



科学版 XUEXI ZHIDAO XILIE

学习指导系列

# 有机化学

汪秋安 编著

## 考研指导



科学出版社

[www.sciencep.com](http://www.sciencep.com)

## 内 容 简 介

本书根据现行大学理工科有机化学教学大纲的要求和国内外常见的有机化学教材内容编写,以帮助考生全面地进行有机化学复习。本书打破按照教材章节为主线的编排方式,采取按照有机化学测验及考试经常采用的题型编排,每章在简要介绍有关基本知识和内容后,通过精选各种类型的例题和习题进行讲解、分析和解答,使读者理解解题的思路和方法,加深对有机化学教材相关内容的理解,并能灵活运用有关知识,从而提高解题的能力。本书最后提供了5套有机化学考研模拟试题及参考答案,可供读者综合复习时参考。

本书可供高校理工科化学、应用化学、药学、化工、生物、材料等专业学生备考硕士研究生学习使用,也可作为高校有关专业学生系统复习有机化学的参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

有机化学考研指导/汪秋安编著. —北京:科学出版社,2005

(科学版学习指导系列)

ISBN 7-03-015145-3

I. 有… II. 汪… III. 有机化学-研究生-入学考试-自学参考资料  
IV. O62

中国版本图书馆CIP数据核字(2005)第017498号

责任编辑:王志欣 王日臣 沈晓晶/责任校对:宋玲玲

责任印制:安春生/封面设计:耕者工作室

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>

双青印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2005年7月第 一 版 开本:BS(720×1000)

2005年7月第一次印刷 印张:24 1/4

印数:1—4 000 字数:481 000

定价:30.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换<双青>)

# 目 录

<b>第一章 有机化合物的命名、结构与性质</b> .....	(1)
第一节 有机化合物的命名 .....	(1)
第二节 化学键与分子结构 .....	(13)
第三节 立体化学原理 .....	(24)
第四节 有机化合物的分离提纯与鉴别 .....	(44)
例题 .....	(45)
习题 .....	(58)
<b>第二章 有机化学反应</b> .....	(64)
第一节 烷烃的制法和反应 .....	(64)
第二节 烯烃的制法和反应 .....	(66)
第三节 炔烃的制法和反应 .....	(72)
第四节 脂环的制法和反应 .....	(75)
第五节 苯及其衍生物的反应 .....	(78)
第六节 卤烃的制法和反应 .....	(81)
第七节 醇的制法和反应 .....	(84)
第八节 醚及环醚的制法和反应 .....	(88)
第九节 酚的制法和反应 .....	(91)
第十节 醛酮的制法和反应 .....	(94)
第十一节 羧酸的制法和反应 .....	(104)
第十二节 胺的制法和反应 .....	(110)
第十三节 杂环化合物的制法和反应 .....	(114)
第十四节 周环反应 .....	(116)
第十五节 碳水化合物的反应 .....	(121)
第十六节 氨基酸、肽和蛋白质的制法与反应 .....	(125)
例题 .....	(127)
习题 .....	(133)
<b>第三章 有机化学反应机理</b> .....	(146)
第一节 反应机理的类型 .....	(146)
第二节 常见的离子型反应试剂、反应活性中心和中间体 .....	(147)
第三节 建议反应历程应该注意的事项 .....	(148)

第四节	确定有机反应机理的方法	(150)
第五节	邻基参与作用	(153)
第六节	重要有机反应机理	(156)
例题		(196)
习题		(204)
<b>第四章</b>	<b>有机合成</b>	<b>(213)</b>
第一节	有机合成的概念及其意义	(213)
第二节	逆合成分析法	(214)
第三节	多步骤有机合成路线选择策略	(222)
第四节	导向基	(223)
第五节	保护基	(225)
第六节	立体化学的控制	(225)
第七节	合成问题简化	(227)
例题		(229)
习题		(235)
<b>第五章</b>	<b>有机化合物的结构推测</b>	<b>(240)</b>
第一节	推断题类型及思考步骤	(240)
第二节	用波谱分析法确定分子结构的要点	(241)
例题		(249)
习题		(263)
<b>各章习题解答</b>		<b>(272)</b>
<b>有机化学考研模拟试题</b>		<b>(343)</b>
<b>有机化学考研模拟试题参考答案</b>		<b>(365)</b>

# 第一章 有机化合物的命名、结构与性质

有机化合物是指碳化合物或碳氢化合物及其衍生物。有机化学是研究有机化合物来源、制备、结构、性能、应用及有关理论和方法的科学。有机化合物命名是学习有机化学的基础。有机化合物的结构与性质及它们之间的关系,是有机化学学习的重要内容。

## 第一节 有机化合物的命名

有机化合物可分为母体化合物及其衍生物。其常用的命名方法有三种,即习惯命名法、衍生物命名法和系统命名法。系统命名法是由国际纯粹与应用化学联合会(International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC)制定并多次修订的命名法,其基本原则已普遍为各国采用。它是目前最完善和统一的命名法,即根据一个化合物的系统名称,只能写出一种化合物的结构,反之根据一种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。

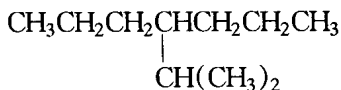
### 一、系统命名法的基本原则

#### (一) 母体碳原子数目的表示和烃基的名称

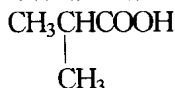
直链化合物的系统命名法与普通命名法相同。有支链的化合物当作直链化合物(母体)的取代物来命名。

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名称(表 1-1)。

如:



4-异丙基庚烷(支链作为取代基)



普通命名法:异丁酸

系统命名法:2-甲基丙酸(支链作为取代基)

表 1-1 常见烃基的中英文名称

中文名称	化学式	英文	中文名称	化学式	英文
甲基	$\text{CH}_3-$	methyl	戊基	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	pentyl
乙基	$\text{CH}_3\text{CH}_2-$	ethyl	乙烯基	$\text{CH}_2=\text{CH}-$	vinyl
丙基	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$	<i>n</i> -propyl	烯丙基	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2-$	allyl
异丙基	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$	<i>i</i> -propyl	丙烯基	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-$	propenyl
丁基	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	<i>n</i> -butyl	乙炔基	$\text{CH}\equiv\text{C}-$	acetylenyl
异丁基	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2-$	<i>i</i> -butyl	苯基	$\text{C}_6\text{H}_5-$	phenyl
叔丁基	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-$	<i>t</i> -butyl	芳基	$\text{Ar}-$	aryl
伸丁基	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CH}-$	<i>s</i> -butyl	苯甲基(苄基)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$	benzyl

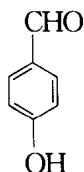
## (二) 选择主官能团的原则

命名含有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 1-2。 $-\text{X}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{NO}$  只能作取代基而不构成母体。

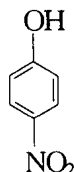
表 1-2 主官能团的优先次序及母体和取代基的名称

优先次序	基团	母体名	取代基名
1	$-\text{NR}_3^+$	铵	叔胺基
2	$-\text{COOH}$	羧酸	羧基
3	$-\text{SO}_3\text{H}$	磺酸	磺基
4	$-\text{COOR}$	酯	烷氧羰基
5	$-\text{COX}$	酰卤	卤甲酰基
6	$-\text{CONH}_2$	酰胺	氨基甲酰基
7	$-\text{CN}$	腈	氰基
8	$-\text{CHO}$	醛	甲酰基
9	$-\text{C}=\text{O}$	酮	酮基、氧代
10	$-\text{OH}$	醇、酚	羟基
11	$-\text{NH}_2$	胺	氨基
12	$-\text{OR}$	醚	烷氧基
13	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	炔	炔基
14	$-\text{CH}=\text{CH}-$	烯	烯基
15	$-\text{R}$		烃基
	$-\text{X}$		卤素
	$-\text{NO}_2$		硝基
	$-\text{NO}$		亚硝基

如:

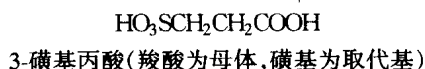


对羟基苯甲醛  
(醛为母体,羟基为取代基)



对硝基苯酚  
(酚为母体,硝基为取代基)

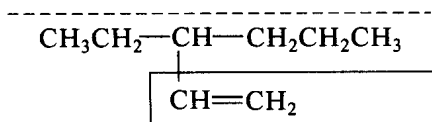
又如:



### (三) 选择主链的原则

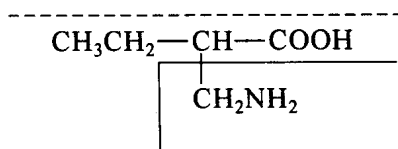
对于脂链化合物,首先选择含主官能团和其他官能团的最长碳链为主链;若有等长的两条碳链,则应选择取代基最多的碳链为主链(标有实线的碳链为主链)。

如:



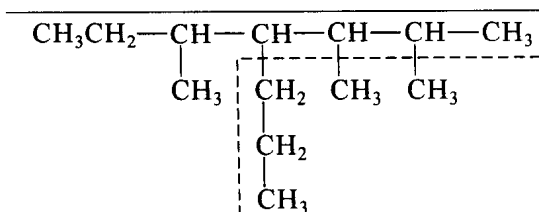
3-乙基-1-己烯

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。



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。

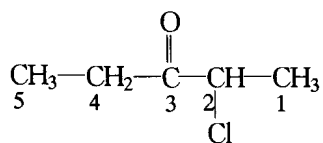


2,3,5-三甲基-4-丙基庚烷

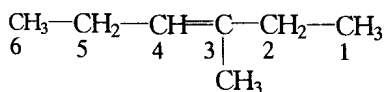




如：



2-氯-3-戊酮(不是4-氯-3-戊酮)

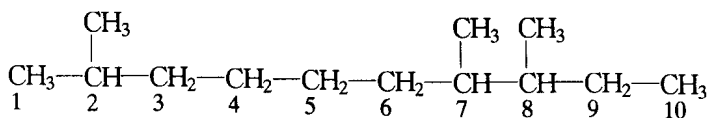


3-甲基-3-己烯(不是4-甲基-3-己烯)

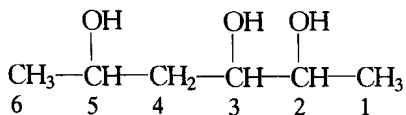
### 3. 最低系列原则

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。

如：



2,7,8-三甲基癸烷(不是3,4,9-三甲基癸烷)

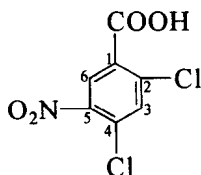


2,3,5-己三醇(不是2,4,5-己三醇)

### 4. 碳环编号原则

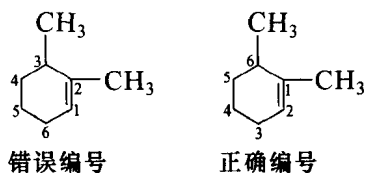
命名单碳环化合物时,碳环碳原子的编号原则与脂链化合物类似。

如：



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。



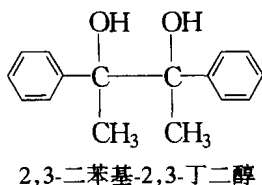
从两个不同方向编号,都使双键的编号最小,但前者的两个甲基的位次为2、3,后者为1、6,因此后者为正确编号。该化合物的名称为1,6-二甲基-1-环己烯,而不是2,3-二甲基-1-环己烯。

### (五) 书写名称的原则

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

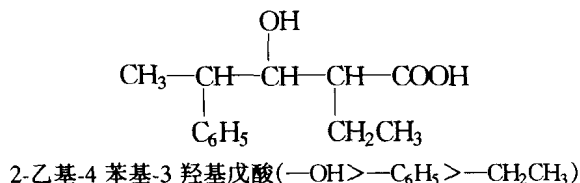
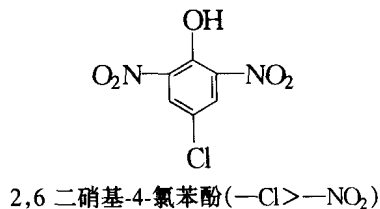
(2) 如果母体碳架上连有几个相同的官能团或取代基,要合并写出,用中文数字表示其数目,但位次编号不能省略,且要用逗号隔开。

如:



(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(次序规则见本节四)。

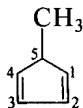
如:



## 二、不饱和烃的命名

在不饱和烃的命名中,要选择含有碳碳不饱和键的最长碳链为主链,编号应从最靠近碳碳不饱和键的一端开始,使不饱和键的位次最小。命名有取代基的不饱和脂环烃时,编号时应特别注意要使碳碳不饱和键的位次最小。

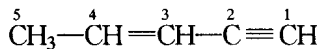
如:



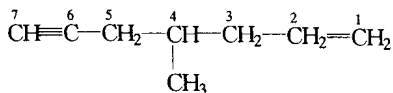
5-甲基 1,3-环戊二烯  
(不是 3-甲基-1,4-环戊二烯)

同时含有双、三键的不饱和烃要选择含有双键和三键的最长碳链为主链,母体名称应同时包含烯和炔,烯字在前,炔字在后。编号时应使双键或三键的位次最小。当双键和三键处在相同的位次时,则使双键的位次编号最小。

如:



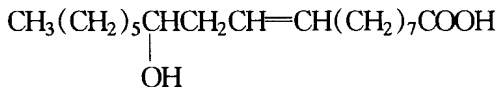
3-戊烯 1 炔



4-甲基 1 庚烯 6 炔

必须注意,命名含双键或叁键的 10 个碳原子以上的化合物时,在表示碳原子数目的中文数字后应加“碳”字。

如:

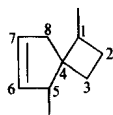


12-羟基-9-十八碳烯酸

## 三、螺环和桥环化合物的命名

两个碳环共有—个碳原子的化合物称为螺环化合物。公共的碳原子称为螺原子。螺环化合物的命名是根据螺环上碳原子的总数目叫作螺[ ]某某,方括号内记录除螺原子外各环的碳原子数,小的数目在前,大的数目在后,数字之间用圆点隔开。螺环的编号从与螺原子相邻的小环碳原子开始,经螺原子到较大的环。若有官能团或取代基时,按照以上规则编号,同时使官能团和取代基位次最小。

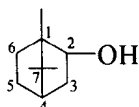
如:



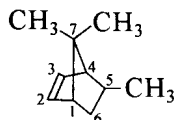
1,5-二甲基螺[3.4]-6-辛烯

两个环共有两个以上碳原子的化合物称为桥环化合物。碳桥交汇处的两个碳原子称桥头碳原子。二环桥环化合物的命名是根据桥环上碳原子的总数目叫做双环[ ]某某,方括号内记录除桥头碳原子外各桥身的碳原子数,大的数目在前,小的数目在后,数字之间用圆点隔开。桥环的编号总是从桥头碳原子开始,沿最长桥到另一个桥头碳原子,再沿次长桥回到第一个桥头碳原子,最短的桥上的碳原子最后编号。在满足前述规则编号的前提下,若环上有官能团和取代基,应使其位次最小。

如:



1,7,7-三甲基双环[2.2.1]-2-庚醇



5,7,7-三甲基双环[2.2.1]-2-庚烯

#### 四、构型异构体的命名和构型的标记

##### (一) 次序规则

构型异构包括顺、反异构和对映异构。在命名构型异构体时,常要决定有关原子或基团的排列次序,其方法叫做次序规则。次序规则的要点如下:

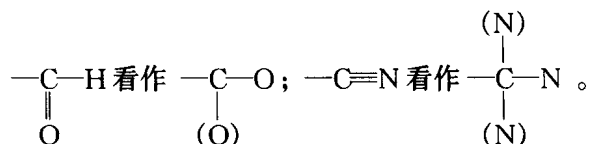
(1) 将各种取代基的原子按其原子序数大小排列,大者为“较优”基团。若为同位素,则质量高的为“较优”基团,例如  $\text{Cl} > \text{O} > \text{C} > \text{H}; \text{D} > \text{H}$  (“ $>$ ”表示“优于”)。

(2) 如果两个基团的第一个原子的原子序数相同而无法决定其次序时,应用外推法即顺次比较第二个、第三个……原子的原子序数及同位素的质量,直到能够决定较优基团为止。例如,在烷基  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3-$  中,基团的第一个原子都是碳原子,因而要用外推法即沿着碳链向外进行比较。其方法是将与第一个碳原子相连接的原子放在括号中,并且按原子序数大小,同位素质量高低的次序排列,它们分别为  $\text{C}(\text{C}, \text{C}, \text{C})$ 、 $\text{C}(\text{C}, \text{C}, \text{H})$ 、 $\text{C}(\text{C}, \text{H}, \text{H})$ 、 $\text{C}(\text{H}, \text{H}, \text{H})$ 。先比较括号中第一个原子,若不能决定其次序,然后再比较第二个、第三个原子,直到能比较出差别为止,由此可决定这四个烷基的优先次序是  $(\text{CH}_3)_3\text{C}- > (\text{CH}_3)_2\text{CH}- > \text{CH}_3\text{CH}_2- > \text{CH}_3-$ 。

(3) 确定多键基团的次序时,应把多键的成键原子看作是以单键分别和多个

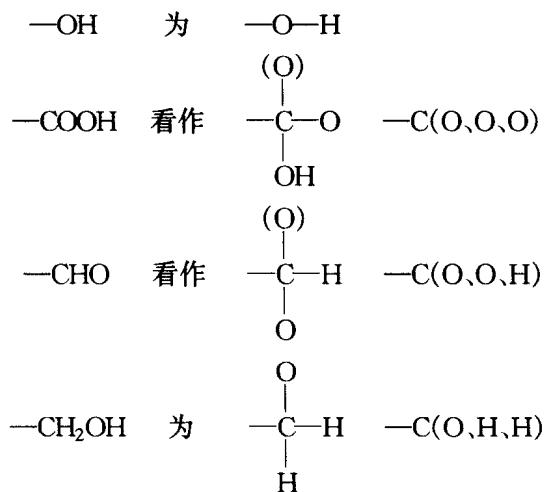
相同原子相连接。

例如：



例如：比较—OH、—COOH、—CHO、—CH<sub>2</sub>OH 的次序。

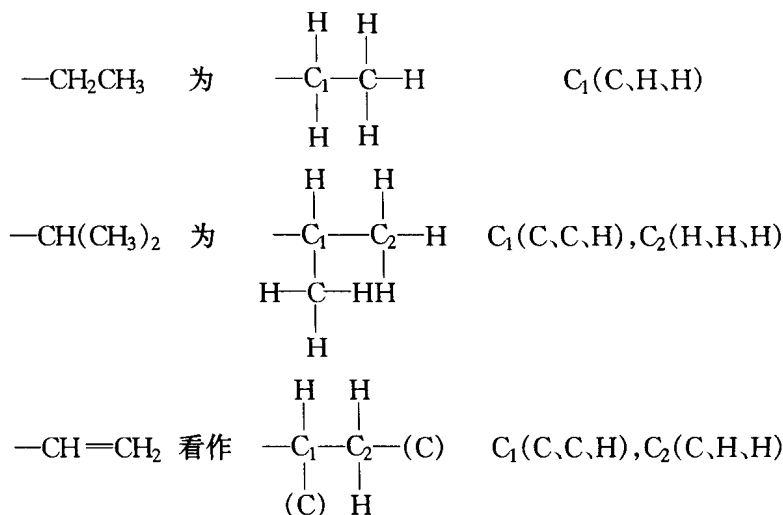
解：

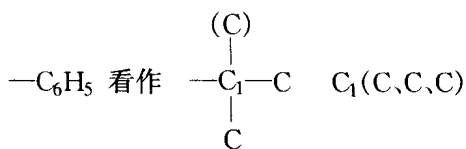


因此优先次序为：—OH > —COOH > —CHO > —CH<sub>2</sub>OH

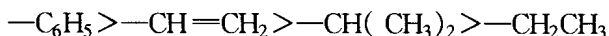
又如：比较—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>、—CH=CH<sub>2</sub>、—CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、—CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> 的优先次序。

解：





苯环按 Kekule 结构式处理,任一苯基碳原子( $\text{C}_1$ )可看作与 3 个碳原子相连接,因而是最优先基团。乙烯基和异丙基的  $\text{C}_1$  相同,而  $\text{C}_2$  不同, $\text{C}_2(\text{C}, \text{H}, \text{H}) > \text{C}_2(\text{H}, \text{H}, \text{H})$ ,因而乙烯基为较优基团。因此 4 个烃基的优先次序为



(4) 若原子(除氢原子外)的键不足 4 个,可以补加一个原子序数为零的“假想原子”,“假想原子”的优先次序排在最后。例如, $sp^2$  杂化氮原子上的未共享电子对可以看作是原子序数为零的“假想原子”,即 H 优于未共享电子对。

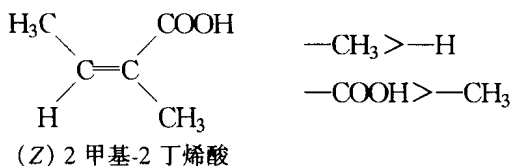
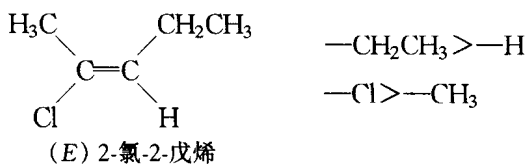
## (二) 顺反异构体的命名和构型的 E/Z 标记

顺反异构包括双键和环状化合物的顺、反异构。

### 1 含双键的顺反异构体

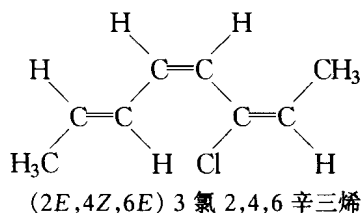
如果构成双键的两个碳原子连接的“较优”原子或基团在双键所在平面的同侧,则其构型用 Z 表示;如果在双键所在平面的异侧,则其构型用 E 表示。Z、E 写在括号里放在化合物名称的前面。

如:



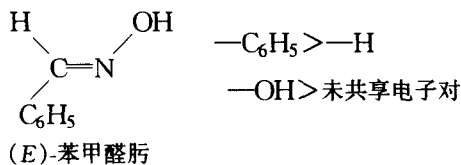
如果化合物中含有一个以上双键,命名时将双键的位次编号和相应的构型符号放在化合物名称最前面的括号内。注意:母体名称前的双键位次编号不可省略。

如:



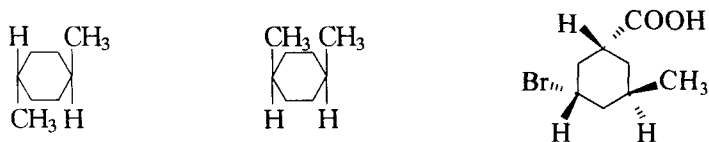
含  $C=N, N=N$  双键的顺、反异构体的构型的标记原则和  $C=C$  化合物相同。

如：



## 2. 环状化合物的顺、反异构

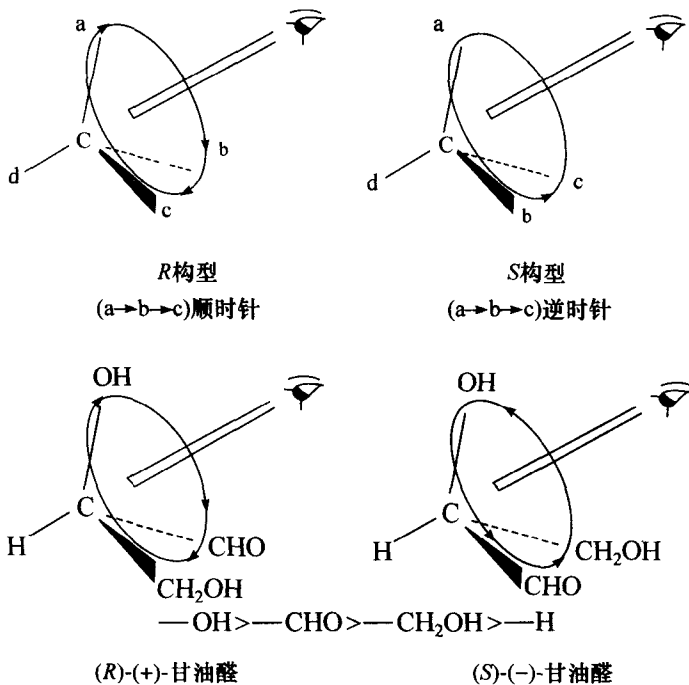
根据取代基在空间相对位置,如两个取代基在环的同侧,记为“顺-”,反之记为“反-”。当环上有多个取代基时,选择位次最低者为对照基团,其位次前加“r”(reference)表示,其余取代基位次前用“顺-”或“反-”表示其与对照基团的立体关系。



反-1,4-二甲基环己烷    顺-1,4-二甲基环己烷    r-1-反-3 甲基-顺-5-溴环己基甲酸

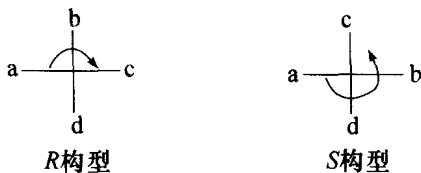
## (三) 旋光异构体的命名和构型 R/S 标记

将与手性碳原子相连的原子或原子团按照次序规则排列,较优基团在前,如

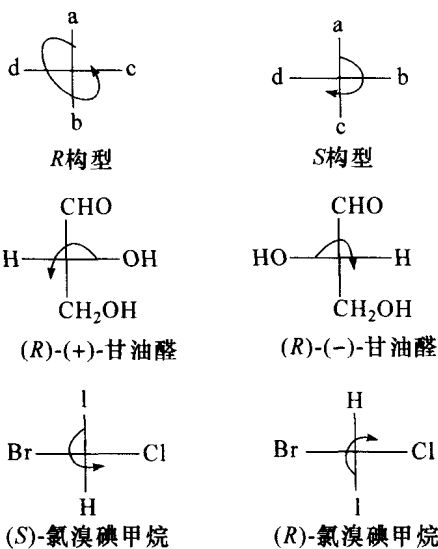


$a > b > c > d$ , 观察者从最后基团  $d$  对面观察。若  $a \rightarrow b \rightarrow c$  是顺时针方向排列的, 则构型为  $R$ ; 若  $a \rightarrow b \rightarrow c$  是逆时针方向排列的, 则构型为  $S$ 。

标记 Fischer 投影式的构型时, 若最后基团  $d$  在竖线上, 同时  $a \rightarrow b \rightarrow c$  是顺时针方向排列的, 则构型为  $R$ ; 若  $a \rightarrow b \rightarrow c$  为逆时针方向排列的, 则构型为  $S$ 。



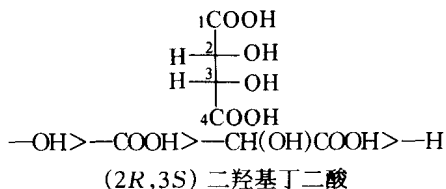
若最后基团  $d$  在横线上, 同时  $a \rightarrow b \rightarrow c$  是顺时针方向排列的, 则构型为  $S$ ; 若  $a \rightarrow b \rightarrow c$  为反时针方向排列的, 则构型为  $R$ 。



注意:  $R$ 、 $S$  和  $D$ 、 $L$  一样, 都是构型符号, 它们与旋光方向相互之间没有任何对应关系。

命名含有多个手性碳原子的化合物时, 应将每个手性碳原子的构型依次标出, 并把手性碳原子的编号和构型符号一起放在化合物名称前的括号内。

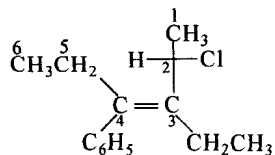
如:





命名主链上既含有双键又含有手性碳原子的化合物时,将双键和手性碳原子的位次编号和构型符号放在化合物名称最前面的括号内,小的编号数字在前。

如:

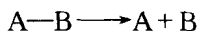


(2S,3E)-3-乙基-4-苯基-2-氯-3-己烯

## 第二节 化学键与分子结构

### 一、键长、键能、偶极矩

键能:是指在气态下,连接两个原子的共价键断裂成原子时所吸收的能量。



键长:形成共价键的两个原子的原子核之间保持一定的距离,这个距离称为键长。

偶极矩(共价键极性大小): $\mu = e \cdot d$ ,单位:deb(注:1deb =  $3.33564 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$ )。

偶极矩为电荷  $e$  与正、负电荷距离的乘积。偶极矩的方向是正电荷指向负电荷,用“ $\rightarrow$ ”表示。分子的偶极矩等于它所含键的偶极矩矢量总和。

例如:

