

有机化学

YOU JI HUA XUE

FU XI JI QIAO

复习技巧

罗梅 编



合肥工业大学出版社

HEFEI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

有机化学复习技巧

罗 梅 编

合肥工业大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

有机化学复习技巧/罗梅编. —合肥:合肥工业大学出版社, 2012. 10

ISBN 978-7-5650-0931-0

I. ①有… II. ①罗… III. ①有机化学—高等学校—教学参考资料
IV. ①062

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 230640 号

有机化学复习技巧

罗 梅 编

责任编辑 权 怡

出 版	合肥工业大学出版社	版 次	2012 年 9 月第 1 版
地 址	合肥市屯溪路 193 号	印 次	2012 年 9 月第 1 次印刷
邮 编	230009	开 本	710 毫米×1000 毫米 1/16
电 话	总编室:0551-2903038 发行部:0551-2903198	印 张	5.25
网 址	www.hfutpress.com.cn	字 数	99 千字
E-mail	press@hfutpress.com.cn	印 刷	合肥现代印务有限公司
		发 行	全国新华书店

ISBN 978-7-5650-0931-0

定价: 12.00 元

如果有影响阅读的印装质量问题,请与出版社发行部联系调换。

前 言

有机化学是高等学校化学化工及制药等相关专业的一门重要的基础理论课,也是有关院校和科研院所相关专业硕士研究生招生的必考课程。因而,怎样能够踏实地学好有机化学是一个非常值得关注的题目。本书通过对考试中经常出现的几大题型进行分析总结,使学生能在较短的时间内获得较好的成效。

本书是根据有机化学教学的基本要求编写的,可作为高校有机化学课程的辅助教材,也可作为广大考研者的复习指导书。该书针对常考题型的复习方法进行了详细讲解,方便读者全面、系统地掌握与提高。题型大体包括命名、完成反应方程式、选择题、鉴别题、合成题、推断结构、反应机理等。对复习方法和相关知识点的讲解是本书的特色之一。

本书在编写过程中参考了国内有机化学的相关著作,选录了有机化学精品课程的习题,在此向相关作者深表感谢!本书在出版过程中得到了合肥工业大学出版社的大力支持,在此一并表示感谢!

由于编者水平及时间所限,错误之处在所难免,欢迎专家及广大读者批评指正。

编 者

2012 年 7 月

目 录

一、有机化学物质的命名步骤	(1)
二、选择题的答题技巧	(6)
三、完成下列反应方程式的复习方法	(18)
四、有机化合物的鉴别及结构推导的复习方法	(40)
五、完成下列转化的复习方法	(42)
六、反应机理的复习方法	(56)
《有机化学》模拟题	(62)
《有机化学》模拟题答案	(67)
参考文献	(76)

一、有机化学物质的命名步骤

1. 熟记系统命名法

- (1) 选择主链, 确定母体;
- (2) 选取最长的碳链作为主链;
- (3) 为主链上的碳原子编号;
- (4) 确定化合物的名称。

2. 掌握官能团的优先次序

对于复杂化合物多官能团的命名, 一定要掌握官能团的优先次序, 见表 1。

表 1 主要官能团的优先次序* (按优先递降排列)

类别	官能团	类别	官能团
羧酸	—COOH	酚	—OH
磺酸	$\text{—SO}_3\text{H}$	硫醇	—SH
羧酸酯	—COOR	胺	—NH_2
酰氯	—COCl	炔烃	$\text{—C}\equiv\text{C—}$
酰胺	—CONH_2	烯烃	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$
腈	—CN		—OR
醛	—CHO	醚	—SR
酮	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$	硫醚	—SR
		氯化物	—Cl
醇	—OH	硝基化合物	—NO_2

* 主要官能团的优先次序各书略有出入。

3. 确定取代基的位次

在确定是某类化合物以后, 根据元素周期表中原子序数的大小, 确定取代基的位次, 见表 2。

表 2 按次序规则排列的常见的一些原子和基
(按优先递升次序排列)

序号	取代基	构造式	序号	取代基	构造式
0	未共用电子对		20	羧基	$\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$
1	氢	H	21	甲氧羧基 (甲酯基)	$\text{CH}_3\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$
2	氘	^2H 或 D	22	氨基	$\text{H}_2\text{N}-$
3	甲基	CH_3-	23	甲氨基	$\text{CH}_3\text{NH}-$
4	乙基	CH_3CH_2-	24	二甲氨基	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-$
5	2-丙烯基	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$	25	硝基	$\text{O}_2\text{N}-$
6	2-丙炔基	$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2-$	26	羟基	$\text{HO}-$
7	苯甲基	 - CH_2-	27	甲氧基	$\text{CH}_3\text{O}-$
8	异丙基	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$	28	苯氧基	 -O-
9	乙烯基	$\text{CH}_2=\text{CH}-$	29	乙酰氧基	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$
10	环己基		30	氟	F-
11	1-丙烯基	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-$	31	巯基(氢硫基)	HS-
12	叔丁基	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-$	32	甲硫基	$\text{CH}_3\text{S}-$
13	乙炔基	$\text{HC}\equiv\text{C}-$	33	甲基亚磺酰基	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-$
14	苯基		34	甲基磺酰基	CH_3SO_2-
15	1-丙炔基	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}-$	35	磺基	HOSO_2-

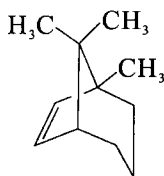
续表 2

序号	取代基	构造式	序号	取代基	构造式
16	氰基	NC—	36	氯	Cl—
17	羟甲基	HOCH ₂ —	37	溴	Br—
18	甲酰基	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}- \end{array}$	38	碘	I—
19	乙酰基	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}- \end{array}$			

按照以上命名步骤,无论碰到多复杂的有机物质命名题目,都会知道如何按程序进行了。

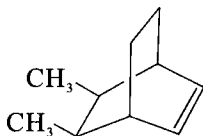
以下举一些典型的例子,供大家参考。

【例 1】 桥环与螺环化合物的命名

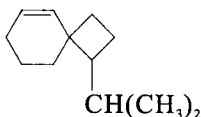


1,8,8-三甲基二环[3.2.1]-6-辛烯

编号总是从桥头碳开始,经最长桥→次长桥→最短桥。



5,6-二甲基二环[2.2.2]-2-辛烯



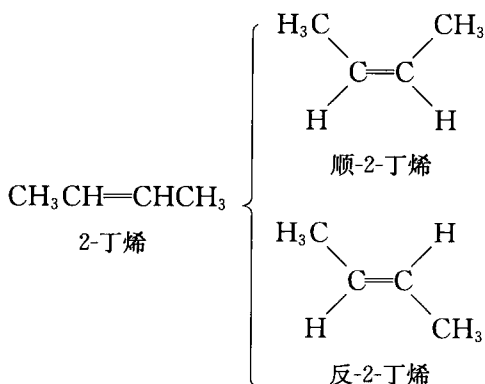
1-异丙基螺[3.5]-5-壬烯

编号总是从与螺原子邻接的小环开始。

【例 2】 立体异构体的命名

(1) 烯烃的顺反异构

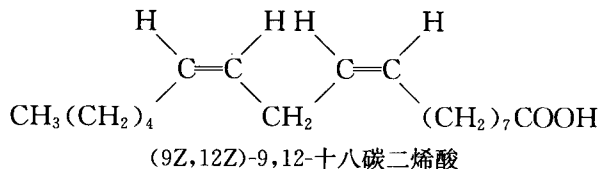
每个双键上碳原子各连有两个不同的原子或基团,相同的原子或基团在同侧的为顺式;异侧的为反式。



(2) Z/E 法

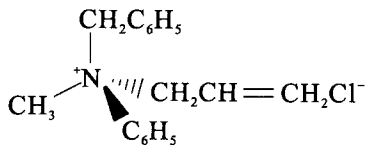
适用于所有顺反异构体。

按“次序规则”，两个“优先”基团在双键同侧的构型为 Z 型；反之，为 E 型。



(3) R/S 法

该法是将最小基团放在远离观察者的位置，再看其他三个基团，按次序规则由大到小的顺序，若是顺时针则为 R；反之，则为 S。



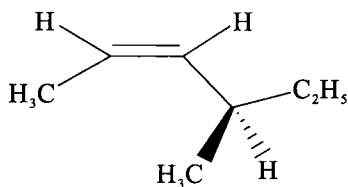
(R)-氯化甲基烯丙基苄基苯基铵

【解题技巧】

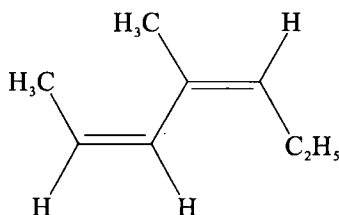
通常按立体式先写出 Fischer 投影式，其规则是：黑色实箭头所联基团，如苯基放在竖线的下端；虚箭头所联基团，如氯化烯丙基放在竖线的上端；横线上基团的次序不变，左端是甲基，右端是乙基。

Fischer 投影式，其构型的判断：

以画在上下方次序最小的基团为准，其他三个基团，按顺时针方向由大到小递减的，则为 R 型；反之，按逆时针方向由大到小递减的，则为 S 型。



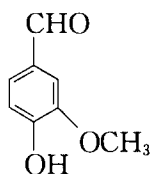
(2Z,4R)-4-甲基-2-己烯



(2Z,4Z)-4-甲基-2,4-庚二烯

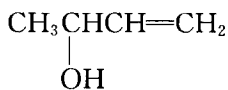
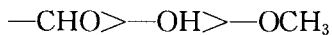
【例 3】 多官能团化合物的命名

命名:取代基名称+母体名称

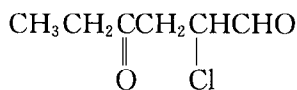


· 4-羟基-3-甲氧基苯甲醛

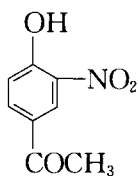
官能团优先次序:



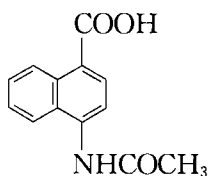
3-丁烯-2-醇



4-氧代-2-氯己醛



3-硝基-4-羟基苯乙酮



4-乙酰氨基-苯甲酸

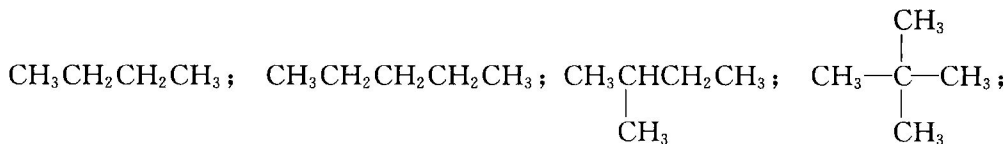
二、选择题的答题技巧

(一) 化合物的物理常数比较

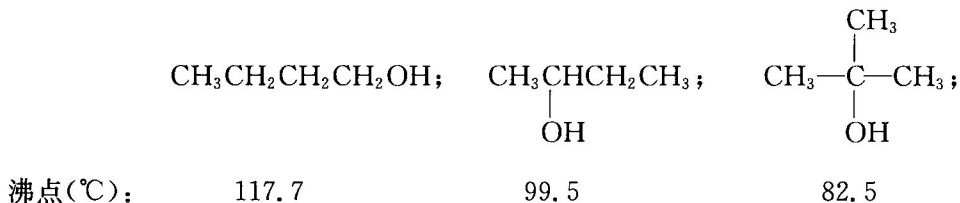
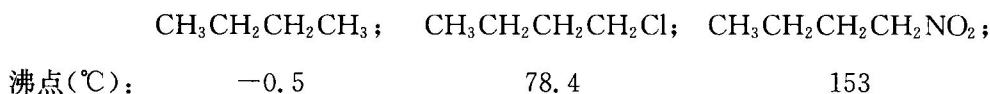
1. 沸点比较

化合物沸点的高低,主要取决于分子间引力的大小,分子间引力越大,沸点就越高。而分子间引力的受分子偶极矩、极化度、氢键等因素的影响。化合物的沸点与结构有如下规律:

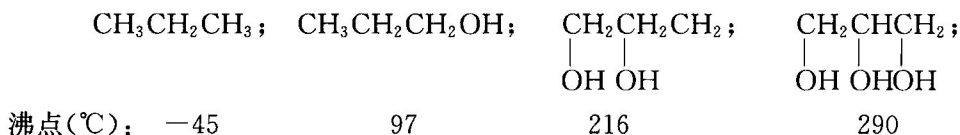
(1) 在同系物中,分子的相对质量增加,沸点升高;直链异构体的沸点 > 支链异构体的沸点;支链愈多,沸点愈低。



(2) 含极性基团的化合物(如:醇、卤代物、硝基化合物等)因偶极矩增大,所以比母体烃类化合物的沸点高。同分异构体的沸点一般是:伯异构体 > 仲异构体 > 叔异构体。

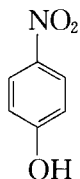


(3) 分子中引入能形成缔合氢键的原子或原子团时,则沸点显著升高,且该基团愈多,沸点愈高。

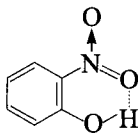


$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$; CH_3COOH ; $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$;
 沸点(°C): 78 34.6 118 77

此外,形成分子间氢键的沸点比形成分子内氢键的沸点高。



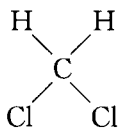
279



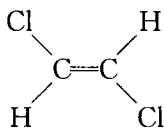
215

沸点(°C):

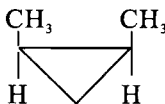
(4) 在顺反异构体中,一般顺式异构体的沸点高于反式。



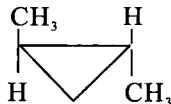
沸点(°C): 60.1



48



37



29

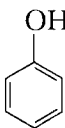
2. 熔点与分子结构的关系

熔点的高低取决于晶格引力的大小,晶格引力愈大,熔点愈高。而晶格引力的大小,主要受分子间作用力的性质、分子的结构和形状以及晶格的类型所支配。通常,晶格引力的大小以离子间的电性吸引力最大,偶极分子间的吸引力与分子间的缔合次之,非极性分子间的色散力最小。

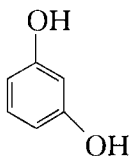
在分子中引入极性基团,偶极矩增大,熔点、沸点都升高,故极性化合物比相对分子质量接近的非极性化合物的熔点高。但在羟基上引入烃基时,则熔点降低。



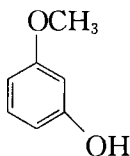
熔点(°C): 5.4



41.8

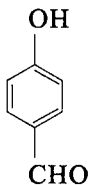


105



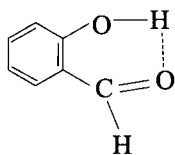
32

能形成分子间氢键的熔点比形成分子内氢键的熔点高。

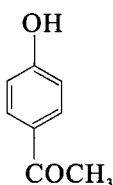


熔点(°C):

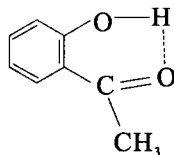
116



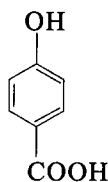
-7



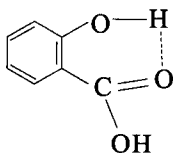
109



28

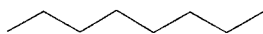
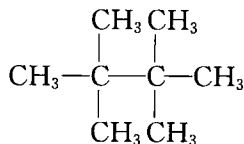


213



159

在同系物中,熔点随分子相对质量的增大而升高,且分子结构愈对称,排列整齐,晶格间引力会增加,熔点逐渐升高。

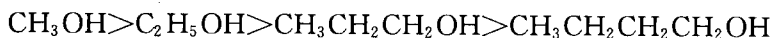


3. 溶解度与分子结构的关系

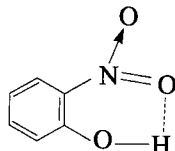
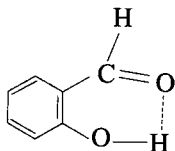
有机化合物的溶解度与分子的结构及所含的官能团有密切的关系,可用“相似相溶”的经验规律来判断。

(1) 一般离子型的有机化合物易溶于水,如:有机酸盐、胺的盐类。

(2) 能与水形成氢键的极性化合物也易溶于水,如:单官能团的醇、醛、酮、胺等化合物。其中,直链烃基 <4 个碳原子、支链烃基 <5 个碳原子的一般都溶于水,且随着碳原子数的增加,在水中的溶解度逐渐减小。

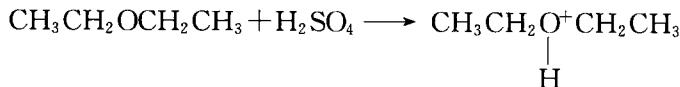


(3) 能形成分子内氢键的化合物在水中的溶解度减小。



此外,一些易水解的化合物,遇水水解也溶于水,如酰卤、酸酐等。

(4) 一般碱性化合物可溶于酸,如有机胺可溶于盐酸;含氧化合物可与浓硫酸作用生成盐,而溶于过量的浓硫酸中。



(5) 一般酸性有机化合物可溶于碱,如羧酸、酚、磺酸等可溶于 NaOH 中。

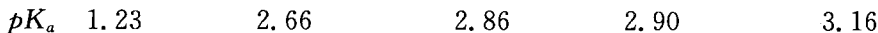
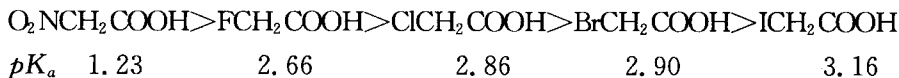
(二) 酸碱性的强弱问题

化合物酸碱性的强弱主要受其结构的电子效应、杂化、氢键、空间效应和溶剂的影响。

1. 羧酸的酸性

(1) 脂肪族羧酸

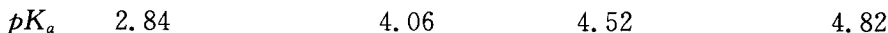
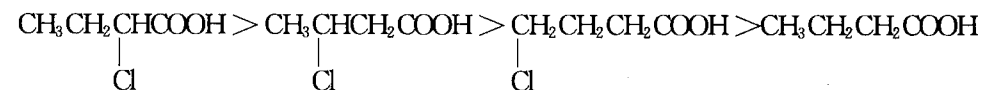
连有 $-I$ 的诱导效应的原子或基团,使酸性增强;连有 $+I$ 的诱导效应的原子或基团,使酸性减弱。



$-I$ 效应 $\uparrow$,酸性 $\uparrow$



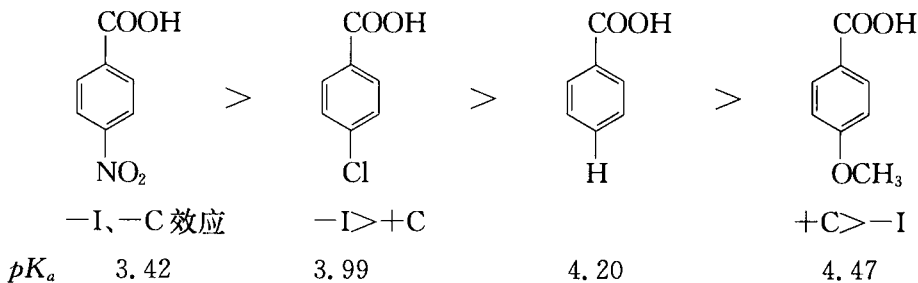
诱导效应具有加和性,并与距离成反比。



(2) 芳香族羧酸

芳环上的取代基对芳香酸酸性的影响要复杂得多。一般来说,在芳环上引入吸电子基团,可使酸性增强;引入供电子基团,可使酸性减弱,而且芳环上的取代基还与基团所连接的位置有关。

①对位取代芳香酸的酸性同时受诱导效应和共轭效应的影响。



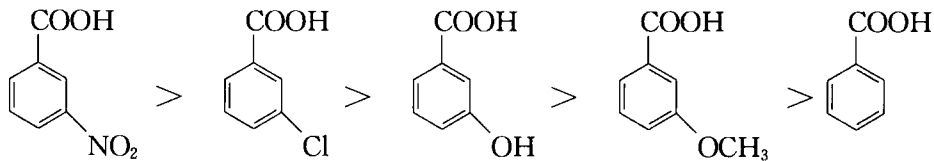
$-I, -C$ 效应

$-I > +C$

$+C > -I$



②间位取代芳香酸的酸性,因共轭效应受阻,主要受诱导效应的影响。



$-I$ 效应

$-I$

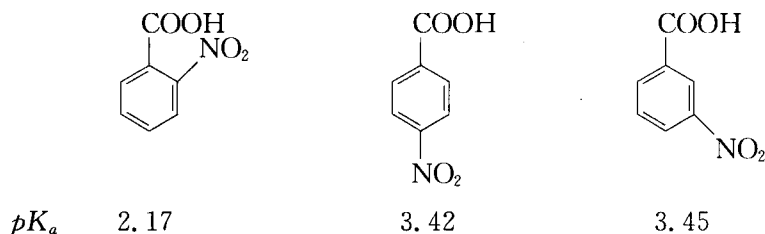
$-I$

$-I$

③邻位取代芳香酸的酸性都较苯甲酸的酸性强。

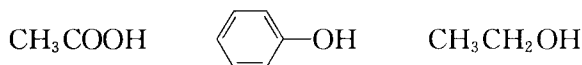
这主要是电子效应和空间效应综合影响的结果。一方面,由于邻位取代基的

空间效应使苯环与羧基难以形成共平面,难以产生共轭效应(苯环与羧基共轭时,苯环具有+C效应);另一方面,由于邻位取代基与羧基的距离较近,-I效应的影响较大,故酸性增强。



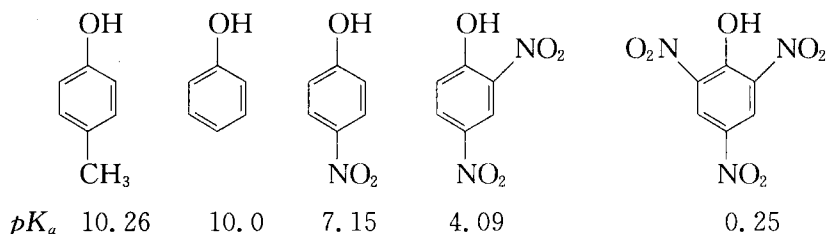
有的邻位基团能与羧基形成氢键,使其羧基的氢更易解离,因此表现出更强的酸性。

(3) 酚的酸性

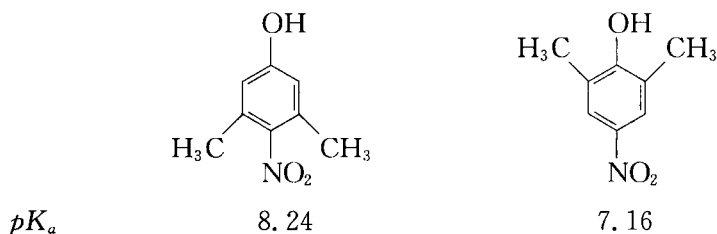


取代酚的酸性取决于取代基的性质和取代基在苯环上所处的位置。

当苯环上连有-I、-C基团时,可使酚的酸性增强;连有+I、+C基团时,可使酸性减弱。



取代酚的酸性不仅与取代基的电子效应有关,还与空间效应有关。



这是由于在3,5-二甲基-4-硝基苯酚中,3,5位两个甲基的空间效应,使苯环与硝基不能处在一个平面上,苯环与硝基的共轭效应遭到破坏,即硝基的-I效应减弱。

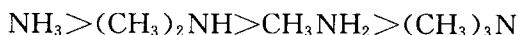
2. 胺的碱性

(1) 脂肪胺的碱性

在气相或不能形成氢键的溶剂中,脂肪胺的碱性大小顺序为:

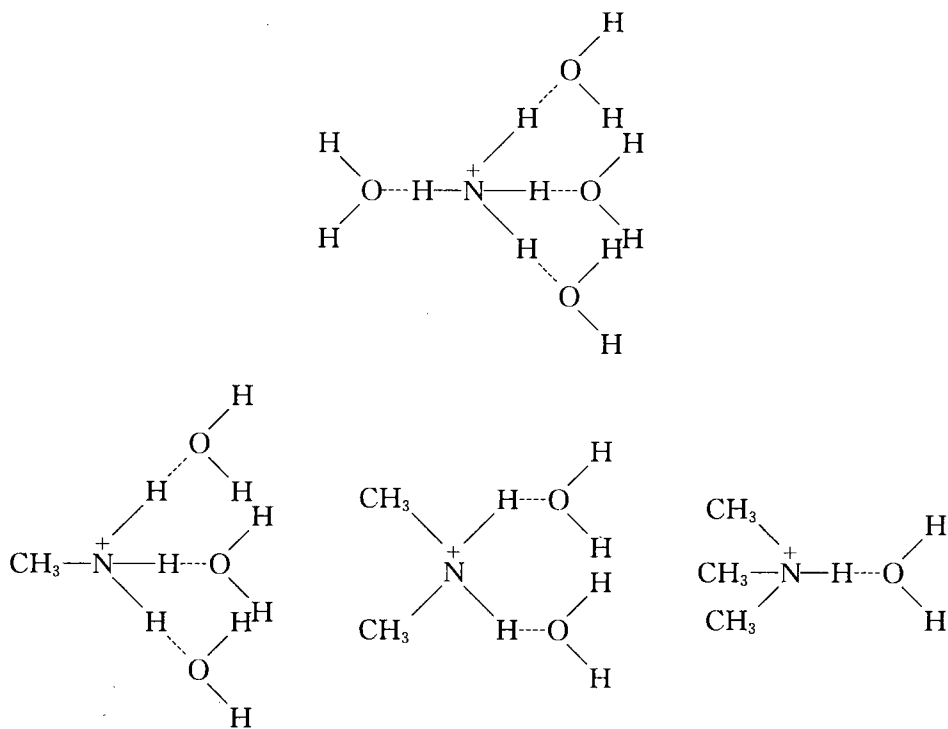


在水溶液中,脂肪胺的碱性大小顺序为:



pK_b	4.76	3.27	3.38	4.21
--------	------	------	------	------

胺在水溶液中的碱性是电子效应、溶剂化效应和空间效应综合影响的结果。

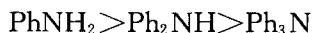


注意:胺分子中连有一 Cl 、 —NO_2 等吸电子基团时,将使其碱性降低。

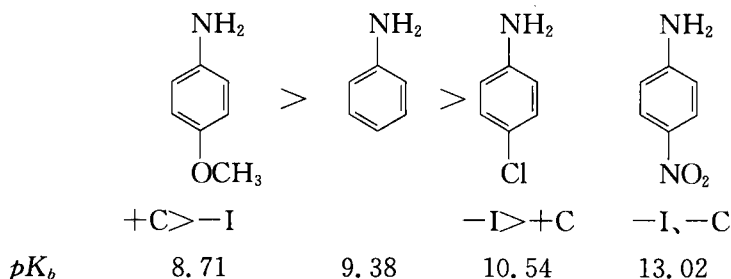
(2) 芳胺的碱性

在水溶液中芳胺的碱性较 NH_3 弱。

芳胺碱性的强弱次序为:



取代芳胺的碱性强弱与取代基的性质和在苯环上的位置有关。当苯环上连有供电子基团时,将使碱性增强;连有吸电子基团时,将使碱性减弱。



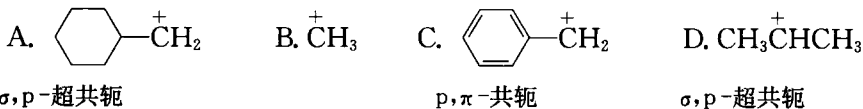
结论: 脂肪胺 > NH_3 > 芳胺

3. 反应活性中间体的稳定性

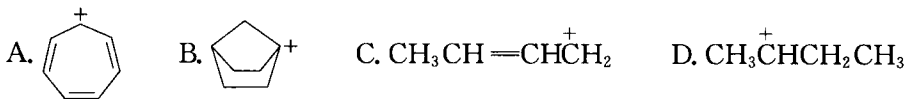
(1) 电子效应的影响

取代基的电子效应包括诱导效应和共轭效应。它们将对活性中间体——碳正离子、碳负离子和碳自由基的稳定性产生影响。凡能使电荷分散的因素, 都将使中间体的稳定性增加。

例如:

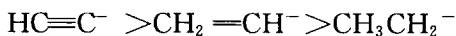


其稳定性为: $C > D > A > B$



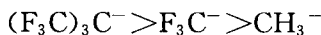
其稳定性为: $A > B > C > D$

中心碳原子杂化方式不同, 随着杂化轨道的 S 成分增加, 生成的碳负离子稳定性增大。即:

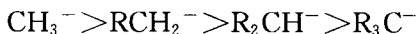


① 诱导效应

当中心碳原子连有强吸电子基时, 将使碳负离子的稳定性增加。即



当中心碳原子连有供电子基时, 将使碳负离子的稳定性降低。即



② 共轭效应

中心碳原子与 π 键直接相连时, 其未共用电子对因与 π 键共轭而离域, 从而使碳负离子的稳定性增加。即

