

山东大学

二〇一八年招收攻读硕士学位研究生入学考试试题

科目代码 835 科目名称 合成化学

(答案必须写在答卷纸上, 写在试题上无效)

一、综合分析 (共 7 题, 其中第 1 题 20 分, 其他每题 5 分, 共 50 分)

注: 如果涉及机理, 请写出各步可能的中间体, 并用弯箭头表示电子的转移。

1. 判断题 (共 10 题, 每小题 2 分, 共计 20 分)

(1) 下列碳正离子的稳定性次序是 ()

a. $E_1CH^+CH_3$ b. $(CH_3)_3C^+$ c. $(CH_3)_2CHCH_2^+$ d. CH_3^+

A. $d>c>a>b$ B. $a>b>c>d$ C. $b>a>c>d$

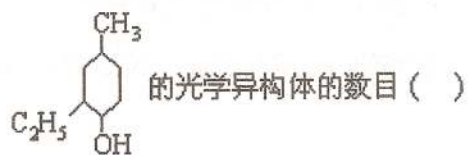
(2) 在室温下烷烃的各类氢原子氯化的相对速率以 $1^\circ: 2^\circ: 3^\circ=1: 4: 5$ 计, 正丁烷一氯代产物的产率是 ()

A. $CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$ 20%, $CH_3CH_2\overset{Cl}{CH}CH_3$ 80%

B. $CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$ 27.3%, $CH_3CH_2\overset{Cl}{CH}CH_3$ 72.7%

C. $CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$ 30%, $CH_3CH_2\overset{Cl}{CH}CH_3$ 70%

(3)

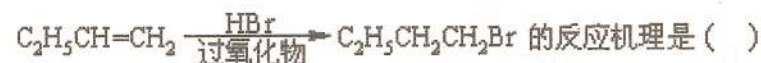


A. 6 B. 8 C. 4 D. 其他

(4) 下列说法正确的是 ()

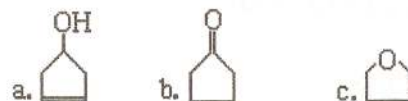
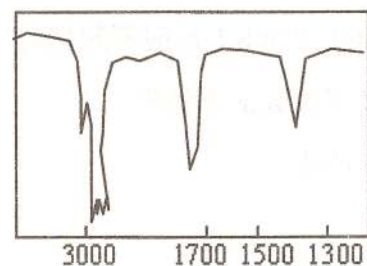
- A. 具有 C^* 的分子必定有旋光性。
- B. 旋光性分子必定有 C^* 。
- C. 无对称面的分子一定是手性分子。
- D. 有旋光性的分子必定是手性分子, 必定有对映异构体。
- E. 手性分子必定可观察到旋光性。
- F. 有 n 重旋转对称轴的分子一定是手性分子。
- G. 一对对映体, 其物理、化学性质都相同。

(5)



A. 亲电加成 B. 自由基型加成 C. 自由基型取代

(6) 与下面部分红外光谱图相符的化合物是 ()



(7) 化合物 (a) $C_6H_5NHCOCH_3$, (b) $C_6H_5COCH_3$, (c) C_6H_5Cl

硝化反应的难易次序为 ()

A. $a>b>c$ B. $c>b>a$ C. $a>c>b$

(8) 下列化合物分子中, 各种氢发生自由基取代难易的次序为 ()



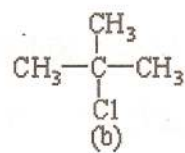
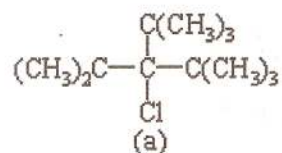
a b b c d e

A. a>b>c>d>e B. a>c>d>e>d C. e>d>c>b>a

(9) 当 2, 2, 6, 6-四甲基环己醇用酸处理时, 下列化合物 () 将是产物之一.

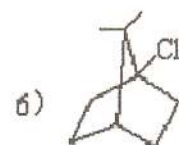
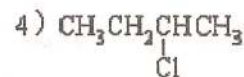
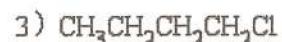
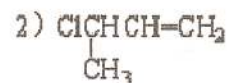


(10) 以下两种卤代烷与水作用发生 S_N1 反应, 下列哪种说法正确的是?

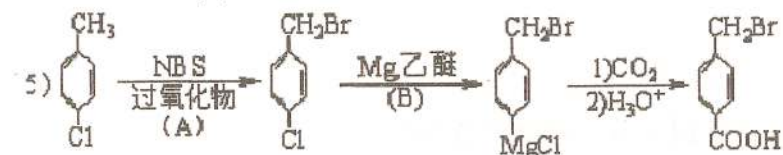
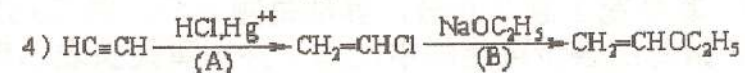
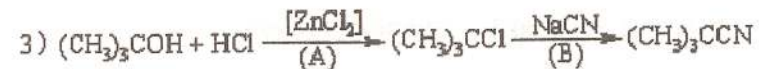
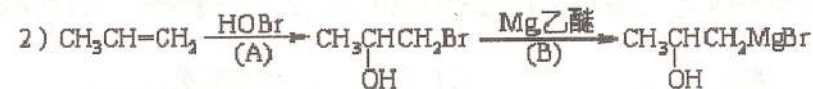


- 1) a 比 b 反应快, 因为溶剂分子较易攻击 a 中的 Cl 并把它推出去。
- 2) a 比 b 反应快, 因为 a 达到过渡态时, 空间张力比 b 有较大的消除。
- 3) a 和 b 的反应速率几乎一样, 因为空间效应对 S_N1 反应不起任何作用。
- 4) b 比 a 的反应快, 因为 b 形成的碳正离子较 a 的不稳定。
- 5) b 比 a 反应快, 因为 b 的空间张力较 a 的小。

2. 将下列化合物按与 NaI—丙酮反应的活性大小排列成序。



3. 下列各步反应中有无错误, 请指出错在何处:



4. 在下列反应中, 哪些是按 S_N2 机理进行的反应? 哪些是按 S_N1 机理进行的反应?

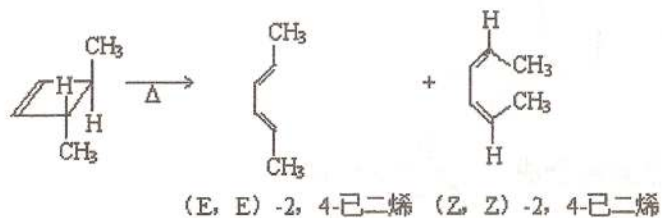
- 1) 产物的绝对构型完全转化
- 2) 有重排产物
- 3) 产物的构型部分转化
- 4) 碱的浓度增加, 反应加快
- 5) 叔卤代烷反应速率大于伯卤代烷
- 6) 反应机理只有一步
- 7) 进攻试剂亲核性愈强反应速率愈大
- 8) 增加溶剂的含水量反应明显加快。

5. 一旋光性卤化物 A(C₄H₉Cl)。当用 NaOH 醇溶液处理后得化合物 B(C₄H₉)。B 与 Br₂ 的四氯化碳溶液反应得一种没有光学活性产物 C(C₄H₉Br₂)。试推测 A, B, C 的结构。

6. 由下列化合物的分子式和 ¹HNMR 数据, 推测结构, 并适当解释。



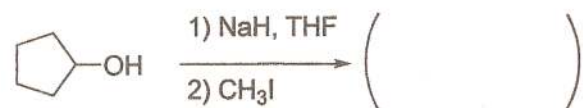
7. 反式-3,4-二甲基环丁烯顺旋开环有两种方式:



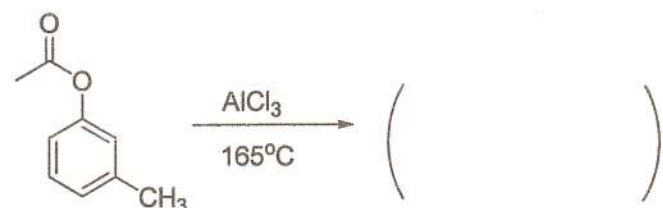
实际上只得到(E, E)-2,4-己二烯, 解释并写出反应过程。

二、基本反应及机理 (共 12 题, 共 50 分. 其中, 1-8 题写出主要产物, 每题 3 分, 计 24 分; 9-12 题, 写出主产物及反应机理, 共 26 分。)

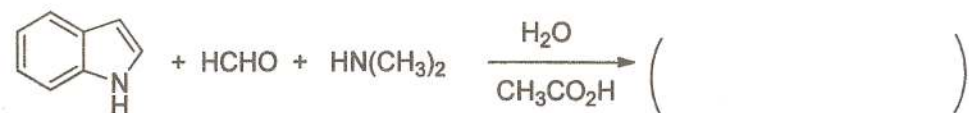
1.



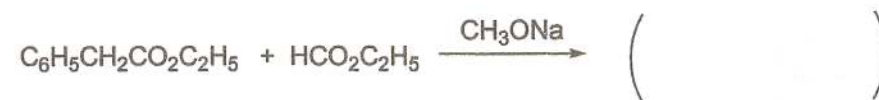
2.



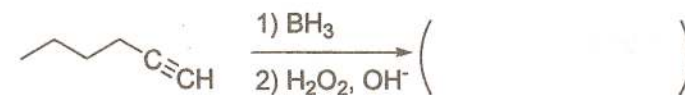
3.



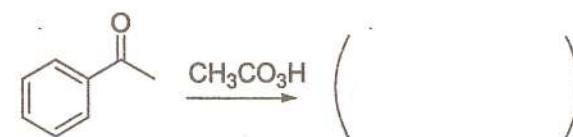
4.



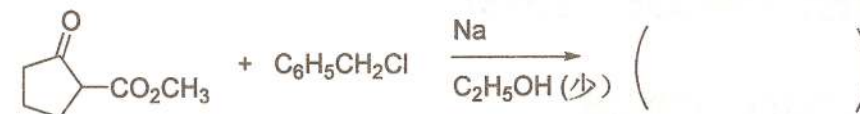
5.



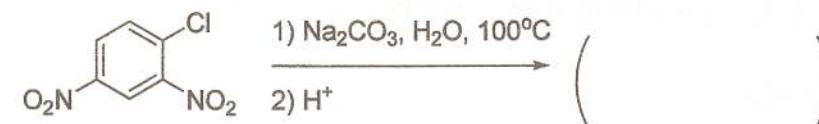
6.



7.

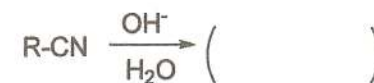


8.



以下 9-12 题: 写出主要产物及反应机理 (26 分)。

9. 腈的碱催化水解 (6 分)。



10. (6分)。

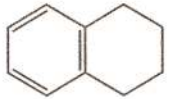


11. 乙酸乙酯的 Claisen 缩合反应 (7分)。

12. (7分)。



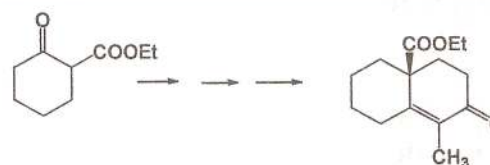
三、合成题 (共 10 题, 每题 5 分, 共 50 分)


- 以丙烯为原料合成正己烷(无机试剂任选)。
- 以环己醇为原料合成: 1, 2, 3-三溴环己烷。
- 以  为原料与其它试剂合成邻氨基苯甲酸。
- 按指定原料合成下列化合物:



6. 以甲苯为原料合成邻硝基苯甲酸。

7. 以以下起始物与适当原料, 合成目标化合物:



8. 以环戊二烯与烯丙基溴为原料合成: 

9. 以环己醇为原料与其它试剂合成 6-羟基己酸。

10. 以环己醇为原料与其它试剂合成:

