

图 3-2 给出了最常见的烷基的命名, 这些基团中碳原子数可达四个。丙基和丁基是简单的无支链三个碳和四个碳的烷基。然而, 它们常被称做正丙基和正丁基, 以免造成不知是何种类型的丙基和丁基的问题。

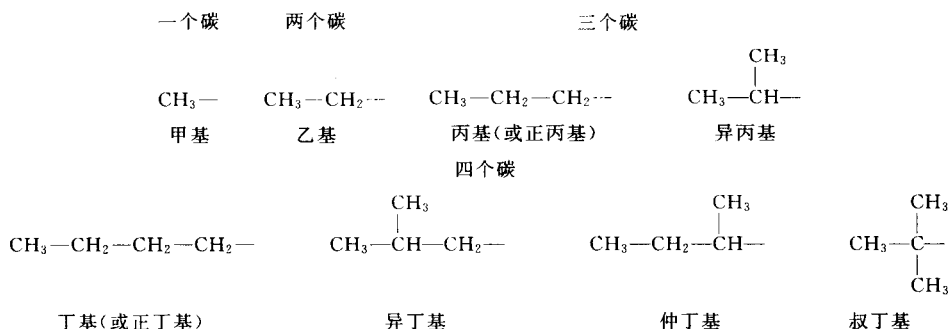
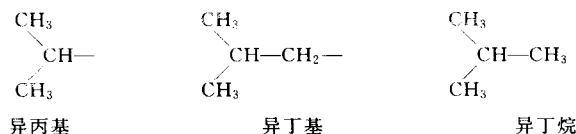


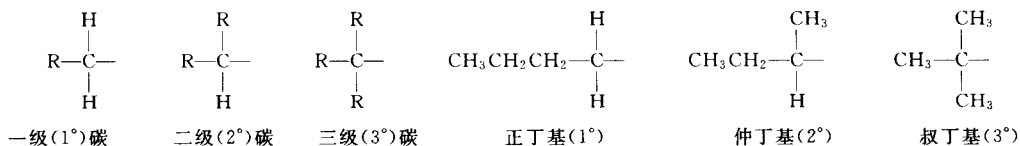
图 3-2 部分常见烷基

简单的支链烷基常用其普通命名。异丙基 (*iso*-propyl) 和异丁基 (*iso*-butyl) 都有一个特征字符 “*iso*”, 就像异丁烷 (*iso*-butane) 中的那样。



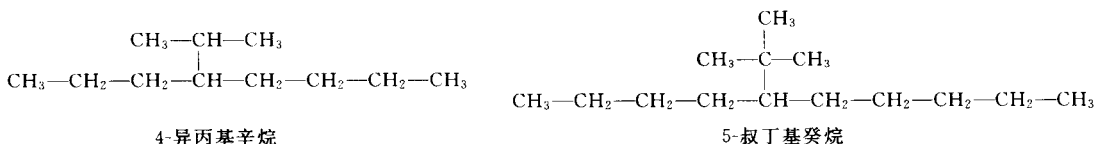
二级丁基 (*sec*-丁基, 即仲丁基) 和三级丁基 (*tert*-丁基或 *t*-丁基, 即叔丁基) 的命名是基于取代基中和主链相连的碳的取代程度。

在仲丁基中, 和主链成键的碳原子是二级 (2°) 的, 它和两个其他碳原子成键。在叔丁基中, 它是三级 (3°) 的, 和三个其他碳原子成键。在正丁基和异丁基中, 和主链相连的碳原子是一级 (1°) 的, 它只和一个其他的碳原子相连。



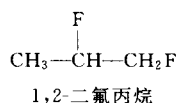
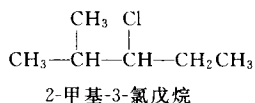
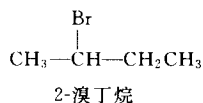
【题解 3-1】 写出 4-异丙基辛烷和 5-*t*-丁基癸烷的结构。

解 4-异丙基辛烷有一条含有 8 个碳的链, 异丙基在第四个碳上。5-*t*-丁基癸烷有一含有 10 个碳的链, *t*-丁基在第五个碳上。

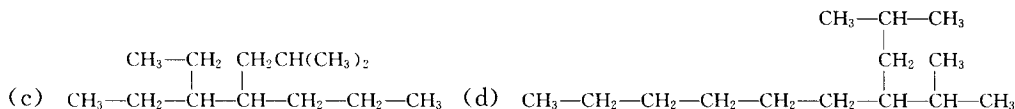
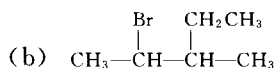
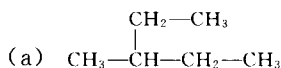


卤代烷烃的命名和烷基类似, 卤原子被看作是取代基。卤素取代基命名为氟 (fluoro-)、

氯 (chloro-)、溴 (bromo-)、碘 (iodo-)。



[思考题 3-2] 命名下列烷烃和卤代烷烃。



规则 4: 组织多取代基 最后一条规则告诉我们如何组织多个的取代基。

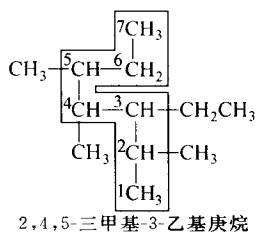
当存在两个或多个取代基时, 按照字母顺序 (中文命名按照基团大小次序。——译者注) 依次命名。

当有两个或多个相同烷基时, 可使用前缀 di-、tri-、tetra-等, 以避免对该烷基多次命名。

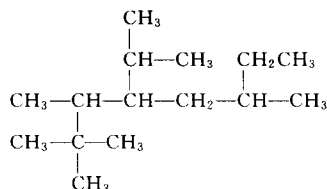
di-意思是 2 tri-意思是 3 tetra-意思是 4

penta-意思是 5 hexa-意思是 6

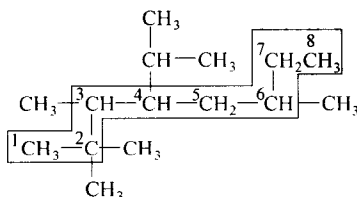
利用这个规则, 我们可以给出复杂结构的命名。现在让我们完成 78 页庚烷的命名。该化合物在 C3 上有一个乙基, C2、C4、C5 上有三个甲基。按字母顺序表排列, 乙基在甲基的前面 (按基团大小次序, 甲基在乙基之前。——译者注)。



【题解 3-2】 给出下列化合物的系统命名 (IUPAC 命名)。



解 最长的碳链中含有八个碳原子, 所以这种化合物被命名为辛烷。从左往右编号, 第一个支链在 C2 上。从右往左编号, 第一个支链在 C3 上, 所以我们从左往右编号。



有四个甲基: 两个在 C2 上, 一个在 C3 上, 还有一个在 C6 上。这四个基团写作 “2,2,3,6-四甲基……”。C4 上有一个异丙基。按照基团次序规则, 可写出其命名如下: 2,2,3,6-

四甲基-4-丙基辛烷。

小结 炔烃命名规则

命名一个炔烃时，我们遵循四条规则。

1. 找出碳原子连续相连的最长的碳链，用这条链作为母体命名。
2. 从离支链最近的那端开始对这个最长碳链进行编号。
3. 命名这个主链上的取代基（看作是烷基）。根据主链上碳原子的编号，确定连接在主链上的每个取代基的位置。
4. 当存在两个或多个取代基时，按字母顺序依次排列（中文命名按基团大小次序排列——译者注）。当含有两个或多个相同的烷基取代基时，可使用前缀 di-、tri-、tetra-等（前缀不进行字母排序），以避免对该烷基重复命名。

【思考题 3-3】 写出下列化合物的结构。

- (a) 3-甲基-3-乙基戊烷
- (b) 3-甲基-5-丙基壬烷
- (c) 2-甲基-4-*t*-丁基庚烷
- (d) 3,3,4-三甲基-5-异丙基辛烷

【思考题 3-4】 给出下列化合物的 IUPAC 命名。

- | | |
|---|--|
| (a) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ | (b) $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_3$ |
| (c) $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ | (d) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$ |
| (e) $\begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCHCH}_3 \\ \\ \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ | (f) $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$ |

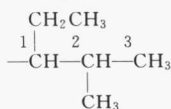
【思考题 3-5】 给出下列化合物的命名和结构。

- (a) C_6H_{14} 的 5 种异构体。
- (b) C_7H_{16} 的 9 种异构体。

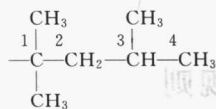
解题提示 当取代基按字母顺序排序时，*iso*-作为烷基名称的组成部分，但是连字符前缀是不排序的。所以异丁基 (*iso*-butyl) 是以字母 i 开始的，但是，正丁基 (*n*-butyl)、叔丁基 (*t*-butyl) 和仲丁基 (*sec*-butyl) 是以字母 b 开始的。表示数字的前缀 di-、tri-、tetra-等在字母排序时是忽略不计的。

解题提示 总是比较命名中的碳原子总数和结构中的碳原子总数，以确定二者是否一致。例如：二甲基异丙基辛烷应当有 $2+3+8$ 个碳原子。

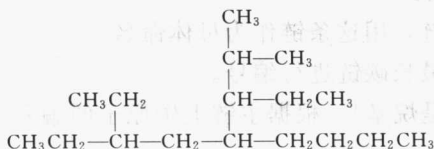
复杂取代基 复杂的烷基取代基可以把最长的烷基链作为母体烷基链通过命名法来命名。母体烷基链的编号从与主链相连的碳原子（首碳）开始。母体烷基上的取代基用适当的数字编号，并用括号将其与复杂烷基分开。下列图例表示了复杂烷基的系统命名方法。



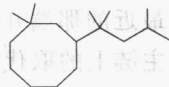
(2-甲基-1-乙基)丙基



(1,1,3-三甲基)丁基



3-乙基-5-(2-甲基-1-乙基丙基)壬烷



1,1-二甲基-3-(1,1,3-三甲基丁基)环辛烷

[思考题 3-6] 写出下列基团的结构, 并给出它们的普通命名。

- 1-甲基乙基
- 2-甲基丙基
- 1-甲基丙基
- 1,1-二甲基乙基

[思考题 3-7] 写出下列化合物的结构。

- 4-(1-甲基乙基)庚烷
- 5-(1,2,2-三甲基乙基)壬烷

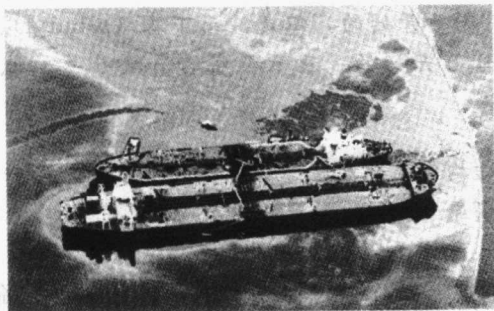
[思考题 3-8] 不看结构式, 写出思考题 3-7 中化合物的分子式。然后利用 $2n+2$ 规则, 根据基团的名称确定碳原子的数目。

3-4 烷烃的物理性质

烷烃主要应用作燃料、溶剂和润滑剂。天然气、汽油、煤油、热油、润滑油和石蜡油等都是主要由烷烃组成的, 它们相对分子质量的不同导致了物理特性的不同。

3-4A 烷烃的溶解性和密度

烷烃是非极性的, 可溶解在非极性或极性较小的有机溶液中, 烷烃被称做是疏水的 (憎水), 因为它们不溶于水。烷烃是很好的金属润滑剂和保护剂, 因为它们阻止水接触金属表面, 从而阻止金属的腐蚀。



水中的浮油。油船中泄漏的油扩散在水面上。含有非极性纤维物的油回收栅用来吸附、包裹泄出的油。注意油回收栅的一端聚有大量的油

正烷烃的密度见表 3-2。烷烃的密度大约是 0.7g/mL , 相比之下, 水的密度是 1.0g/mL 。由于烷烃的密度小于水的密度, 并且不溶于水, 烷烃 (例如汽油和油) 与水的混合物则会迅速分成两层, 烷烃处于上层。

3-4B 烷烃的沸点

表 3-2 还给出了无支链烷烃的沸点和熔

点。沸点随着碳原子个数和分子量的增加而缓慢升高。较大的分子有较大的表面积，导致了分子间的 van der Waals 引力增大。当溶液蒸发和沸腾时，就要克服这部分增大的引力。因此，较大的分子，具有较大的表面积和较大的范德华吸引力，它的沸点也就高了。

一组正烷烃的沸点与其碳原子个数的对应曲线（图 3-3 中的 1）表明：沸点随着分子量的增加而升高。对于 10 个碳以下的烃分子，每增加一个 CH_2 基团，沸点大约会增加 30°C ，对于更大的烷烃大约增加 20°C 。

图 3-3 中的 2 表示的是一些支链烷烃的沸点。一般地说，当碳原子数相同时，支链烷烃的沸点温度低于直链烷烃的沸点。产生沸点不同的原因是因为支链烷烃更紧密，因此有较少的表面积用于 London 色散力的相互作用。

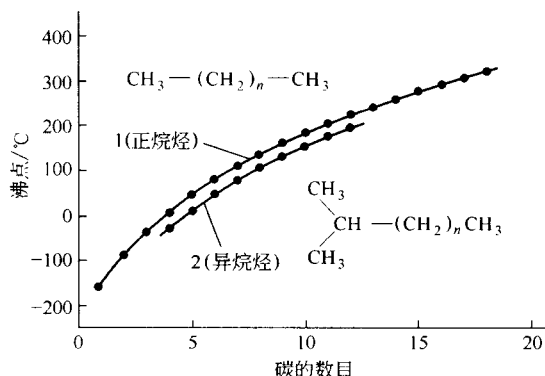


图 3-3 烷烃的沸点；直链烷烃的沸点（1）与支链烷烃的沸点（2）对比，支链烷烃因为具有较小的表面积，故沸点比直链烃低

3-4C 烷烃的熔点

图 3-4 中的锯齿状曲线表示一组正烷烃的熔点。和它们的沸点一样，熔点也随分子量的增加而升高。然而，熔点的温度曲线并不是平滑的。具有偶数碳原子的烷烃更易形成固体结构。因此熔化它们需要较高的温度，具有奇数碳原子的烷烃堆积得不是很好，所以它们的熔点会低一些。表示熔点的锯齿状曲线可分成两条平滑的曲线，一条是具有偶数碳原子的熔点曲线，一条是具有奇数碳原子的熔点曲线。

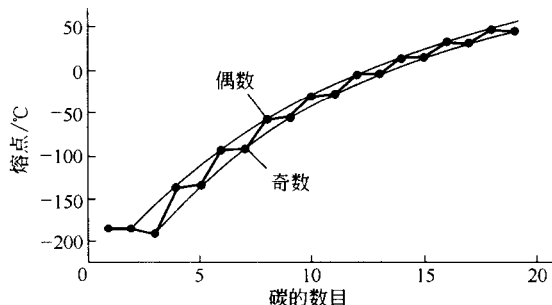


图 3-4 烷烃的熔点

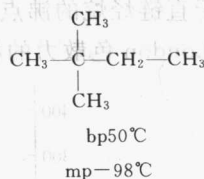
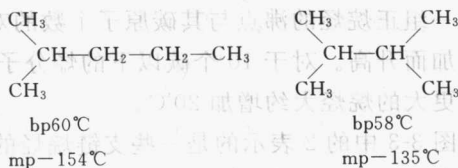
具有偶数碳原子的正烷烃的熔点曲线略高于具有奇数碳原子正烷烃的熔点曲线

支链同样影响着烷烃的沸点。支链烷烃的熔点一般比与之有相同碳原子数的直链烷烃的熔点高。烷烃的支链化使得分子的三维堆积更紧密，这种结构更容易形成固态结构从而使熔



清洁燃料丙烷驱动汽车有助于减少城区空气污染

点温度升高。分子式为 C_6H_{14} 的三个异构体的熔点和沸点表明，当分子结构的支链化程度增加和堆积更紧密时，沸点降低而熔点升高。



【思考题 3-9】 按沸点升高顺序排列下列各组化合物。

(a) 己烷、辛烷和癸烷

(b) 辛烷、 $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

【思考题 3-10】 将思考题 3-9 中的各组化合物按熔点升高顺序排列。

3-5 烷烃的用途和来源

蒸馏可把烷烃分成不同的馏分，每一个馏分的沸点相近。这些馏分根据它们的物理性质如挥发性和黏度分别用于不同的目的。

3-5A 烷烃的主要用途

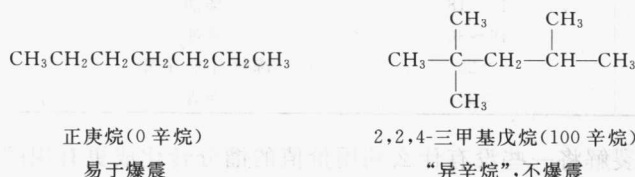
$C_1 \sim C_2$ 前四种烷烃（甲烷、乙烷、丙烷及丁烷）在常温常压下是气体，甲烷、乙烷很难液化，故它们一般作为压缩气体处理。在低温条件下（极低温），甲烷及乙烷可以变成液体。液化天然气，主要成分是甲烷，可以很方便地在特制的冷却容器中运输，而压缩气体形式运输相对比较困难。

$C_3 \sim C_4$ 丙烷和丁烷很容易在适当压力下于室温液化。这些气体，有时混有液态石油，可以储存在液化石油气（LPG）的低压汽缸中。丙烷、丁烷是很好的燃料，都可用于加热和内燃机，它们是清洁燃料，几乎不需要净化设备。在许多农业领域，丙烷、丁烷是一种比汽油、柴油更有效的拖拉机燃料，丙烷和丁烷已经在很大程度上替代了气体推动剂二氯二氟代甲烷（Freons[®]，见第 6-3D 节），和烷烃不同，二氯二氟代甲烷（Freons[®]）推进剂被怀疑会破坏保护地球的臭氧层。

$C_5 \sim C_8$ 接下来的四种烷烃是可自由流动的挥发性液体，戊烷、己烷、庚烷、辛烷的同分异构体是汽油的主要成分，它们的挥发性对这一用途来说非常关键，因为喷射系统只是简单地把一股汽油喷射到汽缸的空气中。如果汽油不易挥发，它就会以液滴的形式沉到汽缸底部，小液滴不能像气体那样充分燃烧，所以发动机会冒烟而且会降低运行里程。

除了挥发性外，汽油必须避免被称做爆震的潜在破坏性爆炸燃烧，汽油的抗爆性用辛烷

值来表示的，它表示的是汽油与正庚烷（严重爆震）和异辛烷（2,2,4-三甲基戊烷，不易爆震）的混合物的比值。用压缩比可调的测试发动机可以对汽油进行测试。高压比会诱发爆震，所以可增大压缩比直至发生爆震。可以用一个表格来表示在给定的压缩比率发生爆震时，异辛烷和庚烷混合物中异辛烷的百分含量。汽油的辛烷值是在相同的压缩比下发生爆震时异辛烷和庚烷混合物中异辛烷的百分含量。



C₉~C₁₆ 壬烷（C₉）大约至十六烷（C₁₆）的化合物是略微黏稠、沸点较高的物质，这些烷烃常用作煤油、喷气发动机燃料油和柴油。曾经被广泛使用的煤油是这类燃料中沸点最低的一个，而现在却已不多见了。它不像汽油那样易于挥发，也不易形成爆炸性的混合物，煤油用于煤油灯和加热器，它们能用灯芯引燃这种重油燃料，喷气发动机燃料油类似于煤油，但更加精制，并且气味要小得多。

柴油不易挥发，在内燃机气室内不会挥发。在内燃机中，燃料在活塞作用下直接喷射到汽缸中，汽缸中的高压气体和热量使汽油迅速燃烧形成漩涡并气化。燃料中的一些烷烃具有非常高的凝固点，它们在天气寒冷时凝成固体。这种部分凝固会导致柴油变成一种蜡状的半固体物质。在寒冷的冬季，柴油发动机的拥有者们常常往燃料里加入少量的汽油。加入的汽油能够溶解冻结的烷烃，冲淡凝状物使燃料能够被压入汽缸中。

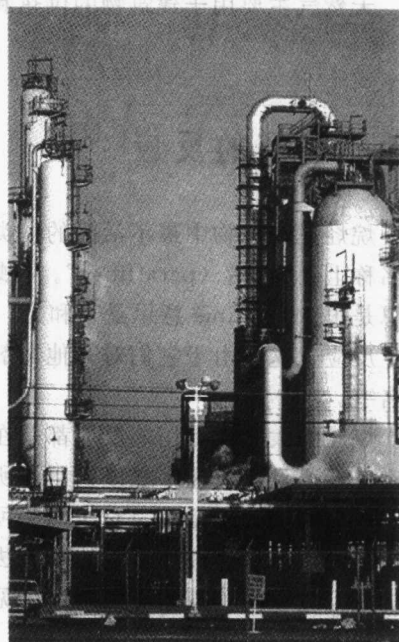
C₁₆及C₁₆以上 含16个碳原子以上的烷烃常被用作润滑油和加热用油。有时称它们为“矿物质”油，因为它们来自于石油。而石油曾一度被认为是矿物质。

石蜡不是真正的蜡，而是一种纯化了的高分子量的混合物，其熔点恰恰比室温高。真正的蜡是长链的酯，将在第25章述及。

3-5B 烷烃的来源：石油炼制

烷烃大部分来自于石油或石油副产品。石油常被称为原油，是从那些能够通至含有史前植物残留物的井中开采出来的。原油最主要的成分是烷烃，也有一些芳香烃，以及一些含有硫和氮的杂质。石油的成分以及杂质的含量随来源不同而有所变化。因此某一精炼过程必须准确地对应某一特定类型的原油。由于它们的质量不同，轻质阿拉伯原油、德克萨斯原油和其他不同种类的原油的价格都各不相同。

石油炼制的第一步是仔细地分馏。分馏产物不是纯的烷烃，而是沸点在一定范围内的有用的烷烃混合物。表3-3是原油分馏产物的主要部分。

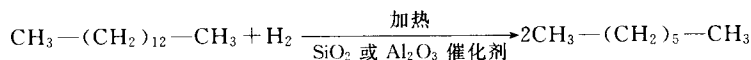


左侧的大型蒸馏塔可将石油分成沸点不同的馏分；右侧的催化裂化器在催化剂和高温下可将大分子裂解成小分子

表 3-3 原油分馏主要产物

沸程/℃	碳原子数	馏 分	用 途
30	2~4	石油气	LP 气体用于加热
30~180	4~9	汽油	机械燃料
160~230	8~16	煤油	加热、喷气发动机燃料
200~320	10~18	柴油	机械燃料
300~450	16~30	重油	加热、润滑油
>300(真空)	>25	冻状石油、石蜡	
其余	>35	沥青	

蒸馏之后，催化裂解将一些没有什么利用价值的馏分转化成更有用的产品。催化裂解是指在催化剂的作用下加热烷烃，使大分子分解为小分子。常用裂解来将高沸点的馏分转化成为能溶于汽油的混合物。在氢气存在下进行裂解（氢解），得到的产物为烷烃的混合物，还有硫，氮等杂质。下面给出一个一分子的十四烷催化裂解为两分子的庚烷的反应。



3-5C 天然气

天然气曾一度被视作石油产品的废弃物，被直接烧掉。而现在，天然气已成为一种非常有价值的自然资源，在世界各地被广泛开采和储存。天然气中含有大约 70% 的甲烷、10% 的乙烷，还有 15% 的丙烷，视天然气的具体来源而定。其中也包含少量的其他碳氢化合物和杂质。天然气主要来源于石油，但是一些石油缺乏的地方，也可利用回收的石油得到天然气。天然气主要用于建筑物的供热和发电厂的发电。它也是生产化肥的重要原料。

3-6 烷烃的反应

烷烃是有机物中最不活泼的一类化合物。它们的低活性还表现在烷烃（alkane）的另一种名称上：“石蜡（paraffins）”。石蜡这个名字来源于两个拉丁文，parum 和 affinis，parum 意思是很少，affinis 意思是亲和力。化学家发现烷烃与强酸、强碱以及大部分其他试剂都不发生反应。这是由于它们对其他试剂缺少亲和力，所以就给它们铸造了 paraffins（石蜡）这个名字。

烷烃的大多数有用的反应都是在高能或高温条件下进行的。因为这些反应条件需要特殊的设备，而且反应速率难以控制，所以这些条件在实验室里很难达到。烷烃反应经常会生成难以分离的产物。但是，对于那些可以分离这些混合物，并进行出售的工业来说具有很重要的经济价值。选择性功能化的新方法将最终改变这种现状。但是就目前来说，虽然下面的这些烷烃反应在实验室的应用中很少见，但是它们却广泛地应用于化学工业，甚至你的家里、你的车上。

3-6A 燃烧反应

燃烧反应是在高温条件下发生的一种快速氧化反应，它可将烷烃转化成二氧化碳和水。

此反应较难控制，只能通过调节温度和控制空气和燃料的比率使燃烧更充分。



不幸的是，汽油和燃料油的燃烧会污染空气，消耗用作润滑剂和化工原料的石油资源。太阳能和核能对环境污染少，而且也不耗费这些重要的自然资源。但是，使用这些环境友好的热能所需要的设备要比那些燃烧烷烃所需要的设备昂贵得多。

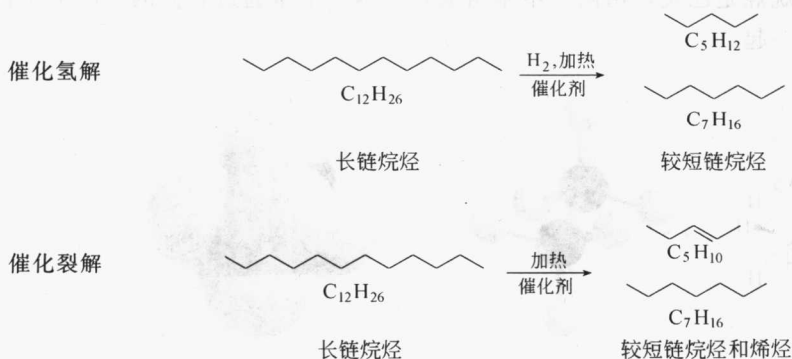
汽油和其他发动机燃料的不完全燃烧向大气释放大量的挥发性有机物 (VOCs)。VOCs 由短链烷烃、烯烃、芳香烃和大量其他碳氢化合物组成。VOCs 是空气的污染成分，并能引起心脏和呼吸系统疾病。



燃烧是烷烃最常见的反应；Woodbridge NJ 的壳牌石油储存设备、含有 3 百万加仑 (1gal=3.785dm³) 汽油的油罐因闪电引起的一场大火 (1996 年 6 月 11 日)

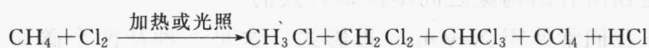
3-6B 裂解和氢解

正如 3-5B 节讨论的那样，在高温下，大分子量的碳氢化合物经催化裂解得到小分子量的碳氢化合物。裂解过程通常是在使得汽油的收率最高的条件下进行的。在氢解中，加入氢以便得到饱和烃；不加氢的裂解得到的是烷烃和烯烃的混合物。



3-6C 卤化

烷烃可以与卤素 (F_2 、 Cl_2 、 Br_2 、 I_2) 发生反应生成烷基卤化物。如甲烷与氯 (Cl_2) 反应生成氯甲烷 (甲基氯化物)、二氯甲烷 (亚甲基氯化物)、三氯甲烷 (氯仿)、四氯甲烷 (碳的四氯化物)。



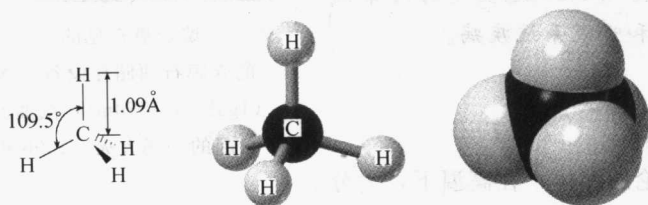
卤代反应通常由热或光引发。烷烃与氯和溴反应的速率适中，而且易于控制。但是，与氟的反应则因为速度太快而难以控制。而碘的反应则十分缓慢或者根本不发生反应。我们将在第4章中讨论烷烃的卤化反应。

3-7 烷烃的结构与构象

尽管烷烃不如其他类型有机物的反应活性高。但它们拥有许多相同的结构特性。我们将以简单烷烃为例来研究有机物的一些性质，包括形成 sp^3 杂化轨道的碳原子的结构，以及 C—C、C—H 单键的性质。

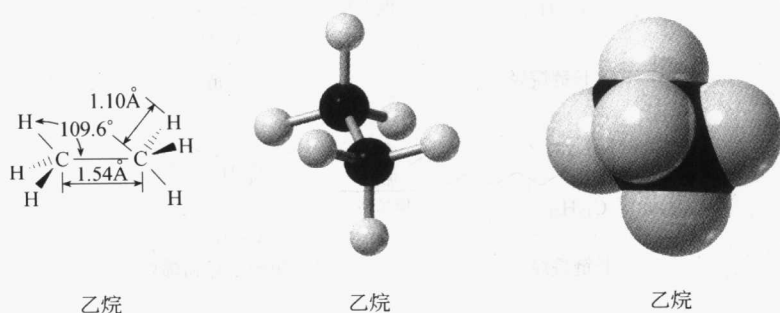
3-7A 甲烷的结构

最简单的烷烃是甲烷： CH_4 。甲烷是一个正四面体结构，键角是 sp^3 杂化碳原子所预测的 109.5° 。四个氢原子通过共价键与中心碳原子结合，键长为 1.09\AA ($1\text{\AA} = 0.1\text{nm}$)。



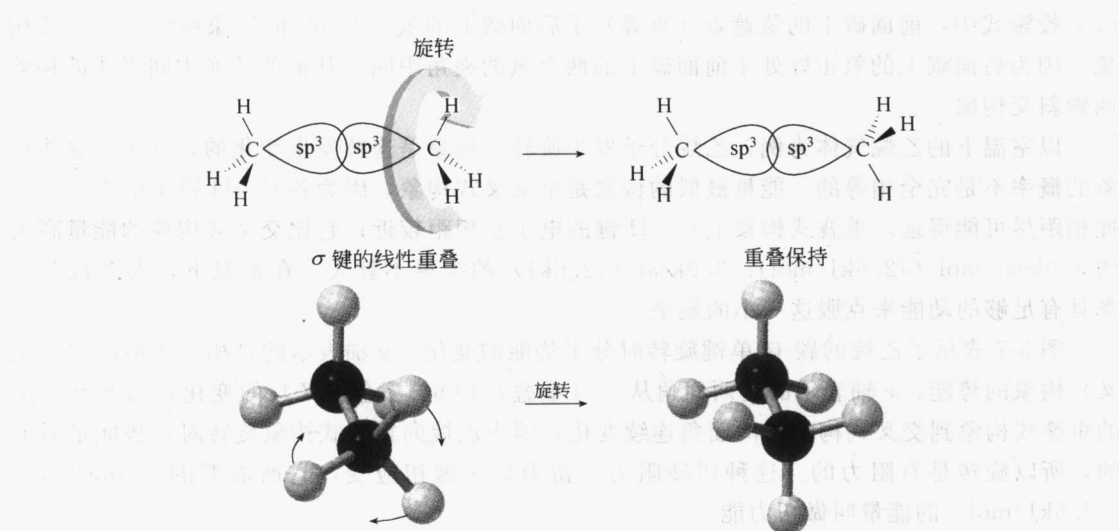
3-7B 乙烷的构象

含有两个碳原子的烷烃是乙烷，由两个甲基组成，这两个甲基通过它们的 sp^3 杂化轨道重叠形成的 σ 键结合在一起。



这两个甲基在单键上的位置是不固定的，二者可以绕着连接这两个碳原子的 σ 单键在一定程度上自由旋转。当碳原子转动时，该键保持线性重叠。因绕单键旋转而形成的不同排列叫做构象，特定的构象叫做构象体（构象异构体）。在大多数情况下，纯的构象体是分离不出来的，因为分子是在所有的构象之间不停地转换的。

在画构象式时，我们常使用 Newman 投影式，这是一种从两个碳原子连线的一端观察



分子的画法 (图 3-5)。前面的碳原子用连成 Y 形的三条线 (三个键) 表示。后面的碳原子用一个圆环表示, 从环上画三个向外指的键。除非你熟悉了 Newman 投影式, 否则你应该做一个模型并和你的画图进行比较。

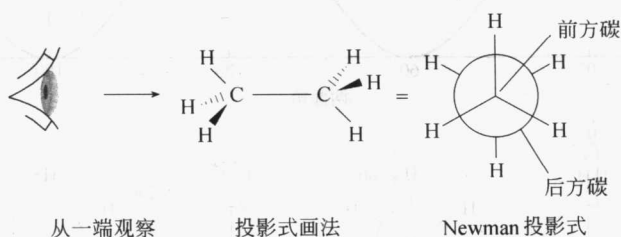


图 3-5 Newman 投影式是从碳-碳键的一端观察的

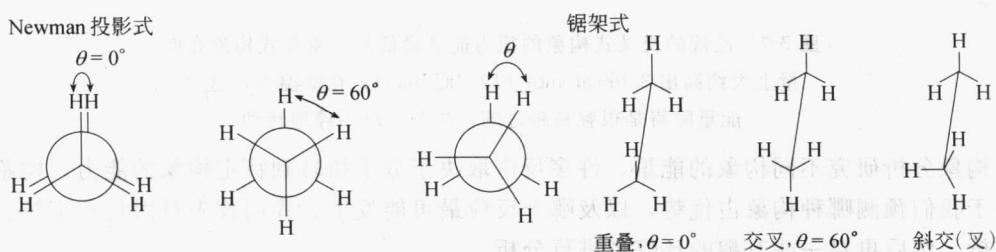


图 3-6 乙烷的构象; 重叠式构象的两面角 $\theta = 0^\circ$, 而全交叉式构象的两面角 $\theta = 60^\circ$; 所有其他的构象叫做斜交构象

乙烷有无数种可能的构象, 因为在它的前后两个碳原子上的氢原子所形成的夹角值是无数个。在图 3-6 中, 用 Newman 投影式和锯架式表示了乙烷的一些构象。锯架结构式绘制的是从碳-碳键的角度看到的分子的图形。锯架式也会把人引入歧途, 这取决于如何观察它们。我们一般用投影式或 Newman 投影式表示分子的构象。

任何一种构象都可以用它的两面角 (θ) 来确定, 这是 Newman 投影式前后两个碳原子上的 C—H 键的夹角。两种构象有特定的名称。 $\theta = 0^\circ$ 的构象叫做重叠式构象, 因为 New-

man 投影式中, 前面碳上的氢遮盖 (重叠) 了后面碳上的氢。 $\theta=60^\circ$ 的构象叫做全交叉式构象, 因为后面碳上的氢正好处于前面碳上的两个氢的夹角中间。其他的任何中间形式的构象叫做斜交构象。

以室温下的乙烷气体为例, 乙烷分子发生旋转, 构象是连续发生变化的。然而, 这些构象的概率不是完全相等的。能量最低的构象是全交叉式构象, 因为各 C—H 键上的电子云彼此相距尽可能得远。重叠式构象上 C—H 键的电子云相距较近; 它比交叉式构象的能量高大约 3.0kcal/mol (12.6kJ/mol)。 3.0kcal (12.6kJ) 的能量不算大, 在室温下, 大多数分子都具有足够的动能来克服这一小的能垒。

图 3-7 表示了乙烷的碳-碳单键旋转时分子势能的变化。 y 轴表示的是相对于最稳定 (交叉) 构象的势能。 x 轴表示的是两面角从 0° (重叠) 到 60° (全交叉) 的变化, 以及下一次的的重叠式构象到交叉式构象的两面角连续变化, 因为乙烷向重叠式构象旋转时, 势能是增加的, 所以旋转是有阻力的。这种扭转阻力 (扭力) 叫做扭应变, 它所需要的 3.0kcal/mol (12.6kJ/mol) 的能量叫做扭力能。

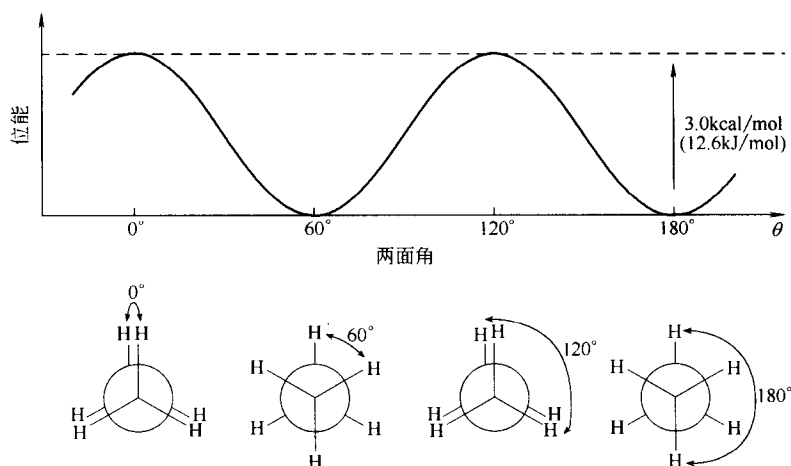


图 3-7 乙烷的交叉式构象的扭力能是最低的, 重叠式构象在能量上大约高出 3.0kcal/mol (12.6kJ/mol); 在室温下, 这个能量障碍是很容易越过的, 故分子可不停地转动

构象分析研究不同构象的能量。许多反应取决于分子扭转 to 特定构象的能力; 构象分析有助于我们预测哪种构象占优势, 以及哪个反应最可能发生。我们首先对丙烷和丁烷进行构象分析, 然后再对一些有趣的环烷烃进行分析。

3-7C 丙烷的构象

丙烷是含有三个碳原子的烷烃, 分子式是 C_3H_8 。图 3-8 是丙烷的三维表达式以及从碳-碳键的一端观察得到的 Newman 投影式。

图 3-9 是丙烷绕一个碳-碳单键旋转时的扭力能图。重叠式构象的扭力能大约是 3.3kcal/mol (13.8kJ/mol), 仅比乙烷所需要的多 0.3kcal (1.2kJ)。显然, 一个 C—H 键和一个 C—CH₃ 键的重叠引起的扭应变仅比重叠的两个 C—H 键扭应变多 0.3kcal (1.2kJ)。

[思考题 3-11] 画一个类似于图 3-9 的图表, 表示 2-甲基丙烷绕 C1 和 C2 之间的键旋

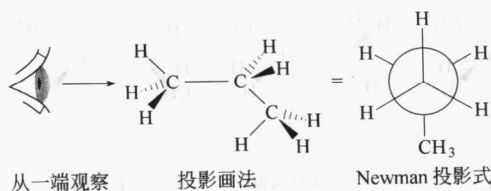


图 3-8 丙烷的影像图和在 C—C 键一端观察得到的 Newman 投影式

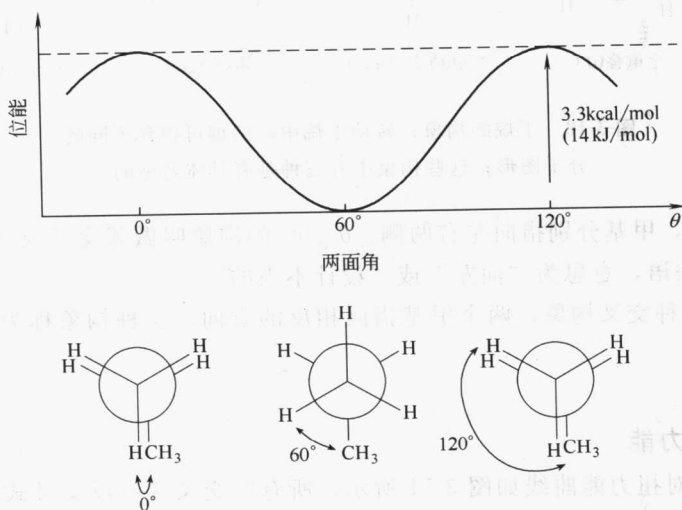


图 3-9 丙烷的扭力能；当丙烷的一个 C—C 单键旋转时，扭力能的变化非常类似于乙烷的扭力能，但其重叠式构象的扭力能要比乙烷的重叠式构象的扭力能高出 0.3kcal/mol (1.2kJ/mol)

旋转时的扭应变。给出交叉式和重叠式构象的 Newman 投影式并标出其二面角。

解题提示 一个 C—H 键与另一个 C—H 键重叠产生 1.0kcal/mol (4.1840kJ/mol) 的扭力能 (重叠式乙烷扭力能的 1/3)。一个 C—H 键与一个 C—CH₃ 键重叠产生 1.3kcal/mol (5.44kJ/mol) 的扭力能。

3-8 丁烷的构象

丁烷是含四个碳的烷烃，分子式 C₄H₁₀。我们把正丁烷看作是直链烷烃，但碳原子的链并非真正的直链。碳原子间的夹角接近四面体的角度，大约 109.5°。任何 C—C 键的转动都是有可能的。图 3-10 是丁烷的 Newman 投影式；图 3-10 中给出了沿着 C2 和 C3 中心键观察到的四种构象。搭建一个丁烷的分子式模型，并从 C2—C3 键上观测。注意我们已经把两个甲基之间的夹角当作平面角 θ 。

图 3-10 所示的三种构象分别被赋予特定的名称，当甲基指向相同时 ($\theta=0^\circ$)，它们相互重合，这种构象叫做全重叠式，用以区别其他的重叠构象如 $\theta=120^\circ$ 等。在 $\theta=60^\circ$ 时，丁

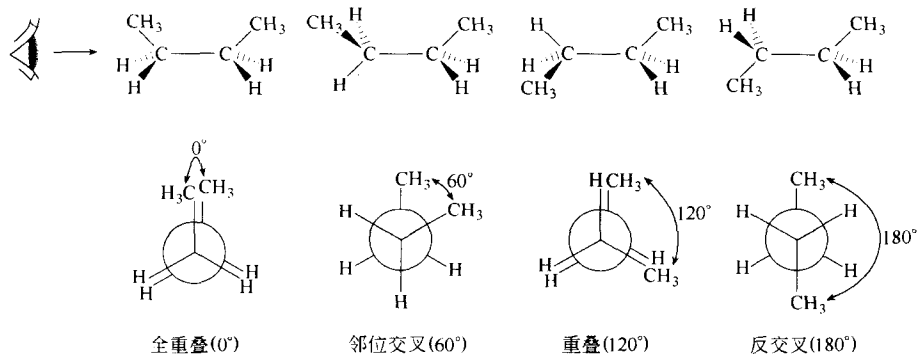


图 3-10 丁烷的构象；转动丁烷中心的键可得到不同的分子图形；这些构象中有三种是有具体名称的

烷分子是重叠构象，甲基分别指向左右两侧。 $\theta=60^\circ$ 的构象叫做邻交叉式 (gauche, 发音为 gōsh), 它来源于法语，意思为“向左”或“设计不当”。

$\theta=180^\circ$ 是另一种交叉构象，两个甲基指向相反的方向。这种构象称为反交叉式，因为甲基的位置相反。

3-8A 丁烷的扭力能

丁烷构象的相对扭力能曲线如图 3-11 所示，所有的交叉式（反交叉式和邻交叉式）构象的能量比任意一个重叠式构象的能量低，反交叉式构象能量最低，因为体积大的甲基相隔尽可能得远。邻交叉式构象的两个甲基相隔成 60° ，其能量比反交叉式构象高 0.9kcal (3.8kJ)，因为两个甲基的电子云因距离足够近而开始相互排斥。利用分子模型可以比较这

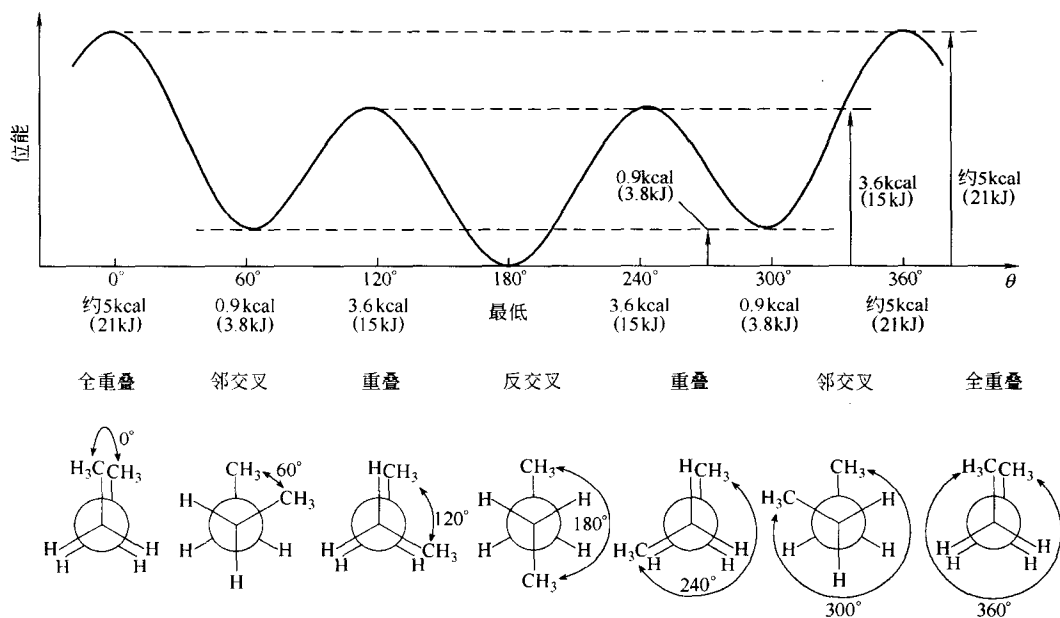


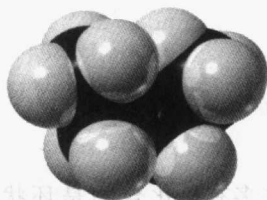
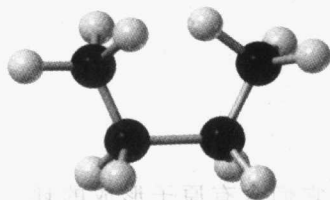
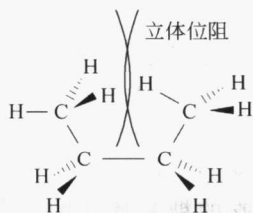
图 3-11 丁烷的扭力能；反交叉式构象的能量最低，全重叠构象的能量最高

些构象中甲基的拥挤程度。

3-8B 空间位阻

全重叠构象比其他重叠构象的能量高大约 1.4kcal (5.9kJ)，因为此构象迫使两个末端甲基相互接近以至于它们的电子云强烈排斥。这种两个大体积基团所引起的阻碍称为空间张力或空间位阻。

下面的结构表示了全重叠式构象中，两个甲基之间的干涉作用。



丁烷的全重叠式构象

将全重叠式构象旋转 60° ，形成邻交叉式构象，可释放大部分但不是全部的立体张力。邻交叉式构象仍比最稳定的反交叉式构象的能量高 0.9kcal/mol (3.8kJ/mol)。

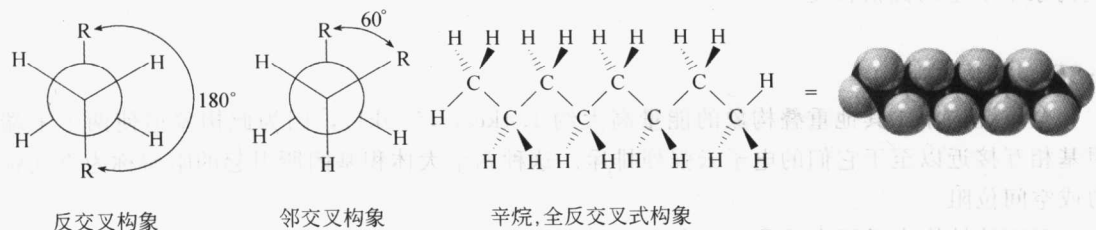
我们可以将学到的关于丁烷构象的知识运用到其他烷烃中。可以预见：只要有可能， $\text{C}-\text{C}$ 单键将采取交叉构象，以避免它们所连接的基团成重叠式。在交叉构象中，反交叉式构象扭力能最小，是优势构象。但是，必须注意，在室温下，分子有足够的能量在所有构象间快速转变。相对稳定性是最重要的，因为很多分子采取相对更稳定的构象，而不是采取不稳定的构象。

[思考题 3-12] 绘制类似于图 3-11 中的曲线，表示 2-甲基丁烷随 C_2-C_3 旋转时的扭力能。

解题提示 一个 $\text{C}-\text{CH}_3$ 键和另一个 $\text{C}-\text{CH}_3$ 键的重叠式产生 3kcal/mol (12.6kJ/mol) 的扭力能 [丁烷的总扭力能大约是 5kcal/mol (20.9kJ/mol)，两个 $\text{C}-\text{H}$ 键的重叠产生 1kcal/mol (4.2kJ/mol) 的扭力能，剩余的 3kcal/mol (12.6kJ/mol) 由甲基-甲基的重叠产生]。

3-9 高级烷烃的构象

高级烷烃的构象类似于丁烷的构象，它们的优势构象是 $\text{C}-\text{C}$ 单键的反交叉式构象和邻交叉式构象。对于任何直链烷烃来说，能量最低的构象是分子内所有 $\text{C}-\text{C}$ 单键均形成反交叉式的构象。这种反交叉式构象使分子链成一锯齿状。在室温下，分子内的 $\text{C}-\text{C}$ 单键会发生旋转，许多分子保持邻交叉式构象。邻交叉式构象使得齿锯结构扭结在一起。但我们还是经常用烷烃链的齿状结构来表示最稳定的排列。



[思考题 3-13] 画出 3-甲基己烷最稳定构象的透视结构图。

3-10 环烷烃

许多有机化合物是环状的，它们含有原子形成的环。我们吃的糖是环状的，合成的 DNA 和 RNA 的核苷酸是环状的，我们用来防治疾病的抗生素也是环状的。在这一章，以环烷烃为例来讨论环状化合物的性质及稳定性。

环烷烃 (cycloalkane) 是含有碳原子环的烷烃，简单环烷烃的命名类似于非环 (无环) 烷烃，用前缀 cyclo- 表明有环存在。例如，环上有四个碳原子的环烷烃被称做环丁烷 (cyclobutane)，七个碳原子成环的烷烃叫做环庚烷。通常用键线式描述环烷烃上的环 (图 3-12)。

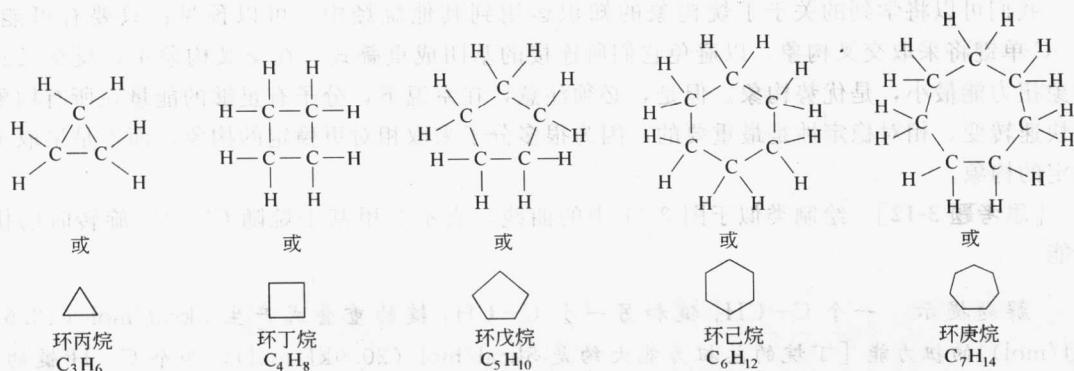


图 3-12 部分环烷烃的结构

3-10A 环烷烃的分子通式

简单的环烷烃是 CH_2 (亚甲基) 形成的环。每个环烷烃的氢原子数是碳原子数的两倍，故其通式为 C_nH_{2n} 。这个通式比非环烷烃的氢 ($2n+2$) 少两个氢原子，这是因为环没有头尾两端，不需要氢去封闭链的两端。

环丙烷曾经一度被用作麻醉剂，因为它的蒸气像其他简单烷烃和环烷烃一样，能够引起睡眠并失去知觉。环丙烷吸入肺内以后，会进入血液。由于它的非极性特性，会快速离开血液并穿过包围中枢神经系统的非极性膜，并在中枢神经系统处产生麻醉作用。环丙烷现在已不再用作麻醉剂了，因为它是一种高度易燃并能和空气混合引起爆炸的化合物。

3-10B 环烷烃的物理性质

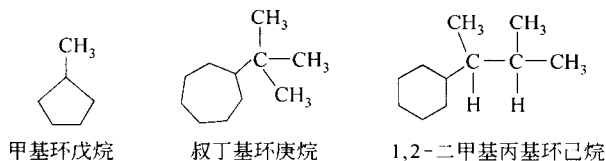
大多数环烷烃的物理和化学性质都类似于非环（无环）、开链烷烃。它们是非极性的、相对不活泼的化合物，其熔点和沸点取决于它们的相对分子质量，因为环烷烃被保持一种更紧密的环状形式，所以它们的物理性质类似于那些结构紧密的支链烷烃。普通环烷烃的物理性质见表 3-4。

表 3-4 一些简单环烷烃的物理性质

环烷烃	分子式	沸点/℃	熔点/℃	相对密度
环丙烷	C_3H_6	-33	-128	0.72
环丁烷	C_4H_8	-12	-50	0.75
环戊烷	C_5H_{10}	49	-94	0.75
环己烷	C_6H_{12}	81	7	0.78
环庚烷	C_7H_{14}	118	-12	0.81
环辛烷	C_8H_{16}	148	14	0.83

3-10C 环状化合物的系统命名

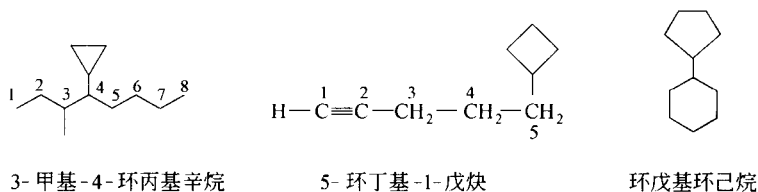
环状化合物的命名与非环烷烃十分相似，取代环烷烃用环作母体，把烷基看作取代基进行命名。如果环上只有一个取代基，则不需要进行编号。



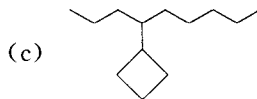
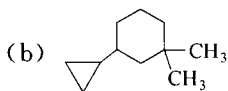
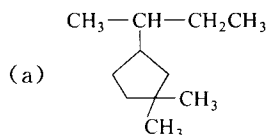
如果环上有两个或者更多的取代基，则对环上的碳进行编号，并使有取代基的碳的编号尽可能低。编号从有取代基的环碳开始，并沿着能够给其他取代基最低编号的方向连续编号。在命名时，取代基是按优先顺序排列的。当可以从两个取代基中的任意一个开始编号时（如双取代环烷烃），按照字母优先顺序进行编号（中文命名按基团大小次序编号，本书均按中文习惯命名。——译者注）。



当分子中的非环部分比环状部分含有更多的碳原子（或者是它包含一个更为重要的官能团）时，环状部分有时也作为环烷基取代基进行命名。



[思考题 3-14] 给出下列各化合物的系统命名。



[思考题 3-15] 写出下列化合物的结构式并写出其分子式。

(a) 环十二烷

(b) 异丙基环己烷

(c) 环丙基环戊烷

(d) 1,1-二甲基-3-乙基环己烷

3-11 环烷烃的顺反异构现象

开链烷烃可围绕它的 C—C 单键旋转，所以它可以任意采取无数种构象。烯烃有刚性 C=C 双键，阻止了它的旋转，双键上基团的不同取向形成了顺式和反式异构体（第 2-8 节）。环烷烃这一方面与烯烃相似。如果环烷烃两个取代基指向环的同一面，为顺式（*cis*），如果指向相反的两个面，则为反式（*trans*）。这两种几何异构体在不打开、不重新形成新键的情况下，不能相互转换。

2-丁烯和 1,2-二甲基环戊烷的顺反异构体的比较如图 3-13 所示。制作一个顺-1,2-二甲基环戊烷和反-1,2-二甲基环戊烷的分子模型，就可以看出它们通过单键的简单旋转是不能互相转换的。

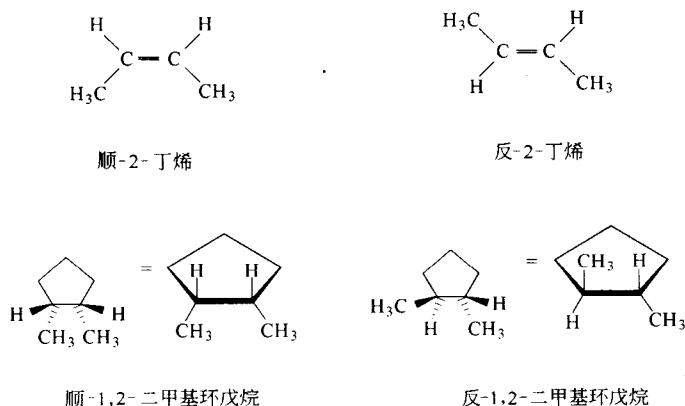


图 3-13 环烷烃的顺反异构现象；同烯烃一样，环烷烃的环状结构阻碍了自由旋转；环烷烃上的两个取代基或者在环的同侧，或者在环的异侧

[思考题 3-16] 下列环烷烃中，哪些存在几何（顺，反）异构现象？写出它们的顺式和反式异构体。

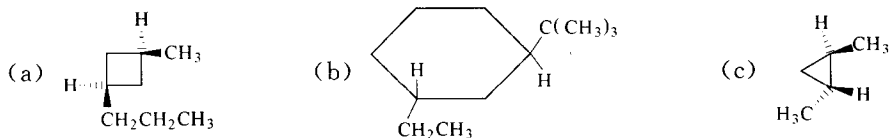
(a) 1,1-二甲基-3-乙基环己烷

(b) 1,4-二甲基环己烷

(c) 1-甲基-3-乙基环戊烷

(d) 1-甲基-2-环丙基环己烷

[思考题 3-17] 给出下列环烷烃的系统命名。



3-12 环烷烃的稳定性：环张力

所有不超过 20 个碳的简单环烷烃都已经被合成出来，最常见的是含五个或六个碳原子的环。我们将要对这些环的稳定性和构象进行仔细研究，因为它们有助于确定许多重要有机化合物的性质。

为什么五元环和六元环要比其他环更为常见呢？在 19 世纪末，Adolf von Baeyer 首先尝试对环状分子的相对稳定性进行解释，并因此获得了 1905 年诺贝尔奖。Baeyer 认为，非环烷烃的碳原子形成的键角是 109.5° （现在用碳原子的 sp^3 杂化轨道的四面体结构来解释这一键角）。

如果一个环烷烃形成的键角不是 109.5° ，则碳-碳键的轨道不能获得最大的有效重叠，环烷烃一定会存在一些与之相关的角张力（有时叫做 Baeyer 张力）。图 3-14 说明了一个平面状的环丁烷，它有 90° 的键角，预计会有显著的角张力。

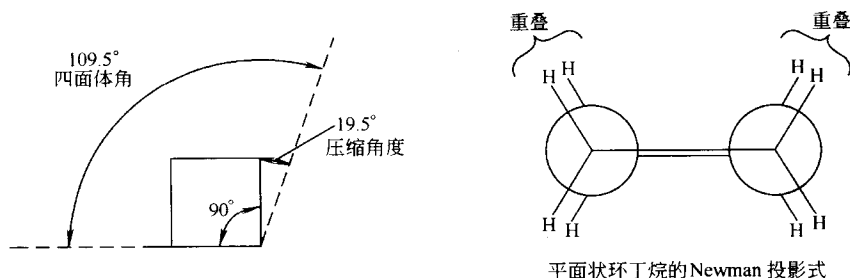


图 3-14 平面状环丁烷的环张力来源于两个因素：将键角压缩至 90° 而不是 109.5° 的角张力，以及键的重叠产生的扭应变

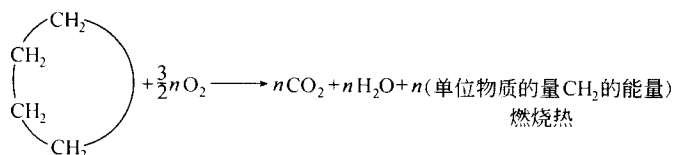
除了这种角张力，图 3-14 所示的 Newman 投影式还说明了键的重叠，类似于丁烷的全重叠构象（见第 3-7 节），这种重叠产生了扭应变。角张力与扭应变一起构成了环状化合物的环张力。环张力的大小主要取决于环的大小。

在我们考虑不同环烷烃的环张力之前，需要考虑如何测定环张力。理论上，应该测量出环状化合物的总能量，减去类似的、无环张力的参照化合物的能量。二者的差值就是由环状化合物的环张力引起的额外的能量。这些测量通常是通过燃烧热来测定的。

3-12A 燃烧热

燃烧热是当化合物与过量的氧气在一个叫做弹式量热计的密封容器内燃烧时放出的热量。如果化合物有环张力产生的额外能量，其额外能量会在燃烧时释放出来，燃烧热一般通过弹式量热计周围水浴温度的上升来测量。

环烷烃可用分子式 $(\text{CH}_2)_n$ 来表示，所以在弹式量热计中的反应通式为：



环己烷的摩尔燃烧热几乎是环丙烷的两倍，一般来说是因为每摩尔的环己烷含有的亚甲基 (CH_2) 是环丙烷的两倍。为了比较环烷烃的相对稳定性，我们用燃烧热除以亚甲基的数目，结果是单位亚甲基的能量。这些归一化的能量能够比较环烷烃中每个亚甲基环张力的相对大小。

一些简单环烷烃的摩尔燃烧热见表 3-5。每摩尔亚甲基的参考能量 65kJ 来自于无张力的长链烷烃。数值表明，环丙烷和环丁烷的环张力大，环戊烷、环庚烷和环辛烷的环张力很小，环己烷完全没有环张力，我们将详细讨论几个这样的环来解释环力模型。

表 3-5 一些简单环烷烃的摩尔燃烧热

环尺寸	环烷烃	摩尔燃烧热 /kcal	单位 CH_2 的燃 烧热/kcal	单位 CH_2 的环 应变/kcal	总环应变/kcal
3	环丙烷	499.8	166.6	9.2	27.6
4	环丁烷	655.9	164.0	6.6	26.4
5	环戊烷	793.5	158.7	1.3	6.5
6	环己烷	944.5	157.4	0.0	0.0
7	环庚烷	1108.3	158.3	0.9	6.3
8	环辛烷	1268.9	158.6	1.2	9.6
			157.4	0.0	0.0

注：1. 参照物为长链烷烃。

2. $1\text{kcal}=4.1840\text{kJ}$ 。

3-12B 环丙烷

从表 3-5 所示数据可以看出，和其他环烷烃相比，环丙烷中 CH_2 承受的环张力较大。导致较大环张力的主要因素有两个。首先是将环丙烷的键角由四面体的 109.5° 压缩到 60° 所需要的角张力。当键角和四面体的角度差别较大时，碳-碳的 sp^3 轨道的成键重叠较弱。 sp^3 轨道不能直接指向对方，则它们以一定角度重叠形成一个较弱的“弯键”（图 3-15）。

导致环丙烷有较大环张力的第二个因素是扭应变。三元环是平面状的，所有的键都是重

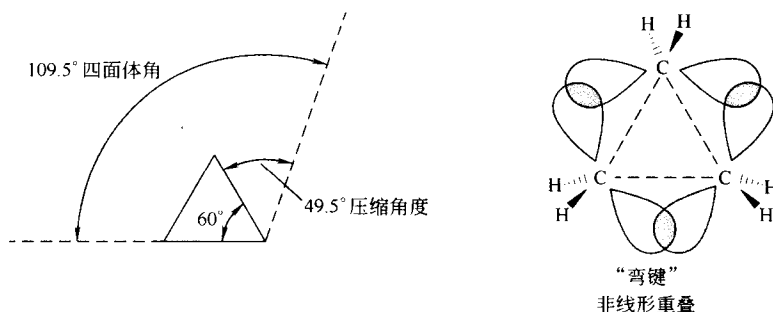


图 3-15 环丙烷的角张力；键角由 sp^3 杂化碳原子的正常的 109.5° 压缩到 60° ；这一巨大的角张力导致了 sp^3 轨道的非直线形重叠并形成“弯键”

叠的。C—C 键之一的 Newman 投影式 (图 3-16) 表明其构象类似于丁烷的全重叠构象。环丙烷的扭应变不如它的角张力大, 但有助于解释较大的总环张力。

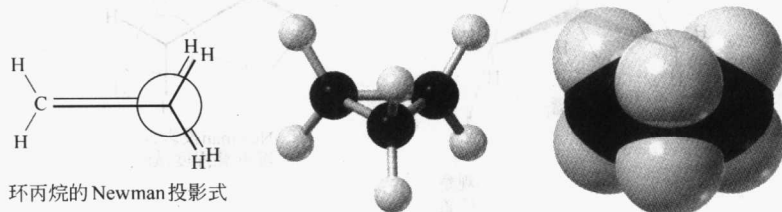


图 3-16 环丙烷中的扭应变, 所有的碳-碳键都是重叠的, 产生的扭应变使总的环张力增加

环烷烃一般要比其他烷烃活泼。环丙烷的开环反应释放 27.6kcal (115kJ) 的环张力能, 这个能量是该反应的额外驱动力。

【思考题 3-18】反-1,2-二甲基环丙烷的燃烧热比它的顺式异构体的燃烧热大, 哪种异构体更稳定? 写出其结构并解释稳定性的差异。

3-12C 环丁烷

环丁烷的总环张力几乎和环丙烷一样大, 但是其总的环张力是由四个碳原子产生的。如果环丁烷完全是一个平面的四边形, 键角就是 90° 。平面的几何形状会使所有的键都发生重叠, 就像环丙烷那样。为了降低扭应变, 环丁烷实际上采取一种略微折叠的形状, 键角为 88° 。这种较小的键角所需要的角张力比 90° 键角的要稍大些, 但是这种角张力的略微增加可以从扭应变的释放中得到补偿 (图 3-17)。

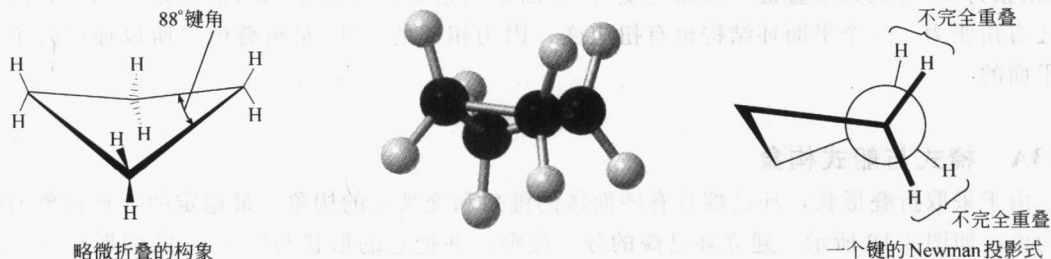


图 3-17 环丁烷略微折叠的构象; 折叠使得键的重叠部分错开, 如 Newman 投影式所示; 请比较该真实结构和图 3-14 所示的平面结构

【思考题 3-19】反-1,2-二甲基环丁烷比顺-1,2-二甲基环丁烷稳定, 但顺-1,3-二甲基环丁烷比反-1,3-二甲基环丁烷稳定。绘出结构图, 解释该现象。

3-12D 环戊烷

如果环戊烷是一平面正五边形的形状, 它的键角是 108° , 接近于四面体的 109.5° 。环戊烷实际采取略微折叠的“信封”式构象, 既减少了重叠又降低了扭应变 (图 3-18)。这个折叠形状是不固定的, 而是随着五个亚甲基的上下热运动波动的。信封的“封盖”好像是随着分子的波动沿着环运动一样。

环戊烷的构象非常重要, 因为核糖和脱氧核糖分别是 RNA 和 DNA 糖的成分, 采取的就是类环戊烷的构象。这些构象对 RNA 和 DNA 的性质和反应都是至关重要的。

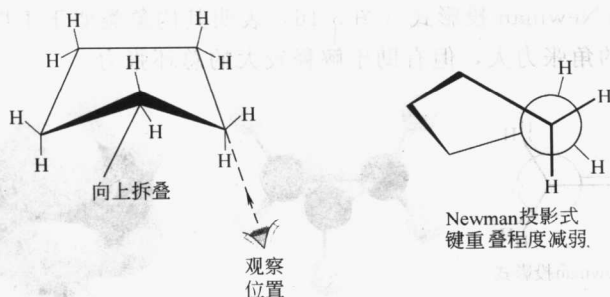


图 3-18 环戊烷的构象有些轻微弯曲，类似于信封的形状；
这种弯曲的构象降低了相邻 CH_2 基团之间的重叠

3-13 环己烷的构象

和其他环烷烃相比，我们将更仔细地分析环己烷的构象，因为它的环状系统比其他环烷烃更典型。碳水化合物、类固醇、植物果实、杀虫剂以及其他重要的化合物都含有与环己烷类似的环状结构，它们的构象和立体化学结构对活性会产生很大的影响。自然界中之所以含有大量类环己烷的环状化合物，很可能是由于所预测的环具有稳定性和选择性。

燃烧热数据（表 3-5）表明，环己烷没有环张力，环己烷的键角一定接近四面体的角度（无角张力），并且无重叠键（无扭应变）。平面正六边形的键角是 120° 而不是 109.5° ，意味着还有角张力。一个平面环结构也有扭应变，因为相邻的 CH_2 是重叠的。所以环己烷不会是平面的。

3-13A 椅式与船式构象

由于采取折叠形状，环己烷具有四面体的键角和交叉式的构象。最稳定的一种构象为椅式构象，如图 3-19 所示。建立环己烷的分子模型，并把它的形状与图 3-19 的图形比较。在椅式构象中，两个碳-碳之间的键角均为 109.5° 。沿“座位”键观察到的 Newman 投影式表明，所有的键都呈交叉式构象。

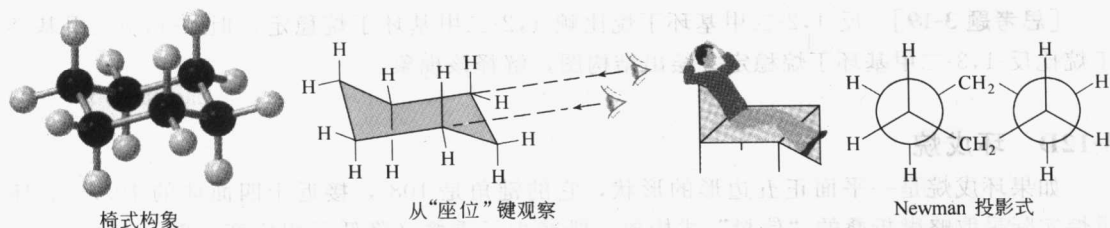


图 3-19 环己烷的椅式构象中，一个亚甲基向上弯曲，而另一个亚甲基向下弯曲，
从 Newman 投影式中观察，椅式构象中没有碳-碳键的重叠；键角是 109.5°

环己烷的船式构象（图 3-20）的键角也是 109.5° ，这样就避免了角张力。船式构象类似于椅式构象，但有一点不同，那就是在椅式构象中作为“椅脚”向下折叠的亚甲基在船式构象中向上折叠。但是船式构象存在扭应变，因为它存在着键的重叠。

这种重叠使得“船尾”的两个氢互相干涉。这些氢被称为旗杆氢，因为它们像两个旗杆一样在船尾向上竖起。图 3-20 是用在船侧碳-碳键上观察到的 Newman 投影式来显示这种重叠的。

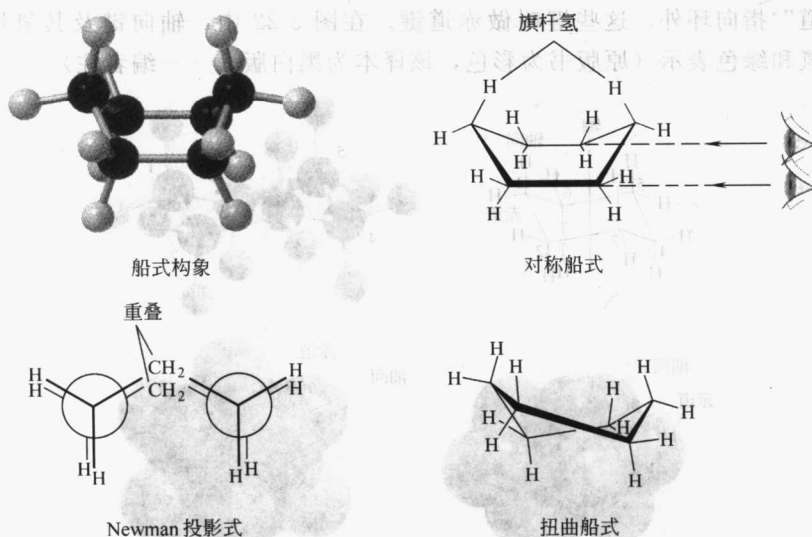


图 3-20 在环己烷的对称船式构象中，键的重叠导致扭应变；在实际分子中，船式倾斜成扭曲船式，这种构象使键的重叠程度降低，而且两个旗杆氢的干涉作用减弱

船式构象的环己烷分子实际上是以略微倾斜的扭曲船式构象存在的，如图 3-20 所示。如果你建立一个船式构象的环己烷分子模型，并将它略微扭曲，旗杆氢会彼此远离，而且键的重叠程度也降低了。尽管扭曲船式构象比对称船式构象的能量低，但它的能量仍然比椅式构象的能量高约 5.5kcal/mol。当人们提及“船式构象”时，一般是指扭曲船式构象。

任何情况下，大多数环己烷分子都以椅式构象存在。然而，船式构象和椅式构象之间的能垒相当低，它们的构象可以在 1s 内转换数次。这种从椅式到船式的转换是通过椅式的“椅脚”向上翘起形成船式的。转换过程中的能量最高点是“椅脚”与分子的侧面在同一平面的时候。这种不稳定的排列称为半椅式构象。图 3-21 显示了在船式和椅式构象的转换时环己烷的能量是如何变化的。

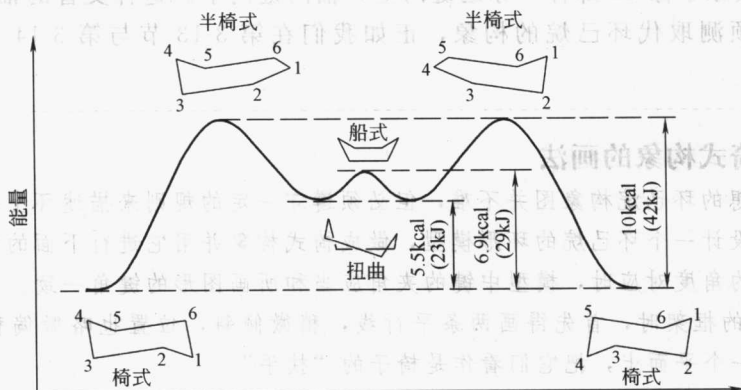


图 3-21 环己烷构象的能量；椅式构象最稳定，其次是扭曲船式构象；在二者之间进行转换时，分子必须通过不稳定的半椅式构象

3-13B 轴向键和赤道键

如果我们把环己烷冻结在椅式构象，就会看到有两种不同类型的碳-氢键。有六个键（每个碳原子上一个）指向下方或上方，与环的轴平行。这些键叫做轴向键。另外六个键沿着环的“赤道”指向环外。这些键叫做赤道键。在图 3-22 中，轴向键及其氢用红色表示，赤道键及其氢和绿色表示（原版书为彩色，该译本为黑白版。——编者注）

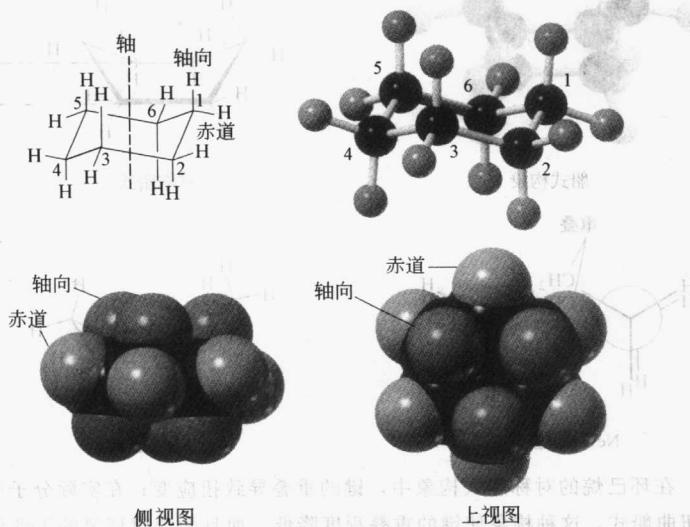


图 3-22 轴向键指向垂直方向，平行于环轴；赤道键指向环的赤道外侧；对它们进行编号时，奇数碳原子中，向上的键为轴向键，向下的键为赤道键；而在偶数碳原子中，向下的键是轴向键，向上的键是赤道键

生物分子的构象对其活性来说是极其重要的。例如，类固醇只有一种构象和它的受体相匹配。正确的匹配可激活受体，导致生物活性。

在环己烷中，每个碳原子上有两个氢原子，一个指向上方，另一个指向下方。当对碳原子进行如图 3-22 的编号时，C1 有一个向上的轴向键和一个向下的赤道键，而 C2 则是赤道键向上，轴向键向下。各碳依次交替。奇数碳原子像 C1 那样，轴向键向上，赤道键向下。偶数碳原子像 C2 那样，赤道键向上，轴向键向下。这种交替的轴向键和赤道键的排列有助于预测取代环己烷的构象，正如我们在第 3-13 节与第 3-14 节中所看到的那样。

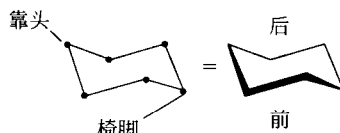
解题要点 椅式构象的画法

画一个理想的环己烷构象图并不难，但必须遵守一定的规则来描述环上取代基的确切位置和角度。设计一个环己烷的环形模型，做成椅式构象并用它进行下面的讨论。当模型的角度和所画的角度对应时，模型中键的夹角应当和所画图形的键角一致。

画碳-碳键的框架时，首先得画两条平行线，稍微倾斜，位置也略微偏移。这些键两端的原子位于一个平面上，把它们看作是椅子的“扶手”。



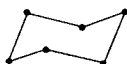
画靠头和椅脚的碳原子，并画直线把它们与扶手碳原子连接，连接靠头碳原子的键应该与连接椅脚碳原子的键保持平行。



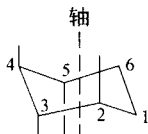
注意表示框架上的碳-碳键的连线只有三种不同的斜度，用 a 、 b 和 c 表示。用你的模型与图形对比，并注意这三种斜度的碳-碳键是成对的。



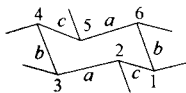
画椅式构象时，可以把靠头的碳原子画在左边，椅脚碳原子画在右边，反之亦可。请练习这两种画法。



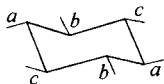
现在添加轴向键和赤道键，轴向键垂直画，或者向上或者向下。当椅子的顶点朝上时，其轴向键也朝上。当顶点朝下时，其轴向键也向下。C1 的顶点是朝下的，它的轴向键也向下。C2 顶点向上，它的轴向键也向下。



画赤道键要多加考虑，每一个碳都用形成一个顶点的两条线（键）表示，这两条线有 a 、 b 、 c 中两种可能的斜度。那么赤道键应该是第三种斜度：这条线的斜度不能是组成顶点的那两条线的斜度。



当加赤道键时，先观察你的模型。顶点 C1 由斜度为 b 、 c 的两条线构成，所以它的赤道键斜度应该是 a 。在 C2 上的平伏键的斜度为 b 等。注意如果这些键组合正确会形成 W 与 M 的形状。



[思考题 3-20] 上面的环己烷椅式构象的靠头碳在左边，椅脚碳在右边。画出环己烷椅式构象的轴向键和赤道键，并使靠头碳在右边，椅脚碳在左边。

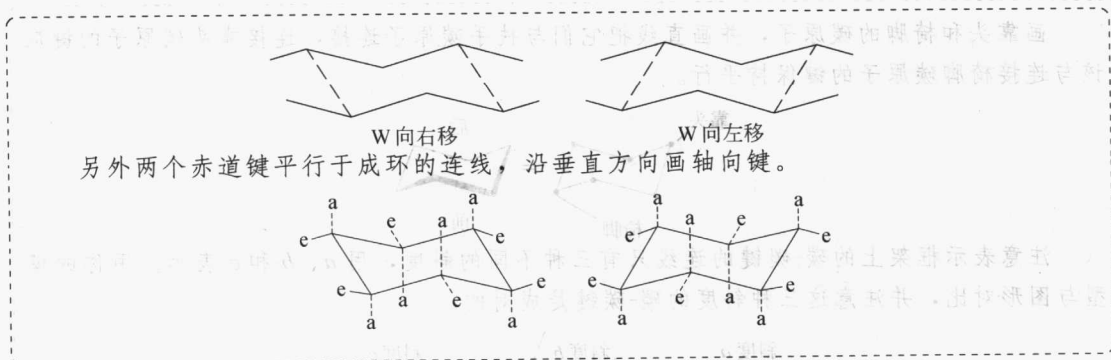
[思考题 3-21] 画出 1,2,3,4,5,6-六甲基环己烷的结构并使所有的甲基位于：

(a) 轴向位置

(b) 赤道位置

如果用上述分析方法画出的环己烷环看起来很别扭或倾斜时，那么尝试如下的艺术方法（见 Dragojlovic, V. J Chem Educ, 2001, 78: 923）。

画一个宽的 M，再在下面画一个宽的 W。二者错位半个键的长度。连接第二个原子和第四个原子，形成具有四个赤道键的环己烷的环。



3-14 单取代环己烷的构象

环己烷环（椅式构象）上的一个取代基既可以占据轴向位置，又可以占据赤道位置。在很多情况下，取代基的活性取决于它所处的位置是在赤道上还是在轴向上。甲基环己烷两种可能的椅式构象如图 3-23 所示。这些构象处于平衡状态，因为它们在室温下能够互变。扭曲船式构象在椅式-椅式互变中作为中间构象，这种转变有时叫做“环弹变”。将不同颜色的原子放入模型的轴向位置和赤道位置。并且注意椅式-椅式互变使得轴向键变为赤道键，而赤道键变成轴向键。

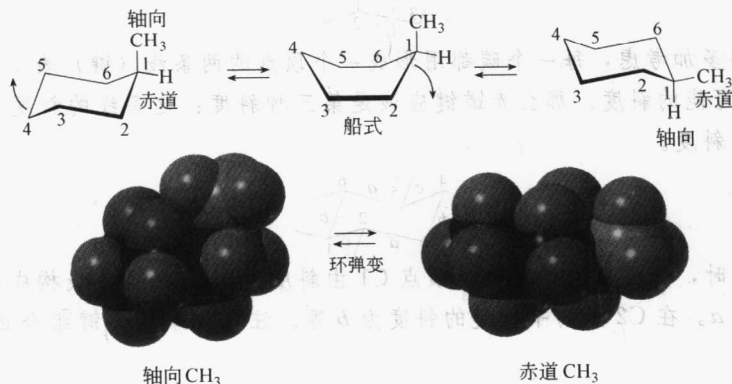


图 3-23 甲基环己烷的椅式-椅式互变；在一种构象中甲基在轴向位置，在另一构象中甲基在赤道位置

甲基环己烷的两种椅式构象可以在室温下互变，所以需要的能量较低。仔细测量表明，甲基在赤道位置的椅式构象是最稳定的构象。它比甲基在轴向位置的椅式构象的能量低大约 1.7 kcal/mol (7.1 kJ/mol)。两种椅式构象的能量都低于船式构象的能量。考察这两种构象的分子模型和 Newman 投影式，可以看出在轴向位置和赤道位置的 1.7 kcal 能量差是如何引起的。首先，制作一个甲基环己烷的模型并用它进行下述讨论。

对甲基在轴向位置的构象，我们从椅式扶手位置观察其 Newman 投影式 [图 3-24 (a)]: 甲基在 C1 上。当我们沿着 C1 到 C2 的方向看时，C1 和甲基之间的键与 C2—C3 的键成 60° 角。所以甲基取代基和 C3 是邻交叉关系。在分析丁烷的扭应变时，我们看到：相

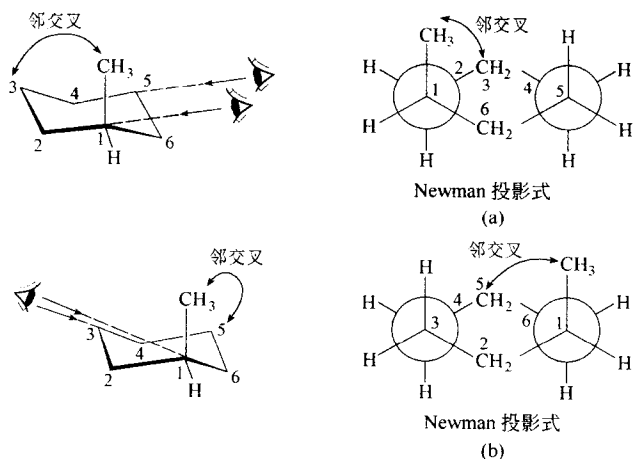


图 3-24 (a) 当甲基取代基位于 C1 的轴向位置时, 与 C3 成邻交叉关系; (b) C1 上的甲基也与环上的 C5 成邻交叉关系

对于反交叉式构象来说, 邻交叉的相互作用产生 0.9kcal/mol (3.8kJ/mol) 的能量。从模型上沿着 C1—C6 的方向看, 轴向上的甲基和 C5 也成邻交叉关系, 图 3-24 (b) 表示的是第二种邻交叉关系。

甲基在赤道方向上时, 椅式构象的 Newman 投影式表明, 甲基与 C3 及 C5 都成反交叉式关系。图 3-25 给出了沿着 C1—C2 键观察时的 Newman 投影式, 甲基和 C3 成反交叉式关系。

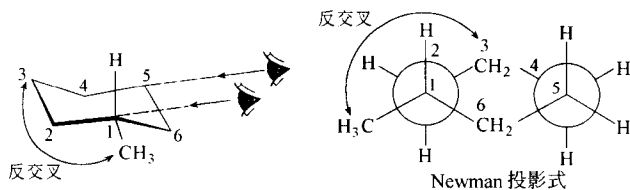


图 3-25 沿着赤道构象的 C1—C2 键的方向观测;
注意甲基与 C3 成反交叉式关系

[思考题 3-22] 参照图 3-25, 沿着甲基环己烷赤道构象中的 C1—C6 观察并绘制其 Newman 投影式。表示出赤道上的甲基也有 C5 成反交叉式关系 (借助于你的模型)。

轴向甲基环己烷的构象中有两个邻交叉关系, 每一个代表了约 0.9kcal (3.8kJ) 的附加能量。赤道甲基的环己烷中没有邻交叉关系。所以我们预测, 轴向构象的能量高约 1.8kcal/mol (7.6kJ), 和实验值的 1.7kcal/mol 能很好地吻合。图 3-26 给出了甲基与 C3 及 C5 的邻交叉关系中, 甲基氢与 C1、C3 的轴向氢相互靠近, 使得电子云开始相互干涉。这种形式的立体阻碍叫做 1,3-双轴干涉, 因为如果受甲基影响的碳原子编号为 C1 时, 含有甲基的碳

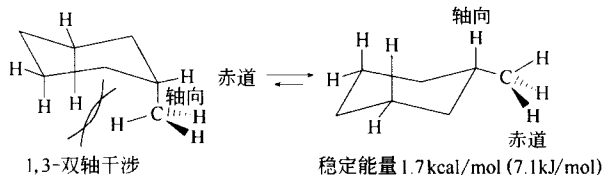
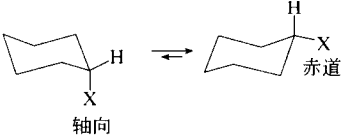


图 3-26 轴向取代基与 C3、C5 轴向氢的干涉;
这种干涉作用叫做 1,3-双轴干涉

原子编号就是 C3。这种 1,3-双轴干涉在赤道构象中是不存在的。

较大的基团常常造成轴向构象和赤道构象间较大的能量差, 因为基团越大, 如图 3-26 所示的 1,3-双轴干涉的作用就越强。表 3-6 给出了几种烷基和官能团的轴向构象与赤道构象的能量差。在每种情况下, 均是轴向位置的能量高。

表 3-6 单取代环己烷的轴向和赤道构象的能量差

	X	$E(\text{直键}) - E(\text{平键})$	
		/(kcal/mol)	/(kJ/mol)
	—F	0.2	0.8
	—CN	0.2	0.8
	—Cl	0.5	2.1
	—Br	0.6	2.5
	—OH	1.0	4.1
	—COOH	1.4	5.9
	—CH ₃	1.7	7.1
	—CH ₂ CH ₃	1.8	7.5
	—CH(CH ₃) ₂	2.1	8.8
	—C(CH ₃) ₃	5.4	23

[思考题 3-23] 表 3-6 给出了甲基、乙基和异丙基的轴向-赤道构象的能量差, 它们是依次增加的: 1.7kcal/mol、1.8kcal/mol 和 2.1kcal/mol (7.1kJ/mol、7.5kJ/mol 和 8.8kJ/mol)。叔丁基引起的能量差猛增到 5.4kcal/mol (23kJ/mol), 是异丙基的两倍还多。画出异丙基环己烷及叔丁基环己烷的轴向构象, 并解释叔丁基取代基在轴向上的能量比异丙基在轴向上的能量高如此多的原因。

[思考题 3-24] 画出下列化合物的最稳定构象。

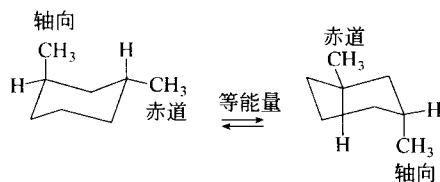
(a) 乙基环己烷 (b) 异丙基环己烷 (c) 叔丁基环己烷

3-15 双取代环己烷的构象

当两个碳原子上有大的取代基并存在 1,3-双轴干涉时 (C1 和 C3 的顺式, 或 C1 和 C5 的顺式), 两个轴向位置取代基之间的立体位阻是极其严重的。图 3-27 显示了顺-1,3-二甲基环己烷的非优势构象中, 两个甲基之间的大的 1,3-双轴干涉。当分子旋转成双赤道构象时, 1,3-双轴干涉作用消失。用你做的模型比较一下顺-1,3-二甲基环己烷的双轴向和双赤道构象。

反-1,3-二甲基环己烷的两种椅式构象中, 任意一种构象都有一个甲基在轴向位置, 另一个甲基在赤道位置。这些构象具有相同的能量, 并且量相等。

反-1,3-二甲基环己烷的椅式构象



现在我们比较 1,3-二甲基环己烷的顺式和反式异构体的相对稳定性。顺式异构体的最稳定构象中，两个甲基均在赤道位置。反式异构体的两种构象中，任意一种构象都有一个甲基在轴向位置上。所以反式异构体的能量比顺式异构体的能量高大约 1.7 kcal/mol，此即轴向甲基与赤道甲基之间的能量差。记住：顺式和反式异构体不能相互转换，两种异构体之间不存在平衡。

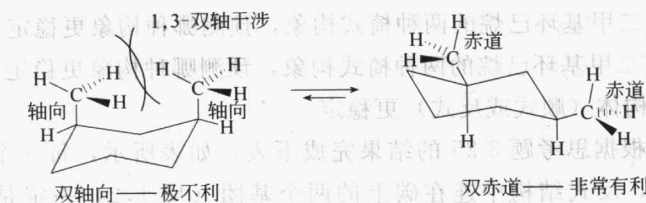


图 3-27 顺-1,3-二甲基环己烷的两种可能椅式构象；其中一种构象中的两个甲基均在轴向位置，存在 1,3-二轴间干涉；而更稳定构象的两个甲基均在赤道位置

解题提示 环弹变改变基团在赤道和轴向的位置，但不会改变它们的顺反关系。顺式和反式之间的转换需要打开和重新形成化学键。

解题提示 如果对环己烷的碳原子进行了编号，则奇数碳原子是相似的，偶数碳原子也相似。如果奇数碳原子中向上的键在轴向上，向下的键在赤道上，那么偶数碳原子中向下的键在轴向上，向上的键在赤道上。例如，顺-1,3-环己烷（二者向上，均为奇数）的两个基团都在轴向上或都在赤道上。顺-1,2-环己烷（二者向上，一为奇数，一为偶数）的两个基团一个在轴向上，一个在赤道上。这个技巧可在绘制结构时预测答案。

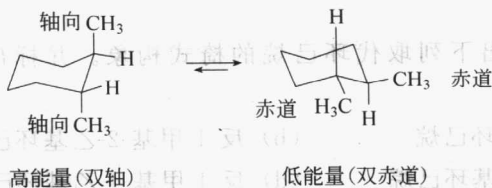
【题解 3-3】

- 画出顺-1,2-二甲基环己烷的两种椅式构象，预测哪种构象更稳定。
- 画出反-1,2-二甲基环己烷的两种椅式构象，预测哪种构象更稳定。
- 预测何种异构体（顺式或反式）更稳定。

解 (a) 顺式异构体有两种可能的构象，二者在室温下可互相转换。每种构象都是一个甲基在轴向上，一个甲基在赤道上，它们的能量是一样的。



(b) 反式异构体有两种椅式构象，它们在室温下可互相转换。其中一种构象的两个甲基都在轴向上，另一种构象的两个甲基都在赤道上。双赤道取代构象较稳定，因为两个甲基都没有占据位阻更大的轴向位置。



(c) 反式异构体更稳定。反式异构体的最稳定构象是双赤道取代构象，它比顺式异构体两种构象中的任意一种能量低 1.7 kcal/mol (7.1 kJ/mol)。顺式异构体中，两种构象都是一个甲基在轴向上，一个甲基在赤道上。记住顺式和反式是截然不同的同分异构体，二者不能相互转化。

[思考题 3-25]

(a) 画出顺-1,4-二甲基环己烷的两种椅式构象，预测哪种构象更稳定。

(b) 画出反-1,4-二甲基环己烷的两种椅式构象，预测哪种构象更稳定。

(c) 预测何种异构体（顺式或反式）更稳定。

[思考题 3-26] 根据思考题 3-25 的结果完成下表。如表所示，每一个条目表示两个基团的排列位置。例如，反式结构中连在碳上的两个基团（反-1,2）一定是或者都在赤道上（e, e），或者都在轴向上（a, a）。

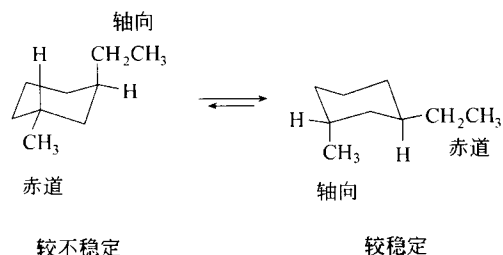
位 置	顺 式	反 式
1,2	(e, a) 或 (a, e)	(e, e) 或 (a, a)
1,3		
1,4		

3-15A 不同大小的取代基

在许多取代环己烷中，取代基的大小是不同的。如表 3-6 所示，取代基大小不同时，在轴向上与在赤道上的能量差值也不相同。取代基越大，能量差值也越大，取代基越小，能量差值也越小。一般来说，如果两个取代基不能同时在赤道上，最稳定的构象是较大的基团在赤道上，较小的基团在轴向上。

【题解 3-4】 画出反-1-甲基-3-乙基环己烷的最稳定构象。

解 首先，画出两种椅式构象。



两种构象都需要一个基团在轴向上而另一个基团在赤道上。乙基比甲基的体积大，所以乙基在赤道上的构象更稳定。这两种椅式构象在室温下保持平衡，乙基在赤道上的构象占优势。

[思考题 3-27] 画出下列取代环己烷的椅式构象。并标出每种情况下的最稳定构象。

(a) 顺-1-甲基-2-乙基环己烷

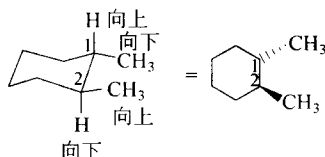
(b) 反-1-甲基-2-乙基环己烷

(c) 顺-1-乙基-4-异丙基环己烷

(d) 反-1-甲基-4-乙基环己烷

解题要点 识别顺反异构体

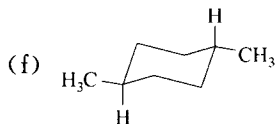
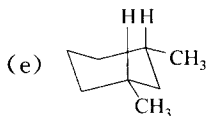
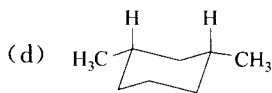
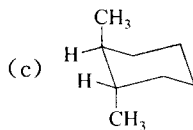
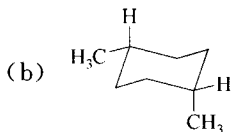
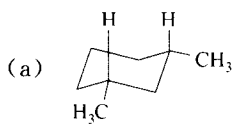
部分学生难以辨认椅式构象以及双取代环己烷是顺式异构体还是反式异构体。在下列画法中，两个基团好像是指向几乎相同的方向。实际上它们是反式，但常常被误认为是顺式。



反-1,2-二甲基环己烷

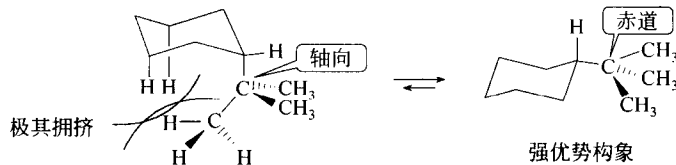
通过辨认环碳的两个可予确认的键来消除这种歧义，这两个可予确认的键一个是朝上的键，一个是向下的键。在这种画法中，C1上的甲基是朝下的，C2上的键是朝上的。因为一个朝下，另一个朝上，二者的关系是反式的。顺式关系需要两个基团同时朝上或同时朝下。

【思考题 3-28】 命名下列化合物。记住两个键均向上是顺式，均向下也是顺式，一个向上、另一个向下是反式的。



3-15B 超大体积基团

某些基团如叔丁基等体积非常大，当它位于轴向位置时位阻极大。不考虑其他基团的存在时，叔丁基环己烷的最稳定构象是叔丁基位于赤道位置时的构象。下列图形表示的是含有叔丁基时椅式构象中的严重位阻效应。



如果两个叔丁基连在一个环上，当二者都处于赤道位置时，空间位阻最小。当两种椅式构象都不能使两个巨大的基团处于赤道上时，将迫使环形成扭曲船式构象。例如，顺-1,4-二叔丁基环己烷（图 3-28）的扭曲船式构象是最稳定的。

【思考题 3-29】 画出下列化合物的最稳定构象。

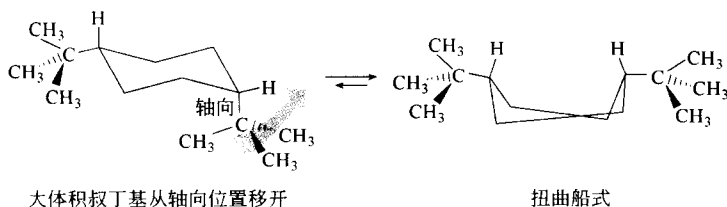
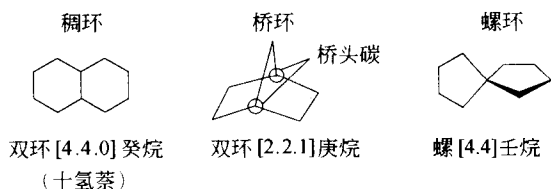


图 3-28 顺-1,4-二叔丁基环己烷的最稳定构象是扭曲船式构象；两个船式构象中的任意一种构象都需要一个体积巨大的叔丁基占据一个轴向位置

- (a) 顺-1-乙基-3-叔丁基环己烷 (b) 反-1-甲基-2-叔丁基环己烷
(c) 反-1-叔丁基-3-(1,1-二甲基丙基)环己烷

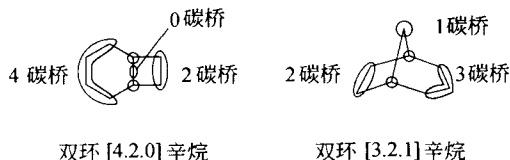
3-16 双环分子

两个或多个环可结合成双环或多环系统。两个环结合在一起的方式有三种。最常见的是稠环，它是两个环共用两个相邻的碳原子并在二者之间成键。桥环也比较常见，它是两个环共用两个不相邻的碳原子（桥头碳），这两个碳原子之间有一个或多个碳原子（桥）。螺环化合物相对不常见，其两个环只共用一个碳原子。



3-16A 双环烷烃的系统命名

双环化合物的命名，建立在和环状体系具有相同碳原子的烷烃名称的基础上。在该烷烃的名称前加前缀 bicyclo，并使用一组括号，该括号内有三个数字。下面的例子中含有八个碳原子，分别被命名为双环[4.2.0]辛烷和双环[3.2.1]辛烷。



所有的稠环和桥环体系中都有三个桥连接在两个桥头原子（圆环）上，桥头是环相接的地方。括号内的数字是连接在桥头上的三个桥中各自的碳原子数目，并按环尺寸递减的顺序排列。

[思考题 3-30] 命名下列化合物。



双环分子存在于许多天然产物中。双环 [3.2.1] 辛烷的衍生物，即用氮取代一个桥头碳原子的化合物，存在于可卡因中。它是一种能产生兴奋感的成瘾药剂。

3-16B 顺式十氢萘与反式十氢萘

十氢萘（双环 [4.4.0] 癸烷）是最常见稠环化合物的一个例子。它有两种几何异构体，如图 3-29 所示。一种是用两个顺式键稠合，另一种是用两个反式键稠合。制作一个十氢萘的模型，并用其进行下列讨论。

如果我们考虑顺十氢萘左侧的环，那么连接右侧环的两个键都是指向下方的（而连接氢的两个键是指向上方的）。所以这些键是顺式的，此为顺式环稠合。在反十氢萘中，连接右侧环的一个键是向上的，另一个键是向下的。这些键是反式的，所以是反式环稠合。在这两种异构体中，六元环采取椅式构象，如图 3-29 所示。

顺十氢萘的构象稍微有些可塑性，而其反式异构体具有相当强的刚性。如果反式异构体中一个环发生椅式-椅式互变，则连接另一个环的键就需要都变成赤道键或成 180° 。这是一种不可能的构象，它阻止了反十氢萘中的椅式-椅式互变。

【思考题 3-31】 利用模型表示如图 3-29 所示的顺十氢萘构象中每个环的椅式-椅式互变。画出互变形成的构象。

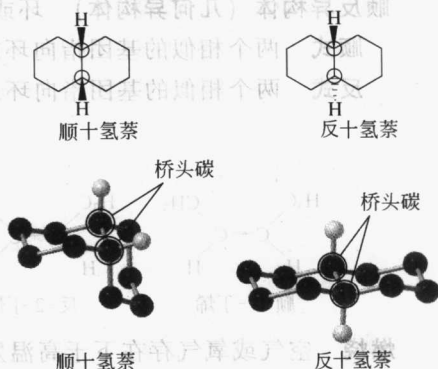


图 3-29 顺十氢萘中有一个环用两个顺式键连接另一个环；反十氢萘是用两个反式键稠合（为简单起见，其他氢被省略）

第3章术语表

非环的 没有环的。

烷烃 只含有碳-碳单键的烃；一种饱和烃；通式为 $C_n H_{2n+2}$ 。

烷基 烷烃中去掉一个氢原子后剩余的基团；类似烷烃的取代基。用 R 表示。

角张力或 Baeyer 张力 与压缩键角成较小（或较大）角度有关的作用力。

反交叉（式）构象 两个最大基团形成的两面角为 180° 的构象。一般是能量最低的构象。

芳香烃 含有与苯类似的芳环。

轴向键 环己烷椅式构象中六个键（三个向上，三个向下）之一，它平行于环的轴。

桥环化合物 将两个环通过不相邻的两个碳原子连接起来形成的化合物。

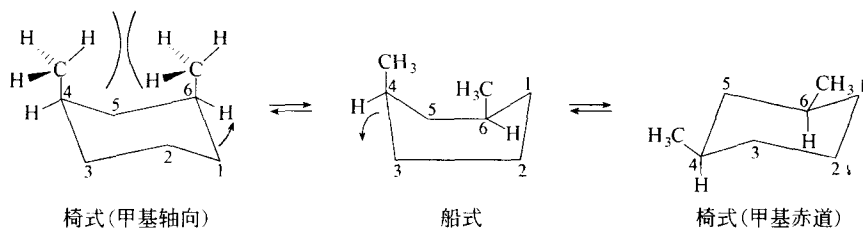


桥环体系(桥头被圈出)

桥头碳 由两个或多个环共用的碳原子。三条碳原子链（桥）连接的桥头。

椅式-椅式互变（环弹变） 环己烷的一种椅式构象弹变成另一种椅式构象的过程，此时

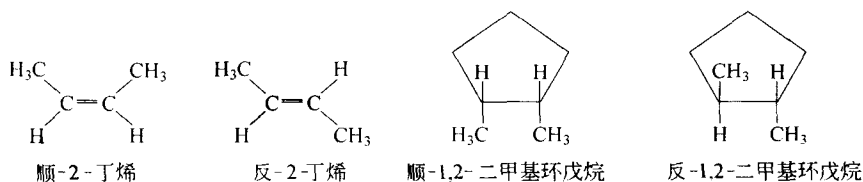
所有的赤道位置和轴向位置发生反转。船式构象是椅式-椅式互变的中间体。



顺反异构体 (几何异构体) 环或双键仅仅是顺式或反式排列不同的立体异构体。

顺式 两个相似的基团指向环或双键的同一边。

反式 两个相似的基团指向环或双键的相反两边。

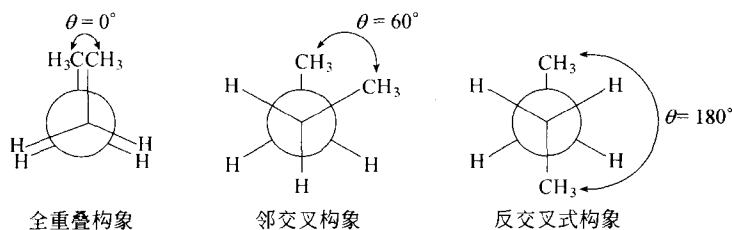


燃烧 空气或氧气存在于高温发生的快速氧化过程。

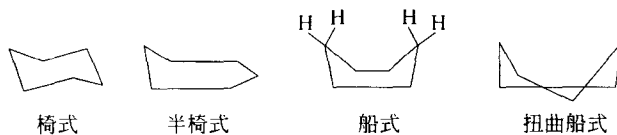
普通名称 历史沿用的名称, 一般每种化合物都有一个特定的名称, 也叫俗名。

构象分析 对不同构象进行的热力学研究。

构象或构象体 涉及单键旋转的结构。在大多数情况下, 构象在室温下可互变, 它们不是真正的异构体。



环己烷构象



椅式构象 环己烷的最稳定构象, 一部分向上弯曲, 另一部分向下弯曲。

船式构象 环己烷的不稳定折叠构象, 两部分都向上弯曲。最稳定的船式构象实际是扭曲船式 (简称为扭曲式) 构象。扭曲减少了扭应变和立体位阻。

旗杆氢 船式构象中像旗杆一样指向上方的两个氢。扭曲船式减小了旗杆氢的空间排斥力。

半椅式构象 介于椅式构象和船式构象之间的一种不稳定构象。半椅式构象中部分环呈平面状。

构造异构体 (结构异构体) 原子连接方式不同的同分异构体; 它们仅仅是键的序列不同。

裂解 通过加热将大分子的烷烃断裂成小分子。

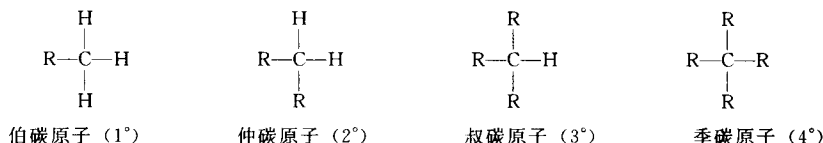
催化裂解 催化剂存在下的裂解。

氢解 氢的存在下产生烷烃混合物的催化裂解。

环 含有原子形成的环结构。

环烷烃 含有碳原子形成的环状烷烃; 通式为 C_nH_{2n} 。

烷基取代度 化合物或烷基中与碳原子成键的烷基的数目。



1,3-双轴干涉 环己烷中相距一个碳的两个碳原子上轴向基团之间的强立体位阻。

二面角 (θ) (参见构象) Newman 投影式中两个特定基团之间的夹角。

重叠构象 键互相排列成一行的任意一种构象。在 Newman 投影式中, 一个键在另一个键的背面。 $\theta=0^\circ$ 的构象是重叠构象。参见交叉构象。

赤道键 环己烷椅式构象中六个键 (三个向上, 三个向下) 之一, 它指向环的赤道外侧。赤道位置在下图中用 e 表示。



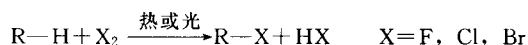
稠环 两个或多个环共用两个相邻碳原子的分子。



邻交叉构象 两个最大基团的两面角为 60° 的构象。

几何异构体 见顺反异构体, IUPAC 术语。

卤代 在热和光的作用下, 烷烃和卤素反应生成氢原子被卤原子取代的产物。



燃烧热 在过量氧气存在下, 1mol 的混合物在弹式量热计中燃烧生成 CO_2 和 H_2O 时放出的热量。分子能的一种度量。

同系物 仅仅相差一个或几个 CH_2 的两种化合物。

亲水的 吸收水的, 溶于水的。

疏水的 排斥水的, 不溶于水的。

IUPAC 命名 遵循国际纯粹与应用化学联合会制定规则的系统命名。

煤油 从石油中蒸馏得到的一种轻质挥发性油, 其沸点范围高于汽油但低于柴油。煤油曾一度用作灯油和取暖器。但是现在这种石油馏分被进一步精炼用于喷气式发动机燃料油。

次甲基 即 $-\text{CH}-$ 基。

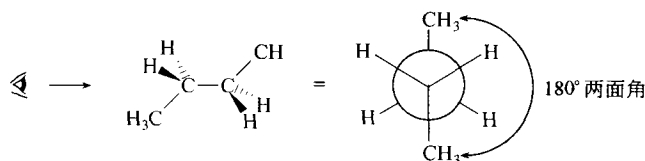
亚甲基 即 $-\text{CH}_2-$ 基团。

甲基 即 CH_3- 基团。

正烷烃、普通烷烃或直链烷烃 所有的碳原子都在一条链上的烷烃, 没有支链或烷基取

代基。

Newman 投影式 分子构象的一种表示方法，它是从连接两个碳原子键的一端观察到的分子投影式。



丁烷的反交叉式构象的 Newman 投影式

辛烷值 汽油混合物的抗爆震性能的比率。汽油的辛烷值是被测试的汽油在相同的压缩比下发生爆震时，异辛烷（2,2,4-三甲基戊烷）和庚烷混合物中异辛烷的百分含量。

石蜡 烷烃的另一名称。

环张力 与化合物的环状结构相关联的一种额外的作用力。由角张力和扭应变构成。

扭应变 与环上键的重叠相关联的作用力。

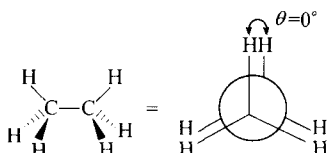
饱和的 没有双键或叁键。

锯架结构 构象图形的一种表示方法，它是从与碳-碳成一定角度观察分子时的影像。

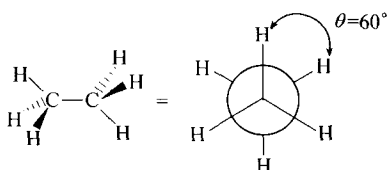
斜交叉构象 没有完全交叉或重叠的任意一种构象。

螺环化合物 两个环上只有一个共用碳原子的双环化合物。

邻交叉构象 Newman 投影式中各键等距离分开的构象。 $\theta=60^\circ$ 的构象是邻交叉构象。



乙烷的重叠式构象



乙烷的邻交叉构象

空间位阻 两个大体积的基团相互接近时，因电子云的排斥而引起的干涉作用。

取代基 连接在主链上的侧链或附加部分。

系统命名 同 IUPAC 命名，遵循国际纯粹与应用化学联合会制定规则的命名。

扭力能或构象能 通过键的扭曲形成特定构象所需要的能量。

全重叠构象 两个最大基团之间的两面角为 0° 时的构象。一般是能量最高的构象。

第 3 章基本解题技巧

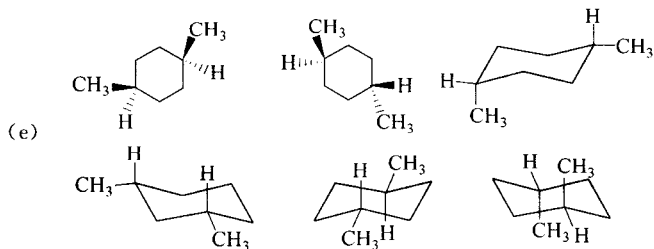
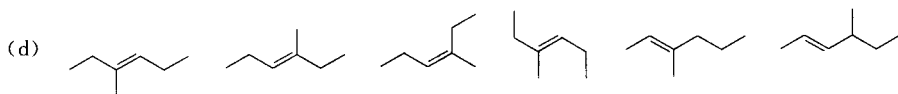
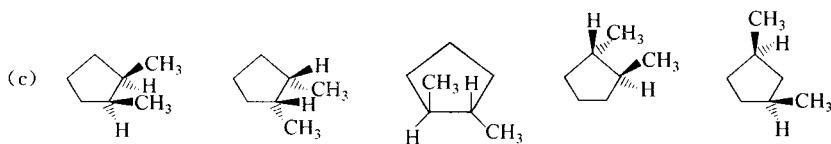
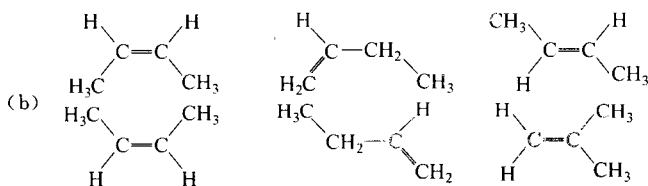
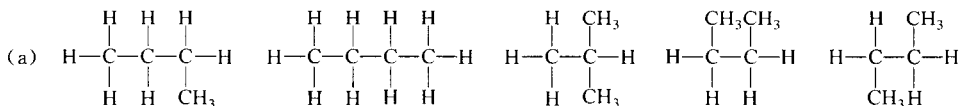
1. 解释和预测烷烃物理性质的变化趋势。
2. 给出烷烃、环烷烃和双环烷烃的正确命名。
3. 给出烷烃的命名，画出它的结构并写出分子式。
4. 比较烷烃构象的能量，预测最稳定构象。
5. 比较环烷烃的能量，解释环张力。
6. 辨认并画出环烷烃的顺式和反式立体异构体。
7. 精确画出环己烷的构象，预测取代环烷烃的最稳定构象。

思考题

3-32 给出下列术语的定义并举例。

- | | | |
|-------------|-------------|----------------|
| (a) 烷烃 | (b) 烯烃 | (c) 炔烃 |
| (d) 饱和的 | (e) 疏水的 | (f) 芳香族的 |
| (g) 亲水的 | (h) 正烷烃 | (i) 亚甲基 |
| (j) 甲基 | (k) 普通命名 | (l) 系统命名 |
| (m) 构象体 | (n) 重叠的 | (o) Newman 投影式 |
| (p) 交叉的 | (q) 邻交叉的 | (r) 反交叉构象 |
| (s) 非环烷烃 | (t) 环上顺反异构体 | (u) 椅式构象 |
| (v) 船式构象 | (w) 扭曲船式 | (x) 半椅式构象 |
| (y) 轴向位置 | (z) 赤道位置 | (A) 催化裂解 |
| (B) 椅式-椅式互变 | (C) 稠环体系 | (D) 桥环化合物 |
| (E) 桥头碳原子 | (F) 燃烧 | |

3-33 下列各组 Lewis 结构式中, 哪些代表同一种化合物? 哪些代表不同化合物?



3-34 写出下列各名称对应的结构式。

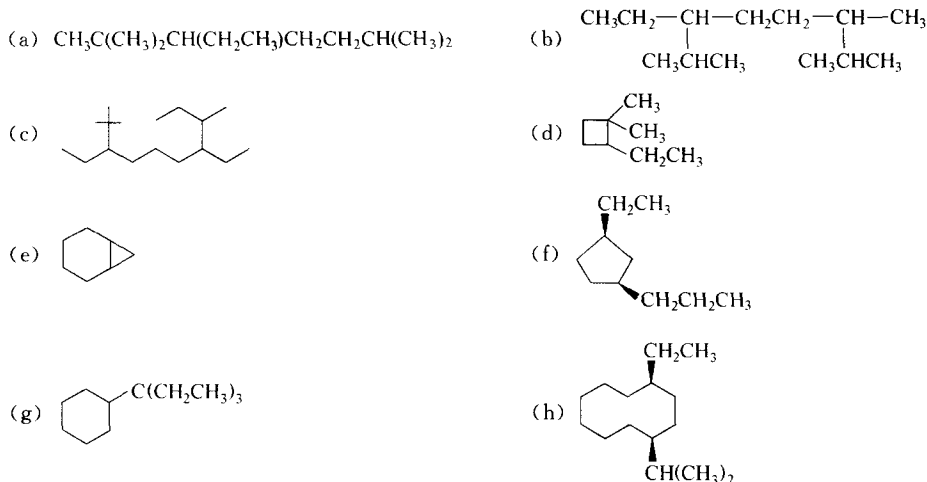
- (a) 3-乙基辛烷 (b) 4-异丙基癸烷 (c) 仲丁基环庚烷
 (d) 2,3-二甲基-4-丙基壬烷 (e) 2,2,4,4-四甲基己烷 (f) 反-1,3-二乙基环戊烷
 (g) 顺-1-甲基-4-乙基环己烷 (h) 异丁基环戊烷 (i) 叔丁基环己烷
 (j) 戊基环己烷 (k) 环丁基环己烷 (l) 顺-1-氯-3-溴环己烷

3-35 下列各项描述适用于一种以上的烷烃, 写出与描述一致的两种结构并分别命名。

- (a) 甲基庚烷 (b) 二乙基癸烷 (c) 顺二乙基环庚烷
 (d) 反二甲基环戊烷 (e) (2,3-二甲基戊基) 环烷烃 (f) 双环癸烷

3-36 写出碳原子数从 1 至 6 的醇 ($R-OH$) 的同系物的结构。

3-37 给出下列烷烃的 IUPAC 命名。



3-38 写出分子式为 C_8H_{18} 的 8 种同分异构体并命名。

3-39 下列化合物的命名都是不正确或不完整的, 但是它们代表着真实的结构。写出各自的结构并给出正确命名。

- (a) 2-乙基戊烷 (b) 3-异丙基己烷 (c) 5-氯-4-甲基己烷
 (d) 2-二甲基丁烷 (e) 2-环己烷丁烷 (f) 2,3-二甲基环戊烷

3-40 下列各组化合物中, 何者沸点较高? 解释原因。

- (a) 辛烷与 2,2,3-三甲基戊烷 (b) 庚烷与 2-甲基壬烷 (c) 2,2,5-三甲基己烷与壬烷

3-41 含有 5 个碳的烷基有 8 种,

- (a) 画出它们的结构 (b) 给出它们的系统命名
 (c) 在每种情况下, 标出头碳原子的取代度 (伯、仲、叔), 头碳原子是和主链相连的碳。

3-42 用如下所示键的 Newman 投影式表示出各化合物最稳定的构象体。

- (a) 3-甲基戊烷中的 $C2-C3$ 键 (b) 3,3-二甲基己烷中的 $C3-C4$ 键

3-43 (a) 画出顺-1,3-二甲基环己烷的两种构象异构体, 并标出所有的轴向和赤道位置。

(b) 标出能量较高和较低的构象。

(c) 两种构象的能量差已经被测出是 5.4 kcal/mol (23 kJ/mol)。邻交叉构象中的扭应变所造成的能量差是多少?

(d) 1,3-双轴干涉造成的能量差是多少?

3-44 画出下列各化合物的两种椅式构象, 标出轴向位置和赤道位置的取代基。确定其每种情况下的最稳定构象。

- (a) 顺-1-乙基-2-异丙基环己烷 (b) 反-1-乙基-2-异丙基环己烷

(c) 顺-1-甲基-3-乙基环己烷

(d) 反-1-甲基-2-乙基环己烷

(e) 顺-1-甲基-4-乙基环己烷

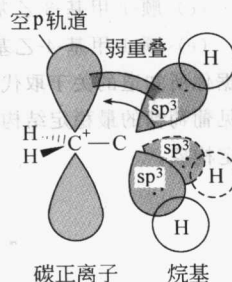
3-45 根据你所知道的关于取代环己烷构象能的知识, 预测两种十氢萘异构体中何者更稳定并解释原因。

3-46 常见葡萄糖的最稳定结构是六元环的椅式构象, 其所有的取代基都在赤道位置上。画出葡萄糖的最稳定构象。



第4章

化学反应研究



4-1 引言

研究反应是有机化学中最令人感兴趣和最有用的方面。虽然我们不可能记住数千个具体的有机反应，但是可以根据反应的原理和反应所涉及的中间体把这些反应进行归纳分类。先从烷烃的卤化反应开始研究，这是一个比较简单的气相反应，不必考虑溶剂对反应的影响。因为烷烃的反应活性较差，所以大多数有机合成反应很少以烷烃作为起始原料。但是因为我们已经学习过烷烃的结构和性质，而且烷烃的反应相对不太复杂，所以我们首先从烷烃的反应开始研究。然后将烷烃的反应进行延伸，就能将其应用到多种有用的反应中。

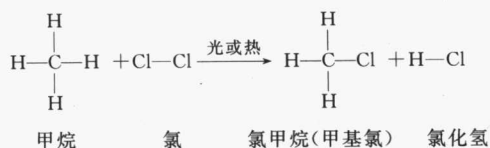
反应方程式，即反应物在左边、产物在右边，仅仅是我们研究反应的第一步。要想真正理解一个反应，就必须了解反应机理，即由反应物到产物所经过的途径。为了知道怎样反应才能顺利得到产物，我们还需要研究热力学，即反应在平衡时的热力学。平衡时反应物和产物的量由其相对稳定性决定。

尽管平衡有利于产物的形成，但反应速率太慢也没有实用价值。为使一个反应能在有实用价值的时间内完成（而且避免反应过于剧烈），我们就需要研究其动力学，即研究反应速率随反应条件和试剂浓度的变化。了解反应的动力学有助于我们提出与所观察到的性质相一致的反应机理。

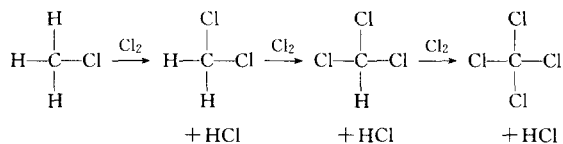
4-2 甲烷的氯化反应

甲烷和氯反应生成氯代产物的混合物，其组成取决于氯的加入量和反应条件。光或热是反应进行的必要条件。

甲烷和氯发生的第一步反应是：



反应可以继续进行的，但每一步都需要光或热：



甲烷的连续氯化给我们提出了几个问题。为什么反应必须在光或热的条件下才能进行？为什么得到的产物是混合物？有没有办法控制反应得到一种纯的产物？观测到的产物形成的原因是因为它们是最稳定的产物吗？它们优先生成是因为它们比其他产物形成得快吗？

要回答这些问题，首先必须了解反应的三个方面：机理、热力学和动力学。

1. 机理是对化学键的裂解和形成，并依据什么规则得到产物的确切描述。

2. 热力学研究伴随化学和物理转化的能量变化。我们可以据此比较反应物和产物的稳定性并推测平衡有利于哪些产物生成。

3. 动力学研究反应速率，决定哪些产物形成最快。如果改变反应条件，动力学也可以帮助我们推测速率会发生怎样的变化。

我们可以利用烷烃的氯化反应来说明我们是怎样研究反应的。在提出一个详细的氯化反应机理以前，我们必须了解反应是怎样进行的以及影响反应速率的因素和产物是如何分配的。

通过研究甲烷氯化反应，可以得出三个重要的特性。

1. 氯化反应在避光和室温下不能发生。在光照或加热的条件下才能引发反应。由此，我们知道需要有某种形式的能量才能引发这种反应。

2. 光的最有效波长是紫外线，它可以被氯气强烈吸收。这个发现意味着光被氯分子吸收，使氯活化进而引发与甲烷的反应。

3. 光引发的反应具有较高的量子效率。这意味着每个光子都被吸收形成了很多产物分子。我们的机理必须解释甲烷和氯的反应是由一个氯分子吸收一个光子引发的。

4-3 自由基链反应

甲烷的氯化反应可以用链反应机理解释。

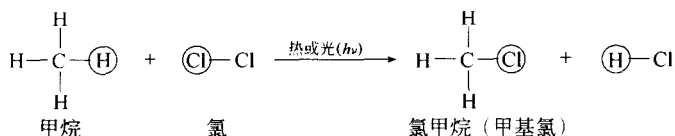
链反应由以下三个步骤组成。

1. 链引发步骤，产生一个活性中间体。

2. 链增长步骤，活性中间体和稳定分子反应形成另一个活性中间体，使链传递下去，直到提供的原料被耗尽或活性中间体被破坏。

3. 链终止步骤，破坏活性中间体及减慢或使反应停止的副反应。

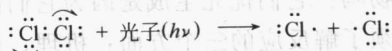
在研究甲烷的氯化反应中，我们将只考虑生成氯甲烷（普通名称为甲基氯化物）的第一个反应。这个反应是取代反应，氯没有与甲烷加成，但氯原子取代了甲烷中的一个氢原子，即 HCl 副产物中的氢。



4-3A 链引发步骤：自由基的产生

被氯吸收而没有被甲烷吸收的紫外线，促进了这个反应。因此引发可能是由氯分子吸收光引起的。紫外线具有使一个氯分子 (Cl_2) 裂分为两个氯原子 (58kcal/mol) 的合适能量 [光子的能量与光的频率 ν 有关, 关系式为 $E=h\nu$, 其中 h 为普朗克常数。紫外线的能量约为 60kcal (250kJ)/einstein (1einstein 为 1mol 光子)]。

氯分子的裂分是通过吸收一个光量子进行的, 裂分过程如下所示:



注意鱼钩形半箭头常用来表示未成对单电子的运动。就像我们用弯箭头表示电子对的运动一样, 我们用这些弯曲的半箭头表示未成对单电子的运动。这些半箭头说明在 $\text{Cl}-\text{Cl}$ 键中的两个电子分离, 一个氯原子带着一个电子离去。

Cl_2 分子的裂分是链引发步骤, 结果产生了两个高度活化的氯原子。氯原子是活性中间体的一个实例, 因为它的反应和生成一样快, 所以寿命很短以至于不能以高浓度存在。每个氯原子的价电子 (七个) 为奇数, 其中一个是没有成对的。这个未成对的电子被称做奇电子或自由基电子。有未成对电子的物种叫基或自由基。基是缺电子的因为它们不足八隅体。奇数电子很容易与另一个原子的一个电子结合成键而成为完整的八隅体。

图 4-1 给出了一些自由基的 Lewis 结构式。自由基结构中通常用一个圆点表示未配对的奇数电子。

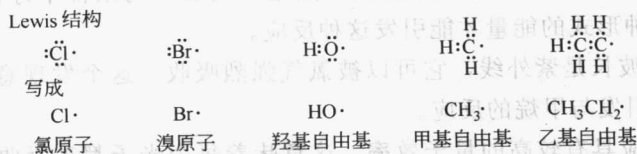


图 4-1 一些自由基的 Lewis 结构式; 自由基是具有奇数电子的活性物种; 未成对的电子在分子式中以圆点表示

【思考题 4-1】 写出下面自由基的 Lewis 结构式。

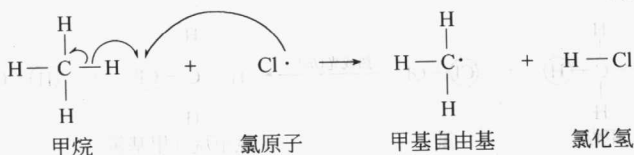
- (a) 正丙基, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\cdot$ (b) 叔丁基, $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot$
 (c) 异丙基 (d) 碘原子

自由基在疾病和加速老化过程中起着很重要的作用。在环境和人体内部都会有活性氧物种产生。这类化合物分解为寿命短暂的羟基自由基, 它可以和生物体内的蛋白质和 DNA 作用。这种破坏结果累积起来就会导致心脏疾病、癌症和早衰。

4-3B 链增长步骤

当一个氯自由基和一个甲烷分子碰撞时, 它从甲烷分子中夺取 (移去) 一个氢原子。C—H 键上的一个电子仍然保留在碳上, 同时另一个电子与氯原子的奇电子结合形成 C—Cl 键。

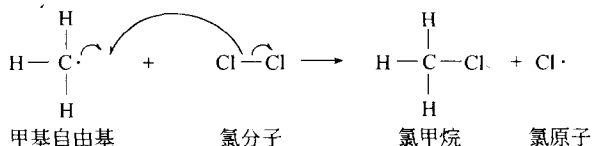
第一增长步骤



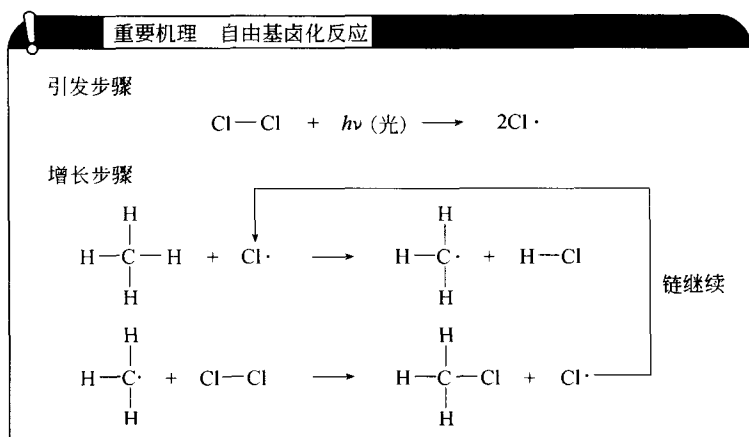
这个步骤只形成了一种最终产物：HCl 分子。下一步应该形成氯甲烷。注意第一增长步骤是由一个自由基开始的（氯原子），而且产生了另外一个自由基（甲基自由基）。自由基的再生是链反应中链增长步骤的特征。因为另一个反应中间体的生成而使反应能够继续进行。

第二增长步骤，甲基自由基和氯分子反应形成氯甲烷。甲基的奇电子与 Cl—Cl 键中两个电子中的一个电子结合形成 Cl—CH₃ 键，剩下的氯原子带一个单电子。

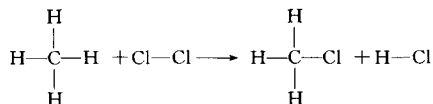
第二增长步骤



除了形成氯甲烷，第二增长步骤还产生了另一个氯原子。这个氯原子可以和另一个甲烷分子反应，得到 HCl 和一个甲基自由基，甲基自由基再和 Cl₂ 反应得到氯甲烷并且又再生成另一个氯原子。这样，链反应得以继续进行直到提供的反应物被耗尽或者有其他反应消耗了自由基中间体而终止。链反应解释了为什么很多氯甲烷和 HCl 分子的形成是通过吸收一个光子而导致的结果。我们将反应机理总结如下：



总反应就是增长步骤的简单加和。



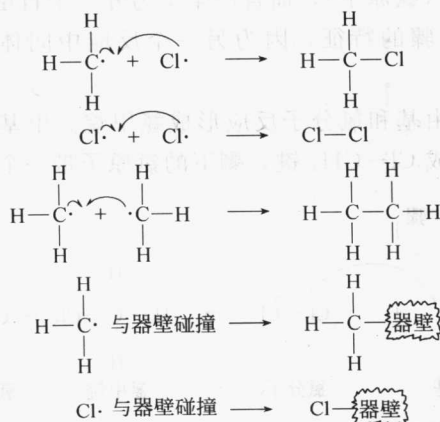
[思考题 4-2]

- 写出由氯甲烷形成二氯甲烷的增长步骤。
- 解释为什么自由基氯化通常生成混合物。
- 工厂应如何控制反应物的比例使反应有利于 CCl₄ 的生产？有利于 CH₃Cl 的生产？

4-3C 终止反应

如果有某些情况消耗了部分自由基中间体而没有再生成新的自由基，链反应将会减慢或停止。这些副反应被称做终止反应，即产生的反应中间体比消耗的中间体少的步骤。下面是

甲烷的氯化反应中可能的一些终止反应：



任何两个自由基结合都是终止步骤，因为它减少了自由基的数量。其他的终止步骤包括自由基和容器器壁或其他污染物的反应。尽管这些终止步骤的第一步得到了氯甲烷，即一种产物，但是它消耗了链反应继续进行所必需的自由基，因此使链终止。终止步骤对从这些反应中得到产物的量的贡献和增长步骤的贡献相比是较少的。

当链反应进行过程中，自由基的浓度是很低的。在终止阶段，两个自由基结合的可能性比每个自由基遇到反应物分子引起增长步骤的可能性要小。当只有较少的反应物的时候，终止步骤对于反应结束是非常重要的。在这种情况下，自由基很难遇到反应物分子，而自由基之间（或器壁）相互作用的机会相对就较多。这样链反应很快就会停止。

[思考题 4-3] 下面写出的甲烷自由基氯化的机理是错误的，解释怎样用实验证明每个机理是错误的。



解题提示 在自由基链反应中，链引发步骤通常创造新的自由基。链增长步骤常常将一个自由基与一个反应物结合得到一个产物和另一个自由基。终止步骤通常使自由基的数目减少。

[思考题 4-4] 自由基氯化己烷得到 1-氯己烷，收率很低，但环己烷却能以高收率得到氯代环己烷。

(a) 怎样解释这种差别？

(b) 采用怎样的反应物比例（环己烷和氯气）合成氯代环己烷？

4-4 平衡常数和自由能

既然我们已确定了甲烷氯化的机理，就可以讨论各步的热力学。让我们先回顾一下这方

面讨论需要的原理。

热力学是化学的一个分支,它主要研究化学、物理转化过程中的能量变化。这些能量变化主要用于描述体系平衡状态的性质。让我们回顾一下能量和焓变是怎样描述平衡的。

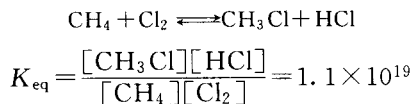
反应物和产物的平衡浓度是由反应平衡常数决定的。例如,如果 A 和 B 反应得到 C 和 D,那么平衡常数 K_{eq} 由下式详细说明:

$$A+B \rightleftharpoons C+D$$

$$K_{eq} = \frac{[\text{产物}]}{[\text{反应物}]} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

由 K_{eq} 值,我们可以了解平衡的位置。不管是产物或反应物都是比较稳定的,因此热力学上是有利的。如果 K_{eq} 大于 1,有利于反应向右进行。如果 K_{eq} 小于 1,有利于反应向相反的方向进行(由右向左)。

甲烷氯化反应的平衡常数较大,约为 1.1×10^{19} 。



由于氯化反应平衡常数很大,以至于平衡状态时剩余反应物的量接近于零。这样的反应被称为完全反应, K_{eq} 值是衡量反应完成趋向的量度。

从 K_{eq} 值我们可以计算伴随反应的自由能(有时也叫做吉布斯自由能)的变化。自由能用 G 表示,反应的自由能变化(Δ)用 ΔG 表示,即产物的自由能和反应物自由能之间的差值。 ΔG 是反应能量的量度。

$$\Delta G = \text{产物自由能} - \text{反应物自由能}$$

如果产物的能量比反应物的能量低(“下行”反应),该反应在能量方面有利;这个方程的 ΔG 值是负值,相应体系的能量减少。

标准吉布斯自由能变 ΔG° 应用非常广泛。符号“°”表示反应所包含的反应物和产物处于标准状态 [25°C 和 101325 Pa (1atm) 下最稳定状态的纯物质]。 ΔG° 和 K_{eq} 的关系用下式表达:

$$K_{eq} = e^{-\Delta G^\circ / (RT)}$$

或者转化为:

$$\Delta G^\circ = -RT(\ln K_{eq}) = -2.303RT(\lg K_{eq})$$

式中 R ——1.987 cal/(K·mol) [8.314 J/(K·mol)], 气体常数;

T ——热力学温标, K [热力学温标 (K), 温度符号, 如式中 $25^\circ\text{C} = 298\text{K}$ 。然而, 我们为了区别热力学温标 (K) 和平衡常数 (K), 常常包括“°”符号, 就写作 $25^\circ\text{C} = 298^\circ\text{K}$];

e ——2.718, 自然对数的底。

25°C 时 RT 值约为 0.592 kcal/mol (2.48 kJ/mol)。

上式说明如果 ΔG° 是负值(释放能量), 则反应是有利的 ($K_{eq} > 1$)。如果 ΔG° 是正值(需要提供能量), 则反应不容易进行。这些预测与我们由经验得出的反应应该由高能态向低能态进行的结果相符, 即向净的自由能减少的方向进行。

【题解 4-1】 计算甲烷氯化反应的 ΔG° 值。

解

$$\Delta G^\circ = -2.303RT(\lg K_{eq})$$

氯化反应的 K_{eq} 为 1.1×10^{19} , $\lg K_{eq} = 19.04$

在低温下, 焓项 (ΔH) 通常比熵项 ($-T\Delta S$) 大得多, 所以有时熵项可以忽略不计。

4-5A 焓

焓变 (ΔH°) 即反应热——在反应过程中放出或吸收的热量, 常以 kcal/mol 或 kJ/mol 表示。焓变是产物和反应物中化学键相对强度的量度。反应趋于向生成有最低焓 (具有最强的化学键) 产物的方向进行。

如果反应是弱键断裂, 强键形成, 伴随有热量产生, 那么反应就是放热的 (ΔH° 为负值)。在放热反应中, 焓项对 ΔG° 有一个有利的负值贡献。如果强键断裂, 弱键形成, 在反应中就会消耗能量, 焓项对 ΔG° 有一个不利的正值贡献。

甲烷氯化反应的 ΔH° 值约为 -25.0 kcal/mol (-104.5 kJ/mol)。这是一个强烈的放热反应, 焓的减少是反应的驱动力。

4-5B 熵

熵常被描述为混乱度或自由度。反应趋于向生成有最大熵产物的方向进行。注意自由能表达式中熵项的负号。如果熵变 (ΔS°) 是正值, 表示产物比反应物有较大的自由度, 对 ΔG° 有一个有利的贡献。

在很多情况下, 焓变较熵变大得多, 焓项在 ΔG° 等式中占优势, 因此负的 ΔS° 并不意味着不利于反应的 ΔG° 。强键的形成 (焓变) 常是构成反应驱动力的重要部分。

在甲烷的氯化反应中, ΔS° 值为 $+2.9 \text{ eu}$ [熵的单位或者是 $\text{cal}/(\text{K} \cdot \text{mol})$]。在自由能中的 $-T\Delta S^\circ$ 项为:

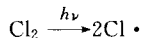
$$\begin{aligned} -T\Delta S^\circ &= -298\text{K} \times 2.9 \text{ cal}/(\text{K} \cdot \text{mol}) = -860 \text{ cal/mol} \\ &= -0.86 \text{ kcal/mol} (-3.6 \text{ kJ/mol}) \end{aligned}$$

则 $\Delta G^\circ = -25.9 \text{ cal/mol}$ 被分为焓项和熵项:

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= \Delta H - T\Delta S^\circ = -25.0 \text{ cal/mol} - 0.86 \text{ cal/mol} \\ &= -25.9 \text{ cal/mol} (-108.2 \text{ kJ/mol}) \end{aligned}$$

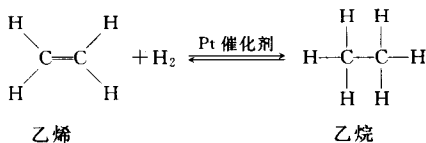
焓变是氯化驱动力中影响最大的因子。在大部分有机反应中也都是如此, 熵项与焓项相比常是较小的。当我们讨论涉及键的断裂和形成的反应时, 在假设 $\Delta G^\circ \cong \Delta H^\circ$ 的条件下, 我们常应用焓变 (ΔH°) 的值。作这种近似时必须小心, 因为有些反应的焓变较小而熵变较大。

【题解 4-2】 推测 Cl_2 裂解的 ΔS° 值是正值 (有利) 还是负值 (不利)。熵项对该反应的 ΔG° 值符号有什么影响?



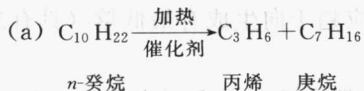
解 两个孤立的氯原子比一个氯分子有更大的自由度。因此, 熵变为正值。然而 $T\Delta S^\circ$ 的正值 (有利) 比较大的 ΔH° 的负值 (不利) 小。氯分子比两个氯原子稳定得多, 表明正的焓项起支配作用。

【思考题 4-7】 当乙烯与氢在铂催化剂存在下混合, 氢与双键加成生成乙烷。室温下, 反应能够进行到底。推测这个反应的 ΔH° 和 ΔS° 的符号。根据键和自由度解释这些符号。

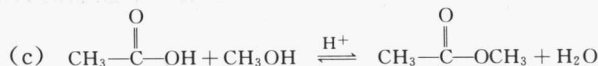
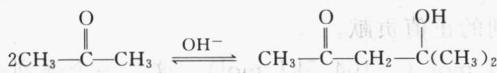


解题提示 一般来说, 两个较小的分子(或片段, 如自由基)的运动自由度比大分子大(熵较大)。

[思考题 4-8] 判断下列反应的 ΔS 是正值、负值或无法推测。



(b) 双丙酮醇的形成:



4-6 键的解离能

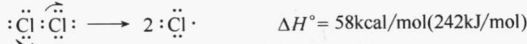
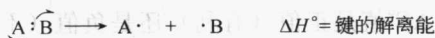
我们把已知量的甲烷和氯放入弹式量热计中用热金属丝引发反应。利用量热计中温度的上升计算反应热的精确值 ΔH° 。通过测量显示每摩尔甲烷转化为氯甲烷放出 25kcal (105kJ) 热量(放热)。因此, 反应的 ΔH° 是负值, 反应热为:

$$\Delta H^\circ = -25\text{kcal/mol} \quad (105\text{kJ/mol})$$

在大多数情况下, 我们希望推测一个特定的反应是吸热还是放热反应, 不需要实际测量反应热。可以通过补充和减去在键断裂和形成时包含的能量计算反应热的近似值。要进行计算, 需要知道受影响的键的能量。

键的解离能 (BDE) 是使某特定键发生均裂所需要的能量, 即发生均裂时成键的两个电子平均分布到每个成键原子上。相反, 键的异裂则是键断裂时成键的两个电子分布到一个原子上。

均裂(生成自由基)



异裂(生成离子)



均裂(自由基裂解)形成自由基, 异裂(离子型裂解)形成离子。异裂(离子型)的焓主要取决于溶剂溶剂化离子的能力。因为均裂能量并不随溶剂种类的变化或有无溶剂而有较大变动, 因此常用其定义键的解离能。注意常用弯箭头表示离子解离过程中电子对的运动, 弯的半箭头表示均裂过程中单个电子的分离。

键形成时释放能量, 而键裂解时要消耗能量。因此, 键的解离能经常是正的(吸热)。

反应的总焓变是断裂的键的解离能的总和减去形成的键的解离能的总和。

$$\Delta H^\circ = \sum(\text{断裂旧键的解离能}) - \sum(\text{形成新键的解离能})$$

通过研究很多不同反应的反应热，化学家们得出了可靠的键解离能表。表 4-2 给出了在各种分子中键均裂的键解离能。

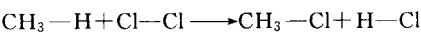
表 4-2 键均裂的键解离能

A : B → A · + · B					
键	键解离能		键	键解离能	
	/(kcal/mol)	/(kJ/mol)		/(kcal/mol)	/(kJ/mol)
H—X 键和 X—X 键			CH ₃ CH ₂ CH ₂ —Cl	81	339
H—H	104	435	CH ₃ CH ₂ CH ₂ —Br	68	285
D—D	106	444	CH ₃ CH ₂ CH ₂ —I	53	222
F—F	38	159	CH ₃ CH ₂ CH ₂ —OH	91	381
Cl—Cl	58	242	仲碳的化学键		
Br—Br	46	192	(CH ₃) ₂ CH—H	95	397
I—I	36	151	(CH ₃) ₂ CH—F	106	444
H—F	136	569	(CH ₃) ₂ CH—Cl	80	335
H—Cl	103	431	(CH ₃) ₂ CH—Br	68	285
H—Br	88	368	(CH ₃) ₂ CH—I	53	222
H—I	71	297	(CH ₃) ₂ CH—OH	91	381
HO—H	119	498	叔碳的化学键		
HO—OH	51	213	(CH ₃) ₃ C—H	91	381
甲基化学键			(CH ₃) ₃ C—F	106	444
CH ₃ —H	104	435	(CH ₃) ₃ C—Cl	79	331
CH ₃ —F	109	456	(CH ₃) ₃ C—Br	65	272
CH ₃ —Cl	84	351	(CH ₃) ₃ C—I	50	209
CH ₃ —Br	70	293	(CH ₃) ₃ C—OH	91	381
CH ₃ —I	56	234	其他 C—H 键		
CH ₃ —OH	91	381	PhCH ₂ —H(苄基)	85	356
伯碳的化学键			CH ₂ =CHCH ₂ —H(烯丙基)	87	364
CH ₃ CH ₂ —H	98	410	CH ₂ =CH—H(乙烯基)	108	452
CH ₃ CH ₂ —F	107	448	Ph—H(芳基)	110	460
CH ₃ CH ₂ —Cl	81	339	C—C 键		
CH ₃ CH ₂ —Br	68	285	CH ₃ —CH ₃	88	368
CH ₃ CH ₂ —I	53	222	CH ₃ CH ₂ —CH ₃	85	356
CH ₃ CH ₂ —OH	91	381	CH ₃ CH ₂ —CH ₂ CH ₃	82	343
CH ₃ CH ₂ CH ₂ —H	98	410	(CH ₃) ₂ CH—CH ₃	84	351
CH ₃ CH ₂ CH ₂ —F	107	448	(CH ₃) ₃ C—CH ₃	81	339

4-7 氯化反应中的焓变

我们可以利用表 4-2 的值预测甲烷氯化的反应热。这个反应包括了 CH₃—H 键和 Cl—Cl 键的断裂（正值）和 CH₃—Cl 及 H—Cl 键的形成（负值）。

总反应

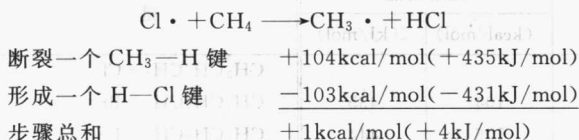


键断裂	ΔH° (每摩尔)	键形成	ΔH° (每摩尔)
Cl—Cl	+58kcal(242kJ)	H—Cl	-103kcal(431kJ)
CH ₃ —H	+104kcal(435kJ)	CH ₃ —Cl	-84kcal(351kJ)
总计	+162kcal(677kJ)	总计	-187kcal(782kJ)

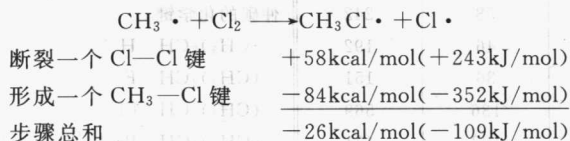
$$\Delta H^\circ = +162\text{kcal} + (-187)\text{kcal} = -25\text{kcal/mol} (-105\text{kJ/mol})$$

键的解离能也可以提供每一步的反应热。

第一增长步骤



第二增长步骤

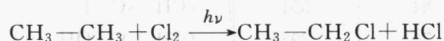


$$\text{总计} = +1\text{kcal/mol} + (-26\text{kcal/mol}) = -25\text{kcal/mol} (-105\text{kJ/mol})$$

每一个增长步骤的 ΔH° 的总和就是反应的总焓变。起始步骤 $\text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{Cl} \cdot$ 没有被加进去，因为它在每个产物分子形成过程中不是必需的。氯分子的第一步裂解只是链反应的开始，这一步产生了成百上千个氯甲烷分子。

[思考题 4-9]

(a) 写出乙烷的自由基氯化反应的机理。

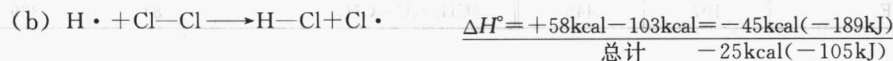


(b) 计算该反应每一步的 ΔH° 。

(c) 计算该反应的 ΔH° 总值。

解题提示 键的解离能是表示键断裂的，键断裂要消耗能量。在计算 ΔH° 的过程中，用正的 BDE 值表示键的断裂，负值表示键的形成。

其他可能机理 已经用到的机理不是惟一能解释甲烷和氯反应的。我们知道起始步骤必定是 Cl_2 分子的分裂，但是其他的增长步骤也能形成正确的产物：

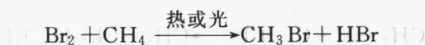


$$\text{总计} \quad -25\text{kcal} (-105\text{kJ})$$

这种机理似乎是合理的，但是步骤 (a) 吸热 20kcal/mol (84kJ/mol)。而前面的机理的能量较低。当氯原子和甲烷分子碰撞时，它就不会反应得到氯甲烷和氢原子 ($\Delta H^\circ = +20\text{kcal} = +84\text{kJ}$)，而是得到 HCl 和甲基 ($\Delta H^\circ = +1\text{kcal} = +4\text{kJ}$)，即正确机理的第一增长步骤。

[思考题 4-10]

(a) 应用表 4-2 中的键的解离能，计算甲烷自由基溴化反应每一步的反应热。



(b) 计算总反应热。

4-8 动力学和速率方程

动力学是研究反应速率的。反应进行的快慢和反应平衡状态同样重要。因为从热力学角度考虑对反应是有利的（负的 ΔG° ）并不意味着反应实际上一定会发生。例如，汽油和氧气混合，如果没有电火花或催化剂，反应就不会发生。同样，如果在阴冷的条件下，甲烷和氯混合也不会发生反应。

反应速率是产物生成的速率或反应物消耗的速率。我们可以通过测量产物浓度随时间的增加量或反应物浓度随时间的减少量确定反应速率。

反应速率是由反应物浓度决定的。浓度越大，反应物碰撞次数越多，反应的机会就越大。速率方程（有时称做速率规律）是反应物浓度和观察到的反应速率之间的关系式，每个反应都有它自己的速率方程，是通过改变反应物浓度和测量速率变化的实验确定的。例如，考察一个一般反应：



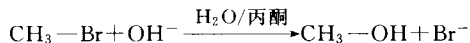
反应速率常与反应物浓度（ $[A]$ 和 $[B]$ ）的幂（ a 和 b ）成比例。我们可以用一个普通的速率表达式表示这种关系：

$$\text{速率} = K_r [A]^a [B]^b$$

式中， K_r 是速率常数；幂的值（ a 和 b ）必须由实验确定。我们不能由反应的化学计量学猜测或计算速率方程。速率方程是由反应机理和机理中每步的速率决定的。

在一般的速率方程中，幂 a 被称做与反应物A相关的反应级数， b 是与反应物B相关的反应级数。幂的和（ $a+b$ ）被称做反应的总级数。

下面的反应有一个简单的速率方程：

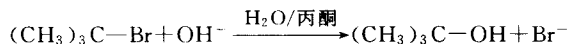


实验表明溴甲烷的浓度（ $[\text{CH}_3\text{Br}]$ ）加倍，反应速率也会加倍。氢氧离子的浓度加倍，速率也加倍。由此可知，速率与 $[\text{CH}_3\text{Br}]$ 和 $[\text{OH}^-]$ 成比例，所以速率方程如下式：

$$\text{速率} = K_r [\text{CH}_3\text{Br}] [\text{OH}^-]$$

速率方程对两种试剂的级数都是一级，因为它与其浓度的一次方成比例。速率方程的总级数为二级，因为速率方程中浓度幂的和为2；即一级+一级=二级。

同类型的反应不一定有相同形式的速率方程。例如，下面类似的反应有不同的动力学级数：



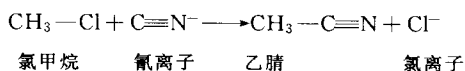
叔丁基溴的浓度（ $[(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Br}]$ ）加倍，引起速率加倍，但是氢氧离子的浓度 $[\text{OH}^-]$ 加倍，对这个特殊的反应速率没有影响。速率方程为：

$$\text{速率} = K_r [(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Br}] [\text{OH}^-]^0$$

这个反应对于叔丁基溴是一级反应，对于氢氧离子是零级（与 $[\text{OH}^-]$ 的零次幂成比例）。总级数为一。

要记住最重要的事实是反应速率方程必须由实验确定。我们不能由反应的化学计量式预测速率方程的形式。要通过实验确定速率方程，然后应用此公式设计合理的机理。

【题解 4-3】 氯甲烷与稀的氰化钠根据下列反应式反应：



当氯甲烷的浓度加倍时，速率加倍。当氰离子浓度为原来的三倍时，速率为原来的三倍。

- (a) 氯甲烷的动力学级数是多少？
- (b) 氰离子的动力学级数是多少？
- (c) 动力学总级数是多少？
- (d) 写出这个反应的速率方程。

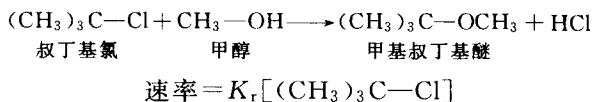
解 (a) 当 $[\text{CH}_3\text{Cl}]$ 加倍时，速率加倍，是一次幂的二倍。反应对于氯甲烷为一级。

(b) 当 $[\text{CN}^-]$ 是三倍时，速率为三倍，是一次幂的三倍。反应对于氰离子为一级。

(c) 一级加一级的和为二级。

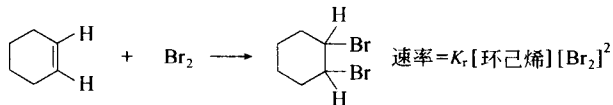
(d) 速率 $= K_r [\text{CH}_3\text{Cl}] [\text{CN}^-]$

【思考题 4-11】 我们发现叔丁基氯和甲醇的反应遵循以下的速率方程：



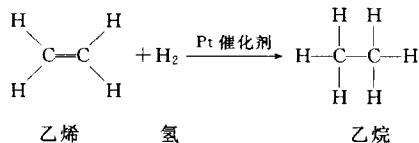
- (a) 对于叔丁基氯，动力学级数是多少？
- (b) 对于甲醇，动力学级数是多少？
- (c) 动力学总级数是多少？

【思考题 4-12】 在特定条件下，环己烯的溴化遵循一个有趣的速率规律：



- (a) 对于环己烯，动力学级数是多少？
- (b) 对于溴，动力学级数是多少？
- (c) 动力学总级数是多少？

【思考题 4-13】 当一小片铂加进乙烯和氢的混合物中时，发生下列反应：



氢的浓度加倍对反应速率没有影响。乙烯的浓度加倍对反应速率也没有影响。

- (a) 对于乙烯的动力学级数是多少？氢呢？总级数是多少？
- (b) 写出与一般反应不同的速率方程。
- (c) 解释这个奇特的速率方程，指出是什么因素加速了反应的进行。

4-9 活化能和温度对速率的影响

每个反应都有其自己特有的速率常数 K_r 。它的值由反应条件决定，特别是温度。温度

的影响由阿累尼乌斯公式表达。

$$K_r = Ae^{-E_a/(RT)}$$

式中 A ——常数（频率因素）；

E_a ——活化能；

R ——气体常数， $1.987\text{cal}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ [$8.314\text{J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$]；

T ——热力学温度，K。

活化能 (E_a) 是分子碰撞时为克服电子云之间的排斥而需要的最小动能。指数项 $e^{-E_a/(RT)}$ 对应于碰撞分数，碰撞过程中粒子必须具备最低能量 E_a 才能反应。我们可以通过测量不同温度的 K_r 值，然后带进阿累尼乌斯公式计算出反应的 E_a 。

频率因子 A 与碰撞频率和具有合适方向的能导致反应发生的碰撞的分数有关，在大多数情况下，只有少部分有足够速度和合适方向的分子间碰撞才能发生反应，多数碰撞没有足够的动能或方向不合适，分子只是做简单的无效碰撞。

阿累尼乌斯方程意味着反应速率取决于具有最小动能 E_a 的分子的数目。图 4-2 表明，气体样品的动能分布取决于温度，曲线 1 表示室温下分子的能量分布，虚线表示克服 110.19kcal (79kJ) 能垒所需的能量。曲线下方至右边每个能垒的区域相对应的是有足够能量克服能垒的分子数。曲线 2 说明了在 100°C 时能量分布是如何移动的。 100°C 时有更多的分子有足够的能量能克服能垒，特别是 19kcal/mol 的能垒。

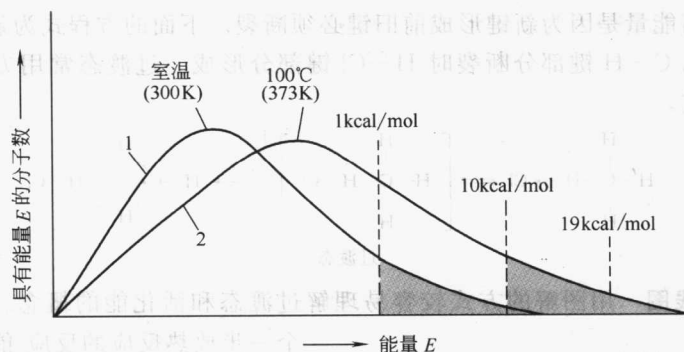


图 4-2 具有给定活化能的分子数随活化能的增加而减少；

在高温下（曲线 2），很多碰撞具备所需的能量

随着温度的升高，较大部分的分子碰撞有足够的能量发生反应，反应速率也随之增加。表 4-3 通过相对速率常数 k_{rel} 的值说明反应速率取决于反应温度， k_{rel} 只是一个经验式 $e^{-E_a/(RT)}$ ，适用于一些 E_a 的代表值和一些合适的温度。代表性的活化能约为 $10 \sim 15\text{kcal/mol}$ ($40 \sim 60\text{kJ/mol}$)，反应温度增加 10°C 左右，如从 27°C （室温）到 37°C （人体温度），反应速率约增加 2 倍。

表 4-3 速率随温度的变化

E_a (每摩尔)	$k_{\text{rel}} = e^{-E_a/(RT)} / \times 10^{-9}$		
	27°C (300K)	37°C (310K)	100°C (373K)
5kcal (21kJ)	240000	320000	1200000
10kcal (42kJ)	58	99	1500
15kcal (63kJ)	0.014	0.031	1.9
20kcal (84kJ)	0.000033	0.000098	0.0023

因为相对速率常数 k_{rel} 随着温度上升增加很快, 升高温度应该是节约时间、使反应快速进行的较好途径。

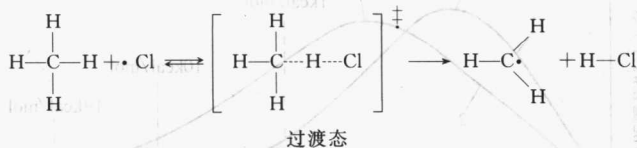
升高温度能使所有的反应速度加快, 包括所有不希望的副反应。我们尝试寻找一个温度, 能让目标反应以合理的速度进行, 而不发生使人难以接受的副反应。

4-10 过渡态

活化能 E_a 表示反应物和过渡态之间的能量差, 过渡态就是引发反应的分子碰撞过程中的能量最高状态。实际上, 活化能就是发生反应所必须克服的能垒。 E_a 通常是正值, 它的数值取决于过渡态的相对能量。过渡态这个词意味着其构型是反应物和产物之间的过渡, 所以分子可能变成产物也可能回到反应物。

与反应物和产物不同的是, 过渡态是不稳定的, 因此不能被分离出来。它不是中间体, 因为中间体即使存在时间很短, 也是一种可以存在一定时间的物种。中间体至少有一定的稳定性, 但是过渡态是由一种中间体向另一种中间体转变途径中的过渡。过渡态常用双剑号上标表示, 如自由能变、焓变、达到过渡态所包含的熵变表示为 ΔG^\ddagger 、 ΔH^\ddagger 、 S^\ddagger 。 ΔG^\ddagger 与 E_a 相似, 符号 ΔG^\ddagger 常用以表示活化能。

过渡态具有高能量是因为新键形成前旧键必须断裂。下面的方程式为氯自由基和甲烷的反应。过渡态显示 C—H 键部分断裂时 H—Cl 键部分形成。过渡态常用方括号括着, 以强调它们的瞬时性质。



反应-能量曲线图 用图解的方式较容易理解过渡态和活化能的概念。图 4-3 表示了一个

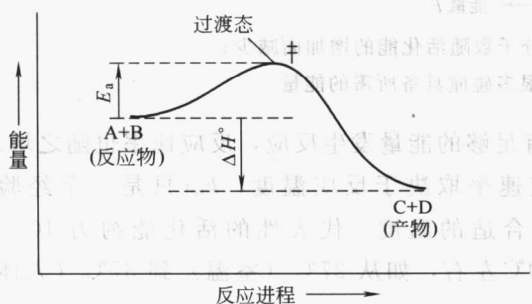


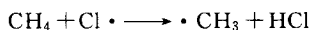
图 4-3 一步放热反应的反应-能量曲线, 反应物靠左侧, 产物靠右侧; 垂直轴表示势能; 过渡态在曲线图的最高点, 活化能是反应物和过渡态之间的能量差

一个一步放热反应的反应-能量曲线。能量图的垂直轴表示反应中包含的所有物种的总势能, 水平轴被称为反应坐标。反应坐标象征反应的进程, 从左边的反应物到右边的产物。过渡态位于曲线图的最高点, 活化能是反应物和过渡态之间的能量差。反应热 (ΔH°) 是反应物和产物之间的能量差。

图 4-3 中, 如果在反应中加入催化剂, 将产生较低能量的过渡态, 因此降低活化能。但催化剂的加入没有改变反应物和产物的能量, 不会影响到反应热。

酶可以作为生物催化剂。可以在不改变反应物 (底物) 和产物能量的情况下加速反应的进行。如果没有酶, 人体细胞中的大部分反应就不能满足维持生命所需要的速率。

【题解 4-4】 观察下列反应：

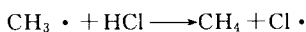


反应的活化能 E_a 为 +4kcal/mol, ΔH° 为 +1kcal/mol, 画出该反应的反应-能量曲线。

解 我们画一张图, 表示产物较反应物能量高 1kcal。能垒的能量较反应物能量高 4kcal。

【思考题 4-14】

(a) 画出下列反应的反应-能量曲线。



(b) 这个逆反应的活化能是多少?

(c) 这个逆反应的反应热 (ΔH°) 为多少?

【思考题 4-15】

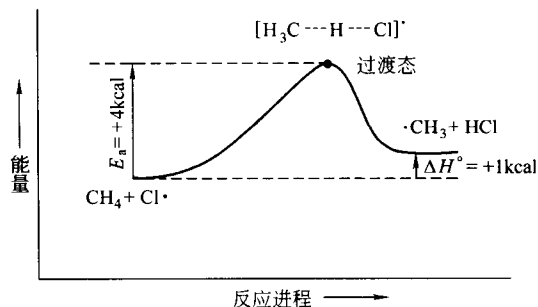
(a) 画出下列反应的反应-能量曲线。



活化能 E_a 为 1kcal/mol, 反应总 ΔH° 为 -26kcal/mol。

(b) 写出逆反应的方程式。

(c) 逆反应的活化能是多少?



4-11 多步反应的速率

很多反应是通过几步和几种中间体的机理进行的。例如, 甲烷和氯的反应是通过两步增长步骤进行的, 增长步骤及反应热和活化能如下所示。图 4-4 中只显示了增长步骤, 因为起始步骤的速率是由能使氯分子裂分的光子量或热控制的。

步骤	ΔH° (每摩尔)	E_a (每摩尔)
$\text{CH}_4 + \text{Cl} \cdot \longrightarrow \cdot \text{CH}_3 + \text{HCl}$	+1kcal (+4kJ)	4kcal (17kJ)
$\text{CH}_3 \cdot + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl} \cdot$	-26kcal (-109kJ)	1kcal (4kJ)

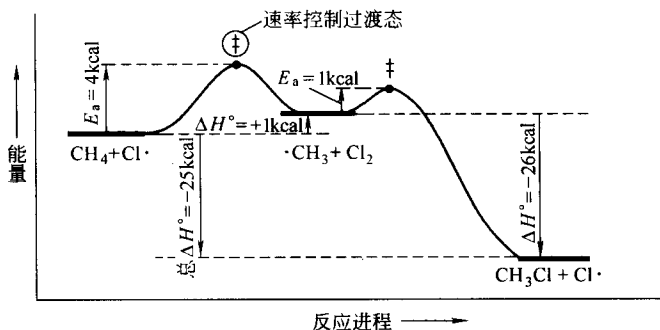


图 4-4 与甲烷氯化反应相关的反应-能量曲线;
过渡态能量最高, 中间体能量最低

在这个反应中, $\text{Cl} \cdot$ 和 $\text{CH}_3 \cdot$ 是反应活性中间体, 与过渡态不同, 只要这些中间体不和其他原子或分子碰撞, 它们就是稳定的。然而, 因为它们 are 自由基, 会很快和其他分子反

应。图 4-4 所示的反应-能量曲线, 包含了氯化反应中的两个增长步骤。能量最大值(高点)是不稳定的过渡态, 能量最小值(低点)是中间体。这个完整的能量曲线提供了很多反应能量的重要信息。

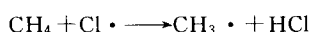
速率控制步骤 在多步反应中, 每步有自己特有的速率。然而, 只有一个总反应速率, 它是受速率控制步骤控制的(也称速率决定步骤)。一般讲, 多步反应的最高能量步骤是“瓶颈”, 它确定了总速率。但怎样能知道哪一步是控制速率步骤呢? 如果有反应-能量曲线图, 这个问题就简单了: 能量曲线的最高点是过渡态, 有最高能量的过渡态是速率控制步骤。

甲烷氯化反应-能量曲线的最高点(图 4-4)是甲烷和氯自由基反应的过渡态。这一步必定是速率控制步骤。如果我们计算这个慢步骤的速率, 它将是总反应的速率。第二步反应是快速反应, 其反应速率与慢步骤产物的生成速率一样快。

4-12 温度对氯化反应的影响

我们将已了解的有关速率的知识应用到甲烷的氯化反应中, 氯化反应的速率控制步骤是氯原子和甲烷发生吸热反应形成甲基自由基和 HCl 分子的步骤。

速率控制步骤



这一步的活化能是 4kcal/mol, 在室温, $e^{-E_a/(RT)}$ 为 1300×10^{-6} 。这个值表示速率很快, 但是可控的。

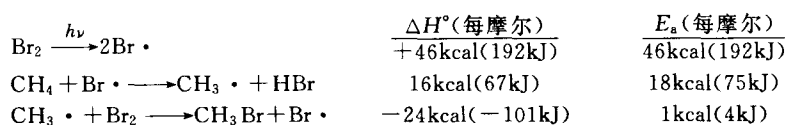
在自由基链反应中, 每一个增长步骤必须快速发生, 否则自由基会进行无产物生成的碰撞而进入终止步骤。我们能通过应用最慢步骤的可测量活化能预测各种氯原子和甲烷反应的快慢:

反 应	E_a (每摩尔)	相对速率 $[e^{-E_a/(RT)}] \times 10^6$	
		27°C (300K)	227°C (500K)
$\text{F} \cdot + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{HF} + \text{CH}_3 \cdot$	1.2kcal(5kJ)	140000	300000
$\text{Cl} \cdot + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{HCl} + \text{CH}_3 \cdot$	4kcal(17kJ)	1300	18000
$\text{Br} \cdot + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{HBr} + \text{CH}_3 \cdot$	18kcal(75kJ)	9×10^{-8}	0.015
$\text{I} \cdot + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{HI} + \text{CH}_3 \cdot$	34kcal(140kJ)	2×10^{-19}	2×10^{-9}

用这些相对速率能对甲烷和氯自由基的反应做出相关的推测。与氟的反应很难控制, 因为其反应速率很快。氯在室温反应较温和, 但如果升高反应温度, 反应就会变得难以控制(500K, 速率相当高)。和溴的反应很慢, 但是加热可以得到可观的速率。碘几乎不反应, 因为它的速率特别慢, 即使在 500K, 速率也很慢。

实验室氯化反应表明, 我们的推测是正确的。事实上, 氟与甲烷的反应是爆炸式的, 氯则以温和的速率反应, 溴和甲烷混合需加热才能反应, 碘几乎不反应。

[思考题 4-16] 甲烷的溴化是通过以下步骤进行的:



- (a) 画出该反应完整的反应-能量曲线。
- (b) 标出速率控制步骤。
- (c) 写出每个过渡态的结构。
- (d) 计算溴化反应的总 ΔH° 。

[思考题 4-17]

- (a) 用表 4-2 中的 BDE 计算甲烷碘化反应中每一步的 ΔH° 值。
- (b) 计算碘化反应的 ΔH° 总值。
- (c) 提出两个理由, 说明为什么碘不能与甲烷顺利地反应。

4-13 高级烷烃的氯化反应

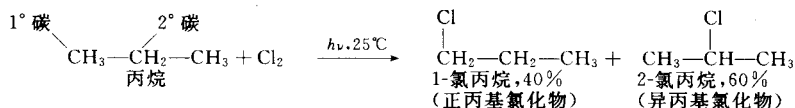
迄今, 我们一直用甲烷作为起始原料来讨论卤化反应。对这种简单的化合物专门研究了反应的热力学和动力学。现在考察“较高级”烷烃的卤化反应, “较高级”烷烃指那些具有较高分子量的烷烃。

4-13A 丙烷的氯化反应: 产物比例

卤化反应是取代反应, 反应中一个氯原子取代了一个氢。



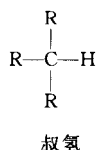
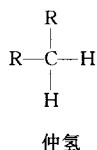
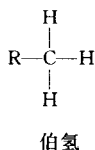
在甲烷中, 所有四个氢原子是一样的, 哪个氢被取代, 反应没有差别。在高级烷烃中, 取代不同的氢原子就生成不同的产物。例如, 在丙烷氯化中, 可能生成两种单氯代(只有一个氯原子)产物。一种是氯原子在伯碳原子上, 另一种是氯原子在仲碳原子上。



产物比例表明氢原子被氯取代不是随意的。丙烷有 6 个伯氢原子(氢与伯碳连接), 只有两个仲氢(连接仲碳), 然而, 主要产物是仲氢的取代产物。我们能通过分离产物的量, 计算每种氢原子的反应活性, 这个量可以通过考察产物中被取代氢原子的数目而确定。

图 4-5 给出了伯、仲、叔氢的概念和它们相对反应活性的计算方法, 氯化产物中, 单取代仲氢的产物占 60%, 单取代伯氢的产物占 40%。我们计算可得, 每个仲氢的反应活性是每个伯氢的 4.5 倍, 为了解释仲氢的反应优先性, 我们必须详细考察反应机理(图 4-6)。

当一个氯原子和丙烷反应时, 夺取一个氢原子可以得到一个一级自由基或一个二级自由基。这一步形成的自由基的结构决定了观察到的产物的结构, 或者是 1-氯丙烷或者是 2-氯丙烷。产物比例表明二级自由基优先形成, 这种二级位置反应优先性是由于二级自由基和其过渡态具有较强的稳定性。



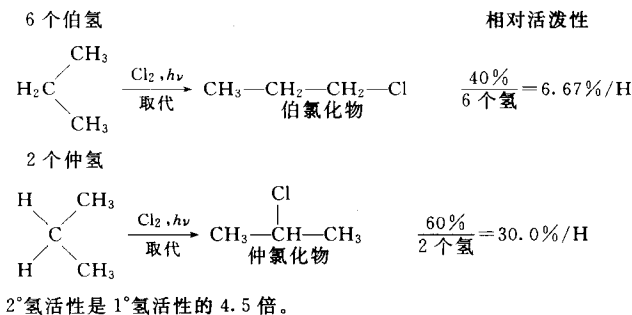
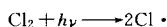
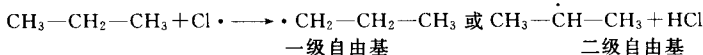


图 4-5 丙烷中有 6 个伯氢原子，只有 2 个仲氢，但是主产物是由仲氢的取代形成的

引发：氯分子的解离



第一增长步骤：夺取伯氢或仲氢



第二增长步骤：和氯反应形成烷基氯化物

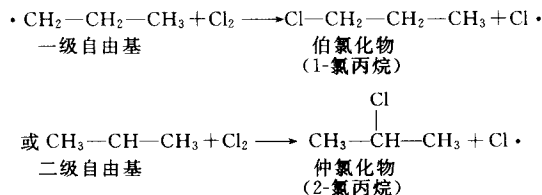


图 4-6 丙烷的自由基氯化反应机理：第一增长步骤可能形成伯自由基或仲自由基；

这个自由基决定了最终产物是伯氟化物还是仲氟化物

【思考题 4-18】 在丙烷氯化反应中，如果所有的氢以相同的速率被取代，那么产物的比例如何？

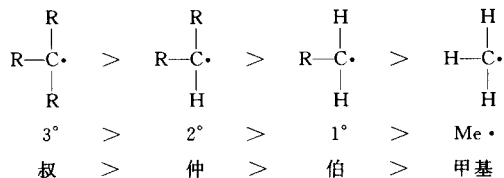
【思考题 4-19】 将下列化合物中的每个氢按伯 (1°)、仲 (2°)、叔 (3°) 分类。

(a) 丁烷 (b) 异丁烷 (c) 2-甲基丁烷 (d) 环己烷 (e) 降冰片烷

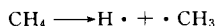
4-13B 自由基的稳定性

图 4-7 表明, 形成自由基所需的能量(键的离解能)是通过断裂氢原子和碳原子间的键获得的。这个能量对于甲基碳是最大的, 它依伯、仲、叔碳的顺序减小。碳原子上取代基越多, 形成自由基所需的能量越少。

由图 4-7 给出的信息我们可以得出结论，取代基越多，自由基越稳定。下面的自由基是按稳定性递减的顺序排列的。

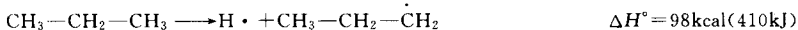


甲基自由基的形成 键的解离能

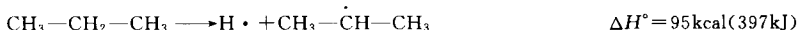


$$\Delta H^\circ = 104 \text{ kcal} (435 \text{ kJ})$$

一级自由基的形成



二级自由基的形成



三级自由基的形成



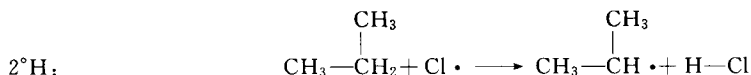
图 4-7 键的解离能表示取代基多的自由基较取代基少的自由基稳定

在丙烷的氯化反应中，常是仲氢原子被取代，因为二级自由基和过渡态的能量较一级自由基和它的过渡态能量低。应用表 4-2 中的键解离能，我们可以计算每个可能反应步骤的 ΔH° ，二级氢的取代放出的热比一级氢取代多 3kcal/mol。



断裂 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{H}$ 键所需能量 +98kcal/mol(+410kJ/mol)

形成 $\text{H}-\text{Cl}$ 键释放的能量 -103kcal/mol(-431kJ/mol)
在一级位置反应的总能量 -5kcal/mol(-21kJ/mol)



断裂 $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{H}$ 键所需能量 +95kcal/mol(+397kJ/mol)

形成 $\text{H}-\text{Cl}$ 键释放的能量 -103kcal/mol(-431kJ/mol)
在二级位置反应的总能量 -8kcal/mol(-34kJ/mol)

这个速率控制第一增长步骤的反应-能量曲线如图 4-8 所示。形成二级自由基的活化能稍低，所以二级自由基的形成较一级自由基快。

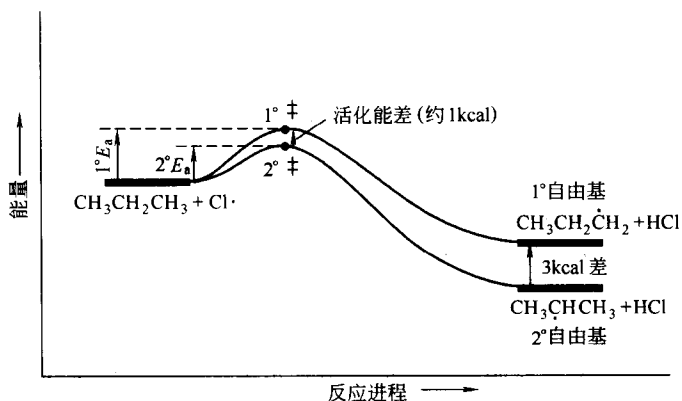
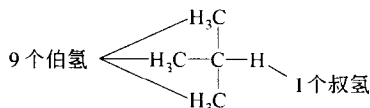


图 4-8 丙烷氯化反应第一增长步骤的反应-能量曲线，
二级自由基形成的活化能比一级自由基形成的活化能低

【题解 4-5】 仲氢原子与 $\text{Cl}\cdot$ 反应较伯氢原子快约 5.5 倍。推测异丁烷氯化产物的比例。

解 在异丁烷中有 9 个伯氢和 1 个叔氢。



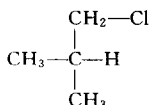
9 个一级氢 \times 反应活性 1.0 = 9.0 反应相对量

1 个三级氢 \times 反应活性 5.5 = 5.5 反应相对量

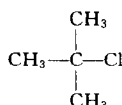
尽管一级氢反应活性较低，但因其数量多，所以，一级产物为主要产物，产物比例为 9.0 : 5.5 或约为 1.6 : 1。

$$\text{伯氢份数} = \frac{9.0}{9.0 + 5.5} = 62\%$$

$$\text{叔氢份数} = \frac{5.5}{9.0 + 5.5} = 38\%$$



主要产物 62%



次要产物 38%

[思考题 4-20] 用表 4-2 中的键解离能计算异丁烷氯化中两种可能的第一增长步骤的反应热，用计算出的数据画出类似图 4-8 的反应-能量曲线，比较两种自由基形成的活化能。

[思考题 4-21] 推测异戊烷（2-甲基丁烷）氯化反应产物的比例。

[思考题 4-22]

(a) 当正庚烷在汽油发动机中燃烧时，燃烧过程发生很快。爆炸震动产生的噪声叫震性。当 2,2,4-三甲基戊烷（异辛烷）燃烧时，燃烧较慢，较易控制，燃烧是一个自由基链反应，它的速度取决于自由基中间体的活泼性。试解释为什么异辛烷引起震动的趋向较正庚烷小？

(b) 烷氧自由基 ($\text{R—O}\cdot$) 一般比烷基 ($\text{R}\cdot$) 稳定。写出烷基自由基（源于燃烧的汽油）夺取叔丁醇 $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ 中氢原子的方程式，解释为什么叔丁醇可以作为汽油抗震添加剂？

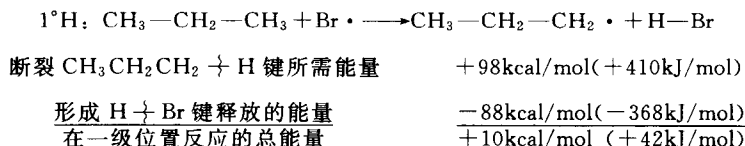
4-13C 丙烷的溴化反应

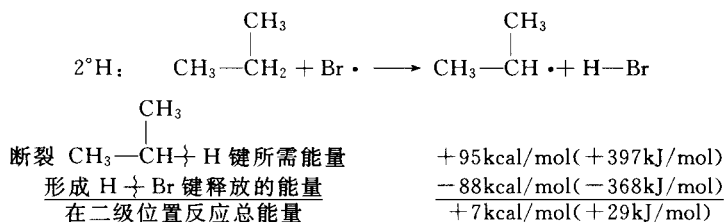
图 4-9 为丙烷与溴的自由基反应。注意这个反应不仅要加热到 125°C 而且要在光照下才能达到满意的速率。二级溴化物（二溴丙烷）产物以 97 : 3 的比例占优势。从这个比例可以计算出每个仲氢的反应性是每个伯氢的 97 倍。

97 : 1 的溴化反应的反应性比例比 45 : 1 的氯化反应的反应性比例大。因此可以说溴化较氯化有较强的选择性，因为主反应的量占较大优势。为了解释这种选择性增强的现象，我们需考虑速率控制步骤的过渡态和活化能。

与氯化相似，溴化的速率控制步骤是第一增长步骤：由溴自由基夺取一个氢原子。两个可能被取代的氢的能量如下所示。与氯化反应的第一增长步骤能量比较一下。

键能参考表 4-2。





氯化 and 溴化反应的能量差是由键 $\text{H}-\text{Cl}$ 和 $\text{H}-\text{Br}$ 的解离能引起的。 $\text{H}-\text{Br}$ 键较弱，由 Br 夺取氢原子是吸热的。这个吸热步骤就是为什么溴化较氯化反应慢的原因，但这仍不能解释溴化反应选择性增强的现象。

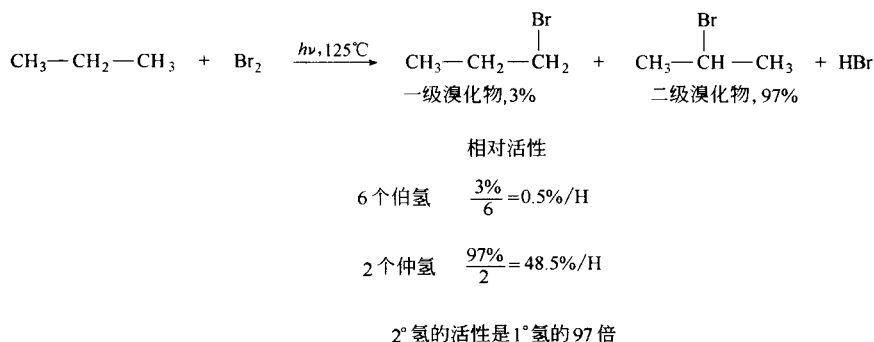


图 4-9 97 : 3 的产物比例说明溴夺取仲氢的速率是夺取伯氢的 97 倍，溴化反应（反应性比例为 97 : 1）的选择性较氯化反应（反应性比例 45 : 1）选择性强

观察一下丙烷溴化中第一增长步骤的反应-能量曲线（图 4-10）。尽管攫取一个伯氢和攫取一个仲氢在 ΔH° 上的差值仍是 3kcal/mol ，但是溴化反应的能量曲线显示夺取伯氢和仲氢的活化能差别较大，这点与氯化反应不同（图 4-8）。

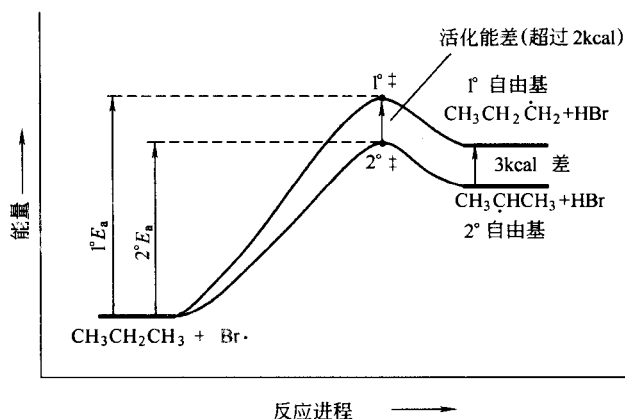


图 4-10 丙烷的溴化反应中第一增长步骤的反应-能量曲线。
过渡态的能量差几乎与产物的能量差一样大

4-14 Hammond 假设

图 4-11 为丙烷溴化和氯化反应的能量图。总之，这些能量曲线解释了溴化反应选择性提高的现象。

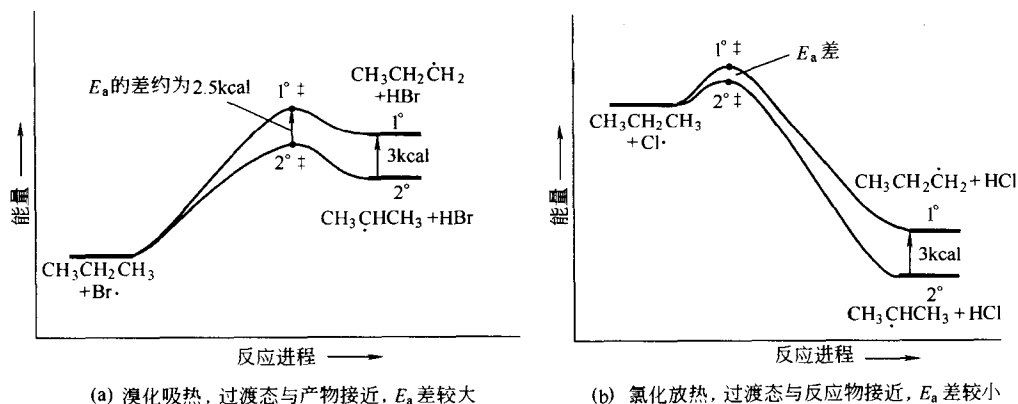


图 4-11 (a) 在吸热的溴化反应中，过渡态在能量和结构上与产物接近（自由基）， 1° 和 2° 活化能差约 2.5kcal (10kJ)，几乎是自由基的整个能量差；
(b) 在放热氯化反应中，过渡态在能量和结构上与反应物接近，氯化反应的活化能差约 1kcal (4kJ)，只有自由基能量差的 1/3

当我们比较了氯化 and 溴化反应的第一增长步骤的反应-能量曲线后可知，有两个重要差别。

1. 在第一增长步骤中，溴化反应是吸热，氯化反应是放热的。
2. 吸热的溴化反应形成 1° 和 2° 自由基过渡态的能量差较放热的氯化反应大。尽管在两个反应中产物的能量差是相同的 (3kcal)。

一般来说，我们会发现其中的一些差别：在吸热反应中，过渡态在能量和结构上与产物接近。在放热反应中，过渡态在能量和结构上与反应物接近。

图 4-12 比较了溴化和氯化反应的过渡态。溴化反应的类产物过渡态的 C—H 键几乎断裂，因此碳原子上有许多自由基特性。这种过渡态的能量反映了大多数自由基产物的能量差异。氯化反应的类反应物的过渡态的 C—H 键刚开始断裂，此时，碳原子上有少量的自由基性质。这种过渡态的能量反映了只有少部分 (1/3) 自由基产物存在能量差。因此，氯化反应的选择性较差。

这些反应是更符合一般规则的例子，该规则称为 Hammond 假设。

Hammond 假设 能量相近的有关物种其结构也相近。过渡态的结构与最接近的稳定物质的结构相似。

这个一般规则告诉我们有关吸热和放热反应过渡态的一些情况。过渡态常在能量图的最高能量点。它的结构或者与反应物相似或者与产物相似，即与其中能量较高的物种相似。在吸热反应中，产物能量较高，因此过渡态与产物类似。在放热反应中，反应物能量较高，过渡态结构与反应物类似。因此 Hammond 假设有助于我们理解为什么放热反应较类似的吸热

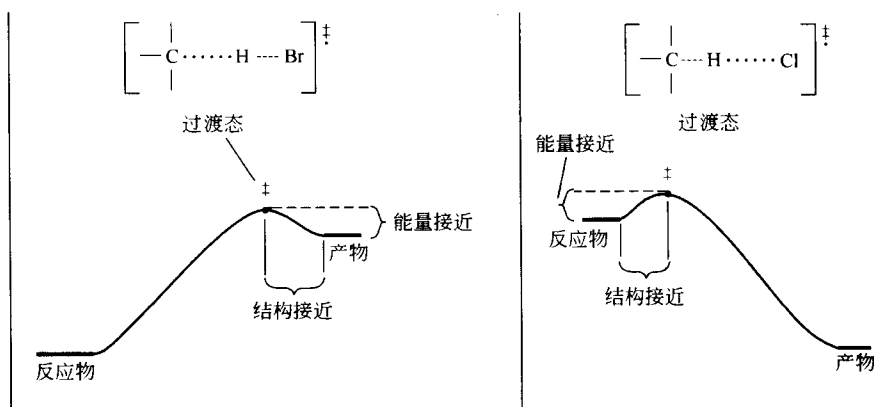


图 4-12 在吸热溴化反应中，过渡态与产物相似（自由基和 HBr）；在放热氯化反应中，在过渡态时自由基刚刚形成，所以过渡态和反应物相似

反应的选择性差。

[思考题 4-23]

(a) 计算由氟自由基取代丙烷中 1°氢和 2°氢的反应热。



(b) 推测自由基氟化反应的选择性是怎样的？

(c) 丙烷的自由基氟化反应产物的分布状态如何？

解题要点

书写反应机理

在整个课程中，我们建议将机理用于解释反应。对于不同类型机理的处理方法，在遇到时再具体讨论。处理各种机理的技巧都汇总在附录中，但是这里我们只考虑本章涉及自由基机理。

自由基反应

通则：自由基反应通常以链反应机理进行，用含易断裂键（如氯、溴或过氧化物）的引发剂引发链反应。在书写机理过程中，要考虑自由基中间体（特别是高度取代或共振稳定的中间体）。注意最稳定的自由基，避开一些高能量的自由基，如氢原子。

1. 写出引发剂中弱键断裂的步骤。

自由基反应通常由起始步骤开始的，在这步中，引发剂进行均裂（自由基）得到两个自由基。

2. 写出引发剂与一种起始原料的反应。

引发剂的一种自由基与一种起始原料反应得到起始原料的自由基形式。引发剂可能夺取一个氢原子，或者与双键加成，取决于生成产物的反应。你可以根据键的解离能，观察有利于能量的反应。

3. 写出起始原料的自由基与另一个起始原料分子的反应。这个反应会形成产物所需的键并且生成一个新的自由基中间体。

检查一下中间体以保证你用了最稳定的自由基中间体。对于一个实际的链反应，不需要新的引发步骤；自由基在每个增长步骤中是可以再生的。

4. 写出终止步骤。

反应以终止步骤结束，这些副反应不是产物形成的机理部分。任何两个自由基反应得到稳定分子的步骤叫终止步骤。自由基与容器碰撞也是如此。

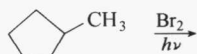
在我们解释这个过程前，先观察几种常见错误。避免这些错误会有助于通过本课程的学习得出正确的机理。

应避免的常见错误如下。

1. 不要用结构简式、锯架式、键线式表示反应位点，应写出影响整个机理的每个碳原子上所有的键和取代基。中间体中的三键碳原子在我们研究的自由基反应中最易形成自由基，如果写的是结构简式或锯架式，你很可能把氢原子画错位置而在错误的碳上显示反应的物种。

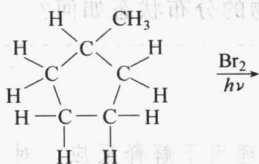
2. 不要同时写一步以上的反应，除非它们真的会马上发生。

例题 写出甲基环戊烷和溴在光照下的反应机理，预测主要产物。



解题提示 自由基溴化反应选择性较高，氯化反应有适度的选择性，而氟化反应几乎没有选择性。

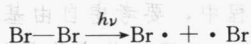
在每个机理问题中，我们首先写出已知的，即显示影响整个机理的每个碳原子上所有的键和取代基。



1. 写出含引发剂弱键裂解的步骤。

假设光照下的溴化是自由基反应。光提供 Br_2 裂解所需的能量。这个均裂产生两个 $\text{Br}\cdot$ 自由基，从而引发链反应。

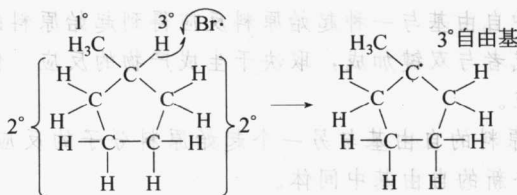
起始步骤



2. 写出引发剂和一种起始原料的反应。

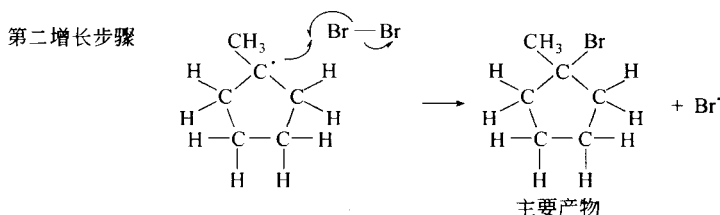
这些引发剂自由基中的一种自由基和甲基环戊烷反应得到甲基环戊烷自由基。正如我们已经知道的，溴或氯自由基能夺取烷烃的氢原子形成烷基自由基。溴自由基的选择性高，并且会形成最稳定的烷基自由基。夺取叔氢原子得到三级自由基。

第一增长步骤



3. 写出起始原料自由基与另一个原料分子反应形成产物所需的化学键，同时产生新的自由基中间体。

烷基自由基和另一个起始原料分子的反应，在另一个增长步骤中，产生一个产物和另一个自由基。烷基自由基和 Br_2 反应得到 1-溴-1-甲基环戊烷（主产物）和另一个自由基，使链增长继续。



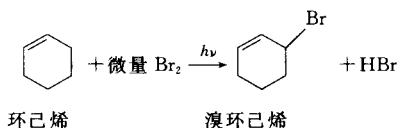
4. 写出终止步骤。

剩下的工作就是添加一些可能的终止步骤，总结上述提出的机理。

像用系统方法练习一样，提出自由基反应机理时，参考上面概括的四步作思考题 4-24。

[思考题 4-24] 在光照下 2,3-二甲基丁烷与溴反应得到高收率的一溴代产物，进一步反应得到二溴产物，预测这些产物的结构，并且写出一溴代产物形成的机理。

[思考题 4-25] 在少量溴存在下，环己烯进行以下光促反应：



- 写出这个反应的机理。
- 写出速率控制过渡态的结构。
- 用 Hammond 假设推测哪种中间体最接近过渡态。
- 解释为什么溴与环己烯的反应比溴与环己烷反应快得多，后者必须加热才能反应。

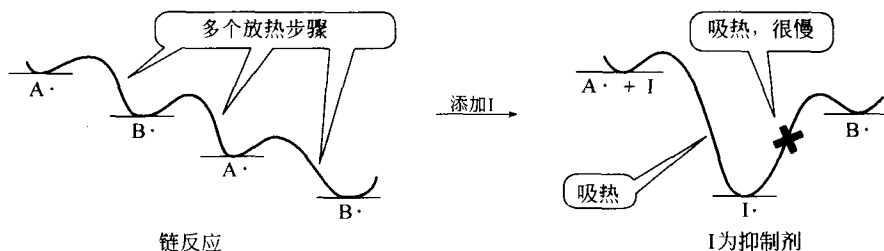
4-15 自由基抑制剂

我们常常想阻止或阻碍自由基反应。例如，空气中氧通过自由基链反应氧化和破坏食物、溶剂和其他很多化合物。化学中间体可能通过自由基链反应分解或聚合。甚至生命系统的细胞被自由基反应破坏，导致衰老、癌症突变或细胞死亡。

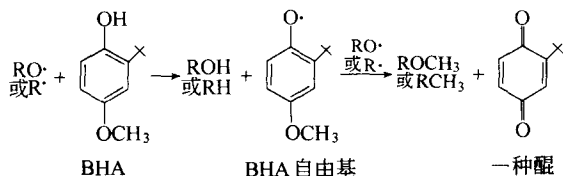
自由基抑制剂常被添加到食物和化学品中防止自由基链反应引起的损害。链反应涉及的每一步都是快速的。所以每个起始步骤引起很多分子反应，就像反应-能量曲线图左侧部分（只显示了自由基）一样。

图中右侧部分表明抑制剂可以通过与自由基中间体的快速反应终止链反应，形成中间体的步骤是强烈放热的，因而是相对稳定的。链中的下一步是吸热的，并且反应很慢。

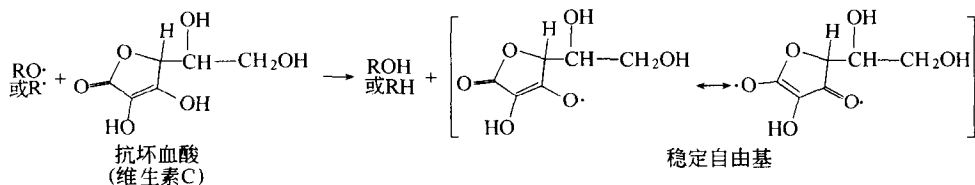
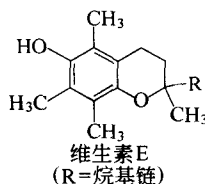
叔丁基羟基茴香醚（BHA）常被用作抗氧剂添加到食物中。它通过与自由基中间体反



应形成相对较稳定的自由基中间体 (BHA 自由基) 终止氧化反应。BHA 自由基可以和第二个自由基反应形成更稳定的醌。醌分子中所有电子都成对, 较稳定。



自由基抑制剂能帮助保护生命系统的细胞。和 BHA 一样, 维生素 E 也是一种酚 (一种有羟基的芳香环), 人们认为它是通过失去 OH 的氢原子与自由基反应。如上面 BHA 所示。抗坏血酸 (维生素 C) 也被认为能保护细胞免受自由基的破坏。可能机理如下:



[思考题 4-26] 写出共振式显示 BHA 自由基是怎样通过自由电子离域在分子中其他原子之上而稳定的。

[思考题 4-27] 写出维生素 E 和含氧自由基 ($\text{RO}\cdot$) 反应得到 ROH 和活性较小的自由基的方程式。

4-16 活性中间体

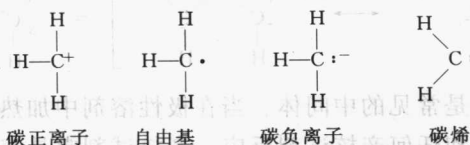
我们研究的自由基是一类活性中间体。活性中间体是寿命短暂的物种。因为它们一旦生成就马上反应而不会以较高浓度存在。多数情况下, 活性中间体是分子片段 (像自由基), 具有化学键数目与平常不同的原子。

与稳定化合物中的碳四键相比, 一些常见反应中间体含有仅带两个或三个键的碳原子。这种物质可以很快与多种化合物反应得到有四价碳原子的较稳定产物。

尽管反应中间体不是稳定产物, 但是它们对于我们研究有机化学是非常重要的。因为大部分反应机理都含有活性中间体。如果你要理解这些机理并且写出你自己的机理, 你就需要知道

活性中间体是怎样形成的,并且要知道它们能进行怎样的反应。在本章中,我们讨论活性中间体的结构和稳定性,在以后章节中,再了解它们的形成和得到稳定化合物的反应途径(方式)。

具有三价(叁键)碳的物种是依据其电荷进行分类的,与非键电子的数目有关。碳正离子没有非键电子,是带正电荷的。自由基带一个非键电子,是中性的。碳负离子有一对非键电子,是带负电荷的。



4-16A 碳正离子

碳正离子(也叫碳鎓离子或碳宾离子)是含有一个正电荷碳原子的物种,带正电荷的碳原子与其他三个原子相连。因为碳正离子没有非键电子,因此其价层只有六个电子。是 sp^2 杂化。具有平面结构,键角为 120° 。如甲基正离子(CH_3^+)是平面的,键角确实为 120° 。未杂化的 p 轨道是空的,并与 $C-H$ 键(图 4-13)平面垂直。 CH_3^+ 的结构与 BH_3 结构相似,这已在第 2 章讨论过。

由于正碳的价层只有六个电子,因此,碳正离子是强亲电试剂(Lewis 酸)。它可以和任何一个亲核试剂反应。碳正离子在很多反应中被作为中间体考虑。其中一些我们会在第 6 章遇到。

像自由基一样,碳正离子都是缺电子物种,它们的价电子少于 8 个。像自由基一样,碳正离子通过烷基取代达到自身的稳定。烷基以两种方式稳定缺电子碳正离子:(1)通过诱导效应;(2)通过填充轨道与空轨道的部分重叠。诱导效应是通过分子的 σ 键提供电子密度,带正电的碳原子吸引与其成键的烷基的电子密度。

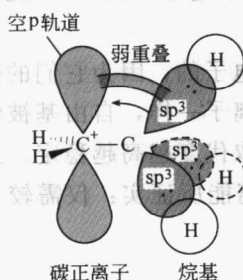


图 4-14 碳正离子通过邻近烷基上的填充轨道和碳正离子的空 p 轨道重叠而达到稳定; σ 键和 p 轨道的重叠称为超共轭效应

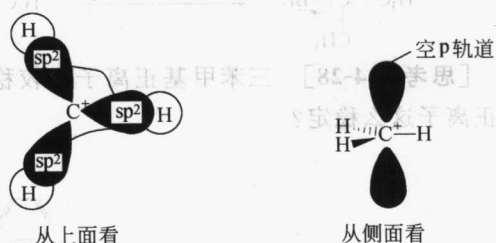
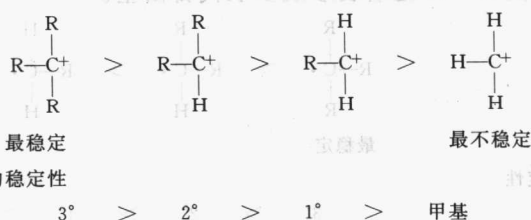


图 4-13 甲基正离子与 BH_3 结构相似;碳原子通过它的 sp^2 杂化轨道与氢的 s 轨道重叠形成 σ 键与三个氢原子相连,一个空 p 轨道与三个 $C-H$ 键构成的平面垂直

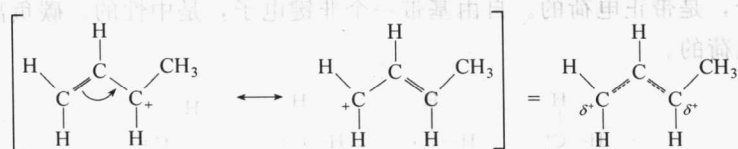
烷基自由基也有充满的 sp^3 轨道,它可以和带正电的碳原子的空轨道重叠,进一步稳定碳正离子(图 4-14)。即使相连的烷基旋转,其中一个 σ 键也常与碳正离子的空 p 轨道相互交叠。

σ 键中的电子对分布到空 p 轨道内,稳定了缺电子碳原子。这种 σ 键和 p 轨道的重叠形式叫超共轭效应。

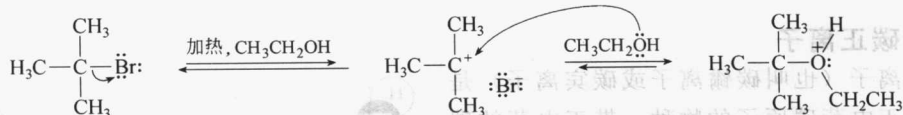
一般来说,碳正离子的取代程度越高,越稳定。



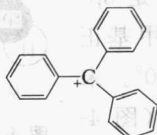
不饱和碳正离子也可以通过共振稳定作用达到稳定。如果一个 π 轨道和碳正离子相邻， π 键的填充 p 轨道就会和碳正离子的空 p 轨道重叠，形成一个离域的离子，正电荷被两个原子分担。共振离域作用在稳定碳正离子方面特别有效。



碳正离子在有机反应中是常见的中间体。当在极性溶剂中加热时，高度取代的卤代烷能离子化。强亲电性正碳离子和任何亲核试剂反应，亲核试剂常是溶剂。



【思考题 4-28】 三苯甲基正离子比较稳定，因此它的盐能保存数月。解释为什么这个碳正离子这么稳定？



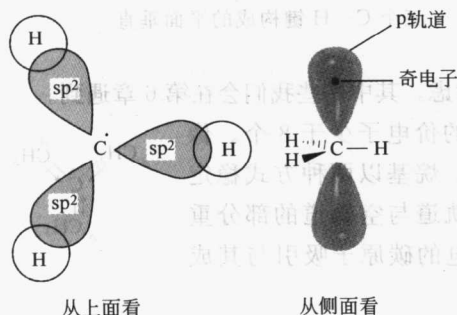
三苯甲基正离子

【思考题 4-29】 按稳定性递减的顺序排列下列碳正离子。将它们以伯、仲、叔分类。

(a) 异戊基正离子 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{—CH}_2^+$

(b) 3-甲基-2-丁基正离子 $\text{CH}_3\text{—CH}^+\text{—CH}(\text{CH}_3)_2$

(c) 2-甲基-2-丁基正离子 $\text{CH}_3\text{—C}^+(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$



从上面看

从侧面看

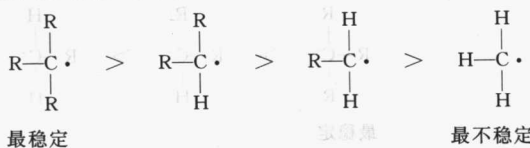
图 4-15 甲基自由基的结构与甲基正离子相似 (图 4-13)，不同的是多了一个电子；奇电子在与三个 C—H 键平面垂直的空 p 轨道中

4-16B 自由基

像碳正离子一样，自由基是 sp^2 杂化的平面结构。然而，与碳正离子不同，自由基与 C—H 键平面垂直的轨道不是空的，它有一个电子。图 4-15 说明了甲基自由基的结构。

自由基和碳正离子都是缺电子的，因为它们的碳原子周围不足八隅体。像碳正离子一样，自由基被烷基的供电子效应稳定，自由基取代度越高越稳定。这种效应通过图 4-7 显示的键解离能所证实：仅需较少的

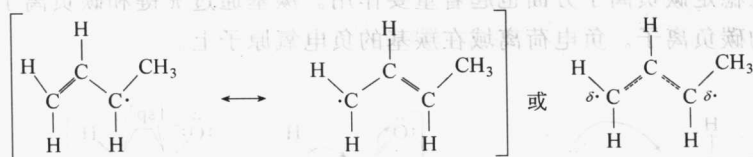
能量就能使 C—H 键断裂形成多取代自由基。



自由基稳定性



像碳正离子一样, 自由基可通过共振稳定。自由基与 π 键的 p 轨道重叠, 使奇电子在两个碳原子上面离域。共振离域在稳定自由基方面特别有效。



[思考题 4-30] 按稳定性递减的顺序排列下列自由基, 将它们以伯、仲、叔分类。

(a) 异戊基自由基 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{—}\dot{\text{C}}\text{H}_2$

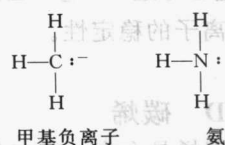
(b) 3-甲基-2-丁基自由基 $\text{CH}_3\text{—}\dot{\text{C}}\text{H—CH}(\text{CH}_3)_2$

(c) 2-甲基-2-丁基自由基 $\text{CH}_3\text{—}\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$

维生素 B_{12} 是饮食所必需的主要成分, 缺乏维生素 B_{12} 会导致贫血症和神经损害。维生素辅助两种不同酶的生成和甲基自由基的稳定。这些甲基自由基被用于重要细胞成分的合成。

4-16C 碳负离子

碳负离子是带负电荷的三价碳原子。碳原子周围有 8 个电子 (三根键和一对孤对电子), 所以它不是缺电子的; 准确地说, 它是富电子的强亲核试剂 (Lewis 碱)。碳负离子结构与氨相同。比较一下甲基负离子和氨的结构:



简单的碳负离子的杂化和键角也和氨相似。碳原子是 sp^3 杂化的四面体结构, 四面体的一个位置被未共享的孤对电子占据。图 4-16 比较了氨和甲基负离子的轨道结构和几何学。

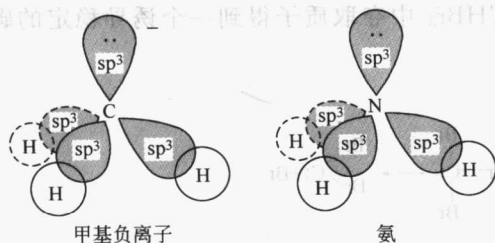
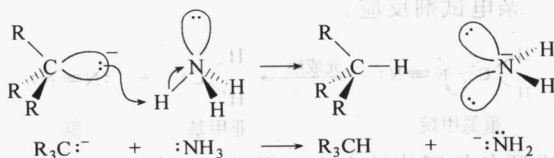


图 4-16 甲基负离子和氨都有一个 sp^3 杂化的中心原子, 一个非键电子对占据四面体中的一个位置

像氨一样, 碳负离子有亲核性和碱性, 然而, 碳负离子的碳原子上有一负电荷, 使它比氨有较强的碱性和亲核性。例如碳负离子有足够的碱性, 可以从氨中夺取一个质子。

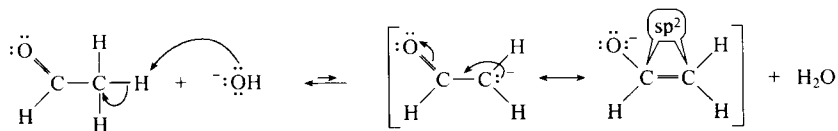
碳负离子的稳定顺序表明: 碳负离子的电子密度越高越不稳定。烷基和其他供电子基团减弱了碳负离子的稳定性。碳负离子的稳定性顺序与碳正离子和自由基相反。



碳负离子的稳定性



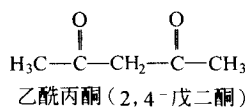
在有机反应里作为中间体出现的碳负离子，常与能使它稳定的基团相连。碳负离子能被诱导效应或共振现象稳定。例如，卤原子是吸电子，能通过电子密度的吸引诱导效应稳定碳负离子。共振在稳定碳负离子方面也起着重要作用。羰基通过 π 键和碳负离子的非键电子重叠，稳定相邻的碳负离子。负电荷离域在羰基的负电氧原子上。



共振稳定的碳负离子

这种共振稳定碳负离子可能是一个 sp^2 杂化和平面结构才使负电荷有效离域在氧上 (2-6 节)。共振稳定的碳负离子是我们在有机反应中遇到的常见类型。

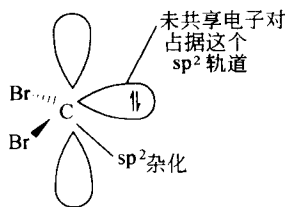
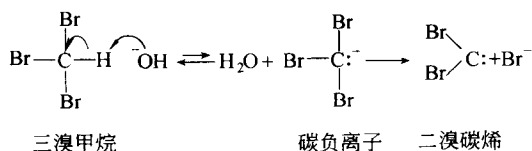
【思考题 4-31】乙酰丙酮 (2,4-戊二酮) 与 NaOH 反应得到水和碳负离子的钠盐。写出碳负离子完整的结构式。用共振式说明碳负离子的稳定性。



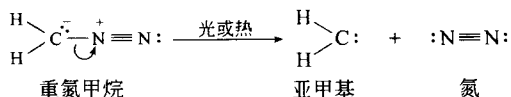
【思考题 4-32】乙腈 ($\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$) 能被很强的碱脱去质子，写出共振式，说明得到的碳负离子的稳定性。

4-16D 碳烯

碳烯是含有一个二价碳原子的非荷电活性中间体。最简单的碳烯化学式： $:\text{CH}_2$ 称为亚甲基，正如 $-\text{CH}_2-$ 基在分子里被称为亚甲基基团一样。产生碳烯的途径之一是先形成碳负离子然后除去一个卤离子。例如，强碱可以从 CHBr_3 中夺取质子得到一个诱导稳定的碳负离子。这个碳负离子消除溴离子得到二溴碳烯。



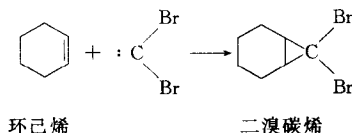
二溴碳烯的电子结构如左图所示。碳原子价层只有六个电子，是 sp^2 杂化。具有三角形的几何构型。未共享电子对占据一个 sp^2 杂化轨道。一个空 p 轨道伸展在原子平面的上下方。碳烯有一对孤对电子和一个空 p 轨道，因此它既可作为亲核试剂，也可作为亲电试剂反应。



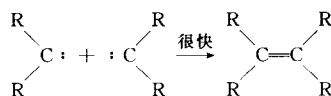
重氮甲烷在加热或光照条件下能够产生亚甲基。重氮甲烷分子裂裂形成稳定的氮分子和很活泼的碳烯。

碳烯的最常见合成反应是碳烯与双键加成合成环丙烷环。例如，二溴碳烯与环己烯加成

得到有趣的双环化合物。

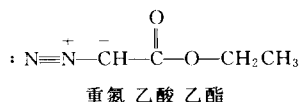


碳烯从来没有被分离出来或没有制备出高浓度的碳烯，因为当两个碳烯碰撞时，它们很快二聚形成烯烃。



碳烯和类碳烯试剂 (carbenoids) 对于合成其他化合物和研究反应机理都是很有用的。碳烯中间体是在它的目标化合物存在条件下产生的，所以能立即反应，碳烯浓度常常很低。应用碳烯的反应在第8章讨论。

【思考题 4-33】 在强热条件下，重氮乙酸乙酯分解生成氮气和碳烯。写出碳烯的 Lewis 结构。



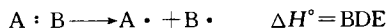
小结 活性中间体

	结构	稳定性	性质
碳正离子	—C^+	$3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > +\text{CH}_3$	亲电性强酸
自由基	$\text{—C}\cdot$	$3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \cdot\text{CH}_3$	缺电子
碳负离子	—C^-	$^-:\text{CH}_3 > 1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$	亲核性强碱
碳烯	>C:		既有亲核性，又有亲电性

第4章术语表

活化能 (E_a) 反应物和过渡态的能量差；反应物要发生反应所必须具备的最小能量。

键的解离能 (BDE) 使特定的化学键均裂得到自由基所需的能量。



碳负离子 只有叁键的负电碳原子，具有强亲核性。该碳原子有一对非键电子。

碳烯 只有两个键与一个非荷电碳原子相连的高活性物种。最简单的碳烯是亚甲基： CH_2 。

碳正离子 (碳鎓离子, carbenium ion) 只有三个键的正电碳原子,是具有强亲电性的物种。

催化剂 提高反应速率 (通过降低 E_a) 且在反应中不被消耗的物质。

链反应 一步反应产生活性中间体,第二步产生下一步所需中间体的多步反应。

引发步骤 链反应中的起始步骤,在这一步先形成活性中间体。

增长步骤 链反应中反复形成产物的步骤。增长步骤的加和得到净反应。

终止步骤 活性中间体被消耗而不会再产生的步骤。

焓 (热焓 H) 系统热量的量度。反应中吸收或释放的热叫反应热 ΔH° 。焓的减少 ($-\Delta H^\circ$) 对反应有利。

吸热 消耗热量 (ΔH° 是正值)。

放热 释放热量 (ΔH° 是负值)。

熵 (S) 运动的混乱度或自由度的量度。熵的增加 (ΔS 是正值) 有利于反应。

平衡 系统不再发生变化的状态;正向反应速率与逆向反应速率相等。

平衡常数 平衡状态产物和反应物相对量的定量计算。对于反应:



平衡常数为:

$$K_{eq} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

自由能 (吉布斯自由能变 G) 所写反应进行倾向的量度。自由能的减少 ($-\Delta G$) 对反应有利。

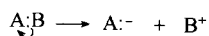
自由能变定义为: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

标准吉布斯自由能变 ($-\Delta G^\circ$) 反应物和产物在标准状态 (在最稳定态的纯物质) 25°C 和 101325Pa (1atm) 下相对应的自由能变。 ΔG° 和 K_{eq} 的关系如下:

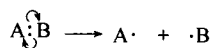
$$K_{eq} = e^{-\Delta G^\circ / (RT)}$$

Hammond 假设 能量相近的物种 (反应-能量曲线上) 结构也相似。在放热反应中,过渡态的能量和结构与反应物相近。在吸热反应中,过渡态的能量和结构与产物相近。

异裂 (离子性裂解) 键的裂解方式是成键电子分布在一个成键原子上。异裂生成两个离子。



均裂 (自由基裂解) 键的裂解方式是成键电子平均分布在两个成键原子上。均裂产生两个自由基。



诱导效应 沿着 σ 键传递的电子密度的给予 (或吸引) 作用。

中间体 在反应中形成而且在下一步反应前能存在有限时间的分子或分子碎片。中间体在反应-能量曲线图中对应的能量相对较小 (谷点)。

活性中间体 由于反应速率与生成速率一样快而不能以高浓度存在的短寿命物种。

动力学 研究反应速率。

机理 显示由反应物到产物形成过程中, 键的断裂和键形成顺序的途径。机理包括所有中间体的结构, 并用箭头表示电子的运动。

势能图 见反应-能量曲线。

基(自由基) 一种高活性物种, 其中的一个原子有奇电子。最常见的自由基是含有三根键和一个“奇”(未成对)电子的碳原子的物种。

自由基抑制剂 添加到反应中能阻碍自由基链反应增长的化合物。在大部分情况下, 抑制剂反应生成过于稳定的自由基而阻碍链增长。

反应速率 在单位时间内产物的生成量或反应物的消耗量。

速率方程(速率规律) 反应物浓度和观察到的反应速率之间的关系式。反应 $A+B \longrightarrow C+D$ 的一般速率规律为:

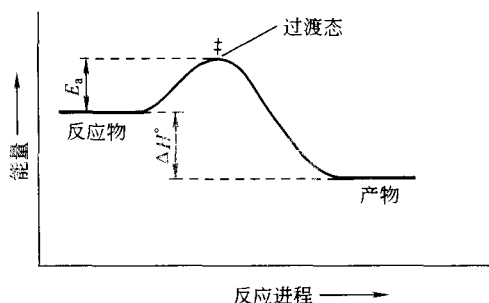
$$\text{速率} = K_r [A]^a [B]^b$$

动力学级数 速率方程中浓度项的幂。速率方程上方对于 $[A]$ 是 a 级, 对于 $[B]$ 是 b 级, 总级数是 $(a+b)$ 。

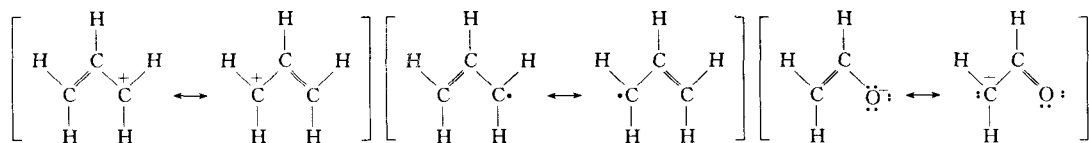
速率常数 速率方程中的常数 K_r 。

速率控制步骤(决速步骤) 多步顺序的反应中最慢的步骤。一般速率控制步骤是有最高能量过渡态的步骤。

反应-能量曲线(势能图) 反应物转化为产物时的势能变化曲线。垂直轴是势能(常是自由能, 有时是焓)。水平轴是反应进程, 即反应进展的量度。



共振稳定性 π 键系统中由离域电子引起的稳定作用。正离子、自由基和负离子常常通过共振离域作用而稳定。



共振稳定的正离子、自由基和负离子

取代反应 一个原子取代另一个原子的反应, 经常是碳原子上的取代。

热力学 研究伴随化学转化的能量变化。热力学一般与系统的平衡有关。

过渡态(活性复合物) 反应物和产物之间的最高能量状态。在反应-能量曲线图上的相

对最大值（顶点）。

第4章基本解题技巧

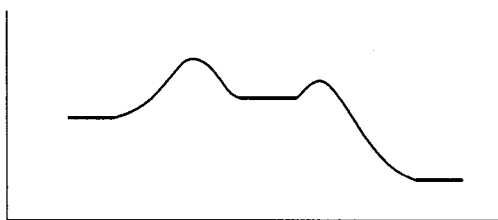
1. 解释烷烃自由基卤化反应的机理和热力学。
2. 根据卤化反应的选择性，推测烷烃卤化反应的产物。
3. 由平衡常数计算自由能变。
4. 由键的离解能计算焓变。
5. 确定反应级数，根据速率方程，写出合理机理。
6. 应用能量曲线图讨论过渡态、活化能、中间体和多步反应的速率控制步骤。
7. 用 Hammond 假设推测过渡态与反应物相似还是与产物类似。
8. 描绘碳正离子、碳负离子、自由基和碳烯的结构及使它们能稳定的结构特征。解释哪些是亲电试剂，哪些是亲核试剂。

思考题

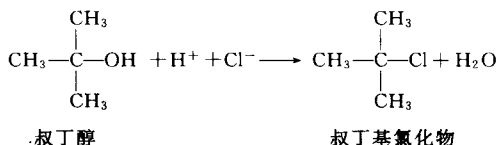
4-34 解释下列术语并举例。

- | | | |
|------------|----------------|-----------|
| (a) 均裂 | (b) 异裂 | (c) 自由基 |
| (d) 碳正离子 | (e) 碳负离子 | (f) 碳烯 |
| (g) 碳鎓离子 | (h) 中间体 | (i) 催化剂 |
| (j) 过渡态 | (k) 速率方程 | (l) 平衡常数 |
| (m) 速率常数 | (n) 反应机理 | (o) 链反应 |
| (p) 取代反应 | (q) 活化能 | (r) 键的解离能 |
| (s) 速率控制步骤 | (t) Hammond 假设 | (u) 共振稳定 |

4-35 观察下面的反应-能量曲线。



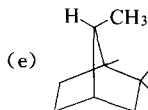
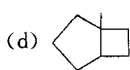
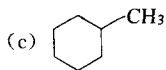
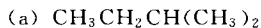
- (a) 标注反应物和产物。标注第一步和第二步的活化能。
 - (b) 总反应是吸热还是放热？ ΔH° 的符号是什么？
 - (c) 曲线中与中间体对应的点是哪一点？哪一点与过渡态相对应？
 - (d) 标注速率控制步骤的过渡态。其结构与反应物、产物还是与中间体相似？
- 4-36 画出一放热反应的反应-能量曲线图形。标注代表反应物、产物、过渡态、活化能和反应热部分。
- 4-37 画出第二步是速率控制步骤的两步吸热反应的反应-能量曲线。
- 4-38 将叔丁醇用浓 HCl 处理得到叔丁基氯化物。



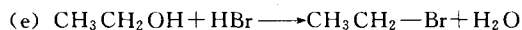
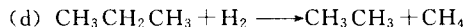
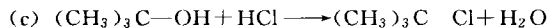
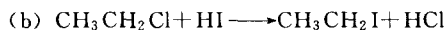
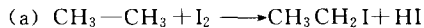
当 H^+ 浓度加倍时，反应速率加倍。当叔丁醇浓度增至三倍时，反应速率也增至三倍。然而，当氯离

子浓度增至四倍时，反应速率不变。写出该反应的速率方程。

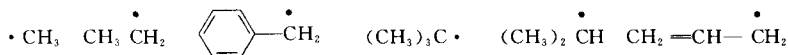
4-39 将下列化合物中的每个氢用伯(1°)、仲(2°)、叔(3°)标注。



4-40 用键的解离能(表 4-2) 计算下列反应的 ΔH° 值。



4-41 用表 4-2 中的数据将下列自由基按稳定性减小的顺序排列。



4-42 对于下列烷烃，

(1) 写出所有一氯代衍生物。

(2) 确定自由基氯化是否是制备这些一氯代衍生物中的好方法。

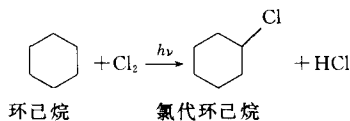
(a) 环戊烷

(b) 甲基环戊烷

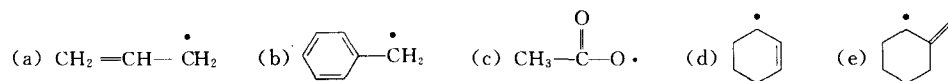
(c) 2,3-二甲基丁烷

(d) 2,2,3,3-四甲基丁烷

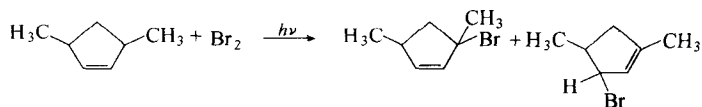
4-43 写出光引发环己烷和氯反应得到氯代环己烷的机理。标注引发和增长步骤。



4-44 写出下列自由基的重要共振结构。



*4-45 在少量溴存在下，观察到以下光促反应。



(a) 写出该反应机理。并用机理解释两种产物的形成(提示：注意在两种产物中失去的是哪个 H 原子)。

(b) 为什么在起始原料中只有这个氢原子优先于其他的氢原子被取代？

4-46 对下列各化合物，推测自由基溴化的主要产物。溴化是高选择性的，只生成最稳定的自由基。

(a) 环己烷

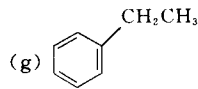
(b) 甲基环戊烷

(c) 2,2,3-三甲基丁烷

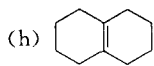
(d) 萘烷

(e) 3-甲基辛烷

(f) 己烷



乙基苯



2 种产物

4-47 1mol 甲烷和 1mol 氯混合然后用光照射混合物，发生了氯化反应。发现产物含有二氯甲烷、三氯甲烷和四氯甲烷。

(a) 解释由化学计量的反应物混合物是怎样得到混合产物的，并写出氯甲烷形成这些化合物的机理。

(b) 怎样设计反应使甲烷转化为较好产率的 CH_3Cl ? 甲烷转化为 CCl_4 呢?

4-48 戊烷的氯化反应得到三种一氯代产物的混合物。

(a) 写出它们的结构。

(b) 推测形成这些一氯代产物的比例, 要记得氯原子取代仲氢的速率是取代伯氢原子的 4.5 倍。

4-49 (a) 写出甲烷氯化中第二增长步骤过渡态的结构。



注意说明过渡态是与反应物相似还是与产物相似, 两个部分成键的键哪个较强。

(b) 重复甲烷溴化反应的第二增长步骤。

4-50 因为过氧化物中的氧-氧键均裂很容易, 所以常在自由基反应中作为引发剂。例如, 过氧化氢中的 $\text{O}-\text{O}$ 氧键的键解离能 ($\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$) 仅为 51kcal/mol (213kJ/mol)。写出过氧化氢引发环戊烷和氯反应的机理。

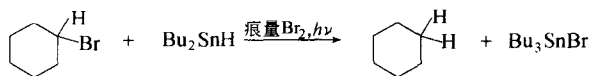
4-51 二氯甲烷用强 NaOH 处理, 产生反应性类似碳烯的中间体。写出这个活性中间体的结构和形成机理。

*4-52 当乙烯在热量计中与 H_2 和 Pt 催化剂反应, 反应热为 -32.7kcal/mol (-137kJ/mol), 反应能够进行到底。当反应在 1400K 发生时, 在平衡状态, $K_{\text{eq}}=1$ 。比较该反应的 ΔS 值。

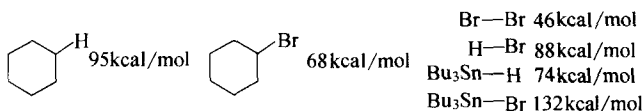


4-53 当少量碘加入氯和甲烷的混合物中, 会抑制氯化反应的发生。因此, 碘是该反应的自由基抑制剂。计算碘和甲烷氯化反应中存在的物种反应的 ΔH° 值, 用此值解释为什么碘能抑制该反应 ($\text{I}-\text{Cl}$ 的键解离能为 50kcal/mol)。

*4-54 三丁基锡化氢 (Bu_3SnH) 常用于合成中还原卤代烃, 用氢取代卤原子。自由基引发剂能促进该反应, 而自由基抑制剂则能减慢或终止该反应。用下面例子写出反应机理。



下列的键解离能数据会对你解题有所帮助:

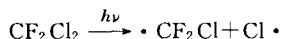


(a) 写出引发和增长步骤, 解释该反应。

(b) 计算你写出步骤的 ΔH° 值并说明它们的热力学可行性。

(提示: Br_2 是痕量的, 光在这里只作为引发剂, 产生 $\text{Br}\cdot$ 自由基。然后决定起始原料中的哪个氢原子最容易被 $\text{Br}\cdot$ 自由基夺取, 从而完成引发步骤。请判断完成反应时能量上有利的链增长步骤)。

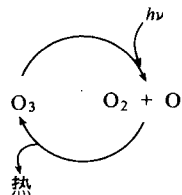
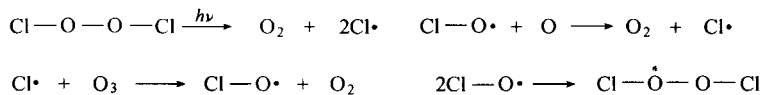
*4-55 地球的同温层含有低浓度的臭氧 (O_3), 这种条件有益于人类健康, 因为臭氧能吸收大部分用右侧圆圈表示的有害紫外线 (UV) 照射: 氟氯烃制冷剂, 如氟里昂 $12^{(\text{R})}$ (CF_2Cl_2) 在较低的大气层中是稳定的, 但是在同温层, 它们能吸收高能量 UV 照射产生氯自由基。



少量氯自由基的存在能明显降低臭氧的浓度。我们知道下列反应是放热的 (除了一个反应需要光以外) 且速率常数较高。

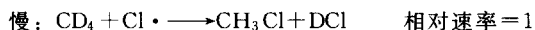
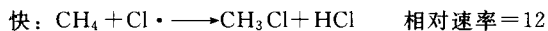
写出两个机理解释少量氯自由基是怎样破坏大量臭氧分子的。当氯原子浓度很小时, 哪个机理是最可能的?

*4-56 氘 (D) 是质量数为 2 的氢的同位素, 核内有一个质子和一个中子。氘的化学性质和氢几乎一样, 除了 $\text{C}-\text{D}$ 键比 $\text{C}-\text{H}$ 键稍强 1.2kcal/mol (5.0kJ/mol) 以外。如果速率控制步骤是 $\text{C}-\text{D}$ (相对于 $\text{C}-$



H 键) 断裂, 那么反应速率就比较慢。

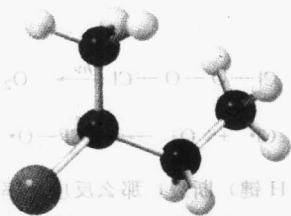
这种效应叫动力学同位素效应, 在甲烷氯化反应中可以明显看到。甲烷自由基氯化的速率是四氘代甲烷 (CD_4) 的 12 倍。



- (a) 写出每个反应的速率控制步骤, 说明在该步中连接氢的键或氘的键是怎样断裂的。
- (b) 氘代乙烷 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{D}$) 的单氯化反应生成含 93% $\text{C}_2\text{H}_4\text{DCl}$ 和 7% $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ 的混合物。计算乙烷氯化反应中夺取每个氢和氘的相对速率。
- (c) 思考甲烷氯化 and 乙烷氯化反应的热力学。用 Hommond 假设解释为什么其中一个反应的同位素效应比另一个大得多。

第5章

立体化学

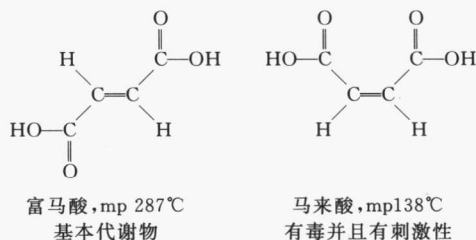


5-1 导言

立体化学研究分子的三维结构。不利用立体化学,人们就不能深刻理解有机化学、生物化学或生物学。生物体系有敏锐的选择性,它们常常能通过分子间立体化学的细微差别来识别不同的分子。我们在2-8节已经知道异构体分为两大类:构造异构体和立体异构体。

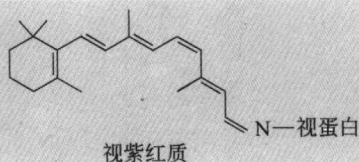
构造异构体(结构异构体)是分子中原子的连接顺序不同。立体异构体是指分子中原子的连接顺序相同,但是分子中原子的空间取向不同。

空间取向不同看起来似乎不太重要,但是立体异构体常在物理、化学和生物学性质方面有显著差别。例如,丁烯二酸的顺式和反式异构体,是立体异构体的特殊类型,称之为顺反异构体(或几何异构体)。两种化合物的分子式都是 $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$,但是其原子的空间排列方式是不同的。顺式异构体叫马来酸,反式异构体叫富马酸。富马酸是植物和动物体中的基本代谢中间体。但是马来酸是有毒的,对组织具有刺激作用。



立体化学的发现是结构有机化学理论方面最重要的突破之一。立体化学解释了存在各种类型异构体的原因,促使化学家提出了碳原子的四面体结构。在本章中,我们通过研究分子的三维结构来理解分子间的立体化学关系。比较一下立体异构体的各种形式,研究辨别立体异构体的方法。在以后的章节中,将看到立体化学在有机化合物的性质和反应中起到的重要作用。

视紫红质是一种在眼睛中发现的视觉(可见)色素,人之所以能在夜间看见东西,就是因为当光线照射到眼睛的时候,视紫红质中的双键由顺式转变为反式异构体,然后经神经脉冲传送到大脑,这样才能看到光源。



5-2 手性

你的左、右手的区别在哪里？它们看起来很相似，但是左手手套对右手不合适。双脚也遵循同样的规则。它们看起来几乎是一样的，但是左脚的鞋子很难穿到右脚上。你的两只手或两只脚的关系是呈镜像但不能重合的（不同的）。具有左手和右手形式的物质是手性的（*chiral*，音韵与“螺旋”相同）。希腊词语是“手”的意思。

我们也可以通过观察镜像（图 5-1）了解物体是否呈手性。各种宏观物体都有镜像（吸血鬼可能例外），但是手性物体的镜像和原物体不同。如椅子、匙和一杯水与镜子里的镜像看起来完全一样，这类物质称为非手性。意思是“不是手性”。手与镜子中的镜像看起来是有区别的。如果原来的手是右手，在镜子里看好像是左手。

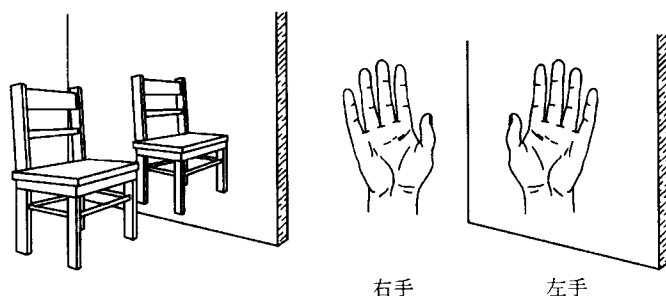


图 5-1 用镜子测试手性；如果镜像与原物不同，那么物体就是手性的

除了鞋和手套，我们每天会遇到很多其他的手性物体（图 5-2）。英国轿车和美国轿车有什么不同？英国轿车的方向盘在右边，美国轿车的方向盘在左边。大致而言，英国和美国轿车是不能重合的镜像。大部分螺丝具有右手螺纹，顺时针旋紧。惯用右手的螺丝的镜像像是惯用左手的螺丝，是反时针旋紧。我们惯用左手的人容易了解剪刀是手性的。大部分剪刀是适用于右手的。如果你用左手使用剪刀，就非常困难。一个惯用左手的人就必须去货物齐全的商店找一副惯用左手的剪刀，即“标准的”适用于右手的剪刀的镜像。

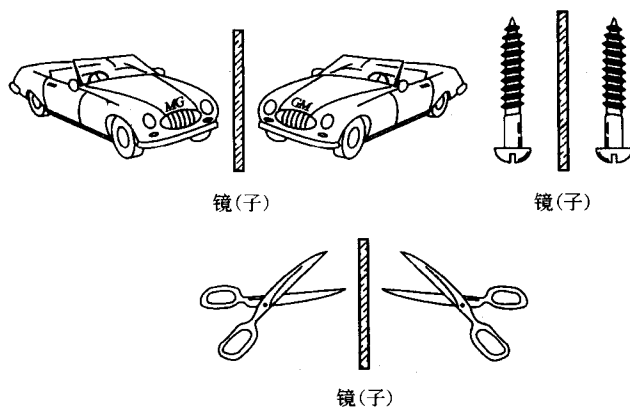
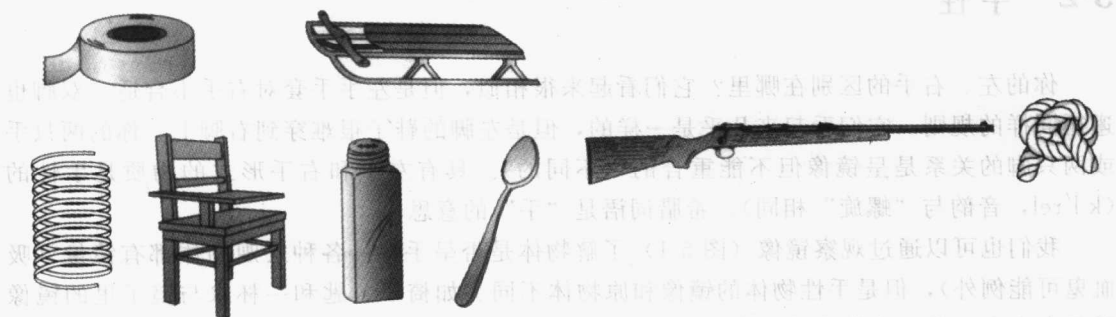


图 5-2 常见的手性物体；很多物体采用“惯用左手”和“惯用右手”的说法

【思考题 5-1】 确定下列物体是手性还是非手性的。



5-2A 有机分子中的手性和对映异构

像其他物体一样，分子也是手性或非手性的。如考察两个 1,2-二氯环戊烷的几何异构体（图 5-3）。顺式体是非手性的，因为它的镜像与原分子是重合的。如果把一个分子放在

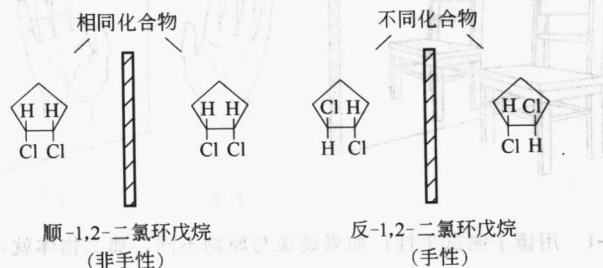


图 5-3 1,2-二氯环戊烷的立体异构体；顺式异构体没有对映异构体，是非手性的；反式异构体是手性的，它以两种不能重合的对映异构形式之一存在

另一个分子上面，而且一个分子中的三维位置与另一个分子的相同原子相符，两个分子就是重合的。为了画出分子的镜像，可以简单画出左和右相对的结构，上下和前后方向不变。这两个镜像结构是相同的（可以重合的），因此顺-1,2-二氯环戊烷是非手性的。

反-1,2-二氯环戊烷的镜像与原分子是不同的（不能重合的）。这是两个不同的化合物，我们希望发现反-1,2-二氯环戊烷的两个镜像异构体。应用这些异构体的模型，亲自验证一下，不管你怎样转动、翻转，它们都有差别。互为镜像但不重合的分子称为对映异构体。一个手性化合物常常有一个对映体（互为镜像但不重合）。非手性化合物的镜像常常和原分子是一样的。让我们回顾一下这些词的定义。

对映异构体：镜像异构体；互为镜像但不重合的一对化合物。

手性（“手的”）：与它的镜像不同；有一个对映异构体。

非手性（“非手的”）：与它的镜像相同；没有手性。

任何手性化合物一定有一个对映异构体。非手性化合物不可能有对映异构体。

解题提示 立体化学对许多同学来说是一个困难的论题。你可以借助模型理解结构之间的关系。一旦你对处理这些三维关系有了经验，可以不使用模型，就能（或许不能）想像出其三维结构。

【思考题 5-2】 制作每个化合物的模型并画出它们的三维结构。然后画出原结构的镜

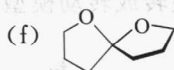
像，并且确定原结构与镜像是否是相同的化合物，标出每个手性或非手性结构，并标明对映异构体。

(a) 顺-1,2-二甲基环丁烷

(b) 反-1,2-二甲基环丁烷

(c) 顺或反-1,3-二甲基环丁烷

(d) 2-溴丁烷



5-2B 不对称碳原子、手性中心和立构中心

图 5-4 中 2-溴丁烷的三维图形表明 2-溴丁烷与其镜像不能重合。这个简单分子是手性的，有两个明显的对映异构体。是什么因素导致分子呈现手性？使分子呈现手性的最常见特征（不是惟一的）是碳原子与四个不同的基团相连。这种碳原子称为不对称碳原子或手性碳原子，常用 * 表示^①。2-溴丁烷的 2 位碳原子上连有一个氢原子、一个溴原子、一个甲基和一个乙基。它是一个不对称碳原子、它是使 2-溴丁烷呈现手性的原因。

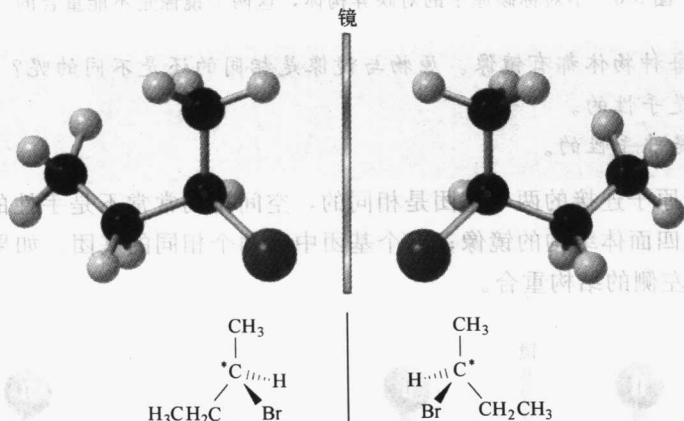


图 5-4 2-溴丁烷因为有一个不对称碳原子（手性碳原子），所以是手性的，用一个 * 表示

不对称碳原子是手性中心的最常见例子，IUPAC 的定义是指一个与一系列以一定空间次序相连且与其镜像不能重合的原子。属于大基团的手性中心称为立构中心。立构中心（或

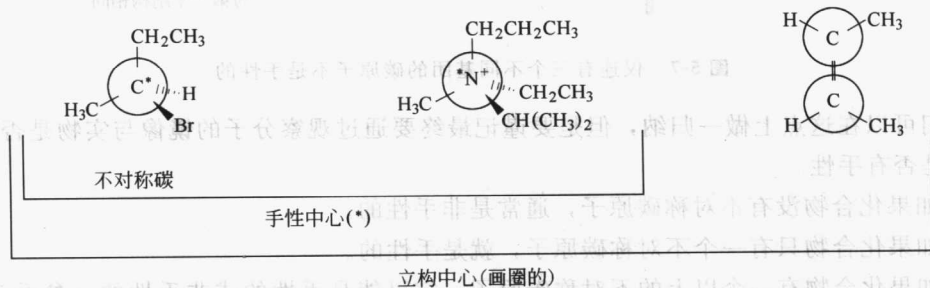


图 5-5 不对称碳原子是不对称中心的例子，也是立构中心的例子

^① 所谓立构中心（立构原子）没有一致的定义。原（Mislow）定义如上所述。有些资料将其简单定义是不对称碳（手性碳）或手性中心的同义词。

立构原子)是任一原子,与这种原子连接的两个基团互相交换可以得到一个立体异构体的原子。* 不对称碳原子和顺反异构体中的双键碳原子是立体中心的最常见类型。图 5-5 对这些定义做了进一步比较。

制作一个连接四个不同颜色原子的不对称碳原子的模型。同样制作一个它的镜像,试着将两者重合(图 5-6)。不管你怎样扭转或转动模型,不管怎么观察它们都不是完全相同的。

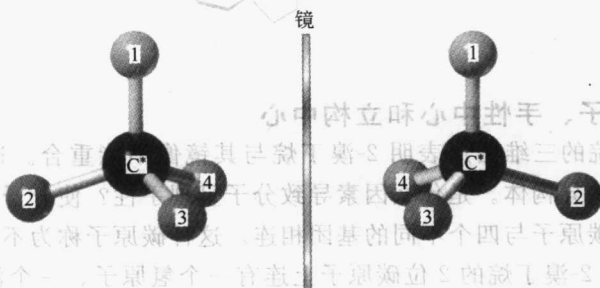


图 5-6 不对称碳原子的对映异构体,这两个镜像是不能重合的

解题提示 每种物体都有镜像。原物与镜像是一样的还是不同的呢?

不同:物体是手性的。

相同:物体是非手性的。

但是,如果碳原子连接的两个基团是相同的,空间排列常常不是手性的。图 5-7 表明只有三个不同基团的四面体结构的镜像;四个基团中有两个相同的基团。如果右侧的结构旋转 180° ,它就可以与左侧的结构重合。

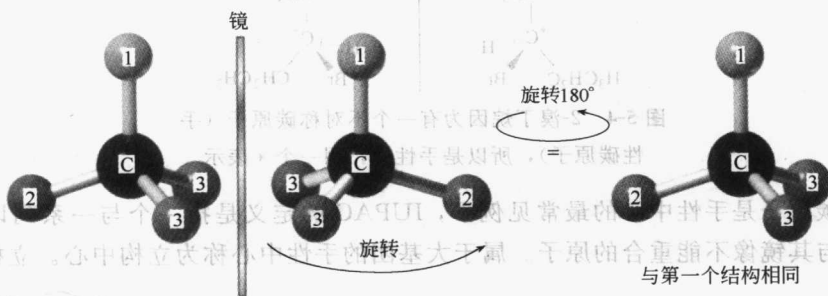


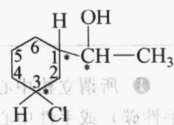
图 5-7 仅连有三个不同基团的碳原子不是手性的

我们可以在这点上做一归纳,但是要谨记最终要通过观察分子的镜像与实物是否相同检验分子是否有手性。

1. 如果化合物没有不对称碳原子,通常是非手性的。
2. 如果化合物只有一个不对称碳原子,就是手性的。
3. 如果化合物有一个以上的不对称碳原子,它可能是手性的或非手性的(参看 5-12 节的例子)。

【题解 5-1】 用星号“*”标明下面结构中的不对称碳原子。

解 有三个不对称碳原子,用星号标记。



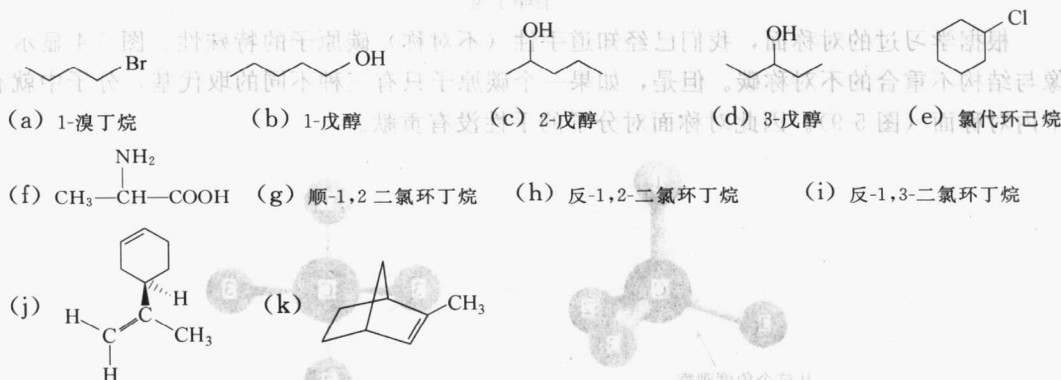
(1) 侧链的碳 (CHOH) 是不对称的。它的四个取代基是环、氢原子、羟基和甲基。

(2) 环上的碳原子 Cl 是不对称的。它的四个取代基是侧链、一个氢原子、靠近氯原子环的部分 ($-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$)，与氯原子相距较远的环的部分 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$)。

(3) 有氯原子的环碳是不对称的。它的四个取代基是氯原子、一个氢原子、靠近侧链的环部分和距侧链较远的环部分。

注意不同的基团可能有不同的样式。例如，有氯原子的环碳是不对称的，尽管起始的两个环取代基都是 $-\text{CH}_2-$ 基团。环的两部分是不同的，因为一部分距侧链近，而另一部分较远。要考虑基团的整体结构。

[思考题 5-3] 画出每个化合物的三维结构，用星号标出所有的不对称碳原子。画出每个结构的镜像，陈述你画的是一对对映体还是把同样的分子画了两次。对感觉有困难的结构，可以借助分子模型。



解题提示 画结构的镜像，必须保持原结构的上下和前后不变，左右相反。

解题提示 了解环碳是否是不对称的，就要看在环的各方向有没有不同的路径。如果有，那么两个环键就是“不同基团”。

[思考题 5-4] 对于图 5-5 中的每个立构中心 (画圆圈的)，

(a) 画出立构中心上的两个基团相互交换的化合物。

(b) 写出新化合物与原化合物的关系。

5-2C 对称面

在图 5-3 中我们看到顺-1,2-二氯环戊烷是非手性的。其镜像与原分子是一样的。图 5-8 显示了确定分子是否有手性的一条捷径。

如果我们从顺-1,2-二氯环戊烷的中间向下面画一条线，把一个碳原子和两个氢原子对分，直线右侧的分子部分是左侧部分的镜像。这种对称叫内对称面，有时用希腊小写字母 (σ) 表示。因为分子的右手一侧是左手一侧的映像，分子的镜像与原分

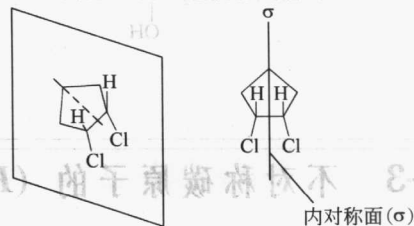


图 5-8 顺-1,2-二氯环戊烷有一个对称面；具有分子内对称面的化合物没有手性

子相同。

注意：下面的1,2-二氯环戊烷手性反式异构体没有对称面。通过我们假想的镜面氯原子没有反射为另一氯原子。其中一个朝上，另一个朝下。

我们可以由此和其他例子概括出以下规则：任何一个有内对称面的分子不可能是手性的，即使它可能含有不对称碳原子。

反之则不然。当我们没有发现对称面时，并不意味着分子就一定是手性的。下面的例子就没有内对称面，但是镜像与原分子是重合的。通过模型就能看出这些镜像是一化合物的两张图形。



根据学习过的对称面，我们已经知道手性（不对称）碳原子的特殊性。图 5-4 显示了镜像与结构不重合的不对称碳。但是，如果一个碳原子只有三种不同的取代基，分子中就有一个内对称面（图 5-9）。因此对称面对分子的手性没有贡献。

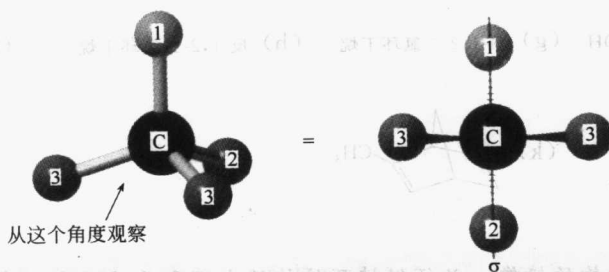
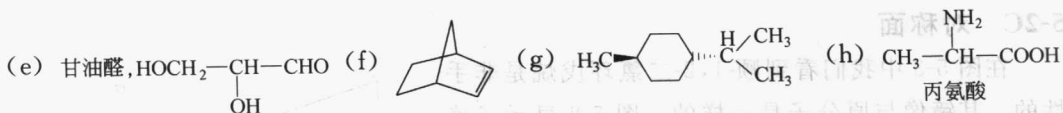


图 5-9 连有两个相同取代基的碳原子（只有三个不同的基团）常有内对称面；其结构没有手性

〔思考题 5-5〕 对每个化合物，确定分子是否存在内对称面。如果有，在分子三维图形上画出镜面。如果分子没有内镜面，确定结构是否有手性。

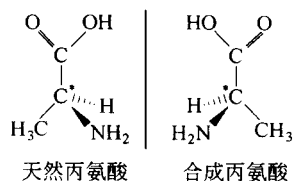
- (a) 甲烷 (b) 顺-1,2-二溴环丁烷 (c) 反-1,2-二溴环丁烷 (d) 1,2-二氯丙烷



5-3 不对称碳原子的 (R) 和 (S) 命名

在思考题 5-5 (h) 中，丙氨酸是在常见蛋白质中发现的一种氨基酸。丙氨酸有一个不对称碳原子，存在两种对映异构体。

这些镜像是不同的, 区别反映在生物化学中。只有左边的对映体能被普通酶代谢; 右边的不能作为有用的氨基酸被识别。两者都被称为丙氨酸, 在 IUPAC 系统里被称为 2-氨基丙氨酸。我们需要用一种简单的方法区别两个对映体并且给每一个对映体以唯一的名称。

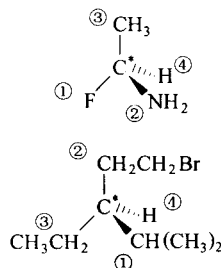


Cahn-Ingold-Prelog 规则是广泛应用的手性中心构型的命名方法。根据原子的三维构型将每个不对称碳原子用字母 (R) 或 (S) 标识。我们先对四个取代基按优先性排序, 然后根据取代基位置命名的两步程序确定名称。

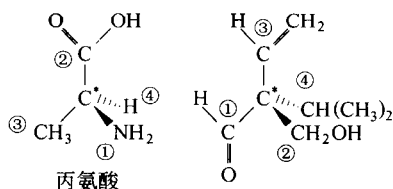
步骤如下。

1. 对连接不对称碳原子的每个基团按优先性排序。我们称基团 1 为最优先基团, 基团 2 第二, 基团 3 第三, 基团 4 为最低优势基团。

(a) 观察基团的第一个原子——与不对称碳原子连接的原子。有较大原子序数的原子为较优势原子。例如, 如果与不对称碳原子相连的四个基团是 H、CH₃、NH₂ 和 F, 氟原子 (原子序数 9) 为最优, 接着是 NH₂ 基团中的氮原子 (原子序数 7), 然后是甲基中的碳原子 (原子序数 6)。注意我们观察的只是直接与不对称碳相连的原子的原子序数, 不是整个基团。氢原子排在最后。



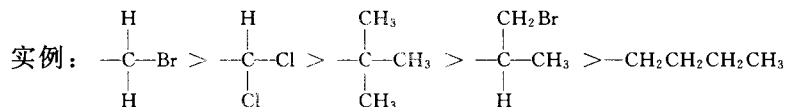
对于同一元素的不同同位素, 较重的同位素具有较优势地位。如, 氚 (³H) 比氘 (²H) 有较大优势, 接着是 (¹H)。



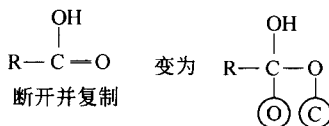
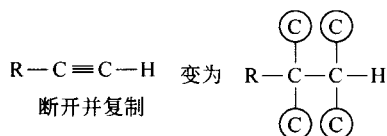
连接不对称碳的原子的优先顺序实例:

$I > Br > Cl > S > F > O > N > ^{13}C > ^{12}C > Li > ^3H > ^2H > ^1H$

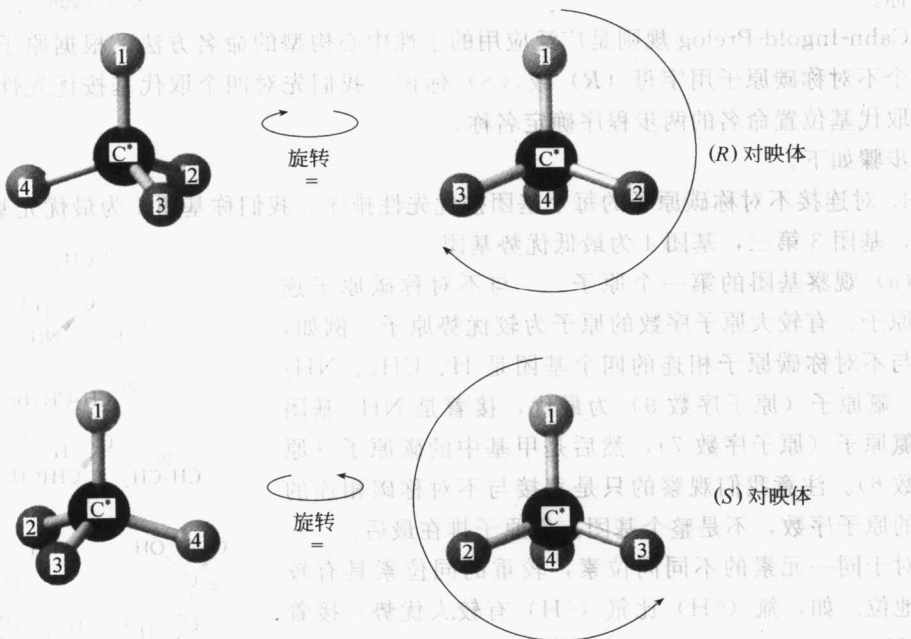
(b) 如果优先级相同, 用沿着链的下一个原子继续比较。例如, 我们按优先排序, 异丙基—CH(CH₃)₂ 较乙基—CH₂CH₃ 较优先, 乙基的第一个碳原子连有两个氢和一个碳, 异丙基的第一个碳原子连有两个碳和一个氢。乙基和—CH₂CH₂Br 的第一和第二原子相同, 但是第三位的溴原子使—CH₂CH₂Br 比—CH₂CH₃ 优先。一个较高优先顺序的原子优先于任意数目的低优先顺序原子。



(c) 处理双键和叁键的方法是将每根键当作与一个独立原子相连。这种方法就是, 假设每个 π 键断开, 两端的原子复制。注意当断开一个键, 常要添加两个假想原子。

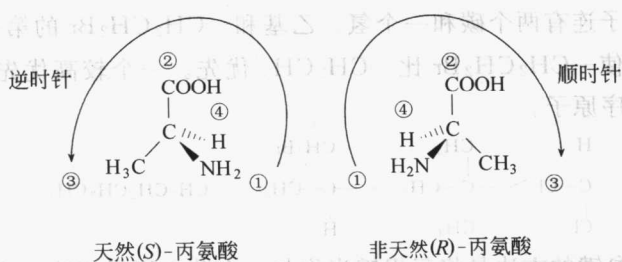


2. 应用三维图形或模型，把第四优先基团置于后面，从不对称碳到第四优势基团观察分子。从第一优势基团，通过第二，到第三画箭头。如果箭头指向顺时针方向，不对称碳原子为 (R) (拉丁语，rectus “向右”)。如果箭头指向反时针方向，不对称碳原子为 (S) (拉丁语，sinister “向左”)。



或者，你也可以用另外的方法，画箭头并假想汽车方向盘朝箭头方向转动。如果车向左走，不对称碳原子用 (S) 表示。如果车向右走，不对称碳原子用 (R) 表示。

让我们以丙氨酸的对映体为例。天然的对映体是左侧的分子，经确定是 (S) 构型的分子。



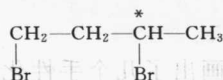
解题提示 如果你不习惯画图，可以用模型帮助你排列 (R) 和 (S) 构型。

丙氨酸中与不对称碳相连的四个原子中，氮的原子序数最大，是最优势基团。下一个是—COOH 碳原子，因为它连有氧原子。第三是甲基，接着是氢原子。

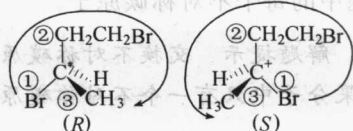
当通过使氢原子远离我们来确定天然对映体的位置时，箭头由—NH₂ 到—COOH 到—CH₃ 指向反时针方向。因此，丙氨酸的天然对映体具有 (S) 构型。制作这些对映体的模型可解释 (R) 和 (S) 命名。

【题解 5-2】 画出 1,3-二溴丁烷的对映体并用 (R) 和 (S) 标记 (制作一个模型特别有

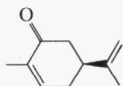
助于解决此类问题)。



解 1,3-二溴丁烷的第三碳原子是不对称的, 溴原子为第一优先基团, ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$) 基团是第二优先基团, 甲基第三, 氢第四。下面画出的是氢原子在后面的镜像, 按照显示的方法排布 (R) 或 (S) 构型。

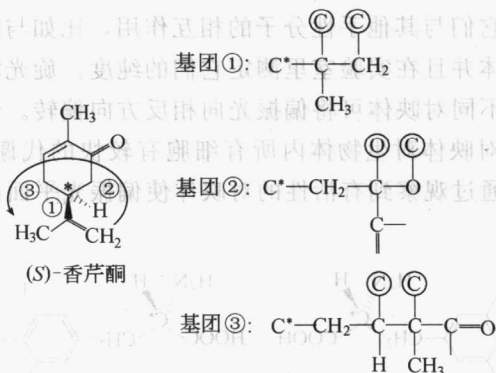


【题解 5-3】 下面是香芹酮的一个对映体的结构。找出不对称碳原子并确定其 (R) 或 (S) 构型。



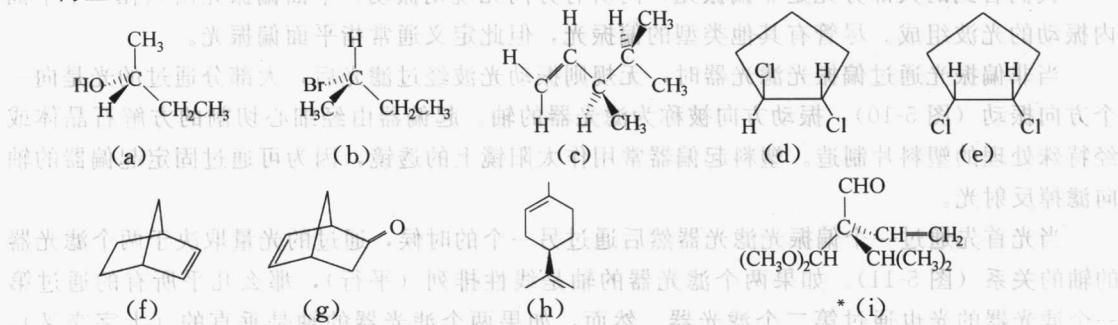
解题提示 在环碳的优势基团排布中, 绕着环的每个方向寻找不同点; 然后用这种差别确定哪个环碳为较优先基团。

解 不对称碳原子是环上的碳, 如下面结构中星号所示。尽管碳原子连有两个 $-\text{CH}_2-$ 基团, 但是它们是不同的 $-\text{CH}_2-$ 基团。一个是 $-\text{CH}_2-\text{CO}-$ 基团, 另一个是 $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 基团。基团按优先排序, 结果应该是 (S) 对映体。



科学家常用氢的同位素确定生物反应产物的构型。由于 C_2 上氘 (2H) 的存在使乙醇呈手性, 是早期的实例之一。

【思考题 5-6】 在下列例子中用星号标记每个不对称碳原子, 确定它们是 (R) 还是 (S) 构型。



解题提示 如果较低优势原子（常是 H）朝向你，就不需要转动结构，你远离氢原子以相反方向应用 R/S 规则。

[思考题 5-7] 思考题 5-3 中，你画出了几个手性化合物的对映体。用 (R) 或 (S) 标记题中的每个不对称碳原子。

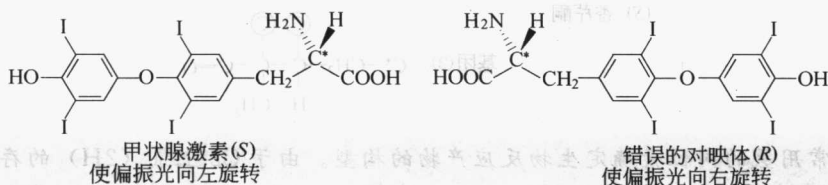
解题提示 交换不对称碳原子上的任何两个取代基会使 (R) 或 (S) 构型发生反转。如果分子中只有一个不对称碳原子，构型反转就会得到其对映异构体。

5-4 旋光活性

镜像分子的物理性质几乎是相同的。比较下面的 (R)-2-溴丁烷和 (S)-2-溴丁烷的性质。

项 目	(R)-2-溴丁烷	(S)-2-溴丁烷	项 目	(R)-2-溴丁烷	(S)-2-溴丁烷
沸点/℃	91.2	91.2	折射率	1.436	1.436
熔点/℃	-112	-112	相对密度	1.253	1.253

对映体的区别表现在它们与其他手性分子的相互作用，比如与酶的作用。而且，我们需要用简单的方法区别对映体并且在实验室里测定它们的纯度。旋光测定法就是用于区别对映体的常用方法，其原理是不同对映体可将偏振光向相反方向偏转。例如，下面所示的甲状腺激素的两个对映体。(S) 对映体对生物体内所有细胞有较快的代谢速率。(R) 对映体没有效果。在实验室里，我们通过观察到有活性的对映体使偏振光平面向左旋转，据此可以区别两个对映体。



5-4A 平面偏振光

我们看到的大部分光是非偏振光，向所有方向无规则振动。平面偏振光由只在一个平面内振动的光波组成。尽管有其他类型的偏振光，但此定义通常指平面偏振光。

当非偏振光通过偏振光滤光器时，无规则振动光波经过滤光后，大部分通过的光是向一个方向振动（图 5-10），振动方向被称为滤光器的轴。起偏器由经细心切割的方解石晶体或经特殊处理的塑料片制造。塑料起偏器常用作太阳镜上的透镜，因为可通过固定起偏器的轴向滤掉反射光。

当光首先通过一个偏振光滤光器然后通过另一个的时候，通过的光量取决于两个滤光器的轴的关系（图 5-11）。如果两个滤光器的轴是线性排列（平行），那么几乎所有的通过第一个滤光器的光也通过第二个滤光器。然而，如果两个滤光器的轴是垂直的（十字交叉），

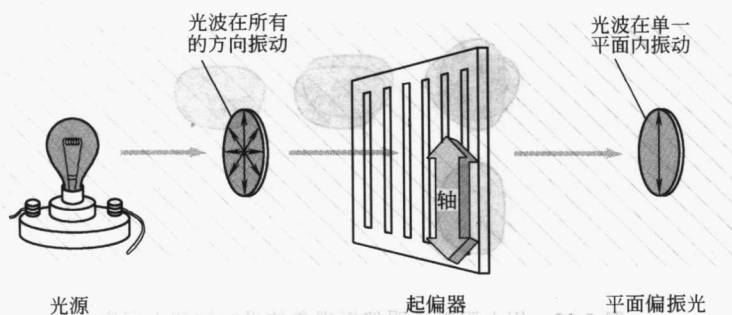


图 5-10 平面偏振光的光波基本在一个平面内振动

从第一个滤光器形成的所有偏振光都被第二个阻止。旋转到中间角度时，有中等量的光通过。

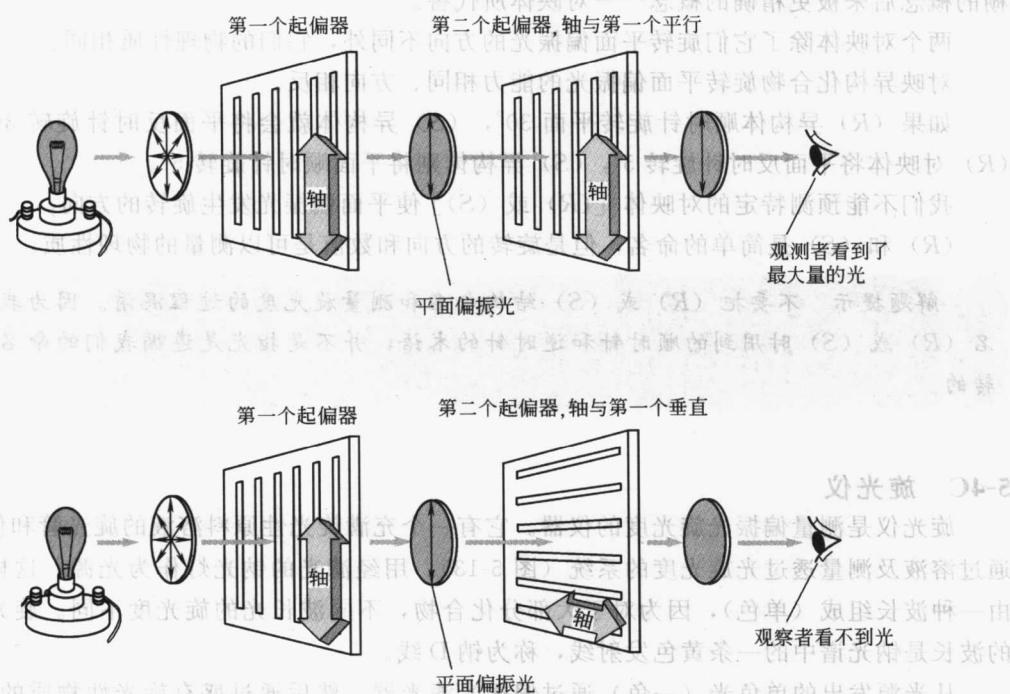


图 5-11 当第二个偏振滤光片的轴和第一个平行时，通过光的量最大；当两个滤光片的轴垂直时，没有光通过

你可以自己戴一副偏振光太阳镜验证这种效果，通过其他一副偏振光太阳镜观看光源（图 5-12）。只要第二副的轴与你戴的那副平行，第二副似乎就是透明的。然而，当第二副旋转到 90° ，透镜就变成不透光的，就像被黑墨水遮盖一样。

5-4B 平面偏振光的旋转

当偏振光通过含有手性化合物的溶液时，手性化合物引起振动平面旋转。偏振光平面的旋转称为旋光性，使偏振光平面发生旋转的物质被称为有旋光性。

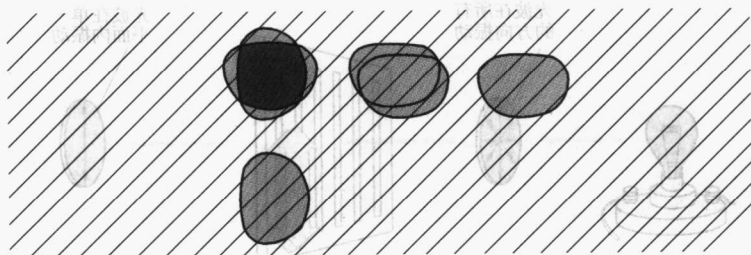


图 5-12 用太阳镜说明偏振现象的平行轴和十字交叉轴现象；当一副太阳镜互相平行时，通过光的

量最大；互相垂直时，只有很少的光通过

在了解手性和旋光性之间的关系之前，对映体被称做旋光异构体，因为它们除旋光性相反外，其他都是一样的。然而，该术语被粗略地用于旋光性物质多种类型的异构化，这个模糊的概念后来被更精确的概念——对映体所代替。

两个对映体除了它们旋转平面偏振光的方向不同外，它们的物理性质相同。

对映异构化合物旋转平面偏振光的能力相同、方向相反。

如果 (R) 异构体顺时针旋转平面 30° ，(S) 异构体就会将平面反时针旋转 30° 。如果 (R) 对映体将平面反时针旋转 5° ，(S) 异构体则将平面顺时针旋转 5° 。

我们不能预测特定的对映体 [(R) 或 (S)] 使平面偏振光发生旋转的方向。

(R) 和 (S) 是简单的命名，但是旋转的方向和数值是可以测量的物理性质。

解题提示 不要把 (R) 或 (S) 结构命名和测量旋光度的过程混淆。因为我们在命名 (R) 或 (S) 时用到的顺时针和逆时针的术语，并不是指光是遵循我们的命名规则旋转的。

5-4C 旋光仪

旋光仪是测量偏振光旋光度的仪器。它有一个充满旋光性原料溶液的旋光管和使偏振光通过溶液及测量透过光旋光度的系统 (图 5-13)。用经滤光的钠光灯作为光源，这样的光源由一种波长组成 (单色)，因为对于大部分化合物，不同波长光的旋光度不同。旋光仪常用的波长是钠光谱中的一条黄色发射线，称为钠 D 线。

从光源发出的单色光 (一色) 通过偏振光滤光器，然后通过盛有旋光性物质的样品管。一旦离开样品管，偏振光遇到另一个偏振光滤光器。这个滤光器是可移动的，操作者可以读出第二个 (分析) 滤光器的轴和第一 (偏振光) 滤光器的轴之间的角度。操作者旋转检偏滤光器使光通过量最大，然后由测角器读出旋光度。测得的旋光度用希腊字母符号 α 表示。

使偏振光平面向右旋转的化合物 (顺时针) 称为右旋的，源于希腊字母 *dexios*，意思是“向右”。使偏振光平面向左旋转的化合物 (逆时针) 称为左旋的，源于希腊字母 *laevus*，意思是“向左”。这些术语有时缩写为小写字母 *d* 或 *l*。用 IUPAC 符号 (+) 或 (-) 旋光度表示具体旋转方向：右旋 (顺时针) 是 (+)；左旋 (逆时针) 是 (-)。

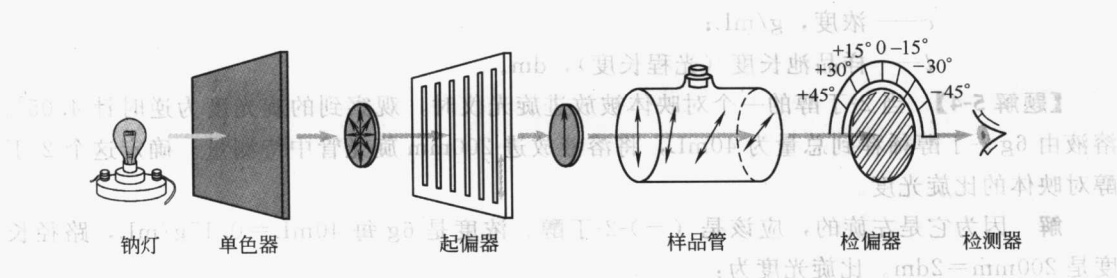


图 5-13 旋光仪的示意图；光由光源（通常是钠灯）产生，然后通过一个偏振片和样品池；旋光性溶液会使偏振光平面产生旋转；检偏器是配备有量角器的另一个偏振片；将检偏器转到能观测到最大量的光的位置，从量角器中读出数据，即旋光度

例如，使偏振光平面顺时针旋转的 2-丁醇的异构体命名为 $(+)$ -2-丁醇或 d -2-丁醇。它的对映体为 $(-)$ -2-丁醇或 l -2-丁醇，即以相同量使平面逆时针旋转。

你可以通过用两副偏振太阳镜、一个烧杯和一些玉米糖浆或蔗糖溶液了解旋光测定的原理。戴上一副太阳镜，向下看光源，手持另一副太阳镜放在光源上方。注意当两副太阳镜的轴平行时，大部分光通过两副太阳镜。当它们的轴垂直时，有很少量的光通过。

将糖浆放进烧杯内，将烧杯放在底部太阳镜的上面，光通过一副太阳镜（偏振光滤光器），然后通过烧杯（旋光性样品），最后通过另一副太阳镜（分析滤光器）；如图 5-14 所示。



图 5-14 用灯泡和两副太阳镜做一个简单的旋光仪设备

同样，检查通过最大量和最小量光的角度。糖浆溶液是右旋还是左旋呢？当你旋转滤光器时，你注意颜色的变化了吗？你可以了解为什么用单色光做精确测定。

5-4D 比旋光度

手性化合物使偏振光旋转的角度是该化合物的特征物理性质，就像沸点或密度一样。在旋光仪中测得的旋转角度 (α) 与样品溶液的浓度和样品池的长度有关，即物质的旋光性。例如，溶液浓度增加一倍，则原旋光度增加一倍。同样，在一个 20cm 长的样品管测得的样品的旋光度是在 10cm 样品管中相同浓度样品的 2 倍。

为了用偏振光的旋光度作为物质的特征性质，我们必须将测量条件标准化。我们定义一个化合物的比旋光度 $[\alpha]$ 为用 10cm (1dm) 样品管、浓度为 1g/mL 物质的比旋光度。其他的管长和浓度也可以使用，只需要将所观察到的旋光度除以池长 (l) 和浓度 (c)。

$$[\alpha] = \frac{\alpha(\text{观察})}{cl}$$

式中 α (观察)——旋光仪中观察到的旋光度；

c ——浓度, g/mL;

l ——样品池长度(光程长度), dm。

【题解 5-4】 当 2-丁醇的一个对映体被放进旋光仪时, 观察到的旋光度为逆时针 4.05° 。溶液由 6g 2-丁醇稀释到总量为 40mL, 将溶液放进 200mm 旋光管中待测量。确定这个 2-丁醇对映体的比旋光度。

解 因为它是左旋的, 应该是 $(-)$ -2-丁醇。浓度是 6g 每 40mL = 0.15g/mL, 路径长度是 200mm = 2dm。比旋光度为:

$$[\alpha]_D^{25} = \frac{-4.05^\circ}{0.15 \times 2} = -13.5^\circ$$

旋光度与所用的光的波长和温度有关, 这些数据应该与旋光度结合。在题解 5-4 中, “25” 意味着测量是在 25°C 下进行的, “D” 意思是用的光源是钠光谱的 D 线。

即使没有测量, 我们也可以预测 2-丁醇的另一个对映体的比旋光度为:

$$[\alpha]_D^{25} = +13.5^\circ$$

这里 (+) 指的是顺时针方向旋转。这个对映体被称为 $(+)$ -2-丁醇。我们可以称这对对映体为 $(+)$ -2-丁醇和 $(-)$ -2-丁醇或 (R) -2-丁醇和 (S) -2-丁醇。

这是不是因为它被命名为 (R) 就意味着 (R) -2-丁醇是右旋异构体, (S) -2-丁醇是左旋异构体因为它被命名为 (S) 呢? 这并不完全正确! 化合物的旋光度 (+) 或 (-), 是我们在旋光仪中测量的, 取决于分子与光的相互作用。 (R) 和 (S) 命名法是人为规定的描述原子在空间排列的方法。

在实验室里, 我们能测定旋光度, 并可以了解一个特定的物质是 (+) 还是 (-)。在纸面上, 我们能确定一个特定的结构是 (R) 还是 (S) 。但是要预测一个我们称为 (R) 的结构使偏振光顺时针旋转还是反时针旋转就比较困难了。同样, 要预测烧瓶里的右旋物质是 (R) 还是 (S) 构型也是比较困难的。

【思考题 5-8】 2.0g $(+)$ -甘油醛溶液 $\text{HOCH}_2\text{—CHOH—CHO}$ 溶于 10mL 水, 放进 100mm 样品池中。用钠光谱的 D 线照射, 发现在 25°C 时旋光度为 $+1.74^\circ$ 。确定 $(+)$ -甘油醛的比旋光度。

【思考题 5-9】 0.5g $(-)$ -肾上腺素(图 5-15)的溶液溶于 10mL 稀盐酸, 然后放置在 20cm 旋光仪试样管中。用钠光谱的 D 线测定, 发现在 25°C 时旋光度 -5° , 确定肾上腺素的比旋光度。

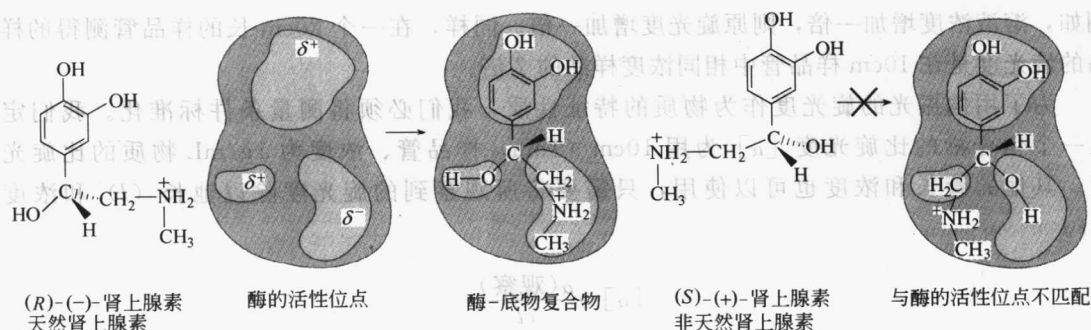


图 5-15 酶对肾上腺素能够进行手性识别; 只有左旋对映体与酶的活性位点匹配

[思考题 5-10] 一个手性样品的旋光度接近 180° 。怎样证明这个旋光度是 $+180^\circ$ 还是 -180° ?

5-5 对映体的生物差别

如果两个对映体之间的差别仅在于偏振光的旋转方向不同，人们也许要问研究这种差别是否重要。两个对映体的生物学体系通常是不同的，两个对映体在生物学性质上可能有总体差异。事实上，手性探针能区别两个对映体，旋光仪只是手性探针的一个例子。另一个例子是你的手。如果你需要将一箱手套按右手手套和左手手套分类，可以通过检查一下哪些适合你的右手来区分它们。

生命体系中的酶是手性的，它们能识别两个对映体。通常，只有其中一种对映体适合酶的手性活性位点。例如，肾上腺素的左旋形式是肾上腺髓质分泌的一种主要激素。当将合成的肾上腺素给病人服用时， $(-)$ 形式和天然激素有同样的效果。 $(+)$ 形式则缺乏这种效果，而且还有轻微毒性。图 5-15 显示的一个简单图形说明为什么只有一个对映体适合酶的活性位点。

生物学体系能区别很多不同手性化合物的两种对映体。一般讲，只有一种对映体产生特定的效果；另一种无效或效果不同。甚至你的鼻子也能区别一些对映体。例如， $(-)$ -香芹酮与薄荷油放在一起是香料，而 $(+)$ -香芹酮有葛缕子籽的浓烈臭味。嗅觉的接受位点是手性的，因此，正如大多数酶的活性位点是手性的一样。一般讲，不管是否是生物源手性分子，对映异构体与其他手性分子的作用是不完全相同的。



酶以两种对映体存在，尽管自然界中只存在一种对映体。1992 年，Stephen 及其合作者报道了一种能切断缩氨酸底物酶的两种对映体的合成，首次显示每种酶只作用于相对应的对映异构缩氨酸底物。

[思考题 5-11] 如果在无标签的瓶子里有香芹酮的两种对映体，你能用鼻子和旋光仪进行如下判断吗？

- 闻着像薄荷的是 $(+)$ 还是 $(-)$ 对映体？
- 闻着像薄荷的是 (R) 还是 (S) 对映体？
- 根据上面画出的香芹酮提供的信息，你能否对 (a) 或 (b) 的答案做出鉴定。

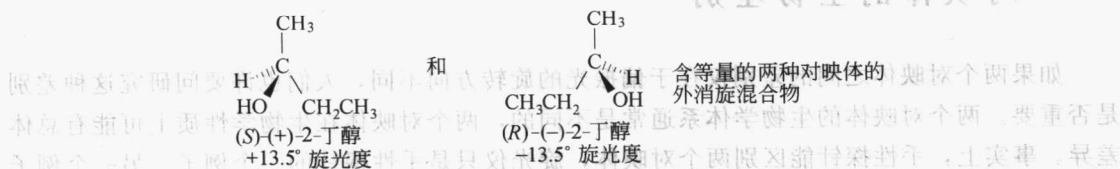
5-6 外消旋混合物

假设我们得到一种含等量 $(+)$ -2-丁醇和 $(-)$ -2-丁醇的混合物。 $(+)$ 异构体使偏振光顺时针旋转的比旋光度为 $+13.5^\circ$ ， $(-)$ 异构体使偏振光反时针旋转的比旋光度与 $(+)$ 异构体完全相同。我们可能测得的旋光度为零，好像 2-丁醇是非手性的，如

果是两个对映体等量的溶液，那么混合物就无旋光性，我们称这种混合物为外消旋混合物。

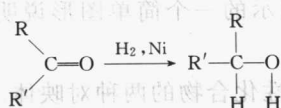
有时外消旋混合物也被称为外消旋体，(±) 对或 (*d, l*) 对。外消旋混合物符号是在化合物前面加 (±) 或 (*d, l*) 标明。

例如，外消旋 2-丁醇用符号“(±)-2-丁醇”或“(*d, l*)-2-丁醇”表示。



你也许认为外消旋混合物是不常见的，因为它要求两个对映体的量完全相等。然而，并非如此。很多反应的结果是外消旋产物，尤其是非手性分子转化为手性分子时。用非旋光性反应物与催化剂反应不能制备旋光性产物。任何手性产物都可能以外消旋混合物的形式形成。

例如，氢与酮的 C=O 双键的加成得到醇。



目前在市场上的很多药物都是外消旋混合物，例如，克他命是一种高效麻醉剂，但是它的用途是有限的，因为它能引起幻觉（以“K”著名的禁药）。其 (*S*) 构型有相应的麻醉效果，而 (*R*) 构型则有引起幻觉的效果。



因为羰基是平面结构，简单的酮如 2-丁酮是非手性的。2-丁酮的氢化得到 2-丁醇，一个手性分子（图 5-16）。这个反应包括氢原子与羰基的碳原子和氧原子的加成。如果氢原子加成到双键的一面，则形成 (*S*) 对映体。氢加成到另一面形成 (*R*) 对映体。而氢加成到双键每个面的可能性是等同的，因此就会形成等量的 (*R*) 和 (*S*) 对映体。

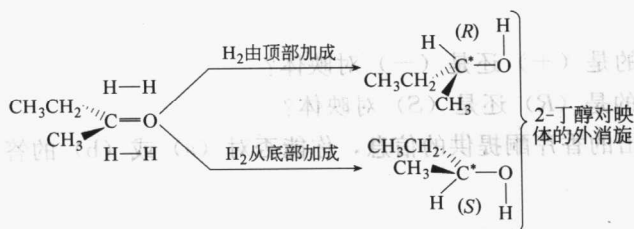


图 5-16 2-丁酮的氢化形成外消旋 2-丁醇；氢加到双键的任一面，H₂ 加到一面得到 (*R*) 产物，而加到另一面得到 (*S*) 产物

从逻辑上，可以理解非旋光性试剂和催化剂不能形成旋光性产物。如果起始原料和试剂是非旋光性，那么右旋产物较左旋产物优先得到或相反的情况是没有理由的。(+) 产物和 (-) 产物的机会均等，因此形成量是相同的：外消旋混合物。

5-7 对映异构过量和光学纯度

有时我们处理的混合物既不是光学纯（全部是一种对映体），也不是外消旋（两种对映体量相等）。在这些情况中，我们需要详细说明混合物的光学纯度（o. p.）。混合物的光学纯度定义为混合物的旋光度与纯对映体旋光度的比率。例如，如果我们有一些〔大多数是（+）〕2-丁醇，其比旋光度为 $+9.72^\circ$ ，我们将其与纯（+）对映体的旋光度 $+13.5^\circ$ 比较。

$$\text{o. p.} = \frac{\text{观察到的旋光度}}{\text{纯对映体的旋光度}} \times 100\% = \frac{9.72^\circ}{13.5^\circ} \times 100\% = 72.0\%$$

对映异构过量（e. e.）是表达混合物中对映体相对量的相似方法。为了计算混合物的对映异构过量，我们计算整个混合物中主要对映体的过量百分数。对于一个化学纯化合物，对映异构过量通常与光学纯度的计算结果相同，我们常交替应用这两种概念。从代数学讲，我们用下列公式：

$$\text{o. p.} = \text{e. e.} = \frac{|d-l|}{d+l} \times 100\% = \frac{\text{一种对映体多于另一种的量}}{\text{混合物}} \times 100\%$$

计算中取消了 e. e. 或 o. p. 的单位，所以这个公式中对映体量可以用浓度、克表达，也可以用百分率表达。对于上述的 2-丁醇混合物，光学纯度 72%（+）是指 $d-l=72\%$ ，我们知道 $d+l=100\%$ 。两个等式相加得到 $2d=172\%$ 。我们得出的结果是混合物含 86% 的 d 或（+）对映体和 14% 的 l 或（-）对映体。

【题解 5-5】 计算含 6g（+）-2-丁醇和 4g（-）-2-丁醇混合物的 e. e. 和比旋光度。

解 在这个混合物中，（+）异构体过量 2g，总量为 10g，e. e. 值为 20%。我们可以想像到这个混合物为 80% 的外消旋体 [4g（+）和 4g（-）] 和 20% 的纯（+）。

$$\text{o. p.} = \text{e. e.} = \frac{|6-4|}{6+4} = \frac{2}{10} = 20\%$$

对映异构的纯（+）-2-丁醇的比旋光度为 $+13.5^\circ$ 。混合物的旋光度为：

$$\begin{aligned} \text{观测的旋光度} &= (\text{纯对映体旋光度}) \times (\text{o. p.}) \\ &= (+13.5^\circ) \times (20\%) = +2.7^\circ \end{aligned}$$

【思考题 5-12】 当光学纯（R）-2-溴丁烷与水一起加热时，产物是 2-丁醇。反应生成的（S）-2-丁醇的量是（R）-2-丁醇的 2 倍。计算 e. e. 和产物的比旋光度。

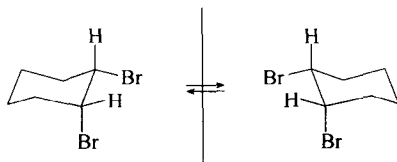
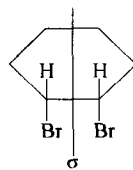
【思考题 5-13】 化学家发现将（+）-肾上腺素添加到催化还原 2-丁酮（图 5-16）体系中得到的产物有稍许旋光性，比旋光度为 $+0.45^\circ$ 。计算反应中生成的（+）-2-丁醇和（-）-2-丁醇的百分率。

5-8 易变构象体系的手性

让我们考虑一下顺-1,2-二溴环己烷是否是手性的。如果我们不了解椅式构象，可以画

出环己烷环的平面。对于一个平面环，分子有一个内对称面 (σ)，因而它是非手性的。

但是我们知道该环是被折叠成椅式构象的，一个溴原子在 a 键上，另一个在 e 键上。顺-1,2-二溴环己烷的椅式构象及其镜像如下所示。这两个镜像结构是不可能重合的。如果你制作这两个构象的模型，也许就能很容易看到其间的差别。



这就意味着顺-1,2-二溴环己烷是手性的吗？不，在室温下椅式-椅式的相互转换很快。如果我们有一瓶左边的构象，分子就会很快进行椅式-椅式相互转换。因为两个镜像构象可以相互转换并且两者的能量相同，所以任何顺-1,2-二溴环己烷样品一定含等量的两种镜像。

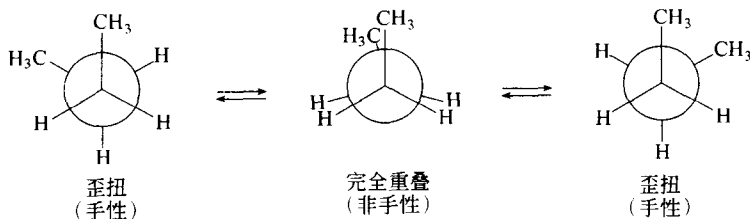
如果分子的手性构象处于两个镜像间的平衡状态，分子就没有旋光性。我们认为这样的分子是非手性的。

顺-1,2-二溴环己烷以外消旋混合物形式存在，但与前面的外消旋混合物有一个主要区别：不可能制备出一个旋光性的顺-1,2-二溴环己烷样品。分子不可能显示旋光性。我们可以通过设想环己烷是平面环来预测出正确结果。

这个发现使我们得到了可以用于构象易变体系的一般规则：要确定构象易变体系是否有旋光性，就要考虑它的最对称构象。

这个规则的另一种说法是如果分子处于非手性结构（构象）的平衡状态，那么分子就没有旋光性。因为构象的差别仅在于单键的旋转，在室温它们常处于平衡状态。我们可以把环己烷环看作是平面的（最对称构象），应该考虑最对称构象（常是重叠构象）中的直链化合物。

例如，丁烷的歪扭构象是手性的，但是很快会与全重叠构象相互转换而处于平衡状态，这种构象是对称的，即丁烷一定是非手性的。



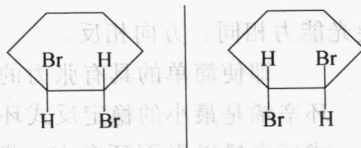
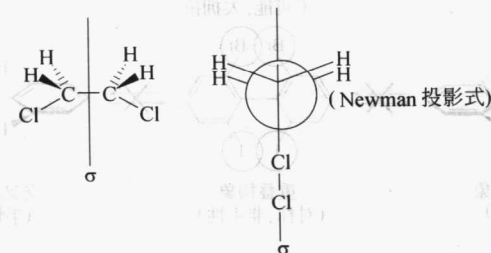
【题解 5-6】 写出处于最对称构象的每个化合物，确定是否显示旋光性。

(a) 1,2-二氯乙烷

解 最对称的构象是两个氯原子重叠的构象。这种构象有两个内对称面，是非手性的。

(b) 反-1,2-二溴环己烷

解 写出它的最对称构象，这个分子与镜像仍然不能重合。它是手性化合物，两个对映体不能通过环翻转相互转换。



解题提示 考虑最接近对称的构象。你也可以考虑最稳定的构象并且看看它是否能与其镜像相互转换。

[思考题 5-14]

(1) 制作每个化合物的模型，写出最对称构象，确定是否显示旋光性。
(2) 用星号 (*) 标记每个不对称碳原子，将从 (1) 中得到的结论与根据不对称碳预测的结果做一比较。

- (a) 1-氯-1-溴乙烷 (b) 1-氯-2-溴乙烷 (c) 1,2-二氯-1-溴乙烷
(d) 顺-1,3-二溴环己烷 (e) 反-1,3-二溴环己烷 (f) 反-1,4-二溴环己烷

5-9 没有不对称原子的手性化合物

大部分手性有机化合物至少有一个不对称碳原子。有些化合物具有手性的原因是有其他不对称原子，如磷、硫或氮作为手性中心。某些化合物尽管没有不对称原子也有手性。在这些类型的化合物中，是特殊的分子形状使结构具有手性。

5-9A 构象对映异构

有些分子体积庞大或有较高的张力，以至于分子不能轻易从一种手性构象向镜像构象转化。因为过大的立体阻碍或环张力而不能完成最对称的构象。因为这些分子被“锁定”在一个构象内，我们必须单独评价被锁定的构象才能确定分子是否具有手性。

图 5-17 所示为联苯的空间位阻（拥挤）衍生物的三种构象。中间的图显示分子处于对称构象。这种构象是平面的，并且有一个对称面。如果分子能形成这种构象，或者瞬间经过，它就没有旋光性。但是，这种平面构象能量很高，因为碘和溴原子太大而不能紧靠在一起。这个分子的构象是被固定的。它只能以图中显示的左边和右边的两种交叉构象之一存在。这些构象是不能与镜像重合的，而且它们不能互相转换。它们是对映体，能被分离和离

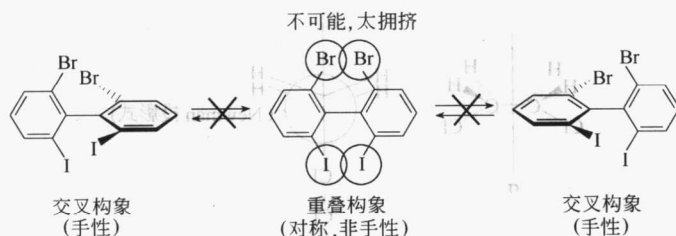


图 5-17 这种联苯不能形成对称的构象, 因为碘和溴原子太拥挤; 分子被“锁”在两个手性对映异构交叉的构象中的一种构象内

析出来。两者都有旋光性, 且旋光能力相同、方向相反。

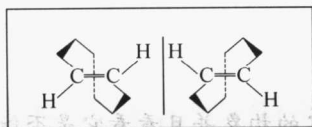
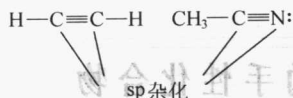


图 5-18 反式环辛烯是有张力的, 不能完成对称的平面构象; 它 是被锁定在这两个对映异构 构象中的一种构象中的

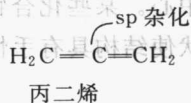
即使简单的具有张力的分子也有构象对映异构。反式环辛烯是最小的稳定反式环烯烃, 它是有张力的。如果反式环辛烯以平面环存在, 即使是瞬间的, 它也是手性的, 但是, 制作一个反式环辛烯的分子模型, 你可以看到它不可能以平面环存在。事实上, 它的环是折叠在三维结构内如图 5-18 所示。这种结构的镜像与实物是不同的, 因此反式环辛烯是手性分子。实际上, 反式环辛烯的对映体已经被分离和结构确证, 而且它们是有旋光性的。

5-9B 丙二烯类

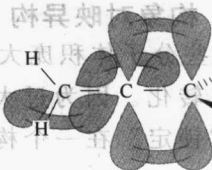
sp 杂化碳原子要求原子呈线性排列 (2-4 节)。有两种 sp 杂化碳原子。最常见的是叁键中的碳原子, 如炔类或腈类:



同时参与形成两个双键的碳原子也是 sp 杂化。含有 $C=C=C$ 单位的化合物称为丙二烯类。母体化合物丙二烯通俗命名为丙二烯。



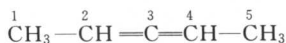
在丙二烯中, 中心碳原子是 sp 杂化且是线性的, 两个外侧的碳原子是 sp^2 杂化且是三角形的。我们可能想像整个分子处于一个平面内, 但这是不正确的。中心 sp 杂化碳原子必须用不同的 p 轨道与两个外侧的碳原子形成 π 键。 sp 杂化碳原子的两个未杂化 p 轨道是垂直的, 所以两个 π 键也必须是垂直的。图



5-19 显示了丙二烯的化学键和三维结构。

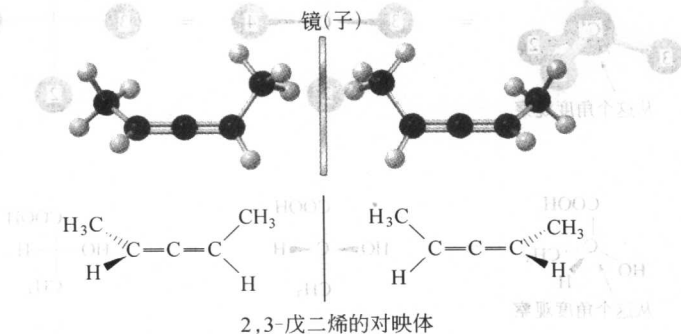
丙二烯本身是非手性的。如果你做一个模型和它的镜像, 你就会发现它的镜像和原分子是一样的。但是, 如果我们在丙二烯分子上添加一些取代基, 那么, 分子就是手性的。制作下面化合物的模型:

图 5-19 丙二烯分子的两端是垂直的



2,3-戊二烯

3 位碳原子是 sp 杂化丙二烯碳原子。碳 2 和碳 4 都是 sp^2 杂化且是平面的，但是它们的平面是互相垂直的。没有任何碳原子连有四个不同的原子，所以，没有手性碳原子。然而，2,3-戊二烯却是手性的，正像你从模型中看到的一样，也可以从下面画出的对映体观察到。



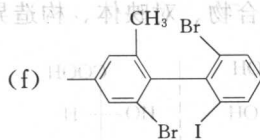
解题提示 二烯是含两个双键的化合物。命名时每个双键的两个碳原子应取较小编号。丙二烯是连在一个碳原子上的两个双键相邻的二烯。如果丙二烯的每端有两个不同的取代基，它就具有手性。

[思考题 5-15] 画出下列化合物的三维图。哪些有不对称碳原子？哪些没有不对称碳原子但有手性？对 (a) 到 (d) 和其他不清楚的可以利用模型。

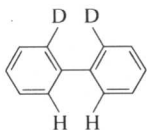
- (a) 1,3-二氯丙二烯 (b) 1-氯-1,2-丁二烯 (c) 3-甲基-1-氯-1,2-丁二烯

- (d) 1-氯-1,3-丁二烯

- (e) 溴代环己烷



- (g)



- (h)



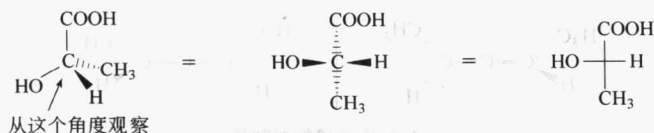
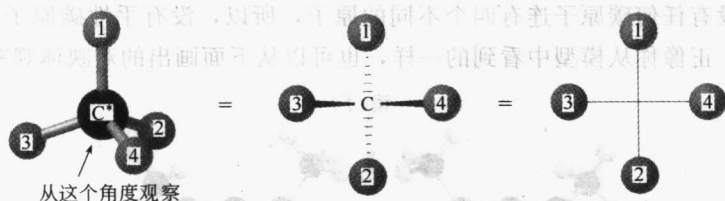
5-10 费歇尔投影式

在画不对称碳原子的立体化学过程中，我们常用虚线和楔形线显示透视图。当我们画含几个不对称碳原子的分子时，画透视图就显得耗费时间，而且书写麻烦。另外，对要看清复杂图中各类立体异构体中的异同点就比较困难了。

20 世纪初，Emil Fischer 从事研究糖类的立体化学（第 23 章），糖类分子中所含的不对称碳原子有七个之多。画出这些透视结构是比较困难的，而要了解图中立体化学的区别几乎是不可能的。费歇尔研究出了以符号方法画不对称碳原子，这样就能很快画出糖类的结构。费歇尔投影式使立体异构体的比较容易了，将其用于最对称构象中能强调立体化学的差别。

5-10A 费歇尔投影式的画法

费歇尔投影式像一个十字，不对称碳（不必标出）位于两实线的交叉点上。水平线采用楔形——即投射出的键伸向观察者。竖线表示背离观察者投影，以虚线表示。图 5-20 显示



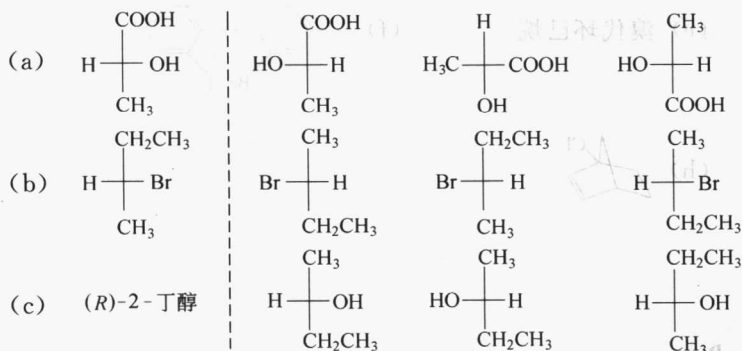
(S)-乳酸透视式

(S)-乳酸费歇尔投影式

图 5-20 费歇尔投影式用一个十字交叉点表示一个不对称碳原子，
水平线朝向观察者，垂直线背离观察者

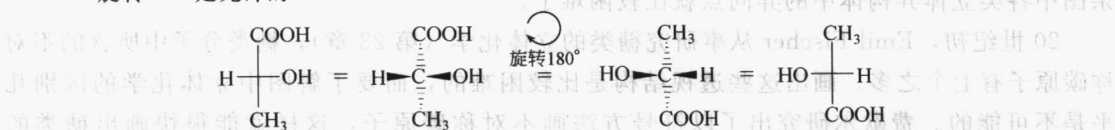
透视式以费歇尔投影式表示。中心的图解释了为什么透视式有时被称做“蝶形领结规则”。思考题 5-16 将帮助你想像费歇尔投影式是怎样应用的。

【思考题 5-16】对每对例子，制作第一结构的模型说明每个其他结构与第一结构的关系。如：相同化合物、对映体、构造异构体。



在思考题 5-16 中，你可能已经注意到费歇尔投影式旋转 180° 后的结构与原结构是相同的。当我们将费歇尔投影式旋转 180° ，垂直键（虚线）仍然是垂直的，水平线（楔形）仍然是水平的。“水平线朝前，垂直线朝后”惯例是保持的。

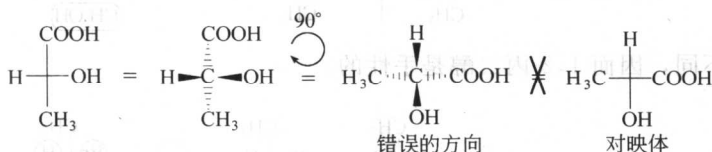
旋转 180° 是允许的



另一方面，如果我们将费歇尔投影式旋转 90° ，就会改变构型并且使观察者糊涂。原投影式垂直基团朝后（虚线），水平基团朝前。当我们将投影式旋转 90° ，垂直键变成水平，

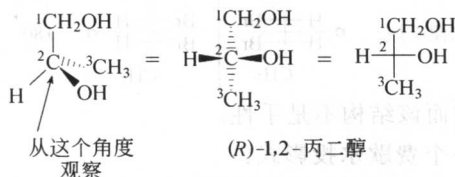
水平键变成垂直。观察者想像水平键来到了前面，垂直键到了后面。观察者看到了一个不同的分子（实际上，是原分子的对映体）。

90°旋转是不允许的



在比较费歇尔投影式的过程中，我们不能将它们旋转 90°而且不能翻转。这些操作中的任何一种都会得到分子的错误表示。费歇尔投影式必须保持在纸平面内，并且只能旋转 180°。

画费歇尔投影式的规则有助于使我们相信不能将图形旋转 90°。这个规则是把碳链放在费歇尔投影式的纵向，常用 IUPAC 从顶到底编号。大部分情况下，这种编号把最高氧化态且带取代基的碳放在顶部。例如，用费歇尔投影式描绘 (R)-1,2-丙二醇，我们将三个碳原子放在纵向。C1 放在顶部，C3 在底部。



【思考题 5-17】 画出每个化合物的费歇尔投影式。记得交叉点代表不对称碳原子，碳链放在纵向，用 IUPAC 从顶到底编号。

(a) (S)-1,2-丙二醇

(b) (R)-2-溴-1-丁醇

(c) (S)-1,2-二溴丁烷

(d) (R)-2-丁醇

(e) (R)-甘油醛

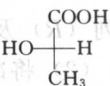
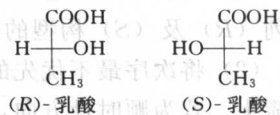
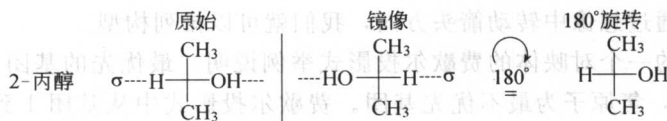
(f) $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CHO}$

解题提示 在费歇尔投影式（或透视图）上互换任何两个基团将使手性碳的构型由 (R) 转化到 (S) 或由 (S) 转化到 (R)。

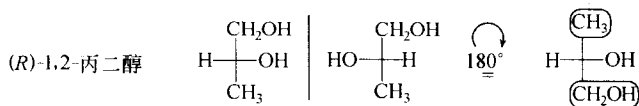
5-10B 费歇尔投影式镜像的画法

那么如何画出费歇尔投影式中分子的镜像呢？对于透视图而言，其规则是保持上下、前后基团不变情况下将左右颠倒。这一规则仍适用于费歇尔投影式。即将十字线水平方向两端的基团左右调换，而保持其他方向不变。

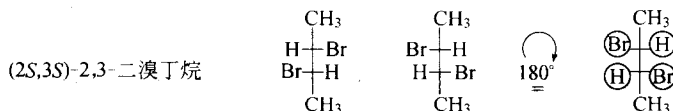
使用费歇尔投影式来检验对映异构现象非常简单。如果将费歇尔投影式画出（将碳链放在纵向），若将原化合物在纸面内旋转 180°后与镜像不同，则两个镜像为对映体。下面例子中经旋转 180°不能重合的基团用圈圈出。



这些镜像是相同的。因而 2-丙醇是非手性的。

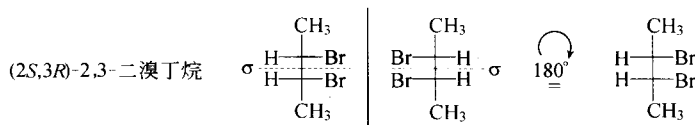


这些镜像不同，因而 1,2-丙二醇是手性的。



这些镜像不同，因而该结构具有手性。

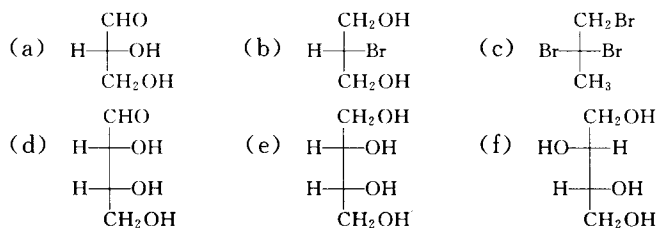
由费歇尔投影式特别容易辨别对称面，因为这种投影式是正常的对称的构象。在前面所述的第一个例子中及下面的举例中对称面用虚线表示，这些具有对称面的分子不具有手性。



这些镜像是相同的，因而该结构不是手性。

【思考题 5-18】 对每一个费歇尔投影式：

(1) 做一个模型；(2) 画出镜像；(3) 确定镜像与原化合物结构相同还是不同；(4) 画出费歇尔投影式中所有的对称面。

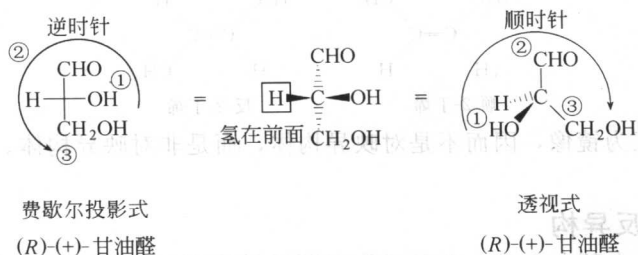


5-10C 由费歇尔投影式排列 (R) 及 (S) 构型

5-3 节的 Cahn-Ingold-Prelog 规则可以应用到用费歇尔投影式画的结构。首先回顾一下排列 (R) 及 (S) 构型的两个规则：(1) 将不对称碳原子所连接各基团按优先性排列成序；(2) 将次序最不优先的基团（通常为 H）放在观察者远方，从基团 1、基团 2、基团 3 画箭头。若为顺时针方向，则为 (R) 构型，逆时针方向则为 (S) 构型。

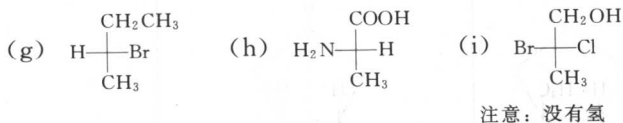
从费歇尔投影式无需转化为透视式也能直接确定 (R) 或 (S) 构型。次序最不优先的原子通常是氢。在费歇尔投影式中，碳链放在纵向。因而氢原子在水平线上并指向前方。一旦排列了各基团的优先顺序，就可以从基团 1 到基团 2 到基团 3 画箭头观察箭头方向，从箭头方向即可判断。如果我们转动分子使氢处于后面 [和定义 (R) 和 (S) 时一样]，箭头就会转向其他方向。通过想像中转动箭头方向，我们就可以排列构型。

我们用甘油醛的一个对映体的费歇尔投影式举例说明。最优先的基团为 -OH，之后为 -CHO 及 CH₂OH，氢原子为最不优先基团。费歇尔投影式中从基团 1 到基团 2 到基团 3 的箭头方向显示为逆时针。如将分子转动以使氢背离我们，箭头为顺时针方向，因而该分子



为甘油醛的(R)对映体。

[思考题 5-19] 对下面每一费歇尔投影式, 标出每个不对称碳原子的(R)或(S)构型。(a)~(f) 的结构在思考题 5-18 中。



解题提示 若费歇尔投影式的氢在水平键上(朝向你而非背离你)时, 确定其(R)或(S)构型只需将正常规则反过来用即可。

小结 费歇尔投影式及其应用

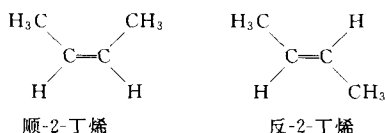
1. 对于有两个或多个不对称碳原子的化合物最为有用。
2. 不对称碳原子位于交叉线的中心。
3. 垂直线向背离观测者投影, 水平线朝向观测者投影。
4. 碳链放在垂直方向, 并且从上到下按 IUPAC 由顶到底编号。大多数情况下, 将氧化数高的一端(与氧和卤素成键最多的端)放在顶部。
5. 整个投影式可以在纸面上旋转 180° (而非 90°) 而不改变立体化学。
6. 交换不对称碳原子的任意两基团(例如, 水平线上的两基团)会使立体化学发生转换。

5-11 非对映异构体

我们已经将立体异构体定义为具有相同的原子连接顺序而原子在空间的取向不同的异构体。我们已详尽讨论了对映异构体(镜像异构体)。其他的立体异构体归类为非对映异构体, 即非镜像立体异构体。大多数非对映异构体或者是几何异构体或为含两个或多个手性中心(通常为不对称碳原子)的化合物。

5-11A 双键的顺反异构

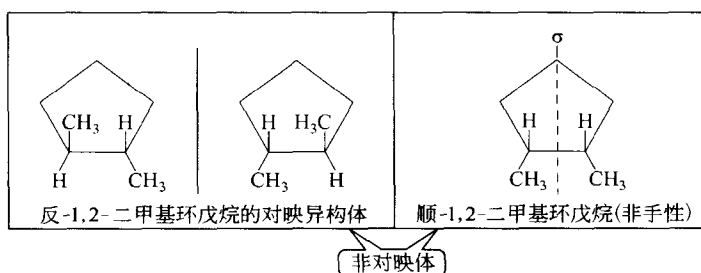
前面我们已经遇到过一类非对映异构体。即顺反异构体或称为几何异构体。例如: 2-丁烯有两个异构体:



这些异构体不互为镜像，因而不是对映异构体，而是非对映异构体。

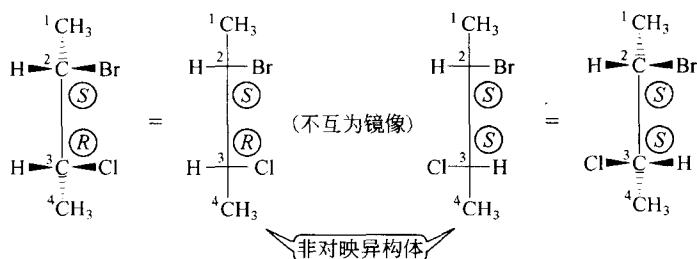
5-11B 环上的顺反异构

当化合物结构中有环存在时，也有可能顺反异构现象。顺-1,2-二甲基环戊烷和反-1,2-二甲基环戊烷是几何异构体，也是非对映异构体。其中反式的非对映体有对映体，而顺式非对映体具有对称面，因而为非手性的。



5-11C 具有两个或多个手性中心分子的非对映异构体

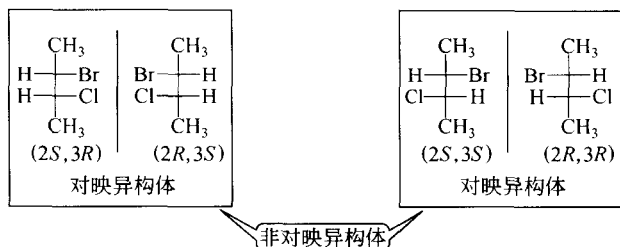
除几何异构体外，大多数有非对映异构现象的化合物具有两个或多个手性中心，手性中心通常是不对称碳原子，如 2-溴-3-氯丁烷有两个不对称碳原子，它有两种非对映异构形式存在（如下图）。制作这两种立体异构体的模型。



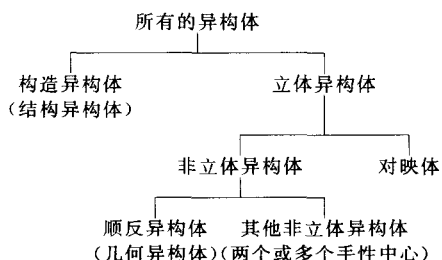
上面两化合物结构不同，因为它们的原子在空间的取向不同，从而互为立体异构体。但是，因为二者不是互为镜像关系，从而不是对映异构体；两结构的 C2 都具有 (S) 构型，而左边结构中的 C3 为 (R) 构型，右边结构中的 C3 为 (S) 构型。C3 碳原子互为镜像，而 C2 碳原子没有镜像关系。只有所有不对称碳原子都互为镜像时，两化合物才互为镜像关系。

既然这些化合物是立体异构体，不是对映异构体，它们必然是非对映异构体。事实上，这两个未对映异构体都具有手性并且每个都有其对映异构体。因而 2-溴-3-氯丁烷共有四个立体异构体：两对对映体。每对对映体中的任一个与另一对对映体中的任一个互为非对映异构体。

至此我们已知道了应该学习的所有类型的异构体，可以用下图来总结它们的定义及相互关系。



小结 异构体的类型



异构体指具有相同分子式的不同化合物。

构造异构体指原子间化学键连接顺序不同的异构体。构造异构体因为原子连接不同，有时称为结构异构体。

立体异构体仅指原子空间取向不同的异构体。

对映异构体指镜像异构体。

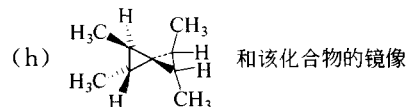
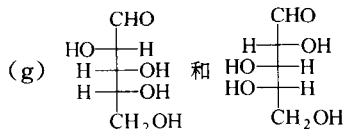
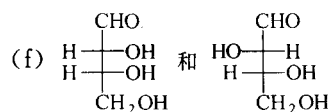
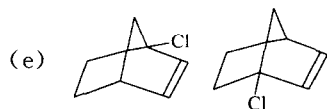
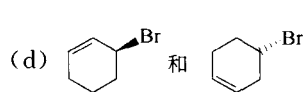
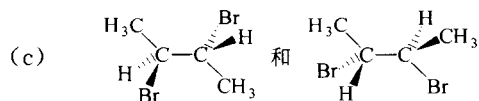
非对映异构体指不互为镜像关系的立体异构体。

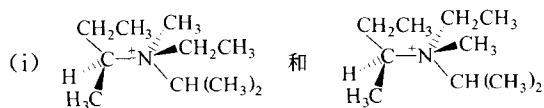
顺反异构体（几何异构体）指环或双键上顺反排列不同的非对映异构体。

[思考题 5-20] 给出下面每对化合物中两个化合物的关系。用模型将有助于解题。

(a) $(2R, 3S)$ -2,3-二溴己烷和 $(2S, 3R)$ -2,3-二溴己烷

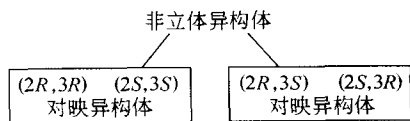
(b) $(2R, 3S)$ -2,3-二溴己烷和 $(2R, 3R)$ -2,3-二溴己烷





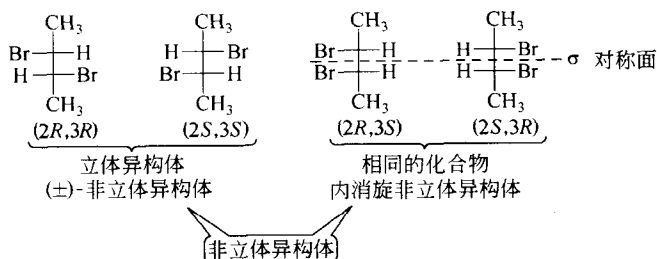
5-12 具有两个或多个不对称碳原子分子的立体化学

在前面一节中, 我们知道 2-溴-3-氯丁烷有四个立体异构体 (两对对映体)。这四个异构体简言之就是 C2 和 C3 两个手性碳原子 (R) 和 (S) 构型的所有排列:



一个有 n 个不对称碳原子的化合物有 2^n 个立体异构体。该式称为 2^n 规则, n 指手性中心 (通常指不对称碳原子) 的个数。 2^n 规则指出我们最多可以找到 2^n 个立体异构体。但我们通常不能找到 2^n 个立体异构体, 特别是其中两个手性碳原子有相同取代基时。

2,3-二溴丁烷的立体异构体少于 2^n 个。2,3-二溴丁烷有两个不对称碳原子 (C2 和 C3), 根据 2^n 规则它最多可以有四个立体异构体。C2 和 C3 的 (R) 和 (S) 构型排列如下所示。用分子模型可以对它们进行比较。



因为有两个结构是相同的, 所以, 2,3-二溴丁烷仅有三个立体异构体。右面的非对映体有一个对称镜面因而是非手性的。不对称碳原子上具有相同的取代基, 具有 (R) 构型的碳原子反射为其他具有 (S) 构型的碳原子。就像该分子自身是一个外消旋混合物一样。

5-13 内消旋化合物

内消旋化合物指具有不对称碳原子但没有手性的化合物。

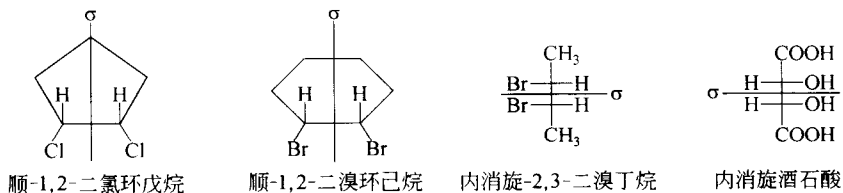
1,3-二溴丁烷的 (2R, 3S) 异构体就是一个内消旋化合物, 大多数内消旋化合物都有这种对称结构, 即分子的两个相似的等分具有相反的构型。2,3-二溴丁烷的两个非对映体中, 具有对称结构的一个称为内消旋非对映体, 手性的一个称为 (±) 非对映体, 因为其中一个为 (+), 另一个为 (-)。

内消旋化合物: 具有手性中心的非手性化合物。

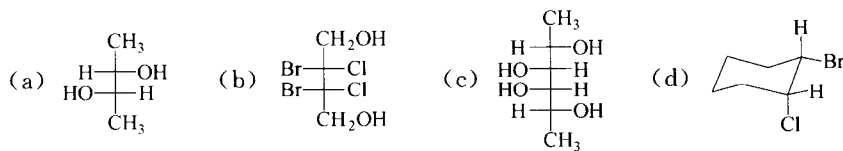
内消旋 (希腊语为 “中间的”) 一词用来描述包括一些手性化合物在内的一系列非对映

体中的非手性化合物。这些非旋光性化合物的异构体似乎处在左旋和右旋异构体的中间。如果你能记住手性中心通常是指不对称碳原子，就更容易应用上述定义（具有手性中心的非手性化合物）。

前面我们已经遇到一些内消旋化合物，尽管我们没有这么称呼它。例如：1,2-二氯环戊烷的顺式异构体有两个不对称碳原子，但它是非手性的。因而是个内消旋化合物。顺-1,2-二溴环己烷的椅式构象是不对称的，但它由处于快速平衡中数量相同的两个对映异构的椅式构象构成。通过观察处于对称平面构象的分子来正确判断其是非手性和内消旋的。对于非环状化合物，费歇尔投影式有助于显示内消旋化合物的对称性。



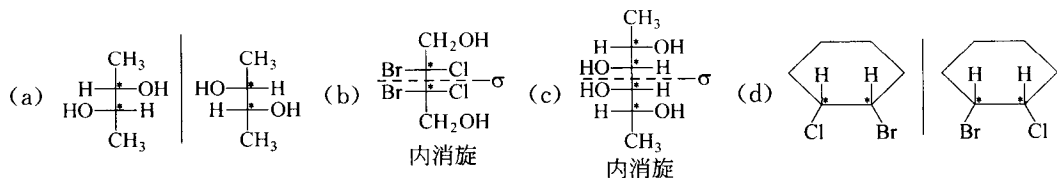
【题解 5-7】 指出下列哪一化合物为手性化合物。用星号（*）标出不对称碳原子，画出所有镜面。指出哪些是内消旋化合物（使用分子模型帮助解题）。



解 (a) 化合物没有对称面，我们可以假定它是手性的。画出其镜像化合物表明与原化合物不能重合。这些是一个手性化合物的对映体。

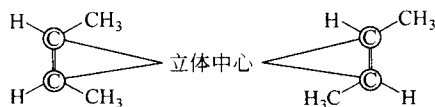
化合物 (b) 和 (c) 有对称面，因而是非手性的。因为它们有手性碳原子却是非手性的，所以它们是内消旋化合物。

(d) 画出此化合物的最对称的构象（平面）表明它没有对称面。通过画出其镜像式，可以看出它是一个对映异构体。



【题解 5-8】 有人将内消旋化合物定义为“有立体中心的非手性化合物”。为什么说这一定义过于牵强？

解 若将与某个原子相连的两个基团交换会产生立体异构体，则该原子为立体中心。立体中心包括能产生顺反异构体的双键。例如：2-丁烯的异构体是非手性的。它们分子中含有立体中心（画圈的），因而符合此定义。但是它们没有手性非对映异构体，因而称它们是内消旋化合物是不正确的。

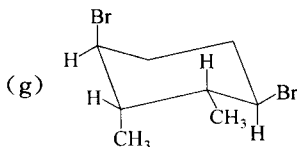
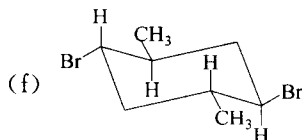
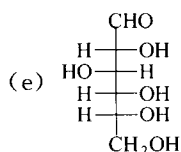


〔思考题 5-21〕 下列化合物哪些是手性的？写出每个化合物最对称的构象，用星号（*）标出不对称碳原子，写出所有对称面表明内消旋化合物。可以使用费歇尔投影式帮助解题。

(a) 内消旋-2-氯-2,3-二溴丁烷 (b) (±)-2-氯-2,3-二溴丁烷

(c) 丁烷

(d) (2R,3S) $\text{HOCH}_2\text{—}\overset{4}{\text{C}}\text{HBr—}\overset{3}{\text{C}}\text{HOH—CH}_2\text{OH}$

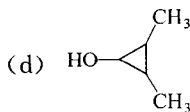


〔思考题 5-22〕 写出下面每一结构的所有立体异构体，说明它们之间的关系（对映异构体、非对映异构体等）。标出内消旋化合物，画出对称面。

(a) $\text{CH}_3\text{—CHCl—CHOH—COOH}$

(b) 酒石酸， $\text{HOOC—CHOH—CHOH—COOH}$

(c) $\text{HOOC—CHBr—CHOH—CHOH—COOH}$



5-14 绝对构型和相对构型

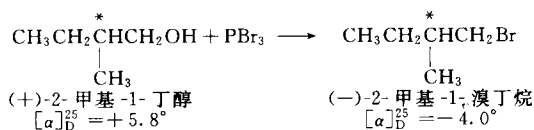
通过立体化学的学习，我们可以画出分子的三维图像，我们已经讲到了有（R）或（S）构型的不对称碳原子。这些描述手性中心构型的方式是绝对的；即它表明了原子的实际空间取向。这些方法用来确定分子的绝对构型。例如，若已知名称为“（R）-2-丁醇”，任一化学家都能构建出它准确的分子模型并画出其三维图像。

绝对构型：指一分子的详细立体化学图像，包括原子的空间排布。或者说，每一手性中心的（R）或（S）构型。

自 1951 年 X 射线衍射方法被用来确定原子的空间取向以来，化学家们已经确定了许多手性化合物的绝对构型。在 1951 年以前一直没有办法将对映体的立体化学图像与实际的对映体和观察到的旋光度联系起来。绝对构型不为人知。然而通过将化合物的构型与另一个化合物相关联来说明这两个化合物构型是相同还是相反的是可能的。如果我们可以不破坏手性碳上所连化学键的情况下，通过反应将一化合物转变为另一化合物的话，即便我们不能确定它们的绝对构型，也可以推知产物与反应物有相同的相对构型。

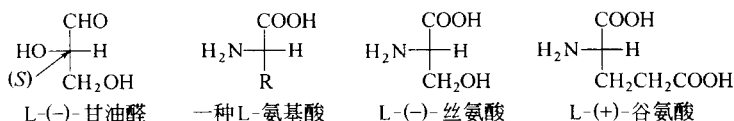
相对构型：指不知道分子绝对构型的情况下，通过实验确定两分子构型之间的关系。

例如：旋光性 2-甲基-1-丁醇与 PBr_3 反应得到旋光性的 1-溴-2-甲基丁烷。反应中与手性碳相连的所有化学键都没有破坏，因而产物中手性碳的构型一定与原料相同。



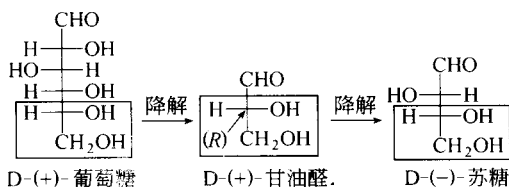
我们说 (+)-2-甲基-1-丁醇和 (-)-1-溴-2-甲基丁烷有相同的相对构型, 尽管我们只有将它们与已由 X 射线衍射确定了绝对构型的化合物关联起来才能清楚它们是 (R) 还是 (S) 构型。

在 X 射线晶体学出现以前, 通过与标准手性化合物相比较来确定相对构型的方法有几种。迄今仍在普遍沿用的方法只有 D-L 系统, 又称为费歇尔-Rosanoff 规则。将糖和氨基酸的构型与甘油醛的对映异构体相关联。与 (+)-甘油醛有相同相对构型的化合物被冠以 D 前缀, 与 (-)-甘油醛有相同相对构型的化合物被冠以 L 前缀。



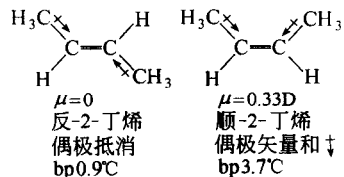
现在我们已经知道了甘油醛对映体的绝对构型; (+) 对映体具有 (R) 构型, 其费歇尔投影式的 (OH) 在右边。(-) 对映体为 (S) 构型, 羟基在左边。大多数天然氨基酸为 L 构型, 费歇尔投影式中氨基在左侧。

糖有多个手性碳原子, 但它们都可以通过氧化醛端降解为甘油醛 (在第 23 章我们将讨论这些反应)。大多数天然糖都能降解为 (+)-甘油醛, 因而冠以 D 前缀。这表明其费歇尔投影式中糖最底部的不对称碳原子的羟基在右侧。

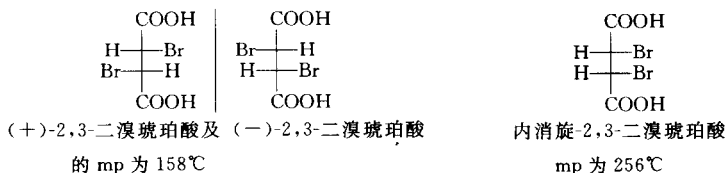


5-15 非对映异构体的物理性质

我们知道对映异构体除了使偏振光旋转方向不同之外, 具有完全相同的物理性质。然而, 非对映异构体一般有不同的物理性质。例如, 2-丁烯的两个非对映异构体 (如下所示), 反-2-丁烯的对称性使偶极抵消。而顺-2-丁烯则不但不抵消反而产生分子偶极矩。因而顺-2-丁烯的偶极相互吸引使其沸点比反式-2-丁烯高。

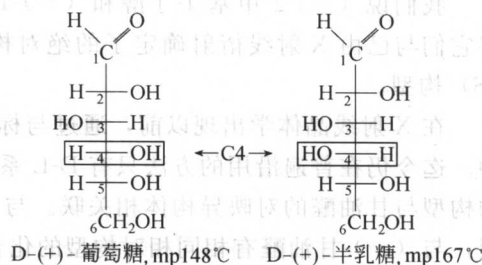


非几何异构体的非对映异构体也有不同的物理性质。2,3-二溴琥珀酸的两个非对映异构体的熔点竟相差几乎 100°C。



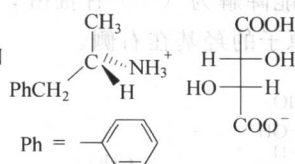
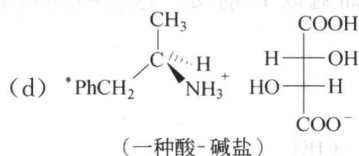
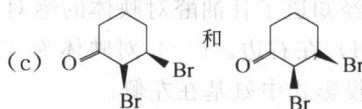
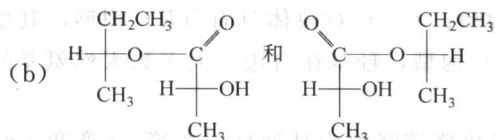
大多数普通糖都是葡萄糖的非对映异构体。所有这些非对映异构体都有不同的物理性质。例如，葡萄糖和半乳糖是只有 C4 位的立体化学不同的非对映异构体。

因为非对映异构体中有不同的物理性质，可以用常用的蒸馏、重结晶和色谱等方法分离它们。学习了下一部分内容我们会知道对映体的分离是一个更困难的过程。



[思考题 5-23] 下列哪对化合物可以用重结晶或蒸馏的方法分离？

(a) 内消旋酒石酸和 (±)-酒石酸 ($\text{HOOC}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{COOH}$)

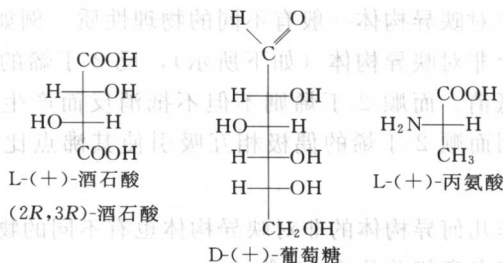


5-16 对映异构体的拆分

旋光性化合物的纯对映异构体通常由分离生物源物质得到。在生物体内大多数旋光性分子只存在一种对映体。例如，纯的酒石酸可以从酵母对酒进行发酵产生的沉淀中分离而得。纯 (+)-葡萄糖可以从各种糖源，诸如葡萄、甜菜、甘蔗及蜜中获得。丙氨酸是一种在蛋白中以纯 (+) 对映体形式存在的常见氨基酸。

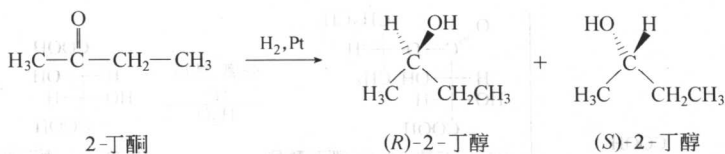


酒发酵常含有酒石酸盐。这个酒塞子带有 L-(+)-酒石酸钾的晶体



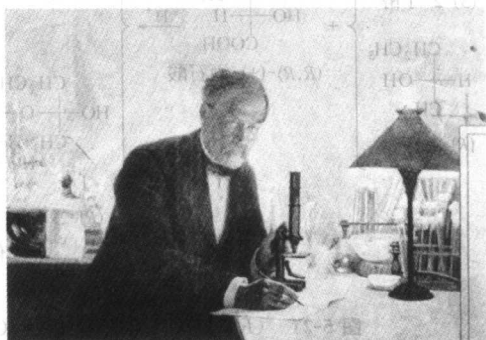
用非手性化合物为原料合成手性化合物时，可能会得到对映体的外消旋混合物。例如，还原 2-丁酮（非手性）为 2-丁醇（手性）会得到外消旋混合物。

如果我们只需要 2-丁醇的一种对映体，必须找



到将其与另一对映体分离的方法。对映异构体的分离称为拆分，这是一个与普通物理分离方法不同的过程。在拆分对映异构体时，必须有手性探针；如一个手性化合物或仪器，称为拆分试剂。

1848年巴斯德注意到外消旋的酒石酸盐结晶成了镜像关系的晶体，他在显微镜下用镊子手工分离出了对映体的晶体。并且发现“左手”晶体的溶液使偏振光向一个方向旋转，而“右手”晶体的溶液使偏振光向相反的方向旋转。巴斯德首次完成了对映异构体的人工拆分工作。遗憾的是，只有少数外消旋混合物能结晶成不同的对映体晶体，因而需要其他的分离方法。



Louis Pasteur 在实验室工作的插图。毫无疑问，他正在思考酒石酸晶体中对映体的含义

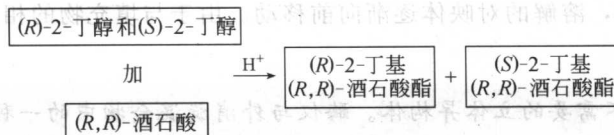
5-16A 对映异构体的化学拆分

传统的将外消旋混合物拆分为对映体的方法是用一种纯对映异构天然化合物与被拆分的化合物结合的方法。外消旋混合物的每个对映体都与纯拆分剂结合后会产生一对非对映异构体。对它们进行分离之后将分开的产物中解掉拆分剂从而得到对映纯化合物。

下面我们以 (R)-2-丁醇和 (S)-2-丁醇的拆分为例说明化学拆分的过程。首先我们需要有一个容易以光学纯状态存在的拆分剂与醇反应。羧酸可以与醇反应生成酯。尽管我们还没有学到酯的化学（第21章），下面的化学方程式说明了酸与醇结合脱水的过程：



我们需要具有旋光性的手性酸作为拆分剂与 2-丁醇反应。所有的制酒厂都能提供大量纯 (+)-酒石酸。图 5-21 表明 (R)-2-丁醇和 (S)-2-丁醇与 (+)-酒石酸反应可得到非对映异构的酯。我们可以将反应的示意图描绘如下：



非立体异构体，非镜像

2-丁基酒石酸酯的非对映异构体物理性质不同，可用常规的蒸馏、重结晶或色谱分离方法分离。分离非对映异构体得到的两烧瓶产物，每个烧瓶盛有一种非对映异构体酯。通过与

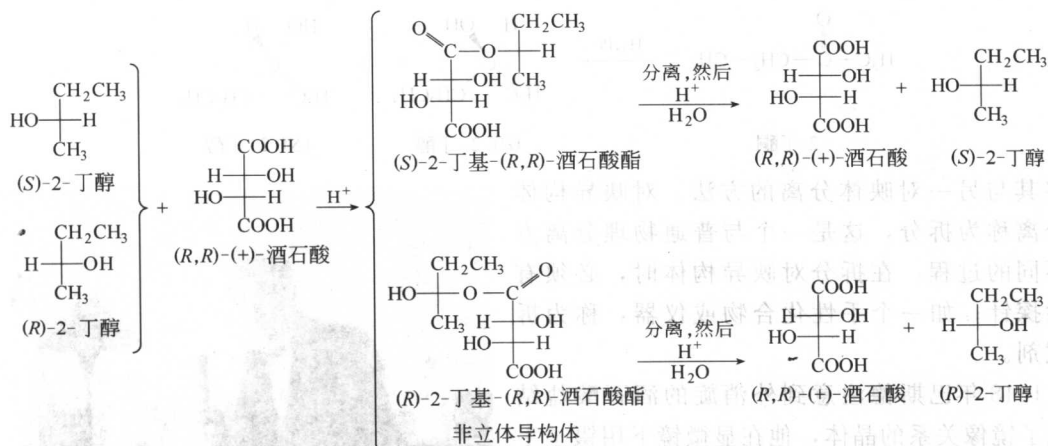
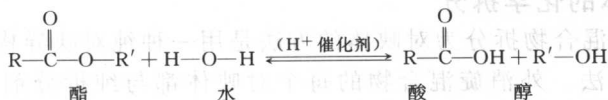


图 5-21 (R)-2-丁基酒石酸酯及 (S)-2-丁基酒石酸酯的制备；一种化合物的一个纯对映体与另一化合物的外消旋混合物反应产生非对映异构体混合物；分离非对映异构体，然后水解，即可得到被拆分的对映异构体

制备酯相反的途径可将拆分剂从 2-丁醇的待分离的对映异构体中解离出来。向酯中加入酸催化剂及过量的水可驱使反应平衡向酸和醇方向移动：



(R)-2-丁基酒石酸酯水解得到 (R)-2-丁醇及 (+)-酒石酸，(S)-2-丁基酒石酸酯水解得到 (S)-2-丁醇及 (+)-酒石酸。回收的酒石酸因便宜、无毒而可能被扔掉。但许多其他拆分剂很昂贵，需要回收重复利用。

【思考题 5-24】 为表明 (R)-2-丁基-(R,R)-酒石酸酯和 (S)-2-丁基-(R,R)-酒石酸酯不是对映异构体，画出并命名它们的镜像式。

5-16B 对映异构体的色谱法拆分

色谱法是分离化合物的一种有效方法。是将溶液通过装有表面能吸附有机物质的颗粒的柱子。被载体颗粒强烈吸附的化合物会在柱中停留较长时间，会比吸附程度轻的化合物晚些从柱中出来，吸附程度轻的化合物会在流动的溶剂相中消耗较长时间。

某些情况下，外消旋混合物在通过装有表面涂有手性分子的颗粒填充柱时，对映异构体会被拆分开（图 5-22）。当溶液通过柱中时，对映体通过氢键作用与手性填充物形成弱复合物。溶剂持续流过柱体，溶解的对映体逐渐向前移动。由于与填充物的相互作用消磨了时间而被阻滞。

酶也常用于去除不需要的立体异构体。酶仅与外消旋混合物中的一种异构体反应而留下另一种立体异构体。

这种色谱法的特点是对映体与柱中手性填充物形成非对映异构体复合物。这些非对映异构体复合物的物理性质不同。它们的结合能与复合平衡常数不同。对映体其中之一在柱中会

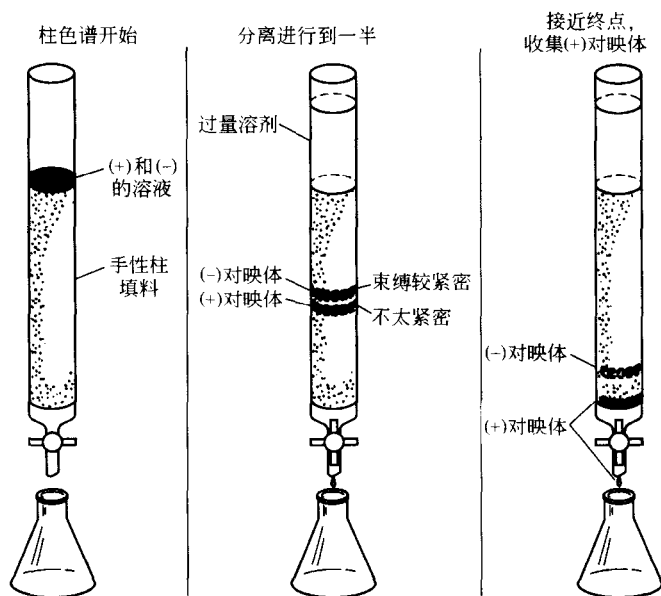


图 5-22 对映异构体的色谱法分离；外消旋混合物的对映体与柱中手性填充物形成非对映异构体复合物；其中一种对映体与另一种结合得更牢固一些，因而从柱中出来得慢些

与填充物结合而消磨较长的时间。结合得越牢固从柱中出来得就越慢，从而与移动快的（结合较弱）对映体分开。

第5章术语表

绝对构型 指分子的详细立体化学图像，包括原子的空间排列情况。或者说，每个不对称碳原子的 (*R*) 或 (*S*) 构型。

非手性 没有手性。

不对称碳原子（手性碳原子） 连有四个不同基团的碳原子。

Cahn-Ingold-Prelog 规则 表示手性中心（通常指不对称碳原子）的绝对构型为 (*R*) 或 (*S*) 的公认法则。

手性 与镜像不同。

手性碳原子（不对称碳原子） 与四个不同基团相连的碳原子。

手性中心 根据 IUPAC 规定，是指某原子与一系列配体的空间排列与其镜像不能重合，则该原子为手性原子。不对称碳原子是最常见的手性中心。

手性探针 一种能利用自己的手性来区分镜像的分子或物体。

顺式 取代基在双键或环的同一侧。

顺反异构体（几何异构体） 在双键或环上几何排列不同的异构体。顺反异构体是属于

非对映异构体中的一类异构体。

构型 围绕手性中心或其他立体中心的两种可能空间排列。

构型异构体 参见**立体异构体**。

构象异构体 由于单键旋转而形成的不同结构状态。大多数情况下，室温条件下，构象异构体可相互转化，因而它们不是不同化合物或真实异构体。

构造异构体（结构异构体） 原子间键连接顺序不同而形成的异构体。

D-L 构型（费歇尔-Rosanoff 规则） D 指与 (+)-甘油醛具有相同的相对构型。L 指与 (-)-甘油醛具有相同的相对构型。

右旋 (+) 或 (d) 使偏振光顺时针旋转。

非对映异构体 不互为镜像关系的立体异构体。

对映体过量 (e. e.) 对映体化合物中用占总量百分数表示的一种对映体过量。在代数上，与光学纯度相似。

$$e. e. = \frac{|R-S|}{R+S} \times 100\%$$

对映异构体 一对不能重合的互为镜像关系的分子：镜像异构体。

费歇尔投影式 用十字线交叉点表示不对称碳原子的方法。碳链放在纵向，从上到下按 IUPAC 编号。纵向的键向远离观测者投影，横行键向观测者投影。

几何异构体 参见**顺反异构体**。

对称面 (σ) 通过分子中部的对称面，将分子分成互成镜像的两半。具有内对称面的分子不可能是手性的。

异构体 具有相同分子式的不同化合物。

左旋 (-) 或 (l) 使平面偏振光逆时针旋转。

内消旋化合物 含有手性中心的非手性化合物（手性中心通常指不对称碳原子）。

光学异构体（旧说法，参见对映异构体） 除使偏振光旋转方向不同外，其他性质都相同的化合物。

旋光性 使平面偏振光发生旋转的能力。

光学纯度 (o. p.) 两种对映体混合物比旋光度表达成一种对映体比旋光度的百分数。代数学上与对映体过量相似。

$$o. p. = \frac{\text{观察到的旋转}}{\text{纯对映体的旋转}} \times 100\%$$

平面偏振光 由只在一个平面上振动的光波构成的光。

旋光仪 测定偏振光被旋光性物质偏转程度的仪器。

外消旋混合物 [外消旋，外消旋修正，(±) 对，(d, l) 对] 由等量对映异构体构成的混合物。这种混合物不具有旋光性。

相对构型 在可能不知道两种分子绝对构型的情况下，通过试验确定的两分子构型的关系。

拆分 在手性拆分剂的帮助下将外消旋混合物拆分成纯的对映异构体的过程。

拆分剂 用来拆分对映异构体的一种手性化合物（或色谱柱中的手性材料）。

2ⁿ 规则 含有 n 个手性碳的分子可能有 2ⁿ 个立体异构体。

比旋光度 化合物使平面偏振光旋转能力的量度, 由公式:

$$[\alpha]_D^{25} = \frac{\alpha(\text{观察})}{cl} \text{ 计算, 其中, } c \text{ 为 g/mL; } l \text{ 为样品池长度 (路径长度), dm.}$$

立构中心 (产生立体化学的原子) 通过交换基团可以产生立体异构体的原子。不对称碳原子和顺, 反烯烃的双键碳原子是最常见的立体中心。

立体化学 研究分子的三维结构的化学。

立体异构体 (构型异构体) 原子间连接顺序相同, 而空间取向不同的异构体。

结构异构体 (参考构造异构体) 原子间连接顺序不同, 而形成的异构体。

可重合的 所有方面都相同。当分子互相叠放时所有原子的三维位置都能重合。

反式 取代基在环或双键的对侧。

第5章基本解题技巧

1. 将分子分为手性和非手性, 找出分子对称面。
2. 确定不对称碳原子, 用 (R) 和 (S) 命名。
3. 用旋光仪数据计算比旋光度。
4. 写出已知结构的所有立体异构体。
5. 鉴别对映异构体、非对映异构体及内消旋化合物。
6. 写出不对称碳原子正确的费歇尔投影式。
7. 解释不同类型立体异构体的物理性质的差异。
8. 给出分离不同类型立体异构体的办法。

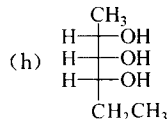
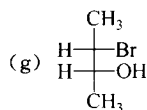
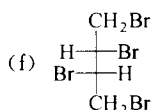
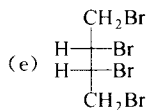
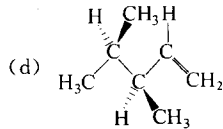
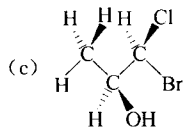
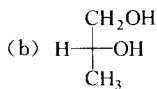
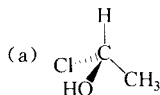
思考题

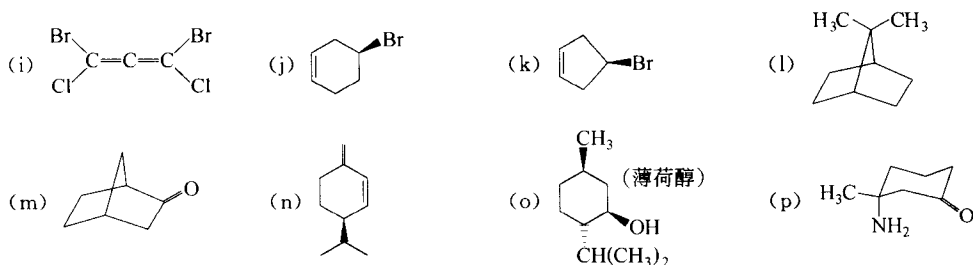
5-25 简要定义下列术语并举例。

- | | | |
|------------------|------------|-----------|
| (a) (R) 和 (S) | (b) 手性和非手性 | (c) 手性碳原子 |
| (d) 顺式和反式 | (e) 不对称碳原子 | (f) 异构体 |
| (g) 构造异构体 | (h) 立体异构体 | (i) 对映异构体 |
| (j) 费歇尔投影式 | (k) 非对映异构体 | (l) 手性中心 |
| (m) 光学异构体 | (n) 内消旋 | (o) 立体中心 |
| (p) 外消旋化合物 | (q) 比旋光度 | (r) 右旋 |
| (s) (±) 和 (d, l) | (t) 绝对构型 | (u) 相对构型 |
| (v) D 构型和 L 构型 | | |

5-26 对下列每一结构:

- (1) 用 (*) 标出所有不对称碳原子。(2) 标出每一不对称碳原子的 (R) 或 (S) 构型。(3) 画出所有内对称面。(4) 以手性或非手性标注结构。(5) 标注所有内消旋结构。



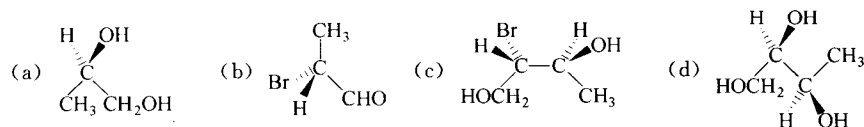


5-27 对下列每个化合物：

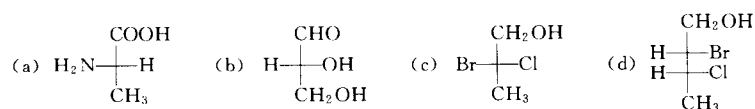
(1) 画出其三维结构。(2) 用 (*) 标出手性中心。(3) 如分子有对称面，画出。(4) 如果有，写出分子的对映异构体。(5) 如果有，写出分子的非对映异构体。(6) 指出所写每一结构是手性还是非手性。

- (a) (S)-2-氯丁烷 (b) (R)-1,1,2-三甲基环己烷 (c) (2R,3S)-2,3-二溴己烷
(d) (1R,2R)-1,2-二溴环己烷 (e) 内消旋-3,4-己二醇 (f) (±)-3,4-己二醇

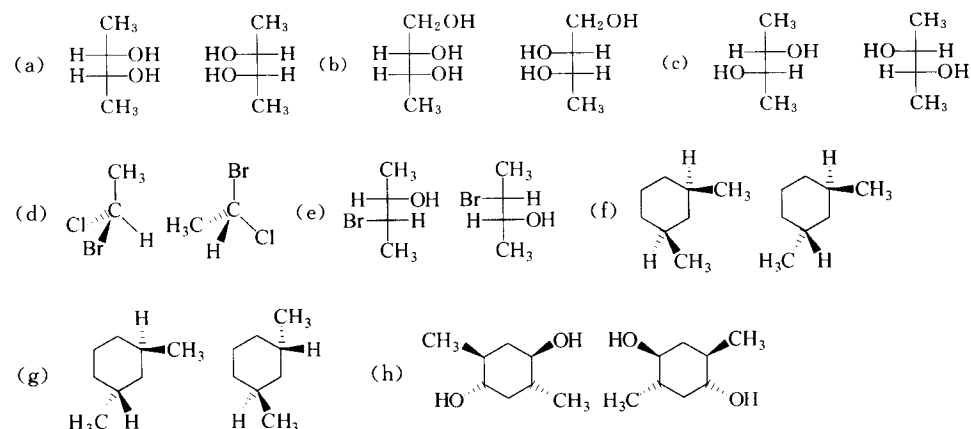
5-28 将下列各透视式转化为费歇尔投影式。



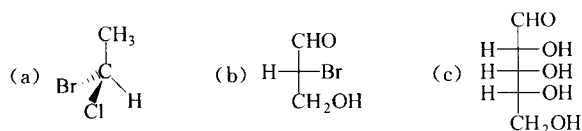
5-29 将下列费歇尔投影式转化为透视式。

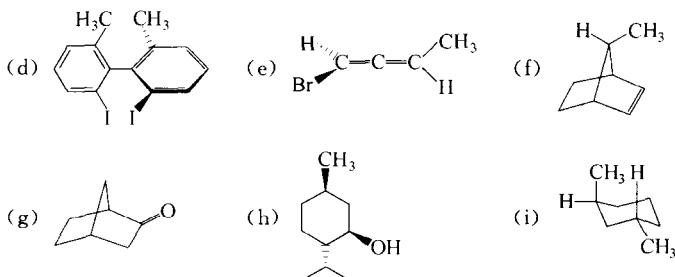


5-30 指出下列每对异构体的立体化学关系。如同一化合物、结构异构体、对映异构体、非对映异构体。



5-31 下列结构如有对映异构体，请写出。





5-32 计算下列样品 25℃ 钠灯 D 线照射下的比旋光度。

- (a) 1.00g 样品溶于 20.0mL 乙醇，将 5mL 此溶液置于 20.0cm 长的旋光仪样品管中，观测到旋转方向为逆时针旋转 1.25°。
- (b) 0.050g 样品溶于 2.0mL 乙醇，将此溶液置于 2.0cm 长的旋光仪样品管中，观测到旋转方向顺时针旋转 0.043°。

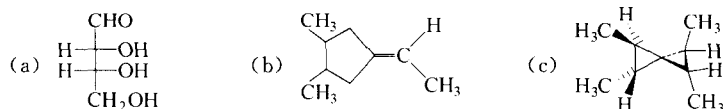
5-33 (+)-酒石酸比旋光度为 +12.0°，计算由 68% 的 (+)-酒石酸和 32% (-)-酒石酸构成的混合物的比旋光度。

5-34 (S)-2-碘丁烷的比旋光度为 +15.90°。

- (a) 写出 (S)-2-碘丁烷的结构。
- (b) 预测 (R)-2-碘丁烷的比旋光度。
- (c) 若某 (R)-2-碘丁烷和 (S)-2-碘丁烷混合物的比旋光度为 -7.95°，计算其百分比组成。

*5-35 对下列每一结构：

- (1) 画出所有立体异构体。(2) 标出每个结构是手性还是非手性。(3) 指出各立体异构体之间的关系(对映异构体、非对映异构体)。



*5-36 写出 1,2,3-三甲基环戊烷的所有立体异构体，指出它们的相互关系。

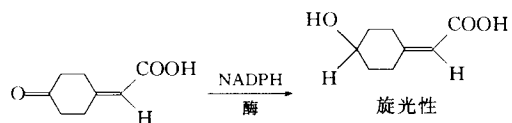
*5-37 解决下列难题。

- (a) 写出 2,3,4-三溴戊烷的所有立体异构体(用费歇尔投影式有助于解题)找出两个内消旋结构及一对对映体。
- (b) 用 (*) 标出所有不对称碳原子，用 (R) 或 (S) 标记。
- (c) 在内消旋结构中，说明为什么 C3 虽然是产生立体效应的却不是不对称的，也不是手性中心。
- (d) 在对映异构体中，说明为什么 C3 在非对映异构体中不产生立体效应。

*5-38 3,4-二甲基-1-戊烯的分子式为 $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 。当纯的 (R)-3,4-二甲基-1-戊烯用 Pt 催化加氢时，产物为 (S)-2,3-二甲基戊烷。

- (a) 写出反应方程式。显示出反应物和产物的立体化学。
- (b) 反应物构型为 (R)，而产物构型为 (S)。这种构型的变化是否意味着围绕手性中心的基团空间排布发生了变化？为什么构型由 (R) 转变为 (S)？
- (c) 指定 (R) 或 (S) 对于预测旋光性的符号有何用途？你能预测反应物和产物的旋光符号吗？产物呢？

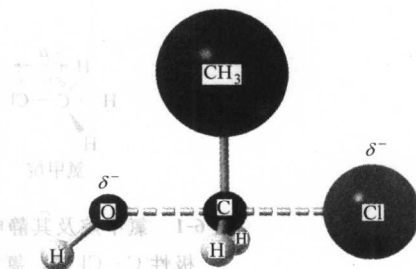
*5-39 一名研究生在研究酶还原环己酮时遇到有趣的化学问题。当他用酶和 NADPH 还原下面的酮时，他惊奇地发现产物具有旋光性。他小心地进行了纯化直到没有酶、NADPH 或其他杂质存在。可产物仍有旋光性。



- (a) 产物有不对称碳原子或其他立体中心吗?
- (b) 产物可能显示旋光性吗? 如果能, 解释为什么?
- (c) 如果反应可以用 H_2 和镍催化完成。产品有旋光性吗? 请解释。

第6章

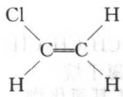
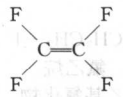
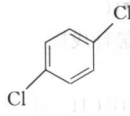
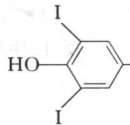
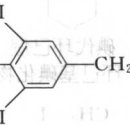
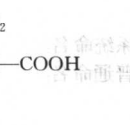
卤代烃：亲核取代反应和消除反应



6-1 导言

我们研究有机化学要根据官能团将化合物进行分类。本章要讨论卤代烃的性质和反应。我们用卤代烃的反应引进取代和消除反应，这两种反应是有机化学中最重要的两种反应类型。立体化学（第5章）在研究这些反应中起到了很重要的作用。有很多反应显示与取代和消除反应相似，本章中采用的这种方法在有机反应中将一直得到应用。

有机卤化合物主要有三种类型：卤代烃、乙烯基卤化物和芳基卤化物。简单卤代烃是烷基的一个 sp^3 杂化碳原子与一个卤素相连。乙烯基卤化物是烯烃的一个 sp^2 杂化碳原子上连有一个卤素。芳基卤代物是芳环的一个 sp^2 杂化碳原子上连有一个卤素。乙烯基卤化物和芳基卤化物化学与卤代烃不同，因为它们的化学键和杂化状态不同。我们将在以后章节中讨论乙烯基卤化物和芳基卤代物的反应。卤代烃、乙烯基卤化物和芳基卤代物的结构表示及它们的通俗命名和用途如下所示。

卤代烃	$CHCl_3$ 氯仿 溶剂	$CHClF_2$ 氟里昂-12 制冷剂	CCl_3-CH_3 1,1,1-三氯乙烷 洗洁净	$CF_3-CHClBr$ Halothane 不燃烧的麻醉剂
乙烯基卤化物	 氯乙烯 聚氯乙烯单体	 四氟乙烯 (TFE) 特氟隆单体		
芳基卤代物	 对二氯苯 卫生球	 甲状腺素 甲状腺激素	 甲状腺素 甲状腺激素	 甲状腺素 甲状腺激素

因为卤原子比碳原子的电负性强，因此卤代烃中的碳-卤键是极性的。卤代烃的大部分反应是由于这种极性键的断裂引起的。氯甲烷的静电势能图（图6-1）说明氯原子的周围电子密度较高（1），而碳和氢原子周围的电子密度相对较低（2）。碳原子带部分正电荷，因而具有亲电性。亲核试剂能进攻这个亲电性的碳，或氯原子携带一对电子以氯离子的形式离开。卤素作为离去基团能从卤代烃中被消除，或被其他多种官能团取代（substituted for）。