

国家精品课程配套教材

# 有机化学

## 学习与考研辅导

YOUJI HUAXUE  
XUEXI YU KAOYAN FUDAO

第二版

Second Edition

李小瑞 编著



化学工业出版社

国家精品课程配套教材

# 有机化学 学习与考研辅导

李小瑞 编著

第二版

Second Edition

YOUJI HUAXUE  
XUEXI YU KAOYAN FUDAO



化学工业出版社

该教材分为两部分。第一部分对各类化合物的制法及性质、有机反应的分类、与活泼亚甲基有关的反应、基础有机化学中的合成题、有机化合物的理化性质与结构的关系、某些反应的立体化学、常用波谱数据、反应历程、有机化合物的鉴别及有机化合物的命名进行了专题总结。与课堂教材内容形成了交叉网络结构，有助于学生发现规律、比较差异、融会贯通、灵活应用。第二部分是模拟试题，收集了各高校和科研院所的考研试题，并加以整理和解析。

本书对学习有机化学和考研具有很强的总结性、指导性和辅导性，可供高校化学、化工、制药、轻工、材料、食品、环境、能源、生物、药学、农学等专业学生选用，也可供教师参考。

#### 图书在版编目 (CIP) 数据

有机化学学习与考研辅导/李小瑞编著. —2 版. —北京：  
化学工业出版社，2015.3  
ISBN 978-7-122-22778-2

I. ①有… II. ①李… III. ①有机化学-研究生-入学  
考试-自学参考资料 IV. ①O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 008812 号

---

责任编辑：杜进祥

文字编辑：向 东

责任校对：宋 玮

装帧设计：韩 飞

---

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）

印 刷：北京市振南印刷有限责任公司

装 订：三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 20<sup>3/4</sup> 字数 580 千字 2015 年 7 月北京第 2 版第 1 次印刷

---

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

---

定 价：45.00 元

版权所有 违者必究

《有机化学学习与考研辅导》自2004年出版发行以来，被多所院校列为重要的教学参考书，受到了校内外广大考生和发行商的广泛欢迎和好评。考生普遍认为这本书“上手快”“很给力”“对考研绝对管用”，是工科有机考研“必备”的复习资料。本书出版迄今已10年，很多内容需要修订更新。

第二版仍保持第一版特色风格，按专题进行总结，与教材课本的章节内容形成交叉网络结构。同一类型的反应相对集中，有助于学生对学过的知识进行联系和比较，发现规律，比较差异，增强记忆，对于某些重点内容适当展开讨论，以达到总结提高。在专题总结部分，除对第一版原有专题进行了修订外，本版还增加了“各类有机化合物的制法及化学性质小结”、“有机化合物的理化性质与结构的关系”两个专题。在模拟试题部分，笔者根据近年来各高等院校和科研院所所有机化学考研内容的变化，重新收集了大量试题，并加以整理，更新了第一版中的模拟试题。

本书所有习题、例题、模拟试题均有参考答案，是一本很好的工科有机化学考研辅导书，亦可与各种工科有机化学教材配套，用作教学参考书。

本书再版过程中，王小荣、黄文欢、赵宁三位老师参加了部分试题的录入工作，在此一并表示感谢。

限于编著者水平，书中不足之处在所难免，敬请读者批评指正。

李小瑞

2014年10月于陕西科技大学



## 第一版前言

本书第一部分是专题总结。由于工科有机化学学时较少，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多年所了解到的学生对学习有机化学最大的困惑。针对工科有机教学的这种实际情况，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于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班工作。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

## 第一部分 专题总结

专题总结 I —— 各类有机化合物的制法及化学性质小结	2
一、烯烃化学性质小结	2
二、炔烃化学性质小结	3
三、共轭双烯化学性质小结	4
四、芳烃化学性质小结	5
五、卤代烷的制法及化学性质小结	6
六、芳基卤的制法及化学性质小结	7
七、醇的制法及化学性质小结	8
八、邻二醇的制法及化学性质小结	9
九、酚的制法及化学性质小结	10
十、醚的制法及化学性质小结	11
十一、环氧化合物的制法及化学性质小结	11
十二、醛的制法	12
十三、酮的制法	12
十四、脂肪醛化学性质小结	12
十五、芳香醛化学性质小结	14
十六、酮化学性质小结	15
十七、羧酸的制法及化学性质小结	16
十八、羧酸衍生物的相互转化及化学性质小结	17
十九、脂肪族伯胺的制法及化学性质小结	18
二十、芳香族伯胺的制法及化学性质小结	19
二十一、杂环化合物的结构及化学性质小结	19
专题总结 II —— 有机反应的分类	20
一、取代	20

1. 自由基取代	20
2. 亲电取代	20
3. 亲核取代	23
二、加成反应	27
1. 催化加氢	27
2. 自由基加成	27
3. 亲电加成	27
4. 硼氢化反应	28
5. 羟汞化-脱汞反应及烷氧汞化-脱汞反应	28
6. 共轭加成	29
7. 亲核加成	29
8. 安息香缩合——极反转的概念	30
三、消除反应	30
1. 卤代烃的消除及 E1、E2	30
2. 热消除反应	33
四、氧化反应	35
1. $\text{KMnO}_4$ 氧化	35
2. 铬酸氧化	36
3. 丙酮+异丙醇铝氧化 (Oppenauer 氧化)	37
4. $\text{HIO}_4$ 氧化	37
5. $\text{MnO}_2$ 氧化	38
6. $\text{H}_2\text{O}_2$ 及过酸氧化	38
7. Tollen's 及 Fehling's 氧化	39
8. $\text{Br}_2$ 水氧化	39
9. 空气氧化	39
五、还原反应	40
1. 催化加氢	40

2. Na/NH <sub>3</sub> (或 NaNH <sub>2</sub> /液 NH <sub>3</sub> )还原	40	14. Reimer-Tiemann 反应	63
3. NaBH <sub>4</sub> 、LiAlH <sub>4</sub> 、[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO] <sub>3</sub> Al 还原	41	完成反应式练习题 (I)	63
4. 重要的特殊还原反应	41	参考答案 (I)	66
5. 讨论：醛和酮的还原	42	完成反应式练习题 (II)	68
六、歧化反应 (Cannizzaro 反应)	43	参考答案 (II)	71
七、重排反应	43	完成反应式练习题 (III)	73
1. 酸性条件下发生的重排	43	参考答案 (III)	75
2. 碱性条件下发生的重排	48		
3. 加热条件下发生的重排	49		
八、与活泼亚甲基有关的反应	51		
九、降解反应	51		
1. Hofmann 降解	51		
2. 臭氧化	52		
3. 卤仿反应	52		
4. 邻二醇氧化	52		
5. 脱羧	52		
6. 羟基酸分解	53		
十、周环反应	53		
1. 环化加成	53		
2. 电环化反应	54		
3. Claisen 重排和 Cope 重排	55		
专题总结Ⅲ——与活泼亚甲基有关 的反应	55		
1. 酮的卤化	55		
2. 卤仿反应	55		
3. 脂肪酸的 $\alpha$ -卤代	55		
4. 羟醛缩合	55		
5. Perkin 反应	56		
6. Knoevenagel 反应	56		
7. Claisen 酯缩合反应和 Dieckmann 反应	57		
8. $\beta$ -二羰基化合物的烃基 化和酰基化	58		
9. Michael 加成	58		
10. Darzen 反应	60		
11. Reformatsky 反应——制 $\beta$ -羟基酸 (酯)	61		
12. Mannich 反应 (胺甲 基化反应)	61		
13. 羰基化合物经烯胺的酰 基化或烃基化	62		
		14. Reimer-Tiemann 反应	63
		完成反应式练习题 (I)	63
		参考答案 (I)	66
		完成反应式练习题 (II)	68
		参考答案 (II)	71
		完成反应式练习题 (III)	73
		参考答案 (III)	75
		专题总结Ⅳ——基础有机化学中的 合成题	76
		一、引言	76
		1. 设计合成路线的三个指标	76
		2. 设计合成路线的步骤和方法	76
		二、增长碳链的方法 (形成碳- 碳键的方法)	79
		1. 亲核取代	79
		2. 亲核加成	80
		3. 芳环上亲电取代	81
		4. 其他方法	81
		三、环的形成和变化	82
		1. 卤代酮、腈、酯的分子 内 S <sub>N</sub> 2 反应	82
		2. 二卤代物脱卤	82
		3. 丙二酸酯法	82
		4. 分子内缩合	82
		5. Robinson 关环反应	83
		6. 己二酸、庚二酸脱羧脱水	83
		7. 芳烃与环酐的 Friedel- Crafts 反应	84
		8. 周环反应	84
		9. 卡宾法	84
		10. 环的扩大与缩小	84
		四、重要的有机合成反应	85
		1. 格氏反应——制醇或者多 一个碳的羧酸	85
		2. 苯环上亲电取代反应——制 一系列芳香族化合物	85
		3. C=C 与 C≡C 的转化	85
		4. Williamson 法制醚	85
		5. 氯甲基化制氯苄衍生物	86
		6. Gattermann-Koch 合成——在 苯环上引入甲酰基	86
		7. 酮的双分子还原—— 制不对称酮	86

8. 碘化碱熔法制酚	86	3. 乙酸乙烯酯的制备	90
9. 异丙苯氧化法制酚	87	4. 己内酰胺的制备	90
10. 卤仿反应——制少一个碳的羧酸	87	5. 聚对苯二甲酸乙二醇酯的制备	91
11. Rosenmund 还原——由酰氯制醛	87	合成练习题(I)	91
12. 由 RX 制酸	87	参考答案(I)	94
13. Mannich 反应(胺甲基化反应)——间接制备 $\alpha, \beta$ -不饱和醛、酮	87	合成练习题(II)	104
14. Wittig 反应——制备烯烃	87	参考答案(II)	105
15. Darzen 反应——在羰基碳上引入醛基	87	专题总结 V——有机化合物的理化性质与结构的关系	108
16. Reimer-Tiemann 反应——在酚羟基的邻位上引入醛基	87	一、有机化合物的物理性质与结构的相关性	108
17. Perkin 反应——由芳醛制 $\alpha, \beta$ -不饱和酸	87	1. 沸点	108
18. Reformatsky 反应——制 $\beta$ -羟基酸(酯)	87	2. 熔点	108
19. Gaberial 法制伯胺	88	3. 溶解度	108
20. Hofmann 降解制伯胺	88	4. 旋光性	109
21. 由三乙制甲基酮	88	二、有机化合物酸碱性与结构的相关性	110
22. 由丙二制取代乙酸	88	1. 酸性与结构的相关性	110
23. Baeyer-Villiger 氧化——由酮制备酯	88	2. 碱性与结构的相关性	111
24. 羰基化合物经烯胺的酰基化或烃基化——在羰基的 $\alpha$ -位上引入酰基或烃基	88	3. 某些化合物烯醇式的相对含量与结构的相关性	111
25. Michael 加成——制 1,5-二羰基化合物	88	三、有机反应及其相对速率与结构的相关性	112
26. 重氮盐的放氮反应——制一系列芳香族化合物	88	四、有机化合物的芳香性与结构的相关性	114
27. 重氮盐的偶联反应——制一系列有颜色的化合物	89	1. 判断有机物是否具有芳香性——Huckel 规则	114
28. 氨基酸的特殊制法——丙二合成法与 Gaberial 合成法联用	89	2. 芳香性强弱与结构的关系	115
29. Skraup 合成法——制喹啉类化合物	89	参考答案	119
五、重要的工业合成反应	90	专题总结 VI——某些反应的立体化学	120
1. 异丙苯氧化法制苯酚	90	专题总结 VII——常用波谱数据	122
2. 甲基丙烯酸甲酯的制备	90	1. 红外光谱	122
		2. 核磁共振谱	123
		专题总结 VIII——反应历程小结	123
		1. 自由基取代	123
		2. 自由基加成	124
		3. 亲电加成	124
		4. 亲电取代(苯环上“四化”)	124
		5. 亲核取代	125
		6. 消除反应	125
		7. 羟醛缩合反应历程	125
		8. 卤代及卤仿反应历程	125

9. 缩醛的形成	126
10. 酯化反应历程	126
11. 羧酸衍生物的亲核取代(加成-消除)反应历程	127
12. 酸催化酯的水解反应历程	127
13. 碱催化酯的水解反应历程	127
14. 克莱森酯缩合反应历程	128
15. 重氮盐放氮反应历程	128
16. 重氮盐偶联反应历程	128
专题总结IX——鉴别用试剂	134
1. $\text{Br}_2/\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Br}_2/\text{CCl}_4$	134
2. $\text{KMnO}_4$	134
3. 顺丁烯二酸酐——检验共轭双烯	134
4. Lucass 试剂——区别 $1^\circ$ 、 $2^\circ$ 、 $3^\circ\text{ROH}$	134
5. $\text{AgNO}_3/\text{醇}$ ——检验 $1^\circ$ 、 $2^\circ$ 、 $3^\circ\text{RX}$	134
6. $\text{FeCl}_3$ ——检验酚羟基、“稳定的”烯醇式结构	134
7. 饱和 $\text{NaHSO}_3$ 溶液	135
8. 苯肼和 2,4-二硝基苯	
肼——检验羰基	135
专题总结X——有机化合物的命名	136
1. 系统命名法	136
2. 桥环化合物的命名	137
3. 螺环化合物的命名	137

## 第二部分 模拟试题

模拟试题 1	139
参考答案	143
模拟试题 2	146
参考答案	150
模拟试题 3	153
参考答案	158
模拟试题 4	160
参考答案	164
模拟试题 5	168
参考答案	172
模拟试题 6	176
参考答案	180
模拟试题 7	182
参考答案	186
模拟试题 8	190
参考答案	192
模拟试题 9	196
参考答案	200
模拟试题 10	204
参考答案	207
模拟试题 11	211
参考答案	215
模拟试题 12	218
参考答案	222
模拟试题 13	225
参考答案	228
模拟试题 14	233
参考答案	236
模拟试题 15	240
参考答案	243
模拟试题 16	246
参考答案	249

模拟试题 17	252
参考答案	255
模拟试题 18	258
参考答案	261
模拟试题 19	264
参考答案	267
模拟试题 20	269
参考答案	272
模拟试题 21	276
参考答案	279
模拟试题 22	283
参考答案	285
模拟试题 23	289
参考答案	292
模拟试题 24	295
参考答案	298
模拟试题 25	301
参考答案	304
模拟试题 26	307
参考答案	310
模拟试题 27	314
参考答案	317
参考文献	321

# 第一部分 专题总结

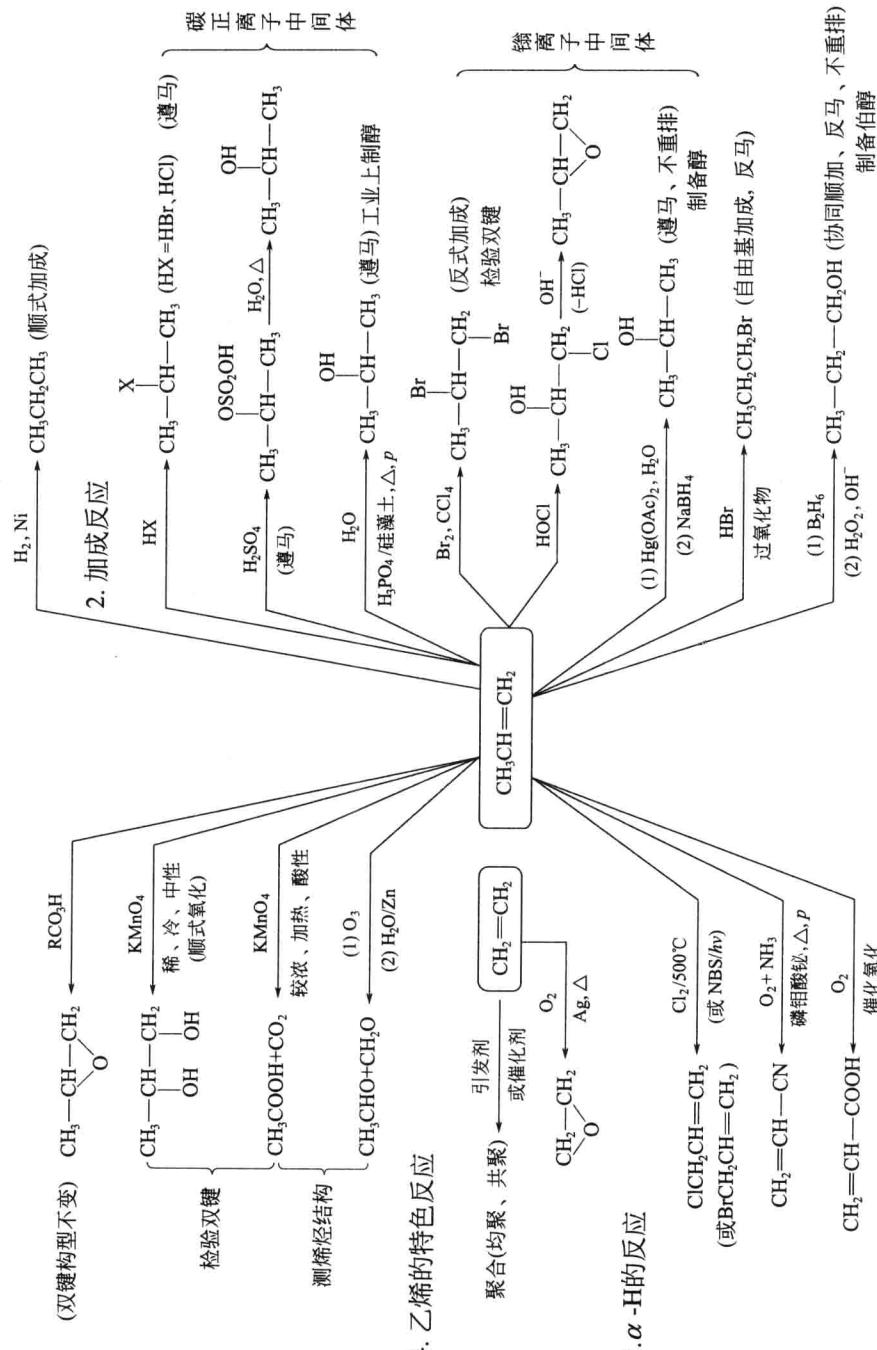
# 专题总结 I —— 各类有机化合物的制法及化学性质小结

本专题对烯烃、炔烃、共轭双烯、芳烃、卤代烷、芳基卤、醇、邻二醇、酚、醚、环氧化合物、醛、酮、羧酸、羧酸衍生物、脂肪族伯胺、芳香族伯胺的制法和性质进行了总结，并对杂环化合物的结构和性质进行了小结。

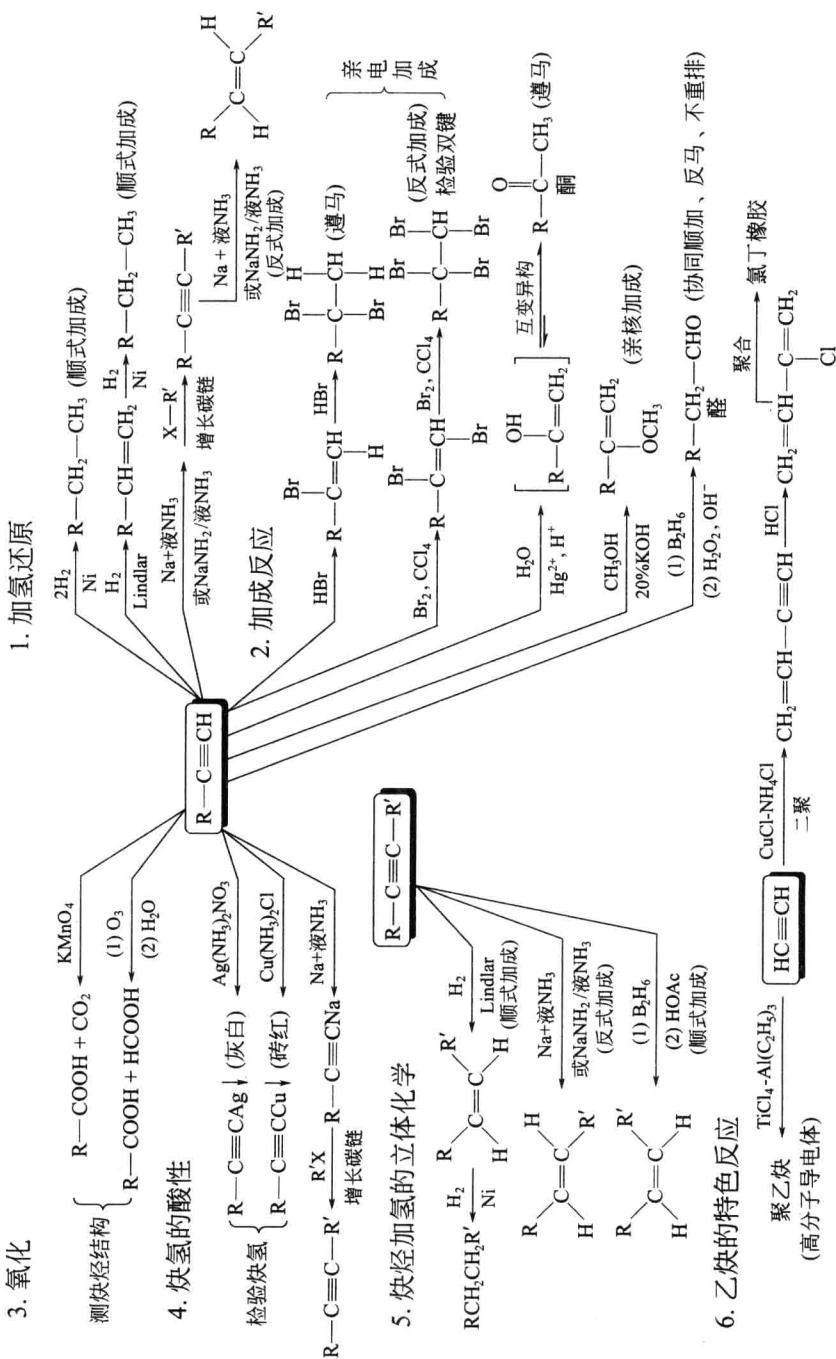
## 一、烯烃化学性质小结

### 3. 氧化

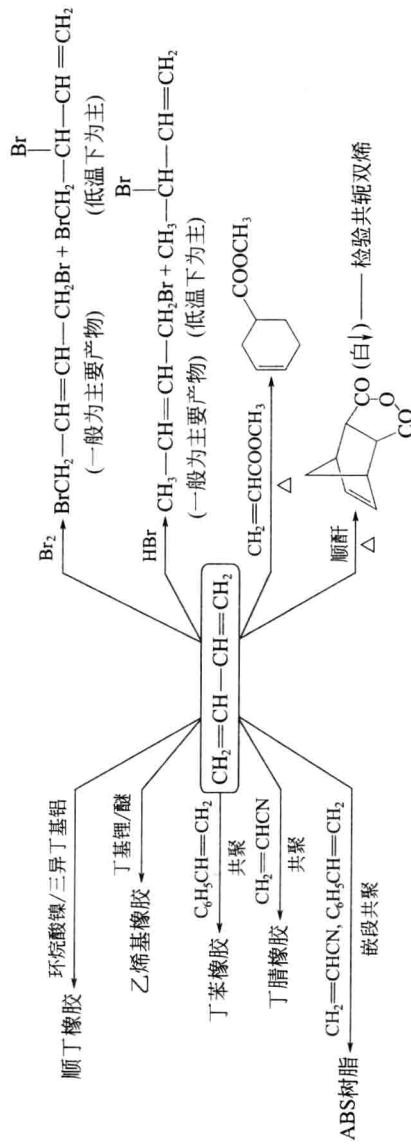
### 1. 催化加氢



## 二、炔烃化学性质小结



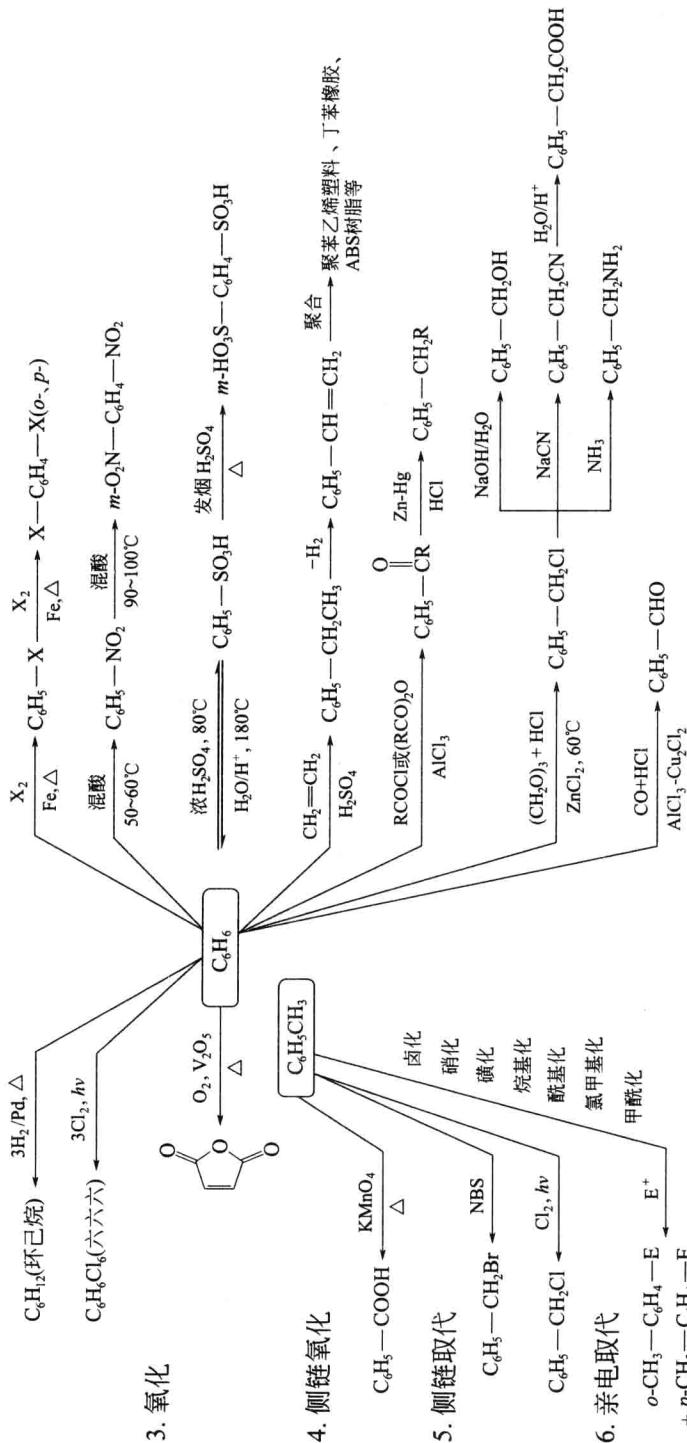
### 三、共轭双烯化学性质小结



#### 四、芳烃化学性质小结

##### 2. 加成

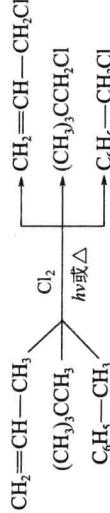
##### 1. 亲电取代



## 五、卤代烷的制法及化学性质小结

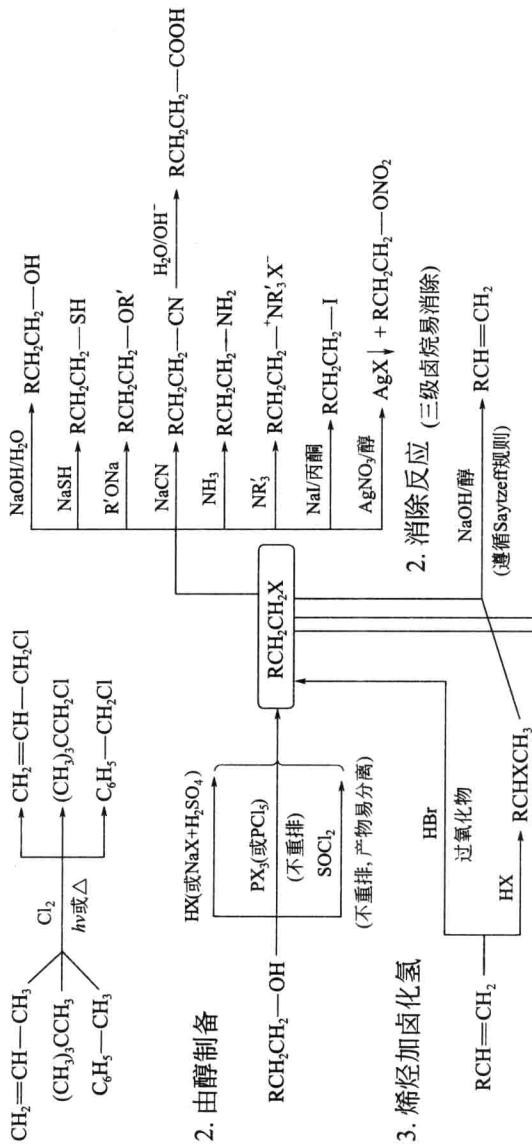
制法

1. 自由基取代



化学性质

### 1. 亲核取代 (三级卤烷易 $S_N1$ , 一级卤烷易 $S_N2$ )



### 3. 生成有机金属化合物



#### 4. 还原及氧化



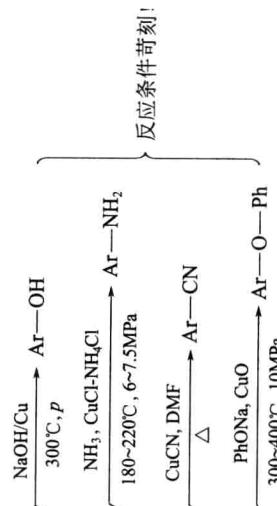
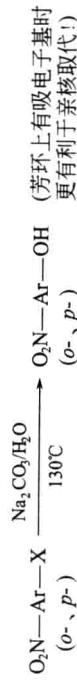
[H]=LiAlH<sub>4</sub>(还原1°、2°RX)、NaBH<sub>4</sub>(还原2°、3°RX)、Zn+HCl、H<sub>2</sub>/Pt(还原芳基型ArX)等。

## 六、芳基卤的制法及化学性质小结

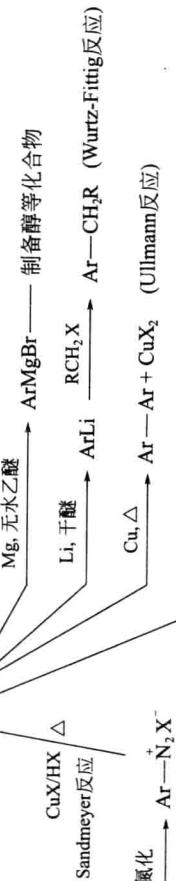
### 制法

### 化学性质

#### 1. 亲核取代



#### 2. 与金属反应



#### 3. 亲电取代

