

有机化学基本理论

主讲人：史达清

12. 有机物命名

有机化合物的命名或写出有机化合物的结构式是多数院校考研试题中必考的内容，意在考查学生对系统命名法、常见俗名命名法和习惯命名法、立体化合物命名法及根据名称写出化合物的结构的能力。

考试要求：

(1) 用系统命名法命名各类化合物；根据名称写出化合物的结构式（包括常见的用俗名命名的化合物）。

(2) 立体异构体中的顺/反、Z/E、R/S 命名或写结构。

考试重点：

(1) 烷、烯炔、芳烃、卤代烃、醇、酚、醚、醛、酮、羧酸及其衍生物、螺环和桥环化合物、含氮化合物、杂环化合物、碳水化合物等的系统命名或写出结构式。

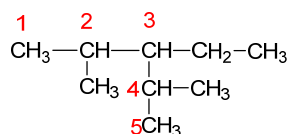
(2) Z/E、R/S 命名或写出结构式。

(3) 用立体透视式、纽曼投影式、费歇尔投影式表示化合物的结构，用哈沃斯式（或构象式）表示 D-葡萄糖的结构。

(4) 常见的俗名和英文缩写名称或结构。如：苦味酸、水杨酸、水杨醛、阿司匹林、马来酸、富马酸、糠醛、NBS、THF、DMF、DMSO、TMS、TNT、LDA 等。

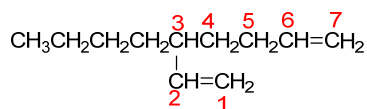
1. 烃类的命名

(1) 烷烃中应该选择性、含有支链最多的最长碳链作为主链。例如：

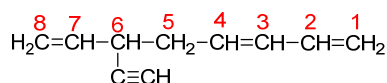


2,4-二甲基-3-乙基戊烷

(2) 在不饱和烃的命名中，应选择含有双键、三键最多的最长碳链为主链，编号时使双键、三键位次尽可能小，如果有选择，则使双键的位次最小。如果双键中存在顺反异构体，则应标记顺/反或 Z/E (具体原则见立体化学部分)。另外，还要遵循“Z 前 E 后”。例如：



3-丁基-1,6-庚二烯

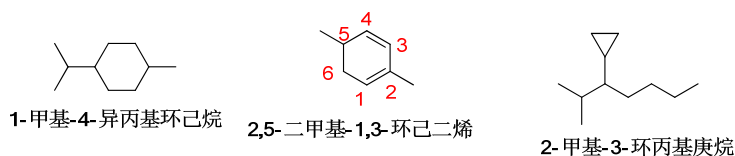


6-乙炔基-1,3,7-辛三烯

(3) 脂环烃的命名

(a) 单环脂环烃的命名

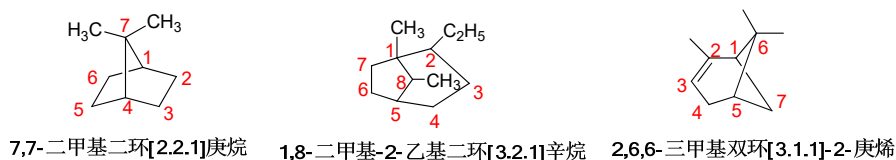
与烷烃类似，在前面加“环”字，支链作为取代基，如果有不同取代基，则按照“次序规则”，较优的位次大。如果环上有不饱和键应该从不饱和键开始编号。如果脂肪链成，环也可以作为取代基。例如：



(b) 桥环烃的命名

表示的格式：双（或二）环[a.b.c]某烷 ($a \geq b \geq c$)

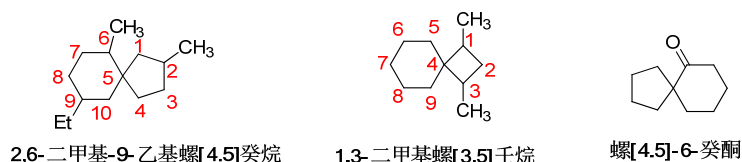
先找桥头碳（两环共用的碳原子），从桥头碳开始编号。沿大环编到另一个桥头碳，再从该桥头碳沿着次大环继续编号。分子中含有双键或取代基时，用阿拉伯数字表示其位次，要同时兼顾取代基的编号。例如：



(c) 螺环烃的命名

表示格式：螺[a.b]某烷 ($a \leq b$)

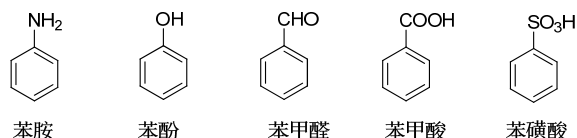
先找螺原子，编号从与螺原子相连的碳开始，沿小环编到大环。如有取代基，则应使取代基位次尽可能小。例如：



(4) 芳烃的命名

(a) 某些取代基，如硝基 (-NO₂)、亚硝基 (-NO)、卤素 (-X)等通常只能做取代基而不是母体。例如：

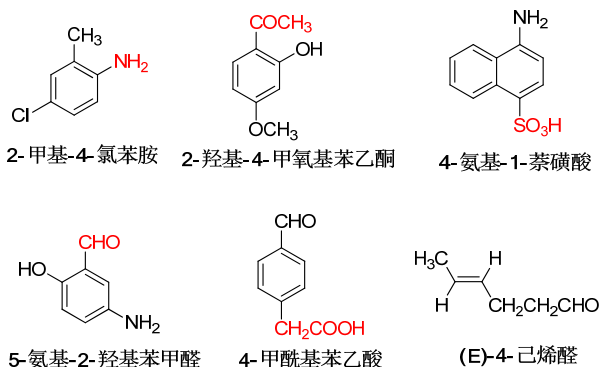
(b) 当取代基为氨基 (-NH₂)、羟基 (-OH)、醛基 (-CHO)、羧基(-COOH)、磺酸基 (-SO₃H) 时，通常做一类化合物处理，依次为苯胺、苯酚、苯甲醛、苯甲酸、苯磺酸。例如：



2. 烃的衍生物的命名

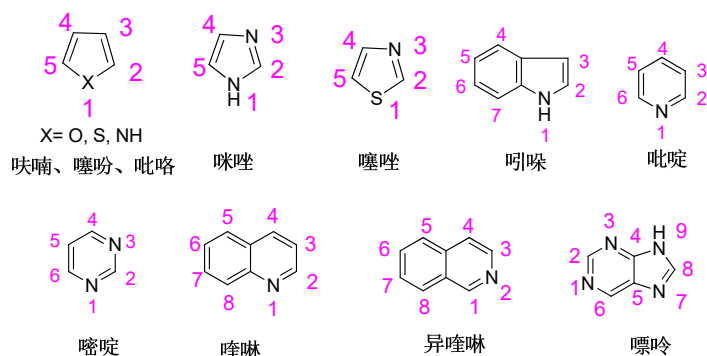
烃的衍生物是指烃分子中的氢原子被一些官能团取代后得到的化合物，如醇、酚、醛、酮、羧酸及其衍生物、胺、磺酸等，这些官能团都是母体。对于分子中含有多个官能团的有机物命名时，选择作为母体的官能团优先次序为：

-COOH (羧酸) (羧基) > -SO₃H (磺酸) (磺酸基) > -CN (腈) (氰基) > -CHO (醛) (醛基、甲酰基) > -CO- (酮) (氧代) > -OH (醇) (羟基) > -OH (酚) (羟基) > -NH₂ (胺) (氨基) > (炔) (炔基) > -CH=CH- (烯) (烯基) > -OR (醚) (烷氧基) > -R (烷基) > -X (卤原子) > -NO₂ (硝基)



3. 杂环化合物的命名

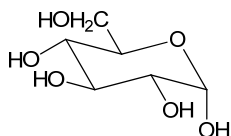
杂环化合物的命名根据其母体的不同，有不同的编号方式。例如：



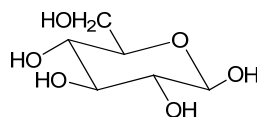
4. 糖的哈武斯式 (Haworth) 的写法

费歇尔投影式用来描述糖的环状结构不能直观地反映出基团的相互位置, 所以常常把糖的环状结构写成哈武斯透视式。下面我们以 D-葡萄糖为例说明哈武斯式的写法。首先把费歇尔投影式 90° 转向右侧, 然后把各个 C-C 键写成六元环形式。旋转 C4-C5 σ -键使 C5 上的羟基接近醛基。C5 上的羟基从醛基平面两侧进攻, 得到葡萄糖半缩醛形式的两种环状异构体。

葡萄糖两种环状异构体的构象式:



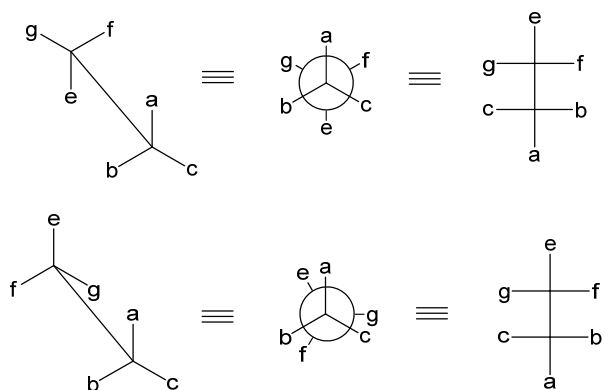
α -D-吡喃葡萄糖



β -D-吡喃葡萄糖

5. 快速将立体透视式和纽曼投影式转变成费歇尔投影式:

用费歇尔投影式对化合物进行 R/S 命名相对于透视式和纽曼投影式要容易得多。费歇尔投影式的命名原则是: 手性碳上最小的基团在上 (或下), 其它基团由大到小为顺时针为 R-, 逆时针为 S-型; 手性碳上最小的基团在左 (或右), 其它基团由大到小顺时针为 S-型, 逆时针为 R-型。快速将立体透视式和纽曼投影式转变成费歇尔投影式的技巧是“上变下不变”, 即: 如果竖直键的方向是向上的, 在转变成费歇尔投影式时另外两个基团互换位置后写在横线上; 如果竖直键的方向是向下的, 则另外两个基团不变。例如:



例：命名下列化合物

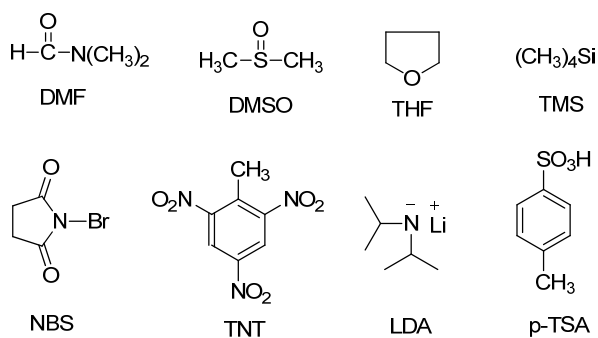
6. 环状化合物的 R/S 命名技巧

含有手性碳原子的环状化合物用 R/S 进行命名同学们感到非常头疼，因为他们的空间想象能力比较差。我们提供一种命名技巧：如果最小基团在环平面上方，其它基团由大到小（在平面上看）顺时针为 S，逆时针为 R；如果最小基团在环平面的下方，基团由大到小（在平面上看）顺时针为 R，逆时针为 S。例如：

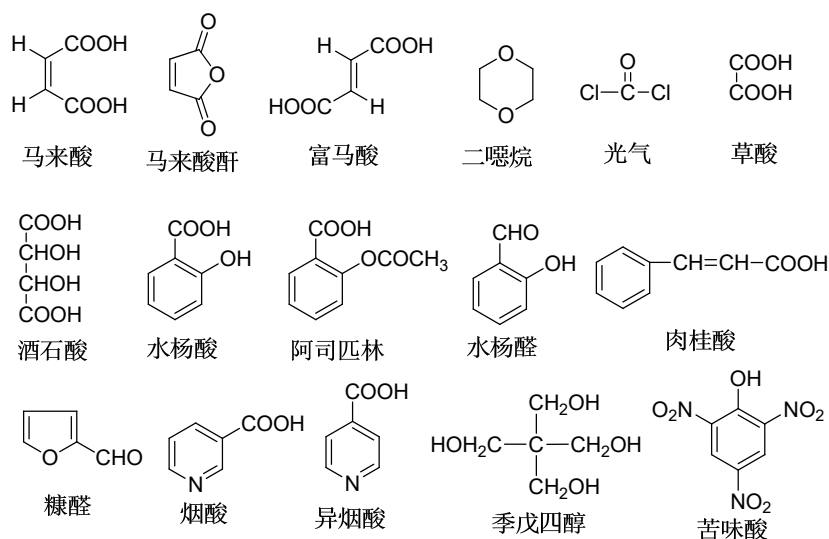


(1R,2R)-1,2-环戊二甲酸

7. 一些常见的化合物的英文缩写

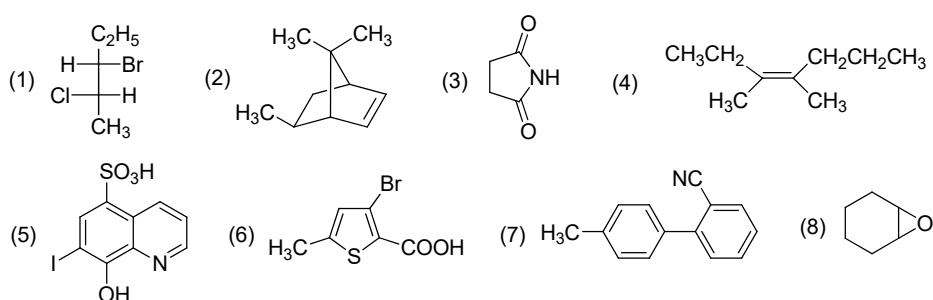


8. 一些常见的化合物的俗名



试题举例

1. 用系统命名法命名或写出下列化合物的结构:



- (9) 反-1-甲基-3-叔丁基环己烷的最稳定构象 (10) γ -丁内酯 (11) 季戊四醇
 (12) N-甲基氯甲酰胺 (13) 一缩二乙醇单甲醚 (14) 甘氨酸 (15) (3S)-乙酰氧基环己酮

(1) 按照费歇尔投影式的命名原则, 两个手性碳原子的构型都是 S-型, 所以该化合物的名称为: (2S,3S)-2-氯-3-溴戊烷。

(2) 这是一个桥环化合物, 编号从其中的一个桥头碳原子开始, 要使双键的位次尽可能小, 同时兼顾烷基。该化合物的名称是: 5,7,7-三甲基双环[2.2.1]-2-庚烯。

(3) 此化合物为丁二酸与氨生成的亚胺, 所以名称为: 丁二酰亚胺。

(4) 根据烯烃顺反异构体的命名规则, 该烯烃的构型为 Z 或顺, 所以该化合物的名称为: (3Z)-3,4-二甲基-3-庚烯 或 顺-3,4-二甲基-3-庚烯。

(5) 这是一个含有多官能团的杂环化合物，首先根据官能团的优先次序确定磺酸为母体，编号则满足杂环（喹啉）的编号规则。所以该化合物的名称为：8-羟基-7-碘-5-喹啉磺酸。

(6) 这是一个含有取代基的杂环化合物，由于甲基和卤素只能作为取代基，所以母体为羧酸，编号根据噻吩的规则，同时兼顾使羧基尽可能小。该化合物的名称为：5-甲基-3-溴-2-噻吩甲酸。

(7) 这是一个联苯类化合物，氰基作为母体（腈），编号从以单键相连的碳原子开始。该化合物的名称为：4'-甲基联苯-2-甲腈。

(8) 这是一个环氧化合物，关键是编号（从与氧相连的碳原子）开始，所以该化合物的名称为：1,2-环氧环己烷。

(9) 根据环己烷衍生物最稳定构象的书写规则，先将大基团（叔丁基）固定在 e-键，然后再根据顺反关系确定其它取代基是在 a-键还是在 e-键。所以，该化合物的最稳定构象是：

(10) γ -丁内酯是由 γ -羟基丁酸脱水而成的内酯，所以该化合物的结构是：

(11) 季戊四醇是俗名，其结构是：

(12) 该化合物为甲酰胺类化合物，氮原子上的一个氢原子被甲基取代，同时甲酰胺中甲酰基上的一个氢原子被氯取代，所以该化合物的结构是：

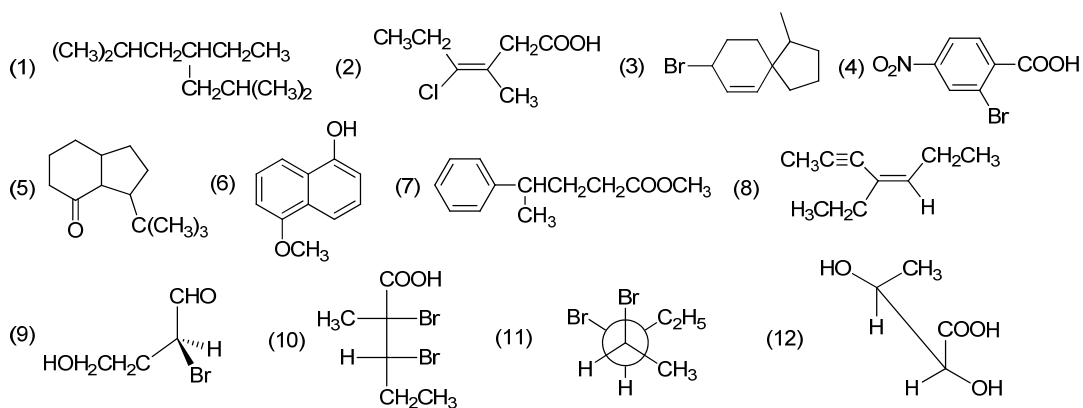
(13) 该化合物是由两分子乙二醇缩合（脱去一分子水），一端羟基成甲醚，所以该化合物的结构为：

(14) 甘氨酸的系统名称为 2-氨基乙酸，故该化合物的结构为：

(15) 先写环己酮的结构，然后按照环状化合物 R/S 命名技巧，最小基团在环平面的

上方, 其它基团由大到小顺时针为 S, 逆时针为 R。所以该化合物的构型式为:

2. 用系统命名法命名或写出下列化合物的结构式, 必要时用顺反或 Z/E, 或 R/S 等表明化合物的构型。



(13) 异丁基叔丁基甲醇 (14) α -甲基- β -羟基丁酸乙酯 (15) N,N-二甲基-4-氯苯甲酰胺 (16) 环己酮苯胺

(1) 该化合物的名称为: 2,6-二甲基-4-乙基庚烷。

(2) 该化合物的名称为: (3E)-3-甲基-4-氯-3-己烯酸。

(3) 该化合物的名称为: 1-甲基-8-溴螺[4.5]-6-癸烯。

(4) 该化合物的名称为: 4-硝基-2-溴苯甲酸。

(5) 该化合物的名称为: 9-叔丁基双环[4.3.0]-2-壬酮。

(6) 该化合物的名称为: 5-甲氧基-1-萘酚。

(7) 该化合物的名称为: 4-苯基戊酸甲酯。

(8) 此题命名时考核的是 Z/E 命名和双键、三键编号遵循的“最低系列原则”。所以该化合物的名称为: (4Z)-4-乙基-4-庚烯-2-炔。

(9) 最小基团(H)放在视线最远处,由 Br 到 CHO 再到 CH₂CH₂OH 为逆时针,所以此手性碳的构型为 S 型。名称为: (S)-4-羟基-2-溴丁醛。

(10) 该题利用费歇尔投影式的 R/S 命名规则确定其构型,该化合物的名称为: (2S,3R)-2-甲基-2,3-二溴戊酸。

(11) 该题先将纽曼投影式转变成费歇尔投影式,再利用费歇尔投影式的 R/S 命名规则进行命名。该化合物的名称是: (2R,3S)-2,3-二溴戊烷。

(12) 该题先将立体透视式转变成费歇尔投影式,再利用费歇尔投影式的 R/S 命名规则进行命名。该化合物的名称是: (2R,3S)-2,3-二羟基丁酸。

(13) 该题是以甲醇衍生物命名的,相当于甲醇分子中甲基上的两个氢原子分别被异丁基和叔丁基取代。故该化合物的结构式为:

(14) 该化合物的结构式为:

(15) 该化合物的结构式为:

(16) 该化合物的结构式为: