

中国科学院大学硕士研究生入学考试 《有机化学》考试大纲

本《有机化学》考试大纲适用于中国科学院大学有机化学、药物化学等专业及以有机合成为主要手段的其他相关专业如生物化学（化学生物学）、有机光电材料、有机导电材料、农药合成、精细化工等研究方向或专业的硕士研究生入学考试。有机化学是化学的重要分枝，是许多学科专业的基础理论课程，它的内容丰富，要求考生对其基本概念有较深入的了解，能够系统地掌握各类化合物的命名、结构特点及立体异构、主要性质、反应和合成制备方法等内容；能够熟练解答完成反应、结构鉴定、复杂化合物合成等各类问题；熟习典型的反应机理历程及相关概念；了解化学键理论概念、过渡态理论等，掌握碳正离子、碳负离子、自由基等中间体的相对活性，明了其在有机反应进程中的作用；能应用电子效应和空间效应等对典型有机化合物的结构与性能的关系进行理论解释与预测；了解核磁共振谱、红外光谱、紫外光谱、质谱等的基本原理，熟练掌握使用相关波谱学内容解析有机化合物的结构。本科目要求考生具有综合运用所学知识分析问题、解决问题的能力。

一、考试内容

1、有机化合物的同分异构、命名及物性

- (1) 有机化合物的同分异构现象
- (2) 有机化合物结构式的各种表示方法
- (3) 有机化合物的命名
- (4) 有机化合物的物理性质及其结构关系

2、有机化学反应

- (1) 重要官能团化合物的典型反应及相互转换的常用方法
重要官能团化合物：烷烃、烯烃、炔烃、卤代烃、芳烃、醇、酚、醚、醛、酮、醌、羧酸及其衍生物、胺及其他含氮化合物、简单的杂环体系
- (2) 主要有机反应：取代反应、加成反应、消除反应、缩合反应、氧化还原反应、重排反应、自由基反应、周环反应、过渡金属催化的有机反应

3、有机化学的基本理论及反应机理

- (1) 诱导效应、共轭效应、超共轭效应、立体效应
- (2) 碳正离子、碳负离子、碳自由基、卡宾、苯炔等活性中间体
- (3) 共振论简介、分子轨道及前线轨道理论
- (4) 有机反应机理的表达

4、有机合成

- (1) 官能团的导入、脱除、转换、保护
- (2) 碳-碳键形成及断裂的基本方法
- (3) 杂原子的引入对合成难易、结构类型、物质性质及反应的影响调控

(4) 逆向合成分析的基本要点及其在有机合成中的初步应用

5、有机立体化学

(1) 轨道及杂化和碳原子价键的方向性: s、p 轨道及 sp^3, sp^2, sp 杂化轨道, σ 键、 π 键

(2) 几何异构、对映/旋光异构、构象异构等静态立体化学的基本概念

(3) 外消旋体的拆分方法、不对称合成简介

(4) 取代、加成、消除、重排、周环反应的立体化学

6、有机化合物的常用的化学、物理鉴定方法

(1) 常见官能团的特征化学鉴别方法

(2) 常见有机化合物的核磁共振谱 ($^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$)、红外光谱(IR)、紫外可见光谱(UV-vis)和质谱(MS)的谱学特征

(3) 运用化学方法及四大波谱学对简单有机化合物进行结构鉴定, 熟悉其分析过程

7、杂环化合物及元素有机化学

含 N, S, O 等的五、六元杂环化合物、及其它结构的有机硫、磷、硅化合物

8、碳水化合物、油脂、氨基酸、蛋白质、萜类、甾族等天然产物的结构、性质和用途

9、化学文献与网络检索

主要原始性有机化学期刊(国际、国内); 综述性化学期刊; 代表性手册; 文献检索。

二、考试要求(要求掌握和了解的各章内容)

第一章 绪论及有机化合物的分类、命名

了解有机化合物和有机化学的涵义、有机化学的重要性、一般的研究方法及分类
掌握了解有机化合物特性

1.1 (了解) 有机化合物的涵义、有机化学及其发展简史、有机化学的重要性

1.2 (灵活运用) 有机化合物的结构与特性

1.2.1 共价键的本质(价键法、分子轨道法、鲍林共振论简介)

1.2.2 共价键的参数: 键长、键角、键能、元素的电负性和键的极性

1.2.3 有机化合物的特性: 物理特性、立体异构, 官能团异构, 同分异构(体)现象, 构型与构象

1.2.4 共价键断裂方式和有机反应类型

1.2.5 有机化合物的酸碱概念(电离、溶剂、质子、电子、软硬酸碱等理论)

1.3 (理解) 有机化合物的分类: 按碳架分类, 按官能团分类

1.4 (掌握) 有机化合物的表示方式: 构造式、立体结构、同分异构

1.5 (熟练掌握) 有机化合物的命名: 烷烃、烯烃和炔烃、芳香烃、烃衍生物等的系统命名

第二章 立体化学: 构象、构型、手性(旋光性)

2.1 (掌握) 轨道的杂化、碳原子价键的方向性、构型与构象区别、链烷烃及环烷烃的

构象与稳定性关系

- 2.2 (熟练掌握) 烯烃化合物的几何异构体: 顺反异构及性质
- 2.3 (熟练掌握) 立体化学在研究反应历程中的应用: 烯烃的加溴
- 2.4 (掌握) 对映异构(enantiomers)现象、物质的旋光性与分子结构的关系: 手性(Chiral)、对称因素(对称面、对称中心)、平面偏振光和旋光性、旋光仪和比旋光度
- 2.5 (熟练掌握) 含有手性碳原子化合物的对映异构
 - a)含有一个手性碳原子化合物的对映异构、对映体、外消旋体、费歇尔(Fischer)投影式
 - b)对映异构体的构型: 相对和绝对构型、构型的R/S法(次序规则)、D/L法
 - c)含两个手性碳原子化合物的对映异构: 非对映体、内消旋体
 - d)环状的化合物对映异构
- 2.6 (熟练掌握) 含手性轴或含手性面的化合物的立体异构体, 了解不含手性碳原子化合物的对映异构: 丙二烯型、联苯型, 螺旋型化合物; 了解N, S等手性原子的化合物。
- 2.7 (了解) 外消旋体、拆分和不对称合成

第三章 紫外光谱、红外光谱, 核磁共振谱和质谱

熟悉紫外、红外光谱、核磁共振谱的基本原理及在有机化合物结构测定中的应用, 了解质谱的基本原理及应用, 能够利用各种谱图的综合信息并结合简单化学反应去判断较为复杂的化合物的结构。

3.1 紫外光谱

- 3.1.1 (了解) 紫外光谱的基本原理、紫外光谱图, 各类化合物的电子跃迁, 紫外光谱与分子结构的关系、 λ_{\max} 与化学结构的关系
- 3.1.2 (理解) 影响紫外光谱的因素: 生色团与助色团、红移(蓝)移现象、增色与减色效应

3.2 红外光谱

- 3.2.1 (了解) 红外光谱的基本原理: 分子振动类型、红外光谱图的表示方法
- 3.2.2 (熟练掌握) 重要官能团的特征吸收峰, 影响红外吸收信号位移的因素
- 3.2.3 (熟练掌握) 重要官能团的红外光谱特征及典型简单有机化合物的红外光谱图的解释

3.3 核磁共振谱

- 3.3.1 (了解) 核磁共振的基本原理,
- 3.3.2 (熟练掌握) 简单典型化合物的核磁共振氢谱剖析: 屏蔽效应和化学位移、影响化学位移的因素、峰面积的强度与质子数、自旋偶合与自旋裂分及规律、等价质子与非等价质子、偶合常数
- 3.3.3 (掌握) 简单典型化合物的核磁共振碳谱剖析: 屏蔽效应和化学位移、偶合常数

3.4 质谱简介

- 3.4.1 (了解) 质谱的基本原理与质谱仪
- 3.4.2 (理解) 质谱图离子的主要类型、形成及应用
- 3.4.3 (理解) 影响离子形成的因素, 各类化合物的质谱图特征, 代表性同位素峰的特征

第四章 烷烃和脂环烷烃

- 4.1 (掌握) 烷烃的分类、命名、结构、同系列和同分异构现象(碳原子和氢原子的类型)、异构、构象及构象异构体、物理性质变化趋势;(了解) 甲烷的结构: 碳原子的四面体概念、 sp^3 杂化、 σ 键(构型概念);(了解) 乙烷、丁烷的构象及相互转变关系
- 4.2 (了解) 烷烃的重要物理性质: 熔点、沸点、密度、溶解度、折光率
(掌握) 分子结构对物理化学性质的影响; 稳定性、卤代、氧化(完全氧化和控制氧化)、裂化和裂解、异构化等。
- 4.3 (理解) 烷烃的反应、甲烷的卤代反应历程、自由基、连锁反应、能量曲线、过渡态,(掌握) 自由基的稳定性和卤代反应的取向: 自由基取代反应、碳自由基形成及性质、链反应的引发与终止
- 4.4 (了解) 烷烃的来源及制备
- 4.5 (理解) 环烷烃命名及反应及环己烷工业来源; 掌握小环的张力及稳定性、椅式/船式构型、取代环己烷和十氢化萘的构象: 船式、椅式、a键、e键。

第五章 烯烃

熟练掌握单烯烃的重要化学性质及反应规律
掌握单烯烃的分类、命名、结构及同分异构现象

- 5.1 烯烃的命名、结构、异构体、物理性质
 - 5.1.1 (理解) 烯烃的结构 sp^2 杂化、 π 键
 - 5.1.2 (掌握) 烯烃的同分异构体和命名: 碳链异构、位置异构、顺反异构、系统命名法(烯基的命名)、顺反异构体的命名、顺/反、Z/E
 - 5.1.3 (了解) 烯烃的物理性质
- 5.2 烯烃的反应
 - (灵活运用) 亲电加成反应历程、溴鎓离子、亲电试剂、碳正离子及其稳定性、马氏规则、诱导效应, 自由基加成反应历程、过氧化物效应的解释、马氏(Markovnikov)规则、加成反应中的碳正离子、碳正离子的结构及性质、二烯的1,4-加成、Diels-Alder环加成反应等
 - 5.2.1 (熟练掌握) 烯烃的加成反应: 催化加氢、与乙硼烷的加成、加 X_2 、与酸的加成【加 HX [马氏规则、过氧化物效应]、加 H_2SO_4 】、酸催化加 H_2O 、与有机酸醇酚加成、加 $HOCl$ 、自由基加成
 - 5.2.2 (理解) 卡宾定义及制备, 烯烃与卡宾的反应、烯烃的顺反异构反应

- 5.2.3 (灵活运用) 烯烃的氧化反应: 环氧化、高锰酸钾氧化、四氧化钨氧化和臭氧氧化及分解
- 5.2.4 (灵活运用) 烯烃 α -氢原子的卤代反应
- 5.2.5 (了解) 聚合反应
- 5.3 烯烃的来源和制备
 - 5.3.1 (掌握) 醇的脱水、卤代烃脱卤化氢、邻二卤代烷脱卤素
 - 5.3.2 (理解) 乙烯、丙烯的结构特点及制备方法、主要用途
 - 5.3.3 (了解) 石油的裂解和热裂气的分离
 - 5.3.4 (了解) 重要的烯烃: 乙烯、丙烯
- 5.4 (熟练掌握) 共轭二烯烃(特别是 1,3-丁二烯)的性质、结构特点及用途
 - 5.4.1 (掌握) 共轭烯烃的分类和命名、分子结构: 离域键、离域能、共轭效应
 - 5.4.2 (熟练掌握) 共轭二烯烃的化学特性: 加成反应(1,2 和 1,4-加成)、狄耳斯-阿尔德(Diels-Alder)环加成反应、聚合反应
 - 5.4.3 (掌握) 重要的二烯烃: 丁二烯和异戊二烯来源与反应

第六章 炔烃

- 6.1 (掌握) 炔烃的分类、命名, 结构(sp 杂化等)及同分异构现象
- 6.2 (掌握) 炔烃重要物理化学性质、制备方法, (熟练掌握) 炔烃的反应及其规律: 加成、氧化及末端 H 的活性等
 - 6.2.1 炔键碳上氢原子的性质和鉴定: 弱酸性、金属炔化物及炔化(碳负离子); 末端炔性质: 酸性、卤化、与醛酮的反应
 - 6.2.2 加成反应: 亲电加成、亲核加成、自由基加成
与 X_2 、 HX 、 H_2O 的亲电加成; 与 HCN 、与含“活性氢”的有机物、 $HOCl$ 等的亲核加成; 自由基加成;
 - 6.2.3 氧化反应: 被高锰酸钾、臭氧氧化及分解
 - 6.2.4 还原反应: 催化加氢、(乙硼烷硼)氢化-氧化或还原反应、与碱金属(K 、 Na 、 Li)及液氨还原加成、被氢化铝锂还原
 - 6.2.5 聚合反应(二聚、三聚)
- 6.3 (了解) 炔的制备, 特别是乙炔的性质、制备方法及用途; 掌握炔烃和烯烃的制备及反应活性的区别与共同点

第七章 卤代烃

了解卤代烃的分类和物理性质、掌握卤代烃的命名及重要化学性质、掌握几种重要的卤代烃制备方法, 了解其性质及应用

- 7.1 (了解) 卤代烃的分类及命名、结构、同分异构
- 7.2 卤代烃的物理化学性质
 - 7.2.1 (掌握) 基本知识: 电子效应、碳正离子(C^+)、构型保持与翻转(Walden 转换)、

一级反应与二级反应

7.2.2 (熟练掌握) 卤代烃的化学性质:

7.2.2.1 取代反应: 水解、醇解、氨解、与硝酸银及氰化钠的反应

7.2.2.2 消去反应: 札依切夫 (Zaitsev) 规则

7.2.2.3 与金属反应: 格氏 (Grignard) 试剂、有机锂试剂、武慈 (Wurtz) 反应 (有机金属化合物的概念)、偶联反应 (coupling reaction)

7.2.3 (灵活运用) 饱和碳原子上的亲核取代反应

7.2.3.1 取代反应的离子机理 S_N1 、 S_N2 ; 消除反应的机理 $E1$ 、 $E2$; 溶剂解反应、Winstein 离子对机理

7.2.3.2 亲核取代的立体化学

7.2.3.3 烃基结构、离去基团对亲核取代反应速度的影响

7.2.3.4 结构与反应活性的关系 (脂肪烃与芳香烃对比、伯仲叔对比)

7.3 (掌握) 卤代烃的制法: 由烃、醇、或醛酮制备、卤代烃的互换制备、氟代烷的制备

7.4 (了解) 重要卤代烃: 氯乙烯、氯苯、氯苄、三氯甲烷、四氯化碳、氟里昂、四氟乙烯。

第八章 醇、酚和醚

理解醇、酚、醚的分类、命名、结构同分异构 (官能团异构) 和光谱特性

掌握醇、酚、醚的重要性质和反应规律: 氢键—醇与醚对比、醇与酚的酸性对比, 醇的反应、醚的反应、碘仿反应, 醇的鉴别: Lucas 试剂和铬酐硫酸水法

了解醇、酚、醚中重要的化合物的性质、合成方法及应用

8.1 醇

8.1.1 醇的物理和化学性质

(灵活运用) 化学性质: 与活泼金属反应, 与卤化磷 (或亚硫酸酐) 反应, 与无机酸 (氢卤酸、硫酸、硝酸) 的反应, 酰氯和酸酐等的成酯反应, 脱水反应, 氧化和脱氢反应, 相邻二醇特有的反应 $Cu(OH)_2$ 、 HIO_4 、片呐醇 (pinacol) 重排、羟基被置换反应 (邻基参与效应)、与苯磺酰氯反应及二次反应

8.1.2 (熟练掌握) 消去反应历程

a) β -消去反应: 反应历程 $E1$ 、 $E2$, 消除反应的取向: 札依切夫规则的解释, 与亲核取代反应的竞争

b) α -消去反应: 卡宾的结构和性质

8.1.3 (熟练掌握) 醇的氧化: 用 $KMnO_4$ 或 MnO_2 氧化、用铬酸氧化、用硝酸氧化、Oppenauer 氧化、用 Pfitzner-Moffatt 试剂氧化

8.1.4 (掌握) 醇的制法: 卤代烃水解, 醛、酮的还原, 由格氏试剂合成, 烯烃的羟汞化。

8.1.5 (了解) 重要的醇: 甲醇、乙醇、三十烷醇、苯甲醇、乙二醇、丙三醇 (甘油的化学式)、肌醇

8.2 醚

- 8.2.1 (了解) 醚的分类、命名及物理性质: 一般的醚、环氧化合物(环醚, 内醚)、冠醚
- 8.2.2 (掌握) 醚的制法: 醇的脱水、威廉姆逊(Williamson)、烯烴烷氧汞化-去汞法
- 8.2.3 (掌握) 醚的反应: 盐的生成、醚键的断裂、过氧化物的生成、1,2-环氧化合物的开环反应(酸性或碱性条件下)
- 8.2.4 (了解) 几种重要的醚的性质和应用: 乙醚、二苯醚(传热载体)、环氧乙烷、冠醚(相转移催化)

8.3 酚及氧化物醌

8.3.1 (熟练掌握) 酚的物理性质、化学性质及反应

- 8.3.1.1 酚羟基的性质与反应: 弱酸性、酚醚的生成、醚化反应和 Claisen 重排、酯化反应和 Fries 重排、显色反应(FeCl_3)
- 8.3.1.2 苯环上取代反应: 卤化、磺化、硝化和亚硝基化、Friedel-Crafts 等反应、Reimer-Tiemann 反应、Kolbe-Schmitt 反应、芳香醚的 Birch 还原、苯酚与甲醛的缩合—酚醛树脂
- 8.3.1.3 酚的氧化反应

8.3.2 (理解) 酚的制备: 一元酚的制备、多元酚的制备

- 8.3.3 (了解) 重要的酚: 苯酚(异丙苯氧化制备和用途)、甲苯酚、苯二酚、萘酚、间苯二酚和间苯三酚的一些特殊反应、多环芳酚和多元酚的反应、Bucherer 反应

8.3.4 重要的酚的氧化物: 醌

- 8.3.4.1 (了解) 醌的结构性质
- 8.3.4.2 (理解) 对苯醌的反应: 加成反应、氧化性(还原为酚)、对苯醌在生物体系中的作用
- 8.3.4.3 (了解) 醌的制备: 酚的氧化、菲蒽等的钒氧化物催化氧化、 Fe(III) 催化氧化氨基萘

第九章 醛、酮类羰基化合物

掌握醛、酮化合物的分类、命名、结构及异构、物性及光谱特性

熟练掌握醛、酮类羰基化合物的重要性质和反应规律

熟练掌握重要醛、酮化合物的性质、合成方法和应用

9.1 醛、酮类羰基化合物的物理化学性质

- 9.1.1 (熟练掌握) 与含氧、含硫、含碳、含氮亲核试剂的加成反应及反应历程, 加成一消去反应历程, 影响羰基活性的因素: 加 HCN 、 NaHSO_3 、 RSH 、 RMgX 、 ROH 、 H_2O , 与有机胺及其衍生物的加成缩合反应, 与氨的衍生物的反应。
- 9.1.2 (灵活运用) α -氢原子的反应: 卤代(卤仿反应)、羟醛缩合(机理与分类)、烯醇化

9.1.3 (灵活运用) 其氧化还原反应

- a) 氧化: 托伦 (Tollens) 试剂、费林 (Fehling) 试剂、强氧化剂、自氧化
- b) 还原: 利用 H_2 、 LiAlH_4 、 NaBH_4 、 B_2H_6 、 Me_2CHOAl 、 $\text{Zn}/\text{Hg}/\text{H}^+$ 、 $\text{NH}_2\text{NH}_2/\text{KOH}$ 缩硫酮氢解等试剂条件还原成醇 (双分子还原) 或烃、克里门逊 (Clemmensen) 反应、武尔夫-开歇纳 (Wolff-Kishner) - 黄鸣龙 (Huang Minlon) 反应
- c) 歧化: 康尼查罗 (Cannizzaro) 反应。

9.1.4 (掌握) 其重排反应: Beckmann 重排、Favorski 重排、二苯乙醇酸重排、Baeyer-Villiger 过酸氧化重排

9.1.5 (了解) 醛的自身加成聚合

9.1.6 (了解) 醛的显色反应: 希夫 (Schiff) 试验

9.2 (掌握) 醛、酮的制法: 醇的氧化、烃的氧化, 偕二卤代物的水解, 傅-克酰基化反应, 炔烃的羰基化, 羧酸及其衍生物的还原。

9.3 (掌握) 重要的醛、酮: 甲醛、乙醛 (乙烯氧化合成乙醛) 三氯乙醛、苯甲醛 (安息香缩合)、丙酮、丁二酮 (镍试剂)、环己酮 [贝克曼 (Bechmann)] 重排

9.4 (熟练掌握) 乙烯酮、醌等不饱和羰基化合物, (熟练掌握) α, β -不饱和醛酮及类似衍生物 (酯、腈、硝基类) 的特性: 1,4-加成、插烯规律, Michael 加成反应。

第十章 羧酸及羧酸衍生物

了解羧酸及其衍生物的分类和命名

掌握羧酸及其衍生物的重要性质

熟练掌握乙酰乙酸乙酯和丙二酸二乙酯在有机化合物的应用

10.1 (了解) 羧酸的命名、物性及光谱特性

10.2 (掌握) 羧酸的结构与酸性 (诱导效应, 共轭效应及场效应的影响)

10.3 (掌握) 羧酸的制备: 由烃、伯醇或醛的氧化, 由酯制备, 由腈水解及金属有机试剂合成 (如格氏试剂制备)

10.4 (掌握) 羧酸的反应

酸性羧基中氢原子的反应 (取代基对酸性的影响、诱导效应)、形成酸卤、酯、酰胺、脱羧、 $\alpha\text{-H}$ 的卤代反应、还原 (被氢化铝锂还原)、酯化反应的机理: 羧酸中的羧基的反应 (酯化反应的历程: 阐明机理的同位素法)

10.5 (了解) 重要的羧酸: 甲酸、乙酸、丙烯酸、苯甲酸、萘乙酸。

(了解) 重要二元羧酸物理化学性质: 乙二酸、己二酸、癸二酸、丁烯二酸、苯二甲酸

10.6 (灵活运用) 羧酸衍生物酰卤、酸酐、酯、酰胺、腈的分类、命名、结构比较、物理和化学性质、反应和制备; (掌握) 羧酸衍生物的化学反应及其相互转化: 亲核取代反应 (加成-消除反应历程)、水解、醇解、氨解酯的水解及历程; 与金属试剂的反应; 羧酸衍生物的还原; 酯缩合反应; 酰氨的脱水和霍夫曼 (Hoffmann) 降解反应。

10.7 (熟练掌握) 乙酰乙酸乙酯和丙二酸二乙酯的制备与应用

a) 乙酰乙酸乙酯: 制备、互变异构及其在合成上的应用

b) 丙二酸二乙酯及其在合成上的应用

c) 碳酸及衍生物: 光气、尿素、氨基甲酸酯

10.8 (了解) 乙烯酮

10.9 (掌握) 取代羧酸(如卤代酸、羟酸、酮酸)的合成与反应,(了解)多元羧酸的性质

10.10 (了解) 动物与植物脂肪的区别: 油脂、蜡及合成洗涤剂去污原理,(了解)油脂的组成与结构及性质: 皂化、加成反应、油脂酸败(酸值)和干性

第十一章 胺及其他含氮化合物

掌握胺类化合物的结构、分类、命名和物理化学性质、反应规律和重要化合物的应用
掌握硝基化合物的结构、分类、命名和重要的化学性质

11.1 (了解) 胺的分类、命名、结构物性和光谱特征

11.2 (灵活运用) 胺的物理性质和化学性质

11.2.1 胺的结构和碱性(结构特点、手性、碱性及影响碱性大小的因素)

11.2.2 成盐、四级铵盐的形成、特点及应用(彻底甲基化反应、四级铵碱的形成,相转移催化剂)、Hofmann 消除(规律、反应机理)

11.2.3 酰基化: 乙酰化、酰卤、酸酐、苯磺酰氯(兴斯堡 Hinsberg 反应)

11.2.4 胺的氧化和 Cope 消除(顺型消除)

11.2.5 胺与亚硝酸的反应(重氮化反应, 蒂芬欧-捷姆扬诺夫 Tiffeneau-Demjanov 的环扩大重排反应)

11.2.6 胺的特殊反应: 易氧化、苯环上易取代; Mannich 反应及其应用

11.3 (灵活运用) 胺的制备: 氨或胺的烃基化、芳卤的氨解(苯炔); 盖布瑞尔(Gabriel)合成法, 用醇制备, 含氮化合物的还原: 硝基化合物的还原, 腈、酰胺、脲的还原, 醛、酮的还原胺化(如刘卡特/Leuckart 反应, 埃斯韦勒-克拉克/Eschweiler-Clarke 反应); 从羧酸及其衍生物制备(霍夫曼 Hofmann 重排、克尔提斯 Curtius 重排、施密特 Schmidt 重排)

11.4 (了解) 重要的胺: 苯胺、二甲胺、乙二胺(EDTA)、己二胺、各种烯胺化合物。

11.5 (掌握) 重氮和偶氮化合物: 重氮甲烷及卡宾、氮烯、叠氮化物的制备、反应

11.5.1 重氮盐的制法

11.5.2 重氮盐的性质: 去氮反应(被 H、OH、X、CN 等取代基取代)、留氮反应(偶合和还原)

11.5.3 (了解) 染料结构与性质和用途: 化合物颜色和结构的关系(生色基和助色基)、染料的分类及偶氮染料和指示剂(甲基橙、刚果红)

11.6 硝基化合物

11.6.1 (了解) 分类、结构和命名

- 11.6.2 (掌握) 性质: 硝基对 α -氢原子的影响 (互变异构)、还原、硝基对苯环上取代基的影响
- 11.6.3 (理解) 重要的硝基化合物: 硝基苯、苦味酸、TNT
- 11.7 (理解) 脞和异脞: 分子结构、水解和还原反应
- 11.8 (掌握) 含氮芳香化合物的以下有关内容
 - 11.8.1 芳香硝基化合物的结构、物理及化学性质
 - 11.8.2 芳胺的制备和芳胺的特性
 - 11.8.3 苯炔的制备和环加成反应
 - 11.8.4 芳胺的重氮盐及反应及其在合成上的应用

第十二章 苯及芳香烃

掌握芳香烃类化合物的命名和结构 (sp^2 杂化) 特别是苯的特性 (芳香性) 及结构特征
掌握芳烃类化合物的重要性质: 苯及同分物的反应, 取代反应的定位规律、取代效应的解释, 并能应用在有机合成中。

了解苯、甲苯、萘的性质及重要用途, 了解多环芳香化合物和非苯芳香体系

12.1 芳香烃

12.1.1 (理解) 苯的分子结构: 凯库勒 (Kekulé) 式、分子轨道法、共振论简介, 芳香性解释

12.1.2 (了解) 单环芳香烃的异构现象和命名

12.1.3 (掌握) 稠环芳香性、轮烯芳香性、同芳香性、富瓦烯类化合物的芳香性、杂环的芳香性

12.1.3 (灵活运用) 苯及其同系物的物理和化学性质

12.1.3.1 取代反应: 卤代、硝化、磺化、傅-克 (Friedel-Crafts) 反应; 苯环亲电取代反应历程 (σ -络合物); 苯环上取代反应的定位规律 (理论解释和合成上的应用)、超共轭效应。

12.1.3.2 卤素 (Cl) 甲基化反应, 加特曼 (Gatterman)-科赫 (Koch) 反应

12.1.3.3 伯奇 (Birch) 还原反应

12.1.3.4 氧化反应: 苯环氧化、侧链氧化

12.1.3.5 重要的单环芳烃: 苯、甲苯、二甲苯、苯乙烯

12.2 多环及稠环芳烃

12.2.1 (了解) 三苯甲基化合物及其离子和自由基的稳定性, 联苯特性及合成

12.2.2 (掌握) 萘: 结构性质及其取代反应、加成反应、氧化反应

12.2.3 (了解) 蒽和菲: 结构和性质 (9、10 位的活泼性)

12.2.4 (了解) 其他稠环芳烃 (致癌烃)

12.3 (了解) 芳香烃的来源: 煤焦油的分离、石油的芳构化和重整

石油: 石油的成因、组成和分类; 石油的炼制和石油加工、石油的一次加工 (常、减压蒸馏)、石油的二次加工 (裂解和重整)

汽油和柴油：辛烷值、抗爆剂、十六烷值

12.4 (理解) 非苯芳烃：休克尔 (Hückel) 规则及其应用、二茂铁

第十三章 含氮芳香化合物及芳炔

13.1 (了解) 芳香胺的结构特征和基本化学性质：芳香胺、芳香硝基化合物

13.2 (理解) 硝基和氨基在芳环上的作用对比

13.3 (掌握) 芳香胺的制备：芳香硝基化合物的还原反应、苯炔胺化

13.4 (掌握) 芳香胺的氧化：氨基的氧化、苯环的氧化

13.5 (掌握) 芳香胺的芳香亲电取代反应：卤化、酰基化、磺化、硝化、Vilsmeier-Haack 甲酰化反应

13.6 (掌握) 芳香亲核取代反应：自由基取代(S_{NR1Ar})及正离子亲核取代 (S_{N1Ar}) 机理

13.7 (掌握) 联苯胺重排和 Wallach 重排

13.8 (熟练掌握) 芳香重氮盐：制备、还原 (去氨基还原、肼的制备：重氮盐的还原)、偶联

13.9 (理解) 苯炔：制备、反应 (与苯胺的转化)

第十四章 杂环化合物

了解常见杂环化合物的结构和命名方法

熟悉杂环化合物的芳香性和含氮杂环化合物的酸碱性

掌握呋喃、噻吩、吡咯等的合成及化学性质 (亲电取代反应规律)

了解吡啶、喹啉等的化学性质及亲电取代反应规律

14.1 (了解) 环化合物的分类和命名 (音译法)

14.2 (了解) 五元杂环化合物：呋喃、吡咯、噻吩、糠醛的结构、性质和制备及简单反应；了解其衍生物性质 (VB₁、青霉素等)，了解卟啉衍生物：血红素、叶绿素、VB₁₂。

14.3 (了解) 六元杂环化合物

14.3.1 吡啶的结构及吡啶衍生物：烟酸、VB₆、异烟肼

14.3.2 嘧啶及其衍生物：尿嘧啶、胞嘧啶、胸腺嘧啶

14.4 (了解) 稠杂环化合物：吲哚及其衍生物、喹啉及其衍生物 (斯克奥浦 Skraup 合成法)。

第十五章 碳水化合物 (单糖, 多糖)

了解碳水化合物 (糖) 的涵义、分类、存在

掌握 D-系列单糖的重要物理性质及化学性质

熟悉单糖的环状结构和链状结构以及差向异构化和变旋原理

了解几种碳水化合物 (葡萄糖、果糖、蔗糖以及淀粉、纤维素) 的重要性质和用途

15.1 (了解) 单糖结构与物理化学性质

- 15.1.1 单糖的碳架结构:单糖的构造式的确定、立体构型、环状结构[哈武斯(Haworth)结构式]、透视式、构象式
- 15.1.2 单糖的性质:糖酸的差向异构化、氧化与还原(吐伦和菲林试剂,溴水或电解氧化,硝酸氧化,催化氢化,钠汞还原)、成脎反应、成苷反应、单糖的递降(Ruff降解,Wohl降解)、糖脎与糖脞
- 15.1.3 重要的单糖:葡萄糖、果糖、半乳糖、核糖、脱氧核糖
- 15.1.4 变旋光及氧环的测定
- 15.2 (了解)双糖:还原性双糖:麦芽糖、纤维二糖、乳糖;非还原性双糖:蔗糖(结构测定)
- 15.3 (了解)多糖:淀粉(分类、结构和性质)、纤维素(结构和利用:造纸、人造纤维、羧甲基纤维素)、半纤维素、右旋糖酐

第十六章 氨基酸、多肽蛋白质、核酸

熟悉氨基酸的结构、命名和常规的化学性质

了解多肽的结构特征、结构的测定方法、性质

了解蛋白质的主要化学性质,了解蛋白质的一级、二级、三级、四级结构

- 16.1 (理解)氨基酸:结构、分类和命名、制法【氨基酸的合成:Strecker合成、 σ -卤代酸氨解、Gabriel合成、丙二酸酯法】、性质【两性和等电点、氨基的反应(与亚硝酸、甲醛、二硝基氟苯反应)、脱羧反应、与水合茚三酮反应】
- 16.2 (了解)多肽:多肽结构确定和合成原理简介、多肽合成【羧基的保护、氨基的保护、接肽方法(混合酸酐法、活泼酯法、碳二亚胺法)];重要的多肽(谷胱甘肽、催产素和牛胰岛素)
- 16.3 (了解)蛋白质:蛋白质的分类和重要性质、蛋白质的结构,蛋白质的性质(两性和等电点、胶体性质、沉淀、变性(可逆和不可逆)、水解、显色反应)
- 16.4 (了解)核酸的组成与结构

第十七章 脂类、萜类、甾族化合物

了解脂类、萜类和甾族化合物的结构特征、分类,异戊二烯规则及其生理作用及应用

- 17.1 (了解)各种脂类化合物:油脂以及脂肪酸、磷脂、蜡、前列腺素
- 17.2 (了解)萜类的定义、分类、(理解)异戊二烯规则:单萜、倍半萜及其它萜类(二、三和四萜)
(了解)常见萜化合物的结构的一般书写方法:VA、胡萝卜素、柠檬醛、橙化醇、香叶醇、薄荷醇、蒎烯、龙脑、樟脑
- 17.3 (了解)甾族化合物的基本骨架和命名

第十八章 含硫、磷、硅化合物

熟悉含硫化合物的化学性质，了解其物理性质

熟悉有机磷化合物的分类、命名以及有机磷农药的性质、性能和应用

了解含硅化合物的物理性质及化学性质

18.1 (了解) 硫、磷元素原子的电子构型和成键特征

18.2 (理解) 含硫化合物的结构类型和命名及合成与反应

硫醇和硫酚、硫醚、亚砷和砷、磺酸及其衍生物(磺胺药物、糖精)

18.3 (了解) 含磷化合物

(熟练掌握) 重要反应: 形成季磷盐的反应、魏悌锡(Wittig)试剂及其反应

18.4 (了解) 有机农药分类、农药的剂型、药效和防护、有机磷农药及其他

18.5 (了解) 常见卤代硅烷及硅醇、硅氧烷的合成及其应用

第十九章 缩合反应(灵活运用)

19.1 醇、醛型缩合反应: 满尼赫 Mannich-胺甲基化反应、迈克尔 Micheal 加成、鲁宾逊 Robinson 增环反应

19.2 酯的酰基化反应: 酯缩合反应、克莱森缩合反应、混合酯缩合、分子内的酯缩合反应(狄克曼 Dieckmann 缩合反应)、用酰氯或酸酐进行酰基化

19.3 酮的烷基化、酰基化反应、经烯胺烷基化或酰基化

19.4 β -二羰基化合物的特性及在合成上的应用: β -二羰基化合物的特性、丙二酸酯合成法、乙酰乙酸乙酯合成法、1,3-二羰基化合物的 γ -烷基化和 γ -酰基化、酯缩合的逆向反应

19.5 魏悌锡反应及其类似反应: 叶立德(ylide)、磷叶立德、硫叶立德等的结构与制备、魏悌锡(Wittig)反应、魏悌锡-霍纳尔(Wittig-Horner)反应、

19.6 芳醛与酸酐亲核加成反应: 蒲尔金(Perkin)反应、克脑文格(Knoevenagel)反应

19.7 醛、酮与 α -卤代羧酸酯的反应: 达参(Darzens)反应

19.8 苯甲醛的氰离子(CN^-)催化下: 安息香缩合反应、安息香酸重排

第二十章 氧化反应(掌握)

20.1 有机化合物的氧化态、有机化合物的氧化反应类型、不同氧化剂对不同结构物质的氧化异同点的对比

20.2 金属氧化剂: Cr(VI)氧化剂、锰类氧化剂、四氧化钨、金属钌氧化剂、四醋酸铅、Ag(I)氧化剂、Pd(II)氧化剂、主族金属氧化剂

20.3 非金属氧化剂: 碘类氧化剂、亚氯酸钠、二氧化硒、单线态 O_2 、臭氧与碳碳双键的臭氧化反应

20.4 有机氧化剂: 二甲亚砷、氮氧化物、过氧化物、叶利德

20.5 不对称氧化反应: 烯烃的不对称双羟基化反应、烯烃的不对称环氧化反应

20.6 氮原子和硫原子参与的氧化反应

第二十一章 重排反应（灵活运用）

- 21.1 重排的基本规律：亲核重排、自由基重排的基本规律、亲电重排和卡宾重排的基本规律
- 21.2 从碳原子到碳原子的 1,2-重排：Wagner-Meerwein 重排、pinacol 重排、Prins-pinacol 重排、Demjav 重排和 Tiffeneau-Demjav 重排、二烯酮苯酚重排、二苯基乙二酮及二苯乙醇酸型重排、Favorskii 重排、基于酰基卡宾的重排反应—Wolff 重排和 Arndt-Eistert 重排
- 21.3 从碳原子到氮原子的 1,2-重排、从碳原子到氧原子的 1,2-重排
- 21.4 从杂原子到碳原子的重排：Baker-Venkataraman 重排、Payne 重排、Smiles 重排、Stevens 重排、Sommelet-Hauser 重排、Pummerer 重排、Meyer-Schuster 重排和 Rupe 重排、Fries 重排
- 21.5 从杂原子到杂原子的亲核重排——硼氢化氧化
- 21.6 σ 迁移重排：[1,j]-氢 σ 迁移重排、[1,j]-碳 σ 迁移重排、[3,3]- σ 迁移重排、[2,3]- σ 迁移重排和[1,2]- σ 迁移重排

第二十二章 周环反应

- 22.1（熟练掌握）分子轨道对称守恒原理、前线轨道理论、能量相关理论、芳香过渡态理论、周环反应及周环协同反应
- 22.2（灵活运用）电环化、环加成反应（[2+2]，[2+4]Diels-Alder 环加成反应、1,3-偶极环加成反应、 σ 迁移等反应及其异同点
- 22.3（熟练掌握）典型的 σ -迁移反应（Claisen 克来森重排、Cope 重排、氢原子参加的 [1,j] 迁移、碳原子参加的 [1,j] 迁移）

第二十三章 过渡金属催化的有机反应（了解）

- 23.1 金属有机化合物的发展历史及新进展
- 23.2 金属有机配合物中的配体：有机配体的齿合度、配体的类型与电子数、金属与配体成键的基本性质
- 23.3 过渡金属催化的碳碳键偶联反应：Kumada 偶联反应、Heck 偶联反应、Sonogashira 偶联反应、Negishi 偶联反应、Stille 偶联反应、Suzuki 偶联反应
- 23.4 过渡金属催化的碳杂原子键偶联反应：Buchwald-Hartwig 偶联反应

第二十四章 合成及逆合成分析（灵活运用）

- 24.1 原料的选择，合成步骤的设计，选择性反应及保护基的应用，立体化学控制
- 24.2 切断、合成子、反合成子以及合成等价物
- 24.3 切断的基本方式和基本原则(C-X 键的切断、C-C 键的切断)
- 24.4 有机合成中的保护基（羟基保护基、羰基保护基、氨基保护基）、
- 24.5（了解）简单有机化合物的合成实例分析（青霉素 V、利血平、紫杉醇）

第二十五章 化学文献与网络检索（了解）

25.1 一次文献、二次文献、三次文献

25.2 期刊：主要化学期刊，特别是有机化学期刊(国际或国内)

25.3 经典化学手册：《Beilstein 有机化学手册》、《CRC 化学与物理手册》与《Sadler Spectra》

25.4 文献检索：化学文摘与 SciFinder、Web of Science（《科学引文索引》）、《Beilstein 有机化学手册》与 Reaxys

25.5 文献的直接访问：主要化学期刊出版社或编辑：ACS, John Wiley, Elsevier, RSC 等

补充说明：

主要掌握内容：第一章~ 第十三章、第十九 ~ 二十二及二十四为主
同时注意各种人名反应、氧化/还原反应、重排反应

一般了解：第十四~第十八章、第二十三章、第二十五章

三、参考图书(以 1 为主要参考书)

- 1) 邢其毅、裴伟伟、徐瑞秋、裴坚《基础有机化学》(上下册)第四版，北京，北京大学出版社，2016 年 07 月；
- 2) 胡宏纹《有机化学》(上、下)第四版，北京，高等教育出版社，2013；
- 3) 伍越寰《有机化学》第二版，合肥，中国科技大学出版社，2002，9。

以上图书的其它版教材（含旧版本）也可以。注意掌握基本概念及分析问题及解决问题的过程。部分章节顺序及内容有组合调整，与不同版参考书不完全一致。

四、题型

选择题、判断题、填空、有机合成、立体化学及反应机理、波谱分析结构鉴定、综合解析题。

编制单位：中国科学院大学

编制日期：2025 年 6 月 29 日