



名 / 校 / 考 / 研 / 试 / 题 / 精 / 选 / 系 / 列

主 编 吴范宏

有机化学 学习与考研指津

- 重点难点 回顾总结
- 名校真题 全面解读
- 历年考点 归纳解析



华东理工大学出版社

EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS



名 / 校 / 考 / 研 / 试 / 题 / 精 / 选 / 系 / 列

有机化学 学习与考研指津



华东理工大学出版社

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. —上海:
华东理工大学出版社, 2006. 4

(名校考研试题精选系列)

ISBN 7-5628-1771-5

I. 有... II. 吴... III. 有机化学-研究生-入
学考试-试题 IV. O62-44

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 091083 号

名校考研试题精选系列

有机化学学习与考研指津

主 编 / 吴范宏

责任编辑 / 陈新征

封面设计 / 王晓迪

责任校对 / 金慧娟

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)

传真: (021)64252707

网址: www.hdlgpress.com.cn

印 刷 / 江苏通州市印刷总厂有限公司

开 本 / 787×1092 1/16

印 张 / 22.5

字 数 / 663 千字

版 次 / 2006 年 4 月第 1 版

印 次 / 2006 年 4 月第 1 次

印 数 / 1-5 050 册

书 号 / ISBN 7-5628-1771-5/O·147

定 价 / 33.00 元

内 容 提 要

本书共 10 章,包括烃及卤代烃、含氧化合物、含氮化合物、杂环化合物、立体化学、生物分子、波谱分析及实验等内容。每章包括基本内容概述、历年考研试题精选、本章重点与难点回顾、习题、习题参考答案。大部分的例题与习题参考了近 28 所高校的考研试题。

本书可作为报考化学、化工、生物、材料、环境等化学化工类专业研究生的考生复习“有机化学”的参考书,也可供高等院校相关专业的教师及学生作为“有机化学”课程的教学与学习参考书。

序

近年来,社会对高层次人才的需求与日俱增,越来越多的大学毕业生和在职人员有志于报考硕士研究生,进一步学习深造。为了帮助报考化学、化工、生物、材料、环境等化学化工类专业的考生进行系统的复习,并在较短的时间内达到较好的效果;同时,也为了帮助化学化工类在读本科生解决在学习相关课程时遇到的困难和疑问,华东理工大学出版社精心策划了“名校考研试题精选系列”。本系列丛书由《无机化学学习与考研指津》、《分析化学学习与考研指津》、《有机化学学习与考研指津》、《物理化学学习与考研指津》、《化工原理学习与考研指津》及《生物化学学习与考研指津》6本书组成。

本套丛书中,绝大部分例题与习题精选自国内在化学化工方面比较强的数十所院校近几年来来的考研试题,使考生能更清楚地了解到各校在化学化工类专业课方面考研的基本情况。读者通过每章的“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”五个部分科学性的训练后,能较好地掌握每章的重点与难点,熟悉解题的技巧,从而有针对性地进行学习、复习,达到事半功倍的效果。

本丛书作者均是相关课程教学第一线的教师,具有多年丰富的教学经验和考研复习指导经验。相信本套“名校考研试题精选系列”的问世,对读者考研复习或学习相关专业基础课程时,将会有所帮助。

前 --- PREFACE 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

本书的主要符号及说明

A	吸光度
B	磁场强度(NMR)
b. p	沸点
c	浓度
D	立体构型
d	密度
d	两重峰(NMR)
I	投射光强度
i	异
I ₀	入射光强度
IR	红外光谱
E	立体构型;亲电试剂
ee	对映体过剩值
E1(2)	单(双)分子消除反应
EI	电子轰击电离法
Et	乙基
FI	场致电离法
CI	化学电离(MS)
FD	场解析电离(MS)
h ν	光照
J	偶合常数
K	带(UV)
L	样品池长度
L	立体构型
MS	质谱
m. p.	熔点
m/e	质核比
Me	甲基
NMR	核磁共振
Nu	亲核试剂
n	正
o	邻位
p	对位
pH	酸碱度
q	四重峰(NMR)
R	立体构型
r. t.	室温
s	单峰(NMR)

s	仲
S _N 1(2)	单(双)分子亲核取代反应
t	三重峰(NMR)
t	叔
Ph	苯基
UV	紫外光谱
X	卤素
Z	立体构型
α	旋光度
$[\alpha]$	比旋光度
δ	化学位移(NMR); 弯曲振动(IR); 共振频率(NMR)
ϵ	消光系数
λ	波长
$\lambda_{\max}$	最大吸收波长
μ	偶极距
π	键(电子、轨道)
ρ	密度
σ	键(电子、轨道)
ν	伸缩振动频率(IR)
°C	温度
$\downarrow$	单电子转移
$\downarrow$	电子对转移

目 CONTENTS 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 历年考研试题精选/14
- 1.3 本章重点与难点回顾/31
 - 1.3.1 烃类的自由基卤代反应/31
 - 1.3.2 烯烃的亲电加成反应要点/32
 - 1.3.3 炔氢/33
 - 1.3.4 芳香性/33
 - 1.3.5 苯环上的亲电取代反应和亲核取代反应活性/34
 - 1.3.6 卤代烃的亲核取代反应及消除反应/34
- 1.4 习题/36
- 1.5 习题参考答案/44

2 含氧化合物——醇、酚、醚

- 2.1 基本内容概述/53
 - 2.1.1 醇、酚、醚的制备/53
 - 2.1.2 醇、酚、醚的反应/57
- 2.2 历年考研试题精选/61
- 2.3 本章重点与难点回顾/74
 - 2.3.1 醇、酚、醚的沸点及熔点/74
 - 2.3.2 酚的酸性/75
 - 2.3.3 醇钠的应用/75
 - 2.3.4 醇转变成卤代烃/76

- 2.3.5 醇转变成烯烃 /76
- 2.3.6 频哪醇重排/76
- 2.3.7 醇的氧化/77
- 2.3.8 克莱森重排/78
- 2.3.9 弗里斯重排/78
- 2.3.10 芳香醚的伯奇还原/79
- 2.3.11 醚链的断裂/79
- 2.4 习题/79
- 2.5 习题参考答案/89

3 含氧化合物——醛和酮

- 3.1 基本内容概述/96
 - 3.1.1 醛、酮的制备/96
 - 3.1.2 醛、酮的反应/98
- 3.2 历年考研试题精选/100
- 3.3 本章重点与难点回顾/116
 - 3.3.1 醛、酮的亲核加成/116
 - 3.3.2 醛、酮 α 位的反应/118
 - 3.3.3 相关的氧化还原反应/121
- 3.4 习题/121
- 3.5 习题参考答案/128

4 含氧化合物——羧酸及其衍生物

- 4.1 基本内容概述/135
 - 4.1.1 制备/135
 - 4.1.2 性质/138
- 4.2 历年考研试题精选/140
- 4.3 本章重点与难点回顾/156
 - 4.3.1 羧酸的酸性/156
 - 4.3.2 酯化反应和水解反应的速率/158
 - 4.3.3 缩合反应及其机理/158
 - 4.3.4 β -酮酸酯在合成中的应用/160
- 4.4 习题/161
- 4.5 习题参考答案/169

5 含氮化合物

- 5.1 基本内容概述/176
 - 5.1.1 硝基化合物/176
 - 5.1.2 胺/178

- 5.1.3 重氮盐的反应/182
- 5.2 历年考研试题精选/183
- 5.3 本章重点与难点回顾/195
 - 5.3.1 胺的碱性/195
 - 5.3.2 胺的沸点/196
 - 5.3.3 季铵碱的 Hofmann 消去反应/196
 - 5.3.4 $-\text{NH}_2$ 的保护/197
 - 5.3.5 烯胺的应用/198
 - 5.3.6 芳环上的亲核取代反应/198
 - 5.3.7 重氮盐的应用/199
- 5.4 习题/199
- 5.5 习题参考答案/206

6 杂环化合物

- 6.1 基本内容概述/211
 - 6.1.1 定义/211
 - 6.1.2 杂环化合物的分类和命名/211
 - 6.1.3 芳香性/212
 - 6.1.4 亲电取代反应/213
 - 6.1.5 亲核取代反应/214
 - 6.1.6 吡啶氮原子上的反应/215
 - 6.1.7 加成反应/215
 - 6.1.8 还原反应/215
 - 6.1.9 喹啉的性质/216
 - 6.1.10 斯克柔普(Skroup)喹啉制法/216
- 6.2 历年考研试题精选/216
- 6.3 本章重点与难点回顾/225
 - 6.3.1 芳杂环化合物的结构特征/225
 - 6.3.2 芳香性/225
 - 6.3.3 氧化反应/226
 - 6.3.4 碱性/226
- 6.4 习题/226
- 6.5 习题参考答案/230

7 立体化学

- 7.1 基本内容概述/233
 - 7.1.1 顺反异构/233
 - 7.1.2 手性和对映体/233
 - 7.1.3 旋光性和比旋光度/234
 - 7.1.4 构型的表示法、构型的确定和构型的标记/234

- 7.1.5 含有一个手性碳原子的化合物/236
- 7.1.6 分子中含有多个手性碳原子的化合物/236
- 7.1.7 外消旋体的拆分/237
- 7.1.8 手性合成/237
- 7.1.9 环状化合物的立体异构/237
- 7.1.10 不含手性碳原子的旋光物质/238
- 7.2 历年考研试题精选/239
- 7.3 本章重点与难点回顾/244
 - 7.3.1 异构的分类/244
 - 7.3.2 手性分子的判断/244
 - 7.3.3 菲舍尔投影式应用要点/245
 - 7.3.4 分子旋光性的判断/245
- 7.4 习题/245
- 7.5 习题参考答案/253

8 生物分子

- 8.1 基本内容概述/256
 - 8.1.1 糖类/256
 - 8.1.2 氨基酸、多肽和蛋白质/258
- 8.2 历年考研试题精选/259
- 8.3 本章重点与难点回顾/262
 - 8.3.1 糖的成脎反应/262
 - 8.3.2 糖的还原性/262
 - 8.3.3 α -氨基酸的显色反应/262
- 8.4 习题/263
- 8.5 习题参考答案/264

9 波谱分析

- 9.1 基本内容概述/265
 - 9.1.1 紫外光谱(UV)/265
 - 9.1.2 红外光谱(IR)/266
 - 9.1.3 核磁共振氢谱(^1H NMR)/267
 - 9.1.4 核磁共振碳谱(^{13}C NMR)/270
 - 9.1.5 质谱(MS)/271
 - 9.1.6 元素分析法/273
- 9.2 历年考研试题精选/273
- 9.3 本章重点与难点回顾/277
 - 9.3.1 λ_{max} 比较/278
 - 9.3.2 红外光谱的重点和难点/278
 - 9.3.3 核磁共振氢谱的重点和难点/279

- 9.3.4 元素分析法确定分子式/280
- 9.4 习题/280
- 9.5 习题参考答案/286

10 实 验

- 10.1 基本内容概述/289
 - 10.1.1 有机化学实验室的安全知识/289
 - 10.1.2 加热和冷却/290
 - 10.1.3 常压蒸馏/290
 - 10.1.4 减压蒸馏/290
 - 10.1.5 水蒸气蒸馏/291
 - 10.1.6 分馏/292
 - 10.1.7 重结晶/292
 - 10.1.8 萃取/293
 - 10.1.9 升华/293
 - 10.1.10 干燥及干燥剂的使用/294
 - 10.1.11 色谱分离技术/294
- 10.2 历年考研试题精选/295
- 10.3 本章重点与难点回顾/298
 - 10.3.1 仪器设备的使用/298
 - 10.3.2 常压蒸馏、减压蒸馏、水蒸气蒸馏、分馏的要点/299
 - 10.3.3 重结晶/300
 - 10.3.4 萃取/300
 - 10.3.5 升华/301
 - 10.3.6 干燥及干燥剂的使用/301
 - 10.3.7 薄层色谱法/302
- 10.4 习题/302
- 10.5 习题参考答案/306

附 录

- 附录1 硕士生入学考试模拟试题及参考答案/310
- 附录2 华东理工大学2005年研究生入学考试试题及参考答案/328
- 附录3 华东理工大学2006年硕士研究生入学考试试题及参考答案/335
- 参考文献/346

1 烃及卤代烃

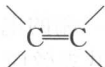
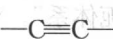
1.1 基本内容概述

烃类通式：烷烃 C_nH_{2n+2} ；烯烃及环烷烃 C_nH_{2n} ；炔烃及二烯烃 C_nH_{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

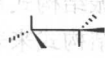
1. 官能团碳原子的杂化状态及键角

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

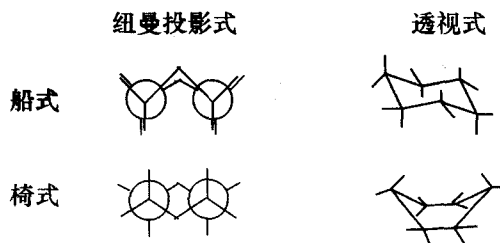
烯烃双键的特点为 π 电子云分布于平面上下，不可绕轴旋转。 π 电子易受亲电试剂的进攻，发生亲电加成反应。

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

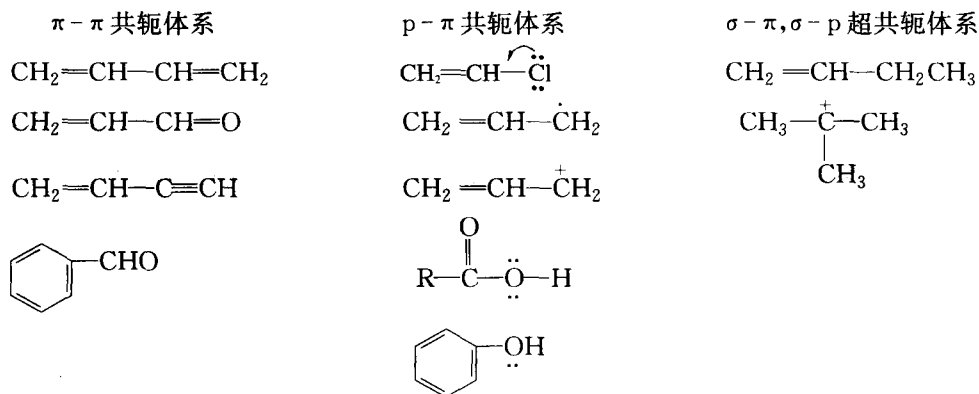
卤素的电负性大, $C^{\delta+}-X^{\delta-}$ 。碳原子易受亲核试剂进攻,碳—卤键有较大的可极化度,最终使卤素负离子离去,发生亲核取代反应。

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

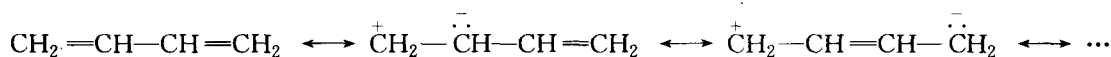
主要在单双键交替出现的体系中。p 轨道部分侧面交叠,使 p 电子不再“定域”于两个双键原子间,离域形成“共轭体系”。对共轭体系一端的电子作用可迅速传递到另一端。 π 键的离域导致分子更稳定,因电子离域而产生的作用称为共轭效应。

常见的共轭体系有以下 3 种:

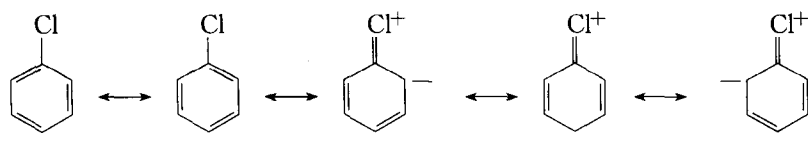


共振结构式是用来表达共轭体系真实结构的一种结构表达形式。共振论认为,不能用一个经典的价键结构式来表达其真实结构状态的共振分子,其结构可以用几个极限的经典结构式(共振结构)来表示,而真实结构共振于几个共振结构之间。

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。卤原子是比烃基优先的基团,通常在烃基后列出,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。

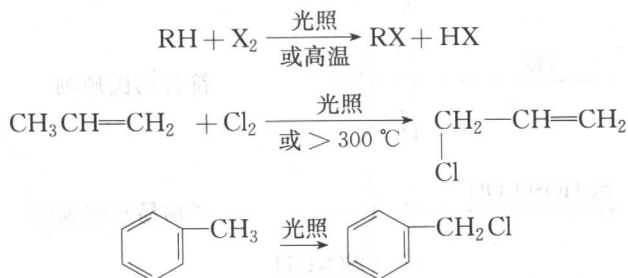
同系列的化合物沸点、熔点、相对密度及分子间作用力随相对分子质量的增加而增加。作用力包括色散力、偶极间作用力、氢键等,其中色散力最弱而氢键最强。分子的极性越大,沸点越高(烷烃分子支链越多,沸点越低)。顺式烯烃的极性稍大而对称性稍差,与反式烯烃相比较沸点高而熔点低。

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

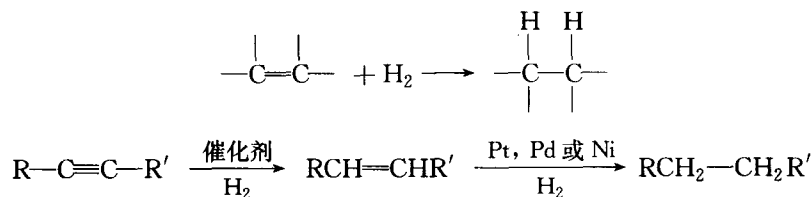
链引发: $\text{X}_2 \xrightarrow[\text{或自由基引发剂}]{\text{光照}} 2\text{X}\cdot$

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

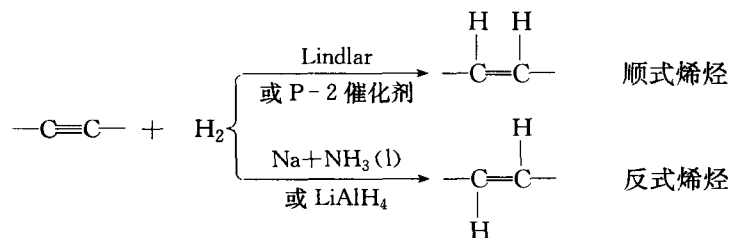
链终止: $\text{R}\cdot + \text{R}\cdot \longrightarrow \text{R-R}$
 $\text{R}\cdot + \text{X}\cdot \longrightarrow \text{RX}$
 $\text{X}\cdot + \text{X}\cdot \longrightarrow \text{X}_2$

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

