

科学版学习指导系列

有机化学

学习及解题指导

(第二版)

华北、东北等十所高等院校 编

冯金城 郭生 主编

- ◆ 简述基本概念与原理
- ◆ 精选高等学校典型试题
- ◆ 传授解题思路与技巧
- ◆ 课程学习与考研复习的理想读物



科学出版社

www.sciencep.com

科学版学习指导系列

有机化学学习及解题指导

(第二版)

华北、东北等十所高等院校 编

冯金城 郭 生 主编

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书根据教育部化学专业和应用化学专业的“基本培养规格和教学基本要求”([1992]3)及“高等师范院校有机化学考试大纲”的要求进行修订,旨在探索有机化学教与学统一的新思路。

本书首先介绍有机化合物的命名及异构体的书写、有机化合物的基本概念及物理性质,然后介绍有机化合物的基本反应、有机反应机理、有机化合物的结构推断、有机化合物的分离与鉴别、有机合成。全书注重知识点提升的同时,刻意筛选了具有典型意义与一定难度的大量习题,以满足不同层次读者的需要。

本书可用作综合类、师范类院校有机化学专业的本科生教材或参考书,也可用作工、农、林、医等院校相关专业的本科生、专科生学好有机化学的重点参考书。对于将要参加硕士生有机化学入学考试的准备者来说,本书更具有明显的独到之处与提升、指导作用。

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.—2版.北京:科学出版社,2005

(科学版学习指导系列)

ISBN 7-03-015023-6

I. 有… II. ①冯… ②郭… III. 有机化学-师范大学-教学参考资料
IV. O 62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 011426 号

责任编辑:胡华强 杨向萍 吴伶伶/责任校对:刘小梅

责任印制:安春生/封面设计:王 浩

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>

新 蕾 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

1999 年 9 月第 一 版 开本:135(720×1000)

2005 年 6 月第 二 版 印张:27 1/2

2005 年 6 月第五次印刷 字数:529 000

印数:9 101—13 100

定价:34.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

第二版前言

“做题是学好有机化学的唯一途径,别无其他捷径可寻”,这是国内外有机化学教学同行一致认同的观点。但遗憾的是,现国内外尚无任何一书与此观点相一致,基于此,我们结合全国高师有机化学标准试题库的研建编写了本书的第一版,旨在探索通过做题来完成有机化学“教与学”统一的新思路。

在本书第一版问世6年来的实践过程中,读者们指出书中诸多不足与错误,为此我们在第二版中逐一进行了斟正。

另外,我们基本保留了原书的体系,注重知识点的更新与提升,删减了与相关教材重复的内容,对个别章节进行合并、精简与重新编写,刻意增加了典型习题的量与难度,以期能够满足近年来国内有机化学教学发生的变化及不同层次学生的学习之需。

“体系独特、内容捷简、题目丰富、知识点全面”是本书的追求所在。

应该指出的是,答案仅供读者评价与检测自己学习之用。在实际教学过程中,我们发现很多学生习惯于解题时“不加思索就忙于看答案”的做法,进而忽略了“做题”的本来功能。做题形式上是检测你对某知识点的掌握情况,但恰恰是,也仅仅是只有通过“做题”才能够使你的思维能力在学习过程中得以充分锻造与锤炼,进而获得思维能力潜移默化的提高与升华。这才是我们在学习过程中所追求的,也是做题的本来功能。显然,仅当你面对题目“百思不解”而又“背水一战”遇挫或模棱两可之后,再来参阅相关答案,方可在不失做题意义的同时,享受做题带给你的愉悦与满足。

书后附有模拟试卷,其中A卷为上学期模拟试卷,B卷为下学期模拟试卷,I(A)内容到醇、酚、醚;II(A)到醛、酮。

参加本书编写工作的人员基本上是参加第一版编写的老师,本书初稿由天津师范大学的冯金城教授、烟台大学的郭生教授定稿。对参加第一版编写而此次修订时无法联系到的少数几位老师表示歉意。此外,陈煦教授和于海龙同志通读了第二版初稿并提出多处修改意见;孙永祺、马恩忠、马小芳、周建国、郭慧子等同志参加了题目的测试工作;严丽如、冯文博同志完成了书稿的抄写与打印工作;在本书的修订过程中,科学出版社给予了我们有益的启示与支持,在此我们一并谨致深深的谢意。

囿于本书的篇幅与我们的学识,书中的不妥与错误在所难免,尚请读者批评指正。

编者

2005年5月

第一版前言

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的不深入,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

第二版前言

第一版前言

第 1 章 有机化合物的命名及异构体的书写	1
1.1 有机化合物的命名	1
1.2 有机化合物异构体的书写	17
第 2 章 有机化合物的基本概念及物理性质	26
2.1 反应活性中间体的稳定性	26
2.2 化学反应速率	28
2.3 芳香性	32
2.4 酸碱性	35
2.5 有关化合物物理性质的问题	42
2.6 有关立体异构的问题	45
第 3 章 有机化合物的基本反应	62
3.1 烷烃的取代反应	62
3.2 烯烃的反应	63
3.3 炔烃和二烯烃的反应	67
3.4 芳烃的反应	70
3.5 卤代烃的反应	76
3.6 醇、酚、醚及卡宾的反应	81
3.7 醛和酮的反应	92
3.8 羧酸及其衍生物的反应	109
3.9 含氮化合物的反应和重排反应	117
3.10 周环反应	134
3.11 杂环化合物的反应	137
3.12 糖的反应	141
3.13 氨基酸的反应	143
第 4 章 有机反应机理	145
4.1 自由基机理	146
4.2 碳正离子机理	148
4.3 碳负离子机理	154

第 5 章 有机化合物的结构推断	166
5.1 根据分子式确定化合物的不饱和程度	166
5.2 根据特征化学反应推测结构	168
5.3 根据定量分析数据推测结构	170
5.4 根据降解产物对未知物进行剖析	171
5.5 根据波谱数据及谱图确定分子结构	172
5.6 波谱法与经典化学法的综合解析	175
5.7 碳-13 核磁共振简介	177
第 6 章 有机化合物的分离与鉴别	209
6.1 有机混合物的分离	209
6.2 有机物的化学鉴别	212
6.3 利用波谱方法对化合物的鉴别	219
6.4 鉴别题的表述方法	224
第 7 章 有机合成	227
7.1 逆向合成分析方法简介	227
7.2 合成中常用的导向基、堵塞基、保护基	245
7.3 碳链的增长和减少	250
7.4 环状碳骨架的建造	257
模拟试卷	272
有机化学模拟试卷 I (A)	272
有机化学模拟试卷 I (B)	277
有机化学模拟试卷 II (A)	282
有机化学模拟试卷 II (B)	287
参考答案	293
参考文献	432

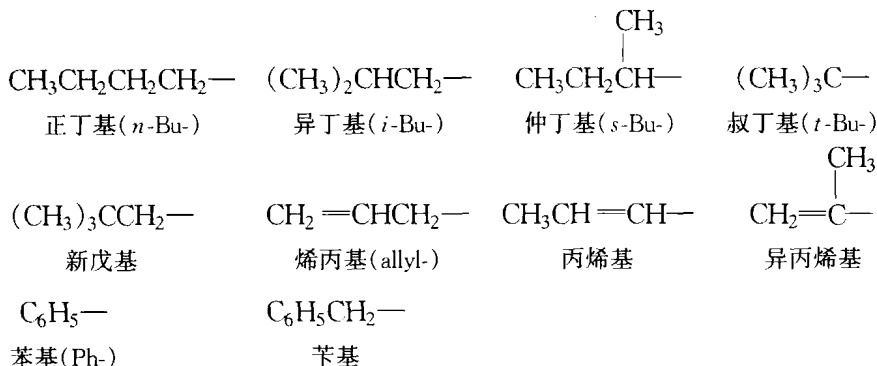
第 1 章 有机化合物的命名及异构体的书写

1.1 有机化合物的命名

学习有机化学遇到的第一个问题是有机化合物的命名。有机物种类繁多、数量庞大,目前已发现的化合物有 2200 多万种,且新的化合物不断出现。因此,给有机物一个统一的名称十分必要。在有机化学发展的初期,由于人们对化合物结构认识还不十分全面,只能根据化合物的来源或表观的现象命名,即“俗名”,后来又建立了普通命名法。但这两种方法仅限于少数的化合物,对大量结构复杂的化合物不能适应。因此,1892 年以来建立的系统命名法(IUPAC)以及后来经多次修改和补充的这种方法是目前最常用的方法。我国在 IUPAC 法的基础上,根据我国的文字特点,建立了《有机化合物的命名原则》(1980),简称 CCS 法。现将这几种方法的特点及区别简述如下。

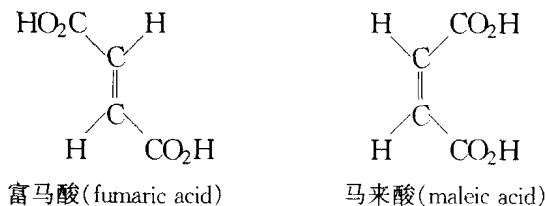
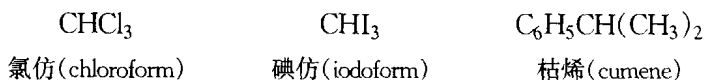
1.1.1 普通命名法和俗名的特点与局限

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,它只适用于简单结构的化合物。例如,某些烷烃的异构体,用正、异、新三个字区分不同的异构,显然不能适用于复杂结构。但它对某些化合物的命名还是十分方便的,如 $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$ (叔丁基溴)、 $(\text{CH}_3)_4\text{C}$ (新戊烷);系统命名则要复杂些,分别为 2-甲基-2-溴丙烷和 2,2-二甲基丙烷。用普通命名法命名,要熟知某些常用的烃基名称。例如

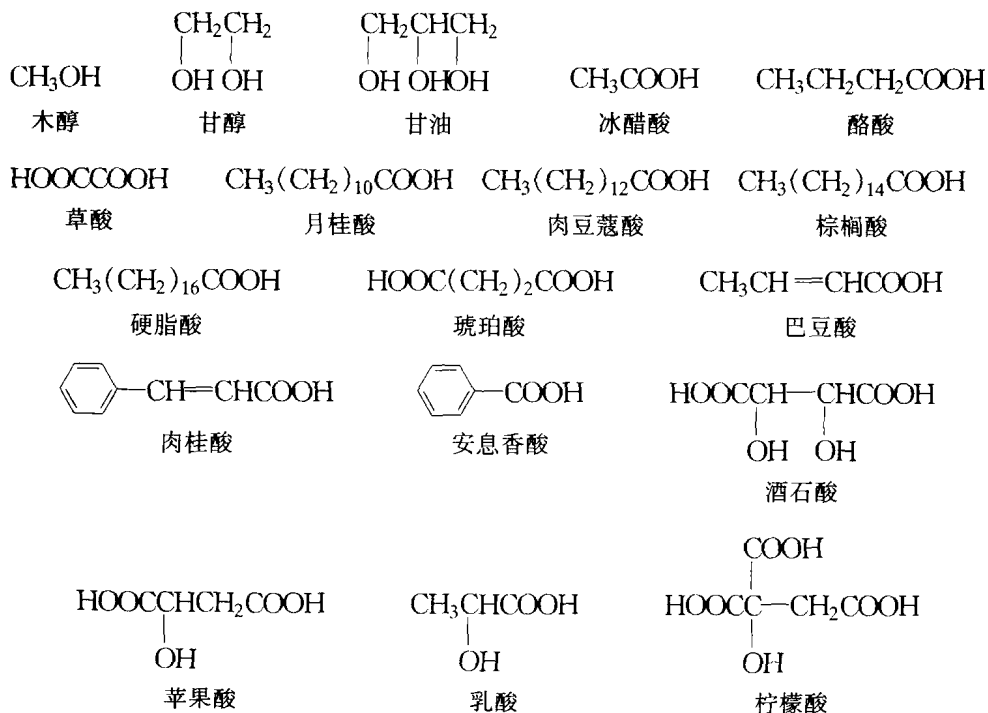


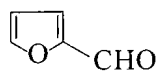
对某些新发现的化合物,由于它的结构当时无法确定,化学工作者常常根据这些化合物的来源、制法、性质或采用人名等加以命名。所以,这些名称又称俗名(trivial name)。例如,甲酸最早是取蚂蚁蒸馏而得,在拉丁文中蚂蚁是 formica,因此,甲酸的俗名为 formic acid(蚁酸);金刚烷(adamantane)则取自其结构与金刚石相似。如果按照 IUPAC 法命名为:三环[3.3.1.1^{3,7}]癸烷,显然这个命名太冗长了,用起来不方便。尽管俗名与其结构联系不紧密,但目前在一些系统命名的母体中仍然采用一些俗名或音译名,如羧酸、氨基酸、糖、稠环芳烃及杂环化合物。

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)。

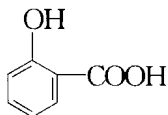


以上名称按英文译音或半译音而成。

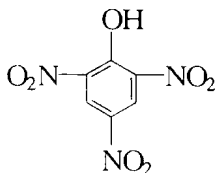




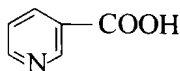
糠醛



水杨酸



苦味酸

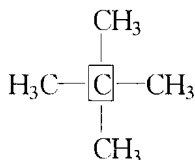


烟酸

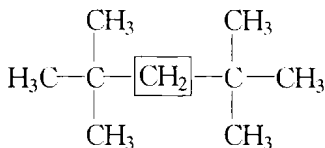
以上名称采用来源名或性质特征。

1.1.2 衍生物命名法的特征

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以最简单的一个化合物作为母体,其他部分均看成这一母体的衍生基。以烷烃为例,甲烷为母体,其他碳架看成取代甲烷氢而成的取代基。这种命名的关键是要选择好中心碳原子,一般应是结构中级数最高或对称性最好的碳原子为母体。例如

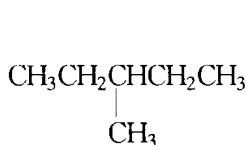


四甲基甲烷

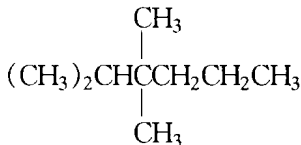


二叔丁基甲烷

如果有不同的取代基,按照次序规则,由小到大顺序列出。例如

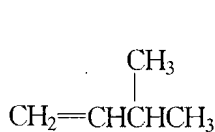


甲基二乙基甲烷

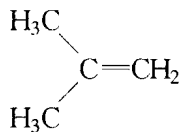


二甲基丙基异丙基甲烷

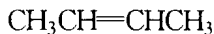
其他有机物也按此种方式命名。例如



异丙基乙烯

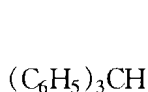


不对称二甲基乙烯

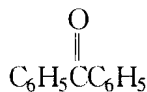


对称二甲基乙烯

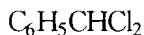
这种命名虽然能清楚表明分子的结构特征,但仍不能适用于结构复杂的化合物。目前已很少使用。但一些简单化合物的这种命名仍一直沿用。例如



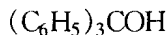
三苯甲烷



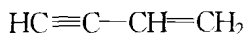
二苯酮



苯二氯甲烷



三苯甲醇



乙烯基乙炔



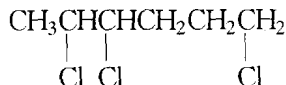
苯乙烯

1.1.3 系统命名法注意的问题

系统命名法是一种应用范围更广泛的命名法,根据命名原则,一个化合物只能用一种名称表示,同样,一个化合物的结构也只能有一种名称。系统命名法对取代基、编号、官能团的确定等都进行了严格的规定,在学习中必须认真掌握。现将容易出现的问题归纳如下。

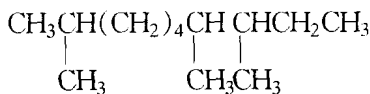
1. 关于取代基的位次编号

对于链烃、对称环烃及其它们的衍生物,如果有几种编号的可能时,应采用“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,则应逐项比较各系列的不同位次,最先遇到的位次最小者,定为“最低序列”。例如



1,4,5-三氯己烷

不叫 2,3,6-三氯己烷



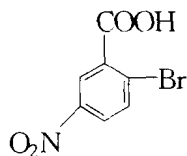
2,7,8-三甲基癸烷

不叫 3,4,9-三甲基癸烷(取消代数之和)



1,5-二甲基环己烯

不叫 2,4-二甲基环己烯

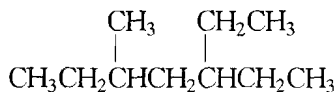


5-硝基-2-溴苯甲酸

不叫 3-硝基-6-溴苯甲酸

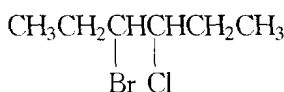
2. 关于支链和取代基的列出顺序

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排列。这在西文中十分方便,但在中文中不太适用。因此,在 CCS 法中规定: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。例如



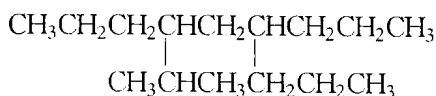
3-甲基-5-乙基庚烷(CCS法)

3-ethyl-5-methylheptane(IUPAC法)



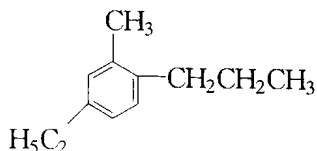
3-氯-4-溴己烷(CCS法)

3-bromo-4-chlorohexane(IUPAC法)

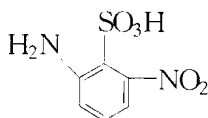


4-丙基-6-异丙基壬烷(CCS法)

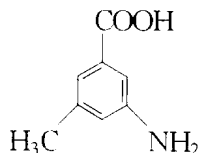
4-isopropyl-6-propylnonane(IUPAC法)



1-甲基-5-乙基-2-丙基苯



2-氨基-6-硝基苯磺酸



3-甲基-5-氨基苯甲酸

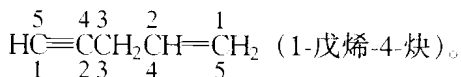
3. 双、叁键同时存在时化合物的编号

当一个化合物中同时出现双键和叁键时,就会有两种不同的结构:一种是双键和叁键处于不同位次,如

$$\begin{array}{ccccccc} 5 & 4 & 3 & 2 & 1 \\ \text{CH}_3 & \text{CH} & = & \text{CH} & - & \text{C} & \equiv & \text{CH} \\ 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \end{array}$$

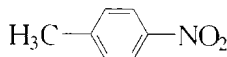
应按最低系列原则,取叁、双键具有最小位次的编号,命名为3-戊烯-1-炔,而不是2-戊烯-4-炔。

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,如

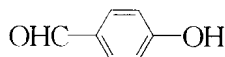
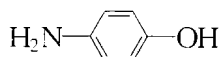
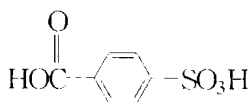


4. 多官能团化合物的命名

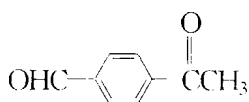
对化合物中出现两个或两个以上的官能团时,要确定官能团的主次,选择主官能团为母体,次官能团作为取代基。确定主次官能团应按优先次序进行(表1-1)。例如



对硝基甲苯

对羟基苯甲醛
(—CHO 优先于—OH)对氨基苯酚
(—OH 优先于—NH2)

对磺酸基苯甲酸



对乙酰基苯甲酸

表 1-1 主次官能团的优先次序

优先次序	基团	母体名称	取代基团
1	$-\text{CO}_2\text{H}$	羧酸	羧基
2	$-\text{SO}_3\text{H}$	磺酸	磺基
3	$-\text{COOR}$	酯	烷氧羰基
4	$-\text{COX}$	酰卤	卤甲酰基
5	$-\text{CONH}_2$	酰胺	氨基甲酰基
6	$-\text{CN}$	腈	氰基
7	$-\text{CHO}$	醛	甲酰基
8	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$	酮	酮基, 氧代
9	$-\text{OH}$	醇	羟基
10	$-\text{NH}_2$	胺	氨基
11	$-\text{OR}$	醚	烷氧基
12	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	炔	炔基
13	$-\text{CH}=\text{CH}-$	烯	烯基
14	$-\text{R}$		烷基
15 ¹⁾	$-\text{X}$		卤素
	$-\text{NO}_2$		硝基
	$-\text{NO}$		亚硝基

1) $-\text{X}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{NO}$ 没有母体名称, 只能看成取代基。

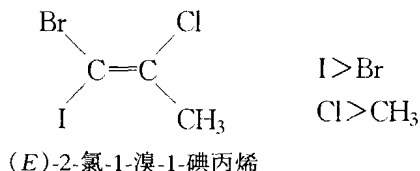
1.1.4 立体异构体的命名

上述几种命名中, 只涉及构造异构体的命名。除构造异构体外, 还有立体异构体, 立体异构包括构型异构(顺反异构和对映异构)和构象异构。

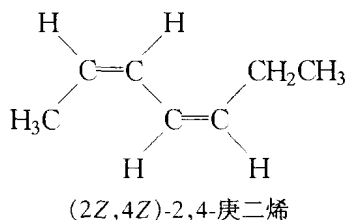
1. 顺反异构

(1) 含有双键的顺反异构体的命名

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, 而且对于某些不能用顺反法确定的构型也能加以区分。 Z/E 法的主要依据是比较双键两端各自连接的取代基的大小, 按照次序规则加以比较。凡次序在前的两个原子团处于双键同一侧, 标记为 Z 型; 在双键异侧的标记为 E 型。例如

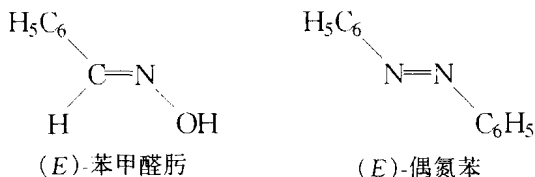


若化合物含有两个双键,并同时具有顺反异构时,还要将每个双键构型的位次标注上,其顺序按递增排列,化合物的全称放在后面。例如

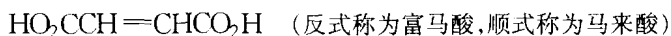


含有 $C=N$ 、 $N=N$ 双键具有顺反异构体的化合物与 $C=C$ 双键方法相同。

例如



要注意有些具有顺反异构体的化合物,它的俗名就表示了它的构型特征。例如

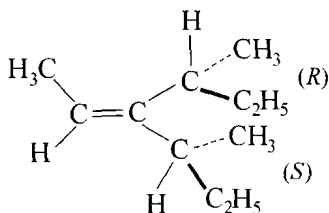


丁烯二酸



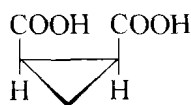
2-丁烯酸

对双键碳原子上连有相同手性基团时,次序规则定为 $R > S$ 。例如

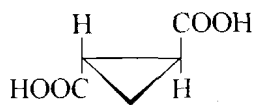


(2) 单环化合物的命名

单环化合物上若有两个位置存在取代基时,可存在顺反异构。例如

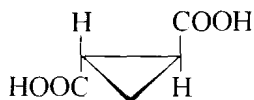


顺环丙烷二甲酸

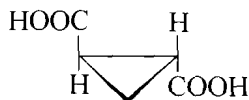


反环丙烷二甲酸

这里需要注意的是,反式异构体还具有旋光特征,区别旋光异构,还必须用 R, S 标记。



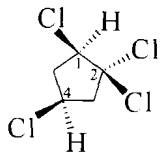
(S,S)-环丙烷二甲酸



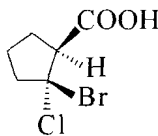
(R,R)-环丙烷二甲酸

单环上若存在两个以上的取代基时,则选择一个参照基团,以确定与其他基团的立体化学关系。

命名时选择环上最低位次的取代基为参照基团,在该基团位次编号前加一个r(reference)字,其他基团的位次前用顺或反表示与参照基团的顺反关系。最后写上单环化合物的名称。例如



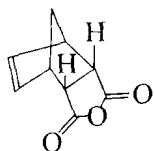
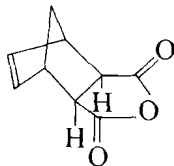
r-1,反-2,顺-4-三氯环戊烷



r-1,顺-2-溴,反-2-氯环戊烷甲酸

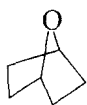
(3) 桥环化合物的内-外型的标定

Diels-Alder 反应是空间定向性很强的加成反应,其产物有两种立体异构体。如环戊二烯与顺丁烯二酐的加成反应有两种空间取向,一种生成内型(*endo*)加成物,另一种生成外型(*exo*)加成物。

内型加成物
(*endo*)外型加成物
(*exo*)

这种立体异构体的区别是:若桥上的原子或基团与主桥在异侧的构型为内式(*endo*),则在同侧的为外式(*exo*)。

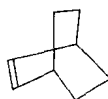
主桥的确定可按以下规则选择:①桥含杂原子;②桥含较少原子;③饱和的桥;④桥所带的取代基的数目较少;⑤桥所带的取代基按“次序规则”较小。例如



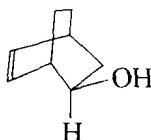
主桥



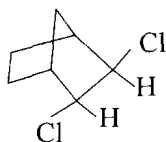
主桥



主桥

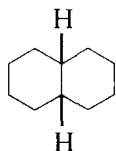


外-二环[2.2.2]辛-5-烯-2-醇

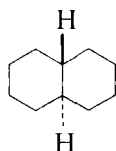


外-2, 内-3-二氯二环[2.2.1]庚烷

但对稠环化合物(也是一种桥环)中饱和桥头碳上两个原子或基团的空间关系仍用顺、反表示。例如



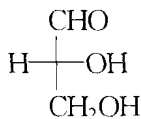
顺式十氢萘



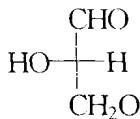
反式十氢萘

2. 对映异构体 D/L 命名法

对映异构又称旋光异构,是指分子构造相同而旋光性不同的异构现象。20 世纪初,有旋光的化合物的真实构型(绝对构型)无法测得,人们就选用一种旋光化合物——甘油醛作标准来确定旋光性物质的构型,即相对构型。人为规定手性碳原子的羟基在右侧的为右旋甘油醛,而羟基在左侧的为左旋甘油醛。这两种构型分别用(+)、(-)表示旋光方向,用 D、L 分别表示其构型。

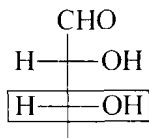


D-(+)-甘油醛

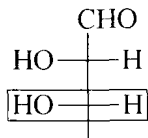


L-(-)-甘油醛

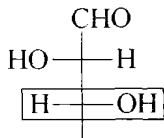
以上述两个构型作标准,通过一系列的化学方法,关联出其他化合物的构型。确定凡分子上离 C_1 最远端手性碳上的羟基在右侧的手性分子的构型为 D 型,而在左侧的为 L 型。例如



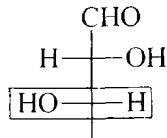
D-(-)-赤藓糖



L-(+)-赤藓糖



D-(-)-苏阿糖



L-(+)-苏阿糖

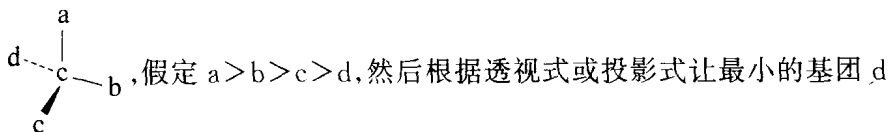
20 世纪 50 年代,用 X 射线结晶学技术测得当年假定的 D-和 L-甘油醛的相对构型是完全正确的。因此,所有的相对构型也变为绝对构型。由于与甘油醛相关连的方法的局限性,一些不能与甘油醛相比较的化合物就无法确定构型。因此,这种命名法目前已难以广泛使用。但在氨基酸、肽类、碳水化合物、环多醇等立体异

构命名中,由于标记方便仍保留这种命名法。

3. 对映异构体 R/S 的命名法

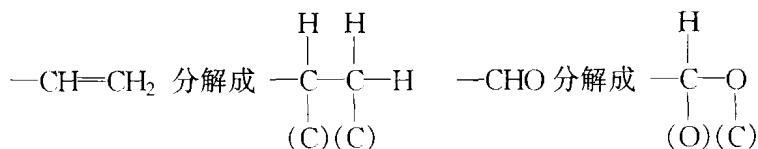
1956年, Cahn、Ingold 和 Prelog 三位化学家提出原子或基团的次序规则, 较成功地解决了手性化合物的构型标记问题。

“次序规则”就是把手性中心所连的四个原子或基团按原子序数的递减次序进行排列。例如

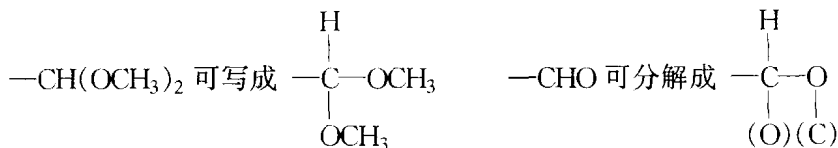


远离观察者, 再从手性碳这端观察其他三个原子或基团的 $a \rightarrow b \rightarrow c$ 的顺序, 若顺序是按顺时针排列的, 则定为 R 型; 若按逆时针排列的, 规定为 S 型。

在对基团的原子序数排列时, 对重键基团的比较, 应将重键看成两个或三个单键相连的原子, 增加的原子称为重复原子或假想原子, 用 () 括起来。例如



例 1-1 试比较 $\text{—CH(OCH}_3)_2$ 与 —CHO 的次序大小。



比较两者基团的第一位原子都是碳, 第二位都是 (O, O, H), 第三位前者为 (C, C), 后者为 (C), 其余为零, 则 $\text{—CH(OCH}_3)_2 > \text{—CHO}$ 。

(1) 对下列立体式构型用 R 、 S 标记

