

►上海市重点图书

# 有机化学

## 精析精练

本书编写组 编



华东理工大学出版社

EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

上海市重点图书

# 有机化学精析精练

本书编写组 编



华东理工大学出版社

**图书在版编目(CIP)数据**

有机化学精析精练/本书编写组编. 上海:华东理工大学出版社, 2004. 3

ISBN 7-5628-1488-0

I. 有... II. 有... 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(2004)第 002161 号

**有机化学精析精练**

上海市重点图书

本书编写组 编

|                            |                    |
|----------------------------|--------------------|
| 出版 华东理工大学出版社               | 开本 787×1092 1/16   |
| 社址 上海市梅陇路 130 号            | 印张 20              |
| 邮编 200237 电话 (021)64250306 | 字数 573 千字          |
| 网址 www.hdlgpress.com.cn    | 版次 2004 年 3 月第 1 版 |
| 发行 新华书店上海发行所               | 印次 2004 年 3 月第 1 次 |
| 印刷 常熟市华通印刷有限公司             | 印数 1~4050 册        |

ISBN 7-5628-1488-0 O·95

定价: 28.00 元

## 内 容 提 要

本书根据教育部颁布的化学类和应用化学类学生应掌握的有机化学内容按照有机化合物的命名、结构与性能、各种官能团的制备和理化性质、合成设计、反应机理和波谱测定结构等章节对有机化学中的各个主要知识点予以分析、总结、归纳、比较和应用。书中附有大量的例题解析和自测题，同时还附有七所高校 2003 年度和 2004 年度硕士点的“有机化学”入学考试全真试题 13 套。书末还有自测题和试题的参考答案。

本书作为上海市重点图书出版发行，可供大专院校化学类及相关专业的学生复习和迎考有机化学时使用，也可供高校有机化学教师作教学参考用书。

## 本书编写组成员

(以姓氏笔画为序)

|        |           |
|--------|-----------|
| 王全瑞 教授 | 复旦大学化学系   |
| 古 昆 教授 | 云南大学化学系   |
| 朱 红 教授 | 北京交通大学化学系 |
| 吴 健 教授 | 浙江大学化学系   |
| 周建峰 教授 | 淮阴师范学院化学系 |
| 郝 健 教授 | 上海大学化学系   |
| 荣国斌 教授 | 华东理工大学化学系 |
| 聂 晶 教授 | 华中科技大学化学系 |

## 前　　言

有机化合物数量众多,同分异构现象普遍存在,它们的性质各异,而化学反应又极其丰富多彩。其中既有不少规律可循,但又缺少像无机化学或物理化学那样有一些定量的关系式和理论公式可用。不少同学觉得学习有机化学时似乎在理解上并无问题,而在解题时往往遇到困难,感到无从着手,没有思路,有了差错也不知问题究竟出在何处。这实际上反映出他们仍未能融会贯通地运用所学知识,或者也可以说是对知识缺乏全面了解和不得要领所致。许多教材和教师都提到学习有机化学的最好方法是多做习题,这是很正确的。但若不能辩证地、系统地正确理解有机化学概念的话,仍然避免不了看到答案,觉得问题不难,而再去做其他习题又会感到困惑的现象。

大学有机化学的教材基本上是按官能团化学分类,先简(易)后繁(难)编写的,这对于初学者循序渐进地了解掌握基础有机化学的全貌是有益的。许多教学指导书也是按照这样的思路来编写的。但知识点的运用是互为贯通且散布于各个官能团化学中的,并非人为所能限定的,考核也不可能按照教材的编排来进行。因此,本书试图从有机化学的整体观念出发,以知识点的要领和应用为主体,强调形象思维能力的培养,辅以解题技巧和规律性的总结。各章节就某一专题完整地指出那些对学习和掌握有机化学基本概念和理论才是真正有用的东西,并不惜笔墨给出各知识点之间的联系。使读者能更好地从有机化合物的命名、结构和性能、官能团的生成和反应、合成、反应机理、光谱测定结构等要点入手展开学习。继而通过例题解析帮助读者悟出知识网络所在,理顺解题思路和技巧,同时又对常见错误予以剖析。这些例题多是综合性的和发散性的,以帮助读者真正能辩证地掌握和巩固基本原理,在此基础上再通过多做自测题练习进行自我判断和检验,从而达到真正能运用有机化学知识的目标,并留下条理清晰的轮廓而能终身受用。

本书力图能对学生在平时学习和复习迎考有机化学时起到很好的总结和指导作用,同时对教师备课上课也有一定的参考借鉴。此外,也对某些知识点少许有所拓宽和加深(见内容中加星号的部分)。编写组成员都是多年在大学有机化学课程教学第一线的教授。他们熟悉教学内容,了解学生需求。大家经多次研讨就本书的结构、内容、编排特色和目的达成共识后分头执笔。氨基酸和核酸等内容相对而言陈述性较多,也是官能团化学的组合,故本书不作专题讨论。书中第1.6节由聂晶编写,第3章由吴健编写,第4章由朱红编写,第5章由古昆编写,第6章由周建峰编写,第7章由郝健编写。荣国斌编写其余部分并负责统稿、编辑。另外还有许多同志参与了编写和绘制等工作,他们也为成书作出了辛勤的努力。

书末附录部分中某些自测题和试题的答案可能不止一种,故本书所附的答案仅提供参考使用而非绝对完整。

统稿者水平有限,本书难免存有欠妥或不足之处,敬希读者批评指正。

荣国斌

2004年2月于上海

# 目 录

|                                      |      |
|--------------------------------------|------|
| <b>1 有机化合物和有机反应</b> .....            | (1)  |
| 1.1 怎样学习有机化学 .....                   | (1)  |
| 1.2 有机化合物的特点 .....                   | (1)  |
| 1.3 有机化合物的分类和官能团 .....               | (1)  |
| 1.4 有机化合物的异构现象 .....                 | (2)  |
| 1.5 有机分子的表示方法 .....                  | (4)  |
| 1.5.1 有机化合物的命名规则 .....               | (4)  |
| 1.5.1.1 有机化学中的化学介词 .....             | (4)  |
| 1.5.1.2 有机化合物命名中的基 .....             | (5)  |
| 1.5.1.3 有机化合物命名中使用的数字和字母 .....       | (7)  |
| 1.5.1.4 烃的命名 .....                   | (7)  |
| 1.5.1.5 手性中心的构型表示法 .....             | (11) |
| 1.5.1.6 含氧、硫、磷、氮的有机化合物 .....         | (13) |
| 1.5.1.7 杂环化合物 .....                  | (15) |
| 1.5.1.8 一些重要有机化合物的俗名 .....           | (16) |
| 1.5.1.9 有机化学中的常用西文符号及缩写 .....        | (16) |
| 1.5.2 有机化合物的反应 .....                 | (19) |
| 1.5.3 有机反应方程式 .....                  | (20) |
| <b>自测题</b> .....                     | (22) |
| <b>2 结构决定性能</b> .....                | (25) |
| 2.1 有机化学中的价键理论 .....                 | (25) |
| 2.1.1 共价键理论和分子轨道理论 .....             | (25) |
| 2.1.2 $\sigma$ 键、 $\pi$ 键、杂化轨道 ..... | (25) |
| 2.1.3 键长、键角、键能 .....                 | (26) |
| 2.1.4 电负性、偶极矩、极性 .....               | (26) |
| 2.1.5 可极化性 .....                     | (27) |
| 2.1.6 孤对电子、形式电荷和完整的 Lewis 结构式 .....  | (27) |
| <b>自测题</b> .....                     | (32) |
| 2.2 有机分子间和分子内的作用力 .....              | (33) |
| 2.2.1 范氏力 .....                      | (33) |
| 2.2.2 范氏半径和范氏张力 .....                | (34) |
| 2.2.3 氢键 .....                       | (34) |
| 2.2.4 有机分子内的张力 .....                 | (34) |
| <b>自测题</b> .....                     | (36) |
| 2.3 有机化学中的电子效应和空间位阻效应 .....          | (37) |
| 2.3.1 诱导效应 .....                     | (37) |

|                              |      |
|------------------------------|------|
| 2.3.2 共轭效应 .....             | (38) |
| 2.3.3 超共轭效应 .....            | (39) |
| 2.3.4 共振论 .....              | (40) |
| 2.3.5 空间位阻效应 .....           | (43) |
| <b>自测题</b> .....             | (48) |
| <b>2.4 立体化学</b> .....        | (49) |
| 2.4.1 对映异构 .....             | (49) |
| 2.4.2 手性原子和手性分子 .....        | (50) |
| 2.4.3 由非碳原子形成的手性中心 .....     | (50) |
| 2.4.4 手性分子的比旋光度 .....        | (51) |
| 2.4.5 带双键和手性中心的对映异构 .....    | (51) |
| 2.4.6 不带手性中心的手性分子 .....      | (51) |
| 2.4.7 手性分子的表示 .....          | (53) |
| 2.4.8 外消旋体 .....             | (53) |
| 2.4.9 内消旋体 .....             | (54) |
| 2.4.10 立体异构体的构型测定和拆分 .....   | (55) |
| 2.4.11 环烷烃上的立体异构 .....       | (57) |
| 2.4.12 产生手性中心的反应 .....       | (60) |
| <b>自测题</b> .....             | (66) |
| <b>2.5 酸和碱</b> .....         | (74) |
| 2.5.1 质子酸碱理论和影响酸性强度的因素 ..... | (74) |
| 2.5.2 羧酸和醇、酚的酸性 .....        | (76) |
| 2.5.3 胺的碱性 .....             | (76) |
| 2.5.4 碱性和亲核性 .....           | (77) |
| 2.5.5 Lewis 酸碱理论 .....       | (78) |
| 2.5.6 硬软酸碱理论 .....           | (78) |
| 2.5.7 魔酸 .....               | (79) |
| <b>自测题</b> .....             | (83) |
| <b>2.6 芳香性</b> .....         | (84) |
| 2.6.1 苯的结构和稳定性 .....         | (84) |
| 2.6.2 Hückel 规则 .....        | (85) |
| 2.6.3 环状共轭多烯和轮烯的芳香性 .....    | (85) |
| 2.6.4 多环芳烃 .....             | (86) |
| 2.6.5 杂芳性 .....              | (86) |
| 2.6.6 芳香性离子 .....            | (86) |
| 2.6.7 芳香性化合物的特点和芳香性 .....    | (87) |
| 2.6.8 其他芳香性化合物 .....         | (88) |
| <b>自测题</b> .....             | (89) |
| <b>2.7 主-客效应</b> .....       | (91) |
| 2.7.1 对酸性的影响 .....           | (91) |
| 2.7.2 对反应活性和反应过程的影响 .....    | (92) |
| 2.7.3 相转移催化反应 .....          | (94) |

## 目 录

|                                       |       |
|---------------------------------------|-------|
| 2.7.4 对谱学特征的影响 .....                  | (94)  |
| 自测题 .....                             | (95)  |
| 2.8 热力学控制和动力学控制的反应 .....              | (96)  |
| 2.8.1 化学热力学 .....                     | (96)  |
| 2.8.2 化学动力学 .....                     | (96)  |
| 2.8.3 稳定性、反应性和反应进程的控制 .....           | (97)  |
| 自测题 .....                             | (101) |
| <br>3 有机官能团的制备 .....                  | (103) |
| 3.1 烷烃的制备 .....                       | (103) |
| 3.1.1 烯烃的催化加氢 .....                   | (103) |
| 3.1.2 烯烃的硼氢化—质子解反应 .....              | (103) |
| 3.1.3 卤代烃与有机金属试剂的偶联反应 .....           | (103) |
| 3.1.4 卤代烃的还原 .....                    | (104) |
| 3.1.5 有机金属化合物的质子解 .....               | (104) |
| 3.1.6 醛、酮的还原 .....                    | (104) |
| 3.1.7 羧酸盐的电解偶联 .....                  | (104) |
| 3.1.8 小环的氢解 .....                     | (105) |
| 3.2 烯烃的制备 .....                       | (105) |
| 3.2.1 卤代烃脱卤化氢 .....                   | (105) |
| 3.2.2 醇脱水 .....                       | (105) |
| 3.2.3 邻二卤代烃脱卤 .....                   | (106) |
| 3.2.4 炔烃的催化加氢和还原 .....                | (106) |
| 3.2.5 季铵碱的 Hofmann 消除反应 .....         | (106) |
| 3.2.6 氧化铵的热解 .....                    | (107) |
| 3.2.7 羧酸酯、黄原酸酯的热解 .....               | (107) |
| 3.2.8 醛、酮与膦叶立德的反应 .....               | (107) |
| 3.2.9 共轭二烯烃与烯烃、炔烃的环加成 .....           | (108) |
| 3.3 炔烃的制备 .....                       | (109) |
| 3.3.1 邻(偕)二卤代烃脱卤化氢 .....              | (109) |
| 3.3.2 金属炔化物的烃化 .....                  | (109) |
| 自测题 .....                             | (110) |
| 3.4 卤代烃的制备 .....                      | (110) |
| 3.4.1 醇的卤代 .....                      | (110) |
| 3.4.2 不饱和烃、三元环与卤化氢加成 .....            | (111) |
| 3.4.3 不饱和烃、三元环与卤素加成 .....             | (112) |
| 3.4.4 烯烃与次卤酸加成 .....                  | (112) |
| 3.4.5 环氧化物与氯卤酸加成 .....                | (112) |
| 3.4.6 芳烃的卤代 .....                     | (113) |
| 3.4.7 重氮基的卤代 .....                    | (113) |
| 3.4.8 烯丙基化合物和烷基芳烃的 $\alpha$ -卤代 ..... | (114) |
| 3.4.9 卤代烃的卤素交换反应 .....                | (114) |

|                               |       |
|-------------------------------|-------|
| 3.4.10 醛、酮、羧酸的 $\alpha$ -卤代   | (114) |
| 3.4.11 羧酸(盐)的溴代反应             | (115) |
| 3.4.12 结构对称的烷烃的卤代反应           | (115) |
| <b>自测题</b>                    | (116) |
| <b>3.5 醇的制备</b>               | (116) |
| 3.5.1 烯烃的酸催化水合                | (116) |
| 3.5.2 烯烃的硼氢化—氧化               | (117) |
| 3.5.3 烯烃的羧汞化反应                | (117) |
| 3.5.4 烯烃与次卤酸加成                | (117) |
| 3.5.5 烯烃的氧化                   | (117) |
| 3.5.6 环氧化合物的开环反应              | (118) |
| 3.5.7 卤代烃水解                   | (118) |
| 3.5.8 有机金属试剂与醛、酮的反应           | (118) |
| 3.5.9 醛、酮的还原                  | (119) |
| 3.5.10 醛的歧化还原                 | (120) |
| 3.5.11 格氏试剂与酯的反应              | (120) |
| 3.5.12 羧酸酯的还原                 | (120) |
| 3.5.13 羧酸酯的水解                 | (121) |
| <b>自测题</b>                    | (122) |
| <b>3.6 酚的制备</b>               | (122) |
| 3.6.1 芳磺酸盐的碱溶法                | (122) |
| 3.6.2 芳基卤代烃的水解                | (122) |
| 3.6.3 重氮盐的水解                  | (123) |
| 3.6.4 格氏试剂—硼酸酯法               | (123) |
| 3.6.5 芳烃的氧化                   | (123) |
| <b>自测题</b>                    | (124) |
| <b>3.7 醚的制备</b>               | (124) |
| 3.7.1 醇的分子间脱水                 | (124) |
| 3.7.2 卤代烃与醇钠、酚钠反应             | (125) |
| 3.7.3 烯烃的烷氧汞化—去汞反应            | (125) |
| 3.7.4 醇对烯烃的加成                 | (126) |
| 3.7.5 醇对炔烃的加成                 | (126) |
| 3.7.6 醇、酸与重氮甲烷的反应             | (126) |
| 3.7.7 烯烃的环氧化                  | (126) |
| 3.7.8 羰基化合物与 $\alpha$ -卤代酸酯缩合 | (127) |
| <b>3.8 醛、酮的制备</b>             | (128) |
| 3.8.1 醇的氧化                    | (128) |
| 3.8.2 邻二醇的高碘酸氧化               | (129) |
| 3.8.3 烯烃的臭氧解反应                | (129) |
| 3.8.4 烯烃的羰基合成                 | (129) |
| 3.8.5 炔烃的水合                   | (129) |
| 3.8.6 炔烃的硼氢化—氧化               | (129) |

|  |       |
|--|-------|
| 3.8.7 芳香族化合物的酰化反应                            | (130) |
| 3.8.8 芳香族化合物的甲酰化反应                           | (130) |
| 3.8.9 偕二卤代物的水解                               | (131) |
| 3.8.10 羟醛缩合                                  | (131) |
| 3.8.11 安息香缩合                                 | (132) |
| 3.8.12 羧酸衍生物的还原                              | (132) |
| 3.8.13 羧酸酯的双分子还原缩合                           | (133) |
| 3.8.14 酰卤与有机金属化合物反应                          | (133) |
| 3.8.15 羧酸与有机锂试剂的反应                           | (133) |
| 3.8.16 格氏试剂与原甲酸酯、N,N-二取代酰胺的反应                | (134) |
| 3.8.17 有机铜锂试剂与 $\alpha,\beta$ -不饱和醛、酮的1,4-加成 | (134) |
| 3.8.18 由腈制备醛、酮                               | (134) |
| 3.8.19 烯胺的水解                                 | (134) |
| 3.8.20 $\beta$ -酮酸酯的酮式分解                     | (135) |
| 3.8.21 $\alpha,\beta$ -环氧羧酸酯的水解脱羧            | (136) |
| 3.8.22 喹哪醇重排                                 | (136) |
| 3.8.23 重氮甲烷与醛酮的反应                            | (136) |
| <b>自测题</b>                                   | (139) |
| <b>3.9 羧酸的制备</b>                             | (139) |
| 3.9.1 伯醇及醛的氧化                                | (139) |
| 3.9.2 酮的氧化                                   | (140) |
| 3.9.3 卤仿反应                                   | (140) |
| 3.9.4 烯烃或炔烃的氧化                               | (140) |
| 3.9.5 芳烃的侧链氧化                                | (140) |
| 3.9.6 格氏试剂与二氧化碳反应                            | (141) |
| 3.9.7 脂肪的水解                                  | (141) |
| 3.9.8 同碳三卤化物的水解                              | (141) |
| 3.9.9 羧酸衍生物的水解                               | (141) |
| 3.9.10 芳香醛与酸酐的缩合                             | (142) |
| 3.9.11 醛与丙二酸的缩合                              | (142) |
| 3.9.12 醛、酮与 $\alpha$ -卤代酸酯的缩合                | (142) |
| 3.9.13 醛、酮与活泼的亚甲基化合物的缩合                      | (142) |
| 3.9.14 丙二酸酯的水解脱羧                             | (143) |
| 3.9.15 $\beta$ -酮酸酯的酸式分解                     | (143) |
| 3.9.16 二苯乙醇酸重排                               | (144) |
| 3.9.17 重氮甲烷与酰氯的反应                            | (144) |
| <b>自测题</b>                                   | (145) |
| <b>3.10 胺的制备</b>                             | (146) |
| 3.10.1 氨或胺的烃化                                | (146) |
| 3.10.2 Gabriel合成法                            | (146) |
| 3.10.3 醛、酮的还原氨(胺)化                           | (147) |
| 3.10.4 硝基化合物的还原                              | (147) |

|                          |       |
|--------------------------|-------|
| 3.10.5 脍的还原              | (148) |
| 3.10.6 酰胺的还原             | (148) |
| 3.10.7 Hofmann 降解反应      | (148) |
| 3.10.8 胺甲基化反应            | (148) |
| 3.11 脍的制备                | (150) |
| 3.11.1 卤代烃与氰化钠(钾)反应      | (150) |
| 3.11.2 芳香族重氮盐与氰化亚铜的反应    | (150) |
| 3.11.3 氢氰酸与醛、酮的加成        | (150) |
| 3.11.4 氢化氰与不饱和烃的加成       | (151) |
| 3.11.5 酰胺的脱水             | (151) |
| 3.11.6 醛肟的脱水             | (151) |
| 自测题                      | (151) |
| <br>4 各类有机化合物的理化性能 (152) |       |
| 4.1 烷烃和环烷烃               | (152) |
| 4.1.1 烷烃和环烷烃的物理性质        | (152) |
| 4.1.2 烷烃的卤化              | (152) |
| 4.1.3 环烷烃的化学反应性质         | (152) |
| 自测题                      | (153) |
| 4.2 烯烃                   | (153) |
| 4.2.1 烯烃的物理性质            | (153) |
| 4.2.2 烯烃的化学反应性质          | (153) |
| 自测题                      | (156) |
| 4.3 炔烃和二烯烃               | (157) |
| 4.3.1 炔烃的物理性质            | (157) |
| 4.3.2 炔烃的化学反应性质          | (157) |
| 4.3.3 共轭二烯烃的化学反应性质       | (158) |
| 自测题                      | (160) |
| 4.4 芳烃                   | (160) |
| 4.4.1 单环芳烃的物理性质          | (160) |
| 4.4.2 芳烃的化学反应性质          | (160) |
| 自测题                      | (164) |
| 4.5 卤代烃                  | (164) |
| 4.5.1 卤代烃的物理性质           | (164) |
| 4.5.2 卤代烃的化学反应性质         | (164) |
| 自测题                      | (167) |
| 4.6 醇                    | (168) |
| 4.6.1 一元醇的物理性质           | (168) |
| 4.6.2 一元醇的化学反应性质         | (168) |
| 自测题                      | (168) |
| 4.7 醚                    | (169) |

## 目 录

|                     |       |
|---------------------|-------|
| 4.7.1 醚的物理性质        | (169) |
| 4.7.2 醚的化学反应性质      | (169) |
| 4.8 酚               | (170) |
| 4.8.1 酚的物理性质        | (170) |
| 4.8.2 一元酚的化学反应性质    | (170) |
| 自测题                 | (172) |
| 4.9 醛酮              | (172) |
| 4.9.1 一元醛酮的物理性质     | (172) |
| 4.9.2 一元醛酮的化学反应性质   | (172) |
| 自测题                 | (176) |
| 4.10 羧酸及其衍生物        | (177) |
| 4.10.1 一元羧酸的物理性质    | (177) |
| 4.10.2 一元羧酸的化学反应性质  | (177) |
| 4.10.3 羧酸衍生物的物理性质   | (178) |
| 4.10.4 羧酸衍生物的化学反应性质 | (178) |
| 自测题                 | (181) |
| 4.11 胺和其他含氮化合物      | (182) |
| 4.11.1 胺的物理性质       | (182) |
| 4.11.2 胺的化学反应性质     | (182) |
| 4.11.3 硝基化合物        | (185) |
| 4.11.4 重氮化合物        | (186) |
| 自测题                 | (188) |
| <b>5 有机合成设计</b>     | (189) |
| 5.1 碳架的形成           | (189) |
| 5.1.1 碳—碳键的形成       | (189) |
| 5.1.2 碳链的切断及缩短      | (189) |
| 5.1.3 成环或开环         | (189) |
| 5.1.4 杂环化合物的形成      | (190) |
| 5.1.5 碳架重排          | (191) |
| 5.2 官能团的生成          | (191) |
| 5.3 官能团的保护及活化       | (192) |
| 5.3.1 官能团的保护        | (192) |
| 5.3.2 官能团的活化        | (193) |
| 5.4 合成路线设计          | (193) |
| 5.4.1 逆向合成法         | (193) |
| 自测题                 | (194) |
| 5.4.2 分子切断技巧        | (194) |
| 自测题                 | (195) |
| 5.4.3 单官能团化合物的切断    | (196) |
| 5.4.4 双官能团化合物的切断    | (196) |

|                                      |       |
|--------------------------------------|-------|
| 自测题                                  | (199) |
| 5.4.5 变换或添加官能团的切断                    | (199) |
| 5.4.6 多取代芳香族化合物的合成分析                 | (199) |
| 自测题                                  | (200) |
| 5.4.7 合成中的选择性要求                      | (200) |
| 5.5 有机合成实例                           | (201) |
| 自测题                                  | (203) |
| <b>6 有机反应机理</b>                      | (204) |
| 6.1 烷烃上的自由基卤代反应                      | (204) |
| 6.2 亲核取代反应                           | (204) |
| 6.2.1 双分子亲核取代反应( $S_N2$ )            | (204) |
| 6.2.2 单分子亲核取代反应( $S_N1$ )            | (205) |
| 6.3 消除反应                             | (206) |
| 6.3.1 单分子消除反应(E1)                    | (206) |
| 6.3.2 单分子共轭碱消除反应(E1cb)               | (206) |
| 6.3.3 双分子消除反应(E2)                    | (207) |
| 6.4 碳碳重键的亲电加成反应                      | (207) |
| 6.4.1 烯烃的亲电加成机理                      | (207) |
| 6.4.2 共轭二烯烃的亲电加成反应机理                 | (208) |
| 6.5 碳氧(氮)重键的亲核加成反应                   | (208) |
| 6.5.1 酮-烯醇互变反应                       | (209) |
| 6.5.2 羟醛缩合反应                         | (209) |
| 6.5.3 醛酮 $\alpha$ -碳上的卤代反应           | (209) |
| 6.5.4 Baeyer-Villiger 氧化反应           | (210) |
| 6.5.5 Beckmann 重排反应                  | (210) |
| 6.5.6 安息香缩合反应                        | (210) |
| 6.5.7 Wittig 反应和 Wittig-Horner 反应    | (211) |
| 6.5.8 Cannizzaro 反应                  | (211) |
| 6.5.9 二苯乙醇酸重排反应                      | (211) |
| 6.5.10 Michael 加成反应                  | (211) |
| 6.6 $RC(O)X$ 上的亲核加成—消除反应             | (212) |
| 6.6.1 酯化反应                           | (212) |
| 6.6.2 酯的水解反应                         | (213) |
| 6.6.3 Claisen 酯缩合反应                  | (213) |
| 6.6.4 $\beta$ -酮酸酯缩合产物的酮式分解反应和酸式分解反应 | (213) |
| 6.6.5 Reformatsky 反应                 | (213) |
| 6.6.6 Darzens 反应                     | (214) |
| 6.6.7 Perkin 反应                      | (214) |
| 6.6.8 Bouveault-Blanc 还原(酯的单分子还原)反应  | (214) |
| 6.6.9 酮醇(偶姻反应, 酯的双分子还原)反应            | (215) |
| 6.6.10 Hell-Volhard-Zelinsky 反应      | (215) |

## 目 录

---

|  |       |
|--|-------|
| 6.6.11 脱羧反应 .....  | (215) |
| 6.6.12 酯的热裂反应 .....  | (215) |
| 6.6.13 Hofmann 降解反应 .....  | (216) |
| 6.7 芳环上的取代反应 .....   | (216) |
| 6.7.1 芳环上的亲电取代反应 .....   | (216) |
| 6.7.2 芳环上的加成—消除亲核取代反应 .....  | (216) |
| 6.7.3 芳环上的消除—加成亲核取代反应 .....  | (217) |
| 6.8 氧化—还原反应 .....  | (217) |
| 6.8.1 氧化反应 .....   | (217) |
| 6.8.2 还原反应 .....   | (218) |
| 6.9 周环反应 .....   | (218) |
| 自测题 .....  | (223) |
| <br>7 波谱解析结构 .....   | (226) |
| 自测题 .....  | (237) |
| <br>部分习题参考答案 .....   | (242) |
| <br>附录:上海大学、云南大学、北京交通大学、华中科技大学、华东理工大学、复旦大学、<br>浙江大学 2003 年度和 2004 年度硕士生入学《有机化学》试题及部分参考答案 ..... | (267) |

# 1 有机化合物和有机反应

## 1.1 怎样学习有机化学

有机化学的内容包括有机化合物的结构与性能、有机合成化学和有机反应机理（大部分）。

学习有机化学应做到

- 能牢记一些记忆性的知识并有形象思维和空间想像能力，如命名规则、官能团的制备和转化、各种反应的结果、条件和机理、重要的波谱数据等。
- 运用知识点时能考虑到分子中其他官能团的影响和外界条件的变化及各种选择性（化学、位置、立体）问题。
- 多做练习。

正确地辩证地掌握下面这 10 个关键的基本概念和知识点对于我们理解和学习有机化学非常重要，它们包括  $\sigma(\pi)$  键、官能团的生成和转化、极性、共振、空间位阻、立体化学、主客效应、动(热)力学、谱学特征及人名反应。

## 1.2 有机化合物的特点

- 数目庞大
- 结构复杂
- 可以燃烧
- 熔(沸)点低
- 反应慢、副反应多
- 不溶于水

“相似相溶”的经验规律表明，极性和结构相似的分子之间可以互溶，而极性不相似的分子之间一般不相混溶。极性弱的有机化合物与非极性溶剂如烃类、醚类等分子间作用力相似，因此是可以互溶的。但[注]对“相似相溶”规律不能过于狭义地去理解，结构上不相似的也有能互溶的，如苯( $C_6H_6$ )和甲醇( $CH_3OH$ )、水和二甲基甲酰胺 [ $HCON(CH_3)_2$ ]、苯胺( $C_6H_5NH_2$ )和乙醚( $C_2H_5OC_2H_5$ )、氯仿( $CHCl_3$ )和聚苯乙烯 [ $\text{---CHPh---CH}_2\text{---}$ ] 等等。相反，结构相似而不能互溶的也有，如乙醇( $C_2H_5OH$ )和聚乙烯醇 [ $\text{---CH}_2\text{---CHOH---}$ ]、乙酸乙酯( $CH_3CO_2C_2H_5$ )和醋酸纤维 [ $(C_2H_5O_2OH)(OCOCH_3)_2$ ] 等等。因此，决定能否互溶还是在于溶质(A)和溶剂(B)分子间的相互作用。当这两者间的引力( $K_{AB}$ )大于纯溶质分子之间的引力( $K_{AA}$ )和纯溶剂分子之间的引力( $K_{BB}$ )时，A 和 B 才是互溶的。

## 1.3 有机化合物的分类和官能团

能决定化合物特性的原子(团)被称为官能团(参见表 1-1)，具有相同官能团的化合物在性质上有共同之处。但要注意，化学反应并不一定只发生在官能团上，同时，官能团的性

质也受到分子中的其他原子(团)和外部环境的影响而有变化,并非一成不变。有机化合物中常见的官能团见表1-1。

表1-1 常见的重要官能团

| 官能团结构 | 名称  | 英文词(尾)       | 类别  | 官能团结构 | 名称     | 英文词(尾)         | 类别    |
|-------|-----|--------------|-----|-------|--------|----------------|-------|
|       | 双键  | -ene         | 烯烃  |       | 缩醛(酮)基 | -acetal(ketal) | 缩醛(酮) |
|       | 叁键  | -yne         | 炔烃  |       | 酸酐基    | -ic anhydride  | 酸酐    |
| X     | 卤素  |              | 卤代物 |       | 酯基     | -oate          | 酯     |
|       | 苯环  |              | 芳烃  |       | 酰胺基    | -amide         | 酰胺    |
| OH    | 羟基  | -ol          | 醇、酚 |       | 硝基     |                | 硝基化合物 |
|       | 醚键  | -ether       | 醚   |       | 胺基     | -amine         | 胺     |
|       | 羰基  | -al          | 醛   |       | 巯基     | -mercaptan     | 硫醇    |
|       | 羰基  | -one         | 酮   |       | 腈基     | -nitrile       | 腈     |
|       | 羧基  | -oic acid    | 羧酸  |       | 过氧化基   | -peroxide      | 过氧化合物 |
|       | 酰氯基 | -yl chloride | 酰卤  |       | 磺酸基    | -sulfonic acid | 磺酸化合物 |

## 1.4 有机化合物的异构现象

有机化合物的异构现象是由于有相同原子组成但原子间键顺序或空间方向不同而造成的。前者被称之为构造异构,后者被称之为立体异构。

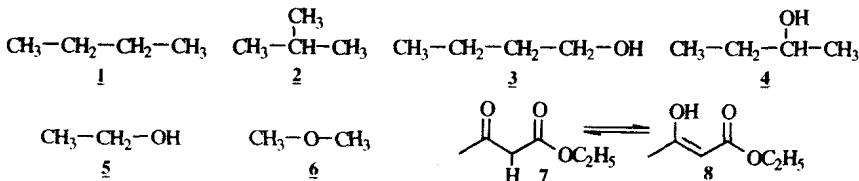
构造异构可以分为:

★ 碳架异构 如正丁烷 1 和异丁烷 2。

★ 位置异构 如正丁醇 3 和 2-丁醇 4。

★ 官能团异构 如乙醇 5 和二甲醚 6。

★ 互变异构 如乙酰乙酸乙酯的酮式 7 和烯醇式 8,这是一种互变的快速平衡。



互变异构是两个异构体之间的一种可逆性互相转变的现象。两个异构体之间在电子

