

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>

中国科学院印刷厂 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:B5(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—14 100

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不断深入,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。

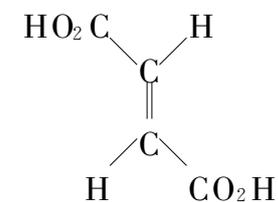
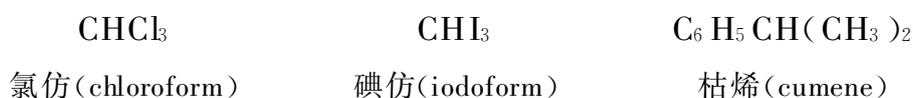
1.1.1 普通命名法和俗名的特点与局限

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

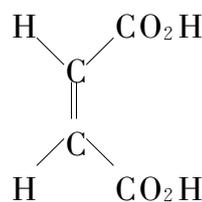


对某些新发现的化合物,由于它的结构当时无法确定,化学工作者常常根据这些化合物的来源、制法、性质或采用人名等加以命名。所以,这些名称又称俗名(trivial name)。例如,甲酸最早是取蚂蚁蒸馏而得,在拉丁文中蚂蚁是 formica,因此,甲酸的俗名为 formic acid(蚁酸);金刚烷(adamantane)则取自其结构与金刚石相似。如果按照 IUPAC 法命名为:三环[3.3.1.1^{3,7}]癸烷,显然这个命名太冗长了,用起来不方便。尽管俗名与其结构联系不紧密,但目前在一些系统命名的母体中仍然采用一些俗名或音译名,如羧酸、氨基酸、糖、稠环芳烃及杂环化合物。

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)。

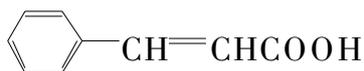
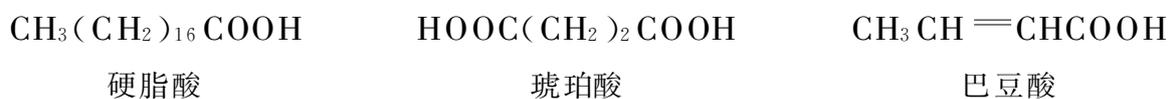
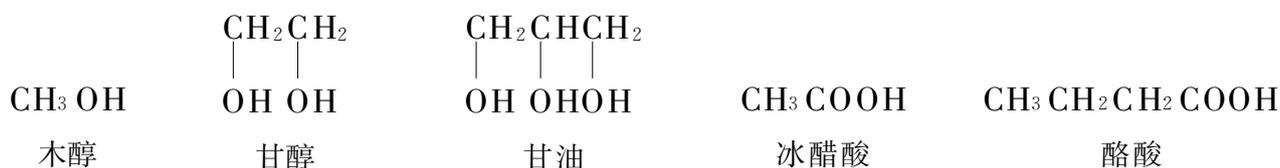


富马酸(fumaric acid)

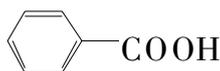


马来酸(maleic acid)

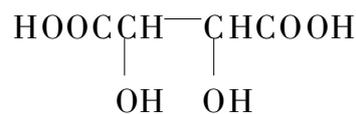
以上名称按英文译音或半译音而成。



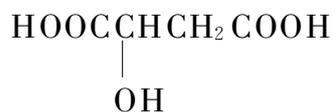
肉桂酸



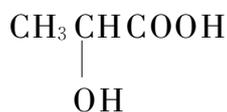
安息香酸



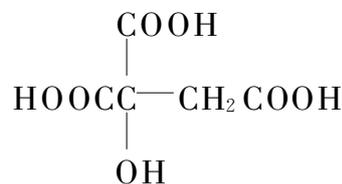
酒石酸



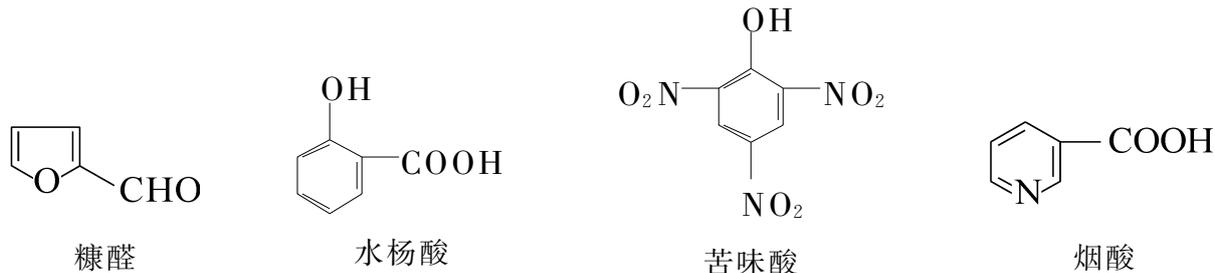
苹果酸



乳酸



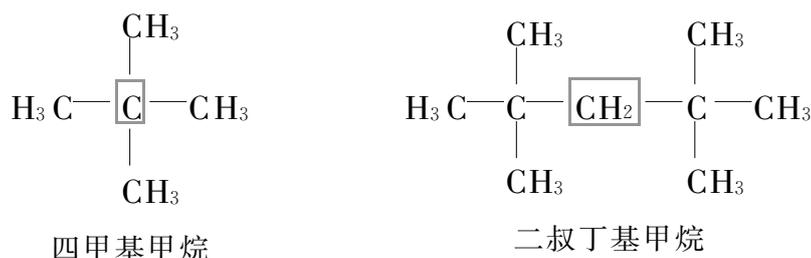
柠檬酸



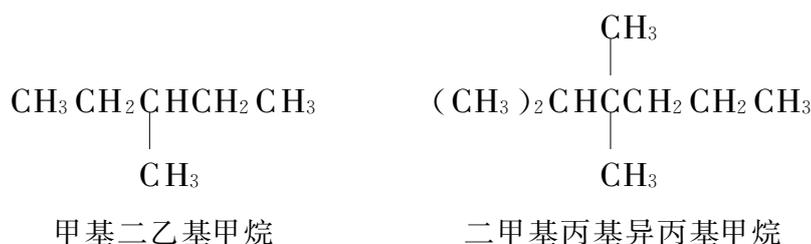
以上名称采用来源名或性质特征。

1.1.2 衍生物命名法的特征

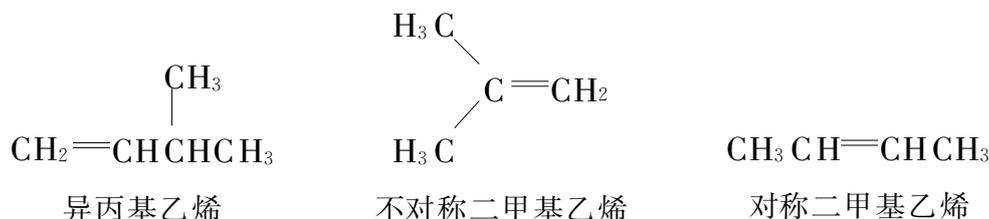
衍生物命名法也是有机化学发展初期的一种常用命名法。该法按照化合物由简到繁的原则,规定了每一类化合物以最简单的一个化合物作为母体,其他部分均看成这一母体的衍生基。以烷烃为例,甲烷为母体,其他碳架看成取代甲烷氢而成的取代基。这种命名的关键是要选择好中心碳原子,一般应是结构中级数最高或对称性最好的碳原子为母体。例如



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



其他有机物也按此种方式命名。例如



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





乙烯基乙炔



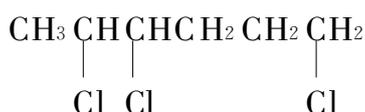
苯乙烯

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。

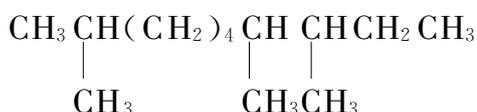
1. 关于取代基的位次编号

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



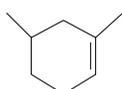
1,4,5-三氯己烷

不叫 2,3,6-三氯己烷



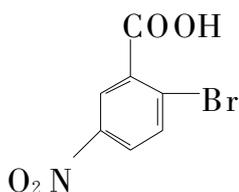
2,7,8-三甲基癸烷

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

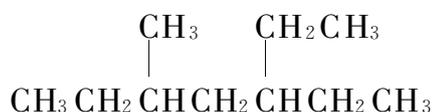


5-硝基-2-溴苯甲酸

不叫 3-硝基-6-溴苯甲酸

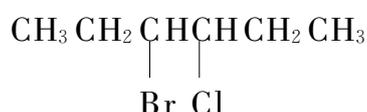
2. 关于支链和取代基的列出顺序

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母序排列。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)

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

1) —X、—NO₂、—NO 没有母体名称, 只能看成取代基。

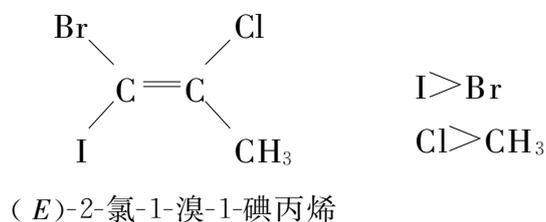
1.1.4 立体异构体的命名

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。

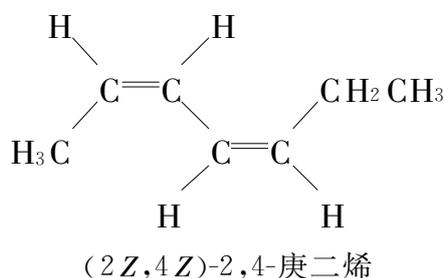
1. 顺反异构

(1) 含有双键的顺反异构体的命名

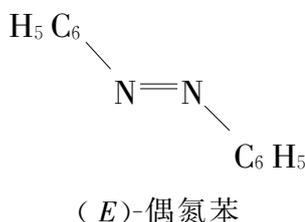
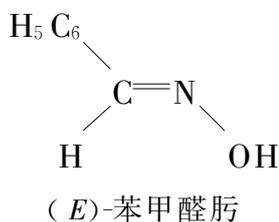
1968年, IUPAC提出了顺反异构体的 *Z/E* 命名法, 这一方法不仅适用于所有的顺反异构体, 而且对于某些不能用顺反法确定的构型也能加以区分。*Z/E* 法的主要依据是比较双键两端各自连接的取代基的大小, 按照次序规则加以比较。凡次序在前的两个原子团处于双键同一侧, 标记为 *Z* 型; 在双键异侧的标记为 *E* 型。例如



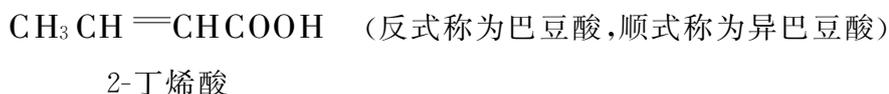
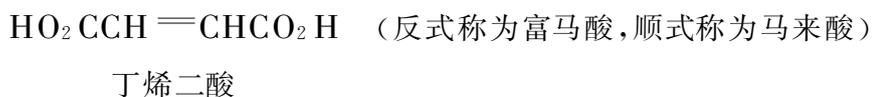
若化合物含有两个双键,并同时具有顺反异构时,还要将每个双键构型的位次标注上,其顺序按递增排列,化合物的全称放在后面。例如



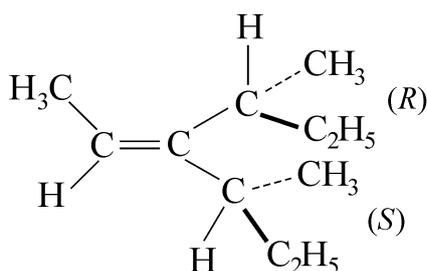
含有 C=N、N=N 双键具有顺反异构体的化合物与 C=C 双键方法相同。例如



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

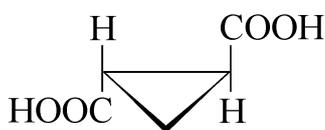
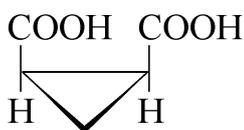


对双键碳原子上连有相同手性基团时,次序规则定为 $R > S$ 。例如

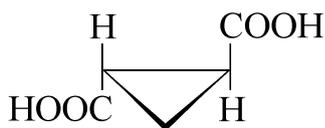


(2) 单环化合物的命名

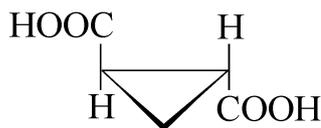
单环化合物上若有两个位置存在取代基时,可存在顺反异构。例如



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。



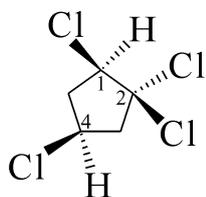
(S, S)-环丙烷二甲酸



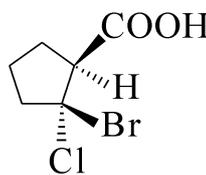
(R, R)-环丙烷二甲酸

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



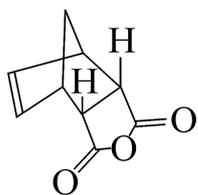
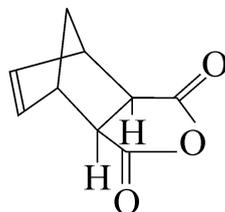
r-1,反-2,顺-4-三氯环戊烷



r-1,顺-2-溴,反-2-氯环戊烷甲酸

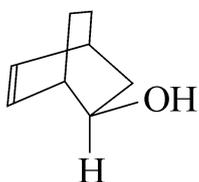
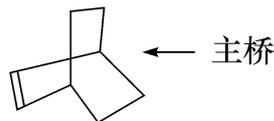
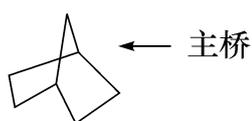
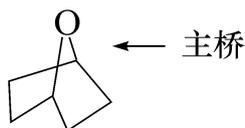
(3) 桥环化合物的内-外型的标定

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。

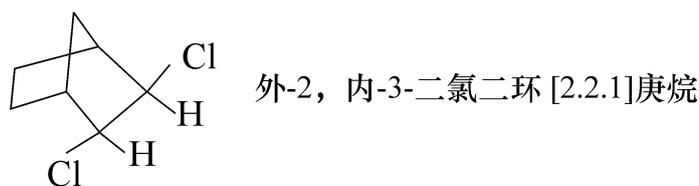
内型加成物
(*endo*)外型加成物
(*exo*)

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*)。

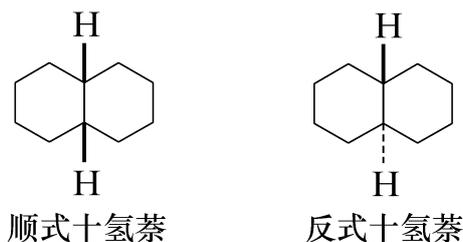
主桥的确定可按以下规则选择:①桥含杂原子;②桥含较少原子;③饱和的桥;④桥所带的取代基的数目较少;⑤桥所带的取代基按“次序规则”较小。例如



外-二环[2.2.2]辛-5-烯-2-醇



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

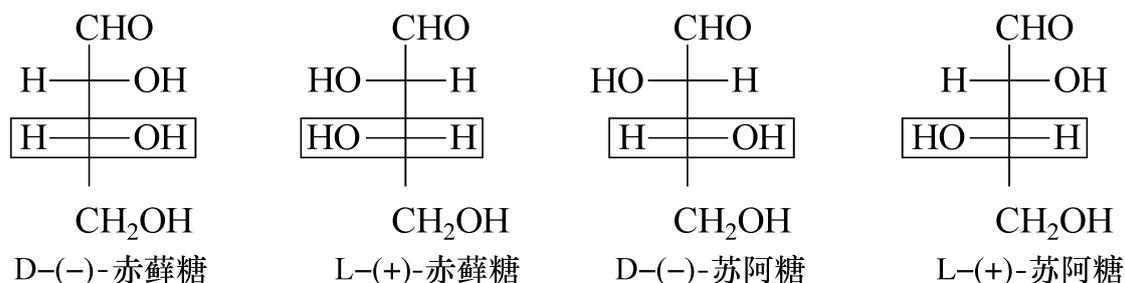


2. 对映异构体 D/L 命名法

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。



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 C₁ 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



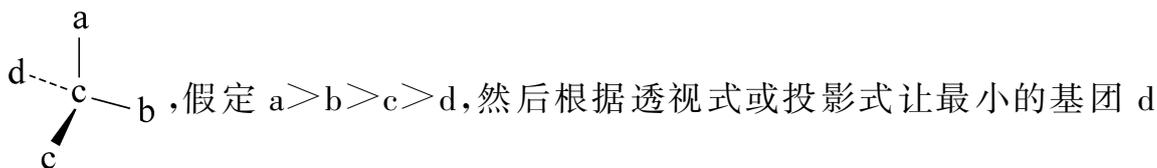
20 世纪 50 年代,用 X 射线结晶学技术测得当年假定的 D-和 L-甘油醛的相对构型是完全正确的。因此,所有的相对构型也变为绝对构型。由于与甘油醛相关连的方法的局限性,一些不能与甘油醛相比较的化合物就无法确定构型。因此,这种命名法目前已难以广泛使用。但在氨基酸、肽类、碳水化合物、环多醇等立体异

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

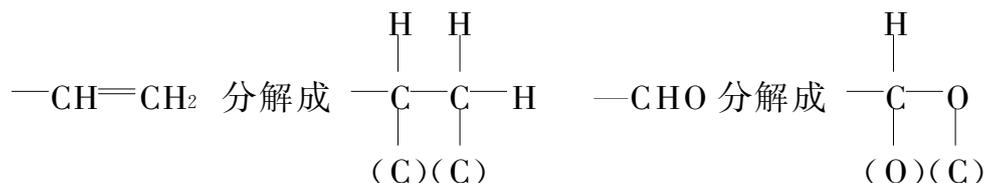
1956年, Cahn、Ingold 和 Prelog 三位化学家提出原子或基团的次序规则,较成功地解决了手性化合物的构型标记问题。

“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

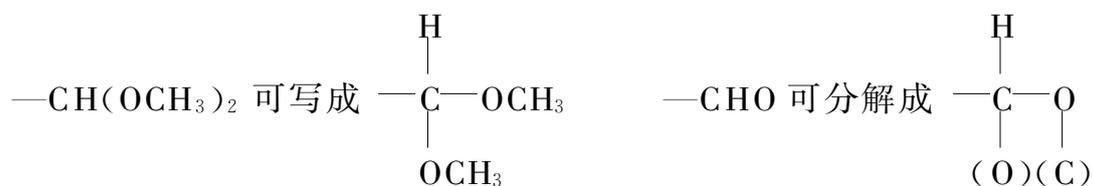


远离观察者,再从手性碳这端观察其他三个原子或基团的 $a \rightarrow b \rightarrow c$ 的顺序,若顺序是按顺时针排列的,则定为 R 型;若按逆时针排列的,规定为 S 型。

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

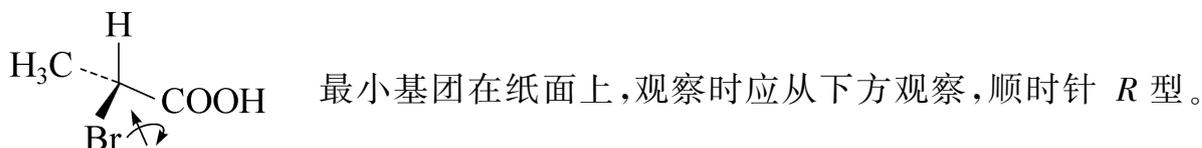
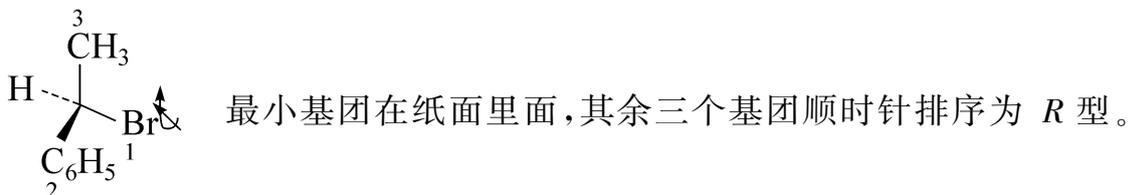


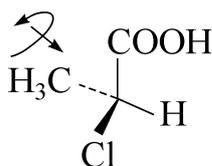
例 1-1 试比较 $\text{—CH(OCH}_3)_2$ 与 —CHO 的次序大小。



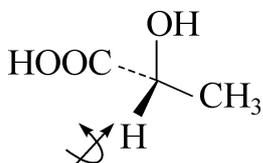
比较两者基团的第一位原子都是碳,第二位都是(O, O, H),第三位前者为(C, C),后者为(C),其余为零,则 $\text{—CH(OCH}_3)_2 > \text{—CHO}$ 。

(1) 对下列立体式构型用 R 、 S 标记





最小基团在纸面上,观察时应从左上方,为逆时针 *S* 型。

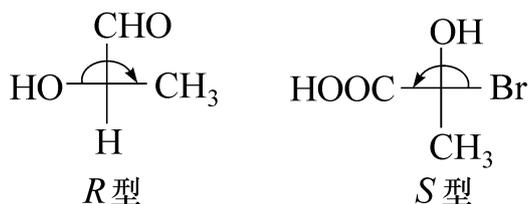


最小基团在纸面外,可从最小基团的方向观察,然后反方向,即为 *R* 型。

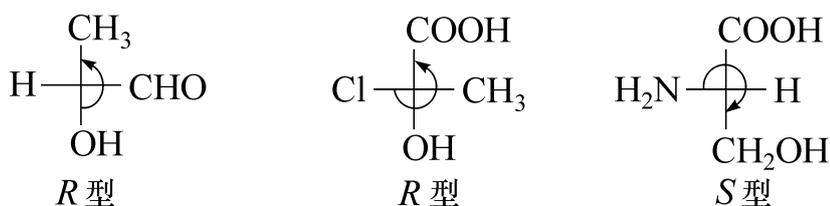
(2) 对费歇尔投影式用 *R/S* 标记

对这种构型的标记有两种简便方法。

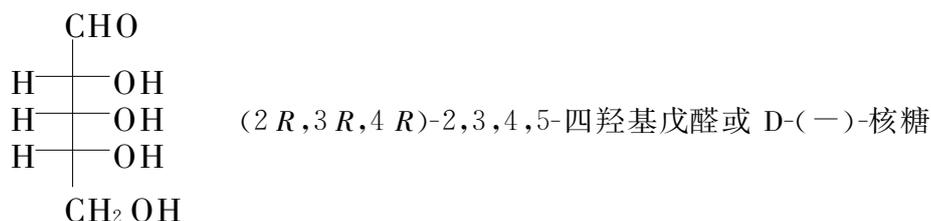
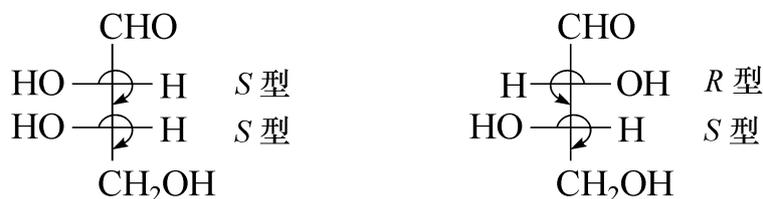
1) 若最小基团在竖直方向时,可从平面上观察前三个基团的排列顺序,根据其投影式上弧形箭头可直接确定其构型。弧形箭头方向为顺时针为 *R* 型,逆时针为 *S* 型。例如



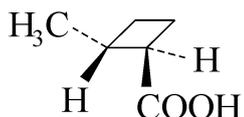
2) 若最小基团处于水平方向(即横线上)时,对其他三个基团观察的箭头方向,若为顺时针的,则必须确定为 *S* 型,逆时针的为 *R* 型。这种观察的方向实际上是从最小基团的最近处进行的,故必须反向处理。例如



含有两个或两个以上手性碳的构型标记也可按上述方法进行。

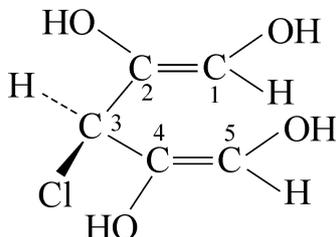


对环状化合物的构型也可根据上述两种方法进行。例如



(1*R*,2*R*)-2-甲基环丁烷甲酸

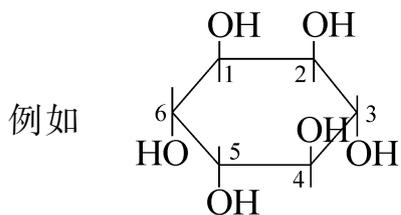
若手性碳所连的基团中存在互为几何异构体时,则基团的优先次序为 $Z > E$ 。



C_3 的手性碳所连的基团中,其中 C_2 为顺式, C_4 为反式。

则基团优先顺序为: $C_1 > C_2 > C_4 > H$

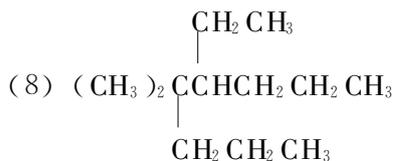
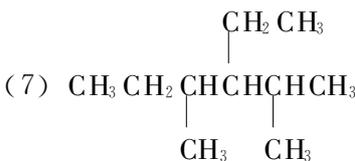
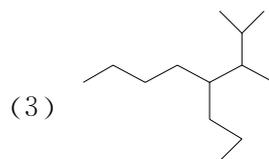
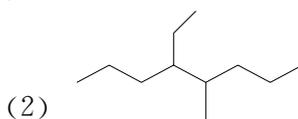
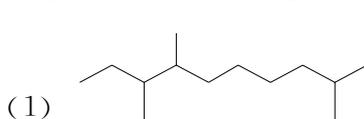
(3*R*)-(1*Z*,4*E*)-3-氯-1,4-戊二烯-1,2,4,5-四醇



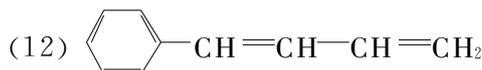
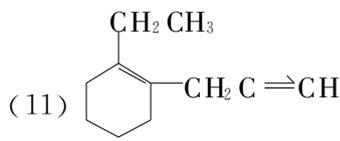
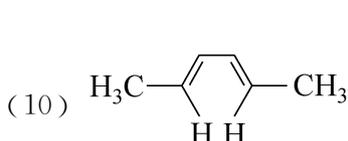
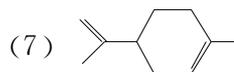
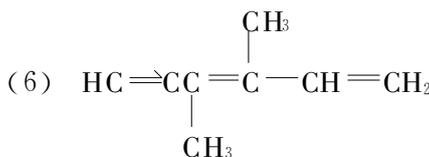
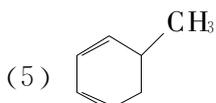
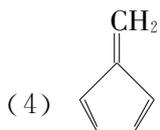
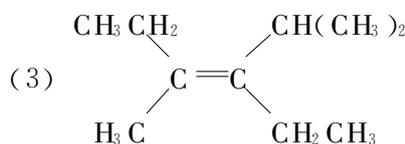
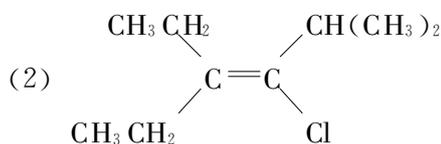
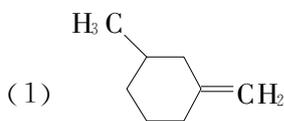
C_1, C_2 上的羟基为顺式

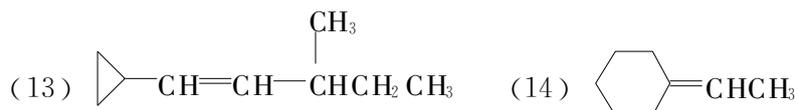
C_4, C_5 上的羟基为反式,因此, C_3 为 *R* 型, C_6 为 *S* 型

习题 1-1 将下列烷烃用 CCS 法命名:

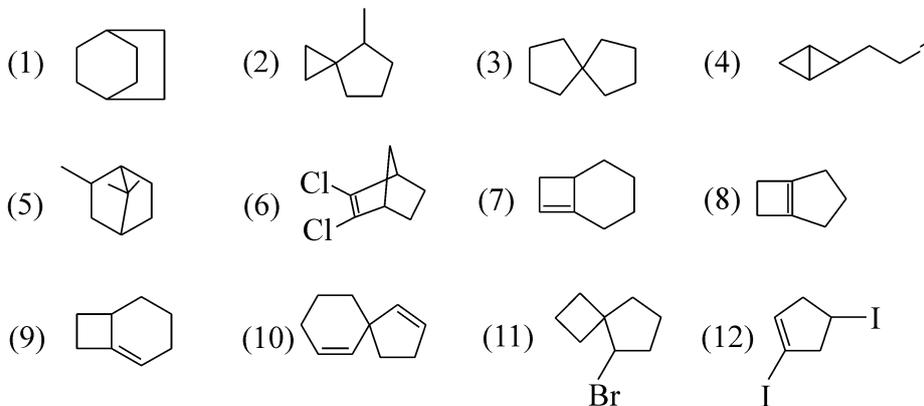


习题 1-2 用 CCS 法命名下列烯、炔烃:

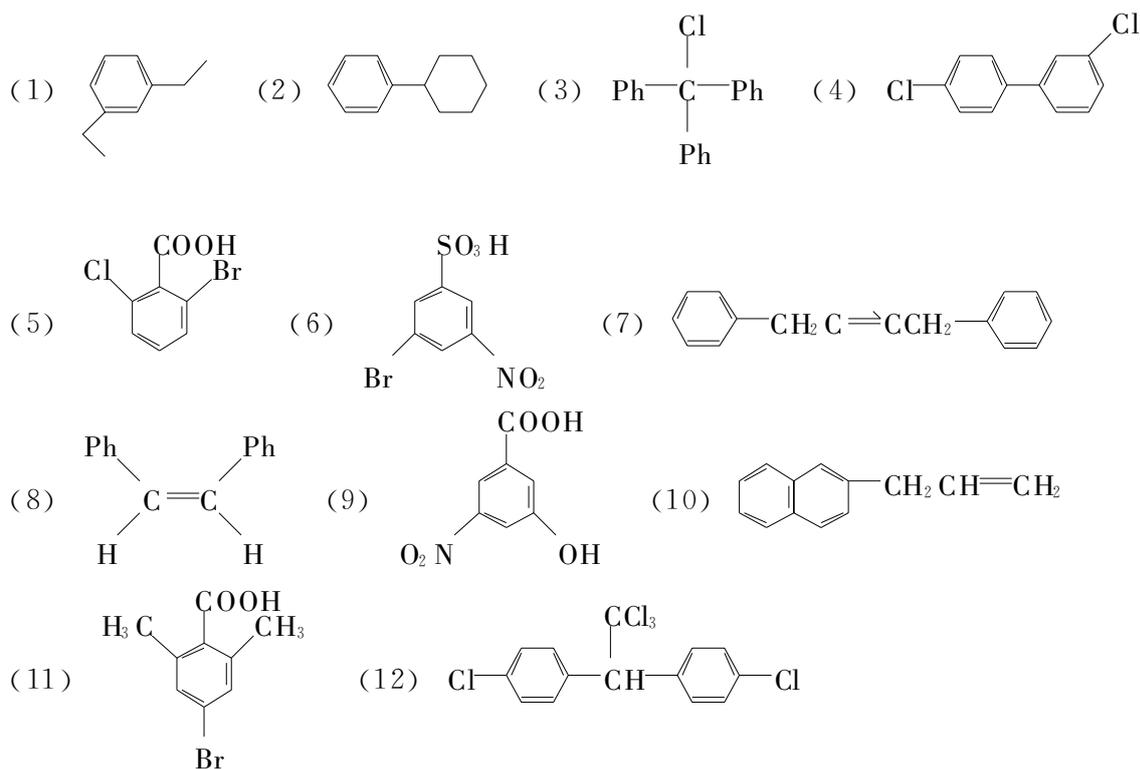




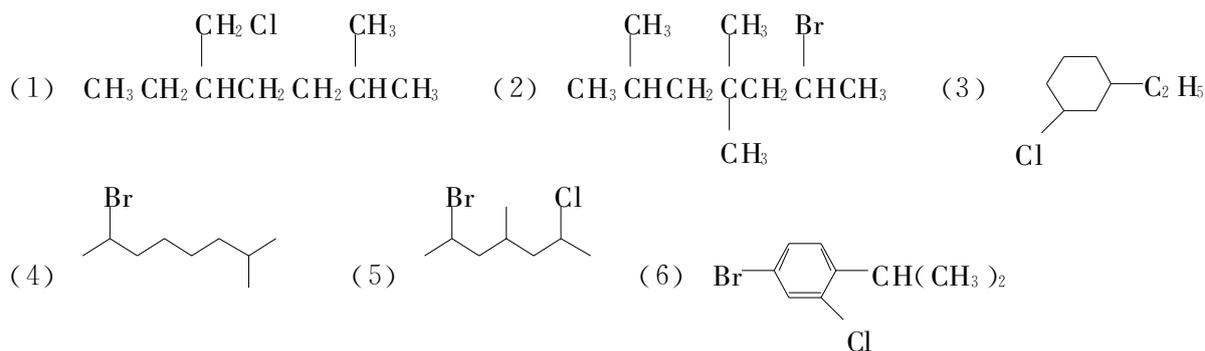
习题 1-3 用 CCS 法命名下列环状化合物:



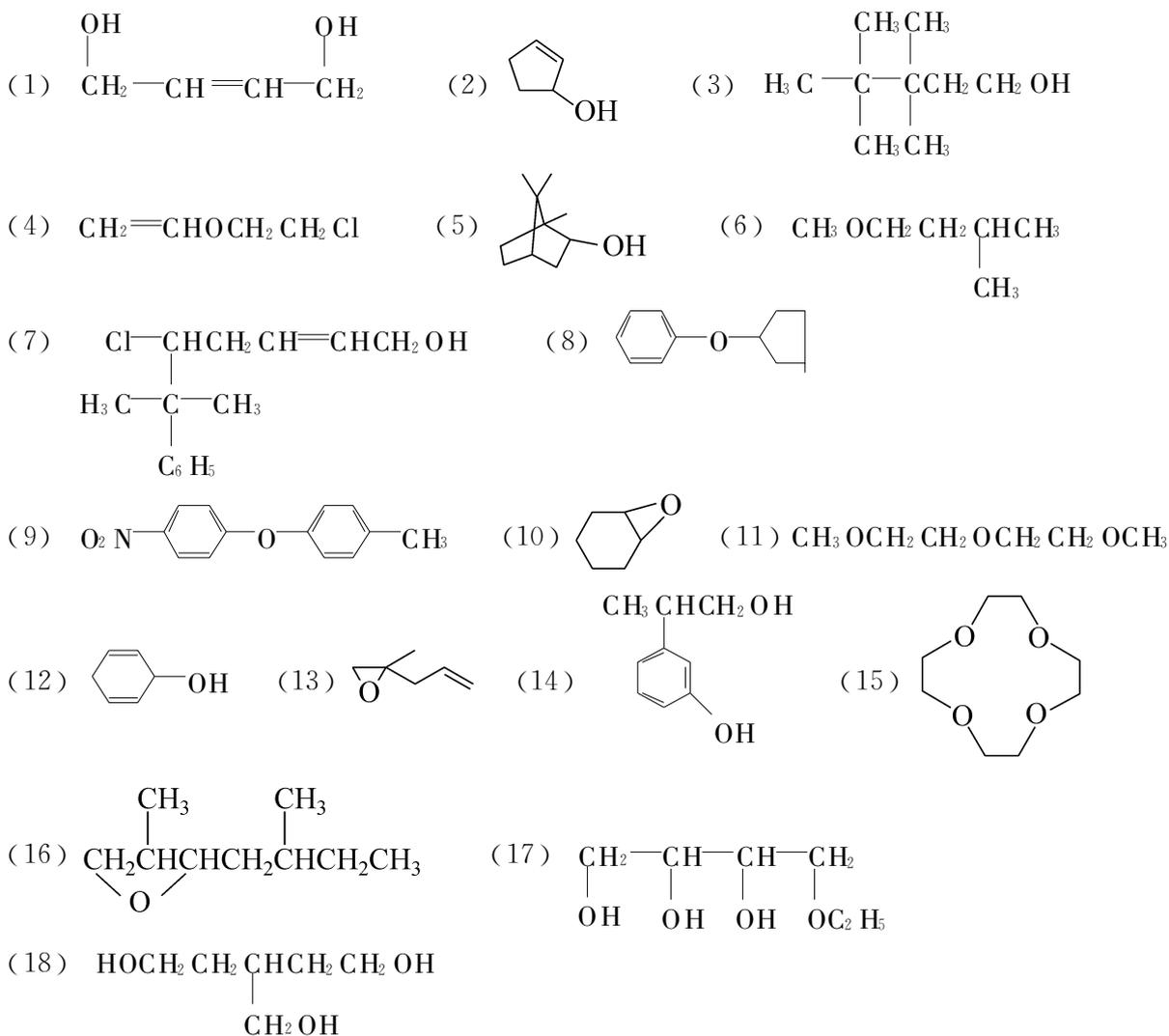
习题 1-4 命名下列芳香烃及其衍生物:



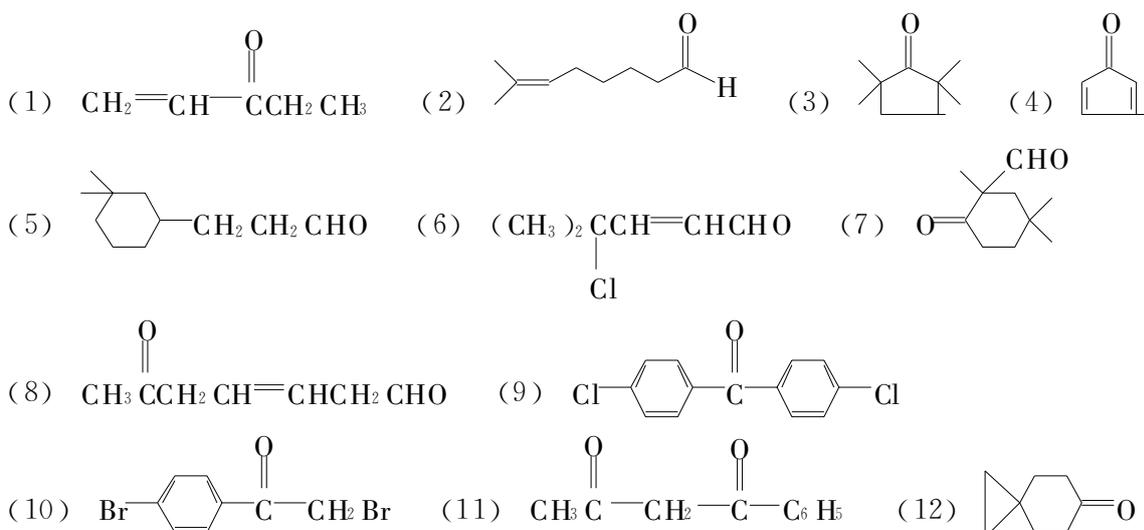
习题 1-5 用 CCS 法命名下列卤代烃:

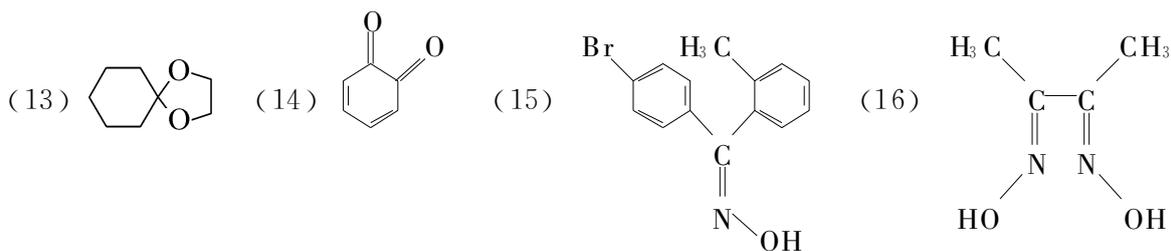


习题 1-6 用 CCS 法命名下列醇、醚：

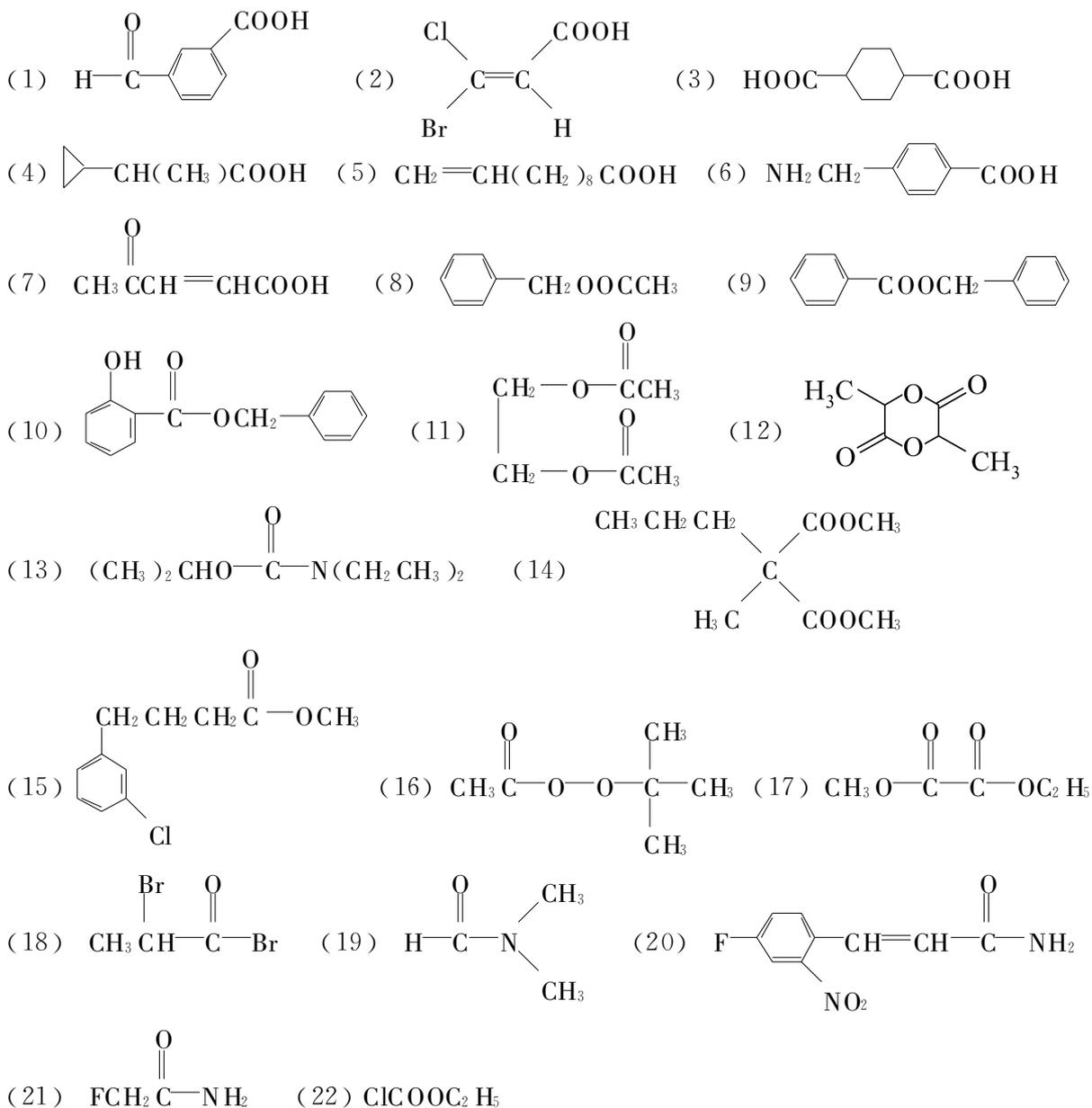


习题 1-7 命名下列醛、酮及其衍生物：

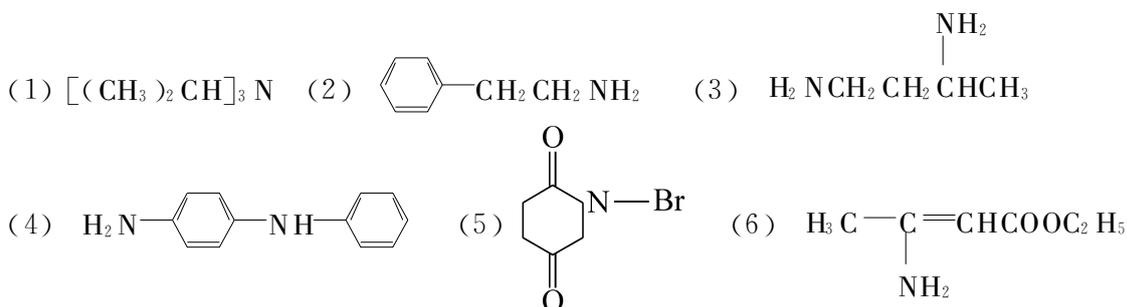


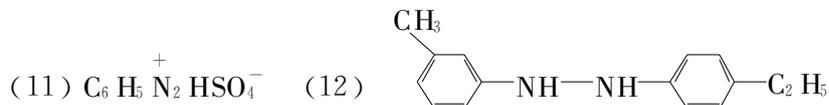
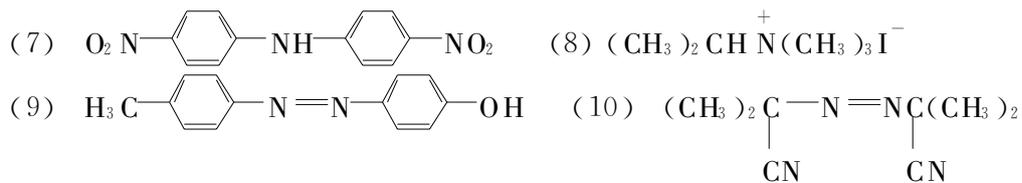


习题 1-8 命名下列羧酸及其衍生物:

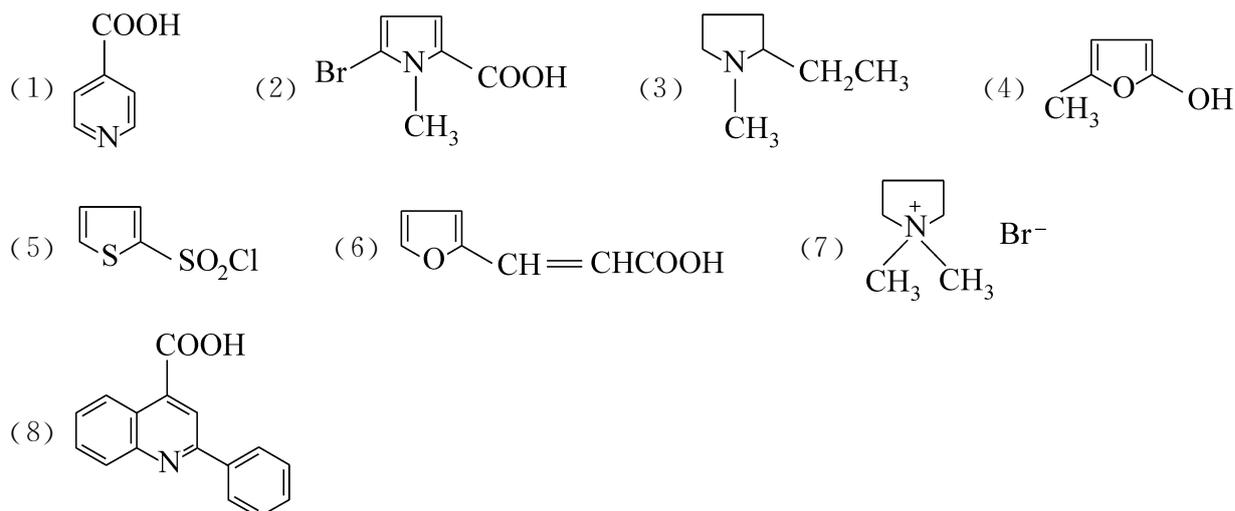


习题 1-9 命名下列含氮化合物:

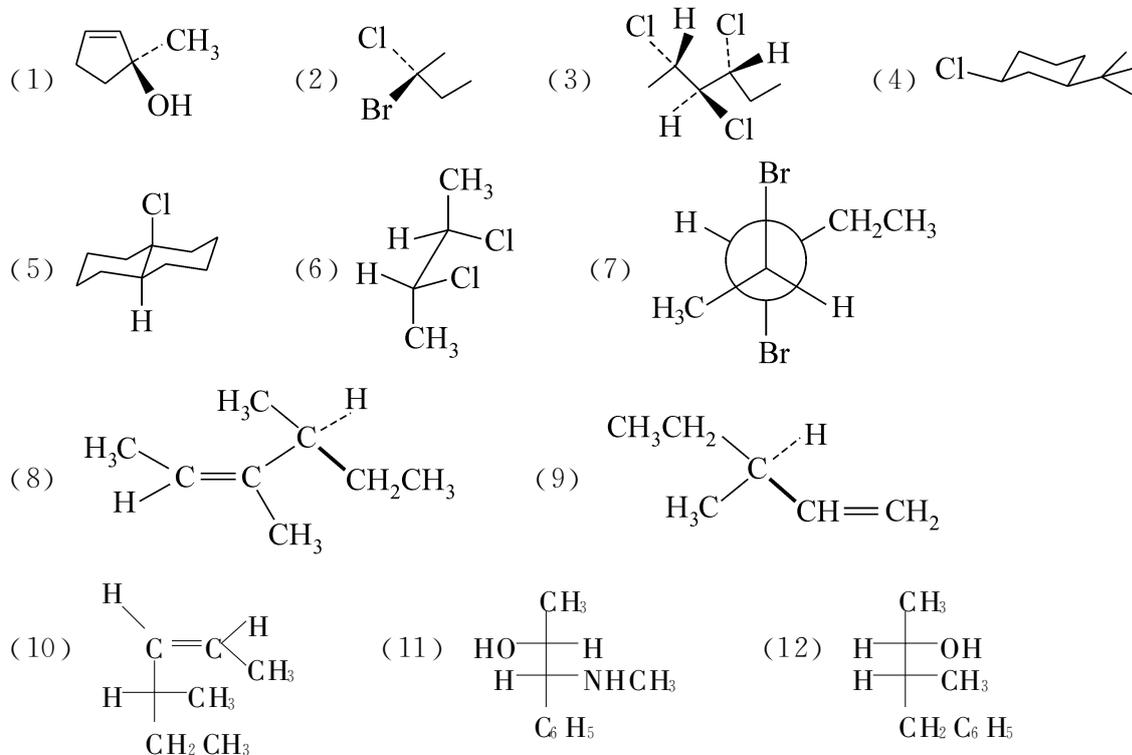




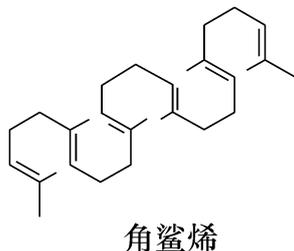
习题 1-10 命名下列杂环化合物：



习题 1-11 用立体化学的标记方法命名下列化合物：



习题 1-12 角鲨烯($C_{30}H_{50}$)存在于鲨鱼肝油中,现被认为是胆甾醇生物合成的前体。写出角鲨烯的系统命名。



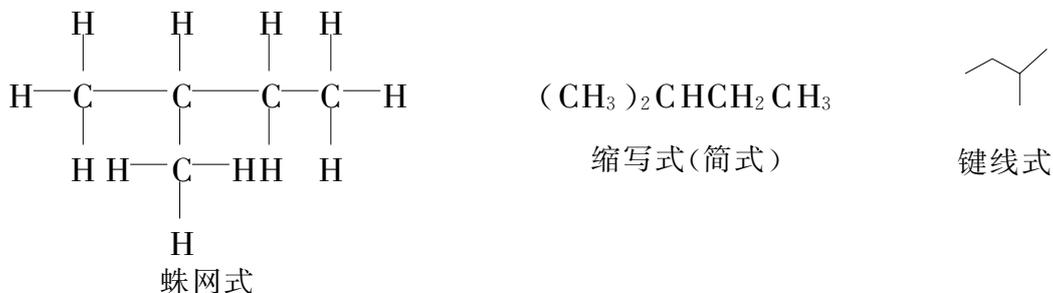
1.2 有机化合物异构体的书写

有机化合物同分异构现象的普遍存在,使得结构的复杂性远远超过无机化合物。因此,正确书写好有机化合物的结构是学好本门课程的一个基本要求。下面仅从构造异构式和立体异构式两个方面介绍。

1.2.1 构造异构体的书写

构造异构强调的是分子间原子与原子的连接次序。因此,任何一种构造式必须清楚表明这一点。

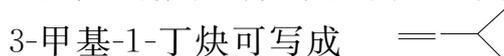
常见构造式的书写方法主要有以下几种形式(以 2-甲基丁烷为例):



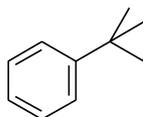
蛛网式是将分子中所有原子间的连接顺序都反映出来,缺点是书写麻烦、费时,特别是一些构造复杂的分子更加突出,且不易观察。

缩写式是构造异构的常用形式。这种写法是将相同的氢原子合并,并在其右下角注明氢的数量,对基团相同的也可合并,并加括号以示区别。这种写法既能反映原子之间的连接关系,又能反映出分子中所有原子的数目。一般情况下,水平位置碳链之间不加短横,竖直位置上的侧链则加短线与主链相连。对重键基团可画出重键数,如 2,4-二甲基-2-己烯的缩写式为 $\text{CH}_3\text{C}=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ 。

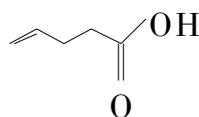
键线式也是表示构造异构的书写形式。它只将异构体的骨架画出,而碳、氢原子的符号不标出,每一端点和折线处均表示有碳原子。但其他原子必须标出。例如



叔丁基苯可写成



4-戊烯酸可写成



这种方法书写简便、分子骨架分明,但初学者不易掌握,会在书写中失去某些基团和碳链。此种方法广泛应用在环状化合物的结构式中,如稠环芳烃、甾体化合物和萜类化合物的异构体中。

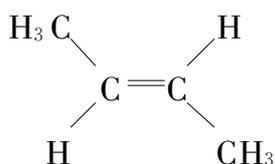
1.2.2 立体异构体的书写

立体异构体包括构型异构和构象异构,构型异构又分为顺反异构和对映异构。由于各种立体异构体产生的形式不同,因此在书写上也存在差异。

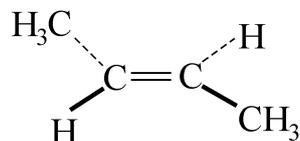
1. 顺反异构体的书写

顺反异构体主要有两类化合物:一类是具有双键的化合物(包括 $C=C$ 、 $C=N$ 、 $N=N$);另一类是环状化合物。

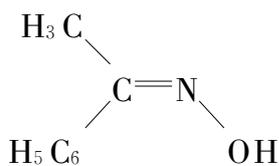
对于双键化合物,如烯烃,由于双键不能自由旋转,当双键上两个碳原子都连有不同的原子和基团时,就会出现两种不同的排列方式。这里要注意烯烃的共平面性及键角。例如,反-2-丁烯,整个平面要在纸面上,夹角约 120° 。



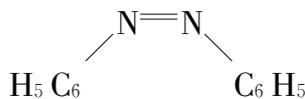
也可采用取代基与双键相连的整个平面垂直于纸面的形式,如



这种形式在描述烯烃加成的立体化学过程中经常用到。对含氮的顺反异构同样可采用上面的书写方法。例如

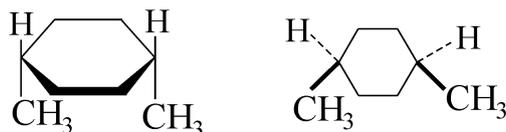


(Z)-苯乙酮肟



顺偶氮苯

环状化合物的顺反异构体也可有两种表示方法。一种写法是将成环碳原子看成均在同一平面上,取代基或环上直连的氢原子垂直在环平面的方向上。环平面可垂直纸面,或环平面在纸面上,取代基在纸面的前方和后方的另一种写法。



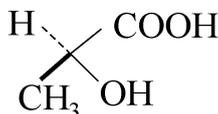
无论采用哪种写法,必须清楚反映取代基的空间构型。

2. 对映异构体的书写

对映异构体的写法可有多种形式。

(1) 透视式

透视式写法是将手性碳原子所连接的四个不同基团分别用实线、点线和粗线表示。实线连接的基团表示在纸面上;点线连接的基团表示伸向纸平面的后面;粗线表示伸向纸平面的前面。例如



这种表示方法与实际结构的空排布非常接近,立体形象较真实,易于观察。缺点是书写比较麻烦,特别是含有多个手性碳原子的结构,书写更加困难。

(2) 费歇尔(Fischer)投影式

1891年,针对对映体空间构型的差异,用立体式书写不方便的情况,费歇尔提出了一种在纸面上表示碳原子四面体结构的新方法——投影法。

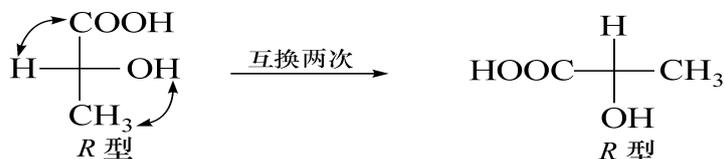
投影的方法是:将手性碳置于纸平面上,四个价键呈十字交叉,“横前竖后”,即横线上两个基团伸向纸面的前方,竖线上的两个基团伸向纸面后方。主链竖向排列,编号小的放在链的上端。然后将其构型投射到纸面上。

由于投影的规定,三维空间构型变为二维平面投影,因此在应用这种投影式时必须注意下面几种情况。

1) 投影式在纸面上旋转 180° 后,其构型不变。

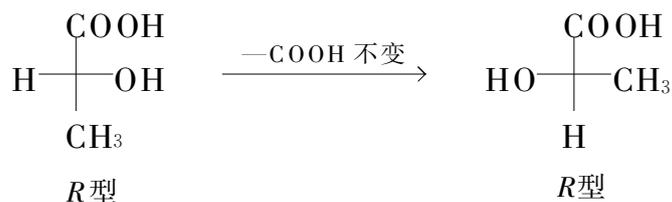


2) 每两个基团互换位置偶数次,其构型不变。

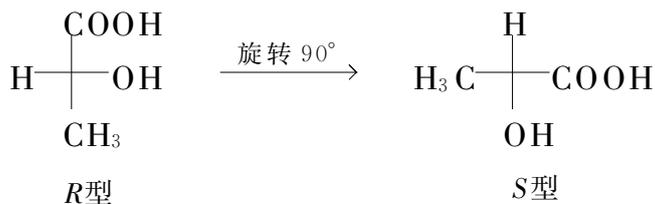


3) 固定一个基团不动,另三个基团沿纸面顺时针或逆时针依次交换位置,其

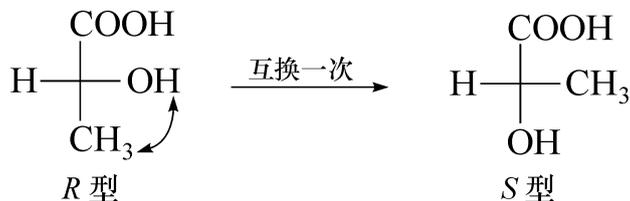
构型不变。



4) 投影式在纸面上旋转 90° 、 270° 后,构型改变成其对映体。



5) 每两个基团互换位置奇数次后,构型改变成其对映体。



费歇尔投影式书写简单、方便、容易标记构型,特别适用于多个手性碳原子的对映体。缺点是不能真实反映分子中原子或基团的空间关系。由于投影的规定,对多个手性碳的投影必须在全重叠的情况下才能进行这种转换。

(3) 透视投影式(锯架式)

透视投影式写法是介于上述两者之间的一种折中方法。它采用侧面透视全实线书写的一种构型,主要适用于两个手性碳原子的对映异构体。例如

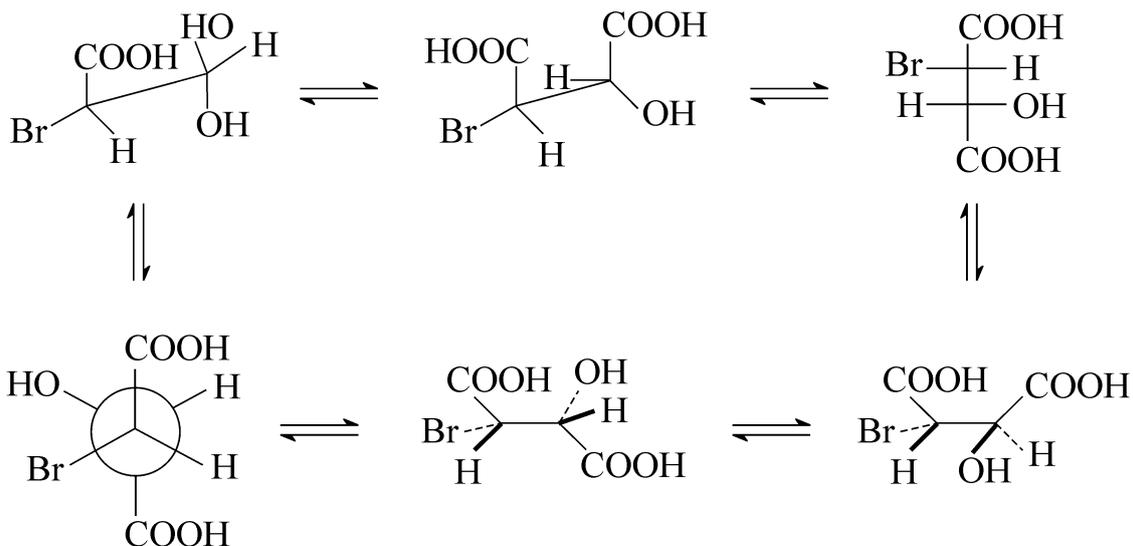


此种表示方法比透视式书写简单,又比费歇尔投影式更形象,原子或基团相互关系清楚,特别适用于立体化学反应过程的表述。

(4) 纽曼(Newman)投影式

纽曼投影式主要用于构象异构体的表示,偶尔也用于对映体的表示(详见构象异构体的表示方法)

在了解各种表示方法的基础上,应熟练掌握它们之间的相互转化。特别是费歇尔投影式的转化,要搞清楚平面画法与立体构型的关系,也可采用 R/S 标记确认转化的正确性。例如

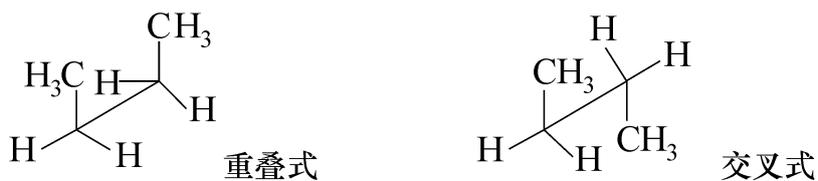


3. 构象异构体的书写

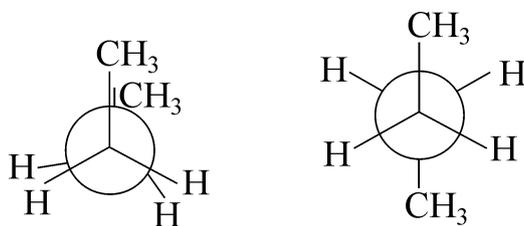
构象与构型一样,也是表示分子中原子在空间的一种排列方式。因此,一些用于构型的表示方法也适用于构象异构体。

用于构象异构体的表示形式可采用锯架式和纽曼投影式两种,其中环状化合物(如环己烷)的构象异构体多采用锯架式,开链烃(如烷烃)的构象异构体多采用纽曼投影式。例如

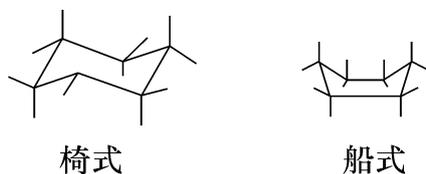
- 1) 丁烷可用两种方式表示,即
锯架式



纽曼投影式



- 2) 环己烷可用两种形式表示,即
锯架式



纽曼投影式

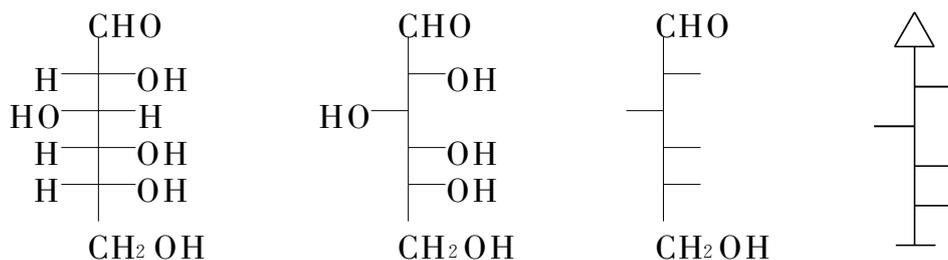


以乙烷为例,纽曼投影式的特征是:将乙烷的两个碳垂直于纸面方向,将乙烷的这种形投影到纸面上,前面的碳原子以它的三个 C—H 键的交叉点表示,后面的碳原子以一个圆圈表示,氢原子随圆圈的转动可显示不同的空间形象。

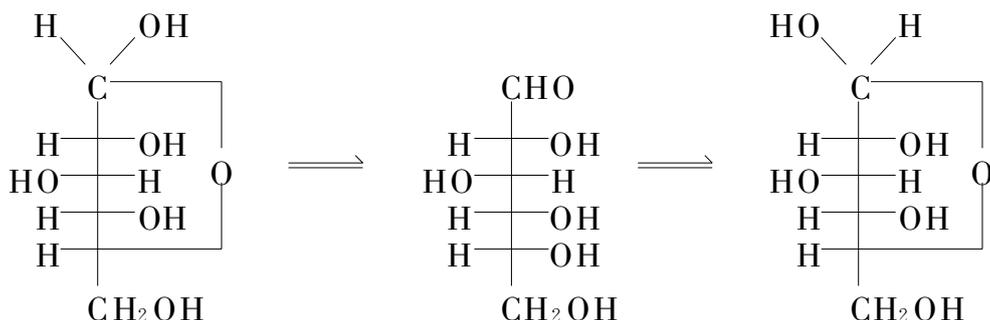
4. 糖类构型的书写

常见的糖为单糖和双糖,其构型可分为开链式和氧环式。

单糖的开链式构型常用费歇尔投影式表示。为书写方便,单糖的投影式也常用键线式加上一些特定符号表示。例如,葡萄糖的费歇尔投影式可采用下列几种方式表示(书写依次递简化):



单糖的环状结构可用氧环式或哈沃斯(Haworth)透视式表示,即氧环式



由于氧环式不能直观地反映基团的空间相互位置,同时这种环状氧桥太长又不符合分子的真实构型,因此常用哈沃斯透视式表示其环状结构。

费歇尔投影式转换为哈沃斯式的方法为:将投影式(Ⅰ)中的第五碳的三个基团顺时针交换位置(构型不变),(Ⅰ)变成(Ⅱ)。将(Ⅱ)式向右侧倒成水平状(Ⅲ)式,然后将(Ⅲ)式弯成一个六边形(Ⅳ),使(Ⅳ)中第五碳上的羟基与醛基接近,加成为环状半缩醛结构(Ⅴ)和(Ⅵ)式。

(9) 2-甲基-3-苯基丁烷 (10) 3-环己基甲苯

习题 1-16 写出下列化合物最稳定的构象式:

(1) 顺-1-甲基-4-叔丁基环己烷 (2) 顺-1-甲基-2-异丙基环己烷
(3) 反-1-甲基-2-异丙基环己烷 (4) 顺-1-甲基-2-氯环己烷

习题 1-17 写出下列化合物的结构式,若有构型异构的写出所有可能的构型,并给予标记:

(1) 3,6-二甲基-1-庚烯 (2) 2-氯-2-丁烯 (3) 4-甲基-3-氯-2-己烯 (4) 3-溴-1-丁烯
(5) 3,5-二甲基环己烯

习题 1-18 写出下列含氧化合物的结构式:

(1) 新戊醇 (2) 季戊四醇 (3) 1,4-二氧六环 (4) 对硝基苄基丙基醚
(5) β, β' -二氯乙醚 (6) 1,2-环氧戊烷 (7) 甘油-2-甲醚 (8) 乙基叔丁基醚
(9) 3-甲氧基-4-羟基苯甲醛 (10) 烯丙基乙烯基酮 (11) 环己基甲醛 (12) β -羟基丙醛
(13) 反-2-氯-4-甲氧基环戊酮 (14) 2,4-戊二烯醛 (15) 邻羟基苯乙酮
(16) 2-丁烯醛苯腙 (17) 丙酮缩氨脲 (18) N, N, N', N' -四甲基-4,4'-二氨基二苯酮
(19) 5-甲基-2-异丙基苯酚 (20) 4-正己基-1,3-苯二酚 (21) 乙酸苯酯
(22) 水杨酸乙酯 (23) 乙酰水杨酸 (24) β -萘乙酸 (25) 1,2-环己二酸酐
(26) β -环戊基丙酸 (27) α -甲基丙烯酸甲酯 (28) 邻苯二甲酸单乙酯
(29) 乙二醇甲乙酸酯 (30) 2,3-环氧丁酸 (31) β -丙内酯 (32) 三氟乙酸酐
(33) α -甲基丁二酸二甲酯 (34) 3-甲基邻苯二甲酸酐 (35) N -苯基苯甲酰胺
(36) 4,4'-二羟基二苯酮 (37) α, γ -二甲基- β -戊酮酸

习题 1-19 写出下列含氮化合物的结构式:

(1) 二苯胺 (2) 2-甲氧基-4'-乙酰胺基氢化偶氮苯 (3) 水杨酰苯胺 (4) 三乙醇胺
(5) 环六亚甲基四胺 (6) 对甲基苄胺 (7) 氯化苄胺 (8) 氢氧化三甲基-2-甲基-3-戊铵
(9) N -乙基- N -亚硝基苯胺 (10) N -甲基苯磺酰胺 (11) 对- N, N -二甲氨基苯磺酰胺
(12) 对氨基苯甲酰氯 (13) N, N -二乙基间甲基苯甲酰胺
(14) N -(2-氨基丙基)对甲氧基苯胺

习题 1-20 写出下列杂环化合物的结构式:

(1) 2,8-二甲基喹啉 (2) 2,5-二氢咪喃 (3) 四氢噻吩 (4) N -乙基- α -溴- α -吡咯甲醛
(5) γ -吡啶甲酸甲酯 (6) 溴化- N, N -二甲基四氢吡咯 (7) 2-甲基-5-乙基吡啶

习题 1-21 写出下列英文缩写所代表的有机化合物的结构式:

(1) TMS (2) DMSO (3) NBS (4) THF (5) TNT (6) F_{12} (7) F_{114} (8) DDT

习题 1-22 写出下列俗名或商品名称所代表的结构式:

(1) 碘仿 (2) 尿素 (3) 甘油 (4) 金刚烷 (5) 苦味酸 (6) 肉桂酸 (7) 肉桂醛
(8) 蚁酸 (9) 草酸 (10) 糠酸 (11) 谷氨酸 (12) 甘氨酸 (13) 酒石酸
(14) 硬脂酸 (15) 软脂酸 (16) 光气 (17) 水杨酸 (18) 水杨醛 (19) 水杨醇
(20) D-(+)苏阿糖 (21) D-(+)赤藓糖 (22) D-(-)核糖 (23) D-(-)果糖
(24) D-(+)蔗糖(哈沃斯式) (25) 烟酸 (26) 薄荷醇 (27) 樟脑 (28) D-(+)甘油醛
(29) 巴豆醛 (30) 柠檬酸 (31) D-(+)葡萄糖脎 (32) 腈纶 (33) 尼龙 6