

有机化学

学习指导书

张 敏 林海霞 陈雅丽
蒋海珍 李 健 宋力平 编著

上海大学出版社

有机化学学习指导书

张 敏 林海霞 陈雅丽 编著
蒋海珍 李 健 宋力平

上海大学出版社

· 上海 ·

图书在版编目(CIP)数据

有机化学学习指导书/张敏等编著. —上海: 上海大学出版社, 2017. 1

ISBN 978-7-5671-2653-4

I. ①有… II. ①张… III. ①有机化学—高等学校—
教学参考资料 IV. ①O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 303743 号

责任编辑 王悦生 石伟丽

封面设计 柯国富

技术编辑 章 斐

有机化学学习指导书

张 敏 林海霞 陈雅丽 蒋海珍 李 健 宋力平 编著

上海大学出版社出版发行

(上海市上大路 99 号 邮政编码 200444)

(<http://www.press.shu.edu.cn> 发行热线 021-66135112)

出版人: 戴骏豪

*

南京展望文化发展有限公司排版

叶大印务发展有限公司印刷 各地新华书店经销

开本 787×1092 1/16 印张 15 字数 371 千

2017 年 1 月第 1 版 2017 年 1 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-5671-2653-4/O·067 定价: 35.00 元

前 言

有机化学是化学、化工、材料、医药、生物、环境等学科的重要专业基础课,有机化学由于其内容丰富、反应复杂,初学者往往难于把握要点,给学习带来很大困惑,对此最行之有效的办法就是在学习进程中及时地做习题,这样才能理解所学的基本知识,并有助于知识的融会贯通,提高解决实际问题的能力。

编写本书的目的是为了适应新时期教学内容的变动,更有效地培养学生创新意识和提高学习兴趣。书中习题内容新颖,部分习题是作者结合多年从事有机化学教学经验,针对容易出现的问题自主编写的,内容由浅入深,从不同切入点提出问题和解答问题,知识面广,知识点灵活。

本书由两个部分组成,第一部分为基础有机化学学习内容和相应章节的练习,总计十三章,第二部分是综合练习。第一部分的每个章节又分为基本要求(阐明教学重点和教学要求)、内容概要(学习内容的梳理和总结)、例题精解(提供分析、解题的技巧)、本章练习(知识和能力水平测试)。练习题类型包括选择题、反应题、问答题、合成题、机理题、推测结构等。书末附有练习参考答案。

本书第一章、第四章、第十二章由蒋海珍编写,第二章、第九章由林海霞编写,第三章、第六章、第八章由李健编写,第五章、第十章、第十一章由宋力平编写,第七章、第十三章由陈雅丽编写,张敏编写了综合练习并对全书进行统筹。

感谢上海大学有机化学教研室有关教师在本书编写过程中给予的支持,本书编写过程中参考了许多相关书籍,在此对这些参考书的作者表示感谢。

限于编者水平,书中的不足之处敬请各位读者和同行批评和指正。

编 者
2016年9月

目 录

第一章	有机化合物的命名	1
	基本要求	1
	内容概要	1
	命名规则	3
	例题精解	5
	本章练习	7
第二章	反应机理及研究方法	9
	有机反应的类型	9
	反应机理的研究	10
	有机活性中间体	12
	例题精解	14
	本章练习	19
第三章	烃	21
	基本要求	21
	内容概要	21
	例题精解	26
	本章练习	28
第四章	卤代烃	33
	基本要求	33
	内容概要	33
	例题精解	40
	本章练习	42
第五章	立体化学	45
	基本要求	45
	内容概要	45
	本章重点与难点回顾	51
	例题精解	52

本章练习	57
第六章 醇、酚、醚	60
基本要求	60
内容概要	60
例题精解	66
本章练习	72
第七章 醛和酮	79
基本要求	79
内容概要	79
专题讨论与拓展	89
例题解析	94
本章练习	98
第八章 羧酸及其衍生物	100
基本要求	100
内容概要	100
例题精解	105
本章练习	108
第九章 有机结构波谱分析	113
内容概要	113
例题精解	115
本章练习	122
第十章 有机含氮化合物	127
基本要求	127
内容概要	127
难点与拓展	129
例题精解	131
本章练习	135
第十一章 杂环化合物	139
基本要求	139
内容概要	139
例题精解	142
本章练习	145

第十二章 碳水化合物	148
基本要求	148
内容概要	148
本章练习	153
第十三章 周环反应	156
基本要求	156
内容概要	156
专题讨论与拓展	161
例题精解	165
本章练习	167
综合练习一	171
综合练习二	176
综合练习三	180
综合练习四	185
练习参考答案	190

第一章 有机化合物的命名

【基本要求】

- (1) 掌握一些基本的烷基命名及缩写。
- (2) 掌握顺序规则,顺(cis)、反(trans);Z、E;R、S;D、L命名。
- (3) 掌握链烷烃的命名。
- (4) 掌握单环烷烃的命名。
- (5) 掌握桥环烷烃的命名。
- (6) 掌握螺环烷烃的命名。
- (7) 掌握单官能团化合物的系统命名。
- (8) 掌握多官能团化合物的系统命名。
- (9) 掌握芳香族化合物命名。
- (10) 掌握杂环化合物的命名。

【内容概要】

1. 碳原子的级

与一个碳原子相连的碳为一级碳原子;与两个碳原子相连的碳为二级碳原子;与三个碳原子相连的碳为三级碳原子;与四个碳原子相连的碳为四级碳原子。

2. 烷基的命名

烷烃去掉一个氢原子后留下的原子团称为烷基。

R(烷基)	中文名	缩 写	R(烷基)	中文名	缩 写
$\text{H}_3\text{C}-$	甲基	Me	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	(正)丁基	n-Bu
CH_3CH_2-	乙基	Et	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}- \end{array}$	仲丁基	s-Bu
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$	(正)丙基	n-Pr	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2- \end{array}$	异丁基	i-Bu
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	异丙基	i-Pr	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	叔丁基	t-Bu

3. 顺序规则

各种原子或取代基按先后次序排列的规则称为顺序规则。

第一条规则：将各种取代基的连接原子，按原子序数的大小排列，原子序数大的顺序在前。若为同位素，则质量数高的顺序在前。



第二条规则：若多原子基团的第一个连接原子相同，则比较与它相连的其他原子，先比较原子序数最大的原子，再比较第二大的，依次类推。若第二层次的原子仍相同，则沿取代链依次相比，直至比出大小为止。 $-\text{CH}_2\text{CH}_3 > -\text{CH}_3$

第三条规则：含不饱和键时排列顺序大小的规则：连有双键或三键的原子可以认为连有两个或三个相同的原子。



4. 有机化合物系统命名的基本格式

构型	+	取代基	+	母体
R,S;D,L;		取代基位置号+个数+名称		官能团位置号+名称
Z,E;顺,反		(有多个取代基时,中文按顺序规则确定次序,小的在前。英文按英文字母顺序排列)		

5. 顺反异构体的构型命名(cis, trans-)

(1) 命名时如两个相同的基团在同侧或在异侧，则在(命名法)前分别加一顺(cis-)或反(trans-)字表示。

(2) 若顺反异构体的双键碳原子上没有相同基团，IUPAC 规定：则在(命名法)前分别加 E 或 Z 字表示。

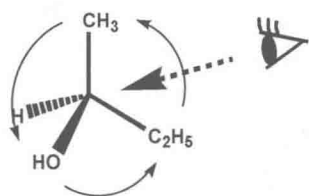
E——Entgegen, 表示“相反”，两个双键碳上的优先基团(或原子)不在同一侧；

Z——Zusammen, 表示“共同”，两个双键碳上的优先基团(或原子)在同一侧。

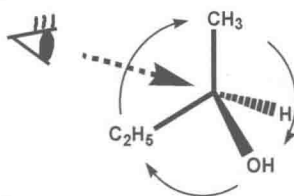
优先基团的大小以顺序规则来判断。

6. R,S 构型的确定

将与手性碳原子相连的四个基团按顺序规则排列大小，将最小的基团放在离眼睛最远的地方，其他三个基团按由大到小的方向旋转，旋转方向是顺时针的，手性碳为 R 构型；旋转方向是逆时针的，手性碳为 S 构型。



S 型
(逆时针方向)
(S)-2-丁醇



R 型
(顺时针方向)
(R)-2-丁醇

7. D,L 的确定

以 Fischer 投影式中 R-(+)-甘油醛或 S-(-)-甘油醛为参照, 编号最大的手性碳上的羟基, 若在右侧为 D 型, 在左侧为 L 型。

【命名规则】

1. 链烷烃的命名——系统命名法: IUPAC

(1) 直链烷烃的命名:

含 10 个碳原子以内的直链烷烃, 从 1~10 依次用天干名称甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸加上烷来命名; 而含碳原子 10 个以上的直链烷烃, 用数目加上烷来命名。

(2) 支链烷烃的命名。

(a) 找主链:

选最长的碳链为主链。若有相同链长的主链, 侧链数目多的优先。

(b) 编号: 按最低系列原则编号。

最低系列原则: 使取代基的位置号码尽可能小。若有多个取代基, 逐个比较, 直至比出高低为止。若两端同时出现侧链, 侧链位次小的优先编号。

(c) 写出全名。

主链上有多个取代基时, 小的先写, 大的写在后面, 有相同的取代基合并在一起。

(d) 如果支链上还有取代基时, 用复基命名。

2. 单官能团化合物的系统命名步骤

(1) 确定主链:

链的长短(长的优先), 侧链数目(多的优先), 侧链位次大小(小的优先), 各侧链碳原子数(多的优先), 侧分支的多少(少的优先)。

(2) 编号: 按最低系列原则编号。

最低系列原则: 使取代基的位置号码尽可能小。若有多个取代基, 逐个比较, 直至比出高低为止。

(3) 定构型。

(4) 按名称基本格式写出全名。

当官能团是卤素、硝基时, 通常将卤原子及硝基作为取代基。

3. 多官能团化合物的系统命名步骤

(1) 确定主官能团: 当分子中有多个官能团时, 下表中排在前面的官能团总是主官能团。多取代时母体选择次序:

—COOH, —SO₃H, —COOR, —COX, —CONH₂, —CN, —CHO, $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$, —OH(醇),
—OH(酚), —SH, —NH₂, R(烷基), —OR, —SR

(2) 确定主链: 含主官能团及尽可能多官能团的最长链为主链。

(3) 编号: 编号的原则是让主官能团的位次尽可能小。

(4) 确定构型。

(5) 写名称: 根据主官能团确定母体的名称, 其他官能团作为取代基。

(6) 名称格式: 构型+取代基+母体

4. 普通环烷烃的命名

以环为母体,名称用“环”(英文用“cyclo”)开头。环外基团作为环上的取代基环可作为取代基(称环×基)相同环连结时,

(1) 确定母体:没有取代基的环烷烃本身就是母体,命名时只需在相应的烷烃前加“环”(英文加 cyclo),环上有取代基的环烷烃时,以环为母体还是以链为母体视情况而定。

(2) 编号要符合最低系列原则。

(3) 确定构型。带有两个或两个以上取代基时,分子有对称性,构型用顺反表示;分子没有对称性,构型用 R、S 表示。

(4) 按名称的基本格式要求写出全名。

5. 桥环烃(Bridged hydrocarbon)的命名

(1) 确定母体烃的名称:根据成环碳原子的数目而定;

(2) 确定环数:环数等于把化合物切开成开链烃的最少切割次数;

(3) 确定主环:碳原子数最多的环为主环;

(4) 确定主桥:主环内最长的桥是主桥,其他的桥是次桥。若最长的桥有两个或多个时,要选择较对称地分割主环的桥为主桥。

(5) 编号:从主桥的一个桥头开始编号,沿碳多的一半到另一个桥头,再编另一半到起点。环编完后,接着编长桥上的碳原子,再编次桥上的碳原子。

(6) 确定方括号内的数字,标明结构。在方括号内,依次写上主桥两侧的碳原子数(不包括桥头碳,先多后少)、主桥的碳原子数、各次桥的碳原子数。次桥的碳原子数的右上方要写上环与次桥相连的碳原子编号。

(7) 写出母体的名称。“环数+带有数字的方括号+母体烃名称”三部分共同组成桥环烷烃的名称。

桥头碳:几个环共用的碳原子。

环的数目:断裂二根 C—C 键可成链状烷烃为二环;断裂三根 C—C 键可成链状烷烃为三环。

桥链碳原子数:不包括桥头碳。

由多到少列出环的编号方法:从桥头开始,先长链后短链。

6. 螺环烃(spiro hydrocarbon)的命名

(1) 确定母体烃的名称:根据成环碳原子的数目确定母体烃的名称。

(2) 确定螺数:根据螺原子的个数分为单螺、二螺、三螺等。

(3) 编号:编号从与端螺原子相邻的一个碳原子开始,沿多环的边使所有的螺原子位号都尽可能小的路径编号。

(4) 标明结构:确定方括号内的数字,顺着环的编号次序,用数字表明螺原子之间的碳原子数目,依次写在方括号内。

(5) 写出母体的名称:螺数、带有数字的方括号、母体烃的名称三部分共同组成母体的名称。

(6) 若有取代基,取代基的编号和名称放在母体前。若有多个取代基,中文命名时,取代基的位次按顺序规则由小到大排列。英文命名时,取代基的位次按英文字母排列。编号的方式若有各种选择时,要使取代基的号码尽可能小,编号从小环开始,取代基数目取最小

炔烃的命名。

7. 芳香族化合物命名

(1) 以苯为母体。

(2) 苯环为取代基。

(3) 多取代苯的命名：

多取代时母体选择次序：

$-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOR}$, $-\text{COX}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{CHO}$, $\diagup \text{C}=\text{O}$, $-\text{OH}$ (醇),

$-\text{OH}$ (酚), $-\text{SH}$, $-\text{NH}_2$, R (烷基), $-\text{OR}$, $-\text{SR}$

苯环上基团相对位置表示方法：用 1, 2, 3 等编号或 o, m, p 表示。

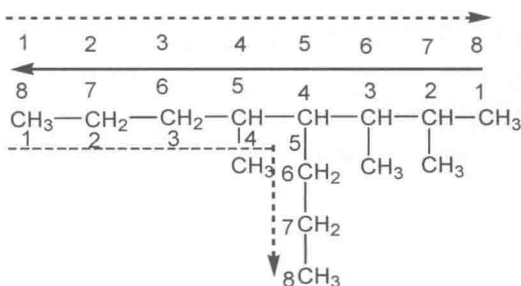
8. 杂环化合物的命名规则

(1) 母环的命名：以母环的英语发音命名。

(2) 母环上有取代基时，一般杂原子编号最小，有 2 个或以上杂原子时，尽可能使杂原子编号最小，使连有氢的杂原子编号最小，有不同杂原子时，按氧、硫、氮顺序编号。

【例题精解】

例 1

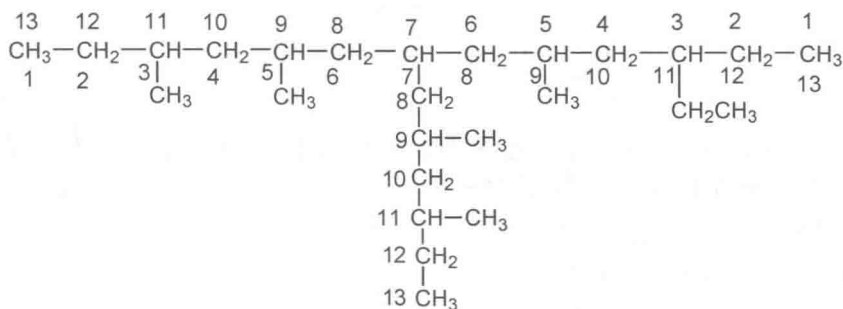


解答：(1) 确定主链：有两个等长的最长链。比侧链数：一长链有四个侧链，另一长链有两个侧链，多的优先。

(2) 编号：第二行取代基编号 2, 3, 4, 5；第一行取代基编号 4, 5, 6, 7。根据最低系列原则，选第二行编号。

(3) 命名：2, 3, 5-三甲基-4-丙基辛烷。

例 2



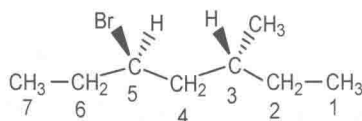
解答：(1) 确定主链：有两根等长的最长链。侧链数均为 5。侧链的位次均为 3, 5, 7, 9, 11。侧链的碳原子数由小到大依次为 1, 1, 1, 2, 8。多的优先 1, 1, 1, 1, 9。

(2) 编号：第二行编号和第一行编号取代基位次等同(均为 3, 5, 7, 9, 11)，此时用最低

系列原则无法确定选哪一种编号,则用下面方法确定编号。中文,让顺序规则中顺序较小的基团位次尽可能小,所以,取第二行字编号。英文,按英文字母顺序,让字母排在前面的基团位次尽可能小,所以取第一行编号。

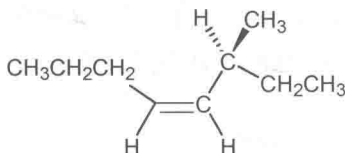
(3) 命名: 3,5,9-三甲基-11-乙基-7-(2,4-二甲基己基)十三烷。

例 3



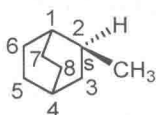
- (1) 选择含有 Br 的最长的碳链为主链。
- (2) 以最早出现支链的一头编号。
- (3) 定出手性碳的构型。
- (4) 命名: (3R,5R)-3-甲基-5-溴庚烷。

例 4



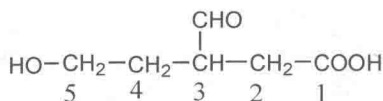
- 解答: (1) 选择含有双键的最长的碳链为主链。
- (2) 以双键的编号为小的一边编号。
 - (3) 定出手性碳和双键的构型。
 - (4) 命名: (3S,4Z)-3-甲基-4-辛烯。

例 5



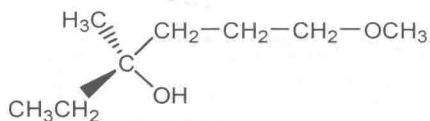
- 解答: (1) 根据结构定出环的个数是双环。
- (2) 从桥头碳开始沿着最长的桥链开始编号,有相同的桥链时,有取代基的优先。
 - (3) 定出手性碳构型。
 - (4) 命名: (2S)-2-甲基二环[2,2,2]辛烷

例 6



- 解答: (1) 含有多官能团的化合物,根据次序规则先定出母体的结构为酸,将其他的官能团作取代基,选择含有母体的最长的碳链为主链。
- (2) 按最低系列原则,满足母体的编号尽可能的小。
 - (3) 命名: 3-甲酰基-5-羟基戊酸

例 7



解答：(1) 含有多官能团的化合物，先定出母体的结构为醇， OCH_3 官能团作取代基，选择含有羟基的最长的碳链为主链。

(2) 按最低系列原则，满足母体的编号尽可能的小，因此，羟基的编号为3。

(3) 定出手性碳构型为S。

(4) 命名：(3S)-3-甲基-6-甲氧基-3-己醇

【本章练习】

1. 写出下列化合物的结构：

(1) 3-乙基-5-1',2'-二甲基丙基癸烷；

(2) 3-苯基-3-异丁基-1,2,4-己三醇；

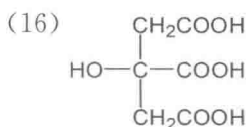
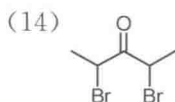
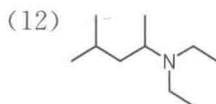
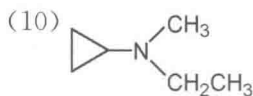
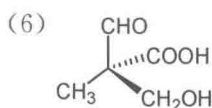
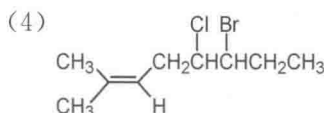
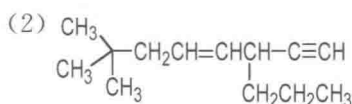
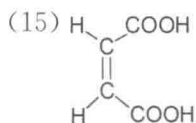
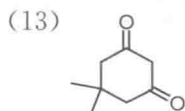
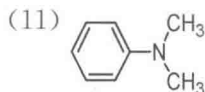
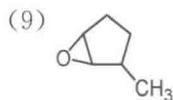
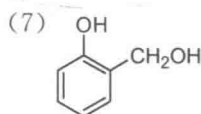
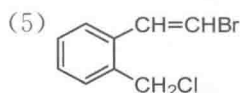
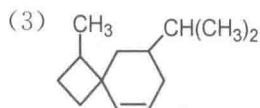
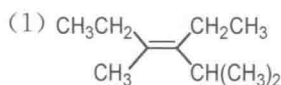
(3) (Z)-2-丁烯-1-醇；

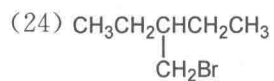
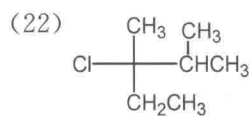
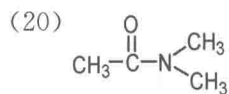
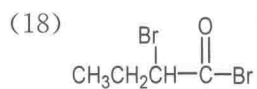
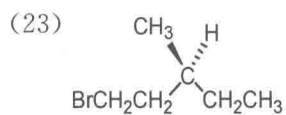
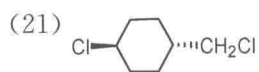
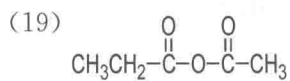
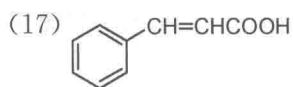
(4) 异丁基叔丁基醚；

(5) 甲基异丁基酮；

(6) 4,4'-二羟基二苯甲酮。

2. 根据结构写出命名：



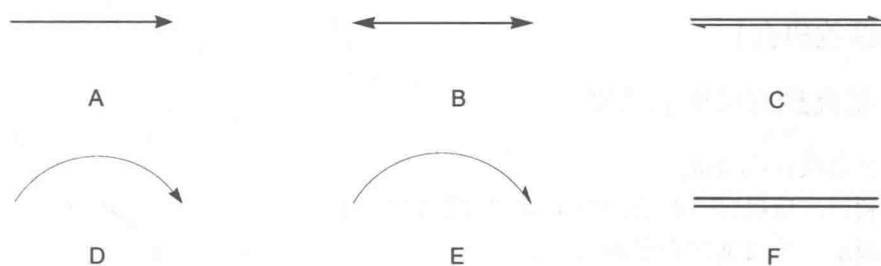


第二章 反应机理及研究方法

有机化学反应机理研究的是反应物通过化学反应变成产物的全过程,也就是说要研究有机反应物分子中原子在反应期间所通过的一系列步骤,从开始到终了的全部动态过程,包括试剂的进攻、反应中间体的形成,直到最后的产物。

研究反应机理的目的是认识在反应过程中,发生反应体系中的原子或原子团在结合位置、次序和结合方式上所发生的变化,以及这种改变的方式和过程。反应进行的途径主要由分子本身的反应性能和进攻试剂的性能以及反应等内外因素决定的。

描述反应机理时常用到的各种箭头和等号,表示如下:



A 用来表示反应进行的趋势,反应方程式不用配平,只写出主要产物即可;B 用来描述共振式的;C 表示反应是可逆的,该箭头两边的物质所含元素和量要相等;D 表示双电子转移,如单键异裂或由于电子转移而形成的新键;E 表示单电子转移,如单键均裂;只有反应是定量的才能用 F,这时的反应式一定要配平。

【有机反应的类型】

一、取代反应

1. 亲核取代反应

- (1) 脂肪卤代烃的水解、醇解、氨解等反应。
- (2) 芳香卤代烃的水解、醇解、氨解等反应。
- (3) 醇的羟基被取代的反应。
- (4) 羧酸衍生物的生成反应。
- (5) 芳香烃硝基、磺酸基被取代的反应。

2. 亲电取代反应

- (1) 芳环上的亲电取代反应。
- (2) 杂环上的亲电取代反应。

- (3) 乃春的插入反应。
- (4) 脂肪族化合物的亲电取代反应。

3. 自由基取代反应

二、加成反应

- (1) 亲电加成反应。
- (2) 亲核加成反应。
- (3) 自由基加成反应。
- (4) 协同加成反应。

三、消除反应

- (1) α -消除反应。
- (2) β -消除反应。
- (3) γ, δ 等远程消除反应。
- (4) 协同消除反应。

【反应机理的研究】

一、研究反应机理的意义

- (1) 在有机合成方面。
- (2) 利用反应机理寻找有机反应规律, 提高学习效率。
- (3) 预示一些可能出现的副反应。
- (4) 设计新的反应。

二、确定反应机理的基本原则

- (1) 反应机理既要简单, 又要能解释全部实验事实。如果有几个机理都能说明全部实验事实, 要选用其中最简要的一个。
- (2) 提出的机理在能量上是合理的。
- (3) 提出的机理在化学上是合理的。
- (4) 机理中包含的基元反应不是单分子反应就是双分子反应。

三、研究反应机理的方法

- (1) 测定产物的结构和组成。
- (2) 测定反应中间体的存在。
- (3) 研究催化剂的作用。
- (4) 同位素标记。
- (5) 立体化学证明。
- (6) 同位素效应。
- (7) 反应的热力学。