



有机化学 学习指导

YOUJI HUAXUE XUEXI ZHIDAO

主编 ○ 朱万仁 韦庆敏

有机化学 学习指导

主 编 ○ 朱万仁 韦庆敏

副主编 ○ 谭明雄 何 军 李家贵

罗旭健 周 振 陶萍芳

梁达文

西南交通大学出版社

· 成 都 ·

内 容 简 介

本书依据高等学校有机化学教学大纲要求编写而成。考虑到学生期末复习和总复习,或者各章节不同学习阶段的需求,把本书按有机化学复习纲要、有机化学各章思考题及答案、有机化学各章基础练习题、有机化学各章习题及精解、重要有机化学人名反应、有机化合物常见增长和缩短碳链的方法、有机合成 50 题及精解、有机反应历程 50 题及精解等进行编写而成。

本书内容安排合理,编排新颖,内容丰富,有利于学生全面、综合地掌握基础有机化学知识,有利于考研学生总复习。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学学习指导 / 朱万仁, 韦庆敏主编. — 成都:
西南交通大学出版社, 2017.6
ISBN 978-7-5643-5239-4

I. ①有… II. ①朱… ②韦… III. ①有机化学—师范大学—教学参考资料 IV. ①O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 007462 号

有机化学学习指导

主编 朱万仁 韦庆敏

责任编辑 牛 君
封面设计 何东琳设计工作室

出版发行 西南交通大学出版社
(四川省成都市二环路北一段 111 号
西南交通大学创新大厦 21 楼)

发行部电话 028-87600564 028-87600533

邮政编码 610031

网 址 <http://www.xnjdcbs.com>

印 刷 成都中铁二局永经堂印务有限责任公司

成品尺寸 185 mm × 260 mm

印 张 28

字 数 696 千

版 次 2017 年 6 月第 1 版

印 次 2017 年 6 月第 1 次

书 号 ISBN 978-7-5643-5239-4

定 价 58.00 元

课件咨询电话: 028-87600533

图书如有印装质量问题 本社负责退换

版权所有 盗版必究 举报电话: 028-87600562

前 言

对于化学、应用化学、化工、材料化学及相关专业的学生，想要更好地学习、把握有机化学课程的基本概念、基础知识和基本理论，必须通过必要的思考题和习题的练习，才能更好地巩固、扩展和应用所学的知识。根据有机化学教学大纲，本书主要以李景宁主编的《有机化学》的思考题与习题作为主要参考练习来编排，给出相应的参考答案；同时结合教学大纲，对要求学生掌握的基本理论、基本知识以及知识的运用等作了一些归纳总结、启发引导，以求达到帮助学生更好地掌握有机化学的基本知识和基本理论及其应用的目的。本书重在归纳、引导、启发，对于化学相关专业的学生，特别是考研的学生进行系统复习具有实际意义和帮助。

我们编写组全体老师共同努力，分工合作，共同商讨解决编写中遇到的系列问题。为了使学生在复习时进一步掌握有机化学的基本知识、基本理论，提高分析问题、解决问题的能力，本书中列举了重要的有机化学人名反应，归纳出常见的增长、缩短碳链的方法。特别是为了帮助学生解决复习时遇到的两大难点，即有机合成分析和反应历程的解释，我们编写了第7章有机合成50题及精解，第8章有机反应历程50题及精解，使学生掌握有机合成和反应机理解释的基本方法，提高复习效率。这也是本书最突出的特点。

本书的出版得到了玉林师范学院各级领导和同仁的大力支持和鼓励，有关人员付出了辛勤劳动，在此表示真诚的谢意。

由于编写时间仓促，加之编者水平有限，书中不当之处在所难免，敬请同仁和广大师生指正。

编 者

2017年1月

目 录

第一章 有机化学复习纲要	1
第一节 有机化合物的命名	1
一、衍生物命名	1
二、系统命名法	2
三、立体异构体的命名	4
四、多官能团化合物的命名	5
第二节 基本概念与理化性质比较	6
一、有关物理性质的问题	6
二、酸碱性的强弱问题	9
三、反应活性中间体的稳定性问题	13
四、芳香性的判断	19
五、关于立体异构问题	21
第三节 完成反应式	25
第四节 有机化学反应历程	31
一、自由基反应	31
二、亲电加成反应	33
三、亲电取代反应	35
四、消除反应	37
五、羰基的亲核加成反应	38
第五节 有机化合物的分离与鉴别	40
一、有机化合物的鉴别	40
二、有机混合物的分离、提纯	40
第六节 有机化合物的合成	41
第七节 有机化合物的结构推导	47
第二章 有机化学各章思考题及答案	50
第一章 绪 论	50
第二章 烷 烃	50
第三章 单烯烃	53
第四章 炔烃和二烯烃	55
第五章 脂环烃	57

第六章	对映异构	58
第七章	芳 烃	62
第八章	现代物理实验方法在有机化学中的应用	63
第九章	卤代烃	65
第十章	醇、酚和醚	67
第十一章	醛、酮	71
第十二章	羧 酸	74
第十三章	羧酸衍生物	75
第十四章	含氮有机化合物	78
第十五章	含硫、含磷和含硅有机化合物	82
第十七章	周环反应	86
第十九章	糖类化合物	86
第二十章	蛋白质和核酸	89
第三章	有机化学各章基础练习题	92
第一章	绪 论	92
第二章	烷 烃	92
第三章	单烯烃	94
第四章	炔烃和二烯烃	96
第五章	脂环烃	97
第六章	对映异构	99
第七章	芳 烃	102
第八章	现代物理实验方法在有机化学中的应用	104
第九章	卤代烃	105
第十章	醇、酚和醚	107
第十一章	醛、酮	110
第十二章	羧 酸	113
第十三章	羧酸衍生物	116
第十四章	含氮有机化合物	117
第十五章	含硫、含磷和含硅有机化合物	120
第十七章	周环反应	121
第十八章	杂环化合物	122
第十九章	糖类化合物	124
第二十章	蛋白质和核酸	126
第四章	有机化学各章习题及精解	128
第一章	绪 论	128
第二章	烷 烃	129
第三章	单烯烃	134

第四章 炔烃和二烯烃	141
第五章 脂环烃	149
第六章 对映异构	153
第七章 芳 烃	165
第八章 现代物理实验方法在有机化学中的应用	176
第九章 卤代烃	185
第十章 醇、酚和醚	200
第十一章 醛、酮	216
第十二章 羧 酸	230
第十三章 羧酸衍生物	234
第十四章 含氮有机化合物	239
第十五章 含硫、含磷和含硅有机化合物	252
第十六章 过渡金属 π 配合物及其在有机合成中的应用	256
第十七章 周环反应	259
第十八章 杂环化合物	263
第十九章 糖类化合物	270
第二十章 蛋白质和核酸	280
第二十一章 萜类和甾族化合物	284
第五章 重要有机化学人名反应	289
Arbuzov 反应	289
Arndt-Eister 反应	290
Baeyer-Villiger 氧化	291
Beckmann 重排	293
Birch 还原	294
Bucherer 反应	295
Cannizzaro 反应	296
Chichibabin 反应	298
Claisen 重排	299
Claisen 酯缩合反应	301
Claisen-Schmidt 反应	303
Clemmensen 还原	303
Combes 合成法	304
Cope 重排	305
Cope 消除反应	306
Curtius 反应	308
Dakin 反应	308
Darzens 反应	310
Demjanov 重排	311

Dieckmann 缩合反应	312
Diels-Alder 反应	313
Elbs 反应	316
Eschweiler-Clarke 反应	317
Favorskii 反应	318
Favorskii 重排	318
Friedel-Crafts 烷基化反应	319
Friedel-Crafts 酰基化反应	321
Fries 重排	322
Gabriel 合成法	323
Gattermann 反应	324
Gattermann-Koch 反应	325
Gomberg-Bachmann 反应	326
Hantzsch 合成法	326
Haworth 反应	327
Hell-Volhard-Zelinski 反应	328
Hinsberg 反应	329
Hofmann 烷基化	330
Hofmann 消除反应	331
Hofmann 重排 (降解)	331
Houben-Hoesch 反应	332
Hunsdiecker 反应	333
Kiliani 氰化增碳法	334
Knoevenagel 反应	334
Knorr 反应	335
Koble 反应	336
Koble-Schmitt 反应	336
Leuckart 反应	337
Lossen 反应	338
Mannich 反应	340
Meerwein-Ponndorf 反应	341
Michael 加成反应	341
Norrish I 和 II 型裂解反应	342
Oppenauer 氧化	343
Paal-Knorr 反应	344
Pictet-Spengler 合成法	345
Pschorr 反应	346
Reformatsky 反应	347
Reimer-Tiemann 反应	348

Reppe 合成法	349
Robinson 缩环反应	350
Robinson 还原反应	351
Ruff 递降反应	351
Sandmeyer 反应	352
Schiemann 反应	352
Schmidt 反应	353
Skraup 合成法	355
Sommelet 合成法	356
Stephen 还原	358
Stevens 重排	358
Strecker 氨基酸合成法	359
Tiffeneau-Demjanov 重排	360
Ullmann 反应	361
Vilsmeier 反应	362
Wagner-Meerwein 重排	363
Wacker 反应	365
Williamson 合成法	365
Wittig 反应	366
Wohl 递降反应	367
Zeisel 甲氧基测定法	368
第六章 有机化合物常见增长和缩短碳链的方法	369
第一节 增长碳链的方法	369
一、增加一个碳原子的常见方法	369
二、增加两个碳原子的常见方法	373
三、增加三个碳原子的常见方法	375
四、增加四个碳原子的常见方法	377
五、碳链倍增法	377
第二节 缩短碳链的方法	378
一、减少一个碳原子的常见方法	378
二、烯烃通过氧化断键减去一个及多个碳的方法	379
第七章 有机合成 50 题及精解	381
第八章 有机反应历程 50 题及精解	415
参考文献	437

第一章 有机化学复习纲要

有机化学的内容多，知识面广，要进行全面的复习，需要的时间比较长，尤其是按照章节依次进行全面复习。为了提高复习效率，提出以下复习方案。复习方案主要按照知识的系统性进行编排，把有机化学知识体系分为七大板块。

第一节 有机化合物的命名

一、衍生物命名

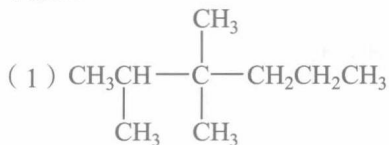
常用官能团优先次序： $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{COCl}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CH}=\text{O}$ ($-\text{C}=\text{O}$)、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $\text{C}\equiv\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{C}$ 、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{R}$ 、 $-\text{X}$ 、 $-\text{NO}_2$ ($-\text{OR}$ 、 $-\text{X}$ 、 $-\text{NO}_2$ 常做取代基)。

要点：

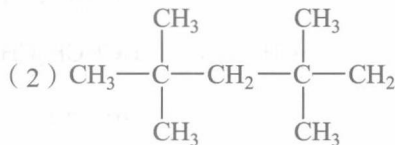
(1) 每类化合物以最简单的一个化合物为母体，将其余部分作为取代基来命名。

(2) 选择结构中级数最高或对称性最好的碳原子为母体碳原子。

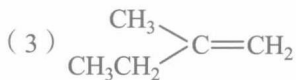
例如：



二甲基正丙基异丙基甲烷



二叔丁基甲烷



不对称甲基乙基乙烯

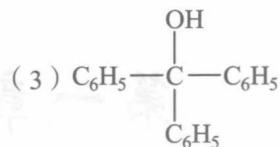
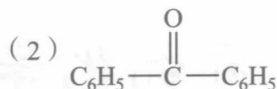
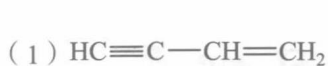


对称乙基异丙基乙烯

注意：两个取代基与同一个双键碳原子相连，统称为“不对称”；取代基分别与两个双键碳原子相连，统称为“对称”。显然，冠以“对称”或“不对称”与取代基是否相同无关。

练习

用衍生物命名法命名下列化合物：



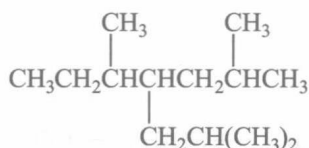
二、系统命名法

系统命名的基本方法是：选择主要官能团→确定主链位次→排列取代基顺序→写出化合物全称。

要点：

1. 最低系列

当碳链以不同方向编号，得到两种或两种以上不同的编号序列时，顺次逐项比较各序列的不同位次，首先遇到位次最小者，定为“最低系列”。

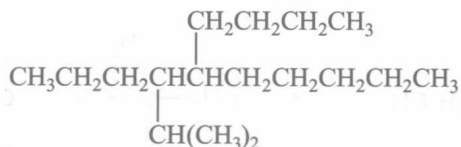


2, 5-二甲基-4-异丁基庚烷

2. 优先基团后列出

当主碳链上有多个取代基时，命名时这些基团的列出顺序遵循“较优基团后列出”的原则，较优基团的确定依据是“次序规则”。

例如：两条等长碳链，选择连有取代基多的为主链。

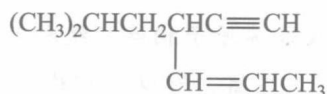


5-丁基-4-异丙基癸烷

注意：异丙基优先于正丁基。

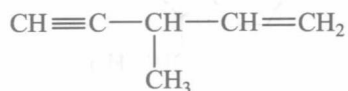
3. 分子中同时含双、三键化合物

(1) 双、三键处于不同位次——取双、三键具有最小位次的编号。



3-异丁基-4-己烯-1-炔

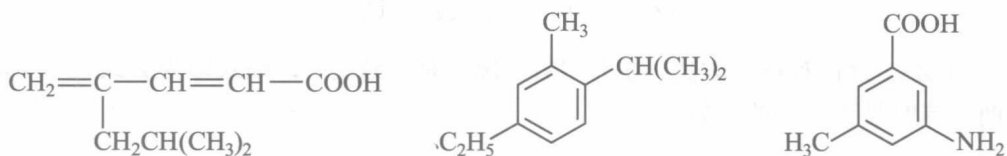
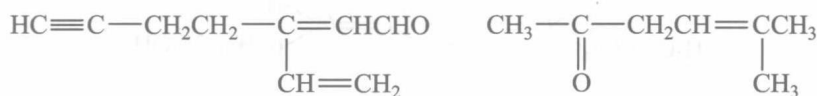
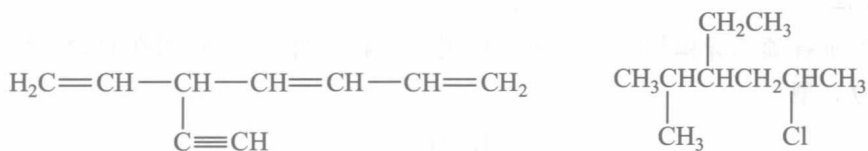
(2) 双、三键处于相同的位次，选择双键具有最低位次的编号。



3-甲基-1-戊烯-4-炔

练习

用系统命名法命名下列化合物：



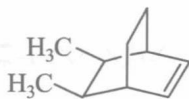
4. 桥环与螺环化合物

(1) 编号从桥头碳开始，经最长桥→次长桥→最短桥。



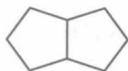
1, 8, 8-三甲基二环[3.2.1]-6-辛烯

(2) 最长桥与次长桥等长时，从靠近官能团的桥头碳开始编号。



5, 6-二甲基二环[2.2.2]-2-辛烯

(3) 最短桥上没有桥原子时应以“0”计。



二环[3.3.0]辛烷

(4) 螺环烃编号总是从与螺原子邻接的小环开始。

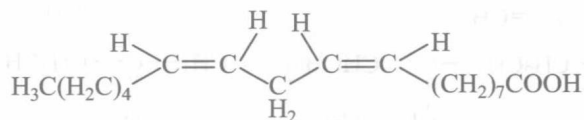


1-异丙基螺[3.5]-5-壬烯

三、立体异构体的命名

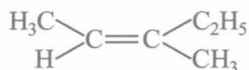
1. *Z/E* 法

该法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。



(9*Z*, 12*Z*)-9, 12-十八碳二烯酸

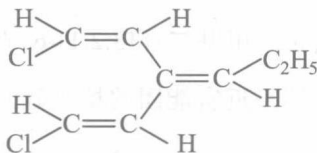
顺/反和 *Z/E* 这两种标记方法，在大多数情况下是一致的，即顺式即为 *Z* 式，反式即为 *E* 式。但两者有时是不一致的，如：



反-3-甲基-2-戊烯

(*Z*)-3-甲基-2-戊烯

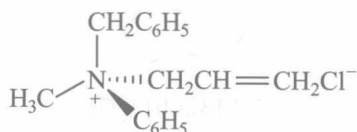
对于多烯烃的标记要注意：在遵守“双键的位次尽可能小”的原则下，若还可选择的话，编号由 *Z* 型双键一端开始（即 *Z* 优先于 *E*）。



3-(*E*-2-氯乙烯基)-(1*Z*, 3*Z*)-1-氯-1, 3-己二烯

2. *R/S* 法

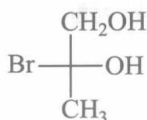
该法是将最小基团放在远离观察者的位置，再看其他三个基团，按次序规则由大到小的顺序，若为顺时针，则构型为 *R*；反之为 *S*。



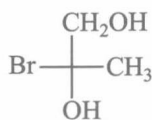
(*R*)-氯化甲基烯丙基苄基苯基铵

如果给出的是 Fischer 投影式，其构型的判断注意把握：投影式里“横前竖后”（横着排列的键排在前排，竖起来的键排在后排）。

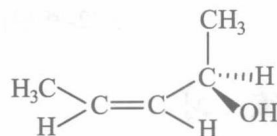
可以借助手做模型，最小的基团放在手臂上，按照“横前竖后”的要求，首先对号入座，然后把手拿出来，指尖对着眼睛观看。顺时针者为 *R*；反之，则为 *S*。



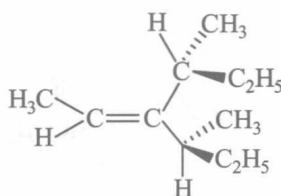
(*S*)-2-羟基-2-溴丙醇



(*R*)-2-羟基-2-溴丙醇



(2*R*, 3*Z*)-3-戊烯-2-醇



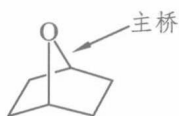
(2*Z*, 4*R*, 1'*S*)-4-甲基-3-(1-甲基丙基)-2-己烯

注意：两个相同手性碳，*R* 优先于 *S*。

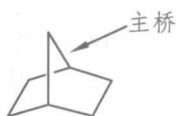
3. 桥环化合物内/外型的标记

桥上的原子或基团与主桥在同侧为外型 (*exo*-)；在异侧为内型 (*endo*-)。

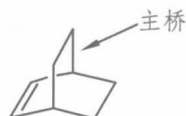
主桥的确定：



桥含杂原子

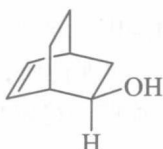


桥含较少原子

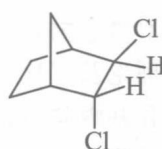


饱和的桥

此外，主桥的确定还可根据：桥所带的取代基数目少；桥所带的取代基按“次序规则”排序较小。



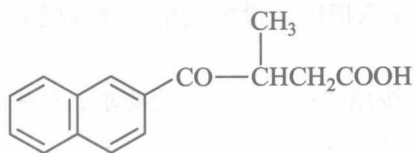
外-二环[2.2.2]-5-辛烯-2-醇



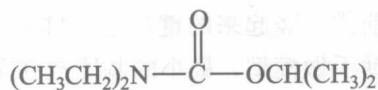
外-2, 内-3-二氯二环[2.2.1]庚烷

四、多官能团化合物的命名

当分子中含有两种或两种以上官能团时，其命名遵循官能团优先次序、最低系列和次序规则。



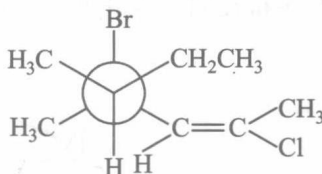
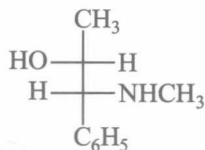
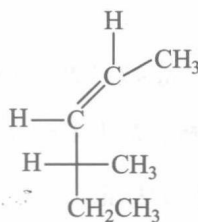
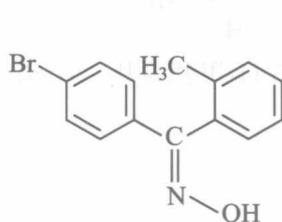
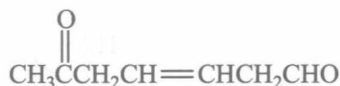
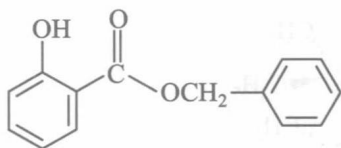
3-(2-萘甲酰基)丁酸



N,N-二乙氨基甲酸异丙酯

练习

用系统命名法命名下列化合物：



第二节 基本概念与理化性质比较

有机化学中的基本概念内容广泛，很难规定一个确切的范围。这里所说的基本概念主要是指有机化学的结构理论及理化性能方面的问题，如化合物的物理性质，共价键的基本属性，电子理论中诱导效应和共轭效应，分子的手性、酸碱性、芳香性、稳定性，中间体、反应活性，亲电反应，亲核反应等。

这类试题的形式也很灵活，有选择、填空、回答问题、计算等。

一、有关物理性质的问题

1. 沸点与分子结构的关系

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

分子间引力的大小受分子的偶极矩、极化度、氢键等因素的影响。化合物的沸点与结构的关系有如下规律：

(1) 在同系物中，分子的分子量增加，沸点升高；直链烃的沸点 > 支链异构体，支链越多，沸点越低。

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
沸点/°C: - 0.5	36.1	27.9	9.5

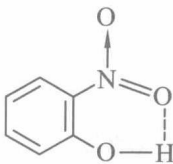
(2) 含极性基团的化合物（如醇、卤代物、硝基化合物等）偶极矩增大，比母体烃类化合物沸点高。同分异构体的沸点一般是：伯异构体 > 仲异构体 > 叔异构体。

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$
沸点/°C - 0.5	78.4	153
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$
沸点/°C 117.7	99.5	82.5

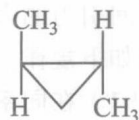
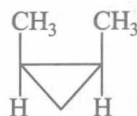
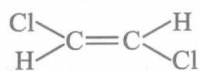
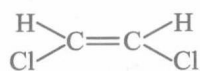
(3) 分子中引入能形成缔合氢键的原子或原子团时，则沸点显著升高，且该基团越多，沸点越高。

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$
沸点/°C: - 45	97	216	290
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	CH_3COOH	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$
沸点/°C 78	34.6	118	77

形成分子间氢键的比形成分子内氢键的沸点高。

	
沸点/°C: 279	215

(4) 在顺反异构体中，一般顺式异构体的沸点高于反式。



沸点/ $^{\circ}\text{C}$:

60.1

48

37

29

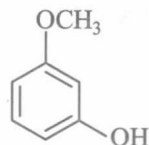
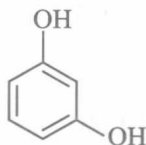
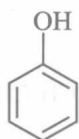
2. 熔点与分子结构的关系

熔点的高低取决于晶格引力的大小，晶格引力越大，熔点越高。而晶格引力的主要因素由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决定。

晶格引力：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。因此，化合物的熔点与其结构的关系通常有以下规律：

(1) 以离子为晶格单位的无机盐、有机盐或能形成内盐的氨基酸等都有很高的熔点。

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



熔点/ $^{\circ}\text{C}$:

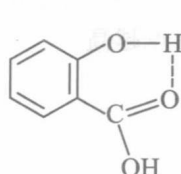
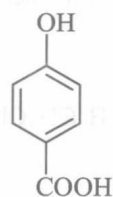
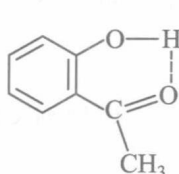
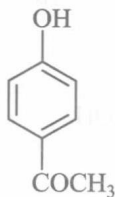
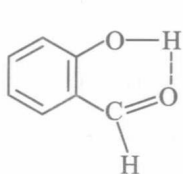
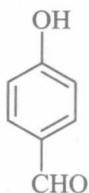
5.4

41.8

105

32

(3) 能形成分子间氢键的比形成分子内氢键的熔点高。



熔点/ $^{\circ}\text{C}$:

116

-7

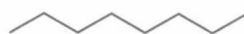
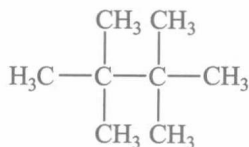
109

28

213

159

(4) 同系物中，熔点随分子的分子量增大而升高，且分子结构越对称，其排列越整齐，晶格间引力越大，熔点越高。



熔点/ $^{\circ}\text{C}$:

10.4

-56.8

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”的经验规律判断。