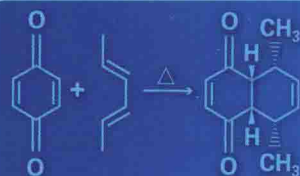


YOUJI HUAXUE
KAOYAN FUXI ZHINAN



有机化学

考研复习指南

湖南大学 汪秋安 编



化学工业出版社

《有机化学考研复习指南》全书共分为6章,第1章重点介绍有机化合物的命名、结构与性质,第2章根据化合物类型分别介绍各类有机化合物的制法和有机化学反应,第3章介绍有机化学反应机理及实例解析,第4章介绍有机合成原理和方法及合成实例,第5章介绍有机化合物的结构推测及实例分析,第6章介绍有机化学实验。

本书具有简明扼要、内容新颖、重点突出、总结归纳系统、实例精选兼顾经典与最新成果、富有启发性的特点,适应面较广。本书可供高校理工科化学、应用化学、药学、化工、生物类专业学生报考研究生学习使用,也可作为高校有关专业学生系统复习有机化学的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学考研复习指南/汪秋安编. —北京:化学工业出版社, 2013.10

ISBN 978-7-122-18229-6

I. ①有… II. ①汪… III. ①有机化学-研究生-入学考试-自学参考资料 IV. ①O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 196939 号

责任编辑:赵玉清
责任校对:徐贞珍

文字编辑:周 倜
装帧设计:关 飞



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:大厂聚鑫印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张25½ 字数690千字 2014年4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:45.80 元

版权所有 违者必究

有机化学

考研复习指南

湖南大学 汪秋安 编



化学工业出版社

前 言

近年来有越来越多的青年报考研究生，并希望能够得到有关研究生入学考试方面的复习辅导教材。本书根据现行大学理工科有机化学教学大纲的要求和国内外常见的有机化学教材内容，为了帮助考生全面地进行有机化学复习而编写的。《有机化学考研复习指南》全书共分为6章，第1章重点介绍有机化合物的命名、结构与性质，第2章根据化合物类型分别介绍各类有机化合物的制法和有机化学反应，第3章介绍有机化学反应机理及实例解析，第4章介绍有机合成原理和方法及合成实例，第5章介绍有机化合物的结构推测及实例分析，第6章介绍有机化学实验。

本书打破了按照教材章节为主线的编排方式，而是按照有机化学测验及考试经常采用的题型编排，每章在简要地介绍有关基本知识和内容后，通过对各种类型的例题进行讲解、分析和解答，使读者理解解题的思路和方法，加深对有机化学教材相关内容的理解和掌握，并能举一反三运用有关知识，从而提高解题的能力。本书附有大量精选的习题，并提供了3套有机化学考研模拟试题及参考答案，可供读者综合复习参考。

本书具有简明扼要、内容新颖、重点突出、总结归纳系统、实例精选兼顾经典与最新成果、富有启发性的特点，适应面较广。本书可供高校理工科化学、应用化学、药学、化工、生物类专业学生报考研究生学习使用，也可作为高校有关专业学生系统复习有机化学的参考书。

编 者
2013.6

目 录

第 1 章 有机化合物的命名、结构与性质	1
1.1 有机化合物的命名	1
1.2 化学键与分子结构	11
1.3 立体化学原理	19
1.4 有机化合物的分离提纯与鉴别	29
例题	30
习题	39
第 2 章 有机化学反应	44
2.1 烷烃的制法和反应	44
2.2 烯烃的制法和反应	45
2.3 炔烃的制法和反应	50
2.4 脂环的制法和反应	53
2.5 苯及其衍生物的反应	54
2.6 卤烃的制法和反应	56
2.7 醇的制法和反应	59
2.8 醚及环醚的制法和反应	62
2.9 酚的制法和反应	64
2.10 醛酮的制法和反应	66
2.11 羧酸的制法和反应	75
2.12 胺的制法和反应	81
2.13 杂环化合物的制法和反应	84
2.14 周环反应	86
2.15 碳水化合物的反应	92
2.16 氨基酸、肽和蛋白质的制法与反应	94
例题	95
习题	99
第 3 章 有机化学反应机理	111
3.1 有机化学反应机理研究概述	111
3.2 有机化学反应活性中间体	119
3.3 邻基参与作用	125
3.4 有机化学反应机理的表述	128
3.5 重要有机反应机理	133
例题	185
习题	191
第 4 章 有机合成	202
4.1 有机合成的概念及其意义	202
4.2 逆合成分析法	202

4.3	有机合成的一些策略	210
4.4	不对称合成	218
4.5	有机合成中的串联反应	221
4.6	β -二羰基化合物在有机合成中的应用	223
例题		224
习题		228
第5章	有机化合物的结构推测	234
5.1	推断题类型及思考步骤	234
5.2	用波谱分析法确定分子结构的要点	235
例题		243
习题		253
第6章	有机化学实验	259
6.1	加热及冷却	259
6.2	有机物干燥	261
6.3	物理常数的测定	263
6.4	蒸馏与分馏	268
6.5	萃取与洗涤	278
6.6	结晶与重结晶	281
6.7	升华	286
6.8	色谱法	286
6.9	波谱法	297
例题		305
习题		309
模拟试题		316
有机化学考研模拟试题 (1)		316
有机化学考研模拟试题 (2)		318
有机化学考研模拟试题 (3)		322
各章习题解答		324
第1章 习题解答		324
第2章 习题解答		329
第3章 习题解答		341
第4章 习题解答		361
第5章 习题解答		375
第6章 习题解答		387
模拟试题参考答案		395
有机化学考研模拟试题 (1) 参考答案		395
有机化学考研模拟试题 (2) 参考答案		397
有机化学考研模拟试题 (3) 参考答案		399
参考文献		402

第 1 章

有机化合物的命名、结构与性质

有机化合物是指碳化合物或碳氢化合物及其衍生物。有机化学是研究有机化合物来源、制备、结构、性能、应用以及有关理论和方法的科学。有机化合物命名是学习有机化学的基础，有机化合物的结构与性质以及它们之间的关系，是有机化学学习的重要内容。

1.1 有机化合物的命名

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。系统命名法是由国际纯粹化学和应用化学联合会 (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) 制定并多次修订的命名法，其基本原则已普遍为各国采用。它是目前最完善和统一的命名法，根据一个化合物的系统名称，只能写出一个化合物的结构，反之根据一个化合物的结构也只能有一个化合物的系统名称。因此必须严格遵循所有的命名规则，即使标点符号也不得忽略或变动。

1.1.1 系统命名法的基本原则

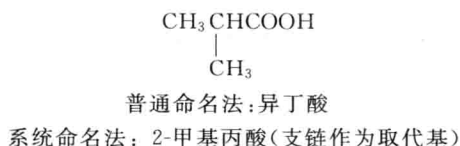
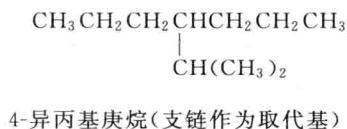
(1) 母体碳原子数目的表示和烃基的名称 直链化合物的系统命名法与普通命名法相同。有支链的化合物当作直链化合物 (母体) 的取代物来命名。

烃分子碳原子上去掉一个氢原子生成的基团叫做烃基。在系统命名法中，简单的烃基 (支链) 作为母体的取代基。常见的烃基沿用普通命名法的相应的名称见表 1.1。

表 1.1 常见烃基的中英文名称

中文名称	化学式	英文	中文名称	化学式	英文
甲基	CH_3-	methyl	戊基	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	pentyl
乙基	CH_3CH_2-	ethyl	乙烯基	$\text{CH}_2=\text{CH}-$	vinyl
丙基	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$	<i>n</i> -propyl	烯丙基	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2-$	allyl
异丙基	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$	<i>i</i> -propyl	丙烯基	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-$	propenyl
丁基	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	<i>n</i> -butyl	乙炔基	$\text{CH}\equiv\text{C}-$	acetylenyl
异丁基	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2-$	<i>i</i> -butyl	苯基	C_6H_5-	phenyl
叔丁基	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-$	<i>t</i> -butyl	芳基	$\text{Ar}-$	aryl
仲丁基	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CH}-$	<i>s</i> -butyl	苯甲基 (苄基)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$	benzyl

如：

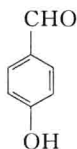


(2) 选择主官能团的原则 命名含有两个以上多官能团化合物时，首先要确定主官能团。将主官能团作为母体，把其他的官能团作为取代基。选择主官能团的优先次序和它们的母体名或取代基名见表 1.2。—X、—NO₂、—NO 只能作取代基而不构成母体。

表 1.2 选择主官能团的优先次序及母体和取代基的名称

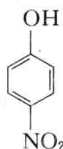
优先次序	基团	母体名	取代基名
1	$-\text{NR}_3^+$	铵	叔氨基
2	$-\text{COOH}$	羧酸	羧基
3	$-\text{SO}_3\text{H}$	磺酸	磺基
4	$-\text{COOR}$	酯	烃氧羰基
5	$-\text{COX}$	酰卤	卤甲酰基
6	$-\text{CONH}_2$	酰胺	氨基甲酰基
7	$-\text{CN}$	腈	氰基
8	$-\text{CHO}$	醛	甲酰基
9	$-\text{C}=\text{O}$	酮	酮基, 氧代
10	$-\text{OH}$	醇, 酚	羟基
11	$-\text{NH}_2$	胺	氨基
12	$-\text{OR}$	醚	烃氧基
13	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	炔	炔基
14	$-\text{CH}=\text{CH}-$	烯	烯基
15	$-\text{R}$		烃基
	$-\text{X}$		卤素
	$-\text{NO}_2$		硝基
	$-\text{NO}$		亚硝基

如:



对羟基苯甲醛

(醛为母体, 羟基为取代基)



对硝基苯酚

(酚为母体, 硝基为取代基)

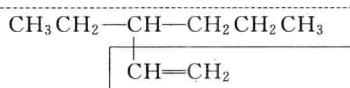
又如:



3-磺基丙酸(羧酸为母体, 磺基为取代基)

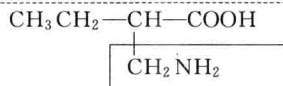
(3) 选择主链的原则 对于脂链化合物, 首先选择含主官能团和其他官能团最长碳链为主链。若有等长的两条碳链, 则应选择取代基最多的碳链为主链 (以下标有实线的碳链为主链)。

如:



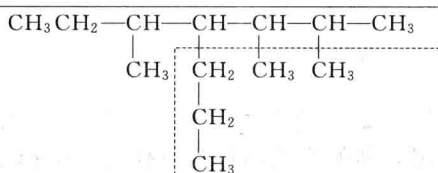
3-乙基-1-己烯

虽然两条碳链有相同数目的碳原子, 但虚线标记的碳链不含有官能团, 因而它不是主链。



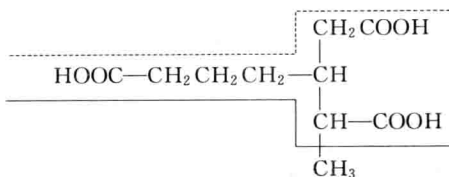
2-乙基-3-氨基丙酸

虚线标记的碳链虽然比实线长, 但后者含有两个官能团, 因而后者为主链。



2,3,5-三甲基-4-丙基庚烷

有两条等长的最长碳链，但实线标记的碳链上的支链数目（4个）多于虚线标记的碳链（3个），因而前者为主链。



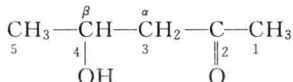
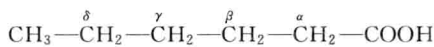
2-甲基-3-羧甲基庚二酸

实线和虚线标记的碳链都是含两个羧基的最长碳链，但前者含有两个取代基，后者只含一个取代基，因而前者为主链。

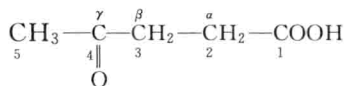
(4) 位次编号原则

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。若主官能团为含有一个碳原子的官能团（—COOH、—CHO、—COOR、—COOX、—CN等），则该碳原子的编号为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 …字母表示。

如：



4-羟基-2-戊酮或 β -羟基戊酮

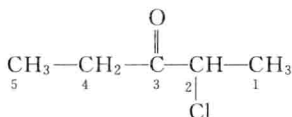


4-戊酮酸或4-氧代戊酸

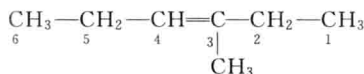
γ -戊酮酸或 γ -氧代戊酸

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，首先使主官能团的位次编号最小，如有两种可能，取代基位次编号最小者为正确编号。

如：



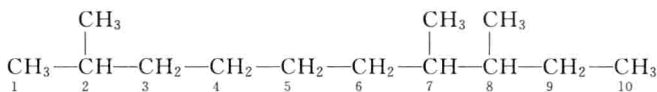
2-氯-3-戊酮(不是4-氯-3-戊酮)



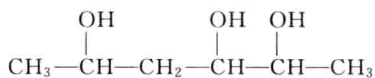
3-甲基-3-己烯(不是4-甲基-3-己烯)

③ 最低系列原则 给多官能团及多取代基的碳链编号时，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：



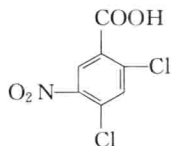
2,7,8-三甲基癸烷(不是3,4,9-三甲基癸烷)



2,3,5-己三醇(不是2,4,5-己三醇)

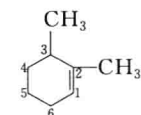
④ 碳环编号原则 命名单碳环化合物时，碳环碳原子的编号原则与脂链化合物类似。

如：

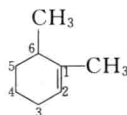


5-硝基-2,4-二氯苯甲酸(不是3-硝基-4,6-二氯苯甲酸)

两个编号系列中三个取代基的编号为 2, 4, 5 和 3, 4, 6, 因此前者为最低系列, 是正确的编号。



错误编号



正确编号

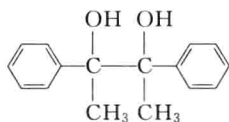
从两个不同方向编号, 都使烯键的编号最小, 但前者的两个甲基的位次为 2, 3, 后者为 1, 6, 因此后者为正确编号。该化合物的名称为 1,6-二甲基-1-环己烯, 而不是 2,3-二甲基-1-环己烯。

⑤ 书写名称的原则

a. 把取代基的位次和名称写在主官能团的位次和名称之前, 阿拉伯数字或希腊字母与汉字之间用半字线隔开。例如 α -羟基丙酸, 3-氯-1-丙醇。含碳原子的母体官能团(如 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{CN}$ 等)的位次编号总是 1, 书写系统名称时可以省略。

b. 如果母体碳架上连有几个相同的官能团或取代基, 要合并写出, 用汉文数字表示其数目, 但位次编号不能省略, 且要用逗号隔开。

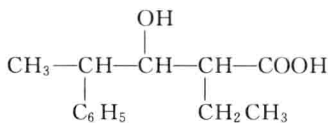
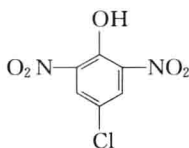
如:



2,3-二苯基-2,3-丁二醇

c. 如果母体碳架上有几个取代基, 则应按次序规则列出, 较优基团在后 [次序规则见 1.1.5(1)]。

如:



2,6-二硝基-4-氯苯酚 ($-\text{Cl} > -\text{NO}_2$) 2-乙基-4-苯基-3-羟基戊酸 ($-\text{OH} > -\text{C}_6\text{H}_5 > -\text{CH}_2\text{CH}_3$)

⑥ 注意各类化合物英文名称词尾变化 在书写各类化合物英文名称时须注意词尾变化, 各类化合物英文名称词尾变化见表 1.3。

表 1.3 各类化合物英文名称词尾变化

中文名称	化学式	英文	词尾
丙烷	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	propane	-ane(烷烃)
丙烯	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	propene	-ene(烯烃)
丙炔	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$	propyne	-yne(炔烃)
丙醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	propanol	-ol(醇)
丙醛	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	propanal	-al(醛)
丙酮	CH_3COCH_3	propanone	-one(酮)
丙腈	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$	propanonitrile	-onitrile(腈)
丙酸	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	propanoic acid	-oic acid(酸)
丙酰氯	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl}$	propanoyl chloride	-oyl chloride(酰氯)
丙酸酐	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO})_2\text{O}$	propanoic anhydride	-oic anhydride(酸酐)
丙酰胺	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CONH}_2$	propanamide	-amide(酰胺)
丙酸酯	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	methyl propanate	-ate(酯)
丙胺	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	propylamine	-amine(胺)
丙醚	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$	dipropyl ether	-ether(醚)

1.1.2 不饱和烃的命名

在不饱和烃的命名中,要选择含有碳碳不饱和键的最长碳链为主链,编号应从最靠近碳碳不饱和键的一端开始,使不饱和键的位次最小。命名有取代基的不饱和脂环烃时,编号特别应注意一定要使碳碳不饱和键的位次最小。

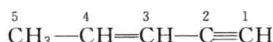
如:



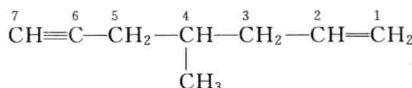
5-甲基-1,3-环戊二烯 (不是 3-甲基-1,4-环戊二烯)

同时含有双键、叁键的不饱和烃,要选择含有双键和叁键的最长碳链为主链,母体名称应同时包含烯和炔,烯字在前,炔字在后。编号时应使双键或叁键的位次最小。当双键和叁键处在相同的位次时,则使双键的位次编号最小。

如:

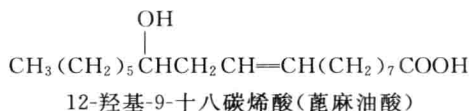
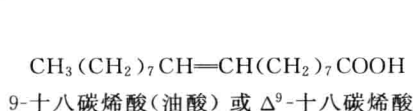


3-戊烯-1-炔



4-甲基-1-庚烯-6-炔

必须注意,命名含双键或叁键的 10 个碳原子以上的化合物时,在表示碳原子数目的汉文数字应加“碳”字。有时,不饱和键的位置用 Δ 表示。例如:



1.1.3 螺环和桥环化合物的命名

两个碳环共有—个碳原子的化合物称为螺环化合物。公共的碳原子称为螺原子。螺环化合物的命名是根据螺环上碳原子的总数目叫做螺 [] 某某,方括号内记入除螺原子外各环的碳原子数,小的数目在前,大的数目在后,数字之间用圆点隔开。螺环的编号从与螺原子相邻的小环碳原子开始,经螺原子到较大的环。若有官能团或取代基时,按照以上规则编号,同时使官能团和取代基位次最小。

如:



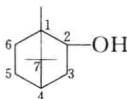
螺 [3.3] 庚烷



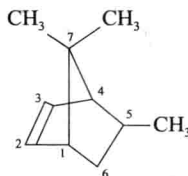
1,5-二甲基螺 [3.4]-6-辛烯

两个环共有两个以上碳原子的化合物称为桥环化合物。碳桥交会处的两个碳原子称桥头碳原子。二环桥环化合物的命名是根据桥环上碳原子的总数目叫做双环 [] 某某,方括号内记入除桥头碳原子外各桥身的碳原子数,大的数目在前,小的数目在后,数字之间用圆点隔开。桥环的编号总是从桥头碳原子开始,沿最长桥到另一个桥头碳原子,再沿次长桥回到第一个桥头碳原子,最短的桥上的碳原子最后编号。在满足前述规则编号的前提下,若环上有官能团和取代基,应使其位次最小。

如:



1,7,7-三甲基双环[2.2.1]-2-庚醇



5,7,7-三甲基双环[2.2.1]-2-庚烯

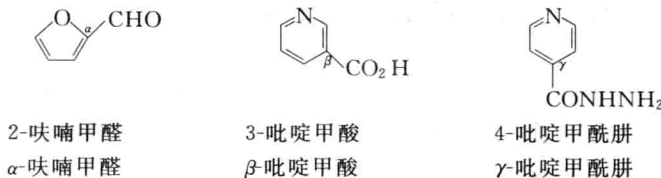
1.1.4 杂环化合物的命名

杂环化合物的命名较复杂,在此主要介绍它们最常见的特定名称以及无特定名称的稠杂环化合物的命名原则。杂环化合物的命名同样以 IUPAC 原则为准,我国多采用“音译法”,即按英文名的读音,选用 2~3 个带“口”字旁的汉字命名(“口”旁作为杂环的标志)。此外,也简要介绍几个非芳香杂环化合物的名称,以及杂桥环化合物和杂螺环化合物的命名方法。

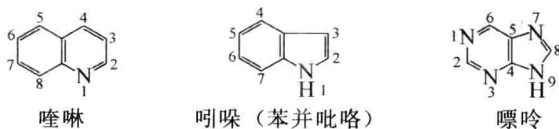
特定杂环的俗名和半俗名按 IUPAC 原则规定,具有特定俗名和半俗名的杂环共 45 个,其名称可作为关联名的基础。化合物的编号也均有具体规定,例如:含一个杂原子的五元单杂环吡咯(pyrrole)、呋喃(furan)、噻吩(thiophene);含两个杂原子的五元单杂环吡唑(pyrazole)、咪唑(imidazole)、噻唑(thiazole)、噁唑(oxazole)、异噁唑(isoxazole);五元稠杂环吲哚(indole)、苯并呋喃(benzofuran)、苯并咪唑(benzimidazole)、咔唑(carbazole);含一个杂原子的六元单杂环吡啶(pyridine)、吡喃(pyran);含两个杂原子的六元单杂环嘧啶(pyrimidine)、吡嗪(pyrazine);六元稠杂环喹啉(quinoline)、异喹啉(isoquinoline)、嘌呤(purine)。

几点说明:

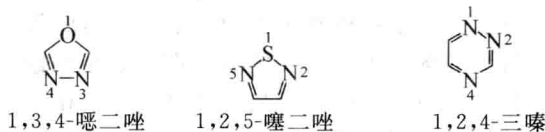
① 单杂环的编号从杂原子开始,并使其他杂原子或指示氢位号尽可能小;杂原子不同时,要使优先的杂原子号小,常见的顺序为 O、S、—NH—、—N—(如噁唑、噻唑、咪唑等);只含一个杂原子的单杂环,也可对杂原子旁的碳用 α 、 β 、 γ 进行编号。例如:



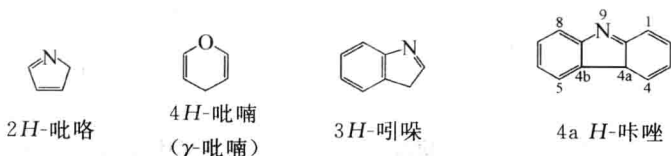
② 稠杂环有其固定的编号顺序,通常是从一端开始,依次编号一周,并尽可能使杂原子、特别是优先的杂原子编号小(如喹啉、吲哚等);也有些稠杂环按相应的环烃编号(参见萘、菲、蒽),此时杂原子编号最大(如咔唑);嘌呤是个特例,不仅公用碳参与编号,且编号顺序也很特别。



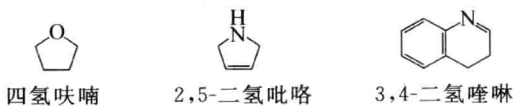
③ 含两个以上杂原子的五元单杂环,其中至少含一个氮原子的通称“唑”;含两个以上杂原子(至少一个为氮)的六元单杂环多称为“嗪”;含氧的称为“噁”;含硫的称为“噻”。例如:



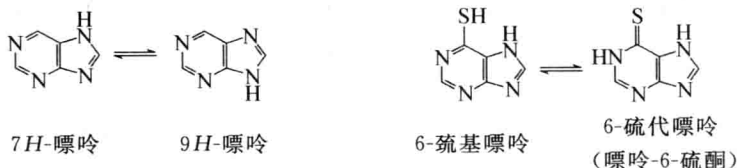
④ 杂环已经含有最多数目的非聚集双键之外,还含有的饱和氢原子(两个二价元素中间的饱和氢不算)称作“指示氢”或“额外氢”或“标氢”。指示氢位置不同的异构体,以其位号加“H”作词首来表示。例如:



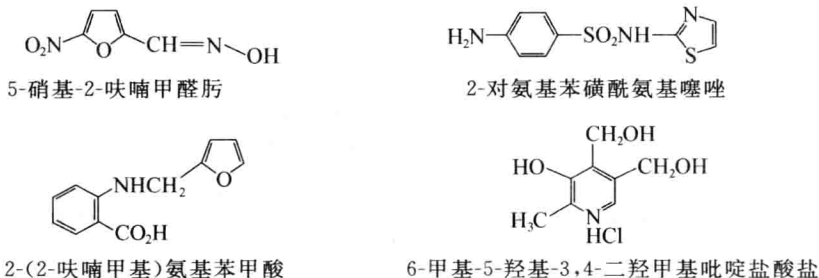
⑤ 若杂环尚未含有最大可能数目的非聚集双键，这样的饱和氢原子称为外加氢。命名时要指明外加氢的位置和数目，全部饱和的可省略位置。例如：



⑥ 含活泼氢的杂环及其衍生物，可能存在互变异物体，结构不同，名称也各异；命名时需标明两种可能的位号。例如：



⑦ 杂环母环的名称确定之前，可参照芳香族化合物的命名方法，将环上取代基的位置、数目及名称，以词首或词尾的形式加在环名的前后；有时也可将杂环作为取代基命名。例如：



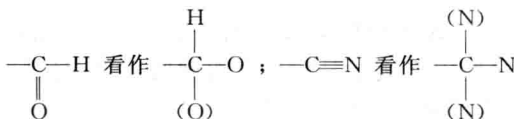
1.1.5 构型异构体的命名和构型的标记

(1) 次序规则 构型异构包括顺、反异构和对映异构。在命名构型异构体时，常要决定有关原子或基团的排列次序，其方法叫做次序规则。次序规则的要点如下。

① 将各种取代基的原子按其原子序数大小排列，大者为“较优”基团。若为同位素，则质量高的为“较优”基团。例如 $\text{Cl} > \text{O} > \text{C} > \text{H}$ ； $\text{D} > \text{H}$ （“ $>$ ”表示“优于”）。

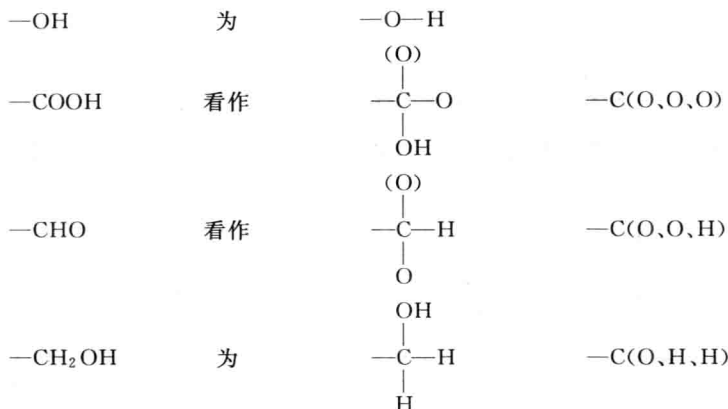
② 如果两个基团的第一个原子的原子序数相同而无法决定其次序时，应用外推法即顺次比较第二个、第三个……原子的原子序数及同位素的质量，直到能够决定较优基团为止。例如：在烃基 $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ 、 CH_3CH_2- 、 CH_3- 中，基团的第一个原子都是碳原子，因而要用外推法即沿着碳链向外进行比较。其方法是将与第一个碳原子相连接的原子放在括号中，并且按原子序数大小、同位素质量高低的次序排列，它们分别为 $\text{C}(\text{C}, \text{C}, \text{C})$ 、 $\text{C}(\text{C}, \text{C}, \text{H})$ 、 $\text{C}(\text{C}, \text{H}, \text{H})$ 、 $\text{C}(\text{H}, \text{H}, \text{H})$ 。先比较括号中第一个原子，若不能决定其次序，然后再比较第二个、第三个原子，直到能比较出差别为止，由此可决定这四个烃基的优先次序是 $(\text{CH}_3)_3\text{C}- > (\text{CH}_3)_2\text{CH}- > \text{CH}_3\text{CH}_2- > \text{CH}_3-$ 。

③ 确定重键基团的次序时，应把重键的成键原子看作是以单键分别和多个相同原子相连接。例如：



【例 1】 比较—OH、—COOH、—CHO、—CH₂OH 的次序。

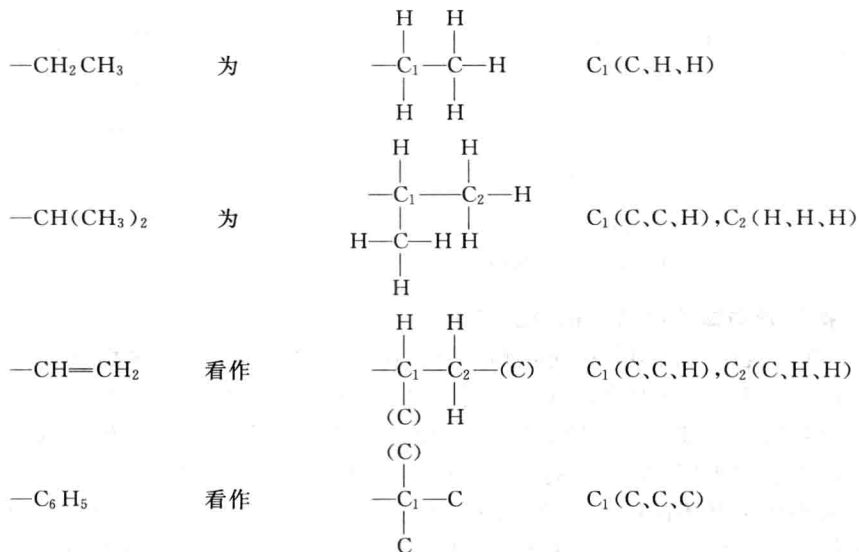
解：



因此优先次序为：—OH > —COOH > —CHO > —CH₂OH

【例 2】 比较—C₆H₅、—CH=CH₂、—CH(CH₃)₂、—CH₂CH₃ 的优先次序。

解：

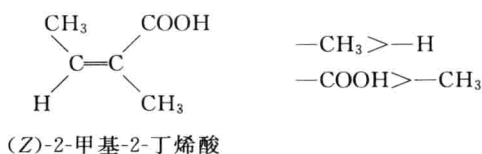
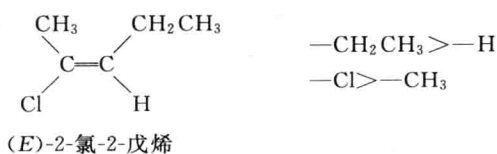


苯环按 Kekule 结构式处理，任一苯基碳原子 (C₁) 可看作与三个碳原子相连接，因而是最优先基团。乙烯基和异丙基的 C₁ 相同，而 C₂ 不同，C₂ (C, H, H) > C₂ (H, H, H)，因而乙烯基为较优基团。因此四个烃基的优先次序为：—C₆H₅ > —CH=CH₂ > —CH(CH₃)₂ > —CH₂CH₃。

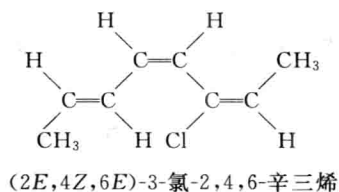
④ 若原子 (除氢原子外) 的键不足四个，可以补加一个原子序数为零的“假想原子”，“假想原子”的优先次序排在最后。例如 sp² 杂化氮原子上的未共享电子对可以看作是原子序数为零的“假想原子”，即 H > 未共享电子对。

(2) 顺反异构体的命名和构型的 E/Z 标记 顺反异构包括双键和环状化合物的顺、反异构。

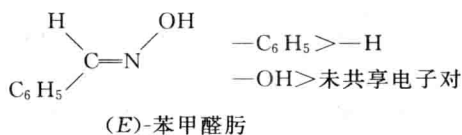
① 含双键的顺反异构体 如果构成双键的两个碳原子连接的“较优”原子或基团在双键所在平面的同侧，则其构型用 Z 表示；如果在双键所在平面的异侧，则其构型用 E 表示。Z、E 写在括号里，放在化合物名称的前面。如：



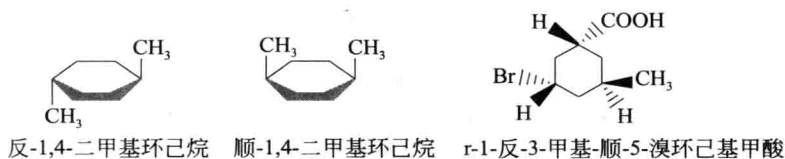
如果化合物中含有一个以上双键，命名时将双键的位次编号和相应的构型符号放在化合物名称最前面的括号内。注意母体名称前的双键位次编号不可省略。如：



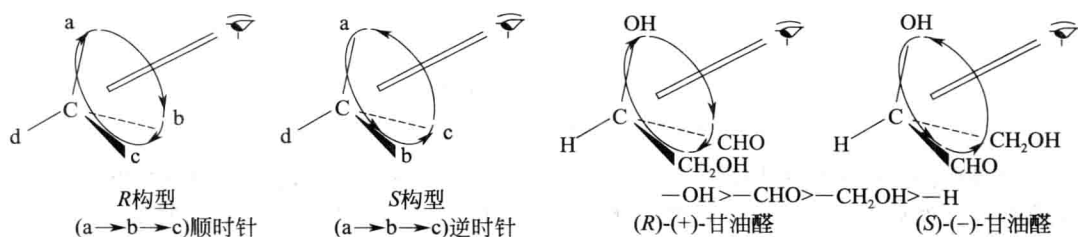
含 C=N、N=N 双键的顺、反异构体的构型的标记原则和 C=C 化合物相同。
如：



② 环状化合物的顺反异构 由于成环碳原子的单键不能自由旋转而引起的顺反异构体用顺反表示。确定顺反的原则是：两个基团在平面的同一侧为“顺”，在平面的两侧为“反”。环上带有三个或更多基团时，若用顺、反表示构型，要选用一个参照基团，通常选 1 位的基团为参照基团。用 r-1 表示，放在名称的最前面。



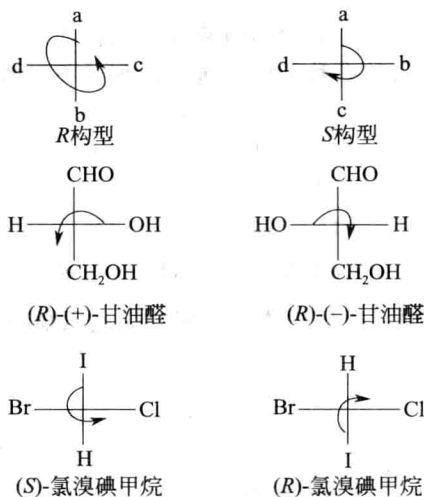
(3) 旋光异构体的命名和构型 R/S 标记 将与手性碳原子相连的原子或原子团按照次序规则排列，较优基团在前，如 $a > b > c > d$ ，观察者从最后基团 d 对面观察。若 $a \rightarrow b \rightarrow c$ 是顺时针方向排列的，则构型为 R；若 $a \rightarrow b \rightarrow c$ 是逆时针方向排列的，则构型为 S。



标记 Fischer 投影式的构型时, 若最后基团 d 在竖线上, 同时 $a \rightarrow b \rightarrow c$ 是顺时针方向排列的, 则构型为 R; 若 $a \rightarrow b \rightarrow c$ 为逆时针方向排列的, 则构型为 S。



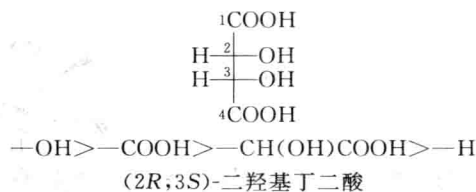
若最后基团 d 在横线上, 同时 $a \rightarrow b \rightarrow c$ 是顺时针方向排列的, 则构型为 S; 若 $a \rightarrow b \rightarrow c$ 为逆时针方向排列的, 则构型为 R。



必须注意 R、S 和 D、L 一样, 都是构型符号, 它们与旋光方向相互之间没有任何对应关系。

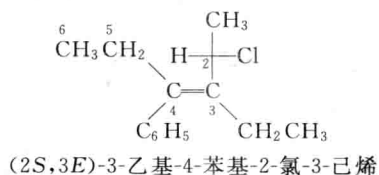
命名含有多个手性碳原子的化合物时, 应将每个手性碳原子的构型依次标出, 并把手性碳原子的编号和构型符号一起放在化合物名称前的括号内。

如:

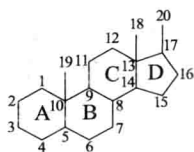


命名主链上既含有双键又含有手性碳原子的化合物时, 将双键和手性碳原子的位次编号和构型符号放在化合物名称最前面的括号内, 小的编号数字在前。

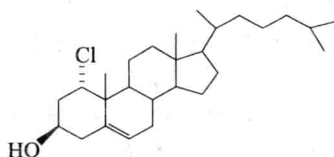
如:



目前异构体的命名已习惯用 (R) 和 (S) 分别描述各个手性构型, 当然特殊情况下也用其他符号。例如就甾体而言, 环系“平面”上方的基团以 β 表示, 环系“平面”下方的基团以 α 表示, 用实线描述 β 基团, 虚线描述 α 基团, 例如:



甾体化合物母核结构



1 α -氯-5-胆甾烯-3 β -醇

1.2 化学键与分子结构

1.2.1 键长、键能、偶极矩

键能：是指在气态下，将结合两个原子的共价键断裂成原子时所吸收的能量。

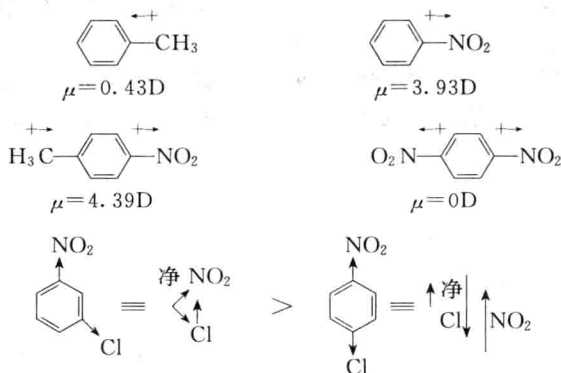


键长：形成共价键的两个原子的原子核之间，保持一定的距离，这个距离称为键长。

偶极矩（共价键极性大小）： $\mu = ed$ ，单位 D（德拜）^①。

偶极矩为电荷 e 与正、负电荷距离 d 的乘积。偶极矩的方向是正电荷指向负电荷，用“ $\rightarrow$ ”表示。分子的偶极矩等于它所含键的偶极矩矢量总和。

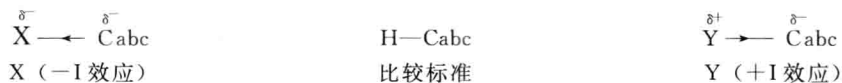
例如：



1.2.2 诱导效应与场效应

在分子中引进一个原子或原子团后，可使分子中电子云密度分布发生变化，这种变化不仅发生在直接相连部分，而且沿着分子链影响整个分子的电子云密度分布。这种因某一原子团的电负性，而引起分子中 σ 键电子云分布发生变化，进而引起分子性质变化的效应叫做诱导效应。例如，氯乙酸（ $\text{Cl}-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ）的酸性（ $\text{p}K_{\text{a}}=2.85$ ）比乙酸（ $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ）的酸性（ $\text{p}K_{\text{a}}=4.74$ ）强，就是由氯原子的诱导效应引起的。

在讨论原子或基团诱导效应方向时，都是以 H 原子作为比较标准。一个原子或基团 X 取代了 $\text{H}-\text{Cabc}$ 分子中的 H 原子后，如果 $\text{X}-\text{Cabc}$ 分子的 Cabc 部分带了部分正电荷（常用 δ^+ 表示）或正电荷增大，则 X 的诱导效应就是吸电子的（ $-I$ 效应）。相反，一个原子或基团 Y 取代了 $\text{H}-\text{Cabc}$ 分子中的 H 原子后，如果 $\text{Y}-\text{Cabc}$ 分子中的 Cabc 部分带了部分负电荷（常用 δ^- 表示）或负电荷增大，则 Y 的诱导效应就是推电子的（ $+I$ 效应）。



常见的吸电子基团（ $-I$ 效应）有： $-\text{NR}_3^+$ 、 $-\text{SR}_2^+$ 、 $-\text{NH}_3^+$ 、 $-\text{X}$ （卤素）、 $-\text{SO}_2\text{R}$ 、

① $1\text{D}=3.33564 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$ 。