

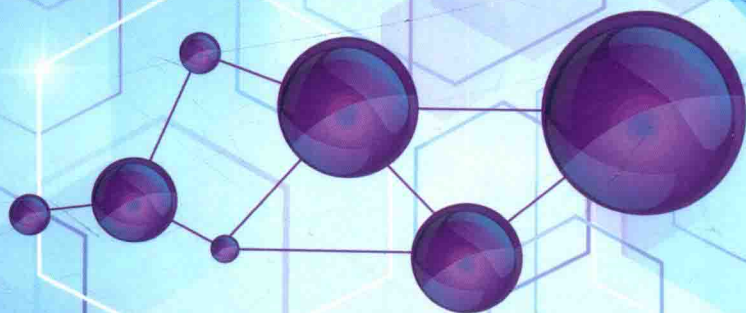


普通高等教育“十三五”规划教材

# 有机化学基础

孔祥文◎编著

Fundamentals of Organic Chemistry



中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

普通高等教育“十三五”规划教材

# 有机化学基础

Fundamentals of Organic Chemistry

孔祥文 编著

中国石化出版社

## 内 容 提 要

本书共7章,分别介绍有机物命名,同分异构,构象,杂化轨道理论、共振论和芳香性,取代基效应,对映异构,红外光谱和核磁共振谱等,涵盖大学有机化学的基本概念和基础理论。例题为精选的近年研究生入学考试真题。

本书可作为化学、化工、轻工、石油、医学、药学、农学、材料、纺织、环境、生物、食品、安全、制药、皮革、冶金、林产等专业普通高等院校、高等职业技术学院的教材,还可作为相关行业的工程技术人员、科研人员和管理人员参考书,尤其适合作为报考硕士研究生的考生复习《有机化学》课程的备考用书及中学生化学竞赛参考用书。

### 图书在版编目(CIP)数据

有机化学基础 / 孔祥文编著. —北京:  
中国石化出版社, 2018. 4  
ISBN 978-7-5114-4836-1

I. ①有… II. ①孔… III. ①有机化学-高等学校-  
教材 IV. ①062

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 054156 号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者以任何形式  
或任何方式传播。版权所有,侵权必究。

### 中国石化出版社出版发行

地址:北京市朝阳区吉市口路9号  
邮编:100020 电话:(010)59964500  
发行部电话:(010)59964526  
<http://www.sinopec-press.com>  
E-mail:press@sinopec.com  
北京富泰印刷有限责任公司印刷  
全国各地新华书店经销

\*

787×1092 毫米 16 开本 12 印张 296 千字  
2018 年 5 月第 1 版 2018 年 5 月第 1 次印刷  
定价:36.00 元

# 前 言

大学有机化学教材或著作有很多，但专述有机化学基本概念和基础理论的论著却不多，本书是颇有特色的一种。本书是作者在总结多年有机化学教学改革和实践的基础上，借鉴和吸收其他高校在有机化学教学改革方面的经验所编写的，是《有机化学》辽宁省精品课程建设的配套教材、辽宁省教育科学“十二五”规划立项课题(JG14DB334)的研究成果之一。

全书共分7章，包括有机物命名，同分异构，构象，杂化轨道理论、共振论和芳香性，取代基效应，对映异构，红外光谱和核磁共振谱等，涵盖大学有机化学的基本概念和基础理论。所选例题均出自于全国著名高校历年研究生入学考试的真题，对问题进行了详尽剖析和完整表述，以培养学生分析问题、解决问题和创新的能力。题型广泛，有选择、填空、简答、分离与鉴定、机理、结构推测等，并给出了详细的答案，还说明了推理和分析的过程，旨在帮助读者建立合理的解题思路，提高解题技巧，帮助读者解决学习和应用有机化学过程中所遇到的困难与疑问，帮助读者解决实际工作问题。

本书可作为化学、化工、轻工、石油、药学、医学、材料、纺织、环境、生物、食品、安全、制药、水产、皮革、冶金、农学等相关专业普通高等院校和高等职业技术学院教材，也可供相关行业工程技术人员、科研人员和管理人员参考，尤其适合作为报考硕士研究生的考生复习《有机化学》课程的考试用书及中学生化学竞赛参考用书。

全书由沈阳化工大学的孔祥文教授编著，李媛、张宝、王欣等参加了文字方面的工作。衷心感谢张静教授花费了大量的精力和时间对全书书稿进行仔细的审阅，提出了很好的修改意见。

在本书编写过程中，作者参阅了国内外的专著和教材，中国石化出版社编审人员对本书的出版给予了大力支持和帮助，在此特致以衷心的感谢。

限于编者的水平，错误和不妥之处在所难免，衷心希望各位专家和使用本书的读者予以批评指正，在此致以最真诚的感谢。

# 目 录

第1章 有机物命名 .....	( 1 )
1.1 次序规则 .....	( 1 )
1.2 多官能团有机物命名原则 .....	( 3 )
1.3 烷烃烯烃炔烃的命名 .....	( 5 )
1.3.1 烷烃 .....	( 5 )
1.3.2 脂环烃 .....	( 7 )
1.3.3 烯烃、炔烃的命名 .....	( 11 )
1.3.4 烯炔的命名 .....	( 12 )
1.3.5 烯烃顺反异构体的命名 .....	( 14 )
1.4 芳香烃的命名 .....	( 15 )
1.5 轮烯的命名 .....	( 17 )
1.6 联苯类化合物的命名 .....	( 17 )
1.7 烃的衍生物的命名 .....	( 18 )
1.8 杂环的命名 .....	( 19 )
1.9 以俗名命名的常见重要化合物 .....	( 21 )
1.10 <i>R</i> 、 <i>S</i> -标记法 .....	( 23 )
第2章 同分异构 .....	( 25 )
2.1 同分异构 .....	( 25 )
2.1.1 烷烃的构造异构 .....	( 25 )
2.1.2 烯烃和炔烃的同分异构 .....	( 26 )
2.1.3 脂环烃的同分异构 .....	( 27 )
2.1.4 芳香烃的构造异构 .....	( 28 )
2.1.5 烃的衍生物的同分异构 .....	( 29 )
2.2 构型和构象异构 .....	( 34 )
2.2.1 构型和构象的关系 .....	( 34 )
2.2.2 顺反异构 .....	( 34 )
第3章 构象 .....	( 36 )
3.1 乙烷的构象 .....	( 36 )
3.1.1 立体透视式 .....	( 36 )
3.1.2 锯架式 .....	( 36 )
3.1.3 Newman 投影式 .....	( 37 )
3.2 丁烷的构象 .....	( 38 )
3.3 环己烷的构象 .....	( 39 )

3.4 环己烷衍生物的构象 .....	( 41 )
3.4.1 一元取代环己烷 .....	( 41 )
3.4.2 二元取代环己烷 .....	( 41 )
<b>第4章 杂化轨道理论、共振论和芳香性</b> .....	( 49 )
4.1 杂化轨道理论 .....	( 49 )
4.1.1 $sp^3$ 杂化 .....	( 49 )
4.1.2 $sp^2$ 杂化 .....	( 50 )
4.1.3 $sp$ 杂化 .....	( 50 )
4.2 共振论 .....	( 51 )
4.2.1 共振论的基本概念 .....	( 51 )
4.2.2 采用共振论注意的问题 .....	( 52 )
4.2.3 共振论的应用 .....	( 54 )
4.3 芳香性和非苯芳烃 .....	( 56 )
4.3.1 Hückel 规则和芳香性 .....	( 56 )
4.3.2 非苯芳烃 .....	( 57 )
<b>第5章 取代基效应</b> .....	( 63 )
5.1 极性 .....	( 63 )
5.1.1 键的极性 .....	( 63 )
5.1.2 分子的极性 .....	( 64 )
5.2 电子效应 .....	( 65 )
5.2.1 电子效应的含义 .....	( 65 )
5.2.2 诱导效应 .....	( 65 )
5.2.3 共轭效应 .....	( 68 )
5.2.4 超共轭效应 .....	( 76 )
5.3 场效应 .....	( 81 )
5.4 空间效应(位阻效应) .....	( 83 )
5.4.1 空间效应对化合物(构象)稳定性的影响 .....	( 83 )
5.4.2 空间效应对 $\sigma$ 键自由旋转的影响 .....	( 84 )
5.4.3 空间效应对化合物酸性的影响 .....	( 85 )
5.4.4 空间效应对化合物碱性的影响 .....	( 87 )
5.4.5 空间效应对反应活性的影响 .....	( 89 )
5.4.6 空间效应对区域选择性的影响 .....	( 94 )
5.4.7 空间效应对立体选择性的影响 .....	( 95 )
5.4.8 空间效应对共轭的影响 .....	( 95 )
5.5 氢键 .....	( 96 )
5.5.1 氢键的生成 .....	( 96 )
5.5.2 氢键的饱和性和方向性 .....	( 97 )
5.5.3 分子间氢键和分子内氢键 .....	( 97 )
5.6 邻基参与作用 .....	( 102 )

5.7	氢化热 .....	(106)
5.8	燃烧热 .....	(108)
5.9	亲核性 .....	(109)
<b>第6章</b>	<b>对映异构 .....</b>	<b>(111)</b>
6.1	有机化合物的旋光性 .....	(111)
6.1.1	旋光性 .....	(111)
6.1.2	旋光性与结构的关系 .....	(111)
6.2	分子的对称因素和手性 .....	(113)
6.2.1	对称因素 .....	(113)
6.2.2	手性和对映体 .....	(113)
6.3	构型的表示和命名 .....	(117)
6.3.1	构型的表示方法 .....	(117)
6.3.2	构型的命名 .....	(118)
6.4	含一个手性碳原子的对映异构 .....	(121)
6.5	含两个手性碳原子的对映异构 .....	(123)
6.5.1	含两个相同手性碳原子的对映异构 .....	(123)
6.5.2	含两个不同手性碳原子的对映异构 .....	(124)
6.6	不含手性碳原子的对映异构 .....	(127)
6.6.1	丙二烯型化合物 .....	(127)
6.6.2	联苯型化合物 .....	(128)
<b>第7章</b>	<b>红外光谱和核磁共振谱 .....</b>	<b>(131)</b>
7.1	红外光谱(IR) .....	(131)
7.1.1	红外光谱与分子振动 .....	(131)
7.1.2	各种基团的特征频率 .....	(132)
7.1.3	谱图解析示例 .....	(134)
7.2	核磁共振谱(NMR) .....	(136)
7.2.1	核磁共振 .....	(136)
7.2.2	化学位移 .....	(136)
7.2.3	自旋偶合和裂分 .....	(138)
7.2.4	谱图解析示例 .....	(140)
	《有机化学》模拟试题(一) .....	(150)
	《有机化学》模拟试题(二) .....	(159)
	《有机化学》模拟试题(三) .....	(168)
	《有机化学》模拟试题(四) .....	(178)
	参考文献 .....	(184)

# 第 1 章 有机物命名

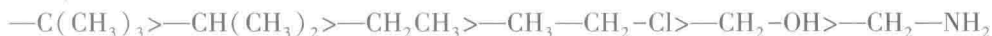
## 1.1 次序规则

次序规则是确定取代基的优先顺序的依据，在有机物命名中取代基的书写位置上起着重要的作用，“次序规则”的主要原则归纳如下：

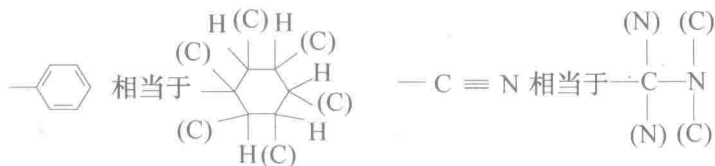
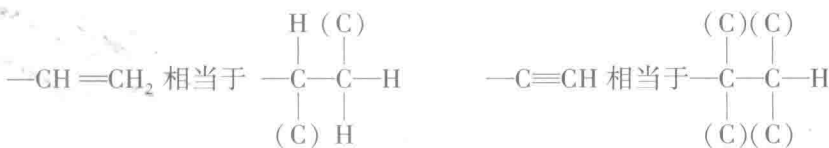
1) 与主链碳原子直接相连的原子按原子序数大小排列，大者“较优”。若为同位素，则质量大者较优，未供用电子对规定为最小( $Z=0$ )。



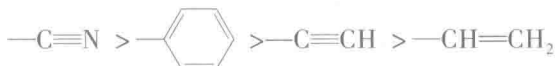
2) 如与主链碳原子直接相连的原子的原子序数相同，则需再比较由该原子外推至相邻的第二个原子的原子序数，如仍相同，继续外推，直到比较出“较优”基团为止。例如 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 比较，与主链直接相连的原子都是碳原子，但在 $-\text{CH}_3$ 中与碳相连的是三个氢原子(H, H, H)，而在 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 中与第一个碳原子相连的是两个氢原子和一个碳原子(H, H, C)，碳原子序数大于氢，因此 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 优先于 $-\text{CH}_3$ 。



3) 当基团含有双键和三键时，可以认为双键和三键原子连接着两个或三个相同的原子。例如 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ，其中第一个碳的碳碳双键相当于和两个碳原子相连(C, C, H)，优于一 $\text{CH}_2\text{CH}_3$ (C, H, H)。—CH=O 中碳的碳氧双键相当于碳与两个氧原子相连(O, O, H)，优先于一 $\text{CH}_2\text{OH}$ (O, H, H)。

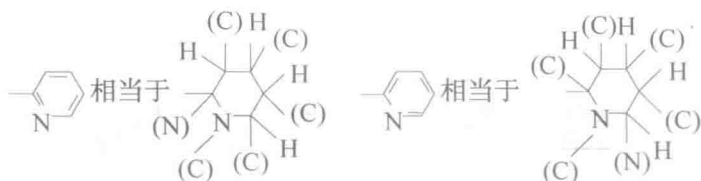


优先顺序：



为避免有些基团因书写方法不同造成不统一，而采用一些人为规定。例如  $\alpha$ -吡啶基：





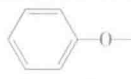
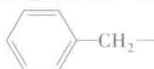

因此  $\alpha$ -吡啶基既不按  $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ -\text{C}-\text{C} \\ | \\ \text{N} \end{array}$  也不按  $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ -\text{C}-\text{N} \\ | \\ \text{N} \end{array}$  计算原子序数，而是人为规定：两者除

各按一个 C 和 N 计算原子序数外，另一个原子既不按 C 也不按 N 计算原子序数，而是按  $(Z_C + Z_N)/2 = (6+7)/2 = 6.5$ 。由此可以推得上述几个基团的优先次序应为：




按次序规则排列的一些常见的原子和基团见表 1-1。

表 1-1 按次序规则排列的常见的一些原子和基团

取代基	结构式	取代基	结构式
未共用电子对		羧基	HOOC—
氢	H	氨基	$\text{H}_2\text{N}\equiv$
氘	$^2\text{H}$ 或 D	甲氨基	$\text{CH}_3\text{NH}\text{—}$
甲基	$\text{CH}_3\text{—}$	硝基	$\text{O}_2\text{N}\text{—}$
乙基	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—}$	羟基	HO—
丙基	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—}$	甲氧基	$\text{CH}_3\text{O}\text{—}$
2-丙烯基	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{—}$	乙氧基	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}\text{—}$
2-丙炔基	$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{—}$	苯氧基	
苯甲基		乙酰氧基	$\text{CH}_3\text{COO}\text{—}$
异丙基	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}\text{—}$	氟	F—
乙烯基	$\text{CH}_2=\text{CH}\text{—}$	巯基(氢硫基)	HS—
环己基		甲硫基	$\text{CH}_3\text{S}\text{—}$
1-丙烯基	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}\text{—}$	乙硫基	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}\text{—}$
叔丁基	$(\text{CH}_3)_3\text{C}\text{—}$	甲基磺酰基	$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{—}$
乙炔基	$\text{HC}\equiv\text{C}\text{—}$	磺基	$\text{HOSO}_2\text{—}$

续表

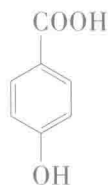
取代基	结构式	取代基	结构式
苯基		氯	Cl—
1-丙炔基	CH <sub>3</sub> C≡C—	溴	Br—
氰基	NC—	碘	I—
羟甲基	HOCH <sub>2</sub> —		
甲酰基	HCO—		
乙酰基	CH <sub>3</sub> CO—		

注：按优先递升次序排列。

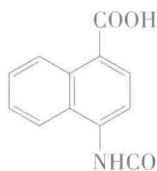
## 1.2 多官能团有机物命名原则

1) 含有两个或两个以上不同官能团的化合物称为多官能团化合物。命名多官能团化合物时，通常按表 1-2 中官能团排列顺序确定化合物中的主官能团。在主要官能团的优先次序表 1-2 中，排在前面的官能团为主官能团，排在后面的官能团为取代基。

2) 命名时选择含有主官能团在内的、取代基数目最多的最长碳链为主链，根据主链碳原子的数目和主官能团确定母体化合物。例如：



4-羟基苯甲酸



4-乙酰氨基-1-萘甲酸



3-戊烯-1-炔



3-氨基-1-丁醇

3) 命名时以除母体外的官能团作为取代基，按照编号规则为取代基编号。将取代基位次、个数、名称按“次序规则”的规定依次排放在母体名称前，较优基团后列出，位次之间用逗号“,”分隔，位次与取代基间用半字符“-”隔开。

主要官能团按优先次序递降排列见表 1-2。

表 1-2 主要官能团的优先次序

官能团名称	官能团	化合物类别	官能团名称	官能团	化合物类别
羧基	—COOH	羧酸	羟基	—OH	酚
磺酸基	—SO <sub>3</sub> H	磺酸	巯基	—SH	硫醇、硫酚
烷氧酰基	—COOR	羧酸酯	氨基	—NH <sub>2</sub>	胺



续表

官能团名称	官能团	化合物类别	官能团名称	官能团	化合物类别
卤甲酰基	—COX	酰卤	碳碳三键	—C≡C—	炔烃
氨基甲酰基	—CONH <sub>2</sub>	酰胺	碳碳双键		烯烃
氰基	—CN	腈	烷基	—R	烷烃
甲酰基	—CHO	醛	烷氧基	—OR	醚
羰基		酮	卤原子	—X	卤代烃
羟基	—OH	醇	硝基	—NO <sub>2</sub>	硝基化合物

注：主要官能团的优先次序各书略有出入，本表中按优先次序递降排列。

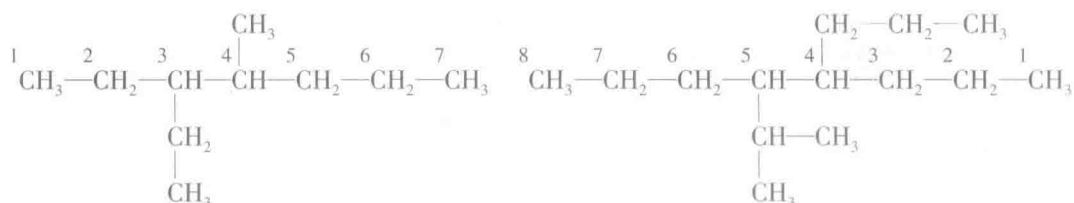
### 例 1 命名下列化合物

- (华南理工大学, 2017)
- (暨南大学, 2015)
- (中南大学, 2014)
- (华东理工大学, 2008)
- (华东理工大学, 2007)
- (陕西师范大学, 2003)
- (天津大学, 1997)
- 
- (浙江大学, 2010)
- (浙江大学, 2010)



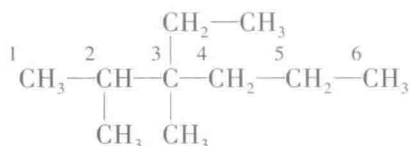


3) 按取代基位次—取代基数—取代基名称母体名称写出全名。取代基的位次号用阿拉伯数字表示, 位次号与取代基名称之间用半字符“-”连接。当有多个取代基时, 它们在名称中的列出次序按“次序规则”的规定, “较优”基团后列出。当有相同取代基时, 将它们合并, 用二、三、四…表示其数目, 并标明其所在碳的位次号, 位次号之间用逗号“,”分开, 注意同一个碳上有两个以上相同的取代基时, 位次号不能省略。例如:

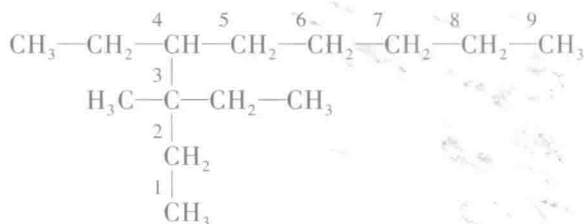


4-甲基-3-乙基庚烷

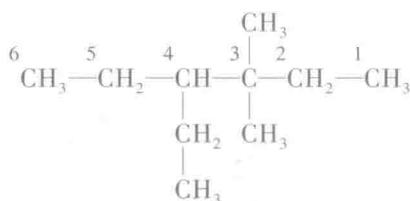
4-丙基-5-异丙基辛烷



2,3-二甲基-3-乙基己烷



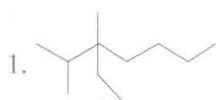
3-甲基-3,4-二乙基壬烷



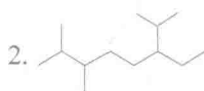
3,3-二甲基-4-乙基己烷

4) 支链比较复杂时用带撇(')的数字标明取代基在支链中的位次, 把带有取代基的支链写在括号中。

例2 命名下列化合物或写出化合物结构式



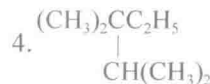
(华南理工大学,2017)



(暨南大学,2015)

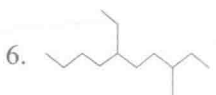


(广西师范大学,2010)



(北京化工大学,2009)

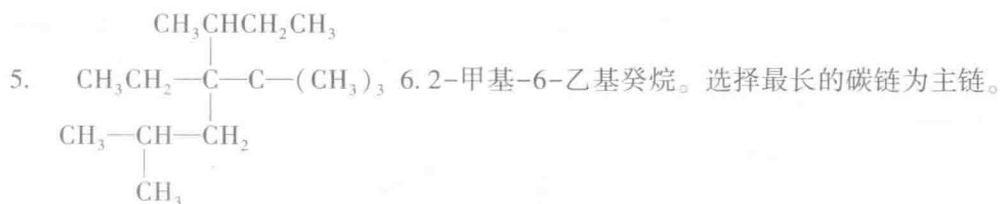
5. 乙基异丁基仲丁基叔丁基甲烷 (北京化工大学,2009)



(南开大学,2005)

解答 1. 2,3,3-三甲基-3-乙基庚烷 2. 2,2,3-三甲基-6-异丙基辛烷

3. 4-甲基-3,3-二乙基-5-异丙基辛烷 4. 2,3,3-三甲基戊烷



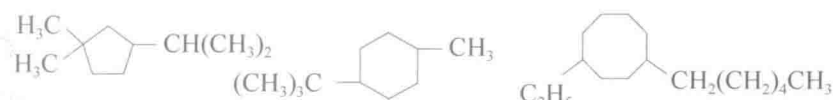
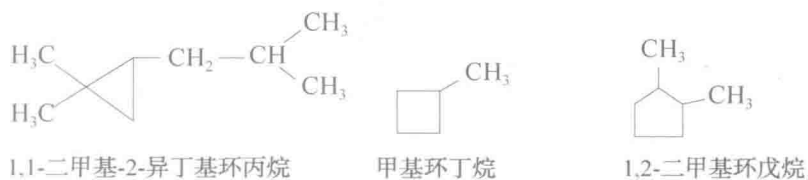
### 1.3.2 脂环烃

#### 1. 单环脂环烃

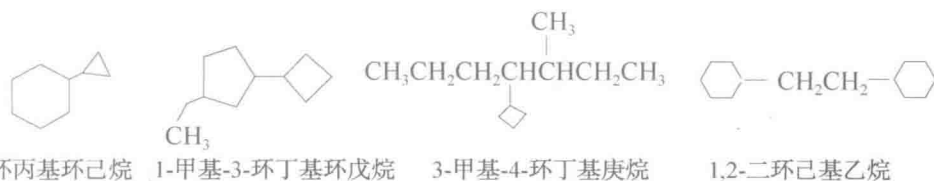
单环脂环烃的命名与开链脂肪烃相似，只是在开链脂肪烃名称前面加上“环”字，环烷烃就称为“环某烷”。例如：



环上有支链时，一般作为取代基，将其名称放在前面。如果环上有多个取代基，就需要将取代基按照次序规则进行编号。



如果分子中有大环与小环，命名时一般以较大的环为母体，较小的环为取代基。对于比较复杂的化合物或环上带的支链（或当环上碳原子数比支链上少）不易命名时，则将环作为取代基来命名。例如：

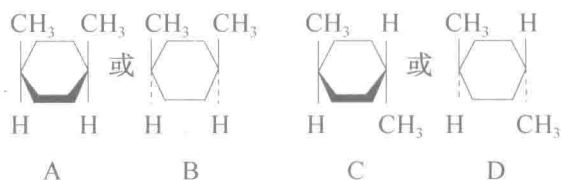


由于环的存在限制了 $\sigma$ 键的自由旋转，当环上有两个或两个以上碳原子均连有不同的取代基时，将产生顺反异构。两个相同原子或基团在环平面同侧者为顺式，在异侧者为反式异构体。例如：





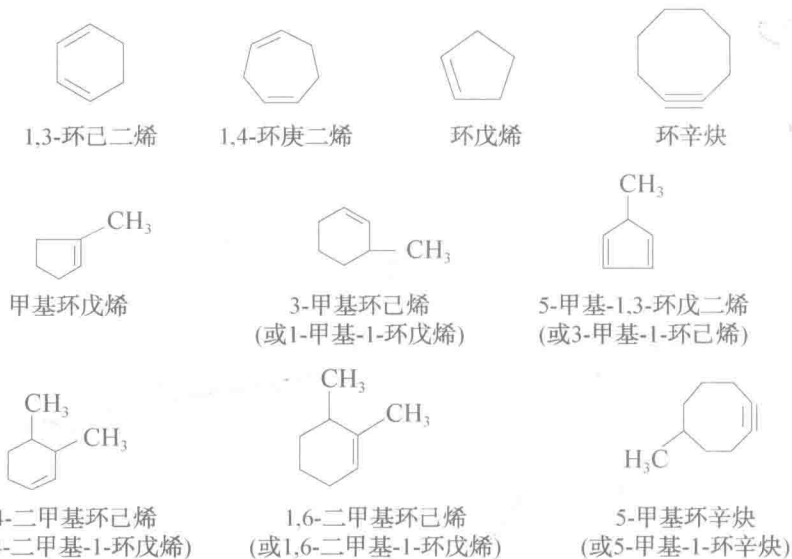
在书写环状化合物的结构式时, 为了表示出环上碳原子的构型, 可以把环表示为垂直于纸面(见 A、C), 将朝向前面(即向着纸面外)的三个键用粗线或楔形线表示。把碳上的基团排布在环的上边和下边(若碳上没有取代基只有氢原子, 也可省略不写)。或者把碳环表示为在纸面上(见 B、D), 把碳上的基团排布在环的前方和后方, 用实线表示伸向环平面前方的键, 虚线表示伸向后方的键。



顺-1,4-二甲基环己烷

反-1,4-二甲基环己烷

环烯烃和环炔烃的命名也与相应的开链不饱和烃相似, 分别称为“环某烯”、“环某二烯”和“环某炔”。以不饱和碳环作为母体, 环上碳原子的编号应使不饱和碳的位次最小。环上的支链作为取代基, 其名称放在母体名称之前, 如果环上不止一个取代基, 按次序规则命名, 且使所有取代基的编号尽可能小。若分子中只有一个不饱和键的环烯或环炔, 因不饱和键位于  $C_1 \sim C_2$  之间, 故双键或三键的位次也可以不标出来。例如:



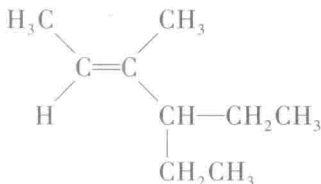
例 3 命名下列化合物或写出化合物结构

1. (华东理工大学, 2007)    2. (1R, 2S)-二氯环己烷(陕西师范大学, 2003)

3. (E)-4-ethyl-3-methyl-2-hexene(上海师范大学, 2009)

4. (武汉科技大学, 2007)

解答 1. (*R*)-2-环丙基丁烷; 2. 

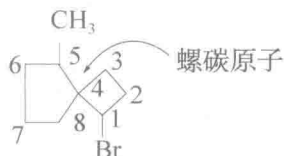
3. ; 4. 1,4-二乙基-1-环戊烯。

## 2. 螺环脂环烃

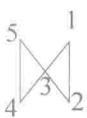
1) 两碳环共用的碳原子称为螺原子，以“螺”字作词头，按成环碳原子总数命名为“螺[a. b]某烷”。

2) 方括号中的数字 a 和 b 分别为螺原子以外的小环和大环碳原子数目，并用下角圆点分开。

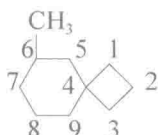
3) 环的编号从小环中与螺原子相邻的碳原子开始，经由螺原子再到大环。如果环上有不饱和键，编号时应满足以上原则，且使不饱和碳原子的编号尽可能小。如果环上有取代基，除满足上述原则外，位次也应尽可能小。取代基的位次和名称放在“螺”之前。例如：



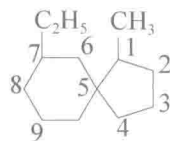
5-甲基-1-溴螺[3.4]辛烷



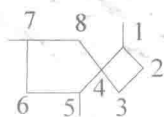
螺[2.2]戊烷



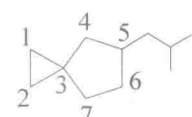
6-甲基螺[3.5]壬烷



1-甲基-7-乙基螺[4.5]癸烷



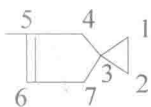
1,5,7-三甲基螺[3.4]辛烷



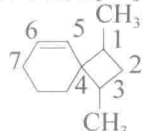
5-异丁基螺[2.4]庚烷



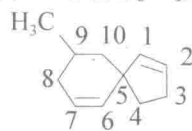
1,3,7-三甲基螺[4.4]壬烷



5-甲基螺[2.4]-5-庚烯



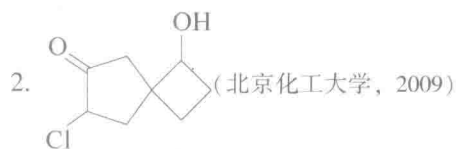
1,3-二甲基螺[3.5]-5-壬烯



9-甲基螺[4.5]-1,6-癸二烯


### 例4 命名下列化合物

1. 2-甲基螺[3.4]辛烷(陕西师范大学, 2003)







解答 1. ; 2. 1-羟基-7-氯螺[3.4]-6-辛酮; 3. 5-甲基螺[2.4]庚烷; 4. 2,5-二甲基螺[3.4]辛烷; 5. 5-溴螺[3.4]辛烷。

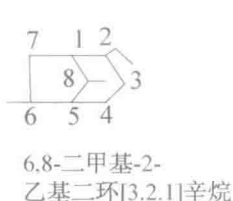
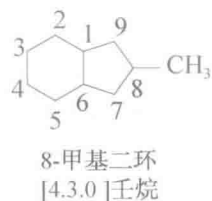
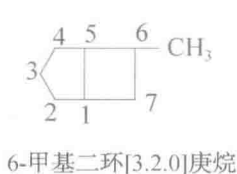
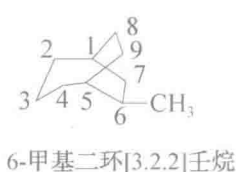
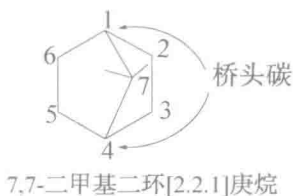
### 3. 桥环脂环烃

1) 按两个环的成环碳原子总数命名为“二环[a. b. c]某烃”，有时也称为“双环[a. b. c]某烃”。

2) 两环相接处为桥头碳原子，其他碳原子为桥碳原子，方括号中的数字 a. b. c 分别为桥头碳原子以外的各桥碳原子数目，由大到小排列，并用下角圆点分开。

3) 环的编号从某一桥头碳原子开始，沿最长的桥到另一桥头碳原子，再经次长的桥回到第一个桥头碳原子，最短的桥上碳原子最后编号。

4) 如果环上有不饱和键，编号时应满足以上原则，且使不饱和碳原子的编号尽可能小。如果环上有取代基，除满足上述原则外，位次也应尽可能小。取代基的位次和名称放在“二环”之前。稠环脂环烃按此命名法命名。例如：



5) 命名环烯烃时，双键位次编号放在[a. b. c]-后，也可以插入“某”与“烯”之间，例如：

