

 名校考研试题精选系列

有机化学

学习与考研指津

吴范宏 ©主编

第二版



华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS



華東理工大學出版社

EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

有机化学学习与考研指津 / 吴范宏主编. —2 版
—上海: 华东理工大学出版社, 2010. 7
(名校考研试题精选系列)
ISBN 978-7-5628-2843-3

I. ①有... II. ①吴... III. ①有机化学-研究生-入
学考试-自学参考资料 IV. ①062

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 117644 号

名校考研试题精选系列

有机化学学习与考研指津(第二版)

主 编/吴范宏

责任编辑/胡 景

责任校对/李 晔

封面设计/陆丽君

出版发行/华东理工大学出版社

地址: 上海市梅陇路 130 号, 200237

电话: (021)64250306(营销部) 64252174(编辑室)

传真: (021)64252707

网址: press.ecust.edu.cn

印 刷/常熟市华顺印刷有限公司

开 本/787 mm×1092 mm 1/16

印 张/21

字 数/614 千字

版 次/2006 年 4 月第 1 版

2010 年 7 月第 2 版

印 次/2010 年 7 月第 3 次

印 数/8071-11070 册

书 号/ISBN 978-7-5628-2843-3/O·227

定 价/39.80 元

(本书如有印装质量问题, 请到出版社营销部调换。)

第二版

前言

在我国大力提倡科技创新的今天,社会对高层次人才的需求有增无减。同时,全国重点大学都在努力建设成为研究型大学,也进一步提高了对研究生人才培养的规模。《有机化学学习与考研指津》第一版一经问世就受到莘莘学子的关注,部分学生使用后纷纷来电来信提出自己的建议与意见,间或有新学或备考学生询问改版计划。

为了适应新的形势与考试内容,满足各位学生复习“有机化学”的需要,我们决定对原书进行结构调整与内容更新,主要举措如下:

(1) 将原来的结构按照“总结、提高、训练、备考”的思路调整为四部分,即将结构调整“基本内容概述”、“本章重点与难点分析”、“复习备考实战训练”、“历年考研真题精析”。

(2) 在保留经典考题的基础上,用近年来的新考题替换原有考题。

(3) 增加全真实战机会,设置了四套不同院校的考研试卷并附参考答案供备考者练习。

本次改版由吴范宏担任主编。我们一如既往地感谢兄弟院校设计考题的同行们。限于水平,不当与不足之处,恳请读者指出(cbsch@ecust.edu.cn)。

编 者

2010年3月

前

言

近年来,参加研究生入学考试的人数与日俱增,而要在考试中取得好的成绩,一本合适的考研辅导书可以达到事半功倍的效果。同时,也基于帮助在读本科生解决学习“有机化学”课程时所遇到的困难与疑问,我们特地以华东理工大学、浙江大学和大连理工大学等国内近 28 所在化学化工方面较强的院校近几年来“有机化学”方面的考研试题为材料编写了本书,具有很强的针对性。不仅让考生了解到真题的题型与难度,而且还可以帮助读者拓展解题思路,提高分析问题和解决问题的能力。

全书按内容共分为 10 章。每章由“基本内容概述”、“历年考研试题精选”、“本章重点与难点回顾”、“习题”及“习题参考答案”五部分组成。“基本内容概述”部分是与本章有关的重要基本概念和基本知识。“历年考研试题精选”部分选择了一些有代表性的习题。题型广泛,有命名及写出结构式、选择和填空、简答、分离与鉴别、机理、合成、结构推断等,并给出了详细的答案,还说明了推理和分析的过程。旨在帮助读者建立合理的解题思路,提高解题技巧。“本章重点与难点回顾”部分是本书的特色所在。在总结分析各校历年考研试题出题情况的基础上,并结合自己多年来的教学经验,指出本章的重点、难点和与本章内容有关的主要解题技巧及规律。“习题”部分选择了一定量的各校历年来的考研试题,旨在强化读者对本章知识的理解,更有效地提高其解题的能力。每章习题后均附有答案,仅供参考。此外,在全书的最后部分,还安排了三套模拟试题及华东理工大学 2005—2006 年硕士研究生入学考试有关“有机化学”方面的试题(均附有参考答案),供读者练习之用。

本书由吴范宏主编。第 1 章由郑世红、薛晓莺编写;第 2 章由胡芳编写;第 3 章由徐师兵编写;第 4 章由肖繁花编写;第 5、6 章由秦川编写;第 7 章由詹静编写;第 8 章由巴露编写;第 9 章由杨雪艳编写;第 10 章由张巍编写;习题答案的复核由桂斌完成。参加录入工作的人员有奚倬勋、邵江勇、朱胜杰、顾松、毛圣婕、陈国美、胡群林、蔡毅、孙红利等。

本书在编写过程中,大部分的例题与习题参考了近 28 所院校的考研试题。在此,对这些院校及相关的教师表示衷心的感谢。限于编者水平,错误和不当之处,敬请读者予以批评指正。

编 者

2006 年 2 月

目 录

1 烃及卤代烃

1.1 基本内容概述/1

1.1.1 烃、卤代烃的结构特点和反应性/1

1.1.2 烃及卤代烃的命名/3

1.1.3 物理性质与结构的关系/3

1.1.4 烃类化合物的反应/3

1.1.5 烃及卤代烃的制备方法/11

1.2 本章重点与难点分析/14

1.2.1 烃类的自由基卤代反应/14

1.2.2 烯烃的亲电加成反应要点/14

1.2.3 炔氢/15

1.2.4 芳香性/16

1.2.5 苯环上的亲电取代反应和亲核取代反应活性/16

1.2.6 卤代烃的亲核取代反应及消除反应/17

1.3 复习备考实战训练/18

1.4 历年考研真题精析/34

2 含氧化合物——醇、酚、醚

2.1 基本内容概述/51

2.1.1 醇、酚、醚的制备/51

2.1.2 醇、酚、醚的反应/55

2.2 本章重点与难点分析/59

2.2.1 醇、酚、醚的沸点及熔点/59

2.2.2 酚的酸性/59

2.2.3 醇钠的应用/60

2.2.4 醇转变成卤代烃/60

2.2.5 醇转变成烯烃/61

2.2.6 频哪醇重排/61

2.2.7 醇的氧化/62

2.2.8 克莱森重排/63

2.2.9 弗里斯重排/63

2.2.10 芳香醚的伯奇还原/63

2.2.11 醚链的断裂/64

2.3 复习备考实战训练/64

2.4 历年考研真题精析/79

3 含氧化合物——醛和酮

3.1 基本内容概述/92

3.1.1 醛、酮的制备/92

3.1.2 醛、酮的反应/93

3.2 本章重点与难点分析/96

3.2.1 醛、酮的亲核加成/96

3.2.2 醛、酮 α 位的反应/99

3.2.3 相关的氧化还原反应/101

3.3 复习备考实战训练/102

3.4 历年考研真题精析/115

4 含氧化合物——羧酸及其衍生物

4.1 基本内容概述/129

4.1.1 制备/129

4.1.2 性质/132

4.2 本章重点与难点分析/134

4.2.1 羧酸的酸性/134

4.2.2 酯化反应和水解反应的速率/135

4.2.3 缩合反应及其机理/136

4.2.4 β -酮酸酯在合成中的应用/138

4.3 复习备考实战训练/139

4.4 历年考研真题精析/151

5 含氮化合物

5.1 基本内容概述/167

5.1.1 硝基化合物/167

5.1.2 胺/169

- 5.1.3 重氮盐的反应/173
- 5.2 本章重点与难点分析/173
 - 5.2.1 胺的碱性/174
 - 5.2.2 胺的沸点/174
 - 5.2.3 季铵碱的 Hofmann 消去反应/174
 - 5.2.4 $-\text{NH}_2$ 的保护/175
 - 5.2.5 烯胺的应用/176
 - 5.2.6 芳环上的亲核取代反应/176
 - 5.2.7 重氮盐的应用/177
- 5.3 复习备考实战训练/178
- 5.4 历年考研真题精析/188

6 杂环化合物

- 6.1 基本内容概述/201
 - 6.1.1 定义/201
 - 6.1.2 杂环化合物的分类和命名/201
 - 6.1.3 芳香性/202
 - 6.1.4 亲电取代反应/203
 - 6.1.5 亲核取代反应/204
 - 6.1.6 吡啶氮原子上的反应/205
 - 6.1.7 加成反应/205
 - 6.1.8 还原反应/205
 - 6.1.9 喹啉的性质/206
 - 6.1.10 斯克柔普(Skroup)喹啉制法/206
- 6.2 本章重点与难点分析/206
 - 6.2.1 芳杂环化合物的结构特征/206
 - 6.2.2 芳香性/207
 - 6.2.3 氧化反应/207
 - 6.2.4 碱性/208
- 6.3 复习备考实战训练/208
- 6.4 历年考研真题精析/214

7 立体化学

- 7.1 基本内容概述/222
 - 7.1.1 顺反异构/222
 - 7.1.2 手性和对映体/222
 - 7.1.3 旋光性和比旋光度/223
 - 7.1.4 构型的表示法、构型的确定和构型的标记/223
 - 7.1.5 含有一个手性碳原子的化合物/225
 - 7.1.6 分子中含有多个手性碳原子的化合物/225
 - 7.1.7 外消旋体的拆分/225
 - 7.1.8 手性合成/225

- 7.1.9 环状化合物的立体异构/226
- 7.1.10 不含手性碳原子的旋光物质/227

7.2 本章重点与难点分析/228

- 7.2.1 异构的分类/228
- 7.2.2 手性分子的判断/228
- 7.2.3 菲舍尔投影式应用要点/229
- 7.2.4 分子旋光性的判断/229
- 7.3 复习备考实战训练/229
- 7.4 历年考研真题精析/239

8 生物分子

- 8.1 基本内容概述/244
 - 8.1.1 糖类/244
 - 8.1.2 氨基酸、多肽和蛋白质/246
- 8.2 本章重点与难点分析/247
 - 8.2.1 糖的成脎反应/247
 - 8.2.2 糖的还原性/247
 - 8.2.3 α -氨基酸的显色反应/248
- 8.3 复习备考实战训练/248
- 8.4 历年考研真题精析/251

9 波谱分析

- 9.1 基本内容概述/254
 - 9.1.1 紫外光谱(UV)/254
 - 9.1.2 红外光谱(IR)/255
 - 9.1.3 核磁共振氢谱(^1H NMR)/256
 - 9.1.4 核磁共振碳谱(^{13}C NMR)/259
 - 9.1.5 质谱(MS)/260
 - 9.1.6 元素分析法/262
- 9.2 本章重点与难点分析/262
 - 9.2.1 λ_{max} 比较/262
 - 9.2.2 红外光谱的重点和难点/262
 - 9.2.3 核磁共振氢谱的重点和难点/264
 - 9.2.4 元素分析法确定分子式/264
- 9.3 复习备考实战训练/265
- 9.4 历年考研真题精析/273

10 实验

- 10.1 基本内容概述/278
 - 10.1.1 有机化学实验室的安全知识/278
 - 10.1.2 加热和冷却/278
 - 10.1.3 常压蒸馏/279
 - 10.1.4 减压蒸馏/279

- 10.1.5 水蒸气蒸馏/280
- 10.1.6 分馏/281
- 10.1.7 重结晶/281
- 10.1.8 萃取/281
- 10.1.9 升华/282
- 10.1.10 干燥及干燥剂的使用/283
- 10.1.11 色谱分离技术/283
- 10.2 本章重点与难点分析/284
 - 10.2.1 仪器设备的使用/284
 - 10.2.2 常压蒸馏、减压蒸馏、水蒸气蒸馏、分馏的要点/284
 - 10.2.3 重结晶/285
 - 10.2.4 萃取/286
 - 10.2.5 升华/286
 - 10.2.6 干燥及干燥剂的使用/286
 - 10.2.7 薄层色谱法/287

10.3 复习备考实战训练/288

10.4 历年考研真题精析/294

附录

附录1 中国科学院研究生院2009年硕士研究生入学考试试题及参考答案/298

附录2 南开大学2009年硕士研究生入学考试试题及参考答案/305

附录3 中山大学2009年硕士研究生入学考试试题及参考答案/312

附录4 南京大学2009年硕士研究生入学考试试题及参考答案/317

参考文献/324

1 烃及卤代烃

1.1 基本内容概述

烃类通式：烷烃 $C_n H_{2n+2}$ ；烯烃及环烷烃 $C_n H_{2n}$ ；炔烃及二烯烃 $C_n H_{2n-2}$ 。

烃类不饱和度计算： $[2 \times n_C + 2 - (n_H + n_X)]/2$

1.1.1 烃、卤代烃的结构特点和反应性

1. 官能团碳原子的杂化状态及键角

	烷烃	烯烃	炔烃
杂化状态	sp^3	sp^2	sp
键角	109.5°	120°	180°
	(四面体型)	(平面型)	(直线型)

2. 饱和及不饱和直链烃类的结构特点

烷烃中全部为 σ 单键。化学性质稳定，一般室温下与酸、碱、氧化剂均无作用，主要反应为卤代。 σ 键的特点是可以绕轴旋转，形成不同的构象。重叠式和交叉式是构象中的两种极限，如表 1-1 所示。

表 1-1 重叠式和交叉式构象

	纽曼投影式	锯架式	透视式
重叠式			
交叉式			

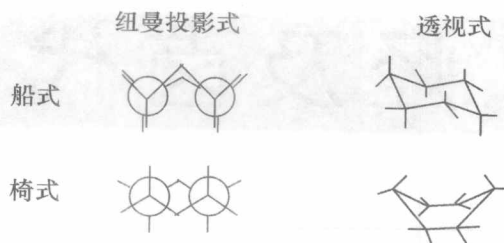
烯烃双键的特点为 π 电子云分布于平面上下，不可绕轴旋转。 π 电子易受亲电试剂的进攻，发生亲电加成反应。

炔烃叁键中的两个 π 键侧面相交，形成圆柱形的大 π 键结构，易被加成。亲电加成反应的活性低于烯烃，能发生亲核加成。

3. 脂环烃的结构及环己烷构象

键角的变化导致环张力。小环易加成开环，性质似烯烃，对氧化剂稳定。四元以上环为非平面结构。六元环键角接近于 sp^3 杂化轨道夹角，稳定性接近于直链烷烃。

环己烷稳定的构象是折叠的船式和椅式构象：



椅式构象没有环张力,最稳定。

a 键(直立键)与对称轴平行, e 键(平伏键)与对称轴成 109.5° 夹角向外伸展,能量较低。取代基处于 e 键时的构象较稳定。

4. 卤代烃的结构特点及反应性

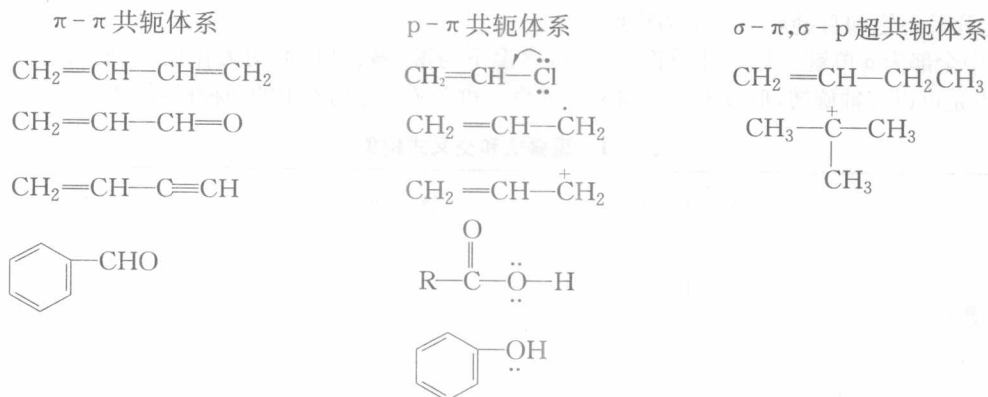
卤素的电负性大, $C^{\delta+}-X^{\delta-}$ 。碳原子易受亲核试剂进攻,碳—卤键有较大的可极化度,最终使卤素负离子离去,发生亲核取代反应。

碳—卤键上卤素的吸电子诱导效应可通过碳链传递到 β -碳原子,使 β -碳上碳氢键极性增加, β -H 受碱性试剂作用后脱去卤化氢,发生消除反应。

5. 共轭烯烃及共振结构

主要在单双键交替出现的体系中。p 轨道部分侧面交叠,使 p 电子不再“定域”于两个双键原子间,离域形成“共轭体系”。对共轭体系一端的电子作用可迅速传递到另一端。 π 键的离域导致分子更稳定,因电子离域而产生的作用称为共轭效应。

常见的共轭体系有以下 3 种:

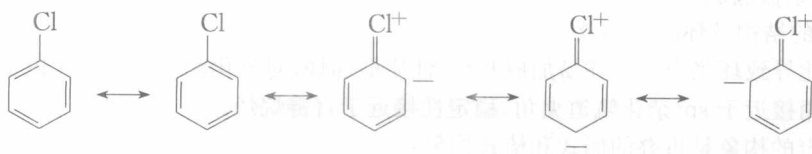


共振结构式是用来表达共轭体系真实结构的一种结构表达形式。共振论认为,不能用一个经典的价键结构式来表达其真实结构状态的共振分子,其结构可以用几个极限的经典结构式(共振结构)来表示,而真实结构共振于几个共振结构之间。

1,3-丁二烯:



氯苯:



能量愈低的共振结构式对真实分子的贡献愈大。

6. 芳烃的结构及芳香性

电子离域,平面环状的共轭体系使得环稳定(共轭能为 $150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),不易被加成、氧化,但易发生亲电取代反应。

某些不含苯环的环多烯和芳香离子(非苯芳烃)亦具有芳香性。

休克尔规则:一个单环的化合物只要它具有环状、平面的电子离域体系,它的 π 电子数为 $4n+2$ ($n=0,1,2\cdots$),就具有芳香性;而 π 电子数为 $4n$ 时,为反芳香性,化合物能量高,极不稳定。

1.1.2 烃及卤代烃的命名

常用的命名方法有三种:习惯命名法、衍生物命名法和系统命名法。不论哪种方法,每一个名称应只对应一个确定的结构。

系统命名法命名原则归纳为以下 6 点。

(1) 选择主链:含官能团的最长碳链为主链,有取代基时,选择含取代基(支链)最多的最长碳链。

(2) 主链编号:从最靠近取代基的一端开始。

(3) 命名:以先取代基后母体顺序命名,取代基按“优先基团后列出”的次序出现,母体前标明官能团位置。

(4) 烯烃:分子中同时含有双键和叁键时,以“烯炔”命名。选择含有双键及叁键的最长碳链为主链,编号时先使双键、单键位次之和最小,同样情况下先使双键位次最小,在烯炔前分别标明双、叁键位次。

(5) 顺反异构:两个双键碳上各自连有两个不同的基团时,产生顺反异构。可用顺/反或 E/Z 标明双键构型。优先基团处于同一侧为 Z 型,处于两边为 E 型。在名称前加上 (E)-或 (Z)-来表示。

(6) 卤代烃:卤原子通常作为取代基而非官能团。卤原子是比烷基优先的基团,通常在烷基后列出,按 F, Cl, Br, I 的次序。

1.1.3 物理性质与结构的关系

化合物结构决定其物理、化学性质。

同系列的化合物沸点、熔点、相对密度及分子间作用力随相对分子质量的增加而增加。作用力包括色散力、偶极间作用力、氢键等,其中色散力最弱而氢键最强。分子的极性越大,沸点越高(烷烃分子支链越多,沸点越低)。顺式烯烃的极性稍大而对称性稍差,与反式烯烃相比较沸点高而熔点低。

烃类化合物的分子极性小,溶解度一般都很差,易溶于极性相似的有机溶剂。

1.1.4 烃类化合物的反应

1. 烷烃的卤代反应

烷烃性质稳定,一般与强酸、强碱及氧化剂均不作用,主要的反应为卤代反应。



反应活性: $\text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$

烯丙基—H, $3^\circ\text{H} > 2^\circ\text{H} > 1^\circ\text{H} > \text{CH}_3\text{—H}$

使用溴代试剂 NBS(N-溴代丁二酰亚胺)可以得到选择性很好的一溴代产物。

卤代反应机理为自由基引发的链反应

链引发: $\text{X}_2 \xrightarrow[\text{或自由基引发剂}]{\text{光照}} 2\text{X}\cdot$

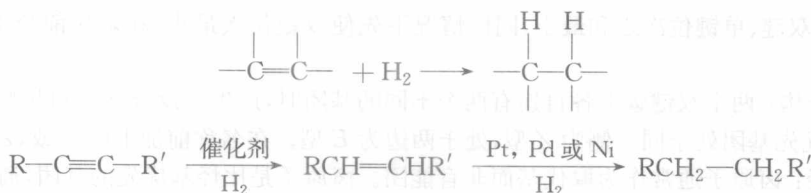
链增长: $\text{RX} + \text{X}\cdot \longrightarrow \text{R}\cdot + \text{HX}$
 $\text{R}\cdot + \text{X}_2 \longrightarrow \text{R—X} + \text{X}\cdot$

链终止:

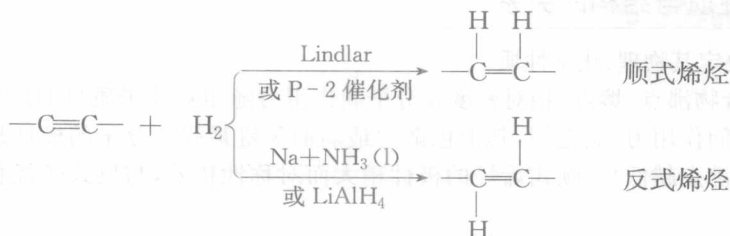
$$\begin{aligned} \text{R}\cdot + \text{R}\cdot &\longrightarrow \text{R—R} \\ \text{R}\cdot + \text{X}\cdot &\longrightarrow \text{RX} \\ \text{X}\cdot + \text{X}\cdot &\longrightarrow \text{X}_2 \end{aligned}$$

2. 不饱和烃的加成反应

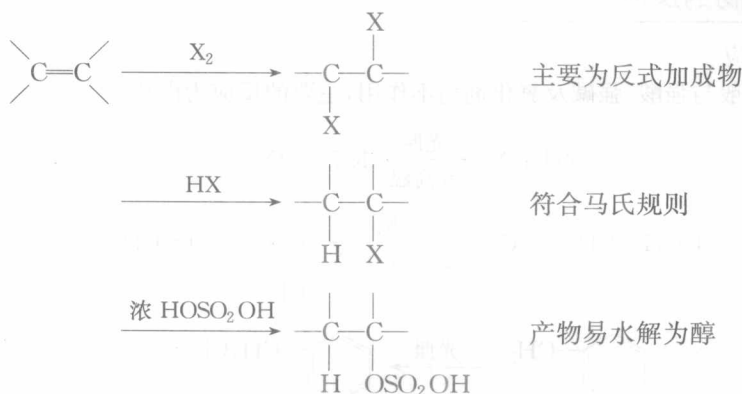
(1) 加氢

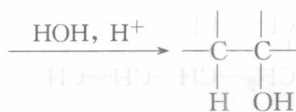


炔烃比烯烃容易加成,使用活性低的催化剂或化学还原剂加氢可停留在烯烃。

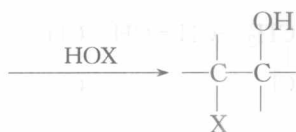


(2) 亲电加成

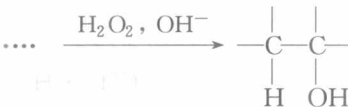
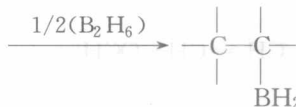




直接水合,需用酸催化

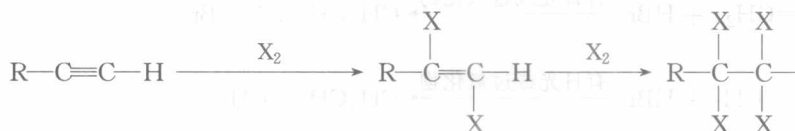


亲电试剂的亲电部分为带正电荷的卤素离子,HOBr 主要为反式加成

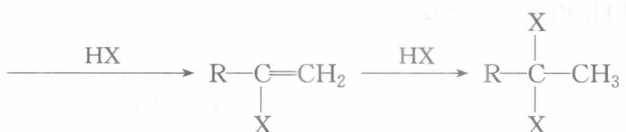
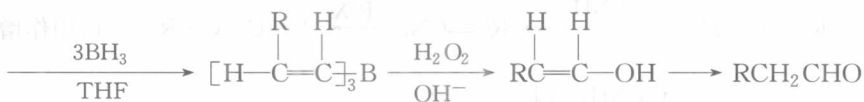
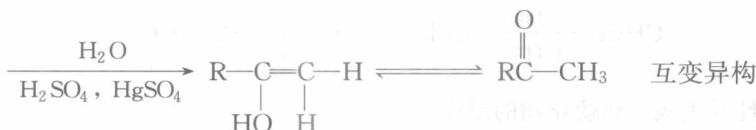


硼氢化反应

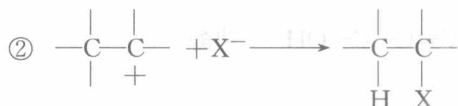
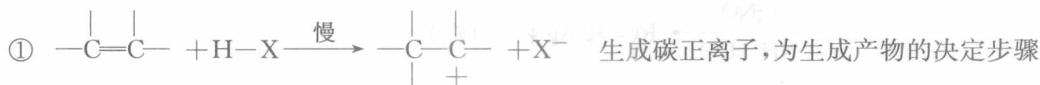
反马氏规则的顺式加成产物



控制反应条件,可使反应停留在一分子加成


 HgX₂ 盐可催化反应


亲电加成反应机理:

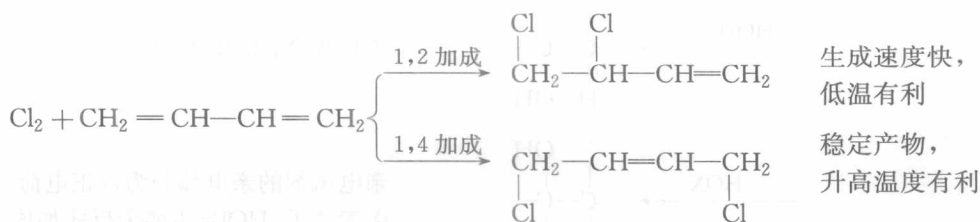


碳正离子的稳定性决定反应的方向,其稳定性强弱为:

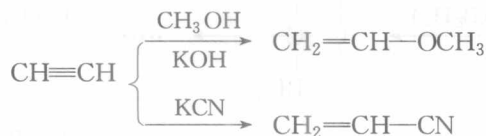


碳正离子可能发生重排,生成更稳定的碳正离子;重排产物的出现是碳正离子中间体存在的证明。

(3) 共轭二烯的 1,2 及 1,4 加成



(4) 炔烃的亲核加成

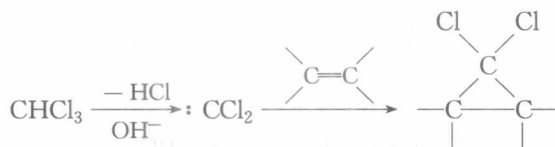


(5) 自由基加成反应

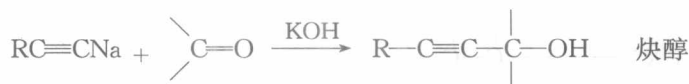
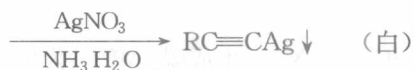
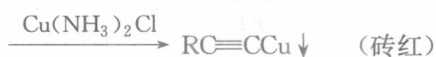


反马氏规则产物，HCl 和 HI 均不发生此反应。

(6) 烯烃与碳烯的加成

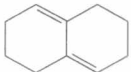


3. 炔氢的酸性及生成金属炔化物的反应

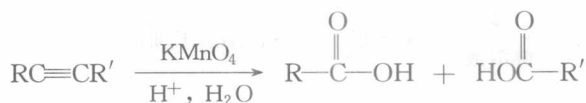
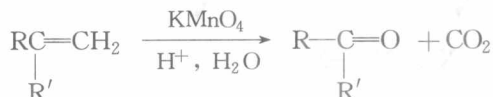
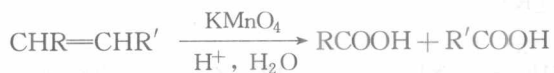
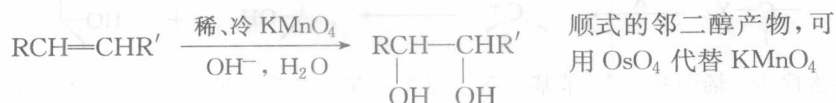


4. 共轭双烯(D-A反应)

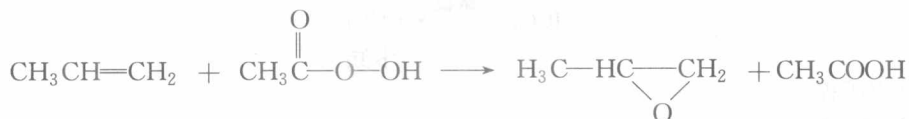
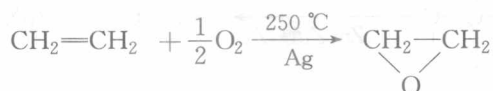


双烯体上有供电子基，亲双烯体上有吸电子基对反应有利，双烯体需以 S-顺式参与反应，不能形成 S-顺式的结构，如  不反应。

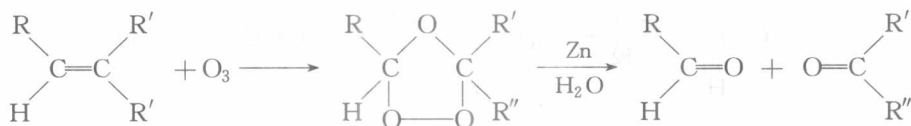
5. 不饱和烃的氧化反应

(1) KMnO_4 氧化

(2) 环氧化物生成

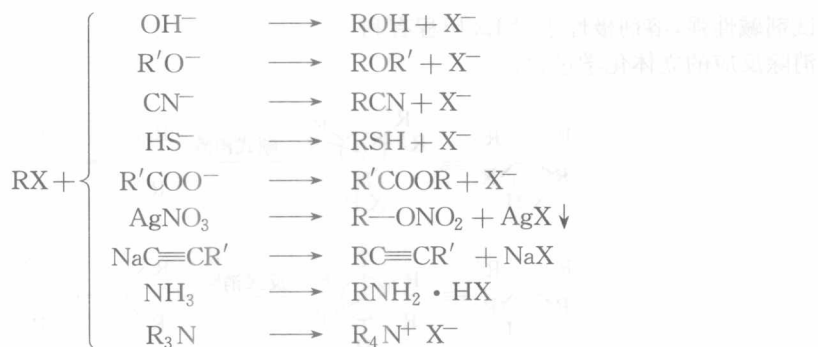


(3) 臭氧化反应



6. 卤代烃的反应

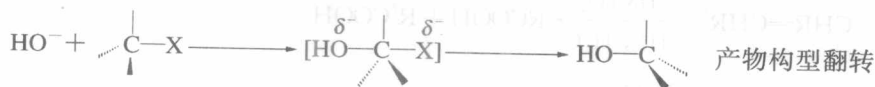
(1) 亲核取代反应



亲核取代反应的历程及影响因素:

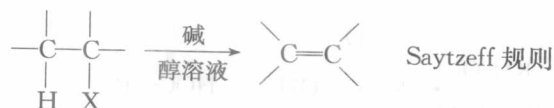
① 单分子亲核取代(S_N1): $v = k \times [RX]$ 

反应活性次序为: 烯丙基-X, 苄基-X > 3°C-X > 2°C-X > 1°C-X > CH₃X

② 双分子亲核取代(S_N2): $v = k \times [RX][Nu^-]$ 

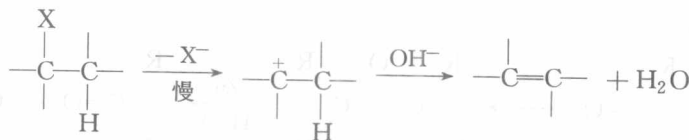
反应活性次序: CH₃X > 1°C-X > 2°C-X > 3°C-X

(2) 消除反应

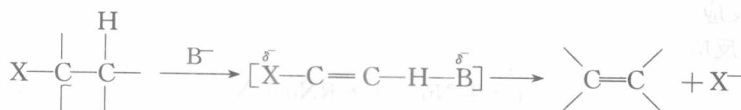


消除反应历程

① 单分子消除(E1):

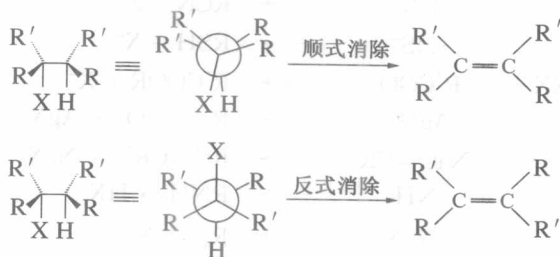


② 双分子消除(E2):



试剂碱性强, 溶剂极性小对 E2 历程有利。

消除反应的立体化学过程:



E2 历程以反式共平面的消除为主。

E1 历程的消除产物构型不定, 与反应物、反应条件有关。

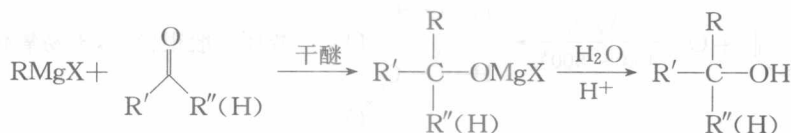
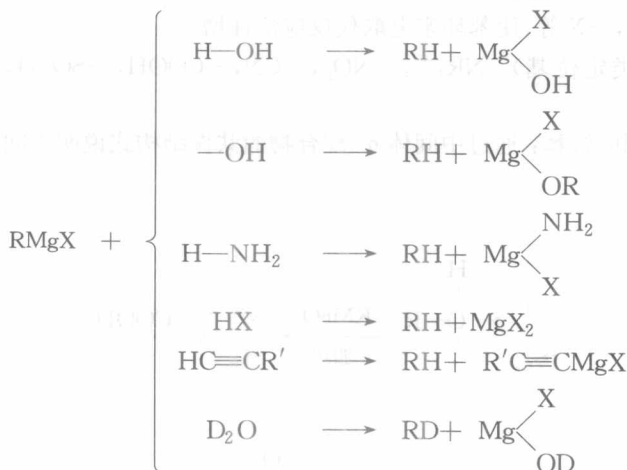
取代反应与消除反应在不同的条件下各占优势。

在热的醇溶液中,碱性条件下加热卤代烃易得到烯烃。

(3) 与活泼金属的作用



格氏试剂的性质活泼:



与醛、酮、酯、 CO_2 等羰基化合物作用后产生的醇及羧酸,在有机合成上有很重要的作用。

7. 芳烃的反应

(1) 亲电取代反应

