

化学复习参考资料

日本著名大学研究生院

《化学入学试题选编》

68年度——70年度



化学复习参考资料

日本著名大学研究生院

《化学入学试题选编》

68年度—78年度

一九七九·八

目 录

一、有机化学试题选编

1~21题解

1-51

二、生物化学试题选编

1~44题解

52-114

三、70~78年度化学试题选编

70年度东北大学理学·化学

115-131

71年度九州大学理学·化学

132-148

72年度北海道大学药学

149-174

73年度东北大学理学·化学

175-192

74年度九州大学理学·化学

193-213

75年度九州大学理学·化学

214-233

76年度九州大学理学·化学

234-256

77年度东北大学理学·化学

257-279

78年度东京大学理学·生化

280-294

78年度大阪大学工学·化工

295-324

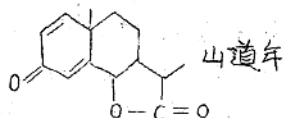
一、有机化学试题选编

1. 试举出实例简单地说明下列的语句：

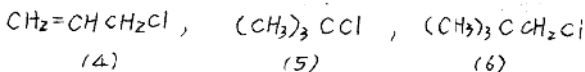
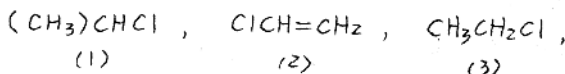
A) 旋光化合物的析解；

B) 不对称合成。

2. 以山道年为例说明双烯酮—酚重排。



3. 对于下列的6种氯化物，试回答下列问题。



A) 分别选择出 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应活性高的2种氯化物和 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应活性高的2种氯化物。

B) 选出对于 $\text{S}_{\text{N}}1$ 、 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应的2种氯化物活性还低的氯化物，分别论述活性低的理由。

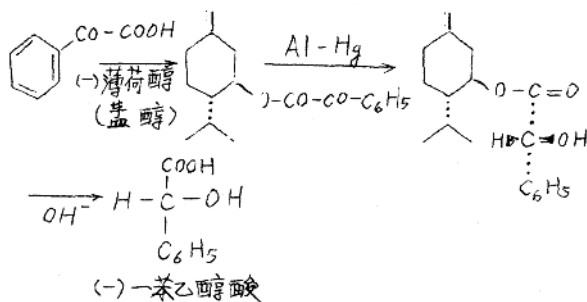
C) 从分别对应于氯化物 (1)、(2)、(3)、(4)、(5) 的醇，叙述合成方法。

—— 解 答 ——

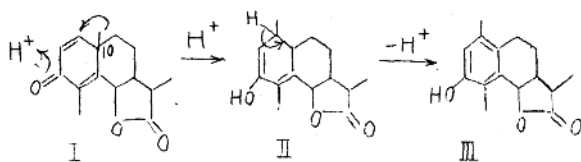
1. A) 将旋光性对映体的混合物分离成为各单旋光异构体，就叫做析解（或析分）。和用结晶形状的不同进行析分的方法，和利用生物反应进行析分的方法也是早就知道的，但最一般性的方法是使之和旋光性物质结合而成非对映体，由于利用

两者的物理性质的不同而重结晶,并用色谱方法分离。例如,合成的dl-硫辛酸在天然的麻黄素和盐中经过中间阶段的羧酸,根据两者在乙醚中的溶解度的差异,将d体和l体分解。

B) 在合成化合物中引入新的不对称中心时,不是dl体,而只是直接以一种旋光性化合物优先地进行合成。这中还有酶反应等,但一般性的方法是使原料和旋光性化合物结合而在反应点的周围形成依靠立体化学性的关系,在此基础上被采取,使之发生立体特异(或称定向)性的反应方法。例如,根据下列的反应被合成的苯乙醇酸(扁桃酸)可能是(-)体更多些。

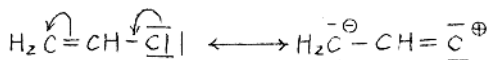


2. 6元环双烯酮在酸性条件下易于进行芳香化,而转变成酚。这时,在唯一酮和碳有2个取代基的场合,其中的一个向α位进行重排。山道年 的10位上的甲基进行重排而形成Ⅲ那样的酚。

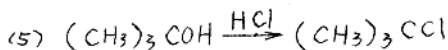
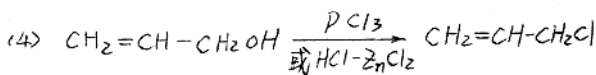
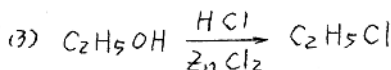
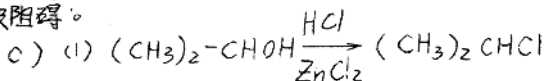


3. A) S_N1 (4), (5) S_N2 (3), (4)

B) (2), 由于乙烯基的电子云密度较大, 因而 C-Cl 的断裂是困难的, 又由于用下基那样的共振而使其稳定, 就变得不活泼。

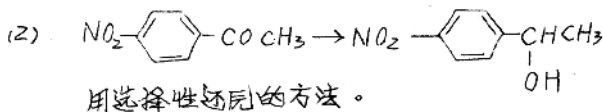
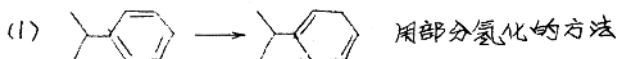


由于(6)是一级碳, 根据失去氯的负离子不能期望它稳定化而难于进行 S_N1 。而由于邻接基团的立体障碍大的而 S_N2 也被阻碍。



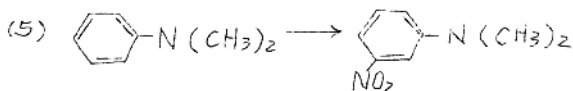
(68年度 大阪大学 药学)

4. 带有选择性(或特异)的反应. 试回答下列各项问题。

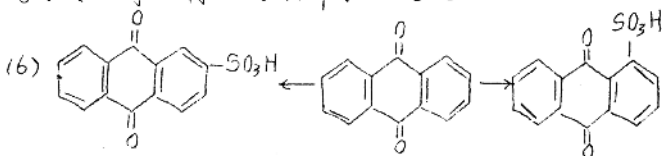


将芳香族硝基还原到羟胺为止的还原方法。

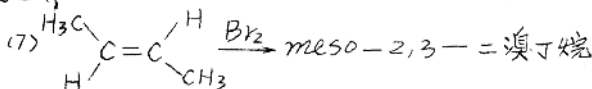
(4) 说明在环己=醇-1,2 中它的反型比顺型难于被氧化的理由。



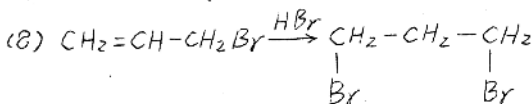
易于发生间位硝化的条件和它的理由。



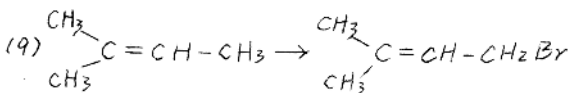
发生1-磺化的场合和2-磺化的场合的反应条件的差异。



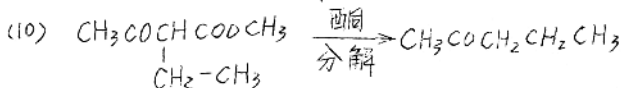
不生成顺型的溴丁烷的理由。



HBr的加成如上述方向发生的反应条件。



不发生加成而发生双键的邻位溴化的方法。



由于以酸分解为主，而使之发生酮分解的反应条件。

5. 对于下列记载的呈色反应的发色机制, 写出其反应式, 并进行说明。

(1) 在间苯胺的稀盐酸溶液中加入亚硝酸钠, 充分振荡混合之后, 如果加入 β -萘酚溶于 NaOH 水溶液, 就变为橙红色。

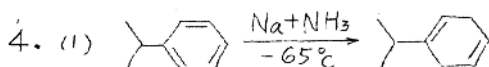
(2) 在石炭酸中加入含有亚硝酸的浓硫酸振荡混合, 放置数分钟之后, 加水变成红褐色, 若其中加入 NaOH 溶液呈碱性, 则变成兰绿色。

(3) 在邻苯二甲酸酐中加入间苯二酚及浓 H_2SO_4 , 在 130°C 加热数分钟, 冷却后, 用水稀释, 若加入 NaOH 溶液呈碱性, 则发生黄绿色的荧光。

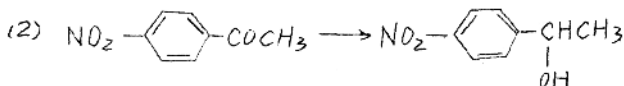
(4) 在苯乙酮的乙醇溶液中加入 p -二甲氨基苯甲醛的乙醇溶液和 NaOH 溶液, 若加热, 则显橙色。

(5) 在醋酸乙酯中加入羟胺盐酸盐和 NaOH 的乙醇溶液, 加热一会儿之后, 加入稀盐酸进行酸化, 若加入 FeCl_3 溶液, 则呈紫色。

〈 解 答 〉



这个反应是用碱金属和液氨(或胺)将芳香环部分还原(Birch还原)的实例。用这个反应发生新的氢原子, 进行1, 4-加成。

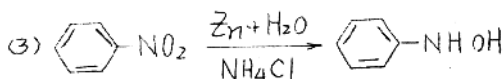


(a) 对应于在 $\text{Al}(\text{OR})_3$ 和苯(甲苯)中加热羰基化合物而还原醇的方法:(Meerwein-Ponndorf还原)。

在 $Al(OR)_3$ 中最好使用异丙醇铝。这个反应是将羰基还原成醇的极好的方法，而伴随着缩合等付反应少，同时同分子中，即使含有硝基、卤素、双键，为了不还原这些，也常常被用作羰基的特异性还原剂。

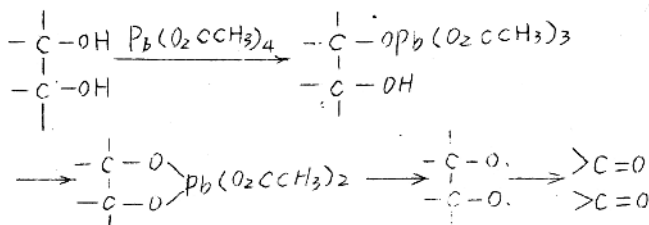
(6) 用 $LiAlH_4$ 、 $NaBH_4$ 还原

付反应少，其收率一般较高。在同一分子内即使含有双键、卤素，也可能还原这些基团并不加以保护。 $NaBH_4$ 也不还原硝基。由于 $LiAlH_4$ 还原硝基的能力比起对抗还原硝基的能力比羰基还强，所以只还原羰基而不还原硝基，这是可能的。



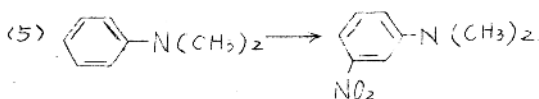
在实验室里，如果在弱碱性中用锌粉还原硝基苯，就可以使硝基还原到停留在苯羟胺的阶段。这时，氯化钙—锌粉 (pH 10.5 - 10.7) 或者氯化钙—锌粉 (pH 8-9) 进行组合而还原硝基物。

(4) 在反应的中间，由于取下图那样的环状结构，难于形成那个反型=醇显然反应速就变慢了。



这是在四醋酸铅的代表性中的重要反应。它和 α -二醇作用，使其断裂开环就生成羰基化合物。用发明者的名字，

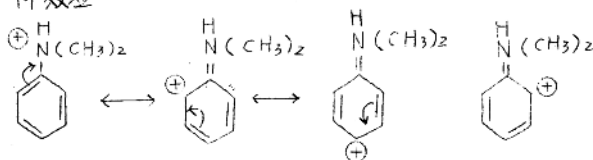
叫做Griege的开裂反应。



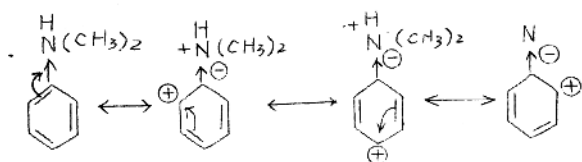
条件: HNO_3 和 H_2SO_4 , 在 25°C 以下。

理由: 因为浓缩混合酸的酸浓度, 所以就促进胺的离子化, 由于共轭效应、诱导效应都使 NO_2^+ 硝化是间位定位性。但是, 这时增加、减少酸的浓度, 于是就可以使之进行邻、对位硝化。

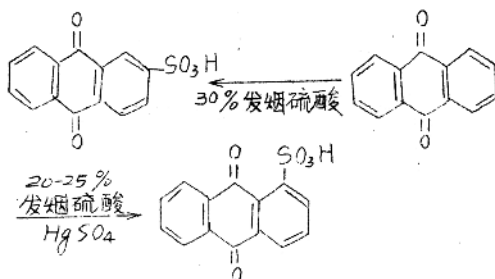
M 效应



I 效应

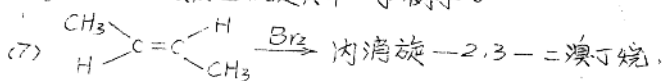


(6)

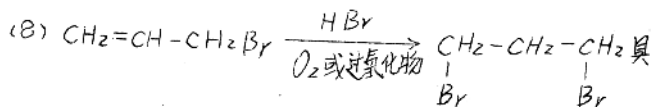
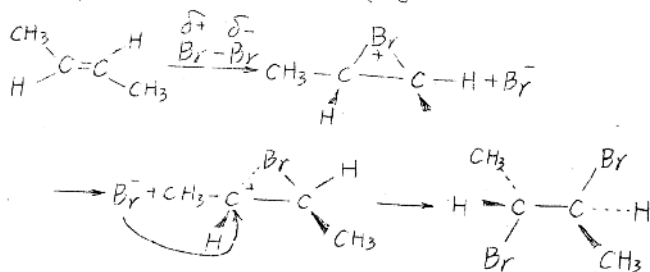


一般说, 硝化是在过量的浓硫酸、或者在发烟硫酸中进行。

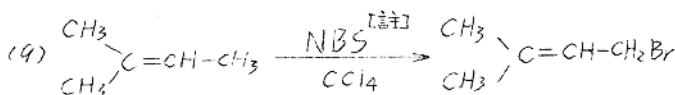
发生磺化的位置由在芳香族中已经存在(先在基团)的取代基等的静电效应所决定,但若加入催化剂,则可以磺化到完全不同的位置。该反应就是其中一个例子。



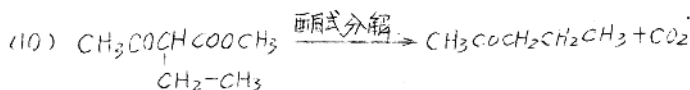
在离子反应中,对于双键的加成,通常由阳离子进攻开始。在这种反应的情况下,首先,溴正离子对于双键加成而生成环状溴正离子(π-络合物);然后,溴负离子从另一个侧面相反的方向进攻与溴离子相连的正碳结合,伴随着配位反转而完成整个加成反应。因为在上述发生反式加成,所以从反丁烯-2不生成顺型溴加成物。



有不对称双键的化合物和卤化氢加成时,是HX中的H加在含氢原子多的碳原子上,叫做马尔柯夫尼科夫经验规则,但这个规则所服从的反应是离子型反应,发生反式加成。然而,主过氧化物或氧存在时,就发生相反的加成(异常加成)。这个效应被称之为与游离基有关的过氧化物效应。



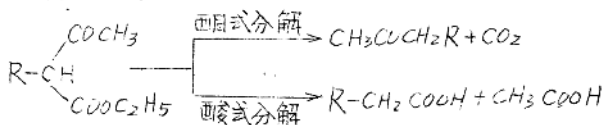
这个反应用光或过氧化物催化多半是与游离基有关的反应机制。



酮式分解的条件：用稀碱溶液、稀酸（硫酸、盐酸、磷酸、醋酸）水解。

置换 β -酮酸酯类，尤其乙酰乙酸酯的衍生物酮式分解或酸式分解是作为合成各种各样的酮或酸的衍生物的重要方法。

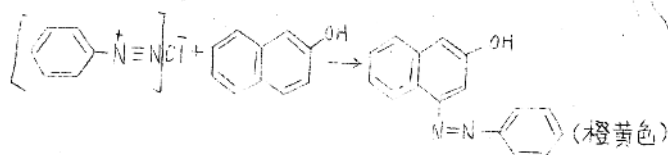
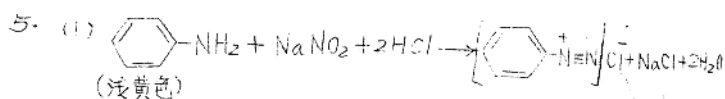
一般反应式如下：



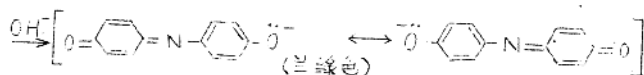
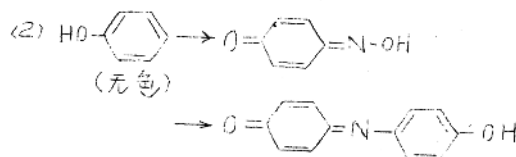
酸式分解的条件：用浓碱溶液、醇性苛性碱等水解。

两种分解的区别没有绝对的界限，在酸式分解中必伴随着一些酮式分解，但在酮式分解中也伴随着一些酸式分解。因此，一元羧酸类化合物的合成不生成付产物，丙二酸酯合成法是适当的。酮式分解作为合成乙酰乙酸酯的方法是独特的、重要的方法。

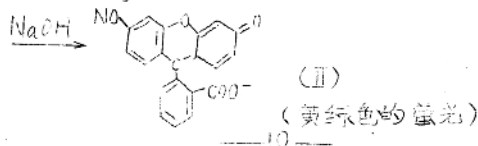
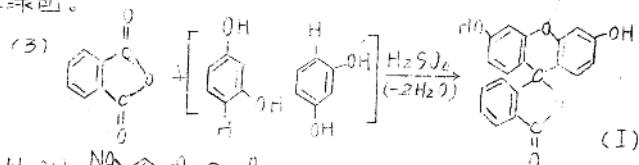
[注] NBS为溴化邻苯二甲酰亚胺的简称。



在芳香族一级胺作为偶氮色素的鉴定方法中，除了β-萘酚外，还可用N-甲基-α-萘胺、N-乙基-α-萘胺、N-(β-氨基乙基)-α-萘胺等试剂，这些(除β-萘酚以外)都是在酸性(pH=1~2)中进行缩合。



苯酚和亚硝酸反应：生成p-亚硝基化合物，由于用浓硫酸脱水作用，它就和过量的苯酚进行缩合形成聚酚等，而呈红褐色。它在碱性中，于是就形成负离子，呈绿色。

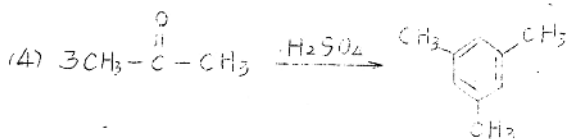
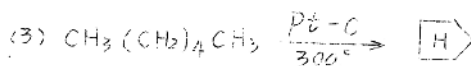
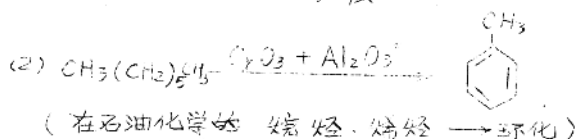
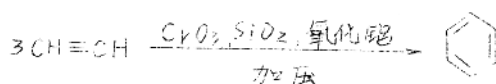
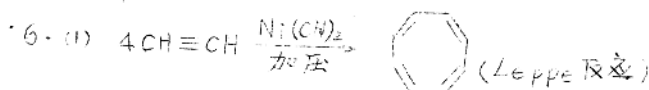


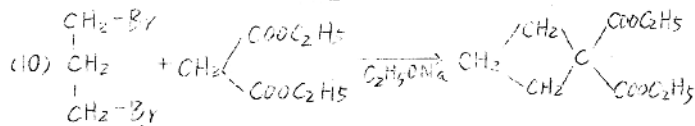
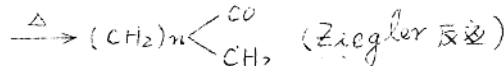
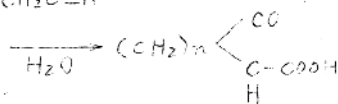
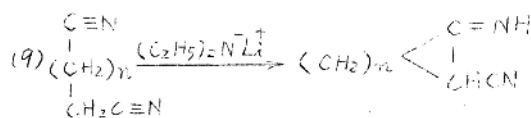
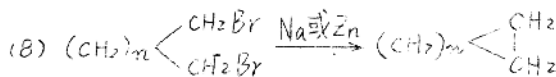
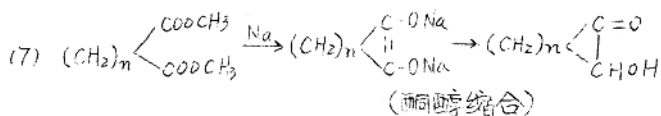
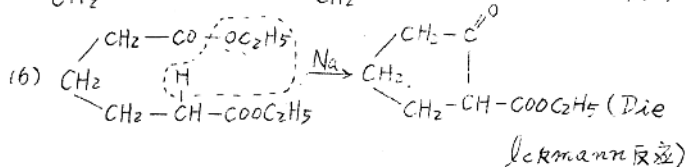
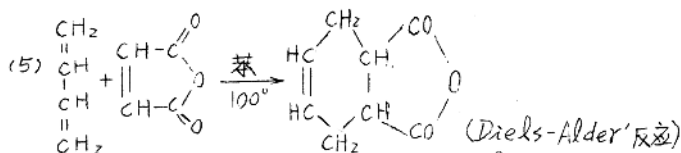
7. 在从原料到生成物进行反应的过程中, 反应历程(或称机制), 举出通常认为使之形成环状过渡状态(或环状的中间体)的2种反应, 关于从原料经过过渡状态(或环状中间体)而到生成物的路线, 用箭头和结构式或部分结构式书写表示之, 写出反应条件, 并根据关于成环的一般规律, 写出。

环状的过渡状态(含中间体)的环的大小最好取3元、4元、5元、6元环。

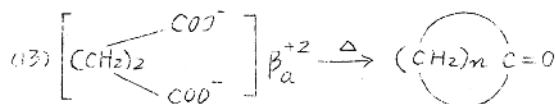
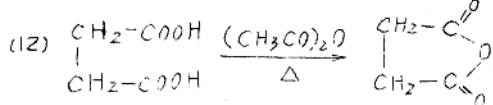
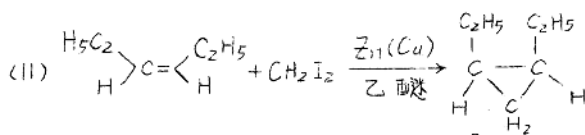
对于原料和生成物, 写出典型化合物的名称(国际命名或普通命名1种)。

<解答>



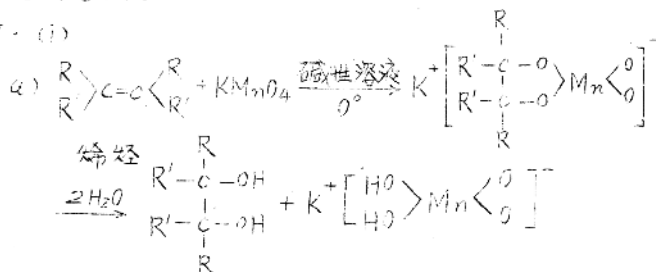


(环=酸=乙酯的合成)

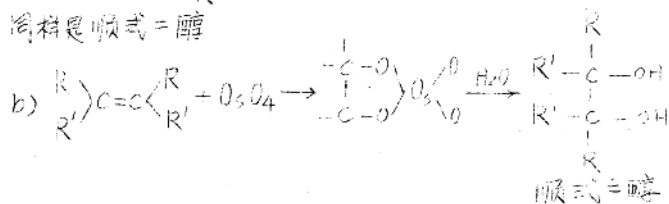


上述那样的环化反应多半是已知的，但最好是举出低于六元环的例子。

7. (i)



同样是顺式=醇



∵ a), b) 是双键的顺式加成，所以，作为中间体可能是环状络合物。而在 b) 中含有钨酸酯，由于从反应液里被分离，因此这个机制是妥当的。