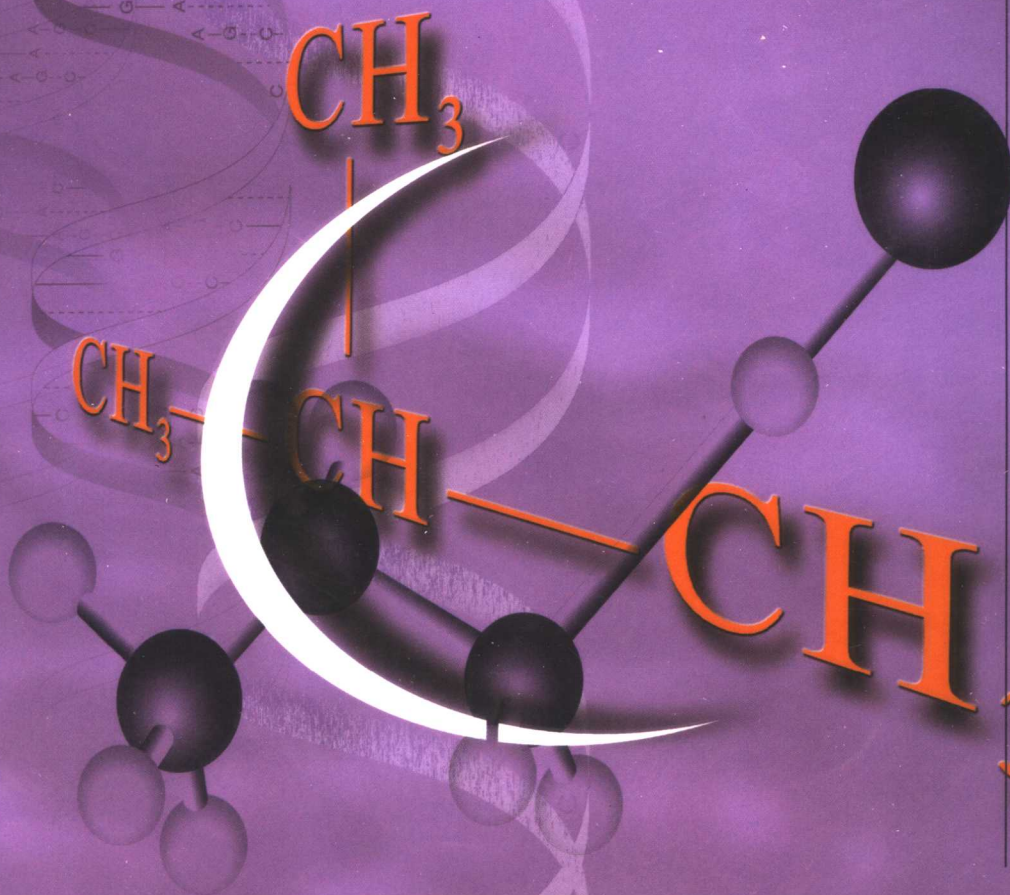


YOUJI HUAXUE XUEXI FUDAO

有机化学学习辅导

张宝申 庞美丽 编著



南开大学出版社

有机化学学习辅导

张宝申 庞美丽 编著

南开大学出版社
天津

图书在版编目(CIP)数据

有机化学学习辅导 / 张宝申, 庞美丽编著. —天津:
南开大学出版社, 2004. 11
ISBN 7-310-02145-2

I. 有... II. ①张... ②庞... III. 有机化学—高等
学校—自学参考资料 IV. 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 069429 号

版权所有 翻印必究

南开大学出版社出版发行

出版人: 肖占鹏

地址: 天津市南开区卫津路 94 号 邮政编码: 300071

营销部电话: (022)23508339 23500755

营销部传真: (022)23508542 邮购部电话: (022)23502200

*

南开大学印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

*

2004 年 11 月第 1 版 2004 年 11 月第 1 次印刷

787×1092 毫米 16 开本 11.25 印张 283 千字

定价: 17.00 元

如遇图书印装质量问题, 请与本社营销部联系调换, 电话: (022)23507125

前 言

根据我们多年的教学经验，学好有机化学的一个重要环节是对所学知识的科学条理和系统归纳，并使所学理论与实际相结合，通过对实际问题思索、分析和解决的过程加深对知识的理解和灵活运用。若能认真完成该环节，则能使同学牢固掌握所学知识、开阔思路、提高分析和解决问题的能力。本书的主要目的是试图帮助读者较好地完成该环节。希望我们的工作能对正在学习有机化学的同学和备考研究生的读者有所启迪，有所帮助。

本书根据理科基础有机化学的重点内容，以与一般教材不同的编排和组合方式，从“静态”和“动态”两方面对有机化学的基本概念、基本理论、基本反应和它们的实际运用进行了比较系统的总结，同时结合相关题目的分析和解法加以论述。这样可使知识融会贯通，便于读者对知识的全面系统掌握和深入理解。全书分作三个部分：第一部分为基本概念、基本理论，包括命名、异构、共振论、芳香性、静态立体化学、酸碱概念、电子效应和体积效应、氢键、红外和核磁等；第二部分是重要有机反应的总结，包括反应历程、反应方向和立体化学、反应涉及的基本题型和解法、有机合成等；第三部分是近五年来南开大学考研试题及参考答案。在书中每一章之后配有相关习题和参考答案。

由于编者水平有限，在书中章节编排和内容上难免存在不妥和错误之处，恳请同行专家及广大读者予以批评指正，我们的电子邮箱是：[pang xiao pang@eyou.com](mailto:pang_xiao_pang@eyou.com)

对那些一直关心和支持我们工作的同事、同学和南开大学出版社的同志表示衷心感谢。

编者

2004年3月

目 录

第一部分 有机化学基本概念、基本理论

第一章 命名和异构	2
一、命名	2
二、同分异构	6
三、练习题及参考答案	8
第二章 构型异构和构象	10
一、构型与构象	10
二、几何异构和旋光异构存在的必要条件	10
三、构型式和构型标记	12
四、旋光异构中的几个基本概念	14
五、构象	15
六、练习题及参考答案	17
第三章 共振结构和芳香性	21
一、共振式的写法及共振式的稳定性	21
二、芳香性和 Hückel 规则	22
三、练习题及参考答案	23
第四章 有机化学中的各种效应及其应用	26
一、概述	26
二、各种效应对酸碱性的影响	27
三、对反应活性和反应方向的影响	32
四、练习题及参考答案	38
第五章 红外与核磁	42
一、结构对红外、核磁共振吸收的影响	42
二、几种类型有机化合物 IR、NMR 谱图的特征	43
三、谱图解析	44
四、练习题及参考答案	46

第二部分 有机反应

第一章 重要反应历程和反应中的立体化学	50
一、重要反应历程	50
二、反应中的立体化学	70
三、练习题及参考答案	80
第二章 涉及“反应”的某些题型和解法	86
一、完成反应式	86
二、利用化学反应鉴别化合物	89

三、利用化学反应推结构·····	91
四、反应历程题及其解法·····	93
五、练习题及参考答案·····	98
第三章 有机合成·····	107
一、目的和要求·····	107
二、按合成要求对反应的总结·····	107
三、合成路线推导·····	113
四、合成中的技巧·····	115
五、练习题及参考答案·····	122

第三部分 2000~2004 年南开大学研究生入学考试试题及参考答案

考试试题

2000 年试题·····	130
2001 年试题·····	133
2002 年试题·····	137
2003 年试题 (必考) ·····	141
2003 年试题 (选考) ·····	144
2004 年试题 (必考) ·····	148
2004 年试题 (选考) ·····	151

参考答案

2000 年试题参考答案·····	154
2001 年试题参考答案·····	157
2002 年试题参考答案·····	160
2003 年试题 (必考) 参考答案·····	163
2003 年试题 (选考) 参考答案·····	166
2004 年试题 (必考) 参考答案·····	169
2004 年试题 (选考) 参考答案·····	172

第一部分

有机化学基本概念、 基本理论

第一章 命名和异构

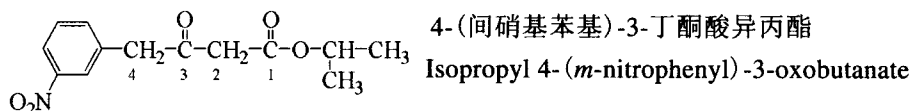
一、命名

按教材掌握不同类型化合物的命名原则，本书不再赘述。在此，仅就学生易出现的错误和应引起注意的命名给予说明。

1. 开链化合物命名

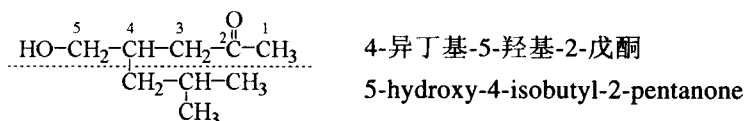
开链化合物的系统命名基本原则是 (i) 选尽可能多官能团的最长碳链为母体；(ii) 以氧化态高的官能团称呼母体名称 (其顺序为：羧酸 > 醛、酮 > 醇、酚 > 烯、炔 > 烷)；(iii) 编号首先使母体官能团编号最小，其次使其他官能团编号最小，在此基础上照顾取代基。

例 1



例 1 化合物含有酮羰基和酯基两个官能团，应以氧化态高的酯作为主官能团。因此应使酯羰基碳编号最小，而不是从靠近酮羰基的一端开始编号。

例 2



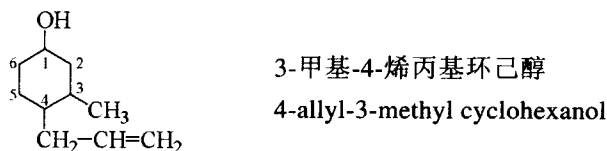
例 2 化合物选含有羰基和羟基的碳链为母体链，尽管它只含五个碳，比另一选择为八个碳的母体链要短，但它含有较多官能团。氧化态高的酮羰基为主官能团，因此编号首先使酮羰基碳编号最小，而不是首先照顾羟基。

2. 环状化合物命名

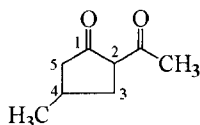
(1) 单环化合物

若环上所连支链较简单，一般以环为母体，如例 3、例 4；若环所连支链复杂或有重要官能团时，一般以环作为取代基，如例 5、例 6。

例 3

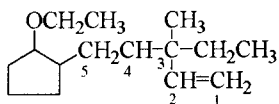


例 4



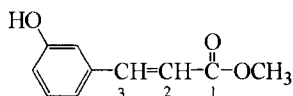
4-甲基-2-乙酰基环戊酮
2-acetyl-4-methyl cyclopentanone

例 5



3-甲基-3-乙基-5-(2'-乙氧基环戊基)-1-戊烯
5-(2'-ethoxycyclopentyl)-3-ethyl-3-methyl-1-pentene

例 6

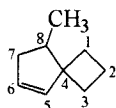


3-(间羟基苯基)-2-丙烯酸甲酯
Methyl 3-(*m*-hydroxyphenyl)-2-propenoate

(2) 螺环和桥环化合物

两环有一个公用碳的化合物为螺环化合物。有简单取代基的螺环化合物命名时以螺环为母体。首先根据环中的碳数称作螺[]某烃，依据公用碳分割的两半环所含碳数，由小到大填在括号内（如例 7，母体应为螺[3,4]辛烯）。编号从与公用碳相连的碳开始，沿小半环到公用碳，再编大半环，在此基础上尽可能使官能团编号最小，然后照顾取代基的编号最小（如例 7 的编号）。

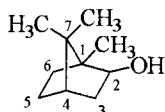
例 7



8-甲基螺[3,4]辛-5-烯
8-methyl spiro[3,4]oct-5-ene

两个环具有两个不相邻的公用碳，叫作二环化合物，是桥环中的一种。如天然存在的冰片即为桥环萜类，它的系统命名可作为二环化合物命名的例子（例 8）。首先根据环中碳数叫作二环[]庚醇，然后按公用碳分割的三个半环的碳数由大到小填在括号内，这就叫出了母体的名称——二环[2,2,1]庚醇。编号原则是从一桥头开始，沿大半环到另一桥头，然后至次大半环，再到小半环，在此基础上照顾官能团和取代基。按以下编号写出冰片的系统名称为 1,7,7-三甲基二环[2,2,1]庚-2-醇

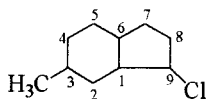
例 8



俗名：冰片 (borneol)
系统名：1,7,7-三甲基二环[2,2,1]庚-2-醇
1,7,7-trimethyl bicyclo[2,2,1]heptan-2-ol

脂稠环化合物也可采用桥环命名法，如例 9 中化合物叫作 3-甲基-9-氯二环[4,3,0]壬烷。

例 9

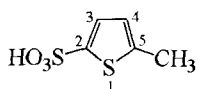


3-甲基-9-氯二环[4,3,0]壬烷
9-chloro-3-methyl bicyclo[4,3,0]nonane

(3) 杂环化合物

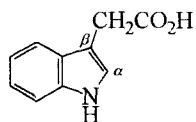
芳香杂环化合物以环为母体时，有特定编号，一般从杂原子开始，在特定编号原则下使官能团和取代基编号尽可能小。有时杂环也可作为取代基。以下是两个实例（例 10、例 11）。

例 10



5-甲基-2-噻吩磺酸
5-methyl-2-thiophenesulfonic acid

例 11



β -吲哚乙酸
 β -indoleacetic acid

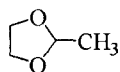
脂杂环常用命名有：(i) 环中杂原子的名称作为脂环烃的前缀，并根据环中原子数目叫出脂杂环的名称，如例 12 中化合物称作氮杂环丙烷，例 13 叫作 2-甲基-1,3-二氧杂环戊烷；(ii) 根据芳香杂环化合物名称，加上“二氢”、“四氢”等（例 14、例 15）。

例 12



氮杂环丙烷
aziridine

例 13



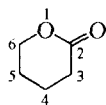
2-甲基-1,3-二氧杂环戊烷
1,3-dioxacyclopentane

例 14



四氢吡咯（吡咯烷）
tetrahydropyrrole (pyrrolidine)

例 15



四氢-2-吡喃酮（5-戊酸内酯）
tetrahydro-2-pyrone (5-pentanolide)

(4) 以俗名命名的常见重要化合物

在有机化学中很多化合物以俗名出现，它不像系统命名能直接反映其结构，所以学习有机化学必须记住一些重要的常见化合物的俗名及其结构。表 1-1 给出一些常见重要化合物的俗名及其结构。

表 1-1 一些常见重要化合物的俗名及其结构

俗名	英文名	结构	俗名	英文名	结构
甘醇	glycol	HOCH ₂ CH ₂ OH	茴香醚	anisole	
甘油	glycerin	HOCH ₂ CH(OH)CH ₂ OH	安息香	benzoin	
甘油醛	glyceraldehyde	HOCH ₂ CH(OH)CHO	软脂酸	plamitic acid	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH
糠醛	furfural		硬脂酸	stearic acid	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH

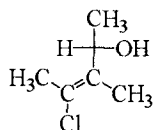
俗名	英文名	结构	俗名	英文名	结构
油酸	oleic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 \begin{array}{c} \text{C} \\ \text{C} \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} (\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$	咪唑	imidazole	
肉桂酸	cinnamic acid		噻唑	thiazole	
马来酐	maleic anhydride		吡啶	pyridine	
水杨酸	salicylic acid		嘧啶	pyrimidine	
草酸	oxalic acid	$\text{HOOC}-\text{COOH}$	喹啉	quinoline	
乳酸	lactic acid	$\text{CH}_3-\overset{\text{OH}}{\text{C}}-\text{CO}_2\text{H}$	吲哚	indole	
酒石酸	tartaric acid	$\text{HO}_2\text{C}-\overset{\text{OH}}{\text{C}}-\overset{\text{OH}}{\text{C}}-\text{CO}_2\text{H}$	烟碱	尼古丁	
苹果酸	malic acid	$\text{HO}_2\text{C}-\overset{\text{OH}}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$	嘌呤	purine	
柠檬酸	citric acid	$\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\text{C}}(\text{CO}_2\text{H})-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$	腺嘌呤	Adenine-A	
薄荷醇	menthol		鸟嘌呤	Guanine-G	
α -蒎烯	α -pinene		胞嘧啶	Cytosine-C	
吡咯	pyrrole		胸腺嘧啶	Thymine-T	
呋喃	furan		尿嘧啶	Uracil-U	
噻吩	thiophene				

除此之外，很多重要的天然糖类，如 *D*-葡萄糖、*D*-核糖、*D*-果糖等，以及重要的天然氨基酸，如甘氨酸、谷氨酸、赖氨酸、色氨酸等，都是以俗名命名的重要有机化合物，根据学习需要应尽可能多地掌握这些化合物的结构。

(5) 构型式的标记与命名

构型式是描述化合物空间结构的式子，为表达清楚化合物立体结构，对构型式命名时必须予以标记。一般对于烯烃的几何异构，依据“顺序规则”采用 *Z*、*E* 标记法，或采用顺、反标记法。对旋光异构体，最常采用绝对构型标记，即 *R*、*S* 标记法（参阅本部分二、3）。在对特定立体异构的化合物命名时，先写出它的一般名称，如例 16 的一般名称为 3-甲基-4-氯-3-戊烯-2-醇，然后进行标记，把标记的符号写在名称的前面：(2*S*,3*E*)-3-甲基-4-氯-3-戊烯-2-醇。

例 16

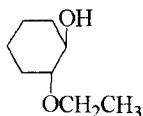


(2*S*,3*E*)-3-甲基-4-氯-3-戊烯-2-醇

(2*S*,3*E*)-4-chloro-3-methyl-3-penten-2-ol

对于环状手性化合物，一般不用顺、反标记，而采用 *R*、*S* 标记法。因顺、反标记不能确定唯一构型。如例 17，应为 (1*R*,2*R*)-2-乙氧基环己醇，若用反-2-乙氧基环己醇命名则不确切，因其可能为 *R,R* 或 *S,S* 两种构型。

例 17



(1*R*,2*R*)-2-乙氧基环己醇

(1*R*,2*R*)-2-ethoxycyclohexanol

二、同分异构

1. 同分异构体分类

有机化合物同分异构一般分为两大类：(i) **构造异构**。化学式相同分子中原子排列顺序不同引起的异构。根据分子中原子排列的不同特征又分为碳架异构、官能团位置异构和官能团异构。(ii) **立体异构**。构造式相同，由于空间排布不同产生的异构。它又分为**构型异构**（ σ 键旋转不能使其相互转化）和**构象异构**（靠 σ 键旋转能相互转化的立体异构）。构型异构包括几何（顺、反）异构和旋光异构（关于构型异构与构象异构可参阅本部分第二章）。

图 1-1 列出了同分异构的分类和相应实例，但应引起注意的是，图中构象异构虽为一种立

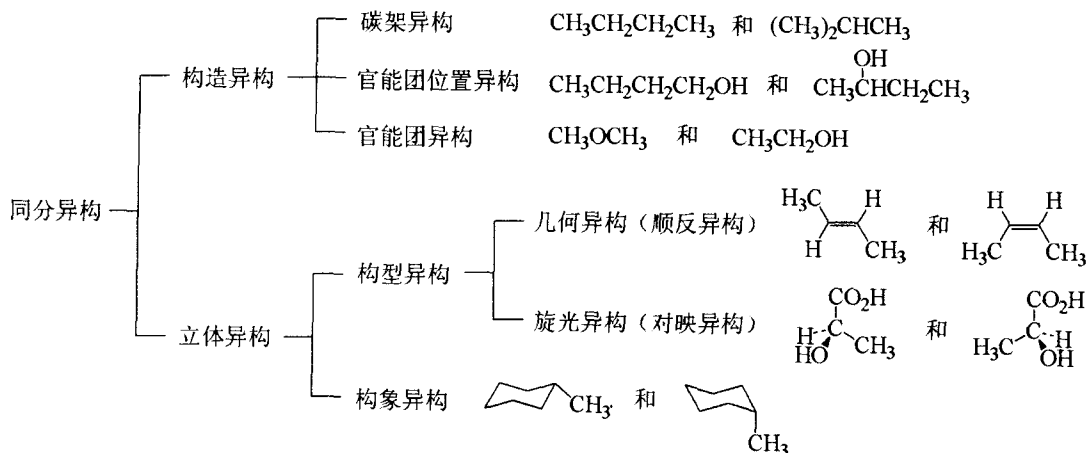


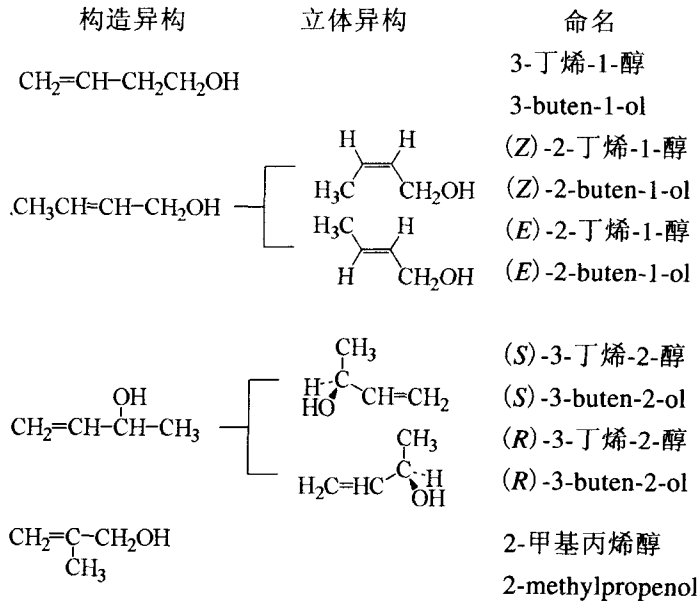
图 1-1 同分异构的分类和相应实例

体异构，但在室温下它们可相互转化，不易分离。另外互变异构（如酮式结构和相应烯醇式结构），表面上是构造异构的一种，但由于它们易相互转化，因此不包括在其中。

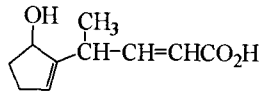
2. 同分异构题例

例 1 化合物 X (C_4H_8O) 在室温下能使溴褪色，也可与 Na 作用放出 H_2 ，写出 X 所有可能结构并命名。

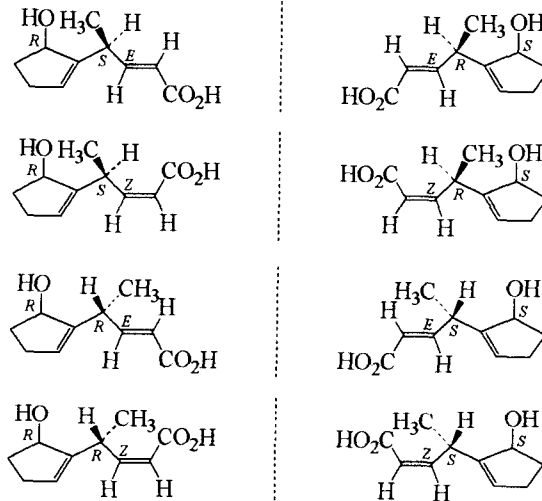
解 化合物 X 不饱和度为 1，根据反应说明它不是醛、酮、醚和氧杂环化合物，而是不饱和醇。首先根据它的碳骨架排列和官能团位置写出可能的构造异构，然后考虑构造式中可能的空间排布写出立体异构（几何、旋光异构）。可能的结构有以下六种：



例 2 写出下列化合物的所有立体异构并标记。



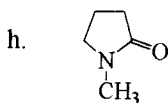
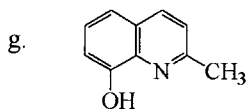
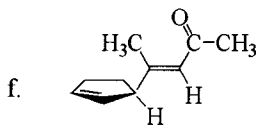
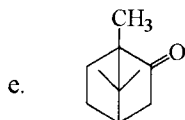
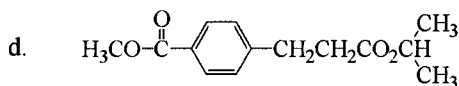
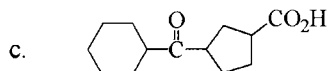
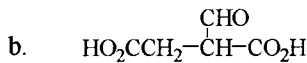
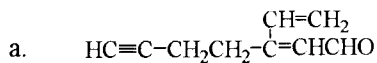
解 通过分析，以上化合物有两个手性碳和一个碳碳双键存在几何异构，因此具有三个立体变化的中心。首先固定一个立体中心使其构型不变，改变另两个立体中心，写出可能的立体结构（四种），然后分别写出其对映体。该化合物立体异构为八种。



三、练习题及参考答案

1. 练习题

(1) 命名下列化合物。



(2) 写出下列化合物的结构。

a. 5-甲基-7-甲氧基螺[2,5]辛烷; b. 季戊四醇四硝酸酯; c. acetylsalicylic acid;

d. (2*R*,3*S*,4*S*)-4-chloro-2-hydroxy-3-methylpentanoic acid (Fischer 投影式)

e. 甲基- α -*D*-吡喃半乳糖苷; f. 5-氯-3-咪唑(N,N-二甲基)甲酰胺;

g. 8-甲基-2-萘甲酸-2-环己酮基酯; h. 4-甲基-2-乙氧基氧杂环己烷

(3) a. 用构造式写出符合分子式 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$ 的所有羟基酸的异构体。

b. 包括立体异构, 它应具有多少种同分异构?

c. 用 Fischer 投影式写出其中含有两个手性碳羟基酸的所有立体异构并标记。

2. 参考答案

(1) a. 3-乙烯基-2-庚烯-6-炔醛 (3-vinyl-2-hepten-6-ynal)

b. 2-甲酰基丁二酸 (2-formylbutanedioic acid)

c. 3-环己基酰基-1-环戊烷羧酸 (3-cyclohexylcarbonyl-1-cyclopentane carboxylic acid)

d. 3-对甲氧基酰基苯基丙酸异丙酯 (Isopropyl-3-(*p*-methoxycarbonyl)phenylpropanate)

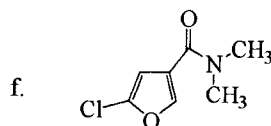
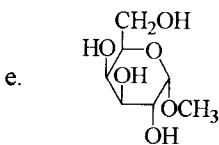
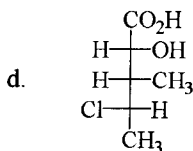
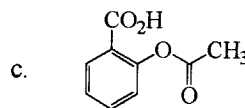
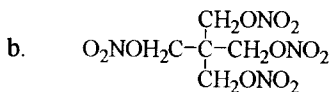
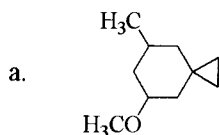
e. 1,7,7-三甲基二环[2,2,1]庚-2-酮 (1,7,7-trimethyl bicyclo[2,2,1]heptan-2-one) 或樟脑 (Camphor)

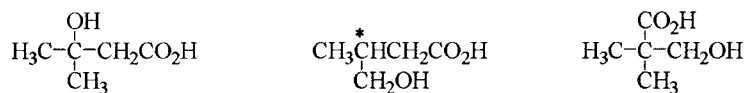
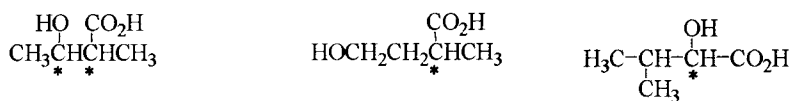
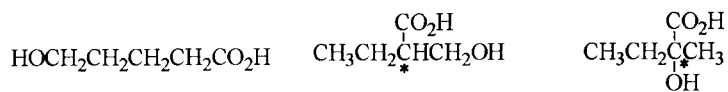
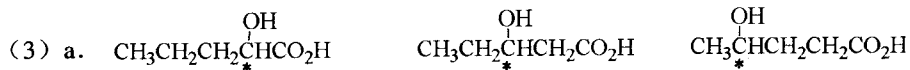
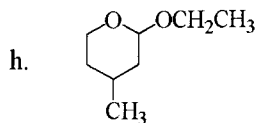
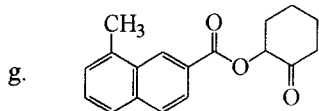
f. (3*E*)-4-(1'*R*-2'-环戊烯基)-3-戊烯-2-酮 ((3*E*)-4-(1'*R*-2'-cyclopentenyl)-3-penten-2-one)

g. 2-甲基-8-羟基喹啉 (8-hydroxy-2-methylquinoline)

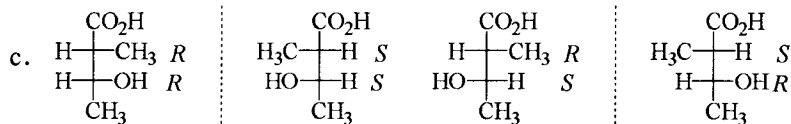
h. *N*-甲基-4-丁内酰胺 (N-methyl-4-butanelactin)

(2)





b. 共 23 种。

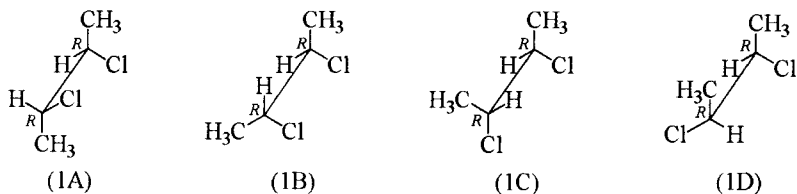


第二章 构型异构和构象

只有掌握了分子的立体空间结构,才能更深入地了解它的性质和反应,因此这部分是有机化学极为重要的部分。主要包括:① 构型和构象;② 几何异构和旋光异构存在的必要条件;③ 构型式和构型标记;④ 旋光异构中的基本概念;⑤ 构象。

一、构型与构象

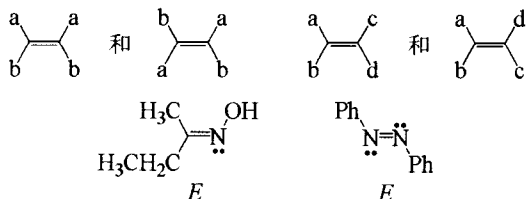
构型和构象都是用来描述分子的空间结构的,但构型是不可通过分子中 σ 键旋转而变化的,而构象则可通过 σ 键旋转而转化。一般一个构型可具有多种构象,而一种构象只有一种构型。如 (R,R) -2,3-二氯丁烷构型式用(1A)表示,当随 C_2-C_3 σ 键旋转可产生很多构象,如(1B)、(1C)、(1D)等。但这些构象的构型不变,均为 (R,R) 构型。这说明 σ 键旋转不能改变构型,但可改变构象,也就是说一种构型可以有多种构象。反之,当我们任意写出(1A)~(1D)中的一个构象,就确定了这个分子的构型为 (R,R) ,所以确定的构象只能有一种构型。



二、几何异构和旋光异构存在的必要条件

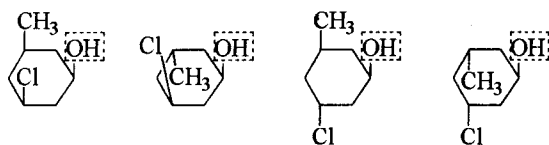
1. 几何异构

烯碳分别连有不同基团时存在几何异构。一般用顺、反或 Z 、 E 标记。与此相似, $C=N$ 不饱和键碳和氮上分别连有不同基团时,也存在几何异构(如肟、亚胺)。当然偶氮化合物也存在顺反异构。



取代环己烷化合物几何异构只表示环上取代基的相对空间位置,而不能完全体现一个确定构型。如反-1,2-二甲基环己烷,只能代表两个甲基在环的两侧,不能确定分子是 R,R 构型还是 S,S 构型。一般环化合物几何异构写法是保持一个基团不动,写出其他基团相对与它的空间位置。如写 3-甲基-5-氯环己醇的几何异构,可以 $-OH$ 作参照基,保持不动,变化甲基和氯的位置(例 1)。

例1 写出3-甲基-5-氯环己醇的几何异构。



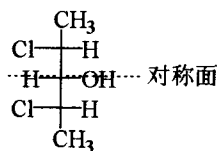
2. 旋光活性判定

手性是旋光活性存在的必要条件，而手性与分子的对称性有关。一般对称分子无手性，不对称分子有手性。分子的对称性可从对称面和对称中心判定，**如果一个分子能找到对称面或对称中心，分子为对称分子，无手性，无旋光性；若找不到对称面和对称中心，分子为不对称分子，有手性，有旋光性。**

对分子手性和旋光性判断是立体化学的一个重要内容，在进行判断时应注意以下几点：

(1) 不可依据分子是否有手性碳来判定。因为具有手性碳的化合物不一定都具有手性和旋光性。

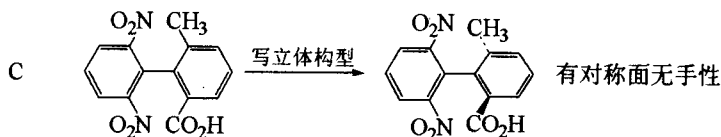
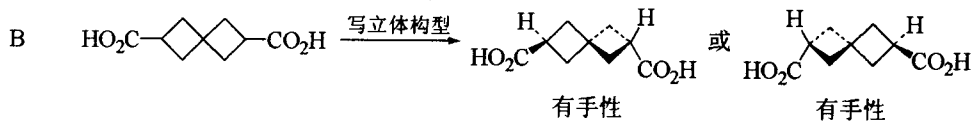
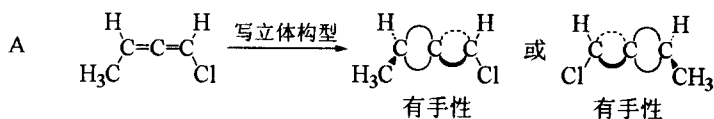
例2 判断(2*R*,3*R*,4*S*)-2,4-二氯-3-戊醇是否具有手性和旋光性。



虽然(2*R*,3*R*,4*S*)-2,4-二氯-3-戊醇含三个手性碳(其中一个为假手性碳)，但从它的立体结构看，具有对称面，是对称分子，无手性，无旋光性。

(2) 对于丙二烯型、螺环、联苯等类型的化合物，首先搞清楚其空间结构，而后再去找对称面或对称中心，以判定其是否具有手性(例3)。

例3



(3) Fischer 投影式和 Newman 投影式不能直观反映分子的立体结构，判定时千万不可把它们视为平面结构，应根据投影规则返回分子的立体结构后再进行判定，否则会判断失误。如例4中A、B是有旋光活性的酒石酸，若把它视为平面结构，会误判为A有对称中心，B有对称面，结果得出A、B无手性，无旋光性的错误结论。