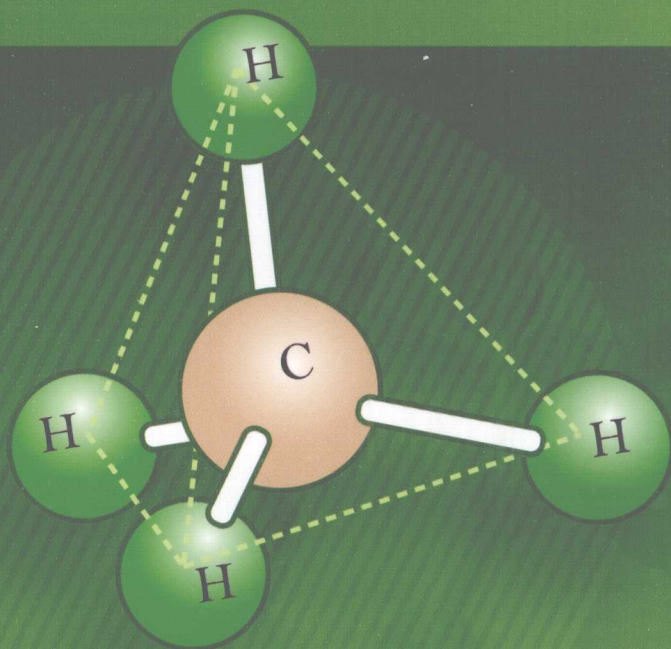


高等学校“十一五”规划教材

中级有机化学

Secondary Organic Chemistry

何树华 张淑琼 何德勇 主编



化学工业出版社

高等学校“十一五”规划教材

中级有机化学

Secondary Organic Chemistry

何树华 张淑琼 何德勇 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书是建立在基础《有机化学》之上的教材，是对基础有机化学的深化和提高。全书共十章，包括各类有机化合物的命名、立体化学、取代基效应、有机反应活性中间体、取代反应、加成反应、消去反应、氧化还原反应、分子重排反应和有机合成设计简介等内容。每章在详细介绍有关基本知识和内容的同时，精选了大量例题和习题，使读者能够更系统、深刻地理解和掌握有机化学原理。

本书可作为高等学校化学、应用化学、药学、化工、生物、材料等专业高年级本科生的教材，也可作为高校有关专业学生系统复习有机化学、备考硕士研究生学习使用。

图书在版编目 (CIP) 数据

中级有机化学/何树华, 张淑琼, 何德勇主编. —北京:
化学工业出版社, 2010. 8
高等学校“十一五”规划教材
ISBN 978-7-122-08657-0

I. 中… II. ①何…②张…③何… III. 有机化学-
高等学校-教材 IV. O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 094071 号

责任编辑: 宋林青 胡全胜
责任校对: 陈 静

文字编辑: 徐雪华
装帧设计: 史利平

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 装: 化学工业出版社印刷厂
787mm×1092mm 1/16 印张 15 $\frac{1}{4}$ 字数 408 千字 2010 年 8 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888(传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 28.00 元

版权所有 违者必究

前 言

《有机化学》是高等学校化学、应用化学、化工、药学和材料化学等专业开设的一门专业主干课。但由于教学学时、开课年级等的限制，很难在知识的系统性、覆盖面和深度上达到平衡，使学生对许多有机化学基本原理不能深刻地理解、掌握与运用。为解决这一难题，我们组织编写了《中级有机化学》，期望通过本教材的使用，使学生对基础有机化学中比较薄弱的部分能得到提高，能更系统、更深刻地理解、掌握和运用有机化学知识。

《中级有机化学》是建立在基础课《有机化学》之上的课程，是对基础有机化学的深化和提高，它着重论述有机化合物的命名、结构、典型反应及结构与理化性质之间的内在联系和变化规律。全书共分十章：第一章各类有机化合物的命名；第二章立体化学；第三章取代基效应；第四章有机反应活性中间体；第五章取代反应；第六章加成反应；第七章消除反应；第八章氧化还原反应；第九章分子重排反应；第十章有机合成设计简介。

本教材在编写时参考了国内外许多文献和专著，在此向有关作者表示诚挚的谢意，并将重要的参考文献及专著列于书后。

本书的编写和出版得到了“长江师范学院化学化工学院专业教材建设专项”和“涪陵师范学院中青年学术骨干学术著作出版专项”的资助，同时也得到了长江师范学院领导及相关职能部门、化学化工学院领导及有机化学教研室同事们的支持与鼓励，在此一并表示衷心的感谢。

参加《中级有机化学》编写工作的均是长江师范学院和井冈山学院多年从事有机化学教学的教师。何树华、张淑琼和何德勇（井冈山学院）为主编，其他参编人员有：长江师范学院化学化工学院的谢兵、贺薇、蒋勇、徐建华、胡武洪、杨季冬、吴兴发、万邦江、江虹、石文兵，全书由何树华组织、统稿和定稿。

限于编者的水平和时间，书中的不足之处在所难免，恳请读者批评指正，以利于再版时进行补充完善。

何树华

2010年3月

目 录

| | | | |
|--------------------------------------|----|---------------------------------|----|
| 第一章 有机化合物的命名 | 1 | 四、构象效应 | 23 |
| 第一节 有机化合物命名方法概述 | 1 | 第四节 动态立体化学 | 25 |
| 一、化学介词 | 1 | 一、立体选择性反应 | 25 |
| 二、命名方法分类 | 1 | 二、立体专一性反应 | 26 |
| 三、常见有机化合物的缩写 | 3 | 第五节 不对称合成 | 26 |
| 第二节 系统命名法 | 3 | 一、以手性分子为原料的不对称合成 | 26 |
| 一、系统命名法的基本原则 | 3 | 二、在非手性分子中引入手性中心的 不对称合成 | 27 |
| 二、次序规则 | 5 | 三、以手性分子为试剂的不对称合成 | 27 |
| 三、系统命名法的基本步骤 | 5 | 四、手性催化剂参与的不对称合成 | 28 |
| 第三节 几类重要有机化合物的系统命名 | 6 | 习题 | 28 |
| 一、烯炔 | 6 | 第三章 取代基效应 | 31 |
| 二、芳香族化合物 | 6 | 第一节 诱导效应 | 31 |
| 三、桥环化合物 | 6 | 一、共价键的极性与静态诱导效应 | 31 |
| 四、螺环化合物 | 6 | 二、静态诱导效应的特点 | 31 |
| 五、杂环化合物 | 7 | 三、静态诱导效应的相对强度及影响 因素 | 32 |
| 第四节 立体异构体的命名 | 7 | 四、动态诱导效应 | 34 |
| 一、顺反异构体的命名 | 7 | 五、诱导效应对化合物性质及化学 反应的影响 | 35 |
| 二、旋光异构体的命名和构型的 R/S 标记 | 8 | 第二节 共轭效应 | 36 |
| 三、桥环化合物内/外型的标记 | 9 | 一、电子离域与共轭效应 | 36 |
| 习题 | 9 | 二、静态共轭效应 | 37 |
| 第二章 立体化学 | 11 | 三、动态共轭效应 | 39 |
| 第一节 顺反异构 | 11 | 四、共轭体系 | 39 |
| 一、顺反异构产生的条件 | 11 | 五、超共轭效应 | 39 |
| 二、顺反异构的标记方法 (详见 第一章) | 11 | 六、共轭效应对化合物性质及化学 反应的影响 | 41 |
| 三、含有 C=N 和 N=N 的化合物 | 11 | 第三节 场效应 | 43 |
| 第二节 对映异构 | 11 | 第四节 空间效应 | 44 |
| 一、手性与对称因素 | 11 | 一、空间效应 | 44 |
| 二、构型表示方法——费歇尔 (Fischer) 投影式 | 12 | 二、空间效应对化合物性质的影响 | 45 |
| 三、对映异构体的构型标记 | 13 | 习题 | 46 |
| 四、含有手性原子化合物的对映异构 | 13 | 第四章 有机反应活性中间体 | 49 |
| 五、环状化合物的顺反异构与对映异构 | 15 | 第一节 碳正离子 | 49 |
| 六、不含手性原子的手性分子 | 15 | 一、碳正离子的结构 | 49 |
| 七、外消旋体的拆分 | 17 | 二、碳正离子的生成 | 49 |
| 第三节 构象与构象分析 | 18 | 三、碳正离子的稳定性及其影响因素 | 50 |
| 一、空间张力 (steric strain) | 18 | 四、碳正离子的反应 | 52 |
| 二、链状化合物的构象 | 18 | 五、非经典的碳正离子 | 53 |
| 三、环己烷衍生物的构象 | 21 | | |

| | | | |
|------------------------------|------------|--------------------------|------------|
| 第一节 分子重排反应的分类 | 182 | 二、有机分子中官能团的反应 | 211 |
| 一、分子间重排和分子内重排 | 182 | 第二节 反合成分析 | 212 |
| 二、按反应历程分类 | 183 | 一、反合成法 | 212 |
| 三、按不同元素之间的迁移分类 | 183 | 二、逆向切断 | 213 |
| 四、按迁移基团迁移的位置分类 | 183 | 第三节 选择性控制 | 219 |
| 五、按有机物的三大类型分类 | 183 | 一、化学选择性 | 219 |
| 第二节 亲核重排 | 183 | 二、方位选择性 | 221 |
| 一、缺电子碳的重排 | 183 | 三、立体选择性 | 222 |
| 二、缺电子氮的重排 | 188 | 第四节 保护基的应用 | 223 |
| 三、缺电子氧的重排 | 192 | 一、胺类化合物的保护 | 223 |
| 第三节 亲电重排 | 193 | 二、醇和酚类化合物的保护 | 224 |
| 一、法沃尔斯基 (Favorskii) 重排 | 194 | 三、醛和酮类化合物的保护 | 224 |
| 二、史蒂文斯 (Stevens) 重排 | 195 | 四、羧酸类化合物的保护 | 225 |
| 三、沙密尔脱 (Sommelet) 重排 | 196 | 五、活泼 C—H 与 C=C 的保护 | 225 |
| 四、魏狄希 (Wittig) 重排 | 197 | 第五节 极性反转的利用 | 226 |
| 第四节 芳环上的重排反应 | 198 | 第六节 导向基的应用 | 227 |
| 一、联苯胺重排 | 198 | 一、活化基的应用 | 227 |
| 二、弗瑞斯 (Fries) 重排 | 199 | 二、钝化基的应用 | 228 |
| 第五节 自由基重排 | 200 | 三、阻塞基的应用 | 229 |
| 第六节 σ 键迁移重排 | 202 | 第七节 各类有机化合物的合成设计 | 230 |
| 一、克莱森 (Claisen) 重排 | 203 | 一、无官能团化合物的合成设计 | 230 |
| 二、科普 (Cope) 重排 | 204 | 二、单官能团化合物的合成设计 | 230 |
| 习题 | 206 | 三、双官能团化合物的合成设计 | 234 |
| 第十章 有机合成设计简介 | 209 | 习题 | 236 |
| 第一节 有机合成反应 | 209 | 参考文献 | 237 |
| 一、形成有机分子骨架的反应 | 209 | | |

| | | | |
|------------------|-----|-----------------------------|-----|
| 第二节 碳负离子 | 55 | 影响 | 113 |
| 一、碳负离子的生成 | 55 | 四、亲电加成反应的实例 | 114 |
| 二、碳负离子的结构 | 56 | 第三节 亲核加成反应 | 115 |
| 三、影响碳负离子稳定性的因素 | 56 | 一、烯烃的亲核加成 | 115 |
| 四、碳负离子的反应 | 58 | 二、炔烃的亲核加成 | 116 |
| 第三节 自由基 | 59 | 三、醛酮的亲核加成反应 | 116 |
| 一、自由基的结构 | 59 | 四、羧酸及其衍生物的亲核加成反应 | 128 |
| 二、自由基的稳定性及其影响因素 | 60 | 第四节 共轭加成 | 133 |
| 三、自由基的生成 | 61 | 一、共轭烯烃的加成反应 | 133 |
| 四、自由基的反应 | 62 | 二、 α, β 不饱和醛酮的加成 | 135 |
| 五、离子自由基 | 63 | 习题 | 138 |
| 第四节 碳烯 | 64 | 第七章 消除反应 | 143 |
| 一、碳烯的结构 | 64 | 第一节 消除反应的历程及影响因素 | 143 |
| 二、碳烯的形成 | 65 | 一、消除反应的历程 | 143 |
| 三、碳烯的反应 | 66 | 二、影响消除反应历程的因素 | 144 |
| 第五节 氮烯 | 68 | 第二节 消除反应的取向 | 145 |
| 一、氮烯的结构 | 68 | 一、消除反应的一般规则 | 145 |
| 二、氮烯的形成 | 68 | 二、反应历程与消除反应的取向 | 145 |
| 三、氮烯的反应 | 69 | 第三节 消除反应与取代反应的竞争 | 147 |
| 第六节 苯炔 | 70 | 一、反应物的结构 | 147 |
| 一、苯炔的结构 | 71 | 二、碱的影响 | 148 |
| 二、苯炔的形成 | 71 | 三、离去基团的影响 | 148 |
| 三、苯炔的反应 | 72 | 四、溶剂的影响 | 148 |
| 习题 | 73 | 五、温度的影响 | 149 |
| 第五章 取代反应 | 75 | 第四节 消除反应的立体化学 | 149 |
| 第一节 自由基取代反应 | 75 | 一、E2 反应的立体化学 | 149 |
| 一、卤代反应 | 75 | 二、E1 反应的立体化学 | 150 |
| 二、氧化反应 | 76 | 三、E1cb 历程中的立体化学 | 150 |
| 三、芳香自由基取代反应 | 77 | 第五节 热消除反应 | 151 |
| 第二节 亲电取代反应 | 78 | 一、热消除反应的历程 | 151 |
| 一、芳环上的亲电取代反应 | 78 | 二、热消除反应的取向 | 152 |
| 二、饱和碳上的亲电取代反应 | 83 | 三、热消除反应实例 | 152 |
| 第三节 亲核取代反应 | 84 | 习题 | 153 |
| 一、饱和碳上的亲核取代反应 | 84 | 第八章 氧化还原反应 | 156 |
| 二、芳环上的亲核取代反应 | 96 | 第一节 氧化反应和氧化剂 | 156 |
| 习题 | 101 | 一、常见氧化剂的特征及应用范围 | 156 |
| 第六章 加成反应 | 107 | 二、脱氢反应 | 164 |
| 第一节 自由基加成反应 | 107 | 第二节 还原反应和还原剂 | 166 |
| 一、烯烃与溴化氢的加成 | 107 | 一、金属还原剂 | 166 |
| 二、多卤代甲烷与烯的加成 | 108 | 二、金属氢化物还原剂 | 172 |
| 三、醛、硫醇对烯烃的加成 | 108 | 三、醇铝还原剂 | 175 |
| 四、羧酸及其衍生物对烯烃的加成 | 108 | 四、含硫化合物还原剂 | 175 |
| 第二节 亲电加成反应 | 109 | 五、其他还原剂 | 176 |
| 一、亲电加成反应历程 | 109 | 六、催化氢化 | 178 |
| 二、亲电加成反应的立体化学 | 111 | 习题 | 179 |
| 三、取代基的性质对烯烃加成反应的 | | 第九章 分子重排反应 | 182 |

第一章 有机化合物的命名

第一节 有机化合物命名方法概述

一、化学介词

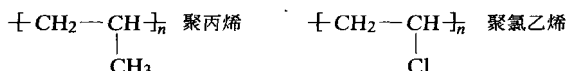
化学介词是化合物命名时表示化合物中结构组合关系的连缀词，普遍用于各种命名方法中。常用的介词共八个，命名时，各有其特指的对象或场合，现分别介绍如下。

化 有机化合物被视为两个基之间的化合，命名时所用的介词。如： $(C_2H_5)_4N^+ Br^-$ 读作溴化四乙基铵。

代 有机化合物的氢、其他原子或基团被置换，命名时所用的介词。如： $CHCl_3$ ，读作三氯（代）甲烷； $PhBr$ 读作溴（代）苯。

合 有机化合物被视为加成产物，命名时所用的介词。加成双方可以是分子或其中一方是基。如： $Br_3CCH(OH)_2$ 读作水合三溴乙醛； $(CH_3)_2C(OH)SO_3Na$ 读作丙酮合亚硫酸氢钠。

聚 相同或不同分子形成的聚合物，命名时在单体或链节名称前冠以“聚”字。如：



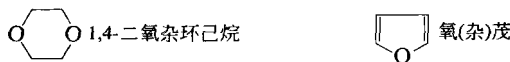
缩 相同或不同分子间失水、醇、氨等小分子形成的化合物，命名时所用的介词。如：



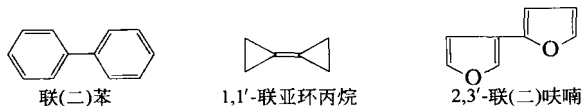
并 由两个或多个环系通过两位或多位相互结合形成稠环化合物，命名时所用的介词。如：



杂 主要用于杂环化合物。如：



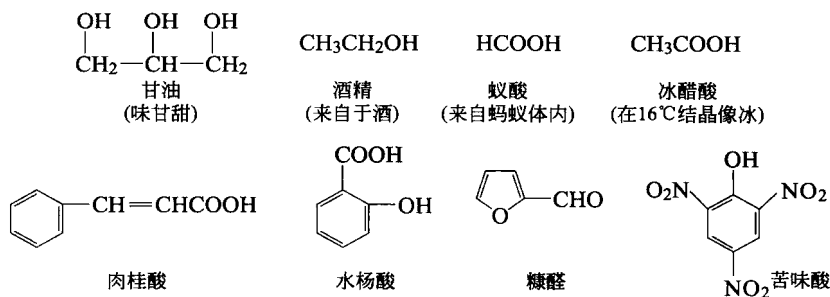
联 相同的环烃或杂环彼此以单键或双键直接相连形成集合环，命名时所用的介词。如：



二、命名方法分类

1. 俗名

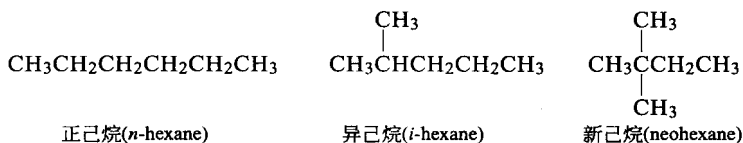
俗名大多是有机化学发展初期，根据有机化合物的来源、存在或性质（如物态、味道等）来命名的。如甲烷的俗名叫“沼气”或“坑气”。又如：



2. 普通命名法

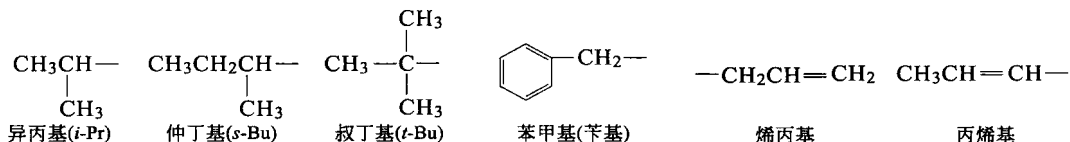
(1) 化合物的命名

对于那些结构比较简单的化合物，常用普通命名法。即用“甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸、十一、十二……”表示化合物总碳数；用词头“正”、“异”和“新”来区分碳架异构体。正（normal，可简写为 *n*-）表示直链，异（iso，可简写为 *i*-）表示第二个碳原子上有一个甲基而无其他支链的特定结构，新（neo）表示在 5 个或 6 个碳原子的异构体中第二个碳原子上有两个甲基而无其他支链的特定结构。如：

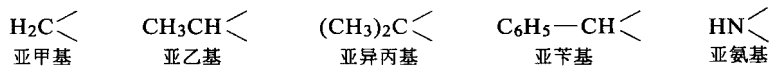


(2) 基的命名

① 一价基的命名 一个化合物从形式上消除一个单价的原子或基团，剩余的部分称为一价基，简称基。把烷烃命名中的“烷”字换以“基”字就是烷基的命名。如：



② 亚基的命名 一个化合物从形式上消除两个单价或一个双键的原子或基团，剩余部分称为亚基。命名时在基的相应名称前加一个“亚”字。如：

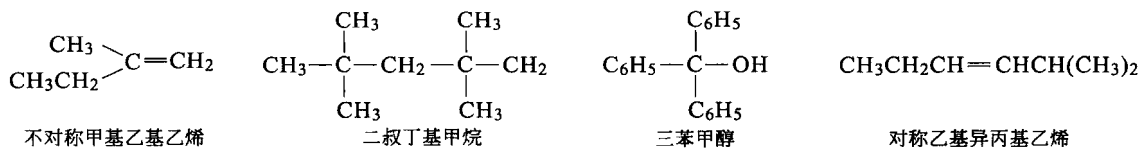


③ 次基的命名 一个化合物在形式上消除三个单价的原子或基团，剩余部分称为次基。命名时在基的相应名称前加一个“次”字。次基限于三个价集中在一个原子上的结构。如：



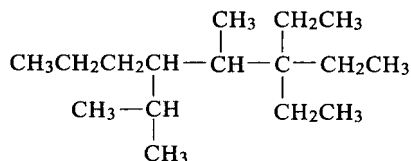
3. 衍生物命名法

除普通命名法外，结构比较简单的化合物还可使用衍生物命名法。即以每一类化合物中最简单的一个作母体，其他化合物看作是取代基取代了母体化合物中的氢而得到的衍生物。如：



4. IUPAC 命名法

为了找出一个较普遍适用的命名法, 1892 年在日内瓦开了国际化学会议, 制定了系统的有机化合物命名法, 后来由国际纯粹与应用化学联合会 (International Union of Pure and Applied Chemistry) 作了几次修订, 简称 IUPAC 命名法。IUPAC 命名法是把取代基按照英文名称的第一个字母的顺序列出。英文名称中的一、二、三、四等数字用相应的词头 “mono” “di” “tri” “tetra” 等表示, 简单的取代基英文数字词头不参加字母顺序排列。如:

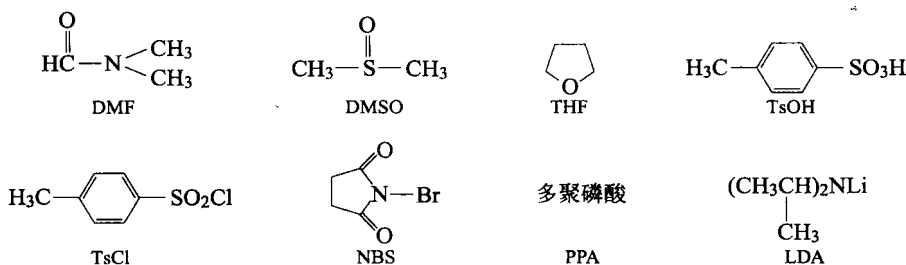


IUPAC: 3,3-Diethyl-5-isopropyl-4-methyloctane
(系统命名法: 4-甲基-3,3-二乙基-5-异丙基辛烷)

5. 系统命名法

中国化学会参考 IUPAC 命名法的原则, 结合汉字的特点, 制定了我国的系统命名法 (CCS 命名法)。本章第二节主要介绍系统命名法的原则和方法。

三、常见有机化合物的缩写



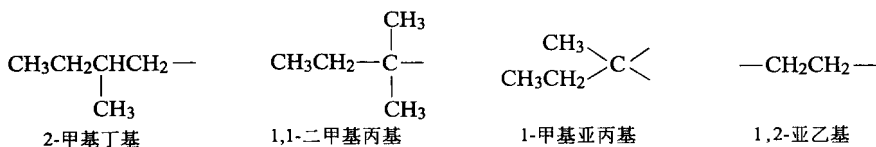
第二节 系统命名法

一、系统命名法的基本原则

1. 母体碳原子数目的表示及烃基的名称

直链化合物的系统命名与普通命名法相同, 只是去掉“正”字。有支链的化合物当作直链化合物 (母体) 的取代物来命名, 即用“甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸、十一、十二……”等表示主链碳原子个数 (不是总碳数)。

常见的烃基沿用普通命名法的相应名称。如果基有支链, 又不能用异、仲、叔等来命名时, 须用编号来表示支链的位置, 编号是从消除单价原子或基团的那个原子开始, 定为 1。如:



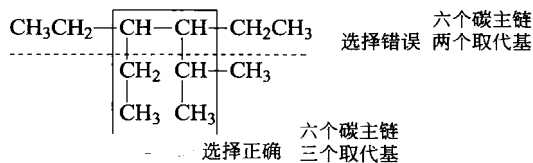
2. 选择主官能团的原则

命名含有两个及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, 其他官能团作为取代基。选择主官能团的优先次序为: $-\text{NR}_3^+$ (铵)、 $-\text{COOH}$ (羧酸)、 $-\text{SO}_3\text{H}$ (磺酸)、 $-\text{COOR}$ (酯)、 $-\text{COX}$ (酰卤)、 $-\text{CONH}_2$ (酰胺)、 $-\text{CN}$ (腈)、

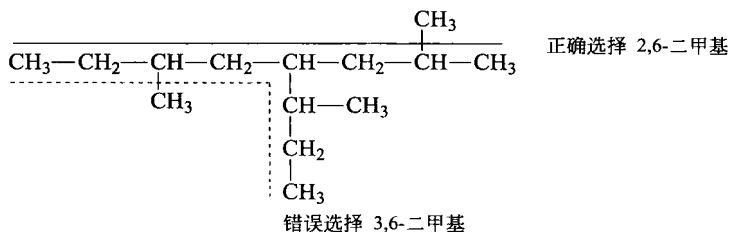
—CHO(醛)、—COR(酮)、—OH(醇或酚)、—NH₂(胺)、—C≡C—(炔)、—C=C—(烯)、—R(烃基)、—OR(醚)、—X(卤素)、—NO₂(硝基)、—NO(亚硝基)。其中—X、—NO₂和—NO只能作取代基而不构成母体。

3. 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，则应选择取代基较多的碳链作主链。如：



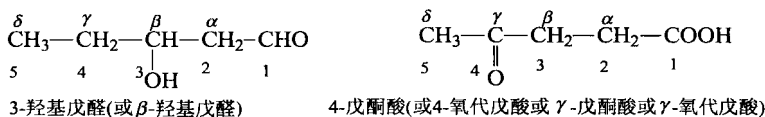
若长度相同，取代基个数也相同，则选取“支链具有最低位次的链”。如：



4. 位次编号原则

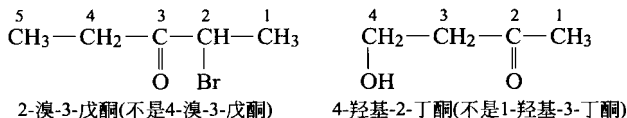
(1) 主官能团的位次编号

主链碳原子用阿拉伯数字或希腊字母编号。编号的原则是从距主官能团最近的一端开始，使主官能团的位次编号最小。若主官能团含有一个碳原子，则该碳编号为1。如用希腊字母编号，则从主官能团的相邻碳原子起，分别用α、β、γ…表示。如：



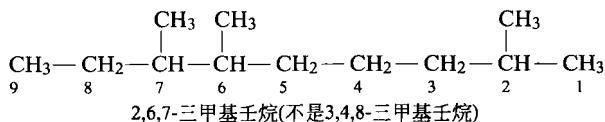
(2) 取代基的位次编号

给含有官能团和取代基的主链编号时，首先要让主官能团的位次最小，然后再让取代基位次最小。如：



(3) 最低系列原则

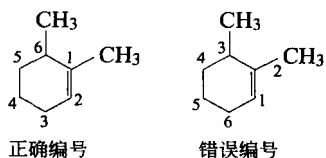
给多个官能团及多取代的碳链编号时，如有几种可能的编号系列，则应顺次逐项比较各系列的不同位次，最先遇到的位次最小编号者为最低系列编号。具有最低系列编号者为正确的编号。如：



(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。如有官能团，官能团

(或主官能团) 所连的碳始终编 1 号, 然后让其他官能团或取代基位次尽可能小。如:



(5) 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前, 阿拉伯数字或希腊字母与汉字之间需用半字线“-”相隔, 如 3-氯-1-丙醇。含碳原子的母体官能团(如—CHO、—CN、—COOR、—COOH 等)的位次编号总是 1, 书写系统名称时可以省略。

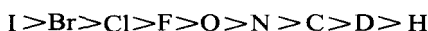
② 相同取代基可以合并, 但应在基团名称之前写明位次和数目, 数目用二、三、四……表示。位次数字之间须用逗号“,”隔开, 但位次编号不能省略。如: 2,3-二甲基-2-己烯。

③ 如果母体碳架上有几个取代基, 则应按下列次序规则列出, 顺序较大的基团排后。

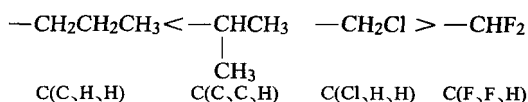
二、次序规则

1. 单原子取代基, 按原子序数大小排列。

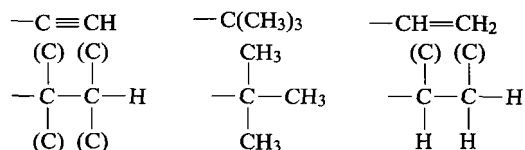
原子序数大, 顺序大; 原子序数小, 顺序小; 同位素中质量高的, 顺序大。顺序大的基团为较优基团, 在命名时较优基团排后。如:



2. 多原子基团第一个原子相同, 则依次比较与其相连的其他原子。如:

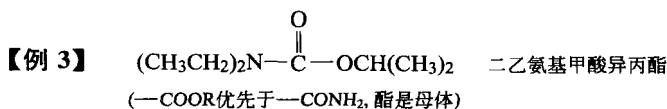
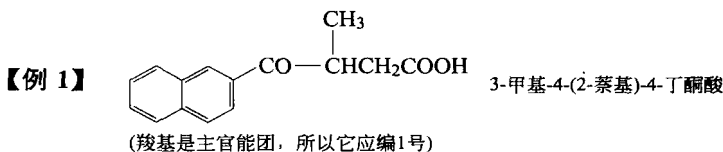


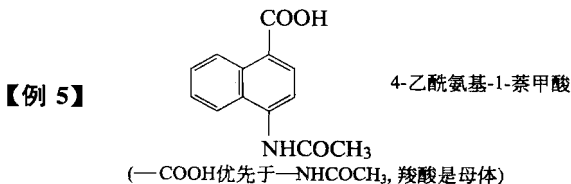
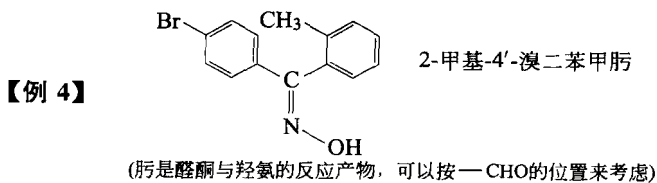
3. 含双键或叁键的基团, 则作为连有两个或三个相同的原子。如:



三、系统命名法的基本步骤

系统命名法分五步: 选主官能团, 选主链, 编号码, 确定取代基, 列出顺序, 写出全称。





第三节 几类重要有机化合物的系统命名

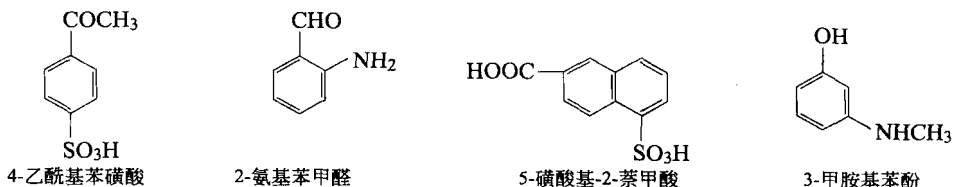
一、烯炔

首先要让不饱和键位次之和最小，如和相等，应让双键位次尽可能小。如：



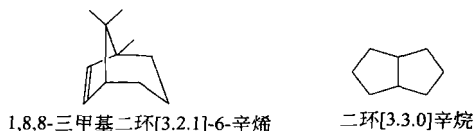
二、芳香族化合物

当化合物分子中含有 2 个以上官能团和取代基时，按本章第二节所述“选择主官能团的原则”确定官能团，编号时让主官能团的位次最小。如：



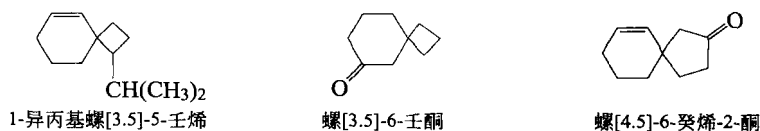
三、桥环化合物

编号总是从桥头碳开始，经最长桥→次长桥→最短桥。如果有官能团，给官能团较小的位号。命名时将取代基连位号写在前面，桥上碳原子数目从大到小写到方括号中，中间用圆点隔开，写出官能团的位次号及名称。最长桥与次长桥等长，从靠近官能团的桥头碳开始编号。最短桥上没有桥原子时应以“0”计。如：



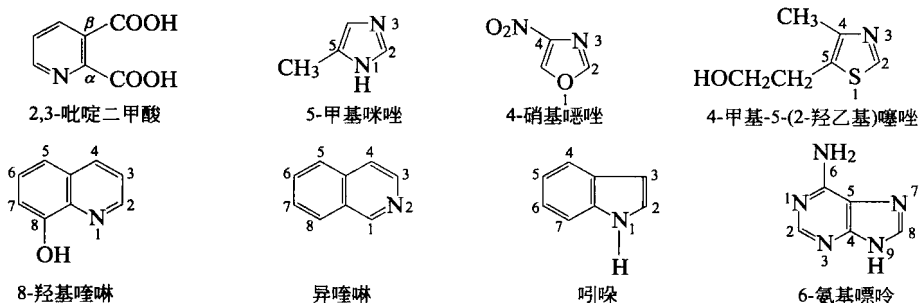
四、螺环化合物

环的编号从与螺原子相邻的碳开始，沿小环编到大环，如果有官能团或取代基给予尽可能小的位号。标明螺环上碳原子数目时，先写小环碳原子数目，再写大环数目，中间用圆点隔开，放在方括号中。如：



五、杂环化合物

编号从杂原子开始。遇两相同杂原子，则由带取代基（或 H）的杂原子开始。含多个不同杂原子，则按 O→S→N 的顺序编号。编号时杂原子的位次应遵循最低系列原则。如：

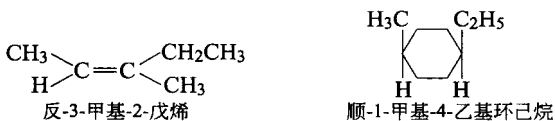


第四节 立体异构体的命名

一、顺反异构体的命名

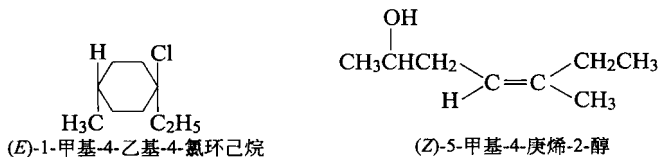
1. 顺/反命名法

当两个双键（或环）碳原子上所连的相同原子或基团在双键（或环）同侧的为顺式，异侧的为反式。如：

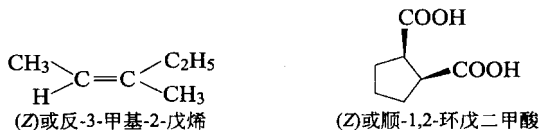


2. Z/E 命名法

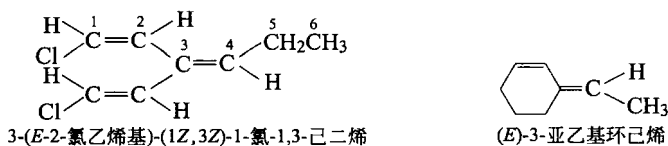
若双键碳上没有相同基团，则采用 Z/E 命名法。按次序规则，双键碳原子上两个较优基团或原子处于双键同侧的为 Z 式，处于双键异侧的为 E 式。如：



顺/反和 Z/E 这两种命名方法无一一对应关系。如：



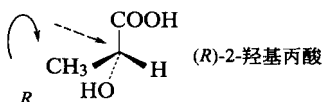
对于多烯烃的标记要注意，在遵守“双键的位次尽可能小”的原则下，若还有选择的话，编号由 Z 型双键一端开始（即 Z 优先于 E）。对于环外双键，可用亚基来命名，但要注意环外双键的构型。如：



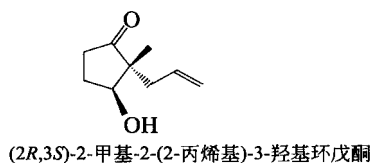
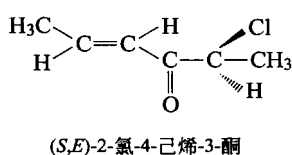
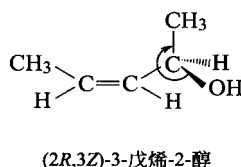
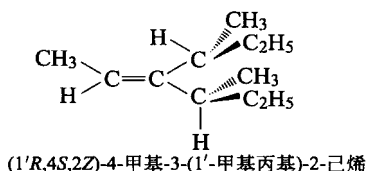
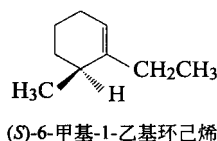
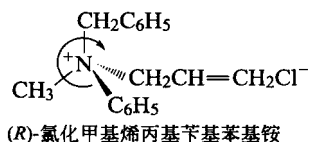
二、旋光异构体的命名和构型的 R/S 标记

1. 方向盘法

手性原子连接的四个不同的基团 A、B、C、D，按次序规则由大（较优基团）到小排列的先后次序为 A→B→C→D，从最小基团的对面观察，其他三个基团按顺时针排列的为 R (Rectus) 型，逆时针排列的为 S (Sinister) 型。如：

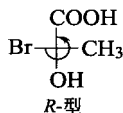
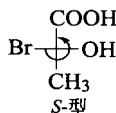


手性碳所连四个基团从大到小排列为 $\text{OH} > \text{COOH} > \text{CH}_3 > \text{H}$ ，其中最小的是 H，让 H 远离观察者，站到 H 的对面， $\text{OH} \rightarrow \text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3$ 为顺时针，故该化合物为 R 构型。又如：



2. 直接从 Fischer 投影式判断

在 Fischer 投影式中，最小基团在竖位，余下三个基团在纸面上从大（较优）到小排列，顺时针为 R 构型，逆时针为 S 构型；最小基团在横位，余下三个基团在纸面上从大到小排列，顺时针为 S 构型，逆时针为 R 构型。如：

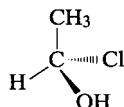


3. 手比法

用手臂表示最小的基团，拇指、食指和中指表示另外三个原子或基团，手臂和拇指表示在前面的基团（横前竖后）；将手臂远离观察者，仍然像看方向盘一样，观察拇指、食指和中指所表示的另外三个原子或基团从大到小的方向，如果是顺时针则为 R-构型，逆时针则为 S-构型。如：



右手臂—H；拇指—Cl；
食指—CH₃；中指—OH
大小：Cl>OH>CH₃
拇指>中指>食指 (R-)

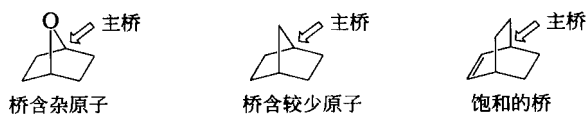


左手臂—H；拇指—OH；
食指—CH₃；中指—Cl
大小：Cl>OH>CH₃
中指>拇指>食指 (R-)

三、桥环化合物内/外型的标记

桥上的原子或基团与主桥在同侧为外型 (exo-)；在异侧为内型 (endo-)。

主桥的确定：

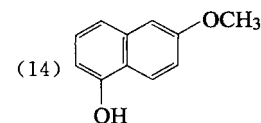
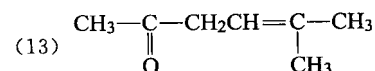
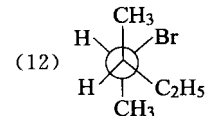
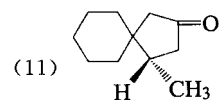
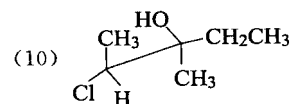
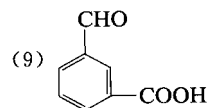
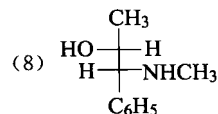
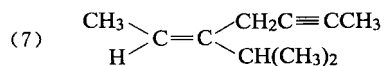
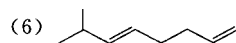
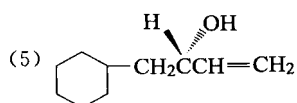
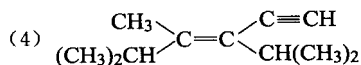
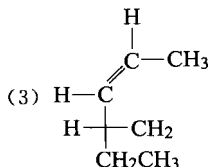
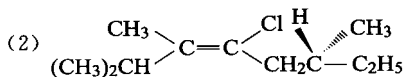
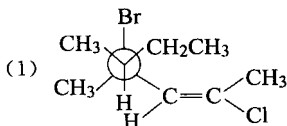


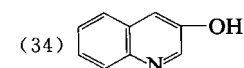
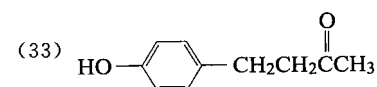
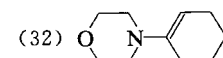
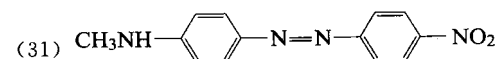
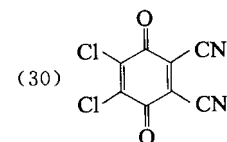
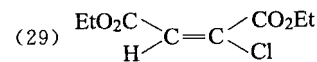
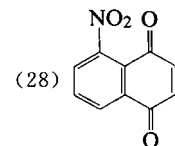
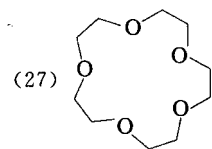
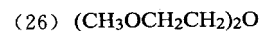
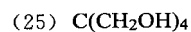
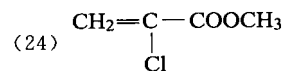
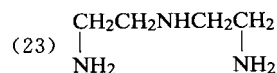
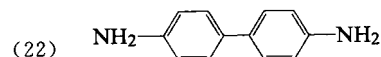
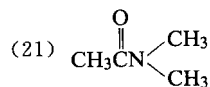
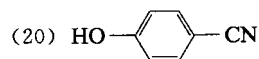
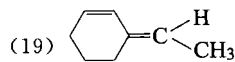
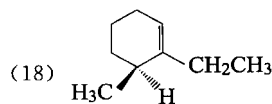
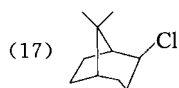
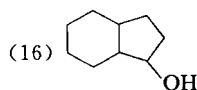
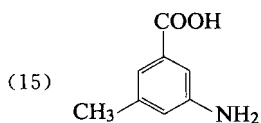
此外，桥所带的取代基数目少；桥所带的取代基按“次序规则”排序较小。如：



习 题

1. 用系统命名法命名下列化合物。





2. 写出下列化合物结构式。

- (1) 偶氮二异丁腈
- (3) *N*-溴代丁二酰亚胺
- (5) 2-(2,4-二硝基苯基)环己醇
- (7) 5-异喹啉磺酸
- (9) 马来酸
- (11) 1,7,7-三甲基二环 [2.2.1] 庚烷
- (13) 四氯呋喃
- (15) *N,N*-二甲基甲酰胺
- (17) 水合茚三酮
- (19) γ -丁内酯

- (2) 四氢呋喃
- (4) α -D-吡喃葡萄糖
- (6) α -甲基丙烯酸甲酯
- (8) 丙烯基仲丁基醚
- (10) 苯并-18-冠-6
- (12) (2*R*,3*S*)-3-溴-2-丁醇
- (14) 苯重氮磺酸钠
- (16) 甘氨酸
- (18) 糠醛
- (20) (*Z*)-5-氯-6-甲氧基-4-己烯-2-炔酸叔丁酯

3. 写出下列常见试剂的结构式。

- (1) DMSO (2) THF (3) NBS (4) DMF (5) TsCl (6) TsOH