

科学版学习指导系列

有机化学

学习指导

冯骏材 陆国元 吴琳 丁孟辛 编著

 科学出版社
www.sciencep.com

内 容 简 介

本书将基础有机化学教学中遇到的比较重要的问题归纳为：有机化合物的命名、有机化合物的异构现象、饱和碳原子上的亲核取代反应、碳碳不饱和键上的加成反应、消去反应、芳环上的取代反应、羰基化合物的亲核反应、重排反应、周环反应、有机合成和常见各类化合物的形成方法等十一个专题，然后按各专题进行较为详细和系统的讨论。讨论基本上围绕基础有机化学的教学要求进行。

本书可供高等院校化学、生物化学、生物、环境科学、医学、药学以及化工等专业的师生阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学学习指导/冯骏材,陆国元,吴琳,丁孟辛编著. —北京:科学出版社,2003

(科学版学习指导系列)

ISBN 7-03-010825-6

I. 有… II. ①冯… ②陆… ③吴… ④丁… III. 有机化学-高等学校-教学参考资料 IV. O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 081526 号

责任编辑:胡华强 王志欣 / 责任校对:陈丽珠

责任印制:安春生 / 封面设计:槐寿明

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

陈海印刷有限责任公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2003年1月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2003年1月第一次印刷 印张:16 1/4

印数:1—5 000 字数:306 000

定价:20.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换(新欣))

前 言

相当长一段时间以来,高等院校的学生在学习有机化学时,往往除各自选用的不同教材外,很难找到有关的中文教学参考资料。而很多学生又十分迫切地希望有适当的教学参考书来帮助自己学习,以巩固在课堂上已学的知识,并通过课外有关的且相对比较集中的参考资料的阅读,来充实和提高自己,以适应各自的需要。我们本着这个目的,在有机化学教学实践的基础上,根据基础有机化学的教学要求,将教学中相对比较集中的重点和难点,归纳为十一个专题,进行了总结性的讨论。由于是以专题形式进行讨论,所以不受教材章节的限制,尽可能使专题有一定系统性。为了避免篇幅过大,本书对结论性内容不再引用大量的数据加以论证,只给出定性分析的结果。所以阅读时,最好结合教材内容,互相补充。

编写这本有机化学教学参考书是我们的初次尝试,由于业务水平有限,因此在选题、内容的取舍和编排等方面,都可能存在不少问题,甚至错误。我们本着交流的目的,作为有机化学教学参考书的尝试,将其整理出版,希望能听到同行和学生的反映和意见,以便再版时修改。我们也恳切希望这本书能起到抛砖引玉的作用,在不久的将来能看到更多、更好的有机化学教学参考书问世,从而共同把有机化学的教学水平提高一步。

作 者

2002年4月于南京大学

目 录

前言

第一章 有机化合物的命名	(1)
一、有机化合物命名法概述.....	(1)
二、系统命名法的基本原则.....	(5)
三、各类有机化合物的命名.....	(10)
四、构型异构体的命名和构型的标记.....	(18)
五、天然化合物的命名.....	(24)
六、中文系统命名法和英文系统命名法.....	(28)
第二章 有机化合物的异构现象	(30)
一、碳原子价键的方向性.....	(31)
二、构造异构.....	(31)
三、立体异构.....	(35)
四、碳环化合物的顺反异构和旋光异构.....	(41)
五、手性化合物构型的命名.....	(43)
六、构象异构.....	(47)
七、构象与旋光性.....	(51)
第三章 饱和碳原子上的亲核取代反应	(53)
一、常见的亲核试剂和离去基团.....	(53)
二、亲核取代反应机理.....	(54)
第四章 碳碳不饱和键上的加成反应	(65)
一、碳碳不饱和键的结构.....	(65)
二、碳碳不饱和键的亲电加成反应.....	(66)
三、碳碳不饱和键的其他加成反应.....	(76)
第五章 消去反应	(84)
一、离子型 β -消去反应的机理.....	(84)
二、影响 β -消去反应的因素.....	(87)
三、 β -消去反应的方向.....	(89)
四、消去反应与亲核取代反应的竞争.....	(93)
五、E2 反应的立体化学.....	(94)
六、热消去反应.....	(97)

第六章 芳环上的取代反应 ·····	(101)
一、苯的结构、休克尔规则与芳性·····	(101)
二、芳环上的亲电取代反应·····	(102)
三、芳环上的亲核取代反应·····	(109)
四、芳环上自由基取代反应·····	(113)
第七章 羰基化合物的亲核反应 ·····	(115)
一、醛酮类羰基化合物的性质与亲核反应·····	(115)
二、羧酸及其衍生物中羰基的性质与亲核反应·····	(127)
三、醛酮羰基与羧酸及其衍生物羰基的性质比较·····	(141)
第八章 重排反应 ·····	(144)
一、从碳原子到碳原子的亲核重排反应·····	(145)
二、从碳原子到杂原子(N,O)的亲核重排·····	(152)
三、1,2-亲核重排的立体化学·····	(155)
四、亲电重排反应·····	(158)
五、 σ 键迁移重排反应·····	(160)
六、芳环上的重排反应·····	(166)
第九章 周环反应 ·····	(170)
一、周环反应理论简介·····	(170)
二、电环化反应·····	(172)
三、环加成反应·····	(177)
四、 σ -迁移反应·····	(181)
第十章 有机合成 ·····	(185)
一、碳链的增长和缩短·····	(185)
二、成环和开环·····	(188)
三、官能团的导入、转入和除去·····	(191)
四、官能团的保护·····	(195)
五、双官能团的同时形成·····	(198)
六、化学选择性·····	(200)
七、构型的控制·····	(206)
八、逆向合成分析的基本概念·····	(209)
九、单官能团和双官能团化合物的变换·····	(216)
十、脂环化合物的变换·····	(228)
十一、芳香族化合物的变换·····	(229)
十二、立体选择性控制·····	(232)
十三、合成战略·····	(233)

第十一章 常见各类化合物的形成方法(小结)·····	(240)
转变成烷基的反应·····	(240)
烯键的形成·····	(240)
卤化物的形成·····	(241)
醇的形成·····	(242)
酚的形成·····	(244)
醚的形成·····	(244)
醛基的形成·····	(245)
酮的形成·····	(246)
羧酸的形成·····	(247)
酯的形成·····	(248)
酰胺的形成·····	(248)
酸酐的形成·····	(248)
腈的形成·····	(249)
胺的形成·····	(249)

第一章 有机化物的命名

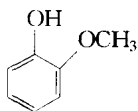
有机化合物的结构复杂,种类繁多,数目庞大,目前已知的有机化合物已有2200万之多,并且新的有机化合物还在不断被发现和合成。因此掌握有机化合物的命名方法极为重要,它是学习和研究有机化学的基础,也是和他人交流的统一语言和工具。

一、有机化合物命名法概述

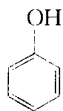
1. 有机化合物的俗名

在有机化学发展的初期,人们对发现的少数有机化合物只有一些表面的认识,因而人们根据它们的来源或性质来命名有机化合物。例如:甲酸最初是蒸馏蚂蚁得到的,因而甲酸俗称蚁酸;乙醇是粮食发酵生成的“酒”的主要成分,因而乙醇俗称酒精;当用葡萄发酵酿酒时,存在于葡萄中的2,3-二羟基丁二酸单钾盐结晶析出,坚硬如石,被称为酒石,因而2,3-二羟基丁二酸俗称酒石酸。

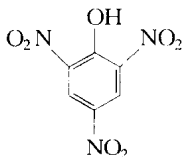
许多有机化合物的俗名沿用至今,为人们熟悉并广泛使用。例如:



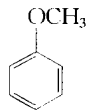
愈创木酚



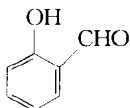
石炭酸



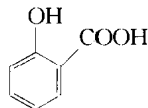
苦味酸



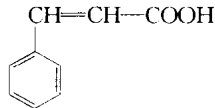
大茴香醚



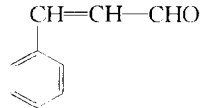
水杨醛



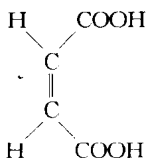
水杨酸



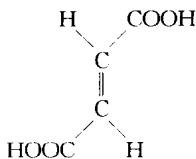
肉桂酸



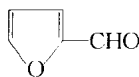
肉桂醛



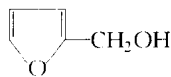
马来酸



富马酸



糠醛



糠醇

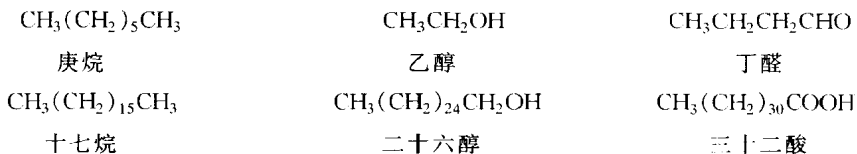


2. 普通命名法

随着有机化学的发展,人们发现的有机化合物逐渐增多,对它们的认识也由性质深入到构造,从而产生了根据构造来命名有机化合物的普通命名法。普通命名法的基本原则如下。

(1) 碳原子数目的表示

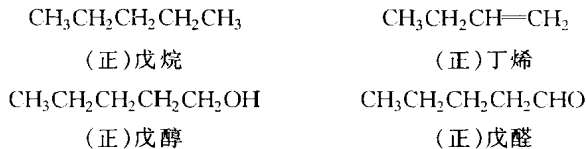
对于含有 1~10 个碳原子的有机化合物,用天干名称甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸等来表示所含有的碳原子数目。对于含有 10 个以上碳原子的有机化合物则用汉文数字十一、十二、十三、……来表示所含的碳原子数目。在天干名称或汉文数字后加上该有机化合物的类名,便构成了普通命名法的名称。例如:



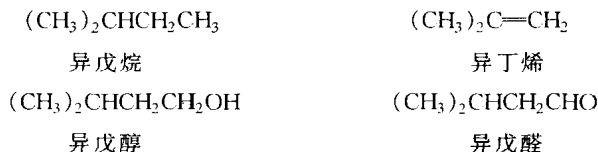
(2) 构造异构体的普通命名

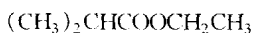
在普通命名法中,用正、异、新、伯、仲、叔、季来命名碳链异构体。

直链烃或官能团位于链端的直链有机化合物分别命名为正某烃或正某某。在不会误解时,“正”字常可省略。例如:

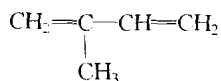


具有 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ —末端结构并没有其他支链的直链烃或官能团位于另一链端的有机化合物分别称为异某烃或异某某。例如:



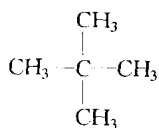


异丁酸乙酯

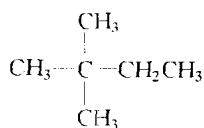


异戊二烯

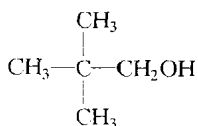
具有 $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ -链端结构的含五六个碳原子的脂肪族化合物命名为新某烃或新某某。例如：



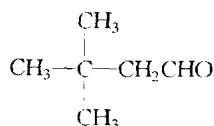
新戊烷



新己烷

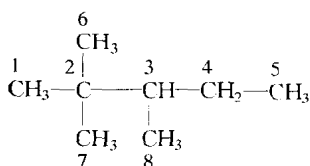


新戊醇



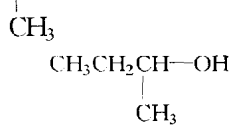
新己醛

在普通命名法中,把只与另一个碳原子相连的碳原子叫做伯碳原子,把与两个、三个或四个碳原子相连的碳原子分别叫做仲、叔和季碳原子。例如：

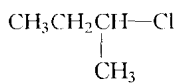


其中 C_1 、 C_5 、 C_6 、 C_7 和 C_8 为伯碳原子; C_4 为仲碳原子; C_3 为叔碳原子; C_2 为季碳原子。羟基(或卤素)与伯、仲、叔碳相连的醇(或卤代烃)分别称为伯醇(或伯卤代烃)、仲醇(或仲卤代烃)、叔醇(或叔卤代烃)。

具有 $\text{CH}_3\text{CH}_2\cdots\text{CH}-\text{OH}(\text{X})$ 结构的醇或卤代烃命名为仲某醇或仲某基卤。例如：

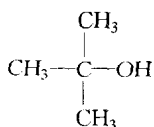


仲丁醇

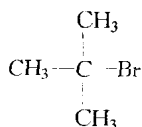


仲丁基氯

具有 $\text{CH}_3\cdots\text{C}-\text{OH}(\text{X})$ 结构的醇或卤代烃命名为叔某醇或叔某基卤。例如：



叔丁醇

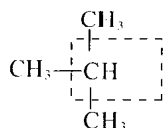


叔丁基溴

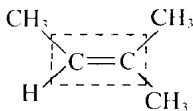
普通命名法只能命名少数结构简单的有机化合物。必须指出,伯、仲、叔、季也用在胺类化合物的类名上。氮原子只与一个烃基相连的胺称为伯胺;氮原子与二个、三个烃基相连的胺分别称为仲胺和叔胺;氮原子与四个烃基相连的称为季铵盐或季铵碱。例如: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, 正丁胺(伯胺); $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2$, 异丙胺(伯胺); $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$, 二丁(基)胺(仲胺); $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$, 三丁胺(叔胺); $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}^+\text{I}^-$, 四丁基碘化铵(季铵盐); $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}^+\text{OH}^-$, 四丁基氢氧化铵(季铵碱)。

3. 衍生物命名法

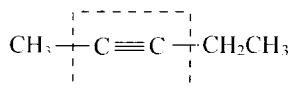
衍生物命名法也是按分子的构造的命名法。它以碳原子数目最少的烃或最简单的单官能团化合物为母体,把与其相连的其他原子或基团当作母体的取代基。例如:



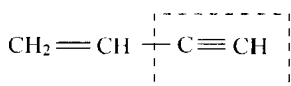
三甲基甲烷



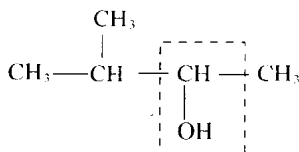
三甲基乙烯



甲基乙基乙炔



乙烯基乙炔



甲基异丙基甲醇

衍生物命名法虽能表示出分子的构造,但仍不适合结构复杂的化合物的命名。目前书刊中已很少使用。

4. 系统命名法

为了制定系统性强、应用范围更广的命名法,1892年一些化学家在日内瓦集会,拟定了一种系统的有机化合物命名法。此后经过国际纯粹化学和应用化学联合会(International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC)的多次修订(最近一次在1979年),其基本原则已普遍为各国采用。中国化学会根据IUPAC的命名原则,同时沿用普通命名法中的基本名称,结合我国文字的特点,制定了中国的系统命名法,正式出版了《有机化学命名原则》(北京:科学出版社,1980)。

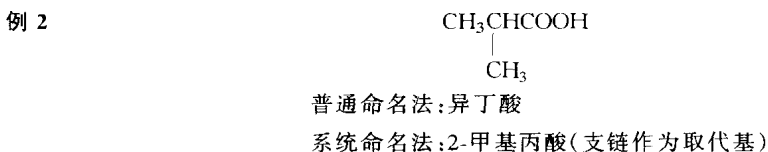
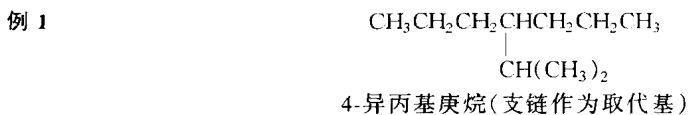
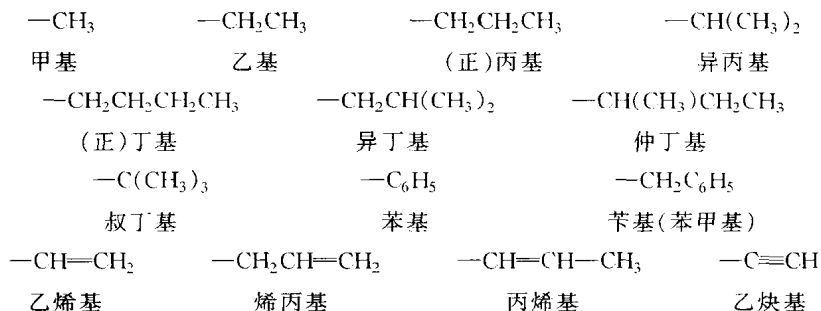
系统命名法是目前最完善和统一的命名法,根据一个化合物的系统名称,只能写出一个化合物的结构,反之根据一个化合物的结构也只能有一个化合物的系统名称。因此必须严格遵循所有的命名规则,即使标点符号也不得忽略或变动。

二、系统命名法的基本原则

1. 母体碳原子数目的表示和烃基的名称

直链化合物的系统命名法与普通命名法相同。有支链的化合物当作直链化合物(母体)的取代物来命名。

烃分子碳原子上去掉一个氢原子生成的基团叫做烃基。在系统命名法中,简单的烃基(支链)作为母体的取代基。常见的烃基沿用普通命名法的相应的名称。例如:



2. 选择主官能团的原则

命名含有两各或两个以上多官能团化合物时,首先要确定主官能团。将主官能团作为母体,把其他的官能团作为取代基。选择主官能团的优先次序和它们的母体名或取代基名见表 1-1。 $-\text{X}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{NO}$ 只能作取代基而不构成母体。

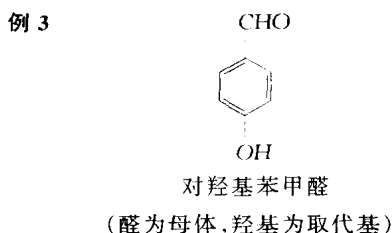
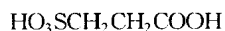


表 1-1 主官能团的优先次序及母体和取代基的名称

优先次序	基团	母体名	取代基名
1	—COOH	羧酸	羧基
2	—SO ₃ H	磺酸	磺基
3	—COOR	酯	烃氧羰基
4	—COX	酰卤	卤甲酰基
5	—CONH ₂	酰胺	氨基甲酰基
6	—CN	腈	氰基
7	—CHO	醛	甲酰基
8	—C=O	酮	酮基, 氧代
9	—OH	醇	羟基
10	—NH ₂	胺	氨基
11	—O—R	醚	烃氧基
12	—C≡C—	炔	炔基
13	—CH=CH—	烯	烯基
14	—R		烃基
	—X		卤素
	—NO ₂		硝基
	—NO		亚硝基

例 5

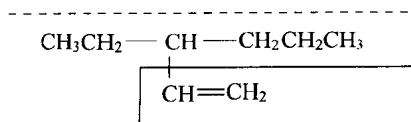


3-磺基丙酸(羧酸为母体,磺基为取代基)

3. 选择主链的原则

对于脂链化合物,首先选择含主官能团和其他官能团最多的最长碳链为主链,若有等长的两条碳链,则应选择取代基最多的碳链为主链(标有实线的碳链为主链)。

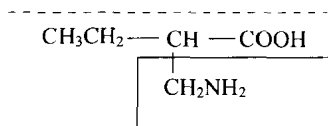
例 6



3-乙基-1-己烯

虽然两条碳链有相同数目的碳原子,但虚线标记的碳链不含有官能团,因而它不是主链。

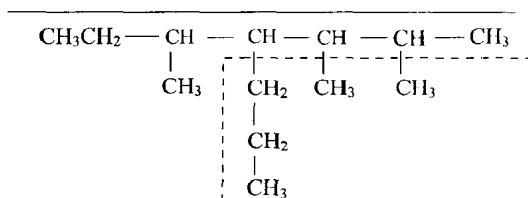
例 7



2-乙基-3-氨基丙酸

虚线标记的碳链虽然比实线长,但后者含有两个官能团,因而后者为主链。

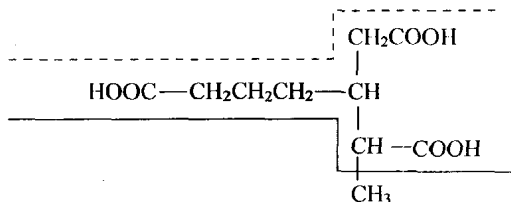
例 8



2,3,5-三甲基-4-丙基庚烷

有两条等长的最长碳链,但实线标记的碳链上的支链数目(4个)多于虚线标记的碳链(3个),因而前者为主链。

例 9



2-甲基-3-羧甲基庚二酸

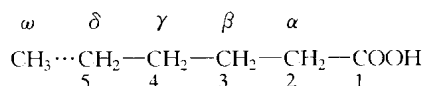
实线和虚线标记的碳链都是含两个羧基的最长碳链,但前者含有二个取代基,后者只含一个取代基,因而前者为主链。

4. 位次编号原则

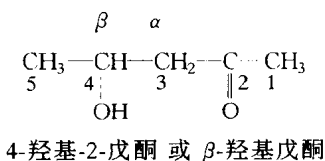
(1) 主官能团的位次编号

主链碳原子用阿拉伯数字或希腊字母编号。编号的原则是从距主官能团最近的一端开始,使主官能团的位次编号最小。若主官能团为含有一个碳原子的官能团($-\text{COOH}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{COOX}$ 、 $-\text{CN}$ 等),则该碳原子的编号为1。如用希腊字母编号,则从主官能团的相邻碳原子起,分别用 α 、 β 、 γ 、 \dots 字母表示,末

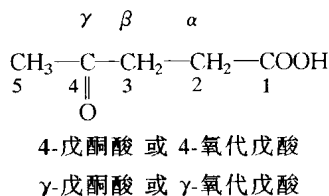
端碳原子用 ω 表示。例如：



例 10



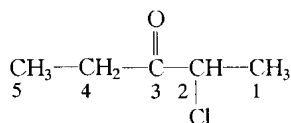
例 11



(2) 取代基的位次编号

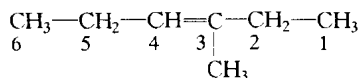
给含有官能团和取代基的主链编号时,首先使主官能团的位次编号最小,如有两种可能,取代基位次编号最小者为正确编号。

例 12



2-氯-3-戊酮(不是 4-氯-3-戊酮)

例 13

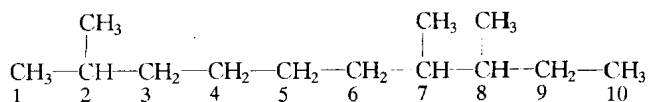


3-甲基-3-己烯(不是 4-甲基-3-己烯)

(3) 最低系列原则

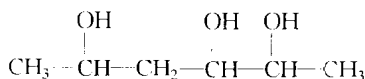
给多官能团及多取代基的碳链编号时,如有几种可能的编号系列,则应顺次逐项比较各系列的不同位次,最先遇到的位次最小编号者为最低系列编号。具有最低系列编号者为正确的编号。

例 14



2,7,8-三甲基癸烷(不是 3,4,9-三甲基癸烷)

例 15

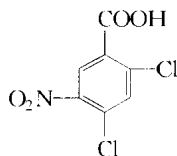


2,3,5-己三醇(不是 2,4,5-己三醇)

(4) 碳环编号原则

命名单碳环化合物时,碳环碳原子的编号原则与脂链化合物类似。

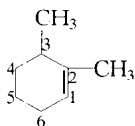
例 16



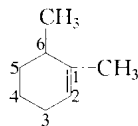
5-硝基-2,4-二氯苯甲酸(不是 3-硝基-4,6-二氯苯甲酸)

两个编号系列中三个取代基的编号为 2,4,5 和 3,4,6,因此前者为最低系列,是正确的编号。

例 17



错误编号



正确编号

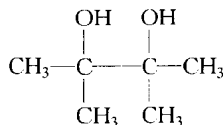
从两个不同方向编号,都使烯键的编号最小,但前者的两个甲基的位次为 2,3,后者为 1,6,因此后者为正确编号。该化合物的名称为 1,6-二甲基-1-环己烯,而不是 2,3-二甲基-1-环己烯。

5. 书写名称的原则

(1) 把取代基的位次和名称写主官能团的位次和名称之前,阿位伯数字或希腊字母与汉字之间用半字线隔开。例如 α -羟基丙酸,3-氯-1-丙醇。含碳原子的母体官能团(如 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{CN}$ 等)的位次编号总是 1,书写系统名称时可以省略。

(2) 如果母体碳架上连有几个相同的官能团或取代基,要合并写出,用汉文数字表示其数目,但其位次编号不能省略,且要用逗号隔开。

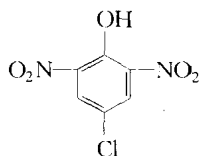
例 18



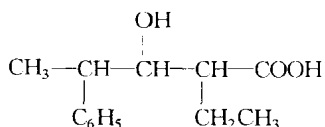
2,3-二甲基-2,3-丁二醇

(3) 如果母体碳架上有几个取代基,则应按次序规则列出,较优基团在后(次序规则稍后讨论)。

例 19

2,6-二硝基-4-氯苯酚(—Cl>—NO₂)

例 20

2-乙基-4-苯基-3-羟基戊酸(—OH>—C₆H₅>—CH₂CH₃)

三、各类有机化合物的命名

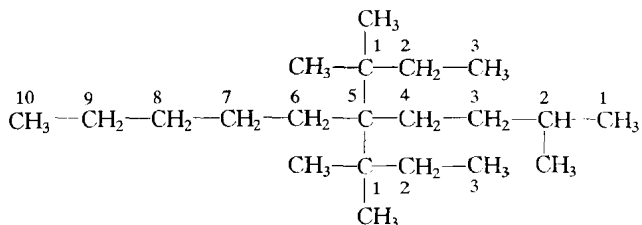
本节仅对容易混淆或需提起注意的系统命名问题给予说明。

1. 烃类的命名

(1) 烷烃

在烷烃的命名中,如果分子的支链上还有取代基,则应从与主链相连的碳原子开始,对支链的碳原子再一次编号,用来表示支链上的取代基的位次。被取代的支链的全名可放在括号中,也可以用带撇的数字来标明取代基在支链上的位次。

例 21

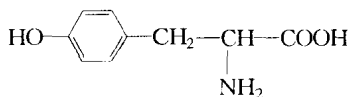


用括号而不用带撇的数字:2-甲基-5,5-二(1,1-二甲基丙基)癸烷

用带撇的数字而不用括号:2-甲基-5,5-二-1',1''-二甲基丙基癸烷

对于支链上含有取代基的其他各类有机化合物,按类似的形式表示被取代了的支链。

例 22



3-(4-羟基苯基)-2-氨基丙酸
或 3-4'-羟基苯基-2-氨基丙酸(酪氨酸)

