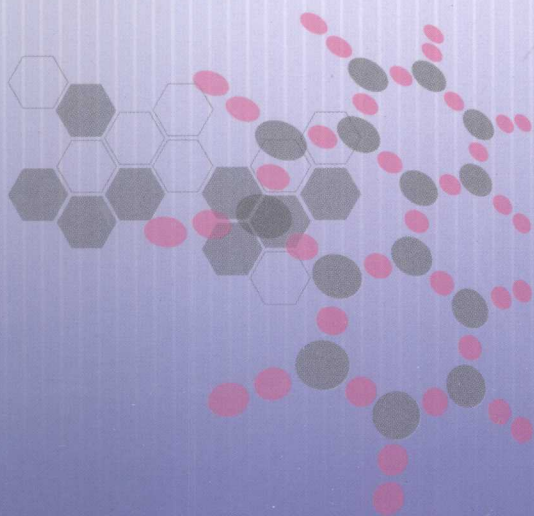


基础化学学习指导丛书

有机化学

学习指导

肖友发 编著



中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

基础化学学习指导丛书

有机化学学习指导

肖友发

编著

藏书



中国石化出版社

内 容 提 要

本书紧密结合有机化学基础内容,对有机化学中的理论、规律等以专题或板块的形式进行了横向归纳、总结与阐述,强化了有机化学的系统性、理论性和实践性。同时通过例题阐述,揭示了解题思路,具有一定的示范性和拓展性。全书共分七个部分,即有机化合物的结构与命名精要,基本概念小词典,基本反应汇集,基本有机反应纵横谈,有机反应机理概述,有机合成路线设计概要,有机物的结构推断。在板块或专题后列出了一些有一定深度的思考题,并在书末附上了参考答案。

本书可供高等院校化学、化工、医学、生物学等专业的学生复习之用,也可供参加相关专业硕士研究生入学考试的考生使用。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学学习指导/肖友发编著. —北京:中国石化出版社,2007

(基础化学学习指导丛书)

ISBN 978 - 7 - 80229 - 470 - 7

I. 有… II. 肖… III. 有机化学 - 高等学校 - 教学参考资料 IV. 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 196640 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail: press@sinopec.com.cn

北京红光制版公司排版

北京宏伟双华印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

850 × 1168 毫米 32 开本 15.375 印张 407 千字

2008 年 5 月第 1 版 2008 年 5 月第 1 次印刷

定价:30.00 元

前言

有机化学是化学、化工、生物、材料、环境、医学、药学等专业本、专科生必修基础课。多年来有机化学课程一直采用按官能团体系顺序进行教学，实践证明这种方法便于教学。但完全采用这种分割官能团的教学体系也存在着一些不足，比如学生常感到内容杂，反应多，缺乏内在联系，用起来比较僵硬，灵活性较差。作者编写这本参考书，意图弥补这一不足，通过打破各章节界限，以专题或板块的形式，归纳总结和讨论有机化学中若干基本概念、规律，与所用教材形成经纬网络结构，以期达到：

1. 使学生在有一定基础知识后，逐渐使知识在一定程度上系统化、条理化，对有机化学中的基本知识、理论达到更深入的理解。同时改变视角，即从纵向获取知识，能通过横向引导而继续巩固和深化，达到举一反三，触类旁通之目的。

2. 使学生不是将概念停留在零乱的记忆中，而是从寻找规律中得到升华，培养把已有知识和信息应用于实际的能力。

3. 通过联系每个专题或板块中习题的演练，继续开拓视野，启迪思维，提高解决和分析有机化学问题的能力 and 水平，掌握处理化学问题的方法。为便于自学，所有习题均在书末附上了参考答案。

本参考书是作者经多年有机化学的教学实践，尤其是每年考研辅导训练，根据新近和已有教材及资料编写而成，侧重反应、机理和合成的讨论。专题或板块的形成和问题的阐述不拘一格，按自己的领悟和方便而编写的。作者相信该参考书作为学习化学的各专业本、专科学生复习和考研之用，应是一本较详细的复习纲要；作为辅导和参考之用，也是一本可用的资料。

本书在撰稿过程中，得到四川大学化学学院的大力支持，特此表示感谢。

由于作者水平有限，缺点、甚至错误在所难免，望读者批评指正。

编者

于四川大学

目 录

第一章 有机化合物的结构表示与命名精要	(1)
一、有机化合物的结构表示方法	(1)
二、有机化合物命名中的常用化学介词	(4)
三、有机化合物的构造命名法	(5)
四、有机化合物的构型异构体的命名和标记	(16)
第二章 基本概念小词典	(26)
一、分子间作用力与影响因素	(26)
二、异构体和异构现象	(31)
三、诱导效应(Inductive effect)	(43)
四、共轭效应(Cojugation effect)	(46)
五、空间效应	(53)
六、芳香性与 Hückel 规则	(57)
七、共振论	(62)
八、有机化合物的酸碱性	(71)
九、碳正离子和碳负离子	(83)
十、构象分析	(88)
十一、溶剂化效应	(94)
第三章 基本反应类型汇集	(100)
一、加成反应	(100)
二、取代反应	(129)
三、消去反应	(166)
四、重排反应	(178)

五、氧化与还原反应	(194)
六、周环反应	(207)
第四章 基本有机反应纵横谈	(222)
一、活泼亚甲基化合物的反应	(222)
二、分子内反应与成环	(246)
三、环己烷及其衍生物的反应	(267)
四、有机金属化合物及其反应	(279)
五、邻基参与反应	(293)
六、选择性反应	(302)
第五章 有机反应机理概述	(327)
一、离子型反应机理中几种普通的中间体	(327)
二、书写机理应该注意的问题	(335)
第六章 有机合成路线设计概要	(355)
一、有机合成路线设计原则	(355)
二、熟悉各类基本反应是进行有机合成 设计的前提和基础	(358)
三、控制反应是实现预期合成的重要手段	(375)
四、掌握分子结构剖析技巧是成功进行 路线设计的基础	(385)
第七章 有机化合物的结构推断	(396)
一、根据化合物的溶解性判断分子中可能 存在的功能团	(396)
二、根据化学反应提供的宏观信息, 确定 分子的结构类型	(397)
三、利用光谱提供的信息推测结构	(404)
四、波谱与物理、化学性质的综合应用	(407)

思考题参考答案	(412)
第一章 有机化合物的结构表示与命名精要	(412)
第二章 基本概念小词典	(415)
第三章 基本反应类型汇集	(423)
第四章 基本有机反应纵横谈	(441)
第五章 有机反应机理概述	(456)
第六章 有机合成路线设计概要	(470)
第七章 有机化合物的结构推断	(478)

第一章 有机化合物的 结构表示与命名精要

一、有机化合物的结构表示方法

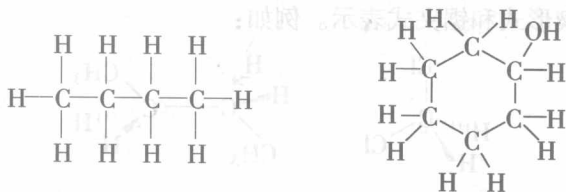
有机化合物的分子结构比较复杂，同分异构现象普遍，因此通常不能用分子式表达，而要用构造式或构型式表达。

1. 构造式

所谓构造式，就是表达分子中原子间的连接顺序的式子，通常有如下三种方式表达。

1) 全构造式

把分子中原子间的键都用“—”表示出来，有人把这种式子叫展开式，如正丁烷和环己醇的全构造式如下：



这种表达因过于繁琐，仅适用于结构较简单的分子。

2) 缩写式

把分子中基团通过用“—”表示出来，甚至可省略“—”。如：



正丁烷



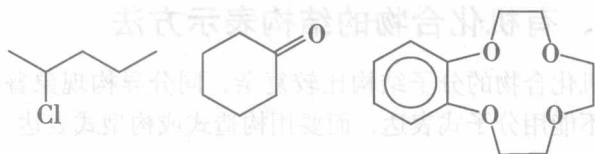
异戊醇

3) 键线式

用锯齿型线表示分子的碳链，锯齿形线的角或其端点代表碳原子，碳上的氢原子不写出。



键线式尤其适用于复杂结构和环状化合物。在书写键线式时，如碳与非氢原子或基团相连，则这些非氢原子或基团应写出来。如：

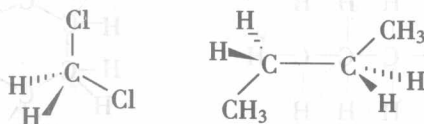


2. 构型式

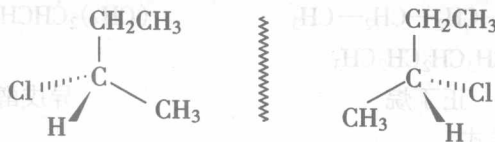
原子在分子中的空间排列方式叫构型。表示构型的式子叫构型式。为准确表达分子的立体形象，即在二维空间中表示三维结构，通常可采用下列三种方法、四种形式。

1) 透视式

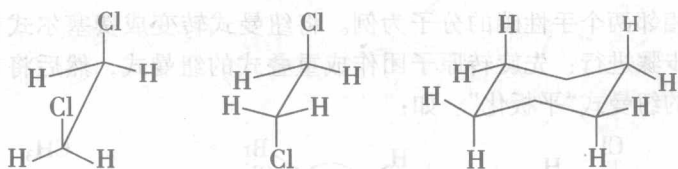
用楔形式和锯夹式表示。例如：



其中，短线“—”表示该键在纸平面上；虚线“...”表示在纸平面的后面；楔形线“ $\blacktriangle$ ”表示该键在纸平面的前面。有时为了表示某化合物所特指的原子的立体形象，可以局部地用透视式表示。



锯夹式通常表示相邻的原子的立体形象，可用于构象的表示。

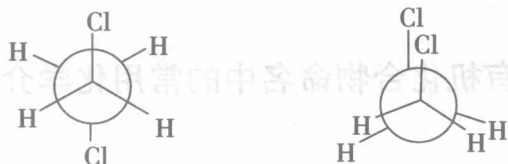


2) 投影式

用 Fischer(费塞尔)式和 Newmann(纽曼)式表示

纽曼式中位于前面的碳画成 Y。位于后边的碳画成○。纽曼式一般用作构象的表示。

1, 2-二氯乙烷的两种典型构象如下:



环己烷的两种典型构象椅式和船式如下:



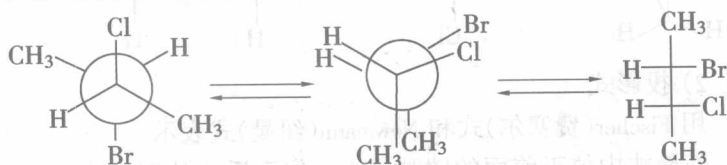
费塞尔式将主链用竖线表示, 以氧化态较高的碳原子或主链第一号碳原子放于竖线的上方, 其余基团或原子放在横线上(竖线表示向后, 横线表示向前, 十字交叉的碳原子在平面上)。通常用于对映体或非对映体的表示。如:



3) 构型式的相互转变

构型式的相互转变在构型确定, 构象分析中比较有意义。

以含相邻两个手性碳的分子为例。将纽曼式转变成费塞尔式按下列步骤进行：先旋转原子团作成重叠式的纽曼式，然后将重叠式的纽曼式“平板化”。如：

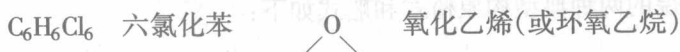


在此旋转甲基位于下方，是为了使碳链位于费塞尔式中竖线上。如果上述步骤相反进行，不言而喻，费塞尔式就变成纽曼式。

二、有机化合物命名中的常用化学介词

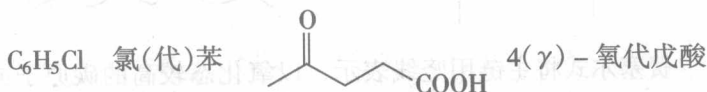
(1) 化

表示简单的化合与加成。如：



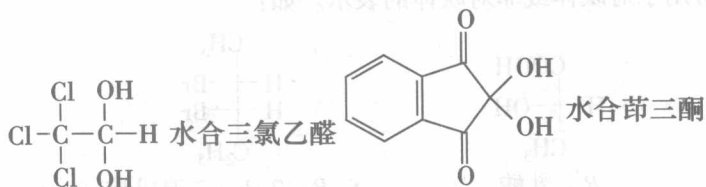
(2) 代

表示碳原子上的氢被置换。如：



(3) 合

表示某官能团与某化合物发生加成或分子间的加成化合。如：

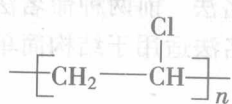


(4) 缩

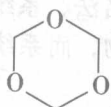
表示同种或不同种分子间缩合。如：

$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OEt})_2$ 丙酮缩二乙醇 $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$ 一缩乙二醇

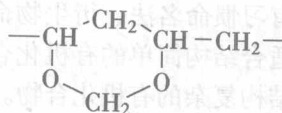
(5) 聚 表示分子的聚合。



聚氯乙烯



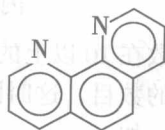
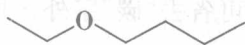
三聚甲醛



聚乙二醇缩甲醛

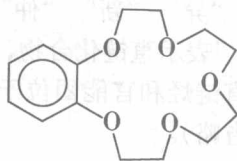
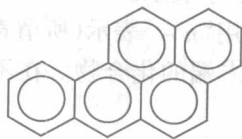
(6) 杂

表示其他原子置换了碳原子。如 3-氧杂庚烷和 4,5-二氮杂菲。



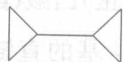
(7) 并

表示两个或两个以上的环以一边或多边相并连成的环。如 3,4-苯并茚和苯并 15-冠(醚)-5。

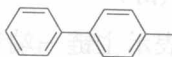


(8) 联

表示两个或两个以上的环系各以环上一个碳原子用单键或双键直接相连的环。如：



1,1-联环丙烷



4-联苯基

三、有机化合物的构造命名法

有机化合物的命名道理不深奥，但规则、原则比较多，要

掌握这些条款不是难事，但对很多分子的命名也会使人感到头痛和犯愁。除了牢固掌握条款，还要融会贯通和灵活运用，才能根据结构写出名称，根据名称写出结构。有机化合物的命名法有习惯命名法、衍生物命名法、系统命名法。前两种命名法只适合结构简单的有机化合物，而系统命名法适用于结构简单和结构复杂的有机化合物。

1. 习惯命名法(也叫普通命名法)

(1) 碳原子数在 10 以内的化合物用计年符号天干(甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸)来表示碳原子的数目。如：



癸烷



丙炔



己酸

碳原子数在 10 以上的化合物用中文数字(十一、十二…)来表示碳原子的数目，这时除烷烃可省去“碳”字外，其他种类烃应保留碳字。如：



三十烷



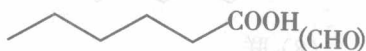
1-十一碳烯

(2) 简单的烷烃或其较简单的烃衍生物的异构体，名称前加上“正”、“异”、“新”、“仲”、“叔”字表示。

① “正”表示直链化合物，有时用“ n -”表示(所谓直链化合物指的是直链烃和官能团位于链烃末端的化合物。在不会误解时，常常省略)。



(正)己胺(醇)

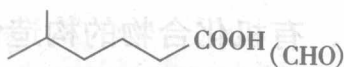


(正)己酸(醛)

② “异”表示主链一端有 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ - 基的直链烃及其衍生物。

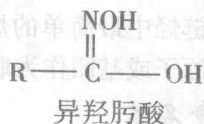
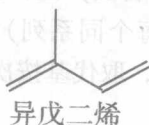


异辛烷



异辛酸(醛)

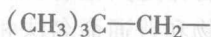
值得注意的是在非直链烃及其衍生物中，异字头有更广的含义。如异氰酸酯、异硫脲、异羟肟酸等。



③ “新”表示主链一端有 $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$ 基的 5、6 个碳原子的化合物。



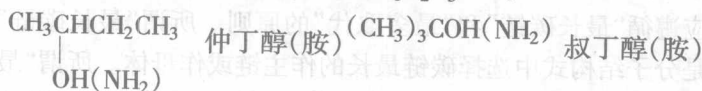
新戊烷



新戊基

④ “仲”表示烃基为二级碳 $\text{R}_1\text{R}_2\text{CH}-$ 。

⑤ “叔”表示烃基为三级碳 $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{C}-$ 。



(3) 一个分子形式上去掉一个氢原子后的部分叫“基”。如果去掉两个或三个氢原子，分别叫“亚基”、“次基”。一些常见的基的名称如下：

CH_3-	甲基	$\text{CH}_3\text{CO}-$	乙酰基
ClCH_2-	氯甲基	$\text{CH}_3\text{COO}-$	乙酰氧基
HOCH_2-	羟甲基	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCO}-$	乙氧羰基
HOOCCH_2-	羧甲基	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$	烯丙基
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2-$	二甲氨基甲基	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-$	丙烯基
PhCH_2-	苯甲基或苄基	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$	异丙烯基
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{}$	亚乙基	$\text{ON}-$	亚硝基
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{}$	亚异丙基	$\text{HN}=\text{}$	亚氨基
$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	1,2-亚乙基	$\text{NC}-$	氰基
	亚环丙基	$\text{NH}_2\text{NH}-$	肼基

2. 衍生物命名法

现代教科书中很少介绍衍生物命名法，但在文献中还常常看到。它是以链烃中最简单的烃(对每个同系列)为母体，把与其相连的其他原子或基团作为取代基，取代基按次序规则列出。

3. 系统命名法

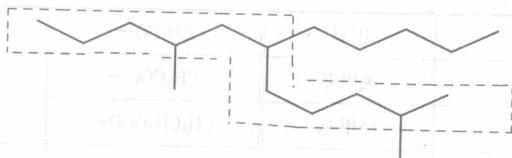
系统命名法的命名步骤可分为三步。

1) 选择主链或母体

开链烃可以看作是其他有机化合物的母体，对直链烃和它的单官能团化合物和普通命名法相同，母体名称与化合物名称相同。如：



对带支链的烃可视为直链烃的衍生物，命名时选择主链或母体应遵循“最长碳链”和“最多取代”的原则。所谓“最长碳链”指的是分子结构式中选择碳链最长的作主链或作母体。所谓“最多取代”指的是在等长碳链中选择碳链上取代基最多的作主链或作母体。如下述化合物选择虚线所示部分即满足“最长碳链”和“最多取代”的原则。

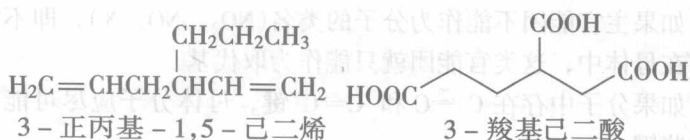


对含有官能团者，应选择含有官能团的最长碳链作主链或作母体，称为某烯(炔、醇、酮、醛、酸、胺等)。

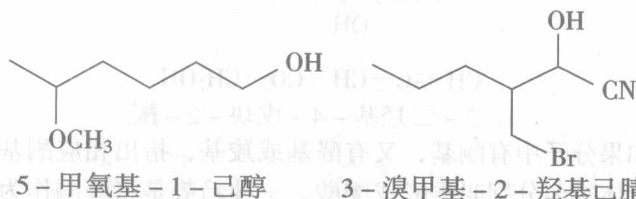


3-异丙基己醛

如果分子中存在两个或两个以上的相同官能团，选择母体化合物应尽可能包括这些官能团。如：



如果分子中存在两个或两个以上的不相同官能团，则要根据“官能团优先次序规则”，选择一种主要官能团包括在母体化合物中，其余官能团则作为取代基。



下表是一些常见特性团作为主官能团的优先次序。

优先次序	官能团	类 名	作取代基名
1	COOH	酸	羧基
2	SO ₃ H	磺酸	磺酸基
3	COOR	酯	烷氧羰基
4	COX	酰卤	卤甲酰基
5	CONH ₂	酰胺	氨甲酰
6	CHO	醛	甲酰基
7	CN	腈	氰基
8	RCO—	酮	酰基
9	OH	醇(酚)	羟基
10	NH ₂	胺	氨基
11	—O—	醚	烷氧基
12	C≡C—	炔	炔基
13	CH=CH—	烯	烯基
14	NO ₂ , NO, X		硝基, 亚硝基, 卤素

根据上述次序，下面几种情况应该注意：