

高等学校教学参考书

有机化学解题指导

有机化学课程教学指导小组 编

高等教育出版社

高等学校教学参考书

有机化学解题指导

有机化学课程教学指导小组 编

高等教育出版社

(京) 112号

内 容 提 要

本书是根据国家教委审订的《高等工业学校有机化学课程教学基本要求(修订)》编写的。全书按照有机化学的题类分为九章，每章开头介绍本章所要达到的教学目的、常见题型、解题思路与正确的答题方法。习题的编排是按照官能团的顺序，并将脂肪族与芳香族分类编写，便于教学使用。全书共选编约1680道习题，其中90%属基础教学内容，各题均附参考答案。

本书可作为本、专科学生学习有机化学的指导书，也可供理科、师范院校等学生参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学解题指导/有机化学课程教学指导小组编.一

北京：高等教育出版社，1995

高等学校教学参考书

ISBN 7-04-005180-X

I. 有… II. 有… III. 有机化学—习题—高等学校—教学
参考资料 IV. 062-44

中国版本图书馆CIP数据核字(94)第00818号

新华书店出版

新华书店总店北京发行所发行

通县觅子店印刷厂印装

开本 787×1092 1/16 印张 23.25 字数 570 000

1993年3月第1版 1995年4月第1次印刷

印数 0001~8 292

定价 12.35 元

前　　言

有机化学是高等学校化学化工类各专业的一门重要基础课。为了提高教学质量，工科有机化学课程教学指导小组根据重新修订的《高等工业学校有机化学课程教学基本要求》，在全国20所工科院校有机化学教师长期教学工作积累的素材的基础上，并参考了国内外教材与试卷中优良习题，编写了这本《有机化学解题指导》。其目的是使学生通过做系统的大量的有机化学习题，加深对有机化学基本内容的了解与掌握，提高灵活运用与综合分析的能力，扩大知识面，激发学生的学习兴趣，以提高有机化学的教学质量。

本书按照有机化学常见的习题类型，分为命名、基本概念、完成反应式、鉴别与分离、理化性能比较、有机合成、推导结构、反应机理和有机化学实验技能共九章，选遍了约1680道习题。

每章开头先简单介绍本章所要达到的教学目的，然后通过例题归纳出该章习题的主要类型，说明解题的思路与正确的答题方法。最后是习题部分，各题均在题后附有参考答案，供学习者检查自己对知识掌握的情况，并纠正错误。习题的编排顺序是按照官能团的顺序，并将脂肪族与芳香族分类编写，以利于按照教学进度使用。同类型的习题难度有所不同，对于教学计划中规定少学时的有机化学课程，可以删掉超过教学大纲的部分。各章习题中标有*的是选择题，约占全章总题数的10%左右，这类题在广度、深度及综合性等方面有较高要求。

本书由刘庄主编，高鸿宾、鲁崇贤、王庆文担任副主编。各章的撰稿人为：第一章鲁崇贤，第二章奚关根，第三章苏贻勋、王鹤义，第四章陈锡如，第五章曾汉维，第六章袁履冰、杨毅，第七章高鸿宾、王庆文，第八章王绳武，第九章高占先。不少院校的教师为本书的出版提供了许多素材和建议，在此表示衷心的谢意！

本书可用作高等学校工科有机化学课程的教学参考书，也可供师范院校、理科院校及大专院校师生参考。

限于编者的水平，书中可能会存在疏漏与错误，敬请读者批评指正。

编者

1994—06

目 录

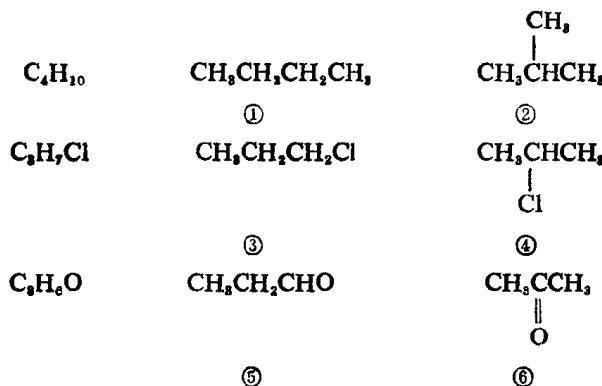
第一章	有机化合物的命名	1
第二章	有机化学的基本概念	36
第三章	完成反应式	61
第四章	有机化合物的鉴别、分离与精制	99
第五章	有机化合物物理化性质的比较	139
第六章	有机化合物的合成	165
第七章	有机化合物结构的推导	253
第八章	有机反应机理	313
第九章	有机化学实验	345

第一章

有机化合物的命名

有机化合物是碳的化合物。由于碳原子间可以相互连接成各种类型的链（开链）和环状化合物（闭链），所以有机化合物数量庞大，异构现象非常普遍。

分子式相同，分子构造（分子中原子相互连接方式和次序）不同的化合物叫做构造异构体。例如：



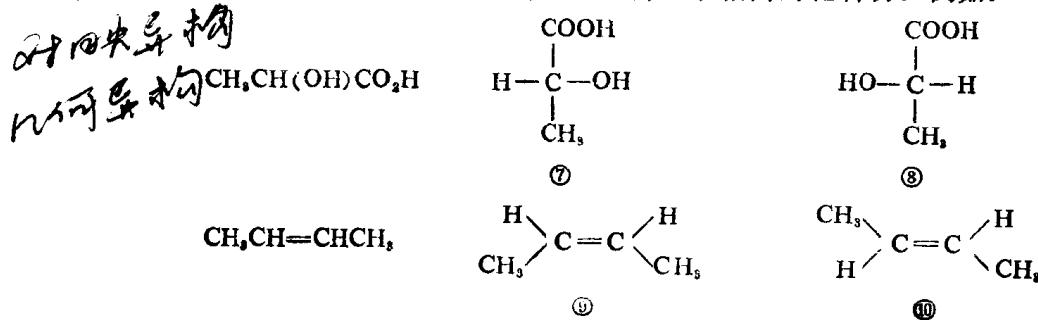
①与②为分子式相同，碳链的骨架不同而形成的异构体，称为碳架异构体。

③与④为分子式相同，官能团位置不同而形成的异构体，称为位置异构体。

⑤与⑥为分子式相同，官能团不同而形成的异构体，称为官能团异构体。

分子式、分子构造均相同，只是分子中原子在空间的排列方式不同，而产生的异构体叫做立体异构体。立体异构体包括构型异构体和构象异构体。

构型异构体：分子式与分子构造相同，分子构型不相同的化合物。例如：

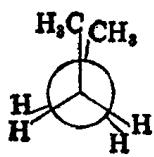


⑦与⑧互为镜象关系，叫做对映体。

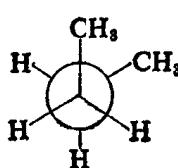
⑨与⑩不是镜象关系，叫做顺反异构体。

构象异构体：分子式、分子构造、分子构型均相同，仅仅由于绕着分子内一个或几个单键转动而引起原子在空间的排列不同而产生的异构体。对于构型一定的分子，可以有无穷多个构

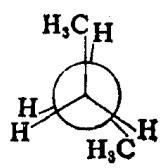
象异构体。例如，正丁烷 $\text{CH}_3\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} \text{CH}_3$ 绕C2—C3单键转动而产生的几种能量上有代表性的构象异构体为：



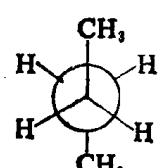
全重叠式



邻位交叉式



部分重叠式



对位交叉式

因此，有机化合物的命名，必须是每一个名称只对应一个确定的结构。

有机化合物可分为母体化合物及其衍生物。对这些化合物的命名方法，常用的有三种，即习惯命名法、衍生物命名法和系统命名法。在介绍这三种命名法之前，先介绍常用的“基”的概念和命名。

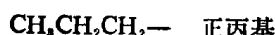
一、基的命名法

1. 烃基

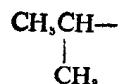
从烃分子中去掉一个或几个氢原子后剩下的基团叫做烃基。

(1) 烷基：从烷烃分子中去掉一个氢原子后剩下的基团叫做烷基。简单的烷基通常用普通命名法来命名。比较复杂的烷基采用系统命名法命名。

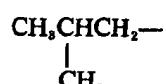
烷基的普通命名法：直链烷烃，链端碳原子上去掉一个氢原子生成的基叫做正某(烷)基。例如：



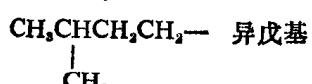
含有 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_2)_n-$ 型的基，其中 $n=0, 1, 2, 3$ ，叫做异某(烷)基。例如：



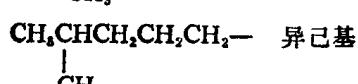
异丙基



异丁基

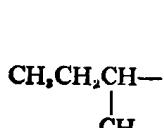


异戊基

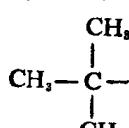


异己基

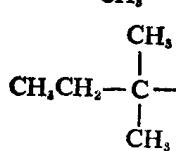
此外，为了尊重习惯，IUPAC命名法同意保留下列4个烷基作为普通名称。



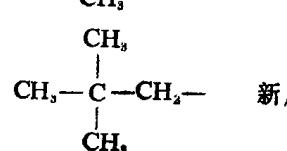
仲丁基



叔丁基

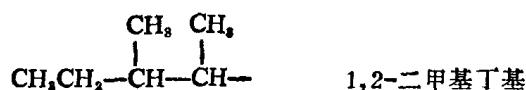
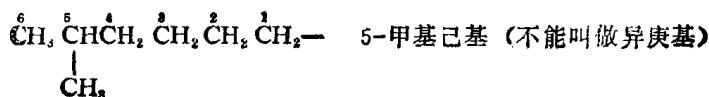
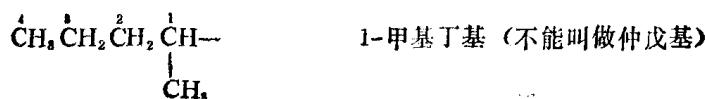


叔戊基

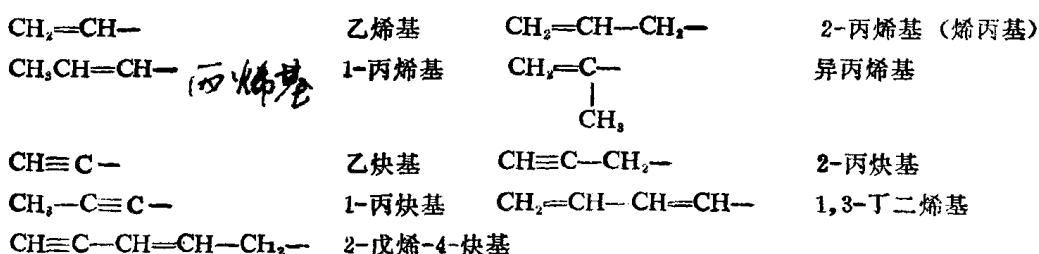


新戊基

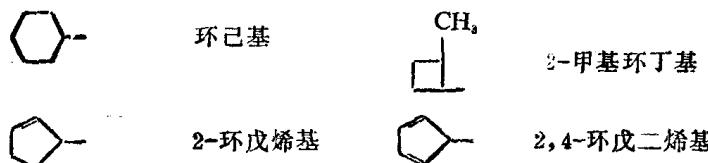
烷基的系统命名法：选择带有自由价碳原子的最长碳链作为主链，根据主链碳原子数称为“某基”。把自由价碳原子作为1位，将主链编号，在“某基”的名称之前写出所具有的支链的位号与名称。例如：



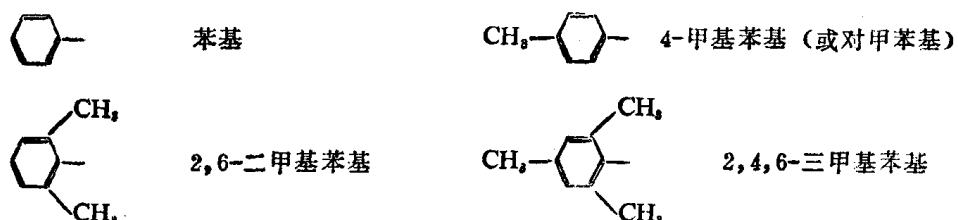
(2) 烯基、炔基：从烯烃或炔烃分子中去掉一个氢原子后剩下的基团分别叫做烯基或炔基。例如：



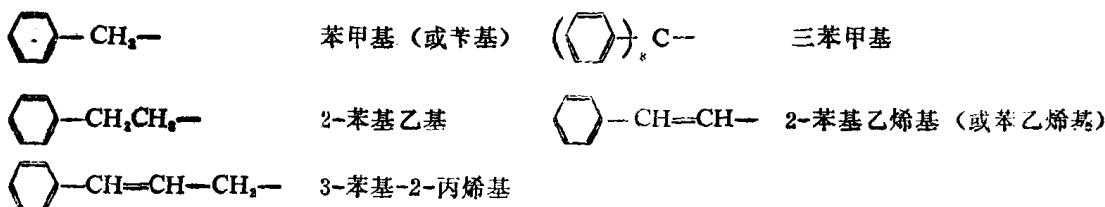
(3) 环烃基：从单环烃分子中去掉一个氢原子后剩下的基团叫做环某烃基。例如：



(4) 芳基：从芳烃环上去掉一个氢原子后剩下的基团叫做芳基。例如：



从单环芳烃的支链上去掉一个氢原子后剩下的基团，常作为取代的链烃基来命名。例如：



2. 烷氧基

在烃基名称之后加词尾“氧基”来命名。例如：

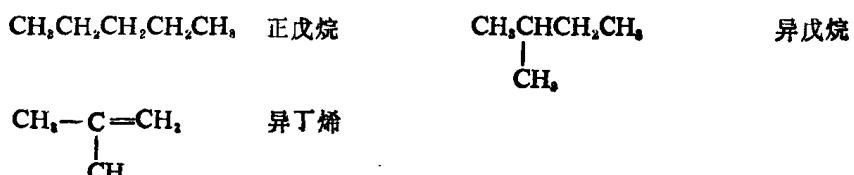


二、有机化合物的命名法

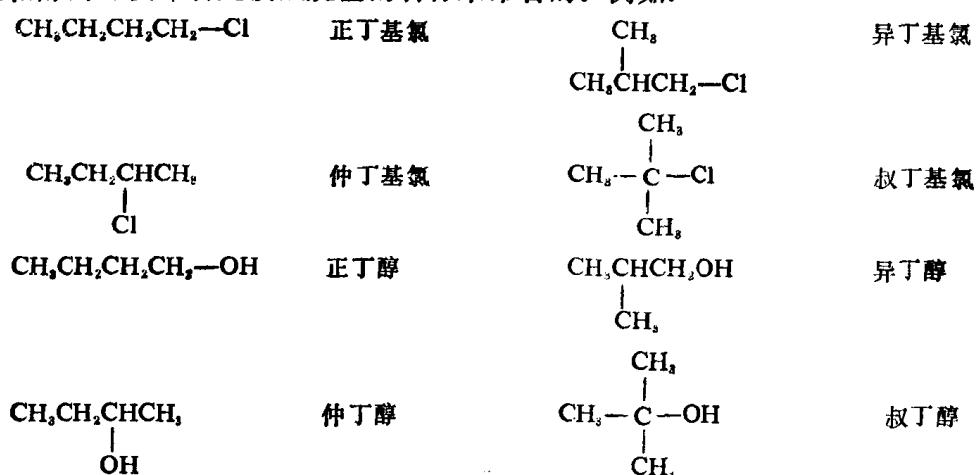
1. 烃及其衍生物的习惯命名法

习惯上将直链烃叫做正某烃。仅链端带有 $\text{CH}_3-\text{CH}-$ 结构，其余碳原子为直链的烃叫做
 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

异某烃。例如：



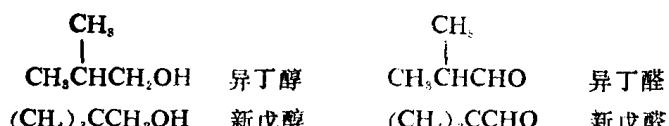
卤烷和醇的习惯命名是按照烷基的名称来命名的。例如：



醚的习惯命名是按照氧原子所连接的两个烃基的名称来命名，将较小的烃基写在前面，两个烃基中如果有一个是不饱和烃基时，将不饱和烃基写在后面。例如：

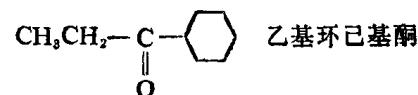
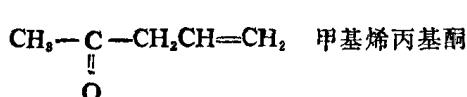


醛的习惯命名是从相应的伯醇的名称衍生出来的。例如：



酮的习惯命名是按照羰基所连接的两个烃基的名称来命名的，较小烃基的名称写在前面。

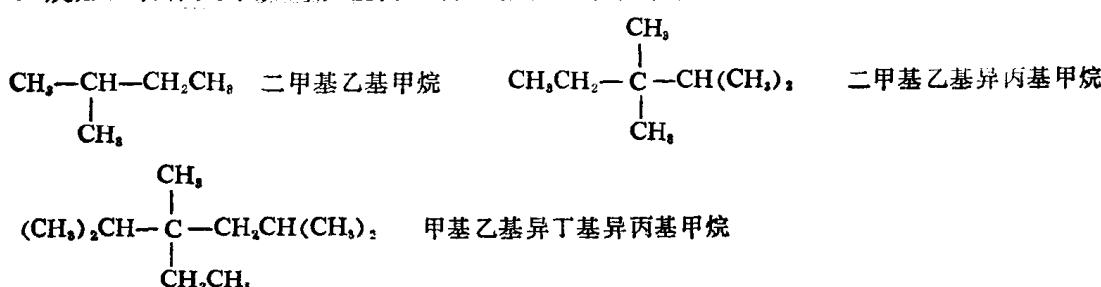
例如：



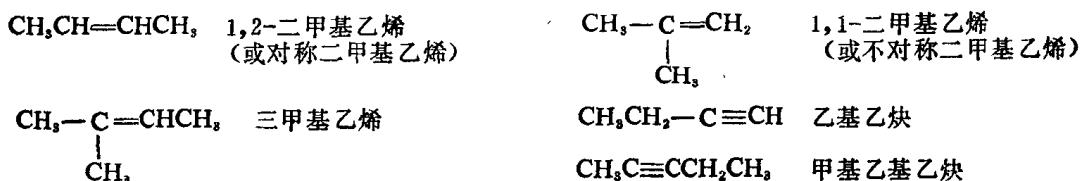
2. 烃及其衍生物的衍生物命名法

衍生物命名法用得较少，只有少数几类化合物用这种命名法。

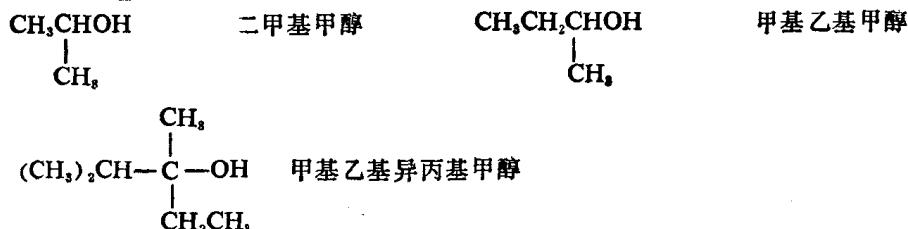
(1) 烷烃：看作是甲烷的烷基衍生物，依次序规则优先的烷基排在后面。例如：



(2) 烯烃、炔烃：看作是相应的乙烯、乙炔的烷基衍生物。例如：



(3) 醇：看作是甲醇的烷基衍生物。例如：



3. 烃及其衍生物的系统命名法

对比较复杂的化合物的命名均采用系统命名法。它是根据国际上通用的 IUPAC 命名原则和我国文字特点制定的。其命名原则可归纳如下：

(1) 选择包含官能团在内的最长碳链作为主链。烷烃无官能团，选最长碳链为主链。如果分子中存在着等长的几条最长碳链，要选择取代基数目最多，位号较小的作为主链。根据官能团的名称叫做某类化合物。

(2) 当分子结构中含有两个或两个以上相同的支链或取代基时，表示其位号的阿拉伯数字间用逗号隔开，并在其名称前用汉字数字表示相同基的数目。当分子结构中含有两个或两个以上不同的支链或取代基时，则在有机化合物的名称中，支链或取代基按立体化学中“次序规则”顺序列出，“较优”基团后列出。

(4) 分子中同时含有 $\text{C}=\text{C}$ 双键和 $\text{C}\equiv\text{C}$ 叁键时，在系统命名法中是以“烯炔”命名，把“烯”字放在“炔”字前面。编号时，首先使双键和叁键位次之和最小，然后再使双键的位次尽可能的小。

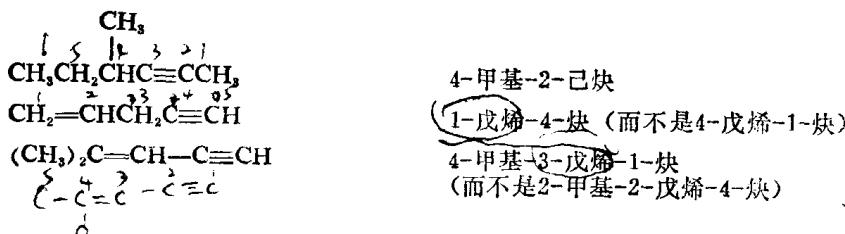
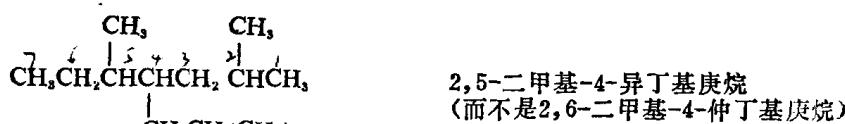
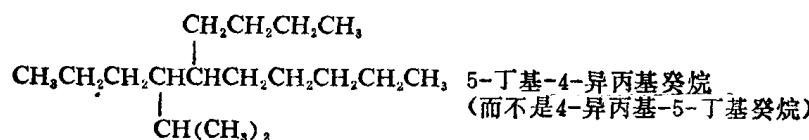
(5) 命名含有两个或两个以上相同的母体官能团的有机化合物时，母体官能团的位置要分别用阿拉伯数字表示所在的位号（位于主链一端的官能团位号可省去），并用汉字数字将其数目表示在类别名称之前。命名含有两个或两个以上不同官能团的有机化合物时，是以优先次序表（见下表）中优先的官能团作为母体官能团来决定化合物的类别名称，其它则作为取代基。

主要官能团的优先次序
(按照优先次序递降排列)

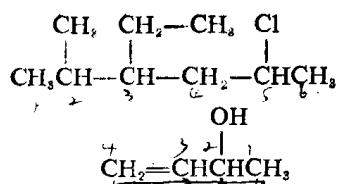
类 别	官 能 团	类 别	官 能 团
羧 酸	$\text{C}=\text{O}$ —OH	醇	—OH
磺 酸	—SO ₃ H	酚	—OH
羧 酸 酯	$\text{C}=\text{O}$ —OR	硫 醇	—SH
酰 氯	$\text{C}=\text{O}$ —Cl	胺	—NH ₂
酰 胺	$\text{C}=\text{O}$ —NH ₂	炔 烃	—C≡C—
腈	—C≡N	烯 烃	$\Delta\text{C}=\text{C}\angle$
醛	$\text{C}=\text{O}$ —H	醚	—OR*
酮	>C=O	卤 化 物	—X* (F, Cl, Br, I)
		硝基化合物	—NO ₂ *

* 引用这几个基团时，只能把它们看作是取代基。

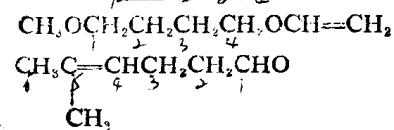
下面再选用几个例子，以说明上述原则的应用。



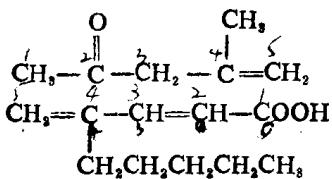
取代基的命名规则



2-甲基-3-乙基-5-氯己烷
(而不是5-甲基-4-乙基-2-氯己烷)



3-丁烯-2-醇
(而不是1-丁烯-3-醇)
1-甲氧基-4-乙烯氧基丁烷
5-甲基-4-己烯醛



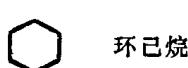
4-甲基-4-戊烯-2-酮
4-戊基-2,4-戊二烯酸

4. 脂环烃的命名

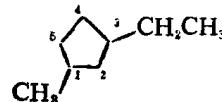
脂环烃可分为单环脂环烃和双环脂环烃等。

(1) 单环脂环烃：分为饱和脂环烃(环烷烃)和不饱和脂环烃(环烯烃和环炔烃)。

环烷烃、环烯烃和环炔烃的命名，是在相应的链烃名称前面加上词头“环”字，称为环某烷、环某烯和环某炔。例如：



环己烷



1-甲基-3-乙基环戊烷



环己烯



1,3-环戊二烯



环辛炔

(2) 双环脂环烃：它包括螺环和桥环两类。

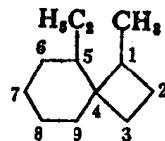
螺环：双环脂环烃分子中的两个碳环共有一个碳原子时叫做螺环。共有的碳原子叫做螺原子。

螺环的命名，是在相同碳原子总数的开链烃名称前面加上“螺”字，再把与螺原子相连的两环的碳原子数(不计螺原子)按小的在前，大的在后的次序写在方括号中，中间用圆点分开，放在螺字之后，烃名之前来命名。例如：

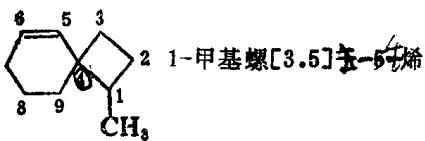


螺[3.4]辛烷

螺环的编号是从较小环中邻接于螺原子的一个碳原子开始，编完小环再编螺原子和大环。若有取代基和不饱和键，编号时，绕环的方向应使不饱和键及取代基的编号尽可能小。例如：



1-甲基-5-乙基螺[3.5]壬烷

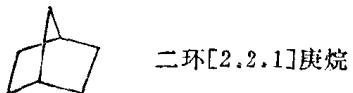


2-1-甲基螺[3.5]壬-5-烯

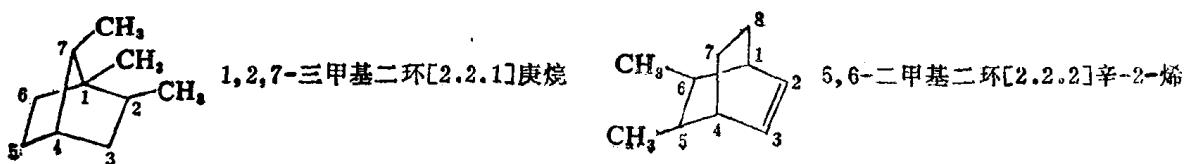
桥环：双环脂环烃分子中共有两个碳原子或两个以上碳原子的，称为桥环烃。共有的碳原子称为桥头碳原子。

桥环的命名，是根据环中碳原子总数称为二环某烃。两个桥头碳原子之间所有桥的碳原子

数（扣除桥头碳原子），从大到小写在方括号中，中间用圆点分开，放在“二环”字之后，烃名之前。例如：

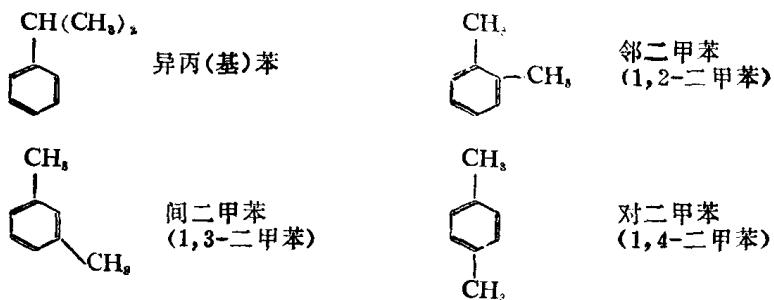


编号时，从一个桥头碳原子开始，沿着最长的桥到另一个桥头碳原子，然后再沿着次长的桥回到开始的那个桥头碳原子，最短的桥上碳原子最后编号。若有不饱和键或取代基，编号时，从最长桥靠近不饱和键或取代基的桥头碳原子开始。例如：

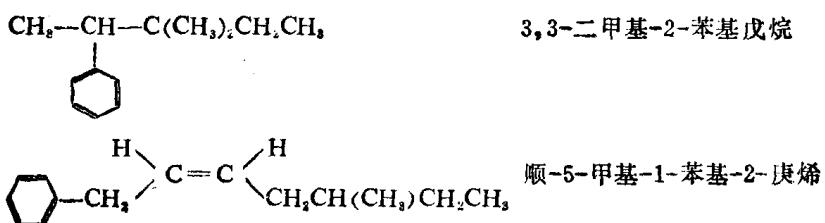


5. 芳烃的命名

分子中含有一个苯环的芳烃称为单环芳烃。单环芳烃的命名，以苯环为母体，烷基作为取代基，称为某烷基苯。“基”字一般省略。例如：



当苯环上连接的脂肪烃基比较复杂时，则是以脂肪烃作为母体，苯环作为取代基来命名。例如：

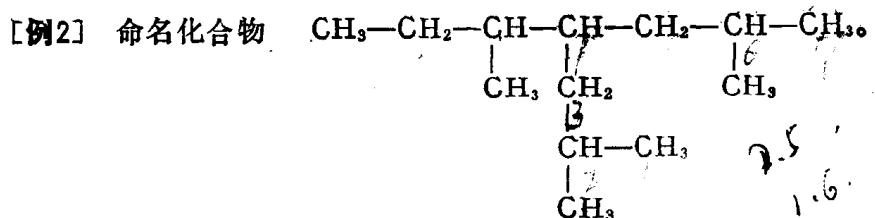


三、有机化合物命名题的类型

1. 根据化合物的构造式进行命名和根据化合物的名称写出构造式。

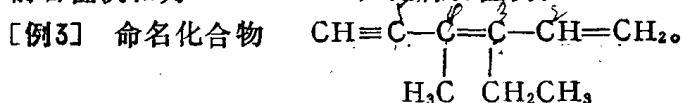
[例1] 命名化合物 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\underset{\text{CH}(\text{CH}_3)_2}{\mid}}{\text{CH}}\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 。

答：5-丁基-4-异丙基癸烷，而不是4-异丙基-5-丁基癸烷。



答：主链有两种选法：其一命名为2,5-二甲基-4-异丁基庚烷；其二命名为2,6-二甲基-4-仲丁基庚烷。

前者位次和为 $2+5+4=11$ ，比后者位次和 $2+6+4=12$ 小，故选前者的命名。

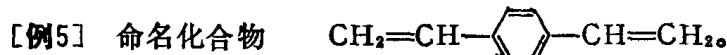


答：4-甲基-3-乙基-1,3-己二烯-5-炔。

[例4] 命名化合物

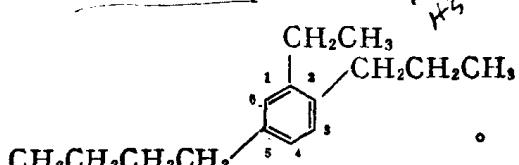


答：3,7,7-三甲基二环[4.1.0]庚烷。



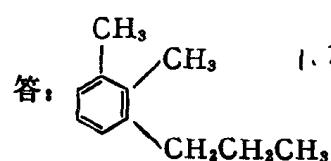
答：1,4-二乙烯基苯，不叫对乙烯基苯乙烯。

[例6] 命名化合物

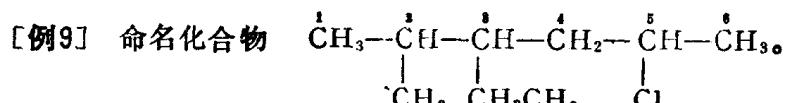
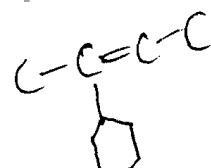
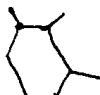
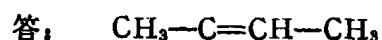


答：命名时选取最简单的取代基为1位，然后将其它取代基位号按尽可能小的方向循苯环编号。该化合物可命名为：1-乙基-2-丙基-5-丁基苯。

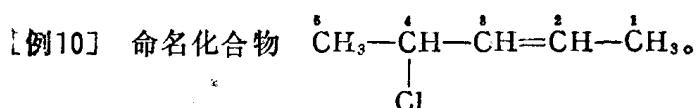
[例7] 写出化合物1,2-二甲基-3-丙基苯的构造式。



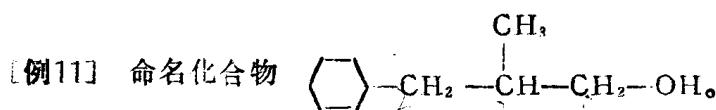
[例8] 写出化合物2-苯基-2-丁烯的构造式。



答：2-甲基-3-乙基-5-氯己烷

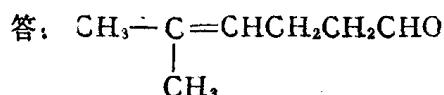


答：4-氯-2-戊烯

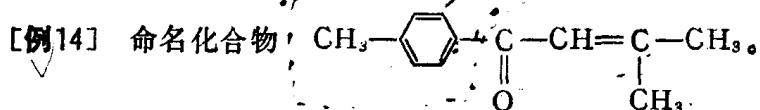
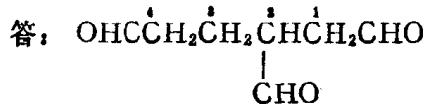


答：2-甲基-3-(2-环己烯-1-基)-1-丙醇

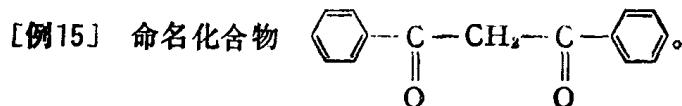
[例12] 写出化合物5-甲基-4-己烯醛的构造式。



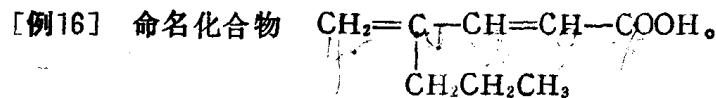
[例13] 写出化合物1,2,4-丁三醛的构造式。



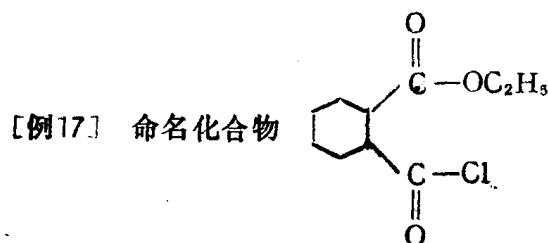
答：3-甲基-1-(2,4-二甲基苯基)-2-丁烯-1-酮



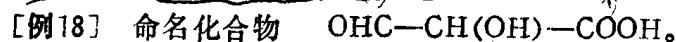
答：1,3-二苯基-1,3-丙二酮



答：4-丙基-2,4-戊二酸



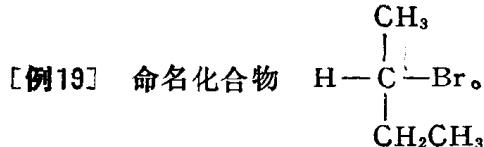
答：2-氯甲酰基环己基甲酸乙酯



答：2-羟基丙醛酸

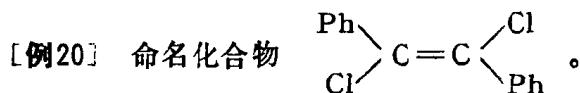
2. 根据化合物的构型式或构象式进行命名和根据化合物的名称写出构型式或构象式。

解答这类习题时，一般先命名其构造，然后再加上正确的前缀指明其构型或构象。



〔例19〕 命名化合物

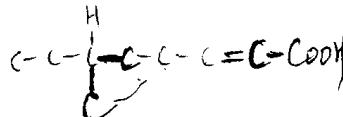
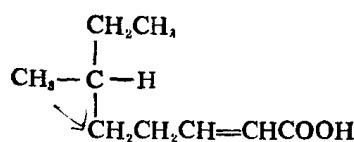
答：这是个构型式（Fischer投影式）。首先分析其构造，构造为2-溴丁烷。然后根据Fischer投影式分析其构型，构型为S。所以该化合物的名称是：(S)-2-溴丁烷。



答：分析其构造为1,2-二苯基-1,2-二氯乙烯。构型为反式。所以该化合物名称是：反-1,2-二苯基-1,2-二氯乙烯。

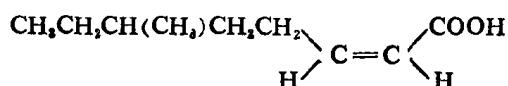
〔例21〕 写出化合物(R)-6-甲基-2-辛烯酸的构型式。

答：先写出其构造式： $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCOOH}$ 。当要求写出构型为R的立体异构体时，首先要找出其手性碳原子，再用Fischer投影式写出其构型式：



〔例22〕 写出化合物(Z)-6-甲基-2-辛烯酸的构型式。

答：先写出其构造式为： $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ ，构型为顺式，属顺反异构体。根据双键所连接的基团，其Z式异构体为：



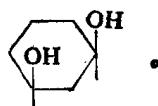
〔例23〕 写出化合物HOCH₂CH₂OH的最稳定构象。

答：根据该化合物构造式，可写出Newman投影式。沿着C—C单键的转动，可有无穷多构象，也就有无穷多个Newman投影式，其中能量最低最稳定的构象为邻位交叉式，因为这种构象分子内有氢键形成。



〔例24〕 写出化合物顺-1,3-环己二醇的最稳定构象。

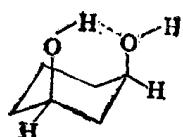
答：根据该化合物的名称，其构造式为



由于环己烷的最稳定构象为椅式，又顺-1,3-环己二醇的两个羟基可在 α 键或者在 ϵ 键，即



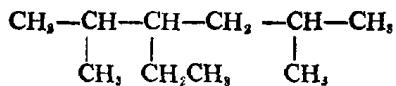
两个羟基在 α 键的构象，因羟基间形成氢键，使体系的能量降低，所以是最稳定构象。这样顺-1,3-环己二醇最稳定构象为：



3. 判断题（如指出命名中的错误，写出正确的名称或结构，选择正确的答案等）。

[例25] 判断化合物2,5-二甲基-4-乙基己烷的名称是否正确。若错了，写出正确的名称。

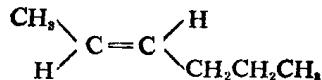
答：根据该化合物的名称可写出其构造式为：



从构造式可看出，该化合物名称编号错了。正确的命名应是：2,5-二甲基-3-乙基己烷。

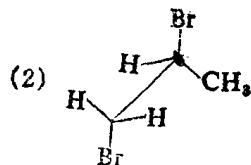
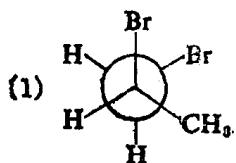
[例26] 判断化合物反-4-己烯的名称是否正确。若错了，写出正确的名称。

答：根据该化合物的名称，可写出其构型式为：



从构型式可看出，该化合物命名时编号错了。其正确命名为：反-2-己烯。

[例27] 判断下列两个化合物的构型式是否为相同的化合物，并写出名称。



答：解题时，先写出其构造式的名称，再判断其构型。化合物(1)和(2)构造式相同，均为1,2-二溴丙烷。而二者的构型相反，所以不是同一种化合物。其名称为：(1)(R)-1,2-二溴丙烷；(2)(S)-1,2-二溴丙烷。

1. 用衍生物命名法命名或写出下列化合物的构造式。

