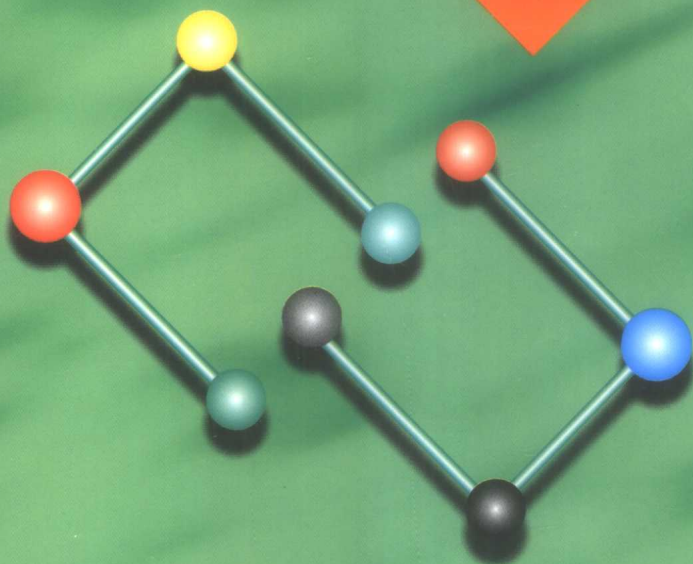


叶楚平 王念贵 编

有机化学 考 研 指南



化学工业出版社

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

有机化学考研指南/叶楚平、王念贵编. —北京: 化学工业出版社, 2003.7

ISBN 7-5025-4452-6

I. 有… II. ①叶…②王… III. 有机化学-研究生-入学考试-自学参考资料 IV. 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 031587 号

有机化学考研指南

叶楚平 王念贵 编

责任编辑: 丁尚林

文字编辑: 杨欣欣

责任校对: 李 林

封面设计: 潘 峰

*

化学工业出版社出版发行

(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

北京管庄永胜印刷厂印刷

三河市延风装订厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 14 1/2 字数 391 千字

2003 年 7 月第 1 版 2003 年 7 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4452-6/G · 1190

定 价: 29.00 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

有机化学是全国高等学校招收化学类、石油、冶金、农林医学及生物学类等相关专业硕士研究生必须考试的一门专业基础课。如何备考有机化学，以高分成绩取得硕士研究生入学资格，往往是众多考生十分关注的问题。为了提高有机化学水平和应试能力，笔者将收集的全国多所高等院校和科研院所招收硕士研究生有机化学考试试卷按题型整理，并结合笔者多年考研有机化学辅导讲义编著此书。全书共分8章。第1章为有机化学理化性质；第2章为有机化学反应；第3章为有机化学反应历程；第4章为鉴别与分离提纯；第5章为有机化合物结构推导；第6章为有机化合物的合成；第7章为有机化学实验；第8章为硕士研究生有机化学入学考试模拟试卷及答案。每章都简要介绍了解题的基本思路 and 技巧，并有大量习题供练习，各题均给出参考答案。

由于编者水平有限，书中的错误及不当之处在所难免，希望读者批评指正。

编 者

内 容 提 要

本书是为报考硕士研究生备考有机化学的学生编写的，旨在帮助考生提高有机化学水平和应试能力。全书共分8章，前7章每章都简要介绍了解题的基本思路 and 技巧，并有大量习题供练习，各题给出了参考答案。第8章为硕士研究生有机化学入学考试模拟试卷。

本书也可作为高等院校化学类各专业及相关专业本科生、专科生学习有机化学的参考书。

目 录

第 1 章 有机化学理化性质	1
1.1 物理性质	1
1.1.1 熔点	1
1.1.2 沸点	2
1.1.3 偶极矩	4
1.2 反应活性中间体	6
1.2.1 自由基	6
1.2.2 碳正离子	8
1.2.3 碳负离子	10
1.3 立体异构	13
1.3.1 顺反异构	13
1.3.2 对映异构	14
1.3.3 构象异构	22
1.4 芳香性的判断	28
1.5 酸碱性比较	32
1.6 化学反应速率及产物的选择	39
1.6.1 亲电加成反应	39
1.6.2 亲核加成反应	45
1.6.3 自由基加成反应	51
1.6.4 亲电取代反应	52
1.6.5 亲核取代反应	57
1.6.6 自由基取代反应	63
1.6.7 消除反应	64
1.6.8 酯化和水解反应	68
1.6.9 Diels-Alder 反应	71
1.6.10 烯醇式含量	73
1.6.11 氧化、还原及其他反应	74

1.7 有机化合物波谱分析	80
1.8 周环反应	83
第2章 有机化学反应	85
2.1 烷烃和环烷烃	86
2.2 烯烃的反应	87
2.3 炔烃和二烯烃的反应	92
2.4 芳烃的反应	98
2.5 卤代烃的反应	104
2.6 醇、酚、醚的反应	110
2.6.1 醇的反应	110
2.6.2 酚的反应	117
2.6.3 醚的反应	123
2.7 醛、酮的反应	126
2.8 羧酸及其衍生物的反应	145
2.9 含氮化合物的反应	158
2.10 含硫和含磷有机化合物的反应	164
2.11 杂环化合物的反应	167
2.11.1 五元杂环化合物的反应	167
2.11.2 六元杂环有机化合物的反应	170
2.11.3 稠杂环有机化合物的反应	171
2.12 周环化反应	173
2.12.1 电环化反应	173
2.12.2 环加成反应	176
2.12.3 σ 迁移反应	179
2.13 碳水化合物的反应	182
2.14 氨基酸和蛋白质	186
2.14.1 羧基的反应	186
2.14.2 氨基的反应	187
第3章 有机化学反应历程	189
3.1 加成反应历程	189
3.1.1 烯烃亲电加成反应历程	189
3.1.2 碳氧双键的加成反应	200
3.2 取代反应历程	230

3.2.1 芳烃亲电取代反应历程	230
3.2.2 芳烃亲核取代反应历程	234
3.2.3 饱和碳原子的亲核取代反应历程	238
3.3 消除反应历程	245
3.4 自由基反应历程	249
3.5 重排反应历程	252
3.5.1 亲核重排	252
3.5.2 亲电重排	263
3.5.3 自由基重排	264
3.5.4 芳香族化合物重排	265
第4章 鉴别与分离提纯	267
4.1 有机化合物的光谱鉴别	267
4.1.1 紫外光谱	267
4.1.2 红外光谱	269
4.1.3 核磁共振谱	271
4.2 有机化合物的化学鉴别	273
4.3 有机化合物的分离与提纯	279
第5章 有机化合物结构推导	281
5.1 波谱分析法推导结构式	281
5.2 化学法推导结构式	299
5.3 用波谱分析和化学方法推导化合物构造式	327
第6章 有机化合物的合成	339
6.1 有机合成路线设计技巧	339
6.1.1 建立碳骨架	339
6.1.2 官能团的引入	343
6.1.3 官能团的除去	343
6.1.4 官能团间的相互转化	344
6.1.5 官能团的保护	344
6.1.6 立体构型的要求	345
6.1.7 逆合成法	346
6.2 合成策略的应用	348
第7章 有机化学实验	416
7.1 实验的基本操作	416

7.2 合成实验	425
第8章 硕士研究生有机化学入学考试模拟试卷及答案	428
硕士研究生入学有机化学模拟考试试卷（一）	428
硕士研究生入学有机化学模拟考试试卷（二）	433
硕士研究生入学有机化学模拟考试试卷（一）答案	438
硕士研究生入学有机化学模拟考试试卷（二）答案	444

第 1 章 有机化学理化性质

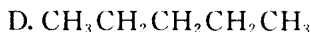
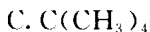
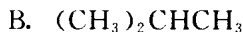
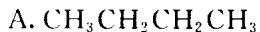
有机化学理化性质的比较或选择是硕士研究生有机化学入学考试的必选题型。目的是要检测考生对有机化合物理化性质以及结构与理化性质之间的关系掌握和应用的能力。理化性质包括有机化合物的熔点、沸点、偶极矩、旋光性、反应活性中间体、构象分析、立体异构、芳香性、酸碱性、各类化学反应的活性、反应速度大小以及反应产物的判断等。

1.1 物理性质

1.1.1 熔点

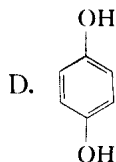
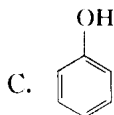
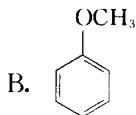
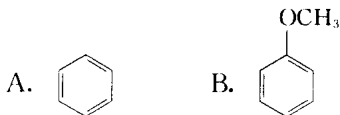
纯净的固体有机化合物都具有固定的熔点。熔点的高低不仅与分子量的大小、分子的极性、范德华力、氢键等因素有关，而且还与分子在晶格中的排列有关。一般来说，同种类的固体物质的分子量增大、分子的极性增强或分子间作用力增大，熔点升高。分子对称性高，排列比较整齐，熔点也高。能形成氢键的羟基、羰基或氨基官能团化合物的熔点比原来的母体化合物的熔点高。

1. 将下列化合物按熔点高低排列成序。



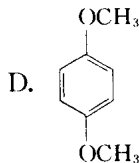
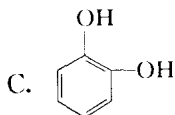
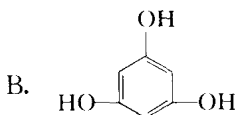
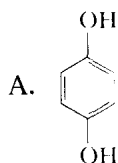
解：C>D>A>B。分子量增加，熔点升高，分子对称性高，熔点升高。

2. 比较下列化合物熔点的高低。



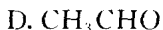
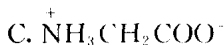
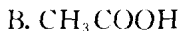
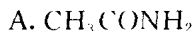
解：D>C>B>A。分子极性增加，熔点升高。分子间能形成氢键，熔点也升高。

3. 下列化合物哪一个熔点最低？



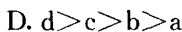
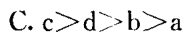
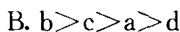
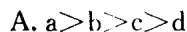
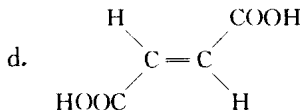
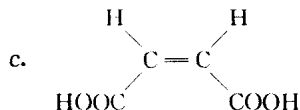
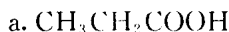
解：D。

4. 下列化合物哪一个熔点最高？



解：C。在晶格中，C以内盐的形式存在，故熔点最高。

5. 下列化合物熔点由高到低排序正确的是（ ）。



解：C。极性基团增多或极性增大，熔点升高。

6. 对氨基苯磺酸的熔点高达 228°C ，是由于（ ）。

A. 对称性好

B. 形成氢键

C. 分子量大

D. 生成内盐

解：D。

1.1.2 沸点

纯净的液体有机化合物都有比较固定的沸点。沸点的大小与分子间引力有关。一般来说，分子间引力越大，沸点越高。分子间引力的大小又与分子量、偶极矩、范德华力、氢键的大小等有关。

1. 比较下列化合物沸点的高低。

A. 2-甲基庚烷

B. 庚烷

C. 2-甲基己烷

D. 2,3-二甲基戊烷

解：沸点由高到低排列的顺序是 $A > B > C > D$ 。在同系物中，沸点随分子量的增加而升高，且支链越多，沸点越低。

2. 下列化合物沸点由低到高排序正确的是 ()。

a. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

b. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

c. $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \\ | \quad \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$

d. $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CHCH}_2 \\ | \quad | \quad | \\ \text{OH} \text{ OH} \text{ OH} \end{array}$

A. $b < a < c < d$

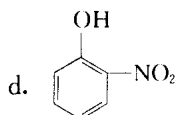
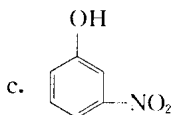
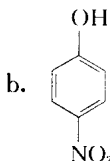
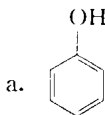
B. $d < c < a < b$

C. $a < b < c < d$

D. $c < b < a < d$

解：C。形成氢键的基团越多，沸点越高。

3. 下列化合物沸点由高到低排列正确的是 ()。



A. $a > b > d > c$

B. $d > c > a > b$

C. $d > b > a > c$

D. $b > d > c > a$

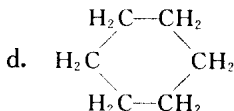
解：D。能形成分子间氢键的化合物的沸点比能形成分子内氢键的化合物的沸点高。

4. 沸点由高到低排序正确的是 ()。

a. $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$

b. $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$

c. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$



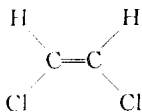
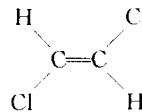
A. $a > b > c > d$

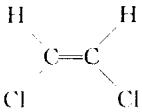
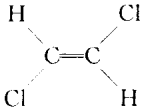
B. $d > a > b > c$

C. $b > c > a > d$

D. $c > d > a > b$

解：B。d 排列比较有规律，分子间作用力增大，沸点高。

5. 比较  与  的沸点高低。

解:  的沸点比  高, 前者有较大的偶极矩。

6. 下列化合物沸点最高的是 ()。



解: A。酰胺可以通过氮上的氢与另一酰胺分子中的氧形成强的分子间氢键。丙酸能形成双分子氢键。丙醇分子中的羟基使羟基形成氢键能力减弱, 醛分子间只有偶极-偶极吸引力。

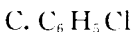
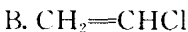
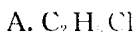
1.1.3 偶极矩

由于分子中原子的电负性不同, 电荷分布不均匀, 产生正、负电荷中心, 由正电荷或负电荷中心上的电荷 q 与两个电荷中心之间的距离 d 的乘积称为偶极矩。用 u 表示, $u = q \times d$ 。偶极矩的大小与原子的电负性大小有关; 也与分子的对称性有关。按照矢量法则, 可以确定偶极矩的大小。

1. 比较丙烷、丙烯、丙炔分子中 C—H 键的偶极矩的大小。

解: 由于这三个分子中的 C—H 键碳原子的杂化轨道依次是 sp^3 、 sp^2 、 sp , 电负性是 $\text{sp} > \text{sp}^2 > \text{sp}^3$, 电负性越大, C—H 键的极性越大, 偶极矩越大, 所以偶极矩的大小顺序为: 丙炔 > 丙烯 > 丙烷。

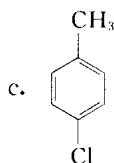
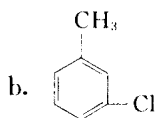
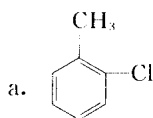
2. 下列化合物偶极矩大小排列顺序是 ()。



解: $\text{A} > \text{B} > \text{C} > \text{D}$ 。B、C 中氯原子的吸电子效应与供电子的共

轭效应方向相反，极性小于A。D为对称性分子，偶极矩为零。

3. 下列化合物按偶极矩大小排序正确的是 ()。



A. $a > b > c$

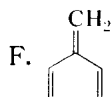
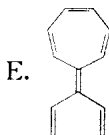
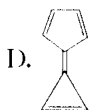
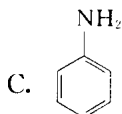
B. $b > c > a$

C. $c > a > b$

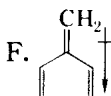
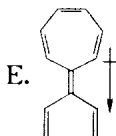
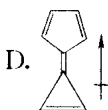
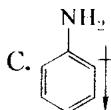
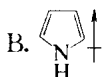
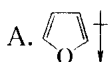
D. $c > b > a$

解：按照矢量法则，偶极矩大小排序为D。

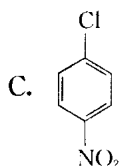
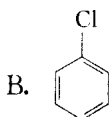
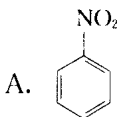
4. 标出下列化合物偶极矩的方向。



解：偶极矩的方向如下所示

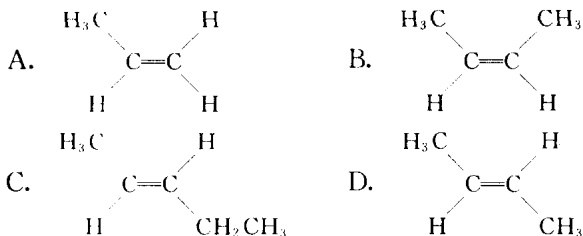


5. 将下列化合物按偶极矩的大小排列成序。



解：A > C > B。

6. 下列化合物中哪一个偶极矩最小?



解: D 的偶极矩最小。

7. 比较下列化合物偶极矩的大小。



解: 偶极矩大小顺序为 $\text{A} > \text{D} > \text{C} > \text{B}$ 。

1.2 反应活性中间体

1.2.1 自由基

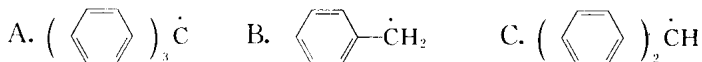
自由基是一类带有未配对电子的原子或基团, 最简单的中性有机自由基是一带有 7 个电子的三价碳原子, 三价碳采取 sp^2 杂化, 为一平面 (或接近平面) 结构, 未配对电子占据 p 轨道, 并和分子平面垂直。自由基的相对稳定性受诱导效应、共轭效应和空间因素的影响。一般说来, 未配对电子碳上烷基数目愈多, 自由基愈稳定; 若未配对电子碳上连接有吸电子的原子或基团, 自由基的稳定性下降; 空间位阻可以使自由基的稳定性增加。

1. 比较下列自由基稳定性。



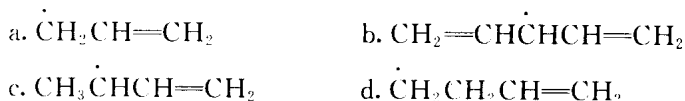
解: 稳定性次序为 $\text{B} > \text{A} > \text{C} > \text{D}$ 。烷基数目愈多, 自由基愈稳定。

2. 比较下列自由基的稳定性。



解：稳定性次序为 $A > C > B$ 。A 自由基与三个苯环发生 $p-\pi$ 共轭，B 自由基与一个苯环发生 $p-\pi$ 共轭，C 自由基与二个苯环发生 $p-\pi$ 共轭。自由基电子离域顺序为 $A > C > B$ ，所以稳定性也为 $A > C > B$ 。

3. 下列自由基的稳定性大小次序排列正确的是 ()。



A. $a > c > b > d$

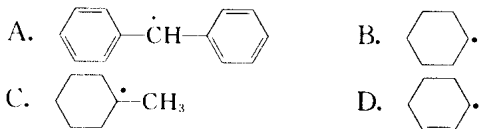
B. $d > c > a > b$

C. $b > c > a > d$

D. $c > b > a > d$

解：C。b 有 2 个 $p-\pi$ 共轭；c 有 1 个 $p-\pi$ 共轭，3 个 $\sigma-p$ 共轭；a 有 1 个 $p-\pi$ 共轭；d 有 2 个 $\sigma-p$ 共轭。

4. 比较下列自由基的稳定性。



解：稳定性为 $A > D > C > B$ 。

5. 光照下，烷烃卤代反应是通过哪种中间体进行的？

A. 碳正离子

B. 自由基

C. 碳负离子

D. 协同反应，无中间体

解：B。

6. 在碳烯与烯烃的加成反应中，三线态卡宾比单线态卡宾的立体选择性差的原因是 ()。

A. 三线态能量高，易发生副反应

B. 三线态能量低，不易发生副反应

C. 三线态易变化为单线态

D. 三线态的双游离基分步进行反应

解：D。

7. 活性中间体 $\text{CH}_3\text{CH}:\uparrow\downarrow$ 是 ()。

- A. 单线态卡宾 B. 三线态卡宾
C. 碳负离子 D. 自由基

解: A。

1.2.2 碳正离子

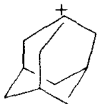
碳正离子是有机化合物离子型反应中常见的活性中间体, 如烯烃的亲电加成、卤代烃的单分子亲核取代、单分子消去、芳烃的亲电取代等反应中都有碳正离子的形成, 碳正离子是一类带有 6 个电子的三价碳原子, 碳正离子的稳定性受电子效应、空间效应、杂原子和芳香性等因素的影响。能使碳正离子正电荷分散的电子效应都有利于碳正离子的稳定。反之, 会使碳正离子的稳定性减弱。碳正离子的几何构型越接近于理想的平面构型越稳定; 有杂原子参与碳正离子空的 p 轨道共轭的碳正离子较有芳香性的碳正离子稳定。

1. 比较下列碳正离子的稳定性。

- A. $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ B. $(\text{CH}_3)_2\text{CH}^+$
C. CH_3CH_2^+ D. CH_3^+

解: 稳定性顺序为 $\text{A} > \text{B} > \text{C} > \text{D}$ 。A 有 9 个 C—H σ 键与碳正离子的空 p 轨道形成超共轭, 使碳正离子的正电荷得到分散; B 有 6 个 C—H σ 键与空的 p 轨道发生超共轭; C 有 3 个 C—H σ 键与空的 p 轨道发生超共轭; D 没有。正电荷被分散的程度大小顺序为 $\text{A} > \text{B} > \text{C} > \text{D}$ 。所以稳定性顺序为 $\text{A} > \text{B} > \text{C} > \text{D}$ 。

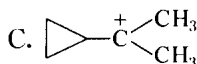
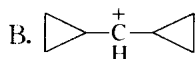
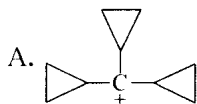
2. 比较下列碳正离子的稳定性。

- A. $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ B.  C.  D. 

解: 稳定性为 $\text{A} > \text{C} > \text{B} > \text{D}$ 。电子效应和空间效应共同作用使碳

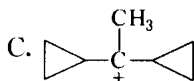
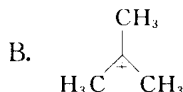
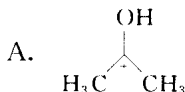
正离子的几何构型越接近其理想的平面构型越稳定。

3. 比较下列碳正离子的稳定性。



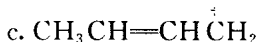
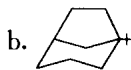
解：稳定性为 $A > B > C$ 。三元环的弯曲轨道与碳正离子空的 p 轨道在空间发生重叠而使正电荷分散。三元环越多，其分散程度越大，碳正离子越稳定。

4. 比较下列碳正离子的稳定性。



解：稳定性为 $A > C > B$ 。A 的氧原子可以与空的 p 轨道共轭或共振效应使正电荷分散。

5. 下列碳正离子的稳定性由大到小排列正确的是 ()。



A. $a > b > c > d$ 。

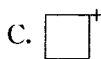
B. $a > c > d > b$ 。

C. $c > a > d > b$ 。

D. $b > c > d > a$ 。

解：B. a 的 π 电子数为 6，符合 $4n+2$ 规则，有芳香性，所以碳正离子稳定性增加。

6. 比较下列碳正离子的稳定性。



解：稳定性为 $A > B > C > D$ 。A 有 σ -p 超共轭效应且碳正离子的几何构型为平面构型，而 B、C、D 均有角张力存在，且 D 的角张力最大，最不稳定。

7. 比较下列碳正离子的稳定性。

