

## 2024 年硕士研究生自命题科目考试大纲

科目代码、科目名称:	824、有机化学
一、基本内容	
<b>第一章 绪论</b>	
1、共价键的本质、特点；共价键的参数（键长、键角、键能）；	
2、共价键的断裂—异裂和均裂；	
3、酸碱理论：布伦斯特和路易斯酸碱；	
4、判断给定的分子是酸还是碱	
5、键能和离解能异同；	
<b>第二章 烷烃和环烷烃</b>	
1、烷烃的系统命名	
2、 $\sigma$ 键的特点(头碰头、圆筒状、可旋转)；	
3、构象的概念；构象与能量的关系；写出全交叉和全重叠式的纽曼式和透视式；	
4、烷烃自由基卤代反应的历程；	
5、单环烷烃、简单桥环和螺环的系统命名；	
6、环丙烷与烯烃的鉴别(KMnO <sub>4</sub> )；	
7、环烷烃的自由基卤代反应；	
8、环烷烃催化加氢反应；环丙烷衍生物与 X <sub>2</sub> 、HX 的反应；	
9、能用透视式和纽曼投影式表示环己烷船式和椅式构象，能判断 $\alpha$ 键、 $e$ 键取代环己烷的稳定性。能写出简单的二取代环己烷的稳定构象。	
<b>第三章 烯烃和炔烃</b>	
<b>烯烃：</b>	
1、烯烃的系统命名（注意顺/反、Z/E）；	
2、双键的结构（重点 $\pi$ 键的特点）	
3、烯烃的制备(醇脱水、卤代物脱 HX)	
4、烯烃亲电加成	
1) HX（机理、马氏规则，碳正离子稳定性大小）	

- 2)  $\text{H}_2\text{O}$  (产物)
- 3) 浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (产物)
- 4)  $\text{X}_2$  (机理, 反式加成产物)
- 5)  $\text{HOX}$  (产物)
- 5、烯烃与  $\text{B}_2\text{H}_6$  反应的反马氏加水产物
- 6、与  $\text{HBr}$  加成的过氧化物效应及反应机理
- 7、烯烃的氧化产物(过氧酸、 $\text{KMnO}_4$ 、 $\text{O}_3$ )
- 8、 $\alpha$ -H 反应

#### 炔烃:

- 1、炔烃系统命名
- 2、炔烃的直线型结构
- 3、末端炔烃的鉴别(银氨溶液和铜氨溶液);
- 4、炔化钠的制备及与卤代烷的反应
- 5、炔的亲电加成
  - 1)  $\text{X}_2$
  - 2)  $\text{HX}$
  - 3)  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{SO}_4, \text{HgSO}_4$  (烯醇式和酮式互变) (机理及产物)

### 第四章 二烯烃 共轭体系

- 1、举出共轭效应和超共轭效应的例子
- 2、丁-1,3 二烯的结构及其 1,2-加成和 1,4-加成机理及产物
- 3、Diels-Alder 反应产物

### 第五章 芳烃 芳香性

#### 苯环:

- 1、单环芳烃的系统命名及结构特点 (平面结构, 环状共轭结构, 环不易破坏);
- 2、苯亲电取代反应
  - 1) 卤化 (机理、产物)

- 2) 硝化 (机理、产物)
  - 3) 磺化 (产物)
  - 4) 烷基化 (重排机理、产物)
  - 5) 酰基化 (机理、产物)
- 3、掌握苯亲电取代反应的第一类和第二类定位基;
  - 4、苯的氯甲基化反应;
  - 5、苯环侧链氧化反应;
  - 6、苯环  $\alpha$ -卤代反应;

#### 稠环芳烃:

- 1、萘的分类, 命名, 和结构。
- 2、萘  $\alpha$ -位的亲电取代反应(-X, -NO<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H, -COR);
- 3、明确芳香性的概念, 学会判断一个化合物是否具有芳香性的标准(共平面、连续共轭、 $4n+2$ )。

### 第六章 立体化学

- 1、明确手性、手性碳、旋光、对映异构、外消旋体、内消旋体概念;
- 2、如何判断一个分子具有手性;
- 3、会用 R/S 表示手性碳的绝对构型; 会用 Fischer 投影式书写 1-2 个手性碳分子的结构式;
- 4、会由纽曼投影式和透视式写出 Fischer 投影式

### 第七章 卤代烃

- 1、卤代烃的命名
- 2、亲核取代反应
  - 1) 水解反应;
  - 2) 与氰化钠反应;
  - 3) 与氨反应;

- 4) 与醇钠 (RONa) 反应;
  - 5) 与  $\text{AgNO}_3$ —醇溶液反应——卤化物的鉴别方法。
- 3、消除反应——扎依采夫 (Sayzeff) 规则
  - 4、格氏试剂的制备及性质
  - 5、单分子亲核取代反应 ( $\text{S}_{\text{N}}1$ )
    - 1) 反应机理;
    - 2) 反应的立体化学;
    - 3)  $\text{S}_{\text{N}}1$  反应的特征——有重排产物生成
  - 6、双分子亲核取代反应 ( $\text{S}_{\text{N}}2$ )
    - 1) 反应机理;
    - 2) 反应的立体化学
  - 7、影响卤代烃亲核取代反应和消除反应的因素——烃基结构, 离去基团
  - 8、卤代烯烃和卤代芳烃化学反应活性
    - 1) 乙烯型和苯基型卤代烃的化学性质;
    - 2) 烯丙型和苄基型卤代烃的化学性质
  - 9、卤代烃的制法
    - 1) 烷烃、芳烃侧链的光卤代 (Cl、Br);
    - 2) 烯烃  $\alpha$ -H 的高温卤代;
    - 3) 芳烃的卤代 (Fe 催化), 亲电取代;
    - 4) 烯、炔加 HX、 $\text{X}_2$ ;
    - 5) 氯甲基化反应——制苄氯的方法;
    - 6) NBS 试剂法;
    - 7) 由醇制备

## 第八章 有机化合物的波谱分析

### 红外光谱

#### 1、基本概念

##### 1) 红外光谱产生的条件

- a. 入射光的频率与分子中某一基团的振动频率相同时, 分子吸收这

一频率的红外光从低能级跃迁到较高的能级，产生红外吸收光谱。

b. 只有当分子的振动能引起分子的偶极矩变化时，才能引起红外吸收。

## 2) 测试范围

中红外区： $\nu = 4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$

## 2、谱图构成及表示方法

百分透过率 T% (纵坐标) — 波数或频率 (横坐标)

## 3、谱图解析

常见官能团的 IR 数据，着重是特征谱带 (官能团) 区  $1250\sim 4000\text{ cm}^{-1}$

1) 苯环： $1450\sim 1600\text{ cm}^{-1}$

2) C=O： $1690\sim 1740\text{ cm}^{-1}$

3) O-H： $3400\sim 3700\text{ cm}^{-1}$ ; N-H： $3400\sim 3500\text{ cm}^{-1}$

## 核磁共振氢谱

### 1、基本概念

1) 质子化学位移 (相对于内标 TMS)

2) 自旋偶合与自旋分裂

### 2、谱图构成及表示方法

### 3、n+1 规则

### 4、谱图解析

$^1\text{H NMR}$  谱可以给出如下信息：

a. 峰的数目：分子中有多少种不同类型的氢；

b. 峰的位置：分子中氢的类别；

c. 峰的强度：每种氢的数目；

d. 峰的裂分数目：邻近碳上氢原子的个数。

## 第九章 醇和酚

### 醇

1、醇的命名和制备方法 (卤代烷碱性条件下水解；烯烃硼氢化氧化水解；醛、

酮、羧酸衍生物的还原；醛、酮和格式试剂的加成反应及机理)；

- 2、醇的酸碱性；
- 3、醇的鉴别（卢卡斯试剂等）；
- 4、醇的卤代反应(与 HX,  $PX_3$ ,  $PCl_5$ ,  $SOCl_2$  反应)；
- 5、醇脱水反应( $H_2SO_4$ ,  $Al_2O_3$ )及其选择性；
- 6、醇卤代和脱水过程中的碳正离子的重排机理；
- 7、醇的氧化反应；
- 8、伯醇的选择性氧化成醛。

**酚：**

- 1、酚的结构和命名
- 2、酚的制法
  - 1) 异丙苯法
  - 2) 芳磺酸碱熔
  - 3) 吸电子基取代的芳卤烃水解
- 3、酚的化学性质
  - 1) 酸性（用于分离提纯）
  - 2) 成醚（Williamson 合成法和硫酸二甲酯法）
  - 3) 成酯（与酰氯和酸酐反应）
  - 4) 苯环上的亲电取代

## 第十章 醚和环氧化合物

- 1、醚的命名
- 2、醚的 Williamson 合成法；
- 3、醚和环醚的化学性质
  - 1) 羊盐的生成
  - 2) 醚键的断裂
  - 3) 环氧乙烷与格式试剂反应

## 第十一章 醛, 酮和醌

### 醛和酮:

- 1、醛, 酮的命名 (碳架的编号方式)
- 2、醛酮的结构, 互变现象 (羰基碳的缺电性; 烯醇式、酮式的转变)
- 3、醛酮的制法 (醇的氧化; 罗森门德还原; 二卤代物水解; 付-克酰化法;)
- 4、醛酮的亲核加成反应
  - 1) 与醇的加成 (产物);
  - 2) 与 HCN 的加成 (机理, 产物);
  - 3) 与饱和亚硫酸氢钠加成 (产物);
  - 4) 与格式试剂加成 (机理, 产物);
  - 5) 与氨的衍生物反应 (产物);
- 5、缩醛、酮在合成中应用
- 6、 $\alpha$ -氢原子活泼性及卤仿反应 (鉴别甲基酮、 $\alpha$ -甲基醇)
- 7、羟醛缩合反应 (稀碱条件, 机理)
- 8、还原反应 (金属加氢、 $\text{NaBH}_4$ 、 $\text{LiAlH}_4$ , 加氢试剂的选择性; 克莱门森还原)
- 9、歧化反应 (注意反应物的结构、浓碱条件)
- 10、醛和酮的区别反应 (托伦斯试剂、费林试剂, 结合卤仿反应、亚硫酸氢钠的加成)

## 第十二章 羧酸

- 1、羧酸命名及结构
- 2、羧酸的制备
  - 1) 烯烃、醇及醛的氧化法;
  - 2) 腈的水解
  - 3) 格式试剂与  $\text{CO}_2$  合成法 (机理);
- 3、羧酸的酸性 (比较酸性大小)
- 4、羧酸的取代反应

- 1) 酯化反应及机理;
  - 2) 酰卤的生成;
  - 3) 酸酐的生成;
  - 4) 酰胺的生成
- 5、羧酸  $\alpha$ -H 的卤代反应
- 6、羧酸的还原
- 7、羟基酸的制法
- 1) 卤代酸水解;
  - 2) 氰醇水解
- 8、羟基酸的化学性质
- 1) 酸性
  - 2) 脱水
  - 3)  $\alpha$ -羟基酸的分解

### 第十三章 羧酸衍生物

- 1、羧酸衍生物的命名及制备
- 2、酰卤的结构及化学性质
  - 1) 水解、醇解、氨解;
- 3、酸酐的结构及化学性质
  - 1) 水解、醇解、氨解;
- 4、酯的结构及化学性质
  - 1) 水解、醇解 (酯交换)、氨解;
  - 2) 与格氏试剂反应;
  - 3) 酯缩合反应
- 5、酰胺的化学性质
  - 1) 水解;
  - 2) 脱水反应;
  - 3) 还原反应;

4) 霍夫曼 (Hofmann) 降级反应

7、羧酸衍生物亲核取代反应活性比较

8、雷福马茨基反应制备  $\beta$ -羟基酸

9、酰氯罗森门德还原

#### 第十四章 $\beta$ -二羰基化合物

1、酮-烯醇互变异构

2、乙酰乙酸乙酯

1) 制备方法;

2) 酮式分解;

3) 乙酰乙酸乙酯在合成上的应用

3、丙二酸二乙酯

1) 制备方法;

2) 水解脱羧;

3) 丙二酸二乙酯在合成上的应用

#### 第十五章 胺

1、硝基苯的还原制备苯胺 (加氢、金属 Fe、Sn 还原)

2、霍夫曼酰胺降解反应 (制备少一个碳原子的胺, 包括伯胺)

3、盖布瑞尔合成伯胺的完整路线

4、各类胺的碱性 (比较脂肪族胺、芳香族胺、酰胺的碱性)

5、胺的酰基化反应, 磺酰化反应, 与亚硝酸的反应

6、重氮盐的性质及其在有机合成上的应用

1) 将  $\text{NH}_2$  置换成 H, OH, X, CN;

2) 偶联反应

#### 第十七章 杂环化合物

1、杂环化合物的分类



呋喃



噻吩



吡咯



吡啶

2、杂环的系统命名方法

3、五元杂环（呋喃、噻吩、吡咯）的结构及化学性质（ $\alpha$ -位的亲电取代反应）

4、六元杂环（吡啶）的结构及化学性质

- 1) 碱性（与酸成盐）；
- 2) 亲电取代多发生在  $\beta$ -位；
- 3) 在  $\alpha$ -位可发生亲核取代反应；

二、考试要求（包括题型、分数比例、是否使用计算器等）

题型：1、完成反应（~30分）

2、选择题（~10分）

3、问答题（~40分）

4、反应机理（~20分）

5、鉴别及提纯（~15分）

6、合成题（~25分）

7、推结构（~10分）

以上各题都不需使用计算器。考试时间为3小时

三、主要参考书目

1、有机化学（第六版），赵温涛主编，高等教育出版社

2、基础有机化学（第四版），邢其毅主编，北京大学出版社