

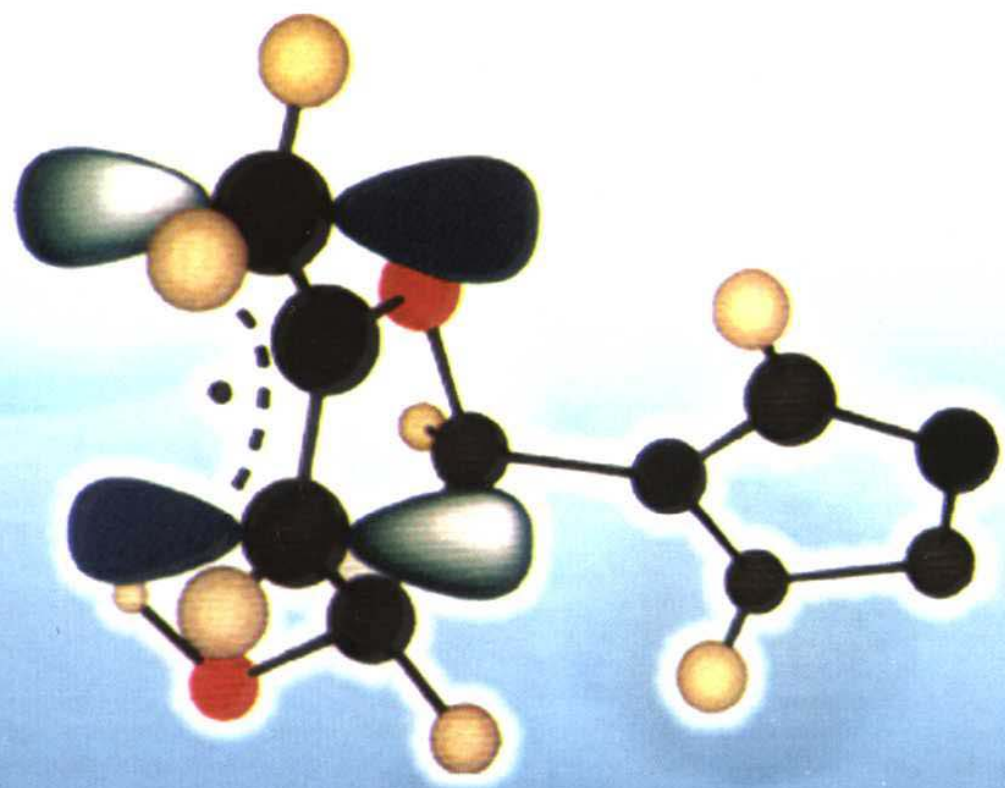
21世纪高等院校有机精品课程参考书

有机化学

21SHIJI GAODENG YUANXIAO
YOUJI JINGPIN KECHENG
CANKAOSHU

总复习指导

YOUJI HUAXUE ZONGFUXI ZHIDAO



周文富 编著



厦门大学出版社
XIAMEN UNIVERSITY PRESS

21 世纪高等院校精品课程参考书

有机化学总复习指导

周文富 编著

厦门大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

有机化学总复习指导/周文富编著. —厦门:厦门大学出版社,2004.3
ISBN 7-5615-2188-X

I. 有… II. 周… 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(2004)第 010789 号

厦门大学出版社出版发行
(地址:厦门大学 邮编:361005)

<http://www.xmupress.com>

xmup @ public.xm.fj.cn

三明地质印刷厂印刷

2004年3月第1版 2004年3月第1次印刷

开本:787×1092 1/16 印张:16.75

字数:422千字 印数:0001-2100册

定价:28.00元

本书如有印装质量问题请直接寄承印厂调换

内 容 提 要

本书根据中外有机化学教科书,系统地总结了有机化合物分类、命名、官能团特征性质、官能团相互转化及化学反应性质、制备方法、系统鉴别、反应历程、有机氧化还原反应、四谱简析、立体化学及重要的有机化学理论和概念等,以有机化学的知识点、知识面和基本原理、理论为主线,纵横贯穿、融合,尽量以表格形式综合其系统性、规律性。全书共分为十五章,内容丰富,层次清晰,简繁适当,重点突出,风格独特。

本书可供综合性大学、师范院校及农、林、医等高等院校化学、化工、医药、环境、冶金、材料、轻工、生物等相关专业的学生总复习使用,也可供相关专业的研究生和教师参考。

编者说明

当前科学技术日新月异,有机化学的内容也不断更新:基础有机化学几乎面面俱到,内容繁多,学生要在有限的课时内学好这门课,我们觉得除了精讲内容外,还必须有一本较全面、系统地概括基础有机化学主要内容的教学参考书,以便帮助学生在学期总复习中,较快理清混乱的头绪,纵横贯通有机化学的系统知识,开阔思路,抓住特点,巩固知识,逐步提高分析问题和解决问题的能力。鉴于此,我们以中外各高校基础有机本科教材为主导,参考了许多资料,结合多年教学实践编写了本书。

本书特点是:按有机化学的知识结构、理论、类型、规律,打破章节,纵横贯串,前后结合,系统归纳、综合其规律,并尽量以表格的形式展现。全书层次清晰,归纳科学、严谨,简繁适当,重点突出,启迪思维,引导创新,便于自学。对各节中容易混淆的地方加以注释,凡超出大纲的内容均用*标记,以供参考、提高之用。本书有的段节超出大纲范畴(立体异构体命名、部分反应历程及分子重排、有机氧化还原章节),各校在总复习时可自行选用。

本书可供师范院校、综合性大学及农、林、医等院校的基础有机专业学生总复习之用,也是报考研究生的高年级学生、中学教师进修“速成温故”的总复习参考书,同时也可供有机专业教师参考。

本书初稿承北京师范大学化学系主任吴永仁教授审阅,并提出很多宝贵的修改意见;福建师大化学系卓家明教授也提出了宝贵意见;本书油印稿10年前已在几十所院校交流使用,全国部分高校有机专业吴泳、吴鸣声、鲍永久、邹德琴、黄忠南、张绍南、邵志强、郭仁等11位教授对本书的完善提出了宝贵建议,并给了高度的评价、热情鼓励与支持。在此特表衷心感谢!

本书已批准为福建省高校精品课程项目,由于作者的教学经验和水平有限,书中缺点错误在所难免,恳望广大读者批评、指正!

编者
2004年

目 录

| | |
|---------------------------------|----|
| 第一章 有机化合物的分类 | 1 |
| 一、烃 | 1 |
| (一)脂肪烃..... | 1 |
| (二)芳香烃..... | 1 |
| 二、烃的衍生物 | 2 |
| (一)含卤化合物..... | 2 |
| (二)含硫化合物..... | 2 |
| (三)含磷化合物..... | 2 |
| (四)含氧化合物..... | 2 |
| (五)含氮化合物..... | 3 |
| 三、碳水化合物 | 3 |
| 四、高分子化合物 | 3 |
| (一)生物高分子..... | 3 |
| (二)合成高分子..... | 3 |
| 五、元素有机化合物 | 4 |
| (一)有机锂..... | 4 |
| (二)有机硼..... | 4 |
| (三)有机硅..... | 4 |
| (四)其他元素有机化合物..... | 4 |
| 六、萜类,甾类化合物..... | 4 |
| (一)萜类..... | 4 |
| (二)甾类..... | 4 |
| 第二章 有机化合物的命名 | 5 |
| 一、烃及烃的衍生物的系统命名(即 IUPAC 法) | 5 |
| 二、立体异构体的命名 | 6 |
| 三、手性轴化合物的 R/S 命名(阅读内容) | 12 |
| 四、有机物的构象命名..... | 13 |
| 五、芳烃及其衍生物的系统命名..... | 14 |
| 六、普通命名法..... | 15 |
| 七、其他环状有机化合物的命名及碳环编号..... | 17 |

| | |
|-----------------------------------|-----------|
| 八、桥环化合物的内向/外向标记 | 18 |
| 第三章 有机化学用语及基本概念 | 20 |
| 第四章 有机化合物各官能团反应特征及性质 | 28 |
| 一、烷烃..... | 28 |
| (一)烷烃通性 | 28 |
| (二)官能团反应特征 | 28 |
| (三)主要化学性质 | 28 |
| 二、单烯烃..... | 29 |
| (一)单烯烃通性 | 29 |
| (二)官能团反应特征 | 30 |
| (三)主要化学性质 | 30 |
| 三、炔烃..... | 36 |
| (一)炔烃通性 | 36 |
| (二)官能团反应特征 | 37 |
| (三)主要化学性质 | 37 |
| 四、共轭二烯烃..... | 39 |
| 五、环烷烃..... | 41 |
| (一)环烷烃通性 | 41 |
| (二)主要反应性质 | 42 |
| 六、芳香烃..... | 42 |
| (一)芳烃的通性 | 42 |
| (二)苯的官能团的反应特征 | 43 |
| (三)苯的主要反应性质 | 43 |
| (四)取代苯 | 44 |
| (五)联苯 | 49 |
| (六)萘 | 49 |
| 七、卤代烃..... | 52 |
| (一)卤代烃通性 | 52 |
| (二)官能团反应特征 | 53 |
| (三)主要反应性质 | 53 |
| * (四)二烷基铜锂在合成上的应用 | 59 |
| 八、醇..... | 60 |
| (一)醇的通性 | 60 |
| (二)官能团反应性质 | 60 |
| (三)主要反应性质 | 60 |
| (四)二元醇 | 63 |
| 九、酚..... | 64 |
| (一)酚的通性 | 64 |

| | |
|---------------------------|----|
| (二)官能团反应特征 | 64 |
| (三)主要反应性质 | 64 |
| 十、醚 | 65 |
| (一)醚的通性 | 65 |
| (二)官能团反应特征 | 66 |
| (三)主要反应性质 | 66 |
| (四)环丙醚类通性 | 66 |
| (五)官能团反应特征 | 67 |
| 十一、醛、酮 | 67 |
| (一)醛、酮通性 | 67 |
| (二)官能团的反应特征 | 68 |
| (三)主要反应性质 | 68 |
| (四)亲核加成的立体化学 | 75 |
| (五)共轭醛酮 | 75 |
| (六)乙烯酮 | 76 |
| 十二、羧酸 | 76 |
| (一)羧酸的通性 | 76 |
| (二)一元羧酸官能团反应特征 | 77 |
| (三)主要反应性质 | 77 |
| (四)二元羧酸 | 78 |
| (五)丙二酸衍生物 | 78 |
| 十三、羧酸衍生物 | 80 |
| (一)羧酸衍生物的通性 | 80 |
| (二)官能团反应特征 | 80 |
| (三)主要反应性质 | 80 |
| 十四、胺 | 82 |
| (一)胺的通性 | 82 |
| (二)官能团反应特征 | 82 |
| (三)主要反应性质 | 82 |
| 十五、杂环化合物 | 84 |
| (一)杂环化合物通性 | 84 |
| (二)呋喃、噻吩、吡咯的官能团反应特征 | 85 |
| (三)吡啶 | 85 |
| (四)糠醛 | 85 |
| (五)喹啉 | 86 |
| 十六、碳水化合物 | 86 |
| 十七、 α -氨基酸 | 87 |
| (一) α -氨基酸通性 | 87 |

| | |
|-------------------------------------|------------|
| (二)官能团反应特征 | 88 |
| (三)主要反应性质 | 89 |
| 十八、蛋白质 | 90 |
| (一)蛋白质的通性 | 90 |
| (二)官能团特征性质 | 90 |
| 第五章 有机官能团相互转化及综合反应表 | 91 |
| 一、烷、烯、炔的主要反应性质 | 91 |
| 二、脂环烃的主要反应性质 | 92 |
| 三、苯和甲苯的主要反应性质 | 93 |
| 四、萘的重要反应性质 | 94 |
| 五、卤代烃、醇、醚的主要反应性质 | 95 |
| 六、苯酚及环醚的重要反应性质 | 96 |
| 七、醛、酮的相互转化及反应性质 | 97 |
| 八、羧酸及羧酸衍生物的相互转化及反应性质 | 98 |
| 九、胺类化合物的重要反应性质 | 99 |
| 十、腈和异腈的相互转化及反应性质 | 100 |
| 十一、单糖的重要反应性质 | 101 |
| 十二、脂肪族各类官能团的相互转化联络图 | 102 |
| 十三、咪唑、吡咯、噻吩、糠醛的主要反应性质 | 103 |
| 十四、吡啶、喹啉的主要反应性质 | 104 |
| 十五、含硫化合物的主要反应性质 | 105 |
| 第六章 有机化合物各官能团的经典定性系统检测 | 106 |
| 一、未知有机化合物的经典定性分析步骤 | 106 |
| 二、用溶解度和酸、碱反应分类检测 | 106 |
| 三、有机化合物各官能团的检测 | 107 |
| 第七章 有机反应历程 | 117 |
| 一、自由基反应历程 | 117 |
| (一)自由基取代及氧化 | 117 |
| (二)自由基加成 | 119 |
| 二、离子型加成历程 | 121 |
| (一)亲电加成 | 121 |
| (二)亲核加成 | 122 |
| 三、离子型取代历程 | 123 |
| (一)亲电取代 | 123 |
| (二)单分子亲核取代(SN ₁) | 123 |
| (三)双分子亲核取代(SN ₂) | 124 |
| 四、消除反应历程 | 125 |
| (一)单分子的消除反应(E ₁) | 125 |

| | |
|-----------------------------------|------------|
| (二)E ₁ Cb 的消除 | 126 |
| (三)双分子消除反应(E ₂) | 126 |
| * (四)热消除反应(E ₁) | 128 |
| (五)1,1-消除(即 α-消除) | 130 |
| 五、周环反应 | 136 |
| (一)电环合反应 | 137 |
| (二)环加成反应 | 137 |
| * (三)σ-迁移反应 | 138 |
| 第八章 有机反应分子重排 | 141 |
| 一、碳正离子的 1,2-重排(亲核重排) | 142 |
| 二、缺电子氮和碳的重排(亲核重排) | 145 |
| 三、其他类型的重排 | 147 |
| 第九章 有机化合物同分异构体概念及范畴 | 153 |
| 第十章 电子效应和立体效应 | 156 |
| 一、诱导效应 | 156 |
| 二、共轭效应 | 159 |
| 三、电子效应对化合物性质的综合影响 | 162 |
| 四、立体效应 | 163 |
| 第十一章 有机化合物的制备方法综合 | 165 |
| 一、合成的总原则 | 165 |
| 二、合成设计方法 | 165 |
| 三、制备方法 | 165 |
| (一)烷烃的制备方法 | 165 |
| (二)烯烃的制备方法 | 166 |
| (三)炔烃的制备方法 | 167 |
| (四)苯及苯的衍生物的制备方法 | 168 |
| (五)卤代烃的制备方法 | 169 |
| (六)醇的制备方法 | 170 |
| (七)醚的制备方法 | 171 |
| (八)醛、酮的制备方法 | 171 |
| (九)羧酸的制备方法 | 175 |
| (十)羧酸衍生物的制备方法 | 177 |
| (十一)胺的制备方法 | 178 |
| (十二)碳环化合物的合成方法 | 179 |
| (十三)其他类型化合物的合成方法 | 182 |
| (十四)有机合成反应中官能团保护的常用方法 | 183 |
| 第十二章 有机氧化还原反应 | 188 |
| 一、氧化剂 | 188 |

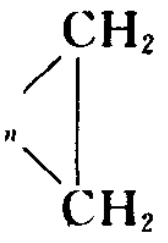
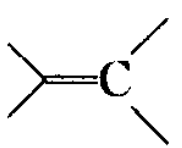

| | |
|--------------------------------------|------------|
| (一)过渡金属氧化剂····· | 188 |
| (二)过氧化物、臭氧类氧化剂····· | 190 |
| (三)其他类型的氧化剂····· | 191 |
| 二、还原剂····· | 193 |
| (一)氢化物还原剂····· | 193 |
| (二)溶化金属还原剂····· | 197 |
| (三)氢原子给予体····· | 198 |
| (四)催化氢化····· | 198 |
| 三、有机氧化还原反应机理····· | 201 |
| (一)还原····· | 201 |
| (二)氧化····· | 204 |
| (三)炔烃环化反应····· | 205 |
| 第十三章 立体有机化学 ····· | 206 |
| 一、以单键为轴旋转的分子空间构象及其反应····· | 206 |
| 二、双键有机分子的构象分析····· | 211 |
| 三、环烷烃的空间构象分析及立体化学····· | 214 |
| 四、空间构型和旋光异构····· | 218 |
| 五、亲电加成的立体化学····· | 221 |
| 第十四章 四谱简析 ····· | 223 |
| 一、紫外光谱(UV)····· | 223 |
| 二、红外光谱(IR)····· | 226 |
| 三、核磁共振(NMR)····· | 228 |
| 四、质谱(MS)····· | 231 |
| 第十五章 有机物常用物理常数及重要有机原料用途 ····· | 233 |
| 一、常见取代基团的电负性、场效应常数、共轭效应常数表····· | 233 |
| 二、基本有机原料的用途····· | 236 |
| 三、常见高分子化合物的主要用途····· | 249 |
| 附录 I 有机化合物各官能团的经典定性系统鉴别表 | |
| 附录 II 有机合成联络选择图例 | |
| 参考文献 ····· | 251 |

第一章 有机化合物的分类

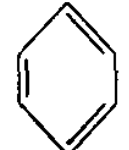
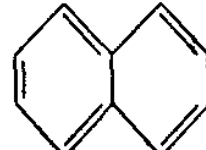
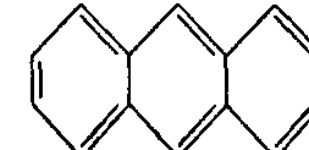
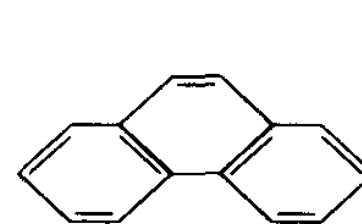
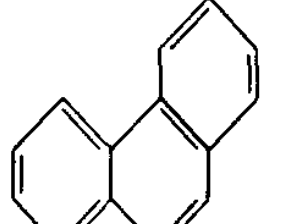
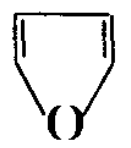



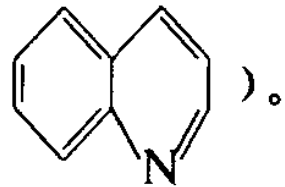
严谨的科学分类能使复杂的事物系统化,给学习和科研创造有利条件,传统的有机化合物分类有三种方法:第一种是按碳的骨架分类把有机物分为开链化合物、碳环化合物(脂环、芳香族、杂环);第二种是按官能团分类;第三种是根据烃的种类进行分类。

一、烃

(一)脂肪烃

1. 饱和烃:烷烃($R-H$),环烷烃 $[(CH_2)_n]$  , $n \geq 1$ 。
2. 不饱和烃:烯() ,环烯 $[(CH_2)_n]$  , $n \geq 1$,炔($-C \equiv C-$)。

(二)芳香烃

1. 苯系芳烃:苯() ,萘() ,蒽() ,
菲( 或 )
.....
2. 非苯芳烃^①:呋喃() ,噻吩() ,吡咯() ,吡啶() ,
喹啉() 。

① 非苯芳烃可视为烃的衍生物。

二、烃的衍生物

(一)含卤化合物

$R-X$ ($R=1^\circ, 2^\circ, 3^\circ$), $Ar-X$ 。

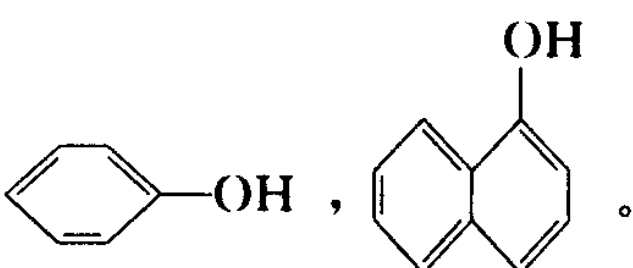
(二)含硫化合物

$R-SH$ ($R=1^\circ, 2^\circ$), $Ar-SH$, $R-S-R$, RSO_3H 。

(三)含磷化合物 (略)。

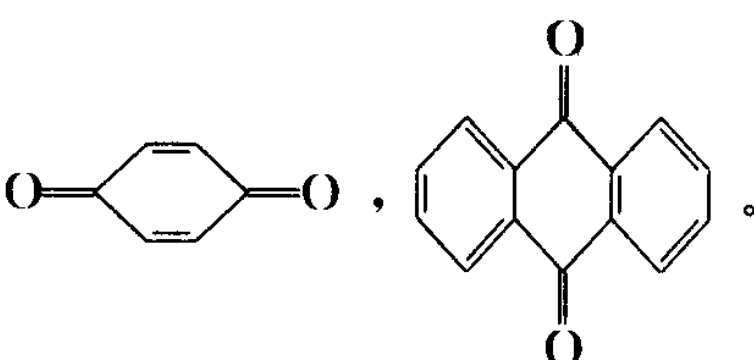
(四)含氧化合物

1. 醇: $R-OH$ ($R=1^\circ, 2^\circ, 3^\circ$)。

2. 酚: 。

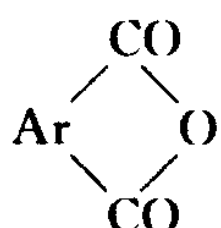
3. 醚: $R-O-R$, $R'-O-R$ ($R=1^\circ, 2^\circ, 3^\circ, Ar-$)。

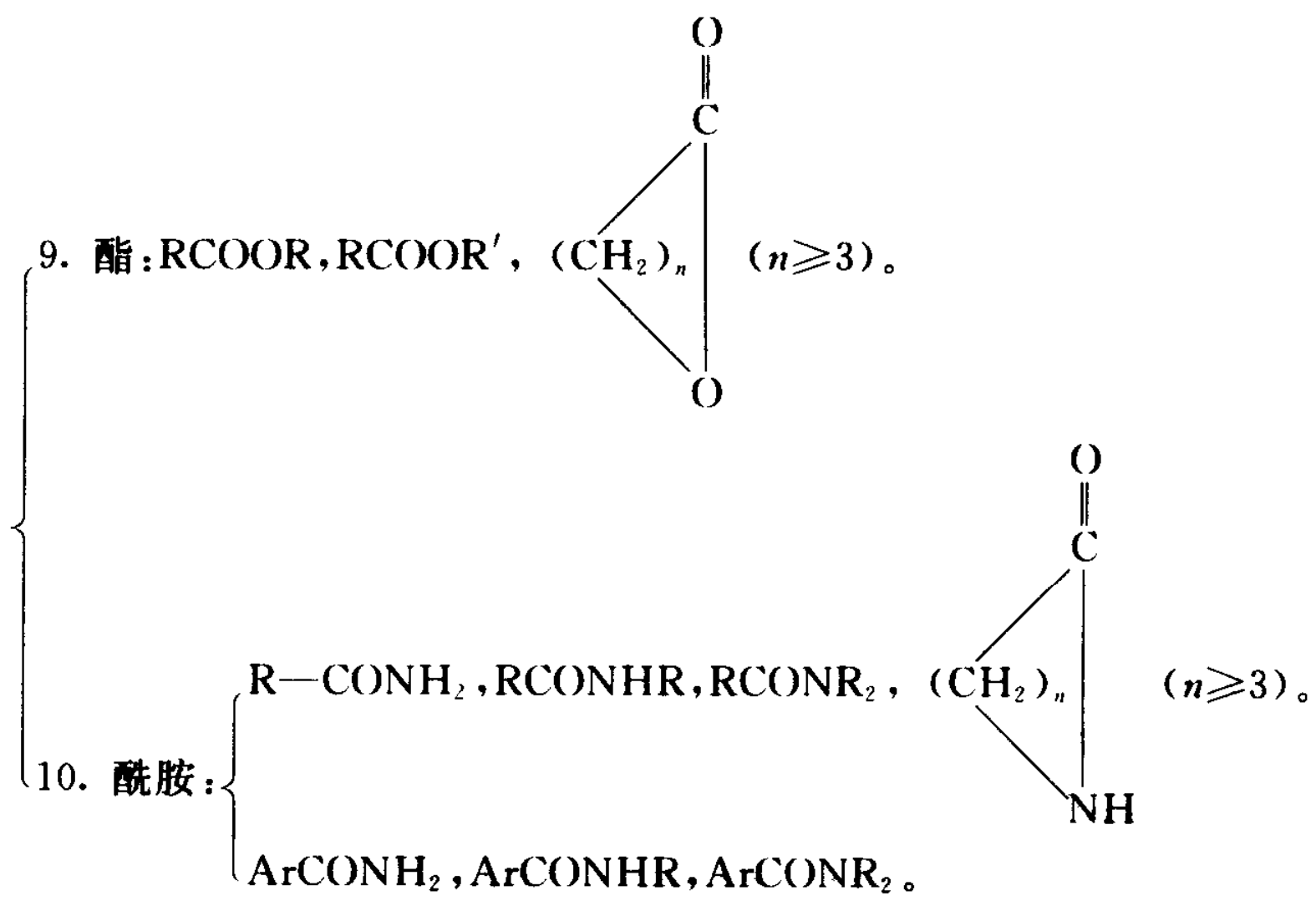
4. 酮或醛: $Ar-\overset{O}{\parallel}C-R$, $R-\overset{O}{\parallel}C-R$, $Ar-\overset{O}{\parallel}C-Ar$, $Ar-\overset{O}{\parallel}C-H$, $R-\overset{O}{\parallel}C-H$ 。

5. 醌: 。

6. 羧酸: $\begin{cases} R-COOH \\ Ar-COOH, \end{cases}$ $(CH_2)_n$ $\begin{matrix} /COOH \\ \backslash COOH \end{matrix}$ ($n \geq 1$), $RCH(X)COOH$, $RCH(OH)COOH$ 。

7. 酰卤: $R-COX$, $ArCOX$ 。

8. 酸酐: $(RCO)_2O$, $R'-\overset{O}{\parallel}C-O-\overset{O}{\parallel}C-R$, $(CH_2)_n$ $\begin{matrix} /CO \\ \backslash CO \end{matrix}$ $O, n \geq 2$, 



(五) 含氮化合物

1. 硝基化合物: R-NO_2 ($\text{R} = 1^\circ, 2^\circ, 3^\circ, \text{Ar-}$).
2. 胺类化合物: $\text{R-NH}_2, \text{R}_2\text{NH}, \text{R}_3\text{N}; \text{ArNR}_2, \text{Ar}_2\text{NH}, \text{ArNHR}, \text{ArNH}_2$.
3. 氨基酸及小肽: $\text{R}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}, \left[\text{HN}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]_n$.
4. 其他化合物: 腈 ($\text{R-CN}, \text{Ar-CN}$), 重氮 (ArN_2^+), 偶氮 (Ar-N=N-Ar).

三、碳水化合物

单糖(葡萄糖、果糖), 二糖(蔗糖、纤维二糖、麦芽糖等), 多糖(淀粉、纤维素、半纤维素、糖酐)。

四、高分子化合物

- (一) 生物高分子**
- 蛋白质 $\left[\text{HN}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]_n$, 核酸, 核蛋白。
- (二) 合成高分子**
1. 塑料: 聚乙烯, 聚氯乙烯, 酚醛塑料……
 2. 纤维: 锦纶-6, 的确良, 腈纶……
 3. 橡胶: 聚异戊二烯, 丁苯橡胶, 氯丁橡胶……

五、元素有机化合物

- (一) 有机锂
RL₁, R₂CuLi……
- (二) 有机硼
BH₃, 9-BBN, [BR₁]⁻……
- (三) 有机硅
SiR₄, SiX₄, R_nSiX_{4-n}, R_nSi(OR')_{4-n}
- (四) 其他元素有机化合物
Ar₃P, 格氏试剂(RMgX), [C₂H₅]₄Pb, AlR₃, K[PtCl₃ · C₂H₄], Ni(CO)₄, Ni(CO)₂,
(Ph₃P)₃RhCl, (π-C₃H₅)₂Ni, (π-C₅H₅)₂Fe, Rh(H)CO(PPh₃)₂……

六、萜类、甾类化合物

- (一) 萜类
单萜, 倍半萜, 双萜, 三萜, 四萜, 其他萜。
- (二) 甾类
甾醇, 胆酸, 激素。

第二章 有机化合物的命名

一、烃及烃的衍生物的系统命名(即 IUPAC 法)

总原则:最长碳链,最小编号,先简后繁,相同合并。名称一般由 4 部分组成:构型+取代基的位置和名称+母体名称+主要官能团的位置和名称。

1. 主链选择:选择含“母体”官能团的最长碳链为主链(烷烃则以取代基最多的最长碳链为主链),称某烷、烯、醇、酮、醛、羧酸等。

2. 碳链编号:从靠近“母体”官能团最近的一端开始编号(烷烃则以离取代基最近端开始编号);若分子中仅含有双键和三键时,应以官能团的位次和最小为原则编号。双键和三键位于相同位次时,宜给双键最小的编号,繁杂的取代基可另行编号。

3. 书写:先简后繁,相同的取代基合并,取代基含官能团时,书写次序一般按以下“母体选择次序”书写。在多官能团化合物名称中应按“母体”选择次序,在前的先写,并注明位次(同时应注意短横、逗号的使用)。若词尾仅为“几烯几炔”时,不管炔键在主链的位置如何,炔总是放在名称最后。

4. 脂环化合物主链选择及编号:环烷编号从最简单的取代基开始,当环上含有其他官能团时,则以“母体”选择次序为原则,编号从与“母体”官能团相连的碳开始。螺环烃命名:编号从较小的端环与螺原子相邻的碳开始,沿着环经共有螺原子到邻接的环,最后进最大环,中间螺环的另一边最后编号。桥环烃命名:编号从桥头碳开始,沿着最长的桥,到另一桥头碳,再沿次长桥回到第一个桥头碳,最短的桥最后编号。

5. 脂环化合物名称书写:取代基书写按以上总原则,螺环烃按成环的碳数从小到大写在螺字后面的方括号中;桥环烃在名称前缀以二环或三环,各成环的碳数依次从大到小写在环字后面的方括号中(括号中的碳数用圆点隔开)。

6. 芳环化合物的命名:环上有多种取代基时,按母体选择次序,排在前面的为母体,并依次编号,取代基位次和应最小。稠环芳烃、萘、蒽、菲从 α 碳开始编号。杂环芳烃一般从原子序数较大的杂原子开始编号。

母体选择次序:

季铵碱(盐)或正离子 > 羧酸 > 磺酸 > 酯 > 酰卤 > 酰胺 > 脘 > 腈 > 醛、酮 > 醇 > 酚 > 硫醇 > (胺 > 亚胺 > 醚 > 硫醚 > 卤素 > 硝基) > 烯、炔 > 烷 > 芳烃

在多官能团化合物中为取代基

在多官能团化合物的命名中,按上述母体选择次序,排在前面的为母体,后面的为取代

基。烷基大小次序按原子序数大小逐个依次比较：

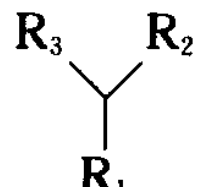
异丙基 > 异丁基 > 异戊基 > 己基 > 戊基 > 丁基 > 丙基 > 乙基 > 甲基

二、立体异构体的命名

1. 烯烃：与双键直接相连的原子或基团，按其原子序数大小比较（若第一个原子相同时可逐个依次比较），较大的原子或基团位于同侧的为 *Z* 构型，位于反侧的为 *E* 构型。

2. 环状化合物：以“较优”基团作为参照标准，“参照基团”以 *r* 表示，环上的取代基和较优基团位于同侧的构型为“顺式”，位于反侧的构型为“反式”。化合物名称词尾有取代基时，则以此为对照基。

3. 手性碳的构型标记：按次序规则，将手性碳相连的四个基团按先后次序排列（最小基团或原子放在离视线最远处，其他的三个基团对着自己），其中三个基团或原子递减排列次序顺时针的为 *R* 构型，反时针的为 *S* 构型（环状化合物可采取费歇尔投影式，对着三个较大

基团投影成 ，然后照上述规则定其构型）。

4. 基团的优先顺序规则：

(1) 双键碳（氮）或手性碳所连的原子或基团，原子序数大的优先；同位素以质量数大的优先，孤对电子为最小基团；若第一个原子相同时，可逐个依次比较。

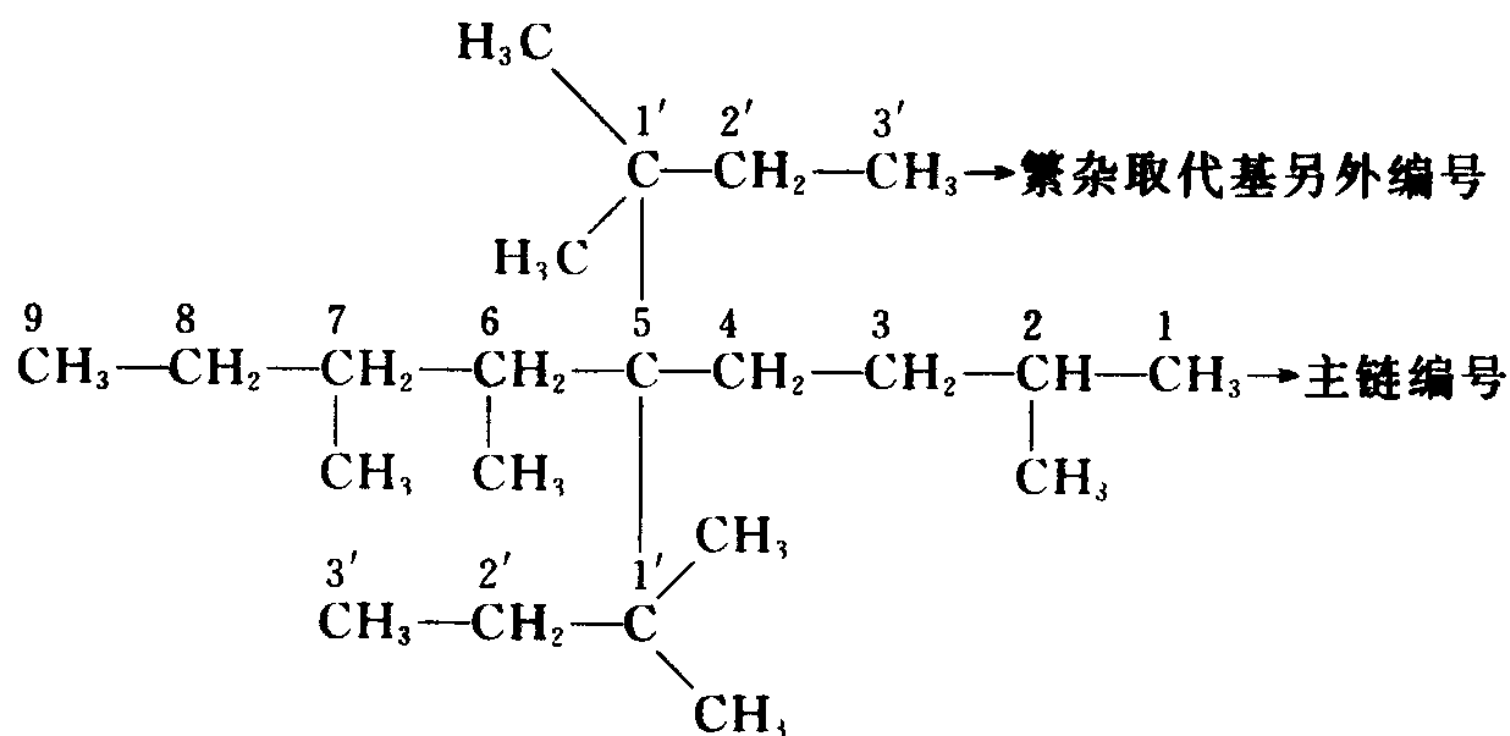
(2) 双键、三键可当作连有二、三个相同的单键原子看待。

(3) 手性碳化合物当分子碳链两端编号相同时，*R* 构型优先于 *S* 构型（如：*RR* 或 *SS* 优先于 *RS* 或 *SR*）。环状化合物以顺式构型优先于反式构型，烯则以 *Z* 构型优先于 *E* 构型的原则对碳链进行编号。

(4) 分子中立体异构和旋光异构同时存在时，应同时标出，写在全名称最前面，并加以标号。

例：

1.



2,6,7-三甲基-5-二-(1,1-二甲基-丙基)-壬烷