

硕士生入学考试
基础课自学丛书



HUO



HI



HENG

有机 化学

张 黯 李文敏 肖海云 编

高等教育出版社

硕士生入学考试基础课自学丛书

有机化学

张 黯 编
李文敏 肖海云

高等教育出版社

(京) 112 号

内 容 简 介

这是一本为高等工业学校大学生和毕业生以及同等学历的读者编写的有机化学复习指导书。编者是通过分析书中的例题和做习题来达到复习、总结和提高自己的目的。例题和习题包括有机化合物的命名、结构、物理性质、化学反应、有机合成、反应历程、有机化合物的分离、提纯和鉴别、有机化合物的结构的推断, 以及有机化学实验各方面的内容。这些例题和习题可以说已经覆盖了有机化学的基本内容。书中的习题解答力图给出解题的思路, 以提高读者分析问题和解决问题的能力。全书内容简明扼要, 语言精练, 给出的解题思路、提示、结论等都具有高度的概括性、典型性, 是编者长期从事有机化学教学的经验总结。本书既是报考硕士生入学考试一本难得的复习指导书, 也是学习和讲授有机化学一本极有价值的参考书。

硕士生入学考试基础课自学丛书

有 机 化 学

张 黯 编

李文敏 肖海云

*

高等教育出版社出版发行

民族印刷厂印刷

*

开本787×1092 1/32 印张 9.125 字数 190 000

1993年4月第1版 1993年4月第1次印刷

印数0001—4 095

ISBN7-04-003991-5/O·1168

定价 4.85 元

硕士生入学考试基础课自学丛书

编写委员会

主任委员	李煌果
副主任委员	过增元
委 员	沈永欢
	张 黯
	陈广汉
	袁道之
	朱开云
	范印哲
	王秀卿

序

《中共中央关于教育体制改革的决议》指出，教育必须为社会主义建设服务，社会主义建设必须依靠教育。

研究生教育是一个高层次的教育，是我国高等教育体系中的重要组成部分。它担负着为国家培养高级专门人才的任务，这些人才在本门学科专业方面应具有坚实的基础理论和系统的专门知识，能够从事科学研究、教学工作以及各种实际工作，走上工作岗位后，他们将是科学研究的生力军，是各行各业的骨干力量，有的经过锻炼和提高还将担负更为重要的工作。

一九七八年以来，在党中央的关怀下，我国的研究生教育得以较快的恢复和发展。招生、培养和学位授予工作不断改进，教育质量不断提高。这几年，全国共招收研究生 16.6 万人，其中博士生 7000 多人，已毕业研究生 5.1 万人，其中博士生 700 多人。目前在校研究生共 11 万多人，其中博士生 7000 人。现在我国研究生教育有博士生、硕士生两个层次，有博士生、硕士生和研究生班研究生三种类型；从学习方式讲，有脱产学习研究生和在职学习研究生；从分配去向讲，除有国家计划内实行统一分配的外，还有委托培养研究生和定向培养研究生；同时，还开展了联合招生和联合培养的工作。根据国家教委 1985 年提出的“七五”期间研究生教育要贯彻“保证质量，稳步发展”的方针，我国的研究生教育正在以提高质量为中心，稳步地向前发展中。

我们培养出来的研究生，应该是有理想、有道德、有文化、有纪律的专门人才，而且在“四有”方面还应有更高的要求；应该做到坚持四项基本原则，有较好的马克思主义理论基础、自觉地执行党的路线、方针和政策；应该既有远大的革命理想，又有艰苦奋斗为人民献身的精神，在各项实际工作中继往开来，开拓前进，为祖国社会主义现代化建设的伟大事业做出贡献。

为能切实做好研究生教育工作，在招生、培养、学位授予等主要环节上，都应从提高培养质量着眼。培养质量应当包括政治素质和业务素质两个方面。这里有培养单位在各个环节各个方面的一系列工作，还要有学生自身的努力。各级各类人才的培养，包括高级专门人才的培养，当然必须要靠各级各类学校，但是学校培养不是唯一途径，实际工作中的培养和锻炼，各种形式自学提高，也起着十分重要的作用。研究生的招生和培养，必须充分重视理论联系实际这个根本问题。要不断创造条件，多招收在职人员入学，在培养过程中，结合我国建设的需要及研究生教育发展的现状，更多地培养应用型人才，培养各方面的实际工作者，在整个培养过程中都应贯彻理论结合实际这一原则。国家教委多次强调，注意多招收有一定实际工作经验的优秀在职人员，特别是应用性学科、实际技能要求比较强的学科，更应做好这方面的工作。关于这一点，应该说现在是有条件的。恢复高考以后，自1981年开始有一批批的大学本科毕业生走上社会，他们当中的许多人在实际工作中坚持自学，准备报考研究生；同时，近几年我国的成人高等教育有了较大的发展，在这部分毕业生中有学习好、工作好、表现好的青年，立志深造，坚持业

余自学，也在准备报考研究生。所以说，现在研究生考生在社会上有了较稳定的来源。

青年人应该有一点自学精神，不仅没有上大学的青年需要自学，受过高等教育的人同样需要自学。这里说的自学，是根据社会的发展，科技的进步，特别是国家建设的需要而进行的知识技能的不断补充、完善和更新。因此，任何人，无论是否受过高等教育，都有一个自学提高的任务。只有这样，我们的青年同志在祖国的四化建设中，在各自的工作岗位上，才能做出较大的成绩和贡献。同样，青年同志在自学时，应有一个明确的目标和具体打算，但有一点是应强调的，那就是要兼顾基础理论和专业知识两个方面。再则，从事不同学科专业的学习和从事不同行业在不同岗位上工作的同志，还需要建立一个理想的知识结构。这就要根据祖国四化建设的需要，坚持理论联系实际，运用所学知识搞好工作，在实际工作中又要坚持自学不断提高。

现在有越来越多的青年报考研究生，希望有个提高的机会，这是一件很好的事情。但也应指出，考取研究生只是提高的一种途径，而不是唯一的途径。因而，有志青年不论是否考取研究生，都应懂得“人贵在学，学贵在恒”的道理，坚持不懈地在科学的道路上攀登，正如马克思所说：“在科学上面是没有平坦的大路可走的，只有那在崎岖小路的攀登上不畏劳苦的人，有希望到达光辉的顶点”。

李煌果

一九八七年八月

前 言

这不是一本一般的有机化学教学参考书，而是为高等工业学校本科大学、电视大学、职工大学和函授大学等的毕业生，以及自学完成有机化学课程的读者，编写的一本带有总结和提高性质的有机化学复习指导书。对于在职人员重温有机化学时，这本书也是适用的。对于教师，这本书也具有一定的参考意义。

由于是这个目的，所以这本书对于有机化学的基本概念、基本理论和基本反应并不做重复的讲述，而只是在编者认为必要时才给以简明扼要的说明。上述目的的达到，主要是通过分析例题和做习题来实现的。

书中的例题和习题有的是来自历届硕士研究生入学考试试题，有的则是从国内外有机化学教科书中精选出来的。它们具有一定的典型性和广泛性，有些并具有一定的深度和难度。

对于习题解答，编者力图给出解题的思路，一些具体条件是有意略去的，而让读者自己回答。例如，在合成题的解答中，有时只提出伯芳胺的重氮化，至于在给定的题目中，是用盐酸-亚硝酸钠、还是用硫酸-亚硝酸钠重氮化，以及重氮化的温度等则略去不提，而由读者自己回答。编者认为这样做对读者是有益的，谨请读者注意。

限于编者水平，书中难免存在错误和不妥之处，恳请读者批评指正。

张 曙

1988年2月于北京化工学院

目 录

第一章 有机化合物的命名	1
习题	9
参考答案	15
第二章 有机化合物的物理性质 碳正离子、碳负离子和自由基的稳定性 互变异构 酸碱强度 芳香性	23
习题	37
参考答案	43
✓第三章 有机反应与有机合成	58
有机合成	58
习题	76
参考答案	83
有机反应	132
习题	139
参考答案	149
第四章 有机反应历程	165
习题	175
参考答案	187
第五章 有机化合物结构的推断	219
习题	228
参考答案	234
第六章 有机化合物的分离、提纯和鉴别	
有机化学实验	256
有机化合物的分离、提纯和鉴别	256

习题	257
参考答案	259
有机化学实验	262
习题	262
参考答案	268

第一章 有机化合物的命名

根据有机化合物的构造、构型或构象写出它的名称、以及根据有机化合物的名称写出它的构造、构型或构象,是有机化学最基础的内容。

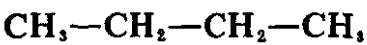
有机化合物是碳的化合物。有机化合物有两大特点:其一是数目巨大;其二是异构现象普遍存在。导致有机化合物这两大特点的根本原因是来自碳原子的一种独有的性质——碳原子和碳原子之间可以用强的共价键连接起来形成碳链(开链)和碳环(闭链)。碳原子的这种性质是其它原子所没有的。正是由于碳原子的这种独有的性质,才使有机化合物数目巨大,异构现象普遍存在。

分子式相同的不同化合物叫做异构体。这种现象叫做异构现象。表 1-1 给出异构体的分类。

分子中原子互相连接的方式和次序叫做构造。构造从前叫做结构,现在按照 IUPAC 的建议不再叫做结构。分子构造可以用多种方式表示,但是,以用构造式(不再叫做结构式)表示最为简单明了。所以,分子构造普遍是以构造式表示。分子式相同,构造不同的化合物叫做构造异构体(不再叫做结构异构体)。正丁烷和异丁烷(分子式都是 C_4H_{10})、乙醇和甲醚(分子式都是 C_2H_6O)是构造异构体。

表 1-1 异构体的分类

异 构 体	
构造异构体	立体异构体
立 体 异 构 体	
构型异构体	构象异构体
立 体 异 构 体	
对映(异构)体	非对映(异构)体
	顺反异构体



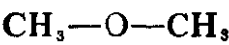
正丁烷



乙醇



异丁烷

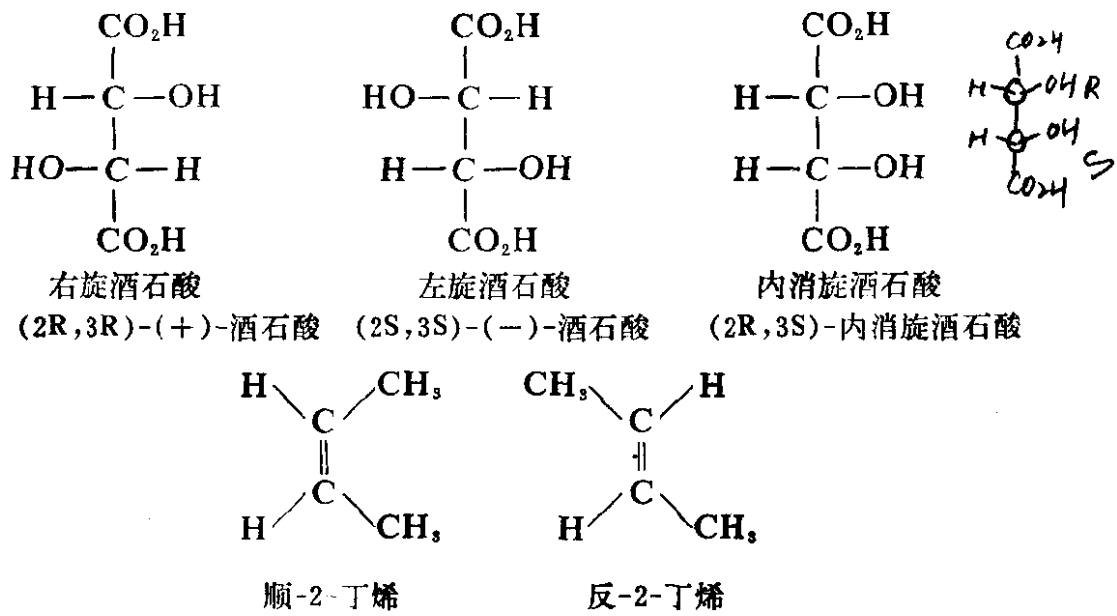


甲醚

分子式相同,分子构造相同,仅仅是由于分子中原子在空间的排列不同 (包括由于绕着分子内一个或几个单键转动而引起的排列不同)而产生的异构体叫做立体异构体。立体异构体一方面分为构型异构体和构象异构体; 另一方面分为对映异构体(简称对映体)和非对映异构体(简称非对映体)。顺反异构体属于非对映体。

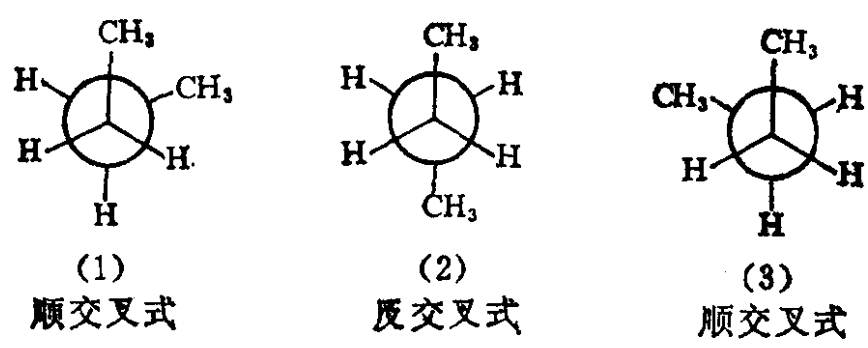
分子中原子在空间的排列叫做构型。表示分子构型的式子叫做构型式。排列相同的叫做构型相同; 排列不同的叫做

构型不同。分子构造相同，构型不同的化合物叫做构型异构体。例如，右旋酒石酸、左旋酒石酸和内消旋酒石酸是酒石酸的三个构型异构体（以费歇尔[E. Fischer]投影式表示），顺-2-丁烯和反-2-丁烯是2-丁烯的两个构型异构体。



但是，必须指出，仅仅是由于绕着分子内一个或几个单键转动而引起的原子在空间的排列不同并不叫做构型不同（而是构象不同），其构型是相同的，仍然是一个构型。

绕着分子内一个或几个单键转动而引起的原子在空间的不同排列叫做构象。构型一定的分子可以有无穷多个构象。



(37)

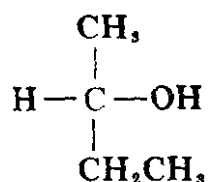
在能量-转动角曲线上能量极小的构象叫做构象异构体。例如,丁烷绕着 C^2-C^3 单键转动有三个构象异构体(以纽曼 [M. S. Newman] 投影式表示)。(见p3图)

另一方面。立体异构体分为对映体和非对映体。立体异构体中,互为物象关系的叫做对映体,不是物象关系的叫做非对映体。顺反异构体是非对映体的一部分。例如,右旋酒石酸和左旋酒石酸是对映体,右旋酒石酸和内消旋酒石酸、左旋酒石酸和内消旋酒石酸是非对映体。顺-2-丁烯和反-2-丁烯这两个顺反异构体也是非对映体。此外,上述丁烷三个构象异构体中的(1)和(3)互为物象关系,是构象对映体; (1)和(2)、(3)和(2)不是物象关系,是构象非对映体。

在有机化学中,结构这个词从前是当作构造的同义词使用的。例如,乙醇的结构就是乙醇的构造。根据 IUPAC 的建议,现在不应再这样使用了。但是,到现在为止,在许多有机化学书刊上并不是完全遵从 IUPAC 的这个建议,而是仍然把结构这个词当作构造的同义词使用。这样,在有机化学书刊上,结构这个词就有了两种涵义:其一是,构造的同义词,例如,写出乙醇的结构式就是写出乙醇的构造式,不再有更多的涵义;其二是,涵义比构造广泛、深入,例如物质结构、分子的路易斯(G. N. Lewis)结构、甲烷分子的空间结构、酒石酸的立体结构(即酒石酸的构型),等等。因此,在有机化学书刊上,当遇到结构这个词时,其具体涵义最好是根据书刊中所讲述的内容来判断。(在本书中,结构这个词就有这两种涵义,有时是构造的同义词,有时其涵义则比构造广泛、深入。)

根据有机化合物的构造、构型或构象命名时,如果给出的是构型式或构象式,一般是先命名其构造,然后再加上正确的

前缀(如R、S、Z、E、顺、反等)指明其构型或构象。例如,命名下列化合物:



这是一个构型式(费歇尔投影式)。首先分析其构造,构造是仲丁醇;然后根据费歇尔投影式分析其构型,构型是S;所以,名称是(S)-仲丁醇。如果题目只是命名下列化合物:



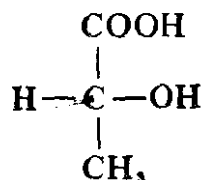
而没有提出更多的问题。那么,由于给出的是一个构造式,它的名称就是仲丁醇,不必讲更多的东西。

根据有机化合物的名称写出其构造、构型或构象时,如果给出的名称表示的是构型或构象,一般是根据名称先写出其构造式,然后再写出其构型式或构象式。例如,写出(R)-乳酸的构型式:

答:乳酸的构造式是:

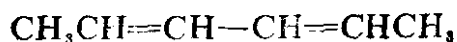


(R)-乳酸的构型式(以费歇尔投影式表示)是:

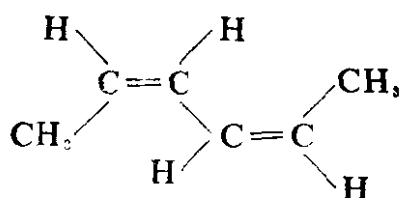


又如,写出顺,顺-2,4-己二烯的结构:

答:2,4-己二烯的构造式是:

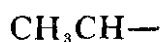


顺,顺-2,4-己二烯的结构是:



关于有机化合物的命名问题显然不必重述。这里只指出常被忽略的几点，提请读者注意。

1. 烷基的名称 简单的烷基通常用普通名称，例如异丙基、仲丁基、叔戊基等。为了尊重习惯，IUPAC 命名法同意保留下列 8 个烷基的普通名称。



异丙基



异丁基



异戊基



异己基



仲丁基



叔丁基



叔戊基



新戊基

所以， $\overset{6}{\text{CH}_3}\overset{5}{\text{CH}}\overset{4}{\text{CH}_2}\overset{3}{\text{CH}_2}\overset{2}{\text{CH}_2}\overset{1}{\text{CH}_2}-$ 不能叫做异庚基。只能命名



名为 5-甲基己基； $\overset{4}{\text{CH}_3}\overset{3}{\text{CH}_2}\overset{2}{\text{CH}_2}\overset{1}{\text{CH}}-$ 不能叫做仲戊基，只



能命名为 1-甲基丁基,等等。

2. 多官能团化合物的命名 表 1-2 给出作为主要官能团的优先次序(按照优先次序递降排列)。

表 1-2 作为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	$-\text{COOH}$	酚	$-\text{OH}$
磺 酸	$-\text{SO}_3\text{H}$	硫 醇	$-\text{SH}$
羧 酸 酯	$-\text{COOR}$	胺	$-\text{NH}_2$
酰 氯	$-\text{COCl}$	炔 烃	$-\text{C}\equiv\text{C}-$
酰 胺	$-\text{CONH}_2$	烯 烃	$-\text{C}=\text{C}-$
腈	$-\text{CN}$	醚	$-\text{OR}^*$
醛	$-\text{CHO}$	卤化物	$-\text{X}(\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br} \text{ 或 } \text{I})^*$
酮	$-\text{CO}-$	硝基化合物	$-\text{NO}_2^*$
醇	$-\text{OH}$		

*引用这几个基团时,只能把它们作为前缀,看作是烃链的取代基。

命名含有 2 个或 2 个以上官能团的有机化合物时,是以优先次序表(表1-2)中优先的官能团作为化合物的类别(主要官能团),其它则作为取代基。例如,在乳酸(CH_3CHCOOH)



分子中,既有羟基,又有羧基,羧基优先于羟基(见表 1-2),所以乳酸命名为羧酸——2-羟基丙酸,而不是羧基醇。又如,在乙醇胺($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)分子中,既有氨基,又有羟基,羟基优先于氨基,所以乙醇胺应命名为 2-氨基乙醇。再如在 $\text{Cl}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 分子中,既有氯原子,又有 $\text{C}=\text{C}$ 双键,由于氯原子只能看作是烃链的取代基,所以这个化合物的