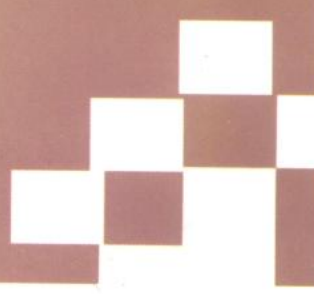


有机化学

学习及解题指导

华北东北等九所高等师范院校合编
冯金城 郭 生 主编

科学出版社



有机化学学习及解题指导

华北东北等九所高等师范院校合编

冯金城 郭 牛 主编

科学出版社

1999

内 容 简 介

本书根据《高等师范院校有机化学学科考试大纲》要求,由天津师大、河北师大、辽宁师大、山西师大等华北地区、东北地区等九所高等师范类有机化学课主讲教师编写而成。

全书按题型安排,共分八章,即:有机化合物的命名、有机化合物结构的书写、选择题、有机物的基本反应、有机化学反应历程、分离与鉴别、有机化合物的结构推测与确证、有机合成等。

本书内容安排合理、编排新颖、内容丰富,书中大部分例题及习题均选自近期出版的国内外专著。

读者对象:高等师范院校化学类本科生、专科生及相关专业的师生。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学学习及解题指导/冯金城,郭生主编.-北京:科学出版社,1999.9

ISBN 7-03-007419-X

I. 有… II. ①冯… ②郭… III. 有机化学-高等学校:师范学校-教学参考资料 IV. O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 34620 号

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号
邮政编码:100717

北京双青印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1999 年 9 月 第 一 版	开本: 787×1092 1/16
1999 年 9 月 第 一 次 印 刷	印张: 22
印数: 1—5 100	字数: 508 000

定价: 30.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换<北燕>)

《有机化学学习及解题指导》编委会

主编：冯金城 郭 生

编委：于世钧 王怀亮 卢明兰

刘彦钦 张永华 苏玉臻

图布信 贾长宽 康汝洪

韩士田 彭贵存

前 言

有机化学是高等师范院校化学类各专业的一门重要基础课。近年来,随着有机化学学科的发展及教学改革不断深入,如何更好加强和巩固有机化学的基本概念和基本知识,引导好学生学习的方法,满足学生的求知要求,以及科学检查教学水平和教学效果便成为了一个十分关注的问题。为此,从1991年开始,华北、东北9所高师院校从事有机化学的教师进行了有机化学考试试题库的建设工作,在此期间共收集各种试题8000多题,经过检测和筛选最终确定4000多题输入题库。同时,全国计有50多所院校的学生参加了测试工作。一致认为,此举对推动有机化学的学习和考试改革提供了一个有益的尝试。在此基础上,我们编写这本学习指导书。

编写的主要依据是《高等师范院校有机化学基本要求》。全书按题型编排,共分八章,前四章——有机化合物的命名、写结构式、选择题及基本反应为客观性试题;后四章——鉴别与分离、有机反应历程、推导结构、有机合成为主观性试题。为便于学生平时的学习,各章尽可能按讲授顺序编排,学生可在平时学习过程中同步学习。为适应不同层次学生的学习要求,在书后还编排了一些具有一定难度的综合练习题,可作为提高课及各类考试复习。

本书的一些习题均选自国内外近期出版的专著;有些习题则根据平时教学实践自编而成。有些习题的答案可能不止一种。由于成稿时间仓促,书中有些习题可能存在某些错误,望广大同行及读者予以指正批评。

参加本书编写的有:于世钧(辽宁师大);刘彦钦、韩士田(河北师大);王怀亮(山西师大);卢明兰、苏瑞兰(哈尔滨师大);贾长宽、图布信(内蒙古师大);张永华(首都师大);苏玉臻(曲阜师大);郭生(内蒙古民族师院);冯金城(天津师大)。最后由冯金城、郭生统稿。在本书编写过程中,河北师大的郑学忠、彭贵存、康汝洪等老师做了大量的前期准备工作。天津师大教务处、教材科对本书的出版给予了大力支持,在此一并表示感谢!

编者

1998.12.20

目 录

前言

第一章 有机化合物的命名	(1)
1.1 1980 年《有机化学命名原则》核心内容简介	(1)
1.2 普通命名法和俗名介绍	(5)
1.3 衍生物命名法简介	(7)
1.4 立体异构体的命名	(8)
1.5 有机化合物的英文命名简介.....	(17)
练习题	(27)
第二章 有机化合物结构的书写	(35)
2.1 构造异构体的书写问题.....	(35)
2.2 立体异构体的书写.....	(35)
练习题	(41)
第三章 选择题	(44)
3.1 反应活性中间体的稳定性.....	(44)
3.2 化学反应速度.....	(46)
3.3 芳香性.....	(49)
3.4 酸碱性的强弱.....	(52)
3.5 有关化合物物理性质的问题.....	(58)
3.6 有关立体异构的问题.....	(61)
练习题	(67)
同步练习题	(76)
第四章 有机物的基本反应	(109)
4.1 烷烃的取代反应	(109)
4.2 烯烃的反应	(110)
4.3 炔烃和二烯烃的反应	(113)
4.4 芳烃的反应	(116)
4.5 卤代烃的反应	(122)
4.6 醇 酚 醚及 Carbene 的反应	(126)
4.7 醛和酮的反应	(136)
4.8 羧酸及其衍生物的反应	(152)
4.9 含氮化合物的反应和重排反应	(159)
4.10 周环反应.....	(176)
4.11 杂环化合物的反应.....	(179)
4.12 糖的反应.....	(183)
4.13 氨基酸的反应.....	(185)

第五章 有机化学反应历程	(187)
5.1 自由基反应历程	(187)
5.2 烯烃及二烯烃的亲电加成反应历程	(190)
5.3 芳烃的亲电取代反应历程	(194)
5.4 卤代烃的亲核取代反应历程	(199)
5.5 消除反应历程	(203)
5.6 羰基亲核加成反应历程	(207)
5.7 羧酸及其衍生物的加成消去历程	(216)
5.8 重氮与偶氮化合物的反应历程	(223)
5.9 分子重排	(229)
第六章 分离与鉴别	(243)
6.1 有机混合物的分离	(243)
6.2 有机化合物的化学鉴别	(245)
6.3 利用波谱特征对化合物的鉴别	(253)
6.4 鉴别题的表述方法	(257)
练习题	(258)
第七章 有机化合物的结构推测与确证	(261)
7.1 用波谱分析法确定分子结构	(261)
7.2 根据某些特性常数和化学反应推测化合物的可能结构	(270)
7.3 根据波谱数据等特性常数和化学性质推测有机化合物的可能结构	(283)
练习题	(290)
第八章 有机合成	(299)
8.1 逆向合成分析方法简介	(299)
8.2 合成中常用的导向基、堵塞基、保护基	(316)
8.3 碳链的增长和减少	(321)
8.4 环状碳骨架的建造	(327)

第一章 有机化合物的命名

学习有机化学首先遇到的一个问题是有机化合物的命名。由于有机化合物的种类繁多,且新的化合物不断出现,根据1990年的统计,世界上已知的化合物数量达2000万种,其中大多数为有机化合物。因此给有机化合物一个统一的名称十分必要。自1892年在日内瓦召开的第一次国际会议上制定了一个命名原则(IUPAC Rules)以来,虽经多次修订,仍然不能适应其需要。我国也在1932年根据汉字的特点在IUPAC命名原则的基础上颁布了化学命名原则。特别是1960年和1980年二次重大修订,分别颁布了《有机化学物质的系统命名原则》(1960)和《有机化学命名原则》(1980),目前已基本能满足命名的需要。特别是80年《原则》,对60年《原则》进行了一些重大修改。现将改动部分做简要说明。

1.1 1980年《有机化学命名原则》核心内容简介

1980年《有机化学命名原则》与1960年《有机化学物质的系统命名原则》相比,增加了不少内容,并根据当前使用的实际,也对旧的原则进行了删繁就简。

1.1.1 对化学用字进行了简化和整理

a. 对一些生僻的怪字进行了删除,废止了一些化学用字。如象形字“𪔐”废止,改为“卟吩”(Porphine)表示;去掉单音词“阮”改用多音词“蛋白(质)”。糖“貳”统一用糖“苷”代替。

b. 对单环烃母核和直线式稠环的特定字如“茂”、“芑”、“省”,不再用来表示1,3-环戊二烯,1,4-环己二烯及直线稠环芳烃。

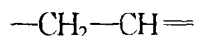
c. 简化了化学介词中的用字,废止了“替”、“换”、“取”、“抱”、“逐”、“赶”等介词。

1.1.2 规定了“基”、“亚基”、“次基”的概念

80年《原则》进一步明确了“基”、“亚基”、“次基”的概念。替代了60年《原则》中的“叉”、“撑”、“川”等介词。

例:

	60年《原则》	80年《原则》
CH_3CH_2-	乙基	乙基
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{}$	乙叉	亚乙基
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	乙撑	1,2-亚乙基
$\text{CH}_3\text{C}\equiv$	乙川	次乙基



乙叉撑

1, 1, 2-次乙基

但有一些习惯上的命名, 不一定采用上述基的命名, 如 $\text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 习惯上称为原甲酸三乙酯。另外, 当碳的三价基与另一碳连接构成炔键时, 应命名为炔不宜以次基命名。

1.1.3 采用了国际间通用的位次标注方法和通用符号

80 年《原则》明确规定在用阿拉伯数字标明取代基或官能团位次时, 应将编号写在官能团或取代基的前面。

例如: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 应叫 1, 3-丁二烯

原写法丁二烯-1, 3, 不再用。

对表示取代基、官能团位置的序数词, 采用国际通用符号, 如用 A、B、C、D……和 α , β , γ , δ ……来代替甲、乙、丙、丁……等。如维生素 A、维生素 B、 α -纤维素……, 不再称维生素甲、维生素乙、甲-纤维素。

在几何构型的命名中采用 Z、E, 在旋光异构中采用 R、S 等。

1.1.4 对 60 年《原则》中规定的化学介词进行了修订

80 年《原则》对 60 年《原则》中规定的 16 个化学介词重新做了修订:

a. 保留了原有的 [化]、[代]、[合]、[缩]、[聚]、[并]、[杂] 七个介词。增加了一个介词 [联]

b. 替换了一些介词, 如用 N—、O—, 代替 [替]、[换]、用亚、次等代替 [叉]、[撑]、[川] 等。

c. 废止了 [取]、[抱]、[逐]、[赶]、[换] 五个介词。

下面分别对保留下来的八个介词加以说明。

[化] ——表示化合物两个基之间的化合所用的介词。但大多数情况下是省略的。

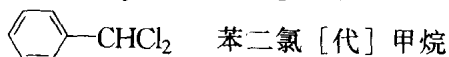
例: CH_3COCl 乙酰氯也可叫氯化乙酰, 但前者用的更为广泛。

例: ClCH_2COCl 氯乙酰氯, 如果叫氯化氯乙酰氯显得有些繁琐。

[代] ——有机物中氢或其它原子或基团被置换时所用的介词。但大多数情况下也是省略的。

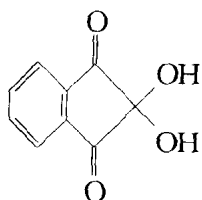
例:

CH_3Cl 氯 [代] 甲烷

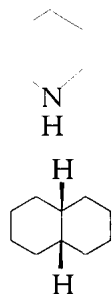


[合] ——有机化合物视为加成产物命名所用的介词。

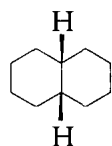
例: $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 水合肼



水合茛三酮



六氢(合)吡啶

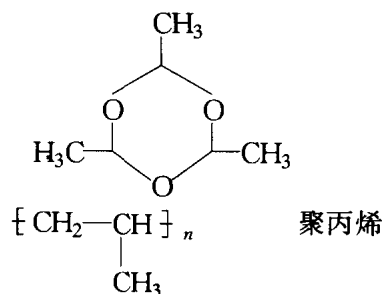


顺十氢合萘

以上实例中介词[化]和[合]往往是通用的,因为双键可以看成是基,如六氯化苯,十氢化萘,但用[合]更为合理。对一些全氢化芳环或杂环称为“满”也是没有必要的。如十氢合萘称为萘满,六氢吡啶称为吡啶满等。有些命名合字也是可以省略的。如四氢呋喃、六氢吡啶等。

[聚]——相同或不相同分子的聚合物命名时所用的介词。命名时在单体或链节名称之前加以聚字。若已知聚合度的聚合物,可将聚合数目标明。

例:

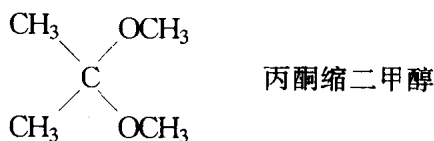
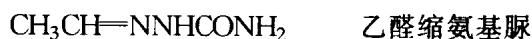


三聚乙醛

聚丙烯

[缩]——相同或不相同的分子间失去水、醇、氨等小分子而形成的化合物命名时所用的介词。

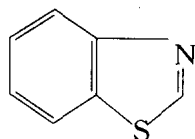
例:



丙酮缩二甲醇

[并]——复杂的碳环或杂环化合物被视为由两个或多个环系之间通过两位或多位相互结合形成稠环所用的介词。

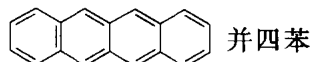
例:



苯并噻唑

直线型多苯芳香体系除萘、蒽有特定名称外,以并苯命名,同时标出苯环数目。

例:

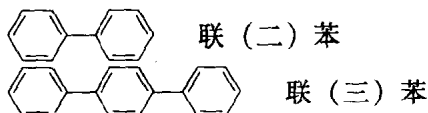


并四苯

[杂]——非碳原子形成的环系命名法的介词。对简单的杂环已有特定名称如呋喃、吡啶等,其它复杂的多环杂环可以用并合杂环命名。命名中见到的以杂命名的环系较少,主要用于 Von Baeyer 命名法的杂环。

[联]——相同的环烃或杂环彼此以单键或双键直接相连,而形成集合环所用的介词。

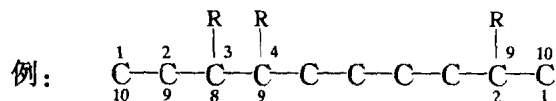
例：



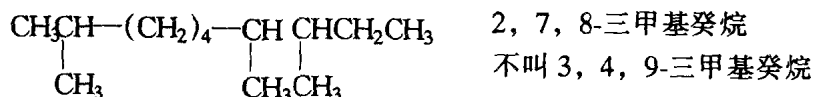
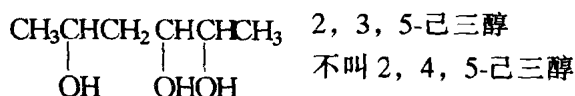
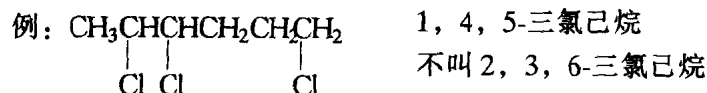
1.1.5 对有机化合物取代基的位次编号和列出顺序进行了修订

a. 对“最小原则”进行了修订

60年《原则》中指出“链烃、对称环烃以及它们的衍生物，在有几种编号的可能时，应当选定官能团及取代基具有最小数目的那种编号”。这里所谓最小编号是指各个数目及数目代数和都最小。但在实际情况下会出现矛盾。

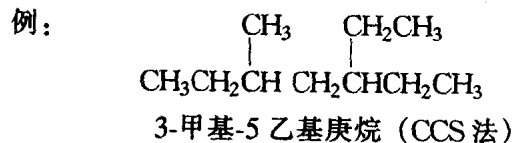


若从不同方向给取代基编号，则分别为2, 7, 8和3, 4, 9，从位次上看，2小于3，但从编号的代数和上看，2, 7, 8之和为17；3, 4, 9之和为16，这样就会产生矛盾。80年《原则》采用“最低序列”原则，所谓“最低序列”指的是碳链以不同方向编号，得到两种或两种以上的不同编号的序列，则顺次逐项比较各系列的不同位次，最先遇到的位次最小者，定为“最低系列”。

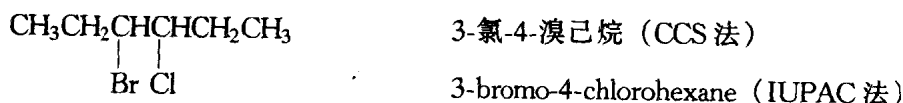


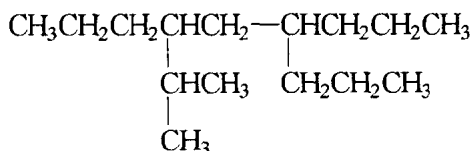
b. 对支链和取代基的列出顺序进行了规定

在IUPAC命名中，支链和取代基的列出顺序是以取代基的第一个字母的字序为序。这在西文中十分方便，但在中文中就不太适用。因此，80年《原则》对此做了规定：“当分子结构中有几条支链或同时存在两个以上的取代基时，则在名称中支链或取代基按立体化学中次序规则顺序列出，指定“较优”基团后列出。



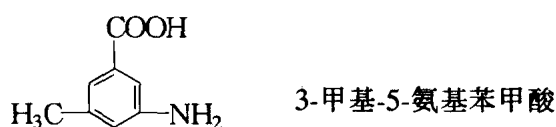
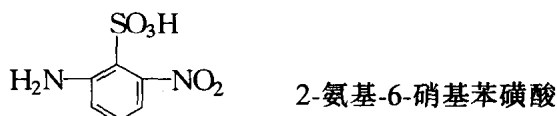
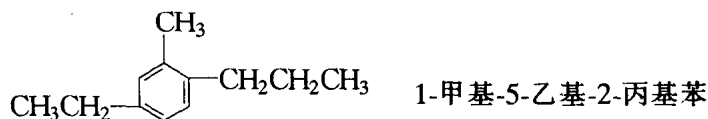
3-ethyl-5-methylheptane (IUPAC法)





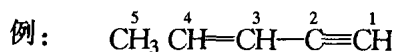
4-丙基-6-异丙基壬烷 (CCS 法)

4-isopropyl-6-propylnonane (IUPAC 法)



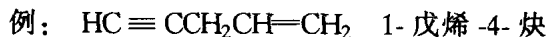
c. 双、叁键编号也按最小原则

这里需要注意的是，当一个化合物中同时出现双键和叁键时，就会有二种不同的结构：一种是双键和叁键处于不同位次，



这样可按最低系列原则，取叁、双键具有最小位次的编号，命名为 3-戊烯-1-炔，而不是 2-戊烯-4-炔。

另一种情况是双、叁键处在相同的位置编号，选择给双键以最低编号。



1.1.6 对芳香烃母核和杂环母核的特定名称给予了确定

对芳香稠环母核以音译西文名，加草字头给予特点，除苯外，共确定萘、茚、芘等 17 个母核名称。此外，茂和萆两个字分别表示具有芳香性的带电荷离子，即环戊二烯基负离子和环庚三烯基正离子。如二茂铁、溴化萆等。

对杂环母核按 IUPAC 推荐的通用名，采用 2~3 个汉字的音译，并根据我国习惯，以“口”旁作为杂环的标法。一共确定了 31 个母核。从而规范了杂环的名称，废止了一些不规范的名称。如氮杂苯、氧杂芘，氧杂茂等。对一些结构复杂或使用较少的杂环，仍采用杂字命名或用俗名，如卟吩、吗啉、可啉等。

1.1.7 对立体化学的命名进行了修订和增订

以上的介绍仅是 80 年原则中的一部分，其它内容可参见本章后面的参考文献。

1.2 普通命名法和俗名介绍

在有机化学发展的初期，由于发现的化合物较少，人们仅能根据这些化合物的结构特点制定一些较为简单的命名原则，称为普通命名法。由于普通命名法的局限性，它只

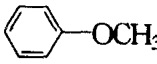
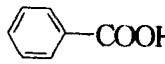
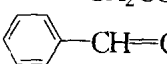
能适用于结构简单的化合物。例如对烷烃异构体，仅靠正、异、新三个字区分不同的侧链，显然不能适用于复杂的结构。但它对某些化合物的命名还是十分简便的，如 $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$ ，系统命名为 2-甲基-2-溴丙烷，而用普通命名法称作叔丁基溴；显然后者更简便些。

另外，对一些新发现的化合物，由于它的结构有时无法确定，化学工作者常常根据这个有机物的来源、制法、性质或采用人名等等加以命名，所以，这些名称又称作俗名 (trivial name)。如甲酸最早是取蚂蚁蒸馏而得，在拉丁文中蚂蚁是 formica，因此，甲酸的俗名为 formic acid (蚁酸)；如萘的英文名称为 naphthalene 也是俗名，如果按照 IUPAC 法命名则十分繁杂。二环 [4.4.0] -癸-2, 4, 6, 7, 9-五烯，显然这个命名太冗长了，用起来十分不方便。尽管俗名与其结构往往不能联系到一起，但目前在一些系统命名中的母体中也都采用了一些俗名，如羧酸、氨基酸、稠环芳烃及杂环类。

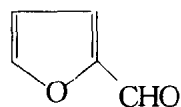
下面列举一些常见的俗名，以便在学习中参考。(稠环芳烃、杂环母体、糖、氨基酸等见教材)

CHCl_3	氯仿	chloroform
CHBr_3	溴仿	bromoform
CHI_3	碘仿	iodoform
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	枯烯	cumene
$\begin{array}{c} \text{HOOCCH} \\ \parallel \\ \text{HCCOOH} \end{array}$	富马酸	fumaric acid
$\begin{array}{c} \text{HCCOOH} \\ \parallel \\ \text{HCCOOH} \end{array}$	马来酸	maleic acid

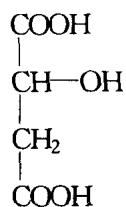
以上名称按照英文译音或半译音而成。

	茴香醚	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH}_2\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	尿素 (或脲)
CH_3OH	木醇	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	蚁酸
CH_3COOH	冰醋酸	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	酪酸
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	月桂酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	肉豆蔻酸
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	棕榈酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	硬脂酸
HOOCCOOH	草酸	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	琥珀酸
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	酒石酸	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{HOOC}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	柠檬酸
	安息香酸		肉桂酸

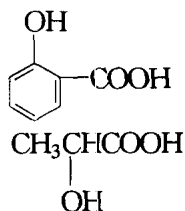
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOH}$ 巴豆酸



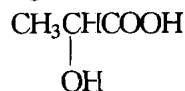
糠醛



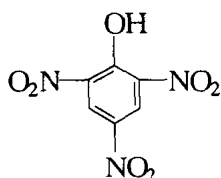
苹果酸



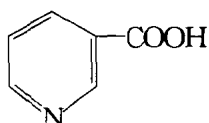
水杨酸



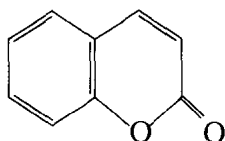
乳酸



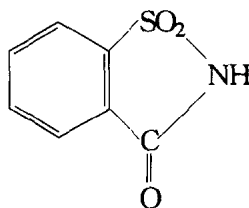
苦味酸



烟酸



香豆素



糖精

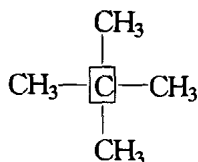
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCH}_2\text{COOH}$ 马尿酸

以上名称采用来源名或性质特征。

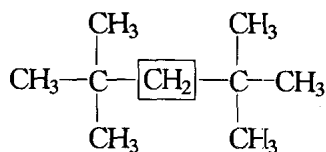
1.3 衍生物命名法简介

衍生物命名法也是有机化学发展初期的一种常用命名法。该法按照化合物由简到繁的原则，规定了每一类化合物最简单的一个化合物做为母体，其它部分均看成这一母体的衍生基。以烷烃为例，甲烷为母体，其它碳架看成取代甲烷氢而成的取代基。这种命名关键是要选择对中心碳原子，一般应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：



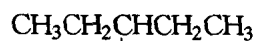
四甲基甲烷



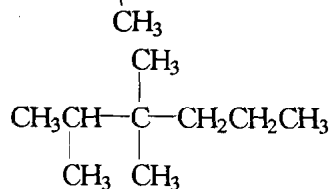
二叔丁基甲烷

其它的烷基按照次序规则，由小到大顺序列出。

例：

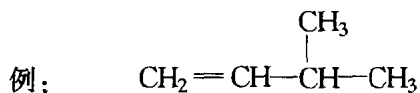


甲基二乙基甲烷



二甲基丙基异丙基甲烷，

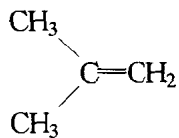
其它有机物也可按此进行,



异丙基乙烯

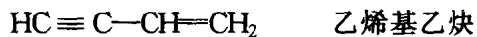
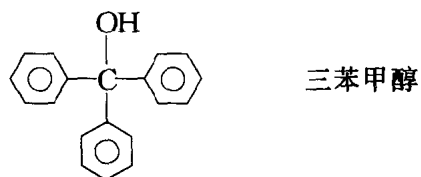
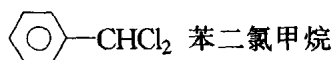
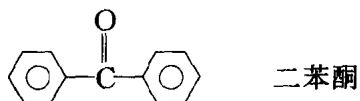
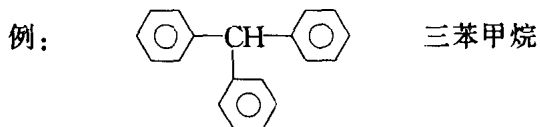


对称二甲基乙烯



不对称二甲基乙烯

这种命名虽然能清楚地表示分子结构,但仍不能适用于结构较复杂的烷烃的命名。目前已很少使用。但一些简单化合物及过去的文献的报道中仍可见到这种命名。



1.4 立体异构体的命名

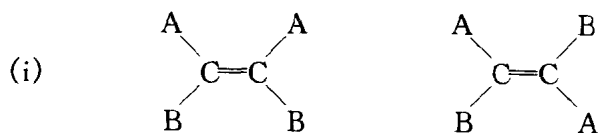
上述几种命名中,只涉及了构造异构体的名称。有机化合物除构造异构外还有立体异构。立体异构又可分为顺反异构、对映异构(旋光异构)和构象异构。

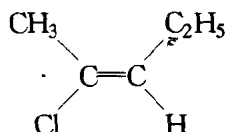
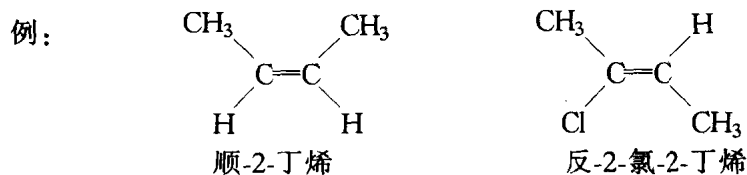
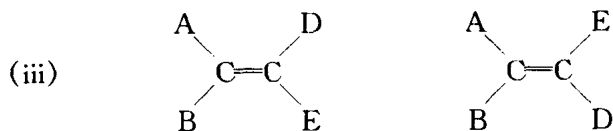
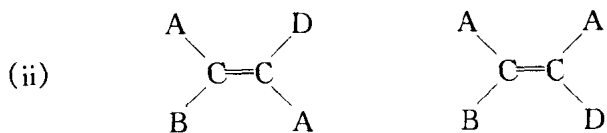
1.4.1 顺反异构

1. 含双键化合物的顺反异构体的命名

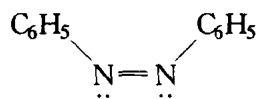
a. 顺反法:

若双键的两个原子所连的基团具有下列几种形式的,可以用顺(*cis*)或反(*trans*)来确定。

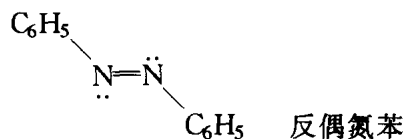




顺 (没有相同基团, 相类似的也可以)



顺偶氮苯

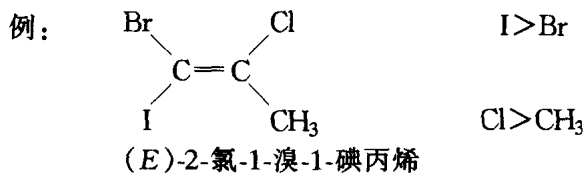


反偶氮苯

由于此法的局限性, 对命名比较复杂的顺反异构体, 特别是双键碳上连有四个完全不同的基团时, 就很难确定其顺反。

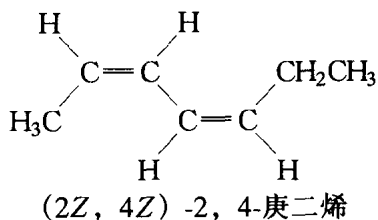
b. Z/E 法:

1968 年 IUPAC 提出了顺反异构体的 Z/E 命名法, 这一方法不仅适用于所有的顺反异构体, 而且规范了原有的命名。其主要依据是比较碳碳双键的两个碳原子上所各自连接的取代基的大小, 按照次序规则加以比较。凡序次在前的两个原子团处在双键同一侧的称为 Z 型 (Z 是德文 zusammen 的缩写意为“相同”); 在反侧的称为 E 型 (E 是德文 entgegen 的缩写, 意为“相反”)。



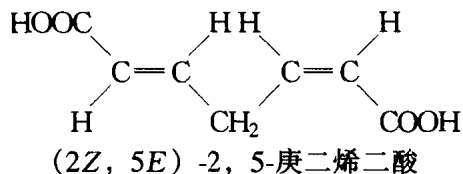
若化合物含有一个以上双键, 并同时具有顺反异构的条件时, 还要将每个双键构型的位次标注上, 其位次按增大的次序列出, 化合物的全称放在最后。

例:



含有多个顺反异构的化合物，主链编号有选择时，则编号从 Z 型双键的一端开始。

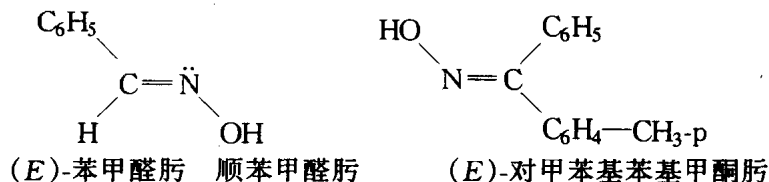
例:



而不是(2E, 5Z)-2, 5-庚二烯二酸

具有 C=N 双键的化合物，仍可按 Z/E 命名。

例:



有些具有顺反异构体的化合物，有它的俗名表示其构型特征。

例:

