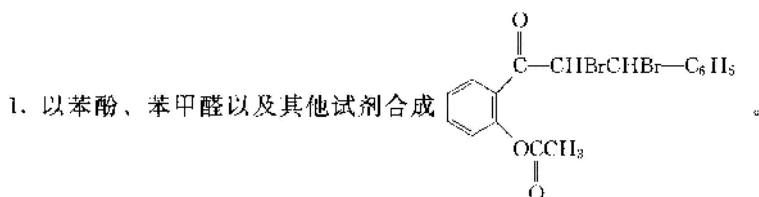
### 五、推测题 (20分)

1. 一个光学活性物质 A, 分子式为  $\text{C}_8\text{H}_{12}$ ; A 用钨催化氢化, 生成化合物 B( $\text{C}_8\text{H}_{18}$ ), B 无光学活性; A 用 Lindlar 催化剂 ( $\text{Pd}/\text{BaSO}_4$ ) 小心氢化, 生成化合物 C( $\text{C}_8\text{H}_{14}$ ), C 也为光学活性物质。A 在液氨中与钠反应生成光学活性体 D( $\text{C}_8\text{H}_{14}$ )。请推测 A、B、C、D 的结构, 并写出推测的过程。(7分)

2. 某一碱性化合物 A( $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$ ), 可以被臭氧分解得到甲醛, A 经催化氢化生成化合物 B( $\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}$ ), B 也可以由乙酰胺加溴和氢氧化钠溶液得到。用过量碘甲烷处理 A 转变成盐 C( $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{NI}$ ), C 用湿的氧化银处理, 随后热解给出 D( $\text{C}_5\text{H}_8$ ), D 与丁炔二酸二甲酯反应给出 E( $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4$ ), E 经钡脱氢得 3-甲基苯二酸二甲酯, 试推出 A~E 所有化合物的结构, 并写出由 C 到 D 的反应机理。(7分)

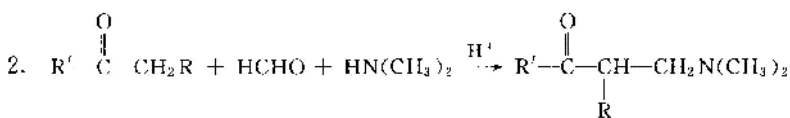
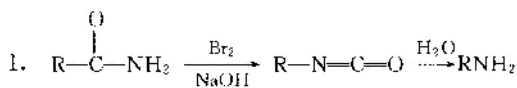
3. 化合物 A( $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ ) 与酸共热生成化合物 B( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ), B 经溴氧化和还原水解生成化合物 C( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ), C 的  $^1\text{H}$  NMR 只有一个信号:  $\delta 2.1$ , 单峰。化合物 A 的  $^1\text{H}$  NMR 为:  $\delta 0.90$  (9H, s),  $\delta 1.10$  (3H, d),  $\delta 3.40$  (1H, q),  $\delta 4.40$  (1H, s)。试推测化合物 A、B、C 的结构。(6分)

### 六、合成题 (无机试剂任选) (20分, 每题 5分)



4. 由苯酚出发合成 5-叔丁基-2-甲氧基苯基乙醛。

### 七、机理题 (16分, 每题 8分)



### 八、实验题 (20分)

1. 针对乙酰乙酸乙酯制备实验, 请回答下面问题: (10分)

(1) 在乙酰乙酸乙酯制备实验中, 加入 50% 醋酸与饱和食盐水的目的是什么? (2分)

(2) Claisen 酯缩合反应的催化剂是什么? 在乙酰乙酸乙酯制备实验中, 为什么可以用金属钠代替? (2分)

(3) 什么是互变异构现象? 请写出乙酰乙酸乙酯的两种互变异构体, 如何用实验证明乙酰乙酸乙酯的两种互变异构体的平衡混合物? (4分)

(4) 如何通过乙酰乙酸乙酯合成下列化合物? (2分)

① 2-庚酮 ② 3-甲基 4 氧代戊酸

2. 针对萃取实验回答下面问题: (10分)

(1) 简述萃取实验的原理。(2分)

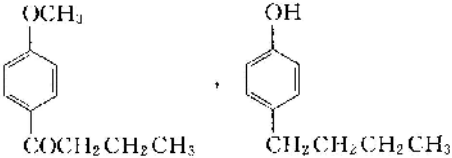
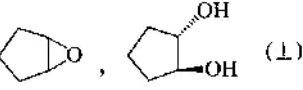
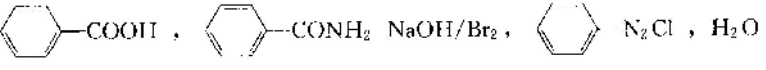
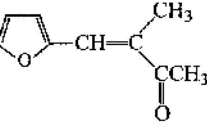
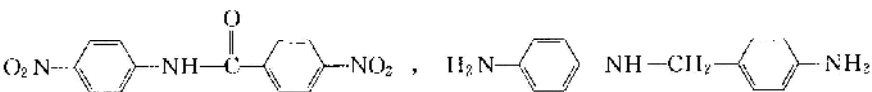
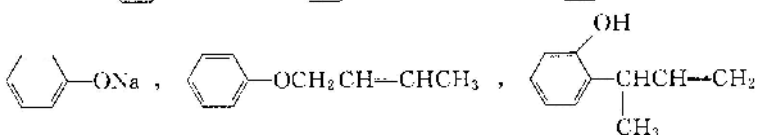
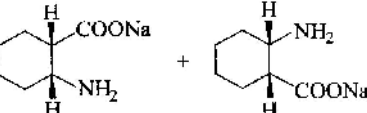
(2) 选择的萃取剂应符合哪些要求? (2分)

(3) 萃取操作一般包含哪些步骤? (4分)

(4) 萃取操作注意事项有哪些? (2分)

## 2009 年入学考试真题答案

### 一、完成反应式

- 
- 
- 
- 
- 
- 
- 

### 二、选择题

1. A 2. D 3. B 4. A 5. B 6. C 7. D 8. D 9. A 10. B 11. C 12. C  
13. A 14. C 15. C

### 三、回答问题

1. ① 加入  $\text{FeCl}_3$ , 若显色 (蓝色), 表明有酚羟基存在;

② 将邻羟基苯甲醇分别与  $\text{NaHCO}_3$  和  $\text{NaOH}$  作用，该物质不溶于  $\text{NaHCO}_3$  而溶于  $\text{NaOH}$ ，酸化后又能析出，表明该物质显弱酸性（进一步证明有酚羟基）；

③ 与卢卡斯试剂反应，溶液变浑浊（证明有醇羟基，酚微溶于水）。

2. 酸性条件下： $C > B > A$ ；酸性条件下羰基质子化并转化成烯醇式。

碱性条件下： $A > B > C$ ；碱性条件下  $\alpha\text{-H}$  作为质子离去，形成碳负离子。

3. 克莱门森还原——适用对酸不敏感的化合物，如： $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CO—CH}_3$ ，就不能用此方法，含有一  $\text{NO}_2$  也被同时还原。

沃尔夫-基施纳-黄鸣龙反应——适用对碱不敏感的化合物，如：含有羧基等就不行。

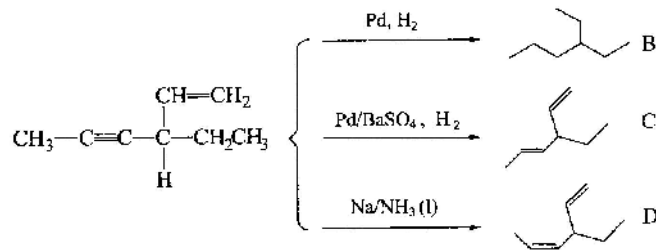
#### 四、鉴别题

用  $\text{FeCl}_3$ ，有显色反应的是 A 和 C，并且能使溴水褪色无沉淀的是 A，有白色沉淀的是 C。B 和 D 加入饱和的  $\text{NaHSO}_3$  溶液，有结晶出现的是 B。

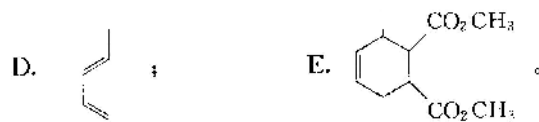
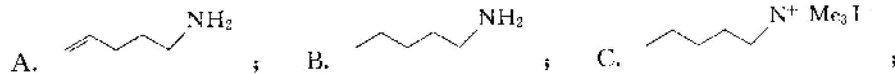
#### 五、推测题

1. 化合物 A 中含有碳碳三键和碳碳双键，三键不能位于端基，A 是光学活性体，其中应含有手性碳原子： $\text{—C}\equiv\text{C—}$ ， $\text{—C=C—}$ ， $\text{C}^*$ 。A 还原到 B，光学活性消失，说明 A

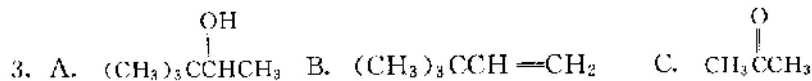
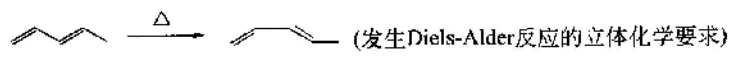
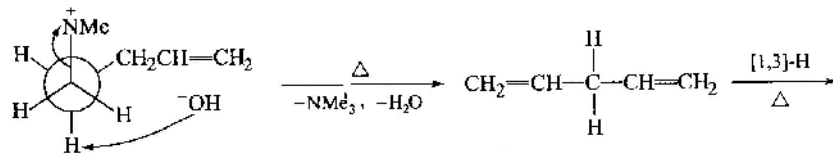
中手性碳原子与不饱和键相连。所以 A 的结构应为： $\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{C—C}\begin{matrix} \text{CH—CH}_2 \\ | \\ \text{H} \end{matrix}\text{—CH}_2\text{CH}_3$ 。



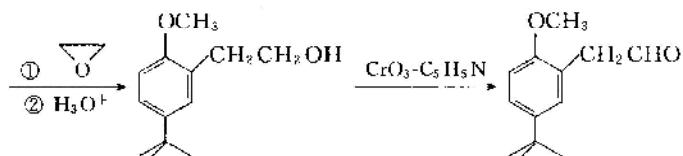
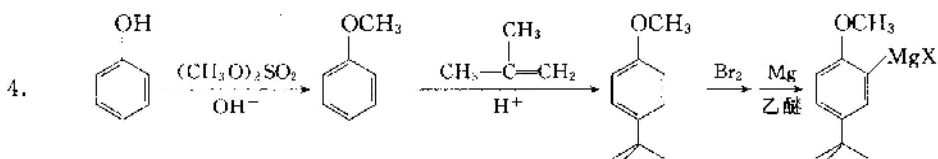
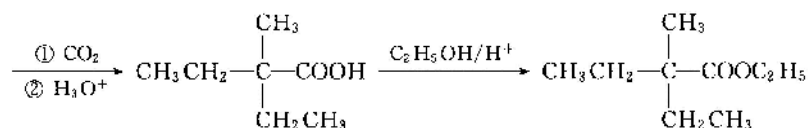
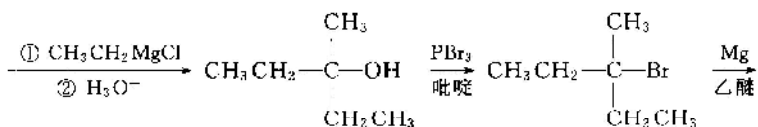
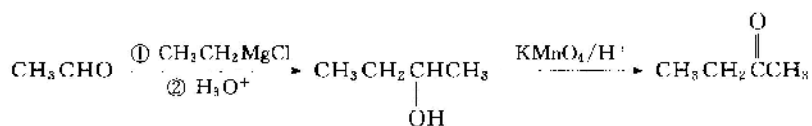
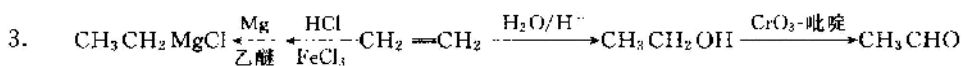
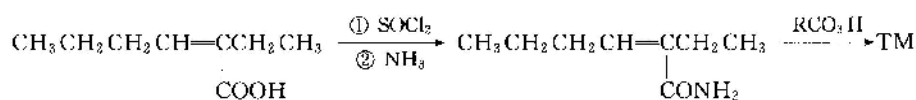
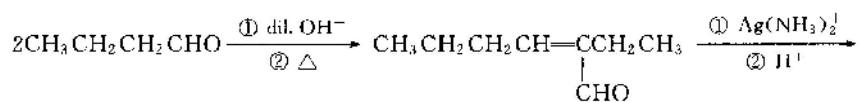
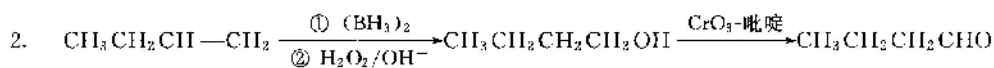
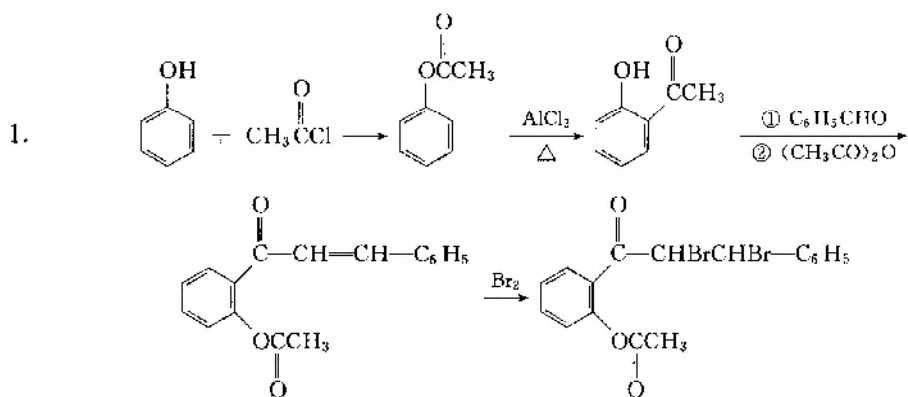
2. A~E 的结构为：



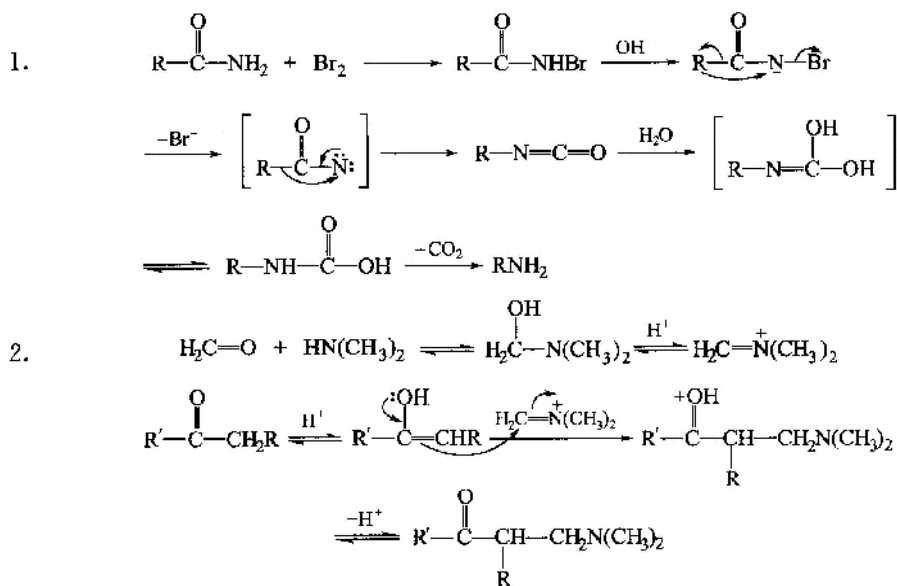
C 到 D 的反应机理如下：



## 六、合成题



## 七、机理题

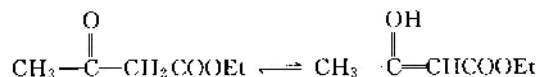


## 八、实验题

1. (1) 因为乙酰乙酸乙酯分子中亚甲基上的氢比乙醇的酸性强得多 ( $pK_a = 10.654$ ), 反应后生成的乙酰乙酸乙酯的钠盐, 必须用醋酸酸化才能使乙酰乙酸乙酯游离出来。用饱和食盐水洗涤的目的是降低酯在水中的溶解度, 以减少产物的损失, 增加乙酰乙酸乙酯的收率。

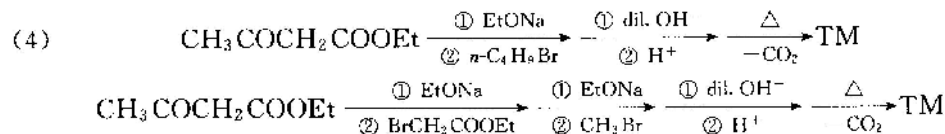
(2) 该缩合反应的催化剂是醇钠。在乙酰乙酸乙酯的合成中, 因原料为乙酸乙酯, 而试剂乙酸乙酯中含有少量乙醇, 后者与金属钠作用则生成乙醇钠, 故在该实验中可用金属钠代替。

(3) 在一定条件下, 两个构造异构体可以迅速地相互转变的现象, 称为互变异构现象。乙酰乙酸乙酯的两种互变异构体:



实验证明方法:

- ① 用 1%  $\text{FeCl}_3$  溶液, 能发生颜色反应, 证明有  $\text{C}=\text{C}$  结构存在。
- ② 用  $\text{Br}_2/\text{CCl}_4$  溶液, 能使溴褪色证明有  $\text{C}=\text{C}$  结构存在。
- ③ 用  $\text{NaHSO}_3$  溶液, 有胶状沉淀生成证明有  $\text{C}=\text{O}$  结构存在 (亦可用 2,4-二硝基苯肼试验)



2. (1) 利用溶质在互不相溶的溶剂里的溶解度不同, 用一种溶剂把溶质从它与另一种溶剂所组成的溶液中提取出来的方法。

(2) 与原溶液中的溶剂互不相溶; 对溶质的溶解度要远大于原溶剂。

(3) ① 萃取在分液漏斗中进行。将被萃取液和萃取剂 (一般为被萃取液体积的 1/3) 依次从上口倒入漏斗中, 塞紧顶塞 (顶塞不能涂润滑脂)。

---

② 把分液漏斗倾斜，漏斗的上口略朝下，右手捏住漏斗上口颈部，用食指压紧盖子，左手握住旋塞，振荡。

③ 振荡后，保持漏斗倾斜，旋开旋塞，放出气体，使内外压力平衡（尤其是在漏斗内盛有易挥发溶剂如乙醚、苯等，或用碳酸钠溶液中和酸液时，振荡后更应注意及时旋开旋塞，放出气体）。

④ 将分液漏斗放回铁圈中静置。待两层液体完全分开后，打开顶塞，再将活塞缓缓旋开，下层液体自活塞放出至接收瓶。然后把上层液体从上口倒入另一个容器里。

(4) ① 振荡有时会形成稳定的乳浊液，可加入食盐至溶液饱和，破坏乳浊液稳定性。也可轻轻地旋转漏斗，使其加速分层。长时间静置分液漏斗，也可达到使乳浊液分层的目的。

② 在萃取过程中，将一定量的溶剂分作多次萃取，其效果要比一次萃取为好。