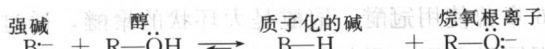
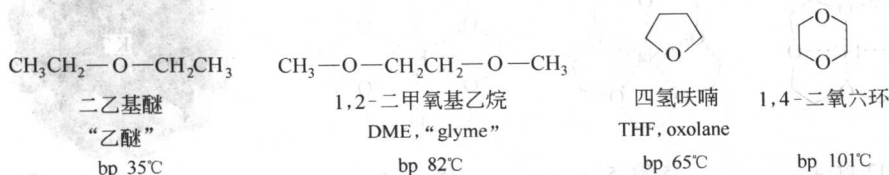


图 14-3 一个离子型物质，如碘化锂（LiI）在醚中有中等溶解性，原因是醚中的孤对电子能强烈地溶解小的锂阳离子；与醇不同，醚不能作为氢键的给予体，

因此它们不能很好地溶解小阴离子



醚是非羟基的（没有羟基），它们通常不与强碱反应，正由于这个原因，醚常用作需要极性溶剂的非常强极性碱（像格氏试剂）的溶剂。下面四种醚在有机反应中常用作溶剂。DME、THF 和二氧乙烷与水互溶，而乙醚在水中微溶。



【思考题 14-1】 将下列化合物按在给出的溶剂中溶解性由大到小顺序排列。

溶质：(a) NaOAc (b) 萘 (c) 2-萘醇

溶剂：乙醚 水 乙醇 二氯甲烷

14-2D 醚与试剂形成的稳定络合物

醚的特殊性质（极性，孤对电子，但相对不反应性）提高了许多试剂的制备和使用性。例如，Grignard（格氏）试剂如果没有醚的存在将不能形成，醚与镁原子分享孤对电子，由于电子的分享使试剂稳定，并使其在溶液中稳定存在（图 14-4）。

与亲电试剂络合 醚的非键电子也稳定硼烷 BH_3 。纯的硼烷以二聚体存在，称为二硼烷， B_2H_6 。二硼烷是有剧毒的、易燃的和易爆炸的气体，二硼烷的使用极危险又不方便，硼烷与四氢呋喃形成一个稳定的络合物，商业上可以得到 $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ 络合物的 1mol/L 的溶液，像其他对空气敏感的液体试剂一样，该溶液易称量和转移。 $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ 的可使用性使硼氢化物可以方便使用（8-7 节）。

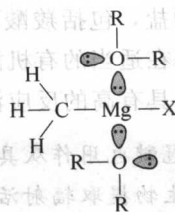
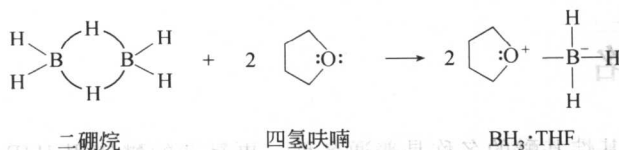
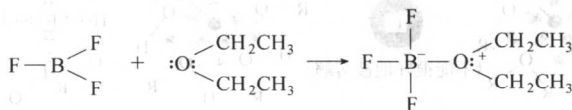


图 14-4 醚与格氏试剂的络合使试剂稳定并有助于格氏试剂保存在溶液里



三氟化硼在大量反应中被用作 Lewis 酸催化剂, 与二硼烷一样, BF_3 也是一种有毒的气体。但是 BF_3 和醚能形成稳定的络合物, 使其很方便储存和称量, BF_3 的二乙醚络合物称为“三氟化硼乙醚盐”。



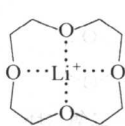
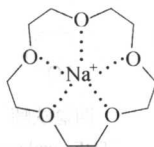
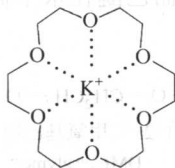
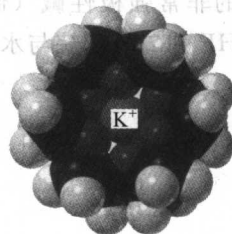
三氟化硼

乙醚

“三氟化硼乙醚盐”

[思考题 14-2] 三氯化铝 (AlCl_3) 溶解在醚中并放出大量热 (实际上, 如果温度较高, 反应非常剧烈)。写出 AlCl_3 乙醚络合物的结构。

冠醚络合物 在第 6 章曾使用冠醚, 冠醚是大环状的聚醚, 通过在环的中心与特定的金属络合而使其溶解, 依据冠醚和阳离子的相对尺寸以及阳离子周围的束缚点的数目, 不同的冠醚溶解不同的阳离子。

12-冠-4
溶解 Li^+ 15-冠-5
溶解 Na^+ 18-冠-6
溶解 K^+ 18-冠-6
溶解 K^+

微生物也产生环状化合物, 这些环状化合物利用氧原子和氮原子在环内与金属阳离子络合, 使金属阳离子溶解, 这些化合物的一个作用是整合和传递铁通过细胞膜。

被冠醚络合后, 经常使极性的非有机盐溶解在非极性的有机溶剂中。溶解性的提高使极性盐在合适的条件下使用, 未络合的阴离子的反应性提高。例如, 在 6-10B 节中, 用 18-冠-6 在乙腈 (CH_3CN) 中溶解氟化钾, 由于氟离子不溶成为一个中等强度的亲核试剂。许多其他的盐, 包括羧酸盐 (RCOO^-K^+)、氰酸盐 (KCN) 和高锰酸盐 (KMnO_4) 都能用冠醚溶解在适当的有机溶剂中 (经常非极性), 在这些情况下, 冠醚只溶解氧离子, 使阴离子裸露并具有高的反应活性。

冠醚也用作从具有辐射活性的废料中移走辐射活性的元素, 例如, 用特殊的 18-冠-6 的衍生物提取辐射活性的铯和锶。

[思考题 14-3] 在 18-冠-6 存在下, 高锰酸钾溶解在苯中产生“紫色的苯”, 该试剂对于氧化烯烃非常有用, 写出络合物的结构, 指出为什么在苯中能溶解 KMnO_4 , 并解释为什么高锰酸根的反应活性提高了。

14-3 醚的命名

所使用的称为烷基烷基醚的名称是普通名称, 更复杂的醚使用 IUPAC 系统, 称为烷氧

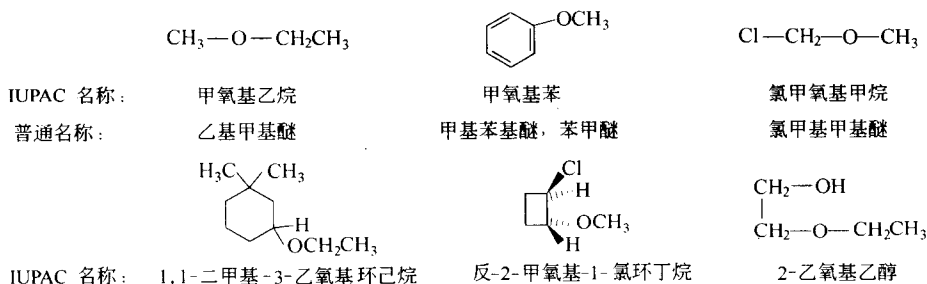
基烷。普通命名通常用于简单的醚。

14-3A 普通命名 (烷基烷基醚命名)

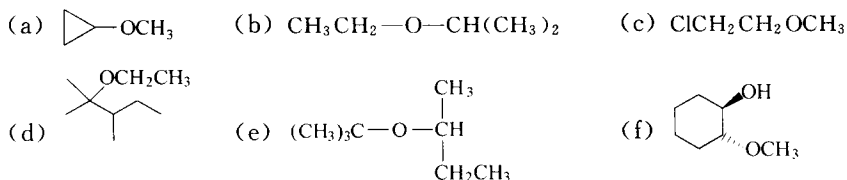
醚的普通命名通常写出氧上的两个烷基的名称, 再加上醚。按现在的体系, 烷基的名称按字母顺序列出, 但许多人仍用旧的体系, 基团的名称按复杂性增加的顺序列出。例如, 如果一个烷基是甲基, 另一个是 *t*-丁基, 现在的名称是“*t*-丁基甲基醚”, 但是大多数化学家用普通名称, “甲基叔丁基醚”(或 MTBE)。如果两个基团都是甲基, 名称为“二甲醚”, 如果名称中只列出一个烷基, 表明醚是对称的, 如“乙醚”。

14-3B IUPAC 命名 (烷氧烷命名)

IUPAC 名称用较复杂的烷基作为母体名称, 醚中剩下的部分当作烷氧基。例如环己基甲基醚命名为甲氧基环己烷, 这种系统命名法经常清楚地命名复杂的醚。



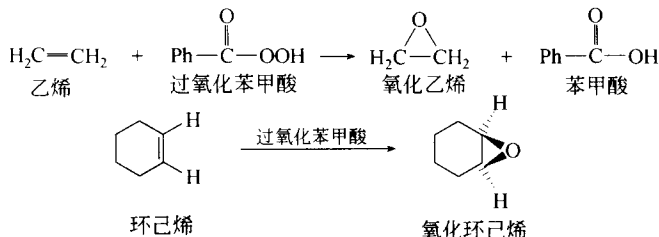
【思考题 14-4】 给出下列每个化合物的普通名称和系统名称。



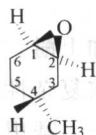
14-3C 环醚的命名

环醚是我们的杂环化合物的第一个例子。杂环化合物是指成环原子中有一个非碳原子, 该原子称为杂原子, 在环原子编号中编为 1, 杂环醚是一类非常重要的和有用的醚。

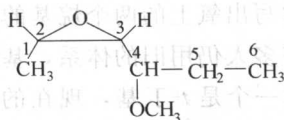
环氧化合物 (环氧乙烷) 我们已经遇到一些环氧化合物的化学 (8-12 节), 环氧化合物是三元环醚, 通常通过相应的烯烃被过氧酸氧化制备。一个环氧化合物的普通名称是在通过氧化制备该物质的烯烃名称上加“氧”, 下列反应是两个简单的环氧化合物的合成和普通名称。



命名环氧化合物的一个系统方法是命名除氧原子外的部分，同时用“环氧”作为一个取代基，同时给出氧原子所连接的两个碳原子的编号。



反-1,2-环氧-4-甲基环己烷

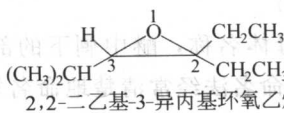


顺-2,3-环氧-4-甲氧基环己烷

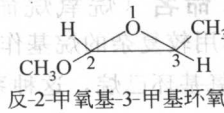
环氧化合物另一种系统命名方法是当作母体化合物环氧乙烷的衍生物。在这个系统中，杂环化合物的环上原子从杂原子开始编号，绕环时使取代基的信号最小。



环氧乙烷



2,2-二乙基-3-异丙基环氧乙烷



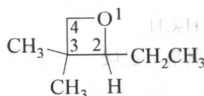
反-2-甲氧基-3-甲基环氧乙烷

环氧乙烷被用作食物、纺织品和土壤熏蒸剂，以及生物医药仪器的杀菌剂，环氧乙烷能通过材料快速扩散，但不伤害它们。它的抗菌作用是由于能够使临界细胞酶烷基化。

氧杂环丁烷 最不常见的环醚是四元的氧杂环丁烷，因为这些四元环是扭曲的，它们比大环醚和开链醚反应活性高，然而，它们的反应活性不如扭曲的环氧乙烷高。

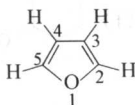


环氧丁烷

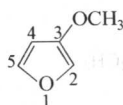


3,3-二甲基-2-乙基环氧丁烷

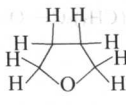
呋喃 (氧杂环戊烷) 五元杂环通常以五元芳香化合物呋喃命名，呋喃和其他杂环化合物的芳香性在第 16 章讨论。氧杂环戊烷的系统名称也用于含有氧原子的五元环。



呋喃

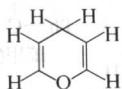


3-甲氧基呋喃

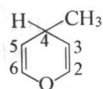
四氢呋喃(THF)
(氧杂环戊烷)

饱和的五元环醚像呋喃，但有四个额外的氢原子，因此被称为四氢呋喃 (THF)。四氢呋喃是一种极性大的醚，对于极性试剂，四氢呋喃是一种优良的非羟基有机溶剂，一些不溶于乙醚的格氏试剂的反应在 THF 中却可以进行。

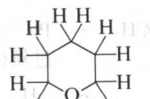
吡喃 (氧杂环己烷) 六元环醚通常以吡喃的衍生物命名，吡喃是一个不饱和的醚，饱和的六元环比吡喃多四个氢，因此被称为四氢吡喃 (THP)。氧杂环己烷的系统术语也用于一个含有氧原子的六元环。



吡喃

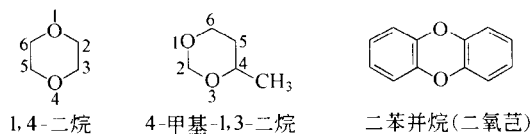


4-甲基吡喃

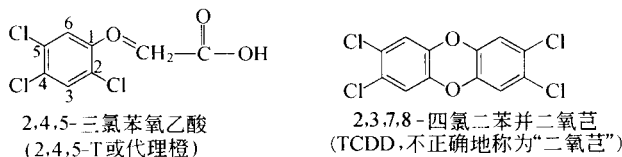
四氢吡喃(THP)
(氧杂环己烷)

二氧 有两个氧原子的六元环醚称为二氧，最常见的形式是两个氧原子处于 1,4 位。

1,4-二氧杂环己烷与水互溶, 广泛地用作有机反应的极性溶剂。



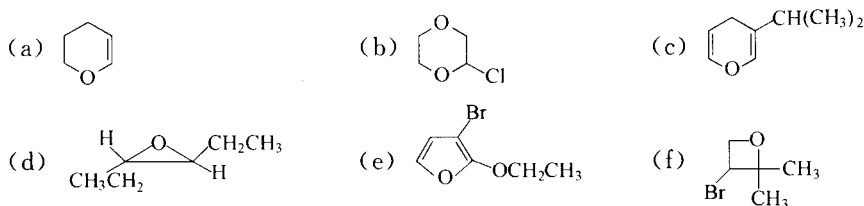
二氧苣是二苯并二氧苣, 是两个苯环稠合的 1,4-二氧杂环己烷的常用名称, “二氧苣”常被错误地用在新闻媒体中对 2,3,7,8-四氯二苯并二氯苣 (TCDD) 的命名, 该物质是在合成除草剂 2,4,5-T 或 Agent Orange 中产生的有毒杂质。奇怪的是, 由于 TCDD 在森林大火中也能形成, 因此在环境中已存在上百万年。大多数二氧苣是有毒的而且致癌的, 原因是它们能与 DNA 配合并产生基因信号的误导。



[思考题 14-5] 商业上, 1,4-二氧杂环己烷通常通过醇的酸催化脱水制备。

- (a) 指出什么醇通过脱水产生 1,4-二氧杂环己烷。
(b) 提出该反应机理。

[思考题 14-6] 命名下列杂环醚。

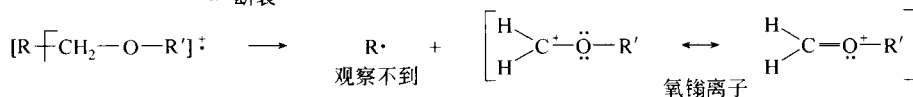


14-4 醚的光谱

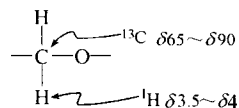
醚的红外光谱 红外光谱不能给出醚的明显有说服力的吸收。大多数醚在 $1000 \sim 1200\text{cm}^{-1}$ (指纹区) 给出一个中等强度的强 C—O 伸缩振动峰, 但是除了醚, 许多其他的化合物在该区也有类似的吸收。然而, 因为红外光谱可以表明缺少羰基 (C=O) 或羟基 (—OH), 因此还是有用的。如果一个物质的分子式中有氧原子, 但在红外光谱中没有羰基或羟基, 则表明该化合物为醚。

醚的质谱 醚的最常见的碎片是由与氧相连的碳原子与下一个碳成键处的断裂产生的。因为这个碳对于氧原子是 α 碳, 因此该碎片的产生称为 α -断裂。由于氧上的未成对电子, 产生的氧鎓离子 (有三个键和一个正电荷的氧) 是共振稳定的。

α -断裂



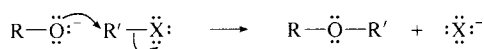
醚的 NMR 谱 在 ^{13}C NMR 谱中, 与氧相连的碳原子的吸收在 $\delta 65 \sim \delta 90$ 之间。 ^1H NMR 谱中, 与氧相连的碳上的质子化学位移在 $\delta 3.5 \sim \delta 4$ 之间。醇和醚在这个区域都有共振吸收。例如, 可以看甲基叔丁基醚和乙醇的 NMR 谱。



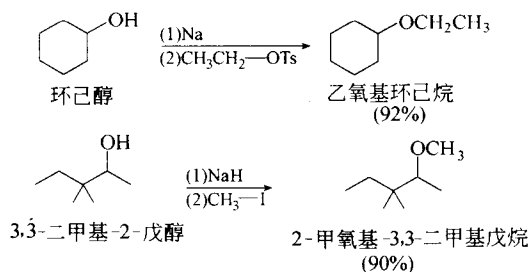
如果一个含有 C、H、O 的化合物在这个范围内有共振吸收, 而且如果在 IR 光谱中没有 O—H 或 C—O 的伸缩振动吸收, 醚是最可能的官能团。

14-5 醚的 Williamson 合成

我们已经看到了合成醚的最常用方法, 在这里再复习一下, 从机理上仔细分析哪种方法最适用于制备哪种醚。Williamson 合成法 (11-14 节) 是最可信的和变化多样的醚合成法。这种方法包括一个烷氧基离子 $\text{S}_{\text{N}}2$ 进攻没有空间位阻的伯卤代烷或伯烷基甲苯磺酸盐。仲卤代烷和仲烷基甲苯磺酸盐有时也用在 Williamson 合成, 但与消除反应相互竞争, 产率经常较低。

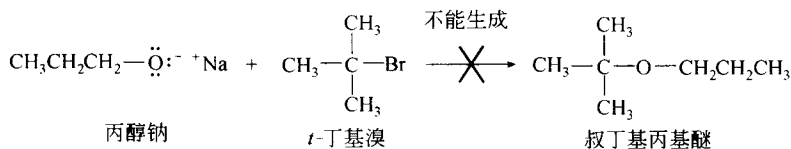


烷氧基通过醇加 Na、K 或 NaH 制备 (11-14 节)。

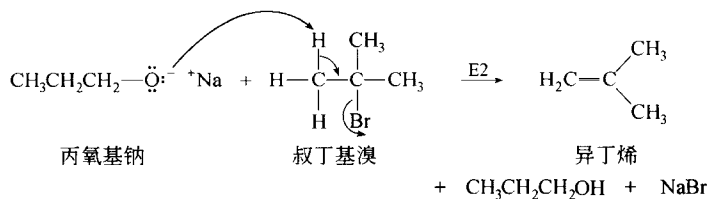


【题解 14-1】

- 为什么下列方法不适于合成叔丁基丙基醚?
- 这个反应的主要产物是什么?
- 提出叔丁基丙基醚的一个较好的合成方法。



- 解 (a) 叔烷基卤化物不能发生理想的 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应。
 (b) 烷氧基离子既是一个亲核试剂又是一个强碱, 因此以消除反应为主。



烷基作为烷氧基部分。



基-3-丁氧基环己烷。

S_N2 底物。

此由合麵而製成，其味較甜而香，且易消化，故為嬰兒之良食。



凡原料。

- (d) 乙基正丙基醚 (两种方法) (e) 苯基叔丁基醚 (苄基 = $\text{Ph}-\text{CH}_2-$)

烷氧基汞化-脱汞反应合成醚

所示。

 OCH_3

2-甲氧基己烷, 80% (Markovnikov 产物)

(如果其中一种方法不适用,指出为什么?)

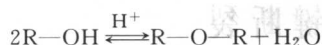
- (a) 2-甲氧基丁烷 (b) 乙基环己基醚
(c) 2-甲基-1-甲氧基环戊烷 (d) 1-甲基-1-甲氧基环戊烷
(e) 1-甲基-1-异丙氧基环戊烷 (f) 叔丁基苯基醚

解题提示 烷氧基汞化反应是在 $C=C$ 双键上取代基较多的碳原子上加上醇的 RO 基。

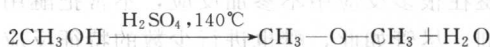
14-7 工业合成：醇的双分子脱水

合成简单的对称的醚的廉价方法是通过酸催化醇双分子脱水，该反应在 11-10B 中已讨论。单分子的脱水反应（产生烯烃）通常和双分子脱水反应相竞争，要想生成一个醚键，醇必须有小空间位阻的一级烷基，必须控制低的反应温度。如果醇有空间位阻或反应温度太高，取代反应和消除反应的竞争偏向于消除反应，很少有醚生成。在工业上，用伯醇的双分子脱水制备对称的醚，因为脱水反应受到很多限制，所以在实验室中很少用这种方法制醚。

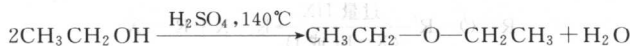
双分子脱水



实例：



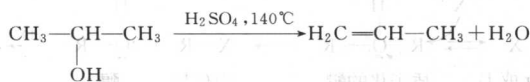
甲醇 二甲醚 (100%)



乙醇 二乙醚 (88%)



正丙醇 正丙基醚 (75%)



异丙醇 单分子脱水 (不生成醚)

如果仔细地控制反应条件，双分子脱水是制备乙醚的一种廉价合成方法，实际上，工业上用这种方法每年生产百万加仑（1 加仑 = 3.785L）的乙醚。

【思考题 14-11】 解释为什么制备如乙基甲基醚这些不对称的醚时，采用双分子脱水是一个不好的方法？

【思考题 14-12】 给出由正己醇经过酸催化脱水制备正丙基醚的机理。当温度过高时，生成丙烯，提出丙烯的制备机理，解释为什么制备丙烯需要较高的温度。

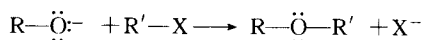
【思考题 14-13】 下列醚中哪个可以通过醇脱水制备并有好的收率？对于不能采用脱水方法制备的醚，给出另外一个方法。

- (a) 二丁基醚 (b) 乙基正丙基醚 (c) 二叔丁基醚

解题提示 醇的双分子脱水是一个不好的合成方法。

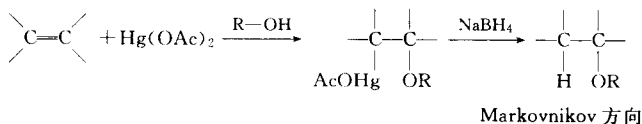
小结 醚的合成

1. Williamson 醚合成 (11-14 节和 14-5 节)

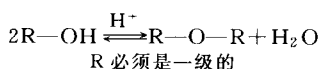


$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OTs}$ 等 R' 必须是一级的

2. 双键与醇加成: 烷氧基汞化-脱水反应 (8-6 节和 14-6 节)



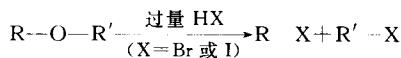
3. 醇的双分子脱水: 工业合成方法 (11-10B 节和 14-7 节)



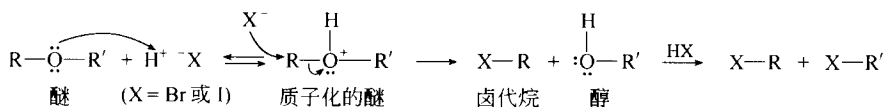
14-8 HBr 和 HI 使醚键断裂

醚不像醇一样, 由于醚在很多反应中不参加反应, 不常把醚用作有机合成的中间体。这个低反应性使醚常作为溶剂。尽管如此, 醚也进行少数的特征反应。

在 HBr 或 HI 作用下加热, 醚键断裂, 生成烷基溴或烷基碘。

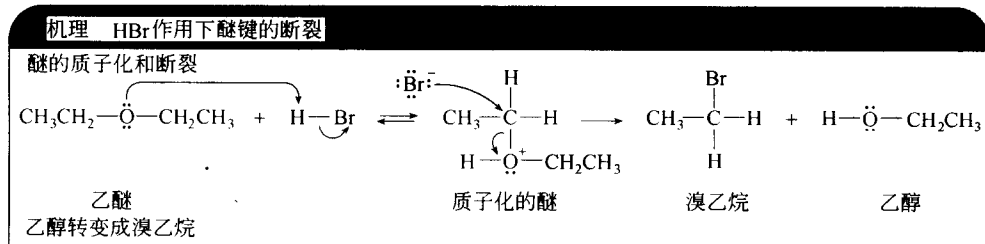


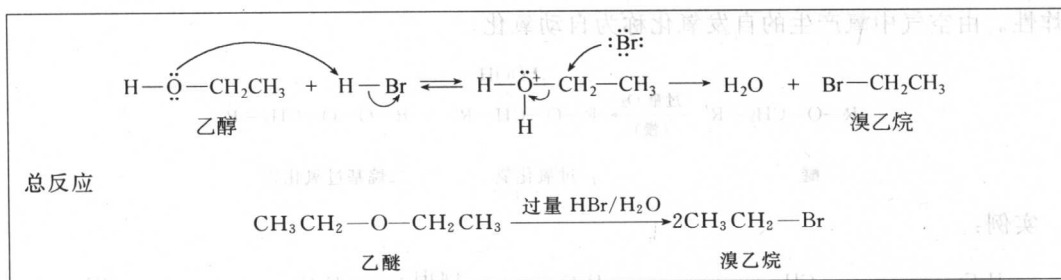
在大多数碱中醚能稳定存在, 但是在酸性条件下能发生反应。质子化的醚能发生取代或消除反应, 脱掉一个醇分子。由于浓 HBr 和 HI 能提供足够的酸性使醚质子化, 同时溴和碘是取代反应的强亲核试剂, 所以, 醚能与这两个试剂反应。



实际上, 这个反应将二烷基醚转化成两个卤代烷。由于该反应条件是强酸, 所以反应分子中不能有对酸性敏感的基团。

碘离子和溴离子是好的亲核试剂, 与按 E2 机理消除相比, 碘离子和溴离子更容易按 S_N2 机理发生取代。乙醚与 HBr 的反应是这个取代反应的一个例子。产生的乙醇与 HBr 反应, 最终产物是两分子的溴乙烷。

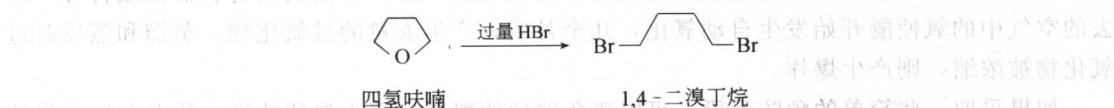




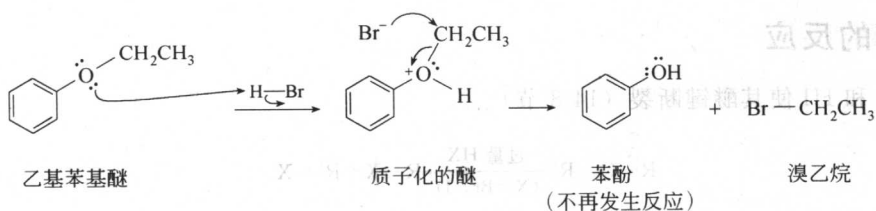
氢碘酸与醚反应与 HBr 与醚反应方式相同。水溶液的碘离子比水溶液的溴离子亲核性强，因此，反应较快。氢卤酸使醚发生断裂反应的活性顺序如下：



【思考题 14-14】 提出下列反应的反应机理。

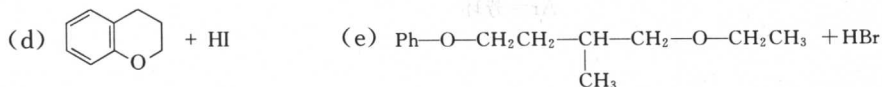


苯基醚 苯基醚（氧原子与苯环直接相连）与 HBr 或 HI 反应给出卤代烷和苯酚，由于苯酚中碳原子 sp^2 杂化，不能发生 $\text{S}_{\text{N}}2$ 或 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应，所以苯酚不能进一步反应生成卤代烃。



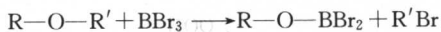
【思考题 14-15】 预测下列反应的反应产物，在每个反应中酸都是过量的。

(a) 乙氧基环己烷 + HBr (b) 四氢呋喃 + HI (c) 苯甲醚（甲氧基苯） + HBr



解题提示 HBr 和 HI 将醚上的两个烷基（不包括芳香基团）转换成卤代烷，而酚不发生反应。

【思考题 14-16】 三溴化硼使醚断裂生成卤代烷和醇。

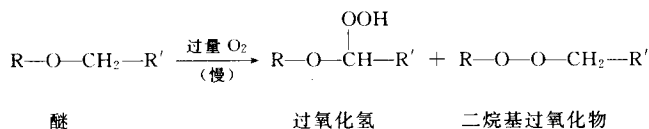


反应被认为是一个溴离子进攻醚和 BBr_3 （一个强的 Lewis 酸）形成的 Lewis 酸碱络合物。提出丁基甲基醚与 BBr_3 生成丁醇和溴甲烷（水解）的反应机理。

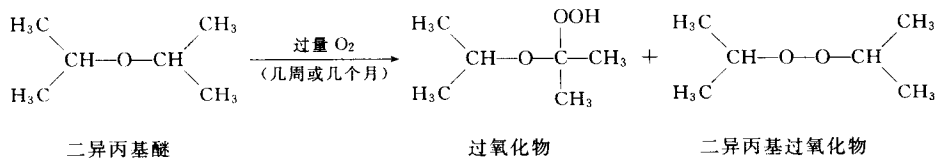
14-9 醚的自动氧化

当醚暴露在空气中储存时，慢慢氧化成氢过氧化物和二烷基过氧化物，这两个物质都有

爆炸性。由空气中氧产生的自发氧化称为自动氧化。



实例：

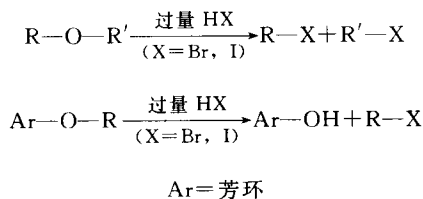


有机化学工作者经常买大量乙醚并且几个月只用很少量，每次使用时容器都被打开，进去的空气中的氧使醚开始发生自动氧化，几个月后，产生大量的过氧化物，蒸馏和蒸发时过氧化物被浓缩，则产生爆炸。

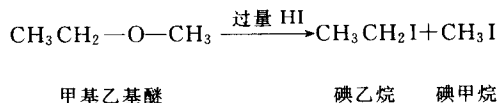
如果采取一些简单的预防手段，可以避免这样的爆炸。买小包装的醚，放在严格密封的容器中使用。需要蒸馏或蒸发时应使用没有过氧化物的醚，有过氧化物杂质的醚都应扔掉或者将过氧化物破坏掉。

小结 醚的反应

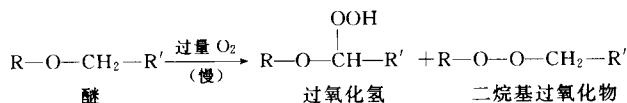
1. HBr 和 HI 使其醚键断裂 (14-8 节)



实例：



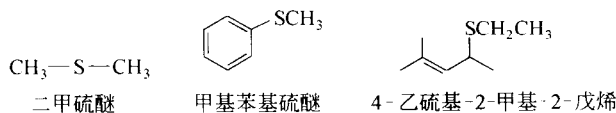
2. 自动氧化 (14-9 节)



14-10 硫醚

硫醚是醚的含硫类似物。如硫醇一样，硫醚有强的特殊臭味，在冰箱放置很久的蚝的味道是二甲硫醚的臭味。硫醚的命名如同醚，在普通命名中用硫醚代替醚。在 IUPAC (烷氧

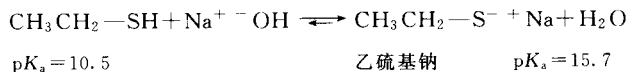
基烷) 名称中, “烷硫基” 代替 “烷氧基”。



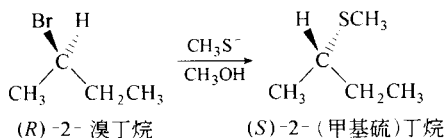
硫醚用 Williamson 醚合成法很容易合成, 用硫醇离子作为亲核试剂。



硫醇的酸性比水强, 因此, 硫醇负离子用硫醇和 NaOH 水溶液很容易制备。

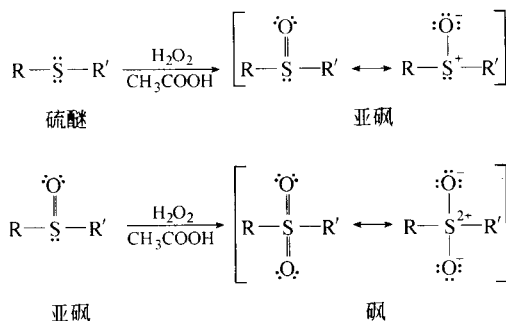


因为硫比氧原子大且易极化, 硫醇离子比烷氧离子亲核性强。硫醇盐所具有的强亲核性, 足以使其能与二级卤代烃反应得到较好收率的 S_N2 产物。

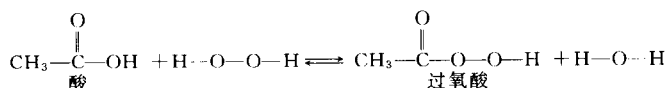


[思考题 14-17] 用 1-丁醇、2-丙醇和其他必要的溶剂和试剂合成异丙基丁基硫醚。

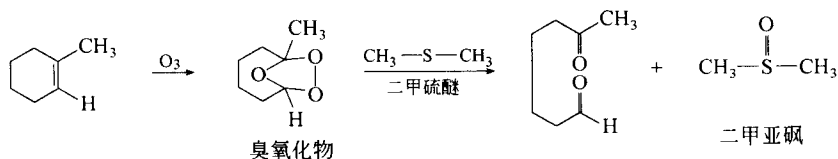
硫醚比醚容易进行反应, 在一个硫醚分子中, 硫的价态未全充满, 硫能与其他原子形成其他的键, 硫能与氧原子形成强键, 硫醚很容易氧化成亚砷和砷。亚砷和砷具有超共价的双键结构或正常价态的单键结构, 如下所示。



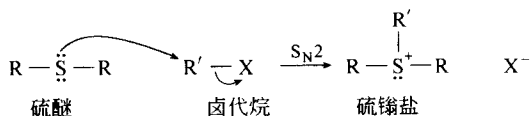
过氧化氢/乙酸结合是硫醚的好的氧化剂, 等摩尔的过氧化物生成亚砷, 多 1mol 的过氧化物将亚砷氧化成砷。该试剂发生反应是通过生成的过氧酸进行的, 过氧酸是由等价的过氧化氢反应生成的。



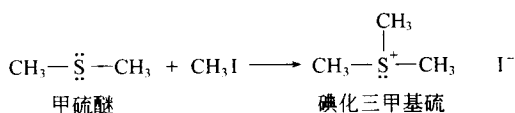
由于硫醚容易氧化, 常用作温和的还原剂。例如, 用二甲硫醚还原烯烃臭氧化反应中生成的具有爆炸危险的臭氧化物 (8-15 节)。



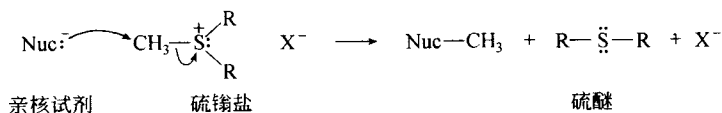
由于硫的体积较大，易极化，电子在轨道中束缚不紧而远离原子核，所以含硫化合物比相应的含氧化合物的亲核性强。尽管醚是较弱的亲核试剂，硫醚的亲核性相当强。硫醚进攻没有位阻的卤代烷，生成硫鎓盐。



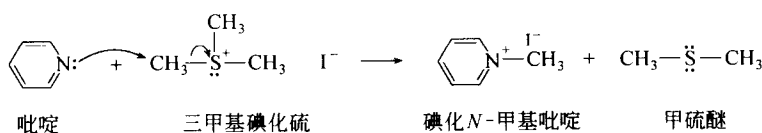
实例：



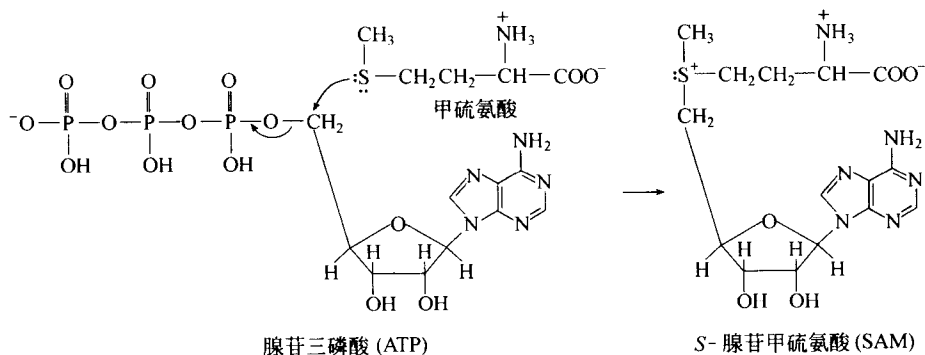
硫鎓盐是好的烷基化试剂，因为离去基团是一个不带电荷的硫醚。硫的可极化性加强在过渡态部分成键，降低它的能量。



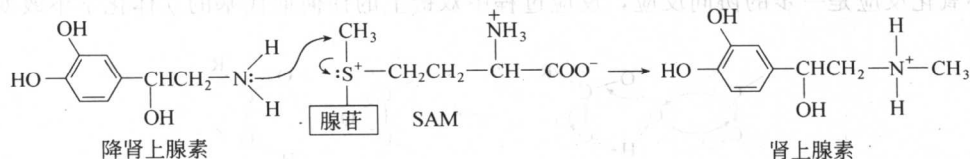
实例：



在生物系统中，硫鎓盐是常用的烷基化试剂。例如，甲硫氨酸的 ATP 活化形成 S-腺苷甲硫氨酸 (SAM)，该物质是一个生物的甲基化试剂。



SAM 在肾上腺将降肾上腺素转化成肾上腺素。

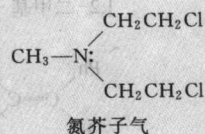


[思考题 14-18] 芥子气 $\text{Cl}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Cl}$ ，在第一次世界大战中用作毒气，芥子气的毒性比一个典型的伯卤代烃强很多。它的毒性是由于该物质能够将重要的代谢酶上的氨基烷基化，使酶失活。

(a) 提出一个机理，解释为什么芥子气是一个强的烷基化试剂。

(b) 漂白剂（次氯酸钠 NaOCl ，一个强的氧化剂）能中和并使芥子气失去活性，对有机物的污渍漂白也是有效的，因为它能将具有颜色的化合物转换成无颜色的化合物。给出芥子气和漂白剂反应的可能产物。

硫芥子气引起对氮芥子气的关注，氮芥子气烷基化试剂的活性较低，用作抗癌药物，氮芥子气使 DNA 烷基化，防止复制，最终杀死细胞。

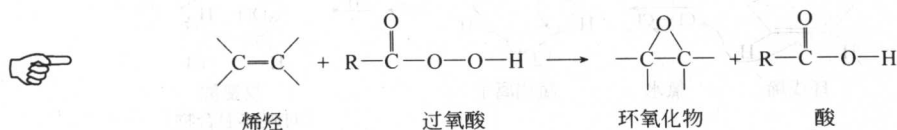


14-11 环氧化合物的合成

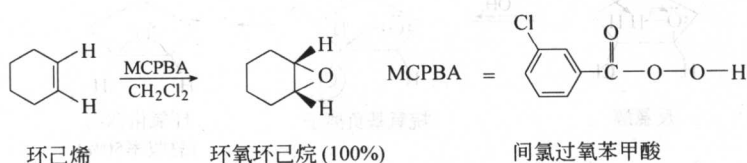
环氧化合物很容易从烯烃制备，并且不像其他的醚，它们可以发生很多有用的合成反应。由于这些原因，环氧化合物是有用的合成中间体。这里将已经介绍的环氧化技术进行综述并详细介绍环氧化物的反应及在合成上的应用。

14-11A 过氧酸环氧化

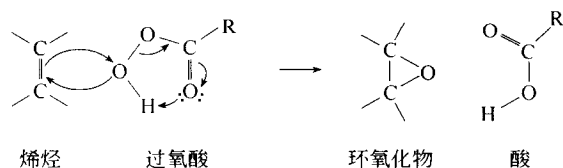
过氧酸（有时称为过酸）可以把烯烃转变成环氧化物。如果反应在酸性的水溶液中进行，环氧化物开环生成邻二醇，因此要想制备一个过氧化物，将弱酸性的过氧酸溶解在如 CH_2Cl_2 非质子溶剂中进行反应。由于间氯过氧化苯甲酸（MCPBA）具有理想的溶解性，常被用在这些环氧化反应中。



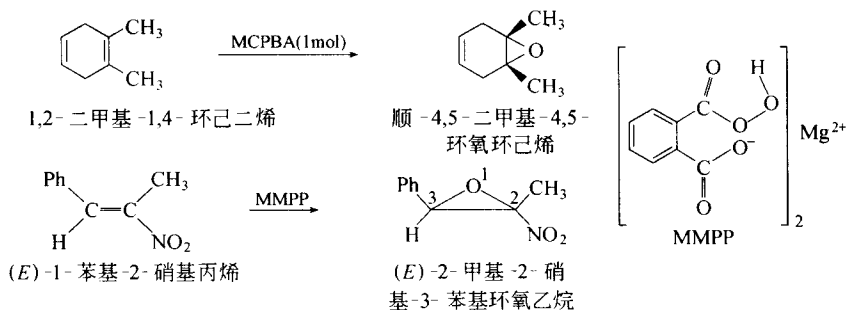
实例：



环氧化反应是一步的协同反应，反应过程中双键上的任何取代基的立体化学不改变。

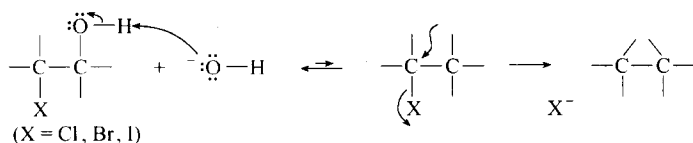


过氧酸氧化相当普遍，具有富电子的双键反应最快。下列反应较难进行，但利用选择性和立体专一的环氧化过程可以完成转换。第二个例子用单过氧化酞酸镁 (MMPP)，该物质是在大量环氧化反应中使用的一个相对稳定的过氧酸。



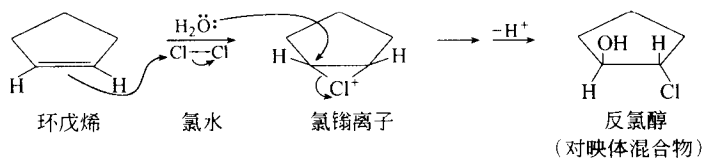
14-11B 卤代醇的碱催化环化

环氧化物和其他环醚的二级合成方法是利用 Williamson 醚合成。如果一个烷氧离子和一个卤原子位于相同的分子上，烷氧基能取代卤离子形成一个环。用碱处理卤代醇，通过分子内 S_N2 进攻反应生成一个环氧化合物。

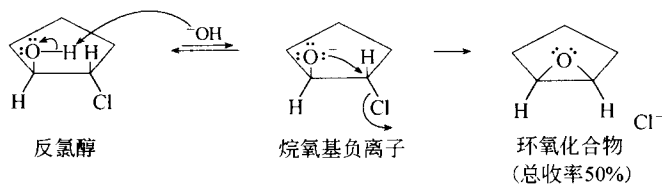


卤代醇很容易通过烯烃与卤素的水溶液反应而制备。溴水和氯水与双键按照 Markovnikov 方向加成。下面的反应是环己烷与氯水加成生成氯代醇。用氢氧化钠处理氯代醇生成环氧化物。

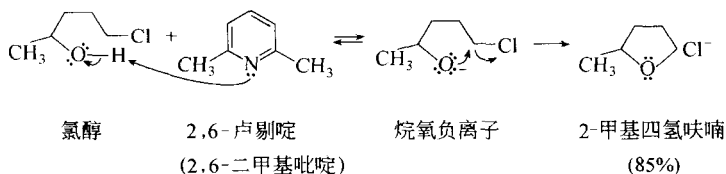
邻氯醇的制备



邻氯醇的取代



该反应可用于制备具有大环的环醚，反应中注意阻止碱进攻和取代卤原子（碱加进去是为了使醇脱质子）。2,6-二甲基吡啶是一个大体积的碱，不易进攻碳原子，但是能使羟基脱质子而生成一个五元环醚，五元、六元和七元环醚可以用这种方法制备（有时也可以制备四元环醚）。

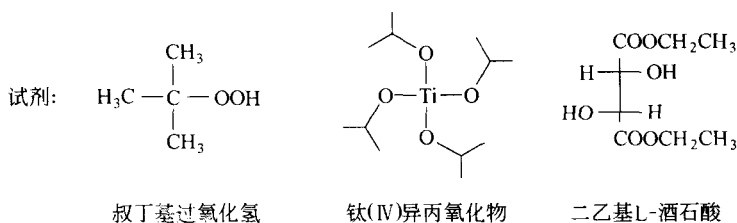
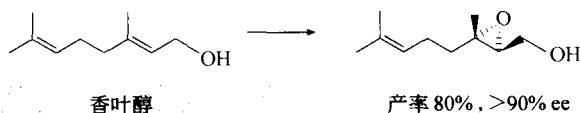


〔思考题 14-19〕 如何完成下列转换？有些例子需要多步反应。

- (a) 2-甲基丙烯→2,2-二甲基环氧乙烷 (b) 1-苯基乙醇→2-苯基环氧乙烷
(c) 5-氯-1-戊烯→四氢呋喃 (d) 5-氯-1-戊烯→2-甲基四氢呋喃
(e) 2-氯-1-己醇→1,2-环氧乙烷

【思考题 14-20】 2001 年的诺贝尔化学奖授予了三位有机化学家，他们发展了催化不对称合成的方法。不对称（或对映选择性）合成是指将一个非手性的原料转变成手性产物的对映体的一种物质。K. Barry Shapless 提出了一个丙烯醇不对称环氧化的方法，并具有很大的收率，其中一个对映体含量大于 90%。

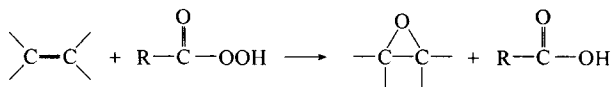
Shapless 环氧化方法用叔丁基过氧化氢、异丙氧基钛和一个二烷基酒石酸酯作为试剂。香叶醇的环氧化是一个典型的例子。



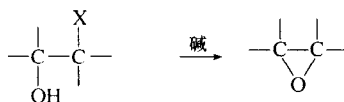
- (a) 这些试剂哪个最有可能是真实的氧化剂？哪个试剂在反应中被还原，其他试剂可能的作用是什么？
- (b) 当非手性的试剂反应生成一个手性产物时，通常产物是一对对映体的消旋化的混合物。Sharpless 环氧化如何能生成几乎是一种异构体的产物？
- (c) 写出产物的另一个异构体的结构。如果要将香叶醇环氧化生成另一个异构体，需要什么试剂？

小结 环氧化合物合成

1. 过氧酸环氧化 (14-11A 节)

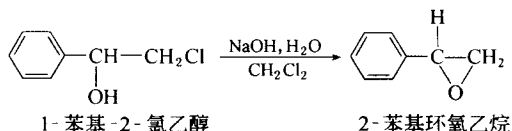


2. 碱催化邻卤代醇的环化 (14-11B 节)



X = Cl, Br, I, OTs 等

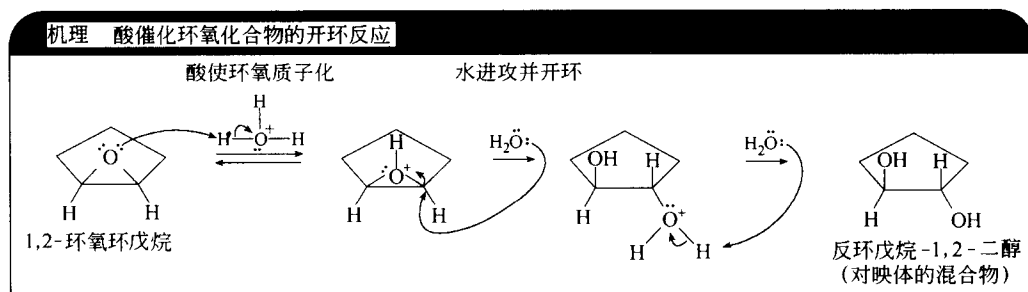
实例:



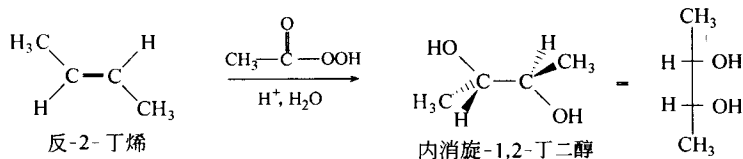
14-12 酸催化环氧化合物的开环反应

由于环氧化合物中三元环具有很大的张力能 (大约 25kcal/mol 或 105kJ/mol), 环氧化合物比普通的二烷基醚更容易发生反应, 不像其他的醚, 环氧化合物在酸性和碱性条件下都能发生反应。酸催化开环的产物主要取决于所用的溶剂。

在水中 在 8-13 节中, 环氧化合物酸催化水解生成反式的邻二醇, 水解机理包括氧的质子化 (形成一个好的离去基团), 然后受到水的 $\text{S}_{\text{N}}2$ 进攻。由于水进攻质子化环氧的背面, 所以生成反式产物。

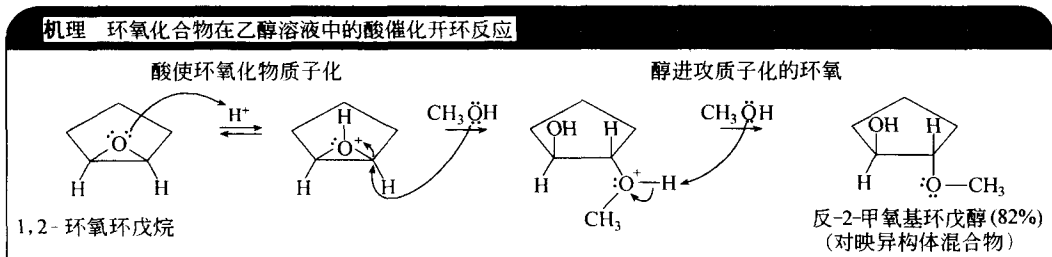


烯烃的直接反式羟基化 (没有分离出环氧中间体) 是在过氧酸的酸性水溶液中进行的。一旦环氧化物形成, 就水解生成邻二醇。烯烃的反式羟基化经常用过氧乙酸 ($\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$) 和过氧甲酸 (HCO_3H)。



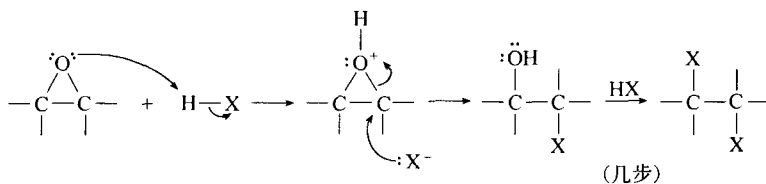
【思考题 14-21】 提出上式中反-2-丁烯的环氧化和水解反应中环氧化和开环反应步骤的机理。预测顺-2-丁烯发生同样反应的产物。

在醇中 当环氧化合物的酸催化开环反应在醇溶剂中进行, 醇分子作为亲核试剂, 生成反式的烷氧基醇。这是制备在相邻两个碳原子上有醚和醇两个官能团化合物的一个非常好的方法。例如, 1,2-环氧环戊烷在甲醇溶液中进行的酸催化开环反应生成反-2-甲氧基环戊醇。



[思考题 14-22] Cellosolve® 是 2-乙氧基醇的商业名称, 为常用的工业溶剂, 在化工厂中用乙烯为原料制备, 写出如何完成这个合成过程。

用氢卤酸 当环氧化合物与氢卤酸 (HCl、HBr 或 HI) 反应时, 卤离子进攻质子化的环氧。这个反应与 HBr 或 HI 产生的醚键的断裂反应相似, 先生成卤代醇再进一步反应生成 1,2-二卤代物, 这是一个几乎没用的合成反应, 因为烯烃可以直接利用 X_2 的亲电加成生成 1,2-二卤代烷。



[思考题 14-23] 环氧乙烷用无水 HBr 气体处理, 主产物是 1,2-二溴乙烷。环氧乙烷用

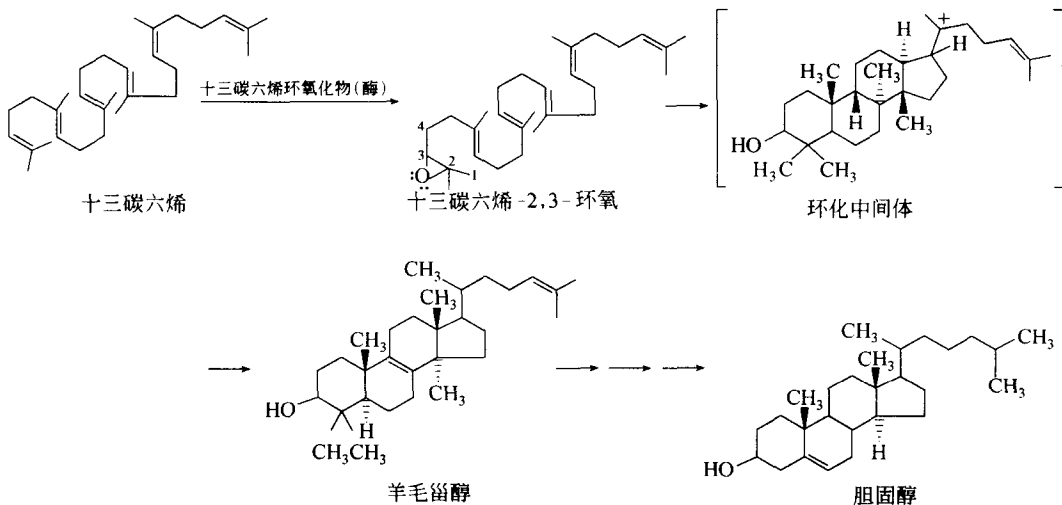


图 14-6 甾族化合物的生物合成是从三十三碳六烯-2,3-环氧的环氧化开始, 在酶的控制下, 环氧化合物的开环促进碳骨架成环, 环化的中间体转变成羊毛甾醇, 然后变成其他的甾族化合物

浓的 HBr 水溶液处理，主产物是乙二醇，用机理解释这些反应结果。

十三碳六烯-2,3-环氧的开环 甾族化合物是具有多种生物功能的四环化合物，包括激素（性激素）、乳化剂（胆汁酸）、膜成分（胆固醇）。甾族化合物的生物合成被认为涉及到十三碳六烯-2,3-环氧化物的酸催化开环（图 14-6）。十三碳六烯是一种自然存在的物质，称为萜烯（见 25-8 节）。十三碳六烯环氧酶将十三碳六烯环氧化成环氧化合物，该化合物开环形成一个碳正离子，该碳正离子在其他酶控制下环化，环化的中间产物重排成羊毛甾醇，羊毛甾醇转变成胆固醇和其他的甾族化合物。

尽管十三碳六烯-2,3-环氧化合物的环化反应是受酶控制，反应机理与其他的环氧化合物的酸催化开环相似，环氧化合物的氧质子化后被一个亲核试剂进攻，在这里，亲核试剂是一个 π 键，最初的产物是一个叔碳正离子（图 14-7）。

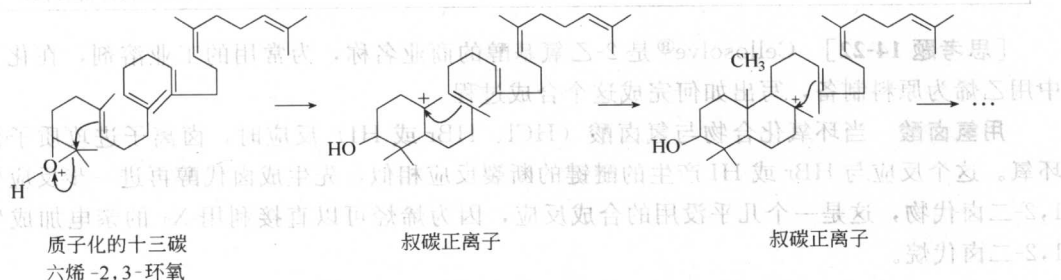


图 14-7 十三碳六烯-2,3-环氧化物的环化是从酸催化环氧化合物开环开始的，每步环化加成步骤生成另一个碳正离子

先生成的碳正离子被另一个双键进攻，生成另一个环和另一个叔碳正离子，这个过程进行下去，生成环化的中间产物，如图 14-6 所示。

十三碳六烯的环氧化阻碍剂被用在抗霉菌的药物上，用来处理运动员脚的疥疮、癣和指甲感染。TinactinTM（发癣退）药物阻碍十三碳六烯环氧化，此反应阻碍甾族化合物的合成，霉菌需要甾族化合物制造细胞膜，残缺的细胞膜杀死细菌。

[思考题 14-24] 写出图 14-6 中环化中间体形成机理的其他部分。

14-13 碱催化环氧化合物开环反应

由于烷氧基是一个不好的离去基团，大多数醚在碱性条件下不发生取代或消除反应。环氧化合物开环释放出 25kcal/mol (105kJ/mol) 的环张力，能够弥补烷氧基离去所需要的能量。图 14-8 比较了亲核试剂进攻醚和环氧化合物的能量曲线。环氧化合物的起始能量比高 25kcal/mol (105kJ/mol)，但反应的活化能较低。

环氧化合物同氢氧根离子的反应产物与酸催化环氧产物相同：处于反位的 1,2-二醇，实际上，环氧化合物的开环反应既可用酸催化也可用碱催化，但是酸催化的反应条件较温和。如果分子中没有对酸敏感的基团，最好用酸催化水解。

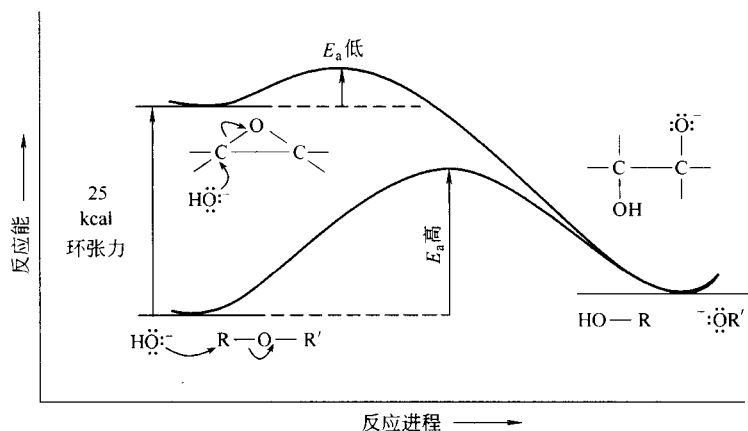
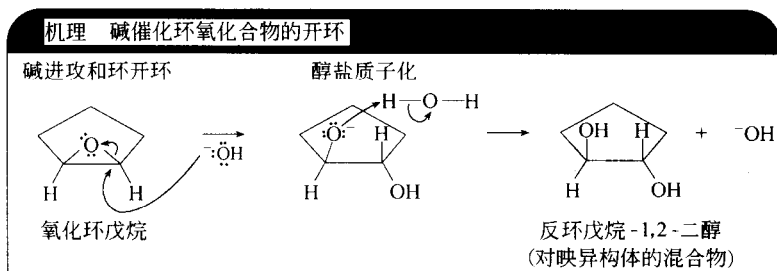
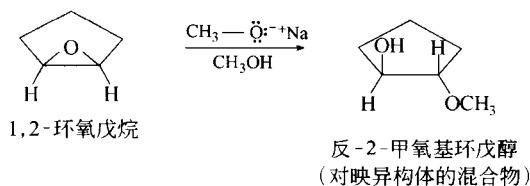
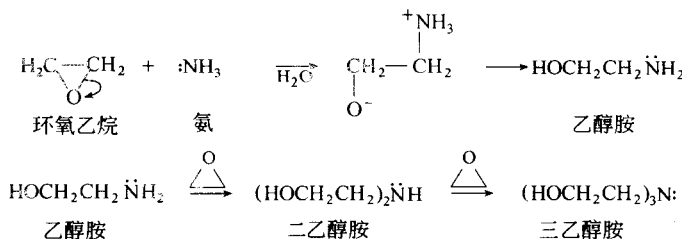


图 14-8 环氧化合物的能量比链状醚高出 25kcal/mol (105kJ/mol) 的环张力, 释放环张力生成产物, 能量与链状醚的反应产物能量接近; 环张力的释放使环氧化合物发生反应, 在热力学上是有利的

同氢氧根离子一样, 烷氧根离子与环氧化合物反应生成开环产物, 例如, 环氧戊烷在甲醇溶液中与甲醇钠反应生成反-2-甲氧基环戊醇, 该产物与在酸催化下开环产物相同。



氨也能使环氧化物开环, 环氧乙烷与氨水反应生成重要的工业试剂乙醇胺。在乙醇胺分子中氮原子仍是亲核的, 乙醇胺进一步反应生成二乙醇胺和三乙醇胺。加入过量氨则可得到一乙醇胺为主的产物。



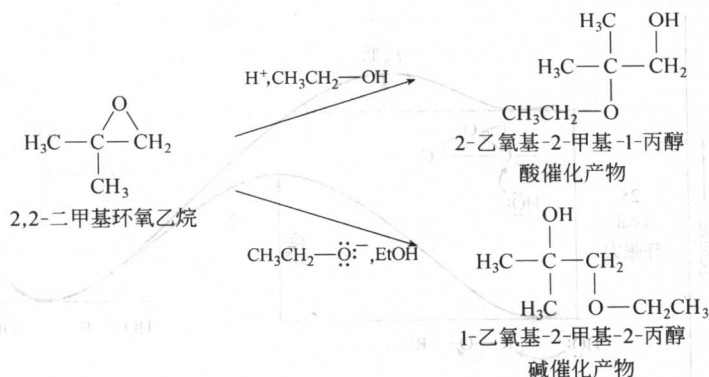
[思考题 14-25] 提出甲醇钠和环氧环戊烷在甲醇中反应的完整机理。

[思考题 14-26] 预测环氧乙烷与下列物质反应的主要产物。

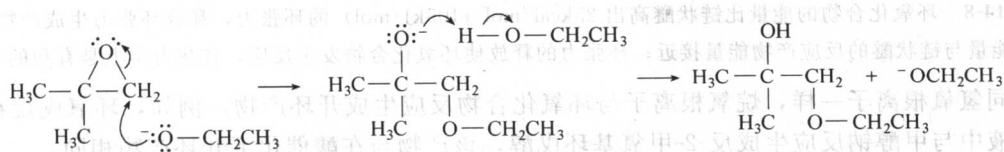
(a) 乙氧基钠 (b) NaNH_2 (c) $\text{Ph}-\text{ONa}$ (d) $\text{Ph}-\text{NH}_2$

14-14 环氧开环的方向

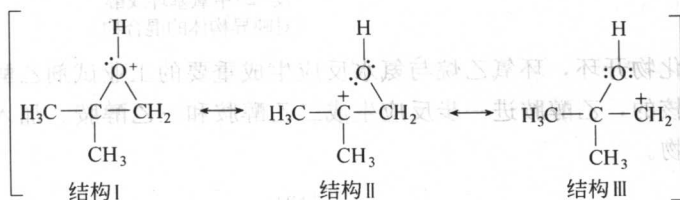
对称取代的环氧化合物（如环氧环戊烷）在酸催化和碱催化开环反应中给出相同的产物，然而不对称的环氧化合物在酸催化和碱催化下得到不同的产物。



在碱性条件下，烷氧离子进攻空间位阻小的碳原子发生 $\text{S}_{\text{N}}2$ 取代。



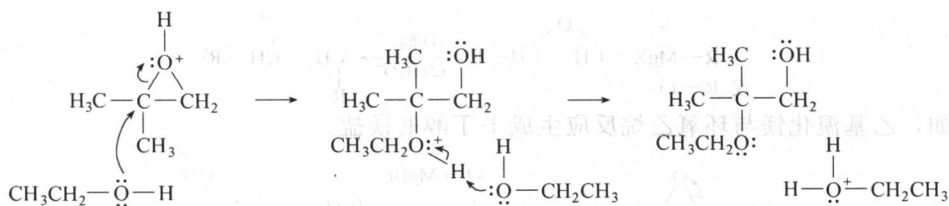
在酸性条件下，醇进攻质子化的环氧化合物，看起来应进攻空间位阻较小的环氧乙烷碳原子，但是并非如此，在质子化的环氧化合物中，在环张力和生成碳正离子所需能量之间有一个平衡。我们能下面三个共振结构式表示正电荷的分散。



结构 I 是质子化环氧的传统结构式，而结构 II 和结构 III 表明环氧碳原子分享部分正电荷。叔碳正离子上带有大部分正电荷，亲电性较强，结构 II 比结构 III 更重要。叔碳和氧之间的键较弱，表明进攻叔碳原子的过渡态能量较低。

解题提示 在提出的酸催化环氧开环机理中，质子化的环氧开环生成更稳定（较多取代基）的碳正离子。

弱的亲核试剂（这里指乙醇）对亲电试剂的强弱敏感，因此较多地进攻叔碳。



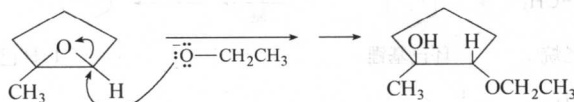
这个开环反应与溴鎓离子开环反应生成邻溴醇 (8-11 节) 和氧汞化中汞鎓离子开环 (8-5 节) 相似。这三个反应均涉及到一个弱的亲核试剂进攻一个亲电的三元环发生开环反应。亲核试剂经常进攻亲电性较强的碳原子, 该碳原子通常是多取代而使正电荷稳定。与之相反, 大多数碱催化环氧开环, 受到亲核试剂进攻的是较少位阻的碳原子。

【题解 14-2】 预测 1-甲基-1,2-环氧环戊烷与下列化合物反应的主要产物。

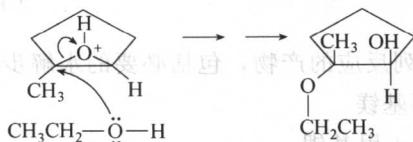
(a) 在乙醇中, 醇钠

(b) 在乙醇中, H_2SO_4

解 (a) 醇钠进攻位阻较小的仲碳原子生成 (E)-1-甲基-2-乙氧基环戊醇。



(b) 在酸性条件下, 酸进攻质子化环氧的亲电性较强的叔碳原子, 产物是 (E)-2-乙氧基-2-甲基环戊醇。



解题提示

酸催化: 亲核试剂 (溶剂) 加到较多取代基的碳上。

碱催化: 亲核试剂进攻较少取代基的碳上。

【思考题 14-27】 预测下列反应的主要产物, 包括立体化学。

(a) 2,2-二甲基环氧乙烷 + $\text{H}^+ / \text{H}_2^{18}\text{O}$

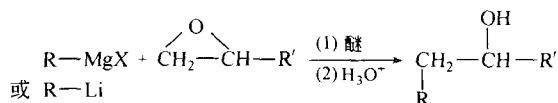
(b) 2,2-二甲基环氧乙烷 + $\text{H}^{18}\text{O}^+ / \text{H}_2^{18}\text{O}$

(c) (Z)-2,3-二甲基-2-乙基环氧乙烷 + $\text{CH}_3\text{O}^- / \text{CH}_3\text{OH}$

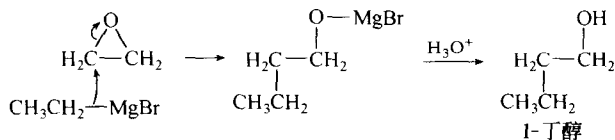
(d) (Z)-2,3-二甲基-2-乙基环氧乙烷 + $\text{H}^+ / \text{CH}_3\text{OH}$

14-15 环氧化合物与格氏试剂和有机锂试剂反应

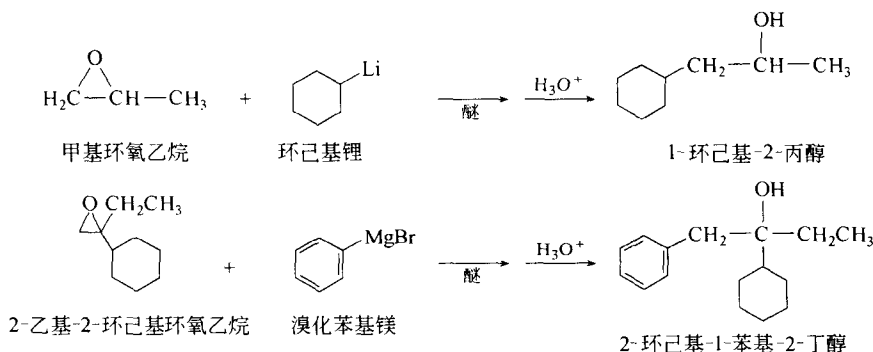
同其他的强亲核试剂一样, 格氏试剂和有机锂试剂进攻环氧化合物, (水解后) 生成开环的醇。



例如，乙基溴化镁与环氧乙烷反应生成 1-丁醇的镁盐。



在这个反应中能用取代的环氧化合物，碳负离子进攻环氧上空间位阻小的碳原子。如果其中一个环氧碳未取代，使亲核试剂的进攻没有空间位阻，反应最容易进行。在进攻空间位阻小的环氧碳原子时，有机锂试剂比格氏试剂更具有选择性。如果一个碳原子不是受到很强的屏蔽作用，格氏试剂给出混合产物。



〔思考题 14-28〕 给出下列反应的产物，包括必要的水解步骤。

- 环氧乙烷 + 溴化异丙基镁
- 2,2-二甲基环氧乙烷 + 甲基锂
- 环戊基环氧乙烷 + 乙基锂

14-16 环氧树脂：现代胶黏剂的优越性

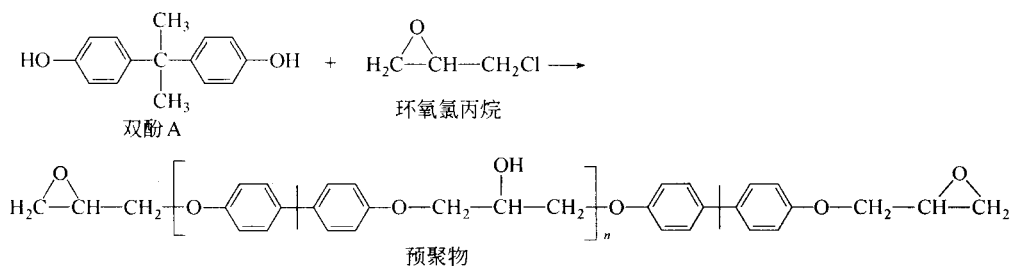
最早的胶黏剂是从碳水化合物和蛋白质制造的，小麦糨糊是用小麦里的将面包束缚在一起的粘的碳水化合物面筋制的。皮胶黏剂主要含有从动物的皮、蹄和筋中提取的蛋白质，皮胶黏剂几百年用作木头和纸张的黏合，目前仍用在精细的乐器和其他物体，这些物体需要在不伤害木材的情况下能被快速分开。皮胶黏剂是水溶的，在潮湿的环境中键合作用快速消失。因为皮胶干燥后体积收缩成湿体积的一部分，所以不能补填裂缝。酪蛋白（牛奶蛋白）为主的胶黏剂具有一个强的抗水键，其强度同大多数木头一样，在变软前能抗水几小时，但不能很好地填裂缝，对金属和塑料的黏结作用不好。

设想有一种胶黏剂，当变硬时不收缩，能填满裂缝以至于片与片之间不必固定紧密，能够在水中永久存放，至少像木头和塑料一样牢固，并可以粘任何东西，如木头、金属和塑料等，在架子上存放时能够不固化，但一旦用它粘东西时能快速固化。它具有很好的流动性，

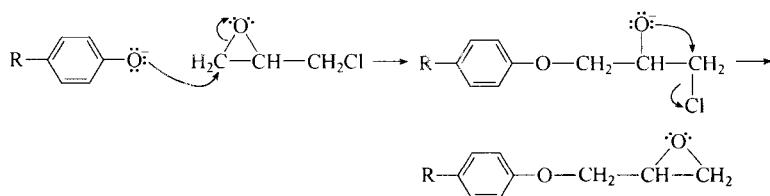
可以填满空洞，具有一定的黏稠性能在固化时停在原位。

如此理想的胶黏剂在环氧胶黏剂发展前只是一个梦想。环氧化合物在原位聚合，因此可以很好地与所要黏结的物质的形状相匹配，并与表面微观不规则的地方黏合，没有溶剂挥发，因此没有收缩。环氧通过醚键相连接，因此不受水的影响，环氧化合物用具有流动性或具有胶状的预聚物，用固化剂调节固化时间，如果没有固化剂，其有好的储存稳定性。

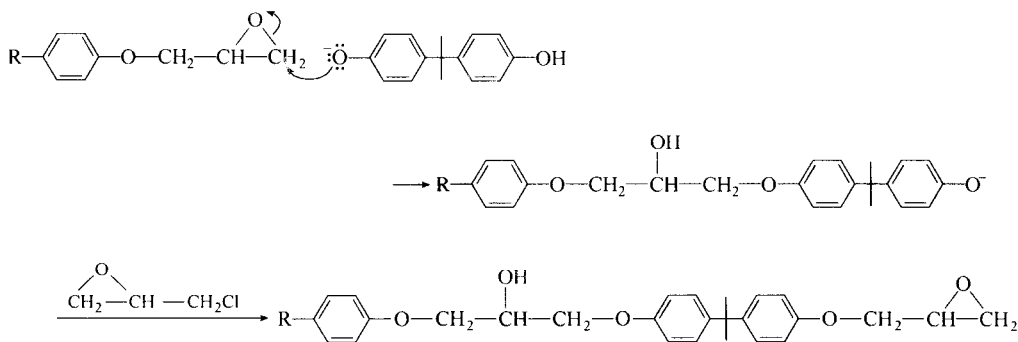
最常用的环氧树脂所用的预聚物是由双酚 A 和环氧氯丙烷制造的。



在碱催化的条件下, 双酚 A 阴离子使环氧氯丙烷开环生成一个烷氧负离子, 并在另一端成环, 形成另一个环氧。

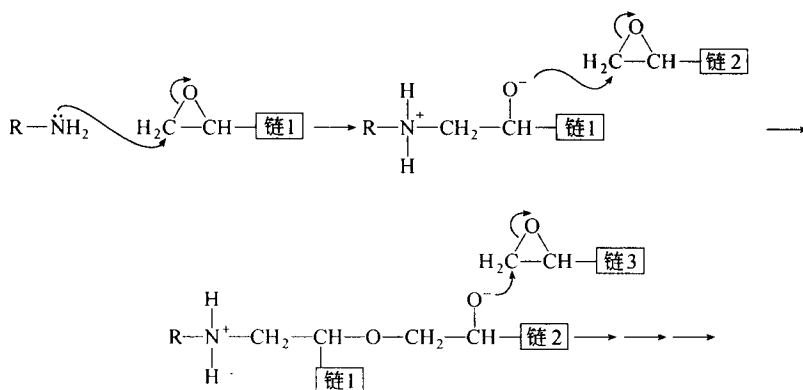


第二个环氧与另一个双酚 A 分子反应，每分子双酚 A 能与两分子环氧氯丙烷反应。

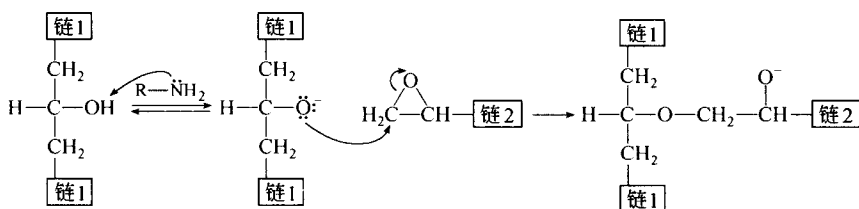


用正好等量的双酚 A 和环氧氯丙烷，聚合反应能够进行下去，直到聚合链很长，同时材料变成一个固体的预聚物，在制成环氧树脂时，如用过量的环氧氯丙烷给出短链且有流动性的预聚物，环氧氯丙烷较少则链较长（包含超过 25 环氧氯丙烷/双酚 A 单元），且更稠的预聚体。

当购买环氧胶黏剂时，它们分两部分：树脂（预聚体）和固化剂。固化剂可能是具有碱性或亲核性的化合物，种类很多。聚酰胺是最常用的固化剂。固化剂能进攻末端的环氧基团，引发链末端聚合。



或者固化剂能够使一个内部链上的羟基脱质子，与另一个链交联，最终的聚合物是一个复杂的强的且抗化学进攻的三维网状结构。

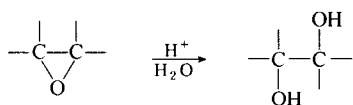


链1中部

小结 环氧化合物的反应

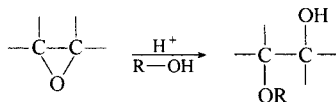
1. 酸催化开环 (8-13 节和 14-12 节)

a. 在水中



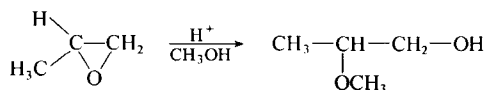
反式立体结构

b. 在乙醇中



烷氧基与较多取代的碳成键。

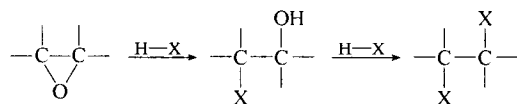
实例：



甲基环氧乙烷
(1,2-环氧丙烷)

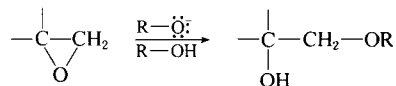
2-甲氧基-1-丙醇

c. 用氢卤酸 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)



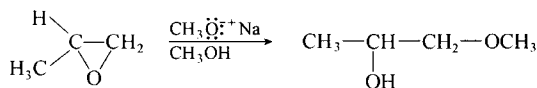
2. 碱催化开环

a. 用烷氧负离子 (14-13 节)



烷氧基负离子与取代基较少的碳成键。

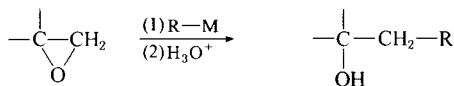
实例:



1,2-环氧丙烷

1-甲氧基-2-丙醇

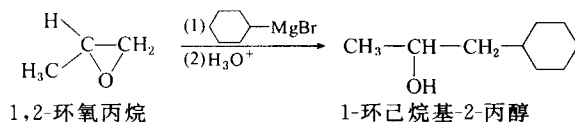
b. 用金属有机化合物 (14-15 节)



$M = \text{Li}$ 或 MgX

R 与较少取代基的碳原子成键

实例:



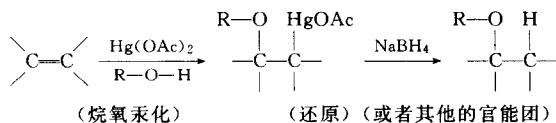
1,2-环氧丙烷

1-环己烷基-2-丙醇

第14章 术语表

烷氧基 由烷基与氧原子成键形成的取代基。

烷氧汞化 汞和烷氧基与一个双键加成, 通常用乙醇的醋酸汞溶液, 然后用硼氢化钠还原 (脱汞化) 生成一个醚。



α 断裂 与醚氧原子相连的第一个和第二个碳原子间的键的断裂。

自动氧化 由空气中的氧产生的自动氧化过程, 醚的自动氧化生成过氧化氢和二烷基过氧化物。

协同反应 一步发生的反应, 键的断裂和键的形成同时进行。

冠醚 大的环状的聚醚, 用在非极性溶剂中络合和提取阳离子。

二氧己烷 在一个六元环上有两个氧原子的杂环醚。

环氧化 烯烃氧化成一个环氧化合物，通常用过氧酸处理烯烃制备。

环氧化合物 (环氧乙烷) 含有一个三元环醚的化合物。

环氧树脂 由一个二羟基化合物与环氧氯丙烷缩合所成的聚合物，所用的羟基化合物绝大多数为双酚 A。

醚 一个两个烷基与氧原子成键的化合物 $R-O-R'$ 。

对称的醚 具有两个相同烷基的醚。

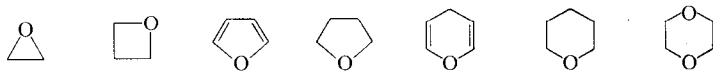
不对称的醚 具有两个不同烷基的醚。

呋喃 带有两个碳-碳双键的五元杂环醚；或一个呋喃的衍生物。

邻卤代醇 在一个化合物的相邻两个碳原子上，分别有一个卤素原子和一个羟基，邻氯醇、邻溴醇和邻碘醇是最常见的。

杂环化合物 (杂环) 在环上有一个或多个非碳原子的环状化合物，环上非碳原子称为杂原子。

杂环醚



环氧乙烷 环氧丁烷 呋喃 四氢呋喃 吡喃 四氢吡喃 1,4-二氧六环

MCPBA 一个环氧化剂，间氯过氧苯甲酸的缩写。

MMPP 单过氧邻苯二甲酰镁的缩写，一个相对稳定的过氧酸，经常在大量的环氧化反应中使用。

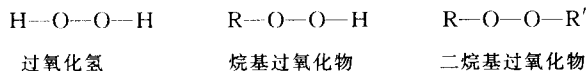
氧丙烷 六元环醚的系统名称 (四氢呋喃)。

氧杂环丁烷 含有一个四元杂环醚的化合物。

环氧乙烷 环氧化合物的系统名称，尤其指环氧乙烷。

氧杂环戊烷 五元环醚的系统名称 (四氢呋喃)。

过氧化物 含有 $-O-O-$ 键的化合物， $-O-O-$ 键很容易断裂，有机过氧化物易爆炸。



过氧酸 在羟基中多一个氧的羧酸 $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-O-H$ 。

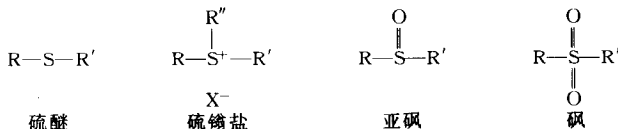
吡喃 带有两个碳-碳双键的六元环醚，或指吡喃衍生物。

硫醚 两个烷基与一个硫原子相连的化合物 $R-S-R'$ 。

砜 具有 $R-SO_2-R'$ 结构的化合物。

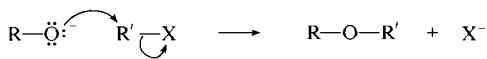
硫鎓盐 含有与三个烷基相连的硫原子盐，并有一个阴离子。

亚砷 具有 $R-SO-R'$ 结构的化合物。



Williamson 醚合成 烷氧基离子与一个卤代烷或烷基苯磺酸发生 S_N2 反应制备醚的方

法。通常所用的亲电试剂必须是一级的，偶尔也可用二级的。



第14章基本解题技巧

1. 写出并命名醚和杂环醚，包括环氧化合物。
2. 预测醚的沸点和溶解性。
3. 解释醚溶剂如何稳定亲电试剂，为什么能与有机金属试剂相容。
4. 从醚的谱图判断醚的结构，解释吸收峰和碎片峰的特点。
5. 实验室合成醚和环氧化合物的有效方法，包括：
 - (a) Williamson 醚合成；
 - (b) 烷氧汞化-脱汞化；
 - (c) 过氧酸环氧化；
 - (d) 碱催化邻卤代醇的环化。
6. 预测醚和环氧化物反应产物，包括：
 - (a) 醚键的断裂和自动氧化；
 - (b) 酸碱催化环氧化物开环；
 - (c) 环氧化物与有机金属试剂的反应。
7. 运用所掌握的醚和环氧化物的反应机理，提出以前所未看到的类似反应的反应机理和产物。

思考题

14-29 简略定义下列每个概念，并给出一个例子。

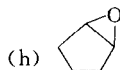
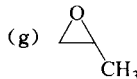
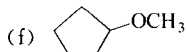
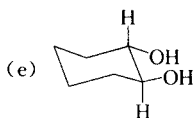
- | | | |
|-----------|--------------------|--------------|
| (a) 自动氧化 | (b) Williamson 醚合成 | (c) 烷氧汞化-脱汞化 |
| (d) 杂环化合物 | (e) 环氧化 | (f) 协同反应 |
| (g) 不对称醚 | (h) 冠醚 | |

14-30 写出下列化合物的结构式。

- | | | |
|----------------|-------------------------|-------------|
| (a) 乙基异丙基醚 | (b) 二正丁基醚 | (c) 2-乙氧基辛烷 |
| (d) 二乙烯基醚 | (e) 烯丙基甲基醚 | (f) 环氧己烷 |
| (g) 顺-2,3-环氧己烷 | (h) (2R, 3S)-2-甲氧基-3-戊醇 | |

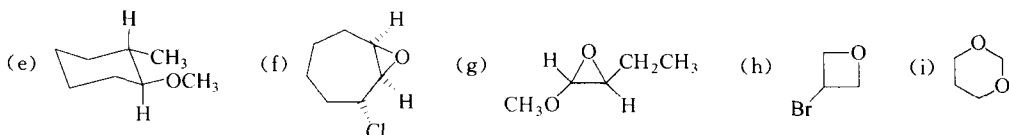
14-31 给出下列化合物的普通名称。

- | | |
|--|--|
| (a) $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ | (b) $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ |
| (c) $\text{Ph}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ | (d) $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ |



14-32 给出下列化合物的 IUPAC 名称。

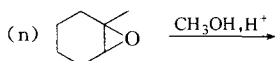
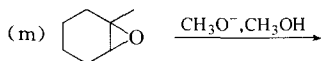
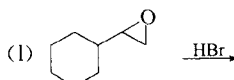
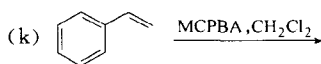
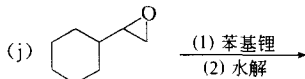
- | | | | |
|---|---|-----|-----|
| (a) $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ | (b) $\text{Ph}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ | (c) | (d) |
|---|---|-----|-----|



14-33 预测下列反应产物。

- (a) 异丙基仲丁基醚 + 浓 HBr, 加热
 (b) 乙基叔丁基醚 + 浓 HBr, 加热
 (c) 二正丁基醚 + 浓的、热的 NaOH
 (d) 二正丁基醚 + Na 金属
 (e) 乙氧基苯 + 浓 HI, 加热
 (f) 1,2-环氧己烷 + H^+ , CH_3OH
 (g) 反-2,3-环氧辛烷 + H^+ , H_2O
 (h) 环氧丙烷 + 甲基胺 (CH_3NH_2)

(i) 叔丁氧基钾 + 正丁基溴



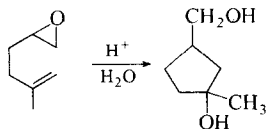
14-34 (一个真实的故事) 一个没有经验的研究生进入实验室开始工作, 它需要用乙醚, 于是它打开一个已经旧的、锈的 1 加仑标有“乙醚”的瓶子, 发现还有半瓶, 为了提纯乙醚, 学生搭了一套装置, 并开始认真蒸馏, 然后他去储存室寻找他所需要的其他试剂, 当他还在储存室时, 学生听到一爆炸声, 他快速地返回了实验室, 从另一个实验室找到一个工人熄灭了火, 大部分蒸馏装置嵌在了屋顶上。

- (a) 解释发生了什么?
 (b) 解释如何能避免这个事故。

14-35 (a) 如何用纯的 (R)-2-丁醇和其他所需要试剂为原料合成纯的 2-丁基甲基硫醚异构体?
 (b) 如何合成纯的 (S) 异构体产物?

14-36 (a) 预测 m/z 值和二正丙基醚的质谱中所观察到的最大量碎片的结构。(b) 写出在 2-甲氧基戊烷的质谱中所观察到的下列离子 102, 87, 71, 59, 31 所对应的碎片。

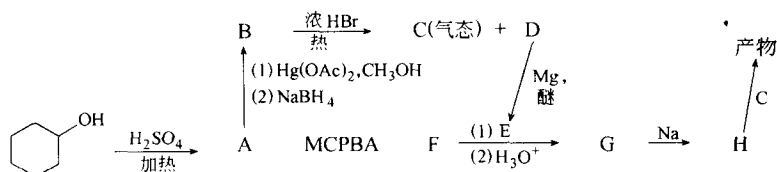
14-37 下列反应类似于十三碳六烯环氧化合物的酸催化环化反应, 提出这个反应的机理。



14-38 给出如何以较好的收率完成下列转换。

- (a) 1-己烯 \rightarrow 1-苯基-2-乙醇; (b) 1-己烯 \rightarrow 1-甲氧基-2-己醇; (c) 1-己烯 \rightarrow 2-甲氧基-1-乙醇

14-39 给出合成反-1-环己基-2-甲氧基环己烷中从中间体 A 到 H 的结构。



14-40 (另一个真实的故事) 一个有机实验室的学生做了甲基碘化镁与丙酮 (CH_3COCH_3) 的反应, 然后进行水解, 在蒸馏分离产物时, 她忘了标记她用来收集产物的管形瓶。她发现在产品中有一种沸点为 $35^\circ C$ 物质的分子式为 $C_4H_{10}O$, IR 表明在 $3300cm^{-1}$ 附近有弱的 O—H 伸缩振动, 质谱表明基峰

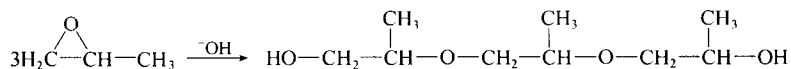
在 m/z 59。NMR 光谱表明在 δ 3.5 处有一个面积为 2 的四重峰 ($J=7\text{Hz}$)，在 δ 1.3 处有一个面积为 3 的三重峰 ($J=7\text{Hz}$)。提出这个产物的结构式，并解释此结构如何与所观察到的谱图相一致，并提出建议分离这个化合物。

14-41 用给定的原料和其他所需试剂以较好的收率合成下列醚。

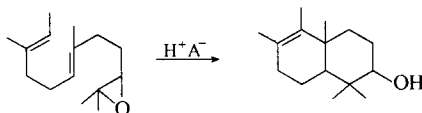
- 用环戊醇和 1-丙醇为原料合成环戊基正丙基醇
- 以苯酚和 1-丁醇为原料合成正丁基苯基醚
- 以癸烯合成 2-甲氧基癸烷
- 从癸烯合成 1-甲氧基癸烷
- 从 1-甲基环己烯合成 1-乙氧基-1-甲基环己烷
- 从反-2-辛烯合成 2,3-环氧辛烷

14-42 利用 Williamson 醚合成反应，以 2-辛醇为原料，有两种不同的方法制备 2-乙氧基辛烷。当用金属钠处理旋光度为 -8.24° 的纯 (–)-2-辛醇，然后与碘乙烷反应，产物是 2-乙氧基辛烷，旋光度为 -15.6° 。当用甲苯磺酰和吡啶处理纯的 (–)-2-辛醇，然后与乙氧基钠反应时，产物也是 2-乙氧基辛烷，推测用甲苯磺酰化/乙醇钠制备 2-乙氧基辛烷的旋光方向，并给出详细的反应机理。

14-43 在碱催化下，数分子环氧丙烷能反应生成短的聚合物，提出碱催化合成下列三聚体的反应机理。



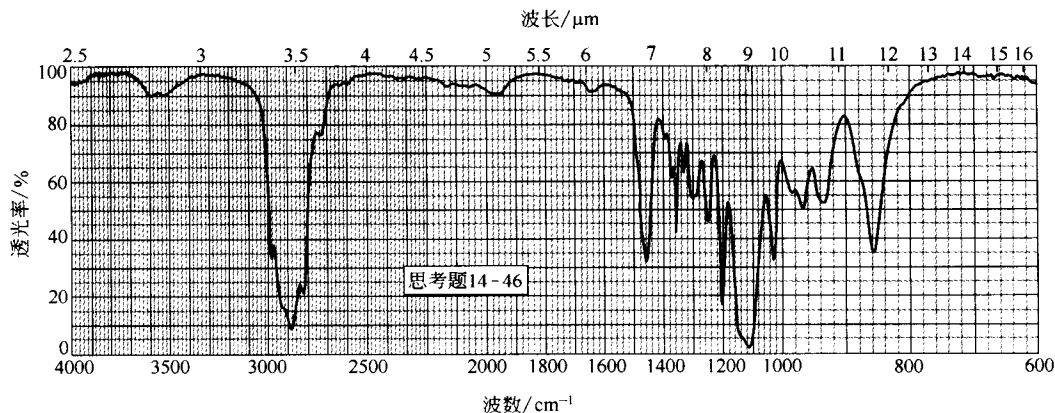
14-44 在正确的条件下，下列酸催化双键的环化过程的收率很高。提出反应机理，这个反应与所见的生化过程相似吗？

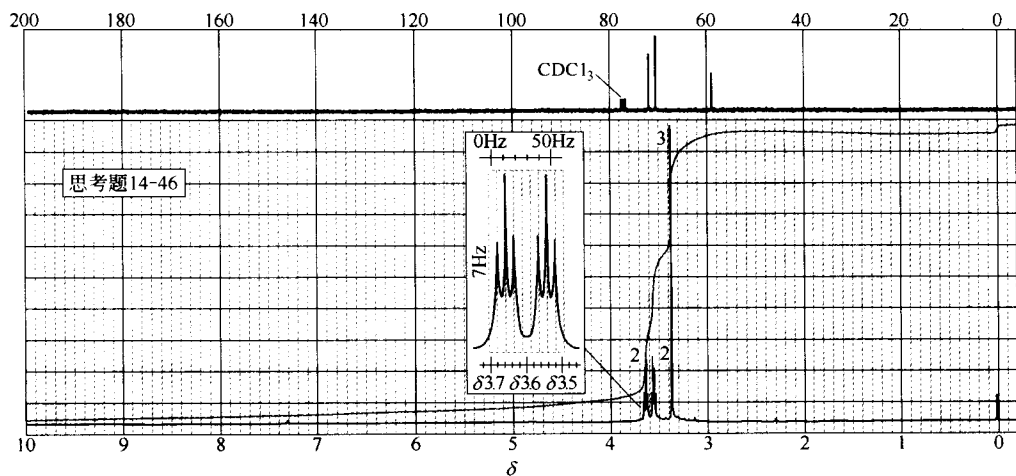


14-45 环氧丙烷是一个手性分子，环氧丙烷分解生成丙基邻二醇，另一个为手性分子。

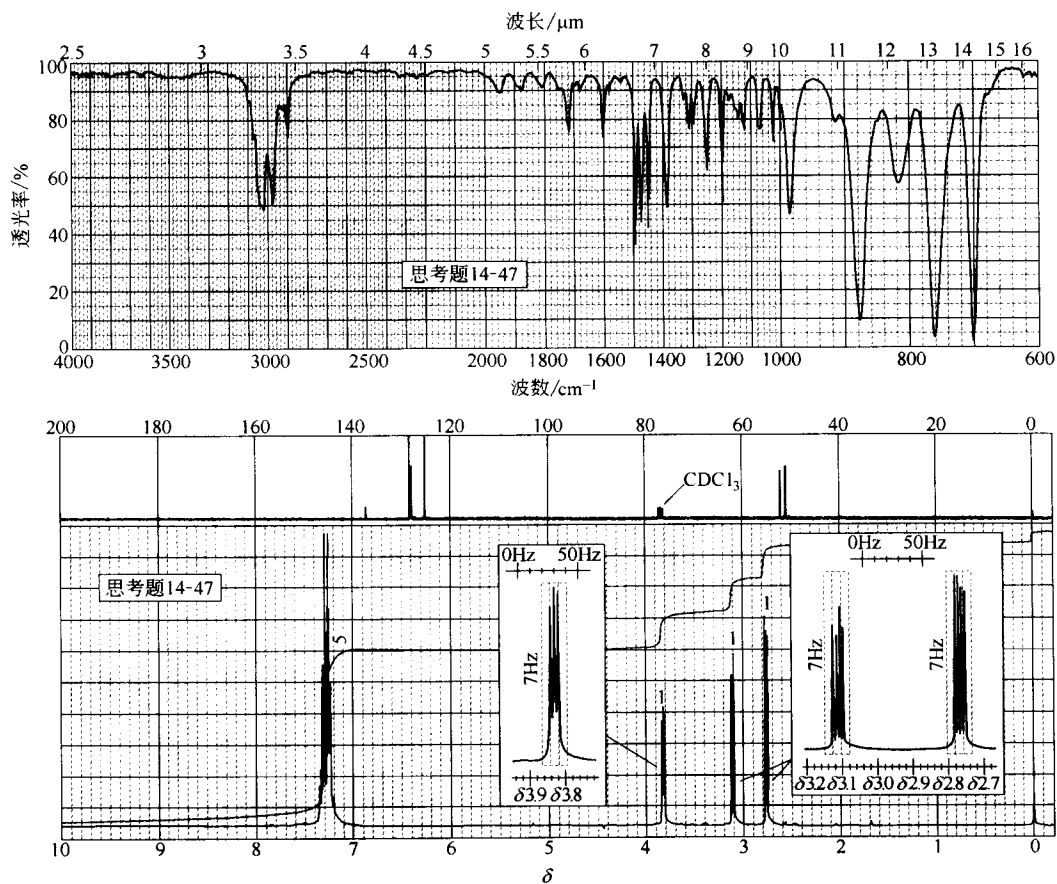
- 写出环氧丙烷的一对对映体。
- 提出酸催化纯 (R)-环氧丙烷水解的机理。
- 提出纯 (R)-环氧丙烷的碱催化水解的机理。
- 解释为什么酸催化具有光学活性的环氧丙烷水解生成产物的旋光方向与碱催化水解产物的旋光方向相反。

14-46 一个用甲基溶化剂 (2-甲氧基乙醇) 作为溶剂的酸催化反应。2-甲氧基乙醇被重新蒸馏，同时回收了一个高沸点组分 (bp 162°C)。这个分馏产物的质谱表明分子质量是 134。IR 和 NMR 谱列在下面，判断这个化合物的结构，提出制备机理。



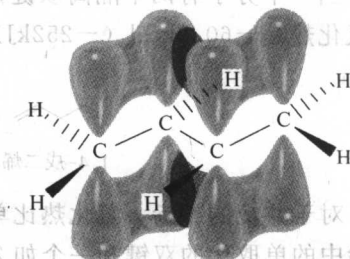


14-47 分子式为 C_8H_8O 的化合物的 IR 和 NMR 谱列在下面。提出该化合物的结构，指出如何与所观察到的吸收相一致。



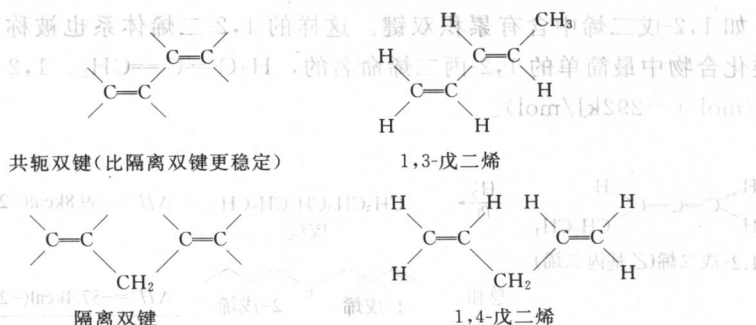
第 15 章

共轭体系：轨道对称性和紫外光谱



15-1 导言

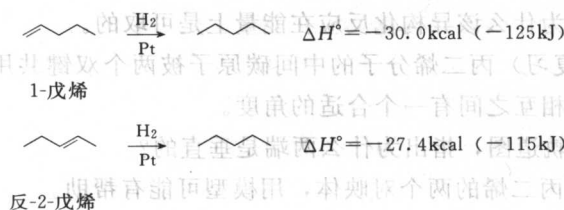
如果双键之间只有一个单键相隔，则它们能够相互作用。能够相互作用的双键被称做是共轭的。被两个或更多的单键相隔而彼此几乎不发生作用的双键称为隔离双键。例如，1,3-戊二烯有共轭的双键，而1,4-戊二烯有隔离的双键。



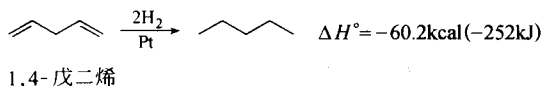
由于两个双键间的相互作用，使得含有共轭双键的体系比含有隔离双键的类似体系稳定。在这章中，我们考查共轭体系的独特性，这种特殊稳定性的理论原因，以及含有共轭双键分子的一些特性反应，我们也研究作为判断共轭体系结构的紫外光谱。

15-2 二烯的稳定性

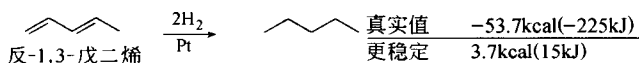
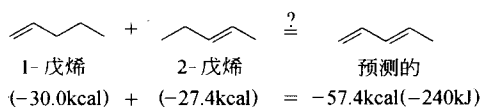
在第7章，我们用氢化热比较烯烃的相对稳定性，例如，1-戊烯和反-2-戊烯的氢化热表明具有二取代双键的反-2-戊烯比具有单取代双键的1-戊烯稳定2.6kcal/mol (10kJ/mol)。



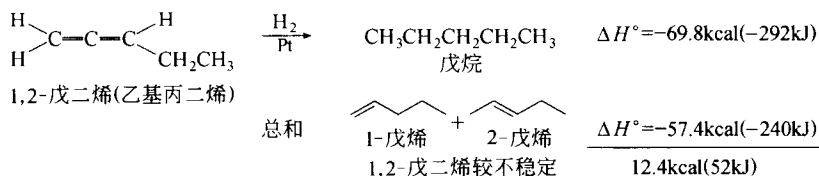
当一个分子有两个隔离双键，其氢化热接近单个双键氢化热的加和。例如，1,4-戊二烯的氢化热是 -60.2kcal (-252kJ)，大约是1-戊烯的两倍。



对于共轭的二烯，氢化热比单个双键的总和要小。例如，在反-1,3-戊二烯中有一个如1-戊烯中的单取代的双键和一个如2-戊烯中的双取代的双键。1-戊烯和2-戊烯的氢化热总和是 -57.4kcal (-240kJ)，但是反-1,3-戊二烯的氢化热是 -53.7kcal (-225kJ)，表明共轭二烯有大约 3.7kcal (15kJ)的额外稳定性。



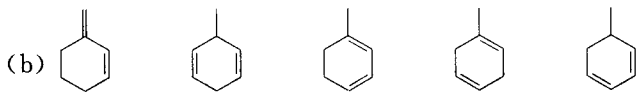
如果两个双键之间的距离比共轭时还近，会发生什么呢？没有单键相隔的连续双键称为累积双键，如1,2-戊二烯中含有累积双键。这样的1,2-二烯体系也被称为丙二烯型。该称呼是以该类化合物中最简单的1,2-丙二烯命名的， $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ 。1,2-戊二烯的氢化热是 -69.8kcal/mol (-292kJ/mol)。



因为同1,4-戊二烯相比，1,2-戊二烯有较大的氢化热，我们可以得出结论，即丙二烯的累积双键不如隔离双键稳定，比共轭双键的稳定性更差得多。图15-1小结了隔离的、共轭的和累积的二烯烃的相对稳定性，并同炔烃进行了比较。

[思考题 15-1] 按氢化热增加的顺序排列每组化合物。

(a) 1,2-己二烯；1,3,5-己三烯；1,3-己二烯；1,4-己二烯；1,5-己二烯；2,4-己二烯



[思考题 15-2] 在强酸性溶液中，1,4-环己二烯互变异构形成1,3-环己二烯，提出这个重排反应的机理，并解释为什么该异构化反应在能量上是可取的。

[思考题 15-3] (复习) 丙二烯分子的中间碳原子被两个双键共用，具有一个有趣的轨道重排，使其分子两端相互之间有一个合适的角度。

(a) 画出丙二烯的轨道图，指出为什么两端是垂直的？

(b) 画出1,3-二氯丙二烯的两个对映体，用模型可能有帮助。

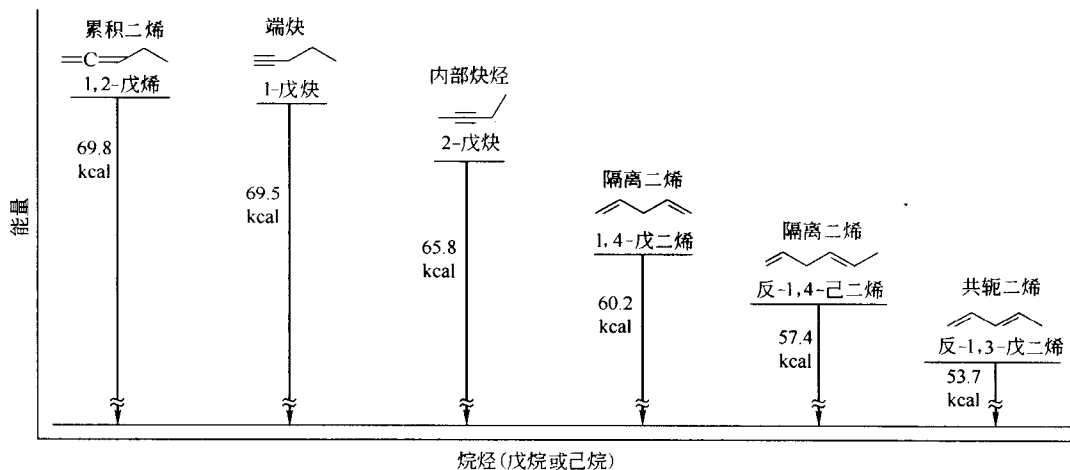


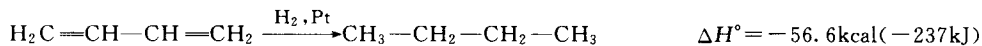
图 15-1 以氢化热为依据 (kcal/mol)，同炔烃相比，共轭的、隔离的和累积二烯烃的相对稳定性

15-3 共轭体系的分子轨道图

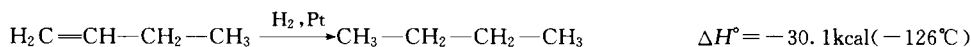
图 15-1 表明具有共轭双键的化合物比类似结构的具有隔离双键的化合物稳定 3.7kcal/mol (15kJ/mol)。共轭分子中额外稳定的 3.7kcal 能量称为体系的共振能 (有些化学家称为共轭能、离域能和稳定能)。通过检查共轭体系的分子轨道，我们能很好地解释这个额外的稳定性。这里我们从最简单的共轭二烯烃即 1,3-丁二烯的分子轨道开始阐述。

15-3A 1,3-丁二烯的结构和成键

1,3-丁二烯的氢化热大约为 3.6kcal (15kJ)，比 1-丁烯氢化热的两倍少，表明 1,3-丁二烯的共振能为 3.6kcal。



1,3-丁二烯



1-丁烯

$$\times 2 = -60.2 \text{ kcal} (-252 \text{ kJ})$$

$$1,3\text{-丁二烯的共振能} = 60.2 \text{ kcal} - 56.6 \text{ kcal} = 3.6 \text{ kcal} (15 \text{ kJ})$$

图 15-2 给出了 1,3-丁二烯的最稳定构象，可以看出这个构象是平面型的，两个 π 键上的 p 轨道排成一列。

1,3-丁二烯中的 C2—C3 键的键长 (1.48Å) 明显比烷烃中碳-碳单键的键长 (1.54Å) 短， sp^2 杂化轨道中 s 轨道成分的增加稍微缩短了这一键长；但是，引起键长缩短的最重要的原因是 π 键的交盖和其部分双键的性质。两个双键的 p 轨道排成的平面构象允许 π 键相互交盖，受此影响，双键上的电子在整个分子上离域，在 C2—C3 键中产生部分 π 交盖和 π

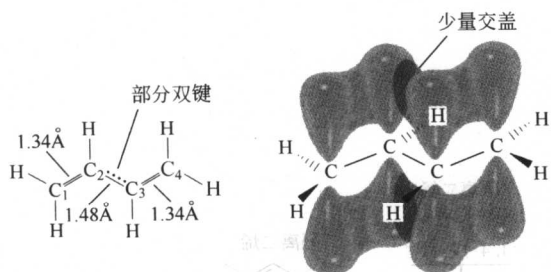


图 15-2 1,3-丁二烯的最稳定构象结构,

中间碳-碳单键键长为 1.48\AA , 比典型烷烃的键长 1.54\AA 短, 原因是其有部分双键特征; $1\text{\AA} = 0.1\text{nm}$

键。键长介于正常的单键和双键键长之间。

Lewis 结构不能准确地代表如 1,3-丁二烯这样的离域分子。为了准确地表示共轭体系的成键, 我们必须考虑代表整个共轭 π 体系的分子轨道, 而不是单个键。

15-3B 构建 1,3-丁二烯的分子轨道

1,3-丁二烯的所有四个碳原子都是 sp^2 杂化, 并且 (在平面构象中) 均有相互交盖的 p 轨道, 我们来复习如何从乙烯两个碳原子的 p 原子轨道构建 π 分子轨道 (MOs) (图 15-3)。

每个 p 轨道有两个波瓣, 在两个波瓣中, 波功能的相是相反的。在描绘这些轨道中所用的加号和减号表示波功能的相, 而不是电荷, 为了避免混淆, 我们将用不同的颜色表示 p 轨道的波瓣以强调相的差别。

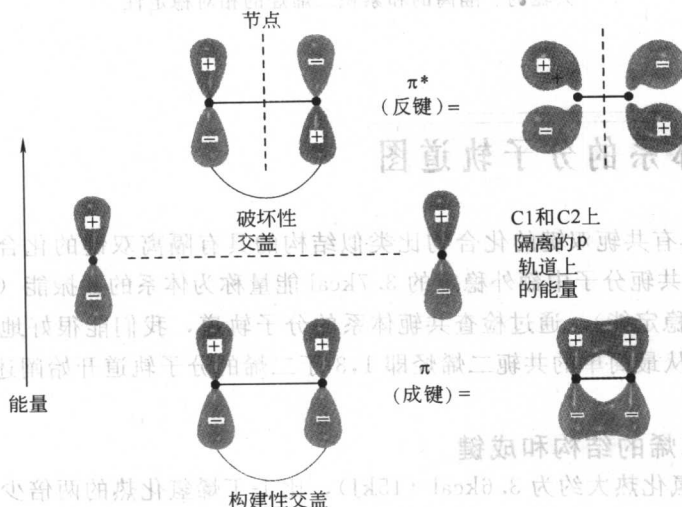


图 15-3 在描绘这些轨道时, 用加和减符号表示波功能的相, 不代表电荷; 为了减少混乱, 我们将把 p 轨道的波瓣涂上颜色以强调不同的相

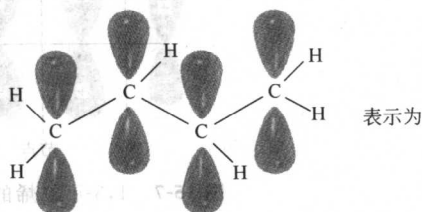
在乙烯的 π 键轨道中, 两个原子核间的成键区域是具有相同标记的波瓣进行交盖 (+ 与 + 和 - 与 -), 我们把这种强化作用称为建设性交盖。在反键轨道中 (用一个 * 标记), 在成键区域有相互削弱的相反标识 (+ 和 -), 波功能的削弱称为破坏性交盖, 原子核中间是一个节点: 正相和负相正好抵消, 是零电子密度的区域。同普通的 p 轨道相比, 在成键分子轨道中, 电子有较低的潜能; 在反键分子轨道中, 有较高的潜能。在乙烯的基态, 两个电子在成键分子轨道, 但反键分子轨道是空的, 稳定的分子趋向于有充满的成键轨道和空的反键轨道。

解题提示 稳定的分子趋向于有充满的成键轨道和空的反键轨道。

看图 15-3 时, 要记住几个重要的原理, 建设性的交盖产生一个成键的相互作用; 破坏性的交盖产生一个反键作用。同时, π 分子轨道的数目总与形成分子轨道的 p 轨道数目相同。这些分子轨道的能量对称地分布在开始的 p 轨道能量的上面和下面, 一半是成键分子轨

道，一半是反键分子轨道。

（现在我们已经构建了 1,3-丁二烯的分子轨道。C1 到 C4 的 p 轨道交盖，产生四个 p 轨道的扩展体系，形成 4 个 π 分子轨道，两个分子轨道是成键的，两个是反键的，为了表示这四个 p 轨道，我们把这四个 p 轨道画成一条线，尽管 1,3-丁二烯不是线性的，简单的直线形式更容易描述分子轨道。



最低能量分子轨道总是全由成键相互作用组成，我们表示这个轨道时将 p 轨道的正相在分子的一侧交盖，负相在另一侧交盖。图 15-4 表示 1,3-丁二烯的最低能量分子轨道。这个分子轨道将电子密度放在所有的四个 p 轨道上，在 C2 和 C3 上的电子密度稍高（在这些图中，用较大的 p 轨道和较小的 p 轨道表示在一个特殊的分子轨道中哪个原子所含有的电子密度较多）。

这个最低能量轨道具有特殊稳定性的原因有两个：有三个键交盖，电子在四个原子核上离域。这个轨道有助于解释为什么共轭体系比两个孤立的双键更稳定，同时也表示出在 C2 和 C3 之间也有一些 π 键特征，使得平面构象的能量降低，有助于解释 C2—C3 键长的缩短。

如乙烯和丁二烯的第二个分子轨道 (π_2) (图 15-5) 的中间有一个节点。这个分子轨道代表一个二烯烃的经典轨道图形，在 C1—C2 和 C3—C4 键间有成键相互作用，在 C2 和 C3 之间有一个（较弱的）反键相互作用。

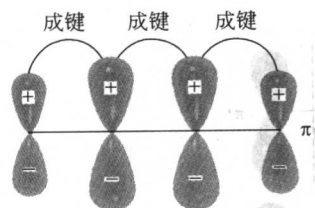


图 15-4 1,3-丁二烯的最低能量分子轨道在所有相邻的原子间是成键的相互作用，由于它是 π 成键轨道，又具有最低能量，所以用 π_1 标记

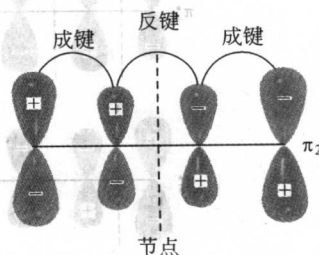


图 15-5 1,3-丁二烯的第二个分子轨道在分子中心有一个节点，在 C1—C2 和 C3—C4 键间有成键相互作用，在 C2 和 C3 之间有一个（较弱的）反键相互作用； π_2 轨道是成键的，但是不如 π_1 轨道成键作用强

π_2 轨道有两个成键相互作用和一个反键相互作用，因此我们认为它是一个成键轨道（两个成键—一个反键 = 一个成键）。这个轨道既不如所有成键 π_1 轨道能量低，也不如其所成键强，将成键和反键相互作用相加或相减不是计算分子轨道的可信方法，但有助于预测一个给出的轨道是成键的还是反键的，以及将轨道按它们能量顺序排列。

丁二烯的第三个分子轨道 (π_3^*) 有两个节点 (图 15-6)，在 C2—C3 键有一个成键相互作用，有两个反键相互作用，一个在 C1 和 C2 间，另一个在 C3 和 C4 间，这是一个反键轨道 (*)，在基态是空的。

1,3-丁二烯的第四个也是最后一个分子轨道 (π_4^*) 有三个节点而且是完全反键的 (图 15-7)。这个分子轨道能量最高, 而且在分子基态时不被占据, 这个最高能量 MO (π_4^*) 具有代表性: 对于大多数体系, 最高能量分子轨道在所有相邻原子间有反键相互作用。

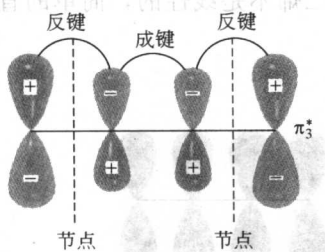


图 15-6 丁二烯的第三个分子轨道是一个反键轨道, 在基态是空的

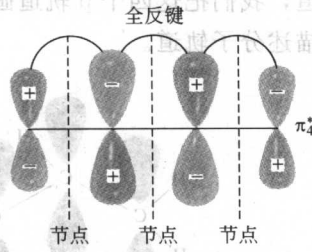


图 15-7 1,3-丁二烯的最高能量分子轨道有三个节点和三个反键相互作用, 它是很强的反键, 而且能量很高

丁二烯有 4 个 π 电子 (在 Lewis 结构中, 两个双键中的每一个上有两个电子), 分配在上面所描述的四个分子轨道中, 每个分子轨道能放两个电子, 最低能量分子轨道最先被充满, 因此, 四个 π 电子进入 π_1 和 π_2 。图 15-8 表示 1,3-丁二烯的电子结构, 两个成键分子轨道是充满的, 两个反键分子轨道是空的, 最稳定的分子有填满的成键轨道和空的反键轨道。图 15-8 比较乙烯的分子轨道和丁二烯的分子轨道的相对能量, 表明共轭丁二烯体系比两个乙烯双键稍稳定。

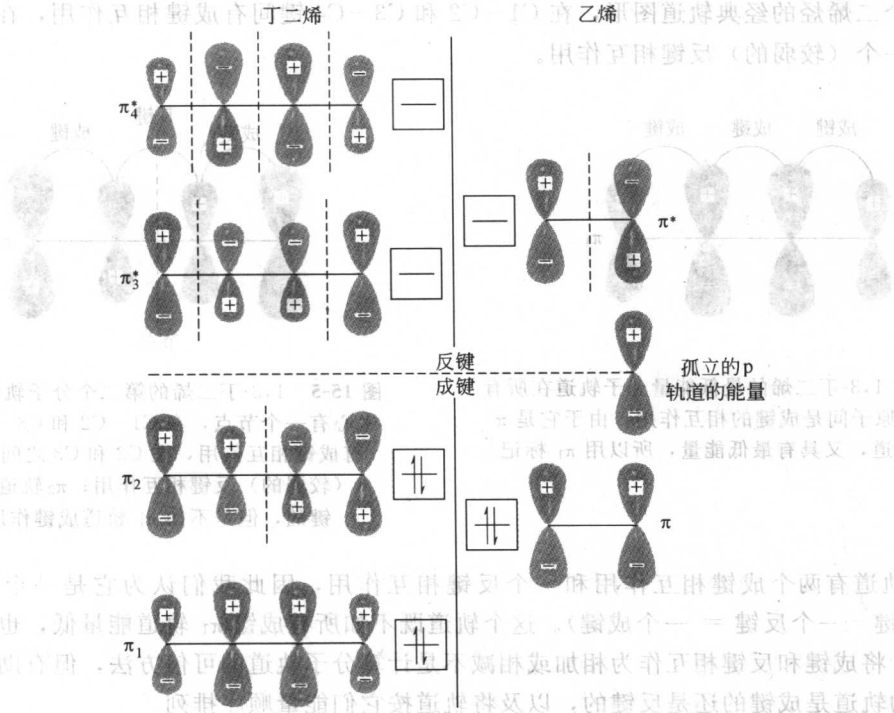
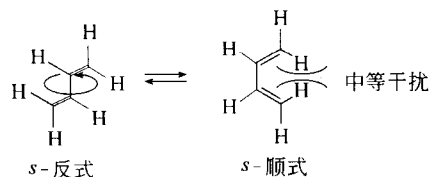


图 15-8 在 1,3-丁二烯和乙烯中, 成键分子轨道是填满的, 反键分子轨道是空的, 在丁二烯中, 电子的平均能量略低, 这个较低的能量是共轭二烯烃的共振稳定性

在 1,3-丁二烯中, C2 和 C3 间的部分双键特征解释了分子平面构象是最稳定的, 实际上, 有两个平面构象允许 C2 和 C3 间交盖, 这些构象是由 C2—C3 键的旋转产生的。它们可以被认为是一个双键的顺和反异构体的单键相似物, 因此, 它们被称为 *s*-反式 (“单个”-反式) 和 *s*-顺式 (“单个”-顺式) 构象。

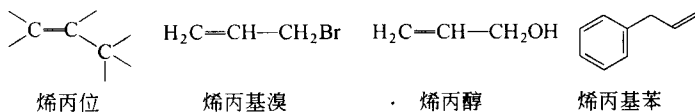
s-反式构象比 *s*-顺式构象稳定 2.3kcal (9.6kJ), *s*-顺式构象中两个相近的氢原子间有相互干扰, 构象异构体间的旋转阻碍 (C2—C3 键的旋转) 大约为 4.9kcal/mol (20.5kJ/mol), 而旋转一个乙烯分子中的双键大约需 60kcal/mol 能量。丁二烯的 *s*-顺和 *s*-反构象 (和所有的介于两者间的交叉构象) 在室温下很容易相互转换。



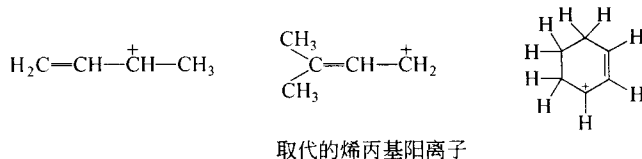
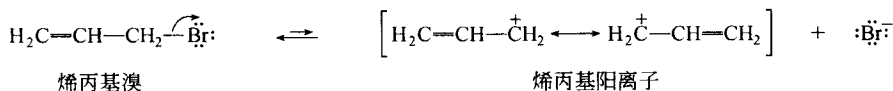
15-4 烯丙基阳离子

共轭化合物能进行大量反应, 许多反应中涉及具有共振稳定性的共轭体系中间体, 常见的中间体包括烯丙基体系, 尤其烯丙基阳离子和烯丙基自由基, 烯丙基阳离子和烯丙基自由基由于离域而稳定。首先, 我们考察包含烯丙基阳离子和烯丙基自由基的反应, 然后给出它们所成键的分子轨道图。

在第 7 章, 我们看见 $\text{—CH}_2\text{—CH=CH}_2$ 基团被称为烯丙基, 该术语被用在许多化合物的普通名称中。

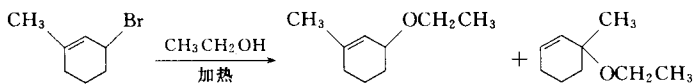


当加热在离子化的溶剂中的烯丙基溴, 使其离子化成烯丙基阳离子, 该离子为一个带有正电荷的烯丙基, 有多个取代的同系物被称为烯丙型阳离子。所有烯丙型阳离子由于与相邻双键共振而稳定, 正电荷离域在两个碳原子上。

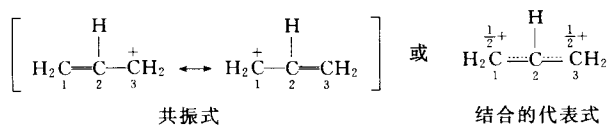


[思考题 15-4] 画出上面取代烯丙型阳离子的另一个共振式, 指出正电荷如何被另一个碳原子共享。指出你所画的第二个共振式同第一个结构相比, 是一个较重要的还是较少重要的共振体。

[思考题 15-5] 当 1-甲基-3-溴环己烯在热乙醇中溶解时, 产生两个产物, 提出解释这两个产物的机理。



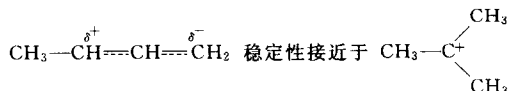
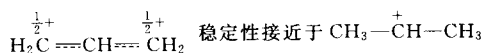
表示一个如烯丙基阳离子一样的离域的离子时，我们能够用如下面左侧所示共振的形式，或者用如右侧所示结合结构。尽管结合的结构更简单，但是由于它企图表达用两个或更多共振形式才能提供的信息，因此有时产生混乱。



由于（一级）烯丙基阳离子的共振稳定性，它几乎与一个简单的二级碳正离子稳定性相近，如异丙基阳离子。取代的烯丙基阳离子至少有一个二级碳原子带有正电荷，它们与简单的三级碳正离子如叔丁基正离子的稳定性接近。

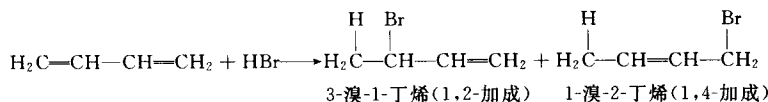
碳正离子的稳定性

$\text{H}_3\text{C}^+ < 1^\circ < 2^\circ$, allyl $< 3^\circ$, 取代的烯丙基

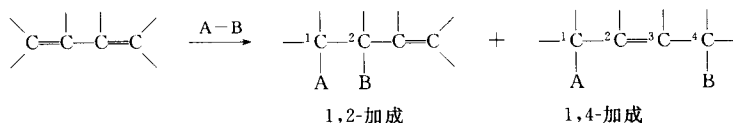


15-5 共轭二烯的1,2-和1,4-加成

共轭二烯的亲电加成的中间体通常是烯丙基阳离子，不像简单的碳正离子，烯丙基阳离子两个正电中心均能与亲核试剂反应，让我们考察 HBr 与 1,3-丁二烯的加成反应，该亲电加成产物是两个取代异构体的混合物，一个产物是 3-溴-1-丁烯，该产物是一个双键按 Markovnikov 加成生成的；另一个产物是 1-溴-2-丁烯，双键在 C2—C3 位置。



第一个产物是 HBr 与一个双键亲电加成产生的，不管这个双键上的两个碳原子在分子命名中是否处于 1 和 2 位，这个过程称为 1,2-加成。第二个产物是质子和溴离子加到了共轭体系的末端，碳原子处于 1,4-关系，不管这些碳原子在化合物命名中是否为 1 和 4 位，该加成反应称为 1,4-加成。

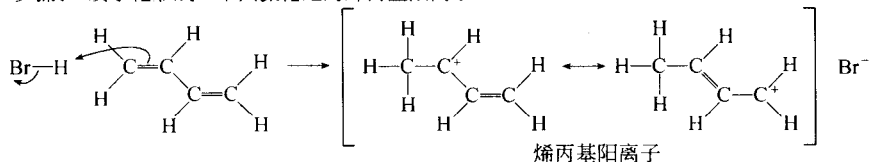


该反应机理与其他的烯烃亲电加成相似，由于质子是亲电的，加到分子上给出最稳定的碳正离子。1,3-丁二烯的质子化生成烯丙型阳离子，该阳离子的正电荷由于共振离域在两个碳原子上而稳定。

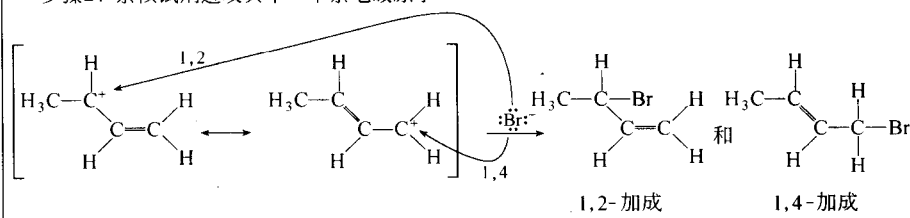
溴能够进攻这个共振稳定的中间体中共享正电荷的两个碳原子的一个。进攻二级碳原子产生 1,2-加成，而进攻一级碳原子生成 1,4-加成。

机理 共轭二烯烃的 1,2-和 1,4-加成反应

步骤 1: 质子化形成一个共振稳定的烯丙型阳离子

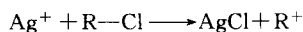


步骤 2: 亲核试剂进攻其中一个亲电碳原子



生成这两个产物的关键在于该双键能够形成一个稳定的烯丙型阳离子，具有这样双键的分子容易通过该共振-稳定的中间体而反应。

[思考题 15-6] 用 AgNO_3 醇溶液处理卤代烷经常促进离子化。



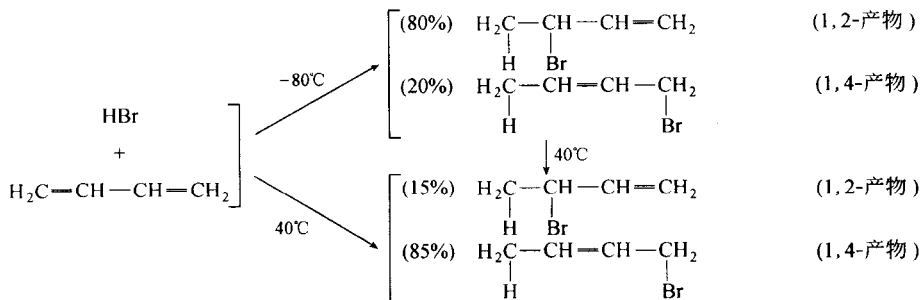
当 1-甲基-3-氯环戊烯与 AgNO_3 乙醇溶液反应时，生成两个互为异构体的醚，给出结构，提出生成产物的机理。

[思考题 15-7] 提出下列反应的机理，表示所看到的混合产物是如何生成的。

- (a) 3-甲基-2-丁烯-1 醇 + $\text{HBr} \longrightarrow$ 3-甲基-1-溴-2-丁烯 + 3-甲基-3-溴-1-丁烯
 (b) 2-甲基-3-丁烯-1 醇 + $\text{HBr} \longrightarrow$ 3-甲基-1-溴-2-丁烯 + 3-甲基-3-溴-1-丁烯
 (c) 1,3-丁二烯 + $\text{Br}_2 \longrightarrow$ 3,4-二溴-1-丁烯 + 1,4-二溴-2-丁烯
 (d) 1-氯-2-丁烯 + $\text{AgNO}_3, \text{H}_2\text{O} \longrightarrow$ 2-丁烯-1-醇 + 3-丁烯-2-醇
 (e) 3-氯-1-丁烯 + $\text{AgNO}_3, \text{H}_2\text{O} \longrightarrow$ 2-丁烯-1-醇 + 3-丁烯-2-醇

15-6 HBr 与 1,3-丁二烯加成反应中的动力学和热力学控制

1,3-丁二烯与 HBr 反应的有趣特性之一是产物受反应温度的控制。如果实际情况允许，反应在 -80°C 下短期进行，产物以 1,2-加成产物为主。如果反应混合物后来被允许加热到 40°C ，或者反应直接在 40°C 下进行，则有利于 1,4-加成产物。



这个由于温度引起的产物在组分上的差异使我们想起最稳定的产物并不总是主要产物。两个产物中，我们推测 1-溴-2-丁烯（1,4-加成产物）更稳定，因为该产物双键上有较多的取代基。当反应混合物加热到 40℃ 时这个异构化产物为主而且允许到平衡的事实支持了这个推测。

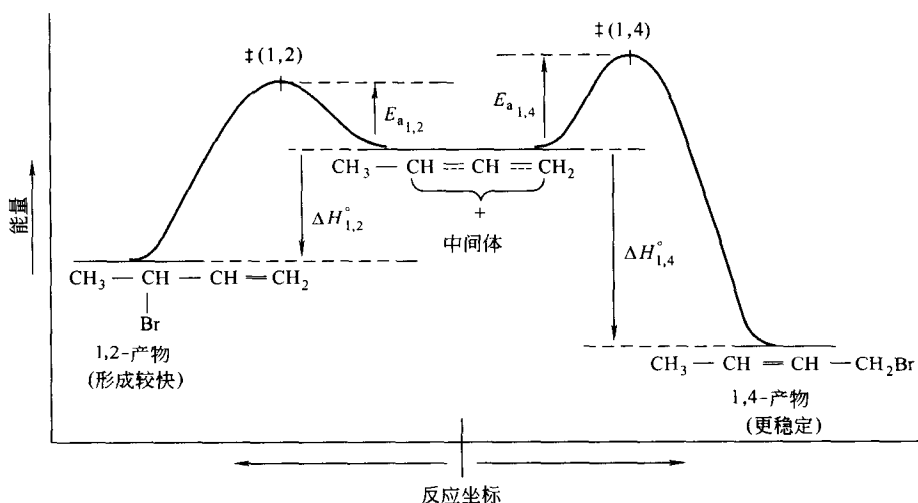
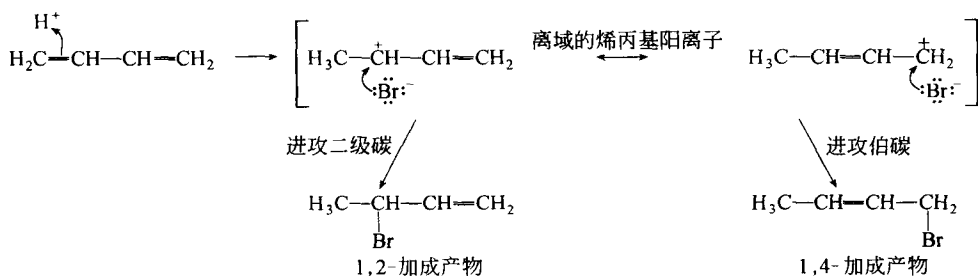


图 15-9 在 HBr 与 1,3-丁二烯加成中，形成的烯丙基碳正离子（中间）能够在两个亲电碳原子的一个上反应，生成 1,2-加成的过渡态 (‡) 的能量比生成 1,4-产物的能量低，因此 1,2-产物生成的较快（动力学产物），1,2-产物不如 1,4-产物稳定，如果达到平衡，以 1,4-产物为主（热力学产物）

这个反应的第二步反应能量曲线（图 15-9）有助于解释为什么在低温下反应倾向于生成一个产物，而在较高的温度则倾向于另一个产物，烯丙基阳离子位于图的中心，它可以向左反应生成 1,2-产物或朝右反应生成 1,4-产物。最初产物依靠溴在哪进攻共振-稳定的烯丙基阳离子，溴能够进攻分享正电荷的两个碳原子中的任一个。进攻二级碳发生 1,2-加成，进攻一级碳发生 1,4-加成。



在 -80℃ 下动力学控制 1,2-加成的过渡态的能量比 1,4-加成的过渡态的能量低，使得 1,2-加成拥有较低活化能 (E_a)。这不奇怪，因为 1,2-加成是由溴进攻较高取代的二级碳产生的。由于二级碳比一级碳稳定，则带有较多的正电荷。1,2-加成的活化能比 1,4-加成低，1,2-加成发生的较快（在所有温度下）。

烯丙基阳离子被溴进攻是一个强放热过程，因此逆反应的活化能很大。在 -80℃，这样的能量下很少有碰撞发生，逆反应的速率实际上是零。在这些条件下，较快生成的产物占主导。因为反应的动力学决定产物，这种情况被称为反应的动力学控制。1,2-产物在这些条件

下较易生成，被称为动力学产物。

在 40℃ 下热力学控制 在 40℃ 下，大部分碰撞分子有足够的能量进行逆反应，1,2-加成的逆反应的活化能比 1,4-加成的逆反应少。尽管 1,2-产物仍然较快生成，但是它逆反应回到烯丙基碳正离子也比 1,4-产物的逆反应快。在 40℃，达到一个平衡，每种物质的相对能量决定了它的浓度。1,4-加成产物是最稳定的，是主要产物，因为热力学决定产物，这种情况被称为反应的热力学控制（或平衡控制）。1,4-产物在这种情况下为主，被称为热力学产物。

我们将看到许多加成反应的产物受动力学控制还是受热力学控制依靠反应条件，总的来说，不容易发生逆反应的反应受动力学控制，因为平衡几乎不能建立。动力学控制的反应，具有最低能量过渡态的产物为主。容易发生逆反应的反应受热力学控制，除非有些事情防止达到平衡。在热力学控制的反应中，最低能量产物为主。

【思考题 15-8】 在 -15℃ 时， Br_2 加到 1,3-丁二烯上，产物混合物中含有 60% 的产物 A 和 40% 的产物 B，当相同反应在 60℃ 下进行，产物比例是 10% A 和 90% B。

(a) 提出产物 A 和 B 的结构（提示：在很多情况下，烯丙基碳正离子比一个溴鎓离子稳定）。

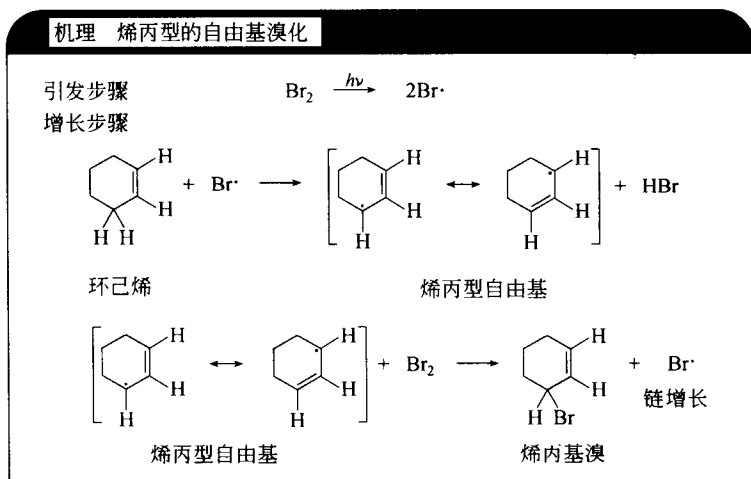
(b) 提出解释形成 A 和 B 的机理。

(c) 显示为什么在 -15℃ 下 A 为主产物，在 60℃ 下 B 为主产物。

(d) 如果你有纯 A 溶液，温度开到 60℃，你预测可能发生什么反应？提出支持你的一个机理。

15-7 烯丙型自由基

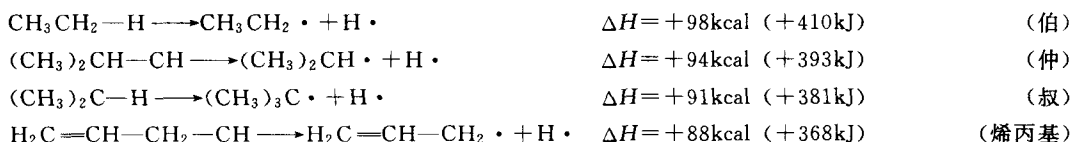
如烯丙型阳离子一样，烯丙型自由基由于共振离域而稳定，例如，下列是环己烯与溴的自由基加成反应机理。取代完全发生在烯丙型位置，该位置失去一个氢产生共振稳定的烯丙型自由基中间体。



在较高浓度下，溴通过与双键加成（通过一个溴鎓离子）生成饱和的二溴代物（8-10 节）。在上面所示的反应中，溴取代了一个氢原子，发生取代的关键是溴的浓度较低，而且

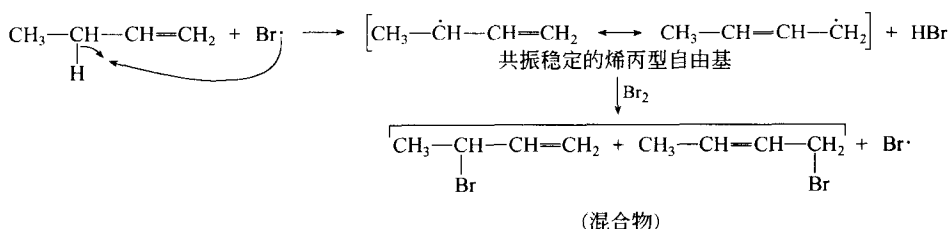
反应受光或自由基引发。因为自由基的反应性很高,很少量的自由基能够产生一个快捷的链反应。溴的浓度较高时,离子(溴鎓离子)加成比自由基取代反应快。

烯丙型自由基的稳定性 为什么(在第一增长步骤)溴自由基仅从烯丙基位夺取一个氢原子,而不是从另一个二级碳上夺取氢?烯丙基上的氢较易被夺取的原因是产生的烯丙型自由基是共振稳定的。下面比较了产生几个自由基所需的键离去能。注意到烯丙型自由基(一个一级自由基)比三级自由基稳定 3kcal/mol (13kJ/mol)。

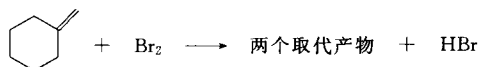


在环己烯的自由基溴代反应中,烯丙型的 2-环己烯基自由基由于有奇数电子离域在两个二级碳原子上,因此比未取代的烯丙型自由基更稳定。第二步链增长能发生在两个自由基碳的一个,但由于两个碳对称,给出相同的产物 3-溴环己烯,由于烯丙型移动,不对称的化合物经常得到混合产物:产物中,双键能出现在烯丙型自由基共振形式所占据的两个位置之一,在自由基反应中,烯丙型的移动与一个亲电试剂 HBr 与一个二烯烃的 1,4-加成相似(15-5 节)。

下列增长步骤表示 1-丁烯的自由基烯丙型溴代反应如何生成混合产物。



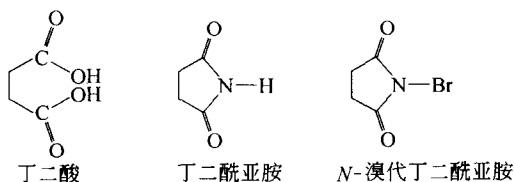
[思考题 15-9] 在一个太阳灯下照射,当甲烯基环己烷与低浓度的溴反应,生成两个产物。



甲烯基环己烷

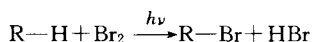
- 提出这两个产物的结构。
- 提出解释生成该产物的机理。

用 NBS 溴代反应 烯丙型自由基溴代反应的有效进行需要在反应混合物中使用低浓度的溴,以提高烯丙基取代,战胜离子加成。简单地加溴使浓度太高,双键发生离子加溴。烯丙基溴化反应的一个方便的溴资源是 *N*-溴代丁二酰亚胺 (NBS),该物质是丁二酰亚胺的溴代衍生物。丁二酰亚胺是四个碳环状的二元丁二酰胺。

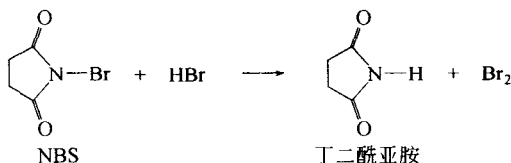


因为 NBS 在取代反应中与 HBr 反应生成 Br_2 ,所以 NBS 能够提供连续的低浓度 Br_2 ,同时该反应也能将副产物 HBr 转移,从而防止通过双键发生自身的自由基链反应。

第一步：自由基烯丙型取代



第二步：NBS 将副产物 HBr 转变成 Br_2



NBS 以聪明的方式进行反应，将烯丙型化合物溶解在四氯化碳中，加入等量的 NBS，NBS 比 CCl_4 密度大，不完全溶解在 CCl_4 中，沉到瓶底，反应用日光灯照射引发，或用一个如过氧化物的自由基引发剂引发，NBS 逐渐上升出现在 CCl_4 层顶部。它实际上转化成丁二酰亚胺，该化合物的密度比 CCl_4 低，当所有固态的丁二酰亚胺升到顶部，关闭日光灯，溶液被过滤，移走丁二酰亚胺，蒸发 CCl_4 收集产物。

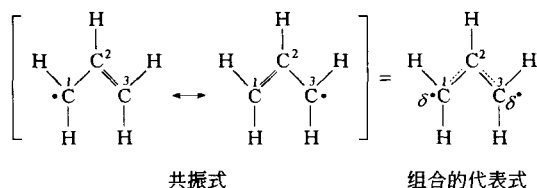
〔思考题 15-10〕 设计 1-己烯与 NBS 在四氯化碳溶液中用光引发反应的完整机理。

〔思考题 15-11〕 预测 NBS 在 CCl_4 中与下列原料的光引发反应的产物。

(a) 环戊烯 (b) 反-2-戊烯 (c) 甲苯

15-8 烯丙型体系的分子轨道

用烯丙型自由基作为例子，让我们仔细考察烯丙型体系的电子结构。一个共振式显示自由基电子在 C1 上，在 C2 和 C3 之间有一个 π 键；另一个共振式显示自由基电子在 C3 上，C1 和 C2 间有一个 π 键，这两个共振式暗示在 C1 和 C2 间有半个 π 键，在 C2 和 C3 间有半个 π 键，C1 上有半个自由基电子，C3 上有半个自由基电子。



记住没有任何一个共振式能独立存在：一个化合物同时有所有共振式的特征，但不是它们的“叠加”。C1 和 C2 间和 C2 和 C3 间同时有 π 键交盖，所有三个 p 轨道必须是平行的，图 15-10 中表示了烯丙型体系的几何结构，烯丙型阳离子、烯丙型自由基和烯丙型阴离子都有相同的几何结构，所不同的只是 π 电子数目。

正如 1,3-丁二烯的四个 p 轨道交盖形成四个分子轨道，烯丙型体系的三个原子的 p 轨道交盖形成三个分子轨道，如图 15-11 所示，这三个分子轨道与丁二烯体系的分子轨道有几个共同的重要特征。第一个分子轨道是全成键的，第二个有一个节点，第三个有两个节点并（由于是最高能量的分子轨道）是完全反键的。

在丁二烯分子轨道中，一半分子轨道将是成键的，一半是反键的；但是对于一个奇数的分子轨道，它们不能被对称地平分，一个分子轨道必须出现在能量水平的中部，既不是成键

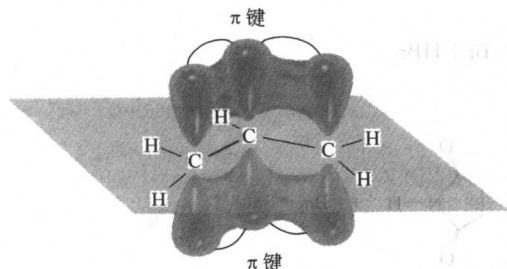


图 15-10 烯丙型阳离子、烯丙型自由基和烯丙型阴离子的几何结构

轨道也不是反键轨道：它是一个非键分子轨道。在一个非键轨道中的电子能量与一个孤立的 p 轨道能量相同。

非键轨道 (π_2) 的结构看起来有些奇怪，因为在中心 p 轨道 (C2) 上的电子密度为零，这种情况是由于 π_2 必须有一个节点，一个节点的惟一对称位置是分子的中心，即通过 C2，从它的结构，我们可以说 π_2 必须是非键的，因为 C1 和 C3 与 C2 均为零交盖。总体上是零成键，或一个非键轨道。

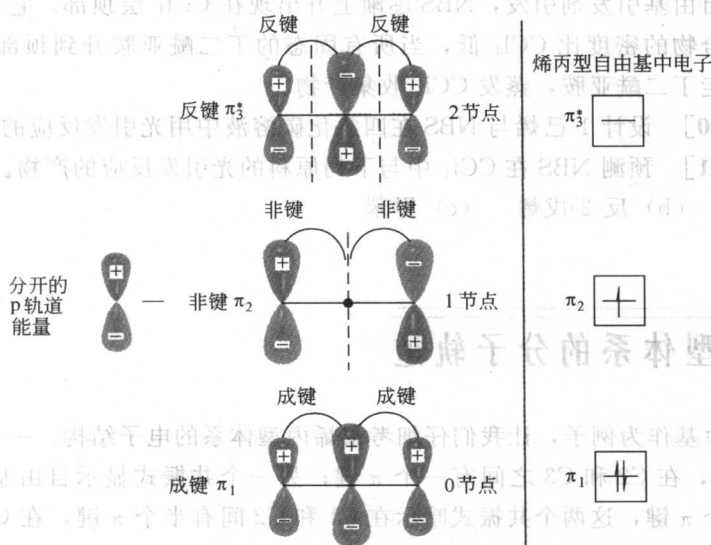


图 15-11 烯丙型体系的三个分子轨道，最低能量分子轨道 (π_1) 没有节点，是完全成键的；中间轨道 (π_2) 是非键的，有一个对称的节点与中间碳原子一致；最高能量的分子轨道 (π_3^*) 有两个节点并是完全反键的，在烯丙型自由基中， π_1 是完全充满的；在 π_2 中是奇数电子，电子密度完全在 C1 和 C3 上

解题提示 在画 π 分子轨道时，几个 p 轨道结合给出相同数目的分子轨道：一半成键和一半反键。如果有奇数个分子轨道，中间的一个是非键的。

最低能量分子轨道没有节点，每个较高能量的分子轨道有一个以上节点。

最高能量分子轨道是完全反键的，在每个交盖处有一个节点。

在一个稳定体系，成键分子轨道是充满的，反键分子轨道是空的。

15-9 烯丙型自由基、阳离子和阴离子的电子构型

图 15-11 的右手列表示烯丙型自由基的电子结构，三个 π 电子尽可能位于最低能量轨道

中，两个电子是在全成键分子轨道 (π) 中，表明 π 键在 C1—C2 和 C2—C3 键间，单电子进入 π_2 轨道中，在中心碳原子 (C2) 上是零电子密度。这个电子轨道形式与共振式一致表示自由基电子被 C1 和 C3 平均分配，但不在 C2 上，共振式和分子轨道图成功地预测自由基将在末端的碳原子 C1 或 C3 上反应。

烯丙型阳离子 (图 15-12) 的电子构型与烯丙型自由基的电子构型不同，在 π_2 中缺少奇数电子，一半电子密度在 C1 上，一半在 C3 上，实际上我们已经从 C1 和 C3 均移走半个电子，而 C2 没有电荷改变，这个分子轨道图与显示正电荷被 C1 和 C3 分享的共振式相一致。

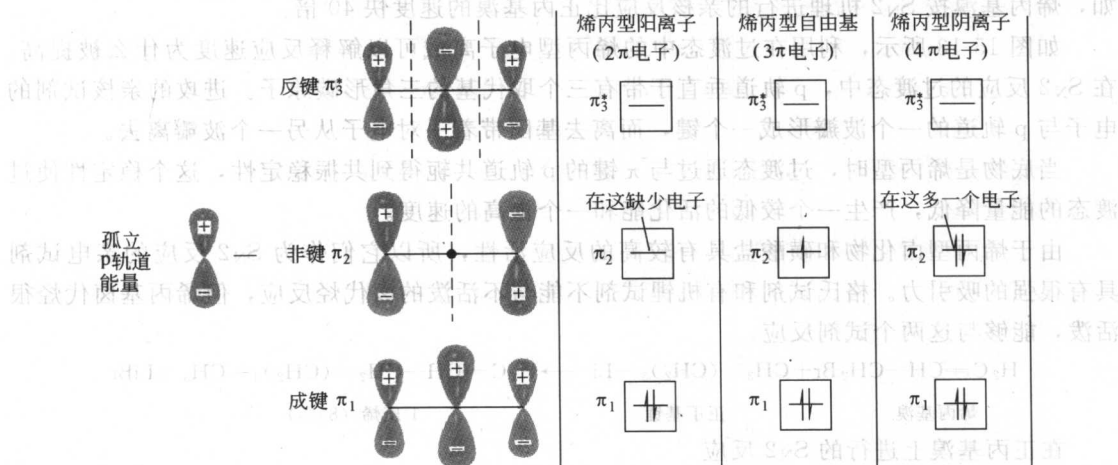


图 15-12 烯丙型阳离子、烯丙型阴离子与烯丙型自由基的电子结构比较，

烯丙型阳离子在 π_2 中没有电子，在 C1 和 C3 上各有半个正电荷，

烯丙型阴离子在 π_2 中有两个电子，C1 和 C3 上各有半个负电荷

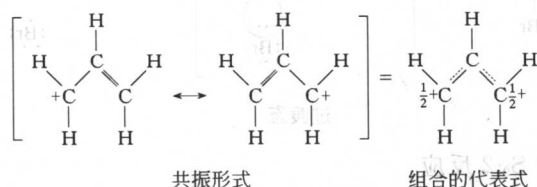
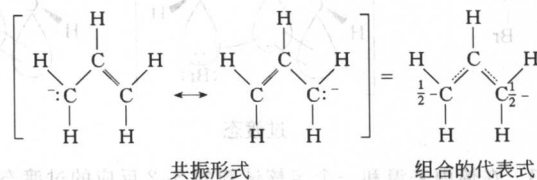


图 15-12 也表明，烯丙型阴离子的电子构型与烯丙型自由基相差别，烯丙型阴离子在 π_2 中有一个额外的电子。非键轨道的电子密度分布在 C1 和 C3 上，与共振式相一致，电子的负电荷被 C1 和 C3 均分。



分子轨道式表明烯丙型阴离子在非键轨道 π_2 中有一对电子，这个式与上面所示的共振式相一致，一对非键的孤对电子平均分配在 C1 和 C3 上。

[思考题 15-12] 合在金属镁的无水乙醚中加入 1-溴-2-丁烯时，形成格氏试剂，格氏试剂加水生成 1-丁烯和 2-丁烯（顺和反）的混合物。当制备格氏试剂用 3-溴-1-丁烯时，加水生

成具有相同比例的相同混合产物，解释这个奇怪的结果。

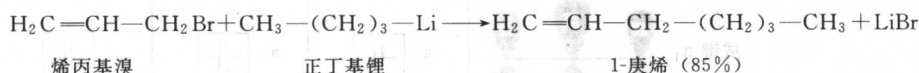
15-10 烯丙型卤代物和甲苯磺酸盐的 S_N2 取代反应

烯丙型卤代物和甲苯磺酸盐按 S_N2 机理进行的亲核取代反应均表现出很高的活性。例如，烯丙基溴按 S_N2 机理进行的亲核反应比正丙基溴的速度快40倍。

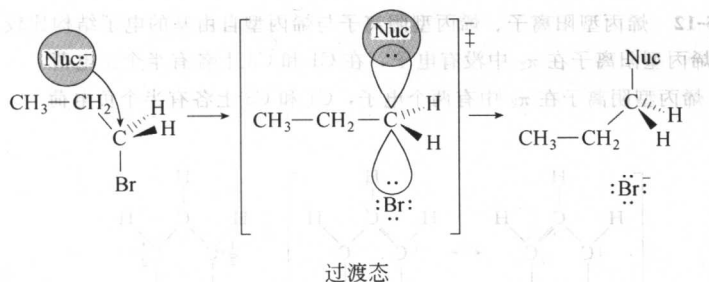
如图15-13所示，利用在过渡态中的烯丙型电子离域可以解释反应速度为什么被提高。在 S_N2 反应的过渡态中，p轨道垂直于带有三个取代基的三角形碳原子。进攻的亲核试剂的电子与p轨道的一个波瓣形成一个键，而离去基团带着一对电子从另一个波瓣离去。

当底物是烯丙型时，过渡态通过与 π 键的p轨道共轭得到共振稳定性，这个稳定性使过渡态的能量降低，产生一个较低的活化能和一个提高的速度。

由于烯丙型卤代物和磺酸盐具有较高的反应活性，所以它们作为 S_N2 反应的亲电试剂具有很强的吸引力。格氏试剂和有机锂试剂不能与不活泼的卤代烃反应，但烯丙基卤代烃很活泼，能够与这两个试剂反应。



在正丙基溴上进行的 S_N2 反应



在烯丙基溴上进行的 S_N2 反应

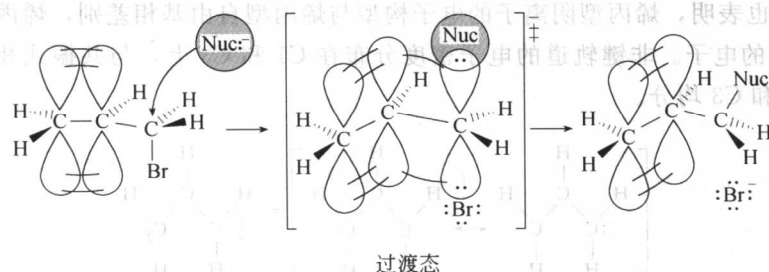


图 15-13 在烯丙基溴和一个亲核试剂的 S_N2 反应的过渡态中，

碳原子上瞬间存在的p轨道与双键共轭，产生的
 交叠使过渡态的能量降低，使反应速度增加

【思考题 15-13】用含有或少于四个碳原子的烷基或乙烯基卤代烃合成下列化合物。

(a) 1-己烯 (b) 5-甲基-2-己烯

15-11 Diels-Alder 反应

在 1928 年，德国化学家 Otto Diels 和 Kurt Alder 发现带有吸电子基团的炔烃和烯烃能够与共轭二烯烃加成生成六元环。Diels-Alder 反应已被证实是一个有用的合成工具。该反应提供了合成带有各种官能团和可控立体化学六元环的好方法，在 1950 年，Diels 和 Alder 由于他们的工作获得 Nobel Prize。

因为环的生成是由二烯烃中的四个 π 电子和烯烃或炔烃中的两个 π 电子相互作用形成的，所以 Diels-Alder 反应也称做 $[4+2]$ 环加成反应。因为缺电子的烯烃或炔烃倾向于与二烯烃反应，被称为亲双烯体（喜欢二烯烃）。反应结果，Diels-Alder 反应将两个 π 键转变成两个 σ 键，我们能用三个箭头显示三对电子的运动来标记 Diels-Alder 反应，这个电子的运动是协同的，同时伴随三对电子的离去。吸电子基团（—W）通常是含有羰基（C=O）的基团或氰基（—C≡N）。

当皮肤受到紫外线辐射后，后肤中维生素 D 的前身通过一个可逆的环加成反应（那是开环）转变成维生素 D。在寒冷的天气里，很少受到日光照射的孩子不能合成或消耗足够的维生素 D，结果变成软骨病。鱼肝油里面有丰富的维生素 D。

Diels-Alder 反应像一个亲核-亲电反应。二烯烃是富电的，而亲双烯体是缺电子的，如 1,3-丁二烯这样简单的二烯烃就有足够多的电子进行有效的 Diels-Alder 反应，在双烯体上如有给电子基团烷基或烷氧基（—OR），可进一步提高二烯烃的反应活性。

如乙烯和乙炔这样简单的烯烃和炔烃的亲双烯体活性较差，一个好的亲双烯体一般有一个或多个吸电子基团（—W），使 π 键上的电子密度降低。亲双烯体通常含有羰基（C=O）或氰基（—C≡N），使 Diels-Alder 反应活性提高。图 15-14 给出一些有代表性的 Diels-Alder 反应，包括多种不同的双烯体和亲双烯体。

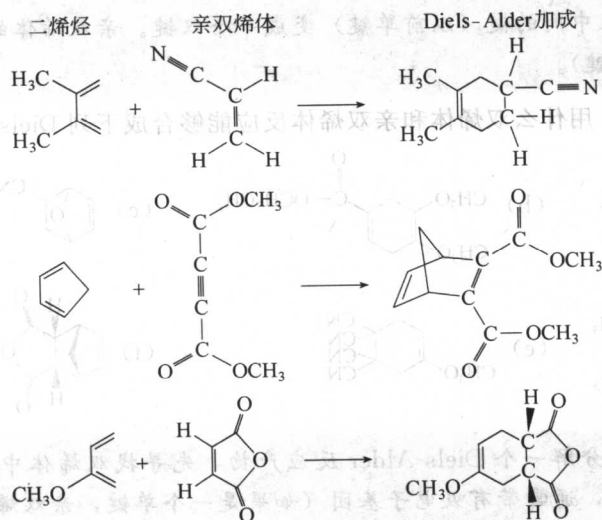
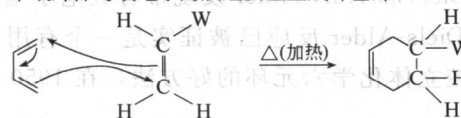


图 15-14 Diels-Alder 反应的例子，给电子取代基使双烯体活性提高，吸电子取代基使亲双烯体活性提高

重要机理 Diels-Alder反应

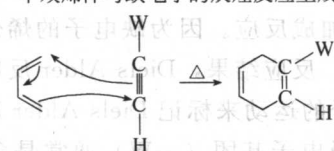
Diels-Alder是一步的协同反应机理。

一个双烯体与缺电子的炔烃反应生成环己烯。



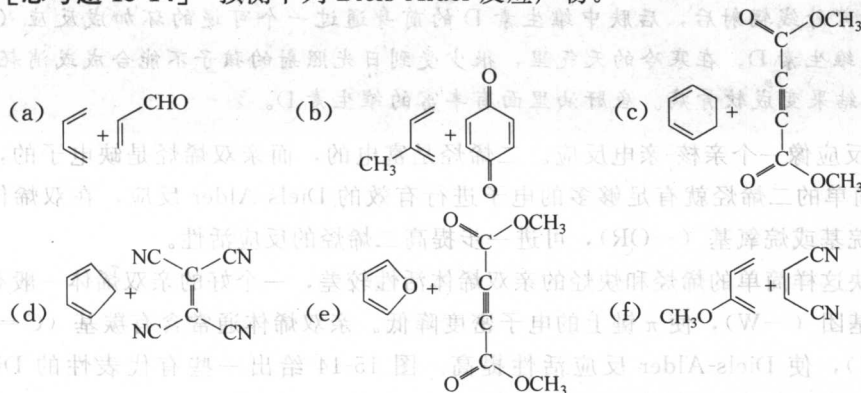
双烯体富电子亲双烯体缺电子

一个双烯体与缺电子的炔烃反应生成一个环己二烯。



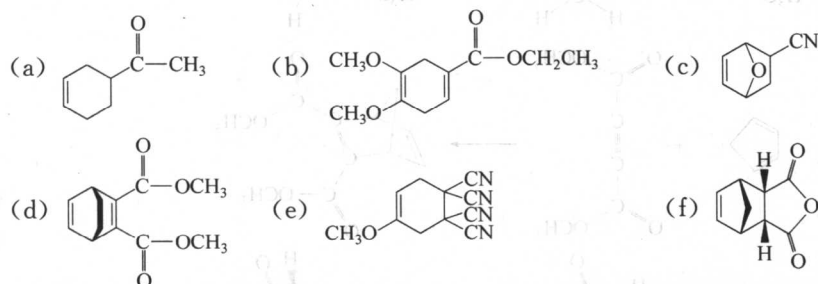
双烯体 亲双烯体

【思考题 15-14】 预测下列 Diels-Alder 反应产物。



解题提示 Diels-Alder 产物总比反应物多一个环，双烯体的两端与亲双烯体的两端形成新键。双烯体上中间的键（以前单键）变成一个双键。亲双烯体的双键变成一个单键（或叁键变成一个双键）。

【思考题 15-15】 用什么双烯体和亲双烯体反应能够合成下列 Diels-Alder 反应产物。



解题提示 要想分解一个 Diels-Alder 反应产物，先寻找双烯体中心的双键，直接穿过环的是亲双烯体键，通常带有吸电子基团（如果是一个单键，亲双烯体有一个双键；如果是双键，亲双烯体有一个叁键）。将连接双烯体和亲双烯体的两个键断裂，在双烯体上补上两个双键，在亲双烯体上加上双键（或叁键）。

15-11A Diels-Alder 反应过渡态的立体化学要求

Diels-Alder 反应机理是六个电子的协同环运动：双烯体中有四个电子，在亲双烯体中有两个电子。这三对电子同时移动，过渡态的几何构型必须允许双烯体两个末端的 p 轨道与亲双烯体末端的 p 轨道交盖。图 15-15 表明过渡态所需要的几何形状，Diels-Alder 过渡态的几何形状解释了为什么异构体间进行不同的反应，根据过渡态所需的几何构型能预测产物的立体化学。Diels-Alder 反应的三个立体化学特征受所需要的过渡态控制。

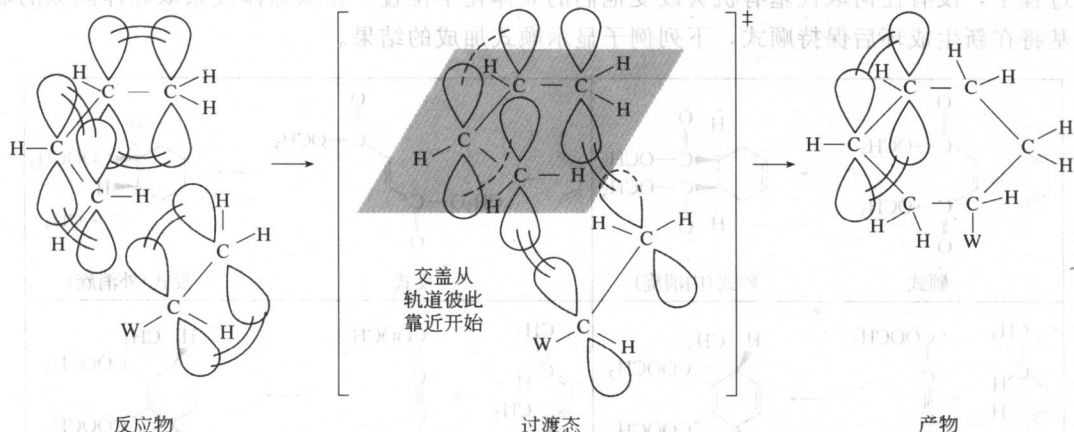


图 15-15 Diels-Alder 反应是协同反应机理，所有键的生成和键的断裂在一步进行；

三对电子同时移动，在二烯体的 p 轨道末端和双烯体末端需要一个交盖的过渡态

双烯体的 *s*-顺式构象 双烯体必须是 *s*-顺式构象才能反应，当双烯体是 *s*-反式构象，p 轨道末端与亲双烯体的 p 轨道距离太远以至于不能交盖。*s*-反式构象能量通常比 *s*-顺式构象的能量低，但是这个能量差异不足以阻碍大多数双烯体进行 Diels-Alder 反应。例如，丁二烯的 *s*-反式构象仅是 2.3kcal/mol (9.6kJ/mol)，比 *s*-顺式构象能量低。

一些帮助或阻碍双烯体达到 *s*-顺式构象的结构特征影响其参与 Diels-Alder 反应的能力。图 15-16 显示，双烯体上如带有阻碍 *s*-顺式构象的基团时，其反应速度比丁二烯慢，相反，具有阻碍 *s*-反式构象官能团的双烯体的反应速度比丁二烯快。

与 1,3-丁二烯相比 Diels-Alder 反应速度

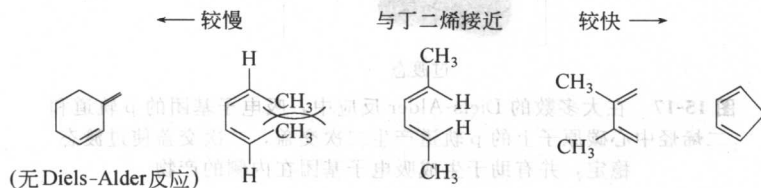
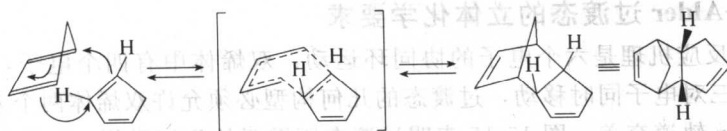
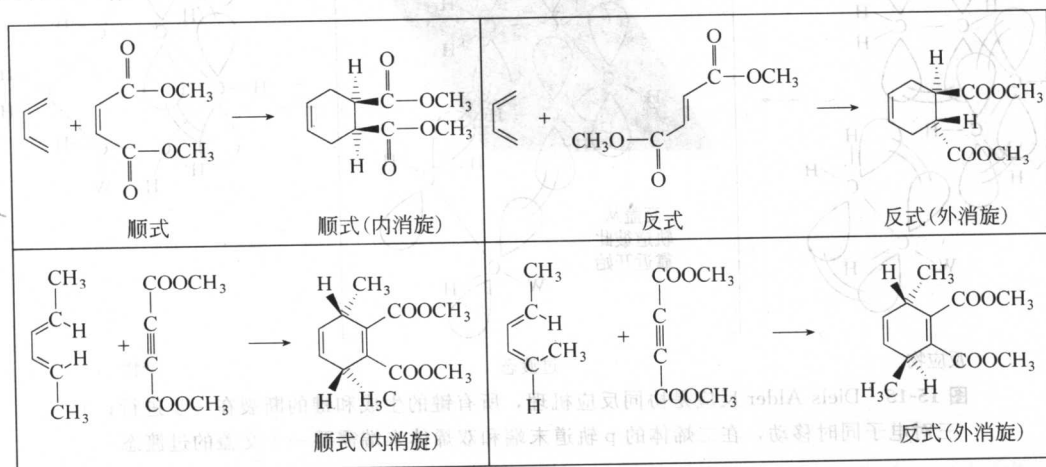


图 15-16 容易采取 *s*-顺式构象的双烯体更易进行 Diels-Alder 反应

因为环戊二烯固定在 *s*-顺式构象上，所以在 Diels-Alder 反应中有很高的反应活性，正是由于如此高的反应性，在室温，环戊二烯慢慢与自身反应生成二环戊二烯。将二聚体加热超过 200℃，将重新生成环戊二烯，在 200℃ 以上，Diels-Alder 反应是可逆的，沸点较低的环境戊二烯单体通过蒸馏进入冷却烧瓶，在干冰温度下储存。



顺式立体化学 Diels-Alder 反应对于双烯体和亲双烯体均是一个顺式加成反应，亲双烯体加到双烯体的一侧，双烯体加到亲双烯体的一侧，从图 15-15 的过渡态能够看出，在反应过程中，没有任何取代基有机会改变他们的立体化学位置。在双烯体或亲双烯体同侧的取代基将在新生成环后保持顺式，下列例子显示顺式加成的结果。



内型规则 当亲双烯体的吸电子基团（如有一个羰基或氰基）上有 π 键时，吸电子基团的 p 轨道接近二烯烃的中心碳原子（C2 和 C3）的 p 轨道，这个亲近产生二级交盖（图 15-17），二级交盖有助于使过渡态稳定。

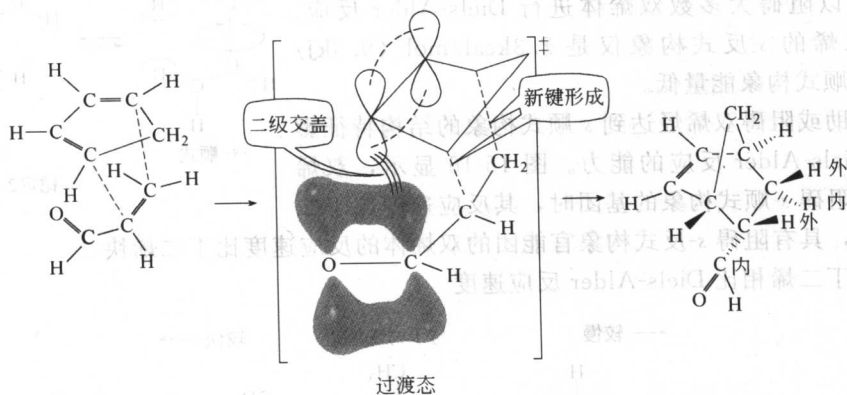
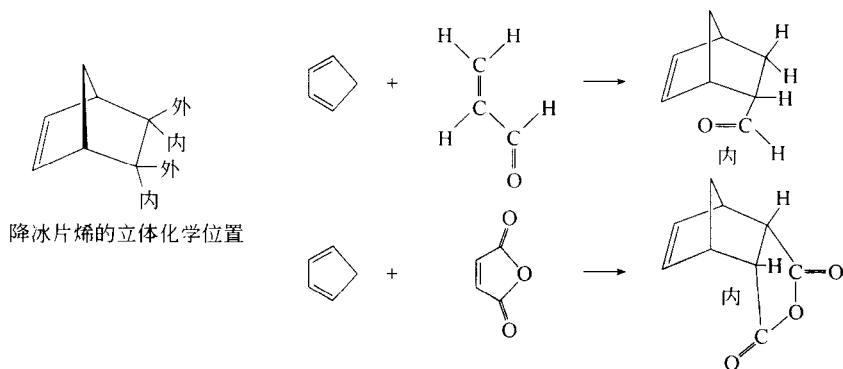


图 15-17 在大多数的 Diels-Alder 反应中，吸电子基团的 p 轨道和二烯烃中心碳原子上的 p 轨道产生二次交盖，二次交盖使过渡态稳定，并有助于生成吸电子基团在内侧的产物

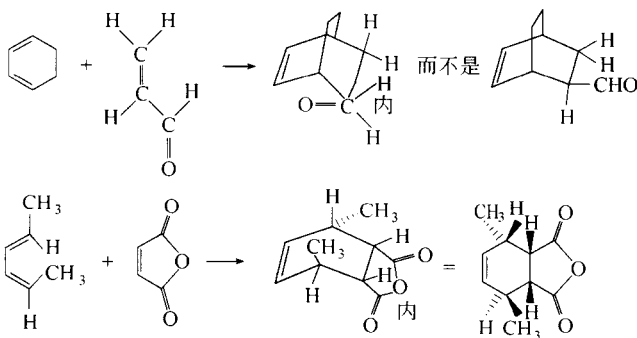
二级交盖 二烯烃 C2 和 C3 原子上的 p 轨道与吸电子基团 p 轨道发生交盖（图 15-17）。二级交盖有助于使过渡态稳定。

在用环戊二烯生成二环体系的反应中第一次观察到二次交盖的影响。在二环产物中（称为降冰片烯），吸电子的取代基占据最接近双烯体中心原子的立体化学位置，该位置称为内型位置。该位置之所以称为内型位置是因为取代基看起来位于降冰片的六元环形成的口袋

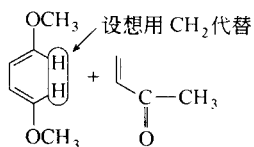
里，这种取代基进入内型位置的立体化学倾向被称为内型规则。



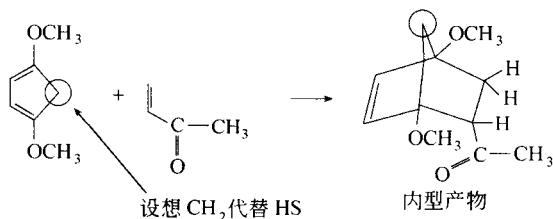
除了用环戊二烯制备降冰片烯体系之外，内型规则有助于预测多种类型 Diels-Alder 反应的产物，下面例子显示用内型规则可以处理其他形式的 Diels-Alder 反应。



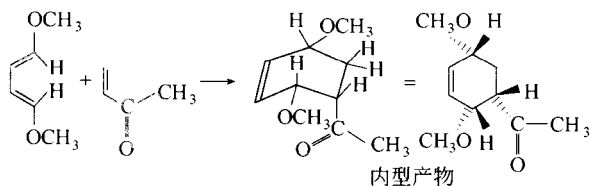
【题解 15-1】 用内型规则预测下列环加成反应的产物。



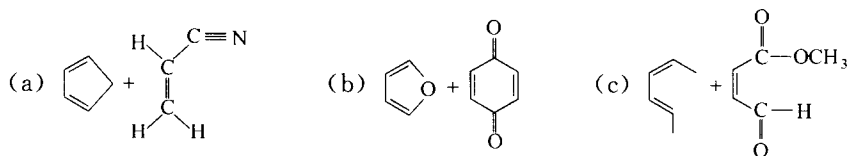
解 将该二烯烃设想成是一个取代的环戊二烯，将生成内型产物。



在设想的反应中，我们用环戊二烯环剩下的部分代替了两个内部的氢。现在将它们换回并得到真实的产物。

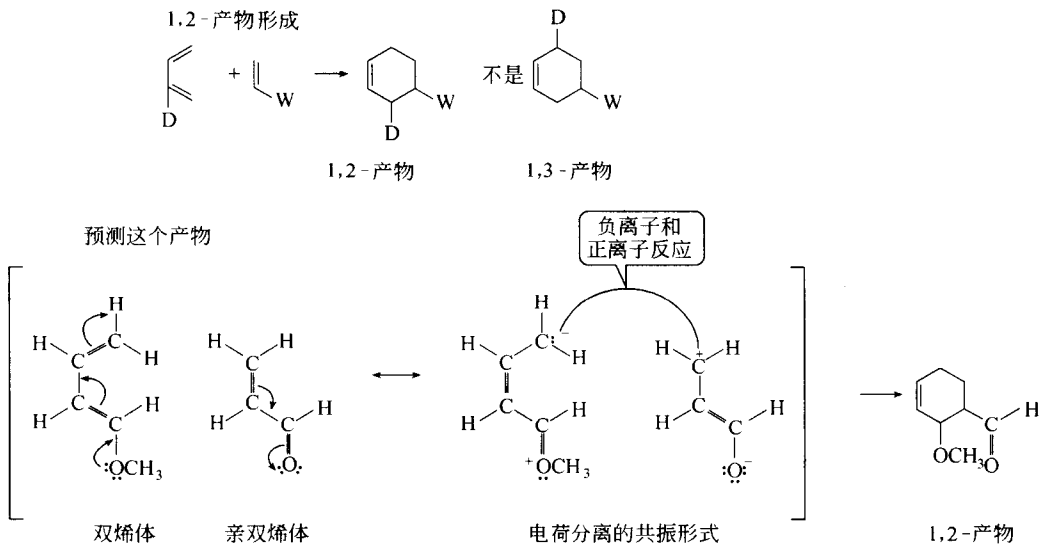
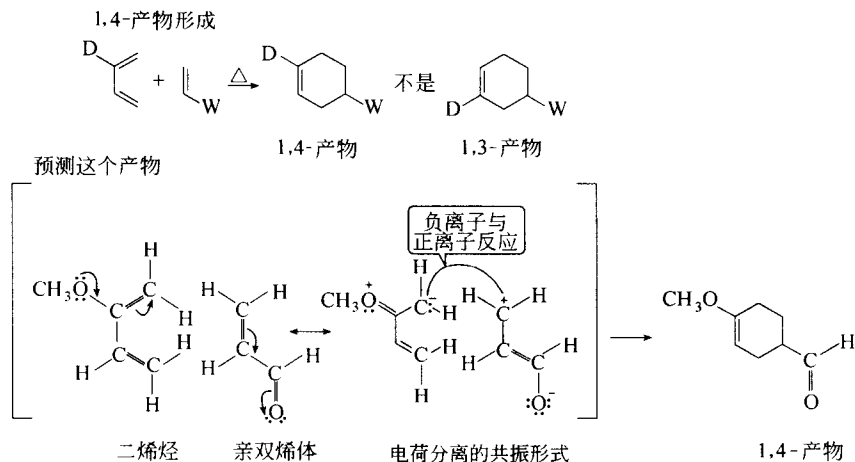


【思考题 15-16】 对于每一个给出的 Diels-Alder 反应，预测主产物，包括较倾向进行的立体化学取向。



15-11B 用不对称试剂的 Diels-Alder 反应

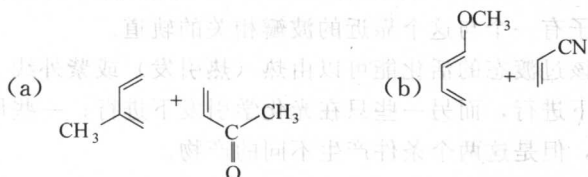
即使使用不对称取代的双烯体和亲双烯体时，Diels-Alder 反应也经常给出一个单一产物（或一个主产物），而不是杂乱的混合物，我们可以通过考察取代基对双烯体和亲双烯体的分离电荷共振形式的极化情况预测主产物。将二烯体（富电子）的带有最负电荷的碳原子与亲双烯体（缺电子）的带有最正电荷碳原子连接，我们通常能预测正确的方向，下列例子表明在双烯体（D）上的给电子取代基和亲双烯体（W）上的吸电子取代基通常在产物中处于 1,2-或 1,4-位置。



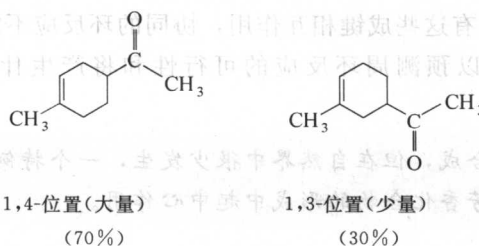
在大多数情况下，我们甚至不需要画出电荷分离的共振形式就能判断反应物所采取的取向。通过记住双烯体的给电子基团和亲双烯体的吸电子基团通常处于产物的 1,2-位置或 1,4-位置，而不是 1,3-位置，我们可以预测不对称 Diels-Alder 反应的主产物。

具有电荷分离结构相似的稳定化合物被用来通过 Diels-Alder 反应制备蛋白质催化剂或催化剂的抗体，这些催化剂加速相应的转换，并通过设计以产生非主要的异构体产物。

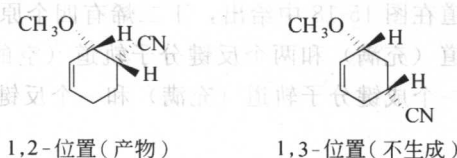
【题解 15-2】 预测下列提出的 Diels-Alder 反应的产物



解 (a) 甲基相对于二烯烃是弱给电子基，亲双烯体上的羰基是吸电子的基团。两个基团的相对位置有两种可能即 1,4-位置或 1,3-位置，我们预测产物为 1,4-关系（实验结果表明 1,4-产物占的比例为 70 : 30）。

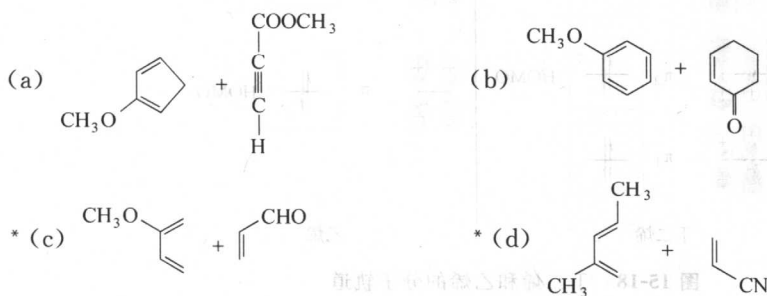


(b) 甲氧基 ($-\text{OCH}_3$) 相对二烯烃是强的给电基，氰基 ($-\text{C}\equiv\text{N}$) 是亲双烯体上强吸电子的基团，依靠加成的取向，产物中这两个基团处于 1,2-或 1,3-位置，我们选择 1,2-关系，根据内型规则，两个取代基应为顺式立体化学。



【思考题 15-17】 在题解 15-2 中，我们简单地预测产物中取代基为 1,2-或 1,4-关系，写出支持这些预测的反应物的电荷分离共振形式。

【思考题 15-18】 预测下列 Diels-Alder 反应的产物



15-12 Diels-Alder 作为周环反应的一个例子

为了理解为什么 Diels-Alder 反应能够发生，我们必须考察相关的分子轨道。Diels-Alder 是一个环加成反应：两个分子在一步结合，协同地（同时地）反应形成一个新环。如 Diels-Alder 这样的环加成反应是周环反应中的一类，周环反应是指在一个封闭的相互作用的轨道环内协同地进行键的断裂和键的形成，图 15-15 表示在 Diels-Alder 过渡态中相互作用的轨道的靠近的波瓣，新环的每个碳原子有一个与这个靠近的波瓣相关的轨道。

协同的周环反应只有一个过渡态，该过渡态的活化能可以由热（热引发）或紫外线（光引发）提供。一些周环反应只在热引发下进行，而另一些只在光化学引发下进行；一些周环反应既可热引发也可光化学条件下进行，但是这两个条件产生不同的产物。

很多年来，周环反应很难理解和不能预测。1965 年左右，Robert B. Woodward 和 Roald Hoffmann 通过考察反应物和产物的分子轨道的对称性，提出了预测周环反应产物的一个理论。他们的理论称为分子轨道对称守恒理论，反应物的分子轨道必须平稳地流入产物的分子轨道，在对称性上没有任何大的改变。在这种情况下，将有助于过渡态成键相互作用的稳定，如果在过渡态中没有这些成键相互作用，协同的环反应不能发生，对称性的守恒已经被用来发展成“规则”，以预测周环反应的可行性和将产生什么产物，该规则被称为 Woodward-Hoffmann 规则。

周环反应常用于有机合成，但在自然界中很少发生，一个特例是分支酸变为酶，这个酶在细胞、真菌和植物的芳香化合物的形成中起中心作用。

15-12A 在 Diels-Alder 反应中的分子轨道对称守恒理论

我们不描述所有的 Woodward-Hoffmann 规则，但是我们将讲述如何用分子轨道预测一个环加成反应是否能发生。以丁二烯和乙烯这个简单的 Diels-Alder 反应作为我们第一个例子，丁二烯和乙烯的分子轨道在图 15-18 中给出，丁二烯有四个原子的 p 轨道，因此有四个分子轨道：两个成键分子轨道（充满）和两个反键分子轨道（空的）。乙烯有两个原子 p 轨道，因此有两个分子轨道：一个成键分子轨道（充满）和一个反键分子轨道（空的）。

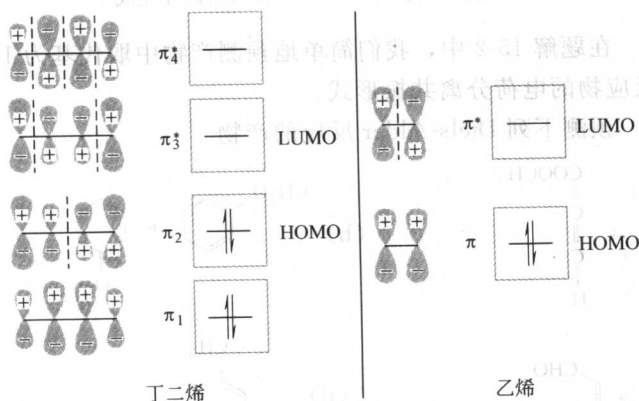


图 15-18 丁二烯和乙烯的分子轨道

在 Diels-Alder 反应中，双烯体可以看作是富电子的亲核试剂，亲双烯体可以看作是少电子的亲电试剂。当亲双烯体接受双烯体的 1 对电子时，双烯体中能量最高的电子在反应时需要最少的活化能。最高能量占有轨道称为最高占有分子轨道 (HOMO)，该轨道中的电子由于被束缚得最弱，是重要电子。丁二烯的 HOMO 是 π_2 ，它的对称性决定反应的进程。

在乙烯中接受这些电子的轨道是最低能量轨道，该轨道是最低未占有分子轨道 (LUMO)。在乙烯中，LUMO 是 π^* 反键轨道，如果丁二烯的 HOMO 中的电子能够顺利流入乙烯的 LUMO，则能够发生协同反应。

图 15-19 表示丁二烯的 HOMO 在相上有正确的对称性，能够与乙烯的 LUMO 相互交盖，具有正确对称性意味着形成新键的轨道能够建设性地交盖：正对正，负对负。这些成键交盖使过渡态稳定并促进协同反应。这个满意的结果表明反应是对称允许的。Diels-Alder 反应普遍存在，这个理论正确地预测了一个满意的过渡态。



图 15-19 丁二烯的 HOMO 与乙烯的 LUMO 轨道因为有着相似的对称性，所以形成成键交盖，反应是对称-允许的

15-12B “禁阻” [2+2] 环加成

如果一个环加成反应产生一个正相轨道与负相轨道的交盖 (破坏性交盖)，将产生反键相互作用，反键相互作用使活化能升高，因此反应是对称性-禁阻的。用两个分子乙烯制备环丁烷的 [2+2] 环加成反应是一个对称性-禁阻反应。

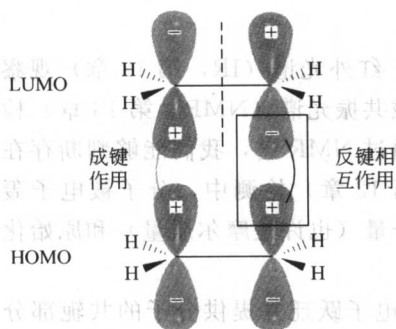
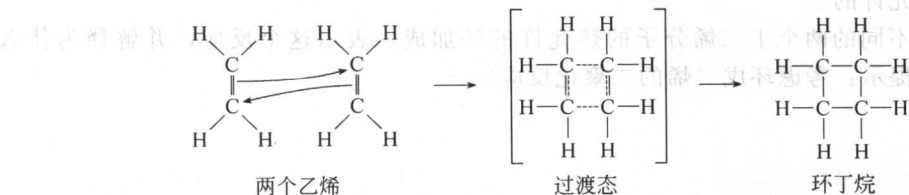


图 15-20 两个乙烯分子的 HOMO 和 LUMO 有不同的对称性，它们交盖形成一个反键相互作用，因此协同的 [2+2] 环加成是对称-禁阻的

这个 [2+2] 环加成需要一个乙烯的 HOMO 与另一个乙烯的 LUMO 交盖，图 15-20 表示这个交盖产生反键相互作用，使活化能升高，对于产生的环丁烷分子，一个 MOs 的对称性将改变，轨道对称性不能守恒，因此反应是对称禁阻的，这样一个对称禁阻的反应偶尔能够进行，但不能以上面如示的协同周环形式发生。

15-12C 光化学引发的环加成

当用于引发周环反应的不是热而是紫外线时，我们的预测结果与实际产物总是反的，例如，两个乙烯的 [2+2] 环加成是光化学“允许的”，当乙烯吸收相应能量的光子时，其中一个 π 电子被激发到相邻的较高能量的分子轨道

道(图 15-21), 这个较高能量的轨道, 原先是 LUMO, 现在被占据, 它是一个新的 HOMO*, 激发分子的 HOMO。

在紫外线下曝光的 DNA 引发一个 $[2+2]$ 环加成反应, 在相邻的胸腺嘧啶双键之间, 产生环丁烷环或胸腺嘧啶二聚体, 妨碍 DNA 复制, 导致皮肤癌的发生。

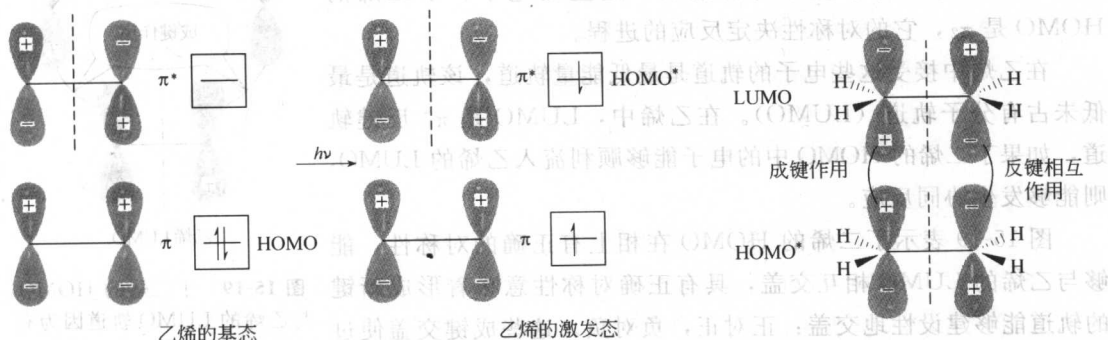


图 15-21 紫外线使乙烯 π 电子一个被活化进入反键轨道, 反键轨道被占据后成为新的 HOMO*

图 15-22 光化学的 $[2+2]$ 环加成, 活化乙烯分子的 HOMO* 与一个未活化(基态)分子的 LUMO 之间能产生满意的交盖

激发态乙烯分子的 HOMO* 与基态乙烯的 LUMO 有相同的对称性, 激发的分子能与一个基态的分子反应生成环丁烷(图 15-22)。因此 $[2+2]$ 环加成是光化学允许的, 但是热禁阻的。在大多数情况下, 光化学允许反应是热禁阻的, 同时热允许反应是光化学禁阻的。

【思考题 15-19】表示 $[4+2]$ Diels-Alder 反应是光化学禁阻的。

【思考题 15-20】(a) 表示两个丁二烯分子的 $[4+4]$ 环加成产生环辛 1,5-二烯是热禁阻的, 但是光化学允许的。

(b) 有一个不同的两个丁二烯分子的热允许的环加成, 表示这个反应, 并解释为什么它是热允许的(提示: 考虑环戊二烯的二聚化反应)。

15-13 紫外吸收光谱

我们已经遇到有机化学家所用的三个有用的分析技术, 红外光谱(IR, 第 12 章)观察分子键的振动, 提供键的本质和分子中官能团的信息。核磁共振光谱(NMR, 第 13 章)检测原子核的跃迁, 提供原子核的电子和分子环境的信息, 通过 NMR 谱, 我们能够判断存在的烷基的结构及经常插入的官能团的结构。质谱(MS, 第 12 章)检测中, 分子被电子轰击, 发生一定方式的断裂, 分子离子和碎片的质量提供分子量(也许是摩尔质量)和原始化合物的结构信息。

现在我们学习紫外(UV)光谱, 用来检测共轭体系的电子跃迁并提供分子的共轭部分的长度和结构。UV 光谱给出比 IR 或 NMR 更专业的信息, 不如其他的技术使用得普遍。

15-13A 波谱区域

在我们学习红外光谱时, 我们看到如果波的频率与分子中键的运动频率相一致, 则该有

机分子吸收电磁辐射，常用的 IR 光谱操作波长在 $2.5 \times 10^{-4} \text{ cm}$ 和 $25 \times 10^{-4} \text{ cm}$ 。对应的能量大约 $1.1 \sim 11 \text{ kcal/mol}$ ($4.6 \sim 46 \text{ kJ/mol}$)。

同红外相比，紫外频率对应较短的波长和更高的能量（表 15-1）。紫外区的频率范围刚好在可见范围外：ultra，指外边；violet，指最高频率的可见光。UV 区域的波长用纳米为单位（nm； 10^{-9} m ），普通的 UV 光谱仪操作范围为 $200 \sim 400 \text{ nm}$ ($2 \times 10^{-5} \sim 4 \times 10^{-5} \text{ cm}$)，对应的光子能量大约 $70 \sim 140 \text{ kcal/mol}$ ($300 \sim 600 \text{ kJ/mol}$)，这些光谱经常延伸到可见区域（较长波长，较低能量）称为紫外-可见光谱仪。紫外-可见能量对应电子的跃迁：使一个电子活化从一个分子轨道跃迁到另一个。

表 15-1 红外和紫外波长的比较

波谱区域	波长 λ	能量范围/[kcal/mol(kJ/mol)]
紫外	$200 \sim 400 \text{ nm}$ [$(2 \sim 4) \times 10^{-5} \text{ cm}$]	$70 \sim 140$ ($300 \sim 600$)
红外	$2.5 \sim 25 \mu\text{m}$ [$(2.5 \sim 25) \times 10^{-4} \text{ cm}$]	$1.1 \sim 11$ ($4.6 \sim 46$)

15-13B 紫外线和电子跃迁

一个分子吸收的紫外线的波长决定于分子中轨道间电子能量的差异。 σ 键很稳定，其中的电子通常不受 200 nm 以上波长光的影响。 π 键电子更容易活化进入较高能量轨道，共轭体系分子的最低空轨道能量较低，容易发生电子的跃迁，产生特征的紫外吸收。

例如乙烯，有两个 π 轨道：成键轨道 (π , HOMO) 和反键轨道 (π^* , LUMO)。基态的成键轨道中有两个电子，反键轨道中没有电子。具有一定能量的光子能活化一个电子，使其从成键轨道 (π) 跃迁到反键轨道 (π^*)。从成键的 π 轨道到 π^* 反键轨道的跃迁称为 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁（图 15-23）。

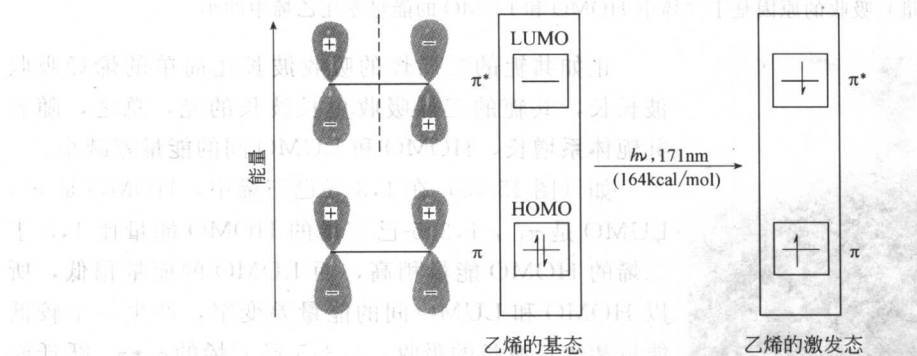


图 15-23 乙烯吸收一个 171 nm 的光子使电子活化，从 π 成键分子轨道到 π^* 反键分子轨道，这个吸收所需要的光比典型 UV 光谱仪所在范围的光的能量大

乙烯的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁需要吸收 171 nm 的光 (164 kcal/mol 或 686 kJ/mol)，因为对这个波长区域的光的吸收受空气中氧的吸收的影响，谱图经常模糊不清，所以大多数 UV 光谱仪无法检测。而在共轭体系中有对应波长长于 200 nm 的较低能量的电子跃迁。图 15-24 比较了乙烯和丁二烯的分子轨道能量，表明丁二烯的 HOMO 和 LUMO 之间的能量差比乙烯分子中的小，丁二烯的 HOMO 的能量比乙烯的高，而丁二烯的 LUMO 能量比乙烯的 LUMO 低，这两个差异均使 $\pi_2 \rightarrow \pi_3^*$ 过渡态的相对能量降低，在 217 nm 产生吸收 (129 kcal/mol 或 540 kJ/mol)，能够用一个标准的 UV 光谱仪检测到。

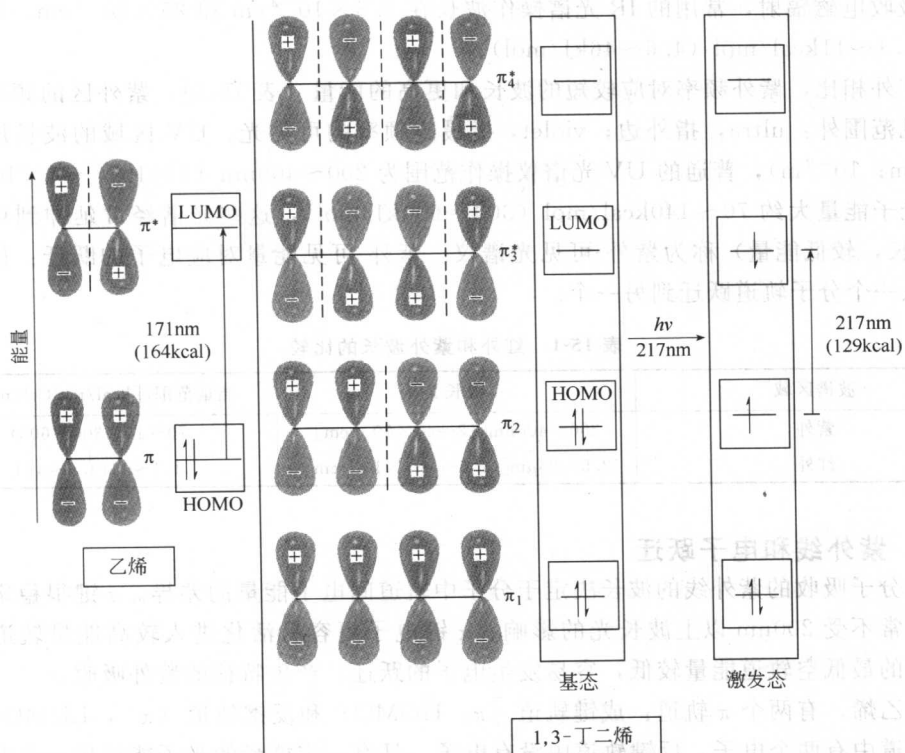


图 15-24 同乙烯在 171nm 处吸收 (164kcal/mol) 相比, 1,3-丁二烯中的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收 217nm 的光 (129kcal/mol), 在较长波长 (较低能量) 吸收的原因是丁二烯中 HOMO 和 LUMO 的能量差比乙烯中的小



胡萝卜素衍生物根据共轭体系的长度及存在的官能团, 可以吸收不同波长的光

正如共轭的二烯烃的吸收波长比简单的烯烃吸收波长长, 共轭的三烯吸收更长波长的光, 总之, 随着共轭体系增长, HOMO 和 LUMO 间的能量差减小。

如 (图 15-25) 在 1,3,5-己三烯中, HOMO 是 π_3 , LUMO 是 π_4^* , 1,3,5-己三烯的 HOMO 能量比 1,3-丁二烯的 HOMO 能量稍高, 而 LUMO 的能量稍低, 所以 HOMO 和 LUMO 间的能量差变窄, 产生一个较低能量和较长波长的吸收, 1,3,5-己三烯的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁原则上发生在 258nm (108kcal/mol 或 452kJ/mol)。

我们用一个总的规则总结共轭对 UV 吸收波长的影响: 一个含有较长共轭双键链的化合物在较长波长吸收光, β -胡萝卜素在 π 体系中有 11 个共轭双键, 在 454nm 处吸收, 很好地进入光谱的可见区, 对应蓝光的吸收, 蓝光被吸收的白光呈现橘红色, β -胡萝卜素是使胡萝卜呈现橘红色的主要物质, 胡萝卜素的衍生物呈现多种颜色, 这就是我们在水果蔬菜和秋天树叶中看到的颜色。

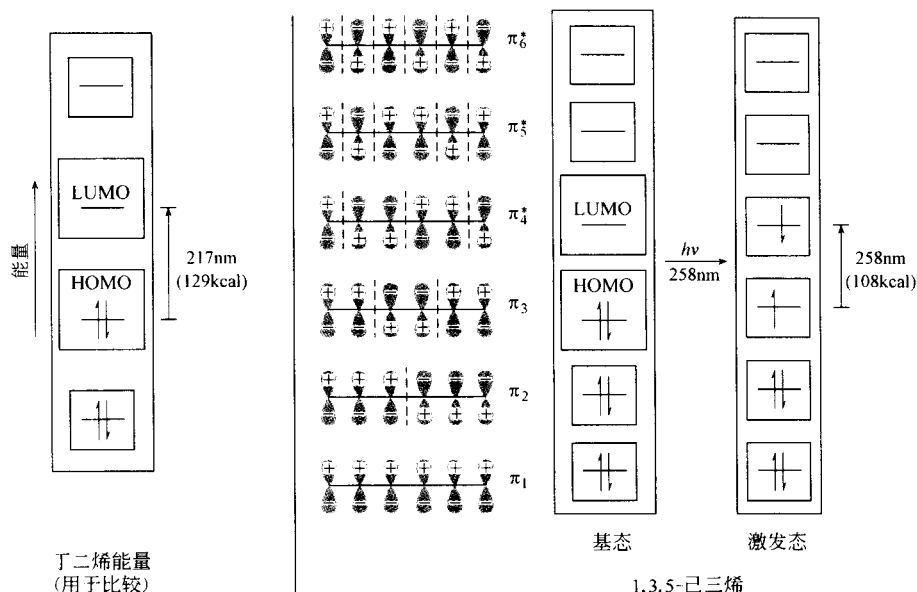
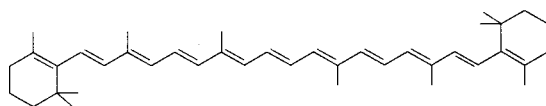
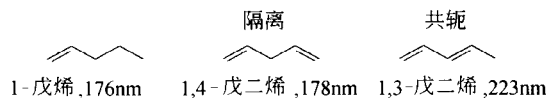


图 15-25 1,3,5-己三烯的 HOMO 和 LUMO 能量差别比 1,3-丁二烯
(108kcal/mol 或 129kJ/mol) 小, 对应这个能量差的 $\pi \rightarrow \pi^*$
跃迁吸收较长波长的光 258nm, 而 1,3-丁二烯吸收波长为 217nm



β -胡萝卜素

由于隔离的双键之间没有相互作用, 不能使 UV 吸收向长波移动, 它们的反应和它们的 UV 吸收与简单的烯烃一样, 例如 1,4-戊二烯在 178nm 吸收, 该值是简单烯烃的特征吸收值而不是共轭二烯烃的。



15-13C 获得一个紫外光谱

为了检测一个化合物的紫外(或紫外-可见)光谱, 将样品溶解在对 200nm 以上波长的光不吸收的溶剂中(常用乙醇), 再将样品溶液放在一个石英池中, 溶剂放在参比池中, 紫外光谱仪比较通过样品的光量(样品光束)和通过参比池光束的光量。参比光束穿过参比池补偿被池和溶剂吸收的光。

光谱仪(图 15-26)的光源能发射所有频率 UV 光(200nm 以上), 使其通过单色光仪, 单色光仪用一个衍射光栅或一个棱镜将光射入光谱并选择一个波长, 这个单一波长的光被分成两束(I_t), 一束光通过样品池, 另一束光通过参比(溶剂)池, 检测器连续检测参比光束(I_t)和样品光束(I_s)的光密度比, 当光谱仪扫描 UV 区域的波长时, 记录仪画出样品的吸收随波长的曲线(称为波谱)。

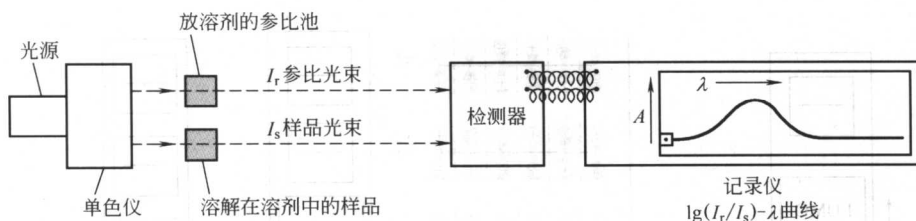


图 15-26 在紫外光谱仪中，一个单色仪选择一个波长的光，将其分成两束，一束通过样品池，另一束通过参比池，检测器检测两束光的比例，记录仪按波长记录比例曲线

在某一个特征波长下，样品的吸光度 A 遵循 Beer 定律：

$$A = \lg(I_r/I_s) = \epsilon cl$$

式中 c ——以摩尔每升为单位的样品浓度；

l ——以厘米为单位的光所经过样品池的宽度；

ϵ ——样品摩尔吸收（或摩尔消光系数）。

摩尔吸收（ ϵ ）是衡量样品在某一波长下对光吸收强度的尺度。

如果样品吸收一个特殊波长，通过样品光束（ I_s ）的光强不如参比光束（ I_r ）， I_r/I_s 比值大于 1，当没有吸收时，两者比值等于 1。当样品吸收光，则吸光度（ \lg 值）大于零，当不吸收则该值等于零。UV 光谱是样品的吸光度 A 随波长变化的曲线。

UV-可见吸收常以宽的峰和谷显示，样品的最特征谱图数据如下：

1. 最大吸收波长，称为 λ_{\max} 。
2. 每一个最大吸收峰的摩尔吸收 ϵ 值。

由于紫外-可见光谱是宽峰并缺少精细结构，所以几乎不打印真实谱图，谱图信息常以带有摩尔吸收值的 λ_{\max} 值给出。

同时给出最大吸收波长 λ_{\max} 的摩尔消光系数 ϵ ，对于检测药物浓度特别有用，例如，检测四环素的浓度是在摩尔吸收值为 16200 的 380nm 波长下进行的。

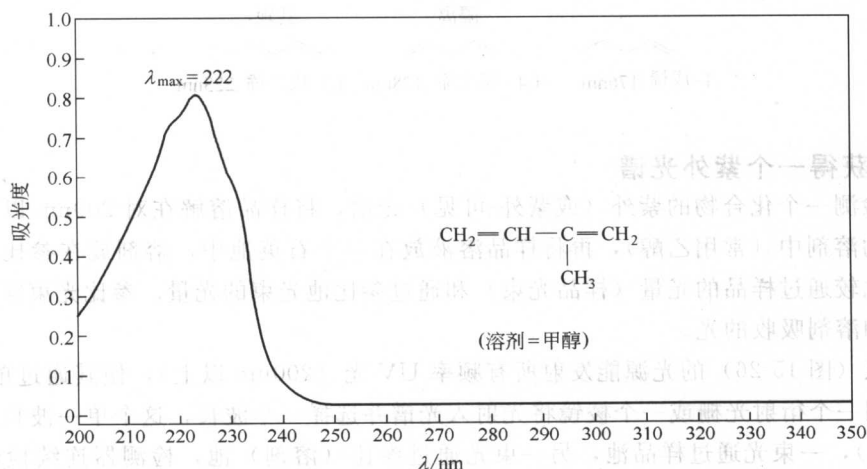


图 15-27 溶解在甲醇中的异戊二烯的 UV 光谱表明

$$\lambda_{\max} = 222\text{nm}, \epsilon = 20000$$

在图 15-27 中给出异戊二烯的 UV 光谱 (2-甲基-1,3-丁二烯), 谱图结果如下:

$$\lambda_{\max} = 222\text{nm}, \epsilon = 20000$$

λ_{\max} 值可以直接从谱图中读出, 但是摩尔吸收必须根据溶液的浓度和样品池的路径长度计算出。对于浓度为 $4 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ 的异丙烯, 样品池 1cm, 则根据 Beer 定律 ($A = \epsilon cl$) 计算摩尔吸收。

$$\epsilon = \frac{A}{cl} = \frac{0.8}{4 \times 10^{-5}} = 20000$$

摩尔吸收在 5000~30000 之间是典型的共轭多烯体系的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁。这样大的摩尔吸收是有用的, 因为用非常少量的样品就能得到吸收谱图。另一方面, 用于 UV 光谱的样品和溶剂必须非常纯, 具有较大摩尔吸收的少量杂质很容易使目标化合物的谱图不明显。

[思考题 15-21] 1mg 相对分子质量为 160 的化合物溶解在 10mL 乙醇中, 溶液放在 1cm 的 UV 样品池中, 测其 UV 光谱, 在 $\lambda_{\max} = 247\text{nm}$ 有一吸收, 在 247nm 的最大吸收是 0.50, 计算这个吸收的 ϵ 值。

15-13D 解释紫外-可见光谱

共轭分子的 λ_{\max} 和 ϵ 值与共轭体系的性质和取代基相关。R. B. Woodward 和 L. F. Fieser 提出一套分子结构和最大吸收的关联规则, 称为 Woodward-Fieser 规则, 在附录 3 中对该规则进行了总结, 在大多数情况下, 我们能利用一些简单的规律估计出某些常见体系的 λ_{\max} 值。表 15-2 给出几种隔离烯烃、共轭二烯和共轭四烯的 λ_{\max} 值。

表 15-2 一些具有代表性的分子的紫外吸收的最大波长


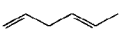




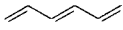
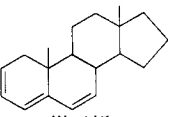
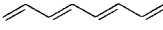
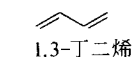
隔离烯烃			
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$			
乙烯	环己烯	1,4-己二烯	
$\lambda_{\max}: 171\text{nm}$	182nm	180nm	
共轭二烯			
			
1,3-丁二烯	2,4-己二烯	1,3-环己二烯	3-甲基环己二烯
$\lambda_{\max}: 217\text{nm}$	227nm	256nm	232nm
共轭三烯		共轭四烯	
			
1,3,5-己三烯	甾三烯	1,3,5,7-辛四烯	
$\lambda_{\max}: 258\text{nm}$	304nm	290nm	

表 15-2 中的例子表明在一个共轭体系上增长一个共轭双键对 λ_{\max} 有很大的影响, 从乙烯开始 (171nm) 到 1,3-丁二烯 (217nm) 到 1,3,5-己三烯 (258nm) 到 1,3,5,7-辛四烯 (290nm), 每在共轭体系上增加一个双键, λ_{\max} 增加 30~40nm, 每增加一个烷基, λ_{\max} 值增加 5nm。例如 2,4-二甲基-1,3-戊二烯与 1,3-丁二烯有相同的共轭体系, 但由于带有三个额外的烷基 (如右面用圈画出的), 它的最大吸收在 232nm, 比 1,3-丁二烯 (217nm) 的 λ_{\max} 长 15nm。

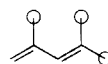


$\lambda_{\max} = 217\text{nm}$

结构差异

多共轭 $\text{C}=\text{C}$

多烷基取代



2,4-二甲基-1-戊二烯

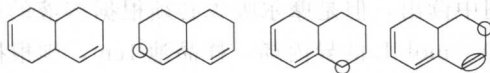
多 3 个甲基, $\lambda_{\max} = 232\text{nm}$

λ_{\max} 的影响

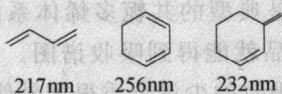
长 30~40nm

长大约 5nm

【题解 15-3】 按照 λ_{\max} 值增加的顺序排列下列二烯烃（它们的最大吸收真实值是 185nm, 235nm, 273nm 和 300nm）



解题提示 一些好的 thumb 规则：增加一个共轭的 $C=C$ 使 λ_{\max} 增加大约 30~40nm；增加一个烷基大约增加 5nm，有用的基础值：



解 λ_{\max} : 185nm 235nm 273nm 300nm

这些化合物分别为一个隔离二烯烃、两个共轭二烯烃和一个共轭的三烯。隔离二烯的 λ_{\max} 最短 (185nm)，与环己烯 (182nm) 接近。

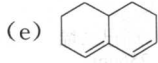
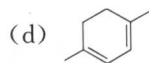
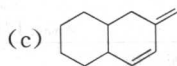
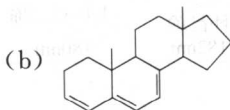
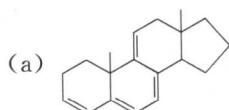
第二个化合物看起来像多烷基取代的 3-甲基环己烯 (232nm)，它的最大吸收应该在 (232+5) nm 附近，正确值是 235nm。

第三个化合物看起来像 1,3-环己二烯 (256nm)，但多一个烷基取代基 (环的)， λ_{\max} 增加，因此正确值是 273nm。

第四个化合物看起来像 1,3-环己三烯 (256nm)，但多一个共轭的双键 (环的) 和另一个烷基 (环的)，我们预测 λ_{\max} 值比 1,3-环己二烯长 35nm，因此正确值是 300nm。

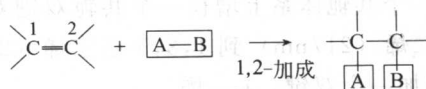
【思考题 15-22】 以表 15-2 中的例子为指导，将下列化合物与 UV 吸收最大值 (λ_{\max}) 相对应：

(1) 232nm; (2) 237nm; (3) 273nm; (4) 283nm; (5) 313nm; (6) 353nm

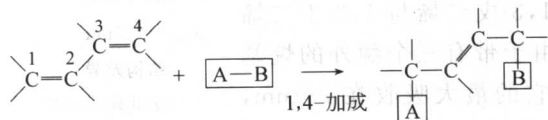


第 15 章术语表

1,2-加成 两个原子或基团加到相邻的两个原子上的加成。



1,4-加成 两个原子或基团与处于 1,4 位的两个原子的加成。



烯丙基 2-丙烯基的普通名称， $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 。

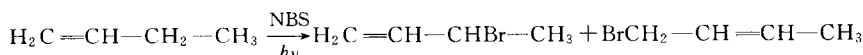
烯丙位 紧邻碳-碳双键的碳原子。该词用在化合物的命名上，如烯丙基卤素，或指反应的中间体，如烯丙基阳离子、烯丙基自由基或烯丙基阴离子。



烯丙基卤素

烯丙基阳离子

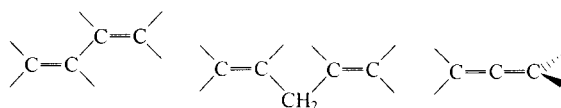
烯丙型位移 通过烯丙型中间体的离域而发生的双键的异构化。



烯丙型位移产物

协同反应 所有键的生成与键的断裂同时进行的反应。

共轭双键 双键以单键相隔， π 键上的 p 轨道相互交盖。



共轭的

隔离的

累积的

隔离双键 双键被两个或更多个单键相隔，隔离的双键独立地进行反应，每个双键的反应像简单的烯烃。

累积双键 没有单键相隔的连续双键。

丙二烯 含有累积碳-碳双键的化合物。

轨道对称守恒 一个关于周环反应的理论，阐述反应物的分子轨道必须顺利流入产物的分子轨道，并使对称性没有任何大的改变，也就是该成键相互作用必须有助于过渡态的稳定。

构建性交盖 能够成键的交盖，相同相的波瓣（+相与+相或-相与-相）相互交盖，一般是构建性交盖。

环加成 两个烯烃或多烯烃形成一个环状化合物的反应。环加成经常通过两个不饱和分子中的 π 电子协同作用产生的。

离域轨道 三个或多个原子轨道相结合产生的分子轨道，当轨道充满时，这些轨道使电子密度分散到所涉及的所有原子上。

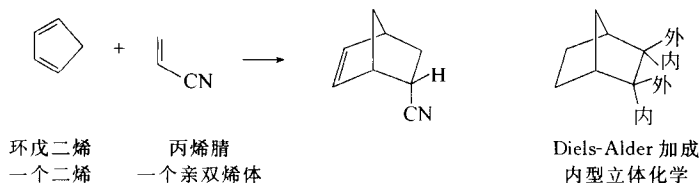
破坏性交盖 有利于形成反键轨道的交盖，反向波瓣相互交盖（+相与-相）经常产生破坏性交盖。

Diels-Alder 反应 通过一个 $[4+2]$ 环加成合成一个六元环的反应，这个解释意味着一个分子的四个 π 电子和另一个分子的两个 π 电子形成一个新环。

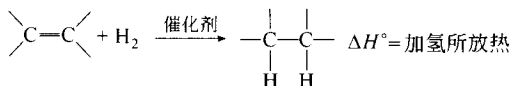
亲双烯体 在 Diels-Alder 反应中与一个双烯体反应的具有两个 π 电子的物质。

内型规则 在一个双环的 Diels-Alder 产物中，亲双烯体上的吸电子取代基常处于环的内型位置的立体化学取向。

二级交盖 亲双烯体上的吸电子基团的 p 轨道与双烯体上的中心原子（C2 和 C3）产生的交盖，这个交盖有助于过渡态的稳定，用环状的二烯烃，有助于生成内型产物。



氢化热 1mol 不饱和化合物加氢反应的焓。



HOMO 最高占有分子轨道的一个缩写，在光化学的活化态，这个轨道用 HOMO* 表示。

动力学控制 产物的分配是受到各种产物形成的速率控制。

动力学产物 产物是形成最快的物质，动力学控制下的主产物。

LUMO 最低的未占有分子轨道的缩写。

摩尔吸收 ϵ (摩尔消光系数) 化合物在某一特殊波长下吸光强度的标志，遵循 Beer 定律。

$$A = \lg\left(\frac{I_r}{I_s}\right) = \epsilon cl$$

式中， A 为吸光度； I_r 和 I_s 为通过参比和样品光束的光量； c 是样品的摩尔每升的浓度； l 是光穿过样品池的路径长。

分子轨道 (MOs) 在一个分子中包括不止一个原子的轨道，分子轨道可能是成键的、非键的或反键的。

成键分子轨道 在能量上比形成该轨道的孤立的原子轨道低的分子轨道，在这些轨道中的电子使原子结合在一起。

反键分子轨道 比形成该轨道的孤立的原子轨道能量高的分子轨道，在这些轨道中的电子倾向于将原子分开。

非键分子轨道 与形成该轨道的孤立的原子轨道能量相同的分子轨道，在这些轨道中的电子对于原子的成键没有作用。

节点 具有零电子密度的分子轨道区域。

周环反应 在相接近的波瓣相互作用轨道内，产生电子的协同重新组织的反应，环加成是周环反应的一类。

参比光束 在光谱仪中通过放有溶剂的参比池的二级光束，将样品光束与其相比较以补偿被池子或溶剂产生的吸收。

共振能 与定域的结构相比较，由于离域产生的额外稳定性，对于二烯烃和多烯烃，共振能是共轭体系同具有等量孤立双键的化合物相比的额外的稳定性。

s-顺式构象 在一个共轭的二烯烃或多烯烃中的单键像顺式的构象。



s-顺式构象



s-反式构象

s-反式构象 在一个共轭的二烯烃或多烯烃中的单键像反式的构象。

对称性允许的 在一个协同步骤中，按照轨道对称守恒规则，反应物的 MO 能流入产

物的 MO。在一个对称允许的环加成反应中，一个分子的 HOMO 间和另一个分子的 LUMO 间有构建性交盖（+相与+相，-相与-相）。

对称性禁阻的 在一个协同步骤中，反应物的分子轨道对称性不正确地流入产物的分子轨道。

热力学控制（平衡控制） 产物分布由产物的稳定性决定，当反应混合物被允许达到平衡时，热力学控制发挥作用。

热力学产物 最稳定的产物，由热力学控制的主产物。

紫外-可见光谱 紫外线和可见光的吸收随波长变化的检测手段。紫外线是由大约 100~400nm 的波长的光组成，可见光从 400nm（紫）到 700nm（红）。

Woodward-Fieser 规则 一套关于 UV-可见光吸收中共轭体系的结构与 λ_{\max} 的校正值的规则（附录 3）。

Woodward-Hoffmann 规则 用来预测特殊的周环反应是对称允许的或对称禁闭的一套对称性规则。

第 15 章基本解题技巧

1. 表述如何构建乙烯、丁二烯和烯丙基体系的分子轨道，给出乙烯、丁二烯和烯丙基阳离子、自由基和阴离子的电子构型。
2. 认出由中间体的共振稳定性而提高的反应，如自由基反应和阳离子反应，用机理解释提高的速率和所观察到的产物，写出稳定的中间体的共振形式。
3. 预测 Diels-Alder 反应的产物，包括不对称试剂的环加成取向和产物的立体化学。
4. 通过比较反应物的分子轨道，预测哪个环加成反应是热允许的，哪个是光化学允许的。
5. 用从 UV-可见光谱得到的 λ_{\max} 值估计共轭体系的长度，并比较相似结构的化合物。

思考题

15-23 简单定义下列每个术语并给出一个例子。

- | | | |
|----------------------|--------------------|-----------------------|
| (a) λ_{\max} | (b) 摩尔吸收 | (c) 烯丙型醇 |
| (d) 内型产物 | (e) 共轭双键 | (f) 累积双键 |
| (g) 隔离双键 | (h) 取代的多烯 | (i) 分子轨道 |
| (j) 反键分子轨道 | (k) 烯丙型自由基 | (l) <i>s</i> -反式构象 |
| (m) 1,2-加成 | (n) 1,4-加成 | (o) 环加成 |
| (p) 动力学控制的反应 | (q) Diels-Alder 反应 | (r) 热力学控制的反应 |
| (s) 亲双烯体 | (t) 协同反应 | (u) HOMO, HOMO*, LUMO |
| (v) 对称禁阻反应 | | |

15-24 将下列二烯烃和多烯烃按隔离型的、共轭的、累积的或混合型的分类。

- | | | |
|----------------|----------------|--------------|
| (a) 1,5-环辛二烯 | (b) 1,3-环辛二烯 | (c) 1,2-环癸二烯 |
| (d) 1,3,6-环辛三烯 | (e) 1,3,5-环己三烯 | |

15-25 预测下列反应的产物。

- | | |
|---------------------|-------------------|
| (a) 烯丙基溴 + 环己基溴化镁 | (b) 环戊二烯 + 无水 HCl |
| (c) 2-甲基丙烯 + NBS, 光 | (d) 1-戊烯 + NBS, 光 |

(e) 1,3-丁二烯+溴水

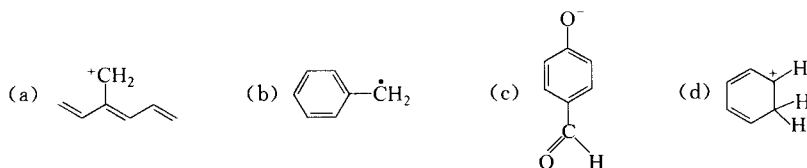
(f) 1,3,5-己三烯+溴的 CCl_4 溶液(g) 2-甲基-1-(溴甲基)环己烯, 在甲醇中加热 (h) 环戊二烯+甲基丙烯酸甲酯 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_3$ (i) 1,3-环己二烯+ $\text{CH}_3\text{OOC}-\text{C}\equiv\text{CCOOCH}_3$

15-26 指出烯丙基卤代物如何与可用来合成下列烃的格氏试剂反应。

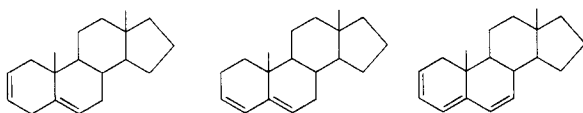
(a) 5-甲基-1-己烯

(b) 2,5,5-三甲基-2-己烯

15-27 写出下列阳离子、阴离子和自由基的重要的共振杂化体。

15-28 将 0.0010g 的未知甾烯(相对分子质量在 255 左右)溶解在 100mL 的乙醇中, 部分溶液放在一个 1cm 的样品池中, 检测 UV 光谱, 发现该溶液 $\lambda_{\text{max}}=235\text{nm}$, $A=0.74$ 。

(a) 计算在 235nm 处的摩尔吸收; (b) 下列哪个化合物可能给出该光谱。

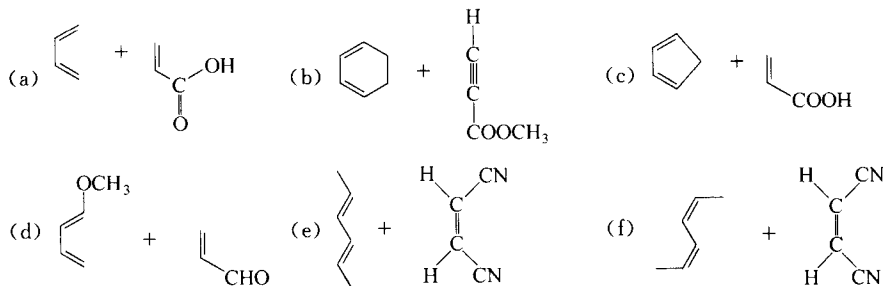


15-29 N-溴代酒石酸加到 1-己烯中, 并用日光灯照射混合物, 得到三个产物。

(a) 给出三个产物结构。

(b) 提出解释生成的这三个产物的机理。

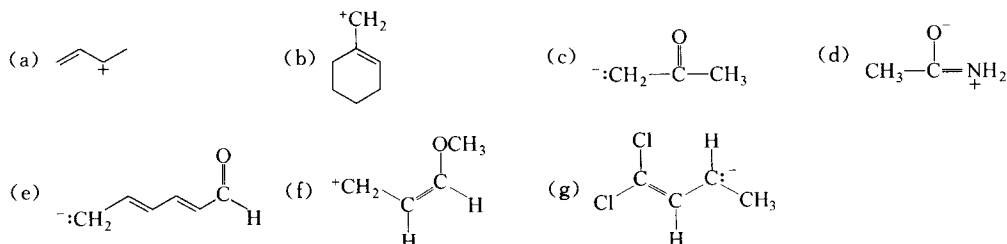
15-30 预测下列 Diels-Alder 反应的产物, 包括立体化学选择性。



15-31 对于每一个结构,

(1) 写出所有重要的共振体。

(2) 评价每个共振体的贡献。



15-32 一个研究生按照下列过程制备 3-丙基-1,4-环己二烯, 在实验室过程中, 他的导师让他进入她的办公室, 当学生返回实验室时, 产物温度已升到比预期高, 他分离了产物, 在 IR 谱中有正确的

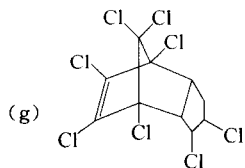
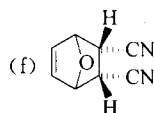
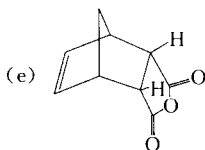
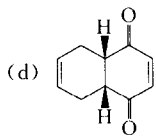
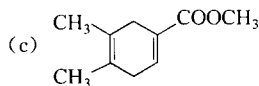
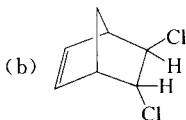
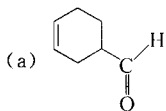
$\text{C}=\text{H}$ 伸缩, 但 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩出现在 1630cm^{-1} 附近, 与所要制备产物在 1650cm^{-1} 的文献值相对应, 质谱给出正确的分子量, 但基峰出现在 $M-29$, 而不是所预期的 $M-43$ 。

(a) 他是否应该重测 IR 或重复实验, 并仔细控制温度。 1630cm^{-1} 的吸收表明什么?

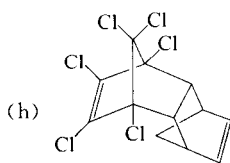
(b) 给出所要得到产物的结构, 给出真实产物的结构。

(c) 指出为什么希望的 MS 基峰在 $M-14$? 你所给出的结构如何给出 $M-29$ 的强峰?

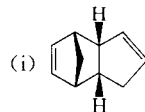
15-33 指出 Diels-Alder 反应如何用于合成下列化合物。



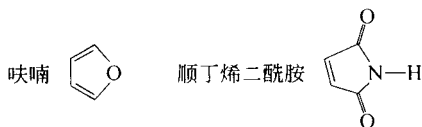
氯丹



氯甲桥萘



15-34 呋喃和顺丁烯二酰胺在 25°C 发生 Diels-Alder 反应生成产物的内型异构体, 然而当反应在 90°C 下进行, 主产物为外型异构体, 进一步研究发现内型异构体产物在 90°C 异构成外型异构体。



(a) 写出并标记呋喃和顺丁烯二酰胺发生 Diels-Alder 反应的内型和外型异构体。

(b) 从这个反应希望得到产物的哪个异构体? 解释为什么这个异构体是常得到的。

(c) 检查答案, 判断这个答案的反应是受动力学控制的还是热力学控制的, 或者两者都是?

(d) 解释为什么反应在 25°C 进行时, 内型异构体是主产物, 而反应在 90°C 时外型异构体是主产物。

15-35 (a) 勾画 1,3,5-己三烯的 π 分子轨道 (图 15-25)。

(b) 给出 1,3,5-己三烯基态的电子构型。

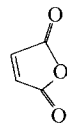
(c) 指出 1,3,5-己三烯与马来酸酐进行 $[6+2]$ 环加成反应产物是什么?

(d) 显示 1,3,5-己三烯与马来酸酐进行 $[6+2]$ 环加成反应是热禁阻的, 还是光化学允许的?

(e) 显示加热 1,3,5-己三烯与马来酸酐的真实的 Diels-Alder 产物。



1,3,5-己三烯



马来酸酐

15-36 戊二烯自由基 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{CH}_2$, 奇数电子在三个碳原子上离域,

(a) 用共振形式显示哪三个碳原子带有奇数电子?

(b) 在戊二烯自由基的分子轨道图中, 有多少个分子轨道?

(c) 在戊二烯体系的最低能量分子轨道中有几个节点? 在最高能量分子轨道中有几个节点?

(d) 按照能量增加的顺序画出戊二烯体系的分子轨道。

(e) 在戊二烯自由基 (基态) 的每一个分子轨道中有多少个电子?

(f) 指出分子轨道图如何与显示奇电子在三个碳原子上离域的共振式相一致?

(g) 将戊二烯自由基的最高能量电子移走给出戊二烯阳离子，哪些碳原子分享正电荷？是否与共振式相一致？

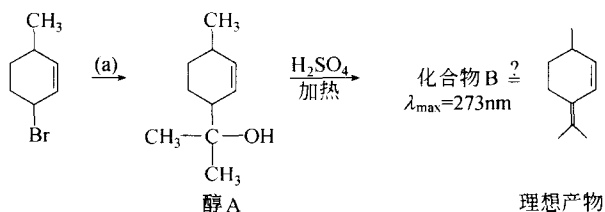
(h) 在戊二烯自由基加一个电子给出戊二烯阴离子，哪些碳原子分享负电荷？是否与共振式相一致？

15-37 一个学生研究萜烯的合成，她要制备下列所示的化合物，开始她将 6-甲基 3-溴环己烯转变成醇 A，如下所示，她用硫酸加热醇 A，从反应混合物中提纯一个成分（化合物 B），化合物 B 的分子量与想要得到产品的分子量一致。

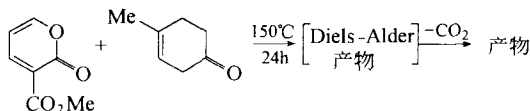
(a) 给出建议，3-溴-6-甲基环己烯如何转变成醇 A？

(b) 化合物 B 的 UV 光谱表明 λ_{\max} 在 273nm，化合物 B 是正确产物吗？如果不是，提出与 UV 数据相一致的化合物 B 的正确结构。

(c) 提出醇 A 脱水生成的化合物 B 的机理。

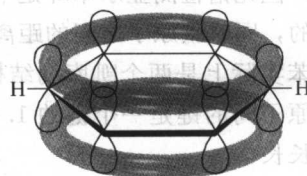


15-38 下列合成是由 E. J. Corey 和 David Watt（哈佛大学）改进的嘌呤和环己烯酮的 Diels-Alder 环加成反应的一部分。开始反应生成内型产物，该产物在一个 Diels-Alder 逆反应中失去 CO_2 生成一个可预测立体化学和官能团的二烯烃，最终产物的 IR 和 UV 光谱表明该产物含有与一个酯共轭和一个酮不共轭的二烯烃。判断中间体和最后产物的结构，尤其注意它们的立体化学。



第 16 章

芳香族化合物



16-1 导言：苯的发现

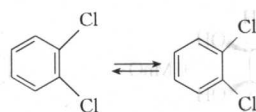
在1825年，Michael Faraday 从照明气冷凝下来的油状混合物中分离了一个沸点为 80°C 的纯化合物，元素分析表明该化合物的氢碳比非常小，为 $1:1$ 。根据这个氢碳比，该化合物的经验式为 CH 。Faraday 称这个化合物为“H 的 bicarburet”。Eilhard Mitscherlich 在1843年通过将安息香胶中分离出的苯甲酸在石灰存在下加热，合成出同样的化合物。同Faraday 一样，Mitscherlich 发现这个化合物的经验式也为 CH 。他用蒸气密度检测法测定该化合物的相对分子质量为 78，对应的分子式则为 C_6H_6 。由于这个新的化合物是从安息香胶中得到的，他命名该化合物为挥发油，现在称为苯。

在19世纪，许多看起来与苯有关的其他化合物被发现。这些化合物同样具有低的氢碳比和好闻的味道，并且能够转变成苯或相关化合物。因为有好闻的味道，这些化合物被称为芳香族的，其他不具有这些性质的有机化合物被称为脂肪族的，意思是指像脂肪一样。因为发现芳香族化合物具有特殊的稳定性，“芳香”被用来指那些具有特殊稳定性的化合物，而不是指它们的香味。

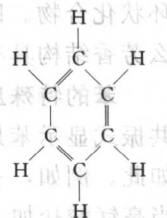
16-2 苯的结构和性质

Kekulé 结构式 在1866年，Friedrich Kekulé 提出苯的结构是一个具有三个双键的环状结构。由于当时多重键刚被提出（1859年），因此具有单双键交替的环状结构看起来有些奇怪。

然而 Kekulé 结构式有不足之处，例如，这种结构预示着 1,2-二氯苯具有两种结构，但实际上只存在一种。凯库勒认为（不正确）这两种异构体间能够快速转变并达到下列平衡。

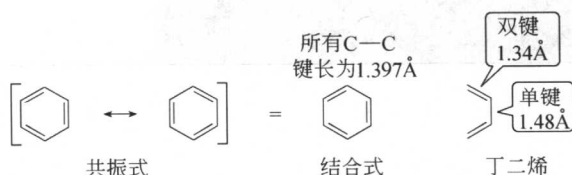


1,2-二氯苯



共振式 苯的共振式是 Kekulé 假设的自然延伸, 根据 Kekulé 结构, C—C 单键应该比双键长, 但光谱检测显示苯环是平面结构, 所有的键长相等 (1.397\AA , $1\text{\AA}=0.1\text{nm}$)。因为环是平面的, 同时碳原子之间的距离相同, 所以两个凯库勒结构式所不同的只是 π 电子的位置。

苯实际上是两个凯库勒结构式的共振杂化体。这种表示方法暗示 π 电子是离域的, 相邻的碳原子间的键是一个键的 1.5 倍。在苯中 C—C 键长比典型的单键键长短, 但比典型的双键键长长。



共振离域的结构式解释了大多数苯和苯的衍生物——苯型芳香族化合物的结构性质。因为 π 键在环上离域, 我们经常描述苯的结构时是在六边形中画出一个圈而不是画出定域的三个双键。这种表示方法有助于提醒我们苯中没有单双键, 同时防止我们写出仅仅因为双键位置不同而产生的异构体。我们经常在描绘反应机理时用凯库勒结构式, 以显示单独电子对的运动情况。

[思考题 16-1] 写出苯的凯库勒结构式的 Lewis 结构式, 并指出所有价电子。

用共振式描述更接近于苯的真实结构 (图 16-1)。苯是一个由六个 sp^2 杂化碳原子组成的环, 每个碳原子与一个氢成键, 所有的碳碳键是等长的, 所有的键角均为 120° , 每个 sp^2 碳原子有一个未杂化的 p 轨道垂直于苯环平面, 六个电子占据 p 轨道环。

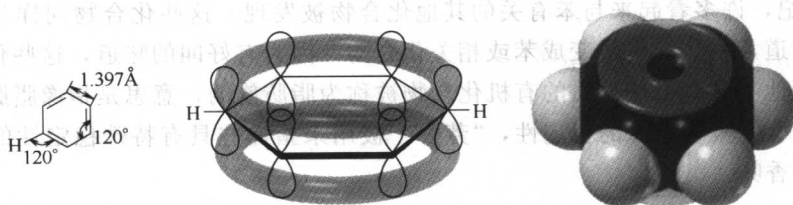
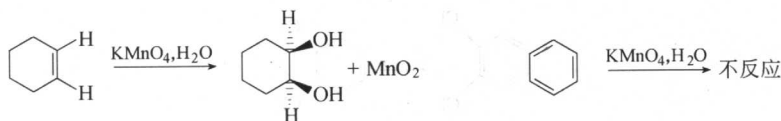


图 16-1 苯是一个由 sp^2 杂化碳原子组成的平面环, 未杂化 p 轨道相平行交盖; p 轨道包含 6 个电子; 碳碳键长均为 1.397\AA , 所有的键角都是 120°

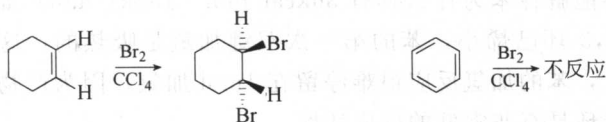
从这个角度看, 芳香族化合物的定义是包含一些数目的共轭双键并有特殊大的共振能的环状化合物。以苯为例, 我们将考察如何区别芳香族化合物与脂肪族化合物。然后讨论为什么芳香结构具有特殊的稳定性, 如何预测一些有趣的和特殊的化合物是否具有芳香性。

苯的特殊反应 苯的稳定性比从简单的共振离域式所判断的要大得多。凯库勒结构式和共振式显示苯是一个环状的共轭三烯, 据此推测苯应能进行多烯的典型反应, 但实际上并非如此。例如, 一个烯烃可以通过生成邻二醇的反应使高锰酸钾脱色, 并生成 MnO_2 沉淀。当高锰酸盐加入苯中, 却不能使这个反应发生。

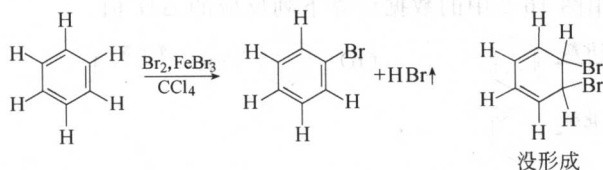


长期暴露在苯中能够引起白血病，是由于红细胞数目减少和非正常工作的白细胞数目增多。苯的代谢物可以与骨髓中的蛋白质和 DNA 反应，改变了红细胞和白细胞的数量。

大多数烯烃使 Br_2 的四氯化碳溶液褪色 (8-10 节)。当溴加到双键上时，溴的颜色消失。但当溴加到苯中，却不发生反应，红色依然存在。



当向苯和溴的混合液中加入溴化铁作为催化剂时，溴的颜色慢慢消失，产生副产物 HBr 气体。所希望的 Br_2 的加成反应没有发生。取而代之的是氢原子被溴取代，并保留了三个双键。



苯的特殊稳定性 由于苯不容易发生烯烃的反应，所以它具有特别的稳定性。通过比较其摩尔氢化热，我们可以得到其定量的稳定性。苯、环己烯和环己二烯加氢均生成环己烷。图 16-2 表明如何用实验所测得的氢化热计算 1,3-环己二烯和苯的共振能，计算的依据如下。

1. 环己烯的加氢反应放热 28.6kcal/mol (120kJ/mol)。
2. 1,4-环己二烯加氢反应放热 57.4kcal/mol (240kJ/mol)，该值几乎是环己烯氢化热的两倍，所以 1,4-环己二烯的共振能几乎为零。

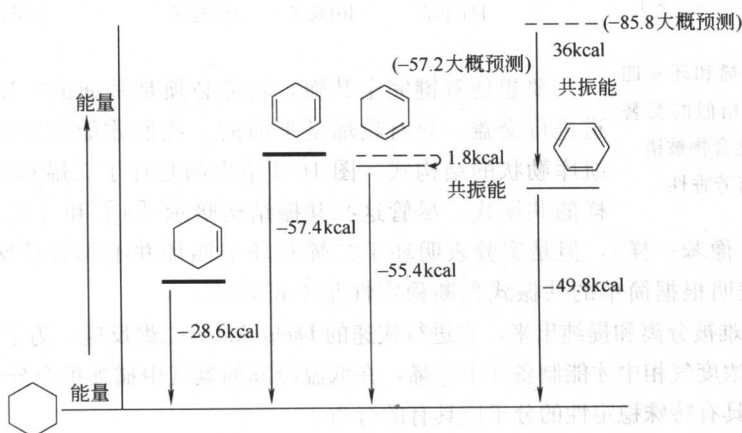
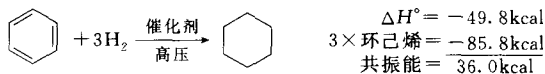


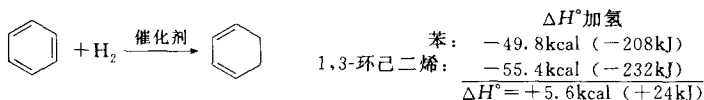
图 16-2 环己烯、1,4-环己二烯、1,3-环己二烯和苯的摩尔氢化热和相对能量；虚线代表的能量是假设每个双键具有与环己烯中双键相同能量所应具有的能量

3. 1,3-环己二烯的加氢放热 55.4kcal/mol (232kJ/mol)，差不多比环己烯放热量的两倍少 1.8kcal (8kJ)，所以典型的共轭共烯的共振能是 1.8kcal (8kJ)。

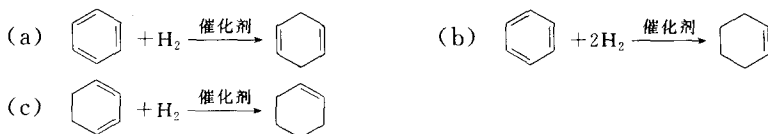
4. 苯的氢化需要较高的压力及更活泼的催化剂, 加氢放热 4.98kcal/mol (208kJ/mol), 比环己烯的放热值三倍少 36.0kcal (152kJ)。



单独用共轭效应不能解释苯为什么具有 36kcal/mol (152kJ/mol) 如此大的共振能。苯的加氢放热实际上比 1,3-环己二烯小, 苯的第一次双键加氢是吸热的, 这是我们第一次遇到吸热加氢反应。实际上, 苯的加氢反应很难停留在 1mol 加氢, 因为产物 1,3-环己二烯比苯更容易加氢。显然, 苯环具有非常低的反应活性。



[思考题 16-2] 用图 16-2 中的数据计算下列反应的 ΔH° 值。



共振式的局限性 很多年间, 化学家认为苯具有如此大的共振能是由两个相同的稳定共振式产生的, 由此认为其他类似的具有单双键交替的共轭烯烃应具有相似的稳定性。这些具有单双键交替的环状烃化合物称为轮烯。例如, 苯由六个碳原子组成, 被称为 [6] 轮烯。环丁二烯是 [4] 轮烯, 环辛四烯是 [8] 轮烯, 其他更大的轮烯的命名与这些类似。

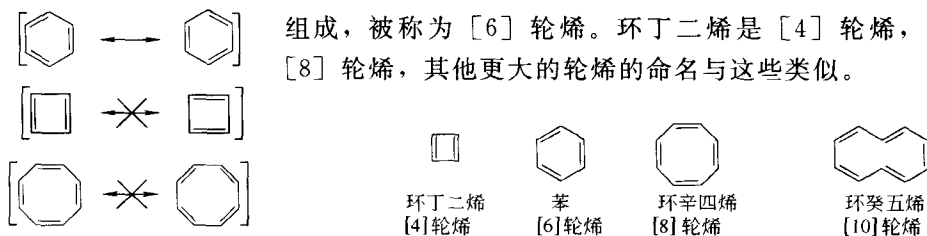
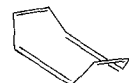


图 16-3 环丁二烯和环辛四烯与苯一样具有相似的交替单双键。这两个化合物被错误地认为具有芳香性

要想使双键完全共轭, 轮烯必须是平面的, 以使 π 键的 p 轨道进行交盖。只有轮烯是平面的, 我们才能写出两个像苯一样的凯库勒状的结构式。图 16-3 给出的是环丁二烯和环辛四烯像苯一样的共振式。尽管这些共振结构暗示 [4] 和 [8] 轮烯应该具有特殊的稳定性 (像苯一样), 但是实验表明环丁二烯和环辛四烯并不具有特殊的稳定性。这些结果同时也表明根据简单的共振式判断稳定性是不正确的。

环丁二烯很难被分离和提纯出来, 它进行快速的 Diels-Alder 二聚反应。为了避免 Diels-Alder 反应, 只有在低浓度气相中才能制备环丁二烯, 在低温冷冻的氩气中捕捉单个分子。这并不是我们所希望的一个具有特殊稳定性的分子应具有的行为。

在 1911 年, Richard Willstätter 合成了环辛四烯, 并且发现它的反应同正常的多烯相似。环辛四烯快速地与溴发生加成反应, 并易被高锰酸盐氧化, 这些证据表明环辛四烯的稳定性比苯差得多。实际上, 结构研究表明环辛四烯不是平面的, 它的最稳定构象是“盆”构象, 相邻的 π 键交盖程度很低。



环辛四烯的“盆”状构象

[思考题 16-3]

(a) 写出苯、环丁二烯和环辛四烯的共振结构式，并指出所有的碳原子和氢原子。

(b) 假设这些分子全是平面的，显示 sp^2 杂化碳原子的 p 轨道如何在碳原子平面上和平面下形成连续的交替轨道。

[思考题 16-4] 写出环丁二烯发生 Diels-Alder 二聚反应产物（这个反应与环戊二烯的二聚反应相似，在 15-11 节部分讨论）。

把苯看成两个 Kekulé 结构的共振杂化体不能充分解释苯环的特殊稳定性。如我们已经看到的其他共轭体系，分子轨道理论是理解芳香性和预测化合物是否具有芳香体系稳定性的关键。

16-3 苯的分子轨道

苯是由六个 sp^2 杂化碳原子组成的平面六元环，每个碳原子有一个未杂化的 p 轨道，这些 p 轨道在环平面的上面和下面相互交盖形成一个连续的轨道环。这个交盖的 p 轨道环上含有六个 π 电子。

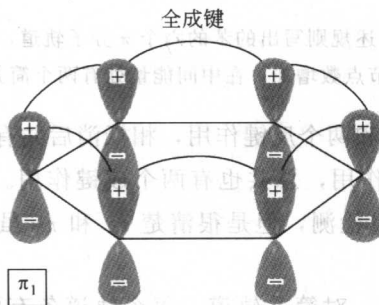
六个交盖的 p 轨道形成了环状的分子轨道，分子轨道的环状体系与 1,3-丁二烯和烯丙基的线状体系不同。一个二维的环状体系需要二维的分子轨道，两个不同的分子轨道有可能具有相同的能量，然而我们建立代表苯的分子轨道时仍然能遵循相同的规律。

1. 苯的 π 体系是由 6 个原子的 p 轨道交盖形成，因此一定有 6 个分子轨道。
2. 能量最低的分子轨道完全成键，在这个最低的分子轨道里所有相邻的 p 轨道均相互交盖，没有节点。
3. 随着分子轨道能量的增加，节点数增加。
4. 分子轨道被平均地分为成键轨道和反键轨道，在某些情况有可能存在非键轨道。

解题提示 用于画出苯的分子轨道的这些规则适用于解决许多分子轨道问题。

图 16-4 是根据上述规则写出的苯的六个 π 分子轨道，并给出了每个 p 轨道的上半瓣。第一个分子轨道 (π_1) 是全成键的，没有节点，因为有六个成键相互作用并且电子分布在所有六个碳原子上，它的能量很低。p 轨道上半瓣与下半瓣具有相同的能量。

六个 p 轨道交盖形成一个电子密度持续的键环。



在交盖的 p 轨道环状体系中，能量处于中间的是两个在同一能量水平上的简并轨道（能

量相等)。 π_2 和 π_3 都有一个节平面, 正如我们所料在第二能级。

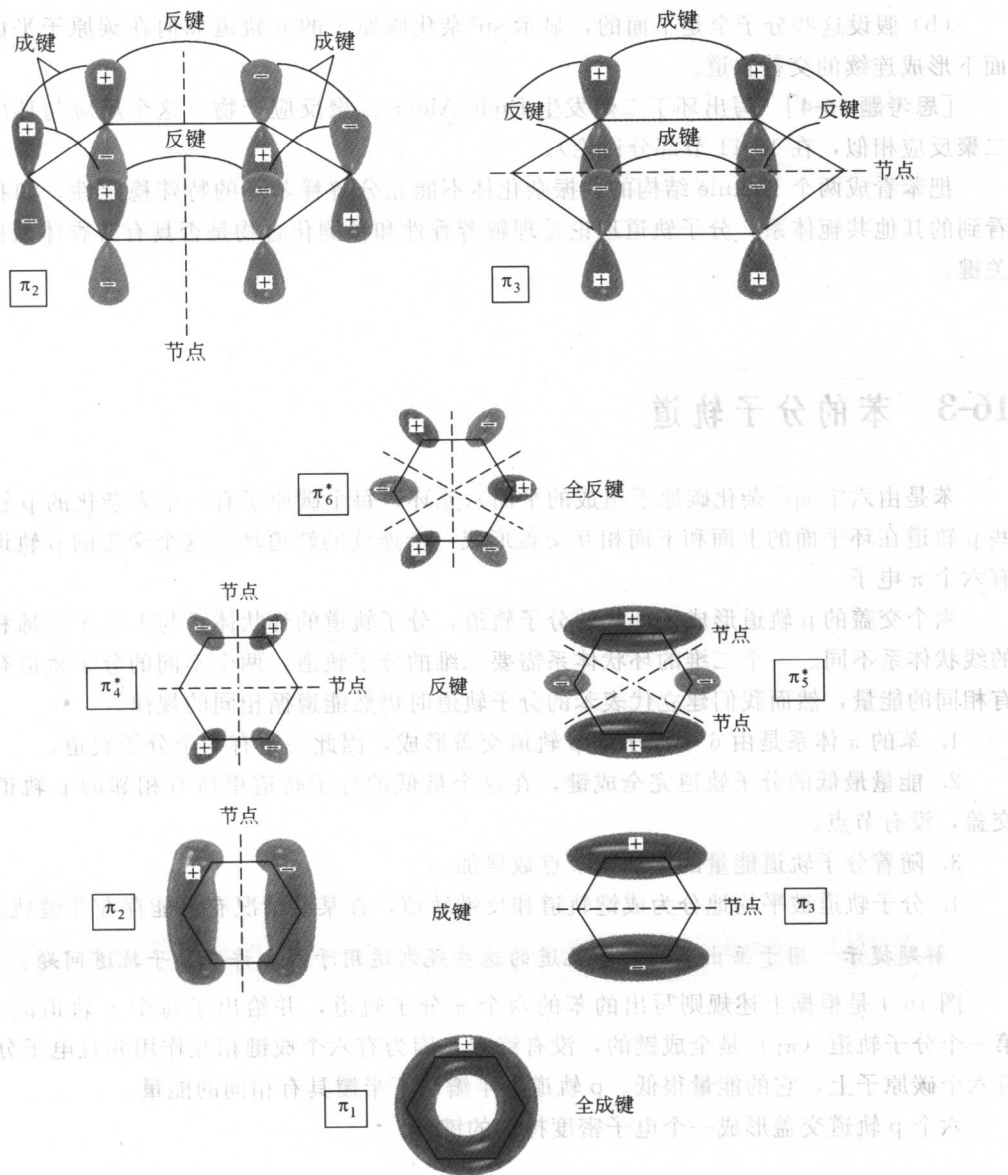
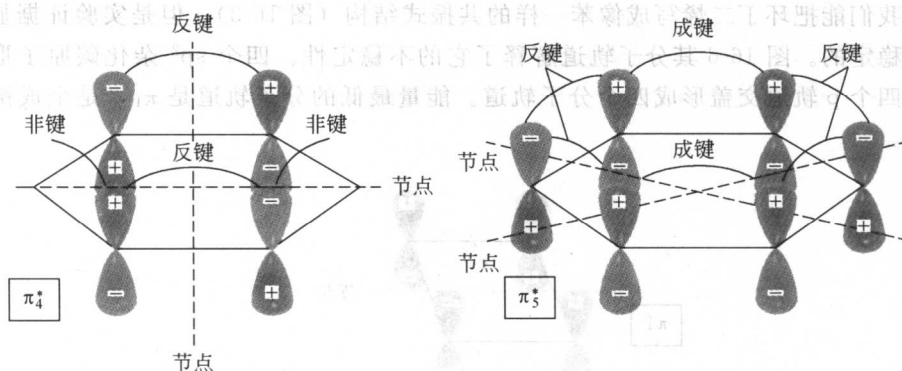


图 16-4 根据上述规则写出的苯的六个 π 分子轨道, 随着分子轨道能量的增加, 节点数增加, 在中间能量处有两个简并的分子轨道

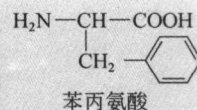
注意到 π_2 有四个成键作用和两个反键作用, 相抵消后共有两个成键相互作用。相似的, π_3 有两个成键作用和四个非键作用, 总共也有两个成键作用。尽管我们不能用成键和反键作用的数目作为轨道能量的定量检测, 但是很清楚 π_2 和 π_3 虽是成键分子轨道, 但不如 π_1 键强。

其他的轨道 π_4^* 和 π_5^* 也是一对简并轨道, 每个轨道各有两个节面。 π_4^* 轨道有两个反键作用和四个非键作用, 它是反键 (*) 轨道。它的简并轨道 π_5^* 有四个反键作用和两个成

键作用，共有两个反键作用，这对简并分子轨道 π_4^* 和 π_5^* 的反键强度与 π_2 和 π_3 成键强度差不多。



人和动物不能制造苯环，苯环是人所必需的氨基酸苯丙氨酸的关键成分。因此，必须从饮食中获取苯丙氨酸。细菌能够合成苯环，可是它们所合成的是它们自己的苯丙氨酸。能够妨碍这些路径的化合物正被发展成有效的抗生素。



均为反键轨道的 π_6^* 有三个节点，每对相邻的 p 轨道是反相的并相互减弱。

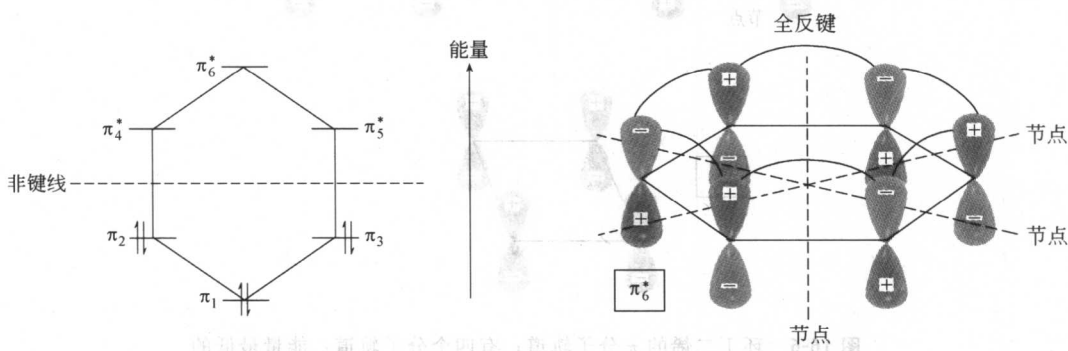


图 16-5 苯的分子轨道能量图；苯的六个 π 电

子填在了三个成键轨道上，反键轨道是空的

苯的能量图 苯的分子轨道能量图（图 16-5）显示苯的分子轨道是对称地分布在非键线（一个孤立 p 轨道能量）的上面和下面。所有成键的轨道和所有反键的轨道（ π_1 和 π_6^* ）在能量上分别是最低的和最高的。简并成键轨道（ π_2 和 π_3 ）的能量比 π_1 高，但仍是成键轨道。简并轨道 π_4^* 和 π_5^* 是反键轨道，但是能量不如全反键轨道 π_6^* 能量高。

苯的 Kekulé 结构式表明有三个 π 键，在 π 键中包含 6 个电子（三对）。六个电子填满了苯系统的三个成键分子轨道。苯的这个电子结构式解释了其特殊的稳定性。第一个分子轨道是全成键的并是特殊稳定的。第二个和第三个（简并）分子轨道仍是强成键的，这三个分子轨道使电子离域在几个原子核上，所有的成键分子轨道全都是充满（一个“封闭的成键壳”）的构型，从能量角度上是非常满意的。

16-4 环丁二烯的分子轨道图

虽然我们能将环丁二烯写成像苯一样的共振式结构（图 16-3），但是实验证据显示环丁二烯是不稳定的。图 16-6 其分子轨道解释了它的不稳定性。四个 sp^2 杂化碳原子形成环丁二烯环，四个 p 轨道交盖形成四个分子轨道。能量最低分子轨道是 π_1 ，是全成键轨道并没有节点。

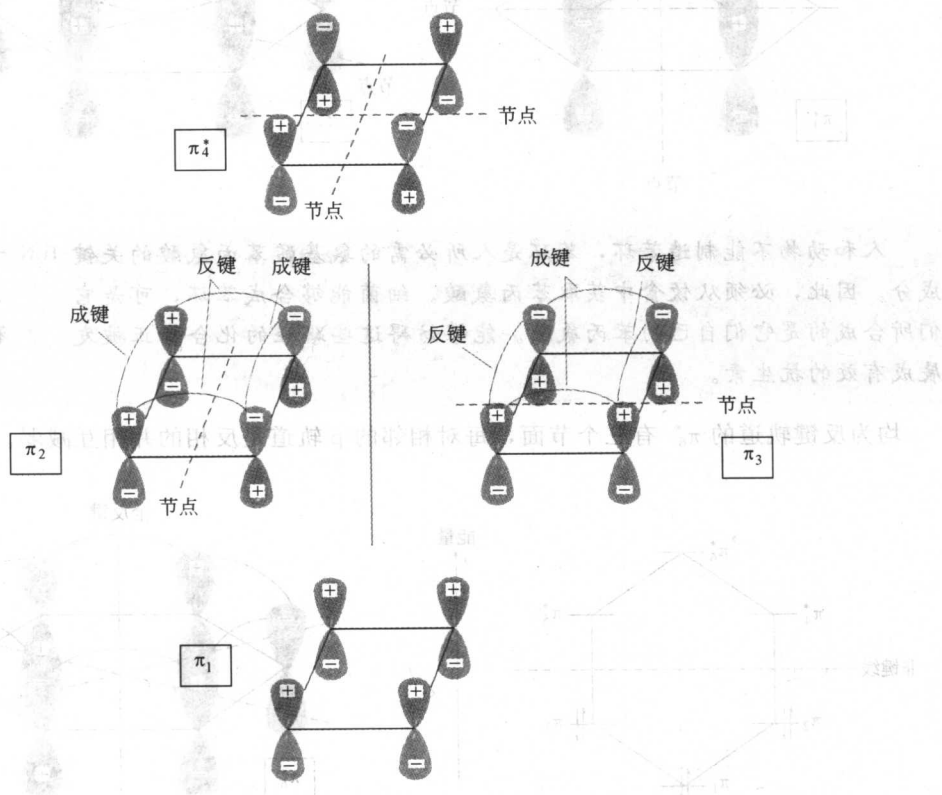


图 16-6 环丁二烯的 π 分子轨道；有四个分子轨道：能量最低的成键轨道，能量最高的反键轨道和两个简并的非键轨道

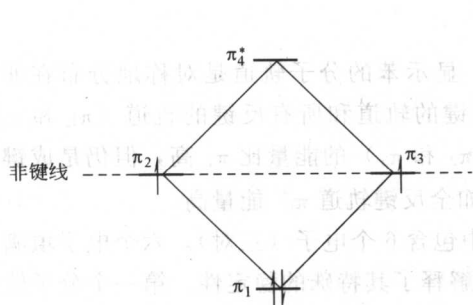


图 16-7 环丁二烯的电子能量图显示两个未成对电子分别位于两个非键轨道中

另外两个轨道 π_2 和 π_3 是简并的（能量相等），每个轨道都有一个对称的节面，这些分子轨道各有两个成键作用和两个反键作用，净成键是零，因此这两个分子轨道是非键的。最后的分子轨道 π_4^* 有两个节面，是完全反键的。

图 16-7 是四个环丁二烯分子轨道的能量图。最下面的分子轨道 $MO(\pi_1)$ 是强成键的。位于最上面的分子轨道 $MO(\pi_4^*)$ 是完全反键的。两个落在非键轨道线上（一个孤立的 p 轨道能量）简并的非键轨道处于能量的中间。

环丁二烯的定域结构显示其有两个双键和四个 π 电子，其中两个电子填在最低的 π_1 轨道， π_1 轨道填满后，有两个相等的轨道填充剩下的两个电子，如果两个电子填充在同一个轨道里，它们必须成对自旋，并分享同一个空间。因为电子之间相互排斥，较低能量趋势使得电子以非成对自旋分别占据两个不同的简并轨道，这个规律是 Hund 规则的另一个应用 (1-2 节)。

图 16-7 中电子的构型表明环丁二烯应该是不稳定的。位置最高的电子位于非键轨道 (π_2 和 π_3) 中，因此非常具有反应活性。根据 Hund 规则，该化合物的基态如同存在双自由基 (两个未成对的电子)，由此利用分子轨道理论成功地预见到在苯和环丁二烯分子间稳定性具有显著差别。

多边形规则 苯 (图 16-5) 和环丁二烯 (图 16-7) 分子轨道的形式与其他轮烯相似：最低分子轨道只有一个且没有节点；然后，分子轨道以简并对出现直到剩下一个最高的分子轨道。苯的能级图像六边形的苯环，环丁二烯的能级图像菱形的环丁二烯环。

多边形规则认为一个规则的完全共轭体系的分子轨道能级图是具有与多边形化合物一样的形状，极点在最低端 (所有成键分子轨道)。非键线水平通过多边形的中心。图 16-8 显示多边形规则如何预测苯、环丁二烯和环辛四烯的分子轨道能级图。 π 电子按照构造原理 (最低能级轨道最先充满) 和洪德规则填在轨道中。

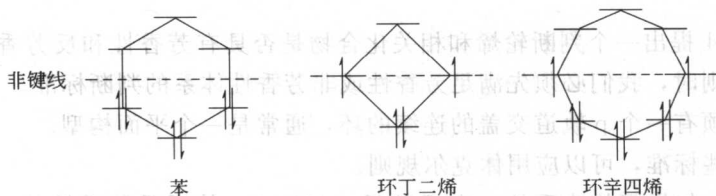


图 16-8 多边形规则预测这些轮烯的分子轨道能级图将

与这些轮烯的多边形形状类似

解题提示 多边形规则提供一个快速画出电子构型的方法，同时可快速检查所画的分子轨道，并判断哪些是成键轨道，哪些是反键轨道和非键轨道。

[思考题 16-5] 根据环辛四烯的分子轨道能级图 (图 16-8)，判断其是一个特殊稳定的构型还是不稳定的构型？并进行解释。

16-5 芳香性、反芳香性和非芳香性化合物

芳香化合物是指含有共轭双键且具有不寻常共振能的环状化合物。在这个观点上，我们能更加详细说明一个具有芳香性化合物 (或一个离子) 的性质。

满足下列标准的化合物是芳香性化合物。

1. 结构必须是具有共轭 π 键的环状结构。
2. 环中的每个原子均有一个未杂化的 p 轨道 (环上的原子通常是 sp^2 杂化或 sp 杂化)。
3. 未杂化的 p 轨道必须交盖成一个平行轨道的连续环。在大多数情况下，要想发生有

效的交盖, 结构必须是平面的 (或接近平面)。

4. π 电子在环上的离域必须降低电子的能量。

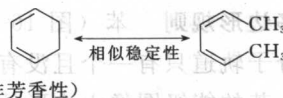
一个反芳香性的化合物也满足前三条规则, 但环上 π 电子的离域使电子能量增加。

具有芳香性结构的物质比它们开链的相对物稳定。

例如, 苯比 1,3,5-己三烯稳定。

环丁二烯有 p 轨道交盖的连续环, 满足前三个标准, 但是 π 电子的离域使电子能量增加。因此环丁二烯不如它的开链对应物 (1,3-丁二烯) 稳定, 它是反芳香性的。

没有连续的交盖的 p 轨道的环状化合物不能是芳香性的, 也不能是反芳香性的, 被称为非芳香性的或脂肪族的。它的电子能与开链的对应物能量相近。例如, 1,3-环己二烯的稳定性与顺,顺-2,4-己二烯一样。



16-6 休克尔规则

Erich Hückel 提出一个判断轮烯和相关化合物是否具有芳香性和反芳香性的简便方法。在运用休克尔规则时, 我们必须先满足芳香性或非芳香性体系的判断标准。

该化合物必须有一个 p 轨道交盖的连续的环, 通常是一个平面构型。

一旦满足这些标准, 可以应用休克尔规则。

休克尔规则 如果环状体系的 π 电子数量: $4N+2$, 体系是芳香性的; $4N$, 体系是反芳香性的, 其中 N 是整数。

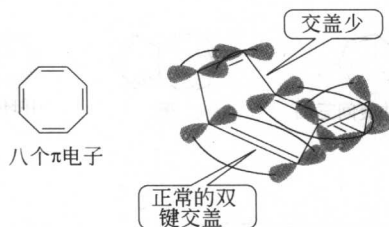
普通的芳香体系有 2, 6 和 10 个 π 电子, $N=0, 1$ 和 2。反芳香体系可能有 4, 8 或 12 个 π 电子, $N=1, 2$ 或 3。

苯是环状的具有 p 轨道交盖的连续环的 [6] 轮烯。苯中有六个 π 电子 (在经典结构中有三个双键), 因此是一个 $(4N+2)$ 体系, $N=1$, 休克尔规则预测苯是芳香性的。像苯一样, 环丁二烯 ([4] 轮烯) 有 p 轨道交盖所成的连续的环, 但是有四个 π 电子 (在经典结构中两个双键), 休克尔规则预测环丁二烯是反芳香性的。

环辛四烯是 [8] 轮烯, 在经典结构中具有八个 π 电子 (四个双键), 是一个 $N=2$ 的 $4N$ 体系。如果按照休克尔规则, 环辛四烯是反芳香性的。然而环辛四烯是一个熔点为 152°C 的稳定烃类化合物, 不具有如反芳香性的高反应活性, 也不具有芳香性。它的反应是典型的烯烃性质。

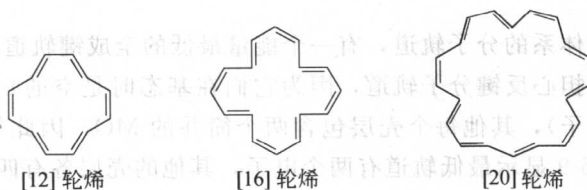
如果应用休克尔规则, 环辛四烯是反芳香性的, 则它的双键共轭从能量上是不令人满意的。记住休克尔规则应用的前提是必须有一个 p 轨道交盖的连续的环, 而且通常是一个平面体系。环辛四烯比环丁二烯更灵活, 其采取非平面的“盆”状构型使大多数相邻 π 键不能发生交盖, 因此不能应用休克尔规则。

解题提示 休克尔规则通常用来决定芳香性和反芳香性。运用该规则的前提是是否有一个连续的交盖 p 轨道的平面环, 否则, 体系是非芳香性的。

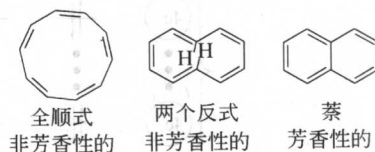


【思考题 16-6】 给出环辛四烯盆状构型的模型。画出这个构型，并估计相邻 π 键的 p 轨道之间的夹角。

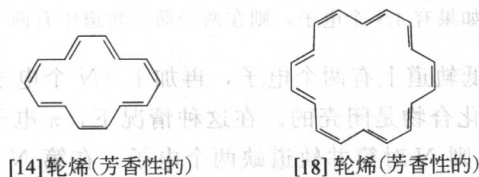
大环轮烯 像环辛四烯一样，具有 $4N$ 体系的较大轮烯由于构型采用非平面形式，因此不具有反芳香性。尽管 [12] 轮烯、[16] 轮烯和 [20] 轮烯是 $4N$ 体系 ($N=3, 4, 5$)，它们的反应同部分与共轭多烯相同。



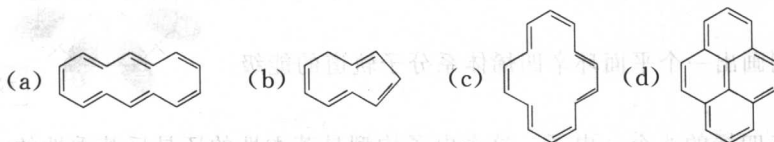
较大的 $4N+2$ 轮烯分子是否具有芳香性依靠这些分子是否能采取必要的平面构型。在全顺 [10] 轮烯分子中，平面构型需要大量的角张力。具有两个反式双键的 [10] 轮烯异构体因为两个氢原子相互干扰，也不能采取平面构型。这两个 [10] 轮烯异构体尽管每个都有 $4N+2$ 个 π 电子， $N=2$ ，但都不是芳香性的。如果在部分反式的异构体中氢原子的干扰被消除，分子则可能成为平面的。当两个氢原子被一个键代替，产生了具有芳香性的萘。



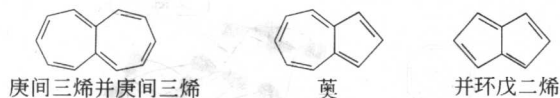
一些具有 $4N+2$ 个 π 电子的大轮烯能够获得平面构型。例如：下列 [14] 轮烯和 [18] 轮烯都具有芳香性。



【思考题 16-7】 将下列化合物按芳香性的、反芳香性的或非芳香性的分类。



【思考题 16-8】 下列化合物中有一个化合物比其他两个稳定得多，判断每个化合物是芳香性的、反芳香性的还是非芳香性的。



16-7 分子轨道推导休克尔规则

苯具有芳香性是因为苯有一个等能量轨道的闭壳层。简并轨道 π_2 和 π_3 是填满的, 所有的电子是成对出现的。相反, 环丁二烯具有一个电子的开壳层, 有两个半充满的轨道, 能够容易地接受或给予电子。为了推导出休克尔规则, 我们必须给出在什么样的条件下有一个填满的轨道壳层。

观察一个环状共轭体系的分子轨道, 有一个能量最低的全成键轨道, 然后是一对成键的简并轨道 (没有必要去担心反键分子轨道, 因为它们在基态时是空的)。最低层的分子轨道通常是填满的 (两个电子), 其他每个壳层包含两个简并的 MO, 因此每一个外壳层需有四个电子才能填满。图 16-9 显示最低轨道有两个电子, 其他的壳层各有四个电子。

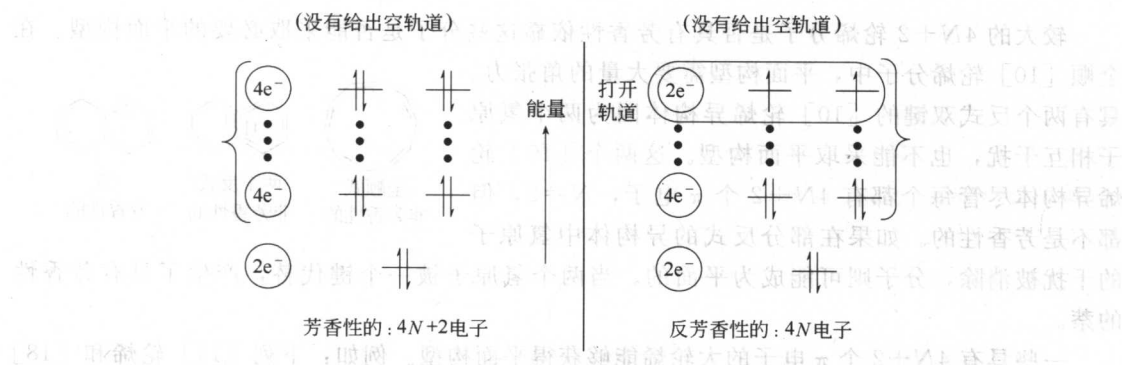


图 16-9 在一个环状的共轭体系中, 最低分子轨道被两个电子充满; 每个外壳层包含两个简并的分子轨道, 充满四个电子; 如果一个分子有 $4N+2$ 个 π 电子, 它将有一个闭壳层; 如果有 $4N$ 个电子, 则在两个简并轨道中有两个未成对的电子

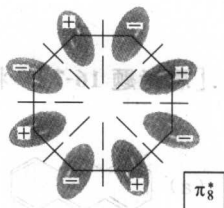
如果一个化合物在最低轨道上有两个电子, 再加上 $4N$ 个电子 (其中 N 是填满电子对的简并轨道的数目), 则该化合物是闭壳的。在这种情况下, π 电子的总数是 $4N+2$ 个。如果体系总共有 $4N$ 个电子, 则 N 对简并轨道缺两个电子, 在第 N 对简并轨道中只有两个电子, 这是一个半充满的壳层, 根据洪特规则可以预见, 这些电子是不成对的 (一个双自由基)。

[思考题 16-9]

(a) 运用多边形规则画出一个平面环辛四烯体系分子轨道的能级图 (图 16-5 和图 16-6);

(b) 在图中填出环辛四烯的八个 π 电子。这个电子构型是芳香性的还是反芳香性的?

(c) 画出环辛四烯三个成键分子轨道和两个非键分子轨道图 (图 16-4 和图 16-6)。除了全反键轨道, 其他反键分子轨道很难画出。

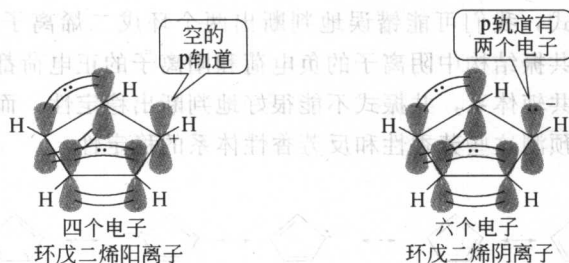


16-8 芳香离子

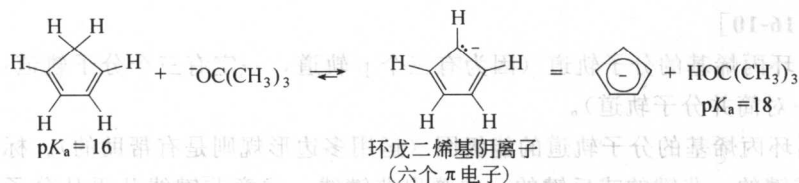
用轮烯作为例子，我们已讨论了芳香性。轮烯是不带电的分子，具有偶数个单双键交替分布的碳原子。休克尔规则也适用于带有正电荷或负电荷的奇数个碳原子体系。我们现在讨论一些常见的芳香离子和它们反芳香性的相对物质。

16-8A 环戊二烯离子

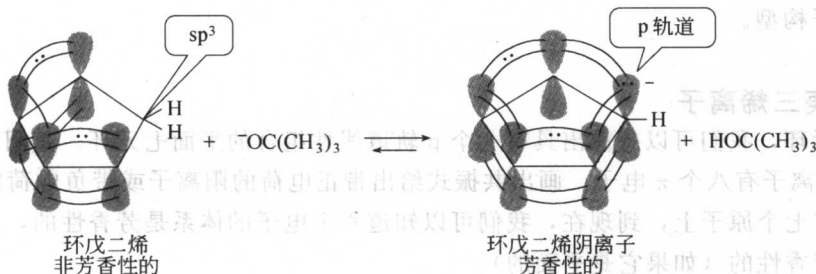
我们能够画出一个全由 sp^2 杂化碳原子组成的五元环，并且所有未杂化的 p 轨道相平行形成一个连续的环。由于奇数个电子使得不能完全成对，具有五个 π 电子的体系要想是中性的，必须是一个自由基。具有四个 π 电子（阳离子）的体系，休克尔规则预测是反芳香性的。具有六个 π 电子的体系（阴离子），休克尔规则预测是芳香性的。



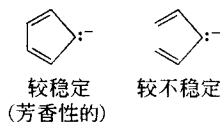
由于环戊二烯阴离子（六个 π 电子）是芳香性的，同其他阴离子相比，具有不寻常的稳定性。从环戊二烯分子中去掉一个质子可以形成环戊二烯负离子，这对于烯烃来说是有特殊的酸性。环戊二烯的 pK_a 值为 16，而环己烯 pK_a 值为 46。实际上，环戊二烯的酸性与水接近而比许多醇的酸性强，用叔丁氧基钾可以使它完全离子化：



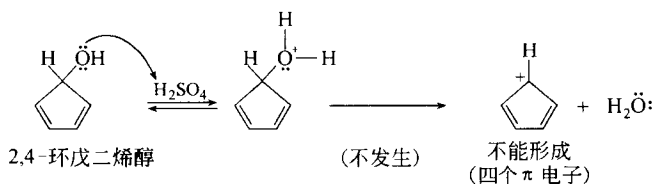
环戊二烯具有特殊的酸性是由于其失去一个质子后由非芳香性的二烯变成一个芳香性的环戊二烯阴离子。环戊二烯分子中有 sp^3 杂化的碳原子（ $-\text{CH}_2-$ ），因此在分子中不能形成连续的 p 轨道环。 $-\text{CH}_2-$ 基团脱掉质子后，轨道有一对电子，这个轨道能够重新杂化形成 p 轨道，变成有六个 π 电子的 p 轨道环：在脱质子的碳上有两个电子，加上在原双键上四个电子。



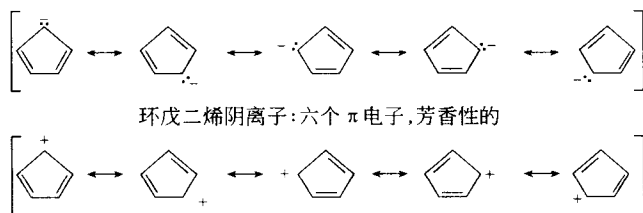
当我们说环戊二烯阴离子是芳香性的，并不一定意味着其如苯一样稳定。作为一个碳阴离子，环戊二烯负离子很容易与亲电试剂反应。但由于这个离子是芳香性的，它比相应的开链离子稳定得多。



休克尔规则推测具有四个 π 电子的环戊二烯基阳离子是反芳香性的。与这个预测相一致，环戊二烯阳离子不易生成。即使在浓硫酸里，质子化的 2,4-环戊二烯醇很难失去水（形成环戊二烯阳离子）。反芳香性阳离子是很不稳定的。



用一个简单的共振式，我们可能错误地判断出两个环戊二烯离子都是具有较强的稳定性，原因是如下所示的共振结构中阴离子的负电荷和阳离子的正电荷都分散在环的五个碳原子上。对于这样的环状共轭体系，共振式不能很好地判断出稳定性。而基于分子轨道理论的休克尔规则，能更好地预测这些芳香性和反芳香性体系的稳定性。



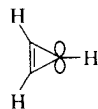
环戊二烯阴离子：六个 π 电子，芳香性的

环戊二烯阳离子：四个 π 电子，反芳香性的（根据共振式判断出来的稳定性是不正确的）

【思考题 16-10】

(a) 画出环丙烯基的分子轨道（因为有三个 p 轨道，一定有三个分子轨道：一个全成键分子轨道和一对简并分子轨道）。

(b) 画出环丙烯基的分子轨道的能级图（运用多边形规则是有帮助的）。标明哪些轨道是成键的、非键的或反键的，并画出非键线。注意非键线几乎从分子轨道平分处穿过。

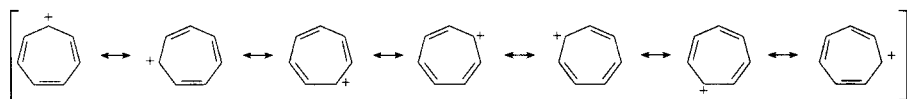
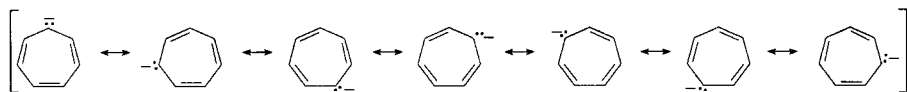


(c) 在画出的能级图上填上电子以显示环丙烯阳离子和环丙烯阴离子的构型。哪个是芳香性的？哪个是反芳香性的？

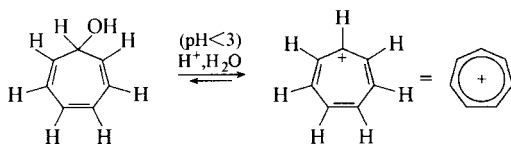
【思考题 16-11】 重复思考题 16-10，考察环戊二烯离子。画出一个全键分子轨道、一对简并分子轨道以及一对简并分子轨道，画出能级图，填上电子，并判断环戊二烯阳离子和阴离子的电子构型。

16-8B 环庚三烯离子

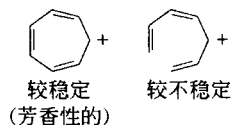
正如五元环，我们可以想像出具有七个 p 轨道线性组合的平面七元环。其阳离子有六个 π 电子，其阴离子有八个 π 电子。画出共振式给出带正电荷的阳离子或带负电荷的阴离子离域在环的所有七个原子上，到现在，我们可以知道六个电子的体系是芳香性的，八个 π 电子的体系是反芳香性的（如果它是平面的）。

环庚三烯阳离子: 六个 π 电子, 芳香性的环庚三烯阴离子: 八个 π 电子, 反芳香性的 (如果它是平面的)。根据共振式判断稳定性是误导

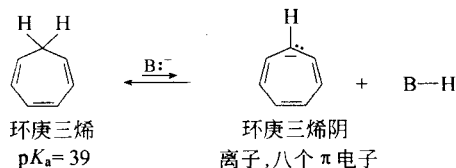
环庚三烯阳离子容易用醇与稀硫酸水溶液 (0.02mol/L) 反应制备。这是我们给出的第一个能够在水溶液中稳定存在的烃正离子的例子。

环庚三烯阳离子, 六个 π 电子

环庚三烯阳离子被称为 tropylium ion。这个芳香离子的反应活性远远不如大多数碳正离子。一些环庚三烯盐能够被分离并储存多月不分解。然而, 环庚三烯阳离子不如苯稳定。环离子的芳香性表明其比相应的开链离子稳定。

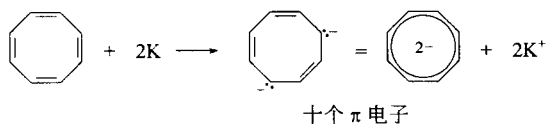


尽管环庚三烯阳离子容易生成, 但表明相应的环庚三烯阴离子由于是反芳香性的, 所以难生成。环庚三烯 ($\text{p}K_{\text{a}}=39$) 的酸性比丙烯 ($\text{p}K_{\text{a}}=43$) 的酸性略强, 同时阴离子具有很高的反应活性。这个事实与休克尔规则所预测的环庚三烯阴离子具有反芳香性相一致。



16-8C 环辛四烯二价阴离子

从可见, 由于芳香性的稳定性, 导致如环戊二烯阴离子一样的烃类阴离子具有特殊的稳定性。烃类化合物二价阴离子很少, 同时非常难生成。环辛四烯与金属钾反应才能生成芳香二价阴离子。

十个 π 电子

环辛四烯二价阴离子是平面的规则八边形结构, C—C 键长 1.40\AA (0.14nm), 接近苯的键长 1.397\AA (0.1397nm)。环辛四烯有八个 π 电子, 因此二价阴离子有十个电子: $4N+2$, $N=2$ 。因为具有芳香性, 环辛四烯二价阴离子容易制备。

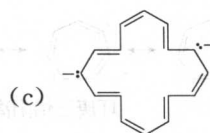
[思考题 16-12] 解释为什么下列每个化合物或离子有芳香性、反芳香性或非芳香性。



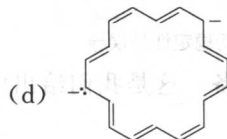
环壬四烯阳离子



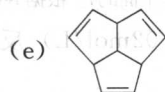
环壬四烯阴离子



[16] 轮烯二价阴离子



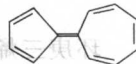
[18] 轮烯二价阴离子



(f) [20] 轮烯二价阳离子

解题提示 用休克尔规则（和它的应用标准）判断轮烯和离子的芳香性、反芳香性和非芳香性，而不是用共振式。

[思考题 16-13] 右侧的烃有很大的偶极矩，解释什么原因使其偶极矩增加。



[思考题 16-14] 3-氯环丙烯用 AgBF_4 处理，生成 AgCl 沉淀，得到结晶的有机产物，该物质在如硝基甲烷的极性溶剂中溶解，而不溶于环己烷。当该结晶产物溶解在含有 KCl 的硝基甲烷中，原料 3-氯环丙烯重新产生。判断结晶产物的结构，写出制备方程式及与氯负离子的反应。

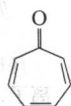
[思考题 16-15] 一个羰基的极性可以用一对共振结构式表示：



环丙烯酮和环庚三烯酮要比预测的更稳定。环戊二烯酮却相对不稳定，并且快速进行一个 Diels-Alder 二聚反应。解释。



环丙烯酮



环庚三烯酮

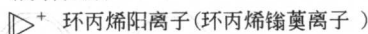


环戊二烯酮

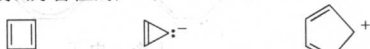
16-8D 轮烯及其离子的小结

下面总结了在多种环状 π 体系中如何应用休克尔规则。这些体系按照 π 电子分为： 2π 、 6π 和 10π 电子体系是芳香性的，而 4π 和 8π 电子体系如果是平面的，则为反芳香性的。

两个 π 电子体系（芳香性的）



四个 π 电子体系（芳香性的）



环丁二烯

环丙烯阴离子

环戊二烯阳离子

六个 π 电子体系（芳香性的）



苯



环戊二烯阴离子



环庚三烯阳离子



吡啶

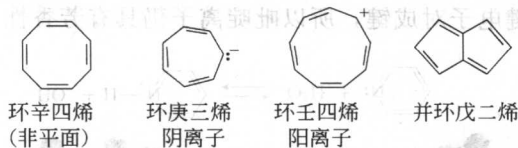


吡咯

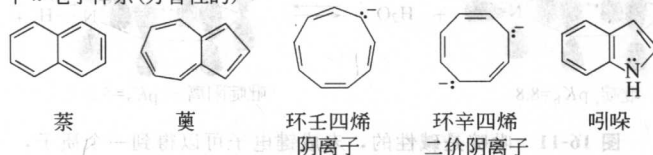


呋喃

八个 π 电子体系(如果平面结构,为反芳香性的)

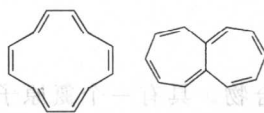


十个 π 电子体系(芳香性的)



萘可以认为是2个耦合的苯

十二个 π 电子体系(如果平面结构,则为反芳香性的)



16-9 芳香杂环化合物

运用休克尔规则判断标准需要一个原子环,所有未杂化的 p 轨道在连续的环中交盖。在讨论芳香性时,我们只考虑了由 sp^2 杂化碳原子组成的环。环中有其他元素的 sp^2 杂化原子的杂环化合物也能是芳香性的。氮、氧和硫是芳香杂环化合物中最常见的杂原子。

16-9A 吡啶

吡啶是一个具有芳香性的含氮的苯类似物,它有一个具有六个 π 电子的六元杂环。吡啶分子中有一个氮原子代替苯的一个碳原子。氮上未成键的一对电子代替了苯中与碳成键的一个氢原子。这些未成键电子处在环平面上的 sp^2 杂化轨道上(图 16-10),该轨道与 π 体系垂直,不能与其发生交盖。

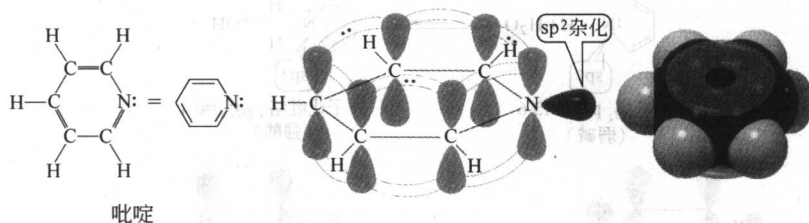


图 16-10 吡啶在环离域 π 体系中有六个离域电子,氮原子上两个未成键电子是位于一个 sp^2 轨道,这两个电子不能与环的 π 电子相互作用

吡啶表现出芳香化合物的所有性质。其共振能为 27kcal/mol (113kJ/mol),通常发生取代反应而不是加成反应。由于吡啶有一对未成键电子,所以具有碱性(图 16-11)。在一

个酸性溶液中，吡啶质子化生成吡啶阳离子。由于加上去的质子对六电子芳香体系没有影响：它只与吡啶的未成键电子对成键，所以吡啶离子仍具有芳香性。

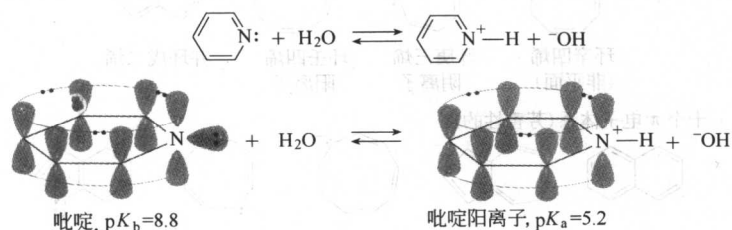


图 16-11 吡啶是碱性的，未成键电子可以得到一个质子，原子化的吡啶（吡啶阳离子）仍是芳香性的

16-9B 吡咯

吡咯是一个芳香的五元杂环化合物。具有一个氮原子和两个双键（图 16-12）。尽管看起来吡咯只有四个 π 电子，但是氮原子有一孤对电子。吡咯的氮原子是 sp^2 杂化，其未杂化 p 轨道与碳原子的 p 轨道交盖形成一个连续环。氮上的孤对电子占据 p 轨道（不像吡啶的孤对电子）。这些电子参加 π 键体系。这两个电子加上两个双键的四个 π 电子，形成芳香的六电子体系。吡咯的共振能为 22kcal/mol (92kJ/mol)。

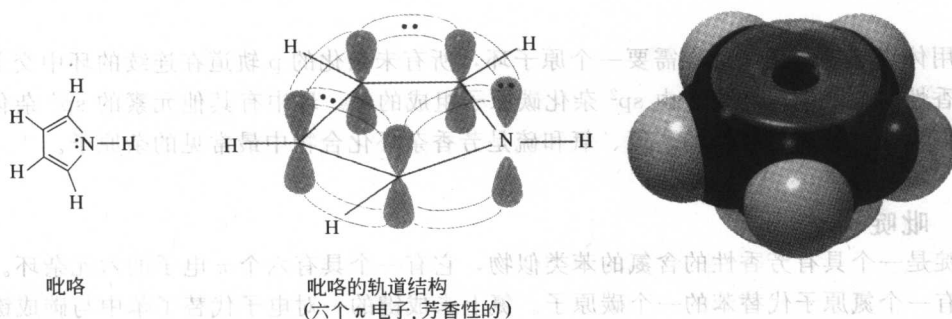


图 16-12 吡咯氮原子是 sp^2 杂化，在 p 轨道上有一对孤对电子；这个 p 轨道与碳原子的 p 轨道交盖形成一个连续的环；双键的四个电子与氮 p 轨道上的两个电子共有六个 π 电子

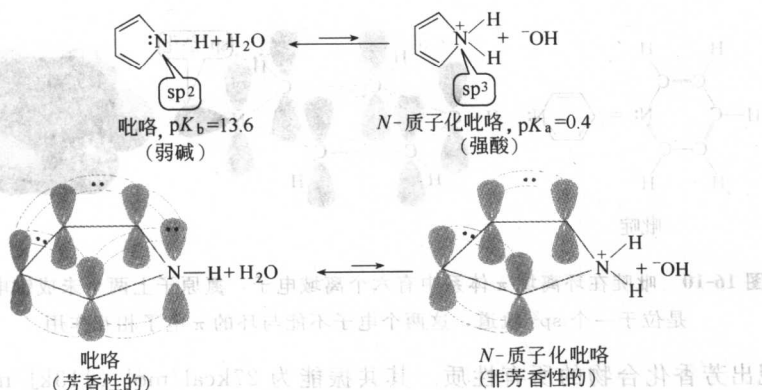
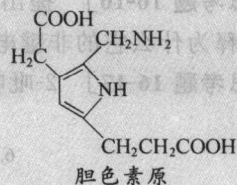


图 16-13 吡咯氮原子要想得到一个质子必须发生 sp^3 杂化，这消除了产生芳香性的未杂化的 p 轨道

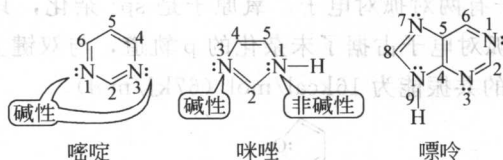
胆色素原，一个取代的吡咯，是血红素环的骨架。血红素具有很多生理功能。例如运输和储存氧。



吡咯 ($pK_b = 13.6$) 是一个比吡啶弱得多的碱 ($pK_b = 8.8$)。这个差异是由于质子化吡咯的结构 (图 16-13) 产生的。要想与一个质子成键需要用芳香六电子中的一对电子。在质子化的吡咯分子中，氮原子与四个不同的原子成键 (两个碳原子和两个氢原子)，需要 sp^3 杂化，不能保留未杂化的 p 轨道。质子化的吡咯是非芳香性的。实际上，一个足够强的酸使吡咯在 2-位发生质子化，该位置是环中的一个碳原子上，而不是在氮原子上。

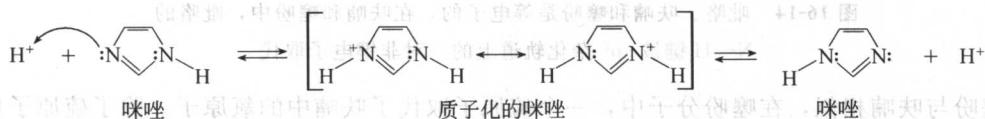
16-9C 嘧啶和咪唑

嘧啶是一个在 1,3 位具有两个氮原子的六元环。两个碳原子都像吡啶的氮原子。在芳香环的平面上，每个氮原子的 sp^2 杂化轨道上有一对电子。这些孤对电子对芳香六元体系是不需要的，如吡啶的孤对电子一样。它们是碱性的。



解题提示 练习判断碱性氮原子和非碱性的氮原子。大多数非碱性的氮原子 (如吡咯) 有三个单键，大多数碱性的氮 (如吡啶) 在环中有一个双键。

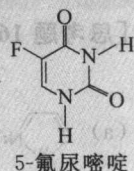
咪唑是一个具有两个氮原子的五元芳香杂环化合物。一个氮原子 (未与氢成键的) 在一个 sp^2 轨道上有一对未参加芳香体系的孤对电子，这对孤对电子是碱性的。另一个氮用它的第三个 sp^2 轨道与氢成键，它的孤对电子是芳香六元体系的一部分。像吡咯氮原子，咪唑 N—H 上的氮碱性不很强，一旦咪唑质子化，两个氮原子变成化学等价的。任一个氮都能失去一个质子重新生成咪唑分子。



嘌呤有一个与一个嘧啶环耦合的咪唑环，嘌呤有三个碱性的氮原子和一个像吡咯上的氮原子。

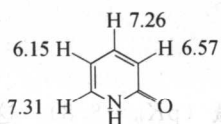
在 DNA 和 RNA 中，嘧啶和嘌呤衍生物用来指定遗传密码。咪唑衍生物提高酶的催化活性。我们将在第 23 章和第 24 章中详细地讨论这些重要的杂环衍生物。

大量的嘌呤和嘧啶类似物被用作抗癌药。例如，胸腺嘧啶在 DNA 中是一个重要的碱，5-氟尿嘧啶妨碍酶产生胸腺嘧啶，导致许多癌细胞和一些健康的细胞死亡。

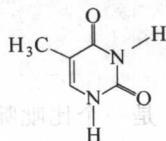


[思考题 16-16] 提出嘌呤中哪个氮原子是碱性的, 哪个不是碱性的。对于非碱性的氮, 解释为什么它的非键电子不容易被质子化。

[思考题 16-17] 2-吡啶酮质子 NMR 谱给出的化学位移如下:



2-吡啶酮



胸腺嘧啶

(a) 2-吡啶酮是芳香性的吗?

(b) 用共振式解释思考题 (a), 同时解释为什么 δ 7.31 和 δ 7.26 的质子比其他的两个质子 (δ 6.15 和 δ 6.57) 受到的屏蔽作用大。

(c) 胸腺嘧啶是在 DNA 中发现的杂环碱中的一个, 判断胸腺嘧啶是否具有芳香性? 解释为什么?

16-9D 呋喃和噻吩

呋喃是一个如吡咯样的芳香五元杂环化合物, 其中杂原子是氧代替了氮。呋喃的经典结构显示 (图 16-14) 氧原子有两对孤对电子。氧原子是 sp^2 杂化, 其中一对孤对电子占据一个 sp^2 杂化轨道, 另一对孤对电子占据了未杂化的 p 轨道, 与双键上的四个电子共同构成一个芳香的六元体系。呋喃的共振能为 16kcal/mol (67kJ/mol)。

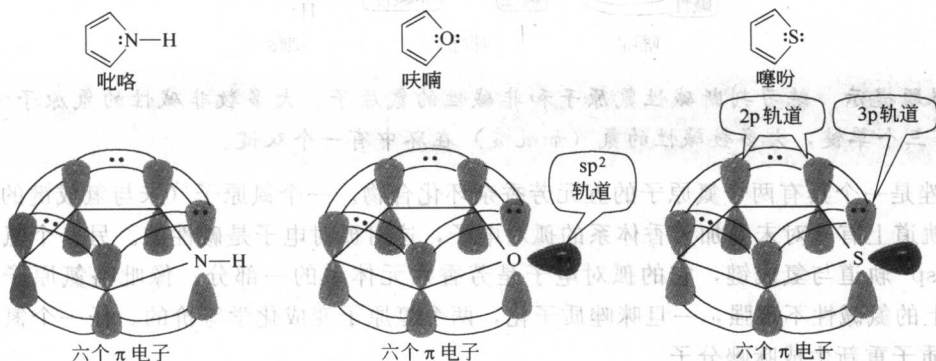
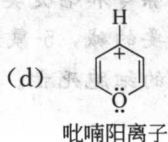
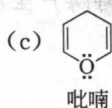
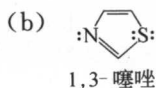
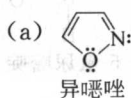


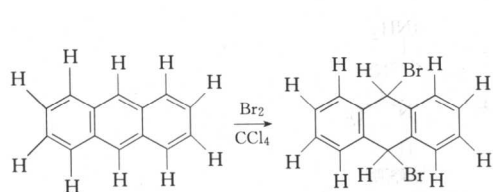
图 16-14 吡咯、呋喃和噻吩是等电子的, 在呋喃和噻吩中, 吡咯的 N—H 键被 sp^2 杂化轨道上的一对非键电子取代

噻吩与呋喃相似, 在噻吩分子中, 一个硫原子取代了呋喃中的氧原子。除了硫原子用一个未杂化的 3p 轨道与碳原子的 2p 轨道交盖, 噻吩分子中的成键与呋喃中相似噻吩的共振能是 29kcal/mol (121kJ/mol)。

由于煤燃烧所释放到大气中的硫有助于生成酸雨, 因此从煤中脱掉无机的和有机的硫是有益的。微生物能够以噻吩作为食物, 正在被开发用作煤的脱硫。

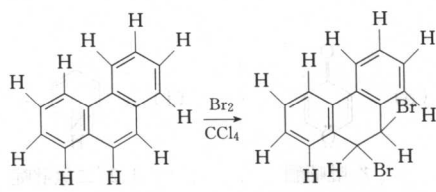
[思考题 16-18] 解释为什么下列各化合物是芳香性的、反芳香性的和非芳香性的。





蒽

(顺式和反式的混合物)



菲

(顺式和反式的混合物)

[思考题 16-20]

(a) 写出蒽和菲的所有凯库勒结构式。

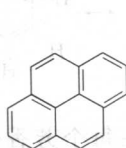
(b) 提出上述两个加成反应的机理。

(c) 在第8章,大多数溴与双键加成生成完全反式立体化合物,解释为什么蒽的加成反应生成顺式和反式立体产物的混合物。

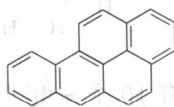
(d) 对从(c)中得到的产物加热,产生HBr和9-溴蒽,提出脱卤化氢的反应机理。

较大的稠环芳烃 因为大多数燃烧过程产生较大多环芳烃而且多数是致癌的(能够产生癌),所以大的多环芳烃被引起高度重视,例如在烟草中存在下面三个化合物,这些化合物

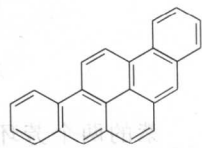
是非常危险的,以至于使用这些化合物时实验室必须安装特殊的防事故装置,然而吸烟者却使他们的肺组织暴露给这些物质。



苊



苯并[a]苊

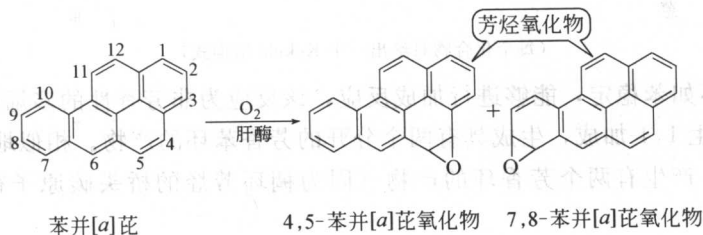


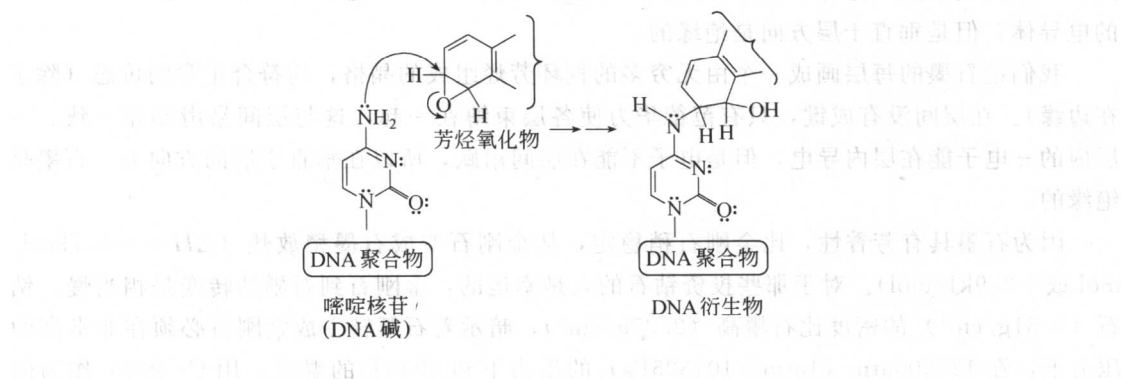
二苯并苊

在柴油机放出的黑色物质中会有苯并[a]苊颗粒,这些小颗粒含有丰富的多环芳烃

苯并[a]苊是被研究的最全面的致癌物之一,是由有机化合物不完全燃烧产生的。在卤烟灰中、在考面包中和在香烟的烟中都发现苯并[a]苊。我们的祖先在学会用火之前很长时间暴露在森林火灾产生的烟和灰中的苯并[a]苊前。它的致癌作用来自于芳烃氧化物的环氧化作用,可以被DNA亲核部位进攻。产生的DNA衍生物不能正确地被转录,在复制中产生突变。

在1700s,烟灰中的苯并[a]苊使在清理烟囱的年轻男孩中有大量的皮肤癌患者,体内这个化合物转换成高反应活性环氧,并与DNA形成一个共价键。





16-11 碳的芳香同素异形体

当你做一个特别巨大的稠环芳烃（具有百万或上亿个苯环连在一起）时，你得到什么？你得到石墨。石墨是单纯由元素碳组成的化合物中最早知道的一种形式。让我们考虑芳香性如何对新形式和旧形式的碳的稳定性起作用的。

16-11A 碳的同素异形体：金刚石

我们不能按照常规认为元素形的碳是一个有机化合物。历史上，已知碳有三种同素异形体（具有不同性质的元素形式）：无定形炭、金刚石和石墨。

“无定形炭”指活性炭、烟灰、煤和炭黑。这些材料大多数是石墨的微晶粒形式。它们的特征是小粒径和具有部分饱和价的大表面。这些小粒子很容易吸收气体和从溶液中吸收溶质。在聚合物中形成强的、稳定的分散体，如炭黑在轮胎中的分散。

金刚石是已知自然存在的最硬物质。金刚石有一个晶体结构，晶体结构包含在一个三维晶格中连在一起的四面体的碳原子（图 16-15）。这个晶格延伸遍布每个晶体，因此一个金刚石实际上是一个大分子。因为电子都紧密地束缚在 σ 键内 [键长 1.54 \AA (0.154 nm)，典型的 C—C 单键]，并且不能传递电流，金刚石是一个电绝缘体。

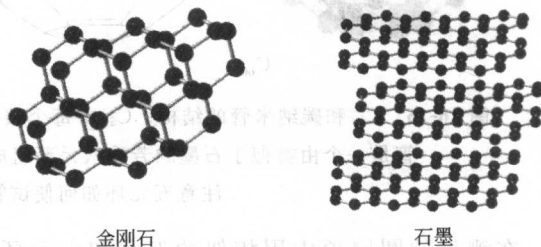


图 16-15 金刚石和石墨的结构；金刚石是由四面体碳原子连接而成的刚性三维排列的晶格结构；

石墨由平面层状的稠合芳环组成

16-11B 石墨

石墨有如图 16-15 所示的一个平面层状结构。在一个层内，C—C 键长都是 1.415 \AA (0.1415 nm)，与苯中 C—C 键长 [1.397 \AA (0.1397 nm)] 相当接近。两层间距离是 3.35 \AA (0.335 nm)，大约是碳原子范德华半径的两倍。层与层之间能容易地裂开和滑动，使石墨成

为一个好的润滑剂。这个层状结构也有助于解释石墨的特殊的电性：石墨沿层方向是一个好的电导体，但是垂直于层方向是绝缘的。

我们把石墨的每层画成一个由无穷多的稠环芳烃组成的晶格，均符合正常的价态（除了在边缘）。在层间没有成键，只有范德华力使各层束缚在一起，这与层间易滑动相一致。一层内的 π 电子能在层内导电，但是电子不能在层间窜跃，所以在垂直于层的方向上，石墨是绝缘的。

因为石墨具有芳香性，比金刚石稍稳定，从金刚石变成石墨稍放热（ $\Delta H = -0.7 \text{ kcal/mol}$ 或 -2.9 kJ/mol ）。对于那些投资钻石的人是幸运的，金刚石到石墨的转变是相当慢。钻石（ 3.51 g/cm^3 ）的密度比石墨高（ 2.25 g/cm^3 ），暗示着石墨转变成金刚石必须在非常高的压力下，在 125000 atm （ $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$ ）的压力下和 3000°C 的温度，用 Cr 和 Fe 作为催化剂，小的工业金刚石能够通过石墨合成。

16-11C 富勒烯

1985 年左右，Kroto、Smalley 和 Curl（Rice 大学）从激光（或电弧）蒸发石墨所产生的烟灰中分离了一个分子式为 C_{60} 的分子。分子光谱表明 C_{60} 是特殊对称的： ^{13}C NMR 表明它只有一种碳（ $\delta 143$ ）和两种键（ 1.39 \AA 和 1.45 \AA ， $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$ ）。图 16-16 表示 C_{60} 结构，为了纪念美国建筑家 R. Buckminster Fuller，把它命名为 buckminsterfullerene。



图 16-16 C_{60} 和碳纳米管的结构； C_{60} 中每个碳是一个五元环和六元环的桥头碳；一个纳米管是一个由类似于石墨的芳香六元环组成的圆桶；管子的尽头是半个 C_{60} 球；注意五元环如何使试管的末端结构弯曲

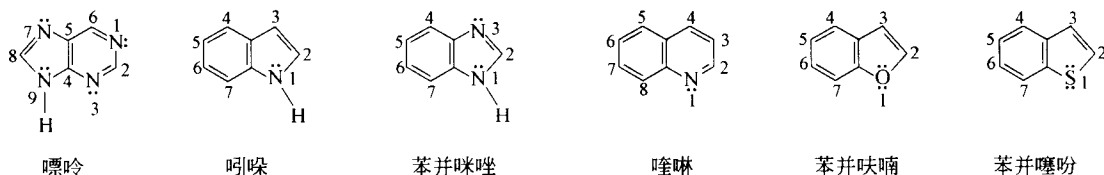
在测量的圆屋顶中用相似的五元和六元环形成一个弯曲的屋顶。 C_{60} 分子有时被称为“buckyballs”，这种类型的化合物（ C_{60} 和相似碳的聚集体）被称为富勒烯。

足球的结构与 C_{60} 相同，每个角代表一个碳原子。所有的碳原子在化学上是相同的。每个碳是两个六元环和一个五元环的桥头碳。只有两种类型的键：被一个五元环和一个六元环共享的键为 1.45 \AA ，被两个六元环共用的键 1.39 \AA ，而典型的双键键长 1.33 \AA ，典型的芳香键 1.40 \AA ，典型的单键（两个 sp^2 碳之间） 1.48 \AA （ $1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$ ）。如图 16-16 所示，双键某种程度上定域在两个六元环间。这些双键比典型的烯烃双键反应活性差，但仍然能够进行烯烃的加成反应。

碳纳米管（图 16-16）在 1991 年间发现，这些结构以半个 C_{60} 球开始，稠合成一个完全由稠合的六元环（像在石墨层中）组成的圆柱体，由于碳纳米管只在沿着试管的方向导电同时具有巨大的强度-质量比，由此引起了人们的兴趣。

16-12 稠合杂环化合物

嘌呤是众多的稠合杂环化合物之一，它的两个环共用两个原子和这两个原子间的键。例如，下面化合物均含有稠合芳香杂环：



稠合杂环化合物的性质总体上与单独的杂环化合物的性质相似。稠合杂环化合物在自然界中普遍存在，并经常被用作药物处理多种疾病。图 16-17 列出一些自然存在的或合成用作药物的一些稠合杂环化合物。

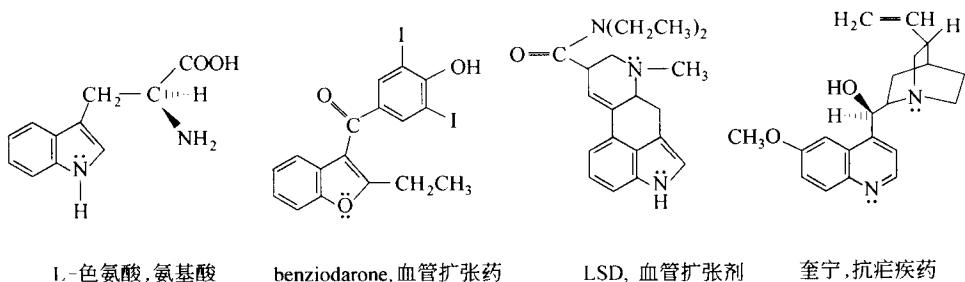
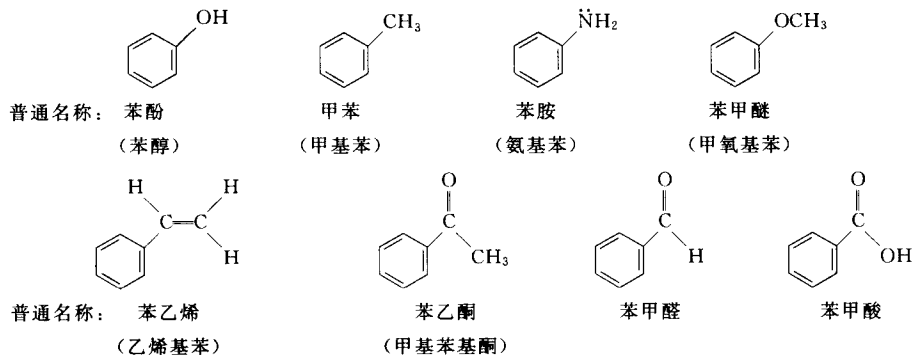


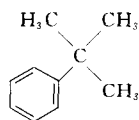
图 16-17 具有生物活性的稠合杂环化合物的例子

16-13 苯的衍生物的命名

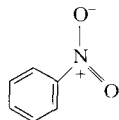
苯的衍生物被分离并用作工业试剂已有 100 多年。许多物质的名称源于化学的历史传统。下列化合物的名称通常为流传下来的普遍名称，几乎没有系统的 IUPAC 名称。



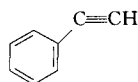
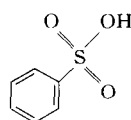
许多化合物以苯的衍生物命名，所带取代基同烷烃上的取代基一样命名。



叔丁基苯

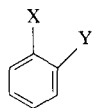


硝基苯

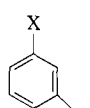
乙炔基苯
(苯乙炔)

苯磺酸

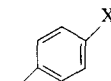
二取代的苯用邻-, 间-, 对-作为前缀确定取代基的相对位置, 简写为 σ -, m -和 p -, 也可以采用数字确定二取代苯的取代基位置。



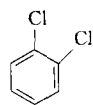
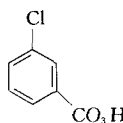
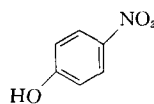
1,2 或邻



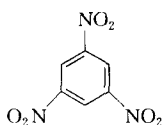
1,3 或间



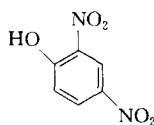
1,4 或对

普通名称: 邻氯苯
IUPAC 名称: 1,2-二氯苯间氯苯甲酸
3-氯苯甲酸对硝基苯酚
4-硝基苯酚

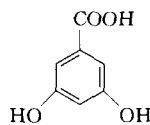
当苯环上有三个或更多个取代基时, 用数字标明它们的位置。编号时如同处理一个取代的环己烷, 使取代基的位号尽可能小, 带有官能团的碳原子定为 C1 (如在苯酚或苯甲酸中)。



1,3,5-三硝基苯

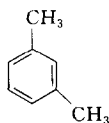
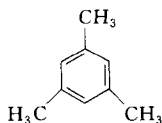
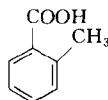
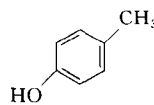


2,4-二硝基苯酚

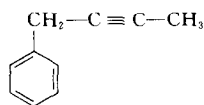


3,5-二羟基苯甲酸

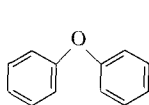
许多二取代苯 (和多取代苯) 有习惯名称, 有些名称是不清楚的, 与分子的结构没有明显的联系。

普通名称: 间二甲苯
IUPAC 名称: 1,3-二甲苯间三甲苯
1,3,5-三甲基苯邻甲基苯甲酸
2-甲基苯甲酸对甲酚
4-甲基苯酚

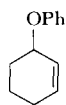
当把苯环当作另一个分子的取代基时, 将其命名为苯基。苯基如同所用的烷基名称一样, 在写一个复杂的结构时经常简写成 Ph 或 ϕ 。

或 $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$

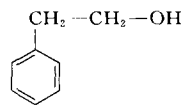
1-苯基-2-丁炔

或 Ph_2O

二苯醚

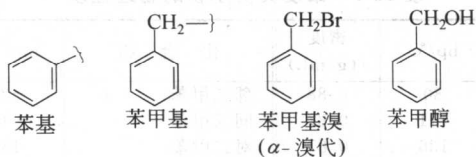


3-苯氧基环己烯

或 $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

2-苯基乙醇

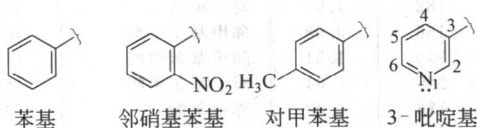
含有一个苯环和一个亚甲基 ($-\text{CH}_2-$) 的七个碳原子单元常称为苯甲基。注意不要把苯甲基 (七个碳) 和苯基 (六个碳) 弄混。



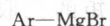
解题提示 苯环取代基是苯基 (6 个碳)。苄基多含有一个 CH_2 基 (7 个碳)。

芳香的碳氢化合物有时称为芳烃。一个芳基简写成 Ar, 是芳环上去掉一个氢原子后剩下的芳香基团。苯基 Ph 是最简单的芳基。芳基 (Ar) 是用 R 表示的烷基的芳香衍生物。

芳基举例



使用芳基的例子



溴化芳基镁



二芳基醚



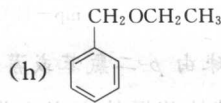
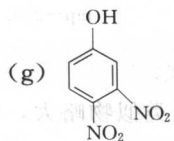
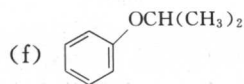
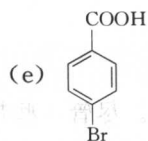
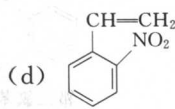
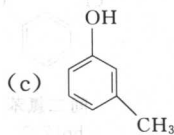
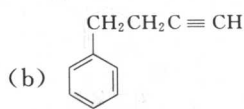
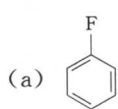
芳基胺



芳基磺酸

[思考题 16-21] 写出并命名所有的带有一个到六个氯原子的氯代苯。

[思考题 16-22] 命名下列化合物。



[思考题 16-23] 写出属于下面每类化合物的一个具体例子并命名。

(a) 烷基芳香醚 $\text{Ar}-\text{O}-\text{R}$ (b) 苯磺酸 $\text{Ar}-\text{SO}_3\text{H}$

(c) 芳基锂试剂

(d) 芳香醇 (这类化合物较好的普通名字是什么?)

(e) 二芳基甲醇

(f) 芳基苯

(g) 取代的苯甲醇

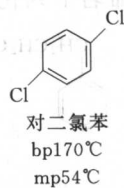
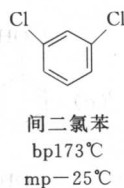
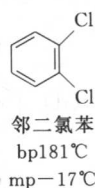
16-14 苯及其衍生物的物理性质

苯及其衍生物的熔点、沸点和密度见表 16-1。由于苯的衍生物比相似的脂肪族化合物的对称性好, 所以在晶格中排列紧密, 拥有较高的熔点。例如, 苯在 6°C 熔化, 而环己烷在 -95°C 熔化。相似的, 对二取代苯同邻和对异构体相比更对称, 在晶格中排列紧密, 有较高的熔点。

表 16-1 苯及其衍生物的物理性质

化 合 物	mp/°C	bp/°C	密度 /(g/mL)	化 合 物	mp/°C	bp/°C	密度 /(g/mL)
苯	6	80	0.88	邻二甲苯	-26	144	0.88
甲苯	-95	111	0.87	间二甲苯	-48	139	0.86
乙苯	-95	136	0.87	对二甲苯	13	138	0.86
苯乙烯	-31	146	0.91	邻氯甲苯	-35	159	1.08
苯乙炔	-45	142	0.93	间氯甲苯	-48	162	1.07
氟苯	-41	85	1.02	对氯甲苯	8	162	1.07
氯苯	-46	132	1.11	邻二氯苯	-17	181	1.31
溴苯	-31	156	1.49	间二氯苯	-25	173	1.29
碘苯	-31	188	1.83	对二氯苯	54	170	1.07
溴代苄	-4	199	1.44	邻二溴苯	7	225	1.62
硝基苯	6	211	1.20	间二溴苯	-7	218	1.61
苯酚	43	182	1.07	对二溴苯	87	218	1.57
苯甲醚	37	156	0.98	邻甲基苯甲酸	106	263	1.06
苯甲酸	122	249	1.31	间甲基苯甲酸	111	263	1.05
苯甲醇	-15	205	1.04	对甲基苯甲酸	180	275	1.06
苯胺	-6	186	1.02	邻甲苯酚	30	192	1.03
二苯醚	28	259	1.08	间甲苯酚	12	202	1.03
间三甲苯	-45	165	0.87	对甲苯酚	36	202	1.03

许多苯的衍生物的沸点与它们的偶极矩有关。例如不同偶极矩的二取代苯有不同的沸点。对称的 *p*-二氯苯偶极矩为零，沸点最低；*m*-二氯苯有少量的偶极矩，则有较高的沸点；*o*-二氯苯的偶极矩最大，则沸点最高。尽管 *p*-二氯苯的沸点最低，但由于在晶格中排列紧密，是熔点最高的二氯苯。

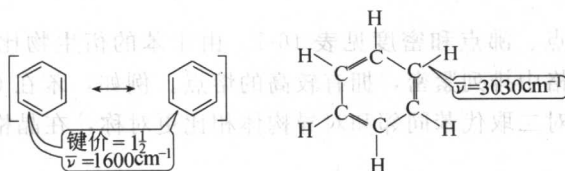


卫生球由 *p*-二氯苯或萘组成。

苯和其他芳烃的密度比非芳烃类似物略大，但仍比水小。卤代苯比水重。尽管一些带有极性官能团的衍生物（如苯酚、苯甲酸等）略溶于水，但是芳烃和卤代芳烃都不溶于水。

16-15 芳香化合物的光谱

红外光谱（综述） 因为芳香化合物 C=C 伸缩特征峰位于 1600cm^{-1} 附近，所以通过红外光谱很容易判断芳香化合物。因为芳香键价只有 $3/2$ ，芳烃 C=C 伸缩频率比孤立烯烃（ $1640\sim 1680\text{cm}^{-1}$ ）或共轭二烯（ $1620\sim 1640\text{cm}^{-1}$ ）低，因此不如正常的双键硬。在较低频率振动。



像烯烃一样, 芳香化合物在刚刚超过 3000cm^{-1} (通常在 3030cm^{-1} 附近) 给出不饱和和 $\text{C}=\text{H}$ 伸缩振动, 根据在 1600cm^{-1} 附近的芳香 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动和在 3000cm^{-1} 以上的 $\text{C}=\text{H}$ 伸缩振动判断芳环的存在还有一些疑问。在第 12 章化合物 4, 5 和 7 的样品谱图表明含有芳环。

NMR 谱 (综述) 由于芳香环电流去屏蔽作用强烈 (13-5B 节), 芳香化合物很容易通过位于 $\delta 7$ 到 $\delta 8$ 的 ^1H NMR 峰来判断。在苯中, 芳香质子吸收位于 $\delta 7.2$ 。有羰基、硝基和氨基等吸电子基, 化学位移向低场移动。如有羟基、烷氧基或氨基等给电子基团, 化学位移向高场移动。

邻位或间位的不等价芳香质子彼此裂分, 邻位原子的自旋裂分常数在 8Hz 附近, 间位原子是 2Hz 。图 3-18、图 13-24、图 13-29 和图 13-32 给出芳香化合物的质子 NMR 谱。

在 ^{13}C NMR 谱中碳原子的吸收峰在 $\delta 120 \sim \delta 150$ 附近。烯烃的碳原子在这个区域也有吸收, 但是将 ^{13}C NMR 和 ^1H NMR 或 IR 光谱结合, 可准确地确定芳环的存在。

质谱 烷基苯衍生物的最常见的质谱碎片是苯甲基键的断裂给出一个共振稳定的苯甲基阳离子。例如在 *n*-丁基苯的质谱中 (图 16-18), 在 m/z 91 处的基峰来自于苯甲基阳离子。苯甲基阳离子可以重排成芳香环庚三烯阳离子。烷基苯在 m/z 91 的峰对应环庚三烯阳离子。

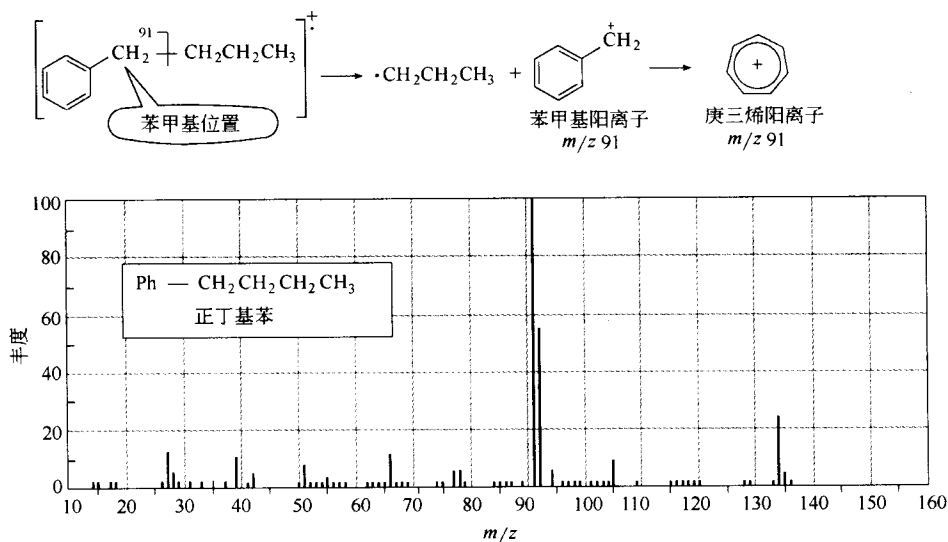


图 16-18 正丁基苯的质谱在 m/z 91 处有基峰, 对应去掉一个苯甲基键; 碎片是一个苯甲基阳离子和一个正丙基自由基; 苯甲基阳离子重排成 tropylium 离子, 该离子在 m/z 91 处被检测出

[思考题 16-24] 写出在图 16-18 中所示的苯甲基阳离子的另三个共振式。

紫外光谱 芳香化合物的紫外光谱同非芳香性的多烯烃有显著差别。例如, 苯在紫外区有三个吸收峰: 在 $\lambda_{\text{max}} = 184\text{nm}$ ($\epsilon = 68000$) 的强吸收带, $\lambda_{\text{max}} = 204\text{nm}$ ($\epsilon = 8800$) 处中等强度带, 和中心在 254nm ($\epsilon = 200 \sim 300$) 的特征低密度多重吸收带, 在图 16-19 苯的 UV 吸收光谱中, 没有显示在 184nm 处吸收峰, 原因是用标准的紫外可见光谱仪不容易得到波长少于 200nm 的吸收。

在苯的光谱中三个主要吸收带都是由 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁产生的。在 184nm 处的吸收对应从两个 HOMO 之一到两个 LUMO 之一的跃迁。在 204nm 的弱吸收带与“禁闭”跃迁相对应。如

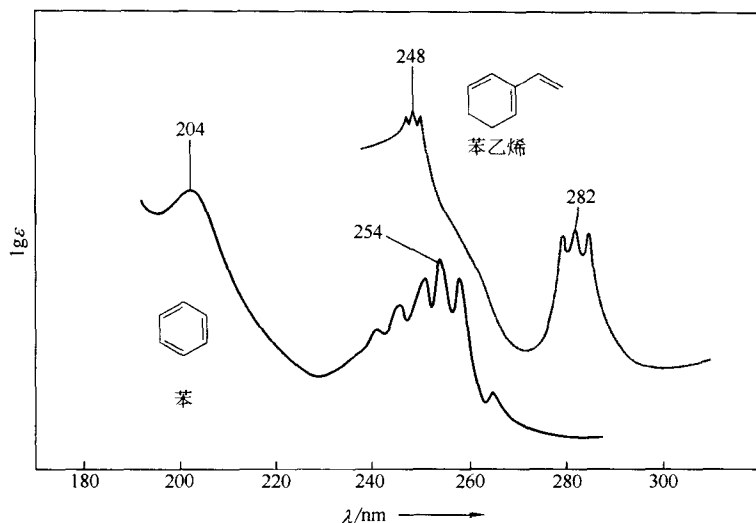


图 16-19 苯和苯乙烯的紫外光谱

果苯总是保持完整的正六边形结构，不容易观察到这个跃迁。

谱图中最特征的吸收带的中心在 254nm，称为苯带。在这个带中经常出现三到六个小的尖峰（称为精细结构），它们的摩尔吸收很弱，经常 200~300。这些苯型吸收对应于其他的禁闭跃迁。

简单苯的衍生物有苯的大部分特征峰，包括在 210nm 区域的中等强度吸收带和在 260nm 区域的苯型吸收带。烷基和卤素取代使 λ_{\max} 向长波移动大约 5nm，如表 16-2 中所示例子。如果增加一个共轭双键，如图 16-19 所示苯乙烯的紫外光谱， λ_{\max} 值增加大约 30nm。

表 16-2 苯及其衍生物的紫外光谱

化 合 物	结 构	等 强 度 带		苯 型 带	
		λ_{\max}/nm	ϵ	λ_{\max}/nm	ϵ
苯		204	8800	254	250
乙基苯		208	7800	260	220
间二甲苯		212	7300	264	300
溴苯		210	7500	258	170
苯乙烯		248	15000	282	740

【思考题 16-25】 1-苯基-2-丙烯-1-醇的 UV 光谱在 220nm 处有一个强吸收和在 258nm 有一个弱吸收峰。当这个化合物用稀硫酸处理，它重排成一个异构体，该异构体在

250nm 有一个强吸收, 在 290nm 有一个弱吸收。写出这个异构体产物的结构, 提出形成的机理。

第 16 章术语表

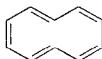
脂肪族化合物 一个不具有芳香性的有机化合物。

同素异形体 具有不同性质的一个元素的不同形式。例如, 金刚石、石墨和富勒烯是碳元素的不同同素异形体。

轮烯 具有单双键交替的环状烃。



[6]轮烯(苯)



[10]轮烯(环癸五烯)

芳香化合物 一个含有一定数量的共轭双键的环状化合物, 特点是有特别大的共振能。

要想具有芳香性, 所有环上原子必须有未杂化的 p 轨道相互交盖成一个连续的环。在大多数情况下, 结构必须是平面的, 有 $4N+2\pi$ 电子, N 是整数。 π 电子在环上的离域导致电子能量的降低。

反芳香性化合物 如在芳香性化合物中, 反芳香性化合物是有一个连续 p 轨道的化合物, 但是 π 电子在环上的离域使电子能量增加。

在大多数情况下, 结构必须是平面的, 有 $4N$ 个 π 电子, N 是整数。

芳烃 芳香的碳氢化合物, 通常以苯作为一个结构单元。

芳基 (Ar) 芳环上去掉一个氢原子后留下的基团; 是普通烷基 (R) 的一个芳基等价物。

苯型吸收带 芳烃的 UV 光谱在 250~270nm 的弱吸收带。此带的特点是有多个尖吸收峰 (精细结构)。

苯甲基 (PhCH₂—) 含有一个苯环和一个亚甲基的七个碳原子的基团。

富勒烯 (“足球烯”) 具有与足球相同对称结构的 C₆₀ 分子的一个普通名称。五元环和六元环的排列与圆屋顶中的排列相似。

简并轨道 具有相同能量的轨道。

富勒烯 与 C₆₀ (buckminsterfullerene) 或与其相关化合物相似的碳的聚集体的一个共同的普通名称。

稠环 共享一个普通碳-碳键和两个碳原子的环。

杂环化合物 (杂环) 环中含有一个或多个不是碳原子的环状化合物。

芳香杂环 符合芳香性规则并有一个大共振能的杂环化合物。

休克尔规则 有一个交盖 p 轨道的连续环的环状分子或离子。

1. 如果 π 电子数是 $4N+2$, N 为整数, 将具有芳香性。

2. 如果 π 电子数是 $4N$, N 为整数, 将是反芳香性。

凯库勒结构 表示定域双键芳香化合物的经典结构。

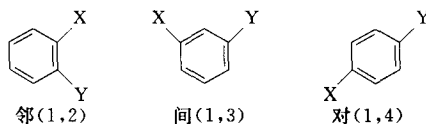
纳米碳管 由一个稠合石墨状六元环的圆柱体和以半个 C₆₀ 圈结尾所组成的碳试管的普通定义。

非芳香化合物 既不是芳香性的也不是反芳香性的，缺少芳香性和反芳香性所需要的交盖 p 轨道的连续环。

邻位 在一个苯环上有 1, 2-关系。

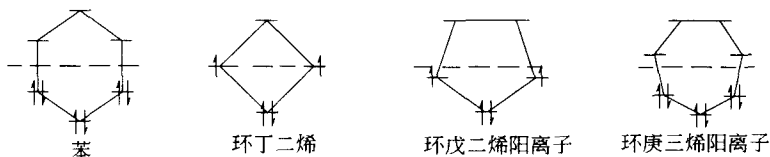
间位 在一个苯环上有 1, 3-关系。

对位 在一个苯环上有 1, 4-关系。

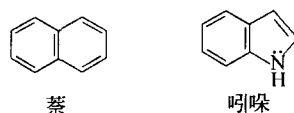


苯基 (Ph 或 ϕ) 少一个氢原子的苯环，当作为另一个分子的取代基时的名称。

多边形规则 一个规则的完全共轭的环状体系的分子轨道的能量图。与该化合物有相同的多边形，在多边形底是最低点（所有反键轨道）。非键线平行通过多边形的中心。



多环芳香化合物 具有两个或多个稠合芳环的芳香化合物。萘是一个多环芳香烃 (PAH 或 PNA)，吲哚是一个多环芳香杂环。



共振能 同一个定域的结构相似，有离域提供的额外稳定性。对于芳香化合物，共振能是由芳环上的电子离域提供的额外稳定性。

环庚三烯阳离子。

第 16 章基本解题技巧

1. 能够构建与苯和环丁二烯相似的 p 轨道的环状体系的分子轨道。
2. 用多边形规则画出 p 轨道环状体系的能级图，填充电子显示给出的化合物或离子是否具有芳香性或反芳香性。
3. 用休克尔规则预测一个给出的轮烯、杂环或离子是芳香性的、反芳香性的或非芳香性的。
4. 对含有氮原子的杂环，判断孤对电子是否在芳香体系中，并判断氮原子是否具有强或弱的碱性。
5. 识别如多环芳烃和稠合杂环化合物的稠合芳烃体系，用芳香化合物理论解释它们的性质。
6. 命名芳香化合物，并根据名称写出结构。
7. 用 IR, NMR, UV 和质谱判断化合物的结构。已给出的一个芳香化合物预测其光谱重要特征峰。

思考题

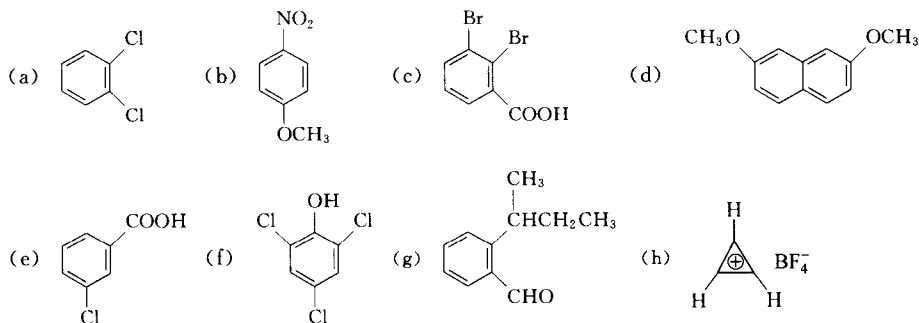
16-26 定义下列概念并给出一个例子。

- | | | | |
|-------------|-------------|--------------|-----------|
| (a) 多环芳香化合物 | (b) 反芳香化合物 | (c) 凯库勒结构 | (d) 轮烯 |
| (e) 简并轨道 | (f) 多边形规则 | (g) 多环芳香杂环 | (h) 稠环 |
| (i) 多环芳烃 | (j) 苯型 UV 带 | (k) MOs 的充满层 | (l) 休克尔规则 |
| (m) 共振能 | (n) 芳基 | | |

16-27 写出每个化合物的结构。

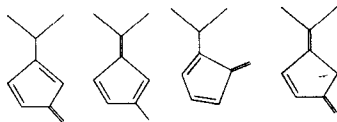
- | | | |
|---------------------|-------------------|---------------------|
| (a) <i>o</i> -硝基苯甲醚 | (b) 2,4-二甲氧基苯酚 | (c) <i>p</i> -氨基苯甲酸 |
| (d) 4-硝基苯胺 | (e) <i>m</i> -氯甲苯 | (f) <i>p</i> -二乙烯基苯 |
| (g) <i>p</i> -溴苯乙烯 | (h) 3,5-二甲氧基苯甲酸 | (i) 环庚三烯氯 |
| (j) 环戊二烯化钠 | (k) 2-苯基丙基-1-醇 | (l) 苯甲基甲基醚 |

16-28 命名下列化合物。

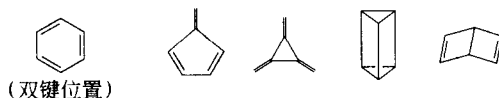


16-29 写出并命名所有甲基、二甲基和三甲基苯。

16-30 下列烃类化合物中有一个比其他的酸性强得多，判断是哪一个，解释为什么这个化合物具有特殊的酸性。



16-31 在凯库勒时代不知道环己烷，没有苯一定是六元环的证据。结构的决定很大依靠已知的单取代和二取代苯的数目。再加上苯的反应与一个正常的烯烃反应不同。下列结构均有可能。



(a) 找出在每一个结构中六个氢原子的位置。

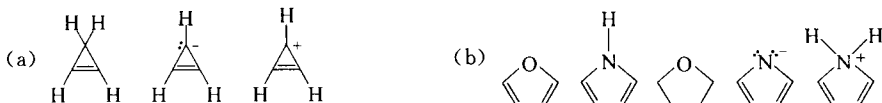
(b) 对每一个结构，写出由一个溴原子任意取代一个氢所产生的可能的单取代衍生物。已知苯只有一个单取代衍生物。

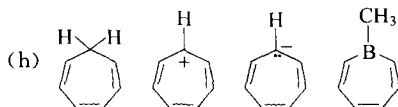
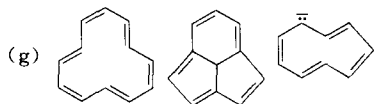
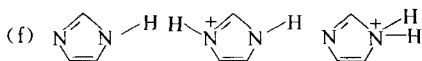
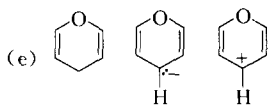
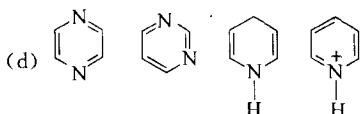
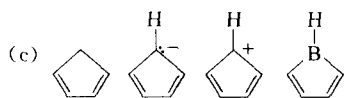
(c) 对于在 (b) 中只有一个单取代的结构，写出所有可能的二取代衍生物。已知苯有三个二溴代衍生物，但是在当时不知道共振论。

(d) 判断哪个结构与当时所知苯的结构最一致：苯给出一个单溴代衍生物和三个二溴代衍生物。没有烯烃的定性检测反应。

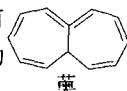
(e) 苯的最有可能的结构被认为 Ladenburg 苯，同真实的苯所观察到的稳定性相比，Ladenburg 苯分子中什么因素使其相对来说不稳定？

16-32 把下列具有相似结构的分子和离子放在一组。判断哪些芳烃具有芳香性、反芳香性或无芳香性。对于芳香性和反芳香性的物质，给出环中 π 电子的数目。

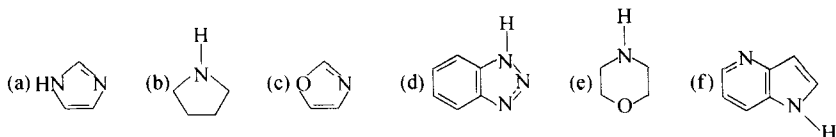




16-33 萘是一个深蓝色的烃，其共振能为 49kcal/mol (205kJ/mol)。其有十个 π 电子，因此可以认为其是一个大苯环。相对于烃，其有一个特殊大的偶极矩 (1.0D)，表明有明显的电荷分离。指出如何使这个电荷分离提高。

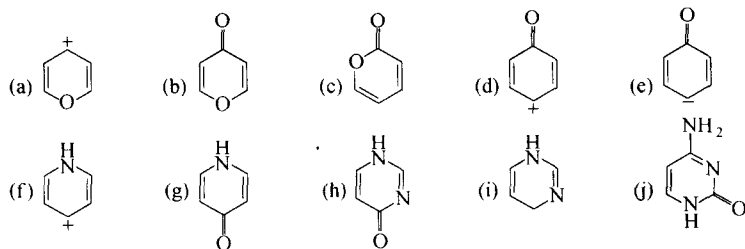


16-34 下列杂环含有一个或多个氮原子。按照可用的孤对电子，判断每个氮原子是强碱性的还是弱碱性的。

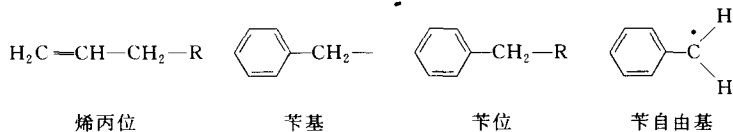


16-35 下列化合物中有些具有芳香性，另一些没有。

- (1) 预测哪些具有芳香性，解释为什么具有芳香性。
- (2) 预测哪些氮原子的碱性比水强，哪些碱性比水弱。

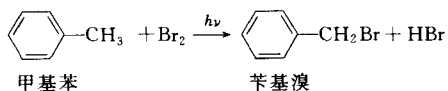


16-36 同双键使烯丙位的基团活泼一样，苯环也使苯甲位的基团活泼。

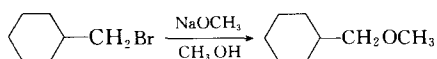


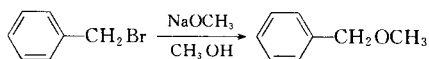
苯甲位的阳离子、阴离子和自由基均比简单的烷基中间体稳定。

- (a) 用共振式表示苯甲基阳离子、自由基和阴离子上的正电荷、单电子和负电荷的离域 (在四个碳原子上)。
- (b) 在光照下甲苯与溴反应生成苄溴，给出这个反应的一个机理。

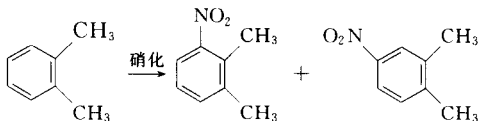


(c) 下列反应中哪一个反应速率较快、反应效率较高? 用过渡态的结构图解释。





16-37 光谱发现前, Körner 的绝对方法被用来检测一个二取代苯衍生物是邻位、间位或对位异构体。Körner 的方法是加入第三个基团 (经常一个硝基), 同时判断生成了几种异构体。例如, 当邻二甲苯被硝化生成两个异构体。



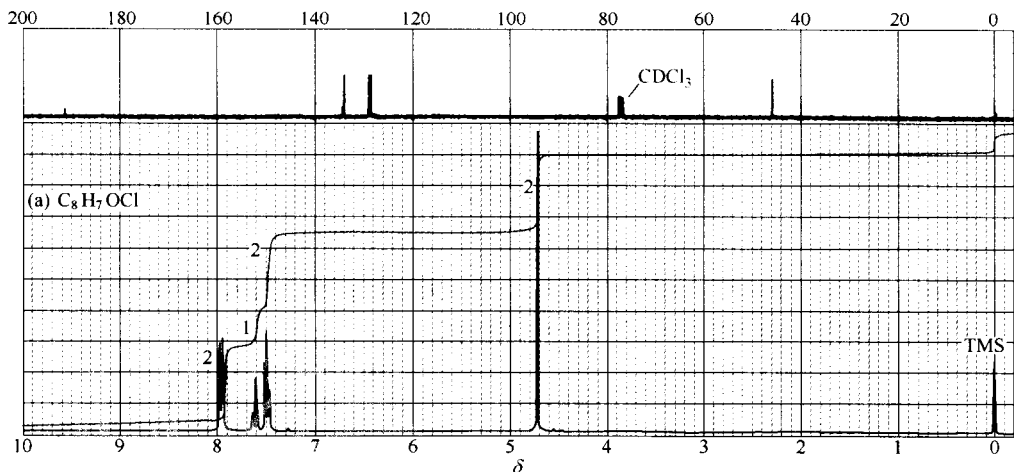
(a) 间二甲苯的硝化生成几种异构体?

(b) 对二甲苯的硝化生成几种异构体?

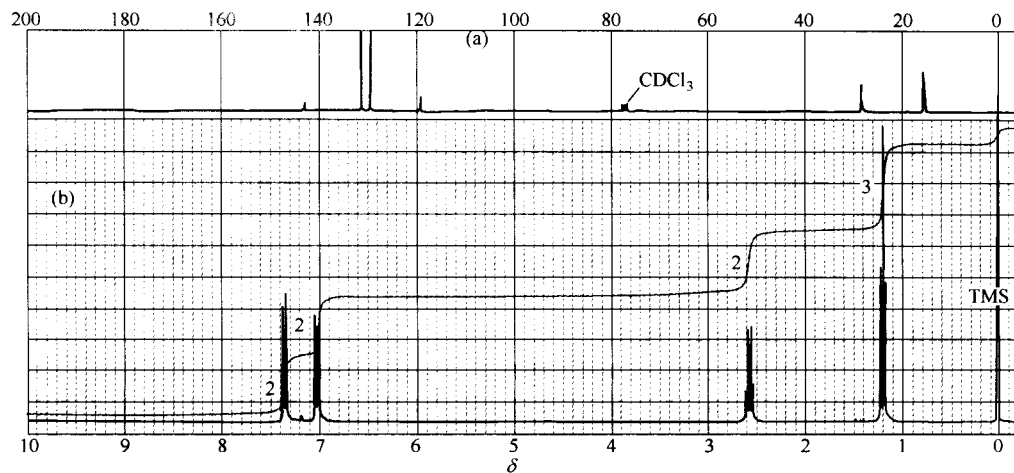
(c) 20 世纪初的化学家分离出一个分子式为 $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ 的芳香化合物。他仔细硝化这个化合物, 提纯出三个分子式为 $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{NO}_2$ 的异构体, 提出原始化合物和三个硝化衍生物的结构。

16-38 给出与下列谱图和其他信息相一致的结构。

(a) 元素分析表明分子式为 $\text{C}_8\text{H}_7\text{OCl}$ 。红外光谱表明在 1602cm^{-1} 有一个中等强度的吸收, 在 1690cm^{-1} 有一个强吸收。

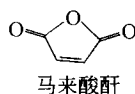


(b) 质谱表明在 m/z 184 和 186 处的两个分子离子的比为 1:1。



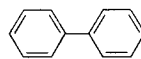
16-39 回忆 16-10 节中蒽的两个位置的反应活性有时像多烯多于像芳烃化合物。

- (a) 写出 Kekulé 结构, 显示蒽的反应位置是一个二烯烃的末端, 适合 Diels-Alder 反应。
 (b) 蒽与马来酸酐的 Diels-Alder 反应是一个普通的有机实验室反应。预测该 Diels-Alder 反应的产物。

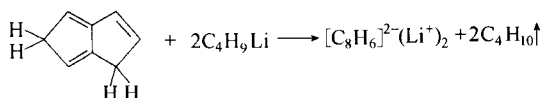


16-40 联苯的结构式如右侧所示:

- (a) 联苯是否是稠环芳烃?
 (b) 在联苯的两个芳环中有多少个 π 电子? 与萘相比如何?
 (c) 联苯的氢化热大约是 100kcal/mol (418kJ/mol), 计算联苯的共振能。
 (d) 比较联苯和萘的两个苯环的共振能, 解释它们共振能的差异。

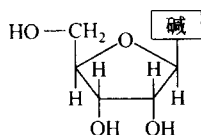


16-41 下面的烃与 2mol 的丁基锂反应生成一个分子式为 $[\text{C}_8\text{H}_6]^{2-}(\text{Li}^+)_2 + 2\text{C}_4\text{H}_{10}\uparrow$ 的二价离子。提出这个离子的结构, 解释为什么它这么容易生成。



16-42 如何将 1,3,5-环庚四烯转变成一个芳香化合物?

16-43 组成核糖核酸的核苷由 D-核糖和四个杂环碱组成, 核苷的一般结构式是:



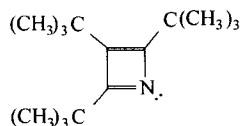
四个杂环碱是胞嘧啶、尿嘧啶、鸟嘌呤和腺嘌呤, 由于胞嘧啶和尿嘧啶的结构像嘧啶, 所以被称为嘧啶碱。由于鸟嘌呤和腺嘌呤的结构像嘌呤, 所以被称为嘌呤碱。



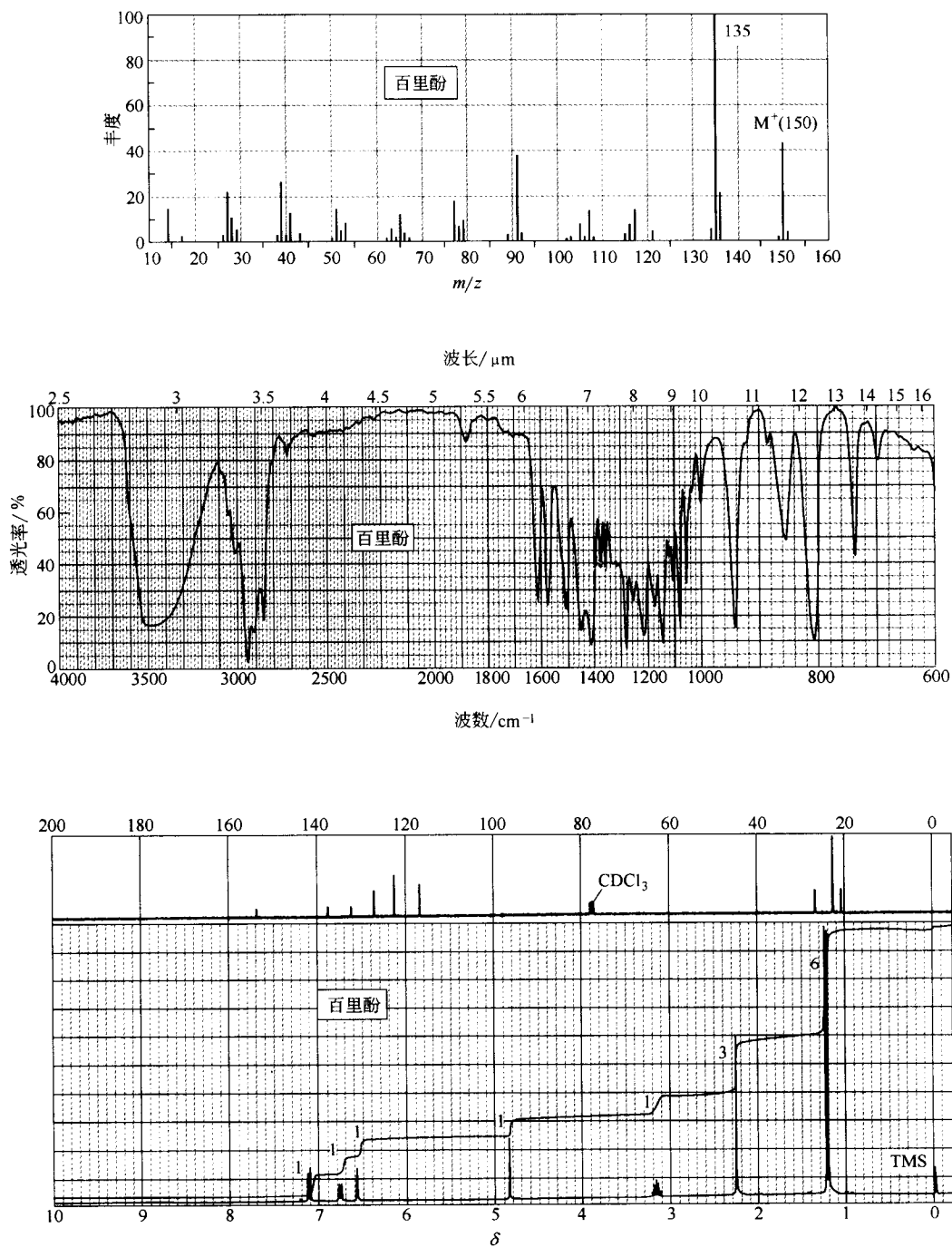
- (a) 判断这些碱的环哪些具有芳香性。
 (b) 预测哪些氮原子是碱性的。
 (c) 这些碱容易形成具有芳香性的互变异构体吗? (考虑从氮原子上移走一个质子到羰基上, 形成一个酚的衍生物)。

16-44 考察右侧的化合物, 该化合物已经被合成和表征出来:

- (a) 假设这个分子是完全共轭的, 判断它是芳香性的、反芳香性的还是非芳香性的?
 (b) 为什么这个分子用三个 *t*-丁基取代? 为什么不制备未取代的化合物, 并研究这个未取代的化合物。
 (c) 你认为氮原子是碱性的吗? 解释。

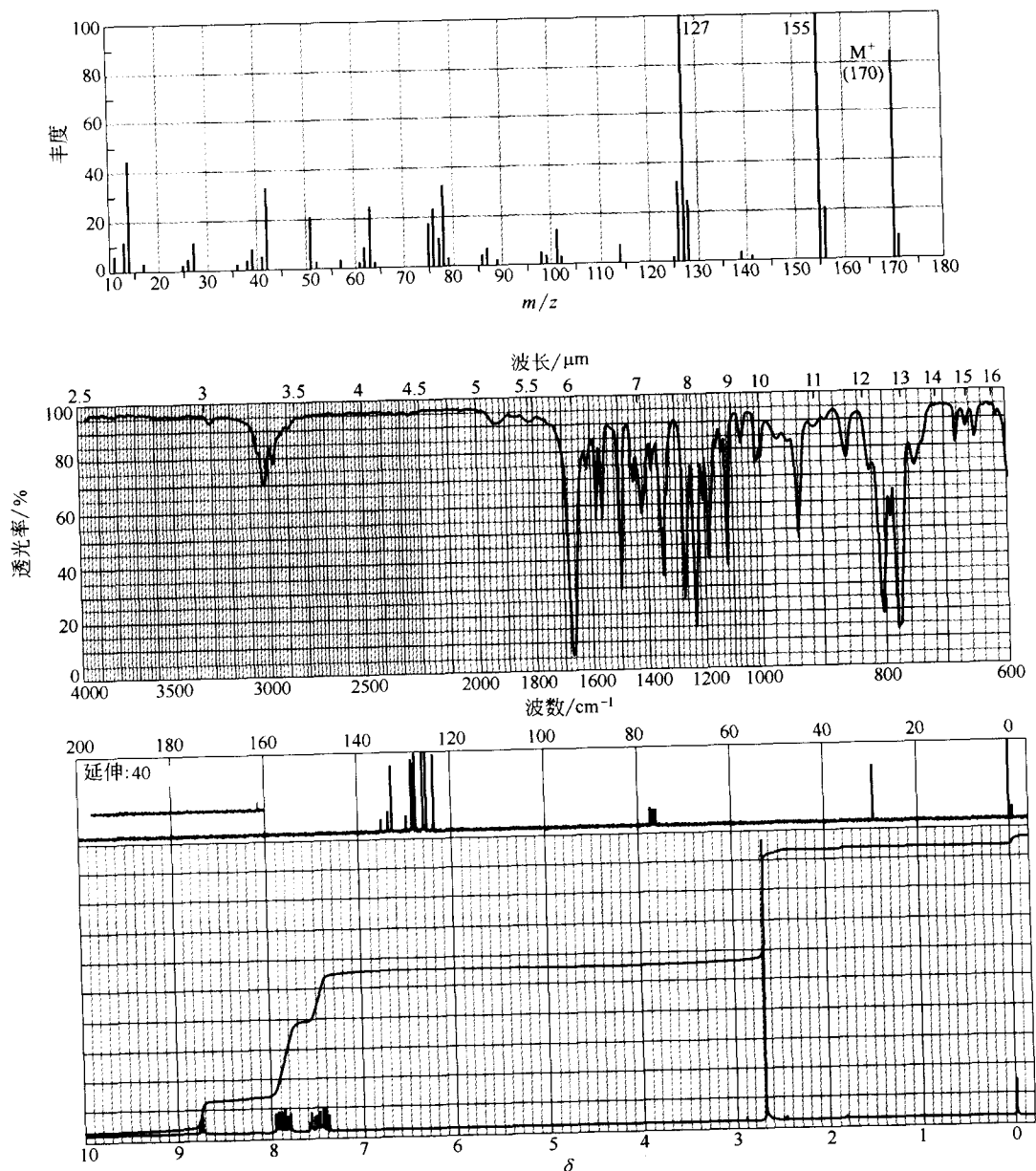


- (d) 在室温, 质子 NMR 谱只显示有两个比例为 $1:2$ 的两个单峰。较小的信号在任何温度下均不改变, 当温度低于 -110°C 时, 较大的信号变宽, 并裂分成两个单峰, 分别位于原峰的两边。在温度为 -110°C 时, 谱图由三个单峰组成, 峰面积比为 $1:1:1$ 。解释这些谱图数据所表示分子中的键。如何使你从 NMR 数据得出的结论与在 (a) 中的预测一致?

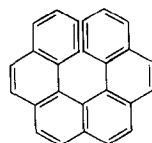


- 16-45 一个学生在储藏室的架子上发现一瓶标有“麝香草酚”的旧瓶子。当注意到具有芳香味道后，她做了质谱、IR 和 NMR 谱。当用 D_2O 与样品一起振荡发现在 δ 4.8 处的 NMR 峰消失了，提出麝香草酚的结构，指出你所提出的结构如何与谱图相一致，提出能够解释在 m/z 135 处的 MS 峰的碎片，解释为什么所产生的离子是相对稳定的。

*16-46 一未知化合物的 MS, IR 和 NMR 谱图如下, 写出其结构, 指认图谱与结构的对应关系, 并指出质谱中 m/z 127 和 155 对应的结构碎片。



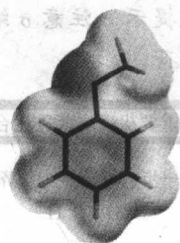
*16-47 Hexahelicene (如图) 是一个具有弱光活性的物质, 因为其所有的碳原子均为 sp^2 杂化, 预计为平面结构, 然而, 合成得到的该化合物可分离出对映体, 其旋光度非常大, 可达 $[\alpha]_{\text{D}} = 3700^\circ$ 。解释为何该化合物是旋光性的, 并预测其旋光度非常大的原因。



hexahelicene

第 17 章

芳香族化合物的反应

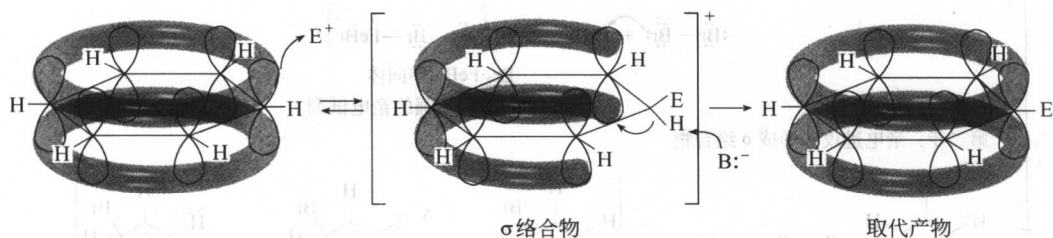


苯甲醚的静电势图

掌握了这种使化合物成为芳香化合物的性质之后，我们现在来讨论芳香族化合物的反应。这一章的大部分内容集中在芳香族化合物反应的最重要的机理——芳香族亲电取代反应上面。苯及其衍生物的许多反应都可以用变化比较小的芳香族亲电取代来解释。我们将学习一些这样的反应并讨论环上的取代基如何影响到芳香族亲电取代反应的活性以及从产物可以看得出来的立体化学问题。我们也将学习芳香族化合物的其他反应，包括芳香族亲核取代反应、加成反应、侧链反应以及酚类的特殊反应。

17-1 芳香族亲电取代

与烯烃一样，苯在它的 σ 键骨架的上面和下面也有 π 电子云。虽然苯的 π 电子处在一个稳定的芳香体系中，它们也能进攻强的亲电试剂生成碳正离子。因这个亲电试剂是通过一个新的 σ 键加成到苯环上的，所以这个共振稳定化的碳正离子叫做 σ 络合物。



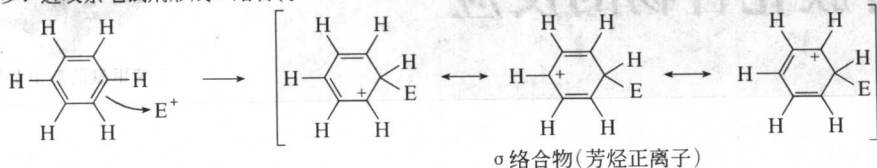
因环上 sp^3 杂化的碳原子破坏了原来的 p 轨道环，所以 σ 络合物（也叫做芳烃正离子）不再具有芳香性。这种芳香性的破坏，导致了第一步具有强吸热的性质。而 σ 络合物则通过第一步的逆反应（回到反应物）或者使四面体碳原子上的质子离去，生成取代的产物来恢复芳香性。

总的反应是：芳环上一个亲电试剂 (E^+) 取代了一个质子 (H^+) —— 芳香族亲电取代。这一类反应包括范围很广的亲电试剂所发生的取代反应。因它能使我们直接在芳环上引入官能团，所以芳香亲电取代反应是合成取代芳香族化合物最重要的方法。

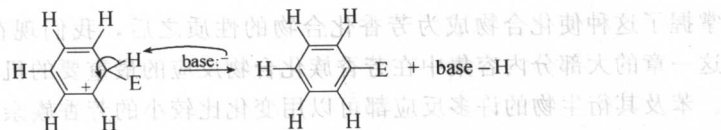
解题提示 注意 σ 络合物的三种共振形式在取代反应位置的邻、对位三个碳原子上都显示正电荷。

重要机理 芳香化合物的亲电取代反应

第一步：进攻亲电试剂形成 σ 络合物



第二步：失去质子生成取代产物

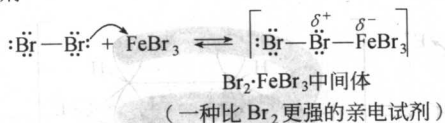


17-2 苯的卤化

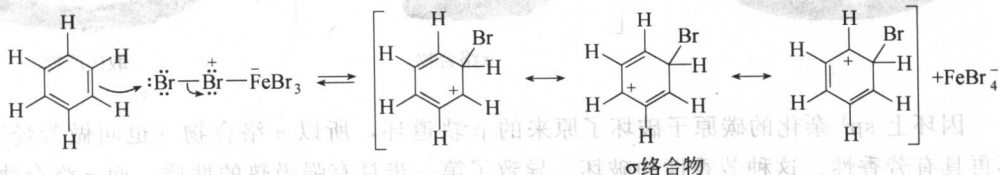
苯的溴化 溴化反应遵循芳香族亲电取代反应的一般机理。溴分子本身没有足够的亲电性来与苯反应，但强的路易斯酸如 FeBr_3 可以催化这一反应发生。溴分子提供一对电子给 FeBr_3 ，形成一种更强的亲电试剂，试剂中 $\text{Br}-\text{Br}$ 键变弱并且其中一个溴原子带部分正电荷。它被苯进攻后形成 σ 络合物。从 FeBr_4^- 中来的溴离子作为一种弱碱，它从 σ 络合物上脱掉质子，生成芳香族产物和 HBr ，并再生出催化剂。

机理 苯的溴化

第一步：形成更强的亲电试剂



第二步：亲电进攻并形成 σ 络合物



第三步：失去质子生成产物

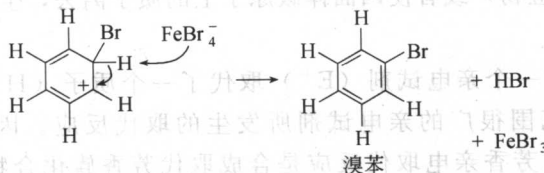


图 17-1 中 σ 络合物的形成是速度决定步骤，而且形成它的过渡态位居势能曲线上的最高点。因形成了一个非芳香性的碳正离子，这一个步骤强烈吸热。而第二个步骤则因恢复芳香性并且产生一个 HBr 分子，所以是放热的。整个反应放热 10.8kcal/mol (45kJ/mol)。

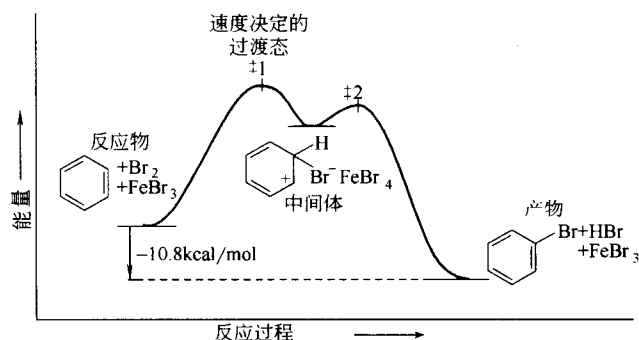
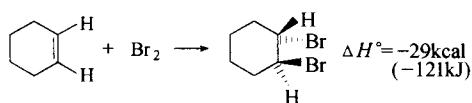
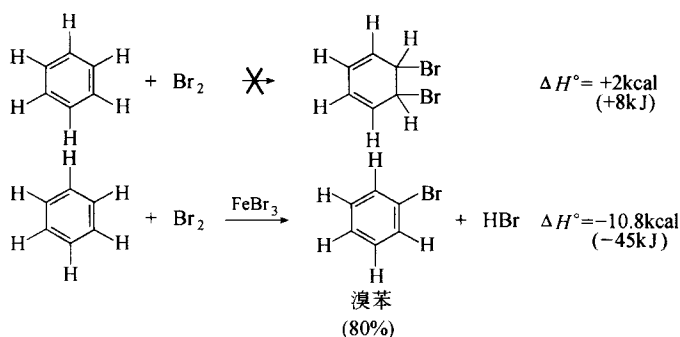


图 17-1 苯溴化的势能曲线显示第一步是吸热的并且是速度决定步骤，而第二步是强放热的

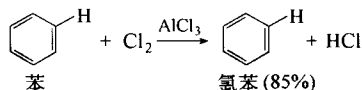
与烯烃比较 苯的反应活性不如烯烃，烯烃在室温即与溴迅速发生反应生成加成产物（第 8-10 节）。例如，环己烯发生反应生成反-1,2-二溴环己烷。该反应放热大约 29kcal/mol (121kJ/mol)。



类似的溴与苯的加成反应则是吸热的，是因为它需要破坏芳香结构的稳定性。这种加成在一般条件下还没有被发现过。溴取代一个氢原子则生成芳香族产物，取代反应是放热的，但它需要路易斯酸催化剂来将溴转变成一种更强的亲电试剂。



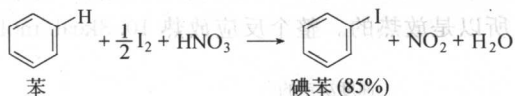
苯的氯化 苯的氯化与溴化非常像，只不过氯化铝 (AlCl_3) 是最常用的路易斯酸催化剂。



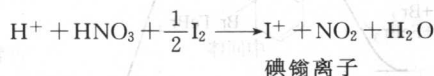
[思考题 17-1] 为苯和氯的氯化铝催化反应提出一个详细的机理。

苯的碘化 苯的碘化需要一个酸性的氧化剂，如硝酸。因硝酸在反应中被消耗掉了，所

以它更应该是一种试剂（一种氧化剂）而并非一种催化剂。

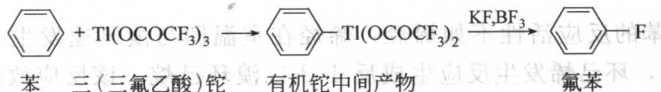


碘化反应可能涉及到一个以碘鎓离子 (I^+) 作为亲电试剂的芳香族亲电取代反应。碘鎓离子 (I^+) 是由硝酸氧化碘产生的。



【思考题 17-2】 为苯与碘鎓离子的反应提出一个机理。

【思考题 17-3】 苯可控制的氟化很困难，但是它可以通过两步铊化反应来完成。苯与三（三氟乙酸）铊 $[\text{Ti}(\text{OCOCF}_3)_3]$ 发生反应，生成一种有机铊中间产物，它进一步与氟化钾和三氟化硼反应生成芳基氟。为第一步苯的铊化提出一个机理。



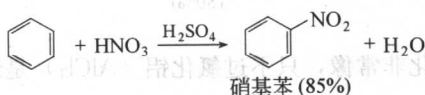
提示：乙酸汞电离生成一个可使烯烃汞化的亲电试剂（第 8-5 节）；三（三氟乙酸）铊类似地发生电离，生成一个可在芳环上发生取代的亲电试剂。

铊化反应具有应用价值，但是有机铊化合物有剧毒并且容易通过皮肤被吸收。

17-3 苯的硝化

芳香族硝基化合物是许多药物如抗菌氯霉素中的成分。机体能使芳香族硝基药物还原成相应的芳香族胺。

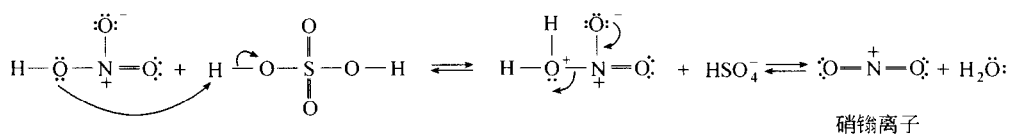
苯和热的浓硝酸发生反应可生成硝基苯。由于任何可氧化性物质与浓硝酸的热混合物都是可能会爆炸的，所以这种偷懒的反应是不合适的。一种更安全、更方便的操作是使用硝酸和硫酸的混酸。硫酸作为催化剂，它能使硝化反应更快，并能在较低的温度下进行。



反应机理如下面所示。硫酸与硝酸发生反应形成一种强的亲电试剂——硝鎓离子 ($^+\text{NO}_2$)。反应机理与其他的硫酸-催化脱水反应类似。硫酸使硝酸的羟基发生质子化，然后以水的形式离开，形成硝鎓离子。硝鎓离子与苯发生反应形成 σ 络合物，再从 σ 络合物上失去一个质子生成硝基苯。

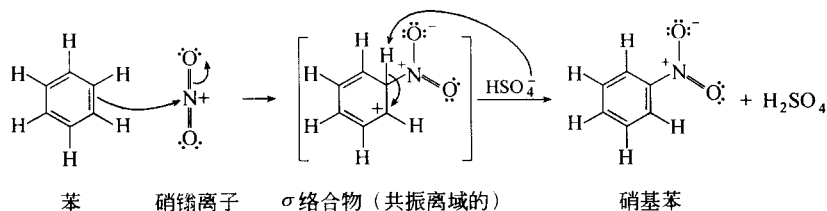
机理 苯的硝化

硝鎓离子的形成



第一步：亲电进攻

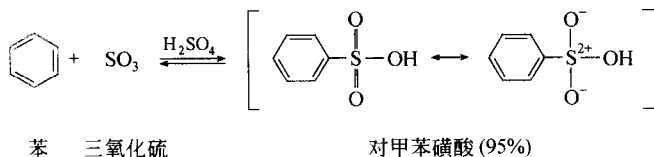
第二步：失去质子



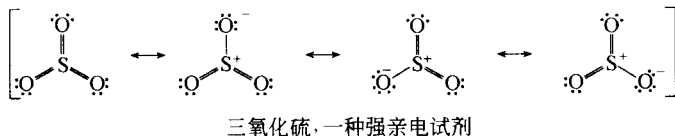
【思考题 17-4】 对二甲苯进行硝化反应比苯快很多。用 σ 络合物的共振形式来解释它反应速度更快的原因。

17-4 苯的磺化

我们已经应用过以对甲苯磺酸酯作为醇的活化衍生物，它有一个好的离去基团——对甲苯磺酰基（第 11-5 节）。对甲苯磺酸是芳基磺酸（通式 $\text{Ar}-\text{SO}_3\text{H}$ ）的一个例子，它们经常被用作能溶于非极性有机溶剂中的强酸催化剂。芳基磺酸容易通过苯的衍生物的磺化——一种以三氧化硫（ SO_3 ）作为亲电试剂的芳香族亲电取代反应来合成。



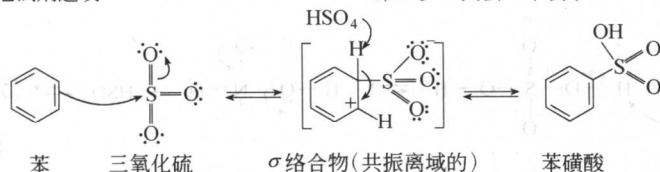
“发烟硫酸”是一种 7% SO_3 的 H_2SO_4 溶液的俗称。三氧化硫是硫酸的酸酐，意味着加水到 SO_3 中可生成 H_2SO_4 。虽然它不带电荷，但是三氧化硫是一种强亲电试剂，原因是它有三个拉电子的硫酰（ $\text{S}=\text{O}$ ）键，它们使得电子云密度远离了硫原子。苯进攻三氧化硫，形成了一个 σ 络合物。从四面体碳原子上失去一个质子，然后氧原子再被质子化得到苯磺酸。



机理 苯的磺化

第一步：亲电试剂进攻

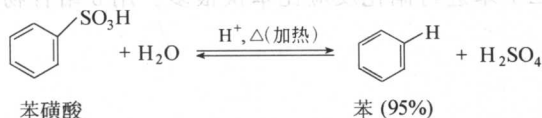
第二步：失去一个质子



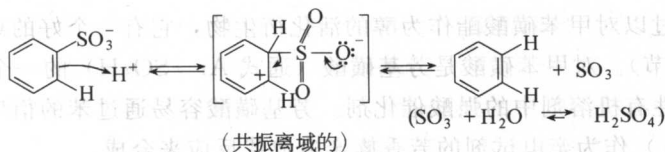
[思考题 17-5] 用共振式表示上面所示的偶极的 σ 络合物中正电荷离域在三个碳原子上并且负电荷离域在三个氧原子上。

大量的磺化芳香族化合物作为工业和生活的废物被排放到环境中。主要的生活废物来源是洗衣洗涤剂，其中含有烷基苯磺酸盐。

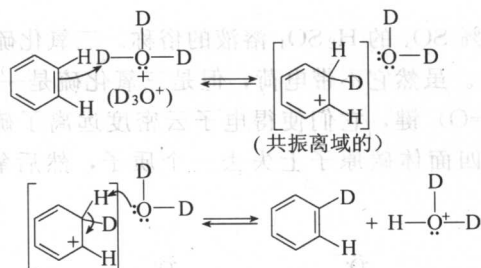
脱磺化 磺化反应是可逆的，磺酸基在稀的硫酸中加热可能会从芳环上脱掉。在实际应用中，水蒸气通常用作脱磺化的水和热两者的来源。



脱磺化按照磺化反应一样的机理，只不过方向相反。一个质子加成到环碳上形成一个 σ 络合物，然后失去三氧化硫得到没有取代的芳环。



芳环的质子化：氢-氘的交换 脱磺化反应中包括芳环的质子化形成一个 σ 络合物的步骤。同样地，如果一个质子进攻苯， σ 络合物也可以从四面体的碳上失去其中任何一个质子。我们可以通过产物中出现氘原子取代了氢的位置来证实氘离子 (D^+) 取代质子的反应已经发生。这个实验很容易进行，只要把 SO_3 加入到 D_2O (重水) 中，产生 D_2SO_4 ，苯与之反应即可生成氘代产物。



这一反应是可逆的，但是在平衡后，最终的产物将反映溶液中的 D/H 比。在一个氘大大过量的溶液中，将得到苯上所有六个氢全部被氘代的产物。这一反应可用来合成常用的 NMR 溶剂——苯- d_6 (C_6D_6)。

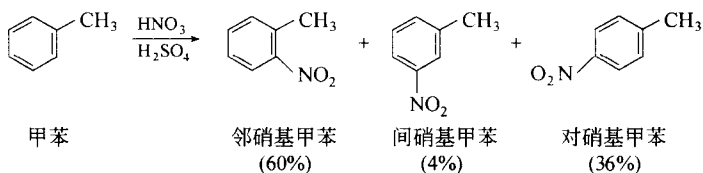


17-5 甲苯的硝化：烷基取代基的影响

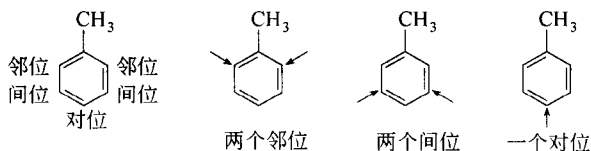
到目前为止，我们仅仅考察了苯为芳香族亲电取代反应的化合物。为了合成更复杂的芳香族化合物，我们需要考虑其他取代基可能会对进一步取代反应的影响。举例来说，甲苯（甲基苯）与硝酸和硫酸的混酸反应很像苯的反应，但是有一些有趣的不同。

1. 在相同的情况下，甲苯反应比苯快大约 25 倍。因此我们说，甲苯对芳香族亲电取代反应是活化的，而且甲基是一个活化基团。

2. 甲苯的硝化反应得到一个混合物，主要是邻位和对位取代的产物。由于有这种选择性，我们说甲苯的甲基是邻、对位定位基。

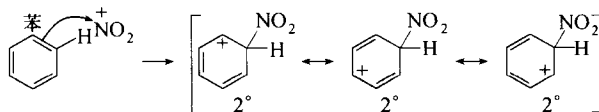


这些产物的比例显示取代反应的取向不是随意的。如果每个 C—H 位置是相同反应活性的，会得到等量的邻位和间位取代产物和一半的对位取代的产物：40% 邻位，40% 间位和 20% 对位。这是基于有两个邻位位置、两个间位位置，但只有一个对位位置可以发生取代反应进行统计预测的。

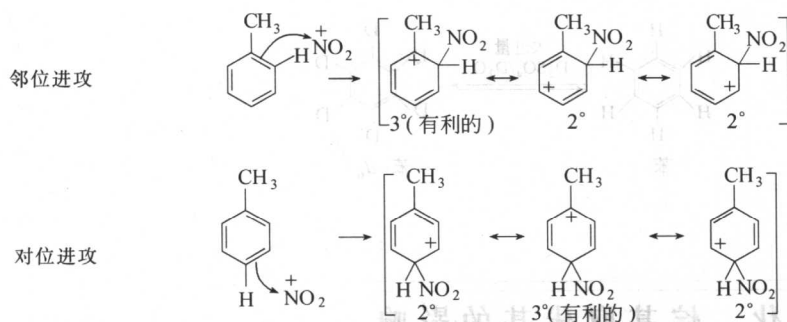


芳香族亲电取代反应的速率决定步骤（最高能量过渡态）是形成 σ 络合物的第一步。在这一步，亲电子试剂键合到芳环上，决定了取代的类型。我们可以通过考察中间体 σ 络合物的结构来解释邻、对位取代的定向以及反应速率的提高。在这一步吸热反应中，形成 σ 络合物的过渡态的结构与产物 σ 络合物相似（Hammond 假设，第 4-14 节）。我们已经证明，用 σ 络合物的稳定性可以表示生成它们的过渡态的相对能量。

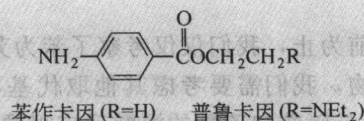
当苯与硝鎓离子发生反应的时候，生成的 σ 络合物中正电荷分布在三个仲（ 2° ）碳原子上。



在甲苯的邻或对位取代反应中，正电荷分布在两个仲碳原子和一个叔（ 3° ）碳原子上（它连接 CH_3 基团）。



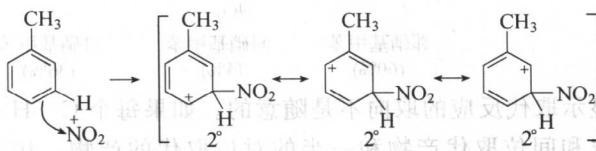
对硝基甲苯是苯作卡因和普鲁卡因合成的起点，两个化合物都用作局部麻醉剂（见第 19-19C3 节）。



因在甲苯邻位和对位发生进攻的 σ 络合物中有叔碳正离子的共振形式，所以它们比苯硝化反应的 σ 络合物稳定。因此，甲苯的邻位和对位的反应比苯快。

在甲苯间位发生取代反应的 σ 络合物中，正电荷分布在三个 2° 碳原子上，这一个中间体在能量上与苯取代的中间体是相似的。因此，甲苯的间位取代没有出现邻位和对位取代所见到的速度大幅提高的情况。

间位进攻



甲苯中甲基是给电子的，它稳定了中间体 σ 络合物以及形成它的速度决定的过渡态。当它处在取代反应的邻位或对位位置时，这种稳定效应最大，而且正电荷可以离域到叔碳原子上。当取代反应在间位位置发生的时候，正电荷不能离域到叔碳原子上，甲基对 σ 络合物的稳定化作用就较小。图 17-2 中对苯以及甲苯分别在邻位、对位和间位的硝化反应的能量曲线进行了比较。

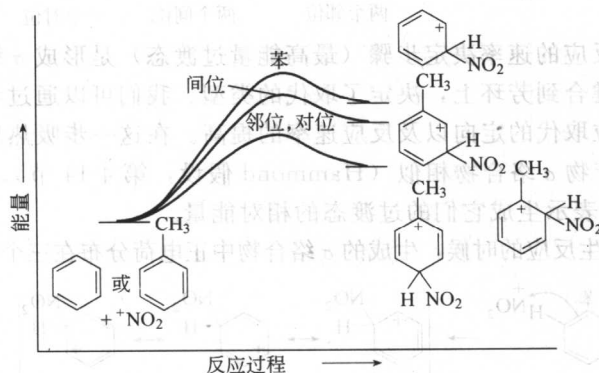


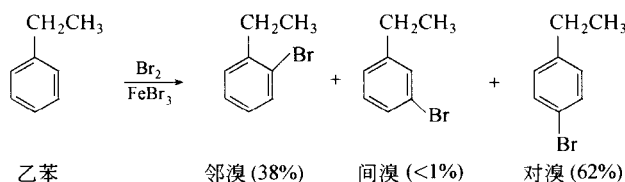
图 17-2 甲苯的甲基稳定了 σ 络合物以及形成它们的过渡态；当甲基处在取代反应位置的邻位或对位的时候，这种稳定化作用最大

17-6 活化的邻、对位定位基

17-6A 烷基

从甲苯中观察到的结果，对于发生芳香族亲电取代反应的任何烷基苯来说是很普通的。当取代反应发生在烷基的邻位或对位的时候，生成正电荷分散到叔碳原子上的中间体（和过渡态）。结果导致，烷基苯发生芳香族亲电取代比苯快，而且产物数量多的是邻、对取代的产物。因此烷基是一个活化取代基，而且它是邻、对位定位的。因烷基是通过它与苯环相连的 σ 键提供电子的，所以这种效应叫做诱导稳定化。

在下面所示的是溴化铁催化的乙苯与溴的反应。与甲苯一样，邻位和对位取代的异构体的生成速度相对于间位异构体来说有一大幅度的提高。



[思考题 17-6]

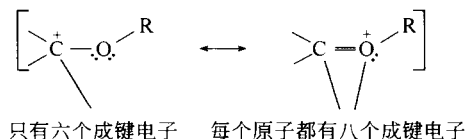
(a) 写出 FeBr_3 催化乙苯和溴的反应的详细机理，并说明为什么在邻位和对位发生取代反应的 σ 络合物（和形成它的过渡态）在能量上比在间位发生取代反应的低。

(b) 解释为什么间二甲苯进行硝化反应比对二甲苯快 100 倍。

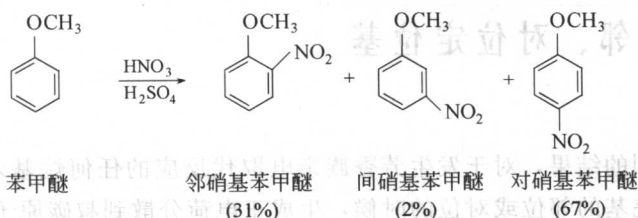
[思考题 17-7] 苯乙烯（乙烯基苯）发生芳香族亲电取代比苯快许多，而且产物被发现主要是邻、对取代的苯乙烯。用中间体的共振式解释这些结果。

17-6B 含孤对电子的取代基

甲氧基 苯甲醚（甲氧基苯）进行硝化反应比苯快大约 10000 倍，比甲苯快大约 400 倍。而氧是一个强的电负性基团，所以这一个结果似乎蹊跷，然而它提供电子可以稳定过渡态和 σ 络合物。回想一下前面的内容，氧原子上的孤对电子可以通过共振稳定相邻的碳正离子。

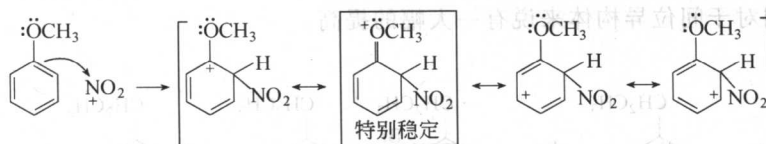


在第二种共振形式中，正电荷处在电负性大的氧原子上，但是有较多个共价键，而且在其中每个原子的价电子层上都有八个电子。因它是通过共振结构中的 π 键供给电子的，这一个类型的稳定化作用叫做共振稳定化，而且氧原子叫做共振给体或 π 给体。与烷基一样，苯甲醚的甲氧基选择性活化邻位和对位位置。

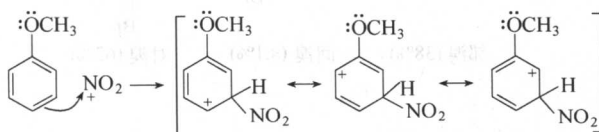


如果甲氧基是处在取代反应的位置的邻位或对位，而不是在间位，共振形式显示它能有效地稳定 σ 络合物。共振稳定化是由在 $-\text{OCH}_3$ 取代基和芳环之间的 π 键提供的。

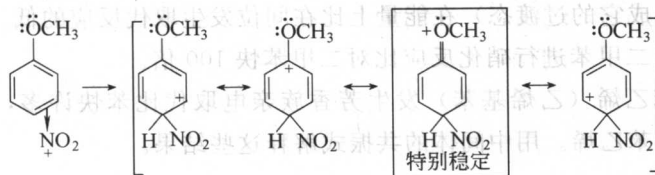
邻位进攻



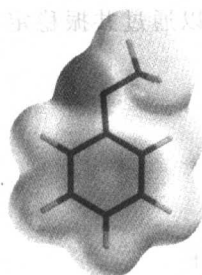
间位进攻



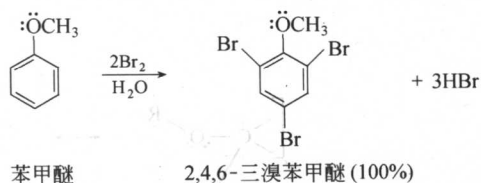
对位进攻



甲氧基的活化作用是如此强烈，以至苯甲醚可以在没有催化剂的水中迅速溴化。在溴过量条件下，反应则生成三溴化物。



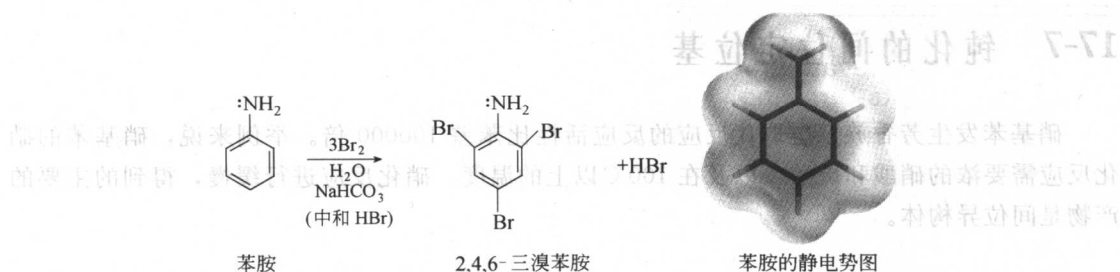
苯甲醚的静电势图



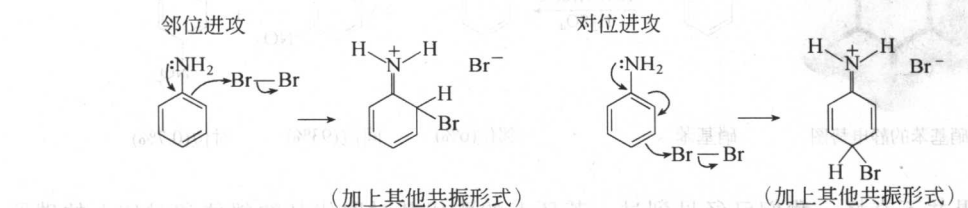
[思考题 17-8] 为乙氧基苯生成邻溴乙氧基苯和对溴乙氧基苯的溴化反应提出一个详细的机理。

氨基 与烷氧基一样，有孤对电子的氮原子也是强活化基团。举例来说，苯胺在溴水中

发生一快速的溴化反应（无催化剂）生成三溴化物。加入碳酸氢钠是为了中和生成的 HBr 并避免氨基（ $-\text{NH}_2$ ）的质子化（见思考题 17-11）。



如果进攻发生在氮原子位置的邻或对位，氮上的孤对电子可以给 σ 络合物提供共振稳定化作用。

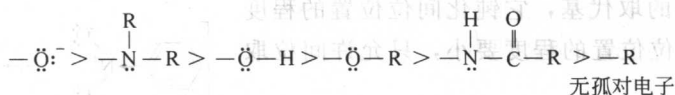


[思考题 17-9] 写出苯胺分别在邻位、间位和对位位置发生溴化反应的 σ 络合物的所有的共振式。

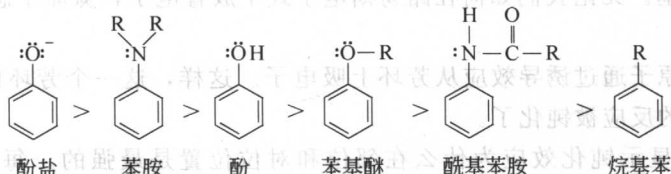
因此，任何与芳环成键的原子上有孤对电子的取代基都能给 σ 络合物提供共振稳定化作用。在下面将要给出一些例子，这些取代基是按对芳环的活化作用降次序排列的。所有的这些取代基都是强活化的，而且它们全都是邻位、对位定位的。

小结 活化的邻、对定位基

基团



化合物



[思考题 17-10] 当溴被加到一个含有苯基异丙醚，另一个含有环己烯的两个烧杯中时，两个烧杯中溴的颜色都会消失。你在这个实验中从芳醚中鉴别出烯烃，在进行这个