

山东大学

二〇一七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

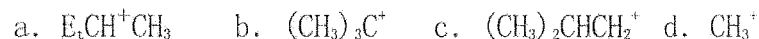
(答案必须写在答卷纸上, 写在试题上无效)

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

(2) 3, 3, 3-三氟丙烯与 HCl 的加成产物是 ()



(3) 化合物 (a) 苯 (b) 均三甲苯 (c) 对二甲苯 (d) 间二甲苯 (e) 甲苯发生亲电取代反应的速率顺序为 ()

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

(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。

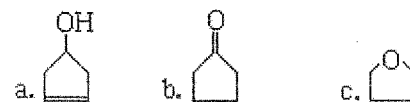
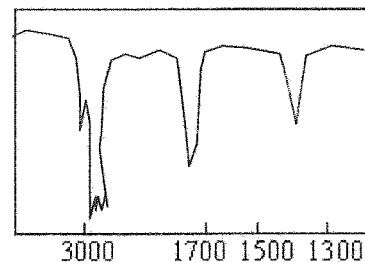
G. 一对对映体, 其物理、化学性质都相同。

(5) 下列化合物进行亲电加成反应的活性次序是 ()

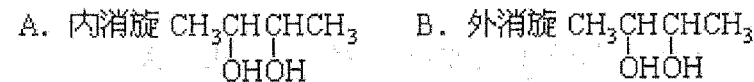


A. $a>c>b>d$ B. $c>a>b>d$ C. $c>a>d>b$

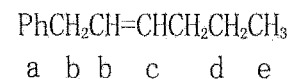
(6) 与下面部分红外光谱图相符的化合物是 ()



(7) 稀、冷的碱性 KMnO_4 与顺-2-丁烯反应产物是 ()



(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 ()

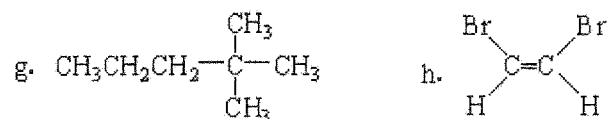
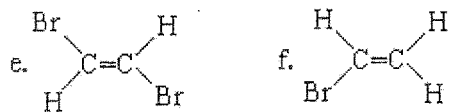
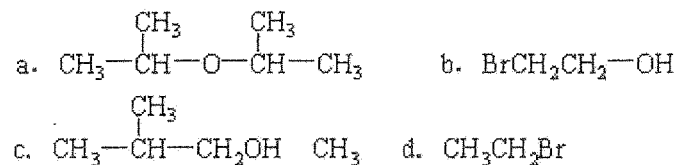


A. $a>b>c>d>e$ B. $a>c>d>e>d$ C. $e>d>c>b>a$

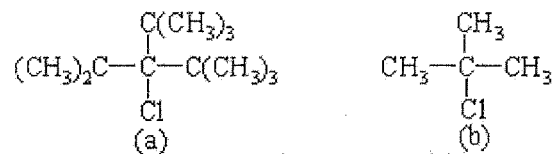
(9) 当 2, 2, 6, 6-四甲基环己醇用酸处理时, 下列化合物 () 将是产物之一。



(10) 以下化合物中, 只含有一种等性质子的化合物是 (); 含有两种等性质子的化合物是 (); 含有三种等性质子的化合物是 (); 含有四种等性质子的化合物是 ()



2. 以下两种卤代烷与水作用发生 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应, 下列说法不正确的是?



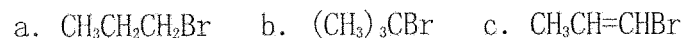
- 1) a 比 b 反应快, 因为溶剂分子较易攻击 a 中的 Cl 并把它推出去。
- 2) a 比 b 反应快, 因为 a 达到过渡态时, 空间张力比 b 有较大的消除。
- 3) a 和 b 的反应速率几乎一样, 因为空间效应对 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应不起任何作用。
- 4) b 比 a 的反应快, 因为 b 形成的碳正离子较 a 的不稳定。
- 5) b 比 a 反应快, 因为 b 的空间张力较 a 的小。

3. 写出 1,4-二苯基-1,3-丁二烯加 1 分子溴的所有可能产物的结构式, 说明动力学控制产物和热力学控制 (平衡控制) 产物。

4. 在下列反应中, 哪些是按 $\text{S}_{\text{N}}2$ 机理进行的反应? 哪些是按 $\text{S}_{\text{N}}1$ 机理进行的反应?

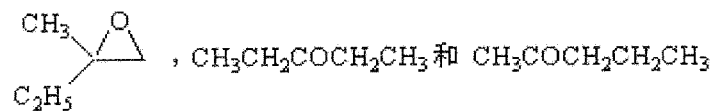
- 1) 产物的绝对构型完全转化
- 2) 有重排产物
- 3) 产物的构型部分转化
- 4) 碱的浓度增加, 反应加快
- 5) 叔卤代烷反应速率大于伯卤代烷
- 6) 反应机理只有一步
- 7) 进攻试剂亲核性愈强反应速率愈大
- 8) 增加溶剂的含水量反应明显加快。

5. 用化学方法区别下列各组化合物。

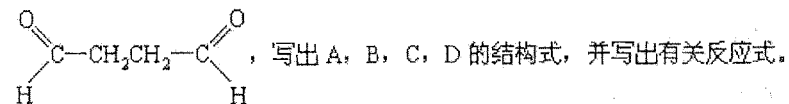


6. 为下列反应提出合理的反应机理:

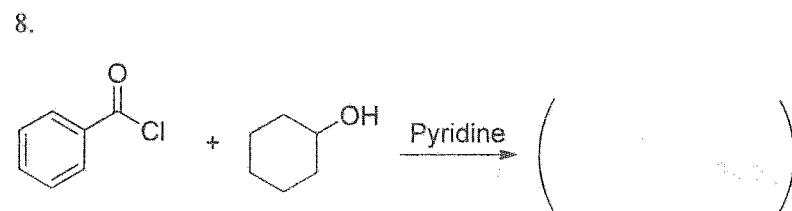
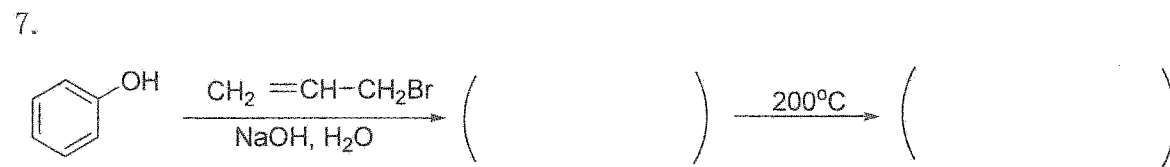
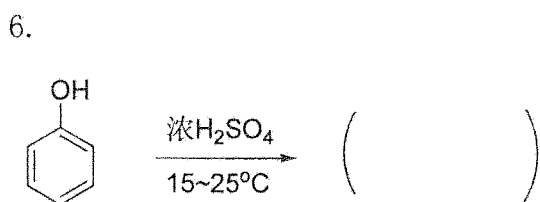
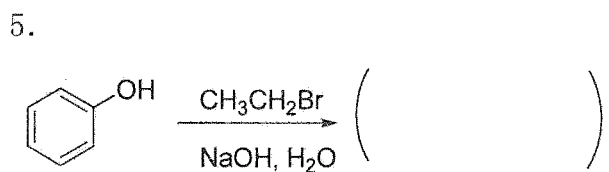
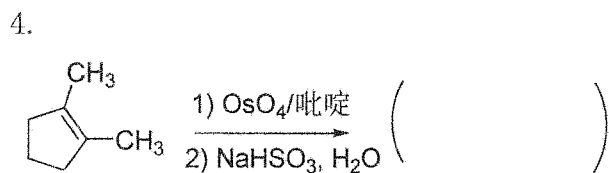
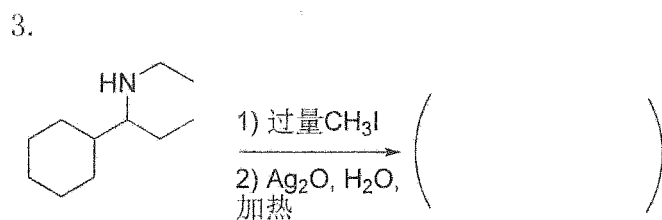
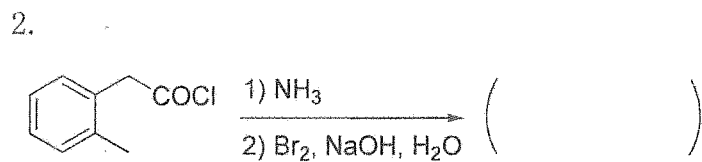
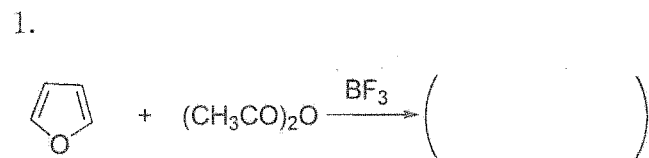
2-丁酮与重氮甲烷作用, 生成三种产物:



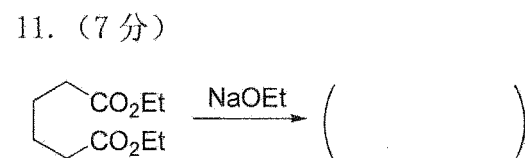
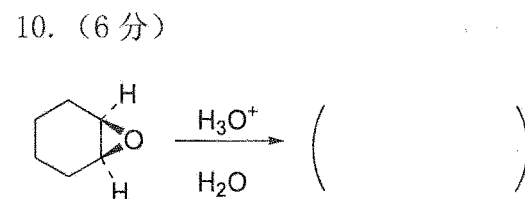
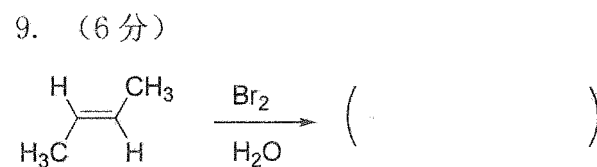
7. 化合物 A (C_7H_{12}) 与 KMnO_4 溶液回流得环己酮和一种气体。A 在酸作用下能转变成稳定的异构体 B。B 经臭氧化得到 $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}(\text{CH}_2)_4\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{H}$ 。B 与 Br/CCl_4 反应得到 C, C 在 $\text{NaOH}/\text{乙醇}$ 中共热得到 D (C_7H_{10})。D 经 O_3 氧化并进而水解得到 $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{CHO}$ 和



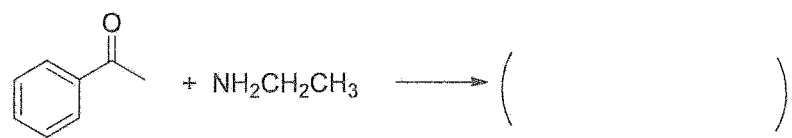
二、基本反应及机理 (共 12 题, 共 50 分, 其中, 1-8 题写出主要产物, 每题 3 分, 计 24 分; 9-12 题, 写出主产物及反应机理, 共 26 分)



以下9-12题：写出主产物及反应机理（26分）。



12. (7分)



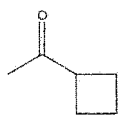
三、合成题 (共 10 题, 每题 5 分, 共 50 分)

1. 完成下列转化:

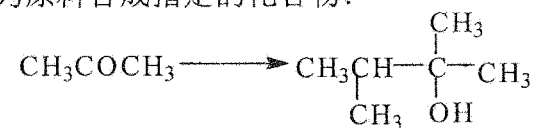


2. 以苯为原料合成 2, 4, 6-三溴苯甲酸。(反应试剂任选)

3. 用乙酰乙酸乙酯为原料合成:(反应试剂任选)

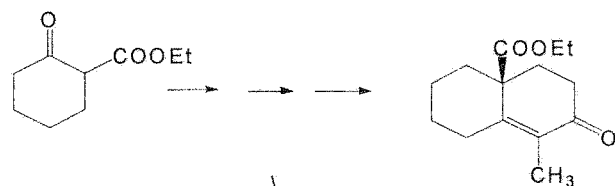


4. 以丙酮为原料合成指定的化合物:

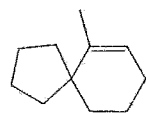


5. 以 $\text{FCH}_2\text{COCH}_3$, $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$ 为原料合成指定的化合物:
 $\text{FCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{COCH}_3$

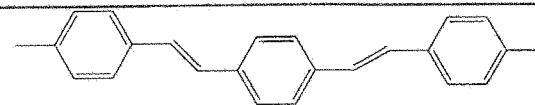
6. 以指定起始物与其它适当原料, 合成目标化合物:



7. 由环戊酮合成:



8. 以对二甲苯及对甲苯甲醛为原料与其它试剂合成:



9. 以苯和 1-氯丙烷为原料(无机试剂任选)合成 1-氯-2-苯丙烷
[$\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_3$].

10. 以苯为原料(其它试剂任选)合成 2-溴丙苯 [$\text{o-Br-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$].