

面向21世纪高等理工科重点课程辅导丛书

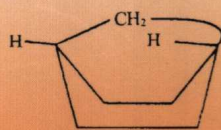
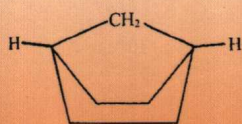
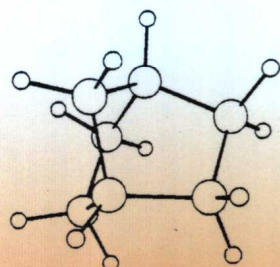
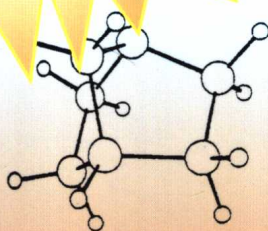
有机化学

考研辅导

李小瑞 主编

复习必读

考研必备



化学工业出版社
教材出版中心



面向21世纪高等理工科重点课程辅导丛书

有机化学考研辅导

李小瑞 主编



化学工业出版社
教材出版中心

· 北京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

有机化学考研辅导/李小瑞主编. —北京: 化学工业出版社, 2004. 6
(面向 21 世纪高等理工科重点课程辅导丛书)
ISBN 7-5025-5766-0

I. 有… II. 李… III. 有机化学-研究生-入学考试-自学参考资料 IV. O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 052503 号

面向 21 世纪高等理工科重点课程辅导丛书

有机化学考研辅导

李小瑞 主编

责任编辑: 杨 菁

文字编辑: 周 寒

责任校对: 李 林

封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010)64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
北京市昌平振南印刷厂印刷

三河前程装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 23 $\frac{3}{4}$ 字数 587 千字

2004 年 8 月第 1 版 2004 年 8 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5766-0/G·1536

定 价: 38.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

本书第一部分是专题总结。由于工科有机化学课时较少，课堂讨论和讲解难以深入，所以学生对系统性和规律性的内容掌握不够，往往会感到有机反应太多、太难记。“打开书什么都会，合起书又不记得，做题不知从何处下手”是编者执教 20 年最所了解到的学生对学习有机化学最大的困惑。针对工科有机化学教学的这种情况，本书对有机反应进行分类总结，同一类型的反应相对集中，有助于学生发现规律、比较差异、增强记忆。对于某些重点反应适当展开讨论，以达到总结提高。因为对反应不熟，工科学生面临的另一个问题是对如何设计合成路线感到无从下手。本书尽量避免使用“合成子”、“合成树”这样的专业性较强的术语，而是通过对增长碳链的方法和重要的合成反应进行总结，使学生拿到目标化合物后，知道如何利用学过的反应选择合适的原料和路线。近年来有机化学习题集虽有出版，但大都是配合教材编写，按章节总结，进行同步练习。本书按专题进行总结，意在与课本章节内容形成交叉网络结构，便于学生对学过的知识进行联系和比较，融会贯通。

本书第二部分是模拟试题。编者十分关注近年来各高等院校和科研院所招收硕士研究生的试题和动向，收集了大量的资料，整理成模拟试题，并加以解析，具有很强的针对性和实战性，通过解题使学生掌握难点和重点，帮助学生将有机化学的基本知识和概念建立联系，应用于实际解题过程，可以显著地提高学生的综合能力，找到实战感觉。通过解答模拟试题还可使学生知道考研复习时要掌握到何种程度，增加自信心。本书习题和试题全部有参考答案。

编者对工科有机化学考研试题进行过深入研究，对考试内容及其要点和难度比较熟悉，近年来一直负责有机化学考研辅导工作。通过本书内容的辅导，本校学生在考外校有机化学时，取得了不俗的成绩。因此本书对工科学生是一本较好的考研辅导书，亦可以用作工科有机化学教学参考书。

本书在编写过程中，张俊丽、尤艳雪、葛小娟三位老师参加了部分试题的录入工作，在此一并表示感谢。

限于编者水平，若本书有不足之处，敬希读者批评指正。

李小瑞

2004 年 7 月于陕西科技大学

内 容 提 要

该教材主要分两部分。第一部分是专题总结，与教材主要内容形成了交叉网络结构，帮助学生将书本知识总结规律，进行比较，融会贯通、灵活运用。第二部分是模拟试题，收集了各高等院校和科研院所的考研习题，并加以整理和解析。

本书对工科学子考研具有很强的指导性、辅导性。也可供专业的教师参考。

目 录

第一部分 专题总结

专题总结 I ——有机反应的分类	1
一、取代	1
1. 自由基取代	1
2. 亲电取代	1
3. 亲核取代	3
二、加成反应	8
1. 催化加氢	8
2. 自由基加成	9
3. 亲电加成	9
4. 硼氢化反应	10
5. 羟汞化-脱汞反应及烷氧汞化-脱汞反应	10
6. 共轭加成	10
7. 亲核加成	11
8. 安息香缩合——极翻转的概念	12
三、消除反应	12
1. 卤代烃的消除及 E1、E2	12
2. 热消除反应	16
四、氧化反应	18
1. KMnO_4 氧化	18
2. 铬酸氧化	19
3. 丙酮+异丙醇铝氧化 (Oppenauer 氧化)	20
4. HIO_4 氧化	20
5. MnO_2 氧化	20
6. H_2O_2 及过酸氧化	21
7. Tollens 氧化及 Fehling 氧化	22
8. Br_2 水氧化	22
9. 空气氧化	22
五、还原反应	23
1. 催化加氢	23
2. Na/NH_3 (或 $\text{NaNH}_2/\text{液 NH}_3$) 还原	23
3. NaBH_4 、 LiAlH_4 、 $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3\text{Al}$ 还原	24

4. 重要的特殊还原反应	24
5. 醛和酮的还原	25
六、歧化反应 (Cannizzaro 反应)	26
七、重排反应	26
1. 酸性条件下发生的重排	26
2. 碱性条件下发生的重排	31
3. 加热条件下发生的重排	32
八、与活泼亚甲基有关的反应	34
九、降解反应	34
1. Hofmann 降解	34
2. 臭氧化	34
3. 卤仿反应	35
4. 邻二醇氧化	35
5. 脱羧	35
6. 羟基酸分解	35
十、周环反应	36
1. 环化加成	36
2. 电环化反应	37
3. Claisen 重排和 Cope 重排	38
专题总结 II ——与活泼亚甲基有关的反应	38
1. 酮的卤化	38
2. 卤仿反应	38
3. 脂肪酸的 α -卤代	38
4. 羟醛缩合	38
5. Perkin 反应	39
6. Knoevenagel 反应	39
7. Claisen 酯缩合反应和 Dieckmann 反应	40
8. β -二羰基化合物的烷基化和酰基化	41
9. Michel 加成	41
10. Darzen 反应	43
11. Reformasky 反应——制 β -羟基酸 (酯)	44
12. Mannich 反应 (胺甲基化反应)	44
13. 羰基化合物经烯胺的酰基化或烷基化	45
14. Reimer-Tiemann 反应	46
完成反应式练习题 (I)	46
参考答案 (I)	50
完成反应式练习题 (II)	52
参考答案 (II)	56
完成反应式练习题 (III)	58
参考答案 (III)	61

专题总结Ⅲ——基础有机化学中的合成题	63
一、引言	63
1. 设计合成路线的 3 个指标	63
2. 设计合成路线的步骤和方法	63
二、增长碳链的方法（形成碳-碳键的方法）	66
1. 亲核取代	66
2. 亲核加成	66
3. 芳环上亲电取代	67
4. 其他方法	68
三、环的形成和变化	68
1. 卤代酮、腈、酯的分子内 S_N2 反应	68
2. 二卤代物脱卤	69
3. 丙二酸酯法	69
4. 分子内缩合	69
5. Robinson 并环反应	69
6. 己二酸、庚二酸脱羧脱水	70
7. 芳烃与环酐的 Friedel-Crafts 反应	70
8. 周环反应	71
9. 卡宾法	71
10. 环的扩大与缩小	71
四、重要的有机合成反应	71
1. 格氏反应——制醇或者多一个碳的羧酸	71
2. 苯环上亲电取代反应——制一系列芳香族化合物	71
3. $C=C$ 与 $C\equiv C$ 的转化	72
4. Williamson 法制醚	72
5. 甲基化制氯苄衍生物	73
6. Gattermann-Koch 合成——在苯环上引入甲酰基	73
7. 酮的双分子还原——制不对称酮	73
8. 磺化碱熔法制酚	73
9. 异丙苯氧化法制酚	74
10. 卤仿反应——制少一个碳的羧酸	74
11. Rosenmund 还原——由酰氯制醛	74
12. 由 RX 制酸	74
13. Mannich 反应（胺甲基化反应）——间接制备 α,β -不饱和醛、酮	74
14. Wittig 反应——制备烯烃	74
15. Darzen 反应——在羰基碳上引入醛基	74
16. Reimer-Tiemann 反应——在酚羟基的邻位上引入醛基	74
17. Perkin 反应制——由芳醛制 α,β -不饱和酸	74
18. Reformatsky 反应——制 β -羟基酸（酯）	74
19. Gabriel 法制伯胺	74

20. Hofmann 降解制伯胺	75
21. 由三乙制甲基酮	75
22. 由丙二制取代乙酸	75
23. Beayer-Villiger 氧化——由酮制备酯	75
24. 羰基化合物经烯胺的酰基化或烃基化——在羰基的 α -位上引入酰基或 烃基	75
25. Michel 加成——制 1,5-二羰基化合物	75
26. 重氮盐的放氮反应——制一系列芳香族化合物	75
27. 重氮盐的偶联反应——制一系列有颜色的化合物	76
28. 氨基酸的特殊制法——丙二合成法与 Gaberial 合成法联用	76
29. Skraup 合成法——制喹啉类化合物	76
五、重要的工业合成反应	77
1. 异丙苯氧化法制苯酚	77
2. 甲基丙烯酸甲酯的制备	77
3. 乙酸乙烯酯的制备	77
4. 己内酰胺的制备	78
5. 聚对苯二甲酸乙二醇酯的制备	78
合成练习题 (I)	78
参考答案	81
合成练习题 (II)	91
参考答案	92
专题总结 IV——某些反应的立体化学	95
1. S_N1 反应中, C^+ 中心碳原子为平面构型, 产物是外消旋化的	95
2. E2 反应为反式消去	95
3. 催化加氢是顺式加成	95
4. $C=C$ 加卤素是反式加成	95
5. 硼氢化反应是顺式加成	95
6. $C=C$ 环氧化是顺加, 环氧化物开环为反式开环	95
7. 环化加成 (双烯合成) 是顺式加成	95
8. α, β 不饱和醛酮的共轭加成是反式加成	95
9. 醛酮被 $LiAlH_4$ 还原或与 $R''MgX$ 加成时的立体化学为	96
10. α -氯代醛酮与 $R'MgX$ 加成时的立体化学为	96
11. Hofmann 降解时, 手性碳的构型保持不变	96
12. $SOCl_2$ 与含有手性碳的醇反应时, 手性碳的构型保持不变	96
13. Beayer-Villiger 重排中, 手性碳的构型保持不变	96
14. ROH 与 PBr_3 反应为 S_N2 , 构型翻转	97
15. Hofmann 热消除的立体化学为反式消除	97
16. 醋酸酯热消除是顺式消除	97
17. 氧化叔胺的热消除是顺式消除	97
专题总结 V——常用波谱数据	97

1. 红外光谱	97
2. 核磁共振谱	98
专题总结 VI——反应历程总结	99
1. 自由基取代	99
2. 自由基加成	99
3. 亲电加成	99
4. 亲电取代 (苯环上“四化”)	100
5. 亲核取代	100
6. 消除反应	100
7. 羟醛缩合反应历程	101
8. 卤代及卤仿反应历程	101
9. 缩醛的形成	102
10. 酯化反应历程	102
11. 羧酸衍生物的亲核取代 (加成-消除) 反应历程	102
12. 酸催化酯的水解反应历程	103
13. 碱催化酯的水解反应历程	103
14. 克莱森酯缩合反应历程	103
15. 重氮盐放氮反应历程	103
16. 重氮盐偶联反应历程	103
练习题	104
专题总结 VII——鉴别用试剂	109
1. $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ 或 Br_2/CCl_4	109
2. KMnO_4	109
3. 顺丁烯二酸酐 (顺酐) ——检验共轭双烯	109
4. Lucas 试剂 ——区别 1° 、 2° 、 3°ROH	110
5. $\text{AgNO}_3/\text{醇}$ ——检验 1° 、 2° 、 3°RX	110
6. FeCl_3 ——检验酚羟基、“稳定的”烯醇式结构	110
7. 饱和 NaHSO_3 溶液	110
8. 苯肼和 2,4-二硝基苯肼 ——检验羰基	110
9. NH_2OH ——检验羰基	111
10. Tollens 试剂和 Fehling 试剂 ——检验醛	111
11. $\text{I}_2 + \text{NaOH}$ ——检验甲基酮、乙醛、“甲基醇”	111
12. 5% NaHCO_3 和 5% NaOH ——检验有酸性的有机化合物	111
13. 对甲苯磺酰氯、 NaOH (Hinsberg 反应, 鉴别胺)	111
14. CHCl_3/KOH (异腈反应) ——检验伯胺	111
15. 漂白粉 ——检验苯胺	111
16. 水合茚三酮 ——检验 α -氨基酸	112
17. HIO_4 、 AgNO_3 ——检验邻二醇	112
18. HCl -松木片 ——区别五元杂环化合物	112
专题总结 VIII——有机化合物的命名	112

1. 系统命名法	112
2. 桥环化合物的命名	113
3. 螺环化合物的命名	113

第二部分 模拟试题

模拟试题 1	115
参考答案	118
模拟试题 2	121
参考答案	125
模拟试题 3	129
参考答案	131
模拟试题 4	134
参考答案	137
模拟试题 5	140
参考答案	142
模拟试题 6	145
参考答案	148
模拟试题 7	152
参考答案	155
模拟试题 8	158
参考答案	161
模拟试题 9	164
参考答案	167
模拟试题 10	171
参考答案	175
模拟试题 11	178
参考答案	182
模拟试题 12	186
参考答案	188
模拟试题 13	192
参考答案	194
模拟试题 14	197
参考答案	200
模拟试题 15	202
参考答案	205
模拟试题 16	209
参考答案	213
模拟试题 17	216
参考答案	220

模拟试题 18	222
参考答案	224
模拟试题 19	227
参考答案	230
模拟试题 20	233
参考答案	236
模拟试题 21	238
参考答案	241
模拟试题 22	244
参考答案	248
模拟试题 23	251
参考答案	253
模拟试题 24	256
参考答案	259
模拟试题 25	261
参考答案	266
模拟试题 26	270
参考答案	274
模拟试题 27	277
参考答案	282
模拟试题 28	286
参考答案	290
模拟试题 29	294
参考答案	296
模拟试题 30	298
参考答案	302
模拟试题 31	305
参考答案	310
模拟试题 32	314
参考答案	317
模拟试题 33	320
参考答案	324
模拟试题 34	327
参考答案	330
模拟试题 35	332
参考答案	336
模拟试题 36	339
参考答案	342
模拟试题 37	345
参考答案	350

模拟试题 38	353
参考答案	357
模拟试题 39	361
参考答案	364

第一部分 专题总结

专题总结 I —— 有机反应的分类

有机反应的类型有：取代、加成、消除、氧化、还原、歧化、缩合、降解、重排以及其他反应。

一、取代

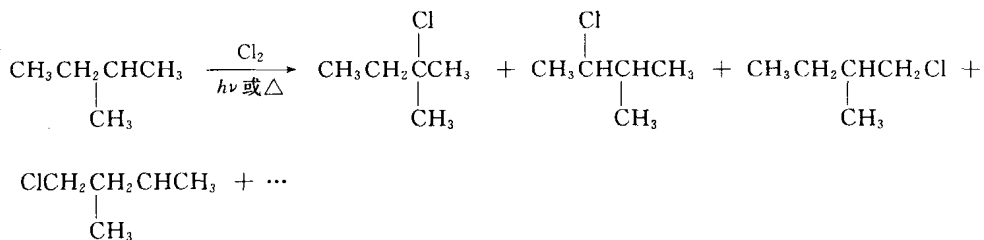
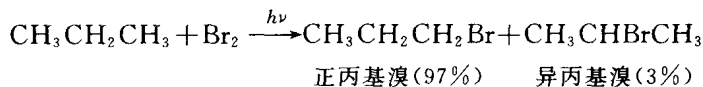
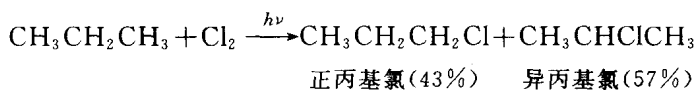
根据反应历程可分为：自由基取代、亲电取代、亲核取代。

1. 自由基取代

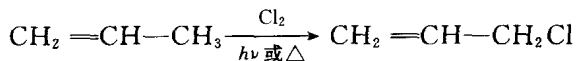
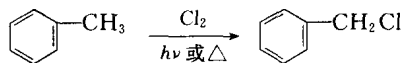
【特点】 有自由基参与，在光照、加热或过氧化物存在下进行。

【举例】

① 烷烃的卤代——氯代选择性差，溴代选择性好。



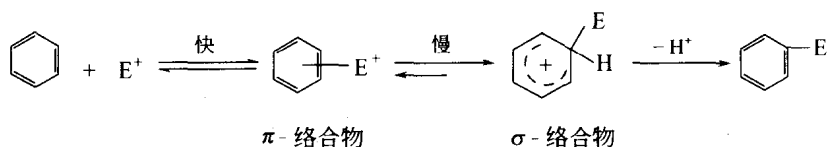
② 烯烃或芳烃的 α -卤代——选择性较好。



2. 亲电取代

芳环上的“四化”反应——卤化、硝化、磺化、烷基化或酰基化。

【特点】 亲电试剂 (E^+) 首先进攻。



【讨论】

① 定位规律 苯环上已有一个取代基之后，新引入的取代基的位置取向受原有取代基的性质的影响。原有基团分为以下两类。

第一类：致活基，新引入基团在它的邻、对位。属于这类基团的有 $-\text{O}^-$ 、 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{NHCOCH}_3$ 、 $-\text{OCOR}$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{R}$ [CH_3 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$]、 $-\text{H}$ 、 $-\text{X}$ 等。

【特点】 负电荷，孤对电子，饱和键。

第二类：致钝基，新引入的基团上间位。属于这类基团的有 $-\text{N}^+\text{R}_3$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{COR}$ 等。

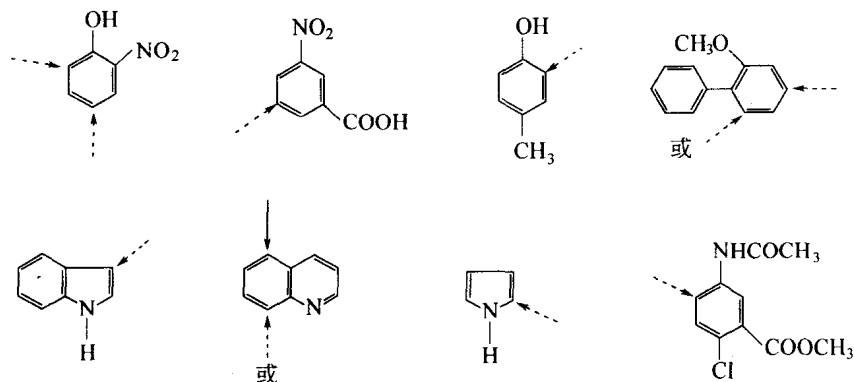
【特点】 正电荷，不饱和键。

上述两类定位基定位能力的强弱是不同的，其大致次序如上所述。

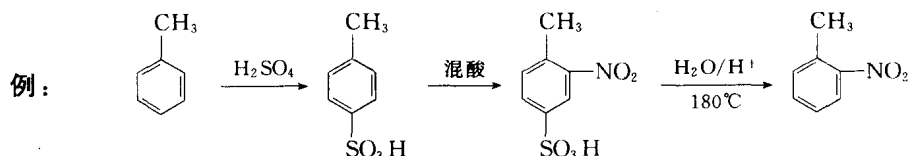
② 取代苯的定位规则 当苯环上已有两个取代基时，第三个基团进入苯环位置主要由原来的两个取代基的性质决定。

(a) 原有基团是同类时，以强者为主。

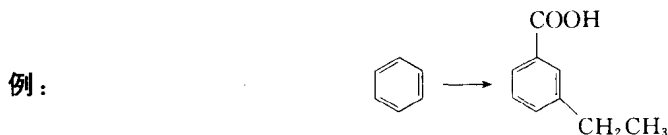
(b) 原有基团不同类时，以第一类为主（不管Ⅱ类有多强，Ⅰ类有多弱），因为反应类型是亲电取代反应。

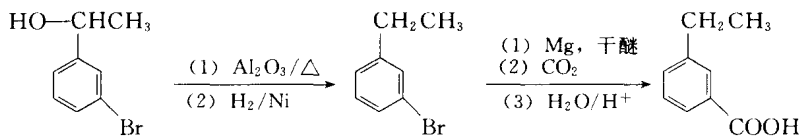
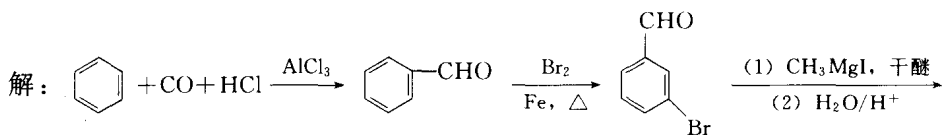


③ 磺化反应可逆 有机合成中常利用磺化反应可逆性，来进行占位。

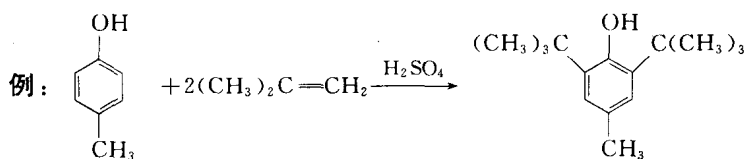
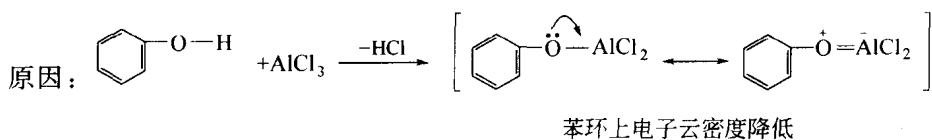


④ 芳环上有吸电子基取代时（如 PhNO_2 、 PhCN 、 PhCOOH 、 PhSO_3H 等）不发生付氏反应。

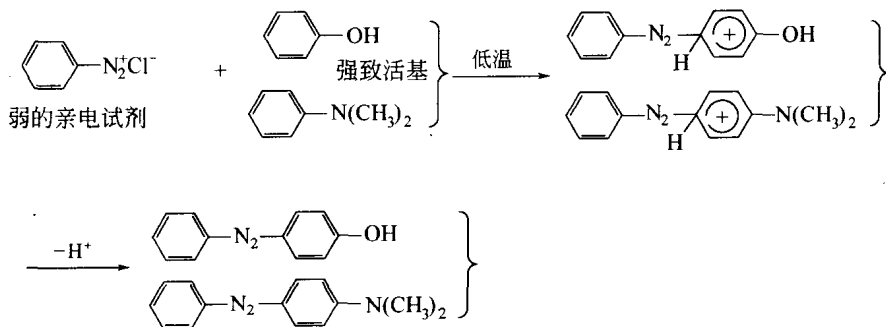




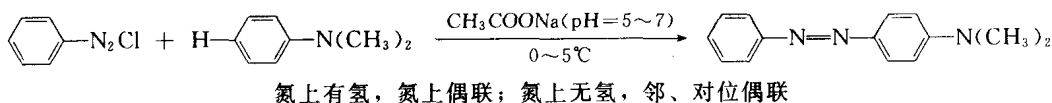
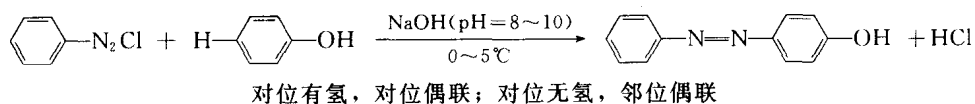
⑤ 酚的付氏反应特殊，一般用质子酸催化。



⑥ 偶联反应的本质也是亲电取代反应。

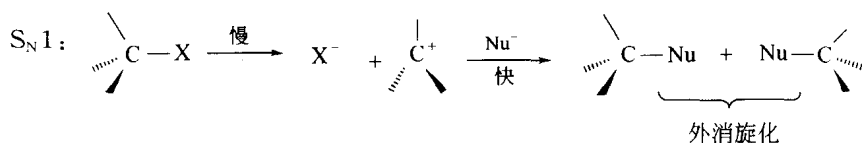


例:



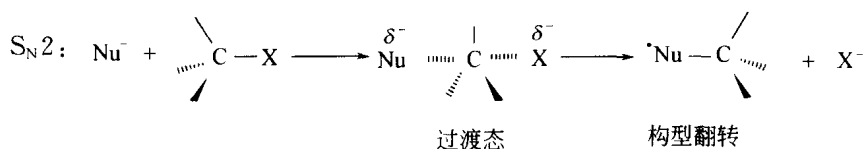
3. 亲核取代

(1) $\text{S}_\text{N}1$ 和 $\text{S}_\text{N}2$



C^+ 的稳定性: $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ \text{C}^+$

S_N1 反应速率: $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ \text{RX}$



Nu 从背面进攻 $\alpha\text{-C}$ 时, 空间障碍: $1^\circ < 2^\circ < 3^\circ \text{RX}$

S_N2 反应速率: $1^\circ > 2^\circ > 3^\circ \text{RX}$

【讨论】

S_N1 和 S_N2 是一对相互竞争的反应, 究竟以何种历程进行取决于 RX 的结构、试剂的亲核性、溶剂的极性、离去基团的性质等因素。

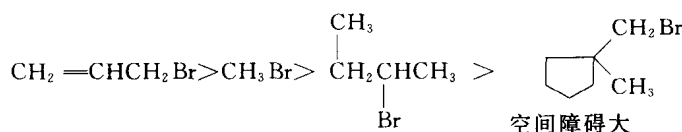
① 3°RX 易进行单分子反应 (3°C^+ 稳定); 1°RX 易进行双分子反应 (1°RX 空间障碍小); 烯丙型卤代烃既易于 S_N1 , 又易于 S_N2 。

② 亲核性强的试剂有利于 S_N2 , S_N1 基本不受试剂亲核性的影响。

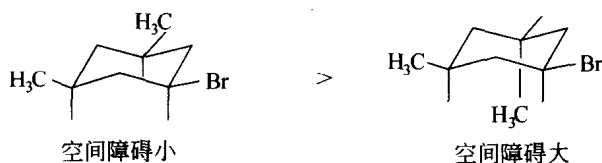
③ 极性大的溶剂有利于 S_N1 ; 极性小的溶剂有利于 S_N2 。

④ 易于离去的基团有利于 S_N1 和 S_N2 。

例 1: S_N2 速率:



例 2: S_N2 速率:



例 3: S_N1 速率:

