

温州大学

硕士研究生招生考试业务课考试大纲

考试科目： 有机化学

科目代码： 623

一、参考书目：

《有机化学》第2版，胡宏纹主编，高等教育出版社，1990年

二、考试内容范围：

有机化学研究有机化合物的性质、结构、合成方法、有机化合物之间的相互转变以及根据这些事实资料归纳出来的规律和理论等。这些基本内容在基础有机化学中都有所反映，所以都是考察的内容。包括对基础概念和基础理论的掌握，对有机化学反应的掌握和运用（包括熟悉反应的机理，尤其是典型反应的机理，应用有机反应进行有机合成等），能够熟练地应用化学方法和波谱学方法解决有机化合物的结构问题，等等。在大纲部分我们仍按官能团分类逐章说明，但考生在复习时也应从反应类型上理解、掌握各类反应，这样便于对机理的了解和深入认识。

有机合成是对有机化学反应的综合运用，也是对学生的有机化学知识的重要考察依据。这一部分通常是考生的薄弱环节，一是反应不熟练，甚至张冠李戴；二是对一给定的目标分子不知如何下手，即不知道如何设计一条合理的合成路线去合成目标分子，这就要求考生不仅要熟练掌握必要的有机反应，还要学一些有机合成设计方面的知识。

三、试卷结构及题型比例：

正如在说明部分所述，考生应了解有机化学的基本概念，基本理论和反应，以及运用这些知识解决有机化学问题（像运用有机反应和波谱方法解决有机化合物的结构问题，进行有机合成等），试题是按照上述基本要求设计的。试题类型包括：

1. 回答一些问题或选择正确答案

这部分是考察考生对基本理论，基本概念的理解，例如命名，解释概念，比较一些性质像酸性、亲电性、亲核性等等。

2. 有机化学反应

这部分主要是考察考生对基本有机化学反应的掌握程度，通常是要求写一些典型的产物，包括产物的立体化学，也可能给出反应物和产物，要求考生给出反应条件。

3. 反应机理

对一些典型的反应，要求掌握其反应机理，这样才能对反应有深入的理解，所以在试卷中通常会出现这类试题。

4. 有机合成

这部分考察考生综合运用有机反应的能力，可能会给出某种原料，也可能仅给出目标分子，由考生自选适当的起始原料。首先必须有一条合理的合成路线，其次是要正确地运用反应，包括条件。

5. 推测有机物的结构

这部分也是考察考生的综合能力，应用一系列反应或波谱方法或是二者的结合推断未知有机物的结构。

6. 分离或鉴别

这部分主要考察考生对各类化合物性质的了解，不一定在试卷中出现，但是要求掌握这方面内容。

四、考试纲要：

这部分内容按官能团分章叙述，将烷烃和环烷烃放在一章。

(一) 绪论

1. 共价键

价键理论（杂化轨道理论）；分子轨道理论；共振论。

共价键的属性：键能；键长；键角；键的极性。

键的极性和分子极性的关系；分子的偶极矩。

2. 有机化合物的特征

(二) 烷烃和环烷烃

1. 基本概念

烃及其分类；同分异构现象；同系物；分子间作用力； α 键， β 键；构型，构象，构象分析，构象异构体；烷基；碳原子和氢原子的分类（即 1° ， 2° ， 3° 碳， β ， 4° 碳）；反应机理，活化能。

对于基本概念，不是要求记住其定义，而是要求理解它们，应用它们说明问题。

2. 命名

开链烷烃和环烷烃的 IUPAC 命名，简单的桥环和螺环的命名。

3. 烷烃和环烷烃的结构

碳原子 sp^3 杂化和四面体构型；环烷烃的结构（小环的张力）。

4. 烷烃的构象

开链烷烃的构象，能量变化；环烷烃的构象：重点理解环己烷和取代环己烷的构象及能量变化，稳定构象，十氢萘及其它桥环的稳定构象。

5. 烷烃的化学性质

自由基取代反应—卤代反应及机理；碳游离基中间体—结构，稳定性；不同的卤素在反应中的活性和选择性；反应过程中的能量变化。

6. 环烷烃的化学性质

自由基取代反应（与烷烃一致）；小环（3，4 元环）性质的特殊性—加成。

(三) 烯烃

1. 烯烃的结构特点

碳的 sp^2 杂化和烯烃的平面结构； σ 键和 π 键。

2. 烯烃的同分异构、命名

碳架异构，双键位置异构，顺反异构（Z, E）。

3. 烯烃的物理和化学性质

烯烃的亲电加成及其机理，马氏规则；碳正离子中间体—结构，稳定性，重排。

其它加成反应：催化加氢（立体化学，氢化热）；硼氢化—氧化（加成取向，立体化学）；羟汞化—脱汞（加成取向）；与 HBr/过氧化物加成（加成取向）；其它游离基加成。

氧化反应：羟基化反应—邻二醇的形成； $KMnO_4/H^+$ 的氧化，臭氧化反应，烯烃结构的测定。

α -位取代反应：烯丙基型取代反应（高温卤代和 NBS 卤代）及机理—烯丙基自由基。

（四）炔烃和二烯烃

1. 炔烃

①结构：碳的 sp 杂化和碳-碳三键； sp 杂化， sp^2 杂化和 sp^3 杂化的碳的电负性的差异及相应化合物的偶极矩。

②同分异构体

③化学性质：末端炔烃的酸性及相关的反应；三键的加成：催化加氢，亲电加成，亲核加成；碳—碳三键与 $H_2/Lindlar$ 催化剂反应（顺式烯烃）；碳—碳三键与 Na/液氨的反应（反式烯烃）；加卤素；加 HX（马氏规则）；加 H_2O （羰基化合物的形成）；加 HBr/过氧化物；硼氢化—氧化；加 HCN 及乙炔的二聚；氧化反应： $KMnO_4$ 氧化和臭氧化。

2. 二烯烃

①共轭二烯烃的稳定性：键能和键长平均化，共轭效应。

②二烯烃的化学反应：1, 2-加成和 1, 4-加成（反应机理）；反应的动力学控制和热力学控制（反应过程中的能量变化）；烯丙型碳正离子的稳定性（ p - π 共轭）；Diels-Alder 反应。

（五）波谱分析

1. 紫外光谱

理解各种跃迁（ $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ ）和各自的吸收能量波长；发色团和助色团；溶剂效应；最重要的是能够从一张 UV 谱图中得到有用的信息（判断结构）（不要求利用经验规则去计算某化合物之吸收波长）。

2. 红外光谱

理解 IR 光谱之基本原理，最重要的是利用 IR 光谱（结合其它波谱）推测有机分子的结构，这就要求对各类官能团的红外吸收范围有清楚的了解，并清楚影响峰位置变化的因素。

3. 核磁共振谱（ 1H NMR）（碳谱不要求）

了解基本原理；基本概念：化学位移，内标，外标，偶合，偶合常数，屏蔽，去屏蔽等。清楚不同类型的质子的化学位移范围及影响因素；最重要的是利用 NMR 谱（结合其它波谱）推测有机分子的结构。

4. 质谱

了解基本原理；几种重要的开裂方式（包括重要的重排开裂如麦氏重排，逆 Diels-Alder 重排等）；最重要的是利用 MS 得出的分子离子峰（并结合其它波谱方法）推测有机分子的结构。

本章最重要的是利用几种波谱方法结合推测有机分子的结构。

(六) 芳香烃

1. 苯的结构和芳香性

理解芳香性的概念和判断芳香性的 Hückel 规则，能用此规则判断一给定的分子（或离子）是否是芳香性的。

2. 苯的异构，同系物和命名

3. 苯及其同系物的物理性质和波谱性质

主要了解其波谱特征，例如芳香烃的 NMR 谱学特征，不同取代苯在 IR 指纹区的特征等。

4. 化学性质

亲电取代反应及机理；傅氏反应的特点及局限；氯甲基化反应；Gatterman-Koch 反应；芳香环上取代基的定位效应；其它反应：侧链氧化；侧链取代；芳香环上的还原；催化加氢，Birch 还原。

5. 萘的结构和化学性质

(七) 立体化学

1. 基本概念

对映异构（体）；手性分子；镜像；旋光性，旋光度；对映体；非对映体；差向异构体；内消旋体；外消旋体；手征性；手性中心。

2. 对映异构体构型的表示法

R/S 法（次序规则）。

3. 熟悉各类手性分子

含 1—3 个手性碳原子的手性分子；不含手性碳原子的手性分子；环状化合物。

4. 立体异构体的制备和反应

熟悉能产生立体异构体的化学反应及机理，象烯烃与卤素的反式加成，环氧乙烷的开环，羰基化合物的加成（Cram 规则）等等。

(八) 卤代烃

1. 异构，分类，命名

2. 波谱性质，尤其是 NMR 谱

3. 化学性质

亲核取代反应及机理（ S_N1 , S_N2 ）；影响亲核取代及机理的因素；亲核试剂的亲核性； S_N2 反应的立体化学； S_N1 反应中的重排；邻基参与。

消除反应及机理（E1, E2, E1cb）；消除反应的取向（Saytzeff 规则）和立体化学；消除反应和取代反应的竞争。

卤代烃与 Mg, Li, Na 等的反应：Grignard 试剂、有机锂试剂及其应用。

(九) 醇、酚、醚

1. 结构、分类、命名

2. 醇的物理性质和光谱性质

氢键对其物理性质的影响；IR 光谱和 NMR 谱的特征。

3. 醇的化学性质

醇的酸性（与其它类型化合物如 H₂O，酚，羧酸...酸性的比较）；与酸性有关的反应（与金属如 Na，Mg，Al...的反应）；醇的氧化（形成醛/酮，羧酸）；熟悉各种氧化剂；醇的成酯反应：与无机酸成酯，与有机酸成酯（机理）；卤化反应；用 SOCl₂ 卤化的立体化学及机理；用 HX 的卤代反应（Lucas 试剂用来区别六个碳原子以下 1°，2°和 3°醇）；Wagner-Meerwein 重排。

醇的脱水反应：反应机理/扎依切夫规律；反应活性；重排；分子间脱水成醚。

多元醇的反应：与 HIO₄ 或 Pb(OAc)₄ 的反应；片呐醇重排反应及机理。

4. 酚的物理性质和光谱性质

5. 酚的化学性质

酸性及与之相关的反应；Fries 重排；芳环上的亲电取代：卤代，硝化，磺化；其它亲电取代；与醛的作用；与 CO₂ 的作用；Reimer-Tiemann 反应；酚的氧化反应。

6. 酚的制备方法

异丙苯氧化法；氯苯水解法；苯磺酸碱熔法。

7. 醚的反应

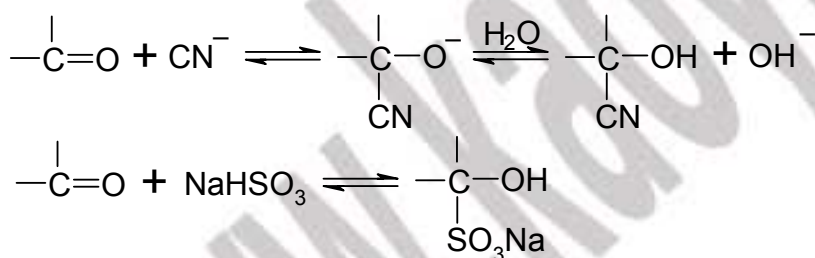
与 HX 的反应（醚键断裂）及机理；Claisen 重排；环氧乙烷的反应。

8. 醚的合成方法

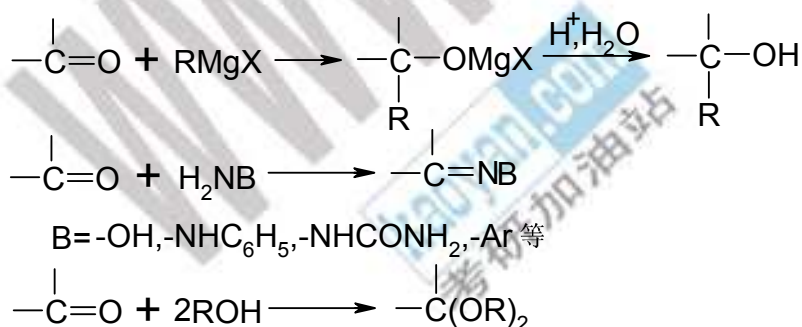
Williamson 合成法。

(十) 醛和酮

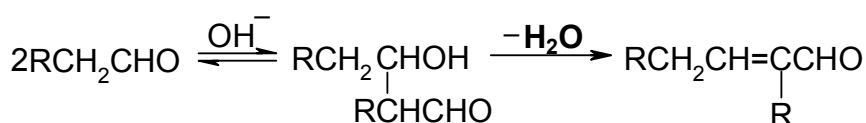
1. 醛酮的反应 ①加成反应，亲核加成



以上反应适用于醛、脂肪族甲基酮和八个碳原子以下的环酮。



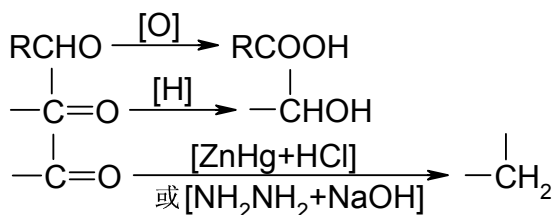
②α-碳原子上



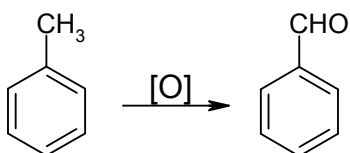
卤仿反应：



③氧化和还原

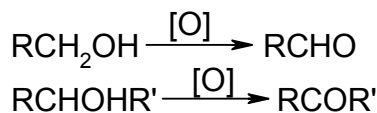


2. 醛酮的制法

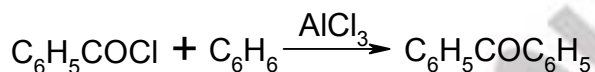


①烃类氧化

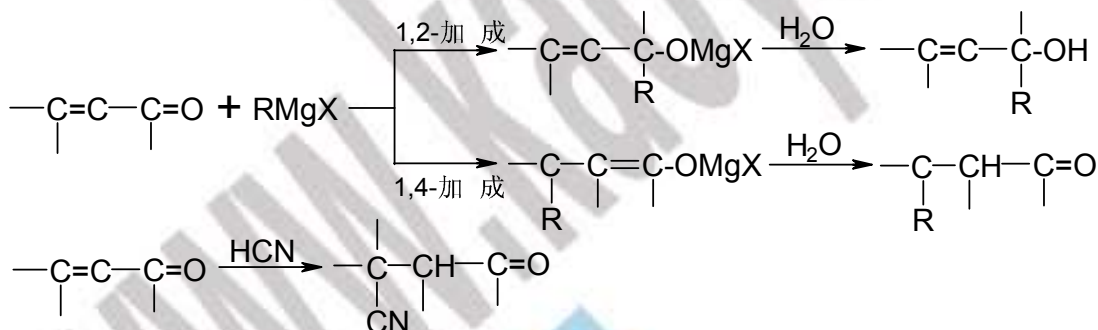
②醇的氧化及去氢



③Friedel-Crafts 酰化反应



3. α , β -不饱和醛、酮的反应:

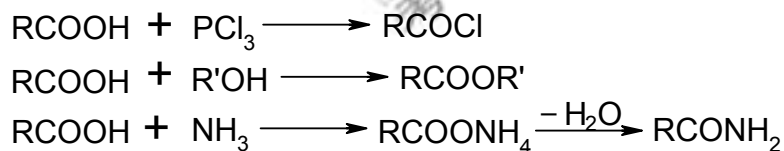


(十一) 羧酸及其衍生物

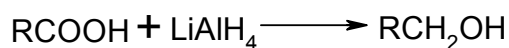
1. 羧酸的反应:

①酸性: 羧酸的酸性比碳酸强, 比无机酸弱。

②羧酸中羟基的取代反应

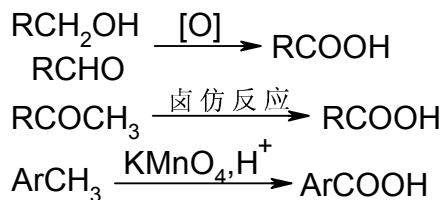


③还原

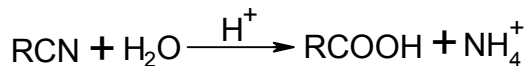


2. 羧酸的制法

①氧化法



②水解法



③Grignard 试剂与二氧化碳作用



3. 羧酸衍生物的反应

①水解都生成羧酸

②醇解 酰氯、酸酐和酯的醇解都生成酯，酯与醇作用生成原酸酯或酯。

③氨解 酰氯、酸酐和酯的氨解都生成酰胺

④酸解 生成平衡混合物

4. 羧酸衍生物的制法

①酰氯：羧酸与无机酰氯作用；②酸酐：酰氯与羧酸盐作用；③酯：直接酯化；④酰胺：羧酸的铵盐去水或酯的氨解；⑤腈：酰胺去水或卤代烃与氰化钠作用。

(十二) 取代羧酸

1. 卤代酸的反应

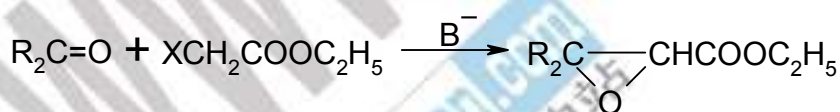
①与碱的反应，产物与卤素和羧基的相对位置有关。

α -卤代酸 \rightarrow 羟基酸

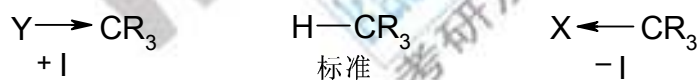
β -卤代酸 $\rightarrow \alpha, \beta$ -不饱和酸

γ 或 δ -卤代酸 \rightarrow 内酯

②Darzen 反应



2. 诱导效应

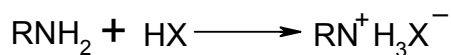


$-I$: $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+ > \text{F} - > \text{Cl} - > \text{Br} - > \text{CH}_3\text{O} -$

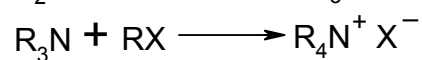
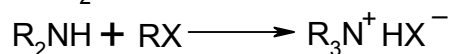
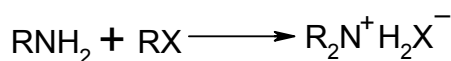
$+I$: $(\text{CH}_3)_3\text{C} - > (\text{CH}_2)_2\text{CH} - > \text{CH}_3\text{CH}_2 - > \text{H}_3\text{C} -$

3. 共轭效应

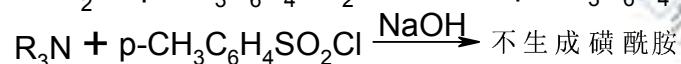
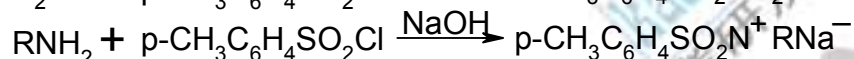
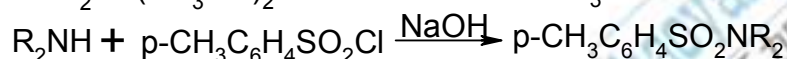
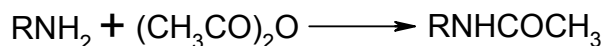
①碱性



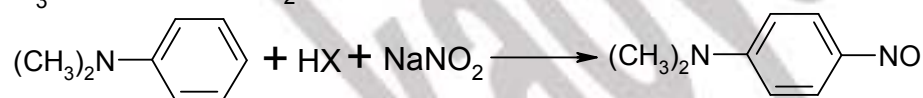
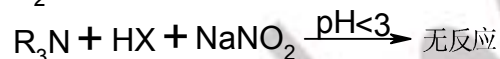
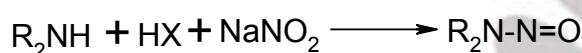
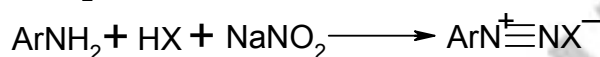
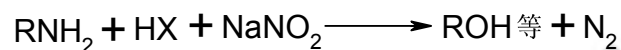
②烃化



③酰化 (Hinsberg 反应)

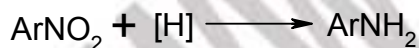


④与亚硝酸的反应

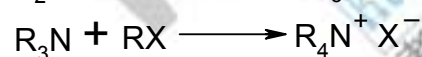


2. 胺的制法

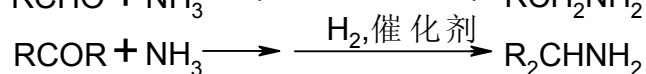
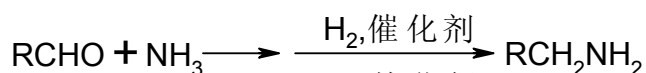
①硝基混合物的还原



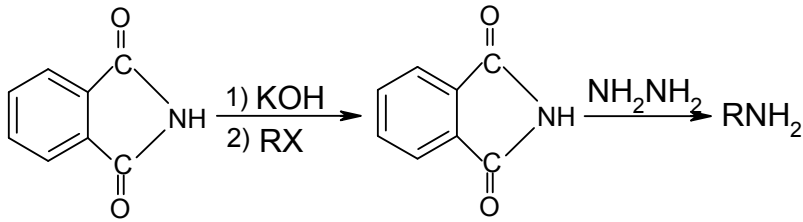
②氨或胺的烃化



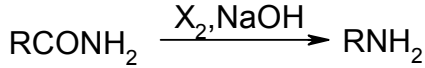
③还原烃化



④Gabriel 合成法

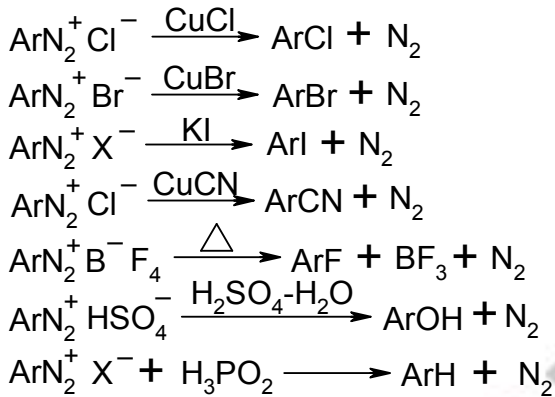


⑤ Hofmann 重排:



3. 芳香族重氮盐的反应

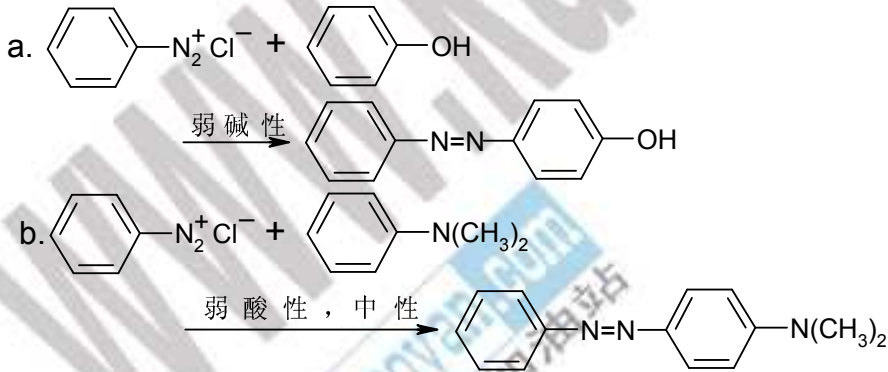
① 取代反应



② 还原反应



③ 偶联反应



(十四) 含硫、含磷化合物

1. 硫醇的制备和性质

① 酸性和金属离子形成盐、还原解毒剂; ② 氧化反应、二硫化物、磺酸; ③ 和烯键及炔键的加成反应。

2. 磺酸基的引入和被取代在合成上应用了解磺胺药物一般制备方法。

3. 磷 Ylide 的制备及 Wittig 反应在合成中的应用。

(十五) 杂环化合物

1. 杂环化合物的分类和命名

2. 呋喃、噻吩、吡咯的结构和芳香性。

芳香性： 苯>噻吩>吡咯>呋喃

离域能 (kJ/mol⁻¹) 150.6, 121.3, 87.6, 66.9

3. 呋喃、噻吩、吡咯的性质

①亲电取代：卤代，硝化，磺化，乙酰化；②呋喃易发生；Diels-Alder 反应；③吡咯的弱碱性；④吡啶的碱性；⑤吡啶的氧化、还原性质；⑥Fischer 吡啶合成法和 Skraup 喹啉合成法。

(十六) 周环反应

1. 在协同反应中轨道对称性守恒

2. 电环化反应的选择规律

π 电子数	基态	激发态
$4n$	顺旋	对称
$4n+2$	对旋	顺旋

3. 环化加成反应的选择规律 (同一边)

π 电子数	基态	激发态
$4n$	禁阻	允许
$4n+2$	允许	禁阻

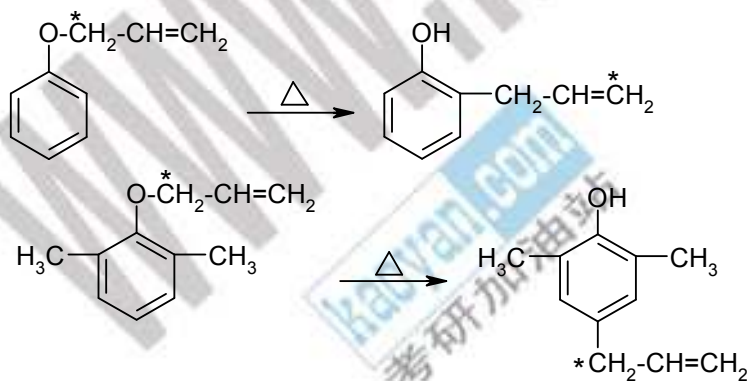
4. σ 迁移反应的选择规律 (同一边)

$i+j$	$4n$	$4n+2$
基态	禁阻	允许

5. Cope 重排



6. Claisen 重排



(十七) 碳水化合物

1. 单糖的结构与构型

①Fischer 构型式的写法：羰基必须写在上端；②构型：编号最大手性碳原子上 OH 在竖线右边为 D-型，在左边为 L-型；③Haworth 式：己醛糖的 Haworth 式中 C₁上的 OH 与 C₅上的 CH₂OH 在环同一边为 β 位异构体。

2. 单糖的反应

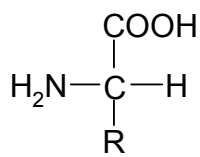
①氧化：醛糖用溴水氧化生成糖酸，用稀硝酸氧化生成糖二酸

②还原：用 NaBH_4 还原生成多元醇

③脎的生成：糖与苯肼作用——成脎。

(十八) 氨基酸、多肽、蛋白质

1. ①氨基酸的基本结构



天然的 α -氨基酸，只有 R 取代基的差别。

②等电点：等电点时氨基酸以两性离子存在，氨基酸溶解度最小；③氨基酸-茚三酮的显色的反应；④Sanger 试剂及应用；⑤氨基酸的制备：a. α -卤代酸的氨解，b. 醛和酮与氨、氢氰酸加成物水解，c. 二丙酸酯合成法；⑥多肽的合成方法。

(十九) 萜类和甾体化合物

①掌握萜类化合物的基本结构：碳骨架由异戊二烯单位组成的；会划分萜类化合物中的异戊二烯单位。

②掌握一些重要的萜类天然产物常规性质：如法尼醇；牛儿酮；牻牛儿奥；山道年；维生素 A；叶绿醇；角鲨烯。 β -胡萝卜素。

③了解甾体化合物的四环结构和命名。

④了解萜类和甾体化合物的生物合成。