

目 录

第一部分 基本原理

第一章	结构和性质	1
第二章	甲烷 活化能 过渡态	35
第三章	烷烃 游离基取代反应	62
第四章	立体化学	99
第五章	脂环化合物 环烷烃	134
第六章	卤代烷 脂肪族亲核取代反应	158
第七章	烯烃 I. 结构与制法 消除反应	219
第八章	烯烃 II. 碳-碳双键的反应 亲电加成和游离基加成	270
第九章	共轭和共振 二烯烃	329
第十章	醇 I. 制法和物理性质	382
第十一章	醇 II. 反应	408
第十二章	醚和环氧化物 醚	450
第十三章	炔烃	470
第十四章	芳香性。苯	485
第十五章	芳香族亲电取代反应	502
第十六章	芳香-脂肪族化合物 芳烃及其衍生物	529
第十七章	波谱学和结构	573
第十八章	醛和酮 亲核加成反应	624

目 录

第十九章 羧酸.....	661
第二十章 羧酸的官能团衍生物 酰基上的亲核取代反应.....	693
第二十一章 负碳离子 I. 醇醛缩合和 Claisen 缩合.....	733
第二十二章 胺 I. 制法和物理性质.....	756
第二十三章 胺 II. 反应	777
第二十四章 酚.....	816
第二十五章 芳香族卤代物 芳香族亲核取代反应.....	846
第二十六章 负碳离子 II. 丙二酸酯合成法和乙酰乙酸酯合成法	870

第二部分 生 物 分 子

第二十七章 脂肪.....	886
第二十八章 碳水化合物 I. 单糖类.....	899
第二十九章 碳水化合物 II. 双糖和多糖	938
第三十章 氨基酸和蛋白质.....	957
第三十一章 生物化学过程 分子生物学.....	984

第三部分 专 题

第三十二章 α, β -不饱和羰基化合物 共轭加成.....	1002
第三十三章 分子轨道. 轨道对称性.....	1021
第三十四章 多核芳香族化合物.....	1058
第三十五章 杂环化合物.....	1090
问题答案.....	1113

第一部分 基本原理

第一章 结构和性质

1.1 有机化学

有机化学是**碳化合物**的化学。

“有机”这个容易引人误解的名称是从前根据来源把化合物划分为无机和有机两类的那个时代的遗物。无机物是从矿物中得到的化合物；有机物是从动植物中，亦即是从生物体所产生的物质中得到的化合物。事实上，直至 1850 年左右，许多化学家还认为有机化合物必须来源于生物体，而决不能由无机物合成。

这些来源于生物体的化合物都有一个共同点：即都含有碳元素。就是在知道这些化合物并不一定要从生物体取得而能从实验室制取以后，为了方便，仍用有机这个名称来表示这类化合物及其类似物。无机物与有机物之间的划分就这样一直保留到现在。

今天，虽然许多碳化合物仍旧是从动植物中取得最为方便，但大多数是人工合成的。有时可由无机物如碳酸盐或氰化物来合成，但经常是从其它有机化合物来合成的。有机物有两个大原料库：即石油和煤。（从旧的概念来说，这两者都是“有机”的，是植物和动物腐败的产物。）从石油和煤可以得到简单的有机化合物。这些简单化合物又是用作制造更大更复杂的化合物的原料。

大家知道石油和煤是化石燃料，且要经过千万年的埋藏，而且是无法补充的。由于我们对动力日益增长的需要，它们——尤其是石油——正以惊人的速度被消耗着。现今，人们用不到百分之十的石油用来制造化学品，而绝大部分石油却只是为了提供能量而被烧掉。幸运的是，作为动力还有其它的来源——太阳能、地热、核能，但是我们到哪里去寻找有机原料的另一来源呢？当然，最终我们将不得不找到化石燃料的最初来源——生物，可是此处指的是直接利用，而不是经过千万年的间隔之后。生物是可以得到补充的，而且如果使用得当，它们在这个地球上生命持续的时间将与人类同样长久。同时，有人已提出建议，石油很珍贵，不容轻易烧掉。

是什么使碳的化合物与众不同，以致一定要把它们和周期表中所有其它一百多种元素的化合物区分开呢？至少，部分的回答似乎是：碳化合物的数量非常多，而且它们的分子可以很大和很复杂。

含碳化合物的数目比不含碳化合物的数目多许多倍。这些有机化合物已被分成好多类，而在无机化合物中一般是没有这种相应的分类的。

含有几千个原子的有机分子是已知的，而且即使在一些较小的分子中，原子的排列也可以是非常复杂的。有机化学的重要问题之一就是探明原子在分子中是如何排列的，也

就是确定化合物的结构。

有许多方法可以把这些复杂的分子分解开来,或将它们的原子重行排列,形成新的分子;也有许多方法可以将原子加到这些分子中去,或用新的原子取代原来的原子。有机化学的大部分工作就是要探明这些反应的内容、它们是如何发生的以及怎样利用它们来合成我们所需要的化合物。

是什么使碳与众不同,以致能形成这样多的化合物呢? 1854年 August Kekulé 在伦敦乘坐公共马车时得到了该问题的回答。

“一个晴朗的夏夜,我正乘坐末班公共马车回去,和往常一样,我坐在‘外座’。车子经过伦敦寂静的街道,它在其他时候是充满着生气的。我沉浸在梦幻之中,看! 原子在我眼前跳跃……。我不断地看到两个较小的原子如何联结起来形成一对,一个较大的如何拥抱着两个较小的;另一些较大的紧拉着三个或四个较小的;同时它们全都在一个令人晕眩的舞蹈中回旋着。我看到这些大的原子如何形成一条链……。我当晚就花了一些时间记下了至少是这些梦景的梗概。”——August Kekulé, 1890年。

碳原子能够自己相互连结起来,其连结的规模是任何其它元素的原子所不能达到的。碳原子可以形成长达几千个原子的链,或形成各种大小的环;这些链和环可以带有支链和交联。在这些链和环的碳原子上接有其他的原子,主要是氢,但也可以是氟、氯、溴、碘、氧、氮、硫、磷和许多其它的原子。(观察一下,例如,29.11节的纤维素、35.1节的叶绿素和30.8节的催产素。)

每一种不同的原子排列就相当于一个不同的化合物,而每一个化合物有它自己特征的化学和物理性质。因此,毫不奇怪,今天已知的碳化合物的数目已超过百万了,并且每年还有几千种新的化合物制备出来。研究它们的化学成为一个专门的领域,这就并不奇怪了。

有机化学对工业极其重要:它是染料和药物、纸张和油墨、涂料和塑料、汽油和橡胶轮胎的化学;也是我们吃的食品和穿的衣服的化学。

有机化学是生物学和医学的基础。除了水以外,生物主要是由有机化合物组成的;“分子生物学”的分子是有机分子。生物学,从分子水平上来说,就是有机化学。

1.2 结构理论

“现在,有机化学几乎使我狂热。对我来说,它看来像是一个原始的热带森林,充满着最诱人的东西;也像是一个可怕的无穷尽的丛林,看来似乎无路可出,因而使人不敢入内。”——Friedrich Wöhler, 1835年。

我们如何开始研究这样一个极其复杂的课题呢? 有机化学今天是否还像 Wöhler 在一个半世纪以前所看到的那样呢? 这丛林仍旧在那里——大多还没有被开发——里面诱人的东西比 Wöhler 曾经梦见的还多。但是,只要我们不走得太远和太快,我们不必担心迷路,因为我们有一张指引图: **结构理论**。

结构理论是把千百万个化合物的无数事实集中起来并使之系统化的根据。它是这些事实得以很好地解释和理解的基础。

结构理论是关于原子如何结合在一起形成分子的概念的构架。它和原子相互连结的次序以及将原子结合起来的电子有关系,它也和这些原子所形成的分子的形状和大小,以

及电子在它们上面分布的方式有关系。

一个分子通常用一幅图或一个模型来表示——有时也用几幅图或几个模型来表示。原子核用字母或木球表示，联结它们的电子用线、点或用木棒表示。这种粗略的图或模型对我们来说，只有在理解了它们所代表的意义后才是有用的。这些图和模型，依据结构理论来解释，可以告诉我们它所代表的化合物分子的大量情况：怎样去制备它，预料它有怎样的物理性质——熔点、沸点、比重、能溶解该化合物的溶剂的种类，甚至它是否具有颜色；预料会有什么样的化学性质——哪类试剂能与之反应，将生成哪类产物，反应进行得快或慢。我们仅仅根据化合物的结构式和对这个结构式所代表的意义的理解，就可以知道我们以前从来没有遇到过的化合物的所有这些性质。

1.3 1926 年前的化学键

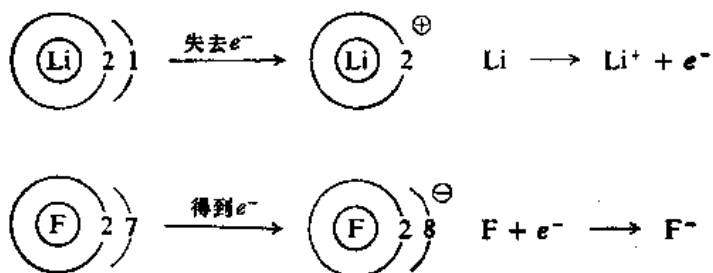
对分子结构的任何考虑都必须从化学键的讨论开始，化学键是分子中将原子结合在一起的力量。

我们首先用 1926 年前已经发展起来的理论，然后再用近代理论来讨论化学键。1926 年引进的量子力学使分子如何形成的概念起了一个惊人的变化。但是为了方便起见，常常仍旧沿用比较陈旧和简单的语言及图象表示法，虽然这些文字和图象已赋予近代的解释。

在 1916 年，提出了两种化学键：Walther Kossel (德国) 的离子键和 G. N. Lewis (加利福尼亚大学) 的共价键。Kossel 和 Lewis 的想法都基于如下的原子概念。

在一个带正电荷的原子核的周围，围绕着排列在各个同心壳层亦即不同能级上的电子。每一壳层中能容纳的电子数目有一个最大值：第一层两个，第二层八个，第三层八或十八个等等。当外层填满时就像惰性气体那样，原子最稳定。离子键和共价键都是由于原子要达到这个稳定电子构型而形成的。

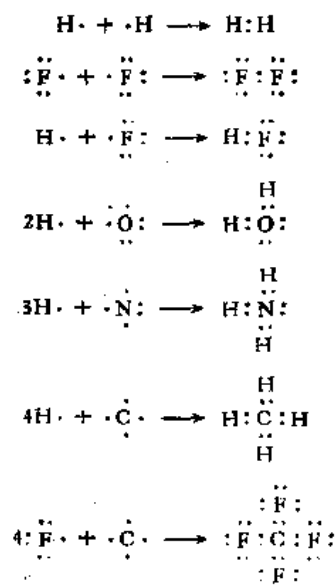
离子键是由电子转移而形成的，例如氟化锂的生成。一个锂原子在它的内层有两个电子，在它的外层或价电子层有一个电子；失去一个电子将使锂具有一个两电子的饱和和外



层。一个氟原子在它的内层有两个电子，在价电子层有七个电子；取得一个电子将使氟具有一个八电子的饱和外层。氟化锂是由锂转移一个电子给氟而生成的；于是锂就带有一个正电荷，氟带有一个负电荷。带相反电荷的离子间的静电吸引力称为离子键。由周期表最左面的金属元素(电正性元素)和最右面的非金属元素(电负性元素)结合所形成的盐中的键便是这种典型的离子键。

共价键是由电子的共享而形成的，例如氢分子的生成。每个氢原子有一个电子，通过

共享一对电子,两个氢都能完成它们两电子的电子层。两个氟原子,每个氟原子的价电子层各有七个电子,通过共享一对电子就可完成它们的八隅体结构。我们能够按同样方式设想 HF, H₂O, NH₃, CH₄ 和 CF₄ 的形成。这里的键合力同样也是静电吸引力,此处是指每个电子和两个核之间的吸引力。



共价键是碳化合物中典型的键,它是研究有机化学时最重要的键。

问题 1.1 下列化合物中你预料哪些是离子型的,哪些是非离子型的? 只用价电子层的电子来表示,写出每个化合物的简单电子结构。

- (a) KBr (c) NF₃ (e) CaSO₄ (g) PH₃
(b) H₂S (d) CHCl₃ (f) NH₄Cl (h) CH₃OH

问题 1.2 试写出下列各个化合物的可能的简单电子结构,假定它们是完全共价的。假定每个原子(当然,氢除外)有一个完整的八隅体,并且两个原子可以共享一对以上的电子。

- (a) H₂O₂ (c) HONO₂ (e) HCN (g) H₂CO₃
(b) N₂ (d) NO₂⁻ (f) CO₂ (h) C₂H₂

1.4 量子力学

1926 年出现了称为量子力学的理论, Erwin Schrödinger (苏黎世大学) 把它发展成为对化学工作者非常有用的形式。他作出了根据能量来描述一个电子运动的数学表示式。这些数学表示式称为波动方程式, 因为它基于电子不仅呈现粒子性而且也有波动性的概念上的。

一个波动方程式有一系列的解, 称之为波函数, 每个波函数对应于电子的不同的能级。除了最简单的体系以外, 进行数学处理是如此费时, 以致在目前——超高速计算机将在某天改变这种情况——只能得到它的近似解。虽然这样, 量子力学所给出的结果与事实非常符合, 因此, 今天它被认为是了解原子和分子结构的最有成效的近似方法。

“波动力学已经给我们指明什么在进行着, 并在可能是最深的水平上……。它吸取了实验化学

家的概念——一种想像的直觉，那是由生活在实验室的人们对他们所发现的事实悉心进行创造性的思索而产生的——它也告诉我们这些概念是怎样统一起来的；它还告诉我们，假如你需要的话，这些概念为什么都有同一的基本原理，以及这一隐藏着的联系是怎样揭示出来的。”——C. A. Coulson, 伦敦, 1951 年。

1.5 原子轨道

一个波动方程式不能确切地告诉我们在某一瞬间电子在哪里，或它运动得多快，就是说我们无法绘出围绕核的精确的轨道。它只能告诉我们在某一指定的地点找到电子的几率。

一个电子在空间最可能出现的区域称为一个**轨道**。轨道有不同的类型，它们有不同的大小和不同的形状，而且它们以特定的方式围绕在核的周围。一个电子所占据的轨道的类型取决于电子的能量。我们特别感兴趣的是这些轨道的形状和它们彼此间的排列，因为这些决定着——或更确切地说，这些可以方便地认为是决定着——分子中原子的空间排列，甚至可以决定它的化学行为。

可以方便地把一个电子表示为轮廓不清的一团云。我们可以把这个云想像成快速运动电子的一张模糊不清的照片。云的形状就是轨道的形状。这团云是不均匀的，在那最浓密的区域就是找到电子的几率最大的地方，也就是说在那些区域里的平均负电荷，亦即电子密度最大。

让我们来看看几种原子轨道是呈什么形状的。处于最低能级的轨道称为 $1s$ 轨道。它是一个以原子核为中心的球体，如图 1.1 所示。一个轨道没有明确的界限，因为在远离原子的地方或甚至在其它原子上发现电子的几率还是存在的，虽然这种几率很小，可是在离核一定距离以外，这种几率迅速降低，因此电荷的分布可以很好地用图 1.1(a) 的电子云来表示。为了简便起见，我们甚至可以像图 1.1(b) 那样来表示一个轨道，实线所围住的区域是电子最经常出现(譬如说 95% 的时间)的地方。

下一个较高的能级是 $2s$ 轨道。这也是一个以原子核为中心的球体。它当然比 $1s$ 轨道大：具有较高的能量(较低的稳定性)，这是因为电子和核之间的平均距离较大，结果静电吸引力就降低了。(可以理解为将一个电子从带相反电荷的核那里移开就必须做功，也就是说，在体系中加进了能量。)

其次，有三个能量相等的轨道，称为 $2p$ 轨道，如图 1.2 所示。每个 $2p$ 轨道都呈哑铃

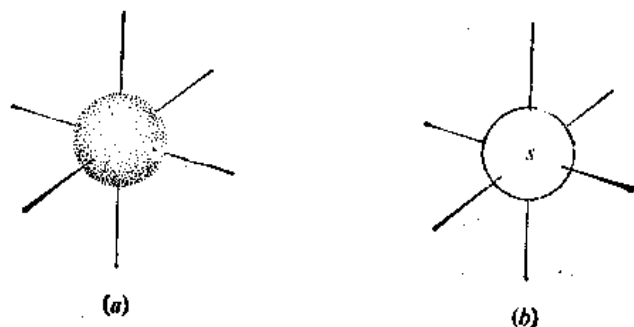


图 1.1 原子轨道： s 轨道，核在中央。

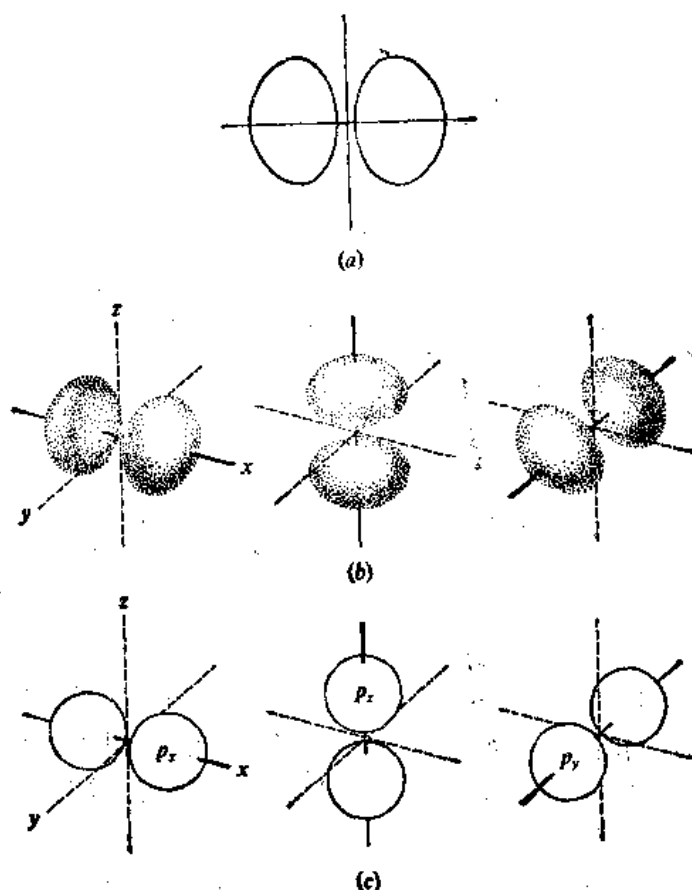


图 1.2 原子轨道: p 轨道, 轴互相垂直, (a) 表示一个轨道的两瓣的截面, (b) 形状大致像一对变形的椭球体, (c) 用一对不相接触的球来表示。

状, 它由两瓣组成, 原子核处在它们中间, 每个 $2p$ 轨道的轴垂直于其它两个 $2p$ 轨道的轴。它们用 $2p_x$, $2p_y$ 和 $2p_z$ 的名称来区别, 这里的 x , y 和 z 是指相应的轴。

1.6 电子构型. Pauli 不相容原理

有许多“规则”来规定一个原子内电子的可能的分布方式, 也就是说, 规定了一个原子

表 1.1 电子构型

	$1s$		$2s$	$2p$		
H	⊙					
He	⊙⊙					
Li	⊙⊙		⊙	⊙	⊙	⊙
Be	⊙⊙		⊙⊙	⊙	⊙	⊙
B	⊙⊙		⊙⊙	⊙	⊙	⊙
C	⊙⊙		⊙⊙	⊙	⊙	⊙
N	⊙⊙		⊙⊙	⊙	⊙	⊙
O	⊙⊙		⊙⊙	⊙	⊙	⊙
F	⊙⊙		⊙⊙	⊙	⊙	⊙
Ne	⊙⊙		⊙⊙	⊙	⊙	⊙

的电子构型。

在这些规则中最基本的是 **Pauli 不相容原理**：任何一个原子轨道只能被两个电子所占据，而这两个电子必须 **自旋相反**。这些自旋相反的电子称为配对的电子。自旋相同的电子倾向于尽可能地彼此远离。这种倾向在决定分子形状和性质的诸因素中是最主要的。

由 Wolfgang Pauli, Jr. (德国汉堡的理论物理研究所) 于 1925 年发展起来的不相容原理，被称为是化学的奠基石。

周期表中前十个元素的电子构型如表 1.1 所示。从表中可以看到，一个轨道只有在能量比它低的轨道被填满以后，才能被占据(如 $2s$ 在 $1s$ 以后， $2p$ 在 $2s$ 以后)。同时也可以看到，一个轨道在其它同能级轨道(如 $2p$ 轨道)尚未各被一个电子所占据之前，是不会被一对电子所占据的。 $1s$ 电子组成含有两个电子的第一层， $2s$ 和 $2p$ 电子组成含有八个电子的第二层。第十个以后的元素有第三层，其中含有 $3s$ 轨道、 $3p$ 轨道等等。

问题 1.3 (a) 写出周期表中第十个以后的八个元素(从钠到氩)的电子构型。(b) 电子构型与周期表的族之间有什么关系？(c) 电子构型与元素的化学性质之间有什么关系？

1.7 分子轨道

分子中的电子，像在孤立的原子中一样，也占据着轨道，而且遵循几乎同样的“规则”。这些分子轨道可以认为是聚集在许多核的周围，也许笼罩着整个分子；核与电子则按照能形成最稳定的分子的状态进行分布。

要使非常复杂的数学运算变成简单可行，通常采用两种简化的假定：(a) 每对电子基本上定域在仅仅两个核的附近，(b) 这些定域分子轨道的形状和它们彼此间的排列，与其组成原子的原子轨道的形状和排列，具有简单的相互关系。

定域分子轨道——或可称为键轨道——的想法显然很不错，因为这个数学近似方法对大多数分子(虽然不是全部)是成功的。而且这个想法很接近于化学家关于键的经典概念，即键是作用于两原子间的力，它与分子的其余部分没有多大关系；一百年来，这个概念应用得非常成功，这很难说是偶然的。值得注意的是，对那些经典结构式不能适用的例外的分子，也正是定域分子轨道所不能适用的。(即使在这些情况下，正如我们以后要看到的，也还可以通过经典结构式的简单修改来解决，而这种修改与数学近似方法很类似。)

第二个假定，关于原子轨道和分子轨道之间关系的假定，是非常合理的，这将在下一节讨论。它已被证明是如此有用，以致在必要时，可以设想出某些类型的原子轨道，而又恰恰不违反这个假定。

1.8 共价键

现在让我们来考虑分子的形成。为了方便起见，可以把分子的形成看作是由各别原子集拢而成的，虽然大多数分子事实上并不是如此形成的。我们可用木头的或塑料的球做成分子的实体模型，这些球代表各种原子；我们根据球上的小洞或搭扣的位置把它们连接起来。同样，我们也可以用想像的原子来做想像的分子模型；从原子轨道的位置——其

中有些是想象出来的——可以知道它们是如何连接起来的。

为了形成一个共价键,两个原子必须处于一定位置,以便使一个原子的轨道与另一个原子的轨道互相交叠,而且每个轨道必须只有一个电子。当这些条件满足时,两个原子轨道就合并而形成由两个电子同时占据的一个键轨道。这两个占据同一键轨道的电子必须自旋相反,也就是说,必须是配对的。每个电子都有整个键轨道供其使用,因此,可以认为它是“属于”两个原子核的。

电子和核的这种排列的能量比在单独原子中的排列要低,也就是说,更为稳定。因此,键形成时要放出能量。形成一个键所放出的(或破坏一个键所加进的)能量(每摩尔)称为键的离解能。对某一对原子来说,原子轨道交叠愈大,键愈强。

共价键的强度是什么原因造成的呢?这是由于静电吸力的增强所造成的。在单独的原子中,每个电子只被一个带正电的核所吸引——或吸引一个带正电的核;而在分子中,每个电子被两个带正电的核所吸引。

“交叠”的概念使我们的头脑中有了联系原子轨道和键轨道之间的桥梁。原子轨道的交叠意味着键轨道占据了大体上等于原来两个原子轨道所占有的空间区域。因而,一个原子所提供的电子,对“它的”核来说,能够在很大程度上留在形成分子前原来的有利的位置上,同时,它对第二个核来说,也能占据类似的有利位置。当然,对另一个电子来说,也是如此。

最大交叠原理由 Linus Pauling (加州工学院) 于 1931 年首先提出,对理解分子结构来说,它的重要性仅次于不相容原理。

现以两个氢原子形成氢分子, H_2 , 作为第一个例子。每个氢原子有一个电子,它占有 $1s$ 轨道。已知 $1s$ 轨道是一个以原子核为中心的球体。为了形成一个键,两个核必须靠得足够近,使原子轨道发生交叠(图 1.3)。

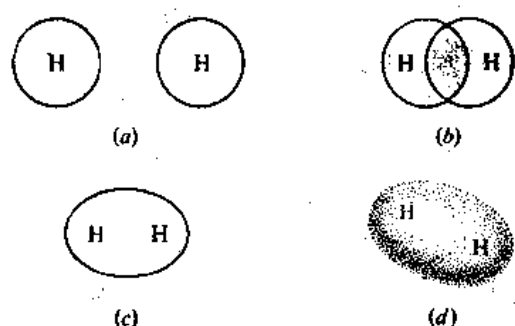


图 1.3 键的形成: H_2 分子。(a) 分开的 s 轨道。(b) s 轨道的交叠。(c) 和 (d) σ 键轨道。

就氢分子而言,当两个核之间的距离为 0.74 埃时,体系最稳定;该距离称为键长。达到这个距离时,交叠的稳定效应正好被带有相同电荷的核之间的排斥力所平衡,这样生成的氢分子,其能量比组成它的氢原子少 104 千卡/摩尔。我们说,氢-氢键的键长是 0.74 埃,强度为 104 千卡*。

这个键轨道具有大体上是由两个 s 轨道合并而成的形状。如图 1.3 所示,它是香肠形的,长轴在核的联结线上。它对长轴呈圆筒形对称,也就是说,香肠的截面是圆形的。具有这种形状的键轨道称为 σ 轨道,而这个键则称为 σ 键。氢分子可以看作是两个核埋在一个香肠形的电子云中。在两核之间的区域里电子云密度最大,因为在那里两个带正电的核对负电荷的吸引最强。

氢分子的大小——如按 95% 概率面内的体积计算——比单个氢原子小得多。虽然

* 按法定计量单位制,千卡为非许用单位,1 千卡=4186.8 焦。

初看起来很奇怪,但是电子云的收缩实际上是可以预料到的。正是靠两个核对电子的强烈吸引,才使分子比单独的氢原子有较大的稳定性;这就必然意味着电子在分子中比在原子中被核拉得更紧、更近。

第二个例子是由两个氟原子形成氟分子, F_2 。我们能从电子构型表(表 1.1)中看到,一个氟原子在 $1s$ 轨道上有两个电子,在 $2s$ 轨道上有两个电子,在两个 $2p$ 轨道上各有两个电子。在第三个 $2p$ 轨道上有一个电子,它是未成对的,可用来成键。这个 p 轨道与另一氟原子的同样的 p 轨道交叠,从而使电子成对,并形成键(图 1.4)。

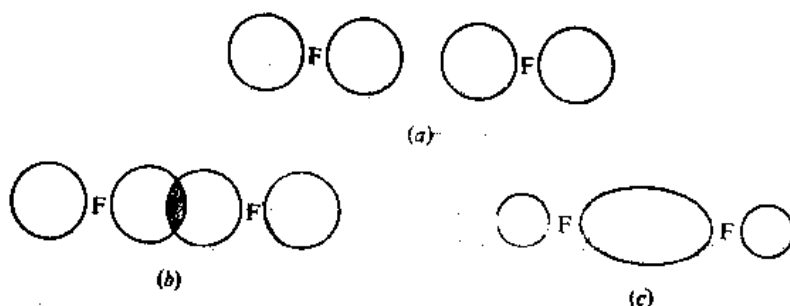


图 1.4 键的形成: F_2 分子。(a) 分开的 p 轨道。(b) p 轨道的交叠。(c) σ 键轨道。

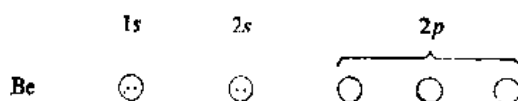
电荷被集中在两核之间,因此,每个交叠轨道的后面一瓣收缩变小。虽然氟-氟键是由不同于氢-氢键的原子轨道交叠而成的,但氟-氟键具有大体和氢-氢键一样的形状,都是圆筒形地对称于核的联结线;它亦称为 σ 键。氟-氟键的键长为 1.42 埃,键强约为 38 千卡。

这些例子表明,当两个原子轨道交叠成为有一对电子占据的键轨道时,就形成了一个共价键。每种共价键都有特征的键长与键强。

1.9 杂化轨道: sp

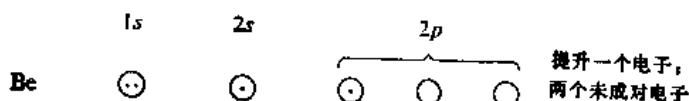
接下来考虑氯化铍分子, $BeCl_2$ 。

铍(表 1.1)没有未成对的电子。



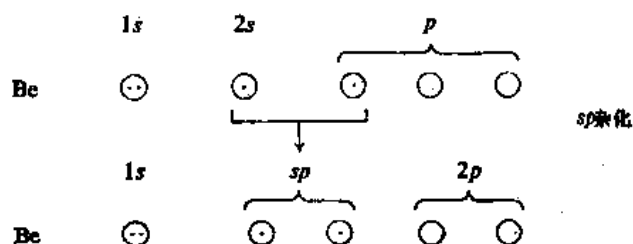
那么如何说明它能与两个氯原子结合呢? 键的形成是一个释放能量(稳定化)的过程,所以总是倾向于形成尽可能多的键,即使所形成的键轨道与我们曾经谈到过的原子轨道没有什么相似之处。假如把我们所设想的形成分子的方法用在这里,就必须对它加以修改。我们必须设想一种将要和两个氯原子成键的想像中的铍原子。

为了形成两价的铍原子,我们来考虑一下电子的收支情况。首先,“提升”一个 $2s$ 电子到一个空的 p 轨道上:



这样就出现了两个未成对电子,这正是与两个氯原子成键所需要的。于是可以预料,铍将用 p 轨道形成一种键,再用 s 轨道形成另一种键。然而这与事实不符:已知氯化铍中的两根键是一样的。

于是,我们把轨道进行杂化。把一个 s 轨道和一个 p 轨道进行各种数学组合,可以得出一个具有最大方向性的混合(杂化)轨道(图 1.5)。一个原子轨道在键的方向上越集中,交叠就越大,所成的键就越强。从计算中得到三种非常重要的结果:(a)“最佳”杂化轨道比 s 轨道或 p 轨道有更强的方向性;(b)这两个最佳轨道彼此完全是等值的;(c)这些



轨道指向完全相反的方向——这种排列方式使它们彼此尽可能地远离(记住 Pauli 不相容原理)。两个轨道的夹角为 180° 。

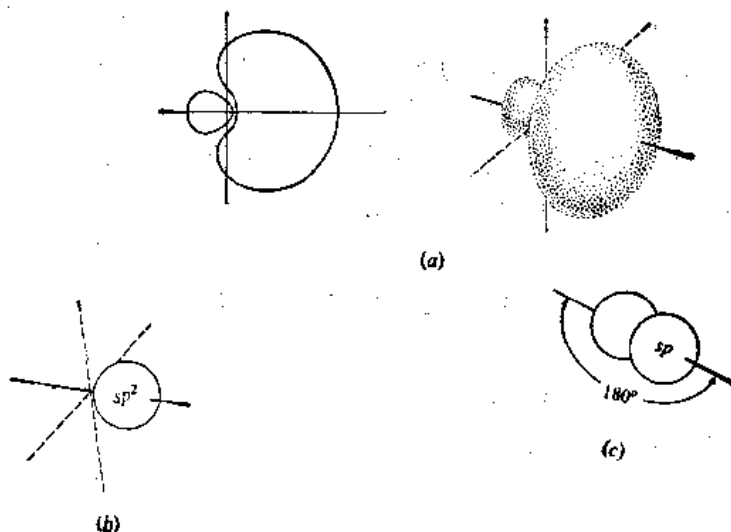


图 1.5 原子轨道: sp 杂化轨道。(a) 一个轨道的截面及近似形状,完全沿一根轴的方向。(b) 略去小的后瓣,表示为一个球。(c) 两个轨道,它们的轴在同一条直线上。

这些特殊的杂化轨道是由一个 s 轨道和一个 p 轨道混合而成的,称为 sp 轨道。它们的形状如图 1.5(a)所示;为了方便起见,把后面的小瓣略去,而把前瓣表示成球形。

现以这种 sp 杂化的铍来形成氯化铍。这里出现了一个极其重要的概念:键角。为了使铍的 sp 轨道与氯的 p 轨道之间有最大的交叠,两个氯原子的核必须处在 sp 轨道的轴上,也就是必须处于铍原子相对的两侧(图 1.6)。因此,两个铍-氯键之间的夹角必为 180° 。

实验已证明氯化铍是一个线型分子,这与计算所得的结果一致。所有三个原子都在一条直线上。

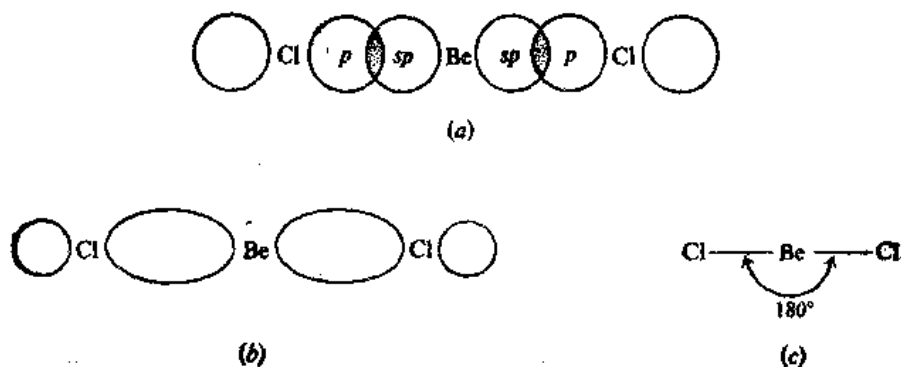
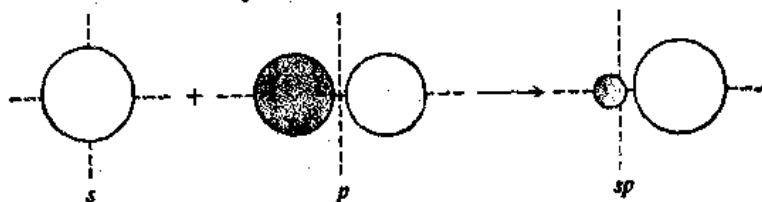


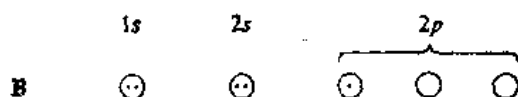
图 1.6 键的形成: BeCl_2 分子. (a) sp 轨道与 p 轨道的交叠.
(b) σ 键轨道. (c) 分子的形状.

轨道由于杂化而使方向性增强,这并不是不可思议的. p 轨道的两瓣的相位是相反的 (33.2 节);与一个 s 轨道结合后相当于增大了核的一侧,而缩小了另一侧.

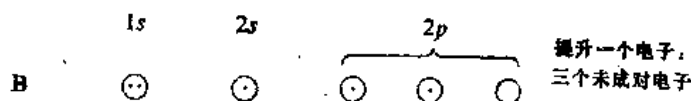


1.10 杂化轨道: sp

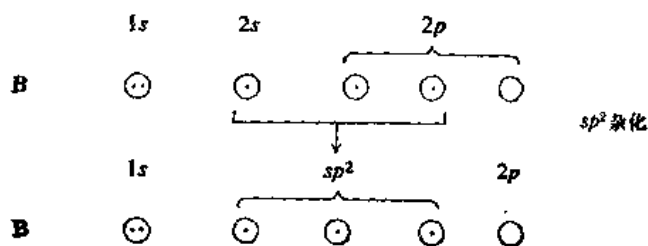
接下来看一下三氯化硼, BF_3 . 硼(表 1.1)只有一个未成对电子,它占据了一个 $2p$ 轨道.



为了形成三个键,需要三个未成对电子,所以就把一个 $2s$ 电子提升到 $2p$ 轨道上:



现在,如果要“形成”一个最稳定的分子,就必须“形成”最强的键;为此,就必须提供方向性尽可能强的原子轨道. 这里,仍旧是杂化提供了这样的轨道:三个彼此完全等值的杂化轨道. 轨道的形状如图 1.7 所示;和前面一样,把小的后瓣略去,而把前瓣用球表示.



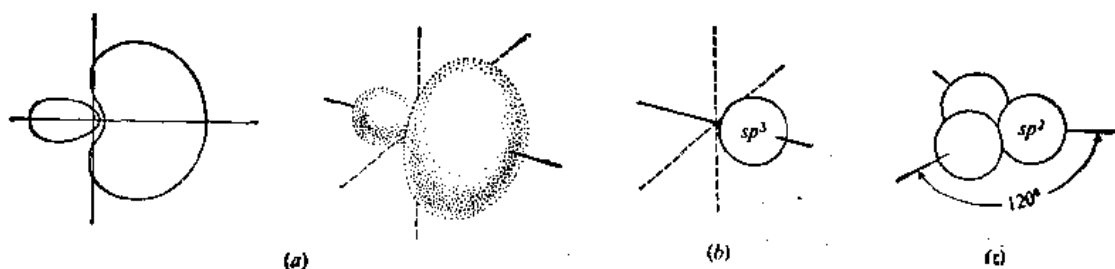


图 1.7 原子轨道: sp^2 杂化轨道。(a) 一个轨道的截面及近似形状, 完全沿一个轴的方向。
(b) 略去小的后瓣, 表示为球形。(c) 三个轨道, 它们的轴指向等边三角形的三个角。

这些杂化轨道, 是由一个 s 轨道和两个 p 轨道混合而成的, 称为 sp^2 轨道。它们与原子核位于同一个平面上, 并指向等边三角形的三个角, 因此, 任何两个轨道间的夹角为 120° 。这使我们再次看到了使轨道之间尽可能远离的几何排列: 此处是正三角形的排列。

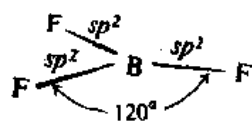


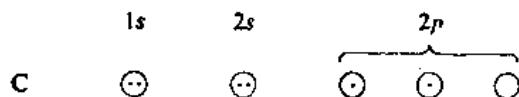
图 1.8 BF_3 分子

当硼原子的每个 sp^2 轨道与氟原子的 p 轨道有最大交叠时, 就得到图 1.8 所示的结构: 一个平面分子, 硼原子在三角形的中央, 三个氟原子在三个角上, 每个键角是 120° 。实验结果表明, 三氟化硼确实具有如量子力学计算的这种平面对称结构。

1.11 杂化轨道: sp^3

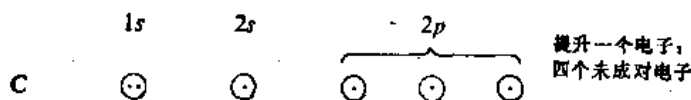
现在, 进一步讨论最简单的有机分子之一, 甲烷, CH_4 。

碳 (表 1.1) 在两个 p 轨道中各有一个未成对电子, 根据这点可以预期生成一个 CH_2

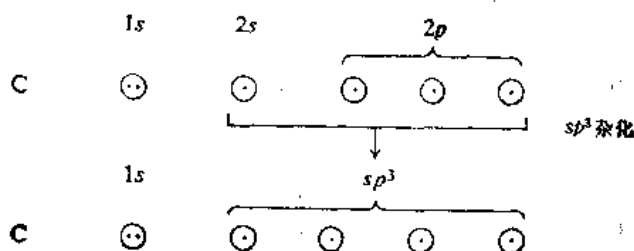


化合物。(它确能生成。但 CH_2 是一个高度活泼的分子。 CH_2 的种种性质集中反映了需要为碳再提供二个键。) 我们又看到碳有形成尽可能多的键的倾向: 在这里, 是它能和四个氢原子结合。

为了提供四个未成对电子, 提升一个 $2s$ 电子到空的 p 轨道上:



这里方向性最强的轨道又是杂化轨道: 这次是 sp^3 轨道, 它是由一个 s 轨道和三个 p 轨道



道混合而成的。各个 sp^3 轨道的形状如图 1.9 所示；像 sp 和 sp^2 轨道一样，图中略去小的后瓣，并把前瓣表示为球形。

那末， sp^3 轨道在空间是如何排列的呢？回答并不使人惊奇：采取使它们尽可能彼此远离的方式。它们的方向是指向正四面体的四个角。每两个轨道间的夹角就是正四面体角 109.5° (图 1.9)。正如由于轨道之间的相互排斥而生成两个在一直线上的键或三个正三角形的键一样，这里生成正四面体的四个键。

碳的每一个 sp^3 轨道与氢的一个 s 轨道交叠形成甲烷：碳在正四面体的中央，四个氢在四个角上 (图 1.10)。

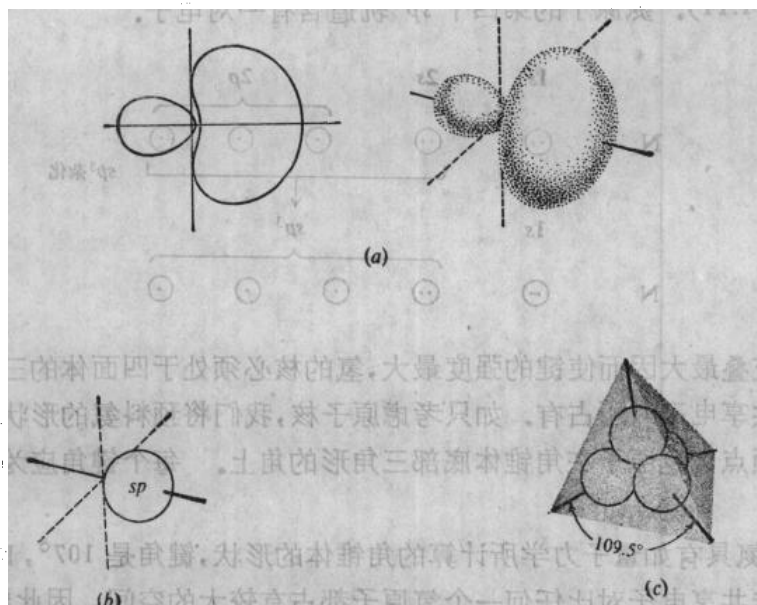


图 1.9 原子轨道： sp^3 杂化轨道。(a) 一个轨道的截面和近似形状，完全沿一根轴的方向。(b) 略去小的后瓣，表示为球形。(c) 四个轨道，它们的轴指向正四面体的四个角。

实验结果证明，甲烷正像我们所安排的那样，具有高度对称的正四面体结构。每个碳—氢键具有完全相同的键长，1.10 埃；任何一对键之间的夹角就是正四面体的角 109.5° 。断裂甲烷中的一根键需要 104 千卡/摩尔的能量。

这样，在上面的三节中可以看到，对于共价键，不仅有特征的键长和键的离解能，而且还有特征的键角。这些键角能很方便地与成键时所用的原子轨道——包括杂化轨道——的排列相联系；它们最终应归结于 Pauli 不相容原理和未成对电子彼此尽量远离的倾向。

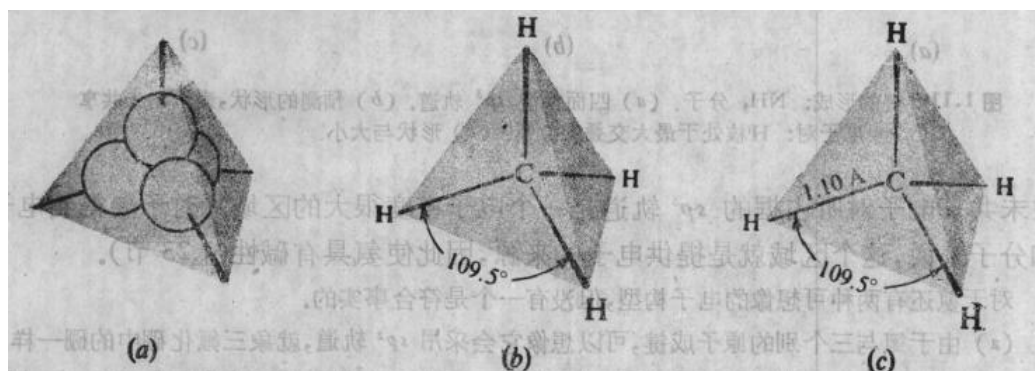


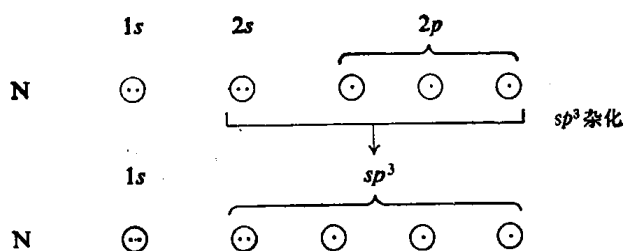
图 1.10 键的形成： CH_4 分子。(a) 四面体型 sp^3 轨道。(b) 预测的形状：H 核处于最大交叠的位置。(c) 形状与大小。

共价键与离子键不同,离子键在各个方向的强度是等同的,而共价键是一个有方向性的键。从这里可以开始看到为何共价键的化学与分子的大小和形状如此密切相关。

1.12 未共享电子对

两个熟悉的化合物,氨(NH_3)和水(H_2O),显示出未共享电子对如何能影响分子结构。

氨分子中的氮类似于甲烷中的碳。氮是 sp^3 杂化了的,但(表 1.1)它只有三个未成对电子;它们占据了三个 sp^3 轨道。其中每一个轨道与一个氢原子的 s 轨道相交叠时,就形成了氨分子(图 1.11)。氮原子的第四个 sp^3 轨道含有一对电子。



假如要使交叠最大因而使键的强度最大,氢的核必须处于四面体的三个角上;而第四个角被一对未共享电子对所占有。如只考虑原子核,我们将预料氨的形状像一个角锥体,氮在角锥体的顶点,氢原子在角锥体底部三角形的角上。每个键角应为四面体的角度 109.5° 。

实验证明,氮具有如量子力学所计算的角锥体的形状,键角是 107° , 略小于预测的数值;有人认为未共享电子对比任何一个氢原子都占有较大的空间,因此要把键角略微压缩。氮-氢键长是 1.01 埃;断裂氨分子中的一根键需 103 千卡/摩尔的能量。

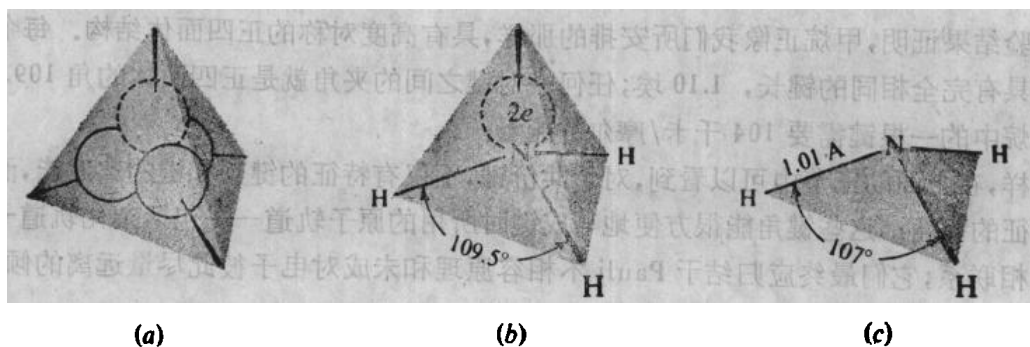


图 1.11 键的形成: NH_3 分子。(a) 四面体型 sp^3 轨道。(b) 预测的形状,表示出未共享电子对: H 核处于最大交叠的位置。(c) 形状与大小。

被未共享电子对所占据的 sp^3 轨道是一个电子密度很大的区域。对于要得到电子的原子和分子来说,这个区域就是提供电子的来源,因此使氨具有碱性(1.23 节)。

对于氨还有两种可想像的电子构型,但没有一个是符合事实的。

(*) 由于氮与三个别的原子成键,可以想像它会采用 sp^2 轨道,就象三氟化硼中的硼一样。但是氨不是一个扁平分子,所以必须否定这种可能性。氮上的未共享电子对是造成 NH_3 与 BF_3 之间的差别的原因——因为这些电子需要离开氮-氢键中的电子,而四面体的形状使之成为可能。

(b) 可以设想氮仅用 p 轨道进行交叠, 因为它们可以提供所需的三个未成对电子。但是, 这样得到的键角是 90° ——因为 p 轨道是互成直角的——与观察到的键角 107° 不一致。更重要的是, 如果是那样的话, 未共享电子对将埋藏在一个 s 轨道中, 但是偶极矩的实验(1.16 节)证明并非如此。很清楚, 在成键时如用高度方向性的 sp^3 轨道, 那末所得到的稳定性, 足可补偿将未共享电子对从 s 轨道提升到具有较高能量的 sp^3 轨道。

关于氨, 还有另一个事实: 波谱表明, 分子会进行翻转, 也就是说, 把里面翻到外面(图 1.12)。两个等性的角锥形排列间的能垒只有 6 千卡/摩尔。该能量是由分子的碰撞来提供的。甚至在室温下, 足能进行这项工作的碰撞的分数是如此之大, 致使两种角锥体排列能发生迅速的转换。

如将氨与不会翻转的甲烷相比, 在决定甲烷分子的最稳定的形状(四面体)中, 未共享电子对起了碳-氢键的作用。但氨的未共享电子对与碳-氢键不同, 它不能保持一个确定的四面体排列; 这一对电子一会儿指向一个方向, 一会儿又指向相反的方向。

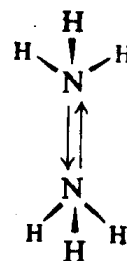
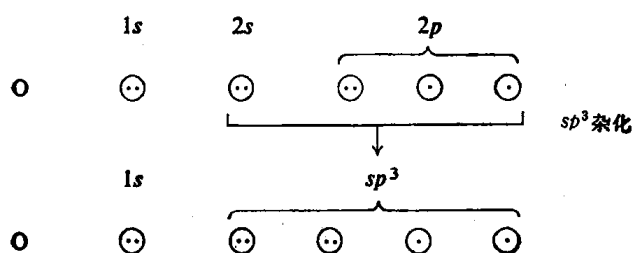


图 1.12 氨的翻转

最后, 让我们来考虑水, H_2O 。情况与氨相类似, 只是氧原子仅有两个未成对电子, 因此它仅与两个氢原子成键。这两个氢原子占据了四面体的两个顶点。四面体的另两个顶



点被两对未共享电子对所占据(图 1.13)。

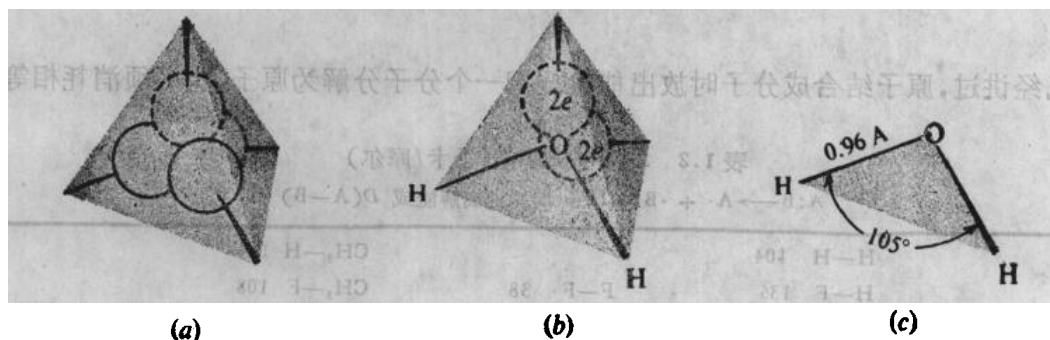


图 1.13 键的形成: H_2O 分子。(a) 四面体型 sp^3 轨道。(b) 预测的形状, 表示出未共享电子对: H 核处于最大交叠的位置。(c) 形状与大小。

实际测得的 $H-O-H$ 角是 105° , 小于计算所得的正四面体的角度, 甚至也小于氨中的角度。这里有两个庞大的未共享电子对压缩着键角。氧-氢键的长度是 0.96 埃, 断裂水的一根键需要 118 千卡/摩尔的能量。

由于氧的未共享电子对, 水是碱性的, 虽然比氨弱(1.23 节)。

问题 1.4 预测下列各个分子的形状, 并说明你的预测是如何作出的: (a) 铵离子, NH_4^+ ; (b) 水合氢离子, H_3O^+ ; (c) 甲醇, CH_3OH ; (d) 甲胺, CH_3NH_2 。

1.13 分子内的作用力

必须记住,我们所用的那种想象构筑分子的方法是人为的:假想的轨道发生假想的交叠,这纯粹是一种推理过程。除此以外,还有各种应用想象或有形的模型的方法,这些也是人为的。不过,我们所介绍的方法,对有机化学家来说,看来是最好的。我们的一套想象的原子模型只包括“三种”碳:四面体的(sp^3 杂化),三角形的(sp^2 杂化)以及直线型的(sp 杂化)。我们将看到,应用这套模型可以把建造千千万万个有机分子这项工作做得惊人地好。但是,不管我们怎样得出它,我们可以看出,分子的真实结构是斥力和引力的总的结果,而这些力则与电荷和电子的自旋有关。

(a) 斥力。电子倾向于彼此尽可能离得远,因为它们带相同的电荷;如果是未成对的电子,还因为它们有相同的自旋(Pauli 不相容原理)。带相同电荷的原子核也是相互排斥的。

(b) 引力。电子被原子核所吸引——正如核被电子所吸引一样——是由于它们的电荷相反。因此,电子有占据两个核之间的区域的倾向。相反的自旋容许两个电子(虽然,实质上并不真正促进)占据同一个区域。

例如,在甲烷中,四个氢原子的核尽可能远离。八个成键电子的分布是这样的:每个成键电子在两个核附近占据合适的区域——键轨道——然而,除了与它配对的电子外,它尽可能与其它电子远离。可以想象每个电子接受——可能由于它们带相同电荷而显得勉强——一个自旋相反的轨道“伙伴”电子,但是尽可能地远离所有其它电子;并且当它在自己轨道的自由范围内漫游时,也尽最大努力避免靠近它的“不休息”的伙伴。

1.14 键离解能、均裂与异裂

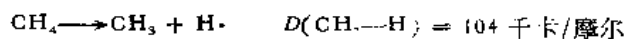
已经讲过,原子结合成分子时放出能量。把一个分子分解为原子,也必须消耗相等的

表 1.2 均裂键离解能(千卡/摩尔)
 $A:B \rightarrow A\cdot + \cdot B \quad \Delta H = \text{均裂键离解能或 } D(A-B)$

H—H 104		CH ₃ —H 104	
H—F 135	F—F 38	CH ₃ —F 108	
H—Cl 103	Cl—Cl 58	CH ₃ —Cl 84	
H—Br 88	Br—Br 46	CH ₃ —Br 70	
H—I 71	I—I 36	CH ₃ —I 56	
CH ₃ —H 104	CH ₃ —CH ₃ 88	CH ₃ —Cl 84	CH ₃ —Br 70
C ₂ H ₅ —H 98	C ₂ H ₅ —CH ₃ 85	C ₂ H ₅ —Cl 81	C ₂ H ₅ —Br 69
正-C ₃ H ₇ —H 98	正-C ₃ H ₇ —CH ₃ 85	正-C ₃ H ₇ —Cl 82	正-C ₃ H ₇ —Br 69
异-C ₃ H ₇ —H 95	异-C ₃ H ₇ —CH ₃ 84	异-C ₃ H ₇ —Cl 81	异-C ₃ H ₇ —Br 68
叔-C ₃ H ₇ —H 91	叔-C ₃ H ₇ —CH ₃ 80	叔-C ₃ H ₇ —Cl 79	叔-C ₃ H ₇ —Br 63
H ₂ C=CH—H 108	H ₂ C=CH—CH ₃ 92	H ₂ C=CH—Cl 84	
H ₂ C=CHCH ₂ —H 88	H ₂ C=CHCH ₂ —CH ₃ 72	H ₂ C=CHCH ₂ —Cl 60	H ₂ C=CHCH ₂ —Br 47
C ₆ H ₅ —H 110	C ₆ H ₅ —CH ₃ 93	C ₆ H ₅ —Cl 86	C ₆ H ₅ —Br 72
C ₆ H ₅ CH ₂ —H 85	C ₆ H ₅ CH ₂ —CH ₃ 70	C ₆ H ₅ CH ₂ —Cl 68	C ₆ H ₅ CH ₂ —Br 51

能量。断裂或形成一根键时所消耗或放出的能量称为**键离解能**, D 。这是每个键的特性。表1.2列出了已经测定过的一些键离解能。可以看到,从很弱的键如 $I-I$ (36 千卡/摩尔) 到很强的键如 $H-F$ (136 千卡/摩尔), 键离解能的变化范围很广。虽然其数值可能因实验的改进而有所变动,但某些趋势是很清楚的。

我们决不能把键离解能(D)和另一个键强度的衡量键能(E)相混淆。例如,以甲烷为对象,依次断裂它的四根碳-氢键时,有四种不同的键离解能:



可是,甲烷中碳-氢键的键能, $E(C-H)$,却是一个平均值:

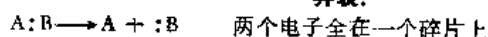
$CH_4 \longrightarrow C + 4H \cdot \Delta H = 397 \text{ 千卡/摩尔}$, $E(C-H) = 397/4 = 99 \text{ 千卡/摩尔}$ 一般说来,键离解能对我们更为有用。

至此已经讲述了把一个分子分裂成两个原子或一个原子和一个原子团的情况。在分裂时,如果构成共价键的两个电子,每个碎片各分一个,这样的键裂称为**均裂**。也还会有另一类不同的键裂反应: **异裂**,在这类反应中,两个电子都跑到同一个碎片上去。

均裂:



异裂:



[均裂和异裂,英文为 *homolysis* 和 *heterolysis*,取自希腊文: *homo* (相同)、*hetero* (不同)和 *lysis* (松开)。对化学家来说, *lysis* 意指“裂解”,例如, *hydro-lysis*, 意即“被水裂解”,即通常所谓水解。]

表 1.2 给出的键离解能是对均裂而言的,所以是均裂键离解能。异裂的键离解能也已被测得,某些异裂键离解能示于表 1.3 中。

表 1.3 异裂键离解能(千卡/摩尔)

$A:B \longrightarrow A^+ + B^-$		$\Delta H = \text{异裂键离解能或 } D(A^+ - B^-)$	
$H-H$ 401		CH_3-H 313	
$H-F$ 370		CH_3-F 256	
$H-Cl$ 334		CH_3-Cl 227	
$H-Br$ 324		CH_3-Br 219	
$H-I$ 315		CH_3-I 212	
$H-OH$ 390		CH_3-OH 274	
CH_3-Cl 227	CH_3-Br 219	CH_3-I 212	CH_3-OH 274
C_2H_5-Cl 191	C_2H_5-Br 184	C_2H_5-I 176	C_2H_5-OH 242
正- C_3H_7-Cl 185	正- C_3H_7-Br 178	正- C_3H_7-I 171	正- C_3H_7-OH 235
异- C_3H_7-Cl 170	异- C_3H_7-Br 164	异- C_3H_7-I 156	异- C_3H_7-OH 222
叔- C_3H_7-Cl 157	叔- C_3H_7-Br 149	叔- C_3H_7-I 140	叔- C_3H_7-OH 208
$H_2C=CH-Cl$ 207	$H_2C=CH-Br$ 200		
$H_2C=CHCH_2-Cl$ 173	$H_2C=CHCH_2-Br$ 165	$H_2C=CHCH_2-I$ 159	$H_2C=CHCH_2-OH$ 223
C_6H_5-Cl 219	C_6H_5-Br 210	C_6H_5-I 202	C_6H_5-OH 275
$C_6H_5CH_2-Cl$ 166	$C_6H_5CH_2-Br$ 157	$C_6H_5CH_2-I$ 149	$C_6H_5CH_2-OH$ 215

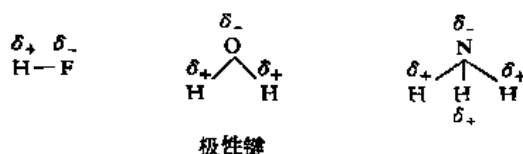
如果细察这些数值,我们可以看到它们比表 1.2 中的数值大得多。一个中性分子异

裂时,得到的当然是一个正离子和一个负离子。把这些带相反电荷的粒子分离开来需要很大的能量:要比分离中性粒子多 100 千卡/摩尔左右。因此在气相中,键的离解一般通过较容易的途径进行,即均裂。可是在离子化溶剂(6.27 节)中,异裂则是一种较为优先的分裂过程。

1.15 键的极性

某些共价键除了具有上面所说的性质外,还具有另一种性质:极性。由共价键联结起来的两个原子分享一对电子,它们的核都被同一电子云所拉住。但是,在多数情况下,两个核对电子的分享并不相等;在一个原子附近的电子云比在另一个原子的附近更稠密。于是键的一端就比较负,而另一端则比较正;也就是说,有一个负极和一个正极。这样的键称为**极性键**,或者说,它具有极性。

我们用符号 δ_+ 和 δ_- 来表示极性,它们分别表示带部分的正电荷与负电荷(读作“ δ 正”和“ δ 负”)。例如:



两个原子,如果它们吸引电子的倾向不同,也就是说,它们的电负性不同,就可以预料联结这两个原子的共价键是极性键。而且,电负性的差别越大,键的极性就越强。

电负性最高的元素是位于周期表右上角的那些元素。在有机化学最常遇到的元素中,氟的电负性最高,其次是氧、氮和氯、溴,最后是碳。氢与碳的电负性相差不大;究竟哪个大还不肯定。

电负性



键的极性和键的物理、化学性质密切相关。键的极性能导致分子的极性,因此对熔点、沸点和溶解度有深刻影响。键的极性也能决定发生在这个键上的反应类型,甚至还能影响附近一些键的反应活性。

1.16 分子的极性

在一个分子中,如果它的负电荷中心和正电荷中心不相重合,该分子就带有极性。这样的分子构成了一个偶极:即在空间分成两个大小相等、符号相反的电荷。偶极常用 \rightarrow 符号表示,箭头从正指向负。分子所具有的偶极矩 μ (德拜, 1 德拜 $\approx 3.33564 \times 10^{-30}$ 库仑·米),其大小等于电荷 e 乘以正负电荷中心之间的距离 d :

$$\mu = e \times d$$

德拜 静电单位 厘米

分子的偶极矩是可以测定的,但这里不能讨论;测得的一些数值列于表 1.4 中。我们感兴趣的是偶极矩的数值,它标志着不同分子的相对极性。

正是某些分子呈现极性的事实引起我们对某些键具有极性的推测,我们先讨论键的

表 1.4 偶极矩(德拜)

H_2 0	HF 1.75	CH_4 0
O_2 0	H_2O 1.84	CH_3Cl 1.86
N_2 0	NH_3 1.46	CCl_4 0
Cl_2 0	NF_3 0.24	CO_2 0
Br_2 0	BF_3 0	

极性,仅仅是因为一个分子的极性可以很方便地看成是各个键的极性的加和。

像 H_2, O_2, N_2, Cl_2 和 Br_2 之类的分子的偶极矩为零,即非极性的。这些分子中的两个相同的原子的电负性当然是相同的,对电子的分享也是相同的,即 e 为零,因此 μ 也等于零。

像氟化氢那样的分子有较大的偶极矩,1.75 德拜。虽然氟化氢是个小分子,但电负性很高的氟原子强烈地吸引电子;虽然 d 是小的,但 e 是大的,因此 μ 也是大的。

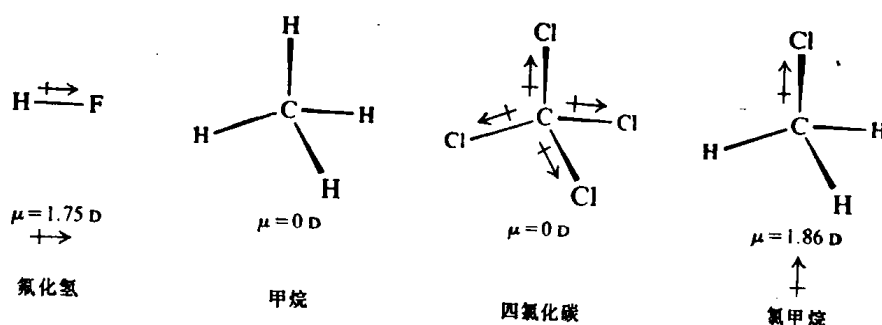
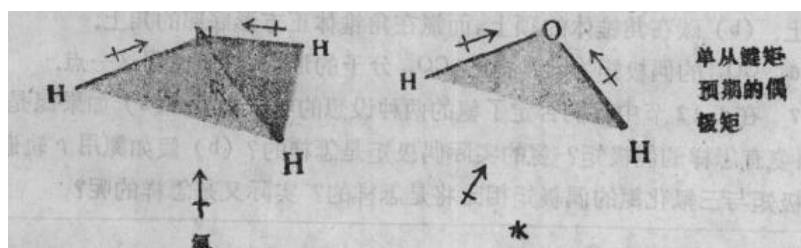


图 1.14 一些分子的偶极矩,键的极性与分子的极性。

甲烷和四氯化碳的偶极矩为零。我们当然可以期望各个键——至少是四氯化碳的键——是极性的;但由于完全对称的正四面体排列,使它们正好彼此抵消掉(图 1.14)。在氯甲烷中,碳-氯键的极性没有被抵消,氯甲烷仍旧有一个偶极矩,1.86 德拜。因此,分子的极性不仅仅取决于各个键的极性,也取决于键的方向,也就是取决于分子的形状。

氨的偶极矩是 1.46 德拜。这可以用三个键矩的净偶极矩(向量和)来说明。各个键矩的方向如图所示。同样,我们可以说明水的偶极矩为什么是 1.84 德拜。



三氟化氮(NF_3)像氨一样,也是一个角锥体,它将具有哪一种类型的偶极矩呢? 氟是所有元素中电负性最大的,它肯定将从氮那里强烈地吸引电子,因此, $N-F$ 键具有很大



的极性,它们的向量和也应该是大的——远远大于氨,因为 N-H 键的极性不大。事实究竟怎样呢? 三氟化氮的偶极矩只有 0.24 德拜。它非但不比氨的偶极矩大,而且要小得多。

如何说明这一点呢? 这是因为我们忘记了未共享电子对。在 NF_3 (正如在 NH_3) 中,这对电子占一个 sp^3 轨道,它必然在与净的 N-F 键矩相反方向有一个偶极矩(图 1.15); 这些相反的矩的大小显然差不多,结果产生一个小的矩,这个矩的方向就很难说了。在氨分子中所观察到的偶极矩可能主要来自未共享电子对,再加上键矩的和。同样,未共享电子对必然对水的偶极矩有所贡献。的确,任何有未共享电子对的分子都是如此的。

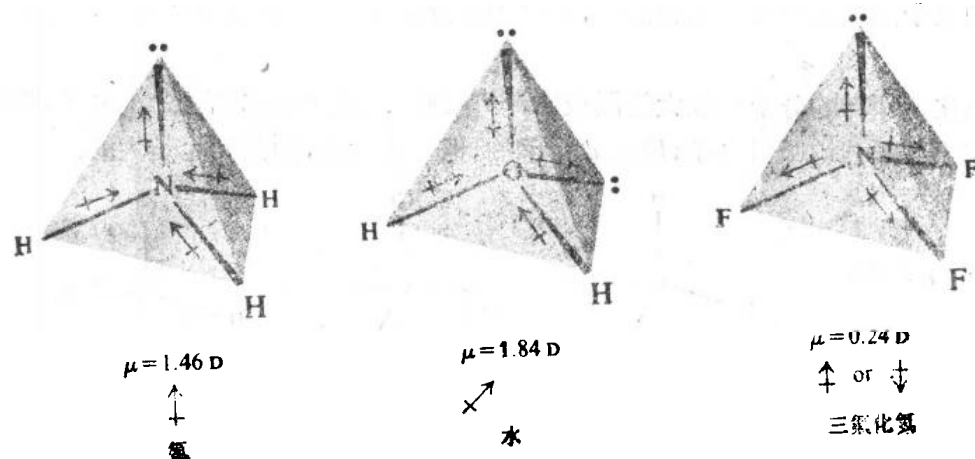


图 1.15 一些分子的偶极矩。未共享电子对的贡献。在 NF_3 中,由未共享电子对所产生的矩与键矩的向量和方向相反。

从偶极矩可以得到关于分子结构的有价值的资料。例如,对四氯化碳来说,光是根据偶极矩就能排除它会形成极性分子结构的可能。因此,偶极矩的数据支持四氯化碳是个正四面体结构。(但是,它不能证实这个结构,因为另外一些设想的结构也可得出是非极性分子的结论。)

问题 1.5 下列设想的 CCl_4 结构中,哪一个偶极矩亦为零? (a) 碳在正方形的中心,氯在四个角上。(b) 碳在角锥体的顶上,而氯在角锥体正方形底部的角上。

问题 1.6 CO_2 的偶极矩为零。提出 CO_2 分子的形状,以便说明这一点。

问题 1.7 在 1.12 节中我们否定了氨的两种设想的电子构型。(a) 如果氮是 sp 杂化了的,你预料氨有怎样的偶极矩? 氨的实际偶极矩是怎样的? (b) 假如氮用 p 轨道成键,你预料氨的偶极矩与三氟化氮的偶极矩相比将是怎样的? 实际又是怎样的呢?

大部分化合物的偶极矩从未测定过。对这些物质必须从结构来预测它们的极性。根据电负性方面的知识,我们可以估计键的极性;根据键角方面的知识,并考虑到任何未共享电子对,可以估计分子的极性。

1.17 结构与物理性质

上面仅仅讨论了化合物的一个物理性质: 偶极矩。其它的物理性质——如熔点、沸点或在某一溶剂中的溶解度——对我们也是重要的。一种新的化合物的物理性质对阐明

它的结构是有价值的线索。反之，一个化合物的结构也常常能告诉我们它将有怎样的物理性质。

例如，在合成一个新的化合物时，必须设计一系列的反应把现有的化合物转变成所需要的化合物。另外，也必须找出一个方法从反应混合物中分离出产物。在反应混合物中，除产物外，其它的化合物有：未消耗的反应物、溶剂、催化剂及副产物。产物的分离及提纯通常比实际合成它要花费更多的时间和精力。用蒸馏来分离产物的可能性取决于产物和杂质的沸点，用重结晶法分离产物的可能性取决于它和杂质在各种溶剂中的溶解度。在实验室中，分离工作的成功与否，往往取决于根据结构对物理性质所作出的正确估计。有机化合物是实物——不只是写在纸上的字母的组合——我们还必须学会如何去掌握它们。

大家知道，有两种极端类型的化学键：由电子转移而形成的离子键和由共享电子而形成的共价键。一个化合物的物理性质主要取决于在分子中把原子结合在一起的是哪一种键。

1.18 熔 点

在结晶的固体中，作为结构单元的质点——离子或分子——以某种非常有规律的、对称的方式排列着；在晶体内部有一个多次重复的几何排列。

熔融就是晶格中的质点从高度有序的排列转变成较混乱的排列，后者是液体的特性（见图 1.16 和图 1.17）。当温度达到某一点时，即质点的热能大到足以克服把它们约束在晶体中的作用力时，熔融就发生了。

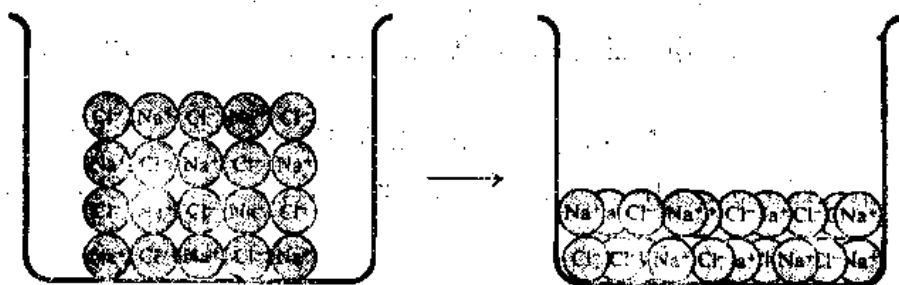


图 1.16 离子型晶体的熔融。单元是离子。

一个离子化合物形成的晶体，它的结构单元是离子。例如，固体氯化钠是由正钠离子和负氯离子以非常有规则的方式相互交替排列而成的。围绕每个正离子并与它保持等距离的是六个负离子：左、右、上、下、前、后各有一个。而每个负离子被六个正离子以同样的方式围绕着。这里，没有可以严格地称之为氯化钠分子的东西。某一个钠离子并不“属于”任何一个氯离子；它被六个氯离子等同地吸引着。由于把每个离子约束在位置上的静电引力很强，这个晶体是一个非常强的刚性结构。这些强的离子间作用力只在非常高的温度时才能被克服；氯化钠的熔点是 801°C 。

其它离子化合物的晶体与氯化钠晶体相类似，它们都有一个离子晶格，虽然具体的几何排列可以不同。所以这些离子化合物也有高的熔点。在很多分子中，既有离子键也有

共价键。例如，硝酸钾， KNO_3 ，是由 K^+ 离子和 NO_3^- 离子组成的；而 NO_3^- 中的氧原子和氮原子是以共价键相互结合的。这些化合物的物理性质主要取决于离子键，因此，硝酸钾与氯化钠有非常类似的物理性质。

在**非离子型化合物**中，原子之间完全是由共价键结合起来的，这种化合物所形成的晶体的结构单元是分子。必须克服把这些分子相互结合起来的力才能发生熔融。这些分子间力与离子间的结合力相比，通常是很弱的。为了熔融氯化钠，必须提供足够的能量以断裂 Na^+ 与 Cl^- 之间的离子键。为了熔融甲烷，并不需要足够的能量去断裂碳与氢之间的共价键，而只要有足够的能量把 CH_4 分子相互分开即可。和氯化钠不一样，甲烷的熔点是 -183°C 。

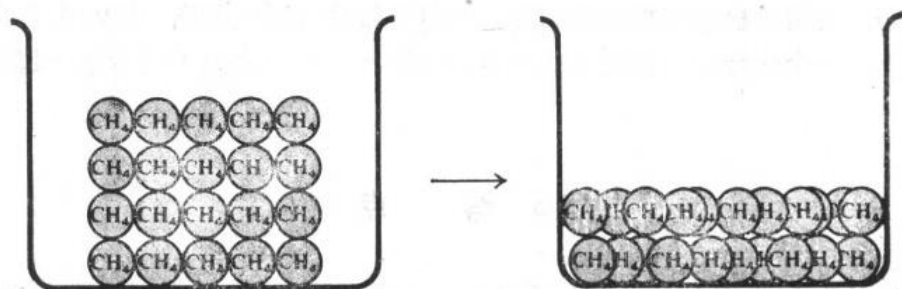
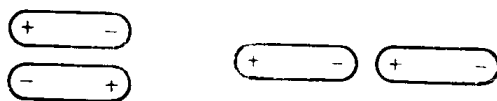


图 1.17 非离子型晶体的熔融。单元是分子。

1.19 分子间力

把中性分子结合在一起的是哪种作用力呢？像离子间的力一样，这些作用力在本质上似乎是静电性质的，其中有正电荷对负电荷的吸引力。有两种分子间力：偶极-偶极相互作用和范德华力。

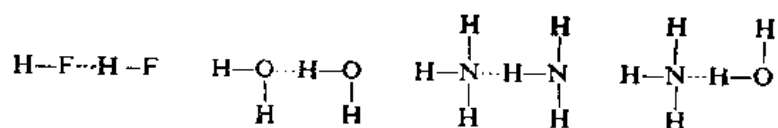
偶极-偶极相互作用就是一个极性分子的正端与另一个极性分子的负端之间的吸引作用。例如，在氯化氢分子中，一个分子的比较正的氢原子吸引另一分子的比较负的氯原子：



由于偶极-偶极相互作用，结果使极性分子之间一般比分子量相似的非极性分子之间结合得更牢；分子间力强度上的这种差别反映在有关化合物的物理性质中。

一种特别强的偶极-偶极相互作用便是**氢键**。在氢键中，一个氢原子在两个电负性原子之间起一种桥梁作用，它以共价键与一个原子结合，又以纯粹的静电力与另一个原子结合。当氢与一个电负性很大的原子结合时，电子云向电负性原子方面作很大的偏倾，而使氢的核暴露。这个屏蔽得很薄弱的氢核的强正电荷受到第二个分子中电负性原子的负电荷的强烈吸引。这个吸引作用的强度约为 5 千卡/摩尔，它比氢原子与第一个电负性原子结合的共价键——约 50—100 千卡/摩尔——要弱得多。但是它比其他偶极-偶极相互作用

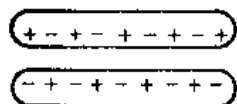
用要强得多。在式子中通常用虚线表示氢键：



要生成有效的氢键，两个电负性原子必须来自下列元素：**F, O, N** 因为只有这三个元素具有足够的负性，而且只有与这三个元素之一成键的氢才具有足够的正性，这时方有足够的吸引作用。这三个元素之所以特别有效是由于负电荷集中在它们小小的原子上。

氢键不仅对化合物的沸点和溶解度有深远的影响，而且在决定大分子，如蛋白质和核酸的形状方面，也起着很关键的作用，而分子的形状又直接决定它们的生物学性质。例如：在血红蛋白分子中，“口袋”的大小正好能容纳带有传递氧的铁原子的血红素基团(30.15节)；具有螺旋形状的 α -角朊和骨胶原分子能使羊毛和毛发变得强有力，并能使腱和皮肤强韧(30.16节)。正是氢键，它使 DNA 双链成为双螺旋体——因而使分子能自我复制，这是遗传的基础(31.9节)。

即使是非极性的化合物也会固化，因此它们的分子之间必然有吸引力存在着。这种吸引力称为**范德华力**。这些力的存在已被量子力学所阐明。我们可以粗略地设想它们是通过下列途径产生的。譬如，围绕一个甲烷分子的电荷的平均分布是对称的，因此没有净的偶极矩。但是电子在运动，因此在任何一瞬间，电子的分布可能发生偏倾，从而就会产生一个小的偶极。这个瞬间偶极将影响邻近另一个甲烷分子的电子分布。偶极的负端倾向于推电子，而正端倾向于吸电子，因此偶极对邻近分子诱导出一个相反方向的偶极：



虽然瞬时偶极与诱导偶极在不断地变化着，但是净结果是在两分子间产生吸引作用。

这些范德华力仅在非常有限的范围内起作用，即它们仅仅在不同分子的紧密接触部分起作用，也就是仅仅在分子表面之间起作用。正如我们将要看到的，范德华力的强度与分子表面积(3.12节)之间的关系可以帮助我们理解分子的大小和形状对物理性质的影响。我们决不能低估这些最弱的分子间力的力量；例如，它们在活细胞膜中的磷脂质的非极性链之间起着“胶泥”的作用。

每个原子对于不与之成键的别的原子——不论它在另一分子或在同一分子的另一部分中——都有一个有效的“大小”，称为该原子的范德华半径。当两个不成键的原子靠近时，它们之间的吸引力逐渐增强，当它们正好“接触”时——也就是说核间距等于两者的范德华半径之和时——吸引力达到最大。如果现在迫使原子进一步靠拢，范德华吸引力立即被范德华斥力所替代。所以，不成键的原子愿意相互接触，但是非常不愿挤在一起。

我们将看到，吸引和排斥这两个范德华力对我们理解分子结构都很重要。

1.20 沸 点

虽然液体中的质点比晶体中的质点排列得较不规则，而且行动更自由，但每个质点仍

被许多其它质点吸引着。沸腾就是从个体分子或带相反电荷的离子对所组成的液体中脱离的过程(见图 1.18 和 1.19)。当温度达到某一点时,即质点的热能大到足以克服液体内束缚它们的内聚力时,沸腾就发生了。

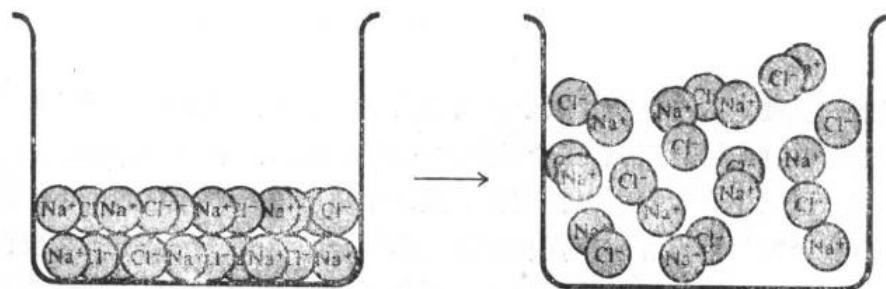


图 1.18 离子型液体的沸腾。单元是离子和离子对。

在液态时离子化合物的单元仍是离子。每个离子仍然被许多带相反电荷的离子强烈地束缚着。这里也不存在我们能严格地称之为分子的东西。对于一对带有相反电荷的离子来说,要脱离液体需要大量的能量,就是说,只有在很高的温度下才能发生沸腾。例如氯化钠的沸点是 1413°C 。在气态时是离子对,这可认为是氯化钠分子。

非离子型化合物在液态时它的单元仍是分子,这种情况下,弱的分子间作用力——偶极-偶极相互作用和范德华力——比离子化合物的强离子间力更容易克服,因而在低得多的温度即可沸腾。非极性的甲烷在 -161.5°C 沸腾,即使是极性的氯化氢也只在 -85° 沸腾。

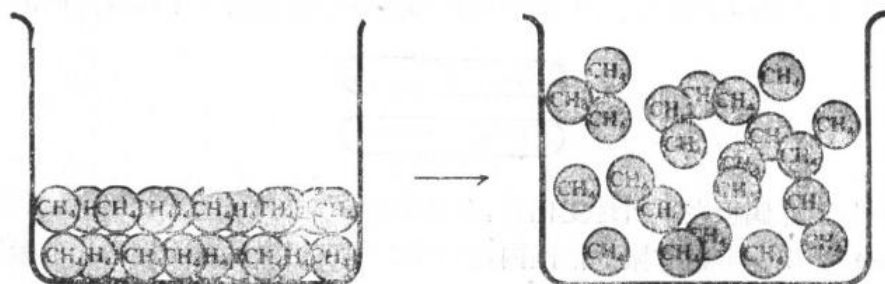
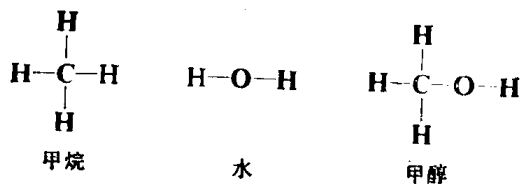


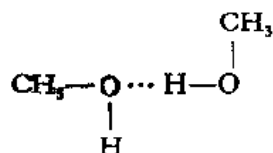
图 1.19 非离子型液体的沸腾。单元是分子。

液体的分子通过氢键结合在一起时,称为缔合液体。断裂这些氢键需要相当大的能量。所以一个缔合液体的沸点对于具有和它相同分子量和偶极矩的化合物来说,显得异常地高。例如,氟化氢的沸点比起较重的、但非缔合的氯化氢来要高 100°C ; 水的沸点比硫化氢高 160°C 。

有的有机化合物也含有与氧或氮键合的氢,因而也存在氢键。如将甲烷的一个氢用羟基 $-\text{OH}$ 取代时即构成一个实例。得到的化合物是甲醇(CH_3OH),它是醇类中最小的一个。它在结构上不仅与甲烷相似,也与水相似:



和水一样,它是一种缔合液体,其沸点对于像它那样大小的分子和极性来说高得“反常”。



分子越大,范德华力越强。当其它条件相等时——极性、氢键——沸点随分子增大而升高。有机化合物的沸点从很小的、非极性的甲烷起上升,但是很少超过 350℃; 温度更高时,分子内部的共价键开始断裂,于是分解与沸腾同时进行。为了降低沸点以减少分解,有机化合物常常在减压下进行蒸馏。

问题 1.8 下列有机化合物中你预计哪些是缔合液体? 画出结构式, 以表示你所预期的氢键。(a) CH_3OCH_3 ; (b) CH_3F ; (c) CH_3Cl ; (d) CH_3NH_2 ; (e) $(\text{CH}_3)_3\text{NH}$; (f) $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 。

1.21 溶解度: 非离子型溶质

当一个固体或液体溶解时,结构单元——离子或分子——彼此分离,它们之间的空隙被溶剂分子所占据。像熔融和沸腾一样,在溶解时必须提供能量以克服离子间和分子间的作用力。这种必要的能量是从哪里取得的呢? 断裂溶质质点之间的键所需要的能量是由溶质质点和溶剂分子之间键的形成来提供的,就是说,用新的吸引力代替原有的吸引力。

那么,溶质和溶剂之间所形成的这些键是什么键呢? 首先让我们来考虑非离子型溶质的情况。

非离子型化合物的溶解性能主要取决于它们的极性。非极性或极性弱的化合物溶于非极性或极性弱的溶剂; 极性强的化合物溶于极性强的溶剂。“相似者溶解相似者”(或相似相溶)是个极为有用的经验规律。甲烷溶解于四氯化碳,是因为甲烷分子间的结合力和四氯化碳分子间的结合力——范德华作用力——被非常类似的甲烷分子和四氯化碳分子之间的结合力所代替。

无论是甲烷或四氯化碳均不溶于水。极性强的水分子相互之间由很强的偶极-偶极相互作用力——氢键——结合着; 因此,在水分子与非极性的甲烷或四氯化碳之间,只能有很弱的吸引力。

相反,极性强的有机化合物甲醇, CH_3OH , 非常溶解于水。水和甲醇分子间的氢键很容易取代各个甲醇分子间和各个水分子间的很类似的氢键。

但是几乎所有的有机物分子都比甲烷或甲醇大。它们中大部分都包含非极性和极性两部分,所以它们的溶解行为也反映出这一点。例如,考查一下甲醇的同系物,即甲醇的同族化合物。其中每个化合物都含有一OH 基团,在这方面它们像水; 每个化合物又都含有一个烃链(氢和碳),在这方面它们像甲烷。表 1.5 给出了一系列醇在水中的溶解度。对该系列中较低级的醇来说,一OH 基团构成了分子中较大的部分,因此这些化合物能与水混溶。可是,我们看到,当碳原子数增大时,溶解度依次减小; 长链的一端连有一个一OH 基

表 1.5 醇在水中的溶解度

醇	溶解度(克/100 克 H ₂ O)
CH ₃ OH	∞
CH ₃ CH ₂ OH	∞
CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	∞
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	7.9
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	2.3
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	0.6
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	0.2
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	0.05

时,它主要像个烃,其溶解度说明了这一点。

由于水作为溶剂具有非常特殊的地位——尤其在生物体系中——因而,对于水可溶性和水不溶性人们提出了亲水(喜水)和憎水(厌水)这两个名词。又常用亲脂(喜脂肪)这个名词来代替憎水;这个词不是过分强调其在水中的不溶性,而是强调在非极性溶剂中的溶解性。

由于一个肯定性的名词比否定性的名词在使用时更方便些,因而本书中一般采用亲脂这个词。这个名词是说明在非极性溶剂中的溶解性这个事实。这种溶解性——被广泛地认为——可能主要是由于被水所拒绝,而不是由于被非极性溶剂所正面接纳。

据此,假如一个分子足够大——譬如说,一个碳链上有 16 至 20 个或更多个碳原子的醇——亲水部分和亲脂部分显示出它们各别的溶解性质。亲水部分溶于水;亲脂部分溶于非极性溶剂,如果附近没有非极性溶剂,则亲脂部分集成一簇——实际上,彼此溶解在一起。这种双重溶解性使肥皂和洗涤剂具有去污的能力,也控制着细胞膜上分子的排列,它使球形蛋白质分子——譬如一个酶——卷成螺旋形,把它的亲水部分暴露于周围的水,而藏起它的亲脂部分,这样,球形蛋白质分子就呈现出它的生物学特性所需要的特定形状。

1.22 溶解性:离子型溶质.质子性和非质子性溶剂.离子对.

现在转入讨论离子型化合物的溶解。

在克服把离子晶格结合在一起的巨大静电引力时,需要很大能量。只有水或其它一些极性大的溶剂才能明显地溶解离子化合物。在离子和一个极性溶剂之间形成了什么类型的键呢? 根据定义,一个极性分子有一个正端和一个负端,因此在正离子和溶剂分子的负端之间,在负离子和溶剂分子的正端之间,存在着静电吸引力。这些吸引力称为**离子-偶极键**。每个离子-偶极键虽然比较弱,但累积起来,它们就能提供足够的能量去克服晶体中的离子间力。

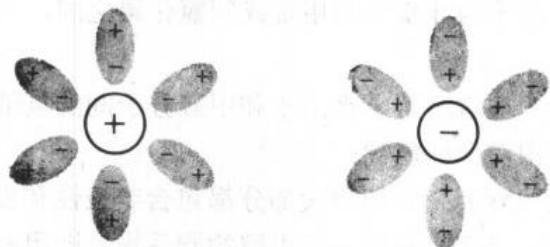


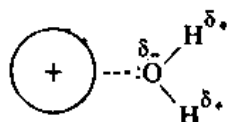
图 1.20 离子-偶极间的作用: 溶剂化了的正离子和负离子

在溶液中,每个离子被一群溶剂分子所包围,这就是所谓溶剂化,假如溶剂是水,就称为水化。像在固态和液态中一样,在溶液中的物质,如氯化钠,单元是离子,虽然在这种情况下它是一个溶剂化了的离子(见图 1.20)。

为了溶解离子化合物，一个溶剂还必须具有高的介电常数，也就是必须具有高绝缘性，以便当带相反电荷的离子一经溶剂化，就降低它们之间的吸引力。

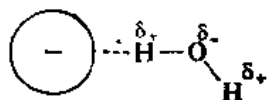
水之所以能成为溶解离子型物质的优良溶剂，部分归功于它的极性和高的介电常数。但也有偶极矩大和介电常数高的其它液体却是离子化合物的非常不良的溶剂。作为一个优良溶剂，所需要的是溶剂化能力，为了了解此点取决于什么，我们必须深入研究溶剂的结构。让我们从水开始。

例如，正离子可被极性溶剂的负极所吸引。在水分子中，负极显然在氧上。氧有高的电负性，而更主要的是，它有未成对电子。



再者，氧只连接两个极小的氢原子，因而是充分裸露的；这样，许多水分子中的许多氧原子可以紧密群集在正离子的周围而无所拥挤。

负离子可被极性分子的正极所吸引。在水分子中，正极显然在氢上。我们已经讨论过(第 1.19 节)连接在像氧那种原子上的氢的高度正性。离子-偶极键使负离子与水结合，我们称此为氢键。氢键使负离子强烈溶剂化。这不仅是由于在一个很小的氢原子上集中



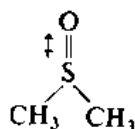
有很高的正电荷，而且因为这个氢原子突出在分子外，从而是充分暴露的；所以负离子能无所拥挤地被许多水分子上的许多氢键所结合。

因此，水的特殊的溶剂化能力大部归功于它的-OH 基：它用氧上的未共享电子对强烈地使正离子溶剂化；它通过氢键强烈地使负离子溶剂化。

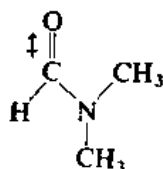
我们已经知道，甲醇(CH_3OH)在具有一OH 基团上类似水。因此毫不奇怪，它同样能溶解离子化合物。(可是它不及水。它的极性较弱，而且 CH_3 -基比水的第二个-H 大，因而显得比较拥挤。)

像水和甲醇之类的溶剂称为质子性溶剂：它们含有与氧或氮连接的氢，因而有适当的酸性(第 1.19 节)。其它的质子性溶剂以和水相同的方式对离子进行溶剂化：正离子是通过未共享电子对；负离子则是通过氢键。

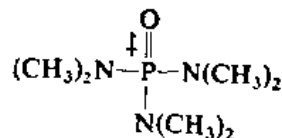
近年来，非质子性溶剂有所发展并得到广泛应用，它们是具有中等介电常数的极性溶剂，不含有酸性的氢。例如：



二甲基亚砜
DMSO



N,N-二甲基甲酰胺
DMF



六甲基磷酸胺
HMPT

它们能溶解离子化合物，可是在溶解时其作用方式与质子性溶剂有极大的差别：它们不

能与负离子形成氢键。

这些非质子性溶剂都是高度极性的,其偶极矩比水大好几倍。如上所示,各例中的负极都在分子突出部位的氧原子上。通过这些带负电荷的、充分暴露的原子上的未共享电子对,正离子可非常强烈地被溶剂化。

另一方面,正极却藏在分子内。结果,对负离子的溶剂化作用非常弱。因此非质子性溶剂溶解离子化合物主要是通过它们对正离子的溶剂化作用。

正如我们将要看到的,有机化学绝大多数是与非离子化合物(通常是有机物)和离子化合物(无机物和有机物)之间的反应打交道,因此需要选择一种能溶解这两种反应物的溶剂。水能很好的溶解离子化合物,但是对绝大多数有机化合物来说是不良溶剂。这个困难可借助加入第二种溶剂加以克服,例如加入甲醇,甲醇的亲水性—OH使它能与水混溶;而通过其亲脂的 CH_3 —,又能使有机化合物溶解。实际上,甲醇(或乙醇, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)确实常被单独用于溶解离子和非离子化合物。

但水和醇都是质子性溶剂。前已述及,这类溶剂通过氢键可使负离子强烈地被溶剂化;如能解脱出来,则这些负离子往往是一个离子型试剂的重要的半个组成。因此,虽然质子性溶剂使试剂溶解,并使之与有机分子相接触,可是它们同时却又使负离子变得稳定,并急剧降低它们的反应活性;它们的碱性被削弱,同时有关的性质,即亲核能力也被削弱(第6.10节)。

这正是为何要使用非质子性溶剂的原因。它们可通过其亲脂部分使有机化合物溶解。它们也溶解无机化合物,可是正如刚才所提到的,它们溶解无机物时主要是通过对正离子的溶剂化。留下的负离子可以比较自在地存在,从而具有高活性;碱性和亲核性都较强。

通过使用非质子性溶剂,已在为数众多的各类反应中取得了非凡的效果。有的反应在质子性溶剂中于高温下进行得很慢,产率很低,而在非质子性溶剂中,却进行得很快——大多在室温下——且得到很高的产率。改变一个溶剂可使反应速度引起百万倍的变化。因此,溶剂并不单单是供溶质分子跳跳蹦蹦和偶尔发生碰撞的一个场所——一种体育馆——而是密切地参加到在它里面所发生的反应之中。我们现在刚刚开始研究它卷入的程度和方式。

正如溶剂对离子进行溶剂化的能力上有差别一样,各种离子在被溶剂化的倾向上也有所不同。集中在一个小的“硬”的离子上的电荷比起分散在一个大的“软”的离子上的电荷能形成较强的离子-偶极键。因此,在某一特定的溶剂中, F^- 被溶剂化的程度强于 Cl^- , Li^+ 被溶剂化的程度强于 Na^+ 。

还可以从另一角度来看待溶剂对离子的稳定化作用。根据静电学定律,带电体系的稳定性随电荷的分散而增强。例如让我们来考虑一个溶剂化了的负离子。溶剂分子的正端朝着负离子,从而部分地中和了它的电荷;与此同时,它们自身也部分被中和。这样,使溶剂分子带上了净的负电荷,也就是外面的负端不再被里面的正端完全平衡。原先集中在负离子上的负电荷现在分散在溶剂簇外部的很大的表面上。这相当于很大程度地分散了电荷,因而对负离子也是个很大的稳定作用。正离子当然也可以用同样方式通过将它们的正电荷分散于溶剂簇而得到稳定。

这种分散对小离子(如 F^- 或 Li^+)的稳定作用比对大离子(如 I^- 或 Rb^+)更为重要,因为对大离子来说,电荷已经分散到较大的表面上了。

分散电荷——不论是通过溶剂化还是在离子内部——都有助于稳定有机正离子和负离子,就像对无机离子一样。我们将看到,这个概念对于理解涉及这类中间粒子的大部分有机化学起着关键的作用。

在这一节中,至今我们讨论了单单一个离子与溶剂的相互作用。但还应考虑溶液中的另一组分。每个离子都有其抗衡离子,即必须存在带相反电荷的离子。在稀的水溶液中,一个无机离子被强烈地溶剂化,从而有效地与其抗衡离子所带的电荷隔开。可是在极性较弱的溶剂中——例如在甲醇或我们已描述过的一种非质子性溶剂中——它会感受到这种电荷,并被它所吸引。离子型键合是可以加以量度的,我们对带有相反电荷的一对离子称为**离子对**。

这种离子型键合的强度取决于溶剂的本质。在极性较低的溶剂中,此中溶剂化作用弱,离子型键合就强;在离子对之间没有溶剂分子,我们称之为**紧密离子对**。在极性较高的溶剂中,此中溶剂化作用较强,离子型键合就弱;会有一层或多层溶剂分子将离子对分开,我们称之为**松散离子对**。

离子对——无机的或有机的都一样——在有机化学中占有非常重要的地位。在溶液中的一个离子要受到各种力的作用,而抗衡离子的稳定化效应——像溶剂的一样——总是必须认真加以考虑的一种力。

问题 1.9 指明下列各溶剂是质子性溶剂还是非质子性溶剂:

(a) $\text{NH}_3(\text{l})$

氨

(b) $\text{SO}_2(\text{l})$

二氧化硫

(c) CH_2Cl_2

二氯甲烷

(d) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

乙醇

(e) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$

乙醚

(f) $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OH}$

乙酸

(g) $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$

丙酮

(h) $\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$

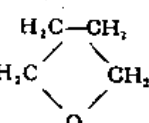
甲酰胺

(i) $\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{H})-\text{CH}_3$

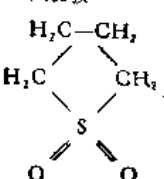
N-甲基甲酰胺

(j) $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$

乙腈

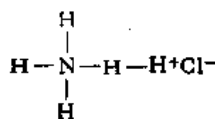
(k) 

四氢呋喃

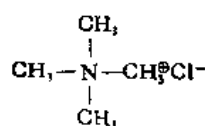
(l) 

丁噻吩

问题 1.10 像大多数无机盐一样,氯化铵不溶于非极性有机溶剂。可是如果 NH_4^+ 中的氢原子被 CH_3 基取代,所



氯化铵



氯化四甲基铵

生成的盐在这些溶剂中便有一定溶解度。(a) 你如何说明这种差别? (b) 你怎样可使溶解度进一步增大?

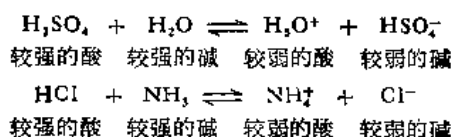
1.23 酸 和 碱

从物理性质转到化学性质时,让我们简短地回顾一个熟悉的课题:酸性和碱性,它是

理解有机化学的基础。

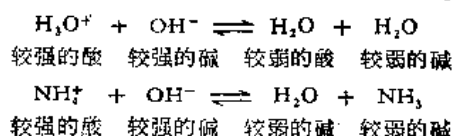
酸和碱这些名词已有好多种定义。每一种定义对应于一种对酸性和碱性的观点。我们选择其中的两种,选择的标准取决于我们所要解决的问题。

根据 **Lowry-Brønsted** 的定义,酸是放出质子的物质,而碱是接受质子的物质。当硫酸溶解于水时,酸 H_2SO_4 放出一个质子(氢核)给碱 H_2O ,生成一个新的酸 H_3O^+ 和一个新的碱 HSO_4^- 。当氯化氢与氨反应时,酸 HCl 放出一个质子给碱 NH_3 ,形成新的酸 NH_4^+ 和新的碱 Cl^- 。

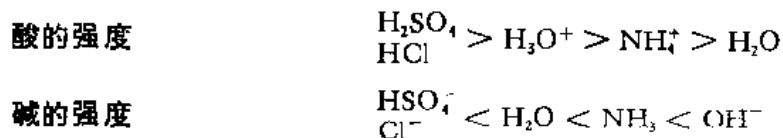


根据 **Lowry-Brønsted** 定义,酸的强度取决于它放出质子的倾向,而碱的强度则取决于它接受质子的倾向。硫酸和氯化氢是强酸,因为它们很容易放出质子;相反,硫酸氢根离子, HSO_4^- , 和氯离子必然是一个弱碱,因为它们拉住质子的倾向很小。在上述每个反应中,平衡有利于生成较弱的酸和较弱的碱。

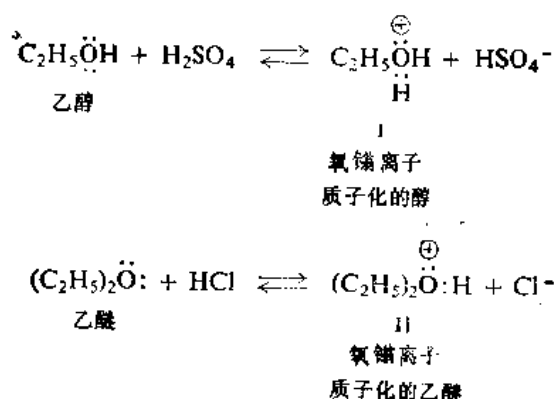
如果 H_2SO_4 水溶液与 NaOH 水溶液相混合,酸 H_3O^+ (水合氢离子) 放出一个质子给碱 OH^- , 生成新的酸 H_2O 和新的碱 H_2O 。当 NH_4Cl 水溶液与 NaOH 水溶液混合时,酸 NH_4^+ (铵离子) 放出一个质子给碱 OH^- , 氢氧根离子接受一个质子生成弱酸 H_2O 。



如果把这些酸按下列次序排列,那末相应的(共轭)碱必然按相反的次序排列:



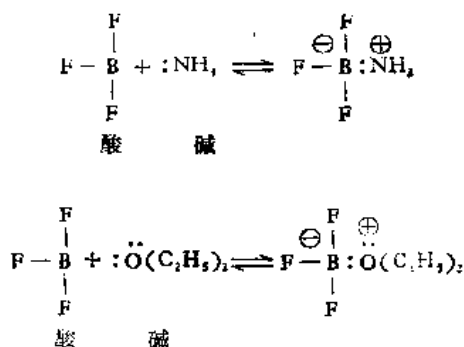
许多含有氧的有机化合物能像水一样作为碱而接受质子;例如乙醇和乙醚,它们会形成氧鎓离子 I 和 II。为了方便起见,常常把结构 I 称为质子化的醇,把结构 II 称为质子化的醚。



根据 **Lewis** 的定义,碱是能提供一对电子以形成共价键的物质,而酸是能夺取一对电子以形成共价键的物质。因此,酸是电子对的接受体而碱是电子对的给予体。这就是

最基本的和最一般的酸-碱概念;它包括了所有其他的概念。

质子是一个酸,因为它缺电子,需要一对电子以满足它的价电子层。氢氧根离子、氨和水是碱,因为它们含有可供共享的电子对。在三氟化硼 BF_3 中,硼在它的外层仅有六个电子,因而要接受另一对电子以满足八隅体。三氟化硼是一个酸,它能和氨或乙醚这样的碱结合。根据同样理由,三氯化铝, AlCl_3 , 也是一个酸。在四氯化锡 SnCl_4 中,锡有一个



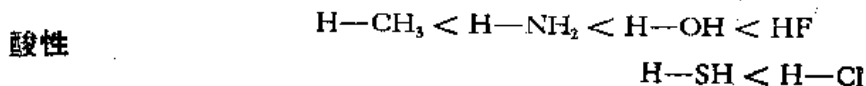
完整的八隅体,但是它能接受额外的电子对(如在 SnCl_4^{2-}), 因此也是一个酸。

这些式子中,我们在硼上写一个负电荷,这是因为它同核电荷平衡后还多一个电子——与氮或氧共享的一对电子中的一半;同样,在氮和氧上写一个正电荷。

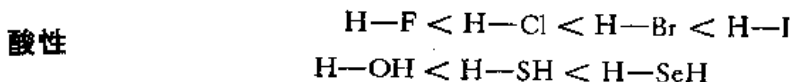
将可看到, Lewis 关于酸性和碱性的概念对于我们理解有机化学来说是很基本的概念。为了明确起见,在讨论这种酸或碱时,常常用 Lewis 酸(或碱),或有时用 Lewis 概念的酸(或碱)来表示。

化学性质,像物理性质一样,取决于分子结构。分子结构中的哪些特征与分子的酸性或碱性有关呢? 现在我们作大概的解答,以后还将多次提到这个问题。

按 Lowry-Brønsted 概念,一个分子要呈现酸性,必须含有氢。酸性的程度主要取决于与氢结合的原子的种类,特别是该原子容纳氢离子离开后所留下的一对电子的能力。看来,这种容纳电子对的能力取决于几种因素,包括(a)该原子的电负性和(b)该原子的大小。因此,在周期表的同一行中,酸性随电负性的增大而增大:



在同一族中,酸性随原子大小的增大而增大:



在含有 $\text{O}-\text{H}$ 、 $\text{N}-\text{H}$ 和 $\text{S}-\text{H}$ 基团的有机化合物中,可以预料会有相当大的 Lowry-Brønsted 酸性。

在 Lewis 概念中,一个分子若要呈现酸性,该分子必须是缺电子的;我们特别要寻找只带六个电子的原子。

问题 1.11 预测相对的酸性: (a) 甲醇 (CH_3OH) 和甲胺 (CH_3NH_2); (b) 甲醇 (CH_3OH) 和甲硫醇 (CH_3SH); (c) H_3O^+ 和 NH_4^+

问题 1.12 下面各对中哪个是较强的酸: (a) H_3O^+ 和 H_2O ; (b) NH_4^+ 和 NH_3 ; (c) H_2S 和 HS^- ; (d) H_2O 和 OH^- ; (e) 电荷与酸性之间有何关系?

不论是在 Lowry-Brønsted 的还是在 Lewis 的概念中,一个分子要呈现碱性一定要有一对电子可供共享。这些未共享电子的可供利用的难易主要取决于和它们结合的原子:它的电负性、它的大小和它的电荷。这些因素的作用必然与酸性场合中的作用相反;一个原子容纳电子对的能力越强,则该电子对可供共享的可能性越小。

问题 1.13 将下列各组物质按碱性的顺序排列: (a) F^- , OH^- , NH_2^- , CH_3^- ; (b) HF , H_2O , NH_3 ; (c) Cl^- , SH^- ; (d) F^- , Cl^- , Br^- , I^- ; (e) OH^- , SH^- , SeH^- 。

问题 1.14 预测氟甲烷(CH_3F)、甲醇(CH_3OH)和甲胺(CH_3NH_2)的相对碱性。

问题 1.15 将下列各组化合物按碱性次序排列: (a) H_3O^+ , H_2O , OH^- ; (b) NH_3 , NH_4^+ ; (c) H_2S , HS^- , S^{2-} 。(d) 在电荷与碱性之间有何关系?

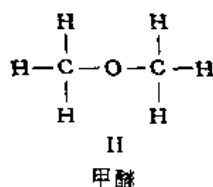
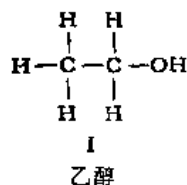
1.24 同分异构现象

在开始系统地研究不同种类的有机化合物以前,再来研究一个能特别好地说明分子结构的根本重要性的概念: **同分异构概念**。

乙醇是液体,沸点 78°C 。经过分析(通过后面 2.26 节中所述的方法),表明它含有碳、氢和氧,其比例为 $2C:6H:1O$ 。通过质谱测定,它的分子量为 46。因此乙醇的分子式必定是 C_2H_6O 。乙醇是个相当活泼的化合物。例如,将一片金属钠投入盛有乙醇的试管中时,就会剧烈地冒泡,并把金属钠消耗掉,也就是说,产生氢气并剩下一个化学式为 C_2H_5ONa 的化合物。乙醇与氢碘酸反应时,生成水和化学式为 C_2H_5I 的化合物。

甲醚是气体,沸点 -24°C 。它是一个与乙醇明显不同的物质,不仅物理性质不同,化学性质也不同。它完全不与金属钠反应,像乙醇一样,它能与氢碘酸反应,但得到的却是一个化学式为 CH_3I 的化合物。甲醚经过分析,表明它含碳、氢和氧,其比例与乙醇相同,也是 $2C:6H:1O$ 。它的分子量也与乙醇相同,同为 46。因此我们断定甲醚有同样的分子式 C_2H_6O 。

这二种物质,乙醇和甲醚,它们有相同的分子式 C_2H_6O ,但十分清楚,它们是不同的化合物。怎样来说明这两种化合物的存在呢? 回答是: 它们的分子结构不同。乙醇具有 I 式所表示的结构,甲醚具有 II 式所表示的结构。这两种化合物在物理和化学性质上的不同很容易用结构的不同来说明。



具有相同分子式的不同的化合物称为**同分异构体** [英文 *isomers*, 取自希腊文 *isos* (相等) *meros* (部分)]。它们所含的原子种类和数目是相同的,但是这些原子彼此连接的方式不同。同分异构体是不同的化合物,因为它们的分子结构不同。

这种分子结构的差别引起了性质上的差别;正是这种性质上的差别告诉我们: 我们是在和不同的化合物打交道。在有些情况下,结构的差别——及由此而产生的性质上的

差别——是如此显著,以致需要把这些同分异构体归入不同的族中,例如乙醇和甲醚。在另一些情况中,结构上的差别非常微妙,以致只能用立体模型来加以描述。其它各种同分异构现象则介乎这两种极端之间。

习 题

1. 在下列化合物中,你预测哪些是离子型的? 哪些是非离子型的? 给出每一化合物的简单电子结构(见 1.3 节),只出示价电子层上的电子。

- (a) MgCl_2 (c) ICl (e) KIO_3 (g) BaSO_4
(b) CH_3Cl (d) NaOCl (f) SiCl_4 (h) CH_3NH_2

2. 试给出下列各化合物可能的简单电子结构(见 1.3 节),假定它们是完全共价的。又假定每个原子(当然除氢以外)是完整的八隅体,以及两个原子可以共享一对以上的电子。

- (a) N_2H_4 (d) COCl_2 (g) CO_3^{2-} (j) CH_3O
(b) H_2SO_4 (e) HONO (h) C_2H_4 (k) CH_3O_2
(c) HSO_4^- (f) NO_2^- (i) C_2H_2 (l) C_2H_4

3. 预测下列各化合物具有什么形状?

- (a) $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ (e) 氨基负离子, NH_2^-
(b) 甲基负离子, CH_3^- (f) 甲醚
(c) 甲基正离子, CH_3^+ (g) 氟硼酸根离子, BF_4^-
(d) H_2S (h) $(\text{CH}_3)_3\text{N}$

4. 在许多络离子中,如 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, 中心原子的键可以看作是六个等同的 sp^3d^2 (或 d^2sp^3) 杂化轨道。根据轨道最大分离的原则,你预料这些络合物将有怎样的几何形状?

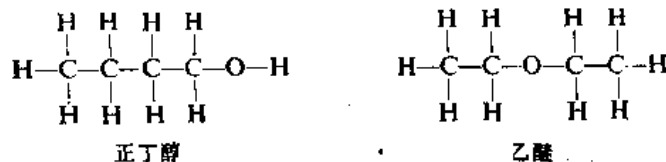
5. 指出下列化合物中偶极矩的方向,如果有的话:

- (a) HBr (d) CH_2Cl_2 (g) 甲醚
(b) ICl (e) CHCl_3 (h) $(\text{CH}_3)_3\text{N}$
(c) I_2 (f) CH_3OH (i) CF_3Cl

6. (a) 虽然 HCl (1.27 埃) 是一个比 HF (0.92 埃) 长的分子,但是它的偶极矩较小 (1.03 德拜对比于 1.75 德拜)。你如何说明这个事实? (b) CH_3F 的偶极矩是 1.847 德拜,而 CD_3F 的偶极矩是 1.858 德拜。(D 是 ^2H , 氘)。与 C—H 键相比较, C—D 偶极的方向怎样?

7. 从乙酰丙酮锂(熔点很高,不溶于氯仿)和乙酰丙酮铍(熔点 108°C , 沸点 270°C , 溶于氯仿)性质上的差别,对它们的结构说明了些什么?

8. 正丁醇的沸点(118°C)比它的同分异构体乙醚的沸点(35°C)高得多,但是这两个化合物在水里的溶解度相同(每 100 克溶解 8 克)。你怎样说明这些事实?



9. 已测得在气相中一个离子接连与每个水分子作用时所放出的热量: 第一个、第二个、第三个等等。你如何说明以下各例中相对量(千卡/摩尔)的大小? (a) 与第一个水分子作用: H^+ , 165; Li^+ , 34; Na^+ , 24; K^+ , 18; Rb^+ , 16。 (b) 对 Li^+ 而言, 接连与水分子作用: 34, 26, 21, 16, 14, 12。

10. 重写下列方程式以表示出实际上的 Lowry-Brønsted 酸和碱。如在 1.23 节中那样, 标出每个酸碱的强弱。

- (a) $\text{HCl}(\text{水溶液}) + \text{NaHCO}_3(\text{水溶液}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaCl}$
 (b) $\text{NaOH}(\text{水溶液}) + \text{NaHCO}_3(\text{水溶液}) \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
 (c) $\text{NH}_3(\text{水溶液}) + \text{HNO}_3(\text{水溶液}) \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{NO}_3(\text{水溶液})$
 (d) $\text{NaCN}(\text{水溶液}) \rightleftharpoons \text{HCN}(\text{水溶液}) + \text{NaOH}(\text{水溶液})$
 (e) $\text{NaH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{NaOH}$
 (f) $\text{CaC}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{C}_2\text{H}_2$

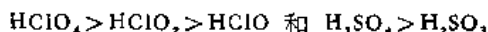
碳化钙

乙炔

11. (a) 溶于水中的 HCl ; (b) 溶于苯中的 HCl (未电离的); 在这两种情况中, 什么是 Lowry-Bronsted 酸? (c) 哪一个溶液是更强的酸?

12. 说明下面的事实: 几乎每个含氧的有机化合物都溶于冷的浓硫酸, 所得到的溶液用水稀释后, 又能回收原来的化合物。

13. 你如何说明下列酸度的次序? 尽可能说得具体些。



14. 对下列各个分子式, 画出你能想到的所有异构体的结构, 如在 1.24 节那样(一根线表示每一共享电子对。)假定每个原子(除氢外)是完整的八隅体, 以及两个原子能共享一对以上的电子。

- (a) $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ (c) C_4H_{10} (e) $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$
 (b) C_3H_4 (d) $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ (f) $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$

15. 在普通蒸馏中, 液体放在一个烧瓶内加热, 在常压或减压下, 直到蒸馏完毕。在称为闪蒸的改进方法中, 液体以蒸出的速度滴入一个加热的烧瓶, 因此在任何时刻, 烧瓶内没有多少液体。闪蒸有何好处, 你在什么条件下将用它?

关于解答习题

解答习题对你的学习来说是必要的一部分。这有两个理由: 它将把你的学习引入正确的方向, 并且, 在你学了某一章以后, 它将表明你是否已达到了你的目的。

你应当解出你能解的所有习题: 你自己不会解的应当取得他人的帮助。每一组习题中, 前面的一些习题是容易的, 但是提供书写分子式、命名化合物和运用反应方面的训练, 这些甚至对于最好的学生也是需要的。每一组中后面的一些习题是从业化学家所遇到的那类问题, 它们能试验你运用所学到的知识的能力。

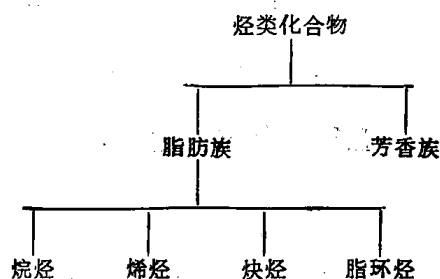
许多习题可以在书末的答案部分核对你的答案, 也可以利用索引来核对。

第二章 甲 烷

活化能 过渡态

2.1 烃类化合物

某些有机化合物只含有两种元素,氢和碳,因此称为**烃类化合物**。(烃读如“听”,碳氢化合物。——译者注)根据结构,烃类化合物可分为两大类:**脂肪族**和**芳香族**。脂肪族烃类化合物可进一步分为:烷烃、烯烃、炔烃以及它们的环状类似物(环烷烃)等等。



烷烃中最简单的一个是**甲烷**(CH_4)它也是所有有机化合物中最简单的一个。我们将对这一化合物作比较详细的讨论,因为从它学到的大部分内容,略作修改,便可适用于任何烷烃。

2.2 甲烷的结构

正如在前一章(1.11节)所讨论的那样,甲烷中的四个氢原子,都以共价键与碳原子键合,即共享一对电子。当碳原子和其它四个原子成键时,它的成键轨道(sp^3 轨道,由一个

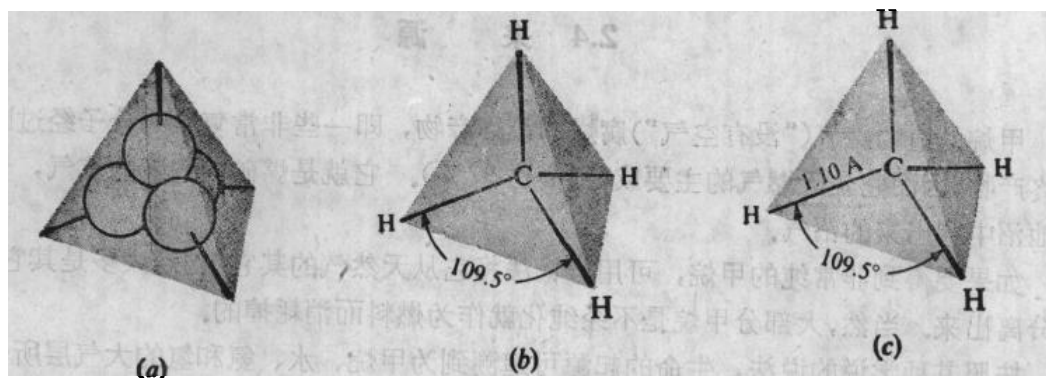
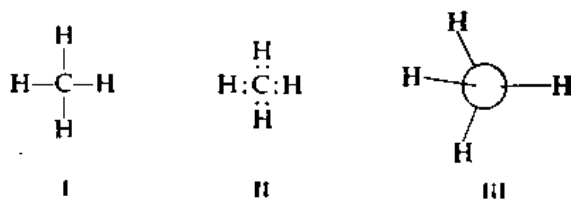


图 2.1 甲烷分子。(a) 正四面体的 sp^3 轨道;(b) 预测的形状: H核处于最大交叠的位置;(c) 形状和大小。

s 和 3 个 p 轨道混合而成)指向正四面体的四个角[图 2.1(a)]。这种正四面体排列是使各轨道分离得尽可能远的一种排列方式。要使这些轨道都能与氢原子的球形 s 轨道有最大的交叠,从而形成最强的键,则每个氢原子核必须位于正四面体的角上[图 2.1(b)]。

甲烷的正四面体结构已由电子衍射[图 2.1(c)]所证实,对于这种简单分子中的原子排列情况已经没有任何疑问了。以后,我们将考察一些远在量子力学或电子衍射还未出现之前使化学家接受这个四面体结构的证据。

在写甲烷时,通常用一划表示碳和氢共享的每一对电子(I),为了强调电子,有时以二点代表一对电子(II)。最后,当我们想要考虑分子的真实形状时,将用一种简单的三维空间图形(III)。



2.3 物理性质

正如在前一章(1.18 节)中所讨论的那样,这种非离子型化合物,不论是固体、液体或气体,它们的单元都是分子。甲烷分子是高度对称的,各个碳-氢键的极性相互抵消;结果,分子本身是非极性的。

这些非极性分子间的吸引力只限于范德华力;对如此小的分子来说,这种吸引力与钠离子和氯离子间的巨大作用力相比,必然是很小的。于是,并不奇怪,这种吸引力容易被热能克服,所以熔融和沸腾的温度都很低,甲烷的熔点: -183°C , 沸点: -161.5°C (将这些数值与氯化钠的有关数值,熔点 801°C , 沸点 1413°C 作一比较)。因此,甲烷在常温下是气体。

甲烷是无色的,液化后密度比水小(比重 0.4)。与经验规律“相似者溶解相似者”相一致,它仅微溶于水,而易溶于有机液体,如汽油、乙醚和酒精。在物理性质方面,甲烷为其它烷烃族成员树立了模式。

2.4 来源

甲烷是植物嫌气(“没有空气”)腐烂的最终产物,即一些非常复杂的分子经过断裂的最终产物,因而它是天然气的成分(高达 97%)。它就是煤矿内危险的坑气,也就是从沼泽中冒出来的沼气。

如果要得到非常纯的甲烷,可用分馏法将它从天然气的其它组分(大多是其它烷烃)中分离出来。当然,大部分甲烷是不经纯化就作为燃料而消耗掉的。

按照某种学说的说法,生命的起源可追溯到为甲烷、水、氨和氢的大气层所包围的原始期的地球。能量——来自太阳和闪电的辐射——将这些简单分子断裂成活泼的碎片(游离基, 2.12 节);这些碎片又结合成较大的分子,最后得到组成生物的非常复杂的有机

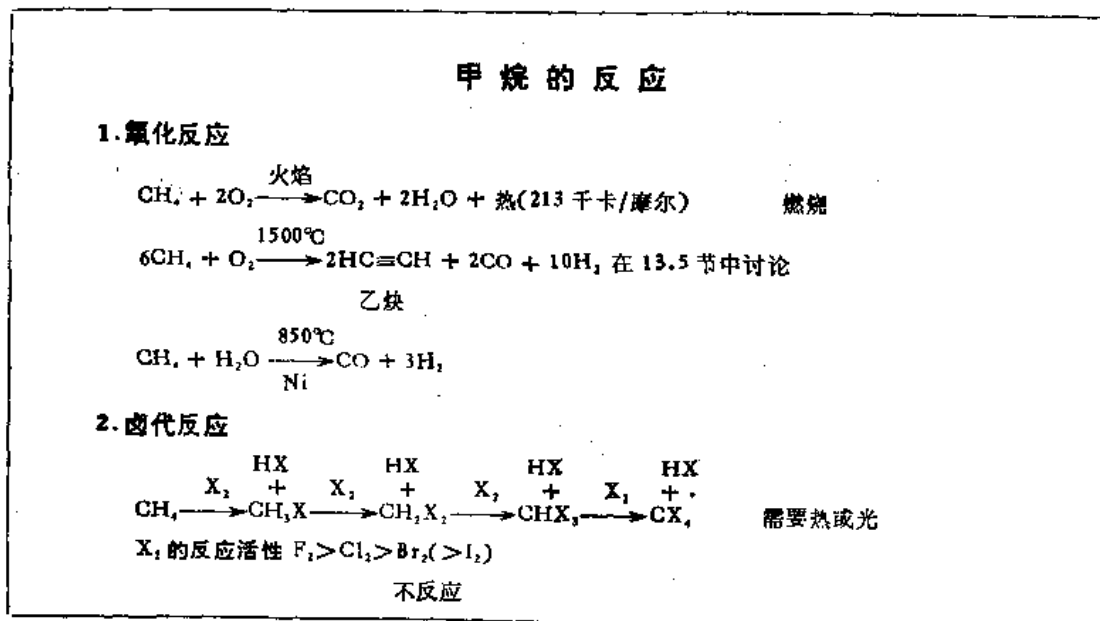
化合物。(最近,在宇宙空间检出的有机分子,更导致人们推测:“在星际云中可能存在着与生命有关的有机物种子。”)

1953年芝加哥大学的诺贝尔奖金获得者 Harold C. Urey 和他的学生 Stanley Miller 找到了能发生这种变化的证据。他们证明:一个电火花能将甲烷、水、氨和氢的混合物转变成许多有机化合物,包括氨基酸,它是组成蛋白质的基础。(因此我们从甲烷和它转变成游离基开始学习有机化学,也许是适当的。)

一度有生命的有机体经过分解最终产生甲烷,而甲烷归根到底又是生成有机体的原始物质。“……如此周而复始,循环不息。……”。

2.5 反 应

甲烷的化学性质,如同它的物理性质一样,为烷烃树立了模式(3.18节)。作为它的特性,它只与非常活泼的物质反应——或在非常强烈的条件下才反应,我们将看到,这两者是一回事。现在,只讨论甲烷的氧化反应:被氧、卤素,甚至被水所氧化。



2.6 氧化、燃烧热

燃烧成二氧化碳和水是有机化合物的特征;在特殊条件下,可用燃烧来测定它们的碳、氢含量(见 2.27 节)。

甲烷的燃烧就是天然气燃烧过程中所发生的主要反应。在使用天然气的地方,这一反应的重要性是无需强调的;它的重要产物不是二氧化碳或水,而是热。

烃类化合物的燃烧只发生在高温,例如由火焰或火花所提供的高温。但一经燃烧,则反应放出的热常常足以保持这高温,使之继续燃烧。一摩尔的某个烃燃烧成二氧化碳和水时所放出的热量称为**燃烧热**;对于甲烷,它的值是 213 千卡。

甲烷通过有控制的部分氧化和在高温下与水的催化反应,除能产生热量外,已成为许

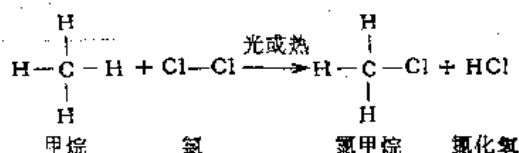
多产品的日益重要的来源。其中所生成的产物氢,可用于制造氨;产物一氧化碳和氢的混合物,可用于制造甲醇和其它醇类化合物;产物乙炔(见 13.5 节)是许多大量生产的有机化合物的原料。

我们特别对甲烷被卤素氧化感到兴趣——一部分是因为我们对这一反应比甲烷的其它反应知道得更多,所以它是我们在本章的其余部分以各种方式加以讨论的题目。

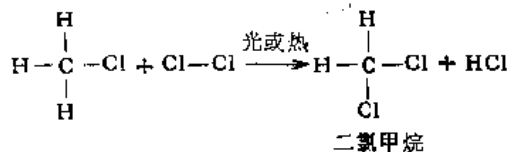
2.7 氯代反应:取代反应

在紫外光的照射下或温度为 250—400°C 时,甲烷和氯这二种气体的混合物剧烈地反应,生成氯化氢和化学式为 CH_3Cl 的化合物。我们说甲烷已进行了**氯代反应**,并称此产物 CH_3Cl 为**氯(代)甲烷**或**甲基氯**($\text{CH}_3 =$ 甲基)。

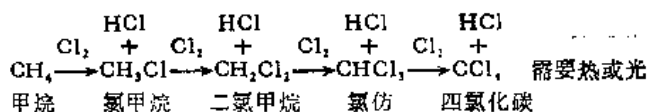
氯代反应是一类范围很广的、称作**取代反应**的有机反应的典型例子。一个氯原子取代了甲烷中的一个氢原子,这个被取代出来的氢原子与另一个氯原子相结合。



氯甲烷本身能进一步被取代,生成氯化氢和化合物 CH_2Cl_2 , 即**二氯甲烷**或**甲叉二氯**($\text{CH}_2 =$ 甲叉)。



氯代反应可以同样的方式继续下去,生成 CHCl_3 (即**三氯甲烷**或**氯仿**)和 CCl_4 (即**四氯甲烷**或**四氯化碳**)。(四氯甲烷这个名称中文中不用——译者注。)四氯化碳曾一度被广泛用作一种不燃的洗涤剂 and 某种灭火器中的消火剂,但大多已被其它物质取代。



2.8 氯代反应的控制

甲烷的氯代反应会生成四个有机产物中的哪一个,这取决于反应进行到什么阶段。我们能否控制这个反应使氯甲烷成为主要的有机产物呢?也就是说,我们能否把反应限制在第一阶段,一氯代反应呢?

开始可以设想——证明是很天真地——要达到这个反应,只要为每摩尔甲烷提供摩尔氯就可以了。但是,如果这样做将会发生什么情况呢?在反应开始的时候,只有甲烷能与氯作用,所以只能发生氯代的第一阶段反应。然而,这个反应产生氯甲烷,所以随着反应的进行,甲烷逐渐减少而氯甲烷逐渐增多。

当氯甲烷的比例增大时,它就与甲烷争夺氯。到氯甲烷的浓度超过甲烷的浓度时,氯甲烷就比甲烷更容易受到氯的进攻,于是氯代的第二阶段就比第一阶段变得更为重要。当大量二氯甲烷生成后,同样会被氯代成氯仿,也会同样被氯代成为四氯化碳。当我们最后处理反应产物时,就会发现它是所有四种氯代甲烷和一些未反应的甲烷的混合物。

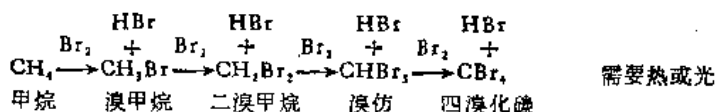
但是,如果用大大过量的甲烷,则反应可以几乎完全限制在一氯代反应。在这种情况下,即使在反应终点时,未反应的甲烷仍然大大超过氯甲烷。这样,甲烷比氯甲烷更容易受到氯的进攻,因此,氯代的第一阶段成为主要反应。

由于它们的沸点差别很大,很容易把过量的甲烷(沸点: -161.5°C)从氯甲烷(沸点: -24°C)中分离出来,分离出来的甲烷与另外一批氯混合后,又可投入反应过程中进行反应。尽管由甲烷变成氯甲烷的每一循环的转化率是低的,但是由氯的消耗来计算氯甲烷的得率,却是很高的。

当有机化学家想把反应限制在某一反应物分子的许多活泼状态之一时,将这一反应物大大过量是常用的方法。

2.9 与其它卤素的反应: 卤代反应

甲烷与溴的反应,也要在高温或紫外光的照射下才能进行,可以生成相应的溴代物: 溴甲烷,二溴甲烷,溴仿和四溴化碳。



溴代反应比氯代反应进行得稍慢些。

甲烷与碘完全不反应。它与氟的反应是如此剧烈,以致于即使在室温和黑暗的条件下,也必须小心地控制反应: 用惰性气体稀释反应物,并在低压下混合。

因此,卤素的反应活性顺序可以排列如下。

卤素的反应活性 $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 (> \text{I}_2)$

此反应活性顺序同样适用于卤素对其他烷烃的反应,实际上,也适用于卤素对大多数其他有机化合物的反应。反应活性的差别是如此之大,以致只有氯代和溴代反应是以切合一般实用的速率进行的。

2.10 相对反应活性

在整个有机化学研究中,我们经常对相对反应活性感兴趣。我们将比较各种试剂对同一有机化合物的反应活性,以及不同有机化合物对同一试剂的反应活性,甚至也要比较有机分子中的不同位置对同一试剂的反应活性。

应该懂得: 比较反应活性就是比较反应速率。当我们说,在与甲烷的反应中,氯比溴更活泼,意思是指在相同条件下(相同的浓度和温度等),氯与甲烷的反应比溴与甲烷的反应快。从另一种观点来讲,若要使溴和氯跟甲烷的反应一样快,则溴的反应一定要在更剧烈的条件下(更高的浓度和温度)进行。当我们说甲烷与碘不反应,意思是指反应太慢了,

以致没有意义。

我们不仅要知道相对反应活性是怎样一回事,而且,只要有可能,还要知道怎样来说明它们。为了探明是什么因素使一个反应比另一个快,我们将用各种卤素对甲烷的不同反应活性来详细讨论这个问题。但是,在这样做以前,必须对反应本身有较多的了解。

2.11 反应机理

对我们来说,重要的是不仅要知道发生了什么化学反应,而且也要知道它是怎样发生的,也就是说,不仅要知道事实,而且也要知道理论。

例如,甲烷和氯在光或热的影响下,生成氯甲烷和氯化氢。一个甲烷分子是怎样变成一个氯甲烷分子的呢?这种转变是否不止一步,如果是这样,那么是哪几步?热和光起什么作用?

对这些问题的回答,即对一个化学反应的详详细细、一步一步的描述,称为**机理**。机理仅仅是一种假设,是为了说明事实而提出来的。当有更多的事实被发现,这个机理也应当能说明它们,否则,为了说明它们,就应对这个机理进行修改,必要时甚至可以抛弃这个机理而提出新的。

很难说一个机理已被完全证实。可是,如果一个机理能满意地解释许多事实,如果我们根据这个机理所作的预测也被证实确是对的,如果这个机理与其它有关反应的机理没有矛盾,那就可以说,这是一个公认的机理,将成为有机化学理论的一部分。

为什么我们对反应机理感兴趣呢?因为作为有机化学理论的一个重要部分,机理能帮助我们建立起一个把我们所遇到的许多事实都包罗在内的纲。了解机理,将帮助我们在一些复杂而混乱的有机反应中看到一个模式。我们将发现许多显然无关的反应具有相同的或类似的机理,因此,从一个反应所学到的大部分东西,可以直接应用于许多新的反应。

知道了一个反应是怎样发生的,就能改变实验条件——不是用尝试与误差法,而是用逻辑推理——来提高所要产品的得率,或者甚至完全改变反应途径而得到完全不同的产物。在我们对一些反应的了解日益深入的同时,控制它们的能力也将随之提高。

2.12 氯代反应机理. 游离基

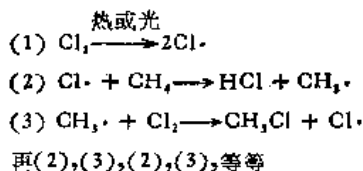
相当详细地考察甲烷的氯代反应机理是值得的。因为适用于氯代反应的机理也适用于溴代反应;既适用于甲烷也适用于其他烷烃;甚至还适用于那些虽然不是烷烃,但是在它们的分子中含有类似烷烃部分的许多化合物。在氧化(燃烧)和烷烃的其它反应中也含有与氯代反应机理密切有关的机理。更重要的是这一机理可以说明一些普遍原理,适用于范围很广的化学反应。最后,通过研究支持机理的事实,能学习一下化学家是怎样探明一个化学反应的进程的。

需要说明的事实有:(a)甲烷与氯在室温和暗处并不起反应。(b)在暗处但温度高于 250° 时,反应立即发生,或(c)在室温和紫外光的影响下,反应也立即发生。(d)人们从独立的渠道知道,引发氯化反应的光的波长正是能使氯分子发生离解的波长。(e)在光引发

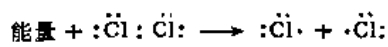
反应中,体系每吸收一个光子,可以产生许多(几千个)氯甲烷分子。(f)有少量氧存在时会使反应推迟一段时间,这段时间过后,反应又正常进行,这段时间的长短取决于存在着多少氧。

(在 2.21 节和 4.29 节中我们将会看到这个机理的进一步证明。)

一个能十分满意地说明这些事实因而被普遍采纳的机理可用下列方程式来表示:



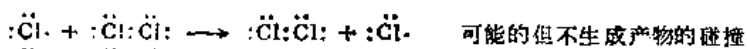
第一步是氯分子断裂成两个氯原子。如同任何键的断裂一样,它需要能量,即键离解能。在表 1.2 (1.14 节) 中能找到它的数值为 58 千卡/摩尔,能量是以光或热的形式提供的。



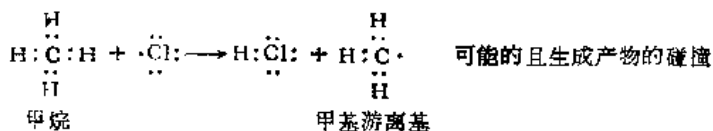
氯分子发生均裂(1.14 节),即氯-氯键以对称的方式进行断裂,因此每个原子均保留一个原来共价键的电子。这个**孤单电子**与氯原子中所有其它的电子不同,它没有成对,即它没有自旋相反的配对电子(1.6 节)。具有孤单(不成对的)电子的原子或原子团称为**游离基**。在书写游离基的符号时,我们通常要写上“一点”以表示孤单电子,正如在离子的符号中,我们写上一个正或负号一样。

氯游离基一经形成后,它最可能做的是什么呢?与大多数的游离基一样,它非常活泼,因为它有获取一个电子而成为完整的八隅体的倾向;从另一观点看,在氯分子断裂过程中,每一氯原子吸取了能量,这个能量富裕的粒子强烈地要通过形成新的化学键而放出能量。

要形成新的化学键,即发生反应,氯原子一定要与其它一些分子或原子发生碰撞。它最可能与谁碰撞呢?显然,最可能与之碰撞的是浓度最高的粒子,即氯分子和甲烷分子。与另一个氯原子碰撞不太可能,这是因为在它附近在任何时候这些活泼的寿命短的粒子是很少的。在可能的碰撞中,它与氯分子的碰撞不引起什么净的变化;反应可以发生,但结果只是一个氯原子交换另一个氯原子。



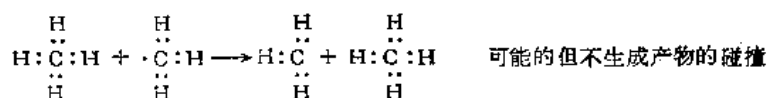
氯原子与甲烷分子的碰撞既是可能的,又是能够生成产物的。氯原子夺取一个带有一个电子的氢原子而形成氯化氢分子。



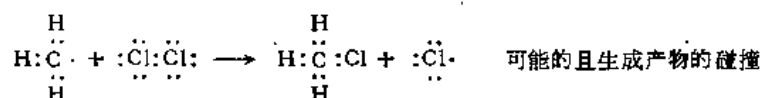
现在,剩下的甲基有一个不成对的孤单电子,碳原子在它的价电子层中只有七个电子。一个游离基,即氯原子,被消耗掉,而一个新的甲基游离基 $\text{CH}_3\cdot$ 在这里形成了。这就是机理的第二步(2)。

现在,这个甲基游离基最可能做的是什么呢?与氯原子一样,它非常活泼,根据同样

道理：有完成八隅体和通过形成新的键而放出能量的倾向。它可能与氯分子或甲烷分子碰撞，而不与比较稀少的氯原子或甲基游离基碰撞。但与甲烷分子的碰撞，其结果至多不过是一个甲基游离基换成另一个。



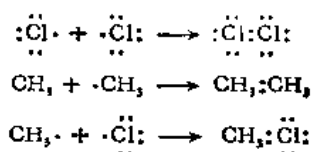
因此甲基游离基与氯分子的碰撞是重要的碰撞，甲基游离基夺取一个带有一个成键电子的氯原子而形成一氯甲烷分子。



另一产物是氯原子。这就是机理的第三步(3)。

这里又是消耗一个活泼粒子同时生成另一个活泼粒子。新的氯原子进攻甲烷生成甲基游离基，而甲基游离基又进攻氯分子生成氯原子，所以这个程序可以一次又一次地重复下去。每一步不仅产生一个新的活泼粒子，而且还有一个产物分子，氯甲烷或氯化氢。

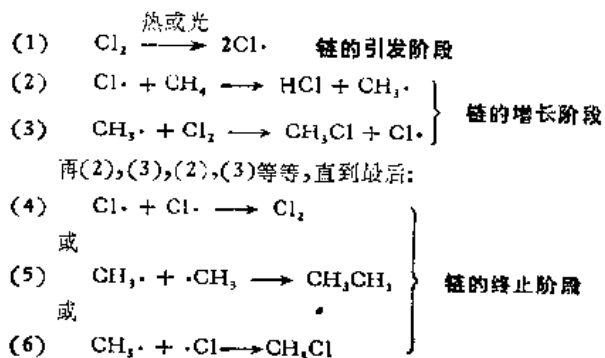
可是，这个过程不可能永远进行下去。正如前述，两个寿命短而浓度又比较低的粒子不太可能结合，但有时也会发生，一经发生，这一连续的反应就停止了。活泼粒子被消耗而不再产生。



因此，怎样用这种机理来说明 2.12 节中的事实 (a), (b), (c), (d) 和 (e) 就清楚了，也就是说，需要用热或光去断裂氯分子以形成起始的氯原子；氯原子一旦形成后，每一个原子最后可形成许多氯甲烷分子。

2.13 链反应(连锁反应)

甲烷的氯代是链反应的一个例子，链反应是包含一系列步骤的反应，而且每一步均为下一步反应产生一个活泼物质。虽然各种链反应在细节上可以有很大不同，但它们都有某些共同的基本特征。



链反应中第一步是**链的引发阶段**，它吸收能量并产生活泼粒子；这里是氯断裂成原子（第1步）。

链的增长阶段有一步或多步，每步均消耗一个活泼粒子而又产生另一个活泼粒子；这里是氯原子与甲烷（第2步）和甲基游离基与氯（第3步）的反应。

最后，还有**链的终止阶段**，这里活泼粒子被消耗掉而不再产生；在甲烷氯代反应中，它可能是两个活泼粒子相互结合，也可能是一个活泼粒子被反应器壁所捕获。

在一定条件下，每吸收一个光量子（光子）大约生成 10 000 个氯甲烷分子。每个光子断裂一个氯分子而形成两个氯原子，每个原子引起一个链。每个链在它最后停止前平均使链增长循环重复 5 000 次。

2.14 抑 制 剂

少量氧能在一段时间内使反应推迟，这段时间的长短取决于氧的量，这段时间过后反应又正常进行。怎样用氯代反应的机理来解释这一事实(c)呢？

可以认为，氧与甲基游离基反应生成了新的游离基：



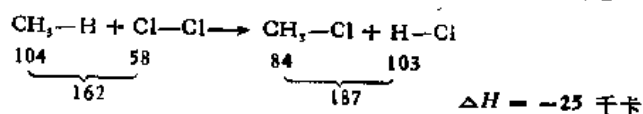
$\text{CH}_3\text{OO}\cdot$ 游离基的活泼性远小于 $\text{CH}_3\cdot$ 游离基，几乎不能使链反应继续下去。一个氧分子与一个甲基游离基的结合，就中断了一个链，于是就阻止几千个氯甲烷分子的形成；当然，这就使反应大大减慢了。待所有氧分子都与甲基游离基结合后，反应便能不受约束地在正常速度下进行。

一种物质，即使只有少量存在，也能使反应减慢或停止的称为**抑制剂**。反应以正常速度进行以前，抑制持续的那段时间，称为抑制期。只加很少量物质便可起到抑制作用是各类链反应的特征，它常常是一个线索，引导我们马上猜想我们正在和一个链反应打交道。不这样想就难以理解为什么少数几个分子能阻止许许多多分子的反应。（我们将经常遇到用氧来抑制游离基反应的情况。）

2.15 反 应 热

在考虑甲烷的氯代反应时，我们一直只研究有关的粒子——分子和原子——和它们的变化。但是，对任何反应，考虑能量变化也很重要，因为这些变化在很大程度上决定反应进行得多快，以及实际上它能否发生。

应用表 1.2 所示的键离解能数值，我们能计算许多反应中的能量变化。在甲烷变成氯甲烷中，断裂了两根键， CH_3-H 和 $\text{Cl}-\text{Cl}$ ，用去 $104 + 58$ ，即总共 162 千卡/摩尔。与此同时，形成了两根新的键， CH_3-Cl 和 $\text{H}-\text{Cl}$ ，放出 $84 + 103$ ，即总共 187 千卡/摩尔。结果是每一摩尔甲烷转变成氯甲烷时便释放出 25 千卡热；所以这是一个**放热反应**。

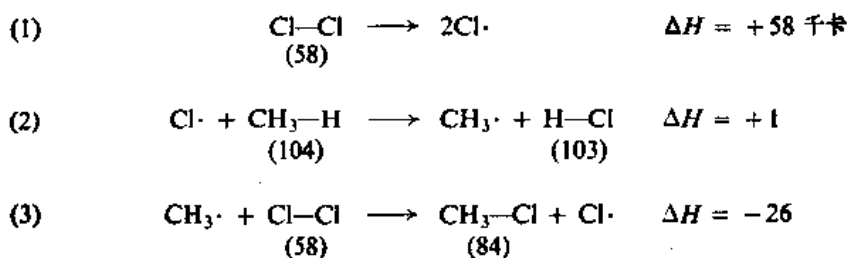


（要指出的是，这种计算并不依赖于我们对反应机理的了解。）

释放热时,分子本身的热焓 H ,一定降低,因此,热焓的变化, ΔH , 是负的。(在吸热反应中,吸收热量,分子的热焓增高,用正的 ΔH 表示.)

问题 2.1 试计算甲烷与(a)溴、(b)碘、(c)氟的反应的 ΔH 。

我们刚才计算的数值 -25 千卡是总反应的净 ΔH 。更好的方法是用各步的 ΔH 来描述反应,它们可计算如下:



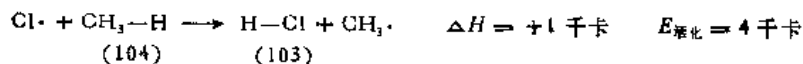
从上可以很清楚地知道,为什么这个反应,尽管它是放热的,只能在高温时(没有光)发生。因为没有链的引发,反应就不能发生,而链的引发要吸收大量的热,只有在高温时反应才能发生(以相当大的速率进行)。氯原子一经生成,两个链增长阶段——一个只是稍微吸热,另一个是放热的——在链反应中断之前,早已发生了很多次。在随后的容易进行的步骤能发生之前,必须克服的障碍是氯的断裂的不易。

问题 2.2 计算甲烷与(a)溴、(b)碘、(c)氟反应时,各有关步骤的 ΔH 。

迄今我们所作的假定是:放热反应容易进行,即在常温下相当快,而吸热反应就难以进行,即除非在非常高的温度下,反应很慢。这种关于 ΔH 与反应速率之间的关系假定,在得不到其它资料的情况下,是一种有用的经验规律,但是这种关系并不是必然的,有许多例外。下面将讨论另一种能量,活化能,它与反应速率有更严格的关系。

2.16 活 化 能

为了考察一个化学反应的进程中实际发生了什么,让我们对一个特殊例子,氯原子对甲烷的进攻,作更周密的考察。



这个反应比较简单:它在气相中发生,因此不为溶剂的存在所复杂化;它只包括一个原子和一个最简单有机分子的相互作用。但可以从它学到适用于任何反应的一些原理。

要使这个反应进行,应具备什么样的条件呢?首先,氯原子和甲烷分子一定要碰撞。由于化学力只在很近的范围内起作用,一个氢-氯键,只有当这些原子靠近时,才能形成。

另外,要使碰撞有效,一定要有最低限度的能量。形成 $\text{H}-\text{Cl}$ 键要放出 103 千卡/摩尔;断裂 CH_3-H 键需要 104 千卡/摩尔。或许可以设想,使该反应进行只需 1 千卡/摩尔的额外能量就可以了,可是实际上并不是这样。键的断裂和键的形成显然并不是完全同

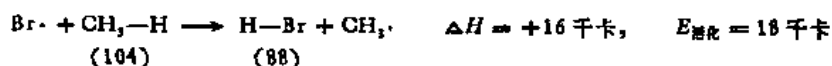
时进行的。一个过程放出的能量并不能完全为另一个过程所利用。实验表明，若要使该反应发生，必须另外供给 4 千卡/摩尔的能量。

为了使反应发生，必须由碰撞提供的最低限度的能量称为**活化能** $E_{\text{活化}}$ 。运动质点的动能是活化能的来源。大多数碰撞所提供的能量小于此最低值，因而都是无效的，相撞的粒子只是互相弹开而已。只有当一个或两个运动得非常快的粒子结结实实地碰撞时才具有足够的能量使反应发生。在上述例子中，在 275°C 时大概每 40 次碰撞只有一次是具有足够能量的。

最后，除了必须具有足够的能量外，粒子还得按适当的**取向**发生碰撞。在碰撞的一瞬间，甲烷分子必须具有这样的取向，那就是使一个氢原子能承受撞击的全部作用力。在上述例子中，大概每八次碰撞中只有一次是在适当取向下进行的。

因此，一般说来，要发生一个化学反应，需要有足够能量($E_{\text{活化}}$)和适当取向的碰撞。几乎每个有键断裂的反应都有一个活化能，即使是放热反应，即在成键时放出的能量比断键时所消耗的多，也有一个活化能。

溴原子对甲烷的进攻反应是强烈吸热的， ΔH 为 +16 千卡。



像前例一样，断裂 $\text{CH}_3\text{—H}$ 键需要 104 千卡/摩尔，而 H—Br 键的形成只能提供 88 千卡。显然，即使这 88 千卡完全用于断键，仍不得不由碰撞再补充 16 千卡/摩尔的能量。换言之，一个吸热反应的 $E_{\text{活化}}$ 至少要和 ΔH 一样大。这一般说来是正确的，现在这个反应的活化能(18 千卡)实际上比 ΔH 大一些。

2.17 反应进程：能量变化

这些能量关系可以在图 2.2 和图 2.3 中看得很清楚。反应进程用自左向右的水平移动来表示，左面为反应物，右面为产物。任何反应阶段的势能(即除动能以外的全部能量)

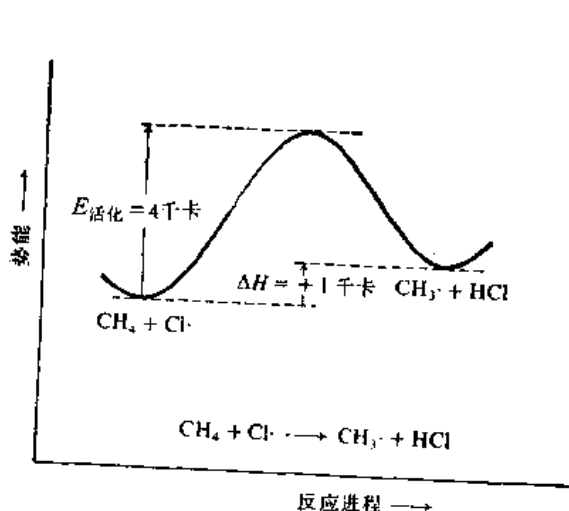


图 2.2 反应进程中的势能变化：甲烷-氯原子反应。

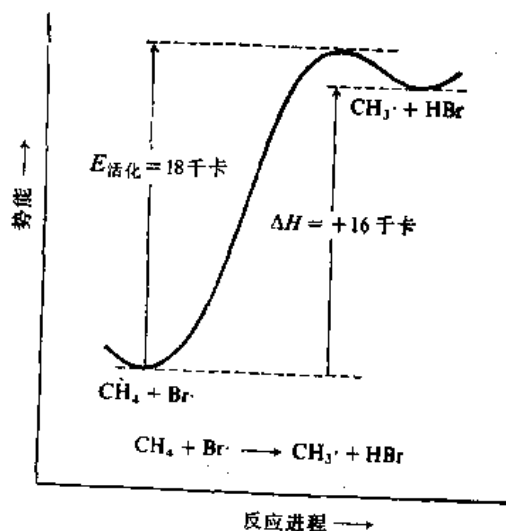


图 2.3 反应进程中的势能变化：甲烷-溴原子反应。

由曲线的高度来表示。

让我们按图 2.2 中的反应进程进行考察。从甲烷分子和氯原子的能谷开始。这些粒子都在运动,所以除了所表示的势能外,还具有动能。动能的实际数值随各别粒子对而变动,因为有一些粒子对比另一些粒子对运动得快。它们发生碰撞时,动能就变成势能。有了这个势能的增加,反应就开始,这就使能坡向上移动,如果有足够的动能转变成势能,就可到达势垒的顶部,然后开始向另一边下降。

在下降过程中,势能又变成动能,直至到达产物的能级。产物的势能比反应物的势能稍高一点,即产物的能谷比出发时反应物的能谷高一些。势能中有这个净增,那末在动能中一定会有相应的减少。当新的粒子产生出来时,因为它们的运动比原来形成它们的粒子慢,可以观察到温度的下降。所以将自周围的环境吸取热量。

如图 2.3 所示,在溴代反应中,要爬越一个更高的势垒,并且要到达一个更高的能谷。势能的增加——以及动能的相应减少——比氯代反应多得多;所以将从周围环境吸取较多的热量。

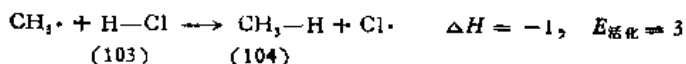
放热反应的过程差不多与此相同(例如溴代反应的逆反应,这一情况下自图 2.3 的右边往左看)。但是在这种情况下,产物的势能比反应物低,因此到达的能谷比离开时的能谷要低。由于这时新的粒子所含的动能高于形成它们的粒子的动能,所以运动得较快,于是就可观察到温度的上升。所以将向周围环境释放热量。

在各种反应中,总有许多碰撞所提供的能量不足以到达势垒的顶部。这些碰撞是无效的,于是便滑回到原先的能谷。也有许多碰撞提供了足够的能量,但是发生碰撞时分子的取向不恰当,虽然这时是在爬势垒,但是爬在叉路上;虽然可能爬得很高,可是却找不到通向下一个能谷的道路。

两个能谷的高度差,当然就是 ΔH , 而反应物能谷与势垒顶部的高度差就是 $E_{\text{活化}}$ 。反应只与这些差值有关,而与反应的任一阶段的绝对高度无关,在氯代和溴代反应中,甚至与反应物能谷的相对高度亦无关。我们只要知道以下几点就可以了:在氯代反应中,爬了一个 4 千卡的势垒和最终到达一个比起始点高 1 千卡的能谷;在溴代反应中,爬了一个 18 千卡的势垒和最终到达一个比起始点高 16 千卡的能谷。

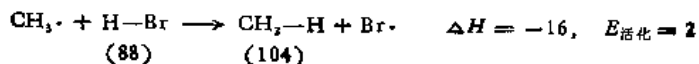
可见,决定反应速率的是势垒的高, $E_{\text{活化}}$, 而不是两个能谷的高度差, ΔH 。在走向一个较低的能谷时,要爬的势垒可以非常高,也可以非常低——或甚至不存在。可是,在爬向一个较高的能谷时,这势垒不可能比我们所要到达的能谷低,也就是说,在一个吸热反应中, $E_{\text{活化}}$ 至少和 ΔH 一样大。

图 2.2 和图 2.3 所表示的这类能量图极其有用,因为它不仅告诉我们有关反应的情况,而且还有它的逆反应的情况。例如,从图 2.2 的右边往左边看,可以看到反应



需要 3 千卡的活化能,因为此反应是从较高的能谷开始爬这个势垒的。当然,它是一个 ΔH 为 -1 千卡的放热反应。

同样,从图 2.3 能看到反应

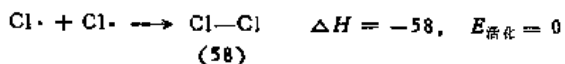


需要 2 千卡的活化能,并且是一个 ΔH 为 -16 千卡的放热反应。(注意,后两个反应尽管是放热的,仍都有活化能。)

氯断裂为原子的一类反应属于一种特殊类型:



一个键断裂了,但没有键形成。这个反应的逆反应,氯原子的相互结合,没有键的断裂,因此可以期望这反应非常容易发生;实际上这个反应完全不需要活化能。



凡是两个游离基相互结合的反应,大体上都是如此。

如果从氯原子变成氯分子,不需要爬越势垒,只是沿斜坡往下滑,那么,氯分子的断裂也一定只须沿斜坡往上升就可以了,如图 2.4 所示。因此,断裂氯分子的活化能一定等于 ΔH , 即 58 千卡。这种 $E_{\text{活化}}$ 等于 ΔH 的情况普遍适用于分子离解为游离基的反应。

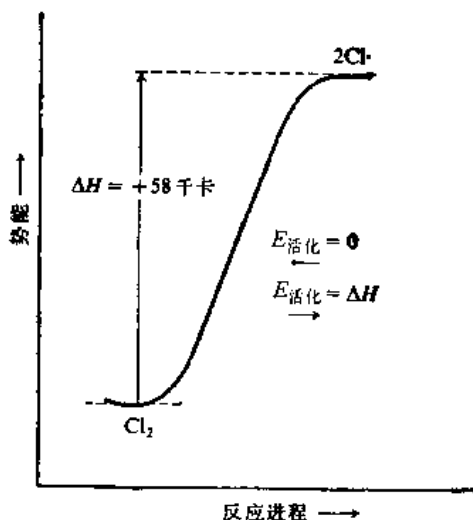


图 2.4 反应进程中的势能变化: 简单离解。

2.18 反 应 速 率

化学反应是具有足够能量并有适当取向的碰撞的结果。因此,反应速率必定就是发生这些有效碰撞的速率,就是说,它是在每秒每立方厘米反应空间中所发生的有效碰撞数。于是我们可以把反应速率表示为三个因子的乘积。(表示具有正确取向的碰撞的几率数值,通常称为**概率因子**。)对其中任一因子有影响的任何因素都会影响反应速率。

每秒每立方厘米中的有效碰撞数 = 每秒每立方厘米中的碰撞总数

× 具有足够能量的碰撞分数 × 具有适当取向的碰撞分数

反应速率 = 碰撞频率 × 能量因子 × 概率因子(取向因子)

碰撞频率取决于(a)粒子在一起挤得多紧,即浓度或压力;(b)粒子多大;(c)粒子运动得多快,这取决于它们的重量和温度。

我们可以改变浓度和温度来改变反应速率。众所周知,增加浓度会增加速率,其所以如此,当然是由于增加了碰撞频率。升高温度会增加碰撞频率,也会增加能量因子,而后一效应竟如此之大,以致温度对碰撞频率的影响,与之相比之下,就不重要了。

粒子的大小和重量是每一反应固有的特性,是不能改变的。虽然它们在各种反应里差别很大,但这种差别对碰撞频率的影响并不大。在一定温度下,重量越重,粒子的运动越慢,因此有减少碰撞频率的趋势。但是较重的粒子一般是比较大的,而较大的体积有增加碰撞频率的趋势。所以这两种因子趋向于互相抵消。

概率因子取决于粒子的几何形状和所发生的反应种类。对非常类似的反应来说,它的变动不大。

运动分子的动能并不是反应所需能量的唯一来源;能量也可以,例如,由分子中各原子的振动来提供。因此,几率因子不仅与分子中哪一原子受到碰撞有关,而且也与碰撞时分子中其它原子的排列有关。

决定反应速率的最重要的因子是**能量因子**:具有足够能量的碰撞分数。这个因子取决于温度——这是我们可以控制的——和各反应所特有的活化能。

在一定温度下,一个特定化合物的分子具有特定的平均速度,亦即平均动能,这是这一体系的特性。事实上,温度是衡量这个平均动能的尺度。但是各个分子并不全是以同一速度运动着,有些比平均速度快,有些较慢,速度的分布可用图 2.5 所示的常见的钟状曲线来表示。这种曲线也是用来描述人的各种素质的,如身长、智力、收入或者平均寿命的分布。具有一定能量的分子数以在平均能量附近者为最大,当能量大于或小于平均值时就减少。

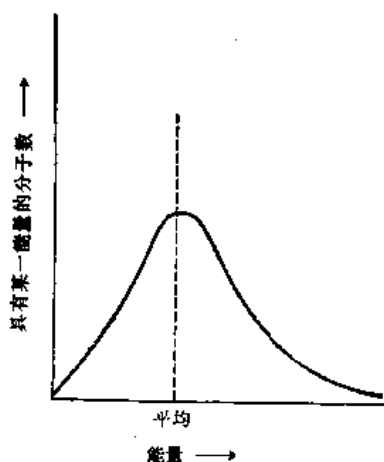


图 2.5 分子的动能分布。

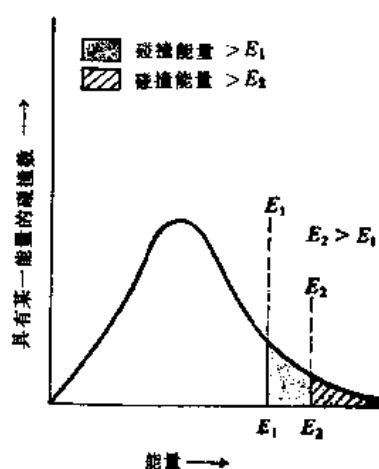


图 2.6 碰撞的动能分布。

碰撞能量的分布能用相似的曲线来描述,如图 2.6。可以用垂线代表具有特定能量 $E_{\text{活化}}$ 的碰撞。能量等于或大于 $E_{\text{活化}}$ 的碰撞数用垂线右边曲线下面的阴影面积来表示。于是,具有这个最低能量 $E_{\text{活化}}$ 的碰撞在总碰撞数中的分数就等于阴影面积在总面积中所占的分数。显然, $E_{\text{活化}}$ 数值越大,具有此能量的碰撞分数越小。

活化能与具有此能量的碰撞分数之间的精确关系为

$$e^{-E_{\text{活化}}/RT} = \text{能量大于 } E_{\text{活化}} \text{ 的碰撞分数}$$

这里

$E_{\text{活化}}$ = 活化能(单位为卡而不是千卡)

$e = 2.718$ (自然对数的底)

$R = 1.986$ (气体常数)

T = 绝对温度

若用 P 代表概率因子, Z 代表碰撞频率,则可得到速率方程式:

$$\text{速率} = PZe^{-E_{\text{活化}}/RT}$$

这个指数关系式很重要,它表明 $E_{\text{活化}}$ 的微小差别对具有足够能量的碰撞分数有很大影响,因此对反应速率也有巨大影响。例如,在 275°C , 每一百万次碰撞中,如果 $E_{\text{活化}} = 5$ 千卡,则具有足够能量的碰撞为 10 000 次,如果 $E_{\text{活化}} = 10$ 千卡,则具有足够能量的碰撞

为 100 次, 如果 $E_{\text{活化}} = 15$ 千卡, 就只有一次是具有足够能量的。也就是说(其他条件均相同), $E_{\text{活化}} = 5$ 千卡的反应要比 $E_{\text{活化}} = 10$ 千卡的反应快 100 倍, 要比 $E_{\text{活化}} = 15$ 千卡的反应快 10,000 倍。

上面已讨论了在一定温度下的一个体系。温度升高, 当然平均动能和平均速度增大, 因而使整个曲线移向右边, 如图 2.7 所示。对于一个给定的活化能来说, 升高温度会使具有足够能量的碰撞分数增大, 因而也使反应速率增大。

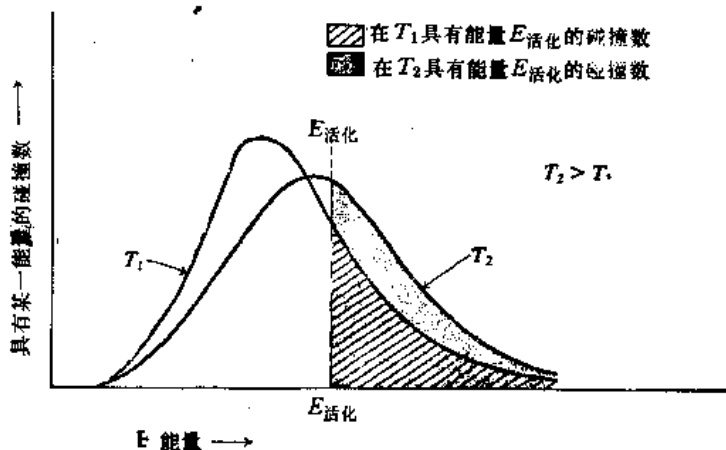


图 2.7 碰撞能量的变化与温度变化的关系。

温度的微小变化, 通过这个指数关系也会使反应速率发生很大变化。例如, 自 250°C 升至 300°C , 绝对温度只增加 10%, 若 $E_{\text{活化}} = 5$ 千卡, 速率将增长 50%; 若 $E_{\text{活化}} = 10$ 千卡, 速率将增至 2 倍; 若 $E_{\text{活化}} = 15$ 千卡, 则速率将增至三倍。正如此例所表示的, $E_{\text{活化}}$ 愈大, 由一定的温度变化所产生的影响也愈大; 它遵循 $e^{-E_{\text{活化}}/RT}$ 关系。的确, 反应的 $E_{\text{活化}}$ 就是由反应速率与温度的关系来测定的: 测量在不同温度时的反应速率, 然后从这些结果计算出 $E_{\text{活化}}$ 。

我们已考察了决定反应速率的各种因子。从上面所学到的知识可应用在许多方面。例如, 我们知道, 为了加速某一反应, 可以升高温度或增加反应物的浓度, 或者可以降低 $E_{\text{活化}}$ (用以后我们将要学到的方法)。

但是目前感兴趣的是相对反应活性。因此, 让我们看看反应速率方面的知识怎样能帮助我们说明两个条件完全相同的反应为什么一个反应比另一个快。

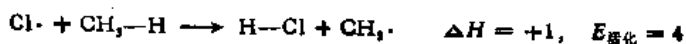
2.19 相对反应速率

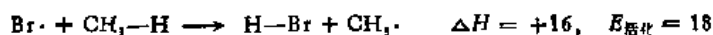
已知一个反应速率可用三个因子的乘积来表示:

$$\text{速率} = \text{碰撞频率} \times \text{能量因子} \times \text{概率因子}$$

在两种反应中, 有一种因子或全部因子不相同, 它们就可能以不同的速率进行。为了说明速率的不同, 必须首先看一看在这些因子中哪个引起这不同。

作为例子, 比较一下氯原子和溴原子对甲烷的反应活性; 也就是说, 比较两个反应在同样条件下的反应速率。





如果要在同样的条件下比较它们的反应速率,两个反应的温度和浓度一定要相同,因此,碰撞频率的任何不同一定是由粒子的重量和大小不同而引起的。溴原子比氯原子重,而且也较大。我们已经知道这两种性质的影响有相互抵消的趋势。在实际情况中,碰撞频率只有百分之几的差异。一般认为,在相同的温度和浓度下,两个非常类似的反应的碰撞频率没有什么差别。因此,反应活性有较大差异的原因不是由于碰撞频率的不同而引起的。

对几率因子的本质人们还了解得非常少。可是,由于我们所讨论的两个反应十分相似,我们可以预料它们具有相同的概率因子。实验已表明这是正确的:不论是氯原子或溴原子,与甲烷的每八次碰撞中大约有一次是具有能使反应发生的适当取向的。一般说来,考虑非常类似的反应时,可以假定几率因子的不同不大会是使反应活性有较大差异的原因。

剩下来要考虑的是能量因子。在一定温度下,具有反应所需能量的碰撞分数取决于该能量有多大,即取决于 $E_{\text{活化}}$ 。在上述例子中,对于氯的反应, $E_{\text{活化}}$ 是 4 千卡,对于溴的反应 $E_{\text{活化}}$ 为 18 千卡。正如以前讨论过的, $E_{\text{活化}}$ 间的这样大的差别会引起能量因子的巨大差别,因而使反应速率有巨大差别。在 275°C,与氯原子每发生 1.5 千万次碰撞,有 375 000 次是具有足够能量的,而对溴原子来说则只有一次。于是,仅仅由于 $E_{\text{活化}}$ 的差别,氯原子对甲烷的反应活性就比溴大 375 000 倍。

我们时时遇到的反应活性的差别,一般都可将它们归因于 $E_{\text{活化}}$ 的不同;在许多场合下,可以用分子结构的不同来说明这些 $E_{\text{活化}}$ 的差别。必须注意,只有当相比较的反应是如此类似以致碰撞频率之间和几率因子之间的差异无足轻重时,我们才可以这样做。

2.20 卤素对甲烷的相对反应活性

在上述事实的基础上,来考察一下甲烷与各种卤素的反应,看看能否说明前面讲过的反应活性顺序, $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$,特别是碘完全不起反应这一事实。

从键离解能表(表 1.2),我们能计算四种卤素在卤代反应的三个步骤中的每一步的 ΔH 。由于这些反应中只有少数几个反应的 $E_{\text{活化}}$ 曾被测定过,让我们试试单用 ΔH 能得出什么暂时性结论。

		X = F	Cl	Br	I
(1)	$\text{X}_2 \longrightarrow 2\text{X}\cdot$	$\Delta H = +38$	+58	+46	+36
(2)	$\text{X}\cdot + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{HX} + \text{CH}_3\cdot$	-32	+1	+16	+33
(3)	$\text{CH}_3\cdot + \text{X}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{X} + \text{X}\cdot$	-70	-26	-24	-20

因为步骤(1)仅涉及分子离解成原子,所以可以十分自信地假定(2.17节和图 2.4)在这个场合下, ΔH 等于 $E_{\text{活化}}$ 。氟具有最大的 $E_{\text{活化}}$,应该离解得最慢,碘具有最小 $E_{\text{活化}}$ 的,应该离解得最快。但是,这并不符合所观察到的反应活性顺序。因此,除了氟有可能外,卤素离解成原子这一步骤不是决定观察到的相对反应活性的一步。

步骤(3),甲基游离基对卤素的进攻,对四种卤素来说都是放热反应,而且氯、溴、碘的 ΔH 都非常接近。对于这些反应, $E_{\text{活化}}$ 理应都非常小,实际上看来也是这样;可能只有零点几千卡。即使是碘,亦已发现很容易与由其他方法,例如加热四甲基铅,所产生的甲基

游离基反应。事实上,在研究反应机理时,碘有时被用作游离基的“陷阱”或“清除剂”。所以,第三步也不能作为造成所观察到的相对反应活性的原因。

这就剩下步骤(2),卤素原子从甲烷夺取氢原子。这一步的 ΔH 值的差别很大,自氟原子的强烈放热反应到碘原子的强烈吸热反应。吸热的溴原子反应的 $E_{\text{活化}}$ 至少应是 16 千卡;我们已经看到它实际上是 18 千卡。稍微吸热的氯原子反应的 $E_{\text{活化}}$ 应该非常小;实际上只有 4 千卡。因此,在一定温度下,在甲烷与氯原子的反应中的具有足够能量的碰撞分数远远大于甲烷与溴原子反应中的碰撞分数。更确切地说,在 275°C,氯的碰撞分数大约是四十分之一,对溴来说约为 1.5 千万分之一。

一个溴原子在能够夺取氢原子之前,平均要与许多甲烷分子发生碰撞,对氯原子来说,与甲烷的碰撞则比较少。溴原子在它寻找适当的甲烷分子的长时期中,很可能遇到其他为数很少的粒子——第二个卤原子或甲基游离基——或被器壁所吸住,因此,链比氯代反应的链短得多。实验表明确实如此:氯代反应中,平均链长为几千,而在溴代反应中,则小于 100。即使在一定的温度下,溴原子由于步骤(1)的 $E_{\text{活化}}$ 较低而比氯原子形成得更快,但是总的来说,溴代反应要比氯代反应慢,因为溴代反应的链较短。

对于碘原子与甲烷间的吸热反应, $E_{\text{活化}}$ 不可能小于 33 千卡,可能还要大一些。即使对此最低值 33 千卡来说,碘原子在可能发生反应之前一定得与极其多的甲烷分子(在 275°C, 10^{13} 发生过碰撞。事实上,碘原子不可能存在那么长久,而是重新结合成碘分子。因此,反应速率慢得可以忽略不计。碘原子是容易生成的,但是它不能从甲烷中夺取氢原子,这就阻止了碘代反应的发生。

我们不能预测氟原子进攻甲烷的大量放热反应的 $E_{\text{活化}}$,但是我们能估计到它一定不会比氯原子对甲烷的作用时更大。事实是小一些(约 1 千卡),于是反应就有更长的链。由于氟-氟键非常弱,所以氟原子的形成比氯原子快,因此在氟代反应中不仅应该有较长的链,而且应该有较多的链。总的反应是大量放热的, ΔH 为 -102 千卡,这么多的热量难以移走,这就是氟代反应难以控制的一个原因。

在这二个链增长步骤中,步骤(2)比步骤(3)困难得多(见图 2.8)。甲基游离基一经形成,就容易和任何一种卤素作用,因此甲基游离基形成得多快就决定了总的反应速率。因为氟原子能迅速从甲烷中夺取氢原子, $E_{\text{活化}}$ 只有 1 千卡,所以氟代反应是快的。碘代反应之所以不能发生,就是因为碘原子实际上不可能从甲烷中夺取氢原子; $E_{\text{活化}}$ 大于 33 千卡。

我们看到,步骤(2)的 $E_{\text{活化}}$ 数值与 ΔH 的数值一致。由于断裂的都是同一种键 $\text{CH}_3\text{—H}$,所以 ΔH 的差别反映了各种氢-卤键的键离解能的差别。看来一种卤素对甲烷的反应活性最终取决于这种卤素与氢所形成的键的强度。

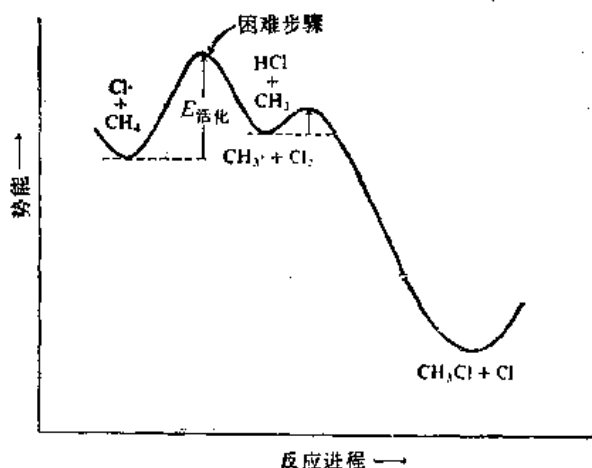


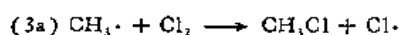
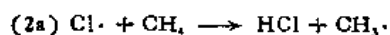
图 2.8 反应进程中的势能变化: 甲烷的氯化。
游离基的形成是困难步骤。

另有一点需要澄清。我们曾说, 33 千卡的 $E_{\text{活化}}$ 太大了, 不能使碘原子与甲烷之间以显著的速率进行反应; 可是每一个卤代反应的开始步骤需要一个甚至比它更大的 $E_{\text{活化}}$ 。差别在于: 由于卤代反应是一个链反应, 每一个卤素分子的离解最终会产生许多卤代甲烷, 因此, 即使离解得非常慢, 总的反应可以很快。但是, 碘原子对甲烷的进攻是使链反应得以进行的一个步骤, 如果这一步慢了, 整个反应就一定慢。在这些状况下, 链终止步骤(例如二个碘原子的结合)变得非常重要, 以致于实际上不起链反应。

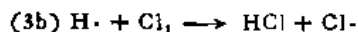
2.21 另一种可能的卤代反应机理

前一节中我们关心的是各种卤素对甲烷的相对活性。下一章中我们将换一种观点, 着眼于各种烷烃——或一个烷烃中的各种不同部位——对某种卤素的相对活性。所有这些都有助于构成有机化学研究中的一个重要部分: 结构上的变化如何导致反应活性的变化。但是还须考虑一个更为基本的问题: 即首先应考虑一个特定类型的结构如何导致一个特定类型的反应。为什么不是某个卤素或某个烷烃比另一个反应得快些或慢些, 而是任一卤素和任一烷烃一起按它们的同样型式起反应?

要回答这个问题, 让我们以甲烷的氯代反应为例仔细地进行考察。反应机理中的链传递步骤是(2a)和(3a)。



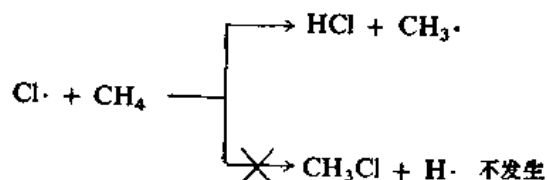
但是否可考虑将其换成代表着另一种可能的机理的(2b)和(3b)呢?



从表面上看, 这种机理似乎肯定是值得考虑的; 的确, 在 1940 年前, 它也和目前被接受的那个机理一样是有证据的。但是, 后一种机理确实不是氯代反应得以发生的机理。在 4.29 节中我们将看到推翻该机理的直接证据。

于是我们的问题就变成这样: 氯代反应为何经过(2a)和(3a), 而不是(2b)和(3b)? 问题的关键在于步骤(2)。两种反应的分水岭就在这里; (2)中发生的情况决定着整个反应的进程。若发生(2b), (3b)就不可避免地接着发生; (3b)是个已知的反应, 它在别的体系中很容易进行。但(2b)并不发生。

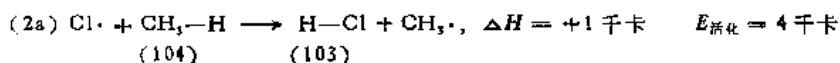
因此我们又进一步缩小了我们探讨的范围。现在要问: 为何能发生(2a)而不是(2b)? 在这两个反应中都是氯原子进攻一个甲烷分子。它可以把自己连接到氢原子上而逐出一个甲基游离基, 也可以把自己连接到碳原子上而逐出一个氢原子。于是在这两个反应之间存在着竞争, 较快的反应获胜。



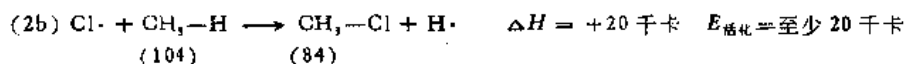
若(2a)占优势, 那就只能意味着(2a)比(2b)快。

要解释这一点, 我们最好是知道这两个竞争反应的 $E_{\text{活化}}$ 。但是, (2b)的 $E_{\text{活化}}$ 是无法

被测定的,因为这个反应并不发生。所以,就如我们在 2.20 节所做的那样,让我们看看使用 ΔH 值能做什么;我们可以从表 1.2(1.14 节)的均裂键离解能计算得到真实或假想反应的 ΔH 值。对(2a)来说, ΔH 是 +1 千卡;因而 $E_{\text{活化}}$ 可能小到 +1 千卡,但我们已知的实际值是 4 千卡。



对(2b)来说, ΔH 是 +20 千卡;因而 $E_{\text{活化}}$ 至少须为 20 千卡——可能还要大得多。



提供 4 千卡或大于 4 千卡能量的碰撞分数要比提供 20 千卡能量的碰撞分数大很多: 例如在 275°C 时要大 250 万倍。仅仅基于这个 $E_{\text{活化}}$ 差别的最低估计值,我们就可看到(2a)必定比(2b)快得多,以致(2a)是实际上所发生的唯一反应。

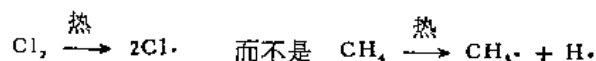
问题并不在于此 20 千卡能垒太高以致不能发生反应;Br·进攻甲烷的 $E_{\text{活化}}$ 为 18 千卡,此反应照样可以发生。这里主要观点是,一个 $E_{\text{活化}}$ 为 20 千卡的反应竞争不过一个 $E_{\text{活化}}$ 只有 4 千卡的反应。当一个氯原子与甲烷分子碰撞时,由碰撞所提供的能量显然对(2a)已经足够,(2b)则否。所以就按(2a)发生了反应。

最后让我们从结构上看看有什么特征使(2a)在两个反应中较易发生。这两个反应都包含断裂碳—氢键。差别在于形成的是什么键,是氢—氯键还是碳—氯键。断裂碳—氢键需要 104 千卡/摩尔——一个很大的能量。该能量中的一小部分是由碰撞提供的,但大部分能量来自于另一个键的协同形成: 即(2a)中的氢—氯键,或(2b)中的碳—氯键。氢—氯键是个强键(103 千卡),它的形成几乎提供了全部所需的能量。但甲基—氯键是个较弱的键(仅为 84 千卡),即使全部用来断裂碳—氢键,还需由碰撞来提供 20 多千卡。因此,反应历程最终由氢—氯键比甲基—氯键强这一事实所决定。

考察表 1.2 的键离解能,表明我们刚才所讲述的是一种类型反应的一部分: 每个卤素与氢形成的键比与碳——不仅是甲烷中的碳,其它烷烃中的碳也一样——形成的键强。结果便是,无论什么卤素和无论什么烷烃,卤代反应总是遵循类似于(2a)和(3a)的机理而不是(2b)和(3b)。

我们在此又遇到了化学反应的相对速率问题;这次该问题决定着化学行为的最基本的方面: 发生什么类型的反应。每当不同类的分子混合在一起时,原则上它们可能以不止一种方式进行反应。不同反应途径之间会有竞争,我们将发现,这种竞争常常比起我们上面用作实例的竞争更为接近。总的说来,分子实际所起的反应是它们最容易起的反应。当我们考虑这样的竞争反应时,我们应努力去了解哪些因素有利于其中某个或另一个反应途径;我们甚至还要尝试弄清怎样才能使我们所要求的反应途径成为反应中最容易进行的途径。

问题 2.3 定量地说明甲烷的热氯代反应的第一步是



结构上的什么特征最终决定了链引发步骤的本质?

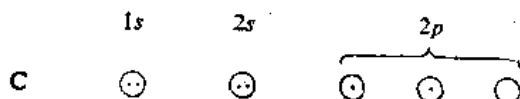
问题 2.4 定量地说明甲烷溴代反应的机理类似于(2a)和(3a),而不是像(2b)和(3b)那样的机理。

2.22 甲基游离基的结构. sp^2 杂化

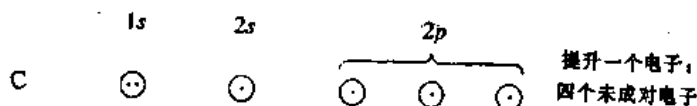
本章已化了很大一部分篇幅讨论甲基游离基 $\text{CH}_3\cdot$ 的形成和反应。这个分子究竟是怎样的呢？它的形状怎样？电子是怎样分布的？特别是孤单电子在哪里？

这些都是很重要的问题，因为其答案不仅适用于这个简单的游离基，而且也适用于以后将会遇到的复杂的游离基。形状，自然是游离基的三维空间化学——立体化学——的基础。孤单电子的位置与取代基对游离基的稳定作用密切相关。

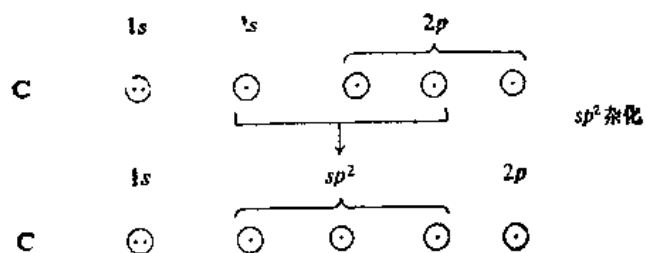
像在“制作”甲烷时那样(1.11 节)，让我们现在从碳的电子构型开始，



为了提供二个以上不成对的成键电子，将一个 $2s$ 电子提升到空的 $2p$ 轨道：



像三氟化硼中的硼(1.10 节)一样，此处碳与三个其他原子成键。一个 $2s$ 轨道和二一个 p 轨道间的杂化提供了所需的轨道：三个有强烈方向性的 sp^2 轨道，正如以前所看到的那样，它们与碳核处于同一平面，而且指向等边三角形的三个角。



如果我们将甲基游离基的碳和三个氢排列成使它们的轨道有最大的交叠，便得到如图 2.9(a)所示的结构。它是平面的，碳原子在三角形的中心，三个氢原子在三个角上。每个键角都是 120° 。

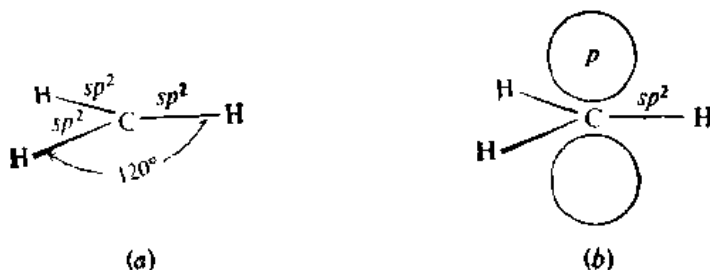


图 2.9 甲基游离基

(a) 仅表示出 σ 键。(b) 孤单电子在 σ 键平面上下的 p 轨道中

现在孤单电子在哪里呢？碳原子在形成 sp^2 轨道时只用了三个 p 轨道中的二个。剩

下的 p 轨道由两个相等的瓣组成,一个在三个 sp^3 轨道所构成的平面的上面,另一个在它的下面[图 2.9(b)];这就是孤单电子占有的轨道。

这不是甲基游离基唯一可设想的电子构型:另一种设想将引出像氨那样的角锥体分子,只是在第四个 sp^3 轨道上孤单电子代替了一对电子(1.12 节)。量子力学计算并不能在两个构型之间提出一个明确的抉择。波谱研究指出甲基游离基确实是平面的,或者接近于平面的。碳呈三角形的排列,或与此相差不远;孤单电子占有一个 p 轨道或至少是一个含有很多 p 性质的轨道。

比较由中心原子与三个其他原子成键的三种分子形状:(a)三氟化硼,没有未共享电子,是正三角形的;(b)氨,有一对未共享电子对,是正四面体的;和(c)甲基游离基,有单个未共享电子,是正三角形的或是介于正三角形与正四面体之间的中间状态。

立体化学证明(例子见 4.29 节),大多数其他游离基或者是平面的,或者是角锥体的——如果是角锥体的,那就像氨分子那样能进行很快的翻转(1.12 节)。

问题 2.5 除了游离基,我们将遇到其他两种活泼粒子,正碳离子(正电荷在碳上)和负碳离子(负电荷在碳上)。试提出一个电子构型,并由此预测甲基正离子 CH_3^+ 和甲基负离子 CH_3^- 的形状。

2.23 过渡态

显然, $E_{\text{活化}}$ 概念是我们了解化学反应活性的关键。要使它更为有用,我们还需要一个概念:过渡态。

化学反应可以认为是从反应物到产物逐渐过渡的一个连续过程。把反应中间阶段的原子排列看作好像是一个真实分子,这种想法是非常有帮助的。这个中间阶段的结构称为**过渡态**;它的内能相当于势垒的顶部(图 2.10)。

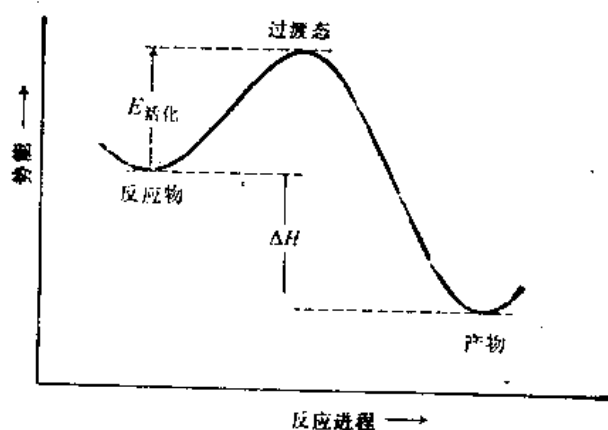


图 2.10 反应进程中的势能变化：过渡态在势垒的顶部。

现在的反应顺序是：

反应物 \rightarrow 过渡态 \rightarrow 产物

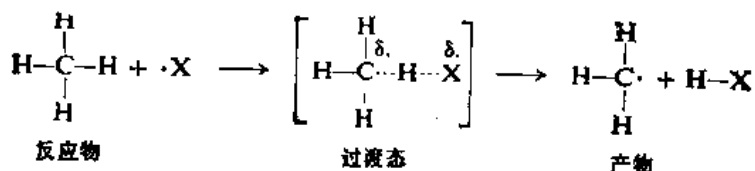
正如 ΔH 是反应物和产物之间的内能差,所以 $E_{\text{活化}}$ 是反应物和过渡态之间的内能差。

过渡态概念之所以有用是因为可以把过渡态当作一个分子那样来分析其结构,并推

测它的稳定性。任何能稳定过渡态(相对于反应物)的因素会降低活化能;也就是说,任何降低势垒顶部比降低反应物能谷大的因素一定能减少反应进程中必须爬越的净高。过渡态的稳定性几乎成为本书讨论所有反应活性时的基础——不论是明确的还是含蓄的。

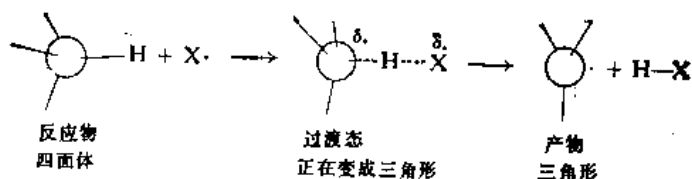
但是过渡态只是一种短暂的原子排列,由于它的这种特殊性质——处于势垒的顶部——所以不能分离出来并进行考察。那么,怎样才能知道它的结构呢?现以一个卤原子从甲烷夺取氢原子的过渡态为例,看看能得出什么结论。

开始时我们当然可以这样说:碳-氢键被拉长,但并未完全断裂,而氢-卤键已开始形成,但还未完成。这种状况可以表示为



这里虚线代表部分断裂或部分形成的键。

现在,过渡态的甲基是什么形状呢?在反应物中,甲基与氢结合,碳是四面体的(sp^3 杂化);在产物中,甲基已失去了氢,碳是三角形的(sp^2 杂化)。在过渡态中,碳-氢键部分地断裂了,碳的杂化介于 sp^3 和 sp^2 之间。甲基部分地但并未完全变成扁平;键角大于 109.5° 但小于 120° 。



最后,孤单电子在哪里呢?在反应物中,它是在卤素上,而在产物中它是在甲基上。在过渡态中它被平分于二者之间(每一原子的分获量用符号 $\delta\cdot$ 表示)。甲基部分地携带着产物将要具有的孤单电子,此时这一甲基已具有将要变成的游离基的某些特性。

这样,以简单的形式,我们画出一个过渡态的图形来表示成键和断键、原子的空间排列以及电子的分布。

(这种特殊的过渡态不仅在时间顺序上,而且在结构上都处于反应物和产物之间的中间地位。并非所有过渡态都处于结构上的中间地位,正如 6.15 节所示,在 S_N2 反应中的反应物和产物都是四面体,而在过渡态中却会有五价的碳)。

在 2.18 节中,我们是从碰撞理论的观点来考虑反应的速率问题的。另一个更为广泛有用的处理方法是反应速率的过渡态(或热力学的)理论。这个理论认为,在反应物与过渡态之间存在着一个平衡,它可以与真正的可逆反应的平衡一样处理(19.11 节)。活化能($E_{\text{活化}}$)和概率因子分别以活化热(焓)(ΔH^*)和活化熵(ΔS^*)来代替,从后二者可求出活化自由能(ΔG^*)

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$$

ΔH^* 愈小(正值愈小)和 ΔS^* 愈大(正值愈大),则 ΔG^* 愈小,反应愈快。

熵,粗浅地说,相当于一个体系的混乱程度;平衡倾向于对原子和分子的束缚较少的一边。因此,活化熵是比较反应物与过渡态的相对混乱程度的尺度。对过渡态原子排列的束缚愈少——与

反应物相比——则反应进行得愈快。可见，一般说来几率因子和活化熵所代表的几乎是同一件事情。低几率因子意味着碰撞时需要较为特定的原子取向。换言之，一个不利的(低的)活化熵意味着过渡态中的原子的位置受较严格的限制。

2.24 过渡态的反应活性和发展

当卤素原子自甲烷夺取氢时，我们已经看到，过渡态跟反应物不同之处——当然这种不同正是我们所要探求的——主要在于它与产物相似。这对形成游离基(或对形成正碳离子或负碳离子)的反应一般都是对的。

但是这个特殊的过渡态与产物究竟有多少相似呢？在过渡态时断键与成键已进行得多远？甲基变得多扁？它携带孤单电子的程度有多大？

意外的是，即使像这样一些问题我们也能回答，至少可以相对地加以回答。在一组相似反应中， $E_{\text{活化}}$ 愈高，则在反应进程中到达过渡态愈迟。关于这种假设的理论依据，我们只提其中的一点：电子分布的差别，即结构的差别，相当于能量的差别；结构的差别愈大，能量的差别也愈大。如果 $E_{\text{活化}}$ 大，过渡态与反应物在能量上的差别也大，同时电子结构的差别可能也大；如果 $E_{\text{活化}}$ 小，则过渡态与反应物在能量上的差别小，可以认为，电子结构的差别也小(见图 2.11)。

在实用上，这种假定对实验结果的解释非常有用；另外，正如将看到的那样，它使我们能说明反应活性和选择性(3.28 节)之间的关系。

由很活泼的氯原子去夺取氢， $E_{\text{活化}}$ 低。因此，根据上述假定，当反应进行不久，即碳-氢键只被稍微拉长时就到达了过渡态。原子和电子的分布仍与反应物中的分布十分相象；碳依然接近四面体。甲基基本上尚未发展出游离基的特性。

与此相反，由较不活泼的溴原子去夺取氢， $E_{\text{活化}}$ 很高。只有当反应接近完成，即碳-氢键更接近断裂时才到达过渡态。此时它的几何形状和电子分布已开始接近产物，碳可能已像三角形。甲基已发展出更多的游离基性质。

因此，由反应活性高的试剂进攻时，过渡态倾向于像反应物；由反应活性低的试剂进攻时，过渡态倾向于像产物。

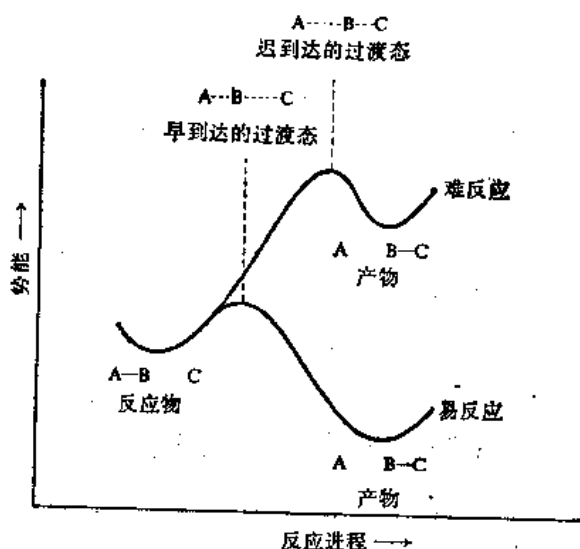


图 2.11 反应进程中的势能变化：过渡态的反应活性和发展。难反应：过渡态迟到达，过渡态像产物。易反应：过渡态早到达，过渡态像反应物。

2.25 分子式：它的基本的重要性

本章已研究了甲烷的结构：即原子相互结合起来形成甲烷分子的方式。但首先我们

必须知道组成分子的是哪几种原子,它们有几个,就是说,必须知道甲烷是 CH_4 , 所以, 在确定一个化合物的结构式之前, 首先应知道它的分子式。

本章花了很多篇幅讨论氯对甲烷中氢的取代。但是首先应知道: 取代反应确实发生了, 每一步反应所得的产物比反应物少一个氢原子而多一个氯原子, 还应知道 CH_4 相继转变成 CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 和 CCl_4 。所以, 在讨论一个有机化合物的反应之前, 首先应知道产物的分子式。

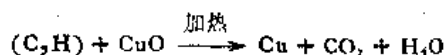
我们来复习一下化合物分子式是怎样决定的。我们必须从下列几点着手:

- (a) 进行元素定性分析, 找出分子中存在哪几种原子;
- (b) 进行元素定量分析, 找出各种原子的相对数目, 即决定经验式;
- (c) 测定分子量, 它(与经验式结合起来)能表明各种原子的确实数目, 即给出分子式。

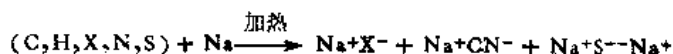
其中大部分内容应在以前的化学课程中已经熟悉。这里我们将集中讨论的是这些原理在有机分析中的应用。

2.26 元素定性分析

一个化合物中碳和氢的存在可由燃烧法检出: 与氧化铜一起加热, 使碳变成二氧化碳, 氢变成水。(问题: 怎样鉴定各个产物?)



以共价键结合的卤素、氮和硫应转变成无机离子才能用已知的方法检出。下面二种方法都能完成这种转变: (a) 通过钠熔, 即用热的熔融的金属钠来处理:



或(b)用氧气进行 Schöniger 氧化反应。



(一个较简单的检测某些有机化合物中卤素的方法将在 6.33 节中讨论。)

通过这些方法, 我们可以知道, 例如, 在甲烷中含有碳和氢; 在氯甲烷中含有碳、氢和氯。

通过更多的试验, 可以知道在这些化合物中没有任何其他的元素, 但氧也许是例外, 因为对氧没有简单的化学检验方法, 它的存在与否将由定量分析确定。

问题 2.6 (a) 你将怎样检测钠熔或氧化反应产物中的卤离子? (b) 如果有机分子中还存在着硫和/或氮, 就必须把钠熔所得的混合物进行酸化和煮沸, 否则这一试验就不适用了, 为什么?

问题 2.7 对化合物乙醇的元素定性分析只检测到碳和氢; 定量分析表明含碳 52.1%, 含氢 13.1%。(a) 为什么要作乙醇含有氧的假定? (b) 氧的百分数将有多少?

2.27 元素定量分析: 碳、氢和卤素

知道了一个化合物由哪些元素组成后, 紧接着就要测定它们之间的比例。要做这一

工作,就要进行和前面基本相同的分析,不过现在所要做的是定量分析。例如,要找出甲烷中碳和氢的相对数量,可将一定量的甲烷完全氧化并称量生成的二氧化碳和水的重量。

定量燃烧是将已称量的有机化合物样品通过一系列燃烧管: 装有氧化铜的管子, 加热到600—800℃, 其后是装有干燥剂(通常是高氯酸镁, 国外商品名“Dehydrite”)的管子, 和装有强碱(通常是碱石棉, 即附着在石棉上的氢氧化钠)的管子。生成的水被干燥剂吸收, 二氧化碳被碱吸收; 从每根管子重量的增加可以得到生成的产物的重量。

例如, 由一个重量为9.67 毫克的甲烷样品产生 26.53 毫克的 CO_2 和 21.56 毫克的 H_2O 。碳在二氧化碳中的分数为 $\text{C}/\text{CO}_2 = 12.01/44.01$, 氢在水中的分数为 $2\text{H}/\text{H}_2\text{O} = 2.016/18.02$ 。因此, C 的重量 = $26.53 \times 12.01/44.01$, H 的重量 = $21.56 \times 2.016/18.02$

C 的重量(在样品中) = 7.24 毫克, H 的重量(在样品中) = 2.41 毫克。

百分组成为

$$\% \text{C} = 7.24/9.67 \times 100 \quad \% \text{H} = 2.41/9.67 \times 100$$

$$\% \text{C (在样品中)} = 74.9 \quad \% \text{H (在样品中)} = 24.9$$

因为碳和氢的总量是 100%, 以上分析在误差范围之内, 所以肯定没有氧(或其他元素)。

如同定性分析一样, 在定量分析中, 必须把由共价键结合的卤素转变成卤离子。可将有机化合物在下面任何一种情况下加热: (a) 放在装有过氧化钠的高压弹内, (b) 放在装有硝酸的封管内(Carius 法)。将由此形成的卤离子转变成卤化根, 后者可被称量。

问题 2.8 当 7.36 毫克氯甲烷在装有过氧化钠的高压弹内加热, 由此所得的氯离子产生 20.68 毫克氯化银。(a) 这分析表明氯的百分含量是多少? (b) 从化合物的分子式 CH_3Cl 算得氯的百分数是多少? (c) 从 7.36 毫克二氯甲烷你将预计得到氯化银多少重量? (d) 从 7.36 毫克氯仿呢? (e) 从 7.36 毫克四氯化碳呢?

(在需要的时候, 我们将学习其他定量分析方法: 氮和硫的分析见 14.12 节; 中和当量见 19.21 节; 皂化当量见 20.25 节。)

2.28 经验式

知道了化合物的百分组成, 就能计算**经验式**: 它是表示分子中各种不同原子的相对数目的最简单的式子。例如, 在 100 克(为了方便而取该值)甲烷中, 按照定量分析, 其中有碳 74.9 克和氢 24.9 克。除以各自的原子量便得每一元素的摩尔数。

$$\text{C: } \frac{74.9}{12.01} = 6.24 \text{ 摩尔}$$

$$\text{H: } \frac{24.9}{1.008} = 24.7 \text{ 摩尔}$$

因为某一元素的一个摩尔与任何其他元素的一个克原子含有相同的原子数, 因此我们知道甲烷中碳和氢原子的相对数值是: $\text{C}_{6.24}\text{H}_{24.7}$ 。将它们转变成最小的整数, 得出甲烷的经验式为 CH_4 。

$$\text{C: } 6.24/6.24 = 1$$

$$\text{H: } 24.7/6.24 = 3.96, \text{ 近似 } 4$$

问题 2.9 计算下列各化合物的百分组成,然后再计算它们的经验式:(a) 燃烧一个化合物的 3.02 毫克样品,产生 8.86 毫克二氧化碳和 5.43 毫克水。(b) 燃烧一个化合物的 8.23 毫克样品产生 9.62 毫克二氧化碳和 3.94 毫克水。用 Carius 方法分析这一化合物的 5.32 毫克样品,产生 13.49 毫克氯化银。

2.29 分子量、分子式

至此,我们已经知道我们所研究的分子是由哪几种原子组成的,以及它们的比例是什么。这种知识概括在经验式中。

但这是不够的。如只根据经验式,一个甲烷分子可以含有一个碳和四个氢,或二个碳和八个氢,或 CH_4 的任何倍数。因此必须进一步找出它的**分子式**:它是表示分子中每种原子的确实数目的式子。

为了得到分子式,必须测定分子量:现在几乎都用质谱法测定,它能给出正确的数值(17.2 节)。例如,乙烷的经验式是 CH_3 ,得到的分子量是 30,这表明在所有可能的分子式中, C_2H_6 是乙烷的正确分子式:

问题 2.10 元素定量分析表明,一个化合物的经验式为 CH ,得到的分子量是 78。它的分子式是什么?

问题 2.11 燃烧一个化合物的 5.17 毫克样品,产生 10.32 毫克二氧化碳和 4.23 毫克水。分子量是 88。该化合物的分子式是什么?

习 题

1. 从下列分析数据计算 A、B 和 C 的百分组成:

样品重量	CO_2 重量	H_2O 重量	AgCl 重量
A. 4.37 毫克	15.02 毫克	2.48 毫克	—
B. 5.95 毫克	13.97 毫克	2.39 毫克	7.55 毫克
C. 4.02 毫克	9.14 毫克	3.71 毫克	—

2. 下列各化合物的百分组成是什么?

- (a) $\text{C}_2\text{H}_7\text{Cl}$ (c) $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$ (e) CH_4ON_4
 (b) $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ (d) $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ (f) $\text{C}_6\text{H}_8\text{NCl}$

3. 具有下列百分组成的有机化合物的经验式是什么?

- (a) 85.6% C, 14.4% H (d) 29.8% C, 6.3% H, 44.0% Cl
 (b) 92.2% C, 7.8% H (e) 48.7% C, 13.6% H, 37.8% N
 (c) 40.0% C, 6.7% H (f) 25.2% C, 2.8% H, 49.6% Cl

(注:记住氧常常不是直接测定的。)

4. 罂粟碱(鸦片中的一种生物碱)的定性分析表明有碳、氢和氮。定量分析给出碳 70.8%、氢 6.2% 和氮 4.1%。计算罂粟碱的经验式。

5. 甲基橙(一种酸碱指示剂)是一种酸的钠盐,这个酸含有碳、氢、氮、硫和氧。定量分析给出碳 51.4%、氢 4.3%、氮 12.8%、硫 9.8% 和钠 7.0%。甲基橙的经验式是什么?

6. 燃烧一个化合物的 6.51 毫克样品,给出 20.47 毫克二氧化碳和 8.36 毫克水。分子量是 84。计

算这个化合物的(a)百分组成;(b)经验式;(c)分子式。

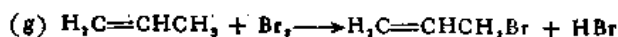
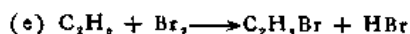
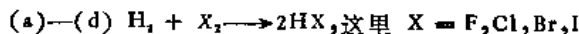
7.一种分子量为 60 的液体含碳 40.0 %和氢 6.7%。这个化合物的分子式是什么?

8.一种气体,它的经验式与习题 7 的化合物相同,分子量为 30。它的分子式是什么?

9.靛蓝(一种重要的染料)的分析结果是碳 73.3%、氢 3.8% 和氮 10.7%。测定分子量给出的数值为 262。靛蓝的分子式是什么?

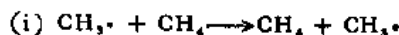
10.胰岛素中含硫 3.4%。(a)胰岛素的最小分子量是多少?(b)它的确实分子量是 5734;每一分子中可能有多少硫原子?

11.计算下列反应的 ΔH :

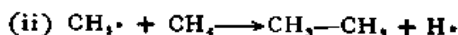


(h) 反应(e)、(f)和(g)与甲烷的卤代反应一样,都是由同样的游离基机理进行的。计算这三个反应中每一步骤的 ΔH 。

12.(a) 甲基游离基与甲烷的反应如下:



根据有关的键强,说明为什么上述反应不按下列形式进行:



(b) 反应(i)的 $E_{活化}$ 为 13 千卡。在 2.12 节中根据碰撞概率认为是可能的(但没有产物)。实际上,反应(i),如在 CH_4 和 Cl_2 为 50:50 的混合物中有多少可能性?(提示:见 2.20 节和 2.18 节。)

13. 甲烷的溴代反应由于加入比较大量的 HBr 而减慢。(a)对此提出一个可能的解释。(提示:见 2.17 节。)(b)试说明 HCl 对氯代反应并无类似影响的事实。(c)当反应物被用完和它们的浓度下降时,任何反应都趋向于减慢。但你怎样说明这个事实,即甲烷的溴代反应比氯代反应减慢得多?

14. H_2 和 Cl_2 的混合物在暗处和室温下并不反应。在高温或光(氯能吸收的波长)的影响下,它们发生剧烈的反应并生成 HCl 。在光化反应中每吸收一个光子可产生上百万个 HCl 分子。少量氧的存在会使反应显著地减慢。(a)概要写出可能说明这些事实的机理。(b)试说明 H_2 和 I_2 的混合物并不表现出同样的情况。(碘化氢是确实会生成的,但通过一个完全不同的机理。)

15. 当四甲基铅 $(CH_3)_4Pb$ 的蒸气流通过一个在某一点上加热的石英管,在加热点便沉积出金属铅镜,并发现自管内逸出的气体主要是乙烷。然后,在铅镜的上游加热,同时通过更多的四甲基铅;在加热点便出现铅镜,而原来的铅镜消失了,这时发现自管内逸出的气体主要是四甲基铅。这个实验,由 Fritz Paneth 在柏林大学做的,被认为是存在着像甲基那样寿命短的游离基的第一个确凿的证明。(a)怎样应用游离基中间体来说明这些实验结果。(b)在管子愈远的上游加热,原有铅镜的消失会愈慢。试说明这一现象。

16. 当将少量(0.02%)的四乙基铅 $(C_2H_5)_4Pb$ 加到甲烷和氯的混合物中,氯代反应在 $140^\circ C$ 就能发生,而不是通常的最低温度 $250^\circ C$ 。根据习题 16,试说明这个事实是怎样支持了 2.12 节的机理的。

第三章 烷 烃

游离基取代反应

3.1 按结构分类:类别

我们已经说过,有机化学的基础是结构理论。我们把所有的有机化合物按照它们的结构分成若干类。在这样分类的同时,我们发现,我们是在按它们的物理和化学性质进行分类。因此,一组特定的性质是一种特定结构的特征。

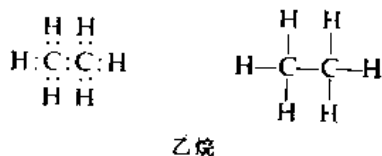
同一类中的化合物,在性质上也是有差异的。例如,同一类中的化合物在和某一试剂反应时,有些比其它成员更容易反应。在单一化合物中,也可以有性质的差异,分子的一部分可以比另一部分更为活泼。这些性质上的差异都是与结构上的差异相对应的。

在我们学习每一类有机化合物时,首先要明白这一类化合物在结构与性质上有什么特征。其次,要明白这一类化合物中结构与性质是怎样变化的。我们不要单单记住这些事实,而是一有可能,便试图通过结构来理解这些性质,并且根据结构的差异来理解性质的差异。

我们已经比较详细地研究了甲烷,现在要研究烷烃中其它较复杂的成员。根据它们的结构,这些烃类化合物和甲烷同属一类,而且它们的性质大体上遵循甲烷所规定的模式。但是,只是由于这些化合物的分子较大、较复杂,会出现某些新的特点。

3.2 乙烷的结构

仅比甲烷大的烷烃是**乙烷**。按照每个氢有一个键(一对电子)和每个碳有四个键(四对电子)的规则,把这个分子中的原子用共价键联结起来,我们就得出这样的结构:



每个碳与三个氢以及另一个碳键合。

由于每个碳原子与四个其它原子成键,所以它的键轨道(sp^3 轨道)指向正四面体的四个角。和甲烷的情况一样,碳-氢键是由这些 sp^3 轨道和氢原子的 s 轨道交叠而成的。而碳-碳键则是由两个 sp^3 轨道交叠而成的。

碳-氢键和碳-碳键具有大致相同的电子分布,都是圆筒形对称于原子核的联结线(见图 3.1);由于这种形状上的相似,所以这些键都同样叫做 σ 键。

因此,在乙烷中的键角以及碳-氢键的键长应该和甲烷中的完全一样,亦即分别约为 109.5° 和 1.10 埃。电子衍射和光谱的研究已证实了这个结构的各个方面,获得了该分子(图 3.2)的测量结果:键角, 109.5° ; C-H 键长 1.10 埃; C-C 键长 1.53 埃。类似的研究结果,只有微小的差异表明这些数值是烷烃中碳-氢键、碳-碳键以及碳的键角的颇为特征性的数值。

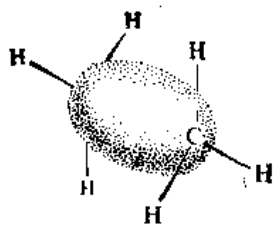


图 3.1 乙烷分子。碳-碳单键: σ 键。

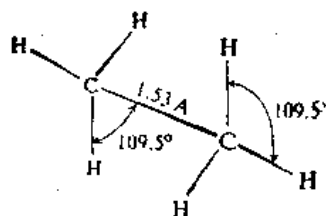
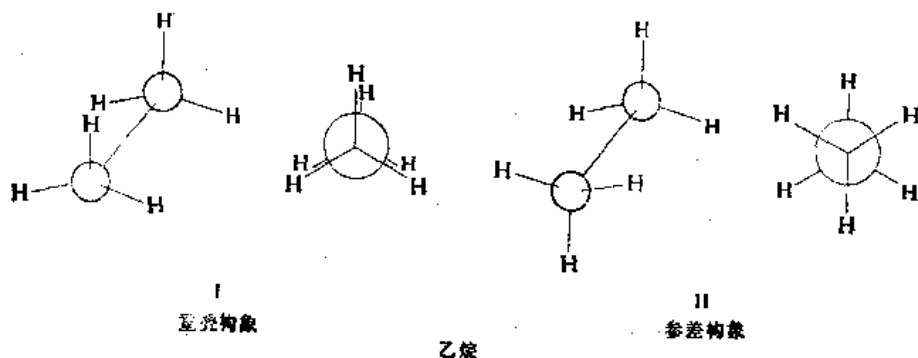


图 3.2 乙烷分子: 形状和大小。

3.3 围绕碳-碳单键的自由转动、构象、扭转张力

尽管有这样一组键角和键长,但由于没有指定一个碳上的氢和另一个碳上的氢之间的相互关系,我们仍可将乙烷分子中的原子写成不止一种的排列方式。我们可以将它排列成式 I, 其中氢原子处于相对地位,也可以排列成式 II, 其中氢原子互相错开,还可以排列成无数中间状态。究竟哪一个是乙烷的实际结构呢? 回答是: 它们都是。

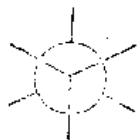
已知联结碳原子的 σ 键是圆筒形对称于两个碳核的联结线的;轨道的交叠,因而亦即键强,在所有这些可能的排列中都是相同的,如果各种排列在能量上没有差别,那末分子就不会只限于任何一种排列,而能自由地由一种转变成另一种。



由于从一种转变成另一种时涉及到围绕碳-碳键的转动,所以我们用围绕碳-碳单键可以进行自由转动来说明这种自由转变。

这种可以通过单键的旋转而相互转变的不同的原子排列方式称为**构象**。I 称为**重叠构象**, II 称为**参差构象**。(无数中间状态的构象称为**邻位交叉构象**。)

这种非常有用的表示式



是由俄亥俄州立大学的 M. S. Newman 首先建议使用的,故称之为 Newman 投影式。

这个图形还不完善。某些物理性质表明转动不是完全自由的: 存在着一个 3 千卡/摩尔左右的能垒。分子的势能在参差构象时最小,随着旋转而增大,转到重叠式构象时达到最大(图 3.3)。自然,大多数乙烷分子处于最稳定的参差构象;换言之,任何分子在稳定的构象中呆的时间最长。

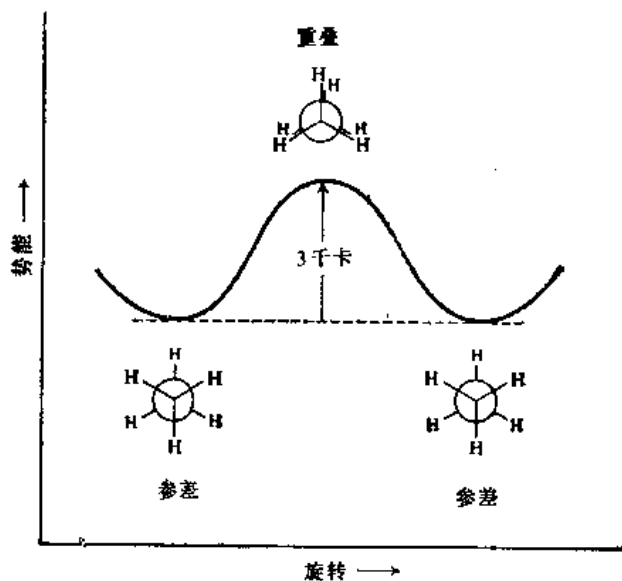


图 3.3 围绕碳-碳单键旋转过程中的势能变化。

乙烷分子从一种参差式排列转变成另一种参差式排列的自由有多大呢? 这个 3 千卡的能垒并不算高,即使在室温下,具有足够能量的碰撞已大到足以使两种参差式排列之间发生迅速的互相转变。因此,实际上我们仍可认为碳-碳单键是可以自由旋转的。

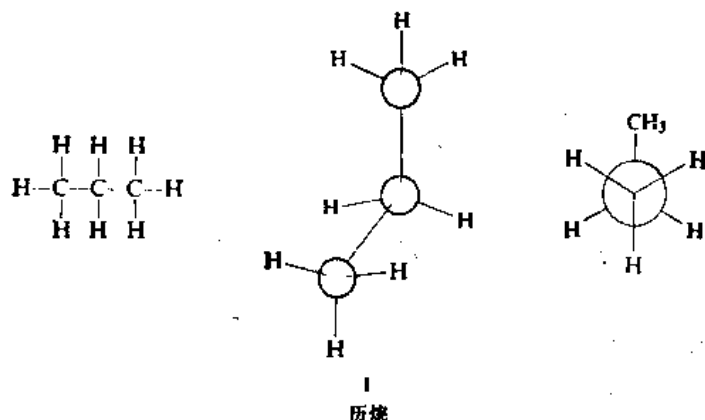
乙烷的转动能垒的本质还不了解或者不完全是同一回事,这种本质尚未很好被说明。如果仅仅由范德华力所引起,该能垒显然太高(1.19 节): 虽然氢原子在重叠式构象中比在参差式构象中靠得更近,但是在对面的碳原子上的氢并没有大到足以引起一定的拥挤。能垒被认为是由碳-氢键电子云之间相互作用而产生的。量子力学的计算表明应该有能垒存在,所以,所谓“缺乏了解”也许等于是难于把数学意义变成物理术语。像甲烷中的键轨道一样,乙烷中的两组键轨道倾向于尽可能远离——即以参差式存在。

旋转乙烷分子中的碳-碳键所需的能量称为扭转能。我们可把重叠式构象——或任何一种中间的邻位交叉式构象——的相对不稳定性说成是由扭转张力所引起的。

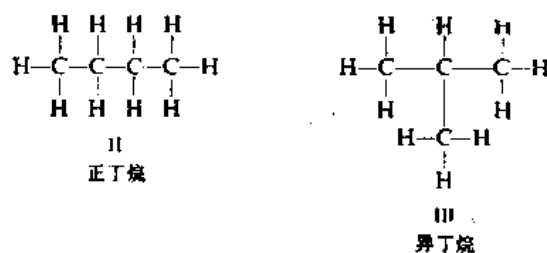
当乙烷的氢被其他原子或原子团取代时便产生了影响构象相对稳定性的其他因素: 范德华力、偶极-偶极吸引作用、氢键。但是仍保留了相邻碳原子上的键轨道成为参差式的倾向,并且任何一种转离参差式构象的转动都伴有扭转张力。

3.4 丙烷和丁烷

在烷烃类中,紧接着乙烷的下一个化合物是丙烷, C_3H_8 。仍旧按照每个氢有一个键和每个碳有四个键的规则,可以得出结构 I。这里,转动可以围绕着两个碳-碳键进行,而且基本上又是自由的。虽然甲基比氢大得多,但是转动能垒(3.3 千卡/摩尔)仅比乙烷稍大一些,显然,在重叠式构象中仍旧不十分拥挤,而且这个转动能垒像与乙烷中的能垒那样,主要是由同样的因素引起的。即扭转张力。



当考虑丁烷 C_4H_{10} 时,我们发现有两种可能的结构, II 和 III。II 有一个四碳链,而 III 有一个带有一碳支链的三碳链。毫无疑问,它们代表着不同的结构,因为无法围绕着碳-碳键通过移动、扭曲或旋转使这两种结构重合起来。可以看到在直链结构(II)中每个碳至少有两个氢,而在支链结构(III)中有一个碳仅有一个氢;还可以观察到在支链结构



(III) 中,有一个碳与三个其他碳原子键合,而在直链结构(II)中没有一个碳与两个以上其他碳原子键合。

与这个预料相一致,已分离出两个分子式同为 C_4H_{10} 的化合物。毫无疑问,这两种物质是不同的化合物,因为它们的物理和化学性质(见表 3.1)表现出明显的差别;例如一个在 0°C 沸腾,而另一个则在 -12°C 沸腾。根据定义,它们是同分异构体(见 1.24 节)。

已知分子式为 C_4H_{10} 的化合物有两个,并已画了两个结构来表示它们。接下来的问题是:哪一种结构代表哪一个化合物呢? 根据异构体的数目可以得到答案。象甲烷一样,丁烷也可以被氯代;让氯代反应进行到每个分子有两个氯原子为止。由沸点为 0°C 的丁烷得到六个分子式为 $C_4H_8Cl_2$ 的异构产物,由沸点为 -12°C 的丁烷仅得到三个。我们

表 3.1 丁烷异构体的物理常数

	正 丁 烷	异 丁 烷
沸点(°C)	0	-12
熔点(°C)	-138	-159
比重(在-20°C)	0.622	0.604
在 100 毫升乙醇中的溶解度	1813 毫升	1320 毫升

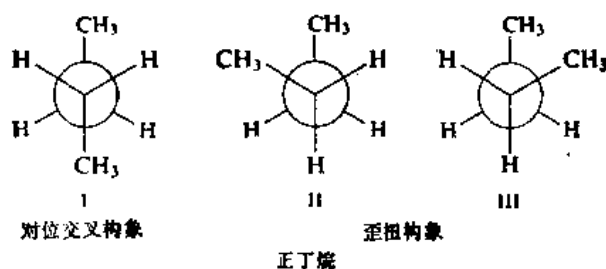
恰能画出六个含直链碳原子的二氯代丁烷和画出三个含支链碳原子的二氯代丁烷。因此,沸点为 0°C 的丁烷一定具有直链结构,而沸点为 -12°C 的一定具有支链结构。为了区别这两种异构体,直链结构的称为**正丁烷**,支链结构的称为**异丁烷**。

问题 3.1 写出 (a) 正丁烷; (b) 异丁烷的所有可能的二氯代衍生物的结构。

问题 3.2 丁烷异构体的结构能否从其一氯代衍生物的异构体数目来确定?

3.5 正丁烷的构象、范德华斥力

让我们来更详细地观察一下正丁烷分子和它所有的构象。如果我们把注意力集中于中间的 C—C 键上,可以看到一个类似于乙烷的分子,但其中每一个碳上的一个氢被甲基所代替了。就象乙烷一样,参差式构象具有较低的扭转能,因此它比重叠式构象更稳定。



但是由于甲基的存在,这里遇到了两个新问题:第一,存在着几种不同的参差式构象;第二,除了扭转张力外,还有一个影响构象稳式性的因素在起作用。

这里有一个对位交叉 (anti, 也称反式) 构象 I, 其中二个甲基尽可能地远离(两面角 180°)。有两个歪扭构象 II 和 III, 其中二个甲基仅离开 60°。(构象 II 和 III 互为镜像,并有相同的稳定性;然而它们是不同的。可以做一些模型使你自己确信是这样的。)

已知对位交叉构象比歪扭构象更为稳定(低 0.8 千卡/摩尔)(图 3.4)。两者都没有扭转张力。但是,在歪扭构象中两个甲基挤在一起,也就是靠得比它们的范德华半径之和还要近;在这种状况下,范德华力起排斥作用(1.19 节),于是就提高了这个构象的能量。此时我们说在两个甲基之间存在着范德华斥力(或空间斥力),这个分子由于范德华张力(或空间张力)而变得较不稳定。

范德华张力不仅能影响各种参差构象的相对稳定性,而且也能影响它们之间的能垒高度。当两个甲基彼此转过时——而不是甲基与氢彼此转过——能量达到最大,而且是所有转动能垒中最高者,估计为 4.4—6.1 千卡/摩尔。即使如此,旋转障碍仍是很低的,以

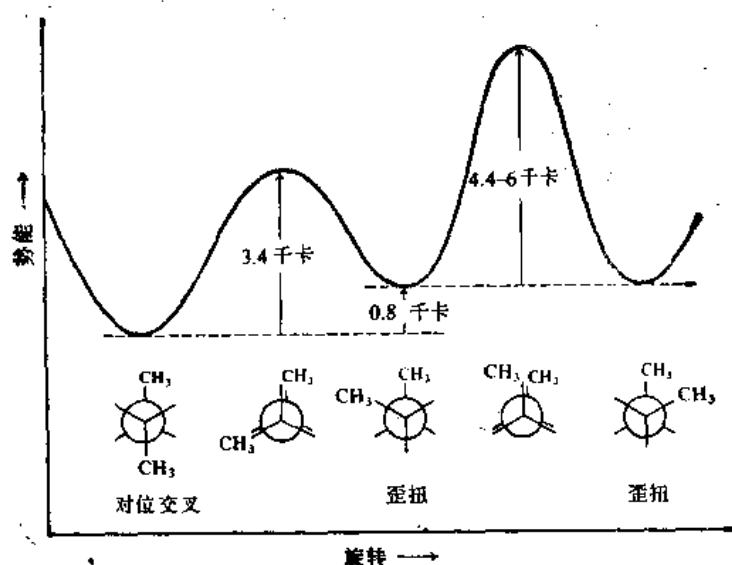


图 3.4 围绕正丁烷 C_2-C_3 键旋转时势能的变化。

致——至少在常温下——分子碰撞的能量足可引起迅速的旋转；对一个特定的分子来说，它一瞬间处于歪扭构象，而在另一瞬间又处于对位交叉构象。

我们将在 4.20 节再讨论类似于正丁烷的这些构象中的关系。

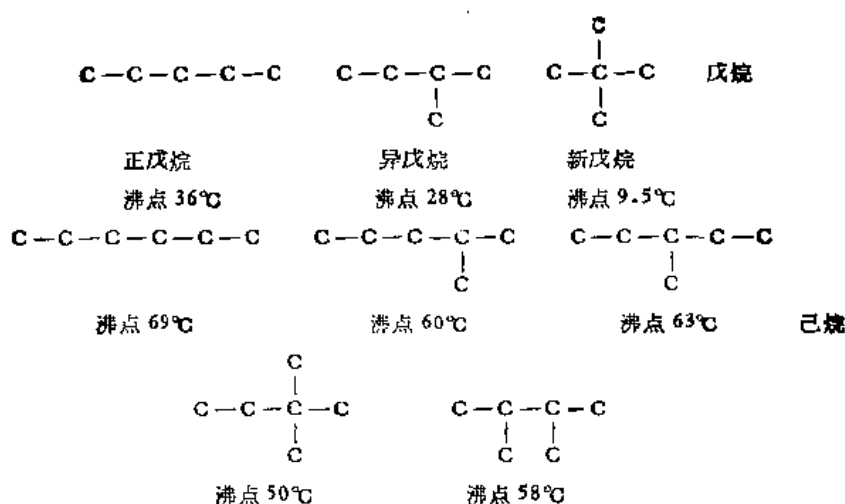
问题 3.3 各种计算和实验事实都指出，在正丁烷的歪扭构象中，甲基间的二面角实际上比 60° 大一些。你如何说明这一点？

问题 3.4 如图 3.4 那样，作出下列化合物势能-旋转曲线，只考虑围绕所写出的键的旋转：(a) $(CH_3)_2CH-CH(CH_3)_2$ ；(b) $(CH_3)_2CH-CH_2CH_3$ ；(c) $(CH_3)_3C-C(CH_3)_3$ 。(d) 将各个能垒的高度彼此作比较，并与图 3.4 的能垒相比较。

3.6 高级烷烃、同系列

考察已讨论过的烷烃的分子式，可以看到丁烷比丙烷多一个碳和二个氢，而丙烷又比乙烷多一个碳和二个氢，如此等等。在一系列化合物中，其中每个成员与其紧邻者的差是一个定值时，称为**同系列**，该系列中的成员称为**同系物**。烷烃族就是这样的一个同系列，两个相邻成员间的差都是 CH_2 。还可以看到，在每个烷烃中的氢原子数是碳原子数的二倍再多二个，所以可对该系列的成员写成通式， C_nH_{2n+2} 。正如以后要看到的，其他的同系列也有它们自己的通式。

按照这个通式，下一个烷烃，戊烷的分子式为 C_5H_{12} ，以后是己烷 C_6H_{14} ，庚烷 C_7H_{16} ，等等。可以预料，随着原子数目的增加，它们可能的排列的数目也增加。当沿着烷烃系列向前推时，情况确实如此：随后的同系物异构体的数目增加得非常快。戊烷有 3 个异构体，己烷有 5 个，庚烷有 9 个，癸烷 (C_{10}) 有 75 个，二十个碳的二十烷有 366319 个可能的异构体结构！异构的戊烷和己烷的碳架可表示如下



练习画出一个分子式的可能的异构体结构是很重要的。在做这个练习时，一套分子模型特别有帮助，因为它能指出：许多画在纸上看来是不同的结构，实际上却是相同的。

问题 3.5 画出下列结构：(a) 九个异构的庚烷 (C_7H_{16})；(b) 八个一氯代戊烷 ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$)；(c) 九个二溴代丁烷 ($\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}_2$)。

3.7 命名法

我们已经用甲烷、乙烷、丙烷、丁烷和戊烷这些名称来称呼含有一、二、三、四和五个碳原子的烷烃。表 3.2 列出了许多较大烷烃的名称。在英文名称中，除了这一类中的前面四个成员外，其他的名称都是根据烷烃中碳的数目由希腊文(或拉丁文)词头派生出来的；因此 **pentane** (戊烷)是五个碳的烷烃，**hexane**(己烷)是六个碳的烷烃 **heptane** (庚烷)是七个碳的烷烃，**octane** (辛烷)是八个碳的烷烃等等。

表 3.2 烷烃的名称

CH_4 甲烷 (methane)	C_9H_{20} 壬烷 (nonane)
C_2H_6 乙烷 (ethane)	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ 癸烷 (decane)
C_3H_8 丙烷 (propane)	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$ 十一烷 (undecane)
C_4H_{10} 丁烷 (butane)	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ 十二烷 (dodecane)
C_5H_{12} 戊烷 (pentane)	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ 十四烷 (tetradecane)
C_6H_{14} 己烷 (hexane)	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ 十六烷 (hexadecane)
C_7H_{16} 庚烷 (heptane)	$\text{C}_{18}\text{H}_{38}$ 十八烷 (octadecane)
C_8H_{18} 辛烷 (octane)	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ 二十烷 (eicosane)

学生至少一定要记住头十个烷烃的名称。这样实际上同时也学会了头十个烯烃、炔烃和醇类等等的名称，因为各类化合物的名称是密切有关的。例如，可对三个碳的烷烃、烯烃、炔烃的名称进行比较：丙烷 (propane)、丙烯 (propene)、丙炔 (propyne)。

但是，几乎每一个烷烃都可以有许多异构体，而每一个异构体必须有一个明确的名称。不同的丁烷和戊烷是可以词头来区分的：正丁烷和异丁烷；正戊烷、异戊烷和新戊烷。但是己烷有 5 个异构体，庚烷有 9 个，癸烷有 75 个；这就难以对每个异构体拟订一个

不同的词头,而且也更难记住了。显然,这就需要有一个系统的命名方法了。

随着有机化学的发展,已拟定几种不同的方法来命名各类有机化合物的成员;每种方法都是在发现前一种方法对愈来愈多和愈来愈复杂的有机化合物显得不适应时才拟订出来的。有几种方法仍在沿用,这对学生来说也许是不利的。即使我们满足于只应用一种方法,可是仍然要懂得其他化学家所用的名称,因此必须学习不止一种命名体系。但是在这以前,必须先学习一些有机基团的命名。

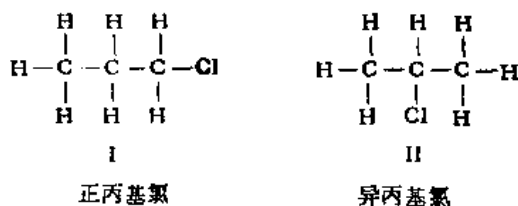
3.8 烷 基

在学习无机化学时,对只构成分子的一部分且经常作为一个单元出现的原子团给以一定的名称是很有用的。例如 NH_4^+ 称为铵; NO_3^- 称为硝酸根; SO_3^{2-} 称为亚硫酸根;等等。

同样,对有机分子中经常作为结构单元出现的某些原子团也给予名称。例如氯甲烷, CH_3Cl , 也可称为甲基氯。 CH_3 基团无论在哪里出现都称为**甲基**,如 CH_3Br 称为甲基溴, CH_3I , 甲基碘, CH_3OH , 甲(基)醇。同样, C_2H_5 称为**乙基**; C_3H_7 , **丙基**; C_4H_9 , **丁基**; 等等(我国一般不用甲基氯、甲基溴、甲基碘、甲基醇这些名称,而分别用氯甲烷、溴甲烷、碘甲烷和甲醇等名称——译者注)。

命名这些基团时,只要把相应的烷烃名中的烷字改成基字就可以了。(英文中把字尾 *-ane* 改成 *-yl*。)它们通称为**烷基**。烷基的通式是 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$,因为它比母体烷烃 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 少一个氢。

在烷基中我们又遇到了同分异构问题。氯甲烷或氯乙烷只有一个,因此相应的甲基或乙基也只有一个。可是氯代丙烷有两个, I 和 II,因此也必然有两个丙基。这些基团都含有丙烷的链,但是与氯的连接点不同,它们称为**正丙基**和**异丙基**。我们用正丙基氯和异

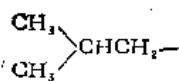


丙基氯来区别这两个氯代物;也可用同样的方法来区别两个溴代丙烷、碘代丙烷和丙醇等等。

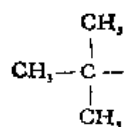


我们知道丁基有四个,二个由直链的正丁烷衍生而来,二个由支链的异丁烷衍生而来。我们以**正**、**仲**、**异**和**叔**来标记它们。正丁基和仲丁基之间以及异丁基和叔丁基之间的差别也在于烷基连接点的差别。





异丁基

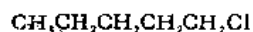


叔丁基

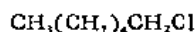
超过丁基后,由每个烷烃衍生而得的异构基团数目就更多了,以致于不再可能用词头来标记。纵然有局限性,这个体系对上面所讲的小基团仍然是非常有用的;因此学生必须记住这些名称,并要学会不管以什么形式出现,一眼就能认出这些基团。

不论基团多么大,在许多可能的异构排列中,其中有一个仍能用上述简单的方法来标记。词头正用来标记所有的碳形成一个连续的键而且连接点是在最末端的碳上的烷基。

例如:

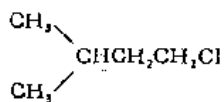


正戊基氯

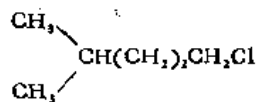


正己基氯

对任何(等于或少于六个碳的)烷基,在链末倒数第二个碳原子上连有一个一碳的支链,而且在链的另一端有一个连接点的,可用词头异来表示。例如:



异戊基氯



异己基氯

如果分支是在其他位置,或连接点是在其他位置,则不能用这个名称。

我们已学了一些烷基的名称,现在回到原来的问题上去:即烷烃的命名。

3.9 烷烃的普通名称

已经讲过用词头正、异和新来区分不同的丁烷和戊烷是合适的,但对更高级的烷烃来说,所需词头的数目就太多、太不现实了。可是,对于任何高级烷烃,只要它的碳原子形成一条直链而不带有支链,都可以用词头正来表示:

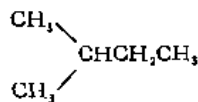


正戊烷

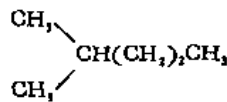


正己烷

异烷烃是指一种含六个碳或少于六个碳的化合物,其中除了一个碳外,所有的碳形成一条直链,而那个碳则是连接在倒数第二个碳上:



异戊烷



异己烷

在命名其他高级烷烃时,我们采用下一节中叙述的 IUPAC 体系。

(有时把烷烃作为甲烷的衍生物来命名也是很方便的;例如 4.14 节中的 I.)

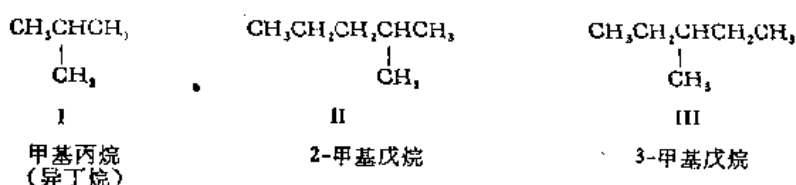
3.10 烷烃的 IUPAC 名称

为了拟订一个对最复杂的化合物也适用的命名体系,从 1892 年起,代表全世界化学

家的各种委员会定期集会商讨。目前所用的经过修订的命名体系称为 **IUPAC 体系命名法** (International Union of Pure and Applied Chemistry, 国际纯粹与应用化学联合会)。由于这个体系适用于各类有机化合物, 所以在学习烷烃时要比较详细地加以讨论。

IUPAC 体系命名法的基本规则是:

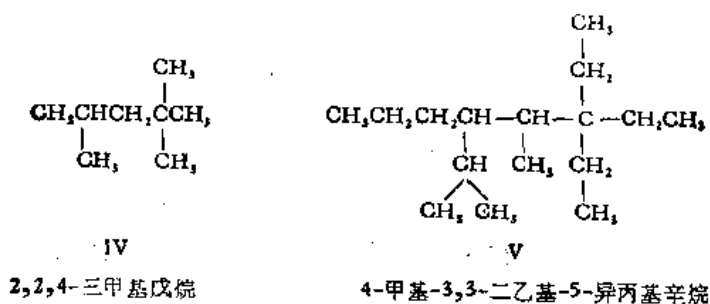
1. 选择最长的连续的链作为母体结构, 然后把化合物看作是由烷基取代这个结构中的氢而衍生出来的。异丁烷 (I) 可以认为是由丙烷中的一个氢原子被甲基取代而生成的, 因此可称为甲基丙烷。



2. 需要时, 例如在甲基戊烷的异构体中 (II 和 III), 用数字指明烷基所连接的碳原子。

3. 在母体碳链上进行编号时, 应从命名时能使所用的数字为最小的那一端开始; 因此, II 称为 2-甲基戊烷, 而不是 4-甲基戊烷。

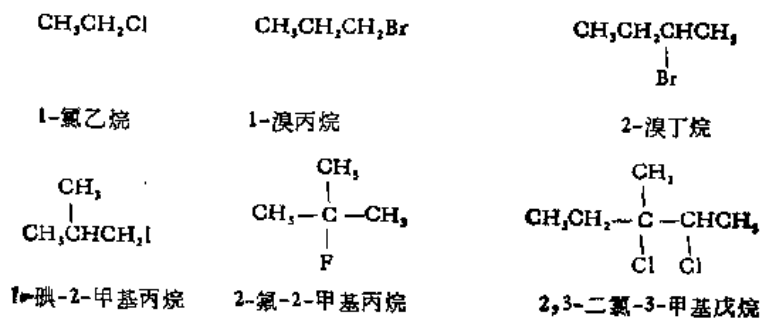
4. 如果同样的烷基不止一次地作为支链出现, 为了表明有多少个这种烷基, 可用词头二、三、四等等来标明, 并用数字指明每个基团的位置, 例如 2,2,4-三甲基戊烷 (IV)。



5. 如果有几种不同的烷基连接在母体链上, 按从小到大的次序 (外文按字母的次序) 来命名; 例如 4-甲基-3,3-二乙基-5-异丙基辛烷 (V)。

在命名非常复杂的烷烃时, 还有另外的规则和惯例, 但是对于我们所遇到的化合物来说, 这五条基本规则已经足够了。

在烷烃化学中经常出现的烷基卤又称卤代烷; 将卤原子作为支链对待。我们先命名烷烃, 就像卤原子不存在那样。然后在词首加上氟(代), 氯(代), 溴(代)或碘(代), 并标以所需的数字及词头。

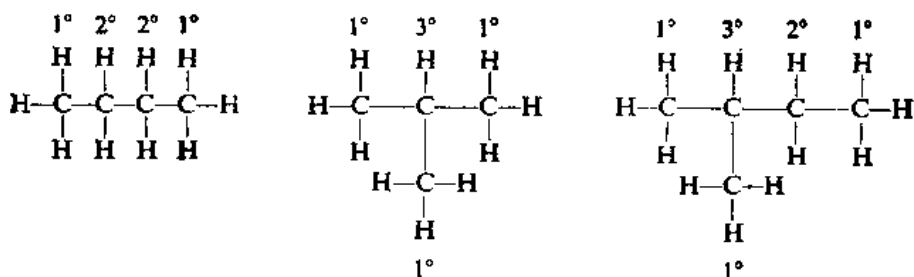


问题 3.6 给出下列化合物的 IUPAC 名称: (a) 3.6 节中所示的己烷异构体; (b) 庚烷的九个异构体(见 3.6 节中的问题 3.5)。

问题 3.7 正丙基氯和异丙基氯的 IUPAC 名称是 1-氯丙烷和 2-氯丙烷。按照这一方法试命名: (a) 一氯代戊烷的八个异构体; (b) 二溴代丁烷的九个异构体 (见 3.6 节中的问题 3.5)。

3.11 碳原子和氢原子的分类

把一个烷烃中的各个碳原子按照与它连接的其他碳原子的数目进行分类是非常有用的。伯(1°)碳原子只与一个其他碳原子相连接;仲(2°)碳原子与两个其他碳原子相连接,叔(3°)碳原子与三个其他碳原子相连接。例如:



每个氢原子同样可以进行分类,可根据它所连接的碳原子,命名为伯氢原子、仲氢原子、叔氢原子。

在考虑烷烃分子的各部分的相对反应活性时,将经常用到这些名称。

3.12 物理性质

烷烃的物理性质遵循甲烷的模式,并与烷烃的结构相一致。烷烃分子完全是由共价键连结起来的。这些键或是联结两个同类的原子,因而是非极性的;或是联结两个电负性相差很小的原子,因而只有很小的极性。而且这些键在方向上分布得非常对称,所以键的微弱的极性易于抵消。所以烷烃分子或是非极性的,或是极性很弱。

已经知道(1.19 节),把非极性分子结合在一起的作用力(范德华力)是弱的,而且作用范围很小;它们仅在两个分子的紧密接触的部分起作用,也就是在分子的表面间发生作用。因此,可以预料,在同一类化合物中,分子越大——因而它的表面积越大——分子间的作用力也越强。

表 3.3 列举了若干正烷烃的某些物理常数。我们知道,沸点和熔点随着碳原子数增大而升高。沸腾和熔融过程需要克服液体和固体的分子间作用力。分子变大时,分子间的作用力增大,因而沸点和熔点升高。

除了很小的烷烃外,链上每增加一个碳,沸点升高 20 到 30 度;我们将发现,每个碳原

表 3.3 烷烃

名 称	结 构 式	熔 点(°C)	沸 点(°C)	密 度(20°C)
甲烷	CH_4	-183	-162	
乙 烷	CH_3CH_3	-172	-88.5	
丙 烷	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	-187	-42	
正丁烷	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	-138	0	
正戊烷	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	-130	36	0.626
正己烷	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	-95	69	0.659
正庚烷	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	-90.5	98	0.684
正辛烷	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	-57	126	0.703
正壬烷	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	-54	151	0.718
正癸烷	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	-30	174	0.730
正十一烷	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	-26	196	0.740
正十二烷	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	-10	216	0.749
正十三烷	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	-6	234	0.757
正十四烷	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$	5.5	252	0.764
正十五烷	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$	10	266	0.769
正十六烷	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$	18	280	0.775
正十七烷	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$	22	292	
正十八烷	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$	28	308	
正十九烷	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$	32	320	
正二十烷	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CH}_3$	36		
异丁烷	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_3$	-159	-12	
异戊烷	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	-160	28	0.620
新戊烷	$(\text{CH}_3)_4\text{C}$	-17	9.5	
异己烷	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	-154	60	0.654
3-甲基戊烷	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	-118	63	0.676
2,2-二甲基丁烷	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}_3$	-98	50	0.649
2,3-二甲基丁烷	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$	-129	58	0.668

子使沸点增加 20—30°C 这一事实不仅适用于烷烃,而且也适用于以后要研究的各种同系列。

熔点的增高并不如此有规律,因为在晶体中,分子间的作用力不仅取决于分子的大小,而且也取决于它们在晶格中充填得多好。

为首四个烷烃是气体,但是,由于沸点和熔点随着链长的增加而升高,以后的 13 个 (C_5 — C_{17}) 是液体,含 18 个碳或 18 个碳以上的是固体。

问题 3.8 试用表 3.3 的数据作图: (a) 正烷烃的沸点对碳原子数; (b) 熔点对碳原子数; (c) 密度对碳原子数。

具有相同碳原子数但结构不同的烷烃,它们的沸点有微小的差别。在 3.4 节和 3.6 节中给出了丁烷、戊烷和己烷异构体的沸点。可以看到,支链异构体比直链异构体具有较低的沸点,支链越多,沸点越低。因此,正丁烷的沸点是 0°C,而异丁烷是 -12°C。正戊烷的沸点是 36°C,而有一个支链的异戊烷是 28°C,有两个支链的新戊烷是 9.5°C。支化作用对沸点的影响在各类有机化合物中都可以观察到。支化作用使沸点降低是合理的: 由于支

化作用,使分子的形状趋向于呈球形,这样,表面积便降低,结果是分子间作用力变弱,因此就能在较低的温度被克服(1.20节)。

与经验规律“相似者溶解相似者”相一致,烷烃溶解于苯、乙醚和氯仿等非极性溶剂,而不溶于水和其他极性强的溶剂。把烷烃作为溶剂时,液态烷烃能溶解极性弱的化合物,而不能溶解极性强的化合物。

密度是随着烷烃分子的增大而增加的,但在 0.8 左右时趋于稳定;因此,所有烷烃的密度都比水小。大多数有机化合物的密度都比水小,这并不奇怪,因为它们和烷烃一样,主要是由碳和氢组成的。一般说来,一个化合物的密度如要比水大,必须含有一个溴或碘那样的重原子,或含有几个氯那样的原子。

3.13 工业来源

烷烃的主要来源是石油,以及与石油共存的天然气。腐烂以及数百万年地质的应力使曾经是有生命的动植物的复杂有机化合物变成了烷烃的混合物,烷烃的大小从一个碳到 30 或 40 个碳。与烷烃一起形成的有环烷烃(第五章),石油工业中称为脂环烃,脂环烃在加利福尼亚石油中含量特别丰富。

另一种化石燃料,煤,是烷烃的潜在的第二来源:现在正在找出一些方法使煤经过氢化转变成汽油、燃料油和合成气,以弥补将来天然气的不足。

天然气当然只包含挥发性较大的烷烃,也就是分子量低的烷烃,主要是甲烷,还有少量乙烷、丙烷和再高级些的烷烃,其数量依次递降。例如,由宾夕法尼亚油井的管路中取得的样品含甲烷、乙烷和丙烷的比例是 12:2:1,高级烷烃的含量仅占总量的 3%。丙烷-丁烷部分经液化后与较易挥发的组分分离,将它压入钢瓶后作为瓶装煤气,在没有煤气公用事业服务的地区出售。

石油经过蒸馏,分成各种馏分,这些馏分列于表 3.4 中,由于沸点和分子量之间存在一定的关系,这种蒸馏就相当于按碳原子数进行粗略的分离。可是每个馏分仍是一个非常复杂的混合物,因为每个馏分是由含一定范围碳原子数的烷烃组成的,而且同一碳原子数还有许多异构体。各个馏分的利用主要是根据它们的挥发性或粘度,而与它是否是一个复杂混合物还是一个单纯的化合物无关。(我们将在 3.30 节中看到,在汽油中,各成分的结构具有极其重要的意义。)

表 3.4 石油的成分

馏 分	蒸馏温度(°C)	碳原子数
石油气	20以下	C_1-C_4
石油醚	20—60	C_5-C_6
石油醚(轻石油醚)	60—100	C_6-C_7
天然汽油	40—205	C_8-C_{10} 和 环烷烃
煤油	175—325	$C_{11}-C_{18}$ 和 芳烃
粗柴油	275以上	C_{11} 和 C_{12} 以上
润滑油	不挥发液体	可能是连在环状结构上的长链
沥青或石油焦	不挥发固体	多环结构

所有的馏分除不挥发者外,主要用途是作为燃料。气体馏分,如石油气,主要用于燃烧供热。汽油用于要求燃料较易挥发的内燃机。煤油用于拖拉机及喷气式发动机,粗柴油用于柴油机。煤油和粗柴油也用于燃烧供热。后者是熟知的“炉油”。

润滑油馏分,特别是从宾夕法尼亚原油(石蜡基石油)得到的,常常含有大量的长链烷烃($C_{20}-C_{34}$),它们有相当高的熔点。如果油中有这些烷烃,在寒冷的气候下,油管中就会结出蜡状固体。为了防止这点,可先把油冷冻,过滤除去蜡。后者经过纯化,可作固体石蜡(熔点 $50-55^{\circ}\text{C}$)出售或用于制造矿脂(凡士林)。沥青用于盖屋顶或筑路。石油焦是从具有很高碳氢比的复杂烃类所组成的石蜡基原油中得到的;它可用作燃料,在电化学工业中用于制造碳电极。石油醚和石油英对许多低极性有机物是很有用的溶剂。

除了上面所讲的直接用途外,某些石油馏分还被转变成其他类型的化合物。催化异构化反应使直链烷烃转变成有支链的烷烃。裂化法(3.31 节)使高级烷烃转变为较小的烷烃和烯烃,从而提高了汽油的得量;它甚至被用于生产“天然”气。另外,所生成的烯烃对大规模合成脂肪族化合物或许是最重要的原料。催化重整法(16.5 节)使烷烃和环烷烃转变为芳香烃,从而有助于为大规模合成另一大类化合物提供原料。

3.14 工业来源与实验室制备法的对比

通常把取得有机化合物的方法划分为两类:工业来源和实验室制备法。我们把这两者进行对比如下,但是必须注意有许多例外。

一个工业制法必须以尽可能低的价格提供大量的产品。只制取几百克甚至几克产品时则需用实验室制备法;价格常常不及研究者的时间重要。

对许多工业上的要求来说,一个混合物可能像纯化合物一样合用;当需要一种单一化合物时,特别是当其他组分也可以在市场上出售时,把它从混合物中分离出来在经济上是合算的。在实验室中,化学家几乎总是需要纯的化合物。从一些相关物质的混合物中分离出一个单一化合物是很费时间的,并且经常不能得到所要求的纯度。还有,对一个制备反应来说,它的原料可能是前一步甚至前面一系列制备反应的得来不易的产物。因此,希望这个原料能尽可能地完全转变成所需要的化合物。在大规模生产时,如果一个化合物不能由自然界存在的物质中分离得到,可以通过某些成本低的反应把它和若干相关的化合物一起合成出来。在实验室中,总是尽可能选择一个能生成高产率单一化合物的反应。

在工业上,为了仅仅合成一类化合物中的一个而拟订出一个步骤和设计一些设备常常是值得的。但是,在实验室中,化学家很少有兴趣只反复制备同一个化合物,因此他要使他的方法适用于某一类化合物的多数或所有的成员。

在有机化学研究中,要注意的是各种通用的实验室制法而不是少数工业制法。在学习这些制法时,为了简便起见,用一些实际上可能不用的制备方法作为例子。例如尽管完全可以从石油工业买到我们所需的乙烷,我们还是要讨论乙烯通过氢化以合成乙烷的方法。可是,如果知道了如何从乙烯转变成乙烷,那么遇到需要时,就知道如何将 2-甲基-1-己烯转变成 2-甲基己烷,或如何将胆甾醇转变成胆甾烷醇,以及将棉籽油转变成人造奶油了。

3.15 制 法

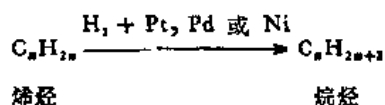
低级烷烃,从甲烷到正戊烷和异戊烷,都可以从石油和天然气的分馏得到其纯品,但新戊烷在自然界是不存在的。戊烷以上,每个同系物的异构体数目变得那样大,而沸点的差别又是那么小,以致要分离个别纯的化合物就不行了;这些烷烃就必须由下述方法之一来合成。

下述反应式中,任何烷基都用符号 **R** 表示。这个方便的手段有助于概括整个一类化合物的典型反应,并且也强调了各个成员本质上的相似性。

在写这些一般化的方程式时,切莫忽视很重要的一点。举一个具体的例子来说,一个涉及 RCl 的方程式,只有代表在实验室中能用具体的化合物,譬如说氯甲烷或叔丁基氯,来进行此反应时才有意义。虽然是卤代烷的典型性反应,但是随着实际所用的卤代烷中的烷基的不同,在速率和产率上有很大的差别。对氯甲烷,可能要用和叔丁基氯非常不同的实验条件;在极端的情况中,对氯甲烷进行得很好的反应,对叔丁基氯可能进行得非常慢或生成如此多的副产物致以该反应完全无用。

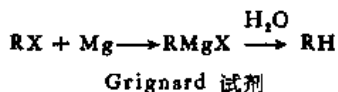
烷 烃 的 制 法

1. 烯烃的氢化, 在 8.3 节中讨论

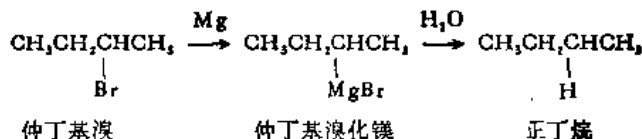


2. 卤化烷的还原

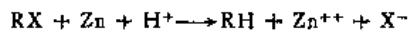
(a) Grignard 试剂的水解, 在 3.16 节中讨论.



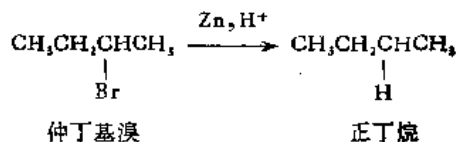
例：



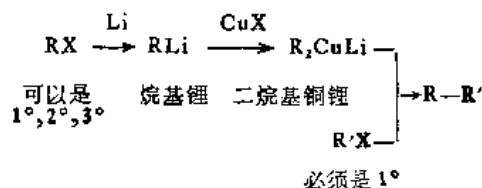
(b) 用金属和酸还原，在 3.15 节中讨论。



例:



3. 卤代烷与金属有机化合物的偶联, 在 3.17 节中讨论。

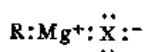
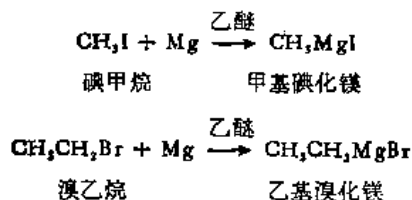


$$\begin{array}{ccccccc}
 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} & \xrightarrow{\text{Li}} & \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Li} & \xrightarrow{\text{CuI}} & (\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{CuLi} & \xrightarrow{\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{Br}} & \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3 \\
 \text{氯乙烷} & & \text{乙基锂} & & \text{二乙基铜锂} & & \text{正壬烷} \\
 & & & & \text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{Br} & & \text{正庚基溴}
 \end{array}$$

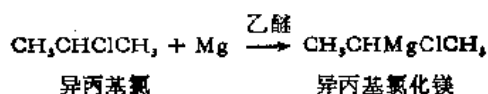
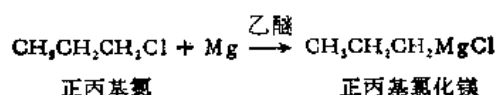
$$\begin{array}{ccccccc}
 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{CCH}_3 \\ | \\ \text{Cl} \end{array} & \xrightarrow{\text{Li}} & \xrightarrow{\text{CuI}} & (\text{叔-C}_4\text{H}_9)_2\text{CuLi} & \xrightarrow{\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{Br}} & \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \\
 \text{叔丁基氯} & & & & & & \text{2,2-二甲基庚烷} \\
 & & & & \text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{Br} & & \text{正戊基溴}
 \end{array}$$

卤代烷与金属有机化合物的偶联是这些方法中能形成碳—碳键并产生一个新的、更大的碳架的唯一方法。

将卤代烷的干燥乙醚 ($C_2H_5)_2O$ 溶液与金属镁屑放置在一起时,会发生剧烈的反应:溶液变为浑浊,开始沸腾,金属镁逐渐消失。所生成的溶液称为 **Grignard 试剂**,这是根据 Victor Grignard (里昂大学) 的名字命名的。Victor Grignard 由于这一发明在 1912 年获得诺贝尔奖金。这个试剂是有机化学家所知的最有用的和最多能的试剂之一。



正丙基氯生成正丙基氯化镁, 异丙基氯则生成异丙基氯化镁。



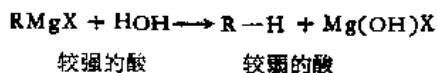
Grignard 试剂是称为有机金属化合物的一大类化合物中最有名的一种。在这类化合物中碳与金属成键: 如锂、钠、钾、汞、铅、铊和几乎所有的金属。当然, 每一种金属有机化合物有它自己的一组特性和由这些特性所决定的特殊用途。但是无论哪一种金属都比碳的电负性小, 所以碳-金属键——像 Grignard 试剂中的碳-金属键一样——是极性很强



的。虽然有机基团尚未发展成为一个完整的负碳离子——一个碳上带有负电荷的负离子(7.16 节)——然而它有相当的负碳离子的特性。我们将要看到, 有机金属化合物具有巨大的用途, 主要是由于一个共同的性质: 它们能作为很方便地转移出带有其电子的碳的源泉。

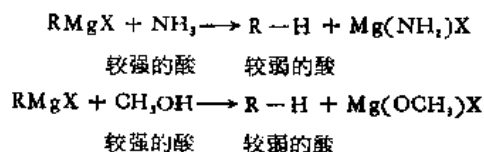
Grignard 试剂是很活泼的。它能与许多无机化合物, 包括水、二氧化碳、氧, 以及大多数种类有机化合物反应; 这些反应中很多都是制备某一类有机化合物的最好的方法。

与水反应生成烷烃是 Grignard 试剂——以及许多更活泼的有机金属化合物——对酸反应的一个典型性质。由于烷基有显著的负碳离子特性, 可以认为 Grignard 试剂是一个非常弱的酸 ($\text{R}-\text{H}$) 的镁盐 (RMgX)。反应



只是较强的酸 (HOH) 把较弱的酸 ($\text{R}-\text{H}$) 从它的盐中取代出来。

烷烃是非常弱的酸, 可以被一些通常认为是很弱的酸或完全不可能算是酸的化合物从 Grignard 试剂中取代出来。任何一个只要在氧或氮上连有氢的化合物, 它的酸性就比烷烃强得多, 因而就能分解 Grignard 试剂; 例如氨或甲醇。



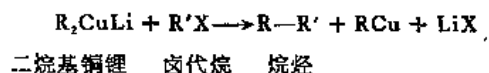
对于制备烷烃来说, 任何酸都是同样有效的, 我们自然选用水, 因为它最易得、也最方便。

问题 3.9 (a) 试预测水与正丙基氯化镁作用将得到哪一个烷烃? (b) 水与异丙基氯化镁作用呢? (c) 试回答: 在(a)和(b)中如果用氧化氘(“重水” D_2O) 与之作用将得到什么烷烃?

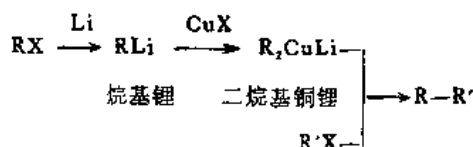
问题 3.10 先转变成 Grignard 试剂后, 再用水处理可得下列产物的溴代烷有几种? (a) 正戊烷; (b) 2-甲基丁烷; (c) 2,3-二甲基丁烷; (d) 新戊烷。写出其结构式。

3.17 卤代烷与有机金属化合物的偶联

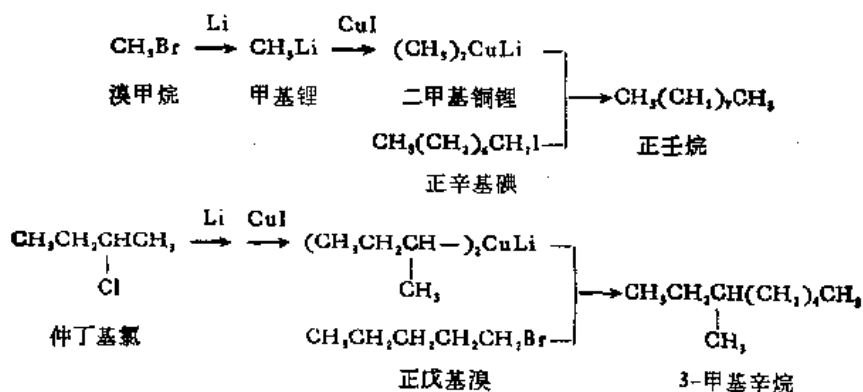
制备一个碳原子数比起始物质多的烷烃时需要生成碳-碳键,最直接的办法是将两个烷基偶联起来。最通用的偶联方法是 60 年代后期由 E. J. Corey 和 Herbert House 各自在哈佛大学和麻省理工学院独立发展出来的合成方法。偶联反应发生于二烷基铜锂 R_2CuLi 和卤代烷 $R'X$ (R' 代表一个烷基,它可以和 R 相同,也可以不同)之间。



烷基锂 RLi , 由卤代烷 RX 用大体上与 Grignard 试剂相同的方法制得。在烷基锂中加入卤化亚铜 CuX , 然后再加第二个卤代烷 $R'X$ 。结果由两个卤代烷 RX 和 $R'X$ 合成了烷烃:



要得到高产率, $R'X$ 应当是一个伯卤代物;有机金属化合物中的烷基 R 可以是伯、仲或叔。例如:



有机金属试剂的选择是关键。例如, Grignard 试剂或有机锂化合物仅与少数非常活泼的有机卤代物偶联。有机钠化合物很容易偶联,但因过于活泼,生成后即与它的母体卤代烷发生偶联。因此,钠与卤代烷的反应(Wurtz 反应)仅限于合成对称的烷烃 $R-R$ 。

早就知道,有机铜化合物对形成碳-碳键是特别好的试剂,但是不稳定。上述反应中,铜化合物由有机锂就地生成,然后又与更多的有机锂结合生成相当稳定的有机金属化合物。它们以复杂的聚集体状态存在,但大致可认为相当于 $R_2Cu^--Li^+$ 。这里的负离子是 ate 络合物的例子,是和镓型络合物(氮镓 ammonium, 氧镓 oxonium)相等当的负离子。

虽然反应的机理并不清楚,但有一点是清楚的: 烷基 R 带着一对电子从铜转移出去,替代卤离子而和烷基 R' 连接起来(脂肪族亲核取代反应, 6.10 节)。

问题 3.11 (a) 试提出两个从含三个碳原子的化合物开始以合成 2-甲基戊烷的方法。
(b) 在这两个方法中实际上将采用哪一个? 为什么?

3.18 反 应

我们有时用一个古老的名称石蜡来称呼烷烃。这个名称(英文中称 *paraffins*, 来自拉丁文: *parum affinis*, 意为亲合力不足)是为了用来表示这些烃具有较低的反应活性。

但是反应活性也取决于所用的试剂。如果说烷烃对盐酸和硫酸是惰性的, 然而它却容易和 HF-SbF_5 以及 $\text{FSO}_3\text{H-SbF}_5$ (“魔酸”) 这样的酸反应而生成各种各样的产物。如果说烷烃对高锰酸钾和重铬酸钾这样的氧化剂是惰性的, 然而它们却可被卤素所氧化, 本章的大部分将专门讲述这些反应。又如某些酵母喜欢吞食烷烃而产生蛋白质——这肯定也是一种化学反应。正如 M. S. Kharasch 教授(8.9 节) 常常把烷烃的这种活性比作是包含天然气、空气和点燃的火柴的房间的“惰性”。

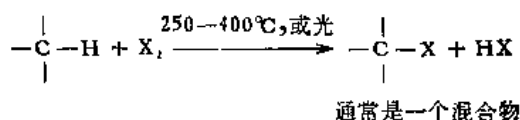
相对地说, 烷烃的反应活性仍旧是有限的。“魔酸”终究是已知的最强的酸之一; 卤代反应需要热和光; 燃烧也需要火焰或火花才能使之发生。

烷烃的化学大多涉及游离基链反应, 这些反应要在很剧烈的条件下才能发生, 并且通常得到的是混合的产物, 需要有一个活泼的质点——典型的是一个原子或游离基——来对烷烃分子发起进攻。产生活泼的质点需要剧烈的条件: 例如把卤素分子离解为原子, 或者(正如在热解反应中那样) 甚至把烷烃分子本身离解。

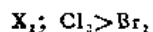
活泼质点进攻时, 从烷烃中夺取氢, 于是烷烃就转变成一个活泼的质点, 该质点又把反应过程继续下去, 也就是使链连续下去。但是一个烷烃分子含有许多氢原子。因此最终所得到的产物将取决于这些氢原子中哪一个被夺取。虽然进攻的质点可能表现出某种选择性, 但是它能从分子的任何部分夺取氢原子, 因而导致形成许多异构的产物。

烷 烃 的 反 应

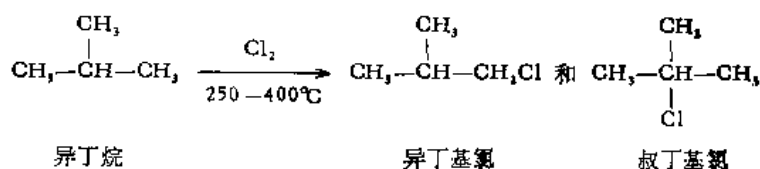
1. 卤代反应. 在 3.19—3.22 节中讨论.



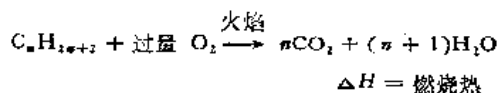
反应活性



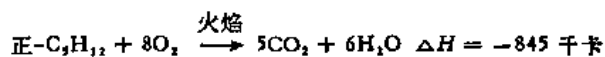
例:



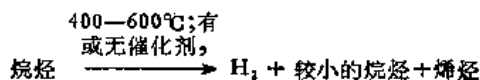
2. 燃烧. 在 3.30 节中讨论.



例:



3. 热解(裂化)。在 3.31 节讨论。

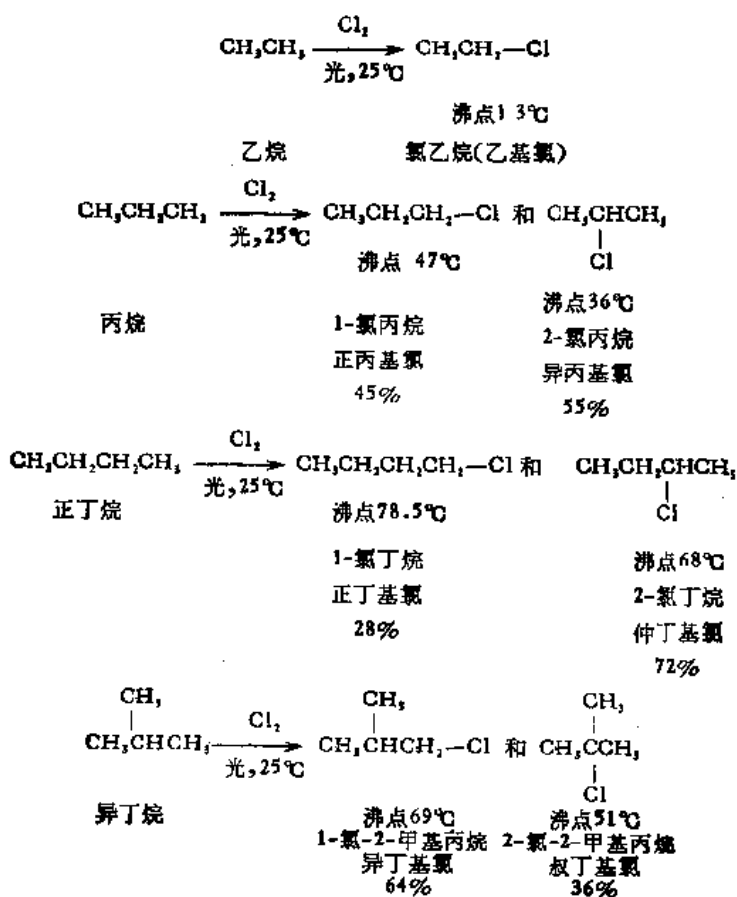


3.19 卤代反应

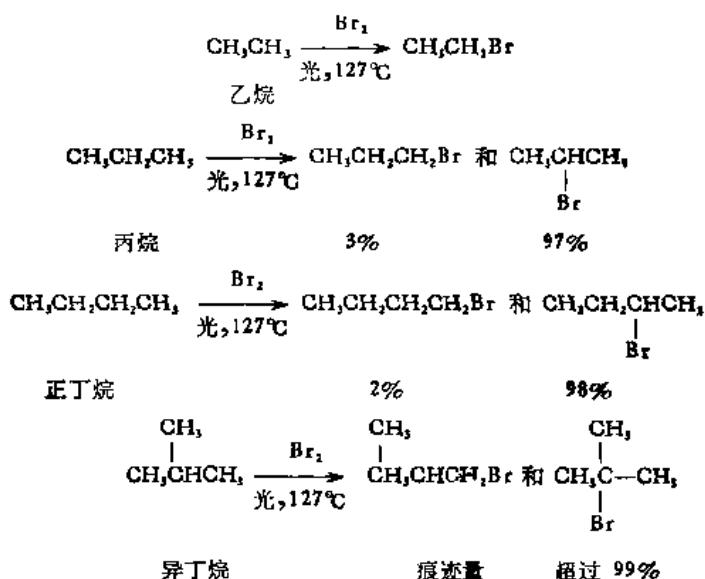
可以预料,高级烷烃的卤代反应基本上与甲烷的卤代反应一样,可是由于生成各种异构体的混合物而变得复杂。

在紫外光的影响下,或在 250—400°C,氯及溴能将烷烃转变成氯代烷(烷基氯)及溴代烷(烷基溴);同时生成等当量的氯化氢及溴化氢。近来发现,当用惰性气体稀释并在一个能带走所产生的热量的容器中进行反应时,氟也可以给出类似的结果。象在甲烷的情况中一样,碘代反应是完全不能进行的。

从一个烷烃可以生成若干异构产物,究竟生成的是哪一个,这取决于烷烃中的哪一个氢原子被取代。乙烷只能生成一个卤代乙烷,丙烷、正丁烷和异丁烷都能生成两个异构产物;正戊烷能生成三个异构产物,而异戊烷则能生成四个异构产物。实验表明,烷烃卤代时生成各种可能的异构产物的混合物,这就说明了所有的氢原子对取代反应都是敏感的。例如,氯代反应:



溴代反应生成相应的溴代物,但其比例不同:



问题 3.12 写出下列化合物的结构: (a) 正戊烷的三个一氯代衍生物; (b) 异戊烷的四个一氯代衍生物。

虽然氯代反应和溴代反应都生成各种异构体的混合物,但是上面的结果表明各种异构体的相对数量随所用卤素的不同而有显著的不同。氯代反应得到的混合物中没有一种异构体占很大的优势,而在溴代反应中,正好相反,一种异构体几乎是唯一的产物,占总混合物的 97—99%。在溴代反应中,取代哪一个氢原子有高度的选择性。(正如我们在 3.28 节中要看到的,溴代反应的这种特性是因溴原子的反应活性比较低而造成的,这是反应活性与选择性之间的普遍关系的一个例子。)

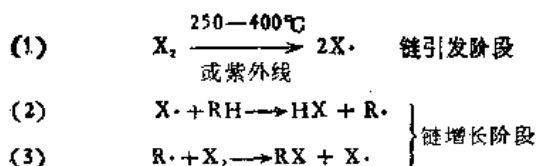
烷烃的氯代反应通常不适用于实验室制备氯代烷,因为任何一个产物的产率必然很低,并且很难从它的异构体中分离出来,异构体的沸点与它的沸点难得有相差很大的。而溴代反应往往能得到高产率的、比较纯的溴代烷。以后将要讲到,预测究竟哪一个异构体会占优势将是可能的;如果所预测的产物正是我们所希望要的产物,那么,直接溴代可作为适宜的合成路线。

以工业规模进行的烷烃的氯代反应是重要的。对许多用途来说,例如作为溶剂,异构体的混合物与纯化合物同样适用,而且便宜得多。如果每个异构体都可能在市场上出售的话,那么必要时将异构体的混合物进行分离也是值得的。

问题 3.13 对于合成新戊基卤 $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{X}$ 来说,不仅溴代反应,就是氯代反应也是可行的实验室方法,你如何说明这个事实?

3.20 卤代反应的机理

烷烃的卤代反应是按甲烷卤代反应同样的机理进行的:



然后(2),(3),(2),(3),等等,直至最后链被终止(2.13节)

一个卤原子从烷烃(RH)夺取一个氢而形成烷基游离基(R·)。这个游离基再从卤分子夺取一个卤原子而生成卤代烷(RX)。

究竟得到哪一种卤代烷取决于形成的是哪一种烷基游离基,而这又取决于所用的烷烃以及从烷烃中夺取的是哪一个氢原子。例如:正丙基卤是由正丙基游离基得到的,而

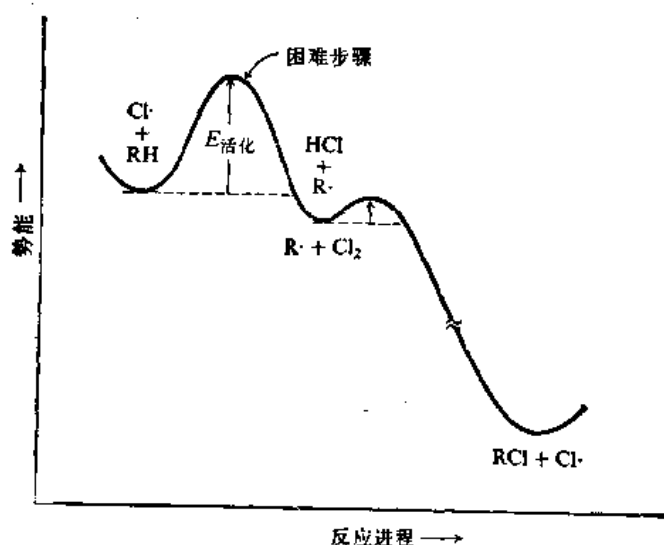
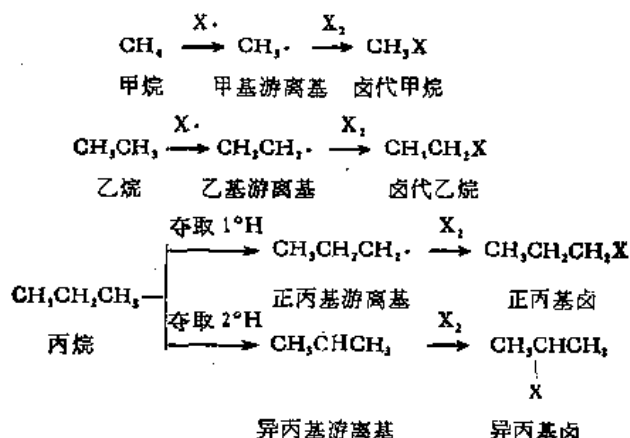


图 3.5 反应进程中的势能变化: 烷烃的氯代反应。游离基的形成是控制反应速率的步骤。

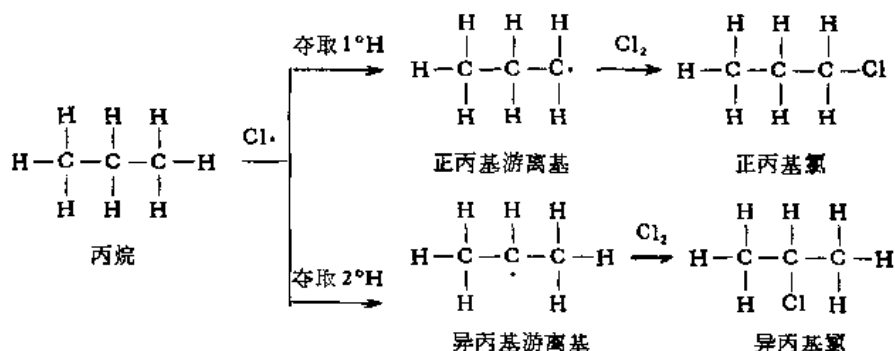
正丙基游离基是从丙烷中拿走一个伯氢原子而形成的; 异丙基卤是由异丙基游离基得到的,而异丙基游离基是从丙烷中拿走一个仲氢原子而形成的。

烷基卤形成得多快取决于烷基游离基生成得多快。像甲烷的情况一样(2.20节), 在两个链增长步骤中,步骤(2)比步骤(3)困难得多,因此它控制着整个反应的速率。烷基游离基的形成是困难的,但是一旦形成后,该游离基很容易转变成烷基卤(见图 3.5)。

3.21 卤代反应的取向

在上述基础上让我们转入取向问题的讨论，这就是对决定分子的哪一部分最可能发生反应的因素进行考察。当我们研究的化合物有不只一个活泼位置可以受到试剂的进攻时，经常要遇到这个问题。这是一个重要的问题，因为取向决定着我们将得到什么产物。

现以丙烷的氯代为例。得到的正丙基氯和异丙基氯的相对量取决于正丙基游离基和异丙基游离基形成的相对速率。假如异丙基游离基生成得较快，那么异丙基氯也就生成得较快，在产物中将占大部分。已经知道，正丙基游离基是由夺取一个伯氢原子而形成的，而异丙基游离基是由夺取一个仲氢原子而形成的。



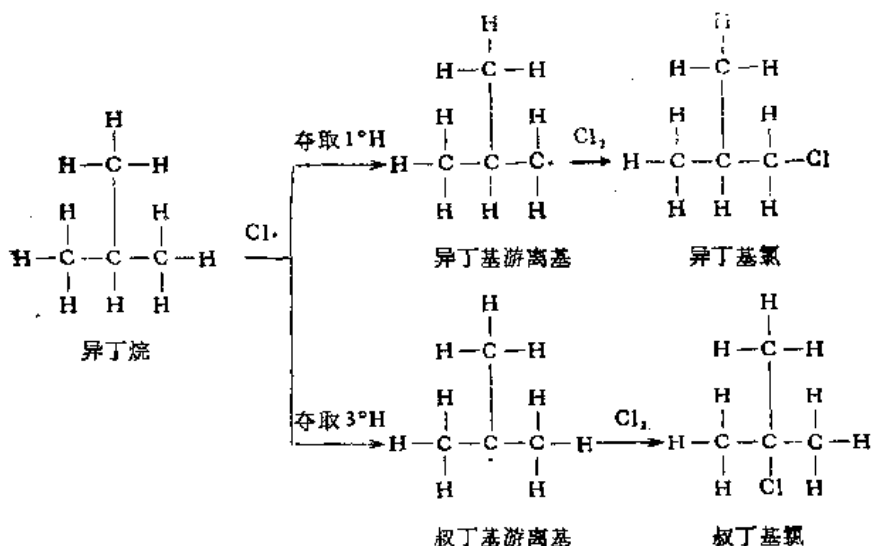
因此，取向取决于竞争反应的相对速率。在这个例子中我们所比较的是夺取伯氢和夺取仲氢的速率。那么哪些因素决定这两个反应的速率呢？这些因素中又是哪一个使这两个反应不同呢？

首先是碰撞频率。对这两个反应来说这应是相同的，因为两者都是相同的粒子的碰撞：即丙烷分子和氯原子。

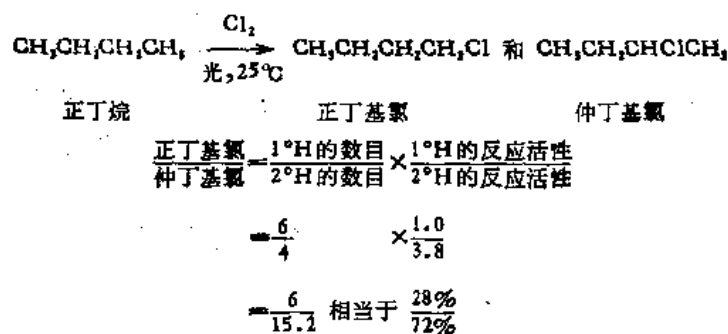
其次是几率因子。假如被夺取的是伯氢，那么丙烷分子在碰撞时的取向应是使氯原子能进攻伯氢；假如被夺取的是仲氢，丙烷的取向应是使氯能与仲氢碰撞。因为在每个分子中有六个伯氢，只有两个仲氢，因此可以估计几率因子将以 6:2 或 3:1 的比例有利于夺取伯氢。

如果只考虑碰撞频率和推测几率因子，我们预计丙烷的氯代反应将按 3:1 的比例生成正丙基氯和异丙基氯。但是在 3.19 节中可以看到，这两个氯代物的生成量大致相等，亦就是说，其比例为 1:1 或 3:3。异丙基氯的比例约为预测量的三倍。显然，与仲氢碰撞的成功几率为伯氢的三倍。假如我们对几率因子的推测是正确的，这就意味着夺取仲氢的 $E_{\text{活化}}$ 比夺取伯氢的 $E_{\text{活化}}$ 小。

异丁烷的氯代反应出现类似的问题。在该情况下，夺取九个伯氢中的一个，导致形成异丁基氯，而夺取仅有的一个叔氢，则导致形成叔丁基氯。因此，可以估计，几率因子有利于生成异丁基氯，其比例为 9:1。在 3.19 节中所示的实验结果表明其比例约为 2:1 或 9:4.5。显然，与叔氢碰撞的成功概率约为伯氢的 4.5 倍。这也许就意味着夺取一个叔氢时的反应 $E_{\text{活化}}$ 比夺取一个伯氢时的反应 $E_{\text{活化}}$ 小，事实上它比夺取一个仲氢时的 $E_{\text{活化}}$ 还要小。



对许多烷烃氯代反应的研究表明,这些结果是有代表性的。在扣除了几率因子的差别以后,我们发现夺取氢原子的速率总是遵循 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ 的次序。例如在室温下夺取每个氢原子的相对速率为 5.0:3.8:1.0。用这些数值,可以很好地预测某个烷烃的氯代产物中的各种异构体的比例。例如:



尽管在反应活性上有这些差别,但是氯代反应很少会生成一种占很大优势的异构体。在已研究过的例子中,几乎每个烷烃中,活性小的氢的数目多;它们的低反应活性被高几率因子所补偿,结果得到的各种异构体都有一定的数量。

问题 3.14 试预测下列诸化合物在室温进行氯代时所得异构产物的比例: (a) 丙烷; (b) 异丁烷; (c) 2,3-二甲基丁烷; (d) 正戊烷(注:有三种异构产物); (e) 异戊烷; (f) 2,2,3-三甲基丁烷; (g) 2,2,4-三甲基戊烷。用 3.19 节中给出的实验数值核对你所算得的 (a) 和 (b) 的结果。

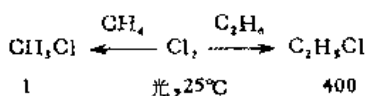
在溴代反应中,活性次序相同, $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$,但是反应活性的相对比例很大。例如,在 127°C , 每种氢原子的相对速率是 1600:82:1。在这一场合中,反应活性的差别是如此之大,以致其重要性大大超过几率因子。

问题 3.15 如在 127° 进行溴代反应,回答问题 3.14。

3.22 烷烃对卤代反应的相对反应活性

测定不同化合物对同一试剂的相对反应活性的最好方法是用**竞争法**，因为这样可以在相同的反应条件下进行确切的定量比较。把所要比较的两个化合物等摩尔混合在一起，与数量有限的某一特定试剂反应。由于没有足够量的试剂同时供两个化合物使用，于是两者相互竞争。从反应产物的分析可表明哪一个化合物消耗试剂的量较多，从而说明它比较活泼。

例如，如果将等摩尔的甲烷和乙烷与少量的氯气反应，得到的氯乙烷大约为氯甲烷的400倍，这说明乙烷比甲烷活泼400倍。修正两种分子中氢原子的相对数目的差别后，可以知道乙烷中的每个氢大约比甲烷中的每个氢活泼270倍。



问题 3.16 因为乙烷和甲烷间的反应活性差别相当大，所以实际上竞争试验是用含有甲烷比乙烷多的混合物。假如甲烷和乙烷的摩尔比为10:1，预计所得到的氯乙烷和氯甲烷的比例如何？这实验比1:1比例的实验有什么实际好处？

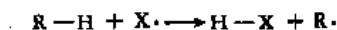
对其他化合物进行类似的研究中得到的数据是与下列简单的原则相一致的，即：氢原子的反应活性主要取决于它的种类，而与它所连接的烷烃无关。例如，丙烷的伯氢几乎与正丁烷或异丁烷中的伯氢一样容易被夺取；丙烷的仲氢也几乎与正丁烷或正戊烷中的仲氢一样容易被夺取，等等。

甲烷的氢原子属于一种特殊的类型，它比伯氢还不活泼，如上述与乙烷的竞争所示。

问题 3.17 在氯代反应中，等摩尔的乙烷和新戊烷的混合物所产生的新戊基氯与氯乙烷呈2.3:1的比例。比较新戊烷中伯氢与乙烷中伯氢的反应活性。

3.23 夺取氢原子的容易程度、活化能

现在，我们可以总结结构对烷烃卤代反应的影响如下：卤代反应的控制步骤是卤原子的夺取氢：



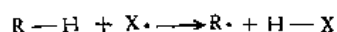
夺取不同类型的氢原子的相对容易程度为：

夺取氢原子的容易程度 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{CH}_4$

这个顺序适用于(a)同一烷烃中的各种氢，因此这个次序对反应的**取向**起支配作用，(b)不同烷烃中的氢，因而这个次序对**相对反应活性**起支配作用。

前面已作过结论，这些夺取氢原子的容易程度上的差别——像密切相关的反应之间在速率上的大多数差别一样(2.19节)——可能是由 $E_{\text{活化}}$ 的差别而引起的。在一系列不同温度下研究卤代反应(2.18节)，测得了表3.5中所列的 $E_{\text{活化}}$ 值。这一结果与临时的结论一

表 3.5 活化能(千卡/摩尔)



R	X=Cl	X=Br
CH ₃	4	18
1°	1	13
2°	0.5	10
3°	0.1	7.5

致,反应速率按甲基、1°、2°、3°的次序增加,而活化能则按相同的次序降低。在氯代反应中,活化能的差别不大,反应速率的差别也不大;在溴代反应中,两个差别都是大的。

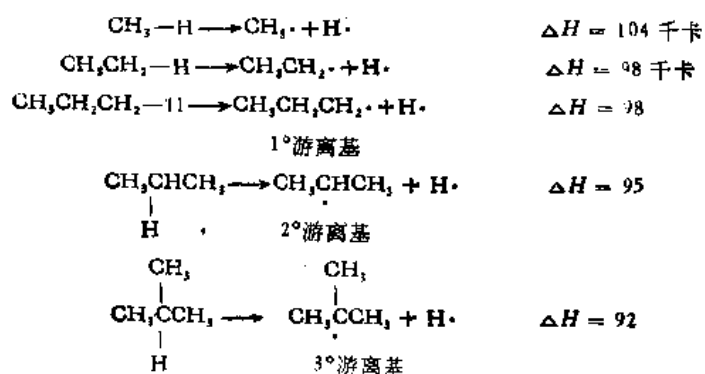
已经知道(2.18节),一个反应的活化能越大,由升高温度而引起的速率增加就越大。刚才说过,夺取伯、仲和叔氢的速率之间的差别是由 $E_{\text{活化}}$ 之间的差别而引起的。因此,可以预料,温度升高将对夺取伯氢($E_{\text{活化}}$ 最大)的速率增加得最多;而对夺取叔氢($E_{\text{活化}}$ 最小)的速率增加得最少;所以三种类型的氢应显示出几乎相同的反应活性。

确实已观察到这个位平效应: 如果温度升高,各个氢原子的相对速率由 5.0:3.8:1.0 变成 1:1:1。在很高的温度下,实际上每一次碰撞都具有足够的能量来夺取伯氢。一般说来以下情况是符合事实的,即当温度升高时,某一特定试剂对它所进攻的位置变得较少选择性;反过来说,降低温度时就变得较有选择性。

怎样才能说明结构对夺取氢原子容易程度的影响呢? 由于这是一个活化能的问题,所以象往常一样必须在过渡态中寻找答案。可是,为了做到这点,必须首先把注意点从被夺取的氢原子上转移到所形成的游离基上。

3.24 游离基的稳定性

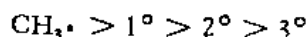
表 1.2(1.14节)中列出了一些氢原子与各基团之间的键的离解能。这些数值是下列反应的 ΔH 值:



根据定义,键的离解能是把 1 摩尔烷烃转变为游离基和氢原子时所必须提供的能量。



我们知道,形成各种类型的游离基所需要的能量按如下的次序降低:



如果形成一种游离基比形成另一种游离基需要的能量少,这只能意味着,相对于形成

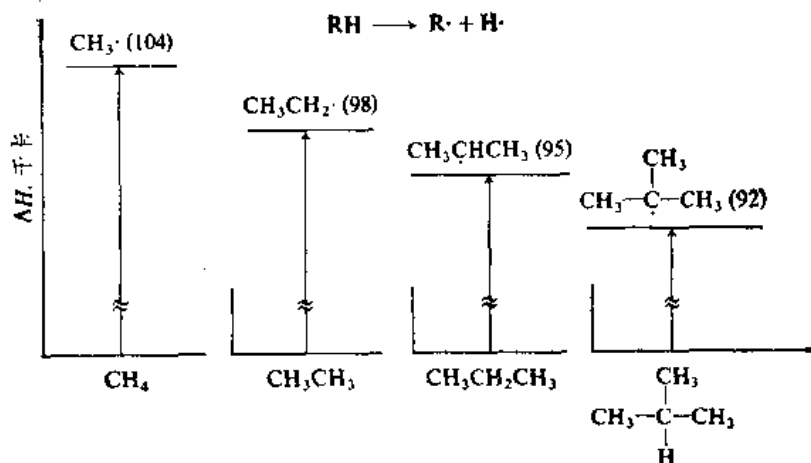


图 3.6 游离基的相对稳定性。(为了便于比较,将图相互排齐。)

游离基的母体烷烃,一种游离基比另一种游离基含有较少的能量,也就是说,更稳定一些(见图 3.6)。

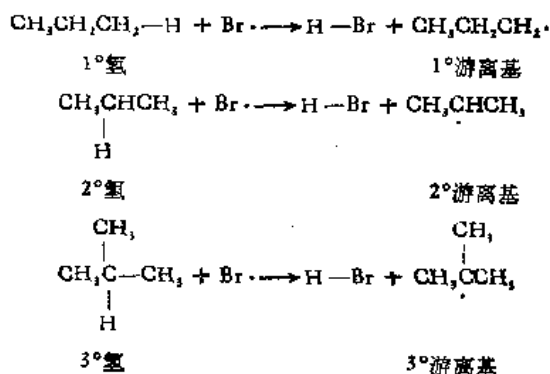
我们并不打算比较,例如,甲基游离基和乙基游离基的绝对能量;而只是说,甲烷和甲基游离基之间的能量差大于乙烷和乙基游离基之间的能量差。当比较游离基的稳定性时,必须明白,对于每个游离基的标准是形成该游离基的烷烃。我们将看到,使我们感兴趣的正是这类稳定性。

相对于形成游离基的烷烃来说,游离基的稳定性次序是:

游离基的稳定性 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > CH_3\cdot$

3.25 形成游离基的容易程度

我们回过来讨论烷烃的卤代反应。已经看到(3.23 节),取向和反应活性是受夺取不同类型氢原子的相对容易程度控制的。但是根据定义,被夺取的氢和所形成的游离基是属于同一类的。夺取伯氢生成伯游离基,夺取仲氢生成仲游离基,等等。例如:



假如夺取氢原子的容易程度遵循 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > CH_4$ 的次序,那么形成游离基的容易程度也必定遵循同样的顺序:

形成游离基的容易程度, $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > CH_4$

当将游离基按它们形成的容易程度进行排列时,同时也是在按照稳定性的次序进行

排列。越是稳定的游离基,越容易形成。

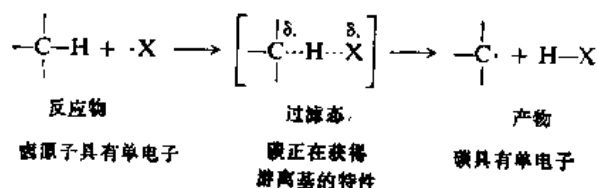
这是一个非常有用的通则。可以认为,在许多有游离基形成的反应中,游离基的稳定性支配着取向和反应活性。例如,烯烃与溴原子的加成反应(8.23节)是一种与我们刚才研究的反应颇不相同的反应类型;可是在此反应中,取向与反应活性也受到游离基的稳定性的支配。(即使在其他因素——空间障碍、极性效应——很显著或者占优势的那些情况中,用游离基的稳定性作为出发点仍是很合适的)。

3.26 卤代反应的过渡态

越是稳定的游离基越容易形成,这一说法是否合理?

已经知道,卤原子反应活性的差别主要是由 $E_{\text{活化}}$ 的差别引起的,就是说,游离基越稳定,形成它的 $E_{\text{活化}}$ 就越低。这也意味着游离基越稳定,导致形成该游离基的过渡态越稳定——这两个稳定性必须都对相同的标准,即两个反应物,来进行测定。(记住: $E_{\text{活化}}$ 是反应物与过渡态之间的内能差。)

对过渡态的考察表明,我们的预料是正确的。正如前面所说(2.23节),在过渡态中氢—卤键部分地形成而碳—氢键则部分地断裂。在到达键断裂的程度时,烷基具有它即将变成的游离基的特性。凡是倾向于稳定游离基的因素都倾向于稳定过渡态中的早期游离基。



已经知道,游离基的稳定性遵循 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{CH}_3\cdot$ 的次序。例如,有一种因素(单电子的离域, 9.11节)能使异丁烷和叔丁基游离基之间的能量差小于丙烷和异丙基游离

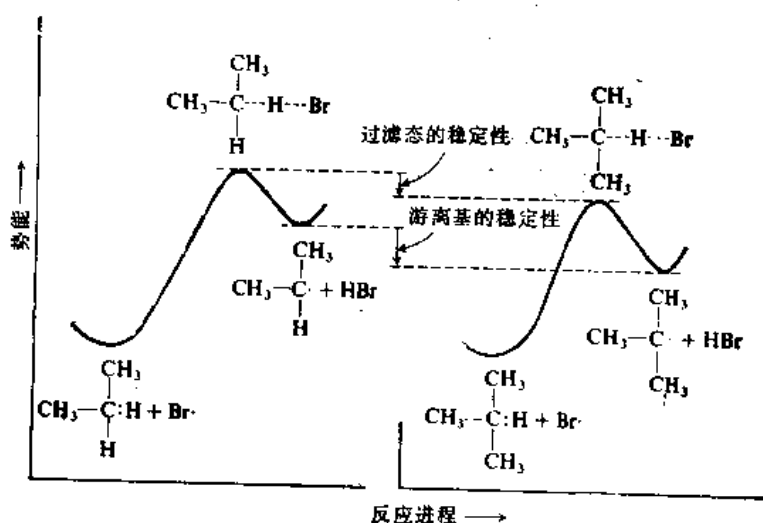


图 3.7 分子结构与反应速率, 过渡态的稳定性与游离基的稳定性方向一致: 越稳定的游离基形成得越快。
(为了便于比较, 将图相互排齐。)

基之间的能量差。这并不是不合理的，这一因素同样能使异丁烷和过渡态中早期的叔丁基游离基之间的能量差小于丙烷和过渡态中早期的异丙基游离基之间的能量差（图 3.7）。

3.27 取向与反应活性

在整个有机化学的学习中，将用下面的方法来探讨取向和反应活性的问题。

这两个问题都涉及到对密切相关的反应的速率进行比较：探讨取向时，是比较同一化合物中不同位置上的相关反应；探讨反应活性时，是比较与不同化合物的反应。这些密切相关的反应的速率上的差异主要是由 $E_{\text{活化}}$ 的差别引起的；根据定义， $E_{\text{活化}}$ 是反应物与过渡态之间的内能差。

我们将考察过渡态的最恰当的结构，然后再看什么结构特征会影响它的稳定性而在同时却对反应物的稳定性不发生同样程度的影响；也就是说要寻找能增加或降低反应物和过渡态之间的能量差的因素。在弄清了什么样的结构特征会影响 $E_{\text{活化}}$ 之后，我们将要把希望对它们的反应速率进行比较的那些反应的过渡态进行比较：过渡态越稳定，反应越快。

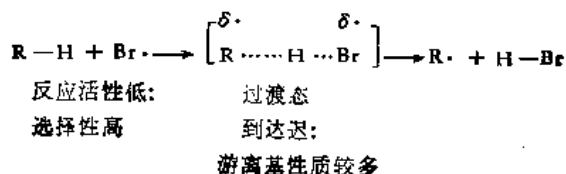
在许多，即使不是极大多数，形成游离基的反应中，正如现在的情况，过渡态与反应物的不同主要在于它和产物相似。所以最影响 $E_{\text{活化}}$ 的因素应是过渡态的游离基特征，这种说法应是合理的。因此，可以发现，游离基越稳定，导致形成游离基的过渡态也就越稳定，形成游离基就越快。

3.28 反应活性和选择性

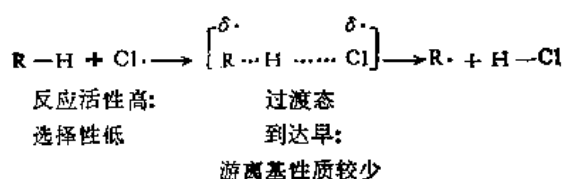
在对烷烃的反应中，溴原子比氯原子有更强的选择性（溴代的相对速率为 1 600:82:1，相比之下氯代的相对速率为 5.0:3.8:1）。溴原子的活泼性比氯原子差得多（例如，在 2.19 节中所见到的，溴对甲烷的活泼性仅为氯的 1/375 000）。这仅是下述普遍关系的一个例子：在一组相似的反应中，试剂越不活泼，它在进攻时的选择性越强。

为了说明这个关系，必须回忆起在 2.24 节中所学习到的内容。在由较不活泼的溴原子所发起的进攻中，过渡态是在反应进程的后期才到达的，即在烷基已经发展到具有显著的游离基特性以后。而高度活泼的氯原子进攻时，过渡态到达较早，当烷基具有很少的游离基性质时就到达了。

溴代反应



氯代反应



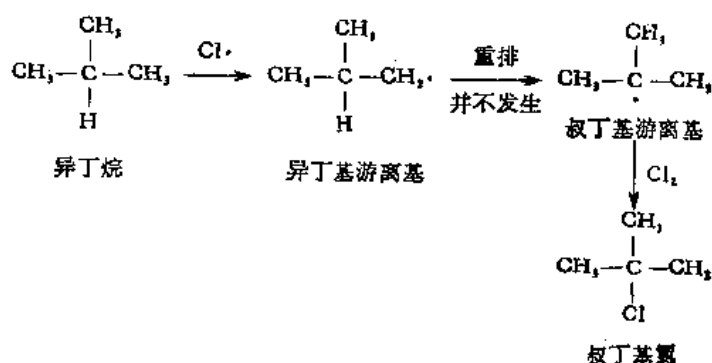
所谓“选择性”这里指的是形成各类游离基的速率的差别；我们说较稳定的游离基形成得较快，这是因为稳定该游离基的因素——单电子的离域现象(9.11节)——也能稳定过渡态中的早期游离基。如果是这样，那末，过渡态中的游离基性质发展越充分，则稳定过渡态的离域作用越是有效。例如，异丙基游离基比正丙基游离基稳定3千卡，如果在过渡态中游离基已完全形成， $E_{\text{活化}}$ 的差异将是3千卡。实际上，在溴代反应中， $E_{\text{活化}}$ 的差别是3千卡；即在实验误差的范围内，这已等于最大程度的稳定，这表明，正如我们预期的那样已具有大量的游离基性质。相反，在氯代反应中， $E_{\text{活化}}$ 的差别只有0.5千卡，这表示只有很少的游离基性质。

其他类型的反应也有相似的情况。凡是在一组过渡态中对稳定性差异有影响的因素——不论是单电子的离域作用还是对一个正电荷或负电荷的容纳性，或是原子拥挤情况的改变——它在过渡态发展得较充分，也就是当试剂较不活泼时，所起的作用也就较为有效。

3.29 游离基的不重排性。同位素示踪

上面对取向的解释(3.21节)是基于一个尚未证明的假定上的：即在产物中的卤代物异构体的相对量反映了从烷烃形成游离基的相对速率。例如，由异丁烷得到的异丁基氯是叔丁基氯的二倍，根据这一点，我们假定，通过夺取氢原子，形成异丁基游离基要比形成叔丁基游离基快二倍。

但在这种情况下，我们如何知道所形成的每一个异丁基游离基最终都变成异丁基氯呢？是否会有一些异丁基游离基通过原子重排转变成叔丁基游离基，然后再与氯反应产生叔丁基氯呢？



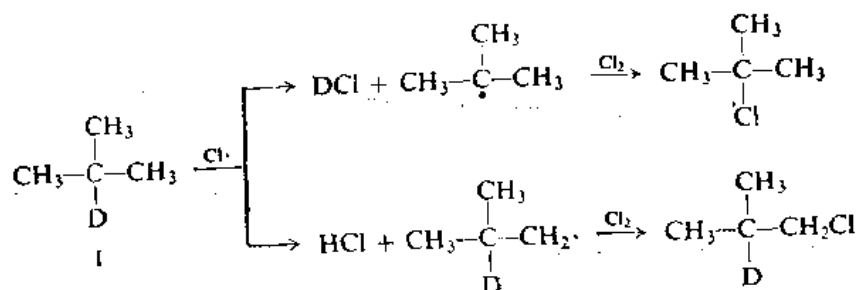
在我们目前对此尚属无知的情况下作这样想象并不算太牵强；但对此产生怀疑也是很实际的。我们即将看到有另一类活泼的中间状态粒子，正碳离子，它们很易重排，容易

从较不稳定的离子变成较稳定的离子(6.26节)。

H. C. Brown (10.9节)和 Glen Russell(现在在阿拉巴马州立大学)决定试验一下游离基是否象正碳离子那样有发生重排的可能性,并选择异丁烷的氯代反应作为一个合适的试验实例,因为叔丁基游离基和异丁基游离基之间在稳定性上有很大差别。如果烷基游离基确实能够重排,那么,就肯定要在哪里发生。

接下来的问题是:是否每次夺取伯氢都导致异丁基氯,而每次夺取叔氢都导致叔丁基氯呢?可以说,这永远不会知道,因为所有的氢原子是完全相同的。但是,它们真是完全相同吗?实际上存在着三种氢的同位素: ^1H ,氕,即普通的氢; ^2H 或D,氘,即重氢;和 ^3H 或T,氚。氕和氘在自然界的分配比为5000:1。(氚,不稳定的放射性同位素,在自然界以痕迹量存在,但是能由中子轰击 ^6Li 而制得。)现代的同位素分离方法已能以氧化氘 D_2O ,即重水,形式供应非常纯的氘,而且价格也不贵。

Brown 和 Russell 制备了用氘标记的异丁烷 I,

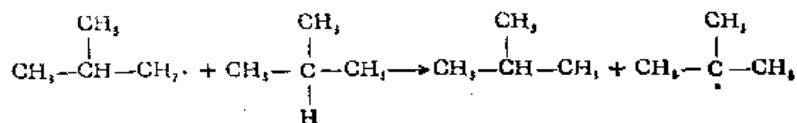


将它进行光化学氯代,并对产物进行分析。结果发现 $\text{DCl}:\text{HCl}$ 的比(由质谱仪测定)等于(在实验误差范围之内)叔丁基氯:异丁基氯的比。很清楚,每夺取一个叔氢(氘)给出一分子叔丁基氯,而每夺取一个伯氢(氕)给出一分子异丁基氯。中间状态的游离基并不发生重排。

目前所有的证据都相当有力地表明,虽然游离基的重排偶尔也会发生,但并不常见,而且不包括简单的烷基游离基。

问题 3.18 (a) 假如有些异丁基游离基已经重排成叔丁基游离基,将得到什么结果?

(b) 假定异丁基游离基实际上是通过下面反应而不是经过重排转变成叔丁基游离基的



Brown 和 Russell 将会得到怎样的结果?

问题 3.19 试提出一个由叔丁基氯制备化合物 I $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{D} \end{array} \right)$ 的方法。记住, D_2O

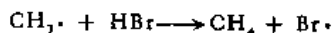
是有供应的。(提示:见 3.16 节。)

应用同位素标记的化合物可以洞察一个化学反应的内情,Brown 和 Russell 的工作正是这个方法的一个例子。以后将遇到许多其他使用同位素的例子,其中,同位素或用作

示踪,就象在上例中那样,或用来检出同位素效应(7.18节),它使我们获得用其他方法不能获得的反应机理的信息。

除了氘和氚以外,通常用于有机化学中的同位素还有: ^{14}C ,以 $^{14}\text{CH}_3\text{OH}$ 和 $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ 形式供应; ^{18}O ,以 H_2^{18}O 形式供应; ^{15}N ,以 $^{15}\text{NH}_3$, ^{15}NO 和 $^{15}\text{NO}_2$ 形式供应; ^{36}Cl ,以氯气或氯化物的形式供应; ^{131}I ,以碘化物形式供应。

问题 3.20 甲烷的溴代因加入 HBr 而减慢(第二章习题 14):这是由于下列反应造



成的该反应是链增长步骤的逆反应,它使溴代反应减慢。如何在溴代反应中检验是否确实发生此反应?

问题 3.21 在 2.12 节中,下一反应被认为是可能发生,但



不生成产物的反应。用普通的氯气(由 ^{35}Cl 和 ^{37}Cl 组成)和 $^{37}\text{Cl}_2$,并用质谱仪,如何探明反应确实发生与否?

3.30 燃 烧

烷烃与氧反应生成二氧化碳、水和——尤其重要的——热,这是内燃机中进行的主要反应;它的巨大的实际重要性是显而易见的。

该反应的机理极其复杂,尚未完全了解。但是可以毫无疑问地认为是一个游离基链反应。此反应是大量放热的,但在引发时需要由火焰所产生的极高的温度,正如在氯代反应中那样,需要大量能量来使键断裂以产生最初的活化的质点;一旦该势垒被克服,随后的链传递步骤就能很容易地进行下去并释放出能量。

较高的压缩比使近代的汽油机比早期的效率更高,但同时也产生了一个新的问题。在某些条件下,汽缸中燃料-空气混合物的平稳爆炸变成了爆震,这就大大降低了内燃机的功率。

爆震的问题已成功地用两种通用的方法解决了:(a)选择适当的碳氢化合物作为燃料;(b)添加四乙基铅。

用纯化合物进行的实验表明,不同结构的烃类化合物在爆震倾向上的差别很大。燃料的相对抗爆倾向一般用它的**辛烷值**来表示。为此建立了一个人为的尺度,把爆震最严重的正庚烷的辛烷值定为零,而把 2,2,4-三甲基戊烷(“异辛烷”)的辛烷值定为 100。目前已有比“异辛烷”抗爆性能更好的燃料。

由直接蒸馏石油所得到的汽油馏分(直馏汽油)可通过添加高辛烷值的化合物使之改善。有时完全用这些较好的燃料代替直馏汽油。具有支链的烷烃、烯烃和芳香烃通常具有优良的抗爆性;这些是石油烃通过催化裂化(3.31节)和催化重整(16.5节)而产生的。高度分支的烷烃是由烯烃和烷烃通过烷基化反应(8.21节)合成的。

1922年 T. C. Midgley, Jr. 和 T. A. Boyd (通用汽车公司研究实验室)发现添加少量的四乙基铅(C_2H_5)₄Pb,可以大大改善燃料的辛烷值。经过这样处理的汽油称为乙基汽油或加铅汽油。将近 50 年的研究最终表明,四乙基铅可能是通过产生氧化铅微粒而

起作用的,在这些微粒的表面,某些反应的链被切断了。

除二氧化碳和水外,汽油机还把其他物质排放到大气中去,象未燃烧的烃、一氧化碳、氮的氧化物和从加铅汽油中产生的各种铅化合物,这些物质或会造成烟雾或是直接有毒——在美国,每天要排放出数百吨铅。由于社会对这些污染物的日益关注,引起了石油和汽车工业一场小小的革命。为了净化排出物,正在发展各种转化器:将烃和一氧化碳催化氧化,把氮的氧化物分解为氮和氧。但是这些氧化催化剂大都含有铂,铅能使它中毒;曾经采取汽油中不加铅的办法——最初并不是为了减少铅的污染,而是为了让转化器发挥作用。这就又回到爆震问题上来了。它目前正以两种方法来解决:(a)制造低压缩比的新汽车;(b)改变烃的组成以增加汽油的辛烷值——通过添加芳香烃和扩大异构化反应(3.13节)的应用。

3.31 热解:裂化

仅仅通过加热而使化合物分解称为**热解**。热解这个词在英文中是 *pyrolysis*,它取自希腊文 *pyr* (火)和 *lysis* (解开),因此对化学家来说就是“被热所分解”;类似于 *hydrolysis*,“被水所分解”。

烷烃的热解,尤其是涉及到石油的热解称为**裂化**。在热裂化时,只是将烷烃通过一个加热到很高温度的反应室。此时,大的烷烃就转变成较小的烷烃、烯烃和一些氢。这个过程主要是产生乙烯,同时也产生一些其他的小分子。在一种称为蒸汽裂化的改良法中,烃用蒸汽稀释,在 700—900℃ 加热零点几秒后立即进行冷却。蒸汽裂化在生产作为化学品的烃类化合物上显得日益重要,这些化学品包括乙烯、丙烯、丁二烯、异戊二烯和环戊二烯。较低级的烃类化合物的另一种来源是氢化裂化,它是在氢气存在下在高压和低得多的温度(250—450℃)下进行的。

从这些裂化过程中得到的低分子量烯烃可以进行分离和纯化,且是大规模合成脂肪族化合物的最重要的原料。

可是大多数裂化的目的是为了生产燃料,而不是为了化学品,催化裂化是为达到这种目的的主要方法。高沸点的石油馏分(典型的如粗柴油)在 450—550℃ 和稍加压力下与粉碎得很细的氧化硅-氧化铝催化剂相接触。在催化裂化中,不仅能使大分子断裂成小分子从而增加汽油的产量,而且也改进了汽油的质量:这个方法涉及到正碳离子(6.20节),并能生成汽油所需的有高度支化结构的烷烃和烯烃。

通过烷基化过程(8.21节),可使一些较小的烷烃和烯烃转化成高辛烷值的合成燃料。

最后,通过催化重整过程(16.5节),石油中的大量脂肪烃转变成芳香烃,它们不仅是优质燃料,而且也是合成许多芳香族化合物(第十四章)的原料。

3.32 结构的测定

有机化学中最经常和最重要的工作之一就是测定刚合成出来或从自然资源中分离出来的化合物的结构式。

这种化合物一定属于下列二组中的一组,虽然开始并不知道它属于哪一组。它可能

是：(a) 一种以前已报道过的化合物，这时我们必须对它进行鉴定，或者是 (b) 一种新的化合物，这时我们必须证实它的结构。

假如这化合物是以前其他化学家所研究过的，并已测定了它的结构，那末可以在化学文献中找到它的性质和关于确定它的结构的证据。在这种情况下，我们只要证明这化合物和以前所记载的是相同的就可以了。

另一方面，假如这化合物是一个以前从未报道过的新化合物，那么必须非常精细地进行结构的证明。

现在先一般地讨论——后面还将更详细地讨论——怎样来进行这项工作。如果我们面前放着一个充满气体的瓶子，或几毫升液体或一小堆晶体，我们必须找出下列问题的答案：它是什么？

首先，把这个化合物进行提纯并测定它的物理性质：熔点、沸点、密度、折射率和各种溶剂中的溶解度。在现代的实验室里，可以测定化合物的各种波谱(第十七章)，特别是红外光谱和核磁共振谱；因为从波谱测定可以得到很丰富的资料，所以满有理由在样品提纯后应首先进行光谱测定。从质谱可以得到非常正确的分子量。应用最直接的X射线分析法测定结构已日益增多，该法能显示出原子在分子中的精确分布。

我们可以进行一次元素定性分析，看看存在着什么元素(2.26节)。接着可以进行定量分析。从定量分析和分子量可以计算出分子式(2.27节)；如果怀疑这个化合物是一个新的化合物，就必须做这项工作。

接下来，系统地研究一下该化合物对某些试剂的反应。通过这些反应以及元素分析、溶解度性质和波谱，通常就可以鉴定该化合物了，也就是说，可以决定该未知物属于哪一类化合物了。例如，我们可能发现该化合物的烷烃、或者是烯烃、醛或酯。

现在的问题是：它是哪一个烷烃、烯烃、醛或酯？要找出这个答案，我们首先应查阅化学文献，在该未知物所属的那一类化合物中进行查寻。

如果发现记载中有某一种化合物的物理性质与我们的未知物相一致，那末很有可能这两个化合物是相同的，为了确证这一点，一般通过化学反应把未知物转变成一个新的称为**衍生物**的化合物，并证明这个衍生物与文献所报道的化合物经同样方法制得的衍生物是相同的。

另一方面，假如我们找不到物理性质与我们的未知物相一致的化合物，那末我们就遇到一个困难的任務了：这是一个新的化合物，它的结构有待证明，我们可以进行降解反应，把分子打碎，鉴定其碎片，再推导出其应具的结构。为了确证所假定的结构，可以用肯定会导致产生这种结构的方法来合成这个未知数。

问题 3.22 在验证某个未知烷烃的结构时，最后一步是通过二叔丁基铜锂与正丁基溴的偶联来合成它。这个烷烃是什么？

当我们熟悉了许多有机结构的特征以后，在第十七章里，将会看到，波谱多么适用于以上所概述的一般步骤。

3.33 烷烃的分析

一个未知化合物是在反证的基础上鉴定为烷烃的。

在元素定性分析中,烷烃除了有碳和氢外,对其它元素都呈负结果。如果进行定量燃烧,表明不含氧;结合分子量的测定,从燃烧的结果便可得知分子式为 C_nH_{2n+2} , 这就是烷烃的分子式。

烷烃不仅不溶于水、烯的酸和碱,并且也不溶于浓硫酸。(我们将看到,多数有机化合物能溶于一种或几种这些溶剂中。)

烷烃对大多数化学试剂是不活泼的。它的红外光谱没有其它类型有机化合物中的那些原子团(如 OH , $C=O$, $C=C$ 等)的特征吸收带。

一旦未知物被鉴定为烷烃后,还有一半问题有待解决:即探明它是哪一种烷烃。

根据它的物理性质——沸点、熔点、密度、折射率以及在所有这些性质中最可靠的,即它的红外光谱和质谱——可以验明它是前人研究过的结构已知的烷烃。

如果它是一个新的烷烃,那么证明其结构将是一个艰巨的工作。燃烧和分子量测定能给出它的分子式。关于原子排列的线索可由它的红外光谱和核磁共振谱来获得。(象烷烃那样的化合物可能特别要靠X射线衍射和质谱。)

最后的证实还得通过只能制出所规定的结构的方式把未知物合成出来。

(烷烃的波谱分析将在第十七章中讨论。)

习 题

1. 试写出下列诸化合物的结构式:

(a) 2,2,3,3-四甲基戊烷

(b) 2,3-二甲基丁烷

(c) 3,4,4,5-四甲基庚烷

(d) 3,4-二甲基-4-乙基庚烷

(e) 2,4-二甲基-4-乙基庚烷

(f) 2,5-二甲基己烷

(g) 2-甲基-3-乙基戊烷

(h) 2,2,4-三甲基戊烷

(i) 3-氯-2-甲基戊烷

(j) 1,2-二溴-2-甲基丙烷

2. 试写出下列诸化合物的结构式并写出它们的 IUPAC 名称:

(a) $(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_3$

(b) $CH_3CBr_2CH_3$

(c) $CH_3CH_2C(CH_3)_2CH_2CH_3$

(d) $(C_2H_5)_2C(CH_3)CH_2CH_3$

(e) $CH_3CH_2CH(CH_3)CH(CH_3)CH(CH_3)_2$

(f) $CH_3CH_2CHCH_2CHCH_2CH_3$

$\begin{array}{cc} | & | \\ CH_3 & CH_2CH_2CH_3 \end{array}$

(g) $(CH_3)_3CCH_2C(CH_3)_3$

(h) $(CH_3)_2CClCH(CH_3)_2$

(i) $(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH(C_2H_5)_2$

(j) $(CH_3)_2CHCH(CH_3)CH_2C(C_2H_5)_2CH_3$

(k) $(CH_3)_2CHC(C_2H_5)_2CH_2CH_2CH_3$

$\begin{array}{cc} CH_3 & CH_3 \\ | & | \\ (l) & CH_3CH_2CHCH_2CHCHCH_3 \\ & | \\ & CH_2CH_2CH_3 \end{array}$

3. 试在习题 1 或 2 中拣出一个符合下列条件的化合物: (a) 没有叔氢原子; (b) 有一个叔氢原子; (c) 有两个叔氢原子; (d) 没有仲氢原子; (e) 有两个仲氢原子; (f) 仲氢原子的数目是伯氢原子的一半。

4. 试在习题 1 或 2 中拣出含有下列基团的烷烃(如果有的话):

- (a) 一个异丙基
- (b) 两个异丙基
- (c) 一个异丁基
- (d) 两个异丁基
- (e) 一个仲丁基
- (f) 二个仲丁基
- (g) 一个叔丁基
- (h) 两个叔丁基
- (i) 一个异丙基和一个仲丁基
- (j) 一个叔丁基和一个异丁基
- (k) 一个甲基、一个乙基、一个正丙基和一个仲丁基

5. 哪一种或哪几种分子量为 86 的烷烃有: (a) 两个一溴代衍生物, (b) 三个一溴代衍生物, (c) 四个一溴代衍生物, (d) 五个一溴代衍生物? (e) 在 (a) 中的烷烃有多少个二溴代衍生物? (f) 命名 (a) 中的一溴代衍生物。

6. 环戊烷(结构见 5.2 节)可能有多少个一氯、二氯和三氯代衍生物?

7. 不要参看表, 试将下列烃类化合物按沸点降低的次序排列(即沸点最高的在上面, 沸点最低的在下面):

- (a) 3,3-二甲基戊烷
- (b) 正庚烷
- (c) 2-甲基庚烷
- (d) 正戊烷
- (e) 2-甲基己烷

8. 写出下列反应的平衡方程式, 并命名所有的有机产物:

- (a) 异丁基溴 + Mg/乙醚
- (b) 叔丁基溴 + Mg/乙醚
- (c) (a) 的产物 + H_2O
- (d) (b) 的产物 + H_2O
- (e) (a) 的产物 + D_2O
- (f) 仲丁基氯 + Li, 然后加 CuI
- (g) (f) 的产物 + 溴乙烷

9. 写出由下列化合物制备正丁烷的方程式:

- (a) 正丁基溴
- (b) 仲丁基溴
- (c) 氯乙烷
- (d) 1-丁烯 $CH_3CH_2CH=CH_2$
- (e) 2-丁烯 $CH_3CH=CHCH_3$

10. 写出在室温下将下列化合物进行一氯代反应时预计将得到的全部产物的结构:

- (a) 正己烷
- (b) 异己烷
- (c) 2,2,4-三甲基戊烷
- (d) 2,2-二甲基丁烷

11. 预测上题中产物的比例。

12. 醛和 Grignard 试剂反应是制备醇的重要方法。(a) 在把醛加入到 Grignard 试剂以前为何一定要仔细地将醛干燥? (b) 为何不能从 $BrCH_2CH_2OH$ 制备 Grignard 试剂?

13. 根据 1.14 节表 1.2 中的键强, 将下列游离基加到 3.24 节的游离基稳定性次序中去:

- (a) 乙烯基游离基, $H_2C=CH\cdot$
- (b) 烯丙基游离基 $H_2C=CHCH_2\cdot$
- (c) 苄基游离基, $C_6H_5CH_2\cdot$

对照 16.15 节, 核对你的答案。

14. 在回答问题 13 的基础上, 试预测下列化合物如何与表示夺取氢原子容易程度的次序 (见 3.23 节) 相符:

- (a) 乙烯型氢, $H_2C=CH-H$
- (b) 烯丙型氢, $H_2C=CHCH_2-H$
- (c) 苄基型氢, $C_6H_5CH_2-H$

对照 9.3 和 16.4 节中的事实, 核对你的答案。

15. 无论在正丙基溴还是异丙基溴的游离基氯代反应中, 都给出 1-溴-2-氯丙烷; 而异丁基溴和叔丁基溴都给出 1-溴-2-氯-2-甲基丙烷。看来发生了什么? 这种性质有没有任何模式?

16. (a) 如果火箭以煤油和液态氧作燃料, 每一升煤油需要多少重量的氧? (假设煤油具有正-

$C_{14}H_{30}$ 的平均组成。) (b) 燃烧一升煤油将放出多少热量? (假设每个 $-CH_2-$ 基团为 157 千卡/摩尔, 每个 $-CH_3$ 基团为 186 千卡/摩尔。) (c) 假如游离氢原子作为火箭的燃料是可行的话, 那末需要多少重量的氢原子才能和一升煤油及必需的氧燃烧时所产生的热量相等? (假定 H_2 是唯一的产物。)

17. 用哪两种定量的方法你能说明由丙烷氯代所得到的产物是丙烷的一氯或二氯代衍生物? 准确地说明, 从每种方法中你将预计得到什么结果?

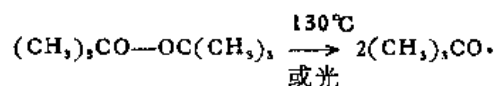
18. 根据某些证据, 包括红外光谱, 可以认为一个分子式为 $C_{10}H_{22}$ 的未知物是 2,7-二甲基辛烷。你将怎样证实或否定这个假设的结构?

19. (a) 将一个含有未知量甲醇 (CH_3OH) 的辛烷溶液加到过量的甲基碘化镁的正丁醚 (一种高沸点溶剂) 溶液中。放出一气体, 收集之, 其体积经测定为 1.04 厘米³ (已校正至标准状态), 这是什么气体? 它是怎样生成的? 加到 Grignard 试剂中去的甲醇有多重?

(b) 将一个重 4.12 毫克的未知醇, ROH , 的样品象上面那样加到甲基碘化镁中去, 放出的气体为 1.56 厘米³ (已校正至标准状态)。醇的分子量是多少? 试提出这个醇的一种或几种可能的结构。

(c) 一个分子量约为 90 的化合物 1.79 毫克, 放出 1.34 毫升气体 (已校正至标准状态)。每个分子中有几个“活泼 (即酸性的) 氢”? 假定这些活泼氢全在 $-OH$ 基团中, 试提出这个醇的结构式, (这是 Zerewitinoff 活泼氢测定法的一个实例)。

20. (a) 叔丁基过氧化物是一个稳定而便于操作的液体, 可作为一个方便的游离基来源:



异丁烷和 CCl_4 的混合物在 $130-140^\circ C$ 时十分稳定。假如加入少量的叔丁基过氧化物就会发生反应, (主要) 生成叔丁基氯和氯仿。同时也得到少量的叔丁醇 ($(CH_3)_3COH$, 其量相当于所加的过氧化物)。试写出这个反应的可能的机理的所有步骤。

(b) 当用紫外光照射时, 或有少量过氧化物存在时, 次氯酸叔丁酯 $(CH_3)_3C-O-Cl$ 与烷烃作用生成等摩尔的氯代烷和叔丁醇, 写出这个反应的可能的机理的所有步骤。

第四章 立体化学

4.1 立体化学和立体异构现象

前已讲过,有机化学这门科学是以分子结构和性质之间的关系为基础的。这门科学中的以三维空间来研究结构的部分叫**立体化学**(英文为 stereochemistry,来自希腊文 *stereus*,立体的)。

立体化学的一个方面是立体异构现象。我们记得,异构体就是指具有相同分子式的不同化合物。只是在原子的空间排列方式上彼此不同(但原子间的连接方式相同)的异构体叫做**立体异构体**。

成对存在的立体异构体在结构上——因而也在性质上——的差别是如此之小,以致我们所能使用的各种物理测量法中,只有一种使用特殊仪器和特种光线的方法才能区别它们。然而,这种立体异构体的存在,尽管它们很相像,却为我们提供了探索化学反应机理的最灵敏的方法之一;我们时常选择这些异构体中的一个来研究,这并不是因为它在三维空间化学方面不同于普通的化合物,而是因为能用它来揭示普通化合物所掩盖着的秘密。此外,尽管一对异构体非常相似,但其中之一也许可以作为有营养的食物,或用作抗生素,或是强有力的强心剂,而另一个则可能是无效的。

前面我们已经研究过构象分析这一立体化学的分科(见 3.3 节和 3.5 节)。在本章中我们将首先学习怎样去预测称为对映体和非对映异构体的这类立体异构体的存在,怎样来表示和称呼它们的结构,以及通常怎样来比较它们的性质。然后,在本章的后面部分,重点将从这些立体异构体是什么,转到它们是怎样形成的、它们的性质以及它们能告诉我们些什么知识。但是立体化学渗透着有机化学,因此要反复地在本书的其余部分讨论这个课题:增加我们在立体化学基本概念方面的知识;并用立体化学来帮助我们理解化学反应中所发生的事情。

4.2 异构体的数目和四面体碳

先从甲烷及其简单的取代物开始研究立体化学。任何含有与其它四个原子成键的碳的化合物,无论怎样复杂,都可认为是甲烷的衍生物;而且前面已经学到的有关甲烷分子形状的知识,也都能应用于大量较复杂的分子。

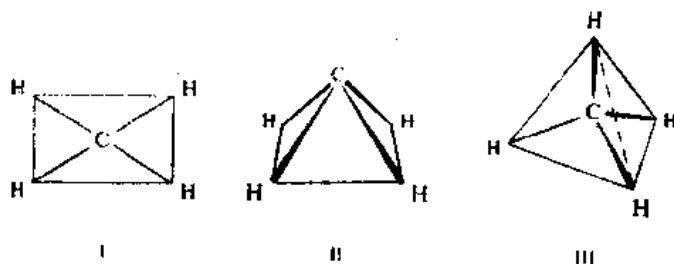
电子衍射、X 射线衍射和光谱学的证据都表明碳和其他四个原子成键时,它的键都指向四面体的顶角。但早在 1874 年,即在直接测定分子结构或为可能的很多年之前,J. H. van't Hoff (那时他还是乌得勒支大学的学生)和 J. A. LeBel 分别地提出了四面体碳原子的建议。他们的建议是根据**异构体数目**这个证据提出来的。

对于任何原子 Y,分子式为 CH_3Y 的物质只有一个。甲烷氯代只产生一个分子式为 CH_3Cl 的化合物;溴代也只得到一个分子式为 CH_3Br 的化合物。同样,只有一个

CH_3F 和一个 CH_3I 是已知的。实际上，这也适用于 Y 所代表的如果不是一个原子而是一个原子团(除非这个原子团非常复杂，以致它本身会引起同分异构现象)；因此 CH_3OH 只有一个， CH_3COOH 只有一个， $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 也只有一个。

这对甲烷的原子排列有什么启发呢？它说明甲烷中的每一个氢原子都是等同的，因此取代它们中的任何一个都得到相同的产物。假使甲烷中的氢原子不等同，那么取代一个氢原子与取代另一个氢原子将产生不同的化合物，即会得到异构的取代产物。

按什么方式排列才能使甲烷中的四个氢原子相等呢？有三种这样排列的方式：(a) 平面排列 (I)，其中碳在矩形(或正方形)的中心，在每个角上有一个氢原子；(b) 锥形排列 (II)，其中碳在锥形的顶端，在正方形底部的每个角上有一个氢原子；(c) 四面体排列 (III)，其中碳在四面体的中心，在各个角上有一个氢原子。



怎样知道上述各个排列都只能造成一个分子式为 CH_3Y 的物质呢？对于这样的问题，答案常常寓于使用分子模型之中。(可用软糖和牙签来做 I 和 II 那样的结构，正规的分子模型的键角对它们是不适合的。)例如，我们可以做成两个同样的模型 I。在一个模型中，用一个不同颜色的球或软糖所表示的不同原子 Y 来取代，例如，右上方的一个氢；在另一个模型中，同样地取代，例如，右下方的一个氢。然后看这样得到的两个模型是否能重叠，就是说，除了使键弯曲或断裂外，经过任何处理，能否使这两个模型的各部分都重叠。如果这两个模型能够重叠，那么它们只是代表同一个化合物的两个分子；如果两个模型不能重叠，它们就代表不同化合物的分子，由于它们具有相同的分子式，因此根据定义，它们是同分异构体(1.24 节)。无论取代模型 I (或者模型 II，模型 III)中的哪一个氢，都得到相同的结构。除了这三种以外，从任何其他的排列中都将得到一个以上的结构。

就分子式为 CH_3Y 的化合物来说，异构体数目的证据使甲烷的结构限于这三种可能性中的一种。

问题 4.1 如果甲烷是一个具有矩形底部的棱锥体，那么分子式 CH_3Y 的异构体可能有多少？它们是什么？(提示：如果现在对这个问题有困难，那末，在学了 4.7 节后再试试看。)

对任何原子 Y 和任何原子 Z ，分子式为 CH_2YZ 的物质也始终只有一个。例如，甲烷卤代只得到一个分子式为 CH_2Cl_2 的化合物、一个分子式为 CH_2Br_2 的化合物和一个分子式为 CH_2ClBr 的化合物。

在甲烷的三种可能结构中，只有四面体结构才和这个证据相一致。

问题 4.2 预计从下列各甲烷结构中可得到多少分子式为 CH_2YZ 的异构体？(a) 结构 I，碳在一个矩形的中心；(b) 结构 I，碳在一个正方形的中心；(c) 结构 II；(d) 结构 III。

因此,只有甲烷的四面体结构才与异构体数目的证据相一致。的确,这是一个反面的证据;人们可以争论说,异构体是存在的,之所以从来没有被分离或检验出来,只是由于实验技术还不够好。但是,如前所述,任何含有与其他四个原子成键的碳的化合物可以认为是甲烷的衍生物;在制备成千上万个这种化合物中,所得到的异构体数目总是和四面体碳原子的概念相一致的。

对于四面体碳原子还有一个正面的证据: 即人们预言的,分子式为 $CWXYZ$ 的化合物所具有的那种异构体——对映异构体——的发现。正是对映异构体的存在使 van't Hoff 和 LeBel 相信碳原子是四面体的。但是要弄懂对映异构体是什么,首先必须学习称作光学活性的性质。

4.3 旋光性.平面偏振光

最好把光所具有的某些性质理解为是一种波动现象,其中光波振动的方向与它的前进方向互相垂直。有无数个平面经过光传播的直线,普通的光都在所有这些平面上振动。试想,如果我们面对着手电筒的光束看去,那么图 4.1 概要地表示了此时发生的这种振动,它们都垂直于我们的眼睛和纸(手电筒)之间的连线。**平面偏振光**是只在这些可能的平面中的一个平面上振动的光。普通光通过一个由人造偏振片(polaroid)制成的透镜,或通常地通过方解石片(碳酸钙 $CaCO_3$ 的一种特殊晶形)所组成的尼科耳棱镜,就变成了平面偏振光。

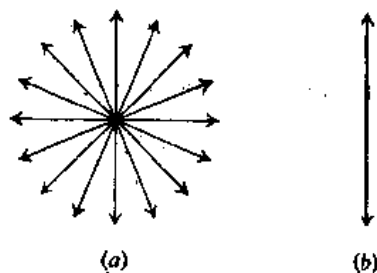


图 4.1 (a) 普通光的概要表示, (b) 平面偏振光的概要表示。光的前进方向垂直于纸面, 振动是在纸面上。

旋光性物质是指能使偏振光平面旋转的物质。当在某一平面中振动的偏振光通过旋光性物质时,它出来时就在另一个平面上振动。

4.4 旋光仪

怎样才能检测出偏振光平面的旋转(即旋光性)呢? 可以用叫做**旋光仪**的仪器来检出

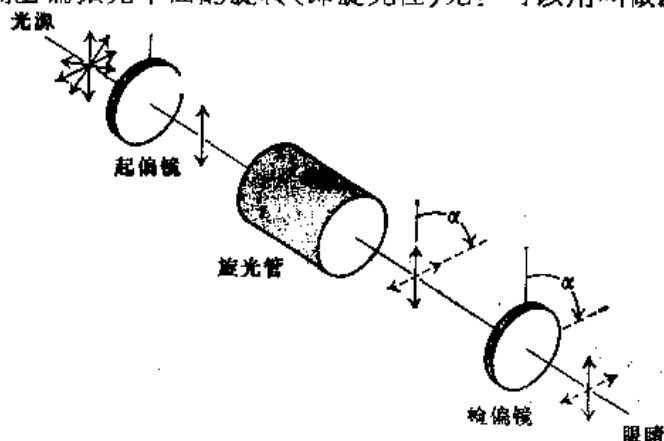


图 4.2 旋光仪的简图。实线: 旋转前, 虚线: 旋转后, α 是旋转角。

和测量,该仪器的概要如图 4.2 所示。它由一个光源,两个透镜(人造偏振片或尼科耳稜镜)组成,在两个稜镜之间放置一根盛有待测旋光性的物质的管子。这些部件的排列方式是使光通过透镜之一(起偏镜),经过管子,再经过第二个透镜(检偏镜),最后到达我们的眼睛。在管子空的时候,当两个透镜排列成能使在同一平面内振动的光通过时,到达我们眼睛的光量达到最大。如旋转靠近我们眼睛的透镜,光量就变弱了,当透镜转到与它先前的位置成直角时,透过的光量达到最小。

调整透镜使大量的光通过。(实际上,检测最小量要比检测最大量容易;原理是一样的。)现在把待测试样放进旋光管内。如果物质不影响偏振面,光的透射量仍然是最大,这个物质就是**无旋光性的**。另一方面,如果物质使偏振面旋转,那么要使光的透射量重新成为最大,就必须旋转靠近我们眼睛的透镜,才能使它和这一新的平面相一致,这个物质就是**旋光性的**。如果平面的旋转是向右(顺时针)的,因此透镜的旋转也向右,该物质是**右旋的**(英文: dextrorotatory, 来自拉丁文: *dexter*, 右的);如果旋转是向左(反时针)的,那么这个物质是**左旋的**(英文: levorotatory, 来自拉丁文: *laevus*, 左的)。

我们不仅能够测定物质会使平面旋转,向什么方向旋转,还能测定旋转了多少。旋转的数量就是我们必须旋转透镜以和光相一致的度数。符号+与-分别用来表示向右和向左旋转。

从肌肉组织中提取出来的乳酸(4.7 节)使光向右旋转,因此称作右旋乳酸,或(+)-乳酸。从杂醇油(淀粉发酵成乙醇时的副产物)中获得的 2-甲基-1-丁醇使光向左旋转,因此叫做左旋 2-甲基-1-丁醇或(-)-2-甲基-1-丁醇。

4.5 比 旋 光

使我们感兴趣的这种旋光性是由有旋光性的化合物的分子所引起的,因此旋光度的大小取决于光通过旋光管时碰到的分子的多少。

光在 20 厘米长的旋光管中碰到的分子是在 10 厘米长的旋光管中的两倍,因此旋光度也将是两倍。如果旋光性化合物在溶液中,光所碰到的分子数将取决于浓度。在一定长度的旋光管中,光在 2 克/100 厘米³的溶液中所碰到的溶质分子是 1 克/100 厘米³时的两倍,旋光度也将是两倍。修正旋光管的长度和溶液的浓度的差别后,旋光度的大小及其方向就是每一个别旋光性化合物的特性了。

比旋光是用一根 1 分米的旋光管所观察到的旋光度数,管内的待测物质的浓度为 1 克/厘米³。但一般是从其它长度的旋光管和不同的浓度下观察到的数据,按下面的方程式计算而得的。

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \times d}$$

$$\text{比旋光} = \frac{\text{观察到的旋光度(度)}}{\text{旋光管长度(分米)} \times \text{密度(或浓度)克/厘米}^3}$$

其中 d 表示纯液体的密度或溶液的浓度。

比旋光像熔点、沸点、密度或折射率一样,也是化合物的一种性质。例如从杂醇油得到的 2-甲基-1-丁醇的比旋光是:

$$[\alpha]_D^{20} = -5.90^\circ$$

这里 20 是温度, D 是测量时所用的光的波长(钠的 D 线, 5893 埃)。

问题 4.3 溶于氯仿中的胆甾醇的浓度是每 100 毫升溶液溶解 6.15 克。(a) 一部分放在 5 厘米长的旋光管中的这种溶液所观察到的旋光度是 -1.2° 。试计算胆甾醇的比旋光。(b) 同样的溶液若放在 10 厘米长的旋光管中时, 预料其旋光度。(c) 如果把 10 毫升溶液稀释到 20 毫升, 然后放在 5 厘米长的旋光管中, 预料其旋光度。

问题 4.4 将盛有某纯液体试样的 10 厘米长的旋光管放入旋光仪中, 得到 $+45^\circ$ 的读数。如何能证明 $[\alpha]$ 值确是 $+45^\circ$ 而不是 -315° ? 也不是 $+405^\circ$ 或 $+765^\circ$?

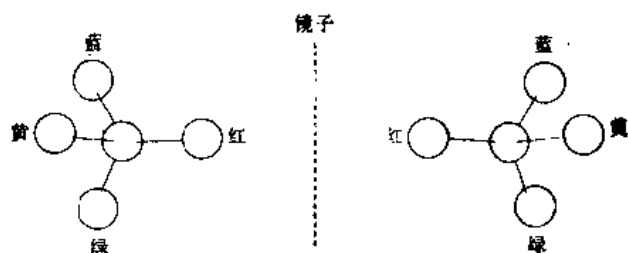
4.6 对映异构现象: 它的发现

刚才讨论的旋光性是由法兰西学院的物理学家 Jean-Baptiste Biot 在 1815 年发现的。

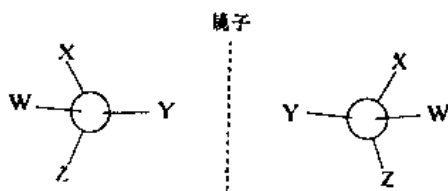
1848 年巴黎师范大学的化学家 Louis Pasteur 进行了一系列的观察, 使得他在几年以后提出了一个作为立体化学基础的想法。Pasteur 当时是一个青年, 他从 Besancon 皇家学院(在那儿他获得科学学士学位, 化学成绩中等)来到师范大学, 并且刚刚获得科学博士学位。为了得到结晶学方面的一些经验, 他重复以前另一个化学家在酒石酸盐方面的工作, 当时他看到一些前人未曾注意到的现象: 即无旋光性的酒石酸钠铵是两种不同结晶的混合物, 这两种结晶互为镜像。他用一只放大镜和一把镊子, 细心地、辛苦地把混合物分成两小堆——一小堆是右旋的晶体, 另一小堆是左旋的晶体——很像是在柜台上分开乱堆在一起的右手手套和左手手套一样。虽然原先的混合物是没有旋光性的, 现在各堆晶体溶于水以后都是有旋光性的! 还有, 两个溶液的比旋光完全相等, 但符号相反; 就是说, 一个溶液使平面偏振光向右旋转, 而另一个溶液以相同的度数使平面偏振光向左旋转。这两个物质的其他性质都是相同的。

由于旋光度的差异是在溶液中观察到的, Pasteur 推断这不是晶体的特性而是分子的特性。他提出, 构成晶体的分子是互为镜像的, 正像这两种晶体本身一样。他提议, 存在着这样的异构体, 即其结构的不同仅仅是在于互为镜像, 性质的不同也仅仅是在于旋转偏振光的方向不同。

直到 van't Hoff 和 LeBel 才指出 四面体碳原子的不对称性, 并提出了手性分子的概念。



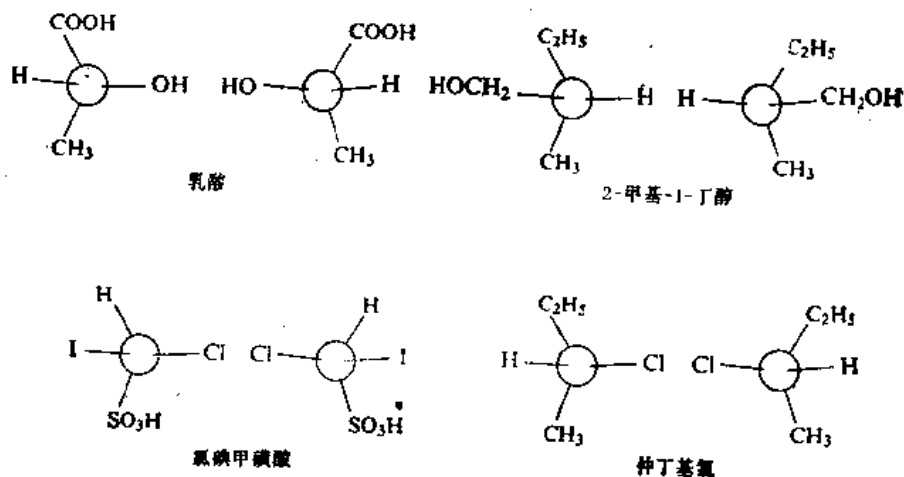
它们代表:



不重合: 是异构体

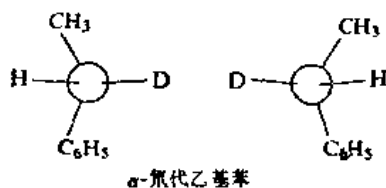
这两个模型能重叠吗? 不能。我们可以将两个模型任意旋转, 翻动(只要不断键), 虽然能使两个基团重合, 但另外两个不能重合。这两个模型是不能重叠的。因此必然代表了分子式为 $CWXYZ$ 的两个异构体。

正像预计的那样, 镜像异构体确实是存在的, 除了酒石酸以外, 还有成千上万个例子。例如有两个异构的乳酸, 两个异构的 2-甲基-1-丁醇, 两个异构的氯碘甲磺酸和两个异构的仲丁基氯。

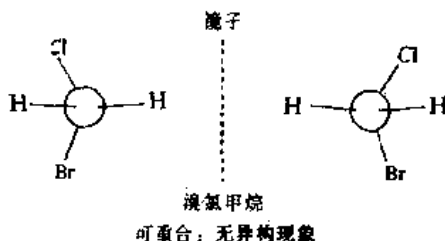


我们知道, 每一对的结构都是镜像关系。很容易用模型来证明每对中的两个结构不能重叠, 所以它们代表着两个异构体。(事实上, 我们已经证明了这一点, 因为我们以前所做的 $CWXYZ$ 的两个模型, 当然能代表这些结构的任何一个。)

在这里不需要知道这些化合物的化学, 甚至不需要知道一堆字母(譬如说 $-COOH$ 或者 $-CH_2OH$) 代表着什么结构; 我们就能说出何时两个原子或基团彼此是相同的或不同的, 以及一个模型是否能和它的镜像重叠。即使同一元素的两个同位素如氕(普通的氢, H)和氘(重氢, D)的差异, 已足够检测出异构现象。



必须记住,任何东西——包括所有的分子——都有一个镜像。但大多数分子和它们的镜像是可以重叠的,例如溴氯甲烷,因此没有这种镜像异构现象。



镜像异构体叫做对映(异构)体,因为它们彼此的不同只在于原子在空间的取向,对映体是属于通常称为立体异构体的一类化合物。以后还将看到不互为镜像的立体异构体,它们称为非对映(异构)体。因此,任何二个立体异构体按照它们是否互为镜像,可以区分它们是对映(异构)体还是非对映(异构)体。

将要看到,引起产生对映体的镜像不可重叠性使得对映体具有旋光性。因此往往把对映体叫做旋光异构体的一种。我们打算用旋光异构体这个术语,因为对旋光异构体很难下定义,虽然这个术语往往是不加区别地在使用着,但是不是合用还有问题。

4.8 对映异构现象和旋光性

大多数化合物不能够使偏振光的平面旋转,为什么有些化合物能够呢?这不是由于它们属于一类特别的化学性质,因为所有各类化学物质中都发现有旋光性的化合物。为了弄清具有什么样的结构特征才能引起旋光性,先仔细地研究一下当偏振光通过纯化合物的样品时发生了什么现象。

当一束偏振光通过一个单独的分子时,由于与这个分子的带电粒子的相互作用,偏振光的平面大都会有极微小的偏转,旋转的方向与程度则随这个分子在光束中的取向而定。由于即使是很少的纯化合物样品也是由大量的任意分布的分子所组成的,因此对大多数化合物来说,当光碰到每一分子时,也会碰到取向是它的镜像的另一个(相同的)分子,它完全抵销前者的影响。净结果就没有旋转,即无旋光性。因此无旋光性不是个别分子的性质,而是一些任意分布的能够相互作为镜像的分子的性质。

因此,要成为无旋光性,就需要化合物的一个分子是另一个分子的镜像。但是在CWXYZ的特例中,我们看到(4.7节)一个分子的镜像并不正好是另一个相同的分子,而是一个不同的异构化合物的分子。在纯的单一的对映体样品中,没有分子能充当另一个分子的镜像,所以不能完全抵销偏转,净结果就有旋光性。因此引起对映异构现象的这种镜像的不重叠性,同样也是导致旋光性的原因。

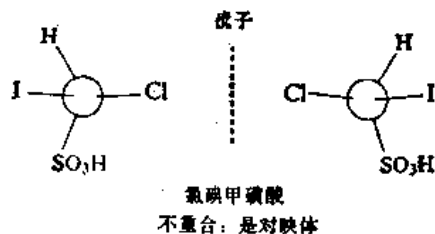
4.9 对映异构现象的预测.手征性

凡不能和它们的镜像重叠的分子是手征性的分子。

对于对映体的存在来说,手征性现象是必要和充分的条件,就是说:化合物的分子若是手征性的,就能以对映体存在;化合物的分子若是非手征性的(没有手征性),就不能以对映体存在。

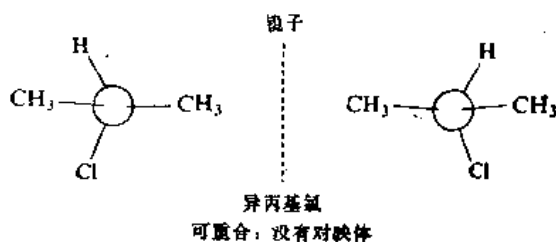
我们说分子和它的镜像相重叠,意思是指假如——在我们想像中——将像从镜子后面拿出来,它能和这个分子的各部分相重叠。为了决定一个分子是否是手征性的,要做它和它的镜像的模型;然后看是否能重叠。这是最靠得住的方法,因为若适当地运用,一定会给出正确的结果。在熟悉有关的概念以前,这是应该用的方法,在碰到新型的化合物时,也应该用这个方法。

在熟悉模型以后,可画模型图,并想像着把它们进行重叠。我们发现,有些是不能重叠的,如:



这些分子是手征性的,因此知道氯碘甲磺酸有对映体存在,其结构就是刚才做过和画过的。

另外,有些是可以重叠的,如:



这些分子是非手征性的,因此知道异丙基氯没有对映体。

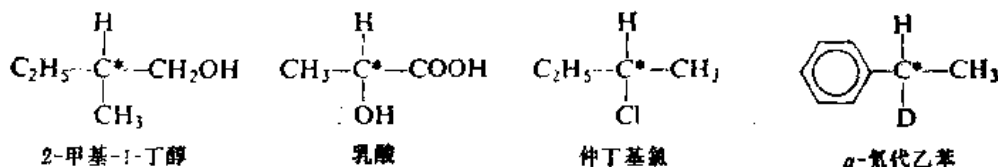
“我把任何几何图形或任何点群称为是手征性的,并说它有手征性,是指它的在一个平面镜子里的,想像的镜像,不能和它本身相重合。”——Kelvin 爵士,1893 年。

1964 年, Cahn, Ingold 和 Prelog(见 4.15 节)提议化学家采用 Kelvin 所定义的术语“手征性(的)”和“手征性现象”。根据希腊文的“手”(cheir)字,手征性的意义是“有手的性质”,它借鉴于我们都有的一对不能重叠的镜像,即我们的两只手。Kelvin 的术语已被广泛采用,基本上代替了早先使用的“非对称的”和“非对称(现象)”(以及更早的——也是不太确切的——“不对称的”和“不对称(现象)”等术语,但在旧的化学文献中一定会碰到旧的术语。

不管人们叫它什么,镜像的不重合性是对映异构现象的必要条件和充分条件;对旋光性来说,则是必要的——但又不是充分的——条件(见 4.13 节)。

4.10 手征性中心

到目前为止,已经谈到过的手征性分子恰巧都是 CWXYZ 类型的,即在每一个分子中,碳(C*)和四个不同的基团相连接。

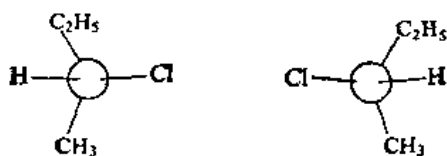


和四个不同基团相连接的碳原子是一个**手征性中心**(有时叫做手征性碳,以和手征性氮、手征性磷等相区别。)

许多——但不是所有——含有手征性中心的分子是手征性的。许多——但不是所有——手征性的分子含有手征性中心。有些分子含有手征性中心,但是非手征性的(见 4.18 节)。这样的手征性的分子总是含有一个以上的手征性中心;如果在分子中只有一个手征性中心,我们可以肯定该分子是手征性的。也有些手征性分子不含手征性中心(例见第五章,习题 5)。

所以手征性中心的存在或不存在不是手征性的标准。但是大多数手征性分子是含有手征性中心的,因此寻找这种中心很有用;如果找到了一个手征性中心,那么应该考虑这个分子可能是手征性的,因而可能有对映体。以后(4.18 节)将要学习如何去辨认一类虽有手征性中心但可能是非手征性的分子;这样的分子含有一个以上的手征性中心。

熟悉了模型和模型图的应用以后,就可用更简单的方式表示含有手征性中心的分子,这种表示方式画起来快得多。但是不很保险,必须使用得恰当才能得出正确的结果。我们只要画一个十字型,四端与连接在手征性中心的四个基团相连,手征性中心在两条直线交叉点上。化学家们已一致同意,这样的图形代表着一种特殊的结构:横线表示伸向我们的,即从纸平面出来的键,而垂直线表示离开我们,即伸向纸平面背后的键,这就是说:



可表示为



在检验这两个用平面表示的三维空间的物体是否能重合时,必须遵循一定的步骤和规则。首先,这些表示式只用于含有手征性中心的分子。第二,先画它们中的一个,然后再画作为它的镜像的另一个。(随意画这些式子,会对异构体数目引起一些有趣的但十分错误的结论。)第三,在我们的想像中,可以平移这些式子或者在平面上倒转,但不可把它们移出纸面。如果使用时加以注意,这种表示法是方便的,但不是十分靠得住的,在可疑的情况下,应该用模型和模型图。

问题 4.5 用十字式判定下列化合物中哪些是手征性的。用棍球式来校对你的答案,最后用模型来核对。

- | | |
|----------------|----------------|
| (a) 1-氯戊烷 | (e) 2-氯-2-甲基戊烷 |
| (b) 2-氯戊烷 | (f) 3-氯-2-甲基戊烷 |
| (c) 3-氯戊烷 | (g) 4-氯-2-甲基戊烷 |
| (d) 1-氯-2-甲基戊烷 | (h) 1-氯-2-溴丁烷 |

问题 4.6 (a) 暂且不考虑立体异构体,画出分子式为 C_4H_9DCl 的所有异构体。(b) 像在问题 4.5 中一样,判定这些异构体中哪些是手征性的。

4.11 对映体

互为镜像的异构体叫做**对映体**。两个不同的乳酸就是对映体(英文叫enantiomers,来自希腊文: *enantio-*,相反),它们的模型已在 4.7 节中做过了。两个 2-甲基-1-丁醇,两个仲丁基氯等等都是对映体。怎样比较对映体的性质呢?

除偏振光平面的旋转方向不同外,对映体有相同的物理性质。例如两个 2-甲基-1-丁醇,除了一个使偏振光平面向右旋转,另一个使它向左旋转外,都具有相同的熔点,沸点,密度,折射率以及其他物理常数。这个事实并不奇怪,因为每种分子的分子间的相互作用应该是相同的。只有旋光的方向不同,而旋光的大小是相同的,一个比旋光是 $+5.90^\circ$,另一个是 -5.90° 。这是合理的,因为这些分子完全相似,所以使光旋转的数量也是相同的。这些分子互为镜像,因而它们的性质也是如此: 一个顺时针旋转的异构体的镜像是逆时针旋转的,而且大小完全相同。

	(+)-2-甲基-1-丁醇	(-)-2-甲基-1-丁醇
比旋光	$+5.90^\circ$	-5.90°
沸点	128.9°C	128.9°C
密度	0.8193	0.8193
折射率	1.4107	1.4107

除了对旋光性试剂以外,对映体的化学性质是相同的。两种乳酸不仅都是酸,而且酸性强度也完全相同;即在水中溶解成同样的浓度后,两者的电离程度是完全相同的。两个 2-甲基-1-丁醇不仅能形成同样的产物——烯(用热硫酸处理),烷基溴(用 HBr 处理),酯(用乙酸处理)——而且形成的速率也完全一样。我们能看到为什么会是这样的: 在每种情况中,受进攻原子的反应活性受到完全同样的取代基组的影响。试剂靠近其中任一种分子时,环境是一样的,当然一种环境是另一种的镜像。

(只有一种办法可使两个对映体与一个无旋光性的普通试剂发生不同的反应:有时它们给出不相同的但是对映体的产物——当然,速率仍然是完全相同的,我们将看到,是否按这种方式反应在实际上和理论上都是有重大意义的.)

另一方面,遇到试剂本身有旋光性这种特殊情况时,当进攻这两个对映体时,试剂所受到的影响是不相同的,反应速率就会有差异——在有些情况下差异如此之大,以致和异构体中的一个完全不起反应。例如在生物体系中,这种立体化学的专一性是规律而不是例外,这是由于非常重要的催化剂,酶,和大多数受酶作用的化合物都是旋光性的。(+) -葡萄糖在动物的代谢作用中起着独特的作用(28.3节),并且是大规模发酵工业的基础10.4节;但是(-) -葡萄糖既不能被动物所代谢,也不能被酵母发酵。灰绿青霉用酒石酸的对映体混合物培养时,它只消耗(+) -对映体,而把(-) -酒石酸剩下。(-) -肾上腺素的激素活性比它的对映体强好多倍;氯霉素的立体异构体中只有一个是抗菌的。(+) -麻黄素不仅没有药效,实际上还要干扰它的对映体的作用。在氨基酸中,只有天门冬酰胺和白氨酸是甜的,也只有谷氨酸可增强食物的味道。(-) -香芹酮使留兰香油具有独特的气味;但其对映体(+) -香芹酮却有黄蒿的香味。

可以打个粗糙的比喻:用相等力量的右手和左手(对映体)敲一枚钉子(一种无旋光性试剂),或换个比喻,旋入一枚右螺纹的螺丝钉(一种旋光性试剂)。敲钉时要求两只手有完全相当的两组肌肉,这样就能以相同的速度敲钉,而旋入螺丝钉时,要使用不同的肌肉:右拇指要推而左拇指要拉。

或者,用我们所知的最精确的方法来考虑反应活性:即用过渡态方法(2.23节)。

先以两个对映体分别和一个无旋光性试剂所发生的反应为例。这两组反应物的能量是完全相等的:一个对映体加上试剂,另一对映体加上同样的试剂。反应的两个过渡态互为镜像(它们是对映异构的),因此能量也完全相等。这样,两者的反应物和过渡态之间的能量差—— $E_{\text{活化}}$ ——是相同的,所以反应速率也相同。

现在以二个对映体分别和一个旋光性试剂所发生的反应为例。反应物的能量仍是相同的,但是二个过渡态不是互为镜像了(它们是非对映异构的,4.17节),因此具有不同的能量; $E_{\text{活化}}$ 是不同的,于是反应速率也不相同。

所有这些内容所遵循的一个原理是:只有在手征性介质中,对映体才显示出不同的物理或化学性质。偏振光提供了这种介质,对映体在此中的物理性质有所不同:即偏振光旋转的方向。它们也可在有旋光性的溶剂中有不同的溶解度,或在一种有旋光性的表面上有不同的吸收度。为使对映体以不同的速度进行反应,所需的手征性介质可用许多方式提供:如使用旋光性试剂;使用手征性溶剂或利用催化剂的手征性表面;甚至——对某些光催化的反应来说——用圆偏振光照射。为简便起见,在谈到这类任一种手征性条件下的反应时,我们将经常使用术语“旋光性试剂”或“手征性试剂”。在谈到不存在手征性介质条件下的反应时,我们将用“非旋光性试剂”或“非手征性试剂”或甚至“普通条件”等术语。

4.12 外消旋体

对映体的等量的混合物叫做**外消旋体**。外消旋体是无旋光性的:当两对映体混合在

一起时,一个异构体分子引起的旋光被它的对映体分子所引起的相等和相反的旋光所低销。

放在化合物名称前面的±是用来说明样品的外消旋性质的,例如(±)-乳酸或(±)-2-甲基-1-丁醇。

将外消旋体和能与重镜像合的化合物的分子相比较,即和非手征性化合物相比较,是很有用的。由于完全同样的理由,两者都是无旋光性的。因为大量分子是任意分布的,对于光碰到的每个分子来说,当有第二个分子,它是第一个分子的镜像,可与第一个分子搭配起来,正好低销了第一个分子的影响。在外消旋体中这个第二个分子碰巧是第一个分子的异构体;对非手征性化合物来说,第二个分子不是一个异构体,而是另一个与之相同的分子(4.8节)。

(对于不被其对映体所沾染的旋光性物质,不可能发生这样的旋光低销。因为无论分子怎样任意分布,没有分子能充当另一个分子的镜像。)

问题 4.7 为了进一步证实前面三段的说明,试做一下(a)、(b)、(c)的模型: (a) 一对对映体,例如 CHClBrI ; (b) 一对相同的非手征性分子,例如 CH_2ClBr ; (c) 一对相同的手征性分子,例如 CHClBrI ; (d) 哪几对是互为镜像的?

对映体的多数物理性质的相同,有一个实际意义很重要的后果。它们不能用普通的方法分离:即不能用分馏,因为它们沸点相同;不能用分部结晶,因为它们的溶解度在同样的溶剂中是相同的(除非溶剂是旋光性的);不能用色层法,因为它们在同样的吸附剂上的吸附强度是相等的(除非吸附剂是旋光性的)。因此外消旋体分离成对映体——拆分外消旋体——是一种特殊的工作,要用特殊的方法(4.28节)。

第一次拆分,当然就是 Pasteur 用放大镜和镊子进行的那个拆分法(4.6节)。但是这个方法几乎从来没有再用过,因为外消旋体很少形成可辨别的、互成镜像的晶体混合物。实际上,即使是酒石酸钠铵也不能,除非是在 28°C 以下结晶出来的。因此 Pasteur 这一发明的荣誉部分是由于巴黎的凉爽气候,当然也由于从法国的酿酒者那儿得到了酒石酸。

经常用的一种拆分方法——也是由 Pasteur 发现的——是用旋光性试剂,这将在 4.28 节中叙述。

虽然 Pasteur 主要以生物学和药物方面的伟大成就而闻名,他是一位久经锻炼的化学家,仅仅在化学方面的工作就足以使他赢得杰出科学家的地位。

4.13 旋光性: 进一步的观察

已经看到(4.8节),像对映异构现象一样,旋光性起因于——而且仅仅起因于——手征性现象:即某些分子及其镜像的不重叠性。每当观察到(分子的)旋光性时,就知道遇到的是手征性分子。

反过来对吗?每当我们碰到手征性分子时(碰到有对映体的化合物时),总是肯定能观察到旋光性吗?不能。刚才已看到 50:50 的对映体混合物是无旋光的,如果观察到旋光性,显然在研究的物质中一定有一个对映体是过量的:过量到足以使净的旋光度能用旋光仪检测出来。

即使所有这些条件都满足了,旋光度的大小——因而它的可检测性——取决于有关分子的结构。例如在化合物 1 中,与手征性中心相连的四个基团只是链长的不同,



在学习的现阶段,相互转换的速率问题并没有带来什么特别的困难,因为在这本书中碰到的手征性分子几乎都是属于下列两种极端情况,很容易辨认:(a)像这章所描述过的那些分子,其手征性是由于有手征性中心;这里对映体(构型对映体)的相互转换非常慢——因为必须断键——所以完全不需要担心相互转换问题;(b)对映异构式(构象对映体)只要环绕单键转动就可相互转换的分子;这里——就我们将会碰到的化合物——相互转换非常快,通常完全不需要关心对映体的存在。

表示某一特定立体异构体特征的原子的排列,叫做它的**构型**。

仲丁基銀

直到 1951 年以前,对任何旋光性化合物来说,构型问题还不能用绝对意义来回答,但就在这一年 J. M. Bijvoet——乌得勒支大学 (4.2 节) 范托夫实验室主任——报道了用

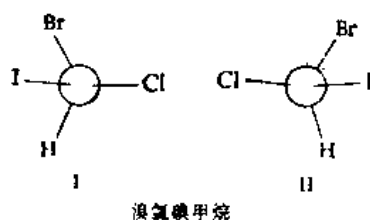
一种特殊的X射线分析法(反常的散射法)确定了一个旋光性化合物的原子在空间的实际排列。这个化合物是(+)-酒石酸。就是这一个酸——几乎整整100年以前——使Pasteur发现了旋光异构现象。在1951年以前,(+)-酒石酸的构型和千万个其他的旋光性化合物的构型之间的关系已经弄清楚了(用以后在4.24节要学习的方法);故当(+)-酒石酸的构型成为已知时,这些其他的构型也立即成为已知的了。(例如,在仲丁基氯这个例子中,已知(-)-异构体有I的构型,(+)-异构体有II的构型。)

4.15 构型的标定: *R* 和 *S*

现在,产生了另一个问题,如何能以比常用的画图法更简便些的方法来标定一个特定的构型呢?迄今提出的最广泛、最有用的方法是用词头 *R* 和 *S*。按照 R. S. Cahn (伦敦化学学会)、Christopher Ingold 爵士(伦敦大学学院)和 V. Prelog (苏黎世, 瑞士联邦工学院)提出的方法,它包含二个步骤。

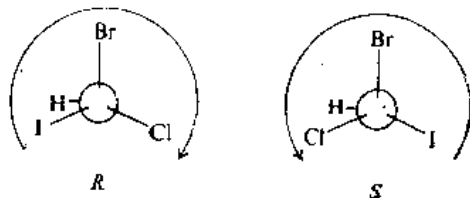
步骤1 遵循一套定序规则(4.16节),把与手征性中心相连接的四个原子或原子团——即四个配位体——确定一个先后次序。

例如,在 CHClBrI 中,连接在手征性中心的四个原子都不同,先后次序只取决于原子序数,序数越大的原子越优先,即按 I, Br, Cl, H 的次序。



步骤2 设想分子的取向是:把次序最后的基团指向离开我们的方向,然后观察其余配位体的排列。沿最优先的基团到第二优先再到第三的次序来看,如果我们的眼睛按顺时针方向转动,这个构型标定为 *R* (拉丁文: *rectus*, 右);如果是逆时针方向,这个构型标定为 *S* (拉丁文: *sinister*, 左)。

于是,构型 I 和 II 是这样来看的:



分别标定为 *R* 和 *S*。

旋光性化合物的全名说明构型和旋光的方向(如果是已知的),例如 (*S*)-(+)-仲丁基氯。外消旋体可用字头 *RS* 来标明,例如 (*RS*)-仲丁基氯。

(含有一个以上手征性中心的化合物构型的标定将在4.19节中讨论。)

化合物的旋光方向,像熔点或沸点一样,是一个实物的物理性质。我们绝不要把化合物的旋光

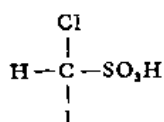
方向与我们在观察一个人时的想像其型式的分子时我们的眼睛所转的方向混为一谈。除非已经从实验知道某具体的化合物的构型和旋光方向,我们至今无法知道(+)或(-)旋光与(R)-或(S)-构型的联系。

4.16 定序规则

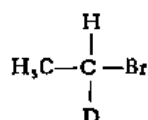
为了便于参照和复习,我们打算在此制定所需要的定序规则。现在先学习规则1和2,以后有需要时再学规则3。

定序规则1. 如果连在手征性中心的四个原子都是不相同的,先后次序取决于原子序数,原子序数较大的原子较优先。如果两个原子是同一元素的同位素,则质量数较高的原子较优先。

例如,在氯碘甲磺酸中,次序是 I, Cl, S, H; 在 α -氘代乙基溴中是 Br, C, D, H。



氯碘甲磺酸

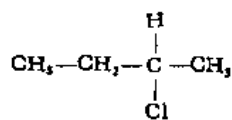


α -氘代乙基溴

问题 4.8 制作下列一些对映体的模型,然后画出棍球图和十字结构式:(a) 氯碘甲磺酸和 (b) α -氘代乙基溴。并各以 R 或 S 标记之。

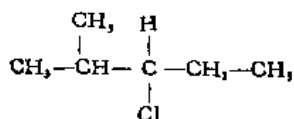
定序规则2. 如果两个基团的相对次序不能由规则1决定,可用类似的方法比较基团中第二个原子(如有必要,可以从手征性中心再逐步向外推)。就是说,如果两个连在手征性中心的原子相同时,我们就比较连接在这两个原子上的下一个原子。

以仲丁基氯为例,其中,连在手征性中心的两个原子是碳,在 CH_3 中第二个原子是 H, H, H; 在 C_2H_5 中是 C, H, H。由于碳原子序数比氢大,因此 C_2H_5 较优先。这样仲丁基氯的次序是 Cl, C_2H_5 , CH_3 , H。

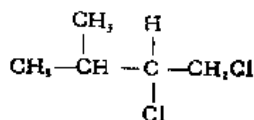


仲丁基氯

在 3-氯-2-甲基戊烷中,异丙基的 C, C, H 优先于乙基的 C, H, H; 因此次序是 Cl, 异丙基, 乙基, H。



3-氯-2-甲基戊烷



1,2-二氯-3-甲基丁烷

在 1,2-二氯-3-甲基丁烷中, CH_2Cl 的 Cl, H, H 优先于异丙基的 C, C, H。氯的原子序数大于碳。一方虽有两个碳原子而另一方只有一个氯原子,但这是不重要的。(一

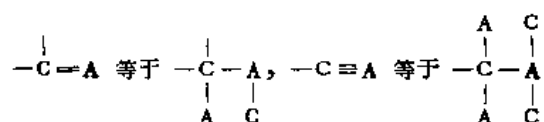
个大的原子序数比二个或三个小的原子序数更重要.)

问题 4.9 烷基 CH_3 , 1° , 2° , 3° 的先后次序应总是怎样的?

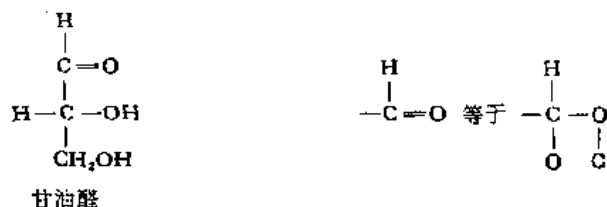
问题 4.10 用 *R* 或 *S* 标定 (a) 问题 4.5; (b) 问题 4.6 中画出的各个对映体.

定序规则 3. (暂时不学这个规则, 到需要时再学.)

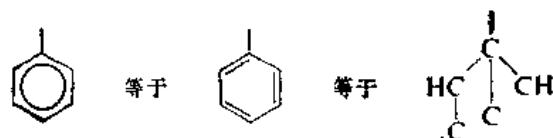
在双键和叁键中, 两个原子都可认为是双重的或三重的, 于是:



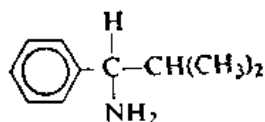
例如, 在甘油醛中 OH 基是所有基团中最优先的, 而 $-\text{CHO}$ 中 $\text{O}, \text{O}, \text{H}$ 比 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 中 $\text{O}, \text{H}, \text{H}$ 优先, 于是总的次序是 $-\text{OH}$, $-\text{CHO}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{H}$.



苯基 (C_6H_5-) 当作一个 Kekulé 结构来处理:

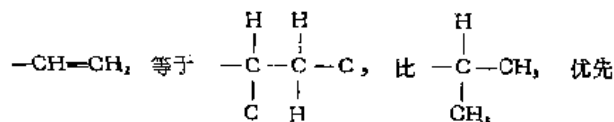


例如, 在 1-氨基-2-甲基-1-苯丙烷中, 苯中的 $\text{C}, \text{C}, \text{C}$ 是比异丙基中的 $\text{C}, \text{C}, \text{H}$ 优



先, 但不超过 N , 因为 N 的原子序数较大. 于是总的次序是 NH_2 , C_6H_5 , C_3H_7 , H .

乙烯基 ($\text{CH}_2=\text{CH}-$) 比异丙基优先.



如沿着“高一级的”分枝看, 我们在乙烯基中遇到的是 $-\text{CH}_2-\text{C}$ 的 C , 而在异丙基中则是 $-\text{CH}_2-\text{H}$ 的 H .

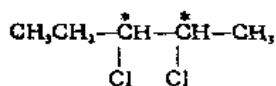
问题 4.11 画出下列各物的对映体(假如有的话), 并用 *R* 或 *S* 标定:

- | | |
|---|--|
| (a) 3-氯-1-戊烯 | (e) 甲基乙基正丙基异丙基甲烷 |
| (b) 3-氯-4-甲基-1-戊烯 | (f) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCOOH}$, 扁桃酸 |
| (c) $\text{HOOCCH}_2\cdot\text{CHOHCOOH}$, 苹果酸 | (g) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$, 丙氨酸 |
| (d) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$ | |

4.17 非对映体

下面要学习包含不止一个而是一个以上手征性中心的化合物可能会有什么样的立体异构体。(在第二十八章中将系统地处理含有五个手征性中心的分子。)

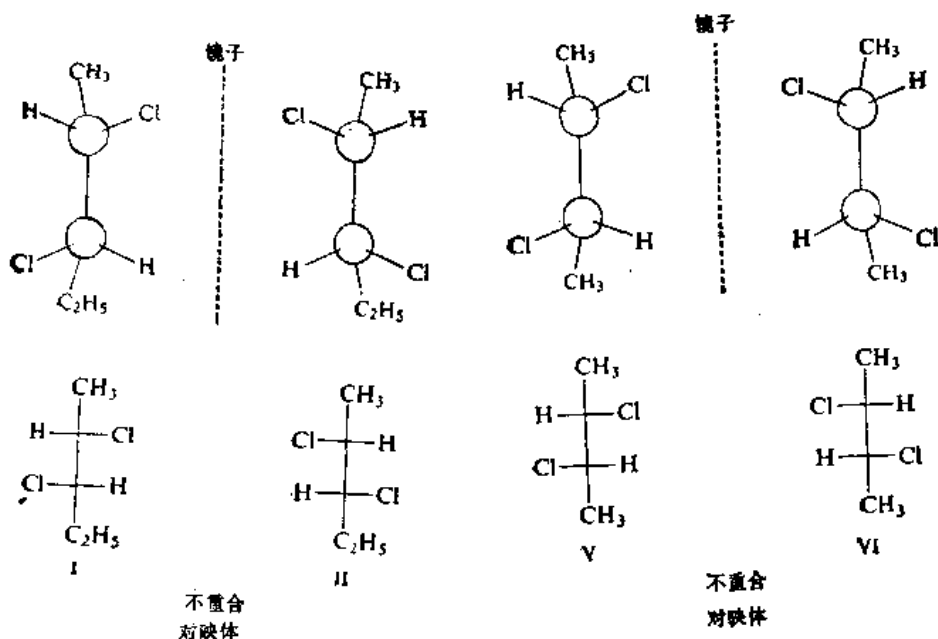
先从 2,3-二氯戊烷开始。这个化合物含有二个手征性中心, C-2 和 C-3(这两个碳原子上分别连有哪四个基团?), 可能有多少个立体异构体?



2,3-二氯戊烷

先做结构 I 的模型和它的镜像 II 的模型, 再看它们是否可重合。我们看到 I 和 II 不能重合, 因此它们必为对映体。(像以前一样可用图形来表示结构, 并在心中想象地试着去使它们重合, 或者可用简单的“十字形”表示式, 但是要小心, 象以前一样(4.10 节), 不能把十字式提出纸平面或黑板平面。)

然后将它们环绕碳-碳键旋转试试 I 和 II 的相互转换。可以看出它们不能通过这种方法互相转换, 因此它们中每个都能保持其个性, 如果彼此与其镜像分离, 就能显示出旋光性。



2,3-二氯戊烷还有其他的立体异构体吗? 我们可做出结构 III 的模型, 它和 I 不重合, 和 II 也不重合; 当然, 它不是 I 或 II 的镜像, 那么 III 和 I 是什么关系呢? III 和 II 之间又是什么关系呢? 它们是立体异构体但不是对映体。相互不是镜像的立体异构体叫做**非对映体**。化合物 III 是 I 的、也同样是 II 的非对映体。

那么, III 是不是手征性的呢? 做它的镜像结构 VI 的模型, 可以看出它不与 III 重合(或相互转换)。结构 III 和 IV 代表第二对对映体, 像 III 一样, 化合物 IV 也是 I 和 II 的非对映体。

非对映体的性质有无不同?

非对映体具有相似的化学性质,这是由于它们是同一类化合物的成员。但是,它们的化学性质是不相同的,在两个非对映体和同一试剂的反应中,两组反应物和两组过渡态都不是镜像,因此,能量不可能相等(除非是巧合),两个 E_{\ddagger} 不相同,两个反应的速率也不相同。

非对映体具有不同的物理性质:不同的熔点、沸点、在同一溶剂中的溶解度、密度、折射率等等。非对映体的比旋光不同;它们可以具有相同的或相反的旋转符号,或者有些是无旋光性的。

因为它们的沸点和溶解度不同,至少在原则上它们能用分馏或分步结晶分开;由于分子形状和极性的不同,它们的吸附作用也不同,因而能用色层法分离。

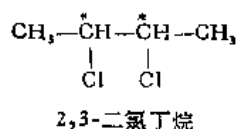
例如四个 2,3-二氯戊烷立体异构体的混合物,可用蒸馏法把它分成两个馏分,但不能再分了。一个馏分是 I 和 II 的外消旋体;另一馏分是 III 和 IV 的外消旋体。进一步的分离,需要用旋光性试剂来拆分外消旋体(4.28 节)。

两个手征性中心最多能有四个立体异构体,含有三个手征性中心的化合物最多能有八个立体异构体,含有四个手征性中心的化合物最多能有十六个立体异构体,等等。可能的立体异构体数目的最大值等于 2^n ,其中 n 是手征性中心的数目。(下节将讨论,当有内消旋化合物存在时,立体异构体的数目要比这个最大值小。)

迄今为止,(+)-葡萄糖是一种最重要、最丰富的碳水化合物(第二十八章)。它是在我们的细胞中被氧化而供给能量的化合物;它是构成淀粉的单元,我们的食物最终来自淀粉。它也是构成纤维素的单元,纤维素是合成淀粉植物的构架。葡萄糖含有五个手征性中心;它们可能也确实产生 2^5 或 32 个立体异构体。其中只有一个立体异构体即 α -D-葡萄糖是淀粉的单元,也只有一个即 β -D-葡萄糖是纤维素的单元。

4.18 内消旋结构

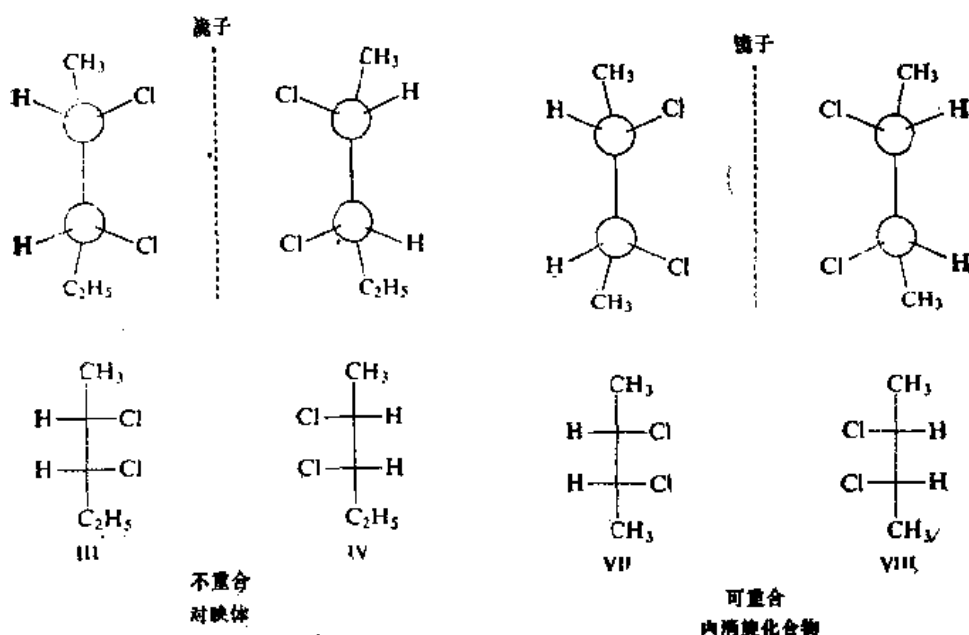
现在来看一下 2,3-二氯丁烷,它也有两个手征性中心,这个化合物也有四个立体异构体吗?



像以前一样使用模型,先得到 V 和 VI 两个结构。它们是不能重合或者不能互换的镜像;所以它们是对映体。各自都应有旋光性。

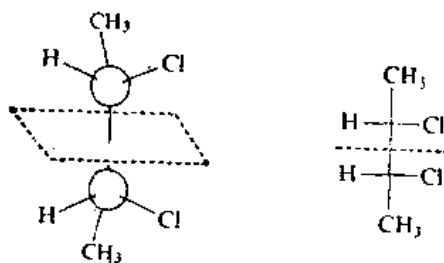
再做 VII 的模型,我们发现它是 V 和 VI 的非对映体,现在有三个立体异构体;还有第四个吗?没有。如果做 VIII 的模型,它是 VII 的镜像,并看到这两个是可重合的;把 VII 颠倒过来时,和 VIII 完全重合。尽管 VII 有手征性中心,但它不是手征性的,它不能以两种对映的形式存在,也不会有旋光性,所以叫做内消旋化合物。

内消旋化合物是一类虽然也含有手征性中心,但它们的分子及其镜像可重合的化合物。内消旋化合物是无旋光性的,这和非手征性化合物具有同样的理由:即由任何一个分子所引起的旋光,被另一个作为其镜像的分子所引起的相等和相反的旋光所抵销(见



4.8 节)。

通常一看到分子的一半是另一半的镜像时(至少在它的一个构象中)就可认出内消旋结构。这个现象可在内消旋-2,3-二氯丁烷分子中看到,可以想像这个分子在画虚线处被一平面所切开。这个分子具有一个对称平面,因此不是手征性的。(注意:假如没有看到对称面,这未必意味着分子一定是手征性的。)



问题 4.12 画出下列化合物所有可能的立体异构体的立体化学式。标记成对的对映体和内消旋化合物。指出哪些异构体(如果能从其他所有的立体异构体中分离出来)是有旋光性的。再拣出几个非对映体的例子。

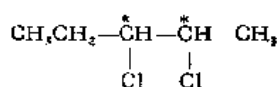
- | | |
|----------------------|-------------------|
| (a) 1,2-二溴丙烷 | (e) 1,2,3,4-四溴丁烷 |
| (b) 3,4-二溴-3,4-二甲基己烷 | (f) 2-溴-3-氯丁烷 |
| (c) 2,4-二溴戊烷 | (g) 1-氯-2-甲基丁烷 |
| (d) 2,3,4-三溴己烷 | (h) 1,3-二氯-2-甲基丁烷 |

4.19 构型的标定: 一个以上的手征性中心

现在, 如何来标定含有一个以上手征性中心的化合物的构型呢? 这并没有什么困

难,只要标定每一个手征性中心的构型,并用数字表示所标定的是指哪个碳。

例如,在 2,3-二氯戊烷(4.17 节)中,按 4.15 节中的步骤和用 4.16 节中的定序规则,依次取各个手征性中心 C-2 和 C-3(考虑一个手征性中心时,暂不考虑另一个手征性中

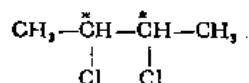


2,3-二氯戊烷

心的存在),与 C-2 相连的四个基团的先后次序是 Cl, CH₃CH₂CHCl—, CH₃—, H。在 C-3 上是 Cl, CH₃CHCl—, CH₃CH₂—, H。(为什么 CH₃CHCl—“优先”于 CH₃CH₂—?)

我们拿住——或想象——一个我们感兴趣的立体异构体模型,首先把注意力集中在 C-2 上(不考虑 C-3),然后再注意 C-3(不考虑 C-2)。例如,立体异构体 I(4.17 节)可标定为 (2*S*, 3*S*)-2, 3-二氯戊烷。同样, II 是 (2*R*, 3*R*), III 是 (2*S*, 3*R*) 以及 IV 是 (2*R*, 3*S*)。这些标定有利于分析立体异构体之间的关系。I 和 II 作为对映体,对两个手征性中心有相反的——即镜像——构型: 2*S*, 3*S* 和 2*R*, 3*R*。I 和 III 作为非对映体,对于一个手征性中心具有相同的构型,而对另一个具有相反的构型: 2*S*, 3*S* 和 2*S*, 3*R*。

可以用完全相同的方法处理 2, 3-二氯丁烷(4.18 节),这里两个手征性中心在链上占有相等的位置,因此不需要用数字去标定。对映体 V 和 VI(4.18 节)分别标定为 (*S*, *S*)-和



2,3-二氯丁烷

(*R*, *R*)-2,3-二氯丁烷。内消旋异构体, VII, 当然可标定为 (*R*, *S*)-或 (*S*, *R*)-2, 3-二氯丁烷(不用数字强调了两种标定的相等。)这个分子两半之间的镜像关系和二手征性中心的相反的 *R* 和 *S* 相一致。(当然,不是所有的 (*R*, *S*)-异构体都是内消旋结构——只有那些其两半在化学上相等的分子才是内消旋的。)

问题 4.13 用 *R/S* 标定在问题 4.12 中画出的各个立体异构体。

4.20 构象异构体

在 3.5 节中,已经看见正丁烷有几个不同的参差构象,每一个都处于能谷的底部——在最低能量处——被能峰所隔开(见第三章,图 3.4)。相当于最低能量的各构象叫做**构象异构体**或**构象体**。由于构象异构体的不同仅在于原子在空间取向的不同,所以它们也是立体异构体。像任何类型的立体异构体一样,一对构象异构体可以相互的镜像或不是镜像。

正丁烷有三个构象异构体,一个对位交叉构象,两个歪扭构象(3.5 节)。歪扭构象体 II 和 III 互为镜像,因此是(构象)对映体。构象体 I 和 II (或 I 和 III) 相互不是镜像,因此是(构象)非对映体。

虽然正丁烷的转动能垒比乙烷稍高,但仍然是很低的,以致——至少在常温下——构象体的互相转换既容易又迅速。因为有平衡存在,使较稳定的对位交叉构象体的数量较多;当然两个歪扭构象体——是镜像,因此稳定性完全相同——它们的数量是相等的。换句话说,一个分子,其大部分时间是处于对位交叉构象体的形式,只有少部分时间为两个歪扭构象体所均分。由于相互转换很快,这些异构体不能分离开来。

问题 4.14 回到问题 3.4(3.5节),对每一个化合物:(a)说出有多少构象体,并标记成对的(构象)对映体;(b)给出各种构象体相对丰度的次序。

易于相互转换几乎是每一组构象异构体的特性,也是这种异构体与至今学习的各种立体异构体的最不相同的性质。这种互换性的差异是由于在隔开立体异构体的能垒高度上有差异,而这又是由于产生能垒的原因不同。按定义,构象异构体的相互转换牵涉到环绕单键的转动;这种转动能垒是——在大多数情况下——很低的,因而容易很快地相互转换。其他类型的立体异构体,构型异构体或翻转异构体彼此在手征性中心的构型上有不同,其相互转换需要把共价键断开,有很高的能垒:50 千卡/摩尔或者更多些(1.14节),所以相互转换是困难的,慢得可以忽略不计(除非我们蓄意提供条件使其发生)。

立体异构体的互换性是有重大实际意义的,因为这限制了它们的可分离性。难互换的立体异构体能被分离(当然是用拆分对映体的专门的方法),并能分别进行研究,其中包括可测量它们的旋光性。易互换的异构体不能被分离,因此无法研究分离出的单一的异构体;不能观察旋光性,因为任何手征性分子只是作为不可拆分的外消旋体而存在。

因此在研究立体异构体时分两个步骤,首先检验可能存在的异构体结构的重合性,然后检验它们的互换性。这两种检验法最好都用模型来进行。先做两个分子的模型,不让任何环绕单键转动,试着重合它们:如果它们不能重合,则表明是异构体。其次让模型环绕单键作各种可能的转动,再反复地试着去重合它们:如果仍然不能重合,它们是不能互换的,表明是构型异构体;但是如果转动后它们能重合,即它们是可互换的,表明是构象异构体。

在进行以立体异构体的分离为根据的那些立体化学方面的研究时——例如异构体数目、旋光性或研究一个立体异构体的反应——可以不考虑那些易于互换的异构体,即多数构象异构体的存在。为了方便起见,下列“基本规则”对本书中的讨论和习题都适用;除特别指出者外,术语“立体异构体”、“对映体”和“非对映体”仅是指构型异构体,包括几何异构体(7.6节),但不包括构象异构体。后者将被称为“构象异构体”、“构象体”、“构象对映体”和“构象非对映体”。

易互换和难互换立体异构体之间并没有明显的界限。虽然可确信构型异构体的相互转换是困难的,但是没有把握说构象异构体的相互转换是容易的。按照取代基的大小和性质,环绕单键转动的能垒可以有不同高度,可以从乙烷中的低能垒到可以与断裂一根共价键相比的高能垒。有一些构象异构体易被分离、保存和研究,因此对这种异构体(isomers)的研究组成了立体化学中很大的和极为重要的一部分,但在这本初学的书中还不可能讲到。还有一些构象异构体也能分离,但不是常温下而是在低温,这时平均的碰撞能量较低。但是,在这本书中所要谈的构象异构体都具有低的转动能垒,因此——在我们学到反常情况之前——可以认为把立体异构体分为构型异构体或构象异构体时,我们同时也在把它们分为难互换的立体异构体或易互换的立体异构体。

问题 4.15 在低温下碰撞能是小的,所以非常拥挤的 $\text{CHBr}_2\text{—CHBr}_2$ 的两个异构体已由结晶法分离出来。(a)写出相当于各个可分出的异构体的一种或两种式子(Newman 投影式)(b)这些物质中的哪一种(或两种),如在低温时已经分离出来会有旋光性吗 试解释之。

4.21 立体异构体的反应

至此,我们对立体化学的研究一直主要限于找出各种类型的立体异构体,看看它们是什么样的,如何预测它们的存在,如何对它们命名和分类。我们对它们的性质,已经进行了比较,但只是用了很普通的方法。

现在从立体异构体的存在出发,来考察与它们有牵连化学反应:即生成立体异构体的反应和消失立体异构体的反应;使用普通(即无旋光的)试剂的反应和使用旋光性试剂的反应。

以下将学习:

- (a) 把非手征性分子转化成手征性分子,产生一个手征性中心;
- (b) 手征性分子的反应,其中和手征性中心相连的键并不断裂,并研究如何用这样的反应来联系一个化合物和另一个化合物的构型;
- (c) 象(b)一类的反应,其中有第二个手征性中心形成;
- (d) 手征性化合物和旋光性试剂的反应。

然后再研究已经学过的一种反应的立体化学——烷烃的游离基卤代反应——并学习如何能用立体化学来了解反应机理。同时,还将学习:

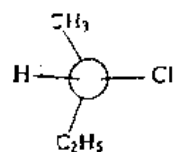
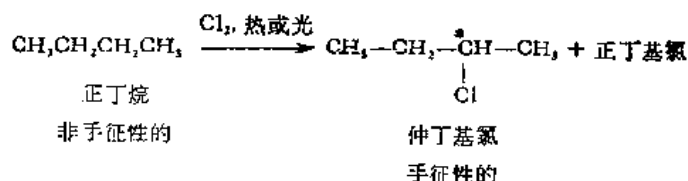
- (e) 在手征性化合物中断裂和手征性中心相连的键的反应;

最后,我们还将学习:

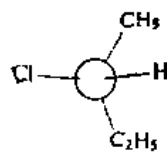
- (f) 如何从立体化学识别分子中不等性的部分——正像旋光性试剂能做到的那样——与此同时,要熟悉异位配位体和异位面的概念。

4.22 手征性中心的产生.合成和旋光性

在正丁烷的氯代产物中,有一个是手征性化合物,即仲丁基氯。它有两个对映体(I 和 II),分别标定为 *S* 和 *R* (4.16 节)。



I
(*S*)-(+)-仲丁基氯



II
(*R*)-(-)-仲丁基氯

这两个对映体当然都是有旋光性的。但如把实际从正丁烷氯代制得的仲丁基氯放入旋光管内,它能使偏振光的平面旋转吗?回答是不能,因为这样制得的化合物是由外消旋体组成的。接下去的问题是:为什么会形成外消旋体?

在反应的第一步中,氯原子夺取氢生成氯化氢和仲丁基游离基。游离基中带有单电子的碳是 sp^2 杂化的(正三角形的 2.22 节),因此这个分子的这一部分是平的,正三角形的碳和它所连的三个原子都处在同一平面上。在反应的第二步中,游离基从氯分子夺取氯生成仲丁基氯。由于氯可接在平面的游离基的任何一边,故可得到两个产物: R 和 S (见图 4.3)。由于接在一边的机会与接在另一边的机会完全相同,获得的两个对映体是完全等量的,所以产物是外消旋体。

在应用刚才的方法于任何化合物的合成时,无论按什么机理(正确的或不正确的),都会得到同样的结论:只要起始物质或试剂(或者环境)都是无旋光性的,得到的产物应是无旋光性的。在反应的某一阶段会有两种可能的途径,其一产生一个对映体,另一则产生一个相反的对映体。这两种途径总是相等的,选择哪一种途径是任意的。事实和这些预测是一致的。从非手征性反应物合成手征性化合物总是得到外消旋体。这只是下述一般规则的一个方面:无旋光性的反应物生成无旋光性的产物。

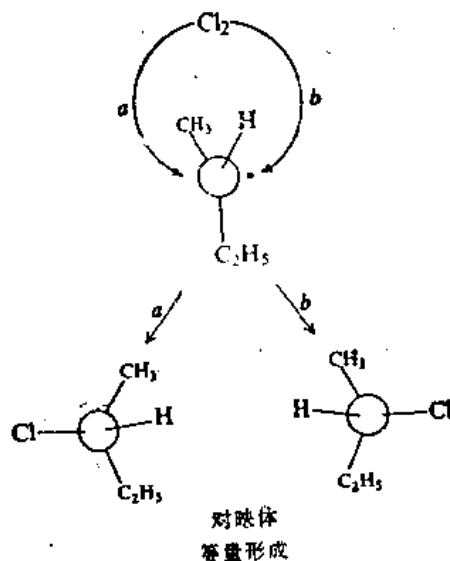


图 4.3 手征性中心的产生。经过(a)或(b)氯可与平的游离基的任何一边相接而生成两个对映体,且数量相等。

问题 4.16 试详细说明为什么会得到外消旋的仲丁基氯,假使:(a)仲丁基游离基不是平的而是棱锥形的;(b)氯代反应中并不生成仲丁基游离基,而是按氯原子取代氢原子,即氯原子取代氢在碳上所占据的位置的机理进行。

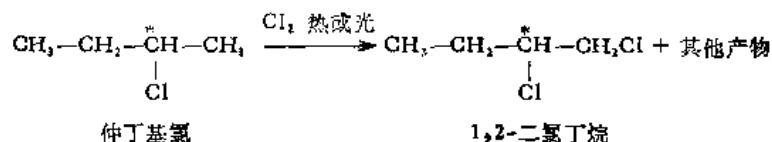
为了纯化从正丁烷氯代所得到的仲丁基氯,可进行分馏。但由于两个对映的仲丁基氯的沸点完全相同,它们不可能分开,而是被收集在同一个馏分中。如果用再结晶方法,因为在各种溶剂(无旋光性的)中,两者的溶解度相同,所以也不能分开。因此,如在反应中形成外消旋体时,只能分离出(用普通方法)一个外消旋体。

如果说用普通的化学合成法所得到的外消旋体,且不能用通常的蒸馏、再结晶等方法来分开,那么我们怎样知道所得到的产物真是外消旋体呢?它是无旋光性的,我们又怎么知道它确实是由两个有旋光性的物质混合而成的呢?对映体的分开(叫做拆分)要用专门的方法来完成,其中包括使用旋光性试剂,这些将在以后讨论(4.28 节)。

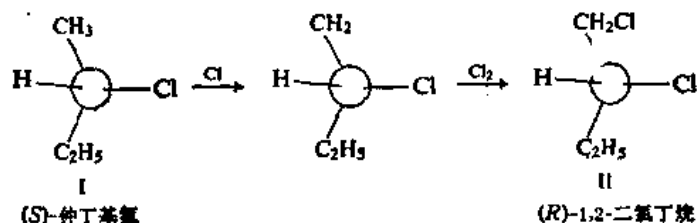
问题 4.17 把异戊烷进行游离基氯代,将反应混合物小心地用分馏方法分开。(a)预计会收集到多少个分子式为 $C_5H_{11}Cl$ 的馏分?(b)画出组成各馏分的化合物的结构式,需要时画出立体结构式,并以 R 或 S 标定各对映体。(c)在上面收集的各馏分中,哪些(如果有的话)可能有旋光性?(d)像在前一节中所做的那样,详细说明各馏分有旋光性 or 无旋光性的理由。

4.23 手征性分子的反应. 键的断裂

制得了一个手征性化合物(如仲丁基氯)以后,如再进行游离基氯代反应,将发生什么情况呢?对分子中不同位置的进攻会分别生成一些异构的二氯丁烷。(问题:这些异构体是什么?)



以(S)-仲丁基氯为例(在4.22节中已看到,它使光向右转),且只考虑产生1,2-二氯丁烷这一部分的反应。先做一个起始分子的模型(I),用一个球当作—C₄H₉,而—CH₃中的各个原子都分别用球来代表。按照机理中已知的步骤,从—CH₃移去一个—H而用一个—Cl来代替它,由于在这两步中都未断裂与手征性中心相连的键,得到的模型一定有II的构型,其中—CH₂Cl占据了原先由—CH₃占据的位置,而环绕手征性中心的空间排列没有变化——或者说,构型被保持下来了——这是立体化学的一个原理,即在不断裂与手征性中心相连的键的反应中,该手征性中心的构型是保持不变的,实际上分子正是按这种方式进行反应的。



(如果反应中手征性中心的一根键确是断裂了,对于立体化学除了讲构型有时会——比讲会还恰当些——改变以外,不能作出其他一般的陈述。像在4.29节中讨论的那样,究竟发生什么,取决于这一特定反应的机理。)

问题4.18 使(S)-仲丁基氯起游离基氯代反应,经过分馏,分离出各种异构的产物。(a) 试画出用这个方法得到的1,2-,2,2-和1,3-二氯丁烷的立体化学式,并用R或S标定各个对映体。(b) 哪些从分离得到的馏分会有旋光性,哪些是无旋光性的。

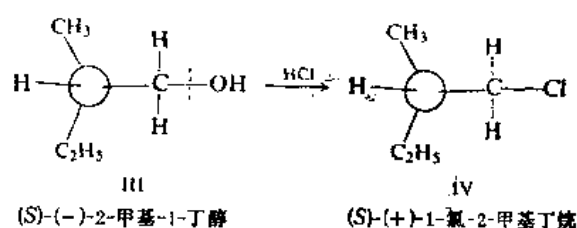
下面看一下如何把键断裂的原理应用于手征性化合物之间的构型联系。

4.24 手征性分子的反应. 相对构型

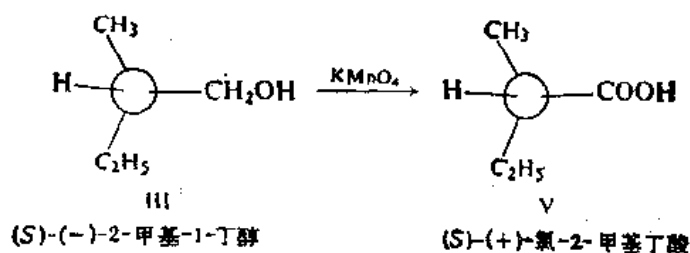
已经知道(4.14节),一个对映体的构型,能直接用一种特殊的X射线衍射法来确定,1951年由Bijvoet首先用于确定(+)-酒石酸的构型。但这一方法是困难而费时的,而且只适用于某些化合物,尽管有这个限制,现在许许多多别的化合物的构型都已成为已知的了,这是通过化学方法与(+)-酒石酸相联系而得知的。大多数的相互联系是应用上面

的原理而建立起来的；即两个旋光性化合物之间的构型的相互关系可以通过不断裂与手征性中心相连的键的反应，把一个旋光性化合物转化为另一个旋光性化合物而加以确定。

以(−)-2-甲基-1-丁醇为例（此对映体存在于杂醇油中），暂且认为它的构型是 III，可标定为 S。把这个醇用氯化氢处理得到一个烷基氯(1-氯-2-甲基丁烷)，即使不知道这个反应的机理、也能看到断的是一根碳-氧键。因为并未断裂与手征性中心相连的键，所以构型保持不变。在产物中， $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 占据了反应物中 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 占据的位置。如把氯代物放入旋光管中，再把旋光管放入旋光仪中，发现偏振光平面向右旋转；即产物是(+)-1-氯-2-甲基丁烷。由于(−)-2-甲基-1-丁醇具有 III 的构型，(+)-1-氯-2-甲基丁烷必定具有 IV 的构型。



或者，用高锰酸钾氧化(−)-2-甲基-1-丁醇，得到一个酸(2-甲基丁酸)，发现它使光向右转。这次仍没有断裂与手征性中心相连的键，因此可认为 V 是(+)-2-甲基丁酸的构型。



尽管不知道反应机理，只要看一下反应物和产物的结构式，几乎总是能知道是否断裂了与手征性中心相连的键，像在这些例子中所示的那样。但必须注意到一种可能性，即在反应过程中一根键可能先断裂然后再形成，而这在表面上是看不出的。这类现象不是随便发生的，而是在某种特殊的场合下发生，有机化学家要学会识别它。诚然，立体化学在这个学习过程中将起指导作用：检验隐藏的键断裂的最好方法之一是设计这样的实验，即如果这种断裂发生的话，它非得牵涉到一个手征性中心不可。

但是首先如何知道(−)-2-甲基-1-丁醇的构型是 III 呢？它的构型是按同样的方法通过和另一个化合物的构型相联系而知道的，后者又再和另一个化合物的构型联系，如此等等，最后追溯到(+)-酒石酸和 Bijvoet 的 X 射线分析。

我们说(−)-2-甲基-1-丁醇、(+)-氯代物和(+)-酸具有相似的(或相同的)构型，这些化合物的对映体(+)-醇、(−)-氯代物和(−)-酸则形成另一组构型相似的化合物。(−)-醇和，例如，(−)-氯代物则被说成是具有相反的构型。将会看到，我们通常对知道两个化合物是否具有相似的还是相反的构型比知道它的真实构型更感兴趣，也就是说，我们对相对构型比对绝对构型更感兴趣。

在这组具有相似构型的化合物中,可以看到两个是右旋的,第三个是左旋的。旋光的符号作为与一个特定异构体保持联系的手段是重要的——在它们的构型已被确定时,这正像可用沸点或折射率表明是正还是异丁烷一样,既然它们的结构已被确定——但是,两个化合物恰巧具有相同的或相反的旋光符号的事实并没有什么意义,因为它们的构型可以是相似的也可以是相反的。

这三个化合物刚好都被标定为 *S*, 这仅仅是由于 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 都有优先的相对顺序。如果用氘取代氯(问题:这是怎样进行的?)产物将被标定为 *R*; 但是很明显,它仍具有和醇、卤代物以及酸相同的构型。的确,回过去看仲丁基氯和 1,2-二氯丁烷,可以看到,构型相似的 I 和 II 的标定却是不同的,一个是 *S*, 另一个是 *R*; 这里顺序比 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 低的基团 ($-\text{CH}_3$) 被转变成顺序较高的基团 ($-\text{CH}_2\text{Cl}$)。我们不能只看标定两个化合物构型的字母就说出它们的构型是相同的还是相反的; 我们必须找出和比较这些字母所代表的绝对构型。

问题 4.19 在下列反应中,哪些能可靠地用来联系构型?

- (a) $(+)-\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3 + \text{PBr}_3 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CHBrCH}_3$
 (b) $(+)-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHClCH}_3 + \text{C}_6\text{H}_6 + \text{AlCl}_3 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$
 (c) $(-)-\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OH} + \text{HBr} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{Br}$
 (d) $(+)-\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Br} + \text{NaCN} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CN}$
 (e) $(+)-\text{CH}_3\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-^{18}\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH}^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}^{18}\text{OHCH}_3$
 (f) $(-)-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHBrCH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- \text{Na}^+ \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$
 (g) $(+)-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3 \xrightarrow{\text{Na}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{ONa})\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}} \text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$

问题 4.20 从下列每个观察中,应得出一个怎样的普遍的结论? (a) 旋光性的 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$ 在酸性水溶液中放置后,它的旋光性消失了。(b) 旋光性的正- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHICH}_3$ 和碘化钾在溶液中放置后,它的旋光性消失了。(c) 你能提出检验你的结论的实验吗?(见 3.29 节)

4.25 旋光纯度

不断裂与手征性中心相连的键的反应还能用来得到一类更重要的情报,即旋光纯化合物的比旋光。例如从杂醇油得来的 2-甲基-1-丁醇(它的比旋光是一 5.90°) 是旋光纯的,它象大多数来自生物体的手征性化合物一样,完全是由一个对映体组成的,不含有它的镜像体。当这个物质用氯化氢处理时,得到的 1-氯-2-甲基丁烷的比旋光是 $+1.67^\circ$ 。由于没有断裂与手征性中心相连的键,因此每个具有构型 III 的醇分子转化成一个具有构型 IV 的氯代物分子;因为醇是旋光纯的,比旋光为 $+1.67^\circ$ 的氯代物也是旋光纯的。确定了这个最大旋光值以后,就可以很快知道一个 1-氯-2-甲基丁醇试样的旋光纯度,只要测量一下其比旋光就行了。

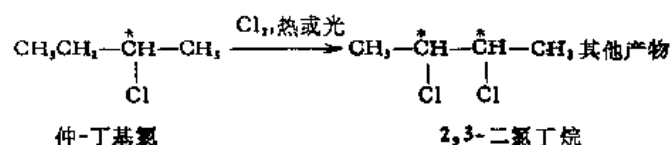
如果一个氯代物试样的比旋光是 $+0.835^\circ$,即最大值的 50%,我们就称之为 50% 旋

光纯。我们就认为这个混合物的组成应包含(+) - 异构体和(±) - 异构体(不是(+) - 异构体和(-) - 异构体)。(问题: 在这个试样中(+) - 异构体和(-) - 异构体的百分比是多少?)

问题 4.21 试预测用氯化氢处理比旋光为 $+3.54^\circ$ 的 2-甲基-1-丁醇所得到的氯代物的比旋光。

4.26 手征性分子的反应. 第二个手征性中心的产生

现在回到 4.23 节中作为例子的仲丁基氯的游离基氯代反应, 但是这一次我们注意于另一个产物, 即有第二个手征性中心的产物: 2,3-二氯丁烷。已经看到(4.18 节), 这个化合物有三个立体异构体, 即一个内消旋体和一对对映体。



假定把旋光的仲丁基氯[譬如说, (S) - 异构体]进行氯代反应, 通过分馏, 从产物中(包括 1,2-异构体, 2,2-异构体, 等等)分离出 2,3-二氯丁烷。这时预计将得到哪些立体异构体?

图 4.4 表明了反应的过程, 并说明了三个要点, 它们适用于产生第二个手征性中心的所有各种情况。第一, 由于没有断裂与原有手征性中心(C-2)相连的键, 它的构型在所有产物中被保持下来。第二, 新的手征性中心(C-3)有两种可能的构型, 这两种都会生成; 在本例中, 它们是由在游离基平面部分的两边所进行的 *a*, *b* 两种攻击所产生的, 给出非对映的 *S,S* 和 *R,S* (或内消旋体)产物。第三, 非对映产物的生成量是不等的, 因为此中 *a*, *b* 两种攻击是不相等的。

在 4.22 节中已经看到, 在化合物中产生第一个手征性中心时, 生成等量的对映体, 即生成一个无旋光性的外消旋体。现在看到, 在一个已经具有旋光性的化合物中产生一个新的手征性中心时, 生成一个含有不等量非对映体的旋光性产物。

假定从 (S) - 仲丁基氯得来的产物具有 *S,S* 内消旋体为 29:71 的比率(实际上是这样), 那么从 (R) - 仲丁基氯会得到什么比率呢? 我们将得到 (R,R-) 和内消旋产物, *R,R*: 内消旋体的比率也恰好是 29:71。因此任何对内消旋产物比对

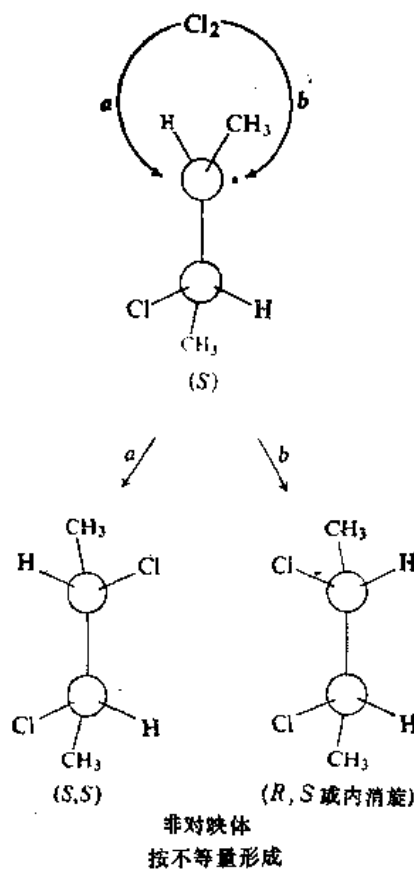


图 4.4 第二个手征性中心的产生。原有手征性中心的构型未起变化。氯可经过 *a* 或 *b* 接上去, 给出非对映体, 数量不等。

(*S,S*)-产物有利的因素也将对内消旋产物比对 (*R,R*)-产物有利,而且其程度完全相同

最后,从无旋光性的外消旋仲丁基氯,预计能得到什么呢? 其中存在的 (*S*)-异构体会按 29:71 的比例产生(*S,S*)-和内消旋产物;(*R*)-异构体会按 29:71 的比例产生(*R,R*)-和内消旋产物,由于 (*S*)-和 (*R*)-反应物的量完全相等,这两组产物正好相互均等,故将按 29:71 的比例得到外消旋和内消旋产物。无旋光性的反应物产生无旋光性的产物。

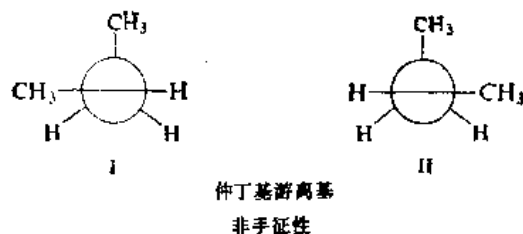
有一点还需要讨论。为什么非对映体产物的生成量不相等? 这是因为图 4.4 中的中间体(3-氯-2-丁基游离基)已经有一个手征性中心。这个游离基是手征性的,缺乏必要的对称性使在两边进攻时能得到等量的产物。(做这个游离基的模型,使你深信的确是这_样。)

在下一节中,将更详细讨论这一点。

4.27 对映体和非对映体的形成: 详细的考察

为了更好地弄清非对映体的形成和对映体的形成有什么不同,把图 4.4 中所示的手征性的 3-氯-2-丁基游离基的反应和非手征性的仲丁基游离基的反应进行对比。

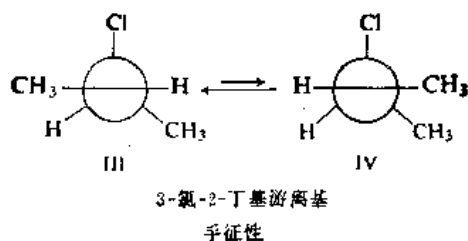
在 4.22 节中,我们说氯在仲丁基游离基的两面进攻的可能性是一样的。虽然实际上这是对的,但值得深入地考察。先考虑游离基的一个构象,如 I。很明显,氯从 I 的顶部进攻和从底部进攻的可能性是不一样的。但环绕单键转动 180° , I 就转变成 II; 它们是同一游离基的两个构象,当然相互处于平衡状态,它们是镜像体,因此能量相等,丰度也相等;任何优先的进攻,譬如说,从 I 的底部进攻生成 (*R*)-产物,将正好被从 II 的底部进攻生成 (*S*)-产物所抗衡。



这种从非手征性反应物产生外消旋体的“进攻的随意性”,未必是由于任何反应物分子的对称性,而是由于这些分子在镜-像构象之间的随机分布。(或由于镜像过渡态之间的随机选择)。

现在来看手征性的 3-氯-2-丁基游离基的反应(图 4.4)。在这里,所考虑的游离基已有一个手征性中心,它具有 (*S*)-构型;进攻这样的一个游离基,就不是随意的了,因为不存在镜像构象体——它们只能来自 (*R*)-游离基,而这里没有这种游离基。

如果优先进攻构象 III 的底部——这样可保持两个氯原子在过渡态时尽可能地分开,所以这种优先是可能的——会产生内消旋的 2,3-二氯丁烷。环绕单键转动 180° ,将使 III 转变成 IV。从 IV 的底部进攻会产生 (*S,S*)-异构体。但 III 和 IV 不是镜像体,能量不等,丰度也不相等。尤其是,由于 III 中甲基之间的拥挤比 IV 小,可预期 III 比较稳定,丰度也比 IV 高,因此内消旋产物大大超过 (*S,S*)-异构体(实际情况确是如此)。



对于优先进攻的方向,可作不同的推测,甚至可对构象的相对稳定性作不同的估计,但仍然会得到基本上相同的结论:除非纯属巧合,两个非对映体不会以等量形成。

在这一讨论中,曾假定竞争反应的相对速率取决于反应物构象的相对数量。如果游离基与氯的反应比转换构象的转动还要容易、还要快(看来是可能的),那么,这种假定是正确的。

另一方面,如果与氯的反应是一个相当困难的反应,比转换构象慢得多,那么相对速率将由过渡态的相对稳定性来决定,这时仍将得出同样的一般性结论。在非手征性的仲丁基游离基反应中,过渡态是镜像体,因此稳定性相同,形成两种产物的速率完全相同。在手征性的 3-氯-2-丁基游离基反应中,过渡态不是镜像体,因此稳定性不同,形成两个产物的速率就不同。(在后一个例子中,甚至可作出相同的预计,即内消旋产物会占优势,因为使构象 III 变得较稳定的甲基之间的相互关系,同样也使类似于构象 III 的过渡态较稳定。)

问题 4.22 在从 (R)-仲丁基氯形成 2,3-二氯丁烷的反应中,回答下列一些问题。(a) 画出相应于上述 III 和 IV 的游离基中间体的构象 (V 和 VI)。(b) V 与 VI 之间的相互关系是什么?(c) 把 V:VI 的比例与 III:IV 的比例作比较?(d) 如氯进攻 III 和 IV 有同样的优先方向,那么从 V 会形成哪个立体异构产物?从 VI 呢?(e) 预计哪个产物会占优势?(f) 考虑到实际上从 (S)-仲丁基氯所得产物的比例,从 (R)-仲丁基氯会得到什么样的产物比例?

问题 4.23 进行下列各反应以后,通过仔细分馏或再结晶将产物分开。试说出在各反应中会收集到多少个馏分。画出组成各馏分的化合物的立体化学式,并给每一个以 R/S 标记。再说出各收集到的馏分是有旋光性的还是无旋光性的。

- (a) (R)-仲丁基氯在 300℃ 的一氯代反应;
- (b) 外消旋仲丁基氯在 300℃ 的一氯代反应;
- (c) 外消旋 1-氯-2-甲基丁烷在 300℃ 的一氯代反应。

4.28 手征性分子与旋光性试剂的反应. 拆分

到目前为止,在这章中只讨论了手征性化合物与无旋光性试剂的反应。现在要讨论与旋光性试剂的反应,并研究一下它们的重要应用之一: **拆分外消旋体**,即把外消旋体分离成对映体。

已经知道(4.22 节),当无旋光性的反应物形成手征性化合物时,产物是外消旋体。还知道,组成外消旋体的对映体具有相同的物理性质(除了旋转偏振光的方向以外)。因此不能用通常的分馏或分步结晶的方法来分离。但本书经常提到用像(+)-仲丁醇,(-)-2-溴辛烷,(-)- α -苯基氯乙烷,(+)- α -苯基丙酰胺之类的旋光性化合物来做实验。这些旋光性化合物是怎样取得的呢?

有些旋光性的化合物是从天然界获得的，这是因为生物体往往只产生一对对映体中的一个。例如在淀粉的酵母发酵中只形成(一)-2-甲基-1-丁醇，肌肉收缩时只产生(+) - 乳酸 ($\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$)；从水果汁中只得到(一)-苹果酸 ($\text{HOOCCH}_2\text{CHOHCOOH}$)，从金鸡纳树皮中只得到(一)-奎宁。确实，我们广泛地与旋光性物质打交道，到了难以相信的地步。我们吃有旋光性的面包和有旋光性的肉，住的房子、穿的衣服和读的书都是由旋光性的纤维素构成的。组成我们的肌肉和其他组织的蛋白质，在我们肝脏和血液中的糖原，使我们发育及调节身体代谢过程的酶和激素，都是有旋光性的。天然界存在的化合物是旋光性的，因为形成它们的酶本身是——以及制成它们的原料也常常是——有旋光性的。关于有旋光性的酶的起源，现在还只能作推测。

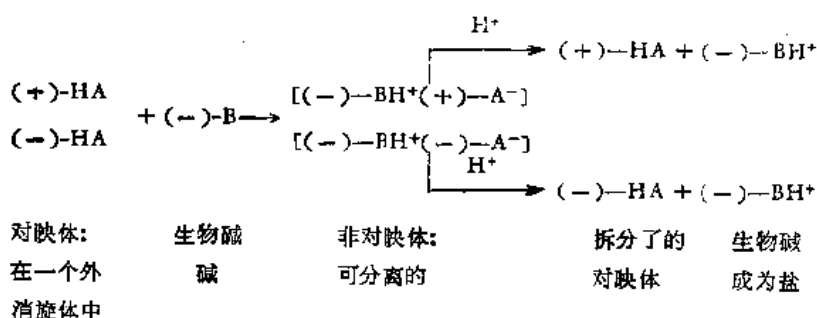
据报道，在陨石中有氨基酸，即构成蛋白质的单位存在，但其数量是如此之少，以致有人认为这可能是把虚幻的想象当作了现实。Cyril Ponnamperna (马里兰大学)在陨石中所找到的氨基酸的真正来源于天体的部分证据是，它们是无旋光性的——并不是地球上生物沾染而来的氨基酸，后者应是有旋光性的。

从这些天然界存在的化合物，可制备其他旋光性的化合物，例如已看到怎样把(一)-2-甲基-1-丁醇转变成相应的氯代物或酸而仍保持构型不变(4.24节)，而这些旋光性的化合物又能再转变成许多其他的旋光性化合物。

大多数旋光性化合物是通过拆分外消旋体而得到的，即把外消旋体分离成对映体。大多数的拆分是通过用旋光性的试剂来完成的；这些试剂一般来源于天然界。

人们已经做过的拆分多半是靠有机碱与有机酸生成盐的反应。例如，假设已制得了外消旋酸，(±)-HA。从各种植物中可分离到一些非常复杂的叫做生物碱的碱，其中如古柯碱，吗啡，马钱子碱和奎宁。大多数生物碱是植物产生的，只产生两种可能的对映体的一种，因此它们是有旋光性的。我们可先把一种旋光的碱，譬如说一个左旋的(一)-B，将它同外消旋酸(±)-HA混合。酸有两种构型，但碱只有一种构型，所以结果得到两种不同的盐的晶体，[(一)-BH⁺(+) - A⁻] 和 [(一)-BH⁺(一) - A⁻]。

这两种盐之间的相互关系是什么呢？它们不能重合，因为酸的部分是不重合的。它们又不是镜像体，因为碱的部分不是镜像。这些盐是立体异构体，但不是对映体，所以是非对映体。



这些非对映体的盐当然具有不同的物理性质，包括在某些溶剂中的溶解度。所以可用分步结晶法把它们分开。当两种盐分开以后，可用强无机酸取代弱有机酸的方法，从各个盐中回收旋光性的酸。如果这种盐经过反复结晶纯化，以除去其微量的非对映体，那么从它得到的酸是旋光纯的。常用的生物碱是(一)-番木鳖碱，(一)-奎宁、(一)-马钱子碱

和(+)-辛可宁。

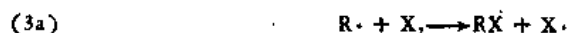
把刚才讲过的过程反过来就可进行有机碱的拆分：用自然界存在的旋光性酸（例如（-）-苹果酸）来进行。醇的拆分，这在合成中特别重要，是一个特殊的问题：由于醇没有明显的碱性和酸性，它们不可能由直接形成盐而拆分。但可用一个经过改进的方法来拆分：在醇上面接上一个酸性的“把手”，它能形成盐，在不再需要它时可将它除去。

有机碱、酸或醇以外的化合物也能被拆分，虽然其中的化学和刚才描述的形成盐的情况不同，但原理仍然一样：将外消旋体用旋光性试剂转变成可分离的非对映体的混合物。

4.29 手征性分子的反应。游离基氯代反应的机理

至此，我们所讨论的手征性分子的反应，只是其中和手征性中心相连的键不发生断裂的反应。但是与手征性中心相连的键被断裂时，反应的立体化学又是怎样的呢？回答是：要看情况而定。它取决于所发生的反应的机理；正因为如此，立体化学往往能给出一个反应的有关的情报，而这是不能用其他方法得到的。

例如，立体化学在确立烷烃卤代的机理上有很重要的作用，这个机理是讨论烷烃卤代的基础（见第三章）。这个机理的链增长步骤是：



在 1940 年以前，所有的证据符合下面这两个可供选择的步骤：



为了区别这两种不同的机理，在芝加哥大学工作的 H. C. Brown, M. S. Kharasch 和 T. H. Chao 进行了有旋光的 S-(+)-1-氯-2-甲基丁烷的光卤代反应。当然，相应于在分子中进攻的不同位置，得到了许多异构产物。（问题：这些产物是什么？）他们只关心一个产物：1,2-二氯-2-甲基丁烷，即在手征性中心（C-2）上取代而得到的一个产物。



他们按下面的根据设计实验，这两种机理的不同在于是否有一个烷基游离基作为中间体。对于这样一个游离基，他们认为最可能的结构是平的——结果证明它极可能是这样的——并且游离基将使原有的手征性丧失。氯可同样接在两边的任何一边，因此将会形成无旋光性的外消旋产物。这就是说，反应时将伴有消旋化作用（见图 4.5）。

对于另一种历程，其中氯在取代氢时就接到分子上去，除了认为很少会形成无旋光的产物外，不可能作出其他判断：也就是没有理由相信从后面的进攻（在氢的反面）和从前面的进攻在程度上会完全相同。（在离子型取代反应中，一般是从后面进攻的。）

反应混合物经仔细分馏后，他们分离出 1, 2-二氯-2-甲基丁烷，发现它是无旋光性

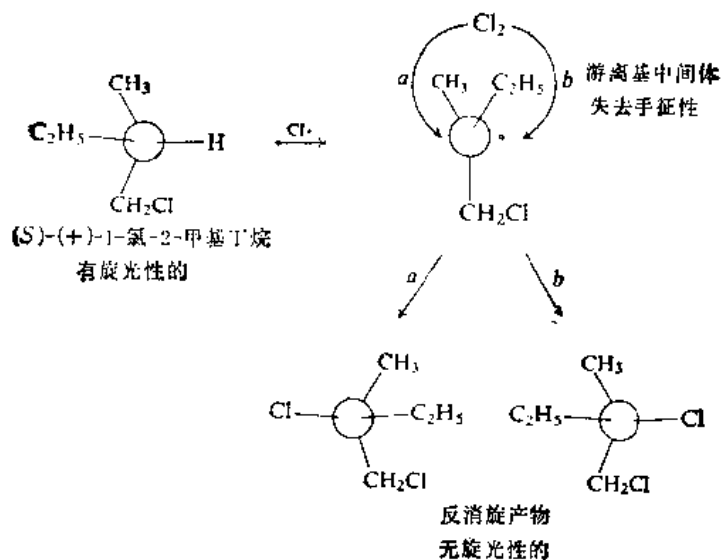


图 4.5 由于形成游离基而起的消旋化作用。经过 (a) 或 (b) 氯可接在游离基两边中的任何一边, 给出对映体, 而且数量相等。

的。由此他们断定, 机理中有烷基游离基, 即 (2a), (3a) 是正确的。现在这个机理已经得到公认; 在 2.21 节中我们见到了氢-氯和碳-氯键的相对强度怎样促使反应按这一过程进行。现今, Brown, Kharasch 和 Chao 的工作则经常被认作是游离基的立体化学行为的证明, 和这项工作的原来意义完全不同了。

这里可以看到立体化学如何为有机化学家提供一个有力的工具, 以探明化学反应是怎样进行的。

问题 4.24 这项工作没有证明游离基是平的。消旋化作用还和游离基的哪一个结构相符? 试解释之。(提示: 见 2.22 节。)

问题 4.25 (S)-(+)-1-氯-2-甲基丁烷进行游离基氯代时, 共给出六个分子式为 C_4H_9Cl 的馏分。其中四个馏分测得有旋光性, 两个馏分无旋光性。试画出组成各馏分的化合物的结构式, 详细解释在各个情况中的旋光性 or 无旋光性。

习 题

1. 试解释下列各项:

- | | |
|-----------|------------|
| (a) 旋光性 | (k) 内消旋化合物 |
| (b) 右旋的 | (l) 外消旋体 |
| (c) 左旋的 | (m) 构型 |
| (d) 比旋光 | (n) 构象 |
| (e) 手征性现象 | (o) R |
| (f) 手征性分子 | (p) S |
| (g) 手征性中心 | (q) + |
| (h) 可重合的 | (r) - |
| (i) 对映体 | (s) 构型异构体 |
| (j) 非对映体 | (t) 构象异构体 |

2. (a) 对映异构现象的必要和充分的条件是什么? (b) 旋光性的必要但不充分的条件是什么? (c) 要观察到旋光性必须满足什么条件? (d) 从化合物的结构式如何能说出它是否有对映体存在? (e) 在 (d) 中用平面式时, 必须附加什么限制(如果有的话)? 在 (d) 中用模型时呢? (f) 如何着手决定一个分子为 *R* 或 *S*?

3. 试就下列各方面比较右旋的仲丁醇 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$ 和左旋的仲丁醇:

- | | |
|-------------------|-----------------------------|
| (a) 沸点 | (g) 与 HBr 反应的速率 |
| (b) 熔点 | (h) 红外光谱 |
| (c) 比重 | (i) 核磁共振谱 |
| (d) 比旋光 | (j) 在氧化铝上的吸附作用 |
| (e) 折射率 | (k) 气相色谱中的滞留时间 |
| (f) 在 100 克水中的溶解度 | (l) 标定为 <i>R</i> 或 <i>S</i> |

4. 下列物体哪些是手征性的?

- (a) 钉子, 螺丝钉, 剪刀, 小刀, 一卷线;
- (b) 手套, 鞋子, 短袜, 羊毛套衫, 羊毛外套, 围在你颈上的围巾;
- (c) 儿童积木, 橡皮球, 金字塔, 螺旋线(30.16 节), 双螺旋线(31.8 节);
- (d) 篮球, 足球, 网球拍, 高尔夫球棒, 棒球棒, 鸟枪筒, 来福枪筒;
- (e) 你的手, 你的脚, 你的耳朵, 你的鼻子, 你自己.

5. 假定你的两手具有相等的力量和技巧, 在进行下列操作时, 哪些可能有相等的速度和效率?

- (a) 旋螺丝钉, 锯板, 钻洞;
- (b) 开门, 开牛奶瓶, 开咖啡壶, 开热水龙头;
- (c) 签你的名字, 削铅笔, 抛球, 和他人的右手握手, 翻一页书.

6. 画出并用 *R* 或 *S* 标定下列各物的对映体(假如有的话):

- | | |
|-------------------|---|
| (a) 3-溴己烷 | (d) 1,3-二氯戊烷 |
| (b) 3-氯-3-甲基戊烷 | (e) 3-氯-2,2,5-三甲基己烷 |
| (c) 1,2-二溴-2-甲基丁烷 | (f) 1-氘-1-氯丁烷 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHDCl}$ |

7. (a) 具有最低分子量的手征性烷烃是什么? 画出对映体的立体化学式, 并各用 *R* 或 *S* 标定之. (b) 还有另一个也是手征性的具有同样分子量的烷烃吗? 如果有的话, 写出它的结构和名称, 并以 *R* 或 *S* 标定对映体.

8. 画出下列化合物所有可能的立体异构体的立体化学式. 标明成对的对映体和内消旋化合物. 说出哪些异构体(如果已经和其它立体异构体分离开来)会有旋光性. 以 *R/S* 标定每对中的一个异构体.

- (a) $\text{CH}_3\text{CHBrCHOHCH}_3$
- (b) $\text{CH}_3\text{CHBrCHBrCH}_2\text{Br}$
- (c) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$
- (d) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$
- (e) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CHOHCH}_3$
- (f) $\text{CH}_3\text{CHOHCHOHCHOHCH}_2\text{OH}$
- (g) $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_2\text{CH}_2\text{OH}$
- (h) $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CHCl} \\ | \quad | \\ \text{CH}_2-\text{CHCl} \end{array}$ (做模型)
- (i) $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CHCl} \\ | \quad | \\ \text{CHCl}-\text{CH}_3 \end{array}$

- (j) 甲基乙基正丙基正丁基氯化铵, $(RR'R''N)^+Cl^-$. (1.12 节)
- (k) 甲基乙基正丙基仲丁基氯化铵.

(e) 内消旋- $\text{HOCH}_2\text{CHOHCHOHCH}_2\text{OH} + \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{HOCH}_2\text{CHOHCHOHCOOH}$;

(f) (*S*)-3-氯-1-丁烯 + $\text{HCl} \longrightarrow$ 2,3-二氯-2-甲基丁烷;

(g) 外消旋 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCHOHC}_6\text{H}_5 + \text{H}_2/\text{Ni}$, 催化剂 $\longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCHOHC}_6\text{H}_5$.

15. 试给出化合物 E—K 的绝对构型和 *R/S* 标记.

(a) (*R*)- $\text{HOCH}_2\text{CHOHCH}=\text{CH}_2$ + 冷的碱性 $\text{KMnO}_4 \longrightarrow$ E (有旋光性的) + F (无旋光性的); E 和 F 是 $\text{HOCH}_2\text{CHOHCHOHCH}_2\text{OH}$;

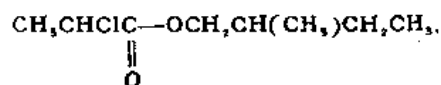
(b) (*S*)-1-氯-2-甲基丁烷 + Li, 然后 + $\text{CuI} \longrightarrow$ G;

(c) G + (*S*)-1-氯-2-甲基丁烷 \longrightarrow H;

(d) (*R,R*)- $\text{HOCH}_2\text{CHOHCHOHCH}_2\text{OH} + \text{HBr} \longrightarrow$ I ($\text{HOCH}_2\text{CHOHCHOHCH}_2\text{Br}$);

(e) (*R*)-3-甲基-2-乙基-1-戊烯 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)=\text{CH}_2$) + $\text{H}_2/\text{Ni} \longrightarrow$ J (有旋光性的) + K (无旋光性的); J 和 K 都是 C_8H_{18} .

16. 把过量的外消旋酸 $\text{CH}_3\text{CHClCOOH}$ 和 (*S*)-2-甲基-1-丁醇作用以形成酯



然后仔细蒸馏反应混合物。所得到的三个馏分都是有旋光性的。试画出组成各馏分的化合物 (一个或多个) 的立体化学式。

第五章 脂环化合物

环 烷 烃

5.1 开链化合物和环状化合物

在前几章学习过的化合物中,它们的碳原子相互结合成链状,这些称为**开链化合物**。但在许多化合物中,碳原子排列成环状,这些称为**环状化合物**。

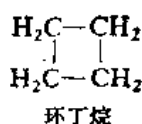
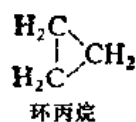
在这一章中将讲述脂环化合物(英文 aliphatic cyclic compounds), 对于环烷烃及环烯烃的化学,我们大致都已知道了,因为基本上就是开链烷烃化学。但是某些化合物中的环的本性,给它们带来了非常特殊的性质。正由于这些特殊的性质,几年来脂环化学已成为洛杉矶的加利福尼亚州立学院的 Lloyd Ferguson 教授所称的“有机化学家的乐园”。我们将把注意力集中在某些这类特殊性质上。

表 5.1 脂环烃

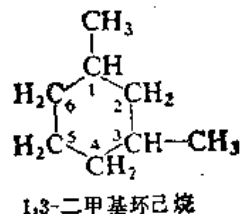
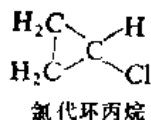
名 称	熔点(°C)	沸点(°C)	密度(20°C)
环丙烷	-127	-33	
环丁烷	-80	13	
环戊烷	-94	49	0.746
环己烷	6.5	81	0.778
环庚烷	-12	118	0.810
环辛烷	14	149	0.830
甲基环戊烷	-142	72	0.749
顺-1,2-二甲基环戊烷	-62	99	0.772
反-1,2-二甲基环戊烷	-120	92	0.750
甲基环己烷	-126	100	0.769
环戊烯	-93	46	0.774
1,3-环戊二烯	-85	42	0.789
环己烯	-104	83	0.810
1,3-环己二烯	-98	80.5	0.840
1,4-环己二烯	-49	87	0.847

5.2 命 名

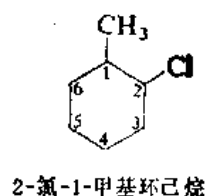
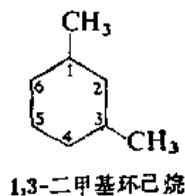
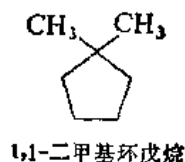
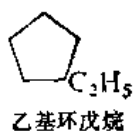
脂环烃的命名,是在同数目碳原子的开链烃的名称之前,加一冠词**环**。例如:



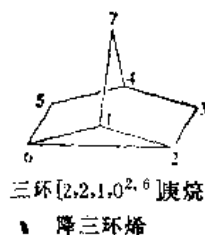
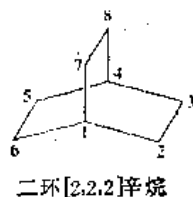
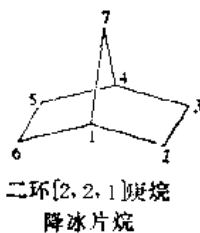
环上的取代基——烷基，卤素——要命名出来，并用数字表示其位置。我们指定某个特定的碳为1位，然后按顺时针或逆时针方向绕环给予数字；数字的组合要最小。例如：



为了方便起见，脂环常用简单的几何图形表示：三角形代表环丙烷，正方形代表环丁烷，五边形代表环戊烷，六边形代表环己烷等等。应该理解，图形的每一个角上，除指明有其它基团外，都接有二个氢原子。例如：

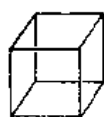


多环化合物含有两个或几个环，环与环共用两个或几个碳原子。我们可用降冰片烷为例来说明命名法，它的系统命名是二环[2,2,1]庚烷：(a) 庚烷，是因为它含有总数七个碳原子；(b) 二环，是因为它含有两个环，就是说，要打断两根碳—碳键才能把它转变成一个开链化合物；(c) [2,2,1]，是因为两个桥头(共用的两个碳)之间的碳的数目是二(C-2及 C-3)，二(C₄及 C₆)及一(C-7)

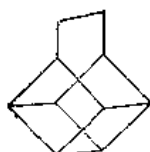


具有各种奇异形状的多环化合物已被合成。它们的性质揭示了有机化学的一些没有

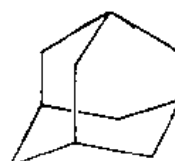
估计到的方面。构成大多数这种研究的基础是经常所遇到的挑战：这样的化合物能合成出来吗？



立方烷

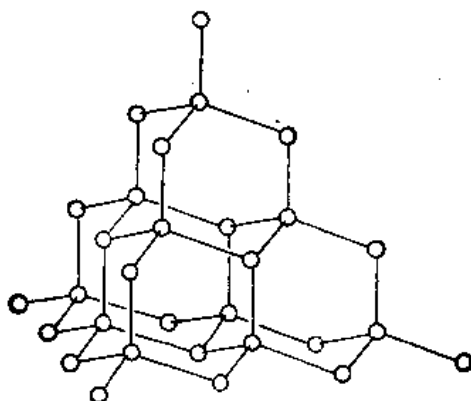


篮烷



金刚烷

脂肪族中最大的多环体系是金刚石，它当然完全不是一个烃，而是元素碳的一种同素异形体。在金刚石中，每个碳原子以四面体键与其它四个碳相连，这些键具有通常的单键键长，1.54 埃（注意其中的椅式环己烷结构，9.11 节）。

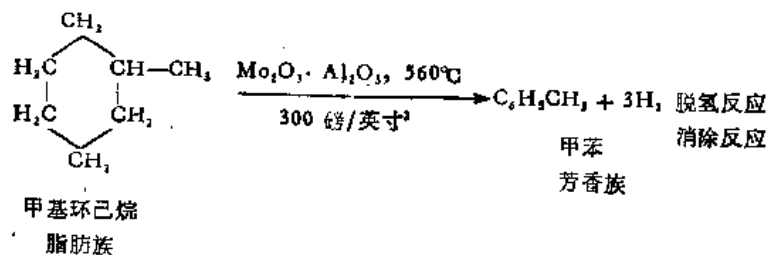


金刚石

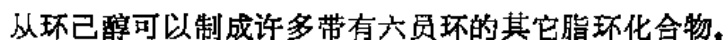
5.3 工业来源

上面已经提到(3.13 节)，从某些地区（特别是加利福尼亚州）得到的石油富有环烷烃，即石油工业上所称的环烷。其中有环己烷，甲基环己烷，甲基环戊烷及 1, 2-二甲基环戊烷。

这些环烷烃能用催化重整的方法转化成芳香烃，因此，环烷烃成了这些重要化合物的主要的来源之一(16.15 节)。在这一反应中，有从分子中脱去氢的消除反应。例如：



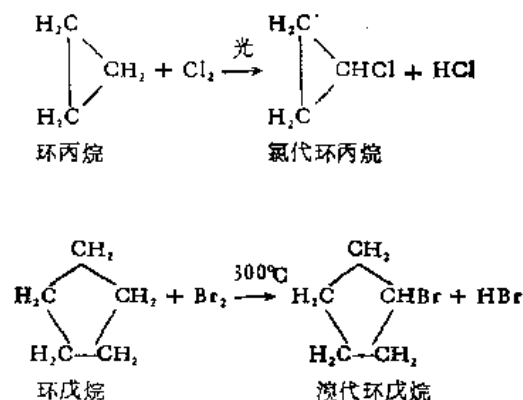
正因脂环化合物脱氢后生成芳香族化合物，因此芳香族化合物加氢后就生成脂环化合物，特别是环己烷族。苯在氢化时产生纯粹环己烷就是一个重要的例子。



合起来形成环的反应,在 8.25—8.26,32.8 和 33.9 节中将看到环化加成的许多例子。

5.5 反 应

脂环烃能进行与其开链类似物一样的反应,但有某些重要和有趣的例外。环烷烃主要起游离基取代反应(与 3.19 节比较)。例如:

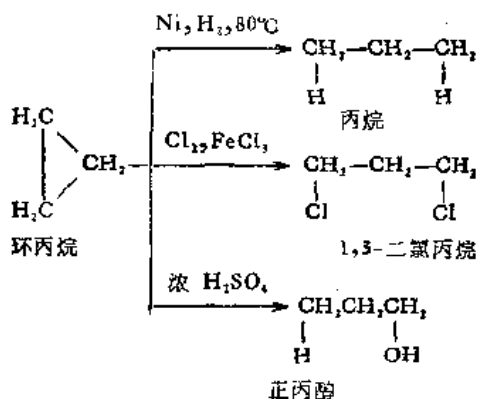


两个最小的环烷烃,环丙烷及环丁烷,具有完全不同于这一族中其它成员的某些化学性质。这些异常的性质中的某些性质都符合一个模式,而且一般是可以理解的,这在下面将要讲到。

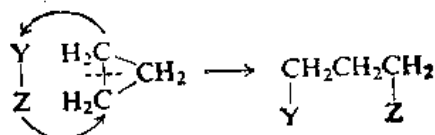
二环化合物的化学更特别,是现在有机化学研究得最深入的领域之一(16.21 节)。

5.6 小环化合物的反应. 环丙烷及环丁烷

除了作为环烷烃及烷烃的一般特征的游离基取代反应外,环丙烷及环丁烷还会进行一类型式有所不同的某些反应:加成反应,此中试剂只是加到有机分子中而不是取代分子的一部分。(当在第八章中学习烯烃的反应时,将详细讨论范围很广的这类反应。)这些加成反应破坏了环丙烷及环丁烷的环系,同时生成开链产物。例如:



在这些反应中,一根碳-碳键断裂,试剂的两个原子出现在丙烷链的两端:



一般说来,环丙烷的加成不及烯烃快:例如,氯化反应时需要 Lewis 酸催化以使氯分子极化(与 15.11 节比较)。但是环丙烷与硫酸及其它质子酸的水溶液反应时要比丙烯快得多。(更奇怪的是:用溴及 FeBr_3 处理时,产生主要是各种溴丙烷的混合物。)

环丁烷不起环丙烷的大多数的开环反应;它被氢化,但需要比环丙烷更激烈的条件。所以环丁烷起加成反应不及环丙烷容易,而环丙烷则又不及烯烃容易(有少数例外),值得注意的是:这些环烷烃都起加成反应。

5.7 Baeyer 张力理论

在 1885 年,Adolf von Baeyer (慕尼黑大学)提出了一个解释环状化合物化学的某些问题的理论。他的关于环丙烷及环丁烷开环部分的理论,现在已得到普遍的承认,虽然已换上了较现代化的语言。他的理论的其它部分已被证明是建立在错误的假设上的,因而已被抛弃。

Baeyer 理论的要点如下。一般地,当碳与其它四个原子连接时,任何两个键之间的角度是四面体角 109.5° 。但环丙烷的环是三个角都为 60° 的三角形,环丁烷的环是四个角都为 90° 的正方形。因此,在环丙烷或环丁烷中,每个碳上的两个键不能呈四面体的角度,而必须压缩到 60° 或 90° ,以适应环的几何形状。

这些与“正常的”四面体键角度数的偏差引起了分子的张力,因此与具四面体键角的分子相比它们是不稳定的。环丙烷及环丁烷要发生开环反应,因为这样可以解除张力,生成较稳定的开链化合物。因为环丙烷键角的偏差 ($109.5^\circ - 60^\circ = 49.5^\circ$) 大于环丁烷 ($109.5^\circ - 90^\circ = 19.5^\circ$),所以环丙烷受到的张力更大,更不稳定,比环丁烷更易于起开环反应。

正常五边形的夹角(108°)非常接近于四面体的夹角(109.5°),因此环戊烷实际上应没有角张力。正常的六角形的夹角(120°),比四面体的角略大些,因此 Baeyer 提出(不正确!),在环己烷中应该有一定程度的张力。他还提出(不正确!),推算到环庚烷、环辛烷等更大的环时,偏离 109.5° 的键角之差将变得越来越大,分子受到的张力也将越来越大。

所以, Baeyer 认为所有小于或大于环戊烷或环己烷的环都是不稳定的;由于这种不稳定性,三员环及四员环发生开环反应;也是由于这种不稳定性,致使合成大环时遇到了极大的困难。Baeyer 张力理论与这些事实符合得怎样呢?

5.8 环烷烃的燃烧热及相对稳定性

我们可以回想起来(2.6 节),所谓燃烧热,就是指 1 摩尔化合物燃烧成二氧化碳及水时所放出的热量。象氢化热(8.4 节及 9.21 节)一样,燃烧热常常提供有关有机化合物相对

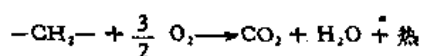
稳定性的有用资料。现在,先来看一下环烷烃的燃烧热是否支持 Baeyer 的假说,即小于或大于环戊烷及环己烷的环是不稳定的。

对大量化合物的数据的调查说明:一个脂肪烃的燃烧热,与得自假定每一个结构单元有一定的特征燃烧热而进行计算的结果相当接近。对开链烃来说,每一个亚甲基($-\text{CH}_2-$)所贡献的燃烧热非常接近于 157.4 千卡/摩尔。表 5.2 列出了已测定的一些环烷烃的燃烧热。

表 5.2 环烷烃的燃烧热

环的大小	每一个 CH_2 的燃烧热(千卡/摩尔)	环的大小	每一个 CH_2 的燃烧热(千卡/摩尔)
3	166.6	10	158.6
4	164.0	11	158.4
5	158.7	12	157.6
6	157.4	13	157.8
7	158.3	14	157.4
8	158.6	15	157.5
9	158.8	17	157.2
开链 157.4			

我们注意到,环丙烷中的每一个 $-\text{CH}_2-$ 的燃烧热比开链数值 157.4 大 9 千卡;环丁烷中的则比开链数值大 7 千卡。不管 $-\text{CH}_2-$ 基团在什么化合物中,它燃烧时都生成同样的产物:二氧化碳和水。



如果环丙烷及环丁烷的每个 $-\text{CH}_2-$ 基团释放出的能量大于开链化合物的每个 $-\text{CH}_2-$,这只能意味着它们的每个 $-\text{CH}_2-$ 基团含有较大的能量。因此,环丙烷及环丁烷比开链化合物不稳定,这与 Baeyer 角张力理论一致;可以合理地认为,它们的开环倾向是与这个不稳定性有关的。

根据 Baeyer 的学说,大于环戊烷及环己烷的环也应该不稳定,因此也应该有高的燃烧热;还有,相对的不稳定性和燃烧热应该随着环的增大而增加。但是,这与表 9.2 看到的完全相反。没有一个比四个碳大的环,其每个 $-\text{CH}_2-$ 的燃烧热与开链的 157.4 有很大的偏离。而最大的偏差之一就在 Baeyer 认为“最稳定的”化合物环戊烷中,每个 $-\text{CH}_2-$ 偏差 1.3 千卡,对于整个分子来说是 6.5 千卡。含七到十一个碳的环,同环戊烷的值大致相同,当环达到十二个碳或更大时,其燃烧热与开链的值没有区别。因此,与 Baeyer 的理论相反,这些环中没有一个比开链化合物显著不稳定,同时,再大的环就完全没有张力了。而且,这些大环的环烷烃一经合成后,很少显示有发生环丙烷及环丁烷所特有的开环反应的倾向。

Baeyer 的理论不能应用到大于四员的环,错在什么地方呢? 原因只是: Baeyer 用于每个环的键角是以环都呈平面这个假设为根据的。例如,一个正(平面)六角形的键角是 120° , 一个正十角形是 144° 。但是,环己烷的环不是一个正六角形,环癸烷的环不是一个正十角形。这些环不是平的,而是折曲成使碳的每一个键角都能成为 109.5° 的样子(见图 5.1)。

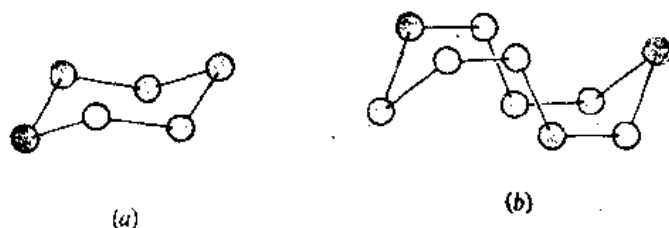


图 5.1 折曲的环。(a) 环丙烷。(b) 环丁烷。

一个三员环必定是平面的,因为三点(三个碳核)决定一个平面。四员环就不一定是平面的,但是在这里折曲将会增加(角)张力。五员环也不一定是平面的,但其平面排列会使键角接近于四面体键角的数值。所有大于五员的环都是折曲的。(实际上,下面将看到,环丁烷及环戊烷也是折曲的,尽管这时角张力有所增加。)

如果大环是稳定的,那么为什么它们却难于合成呢? 这里我们遇到了 Baeyer 的第二个错误假定。一个化合物的难于合成并不一定意味着它是不稳定的。闭合成环要求链的两端彼此接近到足以形成一个键。要合成的环愈大,那么合成它的链必须愈长,链的两端接近的可能性就愈小。在这种情况下,一个链的端部非常可能碰到各种链的端部,因而产生一个完全不同的产物(见图 5.2)

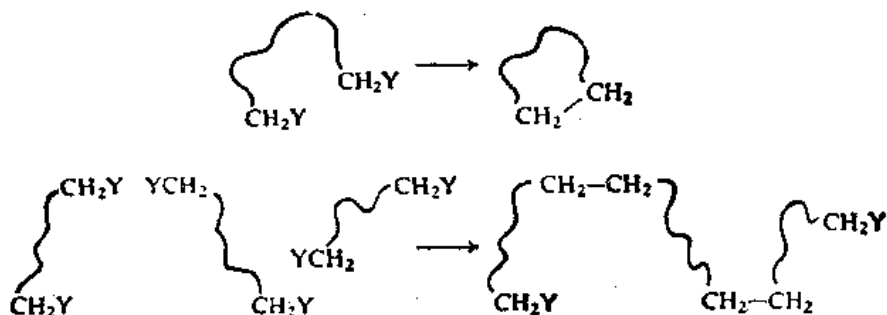


图 5.2 闭环(上)和链延长(下)。

成功地用来合成大环化合物的方法就考虑到了这个事实。反应是在高度稀释的溶液中进行,那里两个不同链之间的碰撞是不大可能的;在此种条件下环的闭合反应是个主要反应,虽然比较慢。有机化学中最常碰到的一类环是五员及六员环,因为它们大到足以不具有角张力;同时又小得足以使闭环成为可能。

5.9 角张力的轨道图形

用共价键的现代图形来看, Baeyer 的角张力的意义是什么呢?

已经看到(1.8 节),要形成一个键,两个原子必须处于使两个原子轨道发生交叠的地位。对于一对原子,原子轨道的交叠越大,则键越强。当碳与另外四个原子键合时,它的成键轨道(sp^3 轨道)指向四面体的四个角;这样,任何两个轨道间的夹角都是 109.5° ;在与另一个碳原子成键时,是这些 sp^3 轨道之一与另一碳原子的同样的一个 sp^3 轨道交叠。当这两个原子处于使每个原子的 sp^3 轨道彼此正面相对的位置时,这种交叠最有效,键也因

而最强。这意味着当碳与另外两个碳原子连接时，C—C—C的键角应该是 109.5° 。

然而，环丙烷中C—C—C的键角不可能是 109.5° ，而只能是 60° 。结果，不允许这些碳原子处于能使它们的 sp^3 轨道彼此正面相对的位置(见图 5.3)；这里交叠就较少了，因而键也就比一般的碳-碳键弱了。

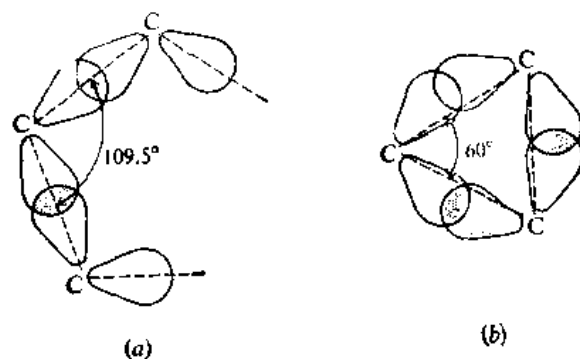


图 5.3 角张力 (a) 开链或大环化合物可以有最大的交叠。
(b) 环丙烷的环交叠得差，弯曲键具有很多 p 性质。

环状化合物稳定性的降低，是由于在形成碳-碳键时原子轨道交叠得差而产生的角张力所致。

根据量子力学的计算，C.A. Coulson 及 W.A. Moffitt (牛津大学) 提出了环丙烷环中的碳原子之间的弯曲键；这个想法得到了基于X射线衍射研究的电子密度图的支持。碳原子在碳-氢键中是用 sp^3 轨道(这些键是短而强的)，而在碳-碳键中则是用具有很多 p 性质的轨道(sp^1 到 sp^2)成键的。这些碳-碳键的高度的 p 性质，以及它们的位置——多半在环外——看来就是构成这些环的异常化学性质的主要原因。碳-碳键轨道能和相邻原子上的轨道交叠；使所产生的离域作用是环丙基作为取代基时各种效应的原因。碳-碳键轨道提供了被酸攻击的位置，这就是开环的第一步(确实，“边缘质子化了的”环丙烷，看来似乎是许多反应的主要中间体，这些反应在表面上看来是并不涉及环丙烷的环的)。

开环是由于碳-碳键的脆弱性，但是它的发生方式却反映了键的不寻常的本质；所有这些根本上都是由环的几何形状及角张力引起的。

5.10 影响构象稳定性的因素

要进一步深入到环状化合物的化学中去，就必须用构象分析的方法(4.20 节)。作为准备，先复习一下决定构象稳定性的因素。

任何原子都倾向于使其键角与成键轨道的角度相配：例如，对 sp^3 杂化的碳，是四面体角(109.5°)。与“正常”键角的任何偏差，都会引起角张力(5.8—5.9 节)。

互相连接的两个四面体碳原子，都倾向于使它们的键成为交叉型式。也就是说分子中任何象乙烷的部分，要象乙烷那样，采取交叉构象。与交叉型排列的任何偏差都会引起扭转张力(3.3 节)。

两个不成键的原子(或基团)，按照它们的大小、极性，以及它们靠得多近，有不同的相

互影响的方式。这些不成键的相互作用可以是排斥或吸引，其结果是使构象不稳定或使构象稳定。

非键合的原子(或基团)刚好互相接触时——也就是它们相隔的距离约为它们的范德华半径的和时——就相互吸引。如果再接近一些，它们就彼此排斥：如此挤在一起就引起**范德华张力(空间张力)**(1.19, 3.5 节)。

不成键的原子(或基团)倾向于处于能产生最有利的**偶极-偶极相互作用的位置**：即偶极-偶极排斥降低到最小或偶极-偶极吸引增加到最大的位置。[从一种特殊类型的偶极-偶极相互作用，即所谓**氢键**(1.19 节)，所产生的吸引作用特别强。]

所有这些相互增强或者相互对抗的因素决定着一个构象的净稳定性。要推算出某一分子的最稳定的构象，最好是考虑到所有的键角、旋转的角度、甚至键长的所有可能组合，再看哪个组合内能最低。通过计算机的使用，这种计算已变得充分可行。

计算及实验的测量都表明，最后的结果是一个折衷，很少的分子有通常所指定的而且为了方便而使用的理想构象。举例来说，除了四个取代基都相同外，几乎没有一个四价碳化合物恰好具有正四面体的键角：即分子承受一定量的角张力，以减轻范德华张力或偶极-偶极相互作用。在正丁烷的歪扭构象异构体中(3.5 节)，甲基之间的两面角不是 60° ，而是肯定要大一些：分子承受一些扭转张力以减轻甲基间的范德华张力。

5.11 环烷烃的构象

下面从最重要的环烷烃——环己烷——着手，更仔细地研究一下折曲的环。再做一个分子模型，并考察没有角张力的构象。

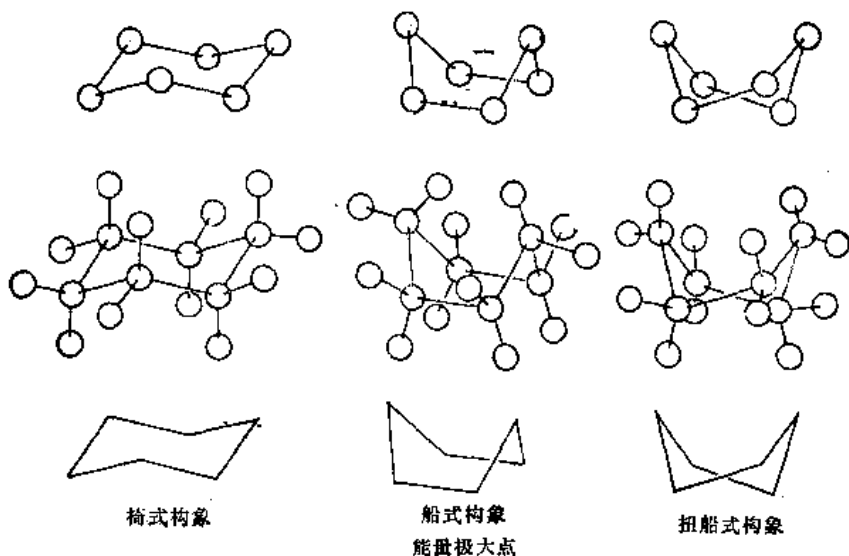
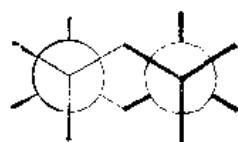


图 5.4 无角张力的环己烷构象。

首先讲**椅式**(图 5.4)。如轮流沿着每个碳-碳键看，每一情况中都可以看到完全是交叉的键：



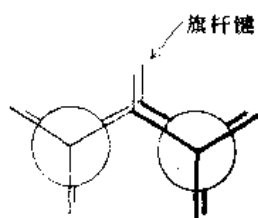
椅式
环己烷



交叉式
乙烷

因此,这个构象既没有角张力,也没有扭转张力。它处于能量极小,因此是一个构象异构体。椅式是环己烷的最稳定的构象,也是几乎每个环己烷衍生物的最稳定的构象。

其次,让我们把分子的“左”端向上翻(图 5.4),使成为船式构象。(像在这一节中将要做的转变一样,这一翻动只涉及围绕单键的旋转;因此我们所做的确实是构象。)这并不是一个非常恰当的排列。沿着两个碳-碳键的任何一个来看,看到的是两组完全重叠的键,



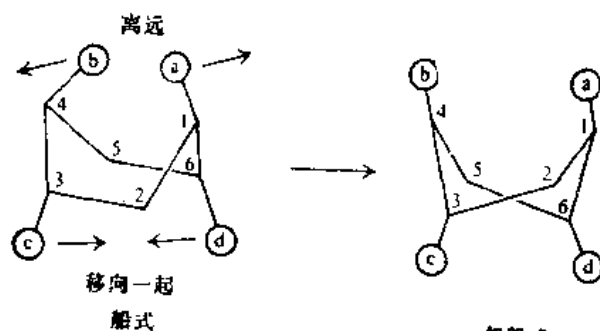
船式环己烷



重叠式乙烷

因此预期它会有相当大的扭转张力: 有两个乙烷分子中的那么大。此外,由于“旗杆”氢之间的拥挤,存在着范德华张力。两个“旗杆”氢的间隔只有 1.83 埃,比它们的范德华半径总和 (2.5 埃) 小得多。所以船式构象要比椅式构象不稳定得多(已计算过,要少稳定 7.1 千卡/摩尔)。可以认为它不是处在能量极小点,而是处在能量极大点;因此它不是构象异构体,而是两个构象异构体之间的过渡态。

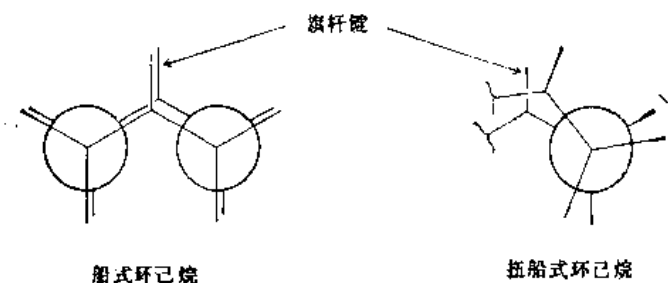
现在,从能量上来讲,在船式构象两边的这两个构象异构体是怎样的呢? 为了弄清它们是怎样的,我们拿住一个船式构象的模型,使旗杆氢 (H_a 及 H_b) 向上,并从上透过环往



环己烷

下看。如用右手握住 C-2 及 C-3, 用左手握住 C-5 及 C-6, 把这个分子扭动, 使 C-3 及 C-6 向下, C-2 及 C-5 向上。当这样做时, H_a 及 H_b 斜着离开, 这时看到(环下面) H_c 及 H_d (分别在 C-3 及 C-6) 两个氢原子开始互相靠拢。(如果这个动作继续

下去，便做成了一个新的船式构象，其中的 H_e 及 H_f 变成了旗杆氢。）当 H_e-H_f 的距离等于 H_c-H_d 的距离时，停止扭动，并对分子进行考察。这时旗杆-旗杆的相互作用已减到最小，同时也部分地减轻了 C_2-C_3 及 C_5-C_6 键的扭转张力。



这个新的构型是**扭船式**。它是个构象异构体，其能量极小点比椅式构象高 5.5 千卡。这个扭船式构象异构体与其互为对映体的另一个扭船构象异构体之间被一个 1.6 千卡高的能垒所隔开，能垒的顶端是船式构象。

在椅式及扭船式之间的能垒是所有能垒中最大者：一个过渡态构象(半椅式)，它具有角张力及扭转能力，位于比椅式大约高 11 千卡的地方。

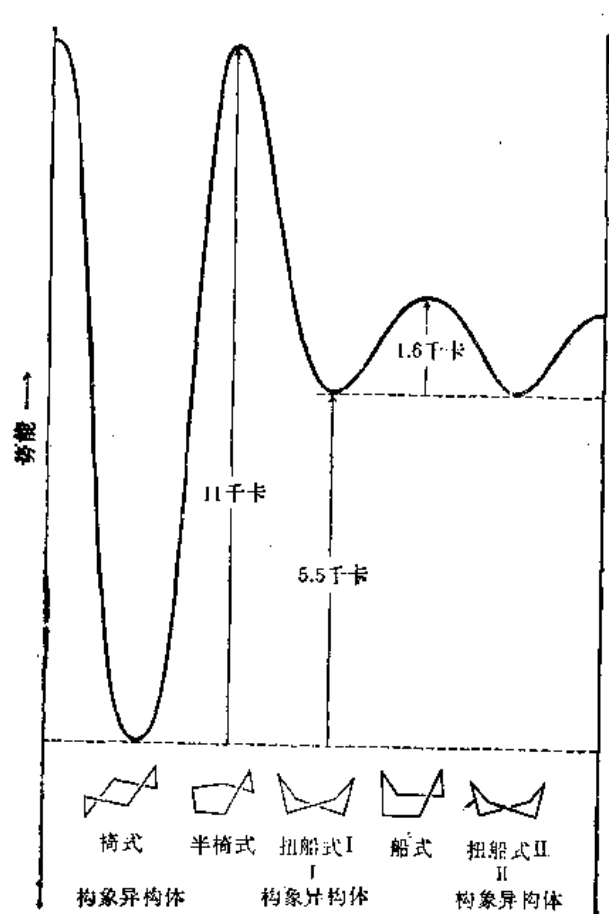


图 5.5 环己烷构象之间的势能关系。

所有的关系都总结在图 5.5 中。在椅式和扭船式之间存在着平衡，此平衡有利于较稳定的椅式——在室温下是 10 000 对 1。

从构象上来说，如果椅式环己烷是环烷烃最完美的样板，那么平面的环戊烷（图 5.6）必定是最差的了：每对碳原子的键都完全是重叠的。为了（部分地）解除这个扭转张力，环戊烷略微呈折曲的构象，虽然以引起一些角张力为代价（参见本章习题 9）。

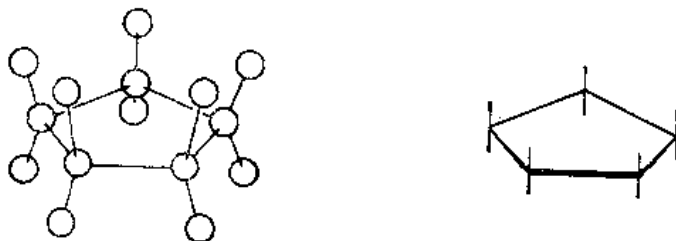


图 5.6 平面的环戊烷：很大的扭转张力。分子实际上是折曲的。

有多种证据表明，环丁烷不是平面的，而是在两个相当的、略微折曲的构象之间迅速变换着（图 9.7）。这里也是以造成一些角张力为代价而局部地解除扭转张力。



图 5.7 环丁烷：在两个相同的非平面的“折曲”的构象之间快速变换。

含有七到十二个碳原子的环也有扭转张力，因此这些化合物也不如环己烷稳定；按比例做成的模型也显示出在这些环内部的氢原子的严重拥挤。只有相当大的环才显得象环己烷一样稳定。

5.12 环己烷中的横键和竖键

现在回到环己烷的椅式构象（见图 5.8）。虽然环己烷的环不是平面的，可以粗略地认为碳原子大致处在一个平面上。如此看分子时，可以看到氢原子占有两种位置：六个氢处在平面中，六个氢处在平面的上面或下面。连接环平面中的氢的键处在环的“赤道”周围的一圈中，称为**横键**。连接环平面上下的氢原子的键，其方向是沿垂直于环平面的轴

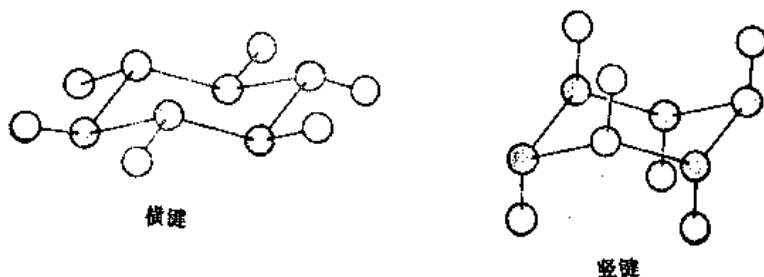


图 5.8 环己烷中的横键和竖键。

的,称为竖键。在椅式构象中,每个碳有一根横键和一根竖键。

环己烷本身,其碳原子上只接有氢原子,既没有角张力及扭转张力,也没有范德华张力。相邻碳原子上的氢的间距(2.3 埃)和(交叉型)乙烷中一样,因此,要说有什么作用力,那就是彼此间有微弱的范德华吸引力。可以注意到,在分子同一侧的三个竖键的氢都靠得很近,尽管它们是与隔开的碳原子相连;然而凑巧,它们有象其它的氢一样的合适的间距(2.3 埃)。

如果用一个较大的原子或基团取代氢,就引起拥挤。最严重的拥挤是在分子同一侧的以三个竖键结合的原子之间;由此产生的相互作用称为**1,3-二竖键相互作用**。除氢以外,一个原子或基团在横键位置上要比在竖键位置上的有更大的空间。

让我们用甲基环己烷作为一个简单例子来说明 1,3-二竖键相互作用的重要性。在估计这个化合物的各种构象的相对稳定性时,必须集中注意力于甲基上,因为它是环上最大的取代基,因而也是最容易受到拥挤的。它有两种可能的椅式构象(见图 5.9),一种是

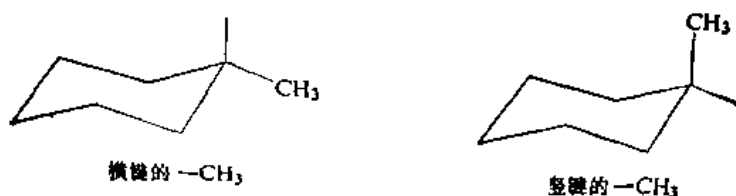


图 5.9 甲基环己烷的椅式构象。

—CH₃ 在横键位置,另一种是—CH₃ 在竖键位置。如图 5.10 所示,两个竖键的氢(在 C-3 及 C-5 上)对竖键的—CH₃(在 C-1 上)要比任何的氢对横键的—CH₃ 靠得更近一些。因此可以预期横式构象较稳定些。它确实稳定约 1.8 千卡。因此大多数分子(在室温下约占 95%)是以甲基处于不拥挤的横键位置的构象存在的。

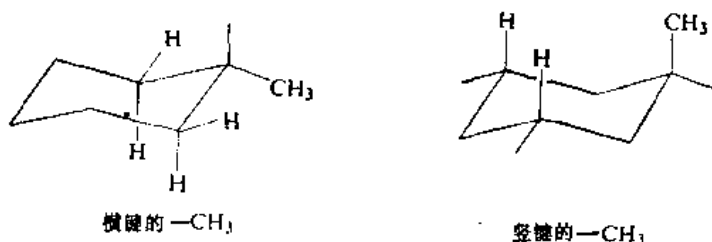


图 5.10 甲基环己烷中的 1,3-二竖键相互作用。竖键的—CH₃ 较横键的—CH₃ 拥挤

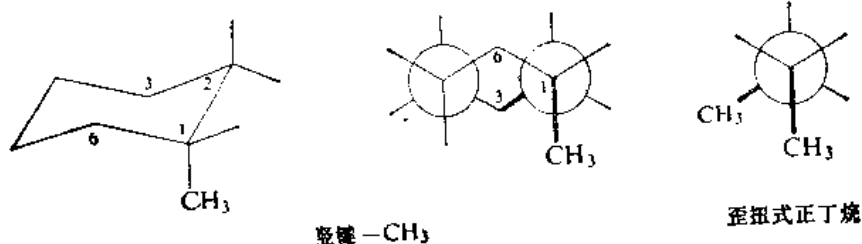
可以看到,—CH₃ 在横键位置时,与最邻近的两个碳上的两个氢(一个为竖键,一个为横键)彼此是远离的。—CH₃ 在竖键位置时就不这样了,因为它的键与邻近两个氢的竖键互相平行。

构象分析不仅能说明一个构象比另一个构象要稳定,而且往往能说明——达到相当正确的程度——它究竟稳定多少。两个甲基环己烷构象之间的 1.8 千卡能量差是由于一个甲基和两个氢之间的 1,3-二竖键相互作用造成的。据此,若把 1,3-二竖键相互作用中的每个甲基-氢相互作用的值定为 0.9 千卡/摩尔,我们将能令人惊异地妥善说明含一个甲基以上的各种环己烷的构象之间的能量差。

可以注意到,0.9 千卡与前面(3.5 节)指定给正丁烷中的歪扭相互作用的数值几乎相同;研究

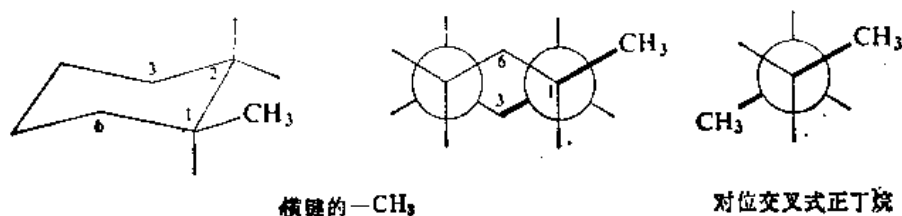
了模型以后,可以看出,这决不是偶然的。

让我们制作一个有竖键甲基的甲基环己烷的构象模型。如果沿 C_1-C_3 键来看,所看到的情况用 Newman 投影式表示时就是:



甲基及环中的 $C-3$ 的相对位置与正丁烷歪扭构象中的两个甲基的相对位置一样(3.5节)。如果沿着 C_1-C_3 键看,将看到一个同样的排列形式,只是 C_3 的位置被 C_1 所代替。

接着再做一个有横键甲基的构象模型。此时如果沿着 C_1-C_3 键看,看到的是:



这里,甲基及环中的 $C-3$ 的相对位置和正丁烷对位交叉构象中的两个甲基的相对位置一样。如果沿着 C_1-C_3 键看,将看到甲基与 $C-5$ 互相成为反式关系。

因而,对于1,3-二竖键相互作用中的每个甲基-氢相互作用来说,在甲基和环中的一个碳原子之间存在着一个“丁烷-歪扭”型的相互作用。然而,在这两种探讨中,寻找1,3-二竖键相互作用比较容易,而且,当研究甲基以外的取代基时,具有把注意力集中于拥挤在一起的基团的大小上的优点。

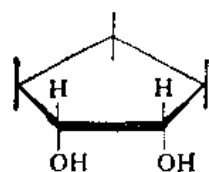
总之,已经证明:(a)椅式构象比扭船式构象要稳定,(b)最稳定的椅式构象是那些其中的最大的基团都在横键位置的构象。虽然这两个通则都有例外(以后在习题中会遇到),但是,这些例外都是可以说明的。

问题 5.2 对于其它的烷基环己烷,横键和竖键构象之间能量之差已知为:乙基 1.9 千卡/摩尔,异丙基 2.1 千卡/摩尔;叔丁基大于 5 千卡/摩尔。应用模型,说明为什么叔丁基增加得很大?(提示:不要忘记围绕所有的单键的自由旋转。)

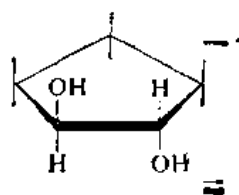
5.13 环状化合物的立体异构现象: 顺式和反式异构体

现在暂时离开构象分析,考察一下环状化合物中的构型异构现象。

先从1,2-环戊二醇开始。使用模型,可以将这个分子中的原子排列成 I,其中两个羟基处于环平面的下面(或上面);或排列成 II,其中一个羟基在环平面的上面,另一个在它的下面。



I
顺-1,2-环戊二醇

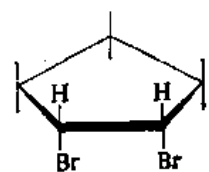


II
反-1,2-环戊二醇

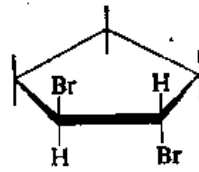
I 和 II 不能重合,因此是异构体。它们的差别仅在于原子在空间所处的位置不同,所以是立体异构体。无论怎样围绕键旋转也不能使 I 和 II 互相转换,因此它们不是构象异构体。它们是构型异构体;只有通过键的断裂才能互相转换,因此是可离析的。它们不是镜像,因此是非对映体,所以它们应该有不同物理性质,实际上确实如此。构型 I 称为顺式构型, II 称为反式构型(与顺及反烯烃比较,7.6 节)。

问题 5.3 有两个标有“1,2-环戊二醇”的瓶子,一瓶装有熔点为 30°C 的化合物,另一瓶装有熔点为 55°C 的化合物;两个化合物都是无旋光性的。你如何肯定哪一瓶应标以“顺式”,哪一瓶应标以“反式”?

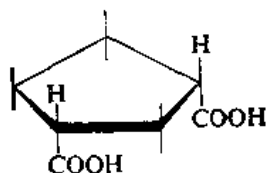
同类型的立体异构现象也应该存在于二醇以外的化合物,以及包含环戊烷以外的环状化合物中。已经分离出异构体的例子有:



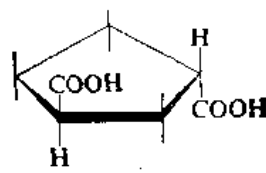
顺-1,2-二溴环戊烷



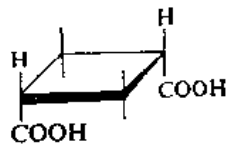
反-1,2-二溴环戊烷



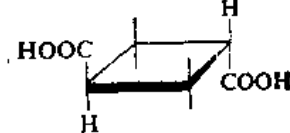
顺-1,3-环戊烷二羧酸



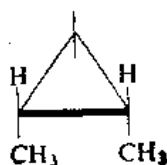
反-1,3-环戊烷二羧酸



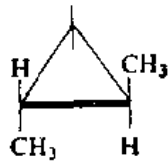
顺-1,3-环丁烷二羧酸



反-1,3-环丁烷二羧酸

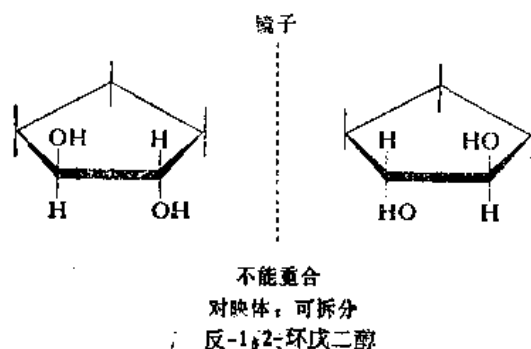


顺-1,2-二甲基环丙烷

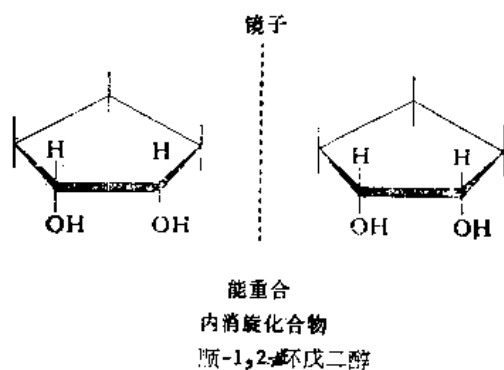


反-1,2-二甲基环丙烷

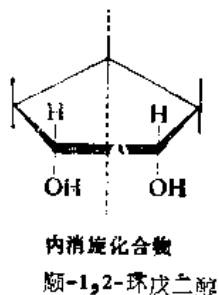
如果更仔细地考察一下顺-及反-1,2-环戊二醇的模型, 将看出它们都包含两个手征性中心。已经学过(4.18节), 当化合物包含有一个以上的手征性中心时, 它常常——但不一定——是手征性的。这些二醇是手征性的吗? 象往常一样, 在检查可能的手征性时, 总是先做一个分子的模型及它的镜象的模型, 然后看看这两者是否重合。对于反-邻二醇, 可以看出两个模型不能重合。所以反-邻二醇是手征性的, 我们所做的这两个模型相当于两个对映体。其次, 我们发现绕单键旋转不能使这两个模型互相转换。因此它们不代表构象异构体, 而是代表两个构型异构体; 它们应该能被分开——拆分——而且, 当分开以后, 每个成员应有旋光性。



下面看一下顺-1,2-环戊二醇。它同样也包含着两个手征性中心; 它也是手征性的吗? 这一次可以看出, 分子的模型和它的镜象的模型是能重合的。尽管它有手征性中心, 顺-1,2-环戊二醇不是手征性的; 它不能以两个对映体的形式存在, 因此不能有旋光性。它是一个内消旋化合物。



我们可以根据分子的一半是另一半的镜像这一点(4.18节)来认出顺-1,2-环戊二醇有内消旋结构



所以,在由通常的合成法制得的两个 1,2-环戊二醇中,只有一个可分开成对映体,就是说,是可拆分的;它必定是反-二醇。另一个二醇是单一的,无旋光性的,不能拆分的化合物,因此它一定有顺式构型。

内消旋的顺-二醇和反-二醇的任一个对映体之间是什么关系呢? 它们是非对映体,因为它们是不成为对映体的立体异构体。

问题 5.4 本节中列在一起的八个结构中,有五个是非手征性的,它们是哪些?

5.14 环状化合物的立体异构现象. 构象分析

迄今,我们都用平面的环来描述顺式和反式异构体中基团的相对位置: 两个基团都在环平面的下面(或上面),或一个基团在环平面上面而另一个在环平面的下面。但是考虑到前面讲过的环的折曲问题,我们认为就是对于四及五员环来说,这也是一种高度简化的描述,对于六员环来说,就完全不准确了。

现在让我们把构象分析的方法应用到环己烷衍生物的立体化学中来; 由于我们已经对甲基的相互作用有点熟悉了,下面用二甲基环己烷作为例子。

如果只考虑较稳定的椅式构象,我们发现反-1,2-二甲基环己烷这个特殊的分子,作为我们的第一个例子,有两种构象(见图 5.11)。其一,两个 $-\text{CH}_3$ 基都在横键位置;另一

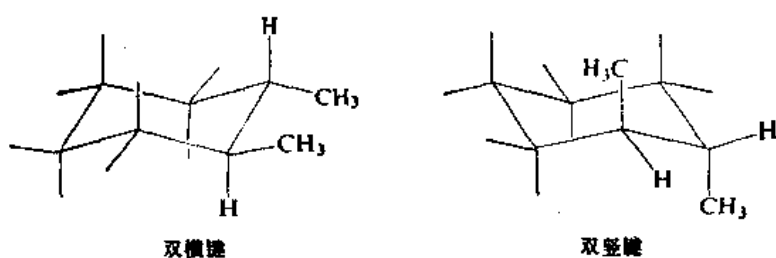


图 5.11 反-1,2-二甲基环己烷的椅式构象。

则两个 $-\text{CH}_3$ 基都在竖键位置。这样,反式异构体的两个 $-\text{CH}_3$ 基不一定要在环的两侧。实际上,有两个横键的构象是较稳定的构象,因为 $-\text{CH}_3$ 基和环的竖键氢之间拥挤程度较小(1,3-二竖键相互作用较少)。

顺-1,2-二甲基环己烷分子也能以两种构象存在(见图 5.12)。在这个例子中,两者具有相同的稳定性(它们互为镜像),因为在每一个中都有一个横键的和一个竖键的 $-\text{CH}_3$,

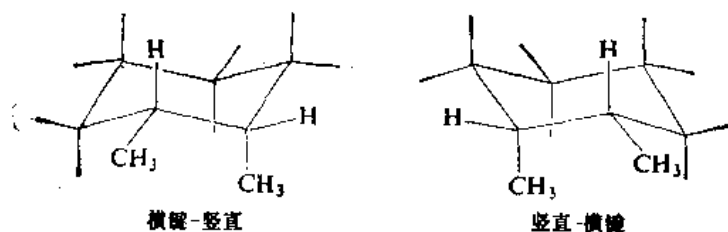


图 5.12 顺-1,2-二甲基环己烷的椅式构象。

基。

在反-1,2-二甲基环己烷的最稳定构象中,两个 $-\text{CH}_3$ 基都在不拥挤的横键位置。在两个顺-1,2-二甲基环己烷的任一构象中,只有一个 $-\text{CH}_3$ 基能占据横键位置。因此,无怪反-1,2-二甲基环己烷要比顺-1,2-二甲基环己烷稳定。

我们要有趣地指出,在反式异构体的最稳定的(二横键的)构象中,两个 $-\text{CH}_3$ 基间的距离和顺式异构体的任一构象中的完全相同。显然,反式和顺式异构体之间有不同的稳定性的原因并不是由于 $-\text{CH}_3$ 基之间的排斥作用——从平面表示法,可能会得出这个不正确的推断——而是 1,3-二竖键相互作用(5.12 节)。

那么,反式异构体到底稳定到什么程度呢?在顺式 1,2-二甲基环己烷中有一个竖键的甲基,这意味着存在两个 1,3-二竖键甲基-氢相互作用:与两个氢原子中的每一个发生作用。(或者,与之相当的(5.12 节),在两个甲基和环碳原子之间有两个丁烷-歪扭型相互作用。)此外,在两个甲基之间还有一个丁烷-歪扭型相互作用。根据 1,3-二竖键相互作用中的每一个甲基-氢相互作用或丁烷-歪扭型相互作用是 0.9 千卡计算,可以算得顺-1,2-二甲基环己烷总共有 2.7 千卡的范德华张力。在(二横键的)反式异构体中没有 1,3-二竖键甲基-氢相互作用,但有甲基间的丁烷-歪扭型相互作用;这使分子有 0.9 千卡的范德华张力。从 2.7 千卡减去 0.9 千卡,就可得出结论:反式异构体应该比顺式异构体稳定 1.8 千卡/摩尔。这与实测值 1.87 千卡非常符合。

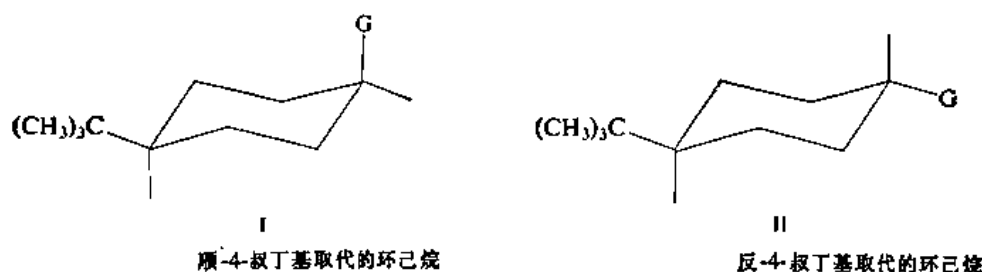
问题 5.5 试比较下列各物的可能的椅式构象的稳定性: (a) 顺-1,2-二甲基环己烷; (b) 反-1,2-二甲基环己烷; (c) 顺-1,3-二甲基环己烷; (d) 反-1,3-二甲基环己烷; (e) 顺-1,4-二甲基环己烷; (f) 反-1,4-二甲基环己烷; (g) 根据 1,3-二竖键相互作用中的每一个甲基-氢相互作用为 0.9 千卡/摩尔计算,试预料(凡能预料的)每一对构象的成员之间的势能差。

问题 5.6 K. S. Pitzer (当时在加利福尼亚大学)从理论算得顺-1,3-二甲基环己烷的构象之间的能量差应约为 5.4 千卡,这比反-1,2-二甲基环己烷或反-1,4-二甲基环己烷的椅式构象之间的差大得多。(a) Pitzer 必定在顺-1,3-异构体中求出了什么特殊因素? (b) 应用 0.9 千卡/摩尔这个数值,如果得出顺-1,3-构象间的能量差为 5.4 千卡/摩尔,那末(a)中的因素要定为什么数值? (c) 顺-和反-1,1,3,5-四甲基环己烷之间的势能之差,随后由 Norman L. Allinger (佐治亚大学)测得为 3.7 千卡/摩尔。所以进行这个测量是因为它直接与顺-1,3-二甲基环己烷的问题有关。这个测量和 (a) 及 (b) 之间有什么联系? Allinger 的测量支持 Pitzer 的计算吗?

问题 5.7 试预计下列顺-和反-异构体的相对稳定性: (a) 1,3-二甲基环己烷; (b) 1,4-二甲基环己烷。 (c) 根据 1,3-二竖键相互作用中的每个甲基-氢相互作用或丁烷-歪扭型相互作用为 0.9 千卡/摩尔,而且假定各个立体异构体全部以它较稳定的构象存在着,试预计每对立体异构体的成员之间的势能差。

含有几个不同取代基的环己烷衍生物的构象分析,可按照与二甲基环己烷一样的办法进行。但必须记住,在两个基团中,较大的一个将起主要的作用。庞大的叔丁基由于它的非常大的 1,3-二竖键相互作用(问题 5.2),特别倾向于占据横键的位置。如果其它的取代基比叔丁基小得多——通常是这样的——分子实际上就固定在单一的构象:有横键的叔丁基的构象。考察环己烷 I 和 II,其中 4 位上有个叔丁基与另一取代基(G)成顺

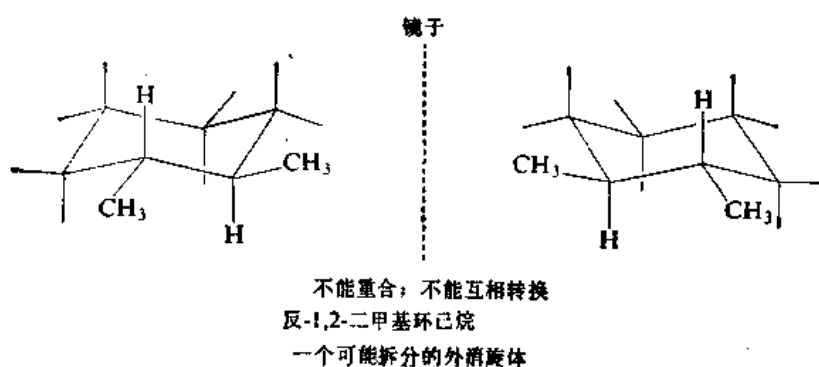
式或反式。在各非对映异构体中,叔丁基能操纵—G 完全处于竖键或横键的位置,但,由于距离关系,它施加于G的电子效应很小。按照 Saul Winstein 教授(加利福尼亚大学,洛杉矶)提出的一项建议,叔丁基已广泛用作为一个操纵基团,以便对纯粹竖键的和纯粹横键的取代基进行物理和化学性质的研究。



问题 5.8 试用问题 5.2 中给出的能量差,计算各种烷基—氢的 1,3-二竖键相互作用的数值,同时由这些数值算出下列各化合物的两个构象之间的能量差别:

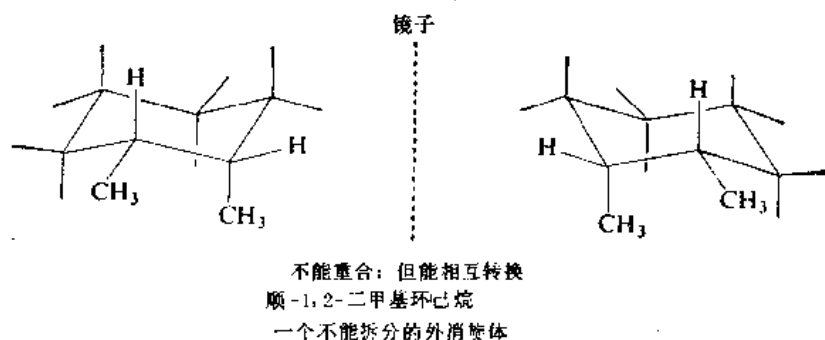
- (a) 顺-4-叔丁基甲基环己烷;
- (b) 反-4-叔丁基甲基环己烷;
- (c) 反-3-顺-4-二甲基叔丁基环己烷。

现在来谈一谈关于 1,2-二甲基环己烷的可能的对映性。先作一个反-1,2-二甲基环己烷的模型——例如,较稳定的二横键的构象——和一个它的镜象的模型。可以看出,它们是不能重合的,因此是对映体。还可以看出,它们是不能互相转换的,因此是构型异构



体。(当我们把它们中的一个翻成相反的椅式构象时,它不转变成它的镜象,而是转换成双竖键的构象。)这样,反-1,2-二甲基环己烷原则上应该可拆分成(构型的)对映体,它们中的每一个都应该有旋光性。

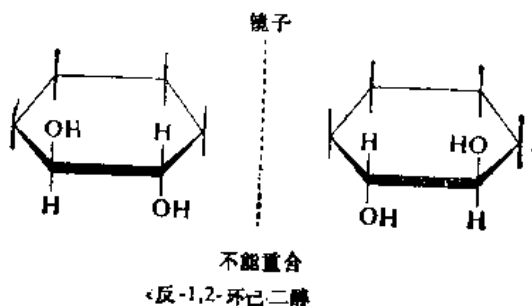
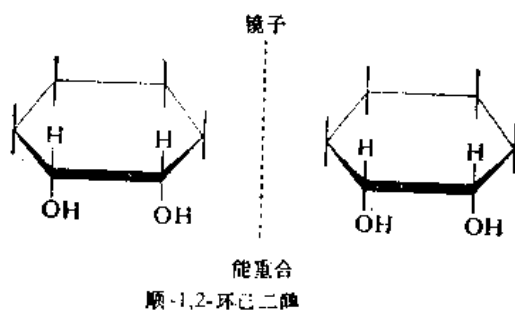
接着,再作一个顺-1,2-二甲基环己烷的模型和它的镜象的模型。可以看出,它们是不能重合的,因此是对映体。但是与上面的反式化合物的讨论相反,我们发现这些模型可以通过一个椅式构象翻成另一个而互相转换。它们是构象异构体,它们互相变换得太快,因而无法进行拆分和旋光性的测量,除非在低温。



这样,正象对顺-和反-1,2-环戊二醇一样(5.13 节),找出顺-和反-1,2-二甲基环己烷这两个中哪一个是可拆分的,就可以确定它们的构型。顺-1,2-二甲基环己烷并非真的是一个内消旋化合物,而是一个不可拆分的外消旋体,这对多数实用目的来说是一样的。

因此,总起来说,1,2-二甲基环己烷以一对(构型的)非对映体存在: 顺式及反式异构体。顺式异构体有一对构象对映体。反式异构体有一对构型异构体,其中的每一个又存在着两个构象的非对映体(竖-竖及横-横)。

由于椅式构象容易相互转换,所以就有可能用平面的图样来预测环己烷衍生物的构型立体异构现象。然而,为了了解这些分子的真正几何图形以及有关的稳定性问题时,必须使用像图 5.11 及 5.12 中的模型和式子。



问题5.9 试问下列化合物中哪些是可拆分的,哪些是不能拆分的? 哪些是真正的内消旋化合物? 使用模型和图样。

- | | |
|----------------|----------------|
| (a) 顺-1,2-环己二醇 | (b) 反-1,2-环己二醇 |
| (c) 顺-1,3-环己二醇 | (d) 反-1,3-环己二醇 |
| (e) 顺-1,4-环己二醇 | (f) 反-1,4-环己二醇 |

问题5.10 试说出问题5.9的哪些化合物(如果有的话)以下列形式存在:

- (a) 单一构象;
- (b) 一对构象对映体;
- (c) 一对构象非对映体;
- (d) 一对(构型的)对映体,其中的每一个以单一构象存在;
- (e) 一对(构型的)对映体,其中的每一个以一对构象非对映体存在;
- (f) 上述的都不是。(给出正确的回答。)

问题5.11 试画出下列各立体异构体的全部结构式。标明哪些是内消旋化合物,并指出哪些是成对的对映体。哪个以不能拆分的外消旋体存在(如顺-1,2-二甲基环己烷那样)?

- | | |
|--------------|--------------|
| (a) 顺-2-氯环己醇 | (b) 反-2-氯环己醇 |
| (c) 顺-3-氯环己醇 | (d) 反-3-氯环己醇 |
| (e) 顺-4-氯环己醇 | (f) 反-4-氯环己醇 |

5.15 环烷烃的分析

环丙烷很容易溶解在浓硫酸中,在这点上它类似于烯或炔(8.29及13.13节)。但是它不能被冷、稀、中性的高锰酸盐所氧化的事实,使它可与不饱和烃区别开来。

其它环烷烃具有与之相应的开链烃一样的性质,而且它们可用同样的方法加以鉴定:可利用它们的不活泼性鉴定之。分子式能证明我们所处理的是否是个环状烃。例如,环己烷的性质明显地表明它是个烷烃。但是燃烧分析和分子量的测定表明它的分子式为 C_6H_{12} 。只有环状结构(虽然不一定是六员环)才符合这两组实验数据。

问题5.12 试比较下列化合物的分子式:(a) 正己烷和环己烷;(b) 正戊烷和环戊烷;(c) 十二烷,正己基环己烷和环己基环己烷;(d) 通常怎样可从分子式和不饱和度推算出化合物中环的数目?

问题5.13 下列化合物的分子式是什么:(a) 环己烷;(b) 甲基环戊烷;(c) 1,2-二甲基环丁烷?(d) 分子式能提供化合物的环的大小的情报吗?

(环烷烃的波谱分析将在第十七章中讨论。)

习 题

1. 试写出下列化合物的结构式:

- | | |
|-------------------|--------------------|
| (a) 甲基环戊烷 | (d) 环己基环己烷 |
| (b) 反-1,3-二氯环丁烷 | (e) 1,1-二甲基-4-氯环庚烷 |
| (c) 顺-2-溴-1-甲基环戊烷 | (f) 1-氯二环[2,2,2]辛烷 |

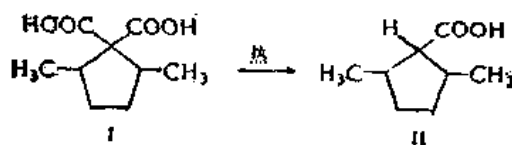
2. 试写出预计从下列各个反应所得的主要有机产物的结构,并命名之:

- (a) 环丙烷 + $\text{Cl}_2, \text{FeCl}_3$
- (b) 环丙烷 + Cl_2 (300°C)
- (c) 环丙烷 + 浓 H_2SO_4
- (d) 环戊烷 + $\text{Cl}_2, \text{FeCl}_3$
- (e) 环戊烷 + Cl_2 (300°C)
- (f) 氯代环戊烷 + $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CuLi}$

3. 试给出下列化合物所有异构体的结构。对于环己烷衍生物,这里用平面式(5.14节末)就可以了。标出成对的对映体和内消旋化合物。

- (a) 二氯环丙烷
- (b) 二氯环丁烷
- (c) 二氯环戊烷
- (d) 二氯环己烷
- (e) 氯代-1,1-二甲基环己烷
- (f) 1,3,5-三氯代环己烷
- (g) 1,2,3,4,5,6-六氯环己烷有许多个立体异构体。不必把它们都画出来,只要求画出最稳定的异构体的结构,并指出其占优势的构象。

4. (a) 2,5-二甲基-1,1-环戊烷二羧酸(I)在合成时可得到两个熔点不同的无旋光性的物质(A及B),试画出它们的结构。(b) 加热时,A生成两个2,5-二甲基环戊烷羧酸(II),而B只产生一个。求A及B的结构。



5. 下列化合物能被拆分成旋光性的对映体。



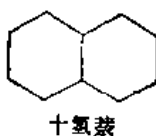
应用模型,画出它们的三维立体结构式来进行解释。标出分子中的手征性中心。

6. (a) 反-1,2-二甲基环己烷大约以 99% 的二横键构象存在。而反-1,2-二溴环己烷(或反-1,2-二氯环己烷)以等量的二横键和二竖键构象存在;而且二竖键构象的数量随着溶剂极性的增加而减少。怎样说明二甲基与二溴(或二氯)化合物间的差别?(提示:见第四章习题 11。)

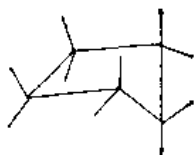
(b) 如果反-3-顺-4-二溴-叔丁基环己烷受到长时间的加热,它就变成一个非对映体及其本身的平衡混合物(约 50:50)。该非对映体可能是什么?你怎样说明这两个非对映体有大致相等的稳定性(在这里和在(c)中,应考虑到具有横键叔丁基的构象是各非对映体的较稳定构象。)

(c) 还有两个非对映的 3,4-二溴叔丁基环己烷,它们是什么?你怎样解释这个事实:在平衡混合物中它们的存在都不是显著的。

7. 化合物十氢萘 $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ 是由两个稠合的环己烷环组成的:

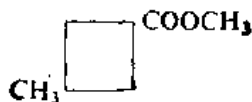


- (a) 使用模型,指出为何会有两个异构的十氢萘,即顺式的和反式的。
- (b) 顺-十氢萘可能有多少个不同的没有张力的构象? 反-十氢萘呢?
- (c) 哪一个是顺-十氢萘的最稳定的构象? 哪一个是反-十氢萘的最稳定的构象?
- (d) 试解释反-十氢萘比顺-十氢萘更为稳定这一事实。(提示: 分别考虑每一个环,在每一个环上最大的取代基是什么?)
- (e) 顺-和反-十氢萘之间的稳定性之差为 2 千卡/摩尔。只有在非常激烈的条件下,才能从一个转变成另一个。环己烷的椅式和扭船式之间的稳定性之差约为 6 千卡/摩尔,但是在室温下能很快地相互转变。怎样解释这个差别? 画出能量曲线来说明你的回答。
8. Allinger (问题 5.6) 发现顺-和反-1,3-二叔丁基环己烷之间的能量之差是 5.9 千卡/摩尔,并认为这个数值代表椅式和扭船式环己烷之间的能差。试为 Allinger 的见解作辩护。
9. 有人建议在某些取代的环戊烷中,环主要是呈“信封”式存在的:



试运用模型,对下面的各个事实作出恰当的解释:

- (a) 甲基连接在张力很大的环戊烷环上比甲基连接在没有张力的环己烷环上,其燃烧热升高很少。(提示: 在“信封”式中甲基处在哪儿?)
- (b) 在 1,2-二甲基环戊烷中,反式异构体比顺式稳定些。但是在 1,3-二甲基环戊烷中的顺式异构体比反式者稳定些。
- (c) 3-甲基环丁烷羧酸酯的顺式异构体比反式异构体稳定



第六章 卤代烷

脂肪族亲核取代反应

6.1 均裂和异裂的化学

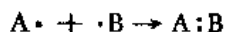
化学作为一门科学而存在当然应归因于化学变化,即一种物质向另一种物质的转变。原来的分子变成了新的分子,这意味着旧键必然断裂,新键——在有机化学中,大多是共价键——必然形成。

我们已经知道(1.14节),共价键的断裂能以两种根本不同的方式发生,这取决于构成成键电子对的两个电子发生了什么:在均裂中,每个碎片各得一个电子;在异裂中,同一碎片得两个电子。名词“均裂”和“异裂”仅仅用其字面上的含义(1.14节),意指键的断裂。但形容词“均裂的”和“异裂的”——由于缺乏更好的词汇——则有更广泛的含义,它们还包括了成键的过程,从而划分了两类有机反应的界限。

这样,均裂的反应就是成键电子对分别被原子带走——或提供——的反应。不论是键被断裂,



还是形成,



或同时发生断裂和形成,

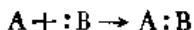


每个被分开的原子各得一个成键电子,要连接起来的每个原子则各提供一个成键电子。

异裂的反应就是成键电子被单个原子成对地带走——或成对地提供——的反应。不论是键被断裂,



还是形成,



或者同时发生断裂和形成,



两个成键电子全由被单独的两个原子之一取得,或两个电子全由要连接起来的两个原子之一提供。

因而,均裂的化学是奇数电子的化学;异裂的化学是电子对的化学。均裂的化学研究称为游离基的中性粒子,而异裂的化学则探讨正电荷或负电荷,探讨正离子和负离子。典型的均裂的反应是在气相中进行的,或者在溶剂中进行,溶剂的主要作用是作为一种反应

的分子能在其中运动的惰性介质。典型的异裂的反应是在溶剂中进行的;而溶剂,正如我们将看到的,会产生有力的影响——现在只需相信它是非常有力的。

迄今为止,我们主要讨论过的反应——游离基取代反应,可以烷烃的卤代为例——是均裂的化学的一部分。现在让我们开始研究异裂的化学。大部分有机化学是异裂的化学,在本书其余部分这类化学将占大部分篇幅。即将开始研究的反应是象卤代反应那样的反应,但却是一种完全不同的类型:异裂的,一种称为脂肪族亲核取代的特殊类型的反应。

6.2 竞争反应的相对速率

在研究亲核取代反应中,将大大扩展对全部有机化学基本原理的理解:化学行为取决于分子结构。在进一步讨论前,让我们记住,通常是怎样研究化学行为问题的。

在一个反应容器中有一群分子,这些分子盲目地乱闯乱撞,相互碰撞。原则上,它们有若干选择:它们能进行的若干可以想象的反应。其中实际上能发生的反应——或至少是优先发生的——是进行得最快的反应。因而,化学行为就是竞争反应的相对速率问题。

因此,就象在研究烷烃的卤代反应中所见过的那样,反应的相对速率决定着:

(a) 发生了什么:例如,一个卤原子与甲烷中的一个氢相连并把这个氢夺下来;另一种方式是,卤原子推开一个氢原子而与碳连接起来,此反应非常之慢,以致实际上不发生(2.21节)。

(b) 在哪儿发生:卤原子从乙烷上夺取一个氢要优先于从甲烷中夺取一个氢;夺取叔氢要优先于夺取伯氢(3.23节)。

(c) 甚至是否发生:氯原子能从烷烃夺取氢;碘原子则不能,因为它能更快地与另一个碘原子重新结合(2.20节)。

因而,化学反应是竞争的结果;这是一种竞赛,跑得最快的获胜。并且,我们已经学过,决定反应快慢的最重要的因素是活化能。一群分子想要做的,通常是对它们来说最容易的事。它们沿着所需能量最小的途径进行;就是说,它们进行的反应具有最小的 $E_{\text{活化}}$ 。

最后,为了有助于理解 $E_{\text{活化}}$ ——解释或有时甚至是预测——我们要运用非常重要的有力的工具,过渡态。相对于反应物来说的过渡态越稳定, $E_{\text{活化}}$ 越小,反应就越快。过渡态是我们头脑中把分子结构与化学行为联系起来的一种概念。

以上所说的内容基于这样一种前提,即从一个化学反应中获得的产物以及它们的相对比例反映了它们最初生成时所具的相对速率;也就是说,一个特定的产物一经生成就保持不变直到反应完成。对于大多数反应来说,经仔细研究,这个前提是正确的;在所用条件下,大多数有机反应基本上是不可逆的,即它们是单向的反应。

但是,情况并不总是如此。某些反应是可逆的,并在各种产物间存在着平衡;因而我们所获得的结果不反映哪个产物最初生成得较快,而是平衡最终对哪个产物有利。我们将会看到这类化学行为的实例。因此,对于一个有机反应来讲,不可逆性不是某种可以简单地加以假定的事情。它必须由实验来确证;只有当它已被确证时,我们才有理由根据相对速率解释产物的组成。

在对亲核取代反应的学习中,我们还必须对反应途径之间的竞争作更多的讨论:在本章中是讨论取代反应本身的不同机理之间的竞争;以后各章中,则是亲核取代反应和一种完全不同类型的反应——消除反应——之间的竞争。我们将讨论这些竞争反应所进行

的相对速率以及它们所经过的过渡态的类型。最重要的是，我们将学习关于决定这些过渡态稳定性的因素，这些因素在以后对有机化学的研究中始终是用得到的。

6.3 卤代烷和醇的结构、官能团

在介绍亲核取代反应中，主要涉及两类化合物：卤代烷和醇。卤代烷的通式为 RX ，醇的通式为 ROH ；其中的 R 为烷基或取代烷基。



卤代烷结构的特征是卤原子， $-X$ ，卤代烷的特征反应是发生在卤原子上的反应。反映某一类有机化合物的结构，同时又决定其性质的原子或原子团称为**官能团**。

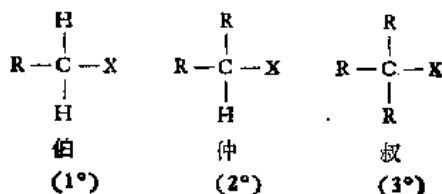
卤代烷的官能团是卤原子，在醇中是 $-OH$ 基；在烯烃中则是碳-碳双键。不要忘记，在卤代烷、醇或烯烃中都有烷基与这些官能团相连接；在某些条件下，这些分子中的烷基部分都会有烷烃类型的反应。但是反映这些化合物特性的反应，则是发生在卤原子、羟基或碳-碳双键上的反应。所以，大部分有机化学是各种官能团的化学。在遇到一个基团时，要学会与基团的一组特定的性质联系起来。在一个含有许多不同的官能团的复杂分子中，可以预计到这个分子的性质大致是各官能团的性质的组合。当然一个基团的性质可以受另一个基团的影响而有所改变，而了解这些改变也是重要的。但是现在先从各个官能团的化学开始讨论。

本章将系统地讨论卤代烷，要概述其化学，然后集中讨论卤代烷的最重要的反应：亲核取代反应。

因为醇的化学较为复杂，以后将要系统地讨论(第十和第十一章)。但是，如果不接触醇，则几乎任何有机物的有机化学都不能研究得很深入，卤代烷的化学也不例外。首先，卤代物——以及，实际上，大多数能进行亲核取代反应的物质——都是从醇制取的。其次，一旦我们制得了卤代烷，并让其进行亲核取代反应的话，我们就又遇到了醇，它们能起各种作用：醇可以是与卤代烷起反应的试剂，或是产物，或是能在其中进行反应的溶剂。(确实，象我们将看到的那样，卤代烷的制备也包含着亲核取代反应，这时，醇则是经取代反应的反应物。)因而，为了能用醇进行讨论，本章中必须充分研究醇的化学：醇具有什么类型的结构，对它们怎样命名和分类，以及它们有哪些基本性质。

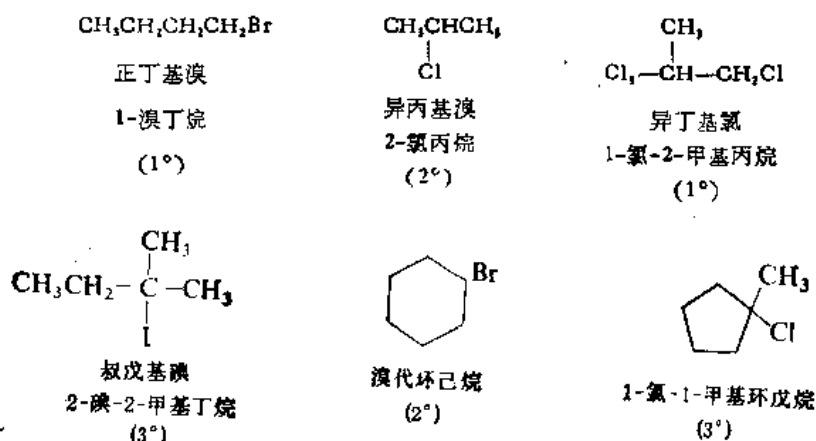
6.4 卤代烷的分类和命名

按照连接在某个碳原子上的其它碳原子的数目，我们把该碳原子分类为伯、仲、叔(3.11节)。卤代烷则根据连有卤素的碳原子的类型进行分类：



作为含有相同官能团的同类化合物的成员,不同类型的卤代烷倾向于进行同样类型的反应。但是反应的速率不同,并且这种速率上的差别可以导致程度更深的其它差别。

我们已经知道(3.8节和3.10节),卤代烷可以有两种名称:普通名称(用于较简单的卤代物)和 IUPAC 名称,后者是把化合物作为常有卤素侧链的烷烃来命名的。例如:

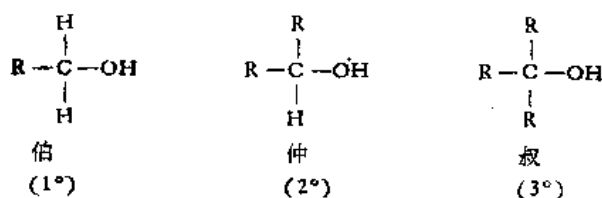


应当注意,类似的名称并不总是意味同属一类;例如,异丙基氯是一种仲氯代物,而异丁基氯则是一种伯卤代物。

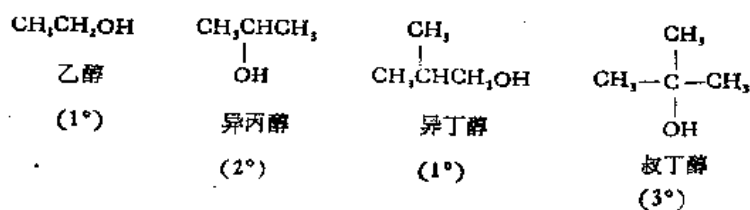
问题 6.1 试对你曾在习题3.5中画出的氯代戊烷的每个异构体标以伯、仲或叔。

6.5 醇的分类和命名

像卤代烷一样,醇也按它连有一OH基的碳的类型而分类为伯、仲或叔醇。



醇有两个主要命名体系。简单的醇常用普通名称,普通名称仅由烷基的名称加上一个醇字构成。例如:



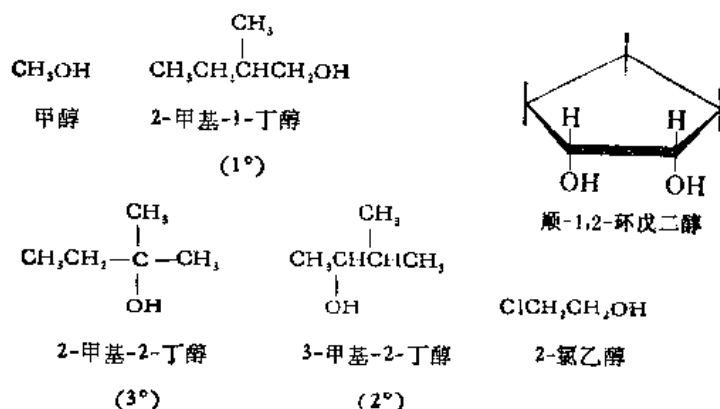
最有用的命名法当然是 IUPAC 体系。命名规则是:

(1) 选择包含—OH基团的最长的连续碳链作为母体结构;然后把化合物看成是这个结构中的氢被其他基团所取代而衍生出来的。根据碳原子的数目,母体结构有乙醇、丙醇、丁醇等等;每个名字都是把相应的烷烃名字中的“烷”用“醇”字代替而得到的。(在英

文中是将相应的烷烃名字的末尾-e 用-ol 代替.)

(2) 用数字表明—OH基团在母体链中的位置,一般用尽可能小的数字来表示。

(3) 用数字表明连接在母体链上的其他基团的位置。



这里,应注意一个区别: 烷烃的卤代物被命名为卤代烷 (haloalkane), 视烷烃为母体结构;而醇则被命名为烷基醇 (alkanol), 视醇为母体结构。

问题 6.2 (a) 忽略对映异构现象, 试画出八个异构戊醇 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ 的结构。(b) 试用 IUPAC 体系命名每个戊醇。(c) 试标出每个醇是伯、仲还是叔。(d) 其中哪一个是异戊醇? 哪一个为正戊醇? 哪一个叔戊醇?

6.6 卤代烷的物理性质

因为卤代烷的分子量较大,所以它比同碳原子数的烷烃具有高得多的沸点 (表 6.1)。对于一个特定的烷基来说,沸点随着卤素原子量的增加而增加,因此,氟代物沸点最低,碘代物沸点最高。

对于某一特定的卤素来说,沸点随着碳原子数的增加而升高;像烷烃一样,除非常小的同系物外,每增加一个碳原子沸点升高 $20-30^\circ\text{C}$ 。和以前一样,支化能使沸点降低。

尽管有适当的极性,但卤代烷都不溶于水,这大概是由于它们不能形成氢键的缘故。它们能溶于典型的低极性的有机溶剂,像苯、乙醚、氯仿或石油醚。

碘代物,溴代物和多氯代物的密度都比水大。

因此,烷烃和卤代烷具有我们可以预期的低极性化合物的物理性质,它们的分子是通过范德华力或弱的偶极-偶极吸引力聚集起来的。它们具有较低的熔点和沸点,溶于非极性溶剂,而不溶于水。

它们的低极性还带来另一个结果: 烷烃和卤代烷其本身虽是其它低极性化合物的良好溶剂——例如彼此互溶——但它们不能明显地使简单的离子溶剂化,因此不能溶解无机盐类。

6.7 醇的物理性质

醇的物理性质和我们刚才阐述过的烷烃和卤代烷的性质形成了明显的对照。为了了

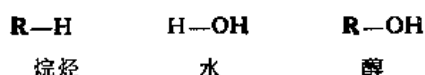
表 6.1 卤代烷

名 称	氯 代 烷		溴 代 烷		碘 代 烷	
	沸点(°C)	密度(20°C)	沸点(°C)	密度(20°C)	沸点(°C)	密度(20°C)
甲基	-24		5		43	2.275
乙基	12.5		38	1.440	72	1.933
正丙基	47	.890	71	1.345	102	1.747
正丁基	78.5	.884	102	1.276	130	1.617
正戊基	103	.883	130	1.223	157	1.517
正己基	134	.882	156	1.173	180	1.441
正庚基	160	.880	180		204	1.401
正辛基	185	.879	202		225.5	
异丙基	36.5	.859	60	1.310	89.5	1.705
异丁基	69	.875	91	1.261	120	1.605
仲丁基	68	.871	91	1.258	119	1.595
叔丁基	51	.840	73	1.222	100分解	
环己基	142.5	1.000	165			
乙烯基(卤代乙烯)	-14		16		56	
烯丙基(3-卤丙烯)	45	.938	71	1.398	103	
巴豆基(1-卤-2-丁烯)	84				132	
(甲基乙烯基)甲基 (3-卤-1-丁烯)	64					
炔丙基(3-卤丙炔)	65		90	1.520	115	
苄基	179	1.102	201		93 ¹⁰	
α -苄乙基	92 ¹¹		85 ¹⁰		127 ¹⁰	
β -苄乙基	92 ²⁰		92 ¹¹			
二苯基甲基	173 ¹⁵		184 ¹⁰			
三苯基甲基	310		230 ¹⁵			
二卤甲烷	40	1.336	99	2.49	180分解	3.325
三卤甲烷	61	1.489	151	2.89	升华	4.008
四卤化碳	77	1.595	189.5	3.42	升华	4.32
1,1-二卤乙烷	57	1.174	110	2.056	179	2.84
1,2-二卤乙烷	84	1.257	132	2.180	分解	2.13
三卤代乙烯	87		164	2.708		
四卤代乙烯	121				升华	
二卤甲苯	205		140 ¹⁰			
三卤甲苯	221	1.38				

解这种对照的结果,以及它是怎样引起的,让我们考察一下醇的结构。

官能团是羟基, —OH , 因此为了解醇的特性,应首先考察这个基团。但从这个基团我们能预料到什么呢? 作为开端,可把它看成像水中的羟基,水是我们熟知的化合物。醇还含一个烷基;它类似于烷烃,从已经学到过的烷烃我们可以预料到它的某些性质。因此象以前做过的那样(1.12节),我们把醇看成是烷烃和水的组合;从这一观点出发,我们不

仅可以开始了解醇的物理性质,而且可以同样了解



醇的许多化学性质。

羟基有相当大的极性,而更重要的是,它有非常特殊的结构特征:它含有连在强电负性元素氧上的氢。通过羟基,醇分子能生成氢键:分子相互之间的氢键能使醇有异常高的沸点(1.20节);与其它分子之间的氢键能



使醇溶于别的质子性化合物,例如水中(1.21节)。因此,这些都是和水相象的性质:高的沸点和溶于质子性溶剂。

现在来考虑烷基的影响。羟基是亲水性的,而烷基则是亲脂性的;随着烷基变大,分子就愈像烷烃,从整体上来讲,更具亲脂性。其结果是,正如已经见过的(1.12节):对同系列的醇来说,其水溶性从最小的甲醇和乙醇可与水完全混溶开始,然后逐渐降低。

在本章中,我们将致力于醇的行为研究,但不是作为溶质,而是作为溶剂。亲核取代反应像大多数有机反应一样,涉及非离子型化合物(通常是有机物)和离子化合物(无机的或有机的)之间的反应,故需选择一种能使两种试剂都能溶于其中的溶剂。水虽是无机盐的一种良好溶剂,但它对大多数有机化合物来说则是很差的溶剂。非极性的溶剂——乙醚,氯仿,苯——是有机化合物的良好溶剂,但对无机盐来说则是极差的溶剂。醇,特别是较小的醇,象甲醇和乙醇,提供了一种解决这一困难的途径——传统的途径。醇的亲脂性的烷基有助于溶解非离子型的有机试剂;而它的羟基则能溶解无机试剂。因此,单独使用或与水混合使用,甲醇和乙醇提供了一种通常可使脂肪族亲核取代反应在其中进行的介质。

现在,我们特别关心的是醇溶解无机试剂的方式。 $-\text{OH}$ 中的氧带电荷是非常负的,氢则是非常正的;而且最重要的是,这个偶极子的两端是充分裸露的——不拥挤的——故可紧密地靠近一个离子。因此,像水和其它质子性溶剂一样,醇通过强有力的离子-偶极键,可有效地使正离子和负离子溶剂化:正离子,通过氧和它的未共享电子;负离子,通过氢键(图 6.1)。

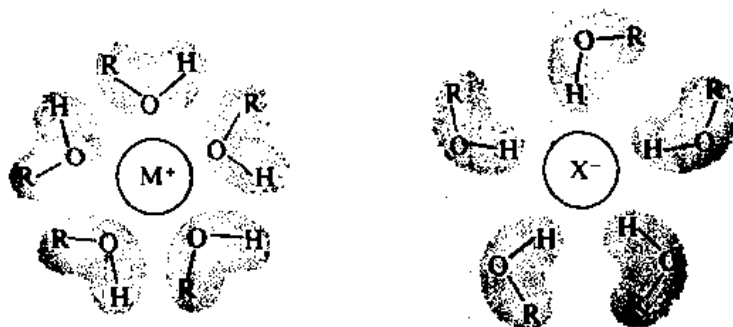
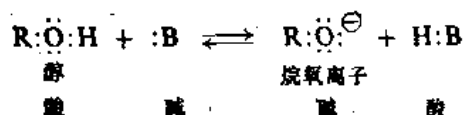


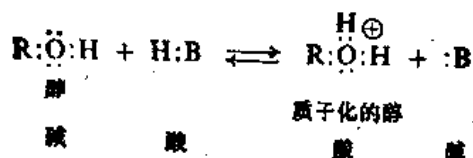
图 6.1 离子被醇溶剂化。

6.8 醇作为酸和碱

在醇的各种化学性质中,有一对性质我们应首先了解: 它们的酸性和碱性。这些性质寓于一OH 基中。氢和电负性大的氧相连,因此是酸性的;它可被释放至另一个碱上。这样醇生成的共轭碱称为烷氧离子。

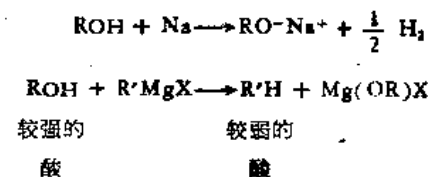


氧有未共享电子,因此是碱性的;它能接受一个质子(或其它酸)。这样醇生成的共轭酸称为质子化的醇。

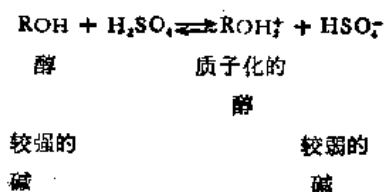


醇的酸性和碱性有多大呢? 我们记得, —OH 基像水。十分简单,醇和水有相近的酸性和碱性。因此,由醇得到的共轭酸和共轭碱必然和由水得到的共轭酸和碱具有相近的酸性和碱性: 质子化的醇可以和水合氢离子 H_3O^+ 相比;烷氧离子可以和氢氧根 OH^- 相比。

像水一样,醇是比氯化氢,硫酸甚至醋酸还弱的酸。但它比极性特别弱的酸像烷烃要强得多;因此容易从 Grignard 试剂 $\text{R}'\text{MgX}$ (3.16 节)中把烷烃 $\text{R}'\text{H}$ 置换出来。它们有足够的酸性可与活泼金属反应而释放出氢气。



像水一样,醇也有足够的碱性可从强酸像氯化氢和硫酸中接受一个质子,从而使这些化合物完全离解。例如:



烷氧离子像氢氧根一样是非常强的碱。根据烷基的本质,烷氧离子的结构可以改变;

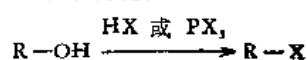
因此各种烷氧离子成了一系列的碱性试剂，它们彼此间有所差别，也与氢氧根有所差别——碱性的强度、溶解性、分子的大小和形状。如前所示，它们很容易通过醇和活泼金属的作用制得。

6.9 卤代烷的制法

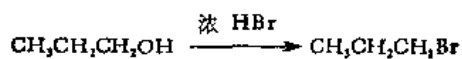
在实验室中，卤代烷多数由下法制得。

卤代烷的制法

1. 从醇制备。在 6.9 和 6.32 节中讨论。

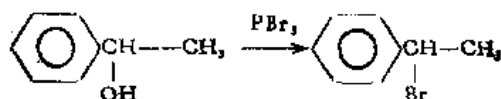


例：



正丙醇 或 NaBr, H₂SO₄, 正丙基溴

加热

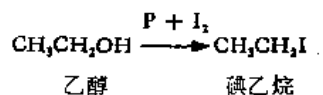


1-苯基乙醇

1-溴-1-苯基乙烷

α -苯乙醇

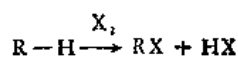
α -苯基溴乙烷



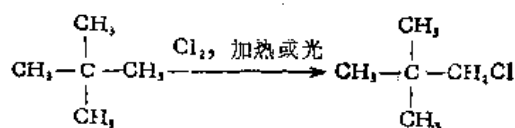
乙醇

碘乙烷

2. 某些烃的卤代。在 3.19, 9.3, 16.13—16.14 节中讨论。

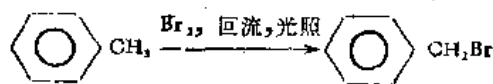


例：



新戊烷

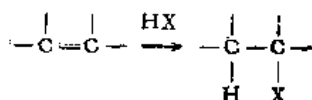
新戊基氯



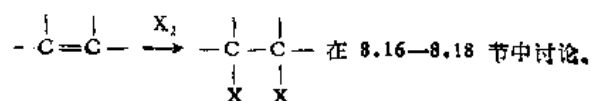
甲苯

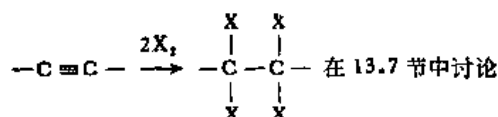
溴苯(苄基溴)

3. 卤化氢对烯烃的加成。在 8.8—8.9 节中讨论。

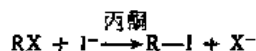


4. 卤素对烯烃和炔烃的加成。

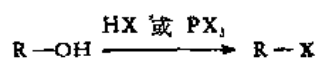




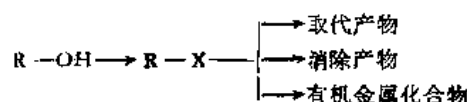
5. 卤离子的交换。在 6.9 节中讨论。



卤代烷几乎总是从醇来制备的。而多种多样形状和大小的醇又是很易获得的。较简单的醇是以工业规模生产的 (10.4 节); 较复杂的醇则用合成法制得 (10.6 节和 10.12—10.13 节)。虽然某些醇在 —OH 被 —X 取代时有重排的倾向 (6.32 节), 但用卤化磷可使这种倾向减到最小程度。



在实验室中, 醇是合成脂肪族化合物的最通常的出发点, 在这种合成中, 最通常的第一步是将醇转化成卤代烷。



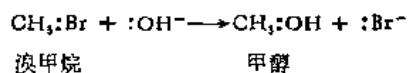
制得卤代烷后, 可以遵循许多途径中的任一个继续合成, 这取决于卤代烷被指定进行的反应——并且像下节中将介绍到的, 有着许多可能性。

卤代烷几乎从来不用烷烃直接卤代来制备。从实验室合成的角度看, 烷烃是个死胡同。卤代反应通常得到异构的混合物; 即使有时一种异构体占很大优势——如异丁烷的溴代——但可能它并不是我们想要的。而挑选一个在合适的位置上有 —OH 的醇, 并把这个 —OH 取代成卤素的办法则是非常实用简单。

碘代物常常用相应的溴代物或氯代物与碘化钠的丙酮溶液反应而制得; 不太溶解的溴化钠或氯化钠从溶液中沉淀出来, 可以过滤除去。

6.10 卤代烷的反应。脂肪族亲核取代反应

当溴甲烷用氢氧化钠在一种能溶解这两个试剂的溶剂中进行处理时, 得到甲醇和溴化钠。这是一种亲核取代反应: 原来化合物中的 —OH 基为 —Br 所取代。



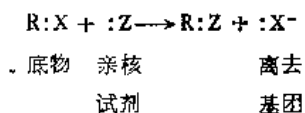
这显然是异裂: 离去的卤离子带走曾与碳共享的一对电子; 氢氧离子带着所需要的一对电子与碳成键。碳失去一对电子而获得了另一对, 这就是一组称为脂肪族亲核取代反应的一个实例。

亲核取代反应是卤代烷的特征反应。为了了解为何发生这种反应, 必须考察一下这类化合物的官能团: 卤素。

卤离子是一种极弱的碱。此点可以从它容易释放出氢离子得到别的碱, 亦即卤化氢

具有强酸性这一点看出来。在卤代烷中,卤素是与碳相连接的;正像卤化氢容易释放出质子一样,卤代烷容易释放出碳——又是到别的碱上。这些碱具有一对未共享电子,它要寻求比较正性的部位,即寻求一个核以便与它共享电子。

有进攻碳核倾向的、碱性的、富有电子的试剂称为**亲核试剂** (nucleophilic reagents, 取自希腊文 *nucleus-loving*, 即亲核者, 或简称为 **nucleophiles**)。当这种进攻导致取代时,此反应称为**亲核取代反应**。



经受特定类型反应的碳化合物——在此处,这个化合物上发生了取代反应——称为**底物** (substrate)。在亲核取代反应中,底物的特征在于有**离去基团**:从碳上被取代下来的基团,它带着一对电子离开分子。

我们发现,在化学文献中日益增多地把离去基团叫做**离核试剂** (nucleofuge, 取自拉丁文 *nucleus-leaver* 即离核者)。它被称为是离核的,具有离核性 (nucleofugality)。

在我们首先所举的例子中,溴甲烷是底物,溴是离去基团,氢氧根是亲核试剂。

因为弱碱性的卤离子是良好的离去基团,因此,卤代烷是亲核取代反应的良好底物。卤代烷能和很多无机和有机的亲核试剂反应,生成多种重要的产物。下面即将看到,这些试剂不仅包括氢氧根、烷氧基和氰根等负离子,而且也包括氨和水等中性的碱;它们的特征都是都有一对未共享的电子。

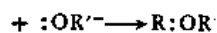
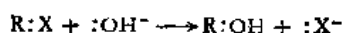
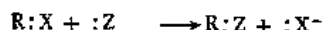
作为合成的一种手段,亲核取代反应是三四种最有用的有机反应之一。亲核取代反应是有机合成的重要手段;当我们遇到将一个官能团取代成另一个基团这一基本任务时,首先应考虑使用以其各种形式出现的亲核取代反应。我们说过,脂肪族化合物的合成常常是从醇开始的,但是,我们将要看到,—OH 基是一种很差的离去基团;只有把醇转变成卤代烷——或其它带有良好离去基团的化合物——才能打开通向亲核取代反应的大门。

下面罗列了大量的亲核取代反应以表示卤代烷的多方面的用途;其中许多将在以后的章节中作详细讨论。

关于亲核取代反应,我们将碰到许多对我们来说是新的事情:一种新的反应——当然实际上是几种新的反应——和一种新的活泼的粒子,正碳离子。为了搞清楚这些反应的实质,我们将用一种新的手段,动力学,并且以一种新的方式来应用老的手段,立体化学。还将介绍一些影响反应活性的新因素——电荷的分散和极性因素,位阻,亲核性的帮助——在以后的学习中始终要用到这些因素。

卤代烷的反应

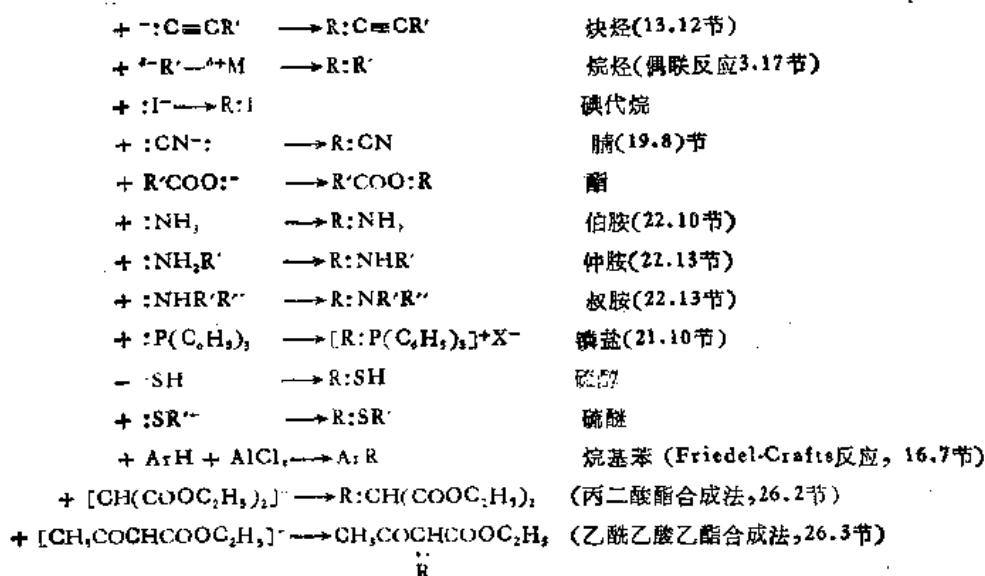
1. 亲核取代反应。



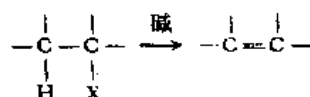
醇

醇

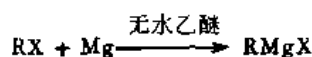
醚 (Williamson 合成法 12.5 节)



2. 脱卤化氢: 消除反应. 在 7.12—7.27 节中讨论.



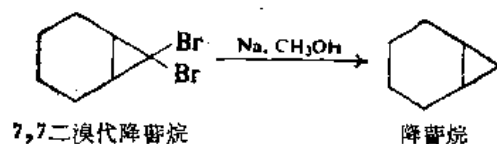
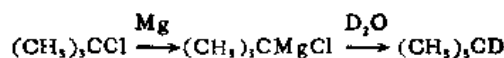
3. Grignard 试剂的制备. 在 3.16 和 10.12 节中讨论.



4. 还原反应. 在 3.15 节中讨论.



例:



我们将看到反应活性和反应过程是怎样受溶剂影响的. 在有机化学的研究中, 溶剂是个新开发的研究面; 如果说它使事情复杂化, 那末它同时也丰富了内容. 它给我们提供了最实用的方法以控制化学反应中发生的事情. 溶剂所施加的效应是介质效应之一——环境效应——而且在这一方面, 它仅仅是一系列通向最根本的有机反应——酶的作用——的途径之开端; 这种(确实的)依靠生命力的作用之所以成为可能只是因为底物被溶解在酶中, 酶以溶剂所用的相同类型的力拉住底物.

下一节中, 我们将详尽讨论脂肪族亲核取代反应. 但对亲核取代反应的研究并不在本章就结束; 我们将一再碰到它, 有时也作为似乎是完全不同类型的反应的关键一步.

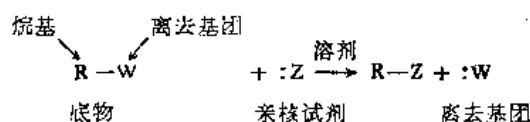
卤代烷不仅起取代反应, 也起消除反应, 后者将在下一章中研究. 消除反应和取代反应都用碱性试剂使之发生, 因此, 这两种反应间总是相互竞争着的. 我们要注意的是: 这种竞争受卤代烷的结构或所用的亲核试剂等因素的影响是怎样的.

人们常把卤代烷转变成有机金属化合物: 含有与碳相连的金属的化合物, 金属可以是镁(例如在 Grignard 试剂中)、锂、铜等. 我们已经碰到过这些化合物中的几种, 随着讨论

的继续,还将多次用到它们。我们将会看到(10.14节),卤代烷转变成有机金属化合物后,根本上改变了中心碳原子的性质,从而为我们提供了一类性质特殊的试剂。

6.11 脂肪族亲核取代反应。亲核试剂和离去基团

亲核取代反应所需要的组成部分是:底物、亲核试剂和溶剂。底物由两部分组成,烷基和离去基团。本章的大部分内容都将涉及烷基;我们将在以后数章中研究溶剂所起的作用。在此,让我们考察一下这些体系中的其它组成部分,即亲核试剂和离去基团。



我们已经充分认识到碱性对了解亲核试剂和离去基团所起的重要作用。亲核试剂的特征在于它们都是碱,而离去基团的特征在于都是弱碱。在碱性的强弱程度与亲核能力及离去能力之间可以发现某种粗略的相互关系。两个碱中较强者是较强的亲核试剂,而两个碱中较弱者则常是较好的离去基团。但这只适用于密切有关的亲核试剂组或离去基团组:其中包括含相同中心元素者——如氧或氮。这种相互关系有许多例外,碱性显然只是所涉及的因素之一。

我们应当清楚地意识到碱性、亲核能力或离去能力之间的区别。这些都和共享一对电子以生成一个共价键的倾向有关,或者,对离去能力而言,则与缺乏这种倾向有关。但存在着两个根本差别:

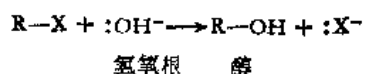
(a) 碱性是一个平衡的问题;而亲核能力和离去能力则是有关速率的问题。两个碱中,一个被说成是较强的,是因为在平衡时它能抓住大部分的酸。两个亲核试剂中,一个被说成是较强的,是因为它进攻碳比较快;两个离去基团中,一个被说成是较好的,是因为它离开碳较快。

(b) 碱性(按 Lowry-Brønsted 定义)是指与一个质子的相互作用;亲核能力和离去能力则是指和碳的相互作用。

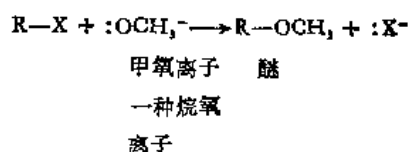
因此,在碱性和其它两种性质之间没有严格的对应关系是不奇怪的。或许,奇怪的倒是这种对应关系象实际上那样的好。

让我们考察一下将要用到的一些亲核试剂。生成的许多产物对我们来说是新的,但目前我们只需看一看一个特定的产物的结构怎样会是一种特定的亲核试剂的结构的自然结果。现在,我们用卤代物作为底物之例。

某些亲核试剂是负离子,像氢氧根;



又例如非常近似的烷氧离子;



氰根(很弱的酸 HCN 的强碱性负离子);



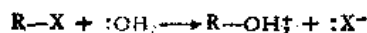
氰根 腈

或甚至另一个卤离子,它虽仅是弱碱性的,但却有未共享电子。



碘离子 烷基碘

但具有未共享电子的中性分子也是碱性的,因此也起亲核试剂的作用。例如水,它可进攻卤代烷而最终生成醇。但水中的氧已有两个氢,当与碳连接时,起初生成的不是醇而是醇的共轭酸,即质子化了的醇。质子化了的醇易失去质子而变成醇。



质子化了的醇



质子化了的醇 醇

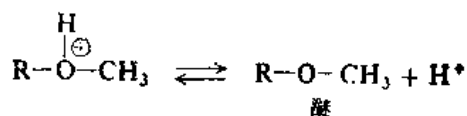
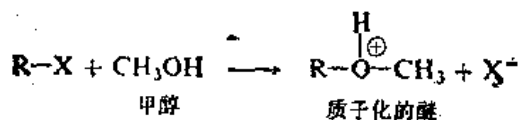
这里要指出重要的一点。为了方便,我们常用失去或获得一个氢离子, H^+ , 来表示。但应当理解,实际所遇到的并不是裸质子,而是遇到质子从一个碱移到另一个碱。



质子化了的醇酸 水 醇 水合氢离子
的醇酸 碱 碱 酸

如在本例中,质子化了的醇通过转移一个质子给水而变成醇——水和醇一样有碱性,而且大为过量。

醇——例如甲醇——以类似的方式使卤代烷转变成质子化了的醚,然后再变成醚。

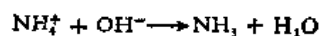


熟悉的碱氨能把卤代烷转变成质子化了的胺。这里有一点差别。我们记得,氨虽是

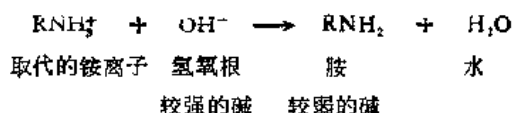


氨 取代的铵离子

比氢氧根弱得多的碱,但却是比水(或醇)强得多的碱。此点对近似的胺也一样。正象需用比氨强的碱——例如氢氧根——从铵离子上把质子拉下来一样,也需用较强的碱把取代铵离子上的质子拉下来。



铵离子 氢氧根 氨 水
较强的 较弱的
碱 碱



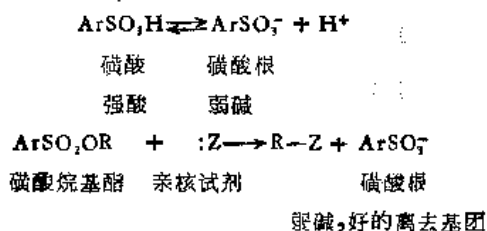
这里的差别不是根本的。只是用氨时必须审慎地进行两步操作：先是亲核取代，然后是除去质子。用水或醇作为亲核试剂时，第二步会同时发生。

问题 6.3 以方程式表示卤代烷与甲醇作用变成醚的实际步骤。

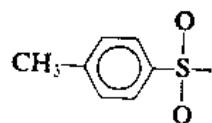
更深入一步讨论，让我们考虑几对亲核试剂： OH^- 和 H_2O ； RO^- 和 ROH 。每对中的负离子的碱性比相应的中性分子强得多，并且它也是强得多的亲核试剂。这种关系对每一对都适用。

现在让我们来考察某些将要碰到的离去基团。迄今为止，我们用卤代烷为主要例子，在以后各节中还将这样做。但我们应认识到，若用各种其它的像卤代烷那样有良好离去基团的底物，反应也会以严格相同的方式发生。

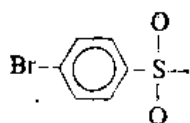
在其它各种底物中，代替卤代烷而最常用的是烷基磺酸酯 ArSO_2OR ：通常用于反应机理的研究，但也用于合成。磺酸 ArSO_3H 与硫酸有关，像硫酸一样也是强酸。它们的负离子，磺酸根，是弱碱，因此是个好的离去基团。



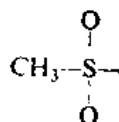
常用的是对甲苯磺酸的酯类。（以后我们将了解这些芳香族化合物的结构，目前只需知道磺酸根是个好的离去基团。）对甲苯磺酰基常用符号 Ts 来表示；因此对甲苯磺酰氯可写成 TsCl ，对甲苯磺酸酯可写成 TsOR 。（Ts 来自对甲苯磺酰基的英文名 *p*-toluenesulfonyl 或它的缩写 *tosyl*）



对甲苯磺酰基 Ts

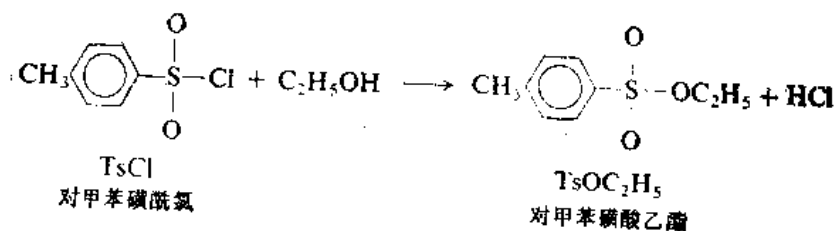


对溴苯磺酰基 Bs



甲磺酰基 Ms

象卤代烷一样，磺酸烷基酯易从醇制备。例如



正如将在 11.8 节中看到的那样,两个合成法有个重大差别。

现在,让我们开始讨论脂肪族亲核取代反应的机理。这种反应曾吸引了许多代化学家,包括许多我们熟悉的——或将要熟悉的——“大人物”: J. A. LeBel, G. N. Lewis, T. M. Lowry; 以及有机化学的巨匠 Emil Fischer, 我们将知道,他开拓了糖类和蛋白质两大领域。

今天,各种脂肪族亲核取代反应已成为有机化学中最广泛的——或争论得最激烈的——研究领域。这种吸引力——或争论——始终存在于两个有关的问题上。与离去基团相连的键的断裂和与亲核试剂相连的键的生成。(a) 这两个过程是在什么时候发生的?(b) 断裂连接离去基团的键所需的能量是从哪里来的?

我们将从此反应的现代史开始讨论它的机理,即用脂肪族亲核取代反应的动力学进行讨论。但是,首先,什么是动力学呢?

6.12 反应速率: 浓度的影响. 动力学

前面已经看到(2.18 节),一个化学反应的速率可以表示为三个因素的乘积:

$$\text{速率} = \text{碰撞频率} \times \text{能量因子} \times \text{概率因子}$$

以前曾用这个关系来比较不同反应的速率关系: 以便有助于理解取向和相对活性以及为什么会发生一个特定的反应。为使这种比较尽可能地准确,维持能控制的条件——温度,浓度——相同。这样做后,很类似的反应的不同速率就主要是由于它们有不同的能量因子,也就是不同的 $E_{\text{活化}}$ 了;而为了解释不同的 $E_{\text{活化}}$,就必须估计过渡态的相对稳定性。

蓄意改变实验条件看它对个别反应的速率起什么影响,这种研究是有用的。例如,测定了在不同温度时的速率(2.18 节),就可以确定 $E_{\text{活化}}$ 。但是一个反应的最重要的情报或许是通过研究浓度变化对速率的影响而获得的。

在温度不变时,反应物浓度的变化如何影响反应的速率呢? 增加浓度并不能改变具有足够能量的碰撞分数,或改变有特定取向的碰撞分数,它只能增加总的碰撞次数。如果有较多的分子挤在同一空间,那末它们将碰撞得更频繁,反应也将进行得较快。因此,碰撞频率,也就是速率,非常精确地取决于浓度。

讨论反应速率的化学领域,特别是讨论速率和浓度关系的化学领域,称为动力学。下面来看动力学如何说明脂肪族亲核取代反应。

6.13 脂肪族亲核取代反应的动力学. 二级和一级反应

下面以溴甲烷和氢氧化钠反应生成甲醇的反应作为一个具体的例子:



这个反应很可能要在乙醇的水溶液中进行,在这个溶剂中两个反应物都能溶解。

如果这个反应是由氢氧根离子和溴甲烷分子间的碰撞而引起的,那末可以预期,速率将取决于这两个反应物的浓度。如果 OH^- 的浓度 $[\text{OH}^-]$ 或 CH_3Br 的浓度 $[\text{CH}_3\text{Br}]$ 增加一倍,那末碰撞频率应增加一倍,反应速率也应增加一倍。如果任何一个浓度减少一

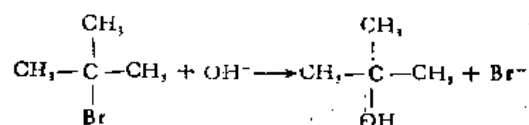
半,那末碰撞频率和速率也应减半。

事实确是如此。因此我们说,反应速率取决于 $[\text{OH}^-]$ 和 $[\text{CH}_3\text{Br}]$ 两者,故可用下面的方程式表示:

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

如果浓度以每升的摩尔数表示,那末 k 的数值乘以这两个浓度,就等于在每秒钟里,每一升中形成的甲醇的摩尔数。在某一温度和某一溶剂中, k 的数值是不变的,它是这个反应的特征: k 称为**速率常数**。例如,在 55°C , 溴甲烷和氢氧根离子在 80% 乙醇和 20% 水的混合物中反应时, k 的数值是 0.0214 升每秒每摩尔。

当然,刚才所看到的是不足为奇的;我们都知道,浓度的增加要引起速率的增加。但是,现在来看一下一个相应的叔丁基溴和氢氧根离子的反应:



象前面一样,如果 $[\text{RBr}]$ 加倍,速率也加倍;如果 $[\text{RBr}]$ 减半,速率也减半。但是如果 $[\text{OH}^-]$ 加倍或减半,速率不发生变化。反应的速度和 $[\text{OH}^-]$ 无关。

叔丁基溴的反应速率只取决于 $[\text{RBr}]$ 。这可由下面的式子来表示:

$$\text{速率} = k[\text{RBr}]$$

在 55°C , 叔丁基溴在 80% 乙醇中反应时,速率常数是每秒 0.010。这就是说不管 $[\text{OH}^-]$ 是多少,每摩尔叔丁基溴每秒有 0.010 摩尔起反应。

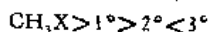
溴甲烷的反应被认为遵循**二级动力学**,因为它的速率取决于两种物质的浓度。叔丁基溴的反应被认为是遵循**一级动力学**;因为它的速度仅取决于一种物质的浓度。

6.14 脂肪族亲核取代反应: 机理的两重性

19 世纪 30 年代已用各种底物进行亲核取代反应的动力学研究,发现了下列事实。伯底物像卤代甲烷一样按二级动力学进行反应。仲底物则表现出双重性: 有时是二级,有时是一级;往往是两者的混合。

除动力学级别外,速率的研究揭示了关于亲核取代反应的另一些事实: 各种底物的相对活性。

在亲核试剂——像 OH^- ——给定的浓度下,发现活性有如下的变化:



即,沿着 CH_3 , 1° , 2° , 3° 的次序进行时,活性先是下降,然后通过一个极小值(通常在 2° 处),最后又升高(见图 6.2)。有意思的是,极小值正好发生在系列中动力学从二级变到一级这一点上。

1935 年, E.D. Hughes 和 Christopher Ingold 爵士(伦敦大学)取得了这两组事实——动力学级别和相对活性——并以它们为基础建立了一个脂肪族亲核取代反应的广泛的理论。这个理论的要点是: 脂肪族亲核取代反应能以两种不同机理进行。为了以后将会明白的原因,把它们命名为 $\text{S}_\text{N}2$ 和 $\text{S}_\text{N}1$ 。不同的底物以不同的动力学级别起反应

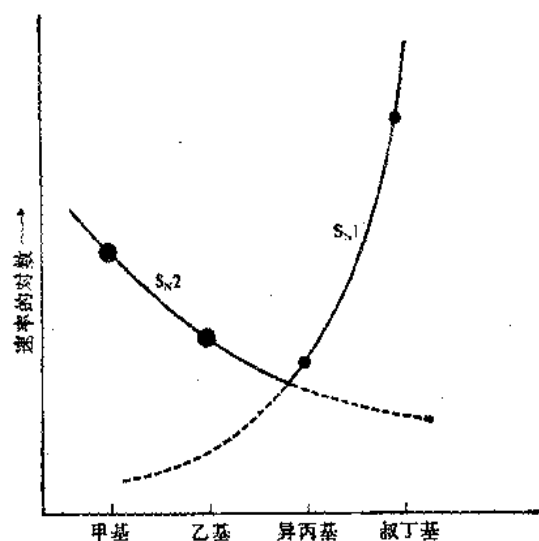
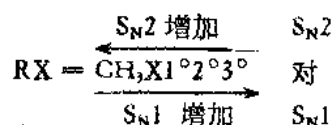


图 6.2 脂肪族亲核取代反应: 改变底物 RX 的结构对速率的典型影响。速率的极小值归因于两条相对的曲线的交叉, 即机理从 S_N2 变成 S_N1 。

是因为它们以不同的机理进行反应: 某些, 像卤代甲烷, 以 S_N2 起反应; 另一些, 象叔丁基卤, 以 S_N1 起反应。

仲底物的活性经过一个极小值, 因为在这一点上, 机理从 S_N2 变为 S_N1 。当沿着一个合乎逻辑的系列进行实验时, 若在某种性质——活性、酸性、抗菌活性等等——上出现极大或极小, 就暗示有相反的因素在起作用。Hughes 和 Ingold 提出, 这里的相反因素是对两个不同的机理的相反的活性次序。沿着此系列, 按 S_N2 机理的活性从 CH_3 ,

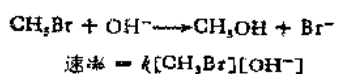


到 1° 降低, 到 2° 时降到如此之低, 以致 S_N1 反应开始作出有效的贡献; 现在, 经由 S_N1 的活性急剧增加至 3° (图 6.2)。

下几节中, 将看到这两种机理是什么, 它们所依赖的事实以及它们怎样说明这些事实。例如, 它们怎样解释动力学级别上的不同, 特别是解释叔丁基溴的反应速率与 $[OH^-]$ 无关这一令人困惑的事实。还将明白是什么因素造成这两种机理的相反的活性次序。最后, 我们将看到, 在 1935 年给出的这种机理模式怎样经受住了时间的考验。

6.15 S_N2 反应: 机理和动力学

溴甲烷和氢氧根离子之间生成甲醇的反应遵循二级动力学: 即速率取决于两个反应物的浓度:



要解释这个动力学, 最简单的办法是假定这个反应需要氢氧根离子和溴甲烷分子之

间发生碰撞。根据即将要讨论到的证据,可知氢氧根离子是在保持尽可能远离溴的情况下进行其进攻的;也就是说,它是从背后进攻的。

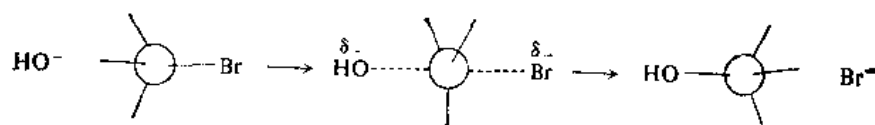


图 6.3 S_N2 反应: 构型完全转化, 亲核试剂从背面进攻

反应被认为是按图 6.3 所示的方式进行的。当氢氧根离子和溴甲烷分子在远离溴的那一面碰撞, 而当这种碰撞具有足够的能量时, 就形成了 C-OH 键, C-Br 键断裂, 并释放出溴离子。

过渡态的结构可以看成是碳部分地和—OH及—Br 键合; C—OH 键没有完全形成, C-Br 键也还没有完全断裂。氢氧根的负电荷逐渐减少, 因为它开始和碳共享它的电子。溴则形成部分负电荷, 因为它已从碳部分地带走一对电子。

—OH 和—Br 处于尽可能地彼此远离的位置; 三个氢和碳处于同一个平面, 键角都是 120° 。这时 C-H 键排列得象一个车轮的轮辐, 而 C-OH 和 C-Br 键都在车轴上。

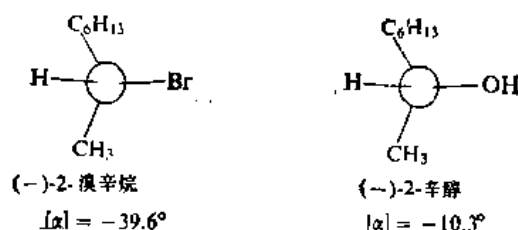
这就是所谓 S_N2 机理。 S_N2 分别代表 substitution (取代反应)、nucleophilic (亲核的)、和 bimolecular (双分子的, 2)。这里所以用双分子这个术语, 是因为决定速率的步骤包含着两种粒子的碰撞。

有什么证据证明卤代烷是以这种方式反应的呢? 首先, 正象刚才所看到的, 这个机理是与溴甲烷和氢氧根离子之间的反应动力学相符的。一般说, S_N2 反应遵循二级动力学。下面再来看看其他的证据。

6.16 S_N2 反应: 立体化学. 构型的转化

2-溴辛烷和 2-辛醇都是手征性的; 即它们的分子及其镜象是不重合的。因而, 这些化合物能以对映体的形式存在, 并能显示出旋光性。旋光性的 2-辛醇是由外消旋体的拆分(4.28 节)而获得的, 而旋光性的 2-溴辛烷则由旋光性的 2-辛醇制得。

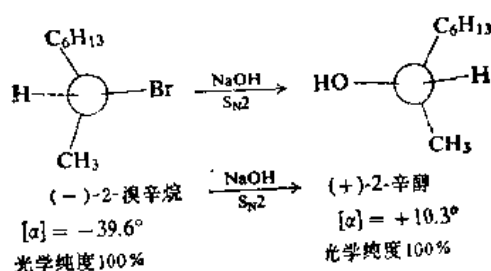
下面的构型已被确定(4.24 节):



可以看出, (-)-2-溴辛烷和 (-)-2-辛醇有相似的构型; 即—OH 在 (-)-2-辛醇中所占的位置和—Br 在 (-)-2-溴辛烷中所占的位置相同。我们知道, 构型相似的化合物其旋光方向不一定相同; 本例中, 是碰巧相同。(我们也知道, 构型类似的化合物不一定有相同

的 *R* 和 *S* 标记(4.24 节);在本例中,也碰巧两者都是 *R*。)

当(–)-2-溴辛烷和氢氧化钠按二级动力学的条件反应时,得到(+)-2-辛醇。



可以看出—OH基团并不在反应前—Br所占据的位置上;所得醇的构型和溴代烷相反。当产物的构型和反应物的构型相反时,这种反应称为是有**构型转化(或翻转)**的反应。

(在这个特定的例子中,构型的转化伴随有标记的变化,即从 *R* 变到 *S*,但并不总是这样的。我们不能只看标明反应物和产物的字母,就断定反应有没有构型的转化;而必须找出和比较这些字母所表示的绝对构型来判断)

现在,产生了一个问题:象这样的反应是否有完全的翻转呢?也就是说,每一个分子的构型是否都转化了呢?回答是:不错。 **$\text{S}_{\text{N}}2$ 反应进行时有完全的立体化学转化。**

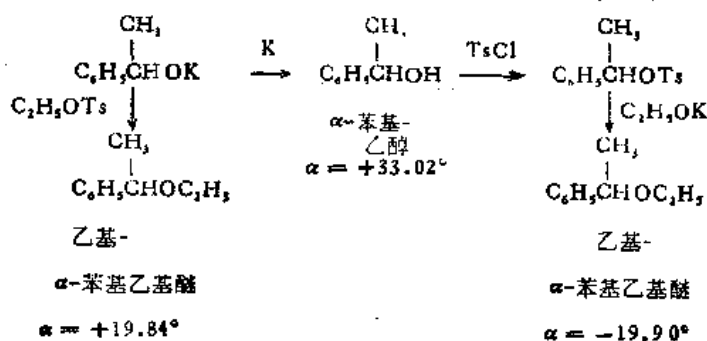
要回答这样一类问题,首先必须知道所用的反应物和所得到的产物的光学纯度:在这个例子中是2-溴辛烷和2-辛醇的光学纯度。要知道这些,就必须知道该溴代物和醇的最大旋光度;即必须知道其中每一个旋光纯样品的旋光度。

例如,已知旋光纯的2-溴辛烷的旋光度是 39.6° ,旋光纯的2-辛醇的旋光度是 10.3° 。如果从旋光纯的溴代物样品生成旋光纯的醇,那末就知道这个反应有完全的转化。或者——更实际一点——如果旋光度是 -32.9° (83% 光学纯)的卤代烷样品产生旋光度为 $+8.55^\circ$ (83% 光学纯)的醇,那就可以得出完全相同的结论。

在发展 $\text{S}_{\text{N}}1$ 和 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应的概念中, Hughes 和 Ingold 研究了旋光性2-溴辛烷的反应,所得到的结果使他们得出这样的结论:在实验误差限度之内, $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应进行时是完全转化的。

Hughes 和 Ingold 用来表示旋光纯2-溴辛烷的旋光度的数值曾引起怀疑,但是在 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应中发生完全转化这个基本概念是毫无问题的:它已由卤代烷以外的其他体系的研究和包括放射性及旋光性(下面的问题 6.5)方面的精细工作所确立。

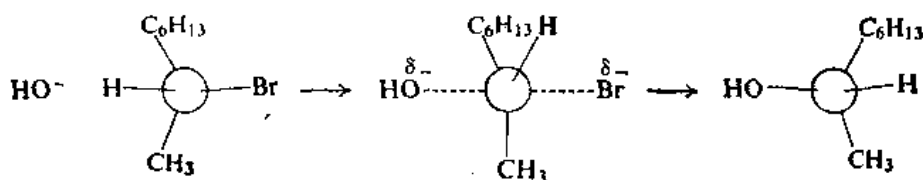
问题 6.4 1923 年 Henry Phillips (巴特西理工学院,伦敦)报道了下面的实验:



(a) 解释下列事实：由两条路线所获得的醚具有相反的，但数值相同的旋光度。（提示：见 4.24 节。）(b) 是否与开始时的醇的旋光度有关？(c) 这一发现的重要意义是什么？

问题 6.5 当旋光性的 2-碘辛烷置于含有 Na^{131}I (放射性碘化物) 的丙酮溶液中，观察到此卤代物失去旋光性，它的普通碘与放射性的碘进行交换。每一反应的速率取决于 $[\text{RI}]$ 和 $[\text{I}^-]$ ，但是外消旋化作用正巧比同位素交换快一倍。1935 年 E.D. Hughes (伦敦大学) 在报道用它来研究动力学和立体化学的同时，报道了这个实验，认为它确立了 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应的立体化学：即进行取代反应时每个分子都有构型的转化。试确切地指出这个结论为什么是正确的。（提示：一次取一个卤代烷分子，并考虑当它进行取代时发生了什么。）

为了解释构型的转化，提出了 $\text{S}_{\text{N}}2$ 型取代反应是背面进攻的建议。当 OH^- 要和碳相接时，三根键都被迫分开，直到它们达到平面的“轮辐”状的过渡态排列；然后，当溴被逐出时，它们继续翻转，直至达到和原来相反四面体排列。这个过程常常被比拟为大风中雨伞的翻里向外。



$\text{S}_{\text{N}}2$: 完全转化

2-溴辛烷反应的立体化学表明，反面进攻和 $\text{S}_{\text{N}}2$ 机理是符合的；其他旋光性化合物的研究，在反应遵循二级动力学时，有类似的结果。我们无法研究大多数卤代烷的立体化学，因为它们不是旋光性的；但是，似乎没有理由怀疑它们也是背面进攻的。

对发生在手征性中心的反应来讲，构型转化是一个普遍规则，比构型不变普遍得多。说也奇怪，正是这种非常普遍的转化却很难被人们所察觉。1896 年 Paul Walden (里加工工艺学院，拉脱维亚) 在碰到了一个不发生转化的例外时，才发现了转化现象。

问题 6.6 预测由 $[\alpha] + 24.9^\circ$ 的 2-溴辛烷经 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应所得 2-辛醇的比旋光度及其以 R/S 表示的绝对构型。

问题 6.7 (a) 如果顺-4-溴代环己醇和 OH^- 反应时发生转化，将生成什么产物？(b) 如果没有转化呢？(c) 是否总是需要用旋光性的化合物来研究取代反应的立体化学？

但是除进攻的空间取向外， $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应还有另一特征，这个特征甚至更为重要，因为它限定了反应的机理：反应是以一步的协同方式进行的，因此成键和断键是同时发生的。这个特征也被主体化学的事实所支持：不是有转化而是完全发生转化。每个底物分子都经历相同的主体化学命运——转化。这一特点完全和机理一致：当亲核试剂开始进攻时，离去基团仍与碳连接着，从而控制着进攻得以发生的方向。（在看到由 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应所提供的对比情况后，就会更好地懂得这点的意义了。）

实际上，我们已经碰到过一种对比的情况：旋光性的 1-氯-2-甲基丁烷的游离基氯代反应 (4.29 节)。首先，氢从中心碳上被摘除。然后，在随后的第二步中，氯接到这个碳上。但是，氢离开

后就没有什么东西留下来指引氯到碳的某一特定的面上;进攻就任意地发生在任一面上,从而得到外消旋体。

因而, S_N2 机理得到立体化学证据的支持。确实, 机理和立体化学之间的关系已经确立得如此牢固, 以致在没有其他的证据时, 完全的转化就可以用来表明 S_N2 反应。

这里我们再一次看到, 立体化学怎样给我们提供了用其他任何手段所不能获得的有关反应的知识。

6.17 立体有择和立体专一性的反应

让我们用刚才讨论过的反应加以考察, 这不是为了考察它与 S_N2 反应有关的表现而是把它作为说明某些立体化学概念的实例。

虽然存在着两个对映异构的 2-辛醇, 但只有其中之一在此可从 (*R*)-2-溴辛烷制得。也就是说, 并非可以任意地生成两个对映体, 而是有选择地只生成一个。因为这种选择性属立体化学的, 故称为立体选择性, 而这个反应则被说成是立体有择的。但还有除对映体以外的一类立体异构体, 在它们的生成中也能观察到选择性: 在许多可能的非对映异构的产物中有选择地生成一个, 或有时两个非对映异构体。因此可有如下的定义。立体有择反应是: 主要生成一对可能的对映体中的一个对映体, 或主要生成几个可能的非对映体中的一个非对映体(或一对对映体)的反应。

立体选择性可在不同程度上表现出来, 因此常把反应说成是“高度立体有择的”“中等立体有择的”等等。 S_N2 反应则是完全立体有择的。

现在, 假定不从 (*R*)-2-溴辛烷而是从它的对映体 (*S*)-2-溴辛烷出发。又是发生构型转化, 而所得到的不是 (*S*)-2-辛醇而是它的对映体 (*R*)-2-辛醇。究竟得到哪一个产物专一地取决于从哪个立体异构体开始。从立体化学上有差别的反应物生成立体化学上不同的产物的这种反应叫做立体专一的反应。

但是, “立体专一的”这个术语可用于更广泛的意义。可用它表示不同分子间的立体化学上的差别, 或甚至单一反应物分子中不同部分之间的立体化学上的差别。因此有下面的定义: 立体化学上有差别的分子(或一个分子中的立体化学上有差别的部分)反应上有所差别, 这类反应称立体专一的反应。

因此, S_N2 反应不仅是完全立体有择的, 也是完全立体专一的。

“立体化学上有差别的分子”是指立体异构体: 对映体或非对映体。“一个分子中的立体化学上有差别的部分”是指异位的(对映异构和非对映异构的)配位体和面(11.11 节)。在下面将可理解到, 所提到的关于对映体的种种反应也可用于对映异构的基团或面的反应, 所提到的关于非对映异构体的种种反应也同样适用于非对映异构的基团或面的反应。

“反应上有所差别”是指化学行为上的任何差别。在立体专一的反应中, 立体异构体可以:

(a) 以不同的速率反应——有时速率的差异可以达到一个立体异构体反应很快而另一个全然不反应的程度。

(b) 生成不同的立体异构体作为产物。

(c) 以不同途径进行反应, 生成很不相同的各类化合物作为产物。

当反应物是非对映体时,它们会遇到所有这些不同,不管它们与之反应的试剂是有旋光性的还是无旋光性的。确实,像已经见到的(4.17节)那样,反应速率上有差异是非对映体的规律;至少在这一方面,非对映体总是立体专一地进行反应,虽然通常只达到适中的程度。

我们已经知道(4.17节)此点为何必须如此。由于非对映体既不同也不互为镜像,所以它们有不同的能量。两个非对映体各与某一试剂作用时,两组反应物和两个过渡态都是非对映异构的,因此——除了纯粹巧合外——将具有不等的能量。 $E_{\text{活化}}$ 都将不同,因此反应速率也不同。

当反应物是对映体时,情况就大不相同了。在与非手征性试剂的反应中,它们表现出来的不同仅是(b),它们能生成不同的立体异构体作为产物,像在 S_N2 反应中那样,但在所有其它方面它们必定等同地反应——以等同的速率生成除立体化学外其它方面均等同的产物。

另一方面,在与旋光性试剂——或在任何类型的手征性介质中——反应时,对映体可以表现出以上列出的化学行为上的所有差别。实际上,对由生物体系的旋光性的酶所提供的手征性介质中所进行的无数反应来说,完全的立体专一性是一种规律;在4.11节中曾见过对映体之间的这种强烈差别的实例。

与无旋光性的试剂及旋光性试剂反应的化学行为上的这种悬殊差别我们已予解释过。它由这样的事实所引起,即——不管是将反应物或是过渡态进行比较——对映体有相等的能量而非对映体具有不同的能量(见4.11节)。

许多反应,像 S_N2 反应,既是立体有择的又是立体专一的。但并非总是如此。某些反应是立体有择的但并不是立体专一的:不管反应物的立体化学怎样,或者不管反应物甚至是否以立体异构体存在,主要产物是一种特定的立体异构体。某些反应是立体专一的但不是立体有择的:几种立体异构体能以很不相同的速率起反应,但却生成同一种立体异构体作为产物——或者得到除立体化学以外其它各方面都不同的各种产物。

立体选择性这种性质单单与产物及其立体化学有关。立体专一性这种性质则集中反映在反应物及其立体化学上;它也与产物有关,但在产物提供了反应物之间的化学行为上的差别的证据之时。生物反应的立体专一性已对发展高度立体有择的合成法给予了强有力的动力(8.7和13.8节)。例如,在合成药物或激素时,化学家要用(立体有择的)反应,它只产生正是所要的立体异构体,因为只有这种立体异构体才能在生物体系中显示(立体专一的)活性。

除这种实际应用外,立体选择性和立体专一性构成了立体化学的一个重要部分,正因如此,它们能帮助我们了解一个有机反应中——在试管中和在生物体中——所发生的事情。 S_N2 反应是立体专一的。为了叙述立体专一性的类型,我们说这种反应进行时构型发生了转化;这一事实是进攻发生在背后的证据。立体专一性的程度是十足的;这一事实是反映包括协同地成键和断键这个简单步骤的强有力证据。

迄今为止,我们已讨论了两种反应的立体化学: S_N2 反应和游离基氯代反应。我们发现一个是完全立体专一的,另一个完全是非立体专一的。每一情况中,完全存在立体专一性或不存在立体专一性都为一定的机理提供了强有力的证据。此外,对 S_N2 反应来说,立体专一性(转化)的性质给出了进攻取向的直接证据——这是尚未能用任何其它方法测定的。

在研究其它类型的反应时,也要研究它们的立体化学。我们将发现另一些立体专一性的例子——有时是类型和构型转化很不相同的立体专一性。还将看到非立体专一性的其它例子。当然,不管是怎样的立体化学,都必须用满意的机理来说明。

6.18 S_N2 反应:活性.位阻

现在让我们转向脂肪族亲核取代反应中的活性问题,并看看烷基结构的改变对它的影响。

按照二重性机理理论(6.14节),通常观察到的动力学活性级别,极小值在 2°,只是两个相反的活性级别的混合,一个是 S_N2 的级别,另一个是 S_N1 的级别。显然,这种假设的一个试验应是在一个系列中的所有成员——从甲基到 3°——都以,例如二级动力学反应至充分程度的条件下进行取代反应,并测定二级速率常数;然后重复这一过程,这次选择有利于一级反应的条件,并测定一级速率常数。让我们考察用这种方法得到的结果,先是 S_N2 反应的,然后在下一节中是 S_N1 反应的。

对一系列底物的 S_N2 速率的直接测定得到如下结果:

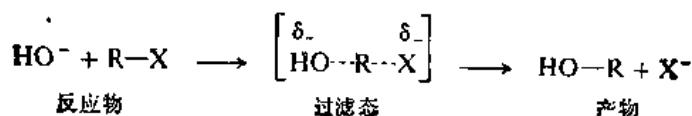
S _N 2 反应:		相对活性	
RBr + Cl ⁻ $\xrightarrow{\text{DMF}}$ RCl + Br ⁻			
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{Br} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{Br} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{Br} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{Br} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
甲基	乙基	异丙基	叔丁基
相对速率 37	1.0	0.02	0.0008
(S _N 2)			

因而,正如所假定的, S_N2 反应中底物的活性是:



怎样解释这种活性次序呢? 像回答这类问题时常用的办法那样,必须抓住所涉及的特定反应——这里是 S_N2 反应——把反应物的结构与过渡态的结构作比较。和游离基取代反应不同,此处过渡态的结构并不居于反应物与产物之间;这回不能简单地期望使产物稳定的因素也会稳定过渡态。

我们将会发现,在许多反应过程中,有电子分布方面的改变,也就是一个正在起反应的分子中发展出负或正的电荷;通常,活性取决于分子容纳此电荷的容易程度。而电荷的容纳又取决于取代基的极性效应,亦即取决于取代基推电子或吸电子的倾向有多大。因而,首先让我们再一次以卤代烷和氢氧根的反应为例考察 S_N2 反应中电子分布的变化。在已描述过(6.15节)的过渡态中,碳与氢氧根之间有一根部分生成的键,碳和卤素之间有一根部分断裂的键;氢氧根已把电子带给碳,卤离子已带走电子。除非成键或断键,两个过



为了了解结构是怎样影响速率的,让我们以溴甲烷的反应为例,比较一下过渡态和反应物的形状。在反应物和产物中,碳是四面体的,而在过渡态中碳和五个原子键合。象前面指出的那样,C-H键排列成象一个车轮的轮辐,而C-OH和C-Br则处在轮轴上(图6.4)。

当用甲基逐个取代氢时,没有什么影响呢?即从溴甲烷、溴乙烷、异丙基到叔丁基溴时,过渡态有怎样的差别呢?当氢原子被大的甲基取代后,增加了碳周围的拥挤;尤其是在过渡态中, $-OH$ 和 $-Br$ 接在这些甲基近旁时,拥挤就特别严重(图 6.4)。不成键的相互作用把这个拥挤的过渡态的能量提高得比宽敞的反应物高;因此, $E_{活化}$ 较高,反应较慢。

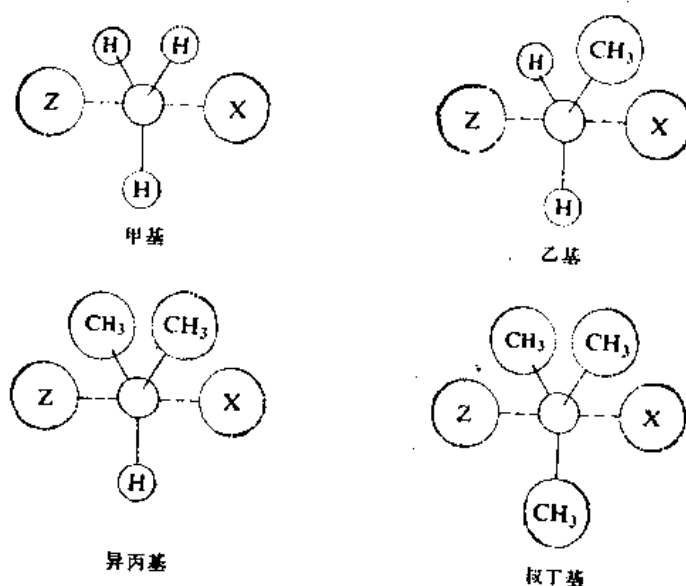
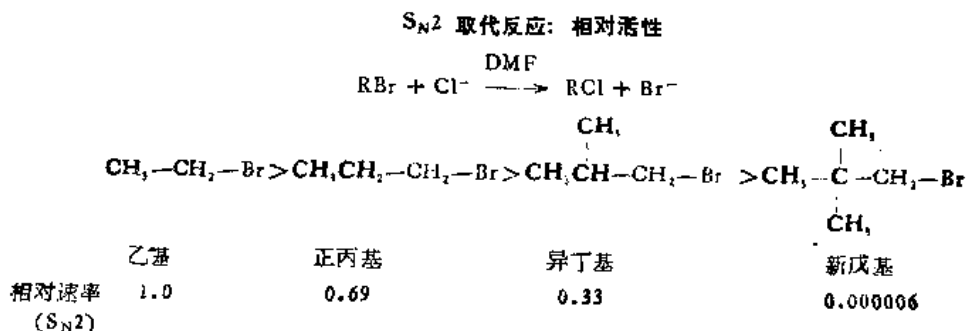


图 6.4 S_N2 反应中的空间因素。拥挤提高了过渡态的能量从而使反应减慢。

这是现今被普遍接受的一种解释。两个 S_N2 反应间的速率差别主要由空间因素造成,而不是极性因素;也就是说,速率差异和取代基大小有关,与它们对电子分布的影响无关,随着带卤素的碳上所连的取代基的增多,进行 S_N2 取代的活性下降,正如对甲基, 1° , 2° , 3° 这个系列所测得的那样。

这里起作用的空间因素已被另一系列的底物的相对速率所证实。这回，所有底物都是伯链，因此取代基数目全是一个，连在带有卤素的碳上。但是，现在取代基的大小依次增



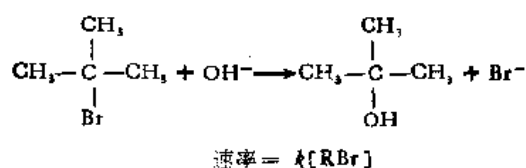
大: 溴乙烷中, 取代基是甲基; 正丙基溴中是乙基; 异乙基溴中是异丙基; 新戊基溴中是叔丁基, 而且随着(单个的)取代基的增大, 进攻所受到的空间位阻也增大, 因而速率就下降。

由此可见, S_N2 反应为三方面的证据所支持: 动力学, 立体化学以及结构对活性的影响。

本章的稍后部分将再讨论 S_N2 反应, 现在我们要转到使脂肪族亲核取代反应能够发生的另一种机理上去。

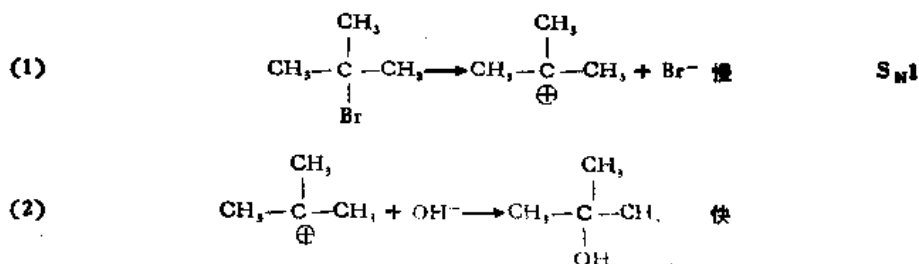
6.19 S_N1 反应: 机理和动力学. 决定速率的步骤

叔丁基溴和氢氧根离子生成叔丁醇的反应是遵循一级动力学的; 就是说, 速率仅取决于一种反应物, 即叔丁基溴的浓度。



怎样解释速率和 $[\text{OH}^-]$ 无关呢? 如果反应速率不取决于 $[\text{OH}^-]$, 这只能意味着我们正在测量其速率的那个反应与 OH^- 无关。

这些观察到的事实很符合下面的机理。



叔丁基溴缓慢地离解(第一步)成为溴离子和一个由叔丁基衍生的正离子: 正碳离子。然后这个正碳离子很快地(第二步)和氢氧根离子结合生成叔丁醇。

整个反应的速率由 C-Br 键缓慢断裂形成正碳离子所决定; 这个正碳离子一旦形成, 就迅速反应生成产物。步骤(1)的速率可以真正被测定; 此步不包含 OH^- , 此步的速率与 $[\text{OH}^-]$ 无关。分步反应中的决定总速率的一步, 称为**决定速率的步骤**。

很明显, 这里决定速率的一步是断裂一根键, 这是一个需要能量的过程。这种特定的断键是异裂的一个例子, 此中两个键电子都到同一碎片上: 这是一个所需能量比游离基氯代反应还要高得多的反应(1.14节)。(在 6.27 节中, 将要弄清所有这些能量从何而来。)

很明显, 正碳离子和氢氧根的结合是极快的一步, 因为它只涉及生成一根键, 是释放能量的过程。按 Lewis 的定义, 这种结合是一种酸碱反应。氢氧根是一种熟知的强碱; 将会看到, 正碳离子是强的 Lewis 酸。

这就是所谓 S_N1 机理: S_N1 分别代表 substitution (取代), nucleophilic (亲核的), unimolecular (单分子的) 的意思。这里用单分子这个术语, 是因为决定速率的步骤只涉及

一种分子(略去许多必需的溶剂分子)。

切勿设想化学定律会在第二步,快的一步中魔术般地不起作用了。它涉及与 OH^- 的反应,故速率与 $[\text{OH}^-]$ 有关。这里的特殊之处在于,即使使用低浓度的 OH^- 使第二步速率降低,它仍比第一步快得多,因此,它的速率的任何改变都不影响整个速率。

在下面的反应中,让我们来看一下所谓决定速率的步骤是什么意思



这里 R 是一个活性中间体(正碳离子,游离基),在整个反应中它的浓度维持于某一低的稳态。形成产物的正确动力学方程式是:

$$(3) \quad \text{速率} = \frac{k_1[\text{A}]}{1 + \frac{k_{-1}[\text{B}]}{k_2[\text{C}]}}$$

我们不去推导这个式子,让我们来看一下它的意义。

$k_1[\text{A}]$ 这一项在分子中, $k_2[\text{C}]$ 这一项在分母的分母中;这两项越大,速率越快。这是合理的,因为 $k_1[\text{A}]$ 是第(1)步的速率, $k_2[\text{C}]$ 对第(2)步的速率有贡献。 $k_{-1}[\text{B}]$ 这一项在分母中;它越大,速率就越慢。这也是能够理解的,因为它对第(1)步的逆反应的速率有贡献。

现在如果 $k_2[\text{C}]$ 比 $k_{-1}[\text{B}]$ 大得多,那末 $k_{-1}[\text{B}]/k_2[\text{C}]$ 这一项非常小——相对于 1 来说微不足道——可以略去不计。这时得到一个我们熟悉的一级动力学的速率方程式:

$$\text{速率} = k_1[\text{A}]$$

但是,如果 $k_2[\text{C}]$ 比 $k_{-1}[\text{B}]$ 大得多,就必然意味着第(2)步要比第(1)步的逆反应快得多。要使第(1)步成为决定速率的一步,这是真正的必要条件。但这是否意味着,和上面所说的相反了,第(1)步——同前的方向——不必比第(2)步慢呢? 第(1)步必定仍然是慢的一步,否则活性中间体的生成比消耗快,它的浓度会增大——这和活性中间体的本质相矛盾,也和动力学式(3)所要求的条件不同了。

卤代烷能以这个机理反应,还有什么证据呢? 象刚才所看到的,这种机理和诸如叔丁基溴和氢氧根离子之间的反应的一级动力学相符。一般说, $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应遵循一级动力学。整个反应的速率决定于卤代烷电离得多快,因此,只取决于卤代烷的浓度。

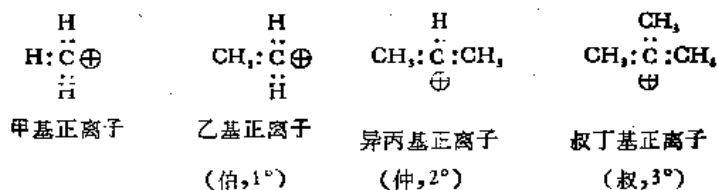
在下面几节中,我们将研究别的证据。但为了了解这种证据,我们必须知道关于这种机理的核心——而且确实也是许多有机化学的核心——即中间体正碳离子的情况。因而,我们将暂时沿着两条贯穿在有机化学中的纠缠在一起的线索进行探讨: 轮流集中于 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应和正碳离子的基本化学。

6.20 正碳离子

已在前面看到,为了说明观察到的事实,提出了一个烷烃卤代反应的机理。这个机理的中心是瞬间存在的游离基,即带有一个孤单电子的非常活泼的中性粒子。

为了解释许多观察结果——前一节中阐述过的一级动力学是其中之一——已经提出了另一种活泼粒子: 正碳离子,即含有一个只带六个电子碳原子的原子团。

正碳离子可以根据带正电荷的碳原子的位置,而分成伯、仲、叔三种。它们用正离子这个词来命名,例如

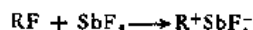


对于我们所称的正碳离子(carbocation), 可望还会碰到它的另外两个名字。carbonium 似乎是比较老的文献中所仅用的名字;它仍然被普遍地应用着,虽然有时带有某种特殊的意义。Olah (见下面)提出用 carbenium 离子表示上述之类的正离子,用 carbonium 离子表示像 CH_3^+ 之类的正离子(类似于铵离子 ammonium ion 等等);carbenium 和 carbonium 这两类离子统称 carbocation。

正碳离子像游离基一样,也是个非常活泼的粒子。二者都基于同样的理由,即碳倾向于完成八隅体。因此,它要取得一对电子以完成八隅体,正碳离子是一种 Lewis 碳,并且是一种极强的 Lewis 酸。和游离基不同之处是正碳离子带有一个正电荷。

早在 1902 年,一种非常稳定的正碳离子(问题 16.10) 已被某些有机化合物的类似盐的性质而确认下来。但是,由于简单的烷基正离子非常活泼(因而寿命很短),直接观察十分困难。尽管这样,在 20 年代和 30 年代,烷基正离子仍被看成是很多有机反应的中间体,并且它们的存在已被大家所接受,这主要归功于三位化学家的工作: 德国的 Hans Meerwein, “现代正碳离子化学之父”, 英国的 Christopher Ingold, 美国的 Frank Whittmore。证据就是在研究烯烃、醇、卤代烷和许多其他类型有机化合物的化学时所做的观察。这些观察表现出一个基本相似的反应格式,把这格式归结为中间生成正碳离子最为合理。本书将用相当大的篇幅阐明这个格式是什么。

1963 年, George Olah (现在在卡斯西保留大学) 报道了直接观察到简单的烷基正离子。烷基氟(后来,其他的卤代物也可观察到)溶解在非常强的 Lewis 酸 SbF_5 中时,发现起了离子化反应而生成正离子;这个正离子可供从容地进行研究。



在核磁共振谱(见第十七章)中,从烷基氟的共振谱到另一分子的共振谱有一个显著的变化,这个分子不含氟,但含有电子密度非常低的 sp^2 杂化的碳。图 6.5 表示出从叔丁基氟体系中观察到的结果: 这是一张很简单的共振谱图,但正由于简单,才非常有意义。虽然叔丁基正离子本来非常活泼,但是在这个环境中,它除了重新得到氟离子外,不能做其他什么事情了。在这里 SbF_5 是比正离子更强的 Lewis 酸。这是一个酸-碱反应; SbF_5 (一种所谓的超强酸)是一种比烷基正离子更强的酸,并且拉住了它已获得的碱氟离子。

Olah 用这个方法不仅为研究多种有机正离子的存在,而且也为研究结构的详情开辟了道路。

我们可以得到这一反应的极有意义的结果。如果把含 $\text{R}^+ \text{SbF}_6^-$ 的溶液用水稀释,得到醇 ROH 。实质上,我们在此得到了对 $\text{S}_\text{N}1$ 反应所提出的两步反应——产生正碳离子以及后者和一个亲核试剂的结合。但作为分立的两步



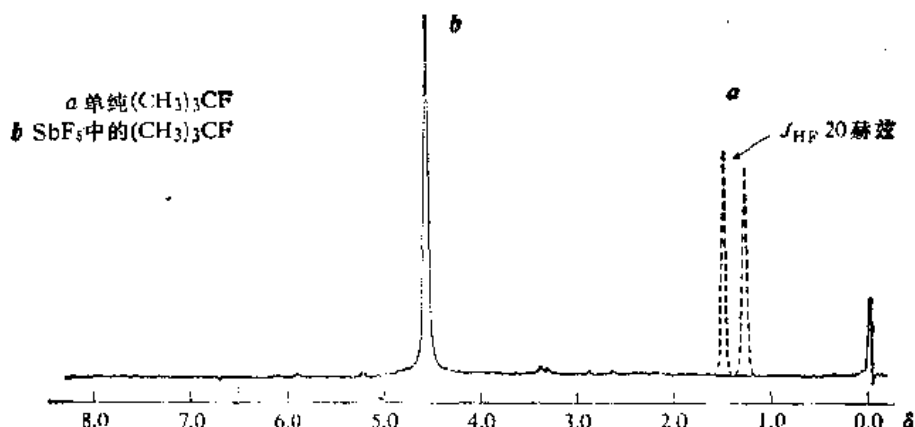
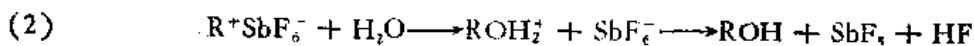
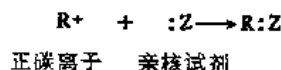


图 6.5 质子核磁共振谱: (a) 叔丁基氟, (b) 叔丁基正离子。在 (a) 中质子信号受邻近氟的偶合分成二个峰, 在 (b) 中是单峰, 远远移向低磁场, 这是由于正碳上低电子密度的强去屏蔽效应所致。



被观察到, 只要肯等待, 把它们分开多久都可以。

由于碳上电子只呈六隅体, 正碳离子是个不稳定、很活泼的粒子。我们将会看到, 它能进行种种反应; 发生哪种反应取决于实验条件。但所有的正碳离子的反应都有一个共同的目标: 为带正电荷的碳提供一对电子以完成其八隅体。在 S_N1 反应的第二步中, 我们看到了也许是最直接地达到这一目标的办法: 与一个亲核试剂, 即碱性的、富有电子的分子结合。



6.21 正碳离子的结构

在正碳离子中, 缺电子的碳和其他三个原子结合成键, 这种成键用了 sp^2 轨道。我们已经知道 (1.10 节), sp^2 轨道和碳核在一个平面中, 它们分别指向等边三角形的三个角。因此, 正碳离子的这个部分是平面的。缺电子的碳和与它相接的三个原子同处于这个平面中 (图 6.6a)。

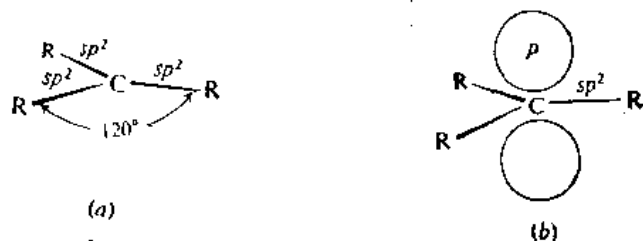


图 6.6 正碳离子。(a) 只表示 σ 键。(b) σ 键平面上下的 p 空轨道。

但是对这个分子的描述还不很完全。碳原子还有一个 p 轨道, 这个轨道的两瓣电子云位于 σ 键平面的上面和下面 (图 6.6b)。在正碳离子中, p 轨道空着。这个 p 轨道虽然形式上空着, 但与正碳离子的化学密切相关: 包括正碳离子的稳定性和生成正碳离子的

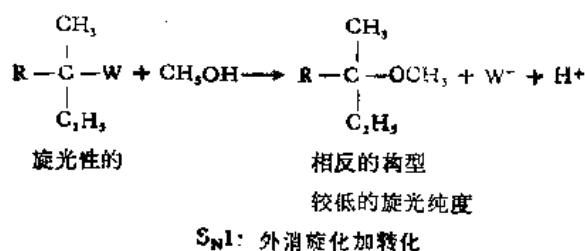
各种过渡态的稳定性。这种稳定性得自 P 轨道与某些邻近轨道的交叠——正碳离子的平面性使这种重叠在几何上成为可能。

毋庸置疑,正碳离子实际上是平面的。因为正碳离子的量子力学图形和三氟化硼的完全一样(1.10 节),而三氟化硼分子的平面性已确证无误。由 Olah 研究的稳定化正碳离子的核磁和红外光谱的结果,与 sp^2 杂化作用和平面性相一致:特别是叔丁基正离子的红外光谱和 Raman 光谱与已知为平面的三甲基硼非常相似。

6.22 S_N1 反应:立体化学

在 6.23 节中我们将继续讨论正碳离子的基础化学,但目前我们要恢复讨论原来的那股线,即亲核取代反应,并考察与正碳离子形状直接有关的一个方面: S_N1 反应的立体化学。和研究 S_N2 反应(6.16 节)的立体化学一样,这里也是用旋光性的底物来进行取代反应;分离出产物,并比较它和原料的构型和旋光纯度。和以往一样,反应物和产物的相对构型事先应予指定,旋光纯样品的旋光度也应已知,以便计算旋光纯度。

已经研究过几种叔底物和溶剂甲醇 CH_3OH 之间的反应:一类很可能以 S_N1 进行的反应。每一反应中都得到和原料构型相反的产物和相当低的旋光纯度。例如,旋光纯的底物给出旋光纯度仅达 50% 左右的产物——有时,纯度较此低得多。



旋光纯的原料只含一种对映体,而产物显然必定含两种,可见产物是转化过的化合物与外消旋体的混合物,因此我们说这个反应是以转化加上部分外消旋化而进行的。

让我们来直接得出这些关系。假想有这样一种情况:旋光纯的底物给出相反构型的产物,旋光纯度是 50%。每 100 个产物分子中 75 个是构型转化而生成的,25 个是保持构型而生成的。保持构型的 25 个抵消构型转化过的 25 个的旋光度,留下构型转化过的 50 个分子,造成测得的旋光度:极大值的 50%。

可说反应是以 75% 转化与 25% 保持而进行的;也可同样精确地说反应是以 50% 转化和 50% 外消旋化而进行的。但常用的是后一方式:将会看到,外消旋化的百分比是立体化学混乱度的一种量度,净的转化(或像在某些类型反应中所发生的净的构型保持)则是立体专一性的一种量度。

问题 6.8 旋光纯 (R)- α -苯基氯乙烷的 $[\alpha]$ 为 -109° ; 旋光纯 (R)- α -苯基乙醇的 $[\alpha]$ 为 -42.3° 。 $[\alpha]$ 为 -34° 的氯代物用稀 $NaOH$ 水溶液处理时,所得醇的 $[\alpha] = +1.7^\circ$ 。算出(a)反应物和产物的旋光纯度;(b) 构型保持和转化的百分率;(c) 外消旋化和构型保持或转化的百分率。

怎样解释从 S_N1 反应观察到的立体化学事实呢? 首先让我们看看为何发生外消旋化,然后看看为何只是部分外消旋化并伴有一些净的转化。

在 S_N2 反应中,曾看到(6.16 节)亲核试剂进攻底物分子本身,所观察到的完整的立体专一性是以下事实的直接结果:离去基团在进攻时仍然连在碳上,并指使每一个分子上的进攻都按同样方式进行——攻到背面。现在,在 S_N1 反应中,亲核试剂不是进攻底物而是中间体正碳离子;离去基团已是脱离的,故应想到,它不再能影响进攻的取向。

让我们看看这一条推理路线把我们引导到哪里去。

在第一步中,旋光性的底物——例如卤代烷——电离成为卤离子和正碳离子。然后亲核试剂和这个正碳离子相接。但它可接在这个平的离子的任何一面,根据连接到不同的面上,可以生成两个对映异构产物中的一个或另一个(见图 6.7)。这两个对映体构成了外消旋体。因此,这些反应所发生的外消旋化是与 S_N1 机理以及生成正碳离子中间体相一致的。

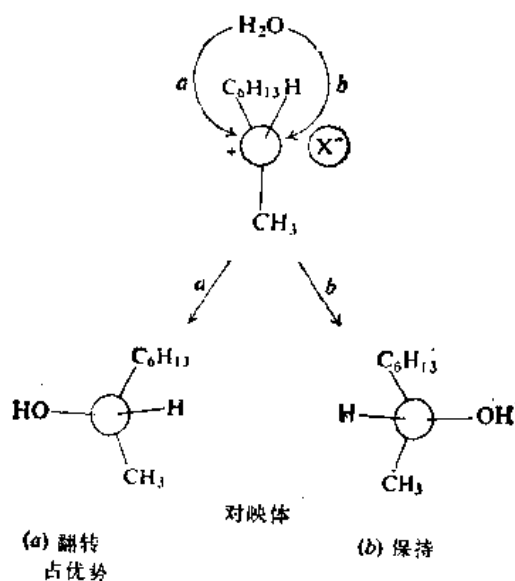


图 6.7 S_N1 反应: 外消旋化加转化。亲核试剂进攻正碳离子的 (a) 背面和 (b) 前面。背面进攻占优势。

(迄今,这里的讨论类似于游离基氯代反应中的立体化学的讨论(4.29 节),我们记得,对游离基的两面的任意进攻造成了完全外消旋化。)

如果这种进攻纯粹是随机的,那末这两个对映体应是等量的;也就是说只能得到外消旋体。虽然有时外消旋化很高——90% 或更高——但却难得完全,转化的产物一般超过其对映体。反应是以外消旋化加上一些净的转化而进行的。

怎样把这种有限的立体专一性放进 S_N1 机理的结构内呢? 怎样来解释正碳离子上的进攻不是纯粹随机的? 转化的过量显然与离去基团有一定关系: 它必定仍然多少控制着立体化学。根本没有离去基团时,平的正碳离子将失去所有手征性,不能产生任何有旋光性的产物。(记住: 从非手征性的反应物合成手征性化合物时,总是生成外消旋体。)

怎会与离去基团有关呢? 为找到答案,让我们考虑异裂过程。随着反应的进行,碳和卤素间的距离逐渐增加,直到共价键最终断裂。生成两个电荷相反的离子——但不立即成为完全自由的离子。起初,它们必定紧靠在一起,慢到足够使静电吸力很大以致暂时能以离子对存在。刚生成时,离子是相互接触的。然后,当它们扩散时,溶剂就一层层地插入,最后相互独立,成为所谓的“自由”离子。



紧密 被溶剂分隔 自由离子
离子对 的离子对

不难想象,亲核进攻可在异裂后的任何时间发生,故可进攻各种质粒,从开始生成的离子对到自由的正碳离子均可。对自由的正碳离子的进攻是随机的,产生外消旋体。但是对离子对的进攻则不是随机的:负离子或多或少靠在正碳离子的前侧,遮住该侧免受进攻;结果就优先进攻背面。因而,在离子对完全分开前就能有这种进攻了,就能有构型转化与外消旋化的竞争了。

因此,在 S_N1 机理中可以放进这样的事实:外消旋化是不完全的。但重要的是——与 S_N2 的立体化学截然相反——外消旋化肯定是发生的。 S_N2 有完全的转化,与此不同, S_N1 反应有外消旋化。

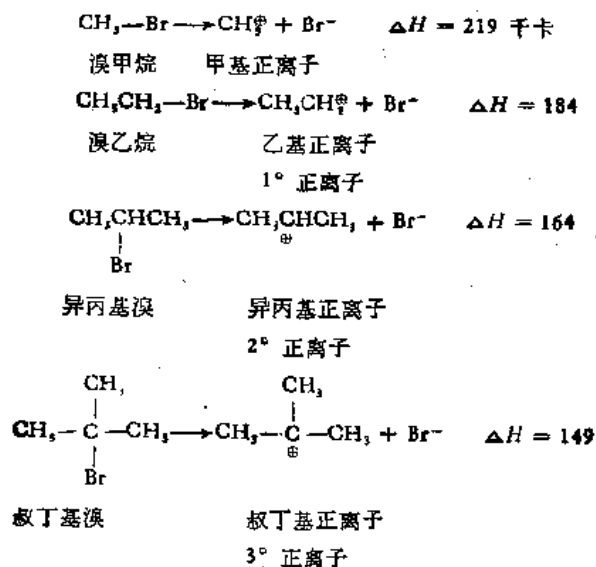
存在的两种立体化学支持了认为有两种不同机理的想法。特定形式的立体化学强力地支持了提出的特定机理。 S_N2 反应中的完全立体专一性支持了在单一步骤中协同地断键和成键的思想; S_N1 反应中的缺乏完全立体专一性表明了断键和成键发生在分开的不同的两步中。

将要讨论的 S_N1 反应的下一个方面是有关活性的问题。为理解它,我们必须先回到正碳离子的化学,并考察其对我们来说将是最重要的性质:它们的相对稳定性。

6.23 正碳离子的相对稳定性

在比较游离基的稳定性时(3.24节),我们曾使用均裂的键离解能,因为产生游离基的反应中用到这些能量。

现在我们则比较正碳离子的稳定性。这样做时,应完全遵循比较游离基时所遵循的同样推理路线。但这次,须从表 1.3 中异裂的键离解能着手,因为在产生正碳离子的反应中用到这些能量。在该表中,查得连接溴和一些基团的键的能量。下列反应有如下的 ΔH 值:



根据定义, 此键的离解能是使 1 摩尔溴代物转变成正碳离子和溴离子所需的能量。



可以看出, 生成各类正碳离子所需的能量按 $CH_3^+ > 1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$ 的次序递降。

如果生成一个正碳离子比生成另一个需要较少能量, 这只能意味着, 相对于原料溴代烷而言, 这个正碳离子的能量比另一个的低, 亦即比较稳定(见图 6.8)。

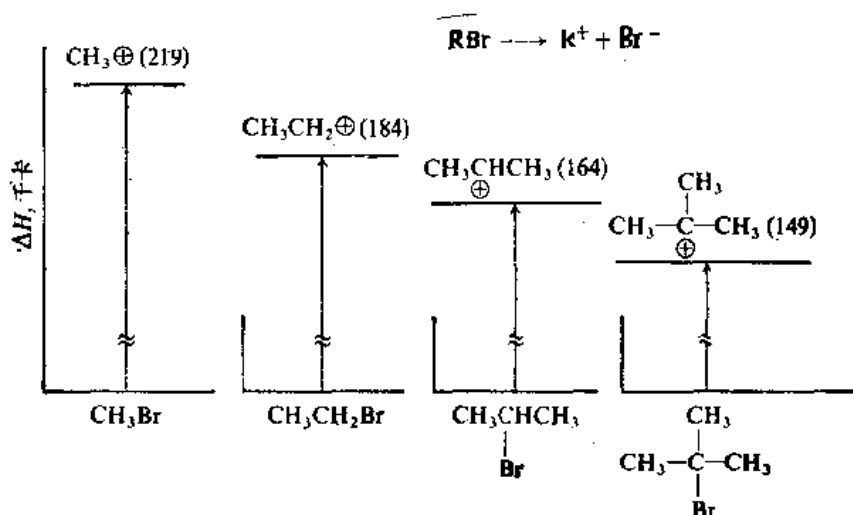


图 6.8 正碳离子相对于溴代烷的稳定性(为了便于比较, 将图相互排齐)。

我们不想比较, 例如异丙基正离子和叔丁基正离子的, 绝对的能含量; 只是说异丙基溴和异丙基正离子之间的能量差别比叔丁基溴与叔丁基正离子之间的能量差别大。在比较正碳离子的稳定性时必须明白, 每个正离子的标准是生成它们的产物。将可看到, 这类稳定性恰是我们感兴趣的。

以上是用溴代烷作比较, 同样, 也已用氟代烷、氯代烷、碘代烷或相应的醇作过比较。对所有这些化合物来说, 表 1.3 中的键离解能都显示同样的正碳离子稳定性次序。甚至以千卡/摩尔计的能量差异的大小也非常接近, 不管母体化合物属哪一类。例如, 相对于不同底物的甲基正离子和叔丁基正离子间的能量差是: 氟代物, 67 千卡; 氯代物, 70 千卡; 溴代物, 70 千卡; 碘代物, 72 千卡; 醇, 66 千卡。

因而, 相对于生成每种正碳离子的底物而言, 正碳离子的稳定性次序是:

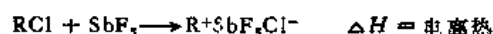
正碳离子的稳定性 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > CH_3^+$

将会看到, 不仅由异裂产生的正碳离子有这种稳定性次序, 而且由完全不同的过程产生的正碳离子也有这种次序。

正碳离子之间的稳定性差别比游离基之间的大得多。例如, 叔丁基游离基只比甲基游离基多稳定 12 千卡; 随底物而异, 叔丁基正离子比甲基正离子多稳定 66—72 千卡。将会看到, 这些稳定性上的大得多的差别造成了对活性的大得多的影响。

本节迄今所作的讨论都基于键的离解能, 后者是在气相中测得的。但几乎所有正碳离子的化学都发生在溶液中, 而我们知道溶剂对离子型溶质有强力的稳定作用。已经求得的稳定性次序是否适用于溶液中的正碳离子呢? 答案最直接地得自 Olaf 的超强酸法在各种溶剂中对生成正碳离子的 ΔH 的测量。相对于母体底物, 像离解能一样, 测得

的值显示出同样的正碳离子稳定性次序。



甚至与千卡/摩尔计的稳定性的差异也非常一致。

因此,现在得到了溶液中和气相中的正碳离子的稳定性次序,它适用于从多种底物所产生的正碳离子。并且,将会看到,它也适用于多种化学反应。随着学习的继续,还将在这个系列中加进其它类型的正碳离子,并考察能产生正碳离子的其它类型的反应。

现在看一下怎样解释这种稳定性次序。

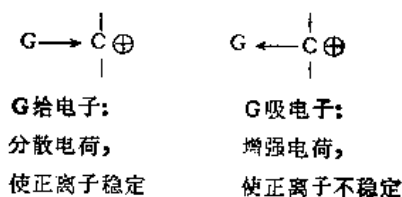
6.24 正碳离子的稳定性.电荷的容纳性.极性效应

根据定义,正碳离子的特征就是缺电子的碳及其所带的正电荷。正碳离子的相对稳定性主要取决于这个电荷容纳得有多好。

按照静电学的定律,带电体系的稳定性随着电荷的分散而增大。因此,任何有助于分散缺电子碳上正电荷而使它分布到离子的其它部分的因素,都能稳定正碳离子。

假定用取代基G代替氢原子而与缺电子的碳相接。G与氢比较起来可以是推电子的或吸电子的。这种对反应中心上的电子的有影响的效应称为极性效应。

正碳离子的稳定性



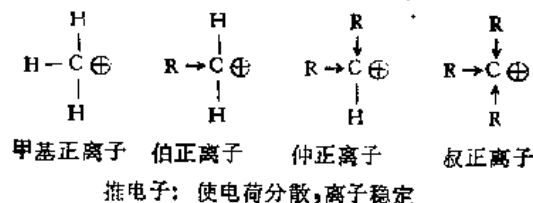
推电子的取代基要减低缺电子碳上的正电荷;这样取代基自己就变得有些正电性。这种电荷的分散使正碳离子稳定。

吸电子的取代基倾向于增强缺电子碳上的正电荷,因此使正碳离子不稳定。

刚才我们已见过,正碳离子的稳定性次序如下:

正碳离子的稳定性 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{CH}_3^+$

根据定义,伯、仲和叔正碳离子间的不同在于接在缺电子碳上的烷基数目的不同。所以事实上烷基数目越多,正碳离子越稳定。



如将电荷分散的通则在这里应用,则烷基在这里必定在推电子。

烷基是否是意料中的推电子的呢? Ingold (6.14节) 已提出过,烷基本身缺乏强的极化倾向,但可很好地满足分子中其它基团的需要。正在日益增加的证据是: 烷基往往使正碳离子和负碳离子稳定,这表明它们可根据需要推电子或吸电子。在正碳离子中,缺电子的碳迫切需要电子——它像一个电负性很大的异种元素——它诱导烷基推电子以满足

这种需要。

那末一个取代基是如何发挥它的电子效应的呢？尽管在这个问题上已经做了——而且仍在继续做——大量的研究工作，除了肯定至少有两种因素在起作用外，还没有得到一致同意的结论。可以认为，电子的吸引和排斥是由两种因素引起的：诱导效应和共振效应。

诱导效应取决于一个取代基“固有的”吸电子倾向——按定义，即其电负性——这种效应通过分子链或是通过空间而起作用。随着取代基的距离不断增大，这一效应逐步减弱。在有机分子中，大多数可以代替氢的元素，它们的电负性都比氢大，因此大多数取代基产生吸电子的诱导效应，例如—F，—Cl，—Br，—I，—OH，—NH₂，—NO₂。

在**共振效应**中，涉及到电子的离域作用，典型的例子是所谓的 π 电子。共振效应取决于轨道的交叠，因此只有当取代基和电荷中心处于某种特殊的地位时，共振效应才起作用。以后将要讲到(9.14节)，在本质上共振效应是一种稳定效应。这相当于从负电荷中心吸电子，和把电子释放给正电荷中心。

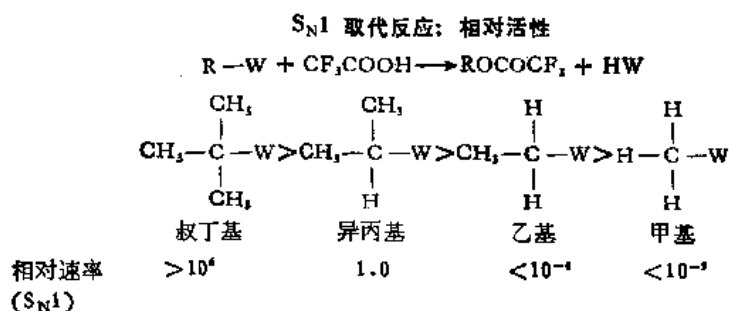
烷基推电子的本质尚不清楚。可能是一种诱导效应；也可能是一种共振效应(超共轭，9.16节)，即通过 σ 键和缺电子碳的空 p 轨道交叠而提供电子。也很可能是两者的组合。当本书提到烷基的诱导效应时，应想到它可能包括超共轭的贡献。

不管是怎样引起的，烷基的电子效应都不是很强。但它使各类正碳离子之间的稳定性有极大差别。故在处理各种正碳离子的化学时，应牢记这些差别。

6.25 S_N1 反应：活性。生成正碳离子的容易性

让我们再次回到亲核取代反应，回到烷基的结构怎样影响活性这个问题上来。我们已经知道(6.18节) S_N2 的活性按 Hughes 和 Ingold (6.14节)的假设是沿着 CH₃W, 1°, 2°, 3° 这个系列递降的。现在，与他们的二重性理论的另一半有关的事实是什么：经由 S_N1 的活性是否沿这一同样的系列以相反的方向改变？

在极为有利于 S_N1 的条件下，以下结果已被取得。



这就证实了假定的活性次序。也像假定的那样——见图 6.2 中 S_N1 曲线的急剧上升——活性差别比 S_N2 反应中所见到的大得多。S_N1 反应中，叔底物的活性是仲底物的几百万倍，仲底物的活性又至少是伯底物的一万倍——或许超过一百万倍。

甚至人们相信这些差别还是估计得低了。伯和甲基底物的活性比指出的极大值小得多；可能所测量出的它们的小的速率中大部分不是 S_N1 的，而是以溶剂作为亲核试剂(6.31节)的 S_N2 的。因此在 S_N1 反应中，底物的活性遵循如下次序：

S_N1 中的活性 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > CH_3$

S_N1 中决定速率的一步是生成正碳离子；也就是说，一个底物进行 S_N1 反应比另一个快是因为它生成正碳离子较快。因此，上述活性次序直接导出了代表生成正碳离子的相对速率的次序。

生成正碳离子的速率 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > CH_3$

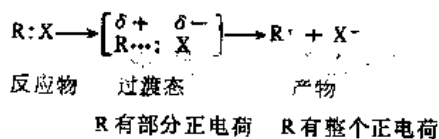
在按照生成速率的次序排列正碳离子时，同时也在按照它们的稳定性的次序进行排列。越稳定的正碳离子越容易形成。

这或许是出现在本书——或实际上存在于有机化学中——的关于结构和活性的最有用的通则。除卤代烷外的许多化合物，以及在与亲核取代反应完全不同的反应中都能产生正碳离子。但在所有这些能生成正碳离子的反应中，正碳离子的稳定性对决定反应活性和取向起主导作用。

怎样解释正碳离子的生成速率取决于它的稳定性这一事实呢？像回答此类问题时常做的那样，必须针对一个特定的反应——这里是 S_N1 反应——并比较反应物结构与过渡态的结构。

在卤代烷的 S_N1 反应中，底物通过异裂即断裂碳-卤键而生成正碳离子。在反应物中，碳和卤素共享一对电子；除有适中的极性外，这两个原子是中性的。在产物中，卤素带走了这一对电子，碳以六隅体留下；卤离子有一个完全的负电荷，正碳离子有一个集中在碳上的完全的正电荷。

在过渡态中 C—X 键应部分地被断裂，卤素从碳上拉走电子对的一部分。卤素已得到了卤离子所带的部分负电荷，碳得到了最后的正碳离子所带的正电荷的一部分。



推电子基团倾向于把碳上所形成的部分正电荷 ($\delta+$) 分散开来，这样就稳定了过渡态。过渡态的稳定作用降低了 $E_{\text{活化}}$ ，并使反应进行得较快(见图 6.9)。

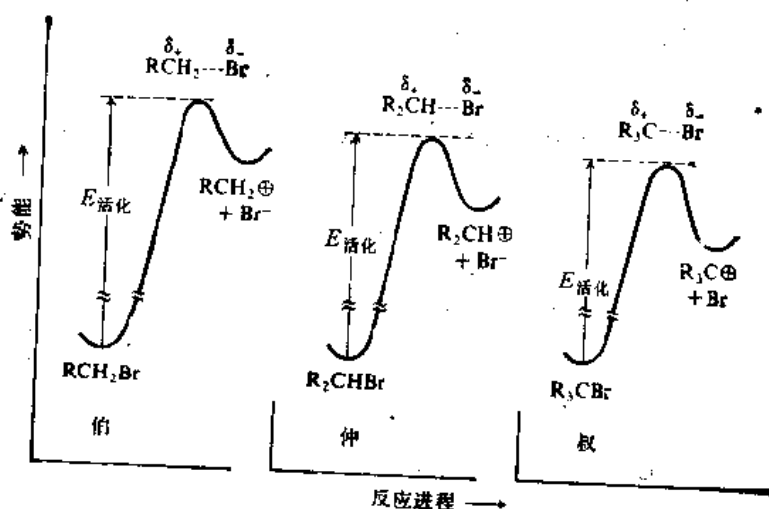


图 6.9 分子结构和反应速率：过渡态的稳定性和正碳离子的稳定性相一致：越稳定的正碳离子形成得越快。(为了便于比较，将图相互排齐。)

这样, C—X 键到达断裂的程度时, 烷基变得具有正碳离子的特征。使正碳离子稳定的同一因素, 即推电子, 也使过渡态中早期的正碳离子稳定。

1979 年, Edward Arnett (匹兹堡大学) 和 Paul Schleyer (埃朗根-纽伦堡大学) 报道了“有机化学的正碳离子理论”的基本合理性的单越确证”。他们比较了一批结构各异的底物的 S_N1 反应的 $E_{\text{活化}}$ 和在超强酸溶液中的电离热, 发现了正碳离子的生成速率对正碳离子稳定性的定量的直接依赖关系。他们发现, 愈稳定的正碳离子生成得愈快。

当遇到别的生成正碳离子的反应时, 都必须考察其中每个反应的过渡态的结构。人们将会发现, 这些反应中的大多数, 如果不是全部的话, 在主要是和产物相像这一方面, 过渡态和反应物有不同。过渡态的正碳离子特征是对 $E_{\text{活化}}$ 最有影响的因素; 因此, 正碳离子愈稳定, 生成它们的过渡态也愈稳定, 正碳离子也就生成得愈快。

但是, 刚才学过的内容将有更普遍的用处。我们将反复返回到极性效应和电荷的分散之间的关系, 电荷分散和稳定性之间的关系。将会发现, 这些关系不仅有助于我们理解多种正碳离子的反应, 也有助于理解所有发展出或消灭掉正或负电荷的反应。这些包括: 貌似不同于 S_N1 取代反应的醇脱水反应、烯烃加成反应和芳香族取代反应——亲电的和亲核的——以及酸性和碱性的基本性质。

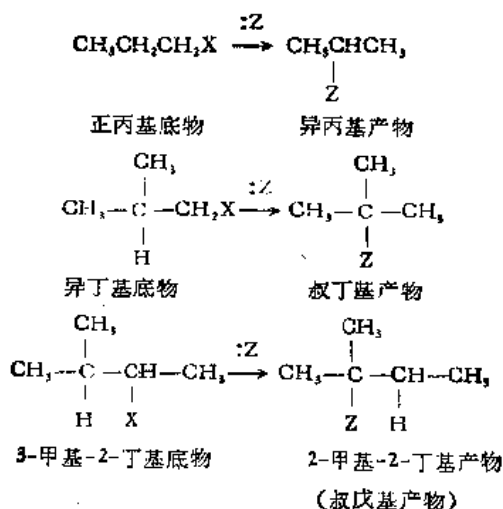
因此, S_N1 活性的差别取决于各种类型正碳离子的稳定性差别。下一节中, 将看到上述这些稳定性差别怎样导致代表正碳离子的相当令人惊奇的行为。

问题 6.9 不管实验条件如何, 新戊基卤的亲核取代反应是很慢的。你如何解释这一事实?

6.26 正碳离子的重排

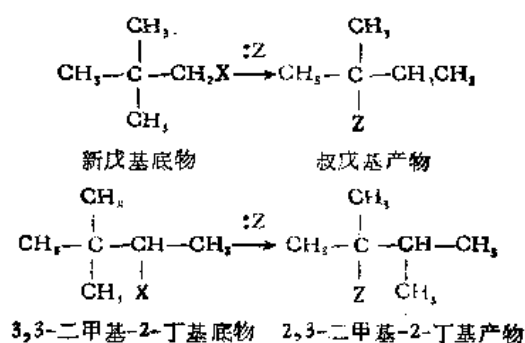
以前我们曾讲到过一种导致正碳离子理论发展的化学行为模式。这一模式的最显著的特征是发生重排。

例如在亲核取代反应中, 有时可观察到进入的基团 Z 连接到和原来带离去基团 X 的碳原子不同的碳上。例如:



每例中,为使 Z 能连在新的位置上,底物中的氢原子一定要重排。例如正丙基转变成异丙基时, C-2 需除去一个氢, C-1 需接上一个氢。

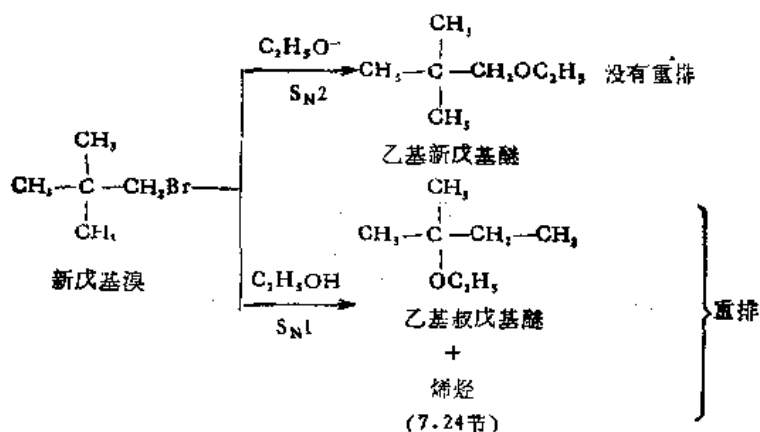
有时,甚至有碳架重排:



在很不相同的其它反应中——消除,加成——也常可观察到重排,具有与上相同的模式。化学行为上的这种相似性说明了机理上的相似性。不管各种机理可能有多大不同,却都有一个共同特征:在某阶段生成同一中间体,实际进行重排的正是它,这个中间体就是 1922 年 Hans Meerwein (6.20 节)首次明确提出的正碳离子。

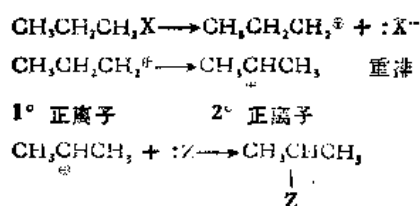
以前提出的亲核取代反应的两种机理中,只假定 S_N1 有中间体正碳离子,因此,只有 S_N1 可望伴随有特征性的重排反应。相反,在假设的 S_N2 的单一步骤中,没有这种重排机会。

这种预料已为实验证实,可用下例加以说明。新戊基底物特别倾向于重排成叔戊基产物,新戊基溴在乙醇钠的乙醇溶液中进行缓慢的 S_N2 反应,产生未重排的乙基新戊基醚。在单独的乙醇溶液中,它(缓慢地)进行一级反应,产生乙基叔戊基醚(和其它重排产物)。

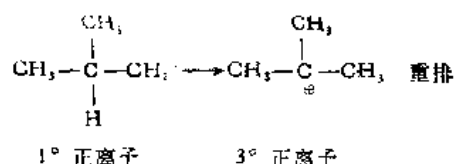


发生或不发生重排是一种显著差别,它为亲核取代反应有两种机理提供了又一种证据。此外,通过将 S_N1 机理的特定形式——中间经过正碳离子——与能观察到重排的其他反应的机理进行联系,重排强有力地支持了 S_N1 的机理。重排和中间体正碳离子之间的相互关系是如此密切,以致在缺乏关于一例特定的亲核取代反应的其他信息下,重排通常就可作为反应属于 S_N1 机理的证据。

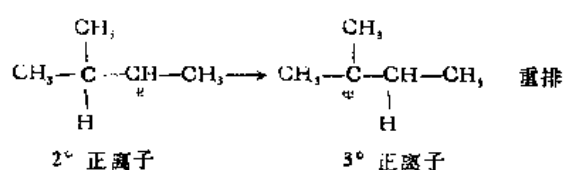
因此,以此为根据,我们可以用下法解释所得到的产物。例如,正丙基底物先产生正丙基正离子;后者重排成异丙基正离子,与亲核试剂结合便得异丙基产物。



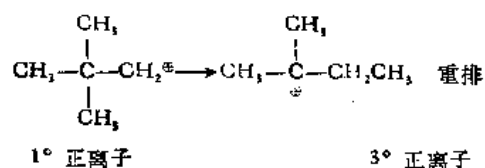
同样,异丁基正离子可重排成叔丁基正离子,



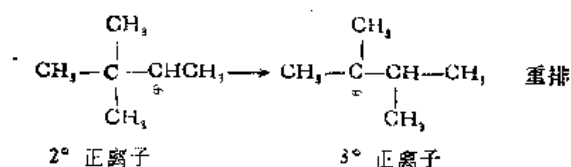
3-甲基-2-丁基正离子可重排成 2-甲基-2-丁基正离子,



新戊基正离子可重排成叔戊基正离子,

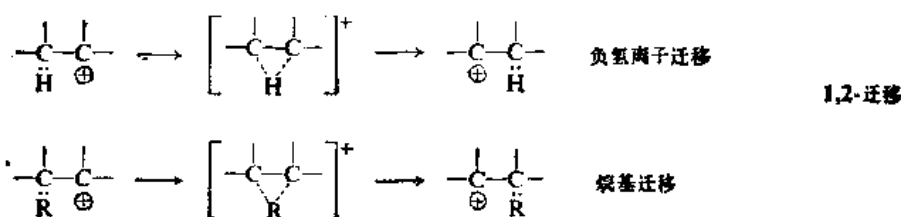


3,3-二甲基-2-丁基正离子可重排成 2,3-二甲基-2-丁基正离子,



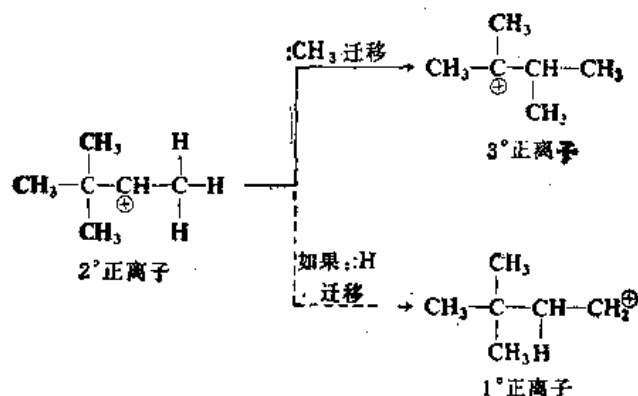
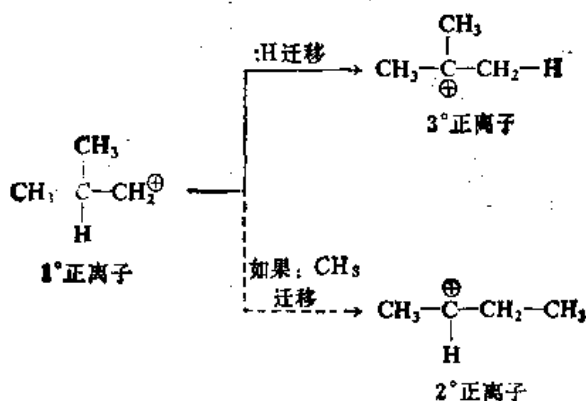
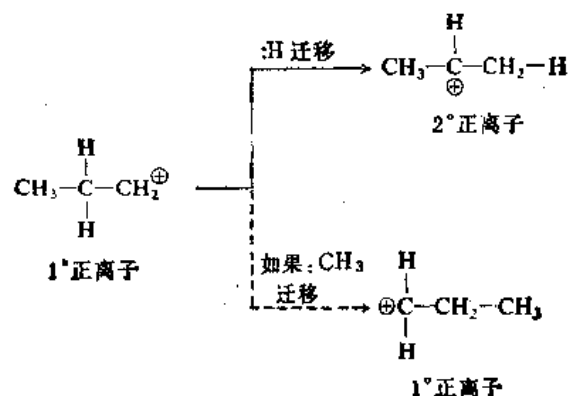
我们注意到,在每个例子中,重排都是以这样的方式发生的,即较不稳定的正碳离子变到较稳定的正碳离子:伯到仲、伯到叔、或者仲到叔。

这个重排反应是怎样发生的呢? Frank Whitmore (宾夕法尼亚州立大学) 描述重排反应是这样进行的: 一个氢原子或烷基和一对电子一起从邻近的碳上迁移到带正电荷的碳上, 失去迁移基团的碳则得到正电荷。氢和一对电子一起的迁移称为**负氢迁移**, 类似的烷基的迁移称为**烷基迁移**。这些只是最普通的重排类型,**1,2-迁移**的两个例子。所谓**1,2-迁移**是指重排反应中迁移的基团是从一个原子移向其最邻近的原子。



我们用下面的过程来说明 S_N1 中的重排。底物失去离去基团形成正碳离子。如果氢或烷基的1,2-迁移能够形成较稳定的正碳离子,那么,就发生这样的重排反应。然后新生成的正碳离子和亲核试剂结合生成取代产物。

例如对于正丙基正离子来说,氢的迁移生成了较稳定的异丙基正离子,而迁移甲基只形成另一个正丙基正离子。



就异丁基正离子而言,负氢的迁移产生叔正离子,因此胜过甲基迁移,后者只能产生仲正离子。就 3,3-二甲基-2-丁基正离子而言,因甲基迁移能产生叔正离子,所以就发生这种重排。

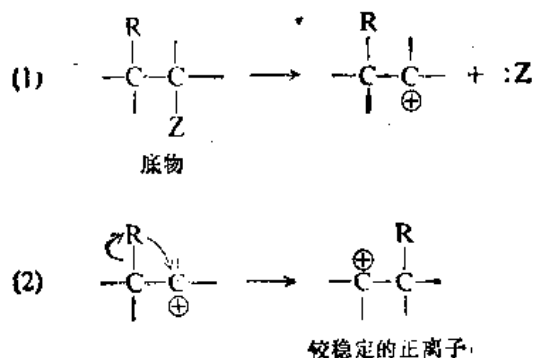
可将这种重排视作分子内的酸碱反应,此中,较强的酸照例得到碱。碱是带一对电子的迁移基

团(负氢或烷基), 竞相争夺它的是两个 Lewis 酸: 两个正碳离子中的缺电子碳。例如, 在正丙基-异丙基重排中, C-1 缺电子, 是较强的酸, 故以与碱结合而告终。

以上所述的是发展到约 1950 年为止的正碳离子重排的理论。从那时以来又有些什么发展呢?

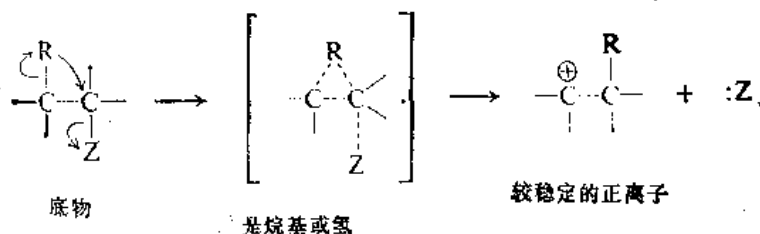
首先, 正像正碳离子的实际存在已被证实一样, 正碳离子重排的实际存在也已被证实。在 Olah 的超强酸条件下进行制备, 并用光谱法进行研究, 发现正碳离子是重排的: 甚至测定了一些重排的速率, 估计了 $E_{\text{活化}}$ 。如果将水加入, 水就和重排过的正碳离子结合, -OH 出现在分子中的新位置上。这里, 我们又一次看到了所提出的 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应的分步过程, 此次带有重排: 首先是生成正碳离子; 然后是它重排成新的正离子; 最后是这个新正碳离子与亲核试剂结合。

在亲核取代反应领域中, 正碳离子重排理论已得到修正, 主要是关于几步反应的时间问题。对某些底物看来有分开的两步, 正如已指出的: 首先(第一步)是离去基团的脱离而生成一个正碳离子, 然后(第二步)是重排成较稳定的正离子:



R 是烷基或氢

但对别的底物来说, 已被广泛认为重排和离去基团的脱离是协同进行的; 带着一对电子的迁移基团起分子内亲核试剂的作用, 帮着把离去基团推开。有个单一的过渡态把底物导向重排过的正离子: 一个较稳定的正离子, 它较易生成。一般我们将根据两步过程讨论重排反应, 但应想到, 有时很可能步骤(1)和步骤(2)是同时发生的(11.5 节)。



理论上的这一修正并不损害前人所作出的贡献。相反, 倒是说明了原有概念的正确性, 因为新事实能很好纳入原有的理论骨架中。不能把重排单单看成是伴随主要过程而发生的小事, 而应看成对反应的发生本来就有重要作用。当迁移基作为亲核试剂而起作用时, 重排本身变成了亲核取代的一个实例: 一种分子内的 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应。或许最重要的是, 正碳离子之间的稳定性差异是反应的

重要动力。我们又一次看到反应途径受能量因素所决定：反应以最容易进行的方式发生。

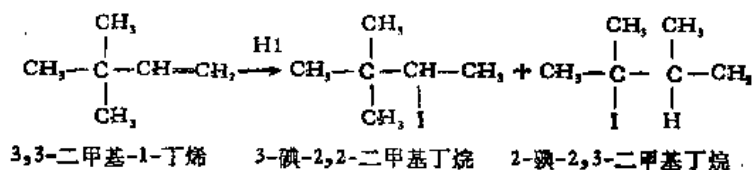
在对正碳离子的简略了解中，我们遇到了它的两类反应。一个正碳离子可以：

- (a) 和一个亲核试剂结合；
- (b) 重排成较稳定的正碳离子。

这一单子还将迅速增长。

在重排中，像在正碳离子的每一其它反应中一样，缺电子的碳获得一对电子，此次是靠邻近能更好容纳正电荷的碳原子的牺牲。

问题 6.10 当3,3-二甲基-1-丁烯用碘化氢处理时，获得一个混合产物。



第二个产物的生成对你有何启示？试为此反应提出一种可能的机理。这是烯烃最典型的反应即亲电加成反应的一个例子。把你的答案与 8.12 节和 8.13 节进行核对。

6.27 S_N1 反应：溶剂的作用。离子偶极键。

在讨论 S_N2 和 S_N1 反应时，已用各种底物所需能量上的差异解释了它们的活性差别：一个底物比另一个反应得快主要是由于其 $E_{\text{活化}}$ 较低。例如在 S_N1 反应中，叔和仲底物的速率差相应于 $E_{\text{活化}}$ 上的差为 15 千卡左右。

现在转向一个更基本的问题——其所涉及的能量更大。我们怎样来解释即使最活泼的底物也会发生取代反应这一事实呢？不管经由 S_N2 或 S_N1 机理，碳和离去基团之间的键——如卤代烷中的碳-卤键——被断掉，而断键是需要能量的。此能量从何而来？

对于 S_N2 反应，回答是清楚的：断裂连接离去基团的键时所需的大部分能量来自和亲核试剂成键时的能量。例如，被 OH⁻ 进攻时，碳-卤键在断裂中，碳-氧键同时在形成中。

但是，S_N1 反应又怎样呢？这里，决定速率的一步是“单一的”异裂——断键，显然没有键的生成与之平衡。在气相中，键的离解能表明，卤代烷的异裂需大量能量：叔丁基溴是 149 千卡/摩尔，其它底物所需者更大。但在 S_N1 反应中，异裂易在中等温度下发生， $E_{\text{活化}}$ 只有 20 到 30 千卡/摩尔。差数达 130 千卡或更多，需待补足。这样大量的能量从何而来呢？

回答是，再次来自键的生成：不是像 S_N2 反应中那样生成一根键，而是生成许多键——所生成的离子和溶剂之间的键，离子并不像在近乎真空的气相中以裸粒子的形式生成；而是以溶剂化的离子形式生成。簇拥着每个离子的是一群极性溶剂分子，其负端向着正碳离子，正端向着负离子（图 6.10）。虽然每个个别的离子-偶极键相对较弱，但总起来却可提供大量能量（见 1.22 节）。

但离子是异裂的产物，由于这里要涉及异裂的速率，因此必须考虑的不是产物而是过渡态，并必须把它的稳定性与反应物的稳定性作比较。

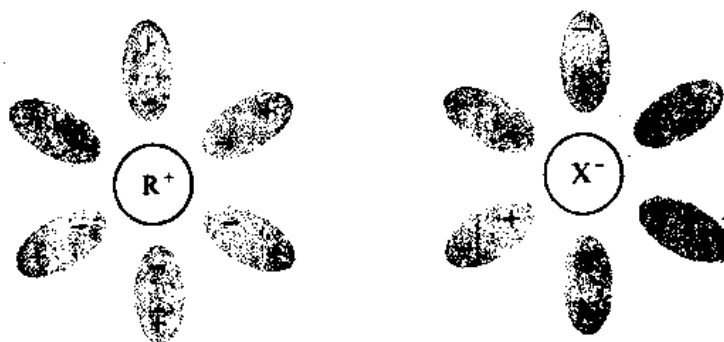
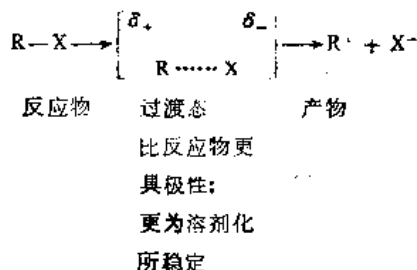


图 6.10 离子-偶极相互作用：溶剂化的正碳离子和负离子。

反应物有偶极矩，故与溶剂分子生成偶极-偶极键。（实际上，部分是按这一目的选择溶剂的，否则，反应物首先就不溶解。）我们已经见过，过渡态有一根被拉长的碳-卤键，还有充分发展出的正电荷和负电荷。它有比反应物大得多的偶极矩，故能与溶剂生成强得



多的偶极-偶极键。因而，溶剂对过渡态的稳定作用大于它对反应物的稳定作用。故使 $E_{\text{活化}}$ 降低，使反应加速（图 6.11）。正像溶剂使异裂中生成的离子稳定一样，它也使生成这些离子的过渡态中的早期离子稳定。在 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应中，底物分子不是单纯地分开，它是被溶剂分子拉开的。

以上所讨论的是有无溶剂存在下发生异裂之间的差别。溶剂的影响显然是巨大的：

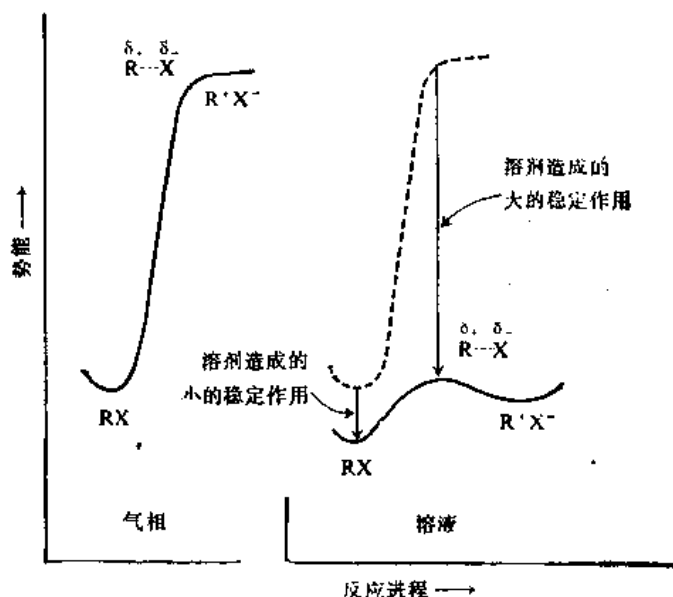


图 6.11 溶剂对卤代烷异裂速率的影响。过渡态比反应物有更大极性，由偶极-偶极键造成的稳定作用更大。

它使 $E_{\text{活化}}$ 降低约 130 千卡或更多,从而使反应得以发生。

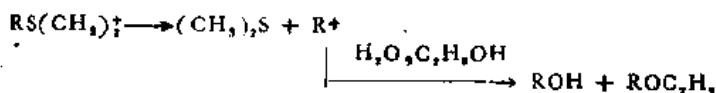
现在讨论我们的分析中的下一步: 什么类型溶剂对异裂最有帮助? 也就是什么类型的溶剂具有最大电离能力? 为简化起见, 让我们根据使离子稳定的同样因素也使过渡态中的早期离子稳定这一合理的假定, 讨论产物即离子的溶剂化作用。于是, 在此基础上, 溶剂的电离能力取决于它对离子的溶剂化有多强, 而使离子溶剂化的能力又部分地取决于溶剂的极性: 其它的情况是相同的, 故溶剂极性愈大, 离子-偶极键愈强。这样, 中性底物的 S_N1 反应在水中比在乙醇中进行得快; 它们在 20% 乙醇 (一种乙醇: 水 = 20:80 的混合物) 中比在 80% 的乙醇中反应得快。

但在 1.22 节中我们曾见过除极性外, 还有更多的因素。正离子被溶剂化主要是通过未共享的电子对; 负离子被溶剂化主要是通过氢键。在有机底物的电离中, 负离子的溶剂化是特别重要的。(正离子是正碳离子, 由于它们的被分散了的电荷, 它们生成的离子-偶极键比由较小的金属离子生成者弱。) 因此, 最好的电离溶剂是那些能生成氢键者, 即质子性溶剂(1.22 节)。而在质子性溶剂中, 生成最强的氢键的溶剂, 即具有最酸性的氢的溶剂, 电离能力最大。这样, S_N1 反应在水、醇类或水和醇类的混合物中比在非质子性溶剂如 DMF, DMSO 和 HMPT (1.22 节) 中进行得快。在 2,2,2-三氟乙醇 ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$) 中甚至更快。后一化合物比乙醇的酸性强得多, 能和离去基团形成更强的氢键。由于氟原子的强吸电子作用稳定了——通过分散负电荷——共轭碱烷氧离子, 所以它有更强的酸性。(见 19.14 节)。同样, 甲酸 (HCOOH) 和三氟醋酸 (CF_3COOH) 都是出色的电离溶剂。

因而, 我们在本节中所见到的是溶剂怎样通过拉开底物分子以促进异裂。在 6.31 节中将看到, 溶剂有时可以超越拉开作用——还可有推出作用。

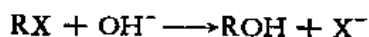
问题 6.11 体积大的正碳离子有时被描述成是“自身溶剂化的”。你如何证明这个术语的使用是正确的? 与之有关的基本类似性是什么?

问题 6.12 本节所讨论的是一个中性底物的异裂。试用同样方法解释以下事实: 溶剂极性增大时, 使下列 S_N1 反应的速率有中等程度的下降。



6.28 S_N2 反应. 溶剂的作用. 质子性和非质子性溶剂

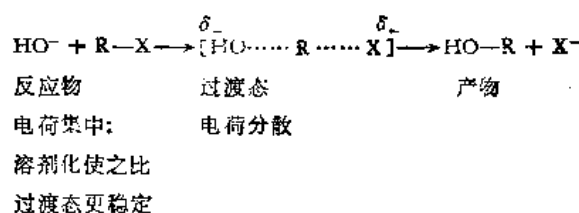
现在, 让我们转入 S_N2 反应, 看看它怎样受溶剂影响。我们来考虑迄今最普通的一类体系, 其中底物是中性分子, 亲核试剂是负离子: 例如卤代烷和氢氧根的反应。



和处理 S_N1 一样地开始, 并把通常在溶剂中进行的反应和在气相中进行的反应即完全没有溶剂的反应作对比。我们又一次发现溶剂有强力影响——但方向相反。可使 S_N1 反应大为加速的溶剂却使 S_N2 反应变慢: 因子大达 10^{20} !

像讨论影响反应速率的效应时经常做的那样, 必须对比反应物和过渡态; 此次必须考察溶剂怎样影响反应物和过渡态。根据定义, 在 S_N2 反应的决定速率的一步中, 有两个

反应物要考虑：这里是卤代烷和氢氧根。我们知道，卤代烷有偶极矩，且和溶剂生成弱的偶极-偶极键。过渡态也有完整的负电荷，但它分布在正在进攻的氢氧根和正在离去的卤素上。溶剂和这个电荷分散的过渡态的成键性比和电荷集中的小的氢氧根的成键性弱得多。因此，溶剂对反应物的稳定作用——特别是亲核试剂——比对过渡态大得多，故使



$E_{\text{活化}}$ 升高，反应减慢(图 6.12)。

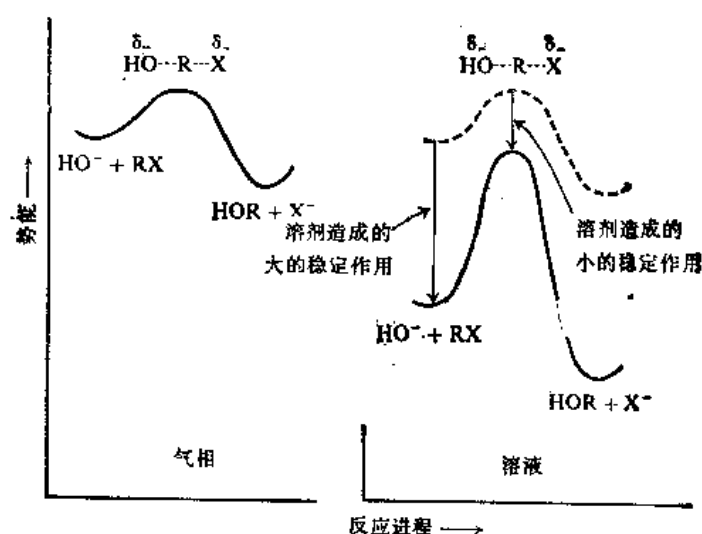
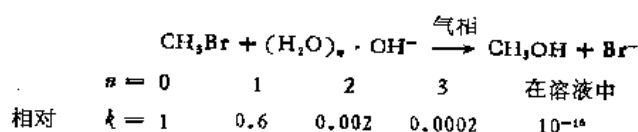


图 6.12 溶剂对氢氧根进攻卤代烷时的反应速率的影响。亲核试剂有比过渡态更集中的电荷，故更大地被离子-偶极键所稳定。

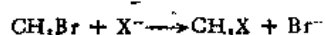
在溶剂的效应中，我们又看到了一个说明亲核取代反应有两种机理的证据：两类反应间的又一种差别，就其重要性而言，是所有差别中最惊人的。两个反应在气相中的速率差别达到天文数字：一个慢得无法测量，另一则非常之快。但溶剂可使一个反应加速，使另一个减慢，慢到以致在研究通常的溶液化学时，必须实际上考虑到这两个反应之间的竞争。

因此，这里负离子型亲核试剂的溶剂化作用是压倒性的因素。溶剂通过使它稳定——相对于过渡态而言——而使亲核试剂去活。实际上已测量过，分子对分子地，溶剂使亲核试剂去活的作用。已经研究过溴甲烷和水合程度各不相同的氢氧根的气相反应，得到如下的结果：



若从无水体系开始，则随着每个氢氧根所含水分子数的逐渐增加，速率逐渐下降；最后在溶液中，速率低到原来数值的微小分数。

但是,溶剂化的强度随负离子不同而变,由它引起的去活作用也如此。现考虑溴甲烷和各种卤离子的反应。



在气相中,卤离子的活性次序是 $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$, 这可能反映了所生成的 $\text{C}-\text{X}$ 键的强度。但在甲醇溶液中,活性次序就相反了,变成 $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ 。

解释是简单的。溶剂化作用的强度因负离子不同而变,去活作用的程度亦然。氟离子是最小的卤离子,有最集中的负电荷;已曾见过(1.22节),它能生成最强的离子-偶极键——甲醇中是氢键——故其被去活的作用最强。碘离子是卤离子中最大者,带着分散的电荷;溶剂化程度最差,因此被去活的作用也最差。在甲醇中,相比的不是裸氟离子与裸碘离子;而是高度溶剂化的氟离子和溶剂化差的碘离子相比。碘离子反应最快,并不——象曾经想象的那样——由于其较大的固有活性,而是因为它的溶剂化最差。溶剂是一个溶解了的分子的整体结构的一部分;甲醇中的氟离子和气相中的氟离子——或者,DMF中的氟离子——是不同的试剂。能观察到溴甲烷反应的两种不同活性次序是因为与之反应的是两组不同的亲核试剂:未溶剂化和溶剂化的。

以上讨论了有无溶剂存在下的两种 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应间的差别。那末,把溶剂从一种改成另一种会有什么影响呢?

通常,在类似的溶剂中,极性愈大, $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应愈慢;强极性溶剂对负离子型亲核试剂的稳定化作用比对过渡态强,增加了 $E_{\text{活化}}$ 。(再次和在 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应中观察到的事实相反,)

但这些极性效应的单独影响不是很大的。相反,从质子性溶剂改变到非质子性溶剂(1.22节)时,影响就惊人了。在二甲亚砆(DMSO), *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF),或六甲基磷酰胺(HMPT)之类的溶剂中进行的 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应比在醇或醇-水混合物中快百万倍。负离子的溶剂化作用再次有压倒一切的重要性:愈被强烈溶剂化——相对于过渡态而言——反应就愈慢。已经知道(1.22节),负离子的最强的溶剂化作用是通过形成氢键——此点对质子性溶剂来讲是可能的,但对非质子性溶剂来讲则就并非如此了。非质子性溶剂主要通过和正离子成键而使离子性试剂溶解;它们使负离子相对地自由,从而高度活泼。(有意义的是,在非质子性溶剂 DMSO 中作为亲核试剂的卤离子的活性次序是 $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$;和在质子性溶剂中观察到的相反,与气相中未溶剂化的离子所表现的相同。)

不要忘记,至少不容怀疑,正在讨论的对负离子的影响是相对于过渡态的影响而言的。集中注意力于负离子的理由仅仅是因为溶剂化作用在此比较重要,而且通常——但并不总是——溶剂化的差别是比较重要的。

问题 6.13 本节中所讨论过的是最普通的一类 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应,此中负离子型亲核试剂进攻中性底物。用同样方法为下列事实提出一个可能的解释。

(a) 增加溶剂的极性时,使氨进攻卤代烷的 $\text{S}_{\text{N}}2$ 速率有大的增加。



(b) 增加溶剂的极性时,使氢氧根进攻三甲硫正离子的 $\text{S}_{\text{N}}2$ 速率有大的降低。

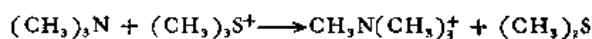


三甲硫正

二甲硫醚

离子

(c) 增加溶剂的极性时,使三甲胺进攻三甲硫正离子的 S_N2 速率有小的降低。

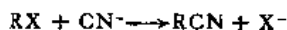


三甲胺 三甲硫正 四甲铵正 二甲硫醚
离子 离子

6.29 S_N2 反应: 相转移催化

从质子性溶剂改变到非质子性溶剂,已是朝“理想的” S_N2 反应介质——气相——的方向前进了一步,在气相中,负离子是完全不受妨碍的,极为活泼的。然而即使是非质子性溶剂它也能使负离子溶剂化;它是极性的,故形成离子-偶极键。单从亲核试剂的活性的观点来看,可以想象理想的溶剂应当是极性很低的,就像烃或有机卤代物:例如,苯(C_6H_6)或二氯甲烷(CH_2Cl_2)。但溶剂的目的在于使反应物靠近;有机底物会溶于这种溶剂,但无机试剂则不能。这一问题——像试剂一样——似乎是无法解决的。但真是这样吗?

以卤代烷和氰化钠的反应为例。氰根是个强碱,亲核负离子,能取代卤素生成腈。(在



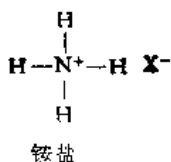
卤代烷 氰根 烃的腈代物 卤离子

腈

19.8 节中将看到,这是合成羧酸时的一个重要步骤。)进行这个反应的传统想法势必是使用一种溶剂——质子性的或非质子性的——以使两个试剂都溶解。

作为代替,试考虑如下情况: 倘若有卤代烷在非极性溶剂中的溶液和氰化钠的水溶液,且把两个溶液混起来。这两个溶剂互不相溶,分成两层亦即两相。可以把这混合物加热很长时间,但不会发生任何反应。底物留在有机层,亲核试剂在水层,它们无法做到进行反应时应做的事:不能互相碰撞。

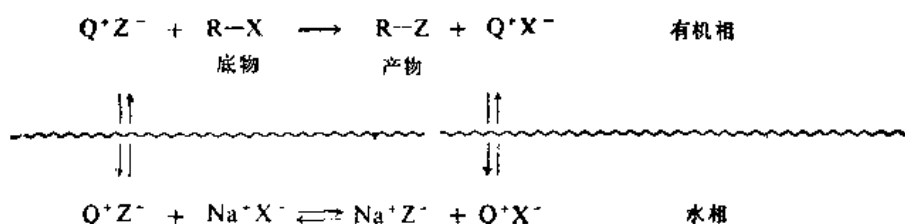
接着,向此混合物加入少量季铵盐:铵离子中的氢全部为烷基——甲基或最好是正丁基——取代了的化合物。



为了简便起见,把这个正离子写成 Q^+ 。鉴于以后会清楚的理由,这个盐的负离子或许以 HSO_4^- 为好。

现在,一个值得注意的事情发生了:在催化量的季铵盐的存在下,卤代烷和氰化物——表面上仍是分开的,各在自己的相中——迅速反应,并在温和条件下生成高产率的腈。

这就是 Charles M. Starks (大陆石油公司)称为相转移催化的一个例子,Starks 是该领域的先驱者。那末,它是怎样进行的呢? Starks 把这个催化循环总结成下列图解:



一切取决于如下事实：烷基使季铵离子变得亲脂性，因此它能进入有机相。但它不能单独进去；为了平衡其正电荷，它必须同时带一个负离子。这个负离子偶尔可以是它原来的抗衡离子，亚硫酸根；这个弱碱性的负离子实际上无亲核力，毫无作为。

但水相中的大多数负离子是氰根(或其它所用的亲核试剂)，且是最可能被带入有机相的负离子。现在，我们有了在一个与水很不相似的介质，非极性溶剂中的氰根。其中的浓度可以是非常低的，但它们实际上未被溶剂化，故是高度活泼的。取代反应迅速发生。腈被形成，卤离子被释出。这个卤离子在季铵离子返回时被带入水相中。

反应继续下去。季铵离子带着负离子在两相之间来回穿梭：有时带着其原来的抗衡离子；有时带着被取代的卤离子；有时则是亲核试剂，氰根。当是最后一种情况时，反应就发生了。这样，催化作用是由于亲核试剂从一相转移到另一相而造成的。

这里还涉及另一个因素。我们已经知道(1.22节)，盐在大多数溶剂里有某种程度的离子对存在。一个离子能感觉到它的抗衡离子的相反电荷并为其所吸引。溶剂的极性愈小——也就是溶剂化作用愈弱——离子对结合得愈紧密：一种键合为另一种所代替。这种静电吸引也会使负离子稳定；这样做的同时，也使作为亲核试剂或碱的负离子去活。从而可能想到，使其进入非极性溶剂只是从一类去活变成另一类去活而已。

但这里发现，作为相转移催化剂的季铵离子有另一个优点，使季铵离子具有亲脂性的烷基是些大基团，它们把负离子和氮上的正电荷隔开。负离子受隐藏在季铵离子中的电荷的吸引要比受集中在金属正离子上的电荷的吸引差得多。这种离子对只是一种松散的离子对，负离子比较自由，非常活泼。

因而，相转移催化的能力在于它使作用于负离子上的两类主要去活作用，溶剂化和离子对，降至最小，此法有许多变种。可以不用水相：氰根可从固体氰化钠直接转移到有机相。可以不加有机溶剂：如果底物本身是一种液体，可以作为溶剂。相转移剂不必是离子型的，可用一种中性分子代替；将会知道，中性催化剂中的最重要者是冠醚——随着对冠醚的研究，我们将进入主客关系(12.9节)这一有吸引力的领域。

相转移催化已以其各种形式在实验室和工业上对用以进行有机反应的技术展开了革命：不仅是亲核取代反应，而是所有类型的反应——消除、加成、氧化和还原。它为有机化学家的主要目标，即控制有机反应，开辟了一个新的面。

问题 6.14 用硫酸氢季铵盐代替季铵碱时，其优点何在？

6.30 S_N2 和 S_N1 的对比

迄今我们已阐述了亲核取代反应的两种机理： S_N2 机理，其特征是：

- (a) 二级动力学
(b) 完全的立体化学转化
(c) 没有重排
(d) 活性次序 $\text{CH}_3\text{W} > 1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$

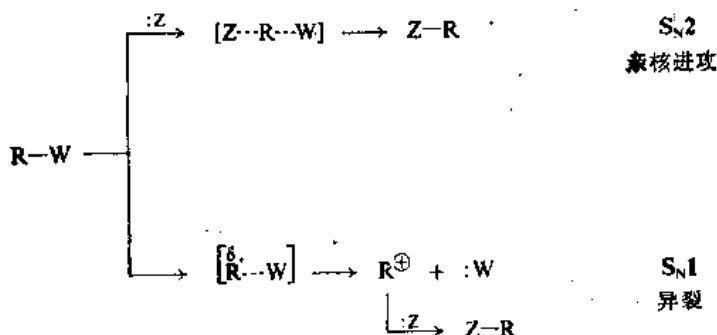
以及 S_N1 机理,其特征是

- (a) 一级动力学
(b) 外消旋作用
(c) 重排现象
(d) 活性次序 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{CH}_3\text{W}$

我们已经看到过,以这两种机理进行的反应在溶剂的影响方面可有巨大差别: 溶剂的存在与否,以及溶剂的性质。

除在 6.14 节有过简短讨论外,我们已分别列题讨论了这些机理。现在转向讨论两者之间的关系。对一定条件下的某个底物来说,遵循哪个机理?为使反应以一种或另一种机理进行,我们可做的,如果有的话,是什么?

为回答这些问题,先考虑一个底物分子究竟可发生什么反应。它可被亲核试剂从背面进攻,也可异裂成正碳离子,这两个过程哪个进行较快就可决定哪个机理占优势。(记



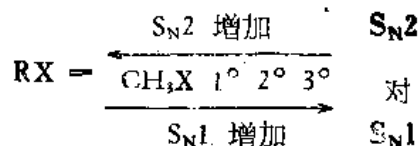
住: 异裂是 S_N1 机理的第一步, 亦即决定速率的一步。) 我们又一次发现, 必须转入讨论两个竞争反应的相对速率问题。

让我们考察一下反应体系中的每一组分——底物，亲核试剂和溶剂——看看它对亲核进攻和异裂之间的这一竞争起什么影响。

让我们先从底物开始,它由烷基和离去基团两部分组成。当然,离去基团的性质对于发生取代反应是十分重要的,不管发生亲核进攻还是异裂,连接离去基团的键要断裂;此键愈易断裂——也就是离去基团愈良好——反应愈快发生。因此,好的离去基团对经由这两种机理的反应都加速;而且碰巧使这两种反应加速到大致相同的程度。结果,离去基团对于哪种机理占优势, S_N2 或 S_N1 , 几乎无影响。

相反,底物中的烷基R的性质对反应遵循哪种机理有着深刻影响。在R中,有两种因

素在起作用：位阻，它主要决定背面进攻的容易程度；和容纳一个正电荷的能力，它主要决定异裂的容易程度。根据定义，R 沿着简单的烷基系列 CH_3 , 1° , 2° , 3° 变得变化程度愈高。此中，碳上的体积大的推电子的取代基的数目在有规律地增加。由于位阻增大，背面进攻变得愈益困难而变慢。与此同时，容纳正电荷的能力增大；异裂变得较易，因而较快。



结果是我们以前碰到过的模式：对甲基和伯底物来说易倾向于 $\text{S}_{\text{N}}2$ ；对叔底物来说，易倾向于 $\text{S}_{\text{N}}1$ 。对仲底物来说，有朝向中间行为的倾向；两种机理的混合体或，正如下节中将要看到的，可能是一种有 $\text{S}_{\text{N}}2$ 和 $\text{S}_{\text{N}}1$ 两种特征的机理。

尽管特定的底物对特定的机理预先有倾向，我们仍能通过选择实验条件而在相当大程度上控制反应过程。为了看到怎样可以做到这一点，就必须考察反应体系中的其它组分。

于是，就让我们转向亲核试剂。 $\text{S}_{\text{N}}2$ 和 $\text{S}_{\text{N}}1$ 机理之间的关键差别是亲核试剂何时参加：在 $\text{S}_{\text{N}}2$ 的决定速率的一步中，但在 $\text{S}_{\text{N}}1$ 的决定速率的一步之后。这种时间上的差别直接导出两个有助于决定遵循什么机理的因素：亲核试剂的浓度及其性质。

$\text{S}_{\text{N}}2$ 的速率取决于亲核试剂的浓度 $[\text{:z}]$ ；正如已见过的(6.15 节)，反应是二级的。

$$\text{速率} = k[\text{RW}][\text{:z}] \quad \text{S}_{\text{N}}2$$

$\text{S}_{\text{N}}1$ 的速率与 $[\text{:z}]$ 无关；反应是一级的(6.19 节)。

$$\text{速率} = k[\text{RW}] \quad \text{S}_{\text{N}}1$$

$[\text{:z}]$ 的增加使二级反应加速，但对一级反应无影响； $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应的比例增加。 $[\text{:z}]$ 的降低使二级反应减慢，但对一级反应无影响； $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应的比例减少。当其它情况相同时，净结果是高浓度的亲核试剂有利于 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应，低浓度有利于 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应。

问题 6.15 异丙基溴在 55°C 的 80% 乙醇中和氢氧根按下面的动力学方程进行反应，式中的速率以摩尔/升·秒表示：

$$\text{速率} = 4.7 \times 10^{-5}[\text{RX}][\text{OH}^-] + 0.24 \times 10^{-5}[\text{RX}]$$

当 $[\text{OH}^-]$ 是 (a) 0.001 摩尔浓度，(b) 0.01 摩尔浓度，(c) 0.1 摩尔浓度，(d) 1.0 摩尔浓度，(e) 5.0 摩尔浓度时，以 $\text{S}_{\text{N}}2$ 机理起反应的异丙基溴的百分率是多少？

同样， $\text{S}_{\text{N}}2$ 的速率取决于亲核试剂的性质：较强的亲核试剂对底物的进攻较快。 $\text{S}_{\text{N}}1$ 的速率与亲核试剂的性质无关：不管较强或较弱，亲核试剂一直要等到正碳离子生成。当其它情况相同时，净的结果是，强的亲核试剂有利于 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应，弱的亲核试剂有利于 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应。

我们已在 6.26 节中见过这种影响的例证。新戊基溴和强的亲核试剂乙氧基离子反应时得到未经重排的乙基新戊基醚：显然是个 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应。它和弱的亲核试剂乙醇反应时得到重排过的乙基叔戊基醚：显然是个 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应。

最后，我们要讨论反应体系中的第三组分，溶剂。要预料溶剂的影响，即溶剂使反应按哪个机理进行，就得把反应物和所涉及的体系中的特定类型的过渡态进行对比。让我

们考虑最常见的一类亲核取代反应：负离子型亲核试剂对中性底物的进攻。此体系已在 6.27 至 6.29 节中详细讨论过。曾经看到，对按两种机理进行的反应来说，溶剂效应明显不同。电离能力强的溶剂，也就是极性强的质子性溶剂，有利于按 S_N1 进行的反应。最不能使负离子型亲核试剂稳定（亦即使之去活）的溶剂，即非质子性溶剂或相转移催化中的低极性溶剂，有利于 S_N2 反应。所以，毫不奇怪，以前在举例说明结构对活性的影响时，对于 S_N1 ，我们选择了一个在极性的，能强烈形成氢键的（弱亲核性的）溶剂 CF_3COOH 中进行的反应，对于 S_N2 ，则选择一个在非质子性溶剂 $DMSO$ 中进行的反应。

（在溶剂的影响中，实际上看到了一个已经讨论过的因素：亲核试剂的性质。在非质子性溶剂中或在相转移条件下，是在提供更强有力的亲核试剂，这当然有利于 S_N2 。）

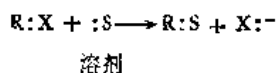
在反应体系的所有组分中，对控制反应最有发挥余地的是溶剂。底物和亲核试剂的选择则严格受制取某一特定产物的要求所限制。但在选择使反应得以进行的环境时，我们面临范围日益扩大的各种可能性：从有强电离能力的，弱亲核性的这一端到非质子性溶剂或相转移催化那一端。

这里刚才讨论的关于控制亲核取代反应在其中进行的介质问题仅是一个开端。我们将看到许多类型的反应可在被束缚于过渡金属配位圈内的试剂之间发生，（例如，8.5 至 8.7 节），或在巨大的特制的立体分子的空穴中作为客体而存在的试剂之间进行（12.9 节）。反应介质的控制可用于使新反应发生或使旧存的反应加速，还能实现前所不能的一定程度的选择性——立体化学、取向和相对活性方面。而这亦只不过是开始。

本节讨论了按两种机理， S_N2 和 S_N1 ，进行的反应间的竞争。现在，继续讨论竞争问题，但在更高的水平上讨论。我们不讨论两个纯粹分隔的机理之间的竞争，而是讨论实际上能决定发生什么反应的两个因素之间的竞争，这两个因素是：亲核进攻和电荷分散。

6.31 溶剂分解. 溶剂的亲核帮助

前面说过（6.11 节），在各方面，亲核取代反应是研究得最广泛——并且争论最激烈——的有机化学领域。大多数研究——和大多数争论——所集中的一个特殊方面是以溶剂为亲核试剂这一特殊情况：溶剂分解。



对于许多化合物来说，并无外加的强亲核剂，因此溶剂分解作用属于我们称之为 S_N1 的范畴：即反应是通过两步——或更多步——进行的，并有正碳离子中间体生成。就是这个中间体成了研究的中心：它的性质、它是怎样形成的、和它是怎样反应的。在研究溶剂分解作用中，也就是在研究所有的 S_N1 反应和研究包含正碳离子中间体的各种反应的各个方面。

所要回答的最大的问题也许就是：溶剂究竟起什么作用？从一个极端来看，它是否只是围住正碳离子和负离子——以及围住生成它们的过渡态——以便形成离子-偶极键而有助于异裂？或者，从另一个极端来看，一个溶剂分子是否作为亲核试剂而有助于把离去基团从分子中排出去？

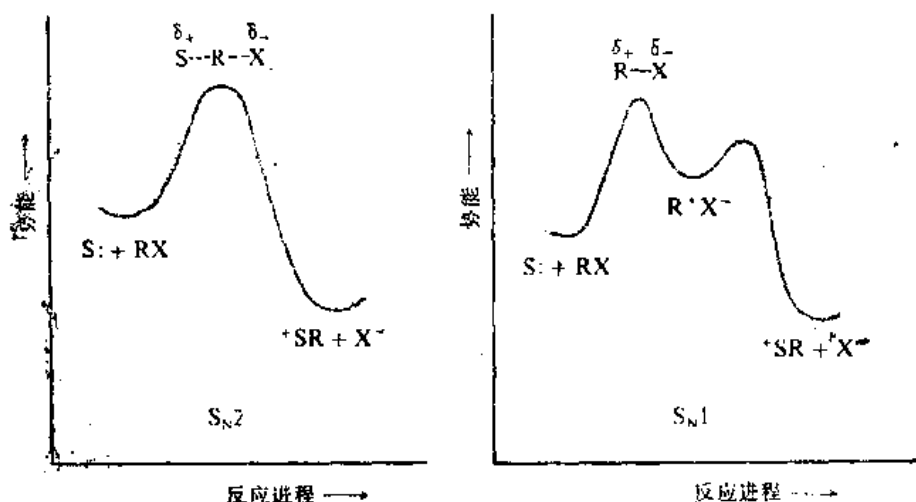


图 6.13 反应过程中的势能改变: 经由典型 S_N2 和 S_N1 机理的溶剂分解。 S_N2 包括一个单一的步骤, 由溶剂向底物作亲核进攻, 直接生成产物。 S_N1 包括两步(或几步), 没有溶剂对底物的亲核进攻; 中间体是正碳离子。

刚才描述过的两个极端当然相当于我们对 S_N2 和 S_N1 机理的描述, 那末, 难道不能单单通过动力学研究解决这一问题吗? 速率是取决于亲核试剂的浓度呢还是与其无关? 我们在此被溶剂分解所提出的特殊问题所难住。亲核试剂是溶剂, 而在反应过程中溶剂的浓度并不改变, 不管溶剂在决定速率步骤中起什么作用, 观察到的是一级动力学; 速率只取决于底物的浓度。反应可能是正式的 S_N1 , 但从动力学告诉我们的所有情况

$$\text{速率} = k_{\text{obs}}[\text{RX}]$$

看, 说它是正式的 S_N2 也同样合适; 动力学可能是假一级的, 而观察到的速率常数 k_{obs} 实际上可能是真正的速率常数和溶剂浓度的乘积, 即 $k_{\text{obs}} = k[\text{s}]$ 。

因而, 我们无法说明速率是否取决于亲核试剂的浓度。这一事实无疑是对溶剂分解很感兴趣的根源: 这个问题的极大困难性对有机化学家是一种挑战。但这还不是问题的全部。和氢氧根、烷氧基或氰根之类的负离子相比, 溶剂是温和的亲核试剂, 其它的力可以与溶剂作用的温和的力竞争, 而且可以观察和测量到这种竞争: 例如, 重排中迁移基团所施加的力或正在离开的离去基团所施加的力。

温和的亲核试剂允许生成正碳离子, 而研究这些粒子总是十分吸引人的。

似乎很清楚, 溶剂能对溶剂分解作用有亲核性的帮助。这种帮助有多大取决于:

- (a) 溶剂的亲核能力;
- (b) 需要多大的亲核帮助; 和
- (c) 对于提供帮助的分子来说, 在空间上是否容易接近碳。

例如, 从溶剂角度来看, 水、甲醇和乙醇是强的亲核试剂, 乙酸 (CH_3COOH) 较弱, 甲酸更弱。三氟乙酸 (CF_3COOH), 三氟乙醇 ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$), 和六氟异丙醇则是非常弱的亲核试剂; 强电负性的氟原子有力地地从氧上拉电子, 从而降低了氧的碱性和亲核能力。

叔底物的活性与溶剂的亲核能力无关, 它主要取决于溶剂的电离能力 (6.27 节)。叔正离子的生成是相当容易的, 不需要什么亲核性的帮助; 在任何情况中, 拥挤对这种帮助起阻碍作用。仲底物的活性取决于溶剂的亲核能力和极性两者。仲正离子的生成是比较

困难的,需要较多亲核性的帮助。对大多数伯底物来说,反应很可能全是 S_N2 的: 即溶剂充当亲核剂的一步反应。

因此下面主要讨论仲烷基底物。亲核性的帮助这个术语究竟意味着什么呢? 首先,它和 S_N2 类型的进攻有这样的不同: 它所生成的不是产物,而是正碳离子中间体。其次,它和一般的“溶剂化”有这样的不同: 它只涉及一个溶剂分子,而不是一簇溶剂分子。这个溶剂分子从背后进攻底物,起着亲核试剂的作用,帮着把前面的离去基团推出,这时形成一个正碳离子——或者至少是一个有许多正离子特征的东西。在它背面有溶剂分子,在它前面是离去基团。每一个都可以通过一瓣空的 p 轨道的交叠而和碳成键。它的几何形状与 S_N2 过渡态的几何形状相似,但这是一个中间体,相当于反应进程曲线的能量最低点(把图 6.14 与 6.13 相比较)。如果离去基团是一个负离子,而溶剂仅是中等极性的,那末在正离子和负离子之间的键合可能主要是静电性的,即人们所说的离子对。

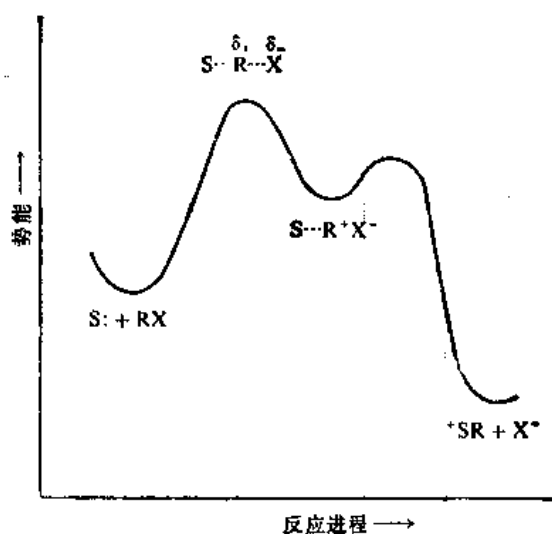
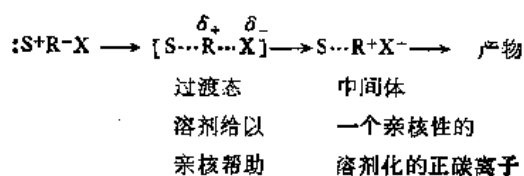


图 6.14 反应进程中的势能改变: 有由溶剂造成的亲核帮助的溶剂分解。反应包含两(或多)步, 有溶剂对底物的亲核进攻步骤; 中间体是亲核性的溶剂化的正碳离子。

这个正离子中间体——亲核性的溶剂化的正碳离子——现在起反应了, 将会发现, 它可以起正碳离子能进行的种种反应。在这里, 我们所关心的反应是和溶剂分子结合——生成一根完全的键——生成产物。如果在反应时, 离去基团仍然在前面键合着——或仍然潜伏在那里——那末和溶剂的反应是发生在背面。另一方面, 如果正离子能一直持续到离去基团被第二个溶剂分子所交换——这样就形成一个对称的中间体——那末在前面或背面和溶剂反应的机会相等。溶剂分解作用进行时可以发生完全的转化, 或发生转化加上不同程度的外消旋化。

Saul Winstein (加利福尼亚大学, 洛杉矶) 的杰出工作已揭示出某些溶剂分解作用中作为中间

体的离子对的详细性质:牢固的(或紧密的)离子对,它的正离子非常自由,能绕轴旋转和失去构型,但仍被结合得足够牢固以便优先重新结合成共价键化合物;疏松的(或被溶剂所分开的)离子对,它的正离子易受外部亲核试剂的进攻。离子对在亲核取代反应中所起的确切作用是许多研究工作的对象,或许比溶剂的作用的争论更为激烈;但这是一个很大的复杂的领域,不可能在这里深入讨论。

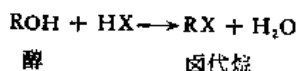
有人提出,亲核取代的机理像一个连续的谱,其范围从理想的 S_N1 反应(称为 **Lim**, 作为极限)这一极端到理想的 S_N2 反应(称为 **N**)那一极端。在反应进程曲线上,正碳离子的能量最低点随着离开 S_N1 这一端而越变越浅;在 S_N2 一端这个最低点不见了,却出现一个极大。

在这个系列的两端之间存在着一些机理,它们包含不同程度的由溶剂造成的亲核帮助。Paul Schleyer (6.25 节)对亲核帮助的描述大体上就是我们已阐述过的一种,他已把这些机理称为“ S_N2 (中间体)”,就是说,带有形成中间体的 S_N2 机理。这种机理具有典型的单步骤的 S_N2 和 S_N1 这两种机理的特征。Schleyer 的术语强调了 S_N2 的方面;亲核进攻为反应提供部分动力。但在本书中,将把这种机理作为 S_N1 的一种变种来对待:有正离子中间体生成——可以推测,它能做到正碳离子能做到的一切——而发展出来的正电荷的分散给反应提供了大部分推动力。我们将把这种反应称为是一种有溶剂亲核性帮助的遵循 S_N1 机理的反应,并把这种中间体称为是一种被亲核性地溶剂化了的正碳离子,或有时称为有阻碍的正碳离子。所用术语是否确切并不重要,只要我们彼此理解就行。重要的是我们看到了五十年前 Hughes 和 Ingold 首次认识到的同样的基本因素在此起作用:对位阻敏感的亲核进攻;以及电荷的分散,被取代基和溶剂所分散。有一点是新的,那就是日益增长地认识到这两个因素可以是多么重要。

这里我们必须保持正确观察事物的辨别能力。我们正在讨论的是溶剂分解的特殊情况,所说的大部分内容都只适用于仲底物。各种类型的正碳离子之间的稳定性差别大到足以大致把反应分成三个各别的组:(a)对伯底物来说,一步的 S_N2 ;(b)对叔底物来说, S_N1 , 有个近似于我们想象中的简单(溶剂化的)正碳离子中间体;(c)对仲底物来说,二步反应,和 S_N1 相象到这样程度,即存在着一个正离子型中间体,但它的形成受到亲核性的帮助,且仍受亲核试剂(溶剂)和离去基团所阻碍。在仲底物中,亲核性帮助是决定相对活性和在各种溶剂中的活性——因而是溶剂的电离能力——的重要因素。亲核性帮助不是一个象电荷分散那样有力的因素,后一因素使叔底物比仲底物反应得更快——无任何亲核性帮助。

6.32 醇和卤化氢的反应

我们曾经见过(6.3 节),制取卤代烷的一种方法是通过醇与卤化氢的反应。我们要深入考察这一反应,不是作为一种重要的合成法,而是作为亲核取代反应的例子来研究。这

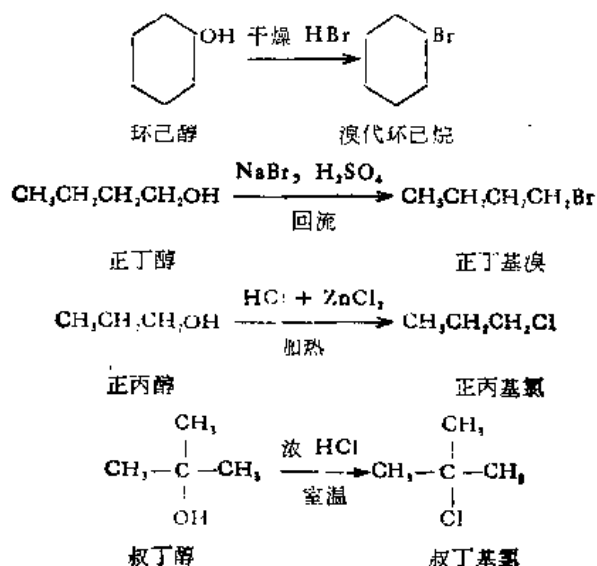


样做时,我们将可看到某些对我们来说是完全新的东西:怎样把一个非常差的离去基团即刻变成非常好的,并且不必花比把溶液从瓶子里倒到烧瓶里更大的力气。将要看到的是最重要的——也是最简单的——一类催化效应,它是有机化学家熟知的。它是在所有

各类化合物的化学中起关键作用的效应,在试管内和在生物体内都如此。

醇容易和卤化氢反应,产生卤代烷和水。进行这个反应时,或者是将干燥的卤化氢气体通入醇中,或者是将醇和浓的氢卤酸一起加热。有时,溴化氢是在醇存在下用硫酸和溴化钠之间的反应产生的。

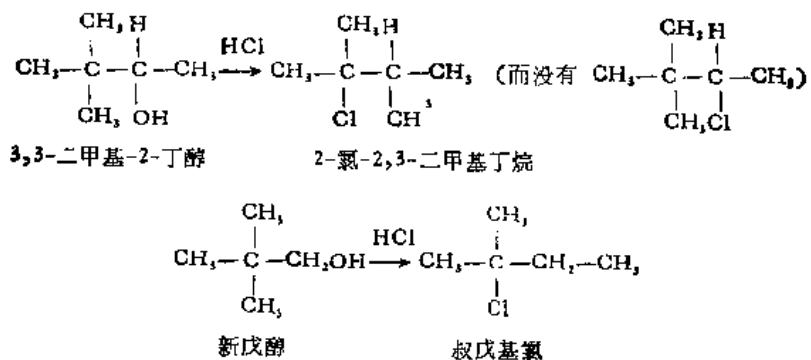
反应性最小的卤化氢, HCl, 在与伯醇和仲醇反应时需要有氯化锌存在; 而非常活泼的叔丁醇转化成它的氯代物时, 则只要把它和浓盐酸一起在室温下振摇就可以了。例如:



下面列出一些已知的关于醇和卤化氢之间反应的事实。

(a) 反应是用酸催化的。虽然卤化氢水溶液是强酸, 但再加上硫酸会加速卤代烷的生成。

(b) 除了大多数伯醇以外, 会发生烷基的重排反应。卤代烷中的烷基不一定和原来醇中的烷基有相同的结构。例如:



我们看到, 卤素不总是连接在原来和羟基相连的碳上(第一个例子); 甚至碳的骨架也可以和起始原料不同(第二个例子)。

另一方面, 如本节前部分所示, 由正丙醇和正丁醇等多数伯醇得出高产率的伯卤代物而没有重排作用。

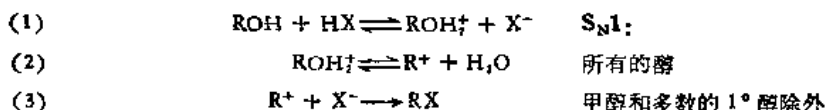
(c) 醇对 HX 的反应活性次序为: 烯丙基、苄基 $> 3^\circ > 2^\circ > 1^\circ < \text{CH}_3$ 。反应活性在这个系列的大部分中都是往下降(这个次序是以 Lucas 试验为基础的, 见 11.14 节), 在

1° 处达到极小,在 CH₃ 处又升高。

刚才所说的事实,对于醇和卤化氢之间的反应机理,给了我们什么启发呢?

被酸所催化,这说明了在这里,涉及到质子化的醇 (ROH₂⁺)。发生重排表示正碳离子是中间体——虽然伯醇不是这样。醇的反应活性次序强烈地支持了正碳离子的概念,并且这一次序和正碳离子的稳定性次序相同——除了甲基以外。

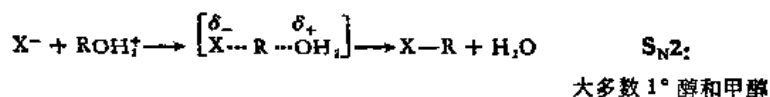
根据这种证据,得出下面的机理。



醇接受氢离子形成质子化的醇(第 1 步),它离解成水和一个正碳离子(第 2 步),然后正碳离子和卤离子(不一定是从第一步来的那一个)结合生成卤代烷(第 3 步)。

通过观察上述机理,我们认识到这个反应是:以质子化的醇为底物,卤离子为亲核试剂的亲核取代反应。一旦认识了反应的类型,其他的证据就容易理解了。

当然,上面写的这组方程式是取代反应的 S_N1 机理。伯醇所以不发生重排,只是由于它们不按这种机理起反应,而是按另一种 S_N2 机理起反应:



在这里所看到的是亲核取代反应特征的另一个例子:反应分子性的改变,这里是改变于 2° 和 1° 之间。这种改变为下列事实所证明,即反应活性在 1° 处达到极小,而到甲基时又增加。

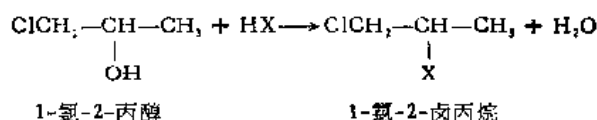
让我们回顾一下此处可能发生的事情,现从这个系列的甲基一端开始,甲基底物最不易异裂,最易遭受亲核进攻;它按正式的 S_N2 进行反应。伯底物也能这样,但有较大的位阻,其反应不如甲基快。仲底物的位阻更大,但更易生成正碳离子。它们的异裂比被卤离子的亲核进攻要快,因而机理在这里改变了:变到 S_N1,或许带有由溶剂造成的亲核性帮助。随着机理的改变,速率开始升高。叔底物也按 S_N1 机理进行反应,这里是经典的 S_N1。它们的位阻太大,得不到很多亲核性帮助,且亦不需要什么帮助,因为它们能生成最稳定的正碳离子。尽管缺乏亲核性帮助,叔底物的反应快于仲底物,因为在早期的正碳离子中电荷分散得大。

迄今,我们是根据把底物分成非常有用的 1°, 2° 或 3° 的分类讨论这种反应的。但须经常记住重要的一点,重要的并不在于这种分类——如上,而是真正起作用的因素:在本反应中是亲核进攻时的位阻和早期的正碳离子中的电荷分散。这些因素引起了——尤其——1°, 2°, 3° 之间的联系和 S_N2-S_N1 竞争。但这些因素还起着更多的作用。它们可使一类底物像另一类底物那样起作用;只要考察一下所涉及的结构,这种行为便是可理解的了。让我们来看看这方面的两个例子,

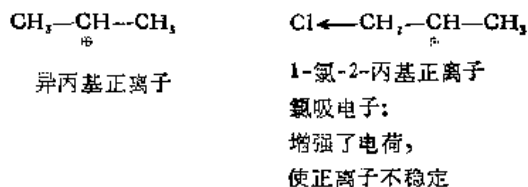
如以前已指出的,新戊醇反应时几乎完全发生重排,这表明,它虽是伯醇,但遵循正碳离子机理。这和通则矛盾,但很易理解,虽然新戊基是个伯基,是个很大的基团,且我们已经见过(6.18 节),新戊基底物的 S_N2 反应进行得非常慢。这里,新戊基正离子的生成是慢的,但比另一种可能的双分子反应仍快得多。

重排可能和失去 $-\text{OH}^\oplus$ 是协同的, 这样, 很稳定的叔戊基正离子便是最初异裂的产物。以前我们曾提到过这种可能性, 并将在 16.22 节中再讨论它。但, 要点是相同的: 由于位阻, 双分子反应慢到这样的程度, 以致单分子反应可以成功地与之竞争。

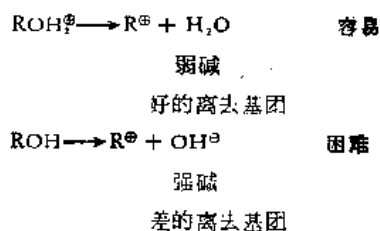
第二个例子是 1-氯-2-丙醇。虽然根据定义它是个仲醇, 但与卤化氢的反应“异常地”慢, 速率和伯醇相仿。这次我们所遇到的不是空间效应而是极性效应。已经知道



(6.25 节) $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应的速率取决于所生成的正碳离子的稳定性。因此, 让我们比较 1-氯-2-丙基正离子和一个简单的仲正离子, 譬如异丙基正离子。电负性的氯具有吸电子的诱导效应。我们已经知道(6.24 节), 这使缺电子碳上的正电荷增强, 使正碳离子较不稳定。同样的吸电子作用也使过渡态中早期的正离子不稳定, 升高了 $E_{\text{活化}}$, 使反应减慢。



现在, 转向醇和卤化氢之间的反应的最重要的方面: 酸催化。酸有什么作用? 在第一步中, 酸把醇转变成质子化的醇, 后者是实际起取代反应的底物。没有酸时, 取代反应——经由两种机理中的任一种——需要失去氢氧根: 强碱性的, 极差的离去基团。另一方面, 以质子化的醇作底物时, 是失去水: 弱碱性的, 极好的离去基团。醇的质子化是简单的酸碱平衡, 两种试剂混合立即发生。然而它把很差的离去基团改变成极好的离去基团, 使反应得以发生。有证据表明, 从醇里分离出氢氧根几乎永远不能发生; 看来, 凡涉及断裂醇中 $\text{C}-\text{O}$ 键的反应的几乎每个例子都需要酸性催化剂, 其目的, 正如这里的一样, 在于生成质子化的醇。



因此, 像卤代烷一样, 醇能以 $\text{S}_{\text{N}}1$ 和 $\text{S}_{\text{N}}2$ 机理进行亲核取代反应, 但醇更倾向于单分子机理。可以看到, 它通常为何是这样的。为了进行取代反应, 醇必须质子化, 这就需要酸性介质。已经看到过, 使用强的亲核试剂有利于 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应, 这在卤代烷的反应中是完全可行的, 但是, 在醇质子化时所需的酸性介质中不可能有强的亲核试剂——强碱——存在; 任何比醇强得多的碱都会以牺牲醇为代价使本身质子化。因此, 反应限定了使用弱碱性的弱亲核试剂, 这使醇主要通过正碳离子机理进行反应。

在本节的开头一段中, 把质子化称为有机化学中最重要的——也是最简单的——催

化效应。在酸存在下,存在于有机化合物中的多种原子可在相当程度上被质子化:氧、氮、硫甚至常常还有碳。并且正如在本书的几乎每一章中会看到的,这种质子化作用对几乎每类化合物的许多种反应都施加强有力的影响。

问题 6.16 由于新戊基正离子有很大的重排倾向,新戊基氯不能从醇制备。怎样才能制得新戊基氯?

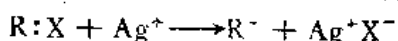
问题 6.17 (a) 写出一个醇和 HCl 按 S_N1 机理进行反应的所有步骤。(b) 决定速率的是哪一步?(c) 反应速率取决于哪个物质的浓度?(d) 这一物质的浓度又取决于什么其它化合物的浓度?(e) 速率是否仅取决于 $[ROH]$? S_N1 反应是否总是遵循一级动力学?

6.33 卤代烷的分析

简单的卤代烷对于一般的鉴定试验表现得和烷烃相同:即它们不溶于冷的浓硫酸;它们对于溴的四氯化碳溶液、高锰酸盐水溶液和铬酐都是惰性的。但是,它们很易通过定性分析(2.26 节)证明其有卤素存在而与烷烃区别开来。

在许多情况下,不用钠熔法或 Schöniger 氧化法,也能检出卤素的存在。将未知物和硝酸银的醇溶液(醇兼能溶解硝酸银和有机化合物)一起温热几分钟;若有不溶于稀硝酸的沉淀生成,就表明有卤素。

像在有机卤代烷的几乎所有的反应中一样,卤代烷对硝酸银醇溶液的活性遵循 $RI > RBr > RCl$ 的次序。对某一特定的卤原子来说,活性按 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ 的次序,这个次序就是形成正碳离子的典型的次序;象我们将要看到的,烯丙基卤(9.13 节)和苄基卤(16.18 节)是高度活泼的。另外的证据(立体化学,重排反应)表明这个反应是属于 S_N1 类型的,并认为银离子是通过把卤离子从烷基拉走而使反应加快的。



(乙烯卤和芳基卤不起反应, 9.18 节和 25.5 节。)

如前所述(6.3 节),取代的卤代烷还能起它的其他官能团所特有的反应。

(卤代烷的波谱分析将在第十七章中讨论。)

习 题

1. 写出下列各化合物的结构式:

(a) 3-甲基-2-丙醇

(e) 乙醇钾

(b) 2-溴-1-丙醇

(f) 顺-4-甲基环己醇

(c) 1, 2, 3-丙三醇

(g) 2,2,2-三氟乙醇

(d) 反-2-氯-1-甲基环戊烷

(h) 对甲苯磺酸叔丁酯

2. 画出结构式并写出 IUPAC 名:

(a) FCH_2CH_2OH

(d) $CH_3CHClCHOHCH_3$

(b) $(CH_3)_3COH$

(e) $HOCH_2CH_2CH_2OH$

(c) $CH_3CHOHCH(CH_3)_2$

(f) $(CH_3)_3CBrCH_2CH_2OH$

3. 写出从下列化合物制备正丙基碘的方程式:

(a) 正丙醇 (b) 正丙基溴 (c) 对甲苯磺酸正丙酯

4. 说出预计会从正丁基溴和下列物质反应(如果有的话)而得到的主要有机产物的结构和名称:

- | | |
|--|---------------------------------------|
| (a) NaOH (水溶液) | (f) (e) 的产物 + D ₂ O |
| (b) 冷的浓 H ₂ SO ₄ | (g) 烯的中性 KMnO ₄ |
| (c) Zn, H ⁺ | (h) NaI 的丙酮溶液 |
| (d) Li, 然后 CuI, 溴乙烷 | (i) Br ₂ /CCl ₄ |
| (e) Mg, 乙醚 | (j) 对甲苯磺酰氯 |

5. 说出预计会从正丁基溴和下列化合物反应而得到的主要有机产物的结构, 必要时可参考 6.10 节中的表:

- | | |
|---|--------------------------------------|
| (a) NH ₃ | (d) NaOC ₂ H ₅ |
| (b) C ₆ H ₅ NH ₂ | (e) CH ₃ COOAg |
| (c) NaCN | (f) NaSCH ₃ |

6. 写出将正丁基溴变成下列化合物所需的无机或有机试剂:

- | | |
|--|--|
| (a) 正丁基碘 | (e) 戊腈 (CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CN) |
| (b) 正丁基氯 | (f) 正丁胺 (CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂) |
| (c) 甲基正丁基醚 (CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OCH ₃) | (g) 正丁基溴化镁 |
| (d) 正丁醇 | (h) 二正丁基铜锂 |

7. 按对 S_N2 取代反应的活性次序, 排列下列各组中的化合物:

- (a) 2-溴-2-甲基丁烷、1-溴戊烷、2-溴戊烷
(b) 1-溴-3-甲基丁烷、2-溴-2-甲基丁烷、3-溴-2-甲基丁烷
(c) 1-溴丁烷、1-溴-2,2-二甲基丙烷、1-溴-2-甲基丁烷、1-溴-3-甲基丁烷
(d) 溴代环己烷、1-溴-1-甲基环己烷、(溴甲基)代环己烷

8. 按对 S_N1 取代反应的活性次序, 排列下列各组中的化合物:

- (a) 习题 7(a) 中的化合物
(b) 习题 7(b) 中的化合物
(c) 习题 7(d) 中的化合物

9. 将卤代烷与 NaOH 在水和乙醇混合物中的反应作为一个例子。试列出一个表, 一栏是 S_N2, 另一栏是 S_N1, 就下列各点比较这两种机理:

- (a) 立体化学
(b) 动力学级数
(c) 重排的发生
(d) CH₃X, C₂H₅X, 异-C₄H₉X, 叔-C₄H₉X 的相对速率
(e) RCl, RBr 和 RI 的相对速率
(f) 升高温度对速率的影响
(g) [RX] 加倍对速率的影响
(h) [OH⁻] 加倍对速率的影响
(i) 增加溶剂的水含量对速率的影响
(j) 增加溶剂的醇含量对速率的影响

10. 按对于 HBr 水溶液的活性次序排列问题 6.2(a) 中的异构戊醇。(注意: 可能需把活性大致相同者成组地列出。)

11. 解释事实: 2-戊醇或 3-戊醇与 HCl 反应均得到 2-氯戊烷和 3-氯戊烷。

12. 试指出从 (R)-仲丁醇出发用任何无旋光性的试剂合成下列各化合物的所有步骤:

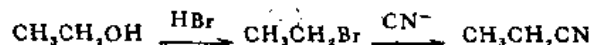
- (a) (R)-乙基仲丁基醚 (CH₃CH₂CH(CH₃)OC₂H₅)
(b) (S)-乙基仲丁基醚

13. 旋光性的仲丁醇在和碱的水溶液接触时,永远保持它的旋光度不变。但是稀硫酸迅速将它转变为无旋光性的(外消旋的)仲丁醇。怎样解释这些事实? 试对用稀酸的外消旋化作用提出一个或几个详细的机理。

关于合成法

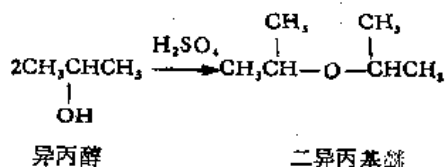
各个合成法应该是能给出产率相当高而且相当纯的产物的方法。

不必完成和平衡每一个反应方程式。只要写出有机化合物的结构,并在箭头上写出必要的试剂和必需的条件,例如:



在本阶段,可能要用实际上从来不用方法去制备一个化合物:例如习题 17 中的丙烷的合成。但是如果你能做到从正丙醇制造丙烷,那么在需要时,你也会知道如何从一个复杂的醇来制造一个复杂的烷烃,实际上也就能在你所遇到的任一化合物中,知道如何用—H 去取代—OH 基团。此外,你将得到把所学过有关几种不同类型的化合物的知识汇总起来的实践。

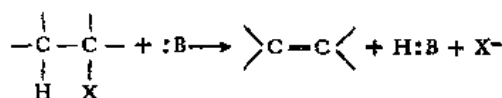
14. 异丙醇在硫酸存在下加热时可获得: 异丙基醚 (*i*-Pr₂O)



(a) 此反应属哪种类型?

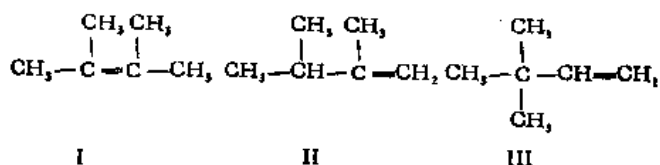
(b) 写出一种或几种可能的机理的所有步骤。

15. 制取烯烃的最重要的方法(第七章)是使用碱促 1,2-消除反应:



烯烃

(a) 当 3-溴-2,2-二甲基丁烷和 C₂H₅ONa 的 C₂H₅OH 稀溶液或单独与 C₂H₅OH 一起加热时,反应遵循一级动力学;除取代反应外还发生消除反应,产生烯烃 I 和 II。试问,这些烯烃的生成给你什么启示? 为生成这些烯烃的反应提出一种可能的机理。



(b) 同一卤代物和 C₂H₅ONa 在 C₂H₅OH 的浓溶液中反应时,反应遵循二级动力学;再次有消除反应伴随取代反应,但此次产生的不是烯烃 I 和 II,而是烯烃 III。为在这些条件下发生的消除反应提出一种或几种可能的机理。

(c) 怎样解释 (a) 和 (b) 之间的机理改变?

(d) 预计每一情况下会得到哪个或哪些取代产物?

16. 一种沸点为 39—41℃ 的液体,不溶于水、稀酸、碱或浓 H₂SO₄。它不和 Br₂/CCl₄ 或稀的

KMnO_4 反应。将它钠熔，并过滤所生成的溶液，再用硝酸酸化并煮沸。加入 AgNO_3 时得到一种沉淀。

(a) 根据表 6.1，这可能是一个或几个什么化合物？(b) 加几毫升 CCl_4 到一部分经钠熔所得的酸化溶液中去，再使混合物与氯水一起振摇。 CCl_4 层就现出紫色。那末 (a) 中哪一个或哪几个化合物仍是可能的？(c) 其他的各种可能性在 (b) 中会有怎样的反映？

17. 概要写出将正丙醇转变成下列各化合物的所有步骤。（参看上方框中关于合成的一般指导。）

- | | |
|--|--|
| (a) 正丙基溴 | (f) 二正丙基胺 $((\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH})$ |
| (b) 正丙基碘 | (g) 二正丙基醚 $((\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O})$ |
| (c) 正丙醇钠 | (h) 丙烷 |
| (d) 丁腈 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})$ | (i) 1-氘丙烷 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{D})$ |
| (e) 正丙胺 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)$ | (j) 正己烷 |

18. 从四或少于四碳的醇开始，使用任何必须的溶剂或试剂，概要写出下列各化合物可能的合成法。

- | | |
|-------------|---|
| (a) 2-氯丙烷 | (e) 异丁烷 |
| (b) 对甲苯磺酸乙酯 | (f) 乙基正丙基醚 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ |
| (c) 叔丁醇钾 | (g) 2-氘丁烷 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHDCH}_3)$ |
| (d) 正丙腈 | (h) 3-甲基己烷 |

第七章 烯烃 I. 结构与制法

消除反应

7.1 不饱和烃

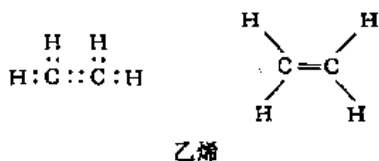
在讨论烷烃时曾简略地讲过另一类碳氢化合物,即**烯烃**。烯烃所含的氢比碳原子数相同的烷烃少,它们能通过加氢而转变成烷烃。还谈到烯烃可以从烷烃在裂解过程中失去氢而得到。

由于烯烃的含氢量没有达到最大,因此叫做**不饱和烃**。这个不饱和性除了能被氢饱和外,也能被其他试剂所饱和,这成了烯烃的特殊化学性质。

7.2 乙烯的结构. 碳-碳双键

烯类中最简单的成员是**乙烯**, C_2H_4 。由于乙烯很容易转变成乙烷,所以有理由想到这两个化合物在结构上有相似之处。

于是,我们先以一根共价键把两个碳原子连接起来;然后,每个碳原子再接上两个氢原子。这样每个碳原子的价电子层中只有六个电子,而不是必需的八个。而且,假使要使分子呈中性,则整个分子还需要再有一对电子。如果假定碳原子之间能共用两对电子,这两个问题就解决了。为了描述这共用的两对电子,我们说碳原子是以双键相连接的。**碳-碳双键**是烯烃的结构特征。



量子力学给出了较详细的乙烯和碳-碳双键的图形。为了与其他三个原子形成键,碳原子用了三个相等的杂化轨道,即 sp^2 轨道;它是由一个 s 和二一个 p 轨道混杂而成。前面讲过(1.10节),这三个 sp^2 轨道与碳核处于同一个平面中,并指向等边三角形的三个角。这样任何一对轨道之间的夹角都是 120° 。这个三角形排列(图 7.1)使杂化轨道尽可能互相分开。正像轨道之间的相互排斥生成四根四面体的键一样,它形成了三根三角形的键。

假使以轨道的最大交叠来排列乙烯的两个碳和四个氢,就能得到如图 7.2 所示的结构:每个碳原子各自都处于三角形的中心,三个角上分别有两个氢原子和一个碳原子每个键角都是 120° 。虽然碳原子核周围分布的键与乙烷不同,可是单独地来看这些键,和

乙烷中的键很相像。由于这种键对连接两原子核的轴呈圆筒形对称,所以也叫 σ 键。

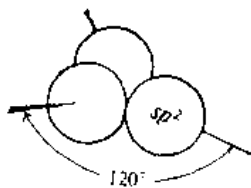


图 7.1 原子轨道: sp^2 杂化轨道, 三个轴指向等边三角形的三个角。

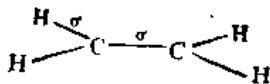


图 7.2 乙烯分子: 只表示出 σ 键。

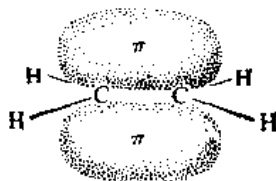
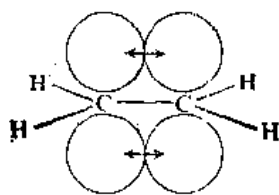


图 7.3 乙烯分子: 碳-碳双键, p 轨道交叠产生 π 键; π 电子云在平面的上、下两面。

然而,这个分子还不完整。形成 sp^2 轨道时,每个碳原子只用了它的三个 p 轨道中的二个。余下的 p 轨道由两个相等的球组成,一个在三个 sp^2 轨道平面的上面,另一个在下面(图 7.3)。这个组成轨道由一个电子所占有。

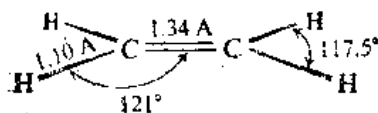


图 7.4 乙烯分子: 形状和大小。

假使一个碳原子的 p 轨道与另一个碳原子的 p 轨道交叠,电子配起对来,就形成了另一根键。

因为它是由 p 轨道交叠而成,为了将它和形状不同的 σ 键区别开来,这根键称为 π 键。 π 键由两部分组成,一团电子云在原子平面的上面,另一团电子云在下面。由于交叠较少, π 键比碳-碳 σ 键弱。这个交叠,像图 7.3 中看到的那样,只有在所有六个原子都处于同一平面时才能产生。因此,乙烯是一个扁平的分子。

这样,碳-碳“双键”是由一根强的 σ 键和一根弱的 π 键所组成。总键能 163 千卡,较乙烷中碳-碳单键的(88 千卡)大。由于碳原子相互拉得较紧,所以乙烯中的 C-C 距离较乙烷中的 C-C 距离小,那就是说,碳-碳双键较碳-碳单键短。

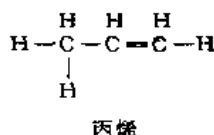
乙烯中的 σ 键,强度约有 95 千卡,较乙烷中的强,这是因为它由 sp^2 杂化轨道交叠而成(7.4 节)。由此,可以估计出 π 键的强度是 68 千卡。

乙烯的这个量子力学结构已为实验证据所证实。电子衍射和光谱研究都说明乙烯(图 7.4)是一个平面分子,键角接近于 120° , 碳-碳距离是 1.34 埃,而乙烷中的碳-碳距离是 1.53 埃。

除了这些直接测量以外,下面要谈的烯烃化学中的两个重要方面,都与双键的量子力学图形相一致,而且按照这个图形很容易理解。这两个方面是: (a) 转动受阻概念和因之而产生的几何异构现象(7.6 节), (b) 碳-碳双键特有的反应(8.2 节)。

7.3 丙 烯

烯类中下一个成员是**丙烯**, C_3H_6 。由于丙烯与乙烯很相似, 理应也含有一个碳-碳双键。首先用一根双键将两个碳原子连接起来, 再按一个氢-一根键, 一个碳四根键的规则, 接上其他原子, 就得出下面的结构:



7.4 杂化作用和轨道大小

烯烃中的碳-碳双键较烷烃中的碳-碳单键短, 这是因为四个电子的束缚力比两个电子的大, 但是, 烯烃中某些其他的键也较烷烃中对应的键短得多。例如, 乙烯中 C—H 距离是 1.103 埃, 而在乙烷中是 1.112 埃。为了说明在键长上的这种差别和其他差别, 必须考虑碳的杂化作用中存在的差别。

乙烯的 C—H 键是单键, 与乙烷中的一样; 但是乙烯的 C—H 键是用碳的 sp^2 杂化轨道交叠而成的, 而在乙烷中, 是用 sp^3 轨道交叠而成的。与 sp^3 轨道相比, sp^2 轨道中 p 性质少而 s 性质多, p 轨道向外伸展离原子核较远; 而 s 轨道则紧处于原子核的周围。故当杂化轨道增加 s 性质时, 轨道的有效大小就减小, 与第二个原子结合时的键长也会减小。因此, sp^2-s 碳-氢键应该比 sp^3-s 碳-氢键短。

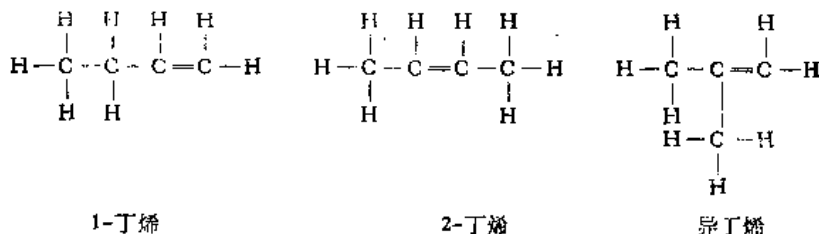
从各方面来看, 苯是一个非常不同于乙烯的分子 (14.8 节), 可是也含有 sp^2-s 碳-氢键。它的 C—H 键长是 1.084 埃, 几乎和乙烯中的完全一样。乙炔 (13.2 节) 含有 sp 杂化的碳原子, 由于轨道的 s 性质更多, 应该形成比乙烯中更短的键。这个估计是正确的, $sp-s$ 键只有 1.079 埃。

从杂化作用和轨道大小的考虑出发, 可以预料 sp^2-sp^3 键要比 sp^3-sp^3 键短。这同实际情况很符合, 丙烯中碳-碳单键的距离是 1.501 埃, 而乙烷中碳-碳的距离是 1.534 埃。甲基乙炔 (9.24 节) 中的 $sp-sp^3$ 碳-碳单键更短, 1.459 埃。这些碳-碳单键长度的差别要比相应的碳-氢键长度的差别大; 这里除了碳的特殊杂化作用外, 还可能有另外的原因 (9.23 节)。

杂化作用和轨道大小的考虑可以帮助了解分子中除了键长以外的其他性质, 例如: 某些烃类化合物的相对酸度 (13.11 节) 和某些胺类化合物的相对碱度 (35.11 节)。可以预料较短的键是较牢的键。这同实际相符合, 表 1.2 (1.14 节) 指出乙烯中 C—H 键的离解能 (108 千卡) 比乙烷中的 (98 千卡) 大; 丙烯中 C—C (单) 键的离解能 (92 千卡) 比乙烷中的 (88 千卡) 大。确实, 对于分子稳定性的影响来说, 杂化作用的变化可能要比一般认识到的重要得多。这将在 9.24 节中讨论。

7.5 丁 烯

丁烯有很多可能的排列方式。首先,可以是一个像正丁烷那样的直链的骨架,或者是一个像异丁烷那样的有支链的结构。其次,即使是直链骨架,还是有两种可能的排列方式。这两种方式的不同点在于链中双键的地位。这样,就得到三个结构:像下面所表示的那样,分别叫 1-丁烯、2-丁烯、异丁烯。



所推测出来的这三个异构体与事实符合吗? 实验证明, 实际存在着不只是三个而是四个分子式为 C_4H_8 的烯烃。它们具有如表 7.1 所示的物理性质。

表 7.1 丁烯的物理性质

名称	沸点(°C)	熔点(°C)	密度(-20°C)	折射率(-12.7°C)
异丁烯	-7	-141	0.640	1.3727
1-丁烯	-6	<-195	0.641	1.3711
反-2-丁烯	+1	-106	0.649	1.3778
顺-2-丁烯	+4	-139	0.667	1.3868

在氢化时, 沸点 -7°C 的异构体生成异丁烷。这个丁烯显然含有一个支链, 因此具有我们所指定的异丁烯的结构。

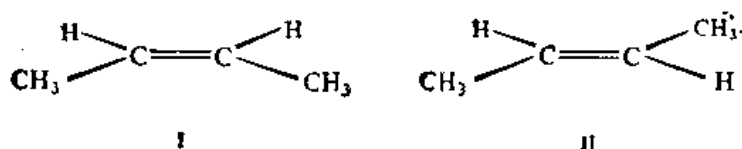
其他三个异构体氢化时, 都生成同一个化合物, 正丁烷。它们显然具有直链的骨架。在以后将学到的方法(8.28节)中, 可以使烯烃分子在双键处断裂, 再从获得的断裂产物去推测分子中双键的位置。这样处理以后, 沸点 -6°C 的异构体所生成的产物清楚地表明双键是在链的末端。因此, 这个丁烯具有我们所指定的 1-丁烯的结构。对余下两个异构体进行同样的处理时, 都生成相同的混合产物; 这些产物表明双键在链的中间。

从氢化产物和断裂产物来判断, 可以断定沸点 $+1^\circ\text{C}$ 和 $+4^\circ\text{C}$ 的丁烯都具有我们所指定的 2-丁烯的结构。然而沸点、熔点和其他物理性质的不同却清楚地表明两者不是相同的化合物, 而是两个异构体。那末, 两者结构的不同在哪里呢?

为了弄清楚这种产生两个 2-丁烯的异构现象, 必须更仔细观察一下烯烃的结构和碳-碳双键的本质。乙烯是一个扁平的分子。上面已经看到这个平面是成键轨道的几何排列的结果, 特别是产生 π 轨道的交叠的结果。按同样理由, 任何烯烃必须有一部分是扁平的, 即两个双键结合的碳原子和这两个碳原子上连接的四个原子都处于同一平面上。

假使仔细地观察一下 2-丁烯的结构, 特别是用分子模型观察时, 可以发现其中原子

排列有两种完全不同的形式, 即 I 和 II (暂且不讲由单键转动而产生的无数排列的可能性)。在一个结构中两个甲基, 处于分子的一边 I, 在另一个结构中则处于分子的两边 II。



现在产生了一个问题是否能分离出相当于这两个不同结构的两个 2-丁烯的异构体呢? 或者两者是否会像丁烷的各种构象那样 (3.5 节) 很快地相互转变呢?

I 转变成 II 时要有碳-碳双键的转动。分离异构体的可能性就取决于这个转动所需要的能量。已经知道, π 键的形成要有 σ 轨道平面上下的两个 p 轨道的交叠。从一个 2-丁烯转变到另一个 2-丁烯, 分子必须扭转过来, 扭转时两个 p 轨道不再交叠, 因而 π 键必须被破坏 (图 7.5)。破坏 π 键需要大约 70 千卡的能量。室温下只有极小一部分的碰撞具有这种所需的能量, 因此这种相互转变的速率极小。正由于这个 70 千卡的能垒, 碳-碳双键出现了转动受阻现象。这个转动受阻的结果使 2-丁烯能分成两个异构体。这就是沸点 $+1^{\circ}\text{C}$ 和沸点 $+4^{\circ}\text{C}$ 的两个丁烯。

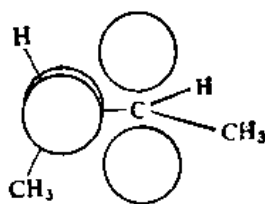


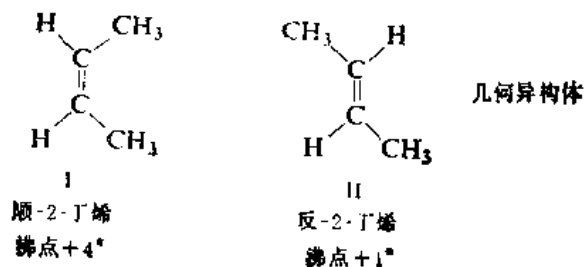
图 7.5 围绕碳-碳双键转动的受阻现象: 转动将妨碍 p 轨道的交叠而破坏 π 键。

7.6 几何异构现象

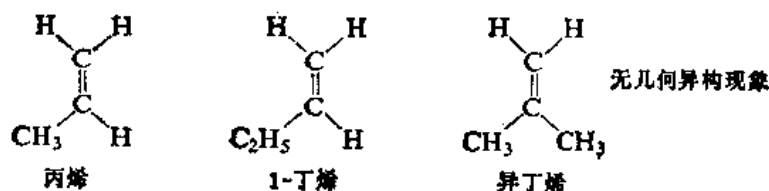
由于异构的 2-丁烯之间的差别只在于空间原子排列方式的不同 (但就什么原子同什么原子结合上来说是一样的)。它们属于通称为**立体异构体** (4.1 节) 的一类化合物。然而互不互为镜像, 因此不是对映异构体。已经讲过, 不互为镜像的立体异构体称为**非对映异构体**。

这类特殊的非对映异构体称为**几何异构体**。它们靠双键的转动受阻而存在。因此, 异构的 2-丁烯是非对映异构体, 更明确地说, 是几何异构体。

前面谈过, 立体异构体所特有的原子排列方式叫构型。2-丁烯的两个异构体构型就是结构 I 和 II。这两个构型用词头**顺** (cis-, 系拉丁字, 意指在一边) 和**反** (trans-, 系拉丁字, 意指交叉) 来区分, 以表示两个甲基在分子的同一边或在相反的两边。用即将要介绍的方法 (7.9 节), 确定了沸点 $+4^{\circ}\text{C}$ 的异构体是顺式构型, 沸点 $+1^{\circ}\text{C}$ 的异构体是反式构型。

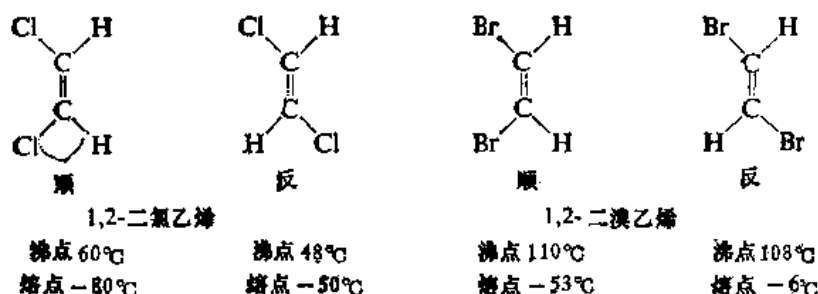


任何碳-碳双键都有转动受阻,但是,只有当接在双键碳原子上的基团之间有一定关系时,才产生几何异构现象。寻找这种异构现象时可以先画出可能的结构式(用分子模型来建造则更好),再看这些结构式是否真是异构体,还是实际上相同的东西。这样,可以发现丙烯、1-丁烯和异丁烯不应有异构现象;

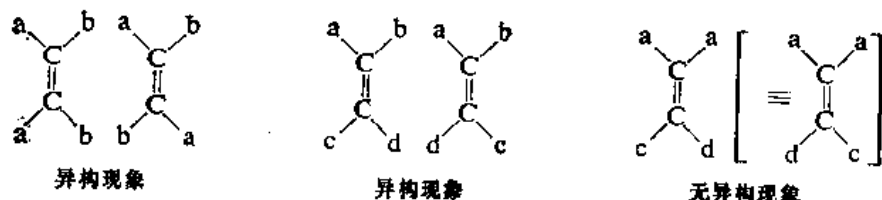


这个结论符合事实。当然,许多高级烯烃会有几何异构现象。

考虑烃类以外的化合物时就会发现,1,1-二氯和1,1-二溴乙烯不应有异构现象,而1,2-二氯和1,2-二溴乙烯应该有异构现象。这些预测都证明无误。分离出来的异构体的物理性质如下:

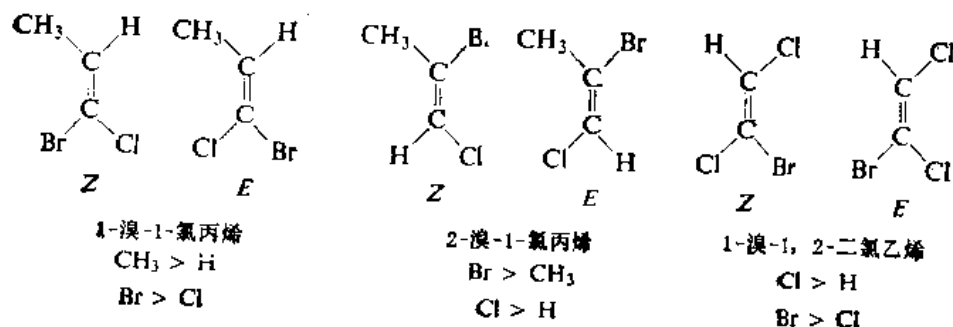


从对这些结构的观察,可以总结出:当其中有一个碳原子带两个相同的基团时,几何异构现象就不能存在。某些可能的结合列示如下:



几何异构现象很普遍,在任何一类含有碳-碳双键的化合物中都能碰到(其他类型的双键也会有几何异构现象)。

词头顺和反在区别二取代乙烯和一些三取代乙烯时很适用。但是,如何区别像下面一些化合物的构型呢?



用哪些基团作标准呢？现在依次察看一下每个双键上的碳原子，将碳上的两个原子或基团按 Cahn-Ingold-Prelog 次序排列，然后分别拿出每个双键碳上的优先基团，并指出这两个基团是在分子的同一边还是分别在两边。用这种表示方法就可以分得很清楚；我们用字母 **Z** 表示在同一边，用字母 **E** 表示在相反的两边（**Z** 和 **E** 分别来自德文 *zusammen*，意指一起；*entgegen*，意指相反）。于是，恰当的字母成了这类烯烃名字的一部分，例如 (**Z**)-1-溴-1-氯丙烯。

于是，一对几何异构体是非对映异构体。在一个基于立体异构体如何被相互转换的另一种分类方案中(4.20 节)，它们是其中的哪一类呢？我们曾经见到过的计有：

- (a) 构型异构体，可通过在手征性中心处的翻转(里面被翻到外面)而被转换；以及
- (b) 构象异构体，可通过绕单键旋转而被转换。

现在，我们要加上：

- (c) 几何异构体，可通过绕双键旋转——原则上——而被转换。

几何异构体和构象异构体转换所需的动作，即旋转，是一样的，因此已有人建议将它们统称为旋转(或扭转)异构体。这样，几何异构体是双键旋转异构体，而构象异构体则是单键旋转异构体。

另一方面，从可分离性这一非常实用的观点来看，几何异构体与构型异构体更为接近：转换需要破键——在几何异构体中是破裂 π 键——因而总是一个困难的过程。构象异构体(通常)可通过很容易的绕单键旋转的过程而被相互转换。

为方便起见，我们为本书中的讨论和习题定下如下的“基本规则”：除特别指明外，术语“立体异构体”，“对映异构体”和“非对映异构体”均只指构型异构体和几何异构体，不包括构象异构体。后者在本书中将被称为“构象异构体”(conformational isomers, conformers)，“构象对映异构体”和“构象非对映异构体”。

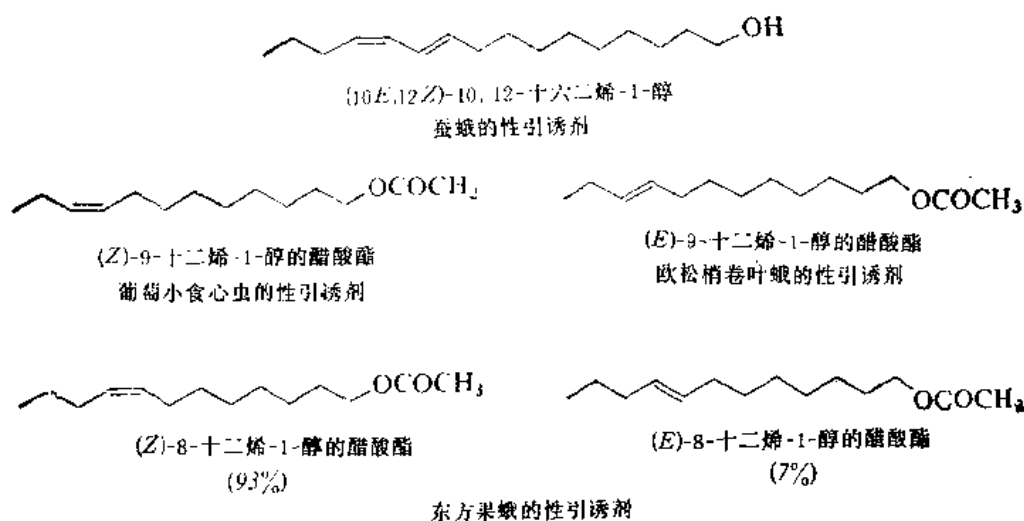
就化学和物理性质来说，几何异构体彼此之间有前面谈到的其他非对映体一样的关系(4.17 节)，它们含有相同的官能团，因此化学性质相似。但是，两个结构不是全同，亦不是镜像体，所以化学性质不全同。它们能和同样的试剂作用，但速率不同。

像上面的例子所指出的那样，几何异构体具有不同的物理性质：即不同的熔点，沸点，折射率，溶解度，密度等等。根据这些不同的物理性质，两者可以互相区别开来；当两者的构型确定了，就可得到鉴定。根据这些物理性质的不同，至少在原则上可以把各异构体分离开来(见 4.17 节)。

在讲烯烃的物理性质时(7.9 节)，将要讨论一种检定物质是顺式还是反式异构体的方法，也就是确定构型的一种方法。

我们已经知道(4.11 节)，生物体系通常显示高度的立体专一性，且这种专一性不仅体现在对映异构体，还体现于几何异构体上；也就是说，不但有对映异构专一性，而且有非对映异构专一性。

此点在信息素的作用方面尤为明显。信息素是由生物体产生的化合物，旨在与其它的同种生物体进行讯息交流：吸引异性成员，传播警报，标记通向食物的行迹。(这种通讯可以跨越相当远的距离：雄舞毒蛾可接收到一只雌舞毒蛾从一英里外发出的信号！)例如，10, 12-十六二烯-1-醇有四个几何异构体；其中只有一个，即 (**10E**, **12Z**)-异构体是雌性蚕蛾所发出的性引诱剂——且它对雄蛾的吸引力是任一其它异构体的十亿倍。(**Z**)-9-十二烯-1-醇的醋酸酯能引诱雄性葡萄小食心虫；同一化合物的 **E** 异构体则能引诱欧松梢卷叶蛾——但只要有 3% **Z** 异构体存在时这一引诱作用就完全失效。双键移动一位后



得 (Z)-8-十二烯-1-醇,即成东方果蛾的性引诱剂,但须有 7% *E* 异构体存在;纯 *Z* 式全然无效。(这种需要两种异构体精确混合才有效的现象非常普遍。)

近年来对昆虫性引诱剂已研究得很广泛,其目的——已在某些场合得到实现——在于合成这些化合物充当诱饵,对正在寻找其雌性伙伴的雄虫在交配之前诱而捕杀之,或起一种扰乱作用以中断它们的寻偶。为使这些合成物质有效,它们必须与天然的信息素有同样的立体化学结构;它们的作用的立体专一性要求在它们的合成中有一种同样的立体选择性——以对映异构选择性匹配对映异构专一性,非对映异构选择性匹配非对映异构专一性。因而,信息素——以及别的生物活性物质——研究中的一大部分工作在于为在分子中引进双键开发新的,高立体选择性的方法。以后(13.8节),我们将要考察这些方法中的最重要者。

7.7 高级烯烃

如上所述,丁烯比丙烯多一个碳和两个氢,而丙烯又比乙烯多一个碳和两个氢。因此,烯烃也形成了一个同系列,增量和烷烃中的一样,是 CH_2 。这类化合物的通式是 C_nH_{2n} 。

烯烃系列中随分子量的增加,各个成员的异构结构数目增长比烷烃系列中快得多;这是因为除了碳骨架的变化以外,在碳骨架中还有双键位置的变化和可能有的几何异构现象。

问题 7.1 不考虑对映异构现象,试画出:(a) 六个异构戊烯 (C_5H_{10}); (b) 四个氯代丙烯 ($\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$); (c) 十一个氯代丁烯 ($\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}$) 的结构,并指出每个几何异构体是 *Z* 还是 *E*。

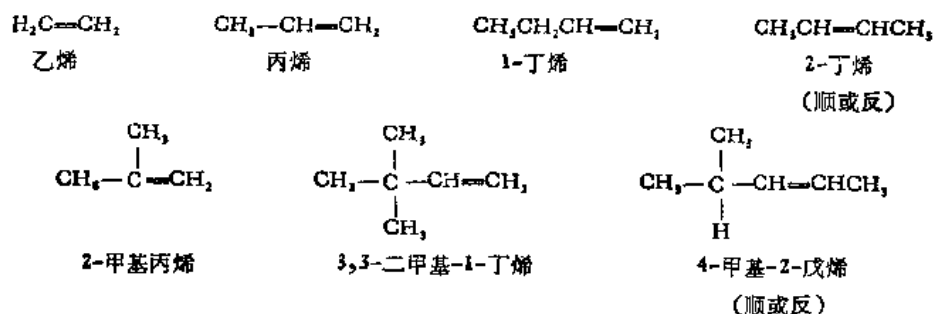
7.8 烯烃的名称

烯烃很少用普通名称。(英文中三个简单的烯烃是用普通名称的,称为 ethylene 乙

烯、propylene 丙烯和 isobutylene 异丁烯。)含碳原子数相同的烯烃有时也给予一个总名,如:戊烯类,己烯类,庚烯类等等。有时也用乙烯的衍生物来命名烯烃。例如, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 称为四甲基乙烯。大多数的烯烃用 IUPAC 法命名。

IUPAC 法的规则是:

1. 选择含有碳-碳双键的最长连续链作为母体结构;然后将化合物看作是由这个结构衍生出来,即用各种烷基取代氢而成的化合物。母体结构根据碳原子的数目称为乙烯、丙烯、丁烯、戊烯等等,都由相应的烷烃演变而来,即将词尾“烷”改成“烯”:

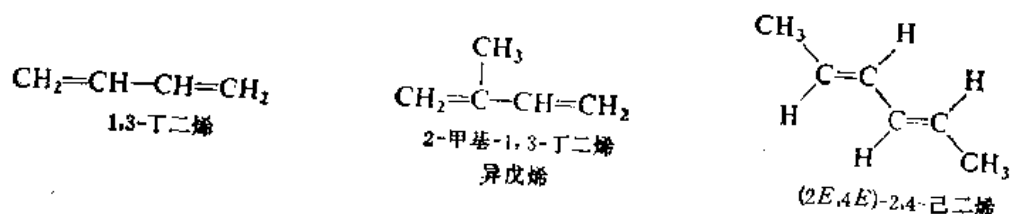


2. 用数字标出双键在母体链中的位置。双键含有两个碳原子,它的位置从最接近双键的链端数起,先数到的双键碳原子的数字用来标定位置。例如 1-丁烯, 2-丁烯。

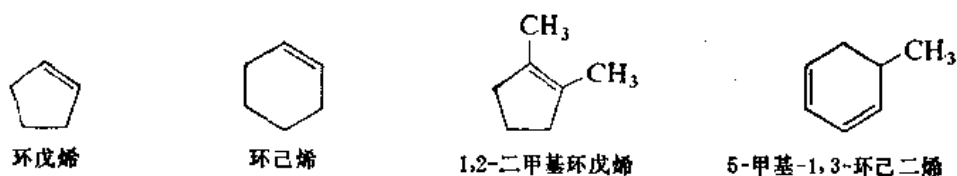
3. 用数字标出接在母体链上的烷基位置。

标定一个几何异构体时,应加字头顺-或反-,或加字头 (Z)-或 (E)-。

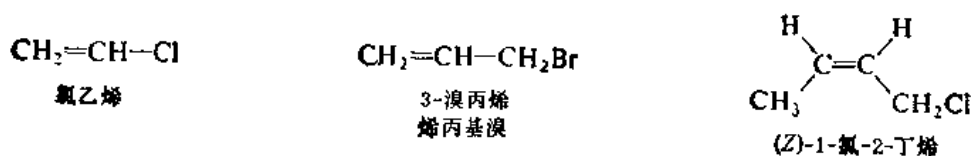
烯中所含双键多于一个时,称二烯、三烯等等,同时用两个、三个或四个数字指明所有双键的位置。当存在几何异构现象时,每个双键的构型均需指明。



环状烯烃命名时,在与环的碳原子数相同的开链烯烃名前冠以“环”字。构成双键的碳被认为占据 1 和 2 位。

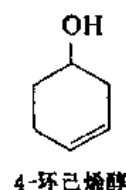
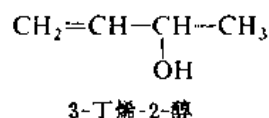
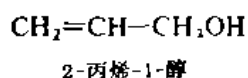


含卤素的烯烃通常称为卤代烯,即视作含有作为侧链的卤素的烯烃。



有两个不饱和基是经常遇到的，故给以特定的名称：乙烯基， $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ；和烯丙基， $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ 。

含 $-\text{OH}$ 的烯称为烯醇，要用数字表明双键和羟基的位置。



注意，醇应比烯优先；醇字应放在名称之末，且尽可能给予较小的数字。（见 7.6 节中所示的信息素名。）

问题 7.2 给出：(a) 2,3-二甲基-2-丁烯，(b) 3-溴-2-甲基丙烯，(c) 顺-2-甲基-3-庚烯，(d) (E)-2-氯-2-丁烯 (e) 1,4-戊二烯，(f) (Z)-1,3-戊二烯，(g) (E)-2-丁烯-1-醇，(h) 4-甲基环戊烯的结构式。

问题 7.3 参照你对问题 7.1 的答案给出以下化合物的 IUPAC 名称：(a) 戊烯的异构体，(b) 氯丙烯的异构体。

7.9 物理性质

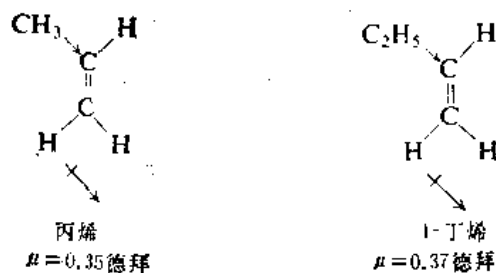
总的说来，烯烃具有和烷烃基本上相似的物理性质，即不溶于水，易溶于非极性溶剂如苯，乙醚，氯仿或石油醚中，比水轻。从表 7.2 中可以看出沸点随碳原子数的增加而升高。和烷烃一样，除了一些很小的同系物外，每增加一个碳原子沸点升高 $20-30^\circ\text{C}$ 。

表 7.2 烯 烃

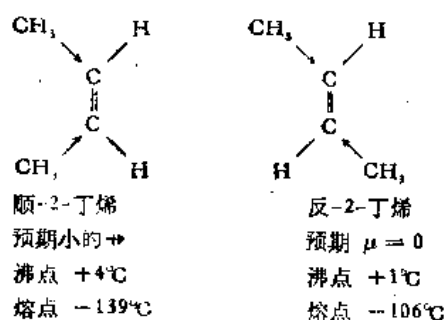
名称	结构式	熔点($^\circ\text{C}$)	沸点($^\circ\text{C}$)	密度(20°C)
乙烯	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	-169	-102	
丙烯	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$	-185	-48	
1-丁烯	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$		-6.5	
1-戊烯	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$		30	0.643
1-己烯	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	-138	63.5	0.675
1-庚烯	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	-119	93	0.698
1-辛烯	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	-104	122.5	0.716
1-壬烯	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$		146	0.731
1-癸烯	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	-87	171	0.743
顺-2-丁烯	顺- $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	-139	4	
反-2-丁烯	反- $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	-106	1	
异丁烯	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	-141	-7	
顺-2-戊烯	顺- $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	-151	37	0.655
反-2-戊烯	反- $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$		36	0.647
3-甲基-1-丁烯	$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$	-135	25	0.648
2-甲基-2-丁烯	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	-123	39	0.660
2,3-二甲基-2-丁烯	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	-74	73	0.705

以前讲过,支化使沸点降低。比较表 7.2 和表 3.3 (3.12 节)可以看出烯烃的沸点几乎和相同碳骨架的烷烃相同。

像烷烃一样,烯烃的极性非常微弱。由于双键上结合得较松的 π 电子很容易被拉过来和推过去,因此烯烃的偶极矩比烷烃的大。但是拿丙烯和 1-丁烯的偶极矩同氯甲烷的 1.83 德拜比,仍然很小。烷基和双键碳原子结合的键有很小的极性,大家认为这种极性的方向如图中所示,即烷基向双键碳原子推电子。因为这个极性没有被相反方向的相应极性所抵销,所以分子就有了偶极矩。



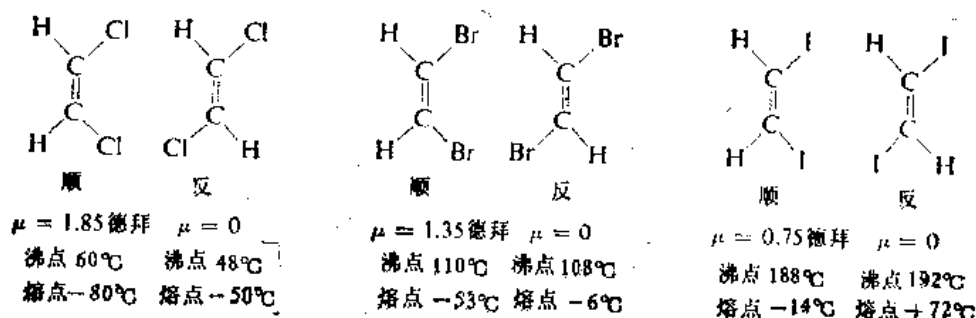
顺-2-丁烯有两个甲基在分子的一边,两个氢在另一边,应该有个小的偶极矩。但是在反-2-丁烯中,分子的每一边都有一个甲基和一个氢,键矩应该抵销掉。



虽然二者的偶极矩没有直接测定过,可是顺式异构体的沸点较高已反映出两者极性的微小不同。

这种关系存在于很多几何异构体中。顺式异构体,因为它的极性较大,沸点通常较反式高。又因为它的对称性较低,在晶格填充得不好,故熔点通常较低。

烯烃中含有电负性同碳相差很大的元素时,极性比不含这种元素的大,因而熔点和沸点相差也大。例如:



构型对沸点或熔点之间的关系只是经验规律,有很多例外(例如二碘乙烯的沸点),但是,偶极矩测定都经常能正确指出某一异构体是顺式还是反式。

问题 7.4 (a) 试指出各个二卤乙烯的净偶极矩的方向。(b) 试问顺-2,3-二氯-2-丁烯比顺-1,2-二氯乙烯的偶极矩大还是小?(c) 试指出顺-1,2-二溴-1,2-二氯乙烯的净偶极矩的方向。它的偶极矩比顺-1,2-二氯乙烯的大还是小?为什么?

7.10 工业来源

由石油和天然气提供的烷烃是有机药品的主要原料。有机药品是一个巨大工业赖以建立和我们在实验室中经常使用的药品。目前,不宜用烷烃本身直接将其转变成许多其它化合物,它们相对地说很不活泼,而其真能发生的一些反应则或多或少无选择性,生成复杂的混合物。

但是,通过各种形式的裂解(3.31节),可从烷烃获得某些更活泼的物质:芳香烃苯,甲苯,二甲苯(第十六章);以及较小的烯烃,即乙烯,丙烯,丁烯。从这些少数化合物和甲烷,最终可制得大多数芳香族和脂肪族化学药品。以乙烯为例,它是化学工业耗量最大的有机化合物——在所有化合物中占第五位,仅次于硫酸,石灰,氮,氧。

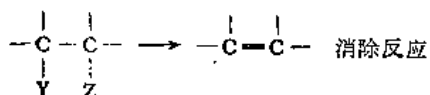
我们将会发现,烯烃与烷烃相反,是高度活泼的。这是因为它们有官能团,碳-碳双键。(烷烃实际上无官能团——如说有,那就是一H,它在分子中到处可见。)烯烃不仅能发生一系列反应,且发生在分子中相当固定的位置上,即双键或与双键有特殊关系的某些位置上。出于实用、经济的原因,使烯烃进行工业规模的反应时所用的条件与实验室所用者可能有巨大差别;但归根到底,真真发生的反应与第八章中将要讨论的反应实际上是一样的。

有朝一日,到了可更新的生物物质在某种程度上取代不能更新的化石物质作为有机药品的原料时,烯烃无疑仍将继续起核心作用。例如,乙烯甚易从乙醇脱水而得,而后者可由糖类发酵而得。

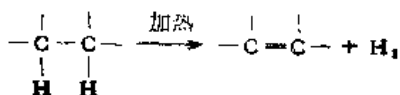
7.11 制 法

含有少于五个碳原子的烯烃能从石油工业中得到纯品。较复杂的纯样品必须用如下的方法制备。

在只含有单键的分子中引进碳-碳双键,必须用从两个相邻的碳上消除原子或基团的反应:



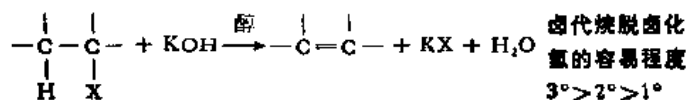
例如在讨论过的裂解反应中,消除的两个原子都是氢。



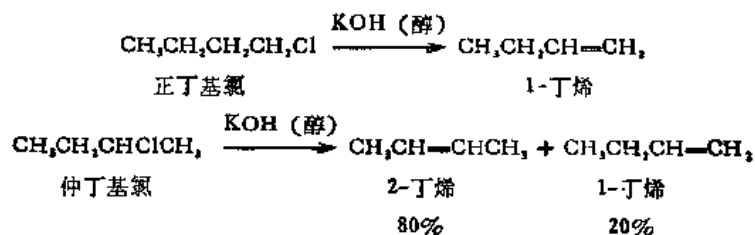
下述的消除反应,不仅能用来制备简单的烯烃,而且(这是更重要的)是向各种分子中引进碳-碳双键的最好的通用方法。

烯烃的制法

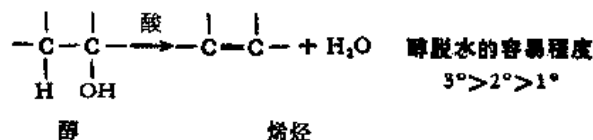
1. 卤代烷的脱卤化氢。在 7.12—7.27 节中讨论。



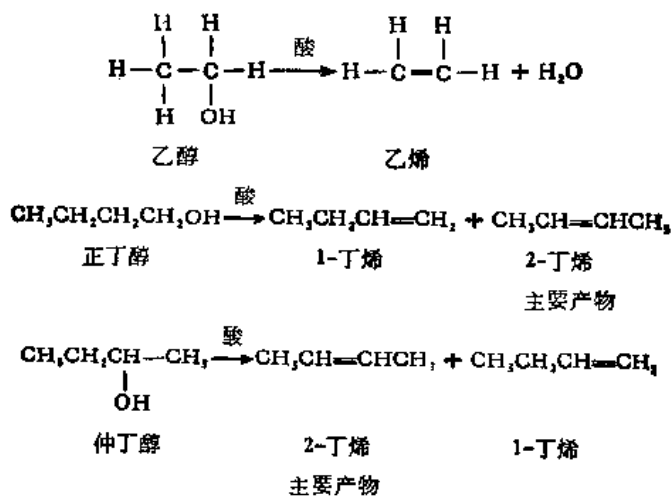
例:



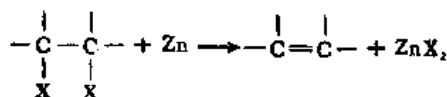
2. 醇的脱水。在 7.28 节中讨论。



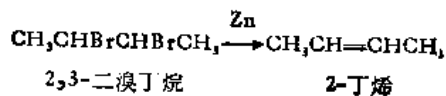
例:



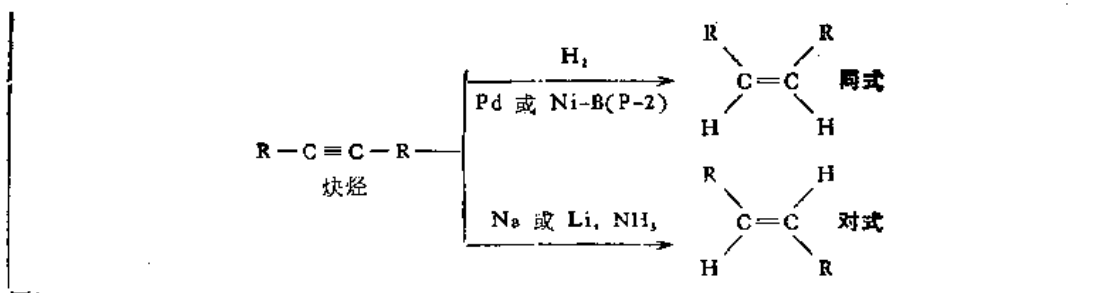
3. 邻二卤代物的脱卤。在 7.11 节中讨论。



例:

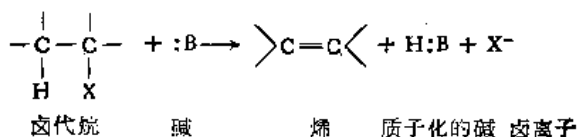


4. 炔烃的还原。在 13.8 节中讨论。

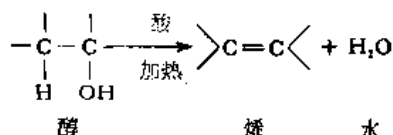


这些制法中，最重要的——因为最有普遍应用性——是碱促进的卤代烷的脱卤化氢反应，以及酸催化的醇的脱水反应。毫不奇怪，磺酸烷基酯也能发生极类似于脱卤化氢的碱促消除反应；我们对脱卤化氢反应所作的大多数讨论也能很好地运用于这一反应。

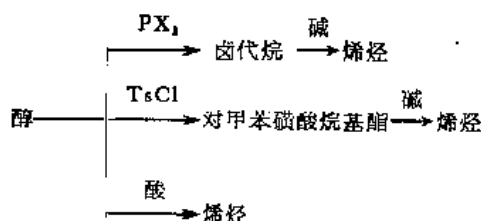
脱卤化氢反应：HX 的 1,2-消除



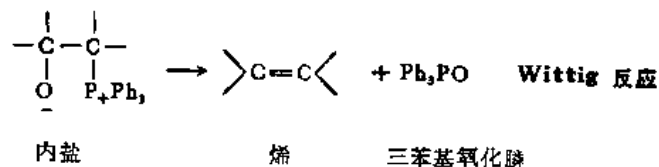
脱水反应：H₂O 的 1,2-消除



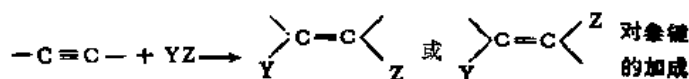
前已见过(6.9节)，卤代烷和磺酸烷基酯几乎都由相应的醇制得，因此所有这些方法最终均涉及从醇制取；但碱促消除反应通常不会很复杂，故尽管多走一步但却仍被人们优先采用。



脱卤化氢和脱水这两个反应都有一个弊端，即当结构许可时，氢能从接—X或—OH的碳的两旁任一碳原子上消除下来；常因此而生成异构体。为保证双键只在特定的一对碳原子间生成，我们需要一种只能从它消除特定的一对取代基的底物，而任一取代基又都不是氢；例如 Wittig 反应中的情况(21.10节)：

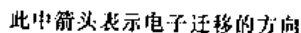
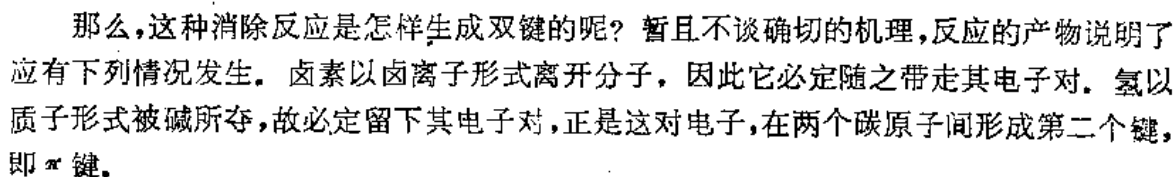
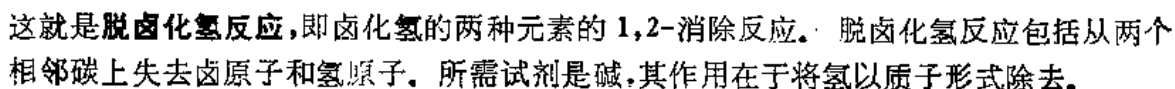


正如碳-碳双键可从碳-碳单键通过消除反应使之形成一样，也可通过对碳-碳叁键的加成而形成。



上述两合成中的关键中间体是醇和炔。我们将看到,这两种化合物本身甚易从较小、较简单的化合物制取。通过将烯烃化学与醇、炔烃化学相结合,我们将有能力合成各种不同大小和形状的烯烃。

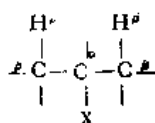
当异丙基溴用诸如氢氧化钾之类的强碱的热浓酒精溶液处理时,得到丙烯、溴化钾和水。



• 233 •

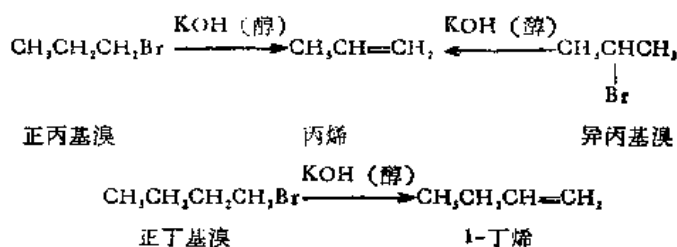
一时机。

我们称此为 1,2-消除：要形成双键，氢必然来自与带有氯的碳相邻的碳原子。带有氯的碳原子通常称为 α -碳。任何与 α -碳相接的碳称为 β -碳，其氢称为 β -氢。

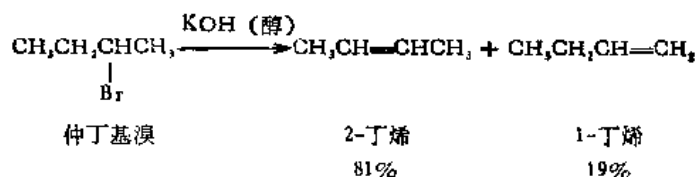


因此，消除反应涉及 β -氢的失去。

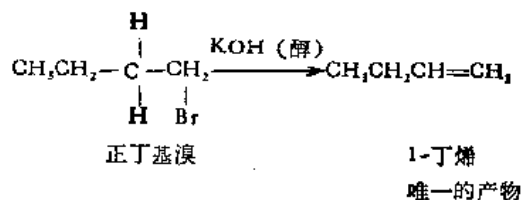
有时，脱卤化氢反应生成单一的烯烃，



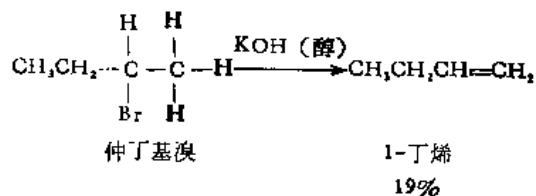
其它情况下则生成混合物。



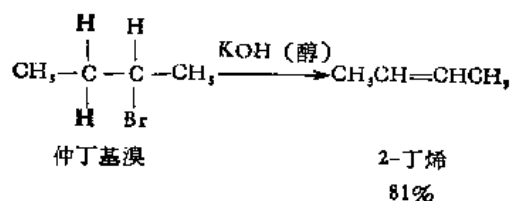
若要预测某一给定反应中会生成何种产物，就必须考察底物的结构。我们可以预料到的是相当于失去两个 β -氢中的任一个而生成的烯烃——不可能有别的。例如，正丁基溴只能从 C-2 失去氢，因此只生成 1-丁烯。另一方面，



仲丁基溴则可或从 C-1 失氢，



或从 C-3 失氢，



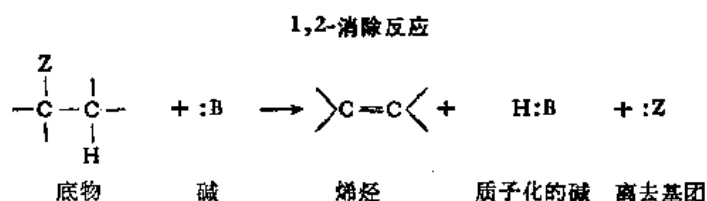
因此生成 1-丁烯和 2-丁烯。当能形成两种烯烃时，2-丁烯是主要产物；这一事实符合脱卤化氢反应的通则，这在以后要进行讨论 (7.21 节)。

问题 7.5 给出所有从 (a) 1-氯戊烷，(b) 2-氯戊烷，(c) 3-氯戊烷，(d) 2-氯-2-甲基丁烷，(e) 3-氯-2-甲基丁烷，(f) 2-氯-2,3-二甲基丁烷，(g) 1-氯-2,2-二甲基丙烷，(h) 氯甲基环戊烷，(i) 1-氯-1-甲基环戊烷脱卤化氢后预期得到的烯烃的结构。

问题 7.6 什么卤代烷(如果有的话)在脱卤化氢时将产生下列纯粹的烯烃？(a) 异丁烯，(b) 1-戊烯，(c) 2-戊烯，(d) 2-甲基-1-丁烯，(e) 2-甲基-2-丁烯，(f) 3-甲基-1-丁烯。

(以上的讨论均以假定无重排反应发生为前提，这一假定对通常条件下进行的脱卤化氢反应来说是正确的。这个通常条件指的是强碱的乙醇溶液。我们将要学习辨认可能发生重排的情况，而且要学会预测这些情况下的消除反应的产物。)

在学习脱卤化氢反应中，我们要学习它所归属的整组反应以及其中的一个典型即 1,2-消除反应的许多知识。



这类消除反应以下列各点为特征：

(a) 底物含一个离去基团，它是一个脱离分子的原子或基团，离开时带着它的电子对。

(b) 底物中，在离去基的 β 位有一个原子或基团——几乎总是氢——它可被碱摘除，同时留下它的电子对。

(c) 反应由碱的作用所引起。

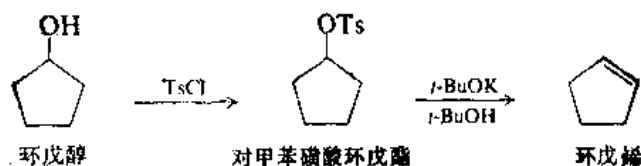
典型的碱是强碱性的负离子，像氢氧根或由醇衍生的烷氧基 (6.8 节)：乙氧基 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ ；叔丁氧基 $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$ ；等等。但作为溶剂的醇或水之类的中性物质本身有时也能充当碱，尽管是相当弱的碱。

为方便起见，尤其在用以指明溶剂或试剂时，人们常用缩写表示较简单的烷基名：甲基，Me；乙基，Et；正丙基， $n\text{-Pr}$ ；异丙基， $i\text{-Pr}$ ；叔丁基， $t\text{-Bu}$ 。这样，甲醇可写成 MeOH ；甲醇钠可写成 NaOMe ；甲氧基负离子可写成 MeO^- 。

在消除反应中，好的离去基团是弱碱性的负离子或分子，如同在亲核取代反应中一样——而且出于完全相同的原因。作为弱碱，它易于释放一个质子；作为一个良好的离去基团，它易于释放碳 (6.11 节)。在脱卤化氢反应中，离去基团是碱性极弱的卤负离子；所以卤代烷是亲核取代和消除反应中的重要底物，此点决非偶然。

另一点也决非偶然，那就是卤代烷的替代物——能释放弱碱性负离子的其它底物——同样可用于这两种反应中。这些其它底物中主要是磺酸酯：对甲苯磺酸酯，对溴苯磺酸酯，甲磺酸酯，以及三氟甲磺酸酯 (6.11 节)。这样，在制备一种特殊的烯烃或在检验机理的某一点时，对甲苯磺酸酯能像卤化物一样地起反应，有时甚至更方便。我们可以

回忆(6.11节),这些化合物也可从醇制得。例如:



(取代反应和消除反应中的底物的相似性,再加上亲核试剂和碱两者均为富电子试剂这一事实——实际上几乎是同一试剂——导出了下列问题:在这两个反应之间潜伏着竞争(7.27节)。

那么,脱卤化氢反应遵循哪种机理呢?我们只要通过对反应物和产物的考察,就能得出关于反应的某些结论:碳—卤和碳—氢键断裂;碱—氢键和 π 键形成。但作为一种机理,这样叙述未免过于简单。既然有键断裂,有键形成,那么我们必定要问:所有这些键的断裂和形成的时机在何时?它们是瞬间一次发生的还是一个接着一个逐步发生的?还有,如果是逐个发生的,何者发生在先?

至于时机问题,有许多可能性,每种可能性相当于一种不同的机理。在以后各节中,我们将要把实验方面的证据收集起来——事实的收集——它能说明消除反应在某一组特定的条件下的确是遵循这些机理中的某一种进行的。但是,我们先要看看这些不同的机理究竟是怎样的,这样我们才能更好地抓住每个事实的含义。总之,我们应该认识到,比我们学习消除反应内容还要重要的是学习人们怎样在化学反应中探明其中所发生的真情的方法。

问题 7.7 概要写出用三种不同路线合成异丁烯的方法。每法均从一个醇开始。

7.13 脱卤化氢反应的动力学。机理的二重性

消除反应的理论曾循着极其类似于亲核取代反应理论发展的途径(6.14节)而发展。也是在三十年代中期,提出了此反应的一个概括性的理论,而且也由 Hughes 和 Ingold 所提出。此处,他们又是提出了分子性不同的两个机理。我们以下要讨论的内容的大部分都基于他们首次提出建议以来所作的工作和其他作者的工作。此项后继工作已使理论更趋密,也使我们得以更深入地考察所发生的事情;但是,基本上已经惊人地符合他们所议定的模式了。

让我们用 Hughes 和 Ingold 曾经研究过的消除反应的动力学为开端来进行讨论。像正常所作的那样,用强碱的浓溶液脱卤化氢时,遵循二级动力学。就是说,烯烃的生成速率取决于两种物质的浓度:卤代烷和碱。对所有各类卤代烷来说,都可观察到这种二级反应。

$$\text{速率} = k[\text{RX}][\text{:B}]$$

现在,若沿着一系列底物进行,1°到2°到3°,而且如果降低碱的强度或浓度,就开始出现第二种行为:一级动力学。此中,消除反应的速率仅取决于卤代烷的浓度,与碱的

浓度无关。

$$\text{速率} = k[\text{RX}]$$

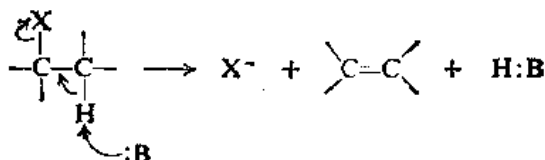
一般说, 这种一级反应只发生于仲和叔底物, 以及发生于或是弱碱或是低浓度碱的情况下。

为了解释两种动力学行为, Hughes 和 Ingold 提出: 消除反应和亲核取代反应一样能以两种不同机理进行。根据将要看到的理由, 他们称这些机理为 **E2** 和 **E1**。

7.14 E2 机理

Hughes 和 Ingold 对于以二级动力学进行的反应提出了 **E2 机理**。反应包括一个单一的步骤: 碱从碳夺走一个质子; 与此同时离去一个卤离子并形成双键。卤素带着它的电子对; 而氢则留下其电子对用以形成双键。这些是我们曾经说过的脱卤化氢反应中必须发生的电子变化; 这一特定机理的特点在于这些变化全是同时发生的, 发生在单一的一个步骤中, 经由一个单一的过渡态。

E2
双分子消除反应



在这一过渡态中, 两个键被断裂: C-H 和 C-X。那么, 这种断键所需的能量是从哪里来的呢? 照例, 它来自键的形成: 质子和碱之间的键的形成和 π 键的形成。(尽管 π 键比 σ 键弱, 但 π 键确能提供约 70 千卡/摩尔。)

现在来考虑一下, 当碱开始从分子中夺走质子时发生了什么。带有质子离去时留下的电子对的 β -碳开始与 α -碳形成一个键: 第二个键, 亦即 π 键。当 π 键开始形成时, 碳-卤键开始断裂。从 α -碳的角度看, 卤素正以一种类似亲核进攻的方式被推出, 无异于一个 S_N2 反应。(我们将在 7.22 节中再讨论这一问题。)

我们说过, 这一机理是为二级消除反应而提出的。当然, 对于按 E2 机理进行的反应来说, 二级动力学正是应该被观察到的动力学。决定速率的步骤——唯一的一步——包括一分子卤代烷和一分子碱之间的反应, 其速率与两个反应物的浓度成正比。这一机理称为 E2 机理, 意思是双


$$\text{速率} = k[\text{RX}][\text{:B}]$$


E2 反应
二级动力学

分子的消除反应, 因为在决定速率的步骤中有两个分子发生了共价变化。

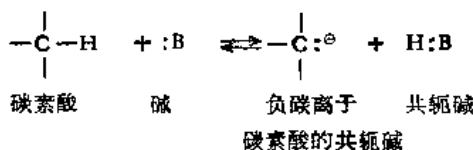
7.15 E1 机理

对于以一级动力学进行的反应, Hughes 和 Ingold 提出了 **E1 机理**。在该机理中,

(1) 

(2) 

步骤(1)的产物为碱的共轭酸——例如由氢氧根(碱)生成的水——和碳素酸的共轭碱,即负碳离子。一个负碳离子是一个碳素酸的共轭碱。



像正碳离子一样,负碳离子是带电荷的质点;像正碳离子一样,负碳离子可通过电荷分散而被稳定(6.24节)。但由于其电荷是负的而不是正的,故取代基的极性效应与见诸于正碳离子中者恰好相反:负碳离子被吸电子的取代基所稳定,被推电子的取代基所活化。

$$\text{G} \leftarrow \text{C} \equiv \ominus$$

G 吸电子:
使电荷分散, 使负离子稳定

$$\text{G} \rightarrow \text{C} \equiv \ominus$$

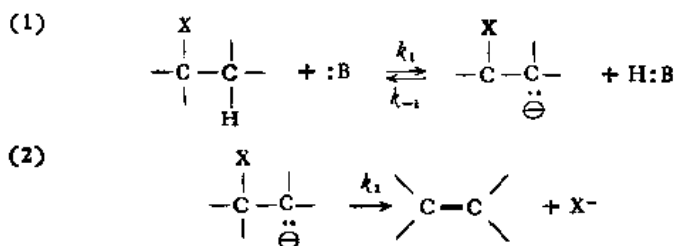
G 推电子:
使电荷强化, 使负离子活化

卤素是电负性大的元素,倾向于吸电子。其吸电子倾向按下列次序递降,
吸电子倾向 $F > Cl > Br > I$

就氟而言,它是电负性最大的卤素,事实上也是所有元素中电负性最大者,吸电子作用最强烈。因此对卤代烷来说,可以预料烷基氟会形成最稳定的负碳离子,且形成得最快。

刚才叙述的卤素的这类极性效应是一种诱导效应:一个取代基通过分子骨架或通过空间吸引或释放电子(6.24节)。但还有另一种极性效应,即共振效应,系通过某些轨道交盖而使电子离域所造成。我们将要看到,共振效应可使电荷分散得更广泛,故比诱导效应更能使负碳离子稳定。事实上,较稳定和较易制得的负碳离子——负碳离子的重要性主要靠它们来体现——之所以能获得稳定性系基于如下事实:大部分电荷并不由碳携带,而由别的电负性更大的原子——具有比碳更好地容纳该电荷的性质的原子——所携带。鉴于这一理由,负碳离子的定义就不是指碳上带负电荷的质点——碳确实能带极少负电荷——而应以它们的通性来下定义,即它们是碳素酸的共轭碱。

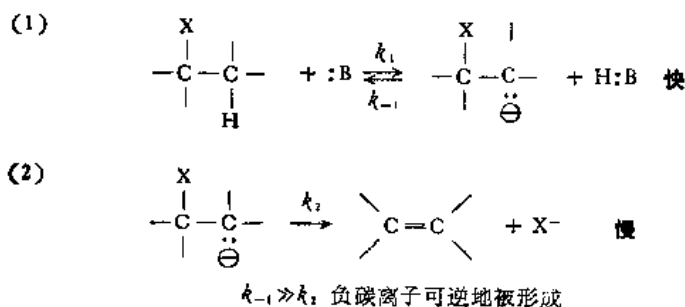
那么,预计经由负碳离子而进行的消除反应的动力学属哪一类呢?现对这一机理的两个步骤作更深入的考察。



步骤(2)被写成是不可逆的,这与事实相符:烯烃对卤离子是惰性的。

形成负碳离子的步骤(1)被写成是可逆的,这对一个涉及质子转移的酸-碱反应来说原则上应是真实的。负碳离子一经形成后,面临着两种反应中的任一种:步骤(1)的逆反应,或步骤(2)。它可或是重新获得质子而使底物再生,或是失去卤离子而形成烯烃。而实际上——在我们所讨论的反应体系中——是否可逆地形成负碳离子则取决于它所面临的这两个反应的相对速率:就是说,取决于 k_{-1} 和 k_2 的相对大小。让我们看一下每种上述情况下可以预计有怎样的动力学。

首先考虑负碳离子被可逆地形成的情况,就是说, k_{-1} 比 k_2 大得多。负碳离子和碱及底物处于平衡中,且时常有负碳离子失去卤离子而形成烯烃。



步骤(2)是慢的一步,它的速率决定整个反应的速率。(2)的速率与负碳离子的浓度成正比。

$$\text{速率} = k_2 [\text{负碳离子}]$$

但是,负碳离子的浓度取决于步骤(1)的平衡位置。

$$K_{\text{平衡}} = \frac{[\text{负碳离子}][\text{H}:\text{B}]}{[\text{RX}][:\text{B}]}, \text{ 由此得 } [\text{负碳离子}] = \frac{K_{\text{平衡}}[\text{RX}][:\text{B}]}{[\text{H}:\text{B}]}$$

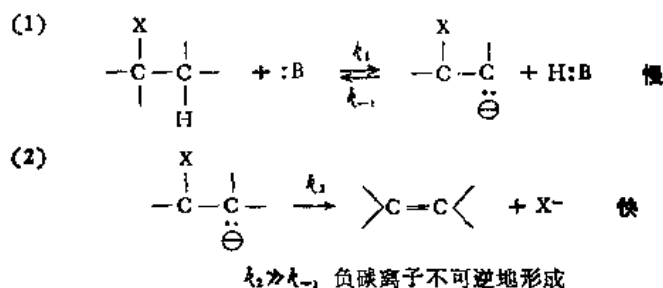
这样, [负碳离子] 与产生它的两种物质的浓度成正比, 即与底物和碱的浓度成正比。它还与碱的共轭酸的浓度成反比; 但后者通常是溶剂, 其浓度保持恒定。于是, 在这些条件下, 可逆地形成负碳离子的反应将遵循二级动力学。

$$\text{速率} = k[\text{RX}][\text{:B}]$$

此中

$$k = \frac{k_2 K_{\text{平衡}}}{[\text{H:B}]}$$

接下来, 让我们假定负碳离子的形成是不可逆的, 也就是说, k_2 比 k_{-1} 大得多。底物缓慢地失去一个质子而形成负碳离子; 然后每一负碳离子迅速失去一个卤离子而生成烯烃。



步骤 (1) 是慢的, 是决定速率的一步, 而 [2] 的速率对底物的消耗的速率无影响。 (1) 的速率决定于该步中所涉及的两物质的浓度, 其动力学是二级的。

$$\text{速率} = k_1[\text{RX}][\text{:B}]$$

这样, 不管负碳离子的形成是可逆或是不可逆的, 反应应该算是二级动力学的。单单根据动力学, 我们无法在 E2 和这些涉及负碳离子的机理之间作出判断, 而必须把所有这些机理都认为是二级消除反应的可能机理。

7.17 E2 机理的证据。无重排

现在让我们来考察表明这些机理中哪个是在一组特定条件下真正被遵循的机理的证据。让我们从已经讲述过的一种体系开始: 用强碱的浓乙醇溶液脱卤化氢。我们已经知道, 反应在下列条件下是遵循二级动力学的。

凡是 (a) 遵循二级动力学; (b) 不伴有重排反应; (c) 显示出较大的氘同位素效应; (d) 不伴有氢交换; 以及 (e) 显示出很大的元素效应。

符合所有上述事实, 因而普遍被二级反应所接受的机理是 E2 机理。这是我们业已讨论过的最重要的机理, 因为它不仅是脱卤化氢反应所遵循的, 也是一般 1,2-消除反应所遵循的主要途径。我们要收集每一证据: 看看它怎样支持 E2 机理, 怎样排除另一些可能的机理。

首先, 这些反应 (a) 遵循二级动力学, 正如我们已经见到的 (7.14 节), 这是符合 E2 机理的。它不符合 E1 机理, 后者应导致一级动力学。

其次, 这些二级消除反应 (b) 不伴有重排反应。这一事实也符合 E2 机理, 它的单一的步骤提供不了重排的机会。像动力学一样, 这一事实与 E1 机理不符, 因为我们知道 (6.26 节), 正碳离子特别容易重排。

但事实 (a) 和 (b) 两者都符合经由负碳离子的消除反应。 这样的一个反应——不管负碳离子是可逆地或是不可逆地形成——势必导致二级动力学。负碳离子不像正碳离子那样特征性地易于重排。

7.18 E2 机理的证据。同位素效应

现在我们要提出 E2 机理的第三个证据。 这些二级消除反应 (c) 显示较大的氘同位素效应。为理解此点的意义所在,必须首先知道什么是同位素效应,以及它一般意味着什么?

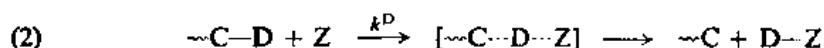
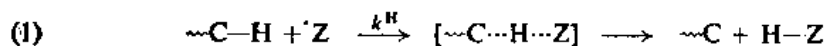
根据定义,同一元素的不同同位素具有同样的电子构型,因而化学性质相似。这种相似性是同位素示踪技术的基础 (3.29 节): 一种同位素几乎可以完全做到另一种同位素能做的一切,但它的放射性或非寻常的质量可给一个化学过程带来示踪作用。

又根据定义,不同的同位素具有不同的质量,由于这一点,它们的化学性质不等同: 可以发生同样的反应,但速率有所不同(或者,对可逆反应来说,平衡点有所不同)。反应体系中由于存在的同位素不同而造成的速率(或平衡位置)的不同称为**同位素效应**。

从被许多实验证据所支持但目前又无法深入的一些理论来考虑,可导出如下结论: 如果某个特定的原子在某一反应的过渡态中不如在反应物中被束缚得紧,那么涉及该原子的较重同位素的反应将进行得较慢。氢的同位素具有最大的质量比例差: 氘 (D) 是氢 (H) 重的二倍,氚 (T) 则是三倍。结果,氢同位素效应是最大的,是最易测量的,因而——由于氢在有机化学中的特殊重要性——是研究得最频繁的。(如对氢的重要性有怀疑,只要察看一下本书中的几乎每个化合物。)

使某个原子在过渡态中不如在反应物中被束缚得紧的反应是一种与该原子相连的键将被断裂的反应。由断裂一根与同位素原子相连的键而造成的同位素效应称为**初级同位素效应**。对一组特定的同位素来说,初级同位素效应通常是测量到的最大效应。

我们在本书中要讨论的是**初级氢同位素效应**,它就是: 与氢 (H) 相连的键的断裂比与氘 (D) 相连的键快。对于如下之类的许多反应,其中氢作为一个原子,正离子,负离子被夺取,高达 5—8 (室温下) 的氘同位素效应 (k^H/k^D) 已被测得;这就是说,普通氢在反



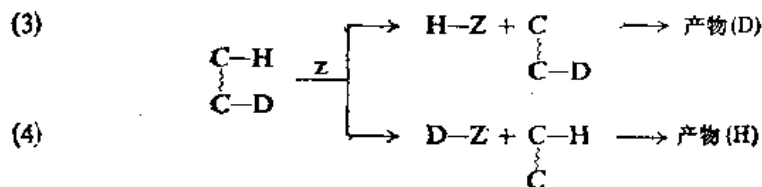
应时的速率之快是氘的 5—8 倍。(氘的同位素效应 k^H/k^T 约是氘同位素的二倍。)

速率上的这些差别可用许多方法加以测定。有时,两个个别反应 (1) 和 (2) 的速率可直接加以测定,然后比较速率常数 k^H 和 k^D 。然而,用我们所熟悉的竞争法 (3.22 节) (以两种方式的任一种) 更为方便。

在分子间的竞争法中,标记和未标记的反应物之混合物竞争限量的试剂;反应 (1) 和 (2) 就在同一混合物中进行,然后测量所生成的 H-Z 和 D-Z 的相对量。(有时,使用大

量试剂 Z, 然后测定留下的未被消耗的正常和标记过的两种反应物的相对量; 活性小者被利用得较慢, 因而其数量居上。相对速率可据此不难算出。

在分子内的竞争法中, 使用一种单一的反应物, 它含有几个等当的位置, 其中有些经过标记, 有些未经标记: 随后我们可测定 H-Z 和 D-Z 的相对量, 或测定由反应 (3)



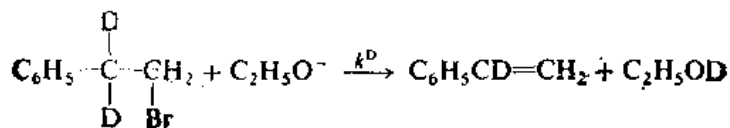
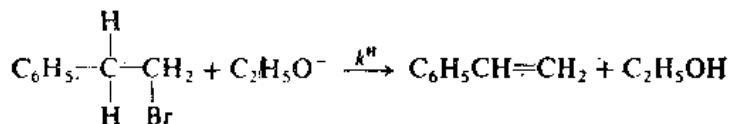
形成的含 D 产物和由反应 (4) 形成的含 H 产物的相对量。

问题 7.8 (a) 当过量的甲苯- α -d ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{D}$) 在 80°C 用 0.1 摩尔氯进行光化学单氯代时, 得 0.0212 摩尔 DCl 和 0.0868 摩尔 HCl。同位素效应值 $k^{\text{H}}/k^{\text{D}}$ (当然是对每一氯原子而言) 是多少? (b) 预测从 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHD}_2$ 能得怎样的 DCl 和 HCl 之相对量?

对于某一特定的反应, 同位素效应的存在与否对有机化学家来说有重大意义。作为利用这一概念的第一个实例, 让我们回到我们原先的话题, 即支持 E2 机理的证据上来。

让我们来考虑取代的卤代烷 2-苯基乙基溴, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 。苯基 C_6H_5 系从芳香族化合物苯 C_6H_6 衍生而来。(苯基常用 -ph 代表,) 当连在卤代烷上时, 此基团对由卤素所引起的反应能施加一定影响, 包括消除反应; 以后当我们接确这些反应时, 将会指出这类影响, 并将讨论它们是怎样引起的(第十六章)。但目前我们仅需知道 - C_6H_5 基本身对于引起消除反应的试剂来说是惰性的即可, 故不妨可视之为另一种取代基。

标记的 2-苯基乙基溴 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CD}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 已被制得。我们看到, 此化合物在两个 β -位上均含氘, 而 β -位是消除反应中氢必须从此消失的位置。它被乙醇钠脱溴化氢的速率常数 (k^{D}) 已被测定, 并与同样条件下的正常(未经标记)的 2-苯基乙基溴的反应速率常数 (k^{H}) 进行了对比。发现 $k^{\text{H}}/k^{\text{D}} = 7$, 就是说, 含氢的化合物的反应速率之快是含氘化合物的七倍。我们曾见过这样大小的同位素效应, 这正是我们对于断裂一根碳-氢键应预计到的。



$$k^{\text{H}}/k^{\text{D}} = 7$$

那么,这里存在同位素效应的意义何在呢?它并不在于表明断裂一根 β -碳-氢键;这一点我们从反应产物中已经知道了。重要的意义在于它表明了 β -碳-氢键的断裂是在决定速率的一步中。

为正确评价此点的重要意义,让我们考虑以 E1 机理进行的反应应可预料到什么。此处也是 β -碳-氢键被断裂,而氘将比氕失去得更快——但它是在正碳离子,即快的第二步中失去的,其速率对全程速率无影响。全程速率是由第一步决定的,即决定于形成正碳离子的一步;而这一步并不涉及断裂碳-氢键。(在这第一步中应有同位素效应,但它将是一种二级同位素效应,比从 E2 反应中观察到的初级效应小得多。)按 E1 进行的反应的全程速率系通过底物的消失而测得,自然无初级同位素效应表现出来。

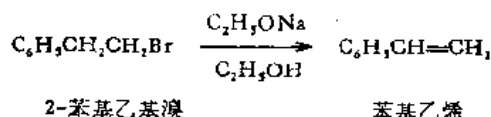
那么,对于经由负碳离子而进行的反应将可预料到什么呢?若负碳离子系不可逆地形成,则第一步是决定速率的一步;此步当然包括失去一个质子至碱,因此对氘来说应比氕发生得慢些。这样,应可预料到有初级同位素效应。

(若负碳离子系可逆地形成,则氘将迅速与氕交换,如下节所示,因此任何同位素效应都将是含糊的。)

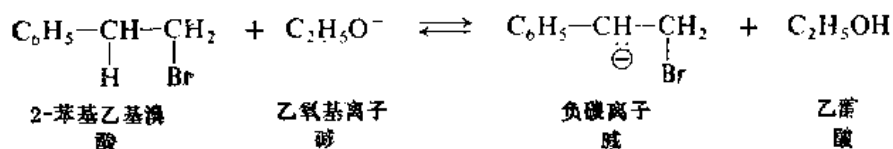
7.19 E2 机理的证据. 无氢交换

这些二级消除反应(d)不伴有氢交换。已有人作过一些实验,旨在专门检验负碳离子的可逆形成。在这些实验中,氘被用作一种标记;此处并非为了试验同位素效应,而只是作为一种示踪剂,以试验氢的交换。让我们来看看这一方法怎样起作用。

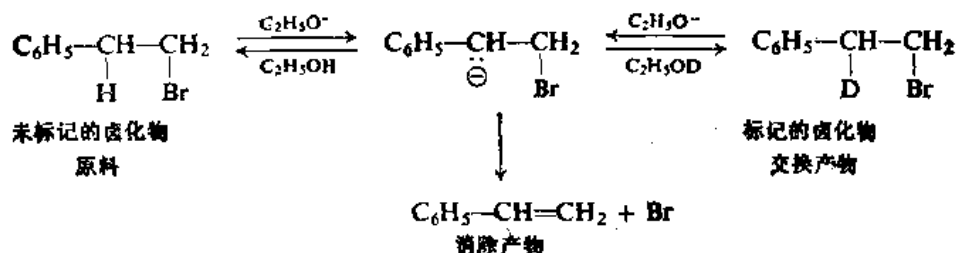
试考虑2-苯基乙基溴的脱卤化氢反应。之所以选择这个底物是出于我们将要看到的理由(16.17节),因为苯基应强烈有利于负碳离子的生成。脱卤化氢反应系在乙醇钠



$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ 的乙醇溶液中进行。负碳离子生成时必然涉及碱乙氧基离子之转化成它的共轭酸乙醇,后者是溶剂,



现在,在实际的实验中,底物是正常的(未标记的)2-苯基乙基溴,而溶剂却用标记的乙醇 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$ 。试考虑一下,若负碳离子真的生成,且是可逆地生成,会发生什么呢?它们中的大多数在最终失去卤离子而生成烯烃之前



将多次重又获得氢而生成原料。它们还将从溶剂中重新获得这个氢，这个溶剂是碱的共轭酸，事实上，它是可察觉到酸性的唯一的酸。但几乎所有的溶剂分子都是 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OD}$ 而不是 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ；因此在此逆反应中负碳离子几乎肯定会获得氘核而不是质子。

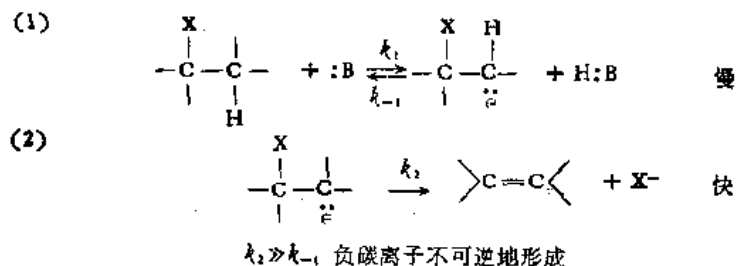
令反应进行到约有半数底物已被转变成烯烃为止。随即中断反应，将未消耗的 2-苯基乙基溴回收。质谱分析表明它不含氘。对其它体系所作的类似实验已给出类似的结果。典型的二级消除反应 (d) 不伴有氢交换。

这样，事实 (d) 排除了可逆地形成负碳离子的机理。这当然是符合 E2 机理的，后者提供不了氢交换的机会。

7.20 E2 机理的证据。元素效应

这些二级消除反应 (e) 显示出很大的元素效应。

让我们再次考察一下负碳离子机理的两个步骤。上节讨论过的不存在氢交换这一点并不能完全排除负碳离子机理。它只是表明，如果负碳离子形成，其形成是不可逆的：它们失去卤原子比它们重又获得质子要快得多。就是说， k_2 非得比 k_{-1} 大得多。



现在，如果此点真是如此，那么我们知道 (7.16 节)，步骤 (1) 应是决定速率的步骤，而步骤 (2) 对反应的全程速率应无影响。根据条件，步骤 (2) 可能进行得较快或较慢，但这实在是无关紧要的；步骤 (1) 将是重要因素，它的速率必然决定着消除反应进行得多快。

所以，我们分析到现在，对于二级消除反应来说，给我们留下了两个可能的机理：一是 E2 机理；另一是负碳离子机理，它的决定速率的一步是负碳离子的形成。在这两者中作选择时，我们必须认识到这样一个关键性的差别：炭-卤键是在 E2 的决定速率的步骤中断裂的，而不是在负碳离子机理的决定速率的步骤中。因此，碳-卤键的断裂的容易性应对 E2 消除的速率有影响，而不对经由负碳离子机理的消除的速率有影响。

现在，为说明在决定速率的步骤中是否有一个特定的键断裂，我们可能会想到去寻找一种同位素效应，正如在研究碳-氢键的断裂时所做的那样 (7.18 节)。但这一方法在此

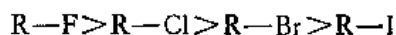
是很难做到的。我们所对待的并不是其同位素在质量上相差二、三倍的氢的失去。我们所对待的是诸如氯之类的较重元素，它的同位素仅相差百分之几，故键断裂时的容易性之差别相应地说是小的。

Joseph Bunnett (加利福尼亚大学，圣克鲁斯) 曾指出，关于此点的证据已经在他所称的元素效应中存在多年了。

异裂的键离解能(表 1.3) 表明，碳-卤键的强度遵循如下次序：

异裂的键

理解能



在 S_N2 和 S_N1 反应中，碳-卤键都在决定速率的步骤中断裂。因此，正如所料，在取代反应中的反应活性遵循如下次序，

对 S_N2 或 S_N1

的反应活性



且反应的速率反映出碳-卤键断裂的容易性。此处，速率之差相当大：例如烷基溴的反应较快，是相应的烷基氯的 25 至 50 倍。实际上，这些元素效应比断裂连接氢和氘的键时所测得的同位素效应大得多——确实，从键强的差别大得多的角度来看，它们应该是这样的。

因此，在这些取代反应中，卤代烷的反应活性遵循与取代反应同样的次序，

对 $E2$ 的反应活性



且有几乎同样大小的元素效应：烷基溴反应得较快，是烷基氯的 40 至 60 倍，而从整行活性范围来说，烷基碘反应之快是烷基氯的 25 000 倍。显然，碳-卤键的断裂速率确实影响消除反应的全程速率。

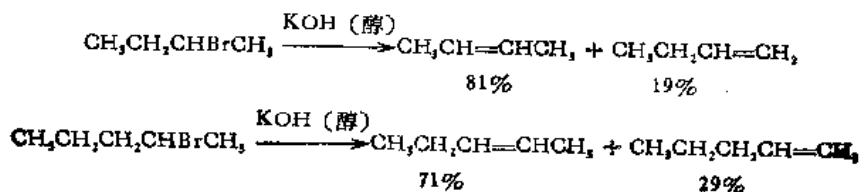
实际上，已经测量过消除反应的离去基团的同位素效应，所测得的大小与过渡态中有相当大的键断裂是相符的。

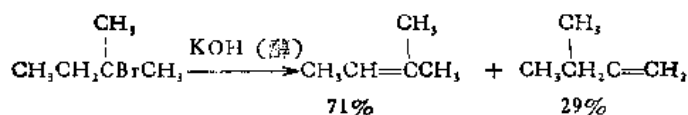
这样，只有 $E2$ 机理符合所有的事实，因而普遍地被认为是 1, 2-消除反应所遵循的主要途径。

7.21 $E2$ 反应：取向和反应活性

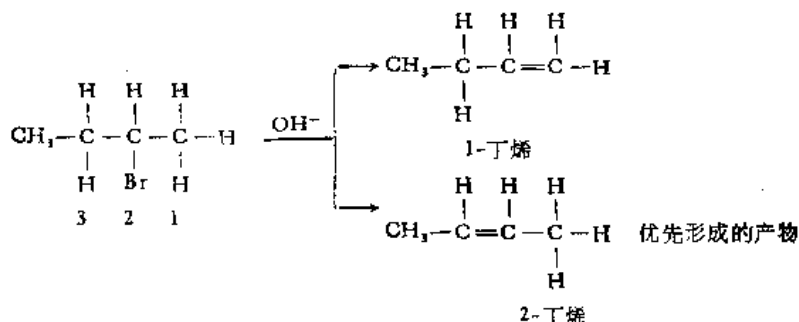
迄今为止，我们讨论了证明二级的脱卤化氢反应系按 $E2$ 机理进行的证据。现在，让我们来考察此反应的某些其它特征。

我们已经知道 (7.12 节)，脱卤化氢反应往往生成异构烯烃的混合物。在这种情况下，哪个异构体——如果有的话——居多呢？对许多反应的研究表明，通常有一个异构体占优势，且可预测此异构体是哪一个——就是说，可根据分子结构预料消除反应的取向。

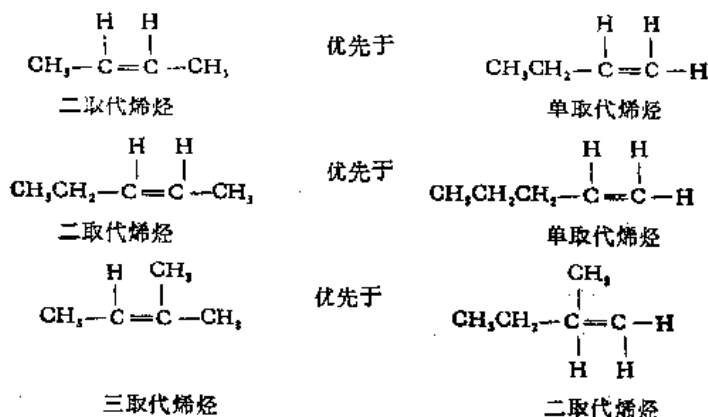




现以仲丁基溴为例。三个 β -氢 (C-1 上的) 中的任一个被碱进攻时均能形成 1-丁烯; 进攻两个 β -氢 (C-3 上的) 中的任一个时能形成 2-丁烯。我们知道, 2-丁烯是优先形成的产物, 尽管 3:2 的机率因子不利其形成。



如果我们不把注意力集中于失去的氢, 而是集中于要生成的烯, 那么我们就看出如下的情况。优先生成的产物 2-丁烯是个二取代的烯烃, 而 1-丁烯则是单取代的烯烃; 就是说, 就双键上所连的烷基来说, 2-丁烯中有两个 (两个 CH_3), 而 1-丁烯中只有一个 (C_2H_5)。

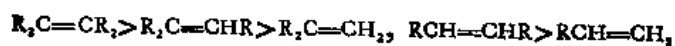


在其它实例中可以看到, 二取代烯烃比单取代烯烃优先生成, 三取代烯烃比二取代者优先生成。

这些内容构成了首先由俄国化学家 Alexander Saytzeff (喀山大学) 观测到的一种规律的一部分, 他在 1875 年确定了一个法则, 可以概括如下: 在脱卤化氢反应中, 双键碳原子上所连烷基数较多的烯烃是优先生成的产物。

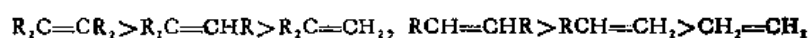
现在, 脱卤化氢反应是个不可逆的反应, 因此取向再次决定于两种竞争反应的相对速率。从仲丁基溴所得到的 2-丁烯多于 1-丁烯, 这是因为 2-丁烯的生成快于 1-丁烯。有较多烷基取代的烯烃是优先生成的产物, 这是因为它的生成比别的可能的烯烃快。因此, Saytzeff 法则所提出的实是一个次序, 这个次序表明了烯烃形成时的相对速率。

形成烯烃的容易程度



在 8.4 节中我们将证明烯烃的稳定性完全遵循与此相同的次序。

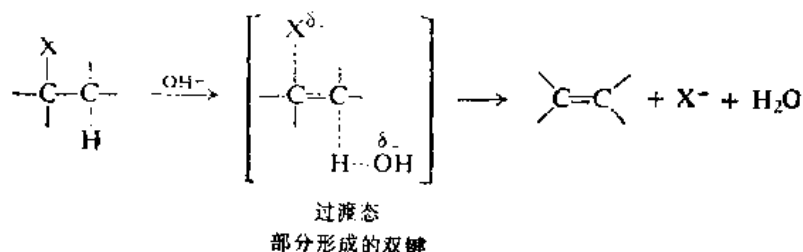
烯烃的稳定性



在此基础上,可将 Saytzeff 法则重写为:在脱卤化氢反应中,越稳定的烯烃生成得越快。较稳定的异构体的优先生成称为 **Saytzeff 取向**。

用此形式表示时,该法则应用就广泛了,因为它可用于以结构特征而不以取代基来决定烯烃稳定性的各种场合(9.12 和 16.23 节)。此外,这一定义直接指明了真正起作用的因素。

试考虑 E2 反应的过渡态,此中,连接氢和离去基团的键部分断裂,双键则部分形成。这样,过渡态已获得相当大的烯烃特征,凡是稳定烯烃的因素——这些场合中是烷基——也稳定过渡态中初生的烯烃。 $E_{\text{活化}}$ 被降低,因而烯烃的形成就加快。再次像在游离基和负碳离子的形成中那样,过渡态的产物特征是决定其稳定性因而也是决定反应速率的一个



个主要因素。

但过渡态的烯烃特征并不是消除反应中起作用的唯一因素,因此取向并非总是 Saytzeff 的。对于卤代烷和磺酸烷基酯以外的底物来说尤其如此。在 23.6 节中,我们将考察另一种取向, Hofmann 取向,且也要考察隐藏其后的因素。我们将看到,消除反应中的取向是好几种因素所起作用——往往彼此相反——的净结果,而通常从卤代烷和磺酸酯的消除反应中观察到的 Saytzeff 取向仅仅反映了由一个因素,即烯烃的稳定性,起主要作用的一种过渡态。

烯烃的稳定性不仅决定着脱卤化氢反应的取向,而且也是决定卤代烷是否容易起消除反应的一个重要因素。如下所示的在 55° 于乙醇钠的乙醇溶液中的反应可以作为实例。我们看到,即使估计 β -氢的数目,按每个氢计的相对速率还是随烯烃上的取代基的增多而上升。

底物 → 产物	相对速率	按每个 H 计的相对速率
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2$	1.0	1.0
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	3.3	5.0
$\text{CH}_3\text{CHBrCH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	9.4	4.7
$(\text{CH}_3)_3\text{CBr} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	120	40

沿卤代烷系列从 1° 至 2° 至 3°, 按照定义,其结构中的连接卤素的碳原子处变得具有更高的支化度。这种支化度的升高带来两种结果:一是为碱的进攻提供了较多数目的 β -氢,因而为消除反应提供了更有利的几率因子;二是导致生成支化多、稳定性高的烯烃,因而导致一个更稳定的过渡态和更低的 $E_{\text{活化}}$ 。作为这些因素的一个综合结果,在 E2 消除反应中的卤代烷的活性次序是:

对于 E2 的 RX 的活性 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$

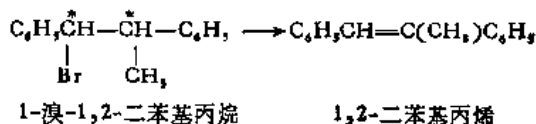
然而,若对底物的结构进行分析,我们便可看得更加深入。某个底物可能与另一个底物属于同一种类,但却可生成取代基较多的烯烃;因而一般来说我们可预料它比较活泼的。此点常是真实的,即使 β -氢的数目较少。遇到两个因素彼此相反时,烯烃稳定性的影响倾向于超过几率因子。

问题 7.9 预测问题 7.5 中各脱卤化氢反应的主要产物。

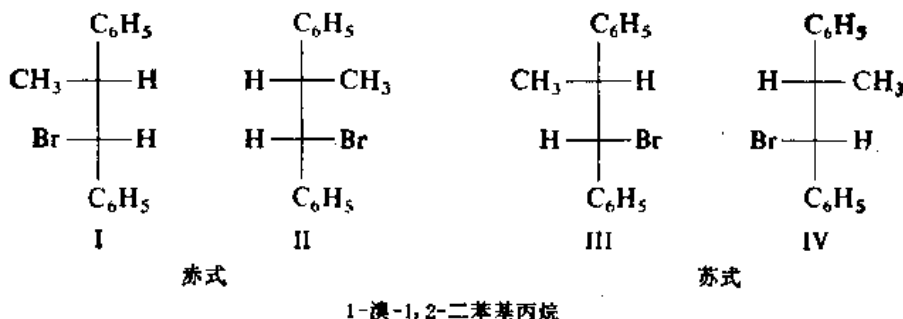
问题 7.10 预测下列化合物对于 E2 脱卤化氢反应的活性次序: 溴乙烷, 正丙基溴, 异丙基溴, 新戊基溴。详细解释你的答案。

7.22 E2 反应: 立体化学, 同式和对式消除反应

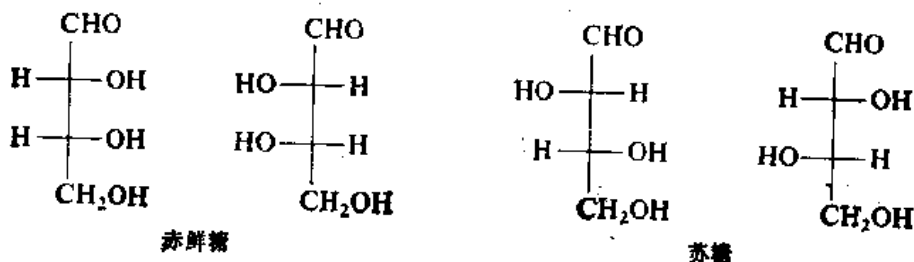
试考虑卤代烷 1-溴-1, 2-二苯基丙烷的脱卤化氢反应。此化合物含两个手征性中心, 我们可以容易地写出其两对对映异构体: 称为赤式的 I 和 II; 和称为苏式的 III 和 IV



IV。每对是另一对的非对映异构体。

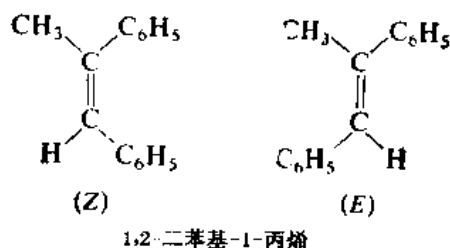


赤式和苏式被有机化学家普遍采用,以资区别含两个手征性碳的某些非对映异构体。赤式和苏式是从非对映异构的两个醛糖(第二十八章,碳水化合物 I), 赤藓糖和苏糖的名字衍生而来的。若将这些醛糖画成十字式,使最大的基团处于顶端和底部,则—H 和—OH 就位于两侧。我们看到,

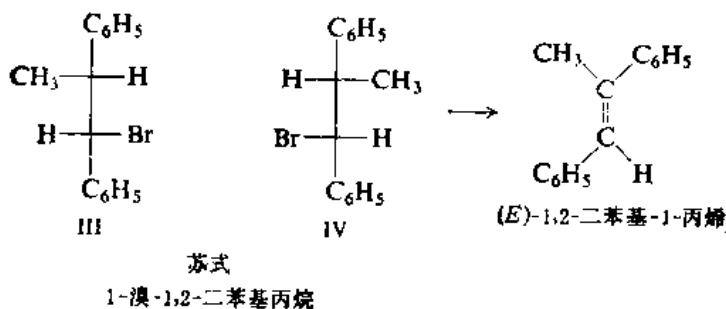
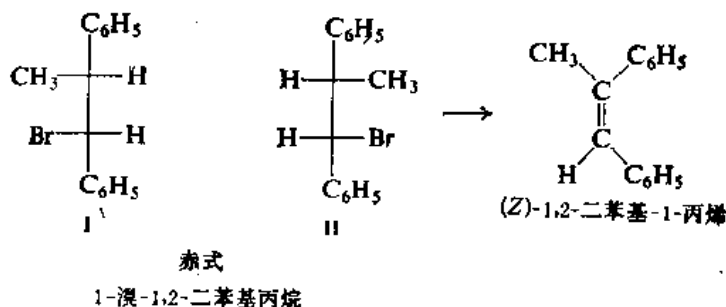


赤藓糖中的两个相同的取代基（例如两个H）位于十字式的同侧；苏糖中则它们位于相对的两侧。同样，在1-溴-1,2-二苯基丙烷中——其较大的两个—C₆H₅，基位于顶端和底部——H在赤式异构体中处于同侧，在苏式异构体中则处于相对的两侧。

产物同样存在着对映异构体：一对几何异构体，*Z* 和 *E*。



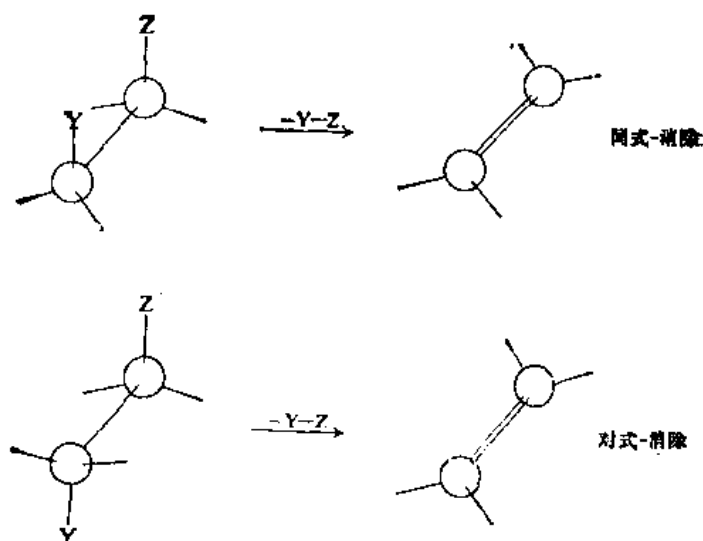
如果我们从赤式卤代烷 I 和 II 出发，将会得到两个立体异构的烯烃中的哪一个呢？会不会得到它们两者的混合物呢？不。赤式的卤代烷只生成 *Z*-烯烃。由于此反应只生成可能的一对非对映异构体中的一个，故是立体有择的（6.17 节）。



现在，如果我们从苏式卤代烷 III 和 IV 出发，也会生成 *Z*-烯烃吗？不。苏式卤代烷只生成 *E*-烯烃。得到哪个产物取决于从哪些立体异构体出发，因为立体化学上不同的分子各不相同地起反应——它们生成立体异构的产物——所以反应是立体专一的（6.17 节）。

别的研究证明了这些结果是典型的：E2 消除反应既是立体有择的，又是立体专一的。

为了叙述消除反应中可以观察到的那种立体专一性，使用同式消除和对式消除的概念。这些术语并不是特定机理的名称。它们只是指明立体化学方面的事实：即消除的两个基团是从正在形成的双键的同一面（同式）还是相对的两面（对式）失去的。



正如这个实例和许多其它实例所表明的，E2 消除典型地属于对式-消除：和歪扭式或重叠式适成对照，氢和离去基团在过渡态中呈对位交叉式关系 (3.5 节)(图 7.6)。

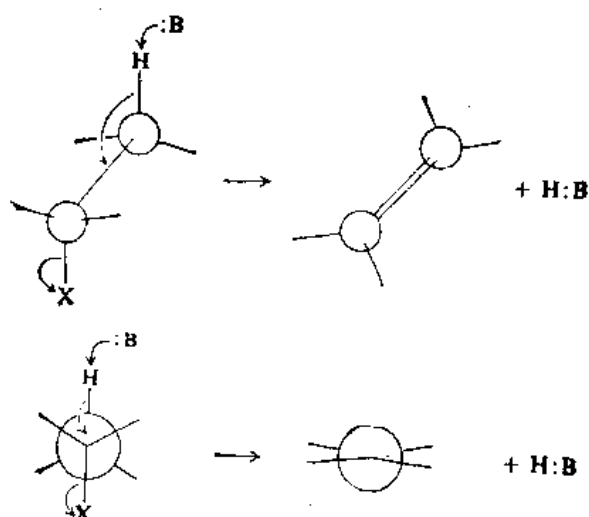
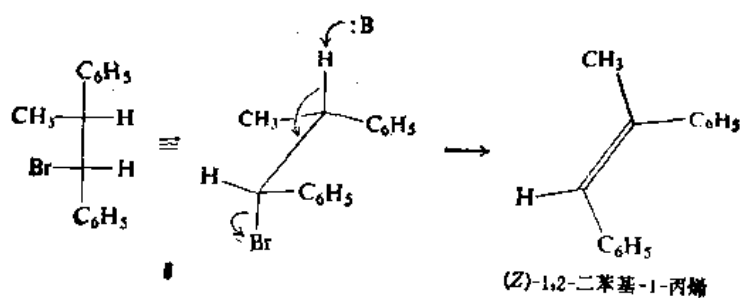
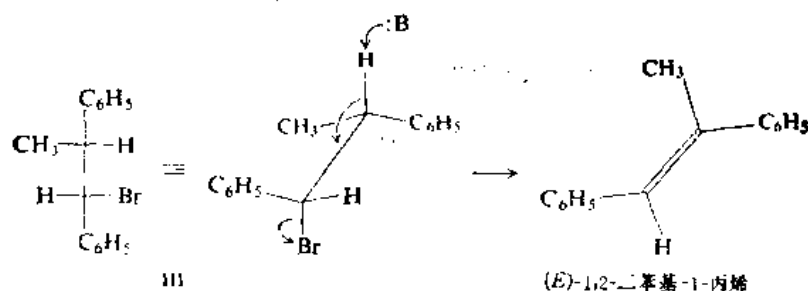


图 7.6 卤代烷的 E2 反应：对式消除，氢和离去基团—X 尽可能地远离，呈对位交叉式关系。

因此，非对映异构体 I 或它的对映体 II 给出顺式烯烃：



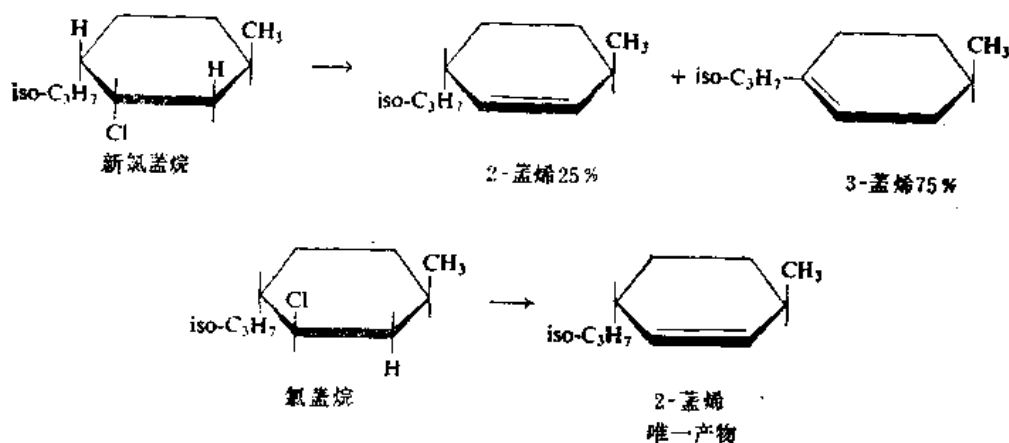
非对映异构体 III (或它的对映体 IV), 给出反式烯烃:



早些时候(7.14节), 我们曾以卤素被某种亲核进攻从分子中推出这一点将 E2 和 S_N2 联系起来; 这种“亲核试剂”是 β -碳, 用其质子离开时留下的一对电子开始与 α -碳形成一根键—— π 键。据此, 对式消除的优先性表明这一“亲核进攻”优先地发生于 α -碳的最远离欲离去的卤素的一面——即熟知的亲核取代反应的背后进攻。

卤代烷对式消除的优势可以是非常强烈的。为了认识这一点, 我们要从开链化合物转向环状化合物。在环己烷的环中, 1, 2-取代基只有在竖键的位置时才能取得对位交叉式构象; 而这只有当它们彼此是反式时才有可能(见图 7.7)。

举一个具体的例子: 新莰基氯通过 E2 消除会转化成一个 75% 3-莰烯和 25% 2-莰烯的混合物。这和我们的预料差不多, 较稳定的 3-莰烯——因为有更多的取代基——应是占优势的产物。但是, 和它截然相反, 非对映异构的莰基氯通过 E2 消除完全转化成较不稳定的 2-莰烯。



怎样解释这些性质上的差别呢? 在新莰基氯中, 氯的两边各有一个氢, 它们和氯成反式, 它们都能采取一种和氯成对位交叉式的构象。任何一个氢都能被消除, 产物的比例是按通常的方式, 即由生成的烯烃的相对稳定性来决定。另一方面, 在莰基氯中, 只有一个氢与氯成反式, 这是唯一能被消除的, 尽管这样将生成较不稳定的烯烃。

已经弄清楚 E2 反应也能以同式消除进行: 即在过渡态中, 氢和离去基团成为重叠式(或歪扭式)关系。对于卤代烷来说同式消除虽然很少见, 但是对于季铵盐(23.6节)和有时对于烷基硫酸酯来说, 却是常常可观察到的。从电子观点来看, 最稳定的过渡态看来应是氢和离去基团处在同平面的(在同一平面中), 以便使部分形成的双键中的早期 p 轨

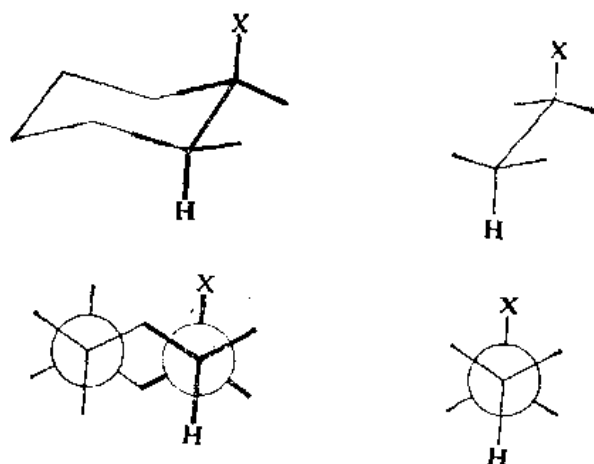
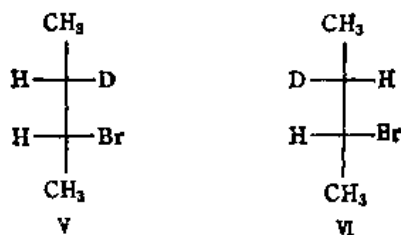


图 7.7 只有反式-1,2-取代基才能取得对式关系。

道交叠。在两个同平面的消除中,当其他的条件相同时,对式可能比同式容易些。但是各种不同的因素可能使这个立体化学倒向一边或者另一边。构象效应的介入,负碳离子特征的程度;这种立体化学受到碱的强度的影响和它的体积的大小以及离去基团的大小的影响。环状体系还有特殊的情况;即在环己烷类中,从顺式-1,2-取代物变成同式同平面是困难的,但在环戊烷类中是容易的。

问题 7.11 当非对映异构体 V (和它的对映体)在 C_2H_5OH 中用 C_2H_5OK 处理时,生成没有失去氘的顺-2-丁烯和失去氘的反-2-丁烯



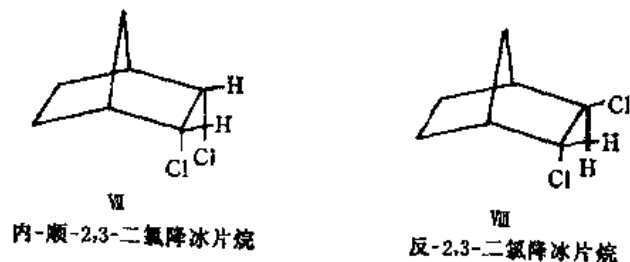
非对映异构体 VI (和它的对映体)生成没有失去氘的反-2-丁烯。怎样解释这些事实? 这里消除反应的立体化学是怎样的?

问题 7.12 在 1, 2, 3, 4, 5, 6-六氯环己烷的各个异构体中,其中一个异构体用碱脱卤化氢时要比其他异构体慢得多。这个不活泼的异构体可能是哪一个,为什么它是不活泼的?

问题 7.13 试用模型,对下列事实作出解释。

(a) 当苯基与双键碳相连时,可使烯烃大为稳定(16.23 节),因此对消除的取向有强烈影响。顺-和反-2-苯基环戊醇的对甲苯磺酸酯用叔- $BuOK$ /叔- $BuOH$ 进行 E2 消除反应时,生成的 1-苯基环戊烯是唯一的烯烃;顺式异构体反应之快为反式异构体的 9 倍。

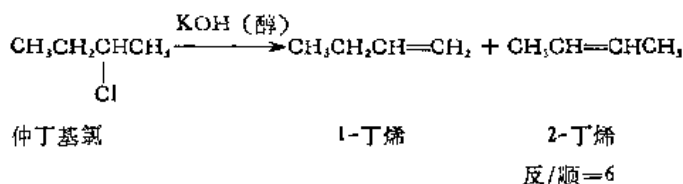
(b) VII 和 VIII 用正- C_2H_5ONa /正- C_2H_5OH 进行 E2 消除反应时,生成 2-氯降冰片烯, VIII 反应之快为它的非对映异构体 VII 的 100 倍。



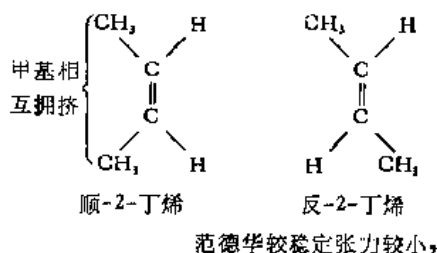
7.23 E2 机理: 立体化学. 构象效应

对 E2 反应来说, 除对式消除这个基本模式外, 还可以有另一种立体化学因素: 构象效应。我们将仔细考察这些效应, 因为它们是可望发生于许多反应中的一类典型的效应。

以仲丁基氯的脱卤化氢为例, 它遵循 Saytzeff 取向, 生成的 2-丁烯比 1-丁烯多得多。但 2-丁烯存在着一对几何异构体, 而且我们发现, 此中的反式异构体大大超过顺式体, 比例为 6:1。因此我们的问题是: 如何解释反式体的形成比顺式体占优势?



我们将会看到(8.4节), 反-2-丁烯比顺-2-丁烯稳定。稳定性上的这一差别被归因于范德华张力上的差异: 在顺式异构体中, 两个较大的甲基拥挤在分子的同侧; 而在反式异构体中则分处于相对的两侧。因此, 此处正如在取向问题上一样, 消除反应优先生成的产物是较稳定的烯烃: 这一次的较稳定并非由于双键在链中的位置所造成, 而是由于分子的几何学。



产物中反式烯烃占优势意味着它比顺式烯烃生成得快。我们又遇到了反应的相对速率问题, 故须再次比较两种竞争反应的过渡态。

消除是对式的, 为生成顺式烯烃, 反应必须经由过渡态 I‡ 后者系由底物的构象 I 衍生而来; 在 I‡ 中, 像在构象 I 中一样, 两个甲基在分子的同侧——正如它们将在产物中所处的位置一样(图 7.8)。为生成反式烯烃, 反应必须经由过渡态 II‡, 后者系由底物的构象 II 衍生而来; 在 II‡ 中, 像在构象 II 中一样, 两个甲基在分子的相对两侧——又是正像它们将在产物中所处的位置一样。

于是, 我们遇到了如下情况。反应物是以各种构象存在着的, 其中的两个能经由不同的过渡态生成不同的产物, 消除反应的 $E_{\text{活化}}$ 与构象之间的相互转化的 $E_{\text{活化}}$ 相比是很大的 (20—25 千卡), 构象间的相互转化仅需绕单键旋转即可。在这种情况下, 可用数学加以表示, 形成这两种产物的相对速率与两种构象的相对密度无关, 而只取决于两个过渡态的相对稳定性。

接下来, 让我们比较一下过渡态 I‡ 和 II‡。在 I‡ 中, 庞大的两个甲基一起拥挤在分子的同侧: 近得至少像在构象 I 中一样, 并达到更接近的程度以致形成双键, 分子变

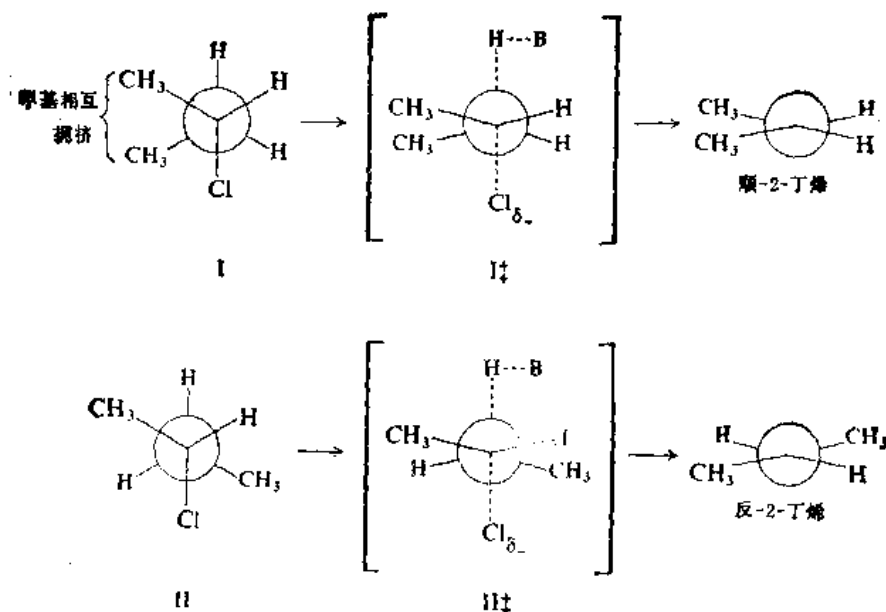


图 7.8 对于对式消除的构象效应。仲丁基氯的 E2 脱卤化氢反应。两个甲基在分子的同侧相互拥挤，使过渡态 I^\ddagger 不如过渡态 II^\ddagger 稳定。

平，像在顺-烯烃中那样。相反，在 II^\ddagger 中，两个甲基分处分子之相对两侧较宽敞的位置上。由于范德华张力较大， I^\ddagger 不如 II^\ddagger 稳定。形成顺式异构体的 $E_{\text{活化}}$ 大于形成反式异构体者；顺式异构体形成得较慢，因而量少。决定产物的相对稳定性的这一同样因素，即范德华张力，也决定着导致形成产物的过渡态的相对稳定性。

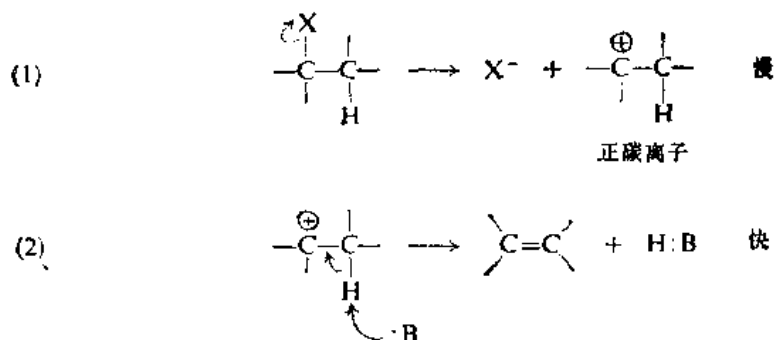
我们业已讨论过(4.27节)另一种可能的情况，即反应比构象的相互转变还要容易得多，快得多。在这种情况下，我们看到两种竞争反应的相对速率——因而也是产物的比率——仅仅取决于构象的相对密度。如果 E2 消除反应中真是这样的话，我们仍然能预计反式异构体会优先形成，因为根据 II^\ddagger 比 I^\ddagger 稳定的同样的基本理由， II 比 I 稳定。但是反式应有稍逊的优先性，因为 I 中的拥挤程度小于 I^\ddagger 中，分子在后者中已开始变平。

问题 7.14 当新莰基氯进行 E2 消除时，2-莰烯占反应产物的四分之一(7.22节)。由于莰基氯仅能生成 2-莰烯，我们可以预料它是以新莰基氯的四分之一的速率进行反应的。可是实际上它的反应速率仅是新莰基氯的 1/200；就是说，仅达预料的速率的 1/50。你怎样说明莰基氯的这种不寻常地慢的消除反应？(提示：使用模型。)

7.24 E1 机理的证据

迄今，我们已集中讨论了 E2 反应，这是 Hughes 和 Ingold 为具有二级动力学的脱卤化氢反应提出的假设。但脱卤化氢反应也能按一级动力学进行，为此 Hughes 和 Ingold 又提出了另一个机理，E1。

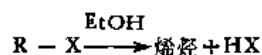
我们曾见过(7.15节)，这一机理包括两个步骤：由卤代烷形成正碳离子的慢的异裂反应(步骤 1)，以及后者向碱迅速丢失质子而生成烯烃的反应(步骤 2)。按 E1 进行的反应遵循一级动力学，因为步骤(1)是决定速率的一步，且这一步的速率只取决于[底物]。



反应速率与[碱]无关,因为碱在第二步,是快的一步,之前并不参与反应。

E1 反应
速率 = $k[\text{RX}]$ 一级动力学

但是,试考虑一下在不用外加碱,而是借助溶剂本身促使消除反应进行的情况:例如借助于乙醇。所有的动力学告诉我们,反应可能是按 E2 机理进行的,此中溶剂



在单一的决定速率的一步中夺取一个质子。然而动力学不能揭示如下一点:溶剂浓度在整个反应过程中并未变化,因而我们会观察到一级动力学——假一级动力学,但与真一级动力学无法区别。(实际上,实测的速率常数 $k_{\text{表观}}$ 是真实速率常数乘以溶剂浓度。)此情况与溶剂解中的情况(6.31节)精确地类似;实际上, E1 机理正是在溶剂分解

$$\text{速率} = k[\text{RX}][\text{EtOH}] = k_{\text{表观}}[\text{RX}]$$

此中, $k_{\text{表观}} = k[\text{EtOH}]$

的情况下才被普遍地遵循的。显然,在这种情况下还需有其它证据。

那么,除动力学外, E1 机理的证据是什么呢? 凡是 (a) 遵循一级动力学的消除反应; (b) 不伴有初级氢同位素效应; (c) 显示像 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应中一样的结构对活性的影响; 以及 (d) 只要结构许可就伴有重排。现让我们来考察每项证据。

这些一级反应 (b) 不伴有初级氢同位素效应。我们已经见过 (7.18 节), 只有 β -碳-氢键是在决定速率的一步中断裂的消除反应才可能有这种同位素效应。可以预料它是在 E2 中以单一的步骤发生的; 而实际上一个大的初级同位素效应可在二级消除反应中被观察到。不能预期在 E1 中会有这种效应, E1 中质子是在第二步, 即快的一步中失去的(见 7.15 节)。所以一级反应事实上是不能观测到初级同位素效应的。

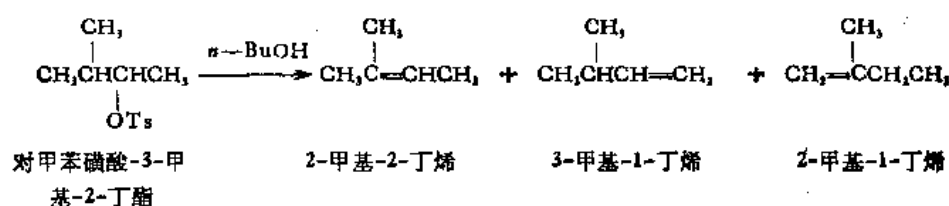
其次,一级消除反应 (c) 显示像 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应中一样的结构对活性的影响。要理解这一证据,我们只需回忆一下我们早先承认的以下这一点即可(7.15 节): E1 中有与 $\text{S}_{\text{N}}1$ 完全一样的第一步。

由于此第一步是决定速率的,由此可得出结论,卤代烷在 E1 中的反应级数应与在 $\text{S}_{\text{N}}1$ 中者一样。实验证明此点确系如此。

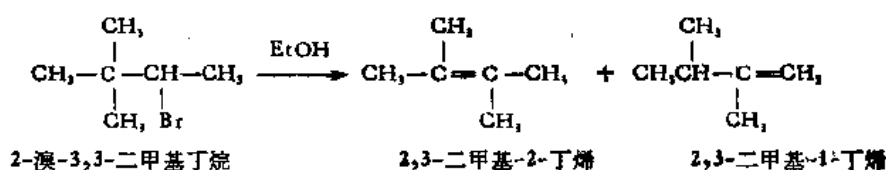
在 E1 中的反应活性 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$

在 E1 中,像在 $\text{S}_{\text{N}}1$ 中一样,反应活性取决于形成正碳离子的速率;而此点则取决于正碳离子的稳定性,正如我们在 6.25 节中见到的。

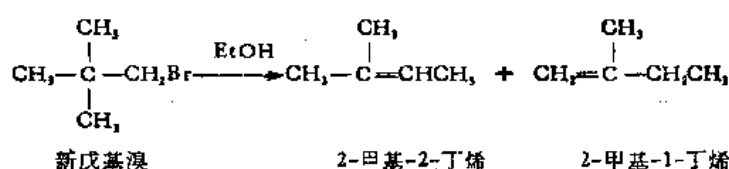
只要结构许可, 这些一级消除反应就会 (d) 伴有重排。让我们再一次转向这样的事实, 即第一步与 S_N1 中是一样的。由于此第一步生成正碳离子, 由此可以得出结论, $E1$ 应该是能重排的, 且与作为 S_N1 的特征的重排完全一样 (6.26 节)。此点亦已被实验所证实。双键生成在离持有离去基团的碳原子较远之处:



有时, 碳架会发生改变:

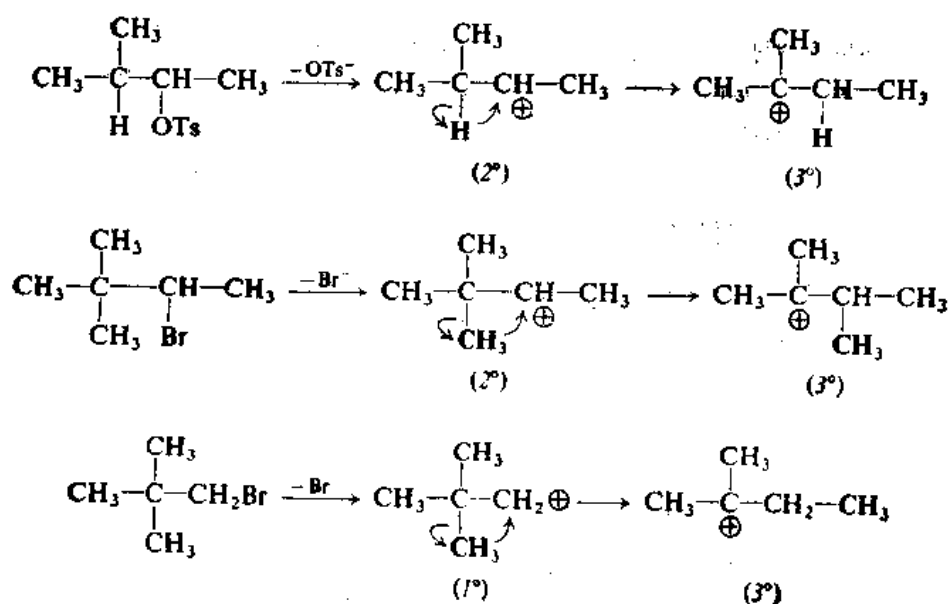


甚至可从不含 β -氢的底物得到烯烃:

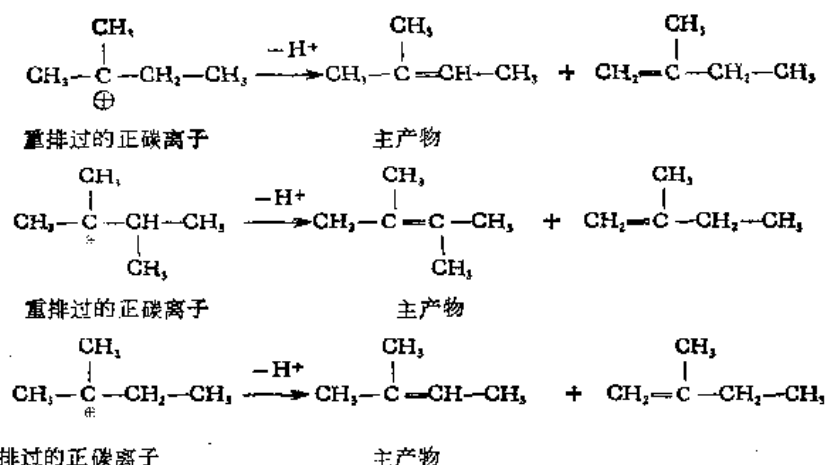


上述每种情况中, 显然烯烃如果系从一个正碳离子形成 (实际上确系如此), 那么这个正碳离子并不是原先从底物形成的。当然, 它确实不是。

在每一实例中, 原先形成的正碳离子通过 1,2-迁移重排成更稳定的正碳离子。而且, 正如我们从 S_N1 反应中看到的 (6.26 节), 这种重排一有机会便会发生。



正是这个新的正碳离子, 直接失去 β -位上的氢, 生成“意外”的烯烃。



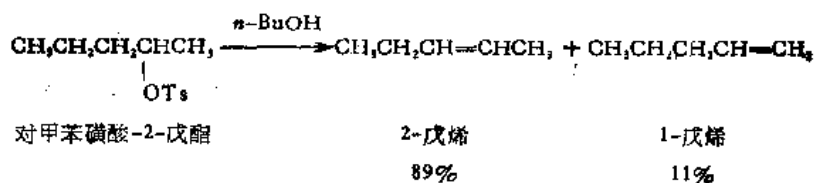
我们能从此看到发生于许多不同类型反应中的重排模式,这种模式于1922年首次被 Meerwein (6.20 节) 隐约看出,并使他相信正碳离子是一种活泼中间体。

问题 7.15 当醇与催化量的诸如 H_2SO_4 或 HClO_4 之类的强酸共热时,可被转变成烯烃。醇的反应活性次序是叔丁醇 > 异丙醇 > 乙醇。3,3-二甲基-2-丁醇生成2,3-二甲基-2-丁烯和少量2,3-二甲基-1-丁烯。

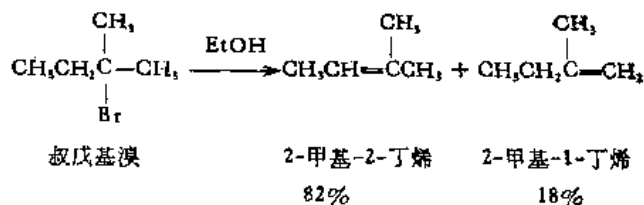
假定这些观察代表着典型的性质(实际确实如此),写出醇脱水的一个可能机理的所有步骤。

7.25 E1 反应:取向

经由 E1 的消除反应显示强烈的 Saytzeff 取向。就是说,当可以形成一个以上烯烃时,取代基较多——亦即较稳定——的烯烃是占优势的产物。因此,二取代的烯烃比单取代烯烃占优势,

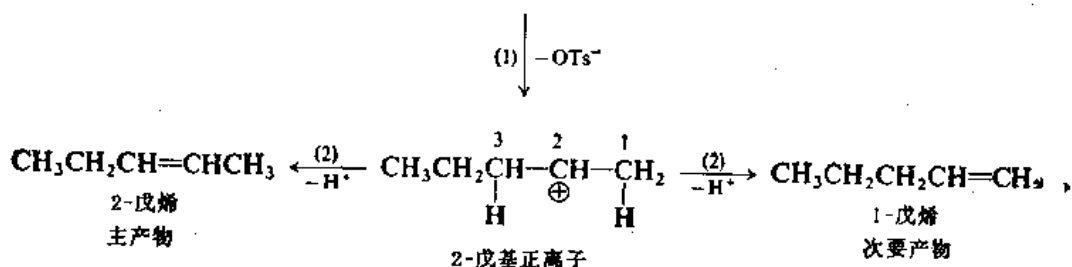


三取代者则比二取代者点优势。

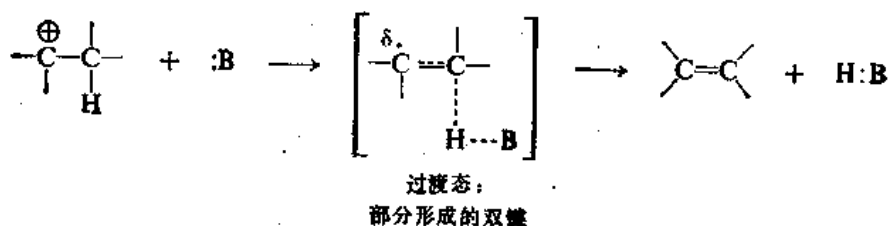


我们如何解释这种取向呢? 在我们迄今已讨论过的其它反应中,取向是和反应活性相结合的。两者都由反应的相对速率决定,而且在同一步骤中:例如由一个氯原子夺取一个氢,或通过一个氢和离去基团的同步消失而形成双键。

但此处,在 E1 反应中,有个不同之处。取向和反应活性仍然由反应的相对速率所决

$$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\underset{\text{OTs}}{\text{CH}}\text{CH}_3$$


然后,让我们考察一下决定产物的这一步骤的过渡态。碳-氢键部分地断裂,而双键



当 E1 中有重排发生时,我们仍按 Saytzeff 法则预测取向。但现在必须既要考虑从经过重排的正碳离子失去 β -质子,又得考虑从原先形成的正碳离子失去 β -质子。

问题 7.18 在不加碱的情况下, 对甲苯磺酸 2-甲基-3-戊酯在正丁醇中加热时得到如下指明比例的烯烃: 2-甲基-2-戊烯 (80%), 4-甲基-2-戊烯 (11%), 2-甲基-1-戊烯 (9%)。你如何说明 (a) 每一产物的形成, (b) 它们的相对比例, (c) 4-甲基-2-戊烯全是反式异构体?

怎样判断在一组特定条件下的反应大概是按哪个机理, E2 或 E1 进行的?

首先,让我们考察底物中烷基的本性所造成的影响。沿着 $1^\circ, 2^\circ, 3^\circ$ 的次序来考虑, 通过两种机理的反应活性均按这一次序增加, 虽然其理由各不相同。经由 $E2$ 的反应活性的增加主要由于所生成的取代较多的烯烃有较大稳定性所致。经由 $E1$ 的反应活性的增加则由于决定速率的步骤中所生成的正碳离子有较大稳定性所致。这样, 除伯底物根

本极难形成正碳离子外,可以预料机理不会因仅仅改变烷基而突然迁移。

但若我们转向另一试剂,碱,所起的作用,我们便发现存在于两种机理间的惊人不同之处:在 E2 中,碱参与决定速率的步骤;在 E1 中,碱不参与。(我们已经遇见过(6.30 节)双分子(S_N2)和单分子(S_N1)机理之间的一种类似的竞争,所以以下要讲的内容对我们来说是不足为奇的。)

E2 的速率取决于碱的浓度;E1 的速率则否。E2 的速率取决于碱的性质;较强的碱从底物夺走质子较快。E1 的速率与碱的性质无关;较强的或较弱的碱在正碳离子形成之前只是在一旁等候而已。

于是,对某一给定的底物来说,碱愈浓或碱愈强,愈有利于 E2 胜过 E1。在用于脱卤化氢的典型条件下,即在浓的强碱溶液中,消除反应取道 E2 机理。一般说来,E1 机理只见诸于仲或叔底物,且在或是低浓度或是弱的碱的溶液中进行——典型的情况是,即以溶剂作为碱。

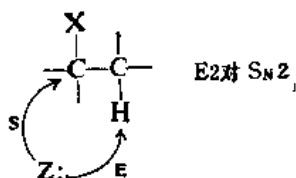
问题 7.17 7.22 节中所述的苄基氯的行为是在与乙醇钠的乙醇溶液中反应时观察到的。相反,当苄基氯在无外加的碱存在下在乙醇中加热时,生成 3-苄烯(68%)和 2-苄烯(32%)。如何解释这种行为上的差别?

问题 7.18 异丙基溴的脱卤化氢反应需在 KOH 醇溶液中回流数小时,但在 $t\text{-BuO}^-\text{K}^+$ 的二甲基砜溶液中室温下不到一分钟即可。试为此提出一个可能的解释。

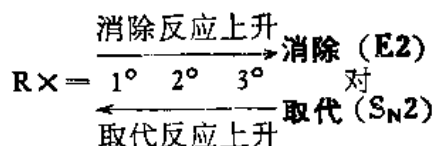
7.27 消除反应对取代反应

我们曾说过,用于碱促 1,2-消除反应中的最通常的底物是卤代烷和碳酸烷基酯。当然,这些也就是在亲核取代反应中充当底物的同样化合物——而且同出于极好的理由:两个反应均需具有良好离去基团的底物。此外,使这两种反应得以发生所需的试剂,即碱和亲核试剂,是相似的——实际上,经常是同一种试剂。两种试剂都是富电子的;碱是亲核性的,而亲核试剂是碱性的。由此得出结论,至少从原则上说,几乎总会有取代反应和消除反应之间的竞争。

首先让我们考虑双分子反应 S_N2 和 E2。两种反应都由试剂:Z 对底物进攻所造成。作为一个亲核试剂,Z 进攻碳时引起取代反应;作为一个碱,Z 进攻氢时引起消除反应。

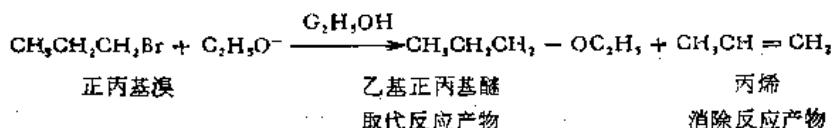


在各种底物中,我们已经看到,经由 E2 的活性次序是 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ 。在 S_N2 中,我们记得(6.18 节),反应活性的次序恰恰相反。因此,沿着 $1^\circ, 2^\circ, 3^\circ$ 的次序,E2 的活性增大,经由 S_N2 的反应活性降低。



伯底物发生消除反应最慢,发生取代反应最快;叔底物发生消除反应最快,发生取代反应最慢。当双分子的取代反应和消除反应是竞争反应时,消除反应的比例随卤代烷的结构从伯到仲到叔的次序增加。在这些条件下,许多卤代烷会完全生成烯烃。

作为实例,让我们来考虑溴代烷在 55°C 与浓的乙醇钠乙醇溶液的反应。取代反应生成乙基烷基醚;消除反应则生成烯烃。按此,对正丙基溴来说有:



下列结果是从一系列底物得到的。非常典型,我们看到伯底物主要起取代反应,叔底物主要起消除反应。(其中叔底物的少许取代反应系由 $\text{S}_\text{N}1$ 而不是 $\text{S}_\text{N}2$ 所造成。)

底物	% 取代	% 消除
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	91	9
$\text{CH}_3\text{CHBrCH}_3$	20	80
$(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$	3	97

现在,让我们来考虑另外一系列烷基溴在上述同样条件下与乙醇钠的反应。沿着乙基,正丙基,异丙基的次序,消除的比例从乙基的近乎零上升至异丁基的 60%——然而底物全部是伯卤代烷。

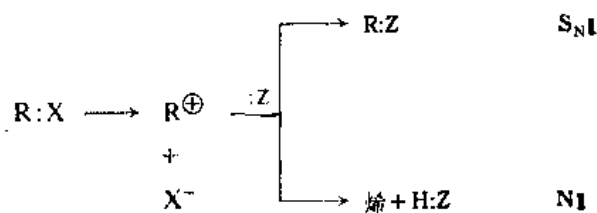
底物	% 取代	% 消除
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$	99	1
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	91	9
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Br}$	40	60

对我们来说,这些结果是完全可以理解的。正如我们在 6.32 节中讨论过的,重要的不在于分类成 1° , 2° , 3° , 而真正起作用的因素: 此处是位阻, 它决定着按 $\text{S}_\text{N}2$ 进行的反应活性; 还有烯烃的稳定性, 它主要决定着按 $\text{E}2$ 进行的反应活性。这些因素构成 1° , 2° , 3° 和取代-消除竞争之间的关系。但它们的作用比这些还多, 正如现在这些实例所表明的。在 β -碳原子处的支化并不改变底物的分类, 但它 (a) 增大了位阻, 从而使 $\text{S}_\text{N}2$ 慢下来 (6.18 节), 以及 (b) 增大了要形成的烯烃的支化, 从而使 $\text{E}2$ 快起来。净结果是反应过程的戏剧性的改变。

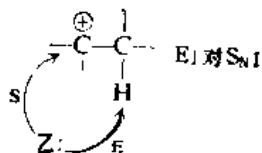
因此烷基的性质可能是影响 $\text{S}_\text{N}2$ 和 $\text{E}2$ 之间的竞争的主要因素。但还有其它因素。业已涉及的主要亲核试剂, 氢氧根及烷氧离子, 也是相当强的碱; 故消除会强烈地与取代竞争。可是, 有些试剂虽是良好的亲核试剂但相比之下却是弱碱——例如硫酚负离子 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-$) 或叠氮离子 (N_3^-)——故与这些离子反应时, 取代反应倾向于占优势。

极性小的溶剂有利于消除反应; 较高的温度亦然。因此, 热的 KOH 醇溶液是经典的脱卤化氢试剂; 较低的温度, 以及溶剂中存在极性较大的水时有助于增大取代产物醇的比例。

现在,让我们转向单分子反应 S_N1 和 $E1$ 之间的竞争。正如我们已经见过的,这两种反应都有同样的第一步,即异裂成正碳离子。在第二步中才发生反应途径的分岔:一支导向取代;另一支导向消除。



在此第二步中有由亲核试剂即碳性试剂:Z 所发动的进攻,:Z 通常是溶剂。这回,不是向底物本身进攻,而是向正碳离子进攻。对碳的进攻引起取代反应;对氢的进攻引起消除反应。



于是,最终得到的产物的比例——取代产物有多少,烯烃有多少——决定于这些可供选择的第二步的相对速率。一个正碳离子失去质子有多快,我们前已下过结论(7.25节),取决于要形成的烯烃的稳定性——对简单烯烃来说,取决于其分支的程度。因此,从正碳离子出发的消除反应的速率遵循 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ 的次序。可以预料,取代反应——与亲核试剂的结合——的速率将遵循相反的次序, $1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$, 最不稳定者寿命最短。(事实上,我们已在 6.31 节中见过,即使仲底物的异裂一般也包括来自溶剂的亲核性帮助。所形成的正碳离子的背面都有一个溶剂分子紧紧粘着;亲核取代反应在某种程度上已经开始了)。

事实与我们的分析是符合的:在单分子反应中,叔底物给出的消除反应的比例最高。例如,在 80°C 的乙醇水溶液中,叔丁基溴给出 19% 的烯烃,而异丙基溴则仅给出 5%。

于是,我们面临这样一种情况:当我们需要取代反应产物时,就得避免讨厌的消除反应。但我们不总是能做到此点。对某些亲核试剂来说,我们所面临的事实是,只有伯和可能从仲底物才能得到可观的产率,而叔底物实质上全给出消除反应产物。但若我们所要的是一个烯,消除反应正合我们的意图。要做到这一点,我们通常尝试把反应驱向双分子消除:使用低极性的溶剂和高浓度的强碱。

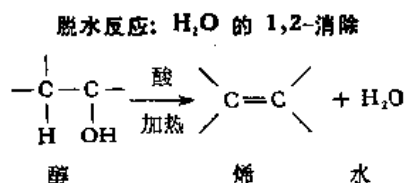
问题 7.19 详细说明下列各组化合物在 80°C 用乙醇水溶液处理时所得烯烃的百分率之差别: (a) 异丙基溴, 5%; 仲丁基溴, 9%; (b) 2-溴戊烷, 7%; 3-溴戊烷, 15%; (c) 叔丁基溴, 19%; 叔戊基溴, 36%。

问题 7.20 叔丁基氯在水中生成(主要地)叔丁醇的反应不受溶于水中的氟化钠的影响;但在 DMSO 中,氟化钠使叔丁基氯迅速形成异丁烯。如何解释这一对比?

7.28 醇的脱水反应

迄今,我们已论述了碱促进的 1,2-消除反应。现在,让我们转向酸催化的 1,2-消除反应: 醇的脱水。尽管条件迥异,但我们将发现,脱水反应与业已讨论过的消除反应基本上无甚大差别。

醇是通过脱水反应转变成烯烃的: 即消除一分子水。

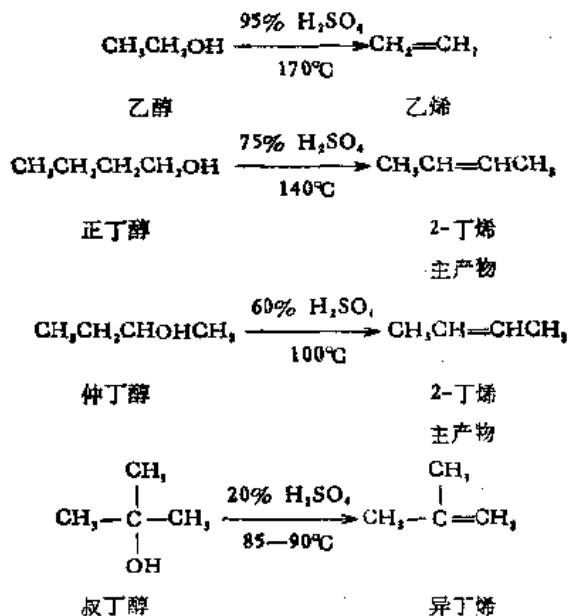


脱水反应需要有酸存在并需加热。一般是按下述两法之一进行的: (a) 将醇和硫酸或磷酸一起加热; 或 (b) 将醇的蒸气通过高温下的催化剂, 通常为氧化铝 (Al_2O_3)。 (氧化铝起酸的作用: 或是作为 Lewis 酸, 或是通过在其表面上的一 OH 基, 作为 Lowry-Brønsted 酸.)

各种类型的醇在脱水反应的容易程度上相差甚大, 反应活性的次序是:

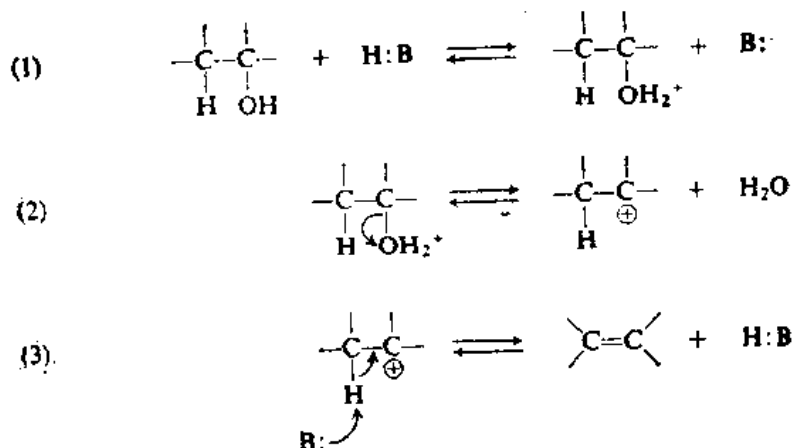
醇脱水反应的容易程度 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$

下面一些例子显示了反应活性的差别对脱水反应实验条件的影响。 (某些叔醇非常容易脱水, 只有采取把体系和普通实验室中的酸雾隔离的措施才能进行蒸馏.)



对于仲和叔醇的脱水反应, 以下是通常被接受的机理。步骤 (1) 是醇和催化剂酸之间的快的酸碱反应。催化剂酸给出质子化了的醇和酸的共轭碱。在步骤 (2) 中, 质子化了的醇发生异裂, 生成正碳离子和水。在步骤 (3) 中, 正碳离子丢失一个质子至碱, 生成烯烃。

脱水反应



在这一机理的步骤(2)和(3)中,我们了解了一种以质子化了的醇为底物的 E1 消除反应。步骤(1)仅仅是产生真实底物的一个快的,可逆的序幕。

让我们考察一下关于脱水反应的事实,然后看看它们怎样可被这一机理所解释。

脱水反应是酸催化的。需用酸将醇转变成质子化了的醇,后者随后可发生异裂,失去弱碱性的水分子。无酸存在时,异裂势必需要失去强碱性的氢氧根:正如我们已见过的(6.32节),这是一个如此之难的过程,以致是绝无仅有的。酸将极差的离去基—OH 转变成极好的离去基—OH₂⁺。

我们曾说脱卤化氢反应是碱促进的:碱被反应所消耗,且需以等摩尔量存在。我们说脱水反应是酸催化的:酸不被消耗,而对较活泼的醇来说只需微量酸存在即可。这一事实与机理相符:步骤(1)中用去的酸在步骤(3)中被再生。以在硫酸水溶液中的脱水为例,酸 H:B 是水合氢离子 H₃O⁺; 共轭碱:B 是水。在步骤(1)中, H₃O⁺ 失质子形成 H₂O; 在步骤(3)中, H₂O 是碱,它从正碳离子取得一个质子,而在这样做时它重又转变成 H₃O⁺。

我们在此见到了脱水反应和脱卤化氢反应的相似性。醇一旦被质子化后——而此步需要一种酸介质——一个碱就在消除反应中通过夺取一个质子而起它的主导作用。

问题 7.21 在叔丁醇借助加入一滴浓硫酸至干燥的醇中而进行脱水的反应中,我们的机理中的主要的碱:B 是什么? 酸 H:B 是什么? 写出确切表示所发生的反应的方程式。

脱水反应是可逆的。不像碱促 1,2-消除那样,本消除反应是可逆的。正如我们即将看到的,酸能催化烯烃的水合生成醇。为符合这一事实,将机理的每一步都表示成可逆的。在脱水反应的条件下,通常能将挥发性相当大的烯烃从反应混合物中驱出,这样便使平衡(3)移向右方。结果,迫使整个反应过程趋向消除反应。

根据**微观可逆原理**,一个反应和它的逆反应遵循完全相同的途径,但是方向相反。(从一侧翻越山脊的最短路径也是从另一侧返回时的最短者。)据此,醇的脱水必定包含烯烃水合时所包含的完全同样的步骤——但方向相反。因此,收集到的任何有关水合作用的证据——实有许多(8.12—8.15节)有助于我们对脱水机理的理解。

问题 7.22 烯烃的水合涉及亲电加成，是烯烃所进行的反应中最重要的一组。试以水合为例表明这个基本反应的机理的所有步骤。

我们已经知道，醇脱水反应的活性次序是：

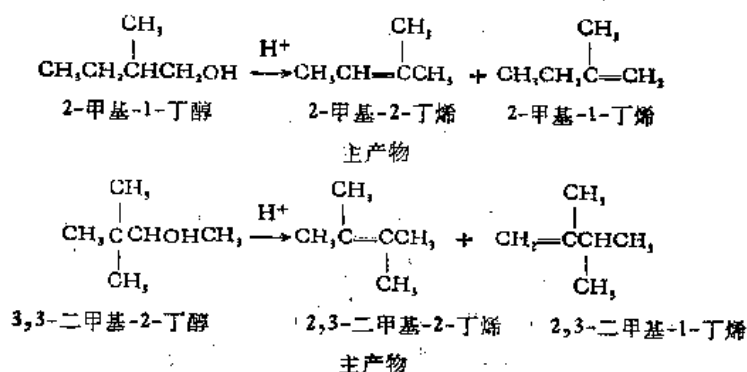
醇脱水的容易程度 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$

有证据(其中某些来自水合反应的研究)表明，脱水反应的速率取决于步骤(2)即正碳离子的形成，和步骤(3)即其失去一个质子。在醇中，脱水最快的是叔醇，因为它们形成最稳定的正碳离子，而一旦形成后这些正离子便形成最稳定的烯烃。

于是，严格说来，脱水反应并不是质子化了的醇的 $E1$ 反应。在一真正的 $E1$ 消除中，反应速率只取决于异裂步骤，因为生成的每个正碳离子迅速变成产物；就是说，失去一个质子比底物的再生快得多。此处则不属此种情况：正碳离子是可逆地从质子化了的醇形成的，且不时可逆地失去一个质子而生成烯。

问题 7.23 将叔丁醇和 H_2SO_4 在富集同位素 ^{18}O 的水中加热。每隔一定时间进行取样并分析异丁烯和标记的醇 $t-Bu-^{18}OH$ 。动力学表明，标记的醇的形成(即同位素交换)之快是烯烃形成的 20 至 30 倍。如何解释这些结果？它们的意义何在？

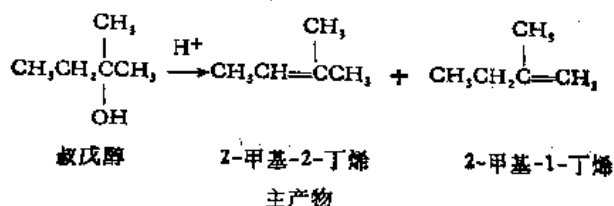
当烷基的结构许可时，会发生重排。此点符合我们在 $E1$ 脱卤化氢反应中所观察到的模式(7.24 节)。例如：

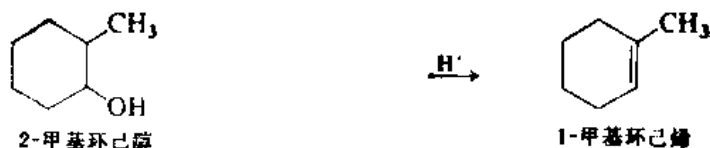


我们能对每一实例根据常理解释产物：最初形成的正碳离子重排成更稳定的正碳离子。所得到的烯烃是从这种经过重排的正碳离子和从原始的正碳离子失去质子而形成的。

问题 7.24 按照 7.24 节第九段中的做法，详细说明以上所示各例中所形成的烯烃。

取向坚定地遵循 Saytzeff 法则。 当能形成一种以上烯烃时，较稳定的产物占优势。例如：

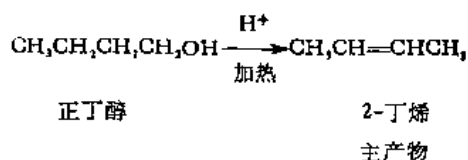




(此外,再考察一下以上所列重排的实例。)这当然完全与我们预料从一个正碳离子失去质子所产生的结果相符,正如 7.25 节中所讨论的。

此处,我们考虑另一个因素。由于脱水是可逆的,故产物的组成未必反映哪个烯烃形成得较快而是——取决于反应距平衡多近——哪个烯烃较稳定。然而,正如我们已经见过的,较稳定的烯烃通常形成得较快。两种基础上的取向都是与机理符合的,故我们关于取向的预测看来都是适宜的。

我们已说过,仲和叔醇按此正碳离子机理进行反应。伯醇则被一特殊的问题难住。正如我们见过的(6.25 节),伯正碳离子极难形成。然而伯醇的脱水却可典型地给出正碳离子反应的非常特征性的重排,例如:

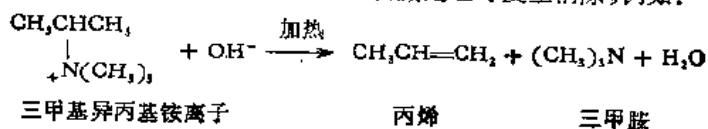


有几种可能的解释。在用作使伯醇脱水的浓酸中,伯正碳离子是生成的——严重受阻,但可重排。或者,重排可能与离去基团 $-\text{OH}_2^+$ 的离去同步发生,使更稳定的经过重排的正碳离子在异裂开始就形成了(6.26 和 16.22 节)。最后,对这些底物来说,脱水也可能是质子化了的醇的一种 E2 反应。此时,重排过的烯烃不是从伯正碳离子的重排而是从脱水的可逆性形成的。(见问题 8.6.)

在脱水反应中,我们再次看到了由 $-\text{OH}$ 基的质子化所起的重要作用:将一个非常差的离去基团转变成一个非常好的离去基团。在醇与卤化氢的反应中(6.32 节),这一转变使亲核取代成为可能;而在此处,它使消除成为可能。

在脱水反应中,质子化了的醇在多数情况下经历正碳离子途径起反应,如在 E1 中;另一方面,卤代烷则多数经受 E2。我们曾在亲核取代(6.32 节)中遇到过同样情况,而这里的解释基本上仍是同样的。一个醇在经受脱水时必须被质子化,因此酸性介质是必需的。对于 E2 消除,我们需要一个相当强的碱在不等底物离解成正碳离子时便进攻它。但强碱和酸性介质当然是不相容的:任何比醇强得多的碱将牺牲醇使本身变成被质子化。于是,被迫在无强碱存在下进行的脱水一般是遵循正碳离子途径的。由于醇通常是卤代烷和磺酸酯的前体,本章中的所有消除反应在某种意义上都是以例说明了同一件事:即 $-\text{OH}$ 之转变成一个更佳离去基团。转变成一个卤代烷或磺酸酯在于达到这一目的,质子化亦然;它更简单,但它要付出代价——我们受到那个关键性试剂,酸的选择的限制。

问题 7.25 季铵离子 R_4N^+ 在用强碱处理时发生消除,例如:



相应的铵离子 RNH_3^+ 则不能, 虽然 NH_3 与 $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 的碱性相差不很大。你如何解释这种行为上的差别?

问题 7.26 当反-2-甲基环戊醇与酸共热时, 主要给出 1-甲基环戊烯。当此同一种醇代之以用对甲苯磺酰氯处理并将产物用叔丁醇钾处理时, 得到的唯一烯烃是 3-甲基环戊烯。详细说明这两条合成路线间的悬殊差别。

习 题

1. 给出下列诸化合物的结构式:

- | | |
|-----------------------|------------------------|
| (a) 3,6-二甲基-1-辛烯 | (f) (E)-1-氟代-2-氯丙烯 |
| (b) 3-氯丙烯 | (g) (R)-3-溴-1-丁烯 |
| (c) 2,4,4-三甲基-2-戊烯 | (h) (S)-反-4-甲基-2-己烯 |
| (d) 反-3,4-二甲基-3-己烯 | (i) 3-甲基环己烯 |
| (e) (Z)-3-氯-4-甲基-3-己烯 | (j) 二环[2,2,1]-庚-2,5-二烯 |

2. 画出下列诸化合物的结构式, 并给出它们的 IUPAC 名称:

- | | |
|---|---|
| (a) 异丁烯 | (d) 反- $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}=\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ |
| (b) 顺- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ | (e) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ |
| (c) $(\text{CH}_3)_2\text{CCH}=\text{CH}_2$ | (f) $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{CH}_2$ |

3. 指出下列化合物中哪一个有几何(顺-反)异构现象, 画出异构体的结构, 分别指出是 Z 还是 E

- | | |
|---------------|--|
| (a) 1-丁烯 | (g) 2-戊烯 |
| (b) 2-丁烯 | (h) 1-氯丙烯 |
| (c) 1,1-二氯乙烯 | (i) 1-氯-2-甲基-2-丁烯 |
| (d) 1,2-二氯乙烯 | (j) 3-甲基-4-乙基-3-己烯 |
| (e) 2-甲基-2-丁烯 | (k) 2,4-己二烯 |
| (f) 1-戊烯 | $(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCH}_3)$ |

4. 不考虑几何异构现象, 己烯 (C_6H_{12}) 有 13 个异构体。(a) 画出每一个的结构并给出 IUPAC 名称, (b) 指出哪一个有几何异构现象, 画出异构体的结构并分别指出是 Z 还是 E, (c) 有一个己烯是手征性的, 是哪一个? 画出对映体的结构并指出是 R 还是 S。

5. 在下面的性质中, 顺-3-己烯和反-3-己烯有哪些不同?

- | | |
|-------------|------------------------|
| (a) 沸点 | (g) 加氢反应的速率 |
| (b) 熔点 | (h) 加氢反应的产物 |
| (c) 氧化铝上的吸附 | (i) 乙醇中的溶解度 |
| (d) 红外光谱 | (j) 密度 |
| (e) 偶极矩 | (k) 气相层析中的滞留时间 |
| (f) 折射率 | (l) 上面的哪一个将绝对证明各异构体的构型 |

6. 写出从下列诸化合物制备丙烯的配平方程式:

- | | |
|--|---|
| (a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (正丙醇) | (d) 对甲苯磺酸正丙酯 |
| (b) $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$ (异丙醇) | (e) 溴化丙烯(1,2-二溴丙烷) |
| (c) 异丙基氯 | (f) 炔烃 $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ |

7. 给出从下列诸化合物脱卤化氢后预期得到的产物的结构:

- | | |
|-----------|----------------|
| (a) 1-溴己烷 | (c) 1-溴-2-甲基戊烷 |
| (b) 2-溴己烷 | (d) 2-溴-2-甲基戊烷 |

(e) 3-溴-2-甲基戊烷

(g) 1-溴-4-甲基戊烷

(f) 4-溴-2-甲基戊烷

(h) 3-溴-2,3-二甲基戊烷

8. 在第7题中,哪些能形成多于一个的产物,预测其主要产物。

9. 你认为在下列各对中,哪个醇较易脱水?

(a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 还是 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHOHCH}_2\text{CH}_3$

(b) $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$ 还是 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHOHCH}_2\text{CH}_3$

(c) $(\text{CH}_3)_2\text{CHC}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ 还是 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$

10. 将下列每组化合物按被强碱脱卤化氢的活性次序排列之:

(a) 2-溴-2-甲基丁烷, 1-溴戊烷, 2-溴戊烷, 3-溴戊烷

(b) 1-溴-3-甲基丁烷, 2-溴-2-甲基丁烷, 2-溴-3-甲基丁烷

(c) 1-溴丁烷, 1-溴-2,2-二甲基丙烷, 1-溴-2-甲基丁烷, 1-溴-3-甲基丁烷

(d) 顺-及反-2-溴-1-甲基环己烷

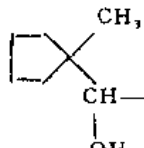
11. 概要写出能最好地说明下列事实的一系列步骤。

(a) 新戊醇 $\xrightarrow{\text{H}^+}$ 2-甲基-2-丁烯 (85%) + 2-甲基-1-丁烯 (15%)

(b) 2,2,4-三甲基-3-戊醇 $\xrightarrow{\text{Al}_2\text{O}_3, \text{加热}}$ 2,4,4-三甲基-2-戊烯 + 2,4,4-三甲基-1-戊烯 + 2,3,4-三甲基-2-戊烯 + 2,3,4-三甲基-1-戊烯 + 3-甲基-2-异丙基-1-丁烯 + 3,3,4-三甲基-1-戊烯

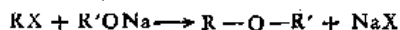
(c) 2,2-二甲基环己醇 $\xrightarrow{\text{H}^+}$ 1,2-二甲基环己烯 + 1-异丙基环戊烯。(提示: 使用模型。)

(d) 3-环丁基-3-戊醇 $\xrightarrow{\text{H}^+}$ 1,2-二乙基环戊烯

(e)  $\xrightarrow{\text{H}^+}$ 1,2-二甲基环己烯

12. 仲丁基溴和仲丁基氯一样用强碱脱卤化氢时(7.23节),产生反-大于顺-的2-丁烯。但从溴代物所得的反:顺的比率仅为3:1,与此相对照,从氯代物所得的比率为6:1。如何解释这个较低的比率?要具体说明。(提示:见2.24和7.20节。)

13. 已知(6.11节)醚可通过卤代烷和烷氧基钠或钾反应而制得:



醚

(a) 使用此法,概要写出两条可以想得到可供醚选择的合成乙基叔丁基醚的路线的所有步骤。

(b) 这些路线之一给出出色的产率,另一条则是无价值的。哪条是无价值的路线?为什么?用方程式确切表示所发生的内容。

14. (a) 在问题7.11中所述的工作中,所得2-丁烯有以下的反:顺比率:得自赤式异构体(V及其对映体)者为0.82;得自苏式异构体(VI及其对映体)者为10.6;在同样条件下得自无标记的仲丁基溴者为2.84。如何说明这些反:顺比率上的差别?

(b) 在同一项工作中,每一2-丁烯的比率均被测定。反-2-丁烯:1-丁烯的比率为:得自无标记者,2.82;得自赤式者,0.82;得自苏式者,2.82。顺-2-丁烯:1-丁烯的比率为:无标记者,0.99;赤式,0.98;苏式,0.27。如何说明这种比率之差别?你的答案与(a)中的答案相符吗?尽可能定量地加以说明。

15. 顺-4-叔丁基环己醇的对甲苯磺酸酯和 NaOEt 的 EtOH 溶液迅速反应,生成4-叔丁基环己

烯;反应的速率和对甲苯磺酸酯以及乙氧基离子的浓度成正比。在相同条件下,反-4-叔丁基环己醇的对甲苯磺酸酯缓慢地反应,生成该烯烃(另外还生成 4-叔丁基环己基乙基醚);反应的速率只取决于对甲苯磺酸酯的浓度。

怎样解释这些观察到的结果?

第八章 烯烃 II. 碳-碳双键的反应

亲电加成和游离基加成

8.1 烯烃的反应

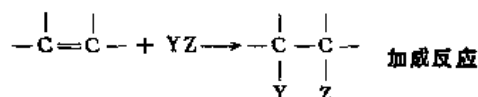
已经讲过,烯烃的结构特征是碳-碳双键。因而碳-碳双键是烯烃的官能团,作为官能团来说,它决定着烯烃的特征反应。

这些反应有两类:(a)第一类是发生在双键本身上的反应。此类反应发生时,双键即被破坏。这些反应将在本章中讲述。

(b)其次是不发生在双键上的反应,而是发生与双键有特殊关系的某种位置上。双键不参与反应;原封不动地存在于产物中。但双键却在反应中,尽管是隐藏地,起着一种重要的作用:它决定反应发生的快慢,经由什么机理——甚至是否能发生。这类反应将在第九章中述及。

8.2 碳-碳双键的反应:加成反应

预计双键会有什么类型的反应呢?双键是由一个强的 σ 键和一个弱的 π 键所构成;因此,可以预计,反应将和这个弱键的断裂有关。这个预计是正确的;双键的典型反应可表示为:



在 π 键断开的地方,生成两个强的 σ 键。

两个分子结合成为单一的产物分子的反应叫做**加成反应**。它与取代反应不同,试剂只是加到底物中去。在取代反应中,试剂中的一部分取代了底物中的一部分。加成反应只限于具有共享一对以上电子的原子的化合物,也就是只限于含有重键原子的化合物。从形式上来看,加成反应是消除反应之逆;如果说消除反应产生重键,那么加成反应则是破坏重键。

什么类型的试剂可望与碳-碳双键加成哪?在双键的结构中,原子平面的上下有 π 电子云(见图 8.1)。这些 π 电子云参与把碳原子核拉拢在一起的作用要比 σ 电子云小。结果, π 电子本身被束缚得较松。这些结合得松散的 π 电子特别容易被寻求电子的试剂所利用。因此,在许多反应中,碳-碳双键是一种**电子的来源**:就是说,它起着**一个碱的作用**。与它反应的化合物就是缺电子的化合物,也就是酸。这些寻求一对电子的酸性试剂称为**亲电试剂**(英文 electrophilic reagents, electrophilic 来自希腊文,意为爱电子)。烯烃的典型

反应是**亲电加成**。或者,换句话说,是酸性试剂的加成反应。

另一类试剂,游离基,要寻求电子,或者更确切地说寻求一个电子。所以烯烃也会发生**游离基加成反应**。

多数烯烃不仅含碳-碳双键,而且也含有烷基,后者基本上具有烷烃的结构。因此,除了碳-碳双键的特征加成反应外,烯烃还可以进行作为烷烃特性的游离基取代反应。现把一些最重要的加成和取代反应归纳如下,并在本章和以后数章中详细讨论。

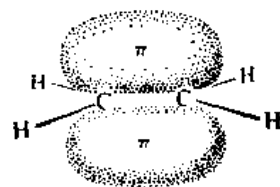


图 8.1 碳-碳双键: π 键是电子的来源。

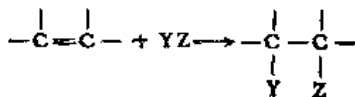
有些试剂能够作为酸或作为游离基进行加成,从而得到完全不同的结果,有些试剂兼有与双键加成和导致取代反应的能力。下面将要看到,只要选择适当的条件,就能使试剂按我们需要的途径进行反应(如亲电反应或游离基反应,加成反应或取代反应)。

连接在双键碳上的烷基可以影响双键的反应;双键也会影响烷基的反应。下面将要探讨这些相互影响究竟是怎样的,可能时也将阐明其理由。

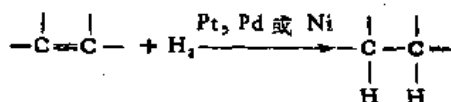
我们将更多地探讨这些加成反应的立体化学,既为了在掌握合成中可能得到什么产物这一实际性的理由,也是为了看看立体化学对这些反应究竟是怎样发生的,这一方面能告诉我们什么信息。它们可能是立体有择的,以产生许多可能的立体异构产物中的一种或两种为主。它们也可能是立体专一的;两种立体异构的烯烃——几何异构体——可以产生立体化学上不同的产物。

烯烃的反应

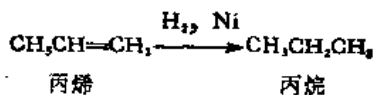
加成反应



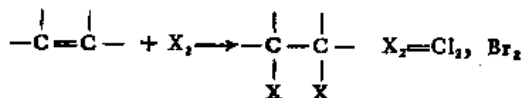
1. 加氢,催化氢化,在 8.3 和 8.5—8.7 节中讨论。



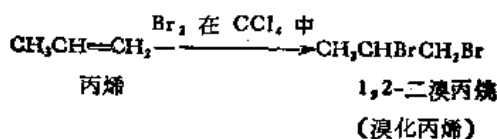
例:



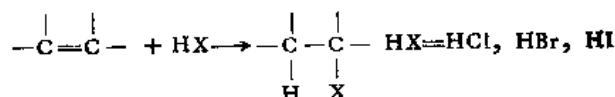
2. 加卤素,在 8.16—8.18 节中讨论。



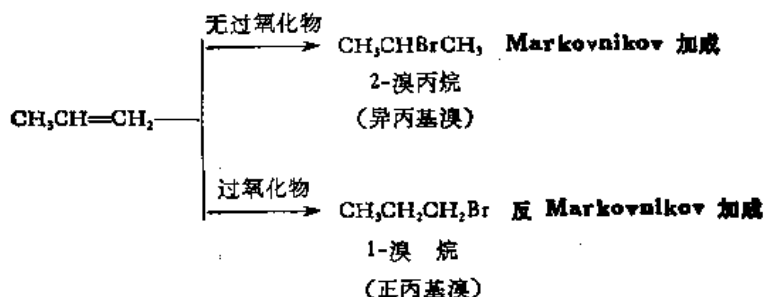
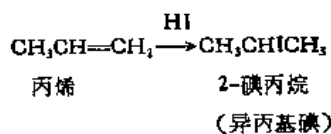
例:



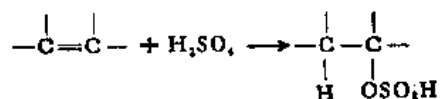
3. 加卤化氢, 在 8.8—8.9 和 8.22—8.23 节中讨论.



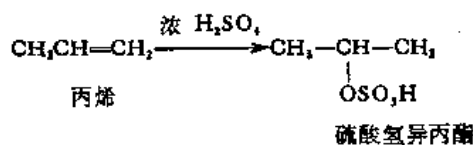
例:



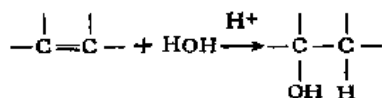
4. 加硫酸, 在 8.10 节中讨论.



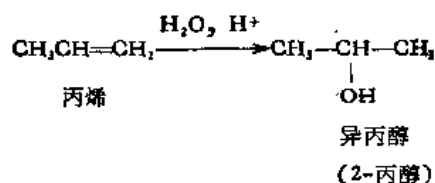
例:



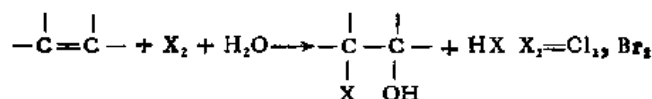
5. 加水, 水合作用, 在 8.11 节中讨论.



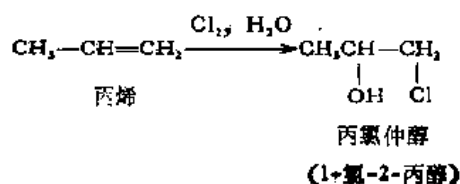
例:



6. 卤醇的形成, 在 8.19 节中讨论.

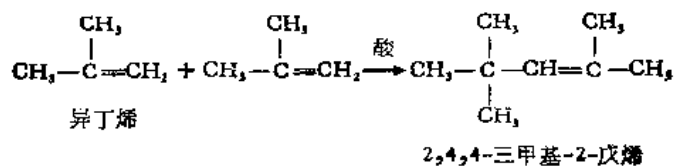


例:

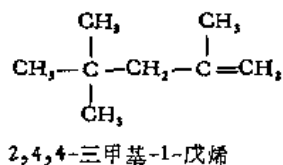


7. 二聚反应, 在 8.20 节中讨论.

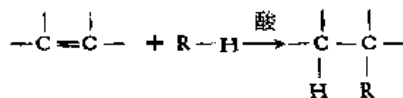
例:



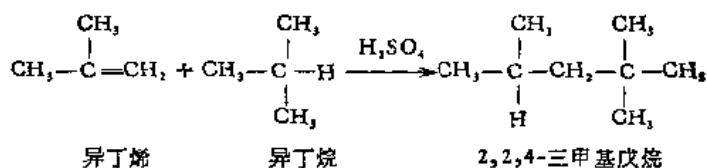
和



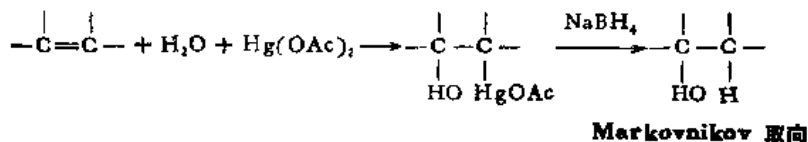
8. 烷基化反应. 在 8.21 节中讨论.



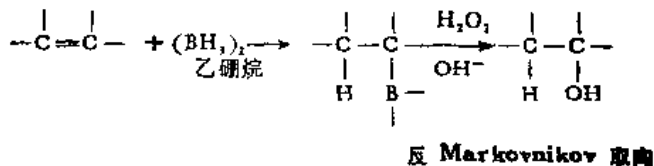
例:



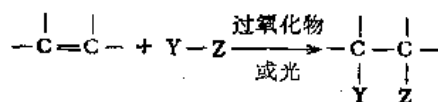
9. 羟汞化-脱汞化反应. 在 10.7 节中讨论.



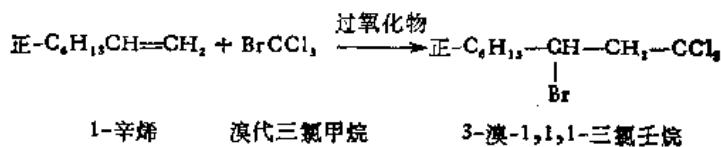
10. 硼氢化氧化反应. 在 10.8—10.10 节中讨论.



11. 与游离基的加成. 在 8.23 和 8.24 节中讨论.



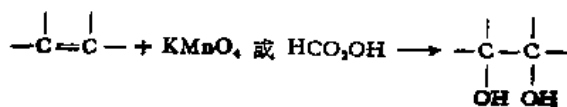
例:



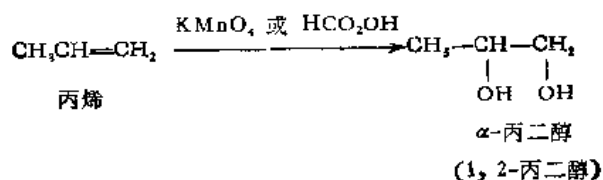
12. 聚合反应. 在 9.31—9.32 和 9.34—9.36 节中讨论.

13. 与卡宾的加成. 在 8.25—8.26 节中讨论.

14. 羟基化反应. 邻二醇的形成. 在 8.27 和 12.12 节中讨论.

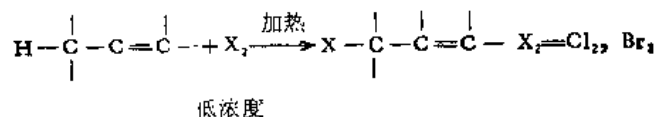


例:

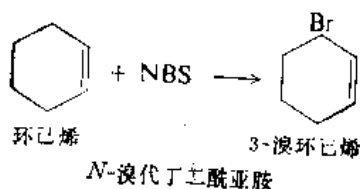
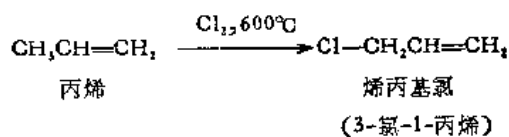


取代反应

15. 卤代反应. 烯丙基型取代反应. 在 9.1—9.4 节中讨论.

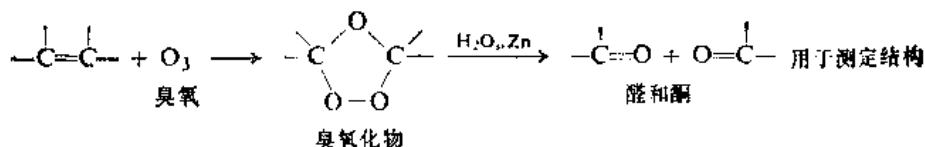


例:

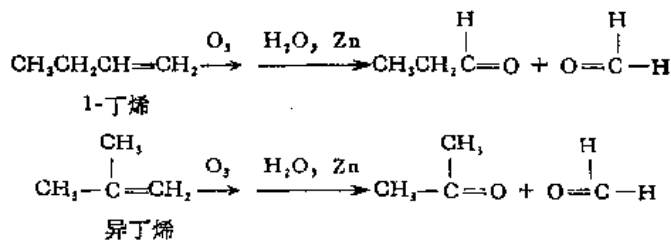


开裂反应

16. 臭氧分解. 在 8.28 节中讨论.



例:



8.3 氢化反应. 氢化热

我们已经讲过, 氢化反应是制备烷烃的最有用的方法(见 3.15 节), 此点并不局限于烷烃的合成, 而是把我们所遇到的几乎任何类型化合物中的碳-碳双键转变成碳-碳单键的一种通法. 用同样的设备、同样的催化剂和几乎同样的反应条件, 可将烯烃转变为烷

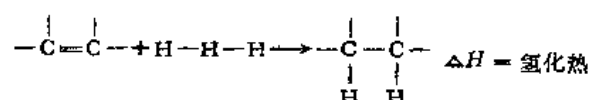
烃,不饱和醇转变为饱和醇,或将不饱和酯转变为饱和酯。在同一分子中,借助于使用不同的催化剂和反应条件,可选择性地氢化某一重键而不氢化另一重键: 碳-碳双键而非碳-氧双键;三键而非双键,甚至是某个碳-碳双键而非另一碳-碳双键。甚至将会看到,可把一个没有旋光活性的不饱和化合物转变成为一个有旋光活性的产物!

氢化反应有两大类型。(a) 多相的(两相)和 (b) 均相的(单相)。在这两种情况中,都由一种催化剂导致一分子氢与双键发生加成。

多相氢化反应是经典的方法,还在广泛使用着。催化剂是一种粉碎的金属,通常为铂、钯或镍。在少量这种催化剂存在下,将烯烃溶液在稍呈正压的氢气中加以振荡。反应迅速而又平稳地进行。当反应完成后,只需将饱和的产物的溶液过滤除去不溶性催化剂即可。

更新的**均相氢化反应**体现出其灵活性,这是老式催化剂所不能做到的。通过在催化剂方面的改良,可使氢化反应有前所未有的选择性。催化剂都是过渡金属的有机络合物,如铑或钌,它们都可溶于有机溶剂,因此是在单相,即溶液中发生氢化的。此法的不便之处是反应结束后难以从产物中分离出催化剂。但是,已想出一些办法,以避免这个问题:将催化剂以化学方式与一固态不溶性*高聚物(巨大的分子)连接起来,这样,在反应结束时,甚易进行过滤。如此可使均相氢化变为多相氢化;但作用方式依然如故。

因为氢化反应一般是定量的,也因为很容易测量所消耗的氢气体积,所以常常用作分析的工具;例如,它能告诉我们化合物中有多少个双键。



氢化反应是放热的;因为形成的两根 σ 键 (C-H) 合起来要比所断开的 σ 键 (H-H) 和 π 键强些。1 摩尔不饱和化合物氢化时所放出的热量叫做**氢化热**。这就是反应的 ΔH , 但不带负号。各个烯烃的氢化热都相当接近,每个双键约等于 30 千卡(见表 8.1)。

虽然氢化是个放热反应,可是如果没有催化剂存在,即使在高温下,速率仍然很慢,因此,未催化的反应一定有很大的活化能。催化剂的作用是降低活化能 ($E_{\text{活化}}$), 使反应在

表 8.1 烯烃的氢化热

烯 烃	氢化热(千卡/摩尔)	烯 烃	氢化热(千卡/摩尔)
乙烯	32.8	反-2-丁烯	27.6
丙烯	30.1	异丁烯	28.4
1-丁烯	30.3	顺-2-戊烯	28.6
1-戊烯	30.1	反-2-戊烯	27.6
1-庚烯	30.1	2-甲基-1-丁烯	28.5
3-甲基-1-丁烯	30.3	2,3-二甲基-1-丁烯	28.0
3,3-二甲基-1-丁烯	30.3	2-甲基-2-丁烯	26.9
4,4-二甲基-1-戊烯	29.5	2,3-二甲基-2-丁烯	26.6
顺-2-丁烯	28.6		

* 原文误为可溶性——译者

室温时能快速进行。当然，催化剂不影响整个反应的净的能量改变；它只是降低了反应物和产物间的能垒(见图 8.2)。

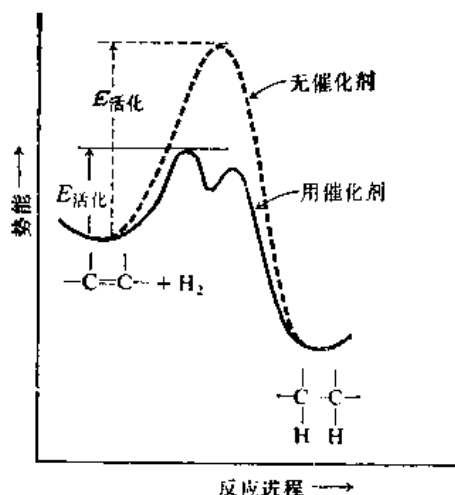


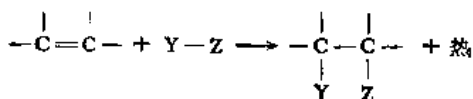
图 8.2 反应进程中势能的变化, 催化剂效应。

催化剂使反应以不同的方式进行, 即反应以不同的机理进行, 因而降低了 $E_{\text{活化}}$ 。此种情况下, 反应物吸附在分散得很细的固体金属的巨大的表面上, 或短暂地与可溶解的金属离子结合。在这些条件下的反应和别的条件下将发生的反应是大为不同的; 可以认为, 例如, 在和氢反应之前, 固体催化剂的表面已把烯烃的 π 键打开了。

已经知道, 降低能垒也能减低逆反应的活化能, 所以也会增加脱氢反应的速率。因此可以预料, 固体催化剂铂、钯和镍在适当的条件下应该可以作为脱氢

催化剂; 实际上确实如此(见 34.7 节)。我们已熟知的事实是: 虽然催化剂能提高反应的速率, 但不能改变平衡的位置, 这是因为它同时提高了顺向和逆向两方面反应的速率。

像氢化反应一样, 其它试剂对双键的加成一般是放热的。断裂 Y-Z 和 π 键所消耗的能量几乎总是小于形成 C-Y 和 C-Z 键所放出的能量。



8.4 氢化热和烯烃的稳定性

我们常常能从氢化热得到关于不饱和化合物的相对稳定性的有用资料。例如, 在 2-丁烯的异构体中, 顺式异构体的氢化热为 28.6 千卡, 反式异构体为 27.6 千卡。两个反应都消耗 1 摩尔氢, 并产生同一个产物——正丁烷。因此, 如果反式异构体比顺式异构体少

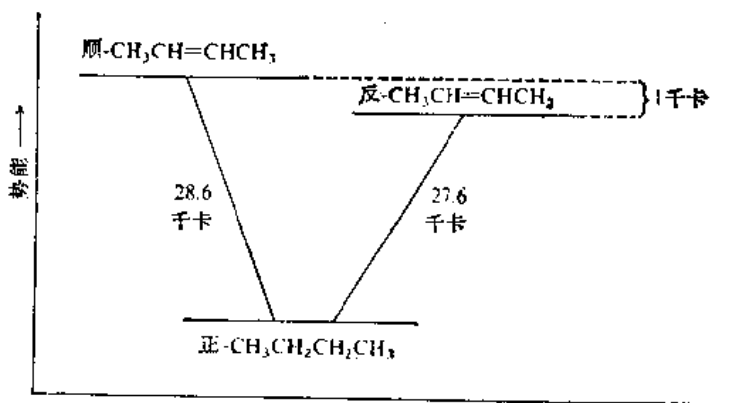
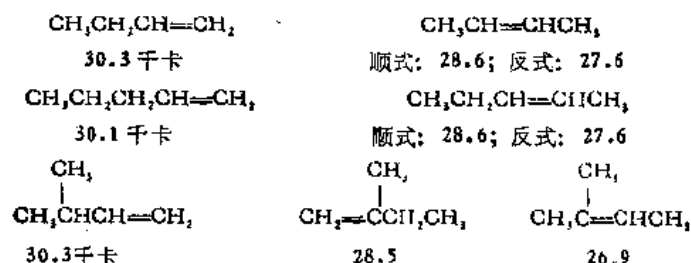


图 8.3 氢化热和稳定性: 顺-和反-2-丁烯。

放出 1 千卡的能量,这只能意味着它含的能量少 1 千卡;换句话说,反式异构体比顺式异构体多稳定 1 千卡(见图 8.3)。同样,反-2-戊烯(氢化热 \approx 27.6 千卡)必然比顺-2-戊烯(氢化热 \approx 28.6 千卡)多稳定 1 千卡。

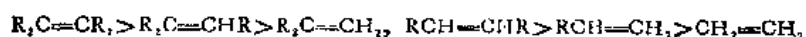
在简单的二烷基取代乙烯中,反式异构体通常是比较稳定的。它的两个大的取代基比在顺式异构体中离得较远;这样拥挤的程度较小,范德华张力也较小(3.5 节)。

氢化热表明:烯烃的稳定性也取决于双键的位置。下面是一些典型的例子:



各组异构的烯烃都生成同样的烷烃。因此氢化热的差异一定是由稳定性的差异造成的。在各组中,连接在双键碳原子上的烷基数目越多,烯烃就越稳定。

烯烃的稳定性



前面讲过,烯烃的稳定性在消除反应的取向及反应性中起着重要的作用。

问题 8.1 (a) 写出燃烧 1-丁烯的平衡方程式。(b) 怎样把这个方程式与顺-2-丁烯与反-2-丁烯的燃烧方程式相比较?(c) 已测得上述三种丁烯燃烧热为: 648.1, 647.1, 649.8 千卡。你认为哪一个燃烧热适合于哪一个丁烯?(d) 把下列的燃烧热指派给 1-戊烯、顺和反-2-戊烯: 804.3, 806.9, 805.3。

8.5 均相氢化反应. 过渡金属络合物

1951 年,人们首次制得了有机铁化合物二茂铁(14.10 节),1952 年确定了它的化学结构。这个化合物的出乎意料的高度稳定性,以及铁和碳的不寻常的键合类型,丰富了化学家的想象力,从而在有机过渡金属络合物领域中爆发了一场革命。这些无机化合物的反应机理的理论已经成熟;这种理论的形成和迅速成长可与有机化学反应理论相比拟,其起源可追溯到 20 多年以前。当然,从技术上来说,这些化合物都是有机物,因为它们含有碳。差别在于起反应的元素:是过渡金属,还是碳。

不管是不是无机化合物,作为有非凡效果和选择性的催化剂,目前,这些过渡金属络合物对有机化学家来说其重要性与日俱增。我们之所以要对它们进行讨论,是因为它们的有用性,以及,我们将要看到的,它们的作用方式符合于能全面延伸到生物体内酶的作用的化学反应性的基本类型:即从“无机”化学到所有化学的最“有机”的——按照旧的概念——方面。

那么,这些金属络合物是怎样起作用的呢?按惯例,我们先从考察其结构开始。

按照定义,过渡金属的外层(d 层有时为 f 层)只是部分填满的,正是这些空着的成键

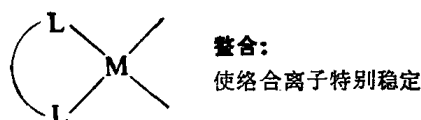
部位——“不饱和性”——使这类金属具有催化剂的作用。

一个金属络合物是由金属和某些被金属所结合的称为配合基 (Ligands, 来自拉丁文 *Ligare*, 结合) 的离子和分子组成的。每个配合基 (L) 和金属的结合是通过金属的空轨道与配合基的满轨道重叠而成。(有时除了这种 σ 键合外, 还有 π 键合, 它是由金属的满轨道与配合基的空轨道重叠而成: 即



所谓反馈键。)因此, 这种键合是共价的, 同时有不同程度的离子性, 这取决于金属和配合基上正、负电荷的程度, 后者促使它们结合在一起。

在某些配合基分子中, 有一个以上的原子用一对电子与金属共享。配合基可有一个以上键合部位, 即所谓双配位基、三配位基等等(就是说, 具有“两齿”、“三齿”等等)。这样的一种配合基可通过其两个(或两个以上)键合部位——即在其“齿”间——把金属键合起来而形成一个环:



这种类型的结合称为螯合(希腊文: *Chele*, 爪), 一般来说, 螯合作用生成的络合物比由类似的分开的配合基所形成的络合物稳定得多。[金属的螯合作用的实例见叶绿素 (35.2 节) 和血红蛋白 (30.15 节)]。

一个金属络合物的空间排列取决于夹持配合基所用的轨道, 因而也就取决于所涉及的特定金属及其所夹持的配合基的数目。配合基 (L) 的一些通常的排列的方式, 及其构型的表示方法示于 8.4 中。

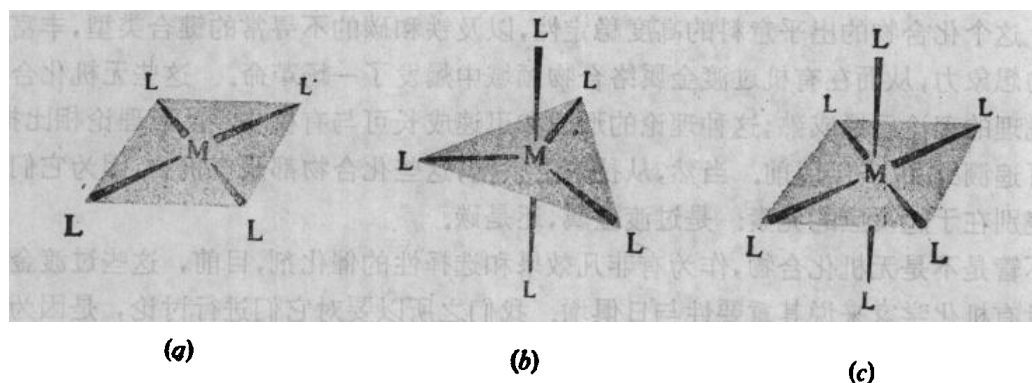


图 8.4 常见的过渡金属络合物的某些构型。(a) 正方形平面: 四个配合基 (L); (b) 三角角锥体: 五个配合基; (c) 八面体(底对底的两个正方角锥体): 六个配合基。

这些配合基不直接参与被催化的反应, 但它们与金属配位在一起则是绝对必要的。像

在一个有机分子中的取代基一样,配合基通过它们的电子效应或立体效应,它们的亲脂性或它们的手征性,帮助决定反应的过程。它们使络合物稳定,改善其反应活性,使它溶于有机溶剂,甚至能给所形成的产物带来立体选择性。

最后,在这种配位圈外部,总需要某些平衡离子与金属络合物上的正或负的净电荷平衡。

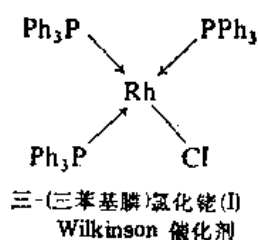
金属首先通过使底物和试剂彼此接近,以发挥其催化作用。此时它与它们形成键,这样,反应物变成新络合物中的配合基,且往往是取代了一些老配合基的位置。在形成这些键时,金属可使反应物之一或两者深刻地发生变化:例如,它可断裂氢分子 H_2 的键,而与两个负氢离子作为分离的配合基相结合。

现在,当将反应物以恰如其分的空间关系夹持好后,金属就让它们相互作用,这往往在好几步中完成,生成产物。产物随后再离开,金属络合物则又重新开始整套的催化循环。

作为解释刚才所说的实例,让我们更具体地研究一个催化剂,看看怎样才能肯定它是起作用了。在所有均相氢化催化剂中,使用得最广泛的是 Wilkinson 催化剂。从这个简单的例子中,我们可以学到关于所有这些催化剂如何起作用的许多知识: 不仅仅促进氢化,同样也促进许多其他反应。

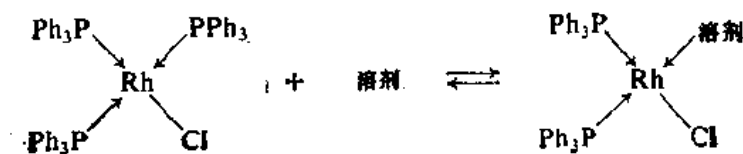
我们用这种特殊的催化剂作为开端是极其合适的。此催化剂是由无机化学家 Sir Geoffrey Wilkinson (帝国学院,伦敦)发现的, Wilkinson 曾因阐明二茂铁的结构而获得诺贝尔奖金;这一工作正如我们以前说过的,打开了通向过渡金属络合物“新”化学的大门。在名人录 (Who's Who) 中, Wilkinson 条目下这样写着:“闲趣,有机化学。”

Wilkinson 催化剂是过渡金属铑的络合物,即三-(三苯基膦)氯化铑 (I), 结构式 $RhCl(PPh_3)_3$, 此中 Ph 代表苯基 C_6H_5 。配合基是三苯基膦 Ph_3P 。磷与氮在周期表中同属一族。而膦 R_3P 在结构上与胺 R_3N 类似,后者则由氮衍生而来。膦中

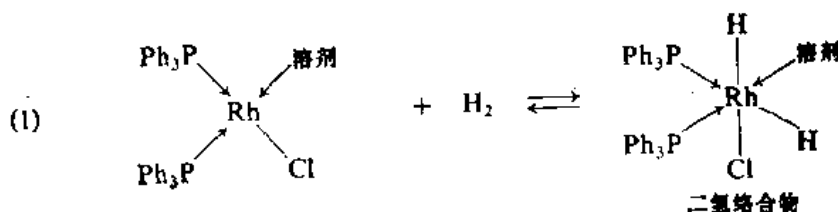


的磷像氮与胺中的氮一样,含有一对未共享电子,它赋予分子以碱性——虽然比氮类似物分子的碱性弱。三苯基膦与铑正是通过这种电子对进行结合的。

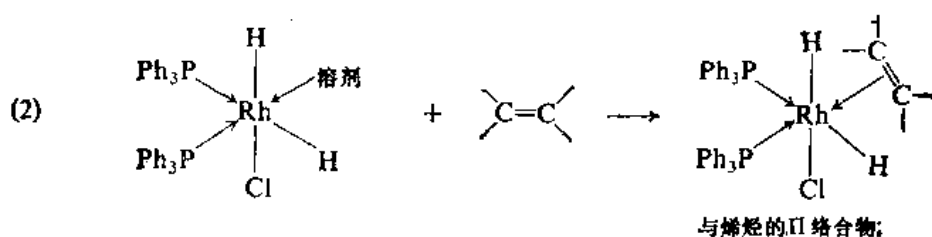
在溶液中,络合物 $RhCl(PPh_3)_3$ 被认为可逆地将一个 Ph_3P 与一个松弛地结合着的溶剂分子进行交换生成络合物 $PhCl(PPh_3)_2$ (溶剂)。



现在,若将催化剂与反应物、烯烃和分子氢 H_2 相接触,它能与氢反应(第一步)形成二氢络合物 $RhH_2Cl(PPh_3)_2$, $H-H$ 键被断裂,而每个氢转而分别与铑结合。(金属使用其一对电子进行这一反应,因而被氧化成铑(III)价态)。



接着,烯烃与络合物反应(第二步),且很可能是通过将溶剂分子取代,使其本身与铑相连。这种烯烃—金属键涉及金属的一个空轨道与烯烃的 π 电子云重叠;铑并不仅仅

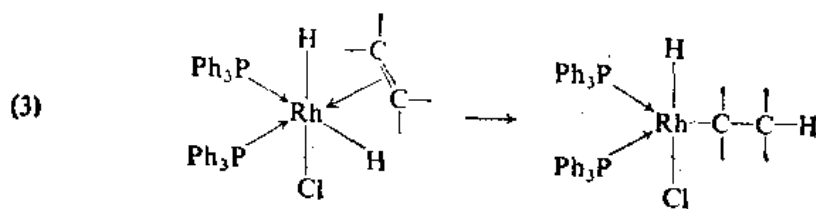


与烯烃中的一个碳,而是与两个碳都成键。

这种键合已被证明存在于带有 π 电子的化合物中,如烯烃,芳烃和许多像银离子之类的酸性分子或卤素之间。这些络合物已用光谱法检出,某些则已被分离出来。上面提到的二茂铁是个 π -络合物,它之所以引起人们的兴趣正是基于这样的基本事实:铁和有机组分之间强烈的键(14.10节), π -络合物的可逆地形成,已被假设是许多亲电试剂和烯烃和芳香族化合物进行反应时开端的一步。

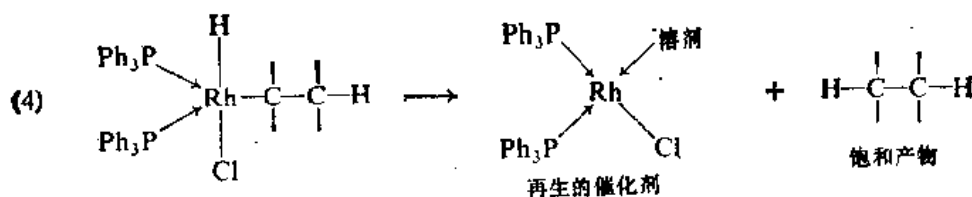
至此,两个反应物都和铑相结合,而这是使氢化反应得以发生的步骤。两个氢被转移到双键的两个碳上——不是同时发生,而是每次一个,在两个分开的反应中发生。

在步骤(3)中,一个氢从金属移向双键的一个碳上。另一个双键碳转而直接以 σ 键与金属连接,从而形成了一个金属烷基化合物。



我们可从几个角度理解这一步骤:例如,可看作是氢从金属向碳作1,2-迁移;或看成是氢和金属与碳-碳双键加成。通常则认为是烯烃插入于金属-氢键。除氢化反应外,烯烃的这种对金属-配合基键的插入作用是一些重要催化反应过程反应中的关键步骤(9.36与10.4节)。

现在,在步骤(4)中,第二个氢从金属移向碳:这次移向仍然是金属结合着的碳——即原来烯烃的两个碳的第二个。氢的加成就此完成,饱和了的产物离开再生后的催化剂的配位圈(金属重又获得用于断裂 H_2 的电子,并还原成原来的铑(I)价态)。

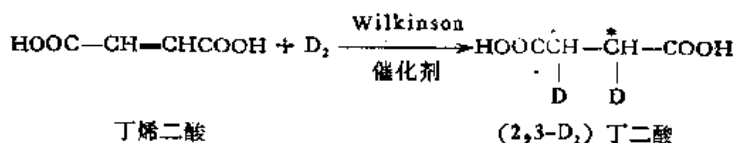


上述机理已得到多种证据的强有力支持,包括动力学研究。假设的中间体已在溶液中被检出,甚至在某些实例中被分离到,并用波普法(主要是核磁共振谱,第十七章)和X射线分析测定了它们的结构式。均相催化比多相催化有许多优点,其中之一便是反应机理很易研究,借助于利用这种知识所给予的信息,可对催化剂进行改良,以便完成以前从未可能完成的反应。

让我们来看看在立体化学领域中的这些成就之一。我们将分成两阶段来讲,从加成反应中的基本立体化学开始。

8.6 均相氢化反应的立体化学: 非对映选择性. 同式-和对式-加成反应

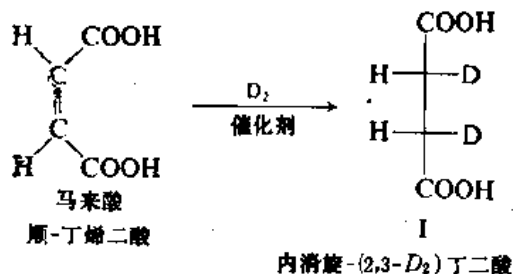
试考虑用 Wilkinson 催化剂对不饱和羧酸丁烯二酸进行均相氢化。所用的氢不是一般氢而是氘 D_2 。会生成含有两个氘原子的饱和酸丁二酸。



反应中生成两个手征性中心,产物中存在着一个内消旋体和一对对映体,这些我们很易加以示明(如在 4.18 节中)。

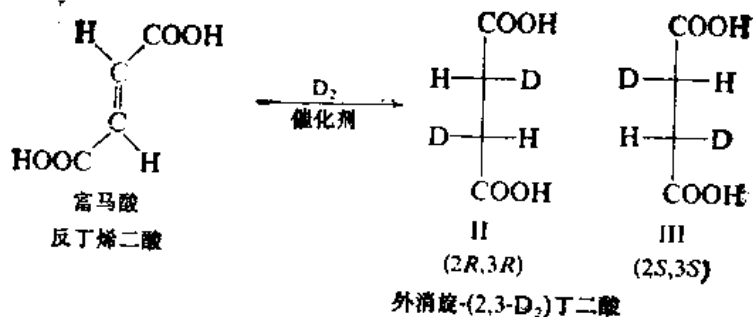
反应物也存在着立体异构体: 一对几何异构体。几乎总是用俗名马来酸(顺式异构体)和富马酸(反式异构体)来称呼它们。

如果从马来酸开始,我们将得到哪个立体异构产物呢? 所有产物都是混合物吗? 不,马来酸只产生内消旋丁二酸,得不到外消旋混合物。



此反应完全是立体有择的(6.17 节)。因为这种选择性是在非对映的产物之间,故属于一种非对映选择性。

另一方面,如果我们从富马酸开始,则仅得到外消旋丁二酸。



因此,不同立体化学的原料起不同的反应,它们的生成立体化学上不同的产物。反应不仅是立体有择的,而且也是立体专一的。

为了叙述加成反应中的立体专一性,就需使用同式加成和对式加成的概念。这些术语并不是特定的机理的名称,而只是表示以下的立体化学事实:加入的基团连在双键的同一面(同式)或相反的两面(对式)。

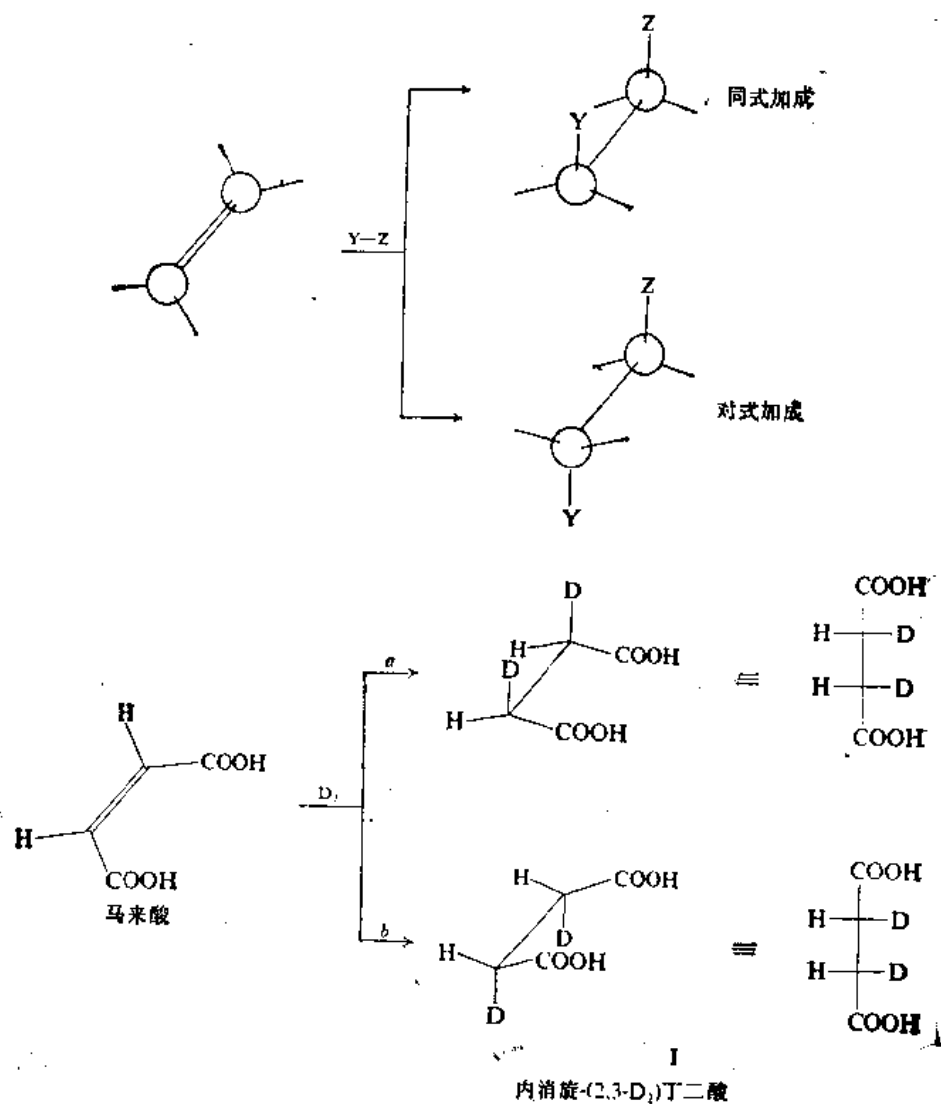
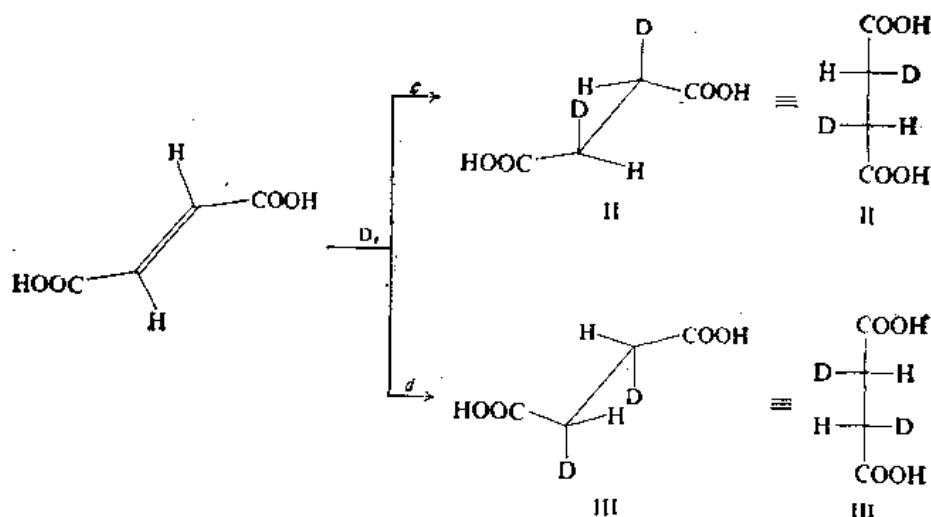


图 8.5 对马来酸的同式加成。按 (a) 或 (b) 连接,生成内消旋产物。

使用 Wilkinson 催化剂的氢化反应是同式加成, 让我们来看一下它确是如此反应的。如果我们从马来酸开始(图 8.5), 我们便有两种不同的方法将两个氢(图中用 D 表示——译者)连接到双键的同一面: 像 (a) 中那样从顶部加入, 或像 (b) 中那样从底部加入。无论选择哪一种方法, 都得产物 I。可以看出, 它是内消旋产物。

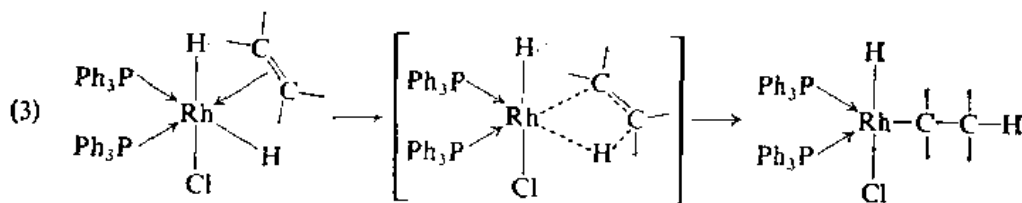
从富马酸开始(图 8.6), 又可有两种不同的方法将氢连接到双键的同一面。按途径 (c) 从顶部加入, 得对映体 II; 按途径 (d) 从底部加入得对映体 III。由于不论是机理 (c) 和 (d) 机会相等, 故得外消旋混合物。



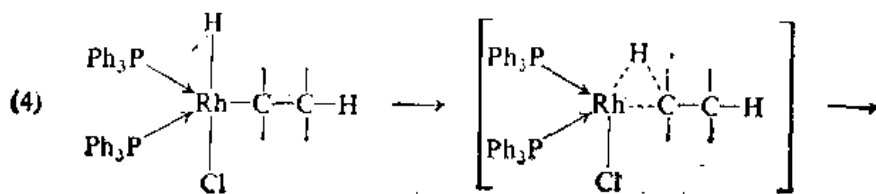
II和III是对映体
外消旋-(2,3-D₂)丁二酸

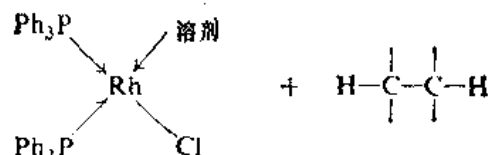
图 8.6 对富马酸的同式加成, 按 (c) 或 (d) 的连接机会相等: 得外消旋混合物。

下面解释所观察到的这种全部同式加成。在步骤 (3) 中, 金属和氢同时与双键碳连接。因为金属和氢并列——它们在反应物中彼此相结合——这两种原子的这种加成必须——从几何学角度来说——发生在双键的同一面, 因此这个步骤构成了同式加成。



在步骤 (4) 中, 氢从金属迁移到碳上, 而在进行这一迁移时, 将其本身连接到和金属相连接的碳的同一面。那就是, 在前边进攻, 使碳保持原构型。若用另一种方式, 即从背后进攻, 从几何学角度来说, 是不可能的; 因为氢被金属结合在碳的前方附近, 金属在过渡



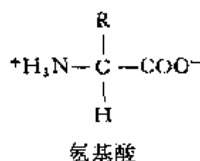


态中既与氢结合,又与碳结合。

步骤(3)中的同式加成以及步骤(4)中的构型保持的净结果便是整个氢化反应的同式加成。在最初的金属-烯烃络合物中,烯烃的一面或另一面与金属相结合,正是这一个面,两个氢原子与之相连接。

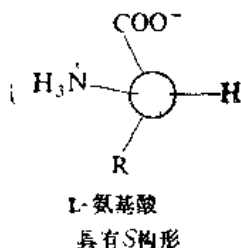
8.7 均相氢化的立体化学:对映异构选择性

现在让我们转向均相氢化立体化学的另一个方面。我们用一个有很大实用重要性的反应作为例子:氨基酸的合成。氨基酸是构成生命的那些大分子——蛋白质(第三十章)——的积木。其通式为:



除了最简单的例子,即R是H之外,氨基酸含有手征性中心,即 α -碳,因此可存在一对对映体。在一般的制法中,即从无旋光性的底物和无旋光性的试剂制取时,所得到的氨基酸当然是等量的对映异构体,即外消旋混合物。

但自然界存在的氨基酸——构成蛋白质者——都不是外消旋的,而是有旋光活性的。它们只以一种对映异构体的形式存在,这种形式具有如下的绝对构型,很少例外,鉴于以

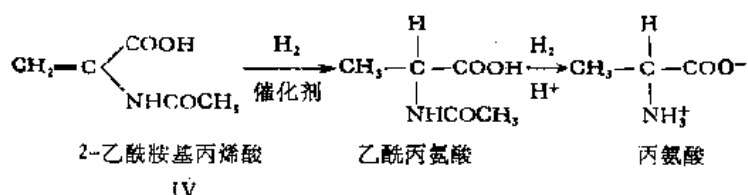


后我们将要见到的理由,上式定义为L-。因为在这些化合物中,R基的优先次序总是低于 $-\text{COOH}$ 基,因此天然界的L-氨基酸按照Cahn-Ingold-Prelog规则,应是S构型(4.15节)。

因此,在制备一个合成蛋白质时应从有旋光性且有正确构型的氨基酸出发。若氨基酸系由通常的方法合成而得,则必须先行拆分(4.28节)方能使用:另外,这是一种额外的,反应往往有很冗长的步骤,包括损失一半物料。

显然,我们所需要的是能直接只生成一种对映体的氨基酸合成法,即对映有择的合成法。自1970年以来,这种合成方法被发展了,它以使用均相催化氢化反应为依据。

试考虑从不饱和的(且是无手性的)原料 IV 合成简单的氨基酸丙氨酸。



(这个乙酰基—COCH₃ 往往是用于保护氨基的, 它很易在最后一步水解时被除去。)在氢化步骤中生成一个手征性中心; 得到的是哪个对映体完全取决于氢加入化合物 IV 的哪一边。因此, 化合物 IV 含有对映异构的面 (11.11 节)。

如图 8.7 所示, 经途径 (e) 从顶上加氢, 生成对映体 V; 经途径 (f) 从底下加氢, 则生成对映体 VI。经检测, 证明对映体 V 为 S 构型, 且是存在于天然界的异构体。

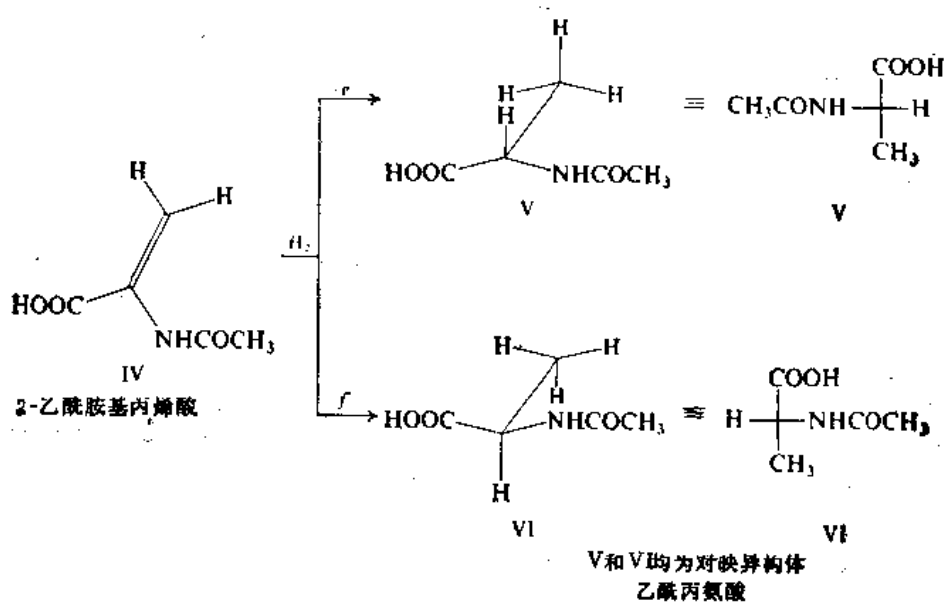
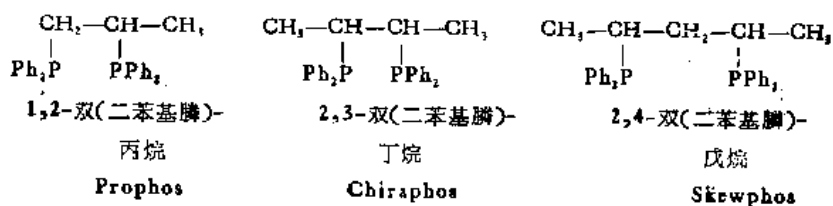


图 8.7 通过向碳-碳双键的对映异构的面加成而产生的一个手征性中心。

现在, 如果使用以上已叙述过的普通的无旋光性的 Wilkinson 催化剂, 可预测它将是完全等同地向从两边加入, 应得外消旋混合物。当然, 这正是所发生的反应。

但是, 若改变催化剂使之具有旋光性, 那么与金属相接的试剂的反应势必将在手征性中间体中进行; 即金属的手征性配位圈内。在这些条件下, 可预计到——无论如何在一定程度上——反应将优先形成两个对映体中之一, 这就是对映选择性。

但如何能制得一个旋光活性的络合物呢? 其答案当然是制取一个含有旋光活性配位基的催化剂, 现已发展出许多这种配位基, 其中许多是由 Brice Bonnich (多伦多大学) 制得的。例如:

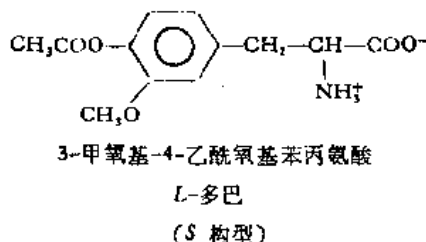


这些是两叉配位基,与铈螯合后成为有旋光性的催化剂。使用这些催化剂时,所得的结果是惊人的。氨基酸和各种化合物可用不饱和的手征性化合物来制备,具有可与酶竞争的对映选择性的程度:某些例子中的光学纯度几乎达到 100%:

人们将会碰到与对映选择性合成有关的几个术语:旋光纯度,旋光产率和对映体过量。这些都是同一概念:占优势的对映异构体在总数中所占的百分率,其它成分被认为是外消旋混合物。计算该值时,只需把所测得的旋光度除以纯物质的旋光度,再乘以 100 即可。

我们可以对提高对映选择性设想两种不同的解释。第一,金属优先地与烯烃两边之一结合,而不与烯烃的另一边结合,使烯烃在配位圈中有更适宜的配合。这样,可形成一个非对映的 π -络合物而优先于另一个。另一可能是,形成两个 π -络合物,但一个比另一个更富反应性:其内部的氢的迁移更易发生,这可能由于氢和结合的烯烃之间有更好的空间关系。最近的证据认为,至少在一个例子中,后一种解释是正确的。

至于得到哪个对映体,则由手征性配位基构型的选择来控制:例如, (*R*)-Propfos 给出天然氨基酸 *S*-构型; (*S,S*)-Chiraphos 则给出相反构型的氨基酸。这个方法甚至已以工业规模用于制造工业,例如 *L*-多巴,它是用于治疗帕金森氏病的氨基酸。



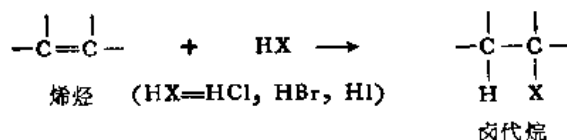
除氢化反应外,金属络合物还被开发用于催化许多反应,在许多例子中,金属络合物都具有立体选择性方面的特殊优点。并且这仅仅是一个开端;这个领域正在广泛地被人们所认识。今后我们要讲述这些其它反应的某些例子。

酶是生命过程中各种反应的催化剂。它们能使这些反应变得极其迅速,同时又有高度的选择性。酶在完成这类反应时,首先与底物结合,同时底物分子又正好嵌入巨大复杂的酶分子的袋形部位,其中它被一种合力所固定:范德华力;偶极-偶极相互作用,尤其是氢键结合;离子型键合。现在,它被固定于适当的位置后,底物接受试剂的进攻:这个试剂是一个官能团,它要么是酶分子的固有部分,或者是一个暂时地与酶结合的分子。(例见 31.2 节)

酶与金属络合物的作用的类似性是惊人的。金属络合物比酶的结构要简单得多,且通过不同的力与底物结合。但它们作用的模式基本上是相同的:把底物和试剂以恰如其分的相互关系结合起来。酶的作用也好,受金属络合物催化的作用也好,其赖以发生的基础便是所谓的邻基效应(11.5 节)。这种作用是由于参与反应的原子正好处于并列位置而引起的,是决定反应活性的基本因素之一;而且,正如我们将要看到的,它可比我们至今已讨论过的极性或简单的空间因素有更大更惊人的力量。

8.8 与卤化氢加成. Markovnikov 法则. 区域选择性的反应

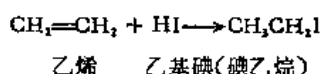
烯烃能被氯化氢、溴化氢或碘化氢转变为相应的卤代烷。



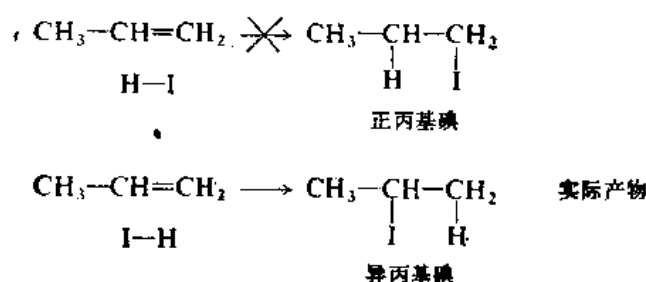
通常是将干燥的卤化氢气体直接通入烯烃中以进行这个反应。有时使用中等极性的溶剂,乙酸,它能溶解极性的卤化氢和非极性的烯烃。一般不用普通的卤化氢水溶液,其部分原因是为了避免水和烯烃的加成(8.11节)。

问题 8.2 (a) 在 HBr 的水溶液中,哪个是酸? 在干燥 HBr 中呢? (b) 哪个是较强的酸? (c) 哪个能较好地将一个氢离子传递给烯烃?

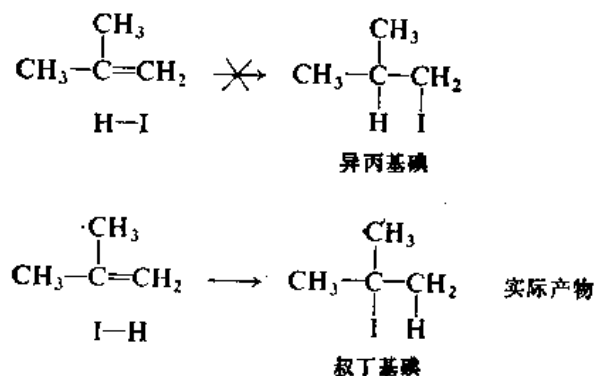
这样,乙烯转变为卤乙烷,其中氢与一个双键碳相接,卤素与另一个碳相接。



丙烯可以生成两种产物,正丙基卤或异丙基卤,这取决于加成的取向,也就是取决于氢和卤素接在哪个碳原子上,实际上只生成异丙基卤。



同样,异丁烯可产生异丁基卤或叔丁基卤,此处加成的取向只是生成叔丁基卤。

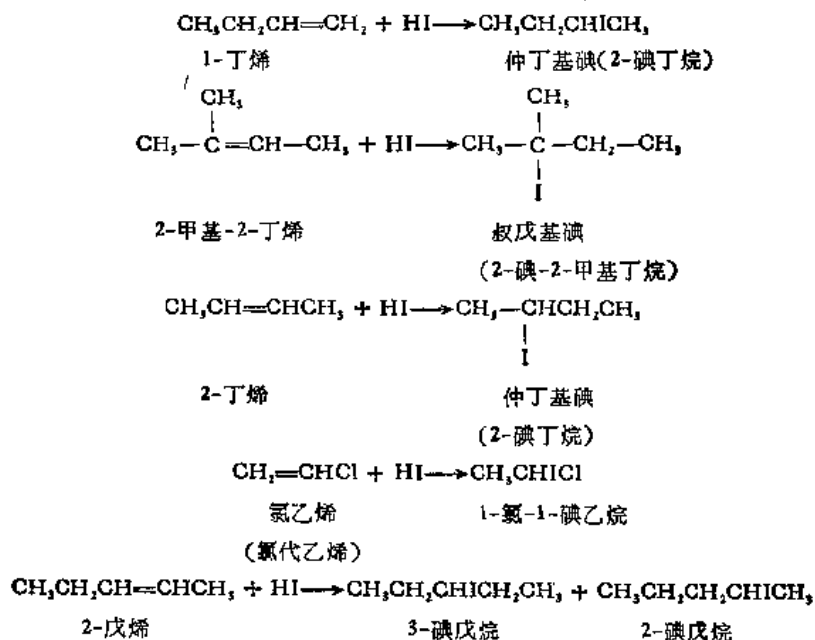


这样,试剂 YZ 与烯烃的加成反应中,其取向决定于哪一个双键碳接受 Y,哪一个碳接受 Z。

考察了很多这种加成反应以后,俄国化学家 Vladimir Markovnikov (喀山大学)指出,在可能产生两种异构产物的反应中,往往一种产物是主要的。他在 1869 年指出,加成反应的取向所遵循的方式,可以归纳为:在酸和烯烃的碳—碳双键的加成中,酸中的氢总是加到已接有较多数目氢的碳原子上。通常称此为 **Markovnikov 法则**。

因此,在丙烯的加成反应中,氢连接到带两个氢原子的碳,而不是连接到带一个氢原子的碳。在异丁烯的加成中,氢也连接到带两个氢原子的碳,而不是连接到不带氢原子的碳。

应用 Markovnikov 法则,可以正确地预测许多反应的主要产物,例如:



在 2-戊烯中,每个双键碳都接有一个氢,因此按照法则预测,两个产物中不论哪一个都不是占优势者。这种预测基本上是正确的,实际得到的两种异构体差不多是等量的。

以上是碘化氢加成的例子;氯化氢,溴化氢(除了下节所指出的特殊情况外)的加成都得到完全相同的结果。

从取向的观点来看,在几个可能的异构产物中,只生成或差不多只生成一个产物的反应称为**区域选择的**。(regioselective, 来自拉丁文 *regio*, 区域),像立体选择性一样,区域选择性是一种反应特征,须用一种满意的机理加以说明,区域选择性又像立体选择性一样,是一种在理想合成反应中可以找到的特征性。

问题 8.3 Saytzeff 曾叙述过他的消除反应取向法则(7.21 节),不是用所形成的烯上的烷基来叙述,而是像 Markovnikov 法则一样用底物的碳原子上的氢数目来叙述。试用文字表达这一原始的 Saytzeff 法则。

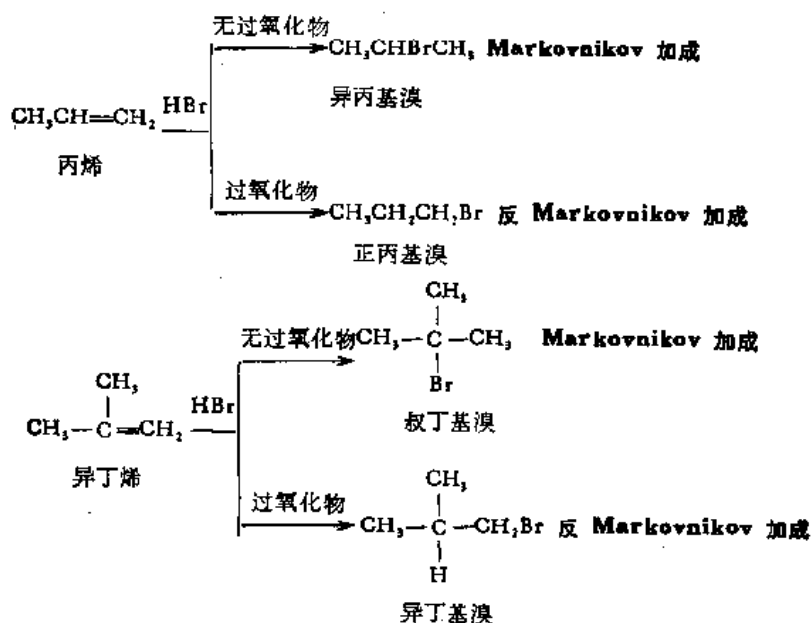
8.9 与溴化氢加成. 过氧化物效应

氯化氢、碘化氢和烯烃的加成是遵循 Markovnikov 法则的。至于溴化氢的加成,在 1933 年以前,说法非常混乱。有些化学家曾报道溴化氢对烯烃的加成产生符合 Markovnikov 法则的产物,有一些化学家则报道产物是与 Markovnikov 法则相矛盾的;还有一些则报道得到两种产物的混合物。有些报道说,所得到的产物取决于水,光或某种金属卤化物的存在与否;也有报道说所得到的产物取决于所用的溶剂、反应器皿的表面性质等。

1933年,芝加哥大学的 M. S. Kharasch 和 F. R. Mayo 发现溴化氢和碳—碳双键加成的取向,完全取决于有无过氧化物的存在,这就澄清了化学上的这一混乱局面。

有机过氧化物是含有一O—O—链的化合物。它们一般作为微量杂质存在于许多有机化合物中。它是由于氧的作用而慢慢地形成的。有些过氧化物是有意加以合成的,并作为试剂使用:例如过氧化叔丁基(第三章习题20)或过氧化苯甲酰 $(C_6H_5COO)_2$ 。

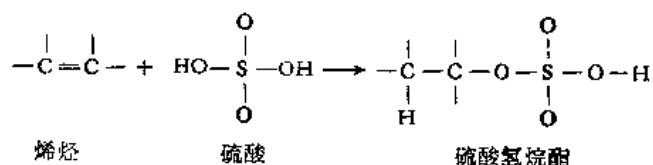
Kharasch 和 Mayo 发现,如果小心地排除反应系统中的过氧化物,或加入某些抑制剂——例如氢醌(即对苯二酚,32.9节)或二苯胺(22.3节)——则溴化氢与烯烃的加成遵循 Markovnikov 法则。另一方面,要是不除去过氧化物,或有意把过氧化物加入反应体系,溴化氢就按反方向和烯烃加成。



由于过氧化物的存在而引起的加成取向的逆转,称为**过氧化物效应**。在所学的反应中,只是溴化氢的加成有过氧化物效应。过氧化物的存在与否对氯化氢、碘化氢、硫酸、水等等的加成取向均无影响。以后将看到(8.15和8.22节),Markovnikov 法则和过氧化物效应都很容易用与已学过的化学相一致的方式加以说明。

8.10 与硫酸加成

烯烃和冷的浓硫酸反应,生成通式为 ROSO_3H 的化合物,称为**硫酸氢烷酯**。这些产物是由氢离子加到双键的一个碳上和硫酸氢根离子加到另一个碳上而形成的。

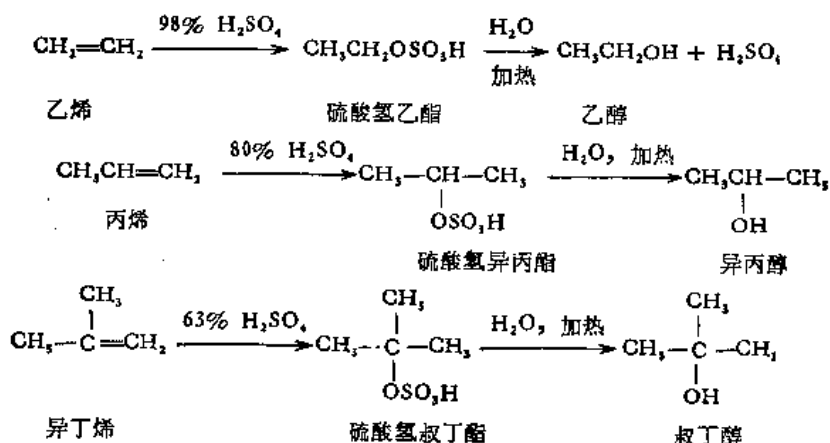


像磺酸烷基酯(6.11节)一样,这些化合物都是酯:即硫酸的酯,正如磺酸烷基酯是磺酸的酯一样。

这个反应只要把反应物放在一起便能发生:气态的烯烃可通入酸中,液态的烯烃可

与酸一起搅拌或振摇。因为硫酸氢烷酯溶于硫酸,所以得到的是澄清的溶液。硫酸氢烷酯是易潮解的固体,难以分离。在下面的例子中可以看出,反应所需的硫酸浓度与所用的烯烃有关。这将在以后加以说明。

如将硫酸氢烷酯的硫酸溶液用水稀释并加热,便得到醇,它仍保留原来硫酸氢烷酯的烷基。硫酸氢烷酯被水所分裂,形成醇和硫酸,这叫做水解。这一系列反应是合成醇的路线。通常就是为了这个目的才进行硫酸与烯烃的加成。由于烯烃易于从石油裂化而取得,所以这是一个很好的大规模制造醇的方法。正如实例所示,硫酸的加成是遵照 Ma-



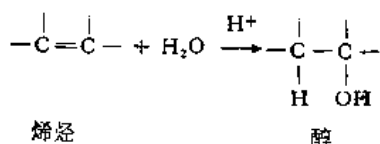
rkovnikov 法则的,因此某些醇不能用此法制得。例如,用此法能够制造异丙醇,但不能制造正丙醇;可以制造叔丁醇而不能制造异丁醇。

烯烃能溶解于冷的浓硫酸中,生成硫酸氢烷酯。这一事实已用于某些类型化合物的提纯。例如,烯烃或卤代烷都不溶于硫酸,因此能够用硫酸洗涤以除去其中的烯烃杂质。操作时,气体的烷烃可通过数个盛有硫酸的洗瓶,液体的烷烃则可与硫酸在分液漏斗中一起振摇以进行洗涤。

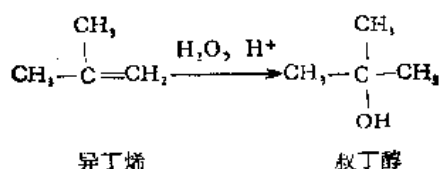
问题 8.4 (a) 硫酸氢烷基酯的水解属于哪一类反应? 试解释之。(b) 试提出硫酸氢乙酯水解的一个或几个反应机理;(c) 试提出硫酸氢叔丁酯水解的一个或几个反应机理。

8.11 与水加成. 水合反应

在酸的存在下,水和较活泼的烯烃加成生成醇。由于这种加成反应也遵循 Markovnikov 法则,所产生的醇与用上述两步合成法所得到的相同。



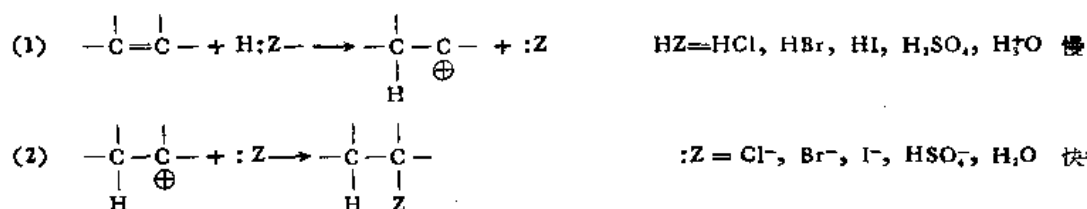
烯烃的水合,直接地或经由硫酸氢烷基酯,是这些低级醇的主要工业来源,此中,烯烃的水合反应是按 Markovnikov 法则生成的。



8.12 亲电加成反应: 机理

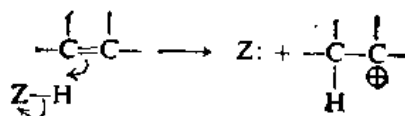
在提出烯烃的其它反应之前, 让我们考察一下已讨论过的某些反应的机理。然后再系统地学习烯烃的反应, 这样就能应用以前已学过的反应来更好地理解它们。

酸性试剂 HZ 的加成, 是分两步进行的:



在第(1)步中, 氢离子从 Z 转移到烯烃而形成正碳离子; 这是质子从一个碱到另一个碱的转移。

亲电加成反应

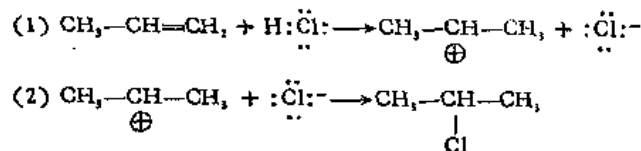


在第(2)步中, 正碳离子与碱:Z 结合。

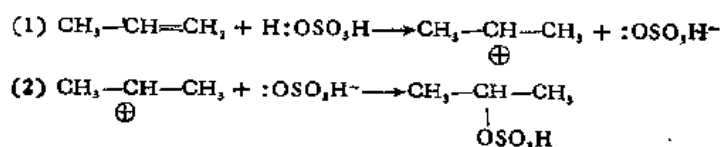
让我们看看在第(1)步中发生了什么。我们把注意力集中在 HZ 及烯烃双键的两个碳上。氢以质子, 即不带电子的形式进行了转移, 电子则留在碱:Z 上。碳与氢成键时, 使用了它的原来与另一碳共享的 π 电子。这样就使另一个碳只带六个电子; 它因而成为一个缺电子的正碳离子。

第(1)步是慢的, 困难的一步, 它的速率基本上或完全控制着整个加成反应的速率。这一步是一个酸性的、寻求电子的试剂——即一个亲电子试剂——的进攻, 因此这个反应称为亲电加成反应。亲电剂不一定是像这里所示的, 能转移出一个质子的 Lowry-Brønsted 酸, 而可以是几乎任何种类的缺电子分子 (Lewis 酸), 这在以后要讲到。

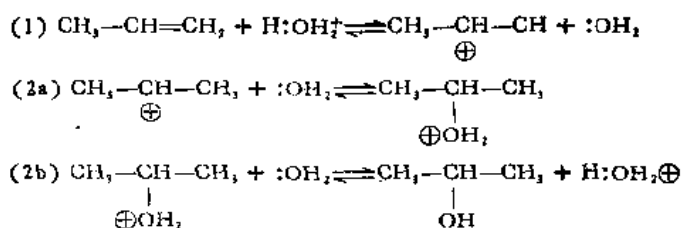
现以一些具体的例子来阐明这个普遍适用的机理: 氯化氢的加成反应,



硫酸的加成反应,



水的加成反应



注意,正碳离子与水化合不形成醇而形成质子化的醇;这个质子化的醇在以后的反应中放出一个氢离子给另一个碱而形成醇。这个反应的程序恰好与醇的脱水反应相反(2.28节)。在脱水反应中,由于烯烃从反应混合物中蒸馏出去,使平衡移向有利于烯烃的生成,而在水合反应中,部分是由于水的浓度较高,而使平衡移向有利于醇的生成。

那么,对于这个机理,它的证据是什么呢?它包括如下几点:

- (a) 反应速率取决于烯烃和试剂 HZ 两者的浓度。
- (b) 反应需要一个酸性试剂。
- (c) 当结构允许时,反应伴有重排。
- (d) 烯烃不产生可被觉察的氢交换。

除此之外,此机理还符合如下几点:

- (e) 加成反应的取向。
- (f) 各种烯烃的相对反应性。

让我们来考察一下这个证据。

首先,(a) 反应速率取决于烯烃和试剂 HZ 两者的浓度。当然,这个事实是符合使这两个试剂之间发生反应的机理的。

其次,(b) 反应需要一种酸性试剂。根据机理,所有这些反应中的第一步都是质子转移至烯烃。这与以下事实相符,即除水外,所有这些试剂从 Lowry-Brønsted 概念来说都是强酸;也就是说,都能容易地提供质子。水是例外,它需要外加的强酸存在,才能发生反应。烯烃是个弱碱,故只能从强酸才能有效地接受质子。

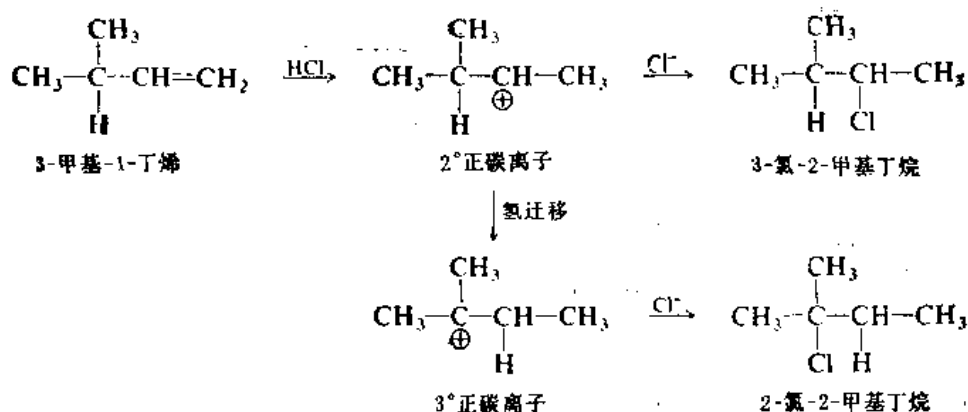
甚至熟知的乙酸(CH_3COOH)还不够强,故单独的乙酸不与烯烃反应。但当乙酸用作 HCl 加成的溶剂时,则在得到烷基氯的同时,还得到少量的乙酸烷基酯(CH_3COOR)。这不是由乙酸与经由加成而业已形成的烷基氯经取代反应而生成的;因为在反应条件下,烷基氯对乙酸是惰性的。最简单的解释是,强酸把烯烃转变成能与水或乙酸反应的某个物种。根据机理,这个物种便是正碳离子。

8.13 亲电加成反应:重排

当结构允许时,(c) 反应伴随有重排。产物中的 Z 有时连在并非底物的双键碳上;有时产物甚至具有与底物不同的碳架。

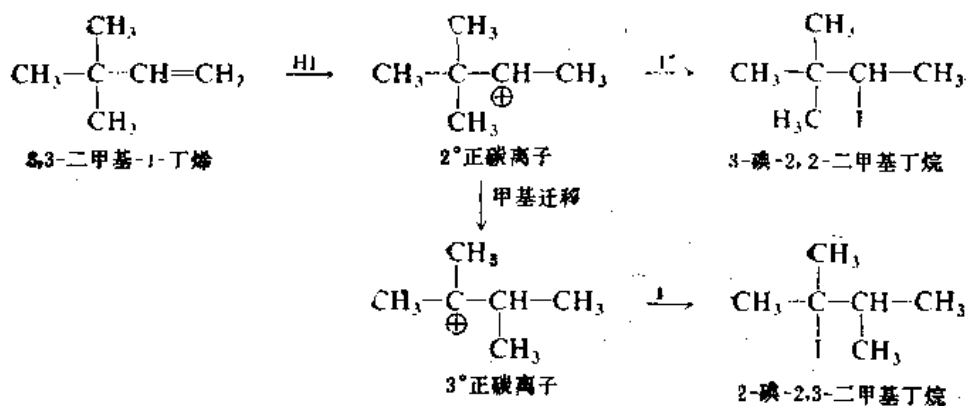
所出现的这些非预期的产物,甚易用假设的中间体,即正碳离子的重排来说明。这些重排的方式完全遵循我们在研究 $\text{S}_{\text{N}}1$ 取代反应(6.26节)和消除反应(7.24和7.28节)时的正碳离子的预期的重排方式。

以氯化氢与 3-甲基-1-丁烯的加成反应为例，它不仅生成预期的 2-氯-3-甲基丁烷，而且生成 2-氯-2-甲基丁烷。



因为氢的 1,2-迁移可将最初形成的仲正碳离子转变成更加稳定的叔正碳离子，所以这种重排确能发生，而大部分产物是从这个新的正碳离子衍生而来的。

碘化氢和 3,3-二甲基-1-丁烯的加成不仅生成预期的 3-碘-2,2-二甲基丁烷，还生成 2-碘-2,3-二甲基丁烷：



我们在此再次看到了仲正碳离子转变为叔正碳离子，此次是由于甲基的 1,2-迁移所造成的。

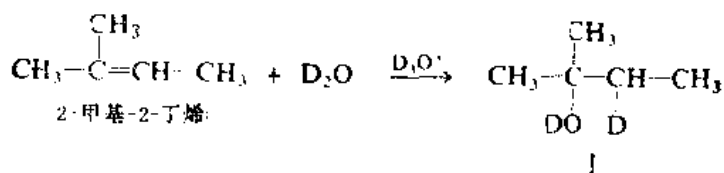
上述加成反应的实例中伴随发生的碳架改变与 3,3-二甲基-2-丁醇的两个伴随反应中的碳架改变相同：该两反应为脱水反应 (7.28 节)，即一种消除反应；和转变成氯代物的反应 (6.32 节)，即一种取代反应。这是一个特别具有戏剧性的实例，它做为一个证据，可以使人了解，这些表面上看来不相关的反应是通过一个中间体而进行的：即正碳离子。

在支持为亲电加成反应提出的机理的所有证据中，最强有力的最直接的部分是重排的发生。因为，这点直接涉及反应机理的核心：正碳离子的生成。

8.14 亲电加成反应：不存在氢交换

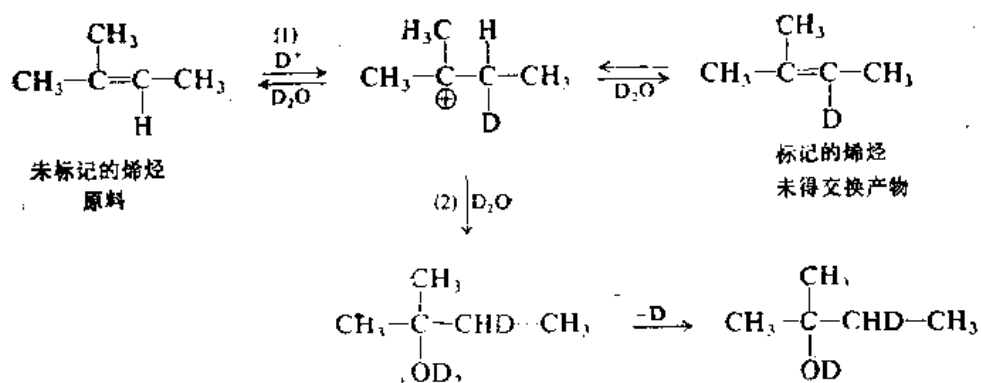
在亲电加成反应中，(d) 烯烃不发生可觉察到的氢交换。在 D_3O^+ 的存在下，发现

D_2O 与 2-甲基-2-丁烯的加成反应正如预期地将产生氘代醇 I。



当反应进行到约一半时,将反应中断并分离出未反应的烯烃。质谱分析表明烯烃中几乎不含氘;就是说,烯烃并未发生可觉察到的氢或氘交换。

那么,这一发现的重要意义是什么呢?(我们曾讲到过这种技术(7.19节))。考虑一下,如果在第(1)步中,正碳离子的形成非常迅速而且是可逆的,而且随后不断地慢慢地与碱化合以完成加成反应的话,将会发生什么情况呢?在这种情况下,大部分正碳离子在最终生成产物之前,将多次失去氢而生成烯烃。



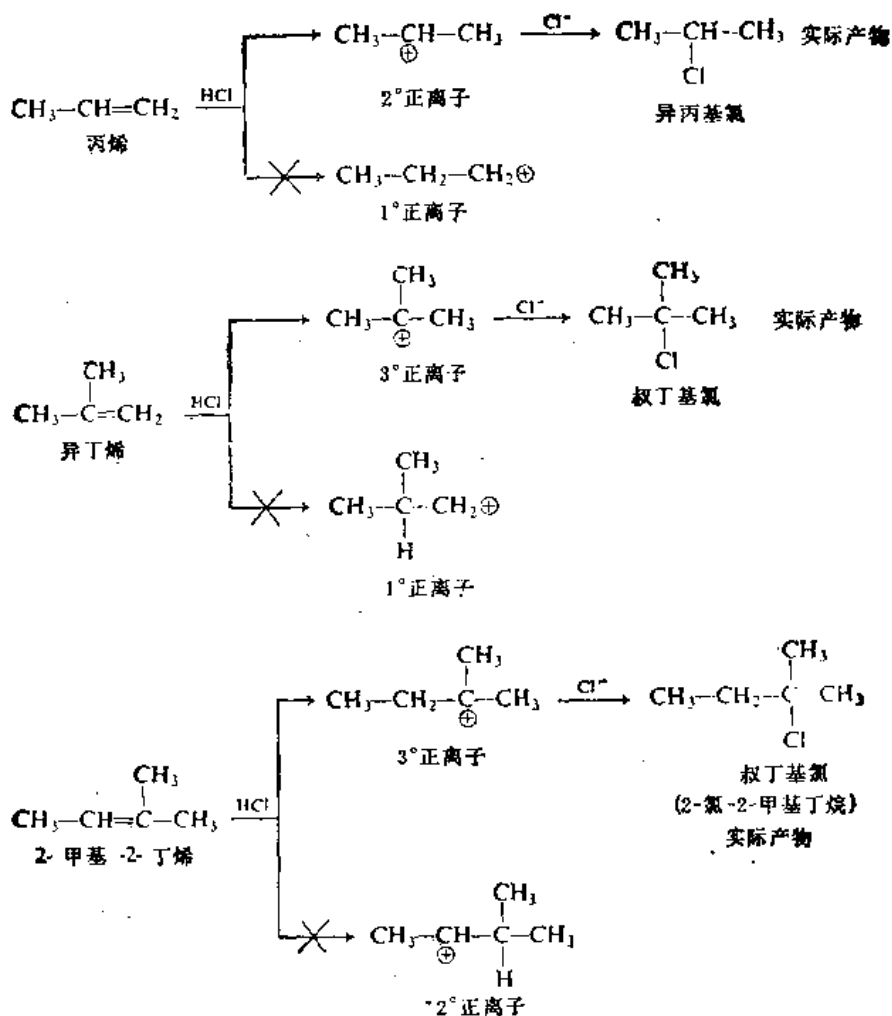
但在正碳离子中, C-3 上有两个氢: 原始存在的氢(H), 和新得到的氘(D)。在恢复到烯烃的过程中, 正碳离子的失氢和失氘将很可能是同样的——非常可能, 确实这样(为什么?)。当在溶液中加热, 直至达一半反应时间时, 未反应的烯烃将有许多氢和氘交换, 因此在回收时, 应大量地应氘代——这与事实相违。

这一证据表明的是, 如果正碳离子形成的话——而另一证据表明它确是形成的——那么它们与碱化合的速率应比重新生成烯烃快得多。就是说, 正如 8.12 节中的机理所表明, 步骤(1)是慢的, 是决定反应速率的一步。加成反应发生多快主要取决于正碳离子形成有多快。

8.15 亲电加成: 取向和反应活性

这一机理与 (1) 酸性试剂的加成取向相一致, 也与 (f) 结构对烯烃的相对反应活性的影响相一致。

下面是氯化氢对三个有代表性的烯烃的加成反应, 它的机理分两步。按照 Markovnikov 法则, 从丙烯生成异丙基氯, 从异丁烯生成叔丁基氯, 从 2-甲基-2-丁烯生成叔戊基氯。



按照这一机理,来自试剂的氢加到两个双键碳中的一个或另一个上,产生两个可能的正碳离子之一。例如,如果氢加到丙烯的 C-2,便形成正丙基正离子;如加至 C-1,则形成异丙基正离子。一旦形成正碳离子,它便迅速反应,生成产物。至于得到哪一种卤代物,则取决于第一步中形成的是哪一种正碳离子。丙烯生成的是异丙基氯而不产生正丙基氯这一事实表明,异丙基正离子的形成比正丙基正碳离子快。因此,亲电加成反应的取向决定于两个竞争反应,即形成一种或另一种正碳离子的相对速率。

在上述例子中,从所得到的产物表明:在最初的一步中,一个仲正碳离子的形成比伯正碳离子快,或一个叔正碳离子的形成比伯正碳离子快,或叔正碳离子比仲正碳离子快。对许多情况下的加成反应取向的考察表明,一个普遍的规律是:在亲电加成反应中,正碳离子形成的速率遵循如下的次序。

正碳离子形成的速率 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{CH}_3^+$

在排列从烯烃形成正碳离子的速率次序时,我们再次看到了那种次序(与 6.25 节作比较),我们按它们的稳定性次序作了排列(6.23 节)。

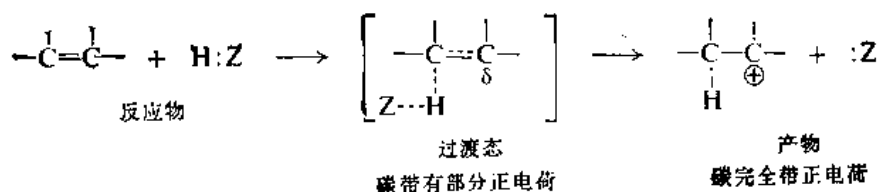
正碳离子的稳定性 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{CH}_3^+$

现在可将 **Markovnikov 法则** 改述为:碳-碳双键的亲电加成中必定有较稳定的正碳离

子中间体生成。

如同 Saytzeff 法则 (7.21 节) 一样, 这种改述给出一个法则, 它不仅更能普遍地适用, 而且使我们知道了真正起作用的因素。

我们怎样能说明这样的事实: 亲电加成反应中的正碳离子形成的速率取决于它的稳定性。我们又需再一次将反应物的结构与过渡态的结构进行比较。在反应物中, 氢与 :Z 相连, 而双键的两个碳彼此不仅被一个 σ 键且被一个 π 键所连接。在产物中氢与双键碳之一相连; π 键被断裂, 留下另一个仅持有六个电子的碳, 故带一个正电荷。在过渡态中, 氢和 :Z 之间的键被部分地断裂, 氢和碳之间的键部分地形成。 π 键被部分地断裂, 碳原子则部分地获得将要由正碳离子所带的正电荷。



推电子的基团倾向于分散碳上的局部正电荷, 从而稳定了过渡态。过渡态的稳定作用降低了 $E_{\text{活化}}$, 并加快了反应速度(见图 8.8)。当到达 π 键断裂的程度时, 有机基团具有它要变成的正碳离子的特征。像以前一样, 同一因素, 即电子的释放, 稳定了正碳离子, 也稳定了过渡态中早期的正碳离子。我们再次发现, 愈是稳定的正碳离子形成得愈快。

因此, 氢离子和双键加成的反应速率决定于所形成的正碳离子的稳定性。正如我们可以预计的那样, 这种因素不仅能决定对简单烯烃的加成取向, 而且也能决定不同烯烃的

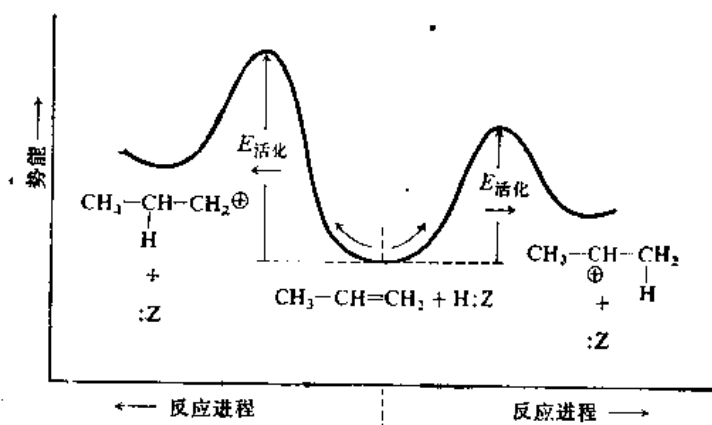
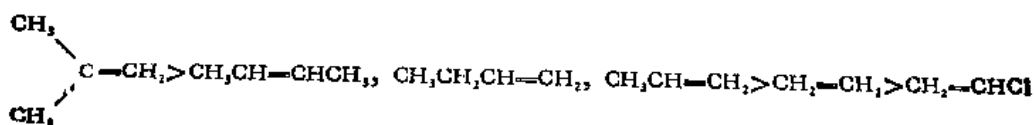


图 8.8 分子结构与反应的取向, 过渡态的稳定性与正碳离子稳定性相一致: 愈是稳定的正碳离子形成得愈快。

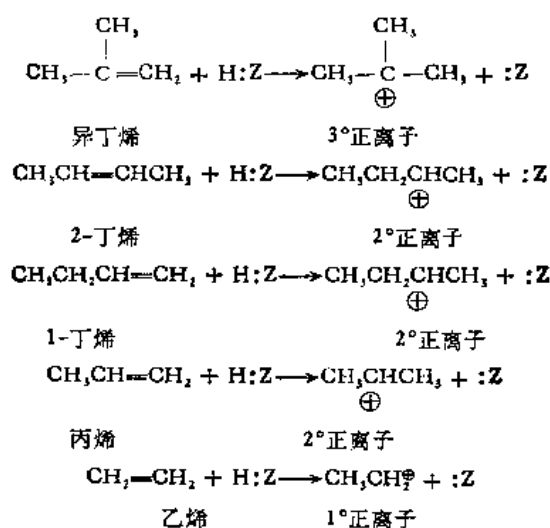
相对反应活性。

烯烃对酸的加成反应有如下的活性次序。

烯烃对酸的反应活性



异丁烯,它形成叔正碳离子,反应得比2-丁烯快,因为后者形成的是仲正碳离子,1-丁烯、2-丁烯和丙烯,它们形成仲正碳离子,反应得比乙烯快,因为后者形成伯正碳离子。

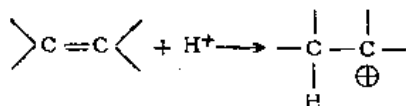


作为取代基,卤素有吸电子的倾向,正如烷基的释放电子倾向使正电荷分散而稳定了正碳离子一样,卤素的吸电子倾向强化了正电荷而使正碳离子不稳定.我们曾看到过这种吸电子作用在异裂中能减缓正碳离子的形成(6.31节);同样,在亲电加成反应中它也能减缓正碳离子的形成.例如,氯乙烯 $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ 不如乙烯活泼。

我们曾说过,正碳离子是亲电加成反应机理的核心环节,这样说并不是指它是个中间体;我们的意思是说决定反应过程的是正碳离子形成的速率,正如我们所研究过的其它正碳离子反应一样。

现在开始看到,在解决与正碳离子有关的为数众多的反应的问题时,我们有了一个多么有力的武器.已经知道,越是稳定的正碳离子,形成得就越快;它的稳定性取决于电荷的分散;电荷的分散则由所连接的基团的电子效应所决定.也已经知道,同样的方法使我们能解释一些看来似乎无关的事实:如(a) $\text{S}_{\text{N}}1$ 取代反应中的底物的相对反应活性;(b)醇脱水的相对难易程度;(c)烯烃与酸加成的相对反应活性;(d)酸与烯烃加成时的取向;以及(e)在所有这些反应中可能发生重排的方式。

问题 8.5 此时我们真正所要的作为正碳离子稳定性标准的是那些从烯烃产生的化合物,而不是烷基卤所产生的化合物,而6.23节是用后者为基础进行讨论的.对气相中的烯烃与质子的加成来说,以下的 ΔH 已被测得;乙烯, -160.6 千卡;丙烯, -180.4 千卡;异丁烯, -193.5 千卡。



(a) 试用类似于图6.8的表格,排出乙基、异丙基和叔丁基正离子相对于每一离子由之而生的烯烃的稳定性次序(注意:要确定 ΔH 的符号)。

(b) 在这个基础上,试问乙基和异丙基正离子间的稳定性之差是多少? 乙基与叔丁基正离子间之差又是多少?

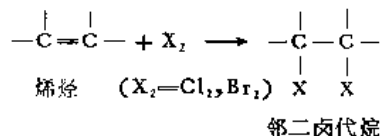
(c) 这些差值中的每一差值与以烷基溴为标准的相应差值相比又是怎样的? 以烷基氯

为标准时如何?以烷基碘为标准时又如何?

问题 8.6 已知(7.28节)醇脱水反应是可逆的;其逆反应当然是烯烃的水合。以你刚学过的知识为基础,说明 1-丁醇如何能在不涉及正丁基正离子重排或甚至不生成正丁基正离子的情况下脱水成 2-丁烯。

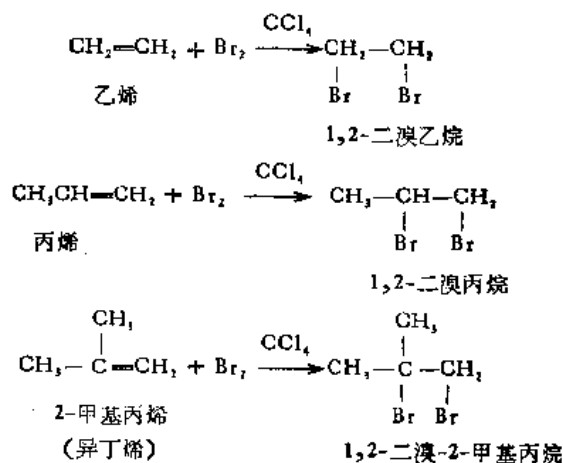
8.16 与卤素加成

烯烃易被氯或溴转变为卤原子接在相邻两个碳上的饱和化合物;碘则一般不起反应。



只要把两个反应物混合起来,通常在四氯化碳等惰性溶剂中进行混合,就可起反应。在室温或低温时,加成反应进行得很快,无需紫外光的照射,实际上我们故意不用高温,不过分暴露于光中,也不使用过量的卤素,因为在这些条件下,取代反应可能成为一个重要的副反应。

这个反应是制备邻二卤代物的最好的方法。例如:

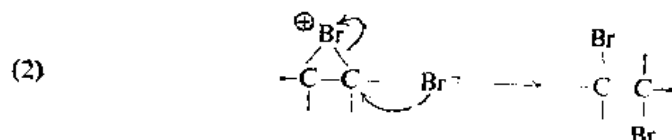
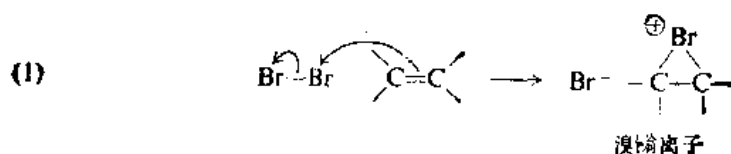


溴的加成反应对鉴定碳-碳双键十分有用,溴的四氯化碳溶液是红色的;二卤代物,象烯烃一样,是无色的,因此,使溴溶液迅速褪色是含有碳-碳双键化合物的特征(但,见(8.29节)。

8.17 卤素加成的机理

卤素和烯烃的加成,像质子酸对烯烃的加成一样,被认为是亲电加成,并分两步进行。第一步又是正离子的形成。但这个正离子,在大多数情况中,不是正碳离子,而是一种新的离子:卤鎓离子。让我们来看看什么是卤鎓离子,它的形成有何证据。

现用溴的加成作为例子。第(1)步,溴从溴分子转移至烯烃:但并不转移到一个双键碳上,而是转移至双键的两个碳上,生成环状的溴鎓离子。



第(1)步确实代表亲电加成,溴以正性的溴被转移出来:不带有一对电子,这对电子留给新形成的溴离子。第(2)步,这个溴离子,或者很可能是另一个完全与它相似的离子,与溴鎓离子反应生成产物二溴代物。

这里所假设的并不是一个 π -络合物(8.5节)。溴被两个 σ 键键合,每个碳用一个 σ 键,从而形成一个环。但是,溴分子和烯烃的 π -络合物可能是溴鎓离子能可逆形成的前体。

从强酸中转移出质子至烯烃,确实是符合人们熟知的酸碱反应的机理的。可是我们如何来理解从溴分子转移出正性的溴呢?首先它确是个酸-碱反应,尽管它不符合 Lowry-Brønsted 定义。烯烃是做为 Lewis 碱,卤素是 Lewis 酸。

如果我们改变观点,则能更好地理解这个反应。一个酸只有在碱存在下才算是一个酸,反之亦然。同样,一个亲电试剂只有在核试剂存在下才算是一个亲电试剂。按照定义,不管是什么,凡与亲电试剂反应的一定是亲核试剂;反之亦然。作为有机化学家,我们应从有机分子,即底物的立场来谈反应。然后说它发生了亲核取代反应或亲电加成反应。但在亲核取代反应中,底物起着亲电试剂的作用;而在亲电加成反应中,底物起着亲核试剂的作用。从卤素分子的立场来看,它与烯烃的反应是亲核取代反应。烯烃作为亲核试剂,将其本身连在溴分子中的一个溴上,而把另一个溴推出。溴离子是离去基团;且正如我们已经见过的,溴离子是个极好的离去基团。

这个反应机理所根据的事实是什么呢?它们是:

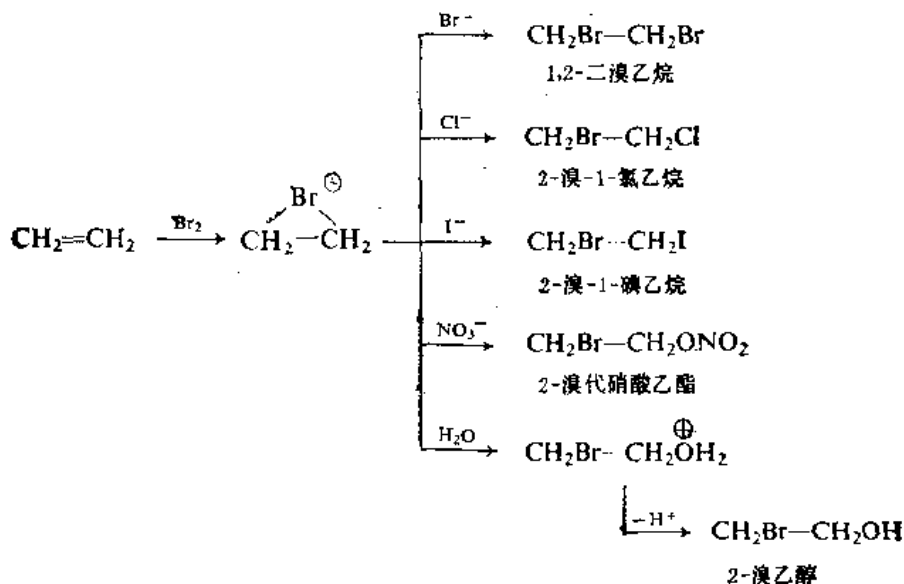
- (a) 烯烃结构对反应性的影响;
- (b) 外加的亲核试剂对所得产物的影响;
- (c) 卤素加成时完全是立体专一性的,而且呈对式加成;
- (d) 在过酸存在下对正卤离子的直接观察结果;以及
- (e) 在邻位基团效应中正卤离子所起的作用。

让我们分别来考察这些证据;现在考察(a)~(d),以后再考察(e)(11.4—11.6节)。

第一,存在着(a)烯烃结构对反应活性的影响。烯烃对于卤素的反应活性次序与研究过的对于酸的反应次序相同:推电子取代基使烯烃活化,吸电子取代基使烯烃钝化。这种事实支持了这样的构想,即加成确实是亲电的——烯烃起着电子源的作用,而卤素则起着一个酸的作用。

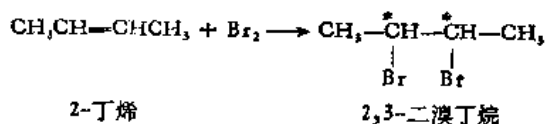
第二,存在着(b)外加的亲核试剂对所得产物的影响。如果卤鎓离子是中间体,且

事实完全与这个预计相符。当乙烯通入溴和氯化钠的水溶液时，非但能形成二溴代物，而且也能形成溴氯代物和溴代醇。单独用氯化钠水溶液和乙烯则完全不起反应；氯离子或水只有在溴的作用下形成了卤鎓离子之后才能起反应。同样，溴和碘化钠或硝酸钠的水溶液能把乙烯转变成溴碘代物或溴代硝酸酯，以及二溴代物和溴代醇。光用溴水而不加入其他离子时，则产生二溴代物和溴代醇。



现在让我们转向研究卤素加成反应的立体化学方面的证据。

溴和 2-丁烯加成时生成 2,3-二溴丁烷。反应中产生出两个手征性中心,而且我们知道,产物能以一个内消旋化合物和一对对映体存在。



若从顺-2-丁烯开始,我们只能得到外消旋的 2,3-二溴丁烷,若从反-2-丁烯开始,则只能得到内消旋化合物。因此反应完全是立体有择和立体专一的。

• 300 •

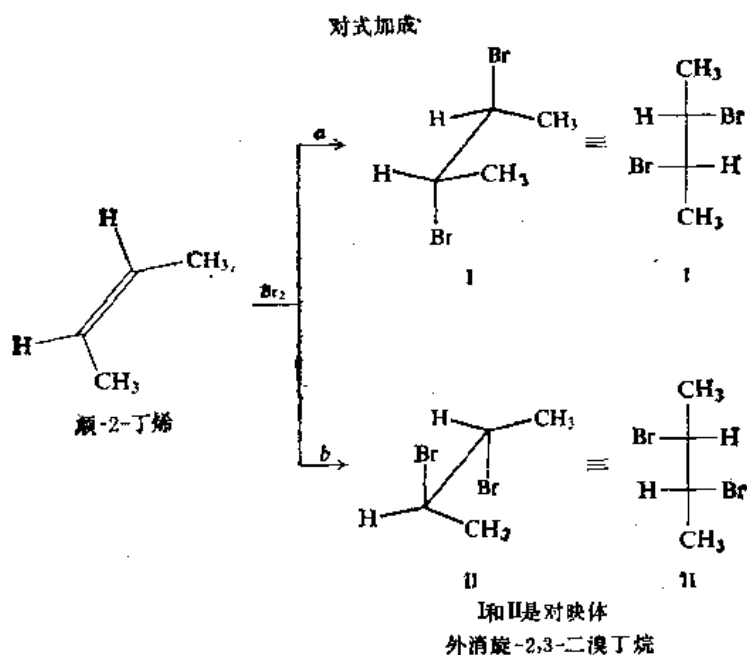


图 8.9 向顺-2-丁烯作对式-加成,按 *a* 或 *b* 连接是相等的,生成外消旋体。

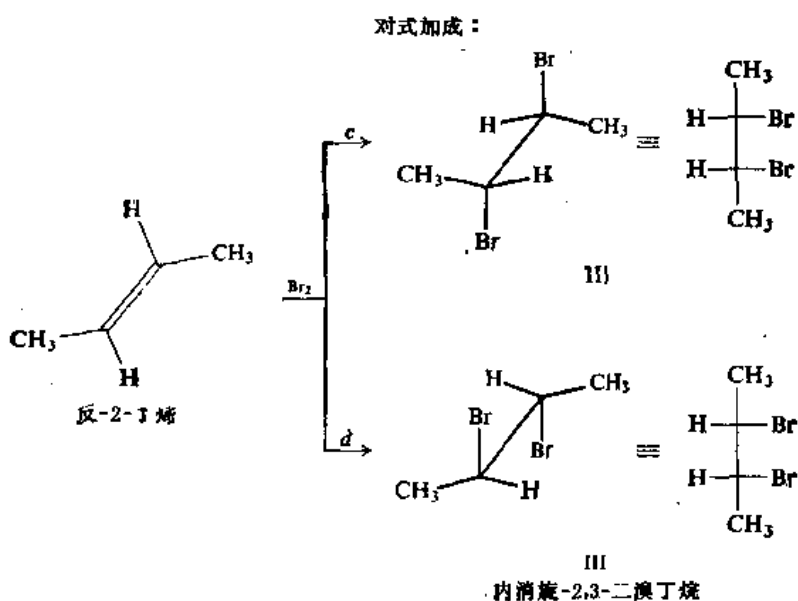


图 8.10 向反-2-丁烯作对式-加成。按 *c* 或 *d* 连接生成内消旋产物。

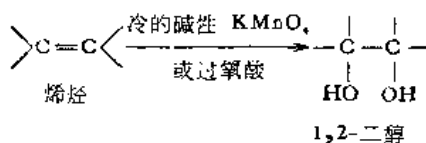
是连在双键的相同的一面或相对的两面。在均相氢化中,我们看到过一个同式加成的例子。那末溴加成反应属哪一种呢?

所涉及的结构鉴定向我们表明,溴和 2-丁烯的加成是对式加成。如果我们从顺-2-丁烯开始(图 8.9),我们能使溴原子连在烯的相对的两面,在 (*a*) 或 (*b*) 中都是这样,从而得到对映体 I 和 II。且不谈机理,由于 (*a*) 和 (*b*) 应该是均等的,我们所得到的应是外消旋混合物。

若从反-2-丁烯开始(图 8.10),又可以两种方式使溴原子连接到烯烃的相对的两面,但不管选择哪一条路线,得到的是内消旋二溴化物 III。

对式加成是溴或氯与简单烯烃反应时的普遍规律。

问题 8.7 用某种氧化剂处理时,烯烃可被羟基化:



高锰酸钾使顺-2-丁烯转变成 2,3-丁二醇, $\text{CH}_3\text{CHOHCHOHCH}_3$, 熔点 34°C , 而反-2-丁烯则转变成熔点为 19°C 的 2,3-丁二醇。按 4.28 节所讲的处理方法, 可使熔点 19°C 的二元醇(熔点 34°C 的二元醇则不行)转变成两个有旋光性的部分, 旋光相等但方向相反。

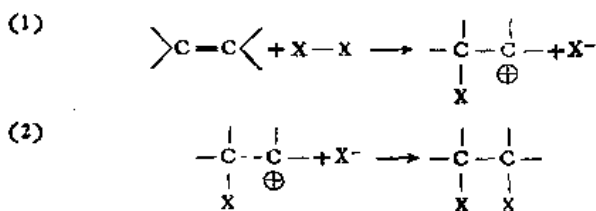
(a) 熔点 19°C 的二元醇的构型是怎样的? 熔点 34°C 的呢?

(b) 假定这些结果是典型的(它们确是如此), 那么用高锰酸钾进行羟基化时的立体化学是怎样的?

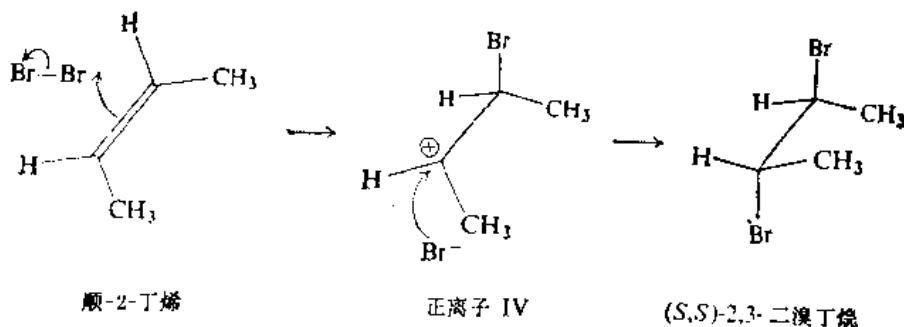
(c) 相同的烯烃用过氧酸处理时, 得到相反的结果: 顺-2-丁烯生成熔点 19°C 的二元醇, 反-2-丁烯生成熔点 34°C 的二元醇。用过氧酸进行羟基化时的立体化学是怎样的?

现在, 卤素加成的立体化学在机理方面向我们说明了什么呢?

首先假定反应是经由开链的正碳离子进行的。所观察到的立体化学是否与涉及这样



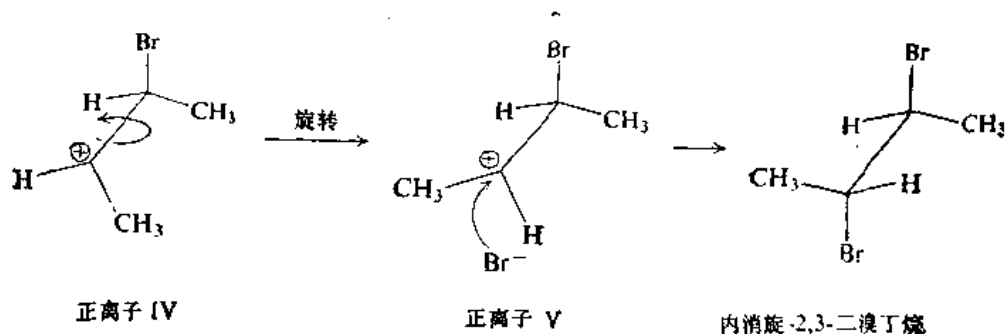
的中间体机理一致呢? 让我们用溴和顺-2-丁烯的加成为例。一个正溴离子被转移到烯烃, 譬如说, 转移到顶面, 形成正碳离子 IV。随后, 负溴离子就进攻带正电荷的碳的底面,



以完成对式加成; 可以说, 进攻这一面是优先的, 因为这样允许两了溴在过渡态中尽可能远离。(我们得到外消旋的产物: 如式中所示的 S, S -二溴代物, R, R -二溴代物则是通过电正性的溴加到烯烃分子的近端而形成的。)

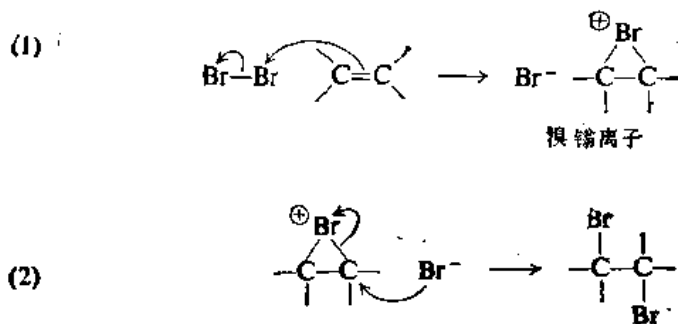
但是这样描述反应并不能使人满意, 有两个理由: 第一, 为了说明加成反应完全是立体专一的, 必须假定进攻正离子的底面不仅是优先的, 而且是唯一的进攻路线: 这是可信的, 但是特别是从正碳离子的其他反应来看(6.22 节)——又象是不可信的。接下来, 即

使我们接受这种唯一的底面进攻,我们也会面临第二个问题。围绕碳-碳键的旋转将使正离子 IV 变为正碳离子 V; 进攻正离子 V 的底面对所生成的不是外消旋的二溴代物,而是内消旋的二溴代物——实际上成了同式加成,而与事实相违。



为了接受立体化学的事实,于是我们只得作出有关卤素加成反应的两个假定: 在形成正碳离子之后,它被溴离子的进攻是 (a) 在围绕单键旋转产生之前, (b) 几乎完全是从远离已在正离子上的卤素的一面进攻的。但任一种假定看来都不是很可能的;同时,它们使开链正碳离子中间体这一概念难以接受。

1937 年,哥伦比亚大学的 I. Roberts 和 G. E. Kimball 提出的溴鎓离子反应机理,我们已曾讲过,较好地解释了所观察到的立体化学。



现在,溴鎓离子机理如何说明对式加成呢? 使用模型,让我们先考虑溴与顺-2-丁烯的加成(图 8.11)。第一步中,正性的溴连接到烯烃的顶面或底面。我们来看一下,如果溴连接在烯烃的顶面,将会得到什么呢? 此时,双键的两个碳原子倾向变为正四面体,同时氢和甲基都将朝下。但两个甲基仍然彼此相对着,正象它们在烯烃中一样。按这一方式,形成了溴鎓离子 VI。

现在溴鎓离子 VI 被溴负离子进攻,形成了一个新的碳-溴键,而老的碳溴键则被断裂。这是一种熟悉的反应,即亲核取代反应;负溴离子是亲核试剂,而正溴是离去基团。于是,正象可以预料的。负溴离子是从背面进攻的: 在 VI 的底面进攻,因此所形成的键是在碳的被断裂的键的反面。被进攻的碳的构型发生了转化。

对 VI 的进攻可通过途径 (a) 而发生,生成结构 VII,或通过途径 (b) 而生成结构 VIII。我们认出 VII 和 VIII 是对映体。由于通过 (a) 或 (b) 这两条途径的进攻是相等的,故形成等量的对映体,因而得到外消旋混合物。如果正性的溴一开始就接到

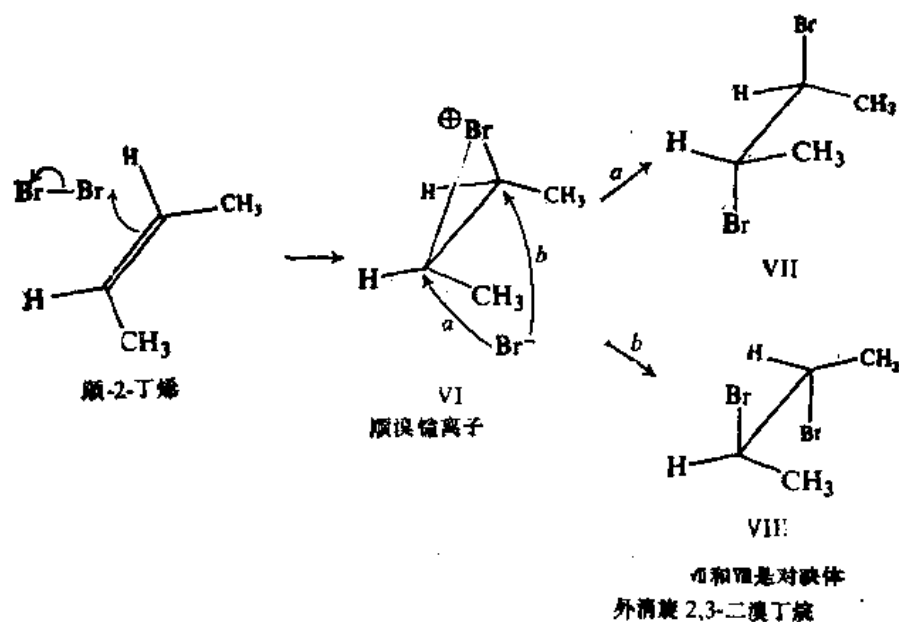


图 8.11 溴通过环状溴鎓离子对顺-2-丁烯的加成。按 *a* 和 *b*，反面进攻的可能性相等，给出等量的对映体。

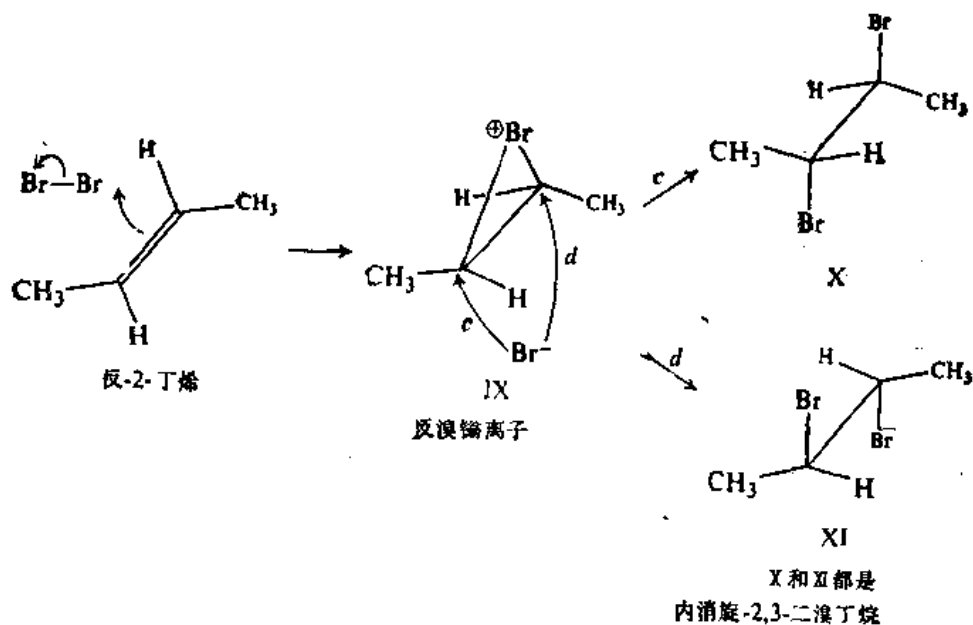


图 8.12 溴通过环状溴鎓离子对反-2-丁烯的加成。反面进攻时 *c* 和 *d* 给出同样的产物。

顺-2-丁烯的底面，可得同样结果(试用模型证明是如此)。

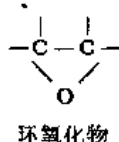
接下来用反-2-丁烯(图 8.12)进行同样的操作。此次，形成的溴鎓离子是 IX。经途径 (*c*) 对它进行进攻时生成 X，经途径 (*d*) 进攻则生成 XI。只要把 X 或 XI 围绕碳-碳键转动一下，很易认出此化合物的对称性。它是内消旋 2,3-二溴丁烷；X 和 XI 是等同的，如果正溴一开始接到反-2-丁烯的底面，得到的结果是一样的(试用模型证明是如此)。

问题 8.8 (a) 如把正性的溴离子接在反-2-丁烯的上面和下面, 所形成的两个溴鎓离子之间的相互关系是什么? 它们是按什么比例形成的? 回答同样的问题, 如果所用的是 (b) 顺-2-丁烯 (c) 反-2-戊烯和 (d) 顺-2-戊烯。

问题 8.9 (a) 试预测溴对反-2-戊烯加成的产物。溴离子按两条途径的进攻同样可能吗? 实际所得到的的是无旋光性的物质, 试解释这个现象? (b) 对顺-2-戊烯回答同样的问题。

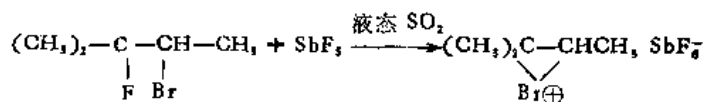
卤鎓离子的概念解决了与敞开的正碳离子有关的两个问题: 卤桥阻止了环绕碳-碳键的转动, 同时限制溴离子只能从正离子的反面进攻。因此, 卤素加成的立体化学不仅对二步反应机理给予强有力的支持, 而且用一种无法用其它证据可予说明的方式说明了这二步过程几乎肯定是这样的。

这种环状中间体之能导致反式-加成, 可以用过氧酸 (问题 8.7) 的羟基化反应来说明: 其中类似的中间体——其完全正规的化合物叫做环氧化物(第十二章)——能真的被



离析出来加以研究。

环状卤鎓离子最初是作为立体化学现象的一种合理的解释而提出来的。但随后就发现了确切的证明。在 1967 年, Olah (6.20 节) 制得了一些正离子, 其核磁共振谱说明它们的确是环状的卤鎓离子。例如:



和熟悉的锌离子和铍离子对比, 溴鎓离子或氯鎓离子的概念可能会使我们感到奇怪。由于卤素有高度的电负性, 所以可以说, 卤素共享二对电子从而获得正电荷的倾向是很强的。但是这里和其他章节中的证据却表明这种倾向是明显的。在卤素加成中遇到这样一个问题: 在两种离子中, 一种是敞开的正碳离子, 其中碳只有电子六隅体; 另一种是卤鎓离子, 其中每个原子(当然除氢外)都有完全的八隅体; 哪一种较稳定呢? 这不是哪个原子(卤素或碳)能更好地容纳一个正电荷的问题; 而是八隅体完善还是不完善的问题。

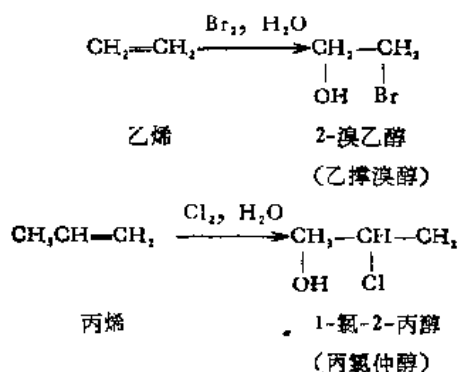
在形成卤鎓离子中, 我们看到了造成所有正碳离子行为的基础的又一个例子: 为了完成正电荷碳的八隅体, 需要得到一对电子。

卤素反式-加成的规律也有例外, 但这些例外是相当容易理解的。如果烯烃含有能有力地使敞开的正碳离子稳定的取代基——例如, 在苄基正离子中(12.19 节)——那么在加成时几乎没有或没有立体专一性。这里碳以不同的方式获得它所需要的电子。

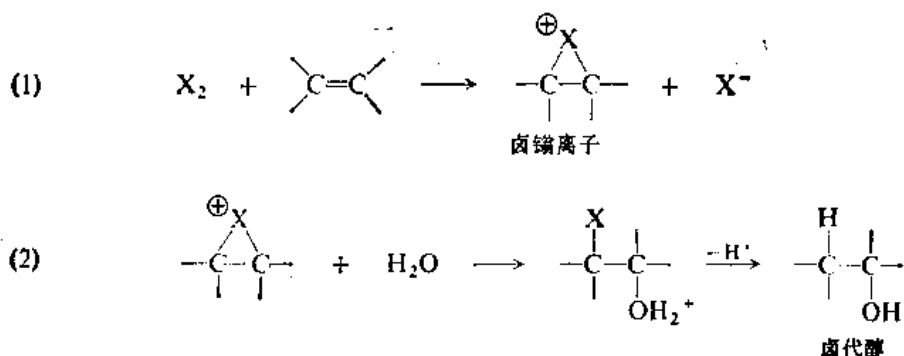
问题 8.10 Olah 用 SbF_5 处理分子式为 $(\text{CH}_3)_2\text{CXCF}(\text{CH}_3)_2$ 的化合物。当 $\text{X}=\text{Cl}$, Br 或 I 时, 他观察到有卤鎓离子的形成, 但当 $\text{X}=\text{F}$ 时, 他观察到敞开的正碳离子的形成。如何说明这个二氟代物性质上的差异呢? (提示: 见 1.15 节。)

8.19 卤代醇的形成：次卤酸的加成

如同我们已经讲到的(8.17节),在水存在下,氯和溴对烯烃的加成能生成相邻碳上连有卤素和羟基的化合物。这些化合物就是氯代或溴代醇。它们通称为**卤代醇**：氯代醇或溴代醇。在适当的条件下,它们可成为主要产物。例如：

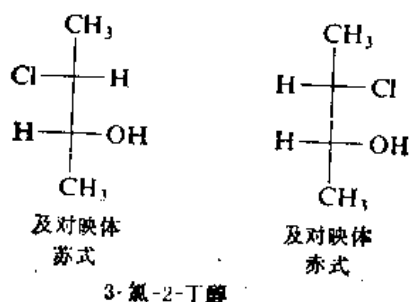


有证据表明(不准备在此深入地讲),这些化合物不是和事先生成的次卤酸(HOX)加成而形成的。而是由烯烃和卤素、水相继反应而形成的,如8.17节中所示。卤素加成时(第一步)形成卤鎓离子；



后者然后部分地反应,不是与负溴离子,而是与水(第二步)反应生成质子化的醇。不管机理怎样,结果是加上了次卤酸的单元($\text{HO}-$ 和 $-\text{X}$),这就是通常认为的次卤酸加成反应。

正如可以预计到的,对于简单的烯烃来说,这一反应也是立体专一的,结果是对式-加成。例如,氯水与顺-2-丁烯反应时只得到外消旋的苏式氯代醇,与反-2-丁烯反应时只得到外消旋的赤式氯代醇。



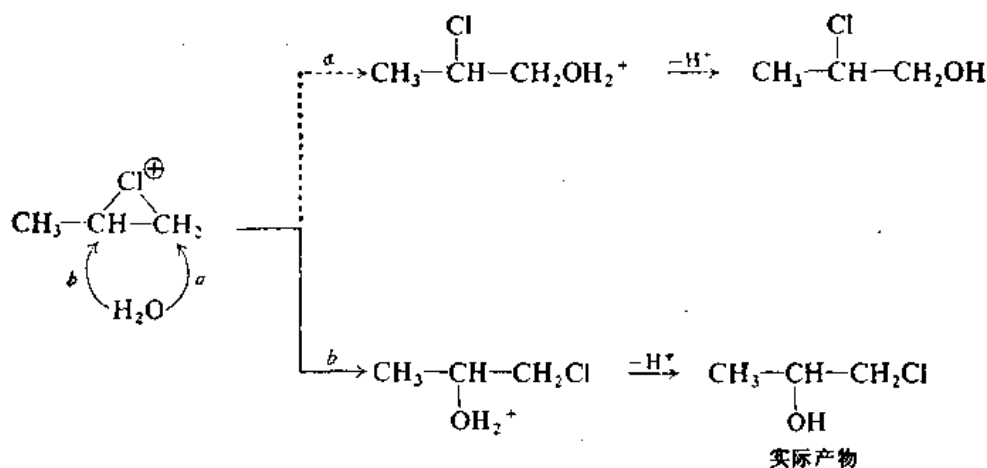
问题 8.11 (a) 按照图 8.11 和图 8.12 的模式,说明自顺-2-丁烯形成氯代醇的所有步骤(必须考虑到卤素加到烯烃的任一面上,随后亲核试剂进攻任一碳)。

(b) 若用反-2-丁烯开始,情况一样吗?

(c) 对于 (a) 和 (b) 中的反应,鉴定出真正导致生成外消旋化合物的一步。

由上可见,丙烯生成氯代醇,此中氯接在末端碳上。这是不对称烯烃的一种典型行为;取向遵从 Markovnikov 法则,带正电的卤素加到应与质子性试剂的氢连接的同一碳上。

现在,如果中间体是个开链正碳离子,这种取向是完全可以理解的:像在丙烯的情况中那样,卤素的最初加成生成较稳定的正碳离子——仲正碳离子。但立体化学表明,在卤代醇的形成中,中间体也是环状卤鎓离子。取向决定于正离子的哪个碳遭受水的亲核进攻;末端碳(途径 a) 还是中间的碳(途径 b)。所得到的产物表明途径 (b) 是主要途径。

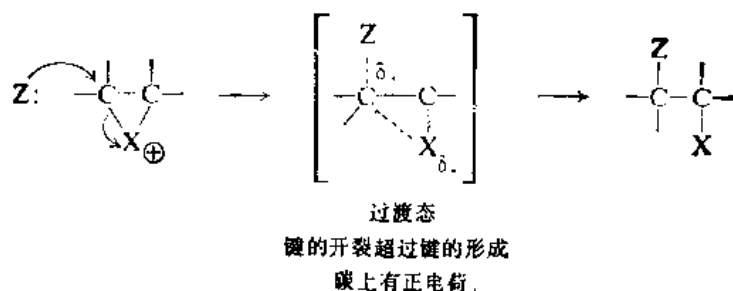


这种完全的立体专一性,强有力地表明这种亲核进攻是 S_N2 型的: 即在一歩中发生碳—溴键的开裂和碳—氧键的形成。我们知道(6.18 节), S_N2 反应的活性特征性地取决于位阻。那末我们如何说明它优先进攻卤鎓离子的位阻较大的碳呢?

前曾讲过,在 S_N2 反应中,碳将电子给予离去基团并从亲核试剂取得电子,结果在过渡态中并不出现明显的正性或负性;故电子因素并不重要,主要是位阻因素控制着反应的活性。

但是这里的底物是卤鎓离子。碳和溴间的键很弱: 部分由于三元环中的角张力所致,但主要是由于溴毕竟共享着第二对电子从而带一个正电荷。因此,这个溴是个极好的离去基团。(记住: 这里的离去基团不是负卤离子——它本身是一种好的离去基团——而是已连接在另一碳上的中性溴。)

另一方面,亲核试剂是个很弱的水。在过渡态中,虽然有部分开裂和部分生成的键,但键的开裂已进行到远超过键的形成;离去基团带走电子的程度已大大超过亲核试剂带来电子的程度,碳原子已经获得相当多的正电荷。

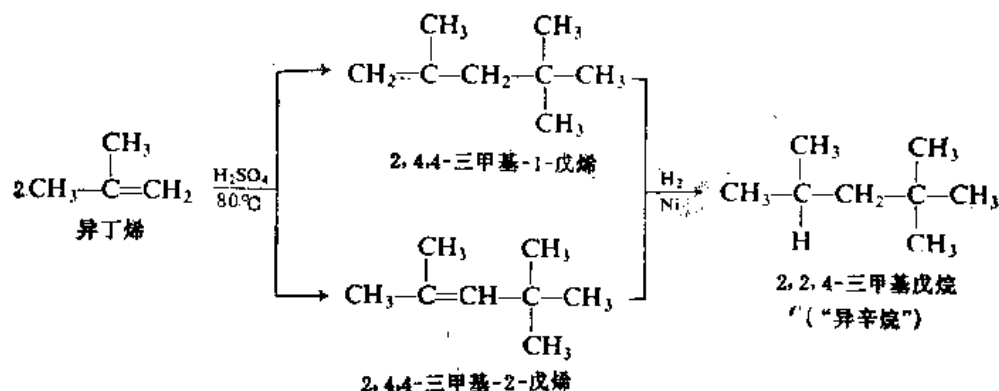


另一方面,拥挤相对来说并不重要,因为离去基团和亲核试剂离得较远。因此,过渡态的稳定性主要是由电子因素决定,而不是由位阻因素决定。我们把这样一种反应做为是相当重要的 S_N1 特性。进攻不发生在位阻较小的碳上,而是发生在能最好地容纳正电荷的碳上。

因此,观察到的取向与假定中间体是个开链正碳离子所估计到的取向一样。我们将会发现,在与此类似的情况中这种取向是常见的,它们都有与离去基团键合得很弱的三元环状中间体:例如,汞鎓离子(10.7 节)或质子化的环氧化物(12.12 节)。

8.20 烯烃的加成。二聚反应

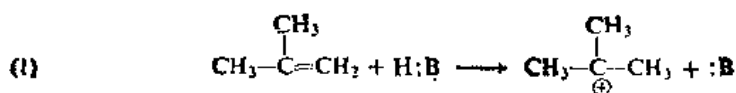
在适当的条件下,异丁烯可被硫酸或磷酸转变成分子式为 C_8H_{16} 的两种烯烃的混合物。这两种烯烃氢化后,产生同样的烷烃,即 2,2,4-三甲基戊烷(3.30 节)。因此这两个烯烃是异构体,其差别仅在于双键的位置。(问题:它们会不会是几何异构体?)在学习了本章末(8.28 节)所讨论的方法后,就可知道这两个烯烃具有如下的结构:



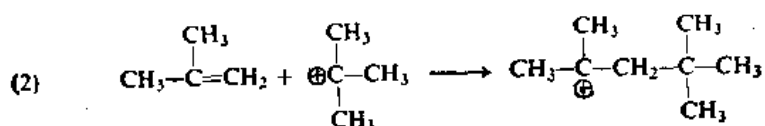
在所生成的烯烃中,碳和氢原子的数目恰巧是原来的异丁烯的两倍,所以称之为异丁烯的二聚物(dimer; *di* = 二, *mer* = 份),而这个反应则叫做二聚反应。其他的烯烃也会有类似的二聚反应。

现在要为这个二聚反应提出一个合理的机理。因为辛烯有很多异构体,要是所提出的机理恰巧会得出那种辛烯,这就将是对这个机理的重要证明。

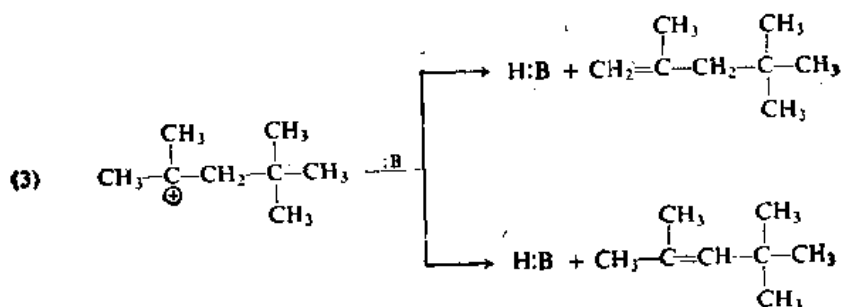
因为反应是用酸催化的,因此可将步骤(1)写成氢离子加到异丁烯而形成正碳离子;叔正碳离子当然是优先生成的离子。



这时正碳离子将设法获得电子，使带正电荷的碳原子完成八隅体。因为碳—碳双键是很好的电子源，正碳离子就要到那里去寻求电子。于是步骤(2)可写成叔丁基正离子加到异丁烯；这一加成的取向当然是产生较稳定的叔正碳离子。步骤(2)使两个异丁烯单位结合起来，这正好是说明产物所必需的。



这个新的正碳离子可能发生什么反应呢？当然可以预计它会再和一分子烯烃加成而生成更大的分子；在有些情况下确实能发生这种反应，在现在的条件下，已知这个反应停止在八碳化合物，而且产物是烯烃。显然，正碳离子发生了常见的反应：即失去一个氢离子[步骤(3)]。因为氢离子可从正性碳原子两侧的任何一个碳上失去，所以有生成两种产物的可能：



根据这一机理所预计的产物，正是实际上得到的产物。单凭我们所理解的正碳离子的基本性质就能作出上述预计的这个事实，是对整个正碳离子理论的强有力的支持。

根据这一节所学的内容，可以在正碳离子所能进行的反应中再增加一个新内容。即**正碳离子可以：**

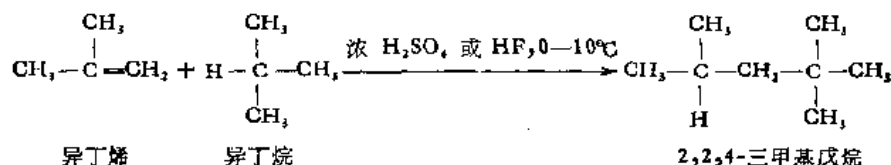
(d) 和烯烃加成形成一个更大的正碳离子。

我们学习这种二聚反应，不是为了其重大的工业重要性——“异辛烷”可用新的、更便宜的方法制得——而是为了它所揭示的关于正碳离子和烯烃的实质。正碳离子(或类似正碳离子的物种)与 π -电子体系的结合是在普通有机化学中(9.35节和16.8节)和生源说中——以一种改良形式出现——所遇到的一种基本反应形式。在生源说中，指的是在活的植物和动物体系中形成一种化合物时所经历的一连串反应程序(9.33节和第九章问题26)。

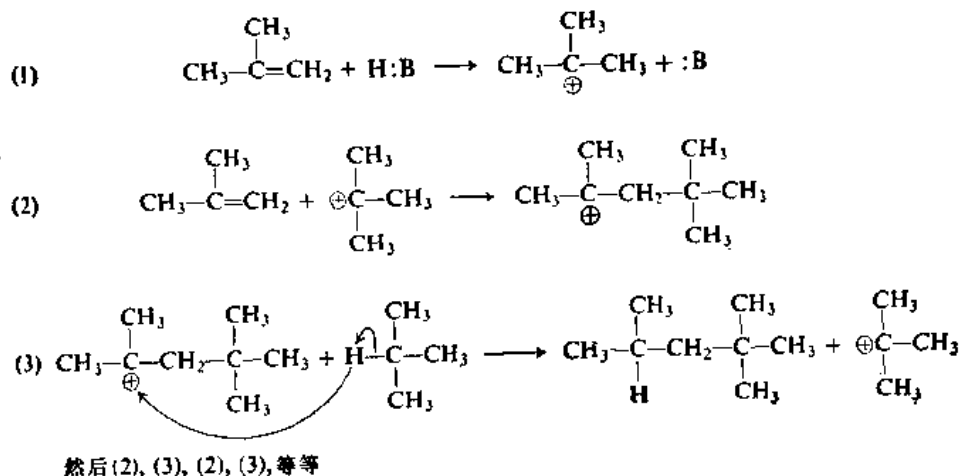
8.21 烷烃的加成. 烷基化

现在, 让我们看一下目前制造大量用于高级汽油 (3.30 节) 的 2,2,4-三甲基戊烷 (“异辛烷”) 的工业方法。在讲述之时, 我们还需要学习更多的有关正碳离子的基本性质——以及有关烷烃的使人相当惊奇的某些内容。

在酸性催化剂存在下, 异丁烯和异丁烷反应时, 能直接生成 2,2,4-三甲基戊烷。这个反应实质上是把一个烷烃加到烯烃上去。



这个**烷基化反应**的众所接受的机理是根据许多有关反应的研究而得到的, 它包括在其步骤 (3) 中的正碳离子的反应, 这个反应在以前还没有遇到过。



然后 (2), (3), (2), (3), 等等。

前两步与二聚反应中的前两步是相同的。在步骤 (3) 中, 正碳离子从烷烃中夺取一个带一对电子的氢原子 (实际上是一个**负氢离子**)。这个负氢离子的夺取产生了一个八碳的烷烃和一个新的正碳离子, 从而反应可以继续下去。可以想到, 夺取作用的结果是产生叔丁基正离子, 而不是产生较不稳定的 (1°) 异丁基正离子。

负氢离子转移到缺电子的碳, 这对我们来说已不是第一次碰到了。伴随在正碳离子重排中的 1,2-迁移 (6.26 节), 与这种转移基本是一样的。在那里是分子内 (在一个分子中) 转移; 而这里是分子间 (二个分子之间) 转移。这个反应向我们说明了正碳离子是个极强的酸。同时, 它也阐明了前曾暗示过的某种说法 (3.18 节): 即烷烃的“惰性”被过分夸大了。用足够强的酸作为试剂, 烷烃是很容易反应的, 且也以异裂方式进行。

现在让我们把正碳离子反应的单子变得时新些。一个正碳离子可以:

- (a) 与负离子或其他的碱性分子结合;
- (b) 重排成较稳定的正碳离子;

- (c) 消去一个氢离子以形成烯烃;
- (d) 和烯烃加成形成一个较大的正碳离子;
- (e) 从烷烃夺取一个负氢离子。

由 (b) 或 (d) 形成的正碳离子再可以进行上述反应。

可以看到, 正碳离子的所有反应都有一个共同的目的: 为带正电荷的碳提供一对电子以完成八隅体。

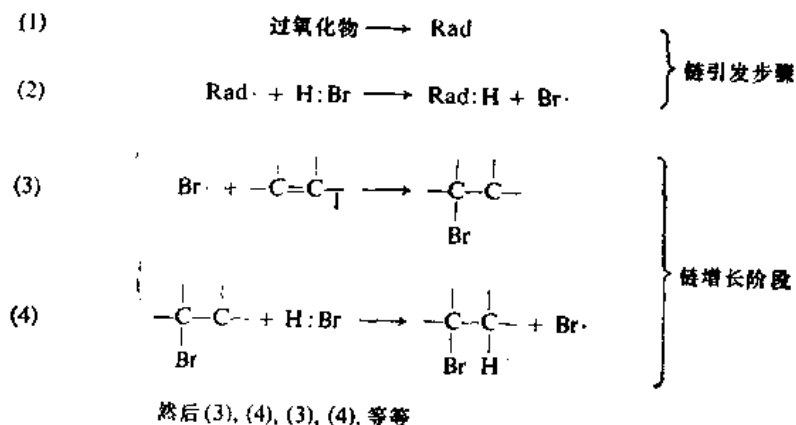
问题 8.12 乙烯在酸存在下用异丁烷烷基化, 得到的不是新己烷 $(CH_3)_3CCH_2CH_3$, 而主要的是 2,3-二甲基丁烷, 试详细说明这个产物的形成。

8.22 游离基加成。由过氧化物引发的 HBr 加成反应的机理

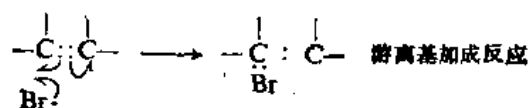
在没有过氧化物存在时, 溴化氢和烯烃的加成是符合 Markovnikov 法则的; 在过氧化物存在时, 加成方向刚好相反 (8.9 节)。

为了说明这个过氧化物效应, Kharasch 和 Mayo 认为, 加成是通过两种完全不同的机理进行的: Markovnikov 加成是通过刚才讨论的亲电机理进行的, 而反 Markovnikov 加成是通过游离基机理进行的。过氧化物引发游离基反应; 没有它的存在 (或加入抑制剂, 8.9 节), 加成反应就按通常的亲电途径进行。

机理的本质是氢和溴均裂地而不是异裂地加到双键上去; 中间体是游离基而不是正碳离子。像烷烃的卤代反应一样, 它是一个链反应, 但此处是加成反应而不是取代反应。



过氧化物分解 (步骤 1) 而产生游离基是一个熟知的反应。由此形成的游离基从溴化氢分子夺取氢而形成溴原子 (步骤 2)。在步骤 (3) 中, 此溴原子与双键碳原子之一相接; 此时它使用了它的奇电子和两个 π 电子之一。而另一碳原子则剩下一个奇电子, 这就把烯烃变成了游离基。



这个机理得到很多事实的充分支持。少数过氧化物分子能改变许多溴化氢分子的加成取向,这个事实有力地表明它是一个链反应,同样,少数抑制剂分子能抑制取向的改变,这一事实也表明它是链反应。我们会发现,这些化合物也是其他链反应的有效抑制剂,这就不足为奇了。虽然它们确切的作用过程还不了解,但是它们可能通过生成不活泼的游离基而使链中止,这点似乎是清楚的。

在这个机理中是溴原子加到双键上去,所以,反 Markovnikov 加成不仅可由氧化物的存在而引起,而且可通过光的照射——其波长能能使溴化氢离解成氢原子和溴原子——而引起的事实,支持了上述机理。

8.23 游离基加成的取向. 极性因素

亲电加成生成异丙基溴, 因为异丙基正离子的形成比正丙基正离子快. 此点我们已经说明过: 异丙基正离子是较稳定的正离子. 而且, 使它稳定的同样的因素也稳定导致形成异丙基正离子的过渡态 (8.15 节).

(a) 所形成的游离基的稳定性;

(b) 极性因素:

(c) 位阻因素；

以 HBr 的游离基加成为例, 让我们来考察一下上述每一因素。在研究相对速率时, 我们总是要考虑到反应的过渡态, 并看看上述每个因素会怎样影响其稳定性。

$\text{CH}_3\text{--CH=CH}_2$ 丙烯 $\xrightarrow{\text{HBr}}$

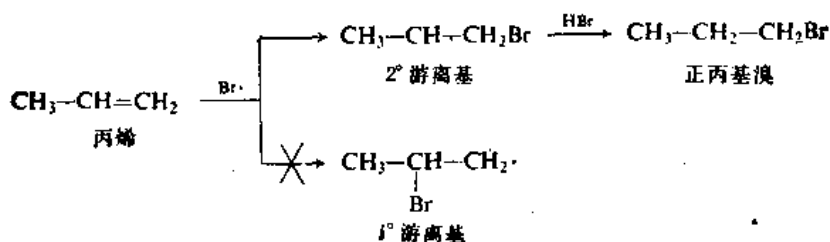
$\text{CH}_3\text{--}\overset{\oplus}{\text{CH}}\text{--CH}_3$
 2° 正离子

$\xrightarrow{\text{Br}^-}$

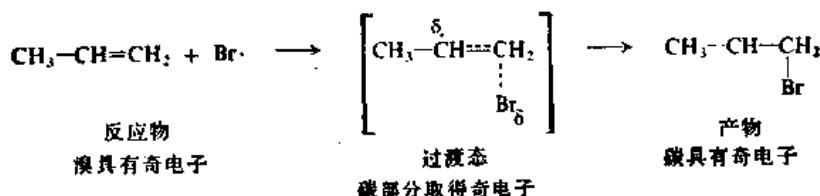
$\text{CH}_3\text{--}\underset{\text{Br}}{\text{CH}}\text{--CH}_3$
 异丙基溴

\times $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\oplus$
 1° 正离子

游离基型加成：反 Markovnikov 取向



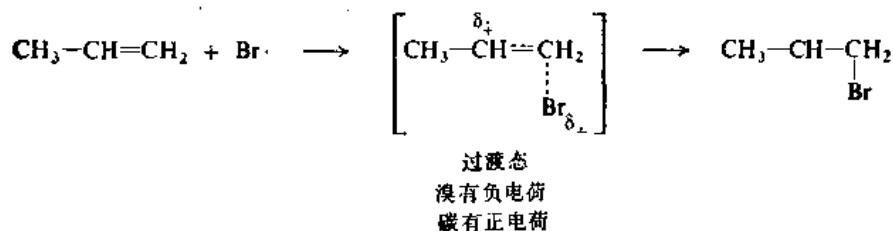
让我们用所形成的游离基的稳定性作为开始。我们对这个因素是熟悉的 (3.26 节)。在过渡态中，溴和双键碳之一间的键部分形成， π 键部分地断开，而另一个碳则部分地取得中间体游离基将要携带的奇电子。有机基团在某种程度上具备了它即将变成的游离基的特性。



凡使游离基稳定的因素也稳定过渡态中初期出现的游离基。因此，在本例中，仲游离基的形成比伯游离基快，因为它比较稳定。于是得到这样一种解释，并且是非常明白的：反应速率取决于过渡态游离基的特性。

在游离基化学的其它领域中的大量观测很清楚地说明，游离基反应受极性因素影响——有时甚至被它们所控制。虽然游离基是中性的，但它们有得到或失去电子的某种倾向，因此它们有着亲电或亲核试剂的特性。在它们的反应中的过渡态可以是极性的，这是在牺牲底物的情况下游离基取得局部的负电荷或正电荷而形成的。

现在，根据溴原子的电负性，可以估计到溴原子是亲电的。在过渡态中，溴原子牺牲烯烃而使自己具有多于其本分所共享的电子。因此过渡态是极性的，而底物部分则不仅有游离基的特性，且也有正碳离子的特性。过渡态的



稳定性，因而也就是反应的速率，不仅取决于底物容纳奇电子的能力，也取决于底物容纳部分正电荷的能力。

因此极性因素有利于这样的取向，那就是使电荷处在能最好容纳它的碳上。在本例中， $\text{Br}\cdot$ 和 C-1 加成是有利的，因为这样可使正电荷出现在 C-2 上而不是在 C-1 上；

而仲正碳离子的特性是它比伯正碳离子稳定。

Frank R. Mayo (斯坦福研究所) 和 Cheves Walling (犹他大学) 在对游离基的各种加成反应 (共聚反应, 9.34 节) 的研究中, 首次清楚地阐明了游离基化学的极性因素, 而且是在定量基础上加以阐明的。他们的工作是发展游离基化学的基础, 因为这是第一次清楚地表明反应活性依赖于进攻的游离基的本质, 并因而直接导出一个概念, 即极性因素不仅在游离基的共聚反应和其它加成反应中是重要的, 而且在所有游离基反应中也是重要的。他们的工作也清楚地表明, 极性效应应计入将要形成的游离基的稳定性所造成的效应之内。在一些例子中, 游离基的稳定性显然是一种控制因素; 而在另一些例子中, 极性因素则是主要的。

最后, 还有位阻因素。游离基和末端碳 (C-1) 的加成, 在位阻上比 C-2 加成小; 过渡态拥挤程度小 (比较 6.18 节), 因此更为稳定。

在我们正在研究的这一特定反应, 即溴化氢的游离基加成反应中, 预计所有三种因素都有利于同一中间体的形成, 因此造成同样的取向。问题是: 每一因素的相对重要性是怎样的呢? 哪个, 如果存在的话, 是控制因素呢?

这是一个难以回答的问题。几乎无需怀疑, 各个因素都是存在的, 且在特定的体系中, 可能是主要的。游离基与共轭二烯 (9.28 节) 和苯乙烯 (16.25 节) 的加成反应显然受到将要形成的游离基的稳定性控制。像 $\cdot\text{CBr}_3$ 那样很大的游离基的加成取向极其可能是由位阻因素决定的。像 $\cdot\text{CF}_3$ 那样很强的亲电性的游离基的加成反应必将受到显著的极性效应的影响——尤其是如果烯烃也含有很强的吸电子或推电子倾向的取代基的话。

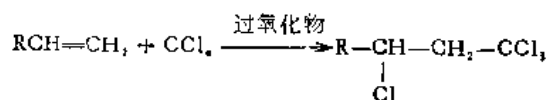
但这些例子中每个都是一种极端情况: 形成的是个很稳定的游离基; 试剂是个很大的或很强的亲电性的游离基。就溴原子——只有中等程度的亲电性, 且体积不很大——与简单烯烃加成而形成只有中等稳定性的仲游离基来看, 这点向我们说明了什么呢? 或许, 就是这样: 所有因素可能都在很好地起着作用。

溴化氢的亲电加成反应和游离基加成反应的取向都决定于优先形成更高取代度的质点, 不论是正碳离子还是游离基。取向是颠倒的, 原因很简单, 因为在亲电反应中首先是加入氢, 而在游离基反应中首先是加入溴。

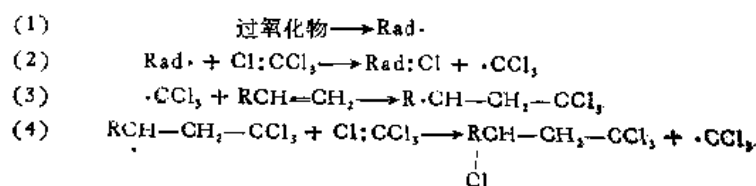
8.24 其他的游离基加成反应

自从发现过氧化物效应以来, 已经发现在过氧化物或光存在下, 除溴化氢外, 还有许多试剂 (大部分由 Kharasch 发现) 能和烯烃加成。对这些反应, 一般认为也有同样的游离基机理。

例如, 对四氯化碳和烯烃的加成



提出了如下的机理:



在下一章中,将看到游离基加成的另一个例子——聚合反应——它在创建今日的塑料时代中起了关键的作用。

问题 8.13 在痕量过氧化物的存在下,或在紫外光的影响下,1-辛烯能:

- (a) 与 CHCl_3 反应形成 1,1,1-三氯壬烷;
- (b) 与 CHBr_3 反应形成 1,1,1-三溴壬烷;
- (c) 与 CBrCl_3 反应形成 1,1,1-三氯-3-溴壬烷;
- (d) 与 $\text{H-S-CH}_2\text{COOH}$ (巯基醋酸) 反应产生正- $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{-S-CH}_2\text{COOH}$;

(e) 与醛 $\text{R}-\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{O}$ 反应产生酮,正- $\text{C}_8\text{H}_{17}-\overset{\text{O}}{\underset{||}{\text{C}}}-\text{R}$.

试写出这些反应恰当的机理的全部步骤。

问题 8.14 在四氯化碳(CCl_4)和烯烃 $\text{RCH}=\text{CH}_2$ 的加成中,不仅得到 $\text{RCHClCH}_2\text{CCl}_3$,而且还得到 $\text{RCHClCH}_2-\underset{\text{R}}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{CH}_2\text{CCl}_3$ 。试只用已经学过的各种反应,提出形成后一产物的

机理。

问题 8.15 在室温和暗处,氯的四氯代乙烯溶液可长期保存而无反应的迹象,但是当用紫外光照射时,氯很快消耗掉,并有六氯乙烷形成;每一个被吸收的光子形成许多产物分子;当将氧气通入溶液时,这个反应就显著地减缓。

(a) 如何说明在暗处没有反应? (b) 扼要地写出最恰当的光化学反应机理中的全部步骤,并指出它如何能说明上面的事实,包括氧的效应。

游离基加成反应似乎比一般想象的更为普遍,有证据指出,游离基链反应并不一定需要光或高度不稳定的化合物(像过氧化物)的分解才能引发。有时把极性溶剂——它能稳定极性的过渡态——改变成非极性溶剂时可使异裂反应变成均裂反应(6.1节)。在某些情况中,链反应甚至可以通过协同的均裂反应而引发。在协同的均裂反应中,比较稳定的分子(例如卤素)的开裂受助于其他键的同时发生的断裂与形成。在不能像通常那样从引发的方法就能说明反应是游离基反应时,反应的游离基本质是较难检知的,但是可根据氧的抑制作用、反应动力学的详细分析或者取向和立体化学上的改变来检知。

8.25 卡宾的加成反应. 环化加成反应

现在让我们转向烯烃的另一反应:又是一种加成反应,但这是一种特殊的加成反应,称作环化加成反应;而且它要用到一类不寻常的试剂。像与溴化氢的加成一样,此反应可通过亲电的或游离基的途径进行。

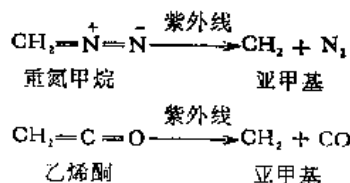
一个同系列的两个连续成员之差是 CH_2 , 或亚甲基。亚甲基不仅是构成化合物的“积木”;它又是一个实在的分子,而且它和它的衍生物——卡宾——的化学已成为有机化学研究中最出色和最有成果的领域之一。

亚甲基是通过重氮甲烷 CH_2N_2 或乙烯酮 $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ 的光分解而形成的。(注意,两个原料及两个其它产物,氮气和一氧化碳,是两对等电子的分子,即含有同样数目的价电子的分子)

作为一个高度活泼的分子，亚甲基早在三十年代就被提出来解说上述反应中所生成的，能除去某些金属镜的一种物质(与第二节的习题 15 比较)。它的存在到 1959 年通过光谱研究，才被明确地证实。



图 9.13 漫画,唐老鸭, 早期(1944)研究亚甲基, CH_2 , 的证据。
(此图由加利福尼亚理工学院的 P. P. Graspar 和 G. S. Hammond 教授发现)



这些研究揭示了亚甲基不仅存在,而且有两种不同的形态(不同的自旋状态),一般是用它们的光谱名称来称呼的:单线态亚甲基,其中的未共享电子是配对的;



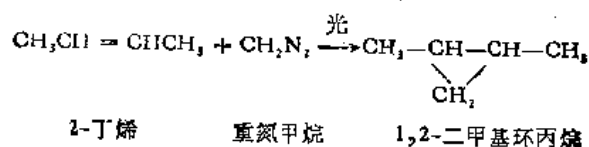
和三线态亚甲基,其中的未共享电子不配对。



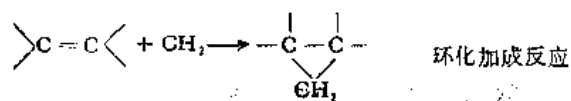
因此三线态亚甲基是一个游离基:事实上,它是一个双游离基。由于电子构型的不同,这两类分子在形状和化学性质上都不同。单线态亚甲基是较不稳定的形式,常常是在光分解初期首先产生的形式。

所观察到的化学性质取决于起反应的亚甲基是哪一个形式,这又取决于实验的条件。在液相中,最初形成的单线态亚甲基在它失去能量以前会很快地与大量存在的溶剂分子反应。在气相中——特别是有氮气或氩气等惰性气体存在时——单线态亚甲基因碰撞而失去能量,并转变成三线态,然后再起反应。

当在烯烃存在下制备亚甲基时,则得到环丙烷类。例如:



这是亚甲基及其它卡宾最重要的反应的一个例子：对碳-碳双键的加成反应。这是一种特殊的加成反应，其中生成一个环，称为**环化加成反应**。在其各种形式中（32.8 和 33.9 节），环化加成反应为合成不

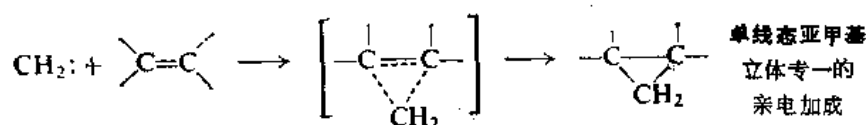


同大小的环提供了最重要的途径。

亚甲基加成反应的最惊人的特征是它能以两种不同的立体化学进行反应。例如，在液态顺-2-丁烯中重氮甲烷的光分解反应只生成顺-1,2-二甲基环丙烷，在液态反-2-丁烯中只生成反-1,2-二甲基环丙烷。所以这里的加成反应是立体专一的顺式加成。重氮甲烷在气态的 2-丁烯——不论顺式还是反式——中进行光分解时，顺-和反-1,2-二甲基环丙烷两者都生成。这里的加成是非立体专一的。

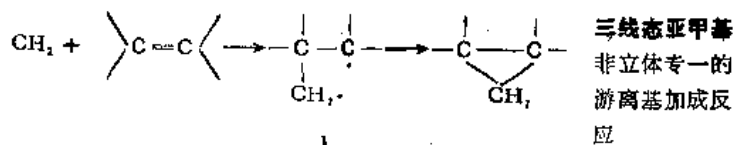
看来毋庸置疑，下面这个由宾夕法尼亚州立大学的 P. S. Skell 所作的解释大体上是正确的。

单线态亚甲基进行立体专一的加成反应。单线态亚甲基虽然是中性的，但它是缺电子的，因此是亲电子的；如同其它的亲电试剂一样，它能在碳-碳双键处找到电子。立体化



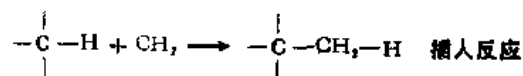
学清楚地表明它是同时连接到双键的两个碳原子上去的。反应涉及烯烃的 π 电子云与卡宾的空 p 轨道交盖。电子密度流入这个空轨道，而烯烃碳在过渡态中相对地变得正性。烯烃中的推电子取代基可分散这种发展出来的正电荷，稳定了过渡态，提高了反应速率。烯烃的反应模式与所观察到的烯烃与卤素的加成反应十分相似，后者是另一个我们曾已描述过的涉及亲电试剂同时连接到烯烃两个碳上的反应。以上都可以认为过渡态是不对称的：即对一个碳原子的连接远比对另一个碳的连接发生得早，并使第二个碳发展出相当量的正电荷。）

三线态亚甲基进行的是非立体专一的加成反应。三线态亚甲基是一个双游离基，它



是按游离基一样的两步机理加成的：实际上是先加成再结合。中间生成的双游离基 I 有足够长的时间围绕中心碳-碳键旋转，因此顺式和反式两个产物都生成。（问题：试用 8.17 节的方法证实这一点。）

除加成以外，亚甲基还能进行另一种独特的反应：插入反应。



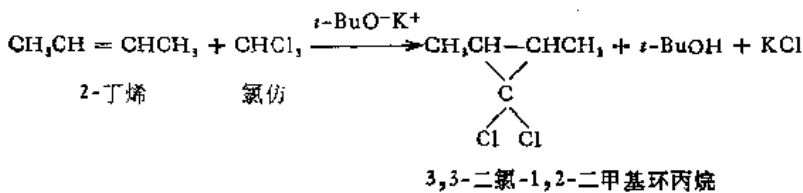
亚甲基能把它自己插入到大多数分子的碳-氢键中去。在此处没有时间更多地讨论这个特殊的反应，只需知道，在希望进行加成反应时，插入反应将是不受欢迎的副反应。

问题 8.16 已经知道,在有惰性气体存在和烯烃浓度较低的情况下,亚甲基与 2-丁烯的气相加成是非立体专一的。但当这个体系中有一点点氧存在时,加成反应就完全成为立体专一了(同式加成)。试详细说明氧的效应(提示:见 2.14 节)。

8.26 取代卡宾的加成反应, 1,1-消除反应

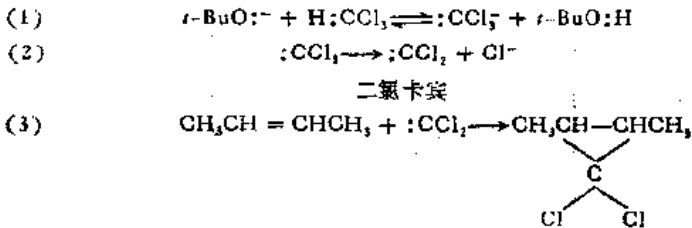
卡宾和烯烃的加成反应主要用于制备环丙烷类。为了这个目的，人们很少使用亚甲基本身，而是使用各种取代的卡宾。它们往往是用与前节所述的光化学反应很不相同的方法使之生成的。

一个较常用的制备环丙烷类的方法是2-丁烯与氯仿在叔丁醇钾存在下的反应。



得到的二氯环丙烷能还原成烃类，或水解成酮类，都是许多有机合成的出发点（第十八章）。

这个反应里也有二价碳化合物，即亚甲基的衍生物：二氯卡宾 ($:CCl_2$)。它的产生分两个步骤，第一步是非常强的碱(叔丁氧基离子)攻击氯仿，第二步是它加到烯烃上去。

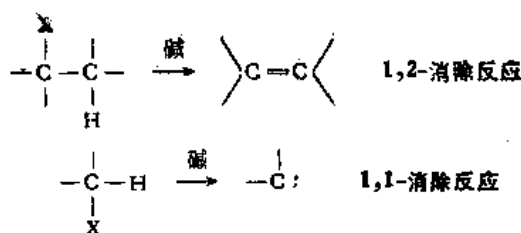


可以认为,因为有卤原子的存在,电子配对的单线态是二氯卡宾较稳定的形式,而且也是以这种形式加到双键上去的。(由氯原子所造成的稳定作用大概是二氯卡宾一般不发生插入反应的一个理由,而插入反应是未取代的单线态亚甲基的特征反应,)

二氯卡宾的加成反应,象单线态亚甲基的加成反应一样,是立体专一的并且是同式加成。

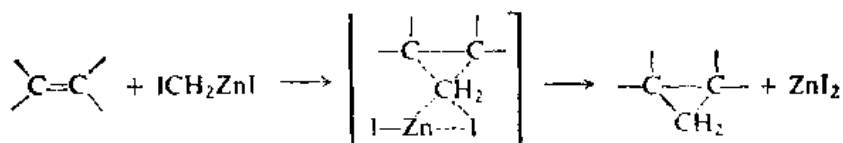
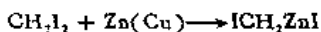
问题 8.17 (a): CCl_4 与环戊烯加成时产生单一化合物, 它是什么? (b): CBrCl_3 与环戊烯加成时产生一个立体异构体的混合物。根据 (a), 你怎样解释它? 这些可能的异构体是什么? (提示: 使用模型)

在卤代烷的脱卤化氢反应(7.12节)中,我们曾遇到过氢离子和卤离子被碱从一个分子中消去的反应;那里 —H 和 —X 是从相邻的碳原子上失去的,所以这个过程称为1,2-消除(或 β -消除)。在这里所示的产生卡宾的过程中, —H 和 —X 都是从同一个碳上消去的,这个过程称为1,1-消除(或 α -消除)(以后,在24.14节中将看到上述1,1-消除机理的一些证据)。



问题 8.18 (a) 为什么 CHCl_3 受强碱作用时不发生 β -消除反应? (b) 你预计是什么因素使 CHCl_3 发生 α -消除反应要比 CH_3Cl 容易?

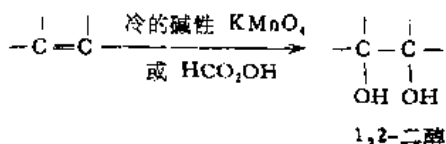
有许多方法能产生类似卡宾的东西, 但至少在有些例子中, 真正的中间体显然不是游离的卡宾; 而是类卡宾(像卡宾的东西), 它直接把一个卡宾单元接到双键上去。例如在



非常有用的 Simmons-Smith 反应中 (duPont 公司的 H. E. Simmons 和 R. D. Smith), 类卡宾是个有机锌化合物, 它能立体专一地将亚甲基加到双键上去(而没有插入作用参与竞争)。

8.27 羟基化反应. 邻二醇的生成

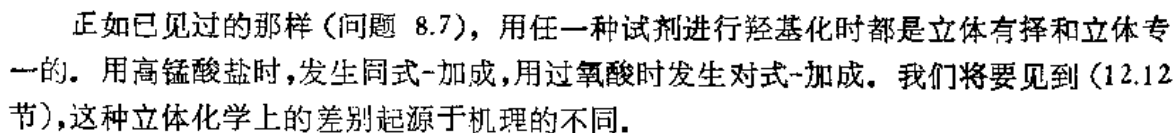
某些氧化剂能使烯烃转变成 **1,2-二醇**: 在相邻两个碳上含有两个 $-\text{OH}$ 基的二元醇(它们也被称为邻二醇)。此反应等于是将两个羟基加到双键上。



在能产生羟基化反应的许多氧化剂中, 最常用的两种是 (a) 冷的碱性高锰酸钾 (KMnO_4), 和 (b) 过氧酸, 例如过氧甲酸 (HCO_2OH)。

因为高锰酸盐是有机化学中最重要的氧化剂之一, 我们现在或许应对它的一般特性有所熟悉。它是一种强氧化剂, 且反应条件必须谨慎选择——酸度或碱度、温度、所用试剂的数量——以避免过度氧化, 就是说, 要避免使反应超过我们所要的氧化阶段。一个重要的问题是溶解度问题: 我们必须使水溶性的高锰酸盐与通常与水不溶的底物相混和。当然有许多溶剂通常可用于使极性和非极性试剂混合起来, 例如醇类, 但其本身会被高锰酸盐氧化。近年来, 这个问题通过利用相转移催化剂 (6.29 节) 已部分被解决。季铵离子能将高锰酸盐离子从水层带入含有底物的非水层中(例如苯或二氯甲烷层)。冠醚 (12.9 节) 能与钾离子络合, 因而能使固体高锰酸钾溶于苯; 所得到的“紫色苯”是一种优良的氧化剂。

用过氧甲酸进行羟基化反应时,将烯烃和过氧化氢和甲酸 (HCOOH) 的混合物放置数小时,然后把产物和水一起加热,以水解其中间产物。

$$\begin{array}{ccccccc}
 3\text{CH}_2=\text{CH}_2 + 2\text{KMnO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} & \longrightarrow & 3\text{CH}_2-\text{CH}_2 & + & 2\text{MnO}_2 & + & 2\text{KOH} \\
 \text{乙烯} & & \begin{array}{c} | \qquad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} & & & & \\
 & & \text{1,2-乙二醇} & & & &
 \end{array}$$


同式-羟基化反应

顺-1,2-环戊烷二醇

反-1,2-环戊烷二醇

对式-羟基化反应

用高锰酸盐所进行的氧化反应以一个非常有用的分析试验，即 Baeyer 试验 (8.29 节) 为根据。

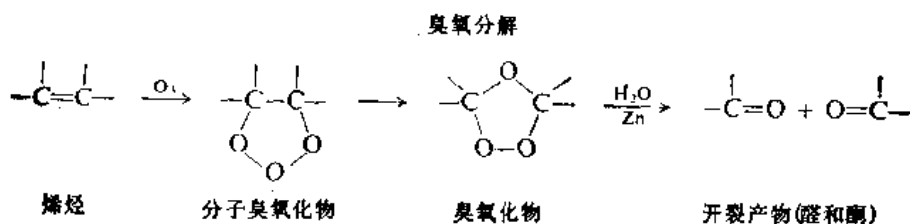
至此我们已经讨论了烯烃的加成反应；在下一章中我们将讨论烯烃的取代反应。但烯烃还有第三种一般反应，即开裂反应：使双键完全被打断，同时使烯烃分子转变成两个

较小分子的反应。

开裂碳-碳双键的典型试剂是臭氧。**臭氧分解**(用臭氧进行开裂)分两个阶段: 第一阶段, 臭氧与双键加成, 生成臭氧化物; 第二阶段, 臭氧化物水解生成开裂产物。

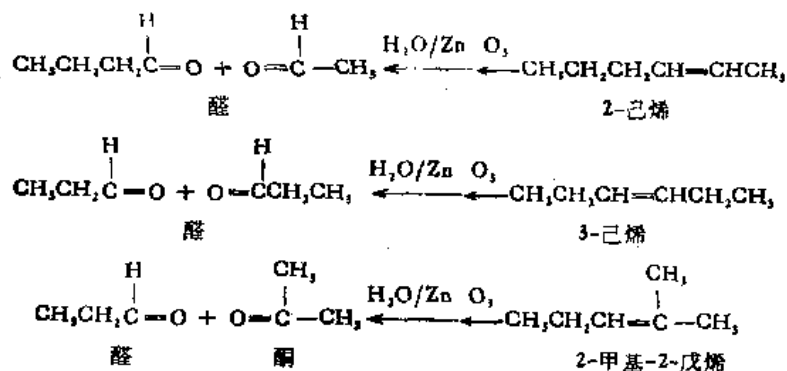
将臭氧气体通入烯烃在惰性溶剂(例如四氯化碳)中的溶液; 然后蒸去溶剂, 得到粘稠油状的臭氧化物。这种不稳定的爆炸性化合物一般不再纯化, 而是在还原剂的存在下用水直接处理。

在开裂产物中, 原来以双键相连的各个碳原子都接上以双键相连的氧:



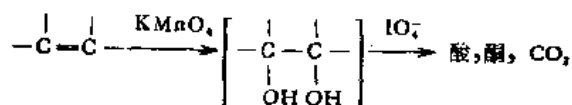
这些含有 $C=O$ 基团的化合物称为醛和酮; 学习到这里, 只需知道它们是容易鉴定的化合物(18.16节)就行了。常用的还原剂是锌粉: 其作用是防止形成过氧化氢, 否则过氧化氢要与醛和酮反应[为了易于分离, 醛($RCHO$)往往被转变成酸($RCOOH$)]。

如果知道了这些醛和酮的碳原子数和排列, 就可追溯到原料烯烃的结构。以己烯的三种异构体为例:

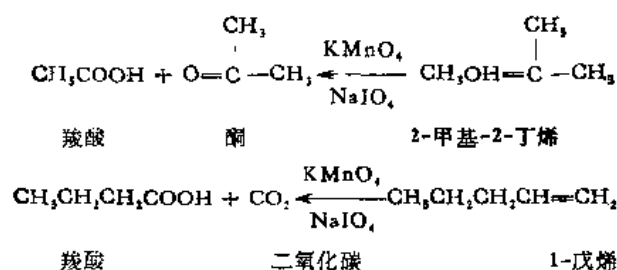


把未知物断裂成若干较小的更易鉴定的碎片, 这是测定未知化合物结构的一个普通方法, 叫做**降解**。臭氧分解就是一种典型的降解方法。

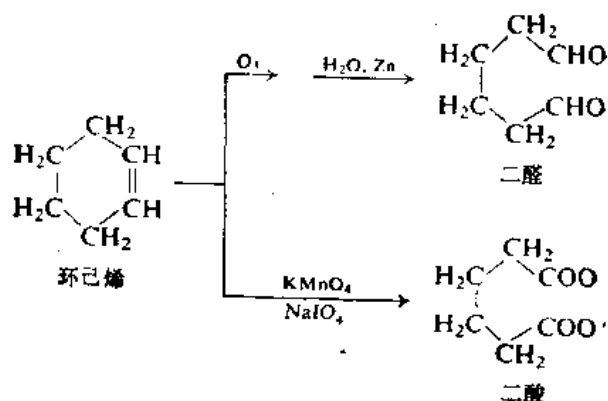
另一种能给出基本上同样信息的降解法是在催化量高锰酸盐的存在下, 用高碘酸钠($NaIO_4$)进行氧化。我们将会知道, 高碘酸盐经常用于1,2-二醇的开裂(11.15和28.6节)。高锰酸盐使双键羟基化(8.27节), 生成1,2-二醇, 本身则被还原成锰酸盐。而过碘酸盐则可随后进行(a)开裂1,2-二醇和(b)使锰酸盐氧化成高锰酸盐, 并使反应继续进行。



一般得到羧酸($RCOOH$)而得不到醛($RCHO$)。末端 $=CH_2$ 基则被氧化成 CO_2 , 例如:



环烯烃开裂时完全遵循同样的方式，但烯烃的环状结构反映在产物的特征性上。例如，环己烯臭氧分解时，分子并不断裂成两个碳原子较低的醛，而是断裂成单一的含两个醛基的六碳化合物。



问题 8.19 异丁烯的每一二聚体 (8.20 节) 经 (a) 臭氧分解; (b) $\text{NaIO}_4/\text{KMnO}_4$ 氧化后, 预计将得到什么产物?

问题 8.20 试预测 (a) 环戊烯; (b) 1-甲基环戊烯; (c) 3-甲基环戊烯的臭氧分解产物。

8.29 烯烃的分析

烯烃的官能团是碳-碳双键。因此要鉴定一个未知物是不是烯烃, 就必须知道它能否进行典型的碳-碳双键的反应。因为有很多这类的反应, 所以我们起初可能认为这是一项容易的工作。但是让我们仔细地研究一下吧。

首先, 在烯烃的许多反应中, 要选择哪一个呢? 例如, 加溴化氢? 加氢? 我们不妨设想是在实验室中, 可以用气体、液体和固体, 烧杯、试管和烧瓶进行工作。

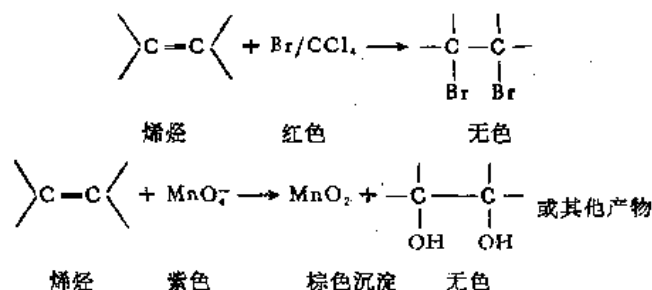
我们可以把干燥的溴化氢从储存器通入盛有未知液体的试管中, 但此时将看到什么呢? 怎样说明反应发生与否呢? 把一种无色的气体通进一种无色的液体; 第三种无色液体可能形成了, 也可能没有形成。

还可以试图将未知物氢化。这时我们一定能说出反应是否是发生了; 因为氢气压力的下降告诉我们加成反应已经发生了。氢化是一个有用的分析工具, 这是真的。但是必须制备催化剂, 并且必须使用一套相当精密的设备; 整个操作要花几小时。

作为一个鉴定试验, 要尽可能选择一个迅速和简便的, 并能得出易于观察的变化的反

应。所选择的试验,应是只需花几分钟和用几支试管,其中会有颜色生成或消失,或有气泡放出,或有沉淀生成或溶解者。

经验表明,对于烯烃,最好是用溴的四氯化碳溶液(8.16节)和冷、稀、中性的高锰酸钾溶液(Baeyer 试验,8.27节)来鉴定,它们都会褪色。这两个试验都很容易做。一个能使红色消失,另一个能使紫色消失同时生成棕色的二氧化锰。



如果已选定了鉴定烯烃的最好的试验方法,再继续讨论另一个问题。如把溴的四氯化碳溶液加到一个未知的有机化合物中去,红色消失了,这告诉我们什么呢?它只告诉我们那个未知化合物是一种能与溴反应的化合物。它可能是烯烃。但是,仅知道某一类化合物与某一试剂发生反应是不够的;还必须知道哪些别的种类的化合物也能与这个试剂反应。在这个例子中,未知物也可能是炔烃(也可能是会与溴迅速地发生取代反应的许多化合物,但这时要放出溴化氢,这可在试管口上吹口气,它能产生烟雾而被检测出来)。

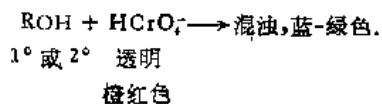
同样,高锰酸盐的褪色作用不能证明某一化合物是烯烃,而只能证明它含有可被高锰酸盐氧化的官能团。这化合物可能是烯烃,但也可能是炔烃、醛或容易氧化的化合物。它甚至可能是有杂质沾污的化合物,其中的杂质被氧化了;例如醇在这些条件下是会被氧化的,但往往含有会被氧化的杂质。要排除杂质的可能性,就得保证加了多于一、两滴试剂后仍被褪色。

单靠一个鉴定试验很难证明未知物是某一类型的化合物,但它可使可能性减少,以便根据另外一些试验,就可作出最后的决定。或者,如果某些可能性已经被排除了,那么通过一个试验就可以作出最后的鉴定。例如溴或高锰酸盐试验都足以区别烯烃与烷烃、烯烃与卤代烷或烯烃与醇。

因此,鉴定烯烃最常用的试验方法有下面一些:(a)使溴的四氯化碳溶液迅速褪色而不放出 HBr,炔烃也可发生这个试验;(b)冷、稀、中性的高锰酸盐水溶液的褪色(Baeyer 试验)炔烃和醛也发生这个试验。还有,烯烃在冷的浓硫酸中的溶解度也是有用的,许多其他化合物也发生这个试验,包括所有含氧的(它们形成可溶性的钡盐)和容易碘化的化合物(16.12 和 24.12 节)。烷烃和卤代烷不溶于冷的浓硫酸。

(环丙烷能容易地溶于浓硫酸,但不被高锰酸盐氧化)。

在我们已讨论的化合物中,醇也溶于硫酸。但是,醇与溴的四氯化碳溶液和 Baeyer 试验都呈阴性这个事实,就可将醇与烯烃区别开来,只要不因杂质而作出错误的结论。伯醇,仲醇在稀硫酸中会被铬酐(CrO_3)在两秒钟内氧化:此时透明的橙红色溶液转变为蓝-绿色,并变成混浊。



对这个试验,叔醇不起作用,烯烃也不起作用。

问题 8.21 试写出能区别下列各组化合物的简单化学试验(如果有的话), (a) 烯烃和烷烃; (b) 烯烃和卤代烷; (c) 烯烃和仲醇; (d) 烯烃、烷烃、卤代烷和仲醇, 并正确地說出你将怎么做和怎样观察。

问题 8.22 试根据下列资料鉴定化合物 A, B, C, D 和 E, 假定它们只限于 烷 烃、烯烃、卤代烷、仲醇和叔醇:

化合物	元素定性分析	H ₂ SO ₄	Br ₂ /CCl ₄	KMnO ₄	CrO ₃
A	不溶	—	—	—
B	溶	—	—	+
C	Cl	不溶	—	—	—
D	溶	+	+	—
E	溶	—	—	—

一旦鉴定出某未知物为烯烃后, 就可以根据它的物理性质, 包括它的红外光谱和分子量, 来识别它是不是一个以前报道过的烯烃。证明一个新化合物的结构最好用降解法: 即先用臭氧或高锰酸盐使之开裂, 然后鉴定所形成的碎片 (8.28 节)。

可按鉴定开链烯烃的同样方法鉴定环状烯烃。在研究环状化合物时, 其结构系由其分子式和降解产物 (8.28 节) 证实。例如, 环己烯只能吸收一摩尔氢, 证实它只含有一个碳-碳双键; 而它的分子式是 C₆H₁₀, 这在开链化合物中相当于两个碳-碳双键(或一个叁键)。只有环状才能与这些事实相等。

(烯烃的波谱分析将在第十七章中讨论, 特别是在 17.5 节中讨论。)

问题 8.23 写出能区别以下各组化合物的简单化学试验(如果有的话):

- (a) 2-溴乙醇和 1,2-二溴乙烷;
- (b) 4-氯-1-丁烯和正丁基氯;
- (c) 环己烯和环己醇;
- (d) 1-氯-2-甲基-2-丙醇和 1,2-二氯-2-甲基丙烷。

正确说明你将怎样做和将看到什么现象。

习 题

1. 写出预计从异丁烯与下列试剂反应所得产物(如果有的话)的结构和名称:

- (a) H₂, Ni
- (b) Cl₂
- (c) Br₂
- (d) I₂
- (e) HBr
- (f) HBr (过氧化物)
- (g) HI
- (h) HI (过氧化物)
- (i) H₂SO₄
- (j) H₂O, H⁺
- (k) Br₂, H₂O
- (l) Br₂ + NaCl (水溶液)
- (m) H₂SO₄ (→ C₄H₁₀)
- (n) 异丁烷 + HF
- (o) 冷的碱性 KMnO₄
- (p) 热的 KMnO₄
- (q) HCO₃OH
- (r) O₃; 然后 Zn, H₂O

2. 在下列各对烯烃中, 预计哪一个对硫酸的加成有更大的反应活性?

- (a) 乙烯还是丙烯
- (b) 乙烯还是溴乙烷
- (c) 丙烯还是2-丁烯
- (d) 氯乙烯还是 1,2-二氯乙烯
- (e) 1-戊烯还是2-甲基-1-丁烯
- (f) 乙烯还是 CH₂=CHCOOH

(d) 2-丁烯还是异丁烯 (b) 丙烯还是 3,3,3-三氟丙烯

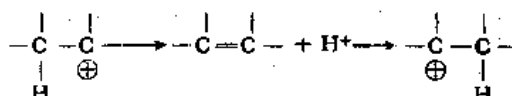
3. 写出预计从 HI 和下列化合物加成所得主要产物的结构和名称:

- (a) 2-丁烯 (c) 3-甲基-1-丁烯(两个产物)
 (b) 2-戊烯 (f) 溴乙烯
 (e) 2-甲基-1-丁烯 (g) 2,3-二甲基-1-丁烯
 (d) 2-甲基-2-丁烯 (h) 2,4,4-三甲基-2-戊烯

4. 试说明下列事实: 在过氧化物的存在下, CBrCl₄ 与 2-乙基-1-己烯的加成反应要比与 1-辛烯的进行得快。

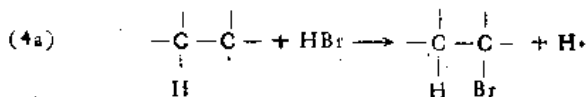
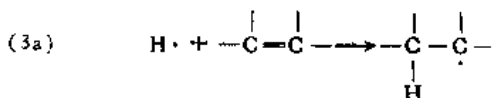
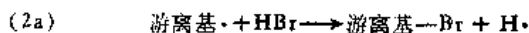
5. 在甲醇 (CH₃OH) 溶液中, 溴对乙烯的加成不仅产生溴化乙烯, 而且还产生 Br—CH₂CH₂OCH₃, 怎样说明这个反应? 试写出所有步骤的反应方程式。

6. 在 6.26 节中讲过 1,2-氢负离子的一步迁移, 其另一个机理可以认为——在学了本章的反应以后——是正碳离子按两步的机理重排, 其中生成一个烯烃作为中间体。



(应用尚未学过的反应) 当异丁基正离子在含 D₂O 的 D₂O 中生成时, 得到的是不含有氘与碳相接的叔丁醇。这个试验是怎样排除二步机理的可能的?

7. 在 8.22 节中, 对溴化氢的游离基加成已提出了一个机理, 但下面的机理同那里的证据也是符合的:



然后 (3a), (4a), (3a), (4a) 等等。

(a) 在步骤 (2a) 和 (4a) 中, 一个烷基游离基自 HBr 夺取溴而不是氢, 根据键离解能(表 1, 2), 这个机理比 8.22 节的 (2)——(4) 更合适还是不合适? 试解释之。

(b) 电子自旋共振谱的研究(8.22 节)指出从一个烯烃, 它的双键不管是和 HBr 或 DBr (溴化氘) 加成, 所生成的游离基中间体是一样的。试解释怎样能根据这个事实来肯定是机理 (2a)——(4a) 或机理 (2)——(4)?

8. (a) 写出 HBr 对丙烯的游离基加成反应中的全部步骤。(b) 试写出 HCl 对丙烯的游离基加成反应中所包含的全部步骤。(c) 列出 (a) 和 (b) 中各反应的 ΔH 、假定键的离解能为: π 键, 68 千卡; $1^\circ \text{R}-\text{Br}$, 69 千卡; $1^\circ \text{R}-\text{Cl}$, 82 千卡; $2^\circ \text{R}-\text{H}$ 95 千卡。(d) 为什么在 HBr 中能观察到过氧化物效应, 而在 HCl 中则没有, 试提出一种可能的理由。

9. 当异丁烯和氯在暗处, 0°C, 且无过氧化物存在下反应, 主产物不是加成产物而是氯代异丁烯(3-氯-2-甲基-1-丙烯), 通氧到反应混合物中不发生变化。

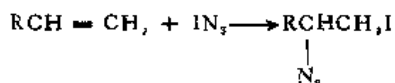
用标记的异丁烯 (1-¹⁴C-2-甲基-1-丙烯, (CH₃)₂C=¹⁴CH₂), 来进行这个反应, 将生成的氯代异丁烯收集在一起纯化, 再进行臭氧分解, 得到甲醛 (H₂C=O) 和氯代丙酮 (CH₃ClCOCH₃); 所有的 (97% 或更多) 放射活性是在氯代丙酮中。

(a) 试给出所得氯代异丁烯的结构式, 包括同位素标记的位置, (b) 从这个证据来判断反应是离子型还是游离基型的? (c) 只用你已熟悉的那些反应步骤, 试简要地提出一个能说明这个产物形成的机理, (d) 为什么异丁烯比 1-丁烯或 2-丁烯更易发生这一反应, 你能提出一个理由吗? (e) 在同样的

条件下,并有氧的存在,3,3-二甲基-1-丁烯大多是生成加成产物,但是也有少量的4-氯-2,3-二甲基-1-丁烯生成.根据你对(c)的答案,如何说明这个少量产物的形成?

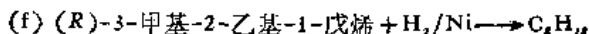
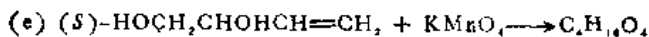
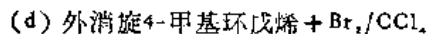
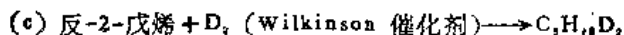
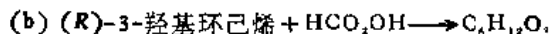
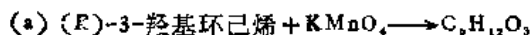
10. 用溴和水处理烯丙基溴时,主要得到伯醇(80%) $\text{CH}_3\text{BrCHBrCH}_2\text{OH}$, 处理丙烯时则相反,得到仲醇 $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{Br}$. 根据 8.19 节的讨论,你能提出这个取向差别的解释吗?

11. (a) Alfred Hassner (科罗拉多大学)发现叠氮碘, IN_3 , 以下列取向加到末端烯烃上, 而且对2-丁烯加成时具有完全的立体专一性(对式-加成). 提出这个反应的机理.



(b) 在像硝基甲烷之类的极性溶剂中, BrN_3 的加成具有与 IN_3 相同的取向及立体专一性,但在像正戊烯之类的非极性溶剂中,取向就相反,且加成反应是非立体专一性的. 在像二氯甲烷之类的中等极性溶剂中,得到混合产物;光或过氧化物有利于 $\text{RCHBrCH}_2\text{N}_3$ 的形成;氧有利于 $\text{RCH}(\text{N}_3)\text{CH}_2\text{Br}$ 的形成. 试详细说明这些观察结果.

12. 进行下列各个反应,并小心地用蒸馏、重结晶或层析法来分离混合物. 说出每个反应将收集到几个部分. 写出组成每个部分的一个或几个化合物的立体化学结构式. 说明所收集到的每个部分是否具有旋光性.

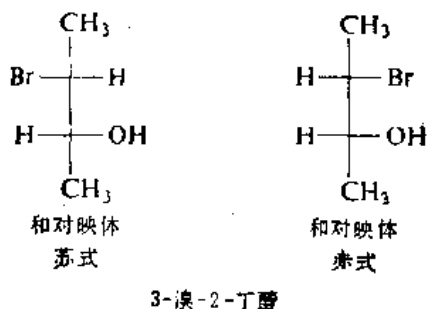


13. (a) 水化2-甲基-1-丁烯或2-甲基-2-丁烯时产生相同的醇,预计这是哪个醇? 写出反应中的全部步骤,并解释你的答案.

(b) 令这些烯烃中的每一个分别与 HNO_3 水溶液反应,当水化反应约过半时,中断反应,并将未起反应的烯烃回收. 在每种烯烃中仅回收原来的烯烃;没有它的异构体存在.

你对这个发现作何解释? 它对亲电加成的机理有何重要意义?

14. (a) 用 HBr 处理苏-3-溴-2-丁醇,转变成外消旋的2,3-二溴丁烷,而处理赤-3-溴-2-丁醇时则转变成内消旋的2,3-二溴丁烷. 这个反应的立体化学是怎样的? 它在进行时构型是转化了还是保持着?



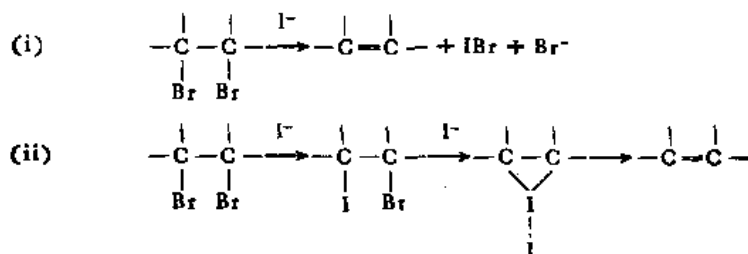
(b) 用 HBr 处理旋光性的苏-3-溴-2-丁醇时,得到外消旋的2,3-二溴丁烷. 这个反应的立体化学是怎样的? 你能想出一个能解释这个反应的立体化学的机理吗?

(c) 这些观察结果是由 Saul Winstein (6.31节)和 Howard J. Lucas (加利福尼亚技术研究

所)在1939年报道的,是许多称之为“邻位基团效应”中的第一个。这个术语有助于你为(b)找出一个答案吗?

(d)用HBr水溶液处理顺-和反-2-溴环己醇时,两者都被转变成同一产物。根据(b),你预计这个产物是什么?

15. (a)有人认为通过碘离子的作用,使连二卤代物转变成烯烃的反应可经由一步机理(i)或三步机理(ii)进行。



试详细说明每个机理的每个步骤特别是预计的立体化学。

(b)已对下列立体化学进行了观察:

内消旋-1,2-二溴-1,2-二氘代乙烷(CHDBrCHDBr) + $\text{I}^- \longrightarrow$ 仅得顺- $\text{CHD}=\text{CHD}$ 。

内消旋-2,3-二溴丁烷 + $\text{I}^- \longrightarrow$ 仅得反-2-丁烯。

外消旋-2,3-二溴丁烷 + $\text{I}^- \longrightarrow$ 仅得顺-2-丁烯。

根据所观察到的立体化学,每个卤代物最可能遵循的是哪个机理?试详细解释之。如何说明卤代物之间的性能差别?

(c)当1-溴代环己烯(普通的溴)与放射性的溴进行反应后,将所得的三溴代物用碘离子处理,可得含有小于0.3%放射性溴的1-溴代环己烯。试详细解释之。

16. 用芳香碱吡啶(35.11节)处理外消旋1,2-二溴-1,2-二苯基乙烷时,失去HBr而生成反-1-溴-1,2-二苯乙烯;相反,内消旋二溴代物则失去 Br_2 ,而生成反-1,2-二苯乙烯。(a)试为每个立体异构体提出一个反应机理。(b)如何说明它们的化学性能的差别?

17. 试给出臭氧分解及生成下列产物的烯烃的结构:

(a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ 和 HCHO

(b) $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CHO}$ 和 CH_3CHO
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad \text{CH}_3$

(c) 仅得 $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$

(d) CH_3CHO , HCHO 和 $\text{OHC}-\text{CH}_2-\text{CHO}$

(e) 仅得 $\text{OHC}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CHO}$

(f) 这些烯烃每个若分别用 $\text{NaIO}_4/\text{KMnO}_4$ 开裂时将产生什么?

18. 试叙述能区别下列各组化合物的简单化学试验:

(a) 环戊烷和环戊烯

(b) 2-己烯和叔丁基溴

(c) 2-氯戊烷和正庚烷

(d) 叔戊醇和2,2-二甲基己烷

(e) 正丙醇和烯丙醇

(f) 仲丁醇和正庚烷

(g) 1-辛烯和正戊醇

(h) 叔丁醇,叔丁基氯和2-己烯

(i) 2-氯乙醇,1,2-二氯乙烷和1,2-乙二醇

(i) 环己醇,环己烷,环己烯和溴代环己烷

19. 用四碳醇或小于四碳的醇为开始原料,概要地写出每个下列化合物的一个可能合成法中的全部步骤:

(a) 1,2-二氯丙烷

(d) 1-溴-2-甲基-2-丙醇

(b) 1,2-二氯丁烷

(e) 2,4-二甲基-2,3-戊二醇

(c) 1,2-丙二醇

20. 试写出你拟用作开始原料的烯烃的结构,以及所用的试剂和任何必要的条件以便使其转变成下列各个产物:

(a) 叔丁醇

(b) 异丙基碘

(c) 异丁基溴

(d) 1-氯-2-甲基-2-丁醇

(e) 2-甲基戊烷

(f) 戊二酸 ($\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$)

(g) 顺-1,2-环己二醇

(h) 2-甲基-反-1,2-环戊二醇

(i) 反-2-氯环戊醇

(j) 外消旋丁烷-2,3- d_2 ($\text{CH}_3\text{CHDCHDCH}_3$)

(k) 赤-2,3-二氯戊烷

(l) 内消旋-3,4-己二醇

(m) 内消旋-3,4-己二醇(从一种不同的烯烃)

(n) 苏-3-溴-2-丁醇

(o) 外消旋-2,3-二异丙基-1,1-二氯环丙烷

(p) 二环[3,1,0]己烷

第九章 共轭和共振

二 烯 烃

9.1 作为取代基的碳 碳双键

碳-碳双键化学的研究已于前章开始,从而使我们了解到烯烃分子的双键能进行下列反应:亲电或游离基加成。但这仅是烯烃化学的一个方面。双键除起加成反应外,还能对发生于分子中其它地方的某些反应施加强烈影响。双键可在自身不起变化的情况下对决定反应过程起一种重大的作用。我们在本章所要讲的正是烯烃的这一部分化学:碳-碳双键不作为官能团而作为一种取代基。

迄今为止,我们已讨论过好几族化合物:烷烃,卤代烷(及其关联化合物),醇,以及烯烃。我们见到了与此中每族化合物中的官能团有关的化学性质,这些官能团是:烷烃中的C-H键,卤代烷中的一X,醇中的一OH,烯烃中的碳-碳双键。这样,使我们学到了几类重要的有机反应:游离基取代反应,亲核取代反应,消除反应,加成反应。我们已对取代基——主要是烷基——对这些反应的影响进行了讨论:它们的极性效应,位阻效应,以及至今未予特别指出的对游离基和烯烃的稳定性的影响。我们还讨论了卤素的诱导效应。

本章将要回顾上述每类化合物和上述每种反应,同时要考察由另一种取代基,即碳-碳双键,所产生的影响。我们将会发现,双键所产生的影响与烷基不同,且其影响通常甚强。这些影响主要源于一种称为共轭的结构特征: π 轨道处于可与分子中其它轨道交叠的位置。为给讨论共轭提供方法,我们要利用称为“共振”的结构理论。

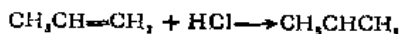
9.2 烯烃的游离基卤代反应:取代对加成

首先让我们看看简单烯烃丙烯的结构。丙烯含一个碳-碳双键,能发生与乙烯一样的加成反应。例如丙烯与氯化氢作用时就



丙烯

起游离基加成反应。

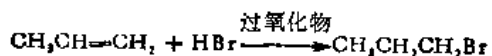


比乙烯易起反应

Cl

异丙基氯

唯一产物

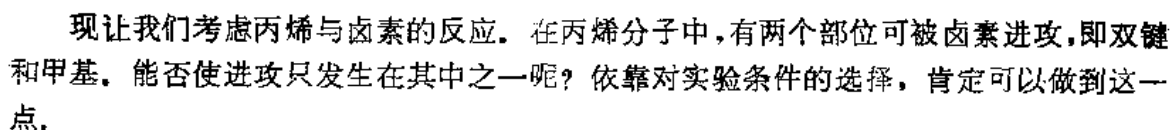


比乙烯易起反应

正丙基溴

唯一产物

现在,让我们改变一下观点,不把甲基视作一个取代基而视之为反应的部位。预料在此会起哪些反应呢?甲基的结构像烷烃,故可预计它会进行像烷烃那样的反应:例如卤素的游离基取代反应。



$\begin{array}{c} | & | & | \\ -C=C-C- \\ | & & | \\ & & H \end{array}$

异裂型进攻 加成反应

游离基型进攻 取代反应

$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow[\text{气相}]{500-600^\circ\text{C}}$ **游离基型:**
 取代反应
 $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{HCl}$
 3-氯-1-丙烯
 烯丙基氯

$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow[\text{CCl}_4 \text{ 溶液}]{\text{低温}}$ **异裂型:**
 加成反应
 $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$
 1,2-二氯丙烷
 氯化丙烯

• 330 •

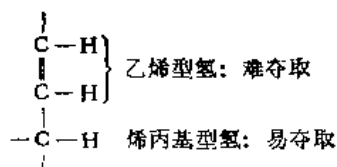
$$\begin{array}{l}
 \text{X} \cdot + \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 \begin{cases} \xrightarrow{\text{X}_2} \text{CH}_3-\underset{\text{X}}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{X} + \text{X} \quad \text{游离基型加成} \\ \xrightarrow{\text{X}_2} \text{HX} + \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{X} + \text{X} \cdot \quad \text{游离基型取代} \end{cases} \\
 \text{烯丙基游离基} \qquad \qquad \qquad \text{3-卤-1-丙烯} \\
 \qquad \qquad \qquad \text{在高温或低卤素} \\
 \qquad \qquad \qquad \text{浓度时的实际产物} \\
 \qquad \qquad \qquad (\text{X}=\text{Cl}, \text{Br})
 \end{array}$$

问题 9.1 (a) 怎样才能使烯丙基游离基回复成原料? (b) 试用键的离解能来计算这个反应的最小 $E_{\text{活化}}$.

$$\text{HBr} + \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{C}-\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{N}-\text{Br} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \longrightarrow \text{Br}_2 + \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{C}-\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{N}-\text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$$

N-溴代丁二酰亚胺(NBS) 丁二酰亚胺

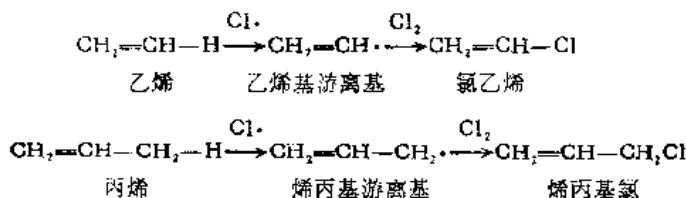
• 331 •



3.23 节中的反应活性次序现在可以扩大为:

氢原子被夺取的容易程度: 烯丙基型 $> 3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{CH}_3 > \text{乙烯型}$

烯烃中的取代反应, 看来和烷烃中的取代反应有相同的机理。例如:



很明显, 乙烯基游离基形成得很慢, 而烯丙基游离基则形成得很快。现在可将 3.25 节中的次序扩大为:

形成游离基的容易程度: 烯丙基 $> 3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{CH}_3\cdot > \text{乙烯基}$ 。

这些事实是否与游离基愈稳定, 就形成得愈快的规则相一致呢? 是否慢慢形成的乙烯基游离基比较不稳定, 而快速形成的烯丙基游离基比较稳定呢?

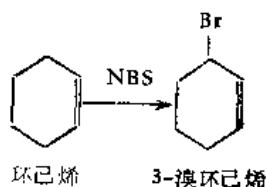
表 1.2(1.14 节)中的键离解能表明: 从一摩尔乙烯形成乙烯基游离基需要 108 千卡的能量, 而从乙烷形成乙基游离基需要 98 千卡的能量。那末相对于形成游离基的烃来说, 乙烯基游离基含有较多的能量, 所以比伯游离基不稳定, 大致和甲基游离基差不多。

另一方面, 键离解能表明: 从丙烯形成烯丙基游离基只需要 88 千卡, 而形成叔丁基游离基需要 92 千卡, 相对于形成游离基的烃来说, 烯丙基游离基含有较少的能量, 比叔丁基游离基稳定。

现在可以把 3.24 节中的次序扩大一下; 相对于形成游离基的烃来说, 游离基稳定性的次序是:

游离基的稳定性: 烯丙基游离基 $> 3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{CH}_3\cdot > \text{乙烯基游离基}$

双键会以某种方式影响游离基的稳定性; 它对过渡态的早期游离基也有类似的影响, 因而影响游离基形成的速率。双键通过对反应速率的影响, 有助于决定一个烯烃的游离基取代反应的取向, 也有助于决定不同烯烃的相对稳定性。这样, 环己烯的溴代反应几乎全发生在烯丙位上,



而且此反应比与环己烷的反应快得多, 即使对后者的进攻有个几率因子为 12:4 的有利因素也无济于事。(问题: 为何是 12:4?)

我们知道, 游离基不仅可通过摘除氢, 也可通过对双键的加成反应而形成。我们在此还将看到, 第二根双键——不是进行加成的那个双键——通过其对早期游离基的稳定性的影响, 能帮助决定取向和反应活性。

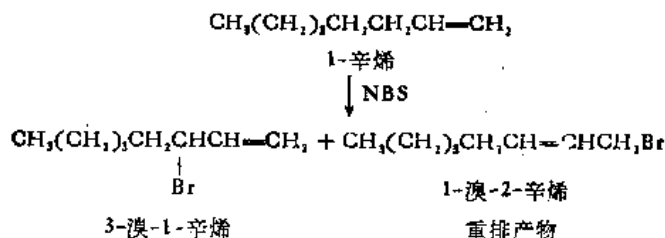
我们已经知道(7.4节)一种对乙烯型游离基的低稳定性的合理解释。一个乙烯型氢与碳形成键时是与碳的 sp^2 轨道而不是饱和碳的 sp^3 轨道交叠；因此这种碳-氢键较短、较强，要断裂它也就需要较多的能量。因此，一个乙烯型游离基要比生成它的烃不稳定。

烯丙基游离基的高度稳定性，正如我们将要看到的，可用结构理论，特别是共振概念，容易地加以说明。但是，在讲述共振之前，先让我们看看烯丙基游离基的一些其它特征。这些特征，像它们的稳定性一样，非同寻常。

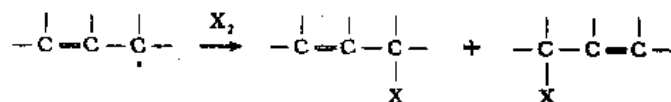
9.4 烯烃中的游离基取代反应：烯丙基重排

鉴于我们将用烯丙基游离基作为介绍共振概念和共振理论的开端，对它的结构自应作一番详细考察。除了(a)烯丙基游离基特别稳定这个事实外，另有一些事实须用一种满意的结构加以解释。现就讨论这些事实。

(b) 在烯丙位的游离基取代反应能引起烯丙基重排。例如 1-辛烯用 *N*-溴代丁二酰亚胺处理时，不仅可得预计的 3-溴-1-辛烯，还可得到大量 1-溴-2-辛烯（包括 *Z* 和 *E* 式）。



被摘除的是 C-3 上的一个烯基型氢，但在很大一部分产物中，溴原子却出现在 C-1 上。每当结构允许时，这种烯丙基重排就会发生，且是按照一种非常确定的模式进行的。我们看到，烯丙基游离基起反应后给出两个不同的产物：



其一，卤素连在失去氢的碳上；另一则是卤素连在三碳单元——烯丙基体系，我们将其表示为 $\text{C}=\text{C}-\text{C}\cdot$ 的另一端的碳上。

考察一下所涉及的结构便可知道，这种重排不包括原子或基团的迁移；只是双键出现在与反应物中所占的位置不同之处。

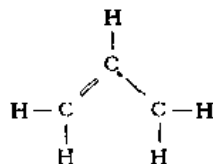
问题 9.2 用次氯酸叔丁酯 (*t*-BuOCl, 第三章习题 20) 进行游离基氯代时表明，反应强烈地倾向于发生烯丙位取代而不是加成。不论用 1-丁烯或 2-丁烯(顺式或反式)，这种氯代都得到一个由相同的烯烃所组成的混合物(立体异构现象不计)。这些氯代烯烃可能是什么？它们是怎样形成的？

9.5 烯丙基游离基的对称性

(c) 烯丙基游离基是个对称分子。

已经知道,碳-碳双键与碳-碳单键差别甚大:碳-碳双键较短、较强;无法旋转;组成双键的碳原子用较短、较强的键与其它原子(例如氢)相连。

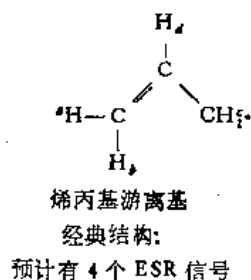
如果烯丙基游离基真的具有我们迄今所用的“经典”结构的话,它对中央的碳原子而言应是不对称的;就是说,



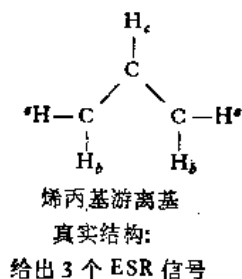
这一分子的两端应是彼此不同的。它应具有两种碳-碳键:一根长的单键和一根短的双键。

现今,通过 ESR 谱(电子自旋共振谱,17.19 节)所表明的分子内部的氢原子情况,可以知道游离基的结构:其中包括游离基含几种不同类型的氢:电子自旋共振谱能给出每个氢的信号或每组等性氢,即处于相同环境下的每组氢的信号(17.10 节)。

让我们来考察一下烯丙基游离基的经典结构。端部碳上的两个乙烯型氢(H_a 和 H_b)应是不等性的(实际上,应说是非对映异构的),因为对 $-\text{CH}_2$ 来说,其一是顺式,另一为反式。 $-\text{CH}_2$ 的两个氢(H_c)是等性的;因为它们可围绕碳-碳单键迅速旋转,故其平均环境应相同。最后,中心碳上有个乙烯型氢(H_d);它与所有的氢都不同。如果烯丙基游离基具有经典的结构,预计应可得到相当于有四种氢的 ESR 谱。



然而,实际测得的 ESR 谱只显示出三种氢。分子一端的每个乙烯型氢与分子另一端的每个氢完全相当。(标以



H_a 的两个氢是等性的,标以 H_a 的两个氢也是等性的。)分子的两端是等性的;两个碳-碳键完全是同一类型的。对中央碳原子而言,烯丙基游离基是完全对称的。

烯丙基游离基的经典结构显然不能令人满意。我们需要一个能说明该游离基非常稳定、能发生烯丙基重排、以及 ESR 谱所显示的对称性的结构。为了知道该结构究为何样,必须先讲共振论。

9.6 共振论

为了易于理解起见,首先列出共振概念的某些一般原理,然后结合一个特殊的例子,如烯丙基游离基的结构,来讨论这些原理。

(a) 凡是一个分子可用两个或更多的、仅在电子排列上有差别——即原子核的排列完全相同的结构——来表示时,就存在**共振**。这个分子是全部结构的**杂化体**,任何一个结构都不能很好地用来代表这个分子。这些结构中的每一个都是**参与杂化体**的。

(b) 当这些参与结构有差不多相同的稳定性时(即具有大约相同的内能时),则**共振是重要的**。每个结构对杂化体的参与程度取决于那个结构的相对稳定性:结构越稳定,参与程度就越大。

(c) 共振杂化体比任何一个参与结构都稳定。这种稳定性的增加称为**共振能**。这些参与结构在稳定性上愈接近,则共振能也愈大。

共振只能在含孤单电子数相同的结构之间才能发生。但只在遇双游离基时才必须注意这个限制。所谓双游离基是指含有两个未成对电子的分子。一个双游离基结构和一个电子全部成对的结构之间不可能有共振。

9.7 烯丙基游离基的共振结构

按照共振理论的语言来说,烯丙基游离基是结构 I 和 II 的共振杂化体。



这就是说,烯丙基游离基的结构既不是 I,也不是 II,而且介于 I 和 II 之间。并且由于 I 和 II 完全相等,因而有完全相同的稳定性,共振杂化体相等地与 I 和 II 相关联;也就是说, I 和 II 对杂化体的参与程度相等。

这并不是说烯丙基游离基分子中一半是 I,一半是 II,也不是说它的各个分子在 I 和 II 之间变来变去,而是说所有分子都是相同的;各个分子的结构都介于 I 和 II 之间。

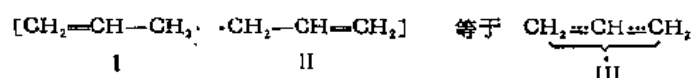
芝加哥大学的 G. W. Wheland 教授所作的生物杂化体(杂种)的比喻是有启发性的。如把骡子看作是马和驴的杂种,这并不是说有些骡子是马,有些骡子是驴;也不是说骡子有时候是马,有时候是驴。而只是说骡子是与马和驴都有关的动物,因而可以用这两种熟知的动物来很好地说明骡子。

加利福尼亚工艺学院的 John D. Roberts 教授的比喻就更恰当了。在中世纪,欧洲有一个旅行者从印度回来。他把犀牛描绘成是龙和独角兽的杂种——用两种熟知的、但完全是想像中的动物来很好地描绘一种真实动物。

应该懂得,用两个结构图来表示烯丙基游离基,这并不意味着这两种结构(或每种结构所表示的分子)是真的存在的。之所以要用两个结构图是因为现在用来表示分子的方法很粗糙,是有局限性的。所以要画两个结构图,是因为一个是不够的。有些分子不能用一个常用的结构来表示,这也并不奇怪;相反,令人奇怪的事实是:有机化学家所用的点和线的粗糙的表示方法已经用到超出其限度了。

共振论还告诉我们,烯丙基游离基并不(如 I 和 II 那样)含有一个碳-碳单键和一个

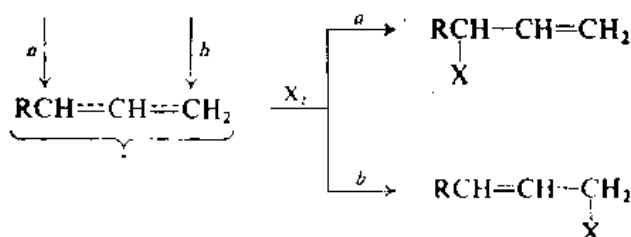
碳-碳双键，而是含有两个等同的键，这是介于单键和双键之间的键。这种新型的键——**杂化键**——称为一又二分之一 $\left(1\frac{1}{2}\right)$ 键，被认为有半个单键的特征和半个双键的特征。



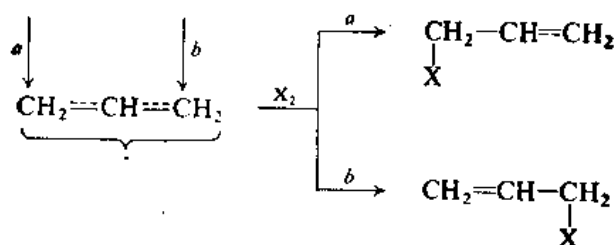
其孤单电子不是定域在某一个碳上，而是离域的，即平均分布在两个末端碳上。我们可用 III 来表示这个对称的杂化分子，III 中的虚线表示半键。

我们到此加以阐明的，当然，恰恰正是由烯丙基游离基的 ESR 谱所反映出来的那种高度对称的结构。

烯丙基重排是烯丙基游离基杂化特性的自然结果。三碳的烯丙基体系的两个端部碳原子在烯丙基游离基本身中是完全相等的，在不对称取代的烯丙基游离基中则是非常类似的。当卤素与此类游离基反应时，可与这两个端部碳的任一个相连。只要结构允许；



如在 1-辛烯的场合，这种与任一端碳原子的连接可从形成两种不同的产物得到证明。对于无取代的烯丙基游离基本身来说，无论哪一端受纳卤素，所得产物都一样，因而看不到重排；但几乎无可怀疑的是，两个碳都遭受了攻击。



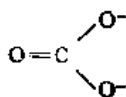
问题 9.3 实际上，人们可在丙烯的氯代中检出“重排”，就是说，卤素可连接在烯丙基游离基的任一端。试说明如何加以检出。

问题 9.4 硝基—NO₂，通常表示为：



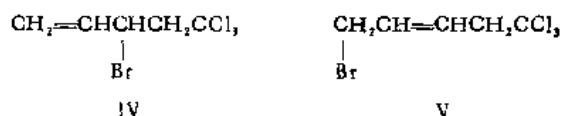
实际的测定表明：硝基化合物的两个氮—氧键的长度完全相等。例如，在硝基甲烷 (CH₃NO₂) 中，两个氮—氧键的键长都是 1.21 埃，而一般的氮—氧单键键长为 1.36 埃，一般的氮—氧双键键长为 1.18 埃。—NO₂ 基的更好的表示形式是什么呢？

问题 9.5 碳酸根离子 CO₃²⁻ 可表示为：



实际的测定表明：与一般的碳-氧单键长度约为 1.36 埃和碳-氧双键 1.23 埃相比， CaCO_3 中所有的碳-氧键都等于 1.31 埃，什么是碳酸根离子 CO_3^{2-} 的更好的表示形式呢？

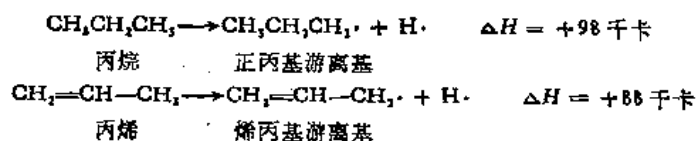
问题 9.6 BrCCl_3 与 1,3-丁二烯在过氧化物存在下的加成生成 IV 和 V 的混合物。怎样解释这两个产物的形成？



9.8 烯丙基游离基的稳定性

共振理论的一个最重要的成果是：作为一个共振杂化体，烯丙基游离基比任何参与结构都要稳定(即含较少的能量)，分子所具有的这种额外稳定性称为共振能。由于这些参与结构完全相同，所以它们的稳定性也完全相同，因此可以预计，共振所导致的稳定作用将是大的。

烯丙基游离基的共振能究竟有多大呢？要知道其确切的数值，必须把实在的烯丙基游离基杂化体和实际不存在的其结构为 I 或 II 的游离基进行对比，但这是在实验上做不到的。但是我们可以比较下面两个反应而估计出共振能：丙烷离解成正丙基游离基和丙烯离解成烯丙基游离基。



丙烷、正丙基游离基和丙烯都可很好地用单一结构来表示；而烯丙基游离基是一个共振杂化体。可以看到，丙烯和烯丙基游离基之间的能量差比丙烷和正丙基游离基之间的能量差小 10 千卡/摩尔(98—88)，我们认为这种离解能的降低完全是由于烯丙基的共振稳定作用，因而算出共振能是 10 千卡/摩尔。

9.9 烯丙基游离基的轨道图形

为了弄清共振杂化体究竟是怎样的——特别要了解怎样才会引起共振稳定作用——下面考虑一下烯丙基游离基的键轨道。

因为每个碳都与三个其他原子键合，因此碳所使用的是 sp^2 轨道(如 7.2 节中的乙烯)。这些轨道的相互交叠以及和五个氢原子的 s 轨道交叠，得到图 9.1 所示的分子骨架，其中所有的键角均为 120° 。此外，每个碳原子有一个 p 轨道，以前说过，它由等同的两瓣所组成，一个在 σ 键平面的上面，另一个在下面；这个 p 轨道只被一个电子所占据。

在乙烯中，一个碳原子的 p 轨道可以和相邻的碳原子的 p 轨道交叠，使电子成对而形成键。可以按此方式，得出参与结构 I 或 II，其中孤单电子占据其所在碳原子的 p 轨道的图形，但是这里的交叠不象乙烯中那样仅限于一对 p 轨道；中间的碳原子的 p 轨道等同地与两边两个碳原子的 p 轨道交叠，结果生成两个连续的 π 电子云，一个在原子平面

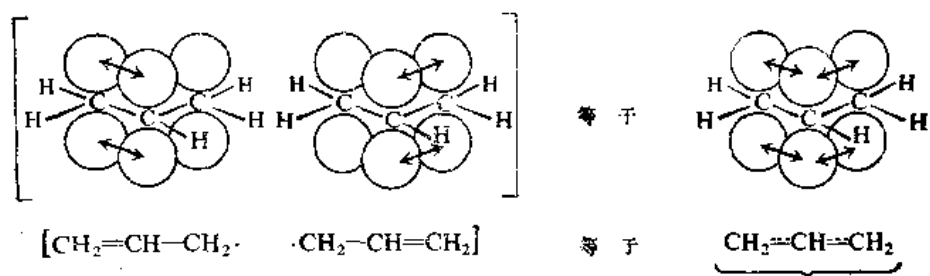


图9.1 烯丙基游离基。中间碳原子的 p 轨道与两侧 p 轨道交叠而使电子离域化。

的上面,另一个在下面。

由于不能有两个以上的电子占据同一轨道 (Pauli 不相容原理), 所以这些 π 电子云实际上是由两个轨道组成的 (33.5 节)。其中一个轨道 (它含有两个 π 电子) 环绕全部三个碳原子; 另外一个轨道 [它含有第三个 (孤单) π 电子], 被两个末端碳原子所平分。

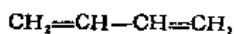
由于 p 轨道在两个方向交叠, 结果使每个电子参与两个键, 这与前面把烯丙基游离基描述为两个结构的共振杂化体是相当的。这两种表示法, 即用几个共振结构图或一个电子云图, 都仅仅是试图用图来表示特定的一对电子可束缚两个以上的原子核的想法。正是 π 电子的这种能参与几个键的能力, 即**电子的离域作用**, 使得键更加强了, 使分子更加稳定了。因此, 离域能这个名词经常用来替代共振能。

共价键之所以较强, 被认为是由于这样的原因, 即两个核对一个电子的吸引要比一个核的吸引强。同理, 三个核对一个电子的吸引要比两个核的吸引强。

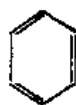
前面已经看到 (2.22 节), 甲基游离基可能不是十分扁平的: 碳的杂化可以介于 sp^2 和 sp^3 之间。但是烯丙基游离基——以及许多其他的游离基——为了使 p 轨道交叠以导致游离基的稳定化, 显然需要是扁平的。

如用常规的价键结构来表示, 要设想介于两个结构 I 和 II 之间的一个结构是困难的。但是, 轨道法能给出一个较为清楚的烯丙基游离基图象: 把中心碳原子和其他碳原子拉拢在一起的电子密度要介于单键电子密度和双键电子密度之间。

几代化学家都用共振这个词描述含交替的单键和双键 (或三键) 的分子: 例如 1, 3-丁二烯或 (尤其是) 苯。由于发现它们共同具有某种特殊的性质, 故曾对具有这一结构特征的化合物给予这一特殊称呼。



1,3-丁二烯



苯

共振论在 1930 年代出现后, 人们把这些共振分子的特征归因于两个或两个以上双键的 π 轨道的相互作用: 它们的交叠非常类似刚才描述过的烯丙基游离基中的“双键”与含奇电子的 p 轨道的交叠。共振这个词的意义已被扩展到包括一个双键和任何 π 或 p 轨道的并列——并列得可发生交叠。对超共振来说, 这个概念又被进一步扩展到包括可以侧面交叠的任何类型键—— σ , π , p ——的类似并列。

这样, 烯丙基游离基是个共振分子。我们将用共振论解释它和其它共振分子的特殊性质。可以预料, 只要当双键在分子中的位置能成为一个共振体系时, 即一种按照我们所阐明的必须以共振杂化体存在的体系时, 双键将起一种特殊的, 取代基一般的作用。

问题 9.7 在问题 9.2 所述的反应中,得自顺-2-丁烯的 1-氯-2-丁烯基本上全是顺式异构体,而得自反-2-丁烯的 1-氯-2-丁烯则基本上全是反式异构体。此点对中间体烯丙基游离基来说,表明了什么?怎样根据它们的结构解释这一点?(提示:参见 7.5 节。)

9.10 共振论的应用

共振论的重大应用,亦即它的巨大价值,在于它仍用简单的(虽然是粗糙的)结构表示法,这是本书一直在用的。特别有用的是,一个结构的稳定性往往可以从它的**合理性**作出大致的估计。如果一个分子只能画出一个合理的结构,那末这一结构大致就能用来描述这个分子。

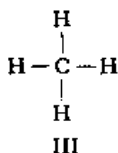
判断合理性的标准并不象初看起来那样含糊。当我们认为一种结构是合理的,就意味着我们已经遇到过这样的化合物,它的性质可以用这类结构说明得很好;因此这个结构必定代表相当稳定的原子和电子排列。例如,各个烯丙基游离基的参与结构看来都是合理的,因为已经遇到过这类化合物(烯烃和游离基),它们具有这一结构的特点。

还可用许多其他的标准来估计参与结构的相对稳定性,从而估计其相对重要性。其中之一是:(a)电负性和电荷的位置。

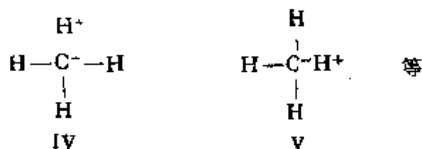
例如,表示氢-氯键极性(离子性)的一个简便方法是把 HCl 表示为结构 I 和 II 的共振杂化体。我们判定 II 是相当稳定的,因而参与的程度是重大的,这是因为 II 中的负电荷是位于高电负性的氯原子上。



相反,我们认为甲烷可以很好地只用一个结构 III 来表示。



虽然还可以画出其他的离子型结构,如 IV 和 V,我们判定这些结构式都是不稳定的,因为在这些结构中,负电荷位于低电负性的碳原子上。因此可以认为,IV 和 V 对于杂化体的参与程度是很小的,可以忽略不计。



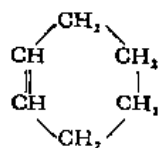
在后面一些章节中,将从其他方面来估计某些可能的参与结构的稳定性,例如:(b)键的数目(9.22);(c)电荷的分散(15.16 节);(d)完全的八隅体和不完全八隅体的对比(15.18 节);(e)电荷的分离(19.12 节)。

最后,将看到在某些情况中,有极明显的证据——键长、偶极矩;反应活性——表明某

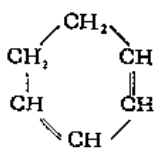
些分子的正确描述要用看来是十分不合理的参与结构 (9.11 和 9.16 节); 这只是提醒我们, 我们对于分子结构毕竟知道得很少, 而且必须根据实验事实随时来改变什么是“合理”的这一概念。

在下一节中, 将会看到一些看来确实是很奇怪的参与结构。

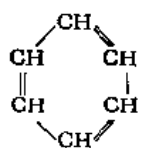
问题 9.8 苯 (C_6H_6) 是一个扁平分子, 键角都是 120° , 碳-碳键长都是 1.39 埃, 其氢化热(吸收 3 摩尔氢)是 49.8 千卡/摩尔, 而环己烯(吸收 1 摩尔氢)的氢化热是 28.6, 1, 3-环己二烯(吸收 2 摩尔氢)是 55.4. (a) 用下面的 Kekulé 式来表示苯适当吗? (b) 试用价键



环己烯



1,3-环己二烯



苯 (Kekulé 式)

和轨道两种表示法为苯提出一个更好的结构(在 14.7—14.8 节中核对你的答案)。

9.11 烷基游离基的共振稳定作用. 超共轭

现在我们要考察共振论的一个延伸, 它虽然没有双键, 然而它确实是一种共轭。

叔、仲和伯烷基游离基的相对稳定性可说明烯丙基游离基的稳定性完全一样地来说明: 即电子的离域作用, 此处是烷基的(被孤单电子所占领的) p 轨道和 σ 轨道之间的交叠(图 9.2)。通过这种交叠, 各个电子都有助于(在一定程度上)使三个原子核(两个碳和一个氢)结合在一起。这种涉及 σ 键轨道的离域作用, 称为**超共轭**。

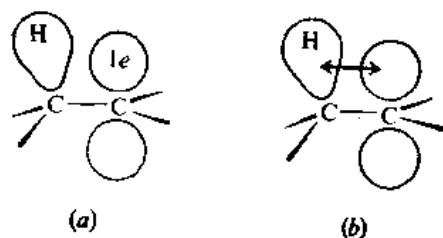
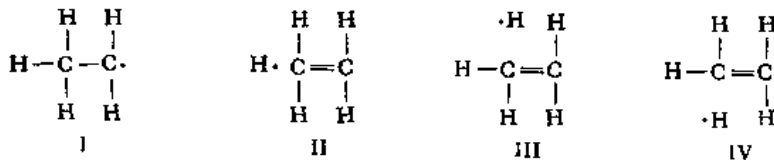


图 9.2 烷基游离基中的超共轭效应。
(a) 分离的 σ 和 p 轨道 (b) 交叠的轨道。

按照共振的语言, 我们说, 例如乙基游离基它不仅是通常结构 I, 而且也是另外三种结构 II, III 和 IV 的杂化体, 其中两个碳以双键相连, 而孤单电子为氢原子所占有。



若个别地看各个结构, 每个“无键”的共振结构是奇怪的, 但是合起来看, 它们意味着碳-氢键略小于一个单键, 碳-碳键有一些双键的性质, 孤单电子只是部分为氢原子所占有。这些不稳定结构的参与程度不象烯丙基游离基中的相等结构那样重要, 而且所产生的稳定作用也没有那么大。但是, 可以认为, 它使乙基游离基比甲基游离基多稳定 6 千卡

(104—98, 3.24 节), 因为在甲基游离基中这样的共振是不可能的。

假使把这种概念推广到异丙基游离基, 可以看出, 有六个超共轭结构 (把它们画出来)。参与结构的数目越多, 意味着孤单电子的离域程度越大, 因此游离基的稳定性越大。与这个估计相一致, 已知异丙基-氢键的键离解能只有 95 千卡, 这表明有 9 千卡/摩尔的共振能(104—95)。

对于叔丁基游离基来说, 应该有 9 个这样的超共轭结构(把它们画出来)。这时键离解能是 92 千卡, 表明有 12 千卡/摩尔(104—92)的共振稳定作用。

总之, 所讨论的游离基的相对稳定性是由电子的离域作用来决定的。离域作用是通过被孤单电子所占领的 p 轨道的交叠而产生的: 在烯丙基游离基中是与双键的 π 电子云交叠, 在烷基游离基中是与 σ 键交叠。

由芝加哥大学的 R. S. Mulliken 在 1939 年首次提出的超共轭想法至少在其某些应用方面曾引起相当大的争论(见 9.24 节)。进行了大量的研究工作——至今仍在继续进行——以便努力评估超共轭效应的重要性。

问题 9.9 前面假定过, 烷基正离子的相对稳定性不仅是由诱导效应而且也是由共振稳定作用来稳定的, 怎样说明下列正离子的稳定性次序?

叔丁基 > 异丙基 > 乙基 > 甲基

9.12 作为共振杂化体的烯丙基正离子

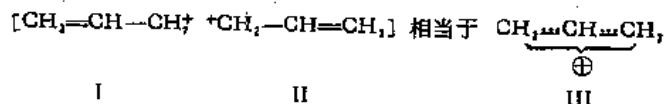
我们现在转入讨论异裂化学, 看看它怎样被底物分子中存在的双键所影响。正碳离子是多数异裂化学中的关键中间体, 我们就从考察烯丙基正离子的结构开始:



烯丙基正离子

经典结构

在考察各种事实之前, 先看看对这个正碳离子, 运用刚才学到的共振论, 我们可以作出哪些预言。按照常例, 我们从考察分子结构开始。我们已将烯丙基正离子写成式 I, 但也可完全同样地将其结构写成式 II。现在, 立即可以认出, 结构 I 和 II 符合共振条件: 是两个只是电子排列有所差别的结构。



根据共振论, I 和 II 都不能恰如其分地代表该正离子; 相反, 后者实为 I 和 II 的杂化体, 我们可将其结构表示为式 III。由于 I 和 II 完全相当, 故有完全一样的稳定性, 它们对杂化体的贡献相等。像烯丙基游离基一样, 烯丙基正离子不具备一个碳-碳单键和一个碳-碳双键; 它具有两个等价的键, 每个介于一个单键和一个双键之间。正电荷并不驻于任一端部碳原子上, 而是分布于两者之上。

如同烯丙基游离基的情况一样, 通过考察所涉及的键轨道便可得到这个烯丙基正离子的更清晰的图形。在任一个参与结构中, 缺电子碳上有一个空的 p 轨道。这个空的 p

轨道与双键的 π 电子云交叠导致 π 电子的离域：它们中的每一个都帮助将三个碳核全部集拢在一起(图 9.3)。

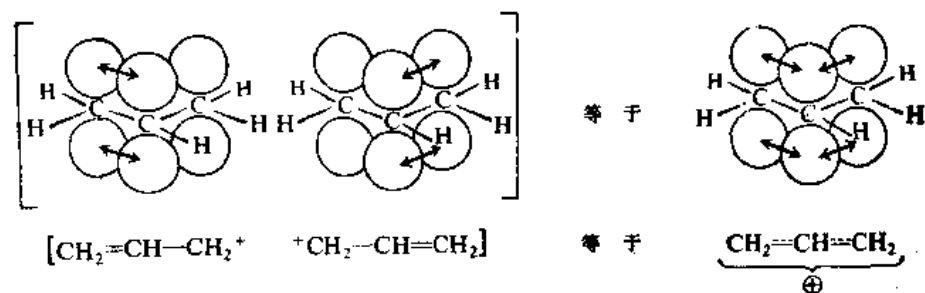


图 9.3 烯丙基正离子。中间碳的 p 轨道和两边的 p 轨道交叠使电子离域。

现在,在我们业已了解的结构基础上,关于烯丙基正离子的性质可以作哪些预言呢? 第一,由于 I 和 II 全然相当,预计共振是重要的,它会使分子得到可观的稳定性。

这一预言已被事实所证实,正如表 1.3 所表明的。烯丙基氯的异裂键离解能是 173 千卡,比正丙基氯小 12 千卡,与异丙基氯大致相等(170 千卡)。这样,虽从形式上看结构 I 和 II 是伯正碳离子,烯丙基正离子的稳定性大致与仲正碳离子相仿。现在我们将 6.23 节中的次序加以扩大。

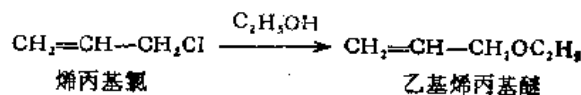
正碳离子的稳定性 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{CH}_3^+$ 烯丙基

其次,可以预料烯丙基正离子对其中央碳原子是对称的。事实又证明此点是对的。已在强酸性条件下制得了烯丙基正离子和对称取代的烯丙基正离子并用波谱法加以研究。这种正离子的红外光谱对人们特别有启示。谱中没有两种代表碳-碳伸缩的吸收谱带(17.5 节),即一种 $\text{C}-\text{C}$ 的和一种 $\text{C}=\text{C}$ 的;相反,仅仅只有一种谱带。这一谱带出现在介于代表 $\text{C}-\text{C}$ 和 $\text{C}=\text{C}$ 的特征频率之间,这就说明有两个相等的“键”。这个谱带的强度——这是从有机化合物测得的最强的红外谱带——表明了一个在两端碳原子上均有正电荷的体系。

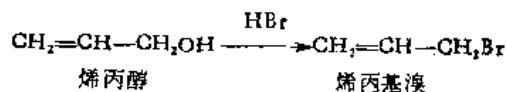
9.13 在烯丙型底物中的亲核取代: $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应活性. 烯丙基重排

迄今为止,我们关于烯丙基正离子的性质的预言都是对的。现在,看看对于烯丙基正离子作为中间体的反应, $\text{S}_{\text{N}}1$ 型的亲核取代,我们可以作何预言。

让我们考虑烯丙基氯的溶剂分解作用,



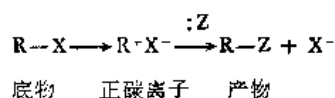
或烯丙醇与卤化氢的反应。



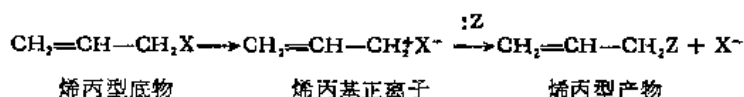
顾名思义,这些都属烯丙型底物,因为离去基团连接在紧靠双键的碳上。这一双键对这些底物的反应行为有何影响呢? 它们将会与,例如,它们的饱和类似物如正丙基氯和正丙醇

有不同的反应行为吗?

我们现在暂且假定这些反应按 S_N1 机理进行。根据这一机理, 决定速率的步骤是异裂成正碳离子; 而, 正如我们已知的, 主要控制反应过程的正是这个正碳离子的本质。在



这些例子中, 由于底物是烯丙型底物, 中间体正碳离子将是烯丙基正碳离子。从我们刚才学到的关于烯丙基正离子的知识, 对这些 S_N1 反应可以预言些什么呢?



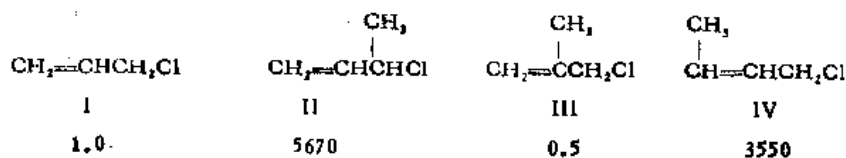
在 S_N1 中, 决定整个反应速率的是正碳离子的形成速率。迄今, 我们发现正碳离子的形成速率——不论是在亲核取代, 消除, 或加成反应中——与其稳定性是平行的。我们在前节得出结论, 烯丙基正离子像仲正碳离子一样稳定。因此可以预料, 烯丙型底物的 S_N1 将大致像仲底物一样快。

我们的预言再次是正确的。烯丙型底物(例如烯丙基氯或对甲苯磺酸烯丙酯)的溶剂分解作用, 看来遵循 S_N1 机理, 大致与仲底物的相应反应进行得一样快。(往往更快些。)已经知道, 经由 S_N1 时, 仲底物比伯底物快得多。(记住: 对于伯底物的溶剂分解的速率的测定(6.25节)多半是针对按 S_N2 进行的反应的。)因而, 在亲核取代中, 烯丙基正离子——像仲正离子一样——的形成之快也许是它的饱和类似物——正丙基正离子——的数百万倍。因此现在可把 6.25 节的次序加以扩大。

形成正碳离子的速率 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{CH}_3^\circ$

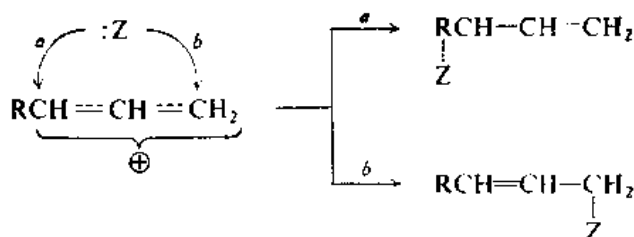
我们方才讨论过的反应活性是指含简单的烯丙基本身, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$, 的底物的反应活性。有烷基取代时——在烯丙型体系的任一端——还会进一步提高反应活性。

问题 9.10 在含少量水的甲酸(HCOOH)中对几种烯丙基氯进行溶剂分解时测得如下水相对速率:

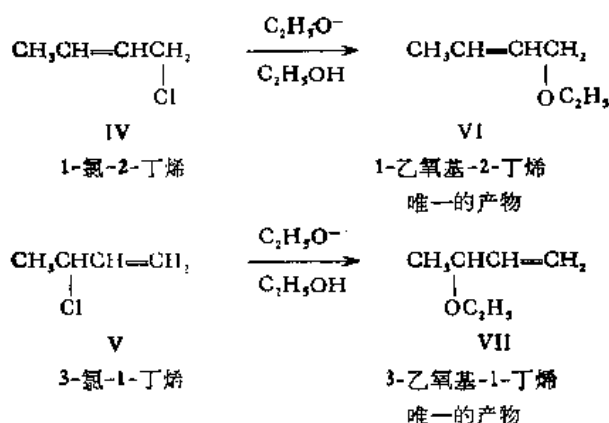


画出所有恰当的结构以解释以下事实: III 中的甲基实际上略微有些钝化作用, 而 IV 中的甲基(离反应中心更远)则有强烈的活化作用, 几乎与 II 中的甲基一样强烈。

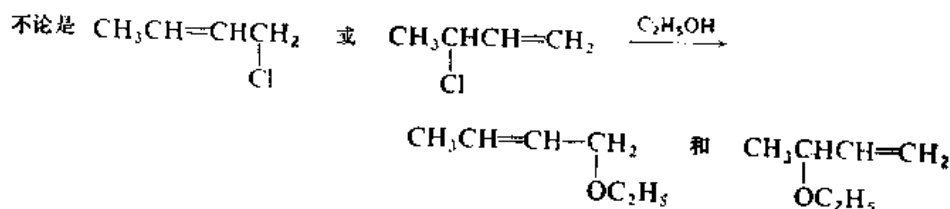
我们再作一个预言: 预料烯丙型底物的 S_N1 反应有烯丙基重排。在 S_N1 的第二步中, 正碳离子与亲核试剂的结合应发生在烯丙型体系的任一端部碳上, 因此, 如果结构允许, 应给出两个不同的产物。



有哪些事实呢？试考虑两个异构的烯丙基氯 IV 和 V 转变成乙基醚 VI 和 VII 的反应。在浓的乙醇钠的乙醇溶液中，每个氯代物都按二级动力学进行反应；IV 只生成 VI，V 只生成 VII。使用高浓度的强亲核试剂时，反应肯定是 S_N2 的；进攻的亲核试剂将其自身连接到丢掉氯离子的那个碳上。



现在，如果将同样这两个氯代物置于无外加的碱的乙醇中加热，反应过程即发生戏剧性的变化。无论从哪一个烯丙型底物开始，产物中两个醚都存在。在溶剂分解作用的条件下，反应移向按 S_N1 机理发生；而且，正如我们曾预言的，发生了烯丙基重排。



在上例中，说明了两个异构的氯代物生成同一杂化体烯丙基正离子。如果情况确系如此，我们可以预计从这两个底物得到相同的混合产物。此点不确实：此处或，事实上，在大多数烯丙基重排的情况下都不确实。虽然两个氯代物都给出同样的两个异构产物，但混合物的确切组成——两个产物的比例——有些差别，这取决于得自哪个氯代物。

如果我们好好想一想，就会感到这是毫不奇怪的。由异裂形成的正离子是各不等同的，这有两个理由。第一，有证据表明，中间体乃是离子对。（事实上，解释溶剂分解作用中存在离子对中间体的某些最早和最强有力的证据正是从对于这类烯丙型体系的研究中取得的。）这些离子对，当然，将是不等同的：离子对的确切结构——氯离子的位置——取决于与氯离子刚脱开的是哪个碳，C-1 还是 C-3。

第二，烯丙基正离子可能像仲正碳离子一样，在形成时有亲核性帮助(6.31 节)。此点同样随底物不同而异，因此两个亲核地溶剂化了的正离子的结构将是不等同的。（甚至还

可能有一部分反应是按正规的 S_N2 机理进行的。)

问题 9.11 1,3-丁二烯用 HCl 处理时生成 3-氯-1-丁烯和 1-氯-2-丁烯的混合物。你如何说明这两种产物的形成?

9.14 正碳离子的稳定作用: 共振效应

在介绍正碳离子时(6.22 节), 我们曾谈到它们的相对稳定性乃是我们了解它们的化学的最重要的性质。此后我们看到了正碳离子的稳定性和导致它们之形成的过渡态——许多不同类型反应的过渡态——的稳定性之间的显著的平行关系。

我们说过(6.24 节), 正碳离子的稳定性有赖于电荷的分散。此点又取决于缺电子碳如何妥善地从分子中的其它地方得到电子。我们见过, 可以做到此点的一条途径是通过某一取代基的诱导效应: 通过分子骨架或通过空间而释放电子, 并随取代基和反应中心间的距离的增大而稳步减弱。(吸电子, 当然, 起相反的效应: 它使电荷增强, 从而使正碳离子不稳定。)

现在, 我们已经遇到了可以使电荷分散的第二种途径: **共振效应**(或共轭效应), 它由一定的轨道之间的交叠所造成。不像诱导效应那样, 共轭效应不因距离变动而逐渐改变其强度。它是一种“要末全都有要末一点没有”的效应, 这种效应取决于相互作用的原子间的一种特殊关系: 即我们称之为共轭的关系。

以前曾经说过(6.21 节), 一个正碳离子结构的两种特征对决定其稳定性有着密切关系, 这两种特征就是: 那个即使形式上是空的 p 轨道; 以及缺电子碳原子的平面结构。现在我们可知道这种关系是如何发生的了。在一个被共轭的正碳离子中, 空的 p 轨道可在向缺电子碳供应电子中供作交叠之用; 而平面结构在几何学上使这一交叠成为可能。

我们将发现, 缺电子的碳可被除简单碳-碳双键外的原子或其它基团所共轭: 最显著的便是在所谓的苺基型正离子中的与芳基的共轭(16.17 节)。空的 p 轨道可与除 π 轨道外的其它轨道交叠: 处于一定位置的原子上的未共享电子(9.15 节); 甚至也许一个碳-氢键的 σ 轨道(9.16 节)。而在所有这些情况中所造成的电子离域和电荷分散最终导致正碳离子的稳定。

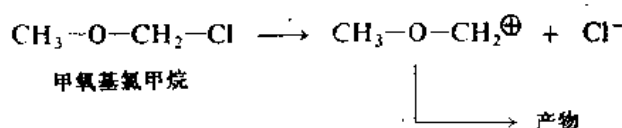
但在某些反应中, 发展出来的并不是一个正电荷, 而是一个负电荷。我们将会看到, 这些负离子型化合物中的最稳定、最易形成和最重要者都是被共轭的; 而且它们的稳定性, 最终也就是它们的重要性, 都应归功于它们的电荷通过共振而得到分散。

电子通过共振而离域是影响带正或负电荷分子的诸极性因素中的一个最强有力的因素, 因此它在范围广阔的各种有机反应中起着决定取向和反应活性——甚至反应过程——的主导作用。

9.15 正碳离子的稳定作用: 未共享电子对的作用

让我们考察一个由缺电子碳与带有未共享电子对的原子所组成的共轭实例。

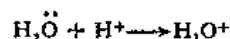
氯代醚中的甲氧基氯甲烷在进行溶剂分解作用时(显然经由 S_N1 机理)其速率之快是氯甲烷的 10^{14} 倍以上——甚至比任何级别的简单烷基氯都快。如何说明由 CH_3O- 基所造成的这一巨大的速率提高呢?



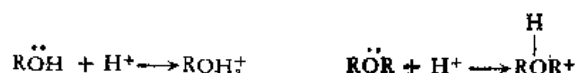
如同经常对待 S_N1 反应时那样,让我们来考察中间体正碳离子的结构。在缺电子碳上接有一个氧原子。氧是电负性的,故像卤素一样,产生吸电子的诱导效应——一种业已见过的(6.31 节)倾向于使正碳离子不稳定的效应。然而在本例中,如果形成速率和稳定性之间的并行关系仍然有效的话,我们就有了说明强烈的稳定作用的证据。

并行关系确实有效:经过测量,甲氧基甲基正离子比甲基正离子稳定 76 千卡/摩尔——甚至比叔丁基正离子还要稳定。那末,氧能释放电子吗?回答是,可以的,能通过其共振效应而释放电子。

CH_3O- 基团的氧虽然是电负性的,但它是碱性的;它有未共享的电子对,倾向于共享,从而带上正电荷。正像水接受一个质子而生成水合氢离子(氧鎓离子)一样,醇和醚,

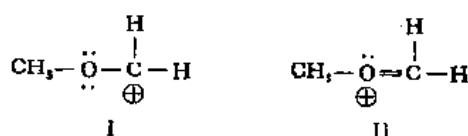


正如已经见到过的,接受质子后生成取代的水合氢离子。



处于一定位置处的氧对于这里或其它类型的反应中的正碳离子稳定性的影响可以借助于假定氧能与缺电子碳共享一对以上的电子并容纳一个正电荷而得到说明。所涉及的最根本的因素是氧的碱性。

在这一背景下,让我们返回到甲氧基甲基正离子。我们已将它的结构写成 I,但也可同样将其写成 II。这样就又遇到了共振所需的条件:两个只在电子排列上有差异的结构。



特别稳定:
每个原子有八隅体

在这两个结构中,可以预料 II 将是更稳定者,因为其中每个原子(氢当然除外)都有完整的电子八隅体。氧通过与碳共享两对电子——氧本身从而得到正电荷——向碳提供了完成碳的八隅体所需的电子。结构 II 比 I 稳定得多,以致它本身就必定颇能代表正离子的结构。这样,该正离子几乎完全不是个正碳离子了,而是个氧鎓离子。这个从甲氧基氯甲烷形成的氧鎓离子比必须从简单烷基氯形成的正碳离子远较稳定得多,因而它以非常快的速率形成。

(可以比较一下,例如, H_3O^+ 和 CH_3^+ 的结构。此处,问题不在于哪个原子,氧或是碳,能更好地容纳一个正电荷;而是完整的八隅体与不完整的八隅体相比的问题。)

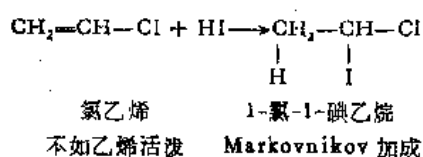
这是一个共轭体系：双键系由碳的空 p 轨道与氧的满 p 轨道的交叠而形成。正碳离子的缺电子碳可与除氧以外的原子上的未共享电子对共轭：如氮，硫，甚至卤原子。



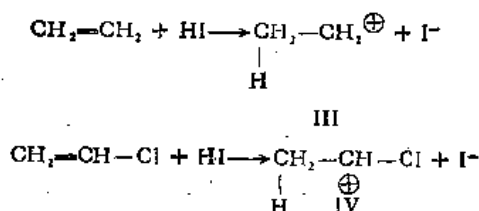
与未共享电子对共轭

我们还将看到，由此造成的正碳离子的稳定作用能对速率——不仅对异裂反应而且对许多其它类型的反应速率——都能有惊人的影响。

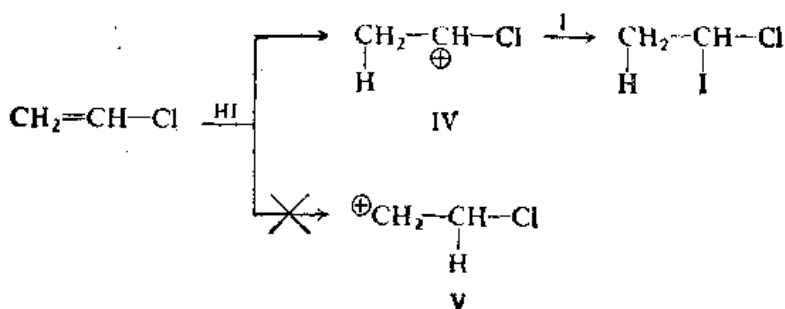
于是，就氧鎓离子而言，通过共振效应的电子释放显然远比通过诱导效应的电子取回强得多，从而控制了反应活性。现在，让我们来考察两个因素更加接近平衡的情况，为此，我们要转向一个不同类型的反应，亲电加成中的正碳离子的形成，并考察一个不同的元素，氮的影响。现以氯乙烯与碘化氢的加成为例，考察此反应中的活性和取向。有以下这些事实：此加成反应的速率比与乙烯本身的加成慢，且生成的是 1-氯-1-碘乙烷。



先来考察反应活性问题。业已知道(8.12 节)，亲电加成是个二步过程。第一步是慢的形成正碳离子的过程；此正碳离子的稳定性决定了它以多快速率形成，因而也决定了加成发生得多快(8.15 节)。与乙烯加成得到乙基正离子 III；与氯乙烯加成则得 1-氯乙基正离子 IV。氯的吸电子诱导效应强化了 IV 中的正电荷，使此正离子更不稳定，因而使反应进行得较慢。



至此，一切都能自圆其说。但我们现在要转向讨论这一反应的取向。业已知道(8.15 节)，在亲电加成中的取向决定于第一步中究竟形成两个可能的正碳离子中的哪一个；而且又是较稳定的正碳离子形成得较快。与氯乙烯的加成可能生成两种正碳离子，IV 或 V。实际得到的产物 1-氯-1-碘乙烷表明了 IV 的形成占优势，因此可能是较为稳定者。



然而 IV 中的正电荷是在 C-1 上, 即最靠近氯的位置, 这是预计有最强诱导效应的位置, 因而应是最不稳定的。那末, 怎样说明这一令人费解的取向呢?

答案寓于共轭之中: 即缺电子碳和氯上的一对未共享电子对之间的共轭。真真形成的正离子不宜用结构 IV 表示; 它是 IV 和结构 VI 的杂化体, 此中碳和氯以双键相连, 氯



相对较稳定:
每个原子有八隅体

则带有正电荷。就像以前讨论过的氧鎓离子, 结构 VI 相对较稳定, 因为 VI 中每个原子(除氢外)有完整的八隅体。在另一可能的正离子 V 中, 正电荷在 C-2 上, 此中无可资相比的共轭, 故无来自像 VI 那种结构的参与。于是, 结构 VI 参与了杂化体, 其程度达到使 C-1 上带电荷的正离子成为较稳定者。

氯通过其诱导效应倾向于吸电子, 从而使中间体正碳离子不稳定。两个碳都可感到这一效应, 但 C-1 处更强些。氯通过其共振效应倾向于释放电子, 从而使中间体正碳离子稳定, 这种电子释放只对 C-1 有效。

此诱导效应比共振效应强, 从而造成净的电子吸收, 因此相对于未取代的乙烯而言, 分子被钝化了。对于形成 C-1 上带电荷的正离子来说, 共振效应倾向于反抗诱导效应, 因而使这个正离子的不稳定程度小于另一可能的正离子。

反应活性就这样受较强的诱导效应所控制, 而取向则受共振效应所控制, 后者虽然较弱但却更有效。

(在 15.19 节中, 我们将看到在决定一个反应——芳香族亲电取代——的反应活性和取向中的诱导效应和共轭效应的完全相同的相互影响。这个反应与本反应貌似不同, 但实质上很相像。)

为说明卤素与烯烃加成的立体化学, 我们曾建议过(8.18 节)使用一个中间体卤鎓离子: 卤素被描绘成共享两对电子同时带一个正电荷。尽管卤素有高的电负性, 这种中间体——在立体化学证据的基础上——比敞开的正离子稳定。在我们刚才叙述过的共振效应中, 像在环状卤鎓离子的形成中一样, 相对稳定性并不是带正电荷的原子的负电性的问题, 而是八隅体的完整和不完整相对比的问题。

9.16 烷基正离子的共振稳定作用: 超共轭

再考察一种正碳离子的缺电子碳获得电子的一个场合: 碳-氢键。已经提出过, 正碳

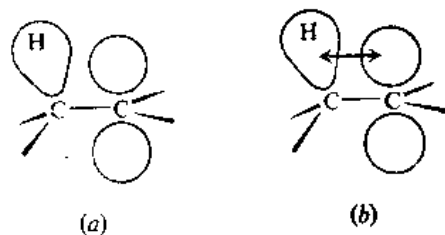
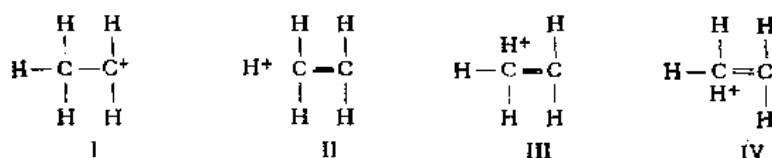


图 9.4 正碳离子中的超共轭。
(a) 分离的 σ 和 p 轨道。(b) 交叠的轨道。

离子的空 p 轨道,像游离基的 p 轨道一样,可以和与它相接的烷基的 σ 轨道交叠(图 9.4)。正如我们对游离基的讨论一样,这类交叠允许各别电子帮助将三个核,即两个碳和一个氢,捆在一起。我们称这种离域作用为超共轭。

在共振语言中,乙基正离子,例如,应被描述为不只是结构 I,且还有 II、III、IV 三个结构的杂化体,后三者中有一根双键连接着两个碳,而正电荷由一个氢所携带。缺电子碳



获得电子达到了使碳-碳键获得双键特征的程度,使正电荷被分散在三个氢上。

对于支化度有所增高的正碳离子来说,电荷的分散和由此造成的稳定性比较大:对异丙基正离子来说,被分散至六个氢上,对叔丁基正离子来说则被分散至九个氢上。

早先(6.24 节),我们将烷基的推电子作用叙述为是一种诱导效应;此处,我们看到它是一种共轭效应。尽管对这一问题作了许多研究工作,这两种因素的相对重要性依然并不清楚。人们经常发现两者结合在一起,成为烷基的“诱导-超共轭”效应。本书中,我们可能经常提到烷基的诱导效应,但必须懂得这很可能也包括一种来自超共轭的贡献。

9.17 烯丙型底物中的亲核取代反应: S_N2

让我们回过来讨论烯丙型底物在亲核取代中的行为。曾起见过,它们在 S_N1 反应中大致像饱和仲底物一样活泼。我们曾将此点归因于决定速率步骤中的过渡态中发展出来的正电荷通过共振而分散。

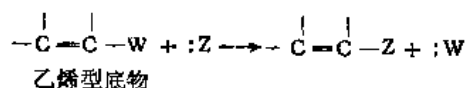
现在,在按 S_N2 进行的亲核取代中,已经发现烯丙型底物大体上像饱和伯底物一样活泼。(烯丙型底物往往更活泼些,大约是 40 倍左右。)此点也是可以理解的:控制 S_N2 反应活性的主要因素是位阻,而烯丙基约与一个非支化的伯基团一样大。

在某种意义上,烯丙基具备两方面的最优之处:具有可与仲基团比拟的分散电荷的能力,但不具有妨碍直接亲核进攻的庞大体积。

问题 9.12 在溶剂分解作用中,曾见到(问题 9.10) 3-氯-1-丁烯的活性约是烯丙基氯的 5600 倍。相反,在与乙醇钠的乙醇溶液进行的二级反应中,它只是烯丙基氯的活性的二十分之一。你如何说明相对反应活性的这一戏剧性的骤变?

9.18 乙烯型底物中的亲核取代反应

让我们继续考察双键对于亲核取代反应的影响,且要考察那些离去基团接在双键碳原子之一的底物,也就是乙烯型底物。



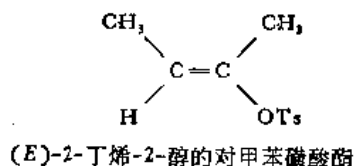
已知(6.33 节)烷基卤可以方便地借助与硝酸银醇溶液一起温热生成不溶性卤化银沉淀而加以检出。这一反应是亲核取代——溶剂分解作用——的一个实例，此中银离子提供帮助以拉走卤素子。叔烷基、烯丙基、以及苄基(16.18 节)溴可即刻发生此反应，伯和仲溴代物则在 5 分钟左右内发生反应。

然而乙烯基卤(或芳基卤，25.5 节)在这些条件下不生成卤化银。乙烯基溴与 AgNO_3 醇溶液加热数天也检验不出 AgBr 。对于亲核取代，乙烯基卤一般比其饱和的相当物要不活泼得多。在以卤代烷的亲核取代为基础的合成法(6.10 节)中它们通常是不被采用的。

如何说明乙烯基卤的这种低的反应活性呢？对于理解这些化合物，十分重要的是它们含有一个非凡强的碳-卤键这个事实。表 1.3 表明，乙烯基氯的异裂键离解能是 207 千卡，相比之下氯乙烷为 191 千卡，氯甲烷为 227 千卡。氟代物，溴代物和碘代物的值表明了相似的差别。破坏乙烯基卤中的一个碳-卤键比破坏相应的卤代乙烷中的这个键要多 16 至 18 千卡能量。除卤代甲烷中的键外，这是我们迄今遇到的最强的碳-卤键。

人们对于导致乙烯基-卤素键非凡地强的原因提出了两个因素：(a) 它是与碳的 sp^2 轨道而不是与饱和碳的 sp^3 轨道交叠的结果(7.4 和 9.3 节)；(b) 通过共振，它有某种双键的特征。以后对此要作更详细的讨论(25.6 节)。目前，我们可以这样说：很可能两种因素都起作用。

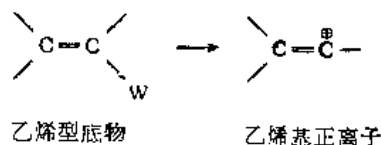
同样这两种因素看来很可能也使双键碳与诸如对甲苯磺酸基之类的离去基团中的氧之间的键得到加强。总之，含其它常用的离去基团的乙烯型底物属于乙烯基卤的低反应活性之列。因此，(E)-2-丁烯-2-醇的对甲苯磺酸酯与甲醇水溶液的反应速率仅为仲丁醇的对甲苯磺酸酯的百万分之一。



因而，乙烯基-卤键是个非常强的键，这就是事实。现在，不管取代反应的发生是按 S_N2 或 S_N1 ，决定速率的步骤应是碳-卤键的破坏。乙烯基卤中的较强的键较难打破，因而反应较慢。让我们以此为出发点，对这些反应进行深入的考察。

9.19 乙烯型底物中的亲核取代：乙烯基正离子

我们即将看到，几种特殊的乙烯型底物确能经由 S_N1 进行亲核取代——显然不经由 S_N2 。因此让我们先考虑 S_N1 型的取代反应。这种乙烯型底物的反应当然应涉及乙烯基正离子。



乙烯基卤的经由 S_N1 的极低的反应活性表明，从这些底物形成乙烯基正离子是极其

慢的。考虑到我们迄今观察到的正离子的稳定性及其形成速率之间的平行关系，我们要问：相对地说，乙烯基正离子是不稳定的吗？

刚才我们已经见到了证据，它们确是不稳定的。如果从乙烯基卤生成乙烯基正离子比从乙基卤生成乙基正离子需多耗 16—18 千卡的能量，那么根据定义，乙烯基正离子不如乙基正离子稳定—相对于生成每个正离子的卤代物而言。同样，乙烯基正离子比甲基正离子稳定 16—20 千卡。因此我们可将 9.12 节中的次序加以扩大。

正碳离子的稳定性 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \overset{\text{烯丙基}}{\text{乙烯基}} > \text{CH}_3^+$

(必须强调指出，直到我们发现有不同的情况，这个次序中的乙烯基正离子的位置只适用于它的相对于起异裂反应的底物而言的稳定性。在 13.9 节中将看到这一限制的重要性。)

怎样说明乙烯基正离子的这一低的稳定性呢？让我们回忆一下我们是怎样解决这类问题的。正碳离子稳定性的量度就是从我们所选定的无论哪个底物生成正离子时所需的能量数额。这一能量数额随正离子不同而变。事实就讲这些。

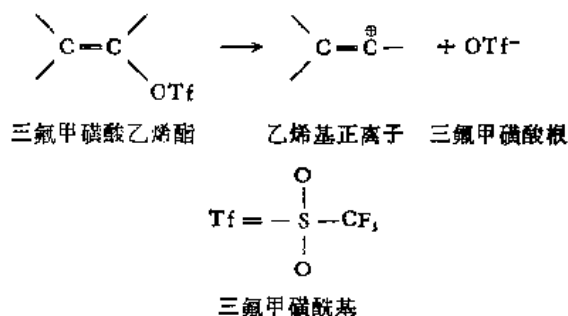
现在，动脑筋的工作开始了。我们来尝试说明这些变化——找出对它们适合的更广的模式。我们在寻找能说明这些变化的因素的同时又要使之符合结构理论。迄今为止，在我们动脑筋分析正离子的稳定性时，总是把注意力集中于正离子本身之间的差别上。例如，从叔丁基氯至叔丁基正离子，能量的上升比从异丙基氯至异丙基正离子上升得少，我们说这是因为叔丁基正离子的能位被电荷分散作用所降低。我们看不出使叔丁基正离子十分不同于异丙基氯的特别因素；但确有一个因素使两个正离子彼此不同：电荷的分散。这一方法一直非常有用。

但在乙烯基正离子的生成反应中，情况有所不同。第一，正如在 13.9 节中将要看到的，乙烯基正离子可用一种不属于异裂的反应不太困难地产生——第一，乙烯基卤虽然

这一困难已被当作是对有机化学家的一种挑战,而在自从1970年以来的大多数研究工作中,乙烯基正离子已显现出是些可以获得的中间体,具有迷人的性质。许多国家的许多科学家已经加入到这一研究中,其中有 Michael Hanack (蒂宾根大学), Zvi Rappaport (耶路撒冷的希伯来大学), Giorgio Modena (普度大学) 和 Peter Stang (犹他大学)。

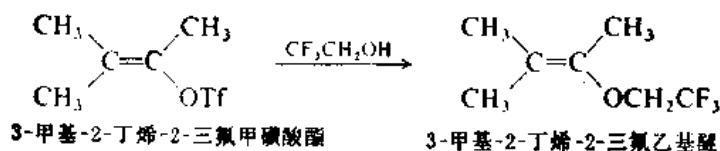
如能满足两个条件,乙烯基正离子就能很易通过 S_N1 型的溶剂分解反应加以制得。这两个条件是:(a) 离去基团乃是个极佳者;(b) 乙烯基含有推电子的取代基。

为此目的而最通常使用的是“超级”离去基团三氟甲磺酸根— OSO_2CF_3 , 用 OTf 表示。



强烈吸电子的氟原子(通过分散负电荷)帮助 $CF_3SO_2O^-$ 获得稳定,从而使母体酸 CF_3SO_2OH 成为已知的最强的 Lowry-Brønsted 酸——比熟知的 H_2SO_4 或 $HClO_4$ 强得多。 $CF_3SO_2O^-$ 则是相应的极弱的碱,是有机化学中最好的离去基团之一。已经测知,饱和的三氟甲磺酸烷基酯对于溶剂分解的反应活性为相应的对甲苯磺酸酯的一万至十万倍,且是氯代烷或溴代烷的反应活性的十亿倍!

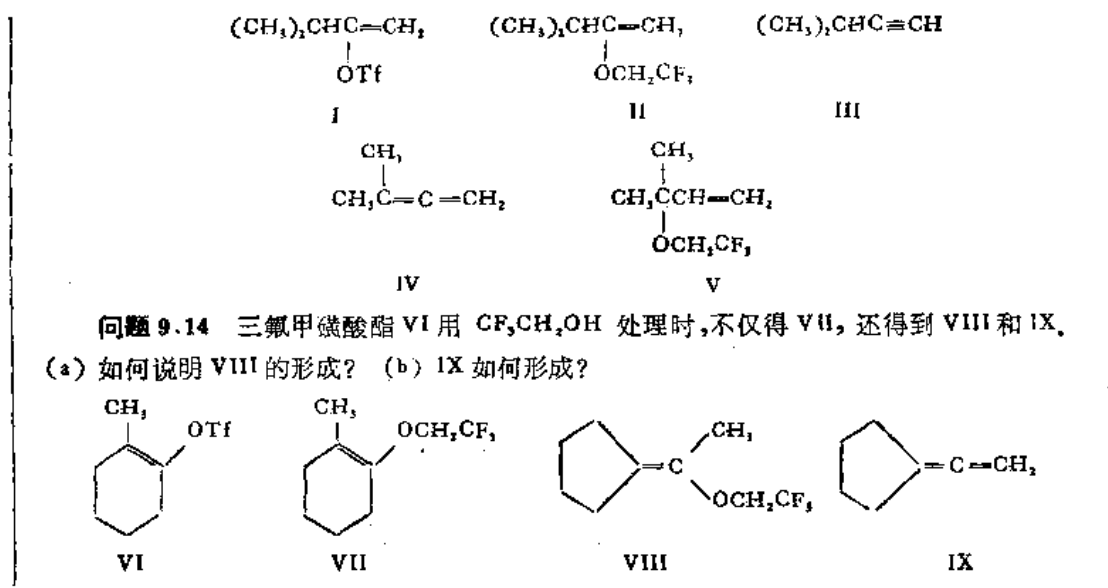
在乙烯基上的推电子基团通常大多为芳基(16.18节),但烷基亦足可使反应按 S_N1 进行。例如:



我们不能在此花更多时间讨论乙烯基正离子,但得讲一句:像饱和的烷基正离子一样,它们有着丰富而又多变的化学。它们可从不同类型的底物以不同类型的反应制得;它们能导致消除和取代反应;它们能重排。我们在 13.9 节中还将遇见它们。

我们可从所有这些讨论中学到的最重要的一课也许并不是这样的乙烯基正离子的化学——它诚然很有趣——而是一种按逻辑途径利用对已经学过的易懂的原理的认识来解决一个问题的方法。这些已学过的原理是:(a) 良好的——弱碱性的——离去基团对于异裂过程的重要意义和(b)所形成的正离子中的推电子基团对于异裂过程的重要意义。

问题 9.13 三氟甲磺酸酯 I 用 CF_3CH_2OH 处理时,不仅得 II,还得到 III、IV 和 V。
(a) 如何说明 III 和 IV 的形成? (b) V 如何形成?



刚才所讨论的都是单分子亲核取代反应, $\text{S}_{\text{N}}1$ 。前曾指出, 经由 $\text{S}_{\text{N}}2$ 的反应对乙烯基底物来说似乎是不能发生的。这种低活性被归因于亲核试剂作背面进攻时的位阻: 由 π 电子云造成的位阻。

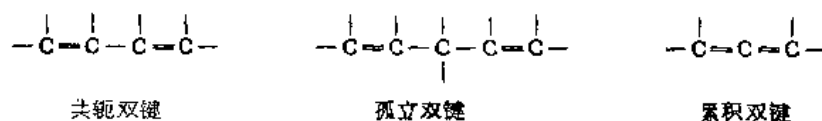
若使用强的亲核试剂, 且若乙烯型底物含吸电子基时, 确能发生双分子取代反应。但它并不是 $\text{S}_{\text{N}}2$ 。因经由 $\text{S}_{\text{N}}2$ 的反应有困难, 反应就按比较容易的进程进行: 遵循一种不同类型的机理, 后者在决定速率的一步中意味深长地不涉及断裂与离去基团相连的键。此机理也意味深长地非常类似芳基卤所特有的亲核取代反应的机理类型 (第二十五章)。芳基卤是具有非凡强的碳-卤键的另一组底物。(见本章习题 15.)

9.20 二烯烃: 结构和性质

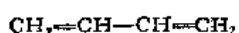
本章迄今所讨论的都是作为取代基的双键对于发生在分子中别的地方的某些反应的影响。这些反应是: 游离基取代和亲核取代。现在我们要考察它对烯烃化学的影响, 即一个双键对同一分子中的另一双键的化学的影响: 对它的形成及其所经受的反应的影响。

为进行这一考察, 我们将重点地研究**二烯烃**, 后者是含有两个碳-碳双键的烯烃。以下所述者同样能很好地适用于含两个以上的双键的化合物。在二烯烃中的双键与我们已学过的烯烃中的双键有基本相同的性质。但在某些二烯烃中, 这些性质被第二个双键的存在所更改; 我们要把注意力集中于这些更改上。

根据两个双键的排列, 可将二烯烃分为三组。两个双键与单键相互交替排列的称为**共轭双键**; 被一个以上的单键所隔开的称为**孤立双键**, 两个双键共用一个碳的称为**累积双键**。

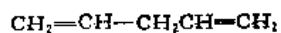


键, 其化合物称丙二烯类。例如:



1,3-丁二烯

一种共轭二烯



1,4-戊二烯



1,2-丁二烯

一种丙二烯

二烯烃的化学性质决定于它的双键的排列方式。孤立双键相互影响小，因此各自起反应，宛如它在分子中是唯一的双键一样。除了耗费试剂较多外，非共轭二烯烃的化学性质与简单烯烃是相同的。有机化学家对丙二烯类的兴趣正在与日俱增，但我们没什么时间加以讨论。

我们将集中注意力于共轭二烯，它们在四个方面不同于简单烯烃：(a) 它们比较稳定；(b) 它们是消除反应优先生成的产物；(c) 它们能发生 1,4-加成，亲电加成或游离基加成两者都能；(d) 对于游离基加成，它们更为活泼。

9.21 共轭二烯烃的稳定性

如果仔细地观察表 8.1(8.3 节)，可以发现具有相似结构的烯烃的氢化热非常恒定。就一取代的烯烃 ($\text{RCH}=\text{CH}_2$) 来说，数值非常接近于 30 千卡/摩尔；就二取代烯烃 ($\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$ 或 $\text{RCH}=\text{CHR}$) 来说，为 28 千卡/摩尔；三取代烯烃 ($\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}$) 则为 27 千卡/摩尔。对于含有多于一个双键的化合物，可以预计它的氢化热将是各个双键氢化热的总和。

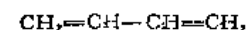
对于非共轭二烯烃，这个加和关系是适用的。如表 9.1 所示，1,4-戊二烯和 1,5-己二烯的氢化热非常接近于 2×30 千卡或 60 千卡/摩尔。

表 9.1 二烯烃的氢化热

二 烯 烃	氢化反应的 ΔH (千卡/摩尔)
1,4-戊二烯	60.8
1,5-己二烯	60.5
1,3-丁二烯	57.1
1,3-戊二烯	54.1
2-甲基-1,3-丁二烯(异戊二烯)	53.4
2,3-二甲基-1,3-丁二烯	53.9
1,2-丙二烯(丙二烯)	71.3

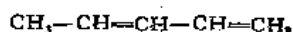
然而，对于共轭二烯，测得的数值略低于预计值。如 1,3-丁二烯，预计为 2×30 或 60 千卡；而实测值为 57 千卡，低了 3 千卡。同样 1,3-戊二烯及 2,3-二甲基-1,3-丁二烯的实测值也比预计值低 2—4 千卡。

氢 化 热



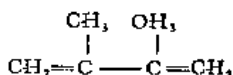
预计：30 + 30 = 60 千卡

实测：57



预计：28 + 30 = 58 千卡

实测：54



预计：28 + 28 = 56 千卡

实测：54

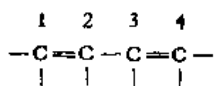
对于共轭的二烯烃,这些氢化热说明些什么呢?运用 8.4 节的方法,试比较一下 1,3-戊二烯(氢化热为 54 千卡)及 1,4-戊二烯(氢化热为 61 千卡)。它们都消耗两摩尔氢且产生同一个产物,正戊烷。如 1,3-戊二烯释放出的能量小于 1,4-戊二烯,这只能意味着 1,3-戊二烯含有较少的能量;那就是说,共轭的 1,3-戊二烯比非共轭的 1,4-戊二烯较稳定。

在下面三节中,可以看到用来说明共轭二烯相对稳定性的两个不同的因素,这些因素对于说明简单烯烃也同样适用。这两个因素是:(a) π 电子的离域作用及(b)通过碳原子杂化的改变而使 σ 键增强。

问题 9.15 (a) 预测丙二烯 $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ 的氢化热。(b) 实测值为 71 千卡你对累积二烯烃的稳定性能说些什么呢?

9.22 共轭二烯烃中的共振现象

下面我们把注意力集中到共轭二烯烃体系中的四个关键的碳原子上。我们通常将 C_1-C_2 及 C_3-C_4 键写成双键, C_2-C_3 写成单键:



这就相当于这个分子的轨道图形[见图 9.5(a)],其中 C_1 和 C_2 的 p 轨道交叠, C_3 和 C_4 的 p 轨道交叠,形成两根 π 键。

在烯丙基游离基中看到过,共振是由一个碳原子的 p 轨道与两边的 p 轨道交叠而引起的。因此,可以同样地预料到,在 C_2 和 C_3 的 p 轨道之间有一定程度的交叠,如图 9.5(b) 所示。 π 电子的离域作用使得整个分子更为稳定:每一电子对吸引着——也被吸引着——不只是两个碳核,而是四个碳核。

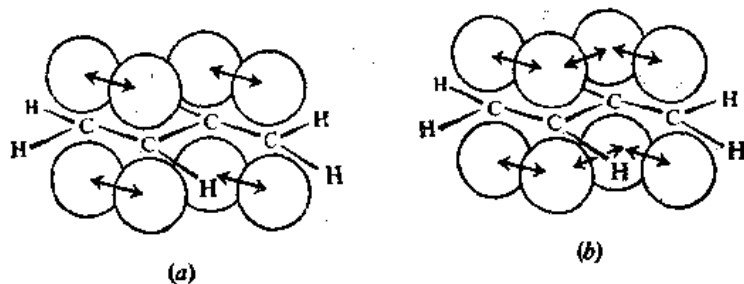


图 9.5 共轭二烯烃: (a) p 轨道的交叠形成两个双键。(b) p 轨道的交叠形成共轭体系: π 电子的离域作用。

用通常的价键结构语言来说,共轭二烯烃是 I 和 II 的共振杂化体。在 II 中虚线代表一个形式键(或称名义键),它仅仅表示 C_1 的一个电子和 C_4 的一个电子是反向自旋的,也就是说成对的。



II 对结构的贡献在于使 C_2-C_3 键有一定的双键性质, 使 C_1-C_2 及 C_3-C_4 键有一定的单键性质; 更重要的是, 它使分子比预料于 I 的(最稳定的参与结构)还要稳定。

形成一个键时要释放出能量, 从而使体系稳定; 当其它条件相等时, 形成的键越多, 则结构越稳定。键的数目是考虑的标准之一, 可用来估计一个参与结构的相对稳定性(9.10 节), 以及随之而来的相对重要性。据此可以预料, 由于 II 有 10 个键(不算形式键), 要比有 11 个键的 I 不稳定。这样一个非等性结构的杂化体的共振能应该小于等性结构的杂化体的共振能。由于较稳定的结构 I 对杂化体作出较大的贡献, 因此共轭二烯烃的结构应类似于 I 比类似于 II 更甚。

1,3-丁二烯中 C_2-C_3 的键长是 1.48 埃, 这符合部分双键的特征。而纯粹单键是 1.53 埃。共轭二烯烃的共振能只有 2—4 千卡/摩尔, 相比之下烯丙基游离基的共振能是 10 千卡/摩尔。(但还有另一种解释, 见 9.24 节。)

9.23 烯烃中的共振现象. 超共轭效应

氢化热告诉我们(8.4 节), 烯烃, 不仅可借共轭, 而且是由于烷基的存在而得到稳定: 与双键碳原子连接的烷基的数目越多, 烯烃就越稳定。拿最简单的例子来说, 丙烯的氢化热比乙烯低 2.7 千卡, 这表示(对比于相应的烷烃)丙烯比乙烯要稳定 2.7 千卡。

由烷基所引起的稳定作用被认为和由第二个双键所引起的稳定作用有同样的基本因素: 电子的离域作用, 这里是一个 p 轨道和烷基中的一个 σ 轨道之间的交叠(图 9.6)。通过这样的交叠, 各个电子在一定程度上能使四个原子核集拢在一起。我们把这类涉及到 σ 键轨道的离域作用称为超共轭效应(9.11 节)。

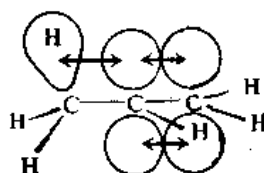
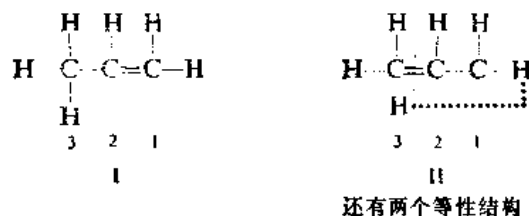


图 9.6 在一个烯烃中的超共轭效应: σ 及 π 轨道之间的交叠。

以共振术语来说, 这种超共轭效应可以说成是由于像 II 那样的结构的贡献。(如同以前一样, 在 II 中的虚线代表一个形式键, 表示这两个原子上的电子是配对的。)单从它本身来说, 像 II 那样的结构确实是奇怪的, 因为在氢和碳之间没有真正的键。然而这只



是一种粗略的表示方式, 表示这个碳-氢键比单键差一些, C_2-C_3 键有些双键的性质, C_1-C 键有些单键的性质。

与部分双键的性质相符, 丙烯中碳-碳“单”键的键长是 1.50 埃, 而纯粹单键是 1.53

埃。

与双键碳连接的烷基数目越多,类似于 II 的参与结构越多,则电子的离域作用就越大,烯烃也就越稳定。

上面所说的这种超共轭效应叫做失价超共轭,因为像 II 那样的结构比 I 少一个真正的键。相反,我们在游离基和正碳离子中所遇到的另一类超共轭效应,并没有“牺牲”价键,因此叫做等价超共轭。

9.24 二烯烃和烯烃的稳定性: 另一种解释

上面已经看到碳-氢键的键长按乙烷、乙烯、乙炔的次序逐渐变小,并将这归因于碳原子杂化的改变(见表 9.2)。当成键轨道的 p 性质降低时,轨道的尺寸就缩小,键就变得较短(7.4 节)。

表 9.2 碳-氢单键的键长及杂化

化 合 物	长度, 埃	杂 化
CH_3-CH_3	1.112	sp^3-s
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	1.103	sp^2-s
$\text{CH}\equiv\text{CH}$	1.079	$sp-s$

碳-碳单键的键长也是按类似的乙烷、丙烯、丙炔的次序减小(见表 9.3)。我们注意到这些差别比碳-氢键的差别要大一些。这里键的缩短被归因于超共轭效应,这已在 9.23 节中讨论过。

表 9.3 碳-碳单键键长及杂化

化 合 物	长度, 埃	杂 化
CH_3-CH_3	1.53	sp^3-sp^3
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	1.50	sp^2-sp^3
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	1.46	$sp-sp^3$

有人提出争辩,最值得注意的是由得克萨斯大学的 M. J. S. Dewar 提出的,认为在这些分子中,不需要涉及超共轭效应, C-C 键长的变化——像 C-H 键长的变化一样——只是由于碳原子杂化的改变造成的。

Dewar 还提出,随着键的缩短,键能(E)按比例地增大;这就是说,一个键的缩短可使分子较稳定。杂化的改变对碳-碳键长的影响比对碳-氢键长的影响——从而对分子的稳定性的影响——要大。一个烷基取代基使一个烯烃稳定(相对于相应的烷烃),因为 sp 杂化对碳-碳键的增强比碳-氢键大。

同样,共轭二烯烃的异常稳定性,不是归因于 π 电子的离域作用,而是由于 sp^2-sp^2 杂化使得 C_1-C_3 键变短(1.48 埃)而加强。

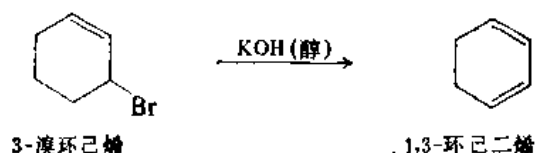
这两个因素, π 电子的离域作用和 σ 键中的变化,无疑都在起作用。问题是:哪一个较重要些? 答案可能是:两者都重要。

在像烯丙基游离基那种明显地不能采用单一的结构式的分子中, Dewar 并不怀疑 π 电子离域

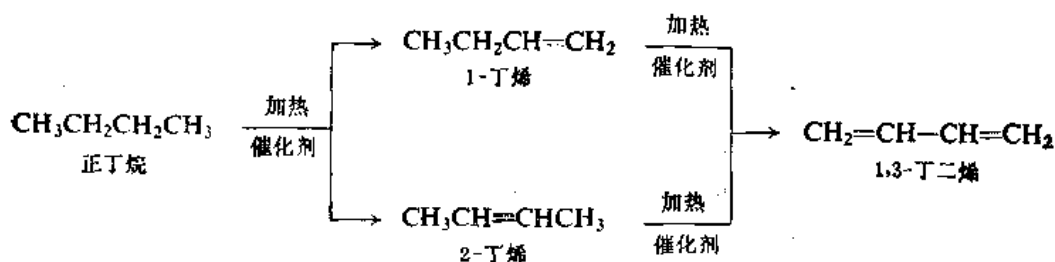
作用的重要性。但他认为 σ 键的稳定性比已经认识到的有更大的作用。他也承认，等价超共轭效应——在游离基和正碳离子中——比前面讨论过的失价超共轭具有更重要的作用。

9.25 形成共轭二烯的容易程度：消除反应的取向

共轭二烯的较大稳定性反映在它们比较容易形成上。只要可能，它们便是消除反应优先生成的二烯产物。例如：



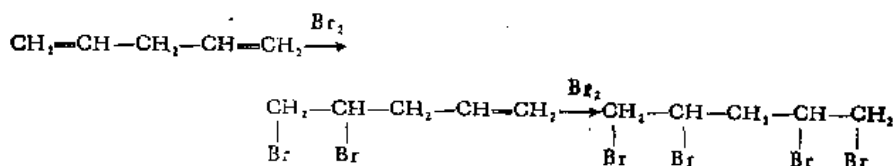
最重要的二烯 1,3-丁二烯(用于制造橡胶替代物, 9.32 节), 系大量地通过烃类裂化而得：



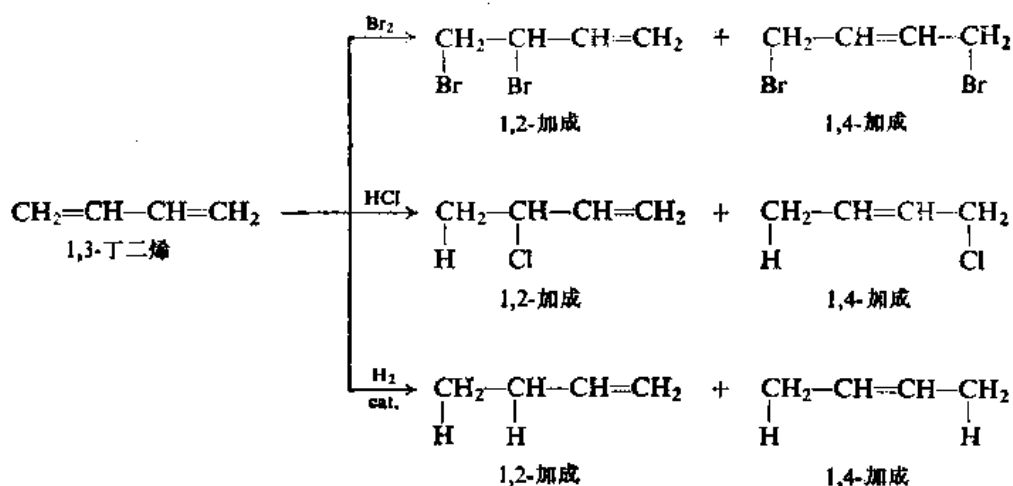
问题 9.16 预测下列反应的主产物：(a) 4-溴-1-己烯的脱卤化氢反应；(b) 1,4-环己二醇的脱水反应。

9.26 共轭二烯烃的亲电加成反应. 1,4-加成

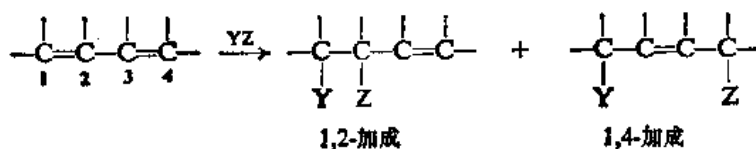
用溴处理 1,4-戊二烯时, 在有利于生成二卤化物的条件下(这些条件是什么?) 得到了预期的产物, 4,5-二溴-1-戊烯。加更多的溴时, 产生 1,2,4,5-四溴戊烷。这是典型的含有孤立双键的二烯烃的性质：两个双键独立地进行反应, 好象是在不同的分子中一样。



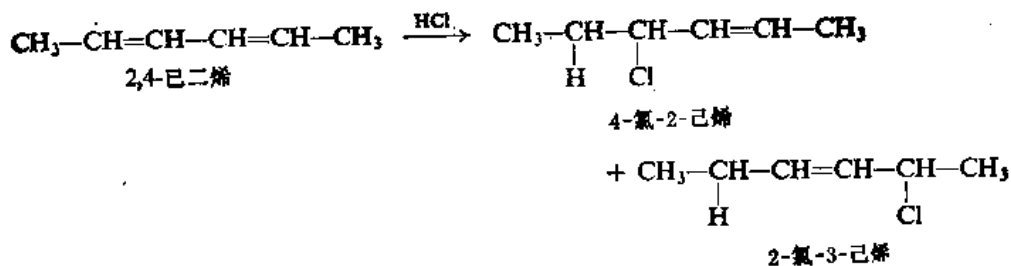
当 1,3-丁二烯在相似条件下用溴处理时, 得到的不仅仅是预计中的 3,4-二溴-1-丁烯, 而且也有 1,4-二溴-2-丁烯。用 HCl 处理时, 不仅产生 3-氯-1-丁烯, 而且有 1-氯-2-丁烯。氯化反应不仅生成 1-丁烯, 而且也有 2-丁烯。



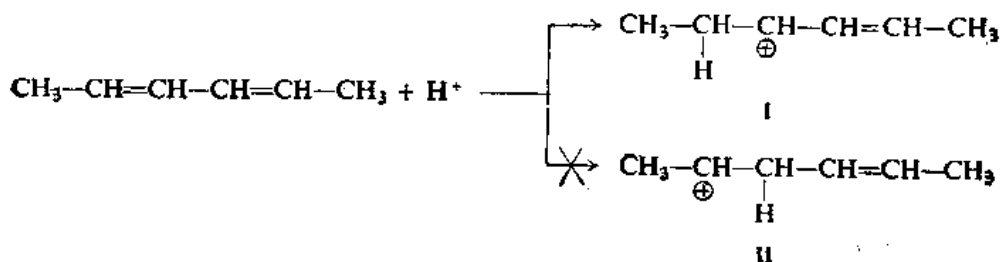
在研究了许多共轭二烯烃及许多试剂后,知道这样的性质是典型的:对共轭二烯烃的加成反应,试剂不仅可以加到一对相邻的碳上(1,2-加成),而且也可以加到共轭体系的两端的碳上(1,4-加成)。往往1,4-加成产物是主要的。



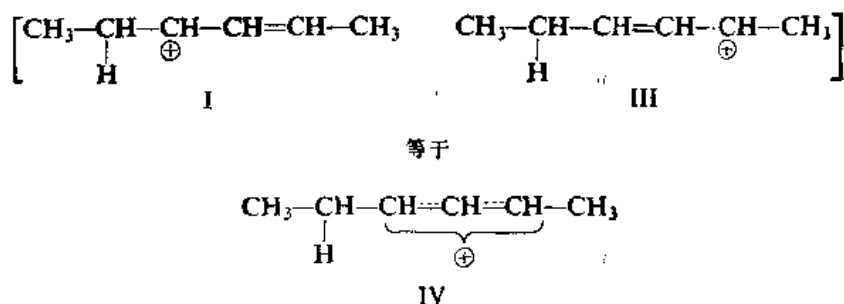
我们如何解释上面所得到的产物特别是1,4-加成的发生呢?前面已经看到(8.12及8.15节)亲电加成是一个两步反应,第一步是生成较稳定的正碳离子。例如,应用这一原理于HCl和2,4-己二烯的加成反应中,则产物是4-氯-2-己烯及2-氯-3-己烯:



首先,这些产物表明,氢加到C-2上产生正碳离子I,而不是加到C-3上产生正碳离子II:由于I和II都是仲正离子,如何解释优先性呢?答案,当然,可在结构I中找

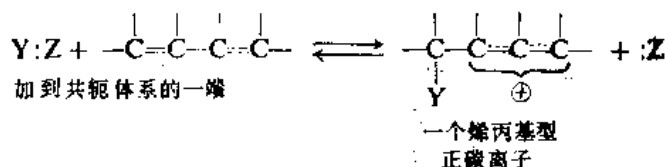


到: I 不单是一个仲正离子, 由于它的带正电荷的碳是与双键的碳相连接的, 所以也是个烯丙基正离子。因此它是个共振杂化体:

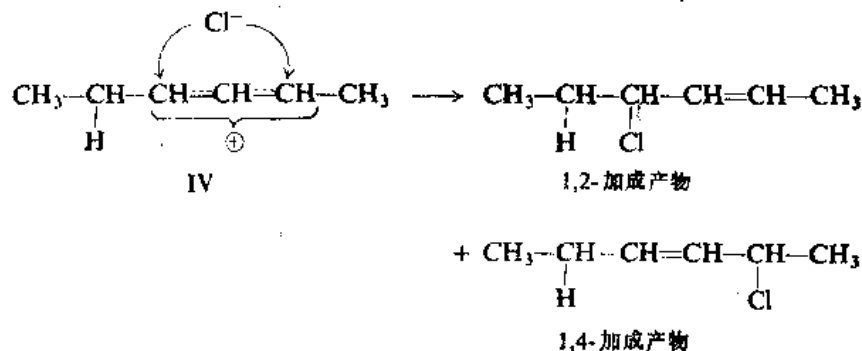


I 既是仲正离子又是烯丙型正离子, 故比 II 稳定, 亦即 I 是优先生成的正离子中间体。

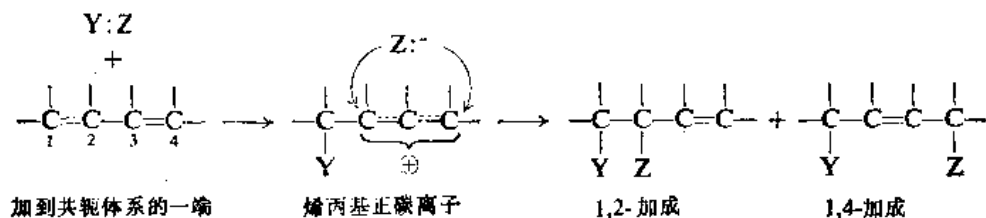
对共轭二烯加成所得的产物常常符合于生成最稳定的中间体正碳离子: 一个烯丙基型正离子。这就要求反应的第一步势必是在共轭体系的两端之一进行加成。在第二步



中, 正离子 IV 与氯离子结合生成产物。氯离子能与这两个碳的任何一个相接, 这样就产生了 1,2-或 1,4-产物。



我们看到, 像烯丙基重排一样(9.13 节), 1,4-加成是中间体烯丙基型正离子的杂化体性质的自然结果

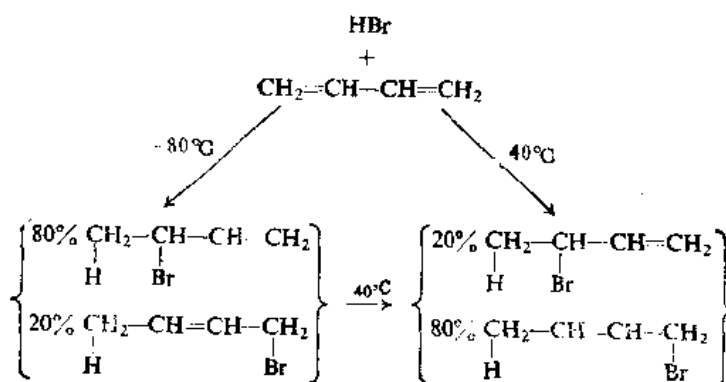


这样, 烯丙基正离子的杂化本性支配着共轭二烯烃的亲电加成的两个步骤: 第一步, 通过稳定作用, 第二步, 允许接在两个碳原子中的任何一个上。

问题 9.17 说明下列事实：(a) 2-甲基-1,3-丁二烯与 HCl 反应只产生 3-氯-3-甲基-1-丁烯及 1-氯-3-甲基-2-丁烯；(b) 与溴反应则只产生 3,4-二溴-3-甲基-1-丁烯及 1,4-二溴-2-甲基-2-丁烯。

9.27 1,2 加成和 1,4 加成. 速率和平衡

当察看所得的 1,2-及 1,4-加成产物的相对数量时, 得出一个十分重要的原理。HBr 加成于 1,3-丁二烯时, 同时生成 1,2-及 1,4-产物;



反应的温度对两个产物的比例有明显的影响。在低温(-80°C)时, 反应产生 20% 的 1,4-产物和 80% 的 1,2-产物的混合物, 在较高温度(40°C)时, 反应产生完全不同的混合物: 80% 的 1,4-及 20% 的 1,2-产物。在中间的温度时, 得到中间组成的混合物。虽然每个异构体在低温下都十分稳定, 但将任何一个 1,4-或 1,2-化合物长期加热时, 都产生一个同样的混合物。怎样解释这些实验现象呢?

两个化合物都能通过加热转化成同样的混合物这一事实表明, 这个混合物是两个化合物之间平衡的结果。在平衡的混合物中, 1,4-化合物占优势, 这个事实说明了它是两者中较为稳定的一个。

在 -80°C , 得到的 1,2-产物多于 1,4-产物, 这一事实表明, 1,2-产物的形成较 1,4-产物快; 由于两个化合物在 -80°C 都能保持不变, 所以在分离时的比例表示最初形成时的比例。当反应温度升高时, 最初形成的产物的比例可能仍旧一样, 但最初形成的产物更快地转变成平衡的混合物。

从低温反应中实际分离出来的产物的比例是由加成的速率决定的, 而对于高温加成反应, 它们是由两个异构体间的平衡来决定的。

让我们画出 1,2-及 1,4-加成反应的势能曲线图(图 9.7)以便较仔细地对这个问题进行考察。最初形成的正碳离子反应生成 1,2-产物要比 1,4-产物快; 结果, 导致生成 1,2-产物的活化能一定比导致生成 1,4-产物的活化能小。故图中用较低的峰代表离子到 1,2-产物的活化能。能量足够去攀登低峰的碰撞要比足够攀登高峰的碰撞多, 所以 1,2-化合物的形成比 1,4-化合物快。然而, 1,4-产物要比 1,2-产物稳定, 因此必须把 1,4-产物的谷放在比 1,2-产物还要低的水平。

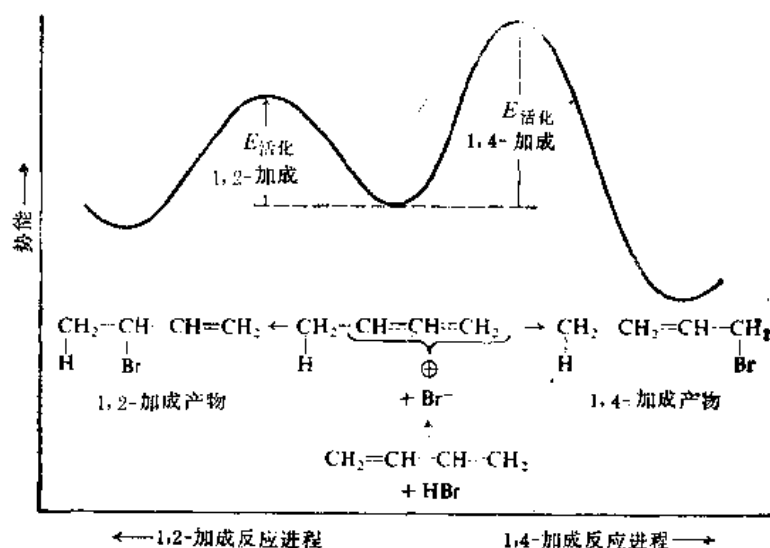
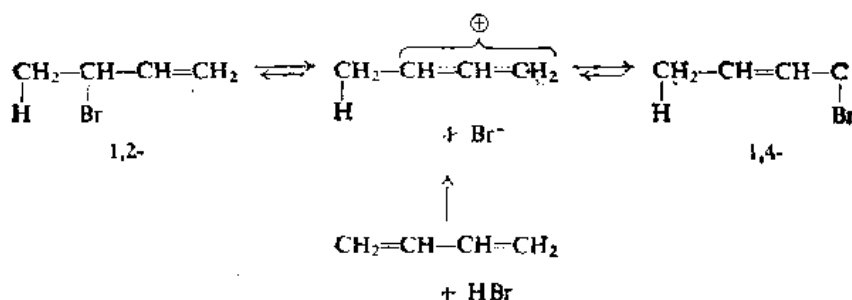


图 9.7 反应进程中的势能变化：1,2-对 1,4-加成反应。



我们知道(9.13 节),烯丙基卤很易进行异裂,即电离。现在两个溴代物都电离成同样的正碳离子;使 1,2-及 1,4-产物达到平衡的最可能的——也是最简单的——方式是通过这个离子。

溴代物电离时要攀势能峰回到这个正碳离子。然而,离子和 1,4-产物之间的峰比离子和 1,2-产物之间的峰要高;因此 1,4-产物的电离要比 1,2-产物电离慢。当两个相反方向的反应速率相等时,就达到平衡。1,2-产物形成较快,但电离也较快。1,4-产物形成较慢,但其电离甚至更慢;1,4-产物一经形成,就会留存下来。温度高到足能达到平衡时——也就是说,温度高到有相当快的电离时——较稳定的 1,4-产物就占优势了。

我们尚未试图对 1,2-产物的形成比 1,4-产物快这一事实,或者 1,4-产物比 1,2-产物较为稳定这一事实作出说明(虽然可以注意到,这与二取代烯烃比一取代烯烃更为稳定的通则是符合的)。我们接受了这些事实,并仅仅试图指出从能量的角度来考虑时,它们意味着什么。对于其他二烯烃及试剂,也曾观察到类似的关系。

这些事实说明两个要点。第一,在用反应速率关系来说明产物的组成时必须慎重;我们必须肯定一个产物在生成后不再转变为另一个产物。第二,较稳定的产物经常决不是生成得较快的产物。在许多证据的基础上,已经得出结论:通常,一个正碳离子或游离基越稳定,它的生成也越快;在考虑各种反应的过渡态时,也表明这是合理的。然而,除非有

确实的证据作为保证,切莫把这个原理引伸到其他反应中去。

问题 9.18 1摩尔溴与 1,3,5-己三烯加成时,只产生 5,6-二溴-1,3-己二烯及 1,6-二溴-2,4-己二烯。(a) 这些产物与形成最稳定的正碳离子中间体是否符合?(b) 还有其他什么产物也能符合吗?(c) 实际上哪一个因素起支配作用,速率还是平衡的位置?

9.28 游离基对共轭二烯烃的加成:取向

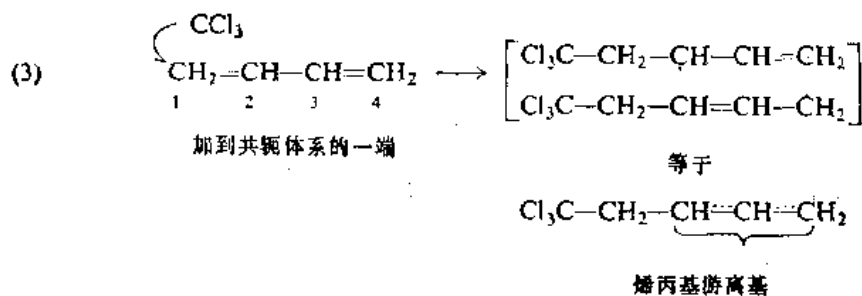
共轭二烯烃象其它烯烃一样,不仅能被亲电试剂所加成,也能被游离基所加成。在游离基加成中,共轭二烯烃显示两个特点:既有 1,2-加成又有 1,4-加成,而且它们比一般的烯烃有更大的反应活性。这两个特点:——取向及反应活性——能通过考察游离基中间体的结构来加以说明。

现以在过氧化物存在下的 1,3-丁二烯与 BrCCl_3 的加成为例。像已经看到过的那样(8.24 节),过氧化物分解(第一步)产生游离基,后者从 BrCCl_3 夺取溴(第二步)生成 CCl_3 游离基。

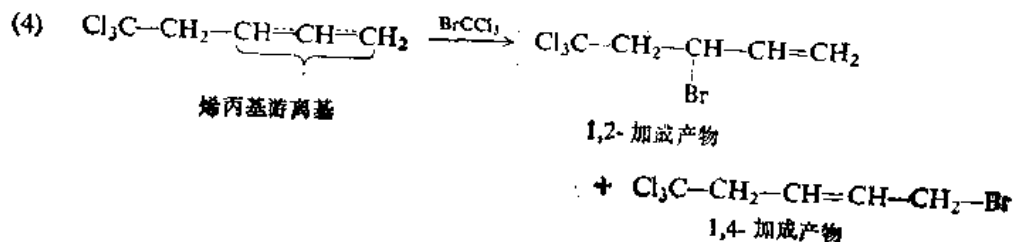
(1) 过氧化物 \longrightarrow 游离基。

(2) 游离基 $\cdot + \text{BrCCl}_3 \longrightarrow$ 游离基 $-\text{Br} + \cdot\text{CCl}_3$

这样形成的 $\cdot\text{CCl}_3$ 游离基与丁二烯(第三步)进行加成。得到的产物表明这一加成是加在共轭体系的两端之一上。为何是这样的呢?在游离基与共轭二烯的加成中,看来很明显,取向(和反应活性)系由所形成的游离基的稳定性所控制,而不由极性因素(8.23 节)所控制。这样, $\cdot\text{CCl}_3$ 与共轭体系的两端之一加成,因为这样能生成一个共振稳定的烯丙基游离基。



然后,烯丙基游离基从一个 BrCCl_3 分子夺取溴(第四步)以完成加成反应,与此同时则形成了一个新的 $\cdot\text{CCl}_3$ 游离基,它能连锁地进行下去。在第(4)步中溴可以接在 C-2 或 C-4 上,产生 1,2-或 1,4-产物。



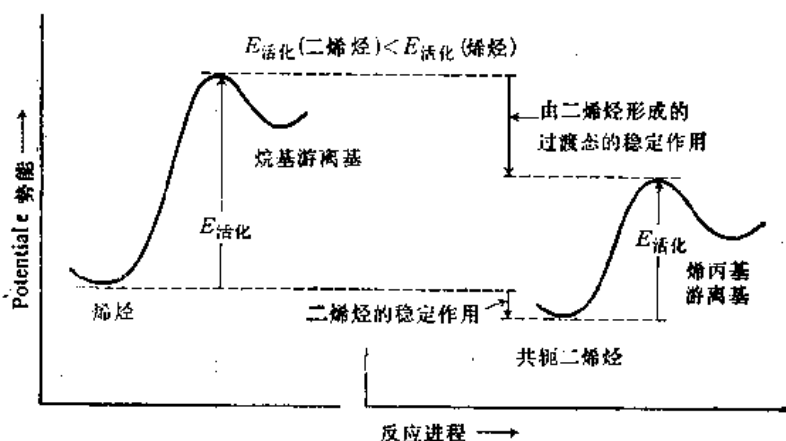
9.29 游离基对共轭二烯烃的加成:反应活性

如果 BrCCl_3 与 50:50 的 1,3-丁二烯及一个简单烯烃(如 1-辛烯)的混合物起反应, 加成反应几乎完全发生在 1,3-丁二烯上。显然, $\cdot\text{CCl}_3$ 游离基加到共轭二烯烃要比加到简单的烯烃快得多。曾在许多游离基的加成反应中, 观察到同样的结果。

怎样说明共轭二烯烃的异常反应活性呢? 在讨论简单烯烃的卤化反应中(3.27 节)已经知道, 不仅取向, 就是相对反应活性也和第一步中形成的游离基的稳定性有关。光根据这一点就可以预料到, 对于能产生稳定的烯丙基游离基的共轭二烯烃的加成, 要比对于简单烯烃的加成快。(有证据表明, 极性因素(8.23 节)在此只有很小的重要性。)

另一方面, 我们刚才已谈到过(9.21 节), 共轭二烯烃比简单烯烃要稳定。光根据这一点, 加成到共轭二烯烃预期将比加成到简单烯烃来得慢。

这两个反应的相对速率主要决定于它们的 $E_{\text{活化}}$ 。早期的烯丙基游离基的稳定作用降低了过渡态的能级; 二烯烃的稳定作用降低了反应物的能级。净 $E_{\text{活化}}$ 究竟是大于还是小于简单烯烃加成反应的 $E_{\text{活化}}$, 决定于哪一个稳定得较多(见图 9.8)。



事实是共轭二烯烃比简单烯烃有较大的反应活性。因此，在目前的情况中——以及涉及到烯烃和游离基，或烯烃和正碳离子的大多数情况中——使过渡态稳定的因素要比使反应物稳定的因素更为重要。但这并不总是正确的。（例如，在共轭二烯烃的亲电加成中，就似乎不正确了。）

聚合物和聚合反应

9.30 大分子

我们既然有了关于简单烯烃和共轭烯烃的某些知识，就让我们转而讨论它们的化学的一个方面：聚合反应。它在过去 50 年左右的时间内帮助我们彻底改革了日常生活。

正如我们将要看到的,聚合反应并不涉及碳-碳双键的新反应,而是对旧的熟悉的反应的改良形式: 异裂型和游离基型的加成反应。现在,首先谈谈背景。

迄今为止,我们在有机化学课程中所讨论的基本上都是较小的分子,它们可能多达约50—75个原子。但是还存在着无数称为大分子或高分子的巨大分子,它们含有成千上万个原子。有些大分子是天然存在的,它们组成了各类确实非常重要的化合物: 多糖类的淀粉和纤维素,它们供给人们以衣、食、住(第二十九章);蛋白质,它构成动物躯体的大部,使躯体联结起来并使之运转(第三十章);以及核酸,它在分子水平上控制着遗传(第三十一章)。

大分子也可以用人工制造。最初的目的是合成橡胶和蚕丝一类天然大分子的代用品;但后来就发展成为大规模的工业,现已能生产自然界不存在的千百种物质。合成的大分子化合物包括: **弹性体**,它们具有橡胶那样特殊的弹性特征;**合成纤维**,长的、细的和线状的,具有象棉、毛、丝那种沿着纤维方向有高强度的特性;以及**塑料**,它们能挤压成板材、管材,涂于物件表面,或者模制成种种物件。我们现在使用着由这些人造材料制成的衣着服饰、饮食餐具、床上用品、椅子、地板、旋钮、开关、手柄等等;在它们的帮助下,我们可以听到和看到在时间和空间上远离我们的声音和景象。我们住的房屋,使用的交通工具也正越来越多地用这些材料来制造。

我们有时不免为这些似乎永不会被自然环境所毁灭的材料而哀叹,并担心有一天人类的文明会被埋葬在一大堆塑料的碎片之下——塑料过滤烟嘴已漂浮在 Sargasso 海上——但是有了这些材料,我们能做许多以前不能做到的事情。例如,借助于塑料,以使盲人看见东西,能使跛子行走;心脏瓣膜能够修复,动脉血管能够修补;受伤的气管、喉、尿道能够更换;也许有一天,甚至整个心脏也能更换,这些材料能为人们对付高热和严寒、电击和火烧、锈蚀和腐烂提供了手段。作为特制的溶剂,它们不久有可能用于从海水提取新鲜淡水。我们坚信,曾经创造这些物质的人类才智,也必定能找到处理所造成的废物的方法: 这不仅是工艺技术问题,也是社会问题,归根结蒂是政治问题。

在本章和以后几章里,将主要讨论生成大分子的化学反应,以及这些反应所生成的大分子的结构。我们将大致地考察一下这些结构会有怎样的性质,而这些性质是使用大分子时的依据。例如: 为什么橡胶是弹性的,为什么尼龙是坚牢的纤维等等。然后,在以后的关于生物分子的各章中,我们将要学习天然大分子——多糖类、蛋白质和核酸——并以大致相同的方法来研究它们。

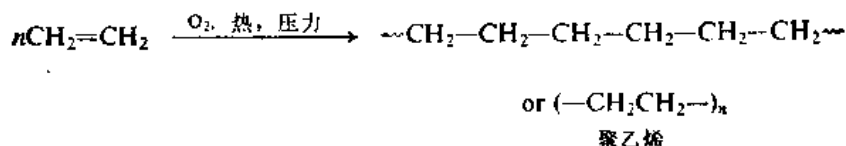
总之,必须记住使大分子具有特殊性质的原因,这当然是因为它们的分子很大。分子一大,就会在结构上造成相当大的复杂性,这不仅表现在分子水平上,而且也表现在分子相互间的排列状态,即二级水平上。这些分子是整齐地伸直,一个靠一个地排列呢,还是互不相关地各自卷曲成团呢? 什么力作用于不同分子之间? 当一个巨大分子的聚集体受热、冷却或拉伸时,会发生些什么现象? 我们将要看到,这些问题的答案最终都能在结构中找到,如果我们对结构已有所了解的话: 官能团和取代基的种类,它们在分子中的次序,以及它们的空间排列情况等等。

9.31 烯烃的游离基聚合反应

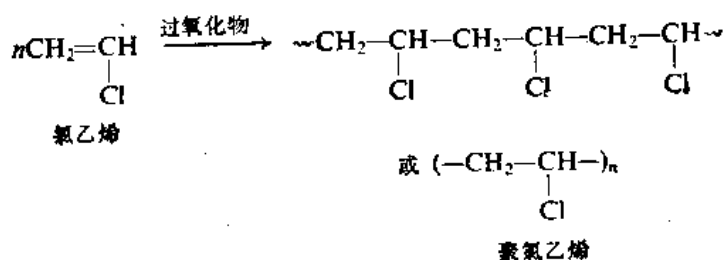
天然和人造的大分子之所以有很大的尺寸应归因于它们都是聚合物(英文为 poly-

mer, 来自希腊文: poly + meros, 许多部分)这一事实。每个聚合物系由许多简单的单元按照有规则的方式联结而成。这些简单的单元是相互等同的或至少在化学上是相似的。聚合物系通过**聚合反应**而形成, 后者系指许多小分子联结成非常大的分子的反应。用以制成聚合物的简单化合物称为单体(英文为 monomer, mono = 单一)。

当乙烯与氧在压力下加热时, 得到一种高分子量(约 20,000)的化合物, 它本质上是一个长链的烷烃。此化合物是由许多乙烯单元组成的, 因此称为聚乙烯(英文为 polyethylene, poly = 许多)它就是大家熟悉的用作包装薄膜的塑料。

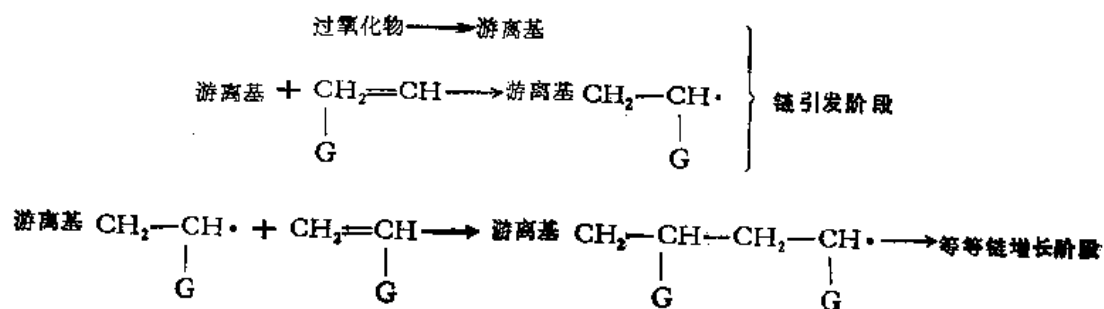


取代的乙烯在聚合时, 生成结构中含有聚乙烯长链的化合物, 其中的取代基以大体上一定的间隔联结着。例如, 从氯乙烯可得聚氯乙烯, 后者用来制造唱片, 塑料管; 用高沸点的酯使之塑化后还可制雨衣、淋浴帘子以及金属涂层和装饰用织物等。



双键碳上也可连有别的基团(例如: $-\text{COOCH}_3$, $-\text{CN}$, $-\text{C}_6\text{H}_5$)。这些取代的乙烯聚合起来要比乙烯、氯乙烯容易一些, 而且生成有各种物理性质和用途的塑料, 但是聚合过程和聚合物的结构基本上与乙烯或氯乙烯相同。

聚合反应需要有少量**引发剂**存在。其中最普通的引发剂是过氧化物, 它分解后形成游离基。这个游离基与烯烃分子加成, 从而生成另一个游离基。这个游离基和另一分子烯烃加成生成一个更大的游离基, 后者再和另一分子烯烃加成, 如此等等。最后, 链反应可以通过诸如两个游离基相互合并从而使游离基消耗掉而不再产生新的游离基等步骤而中止。



这种类型的聚合反应,其中每一步消耗一个活泼的质点并产生另一个活泼的质点,是链式聚合反应的一个例子。在后面的几章中,要讲到不通过游离基而通过有机离子,或在过渡金属络合物的配位圈内的链聚合反应。在后面的几章中,将讲到逐步聚合反应,即在它的一系列反应之间,每个反应基本上和另一个反应是无关的。

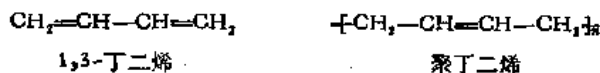
问题 9.19 试写出用于制造下列聚合物的最可能的单体的结构:

- (a) 奥纶 “Orlon” (纤维、织物), $\sim\sim\sim\text{CH}_2\text{CH}(\text{CN})\text{CH}_2\text{CH}(\text{CN})\sim\sim\sim$
 (b) 莎纶 “Saran” (包装薄膜、座垫罩), $\sim\sim\sim\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CCl}_2\sim\sim\sim$
 (c) 特佛纶 “Teflon” (耐化学品的制品), $\sim\sim\sim\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\sim\sim\sim$

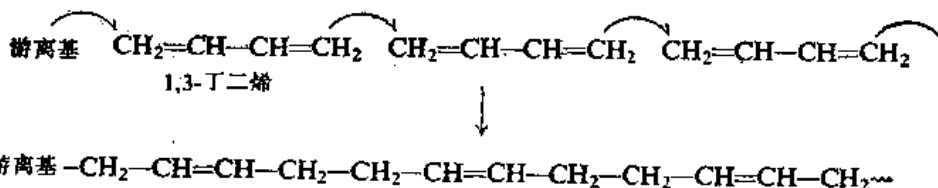
问题 9.20 为什么聚合反应应按“头接尾”的方式进行,从而生成整齐的基团交替的聚合物? 试提出理由。

9.32 二烯烃的游离基聚合反应。橡胶及橡胶代用品

如同取代的乙烯一样,共轭二烯烃也能发生游离基聚合反应。例如,由 1,3-丁二烯

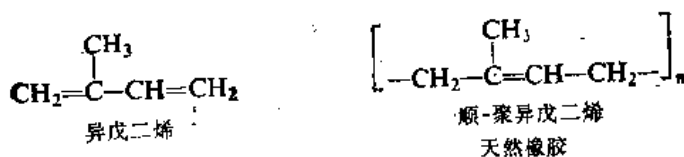


得到一个聚合物,它的结构表明主要发生了 1,4-加成:

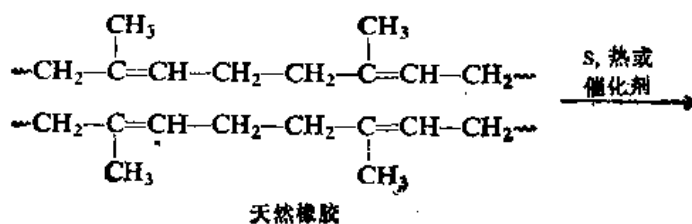


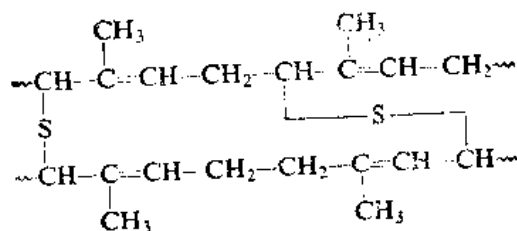
这样的聚合物和简单烯烃的聚合物有一个很重要的不同:每一单元仍然包含一个双键。

天然橡胶的结构和这些合成的聚二烯烃极为相似。可以认为它是共轭二烯烃 2-甲基-1,3-丁二烯,即异戊二烯的聚合物。



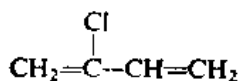
橡胶分子中的双键是极其重要的,因为它们——显然是由于提供了活泼的烯丙基氢——使硫化反应得以进行,即在各个链之间形成硫桥。这些交链使橡胶变得硬些和强度大些,并消除了未经处理的橡胶的胶粘性。



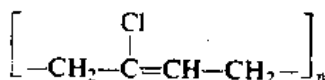


硫化橡胶

从二烯烃的聚合制成橡胶的代用品是目前庞大的塑料工业的先驱。聚氯代丁二烯(氯丁橡胶)是美国第一个成为商品化的橡胶代用品。



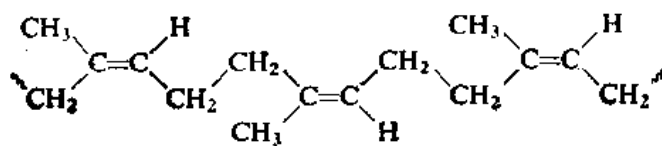
氯代丁二烯



聚氯代丁二烯

橡胶代用品的性质——如同其它聚合物的性质一样——部分地决定于取代基团的性质。例如聚氯代丁二烯在某些性质上不如天然橡胶,但在耐油、耐汽油及耐有机溶剂上则优于天然橡胶。

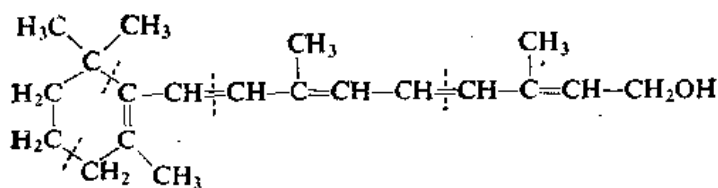
异戊二烯的聚合物也能用人工方法合成:它们与天然橡胶一样,包含相同的不饱和键及相同的取代基(—CH₃基)。但是用上面已经谈过的游离基方法制成的聚异戊二烯——在真正有用的性质上——远不如天然橡胶。它们之间的不同在于立体化学:天然橡胶在(几乎)每一个双键上都有顺式构型;人工合成的则是顺式和反式的混合物。直至1955年还没有制成真正的合成橡胶,所缺的是一个完全新型的催化剂及一个全新的聚合反应机理(见9.36节)。有了这些,才有可能进行异戊二烯的立体有择聚合,从而得到一个与天然橡胶基本上相同的物质:顺-1,4-聚异戊二烯。



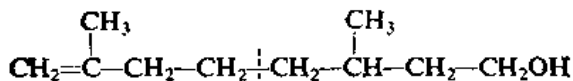
天然橡胶
全顺式构型

9.33 异戊二烯及异戊二烯法则

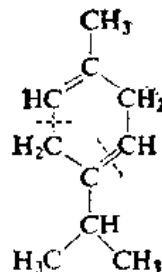
异戊二烯单元是自然界常见的结构单元之一。它不仅存在于橡胶中,也存在于从植物和动物取得的多种化合物中。例如,几乎所有萜烯中(存在于许多植物的精油中)都有一个异戊二烯单元有规则地以头-尾方式相连而成的碳架。认识到这一事实——称为异戊二烯法则——对于推出萜烯类的结构有很大帮助。



维生素 A₁

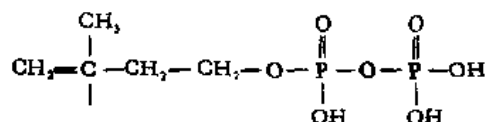


香茅醇：一个萜烯
(存在于老鹳草油中)



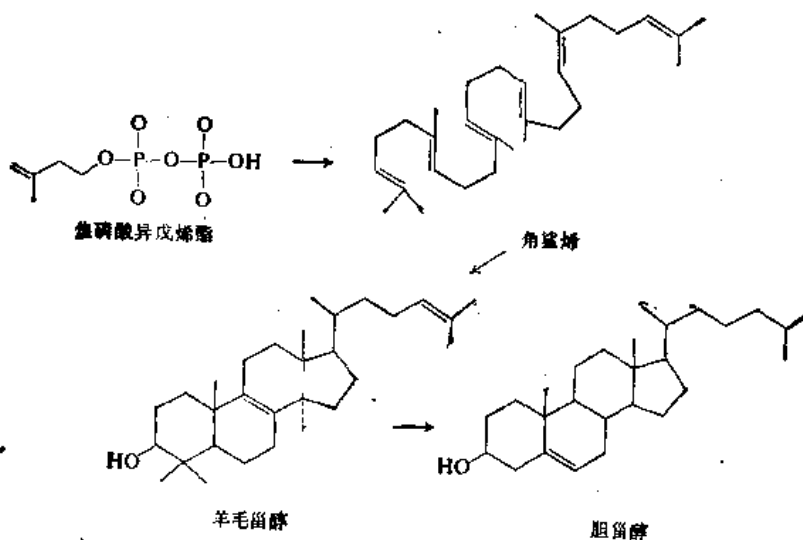
γ-萜二烯：一个萜烯
(存在于茺蒿油中)

一个连接有机化学和生物学的非常有兴趣的研究领域是天然产物的生物合成的研究：在生物体系中(植物的或动物的)生成一个化合物的详细的反应过程。自然界中所有的异戊二烯结构似乎都起源于同一个化合物——焦磷酸“异戊烯”酯。



焦磷酸异戊烯酯

从 1950 年左右以来的研究工作指明了一些从表面上看来不同于橡胶的化合物,如胆固醇(10.9 节),是如何从异戊二烯单元逐步合成的。



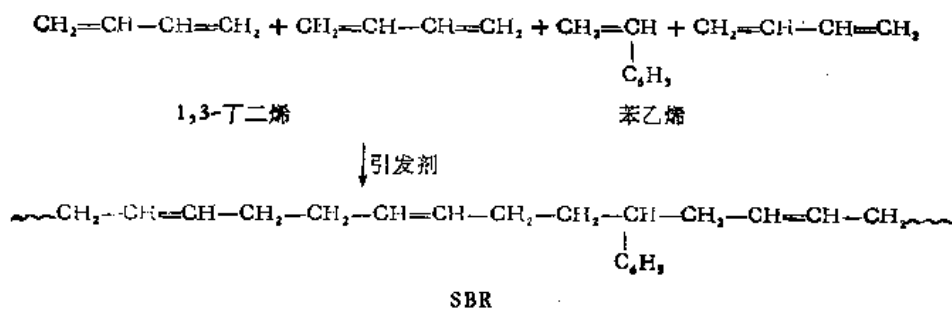
问题 9.21 (a) 标出构成角鲨烯分子的异戊二烯单元。(b) 从头到尾的次序看, 这里有一个差错处, 它在什么地方? 这一特殊位置使你对于这个分子的生物合成得到什么概括性的启发? (c) 从角鲨烯转变成羊毛甾醇时, 骨架有什么变化(如果有的话)? 从羊毛甾醇转变成胆固醇时呢?

9.34 共聚反应

至此,我们只讨论了由一种单体生成均聚物的聚合反应,均聚物是指由相同单元——当然,长链分子的两端除外——构成的聚合物。

假使让两种(或两种以上)单体的混合物进行聚合,便可得到一个**共聚物**:在同一分子中含有两种(或两种以上的)单体单元的聚合物。这些单元可作不同分布,从毫无规则的分布到沿着链作严格交替地分布均可。(Mayo 和 Walling 正是在分布模式中发现说明极性因素(8.23 节)在游离基加成中起作用的证据的。)

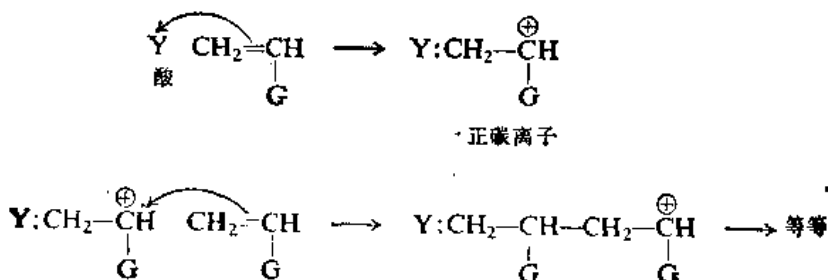
通过共聚反应,可以使制得的材料具有和两种均聚物都不相同的性质,这样就为工业技术又增添了新的一面。例如,丁二烯和苯乙烯(即苯基乙烯, $C_6H_5 \cdot CH=CH_2$) 的共聚物便是一种特别重要的共聚物。丁二烯在其中的比例为 75% 和苯乙烯的比例为 25% 的这种材料称为 SBR, 它在第二次世界大战中被用来替代当时得不到供应的天然橡胶,此后它便一直是美国生产的主要的橡胶替代物。



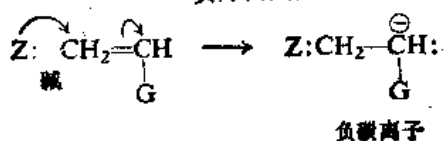
9.35 离子型聚合

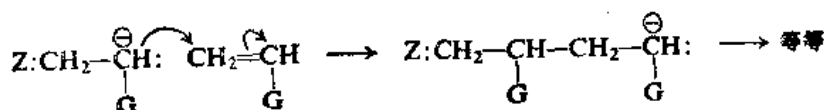
进行连锁聚合时可用离子代替游离基作为链反应活性中心粒子：或用正离子或用负离子，视所用引发剂的种类而定。

正离子聚合

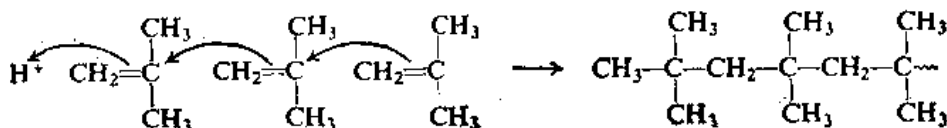


负离子聚合

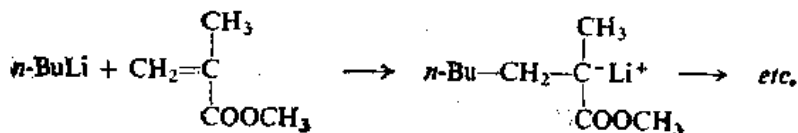
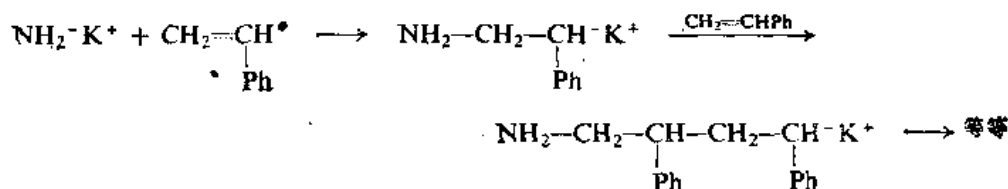




正离子聚合由酸引发。例如,异丁烯,经阳离子聚合后成为一种用作粘合剂的粘性物质。和少量异戊二烯共聚时则生成丁基橡胶,用于制造汽车内胎和轮胎衬里。可用种种酸:硫酸, AlCl_3 或 BF_3 加微量水等等。这个过程可以看作是 8.20 节中讨论过的二聚作用的延伸。



负离子聚合,正如所料,是用碱,例如, Li^+NH_2^- , 或者象正丁基锂一类的金属有机化合物引发的。例如:



甲基丙烯酸甲酯

9.36 配位聚合

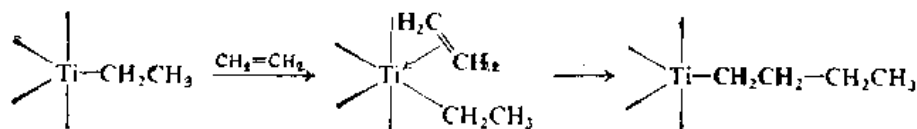
直至 1953 年,几乎所有工业上重要的乙烯类聚合都是游离基型的。但是,从那个时候起,一种新的聚合反应,配位聚合 彻底改革了这个领域。继 Karl Ziegler (Max Planck 煤研究所)和 Giulio Natta (Milan 综合技术学院)的发现——他们两人为这个发现联合获得 1963 年诺贝尔奖金——催化剂已被发展到能对聚合过程的控制达到以前不能达到的程度。

在用于氢化反应的 Wilkinson 催化剂中 (8.5—8.7 节),我们看到了过渡金属络合物促进和控制有机反应的非凡能力的一个实例。此处,在这些聚合催化剂中,我们看到了另一个实例。

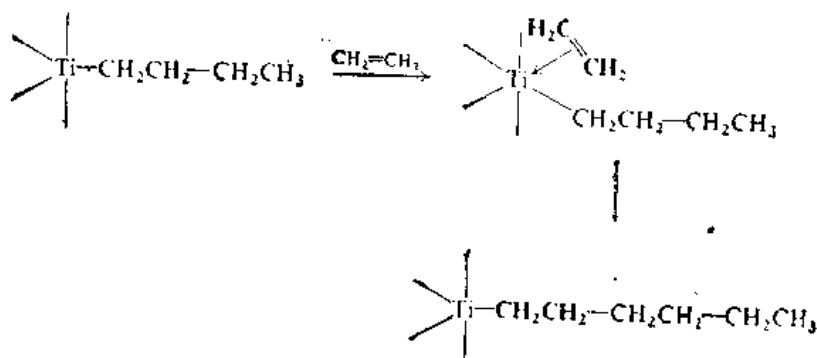
* 原文误为 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ——译者注
 Ph

Ziegler-Natta 催化剂系由一种过渡金属盐——典型的是三氯化钛——和一种诸如三乙基铝之类的烷基金属制得。这两种化合物反应生成活性催化剂：持有一个乙基的钛络合物。

现在，烯烃——例如乙烯——被引入至这一催化剂中。根据通常被接受的机理，烯烃是通过一个 π 键与钛相连的：烯烃的 π 电子云与金属的空轨道交叠(8.5 节)。接着，在乙



基和烯烃都被金属握持的情况下，许多类似的步骤中的第一步开始了。现在一个正丁基代替了乙基而与钛相接。原来属于乙烯的键合部位又空出来了，催化剂准备继续重操旧业。又一个乙烯与金属成为 π 键结合，然后将其本身插入于金属和烷基之间，从而形成，

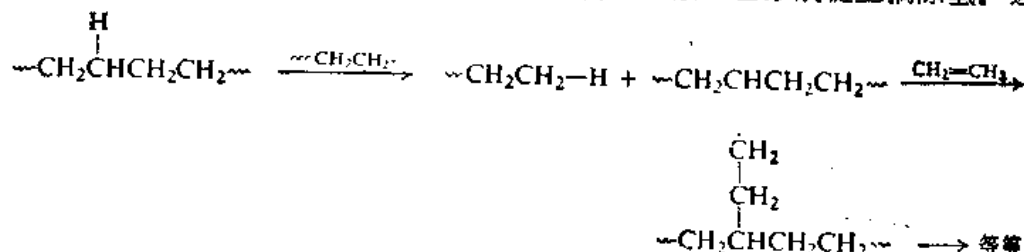


此次是，一个正己基。这种过程继续一次又一次地进行，每一循环使烷基增长两个碳。最后，可能通过氢的插入，长链从金属上分离下来，一个聚乙烯分子就此形成。

这一机理与均相氢化反应(8.5 节)机理的基本相似点是惊人的。钛持有一个烷基，而铑则持有氢。两种情况中，金属上都有一个空的键合部位，即一个空的轨道，烯烃可通过它进行 π 键键合，然后再将其本身插入一个键中：插入钛和烷基之间，或插入铑和氢之间。此处，像在氢化反应中一样，净过程是加成：这一插入等于金属和烷基在双键两端的加成。

用 Ziegler-Natta 催化剂的聚合反应，比游离基型聚合反应，有两个重要的优点：(a) 它生成线型聚合物分子；(b) 能实行立体化学的控制。

通过游离基过程制得的聚乙烯，具有高度支化的链。在这一特定聚合所需的高温下，不断增长的游离基不仅能与单体的双键加成，也能从一条业已形成链上摘除氢。这一摘



除氢的反应可以生长出一个游离基中心。现在可从这一中心长出一条支链。这些高度支化的聚乙烯分子不能很好地整齐排列，而是乱成一团的；这种化合物被称为是低结晶度的。它的熔点低，机械强度弱。

相反,通过配位聚合过程制得的聚乙烯,实际上是非支化的。这些非支化的分子整齐地排列在一起,因此这种聚乙烯具有高度的结晶性。它比以往的(低密度)聚乙烯有较高的熔点和密度,机械力学性能也强得多。(我们将在 9.37 节中讨论聚合物的结晶性及其对聚合物性质的影响。)

配位聚合中的另一个意义深远的发展是立体化学的控制。例如,丙烯能聚合成三种不同的空间排列(图 9.9): 全同立构,其中所有的甲基处于伸直的分子链的同一侧;间同立构,其中的甲基有规则地由一侧到另一侧交替排列;无规立构,其中的甲基的分布是无规的。通过适当选择实验条件——催化剂、温度、溶剂——已可制造所有这些立体异构聚合物。无规立构的聚丙烯是一种柔软、有弹性、橡胶状的物质。全同立构和间同立构的聚丙烯都是高度结晶的: 结构的整齐性使它们的分子能整齐地排列在一起。全同立构聚丙烯的产量现在每年超过三十亿磅,供模塑或挤压成板材、管材和细丝;它是主要的合成纤维之一

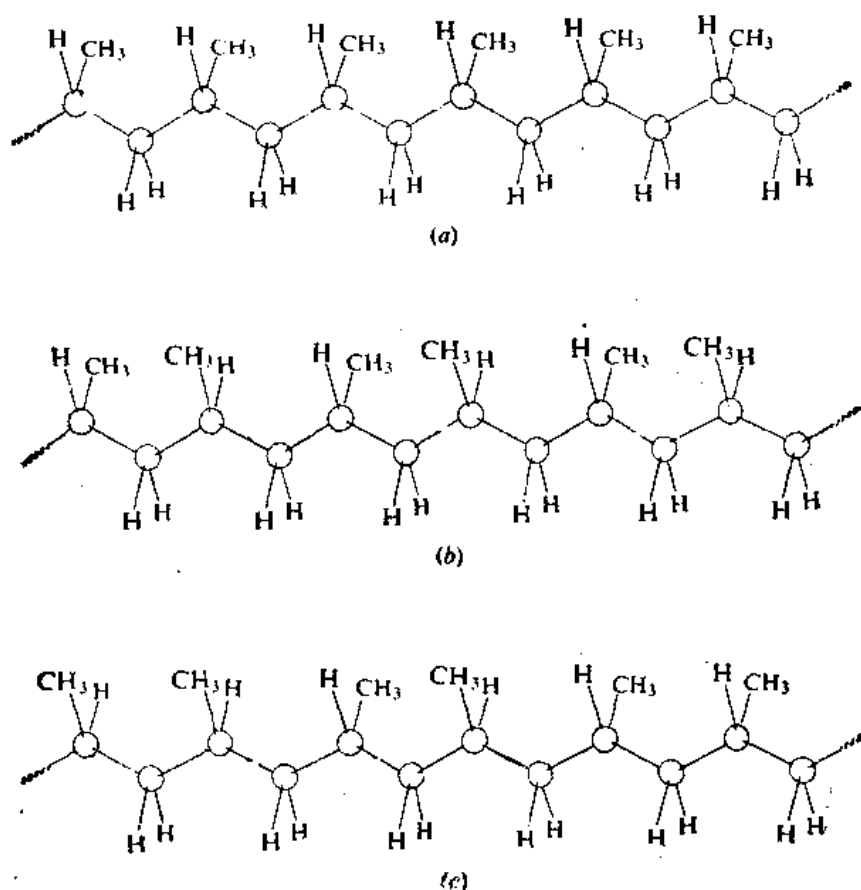
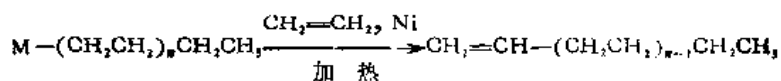


图 9.9 聚丙烯。(a) 全同立构, (b) 间同立构, (c) 无规立构。

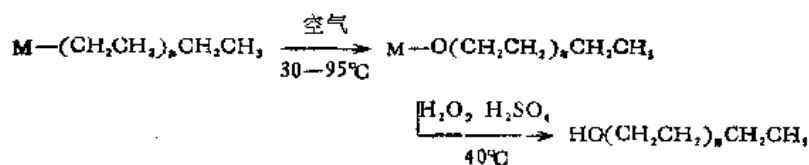
配位催化剂也使有关碳-碳双键的立体化学控制成为可能。通过使用这些催化剂,已将异戊二烯聚合成实际上和天然橡胶完全相同的材料: 顺-1,4-聚异戊二烯。(见 9.32 节。)此点,象形成全同立构的聚丙烯一样——也象用 Wilkson 催化剂所进行的氢化反应一样——我们把它视为立体选择性合成(6.17 节)的一个实例。

乙烯的 Ziegler-Natta 聚合可用来制造只有中等大小(C_6-C_{20})并含有某种官能团的

分子。例如,若将最初得到的金属-烷基化合物(在乙烯和一种镍催化剂存在下)加热,烷基就被置换成偶碳数的直链 1-烯烃。这类 $C_{12}-C_{20}$ 范围的烯烃大量用于制造洗涤剂(27.5 节)。



另外,上述金属-烷基化物还可用空气氧化成直链伯醇:



“一个化学家在着手建造一个巨大的分子时,就象一个建筑师设计一个建筑物一样。他备有各种形状和大小的砖块,而他的任务是把它们砌合到结构中去以符合一定的要求……。高分子化学之所以现在更加令人振奋是因为最近几年中,几乎突然地发现了砌砖块的新方法——这些发现将使人类得到大量新材料,那些在地球上从未有过的新材料。”(Giulio Natta, Scientific American, 1957, 9 月,第 98 页。)

9.37 大分子的结构和性质

已经说过,大分子的特点在于它们的大尺寸。这种大尺寸对化学性质的影响很小。双键仍能进行加成或开裂反应;烯丙基的氢仍能被游离基夺取。

大分子和普通分子的不同在于它们的物理性质,而大分子的特殊功能也正根据于这些物理性质。首先看一下结晶度的性质。我们知道,在一个结晶固体中,结构单元——在非离子化合物中是分子——排列得非常规则 and 对称,其几何模式是再三重复的。如果一个长链分子要适合于这种几何模式,它就不可能缠绕、卷曲成无规状态,而必定是伸展成规则的锯齿形(见图 9.10)。这种缺乏无规性相当于对体系造成一个不利的熵。(2.23

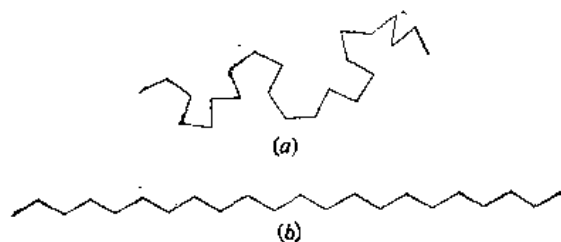


图 9.10 (a) 呈无规状态的长链, (b) 伸展的链。

及 19.11 节)。而另一方面,在结晶中分子的规则性和紧密排列使较强的分子间力——氢键、偶极-偶极吸引、范德华力——能起作用,从而造成一种有利的热焓(热容)。正如下面将要看到的,熵和热焓之间的这种拔河式的竞争是决定大分子能否利用的关键因素。

但一个高聚物通常不能全部以结晶态存在,——即使分子结构的规则性许可时也不能。问题在于分子的尺寸。当固化开始时,物质的粘度增高,聚合物分子难于随便流动,也难于使它们的长链排列成结晶所要求的有规则的形式。这时链变成缠在一起;一个链

要改变形态,就非得围绕单键旋转不可,而这一点由于侧基的随意转动受阻碍而变得困难。于是聚合物就形成由称为微晶的结晶性区域镶嵌于无定形物料中而构成的固体。我们所说的聚合物的结晶度,就是指其中所包含的微晶的程度。

问题 9.22 虽然聚氯乙烯和聚偏氯乙烯(莎纶)两者都通过游离基聚合过程制得,但前者是无定形的,后者是高度结晶的。如何解释这种差别?(偏氯乙烯就是 1,1-二氯乙烯。)

下面要考察一下聚合物的各种用途,并看看这些用途怎样取决于聚合物的结构——分子的结构和分子间的结构。

纤维是细、长、线状的材料。其特征是沿纤维方向有很大的抗张(抗拉)强度。棉、毛、丝等天然纤维是其典型。纤维先被纺成线,然后可用它织成布或嵌于塑性材料内以增加强度。抗张强度可以达到很大,有些合成纤维——按照重量计算——甚至可同钢材相比。

纤维的主要特征也在分子水平上反映出来——它的分子也是细、长、线状的。而且,最重要的是这些分子顺着纤维方向彼此伸直排列。纤维的强度最终归结于聚合物链的化学键的强度。这些纤维分子的排列是通过将聚合物材料进行拉伸来造成的。一旦排好列以后,分子就保持在这种状态;回复到原来无规的缠曲状态的倾向被强烈的分子间的吸引力所克服。在纤维中,热焓占上风于熵。分子的这种高度定向性通常——虽然并不是永远——伴随有明显的结晶性。

因此,一个纤维的必要条件是分子的形状——线型——它能使分子一个靠一个地排列成行,以及保持这种排列的强烈的分子间力。此外,这种分子间力能阻止分子之间互相“滑移”。那末,这些分子间力又是什么呢?

主要的合成纤维有聚酰胺(尼龙),聚酯(涤纶),聚丙烯腈(“丙烯腈”纤维,奥纶),聚氨基甲酸酯(“弹性纤维”)和全同立构的聚丙烯。我们可以看出,聚酰胺和聚氨基甲酸酯含有 N-H 键,故可进行氢键键合;聚酯和聚丙烯腈含极性甚大的羰基($C=O$)和氰基($C\equiv N$)。在尼龙和聚氨基甲酸酯中,分子链是由氢键拉在一起的(图 9.11)。在聚酯和聚丙烯腈中,有非常强烈的偶极-偶极吸引作用。在全同立构的聚丙烯中,立构规整的分子链排在一起排得如此之好,以致范德华力强到足以保持这种排列。

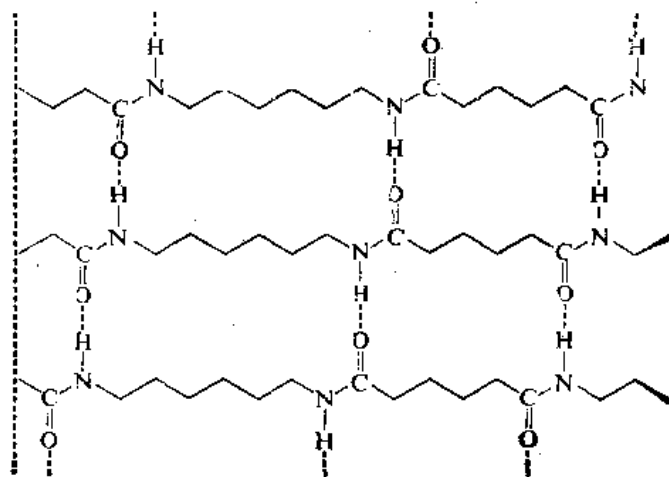


图 9.11 在尼龙-66 微晶中的氢键。

弹性体具有作为橡胶特征的高弹性：它可以高度变形——例如能被拉伸成原来长度的八倍——但仍能回复到原来的形状。这里，象在纤维中一样，分子是细和长的；象纤维中一样，当材料被拉伸时，分子也整齐地排列起来。巨大的差别在于：当拉伸的外力移去时，弹性体的分子链并不保持伸直和整齐的排列，而是回复到有利于熵的原来的无规形态。它们之所以不能保持原来整齐的排列，是因为维持这种排列所需的分子间作用力比纤维中的弱。一般说来，弹性体不含高度极性的基团或能生成氢键的部位；伸展的链并不排列得好到足能使范德华力能起作用的地步。在弹性体中，熵战胜了热焐。

作为弹性体，还有一个要求：弹性体的长链之间必须要有适量的交联使它们连结起来：其数量既要足以阻止分子之间彼此滑移，但又不能太多以致破坏链的柔性，而这种柔性是易于伸直和易于回复到无序状态所必需的。

天然橡胶是说明一个弹性体的这些结构方面的要求的例子：长而柔软的链，弱的分子间作用力，和适度的交联。天然橡胶是顺-1,4-聚异戊二烯。由于没有高极性的取代基，分子间的吸引力主要是范德华力。由于双键处是全顺式构型，这种力很弱。图 9.12 把天然橡胶的伸展的链和其反式立体异构体的伸展的链作了比较。我们知道，反式构型能呈高度有规则的锯齿形，因此很好地排列在一起；而顺式构型则不能。全反式的立体异构

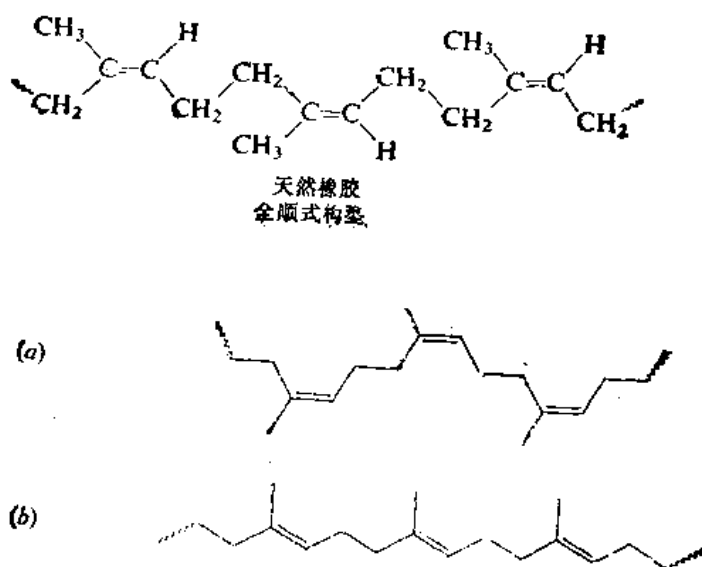


图 9.12 (a) 天然橡胶即顺-1,4-聚异戊二烯的伸展的链，
(b) 反-1,4-聚异戊二烯即古塔波胶的伸展的链。

体是天然存在的，叫做古塔波胶(杜仲胶)；它是高度结晶而没有弹性的。

前面已经讲过(9.32 节)，橡胶中的交联是通过硫化——即和硫一起加热——而造成的，它使分子间生成硫桥。由于这个硫化反应发生在活泼的烯丙基位置，因此取决于聚合物中的双键。

合成弹性体中主要的是丁苯橡胶(SBR)，一种丁二烯(75%)和苯乙烯(25%)的共聚物，它是在游离基条件下生产的(9.34 节)；在弹性体的主要用途，即制造汽车轮胎中，它和天然橡胶相互竞争。全顺式的聚丁二烯和聚异戊二烯可由 Ziegler-Natta 聚合反应制得。

一个全部或差不多全部是聚二烯烃的弹性体,当然是高度不饱和的。但是,一个弹性体所需要的不饱和度,只要能足够生成交联就行了。例如,在制造丁基橡胶(9.35节)时,用于和异丁烯共聚的异戊二烯仅有5%。

问题 9.23 (a) 乙烯和丙烯在有少量二烯烃存在时,通过 Ziegler-Natta 共聚反应,然后再硫化,可得到一种有多种用途的弹性体。试问,使用乙烯和丙烯——以代替只用乙烯或丙烯——怎么会有助于给聚合物带来弹性呢?

(b) 不用二烯烃也可以制得类似的共聚物。但它不是用硫,而是用过氧化苯甲酰一起加热来硫化的。这是为什么? 这里所产生的交联是什么性质的?

虽然每年都生产数量极巨的人造纤维和弹性体,但合成聚合物主要是作为塑料消耗掉的。它以板材、管材、薄膜等形式供用,而最重要的是做成模制品供用: 玩具和瓶子; 旋钮、把手和开关; 盘子、自来水笔、牙刷、阀门、齿轮、轴承; 收音机和电视机外壳; 船体、车身、甚至房屋等等。

塑料的分子结构有两大类: 呈线型或呈支化的长链分子和立体网状结构的分子。

线型或支化的聚合物或多或少是结晶的,其中包括某些也用作纤维的材料: 例如尼龙。它们包括前面提到过的各种聚烯烃: 聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯等等。这些聚合物在加热时会软化,所以称为热塑性塑料。正是在这种软化状态下,它们可被模塑或挤压成型。

立体网状聚合物(或树脂)是高度交联而成为刚性,但不规则的三维结构,像酚醛树脂(24.15节)或脲醛树脂(20.24节)中那样。这种材料的一个样品基本上就是一个极为巨大的分子; 加热也不能使之软化,因为要使它软化就需破坏它的共价键。实际上,加热倒会引起更进一步发生交联,从而使材料变得更硬; 因为这个原因,称这些聚合物为热固性聚合物。这种通过加热以使继续进行聚合的过程常常是和产品的成型同时进行的。

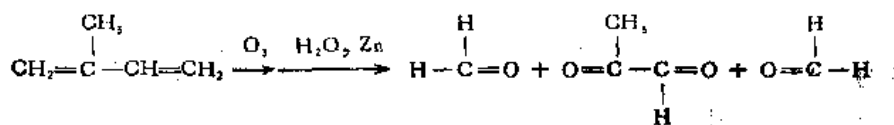
某些线型、热塑性的聚合物、像立体的网状聚合物一样,也是无定形的——基本上也是由于同一原因。当冷却时,它们的分子形成一种刚性但不规则的三维结构; 它们之被固定而不动,不是由于共价的交联,而是由于强烈的偶极-偶极作用力; 后者把分子固定于一定位置,不使它们有机会排成结晶所需要的有规则的排列。这种材料称为玻璃; 聚甲基丙烯酸甲酯——“有机玻璃”——就是最普通的一种。像普通的(无机)玻璃一样,它们缺少折射光线的晶面,所以是透明的。像普通的玻璃一样——也像立体网状聚合物一样——它们是脆性的; 当受到打击时,这些分子不能让这种打击经由晶面的滑动而逐层传递过去; 它们要末是抵住,要末是断裂。

在以后几章中,打算讨论在生物学上有重要意义的有机化合物。它们多数都是大分子。我们将会发现,大分子的生物学功能: 把有机体结合为一体,滋养它,控制它,和让它能再生等等,如同大分子的工艺学功能——纤维、弹性体、塑料——一样,同样取决于它的结构。

9.38 炔烃及二烯烃的分析

二烯烃对烯烃的特性试验有同样的反应: 它们使溴的四氯化碳溶液褪色而不放出溴化氢,它们使冷的中性的稀高锰酸钾溶液褪色; 它们不能被铬酐氧化。但是它们比烯烃更不饱和。这个性质可通过测定它们的分子式(C_nH_{2n-2})及定量的氢化反应(每1摩尔炔烃吸收2摩尔氢)来检定。

结构的证明最好使用用于研究烯烃的同样的降解方法。二烯烃经臭氧分解,产生醛和酮,包括两端有两个C=O基团的分子。例如:



(有关炔烃及二烯烃的波谱分析在第十七章中讨论)。

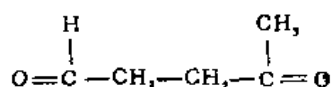
问题 9.24 对比下列异构体的臭氧分解产物:

(a) 1,3-戊二烯, (b) 1,4-戊二烯, (c) 异戊二烯(2-甲基-1,3-丁二烯)。

问题 9.25 预测聚丁二烯(C₄H₆)_n的臭氧分解产物:

(a) 如聚合反应以1,2-加成进行; (b) 如聚合反应以1,4-加成进行。

问题 9.26 天然橡胶的臭氧分解主要(90%)产生如下化合物:



对于橡胶的结构它说明了什么?

问题 9.27 黄色的植物色素α-, β-及γ-胡萝卜素和红色的蕃茄的色素, 蕃茄红素, 在肝脏中转变成维生素A。四个化合物具有分子式C₄₀H₅₆。催化氢化时, α和β胡萝卜素生成C₄₀H₇₂, γ-胡萝卜素生成C₄₀H₇₀, 蕃茄红素生成C₄₀H₆₈。各化合物中如果有环的话, 该有几个?

问题 9.28 环己烯和1,7-辛二烯经臭氧分解后都生成二醛OHC(CH₂)₄CHO。你能用哪些另外的事实来区别这两个化合物吗?

习 题

1. 写出6-甲基-2-庚烯的结构式。标出各组氢原子以说明它们对氯原子的相对反应活性, 用(1)表示最活泼, (2)表示其次, 等等。

2. (a) 画出除累积二烯烃外所有分子式为C₆H₁₀的异构二烯烃的结构式。(b) 命名每一个化合物。(c) 指出哪些是共轭的。(d) 指出哪些有几何异构现象, 并画出异构体的结构。(e) 画出预计的各个臭氧分解产物的结构。(f) 哪些异构体(顺、反异构体对除外)是不能根据(e)来区别的?

3. 写出1,3-丁二烯与下列各物反应时预料的有机产物之结构和名称(如果反应的话):

- (a) 1 摩尔 H₂, Ni (b) 2 摩尔 H₂, Ni (c) 1 摩尔 Br₂ (d) 2 摩尔 Br₂
(e) 1 摩尔 HCl (f) 2 摩尔 HCl (g) O₃, 然后 H₂O (h) 热的 KMnO₄

4. 用1,4-戊二烯代替1,3-丁二烯回答习题3。

5. 给出下列各个卤代物脱卤化氢所得的产物的结构及名称。当预计多于一个产物时, 指出哪一个是主要产物?

- (a) 1-氯丁烷; 2-氯丁烷
(b) 1-氯丁烷; 4-氯-1-丁烯
(c) 2-溴-2-甲基丁烷; 3-溴-2-甲基丁烷
(d) 1-溴-2-甲基丁烷; 4-溴-2-甲基丁烷
(e) 1-氯-2,3-二甲基丁烷; 2-氯-2,3-二甲基丁烷
(f) 4-氯-1-丁烯; 5-氯-1-戊烯

6. 在习题5中, 你预期每对卤代烷中哪个脱卤化氢较快?

7. 写出下列各个化合物与 1 摩尔 HCl 加成时所预期得到的一个或几个主要产物的结构:

(a) 1,3-丁二烯; 1-丁烯

(b) 1,3-丁二烯; 1,4-戊二烯

(c) 1,3-丁二烯; 2-甲基-1,3-丁二烯

(d) 1,3-丁二烯; 1,3-戊二烯

8. 用在过氧化物存在下 BrCCl_3 的加成代替 HCl 的加成, 回答习题 7.

9. 你预期在习题 8 的每对化合物中, 哪一个对于 BrCCl_3 的加成较活泼?

10. 将每组化合物按对于 $\text{S}_{\text{N}}1$ 取代反应的活性次序进行排列。(若预料其中的两个化合物活性相仿, 予以指出。)

(a) 1-氯丙烯, 3-氯丙烯, 正丙基氯

(b) 2-溴丁烷, 3-溴-1-丁烯, 2-溴-1-丁烯

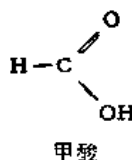
(c) 4-溴-2-戊烯, 4-溴-2-甲基-2-戊烯, 4-溴-3-甲基-2-戊烯

(d) 2-丁烯-1-醇的对甲苯磺酸酯, 2-戊烯-4-醇的对甲苯磺酸酯, 4-甲基-2-戊烯-4-醇的对甲苯磺酸酯

(e) 仲丁醇的对甲苯磺酸酯, 三氯甲磺酸仲丁酯, 仲丁基氯, 仲丁基溴

11. 以对于 $\text{S}_{\text{N}}2$ 取代反应的反应活性回答习题 10.

12. 如何说明以下的事实: 甲酸 (HCOOH) 含有碳-氧键, 一个键长为 1.36 埃, 另一个键长为 1.23 埃, 可是甲酸钠 (HCOO^-Na^+) 含有两个相等的碳-氧键, 每个长 1.27 埃(在 19.13 节中核对你的答案)。



13. (a) 做一个累积二烯烃, 丙二烯 ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$) 的模型, 分子一端的一对氢和另一端的一对氢之间的空间关系是什么? (b) $\text{R}-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-\text{R}$ 型的取代丙二烯已有旋光性的形式被得到, 这与(a)中的分子形状是否符合? 取代丙二烯的手征性中心在哪里? (c) 作出丙二烯的电子构型(提示: 多少原子与中间的碳相接? 多少原子与末端的碳相接?), 这是不是与(a)和(b)所作出的分子有相同的形状?

14. 当 3-丁烯-2-醇 ($\text{CH}_3\text{CHOHCH}=\text{CH}_2$) 与 HBr 水溶液反应时, 不仅生成 3-溴-1-丁烯 ($\text{CH}_3\text{CHBrCH}=\text{CH}_2$), 还生成 1-溴-2-丁烯 ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Br}$)。 (a) 如何解释这些结果? (b) 预测 HBr 与 2-丁烯-1-醇 ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$) 反应所得之产物。

15. $\text{CF}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}=\text{CF}_2$ 用 EtONa/EtOH 处理时, 主要生成 $\text{CF}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}=\text{CF}(\text{OEt})$ 。对于 $\text{CF}_3\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}=\text{CF}_2$ 作类似处理时生成 $\text{EtOCF}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}=\text{CF}_2$ 。两个反应的速率几乎相等。已认为这两个反应按同一机理进行反应。

写出符合这些反应物的性质且又能说明速率的相似性(不计最终产物的不同)的机理之所有步骤。

16. 像其它含氧化合物一样, 醇溶于冷、浓 H_2SO_4 中(8.29 节)。对于某些仲和叔醇来说, 这一溶解慢慢地伴随有高沸点不溶性液体分出。如何说明此行为?

17. 异丁烯不能像丙烯那样给出立体异构的聚合物(全同立构等)。为何不能? 对于 1-丁烯, 你能说些什么?

18. 解释下列每一实验结果。(a) CCl_4 在过氧化物存在下与 1-辛烯, $\text{RCH}=\text{CH}_2$, 反应时不仅生成 1:1 加合物 $\text{RCHClCH}_2\text{CCl}_3$, 还生成 2:1 加合成 $\text{RCHClCH}_2\text{CH}(\text{R})\text{CH}_2\text{CCl}_3$ 。(b) 相反, CBr_4 与 1-丁烯的加成只生成 1:1 的产物。(c) 苯乙烯在 CCl_4 存在下与过氧化物反应只生成聚合物。

19. (a) 当烷烃 2,4,6,8-四甲基壬烷用确凿的方法加以合成时(第十一章习题 20(1))曾得到一个产物, 后者可用气相层析法分离成两种成份 A 和 B。这两个组份的分子量和元素组成均相同, 但熔点、沸

点、红外光谱、核磁共振谱均不同。考查所预期的产物的结构,这两个组份是什么?

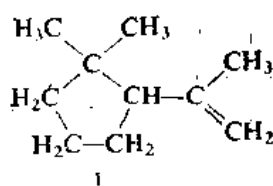
(b) 当用一个有旋光性的反应物作为开始原料进行同样的合成时,所得化合物 B 有旋光性,但 A 仍无旋光性。A 的结构是什么? B 呢?

(c) 曾将 A 和 B 的核磁共振谱和红外光谱与全同立构和间同立构的聚丙烯(图 9.9)的光谱相比。根据它们的光谱, A 与聚合物之一显得很相像, B 与另一个很相像。于是曾作出推断,这些结果“确证了原先由 Natta (9.36 节)为丙烯的两种结晶聚合物所指定的结构。” A 像哪个聚合物? B 像哪个聚合物?

20. 当 1,4-己二烯-3-醇溶于 H_2SO_4 时,它被完全转化成 3,5-己二烯-3-醇。如何加以解释?

21. 当 2,3,6,6-四甲基-1,3-环己二烯溶于浓 H_2SO_4 中时,此溶液显示的冰点下降相当于每一溶解的二烯分子有两个质点。向溶液中加入水时,二烯完全再生。如何说明这些实验结果? 发生了什么? 为何会发生?

22. 2,7-二甲基-2,6-辛二烯用磷酸处理转变成 I



1,1-二甲基-2-异丙烯基环戊烷

应用已熟悉的反应步骤,为这个反应提出一个反应机理。

23. 描述区别下列各组化合物的简单化学试验:

- (a) 1,3-戊二烯及正戊烷
- (b) 烯丙基溴及 2,3-二甲基-1,3-丁二烯
- (c) 1-氯-2-丁烯和 2-氯-2-丁烯

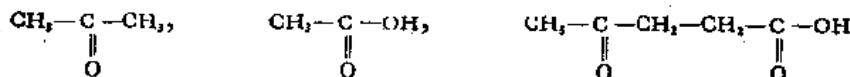
确切地说出你将怎样做试验和怎样观察?

24. 香叶烯, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$, 一个由月桂的油中分离而得的萜烯,吸收 3 摩尔氢而成为 $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ 。臭氧分解时产生



- (a) 与这些事实相符合的是哪些结构?
- (b) 根据异戊二烯法则(见 9.33 节),香叶烯最可能的结构是什么?

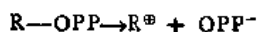
25. 二氢香叶烯,从香叶烯生成(习题 24),吸收 2 摩尔氢形成 $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ 。用 KMnO_4 开裂二氢香叶烯则产生:



(a) 考虑到异戊二烯法则(见 9.33 节),二氢香叶烯最可能的结构是什么? (b) 由香叶烯还原形成这样结构的化合物是否出乎意料?

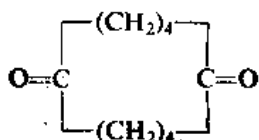
26. 角鲨烯的生物合成的第一步(9.33 节)是焦磷酸异戊烯酯 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OPP}$ 被酶催化异构成焦磷酸二甲基烯丙酯, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{OPP}$, 然后这两个化合物一起反应产生焦磷酸牦牛儿酯, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{OPP}$ 。

(a) 假定弱碱性的焦磷酸负离子,像质子化的羟基一样,是一个好的离去基团

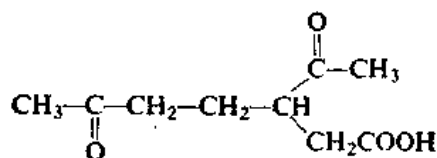


你能否提出可能形成焦磷酸牦牛儿酯的一系列熟悉的步骤? (b) 然后焦磷酸牦牛儿酯与另一分子焦磷酸异戊烯酯作用, 形成焦磷酸法尼酯 ($C_{15}H_{31}OPP$)。焦磷酸法尼酯的结构是什么? (c) 焦磷酸法尼酯与角鲨烯之间有什么关系? (d) 从橡胶植物来的酶体系催化焦磷酸异戊烯酯转变成橡胶; 焦磷酸二甲基烯丙酯在过程中好象是作为一个引发剂, 你能否提出一个形成天然橡胶的“机理”?

27. (a) 一个分子式为 $C_{10}H_{16}$ 的烃, 氢化时只吸收一摩尔 H_2 , 它包含多少个环? (b) 臭氧分解时, 它产生 1,6-环癸二酮 (III), 试问这是个什么烃?



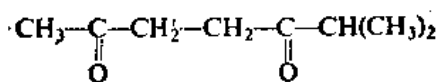
II



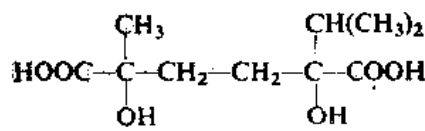
III

28. 蒎烯 ($C_{10}H_{16}$), 是在桔子、柠檬及柚子皮中的一个萜烯, 只吸收两摩尔氢, 形成对-蒎烷 ($C_{10}H_{18}$)。高锰酸盐使蒎烯氧化成 III。 (a) 在蒎烯中有多少个环(如果有的话)? (b) 什么结构与其氧化产物相符 (c) 根据异戊二烯法则 (8.26节), 蒎烯最可能是哪一个结构? 对蒎烷呢? (d) 蒎烯加一摩尔 H_2O 就变成一个醇, 这个醇最可能的结构是什么? (e) 蒎烯加两摩尔水时, 生成水合蒎品, 水合蒎品最可能的结构是什么?

29. α -蒎品烯 ($C_{10}H_{16}$) 是茺荬油中的一个萜烯, 只吸收两摩尔氢, 而形成对-蒎烷 ($C_{10}H_{18}$)。臭氧分解 α -蒎品烯时, 产生 IV; 用高锰酸盐开裂时, 产生 V



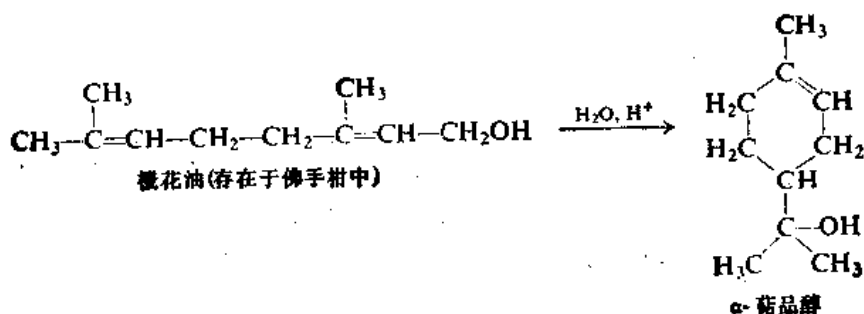
IV



V

(a) 在 α -蒎品烯中有多少个环(如果有的话)? (b) 根据开裂产物 IV 及 V, 和异戊二烯法则, α -蒎品烯最可能的结构是什么? (c) 如何说明 V 中 -OH 基团的存在?

30. 橙花醇 ($C_{15}H_{26}O$) 在稀 H_2SO_4 存在下转变成 α -蒎品醇 ($C_{15}H_{26}O$)。运用已学过的化学知识, 你能提出一个机理吗?



第十章 醇 I. 制法和物理性质

10.1 引言

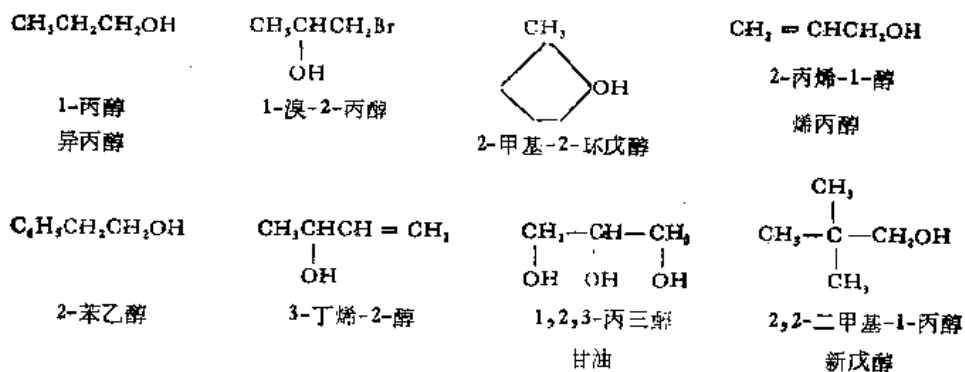
假使让一个有机化学家带十种脂肪族化合物到荒岛上去生活,他一定会选中各种醇。从醇能制得其他各种脂肪族化合物: 烯烃、卤代烷、醚、醛、酮、酸、酯以及其他化合物。从卤代烷,可制得格氏试剂,从格氏试剂和醛、酮又可制得更复杂的醇,如此等等。在荒岛上的化学家不仅可用醇作原料,往往还可用作反应时的溶剂和产物复结晶时的溶剂。最后,在实验室中经过一整天的炎热和疲劳后,人们可用(异丙)醇擦洗一下和饮用冷的(乙)醇性饮料,这样或许能得到松弛。

我们早已遇到过醇,它们能起多种作用: 在亲核取代反应(6.32节)和消除反应(7.28节)中充当底物;作为亲核试剂(6.11节)和作为碱(7.12节);以及几乎在任何地方都可作为溶剂。我们知道它们是碱性的,能被质子化(6.8节)。我们知道它们是酸性的,能转化成醇盐,且这些醇盐可作为亲核试剂和碱性试剂(6.11和7.12节)。

在这章和下一章中,我们将以系统的方式学习醇: 总结和巩固我们已学过的关于醇的知识并考察它们的丰富而又多种多样的化学的新的方面。

10.2 结构,分类和命名

醇是具有通式为 ROH 的化合物,其中 R 是烷基或取代的烷基。这个基团可以是开链的或环状的;也可以含有双键、卤原子、芳香环、或者另外的羟基。



如 6.5 节所示,醇可给以普通名称(对于简单的醇),或给以 IUPAC 名称。按照连接 $-\text{OH}$ 基团的碳原子的类型可将它们分成伯、仲或叔醇。

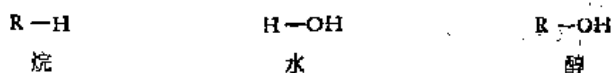
作为醇的官能团,羟基($-\text{OH}$)决定着这一类化合物的特性。 R 基团在结构上的变化,引起这些特性的改变。例如在起某一特定的反应时,伯、仲和叔醇以不同的速率,有时按不同的机理进行。醇的氧化反应与接有 $-\text{OH}$ 基团的碳原子上的氢有关,对各种醇来

说其过程都不相同,有些取代基对反应活性的影响达到这样的程度,即可使某一类的醇有另一类醇的性质。我们已遇到过(6.32节), $-Cl$ 的存在使仲醇1-氯-2-丙醇在性质上像伯醇。我们将氯的这种效应归因于它的强吸电子倾向。我们将见到,醇的性质上的其它变化与其所涉及的结构相一致。

羟基直接连在芳香环上的化合物不是醇,而是酚。酚和醇显著不同,因此将在另一章中讨论。

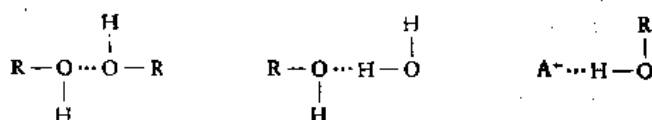
10.3 物理性质

像在6.7节中已经见到的,如果我们承认下列简单事实,醇的物理性质就最易理解了:在结构上,醇是一种烷烃和水的组合物。它包含一个亲油的,类似烷烃的基团和一个亲水的,类似水的羟基。



在这两个结构单元中, $-OH$ 基团使醇具有它的特征性的物理性质,而烷基则根据它的大小和形状修饰这些性质。

$-OH$ 基团是高度极性的,而最重要的是能形成氢键:可与相同的醇分子(1.19节),与其它中性分子(1.21节),以及与负离子(1.22节)形成氢键。醇的物理性质(表10.1)表



明了这种氢键的某些影响。

先看**沸点**。在烃类化合物中,决定沸点的因素主要是分子量和分子形状;这对于主要用范德华力结合起来的分子来说是属于意料中的。醇的沸点也随碳原子数的增加而升高,并随支化而降低。但出乎意料的是醇的沸点如此之高:如表10.2所示,比分子量相同的烃类化合物高得多,甚至比很多其他有一定极性的化合物还高。怎样说明这种现象呢?

答案是,醇是和水一样的**缔合液体**(1.20节):它们的反常的高沸点是因为需要较高的能量去打开把分子结合在一起的氢键而造成的。虽然醚和醛也含有氧,但它们所含的氢只和碳相结合;这些氢没有足够的正性去和氧形成一定的键。

红外光谱(17.6节)在研究氢键中有很重要的作用。在非极性溶剂如四氯化碳的稀溶液中(或在气相时),分子间的缔合最小,例如乙醇在这种情况下,在 3640 cm^{-1} 处有一个 $O-H$ 伸缩振动谱带。当乙醇浓度增大时,这个谱带逐渐被 3350 cm^{-1} 处的宽谱带所代替。氢和另一个氧之间的键合减弱了 $O-H$ 键,因而能量降低,从而降低了振动的频率。

问题10.1 顺-1,2-环戊二醇的红外光谱中有一个 $O-H$ 的伸缩振动谱带,比一般的 $-OH$ 基的频率要低,而这个谱带在高度稀释时也不消失。反-1,2-环戊二醇不显出这个谱带。你能作出一个可能的解释吗?

表 10.1 醇

名 称	分 子 式	熔 点 (°C)	沸 点 (°C)	密 度 (20°C)	溶解度 (克/100克水)
甲醇	CH_3OH	-97	64.5	0.793	∞
乙醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	-115	78.3	.789	∞
正丙醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-126	97	.804	∞
正丁醇	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$	-90	118	.810	7.9
正戊醇	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$	-78.5	138	.817	2.3
正己醇	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}$	-52	156.5	.819	0.6
正庚醇	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$	-34	176	.822	0.2
正辛醇	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{OH}$	-15	195	.825	0.05
正癸醇	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{OH}$	6	228	.829	
正十二醇	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OH}$	24			
正十四醇	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_2\text{OH}$	38			
正十六醇	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2\text{OH}$	49			
正十八醇	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2\text{OH}$	58.5			
异丙醇	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$	-86	82.5	.789	∞
异丁醇	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$	-108	108	.802	10.0
仲丁醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOHCH}_3$	-114	99.5	.806	12.5
叔丁醇	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	25.5	83	.789	∞
异戊醇	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-117	132	.813	2
旋光性戊醇	$(-)\text{-CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$		128	.816	3.6
叔戊醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$	-12	102	.809	12.5
环戊醇	环- $\text{C}_5\text{H}_9\text{OH}$		140	.949	
环己醇	环- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$	24	161.5	.962	
烯丙醇	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$	-129	97	.855	∞
巴豆醇	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$		118	.853	16.6
甲基乙烯基甲醇	$\text{CH}_2=\text{CHCHOHCH}_3$		97		
苯醇	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	-15	205	1.046	4
α -苯基乙醇	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCH}_3$		205	1.013	
β -苯基乙醇	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	-27	221	1.02	1.6
二苯基甲醇	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHOH}$	69	298		0.05
三苯基甲醇	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{COH}$	162.5			
肉桂醇	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$	33	257.5		
乙二醇	$\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$	-16	197	1.113	
α -丙二醇	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{OH}$		187	1.040	
1,3-丙二醇	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$		215	1.060	
甘油	$\text{HOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$	18	290	1.261	
熊戊四醇	$\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$	260			6

醇可作为溶质的行为也反映出它们形成氢键的能力。和烃类化合物显著不同，低级的醇能与水混溶。因为醇分子间和水分子间都是以同一种分子间力结合起来的，所以这两种分子能够相互混合：破坏两个水分子或两个醇分子间的氢键所需要的能量可由一个水分子和一个醇分子间形成的氢键来提供。

但是，像我们在1.21节中所见，这只是对低级醇来说是正确的，此处亲水的一OH基团

表 10.2 结构和沸点

名 称	结 构	分 子 量	偶极矩(德拜)	沸点(°C)
正 戊 烷	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	72	0	36
乙 醚	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	74	1.18	35
正丙基氯	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	79	2.10	47
正 丁 醛	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	72	2.72	76
正 丁 醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	74	1.63	118

在分子中占的比例很大。当亲油的烷基变大时,水溶性就降低。在实用上,四到五个碳原子被认为是划分直链伯醇在水中溶解和不溶解之间的分界线。

多羟基醇的分子中有两个以上的位置可以形成氢键,它们的物理性质反映了这一点。最简单的二醇,乙二醇,要在 197°C 才沸腾。低级的二醇能和水混溶,而含有多至七个碳原子的二醇在水中仍有相当的溶解度。(乙二醇由于沸点高,冰点低和在水中溶解度大而被用作抗冻剂。)

问题 10.2 二糖,蔗糖 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, 是一个大的分子(它就是普通的食糖),然而极易溶于水。对于它的结构你有什么猜想?(在 29.5 节中核对你的答案。)

问题 10.3 如何说明以下事实:虽然乙醚的沸点比正丁醇低得多,但它们在水中有相同的溶解度(每 100 克溶解 8 克)。

我们已经讨论过(1.22 节和 6.7 节)醇作为溶剂的行为。通过它们的亲油性的烷基,它们能溶解非离子型的化合物:例如有机底物。通过它们的一OH 基团,它们能溶解离子型化合物:例如无机试剂。作为质子型溶剂,它们通过氢键能特别强地将负离子溶剂化。通过氧上未共享的电子,它们能将正离子溶剂化。

我们看到,醇作为溶剂时远不是单纯的旁观者。它们的氧是碱性和亲核的。在 E1 类型的消除反应中,醇可作为碱又可作溶剂。在亲核取代反应中,醇可作为 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应中的亲核试剂,并在形成正离子中间体时给予亲核的帮助。

10.4 工业来源

醇之所以在酯肪族化学中成为如此重要的原料,不仅仅是由于醇能进行多种多样的反应,还由于价格便宜,有大量供应。一些简单的醇,它们是酯肪族有机合成的基础,借三种主要的方法得到,这些方法能应用所有的有机资源——石油、天然气,煤和生物资源。这些方法是:(a)通过石油裂化所得的烯烃的水合作用;(b)通过烯烃、一氧化碳和氢之间的羰基化反应;以及(c)通过碳水化合物的发酵。除这三种主要方法外,还有其他一些方法,但应用较少。(见图 10.1)例如甲醇系由一氧化碳催化氢化制得;所需氢和一氧化碳的混合物则得自水和甲烷、高级烷烃或煤的高温反应。

(a) **烯烃的水合作用**:前面讲过,四或五个碳原子的烯烃可以从石油裂化所得的混合物中分离出来(3.31 节)。也讲过,烯烃通过直接和水加成或和硫酸加成再水解,很容易转变为醇(8.10 节和 8.11 节)。用这个方法只能得到按 Markovnikov 法则而形成的醇。例如可以得到异丙醇,而得不到正丙醇;可以得到仲丁醇,而得不到正丁醇;可以得到叔丁

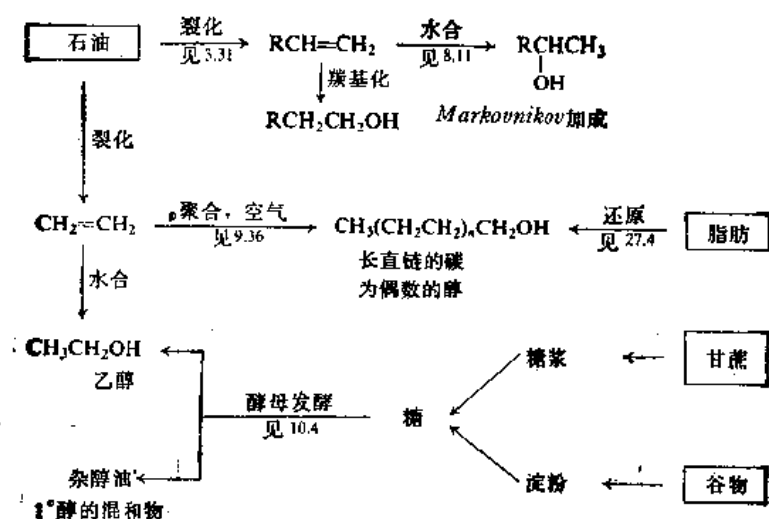
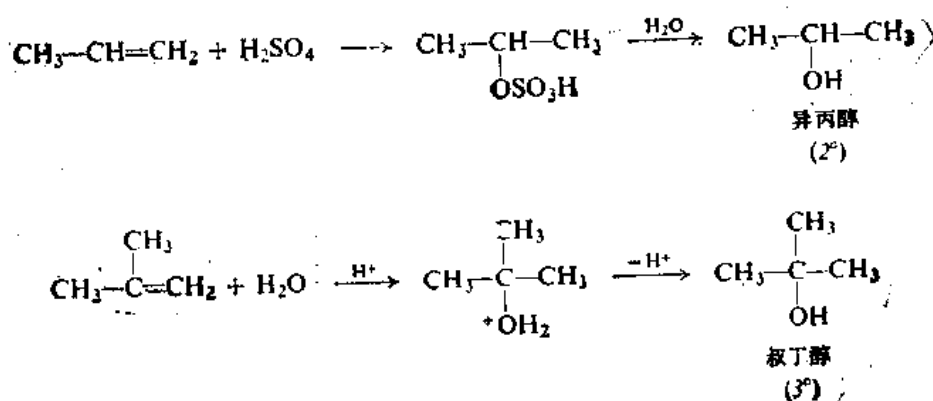


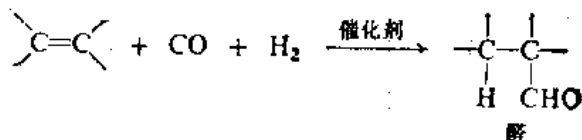
图 10.1 醇的工业来源



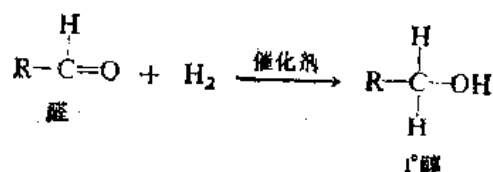
醇，而得不到异丁醇。用这个方法所能得到的伯醇只有乙醇。

(b) 羰基化反应：伯醇可以从烯烃得到，但是用的是羰基化反应。

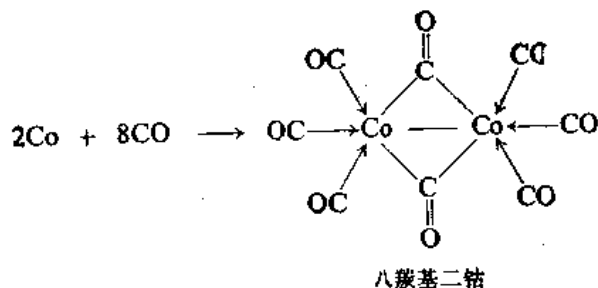
在适当的催化剂存在下，烯烃与一氧化碳和氢反应生成醛，即含—CHO基团的化合物。



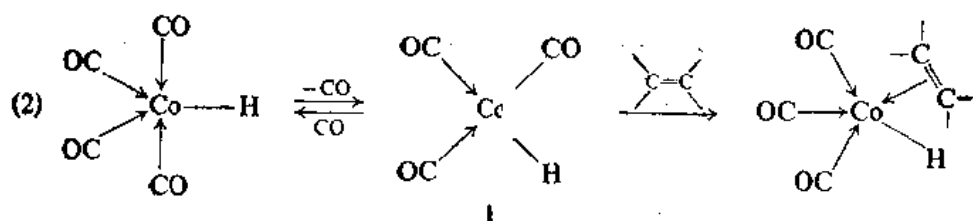
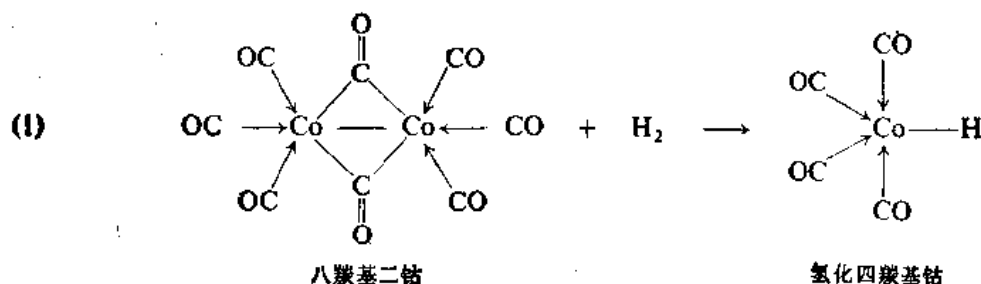
醛能容易地被催化氢化还原成伯醇；实际上，羰基化反应常常是以这样的方式进行的，即进行到当醛形成后再发生还原反应，从而直接给出醇。



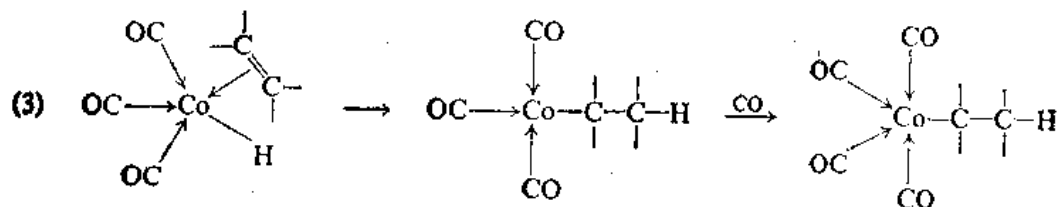
经典的羰基化反应的催化剂是八羰基二钴 ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$)，系由金属钴与一氧化碳反应而得。羰基化反应是在第二次世界大战中由德国人发现的，是第一个以过渡金属络合物作为催化剂的工业应用。在均相氢化 (8.5—8.7 节) 和 Ziegler-Natta 聚合反应 (9.36 节) 中，我们已遇到过这种催化剂。我们将会发现，该催化剂在羰基化反应中和其他例子中基本上是以同样方式起作用的。



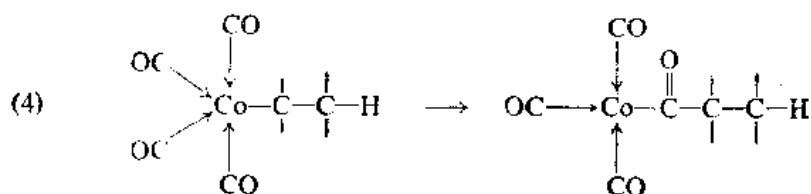
在羰基化反应中，被认为经由下列步骤。八羰基二钴同氢反应 (第一步) 形成氢化络合物 $\text{CoH}(\text{CO})_4$ ，即活性的催化剂。(它能溶于烃中，所以我们与之打交道的又是一种均相催化反应。) 其次，烯烃取代一个一氧化碳分子 (第二步) 形成我们熟悉的 π -络合物。



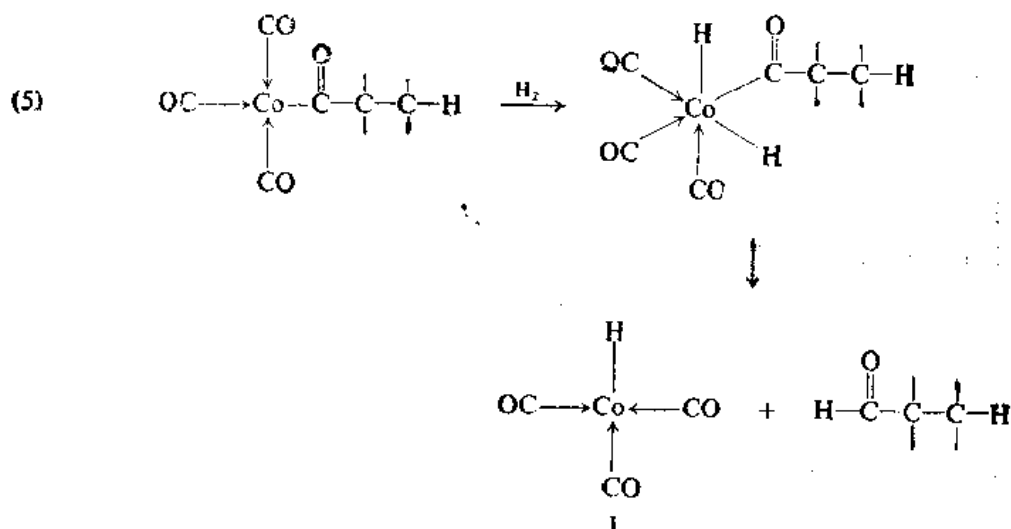
至此，钴把必然要相互反应的三种单元束缚在一起，它们是：烯烃、一氧化碳和氢。现在，如在均相氢化中一样，氢从钴上迁移 (第三步) 到一个双键碳上；同时另一个双键碳连接到钴上，形成了烷基金属。后者获得另外一分子一氧化碳。



接着，新形成的烷基迁移 (第四步) 到一氧化碳配位体的碳上。这是关键的一步，因为在此形成了一个碳-碳键。此步类似于 Ziegler-Natta 聚合时的链增长一步：那里，金属和烷基加到碳-碳双键的两端；这里，它们加到一氧化碳的重键的两端。

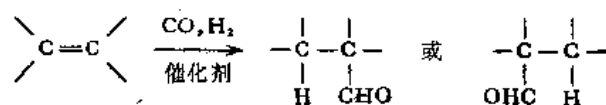


现在, 氢被吸收(第五步)形成二氢络合物。这些氢中的一个迁移到 $\text{C}=\text{O}$ 基团的碳上, 形成一个醛分子, 它离开了再生的催化剂的配位范围。

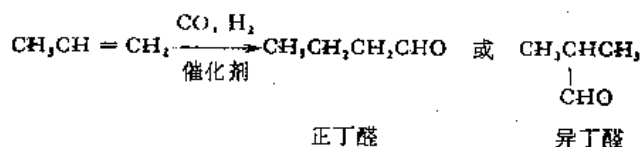


Wilkinson 发现, 很像他的氢化催化剂(8.5节)的络合物 $\text{RhH}(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_3$ 对于促进羰基化反应甚至比钴的络合物更有效。应用这种催化剂, 他获得了类似于那些我们刚才所简述过的一系列步骤的证据。

羰基化反应相当于一 H 和一 CHO 加到碳-碳双键的两端。一 CHO 基团是甲酰基, 所以这个反应称为氢甲酰化。像其他的这种加成反应一样, 它可以两种取向的任一种方式进行反应, 如果结构允许, 将产生两种产物中的任一种。



例如, 丙烯可产生直链的或支链的醛:



直链醛通常是更希望得到的产物。这个过程倾向于优先形成这些产物, 并且这种倾向可随反应条件的改进而增加——包括将我们所熟悉的膦作为配位体而掺入(8.5, 8.7节)。

羰基化反应有着许多诱人的特点。首先, 它可给出不能通过烯烃水合而得到的伯醇。其次, 醛不一定要被还原到醇, 而可将其转变成其他产物: 例如, 氧化成酸(第十九章), 或者使它进行醇醛缩合(21.5节)。最后, 在羰基化产物中, 碳的部分来自一氧化碳, 它可从

煤而不是从难得的石油或者更难得的天然气制得。

问题 10.4 (a) 氢甲酰化的取向看来是在机理的哪一步中被决定的? (b) 在一组条件下, 丙烯给出正丁醛: 异丁醛的比例约为 4:1 的产物。在催化剂中掺入三苯基膦 (Ph_3P), 可将比例提高到 10:1。你能为此提出一个可能的解释吗?

问题 10.5 “壬醇”是 3, 5, 5-三甲基-1-己醇和它的一些异构体的混合物, 用作高聚物的增塑剂。它是通过羰基化反应制得的。你能提出如何从四个或者少于四个碳的烃加以制备的方法吗?

(c) **碳水化合物发酵** 用酵母使糖发酵, 是人类所用的最古老的化学合成法, 但对于制乙醇和其他一些醇至今仍是极为重要的。糖的来源广泛, 主要来源于甘蔗的糖浆, 或各种谷物的淀粉; 英文中谷物叫 grain, 因此乙醇也称作 “grain alcohol”。

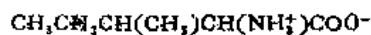
当以淀粉作原料时, 除得到乙醇外, 还得到数量较少的杂醇油(英文 fusel oil, 来自德文 Fusel, 劣等酒), 它是伯醇的混合物: 大部分是异戊醇, 还含少量正丙醇、异丁醇和 2-甲基-1-丁醇, 即所谓旋光性戊醇。

将来, 毫无疑问地将转移到以碳水化合物作为我们所需碳的来源: 作为有机化学药品的碳和作为燃料形式的碳。随着这种转移, 发酵过程将越来越重要。但是没有免费的午餐。从发酵生成的产物的稀溶液中用蒸馏法加以分离时需要大量的能量。而且现在生长的供人类食用的碳水化合物只能提供目前由石油提供的能量的一小部份。

问题 10.6 异戊醇和旋光性戊醇是从白氨酸和异白氨酸经酶转化而成的, 白氨酸和异白氨酸来自淀粉中的蛋白质的水解。



白氨酸



异白氨酸

(a) 哪一种氨基酸给出哪一种醇? (b) 虽然两个氨基酸都是旋光性的, 且转化过程也是类似的, 但只有一种氨基酸能形成一个旋光性的醇, 这是什么道理?

10.5 乙 醇

乙醇不仅是最古老的合成的有机试剂, 也是最重要的一种试剂。

乙醇在工业上广泛地用作油漆、涂料、香料和调味剂的溶剂, 还用作化学反应的介质和复结晶的溶剂。此外, 它是有机合成的重要原料; 在学习关于醇的更多反应以后(第十一章), 就会更体会到醇类的这个主要成员的重要性。为了适应这些工业用途, 乙醇系用烯烃的水合或来自糖浆(或者有时用淀粉)中的糖的发酵来制取; 因此它的基本来源是石油、甘蔗和各种谷物。

“醇性”饮料中的醇就是乙醇。用于“醇性”饮料的乙醇系用糖的发酵来制备的, 糖则来自各种丰富的植物资源。所得的特定的饮料决定于用什么来发酵(裸麦还是玉米, 葡萄还是接骨木浆果, 仙人掌浆汁还是蒲公英)、怎样来发酵(例如, 把二氧化碳赶走还是压在瓶里)、以及发酵后的处理方法(是否蒸馏)。饮料的特殊香味不是来自乙醇, 而是来自其他物质, 可以是某一原料所特有的, 或者是特意加入的。

医学上,乙醇属于催眠剂;它的毒性比其他醇小。(例如,甲醇是很毒的:喝入、较长时间地吸入蒸气,或长期接触皮肤能引起眼盲或死亡。)

鉴于乙醇兼可做捐税高的饮料和重要的化学工业试剂的特殊地位,产生了一个特殊的问题:即必须把它做成一种能用于化学工业而不能饮用的形式。这个问题通过加入一个变性剂来解决。变性剂是一种使乙醇吃起来不可口或甚至有有毒的物质。例如甲醇和高级汽油就是八十多种合法变性剂中的两个。在需要时,为了化学上的使用,有纯的不变性的乙醇供应,但是它的应用在美国受到联邦政府的严格控制。

除了用作醇性饮料外,常用的乙醇几乎都是 95% 乙醇和 5% 水的混合物,简称为 95% 乙醇。为什么专门是 95% 的浓度呢?不管用什么方法制备,最初得到的都是乙醇和水的混合物;这个混合物靠分馏来浓缩。但是,沸点最低的组分并不是乙醇(乙醇的沸点是 78.3℃)而是包含 95% 乙醇和 5% 水的二元恒沸混合物(沸点 78.15℃)。作为一个恒沸混合物,它所生成的蒸气当然与它本身的组成相同,因此不管所用的分馏柱的效率多高,也无法通过蒸馏进一步浓缩。

纯的乙醇称为绝对乙醇。虽然比 95% 乙醇贵,但有特殊需要时可以买到,它是利用另一种恒沸混合物的存在而制得的,这个恒沸混合物是包含 7.5% 水、18.5% 乙醇和 74% 苯、沸点为 64.9℃ 的三元恒沸混合物。

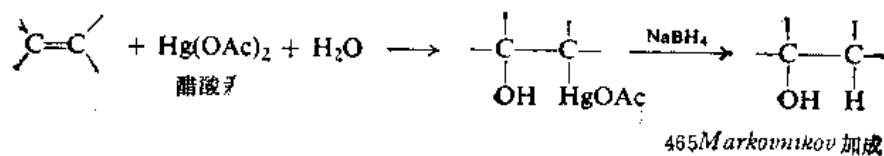
问题 10.7 假使蒸馏 150 克 95% 乙醇和 74 克苯的混合物,试正确描述蒸馏过程的情况。

为了某些特殊的用途(见 26.2 和 26.3 节),在商品绝对乙醇中的微量的水也必须除去。此时可用金属镁来处理醇,水被转变成不溶解的 $Mg(OH)_2$,然后把乙醇蒸馏出来。

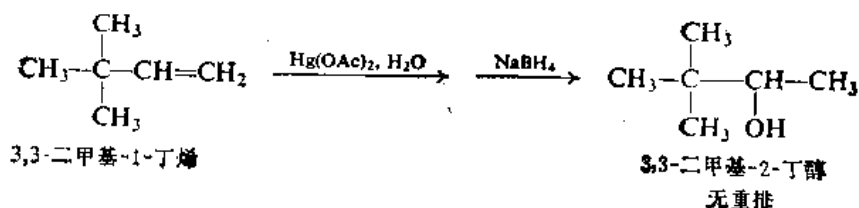
10.6 醇的制法

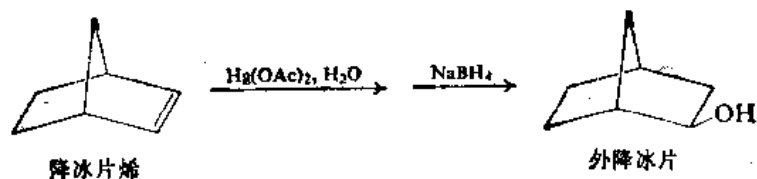
多数简单的醇和少数复杂的醇可从 10.4 节中所说的工业来源取得。其他的醇必须用下述方法之一制备。

1. 羟汞化-脱汞反应。在 10.7 节中讨论。

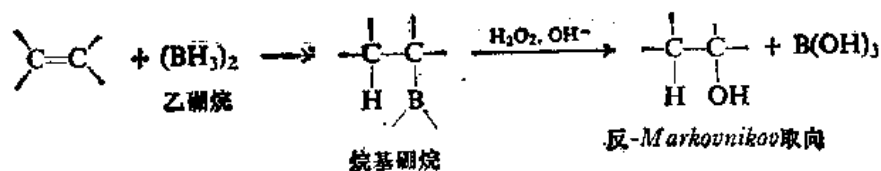


例:

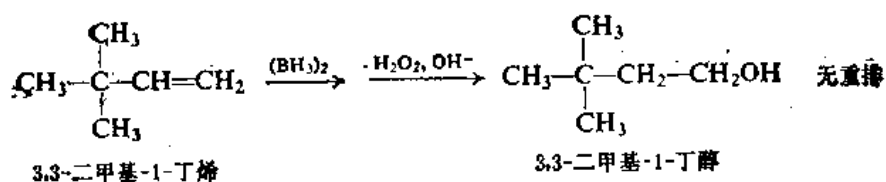
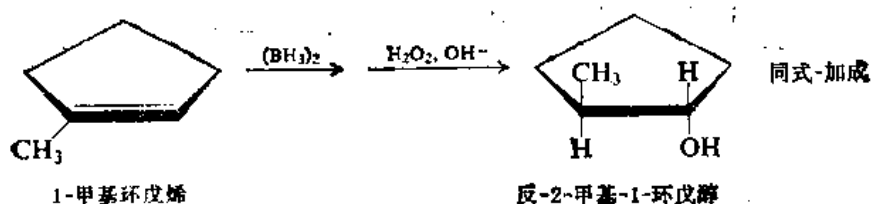




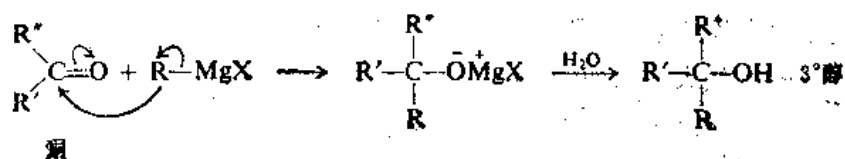
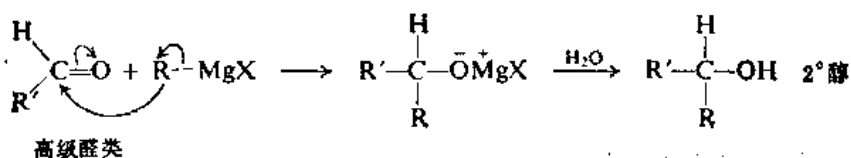
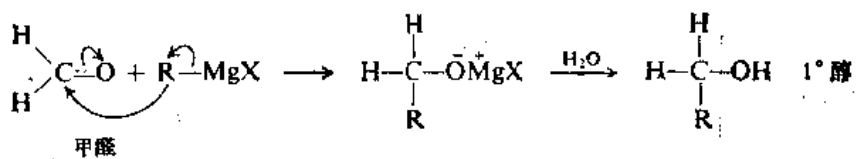
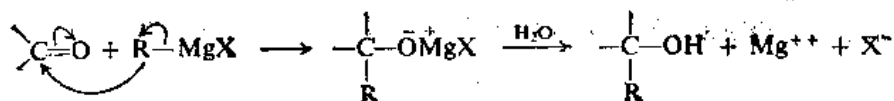
2. 硼氢化-氧化反应。在 10.8—10.10 节中讨论。

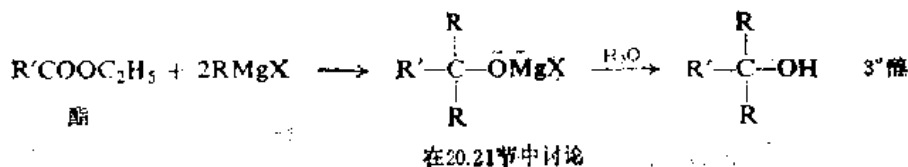
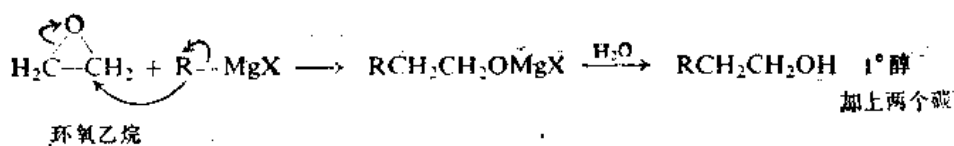


例：

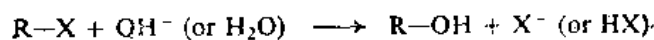


3. Grignard 合成。在 10.12—10.16 节中讨论。

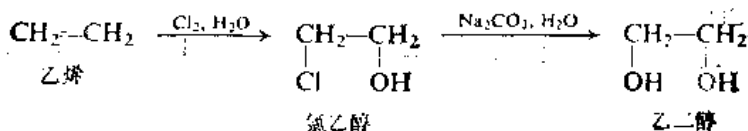
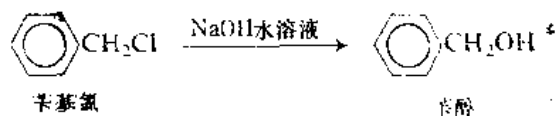




4. 卤代烷的水解。在 10.6 节中讨论。



例:

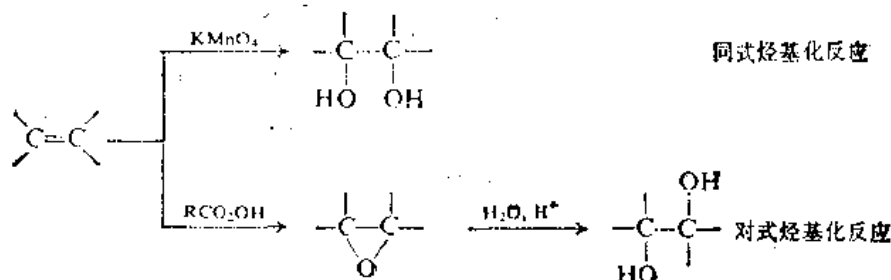


5. 醇醛缩合。在 21.7 节中讨论。

6. 羰基化合物的还原。在 18.10 节中讨论。

7. 酸和酯的还原。在 18.18 节和 20.22 节中讨论。

8. 烯烃的羟基化。在 8.27 和 12.12 节中讨论。



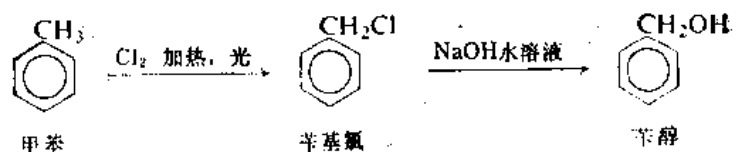
我们能按照下面两条路线的任一种来合成醇——从而也就能合成很多其它种类的化合物。(a) 保持原来的碳架, 只把一种官能团转换成另一种官能团, 最后得到一个醇; 或者(b) 生成一个新的, 较大的碳架, 与此同时生成一个醇。

制备醇的最重要的方法是 **Grignard 合成**, 这是第二种方法的一个例子, 因为有碳-碳键的生成。在实验室中, 化学家所关心的主要是制备不能买到的复杂的醇; 而这些可

以从简单的起始物质用 Grignard 合成法来制备。制备 Grignard 试剂的卤代烷以及醛和酮都很容易从醇制备;因此这个方法实质上是从简单的醇来合成复杂的醇。

醇很容易从含有碳-碳双键的化合物来制备,制法有两种:羟汞化-脱汞反应和硼氢化-氧化反应。两者都相当于水和双键的加成,但是有相反的取向——Markovnikov 取向和反 Markovnikov 取向——因此这两种方法能很好地相互补充。

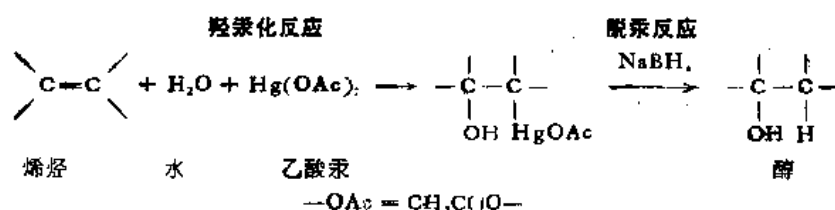
卤代烷的水解,作为一个合成醇的方法有很大的局限性,因为醇通常比相应的卤代物更易获得;事实上,卤代物的最好的一般制法是从醇来制备的。但是,从甲苯合成苄醇,是应用这个方法的一个很好的例子(16.13 节)。



对那些能进行消除反应的卤代物,必须经常注意到生成烯烃是一个可能的副反应。

10.7 羟汞化反应-脱汞反应

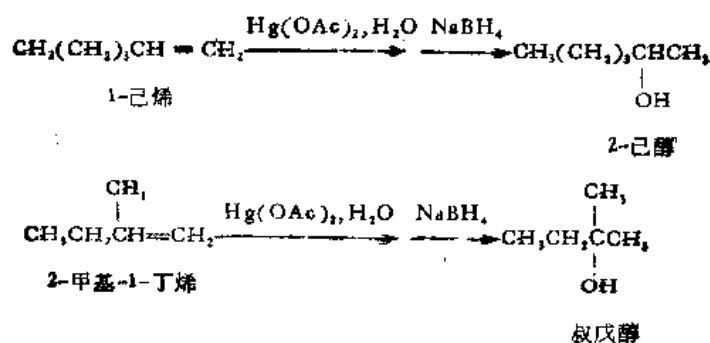
烯烃和乙酸汞,在水存在时,生成羟基汞化合物,后者还原生成醇。

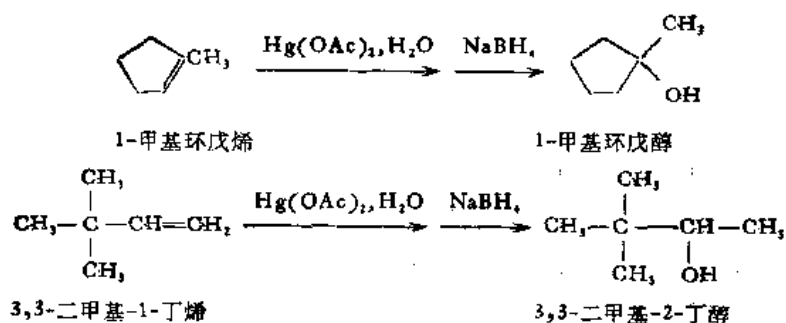


第一步,羟汞化反应,是—OH 和—HgOAc 对碳-碳双键的加成。然后在脱汞反应中,—HgOAc 被—H 所取代,整个反应等于烯烃的水合。但其适应性比直接水合广泛得多。

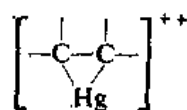
羟汞化-脱汞这个两步过程既快又方便,可在温和的条件下进行,且产率很高——通常超过 90%。在室温下,将烯烃加到醋酸汞水溶液(用溶剂四氢呋喃稀释)中。反应一般在几分钟内就完成。有机汞化合物并不加以分离而是就地用硼氢化钠 NaBH₄ 进行还原。(汞呈元素汞滴而回收。)

羟汞化-脱汞反应有高度的方向专一性,所生成的醇相当于水对碳-碳双键的 Markovnikov 加成。例如:





羟汞化反应是碳-碳双键的亲电加成，其中汞离子是亲电试剂。由于不发生重排作用，且反应有高度的立体专一性(特征是生成反式)——在羟汞化那一步中——所以有人不同意开链正碳离子是这个反应的中间体，而认为中间形成一个环状的汞鎓离子中间体，



后者类似于在卤素加成中的溴鎓离子和氯鎓离子。1971年，Olah (6.20节)发表了制得这种汞鎓离子的稳定溶液的光谱方面的证据，并且它们已在气相中被观察到。

汞鎓离子受到亲核溶剂——此处是水——的进攻，生成加成产物。这一攻击是从背后进行的(除非被某些结构形式所阻止)，而总的结果，象在卤素的加成中一样，是对式加成(8.18节)。因此进攻是 $\text{S}_{\text{N}}2$ 型的；但是加成的取向表明亲核部分是连接到更多取代基的碳上的——宛如中间有一个正碳离子中间体。这里，就像卤鎓离子一样，有一个不稳定的三元环；当它作用时，过渡态明显地有较多的 $\text{S}_{\text{N}}1$ 特征(8.19节)，而取向是由极性因素而不是由位阻所控制。

虽然脱汞反应还不完全明了，但有人认为中间体是游离基。不管是什么机理，脱汞反应一般是没有立体专一性的，而且在某些特殊情况下，还伴有重排反应。

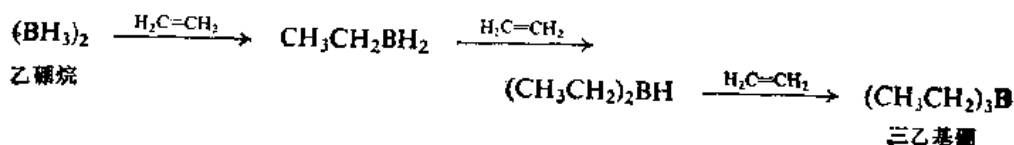
尽管第一步有立体专一性，整个过程一般是没有立体专一性的。能发生重排反应，但不是经常的。3,3-二甲基-1-丁烯的反应说明了不存在正碳离子中间体的那种典型的重排反应。

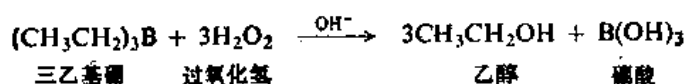
可使汞化反应在不同的溶剂中进行以生成除醇外的各种产物。把溶剂汞化作为一种通用的合成手段，主要应归功于 H. C. Brown (10.9节)。

问题 10.8 丙烯和醋酸汞在甲醇中反应，随后用 NaBH_4 还原。预测其产物。

10.8 硼氢化-氧化反应

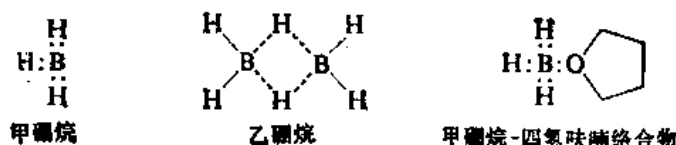
烯烃和试剂乙硼烷 (BH_3)₂ 进行硼氢化反应，生成烷基硼烷 (R_2B)，后者经氧化后生成醇。例如：



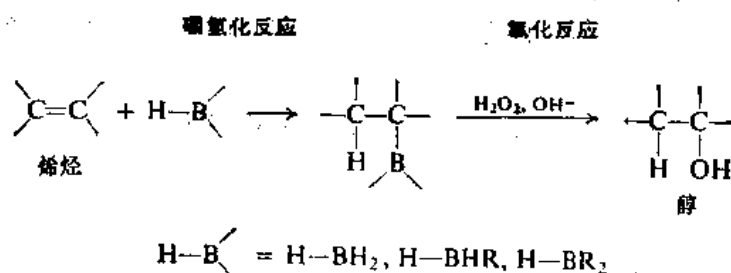


反应的步骤简单且方便,产率极高,下面将看到,产物可以是难以用任何其他方法从烯烃来制得的化合物。

乙硼烷是假想的 BH_3 (甲硼烷)的二聚体,它在我们现在所讨论的反应中就象 BH_3 那样起作用。的确,在一种用作硼氢化反应的溶剂四氢呋喃中,这个试剂以单体存在,和溶剂形成酸-碱络合物。



硼氢化反应包括 BH_3 和双键的加成(或者,在其后的反应中是 BH_2R 和 BHR_2 和双键的加成),氢连接到双键的一个碳上,而硼连接到另一个碳上。然后烷基硼烷起氧化反应,其中硼被 OH 取代(其机理将在 24.5 节中讨论)。

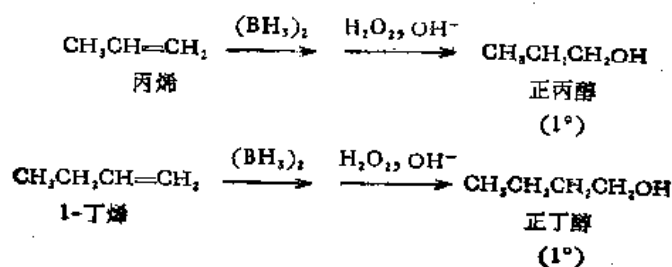


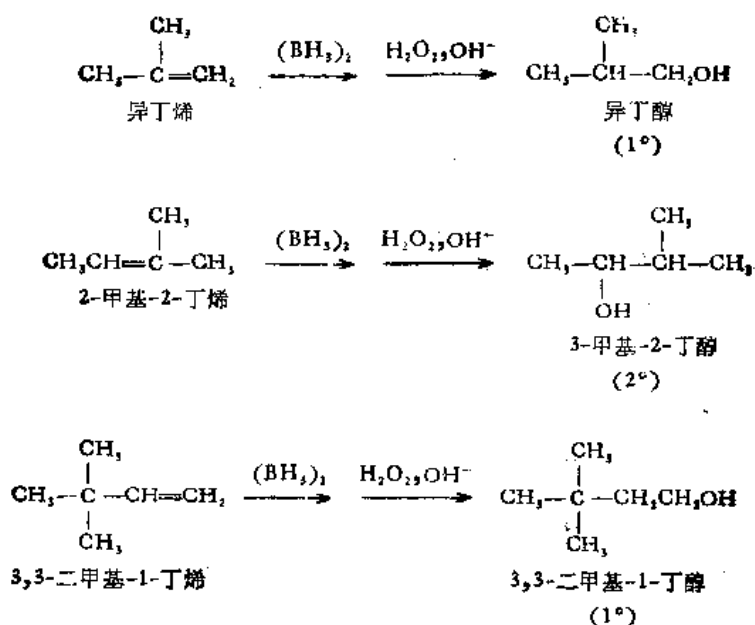
所以,硼氢化-氧化反应的两步反应过程,实际上是 $\text{H}-\text{OH}$ 和碳-碳双键的加成。

反应是在醚中进行的,通常用四氢呋喃或“二甘醇二甲醚”(即一缩二乙二醇二甲醚 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$)。商品乙硼烷是它的四氢呋喃溶液。烷基硼烷不用分离,就地用碱性过氧化氢处理即可。

10.9 硼氢化反应的取向和立体化学

如上所述,硼氢化-氧化反应能使烯烃转变为醇。这一加成有高度的方向专一性。这里的主要产物,和用羟汞化-脱汞反应或直接用酸催化的水合反应所生成的产物正好相反。例如:

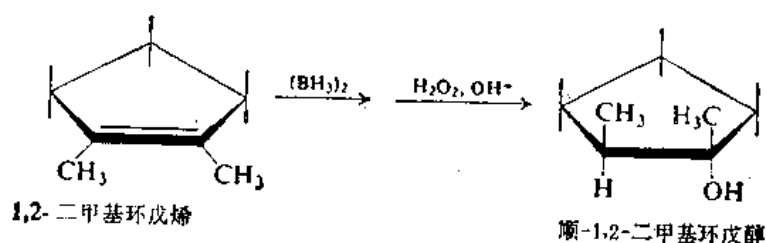




硼氢化-氧化反应过程所生成的产物相当于水和碳-碳双键的 **反-Markovnikov** 加成。

3,3-二甲基-1-丁烯的反应说明了这个方法的一个特殊优点。在硼氢化反应中不发生重排——这显然是因为中间体不是正碳离子——因此在使用这个方法时不会遇到其他加成反应中所遇到的复杂性。

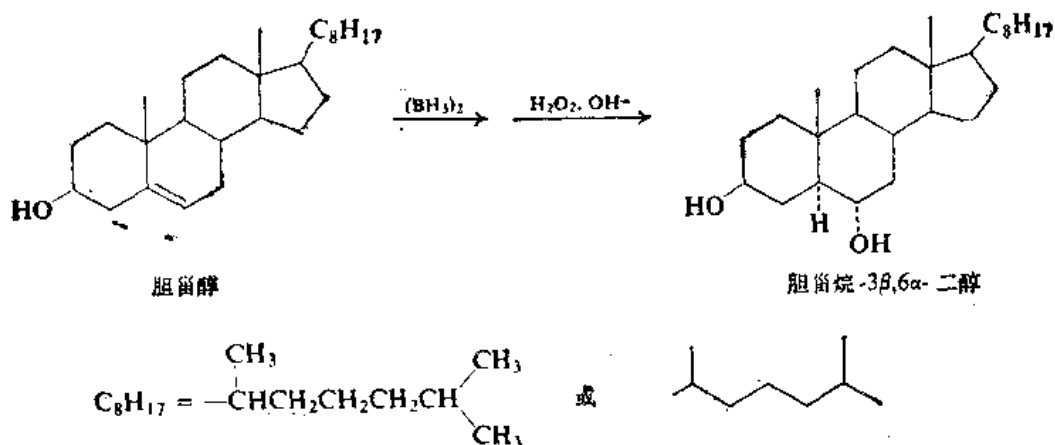
1,2-二甲基环戊烯的反应说明了这一合成法的立体化学：硼氢化-氧化反应的总结结果是**同式加成**。



将硼氢化-氧化反应的许多特性结合起来考虑——其中我们只讲了三种：取向、立体化学和没有重排——使它在合成上得到很大的应用：它给出的醇是不能用其他方法从烯烃得到的，并且通过这些醇（见 11.13 节），可以方便地合成很多其他类型的有关化合物。

此处仅对 H. C. Brown（普度大学）所发现的硼氢化反应在有机合成上的很多应用之一作了简单的介绍。虽然 Brown 教授是一个杰出的有机化学家，但他原来是在芝加哥大学的 H. I. Schlesinger 实验室中作为无机化学家而培养的，就是在这个实验室中——在第二次世界大战期间寻找挥发性铈化合物的过程中——首次制得了氢化锂铝和硼氢化钠（见 18.10 节），并观察到了它们的还原性质；也就是在这里引起了 Brown 对硼氢化物的兴趣——在 1979 年接受诺贝尔（Nobel）奖金时，他的这一兴趣达到了顶点。

上面用来表示硼氢化-氧化反应的基本原理的例子都只能是些简单的例子。实际上，这个合成通常用于较复杂的分子，但是原理仍是一样的。例如：



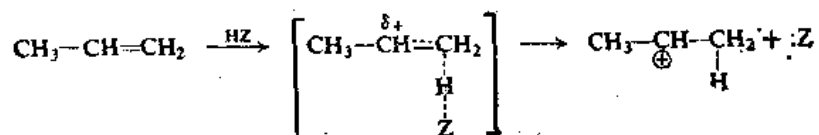
问题 10.9 试预测：(a) (E)-3-甲基-2-戊烯；(b) (Z)-3-甲基-2-戊烯；(c) 1-甲基环己烯硼氢化-氧化反应后的产物。

问题 10.10 硼氢化-氧化反应的立体化学是两个步骤的立体化学的总结果。已经证明硼氢化一步包含同式加成。那末在氧化一步应有怎样的立体化学呢？

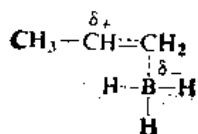
10.10 硼氢化反应的机理

硼氢化-氧化反应的主要用处在于它在水合时的“反常”取向。—OH 所占的位置是烷基硼烷中间体中硼所占的地位，因此最终产物的取向就是硼氢化这一步骤的取向。这个取向真是“反常”的吗？

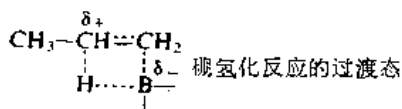
取向之所以不正常是因为氢的加成和普通双键的亲电加成方向相反。但是亲电加成的基本概念是，试剂的亲电部分——酸的部分——利用 π 电子而接到这样的碳上去：这个被剥夺 π 电子的碳原子是最能接受剥夺的碳原子。例如，在 HZ 与丙烯的加成中，质子连接到 C-1 上；那样正电荷就转移到 C-2 上，该处它可被甲基分散。形成的是一个仲正碳离子而不是伯正碳离子。



那么什么是 BH_3 中的酸性中心呢？显然是只有六个电子的硼。因此毫不奇怪，硼要寻找双键中的 π 电子，并开始接到碳上去。连接是以使正电荷能够转移到最能接纳它的碳上的方式进行的。例如：



但是,同普通的亲电加成不一样,这个反应不生成正碳离子。在接近过渡态时,失掉 π 电子的碳的酸性增加了:缺电子的硼是酸性的,缺电子的碳也是酸性的。在离得不太远的地方有一个氢原子以一对电子和硼结合着。碳要取得这个氢和它的一对电子;而得到 π 电子的硼释放那个氢的倾向正在增加。硼和氢都加到同一个过渡态中的双键的碳上:



鉴于烯烃的碱性和 BH_3 的酸性,这个反应的主要推动力肯定是硼和碳的连接。在过渡态中,硼连接到C-1上的程度比氢连接到C-2的要大。这样C-2丧失(π)电子给C₁-B键超过了它从氢上得到的电子。因而C-2,它是最能容纳电荷的碳,就变成正性了。

根据理论(第三十三章),有人假定以上所说的这一步必须先有一个预备步骤,即硼连接到两个碳原子上,或者很可能是连接到 π 电子上。

因此在硼氢化反应中,对加成的取向的控制基本上和两步骤的亲电加成一样。但在这两种反应中,氢加到双键的不同的碳上,因为在前一种加成情况下,氢没有电子(作为一个质子,一个酸),而在另一种情况下,氢带有电子(作为一个负氢离子,一个碱)。

因为有了酸和碱的Lowry-Brønsted概念,我们总是想到氢的质子特性。事实上,它的负氢特性更具有现实性。例如,固体的氯化锂,有一个由 Li^+ 和 H^- 组成的离子结晶晶格;相比之下,有机化学家却从未见到过未溶剂化的裸质子。

我们早已熟悉,负氢离子易于从一个碳迁移到另一个碳:可以在分子内迁移(重排反应中的负氢离子迁移)以及在分子间迁移(被正碳离子所夺取,见8.21节)。以后还将看到一些很好的、多方面适用的还原剂(氢化物如氢化锂铝 LiAlH_4 和硼氢化钠 NaBH_4),它们的作用是把负离子转移到有机分子上。

硼氢化反应的取向不只受我们已描述的极性因素的影响,也受空间因素的影响:试剂中的硼部分(记住,不只是一 BH_2 ,也有较大的 $-\text{BHR}$ 和 $-\text{BR}_2$)较易连接到较少拥挤的双键碳上。一般来说,由于这和单独的极性因素产生同样的取向,所以不易说明是由哪个因素控制着。但是,我们能期望,情况很可能是这样的:烯烃上的取代基越庞大,空间因素越重要;取代基推电子或吸电子能力越强,极性因素越重要。

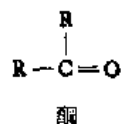
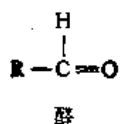
问题 10.11 在下列每个反应中,鉴别出酸和碱(Lewis 或者 Lowry-Brønsted):

- (a) $\text{Li}^+\text{H}^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{Li}^+\text{OH}^-$
- (b) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B} + \text{NH}_3 \longrightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}:\text{NH}_3$
- (c) $(\text{BH}_3)_2 + 2(\text{CH}_3)_3\text{N} \longrightarrow 2\text{H}_3\text{B}:\text{N}(\text{CH}_3)_3$
- (d) $2\text{Li}^+\text{H}^- + (\text{BH}_3)_2 \longrightarrow 2\text{Li}^+\text{BH}_4^-$

10.11 醛和酮:简介

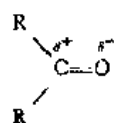
为了讨论卤代烷和烯烃的化学,我们曾发现需在第六章中学习一些有关醇的知识。同样,为了讨论醇的化学,我们需要知道一点关于另一类化合物,醛和酮的知识。

醛和酮具有如下的通式:



两者的官能团都是羰基 >C=O ，以后(第十八章)将看到，醛和酮在很多反应中是非常相似的。羰基像碳-碳双键一样，是不饱和的；它也象碳-碳双键一样，可以起加成反应。但是这种加成与碳-碳双键的加成有一些重要的不同。

因为羰基双键中的电子把电负性非常不同的两个原子结合在一起，电子不是平均共享的；特别是，易流动的 π 电子云大部分被拉向电负性较强的氧原子。结果，羰基碳是缺电子的而羰基氧是富有电子的。



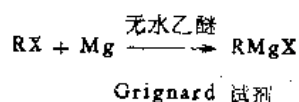
羰基
被强烈极化的

羰基的这种强烈极化产生两个重要的结果。首先，我们对羰基的加成取向是可以予以肯定的，不管机理怎样，一个不对称试剂的加成的取向是：亲核(碱)部分连接到碳上，亲电(酸)部分连接到氧上。其次，缺电子的羰基碳特别容易受到亲核试剂的进攻。烯烃的典型反应是亲电加成，而醛和酮的典型反应则是亲核加成。

至此，我们要举一个涉及这种加成的例子。

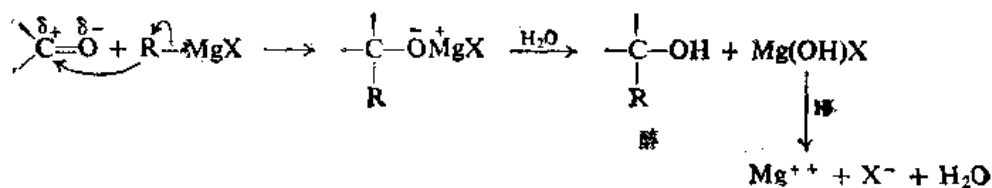
10.12 醇的 Grignard 合成法

我们可以回想起，Grignard 试剂的式子是 RMgX ，是用金属镁和有机卤代物的反应来制备的(3.16 节)。这个卤代物可以是烷基的(1°, 2°, 3°)、烯丙基的、芳烷基的(例如苄基)或芳基的(苯基或取代的苯基)。卤素可以是一 Cl ，一 Br 或一 I 。



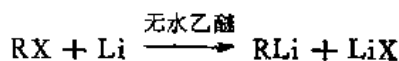
(制取芳基氯化镁时，必须在环醚四氢呋喃中而不是在乙醚中进行。)

Grignard 试剂最重要的应用之一是同醛和酮反应生成醇。Grignard 试剂的碳-镁键是一个高度极性的键，碳和电正性的镁相比是负的。因此毫不奇怪，在与羰基化合物的加成中，有机基团连接到碳上，而镁连接到氧上。产物是弱酸性的醇的镁盐，在加入较强的酸、水时很容易转变成醇。因为这样生成的 Mg(OH)X 是一个胶状物质，难以处理，所以

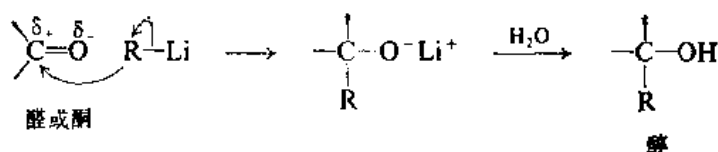


通常用稀的无机酸 (HCl , H_2SO_4) 而不是用水, 以便形成水溶性的镁盐。

对于这种合成, Grignard 试剂是经典的试剂。但已日益被有机锂化合物所代替, 主要因为它们的副反应较少。有机锂化合物可以用像 Grignard 试剂一样的方法制取, 即利用金属锂和有机卤代物之间的反应。由于锂比钠更加电正性, 碳-锂键比碳-镁键有更大的极性; 碳更负一些——更像负碳离子——因此一般来说有机锂化合物比 Grignard 试剂有更大的活性。



像我们已说明过的 Grignard 试剂与醛、酮的反应一样, 有机锂化合物以同样方式与醛和酮反应, 生成相同类型的产物。我们将把这种反应看作是 Grignard 原始合成的扩



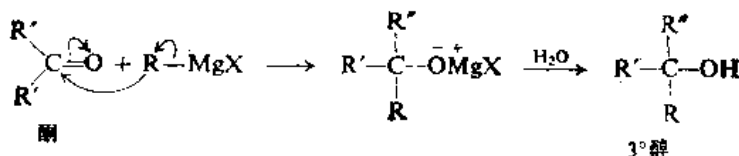
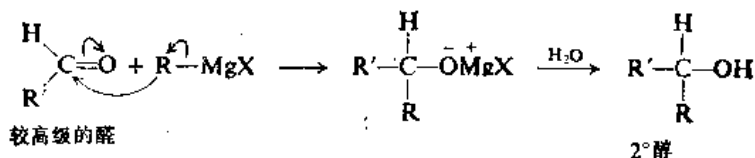
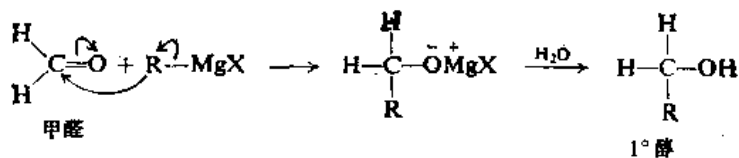
展。我们将把这种通法叫做醇的 Grignard 合成法, 且常常按照讨论有机镁试剂一样地加以讨论; 但是必须明白, 我们所谈到的, 极大多数是应用有机锂化合物的类似合成。

问题 10.12 写出正丁基锂与 (a) H_2O ; (b) D_2O ; (c) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; (d) CH_3NH_2 ; (e) CH_3CCH_3 的反应方程式。

$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{CH}_3\text{CCH}_3 \end{array}$

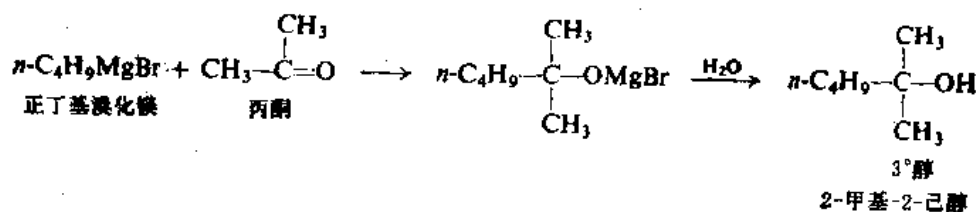
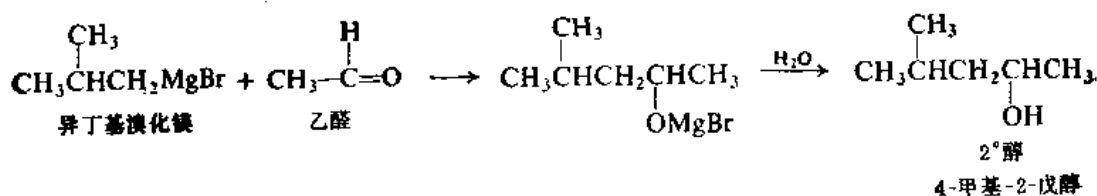
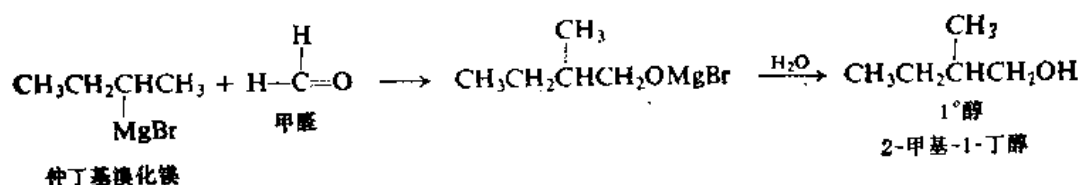
10.13 Grignard 合成的产物

从 Grignard 合成得到的醇的种类, 取决于所用的羰基化合物的类型: 甲醛 (HCHO)、产生伯醇; 其他的醛 (RCHO)、产生仲醇; 酮 (R_2CO)、产生叔醇。

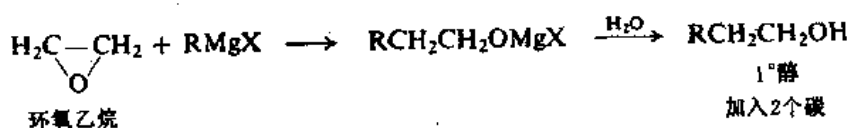


这个关系是从醛和酮的定义以及伯、仲和叔醇的定义而得到的。根据连接在羰基碳

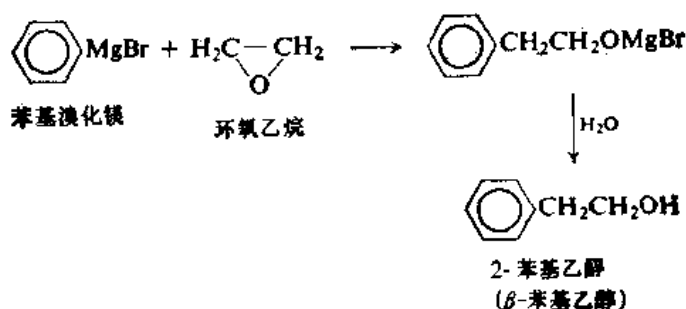
上的氢的数目,分别将羰基化合物定义为甲醛、高级的醛和酮。羰基的碳就是在产物中带有—OH 基团的碳;再按氢的数目分别将醇定义为伯、仲和叔。例如:



与此有关的合成是应用环氧乙烷(12.14 节)去制备比 Grignard 试剂多两个碳的伯醇。



这里也是有机基团连接到碳上而镁连接到氧上,这次是打开有高度张力的三元环中的一根碳-氧 σ 键(8.19 节)。例如:



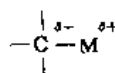
10.14 碳-碳键的形成,有机金属化合物所起的作用

为什么我们刚才所描述的这类合成如此重要呢?因为我们可以将两种有机分子合起来使之转变成较大的分子。我们已在有机合成的核心上作了一件事:即形成了碳-碳键,让我们更仔细地考察这个过程并考察有机金属化合物所起的特殊作用。

碳-碳键最通常是靠异裂方式形成的。就是说,碳原子之一提供一对电子,另一个碳则接受它们:即反应是发生在一个亲核性的碳和一个亲电性的碳之间。

除氢或另一个碳外,我们通常所见到的连在碳上的元素都比碳有更大的电负性,故从碳上拉走电子:例如,卤代烷中的卤素,或醛和酮中的氧。这些化合物中的碳是缺电子的,因此是亲电性的;它倾向于和亲核试剂作用。因此我们看到,卤代烷能典型地起亲核取代反应,而醛和酮则能典型地起亲核加成反应。

现在,如果要使这些反应以形成碳-碳键为结果,我们必须应用其中亲核元素为碳的试剂。何处可以找到这种试剂呢?回答是:在有机金属化合物中。正像电负性的元素使碳成为亲电性的,电正性的元素——金属——使碳成为亲核性的。正是这样的反应,即有机金属试剂中的亲核性的碳和底物中亲电性的碳之间的反应,生成新的碳-碳键。



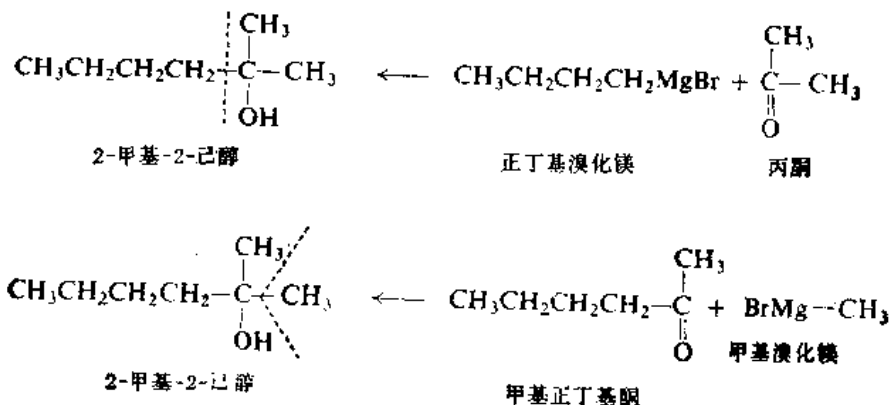
有机金属化合物最普遍的是从有机卤代物合成的。在这种合成中,碳的性质改变了,从亲电性的变成亲核性的。这个反应可能就是所谓的极性转换(umpolung)的最古老和最简单的例子。极性转换即是指碳的极性的转换。现在,以不同方式使用 umpolung 概念使亲核性的碳得以形成。在有机金属化合物的形成中,使碳成为富电子的电子最终来自游离金属,此点正是金属的固有的本性:即能放出电子。

我们早先曾见过有机金属试剂在形成碳-碳键时的一种应用:烃的 Corey-House 合成。与那个反应相比,Grignard 合成有其特殊的优点:不仅形成一个新的碳-碳键,且产物中含有高度活性的官能团,—OH。不久我们将看到,这一合成开辟了通向进一步合成和形成更大、更复杂的结构的道路。

10.15 设计 Grignard 合成

用哪一种 Grignard 试剂和哪一种羰基化合物来制备所需要的醇呢?这只要考察一下醇的结构就行了。连接在带有一OH基团的碳上的那些基团中,其中一个必须来自 Grignard 试剂,另外两个(包括氢在内)必须来自羰基化合物。

大多数醇能用一种以上的试剂间的组合来制得;通常是选择那种易得到的组合。例如,2-甲基-2-己醇的合成。



如方程式所示,能够用四个碳的 Grignard 试剂和丙酮或者用甲基 Grignard 试剂和六个碳的脂肪酮来制取这个化合物。在学习了醛和酮(第十八章)以后,就会知道前一条路线采用了较易得到的羰基化合物,因此是实际上用来制取这个醇的方法。

10.16 Grignard 合成的限制

Grignard 试剂如此有用是由于它的活性,但这也严格限制它的使用。在设计合成的实验条件时,在选择用于制取 Grignard 试剂的卤代物时,以及在选择和它反应的化合物时,必须记住这个活性。

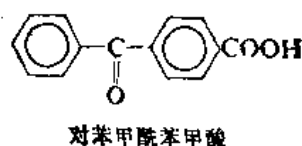
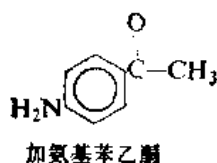
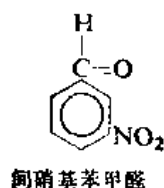
我们首次遇到 Grignard 试剂(见 3.16 节)是在把它和水作用以形成烷烃的时候,这时较强的酸,水,从盐中取代出一个非常弱的酸,即烷烃。同样,任何化合物其中氢接在电负性元素——氧,氮,硫或者甚至叁键碳——上时都有足够的酸性去使 Grignard 试剂分解。一个 Grignard 试剂能同氧、二氧化碳以及各种含有碳—氧或碳—氮多键的化合物很快地反应。

所有这些因素怎样影响 Grignard 试剂和——譬如说——醛之间的反应呢? 首先,卤代烃、醛以及用作溶剂的醚必须小心地干燥和除去醇,因为它们都很可能是从醇制得的。有水存在时, Grignard 试剂几乎无法形成。在开始实验以前,仪器必须完全干燥。必须使反应系统避免与空气中的水气、氧和二氧化碳接触: 用氯化钙管能把水气隔绝,氧和二氧化碳可用干燥的氮气流将它们从系统中赶走。做到这些以后,就有希望得到高产率的产物——如果已适当地选定了卤代物和醛的话。

不能用诸如 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 之类的化合物来制备 Grignard 试剂,因为它除包含卤素外,还包含能和 Grignard 试剂作用的基团(例如 $-\text{OH}$); 假使用了它,每当有 Grignard 试剂的分子形成,它立刻同另一分子中的活性基团 ($-\text{OH}$) 作用,产生不希望要的产物 ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2-\text{H}$)。

在制备芳基卤化镁时要特别注意,因为在苯环上可能有许多别的取代基。羧基 ($-\text{COOH}$)、羟基 ($-\text{OH}$)、氨基 ($-\text{NH}_2$) 以及 $-\text{SO}_3\text{H}$ 都含有连在氧或者氮上的氢,因此它们有足够的酸性能使 Grignard 试剂分解。上面已经学了 Grignard 试剂对羰基 $\text{C}=\text{O}$ 的加成,下面将看到它对 $-\text{COOR}$ 以及 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 基团起类似的加成。硝基 ($-\text{NO}_2$) 会氧化 Grignard 试剂。归结起来说,在制备 Grignard 试剂时,卤代物分子中只能带有少数一些基团,其中包括 $-\text{R}$, $-\text{Ar}$, $-\text{OR}$ 和 $-\text{Cl}$ (氯代芳烃中的)。

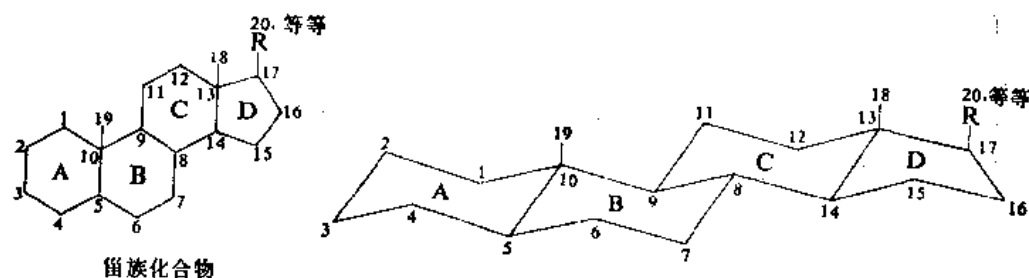
出于同样原因,和 Grignard 试剂作用的醛或其它化合物中也不能包含对 Grignard 试剂有作用的别的基团。例如, Grignard 试剂在与下列化合物中的羰基加成之前就分解了:



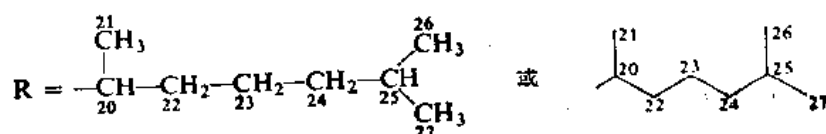
也许有人认为这些限制过于严格,但实际上确实如此。不过,令人满意的组合的数目非常之多,因此 Grignard 试剂依然是最有价值的合成手段之一。在任何有机合成中都必须记住这里所叙述的注意事项:不应把注意力局限于我们所关心的基团,而必须把其它官能团可能产生的干扰也考虑进去。

10.17 甾族化合物

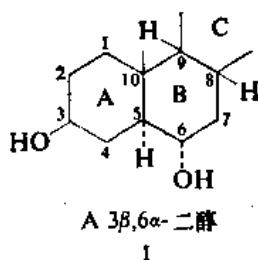
胆固醇(10.9 节)是沉积在动脉壁上的物质,也是胆石的主要成分,是一类称为甾醇的醇。甾醇则又属于一类称为甾族的化合物。甾族化合物的通式为:



环(一般)是脂肪族的。连接在 10-和 13-位上的垂直短线代表角甲基。例如在常见的胆固醇中,

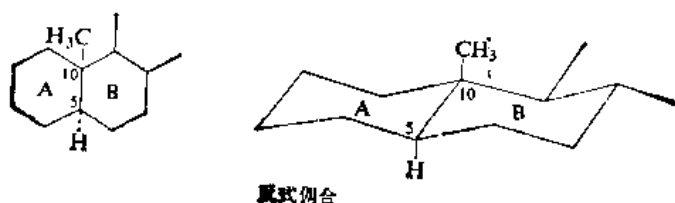


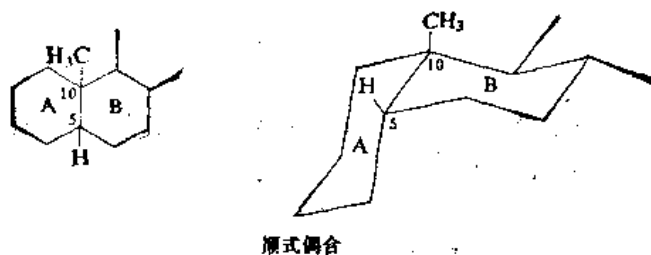
立体化学是用实线(β -键,伸出纸平面)和虚线(α -键,伸向纸平面后面)来表示的。



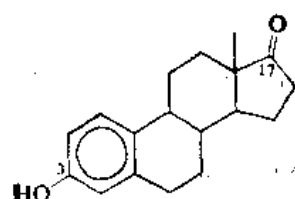
因此在 I 中,在 5-和 6-位的 \rightarrow H 和 \rightarrow OH 彼此是顺式,但对 3-OH 以及 10-位上的角甲基成反式。环间的偶合可以是顺式或反式,这增加了立体化学的复杂性。

最后,在任何像这种刚性的环状系统中,构象的影响非常显著;常常完全控制着反应的进程。

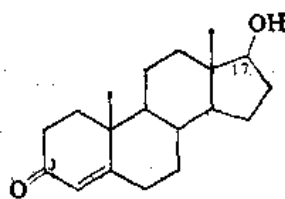




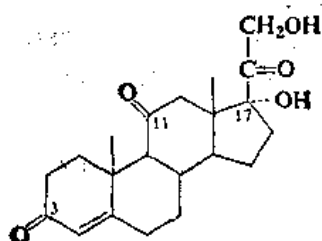
甾族化合物包括性激素和肾上腺皮质激素(可的松就是一种)、强心甙和胆汁酸。由于它们在生物学上的重要性,也由于在化学上引人入胜的复杂性——甾族化合物的研究曾经是、现在也是有机化学研究中最活跃的领域之一。



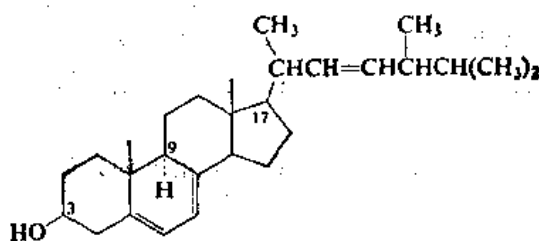
雌酮
一种雌性激素或女性性激素



睾酮
一种雄性激素或男性性激素



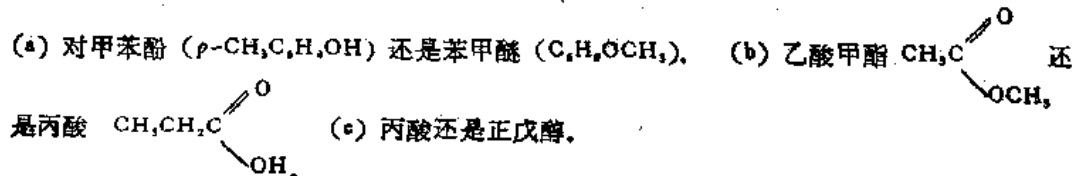
可的松
肾上腺皮质激素



麦角甾醇
维生素 D 的前体

习 题

- (a) 不考虑对映体,试画出八个戊醇异构体的结构。(b) 用 IUPAC 命名法命名各异构体。(c) 标出是伯、仲或者叔。(d) 哪一个是异戊醇? 正戊醇? 叔戊醇?(e) 给出分子式为 $C_6H_{13}OH$ 的一个伯醇,一个仲醇和一个叔醇的结构。(f) 给出分子式为 $C_6H_{13}OH$ 的一个环状伯醇、仲醇和叔醇的结构。
- 不要查表,将下列化合物按照沸点从高到低的次序排列:(a) 3-己醇;(b) 正己烷;(c) 2-甲基-2-戊醇;(d) 正辛醇;(e) 正己醇。
- 看一下每一章开始时有关的结构,讲出本书中所讨论的哪一类化合物能够:(a) 和同类化合物的分子形成氢键;(b) 和水形成氢键。
- 你预料哪一个化合物有较高的沸点?(在适当的表中核对你的答案。)



5. 考虑用羟汞化-脱汞反应和硼氢化-氧化反应合成习题 1(a) 中 8 个戊醇异构体的可能的 方法。对于每一个醇, 指出能赖以制出纯的醇的一个或几个烯烃(如果需要的话), 并指出每一情况中将要使用的合成法。

6. 试给出 Grignard 试剂及底物(醛、酮或环氧乙烷), 它们在反应后会生成下列的醇。如反应物间可能有一种以上的组合时, 说出各种可能的组合。

(a) — (h) 习题 1(a) 中各异构的戊醇

(i) 1-苯基-1-丙醇

(n) 环己基甲醇

(j) 2-苯基-2-丙醇

(o) 1-环己基乙醇

(k) 1-苯基-2-丙醇

(p) 2,4-二甲基-3-戊醇

(l) 3-苯基-1-丙醇

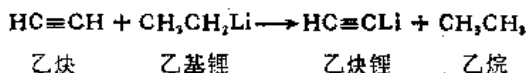
(q) 三苯基甲醇 (C_6H_5)₃COH

(m) 1-甲基环己醇

7. 对于很多 2-取代乙醇 GCH_2CH_2OH , 歪扭构象比对位交叉构象较稳定:

$G = -OH, -NH_2, -F, -Cl, -Br, -OCH_3, -NHCH_3, -N(CH_3)_2$ 和 $-NO_2$ 。如何说明这一点?

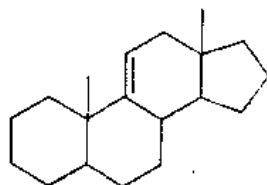
8. 有些 Grignard 试剂或有机锂化合物可不用有机卤代物和金属作用的方法来制备。一个重要的例子是:



这种制备法代表何种基本类型的反应? 它对乙炔和乙烷这两个碳氢化合物的性质揭示了什么?

9. (a) 如 10.9 节所示, 胆甾醇用硼氢化-氧化反应起顺式水合反应后, 转变成胆甾烷-3 β -6 α -二醇。在顺式水合反应中还能形成什么立体异构产物? 实际上这个反应给出产率为 78% 的胆甾烷-3 β -6 α -二醇, 而只有少量的立体异构体。你认为什么因素与这个特殊的立体专一性有关? (提示: 见 10.17 节.)

(b) 雄甾-9(11)-烯的硼氢化反应给出 90% 的单一异构体。你预料这是哪一个?



雄甾-9(11)-烯

10. (a) 先搭模型, 然后画出能表示顺-1,3-环己二醇的可能的椅式构象式。(b) 只考虑 1,3-相互作用, 你预料哪一个是较稳定的构象? (c) 红外证据指出, 在顺-1,3-环己二醇中有分子内的氢键。红外光谱是如何显示出这一点的? 这个证据指的是(a)中的哪一种构象? 它的稳定性来源于什么?

11. 在 2,5-二叔丁基-1,4-环己二醇的立体异构体中, 所有四个取代基彼此都是顺式的, 它的红外光谱显示出有分子内的氢键存在。这个分子有怎样的构象? (提示: 用模型.)

12. 正丙基锂中的碳-金属键比正丙基溴化镁中的有更大的极性, 但基本上仍然是共价的。烯丙基锂的波谱研究表明它含有四个等价氢。此点对于分子结构提出了什么? 你怎样加以说明?

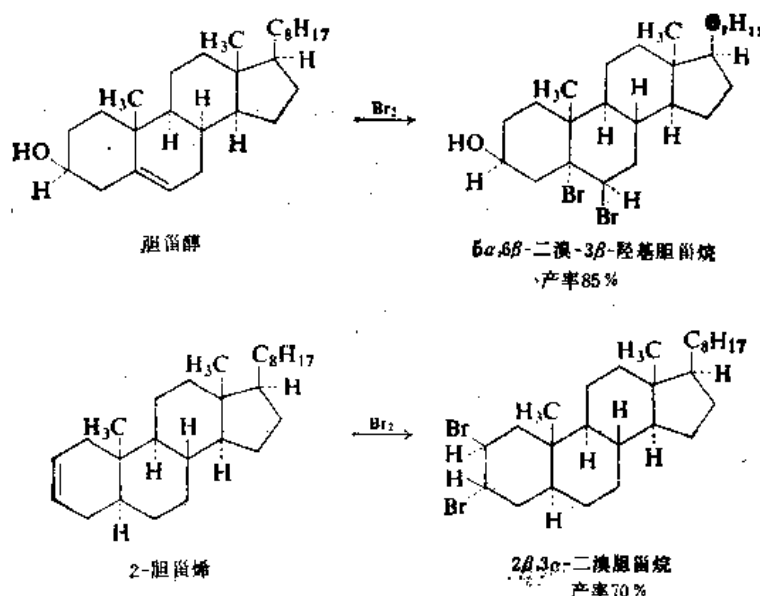
13. 在下列每个碳-碳键形成的例子中, 指出(凡是你能做到的)在哪一步中形成这种键? 指出亲核性的碳和亲电性的碳。

(a) 正溴丁烷 + KCN \longrightarrow 戊腈 ($CH_3CH_2CH_2CH_2CN$)

(b) 正丙基锂 + HCHO \longrightarrow $CH_3CH_2CH_2CH_2OLi$

- (c) 异丁烯 + 异丁烷 $\xrightarrow{H^+}$ “异辛烷”
 (d) 异丙基溴化镁 + $CO_2 \rightarrow (CH_3)_2CHCOOMgBr$
 (e) 1-丁烯 + $CO + H_2 \xrightarrow{\text{羰基化催化剂}} CH_3CH_2CH_2CH_2CHO$
 (f) 苯乙烯 ($C_6H_5CH=CH_2$) + $NH_2K \rightarrow$ 聚苯乙烯
 (g) $HC \equiv CH \xrightarrow{NaNH_2} HC \equiv CNa \xrightarrow{EtBr} HC \equiv CC_2H_5$
 (h) 丙烯 + $CHCl_3 \xrightarrow{t-BuOK} 1,1\text{-二氯-2-甲基环丙烷}$
 (i) 乙烯 $\xrightarrow{\text{Ziegler-Natta 催化剂}} \text{聚乙烯}$

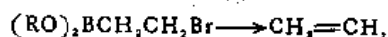
14. (a) 溴对胆甾醇的对式加成所能生成的两种非对映体产物是什么? 对胆甾烯呢? (b) 事实上在每一种情况中一种产物占很大优势, 如下式所示:



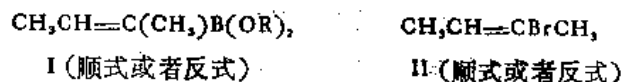
如何说明所观察到的立体化学? (和非对映体的相对稳定性无关.) (提示: 仔细考虑机理中每一步的立体化学的可能性.)

15. 当(*E*)-3-甲基-2-戊烯与 CO 和 H_2 在 $RhH(CO)(PPh_3)_3$ 存在下反应时, 得到(达95%程度)外消旋的苏-2,3-二甲基-1-戊醇. 这一反应的立体化学是怎样的? 你如何加以说明?

16. 当用各种试剂(例如, 水)处理时, 下面的硼酸酯能转变成烯烃:



顺式和反式酯(I)已被制得, 它们的构型已用核磁共振确定. 每个酯分别用溴处理, 生成的二溴化物用水处理, 顺式-I 只给出反式-II 作为最终的产物, 而反式-I 只给出顺式-II.



应用你所知道的关于溴和烯烃的加成, 对这个消除反应的立体化学可以得出些什么结论? 试说出消除反应的最可能的机理, 包括水所起的作用.

第十一章 醇 II. 反应

11.1 —OH 基团的化学

醇 (ROH) 的化学性质是由它的官能团, 羟基 (—OH) 所决定的。在学习了醇的化学以后, 应该也知道了在其他化合物中的羟基化学的大部分内容; 我们至少能预测羟基卤代物、羟基酸, 羟基醛等的部分化学内容。

醇的反应涉及到两种键的断裂: 断裂 C—OH 键而脱掉 —OH 基; 或断裂 O—H 键而脱掉—H。这两种反应都可涉及取代反应, 即 —OH 或 —H 被一个基团所取代; 或者消除反应, 即形成双键。

我们已经熟悉了醇的某些化学性质: 酸性、碱性、亲核能力以及能转化成多种其它化合物——卤代烃、磺酸酯、醚和烯烃等。我们也已知道 —OH 可以直接地或更通常地通过卤代烃或磺酸酯而被种种其它基团所取代, 或被消除而生成碳-碳双键。在这一章里, 我们将综合回顾这些熟悉的化学, 以便更深入地理解其中的某些内容。

但我们同时也将探讨许多新的化学。我们将要探讨一个与醇的化学截然不同的方面, 即醇转化成较高氧化态的含氧化合物: 醛、酮和羧酸。我们将会看到怎样通过将本章和前一章的化学知识结合起来以扩展我们的有机合成手段。最后, 我们将用醇的反应作为方便的模式开始研究两个对我们来说是新的而对理解有机化学是绝对重要的课题: 相邻基团效应和异位配位体及异位面的概念。

11.2 反 应

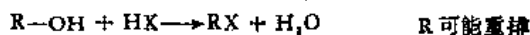
醇的一些较重要的反应列表于下, 并将在下面几节中讨论。

醇 的 反 应

断裂 C—OH 键



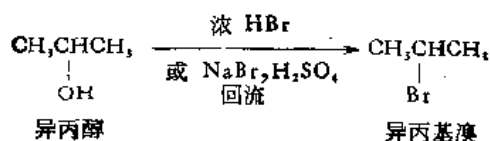
1. 和卤化氢反应。在 6.32 和 11.3 节中讨论。

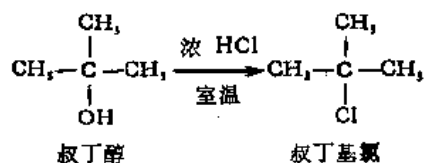
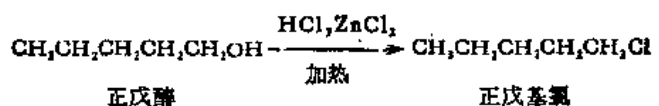


HX 的反应活性: $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$

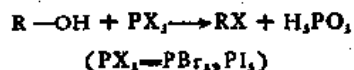
醇的反应活性: 烯丙基型、苄基型 $> 3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$

例:

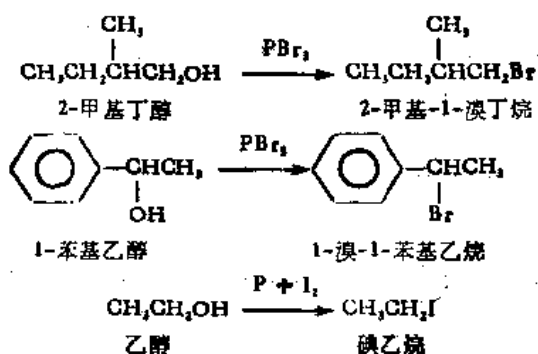




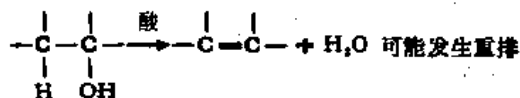
2 和三氯化磷反应。在 11.13 节中讨论。



例:

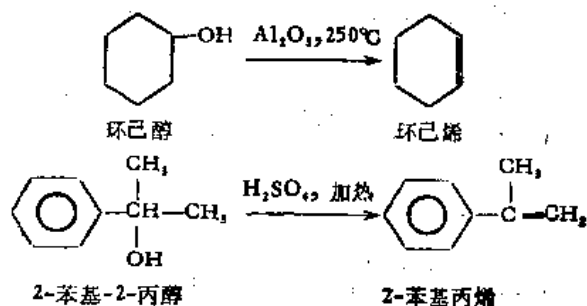
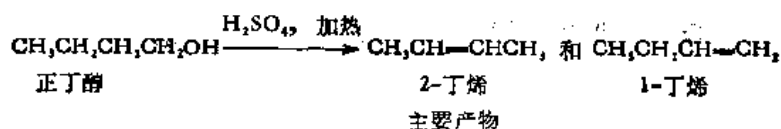


3. 脱水反应。在 7.28 和 11.3 节中讨论。



ROH 的反应活性: $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$

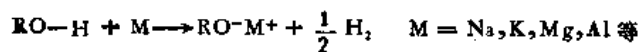
例:



断裂 O...H 键

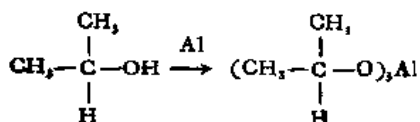
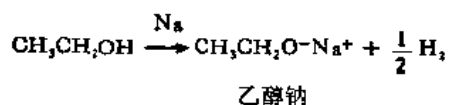


4. 作为一个酸的反应: 与活泼金属反应。在 11.7 节中讨论。

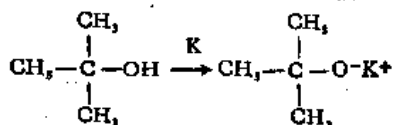


ROH 的反应活性 $CH_3OH > 1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$

例:



异丙醇铝

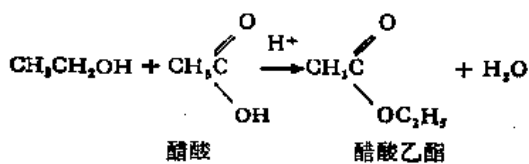
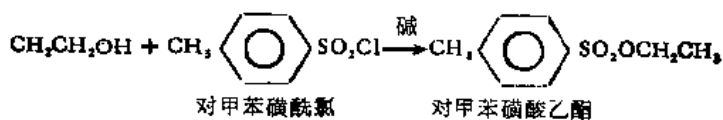


叔丁醇

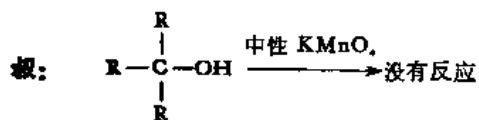
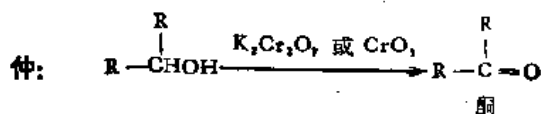
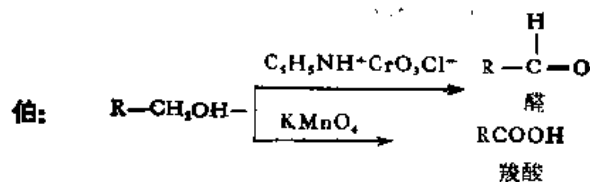
叔丁醇钾

5. 生成酯. 在 11.8 和 19.16 节中讨论.

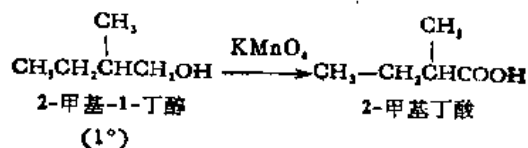
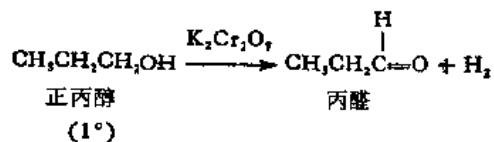
例:

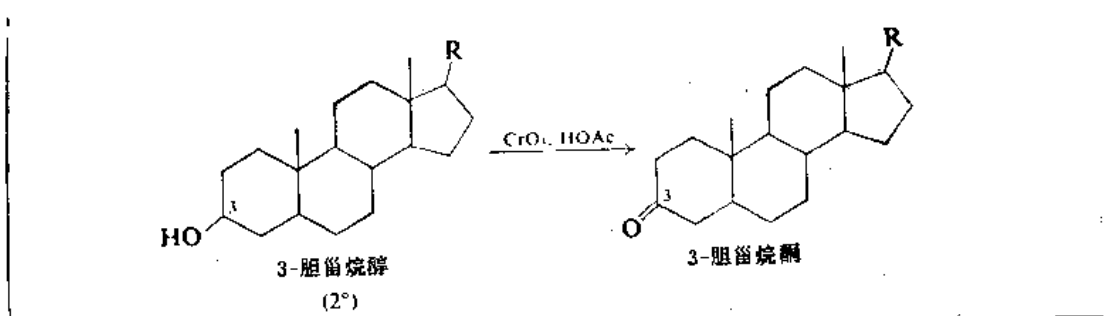


6. 氧化反应. 在 11.9 节中讨论.



例:

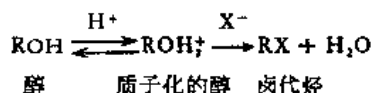




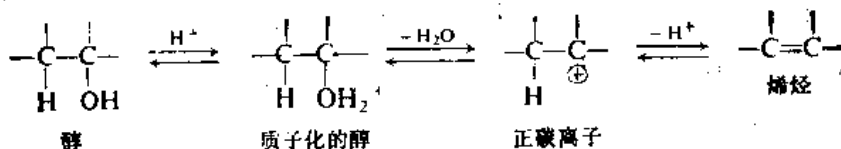
可以看到,醇能进行多种反应,产生多种产物。因为醇很易得到,这些反应都是制造某一类产物的最好方法之一。在再多学一些有关的反应以后,将再讨论能用于合成的一些方法。

11.3 断裂 C—OH 键

我们已经学过醇的两类重要反应: 和卤化氢反应生成卤代烃,



以及经由脱水生成烯烃。



当然,这些是我们迄今已学过的两类主要反应,即亲核取代反应和消除反应的例子。

这两类反应中的每一类反应都需要有酸把醇转化成真正的底物,即质子化的醇。不管反应是取代还是消除,不管它遵循双分子还是单分子机理,碳-氧键必定发生了异裂——底物必定失去一个离去基团。质子化的醇容易失去弱碱性的水分子。非质子化的醇必须失去强碱性的氢氧根离子,这是一个非常困难的过程,以致如果发生的话也是很少见的。

醇是为数众多的化合物的前体,在这些化合物中, —OH 已经失去而为其它一些基团取代,或者消除了 —OH 而生成双键。但是,失去 —OH 不是从醇本身一步直接发生的;它必须是间接地发生的,醇必须先转化成其它的东西;极差的离去基团必须转化成一个好的离去基团。完成这一步的最简单的方法是通过质子化。但是,质子化所需要的酸性介质严重地限制了对亲核试剂或碱的选择;任何带有足够碱性的试剂会迅速地中和酸。对于仅有弱的亲核试剂或弱的碱存在时,反应倾向于遵循单分子机理;通过正碳离子,因此有重排的可能性。如将在 11.8 节中讨论的,用另一种方法可把 —OH 变成一个好的离去基团: 比质子化较为复杂,然而肯定有重大好处。

现在让我们看看在醇中的酸催化取代反应的例子——一个非常特殊的例子,它改变了有机化学的进程。

11.4 相邻基团效应:发现经过. 立体化学

当 3-溴-2-丁醇用浓氢溴酸处理时, 转变成 2,3-二溴丁烷. 这个反应并无越出常规之处; 只是溴负离子对质子化醇的简单的亲核进攻(S_N1 或 S_N2)(6.32 节). 但在 1939 年, Saul Winstein (6.31 节) 和 Howard J. Lucas (加利福尼亚工学院) 阐述了这个反应的立体化学, 一举打开了通向有机化学中的一个全新概念的大门: 相邻基团效应.

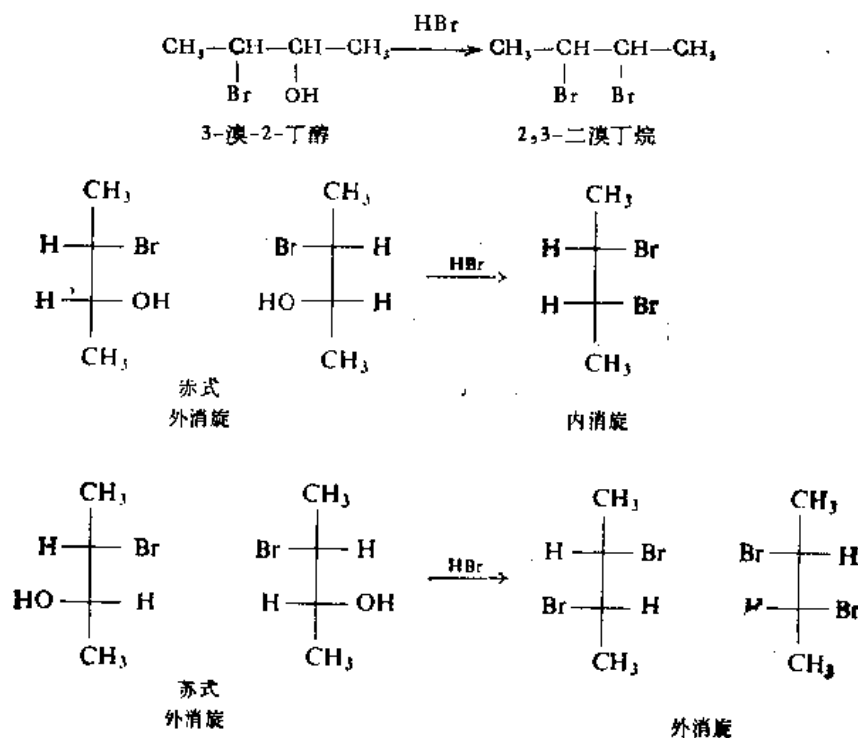


图 11.1 外消旋的 3-溴-2-丁醇转变成 2,3-二溴丁烷.

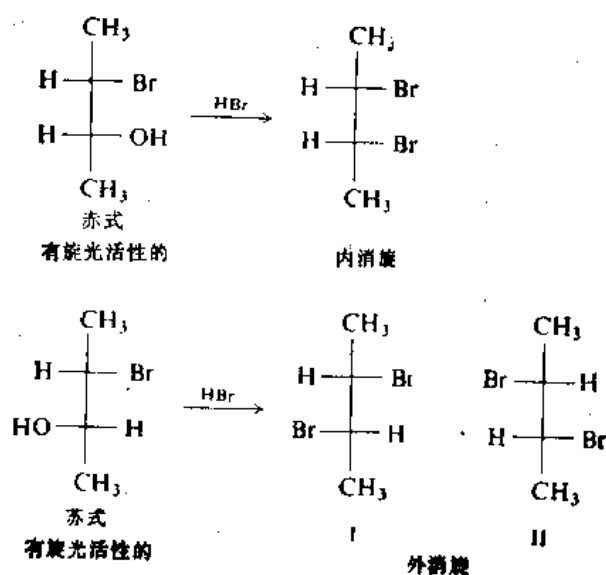


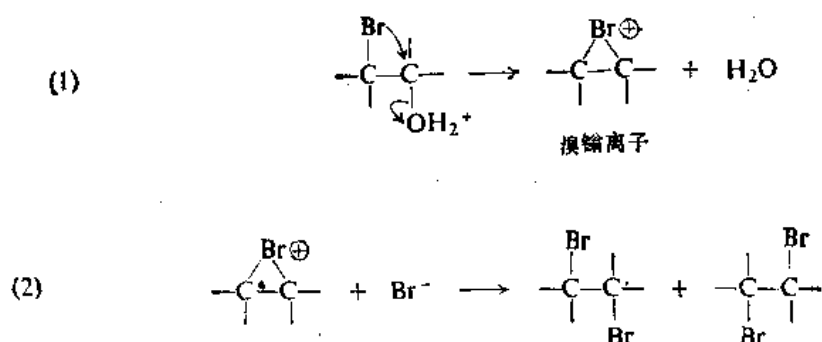
图 11.2 有旋光性的 3-溴-2-丁醇转变成 2,3-二溴丁烷.

首先, Winstein 和 Lucas 发现(图 11.1), 外消旋的赤式 α -溴醇只产生内消旋的二溴代物, 而外消旋的苏式 α -溴醇则只生成外消旋二溴代物。显然, 在反应中构型完全保持不变——对亲核取代反应来说是不寻常的。但随之而来的甚至还有更不寻常的事情。

他们再一次进行了相同的反应, 但是这次用了旋光性的起始原料(图 11.2)。当然, 从旋光性的赤式 α -溴醇他们得到了无旋光性的产物: 内消旋二溴代物。但旋光性的苏式 α -溴醇也产生了无旋光性的产物: 外消旋二溴代物。

在苏式 α -溴醇得到的产物之一 (I) 中, 构型保持不变。但在另一个产物 (II) 中, 不仅在连有羟基的碳上, 而且在连有溴的, 表面上看来与反应无关的碳上都发生了构型的转化。那末怎样来解释在反应时恰好有一半分子构型完全保持不变, 而另一半分子发生奇特的双重转化这一事实呢?

Winstein 和 Lucas 对这些事实作出了下面的解释。在步骤(1)中, 质子化的 α -溴醇失水, 生成的不是敞开的正碳离子而是桥式的溴鎓离子。在步骤(2)中, 溴负离子进攻这



个溴鎓离子而生成二溴代物。但进攻时它可以进攻溴鎓离子中两个碳原子的任何一个: 进攻其中之一时, 生成两个手征性中心都保持不变的产物; 进攻另一个时则生成两个手征

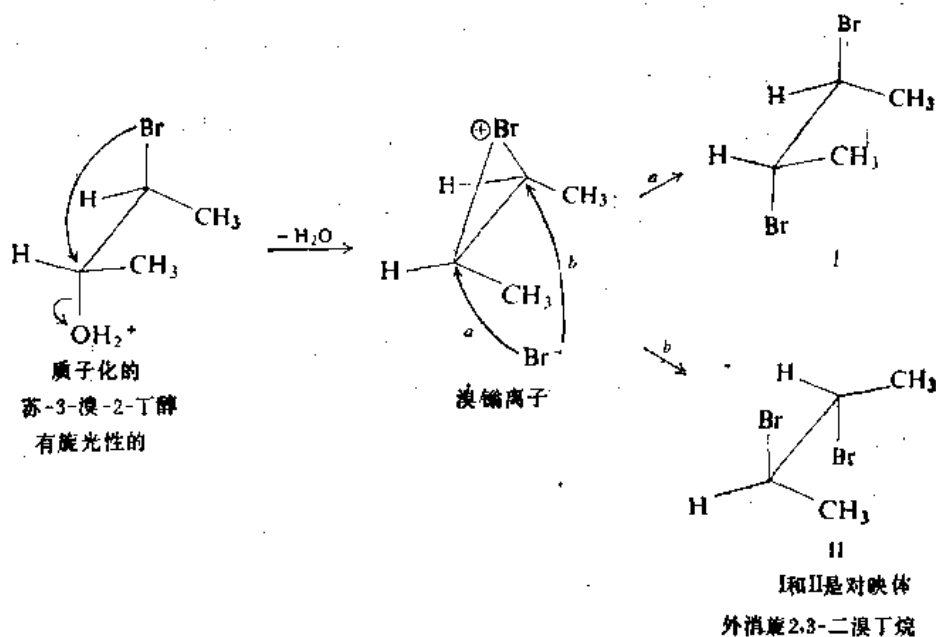


图 11.3 有旋光性的苏-3-溴-2-丁醇通过环状溴鎓离子转变成外消旋的2,3-二溴丁烷。从a和b两边进攻的机会相等, 生成等量的对映体。

性中心都发生构型转化的产物。图 11.3 描述了有旋光性的苏式 α -溴醇的反应。

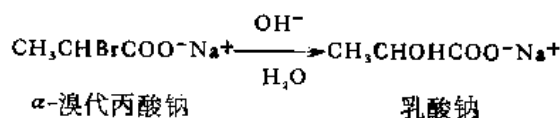
溴鎓离子的结构和两年由 Roberts 和 Kimball (8.18 节) 所提出的溴和烯烃加成的中间体的结构是一样的。它在这里是以不同的途径形成的,但其反应是同样的,因而最终产物也是同样的。

反应由两个连续的亲核取代反应所组成。在第一个亲核取代反应中,亲核试剂是相邻的溴;在第二个反应中,是来自分子外面的溴负离子。这两个取代反应都被看作是类似 S_N2 型的;也就是说,亲核试剂的连接和离去基团的失去都发生在同一个过渡态的一步反应中。这和完全立体专一性这一事实相符:在(1)中或是在(2)中,一个敞开的正碳离子都可望会产生由非对映体组成的一个混合物。

(正如我们将要看到的,相邻的溴能影响的还不止这一个反应的立体化学。)

问题 11.1 试画出如图 11.3 那样的结构式以说明有旋光性的赤-3-溴-2-丁醇和溴化氢反应时的立体化学过程。

问题 11.2 实际上,由 Winstein 和 Lucas 打开的门早已是半开的了。E. D. Hughes, Ingold (6.14 节)和他们的同事们在 1937 年就曾报道过: α -溴代丙酸钠在水解时和它的酸或酯相反,构型保持不变。

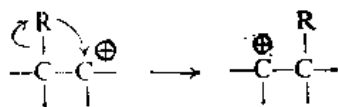


试给这些发现以适当的解释。

11.5 相邻基团效应:分子内的亲核进攻

让我们来看看在相邻基团效应中包含着一些什么内容。实际上,它的基本过程和我们已经化过一些时间去研究的正碳离子的重排过程密切相关。因此,让我们从另一角度来研究正碳离子的重排作为开始。

我们知道正碳离子可以通过下列方式发生重排:一个有机基团或一个氢原子带着其



一对电子迁移到缺电子的碳上。事实上,最初把正碳离子假设为是活性中间体(6.20 节)就是为了解释某类特殊的重排反应。这类重排反应仍然能为研究涉及正碳离子的反应时提供最好的线索。

要求给缺电子的碳提供电子是所有正碳离子反应的动力。当一个缺电子的碳生成时,邻近的一个基团可以帮助它解决其缺电子性。当然,这个相邻基团可以在原地,通过空间或通过分子骨架靠诱导或共振作用来释放电子。或者,它可以直接带着电子到需要电子的地方去——这就是我们在这里所要讨论的问题。

缺电子的碳通常是由于离去基团带着键电子一起离去而形成的。迁移基团当然是个亲核试剂,因此这类重排反应等于是分子内的亲核取代反应。我们已经知道,亲核取代反

$$\begin{array}{c} \text{G} \\ | \\ \text{S}-\text{T} \\ \curvearrowright \text{W} \end{array} \longrightarrow \text{W} + \begin{array}{c} \text{G} \\ \curvearrowright \\ | \\ \text{S}-\text{T} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{G} \\ | \\ \text{S}-\text{T} \end{array} \quad \text{类似 } S_N1 \text{ 型的迁移}$$

$$\begin{array}{c} \text{G} \\ \curvearrowright \\ | \\ \text{S}-\text{T} \\ \curvearrowright \text{W} \end{array} \longrightarrow \left[\begin{array}{c} \text{G} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S}-\text{T} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{W} \end{array} \right] \longrightarrow \begin{array}{c} \text{G} \\ | \\ \text{S}-\text{T} \end{array} + \text{:W} \quad \text{类似 } S_N2 \text{ 型的迁移}$$

G = 迁移基团
 S = 迁移的起点
 T = 迁移的终点

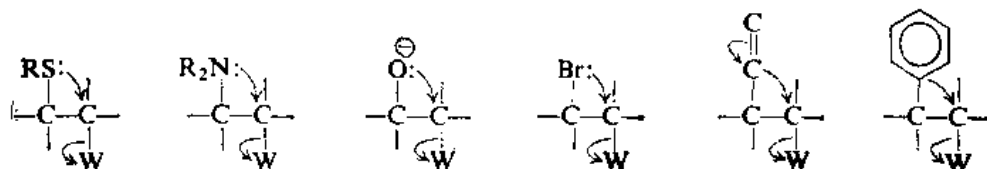
在重排反应中,邻近基团带着电子迁移到缺电子的原子上,然后就留在那里。但有时一个基团又会带着电子回到它原来的地方。这就发生了所谓**相邻基团效应**:通过靠近反应中心的一个基团的直接参与——即在键距范围内的移动——而施加于反应的分子内的效应。

$$\begin{array}{c} \text{G} \\ | \\ -\text{C}-\text{C}- \\ | \quad | \\ \quad \text{W} \end{array} + :Z \longrightarrow \begin{array}{c} \text{G} \\ | \\ -\text{C}-\text{C}- \\ | \quad | \\ \quad \text{Z} \end{array} + :W$$
$$\begin{array}{c} \text{G} \\ | \\ -\text{C}-\text{C}- \\ | \quad | \\ \quad \text{W} \end{array} \longrightarrow \text{:W} + \begin{array}{c} \text{G}^{\oplus} \\ | \\ -\text{C}-\text{C}- \\ | \quad | \end{array} \xrightarrow{\text{:Z}} \begin{array}{c} \text{G} \\ | \\ -\text{C}-\text{C}- \\ | \quad | \\ \quad \text{Z} \end{array} + \begin{array}{c} \quad \text{G} \\ \quad | \\ -\text{C}-\text{C}- \\ | \quad | \\ \text{Z} \quad \quad \end{array}$$

在 3-溴-2-丁醇的重排反应中,我们看到了这种“异常的”立体化学的典型例子。在那里,基本过程和重排反应中的相同:即分子内的(1,2)亲核进攻。重排确实在那里发生了;在所形成的半数分子中,溴原子从一个碳迁移到了邻近的碳上。

但是,除了立体化学以外,这里还有某些其它内容。假使一个相邻基团帮着推出离去基团——即提供邻近帮助——它会使反应加速,其能力有时是惊人的。因此,相邻基团的参与,经常被特殊类型的立体化学或异常快的反应速率,或常常是它们二者所揭示。

假如一个相邻基团要形成桥式正离子,它必须具备形成额外键的电子。这些电子可以是硫、氮、氧或溴原子上的未共享电子对;可以是双键或芳环上的 π 电子;或有时甚至可以是 σ 电子。



在作亲核试剂进攻时,一个相邻基团要与外部分子相互竞争,后者通常是强得多的亲核试剂。但有证据清楚地表明,相邻基团比外部亲核试剂在亲核能力方面拥有巨大的优势。这是为什么呢?回答很简单:因为它就在那里。

相邻基团就在那里,就在同一个分子中,并处于适宜于进攻的位置。它不必等待与它的作用对象偶然相逢;它的“有效浓度”非凡地高。它不必放弃当它被锁入过渡态时的可贵的运动自由度(平移熵)。它和反应中心之间没有紧密附着的溶剂分子,而要发生反应时,这些溶剂分子是必须加以除去的。最后,伴随着反应的进行而发生的电子的重新组合——交叠的改变——在这个环形体系中无疑是很容易发生的。

我们在这里所描述的这种相邻基团效应正是影响有机反应途径的最有力的因素——即反应中的原子的相对位置——中的一种表现。反应按这种方式发生是因为这些原子相互邻接并恰好处于合适的位置。

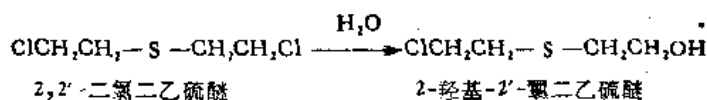
我们已经看到过一些由过渡金属络合物催化的惊人的结果:均相氢化(8.5—8.7节)、Ziegler-Natta 聚合反应(9.36节)和羰基合成法(10.4节)。在那里,所涉及到的是加成反应,不同于这里涉及的亲核取代反应;连接相互作用原子的中心元素是一个过渡金属而不是碳。但起作用的因素则是完全相同的:起作用的基团的并置。

酶以它们的活力对生命过程中的反应可提供巨大且非常专一的加速作用。它们是将底物和试剂带到使反应得以发生的完全正确的位置上以完成这一作用的。当底物和试剂为酶所握住时,这些反应物便是同一个巨大的分子的几个部分;此时它们实际上就是相邻基团。

现在让我们回到亲核取代反应上来,考察邻近帮助确实存在的证据。为此,我们将不是折回到醇而是转到其它的底物上去。

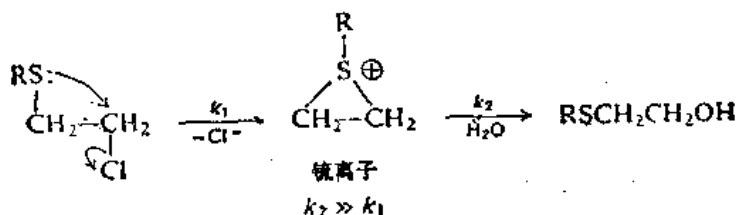
11.6 相邻基团效应:反应速率. 邻近帮助

芥子气(2,2'-二氯二乙硫醚),像其它卤代烷一样能起水解反应。但是这个水解反应有几方面是异常的:(a)动力学是一级的,速率与所加的碱无关;(b)虽然底物是伯卤代烷,但与一般的伯氯代烷水解相比,速率非常之快。



以前在 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应中, 我们已经遇到过这种类型的动力学, 并且大体上可以知道它必然意味着: 在决定速率的步骤中, 底物以单分子反应方式起反应而形成一个中间体, 然后这个中间体很快地和溶剂或其它亲核试剂发生反应。但是这个中间体是什么呢? 它不太可能是正碳离子。一个伯正碳离子是高度不稳定的, 故很难形成, 因而伯卤代烷通常起 $\text{S}_{\text{N}}2$ 而不是 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应; 而且这里还有吸电子的硫, 更使正碳离子不稳定。

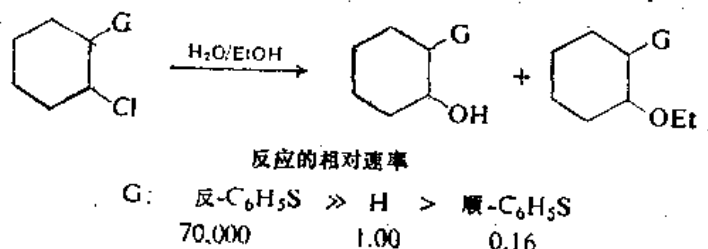
这是相邻基团效应的一个例子, 是一种不表现在立体化学上而表现在反应速率上的相邻基团效应。在反应过程中, 硫帮助推出氯离子, 形成一个环状的硫离子。这个中间体一经形成, 就立即和水反应生成产物。



这样, 反应包括了形成一个正离子, 但不是一个高度不稳定的带有缺电子碳的正碳离子; 而是一种每个原子都有电子八隅体的正离子。开链的硫离子 (R_2S^+) 是熟知的稳定的物种; 这里, 由于角张力, 硫离子比较不稳定故是高度活泼的——但与正碳离子相比则远较稳定得多, 因而较易形成。

决定速率的第一步是单分子的, 但它是类似 $\text{S}_{\text{N}}2$ 型的。对于别的伯卤代物来说, 需要有个亲核试剂来帮助推出离去基团。在这里, 亲核试剂恰巧是同一分子的一部分。硫有未共享电子对愿供共享, 因而是高度亲核的。更重要的是: 它就在最适宜进攻的位置上。结果便是速率的极大加快。

还有许多其它证据支持相邻硫的影响是由邻基帮助造成的假设。环己基氯在醇-水溶剂中进行溶剂分解时, 生成醇和醚的混合物。通常对于仲烷基底物来说, 这个反应是从溶剂得到亲核帮助的 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应(见 6.31 节)。在邻近的碳上的 $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$ —基能强烈地加速反应——但是只有当它和氯处于反式的位置时才如此。顺式取代的氯代物的反应实际上比未取代的化合物慢得多。



反式硫酸基明显地给以强的邻基帮助。顺式硫酸基为什么不能呢? 答案可以通过对分子模型的考察而找到。像其它的亲核试剂一样, 相邻基团在远离离去基团的一边向碳进攻。在像芥子气——或两个 3-溴-2-丁醇的非对映体之一——的开链化合物中, 围绕着

碳-碳键的转动可以把相邻基团带到适宜于从背后进攻的位置：与离去基团成对式（图 11.4a）。但在环己烷衍生物中，1,2-取代基只有当它们两者都占有竖键位置时才成对式——只有对两个互呈反式的取代基来说才是可能的（图 11.4b）。因而只有反式氯代物才显示出相邻基团效应，从硫得到邻近帮助。顺式异构体反应时没有邻近帮助；硫通过它的吸电子诱导效应减缓正碳离子的生成，从而使反应速率降低。

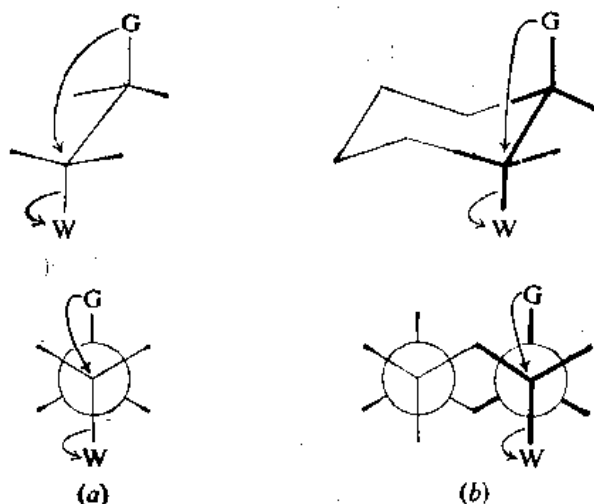
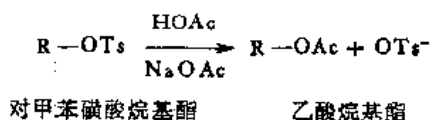


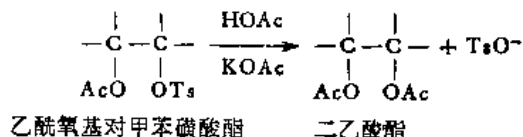
图 11.4 邻近帮助。(a) 背后进攻所需的相邻基团和离去基团之间的对式关系。
(b) 在环己烷衍生物中，只有反-1,2-取代基才能保证对式关系。

让我们来看看另一个溶剂分解的例子，一个很常用的研究体系是以乙酸（ CH_3COOH （常用 HOAc 表示））为溶剂，底物则是我们已熟悉的磺酸烷基酯：对甲苯磺酸烷基酯（ ROTs ）；对溴磺酸烷基酯（ ROBs ）等等。在来自溶剂的或多或少的亲核帮助下，首先失去弱碱性的磺酸根负离子而生成一个正离子——成为离子对的一部分——它和溶剂结



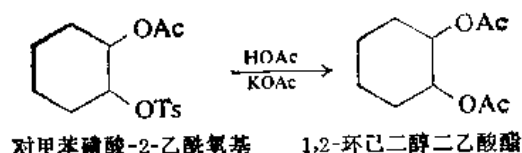
合起来生成产物。此产物是乙酸的一种烷基酯，乙酸烷基酯。这种溶剂分解叫做乙酸解，即为乙酸所分解。

现在让我们来考察一个底物不仅是个对甲苯磺酸烷基酯而且又是一个乙酸烷基酯的特殊例子。在这一反应中，离去基团是对甲苯磺酸根。强碱性的乙酸根是一个很差的离

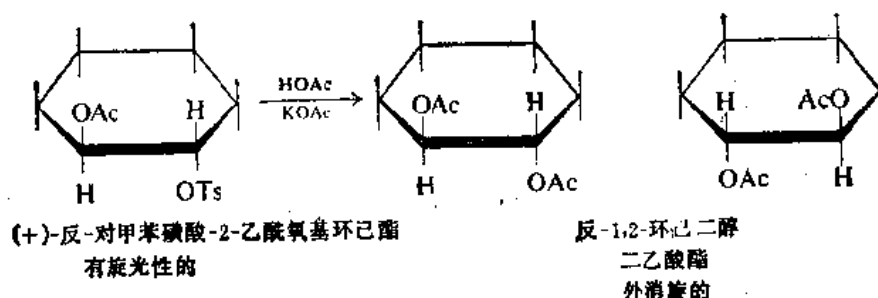


去基团，故留在分子中，显然不起什么作用。因此，乙酸解的产物是个二乙酸酯。

当对甲苯磺酸-2-乙酰氧基环己酯在乙酸中加热时，得到预期的1,2-环己二醇的二乙酸酯。这个反应物呈非对映体而存在，反应时究竟生成什么——以及生成得多快——取决于我们开始所用的是哪一种非对映异构体。顺式对甲苯磺酸酯所生成的主要是反式二乙酸酯。反应按通常的亲核取代的过程进行，构型转化占优势。但反式的对甲苯磺酸酯也

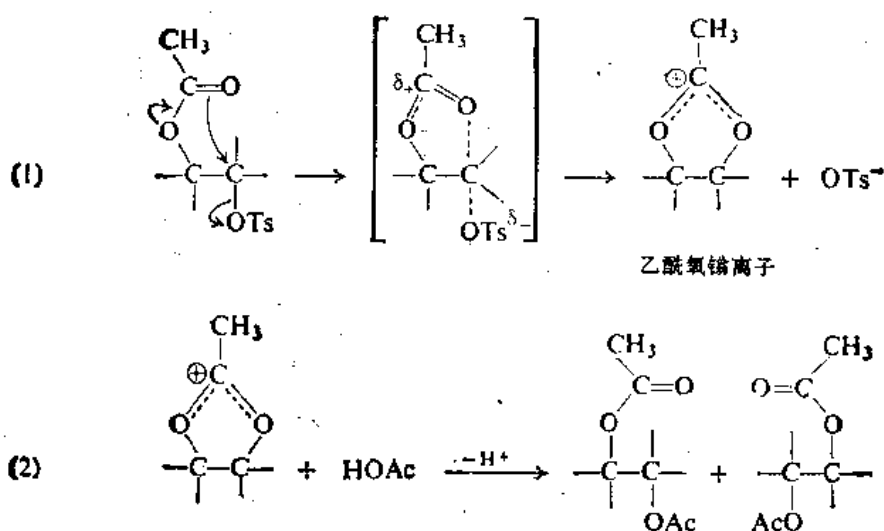


得到反式二乙酸酯。这里,反应显然是以保持构型不变的方式进行的,这对亲核取代反应来说是反常的,且和从顺式异构体所观察到的情况适成对比。两个证据清楚地向我们说



明这里所发生的事情:(a)有旋光性的反式对甲苯磺酸酯生成无旋光性的反式二乙酸酯;以及(b)反式对甲苯磺酸酯的反应速率比顺式异构体快 800 倍。在这里我们看到一种特殊类型的立体化学和异常快的反应速率:相邻基团效应的两种表现。

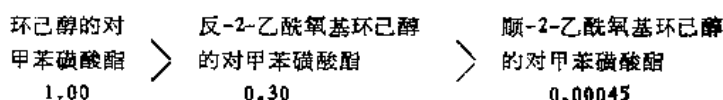
相邻的基团是乙酰氧基,它含有带未共享电子对的氧。乙酰氧基通过从背后作亲核进攻,帮助将对甲苯磺酸根负离子推出(步骤 1),且在这样做时使受进攻的碳发生构型转



化。这里有乙酰氧鎓离子形成。这个对称的中间体遭受溶剂的亲核进攻(步骤 2),进攻发生在两个碳的任一处——且又发生转化——从而生成产物。结果是:有半数分子的两个碳都保持构型不变;而在另一半数碳中,两个碳上都发生构型转化。

顺式对甲苯磺酸酯不具有乙酰氧基能从背后进攻所需的二竖键构象,所以没有相邻基团效应。立体化学是正常的,并且比反式对甲苯磺酸酯的反应慢得多。

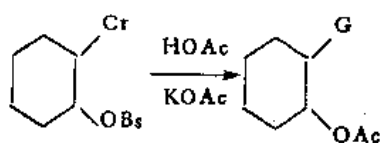
和未取代的环己醇的对甲苯磺酸酯相比, 2-乙酰氧基环己醇的对甲苯磺酸酯对于乙酸解有如下的反应活性:



顺式对甲苯磺酸酯的反应较环己醇的对甲苯磺酸酯的反应慢得多, 这一点是很易理解的: 乙酰氧基的强吸电子性减慢了 S_N1 过程中的正碳离子的形成。反式对甲苯磺酸酯的反应, 虽然比它的非对映异构体的反应快得多, 但仍比环己醇的对甲苯磺酸酯要慢些。但是, 有邻基帮助的反应难道不该比无取代的对甲苯磺酸酯的没有邻基帮助的反应快得多吗? 回答是, 未必如此。我们可不要忘记了乙酰氧基取代基的极性效应。由乙酰氧基发起的进攻虽然是类似 S_N2 型的, 但具有很多 S_N1 的特性(见 8.19 节); 由吸电子作用所致的钝化作用要抵消由邻基帮助所致的活化作用。顺式对甲苯磺酸酯的电子效应和反式的是相同的, 它是个很好的可用来度量邻基帮助的标准。(这一点将在下一节中进一步讨论。)

在 8.19 节中我们说过, 像卤鎓离子和质子化的环氧化物那种有张力的环开环时的取向表明在过渡态中有一定的 S_N1 性质。但如果开环反应具有 S_N1 的性质, 那么, 根据微观可逆性原理, 闭环反应也必定有 S_N1 的性质——就像分子内的乙酰氧基的进攻那样。而且应当记住, 闭环的一步是决定整个反应速率的。

问题 11.3 如何解释下列 2-取代环己醇的对溴苯磺酸酯在乙酸解时的相对速率? 哪些例子中证明有相邻基团效应?



相对速率

G	顺式	反式
Cl	1.6	5.9
Br	1.5	1250
I		2.2×10^4
H		1.2×10^4

我们应再一次注意到相邻基团效应和早期形成中的正碳离子通过共振而稳定(9.14—9.16 节)这两者之间的基本类似性。在这两种情况中, 都由一个邻接的原子或基团提供电子给一个通过离去基团的离去而变得缺电子的碳。在这两种情况中, 所提供的电子可以是相邻原子, 像氧、硫或卤素上的未共享电子对。在这两种情况中, 这个原子, 即使是电负性的原子, 由于能保持电子的八隅体(9.15 节), 也能比碳原子更好地容纳正在发展出来的正电荷。这两种效应之间的差别在于传递电子到需要电子的地方去的方式的不同: 在共振效应中是通过轨道的侧面交叠; 在相邻基团效应中则是把电子送到反应部位上。

类似性甚至还更深入一层。我们已经看到, 共振效应不仅可以包括在像氧之类的原子上的未

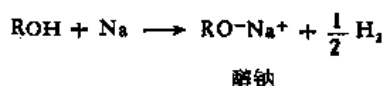
共享电子对,而且也可以包括由碳和氢提供的 π 电子,甚至 σ 电子。而且,正如我们将会在16.20—16.22节中看到的,碳和氢也能在相邻基团效应中提供电子。

11.7 醇作为酸和碱

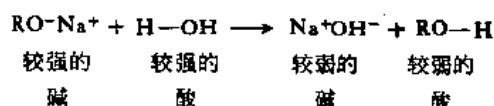
当我们第一次遇到醇的时候(6.8节),我们知道了醇是碱,具有和水相同的碱性。醇像水一样含有氧,正是这个带有未共享电子对的氧,使醇具有碱性。自那次首次见面后,我们已经多次看到醇在作为底物或试剂时,它的碱性在决定它的化学行为中怎样起着主导作用。醇从酸那里接受质子,生成质子化的醇,而这种质子化作用使醇在亲核取代反应或消除反应中充当底物——这些反应是未质子化的醇所不能起的。醇从正碳离子那里得到质子,因而在引起消除反应中起碱性试剂的作用。醇的碱性使醇也带有亲核性,并有能力引起取代反应:在正式的 S_N2 反应中,或是通过对正碳离子的形成给以亲核帮助,或是通过与一旦生成的正碳离子相结合。

早些时候,我们知道醇也是酸,且又具有和水大致相同的酸性强度。氢和电负性较大的氧生成键。 $O-H$ 键的极性有利于具有相当正性的质子的分离;从另一角度来看,电负性的氧较易容纳遗留下来的电子的负电荷。

醇的酸性通过它们和活泼金属反应释放出氢气并形成醇盐而表现出来。

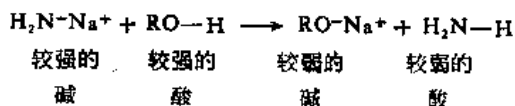


醇的酸性究竟有多大呢?除甲醇可能是个例外外,醇是比水稍弱的酸。当加水至醇钠中时,可获得氢氧化钠和原来的醇。较强的酸($HO-H$)能把较弱的酸($RO-H$)从

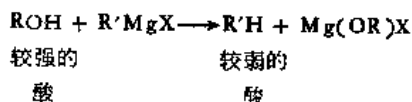


它的盐里置换出来。换句话说,较强的碱 RO^- 从较弱的碱 HO^- 那里把质子拉过来;如果 RO^- 把质子吸得比 HO^- 紧,那么 $RO-H$ 势必是个比 $HO-H$ 弱的酸。

醇是比氨和 NH_3 更强的酸。把醇加到钠氨($Na^+NH_2^-$)中时,可产生氨和醇钠。较强的酸($RO-H$)能把较弱的酸(NH_3-H)从它的盐里置换出来。



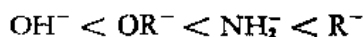
醇——像水和氨一样——是比烷烃强得多的酸,容易把烷烃从它们的“盐”里置换出来:例如,从Grignard试剂中把烷烃置换出来。



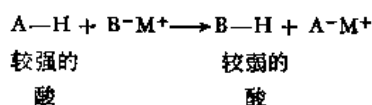
这样,我们可以把醇放到和其它一些熟悉的化合物的相对的酸性系列中去。并且当我们这样做时,我们还必定能得到相应的共轭碱的相对碱性次序。

相对酸性: $H_2O > ROH > NH_3 > RH$

相对碱性:



刚才叙述的用以比较烷烃、氨、醇和水的酸性的方法是一种常法,并已被用于确定许多极弱的酸的相对酸性。若一个化合物能把另一个化合物从它的盐里置换出来,这就表示它是个比第二个化合物强的酸。



让我们较为深入地考察一下醇和水的相对酸性。当然,醇和水之间的差别在于烷基。烷基不仅使醇的酸性比水弱,而且烷基愈大,醇的酸性就愈弱;甲醇是最强的酸,叔醇则是最弱的酸。醇的这种酸性减弱效应不是我们过去曾经认识到的极性效应,即由于推电子作用使负离子不稳定而使其成为较强的碱。在气相中,各种醇的相对酸性以及醇和水的相对酸性都被颠倒了;显然,容易极化的烷基可帮助容纳负电荷,正如它们在正碳离子中帮助容纳正电荷一样(6.24节)。在溶液中,醇是比水弱的酸——酸性一般需在溶液中进行考虑——这是一种溶剂化效应;大体积的基团阻碍了使负离子得以稳定的离子-偶极相互作用。

由于醇是比水弱的酸,因此醇盐不用醇和氢氧化钠的反应来制备,而是通过醇和活泼金属的反应来制备。

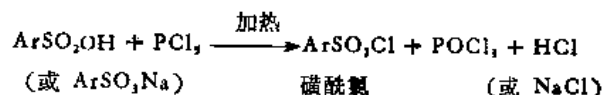
醇盐是非常有用的试剂。它们是强有力的碱——比氢氧化物强——并且可以通过改变烷基来改变碱性强度、空间要求以及溶解度特性。作为亲核试剂,醇盐可被用来把烷氧基引入分子中。我们曾利用过醇盐作为碱和亲核试剂,且还将在整个有机化学的学习中遇到醇盐。

问题 11.4 预计哪个是较强的酸:

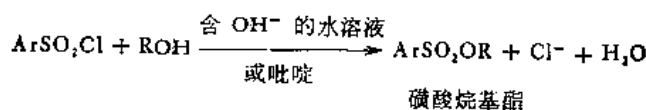
- (a) β -氯乙醇和乙醇?
- (b) 异丙醇和六氟异丙醇?
- (c) 正丙醇和甘油, $\text{HOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$?
- (d) 在每一对醇中,预计哪一个是较强的亲核试剂?

11.8 磷酸烷基酯的生成

磺酰氯(磺酸的酰氯)是由五氯化磷或氯化亚砷和磺酸或其盐的作用而制得的:



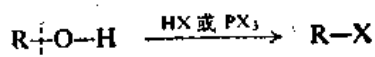
醇和这些磺酰氯反应生成酯,磺酸烷基酯:



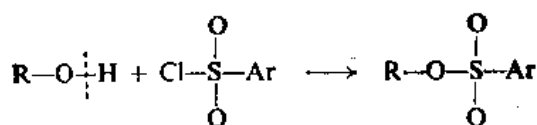
前面已看到(6.7和7.12节),由于磺酸根负离子(ArSO_3^-)的弱碱性,使它成为一个良好的离去基团,因此,磺酸烷基酯起取代反应和消除反应的方式大致和卤代烷相同。

在立体化学有重要作用的反应中，磺酸烷基酯比卤代烷有很大的优点。这种优点不在于磺酸烷基酯的反应，而在于它们的制备。不论是用卤代烷还是磺酸酯，不论是起取代反应还是消除反应，我们的出发点肯定都是为了研究醇。磺酸酯必须从醇制备；卤代烷多数也要由醇制备。要进行的任何拆分或非对映体的分离都得在醇的阶段进行；然后把醇转化为卤代烷或磺酸酯，进行所要研究的反应，并鉴定产物。

但从一个醇来制备一个卤代烷必定要涉及碳-氧键的断裂，因此同时就有立体化学的转化并有发生消旋作用的可能性。而磺酸酯的制备不涉及碳-氧键的断裂，因而是没有转



化的；当用这个磺酸酯进行反应时，我们就可以准确地肯定开始时所用的是什么样的化合物。

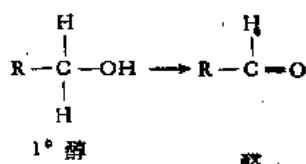


作为一种能把醇的 $-\text{OH}$ 基变成良好的离去基团的方法而言，把醇转变成磺酸酯几乎可说是很理想的。这样并不破坏烷基的立体化学。我们能改变磺酸根基团的结构，从而可在大范围内改变它的离去能力（例见 9.19 节）。而且，不像处理质子化作用那样，我们可让这些烷基磺酸酯和几乎任何我们想用的亲核试剂或碱起反应。

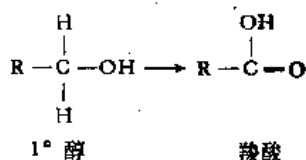
11.9 醇的氧化

醇的氧化是指从连有 $-\text{OH}$ 基的碳上失去一个或更多个氢(α -氢)。生成产物的类型取决于醇含有几个 α -氢，即取决于伯醇、仲醇还是叔醇。

伯醇含有两个 α -氢，可失去其中之一而生成醛，

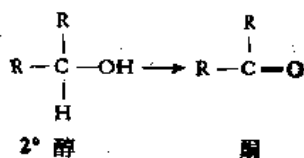


或两个全失去而生成羧酸。

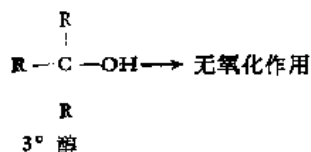


(我们将发现，在适当条件下，醛本身可被氧化成羧酸。)

仲醇可失去其唯一的 α -氢而生成酮。



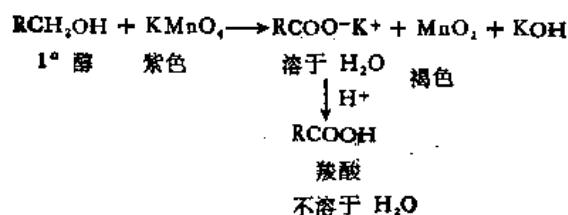
叔醇没有 α -氢, 因而不被氧化。(但是, 酸性的氧化剂可使醇脱水成烯烃, 然后再使烯烃氧化.)



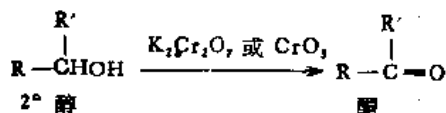
我们已经见过这些氧化反应的产物——醛、酮和羧酸——我们应当从结构就能认出它们, 虽然它们的化学还没有讨论得很多。它们是重要的化合物, 借醇的氧化以制备这些化合物在有机合成中是非常有用的 (11.12—11.13 节)。

有机化学家所能用的氧化剂的数目, 正以很大的速度增长着。同其他的合成方法一样, 重点是放在开发有高度选择性的试剂上, 这些试剂只和复杂化合物中的一个官能团起作用, 其它官能团可以不受影响。在用来氧化醇的许多试剂中, 下面只能讨论最普通的一些, 其中有 Mn(VII) 和 Cr(VI) 。我们已经遇到过以高锰酸钾 (KMnO_4) 形式存在的七价的锰 (8.27 节)。同样广泛使用的是六价的铬, 主要是铬酸, 常用于实验中的形式有: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的酸性水溶液, CrO_3 的冰醋酸溶液, CrO_3 的吡啶溶液等等。

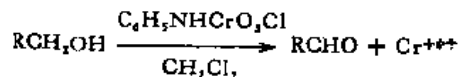
通常采用高锰酸钾把伯醇氧化成羧酸。如果把高锰酸钾和醇一起放在非极性溶剂中并使用相转移催化剂 (见 8.27 节) 可以获得最佳产率。当反应完成时, 把含有可溶性羧酸锰盐的水溶液过滤, 除去 MnO_2 , 加入较强的无机酸便可使酸释出。



醇氧化至醛或酮的阶段通常是用 Cr(VI) 的形式之一来完成的。仲醇氧化一般直接生成酮。



因为醛还能进一步氧化, 故伯醇转变成醛可能带来些麻烦。为把伯醇氧化成醛, 最好和最方便的试剂之一是氯铬酸吡啶盐 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+\text{CrO}_2\text{Cl}^-$), 后者系由铬酸与吡啶盐酸盐反应而得 (35.11 节)。

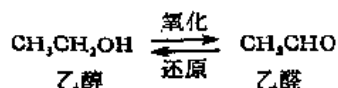


在分析方面, 我们将遇到两个用来氧化特种类型的醇的试剂: (a) 次卤酸盐 (11.14 节) 和 (b) 高碘酸 (11.15 节)。

11.10 乙醇的生物氧化

醇不仅可在试管中被氧化, 也能在生物体内被氧化。让我们来考察这种氧化反应的

一个例子：乙醇转变成乙醛。作为生物反应而言，这是一个简单的例子，但我们可以

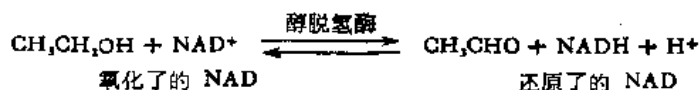


从这个例子学到对理解立体专一性来说是至为重要的基本概念：对映异构的和非对映异构的配位体和面的概念。

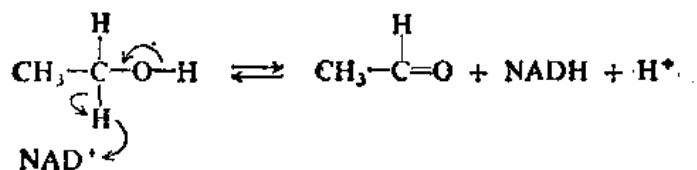
像几乎所有的生物反应一样，此氧化反应需要由酶催化，此处是醇的脱氢酶。氧化剂则是生物体系中很普通的一种，即烟酰胺腺嘌呤二核苷酸，或称 NAD。它是一种辅酶，即一种和酶一起作用以促成一种特殊的化学变化的有机分子。此处，酶把乙醇和辅酶集中在一起，辅酶则起真正的氧化作用。

NAD 是一种比酶小得多的分子。它的结构是已知的，其作为一种氧化剂 (30.15 节) 起作用时所发生的结构变化也是已知的。这个氧化过程的机理曾是许多研究工作的主题。对于我们现在的目的而言，我们只需知道氧化时 NAD 是通过从底物那里夺得一个氢和一对电子——实际上是一个负氢离子——而进行的。我们把氧化了的 NAD 表示为 NAD⁺，还原了的 NAD 表示为 NADH。

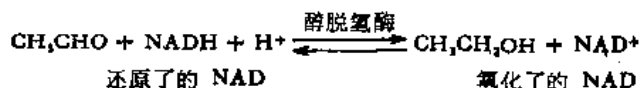
因此乙醇的这种氧化作用便是：



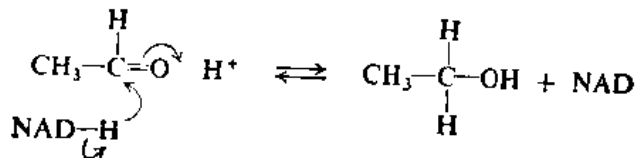
乙醇失去一个带有一对电子的 α-氢，然后——或者可能同时——从氧上失去一个质子而变成醛。



像所有的催化剂一样，酶对反应的两个方向都能加速：在适当条件下，醇脱氢酶通过 NADH 催化乙醛的还原反应，成为乙醇。



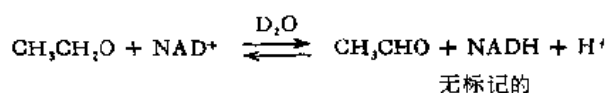
当然，这种还原反应完全遵循和氧化反应相同的途径，但方向相反。乙醛从 NADH 那里获得一个负氢离子并从溶剂那里得到一个质子。



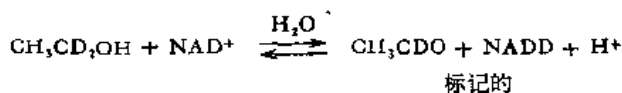
我们认出，这就是我们讲过的 (10.11 节) 以负氢离子为亲核试剂的醛、酮的典型反应即亲核加成反应的一个例子。我们也要在此讨论这一还原反应。

现在让我们来考察一下以得自酵母的醇脱氢酶为催化剂以 NAD 为氧化和还原剂对这个反应所作的某些经典的实验。

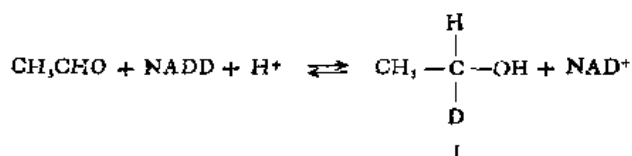
当普通的乙醇 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 在 D_2O 溶液中被氧化时,得到正常的无标记的 NADH 。



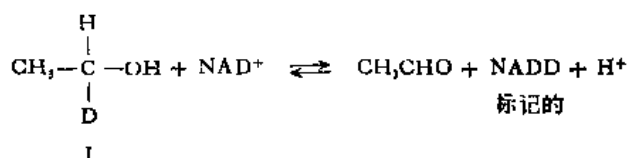
当二氘代乙醇 $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$ 在普通的水中被氧化时,得到 NADD , 即还原了的 NAD , 每个分子含一个氘。显然,氢是直接从乙醇转移到 NAD^+ 上的,不通过溶剂。



当用如此获得的 NADD 还原普通的乙醛 CH_3CHO 时,得到了单氘代的乙醇 I, CH_3CHDOH 。因此, NADD 送回去的那种氢是它以前得到的氘。

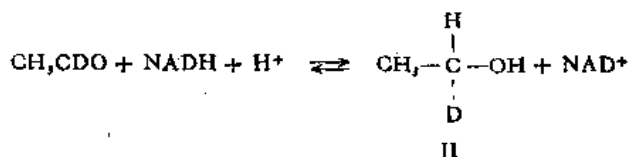


现在,有些事令人奇怪: 当乙醇 I 被氧化时,发现所有的氘统统转移到 NAD^+ 那里,得到 NADD 。只生成普通的乙醛。在乙醇 I 中有两个 α -氢,一个是氘,另一个是氢。

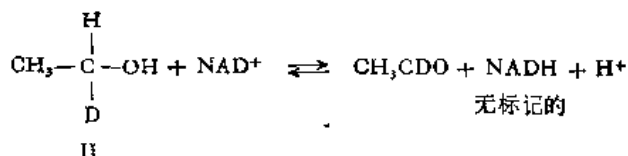


这两种 α -氢中,只有一个氘转移到 NAD^+ 上,这就是以前 NADD 将其转移到乙醛中去的。 NAD 分子是怎样记忆转移到乙醛上去是哪个氢的呢? 很清楚,乙醇必须把这个特别的氢藏在与另一个氢不同的“抽屉”里。但是,如果两个都是 α -氢的话,怎样才能做到这一点呢?

让我们来看另一个实验。先制备好标记的乙醛, CH_3CDO 。用普通的 NADH 还原,得到单氘代的乙醇 II。



当这个乙醇被氧化时,无任何氘被转移到 NAD^+ 上;只得到了正常的 NADH 。氘仍留在乙醛中。



NAD 分子只重新夺回了以前转移到乙醛的氢。这一回,在乙醇的特殊的“抽屉”里有一个氘而不是氘。

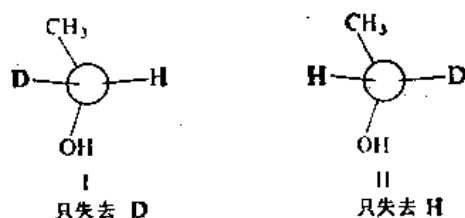
因此这里我们有两种单氘代的乙醇, I 和 II。其一只转移氘至 NAD^+ , 另一只转移

氘到 NAD^+ 。I 和 II 如何会有差别呢？为找到答案，就需要考察分子的结构。当乙醇的两个 α -氢中有一个是氘时，分子是手征性的，存在一对对映体，此中乙醇 I 是其中之一，乙醇 II 则是另一个。



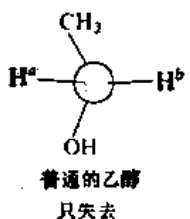
这方面最出色的工作是由芝加哥大学的 Frank H. Westheimer 和 Birget Vennesland 做的，发表于 1953 年。对映异构的醇 I 和 II 的生成被明确地证明了，但未测定旋光度——无足够的物料可供测量！直至 4 年后，才直接测定了 CH_3CHDOH 的旋光性。两个对映体具有所示的构型：I 是 (R)-(+)-异构体，II 是 (S)-(-)-异构体。

于是很明显，乙醇存放可转移的氢的那个特殊的“抽屉”就是分子中一个特定的立体化学位置。I 只能失去 D，II 只能失去 H；正如两个立体化学式所表示的，



这些原子在两个分子中都占有同样的相对位置——都在“左”边，如我们在此所画出的那样。

现在，到了最重要的一点。无标记的乙醇——生物体正常地与之打交道的乙醇——的行为和标记的分子完全相同：在它被 NAD^+ 氧化时，只放出 H^a ，即在“左”边的氢，



而留下 H^b 。氘的应用和对映体的生成只是一种用来揭示反应的立体化学行为的手段：生物氧化剂则完全能识别乙醇分子中看来似乎是等价的两个氢。

但是，这仅是事情的一半。我们所阐述过的证据表明，在乙醇的形成中也有立体化学的识别，即不仅在氧化反应中，而且在还原反应中也一样。让我们回到标记了的醇上。无标记的乙醛被 NADD 还原时，只生成 I，标记了的乙醛被 NADH 还原时只生成 II。

让我们从生成 I 的反应着手考察这个还原反应。乙醛中的羰基碳原子和另外三个原子成键（这是一个三角形的碳，7.2 节），并且分子的这一部分是平的。还原反应是 D 从 NADD 转移到这个羰基碳上，也就是转移到这个平面分子的一面或另一面上。正如图 11.5 所示，生成哪一个产物取决于 D 加到哪一个面上。经由途径 (a) 的进攻可得乙醇 I，

经由途径(b)的进攻可得乙醇 II，实际上只能获得 I 这一事实表明进攻是只经途径(a)而发生的：NADD 只将 D 转移到醛的两面之一，完全避开另一面。

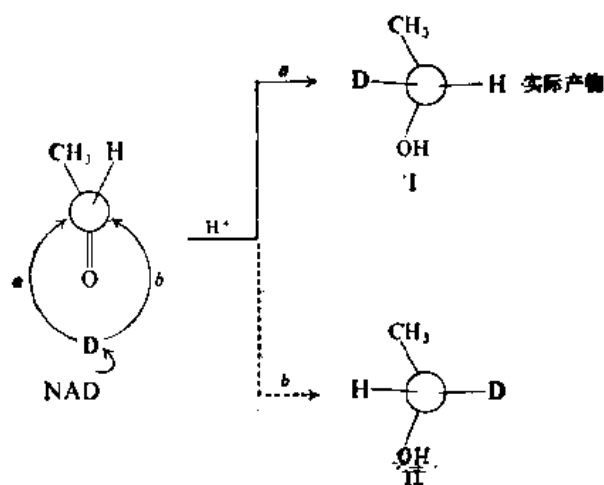


图 11.5 NADD 对 CH_3CHO 的酶还原反应。与 D 的连接可经由途径 (a) 或 (b)，生成 I 或 II。(a) 是实际发生的途径。

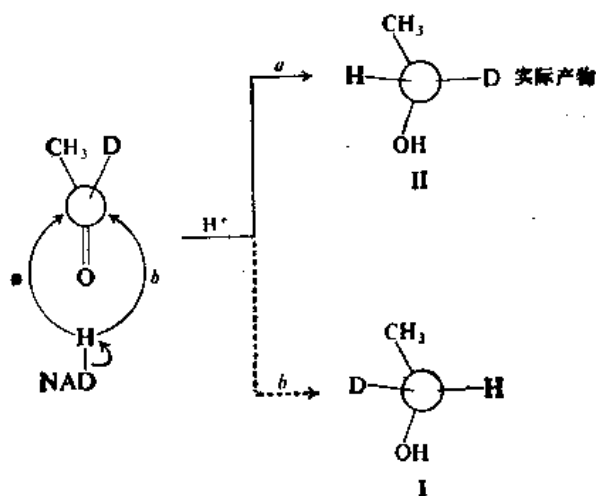
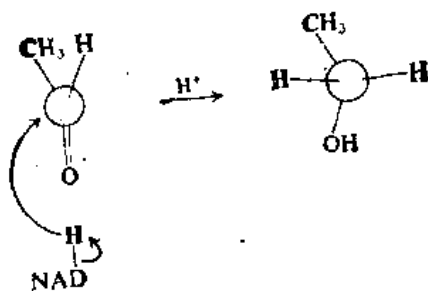


图 11.6 NADH 对 CH_3CDO 的酶还原反应。与 H 的连接可经由途径 (a) 或 (b)，生成 II 或 I。(a) 是实际发生的图途径。

如果我们以同样的方法考察 NADH 对标记的乙醛的还原反应(图 11.6)，我们得到完全相似的情况：NADH 只转移 H 到这个平面分子的两个面之一。而且，它所选择的那个面和别的反应中 NADD 所选择的是相同的面。在这两种情况中，还原了的 NAD 只沿途径 (a) 进攻——从我们所画的分子的方位的“左”边。

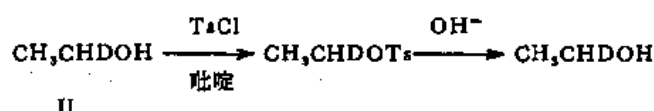
这里，也像氧化反应中一样，无标记的分子的反应无疑地也完全遵循和标记的分子一样的立体化学过程，NADH 完全区别得出乙醛分子的两个面。在对映体的形成中使用氘又是仅仅用来揭示反应的立体化学的一种手段。



我们称此为“立体化学”——但这是一种奇特的立体化学，乙醛和无标记的乙醇都是非手征性的，在它们所涉及的反应中并无手征性中心被生成或破坏；在它们所涉及的反应中，并无立体异构体的生成或立体异构体的反应。但是我们确实在和立体化学打交道：这个酶——辅酶体系能在三维空间的基础上识别乙醇的两个外观上等价的位置和乙醛的两个外观上等价的面。根据 6.17 节中的定义，这是一种立体专一性。

在生物体系中，这种识别作用——这种立体专一性——是规律而不是例外；也正在人工体系中加以实现。为了了解这里究竟包含些什么内容——哪些底物是易受影响的，要求什么特殊条件——我们必须转向还不曾讨论过的立体化学概念。

问题 11.5 Westheimer 和 Vennesland 在深入的实验中按下列的方式处理标记的乙醇 II。

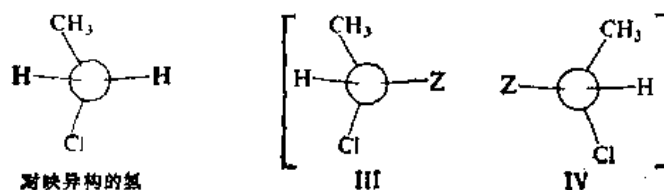


并用(无标记的) NAD^+ 将产物 CH_3CHDOH 氧化。(a) 产物 CH_3CHDOH 是什么？(b) 预期能得到 NADH 还是 NADD ？

11.11 对映异构的和非对映异构的配位体和面

迄今为止，我们已在本书中讨论了不同分子之间的立体化学关系，我们已经看到有些分子是对映异构体，另一些是非对映异构体，还有一些则全无不同之处而是相同的分子。但是，正如前一节中所表明的，这点还不够；还须探究得更深入一点，要考察同一分子的不同部分之间的立体化学关系：配位体——原子或基团——当它们有相同的化学组成并在链上或环上的位置也相同时，它们在立体化学上可能相同也可能不同。

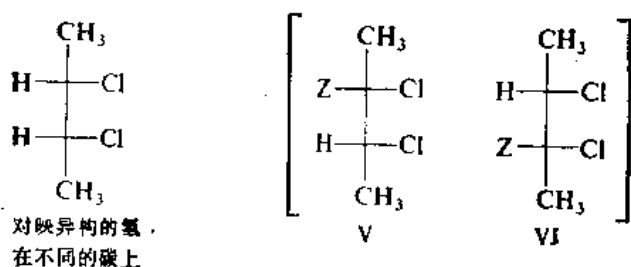
为探究这一问题，让我们使用异构体的数目这一工具(4.2 节)。如果一个分子中的两个原子是完全等价的，那末不管哪个被取代将得到相同的产物。让我们选一个象氯乙烷那样的简单分子，并且集中注意力于 C-1 和连在它上面的两个氢。让我们想象其中的一



个氢被某个别的原子或基团 Z 所取代。根据被取代的是哪个氢，我们得到 III 或 IV。可以容易地看出，III 与 IV 是对映异构的。我们在头脑中产生了一个新的手征性中心。

由于两个产物不相同，而是立体异构的，这两个氢在立体化学上不是等价的。我们说这样一对配位体是对映异构的：它们中的一个或另一个被取代时得到一对对映体中的一个或另一个。

在氯乙烷中，一对对映异构的配位体连接在同一碳上，但也并不是非这样不可。例如，在内消旋的 2,3-二氯丁烷中，用黑体字印刷的两个氢连接在不同的碳原子上；但是想

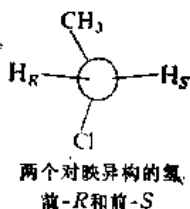


象的取代技巧向我们表明，V 和 VI 毫无疑问是对映异构的(为了确信 V 和 VI 是对映异构体，只需把 VI 的头尾颠倒即可。)

“取代”——不管是想象还是真实的——不一定意味着除去整个配位体并在其位置上放入一个新的基团。例如，如果用 Z 取代 -OH 的话，那么配位体 -CH₂OH 实际上是被 -CH₂Z 所替代。

连接有一对对映异构的配位体的碳称为前手征性中心，因为它的配位体之一被取代时就会使这个碳变成手征性中心。CWXYZ 中的碳是个手征性中心，因此 CWWXY 中的碳是个前手征性中心。这个概念有时对于检出对映异构的配位体是有用的，但并非所有对映异构的配位体都对与这一规定相符：例如我们刚才见过的内消旋 2,3-二氯丁烷中的两个氢。最保险和最方便的检出对映异构的配位体的方法是通过想象中的取代。

如果不画立体化学式也不标记配位体，我们怎样来表示一对对映异构的配位体中的一个特定的配位体呢？我们以一种特殊的方式来使用 Cahn-Ingold-Prelog 的方法(4.15—4.16 节)。我们指定这个被考虑的特定配位体优先于它的伙伴：例如，想象这个原子已被一个较重的同位素取代，譬如说氧被氟取代。然后，按常规将这个假想的分子标定为 R 或 S。如果被考虑的配位体经取代后得出 R 构型，则这个配位体即被标定为前-R(pro-R)；若得出 S 构型，则标定其为前-S(pro-S)。用这种方法处理，例如氯乙烷，我们即可以下列方式标定两个对映异构的氢，其中 H_R 是前-R，H_S 是前-S。



我们切不要把这种表示法与一个配位体真的被取代后所生成的任何真实的对映异构体的 R 和 S 表示法混淆起来。后一表示法取决于新的配位体的优先程度。氯乙烷中的前

-*R* 氢为 D 所取代后就成为 (*R*)-对映异构体;而为 OH 取代后则成为 (*S*)-对映异构体。

问题 11.6 画出下列每个化合物的立体化学式。找出所有成对的对映异构的配位体, 标以前 -*R* 或前 -*S*。

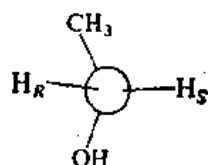
- | | |
|----------|----------------------------|
| (a) 丙烷 | (g) 1,1-二氯乙烷 |
| (b) 正丁烷 | (h) 乙醇 |
| (c) 异丁烷 | (i) 正丙醇 |
| (d) 正丙基氯 | (j) 异丙醇 |
| (e) 异丙基氯 | (k) 内消旋的 2,3-丁二醇 |
| (f) 异丁基氯 | (l) (<i>R,R</i>)-2,3-丁二醇 |

那么,我们为何要讲述这个概念呢?“对映异构的”这个词的意思是指“在镜像的位置上”,我们正是在这里找到重要关系的:对映异构的配位体存在于互为镜像的两种环境中。一个普通的、无旋光性的试剂不会有这种环境差别,无法区分对映异构配位体。例如,一个正在进攻的溴原子将发现氯乙烷的两个对映异构的氢是相同的,故在进攻中不能把它们区别开来;两个氢将以相同的速率被取代。

但并不是所有的试剂都是无旋光性的,正如我们已经见过的(4.11 节),生物体系中的酶是旋光性的,因此在有机合成中,人造的这种催化剂的数量正在迅速增长。旋光性试剂(或者在旋光性催化剂存在下的试剂)察觉得出镜像环境间的差别,故能区分对映异构的配位体。如果我们不能识别对映异构的关系,我们就无望理解这些试剂的重要的化学了。

有一点我们必须绝对要搞清楚。我们使用一种最方便的方法,那就是只用配位体的想象的取代来判别它们是否是对映异构的,这纯属理性的过程。在一实际反应中,用手征性试剂区别对映异构的配位体不限于要生成一对对映体中的一个或另一个。一个新的手征性中心根本毋需生成。

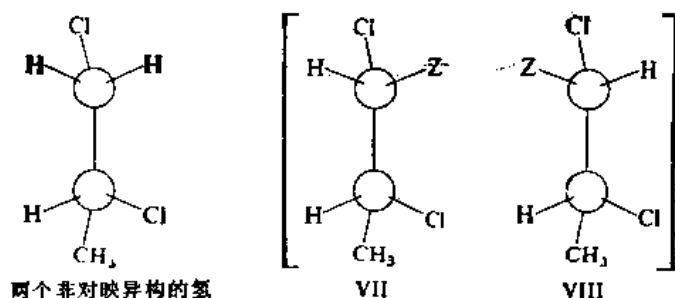
例如,乙醇氧化成乙醛的反应是乙醇失去一个 α -氢。用我们的取代试验法,很易看出这两个氢是对映异构的。(实际上,我们已经用过这一试验法;在前一节中我们见过,用氘取代时得出两个对映异构体。)



两个对映异构的氢
前-*R*和前-*S*
只向 NAD^+ 丢失 H_R

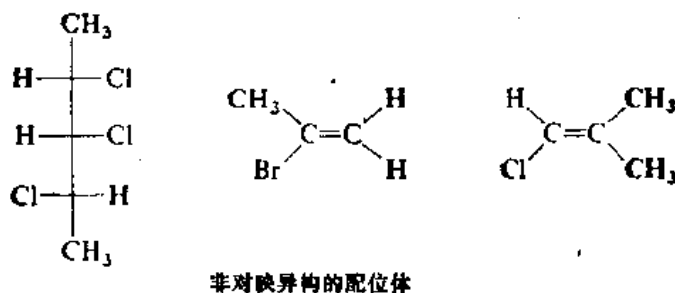
当用酶进行氧化时,我们知道辅酶 NAD^+ 只夺取这两个氢中的一个特殊的氢,即现在我们要标以前-*R* 的那个氢。底物乙醇和产物乙醛都是非手征性的;但是有旋光性的氧化剂完全区别得出这些对映异构的氢之间的镜像环境。

现在让我们来看另一个分子,1,2-二氯丙烷的 *R* 异构体,并集中注意力于连接在 C-1 上的两个氢。再次让我们想象这些氢中的一个为 Z 所取代。根据哪个氢被取代,可得 VII 或 VIII。可以看出,它们是非对映异构的。



这两个要被取代的氢又是立体化学上不等性的，但在方式上不同于我们前面所见过的。这种配位体对被称为是**非对映异构的**：两个氢中的一个或另一个被取代时得到一对非对映异构体中的一个或另一个。

通过使用取代试验法我们发现，有时一组非对映异构的配位体是连接在一个分子中的不同碳原子上的，且有时是连接在双键碳上的——实质上，几何异构体是一种非对映异构体。例如：



问题 11.7 画出下列每一化合物的立体化学式，并找出所有的非对映异构的配位体组。

- (a) 丙烯 (c) 2-甲基-2-丁烯 (e) (S)-仲丁基氯
(b) 异丁烯 (d) 氯乙烯 (f) (S)-2-氯戊烷

非对映异构的配位体存在于既不是相等的也不是互为镜象的环境中。不管进攻的试剂是旋光性的还是无旋光性的，它都能察觉出这些环境间的差别，并能区分这些配位体。甚至，例如一个进攻的溴原子也能发现 1, 2-二氯丙烷中两个非对映异构的氢的不同，从而在进攻时区分它们；这两个氢将以不同的速率被夺取。

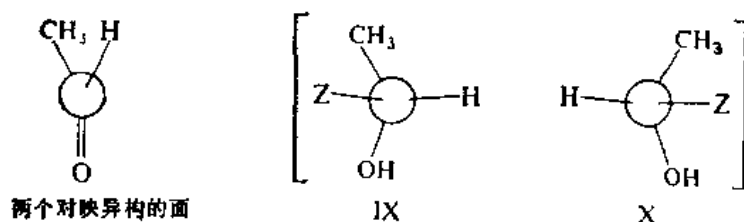
但是，如前所说的，配位体的假想取代只是我们检验立体化学关系的方法。不需要进行真的取代，也不需要生成立体异构体。不管所发生的反应类型如何，试剂能区别非对映异构的配位体。

对映异构的和非对映异构的配位体总称为**异位配位体**，就是说，处于“不同位置”的配位体。在相同立体化学环境中的配位体组——配位体经想象取代后生成相同的产物者——被称为**同位配位体**，就是说，处于“同样位置”的配位体。

我们已考察了同一分子中的不同部分之间的立体化学关系，并且也已讨论了不同的配位体——连接在分子上的不同的原子或基团。现在，当我们研究一个扁平分子时——

或者不如说研究一个含有一个平面部分的分子时——我们称之为是具有面的。我们曾研究过这种分子,例如,在讨论烯烃(8.6节和8.18节)和羰基化合物(11.10节)的加成反应时。那末,现在就让我们转向同一分子的不同面之间的立体化学关系。

和以前一样,让我们应用异构体数目的概念。如果一个分子的两个面真是等性的,那末连接一个原子或基团到这两个面中的任一个将得到同一产物。让我们来考虑一个简单的分子,乙醛。作为一种醛,它起典型的亲核加成反应:例如 Grignard 试剂(10.12节)或氢化物(11.10节)的加成。然后,让我们想象某个亲核试剂: Z 连接到羰基的碳上,并且为了完成反应,一个质子连接到羰基的氧上。我们已经知道:乙醛是个扁平分子。我们

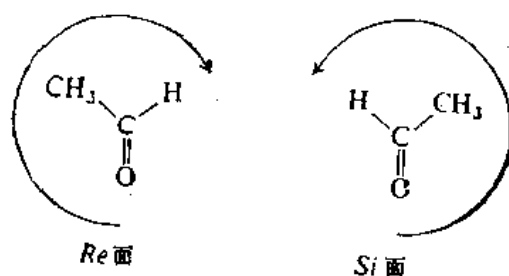


能将: Z 连接到它的一个或另一个面上,并根据所连接的面,得到 IX 或 X. 我们可以看出,它们是对映异构体。我们可以想象产生了一个新的手征性中心。

因为产物不是等同的,而是立体异构的,所以这两个面在立体化学上不是等性的。它们是对映异构的面的实例。一个配位体连接到它们中的一个面或另一个面时造成一对对映体中的一个或另一个。

对映异构的面的中心原子是另一类前手征性中心。正象在 $CWXY$ 中的碳原子是个正四面体的前手征性中心一样, $CWXY$ 中的碳则是三角形的前手征性中心。

为了指定一对对映异构的面中的特定的一个面,我们再一次引用Cahn-Ingold-Prelog的方法。我们按通常的规则(4.16节)指定连接在这个(三角形的)前手征性中心上的三个配位体的优先度,并设想这个分子平躺在我们面前的纸上。在用通常的方法按配位体的优先度递减的顺序进行处理时,如果我们眼睛要按顺时针方向移动,那末这个向上的、对着我们的面就被标定为 **Re 面** (拉丁文 *rectus*, 右); 如果是逆时针方向的,则被标定为 **Si 面** (拉丁文 *Sinister*, 左)。例如:

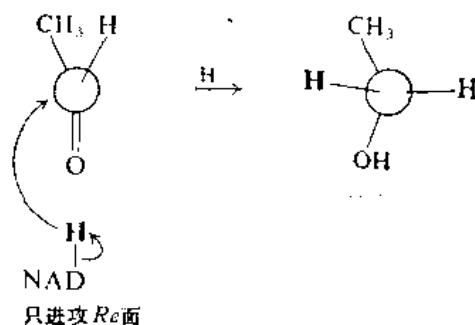


一个非旋光性的试剂接近一对对映异构的面的一面或另一面时,将不会感觉有何差别,并将无区别地进攻它们。但一个旋光性的试剂会察觉出差别并将加以区分;它将在或大或小的程度内优先进攻其中的一个面。

再一次要记住: 想象地连接上一个配位体只是一种灵智的试验法——鉴定对映异构

的面的最容易的方法。一个手征性试剂,即使不生成对映体,也会识别出对映异构的面;在真实的化学反应中,不一定要产生新的手征性中心。

在乙醛的酶催化还原成乙醇的反应中,我们已经看到 NADH 将H只转移至乙醛的一个面上——现在我们将它指定为 *Re* 面。因为要连接上去的配位体H和已在分子中的是相同的,所以不生成对映异构体。但是,这两个面是对映异构的面,因而它们之间是完全有区别的。



根据分子的其余部分的结构,也可以有**非对映异构的面**:一个配位体连接到这些面中的一个或另一个时生成一对非对映异构体中的一个或另一个。像非对映异构的配位体一样,任何试剂,不论是旋光性的还是无旋光性的,都能区别这些非对映异构的面。

对映异构的和非对映异构的面总称为**异位的面**。凡不是异位的面——在立体化学上是等性的——称之为**同位的面**。

问题 11.8 试画出下列每个化合物的结构式。认出所有的各对异位的面,并说明每一对是对映异构的还是非对映异构的。标定每个面为 *Re* 或 *Si*。

- (a) 丙醛, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$
- (b) 丙酮, CH_3COCH_3
- (c) (*R*)-3-甲基-2-戊酮 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$
- (d) 2-溴丙烯
- (e) 异丁烯
- (f) 3-溴-2-甲基丙烯
- (g) (*Z*)-1-氯丙烯
- (h) (*S*)-3-苯基-1-丁烯

迄今为止,我们在这一节中笼统地进行了讨论:我们曾说过,一个旋光性的试剂“察觉得出镜像环境之间的差别”,并从而“区分”各个对映异构的配位体或面。现在,让我们更特殊一些,以乙醛的酶还原作为一个例子,看看必然包含的类似内容。

我们将看到,酶是一种巨大的分子,全部或绝大多数酶是蛋白质。酶是一条圈状的、螺旋形状的长链,并且以复杂的、不规则的方式折曲起来:乍一看来,排列是混乱的,但实际上酶的每个分子都有高度特征性。(例如:见 31.2 节的胰凝乳蛋白酶的三维空间结构。)这种特征性的形状使酶能从事它的特殊工作。

像任何底物一样,乙醛为酶所束缚住。在这个巨大分子中的某个特殊地方有个大小、形状和化学性质正好适合于容纳乙醛分子的部位。(正如 Emil Fischer (30.16 节) 提出

的,酶和底物“必须像锁和钥匙那样地符合”。) 让我们用纯粹图解的方式把这个部位表示成为酶的表面上的三个孔(图 11.7): 大孔适合于 CH_3 , 中孔适合于 O , 小孔适合于 H 。如图所示,我们可把乙醛嵌入这个部位,使每个配位体都嵌入各自的孔中——但只有当这个分子的一个特定的面(R_e 面)朝上时才能嵌入。如果我们把乙醛分子翻转过来,它就不再能嵌入了: 也就是说,我们可以把 O 放在它的中孔内,然而 CH_3 则躺在小孔上, H 掉进了大孔里。(为能插入锁内,钥匙的正确的一侧必须朝上。)

还原剂辅酶 NADH 也为酶所束缚,并且也是以一种非常特殊的方式被束缚: 使其处于正好能转移 H 到乙醛上去的位置。按照我们的图解表示,这种转移只能发生在乙醛的朝上的露在外面的那个面上。由于接在酶上的乙醛必然是 R_e 面朝上的,因此转移也就只能发生在这个面上。(只有当锁抓住了钥匙的凸出的末端时,钥匙才能转动。)

这样,试剂——酶——辅酶——通过它们本身的手征性认出两个面的镜像环境,并把它们区分开来。

问题 11.9 图 8.7 表明了 2-乙酰氨基丙烯酸用 Wilkinson 催化剂氢化得到乙酰基丙氨酸,后者水解时生成氨基酸丙氨酸。

(a) 当 (R)-Prophos 是催化剂的一部分时,此合成最后得到天然的氨基酸 (S)-丙氨酸。考虑一下水解一步的特性(考察所涉及的结构),你预期在图 8.7 中的哪个乙酰基丙氨酸会生成这个丙氨酸?

(b) 认出 1-乙酰基丙氨酸的两个对映异构的面。每个标以 R_e 或 S_i 。

(c) 氢优先加到哪个面上?

问题 11.10 用与图 11.7 中相同的方法,以图解方式表明 NAD^+ 怎样区分乙醇中的对映异构的氢。

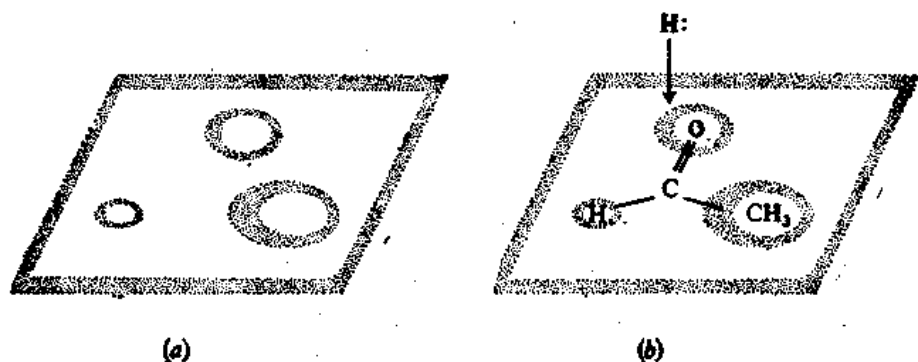
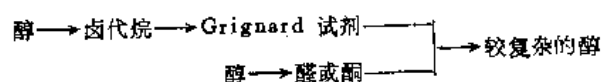


图 11.7 乙醛的酶还原反应的图解表示法。(a) 在酶表面上的结合部位,三个孔分别适合于 CH_3 , O 和 H 。(b) 乙醛以其唯一可行的方式嵌入这一部位: R_e 面朝上。只有这个面能从 NADH 接受 H 。

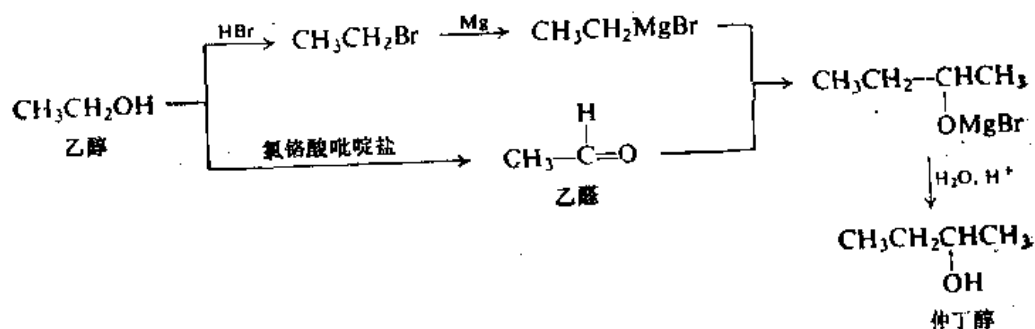
11.12 醇的合成

下面我们要对复杂的醇的合成作一个较全面的描述。前面学过(10.12 节),它们通常是用 Grignard 试剂和醛或酮的反应来制备的。在这一章中,我们学过,醛和酮以及用于制取 Grignard 试剂的卤代烷,常是从醇来制备的。还有,我们也知道,简单的醇是最易得

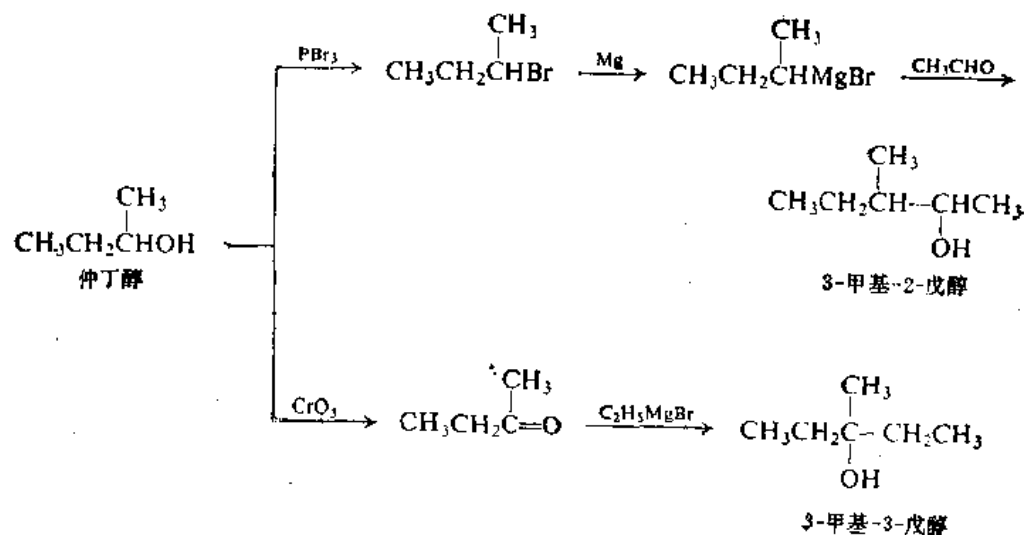
到的化合物。因此,就有了从简单的醇出发制取复杂醇的合成路线。



作为一个简单的例子,考虑把二碳的乙醇转变成四碳的仲丁醇:

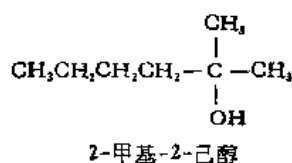


用这样获得的仲丁醇,就可以制备更大的醇:



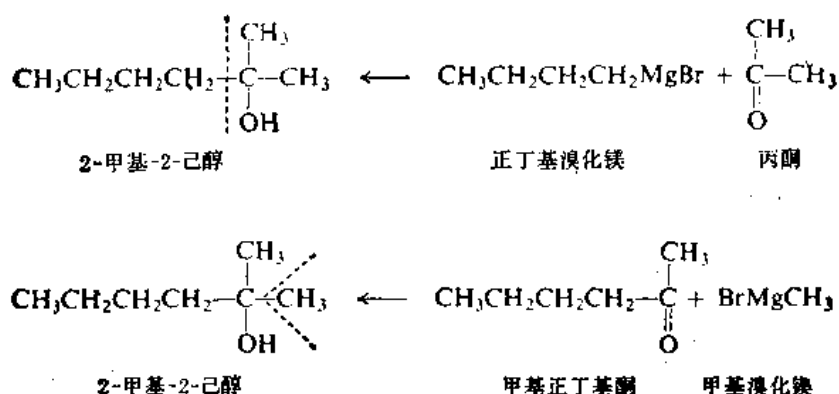
如果已经知道了各别步骤的化学,怎样设计一条合成这类较复杂的醇的路线呢?在任何有机合成中,最好是从我们所希望得到的化合物倒推过去。制取复杂的醇的方法只有少数几种;制取 Grignard 试剂或醛或酮的方法也只有几种;按照这样的方法倒推过去直到最后的起始原料。另一方面,醇可以起很多不同的反应,如果不用倒推法来解决问题,就会发现路线的数目多得惊人,其中只有很少路线能达到我们的要求。

假定我们有各种四碳或少于四碳的醇可供利用(这是相当合理的),让我们来制取,譬如说,2-甲基-2-己醇。先写下它的结构,再看看用什么来制取它。

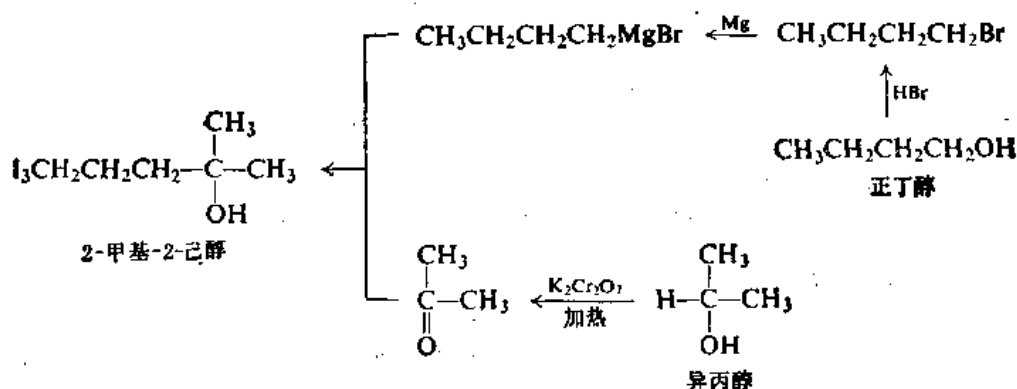


因为它是一个叔醇。就必须用一个 Grignard 试剂和一个酮,但是用什么 Grignard

试剂呢？用什么酮呢？应用和以前(10.15节)同样的方法，可以知道有两种可能性：



在这两种可能性中，我们要选择一种含有四个碳的 Grignard 试剂和三个碳的酮；那末怎样制取它们呢？Grignard 试剂只能从相应的卤代烷，正丁基溴来制取，而正丁基溴最好从一个醇，正丁醇，来制取。丙酮当然是从异丙醇制取。把全部合成放在一起，得到下面的结果：



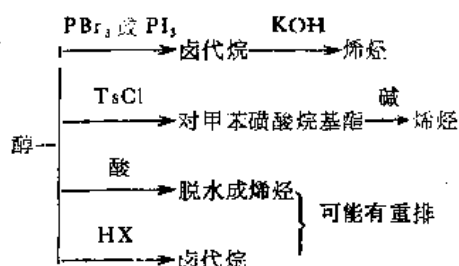
知道了如何从简单的醇制取复杂的醇之后，可以用它们做些什么呢？

11.13 以醇为原料的合成

我们已学会其制法的醇能转变成有相同碳架的其他类型化合物；从复杂的醇能制取复杂的醛、酮、酸、卤代烷、烯烃、炔烃、烷烃等等。

用卤化氢或卤化磷可从醇制得卤代烷。卤化磷较为常用，因为它不大会导致重排(6.32节)。

由醇直接脱水，或者由中间产物卤代烷脱卤化氢，可制得烯烃；为了避免重排，常常选择卤代烷脱卤化氢的方法，虽然这条路线多了一步。或用磷酸烷基酯的消除反应，它有时比卤代烷好一些。



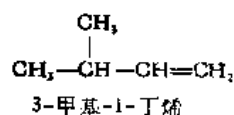
以往学过(3.15节), 烷烃最好从相应的烯烃通过加氢来制取, 现在又有了一条从复杂的醇到复杂烷烃的路线。

复杂的醛和酮是由复杂的醇通过氧化来制取的。通过和 Grignard 试剂反应, 这些醛和酮又可转变成更复杂的醇, 如此等等。

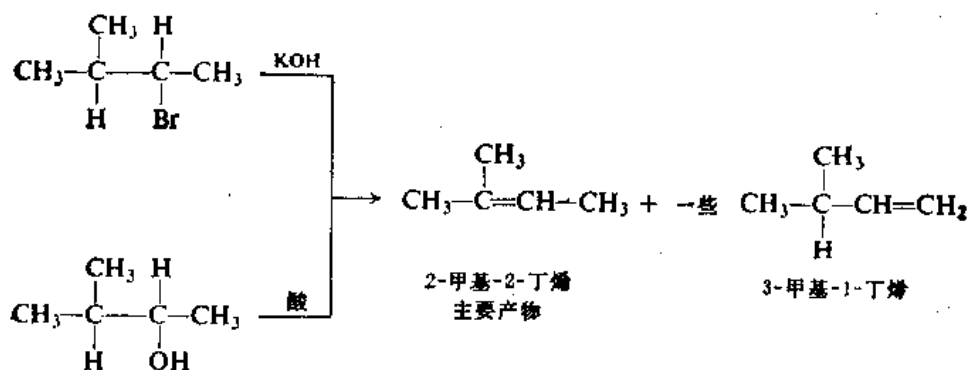
如果给以时间及必需的无机试剂和唯一的醇——乙醇——那末 10.1 节中的那个去荒岛的化学漂流者就能合成迄今尚未合成过的所有脂肪族化合物——从而也就能合成各种芳香族化合物。

在计划合成其他类型的化合物时, 仍要遵循由后往前的倒推法。要设法使合成的步骤尽量少以节约时间, 但不能因此而牺牲纯度。例如, 制取烯烃时, 若有可能发生重排, 宁用二步的卤代烷法而不用一步的脱水反应。

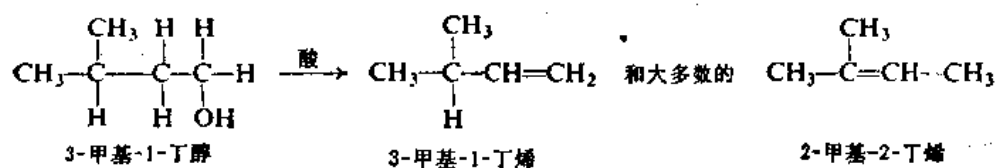
再以 3-甲基-1-丁烯为例, 假定我们可利用四个或少于四个碳的醇, 那末它可用同样碳架的卤代烷的脱卤化氢反应或醇的脱水反应来制备。如果卤素或羟基连接在 C-2 上,



固然可得到一些所要的产物, 但更多的是它的异构体 2-甲基-2-丁烯:



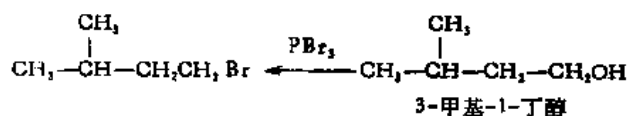
因而, 可以选用官能团连接在 C-1 上的化合物。即便如此, 如果用醇的话, 产物仍将大部分重排成较稳定的 2-甲基-2-丁烯:



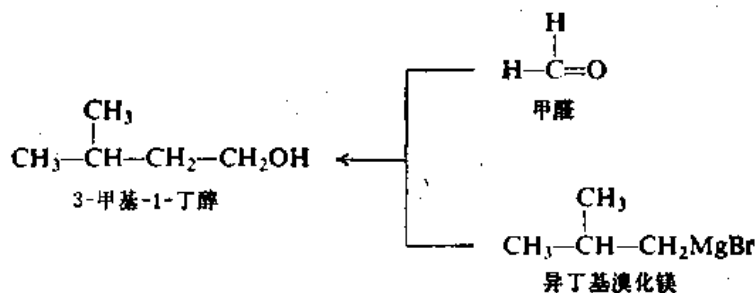
只有 1-溴-3-甲基丁烷的脱卤化氢反应才会生成所需要的纯产物:



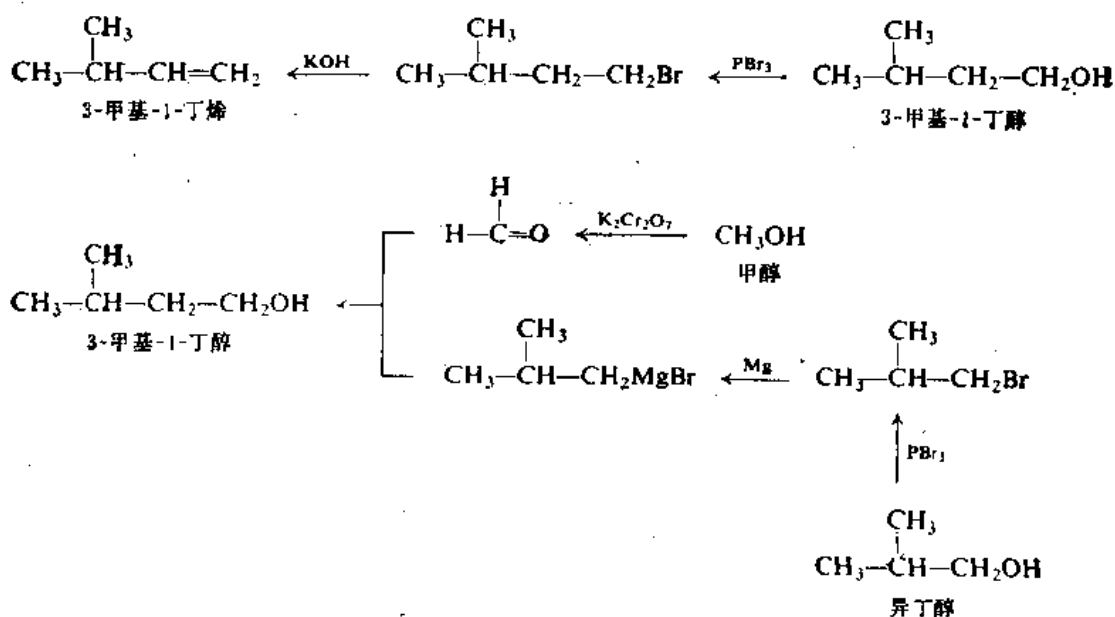
怎样来制取所需的卤代烷呢？当然不能用烷烃的溴代反应，因为即使我们能以某种方法制得这一特定烷烃，在溴代时将几乎完全在叔位上发生反应，产生不合要求的产物。（氯代作用能得到所要的氯代烷——但只是大量混合物中的一小部分。）因而通常总是用相应的醇来制取卤代烷，在这个例子中，是用 3-甲基-1-丁醇。由于它是一个伯醇（—OH 基近旁没有分支），因此不是经过正碳离子形成卤代烷的，不大可能发生重排；因此可用溴化氢或 PBr_3 。



现在，怎样制取 3-甲基-1-丁醇呢？它是一个伯醇，比我们有的最大的醇还多一个碳；因此，要用 Grignard 试剂和甲醛的反应。所需的 Grignard 试剂是异丁基溴化镁，它



可从异丁基溴制得，异丁基溴则从异丁醇制取。预期可以制得非常纯的 3-甲基-1-丁烯的全部过程如下：



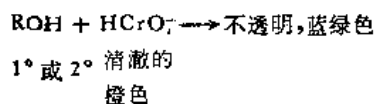
11.14 醇的分析. 鉴定. 碘仿试验

醇溶于冷的浓硫酸中。烯烃、胺、实际上所有的含氧化合物以及容易磺化的化合物也都有这个性质。(像其他的含氧化合物一样,醇能生成锌盐,后者溶于高极性的硫酸。)

醇不为冷、稀和中性的高锰酸盐所氧化(虽然伯醇和仲醇在较剧烈的条件下当然会被高锰酸盐所氧化)。但是我们知道(8.29节),醇中常常含有(在这种条件下)会被氧化的杂质,因此在解释高锰酸盐试验时要谨慎。

醇不能使溴的四氯化碳溶液褪色。可用这个性质把醇和烯烃及炔烃区别开来。

应用硫酸水溶液中的铬酐(CrO_3)的氧化作用,可进一步把醇和烯烃及炔烃区别开来——实际上几乎可以和其它类型的每一类化合物区别开来:醇在两秒钟之内使清澈的橙色变成蓝绿色,并变得不透明。



叔醇不发生这个反应。醛发生这个反应,但是易用其他方法(18.16节)来区别。

醇和金属钠反应放出氢气,这在鉴定上有一定用处;当然任何类型的含水化合物都会放出氢气,直到水全部作用完。

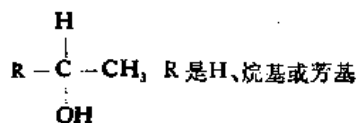
常常用酰氯或酸酐来生成酯以表明一个分子中有 $-\text{OH}$ 基的存在(见 9.16 节)。有些酯是有香味的;另一些酯是有明确熔点的固体,可作为衍生物鉴定。(如果测得了起始物和产物的分子式,就能计算出存在着多少个 $-\text{OH}$ 基。)

问题 11.11 把迄今已学过的各类化合物和下列试剂的反应列一个表: (a) 冷的浓硫酸; (b) 冷、稀、中性的 KMnO_4 ; (c) CCl_4 中的 Br_2 ; (d) H_2SO_4 中的 CrO_3 ; (e) 金属钠。

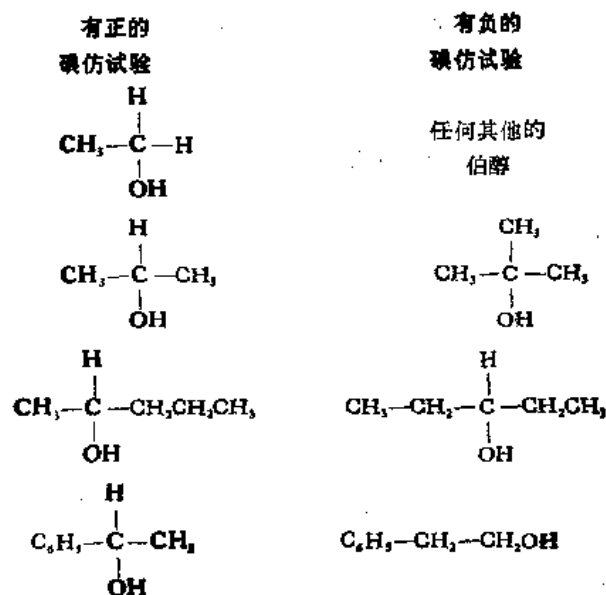
一个醇究竟是伯醇、仲醇还是叔醇可用 **Lucas 试验**来检验,这是基于这三类醇对卤化氢(6.32节)反应性能的差异。Lucas 试剂是浓盐酸和氯化锌的混合物,醇(不大于六个碳)能溶于 Lucas 试剂中。(为什么醇在这种试剂中比在水中更易溶解?)相应的氯代烷是不溶解的。当氯代烷从溶液中分离出来时所呈现的混浊,表示醇变成了氯代物;因此,出现混浊所需的时间是醇的反应性能的一种量度。

叔醇和 Lucas 试剂立即反应,仲醇在五分钟内反应;伯醇在室温时看不出有反应。烯丙醇和 Lucas 试剂反应得像叔醇一样快;但是烯丙基氯是溶解在这个试剂中的。(为什么?)

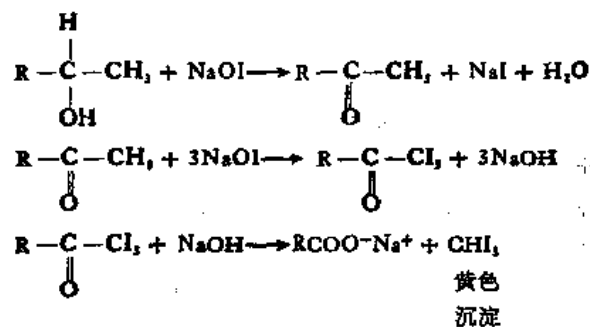
碘仿试验能表明醇中是否含有一个特殊的结构单元。试验中,醇用碘和氢氧化钠处理(次碘酸钠, NaOI)。有下列结构的醇产生黄色的碘仿沉淀(CHI_3 , 熔点 119°C)。



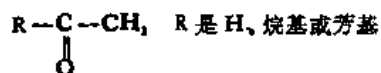
例如:



这个反应包括氧化、卤化和开裂。



从方程式可以看出,有以下结构的化合物也会发生正试验(见 18.16 节)。

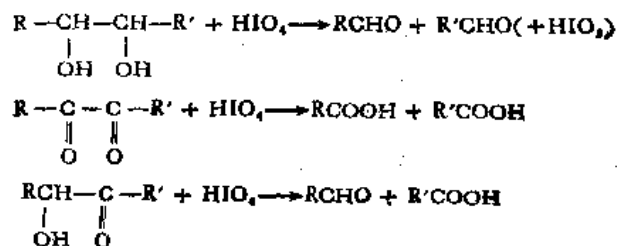


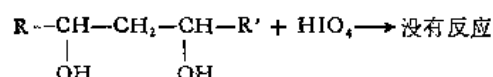
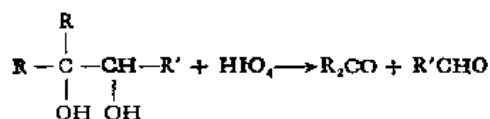
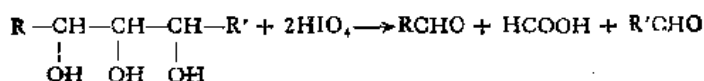
在某些特殊情况下,这个反应并不用作检验,而是用于合成羧酸 RCOOH , 这时多半用次溴酸盐或较便宜的次氯酸盐。

(醇的光谱分析将在 17.6 和 17.17 节中讨论。)

11.15 邻二醇的分析.高碘酸氧化反应

在相邻的碳原子上连接有两个或更多 $-\text{OH}$ 或 $=\text{O}$ 基团的化合物在用高碘酸 HIO_4 处理时,发生碳-碳键开裂的氧化反应。例如:





这个氧化反应对测定结构特别有用。在定性分析时,若加入硝酸银会生成白色沉淀(AgIO_3),就表明发生了 HIO_4 的氧化作用。由于这个反应通常是定量的,故可从产物的性质、数量以及高碘酸的消耗量得出有价值的情报。

问题 11.12 当 1 摩尔的下列化合物用 HIO_4 处理时,产物将是什么?要消耗多少摩尔 HIO_4 ?

- | | |
|--|---|
| (a) $\text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{OH}$ | (e) 顺-1,2-环戊二醇 |
| (b) $\text{CH}_3\text{CHOHCHO}$ | (f) $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_2\text{CHO}$ |
| (c) $\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_2\text{OCH}_3$ | (g) $\text{CH}_2\text{OH}(\text{CHOH})_2\text{CH}_2\text{OH}$ |
| (d) $\text{CH}_2\text{OHCH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ | |

问题 11.13 写出下列化合物的结构:

- A + 1 摩尔 $\text{HIO}_4 \longrightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{HCHO}$
 B + 1 摩尔 $\text{HIO}_4 \longrightarrow \text{OHC}(\text{CH}_3)_2\text{CHO}$
 C + 1 摩尔 $\text{HIO}_4 \longrightarrow \text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{CHO}$
 D + 1 摩尔 $\text{HIO}_4 \longrightarrow 2\text{HOOC}-\text{CHO}$
 E + 3 $\text{HIO}_4 \longrightarrow 2\text{HCOOH} + 2\text{HCHO}$
 F + 3 $\text{HIO}_4 \longrightarrow 2\text{HCOOH} + \text{HCHO} + \text{CO}_2$
 G + 5 $\text{HIO}_4 \longrightarrow 5\text{HCOOH} + \text{HCHO}$

习 题

1. 参考第十章习题 1(a) 的异构戊醇。(a) 指出哪个(如果有的话)醇将有正的碘仿试验。(b) 说明各个醇和 Lucas 试剂将怎样反应。(c) 说明各个醇和铬酸酐将怎样反应。(d) 简述从四个或少于四个碳的醇开始,用任何必需的无机试剂,合成各个醇的所有步骤。

2. 写出环己醇和下列物质反应(如果有的话)的主要产物的结构和名称:

- | | |
|---|---|
| (a) 冷的浓 H_2SO_4 | (l) NaOH (水溶液) |
| (b) H_2SO_4 加热 | (m) (f) 的产物 + Mg |
| (c) 冷的稀 KMnO_4 | (n) (m) 的产物 + 产物 (d) |
| (d) $\text{CrO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$ | (o) (b) 的产物 + 冷的碱性 KMnO_4 |
| (e) Br_2/CCl_4 | (p) (b) 的产物 + Br_2/CCl_4 |
| (f) 浓的 HBr 水溶液 | (q) (b) 的产物 + H_2, Ni |
| (g) $\text{P} + \text{I}_2$ | (r) (b) 的产物 + <i>N</i> -溴代丁二酰亚胺 |
| (h) Na | (s) (b) 的产物 + CHCl_3 + 叔丁醇钾 |
| (i) $\text{CH}_3\text{COOH}, \text{H}^+$ | (t) (d) 的产物 + $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ |
| (j) H_2, Ni | (u) 对甲苯磺酰氨, OH^- |
| (k) CH_3MgBr | (v) (u) 的产物 + 叔丁醇钾 |

3. 概述从正丁醇开始并用任何必需的无机试剂, 合成下列化合物的可能的实验室法的全部步骤。

- | | |
|--|---|
| (a) 正丁基溴 | (k) 1,2-丁二醇 |
| (b) 1-丁烯 | (l) 正辛烷 |
| (c) 硫酸氢正丁酯 | (m) 4-辛醇 |
| (d) 正丁醇钾 | (n) 4-辛酮 |
| (e) 正丁醛 | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ | |
| (f) 正丁酸 | (o) 5-(正丙基)-5-壬醇 |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ | |
| (g) 正丁酸 | (p) 丁酸丁酯 |
| | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ |
| (h) 1,2-二溴丁烷 | |
| (i) 1-氯-2-丁醇 | |
| (j) 乙基环丙烷 | |

4. 写出下列主要有机产物的结构和(如可能的话)名称:

- (a) 异丙醇 + Mg
(b) 异丁醇 + 苯甲酸 + H^+
(c) 溴化乙烯 + 过量 NaOH(水溶液)
(d) 正丁醇 + H_2, Pt
(e) 巴豆醇 ($CH_3CH=CHCH_2OH$) + Br_2/H_2O
(f) $CH_3OH + C_2H_5MgBr$

5. 英国在过去几年有成千上万个汽车驾驶员被警察有礼貌地阻挡住, 请他们向一个“呼吸分析器”中吹气。这个呼吸分析器是一根通向塑料袋的含有浸透了某种化学药品的硅胶的玻璃管。如果玻璃管的一半以上由原来的黄色变成绿色, 这个汽车驾驶员就面带愁容, 并且常常脸红。试问硅胶中浸透了什么化学药品? 为什么管子会变成绿色? 为什么这个汽车驾驶员脸色变红?

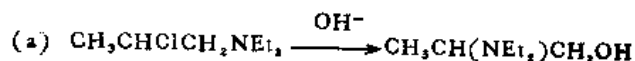
6. (a) 你怎样解释当烯丙基溴用稀 H_2SO_4 处理时, 不仅获得 1-溴-2-丙醇, 而且还有 2-溴-1-丙醇这一事实? (b) 与此相反, 烯丙基氯则仅产生一个产物, 1-氯-2-丙醇. 你怎样解释氯代物和溴代物之间的这种差别?

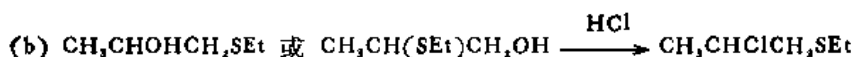
7. 当用浓的氢氧化钠水溶液处理时, 2-氯乙醇转变成环氧化合物, 氧化乙烯(环氧乙烷).



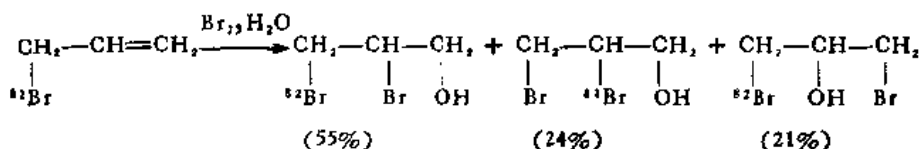
- (a) 试为此反应提出一个可能的机理, 写出其所有的反应步骤。
- (b) 试用模型表示此反应可能遵循的立体化学途径。
- (c) 试提出理由说明, 为什么氢氧化钠易将反-2-氯环己醇转化为氧化环己烯, 而将顺式异构体转化成完全不同的产物。

8. 试详细说明下列每个反应的结果:





9. 我们曾见过(第八章习题 10), 烯丙基溴和溴水反应时主要得到伯醇, $\text{CH}_2\text{BrCHBrCH}_2\text{OH}$, 很明显, 这是由于已在分子中的溴的吸电子性所致。当用 ^{82}Br 标记的烯丙基溴进行这个反应时, 获得下列产物:



(a) 你怎样说明生成的产物中有 24% 是 ^{82}Br 连接在 C-2 上的?

(b) 当用类似地标记的烯丙基氯时, 产物中只有 4% 是标记的氯连接在 C-2 上的。你怎样说明氯代物和溴代物之间的这种差别。

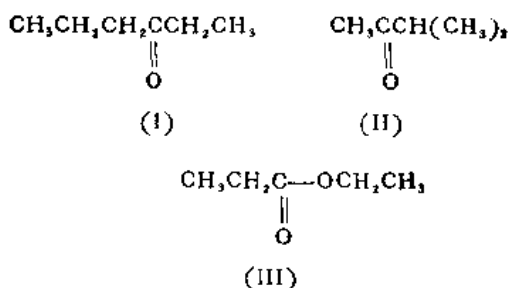
10. 当用 HBr 水溶液处理时, 顺-和反-2-溴环己醇都转变成同一产物。预期此产物是什么? 你怎样说明从这两种底物生成同一产物?

11. 简述从环己醇和任何必需的脂肪族, 芳香族或无机试剂合成下列化合物的实验室法的全部步骤。

- | | |
|---|--|
| (a) 环己酮 ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$) | (g) 反-1,2-二溴代环己烷 |
| (b) 溴代环己烷 | (h) 环己基甲醇 |
| (c) 1-甲基环己醇 | (i) 1-溴-1-苯基环己烷 |
| (d) 1-甲基环己烯 | (j) 环己烷羧酸 |
| (e) 反-2-甲基环己醇 | (k) 己二酸, $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ |
| (f) 环己基甲基甲醇 | (l) 降萘烷(见 6.10 节) |

12. 简述从苯, 甲苯和四个或小于四个碳的醇合成下列化合物的实验室法的全部步骤。

- | | |
|-------------------|-----------------|
| (a) 2,3-二甲基-2-丁醇 | (g) 4-乙基-4-庚醇 |
| (b) 2-甲基-1-丁烯 | (h) 2-溴-2-甲基己烷 |
| (c) 异戊烷 | (i) 甲基异丙基酮 (II) |
| (d) 1,2-二溴-2-甲基丁烷 | (j) 2-甲基己烷 |
| (e) 3-己醇 | (k) 2,2-二甲基己烷 |
| (f) 3-己酮 (I) | (l) 丙酸乙酯 (III) |



13. 在化合物的不同位置上用同位素原子标记, 对测定反应的机理和追踪生物体系中化合物的行踪是很有用的。简述用 ^{14}C 为 ^{14}C 的来源和以 D_2O 为氘的来源合成下列各个标记化合物的可行的方法。

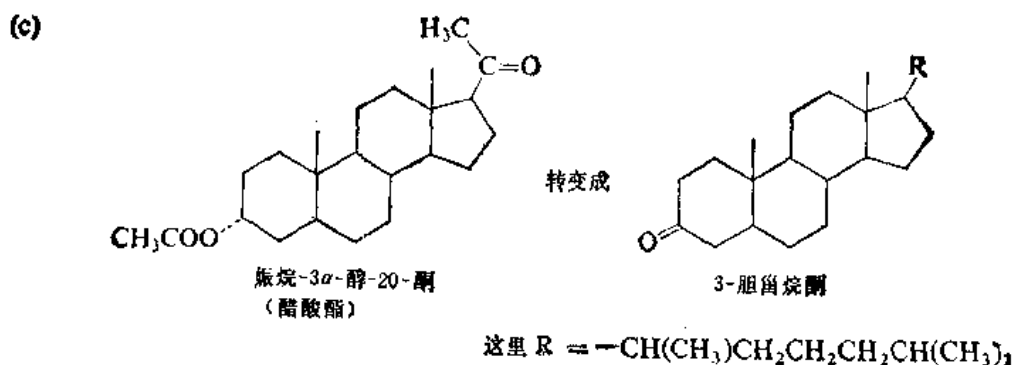
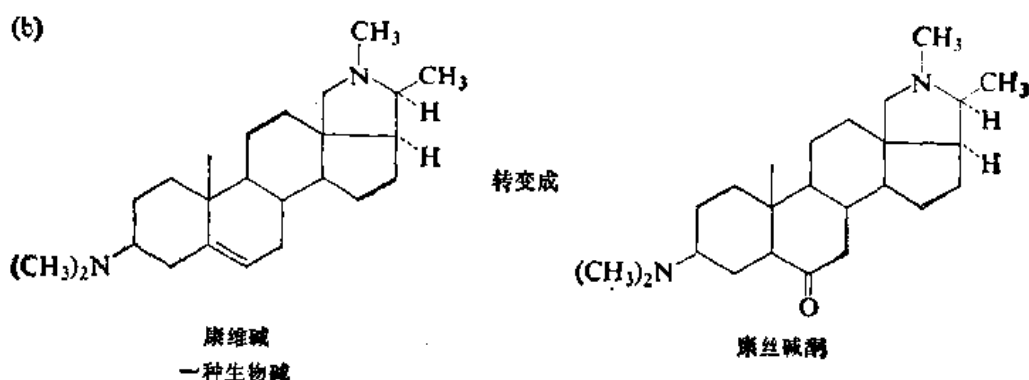
- (a) 2-甲基-1-丙醇-1- ^{14}C , $(\text{CH}_3)_2\text{CH}^{14}\text{CH}_2\text{OH}$
 (b) 2-甲基-1-丙醇-2- ^{14}C , $(\text{CH}_3)_2^{14}\text{CHCH}_2\text{OH}$

- (c) 2-甲基-1-丙醇-3- ^{14}C , $^{14}\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$
 (d) 丙烯-1- ^{14}C , $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$
 (e) 丙烯-2- ^{14}C , $\text{CH}_3^{14}\text{CH}=\text{CH}_2$
 (f) 丙烯-3- ^{14}C , $^{14}\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$
 (g) $\text{C}_6\text{H}_5\text{D}$
 (h) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHD}^{14}\text{CH}_3$

14. 当反-2-甲基环戊醇先用对甲苯磺酰氯处理, 所得产物再以叔丁醇钾处理, 获得的唯一烯烃是 3-甲基环戊烯。(a) 这个反应的立体化学是怎样的? (b) 这是从环戊酮开始制取 3-烷基环戊烯的通用方法中的最后一步。概述这条合成路线的所有各步, 慎重选择每一步中的试剂。(c) 这个程序比起类似的、包括卤代烷为中间体而不是对甲苯磺酸酯为中间体的程序有什么优越性?

15. 使用任何必需的有机或无机试剂, 概述下列转变的所有步骤。

(a) 雄甾-9(11)-烯(第十章习题 9)转变为饱和的 11-酮衍生物。

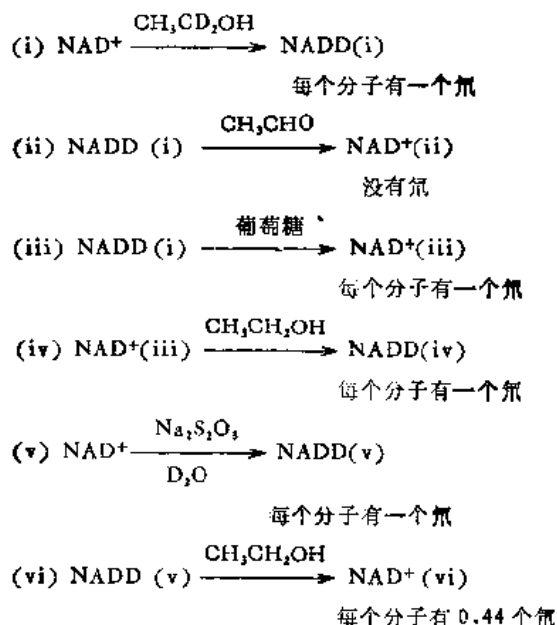


(提示: $\text{CH}_3\text{COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{OH}^-, \text{加热}} \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{CH}_3\text{OH}$)

16. 试画出下列每个化合物的立体化学式。找出所有各对异位配位体和异位面, 并说明每一对是对映异构的还是非对映异构的。用前-R 或前-S 标出每个配位体并用 R_e 或 S_i 标出每一个面。(小心: 在大多数化合物中, 可能有的异位配位体对和异位面对要比一眼看得出的多)

- (a) 3-氯戊烷 (f) (S)- $\text{CH}_3\text{CHOHCHO}$
 (b) 1,3-丙二醇 (g) 甲基环丙烷
 (c) 2-丁酮, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$ (h) 3-甲基环丙烷
 (d) (R, S)-2,4-戊二醇 (i) 顺-2-丁烯
 (e) (R, R)-2,4-戊二醇 (j) 2-甲基-2-丁烯

17. 让我们从 NAD 的观点来考察乙醇-乙醛的酶氧化-还原反应 (11.10 节)。可得如下观察结果。(在(v)中的反应是一般的化学还原反应。所有其它的反应都是由酶催化的。在使用葡萄糖的反应(iii)中,涉及到一个不同于醇脱氢酶的酶。)



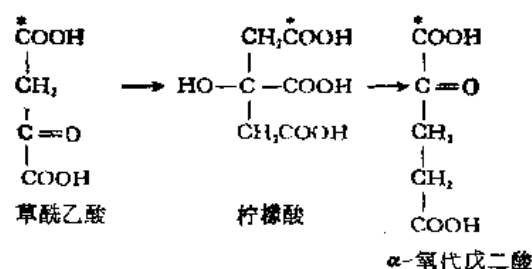
这样,此处有三种 NADD 样品,每一样品的每个分子都含有一个氘: NADD(i), NADD(iv), NADD(v)。当用 CH_3CHO 加以氧化时,每个 NADD 给出 NAD^+ , 此中每个分子含有不同数量的氘: 没有、一个和 0.44。

且不管 NADH 的精确结构式,从这些观察到的事实中你对它的结构能得出什么结论? 试用字母表示未知基团,画出 NADH 的结构式。NADD(i) 和 NADD(iv) 之间是什么关系? NADD(v) 是什么? 详细说明每个观察到的事实。

18. 下面是一些酶催化的转化反应。试说明每一反应是否可能在立体化学基础上有所区别(也就是除下列任何所指出的以外的区别)。用立体化学式解释你对每一反应的答案。

- (a) $(R)\text{-CH}_3\text{CHOHCHO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CHOHCH}_2\text{OH}$
 $(R)\text{-乳醛} \qquad \qquad \qquad 1,2\text{-丙二醇}$
- (b) $\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_2\text{OPO}_3\text{H}_2$
 $\text{丙三醇} \qquad \qquad \qquad \text{磷酸-1-甘油醇}$
- (c) $(S,S)\text{-HOCH}_2\text{CHOHCHOHCH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{HOCH}_2\text{CHOHCHOHCH}_2\text{OPO}_3\text{H}_2$
 $L\text{-苏糖醇} \qquad \qquad \qquad \text{磷酸-L-1-苏糖醇酯}$
- (d) $(R,S)\text{-HOCH}_2\text{CHOHCHOHCH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{HOCH}_2\text{CHOHCHOHCH}_2\text{OPO}_3\text{H}_2$
 $L\text{-赤糖醇} \qquad \qquad \qquad \text{磷酸-L-1-赤糖醇酯}$
- (e) $\text{反-HOOCCH=CHCOOH} \longrightarrow \text{HOOCCH}_2\text{CHOHCOOH}$
 $\text{富马酸} \qquad \qquad \qquad \text{苹果酸}$
- (f) $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \longrightarrow \text{反-HOOCCH=CHCOOH}$
 $\text{丁二酸} \qquad \qquad \qquad \text{富马酸}$

19. 被称为呼吸作用 (31.5 节) 的反应体系是生物利用食物——糖、蛋白质和脂肪——作为燃料的最后和需要氧气的阶段。呼吸作用的关键过程是某些羧酸的相互转化,这一过程几乎存在于每种需氧有机体中。1937 年 H. A. Krebs 为这种相互转化提出了一个特殊的化学变化顺序——Krebs 三羧酸循环。这一循环的一部分包括下列通过关键中间体柠檬酸的转化。



Krebs作出了下面的预言：如果柠檬酸确实是中间体，那末在一个羧基上用同位素标记的(COOH)草酰乙酸将产生标记原子平均分布在两个羧基上的 α -氧代戊二酸。1941年有人报道了这种标记实验的结果：和Krebs的预言相反，发现所生成的 α -氧代戊二酸中只有一个羧基是有标记的，如上面所示。

(a) 试想一下，导致Krebs作出他的预言的推理路线是什么？

(b) 这条推理路线是否有根据？试对你的解答作出解释。

(c) 从标记实验来看，柠檬酸是否可能是这一过程的中间体？

(d) 已另外用有标记的草酰乙酸 $\text{HOOCCH}_2\text{C}^*\text{OOH}$ 进行了实验。试预测在 α -氧代戊二酸中的什么地方将可找到标记的碳？

20. 写出化合物A到HH的结构。

(a) 乙烯 + Cl_2 (水溶液) \longrightarrow A($\text{C}_2\text{H}_4\text{OCl}$)

A + NaHCO_3 (水溶液) \longrightarrow B($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$)

(b) 乙烯 + Cl_2 (水溶液) \longrightarrow A($\text{C}_2\text{H}_4\text{OCl}$)

A + HNO_3 \longrightarrow C($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Cl}$)

C + H_2O \longrightarrow D($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3$)

(c) E + 6HIO_4 $\longrightarrow 6\text{HCOOH}$

(d) F($\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_2$) + HCO_2OH \longrightarrow G($\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_4$)

G + HIO_4 $\longrightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CHO} + \text{OHC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

(e) 烯丙醇 + Br_2/CCl_4 \longrightarrow H($\text{C}_3\text{H}_5\text{OBr}_2$)

H + HNO_3 \longrightarrow I($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2\text{Br}_2$)

I + Zn \longrightarrow J($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2$)

(f) 1,2,3-三溴丙烷 + KOH (醇溶液) \longrightarrow K($\text{C}_3\text{H}_5\text{Br}_2$)

K + NaOH (水溶液) \longrightarrow L($\text{C}_3\text{H}_5\text{OBr}$)

L + KOH (醇溶液) \longrightarrow M($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}$)

(g) 2,2-二氯丙烷 + NaOH (水溶液) \longrightarrow [N($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2$)] \longrightarrow O($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}$)

(h) 丙炔 + Cl_2 (水溶液) \longrightarrow [P($\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}_2$)] \longrightarrow Q($\text{C}_3\text{H}_5\text{OCl}_2$)

Q + Cl_2 (水溶液) \longrightarrow R($\text{C}_3\text{H}_5\text{OCl}_3$)

R + NaOH (水溶液) $\longrightarrow \text{CHCl}_3 + \text{S}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2\text{Na})$

(i) 环己烯 + KMnO_4 \longrightarrow T($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$)

T + $\text{CH}_3\text{COOH}, \text{H}^+$ \longrightarrow U($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$)

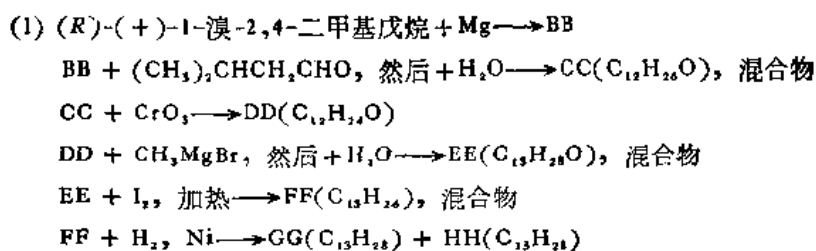
(j) V($\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3$) + $\text{CH}_3\text{COOH}, \text{H}^+$ \longrightarrow W($\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_6$)

(k) 环己醇 + $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{H}^+$ \longrightarrow X($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$)

X + 间- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{MgBr}$ 然后用 H_2O 处理 \longrightarrow Y($\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$)

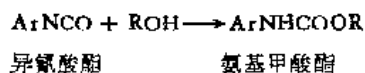
Y + 加热 \longrightarrow Z($\text{C}_{13}\text{H}_{18}$)

Z + $\text{Ni}(300^\circ\text{C})$ \longrightarrow AA($\text{C}_{13}\text{H}_{14}$)



旋光性的 无旋光性的

21. 使用表 11.1, 说出下面的各个醇可能是什么醇。说出你将采取什么进一步的步骤来鉴定它或证实这一鉴定。(下面, Ar = α-萘基, 见 34.2 节)



II: 沸点 115—7 °C; Lucas 试验, 仲; 3,5-二硝基苯甲酸酯, 熔点 95—6 °C

JJ: 沸点 128—30 °C; 卤素试验, 负; Lucas 试验, 伯

KK: 沸点 128—31 °C; 碘仿试验, 正

LL: 沸点 115—8 °C; 3,5-二硝基苯甲酸酯, 熔点 60—1 °C

MM: 沸点 117—9 °C; α-萘基氨基甲酸酯, 熔点 69—71 °C

表 11.1 一些醇的衍生物

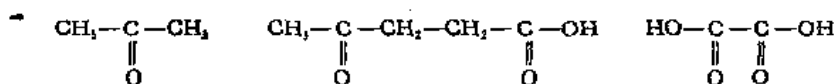
醇	沸点(°C)	α-萘基氨基甲酸酯 熔点(°C)	3,5-二硝基苯甲酸酯 熔点(°C)
3-甲基-2-丁醇	114	112	76
3-戊醇	116	71	97
正丁醇	118	71	64
2-戊醇	119	76	61
1-氯-2-丙醇	127	—	83
2-甲基-1-丁醇	128	97	62
氯乙醇	129	101	92
4-甲基-2-戊醇	131	88	65
3-甲基-1-丁醇	132	67	62
2-氯-1-丙醇	132	—	76

22. 叙述用以区别下列物质的简单的化学试验:

- 正丁醇和正辛烷
- 正丁醇和 1-辛烯
- 正丁醇和正戊基溴
- 正丁醇和 3-丁烯-1-醇
- 3-丁烯-1-醇和 2-丁烯-1-醇
- 3-戊醇和 1-戊醇
- 3-戊醇和 2-戊醇
- 2-溴乙醇和正丁醇
- 1,2-丙二醇和 1,3-丙二醇
- 正丁醇和叔戊醇

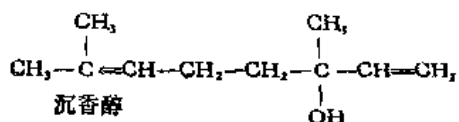
正确地说明将怎样去做和如何去观察。

23. 在玫瑰油中发现的萜烯化合物牻牛儿醇, 加 2 摩尔溴后形成四溴化物 C₁₀H₁₈OBr₄, 它能被氧化成一个十个碳的醛或一个十个碳的羧酸。剧烈氧化时, 牻牛儿醇产生:



(a) 考虑到异戊二烯规则(9.33节), 牻牛儿醇最可能的结构是什么? (b) 橙花醇(第九章习题30), 和牻牛儿醇一样能转化为相同的饱和醇, 也和牻牛儿醇一样生成同样的氧化产物, 但是它有与牻牛儿醇不同的物理性质。在牻牛儿醇和橙花醇之间最可能的结构关系是什么? (c) 象橙花醇一样, 牻牛儿醇能被浓硫酸转化为 α -萜品醇(第九章习题30), 但是要比橙花醇慢得多。根据这点, 你能定出橙花醇和牻牛儿醇的结构吗? (提示: 用模型。)

24. 牻牛儿醇(前一道题)和沉香醇(来自薰衣草油, 佛手油, 芫荽油)用 HBr 处理时产生分子式为 $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{Br}$ 同一的溴化物。你怎样解释这个事实?



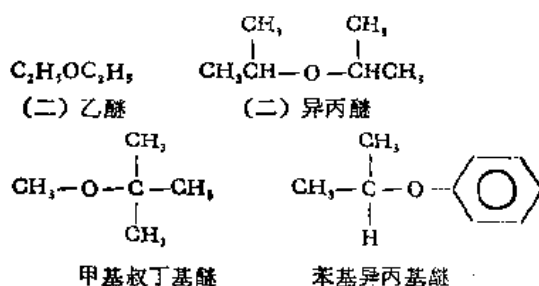
第十二章 醚和环氧化物

醚

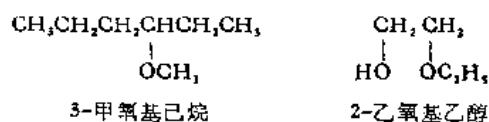
12.1 醚的结构和命名

醚是通式为 $R-O-R$, $Ar-O-R$ 或 $Ar-O-Ar$ 的化合物, (Ar 为苯基或别的芳基)。

命名醚时,通常是把连在氧上的两个基团名称叫出来,再在这些名称的后面加上一个醚字:



如果其中有一个基团没有简单的名称,那么这个化合物可作为烷氧基代化合物来命名:

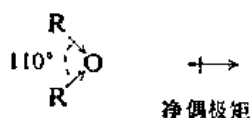


最简单的芳基烷基醚,即甲基苯基醚,有个特殊的名称,叫做茴香醚。

如果醚的两个基团相同,这种醚叫做对称醚[例如,(二)乙醚、(二)异丙基醚],如果两个基团不同,则叫做不对称醚(例如,甲基叔丁基醚)。

12.2 醚的物理性质

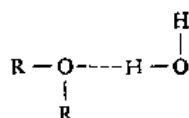
由于 $C-O-C$ 的键角不是 180° , 两个 $C-O$ 键的偶极矩彼此不能抵销;因此醚有一个小的净偶极矩(例如,乙醚的偶极矩为 1.18 德拜)。



这种弱的极性对醚的沸点没有明显的影响,醚的沸点与分子量相近的烷烃大致相同。而比分子量相近的异构的醇低得多。例如,可以比较一下正庚烷(98°C)、甲基正戊醚(100°C)和正己醇(157°C)的沸点。使醇分子紧密结合在一起的氢键对于醚来说是不可能

的,因为醚只含有和碳连接的氢(10.3节)。

另一方面,醚在水中的溶解度接近于醇;例如,乙醚和正丁醇在每100克水中都可以溶解8克左右。低级醇的水溶性是由于水分子和醇分子之间有氢键;醚的水溶性也是由于同样的原因。



(在12.9节中将讨论醚作为溶剂的性质)。

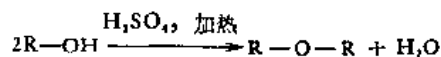
表 12.1 醚

名 称	熔点 (°C)	沸点 (°C)	名 称	熔点 (°C)	沸点 (°C)
甲醚	-140	-24	二烯丙基醚		94
乙醚	-116	34.6	茴香醚	-37	154
正丙醚	-122	91	苯乙醚	-33	172
异丙醚	-60	69	二苯醚	27	259
正丁醚	-95	142	1,4-二氧六环	11	101
二乙氧基醚		35	四氢呋喃	-108	66

12.3 醚的工业来源. 醇的脱水

一些含有低级烷基的对称醚是大规模生产的,它们主要用作溶剂。其中最重要的是**乙醚**,它是大家所熟悉的萃取剂和制备 Grignard 试剂时所用的溶剂;此外还有异丙醚和正丁醚。

这些醚都是用相应的醇和硫酸反应而制得的。由于每两个醇分子失去一分子水,所以这是一种脱水反应。脱水成醚而不是成烯是通过选择反应条件来控制的。例如,乙烯是



由乙醇和浓硫酸加热到180°C而制得的;而乙醚则是由乙醇和浓硫酸的混合物加热到140°并在反应过程中继续不断地加入醇使其保持过量而制得的。

脱水反应一般限于制备对称醚,因为可以预料,两种醇结合时往往会产生三种醚的混合物。

由脱水反应生成醚是亲核取代反应的一个例子,质子化的醇是底物,另一个醇分子是亲核试剂。

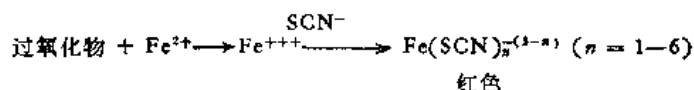
问题 12.1 (a) 试写出醇脱水成醚的可能的机理中的各步骤。(b) 这是唯一可能性吗? 试写出另一机理的各步骤。(c) 正丁醇脱水生成正丁醚。试问上述两种机理中哪一个在这里起着作用?

问题 12.2 在通过脱水形成醚的反应中,象在其他的取代反应中一样,存在一种竞争的消除反应。试问这个反应是什么? 它将产生什么产物? 对什么醇来说消除反应将显得非常重要?

问题 12.3 (a) 在用硫酸处理乙醇和正丙醇的混合物时,生成三种醚的混合物。它们是什么? (b) 叔丁醇和乙醇的混合物却生成产率很好的一个醚。它可能是什么醚? 怎样解释这个很好的产率?

多数脂肪醚在与空气接触下放置时, 会慢慢转变成不稳定的过氧化物, 尽管这些过氧化物的浓度很低, 然而它们是很危险的, 因为在用乙醚作萃取后要将乙醚蒸去, 这时, 它们会引起强烈的爆炸。

醚和硫酸亚铁铵与硫氰酸钾的水溶液一起振摇时, 若形成红色即表明有过氧化物存在; 过氧化物把二价铁离子氧化成三价铁离子, 后者与硫氰酸根离子反应生成特征性的血红色络合物。



自醚中除去过氧化物有几种方法, 其中有用二价铁离子溶液加以洗涤的方法(使过氧化物还原), 或用从浓硫酸中蒸出的方法(硫酸能氧化过氧化物)。

用于制备 Grignard 试剂的醚(通常是乙醚), 不能含有痕迹量的水和醇。这种所谓无水醚的制备系将普通的醚从浓硫酸(它不仅能除去水和醇, 而且还能除去过氧化物)中蒸馏出来, 然后在有金属钠存在下贮存之。现在优质乙醚已有商业供应, 它只需用金属钠处理一下就可供 Grignard 反应之用。

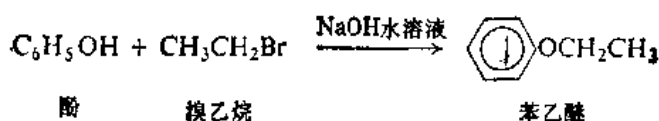
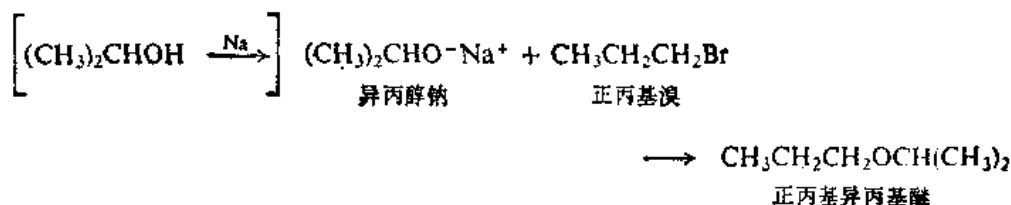
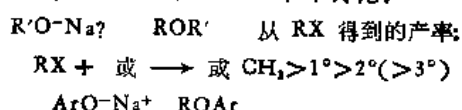
即使乙醚中不含过氧化物, 在使用乙醚时也要十分强调可能遇到的危险性, 由于乙醚的高度挥发性, 及其蒸气的易燃性, 总有爆炸和火灾的危险, 所以要有一定的预防措施。

12.4 醚 的 制 法

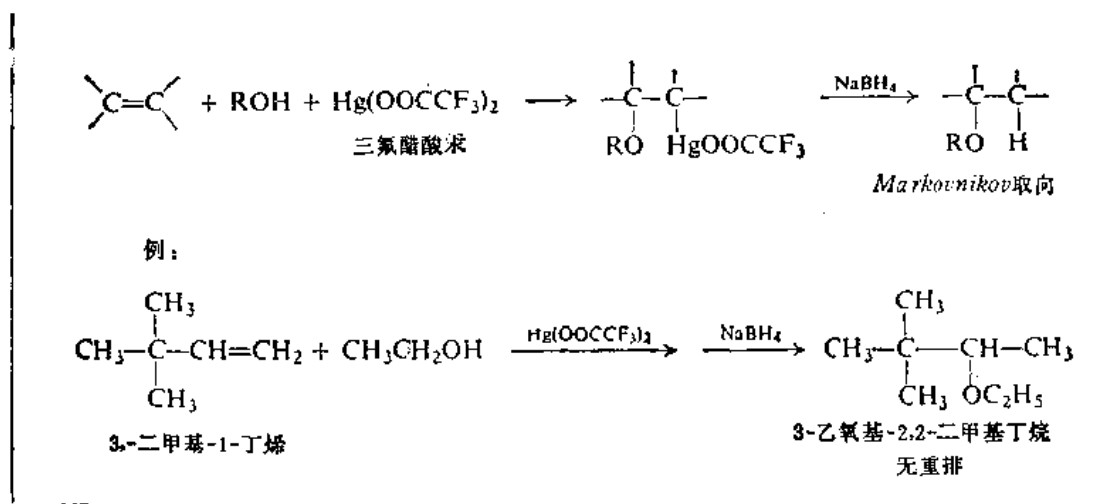
下面是在实验室中常用的制备醚的方法 (Williamson 合成法也可以在工业上用来制备芳基烷基醚)。

醚 的 制 法

1. Williamson 合成法, 在 12.5 和 24.10 节中讨论。



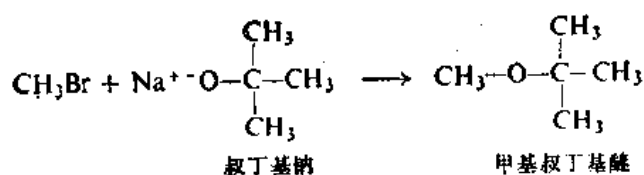
2. 烷氧汞化-脱汞反应, 在 12.6 节中讨论。



12.5 醚的制法. Williamson 合成法

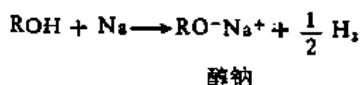
在实验室里,醚的 Williamson 合成法是很重要的,因为在各方面都可应用,它既可用于来制不对称醚也可用来制对称醚。

在 Williamson 合成法中,是使一个卤代烷(或取代的卤代烷)与醇钠或酚钠反应,例如:

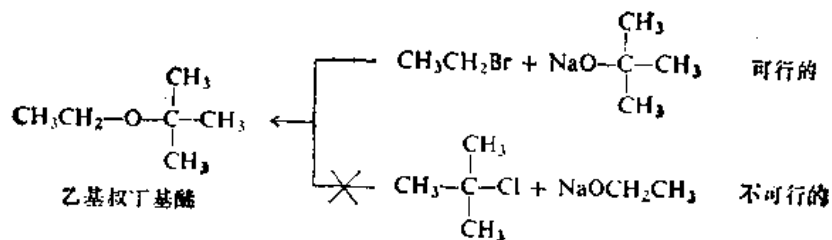


Williamson 合成法是烷氧离子或苯氧离子对卤离子的亲核取代反应;非常类似于用氢氧化钠水溶液处理卤代烷以制备醇的反应(10.6节)。

醇钠是由金属钠和干燥的醇直接作用而制得的:

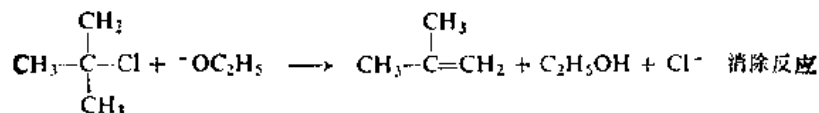
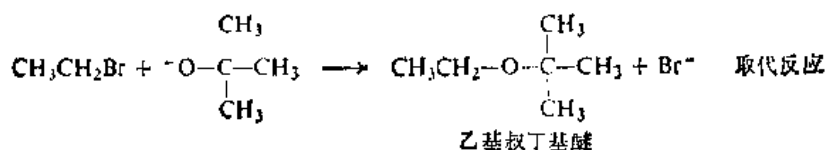


如果要制造一种不对称的二烷基醚,试剂有两种不同的组合方法;其中一种几乎总是要比另一种好些,例如,在制备乙基叔丁基醚时,可以想到有下面两种组合方法:



要选择哪一种呢? 像往常一样,必须考虑到,在起取代反应的同时,有起消除反应的危险;

这里,由于烷氧基试剂的强碱性,消除反应是特别严重的。因此这里不应该用叔卤代物,因为估计会部分——或全部——生成消除产物;这里必须用另一种组合方法。伯卤代物



主要起取代反应而不发生消除反应,足可补偿钠和叔丁醇生成醇钠的反应很慢(11.7节)而带来的不利因素。在试图用 Williamson 法合成二烷基醚时,必须常常记住卤代烷发生脱卤化氢的倾向是 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ 。

在制备芳基烷基醚时,又有两种组合方法需待考虑;可是这里有一种组合常常可以不予考虑。例如,苯基正丙基醚只能由卤代烷和酚盐来制备,因为芳基卤代物对醇盐是非常不活泼的。

由于醇盐是由相应的醇制得的,而卤代烷通常也是由醇制得的,所以讲到底,Williamson 法是从两种醇合成二烷基醚。

(如在 24.10 节中将会看到的,Williamson 合成法对制备烷基芳基醚特别有用。可是正如以上所见到的,有着两个重要的不同点:酚(ArOH)有明显的酸性,只需用碱的水溶液便可转变成酚钠(ArONa);而芳基卤过于不活泼,以致不能作为反应底物。)

问题 12.4 试概述从醇和(或)酚合成下列诸化合物的合成法:

- | | |
|------------|-------------|
| (a) 乙基叔丁基醚 | (c) 异丁基仲丁基醚 |
| (b) 正丙基苯基醚 | (d) 环己基甲基醚 |

问题 12.5 当把有旋光性的、比旋光为 -8.24° 的 2-辛醇转变成它的钠盐后,将钠盐用溴乙烷处理,则得到有旋光性的醚,2-乙氧基辛烷,比旋光为 -15.6° ,利用 6.16 节给出的 2-辛醇的构型和最大的旋光度,对下面几点你能说些什么呢?(a) 关于(一)-2-乙氧基辛烷的构型。(b) 关于 2-乙氧基辛烷的最大旋光度。

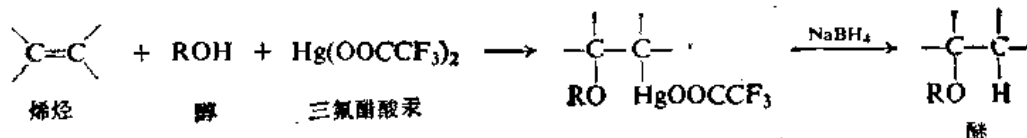
问题 12.6 (在做了问题 12.5 之后再做这道题)当在乙醇中用乙氧基离子处理比旋光度为 -30.3° 的(一)-2-溴辛烷时得到了比旋光为 $+15.3^\circ$ 的 2-乙氧基辛烷,用 6.16 节给出的溴代物的构型和最大旋光度,回答下列问题:(a) 在这个反应中构型是否完全保留,或是否完全转化,或转化加上外消旋化?(b) 这个反应看来是通过什么机理进行的?(c) 从试剂和溶剂角度考虑这个机理是否适用?(d) 在另一个由 2-辛醇盐和溴乙烷制备乙氧基辛烷的合成中(问题 12.5)设想是什么机理?(e) 那么为什么这两种合成的产物具有相反的旋光性?

问题 12.7 当正丁基氯和正辛醇的混合物与含有少量季铵盐的浓 NaOH 水溶液接触时可得到 95% 产率的正丁基正辛基醚。

试详细说明该醚的形成。此法比本节中所述的方法有何优点?

12.6 醚的制法. 烷氧汞化-脱汞反应

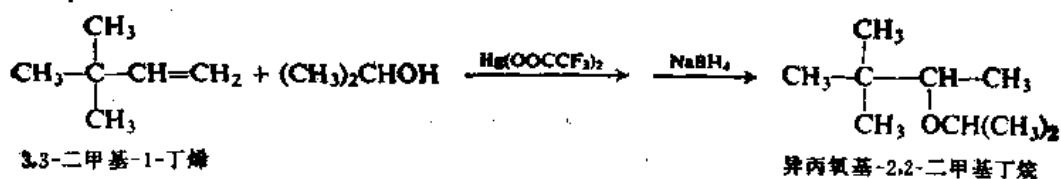
烯烃在醇的存在下与三氟醋酸汞反应生成烷氧汞化物,后者还原生成醚。



可以看出,这两步过程完全类似于醇的羟汞化-脱汞合成法(10.7节),这里用醇代替水,当然,醇能起与水相似的作用。以前是引入羟基去制醇,现在是引入烷氧基去制醚。这个溶剂汞化-脱汞反应的实例相当于醇与碳-碳双键的 Markovnikov 加成。

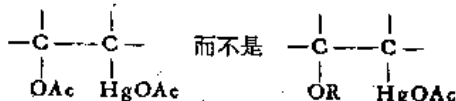
问题 12.8 试写出烷氧汞化反应的可能的机理的全部步骤。

烷氧汞化-脱汞反应具有羟汞化-脱汞反应的全部优点:快、方便、产率高并且实际上不存在重排反应。与 Williamson 合成比较,它有一个很大的优点:即没有与之竞争的消除反应。因此,它可用来合成各种烷基醚,但二叔烷基醚除外,这显然是由于体积的原因。例如:



可以注意到,这里采用了三氟乙酸汞以代替制备醇中所用的乙酸汞。在应用体积大的醇——仲醇或叔醇——作为溶剂时,要得到高产率的醚,就需用三氟乙酸汞。

问题 12.9 在仲醇或叔醇的存在下,乙酸汞加到烯烃中生成多量——或者甚至是主要的——有机乙酸酯产物而不是醚。如何说明使用三氟乙酸汞的优点?(提示:三氟乙酸是个比乙酸强得多的酸。)



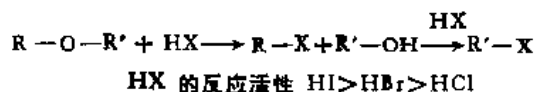
问题 12.10 概述从任何醇开始,合成下列各个醚的全部步骤,只要你认为是最适合于这个特定任务,可以任意选用 Williamson 合成法或烷氧汞化-脱汞反应。

- | | |
|--------------|-------------|
| (a) 正己基异丙基醚 | (c) 环己基叔丁基醚 |
| (b) 2-己基异丙基醚 | (d) 环己基醚 |

12.7 醚的反应. 被酸断裂

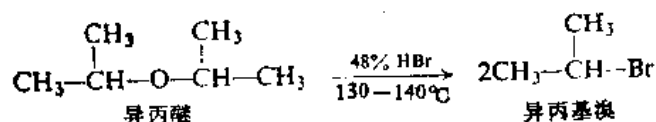
醚是比较不活泼的化合物,醚键对于碱、氧化剂和还原剂都非常稳定。醚键所能起的

反应只有一种,即被酸断裂:

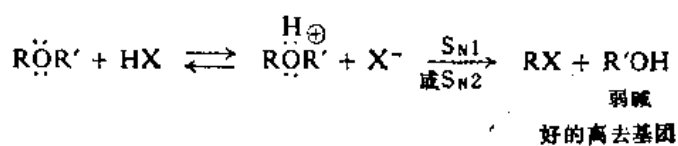


断裂反应只有在十分强烈的条件下才发生,即用浓酸(通常是 HI 或 HBr) 和高温。

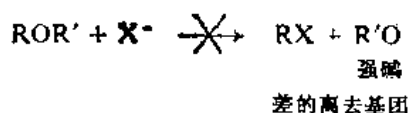
烷基醚首先生成一个卤代烷和一个醇;醇可以进一步反应形成第二个卤代烷,例如:



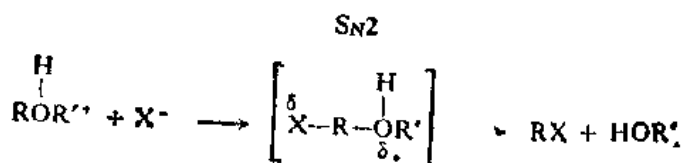
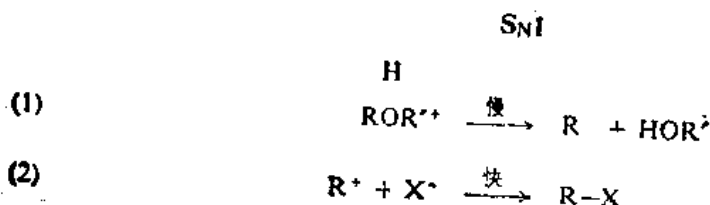
断裂反应中,卤离子对质子化的醚起亲核进攻,把弱碱性的醇分子取代出来:



这一反应要比从中性醚中取代出强碱性的烷氧基离子容易得多。



质子化的醚与卤离子的反应,像质子化的醇与卤离子的反应一样,按照反应条件和醚的结构,可以按 S_N1 或 S_N2 的机理进行。可以预计,伯烷基易于起 S_N2 取代,叔烷基易于起 S_N1 取代。



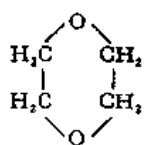
问题 12.11 用无水 HBr 断裂有旋光性的甲基仲丁基醚时,产生溴甲烷和仲丁醇;这个仲丁醇的构型和光学纯度和原料一样,如何解释这些结果?

12.8 环 醚

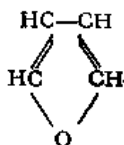
多数环醚的制法和性质同我们已经学习过的醚的制法和性质是一样的,这就是说,不

管醚键是在链中还是在脂环中,它们的化学基本上都一样。

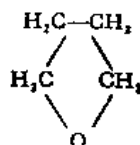
问题 12.12 工业上 1,4-二氧六环(用作水溶性溶剂)系由醇的脱水而得,所用的是什么醇?



1,4-二氧六环



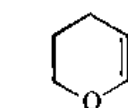
呋喃



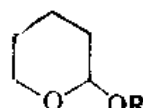
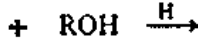
四氢呋喃

问题 12.13 不饱和的环醚呋喃很容易用燕麦皮和玉米芯中分离出来的物质制取; 它的重要用途之一是由它转变成(a)四氢呋喃和(b)1,4-二氯丁烷。应用烯烃化学和醚化学的知识,说明怎样实现这些转变?

不饱和环醚 2,3-二氢-4H-吡喃 (DHP) 在酸的存在下很容易和醇类 (ROH) 反应,生成烷基四氢吡喃基醚 (RO-THP)

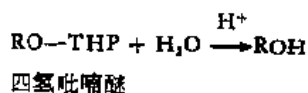


2,3-二氢-4H-吡喃,
DHP



四氢吡喃基醚
THP 醚

四氢吡喃醚和其他醚一样,耐碱和耐许多其他试剂,但能被酸开裂。但是,由于它的特别结构——有两个醚氧原子连接在同一碳上,使它成为一个缩醛(18.14 节)——故四氢吡喃醚极易被稀酸开裂。



因此,四氢吡喃基具有保护基团所需的素质:它将在不损害分子中其他官能团的条件下易被接上和除去,当它存在时,可使被保护的基团避免原来可被某些试剂所进攻的反应。例如—OH 基是酸性的,并迅速地破坏像 Grignard 试剂和有机锂之类 (10.16 节) 的有机金属化合物。因此我们不能从含有一OH 的有机卤代物制备 Grignard 试剂,或让 Grignard 试剂与含有一OH 的醛或酮反应。但若先使—OH 基转变成 OTHP,便可进行这类反应;待反应结束后,只需除去 THP 基即可。

问题 12.14 (a)四氢吡喃醚的形成属于哪一类反应?(只需考察一下所涉及的化学结构。)

(b) 写出这个反应的可能的机理中的所有步骤。

(c) 为什么这个反应那么容易发生?为什么这个反应生成其产物,而不是生成该产物的异构体?(提示:见 9.15 节)

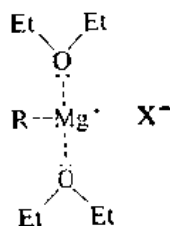
(d) 概括写出从乙醇开始,利用 DHP,合成 1,3-丁二醇的所有步骤。

有两种特殊的环醚由于它们异常的性质,值得特别重视:即冠醚(12.9 节)和环氧化合物(12.10—12.15 节)。

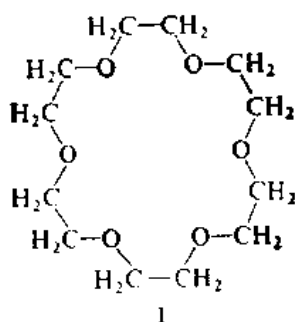
12.9 冠醚、主-客关系

我们知道,醚不能提供形成氢键所需的酸性质子。因此它们都是非质子性溶剂,但其极性不是很大的,至少简单者是如此,且基本上都不溶于水。乙醚非常普遍地被用于从水溶液中萃取出有机物,而使离子化合物留在水层中。

但醚中的氧带有非共享电子对,故可通过这些非共享电子对使正离子溶剂化(1.22节)。例如,乙醚和四氢呋喃通常是制备和使用 Grignard 试剂(3.16节)时的溶剂,它们能溶解这些重要试剂,因为它们能强烈地溶剂化 RMg^+ 中的镁正离子。



至于冠醚,它们是含有数个,如四、五、六或更多个氧原子的环醚。让我们把冠醚 I 作



为例子,它是这类催化剂中最有效和广泛使用的一员。它被称为 18-冠-6 醚,表明环上有 18 个原子,其中 6 个是氧。这种环含有一种以上的原子,因此称它为杂环 (heterocyclic ring, 希腊字 hetero 即不同之意)。因为二价氧的键角与碳原子的键角无多大差别(1.12 节),冠醚的环可存在着很像我们在第五章中已讨论过的脂环族的环那样的构象。因此,冠醚的环是折叠状的。在这类化合物的名称前加一“冠”字的理由是,正如它们的发现者 Charles J. Pedersen (E. I. Du Pont De Nemours) 所说的,“其分子模型看上去像一顶皇冠,正离子可戴上和脱掉皇冠,而任一都无物理上的损害……”

这就是冠醚给我们带来的好处。它们是相转移催化剂,而且是强有力的催化剂。它们被使用于把阳离子化合物从水相,或者更常见的是从固体结晶转移到有机相中。不像我们以前(6.29 节)讨论过的季铵离子,冠醚是中性分子,但却能起同样的作用。那么,它们是怎样起作用的呢?

让我们考察一下 18-冠-6 醚(图 12.1)的结构。此分子形状如圆圈饼,中间有个孔。氧原子面向孔内;12 个 CH_2 基面向孔外。因此有个亲水性的内部和一个亲脂性的外部,孔径为 2.7 埃。

现在,让我们向冠醚加入一个钾离子, K^+ 。钾离子的直径为 2.66 埃, 恰好合适地装入冠醚的孔中, K^+ 在孔内被 6 个氧原子的未共享电子对控制着。由于插入得密合, 且由于有 6 个氧, 所以 K^+ 被紧紧束缚住。冠醚不是溶剂, 但束缚住 K^+ 的力与溶剂所施加的力是一样的; 只是这里的力更强而已。

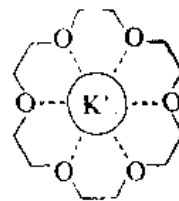


图 12.1 主-客关系: 冠醚-正离子, 18-冠-6 醚的孔是由氧原子连成的, 孔径为 2.7 埃。它通过离子-偶极键持有一个钾离子, K^+ 的直径为 2.66 埃。

K^+ 与冠醚结合成为一个新的正离子, 这个新的正离子很像一个季铵离子, 只是共价键结合代替了离子-偶极键使之结合在一起。像季铵离子一样, 它的外圈是亲油性的, 而在分子内部则埋藏一个正电荷。亲脂性使它能溶于低极性的有机溶剂中。当它进入这种溶剂中时, 同时携带着一个负离子。这个负离子被体积庞大的冠醚所屏蔽而与 K^+ 上的正电荷隔开, 因而形成松弛的离子对, 所以具有高活性。

人们现已制成各种形状和大小不同的冠醚, 且其束缚住正离子的能力已被广泛研究过。醚中的孔大于正离子时仍能将其束缚住: 例如, Na^+ 比 K^+ 小, 但仍能被 18-冠-6 醚所束缚住, 虽然在强度上小于 K^+ 。(对钠而言, 15-冠-5 醚所提供的孔最合适。) 孔也可小于正离子; 此时, 正离子只是坐在冠醚孔腔的一面或另一面上。

刚才我们看到的即是主-客关系之一例。冠醚是主, 正离子是客。有机化学家对这种关系特别感兴趣, 因而成为许多研究工作的课题: 用于解决设计新的和更好的试剂的实用目的; 也可用于解决理论问题, 更好地了解一组范围广泛的相互作用, 这些相互作用最终就是这种主-客关系, 即一种酶和底物之间的关系。

试察看一个如下的主-客关系的实例, 它所涉及的主不是由有机化学家而是由微生物所制成。为了使各种酶体系发挥一定的功能, 必须在细胞里保持一定的浓度的诸如 K^+ , Na^+ 之类的正离子。这在正常情况下是借助于这些水合的无机离子慢慢地通过细胞膜的脂肪性(亲脂性)芯(27.8 节)来加以实现的。许多抗菌素(例如短杆菌肽、缬氨霉素、无活菌素)能扰乱这种离子平衡: 在这类抗菌素存在下, 正离子穿过细胞膜迅速逃走, 于是酶系统就得耗费其能量来迫使它们返回, 此处显得很清楚, 这些抗菌素是借助于将正离子穿过细胞膜运出而发挥它们的效力的。它们像冠醚一样, 包围在正离子周围, 通过离子-偶极键将

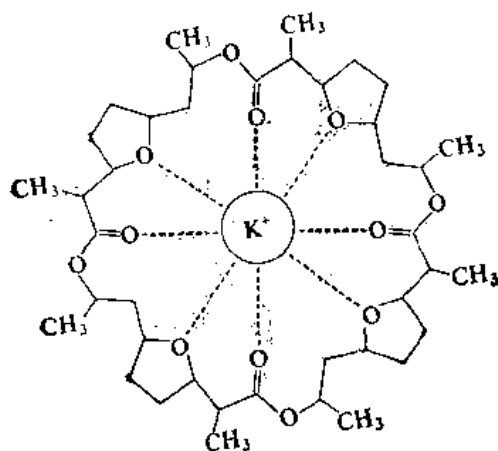


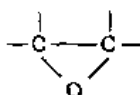
图 12.2 主-客关系: 抗菌的无活菌素夹住一个 K^+ 离子。正离子通过离子-偶极键被向内转的氧所夹住。无活菌素的亲脂性部份向外转。

其夹住,然后,将其亲脂性部位转向外侧,而将正离子藏匿于其内,这样,它们就方便地穿越细胞膜。例见图 12.2 中的无活菌素。

环 氧 化 物

12.10 环氧化物的制法

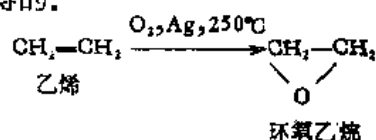
环氧化物是含有三元环的化合物:



环氧化物的环

它们是醚,但是三元环使它们有特殊的性质。

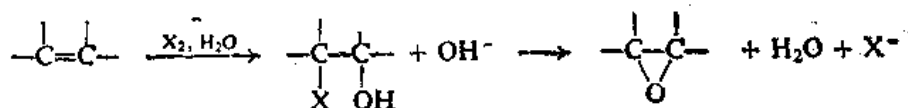
在环氧化物中最重要、也是最简单的一个是环氧乙烷(又称氧化乙烯)。工业上它是通过乙烯的空气催化氧化制得的。



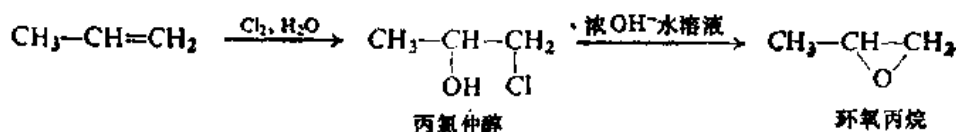
其它环氧化物可用下列诸方法制备。

环氧化物的制法

1. 从卤代醇在 12.10 节中讨论。



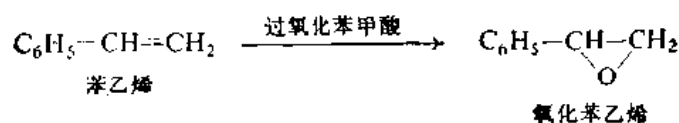
例:

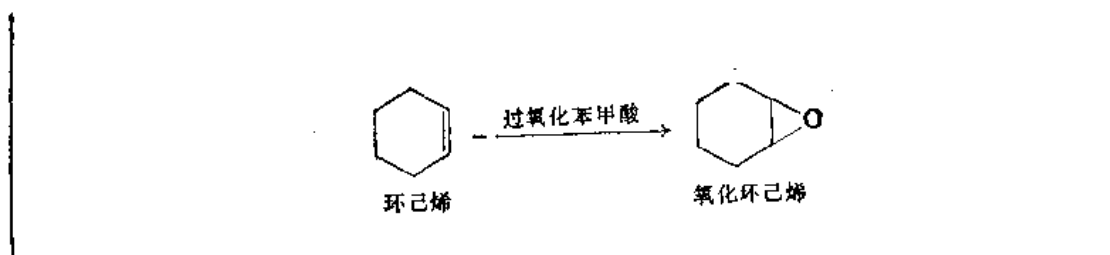


2. 碳-碳双键的过氧化。在 12.10 节中讨论。

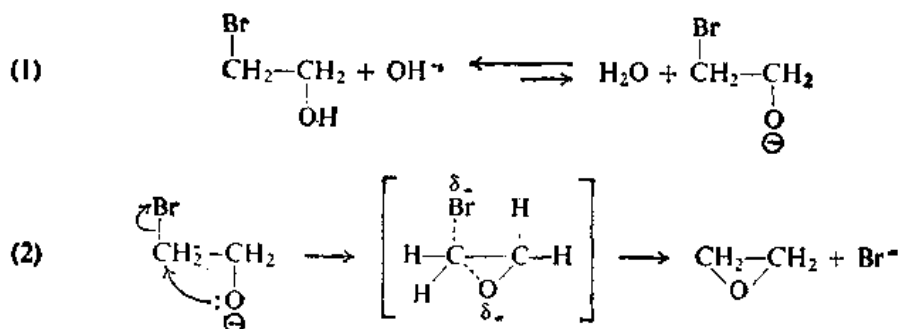


例:





从 α -卤代醇和碱转变为环氧化物是 Williamson 合成法 (12.5 节) 的一个推广; 得到环状化合物是因为醇和卤代物两者都在同一个分子中。有氢氧根离子存在时, 少量的醇呈烷氧基的形式; 这个烷氧基取代同一分子中的卤离子而生成环醚。

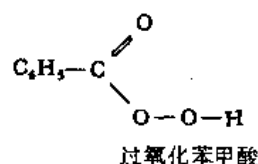


由于 α -卤代醇常常是从烯烃通过卤素和水对碳-碳双键 (8.19 节) 的加成而制得的, 所以这个方法等于是将烯烃转变成环氧化物。

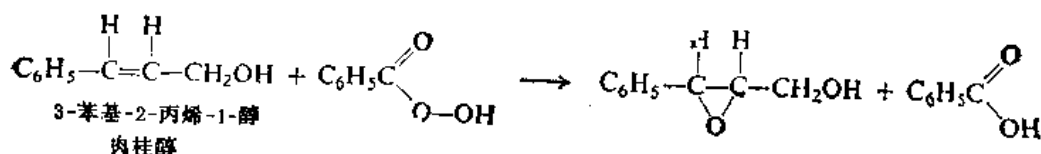
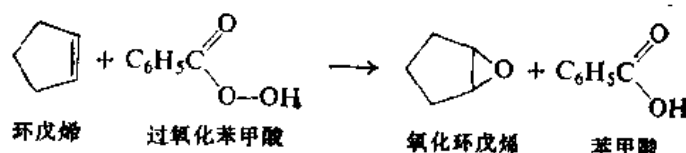
问题 12.15 (a) 什么取代反应会必然与环氧乙烷的形成反应发生竞争? 在该反应中, 亲核试剂是什么? 产物是什么?

(b) 如果溴代乙氧基离子浓度低, 则怎样使其形成环氧化物的反应胜过竞争反应? 此中涉及到什么?

碳-碳双键也可直接用过氧化物, 如过氧化苯甲酸, 氧化成环氧化合物:



当让过氧酸和不饱和化合物——不一定是简单烯烃——在醚或氯仿溶液中放置时, 反应生成苯甲酸和环氧化物。例如:



12.11 环氧化物的反应

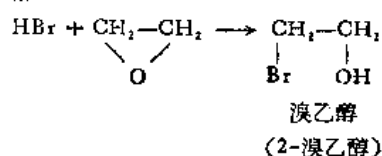
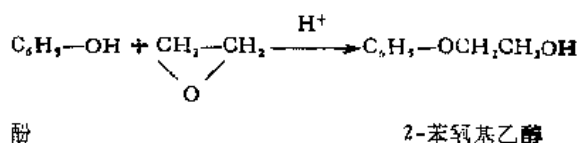
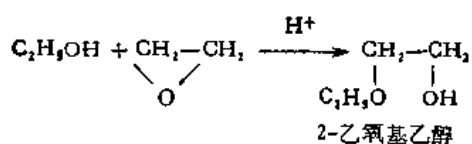
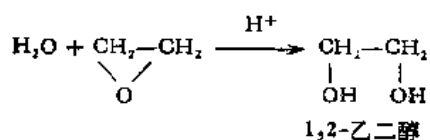
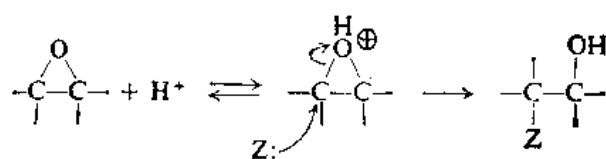
环氧化物的重要性在于它们的高度活泼性，这种活泼性是由于有高度张力的三元环易于开环而造成的。环的键角平均为 60° ，比正常的四面体碳的 109.5° 键角或开链醚的二价氧的 110° 键角(12.2 节)要小得多。由于原子所处的位置不能使轨道有最大的交叠(5.9 节)，因此这些键比通常醚中的键要弱，分子的稳定性也就差了。

环氧化物极易发生酸催化的反应，并且-不象通常的醚-甚至可被碱所开裂。现将某些重要的反应概述如下：

环氧化物的反应

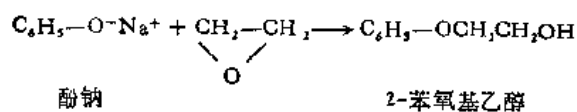
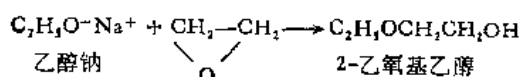
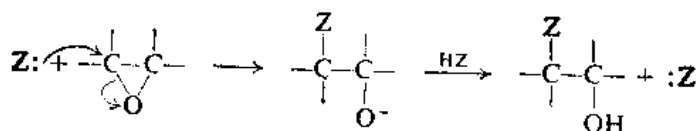
1. 酸催化的开裂反应。在 12.12 节中讨论。

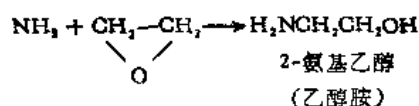
例



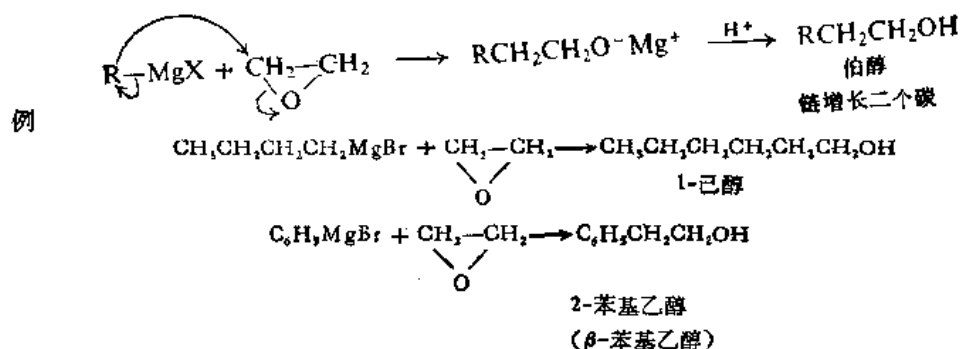
2. 碱催化的开裂反应。在 12.13 节中讨论。

例





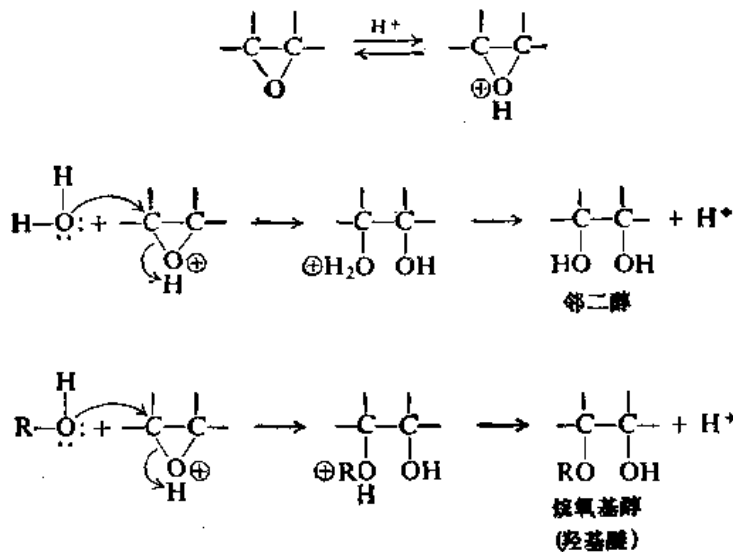
3. 与 Grignard 试剂的反应. 在 12.14 节中讨论.



12.12 环氧化物的酸催化开裂反应. 反式-羟基化反应

像其他的醚一样,环氧化物被酸转变成质子化的环氧化物,然后能被多种亲核试剂进攻.

环氧化物反应的一个重要特色是能形成含有两个官能团的化合物. 例如, 和水反应生成 1, 2-二醇; 和醇反应生成一种既是醚又是醇的化合物.



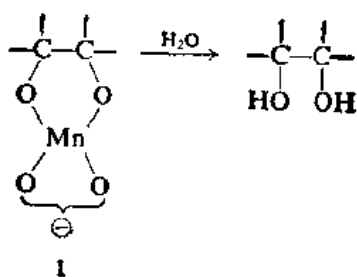
问题 12.16 下列化合物有商品供应,可用作水溶性的溶剂. 它们是怎样制得的?

- (a) $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ 二甘醇一乙醚(一缩二乙二醇一乙醚)
 (b) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ 二甘醇一苯醚(一缩二乙二醇一苯醚)
 (c) $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 二甘醇(一缩二乙二醇)
 (d) $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 三甘醇(二缩三乙二醇)

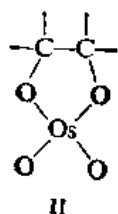
问题 12.17 以 $\text{S}_{\text{N}}1$ 机理和 $\text{S}_{\text{N}}2$ 机理详细地说明(包括结构和过渡态)酸催化水解环氧乙烷的各步骤.

二步过程的环氧化反应及其水解都是立体专一的,生成相当于碳-碳双键反式加成所生成的 1,2-二醇。和烯烃用过甲酸的羟基化反应有完全相同的立体化学(8.18 节的问题 8.7),故可充分相信:在那里也形成了环氧化物,但后者在酸性介质中(甲酸)被迅速地开裂了。这种解释和解释卤素的反式加成(8.18 节)完全一样;确实,环氧化物及其水解可作描述正卤离子机理的模型。

高锰酸盐所起的羟基化反应是顺式加成(8.18 节的问题 8.7)。为了说明这一立体化学,曾认为其间有一个象 I 那样的中间体:



这一中间体经水解就生成顺式邻二醇。这个机理得到下一事实的支持。四氧化锇(O_3O_2),也生成顺式邻二醇,确实形成了像结构 II 那样的稳定中间体。

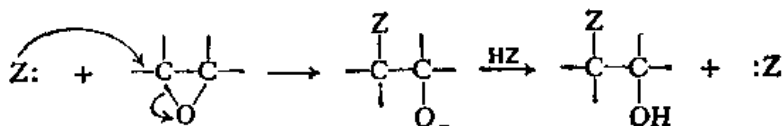


因此,两种羟基化方法——用过氧化酸和用高锰酸盐——在立体化学上是不同的,因为它们的机理不同。

问题 12.18 试用模型和 8.18 节中的那种图形,说明形成和水解下列各物环氧化物的所有步骤: (a) 环戊烯; (b) 顺-2-丁烯; (c) 反-2-丁烯; (d) 顺-2-戊烯; (e) 反-2-戊烯。 (f) 以上所得到的产物中哪一个有旋光性(如果有的话)?

12.13 环氧化物的碱催化开裂反应

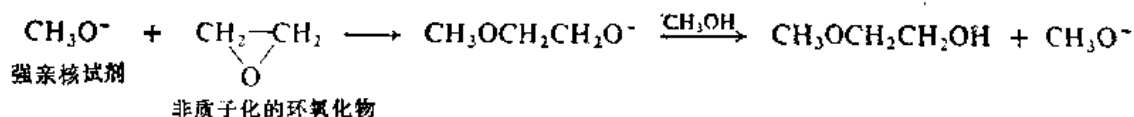
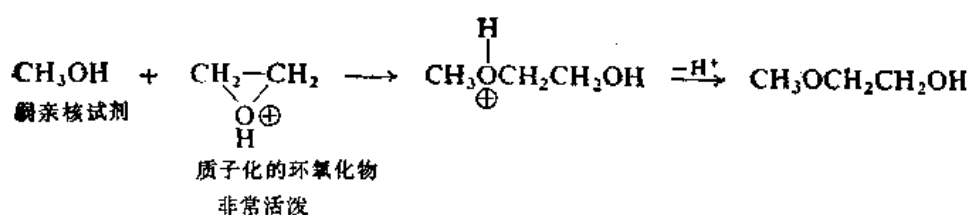
环氧化物与普通的醚不一样,可在碱性条件下被开裂。这里亲核试剂所攻击的是环氧化物本身,而不是质子化的环氧化物:



未质子化的环氧化物的低活性可用如下的碱性较强、亲核性较强、可与碱溶液相比拟的试剂来补偿:醇盐、酚盐、氨等。

作为例子,让我们来看一下环氧乙烷和甲醇的反应。酸通过把环氧化物转变为非常

活泼的质子化的环氧化物而对反应进行催化，碱——少许甲醇钠——则是通过提供更强

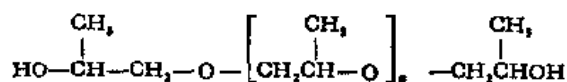


的亲核试剂甲氧基离子而对反应进行催化的；经亲核进攻后，另一个甲氧基离子从溶剂生成，使反应继续进行。

像烷基卤和烷基硫酸酯、又像羰基化合物一样，环氧化物是亲电性的碳的一个重要来源：这个碳极易受种种亲核试剂的进攻。（我们将在 34.20 节中看到，由致癌烃所生成的环氧化物甚至可被遗传物质 DNA 的亲核性部位所进攻，从而诱发畸变和肿瘤。）

问题 12.19 写出环氧乙烷与下列试剂反应的方程式：(a) 有少量 H_2SO_4 存在下的乙醇；(b) 有少量 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-\text{Na}^+$ 存在下的乙醇；(c) CH_3NH_2 。

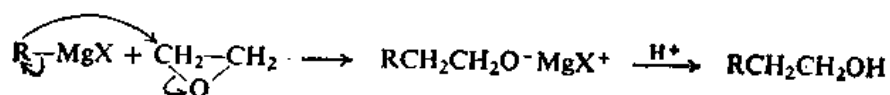
问题 12.20 聚(氧化丙烯)二醇



用于制造聚氨酯甲酸酯泡沫橡胶，它是在 1,2-丙二醇引发剂的存在下用碱（例如氢氧根离子）和环氧丙烷作用而形成的。写出其形成的合理的机理的全部步骤。

12.14 环氧乙烷与 Grignard 试剂的反应

由于产物能比 Grignard 试剂中的烷基或芳基多两个碳原子，因此，Grignard 试剂与环氧乙烷的反应是制备伯醇的一个重要方法。像和羰基的反应一样（15.12 节），Grignard 试剂中的亲核的（碱性的）烷基或芳基连接到比较正性的碳原子上，而亲电的（酸性的）镁则连接到比较负性的氧上。在应用高级环氧化物时，由于发生重排和形成混合物而使反应复杂化了。

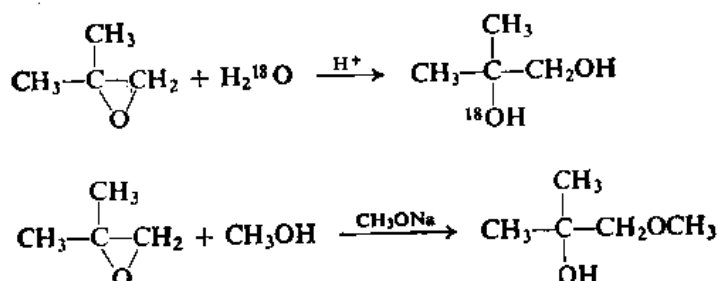


12.15 环氧化物的开裂反应的取向

在环氧化物的环中有两个碳原子，在理论上都可受到亲核试剂的进攻。在像环氧乙

烷那样对称的环氧化物中,两个碳原子是等同的,进攻可发生在任何一个碳上。但是在一个不对称的环氧化物中,两个碳原子不是等同的,所得到的产物取决于优先进攻哪一个。那末环氧化物的开裂反应的取向究竟是怎样的呢?如何加以说明呢?

优先的进攻点主要随反应是酸催化还是碱催化而定。例如,考虑一下氧化异丁烯的两个反应:

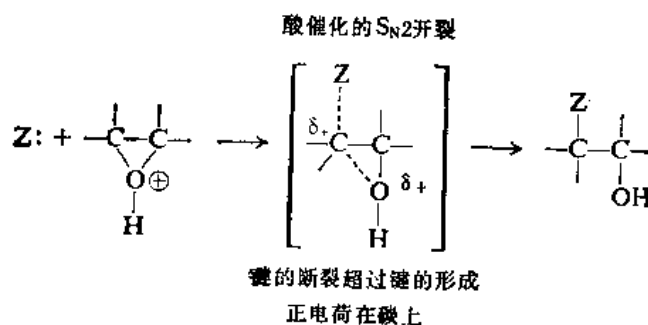


这里,像一般情况一样,在酸催化的开裂反应中,亲核试剂进攻取代较多的碳,而在碱催化的开裂反应中则进攻取代较少的碳。

我们首先可能认为这里有两种不同的机理, $\text{S}_{\text{N}}1$ 和 $\text{S}_{\text{N}}2$ 。但是证据很清楚地表明,这两个反应都是 $\text{S}_{\text{N}}2$ 类型的: 即碳-氧键的开裂和亲核试剂的进攻都发生在一个步骤中。(这里不仅有立体化学的证据——完全转化——而且还有好几种别的证据,在这里暂且不能深入讨论。)那末我们怎样说明不同的取向呢?特别是,怎样说明在酸催化的开裂反应中 $\text{S}_{\text{N}}2$ 进攻发生在位阻较大的位置上呢?

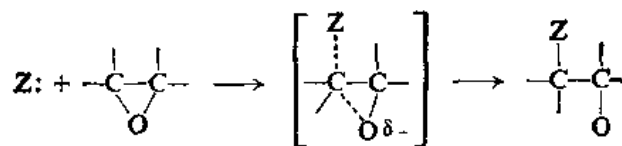
在讲述卤代醇(8.19节)的形成中,我们遇到过这种同样的反应取向,在那儿所给的解释也可应用于现在的实例中。在大多数 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应的过渡态中,键的断开和键的形成进行到大致相同的程度,而碳并未变成明显的正或负;结果,决定反应活性的主要是立体因素而不是电子因素。但在环氧化物的酸催化开裂反应中,原先由于三元环的角张力而已经变得脆弱的碳-氧键,由于质子化而进一步有所削弱: 有个极好的离去基团即弱碱性的醇羟基。另一方面,亲核试剂则是一个不良的亲核剂(水,醇)。在过渡态中,键的断裂比键的形成进行得更深入一些,因而使碳获得相当程度的正电荷。

由于离去基团和亲核试剂两者离得很远,拥挤因素较不重要。如在卤代醇的形成中那样,过渡态的稳定性主要由电子因素而不是立体因素所决定,故反应具有相当程度的 $\text{S}_{\text{N}}1$ 特性。进攻发生在最能容纳正电荷的碳上。



在碱催化的开裂反应中,离去基团是较差者——一个强碱性的烷氧基的氧——而亲

核试剂是一个较好者(羟基、烷氧基)。键的断裂和键的形成差不多平衡,这时反应活性象通常一样,是由立体因素所控制的。所以进攻发生在位阻较小的碳上。



键的形成与键的断裂平衡
没有特有的电荷在碳上

问题 12.21 预测下列各反应中的主要产物:

- (a) 氧化丙烯 + 干燥 HCl
- (b) 氧化丙烯 + CH₃OH + 少量 CH₃ONa
- (c) 氧化丙烯 + 氨
- (d) 三甲基环氧乙烷 + HCl

还有一点。过去讲过第一步是正性卤素进攻的不对称试剂的两步加成反应: 如卤代醇的形成(8.19 节)和 IN₃ 与 BrN₃ 的异裂加成反应(第 8 章习题 11)。那里, 我们看到的环氧化合物的开裂取向与酸催化(不是碱催化)的取向相符。这与我们刚刚在本节中学到的相一致。卤鎓环甚至比质子化了的环氧化物的环还不稳定, 键的断裂自应更加容易; 开裂具有更多的 S_N1 特性, 且发生在最能容纳正电荷的碳原子上(也考虑一下溶剂亲化反应的取向, 此中的中间体是一个环状的正汞离子。)

12.16 醚的分析

由于官能团的低活性, 醚——不论脂肪族的和芳香族的——的化学性质和它们有关的烃的化学性质相似。然而它们可凭借它们溶于冷的浓硫酸中形成钅盐而与烃区分开来。

问题 12.22 扩充在问题 11.11(11.14 节)中的表格, 将醚也包括进去。

问题 12.23 说出一些简单的试验(如果有的话), 以区分脂肪醚和 (a) 烷烃; (b) 烯烃; (c) 卤代烷; (d) 伯或仲醇; (e) 叔醇。

把一个醚鉴定为文献报道过的醚是用通常的比较物理性质的方法来完成的。这种鉴定可通过用热的浓氢碘酸的断裂反应(17.7 节)并鉴定其一种或两种产物来加以证实。芳香醚可转变成固体的溴代或硝化产物, 然后将它们的熔点与前人报道过的衍生物的熔点进行比较。

确定一个新醚的结构时可用氢碘酸的断裂反应并鉴定所形成的产物。断裂反应在(醚的光谱分析将在第十七章, 特别在 17.7 节中进行讨论。)

习 题

1. 写出下列化合物的结构式:

- (a) 甲醚
- (f) 二乙烯基醚
- (b) 异丙醚
- (g) 二烯丙基醚
- (c) 甲基正丁基醚
- (h) 二- β -氯乙醚
- (d) 异丁基叔丁基醚
- (i) 氧化环己烯
- (e) 3-甲氧基己烷
- (j) 1,2-环氧戊烷

2. 写出下列结构的名称:

- (a) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
- (b) $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
- (c) $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$
- (d) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

3. 概要写出从醇和酚合成下列各化合物的(可行的)实验室合成法:

- (a) 甲基叔丁基醚
- (d) 异丙基异丁基醚
- (b) 苯乙醚 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$)
- (e) 异丙基叔丁基醚
- (c) 正丁基环己基醚

4. 写出下列各反应的平衡方程式。(如果不发生反应, 则用“无反应”表示.)

- (a) 叔丁醇钾+碘乙烷
- (b) 叔丁基碘+乙醇钾
- (c) 乙醇+ H_2SO_4 (140°C)
- (d) 正丁醚+沸腾的 NaOH 水溶液
- (e) 甲乙醚+过量 HI (热)
- (f) 甲醚+ Na
- (g) 乙醚+冷的浓 H_2SO_4
- (h) 乙醚+热的浓 H_2SO_4

5. 像其他的含氧化合物一样, 正丁基叔丁基醚能溶解于冷的浓硫酸中。在放置时, 一层由高沸点碳氢化合物组成的、酸不溶性物质慢慢地从溶液中析出。这个物质大概是什么? 它是怎样形成的?

6. 在问题 12.20 中叙述过的制备高分子化合物时所使用的氧化丙烯可由丙烯经叔丁基氢过氧化物 ($t\text{-BuO}-\text{O}-\text{OH}$) 的作用制得。

(a) 正如工业法的通常情况那样, 只有当生成一个可出售的联产物时才是经济的。这里将会形成什么联产物?

(b) 叔丁基氢过氧化物是由氧和异丁烷的高温链反应制得。提出此反应的一系列可能的步骤。

(c) 用于制造环氧乙烷的空气氧化烯经成环氧化物的方法不能用于制氧化丙烯(环氧丙烷)。说明为何如此?(提示: 见(b)的答案.)

7. 说出用以区别下列化合物的简单的化学试验:

- (a) 正丁醚和正戊醇
- (b) 乙醚和碘甲烷
- (c) 甲基正丙基醚和 1-戊烯
- (d) 异丙醚和烯丙基醚
- (e) 乙烯基醚和乙醚
- (f) 正丁基叔丁基醚和正辛烷

正确说明你将怎样做和观察到什么。

8. 某一未知物被认为是下列各组化合物中的一个。说出你将如何找出这个未知物是哪一个。可使用简单的化学试验。

- (a) 正丙醚(沸点 91°C)和 2-甲基己烷(沸点 91°C)

(b) 乙基正丙醚(沸点 64℃), 1-己烯(沸点 64℃)和甲醇(沸点 65℃)

(c) 乙醚(沸点 35℃)、正戊烷(沸点 36℃)和异戊二烯(沸点 34℃)

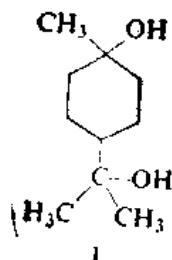
9. 写出预计从环氧乙烷与下列诸试剂反应所得到的产物的结构和名称:

- | | |
|---|--|
| (a) $\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+$ | (g) 无水 HBr |
| (b) $\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-$ | (h) HCN |
| (c) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{H}^+$ | (i) HCOOH |
| (d) (c) 的产物, H^+ | (j) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{MgBr}$ |
| (e) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}, \text{H}^+$ | (k) NH_3 |
| (f) (e) 的产物, H^+ | (l) 二乙胺 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NHC}_2\text{H}_5$) |

10. 通过稀酸或稀碱的作用, 环氧丙烷可以转变成 1, 2-丙二醇, 当用旋光性的环氧丙烷时, 从酸性水解得到的 1, 2-丙二醇与从碱性水解得到的 1, 2-丙二醇有相反的旋光性。对这些事实的最可能的解释是什么?

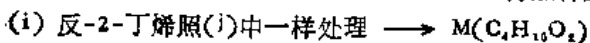
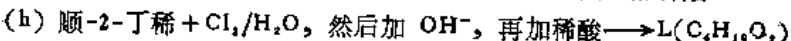
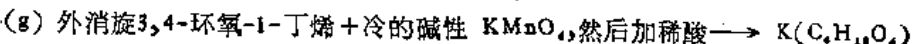
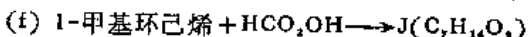
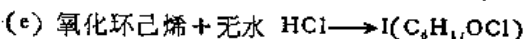
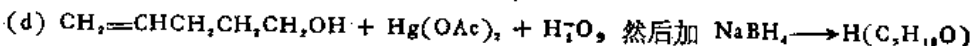
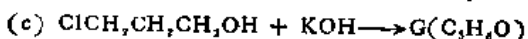
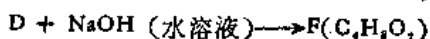
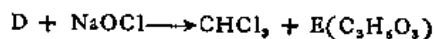
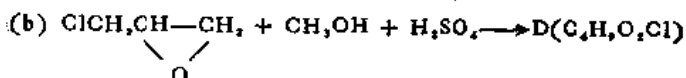
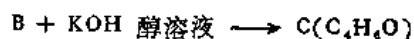
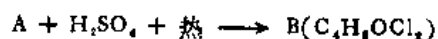
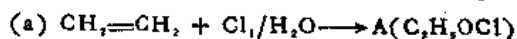
11. 试说明下列事实: 氯和水对油酸(顺-9-十八稀酸)进行加成接着用碱处理, 则产生与用过氧酸处理时所得的同样的环氧化物(同一立体异构体)。

12. (a) 画出 I 的所有立体异构体的结构式。



(b) 指出哪些异构体和其他异构体分离后将是旋光性的, 哪些将是无旋光性的。(c) 这些立体异构体中有一个非常容易转变成醚, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, 这是哪一个异构体? 这个醚有什么结构?

13. 写出化合物 A 到 M 的结构(有需要时, 也要说明其构型):



第十三章 炔 烃

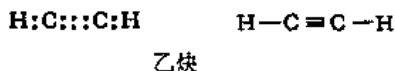
13.1 引 言

迄今,我们已讨论了两类碳-碳键:单键和双键。碳-碳单键有低的反应活性,它的主要作用是作为大多数有机化合物得以连接起来的基本结合力。碳-碳双键有不饱和性,因此对广泛的各种试剂有高度的反应活性;作为一个取代基,它能对分子的其余部分发挥显著的影响。

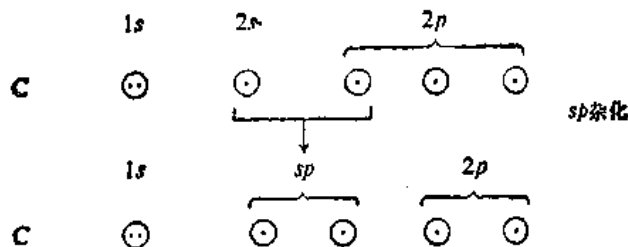
现在,我们要讨论碳-碳三键,即一族叫做炔烃的化合物的官能团。如同双键,它具有高度的反应活性:凡与双键反应的试剂和其它的一些试剂都可起反应。它也对分子的其余部分发挥显著的作用且以其独特的方式起作用。通过它的反应性质的组合,碳-碳三键起着一种特殊的作用——成为有机合成中的日益增长的重要因素。

13.2 乙炔的结构. 碳-碳三键

炔烃中最简单的成员是乙炔 (C_2H_2),应用研究乙烯结构的方法(7.2节),得出乙炔的结构是:碳原子间共享三对电子,也就是说是用三键相结合的。碳-碳三键是炔烃结构的特征。



从量子力学也得出许多关于乙炔的和碳-碳三键的情况。碳原子和另外两个原子结合成键时,用了两个相等的杂化轨道: sp 轨道,它是由一个 s 轨道和一个 p 轨道混合而成的(1.9节)。这些 sp 轨道位于通过两个碳原子核的直线上;因此两个轨道之间的角度是 180° 。这种线型的排列(图 1.5)使两个杂化轨道尽可能地分开。正如杂化轨道间的相互排斥产生四个四面体的键或三个三角形的键一样,这里产生了两个在一直线上的键。



如果把乙炔的两个碳和两个氢的轨道排列成最大程度的交叠,就得到如图 13.1 所示的结构。

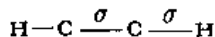


图 13.1 乙炔分子: 只表示出 σ 键

乙炔是一个线型分子，全部的四个原子排列在一条直线上。碳-氢键及碳-碳键都对连接原子核的直线呈圆柱形对称，因此都是 σ 键。

到这里，这个分子还不完全。在形成上面所说的 sp 轨道时，每个碳原子只用了三个 p 轨道中的一个，还剩下两个 p 轨道。每一个 p 轨道都包含相等的两个瓣，它的轴与其他 p 轨道的轴以及 sp 轨道的轴都互成直角；每一 p 轨道被一个电子所占据。但是两个正交 p 轨道的总和，其电子云不是呈四个球形的瓣，而是呈环形的面包圈(图 13.2)。一个碳上的 p 轨道与另一碳上的 p 轨道交叠起来使电子配成对。

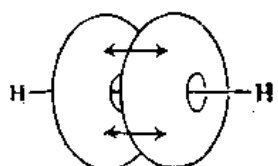


图 13.2 乙炔分子：在一个碳上的两个 p 轨道(面包圈形的电子云)能与另一碳上的两个 p 轨道交叠。

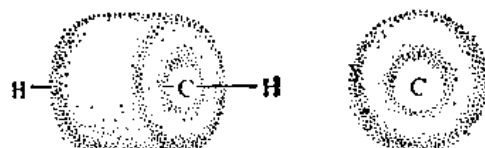


图 13.3 乙炔分子：碳-碳三键。 π 电子云呈圆筒形。

这样形成了两个 π 键，它们围绕连接核的直线成为一个圆筒(图 13.3)。因此，碳-碳三键是由一个强的 σ 键和两个较弱的 π 键所组成的；它的全部键能是 198 千卡；这要比乙烯的碳-碳双键强(146 千卡)，也比乙烷的碳-碳单键强(88 千卡)，所以它比两者都短。

这个量子力学的结构也为直接的证据所证实。电子衍射、X射线衍射以及光谱都指出乙炔(如图 13.4 所示)是一个线型的分子。碳-碳间的距离是 1.21 埃，而乙烯是 1.34 埃，

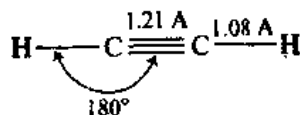
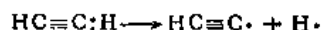


图 13.4 乙炔分子：形状和大小

乙烷是 1.53 埃。象在双键中一样，可以用异构体的数目来验证——虽然这里是反证——三键的结构。我们很容易从模型中看出，线型的键合不允许有几何异构现象，这类异构体从来没有发现过。

乙炔中 C-H 的距离是 1.08 埃，比乙烯中的还短(1.103 埃)；由于它们有较大的 s 性质， sp 轨道比 sp^2 轨道要小，因此 sp 杂化的碳所形成的键比 sp^2 杂化的碳要短。乙炔中 C-H 键的离解能还不知道，但可以预计将比乙烯中的大。很奇怪的是，同一 sp 杂化使 C-H 键断裂成游离基(均裂)较为困难，而断裂成离子(异裂)则较容易，这将在(13.11 节)中加以讨论。



均裂

每一个碎片都带一个电子



异裂

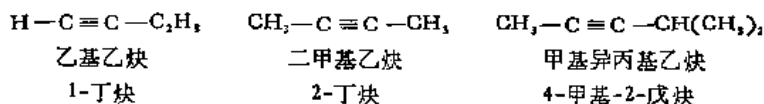
两个电子在一个碎片中

问题 13.1 比较 CO_2 及 H_2O 的电子构型： CO_2 是一个线型的分子(在问题 1.6 中核对你的答案)； H_2O 的键角为 105° 。

13.3 高级炔烃. 命名

像烷烃及烯烃一样,炔烃形成一个同系列,增量也是一 CH_2 —。

炔烃有两种命名系统。其一,把它们看成是由乙炔的一个或两个氢原子被烷基取代而衍生出来的。



更复杂的炔烃可用 **IUPAC** 名称,规则与烯烃的命名相同,但结尾用炔替代烯(英文中是将-yne 替代-ene)。选择包含三键的最长连续的链作为母体结构,用数字表示取代基和三键的位置。三键的数字应从最接近三键的链端开始数起。

13.4 炔烃的物理性质

炔烃是低极性的化合物,具有与烷烃和烯烃基本相同的物理性质。它们不溶于水而非常易溶于普通低极性的有机溶剂:石油醚、醚、苯、四氯化碳。密度小于水。它们的沸点随着碳的数目的增加而增高(表 13.1),同时,链的支化对沸点的影响也如惯常那样表现出来;它们的沸点与相同碳架的烷烃和烯烃几乎一样。

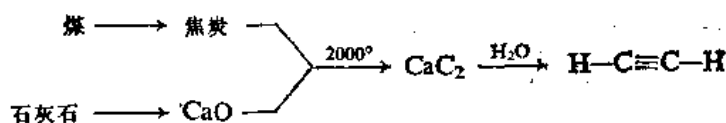
表 13.1 炔烃

名 称	结 构 式	熔点(°C)	沸点(°C)	密度(20°C)
乙炔	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	-82	-75	
丙炔	$\text{HC}\equiv\text{CCH}_3$	-101.5	-23	
1-丁炔	$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$	-122	9	
1-戊炔	$\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	-98	40	0.695
1-己炔	$\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	-124	72	0.719
1-庚炔	$\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	-80	100	0.733
1-辛炔	$\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	-70	126	0.747
1-壬炔	$\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	-65	151	0.763
1-癸炔	$\text{HC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	-36	182	0.770
2-丁炔	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$	-24	27	0.694
2-戊炔	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$	-101	55	0.714
3-甲基-1-丁炔	$\text{HC}\equiv\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$		29	0.665
2-己炔	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	-92	84	0.730
3-己炔	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$	-51	81	0.725
3,3-二甲基-1-丁炔	$\text{HC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3$	-81	38	0.669
4-辛炔	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$		131	0.748
5-癸炔	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$		175	0.769

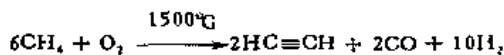
13.5 乙炔的工业来源

工业上最重要的炔烃是这一族中最简单的成员,乙炔,传统上由碳化钙 CaC_2 加水制

得，碳化钙则是由氧化钙和焦炭在电炉中强烈加热而制得的。氧化钙和焦炭分别是由石灰石和煤得到的。



另一个合成法是以石油为原料，此法正在逐渐取代碳化钙法。它是由甲烷经控制下的高温部分氧化而得。



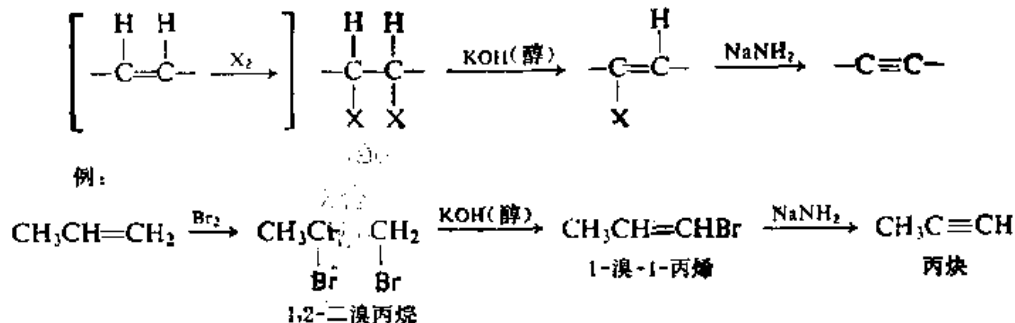
由于乙炔价格高,它的以前的巨大市场已衰落,而且一度从它制得的绝大多数化学产品现已可从乙烯制得。然而它仍然是用以制取聚合物的许多化合物的原料。

13.6 炔烃的制法

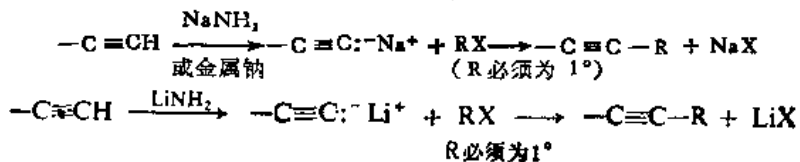
制备炔烃可用两种方法之一：制出一个碳-碳三键，或增大已含有三键的分子。

炔 烃 的 制 法

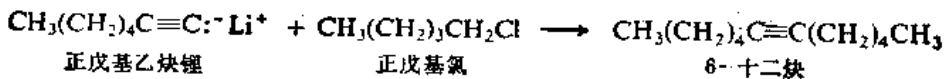
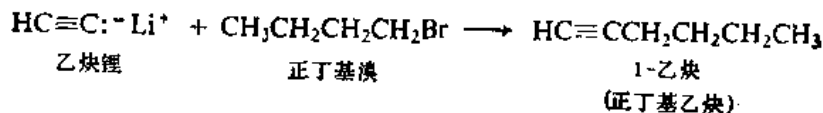
1.二卤代烷的脱卤化氢, 在 13.6 节中讨论.



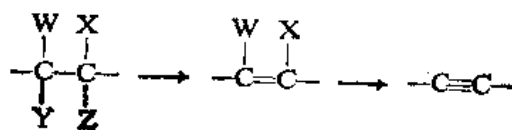
2. 伯卤代烷与乙炔钠反应, 在 13.12 节中讨论。



例：

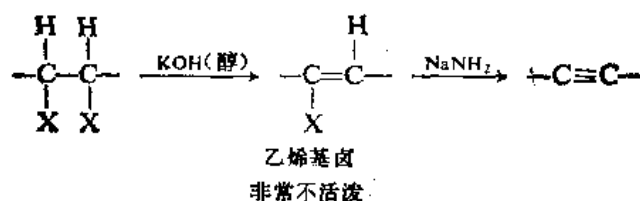


可用生成碳-碳双键相同的方法形成碳-碳三键：从两个相邻的碳上消去原子或基团。消去的基团及所用的试剂基本上与制备烯烃时相同。



邻二卤代烷的脱卤化氢特别有用，因为二卤代烷容易从相应的烯烃和卤素加成得到。这相当于将双键——经过几步——转变为三键。

脱卤化氢反应一般能够按如下所示的两个阶段进行。



仅只进行到第一阶段的反应是制备不饱和卤代物的一个有用的方法。这样得到的卤代物，其卤原子直接连接在双键的碳上，称为**乙烯基卤**(9.18节)，是非常不活泼的。因此，在温和的条件下，脱卤化氢反应能停留在乙烯基卤阶段，要用更为激烈的条件——用一个较强的碱——才能形成炔烃。

将低级炔烃转变成高级炔烃时可以使用金属炔化合物。由于某些炔烃的特殊性质，它们的金属化合物非常容易生成，而且一旦生成后便成为一个有多种用途的试剂。

13.7 炔烃的反应

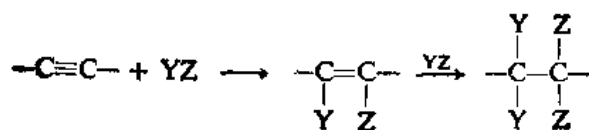
正如烯烃化学是碳-碳双键的化学一样，炔烃化学是碳-碳三键的化学。像烯烃一样，炔烃能起亲电加成反应，这是由于同样的理由：具有结合得很松散的 π 电子。然而碳-碳三键对于亲电子试剂的活性比碳-碳双键要小一些，其理由还不清楚。

充分合情合理，对于本身富有电子的试剂来说，三键比双键具有较大的反应活泼性。

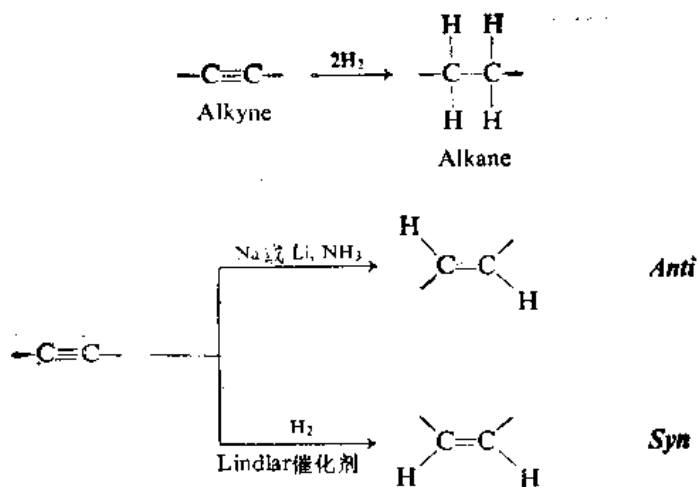
问题 13.2 (a)分两个阶段写出溴与2-丁炔加成的反应式。(b)先加的两个溴原子将如何影响双键的反应活性？(c)这将如何影响卤素对于2-丁炔及2,3-二溴-2-丁烯之间的竞争反应？(d)你用什么比例来混合反应试剂以便有助于反应限制在第一个阶段？(e)你准备将2-丁炔通入溴的四氯化碳溶液，还是将溴溶液滴加到2-丁炔的溶液中去？

除了加成反应以外，炔烃还能起基于三键碳上氢原子的酸性的某些反应。

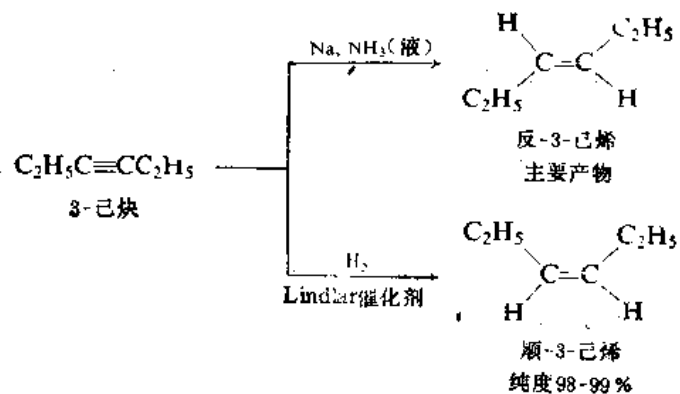
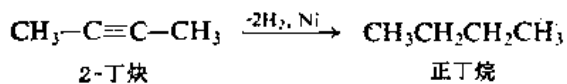
炔烃的反应 加成反应



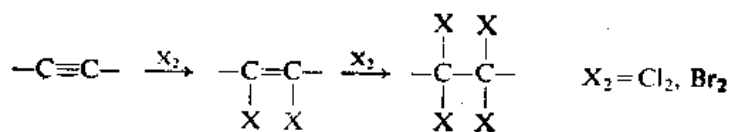
1. 加氢。在 13.8 节中讨论。



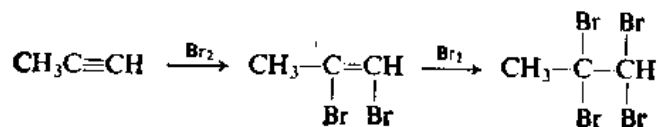
例：



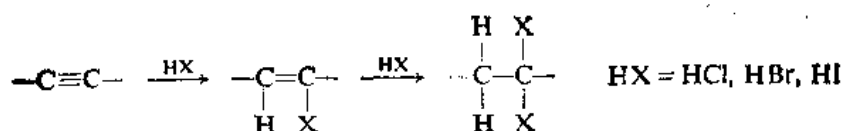
2. 加卤素。在 13.9 节中讨论。



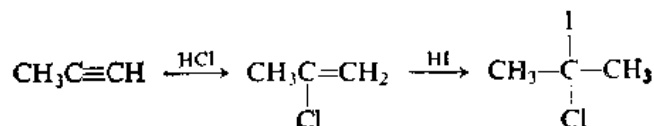
例：



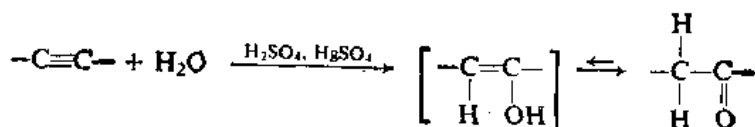
3. 加卤化氢。在 13.9 节中讨论。



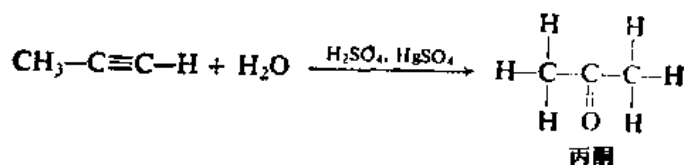
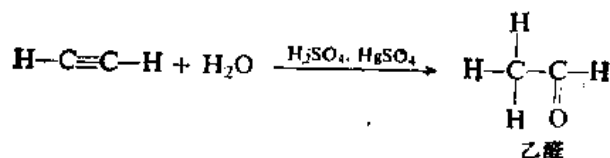
例:



4. 加水。水合反应。在 13.10 节中讨论。



例:

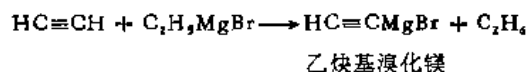
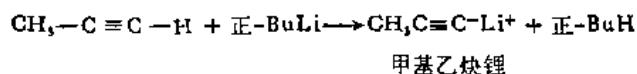
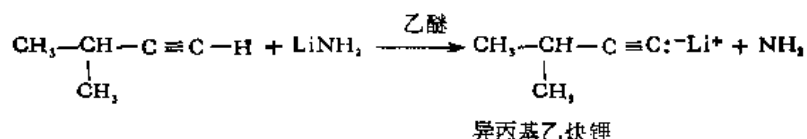


作为酸的反应



5. 金属炔化物的生成。在 13.12 节中讨论。

例:

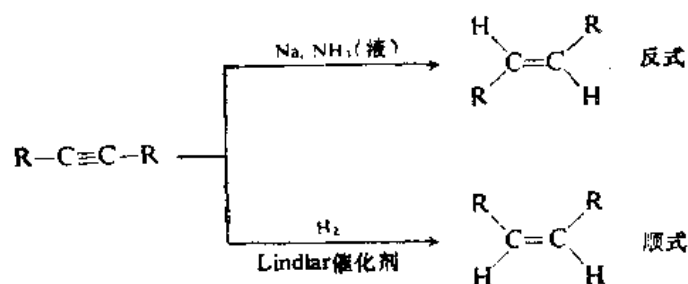


13.8 还原成烯烃

炔烃还原到双键阶段时——除非三键在链的末端——能产生顺式烯烃或者反式烯烃。究竟哪个为主,取决于还原剂的选择。

在液氨中用钠或锂还原炔烃时,主要得到反式烯烃。用几种不同的催化剂氢化炔烃

时,几乎完全得到顺式烯烃(高达 98%),这些催化剂是:特殊调制的钼,称为 Lindlar 催化剂。



因此,这些反应都是高度立体有择的。炔烃顺式还原的立体有择性,通常是由于两个氢原子加到吸在催化剂表面上的炔烃的同一边所致;对于 1-炔烃($\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$)的氢化,可能有同样的立体化学,虽然它不会产生顺式和反式的烯烃。

导致反式还原的反应机理尚不清楚。

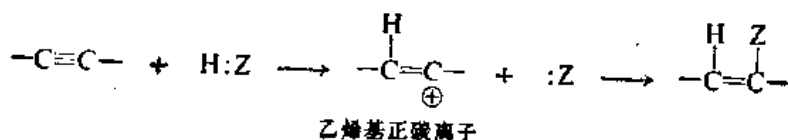
我们已多次讨论过生物体系的立体专一性。凡是涉及到烯烃时,此种形式表现为非对映的立体专一性:生物体能辨别几何异构体。昆虫对于信息素(7.6 节)的影响,在这方面我们已见过许多例子。我们也讲过,为使合成物质对生物体有效,生物作用的立体专一性要求在合成这些物质时有同样的立体选择性。已经开发了许多立体有择地生成双键的新方法,而最简单和最常用的是借助于炔烃的加氢。

问题比此更为复杂。对某些信息素而言,这些烯烃可以是所期望的最终产物。但更多的情况是,它们只是一个中间阶段。烯烃能起许多反应,其中许多是非对映有择的,甚至是对映有择的(8.7 节);如要充分地利用这些反应的立体选择性,必须从一个立体化学纯的烯烃开始。

问题 13.3 在多数制备烯烃的方法中(7.12 及 7.28 节)主要生成的是较稳定的异构体,通常是反式。写出将一个含有 75% 反式和 25% 顺式的 2-戊烯的混合物转变成基本上纯的顺-2-戊烯的所有的步骤。

13.9 对炔烃的亲电加成

像氯化氢之类的酸的加成是亲电加成,而且看来炔烃遵循和烯烃(8.12 节)相同的反应历程:经过一个中间体正碳离子。所不同的是这里的中间体是个乙烯基正碳离子。



我们在 9.19 节中学到过——相对于供异裂的底物来说——乙烯基正碳离子甚至比伯烷基正碳离子还不稳定;同时我们知道,它们经由异裂而形成的速率相对来说比较缓慢,而且只有通过“超级”离去基团的离去才能生成。

现在,在对烯烃的亲电加成中,我们曾讲过(8.15节),反应活性取决于中间体正碳离子的稳定性:正碳离子越稳定,它就生成得越快。这样说来,是否意味着对炔烃的加成将对烯烃的加成要慢得多呢?

事实上,它并不十分慢:质子酸对炔烃的加成速率与烯烃极为接近。其解释寓于我们对正碳离子稳定性的定义之中:相对于由之而生的底物。相对于供异裂的底物,乙烯基正碳离子确是不稳定的,且我们把此归因于乙烯基底物内把离去基团连接住的不寻常的强键——并非由于正碳离子本身固有的任何不稳定性。而且,乙烯基正碳离子经由异裂而生成是很缓慢的。但是在加成反应中底物是烯烃和炔烃,这些化合物必须是正碳离子稳定性比较的标准:烯烃作为一个饱和的正碳离子的标准,炔烃作为一个乙烯基正碳离子的标准。相对于在加成反应中每个正碳离子由之而生的底物,两者的稳定性大致相同,由炔烃到乙烯基正碳离子的能垒与烯烃到饱和正碳离子是大致相同的。

对卤素的加成来说,炔烃的反应活性比烯烃的小得多。根据我们已知道的知识(8.17节),烯烃在这一反应中涉及最初形成的环状卤鎓离子。炔烃的低活性已被认为是由于难以形成这样的环状中间体所致。

问题 13.4 HCl 对 3,3-二甲基-1-丁炔的加成得到下列产物:

3,3-二氯-2,2-二甲基丁烷(44%)

2,3-二氯-2,3-二甲基丁烷(18%)

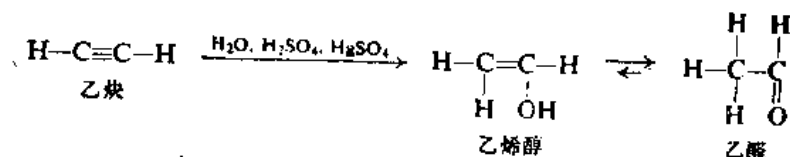
1,3-二氯-2,3-二甲基丁烷(34%)

对形成的每一产物给予详细说明。(提示:若你遇到困难,见 9.19 及 9.13 节。)

13.10 炔烃的水合作用.互变异构现象

如同烯烃,炔烃能起水合作用。在酸存在下——对于简单炔烃也可用 HgSO_4 ——分子水加到三键上。像烯烃的水合反应一样,这里涉及亲电加成,同时是经由正碳离子而进行的。但粗看起来,这一情况似乎没有出现。

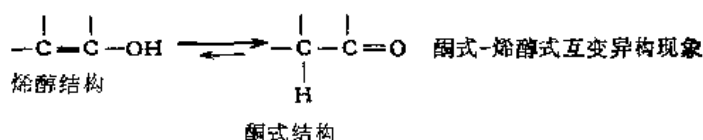
让我们看一下乙炔自身的水合这个最简单的例子。得到的产物是乙醛 CH_3CHO ,从连接到三键的两个碳原子上的基团来看,这似乎是个奇怪的产物。然而,实际上这个产物可用相当简单的方式加以说明。



如果乙炔按照烯烃同样的形式进行水合反应,将期望 $\text{H}-$ 和 $-\text{OH}$ 会加到三键上,产生称为乙烯醇的结构。但是所有制备乙烯醇的企图——同乙炔水合反应一样——结果都导致生成乙醛。

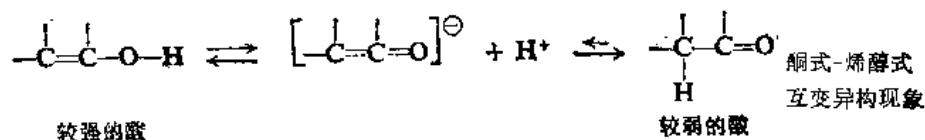
$-\text{OH}$ 接在双键碳上的结构称为**烯醇**(英文为 enol, -ene 表示烯, -ol 表示醇)。在企图制备具有烯醇结构的化合物时,几乎总是得到具有**酮式**结构的化合物(一个包含有 $\text{C}=\text{O}$

基团的化合物)。



这两个结构之间存在着一个平衡,但它通常非常有利于酮式。这样,乙炔水合时,最初生成乙烯醇,但它很快就转变成一个几乎完全是乙醛的平衡混合物。

这个烯醇式-酮式类型的重排反应之所以特别容易发生,是由于—O—H键有极性。氢离子很容易与氧分离而形成一个杂化负离子;但当一个氢离子(很可能是另外一个)回

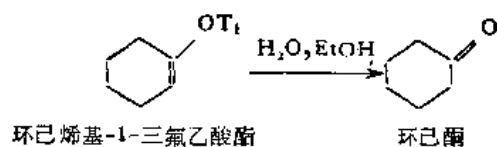


去时,它可以与负离子中的氧结合或者与碳结合。当回到氧时,它很容易再脱下来;但当它与碳结合时,就停留在那里了。我们可以把这个反应看作为强酸转变为弱酸的一个例子(11.7节)。

存在于平衡中的、结构中原子排列显著不同的两种化合物称为**互变异构体**。最普通的一类**互变异构现象**包括结构中氢所连结的位置的不同。在这些情况中,如在**酮式-烯醇式互变异构**中,互变异构的平衡一般有利于氢与碳成键的结构,而不是氢与电负性较强的原子成键的结构;也就是说,平衡有利于较弱的酸。

问题 13.5 丙炔水合时生成丙酮 CH_3COCH_3 , 而不是丙醛 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ 。这对最初阶段的加成反应的取向说明了什么?

问题 13.6 说明下列事实: 当环己烯基-1-三氟乙酸酯在乙醇水溶液中加热时只生成环己酮。

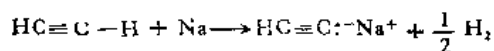


13.11 炔烃的酸性

我们以前考虑酸时(用 Lowry-Brønsted 概念, 1.23 节)用酸性作为衡量一个化合物失去一个氢离子的倾向。当氢接在一个电负性相当大的原子(例如 N, O, S, X)上时,这些化合物常常显出明显的酸性。连接氢的键是极性的,同时这个比较起来带有正性的氢能作为正离子而分离出来;从另一观点来考虑,一个电负性的元素能较好地接受所留下来的电子对。鉴于电负性是 $\text{F} > \text{O} > \text{N} > \text{C}$, 所以 HF 是一个相当强的酸, H_2O 是较弱的酸, NH_3 更弱,而 CH_4 则弱得通常根本不必考虑它是一个酸。

在有机化学中经常谈到一些化合物的酸性,这些化合物不能使石蕊变红也不带酸味。但却有——即使很小——失去一个氢离子的倾向。

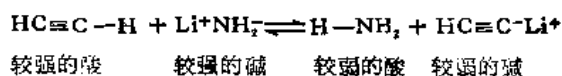
三键碳原子不同于单键和双键碳原子，它宛似一个完全不同的元素——一个电负性较强的元素。因此连在三键碳上的氢原子，诸如乙炔或任何三键在链的末端的炔烃 ($R-C\equiv C-H$)，显示出相当的酸性。举例来说，金属钠能与乙炔作用放出氢气并生成化合物乙炔钠。



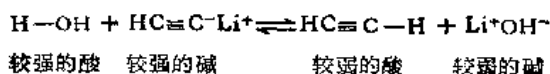
乙炔钠

那末，乙炔究竟是个多强的酸呢？让我们用置换的方法(11.7节)将乙炔和许多熟悉的无机和有机化合物作个比较。

乙炔是个较氨 NH_3 强的酸。例如，将乙炔加到氨盐如氨基锂时，得到氨及乙炔锂，较弱的酸 NH_3 从盐中被较强的酸乙炔所置换。



乙炔是个比水弱的酸。当水加至乙炔盐中时，形成氢氧离子并放出乙炔。同样，也可证明乙炔是个比醇弱的酸。



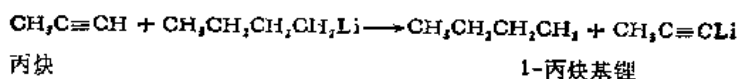
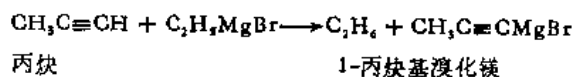
我们现在可将乙炔插到相对酸性和碱性次序表中(11.7节)。

相对酸性: $H_2O > ROH > HC\equiv CH > NH_3 > RH$

相对碱性: $OH^- < OR^- < HC\equiv C^- < NH_2^- < R^-$

其它的炔，其中有一个氢与三键碳相连者——端基炔烃——显示类似的酸性。

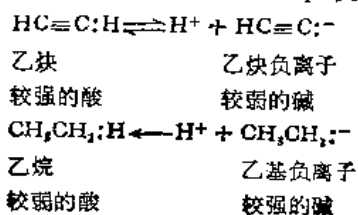
根据上述次序，乙炔应该是一个较烷烃 RH 强的酸。这是相当正确的，而且这种酸性上的差别在合成上有很大用处。如果一个端基炔烃用烷基卤化镁或烷基锂处理时，烷烃即从它的“盐”中被置换出来，从而得到炔的金属盐。例如：



这种反应为制取这些重要有机金属化合物提供了最好的方法。

怎样说明连接在三键碳上的氢具有酸性这个事实呢？又怎样说明乙炔是一个比乙烷较强的酸呢？一个可能的解释可以在负离子的电子构型中找到。

如果说乙炔是个比乙烷较强的酸，那末，乙炔负离子就是一个比乙基负离子 $C_2H_5^-$ 较弱的碱。在乙炔负离子中未共享电子对占据一个 sp 轨道；在乙基负离子中未共享电子对



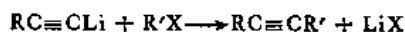
占据一个 sp^3 轨道。这对电子与酸共享的有效性决定着负离子的碱性。与 sp^3 轨道比较, sp 轨道有较小的 p 性质和较大的 s 性质(7.4 节)。 p 轨道中的电子与核间的距离较远, 因此被约束得较松; 反之, 一个在 s 轨道中的电子较接近于核, 因此被约束得较牢。乙炔负离子是一个较弱的碱, 因为它的电子对是在 sp 轨道中, 被约束得较牢。

问题 13.7 你设想碳化钙具有怎样的结构? 你能给它另外取个名称吗? 它和水的反应的本质是什么?

13.12 炔基金属的反应

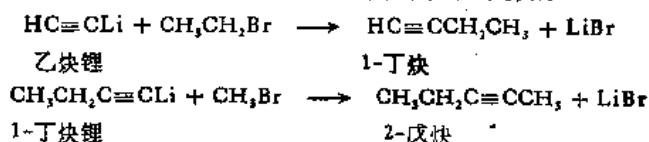
为使低级炔烃转变成高级炔烃, 必须增添碳-碳键。要做到这一点, 我们又得使用有机金属化合物: 这次是用炔基金属。炔负离子是极强的亲核试剂, 能进攻各种化合物中的亲电的碳原子。

像二烷基铜锂(3.17 节)一样, 炔锂或炔钠可与伯卤代烷反应。



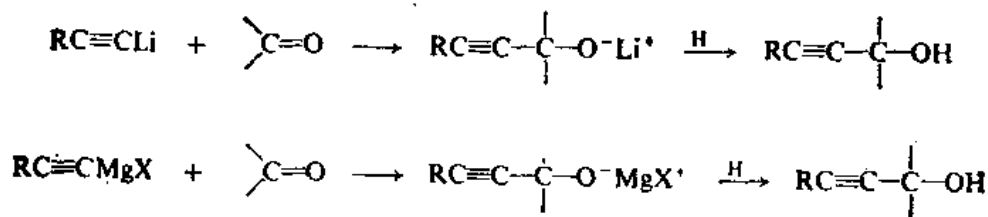
伯卤代烷

烷基变成与三键碳相连, 从而生成一个新的较高级的炔。例如:

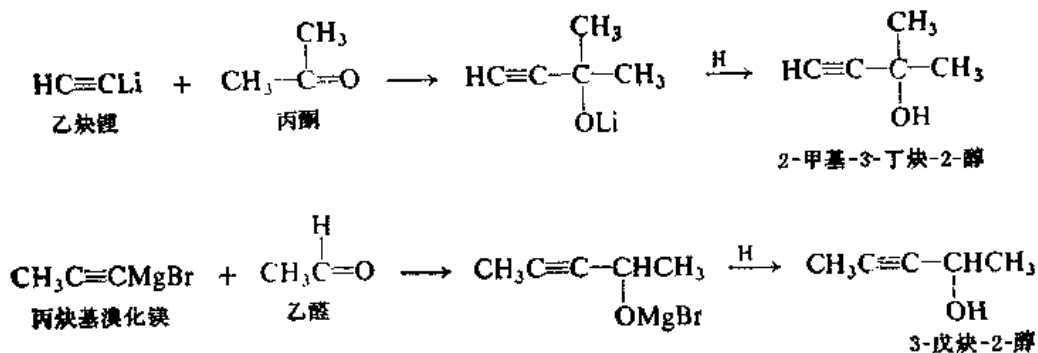


这个反应只有在与伯卤代烷反应时才可得满意的产率, 其理由是众所周知的(7.27 节): 炔负离子是强碱, 故与仲或叔卤代烷反应时, 消除反应将是主要的反应。

与它们的烷基相当物类似, 炔基锂及炔基 Grignard 试剂均能与醛、酮加成而生成醇:



如此形成的化合物含有两个高度活泼的基团, 碳-碳三键及 $-OH$ 。例如:

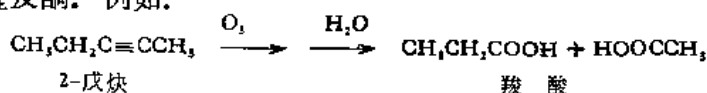


毫无疑问,碳-碳三键已在有机合成中成为一种供合成用的重要的建筑砌块。端基炔烃的酸性使得它很易转变成炔基金属。通过这一炔基金属,可将三键结构单元引入到多种分子中。通过加成反应,三键又可随后被转变成多种其它化合物:特别是高度立体有择地转变成双键。这样,现在我们已能得到立体化学明确的处于分子特定位置处的双键,从而打开了在这个官能团上发生的许多反应的大门。

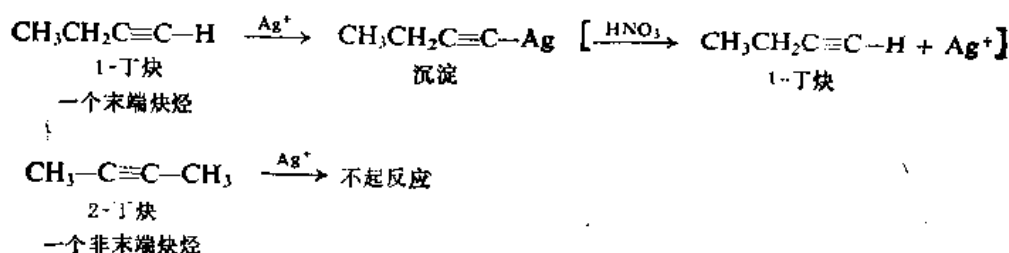
13.13 炔烃的分析

炔烃对特性试验的响应与烯烃类似:它们使溴的四氯化碳溶液褪色而不放出溴化氢;它们使冷的中性的稀高锰酸钾溶液褪色;它们不能被铬酐氧化。但是,像二烯烃一样,它们比烯烃更不饱和。这个性质可通过测定它们的分子式(C_nH_{2n-2})及定量的氢化反应(每1摩尔炔烃吸收2摩尔氢)而加以检出。

结构的证明最好应用用于研究烯烃的同样的降解方法。炔烃用臭氧分解时产生羧酸,而烯烃产生醛及酮。例如:



酸性的炔类能与某些重金属离子反应,主要是 Ag^+ 及 Cu^+ , 生成不溶性的炔化物。例如,当一个炔烃加到 AgNO_3 的乙醇溶液中时,若有沉淀生成,就说明氢是接在三键的碳上。这个反应能用来区别末端炔烃(那些三键在链的末端的炔烃)和非末端炔烃。



若使这些重金属炔化物干燥,它们很容易爆炸。它们应在尚湿润时用硝酸温热使之破坏;无机强酸使弱酸乙炔再生。

(炔烃和二烯烃的波谱分析在第十七章中讨论。)

问题 13.8 扩充你在问题 12.22 中做的表格,把端基炔烃和非端基炔烃包括进去。

问题 13.9 比较下列异构体的臭氧分解产物:

(a) 1-戊炔 (b) 2-戊炔 (c) 3-甲基-1-丁炔, (d) 1,3-戊二烯 (e) 1,4-戊二烯。

习 题

1. (a) 画出分子式为 C_6H_{10} 的七个异构炔烃的结构式。(b) 用 IUPAC 及衍生物命名法命名每个异构体。(c) 指出哪些将和 Ag^+ 或 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ 反应。(d) 画出预计的各个炔烃臭氧分解产物的结构。

2. 扼要写出从以下各个化合物合成丙炔的所有步骤,可用任何所需要的有机或无机试剂。遵循第六章习题末关于合成的其他一些指示。

(a) 1,2-二溴丙烷

(d) 正丙醇

- (b) 丙烯 (c) 1,1-二氯丙烷
(c) 异丙基溴 (f) 乙炔

3. 简要写出从乙炔合成以下各个化合物的所有步骤, 可用任何所需要的有机或无机试剂。

- (a) 乙烯 (e) 1,2-二氯乙烷 (i) 顺-2-丁烯
(b) 乙烷 (f) 乙醛 (k) 反-2-丁烯
(c) 1,1-二溴乙烷 (g) 丙炔 (l) 1-戊炔
(乙叉二溴) (h) 1-丁炔 (m) 2-戊炔
(d) 氯乙烯 (i) 2-丁炔 (n) 3-己炔

4. 给出1-丁炔与下列诸化合物反应所得的有机产物(如果有的话)的结构和名称:

- (a) 1 摩尔 H_2, Ni (i) (h) 的产物 + HNO_3
(b) 2 摩尔 H_2, Ni (j) $LiNH_2$
(c) 1 摩尔 Br_2 (k) (i) 的产物 + C_2H_5Br
(d) 2 摩尔 Br_2 (l) (i) 的产物 + 叔丁基氯
(e) 1 摩尔 HCl (m) C_2H_5MgBr
(f) 2 摩尔 HCl (n) (m) 的产物 + H_2O
(g) H_2O, H^+, Hg^{++} (o) (m) 的产物 + CH_3CHO , 然后加 H_2O
(h) Ag^+ (p) O_3 , 然后 H_2O
(q) 热的 $KMnO_4$

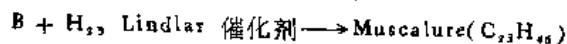
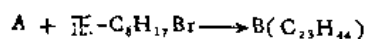
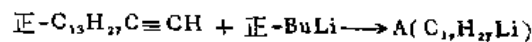
5. 扼要写出从2-丁炔合成以下每个化合物的所有步骤, 可用任何所需的有机或无机试剂。

- (a) 顺-2-丁烯 (f) 外消旋的2,3-丁二醇
(b) 反-2-丁烯 (g) 顺-1,2-二甲基环丙烷
(c) 内消旋-2,3-二溴丁烷 (h) 反-1,2-二甲基环丙烷
(d) 外消旋的苏式3-氯-2-丁醇 (i) 2-丁酮, $CH_3CH_2COCH_3$
(e) 内消旋-2,3-丁二醇

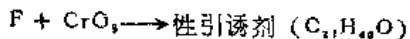
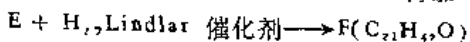
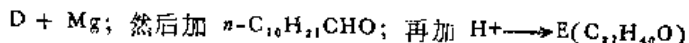
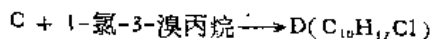
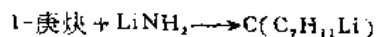
6. 扼要写出实验室法合成下列每个化合物的所有步骤, 用四个或少于四个碳的醇作为有机原料, 并用任何需要的无机试剂。(记住: 用倒推法。)

- (a) 内消旋-3,4-二溴己烷
(b) 外消旋的 (2*R*, 3*R*; 2*S*, 3*S*)-2,3-庚二醇
(c) 顺-1,2-二(正丙基)环丙烷
(d) 外消旋的反-1-甲基-2-乙基-3,3-二氯环丙烷

7. Muscalure 是普通家蝇的性信息素(7.6节)。根据以下的合成, 写出Muscalure的结构(当然也要写出中间体A及B的结构)。

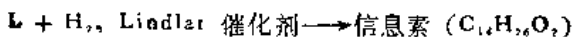
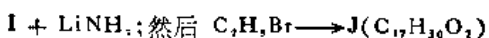
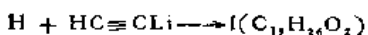
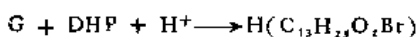
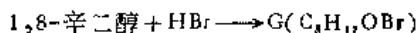


8. Douglas 冷杉树暗色蛾的性引诱剂已用下列方法合成。写出此性引诱剂的结构及所有中间体的结构。



9. 我们曾经遇得过的一个昆虫信息素已用下列步骤合成。(有用的信息: 醇 ROH 常可用乙酰氯

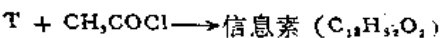
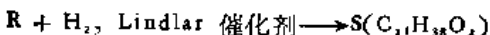
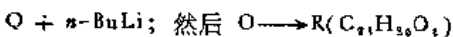
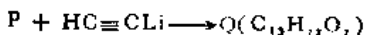
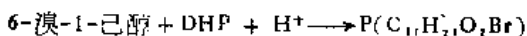
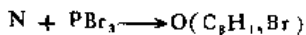
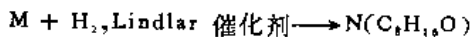
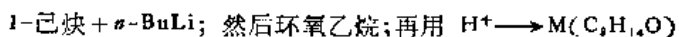
(CH_3COCl) 处理使之转变成它的乙酸酯 CH_3COOR .)



(a) 写出此信息素和所有中间体的结构。

(b) 为达到最高的生物活性, 应有 4% 的它的几何异构体的存在。你能如何更改以上的合成法以便达到它。

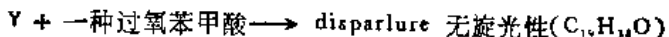
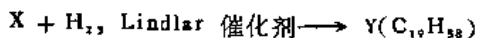
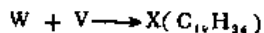
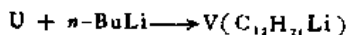
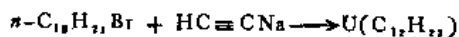
10. 粉红螟蛉蛾的性引诱剂是一个 50:50 左右的两个几何异构体的混合物, 通常称为 *gossypure*。其中一个组分已由下法合成。(有用的信息: 醇 ROH 常可用乙酰氯 CH_3COCl 处理使之转变成它的乙酸酯 CH_3COOR .)



(a) 以上生成的信息素的结构是怎样的?

(b) 这个合成法已被修改以便得到(a)中的化合物的每一几何异构体, 其中之一是此天然信息素中的另一组分。说明怎样可以做到这一点。

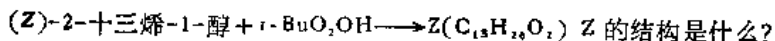
11. (a) 舞毒蛾的性信息素 *disparlure* 已按下式被合成:



disparlure 的结构是怎样的?

(b) 天然的上述信息素不像以上所得的产物, 是有旋光性的。考察一下分子的结构, 说出引起旋光性的原因是什么? 解释(a)中生成无旋光性产物的原因。

(c) 另一条合成 *disparlure* 的路线涉及以下的中间步骤, 在四异丙醇钛和酒石酸二乙酯的存在下进行。



(d) 当(c)中使用(-)-酒石酸二乙酯时, 所得之 Z 有旋光性, 且后者最终生成天然的(+)-*disparlure*。(-)-酒石酸二乙酯在本合成中的作用是什么?

(e) (+)-*disparlure* 比(a)中合成的无旋光性的物质具有更强烈的吸引力。你如何概括地说明这一点?

第十四章 芳香性、苯

14.1 脂肪族与芳香族化合物

化学家发现把所有的有机化合物划分为**脂肪族化合物**和**芳香族化合物**两大类是有益的。“脂肪族的”(脂肪的)和“芳香族的”(芳香的)这两个名词的原意已不再有任何重要意义了。

脂肪族化合物就是开链化合物和与开链化合物类似的环状化合物。除偶而出现一个苯基(C_6H_5)外,我们迄今已学习过的化合物的碳氢部分都是脂肪族的。

芳香族化合物是苯和化学性质类似于苯的化合物。芳香性是指和脂肪烃不同的苯的性质。苯分子是一个环:一种非常特殊的环。还有一些化合物——别的环状化合物——它们在结构上似乎与苯不同,但它们的行为非常像苯。事实证明,这些其他的化合物实际上其结构确实像苯——在基本的电子的构型上——因此,它们也是芳香族的。

脂肪烃——烷、烯、炔及它们的环状类似物——主要起加成反应和游离基取代反应:加成发生在重键上,游离基取代则发生在重键以外的脂肪链上。正如前面已看到过的,这些同样的反应可发生在别的脂肪族化合物的烃基部分。这些烃基部分的反应活性受存在的别的官能团所影响,而这些别的官能团的反应活性则受存在的烃基所影响。

与脂肪烃相反,我们将看到芳香烃的特征是倾向于起异裂的取代反应。而且,这些同样的取代反应是出现在任何地方的芳香环的特征,与分子中可能含有的别的官能团无关。这些别的官能团影响芳香环的反应活性,而芳香环也影响这些别的官能团的反应活性。

在本章中,我们将研究芳香性的基本性质:即芳香族化合物在行为上和脂肪族化合物如何不同,以及在它们结构中有什么东西使它们不同。在第十五章中,我们将了解到芳香族的特征反应是如何发生的,以及它们怎样被芳环上的取代基所影响。在第十六章中,我们将从相反的角度来看一下芳香环自身作为取代基对分子中其他部分发生的反应所施加的明显影响。

本章后,在本书的其余部分我们将像有机化学家所做的那样,既要与遇到的脂肪族分子打交道,也要和芳香族分子打交道——或者,如通常的情况那样,与既是脂肪族的又是芳香族的那种分子打交道。重要的是不要过于拘泥于脂肪族和芳香化合物之间的划分。这种划分虽然非常有用,但其重要性比某些别的分类要小。例如,在脂肪酸和芳香酸之间或脂肪胺和芳香胺之间的相似之处,要比它们之间的差异更为重要。

14.2 苯的结构

从芳香族化合物的定义来看,要研究它们的化学显然必须从苯的研究开始。苯自

1825年以来就是已知的了,因此它的化学性质和物理性质或许比任何有机化合物更为人们所熟悉。虽然如此,直到1931年左右才提出令人满意的苯的结构,又过了十到十五年这个结构才普遍地为有机化学家们所采用。

困难不在于苯分子的复杂性,而在于当时结构理论的局限性。弄清楚苯的结构,对于研究芳香族化合物和扩大结构理论的知识都是重要的,所以下面将详细地研究一下建立苯的结构所依据的事实。

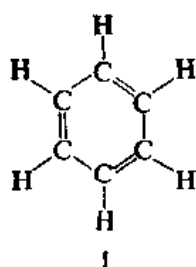
14.3 分子式、异构体数目、Kekulé 结构

(a) 苯的分子式是 C_6H_6 。从苯的元素组成和分子量,知道它含有六个碳原子和六个氢原子。问题是:这些原子是怎样排列的?

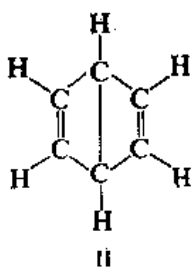
August Kekulé (玻恩大学)在1858年就提出,碳原子能够相互连接成链。到1865年,他对苯的结构提出了一个设想:这些碳链有时能两端连接起来形成环。

“我坐下来写我的教科书,但工作没有进展;我的思想开小差了,我把椅子转向炉火,打起瞌睡来了。原子又在我的眼前跳跃起来,这时较小的基团谦逊地退到后面。我的思想因这类幻觉的不断出现变得更敏锐了,现在能分辨出多种形状的大结构;也能分辨出有时紧密地靠近在一起的长行分子;它们盘绕、旋转、象蛇一样地动着。看!那是什么?有一条蛇咬住了自己的尾巴,这个形状虚幻地在我的眼前旋转着。像是电光一闪,我醒了;……我化了这一夜的其余时间,作出了这个设想。先生们!让我们学会做梦吧!或许我们将学到真理。”——August Kekulé, 1865年。

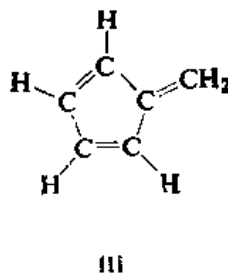
现今我们以 I 表示苯的 Kekulé 结构。



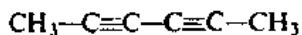
Kekulé 式



“Dewar”式



III



IV



V

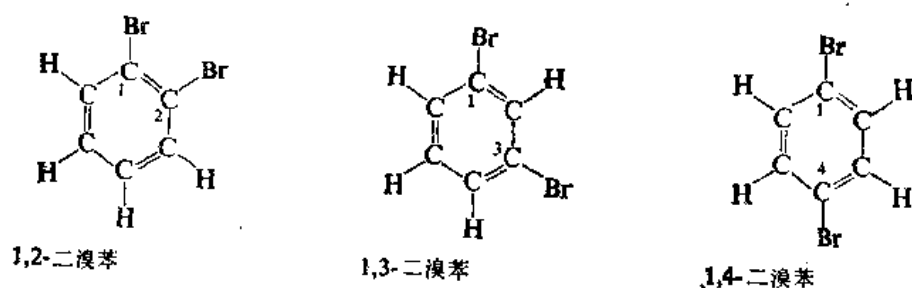
当然,其他的结构如 II—V 也是符合分子式 C_6H_6 的。在这些结构中, Kekulé 结构被认为是近乎最满意的;我们熟悉的异构体数目(4.2节)就是这种结构的证明。

(b) 苯只产生一个一元取代产物, C_6H_5Y 。当一个氢原子被溴取代时,只得到一个溴苯 (C_6H_5Br); 同样,也只能得到一个氯苯 (C_6H_5Cl), 或一个硝基苯 ($C_6H_5NO_2$), 等等。这个事实限制了苯的结构的可能性: 由于取代任何一个氢原子都生成相同的产物, 所以各个氢原子都必须完全等同。

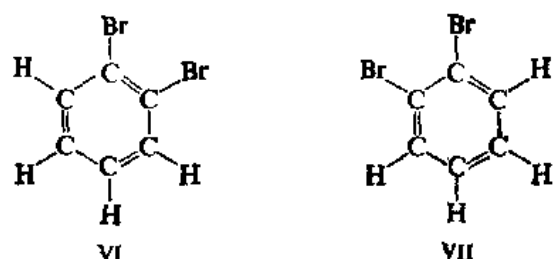
例如结构 V, 现在必须加以否定, 因为这将产生两个异构的一溴衍生物, 1-溴和 2-溴化合物; 在 V 中所有的氢不都是等同的。按同样理由, II 和 III 也是不合适的。(它们将各产生多少个一取代物?) 然而其它的结构, I 和 IV, 仍然可能是对的。

(c) 苯产生三个异构的二取代物, $C_6H_4Y_2$ 或 C_6H_4YZ 。只能制得三个二溴苯的异构体 ($C_6H_4Br_2$), 三个氯代硝基苯 ($C_6H_4ClNO_2$), 等等。这个事实又限制了结构的可能性, 例如, 结构 IV 现在必须加以否定。(IV 会产生多少个二取代产物?)

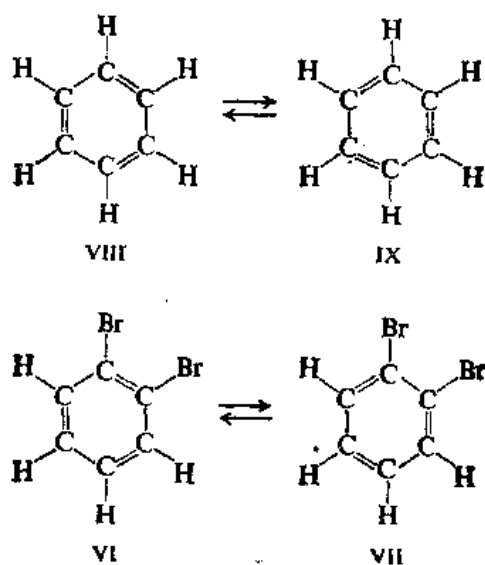
初看起来, 结构 I 似乎是符合这个新的事实, 就是说, 我们能预期得到三个异构的二溴衍生物, 1,2-、1,3-和 1,4-二溴化合物:



但是, 仔细地研究一下结构 I, 它应该有两个 1,2-二溴异构体(VI 和 VII), 其不同在于双键和溴的相对位置:



但 Kekulé 把苯分子看作为一个能动的东西: “……这个形状虚幻地在我的眼前旋转着……”。他用两个结构, VIII 和 IX, 来描述苯, 苯分子更迭于 VIII 和 IX 之间。结果, 两个 1,2-二溴苯(VI 和 VII)处于快速的平衡中, 所以不能分开。



后来, 当互变异构现象的概念(13.10 节)被肯定以后, 人们就认为 Kekulé 的“更迭作

用”本质上相当于互变异构。

另一方面,有些人认为, Kekulé 在 75 年以前已直觉地预感到了现代的离域电子概念,并画了两个图形 (VIII 和 IX)——我们也将这样画——作为无法用单一图形表示的某种结构的近似表示方式。不管是对是错,“Kekulé 结构”这一名词已用来表示具有交替单双键的(假想)分子——正像“Dewar 苯”这一名词用来表示结构(II)一样,后者是 1867 年由 James Dewar 提出来的一个不是 Kekulé 结构的苯的例子。

14.4 苯环的稳定性.苯的反应

Kekulé 结构满意地说明了 14.3 节中(a), (b) 和(c)的事实,但有些事实仍不能用这个结构来说明;多数不能解释的事实似乎和苯环的异常稳定性有关。这种稳定性非常明显地表现在苯的化学反应中。

(d) 苯起取代反应而不起加成反应。苯的 Kekulé 结构是一个可叫做“环己三烯”的结构。我们当然会想到这个环己三烯,和类似的环己二烯、环己烯一样,容易起烯烃结构的特征反应——加成反应。但在表 10.1 的例子中却不是这样,在烯烃能很快起加成反应的条件下,苯一点也不起反应,或者反应起得很慢。

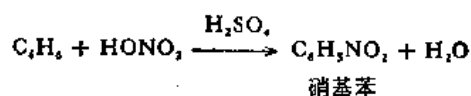
表 14.1 环己烯和苯的对比

试 剂	环己烯的反应	苯的反应
KMnO ₄ (冷的,稀的水溶液)	迅速发生氧化反应	无反应
Br ₂ /CCl ₄ (黑暗中)	迅速发生加成反应	无反应
HI	迅速发生加成反应	无反应
H ₂ + Ni	25°C, 20 磅/英寸 ² 时迅速发生氢化	100—200°C, 1500 磅/英寸 ² 时缓慢发生氢化

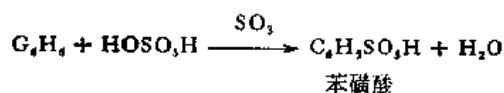
苯不起加成反应,而容易起一系列包括取代反应的新反应,最重要的如下表所示:

苯 的 反 应

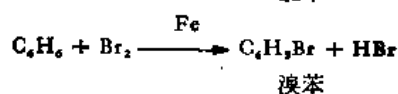
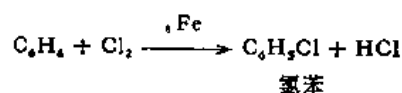
1. 硝化反应。在 15.8 节中讨论。



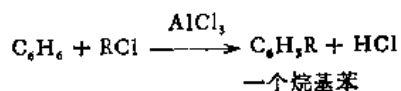
2. 磺化反应。在 15.9 节中讨论。



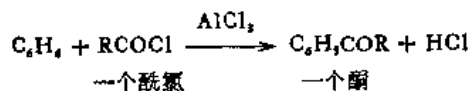
3. 卤代反应。在 15.11 节中讨论。



4. Friedel-Crafts 烷基化反应。在 15.10 和 16.7 节中讨论。



5. Friedel-Crafts 酰基化反应。在 18.5 节中讨论。



上列每个反应中，都是一个原子或一个基团取代了苯的一个氢原子。产物本身还能进一步起同样的取代反应；产物仍具有苯的特性这一事实，表明产物仍保持着苯的特殊结构。

这样看来，苯很难起在反应时苯环体系要被破坏的加成反应；反之苯容易起在反应时苯环体系保持不变的取代反应。

14.5 苯环的稳定性、氢化热和燃烧热

苯环比环己三烯要稳定，除了上述定性的说明外，还有定量的数据说明它稳定的程度有多大。

(c) 苯的氢化热和燃烧热比预料的低些。已经说过(8.3 节)，氢化热是 1 摩尔不饱和化合物氢化时所放出的热量。在多数情况中，化合物中的每一个双键的氢化热的数值大约是 28—30 千卡。所以环己烯的氢化热是 28.6 千卡，环己二烯就大致是它的二倍(55.4 千卡)。

因此可以推测出环己三烯的氢化热大约是环己烯的三倍，即 85.8 千卡左右。实际上，苯的数值(49.8 千卡)比推测的数值小 36 千卡。

用能量图(图 14.1)来表示或许更好理解一些，图中横线的高度表示分子的势能。虚线表示预料的数值，它们以每个步骤为 28.6 千卡的三个相等的步骤为根据。所有这三种情况中的最后产物都是同样的环己烷。

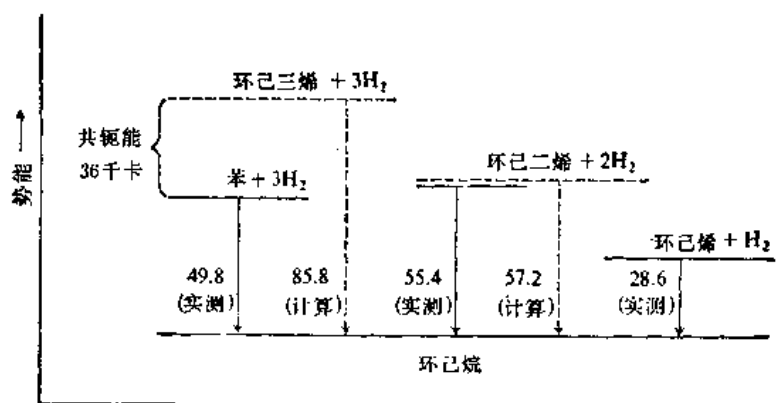


图 14.1 氢化热和稳定性：苯，环己二烯和环己烯。

苯比预计的少放出 36 千卡能量只能认为是苯比预计的少含有 36 千卡能量；换言之，苯比设想的环己三烯要稳定 36 千卡。苯的燃烧热也比预测的低，大约低相同的数量。

问题 14.1 试从图 14.1 确定下列反应的 ΔH 值: (a) 苯 + $H_2 \rightarrow$ 1, 3-环己二烯;
(b) 1, 3-环己二烯 + $H_2 \rightarrow$ 环己烯。

问题 14.2 对于许多有机化合物来说, 实际上测量出的燃烧热与计算值颇为接近, 计算时是假定每一种键有一定的数值, 例如每一个 $C-H$ 键为 54.0 千卡, 每一个 $C-C$ 键为 49.3 千卡, 每一个 $C=C$ 键(顺式 1, 2-二取代的)为 117.4 千卡。(a) 这样计算出来的环己三烯的燃烧热是多少? (b) 这与苯的测量值 789.1 千卡相比怎么样?

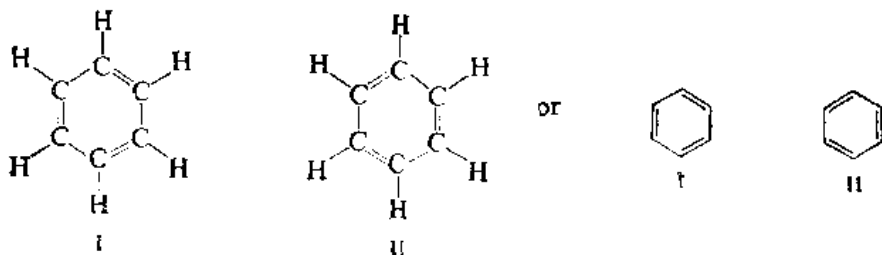
14.6 苯中碳-碳键的长度

(f) 所有苯的碳-碳键是相等的, 其长度介于单键和双键之间。在各种类型的化合物中, 碳-碳双键的长度大约是 1.34 埃。由于碳-碳单键只靠一对电子把原子核拉在一起, 所以它长得多, 例如在乙烷中是 1.53 埃, 在丙烯中是 1.50 埃, 在 1, 3-丁二烯中是 1.48 埃。

假如苯像在 Kekulé 结构中那样具有三根单键和三根双键, 则苯中将有三根短键(1.34 埃)和三根长键(1.48 埃, 像在丁二烯中一样)。实际上, X 射线衍射研究表明, 苯的六根碳-碳键都是相等的。键长是 1.39 埃, 介于单键和双键之间。

14.7 苯的共振结构

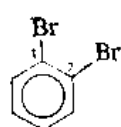
尽管苯的 Kekulé 结构不太令人满意, 但直到 1945 年, 仍然被化学家普遍采用着。目前所用的结构不是由于发现了有关苯的新的事实才被提出来的, 而是推广或修改结构理论的结果; 这里是共振概念(9.6 节)的推广。



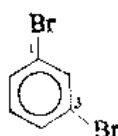
现在一看便知, Kekulé 结构式 I 和 II 是符合共振条件的: 它们是两个仅在电子排列上不同的结构。苯是 I 和 II 的杂化体。由于 I 和 II 完全等同, 因此具有完全相同的稳定性, 它们对杂化体的参与程度也是相等的。正是由于 I 和 II 是完全等同的, 所以共振所引起的稳定作用应是很大的。

一些过去难以解释的苯的性质现在已不成问题了。因为六根键是相同的, 所以六个键长也是相同的, 它们是 $1\frac{1}{2}$ 键, 键长是 1.39 埃, 介于单键与双键键长之间。

在认识到苯中所有的碳-碳键都是等同的以后, 二取代的异构产物的数目就不难说明了, 异构体应该正好是三个, 与实验相符:



1,2-二溴苯



1,3-二溴苯



1,4-二溴苯

最后, 苯的“异常的”稳定性一点也不异常了: 这是等同结构杂化体所应有的结果。苯——和环己三烯相比——所少的 36 千卡能量就是共振能, 也就是这个 36 千卡的共振能产生出一系列新的性质, 我们称之为芳香性。

加成反应把烯烃变成较稳定的饱和化合物。例如, 环己烯氢化时放出 28.6 千卡; 在能量上产物比反应物少 28.6 千卡(图 14.1)。

但加成反应将使苯变成稳定性较小的产物, 这是由于破坏了共振稳定的苯环体系; 例如, 根据图 14.1, 苯的氢化的第一阶段需要 5.6 千卡以使苯转化成较不稳定的环己二烯。因此, 苯的反应易于按完全不同的路线进行, 即环的体系被保留下来的取代反应。

(就稳定性来说, 这里讨论的还不是全部的情况。在 14.10 节中将看到, 除了共振以外, 还要有另外的因素才能使苯如此稳定。)

14.8 苯的轨道图形

从苯分子中键的轨道来考虑, 可以得到苯分子的详细图形。

因为每一个碳原子要与三个其他的原子成键, 因而采用 sp^2 轨道 (像在乙烯中一样,

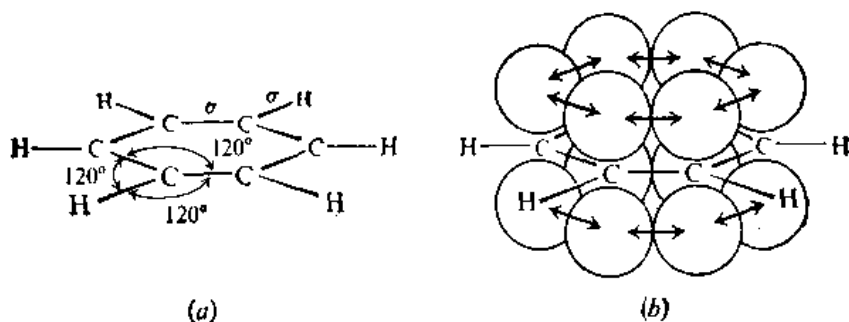


图 14.2 苯分子, (a) 只表示出 σ 键, (b) p 轨道交叠成 π 键。

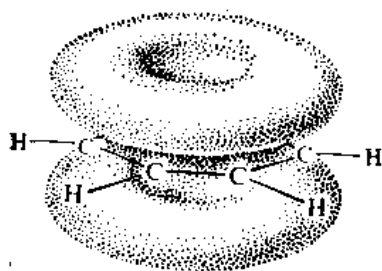


图 14.3 苯分子. π 电子云在环平面的上下。

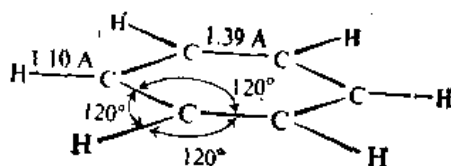


图 14.4 苯分子: 形状和大小。

7.2 节)。这些轨道处于同一平面中,即碳原子核所构成的平面,并且指向等边三角形的三个角。如果把苯的六个碳和六个氢按轨道最大交叠的形式排列,将得到图 14.2a 所示的结构。

苯是一个平面分子,各个碳与各个氢处于同一平面中。苯也是一个非常对称的分子,碳原子都位于正六角形的角上,键角都是 120° 。由于每一个键的轨道都环绕连结原子核的直线呈圆筒形对称,所以和以前一样,这些键称为 σ 键。

但这个分子还没有完成,还有六个电子要考虑,每个碳原子除了已经用了三个轨道外,还有第四个轨道,即 p 轨道。已经知道 p 轨道是由相等的两瓣组成的,一个瓣在其他三个轨道平面的上面,一个在下面,即在环的平面的上面和下面;它被一个电子所占据。

像在乙烯中那样,一个碳的 p 轨道能和邻近的碳原子的 p 轨道交叠,使电子成对,形成一个 π 键(见图 14.2b)。但是这里的交叠不是像在乙烯中那样限于一对 p 轨道,而是每个碳原子的 p 轨道都可以和两个相邻的碳原子的 p 轨道交叠。结果形成了两个连续的面包圈形的电子云,一个位于原子平面的上面,另一个在下面(见图 14.3)。

象烯丙基游离基一样, p 轨道可以向两个方向交叠,结果使每一个电子参与在几个键中,这相当于我们把分子描述为两个结构的共振杂化体。又是 π 电子的离域作用——即参与在几个键中——使分子变得较稳定。

为了容纳六个 π 电子,必须有三个轨道(33.5 节),但是它们的总和就是上面所描述的对称的 π 电子云。

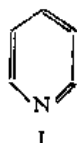
上述的轨道方法揭示了苯环平面性的重要性。因为碳的三角形(sp^2)键角正好适合于正六角形 120° 的角度,所以环是平面的;正是这个平面性使 p 轨道能向两个方向交叠,产生离域作用和稳定作用。

这些事实是与苯分子的轨道图形一致的。X 射线衍射和电子衍射表明苯(图 14.4)是一个完全平面的对称的分子,其中所有的碳-碳键都相等,所有的键角都是 120° 。

下面将看到,苯的化学性质正好和这个结构相符。虽然有离域作用, π 电子仍然比 σ 电子结合得松些。这些 π 电子特别有利于和亲电试剂发生作用:苯环的典型反应就是为亲电(酸性)试剂提供电子源的反应。由于苯环的共振稳定作用,这些反应都是取代反应,反应时保存了苯环的芳香性。

问题 14.3 苯中碳-氢键的离解能(110 千卡)比环己烷的大得多。根据苯的轨道图形,与这种现象有关的一个因素是什么?有什么确实的证据支持你的答案?(提示:看一下图 14.4 及 7.4 节。)

问题 14.4 吡啶分子(C_5H_5N)是平面的,所有的键角都接近 120° ,所有的碳-碳键长为 1.39 埃,两个碳-氮键长为 1.36 埃,测出的燃烧热比用 14.5 节中问题 14.2 的方法算得的低 23 千卡。吡啶能进行硝化、磺化这类的取代反应(14.4 节)。(a) 用式 I 表示吡啶合适吗?(b) 用价键结构和轨道结构来说明吡啶的性质。(在 35.6 节中核对你的答案。)

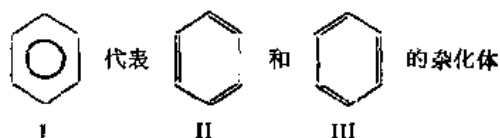


问题 14.5 化合物硼氮苯($B_2N_2H_6$)经电子衍射表明它具有硼原子与氮原子交替的环

形平面结构,所有硼-氮的键长都是相同的。(a)你如何用价键结构来表示硼氮苯?(b)你如何用轨道结构来表示硼氮苯?(c)有多少 π 电子?它们“来自”哪些原子?

14.9 苯环的表示法

为了方便起见,我们用一个带有圆圈的正六边形(I)来表示苯环;不用说,在六角形的每个角上都连有一个氢原子,除非标明接有其他原子或基团。



I 代表 II 和 III 的 Kekulé 结构的共振杂化体。直线表示连接碳原子的 σ 键,圆圈表示六个离域的 π 电子云。(从另一观点来看,直线代表单键,圆圈表示所有额外的半键。)

由于 I 着重指出了各种碳-碳键都是相等的,所以 I 是苯环的最常用的表示式。圆圈把苯环和环己烷的环区别开来,后者现在常用一个正六边形来表示。

如何表示苯环,化学家之间没有取得完全一致的意见。学生们可望常常会碰到 Kekulé 式。本书所采用的表示式是有一定优点的,它的使用已逐渐流行起来。有趣的是早在 1899 年 Johannes Thiele (Munich 大学)曾提出过同样的表示式,他用虚线圆圈表示余键(“余价”)。

14.10 芳香性. Hückel $4n+2$ 规则

上面已把芳香族化合物定义为类似苯的化合物。我们说一个化合物是芳香性的,那末它必须具有苯的哪些性质呢?除了含有苯环的化合物外,还有许多其他的物质也被称为是芳香性的,然而其中有些表面看来几乎与苯没有什么相似之处。

那末,所有的芳香性的化合物具有哪些共同性质呢?

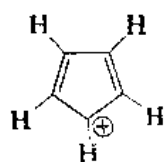
从实验的观点来看:芳香性的化合物是从它们的分子式就使我们想到有高度不饱和性的化合物,但它们却不起通常不饱和化合物特有的加成反应,而常常起像苯那样的亲电取代反应。与不起加成反应相一致,它们有异常的稳定性,即低的氢化热和低的燃烧热,这也许就是不起加成反应的原因。芳香族化合物是环状的——通常含有五员、六员或七员环——当用物理方法检验时,发现它们都是平面的(或近似平面的)分子。它们的质子像苯及其衍生物的质子一样,在核磁共振谱中(17.11 节)显示出同类的化学位移。

从理论的观点来看:一个芳香族化合物必定是这样的分子:即在这个分子平面的上面和下面必须有环状的离域 π 电子云;而这个 π 电子云必须含有总数为 $(4n+2)$ 个 π 电子。就是说,对于芳香族化合物特有的稳定性来说,单单靠离域作用是不够的,还必须有一定的 π 电子数:2,6,或10等等。这种必要条件,叫做 $4n+2$ 规则或 Hückel 规则(根据斯图加特的理论物理学研究所的 E. Hückel 的名字而来),它是以量子力学为基础的,而且与组成 π 电子云的(33.6 节)各个轨道的充填有关。Hückel 规则已得到许多事实的有力支持。

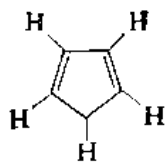
现在看一看支持 Hückel 规则的一些证据。苯有六个 π 电子,即所谓芳香六隅体;六

就是 Hückel 数, 相当于 $n = 1$ 。除了苯及其类似物(萘、蒽、菲, 第三十四章)外, 还有不少具有芳香性的杂环化合物(第三十五章); 这些芳香性杂环化合物正好都是具有芳香六隅体的化合物。

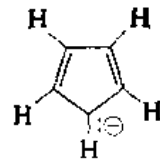
下面用六个化合物作为例子, 各个化合物只用一个参与结构来表示:



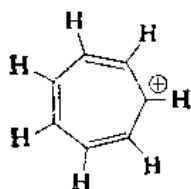
环戊二烯正离子
4个 π 电子



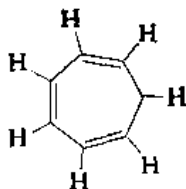
环戊二烯游离基
5个 π 电子



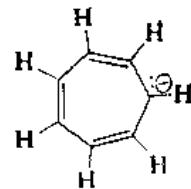
环戊二烯负离子
6个 π 电子
芳香性的



环庚三烯正离子
草镧离子
6个 π 电子
芳香性的



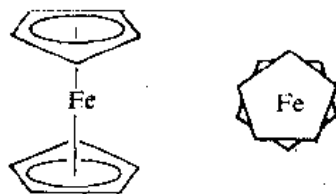
环庚三烯游离基
7个 π 电子



环庚三烯负离子
8个 π 电子

各个分子都是五个或七个等性的, 在一个碳上带有电荷或孤单电子的结构杂化体。但在这六个化合物中, 只有两个具有非常高的稳定性: 环戊二烯负离子和环庚三烯正离子(草镧离子)。

作为碳氢化合物, 环戊二烯是一个非常强的酸 ($K_a = 10^{-11}$), 因为它失去一个氢离子便成为一个特别稳定的负离子。(例如它是比环庚三烯 ($K_a = 10^{-31}$) 强得多的酸, 虽然后者给出的负离子被七个参与结构所稳定。)二环戊二烯基铁(二茂铁) $[(C_5H_5)^-]_2Fe^{++}$, 是一个稳定的分子, 已经证明是两个平面的五员环之间有一个铁原子的“夹心面包”。所有的碳-碳键长为 1.4 埃, 二茂铁的环境有两种典型的芳香族取代反应: 磺化反应与 Friedel-Crafts 反应。



二茂铁

另一方面, 在环庚三烯的衍生物中, 正离子倒是反常的。草镧溴化物 (C_7H_7Br), 在 $200^\circ C$ 以上熔化, 溶于水但不溶于非极性溶剂, 当用硝酸银处理时立即产生 $AgBr$ 沉淀。这对有机溴化物来说是特别的性质, 这有力地表示, 它即使是在固体状态, 也是一个离子化合物 (R^+Br^-), 其正离子实际上就是一个稳定的正碳离子。

考虑一下环戊二烯负离子的电子构型(图 14.5), 每个正三角形杂化的碳是以 σ 键和两个另外的碳及一个氢结合的。环是一个正五边形, 它的角(108°)勉强适应于三角形的 120° 键角; 由不完全交叠(角张力)所造成的不稳定可被应该发生的离域作用所补偿而有余。在四个碳的 p 轨道中各有一个电子, 第五个碳(失去质子的“一个”, 实际上和其他的碳不能区分) 有两个电子, p 轨道的交叠形成了含有六个电子的 π 电子云, 即芳香六隅体。

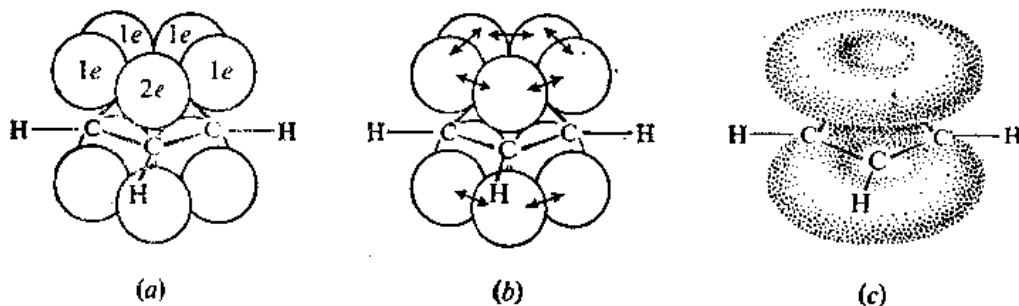


图 14.5 环戊二烯负离子。(a) 在一个碳的 p 轨道中有两个电子; 在其他各个碳的 p 轨道中只有一个电子。(b) p 轨道交叠形成 π 键。(c) 环平面上下的 π 电子云; 共六个 π 电子, 即芳香六隅体。

同样, 可得出草镞离子的构型。它是一个正七角形(角度为 128.5°)。六个碳各提供一个 p 电子, 而第七个碳只提供一个空的 p 轨道, 结果成为芳香六隅体。

这两个离子可简便地表示为:



六是最经常碰到的 Hückel 数, 这是有充分理由的。由于要提供 p 轨道, 芳香环的原子必须是三角形 (sp^2) 杂化, 就是说, 最理想的键角是 120° 。要使 p 轨道交叠形成 π 电子云, 芳香性化合物必须是平面的或接近于平面的。适合于成为平面环而又不造成过度角张力(即以适当的交叠形成 π 键)的三角形杂化的原子数目是五、六或七。而六是——像刚才看到的——这些原子数目(五、六、七)所能提供的 π 电子的 Hückel 数。(这确实不是巧合, 作为芳香性典型的苯非常合乎理想: 它有六个碳原子提供六个 π 电子, 并构成一个六角形, 它的角度完全与正三角形杂化相同。)

现在, 有什么证据可说明其它 Hückel 数——2, 10, 14 等等——也是“魔术般的”数目呢? 在这里, 不能希望必然会出现的芳香性会表现为形成高度稳定的、可以和苯及其衍生物相比的化合物。这些环不是太小就是太大, 不能很好地安排三角形杂化的原子, 因此任何由芳香性所致的稳定作用将大大地被角张力或 p 轨道交叠得不好、或被这两者所抵消。

必须在比较的基础上来看稳定性——像对上面的环戊二烯衍生物和环庚三烯衍生物所做的那样——芳香性的证据只有在一种分子形式比它的相关化合物不稳定得较少时才

能找到。大量精密细致工作的结果有力地支持了 $4n + 2$ 规则。现在的问题似乎是：角张力和多电荷两者一起对芳香性的体现不利到多大程度？

问题 14.6 Ronald Breslow (哥伦比亚大学) 发现用 SbCl_5 处理 3-氯环丙烯时得到一个稳定的晶状固体 (I)，分子式是 $\text{C}_3\text{H}_3\text{SbCl}_5$ ，不溶于非极性溶剂，但溶于极性溶剂如硝基甲烷、乙腈或二氧化硫。I 的核磁共振谱显示出三个完全等价的质子。3-氯环丙烯与 AgBF_4 反应给出 AgCl 和一个与 I 具有相同核磁共振谱的溶液。用氯离子处理 I 时，又生成了 3-氯环丙烯。



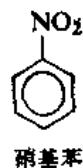
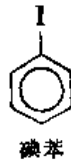
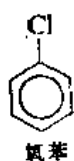
使 I 转变为 C_3H_3^+ 需要 153 千卡/摩尔，而烯丙基氯转变成 C_3H_3^+ 需要 173 千卡/摩尔。
(a) 详细地写出 I 的最可能的结构，并指出如何用这个结构来说明各种观察到的现象？
(b) 这些现象具有什么理论意义？

问题 14.7 1,3,5,7-环辛四烯， C_8H_8 ，的燃烧热是 1095 千卡（与 14.5 节的问题 14.2 相比较）；它使冷的 KMnO_4 水溶液迅速褪色，和 Br_2/CCl_4 反应产生 $\text{C}_8\text{H}_8\text{Br}_2$ 。(a) 它的结构应如何表示？(b) 是根据什么理论预言它的结构和性质的？(c) 用金属钾处理环辛四烯产生一个稳定的化合物 $2\text{K}^+\text{C}_8\text{H}_7^-$ 。这种盐的形成说明了什么？(d) 使用模型提出一种（或几种）环辛四烯可能的形状。预计 C_8H_7^- 负离子将有怎样的形状？

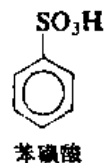
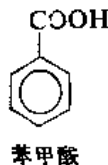
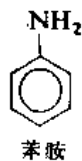
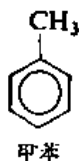
14.11 苯衍生物的命名

在后面几章将详细讨论苯的许多衍生物的化学，然而为了讨论苯环的反应，学习一些重要的苯的衍生物的命名是有帮助的。

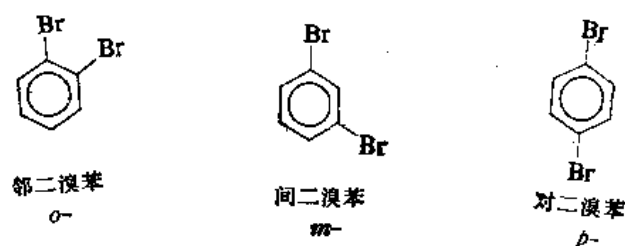
对于许多衍生物，只需将取代基的名称冠于苯字之前就可以了。例如氯苯、溴苯、碘苯或硝基苯。其他一些衍生物在英文中则各有专门名称，例如甲基苯 (methylbenzene) 通



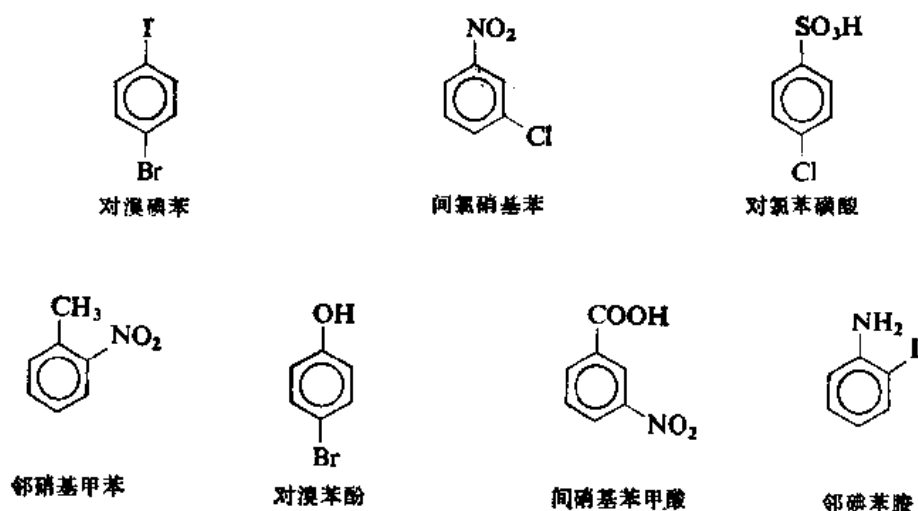
常称为 *toluene* (甲苯)，氨基苯 (aminobenzene) 叫做 *aniline* (苯胺)，羟基苯 (hydroxybenzene) 叫做 *phenol* (苯酚) 等等。在英文中有专门名称的重要化合物有：



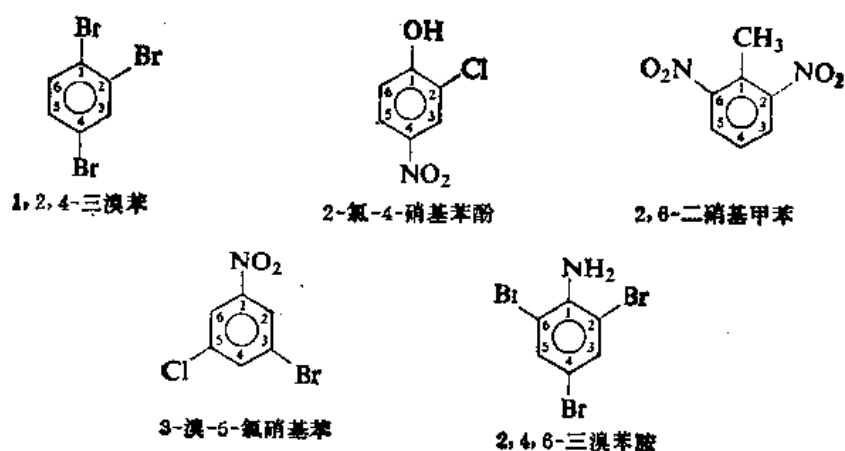
如果有几个基团连在苯环上，不仅要说出它们是什么，而且还要指出它们的相对位置。三种可能的二取代苯异构体的命名用邻-，间-，和对-来区分。例如



如果两个基团不相同，而且都是不能给分子以专门名称的，只要依次把这两个基团命名，并以苯字结尾就可以了。例如氯硝基苯、溴碘苯等等。如果两个基团中的一个能给分子以专门名称的，那么这个化合物就作为专门名称的化合物的衍生物来命名，例如硝基甲苯，溴苯酚等等。



当有两个以上的基团连接在苯环上时，一般用数字来表示它们的相对位置，例如：



如果所有的基团都是相同的,每一个要给以一个数字,其顺序应选用能使数字和成为最小者;如果基团不相同,那末最后命名的基团就表明是在位置 1 处,其他基团就要根据它来计数。例如在 3-溴-5-氯硝基苯中就是如此。如果基团中有一个是能给分子以专门名称的,那末命名这个化合物时要把该基团放于位置 1 处;因此在 2,6-二硝基甲苯中,应认为甲基是在位置 1 处。

问题 14.8 有三只瓶子,分别装有三个二溴苯的异构体;它们的熔点是 $+87^{\circ}\text{C}$, $+6^{\circ}\text{C}$ 和 -7°C 。通过大量工作,可制得六个二溴硝基苯($\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{NO}_2$),并发现这六个中有一个是和熔点为 $+87^{\circ}\text{C}$ 的二溴苯有联系(可由它衍生出来或可转变为它),有两个和熔点为 $+6^{\circ}\text{C}$ 的异构体有联系,有三个和熔点为 -7°C 的异构体有联系。

正确地用邻间,或对的名称标出每一只瓶子。

(这事实上就是米兰大学的 Wilhelm Körner 所做的工作,是 Körner 绝对定位法的第一个例子。)

14.12 元素定量分析:氮和硫

苯的结构和它的某些反应已在本章进行了讨论过了。它再一次告诉我们,只有以确实的事实为根据,这些讨论才有意义。前面已经谈过(2.25 节),只有当一个化合物的分子式和它的产物的分子式是已知时,才能讨论这个化合物的结构和反应。

要想知道分子式,必须知道化合物中有那些元素,和按什么比例存在。在 2.26 节中已经讲过如何检出有机化合物中的各种元素,在 2.27 节中又讲过如何测出碳、氢和卤素的百分数。

氮的定量分析是用 (a) Dumas 法或 (b) Kjeldahl 法来进行的。当要做很多个分析时, Kjeldahl 法较为方便,但它不能用于所有各类含氮化合物。

在 Dumas 法中,有机化合物通过一根前面装热的氧化铜,后段装热的金属铜网的管子。氧化铜把有机物氧化(如在碳-氢燃烧法中一样,2.27 节),把结合在化合物中的氮变成分子氮。铜网把任何可能形成的氧化氮还原,也使之变成分子氮。最后收集氮气,并测量它的体积。例如 8.32 毫克苯胺试样在 21°C 、743 毫米汞柱压力下(水的蒸气压已扣除)产生 1.11 立方厘米的氮气。先计算标准温度和压力下的体积,

$$\text{在标准温度和压力下 } \text{N}_2 \text{ 的体积} = 1.11 \times \frac{273}{273 + 21} \times \frac{743}{760} = 1.01 \text{ 厘米}^3$$

再从它计算氮的重量,

$$\text{N 的重量} = \frac{1.01}{22400} \times (2 \times 14.01) = 0.00126 \text{ 克或 } 1.26 \text{ 毫克}$$

最后,计算试样中氮的百分比

$$\text{N}\% = \frac{1.26}{8.32} \times 100 = 15.2\%$$

问题 14.9 为什么 Dumas 法分析中是在 50% 的 KOH 水溶液上收集氮气,而不是在纯水上或 NaCl 水溶液上、或汞上收集呢?

在 Kjeldahl 法中,有机化合物先与浓硫酸共同蒸煮,把结合氮转化成硫酸铵。然后把溶液碱化,蒸出释放出来的氨,氨量是用标准酸滴定而测定的。例如,从 3.51 毫克苯胺试样形成的氨能中和 3.69 毫升 0.0103 当量浓度的酸。对应于每一毫克当量的酸就有一毫克当量的氨,也就有一毫克原子的氮。

N 的毫克原子数 = NH_3 的毫克当量数 = 酸的毫克当量数 = $3.69 \times 0.0103 = 0.0380$ 由此可计算化合物中氮的重量,最后算得化合物中氮的百分比。

N 的重量 = N 的毫克原子数 $\times 14.01 = 0.0380 \times 14.01 = 0.53$ 毫克

$$\text{N}\% = \frac{0.53}{3.51} \times 100 = 15.1\%$$

有机化合物中的硫系用卤素分析(2.27 节)中的方法,即用过氧化钠或硝酸 (Carius 法)处理,使之转化成硫酸根。再将后者转化成硫酸钡,并称重。

问题 14.10 5.72 毫克对苯二胺试样用 Dumas 法分析氮,在 20°C 和 746 毫米汞柱压力下得到 1.31 立方厘米氮气。此气体是在饱和 KOH 溶液上收集的(水的蒸汽压是 6 毫米汞柱)。计算化合物中氮的百分比。

问题 14.11 3.88 毫克乙醇胺试样,用 Kjeldahl 法分析氮,需要 5.73 毫升 0.0110 当量盐酸滴定所产生的氨。计算化合物中氮的百分比。

问题 14.12 用 Carius 法分析硫,4.81 毫克对甲基苯磺酸产生 6.48 毫克 BaSO_4 。计算化合物中硫的百分比。

问题 14.13 上面的答案与从化合物分子式计算出来的理论值相比较,情况如何?(各化合物均列于索引中。)

习 题

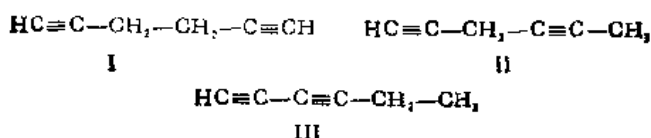
1. 写出下列化合物的结构:

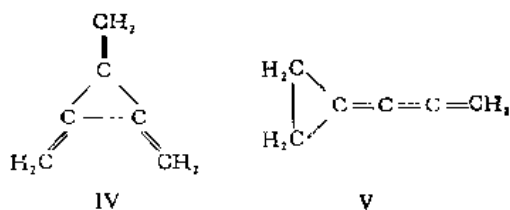
- | | |
|-----------|----------------------|
| (a) 对二硝基苯 | (g) 苯(1,3,5-三甲苯) |
| (b) 间溴硝基苯 | (h) 3,5-二硝基苯磺酸 |
| (c) 邻氯苯甲酸 | (i) 4-氯-2,3-二硝基甲苯 |
| (d) 间硝基甲苯 | (j) 2-氨基-5-溴-3-硝基苯甲酸 |
| (e) 对溴苯胺 | (k) 对-羟基苯甲酸 |
| (f) 间碘苯酚 | (l) 2,4,6-三硝基苯酚(苦味酸) |

2. 给出下列化合物所有可能的异构体的结构和名称:

- | | |
|--|-----------|
| (a) 二甲苯 | (d) 二溴硝基苯 |
| (b) 氨基苯甲酸 ($\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH}$) | (e) 溴氯甲苯 |
| (c) 三甲苯 | (f) 三硝基甲苯 |

3. (a) 从下列分子式为 C_6H_8 的各结构中,理论上有多少异构的一取代产物? (b) 有多少二取代产物? (c) 根据异构体的数目,哪些结构(假使有的话)是符合苯的?





4. 给出下列化合物理论上可能的一取代产物(在环上取代)的结构和名称:

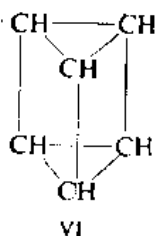
- | | |
|----------|-----------------|
| (a) 邻二氯苯 | (g) 邻氯硝基苯 |
| (b) 间二氯苯 | (h) 间氯硝基苯 |
| (c) 对二氯苯 | (i) 对氯硝基苯 |
| (d) 邻溴氯苯 | (j) 1,3,5-三甲苯 |
| (e) 间溴氯苯 | (k) 4-溴-1,2-二甲苯 |
| (f) 对溴氯苯 | (l) 对-乙基甲苯 |

5. 根据下列各个苯衍生物的理论上有如下指出的环取代异构的衍生物数目, 给出各个苯衍生物的结构和名称。

- | | |
|----------------------------|----------------------------|
| (a) C_6H_{10} : 一个-溴衍生物 | (e) C_6H_{12} : 两个-硝基衍生物 |
| (b) C_6H_{10} : 两个-溴衍生物 | (f) C_6H_{12} : 三个-硝基衍生物 |
| (c) C_6H_{10} : 三个-溴衍生物 | (g) C_6H_{12} : 四个-硝基衍生物 |
| (d) C_6H_{12} : 一个-硝基衍生物 | |

6. 有三个三溴苯是已知的, 熔点分别是 44°C , 87°C 和 120°C , 能用 Körner 法 (14.11 节, 问题 14.8) 确定这些异构体的结构吗? 论证你的答案。

7. 1869 年德国的 Albert Ladenburg 提出了苯的棱柱形结构式 VI, 由于它可能产生一个一取代产物和三个异构的二取代产物, 所以有一段时期内认为它是苯的一个可能结构。



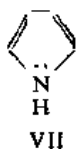
- 画出三个可能的二溴苯异构体的 Ladenburg 结构。
- 在 Körner 绝对定位法的基础上, 按邻, 间, 或对来标记 (a) 中每一个 Ladenburg 结构。
- 根据第四章, Ladenburg 结构式实际上能符合异构体数目的检验吗?
(Ladenburg “苯”的衍生物叫做棱柱烷, 已经实际制成了。)

8. 1874 年 Griess (28.7 节) 报道他曾对六个已知的二氨基苯甲酸, $C_6H_3(NH_2)_2COOH$, 进行过脱羧反应, 得到苯二胺。其中三个酸给出一个熔点为 63°C 的二胺, 两个酸给出一个熔点为 104°C 的二胺, 一个酸给出一个熔点为 142°C 的二胺。画出三个苯二胺异构体的结构式, 并标明各物的熔点。

9. 预料下列化合物中哪一些可能有芳香性(几何上许可的)?

- 含碳多至 20 个的轮烯类(轮烯是一类具有通式为 $[-CH=CH-]_n$ 的单环化合物。)
- 单环多烯烃 C_6H_{10} , $C_6H_8^+$, $C_6H_7^-$ 。

10. 吡咯通常用 VII 表示, 说明它是有芳香性的。试用轨道理论说明它的芳香性。(提示: 见 14.10 节, 在 35.2 节中校对你的答案。)

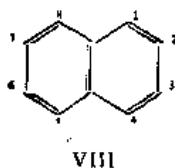


11. 在紫外光照射下用氯处理苯,生成一固体物质,分子量是 291,定量分析得知实验式为 CHCl .
 (a) 产物的分子式是什么? (b) 可能的结构式是怎样的? (c) 发生了什么反应? (d) 产物是芳香性的吗?
 (e) 实际上产物能分离成六个异构的化合物,其中之一用作杀虫剂(六六六或丙体六六六)。这些异构体彼此之间的不同在哪里? (f) 异构体能超过六个吗?

12. 你能说明下列酸性次序吗? (提示: 见 13.11 节)

乙炔 > 苯 > 正戊烷

13. 萘 (C_{10}H_8) 是一种稠环烃(第三十四章),它的性质清楚地表明它是个芳香烃。VIII 是萘的杂化分子的贡献结构之一。



(a) 解释此化合物的芳香性。

(b) 与苯中的六个等性的键相反,萘中的碳-碳键有两种长度: 例如 C_1-C_2 为 1.365 埃, C_1-C_9 为 1.404 埃。你如何加以说明?

第十五章 芳香族亲电取代反应

15.1 引言

我们已经知道,苯的特征反应是取代反应,其中因共振而稳定的苯环保持着不变。哪一类试剂导致这种取代反应呢?这种反应是通过什么机理进行的呢?

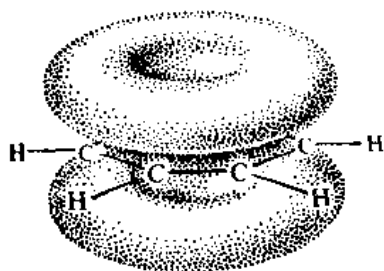


图 15.1 苯环: π 电子云是电子的来源。

在苯环平面的上下有 π 电子云。由于共振,这些 π 电子比一个碳—碳双键的 π 电子更深地卷入于把碳原子结合在一起。但同 σ 电子相比,这些 π 电子毕竟还是被约束得较松的,可以被寻求电子的试剂所利用。

这就无怪乎在苯的典型反应中,苯环充当着电子的一个来源,也就是说起着碱的作用。苯环与一起反应的化合物是缺电子的,即亲电子试剂或酸。所以,正如烯烃的典型反应是亲电加成反应一样,苯环的典型反应是亲电取代反应。

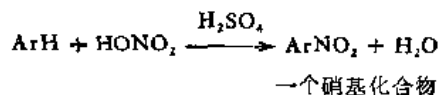
这种亲电取代反应不仅是苯本身的特征反应,而且也是不管在什么化合物中的苯环的特征反应,并且实际上也是许多苯系或非苯系芳香环的特征反应。

芳香族亲电取代反应包括多种多样的反应:有几乎所有的芳香环都能发生的硝化反应、卤代反应、磺化反应和 Friedel-Crafts 反应;有只有活性较高的环才能发生的亚硝化反应和重氮偶联反应。还有一些反应象去磺基反应、同位素交换反应和闭环反应,表面上看起来似乎毫无关系,但若仔细加以研究,把它们看作芳香族取代反应是比较恰当和有益的。从合成的重要性来说,可能没有任何一类有机反应可与芳香族亲电取代反应相比拟。它是通向几乎所有芳香族化合物的道路的开端,因为通过它可以直接引进某些取代基,后者又可借置换或转变而变成其它基团,甚至可以变成别的芳环。

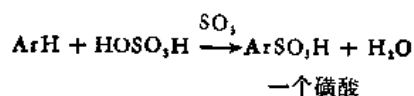
芳香族亲电取代反应

Ar=芳基,即直接以环碳原子进行连接的任何芳香基团

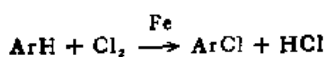
1. 硝化反应。在 15.8 节中讨论。



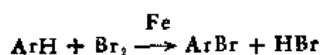
2. 磺化反应。在 15.9 节中讨论。



3. 卤代反应。在 15.11 节中讨论。

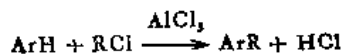


一个氯代芳香烃



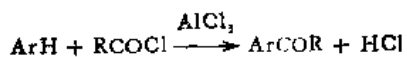
一个溴代芳香烃

4. Friedel-Crafts 烷基化反应。在 15.10 节中讨论。



一个烷基苯

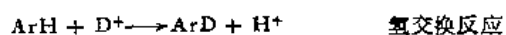
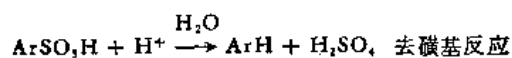
5. Friedel-Crafts 酰基化反应。在 18.5 节中讨论。



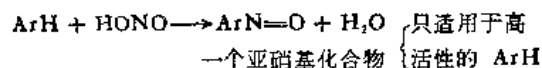
一个酰氯

一个酮

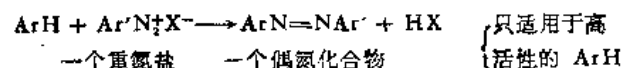
6. 质子化反应。在 15.12 节中讨论。



7. 亚硝化反应。在 23.12 节和 24.12 节中讨论。



8. 重氮偶联反应。在 23.19 节中讨论。

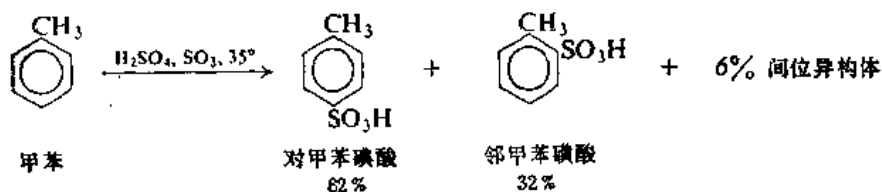


9. Kolbe 反应。在 24.11 节中讨论。只适用于酚类。

10. Reimer-Tiemann 反应。在 24.14 节中讨论。只适用于酚类。

15.2 取代基的效应

像苯一样,甲苯能进行芳香族亲电取代反应,例如磺化反应。虽然这一反应可能生成三种单磺化产物,但只有其中的两种产物的数量是显著的,即邻位和对位异构体。



苯和甲苯都不溶于硫酸,而磺酸却易溶于硫酸;反应的完成与否很容易从烃层的消失而看出来。苯在室温下与发烟硫酸一起振摇时,在二十至三十分钟内完成反应,而甲苯只在一二分钟内便完成了。

对于甲苯的硝化、卤代和 Friedel-Crafts 烷基化反应的研究,都得到相似的结果。甲基以某种方式使苯环变得比未取代的苯较活泼了,并指使进攻试剂进入环的邻位和对位。

另一方面,硝基苯却不同,它进行取代反应比苯慢,而且主要生成间位异构体。

任何连结在苯环上的基团都能像甲基和硝基那样影响环的**反应活性**，并能决定取代反应的**定位**。当一个亲电试剂进攻芳香环时，进攻的容易程度、反应发生在什么地方，都是由已在环上的基团来决定的。

使环的活性比苯强的基团称为**致活基团**。使环的活性比苯差的基团称为**致钝基团**。

凡使进攻主要发生在**邻位**和**对位**的基团称为**邻、对位定位基**。凡使进攻主要发生在**间位**的基团称为**间位定位基**。

在这一章里，将要研究用来测量这些影响反应活性和定位效应的方法，还要研究这些测量的结果以及解释这些结果的理论。这个理论当然是以芳香族亲电取代反应的最可能的机理为基础的；我们将要讲到这些机理的内容和一些证据。现在，先来看一下事实。

15.3 定位效应的测定

大体上说，测定一个基团的定位效应是相当简单的：把苯环上接有该基团的化合物进行取代反应，然后分析其产物中三种异构体的比例。通常，每个异构体通过与结构完全可靠的样品相比较而鉴定为邻位、间位或对位异构体；而结构可靠的样品则是从结构已知的化合物用另一种方法制成的。当然，所有这些鉴定法最终都要追溯到 Körner 的绝对测定法(14.11 节问题 14.8)。

这样，我们发现各个基团都分属于下列两类：邻、对位定位基或间位定位基。表 15.1 总结了许多取代苯在硝化时的定位。在五个可被进攻的位置中，三个(60%)是取代基的邻位和对位，两个(40%)是取代基的间位；如果取代反应没有选择性，可以预计产物应由 60% 邻、对位异构体和 40% 间位异构体所组成。在表中看到有七个基团使 96—100% 的硝化反应发生于邻位和对位；另外六个则使 72—94% 的硝化反应发生于间位。

表 15.1 C₆H₅Y 硝化时的定位

Y	邻位	对位	邻位加对位	间位
—OH	50—55	45—50	100	微量
—NHCOCH ₃	19	79	98	2
—CH ₃	58	38	96	4
—F	12	88	100	微量
—Cl	30	70	100	微量
—Br	37	62	99	1
—I	38	60	98	2
—NO ₂	6.4	0.3	6.7	93.3
—N(CH ₃) ₂ [†]	0	11	11	89
—CN	—	—	19	81
—COOH	19	1	20	80
—SO ₃ H	21	7	28	72
—CHO	—	—	28	72

不管参加反应的是那种亲电试剂，每个基团总是发挥其同样类型的定位效应(即主要是邻、对位或主要是间位)。但是各种异构体的实际分布则随反应的不同而变动。例如，可在表 15.2 中对甲苯的磺化或溴代所得异构体的分布与硝化所得异构体分布作一比较。

表 15.2 甲苯取代反应中的定位效应

	邻 位	间 位	对 位
硝化	58	4	38
磺化	32	6	62
溴代	33	—	67

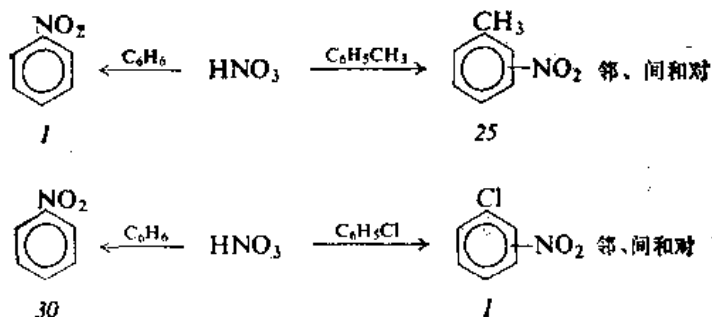
15.4 相对反应活性的测定

一个基团若能使其所连的苯环比苯活泼,它就是致活基团;若使其所连的环不如苯活泼,它就是致钝基团。苯和取代苯的反应性可按下列方法之一进行比较。

等同条件下的反应所需的时间是可以测量的。刚才已经看到,甲苯与发烟硫酸反应所需的时间约为苯的 $1/10$ 至 $1/20$ 。甲苯比苯活泼,因之 $-\text{CH}_3$ 是一个致活基团。

使对比反应在同一时间内发生所需条件的苛刻程度是可以观察到的。例如苯在不到 1 小时的时间内于 60°C 便可被浓硫酸和浓硝酸的混合物硝化;以资比较的硝基苯的硝化则需在 90°C 用发烟硝酸和浓硫酸才能进行。硝基苯显然不如苯活泼,所以 $-\text{NO}_2$ 是个致钝基团。

在相同的反应条件下,如要作一个精确定量的比较,可以作竞争反应,让要比较的化合物和限量的试剂进行竞争(3.22 节)。例如,将等摩尔的苯和甲苯用少量硝酸处理时(在硝基甲烷或醋酸等溶剂中进行,它们既能溶解有机反应物也能溶解无机反应物),所得到的硝基甲苯量大约是硝基苯的 25 倍,这就表明甲苯的活泼性约为苯的 25 倍。另一方面,



在苯和氯苯混合物的硝化产物中,硝基苯和硝基氯苯的比例是 30:1,这就表明氯苯的活泼性仅为苯的三十分之一。因此,氯原子应属于致钝基团,甲基则为致活基团。有些基团所造成的致活作用或致钝作用是极其强烈的;例如苯胺 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 大致要比苯活泼一百万倍,而硝基苯 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ 大致仅为苯的活性的百万分之一。

15.5 取代基的分类

上面最后两节中所说的方法已用于测定各种基团在亲电取代反应中的效应。正如表 15.3 所示,几乎所有的基团都分属于两类:致活的邻、对位定位基团,和致钝的间位定位基团。卤素则自成一类,因为它们是致钝的,然而却是邻、对位定位的。

表 15.3 基团在芳香族亲电取代反应中的效应

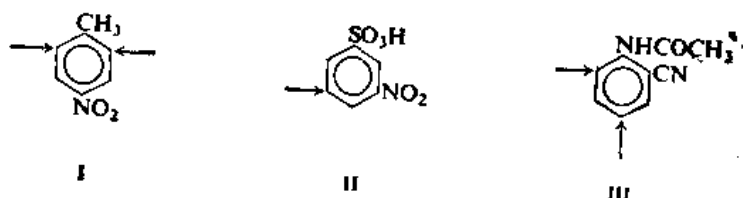
致活的: 邻、对位定位基	致钝的: 间位定位基
强烈致活的 $-\text{NH}_2, (-\text{NHR}, -\text{NR}_2)$ $-\text{OH}$	$-\text{NO}_2$ $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ $-\text{CN}$
中等致活的 $-\text{OCH}_3, (-\text{OC}_2\text{H}_5, \text{等})$ $-\text{NHCOCH}_3$	$-\text{COOH}, (-\text{COOR})$ $-\text{SO}_3\text{H}$ $-\text{CHO}, -\text{COR}$
弱致活的 $-\text{C}_6\text{H}_5$ $-\text{CH}_3, (-\text{C}_2\text{H}_5, \text{等})$	致钝的: 邻、对位定位基 $-\text{F}, -\text{Cl}, -\text{Br}, -\text{I}$

知道了这一表格中所总结的效应, 就能相当准确地预测许许多多芳香族取代反应的结果。例如, 我们现可知道, 硝基苯的溴代将主要生成间位异构体, 反应要比苯的溴代慢; 事实上, 它确实需用激烈的条件才能起反应。我们现可知道, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_3$ (乙酰苯胺) 的硝化将主要生成邻位和对位异构体, 并且比苯的硝化快得多。

虽然我们将看到, 这些效应是可以合理地加以解说的, 但学生必须记住表 15.3 中的分类, 这样才能迅速处理有关芳香族化合物的合成问题。

15.6 二取代苯的定位效应

当一个环上有两个取代基时, 定位问题就变得更复杂, 但即使在这种情况下, 通常仍能作出明确的预测。首先, 两个取代基可以处于相互加强定位作用的位置上; 例如在 I、II 和 III 中, 显然应定位于箭头所示的地位。

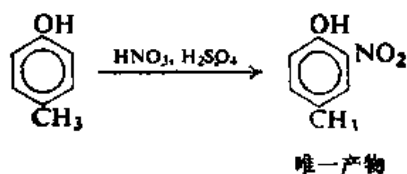


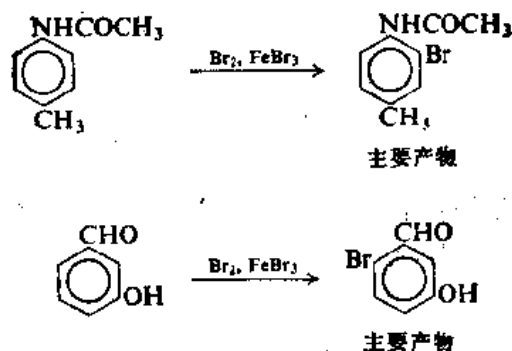
另一方面, 当一个基团的定位效应与另一个基团的定位效应冲突时, 就很难预测其主要产物; 在这种情况下通常得到几种产物的复杂混合物。

然而, 即使有互相冲突的效应, 在某些情况下仍可按照下列通则作出预测。

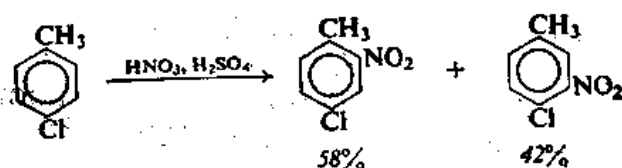
(a) 强烈致活的基团通常胜过致钝基团或弱的致活基团。在下列次序中, 各基团的定位能力的差别已足可用来设计可行的合成方法。

$-\text{NH}_2, -\text{OH} > -\text{OCH}_3, -\text{NHCOCH}_3 > -\text{C}_6\text{H}_5, -\text{CH}_3 > \text{间位定位基}$ 。例如:

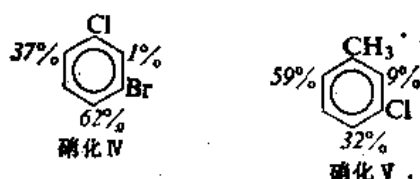




然而,若要获得截然明显的结果,两个基团的定位效应必须有相当大的差别,否则就会得到类似下面的结果:

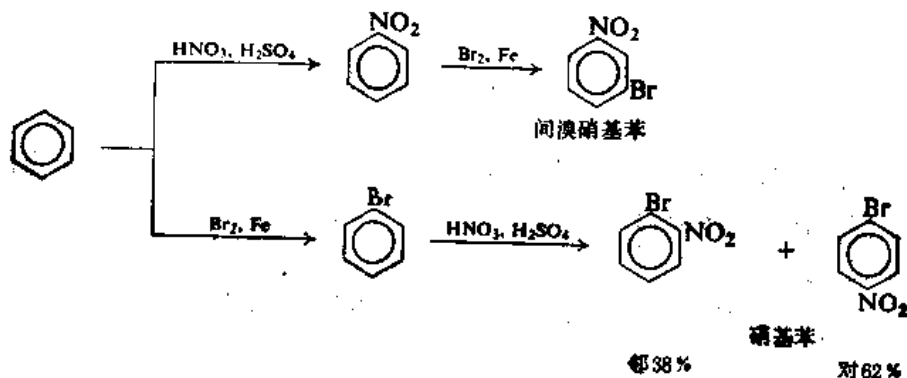


(b) 在彼此处于间位的两个基团之间的位置上,通常很少发生取代。在许多情况中,可能是因为缺乏空间,使两个彼此处于间位的基团之间不能发生明显的取代反应,如 IV 和 V 所示:



15.7 定位效应和合成法

象前面所讨论的(3.14节),实验室合成法的目的通常是要拿到单一的、纯净的化合物。所以应该尽可能地不用会产生混合物的反应,因为这样会使所要的化合物的得率降低,并造成困难的提纯问题。记住这一点后,再来看一下应用定位效应知识于合成纯的芳

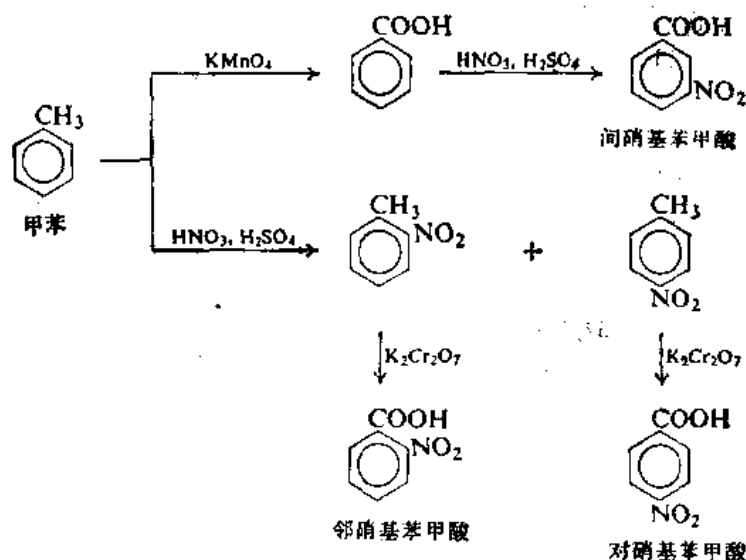


香族化合物的几种方法。

首先,必须考虑在环上引进不同基团的先后次序。例如,在溴代硝基苯的制备中,如果先进行硝化然后再溴代,显然将得到间位异构体;如果先溴代再硝化,则将得到邻位和对位异构体的混合物。因此,这两个步骤的先后次序将取决于我们要获得的是哪一种异构体。

其次,如果在合成中要把一个基团转变成另一个基团,则必须考虑转变的时机是否适宜。例如,甲基氧化会生成羧基(16.11节)。从甲苯制备硝基苯甲酸时,得到哪一个产物取决于先进行氧化还是先进行硝化。

受致活基团控制的取代反应所生成的是邻位和对位异构体的混合物;不过,如上例所示,这是我们经常必须加以利用的反应。从混合物中通过分部结晶,通常可能得到纯的对位异构体,因为它是对称性较大的异构体,所以溶解度较小(16.4节),故可在邻位异构体仍然溶解的情况下结晶出来。当然,也有一些对位异构体残留在溶液中,沾污了邻位异构体,因此邻位异构体很难纯化。下面将要看到,邻位异构体常常是用特殊方法制备的:

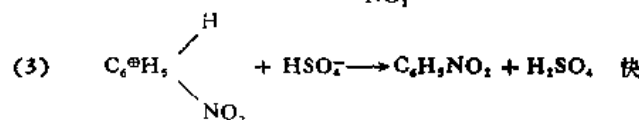
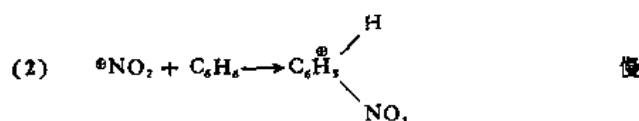
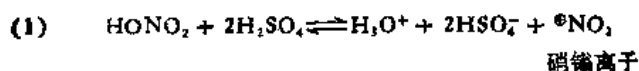


硝基化合物属于特殊情况,由于通常有足够大的沸点差距,故可通过分馏得到纯的邻位和纯的对位异构体。因此,许多芳香族化合物最好不用直接取代法制备,而是采用将一个基团转变成另一基团的方法。这归根到底就是从硝基化合物开始。在后面将讲到这些转变的方法。

15.8 硝化反应的机理

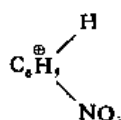
上面已经看到了取代基在芳香族亲电取代反应中的对定位和活泼性所起的影响。现在来看一下怎样解释这些效应,其第一步是对反应机理进行考察。先从硝化反应谈起,用苯作为芳香族底物。

用硝酸和硫酸的混合物(即有机化学家广泛使用的“混合酸”)进行硝化的公认的机理包括下列反应程序:

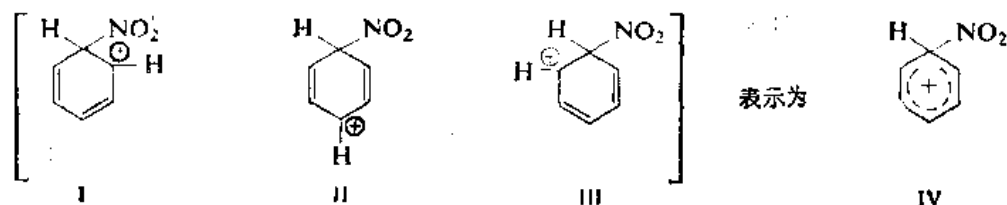


步骤(1)产生硝鎓离子 ${}^+\text{NO}_2$ ，它是真正进攻苯环的亲电质点。这个反应只不过是一个酸-碱平衡，其中硫酸作为酸而弱得多的硝酸则作为碱。可以认为非常强的酸，硫酸，能使硝酸按 $\text{HO}^- \cdots {}^+\text{NO}_2$ 方式离解，而不是通常的按 $\text{H}^+ \cdots {}^-\text{ONO}_2$ 离解。硝鎓离子是众所周知的，存在于诸如过氯酸硝鎓 $\text{NO}_2^+\text{ClO}_4^-$ 和氟硼酸硝鎓 $\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$ 之类的盐中。George Olah (6.20 节) 发现这些稳定的硝鎓盐的硝基甲烷或醋酸溶液能在室温下顺利地硝化芳香族化合物，并得到高产率。

硝鎓离子需要电子，它很容易在苯环的 π 电子云中找到电子。因此在步骤(2)中它就用共价键和苯环的碳原子连接起来。这样就形成了正碳离子，通常称之为苯鎓离子。



这个正碳离子的结构究竟是怎样的呢？我们可以用三个结构式来表示它 (I, II 和 III)，三者之间的差别仅在于双键和正电荷的位置不同。因此真正的离子应是这三种结构式的共振杂化体。



自然，这意味着正电荷并非定域于一个碳原子上，而是分散于整个分子上，而在连接硝基的碳原子的邻位和对位碳原子上则特别强。(以后将要看到，这种邻、对位分布具有重要意义。)正电荷由于共振而分散于分子上，就使这个离子比正电荷定域在一处的离子更为稳定。鉴于苯环本身是很稳定的，因此可能正是由于这一稳定作用，使正碳离子终于得以形成。有时这个正碳离子可用 IV 表示，虚线表示离域 π 电子所形成的部分键。

到此为止，这个反应就象是对烯烃的加成：一个亲电质点，受 π 电子吸引，与分子相连而形成一个正碳离子。但现在这个正碳离子的结局和由烯烃生成的正碳离子的结局有所不同。在苯鎓离子上接上一个碱性基团以生成加成产物势必破坏了环的芳香性。如果此时碱性离子 HSO_4^- 夺取一个氢离子(步骤3)而生成取代产物，就又可使共振稳定的环保存下来。我们已经学过，失去一个氢离子是正碳离子的典型反应之一(7.15 节)；在这里，它是优先进行的反应。

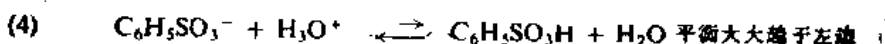
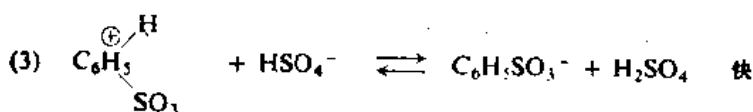
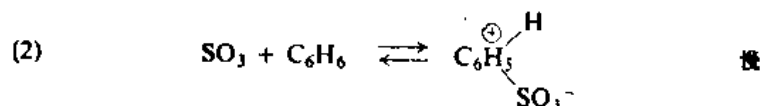
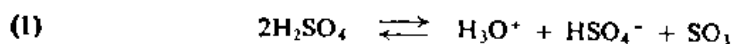
象已经学过的其它正碳离子的反应一样,正碳离子的形成(步骤2)是最困难的一步;正碳离子一经形成,就很快失去一个氢离子(步骤3)而生成产物。(将在15.14节中证明它。)

因此,亲电取代反应象亲电加成反应一样,是一个分步进行的过程,其中都包括有一个正碳离子中间体。可是这两个反应在正碳离子的结局方面是不同的。或许硝化反应的机理比其它芳香族取代反应确立得更好些,但看来很清楚,所有这类反应都遵循同样的历程。

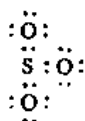
问题 15.1 单独用硝酸的硝化反应被认为基本上也是按照与有硫酸存在的硝化相同的机理进行的。试写出单独由硝酸生成 NO_2^+ 的反应式。

15.9 磺化反应的机理

许多芳香族化合物的磺化反应包括下列步骤:



又是在第一步中产生亲电的三氧化硫,也是个酸-碱平衡,但这里是硫酸分子间的平衡。进行磺化时,通常使用含过量 SO_3 的硫酸;即使不用这种硫酸,步骤(1)中所形成的 SO_3 也可作为亲电试剂。



在步骤(2)中,亲电试剂 SO_3 与苯环相连接而形成正碳离子中间体。虽然三氧化硫不带正电荷,但它是缺电子的,所以是个酸。

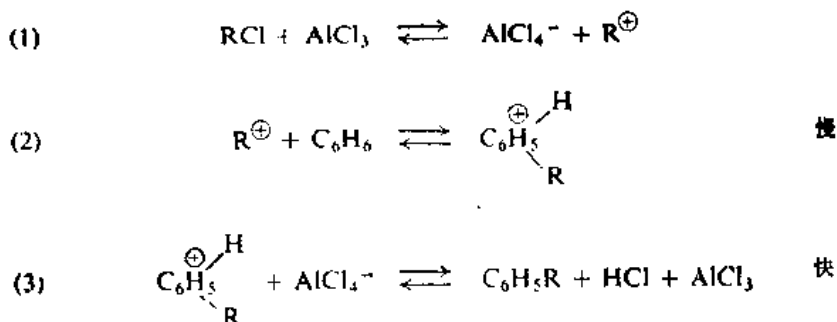
在步骤(3)中,失去一个氢离子以形成共振稳定的取代产物,此时生成的苯磺酸的阴离子系一种强酸,故是高度离解的(步骤4)。

对于某些芳香族底物和在一一定的酸度下,亲电试剂可以是 HSO_3^+ 或者是一些很易将 SO_3 或 HSO_3^+ 转移给芳香环的分子。

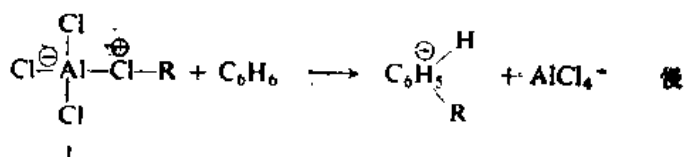
问题 15.2 写出从硫酸生成下列各磺化亲电试剂的方程式:
(a) H_2SO_4^+ ; (b) HSO_3^+ ; (c) $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 。

15.10 Friedel-Crafts 烷基化反应的机理

在 Friedel-Crafts 烷基化反应中, 典型的亲电试剂是一个正碳离子。它也是在酸-碱平衡中形成的, 这里是 Lewis 含义的酸-碱平衡:



在某些情况中, 并没有游离的正碳离子存在, 而是烷基从由 AlCl_3 和卤代烷所成的极性络合物 (I) 直接转移——不带一对电子——到芳香环上:



这样, 亲电子试剂要么是 (a) R^+ 或者是 (b) 一个像 I 那样的、易于把 R^+ 转移到芳香环上的分子。这种机理的二重性在芳香族亲电取代反应中是很寻常的。不论哪种情况中, Lewis 酸 R^+ 都是从 RCl 中由另一个 Lewis 酸 AlCl_3 置换出来的。

我们说 Friedel-Crafts 反应是一个亲电取代反应, 从芳香环的角度来看, 它确是这样。但正如一个酸要与一个碱反应, 一个亲电试剂也要和一个亲核试剂(nucleophile 反应, 亲核试剂是一种能提供电子给亲电试剂的分子。因此, 从相反的角度来看, 这个反应是芳香环对络合物 I 中烷基的亲核进攻。 AlCl_4^- 离子是一个比 Cl^- 更好的离去基团; Lewis 酸 AlCl_3 在这里所起的作用, 与 Lowry-Brønsted 酸在醇的质子化 (6.32 节) 中的作用相同。

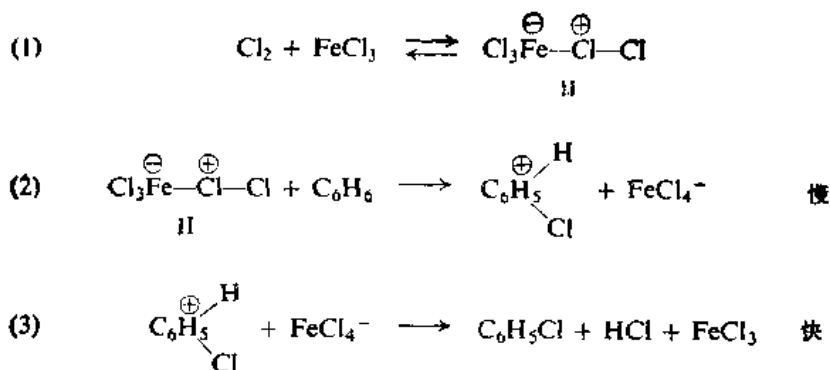
当 Friedel-Crafts 反应用作一种合成手段时 (12.6 节), 我们将发现, 这个广义的反应除使用卤代烷外, 还可以使用其它反应物, 而且也可以用除 AlCl_3 外的其它 Lewis 酸, 如 BF_3 , SnCl_4 , HF 甚至 H^+ 。

问题 15.3 你怎样解释苯在 AlCl_3 存在下: (a) 与正丙基溴作用生成异丙苯; (b) 与异丁基溴作用生成叔丁苯; (c) 与新戊基溴作用生成叔戊苯? (d) 这些产物是通过 Friedel-Crafts 反应的哪一种机理生成的?

问题 15.4 写出苯的下列反应中的最恰当的机理的所有步骤: (a) 在 H_2SO_4 存在下与叔丁醇作用生成叔丁苯; (b) 在 H_3PO_4 存在下与丙烯作用生成异丙苯。

15.11 卤代反应的机理

芳香族卤代反应, 以氯代为例, 包括下列几步:



关键步骤(2)是正的氯连接到芳香环上去。可是看来不象有真正的 Cl^+ 离子参加,而是 Cl_2 与氯化高铁结合形成络合物 II, 氯再从这个络合物直接转移——不带其电子——到环上。

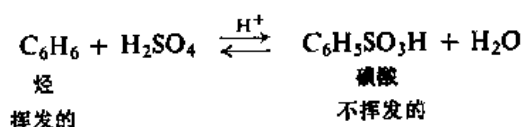
已经看到(8.17节), 卤素对烯烃的加成同样包括由正卤离子进攻以形成正碳离子中间体。但是, 结合得很松的烯烃 π 电子能使它变得较活泼, 正卤离子可从卤素分子 X_2 本身借失去 X^- 而产生出来。活性较差的苯分子则需要一个 Lewis 酸的帮助; 通过失去较易离去的基团 FeCl_4^- 而使反应发生。诚然, 活性较高的芳香族化合物, 即那些更富有 π 电子的, 在没有任何外加的 Lewis 酸存在下也确能与卤素反应。

问题 15.5 某些活化了的苯环可被次氯酸 HOCl 氯代, 而且这一反应受 H^+ 催化。根据以上的讨论, 你能提出 H^+ 的可能的作用吗?

问题 15.6 受 Lewis 酸, 乙酸铊 $[\text{Tl}(\text{OOCCH}_3)_3]$, 催化的芳香族溴代反应, 只生成对位异构体。试对这种方向专一性提出一个解释。(提示: 见 15.7 节。)

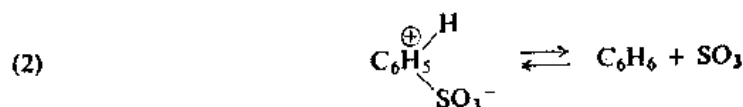
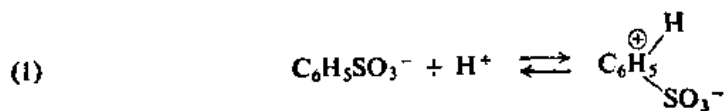
15.12 去磺基反应·质子化反应的机理

当一个芳香族磺酸与稀酸加热至 $100-175^\circ\text{C}$ 时, 它就转变为硫酸和一个芳香烃。这一去磺基反应正好是制造磺酸的磺化反应的逆反应。



应用通常的平衡原理, 可以选择一些条件使反应朝着我们所要求的方向进行。如在磺化时使用大大过量的浓硫酸或发烟硫酸; 高浓度的磺化试剂和低浓度的水(或者用 SO_3 与之反应而除去它)使平衡移向生成磺酸。去磺基时则常使用稀酸而且常常将过热蒸汽通过反应混合物; 高浓度的水和借水气蒸馏除去较为挥发的烃, 使平衡移向烃。

根据微观可逆性原理(7.28节), 去磺基反应的机理必然正好与磺化反应的机理相反。



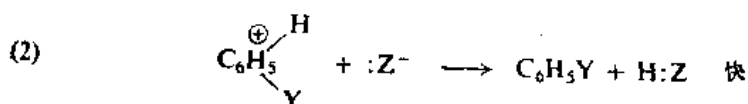
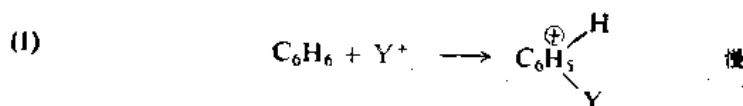
这个反应只不过是芳香族亲电取代反应的另一个例子。亲电试剂是质子 H^+ ，因而这个反应是质子化反应，或者更确切些是质子去磺基反应。

在芳香族亲电取代反应中，磺化反应的可逆性是特殊的。它还有别的特别的地方：即在磺化时，从芳香环上取代普通的氢(气)要比取代重氢快一倍左右。如在 15.14 节中将要看到的，这两个事实是彼此有关的，它对磺化反应和芳香族亲电取代反应提供了一个更为详细的描述。

问题 15.7 预测下列反应的产物(一个或多个)：(a) 甲苯的单溴代反应；(b) 对甲苯磺酸单溴代后再用酸和过热蒸汽处理。(c) 利用(b)的原理，并按照 15.7 节的指导，概要写出由苯合成邻-二溴苯和由苯合成邻溴氯苯的步骤。

15.13 芳香族亲电取代反应的机理：总结

不管所用的是什么试剂，芳香族亲电取代反应大致都是按同一机理进行的。对于试剂 YZ ，可以总结为：



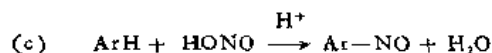
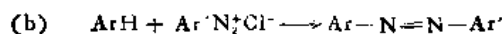
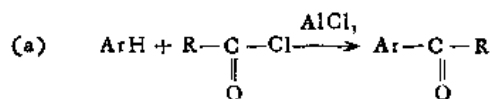
这里包括着两个主要步骤：(1) 亲电试剂进攻环，生成正碳离子 $\text{C}_6\text{H}_5^+\text{H}\text{Y}$ ；(2) 碱从这个

正碳离子夺取一个氢离子。在每种情况中都有一个开端的酸-碱反应来产生出进攻的质点；但实际的取代反应是由这两个步骤构成的。

这一机理的主要支持来自每个这类反应中的关于进攻试剂本质的证据：即取代反应是亲电的证据。这个证据大部是从动力学得来的，并得到其它实验事实的支持：例如，事先制成的硝鎓盐的硝化能力(15.8 节)，或某些 Friedel-Crafts 烷基化反应中正碳离子的重排反应(上面的问题 15.3)。这些反应的亲电本质，极为广泛地得到事实的支持，即其它有同样活性和定位特点的反应，都符合于同样的机理模式。

现在让我们转向另一种证据：同位素效应的证据。

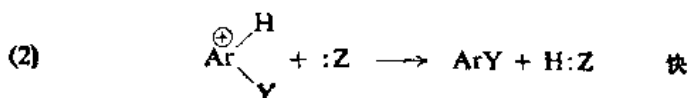
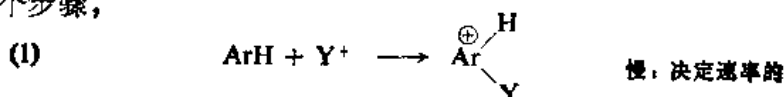
问题 15.8 在下列各个反应中, 环上的基团在进攻时都能产生 15.5 节中所总结的各类效应。试说出每个反应中可能的亲电试剂, 并写出一个可能的机理。



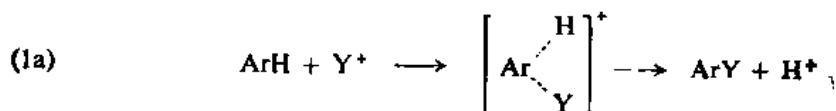
问题 15.9 当苯酚用 D_2SO_4 的 D_2O 溶液(氘代硫酸的重水溶液)处理时, 生成在 -OH 的邻位和对位上的氢被氘代替的酚。苯发生同样的交换反应, 但速率慢得多; 在同样条件下, 苯磺酸完全不发生交换反应。(a) 试简略地为芳香族化合物中的氢-氘交换反应提出一个最可能的机理。(b) 在各反应中进攻试剂是什么? 又这个反应属于哪一大类?

15.14 芳香族亲电取代反应的机理; 所包含的两个步骤

我们已经知道了什么是同位素效应, 并且大体上知道了它们是怎样产生的, 接下来要看一下为什么有机化学家对它们感兴趣。先回到以前提过的问题: 怎样知道芳香族亲电取代反应包含两个步骤,



而不是一步?



而且怎样知道这两个步骤中的第一步比第二步慢得多呢?

在由 Lars Melander(哥德堡大学)开始、并由许多化学家加以扩展的一系列研究中, 已获得了答案。将许多用氘或氚标记的芳香族化合物进行硝化、溴代和 Friedel-Crafts 烷基化反应。人们发现, 在这些反应中取代氘或氚的速率与取代氢一样; 即不存在明显的同位素效应。

我们已经讲过(7.18 节), 碳-氘键的断裂比碳-氢键慢, 碳-氚键则更慢。这种初级同位素效应相当大: $K^{\text{H}}/K^{\text{D}}$ 可以是 5 至 8, 而 $K^{\text{H}}/K^{\text{T}}$ 约为其二倍。那末, 怎样解释这里不存在同位素效应的事实呢? 如果氢的各种同位素被取代的速率都是一样的, 这只能意味着在进行速率比较的那些反应中不牵涉到碳-氢键的断裂。

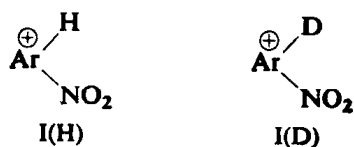
这一解释是符合我们所说的反应机理的。整个取代反应的速率是由亲电子试剂缓慢地与芳香环相连接以形成正碳离子这一步所决定的。正碳离子一旦形成后, 就立即失去氢离子而生成产物。因此步骤(1)是决定速率的一步, 由于它并不涉及碳-氢键的断裂, 所以它的速率——从而也是整个反应的速率——与是否是氢或其同位素无关。

如果取代反应象(1a)那样只有一步, 那么这一步必定是决定速率的一步, 而且由于它

涉及碳-氢键的断裂,应该能观察到同位素效应。或者,如果两步机理中的步骤(2)比步骤(1)慢得足以影响整个反应的速率时,也将会有同位素效应。(以后要看到,正是由于这个原因,硝化时确实有一个小的同位素效应。但即使在硝化反应中,总的速率主要仍受步骤(1)控制。)

这样,不存在同位素效应这个事实不但确认了芳香族亲电取代反应的本质是两步性的,而且还弄清了两个步骤的相对速率。亲电子试剂和环的碳原子的连接是困难的一步(见图 15.2);但不管碳原子上带有氕或带有氘,其困难程度是相同的。接下去的一步,即失去氢离子的一步,是容易的。虽然失去氘比氕更慢些,但实际上关系不大;稍为快些或慢些对于总速率没有影响。

让我们更详细地研究一下这个问题(图 15.2 的插图)。所形成的每一正碳离子,不论是 I(H) 还是 I(D),都要变成产物,因为走向右侧的能垒(在正碳离子的前方)——尽管对



氘来说稍高些,对氢来说稍低些——比走向右侧的能垒(在正碳离子的后方)低得多。正碳离子后方的能垒是步骤(1)的逆反应的 $E_{\text{活化}}$ 。如果步骤(1)确实是决定速率的一步,那么这个逆反应势必要比步骤(2)慢得多(见 6.19 节)。将各步用速率常数 k 概括起来,可得:

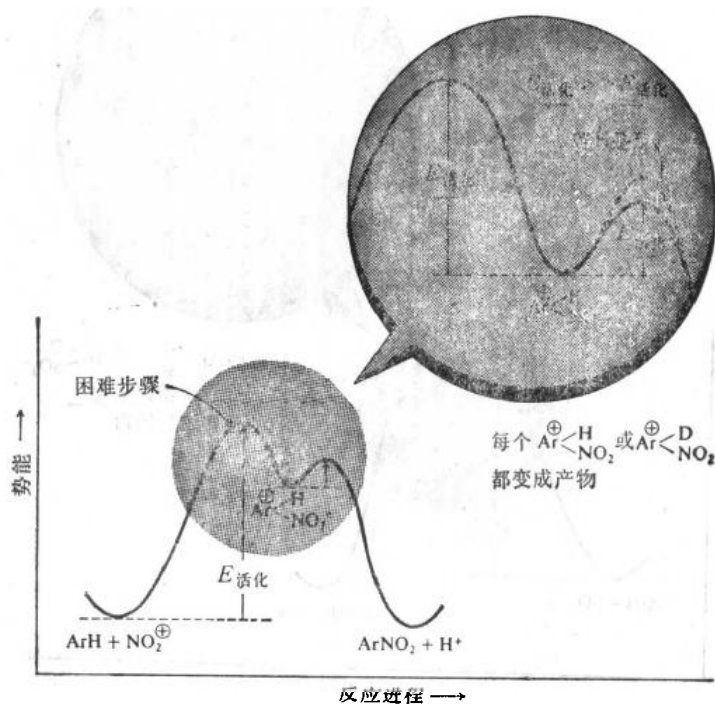
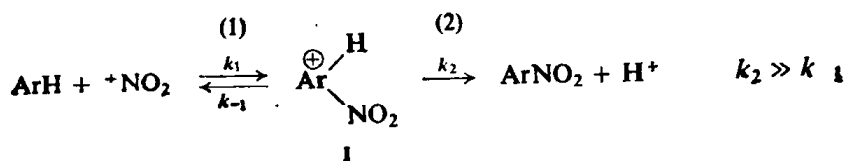
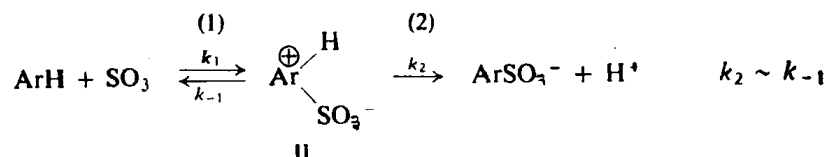


图 15.2 硝化反应。正碳离子的形成是决定速率的一步;在攻击点上不管是氕(H)或氘(D)反应发生得一样快。所有正碳离子都要生成产物。不存在同位素效应,硝化反应是不可逆的。

可以看出,为什么硝化及其类似反应都是不可逆的。在硝化反应的逆反应中,硝基苯与质子结合(反应 2 的逆反应)形成正碳离子 I; 但这个正碳离子与硝化过程中所形成的离子 I 当然不会有什么不同,因此它起同样的反应:(重新)生成硝基苯。

跟大多数亲电取代反应不同,磺化反应有中等程度的同位素效应:即从芳香环置换出普通氢(氕)的速度约两倍于置换出氘的速度。这是否意味着磺化反应采取和硝化反应不一样的,只包括一步的机理呢? 当然并非如此。



跟绝大多数亲电取代反应不同,磺化反应是可逆的,这一事实给我们提供了线索。可逆性意味着正碳离子 II 能失去 SO_3 而形成烃。显然,这里的反应(2)比反应(1)的逆反应快不了多少。磺化反应中,在正碳离子 II 两侧的能垒基本上应是一样高的,因此有些离子可以朝一个方向走,另一些离子可以朝另一方向走(见图 15.3)。再说,不管是 II(D) 正离子还是 II(H) 正离子,向左边去的能垒(即在离子后方的)是一样高的。但在爬越右边的(前方的)能垒时,势必要打破一个碳-氢键,因此对于正碳离子 II(D) 的能垒比正碳离子 II(H) 的能垒高。氘代的离子比正常离子更多地逆转成起始物,所以氘代苯的整个磺化反应就比较慢了。因此,致使磺化反应成为可逆的势能曲线的特殊形状使我们能观察到同位素效应。

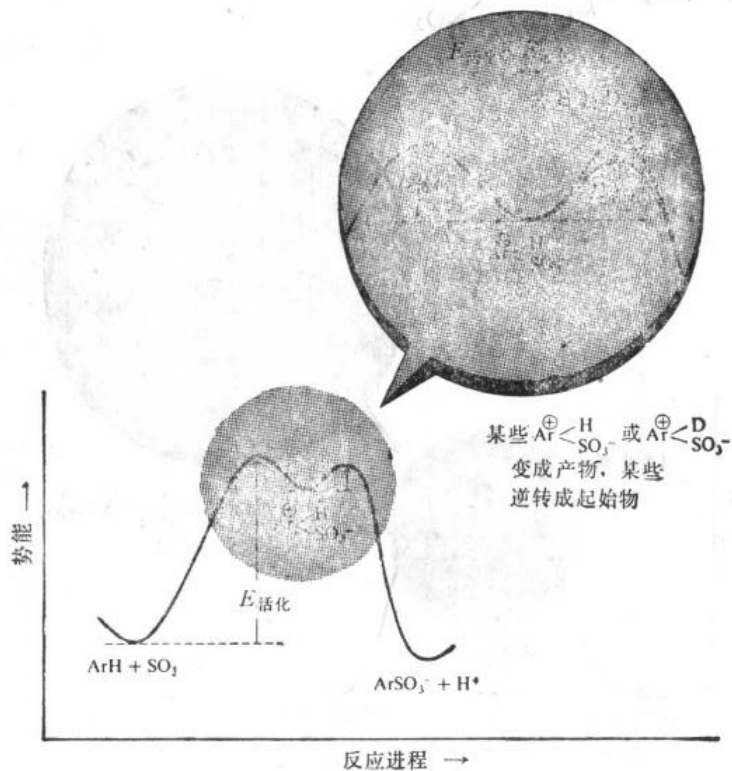


图 15.3 磺化反应,某些正碳离子趋向于生成产物,某些逆转成起始物。存在同位素效应,磺化反应是可逆的。

使用特别挑选过的芳香族底物——例如有高度位阻的芳香族底物——可在其它类型的芳香族亲电取代反应中测出同位素效应,甚至在硝化反应中也能测出。在某些反应中,通过实验条件的改变,可以有意地改变同位素效应的大小——并表明取决于(1)的逆反应和(2)的相对速率。所有这些反应都按同样的两步机理进行,这是没有什么疑问的,但它们的势能曲线的形状是有差别的。化学家在查验有机反应机理时,同位素效应是一种极其灵敏的探测手段。

问题 15.10 Olah(6.20 节)在 1,3,5-三甲苯与 HF 和 BF_3 的反应中,于低温下分离出一种亮黄色固体,它的元素组成相当于 1,3,5-三甲苯: $\text{HF}:\text{BF}_3$ 为 1:1:1。此化合物难溶于有机溶剂,在融熔时能导电;化学分析表明有 BF_4^- 离子存在。此化合物于受热时放出 BF_3 , 且再生成 1,3,5-三甲苯。

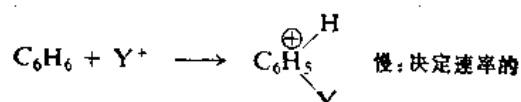
此黄色物质可能具有何种结构? 这个化合物和有关化合物的分离被认为是对芳香族亲电取代反应机理的强有力的支持,为什么?

15.15 活泼性和定位效应

我们已经看到,某些基团使苯环活化并使取代反应发生在邻位和对位,而另一些基团使苯环钝化并使取代反应发生在间位(卤素例外)。能否用已学过的原理,来阐明这些效应呢?

首先务必记住,活泼性和定位效应二者都是反应的相对速率问题。说甲基能使环活化是因为它使环作用得比苯快;它引起邻、对位定位作用是因为它使邻、对位作用得比间位快。

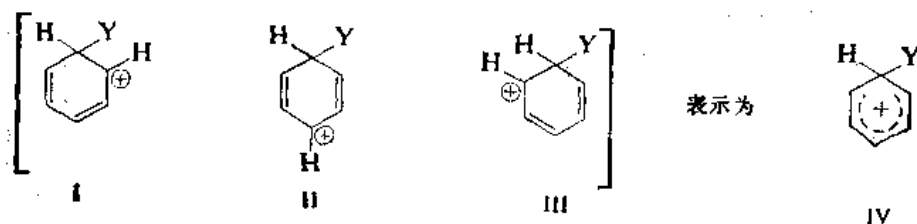
已经知道,不管用什么试剂,芳香族亲电取代反应的速率取决于同一个慢的步骤——亲电试剂向环进攻以形成正碳离子:



因此,取代反应速率上的任何差异必定是由于这一步骤在速率上的差异造成的。

在相类似的反应间,形成正碳离子的速度的差异大多取决于 $E_{\text{过渡态}}$ 的差异,这就是说,取决于过渡态稳定性的差异。正如已经讨论过的其它正碳离子的反应一样,借分散正电荷以使离子稳定的因素应该同样使早期过渡态的正碳离子稳定。这里也可以想到,愈稳定的正碳离子形成得越快。因此我们要注意正碳离子的相对稳定性。

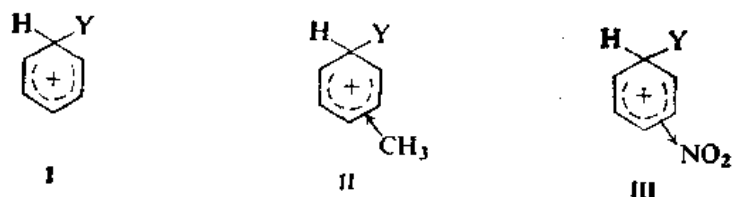
在芳香族亲电取代反应中,中间体正碳离子是结构 I、II 和 III 的杂化体,其中正电荷分散于环上,而在受攻击的碳原子的邻、对位上最强。



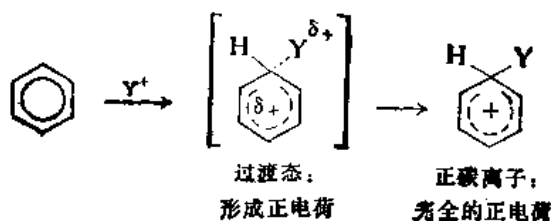
原先连接在苯环上的基团,根据其推电子或吸电子本性,应该能通过正电荷的分散或强化来影响正碳离子的稳定性。从离子(I—III)的结构来看,当这个基团连接在受攻击的碳的邻、对位时,这种稳定和反稳定效应应该特别重要。

15.16 活泼性的理论

为了比较苯、甲苯和硝基苯的取代反应,下面比较一下由这三个化合物生成的正碳离子的结构:

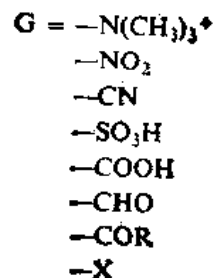
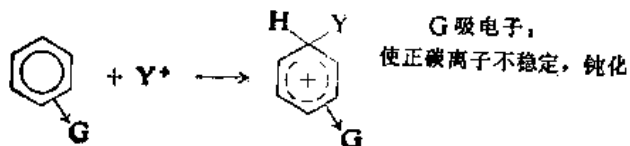
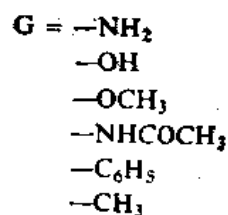
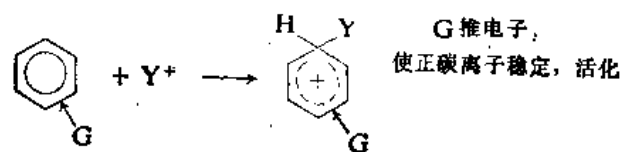


甲基(II)通过释放电子,倾向于中和环上的正电荷而自己变得更正,这一电荷的分散作用使正碳离子获得稳定。同样,诱导效应使过渡态中正在形成的正电荷获得稳定,从而使反应较快。



另一方面, $-\text{NO}_2$ 具有吸电子的诱导效应(III),这将使正电荷增加,使正碳离子不稳定,因而使反应较慢。

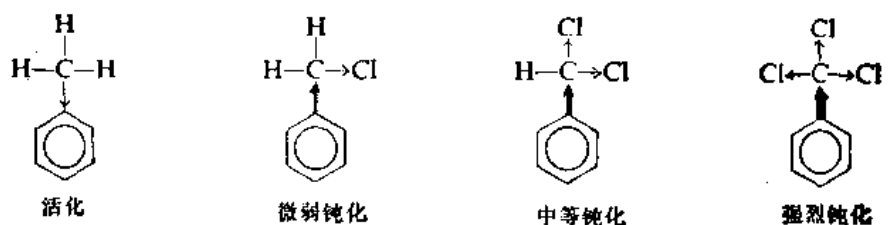
因此,在芳香族亲电取代反应中,活泼性取决于取代基的推电子或吸电子的倾向性。推电子的基团使环活化;吸电子的基团使环钝化。



同 $-\text{CH}_3$ 一样,其它烷基是推电子的,因此它们也象 $-\text{CH}_3$ 一样能使环活化。例如,就硝化来说,叔丁苯的活泼性是苯的 16 倍。至于 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{OH}$, 以及它们的衍生基团 $-\text{OCH}_3$ 和 $-\text{NHCOCH}_3$, 它们的推电子不是由于诱导效应而是由于共振效应,这将在以后讨论(15.18 节)。

对于卤素的吸电子效应,大家早已熟知(6.32 节)。带有完整的正电荷的 $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ 基当然具有强烈的吸电子作用。在其它致钝基团中(例如 $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{COOH}$), 与环相接的原子都通过重键与氧或氮相连,而这些电负性的原子能吸走活动的 π 电子,使得与环相接的原子成为缺电子;为了弥补这一缺损,与环相接的原子就从环吸取电子。

我们可以预料,若用卤素取代 $-\text{CH}_3$ 中的氢,会降低这一基团的推电子倾向,甚至会使它转变成一个吸电子基团。事实证明这是对的。就硝化而言,甲苯的活泼性是苯的 25 倍;而氯苯的活泼性仅为苯的三分之一。因此 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 基团是弱致钝的。若进一步用氯取代氢,使之成为 $-\text{CHCl}_2$ 和 $-\text{CCl}_3$ 基团,结果就都变成强的致钝基了。



15.17 定位效应的理论

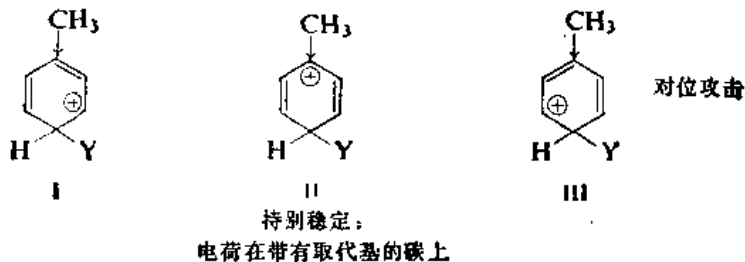
在说明亲电取代反应的定位效应前,先仔细看看各种事实。

一个致活基团使苯环的所有位置都活化,甚至它的间位也较苯中的任一位置活泼。它之所以定位于邻位和对位,只是因为它对于邻、对位的活化比间位更甚。

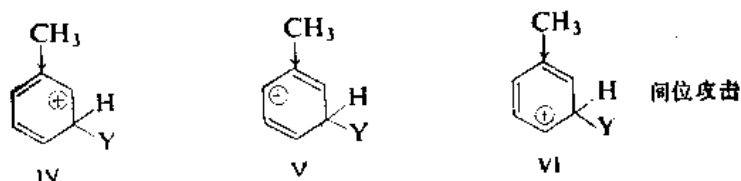
一个致钝基团使苯环的所有位置都钝化,包括它的间位。它之所以定位于间位,只是因为它使邻、对位钝化得比间位更甚。

因此,邻、对位定位效应和间位定位效应两者是同样地形成的: **任何一个基团——不管是致活的还是致钝的——对于邻位和对位的影响都最强。**

为了确定这是否符合我们的预料,先比较一下甲苯(这是含有一个致活基团的化合物)的对位和间位在受到进攻时所生成的正碳离子。它们都是三种结构的杂化体;对位为 I—III 式,间位为 IV—VI 式。在 II(六种结构之一)中,正电荷处在与 $-\text{CH}_3$ 相接的碳原子上。虽然 $-\text{CH}_3$ 把电子推向环的所有位置,但最邻近的碳原子受推最厉害,因此 II 是个特别稳定的结构。

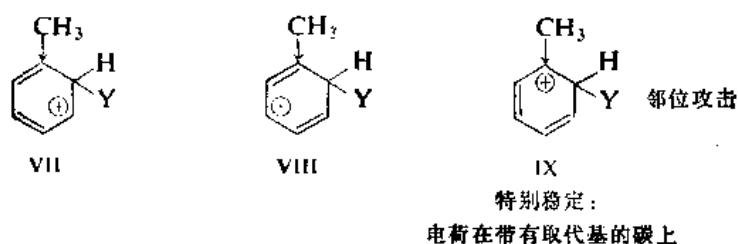


由于结构 II 所作的贡献, 对位受进攻而生成的杂化正碳离子比间位受进攻而生成的正碳



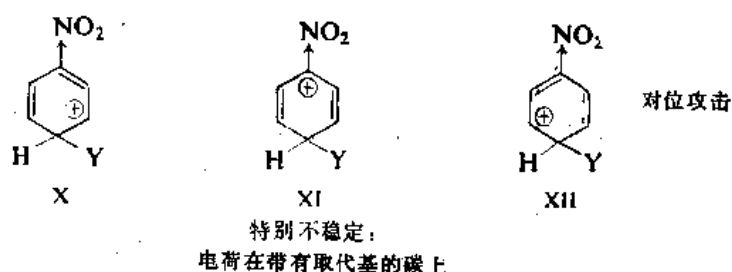
离子较为稳定。因此, 对位取代比间位取代发生得较快。

同样可以看到, 邻位受进攻时所产生的正碳离子 (VII—IX), 由于 IX 所作出的贡献, 也比间位受进攻所生成的较稳定。

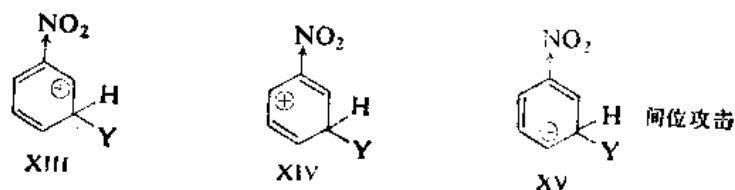


因此在甲苯中, 邻、对位的取代反应快于间位的取代反应, 因为在进攻过程中 $-\text{CH}_3$ 的推电子作用在它的邻、对位上影响较大。

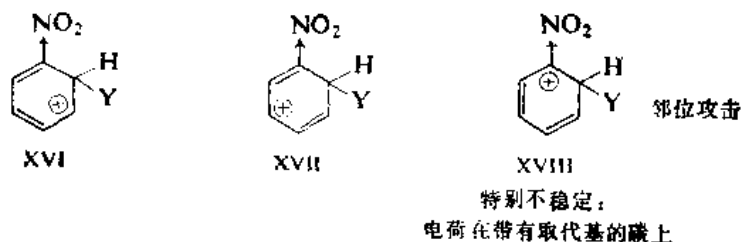
下面让我们比较一下硝基苯的对位和间位受进攻时所形成的正碳离子, 硝基苯是个含有致钝基团的化合物。各个正碳离子也都是三种结构的杂化体, 对位受进攻时为 X—XI, 间位受进攻时为 XIII—XV。在这六种结构之一 (XI) 中, 正电荷处在与 $-\text{NO}_2$ 相



接的碳原子上。虽然 $-\text{NO}_2$ 从所有的位置吸取电子, 但它从最邻近的碳原子上吸得最厉害, 于是这个原来已带正性的碳原子不再有多少容纳正碳离子的正电荷的倾向。因此, XI 是个特别不稳定的结构, 很难为对位受进攻时而生成的离子起稳定作用。对位受进攻时所生成的离子实际上只是 X 和 XII 两个结构的杂化体; 正电荷主要只限定在这两个碳原子上。它比由于间位受进攻而形成的离子不稳定, 后者是三个结构的杂化体, 它的正电荷被三个碳原子所容纳。因此, 对位的取代反应比间位的取代反应进行得较慢。



同样也可以看到,邻位受进攻时(XVI—XVIII)所生成的正碳离子,由于 XVIII 的不稳定性,比间位受进攻时所生成的正碳离子不稳定。



因此,在硝基苯中,邻、对位的取代反应比间位的取代反应慢,因为在进攻过程中—NO₂的吸电子作用在它的邻、对位上影响较大。

这样可以看到,致活基团所造成的邻、对位定位效应和致钝基团所造成的间位定位效应都是根据中间体正碳离子的结构导出的合乎逻辑的结果。在进攻点的邻位和对位,正碳离子的电荷最强,因此连接在该两个位置上的基团,不论是致活基团还是致钝基团,都能发挥最大的影响。

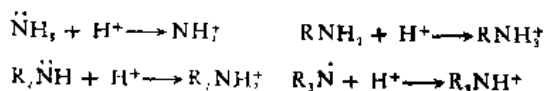
卤素的行为是反常的,它虽然起钝化作用,但却是邻、对位定位的,这是两个相反的因素综合而成的结果,这将在 15.19 节中讨论。

15.18 通过共振的推电子作用

我们已经看到,一个取代基可以在芳香族亲电取代反应中靠它的推电子或吸电子倾向影响活泼性和定位效应。到现在为止,只把推电子和吸电子作为诱导效应来考虑,就是说,看作是由有关基团的电负性所造成的效应。

但是某些基团,如—NH₂和—OH以及它们的衍生基团,尽管含有电负性原子并在某些方面表明具有吸电子的诱导效应,但在芳香族亲电取代反应中起着强烈致活基团的作用。如果我们研究问题的方法是正确的话,那末这些基团应该不是通过诱导效应而是用别的方式来推电子的;它们被认为是通过共振效应做到这一点的。但在讨论这一效应前,让我们先复习一点关于氧和氮的知识。

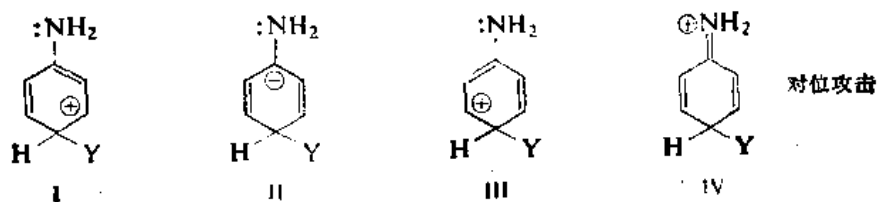
—NH₂基中的氮虽然是电负性的,但却具有碱性,它要共用其最后一对电子而获得正电荷。正如氨接受一个氢离子形成铵离子(NH₄⁺)一样,类似于氨的有机化合物也能接受氢离子而形成取代的铵离子。



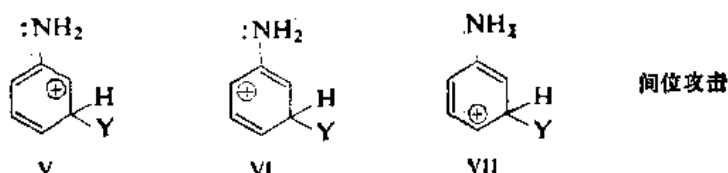
—OH基具有类似的、但较弱的碱性:我们大家对氧离子 ROH₂⁺早已很熟悉了。



—NH₂和—OH在芳香族亲电取代反应中的效应可以这样解释:氮和氧能与苯环共用一对以上的电子,并能容纳一个正电荷。



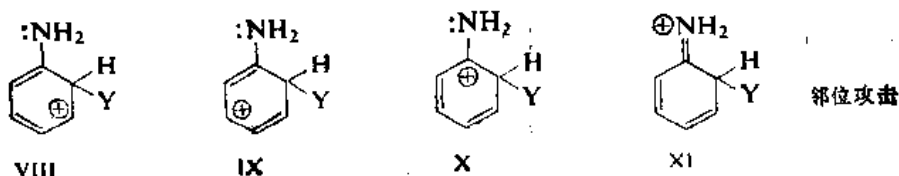
对位攻击
特别稳定：
每个原子都有八隅体



间位攻击

例如，苯胺对位受进攻时所生成的正碳离子是一个不单包括正电荷分散在环的碳原子上的结构 I、II 和 III 而且还包括氮上带正电荷的结构 IV 的杂化体。结构 IV 特别稳定，因为其中的每个原子（当然氢除外）都有完整的电子八隅体。这个正碳离子比进攻苯时所得到的正碳离子，或进攻苯胺 $-\text{NH}_2$ 基的间位所得到的正碳离子（V—VII）稳定得多；而这两种情况中都不可能生成象 IV 那样的结构。（例如，比较一下 NH_4^+ 离子和 CH_4^+ 离子的稳定性。这里不是哪个原子，氮或碳，能更好地容纳一个正电荷的问题，而是哪个原子具有一个完整的电子八隅体的问题。）

对一些相应的结构（VIII—XI）的考察表明，邻位受进攻与对位受进攻非常相似：



邻位攻击
特别稳定：
每个原子都有八隅体

因此，苯胺的取代反应比苯的取代反应快，而且主要发生在 $-\text{NH}_2$ 的邻位和对位。

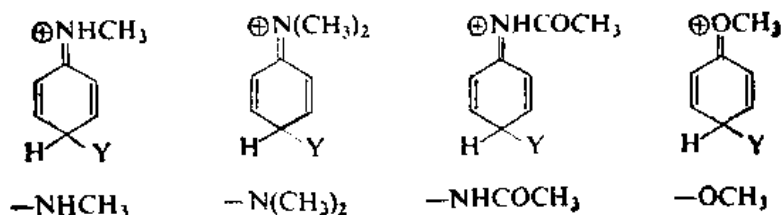
同样， $-\text{OH}$ 基团的活化作用及其邻、对位定位效应可以用 XII 和 XIII 那样的结构的贡献来说明，在这两个结构中每个原子都具有完整的电子八隅体：



对位进攻

邻位进攻

$-\text{NH}_2$ 和 $-\text{OH}$ 衍生基团的类似的效应可从类似的结构得到说明（这里只表示对位受进攻时的情况）：



这些基团中的氧和氮与苯环共用一对以上电子的倾向还在其它许多形式中表现出来,这将在以后讨论(23.3节和24.9节)。

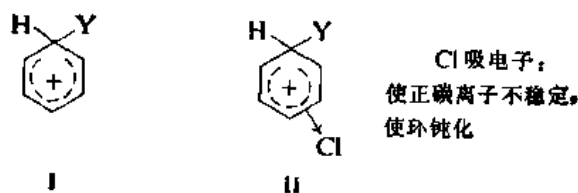
以上所述的内容应该是听起来很熟悉的。我们曾在9.15节中见过,一个氧原子的填满的 p 轨道怎样可以与相邻的缺电子碳的空 p 轨道交盖,从而向它供应它所需要的电子。此处所涉及者基本上是同一回事,只是像氧那样的一个单元与苯环的共轭 π 体系相交盖,向更远的缺电子碳供应电子。

15.19 卤素在芳香族亲电取代反应中的效应

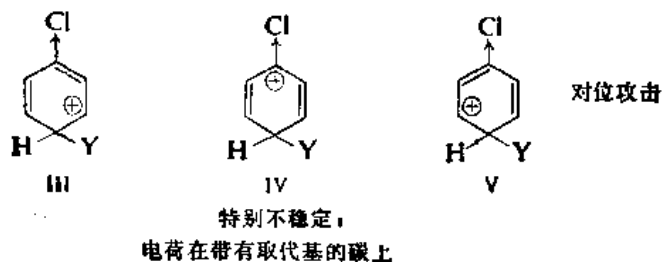
卤素在芳香族亲电取代反应中的效应是反常的:它们是致钝的但却是邻、对位定位的。钝化是吸电子作用的特征,而邻、对位定位是推电子作用的特征。卤素难道既能吸电子又能推电子吗?

回答是:是的! 卤素通过它的诱导效应吸电子而又通过它的共振效应推电子。 $-\text{NH}_2$ 基和 $-\text{OH}$ 基可能也是这样的,不过在那里极为强烈的共振效应大大超过诱导效应。至于卤素,这两种效应都差不多,因此我们能观察到两者共同的作用。

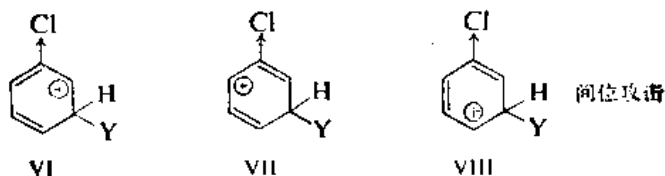
让我们首先考虑反应活性。苯受亲电进攻时生成正碳离子 I, 氯苯受亲电进攻时生成正碳离子 II。氯的吸电子诱导效应增强了正碳离子 II 上的正电荷,使该离子较不稳定,因而反应较慢。



其次,为了了解定位效应,先比较一下氯苯的对位和间位受进攻时所生成的正碳离子的结构。这些结构都是三种结构的杂化体。对位受进攻时为 III—V; 间位受进攻时为

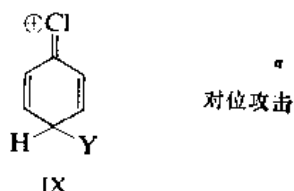


特别不稳定,
电荷在带有取代基的碳上



VI—VIII. 在 IV (这六种结构之一) 中, 正电荷处于与氯相接的碳原子上。氯原子通过它的诱导效应, 主要是从相接的碳上吸电子, 因而使结构 IV 特别不稳定, 像前面一样, 估计 IV 对杂化体没有什么贡献, 因此这个杂化体比由间位受进攻时生成的杂化体不稳定。因此, 如果只涉及诱导效应, 那末我们可以预计到非但有致钝作用而且还有间位定位效应。

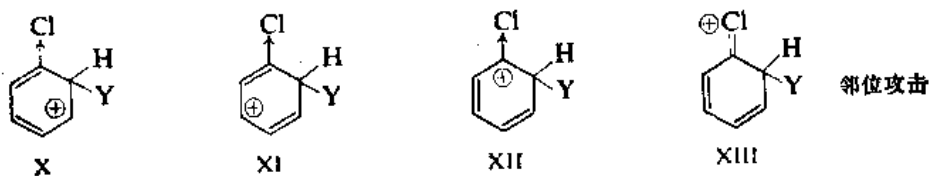
但是卤鎓离子(8.18 节)的存在, 说明卤素能与别的原子共用一对以上电子和容纳一个正电荷。如果将此概念应用于目前的问题, 将看到什么呢? 对位受进攻时所生成的离子不仅是结构 III—V 而且也是结构 IX 的杂化体, IX 中的氯带有一个正电荷, 并以双键



比较稳定:
每个原子都有八隅体

与环相连。这一结构应是比较稳定的, 因为其中每个原子(当然氢除外)都有完整的电子八隅体。(结构 IX 完全类似于为说明 —NH_2 和 —OH 的活化作用和邻、对位定位效应而提出的结构。)间位受进攻时所生成的离子不可能具有这一结构。结构 IX 对杂化体作出相当大的贡献, 以致使对位受进攻时所生成的离子比间位受进攻时所生成的离子稳定。虽然还不能预料这两个因素——IV 的不稳定作用和 IX 的稳定作用——的相对重要性, 但结果表明, IX 所作的贡献更为重要。

同样可以看到, 在邻位受进攻时, 也产生一个离子 (X—XIII), 它借氯原子容纳正电荷而得到稳定。



特别不稳定: 比较稳定:
电荷在带取代基的碳上 每个原子都有八隅体

卤素通过它的诱导效应有吸电子的倾向, 从而减弱中间体正碳离子的稳定性。这一效应在所有各个位置受进攻时都体现出来, 但在卤素的邻位和对位受进攻时更为显著。

卤素通过它的共振效应, 有推电子的倾向, 从而稳定中间体正碳离子。这种推电子作用只有在卤素的邻、对位受进攻时才有效。

诱导效应比共振效应强,而且在进攻所有各个位置时,都引起一个净的吸电子作用,因而就引起致钝作用。邻、对位受进攻时,共振效应倾向于抵消诱导效应,因此邻、对位的钝化作用小于间位。

活泼性就这样被较强的诱导效应所控制,而定位效应则被共振效应所控制,后者虽然较弱但似乎较有选择性。

因而,这种单一结构概念——在卤素和碳之间形成部分双键——能帮助说明如卤代芳烃和卤代乙烯这些表面上似乎不同的化合物的特殊化学性质。包含双键卤素的结构可能不仅对苯鎓离子是重要的参与结构,而且对母体卤代芳烃也是重要的参与结构(25.6节),这种概念当然是不符合我们惯常的推理标准的(见9.10节)。但有足够的证据迫使我们接受某些碳-卤键具有双键特性的概念。如果这一概念一开始就使我们感到奇怪,这只能表明我们对分子结构的真正了解是何等贫乏!

15.20 与其它正碳离子反应的关系

概括起来说,在芳香族亲电取代反应中,活泼性和定位效应二者都是由形成有关的中间体正碳离子的速率决定的。这些速率与正碳离子的稳定性是相应的,后者由取代基的推电子倾向或吸电子倾向所决定。

一个基团可以借诱导效应、共振效应或二者而推电子或吸电子。只有一 NH_2 和一 OH 基团(和它们的衍生基团)以及卤素($-\text{X}$)的这些效应是相互对抗的。对一 NH_2 和一 OH 来说,共振效应更为重要;对 $-\text{X}$ 来说,两种效应势均力敌。正是由于这一点,卤素处于特殊的地位,它既是致钝基团,但又是邻、对位定位基团。

我们在说明芳香族亲电取代反应的事实时,和在说明醇脱水的相对容易性以及烯烃亲电加成的活泼性及其取向中一样,应用了同样的概念:即越是稳定的正碳离子形成得越快;正碳离子形成得越快,反应就进行得越快。

总之,我们对正碳离子稳定性的衡量都基于同样的根据:即由于取代基的推电子或吸电子所引起的电荷分散或集中。以后将看到,这一对于那些发展出一个正电荷的反应如此满意的探讨方法亦能同样满意地用于探讨芳香族亲核取代反应(25.9节),后者发展出的是一个负电荷。最后,还将看到,这一方法将有助于理解象羧酸,磺酸,胺和酚这类化合物的酸性和碱性。

习 题

1. 试写出下列各化合物环上单溴代时可能生成的主要产物的结构和名称。说出每一情况中的溴代作用比苯本身的溴代快还是慢。

(a) 乙酰苯胺 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_3$)

(g) 乙氧基苯 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$)

(b) 碘苯

(h) 二苯甲烷 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$)

(c) 仲丁苯

(i) 苯腈 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$)

(d) *N*-甲基苯胺 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$)

(j) 三氟甲苯 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_3$)

(e) 苯甲酸乙酯 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$)

(k) 联苯 ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5$)

(f) 乙酰基苯 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$)

2. 试写出下列各化合物的单硝化的主要有机产物的结构和名称:

- | | |
|---|--|
| (a) 邻硝基甲苯 | (g) 对甲苯酚 |
| (b) 间二溴苯 | (h) 间硝基甲苯 |
| (c) 对硝基乙酰苯胺(对- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NHCOCH}_3$) | (i) 对二甲苯(对- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$) |
| (d) 间二硝基苯 | (j) 间苯二甲酸(间- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$) |
| (e) 间甲苯酚(间- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$) | (k) 苯胺硫酸盐($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+\text{HSO}_4^-$) |
| (f) 邻甲苯酚 | |

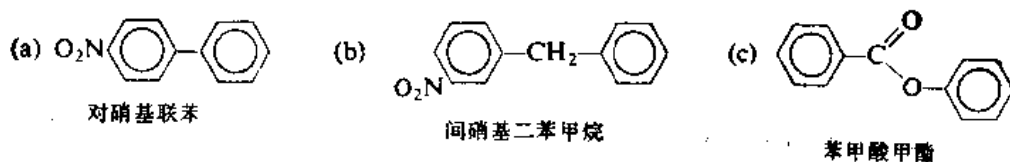
3. 试写出下列化合物单磺化所得到的主要有机产物的结构和名称:

- | | |
|---|-------------|
| (a) 环己基苯 | (g) 邻氟甲氧基苯 |
| (b) 硝基苯 | (h) 邻硝基乙酰苯胺 |
| (c) 甲氧基苯($\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$) | (i) 邻二甲苯 |
| (d) 苯磺酸 | (j) 间二甲苯 |
| (e) 水杨醛(邻- $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CHO}$) | (k) 对二甲苯 |
| (f) 间硝基苯酚 | |

4. 试将下列各组化合物按环上硝化反应的活泼性排列, 将最活泼的置于前面, 最不活泼的置于后面。

- 苯、苯(1,3,5- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$)、甲苯、间二甲苯、对二甲苯。
- 苯、溴苯、硝基苯、甲苯
- 乙酰苯胺($\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_3$)、乙酰基苯($\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$)、苯胺、苯
- 对苯二甲酸、甲苯、对甲苯甲酸(对- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$)、对二甲苯
- 氯苯、对氯硝基苯、2,4-二硝基氯苯
- 2,4-二硝基氯苯、2,4-二硝基苯酚
- 间二硝基苯、2,4-二硝基甲苯

5. 在下列各化合物的硝化中, 指出哪个环将受到进攻, 并写出主要产物的结构。



6. 将下列各组中的化合物就其对亲电取代反应的活泼性排列之。再指出每组中哪一个所生成的间位异构体的百分比最高, 哪个最低?

- $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NO}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_3$

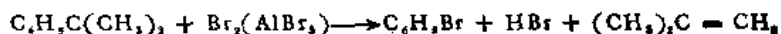
7. 有证据表明, 苯基(C_6H_5-)具有吸电子诱导效应。但在亲电取代反应中, 联苯($\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_5$)中的两个环比苯活泼, 且主要产物为邻位和对位异构体。试根据共振说明其活泼性和定位效应。

8. 有证据表明, HNO_3 和 H_2SO_4 反应生成 $^+\text{NO}_2$ (在 15.8 节中已综合成一个方程式), 实际上包含着三个步骤, 其第二步是最慢的一步, 也是实际上生成 $^+\text{NO}_2$ 的一步。你能提出一个合理的反应程序吗? (提示: 见 6.32 节)

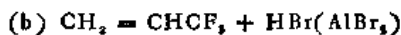
9. 对氨基苯磺酸用 3 摩尔溴处理时生成 2,4,6-三溴苯胺。4-羟基-1,3-苯二磺酸用硝酸处理时生成苦味酸, 即 2,4,6-三硝基苯酚。(a) 扼要写出 $-\text{SO}_3\text{H}$ 被 $-\text{Br}$ 和 $-\text{NO}_2$ 所置换的最可能的机理。

(b) 这些反应属于哪一大类有机反应?

10. 只用你已熟悉的各别步骤, 扼要写出下列反应的可能的机理。



11. 根据这一章中所学到的内容, 预测下列各反应的主要产物:



(c) (b) 中的 AlBr_3 的作用是什么? 此处为什么要用 AlBr_3 ?

12. 假设你是在亲电子试剂 Y 取代芳香环上的一个氢这种取代反应中寻找有无同位素效应。在下列各情况中, 你准备怎么办? 如果其中有同位素效应, 预期会观察到什么现象? (你可以对异构体混合物进行定量分析。质谱仪将会告诉你化合物中有百分之几的氢是氘, 但无法告诉你氘在分子中的位置。)

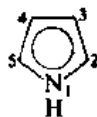
(a) 在等同的条件下, 令 C_6H_6 和 C_6D_6 分别进行反应。

(b) 令一种 50:50 的 C_6H_6 和 C_6D_6 混合物与有限数量的试剂作用。

(c) 令苯甲醛和 4-氘代苯甲醛分别进行反应。(假设在进行这一实验时, 你的表和质谱仪正在修理。)

(d) 令 1,3,5-三氟代苯进行反应。

13. 在第十四章的习题 10 中, 你解释了杂环化合物吡咯的芳香性, 其中之一是它倾向于进行芳香族



吡咯

亲电取代反应, 极其容易(就像苯衍生物的大多数反应一样)且主要发生在 2-位。画出所有恰当的共振式, 以便详细说明 (a) 它的高度活泼性, (b) 取代反应的取向。(提示: 见 15.18 节。)

14. 在第十四章的习题 13 中, 你解释了稠环炔苯的芳香性。此化合物很易发生芳香族亲电取代反应, 而且, 在溴代和硝化反应中, 主要发生在 1-位。对这一观察到的定位效应如何加以解释? (提示: 画出所有恰当的共振结构式, 并仔细加以考察。)

15. 试概述自苯和(或)甲苯用实验室法合成下列各化合物的所有步骤。可用任何必要的脂肪族或无机试剂。(复习第六章习题末关于合成的一般指导。假定可以从邻、对位混合物中分离出纯的对位异构体。)

- | | |
|-----------|------------------|
| (a) 对硝基甲苯 | (h) 1,3,5-三硝基苯 |
| (b) 对溴硝基苯 | (i) 2-溴-4-硝基甲苯 |
| (c) 对二氯苯 | (j) 2-溴-4-硝基苯甲酸 |
| (d) 间溴苯磺酸 | (k) 4-溴-3-硝基苯甲酸 |
| (e) 对溴苯磺酸 | (l) 3,5-二硝基苯甲酸 |
| (f) 对溴苯甲酸 | (m) 4-硝基-1,2-二溴苯 |
| (g) 间溴苯甲酸 | (n) 2-硝基-1,4-二氯苯 |

16. 试扼要写出下列各实验室合成法中的所有步骤。可用任何需要的脂肪族或无机试剂。(遵循习题 15 中的其他指导。)

- (a) 由苯甲醚 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$) 合成 4-硝基-2,6-二溴苯甲醚
(b) 由邻硝基甲苯合成 4-溴-2-硝基苯甲酸
(c) 由苯胺合成 2,4,6-三溴苯胺

- (d) 由乙酰苯胺 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOCH}_3$) 合成 2,4-二硝基乙酰苯胺
- (e) 由间二甲苯合成 5-硝基间苯二甲酸
- (f) 由间二甲苯合成 4-硝基间苯二甲酸
- (g) 由对二甲苯合成 2-硝基对苯二甲酸(两种方法)
- (h) (g) 中哪种方法较好? 为何?

第十六章 芳香-脂肪族化合物

芳烃及其衍生物

16.1 芳环作为一个取代基

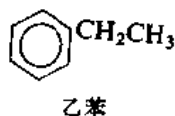
在前两章中,我们考察了作为反应部位的芳环——主要是苯中及苯的简单衍生物中的芳环。它所发生的典型反应是亲电取代反应。我们了解了该反应是如何进行的,也知道了反应活性和定位效应怎样受环上所连的取代基所影响。

现在,正如我们在讨论碳-碳双键时所做过的那样,让我们改变一下观点:不把苯环视作官能团而是视作一个取代基来进行考察。我们将发现芳环像双键一样起着强有力的影响。这些影响在多方面与双键的影响相似。这是很有理由的:这些影响都是共轭作用造成的结果。芳环上可以连接多种取代基中的任何一个、两个或三个;它们修饰着环的作用,从而使取代苯基成为使用得最广泛的研究有机反应对电子需求的试探物。

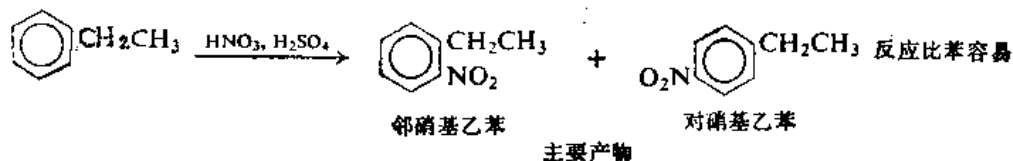
让我们返回到我们已经讨论过的每族化合物和每类反应中去,同时考察芳环所施加的作用。我们从烃开始。

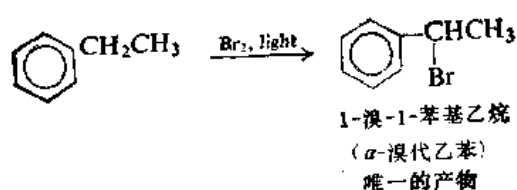
16.2 脂肪-芳香烃

学习到这里,我们已经知道脂肪族烃,例如烷烃、烯烃或炔烃,会有什么样的化学性质。也知道母体芳香族烃,苯,会有什么化学性质。但有许多重要化合物,它们并不单纯是脂肪族的或芳香族的,而是兼有脂肪基和芳香基,这种烃类化合物总称为**芳烃**。例如乙苯,它含有一个苯环和一个脂肪族的侧链。



这样一种混合的脂肪-芳香烃类化合物会有怎样的化学性质呢?首先,它会有两方面的化学性质:乙苯的环应该有苯的亲电取代特征反应,而侧链则应有乙烷的游离基取代特征反应。其次,分子中每一部分的性质将因另一部分的存在而有所改变。乙基会改变





反应比乙苯容易

环的芳香族性质,而环又会改变侧链的脂肪族性质。

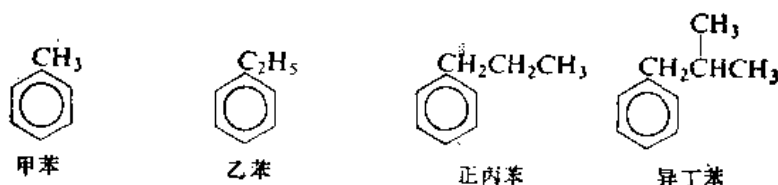
这些估计是正确的。例如用硝酸和硫酸处理乙苯时,在环中导入一个硝基;而在光存在下用溴处理乙苯时,在侧链上导入一个溴原子。因为有乙基的缘故,其硝化反应比苯本身容易得多,而且主要发生在乙基的邻位和对位;同时又因为有环的缘故,溴代反应比乙烷容易得多,并且全部发生在紧靠环的碳原子上。这样,分子的每一部分能影响分子的其它部分的反应活性并能决定反应时的取向。

在芳烃中,我们首先要考察诸如乙苯之类的由芳香族和烷烃单元所组成的芳烃,它们被称为烷基苯类。我们已讨论过烷基对发生于芳环上的反应——如硝化反应——的影响(第十五章)。现在,我们要把注意力集中于这种结构上相互影响的另一方面,讨论芳环对发生在侧链上的反应的影响。

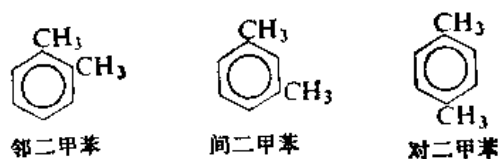
烷基苯的反应将把我们引向烷基苯的衍生物——卤代物,醇,以及有关的化合物——因此我们随后就要讨论它们的化学。这样一来又将把我们引向芳香族烯烃化合物(烯基苯类)和芳香族炔烃(炔基苯)。在所有这些化合物中,我们所要讨论的是基本为我们所熟悉的化学——游离基取代反应,亲核取代反应,消除反应,亲电加成反应和游离基加成反应——而我们主要所关心的是要看看芳环的存在怎样影响这些反应。

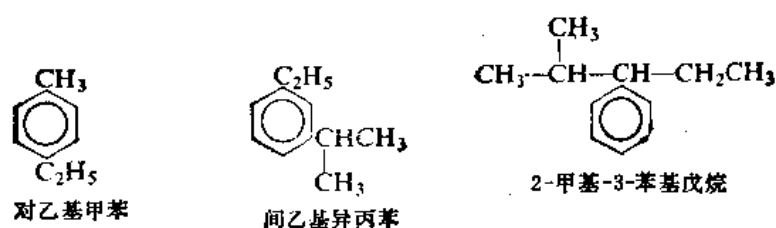
16.3 芳烃及其衍生物的结构和命名

含侧链的烷基苯命名时,将烷基名放在苯字之前。例如烷基苯中最简单的,即甲基取代的苯,称为**甲苯**;其它如乙苯,正丙苯和异丙苯等。

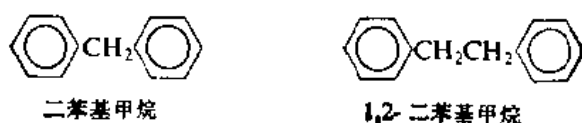


二烷基苯命名时,在苯字前放上两个烷基的名字。二烷基苯中最简单的,即两个甲基取代的苯,称为**二甲苯**,有邻二甲苯,间二甲苯和对二甲苯三种。含有非常复杂侧链的化

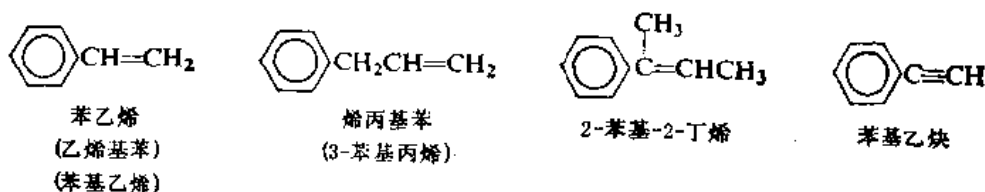




合物可作为苯基代的烷烃命名, (C_6H_5 — 苯基)。含一个以上苯环的化合物几乎常作为烷烃的衍生物而命名。



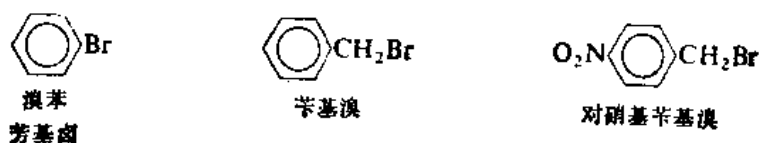
最简单的烯基苯称为**苯乙烯**, 其它烯基苯都作为取代的烯烃而命名, 偶尔作为取代的苯而命名。炔基苯是作为取代炔而命名的。

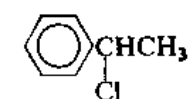


从芳烃衍生的有机卤代物分为两类。卤素直接连于芳环的化合物称为**芳基卤**, 其通式为 ArX , 此中 Ar — 苯基或取代苯基。芳基卤在制备和性质上与烷基卤很不相同, 需用另章加以讲述(第二十五章)。

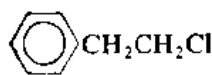
若卤素并非直接连在环上, 则此化合物是个**芳烷基卤**, 是含一个芳基的卤代烷; 其化学与别的卤代烷基本一致, 但受芳基这一取代基的存在而有所改变。这类化合物将在本章中加以讨论。

芳基卤或芳烷基卤按照以前命名卤代物的方法(3.10, 6.4 和 14.11 节)进行命名: 在母体化合物名前冠以氯、溴等。某些芳烷基卤则常作为取代的卤代烷进行命名, $C_6H_5CH_2$ — 有个特殊的名称叫**苄基**。



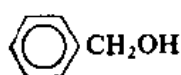


α -氯代乙苯
1-苯基-1-氯乙烷

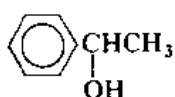


β -氯代乙苯
2-苯基-2-氯乙烷

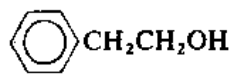
与此类似,从芳烃衍生的羟基化合物也分为两类. 若—OH 直接与芳环相连,该化合物称为酚,完全有其特有的性质(第二十四章). 若—OH 并非直接连在环上,则该化合物是个芳基取代的醇,具有预料的醇的性质.



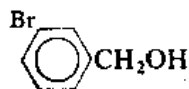
苯醇



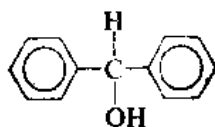
α -苯乙醇
1-苯乙醇



β -苯乙醇
2-苯乙醇



间溴苯醇



二苯甲醇

16.4 物理性质

烷基苯作为低极性的化合物,具有与已学过的烃类化合物基本相同的物理性质. 它们不溶于水,但颇溶于乙醚,四氯化碳或石油醚之类的非极性溶剂. 它们几乎都比水轻. 正如表 16.1 中看到的,沸点随分子量的升高而升高,每一个碳原子的沸点增值通常是 20—30℃.

由于熔点不仅取决于分子量,而且也取决于分子的形状,所以,熔点和结构的关系是非常复杂的. 然而,芳香族化合物的熔点与结构之间存在着一个重要的普遍关系,即在二取代苯的异构体中,对位异构体通常都比另外两个异构体的熔点高. 例如在各二甲苯之间,沸点差在 6 度之内,但熔点却相差很大,邻位和间位异构体分别熔于—25℃和—48℃,而对位异构体熔于+13℃. 因为溶解和熔化一样,需要克服结晶中的分子间作用力,无怪在一定的溶剂中对位异构体通常也是最不易溶解的.

对位异构体有较高的熔点和较小的溶解度,这是分子对称性影响结晶内作用力的一个例子. 化合物愈是对称,愈能更好地填入晶格之中,因此熔点就愈高,溶解度就愈小. 对位异构体就是二取代苯中最对称的. 可以看到(表 16.1): 1,2,4,5-四甲苯的熔点比对称性较差的 1,2,3,5-和 1,2,3,4-异构体高 85℃ 到 100℃. 对称性对熔点影响的最明显的例子是苯和甲苯. 在完全对称的苯分子中引进一个甲基使熔点从 5℃ 降到—95℃.

分子上连有卤素或—OH 时,其对芳烃物理性质的影响与我们在讨论卤代烷(6.6 节)

和醇(10.3节)中所预料到的影响一致。

表 16.1 脂肪-芳香烃

名 称	分 子 式	熔点(°C)	沸点(°C)	密 度(20°)
苯	C_6H_6	5.5	80	0.879
甲苯	$C_6H_5CH_3$	-95	111	0.866
邻二甲苯	$1,2-C_6H_4(CH_3)_2$	-25	144	0.880
间二甲苯	$1,3-C_6H_4(CH_3)_2$	-48	139	0.864
对二甲苯	$1,4-C_6H_4(CH_3)_2$	13	138	0.861
连三甲苯	$1,2,3-C_6H_3(CH_3)_3$	-25	176	0.895
假杜烯	$1,2,4-C_6H_3(CH_3)_3$	-44	169	0.876
聚	$1,3,5-C_6H_3(CH_3)_3$	-45	165	0.864
连四甲苯	$1,2,3,4-C_6H_2(CH_3)_4$	-6.5	205	0.902
异杜烯	$1,2,3,5-C_6H_3(CH_3)_4$	-24	197	
杜烯	$1,2,4,5-C_6H_2(CH_3)_4$	80	195	
五甲基苯	$C_6H(CH_3)_5$	53	231	
六甲基苯	$C_6(CH_3)_6$	165	264	
乙基苯	$C_6H_5C_2H_5$	-95	136	0.867
正丙基苯	$C_6H_5CH_2CH_2CH_3$	-99	159	0.862
枯烯	$C_6H_5CH(CH_3)_2$	-96	152	0.862
正丁基苯	$C_6H_5(CH_2)_3CH_3$	-81	183	0.860
异丁基苯	$C_6H_5CH_2CH(CH_3)_2$		171	0.867
仲丁基苯	$C_6H_5CH(CH_3)C_2H_5$	-83	173.5	0.864
叔丁基苯	$C_6H_5C(CH_3)_3$	-58	169	0.867
对伞花烃	$1,4-CH_3C_6H_4CH(CH_3)_2$	-70	177	0.857
联苯	$C_6H_5C_6H_5$	70	255	
二苯基甲烷	$C_6H_5CH_2C_6H_5$	26	263	
三苯基甲烷	$(C_6H_5)_3CH$	93	360	
1,2-二苯基乙烷	$C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5$	52	284	
苯乙烯	$C_6H_5CH=CH_2$	-31	145	0.907
反二苯基乙烯	反- $C_6H_5CH=CHC_6H_5$	124	307	
顺二苯基乙烯	顺- $C_6H_5CH=CHC_6H_5$	6		
不对称二苯基乙烯	$(C_6H_5)_2C=CH_2$	9	277	1.02
三苯基乙烯	$(C_6H_5)_2C=CHC_6H_5$	73		
四苯基乙烯	$(C_6H_5)_2C=C(C_6H_5)_2$	227	425	
苯基乙炔	$C_6H_5C\equiv CH$	-45	142	0.930
二苯基乙炔	$C_6H_5C\equiv CC_6H_5$	62.5	300	

16.5 烷基苯的工业来源

苯和烷基苯的大规模生产对化学工业和整个国民经济的重要性之大是不言而喻的。正象从石油获得的烷烃几乎是全部脂肪族化合物的最终来源一样，苯和烷基苯几乎是全部芳香族化合物的最终来源。当化学家希望制备一种复杂的芳香族化合物时，不管是在实验室或在工厂中，他们绝不会去制造一个苯环；而是从带有苯环的简单的化合物开始，在苯环上逐个接上基团，直至达到所要求的结构。

那么大量的简单芳香族化合物又是从哪里得来的呢？有两个巨大的有机化合物“宝库”：**煤和石油**。芳香族化合物从这两个“宝库”都可取得。因此芳香族化合物可从煤焦油中分离出来，并从石油烷烃通过合成而取得。

目前所开采的煤大部分用于制造焦炭，后者是把铁炼成钢时所必需的。当煤在隔绝空气下加热时，它就部分分解成较简单的挥发性化合物而逸出，残渣是焦炭。挥发性物质中包含煤气和一种叫做**煤焦油**的液体。

煤焦油经过蒸馏可得到许多芳香族化合物。在焦化时，一吨烟煤能产生约 120 磅煤焦油。从这 120 磅煤焦油中可以分出下列芳香族化合物：苯，2 磅；甲苯，0.5 磅；二甲苯，0.1 磅；苯酚，0.5 磅；甲苯酚，2 磅；萘，5 磅。从一吨煤得到两磅苯，其百分产率不算很高；但每年焦化的煤非常之多，所以从煤焦油取得的苯的年产量是庞大的。

但是芳香烃的需要量比这更大，于是就用**催化重整法**（见 5.3 节）从烷烃来合成。这一方法不但能引起脱氢反应，例如从甲基环己烷生成甲苯，还能导致环化反应和异构化反应，例如从正庚烷或 1,2-二甲基环戊烷生成甲苯。按类似的方法，苯可以从环己烷和甲基环戊烷得到，也可以从甲苯的氢化脱烷基作用得到。

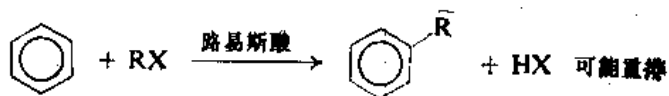
目前，石油是化学品和燃料所需的大量苯、甲苯和二甲苯的主要来源。有一半甲苯和二甲苯用于高级汽油，就某种意义来说，甲苯和二甲苯代替了作为高级汽油的原料的脂肪族化合物——脂肪族化合物当燃料用是较差的。（甚至煤焦油的主要组分，萘，很大一部分目前也是从石油烃制得的。）

16.6 烷基苯的制法

一些较简单的烷基苯虽然可以从工业来源获得，但较为复杂的化合物则需按下面的方法来合成。

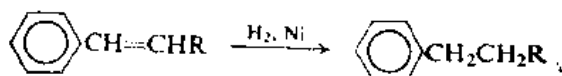
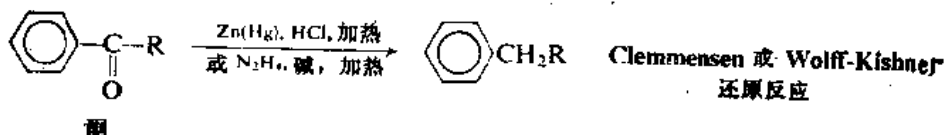
烷基苯的制法

1. 接上烷基：Friedel-Crafts 烷基化。在 16.7—16.9 节中讨论。



路易斯酸： AlCl_3 , BF_3 , HF_3 等
不能用 ArX 代表 RX

2. 侧链的转变 在 18.10 节中讨论。



Friedel-Crafts 烷基化反应是极其有用的,因为它能直接将烷基接到芳香环上。但在应用时,存在着若干局限性(16.9 节),其中包括这样的事实,即接到环上的烷基常常与原在卤代烃中的烷基不同。这种烷基的**重排作用**将在 16.8 节中讨论。

常常还可以制得含有并非单纯脂肪族烷基侧链的芳香族化合物。把这种化合物的侧链转化成烷基便可制得烷基苯。虽然分子中有苯环,但这个转化作用基本上就是从—个脂肪族化合物制备烷烃的过程。其所用的方法是我们已学过的制备烷烃的方法;例如,侧链中碳—碳双键的氢化。因此,很多烷基苯的问题,只要从烷烃化学的角度考虑就可加以解决。

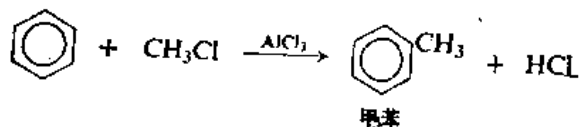
最重要的侧链转化反应涉及用锌汞齐和 HCl (Clemmensen 还原反应)以及使用肼和强碱(Wolff-Kishner 还原反应)的**酮的还原反应**。这种还原反应很重要,因为所需用的酮易于从经过修改的 Friedel-Crafts 反应,即酰氯的 Friedel-Crafts 反应得到(见 18.5 节)。这个方法不象 Friedel-Crafts 烷基化反应,是不会有重排的。

学完本章后就会明白,烷基苯的重要性大部分由下列事实造成:烷基苯与烷烃不同,它是许多化合物的极其有用的前体,就形式上看,以下许多化合物都是烷基苯的衍生物——卤代物,醇,以及有关的化合物。

问题 16.1 怎样从下列化合物制备乙苯:(a) 苯和乙醇;(b) 苯乙酮, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$;(c) 苯乙烯, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$;(d) α -苯基乙醇 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCH}_3$;(e) β -氯代乙苯, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$?

16.7 Friedel-Crafts 烷基化反应

在苯和氯甲烷的混合物中加入少量无水三氯化铝时,便会发生剧烈的反应,放出氯化氢气体,从反应混合物中可以分离出甲苯。这是 1877 年巴黎大学法-美化学家小组的 Charles Friedel 和 James Crafts 所发现的反应的最简单的例子。Friedel-Crafts 反应,如果把它的各种改良法都算进去,是在芳香环上接上烷基侧链的最重要的反应。



上述简单例子中的各种组份是可以更动的。可以用含有比甲基更复杂的烷基和含有除氯以外的其它卤素的卤代烷,有时还可以用醇,也可以用烯烃(特别在工业上)。也可以使用取代的卤代烷,例如苄基氯($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$)。卤代芳香烃不能用来代替卤代烷,因为连结在芳香环上的卤素的反应活性较低。

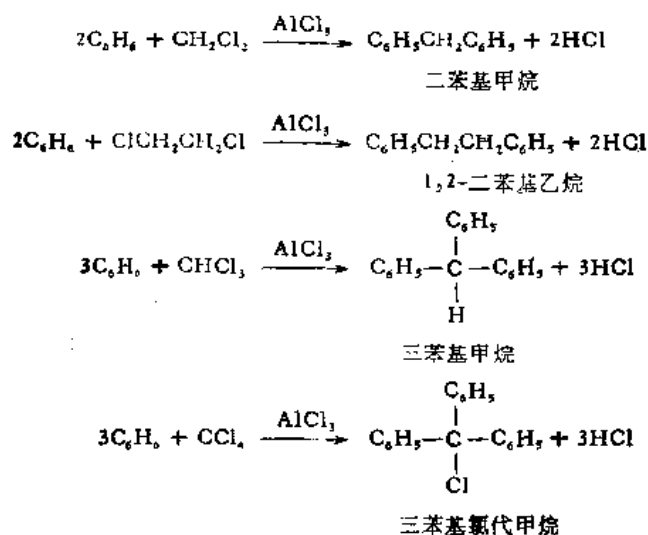
与侧链相接的芳香环可以是苯本身,或取代的苯(主要是烷基苯和卤代苯),或更复杂的芳香环体系,像萘,菲等(第三十四章)。

氯化铝可用其它 Lewis 酸代替,特别是 BF_3 , HF 和磷酸。

进行这个反应时,只需将三个成分混合在一起。通常仅有的困难问题是,需用冷却来缓和反应和捕集氯化氢气体。由于接上一个烷基侧链后使芳香环更易进一步遭到攻击

(15.5 节), 因此必须采取措施以限制取代反应只引入一个烷基。像在烷烃的卤代反应中一样(2.8 节), 这可以通过使用过量的烃来做到, 因为这样做时烷基正碳离子在寻找芳香环时, 主要遇到的是未取代的芳香环而不是取代了的芳香环。芳香族化合物通常起着双重作用: 既作溶剂又作反应物。

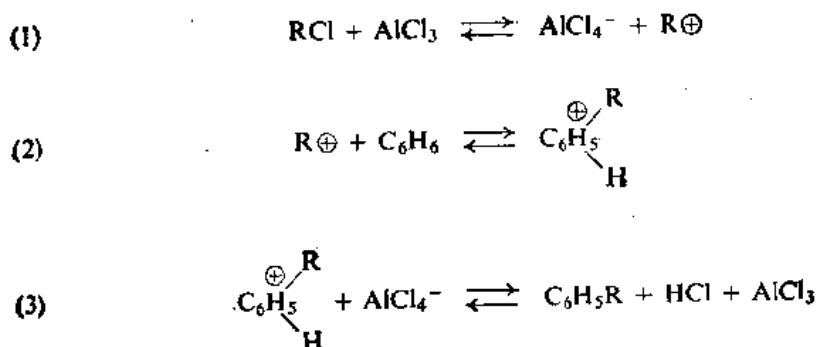
若从多卤代烷出发, 就有可能制备含有一个以上芳香环的化合物:



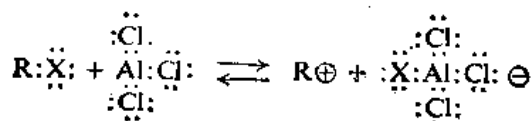
16.8 Friedel-Crafts 烷基化反应的机理

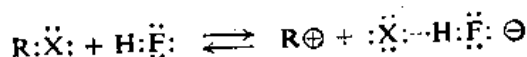
在 15.10 节中, 曾谈到 Friedel-Crafts 烷基化反应可能有两种机理。两者都是芳香族亲电取代, 但亲电试剂的性质不一样。

Friedel-Crafts 烷基化反应的一种机理是按下列步骤进行的:

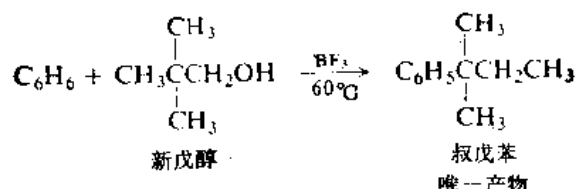
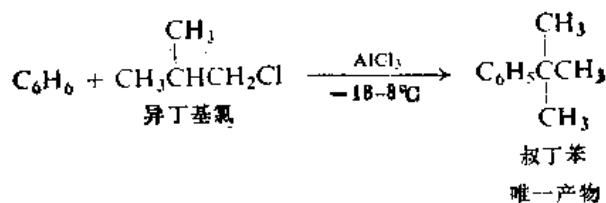


其中亲电试剂是烷基正碳离子, 三氯化铝的作用是从卤代烷夺取卤素以生成该正碳离子。当然, 其它 Lewis 酸同样有这种作用, 因此可以替代三氯化铝:




$$\begin{array}{c} | \quad | \\ -C=C- \\ | \quad | \end{array} + H^+ \rightleftharpoons \begin{array}{c} | \quad | \\ -C-C^+ \\ | \quad | \\ H \end{array}$$
$$\begin{array}{ccc} \text{C}_6\text{H}_6 + (\text{CH}_3)_3\text{COH} & \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} & \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \text{叔丁醇} & & \text{叔丁苯} \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} \text{C}_6\text{H}_6 + (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2 & \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} & \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \text{异丁烯} & & \text{叔丁苯} \end{array}$$
[illegible]



至此,我们可以对正碳离子反应的单子(8.21节)作新的补充。正碳离子能够:

- (a) 与负离子或另一碱性分子结合;
- (b) 重排成更为稳定的正碳离子;
- (c) 消除一个氢离子形成烯烃;
- (d) 与烯烃加成形成更大的正碳离子;
- (e) 从烷烃夺取负氢离子;
- (f) 使芳香环烷基化。

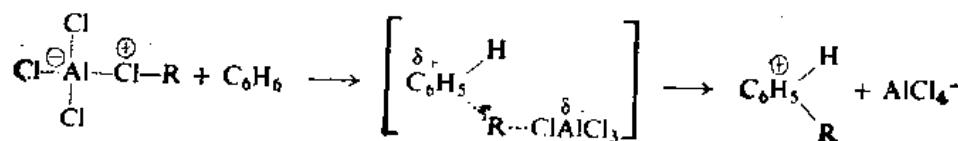
从(b)或(d)生成的正碳离子可进一步再起上述反应。

正碳离子在烷基化时,同在其它反应中一样,获得一对电子使缺电子的碳完成八隅体结构——这里是从芳香环的 π 电子云获得的。

问题 16.2 苯在 BF_3 存在下与下列各种醇反应的主要产物是叔戊苯: (a) 2-甲基-1-丁醇, (b) 3-甲基-2-丁醇, (c) 3-甲基-1-丁醇, (d) 新戊醇。解释每种情况中叔戊苯的形成过程。

在上述的一些例子中,可以看到部分产物是不重排的烷基苯。那么是否应该说部分的反应是不通过正碳离子进行的呢?没有这种必要。正碳离子进攻芳香环是它最难起的反应之一,就是说,对于正碳离子,芳香环是反应活性低、因而选择性高的试剂。尽管存在着浓度高、经过重排的较稳定的正碳离子,芳香环仍然可能找到较稀少的未经重排的但有较高反应活性的正碳离子。在某些情况下,很可能有些正碳离子在未重排时就与芳香环反应了;使伯正碳离子易起重排的不稳定性,同样也使伯正碳离子有高活泼性。

另一方面,还有一种证据(此处不能详述)表明, Friedel-Crafts 烷基化反应很可能存在第二种反应机理。在这种机理中,亲电试剂并不是一个烷基正碳离子,而是一个卤代烷和 Lewis 酸所生成的酸-碱络合物,从这个络合物中,烷基直接从卤素转移到苯环。



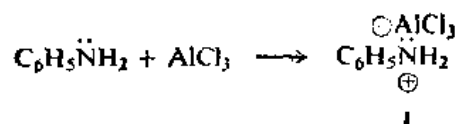
反应机理的这种二重性并不是一种特殊举止，而是芳香族亲电取代反应中的正常现象。这也适用于一般的脂肪族亲核取代反应(6.14 及 6.30 节)——从卤代烷的角度来看，反应也是这样发生的。再者，那些按第二种机理进行反应的卤代烷(1° 卤代烷和卤代甲烷)，按照预料也应该是这样进行反应的。

16.9 Friedel-Crafts 烷基化反应的局限性

在使用 Friedel-Crafts 烷基化反应时，我们已经看到有三种限制：(a) 发生多取代的危险性；(b) 烷基重排的可能性；(c) 卤代芳香烃不能替代卤代烷。此外，还有一些限制：

(d) 活泼性比卤代苯还要差的芳香环不发生 Friedel-Crafts 反应。这是因为，同能够进行芳香族亲电取代反应的 NO_2^+ 和其它缺电子试剂相比，正碳离子 R^+ 显然是个较弱的亲电试剂。

(e) 凡含有 $-\text{NH}_2$ ， $-\text{NHR}$ ，或 $-\text{NR}_2$ 基团的芳香环不起 Friedel-Crafts 烷基化反应，部分原因是强碱性的氮把解离卤代烷所需的 Lewis 酸结合掉了：



问题 16.3 酸性催化剂和碱性氮结合并不是阻止烷基化反应的唯一因素，因为即使用过量的催化剂，也不发生反应。按照苯胺络合物的结构(I)，你能提出别的因素吗？(提示：见 15.16 节)

尽管有这么多的限制，Friedel-Crafts 反应，由于有各种修改形式(例如酰基化，18.5 节)仍是一种非常有用的合成手段。

16.10 烷基苯的反应

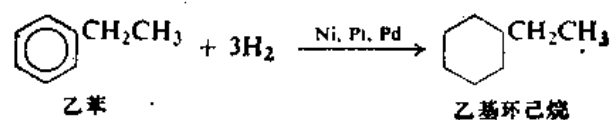
现将烷基苯的最重要的反应罗列于下，并以甲苯和乙苯为例；带有其它侧链的化合物基本上与甲苯和乙苯有相同的性质。除氢化反应和氧化反应外，反应或者是芳香环上的亲电取代，或者是脂肪族侧链上的游离基取代。

在下一节中，主要将讨论(a)实验条件如何决定分子中哪一部分——芳香基部分或脂肪基部分——起反应，(b)分子的一部分如何影响另一部分的反应。

烷基苯的反应

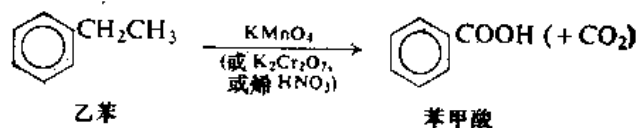
1. 氢化反应。

例：



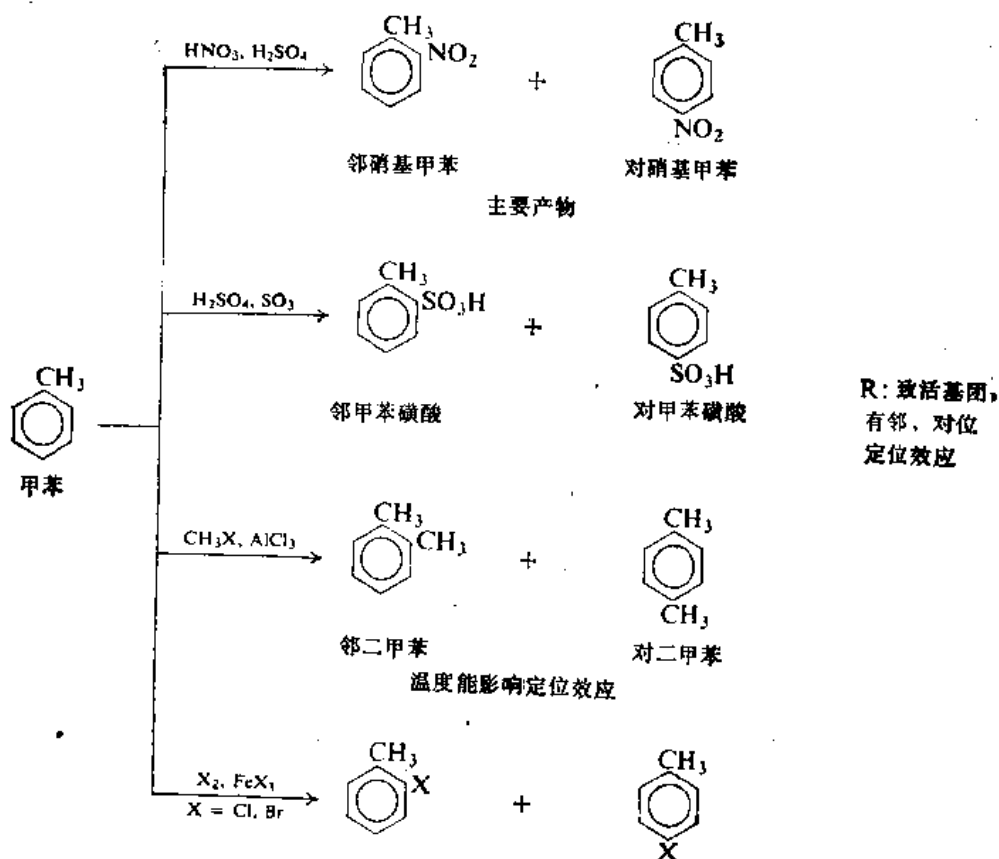
2. 氧化反应。在 16.11 节中讨论。

例：



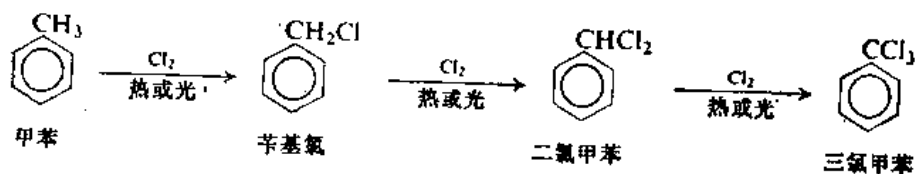
3. 环上取代。芳香族亲电取代反应。在 16.12 节中讨论。

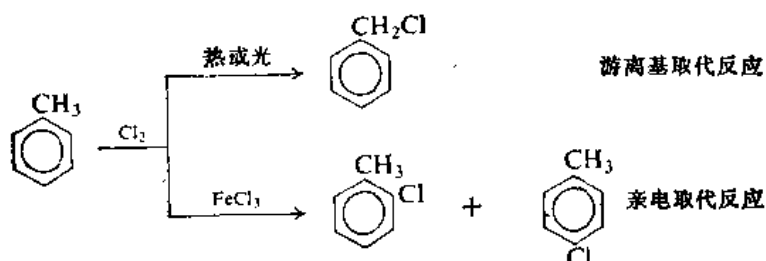
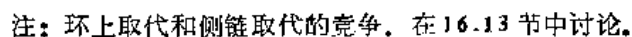
例：



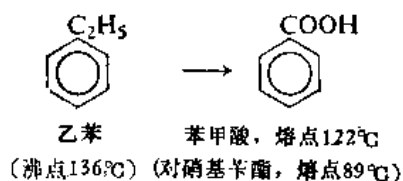
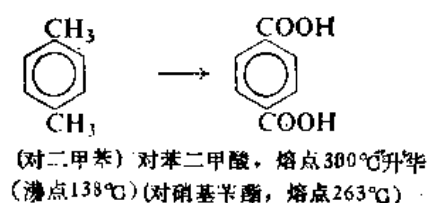
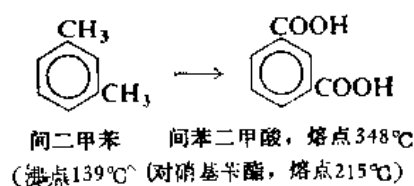
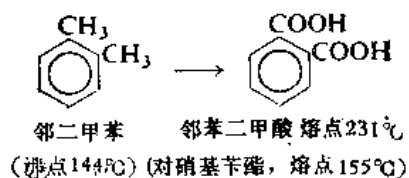
4. 侧链取代。游离基卤代反应。在 16.13—16.15 节中讨论。

例：





定。例如,现在我们要鉴定一个分子式为 C_9H_{10} 的未知液体,其沸点为 $137-139^{\circ}\text{C}$,用其它方法已知它是个烷基苯(16.27 节)。从表 16.1(16.4 节)看出,它可能是邻、间、对二甲苯或乙苯四种化合物之一。如下所示,这些可能的烃类化合物经氧化后生成不同的羧酸,这些羧酸很易从它们的熔点或从它们衍生物的熔点来区别。



16.12 烷基苯的芳香族亲电取代反应

由于烷基的推电子效应,它使所连的苯环活化,并定位于邻位和对位(15.16 节和 15.17 节)。

问题 16.4 甲苯在 0°C 用氯甲烷和 AlCl_3 处理,主要生成邻和对二甲苯,但在 80°C ,则主要产物为间二甲苯。再者,邻或对二甲苯在 80°C 用 AlCl_3 和 HCl 处理都容易转变成间二甲苯。

如何说明温度在定位中的影响? 说出 HCl 的作用。

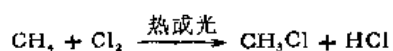
问题 16.5 为什么多取代是 Friedel-Crafts 烷基化反应中的一个麻烦因素,而在芳香族硝化,磺化或卤代反应中不存在这个问题?

16.13 烷基苯的卤代反应: 环和侧链的对比

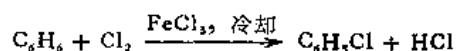
烷基苯在卤代时,主要有两个受攻击的区域,即环和侧链。如果细细想一想这些涉及

到的反应,我们发现应该可以通过反应条件的选择使进攻发生在两个区域的任一处。

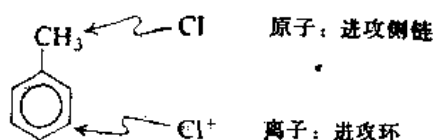
侧链像烷烃,故其卤代应像烷烃之卤代:经由游离基型的取代反应。此反应需要能生成卤原子的条件,即高温或光。



环像苯,故其取代应像苯的取代:经由亲电型的取代反应。此反应涉及正的卤原子的转移,后者能被氯化铁之类的酸性催化剂所催化。

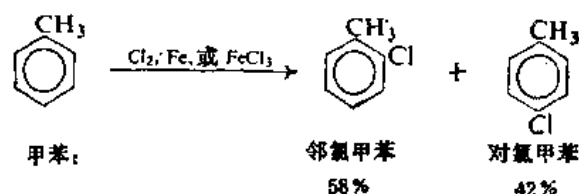


因此可以预料,在甲苯中,攻击的位置是由进攻粒子来支配的,也就是由使用的条件来支配的。事实的确如此:若将氯气在紫外光照射下通入沸腾的甲苯,取代反应几乎全发生在侧链;但若没有紫外光而是在三氯化铁存在下反应,则取代反应几乎全发生在环



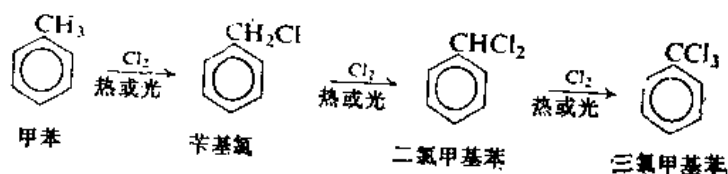
上。我们曾见过烯烃卤代时的均裂和异裂反应之间的类似竞争反应。该处,游离基导致取代,正如它们在此处的作为一样;亲电进攻导致加成,烯烃的特征性反应,而它们在此处所进行的是环上取代,芳香族化合物的特征性反应。

环上的卤代反应,像硝化和磺化一样,主要生成邻和对异构体。其它的烷基苯,有同样的结果。溴和氯也一样。



侧链卤代和烷烃的卤代一样,会产生多卤代产物。即使反应被限定在单卤代,也生成各种异构体的混合物。

在甲苯的侧链氯代中,能依次生成一氯、二氯和三氯代物。这些就是所谓苄基氯、二氯甲基苯和三氯甲基苯。

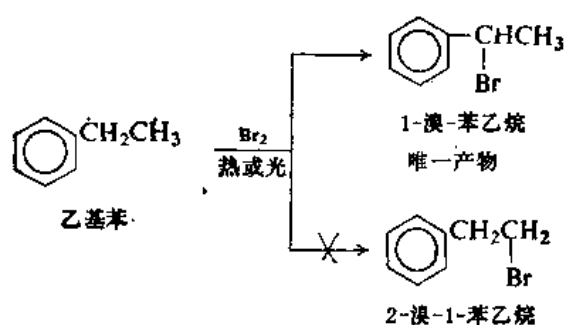


这些化合物在合成醇、醛和羧酸时都是重要的中间体。

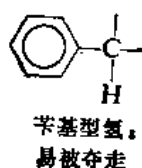
16.14 烷基苯的侧链卤代反应

侧链的氯代反应和溴代反应在取向和反应活性方面有很大的差别。下面先看溴代反应,再看氯代反应。

烷基苯如接有比甲基复杂的侧链时,将有更多的受攻击的位置。因此必须考虑到会得到各种异构体混合物的可能性。例如,在乙苯的溴代中,理论上能生成两种产物,即 1-溴-1-苯基乙烷和 2-溴-1-苯基乙烷。尽管几率因素以 3:2 有利于 2-溴-1-苯基乙烷,但 1-溴-1-苯基乙烷却是唯一的产物。显然,紧接于芳香环的碳上的氢最易被夺走。



与芳香环直接相连的碳上的氢原子称为**苄基型氢**：

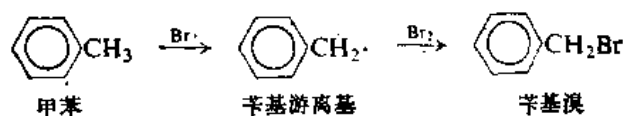


苄基型氢易被夺走,这不但可以从溴代反应的定位来说明,也可以(更正确地)通过比较不同化合物的活泼性来说明。例如,在 40℃ 的一些竞争实验(3.22 节)表明,甲苯的苄基型氢对溴原子来说,其活泼性是烷烃中的叔氢的 3.3 倍,约是甲烷中的氢的一亿倍!

对于由卤原子以及其它游离基所引起的进攻反应的研究表明,有这样一条通则:苄基型氢极易被夺走,而与烯丙基型氢相似。于是我们可以把 9.3 节中的反应活性次序扩充为:

夺取氢原子 烯丙基型氢 > 3° > 2° > 1° > CH₄, 乙烯型氢
的容易性 苄基型氢

烷基苯的侧链卤代反应和烷烃的卤代反应的机理相同。例如,甲苯的溴代反应有如下的步骤:



苄基型氢非常易于被夺取的事实意味着苄基游离基非常易于生成:

形成游离基的 烯丙基型游离基 $> 3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{CH}_3\cdot$, 乙烯基型游离基
容易程度 苄基型游离基

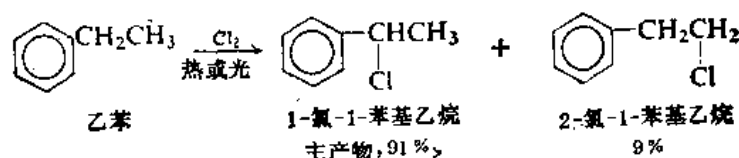
我们要再次提出这样的问题: 这些发现符合愈稳定的游离基生成得愈快的通则吗? 生成得很快的苄基游离基是比较稳定的吗?

表 1.2(1.14 节)的键离解能表明,从一摩尔甲苯生成苄基游离基时需 85 千卡,而叔丁基游离基的生成需要 91 千卡,烯丙基游离基的生成需要 88 千卡。因此,相对于生成游离基的烃来说,苄基游离基所含的能量比叔丁基游离基少,因而比叔丁基游离基稳定。

因此我们可以把游离基的稳定性次序加以扩充(6.22 节)。相对于生成游离基的烃来说,游离基的相对稳定性是:

游离基的 烯丙基型游离基 $> 3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{CH}_3\cdot$, 乙烯基型游离基
稳定性 苄基型游离基

氯代时的取向表明,氯原子象溴原子一样,优先进攻苄基型氢,但可以看出,其优先程度并不显著:



再者,从竞争实验的结果来看,在 3° , 2° 和 1° 氢的相对活泼性为 5.0:3.8:1.0 的实验条件下,甲苯的每个苄基型氢的相对速率仅为 1.3。因此,活泼性较大的氯原子,正象它进攻烷烃(3.28 节)时一样,选择性不如溴原子:即在同一分子中的氢原子间的选择性和在不同分子中的氢原子间的选择性都不如溴原子。

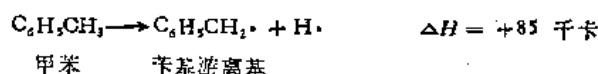
在较不活泼的溴原子的进攻中,已经说过(2.24 节),过渡态是在反应过程后期才达到的,此时碳—氢键基本上已近断裂,而有机基团已获得大量的游离基性质。使苄基游离基稳定的因素均能使此过渡态中早期的苄基游离基稳定。

相反,在活泼性很高的氯原子的进攻中,过渡态在反应过程的早期就达到了,即此时碳—氢键仅轻微地断裂,而有机基团没获得多少游离基的性质。使苄基游离基稳定的因素对于这个过渡态没有多少影响。

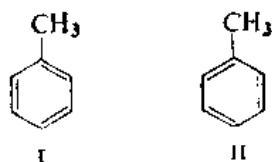
对氯原子来说,为什么苄基氢甚至比仲氢还要不活泼,其理由尚不清楚。曾经把这一点归结于极化因素(8.23 节),但这种假设是有问题的。

16.15 苄基游离基的共振稳定性

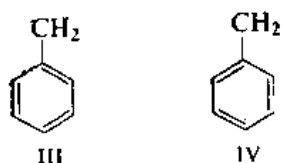
我们怎样来说明苄基游离基的稳定性呢?从键离解能来判断,甲苯生成苄基游离基比甲烷生成甲基游离基所需的能量少 19 千卡/摩尔(104-85)。



正如在研究烯丙基游离基时那样(9.7 节),我们先看一下有关的结构式。甲苯既含有苯环,它自然是 I 和 II 两个 Kekulé 结构式的杂化体:

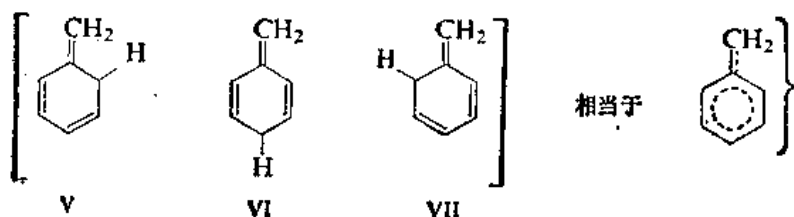


同样, 苄基游离基是 III 和 IV 两个 Kekulé 结构式的杂化体:



这个共振作用导致稳定化, 亦即降低了能量。然而, Kekulé 结构式间的共振对分子或游离基所起的稳定作用大致是一样的, 因此对它们能量之间的差不起影响。如果没有别的因素, 就有理由预料苄基型氢的键离解能与甲烷氢的键离解能基本上是一样的 (图 16.1)。

但进一步的考虑还能给苄基游离基画出另外三个结构式, 即 V, VI 和 VII。在这些结构中, 侧链和环间有双键, 孤单电子则定域于侧链的邻位和对位的碳原子上。当然, 我



们画出这些图形是为了表示孤单电子不是定域于侧链而是离域分散在环上的一种方法。但对于甲苯分子, 就画不出相当的结构。

由于这三种结构 (V—VII) 的贡献, 使游离基得到稳定, 但这种方式, 对分子来说是不可能的。因此, 共振作用对苄基游离基能量的下降比对甲苯能量的下降大。苄基游离基的这一额外的稳定作用有 19 千卡/摩尔之多 (图 12.1)。

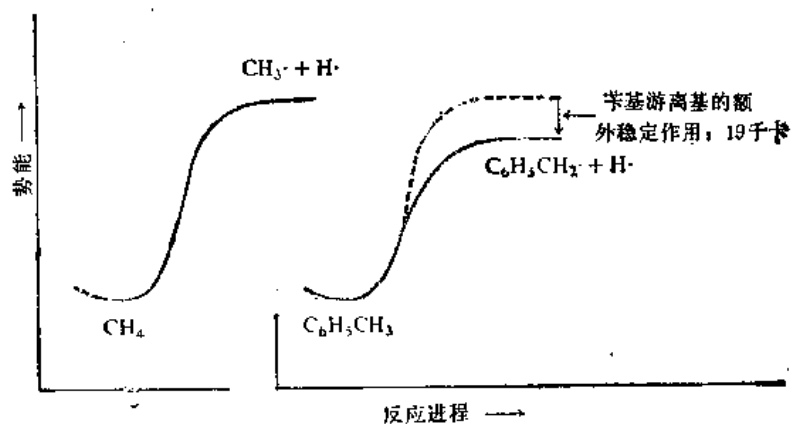


图 16.1 分子结构和反应速率, 受共振稳定的苄基游离基比甲基游离基形成得快。
(为了便于比较, 将图相互排齐。)

因此可以说,苄基游离基被共振作用所稳定。但在运用这一概念时,必须经常记住,它的真正意思是,苄基游离基比它的母体烃被共振作用稳定得更甚。

若以轨道来表示的话,离域作用是孤单电子所占的 p 轨道与环的 π 电子云交叠的结果(图 16.2)。

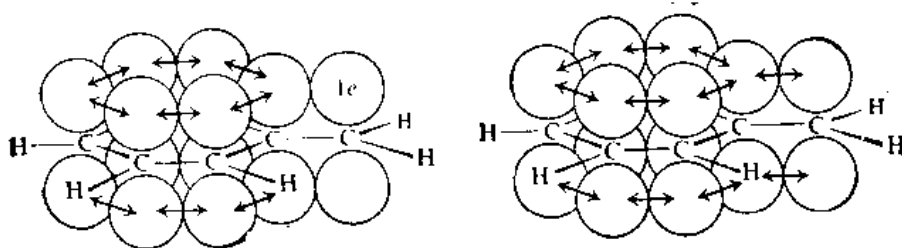


图 16.2 苄基游离基。孤单电子所占据的 p 轨道与环的 π 电子云交叠。

我们看到,苄基游离基像烯丙基游离基一样是个共轭的分子(9.9 节)。此处,带孤电子的碳上的 p 轨道不仅仅与一个双键共轭,而是与苯环的整个 π 体系共轭。芳环的共轭作用已扩展到把侧链碳包括在内;这种扩展带来了更大的稳定性。

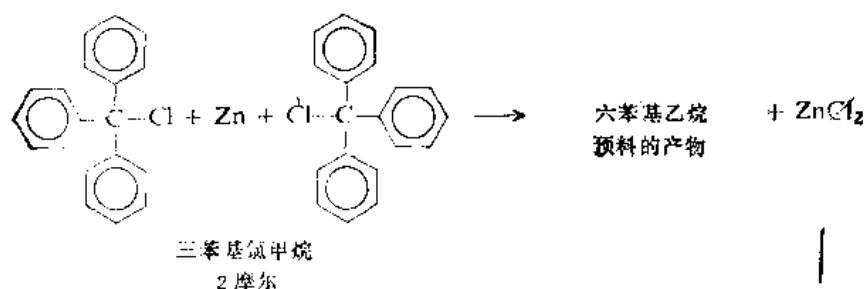
问题 16.6 苄基游离基的侧链氢被认为是与环处于同一平面,为什么?

问题 16.7 间二甲苯侧链氢的键强与甲苯侧链氢的键强是一样的;而在邻和对二甲苯中它的强度低 3—4 千卡。如何说明这些差别?

16.16 三苯甲基游离基: 一种稳定的游离基

已经说过,苄基游离基和烯丙基游离基都被共振作用所稳定,但必须认识到,它们只是在与简单的烷基游离基如甲基,乙基相比时是如此。苄基和烯丙基游离基都是非常活泼的不稳定质点。它们的瞬间存在(千分之几秒)仅是作为某些实验事实的一种很好解释方法而提出的。在实验室的药品架上找不到贴有“苄基游离基”或“烯丙基游离基”标签的瓶子的。那么,这些游离基的存在有什么直接的证据吗?

1900 年,在美国化学学会会志 (*Journal of American Chemical Society*) 和德国化学学会学报 (*Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*) 上发表了一篇卓越的论文,它的作者是出生于俄国的年青化学家 Moses Gomberg, 当时他是密执安大学的讲师。Gomberg 对完全由苯基取代的烷烃感兴趣。他制得了四苯基甲烷后(以前许多著名化学家想合成它,但都没有成功),就开始合成六苯基乙烷。由于他手头有三苯基氯甲烷(16.7 节),他就用现今我们所用的方法进行他的工作,这就是,试图用金属把两个三苯甲基偶联起来(5.4 节)。因为用钠进行得很不好,他改用很细的银、汞等,其中最好的是锌粉。他把三苯基氯甲烷的苯溶液与这些金属之一放置在一起,然后将溶液中的金属卤化物过滤除净。蒸去苯后,留下白色的固体结晶,经复结晶后熔点为 185°C ,他认为这是六苯基乙烷。



正如每个化学家在对待新化合物时经常所做的那样，Gomberg 分析了这一产物的碳氢含量。使他惊异的是，分析表明含碳 88%，含氢 6%，总量只达 94%。考虑到可能是燃烧不完全，他重新作了分析，这回更加小心，并在更剧烈的条件下进行燃烧，但仍得到同前次一样的结果。对分别由三苯基氯甲烷和由三苯基溴甲烷制得的、并且用各种溶剂复结晶提纯的样品进行反复的分析，终于使他认识到，他制得的不是一种烃，即不是六苯基乙烷，而是一种含有 6% 其它元素，可能是氧的化合物。

氧可能是由不纯的金属带进的；但极纯的、小心地除净氧的金属样品给出同样的结果。

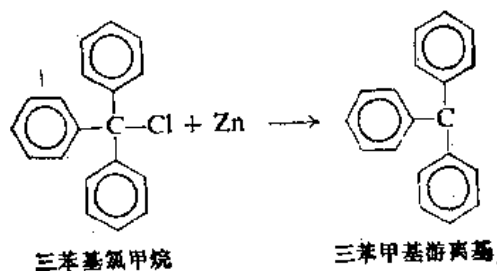
氧可能是由空气带进的；但他不能解释氧分子在室温下怎么会和烃作用。他再一次进行了反应，这回在二氧化碳气流中进行。他把溶液进行过滤（也是在二氧化碳气流中进行）并蒸去溶剂，此时留下的不是熔点为 185℃ 的化合物，而是一种完全不同的化合物；它比他的第一个化合物在苯中易溶得多，而且熔点低得多。这个新化合物经最终提纯后，经过分析，给出六苯基乙烷的正确组成：碳 93.8%，氢 6.2%。

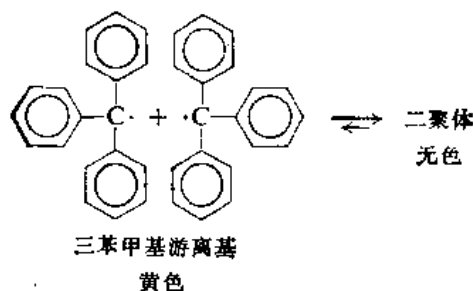
这个新化合物溶于苯时，生成黄色溶液。当容器中有少量空气进入时，黄色就消失，但几分钟后又重现。若再让氧进入，就发生同样的情况，即颜色消失并慢慢再现。最后，颜色永远消失。把溶剂蒸去后，得到熔点为 185℃ 的那个化合物。

不仅氧而且卤素也能很快地被用冰冷却的这一物质的溶液所吸收；甚至通常不活泼的碘溶液也被立即褪色。

熔点为 185℃ 的化合物是过氧化物 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C—O—O—C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ，它被 Gomberg 用截然不同的途径制成而证实。与卤素反应所得的产物是三苯基卤代甲烷， $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C—X}$ 。

如果 Gomberg 所制得的新化合物真的是六苯基乙烷，那么，它的性质是很特殊的。像氧和碘那样温和的试剂竟然能使碳—碳键开裂，这对有机化学家来说是陌生的。

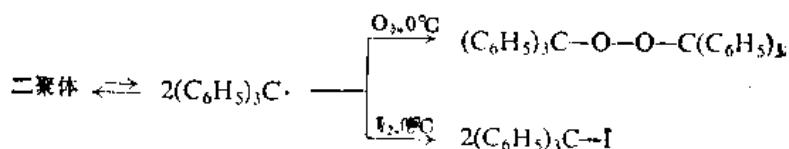




“从以上的实验证据,使我不得不得出这样的结论:这里产生的是一个游离基,三苯甲基 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot$,根据这一假设才能使上述各种实验结果成为可理解的,而且可以得到恰当的解释。” Gomberg 认为他合成了一个稳定的游离基。

Gomberg 的假设在十年后才被普遍接受。现在看来很清楚,那时发生的事情是:金属从三苯基氯甲烷中夺取一个氯原子,形成三苯甲基游离基,然后两个这种游离基结合成二聚的烃。但二聚体中的碳—碳键非常弱,甚至能在室温下断裂成为游离基。因此,游离基和烃之间存在着平衡。虽然这一平衡倾向于烃一边,但二聚体的任何溶液中都含有一定浓度的三苯甲基游离基。在 1M 溶液中存在的游离基约为 2% , 0.01M 溶液中约为 10% ,在非常稀的溶液中几乎达到 100% 。因此可以在盛有这种物质的稀溶液的瓶上正确地贴上“三苯甲基游离基”的标签。

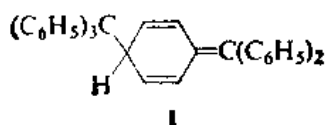
三苯甲基是黄色的,而二聚体和过氧化物是无色的。二聚体溶液之所以呈黄色是因为在平衡混合物中存在着三苯甲基游离基,当氧进入时,三苯甲基游离基迅速与之反应生成过氧化物,黄色随之褪去。然后更多的二聚体离解,重新达到平衡,因此黄色重现。只



有当全部二聚体-三苯甲基游离基混合物都转变成过氧化物时,黄色才不再重现。三苯甲基游离基和碘的反应与此相同。

因此,二聚体的特殊反应是先离解成三苯甲基游离基而进行的,后者作为一个游离基来说虽然稳定非凡,但仍不失为一个极其活泼的质点。

再说,那个二聚体又是什么呢? 将近 70 年来人们一直认为是六苯基乙烷。它和它的许多同系物都已被详细研究过,而它们和三芳甲基游离基之间的平衡都是根据六芳基乙烷结构来解释的。可是到了 1968 年,二聚体已被证明为 I 的结构。Gomberg 原来的任务仍未完成:六苯基乙烷从未被制得过。



Gomberg 的研究工作的重要意义依然未变。已经制得了许多类似的二聚体,三芳甲基游离基的存在也已用许多方法得到证实。实际上,其中某些化合物即使在固态时也完全是以游离基存在的。这些物质的游离基本质的最有说服力的证据就是造成游离基特征的孤单电子所赋予的性质。占据同一轨道的两个电子组成自旋相反的电子对(1.6节);它们的自旋磁矩正好相互抵销。但是根据定义(2.12节),一个游离基的孤单电子是未成对的,因此它的自旋效应未被抵销。这一自旋给游离基以一个净磁矩。这个磁矩表现在两个方面:(a)该化合物呈顺磁性,就是说,它与大多数物质不同,能被磁场所吸引;(b)该化合物能给出特征性的顺磁共振吸收谱(或电子自旋共振谱,17.19节),那是在变动的外磁场中由未成对电子的自旋的取向所引起的。根据这一性质,不但能检出稳定的游离基,而且能检出在化学反应中的低浓度、短寿命的游离基中间体,甚至还能提供有关它们的结构的情报(例如,8.22节)。

这种异常的离解成游离基的作用是由两个因素造成的:第一,由于三苯甲基游离基具有以前说过的苄基游离基那种类型的共振,因此,它是异常稳定的。当然,此处甚至有更多数目的结构(36个)使游离基——但不是烃——得到稳定。因此孤单电子是高度离域的。它分散在三个芳环上。

第二,在二聚体中,连接两个三苯甲基的碳—碳键因体积很大的苯环的拥挤而被拉长和减弱。一旦形成游离基后,这两个庞大的基团就使两个碳原子难于相互靠近而成键,实际上非常困难以致完全不能形成六苯基乙烷,而是形成二聚体1——甚至牺牲一个环的芳香性。即使这样,在这个二聚体内仍然是很拥挤的,总的结果使离解能降低到仅为11千卡/摩尔。而大多数碳—碳单键的离解能为80—90千卡。

Gomberg 在游离基领域乃至整个有机化学中所作贡献之重要是不言而喻的。虽然三苯甲基游离基只是因为它是典型的游离基而能分开存在,但它的化学性质体现了一般游离基所应该具有的行为;更重要的是:证明了这类所谓游离基之类的东西是能够存在的。

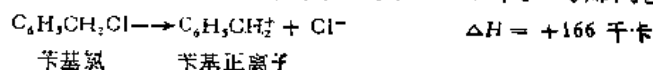
问题 16.8 已测得二聚体1离解时的 ΔH 为11千卡/摩尔, $E_{\text{活化}}$ 为19千卡/摩尔。
(a) 画出反应的势能曲线。(b) 其逆反应(即两个三苯甲基游离基的结合)的活化能有多大?(c) 如何说明这一异常的事实?(与2.17节比较。)

问题 16.9 当1.5克“二苯基四(邻甲苯基)乙烷”溶解于50克苯中时,溶剂的冰点下降 0.5°C (苯的冰点下降常数为 5°C)。试解释这些结果。

16.17 苄基正碳离子的稳定性

现在让我们转向异裂化学和关键的中间体正碳离子。我们见过的稳定烯丙基游离基的共轭作用(9.12节)也能稳定烯丙基正离子。对苄基正碳离子是否也是这样呢?苄基正碳离子是否像游离基一样极其不稳定呢?

表1.3表明,苄基氯的异裂键离解能是166千卡/摩尔,比烯丙基氯(173千卡)或异丙基氯的(170千卡)略小,比氯甲烷的(227千卡)则小61千卡。与烯丙基溴、碘、醇的对



比显示出完全相同的模式。相对于每个正碳离子由之而生的底物而言，苄基正碳离子的稳定性与烯丙基或异丙基正碳离子相近。现在，我们可把 9.12 节的顺序加以扩大而把苄基正碳离子包括进去：

正碳离子

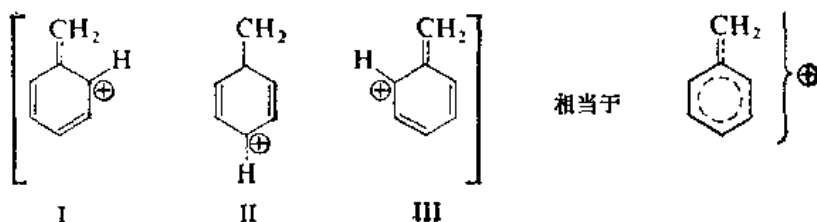
苄基型

$3^\circ > \text{烯丙基型} > 1^\circ > \text{CH}_3$

的稳定性

2°

由上得知，氯甲烷的一个氢被苯基取代后使正碳离子稳定 61 千卡/摩尔。像解释苄基游离基那样，我们将这一稳定作用归因于和苯环的共轭，并在共振作用的基础上加以说明。苄基正碳离子和生成它的底物两者都是 Kekulé 结构式的杂化体。此外，该正碳离子可用三个别的结构 I、II、III 代表，此中正电荷位于邻和对位碳原子上。不管将其考虑为是共振稳定作用或仅仅是电荷的分散作用，来自这些结构的贡献稳定了正碳离子。



对苄基正碳离子的轨道描述类似于苄基游离基(16.15 节)，例外之处在于与 π 电子云交盖的 p 轨道是个空轨道。 p 轨道无电子可供，但可允许 π 电子进一步离域以致把侧链的碳也包括进去。

问题 16.10 如何说明下列事实？(a) 三苯基氯甲烷在某些溶剂中(例如液态 SO_2)完全电离；(b) 三苯基甲醇 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{COH}$ 溶于浓硫酸时，所得的溶液具有与三苯基氯甲烷同样强度的黄色。(注意：这种黄色与三苯基甲醇溶液的黄色不同。)

问题 16.11 根据问题 16.10，除了位阻效应以外，试提出一个可能的理由来说明为何 CCl_4 与苯的反应停止在三苯基氯甲烷？(参见 16.7—16.8 节。)

问题 16.12 为下列酸性次序提出一种解释：

三苯基甲烷 > 二苯基甲烷 > 甲苯 > 正戊烷

16.18 苄基型底物的亲核取代反应

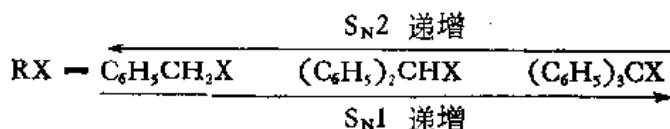
苄基型底物在脂肪族亲核取代反应中表现如何呢？

让我们用 $\text{S}_{\text{N}}1$ 型的取代反应作为开端，此中，反应速率决定于正碳离子的形成速率。苄基正碳离子虽在形式上属于伯碳，但其稳定性与伯正碳离子相仿。正碳离子的稳定性和它们的形成速率之间的平行关系如果在此仍旧保持的话，应可预料到苄基正碳离子的形成速率会与仲正碳离子相仿。它们确实是这样的。苄基型底物发生 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应时与仲正碳离子几乎一样快。

我们知道(6.18 节)， $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应的速率主要决定于空间因素。在此，苄基型底物在一

定程度上享有一个烯丙型底物的优点：它们都属于伯，故对亲核进攻的位阻相对说来是很小的。所以，它们能像伯底物一样快地进行 S_N2 反应。

苄基型底物的 α 碳上的取代基应有预计的各种作用。额外的苯基会进一步提高正碳离子的稳定性，并通过 S_N1 加速其形成。与此同时，它们增加了对于亲核进攻的位阻而降低 S_N2 。其结果是熟悉的(6.30 节)：支化的增加倾向于使机理从双分子向单分子迁移。

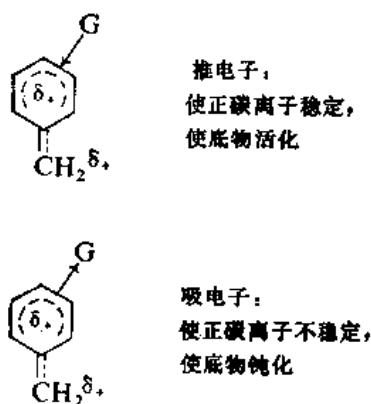


问题 16.13 预测下列一组底物的 S_N1 反应的活性次序： $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHClCH}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}(\text{CH}_3)_2$ 。再预测 S_N2 的。

我们曾经见过(6.31 节)，仲正碳离子在溶剂解中需要相当大的溶剂亲核帮助。除溶剂簇的电离效应外，各别溶剂分子也起一种特殊作用，帮助推出离去基团。这样可形成一个有溶剂分子粘附在背后的正碳离子，正是这一亲核地溶剂化了的正碳离子，随即发生进一步反应而生成产物。

按此，若苄基型正碳离子与一个仲正碳离子的稳定性相仿，那么它的形成势必需要类似的溶剂的亲核性帮助。但是，正如我们刚才所看到的，苄基型底物的支化程度逊于仲底物，因此对溶剂的这一亲核性进攻理应更为敞开。与这种预料相符，测得的苄基型底物的溶剂解速率不但对溶剂的电离能力而且也对它的亲核能力都特别敏感。结果，对苄基型底物的研究使我们充分弄清了溶剂在亲核取代反应中的作用。

此点把我们导向苄基型化合物化学的最重要的方面：通过向芳环引进各种取代基，我们即可制得许多不同的苄基型底物。在间或对位上的取代基对苄基碳的位阻无影响，但可从两者中的任一方向改变芳基的极化作用并达到一定程度。例如， $-\text{OCH}_3$ 从对位施加强烈的推电子作用，而 $-\text{NO}_2$ 则施加强烈的吸电子作用； $-\text{CH}_3$ 施加弱的推电子作用，而 $-\text{X}$ 则有弱的吸电子作用。可以预料，推电子作用会增加苄基型正碳离子的稳定作用，而吸电子作用则降低其稳定性。正碳离子稳定性上的这些改变会相应地改变底物进行 S_N1 反应时的速率；从而改变溶剂提供的亲核性帮助的需要程度。



此处，这些取代基的影响与它们对于芳香族亲电取代反应的影响(15.16 节)是平行的，而且有其非常充分的理由：在这两种反应中，都在芳环上发展出一个正电荷；一个取

代基能分散或强化该电荷,从而使早期的正碳离子变得稳定或不稳定。

问题 16.14 苄基溴与甲酸溶液中的 H_2O 反应,生成苄醇;其速率与 $[\text{H}_2\text{O}]$ 无关.对甲苄基溴在同样条件下反应时则是前一反应速率的 58 倍。

苄基溴在 EtOH 中与 NaOEt 反应时生成苄基乙基醚;其速率取决于 $[\text{RBr}]$ 及 $[\text{OEt}^-]$ 两者.对甲苄基溴在同样条件下反应时则为前一反应速率之 1.5 倍。

试详细说明这些观察结果。

问题 16.15 (a) 对甲苯磺酸苄酯类在丙酮水溶液中进行溶剂解时测得如下的相对速率:苄基, 1.00;间甲苄基, 1.8;对甲苄基, 30. 你如何说明从反应中心的很远处,对位,由 $-\text{CH}_3$ 导致的较大的活化作用?(提示:见 15.17 节)。

(b) 在同样条件下,测得对甲苯磺酸溴苄酯类的如下相对速率:苄基, 1.00;间溴苄基, 0.082;对溴苄基, 0.41. 如何解释如下事实:为何 $-\text{Br}$, 不像甲基,能从间位施加一个较大的影响?(提示:见 15.19 节。)

(c) 在同样条件下,测得对甲苯磺酸甲氧基苄酯的如下相对速率:苄基, 1.00;间甲氧基苄基, 0.61;对甲氧基苄基, 25000. 如何说明 $-\text{OCH}_3$ 能从对位使其强烈活化,而从间位则实际上使其钝化这个事实?(提示:见 15.18 节。)

问题 16.16 将下列各组醇按对 HBr 水溶液的反应活性次序进行排列:

(a) 1-苯基-1-丙醇, 3-苯基-1-丙醇, 1-苯基-2-丙醇

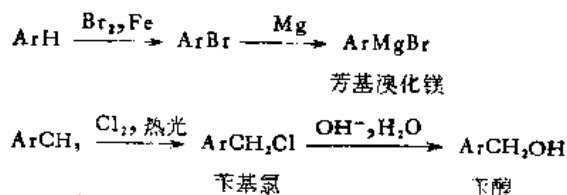
(b) 苄醇, 对氨基苄醇, 对羟基苄醇

(c) 苄醇, 二苯基甲醇, 三苯基甲醇

16.19 烷基苯衍生物的合成

至此,我们已可将所学的有关芳香族、脂肪族,以及芳香-脂肪族化合物的知识综合起来,用于制备更复杂的烷基苯衍生物。

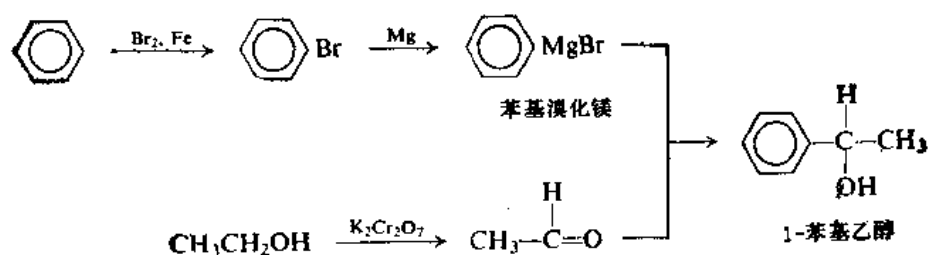
让我们从两种易得的芳香族原料苯和甲苯开始,看看能做些什么? 我们能从苯制得溴苯并由此制取苯基溴化镁。可从甲苯制取苄基卤并由此制取苄醇。可将其它基团引入苯



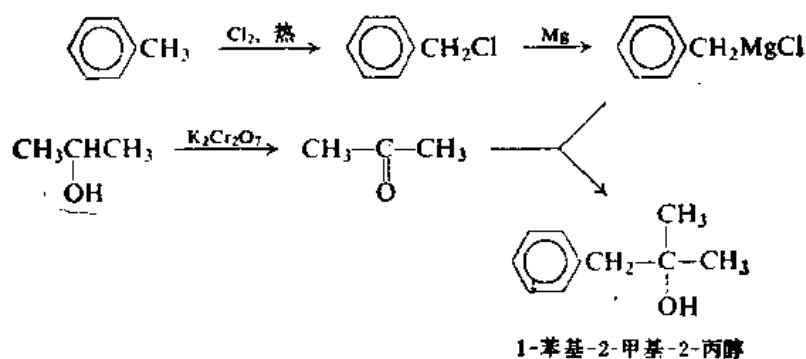
或甲苯的环中,随后制成取代的苯基溴化镁或取代的苄基卤和苄醇。用这些易起反应的化合物作为芳基和苄基砌块,我们可以合成许许多多其它化合物。

现以几个能用 Grignard 合成法制备的化合物为例。已知 (10.12—10.16 和 11.12—11.13 节)使用这一方法不但可从一些较小的分子制得较大的分子,且可在此合成中得到含有高度活泼性的一OH基的化合物。我们要预先作一个合理的假设,那就是我们有苯、甲苯、以及四碳或小于四碳的醇。

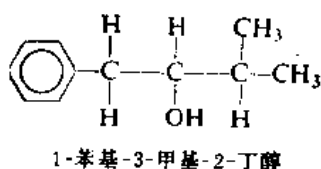
从苯开始,我们可以制得,例如,1-苯基乙醇,



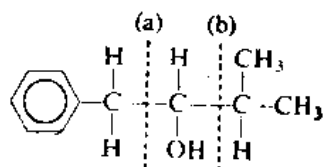
而从甲苯则可得 1-苯基-2-甲基-2-丙醇:



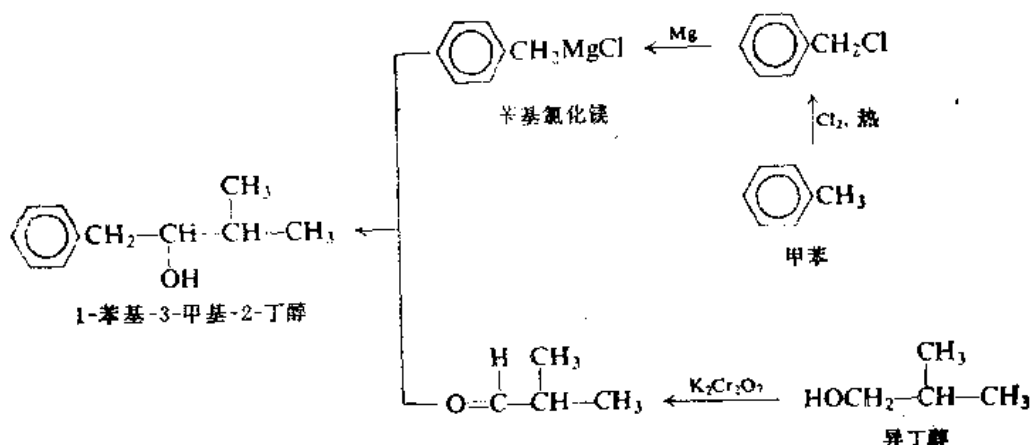
接着我们要考虑 1-苯基-3-甲基-2-丁醇的合成。像我们以前所做的那样 (11.12



节), 先把所要合成的结构式写出来, 然后倒推至原料。为制取仲醇, 像通常那样, 我们使用 Grignard 试剂和醛。按此就有两种选择: 我们可将此分子看成是由 (a)C-1 和 C-2 或 (b)C-2 和 C-3 之间连接而成的。在这两种可能性中, 我们选择第一种, 因为它所需的化合物在苯环上只带一个碳, 这可从已有的甲苯取得。我们于是需要一个四碳的醛和苄基氯化镁。该醛可从异丁醇制得。苄基氯化镁当然系由苄基氯制得, 后者则又可



以甲苯的游离基氯代而得。我们的合成就此完成了:



要记住一点：在设计诸如此类的合成方法时，必须记住此法的各种限制性，要避免在任一反应物中存在与 Grignard 试剂不相容的取代基(10.16 节)。

问题 16.17 概述一种从苯，甲苯，四碳或少于四碳的醇合成下列每一化合物的可行的合成法之所有步骤。

(a) 1-苯基-1-丁醇

(c) 1-苯基-2-丙醇

(b) 1-苯基-1-碘丁烷

(d) 甲基苯基酮, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COCH}_3$

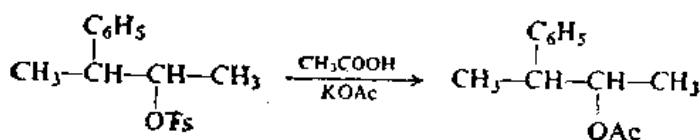
16.20 邻基效应：邻近的芳基

我们曾在 16.17—16.18 节中见过芳基是怎样通过共振而向缺电子碳提供电子的。此中，芳基必须直接与缺电子碳相连，这样才能使环的 π 电子与空 p 轨道侧面交盖。

但芳基还有另一条提供电子的途径：实实在在地将电子带到反应部位。此中，芳基不必直接与缺电子碳相连，只须与该碳原子紧邻的碳相连便可。这当然就是我们要讲的邻基效应。

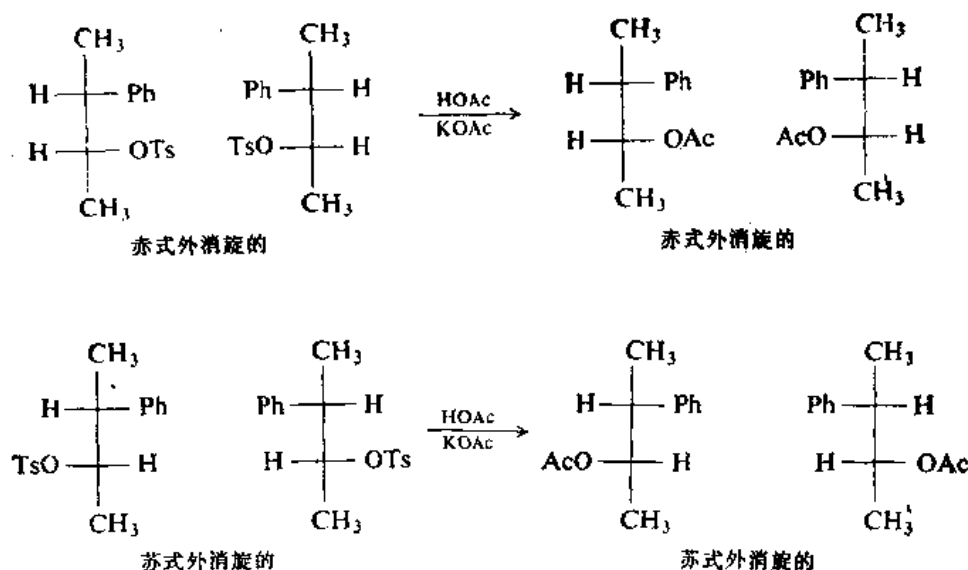
1949 年，Los Angeles 的加利福尼亚大学的 Donald J. Cram 发表了关于邻基效应的一系列论文中的第一篇，引起了一场争论，历时 20 年才告平息。现考察一下他的发现中的一个例子。

3-苯基-2-丁醇的对甲苯磺酸酯在乙酸中溶剂分解时生成乙酸酯。此对甲苯磺酸酯含有两个手征性中心，因而存在着两对外消旋体；同样，乙酸酯也是如此。

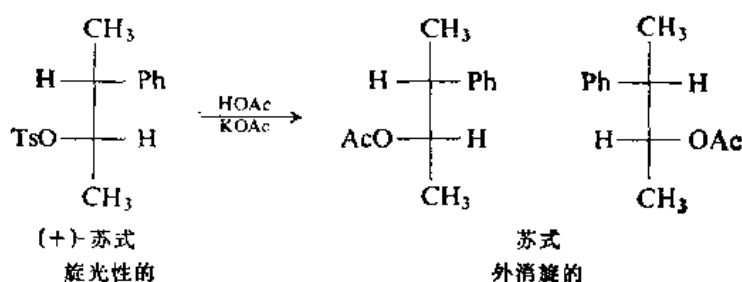


溶剂分解作用是完全立体专一的，在进行时，起初好像是保持构型不变：即外消旋的赤式对甲苯磺酸酯只生成外消旋的赤式乙酸酯，外消旋的苏式对甲苯磺酸酯只生成外消旋的苏式乙酸酯。然而当使用旋光性的苏式对甲苯磺酸酯时，发现所生成的是无旋光性的产

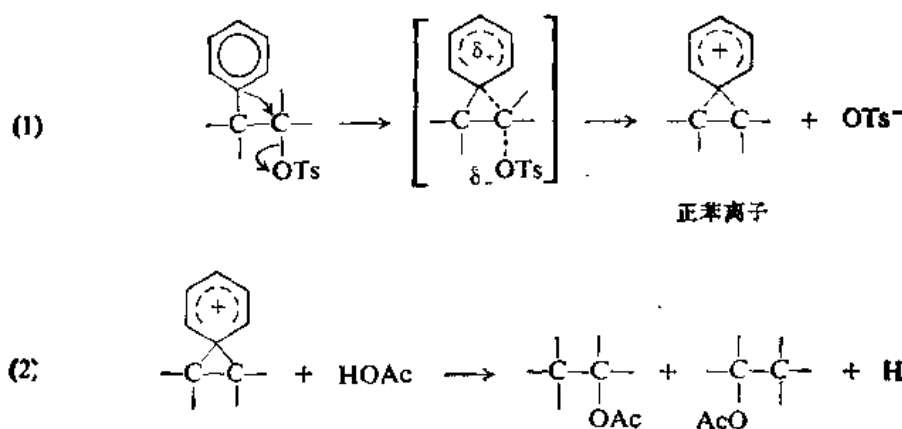
物即外消旋的苏式乙酸酯。



这里有和 11.4 节中相同的情况：即产物里有半数分子它们的两个碳的构型保持不变，而在另外半数分子中，两个碳的构型都发生转化。



Cram 按下列途径解释这些结果。带着 π 电子的相邻苯基帮着推出对甲苯磺酸根负离子(1)。于是形成了一个桥式的中间体离子



我们已经见过(15.8 节),这类离子是芳香族亲电取代反应中的中间体：正苯离子。环与

两个碳原子以正规的 σ 键相连,成为对称的结构。此离子的稳定性归功于下列事实:正电荷被分散于环上,在连接点的邻和对位的正电荷最强。

在步骤(2)中,醋酸进攻两个等当的碳原子之一,生成产物。

问题 16.18 (a) 试画出图 11.3 那样的结构,以说明怎样可用 Cram 的机理解释旋光性的苏-3-苯基-2-丁醇的对甲苯磺酸酯转化成外消旋的乙酸酯。(b) 与之相对照,旋光性的赤式对甲苯磺酸酯产生旋光性的赤式乙酸酯。试说明这也是符合 Cram 对反应的解释的。

在引起的争论中,受到较多攻击的论点不是桥式中间体离子的存在问题——虽然这也是被怀疑的——而是它形成的方式问题。3-苯基-2-丁醇的对甲苯磺酸酯在受到溶剂分解时,其速率大致和未取代的仲丁醇的对甲苯磺酸酯相同:甲酸分解时略快些,乙酸分解时略慢些。然而,正像 Cram 所描述的,苯基对反应有邻基帮助。那么,为什么这里的速率没有加快呢?

几种别的解释方案已被提出:其中之一是,苯基参加了逐出对甲苯磺酸根的过程,但其影响是弱的;另一个是,成桥不是发生在决定速率的一步中,而是继形成敞开的正离子之后立即成桥的。H.C. Brown (10.9 节)认为——至少对未取代的苯基来说——中间体根本不是个桥式离子,而是一对迅速平衡着的敞开正碳离子;苯基时而在这个碳上,时而在另一个碳上,阻碍溶剂的后面进攻,从而产生了所观察到的立体化学。

直到 1971 年,关于这些反应的一个被普遍接受的解释才开始出现,它是根据许多研究者的工作得出的,其中最突出的工作是埃朗根-纽伦堡大学的 Pau Schleyer。重大的障碍是那种已被广泛接受的概念:即仲正离子的形成,和叔正离子一样,从溶剂得不到什么帮助(6.31 节)。用某些特殊的,其结构能阻碍溶剂帮助的仲的被作用物作为标准, Schleyer 证实,通常的仲的被作用物在反应时确实受到很大的溶剂帮助。

Cram 的原来的建议看来基本上是正确的:芳基能够通过形成桥式离子而给出邻基帮助。竞争不在有芳基相助和无芳基相助的溶剂分解之间;竞争是在有芳基相助的溶剂分解和有溶剂相助的溶剂分解之间。邻基帮助不一定要产生邻基加速作用,桥式正离子和敞开正离子可以大体一样的速度形成,其一是靠芳基帮助,另一个则靠同样的强的溶剂帮助。

根据这样两个竞争过程的假说,已在各种数据中得到了满意的定量关系:反应速率,立体化学,同位素标记的争夺,和代表芳环上各种取代基的相对电子效应的 Hammett 常数(19.11 节)。如果相邻芳基上含有强有力的吸电子取代基,反应产物是正常的——主要生成烯烃,外加(构型)转化了的酯——而且溶剂分解的速率犹如形成一个敞开正离子时人们所预料那样地被吸电子诱导效应所减慢。当取代基的推电子性愈来愈大时, (p -Cl, m -CH₃, p -CH₃, p -CH₃O), 速率的增加比只靠诱导效应所造成的增加还要大;这个“额外”增加量和不正常的立体化学的量是相称的。今以考虑对溴苯磺酸-3-芳基-2-丁酯的乙酸水解作用为例。从速率数据可以算出,间甲苯基对反应帮助了 73%;而有 68% 的产物具有保持不变的构型。对于对甲苯基来说,计算的是 87%,实测的是 88%;对于对甲氧基苯基来说,计算的是 99%,实测的是 100%。

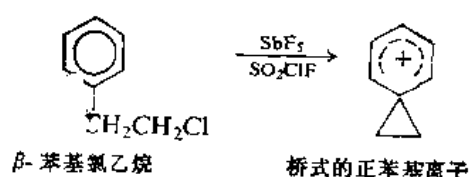
于是,有多少邻基帮助取决于相邻基团的亲核能力有多大。它也取决于需要邻基帮

助的迫切程度。溶剂的亲核性越大,它给出的帮助也越大,而相邻基团的参与就越少。或者,如果敞开正离子是个比较稳定者——叔的或苄基型的——它对任何一种帮助都没有什么需要,无论是来自溶剂的或来自相邻基团的。

综上所述,一个刚生成的正离子能从三种不同途径得到电子:(a) 从一个取代基,通过诱导效应或共振;(b) 从溶剂;(c) 从一个相邻基团。

在所有这些中, H.C. Brown 扮演了一个他所熟悉的角色: 牛虻——有机化学家的良心——这促使他仔细地去考察一些可能由于其简洁而太易被人们所接受的概念。在这场大辩论中, Brown 和 Schleyer 共同发表的论文标志着一个转折点,主要是从它出发才引出了我们以上所陈述的解释。

1970年, Olah (6.20 节)制得了一个分子,它的 C-13 核磁共振谱 (Cmr) 和桥式正苯基离子相符,而不符合于一对平衡的敞开正离子。

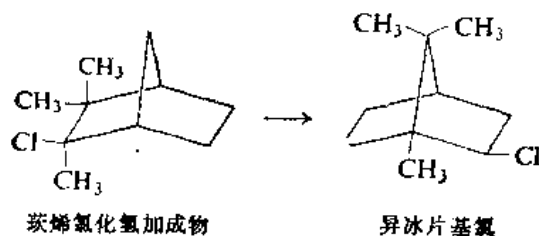


问题 16.19 Olah 的溶液用水急速处理时,生成了一个 β-苯乙醇和 α-苯乙醇的 3:1 混合物。光谱表明不仅有桥式正离子存在,还有一个数量很少的敞开正离子存在。这个敞开正离子可能有怎样的结构? 它是怎样形成的?

我们曾在 11.4—11.6 节中见过邻基效应,此中,电子系由诸如硫、氧或卤素之类的具有未共享电子对的原子所供给。我们刚才则又见到碳也可被卷入邻基效应;此处的电子系由芳环的 π 电子云所提供。现在,我们要沿着这条特殊的线进入一个灰暗的领域,即一个正在争论不休的领域,看看邻基效应怎样甚至把碳和氢的 σ 电子也牵涉进去。

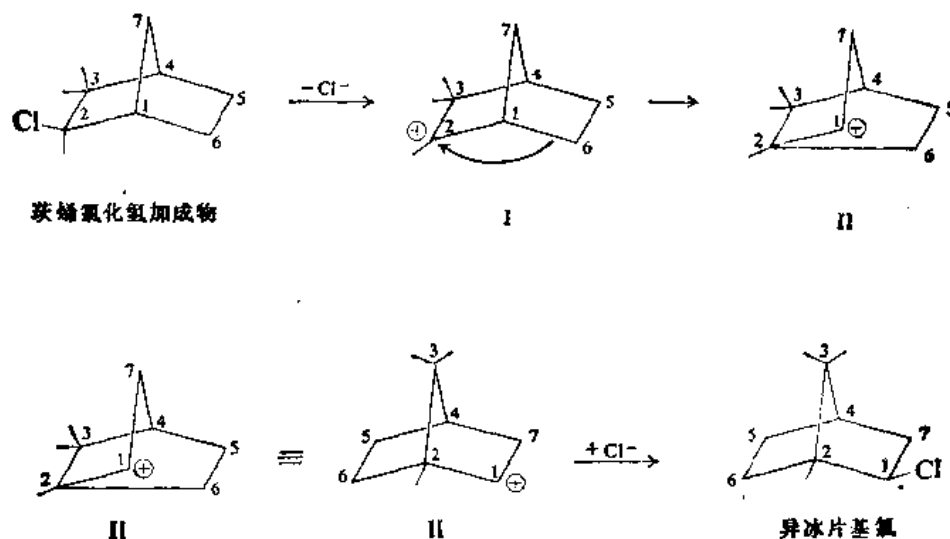
16.21 邻基效应: 相邻的饱和碳. 非经典离子

正碳离子的重排是 1922 年 Meerwein (6.20 节) 为了解释蒎烯氯化氢加成物转变成异冰片基氯而首先提出来的。足够奇怪的是,这个化学里程碑是所有这种重排中了解得最少的一个。



随着在结构上作各种各样的变化,30 多年来,这个双环体系在有机化学中一直是比任何其它化合物受到更为仔细研究的对象。

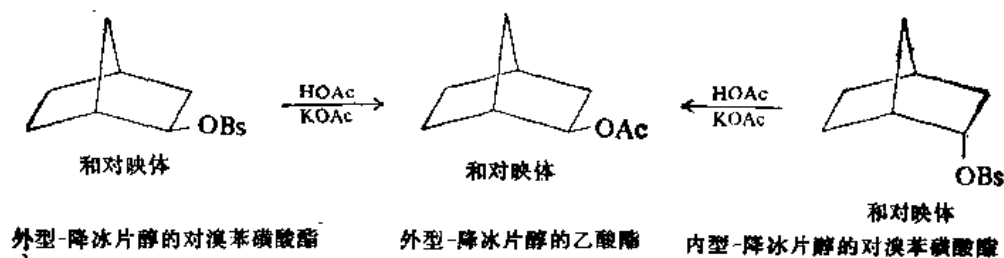
我们可以从大体上来了解一下这个特殊的重排是怎样发生的。蒎烯氯化氢加成物失去氯离子形成正离子 I，后者通过 1,2-烷基迁移重排成正离子 II，



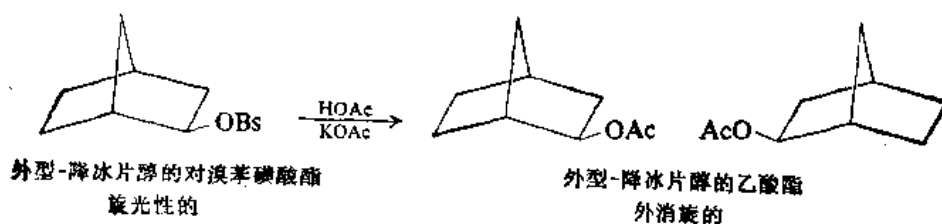
应用模型并仔细地注意各个碳原子的行踪，就可发现正离子 II 只需要和一个氯离子结合就可生成异冰片基氯了。

上面只说明了所观察到的碳架变化，但仍未回答两个问题，它们折磨了有机化学家一代时间。为什么只得到外向型的氯代物即异冰片基氯，而一点也得不到它的内向型异构体，冰片基氯呢？为什么蒎烯氯化氢加成物的溶剂分解要比，例如，叔丁基氯快几千倍？为了理解已经给出的答案，先让我们看一个比较简单但基本上类似的体系。

在 1949 年，与当时 Cram 在那里提出芳基帮助的同所大学里工作的 Saul Winstein (6.31 节)发表了下列发现。非对映的外型-和内型-降冰片醇的对溴苯磺酸酯在醋解时，两者都生成外型降冰片醇的乙酸酯：



如果开始的对溴苯磺酸酯是旋光性的，产物仍然是不旋光的外消旋体，例如：



最后,外型-降冰片醇的对溴苯磺酸酯反应速率要比内型的对溴苯磺酸酯快 350 倍。

Winstein 解释这些化合物的行为如下(图 16.3)。失去对溴苯磺酸根负离子生成桥式正离子 III(1),后者受到溶剂在 C-2 或 C-1 上的亲核进攻而生成产物(2)。

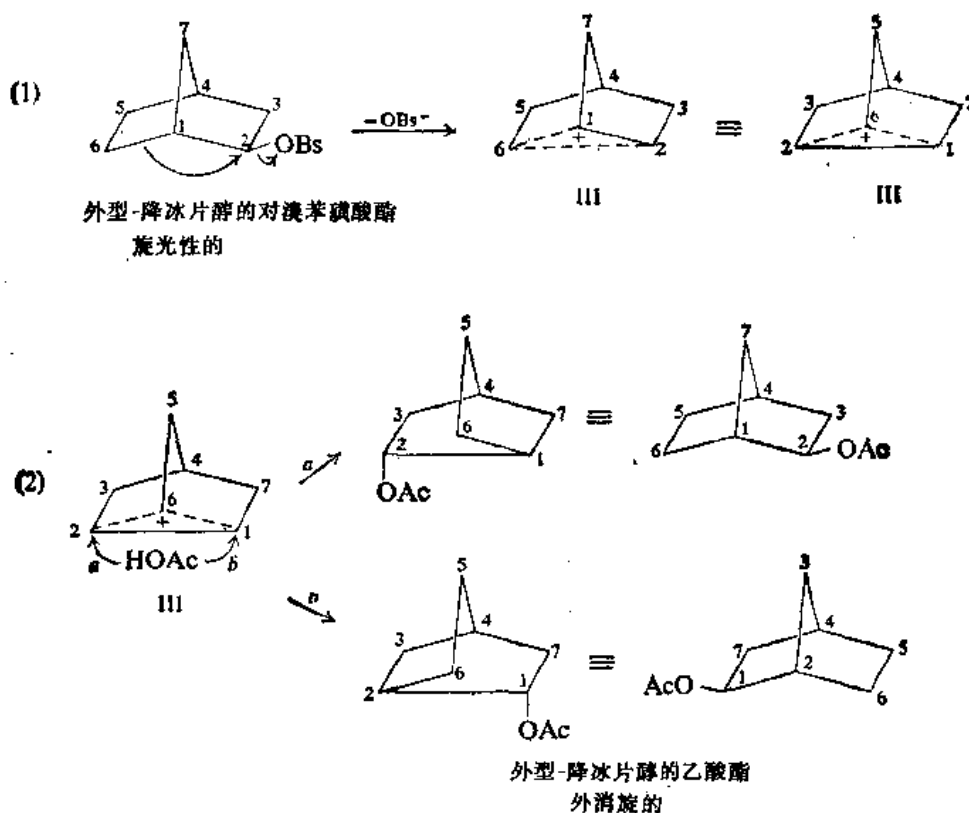
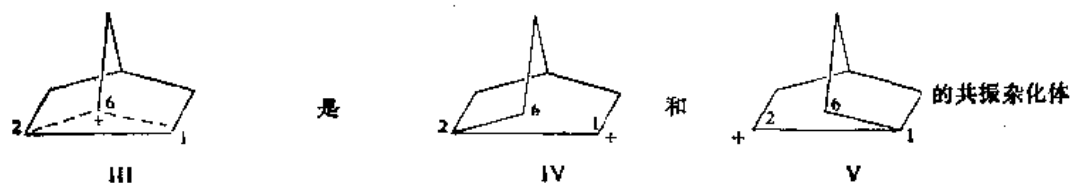


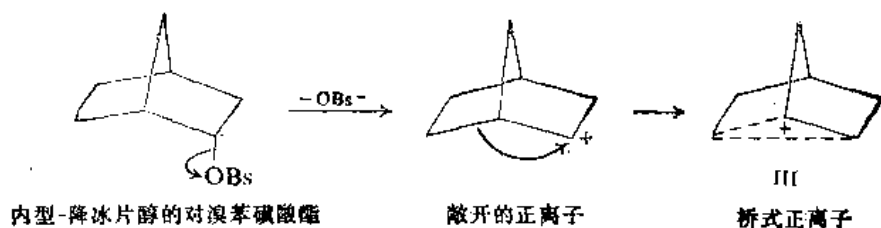
图 16.3 旋光性的外向-降冰片醇的对溴苯磺酸酯通过非经典离子转变成外消旋的外向-降冰片醇的乙酸酯。从 C-6 得到邻基帮助,使对溴苯磺酸根负离子脱去而产生桥式正离子 III,正离子 III 在 C-2(途径 a)或者 C-1(途径 b)处受到后面进攻。进攻 a 和进攻 b 是完全相等的,因而生成外消旋产物。

正离子 III 由于两个等性结构 IV 和 V (各相当于一个敞开的阳离子)之间的共振而得到稳定。电荷分配在两个碳 (C-1 和 C-2) 上,它们中的每一个——通过特殊的环状体系被约束在合适的位置上——用半键和 C-6 键合。因而桥头碳 (C-6) 是五价的。



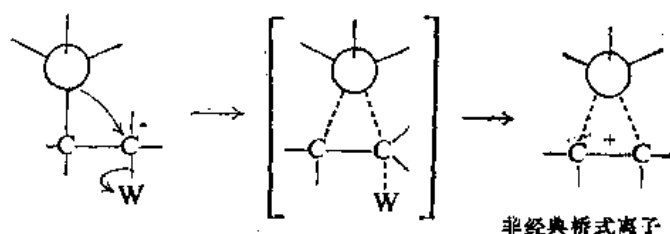
如图 16.3 中所示,外型-对溴苯磺酸酯的反应是类似 S_N2 型的: C-6 向 C-2* 作后面进攻帮助推出对溴苯磺酸根,并在一步中就生成了桥式离子。内型的对溴苯磺酸酯的几何形状不允许这样的后面进攻,因此它进行类似 S_N1 型的反应:缓慢地形成敞开正离子,随后迅速地转化成桥式离子。

• 原文误为 C-1。——译者注



这两个非对映异构体生成同一产物，外消旋的外向乙酸酯，因为它们都通过同样的中间体。但是只有外向的对溴苯磺酸酯反应时有邻基帮助，因而它以较快的速率进行反应。

Winstein 所建议的是：使用 σ 电子的饱和碳能作为相邻基团，为推出离去基团提供邻基帮助，并形成含有五价碳的桥式正离子中间体。这种含有离域的键合 σ 电子的桥式离子称为非经典离子。



根据非经典离子来解释降冰片基以及许多有关体系的行为，似乎到 1962 年才被普遍地接受，此时 H. C. Brown 却宣称：“可是皇帝什么衣服也没有穿呀！”Brown 的看法并不是说非经典离子的概念必定错了，而是说它未必一定是对的。他认为，在证据非常不足的基础上过快地接受了这个概念，需要进一步仔细考查。

Brown 提出另一种解释。举例来说，降冰片基正离子也许不是桥式离子而是一对平衡着的敞开正碳离子。这就是说，IV 和 V 不是共振杂化体的参与结构，而是两个相互平衡着的性质截然不同的化合物。每种离子都能和溶剂结合：IV 结合在 C-1 上，V 结合在 C-2 上。置换反应完全是外向型的，这是由于每一种正离子的内向面系处在分子的折痕之中，因而被掩蔽起来不受进攻。速率上的不同也是由空间因素造成的。并不是外向型的被作用物反应得异常快，而是内向型的被作用物反应得异常慢，后者是由于带有溶剂分子簇的离去基团在脱离时受到空间阻碍所致。

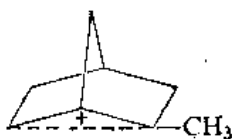
为了验证这些不同的假说，已由 Brown 和另一些人进行了大量的工作。例如，已知萜烯氯化氢加成物进行乙醇分解时，要比叔丁基氯快 6000 倍，而这已被归因于形成桥式离子的邻基帮助作用。Brown 指出，比较的标准选错了。他证明有些 (3°) 取代的环戊基氯（仔细地观察萜烯氯化氢加成物的结构）也比叔丁基氯反应快得多。他将这些快的反应——包括萜烯氯化氢加成物反应——归因于空间张力的消除。在离子化时，失去了氯离子，且 sp^2 杂化碳上的甲基移动到环平面内：两个是氯的和两个是甲基的四个非键相互作用从而消去。至少对于某些体系，显然不必求助非经典离子来解释事实。

Olah 在 1970 年报道，他在 SbF_5-SO_2 中制得了稳定的降冰片基离子。从其质子核磁共振 (Pmr)，碳-13 核磁共振 (Cmr) 和 Raman 光谱，他断定这确实具有离域 σ 电子的非经典结构。但另一方面，2-苯基降冰片基正离子具有经典的结构；这个苯基正离子为

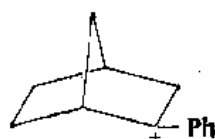
来自苯环的电子所稳定,不需要成桥式。叔型的 2-甲基降冰片基正离子性质上介乎两者之间:有部分的 σ 离域作用,因而形成桥式,但比未取代的正离子中的要弱些。



降冰片基正离子
桥式离子



2-甲基降冰片基正离子
部分成桥式



2-苯基降冰片基正离子
敞开离子

(非常有趣的是,在 2-甲基正离子中,离域作用好像不是来自 C_6-C_1 键,而是来自 C_6-H 键; Olah 想像这是碳氢键的后瓣和 C_1 的 p 轨道发生了交叠.)

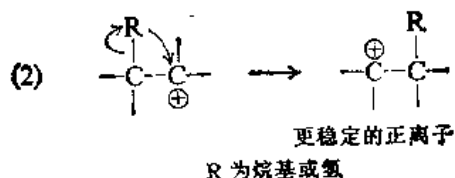
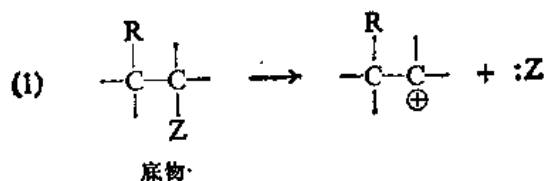
因而,看来确有非经典离子这样的东西。还需要解决的问题是,在一般的溶剂分解反应的化学中,它们究竟卷入到多大程度。

问题 16.20 (a) 怎样能用非经典离子中间体解释萘烯氯化氢加成物重排成异冰片基氯时的立体专一性及其异常快的速率(假设它是异常快的话)? (b) 你怎样解释下列事实: 这里生成了有旋光性的产物,与降冰片基化合物溶剂分解时所得到的相反?

16.22 邻基效应: 邻近的烷基和氢

最后要讨论涉及邻近的氢或小体积烷基的邻基效应:它是这种效应中的最简单者,但正因为简单,它也许是最难学的。

早在我们了解正碳离子之时(6.26 节),曾讨论过它们的最引人注目的性质:重排。此后,我们见过许多重排的实例,涉及能起各种类型反应的各种化合物。在所有这些情况中,我们对观察到的结果均按下述进行解释:首先生成一个正碳离子;它然后在随即发生的步骤中重排成一个更稳定的正碳离子。按此,在亲核取代反应中,重排应包括步骤(1)和(2):



这些年来,人们日益清楚地认识到,不同的正碳离子组之间的稳定性差别非常之大,而较不稳定的正碳离子是极难生成的;我们已经见到,即使正碳离子的形成也需来自溶

底物

R 为烷基或氢

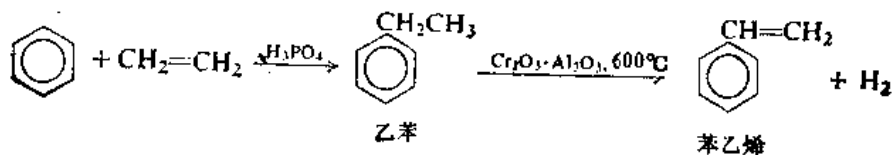
更稳定的正离子

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{Br} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \xrightarrow{\text{C}^+} \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}-\text{CH}_2-\text{Br} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \right] \xrightarrow{\text{C}^+} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} + \text{Br}^-$$

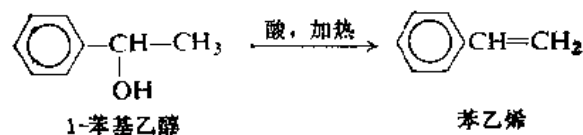
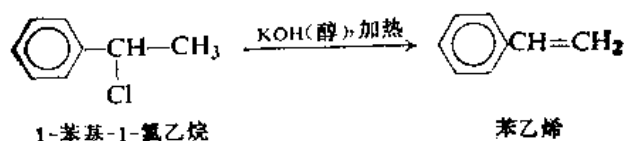
新戊基溴 叔戊基正离子

基于一个在此无法深入讲述的证据, 下列说法已被广泛接受: 在某些情况中——特别是未重排的离子是伯, 因而相当不稳定, 的情况下, 在简单正碳离子的重排中存在着邻近帮助。我们通常将把重排描述成包含两个步骤, 但须懂得, 这两步时常会合并成单独的一步。

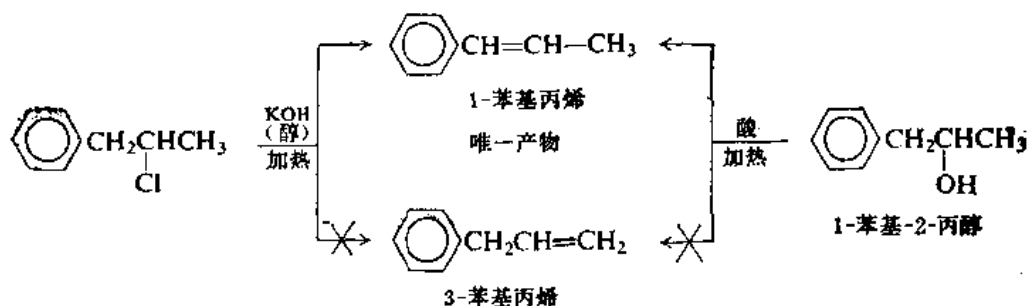
工业规模的消除反应通常是脱氢。例如，**苯乙烯**，烯基苯类的最重要的化合物——或许也是最重要的合成的芳香族化合物——只需在催化剂存在下将乙苯加热到 600°C 左右就能制得。而乙苯又可从两个简单的烃，苯和乙烯，借 **Friedel-Crafts** 反应制得。



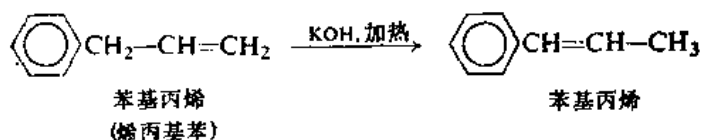
然而在实验室中,常用脱卤化氢反应或脱水反应。



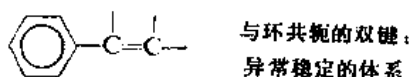
1-苯基-2-氯丙烷的脱卤化氢,或者 1-苯基-2-丙醇的脱水应能生成两个产物,即 1-苯基丙烯或 3-苯基丙烯,而实际上只得到前者。前面已经看到(7.21, 7.28 节和 9.25 节),当这种消除反应能形成异构的烯烃时,优先生成的产物通常是较稳定的烯烃。



这里便是这样。1-苯基丙烯比它的异构体稳定得多,这一点可由下面的事实表明,即 3-苯基丙烯用热的碱处理时迅速转变成 1-苯基丙烯。



与苯环相隔一个单键的双键称为与环处于共轭。这种共轭赋予分子以异常的稳定性。这种稳定性反映在形成的速率较快,后者不仅影响消除反应的取向,而且也影响发生消除反应的容易程度。



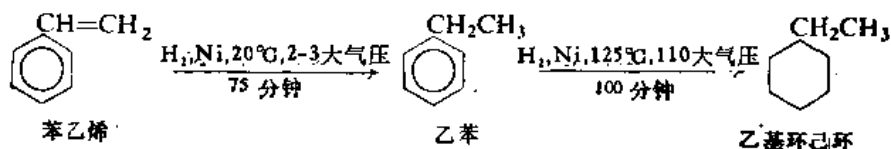
问题 16.21 以下列理论为根据,说明像苯乙烯之类的烯烃的稳定性:(a) π 电子的离域作用,用共振结构和轨道交叠来表示;(b) 杂化作用的改变。

问题 16.22 考虑试剂的特性,你能否为上述将 3-苯基丙烯转化成 1-苯基丙烯的反应提出一个可能的机理?

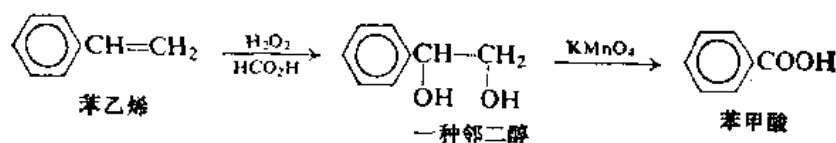
16.24 烯基苯的反应

我们可以想到,烯基苯会发生两类反应,即环的取代反应和侧链上双键的加成反应。由于环和双键都是电子的很好来源,因此两者对某些亲电试剂可能有竞争作用。当然,通常双键比共振稳定了的苯环有较大的反应活性。我们主要关心的是在这些反应中,芳香环是怎样影响双键的反应的。

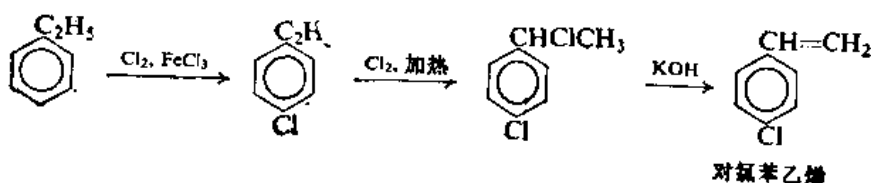
虽然苯环和碳-碳双键都能被催化氢化,但双键氢化时所需的条件温和得多;只要适当选择条件,就很容易使侧链氢化而不影响芳香环。



双键在温和氧化时生成邻二醇。较剧烈的氧化使双键断裂,通常产生一个羧酸,其 $-\text{COOH}$ 基连在环上。



双键和环都可按异裂的机理与卤素反应,它们的第一步基本上是一样的,即带正电荷的卤原子进攻 π 电子云。卤素首先和双键作用,当侧链完全饱和后才在环上发生取代反应。因此,在制备环上卤代的烯基苯时,要先在环上接卤素,然后再设法产生双键。例如:



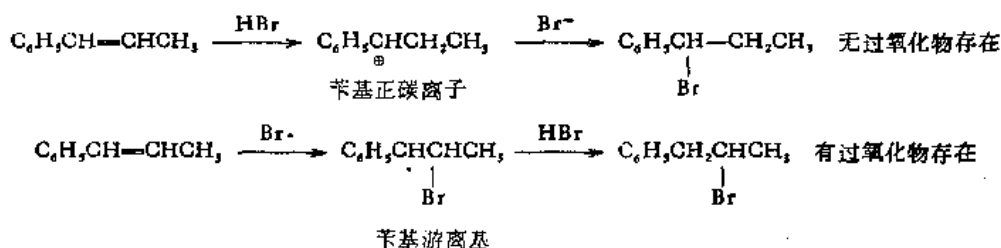
同样,烯基苯可以起作为碳-碳双键特征的其它加成反应。让我们深入观察一下共轭烯基苯的反应,以及环怎样影响取向和反应活性。

16.25 对共轭烯基苯的加成反应

不对称试剂对双键的加成通常会生成两种不同产物,也就是说,可按两种不同取向之一进行反应。在共轭的烯基苯中,芳环系与双键碳原子之一相连,这就决定了应发生哪个取向。

苯环对于取向的影响可用一个简单的例子来说明,即 HBr 对于 1-苯基丙烯的加成。

无过氧化物存在时,溴与邻近环的碳相连;在有过氧化物存在时,溴与苯环相隔一个碳的碳原子相连。按照所建议的这两个反应的机理,产物是按下面的反应形成的:



在这些反应中,第一步都是生成苄基正碳离子或苄基游离基而不是其它仲正碳离子或仲游离基。我们又一次看到,加成反应的第一步是以生成较稳定的质点,即正碳离子或游离基的方式进行的。决定着烯基苯形成时的取向的那个基本因素,即与芳环的共轭,同样也决定着烯基苯起反应时的取向。

根据所形成的质点的稳定性,可以预料,对共轭烯基苯的加成,由于生成稳定性较大的苄基正碳离子或游离基,要比对烯烃的加成快些。

另一方面,已经看到(16.23节),共轭烯基苯比简单的烯烃较为稳定。单单从这一点来看,可以预料共轭烯基苯的加成要比简单烯烃起得慢些。

这种情况完全与共轭二烯烃中讨论过的情况相类似(9.29节)。反应物和过渡态两者都借共振而得到稳定;反应究竟是比简单烯烃快还是慢取决于哪一个稳定得较多些(见图9.8)。

事实是:共轭烯基苯比简单烯烃对离子型和游离基型的加成都要活泼得多。这就再一次表明(如在这类反应的大多数情况中一样)导致生成正碳离子或游离基的过渡态的共振稳定作用要比反应物的共振稳定作用较为重要。然而,我们务必认清,这一点并非一直是正确的。

问题 16.23 画出一张类似于图 9.8(9.29 节)的势能图,以总结本节所述的内容。

问题 16.24 为什么四苯基乙烯和溴的四氯化碳溶液不起反应,提出一个理由。

16.26 炔基苯

炔基苯的制备和性质可以从苯和炔烃的知识预测出来。

问题 16.25 概要列出下列转变的所有步骤:(a)乙苯转变成苯基乙炔;(b)反-1-苯基丙烯转变成顺-1-苯基丙烯。

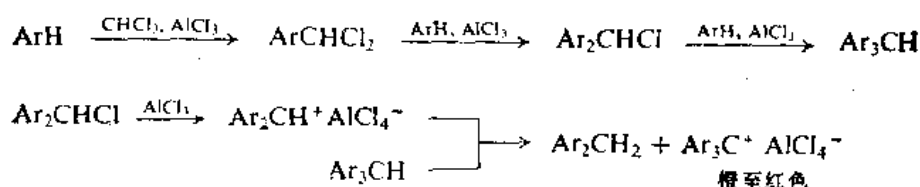
16.27 芳烃的分析

具有饱和侧链的芳烃可借下法与烯烃相区别:即它们不能使溴的四氯化碳溶液褪色(且不放出溴化氢),也不能使冷、稀、中性的高锰酸钾溶液褪色。(氧化侧链需要较为剧烈的条件,见 16.11 节。)

它们很易被冷的发烟硫酸所磺化——从而溶于发烟硫酸中——借此可与烷烃相区别(见 15.4 节)。

它们借不能迅速溶于冷的浓硫酸中而与醇和别的含氧化合物相区别,并且借不能给出正的铬酐试验(11.14 节)而与伯醇或仲醇相区别。

用氯仿和三氯化铝处理烷基苯时,生成橙至红色。这些颜色是由三芳甲基正碳离子(Ar_3C^+)所致,后者可能是先通过 Friedel-Crafts 反应,再发生负氢离子转移而产生的(6.26 节):



任何能进行 Friedel-Crafts 反应的芳香族化合物都能起这个反应,所产生的特殊颜色代表着芳香体系的特征:卤代苯产生橙至红色,萘产生蓝色,菲产生紫色,蒽产生绿色(见第三十四章)。

问题 16.26 用简单化学试验(如果有的话)区别:(a) 正丙基苯和邻氯甲苯;(b) 苯和甲苯;(c) 间氯甲苯和间二氯苯;(d) 溴苯和溴代环己烷;(e) 溴苯和 3-溴-1-己烯;(f) 乙苯和苯醇($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$)。正确地说明你将怎样做和将看到什么现象。

烷基苯的侧链的数目及其位置可从剧烈氧化后所生成的羧酸来鉴定(见 16.11 节)。

问题 16.27 根据鉴定试验和物理性质,一个沸点为 182°C 的未知物被认为是间二乙苯或正丁苯。如何区别这两种可能性?

带有不饱和侧链的芳香烃能发生芳香环和碳—碳双键或叁键的特征性反应

问题 16.28 预测烯丙基苯对下列试剂的反应:(a) 冷的浓硫酸;(b) CCl_4 中的 Br_2 ;(c) 冷、稀的中性高锰酸盐;(d) CHCl_3 和 AlCl_3 ;(e) CrO_3 和 H_2SO_4 。

问题 16.29 阐述区别下列各组化合物的简单化学试验(如果有的话):(a) 苯乙烯和乙苯;(b) 苯乙烯和苯乙炔;(c) 烯丙基苯和 1-壬烯;(d) 烯丙基苯和烯丙醇($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$)。正确说明你将怎样做和将看到什么现象。

问题 16.30 扩大你在问题 13.8 中所做的表,将烷基苯,烯基苯和炔基苯包括进去。

(芳烃的波谱分析法将在第十七章中讨论,特别是在 17.5 节中。)

习 题

1. 写出下列各化合物的结构式:

- | | |
|---------------|---------------------|
| (a) 间二甲苯 | (g) 异丙基苯 |
| (b) 1,3,5-三甲苯 | (h) (Z)-1,2-二苯基乙烯 |
| (c) 邻乙基甲苯 | (i) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯 |
| (d) 对二叔丁基苯 | (j) 对二苄基苯 |
| (e) 环己基苯 | (k) 间溴苯乙烯 |
| (f) 3-苯基戊烷 | (l) 二苯基乙炔 |

2. 列出由下列各化合物合成乙苯的所有步骤, 可使用任何需要的脂肪族或无机试剂。

- | | |
|--------------------|--|
| (a) 苯 | (f) 1-氯-1-苯基乙烷 |
| (b) 苯乙烯 | (g) 2-氯-1-苯基乙烷 |
| (c) 苯乙炔 | (h) 对溴乙苯 |
| (d) α -苯基乙醇 | (i) 乙酰苯 ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$) |
| (e) β -苯基乙醇 | |

3. 试写出从正丙基苯与下列各物反应(如果起反应的话)所得到的主要有机产物的结构和名称。如预计有一种以上的产物时, 指出以哪个为主。

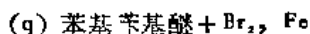
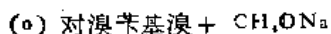
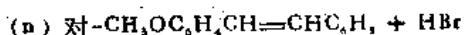
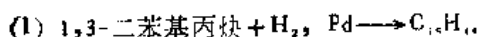
- | | |
|--|---|
| (a) H_2 , Ni, 室温, 低压 | (k) Br_2 , Fe |
| (b) H_2 , Ni, 200 $^\circ\text{C}$, 100 大气压 | (l) I_2 , Fe |
| (c) 冷的稀 KMnO_4 | (m) Br_2 , 加热, 光照 |
| (d) 热的 KMnO_4 | (n) CH_3Cl , AlCl_3 , 0 $^\circ\text{C}$ |
| (e) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2SO_4 , 加热 | (o) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$, AlCl_3 , 0 $^\circ\text{C}$ |
| (f) 沸腾的 NaOH 水溶液 | (p) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, AlCl_3 , 80 $^\circ\text{C}$ |
| (g) 沸腾的 HCl 水溶液 | (q) 异丁烯, HF |
| (h) HNO_3 , H_2SO_4 | (r) 叔丁醇, HF |
| (i) H_2SO_4 , SO_3 | (s) 环己烯, HF |
| (j) Cl_2 , Fe | |

4. 写出从反-1-苯基-1-丙烯与下列各物反应(如果起反应的话)所得到的主要有机产物的结构和名称:

- | | |
|---|---|
| (a) H_2 , Ni, 室温, 低压 | (k) 热的 KMnO_4 |
| (b) H_2 , Ni, 200 $^\circ\text{C}$, 100 大气压 | (l) HCO_2OH |
| (c) Br_2 溶解在 CCl_4 中 | (m) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{OH}$, 乙醚 |
| (d) 过量 Br_2 , Fe | (n) O_3 , 然后 $\text{H}_2\text{O}/\text{Zn}$ |
| (e) HCl | (o) Br_2 , 300 $^\circ\text{C}$ |
| (f) HBr | (p) CHBr_3 , 叔丁醇钾 ($t\text{-BuOK}$) |
| (g) HBr (过氧化物) | (q) (c) 的产物, KOH (醇性) |
| (h) 冷的浓 H_2SO_4 | (r) $(\text{BH}_3)_2$, 然后 H_2O_2 , OH^- |
| (i) Br_2 , H_2O | (s) $\text{Hg}(\text{OAc})_2$, H_2O , 然后 NaBH_4 |
| (j) 冷的稀 KMnO_4 | |

5. 写出从下列反应所得到的主要有机产物的结构和名称:

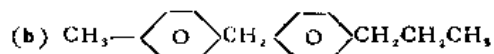
- 苯 + 环己烯 + HF
- 苯乙炔 + 醇性 AgNO_3
- 间硝基苯基氯 + $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ + H_2SO_4 + 热
- 烯丙基苯 + HCl
- 对氯甲苯 + 热的 KMnO_4
- 丁子香酚 ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$, 2-甲氧基-4-烯丙基酚) + 热 $\text{KOH} \longrightarrow$ 异丁子香酚 ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$)
- 苄基氯 + Mg + 干乙醚
- (g) 的产物 + D_2O
- 对二甲苯 + Br_2 + Fe
- 1-苯基-1,3-丁二烯 + 1 摩尔 H_2 + Ni, 2 大气压, 30 $^\circ\text{C}$
- 顺-1,2-二苯乙烯 + O_3 , 然后 $\text{H}_2\text{O}/\text{Zn}$



6. 苄醇 ($C_6H_5CH_2OH$) 用冷的浓 H_2SO_4 处理时生成高沸点的树脂状物质。这一物质可能有怎样的结构? 它可能是怎样形成的?

7. 按照预计的被溴原子夺取的容易程度的次序, 把下列各化合物中的各组氢原子进行标记。把最活泼的标记为(1), 次者标记为(2), 等等。

(a) 1-苯基-2-己烯



(c) 1,2,4-三甲苯(提示: 见问题 16.7)

(d) 夺取(a)中的各种氢后, 最后将生成怎样的单溴取代物(一个或几个)?

8. 写出从下列各化合物脱卤化氢所得产物的结构和名称。能生成一个以上产物时, 预测其主要产物。

(a) 1-氯-1-苯基丁烷

(d) 2-氯-1-苯基丁烷

(b) 1-氯-2-苯基丁烷

(e) 3-氯-2-苯基丁烷

(c) 2-氯-2-苯基丁烷

9. 回答问题 8, 把卤代物的反应换成其相应的醇的脱水反应。(提示: 不要忘记 5.26 节。)

10. 试按照脱水容易程度的次序进行排列: (a) 习题 9 中的各种醇; (b) $C_6H_5CH_2CH_2OH$, $C_6H_5CHOHCH_3$, $(C_6H_5)_2C(OH)CH_3$, (c) α -苯基乙醇, α -(对溴苯基)乙醇, α -(对甲苯基)乙醇。

11. 在下述的反应中, 将各组内的化合物按活性次序排列:

(a) 与 HCl 加成: 苯乙烯, 对氯苯乙烯, 对甲苯乙烯

(b) 脱水: α -苯基乙醇, α -(对硝基苯基)乙醇, α -(对氨基苯基)乙醇

(c) S_N1 溶剂解: 苄基氯, 对氯苄基氯, 对甲氧基苄基氯

(d) S_N1 溶剂解: 苄基溴, α -苯基乙基溴, β -苯基乙基溴

(e) 被 KOH (醇) 消除: 1-苯基-2-溴丙烷, 1-苯基-3-溴丙烷

12. 制造苯乙烯的一种新方法包括将乙苯空气氧化成 α -苯基乙基过氧化氢 ($C_6H_5CH(CH_3)O-OH$), 后者随后与丙烯作用生成 α -苯基乙醇和氧化丙烯。

(a) 用价廉、丰富的有机化合物开始, 最终制得苯乙烯。写出此过程中的所有可能的步骤。

(b) 此法有何特殊的经济上的优点?

(c) 提出乙苯被空气氧化的一个可能的机理。

13. (a) 写出 1 摩尔 Br_2 与 1-苯基-1,3-丁二烯加成的全部可能产物的结构式。(b) 在这些可能产物中, 哪些是符合中间形成最稳定的正碳离子的? (c) 实际上, 只得到 1-苯基-3,4-二溴-1-丁烯。这一事实的最恰当的解释是什么?

14. (a) 立体异构的 1,2-二苯基乙烯的氢化热是: 顺式, 26.3 千卡; 反式, 20.6 千卡。哪个异构体较稳定? (b) 顺式 1,2-二苯基乙烯可以借下列两法转变成反式(但反过来不行): (i) 在光照下和极少量 Br_2 作用, (ii) 在过氧化物存在下和少量 HBr 作用(但 HCl 不行)。导致转变的可能的因素是什么? 你能提出一个发生转变的过程吗? (c) 为什么反式 1,2-二苯基乙烯不能转变成顺式 1,2-二苯基乙烯?

15. 1 摩尔三苯基甲醇使 1000 克 100% 的 H_2SO_4 的冰点下降数比 1 摩尔甲醇大一倍。你如何说

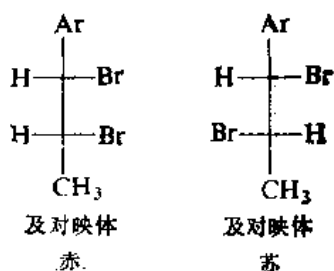
明这一点?

16. 当甲苯和 CBrCl_3 的混合物受紫外线照射时, 得到正好是等摩尔量的溴苯和 CHCl_3 。(a) 详细写出这一反应的最可能的机理的所有步骤。(b) 还得到少量 HBr 和 C_2Cl_4 ; CHCl_3 对 HBr 之比为 20:1。你如何解释 HBr 的生成和 C_2Cl_4 的生成? 特别是 20:1 这个比率说明了反应中的什么问题?

17. 以 HF 催化的苯与 1-十二烯反应的产物前曾报道为纯 2-苯基十二烷, 当将它进行气相色谱分析时, 能观察到五个间隔均匀、大小几乎相同的峰, 这表示有五种组成物, 它们的结构可能很近似。这个混合物可能由哪五个化合物组成? 怎样说明它们的形成呢?

18. 解释以下事实: 对于下列各种 G , $p\text{-GC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OTs}$ 的甲醛分解作用的速率为: $-\text{H}$, 2.1; $-\text{OCH}_3$, 1.60; $-\text{O}^-$, 10^6 。

19. 顺式 1-苯基-1-丙烯和溴起离子型加成反应时生成 17% 赤和 83% 苏二溴化合物的混合物; 反式 1-苯基-1-丙烯生成 88% 赤和 12% 苏二溴化合物的混合物; 反式 1-(对甲氧基苯基)丙烯生成 63% 赤和 37% 苏二溴化合物的混合物。



把这些结果和 2-丁烯所得的结果比较(见 8.18 节)。对这些差别提出一个可能的解释。对甲氧基的作用是什么? 你怎样说明它?

20. 从苯和(或)甲苯开始, 用恰当的实验室法合成下列各化合物, 列出所有的步骤, 可用任何需要的脂肪族或无机试剂, 遵循第六章末关于合成问题的指导。假定纯的对位异构体是能从邻、对位混合物中分离出来的。

- | | |
|---|---|
| (a) 乙苯
(b) 苯乙烯
(c) 苯乙炔
(d) 异丙苯
(e) 2-苯基丙烯
(f) 3-苯基丙烯(烯丙基苯)
(g) 1-苯基丙炔(两种方法)
(h) (E)-1-苯基丙烯
(i) (Z)-1-苯基丙烯 | (j) 对叔丁基甲苯
(k) 对硝基苯乙烯
(l) 对溴苄基溴
(m) 对硝基苄叉二溴
(n) 对溴苯甲酸
(o) 间溴苯甲酸
(p) 1,2-二苯基乙烷
(q) 对硝基二苯基甲烷(对- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$) |
|---|---|

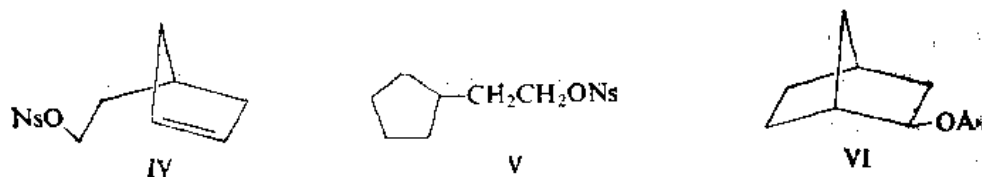
21. 概要写出用苯, 甲苯, 四碳或少于四碳的醇合成下列每一化合物的可能的合成法中之所有步骤:

- | | |
|--|---|
| (a) α -苯基乙醇
(b) β -苯基乙醇
(c) 苄基叔丁基醚
(d) 甲基 α -苯乙基醚
(e) 2-苯基-2-丙醇
(f) 3-苯基-1-丙醇 | (g) 1-(对甲苯基)乙醇
(h) 1-苯基-2-甲基-1-丙醇
(i) 2-溴-1-苯基丙烷
(j) 1,3-二苯基丙炔
(k) 4-苯基-2-甲基-3-丁炔-2-醇 |
|--|---|

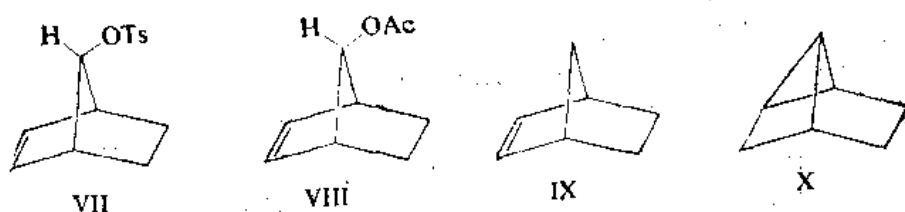
22. 试说出能区别下列各组化合物的简单化学试验:

- (a) 苯和环己烷

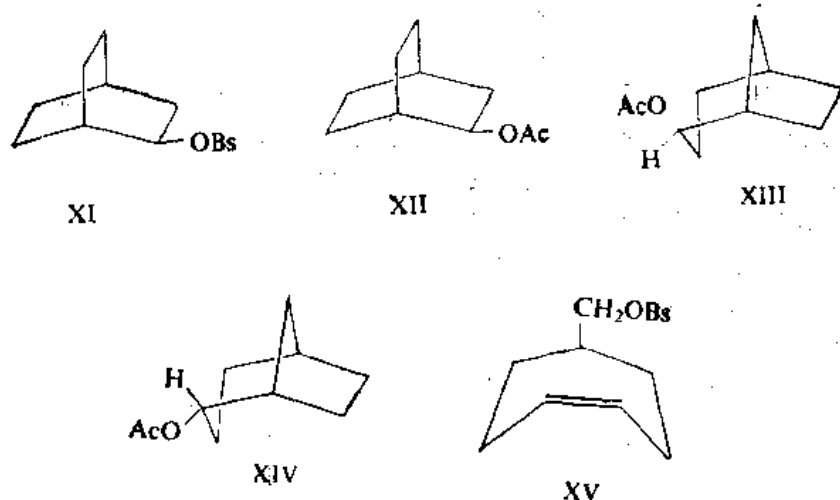
(b) 环戊烯衍生物 IV(ONs = 对硝基苯磺酸根) 可在乙酸中发生溶剂解, 其速率是饱和类似物 (V) 的 95 倍, 且生成外型乙酸降冰片酯 (VI)。



(c) 对式-7-降冰片烯的对甲苯磺酸酯 (VII) 与乙酸的反应速率是其饱和类似物的 10^{11} 倍, 且生成构型保持的对式-7-降冰片烯的乙酸酯 (VIII)。VII 在 NaBH_4 存在下溶剂解时生成 IX 和 X。



28.(a) 已知(16.21 节) 旋光性的外型降冰片烯的对溴苯磺酸酯与乙酸反应时生成无旋光性的外型降冰片烯的乙酸酯。有关的对溴苯磺酸酯 XI 能类似地反应生成 XII; 但在此情况下有旋光性的对溴苯磺酸酯生成有旋光性的乙酸酯。更奇怪的是, 降冰片酯反应中的完全外消旋化和此处的构型完全保持可作为同一基本行为的证据。你能在何种共同基础上说明所有上述观察结果: (提示: 也见(b).)



(b) 对溴苯磺酸酯 XV 与乙酸的反应速率是相应的饱和化合物的 36 倍, 且生成 (无旋光性的) XIV, 而无 XIII 生成。如何说明这些观察结果?

29. 六环丙基乙烷的中央 C-C 键的键离解能仅为 45 千卡/摩尔。除空间的相互作用外, 使该键脆弱的第二个因素是什么? (提示: 见 5.9 节.)

第十七章 波谱学和结构

17.1 结构的测定：波谱法

本课程开始后不久(3.32节),就扼要谈到了有机化学家在解答他所遇到的一个未知化合物“是什么?”这一问题时所采取的一般步骤。这些步骤中的某些方法,已详细地介绍过了:如测定分子量和分子式;检定有无某些官能团;降解成简单化合物;转变成衍生物;用一个明确无疑的路线加以合成等等。

自从第二次世界大战以来,由于仪器在测定结构的每一阶段中的应用——从未知物的分离和纯化到最后与标准样品作比较——改革了有机化学的习惯做法。仪器不但帮助有机化学家把工作做得更快,而更重要的是,还能做以前完全不能做的工作:如分析性质类似的化合物的复杂混合物;详细阐明过去从未想到过的分子结构;检出、鉴定和测量短寿命的中间体的浓度,这些中间体的存在,在不久前还只是一种推测。

现在我们已经熟悉了有机化学领域中的某些方面;只要不离题太远,我们是能够理解这些新发展的。下面准备讲一点关于如何解释现代仪器所给出的情报,使这些情报能帮助我们更清楚地理解我们将要遇到的新内容,并且在再遇到时能够更好地认识它们。我们的主要兴趣是分子结构,最直接有关的仪器是波谱仪——测定波谱的仪器。在各类光谱中,我们实际使用的只有两种:红外(IR)和核磁共振(NMR)谱,它们在当今有机化学实验室中起着重要作用,下面重点讲核磁共振谱,其它三种波谱,即质谱、紫外(UV)和电子自旋共振谱(ESR),只简单提一下。

必须经常记住,现阶段我们所要讲的内容只能是很简化的。所学到的通则有很多例外。有很多疑团会使我们迷惑。应用波谱的方法去测定有机结构,常常因为我们对整个有机化学的理解不够而受到限制——而对整个有机化学的理解,我们还刚刚入门。但是只要认识到我们现在学得还很少,并且不怕犯错误而从错误中得到教益,那么在有机化学的这个领域中当一个初学者也是很有意义的。

下面先讲质谱,然后再讲其它的谱,可以看到,所有这些谱都是电磁辐射谱的一部分——各种不同波长范围的谱。

17.2 质 谱

在质谱仪中,分子受一束强有力的电子束轰击而电离,并断裂成很多碎片,其中有些是正离子。每种离子的质量和电荷之间有一定的比率,即 m/e 值(通称质荷比——译者)。对大部分离子来说,电荷是1,所以 m/e 就是离子的质量。以新戊烷为例:

这组离子用下列方法进行分析:对应于每个离子的 m/e 值各得到一个信号;信号的强度反映产生信号的离子的相对丰度。最大的峰称为标准峰,强度定为100;其它峰的

强度则用它和标准峰的相对值来表示。表示信号相对强度的各 m/e 值的图——或表格——称作质谱,它对各种化合物是高度特征的。可以比较一下图 17.1 所示的两个异构体的谱。

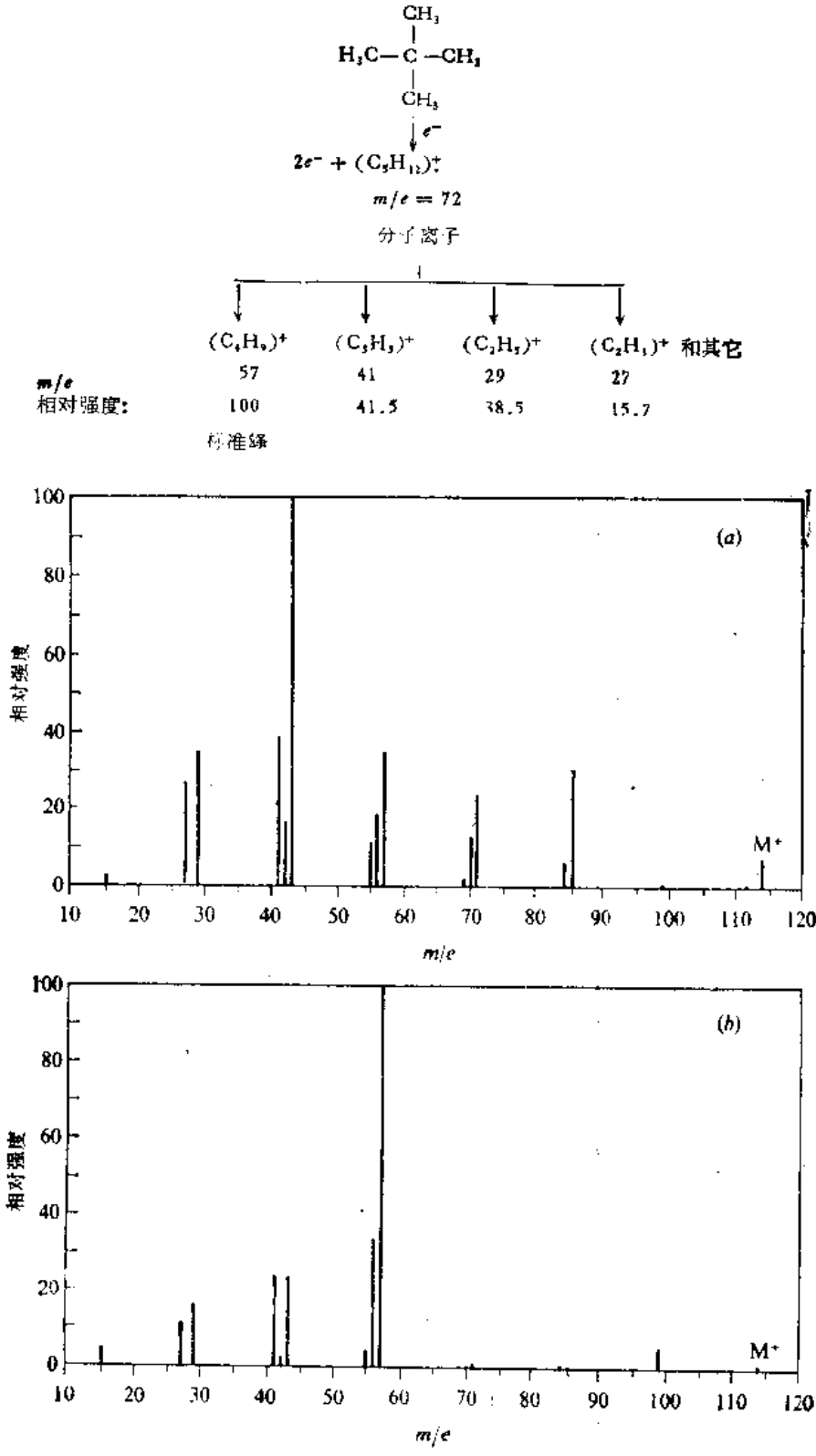


图 17.1 两个异构烷烃的质谱。(a) 正辛烷; (b) 2,2,4-三甲基戊烷。

质谱通常用于两个方面：(a) 证实两个化合物是否相同，(b) 帮助确定新化合物的结构。

两个化合物若有相同的物理性质：如熔点，沸点，密度，折射率等，就说明它们是相同的。物理性质的项目测定得越多，证据就越充分。现在，一张质谱就相当于许多种物理性质，因为它显示出很多碎片的相对丰度。假使我们测得了一个未知化合物的质谱，并且发现它和一个已知结构的化合物的质谱相同，那么就能够——几乎肯定地——作出结论：这两个化合物是相同的。

质谱能从几方面帮助确定一个新化合物的结构：它能给出正确的分子量；它能给出分子式——或者至少可以缩小到很少几种可能性；它还能指出分子中有哪些结构单元存在。

假使从母体分子中去掉一个电子，就得到分子离子(或称母体离子) M^+ ，当然，它的 m/e 值就是这个化合物的分子量。有时 M^+ 峰就是标准峰，那就很容易认出来；然而它往往不是标准峰——甚至可能很小——这就需要做相当多的工作来确定 M^+ 峰，但一经确定后，就可得出最正确的分子量。



分子离子

(母体离子)

$m/e = \text{分子量}$

一开始很可能把 M^+ 峰设想为最高 m/e 值的峰。实际上并非如此。大多数天然存在的元素有好几种同位素；通常最轻的同位素占绝对优势，较重的则存在得较少。表 17.1 列出了几种重同位素的相对丰度。通常测定的和使用的分子量是元素的平均原子量之和，它反映着这些重同位素的存在。但是从质谱测得的分子量则不是这样的；这里， M^+ 峰代表只含每一元素的最普通的同位素的分子。

表 17.1 一些重同位素的丰度

重同位素	相对于最低原子量的同位素的丰度(%)
^3H	0.015
^{13}C	1.11
^{15}N	0.37
^{18}O	0.20
^{33}S	0.78
^{34}S	4.4
^{37}Cl	32.5
^{81}Br	98.0

以苯为例， $m/e78$ 的 M^+ 峰代表 C_6H_6^+ 离子。在 $m/e79$ 处有一个峰，这个 $M+1$ 峰代表 C_6H_5^+ 和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{D}^+$ 。在 $m/e80$ 处有一个 $M+2$ 峰，代表 $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_2\text{H}_6^+$ ， $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{D}^+$ 和 $\text{C}_6\text{H}_4\text{D}_2^+$ 。因为大多数重同位素的天然丰度不高，这些同位素峰的强度通常比 M^+ 峰低得多；至于强度低到什么程度，要看这些峰是由哪些元素引起的。就苯来说， $M+1$ 和 $M+2$ 峰的强度分别是 M^+ 峰的 6.75% 和 0.18%。(但表 17.1 指出，一氯化物有一个 $M+2$ 峰，其强度约为 M^+ 峰的三分之一，而一溴化物的 M^+ 和 $M+2$ 峰强度大约相等。)

就是这些同位素峰使我们有可能决定化合物的分子式。知道了同位素的相对天然丰度后,就能够计算出对任何分子式所预期的各同位素峰($M+1$, $M+2$ 等)的相对强度。这种计算的结果可从表中查得。例如,有一个化合物,它的 M^+ 是 44。这化合物可能是(除其他较小的可能性外) N_2O , CO_2 , C_2H_4O 或 C_3H_8 。应用表 17.2, 就能从质谱数据选出最恰当分子式。

最后,对已知结构的化合物的研究,可以弄清决定某一结构可能断裂成哪些碎片的因素。这方面,有许多是我们所熟悉的:比较稳定的正碳离子的优先形成;脱掉一个小的、稳定的分子(如水,氨和一氧化碳)的消除反应等。在剧烈的条件下,能发生广泛的重排作用,这会使解释复杂化;但就是在这种情况下,还是有一定的重排方式。可以预料,重排的方向是趋向于生成较稳定的离子的。当这种知识积累多了以后,就可把这种过程倒过来:即从一个未知化合物所给出的碎片种类,推断出该化合物的结构。

表 17.2 同位素峰强度的计算值

	M	M+1	M+2
N_2O	100	0.80	0.20
CO_2	100	1.16	0.40
C_2H_4O	100	1.91	0.01
C_3H_8	100	3.37	0.04

问题 17.1 (a) 参照新戊烷的碎片(17.2 节),什么是 $C_4H_9^+$, $C_3H_7^+$, $C_2H_5^+$, $C_4H_5^+$ 的可能结构? (b) 写出从分子离子 $C_4H_9^+$ 形成 $C_4H_5^+$ 的平衡方程式。

17.3 电 磁 谱

各种电磁辐射,像光(可见光,紫外光,红外光)、X 射线、无线电波和雷达波等都是我们所熟知的。这些都只不过是从 γ 射线(其波长用几分之一埃计量)到无线电波(其波长用米甚至用千米来计量)之间这一广阔波谱范围内的不同部分。这些波都有相同的速度,即每秒 3×10^{10} 厘米。它们的频率与波长之间的关系可用下式表示:

$$\nu = c/\lambda$$

此处 ν — 频率,用赫兹(周/秒)表示
 λ — 波长,用厘米表示
 c — 速度, 3×10^{10} 厘米/秒

波长越短,频率越高。

当一束电磁辐射通过一个物质时,辐射能够被吸收或透过,这取决于它的频率及该物质的分子结构。电磁辐射是一种能量,因此当分子吸收了辐射后能量就增加了,所增加的能量多少取决于辐射的频率:频率越高(波长越短),增加的能量越大。

$$\Delta E = h\nu$$

此处 ΔE — 增加的能量,用尔格表示
 h — Planck 常数, 6.5×10^{-27} 尔格·秒
 ν — 频率(赫兹)

分子以这种方式得到的能量使原子的振动和转动加速,或者使电子上升到较高的能级。某一分子所能吸收的特定辐射频率,取决于这一结构的分子所能允许的振动、转动或电子状态的改变。一个化合物的波谱,是以吸收(或透过)多少各种频率的电磁辐射来表示的一张图。它能够高度反映出化合物结构的特征。

17.4 红 外 光 谱

在一个有机化合物的所有性质中,能大量提供关于该化合物的结构情报的是它的红外光谱。

分子是在不断地振动着的:它的键彼此相对伸展(或收缩)和弯曲。一个分子吸收了红外线后会引引起振动的改变;红外线是在可见光谱红端之外的光(频率较低,波长较长,能量较小)。

红外光谱的各个部分可用它的波长,或者最好用它的频率来说明。波长用微米(μ)来表示($1\text{微米} = 10^{-4}\text{厘米}$ 或 10^4埃)。频率不是用赫兹而是用波数(厘米^{-1})来表示,通常称为厘米的倒数;波数就是每厘米中波的数目,等于用厘米表示的波长的倒数。

像质谱一样,红外光谱是有机化合物的一个高度特征的性质——例如图 17.2 中的光谱——并能用来确证两个化合物是否相同,以及揭示一个新化合物的结构。

两个物质若有相同的红外光谱,就等于有几千种物理性质——在无数个不同频率下

表 17.3 红外吸收的特征频率¹⁾

键	化合物类型	频率范围(厘米^{-1})	参考材料
C—H	烷烃	2850—2960 1350—1470	17.5 节
C—H	烯烃	3020—3080(中) 675—1000	17.5 节
C—H	芳香环	3000—3100(中) 675—870	17.5 节
C—H	炔烃	3300	17.5 节
C=C	烯烃	1640—1680(变)	17.5 节
C≡C	炔烃	2100—2260(变)	17.5 节
C≡C	芳香环	1500, 1600(变)	17.5 节
C—O	醇、醚、羧酸、酯	1080—1300	17.6 节 17.7 节 20.26 节
C=O	醛、酮、羧酸、酯	1690—1760	18.17 节 19.22 节 20.26 节
O—H	一元醇、酚	3610—3640(变)	17.6 节 24.17 节
	氢键结合的醇、酚	3200—3600(宽)	17.6 节 24.17 节
	羧酸	2500—3000(宽)	19.22 节
N—H	胺	3300—3500(中)	23.22 节
C—N	胺	1180—1360	23.22 节
C≡N	腈	2210—2260(变)	
—NO ₂	硝基化合物	1515—1560 1345—1385	

1) 除了标记为中(中等),弱(弱的)变(可变的)以外;其它谱带都是强的。

者不存在——哪些基团。一个特定的原子团能产生特征的吸收谱带；也就是说，在各种化合物中的某种基团都大致一样地吸收一定频率的光。例如，醇的—OH 基团在 3200—3600 厘米^{-1} 有强烈的吸收；酮的 $\text{C}=\text{O}$ 基团在 1710 厘米^{-1} ； $-\text{C}\equiv\text{N}$ 基团在 2250 厘米^{-1} ； $-\text{CH}_3$ 基团在 1450 和 1375 厘米^{-1} 。

解释红外光谱不是一件简单的事情，谱带可能为其它谱带重叠而被掩盖。倍频(谐波)可能出现在基本谱带频率两倍的地方。某一基团的吸收谱带可受各种结构因素——共轭、邻近取代基的吸电子、键角张力或范德华张力、氢键——影响而发生位移，并可能被误认是一个完全不同基团的谱带。(另一方面，当我们认识了它们的规律后，这种位移就能揭示引起位移的结构特征。)

我们只要求达到有限的目标：即学会认识一些比较显著的吸收谱带，并对红外数据和其它类型的情报之间的联系进行一些实践。必须认识到，我们只能理解红外光谱所提供的情报的一小部分，但一个对有机结构理解很深、有经验的人则能从中得到许多情报。

表 17.3 列举了各种基团的红外吸收的特征频率。在下一节中将详细讨论碳氢化合物，醇和醚的红外光谱；在以后各章中将详细讨论其它各类化合物的红外光谱。

17.5 碳氢化合物的红外光谱

在初次遇到红外光谱时，我们要看由碳—氢和碳—碳键振动而产生的吸收谱带；这些谱带将经常地重现于我们所遇到的所有光谱中，因为在各类化合物中除官能团外，都含有碳和氢。可以预料这些光谱很复杂，乍看起来很杂乱。我们的目的是学会在杂乱中找出最能代表某些结构特征的特有的谱带。

首先看一下各种类型的振动，再看看由它们产生的谱带的位置如何随结构而变。

由碳—碳伸缩振动所引起的谱带，对于芳环的键来说，可出现在 1500 和 1600 厘米^{-1} ；对于双键来说，在 1650 厘米^{-1} (共轭时移到约 1600 厘米^{-1})，对于叁键则在 2100 厘米^{-1} 。但是这些谱带常常是不可靠的。(对于相当对称的取代炔烃和烯烃，它们可以完全不出现，因为这时振动不会引起偶极矩的改变，而这对红外吸收是必要的。)通常更有用的是由于各种碳—氢振动而产生的谱带。

碳—氢伸缩振动所引起的吸收发生在光谱的高频端，它代表着带氢原子的碳的杂化特征：对于正四面体碳，在 2800—3000 厘米^{-1} ；对于三角形碳(烯烃和芳环)，在 3000—3100 厘米^{-1} ；对于线型碳(炔烃)，在 3300 厘米^{-1} 。

各种碳—氢弯曲振动所引起的吸收发生在低频，也代表着结构的特征。甲基和亚甲基约在 1430—1470 厘米^{-1} 吸收；对于甲基，还有另一个相当特征的谱带，在 1375 厘米^{-1} 。异丙基的“分裂”是特征性的：一个双重峰，在 1370 和 1385 厘米^{-1} 处有等强度的两个峰(用 1170 厘米^{-1} 的谱带来验证)。叔丁基给出一个不对称的双重峰：1370 厘米^{-1} (强)和 1395 厘米^{-1} (中等)。

烯烃和芳环中的碳—氢弯曲振动可以在面内或面外，而以后者较为有用。对于烯烃，面外的弯曲振动在 800—1000 厘米^{-1} 区域内有一些强谱带，正确的地位取决于取代基的性质和数目以及立体化学：

$\text{RCH}=\text{CH}_2$	910—920 厘米 ⁻¹	顺- $\text{RCH}=\text{CHR}$	675—730 厘米 ⁻¹
	990—1000		(可变的)
$\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$	880—900	反- $\text{RCH}=\text{CHR}$	965—975

对于芳环, 面外的 C—H 弯曲振动在 675—870 厘米⁻¹区域内有强吸收, 正确的频率取决于取代基的数目和地位; 很多化合物的吸收发生在:

单取代的	690—710 厘米 ⁻¹	间-二取代的	690—710 厘米 ⁻¹
	730—770		750—810
邻-二取代的	735—770	对-二取代的	810—840

现在, 在一个烃类化合物的红外光谱中, 我们所要观察的是什么呢? 首先, 能较容易地看出这个化合物是芳香族的还是单纯脂肪族的。图 17.2 中的光谱表示出典型的不同点: 即脂肪族在高频处有最强的吸收, 而在 900 厘米⁻¹ 以下基本上很少吸收; 芳香族在低频 650 和 900 厘米⁻¹ 之间有强吸收(C—H 面外弯曲振动)。另外, 芳环在 3000—3100 厘米⁻¹ 显示出 C—H 伸缩振动; 通常, 在 1500 和 1600 厘米⁻¹ 处有碳—碳伸缩振动, 在 1000—1100 厘米⁻¹ 区域内有 C—H 面内弯曲振动。

烯烃在 3000—3100 厘米⁻¹ 处显出 C—H 伸缩振动, 更特征的是在 800—1000 厘米⁻¹ 之间有强的面外 C—H 弯曲振动, 正如前面已讨论过的。

1-炔烃 $\text{RC}\equiv\text{CH}$ 可用它的 C—H 伸缩谱带来鉴别, 在 3300 厘米⁻¹ 处有一个强而尖的谱带, 也可用 2100 厘米⁻¹ 处的碳—碳伸缩振动来鉴别。但二取代的炔烃在 3300 厘米⁻¹ 处不显出谱带, 假使两个基团十分相似, 2100 厘米⁻¹ 处的谱带也可能不出现。

在图 17.2 的光谱中标出了几个这些特征谱带。

问题 17.2 分子式为 C_6H_{12} 的烃类化合物在 2920 和 2840 厘米⁻¹ 以及 1450 厘米⁻¹ 处显出强的吸收; 高于 2920 厘米⁻¹ 处没有吸收; 低于 1450 厘米⁻¹ 处也没有吸收, 一直到大约 1250 厘米⁻¹ 才有吸收, 它的可能的结构是什么?

问题 17.3 给出一个或几个与图 17.6 中各红外光谱相符的结构。

17.6 醇的红外光谱

在有氢键的醇的红外光谱中——这是常见的一类——最显著的特征是由 O—H 的伸缩振动所引起的、在 3200—3600 厘米⁻¹ 区域的一个强而宽的谱带 (见图 17.3)。

O—H 伸缩, 强, 宽

醇, ROH (或酚, ArOH) 3200—3600 厘米⁻¹

(单分子醇, 在 3610—3640 厘米⁻¹ 处有一个明显的、可变的谱带。)

另一个由 C—O 伸缩振动引起的强而宽的谱带出现在 1000—1200 厘米⁻¹ 的区域, 具体的频率决定于醇的性质:

C—O 伸缩, 强, 宽

1° ROH 在 1050 厘米⁻¹ 附近 3° ROH 在 1150 厘米⁻¹ 附近

2° ROH 在 1100 厘米⁻¹ 附近 ArOH 在 1230 厘米⁻¹ 附近

(比较图 17.3 光谱中这条谱带的位置。)

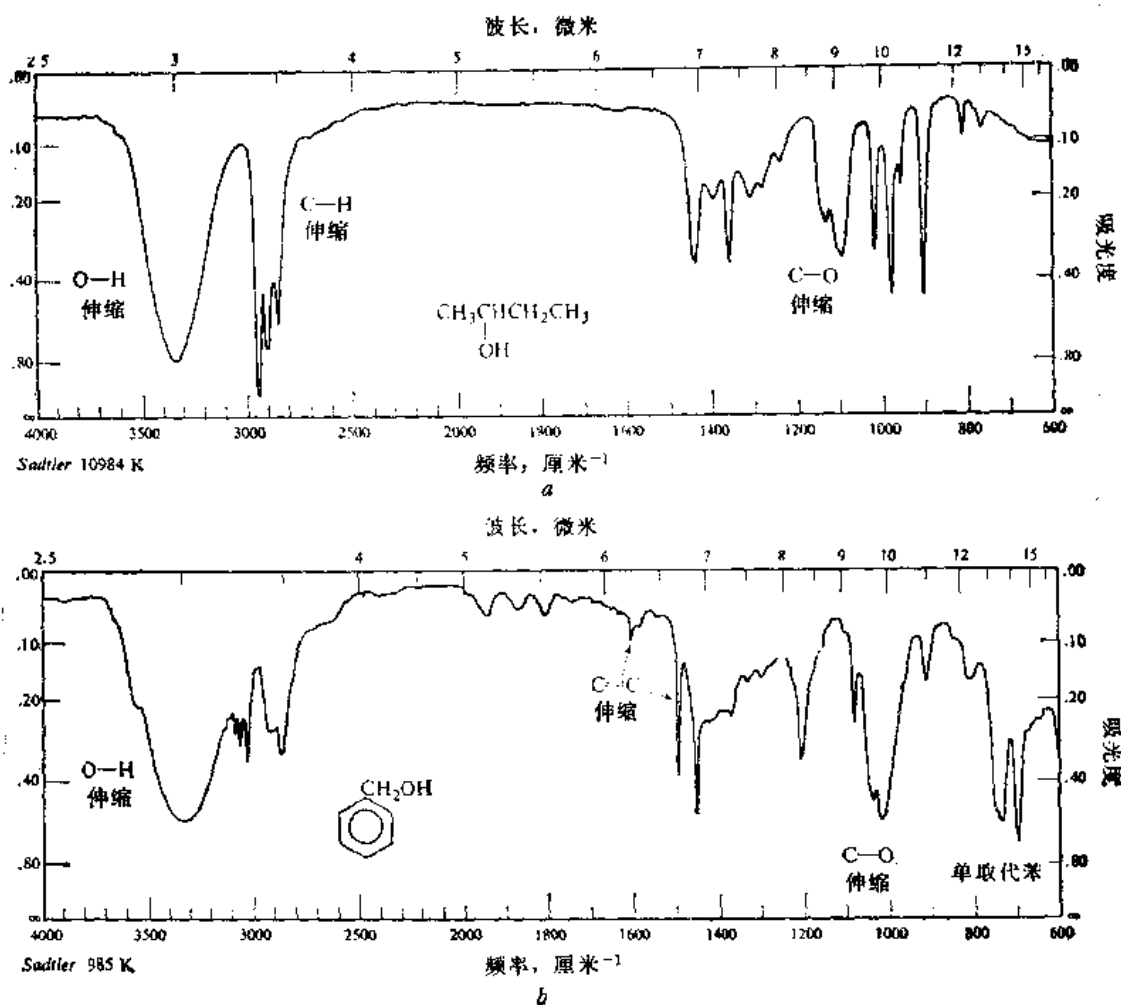


图 17.3 (a) 仲丁醇和 (b) 苯醇的红外光谱。

酚 (ArOH) 也有这两种谱带, 但其 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩谱带出现在较高的频率处。醚有 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩谱带, 但是没有 $\text{O}-\text{H}$ 谱带。羧酸和酯有 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩谱带, 但同时还显现出羰基 $\text{C}=\text{O}$ 的吸收特征。(为了比较某些含氧化合物, 可见表 20.3.)

问题 17.4 化合物 $\text{A}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})$ 氢化后转化为 $\text{B}(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})$ 。根据它们的红外光谱(图 17.7) 写出 A 和 B 的结构式。

17.7 醚的红外光谱

醚的红外光谱当然不会有醇的特征 $\text{O}-\text{H}$ 谱带; 但是在 $1060-1300 \text{ 厘米}^{-1}$ 范围内仍有强的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动谱带, 而且是醚的光谱的显著特征(见图 17.4)。

$\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动, 强, 宽
烷基醚 $1060-1150 \text{ 厘米}^{-1}$

芳基和乙烯基醚 $1200-1275 \text{ 厘米}^{-1}$ (和 $1020-1075 \text{ 厘米}^{-1}$, 较弱)

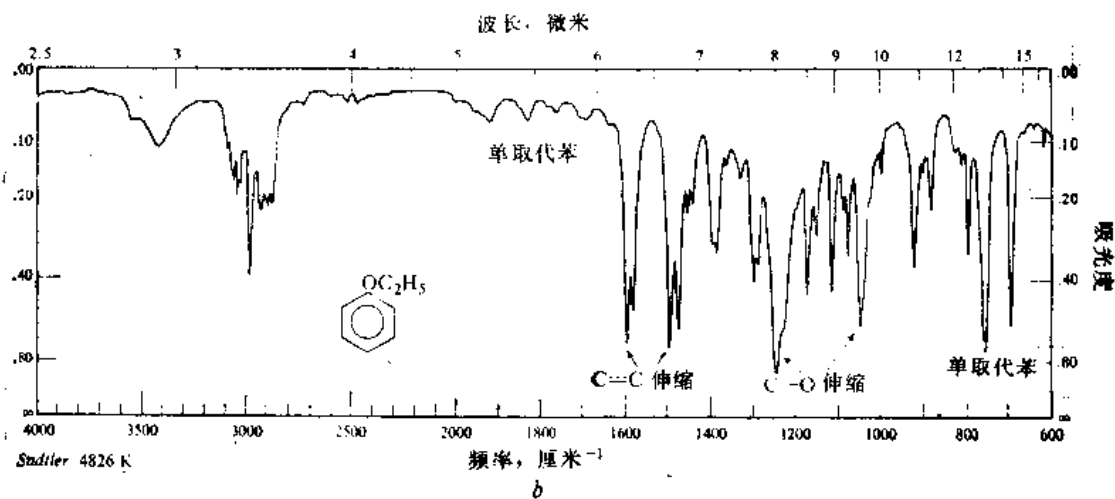
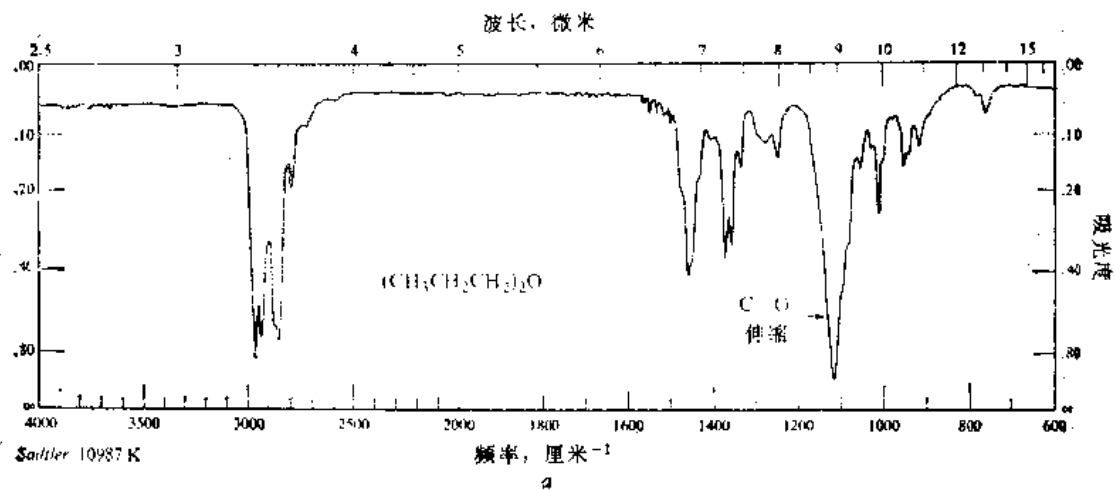


图 17.4 (a) 正丙醚和 (b) 苯乙醚的红外光谱。

羧酸和酯有 C—O 伸縮振動譜帶,但同時也顯出羰基的吸收峰。(與某些含氧化合物的比較,可見表 20.3,20.26 節。)

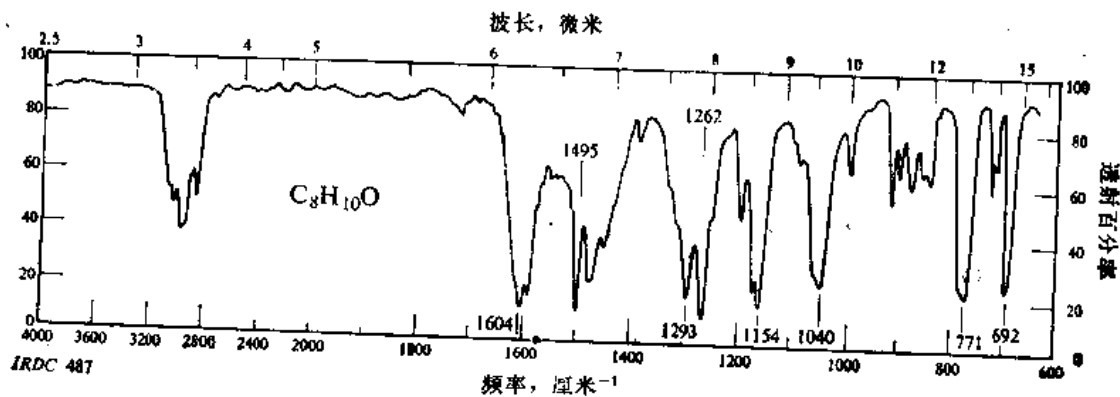


图 17.5 問題 17.5 的红外光谱。

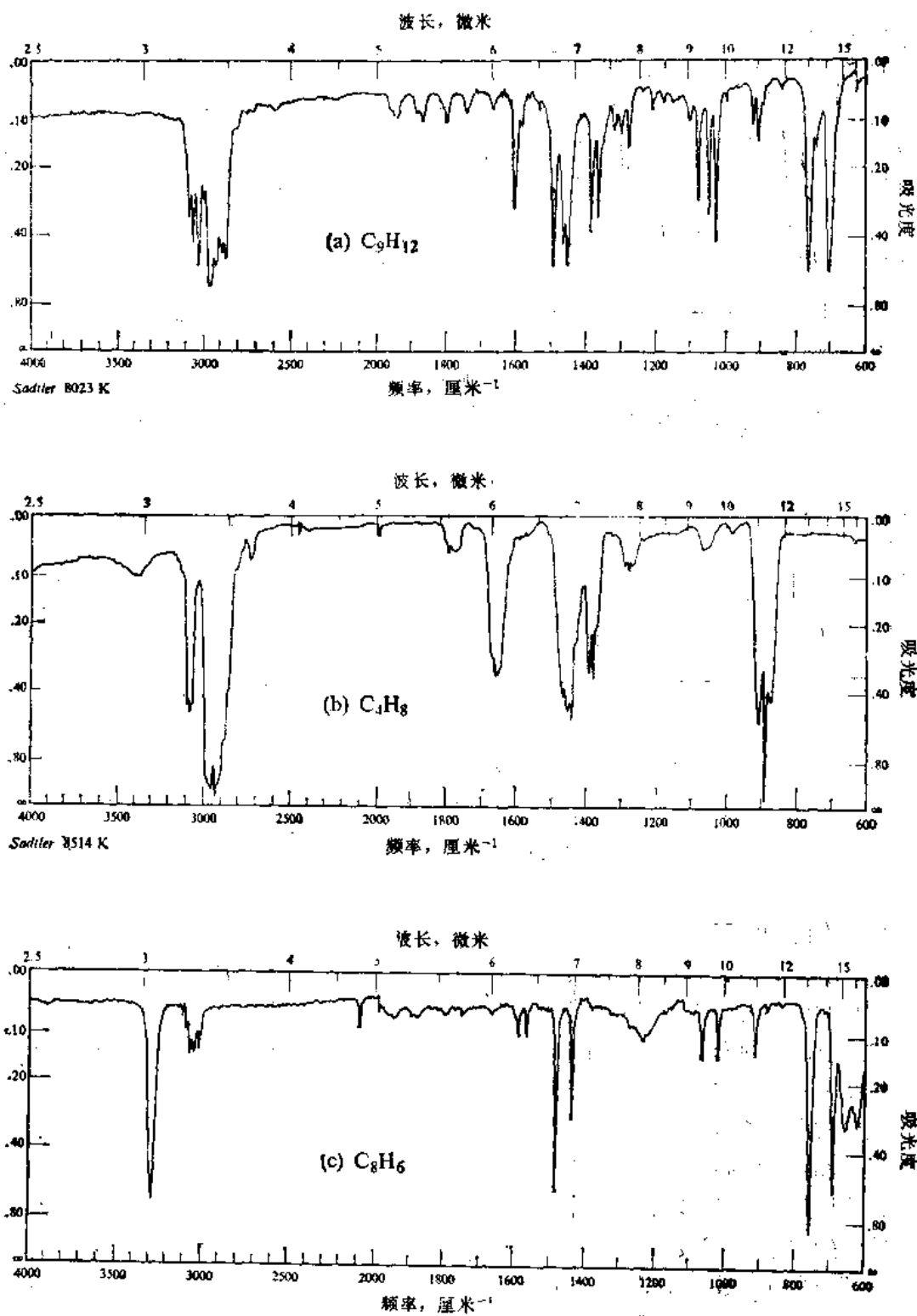


图 17.6 问题 17.3 的红外光谱。

问题 17.5 据图 17.5 的红外光谱图给出化合物的一个或几个结构式。

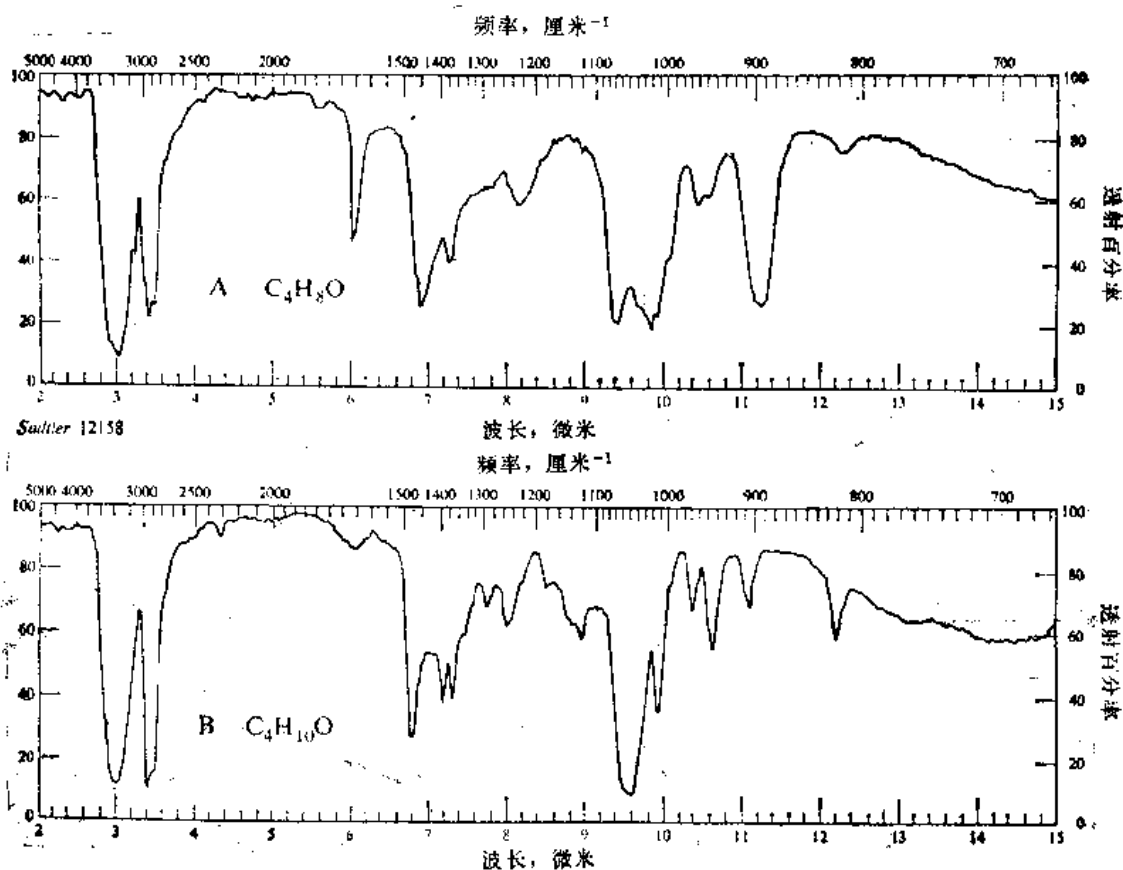


图 17.7 问题 17.4 的红外光谱。

17.8 紫外光谱

波长在约 400 至 750 纳米*之间的光是可见光。紧接在可见光谱红端之外的 (λ 大于 750 纳米) 是红外区。紧接在紫端之外的 (λ 小于 400 纳米) 是紫外区。

常用的紫外光谱仪能测量可见区和“近”紫外区的光的吸收,亦即在 200—750 纳米范围内的吸收。这种光比红外光的频率高(能量较大),当被分子吸收后,引起的自然是需要较高能量才能发生的变化:即电子状态的变化。

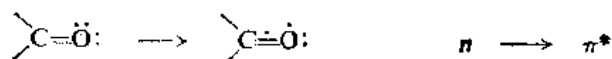
在向较高电子能级转移的过程中,一个分子能从许多次能级之一——相应于各种不同的振动和转动状态——跳到另外许多次能级之一;结果使紫外吸收谱带变宽。一个红外光谱能显示出许多尖峰,而一个典型的紫外光谱只显示出一些宽的峰。这种光谱很容易用峰顶的位置($\lambda_{\text{最大}}$)及其吸收强度 ($\epsilon_{\text{最大}}$, 消光系数)来描述。

所谓一个分子被提高到较高的电子能级,意思是一个电子从一个轨道转入另一个能量较高的轨道。这个电子可以是: σ 电子、 π 电子或 n 电子(一个不成键电子——即未共享电子对中的一个)。 σ 电子结合得很紧,要激发它需要很大的能量:相当于波长短的紫外光能量,这是在通常的光谱仪范围以外的区域——“远”紫外区。出现在(近)紫外光谱

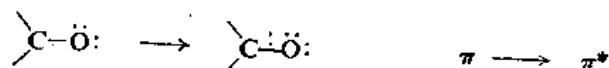
* 纳米即 nm, 等于 10^{-7} 厘米, 即 1 毫微米。——译者

中的,主要是结合得比较松的 n 和 π 电子的激发,而且这些电子仅跃迁到较低的——较稳定的——激发态。

有机化学家最关心的电子转移是: (a) $n \rightarrow \pi^*$, 其中未共享电子对的电子转入一个不稳定的(反键) π 轨道中,例如:



和(b) $\pi \rightarrow \pi^*$, 其中一个电子从稳定的(成键) π 轨道转入一个不稳定的 π 轨道, 例如:



即使简单的烯烃,如乙烯也能发生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的转移,但吸收是在远紫外。双键的共轭使转移所需要的能量降低,因此吸收移向较长的波长,就较易测量出来。假使有足够多的双键呈共轭,吸收将转移到可见区;而化合物将带有颜色。例如, β -胡萝卜素是胡萝卜和绿色叶子中的一种黄色色素;也是维生素A的前体,它有十一个共轭的碳-碳双键,它的颜色是由于在可见光谱的紫端($\lambda_{\text{最大}}$ 451 纳米)有吸收。

共轭怎样导致这个作用呢? 例如前面已经看到(9.22 节), 1,3-丁二烯由于具有形式键(或称名义键)的结构而变得稳定。但是稳定作用不很大,因为这些结构——还有离子结构——是不太稳定的,而且对杂化的贡献也较少。类似的各种结构对丁二烯的激发态也有贡献,但是此处,由于分子的不稳定性,它们有更大的贡献。共振对激发态的稳定作用大于对基态的稳定作用,因此减小了它们之间的差别。

与红外光谱相反,紫外光谱主要不是用来显示各种官能团的存在,而是显示官能团之间的关系,主要是共轭关系: 如两个或更多碳-碳双键(或三键)间的共轭; 碳-碳双键和碳-氧双键间的共轭; 双键和一个芳香环间的共轭; 乃至一个芳香环本身的存在。此外,还能够揭示连接在共轭体系碳上的取代基的数目及其位置。

问题 17.6 在 9.38 节的问题 9.27 中,已经计算了 β -胡萝卜素中环的数目。再从分子式、双键的数目、共轭、它的天然来源和转化成维生素 A (9.33 节) 等事实进行考虑,你认为 β -胡萝卜素的可能结构是什么?

问题 17.7 化合物 C, D 和 E 具有分子式 C_5H_8 , 在氢化时都生成正戊烷。它们的紫外光谱显示出下列 $\lambda_{\text{最大}}$ 值: C, 176 纳米; D, 211 纳米; E, 215 纳米 (1-戊烯 $\lambda_{\text{最大}}$ 是 178 纳米); (a) C 的可能结构是什么? D 和 E 是什么? (b) 哪种资料能使你确定 D 和 E 的结构?

17.9 核磁共振 (NMR) 谱

像电子一样,原子核是自旋的。这些带电荷的质点的自旋——电荷的环流——沿着自旋轴产生一个磁矩,使核具有小磁棒的作用。在这些原子核中,我们最关心的是质子,即普通的氢核, ^1H 。

如果将一个质子放在外加磁场中,根据量子力学,它的磁矩可有二种取向:与外磁场同向或反向。与磁场同向是较为稳定的取向,使这一很小的质子磁棒转向成比较不稳定的、与磁场反向的取向时,则必须吸收能量。

质子的转向究竟需要多少能量,这决定于,正如我们所预料的那样,外磁场的强度:外磁场越强,保持同向的倾向越大,转向所需的辐射的频率(记住: $\Delta E = h\nu$)也就越高。

$$\nu = \frac{\gamma H_0}{2\pi}$$

此处

ν = 频率(赫兹)

H_0 = 磁场强度,用高斯表示

γ = 一个核常数,称作旋磁比,对于质子是 26 750

例如在一个 14,092 高斯的磁场中,需要的能量相当于频率 60 兆赫兹(或每秒 6 千万周)的电磁辐射:在无线电频率范围内的辐射,它比红外光的能量低得多(频率越低,波长越长)。

在理论上,可以把物质放进一个恒定强度的磁场中,然后用取得红外或紫外光谱同样的方法去取得一个波谱:即逐渐改变辐射的频率,然后观察物质所吸收的辐射频率。但在实际上,更好的方法是保持辐射频率恒定,而改变磁场的强度;在磁场的某一强度,质子转向所需要的能量和辐射的能量相匹配,这时产生吸收,可以观察到一个信号。这种谱称为核磁共振(NMR)谱(图 17.8)。

因为所讨论的核是质子,这个谱有时称为 PMR(质子磁共振)谱,以区别于其它的核如 ^{13}C (称 CMR 谱)或 ^{19}F 的谱。

假使情况正如上述那么简单,在一个有机分子中的全部质子都将在完全相同的磁场强度下吸收,因而谱中只有一个信号,这个信号对分子的结构不说明什么问题。但使某个质子发生吸收的频率决定于质子所感受到的磁场,而这个有效的磁场强度和外加的磁场强度并不完全相同。每个质子的有效磁场强度决定于质子的环境——其中包括质子附近的电子密度和存在于附近的其它质子。每一个质子——或者更确切地说每一类等性的质子——和其它类型的质子有微小的环境差别,因此将需要一个有微小差别的外加磁场强度来产生与其相同的有效磁场强度:即能够使吸收发生的那个磁场强度。

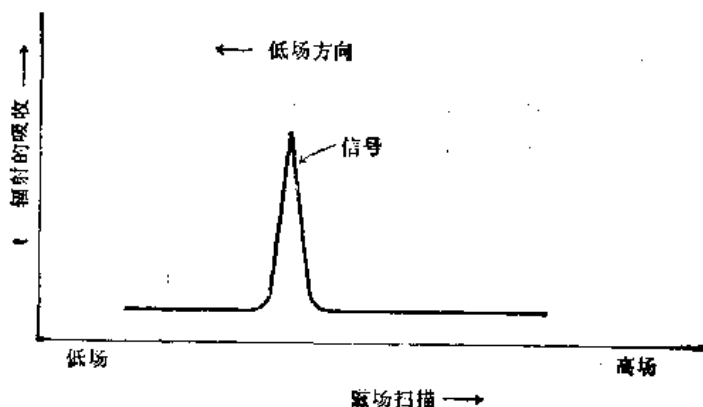


图 17.8 核磁共振谱。

因此,在给定的射频下,所有质子在同样的有效磁场强度下发生吸收,但是它们是在不同的外加磁场强度下发生吸收。我们所要测量的正是这个外加磁场强度,并用它对吸收作图。

结果得到一张有很多吸收峰的谱,峰的相对位置反映出质子的环境的差别,它给出分子结构的极为详细的情报。

在下面几节中,将从各个方面来研究核磁共振谱:

(a) 信号的数目。它告诉我们在分子中不同“种类”的质子有几种;

(b) 信号的位置。它告诉我们每种质子的电子环境的某些情况;

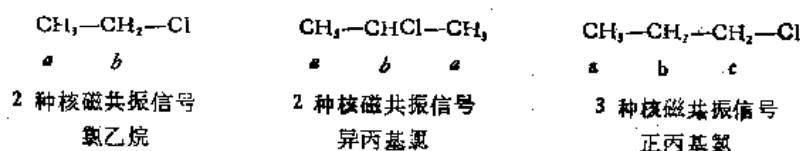
(c) 信号的强度。它告诉我们每种质子有几个;

(d) 一个信号裂分成几个峰。它告诉我们关于一个质子(相对于其它邻近质子)的环境的情况。

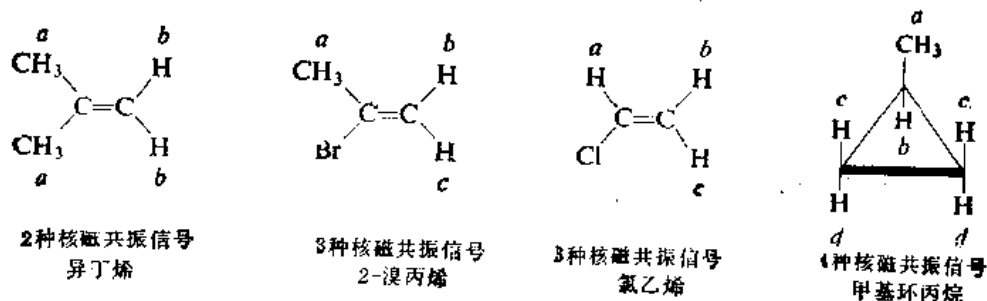
17.10 核磁共振。信号的数目。等性和不等性质子

在一个分子中,环境相同的质子在相同的(外加)磁场强度发生吸收;环境不同的质子在不同的(外加)磁场强度发生吸收。我们把环境相同的一类质子说成是等性的;所以在核磁共振谱中,信号的数目表示出一个分子中包含着几种等性质子——即多少“种类”的质子。

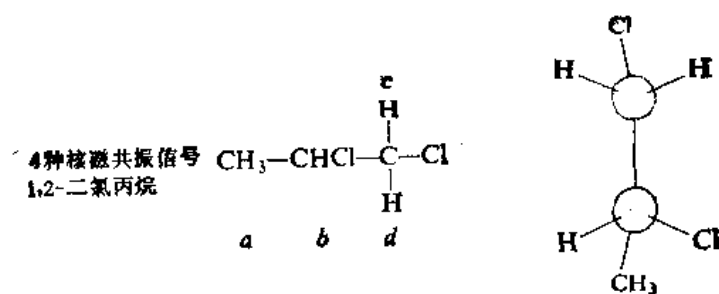
这里所说的等性质子只是指化学上等性的质子。如何判断等性质子,我们已有很多的实践。例如,在下列各个结构式中,很容易检出等性的质子,我们用同样的字母来表示它们:



既然是化学等性的质子,也必须是立体化学等性的,因此也能很容易地分析下列式子:



1,2-二氯丙烷(旋光性的或非旋光性的)给出四个核磁共振信号,这只需模型或立体化学式就可以看出确实是这样。



C-1 上两个质子的环境是不同的(无法绕单键旋转使之成为相同);这两个质子不是等性的,因此将在不同的磁场强度下吸收。

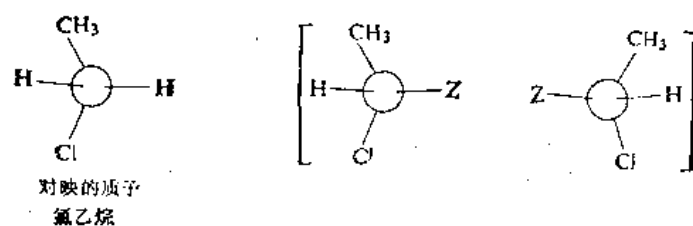
我们能从结构式指出哪些质子有不同的环境,因而有不同的信号,但我们不一定能指出——特别是立体化学上不同的质子——环境不同到怎样;它们可能没有足够的差别使信号清晰地分开,因此所看到的信号可能比预计的要少。

上面几段中所作的结论是怎样得到的呢?我们中的大多数——可能没有意识到——是按照寻找异构体数目的方法来判断质子的等性的(4.2节)。当然这是最容易的方法,我们设想各个质子轮流被另一原子Z取代,假如两个质子中的任一个被Z取代后得到同样的产物——或对映产物——那么这两个质子在非手征性介质中是化学等性的。我们不考虑构象异构体的存在,在17.16节中将看到,这样做是正确的。

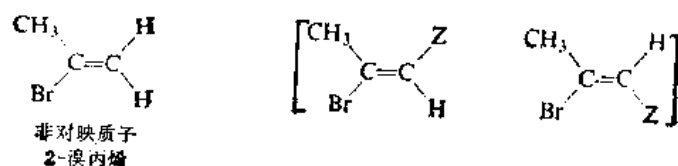
以氯乙烷为例,取代甲基的一个质子将给出 $\text{CH}_2\text{Z}-\text{CH}_2\text{Cl}$;取代亚甲基的一个质子将给出 CH_3-CHZCl 。这些产物当然是不同的,因此很容易认出甲基质子和亚甲基质子是不等性的。

甲基的三个质子中不管哪一个被取代,产物 $\text{CH}_2\text{Z}-\text{CH}_2\text{Cl}$ 是一样的。三个质子的(平均)环境是一致的,因此三个质子只会有一个核磁共振信号。

亚甲基两个质子中的任一个被取代时,将给出一对对映体之一。正如我们见到的,这样的一对质子称为**对映质子**。这两个质子的环境彼此成镜像,在一个非手征性的介质中,这些质子就像是等性的,对于这一对质子只能看到一种核磁共振信号。

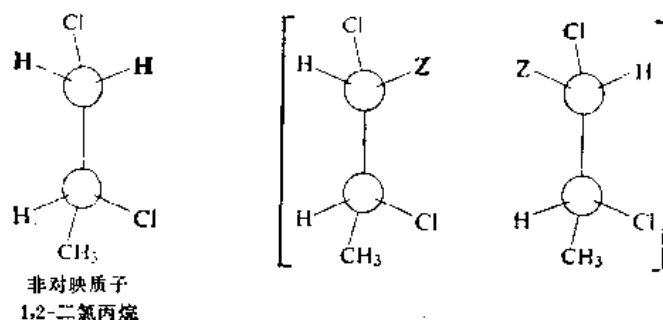


再看2-溴丙烯,乙烯基中任一个质子被取代时,给出一对非对映体之一(在这个例子中是几何异构体):



正如我们见到的,这样的一对质子称为**非对映质子**。这两个质子的环境既不一样,也不互成镜像;这些质子是不等性的,因此可以预料,每个质子有一种核磁共振信号。

同样,在1,2-二氯丙烷中,C-1上的两个质子是非对映的,不等性的,因此能分别给出核磁共振信号。



在17.16节中将对等性作进一步的考察。但是这里所提出的方针——以绕单键的快速旋转为根据——对大多数谱(在通常条件下,特别是在室温下所测定的)是适用的。

问题 17.8 画出下列各化合物的结构式(不考虑对映体),并标出所有各组等性质子。你预计各化合物将有几个核磁共振信号?

- 分子式为 C_2H_4Cl 的两个异构体
- $C_3H_6Br_2$ 的四个异构体
- 乙苯和对二甲苯
- 1,3,5-三甲苯,对乙甲苯,异丙苯
- CH_3CH_2OH 和 CH_3OCH_3
- $CH_3CH_2OCH_2CH_3$, $CH_3OCH_2CH_2CH_3$, $CH_3OCH(CH_3)_2$, $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$
- $CH_2=CH_2$, $CH_2=CH-CH_2$ (提示:做模型)
- $CH_3CH_2C(=O)H$, $CH_3C(=O)CH_3$ 和 $CH_2=CHCH_2OH$

问题 17.9 二甲基环丙烷的三个异构体,分别给出2,3,4个核磁共振信号。画出引起各种信号的异构体的立体结构式。

问题 17.10 你预计在环己烷中将会有几个核磁共振信号?为什么?

17.11 核磁共振。信号的位置。化学位移

像核磁共振谱中信号的数目表示着分子中包含多少种质子一样,信号的位置表示它们是哪种质子:如芳香的、脂肪的、伯、仲、叔;苯基型的、乙烯型的、乙炔型的;邻近于卤素或其它原子和基团的等等。这些不同种类的质子有不同的电子环境,而电子环境决定一个质子在谱中的吸收位置。

当一个分子置于磁场中时——测定核磁共振谱时正是这样的——磁场引起分子的电子发生环流,在环流中,产生了一个次级磁场:即感应磁场。

电子围绕质子本身的环流产生一个磁场，在质子处的方向是對抗外加磁场的，于是质子所感受到的磁场减弱了，这时我们说质子受到了屏蔽。

电子围绕附近的核的环流——特别是 π 电子的环流——产生的磁场可对抗或增强质子处的外加磁场，这决定于质子的位置(图 17.9)。假使感应磁场对抗外加磁场，如前面一样，质子受到屏蔽。假使感应磁场增强外加磁场，那么质子所感受到的磁场增强了，我们就把这个质子说成是去屏蔽的。

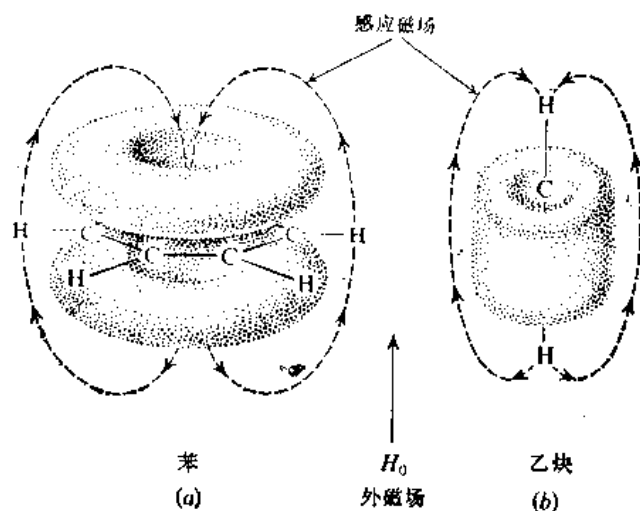


图 17.9 感应磁场(a)在芳香环质子处增强外加磁场;(b)在乙炔质子处对抗外加磁场。
芳香环质子是去屏蔽的;乙炔质子受到屏蔽。

与裸质子相比，一个屏蔽的质子要求一个较高的外加磁场强度——而去屏蔽的质子要求一个较低的外加磁场强度——以供发生吸收时所需要有效磁场强度。因此屏蔽使吸收移向高场，而去屏蔽使吸收移向低场。这种由电子的屏蔽和去屏蔽引起的核磁共振吸收位置的移动称为化学位移。

如何测量和表示某一个化学位移的方向和大小——位移值——呢?

化学位移的单位可以方便地用总的外加磁场的百万分之几(ppm)来表示。因为屏蔽和去屏蔽是由感应产生的次级磁场引起的，因此化学位移的大小与外加磁场的强度成正比——也就是与该磁场相匹配的射频成正比。因此，假使以外加磁场的分数来表示——即如果将观察到的位移除以所用的射频——那么化学位移就是一个常数，与核磁共振仪所使用的射频和磁场无关。

实际上，用来测量化学位移的基准点不是裸质子的信号，而是得自一个真实的化合物的信号：通常用四甲基硅烷(CH_3)₄Si。由于硅的低电负性，在硅烷中的质子的屏蔽比在大多数其它有机分子中的大；这样可使大多数的核磁共振信号都出现在四甲基硅烷的同一侧：即低场。

最常用的标度是 δ 标度。把四甲基硅烷信号的位置当作0.0ppm。多数化学位移的 δ 值是在0和10(实际上是一10)之间。一个小的 δ 值表示一个小的低场位移，而一个大的 δ 值表示一个大的低场位移。

通常还用另一种标度： τ 标度，这里把四甲基硅烷的信号当作10.0ppm。大多数 τ 值在0和

10 之间。这两种标度间的关系是： $\tau = 10 - \delta$ 。

一个特定的质子在一个与四甲基硅烷不同的磁场强度处出现其核磁共振信号。这个差值——化学位移——不是(像我们所预期的)用高斯来量度,而是用相当的频率单位(记住: $\nu = \gamma H_0 / 2\pi$)来量度,并除以所用核磁共振仪的频率。因此对于一个在 60 兆赫兹,即在 60×10^6 赫兹操作的波谱仪来说:

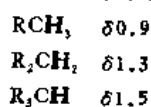
$$\delta = \frac{\text{观察到的位移(赫兹)} \times 10^6}{60 \times 10^6 \text{ (赫兹)}}$$

表 17.4 特征的质子化学位移

质子的类型		化学位移(ppm)
环丙烷的		δ
伯	RCH_2	0.2
仲	R_2CH_2	0.9
叔	R_3CH	1.3
乙烯型的	$\text{C}=\text{C}-\text{H}$	1.5
乙炔型的	$\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	4.6—5.9
芳环型的	$\text{Ar}-\text{H}$	2—3
苯基型的	$\text{Ar}-\text{C}-\text{H}$	6—8.5
烯丙基型的	$\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2$	2.2—3
氟代物的	$\text{HC}-\text{F}$	1.7
氯代物的	$\text{HC}-\text{Cl}$	4—4.5
溴代物的	$\text{HC}-\text{Br}$	3—4
碘代物的	$\text{HC}-\text{I}$	2.5—4
醇的	$\text{HC}-\text{OH}$	2—4
醚的	$\text{HC}-\text{OR}$	3.4—4
酯的	$\text{RCOO}-\text{CH}$	3.3—4
		3.7—4.1
酯的	$\text{HC}-\text{COOR}$	2—2.2
酸的	$\text{HC}-\text{COOH}$	2—2.6
羰基化合物的	$\text{HC}-\text{C}=\text{O}$	2—2.7
醛基中的	RCHO	9—10
羟基的	ROH	1—5.5
酚的	ArOH	4—12
烯醇的	$\text{C}=\text{C}-\text{OH}$	15—17
羧基的	RCOOH	10.5—12
氨基的	RNH_2	1—5

因此,一个质子的化学位移是由质子的电子环境所决定的。在一个分子中,不同环境的质子——不等性质子——有不同的化学位移。环境相同的质子——等性质子——有相同的化学位移;实际上,在核磁共振中,把等性质子定义为有相同化学位移的质子。(我们已经讲过质子的等性在分子结构中的涵义。)

此外,已经知道,一个有一定环境的质子,不论在哪个分子中,都有大致相同的化学位移。以熟知的伯、仲、叔氢为例,附近没有其他取代基时,吸收大约发生在下列 δ 值:



但这些质子和芳香族质子的差别很大,因为由于 π 电子的环流产生强的去屏蔽作用(见图

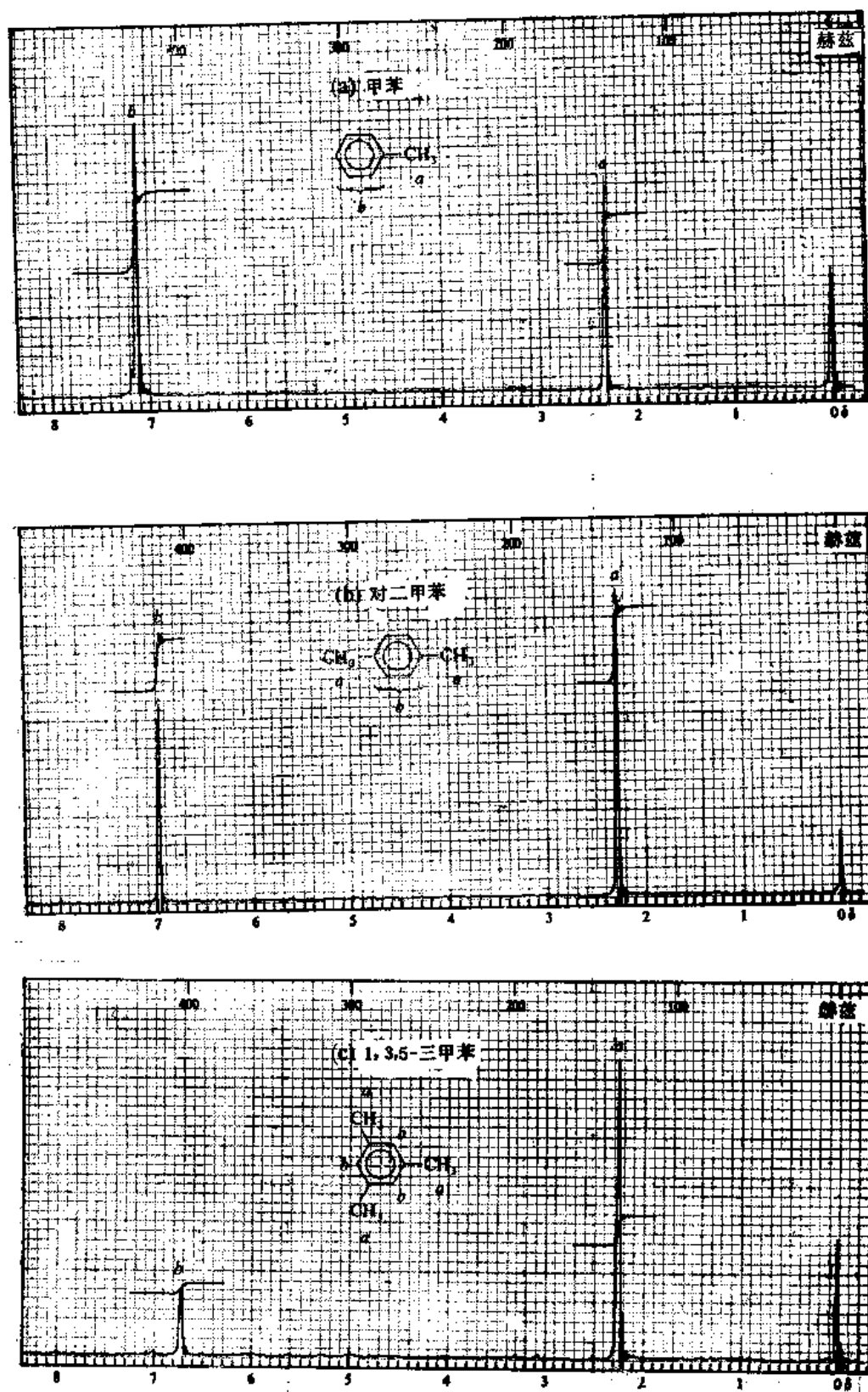
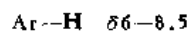


图 17.10 核磁共振谱: 化学位移(a)甲苯; (b) 对二甲苯; (c) 1,3,5-三甲苯.

17.9), 使后者的吸收发生在很远的低场:



质子所连的碳上接有氯时引起低场位移。如氯连接在带质子碳的旁边的碳上, 这时

仍有低场位移,但程度较弱。

CH_3-Cl	$\delta 3.0$	$\text{CH}_3-\text{C}-\text{Cl}$	$\delta 1.5$
$\text{R}-\text{CH}_2-\text{Cl}$	$\delta 3.4$	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{Cl}$	$\delta 1.7$
$\text{R}_2\text{CH}-\text{Cl}$	$\delta 4.0$	$\text{R}_2\text{CH}-\text{C}-\text{Cl}$	$\delta 1.6$

有两个氯时引起更大的低场位移。其他的卤素有类似的影响。

从氯的诱导效应可以估计到它会引起低场位移:氯的吸电子作用降低了质子附近的电子密度,因而引起去屏蔽作用。取代基对化学位移的影响当然是许多因素的净结果;但在常见的化学位移中,都强烈表明诱导效应至少是起作用的因素之一。

表17.4列出了质子在各种环境中的化学位移。

烷基苯中的甲苯、对二甲苯和1,3,5-三甲苯的核磁共振谱(图17.10)说明了刚才所说的论点。每一张谱中有两个信号:一个是侧链质子,一个是环上质子。(这里,象在有些——虽然不是大多数——芳香族化合物中一样,邻、间和对位质子的化学位移几乎相同。)

在各谱图中,环上质子显示出低场吸收,上面讲过这是芳环质子的特征。对于这三个化合物,不仅都在低场吸收,而且在差不多相同的磁场强度吸收; $\delta 7.17, 7.05$ 和 6.78 。(但是,这三个数值不完全相同,因为在这三个化合物中,芳环质子的环境不是完全相同的。)

在每个化合物中,侧链质子——苄基型质子——离环很近,可以感到一点 π 电子的去屏蔽效应(图17.9),因此比起普通的烷基质子来,吸收发生在稍低些的低场: $\delta 2.32, 2.30$ 和 2.25 。所有这三个化合物中,侧链质子的环境几乎是相等的,所以化学位移也相等。

因此,这三个化合物在结构上的相似性反映在它们的核磁共振谱的相似性中。但是在它们的结构中有一个很大的差别——芳环的和侧链的质子在数目上的不同——在下一节中将看到,这在核磁共振谱中反映出大的差别。

化学位移对核磁共振谱非常重要,通过把代表分子各部的各个质子的吸收峰分开,化学位移就反映了谱的全部其他特征。化学位移的数值虽然重要,但并不象红外光谱中吸收频率那样重要。在以下的讨论中,我们不拟像初学者精确地鉴定红外吸收光谱那样地去鉴定核磁共振谱中的许多不确定的部分;同时我们还有很多概念要学,而这些在现阶段将使我们感到比较满意,也更能促进思考。

问题 17.11 芳香族质子的化学位移有如下的差别:苯 $\delta 7.37$;甲苯 $\delta 7.17$ 对二甲苯 $\delta 7.05$; 1,3,5-三甲苯 $\delta 6.78$,可能的解释是什么?

17.12 核磁共振. 峰面积和质子的计数

再来看甲苯,对二甲苯和1,3,5-三甲苯的核磁共振谱(图17.10),这次不是注意信号的位置,而是注意它们的相对强度,后者是以吸收峰的大小来表示的。

从峰高作粗略的判断,可以看到,与芳环质子的峰(低场)相比,侧链质子的峰(高场)在甲苯中比较小,在对二甲苯中者则稍大,在1,3,5-三甲苯中者更大。根据峰的面积而作的更精确的比较表明,侧链质子峰和芳环质子峰大小之比对于甲苯是3:5;对于对二甲苯是3:2(或者6:4);对于1,3,5-三甲苯是3:1(或者9:3)。

这表明了所有核磁共振谱的通性。核磁共振信号下的面积与产生信号的质子的数目

成正比。

这种情况并不奇怪。每一个能量子的吸收都是出于同一个原因：即质子在同样的有效磁场中的转向。转向的质子越多，吸收的能量越多，吸收峰的面积也越大。

核磁共振信号的面积是用电子积分仪来测量的，在谱图上通常用阶梯曲线来表示，阶梯的高度与峰面积成正比。核磁共振谱的图纸是方格的，也很容易从方格的数目来估计阶梯的高度。这样就得到一组数目，其比例与各种质子的数目的比例相同。然后把这组数目转化成一组最小的整数，正象在计算经验式时所做的那样(2.28节)。产生每一个信号的质子数目等于代表那个信号的整数——或者它的倍数。例如，图 17.11。

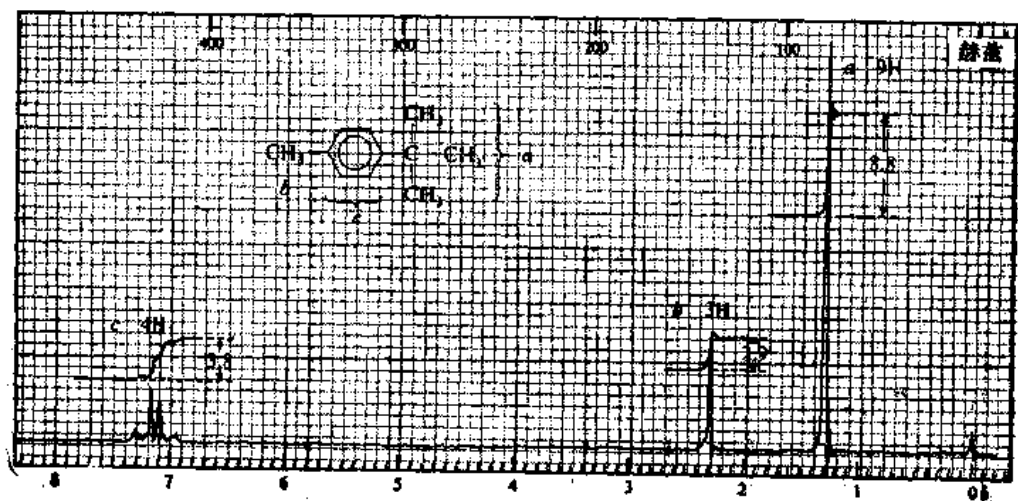


图 17.11 对叔丁基甲苯的核磁共振谱。质子计数，阶梯的高度比例 $a:b:c$ 是 $8.8:2.9:3.8=3.0:1.0:1.3=9.0:3.0:3.9$

或者，因为分子式 $C_{11}H_{16}$ 是已知的，

$$\frac{16H}{15.5 \text{ 单位}} = 1.03H/\text{单位}$$

$a = 1.03 \times 8.8 = 9.1, b = 1.03 \times 2.9 = 3.0, c = 1.03 \times 3.8 = 3.9$ 用任何一个方法，都得到： $a, 9H; b, 3H; c, 4H$ 。 c 的 $4H(\delta 7.1)$ 在芳环范围，表明是一个二取代苯— C_6H_4 —。 b 的 $3H(\delta 2.28)$ 是苯基质子的位移，因而得出 $CH_3-C_6H_4$ —。剩下的 C_6H_4 ，从 a 的 $9H(\delta 1.28)$ 看来必然是— $C(CH_3)_3$ ；因为这些氢与环之间隔了一个碳，故它们的位移接近正常的烷基。所以这个化合物是叔丁基甲苯(实际上，从芳环质子的吸收形式来看，是对位异构体。)

我们要尽量采用更简便的方法。如果已经知道了分子式，也就知道了质子的总数，就能从阶梯高度的总和计算出每一质子的方格数目。如果猜想是某一结构所产生的特征信号——如醛基(—CHO)或羧基(—COOH)的质子，它在远的低场给出一个峰——就能用这个信号的阶梯高度作为起点。

解答了下列问题以后，就会认识到核磁共振的“质子计数”对确定化合物结构有极大帮助。

问题 17.12 回到问题 17.8，在那里你已经预测了一些化合物的核磁共振信号的数目。试说出这些信号的相对位置(即它们在低场中的顺序)，和粗略地估计其 δ 值。再说出产生各个信号的质子数。

问题 17.13 对图 17.12 中所示的核磁共振谱，给出一个(或几个)符合谱图的结构。

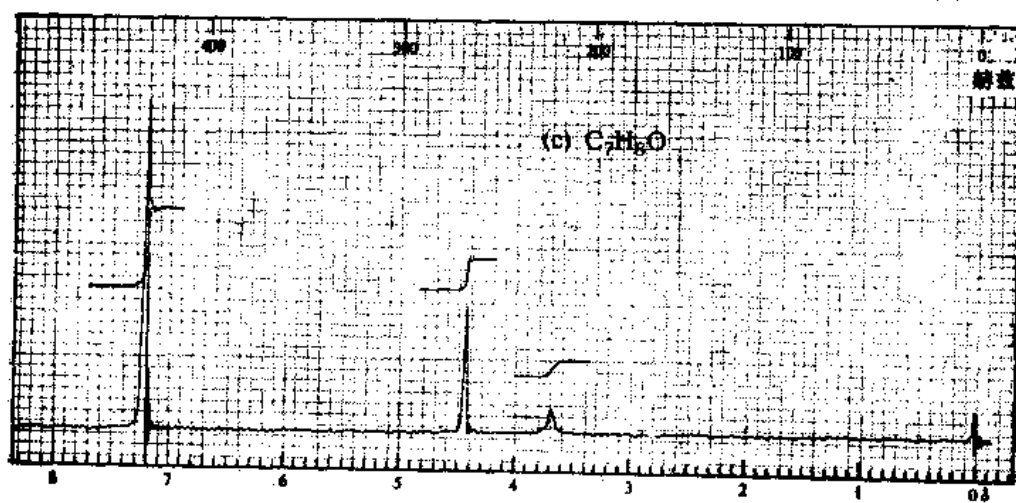
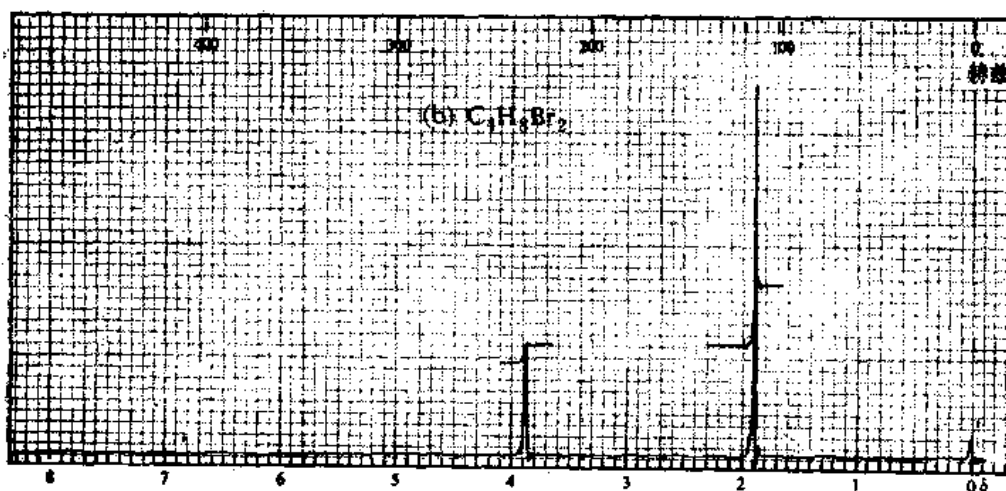
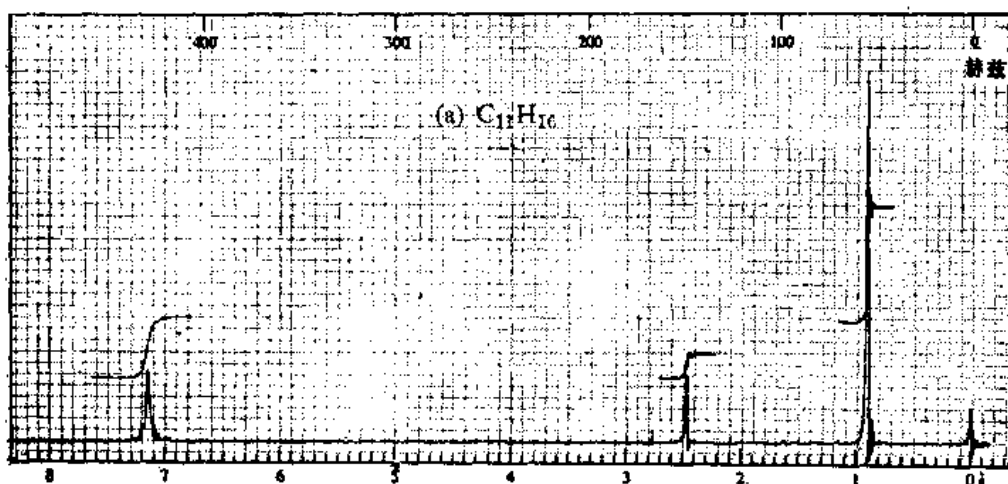


图 17.12 问题 17.13 的核磁共振谱。

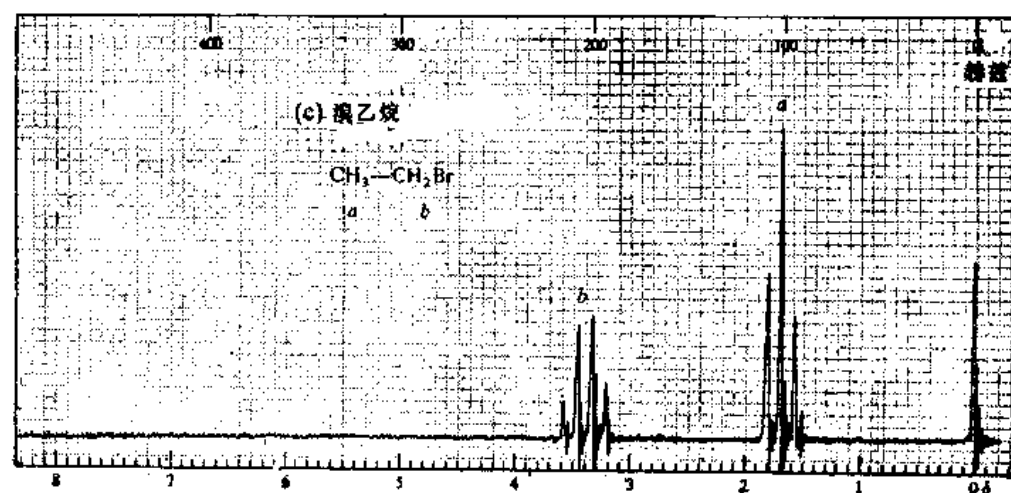
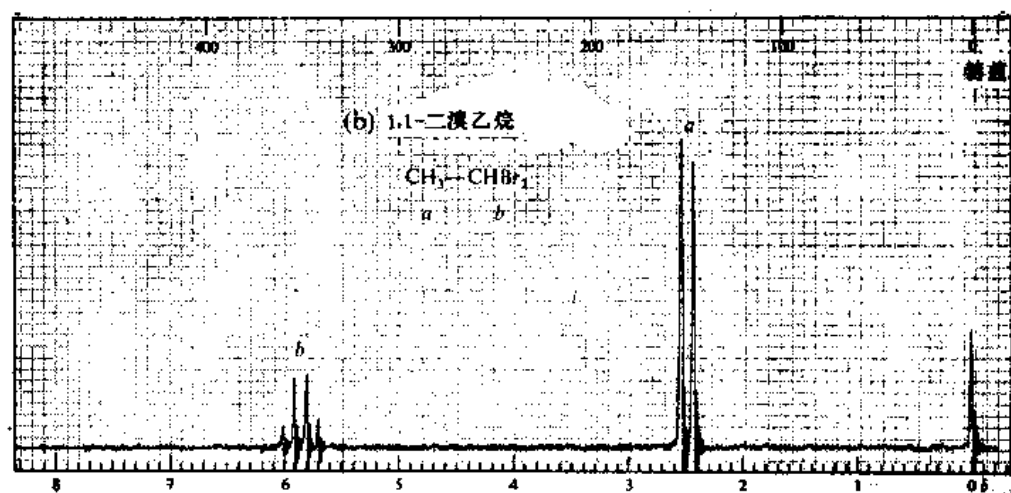
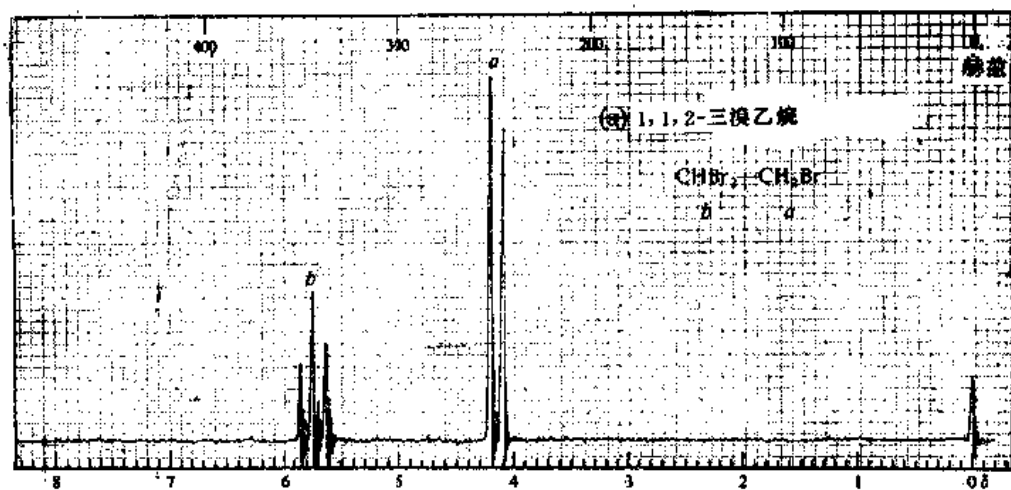
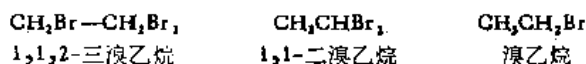


图 17.13 核磁共振谱：信号的裂分。
 (a) 1,1,2-三溴乙烷；(b) 1,1-二溴乙烷；(c) 溴乙烷。

17.13 核磁共振。信号的裂分。自旋-自旋偶合。

上面谈到,一个核磁共振谱对分子中每一种质子都显示出一个信号;迄今所学过的一些谱图都证明了这一点。但进一步考察的话,我们很快就会发现大多数的谱图是——或者看来是——比这复杂。例如图 17.13 是三个化合物的核磁共振谱,

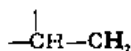


其中每一个化合物只包含两种质子;但是这些谱图都显示出不止两个峰,而是五、六和七个峰。

这些多重峰说明什么呢?它们是怎样引起的,它们对分子结构说明些什么呢?

原因在于由自旋-自旋偶合所引起的核磁共振信号的裂分。从每一类等性质子所得到的信号不是一个单峰,而是一组峰。裂分反映了发生吸收的质子的环境。这不是与电子有关,而是与其他邻近的质子有关。如从一个质子出发向各个方向观察:我们能够看到和数出连接在与我们的碳相邻的碳原子上的质子,有时甚至更远的质子。

先看一下两个相邻的,分别带有一对仲质子和一个叔质子的碳原子。首先考虑仲质子之一的吸收:



仲质子在某一瞬间感受到的磁场由于邻近叔质子的自旋有微小的增加或减弱:如在那一瞬间叔质子与外磁场同向,仲质子感受到的磁场就增强;如叔质子和外磁场反向,仲质子感受到的磁场就减弱。

于是,半数分子中,仲质子的吸收稍向低场位移,而另一半分子中,吸收稍向高场位移。信号裂分成两个峰:即有相等强度的一组双重峰(图 17.14)。

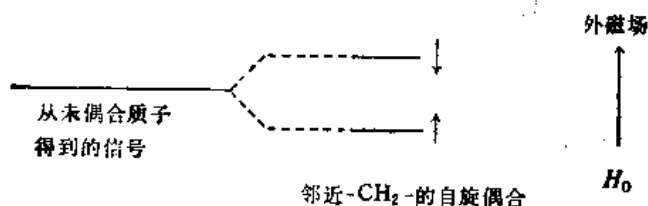
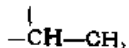


图 17.14 自旋-自旋偶合。和一个质子偶合给出 1:1 的双重峰。

其次,关于叔质子的吸收能说些什么呢?



它也受邻近的仲质子的自旋影响。但是现在必须考虑两个质子在外加磁场中的取向。对于这两个质子,有四组可能性相等的自旋取向,其中两组是相同的。因此,在任何瞬间,叔质子感受到的是三个磁场中的任一个,它的信号分裂成三个相等间距的峰:即一组三重峰,相对强度为 1:2:1,反映了两种相等组合的联合(二倍的)的几率(图 17.15)。

图 17.16 表示出 $-\text{CH}-\text{CH}_2-$ 基团的理想的核磁共振谱。可以看到有一组 1:1 的双重峰(来自 $-\text{CH}_2-$)和一组 1:2:1 的三重峰(来自 $-\text{CH}-$)。双重峰(两个峰)的总面积是三重峰(所有三个峰)的总面积的两倍,因为双重峰是由两倍于三重峰的质子所吸收

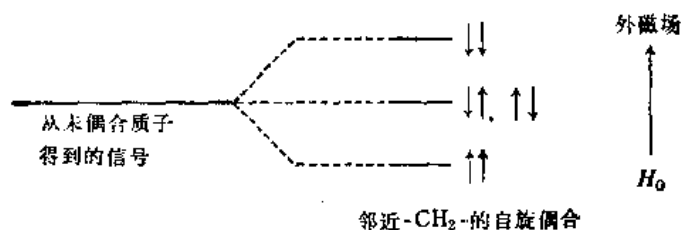


图 17.15 自旋-自旋耦合，和两个质子耦合给出 1:2:1 的三重峰。

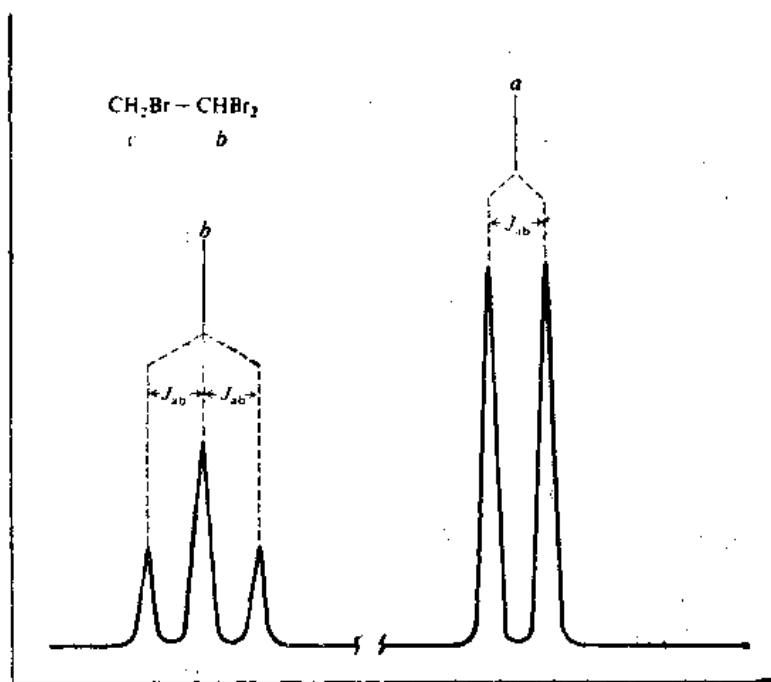


图 17.16 自旋-自旋裂分。信号 *a* 被一个质子耦合裂分成双重峰；信号 *b* 被两个质子裂分成三重峰。两组中的裂距是相同的 (J_{ab})

的。

只要测量一下就可以看出在双重峰中，峰的间隔（偶合常数， J ，17.14 节）和三重峰中各峰的间隔完全相同。（自旋-自旋耦合是相互的事情，仲质子对叔质子的影响必然与叔质子对仲质子的影响相同。）甚至在一个有很多吸收峰的复杂谱图中，相同的峰间隔将说明这个双重峰和三重峰是相关联的：即给出双重峰的（两个）质子和给出三重峰的（一个）质子是耦合的，因此它们是连接在相邻的碳原子上的。

前面已经看到，一个核磁共振信号被一个邻近质子裂分成双重峰，和被两个（等性的）邻近质子裂分成三重峰。在多于两个质子时将会产生怎样的裂分呢？在图 17.17 中，可以看到三个等性质子使一个信号裂分成四个峰——四重峰——其强度为 1:3:3:1。

一般能够这样说： n 个等性质子使核磁共振信号裂分成 $n + 1$ 个峰。

如再回过头来看一下图 17.13，就不再觉得这些谱图是那么混乱了。现在看到的不再是五个、六个或七个峰，而是一组双重峰和一组三重峰，或一组双重峰和一组四重峰，或一组三重峰和一组四重峰。现在能从多重峰中的相等间距及其强度的对称形式（1:1 或 1:2:1 或 1:3:3:1）认出这些多重峰。每张谱图虽然只显示出两种质子的吸收，但是它所表明

的情况明显地要多得多。

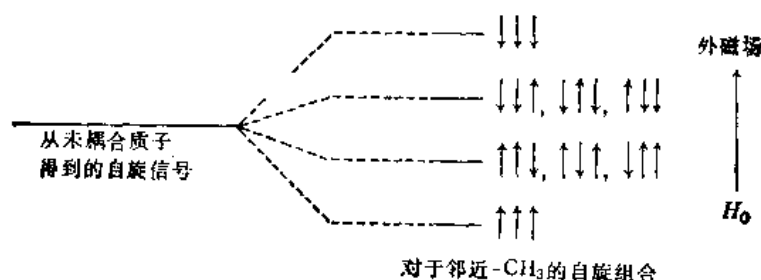
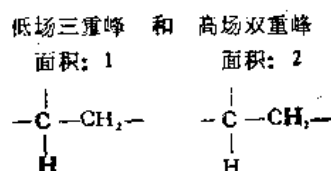


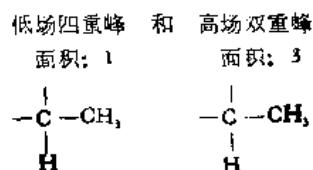
图 17.17 自旋-自旋耦合。和三个质子偶合出 1:3:3:1 的四重峰。

如果我们仍记得,峰面积反映着吸收质子的数目,而裂分的多重性反映着邻近质子的数目,那末我们发现,这些谱图中所反映的正是我们所预料的情况。

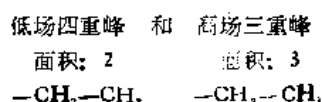
在 $\text{CHBr}_3-\text{CH}_2\text{Br}$ 的谱图中,可以看到



在 $\text{CH}_3-\text{CHBr}_2$ 的谱图中,可以看到



在 $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Br}$ 的谱图中,可以看到



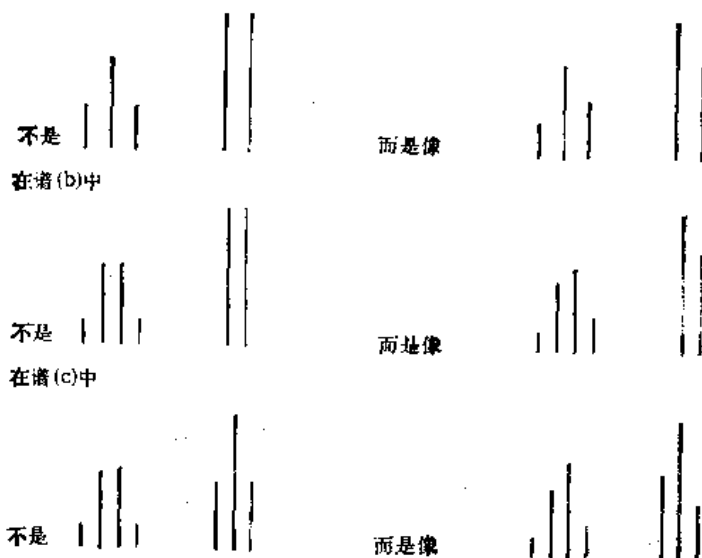
还可以看到和卤素的去屏蔽效应相当的化学位移: 即在各谱图中,带有较多数目卤素的碳上的质子,其吸收发生在较远的低场(较大的 δ)处。

在每一张谱图中,可以看到,在一组多重峰中的峰间距和另一组多重峰中的间距相同,因此即使在一张还有许多其它的峰的谱图中,也能检出这两组偶合着的多重峰。

最后,看一下前面尚未讨论过的问题: 即各种多重峰并不完全显出应有的对称性。在谱(a)中我们看到在各种情况中,内侧的峰——靠近其它偶合的多重峰的峰——比外侧的峰大。

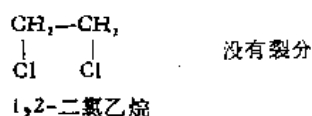
只有当多重峰与多重峰之间的间隔比多重峰内各峰间的间隔大得多时,即当化学位移比偶合常数大很多时(17.14节),才能期望得到完全对称的多重峰。上面所看到的图形是常见的,这有助于找出有关的多重峰: 即可以知道在哪个方向——高场或者低场——寻找第二个多重峰。

还有一个很基本的问题,即在分子中究竟哪一些质子能被偶合? 可以预料,只有在不等性的邻近质子间能够有自旋-自旋裂分。已经讲过(17.11节),所谓“不等性”质子,就是

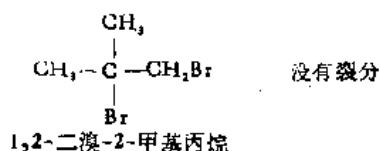


指有不同化学位移的质子。所谓“邻近”质子，最通常的意思是指邻近的碳上的质子，如图 17.13 的例子中所见到的；有时彼此离得较远的质子也可以偶合，特别是有 π 键插入的时候。（在同一个碳上的质子如果是不等性的——有时是这样——也可以有偶合。）

我们并没有看到在同一 CH_3 基团中的质子之间因偶合而产生裂分，因为它们是等性的。也没有看到在 1,2-二氯乙烷中因 C-1 和 C-2 质子之间的偶合而产生裂分，

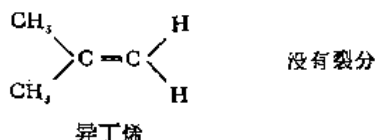


因为，虽然是在不同的碳上，它们也是等性的。在 1,2-二溴-2-甲基丙烷的谱图中，

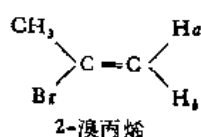


一方面没有看到六个甲基质子间的裂分，另一方面在两个 $-\text{CH}_2-$ 质子间也没有看到裂分。它们是不等性的，给出不同的核磁共振信号，但它们不在相邻的碳上，它们的自旋不（显明地）相互影响。该核磁共振谱包含两个单峰，面积比为 3:1（或者 6:2）。由于同样的原因，在烷基苯中看不到由于环和侧链质子间的偶合而产生的裂分（图 17.10）。

我们没有看到异丁烯中两个乙烯型质子间的裂分，因为它们是等性的。另一方面，如



果在同一个碳上的两个乙烯型质子是不等性的，就可以看到它们之间的裂分，如在 2-溴丙烯中，



氟(^{19}F)核的磁性和质子是同一类型的, 它也给出核磁共振谱, 虽然和质子的谱有完全不同的频率-磁场强度组合关系。氟核不仅能相互偶合, 也能和质子偶合。氟的吸收不出现在质子的核磁共振谱中——它远远超出谱的标度以外——但是能够看到质子被氟裂分的信号。例如 1,2-二氯-1,1-二氟乙烷的两个质子的信号是一组 1:2:1 的三重峰, 峰间隔为 11 赫。(在氟的核磁共振谱中你预计将看到什么?)

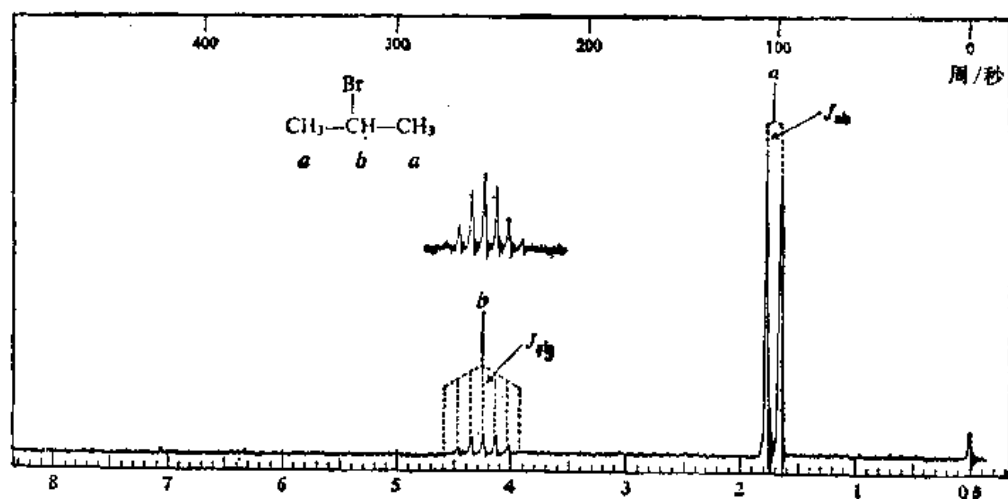
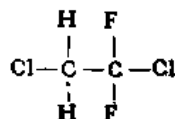


图 17.18 异丙基溴的核磁共振谱。六个甲基质子 H_a 的吸收出现在高场, 被邻近的质子 H_b 裂分成双重峰。单个质子 H_b 的吸收出现在低场(溴的诱导效应), 被邻近的六个质子裂分成七重峰——两侧的小峰很难看出来。

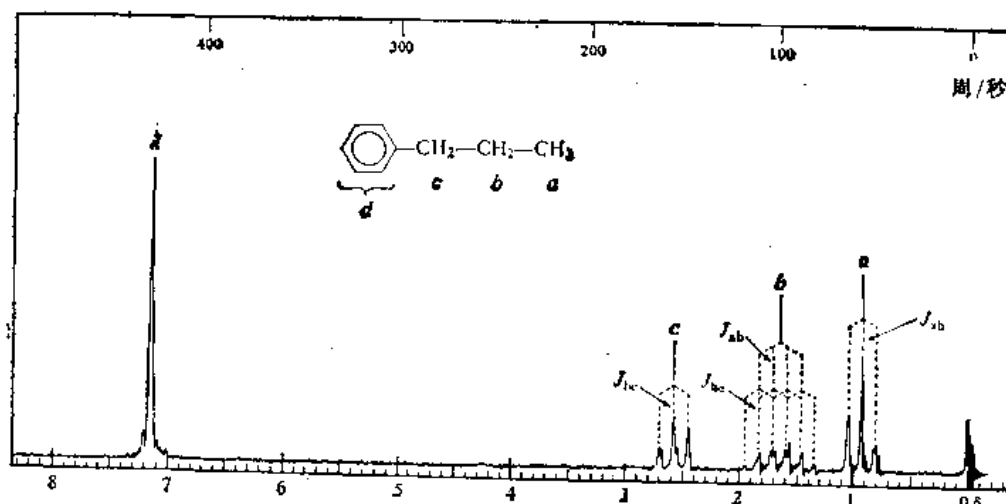


图 17-19 正丙苯的核磁共振谱。从高场往低场看, 可以看到预期的信号次序: a , 伯(3H); b , 仲(2H); c , 苄基(2H); d , 芳环(5H)。信号 a 和 c 都被两个仲质子 H_b 裂分成三重峰。与仲质子相邻的五个质子——三个在一侧, 两个在另一侧——当然是不等性的; 但是偶合常数 J_{ab} 和 J_{bc} 差不多相同, 信号 b 以六重峰(5+1 个峰)出现。然而偶合常数并不完全相同, 可以从这六个峰的变宽看出来。

图 17.18 和 17.19 以及图 17.20 说明了在核磁共振谱中可能遇到的几种裂分。

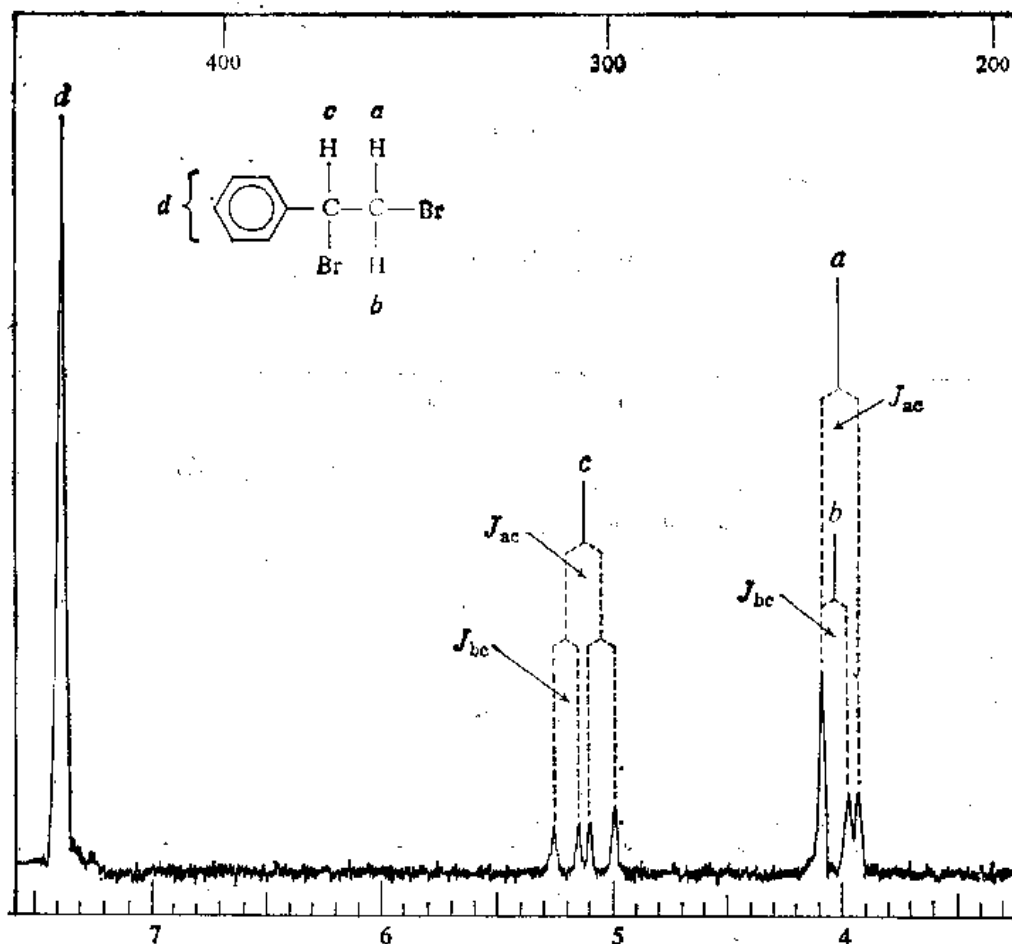


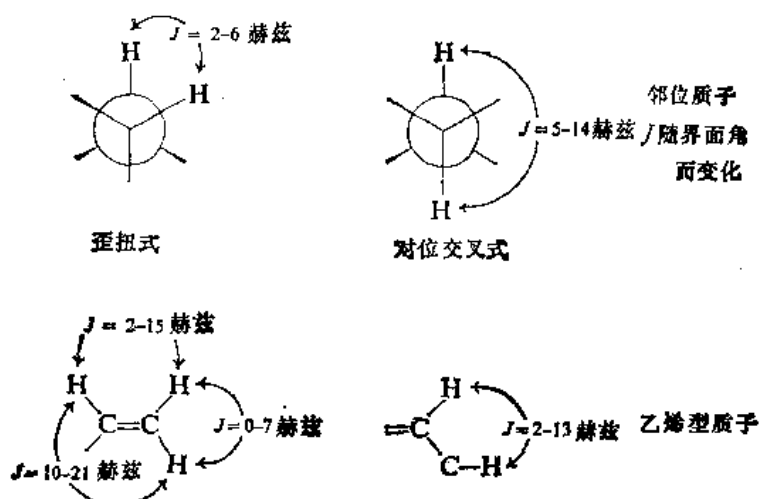
图 17.20 1, 2-二溴-1-苯基乙烷的核磁共振谱。非对映质子 H_a 和 H_b 给出不同的信号，都被 H_c 裂分成双重峰；这两组双重峰的低场峰互相重合。（从上面的谱图看不出 H_a 和 H_b 之间因偶合而产生的裂分。但是，在较高增益的情况下摄谱，谱图中出现了这种偶合：每组双重峰裂分成四重峰。）

c 的四线形式是由于被 H_a 和 H_b 连续裂分而产生的。（如果 J_{ac} 和 J_{bc} 是相等的——有时它们会是这样的，例如，当 H_a 和 H_b 是等性时—— c 的中间两个峰将合并成熟悉的 1:2:1 三重峰。）

17.14 核磁共振。偶合常数

在一个多重峰中，峰间距离是量度自旋-自旋偶合有效度的尺度，称为**偶合常数 J** 。偶合（不像化学位移）与感应磁场无关。偶合常数的数值——以赫兹计量——不管用什么外加磁场（即不论采用什么射频）都是相同的。在这一方面，自旋-自旋偶合当然不同于化学位移，故在需要时，这两者可在这样的基础上加以识别：在第二个不同的射频下记录谱图；用赫兹计量时，由裂分而产生的峰间隔不变，而由化学位移产生的峰间隔则有改变。（除以射频就可转换成 ppm 化学位移的数值当然将保持恒定）。

从下面的总结中，能够看到偶合常数的大小明显地决定于相偶合的质子间的结构关系。例如，在任何取代的乙烯中——或者在任何一对几何异构体中——反式质子间的 J 常常大于顺式质子间的 J ；还有， J 值的大小随着取代基的电负性有规律地改变，因此



常常手头毋需有两种异构体就可用 J 来鉴定构型。

虽然我们将不对偶合常数的数值作更多讨论,但是应该知道,对于专家来说,这些数值常常是核磁共振谱中最重要的特征:它能给出寻找分子结构所需要确切的情报。

问题 17.14 回到问题 17.12,说出各信号的裂分类型。

问题 17.15 在问题 17.13 中,已经分析了一些核磁共振谱。在这些谱中不存在裂分,这会令你改变你的答案吗?

问题 17.16 试写出符合图 17.21 中各核磁共振谱的一个或几个结构。

问题 17.17 试写出符合图 17.22 中各核磁共振谱的一个或几个结构。

17.15 复杂的核磁共振谱。氕标记

有机化学家可能遇到的核磁共振谱多数要比这本书中给出的复杂得多。如何对它们进行分析呢?

首先,很多谱中的大量的峰,完全能够应用这里所用的一般方法来分析。这就需要实践。

其次,多数情况下不需要作对所得数据全面分析。别种证据可能已限制了可能有的结构的数目,有待核磁共振谱去做的只是从中进行挑选。有时想要知道的仅仅是有多少种质子——或者,可能要弄清有多少种质子,其中每种有多少个质子。有时,仅对一个结构情况仍有疑问——例如,这分子是包含两个甲基还是一个乙基?——这时可从一组与其它混乱的峰截然分开的峰中得到答案。(例见图 17.23。)

现在已可用仪器技术来帮助分析复杂的谱图,并使实测到的谱图简化,这方面的其它技术也正在迅速发展。例如用双共振(或者双照射)方法,能使两组质子的自旋去偶,从而得到一个较简单的谱图。

用两束射频照射分子:一种是常用的射频,它的吸收是受到测量的;另一种射频则是更强的射频,它的频率与第一种的区别符合于下面的情况:当磁场强度达到我们感兴趣的那个质子有吸收并给出一个信号时,裂分的质子正在吸收另一个更强的射频。这些裂

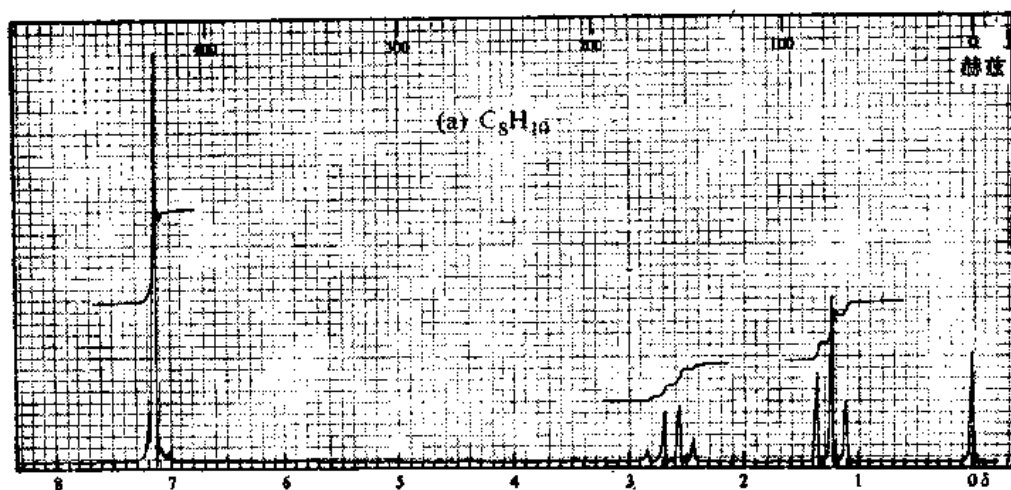


图 17.21 问题 17.16 的核磁共振谱。

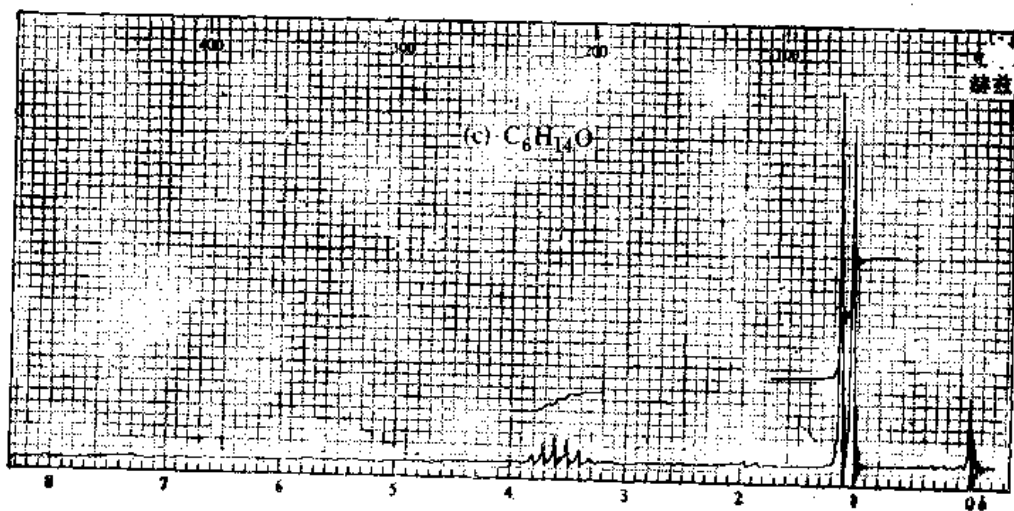
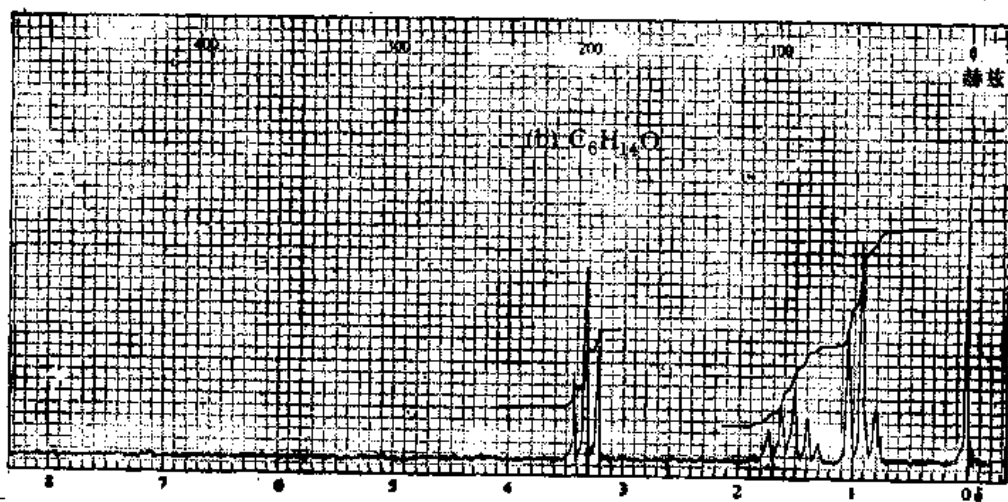
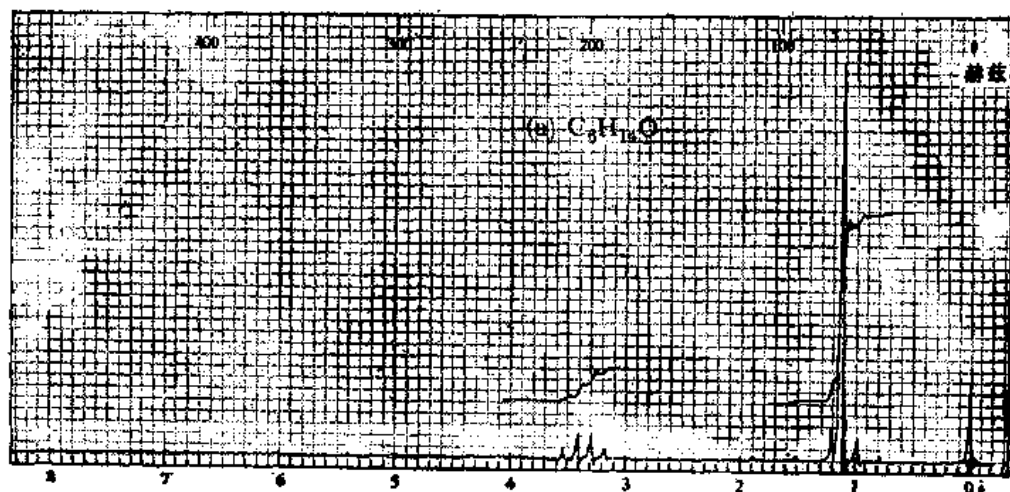


图 17.22 问题 17.17 的核磁共振谱。

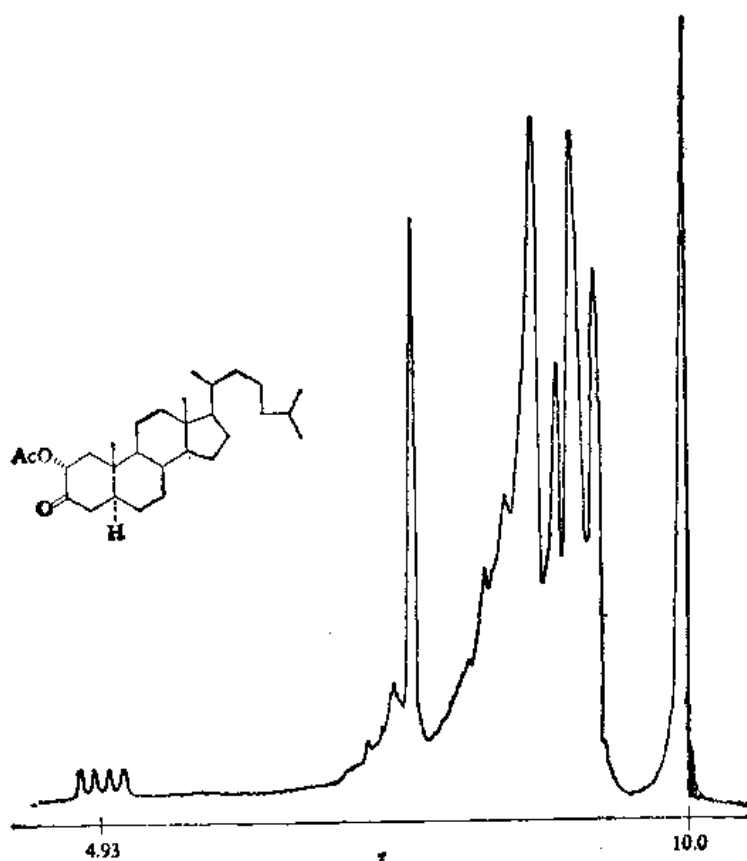


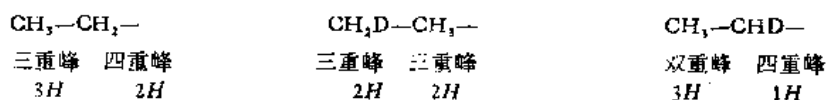
图 17.23 2- α -乙酰氧基甾烷-3-酮的核磁共振谱，由威斯康星大学和斯坦福大学的 K. L. Williamson 和 W. S. Johnson 所做。四个低场的峰是由 C-2 质子产生的，它的信号被 C-1 上的竖键质子和横键质子所裂分。

分的质子受到“激发”，并且极迅速地发生转向——快得使发生信号的质子与它们不在各种自旋取向的组合中(17.13 节)，而是在一个平均取向中。这样一来自旋就被去偶，出现的信号是一个不裂分的单峰。

一个特别出色的简化核磁共振谱的方法——也是容易被有机化学家所理解的方法——是用氘进行标记。

因为氘比质子的磁矩小得多，它在很高的高场吸收，因而在核磁共振谱中不给出信号。此外，它同质子的偶合是弱的，并且通常使质子的信号变宽而不裂分；即使这个效应也能被双照射所排除。

因此用一个氘取代一个质子后，其结果是使这个质子的信号以及其他质子的被它裂分的信号都从核磁共振谱中消失；好象在分子的那个位置上没有氢一样。例如：



我们能够用氘标记法来找出哪个信号是由哪个质子或哪些质子所产生的：当一个已知位置的质子被氘取代时，可以观察到这一特定信号的消失，因此能够采用氘标记来简化一个复杂的谱，使得某些信号能看得更清楚些：例如，见图 17.24。（这个图形也说明了在这一节的开首所说的论点：看来令人生畏的九个峰的多重峰，但分析起来并无很大困难。）

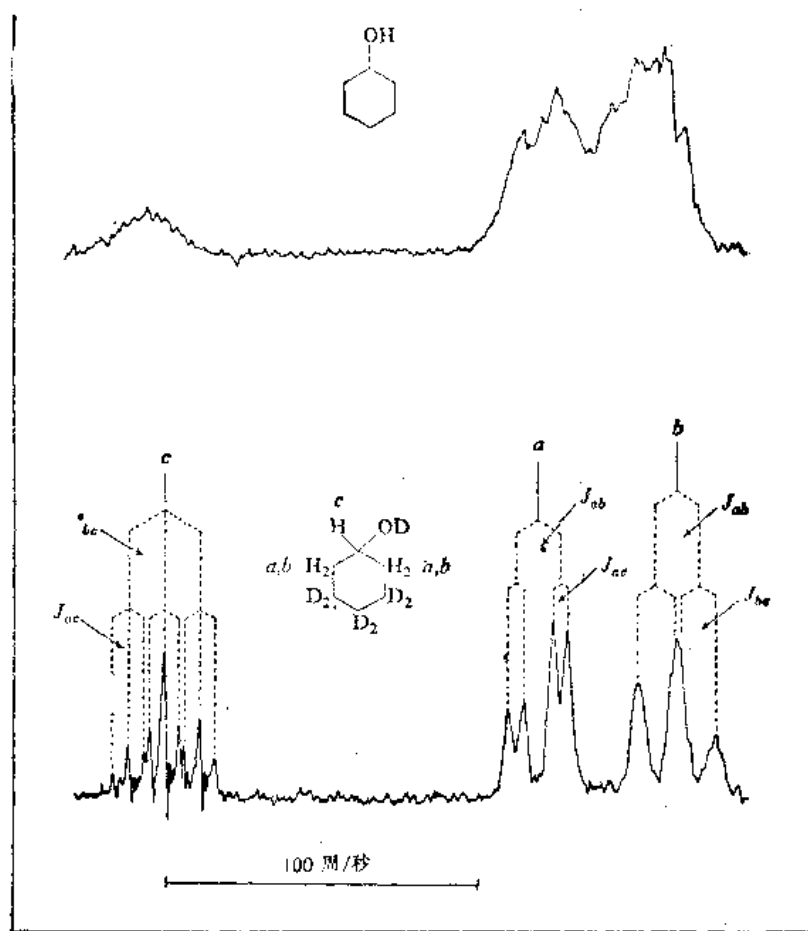


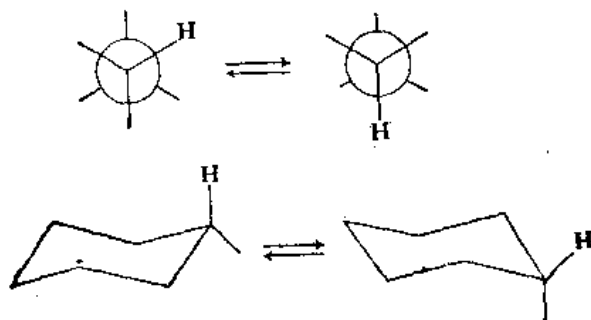
图 17.24 环己醇(上面)和3,3,4,4,5-六氘代环己醇(下面)的核磁共振谱,由加利福尼亚洛杉矶大学的 F. A. L. Anet 所做。消去了六个质子的吸收和裂分,就能够分析其他五个质子所产生的图形。

两组非对映的质子 H_a 和 H_b 给出不同的信号。信号 c 连续地被 H_a (每一个 H_a 只被一个 H_b 裂分)和 H_b 裂分成双重峰。信号 b 同样被 H_a 和 H_c 所裂分。低场信号 c 连续地被 H_a (两个质子)和 H_b (两个质子)裂分成三重峰。

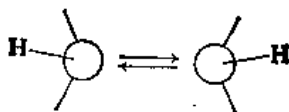
17.16 质子的等性:进一步的考察

上面已经看到质子的等性——或不等性——是核磁共振谱的基础,因为这影响信号的数目和裂分。下面对等性作更深入的考察,看它如何受分子变化时的速率的影响:

(a) 围绕单键的旋转,如在取代乙烷中或环己烷中构象间的相互转换;



(b) 分子的翻转,就是说,诸如胺之类的角锥形的分子的内侧翻到外侧(22.6 节):



(c) 质子的交换,以醇为例(17.17 节).

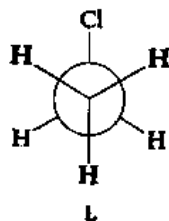


这些分子间的变化都能改变一个特定质子的环境——电子的和质子的——因此能影响它的化学位移和同其他质子的偶合。这就产生了一个根本的问题,即核磁共振仪所能看到的是各个环境中的质子,还是它们的全部环境的平均状态中的质子。其回答是,简单地说,两种状态中的质子都能看到,这取决于温度,也就是这种能力使核磁共振谱学具有很大的用处。

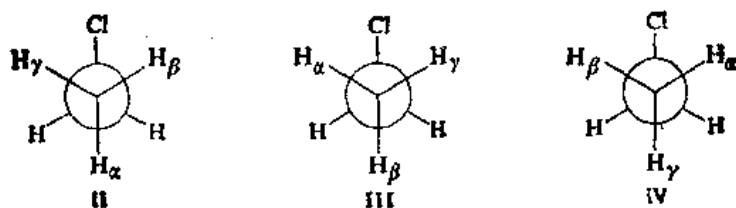
与其他的波谱仪相比较,加利福尼亚理工学院教授 John D. Roberts 把核磁共振仪比作一个有较长关闸时间的照相机,即“慢的”照相机。这样的照相机在拍摄轮子的轮辐时,按照轮子旋转的速度,会得出不同的结果:如轮子转得很慢,则照出清晰的各个轮辐;如转动得很快,则照出模糊的轮辐;如转动得更快,那就像圆团的模糊斑点。同样,如分子间的变换相对地很快,核磁共振谱仪看到的是在平均的环境中的质子——一片闪光的图片;如分子间的变换过程很慢,核磁共振仪看到的是在各种环境中的质子。

在这节中,我们将考察围绕单键的旋转在核磁共振谱上所产生的影响,在下一节考察质子交换的影响,在 22.6 节考察翻转的影响。

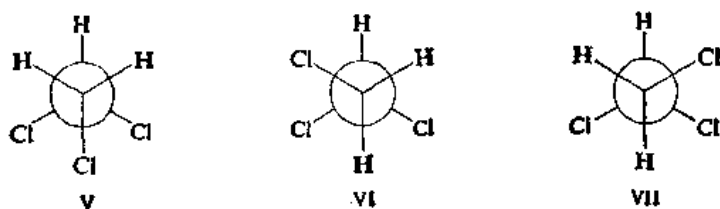
先看氯乙烷(17.10 节),并把注意力集中在甲基上的质子。在任何瞬间,如能观察一个单一的分子,几乎可以肯定它是呈构象 I 的。甲基中的一个质子和氯呈对位交叉式,两个质子和氯呈歪扭式;很明显,呈对位交叉式的质子处在和其他质子不同的环境,因此——在这时——是不等性的。但是前面已经看到,氯乙烷的三个甲基质子只给出一个核磁共振信号(一个三重峰,因为有邻位的次甲基),因此在磁性上必须是等性的。怎么会是这样呢?理由是围绕单键的旋转——与核磁共振的“关闸速度”相比——是一个快速过程;核磁共振“照相机”照得的是一张三个质子的模糊斑点构成的照片。所看到的各个质子都是处在平均的环境中;即三分之一反式,三分之二歪扭式。



氯乙烷有三种构象 II, III 和 IV, 除非有一个不同的个别质子占有对位交叉式位置外,都是等同的。这三种构象有相同的稳定性,因而其数量也相等:每一种都占分子总数的三分之一。其中在一个构象中,一个特定的质子和氯呈对位交叉式,而它在另外两个构象中则呈歪扭式。

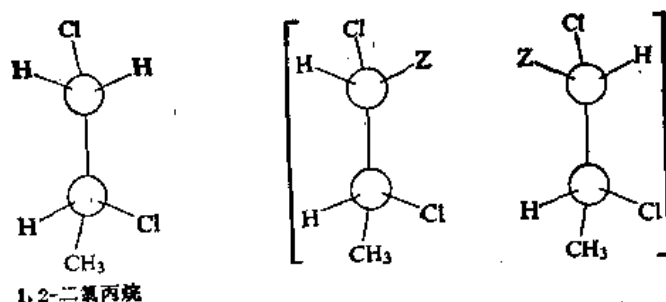


再举另外一个例子, 1,1,2-三氯乙烷, 它具有稍许不同的构象图形, 但是净结果是相同的: 等同的平均环境, 因此这两个亚甲基质子是等性的。

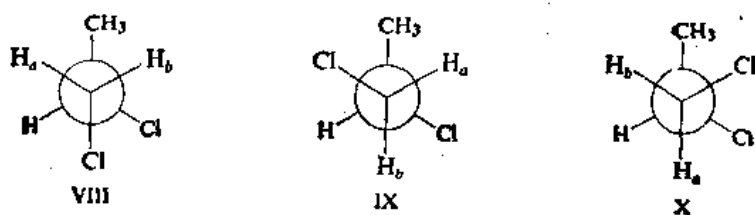


在 V 中两个质子的环境是相同的。在 VI 和 VII 中两个质子的环境是不同的, 但是平均起来是相同的, 这是因为这两个对映构象的数量是相等的。(但是, 这里不能说平均环境到底是什么, 除非已知 V 和外消旋体 (VI 加 VII) 的比例。)

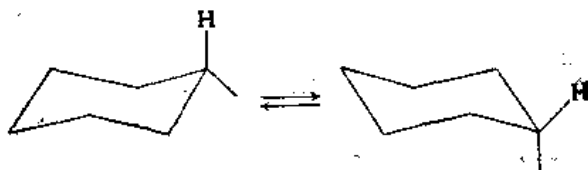
另一方面, 对于非对映的质子, 情况就不同了: 非对映质子是不等性的, 围绕单键的旋转也不能使之改变。可以断定 (17.10 节), 1,2-二氯丙烷 ($\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$) 的两个 C-1 质子是而非对映的, 因为其中任一个被原子 Z 取代后将生成非对映体:



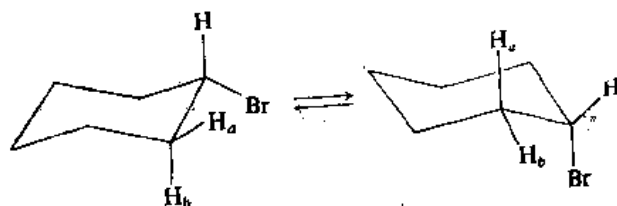
旋转不能使非对映体相互转换, 也不能使质子 H_a 和 H_b 变成等性, 在构象 (VIII, IX 或 X) 中, 没有一个构象中两个质子的环境是相同的; 也没有一对互为镜像的构象来均衡它们的环境。(这一点对不论是旋光性的或非旋光性的化合物都是对的; 存在或不存在一对对映分子, 对在任何个别分子中的质子的环境都不发生影响。) 这些非对映的质子给出不同的信号, 和在 C-2 上的质子偶合 (有不同的偶合常数), 而且又互相偶合。



环己烷具有全类似的情况,因为从一个椅式转变到另一个椅式是围绕单键的旋转。在任何椅式构象中有两种质子:六个横键质子和六个竖键质子。但是这全部十二个质子只有一个核磁共振信号,因为它们的平均环境是相同的:一半是横键,一半是竖键。



但是如果将一个质子用溴取代,情况就改变了。现在每一个碳上的竖键和横键质子成了非对映的质子:如取代一个,则给出顺式非对映异构体,取代另一个,则将给出反式非对映异构体。质子 H_a 和 H_b ——或环上的任何别的一对偕质子——具有不同的环境。



当 H_a 是横键时, $-Br$ 也是横键,当 H_a 是竖键时, $-Br$ 也是竖键, H_a 总是占据和 $-Br$ 相反的位置。还有,两种构象的稳定性一般是不同的,因而它们的个数一般也是不同的, H_a 和 H_b 占据竖键和横键位置的时间分数也是不同的,即使凑巧构象的稳定性相同, H_a 和 H_b 仍不是等性的。

到现在为止,已讨论的情况是,围绕单键旋转的速度很快,以致核磁共振仪所看到的都是在其平均环境中的质子。这是一般的情况。我们以前就是在这种情况下来检验等性的:即如果以 Z 取代两个质子中的任一个,如能给出相同的(或者对映的)产物,则这两个质子是等性的。在判断两个产物是不是相同时,并不考虑构象异构体。

现在,如果——用降低温度的方法——能使围绕单键的旋转降低到很慢,就可预料所得到的核磁共振谱将反映出每一构象的质子的“瞬间”环境,情况确实如此。例如环己烷在冷却时,在室温时看到的一个尖峰就变宽了,在约 -70°C 时,分裂成两个峰,后者在 -100°C 时就明显地分开了:一个峰代表竖键质子,另一个峰代表横键质子。

这并不意味着分子被冷冻成单一的构象;它仍然是在两种(等同的)椅式构象之间来回变动;一个质子在某一瞬间是竖键而下一瞬间是横键。这种相互变换的时间现在长得足能使我们给分子“拍照”了,不是一张模糊的照片而是一个或另一个构象的清晰照片。

通过峰的变宽或两峰的重叠的研究,就有可能估计出旋转的 E_{rot} 事实上,用这个方法算得的势垒是 11 千卡/摩尔(5.11 节)。

问题 17.18 1,2-二氟四氯乙烷 ($\text{CFCl}_2\text{CFCl}_2$) 的氟的核磁共振谱 (17.13 节) 在室温时是一个单峰,但是在 -120°C 时是两个不同面积的峰(单峰)。解释这两种谱,并说明其差别。在低温时谱图中峰的面积不同有什么意义? 为什么在这两种谱图中都没有裂分?

问题 17.19 室温时, $\text{CF}_3\text{BrCBr}_2\text{CN}$ (3,3-二溴-2,2,3-三溴丙腈) 的氟核磁共振谱显出一个尖峰。当温度降低时,这个峰变宽,在 -98°C 时,它裂分成两个双重峰(等距离)和一个单峰。两个双重峰的总面积比单峰面积大两倍多。解释各谱图,并说明低温谱图中峰的相对面积。

17.17 醇的核磁共振谱、氢键、质子交换

羟基质子 (O—H) 的核磁共振吸收由于有氢键而移向低场。因此,观测到的化学位移和氢键的数量有关,后者又取决于温度、浓度和溶剂的性质(10.3节)。因此,信号可以出现在 $\delta 1-5$ 范围内的任何地方。它也可以隐藏在烷基质子的峰中,然而常常可通过计算质子数而把它找出来。

羟基质子在核磁共振谱中通常产生一个单峰:它的信号不为附近质子所裂分,它也不裂分附近质子的信号。在两个(相同的)醇的分子之间质子的交换



是如此之快——现在在一个分子中,下一瞬间在另一个分子中——以致这个质子不能看到邻近质子排列的各种组合,而只能看到其平均排列。

可能是通过诱导效应,醇的氧使邻近质子移向低场:位移和其他电负性原子所引起的大致相等(表 17.4)。

问题 17.20 你能提出一个使隐藏的 O—H 峰显现出来的步骤吗?(提示:见 10.3 节)

问题 17.21 (a) 非常干燥和纯的醇样品显现出 O—H 的自旋-自旋裂分信号。你预料伯醇会有怎样的裂分?仲醇呢?叔醇呢?(b) 加入痕迹量的酸或碱,这种裂分就消失了。试写出方程式以表示是怎样用酸 (H:B) 或碱 (:B) 加速质子的交换?

问题 17.22 给出和图 17.25 中各核磁共振谱相符的一个或几个结构。

17.18 C-13 核磁共振谱 (CMR)

在原子中,像质子一样产生核磁共振谱的是碳的一种同位素 (^{13}C)。约从 1970 年以来,作为新仪器方法发展的一种结果,C-13 核磁共振谱 (CMR) 已成为常规分析方法,作为质子核磁共振谱 (PMR) 的补充。

^{13}C 同位素只占天然存在的碳的 1.1%,但是现代仪器的灵敏度使这种数量级已足可用于 ^{13}C 核磁共振谱的测量。确实,低的天然丰度实际上甚至是个有利因素。只是偶然地有一个 ^{13}C 与另一 ^{13}C 相近发生 $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$ 自旋偶合;由于这个原因,谱图通常不显出裂分,因而大为简化。

目前 CMR 波谱仪极其普遍地用于使 ^{13}C 的自旋通过装在仪器中的微机与质子的自旋去偶,因此即使很复杂的分子也产生极简单的谱图:一组单峰,每个峰代表分子中一种类型的碳。这些谱图可用来指出两个化合物的同一性,或者与模型化合物的谱图比较,确定新物质的结构。在这种应用中,化学位移成为最重要的因素,像利用红外频率一样用得很多。

C-13 核磁共振谱已成为有力的分析工具。它已被用于检测和研究有机反应中的中间体结构——包括正碳离子、游离基和负碳离子——甚至可用于发生在活细胞中的反应。看来很明显,所有这些还只是开始。

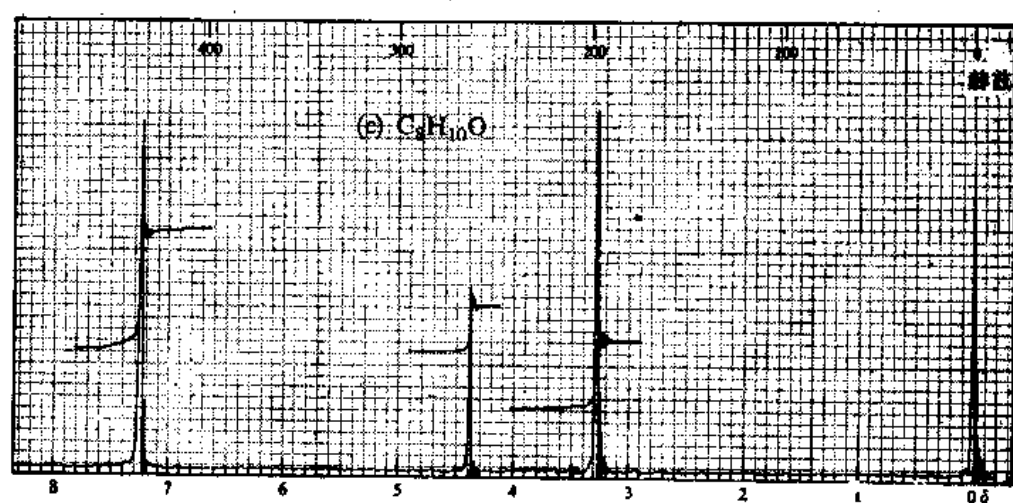
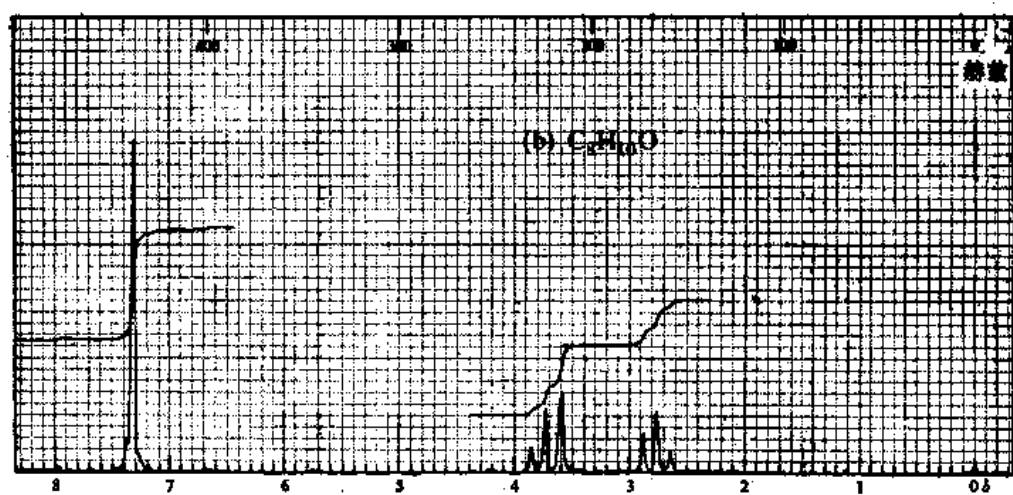


图 17.25 问题 17.22 的核磁共振谱。

问题 17.23 预测在(a)正辛烷;(b) 2-甲基庚烷;(c) 3-甲基庚烷;(d) 4-甲基庚烷的 ^{13}C 核磁共振谱中可观察到几个信号。

17.19 电子自旋共振 (ESR) 谱

如果我们把一个游离基放在磁场中,并使它受到电磁辐射;让我们这次不去注意核,而是注意不成对的单电子。这个电子在进行自旋,并产生一个磁矩,它可与外磁场同向或反向。电子自旋状态的改变——从与磁场同向改变到较不稳定的反向——需要能量。这个能量是从吸收适当频率的辐射而得到的。这样就产生一个吸收谱,它被称为电子自旋共振 (ESR) 谱或者电子顺磁共振 (EPR) 谱。

因此电子自旋共振谱是与核磁共振谱相似的,但是电子的磁矩比质子的核磁矩大得多,需要更多的能量才能使自旋反向。例如,在 3200 高斯的磁场中,核磁共振吸收发生在约 14 兆赫兹,电子自旋共振吸收则发生在较高频率: 9000 兆赫兹,这是在微波区域。

像核磁共振信号一样,电子自旋共振信号也显出裂分,这是由于同样的原因,即和邻近的核的自旋发生偶合;例如,与带有——或者帮助带有——孤单电子的碳原子相邻近的质子。因此,电子自旋共振谱不仅能够用来测定游离基的存在和测量它们的浓度,也能给出有关它们结构的情报: 包括它们是什么游离基,以及孤单电子在分子中分布的情况。

问题 17.24 虽然所有的电子都有自旋,但只有包含不成对电子的分子——只有游离基——才能有电子自旋共振谱。这是为什么?(提示: 考虑下面的可能性: (a) 一对电子中有一个电子的自旋被反向,或者(b) 一对电子的两个电子的自旋都被反向。)

问题 17.25 在下面的各情况中,说出电子自旋共振谱是从哪一个游离基来的,并说出所观察到的裂分是如何产生的。(a) 在低温下用 X 射线照射碘甲烷: 产生一个四线的信号。(b) 在 77K 用 γ 射线照射丙烷和正丁烷: 分别产生八线和七线的对称信号。(c) 三苯甲基氯+铈: 产生很复杂的信号。

关于光谱的解析

在问题中将给你一个化合物的分子式,要求从谱的性质推断它的结构: 有时单用它的红外光谱或核磁共振谱,有时兼用这两种谱。所给的化合物通常是简单的,可能只需要查看几个谱的特征就可得出答案。但是为了证实你的答案,以及取得经验,试一下你能从谱中找出多少情报: 尽量多识别一些红外谱带,指定特定质子的所有核磁共振信号,并分析各种自旋-自旋裂分。首要的是尽可能多地查看你能找到的波谱: 在实验室中、在其他书中、在图书馆的波谱目录中。

习 题

1. 给出一个或几个符合下列核磁共振数据的结构。

- (a) C_3H_5Cl ,
 a 三重峰, $\delta 4.52, 1H$
 b 双重峰, $\delta 6.07, 2H$
- (b) C_3H_5Cl ,
 a 单峰, $\delta 2.20, 3H$
 b 单峰, $\delta 4.02, 2H$
- (c) C_4H_5Br
 a 双重峰, $\delta 1.04, 6H$
 b 多重峰, $\delta 1.93, 1H$
 c 双重峰, $\delta 3.33, 2H$
- (d) $C_{10}H_{14}$
 a 单峰, $\delta 1.30, 9H$
 b 单峰, $\delta 7.28, 5H$
- (e) $C_{10}H_{14}$
 a 双重峰, $\delta 0.88, 6H$
 b 多重峰, $\delta 1.86, 1H$
 c 双重峰, $\delta 2.45, 2H$
 d 单峰, $\delta 7.12, 5H$
- (f) C_6H_{10}
 a 五重峰, $\delta 2.04, 2H$
 b 三重峰, $\delta 2.91, 4H$
 c 单峰, $\delta 7.17, 4H$
- (g) $C_{10}H_{11}Cl$
 a 单峰, $\delta 1.57, 6H$
 b 单峰, $\delta 3.07, 2H$
 c 单峰, $\delta 7.27, 5H$
- (h) $C_{10}H_{11}$
 a 多重峰, $\delta 0.65, 2H$
 b 多重峰, $\delta 0.81, 2H$
 c 单峰, $\delta 1.37, 3H$
 d 单峰, $\delta 7.17, 5H$
- (i) $C_6H_{11}Br$
 a 五重峰, $\delta 2.15, 2H$
 b 三重峰, $\delta 2.75, 2H$
 c 三重峰, $\delta 3.38, 2H$
 d 单峰, $\delta 7.22, 5H$
- (j) $C_3H_4ClF_2$
 a 三重峰, $\delta 1.75, 3H$
 b 三重峰, $\delta 3.63, 2H$

2. 根据核磁共振谱, 识别 1,3-二溴-1,3-二甲基环丁烷的立体异构体。

异构体 X: 单峰, $\delta 2.13, 6H$

单峰, $\delta 3.21, 4H$

异构体 Y: 单峰, $\delta 1.88, 6H$

双重峰, $\delta 2.84, 2H$

双重峰, $\delta 3.54, 2H$

二个双重峰有相等的间隔

3. 当苯(1,3,5-三甲苯), (核磁共振谱, 图 17.10) 在液态 SO_2 的溶液用 HF 和 SbF_5 处理, 在核磁共振谱中看到的峰都是单峰: $\delta 2.8, 6H$; $\delta 2.9, 3H$; $\delta 4.6, 2H$; 以及 $\delta 7.7, 2H$. 这个谱是由什么化合物引起的? 指定谱中所有的峰。

这样一种观察对化学理论有什么普遍意义?

4. (a) 化合物 A, C_4H_8 , 在催化氢化时, 产生顺-1,2-二甲基环丙烷。据此认为 A 可能有三种异构的结构。它们是什么? (b) 在 890 cm^{-1} 处没有红外吸收, 使结构之一成为不可能。它是哪一个? (c) A 的核磁共振谱在 $\delta 2.22$ 和 $\delta 1.04$ 处有信号, 强度比为 3:1。在 (a) 的三种结构中哪一个和这符合? (d) 在质谱中发现标准峰是 $m/e\ 67$. 这个峰可能是由于什么离子造成的, 如何解释它的丰度? (e) 化合物 A 是从开链化合物一步合成而来。你认为这是怎样制得的?

5. X 射线分析指出 [18] 轮烯 (第十章习题 9, $n = 9$) 是平面形的。核磁共振谱中有两个宽的谱带: $\tau 1.1$ 和 $\tau 11.8$, 峰面积比 2:1。(a) 这些性质和芳香性符合吗? 试说明之。(b) 你是否预计这个化合物有芳香性? 试说明之。(提示: 仔细地画出化合物的结构式, 记住键角的大小, 并画出所有的氢原子。)

6. 烃类化合物 B, C_8H_8 , 给出有两个信号的核磁共振谱: $\delta 6.55$ 和 $\delta 3.84$, 峰面积比 2:1。在吡啶中加热三小时后, B 定量地转变成苯。

B 经温和氢化后得到 C, 它的谱图有如下的数据: 质谱, 分子量 82; 红外光谱, 没有双键; 核磁共振

谱,一个宽峰,在 $\delta 2.34$ 处。

(a) 在 C 中有多少个环? (见问题 5.12) (b) 在 B 中可能有多少个环? 在 B 中有多少个双键? (c) 你能为 B 设想一个结构吗? 也能为 C 设想一个结构吗?

(d) 在 B 的核磁共振谱中,高场信号是一个五重峰,低场信号是一个三重峰。如何来说明这些裂分?

7. 五个已知的 1,2,3,4,5,6-六氯环己烷,氯的位置可依次用横键(e)或竖键(a)来描述: eeeeee, eeecca, ccccaa, eaccca, eeeaaa。它们的核磁共振谱已被测定。

在这些谱中,哪一个将给出: (a) 只有一个峰(两个异构体); (b) 两个峰, 5H:1H (一个异构体); (c) 两个峰, 4H:2H (两个异构体)?

(d) 试预测在(a)的异构体中,哪一个的核磁共振谱在低温下不变? 哪一个将裂分成双峰: 估计后一种情况的峰的相对面积。

8. (a) 虽然反-4-叔丁基-1-溴环己烷的核磁共振谱是复杂的,但有一个质子的信号是很清楚的($\delta 3.83$),是在其他质子的低场。这是哪个质子? 为什么? (b) 但顺式异构体的相应的峰在 $\delta 4.63$ 处。假定叔丁基没有直接的磁效应,这两个谱的化学位移的差别是由于什么原因? 这些数据是典型的;并且是联系构象和化学位移的一般概念的基础。这个概念是什么?

9. 溴代环己烷的核磁共振谱有一个低场的峰(1H),在 $\delta 4.16$ 处。这个信号在室温下是一个单峰,但是在 -75°C 裂分成两个面积不等的峰(但是总起来是一个质子): $\delta 3.97$ 和 $\delta 4.64$, 比例是 4.6:1.0。如何说明峰的裂分? 在前一个题目的概念基础上,说出分子中哪一个构象占优势,且(在 -75°)占怎样的百分比?

10. (a) 在液态时,叔丁基氟和异丙基氟给出下面的核磁共振谱。

叔丁基氟: 双重峰, $\delta 1.30$, $J = 20$ 赫

异丙基氟: 两个双重峰, $\delta 1.23$, 6H, $J = 23$ 赫和 4 赫

两个多重峰, $\delta 4.64$ 1H, $J = 48$ 赫和 4 赫

你怎样解释这些谱?(提示: 见 17.13 节)

(b) 当这些氟代烷溶于液态的 SbF_5 时,得到下面的核磁共振谱。

从叔丁基氟: 单重峰, $\delta 4.35$

从异丙基氟: 双重峰, $\delta 5.06$, 6H, $J = 4$ 赫

多重峰, $\delta 13.5$, 1H, $J = 4$ 赫

这些谱来自什么分子?(提示: 在(a)中观察到的峰刚好消失一半,这意味着什么?)对于象这样的分子,是否预期会有很大的低场位移? 这些观察对有机理论有什么基本意义?

11. 当甲代烯丙基氯 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl}$ 用氨基钠在四氢呋喃溶液中处理时,得到了一个烃, C_4H_8 , 它给出下面的核磁共振谱:

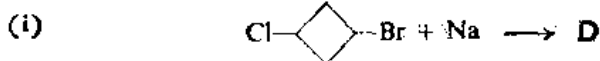
a 双重峰, $\delta 0.83$, 2H, $J = 2$ 赫

b 双重峰, $\delta 2.13$, 3H, $J = 1$ 赫

c 多重峰, $\delta 6.40$, 1H

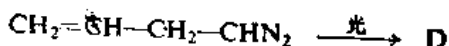
(a) 这个烃可能有什么结构? 它大概是通过什么机理形成的? (b) 从烯丙基氯通过同样的反应,你将预计获得什么产物?

12. 曾以两种不同的方法制备了烃 D:



1-溴-3-氯环丁烷

(ii)



烯丙基重氮甲烷

质谱指出 D 的分子量为 54。(它的分子式是什么?) 在气相色谱上, 发现 D 具有和环丁烯、丁二烯或甲叉环丙烷不同的滞留时间。D 在 180°C 时(不象环丁烯)是稳定的, 但在 225°C 时转变为丁二烯。D 的核磁共振谱显示出: *a*, 单峰, $\delta 0.45, 2\text{H}$; *b*, 多重峰, $\delta 1.34, 2\text{H}$; *c*, 多重峰, $\delta 1.44, 2\text{H}$ 。

(a) 哪一种 D 的结构是和所有这些事实一致的?(提示: 在分析核磁共振谱时考虑一下立体化学。)

(b) 在(i)中 D 是通过什么熟悉的反应生成的? 在(ii)中呢?

13. 解释下列实验事实。(a) 当甲醇在 -60°C 溶解于 $\text{HSO}_3\text{F}-\text{SbF}_5-\text{SO}_2$ 中时, 可得以下的核磁共振谱: *a*, 三重峰 $\delta 4.7, 3\text{H}$; *b*, 四重峰, $\delta 9.4, 2\text{H}$ 。在同样条件下, 异丁醇给出: *a*, 二重峰, $\delta 1.1, 6\text{H}$; *b*, 多重峰, $\delta 2.3, 1\text{H}$; *c*, 两个交叠的三重峰, $\delta 4.7, 2\text{H}$; *d*, 三重峰, $\delta 9.4, 2\text{H}$ 。

(b) 加热到 +50°C, 对甲醇溶液没有影响。但是, 在 -30°C 时, 异丁醇的共振谱慢慢消失, 代之以在 $\delta 4.35$ 处有一个单峰。(c) 甚至在 -60°C 时, 溶解于 $\text{HSO}_3\text{F}-\text{SbF}_5-\text{SO}_2$ 中的叔丁醇立即在 $\delta 4.35$ 处出现一个单峰。

14. 三环丙基甲醇 (R_3COH , R = 环丙基) 在 $\delta 0.2 \rightarrow 1.1$ 区域出现一个复杂的核磁共振谱, 而在近紫外区则是透明的。这个醇在浓硫酸中的溶液有下面的性质:

(i) 凝固点的下降对每个溶解的分子来说相当于四个粒子;

(ii) 强烈的紫外吸收 (λ_{max} 270 纳米 ϵ_{max} 22000);

(iii) 核磁共振谱只有一个峰, 单峰 $\delta 2.26$ 。

当稀释并中和此溶液时, 回收到原来的醇。

(a) 在浓硫酸溶液中形成了什么物质? 指出这个物质的形成怎样能解释 (i) — (iii) 的各个事实。怎样解释这个物质的明显的稳定性?(提示: 见 5.9 和 16.17 节)

(b) 2-环丙基-2-丙醇在强酸中的溶液有以下的核磁共振谱。

a 单峰, $\delta 2.60, 3\text{H}$

b 单峰, $\delta 3.14, 3\text{H}$

c 多重峰 $\delta 3.5-4, 5\text{H}$

2-环丙基-1,1,1-三氟-2-丙醇的类似溶液给出一个类似的共振谱。只是 *a* 和 *b* 的面积都降到它们以前的一半。

关于两个甲基的相对位置, 必须作出什么一般的结论? 能提出一种不仅符合这个谱且和 (a) 的答案一致的特定的分子几何形状吗?(提示: 用模型。)

15. 鉴定分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ 的下列异构体:

异构体 E (熔点 88°C)

a 单峰, $\delta 2.23, 1\text{H}$

b 双重峰, $\delta 3.92, 1\text{H}, J = 7$ 赫

c 双重峰, $\delta 4.98, 1\text{H}, J = 7$ 赫

d 单峰, $\delta 6.81, 10\text{H}$

e 单峰, $\delta 6.99, 5\text{H}$

异构体 F (熔点 88°C)

a 单峰, $\delta 2.14, 1\text{H}$

b 单峰, $\delta 3.55, 2\text{H}$

c 宽峰, $\delta 7.15, 15\text{H}$

用什么简单的化学试验区别这两个异构体?

16. 给出一个或几个与图 17.26 中各核磁共振谱相符的结构。

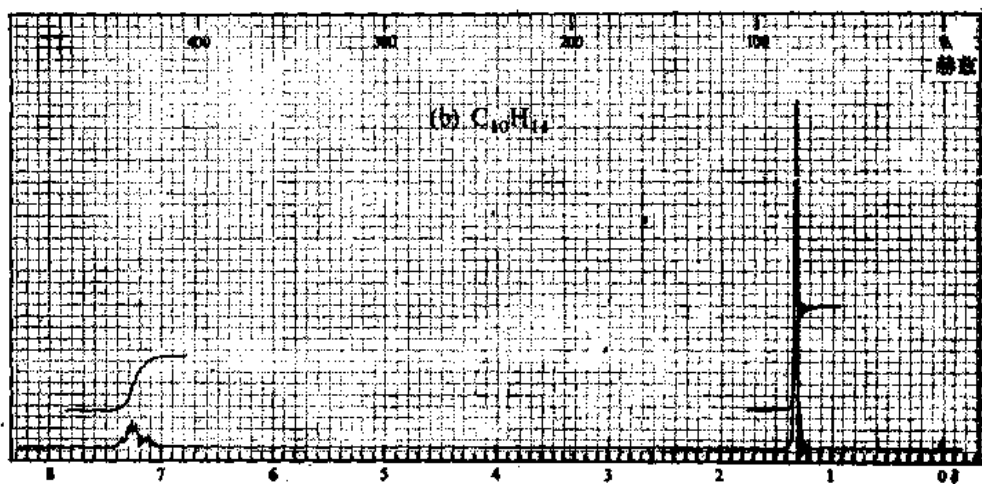
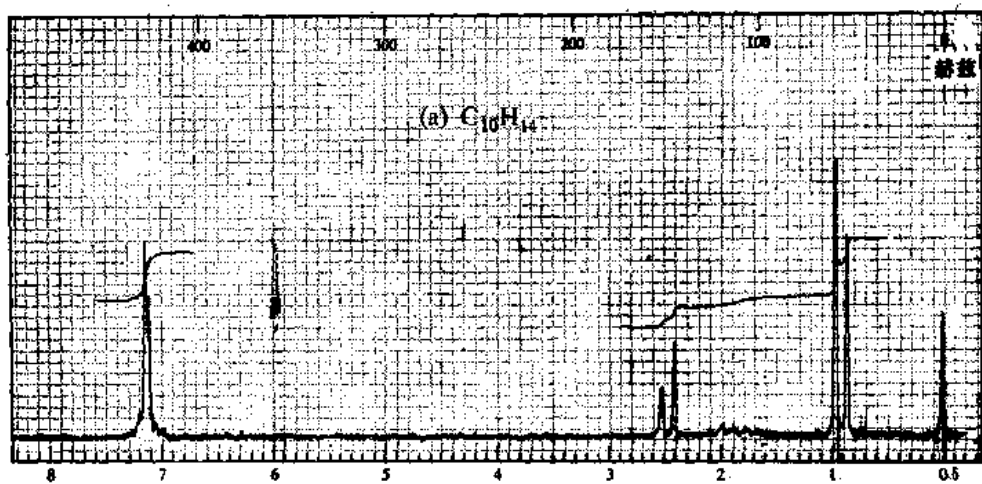


图 17.26 习题16 的核磁共振谱。

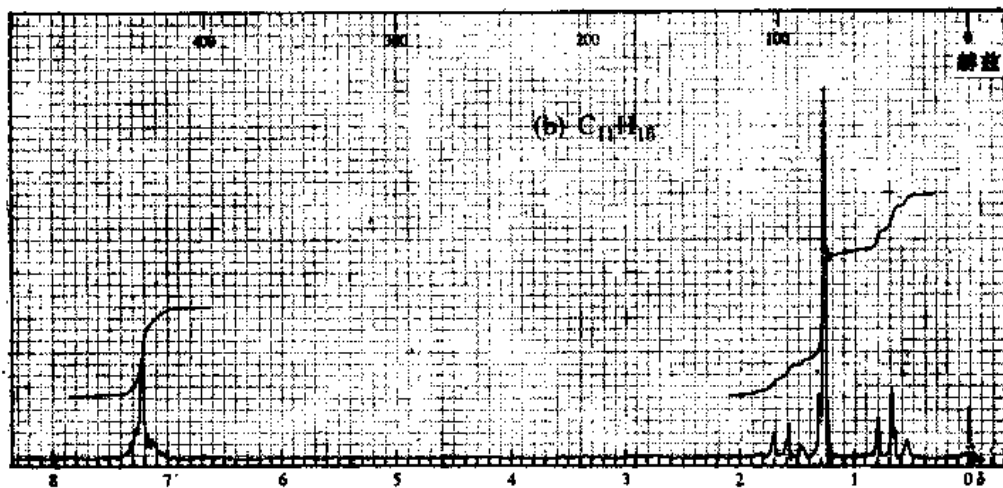
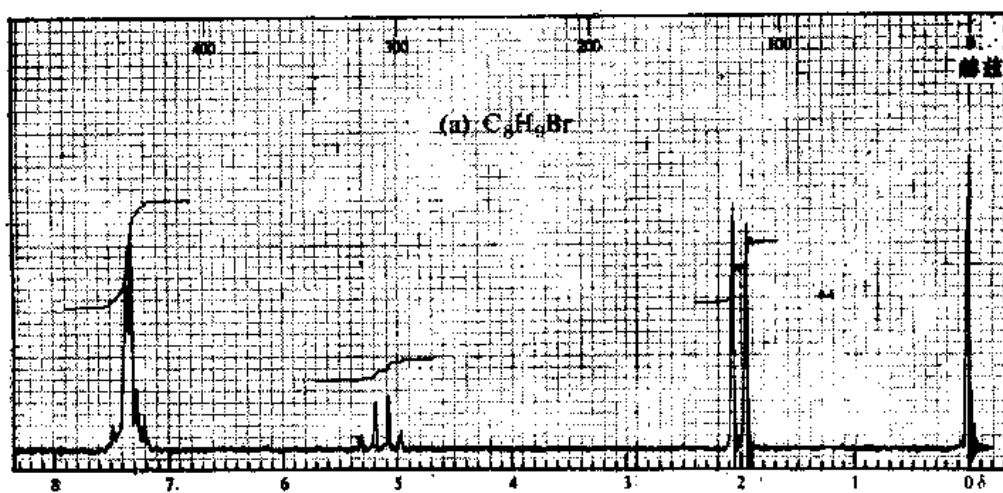


图 17.27 习题 17 的核磁共振谱。

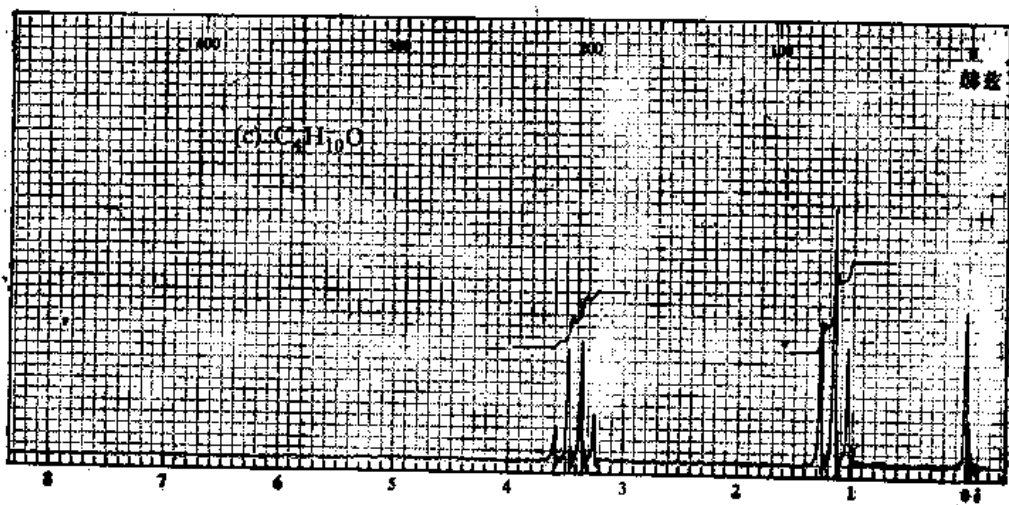
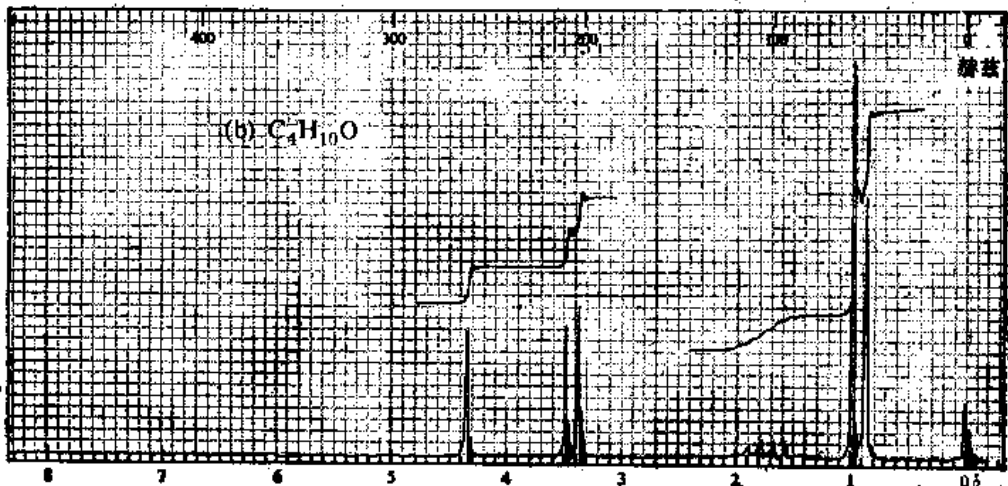
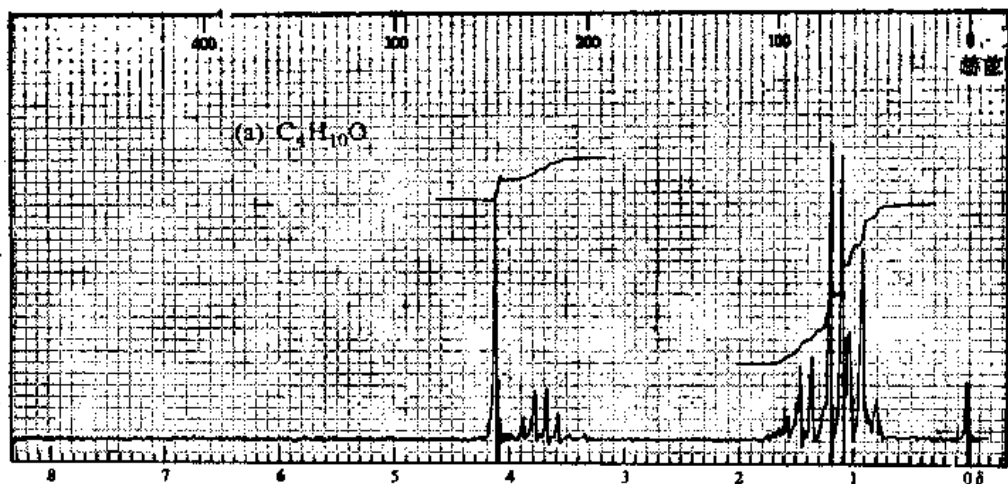


图 17.28 习题 18 的核磁共振谱。

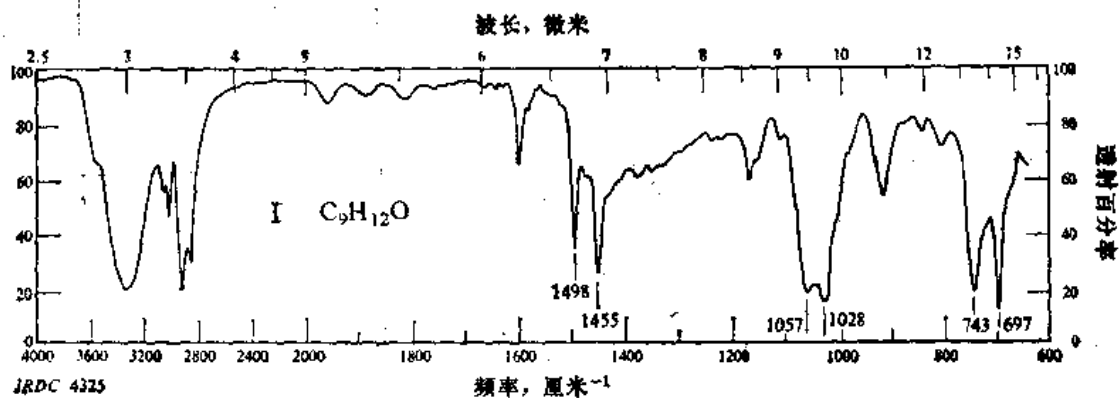
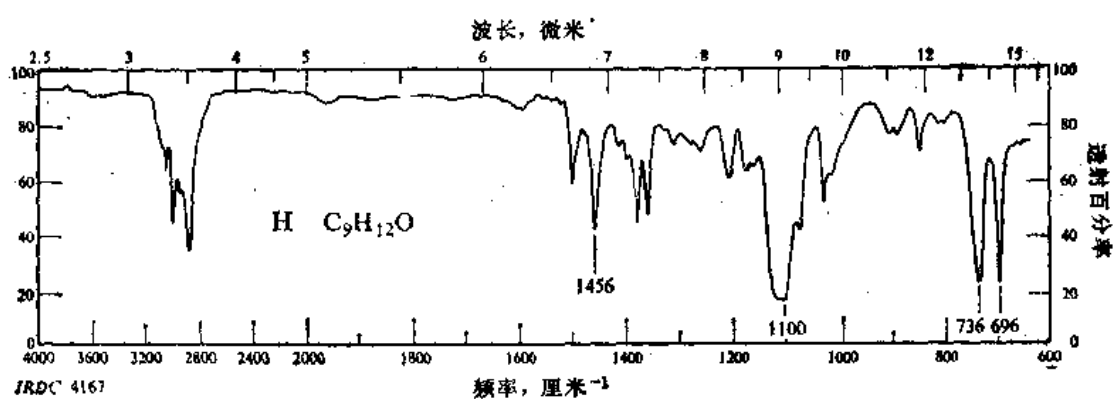
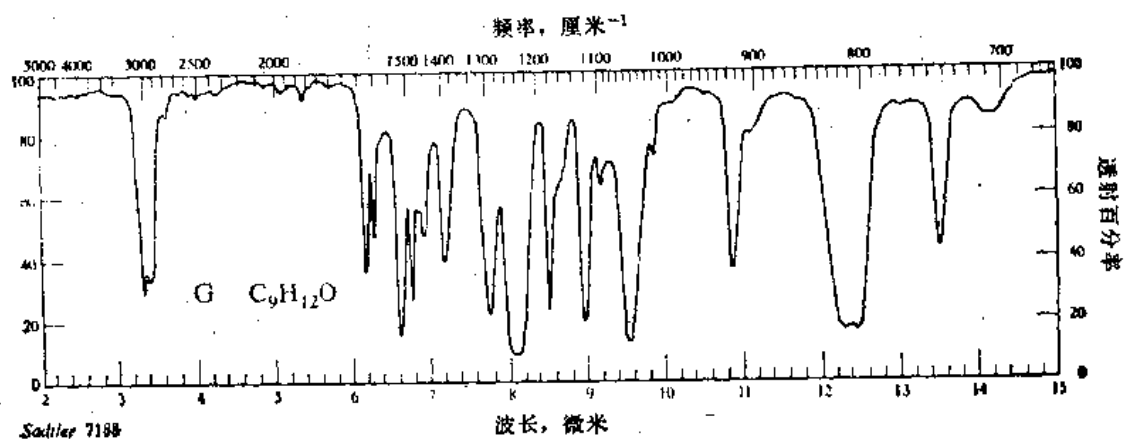


图 17.29 习题 19 的红外光谱。

17. 给出一个或几个与图 17.27 中各核磁共振谱相符的结构。
18. 给出一个或几个与图 17.28 中各核磁共振谱相符的结构。
19. 根据它们的红外光谱(图 17.29)和核磁共振谱(图 17.30),给出化合物 G, H 和 I 的结构式。
20. 根据它们的红外光谱(图 17.31)和核磁共振谱(图 17.32),给出化合物 J, K 和 L 的结构式。

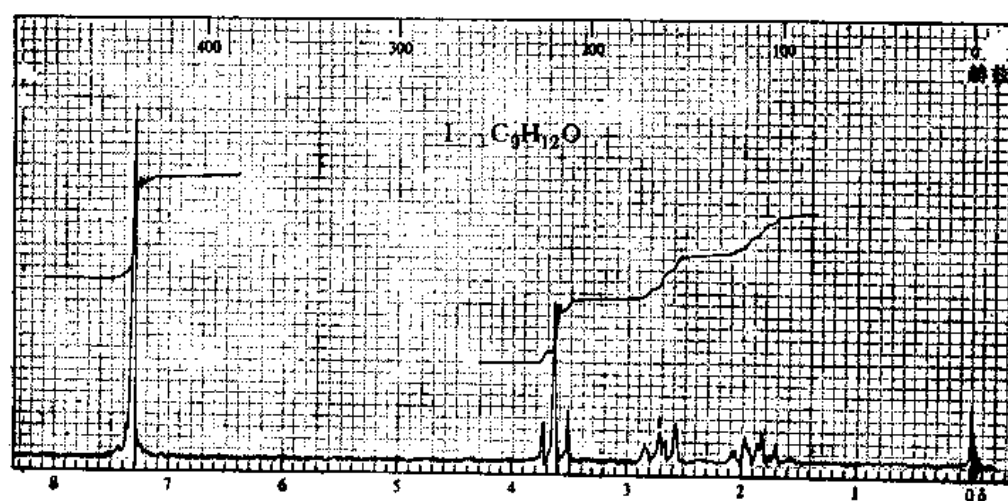
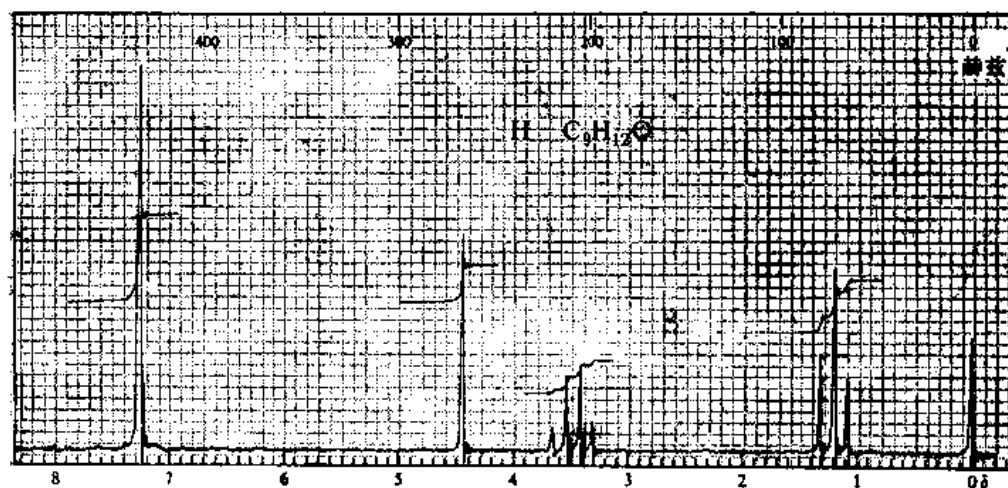
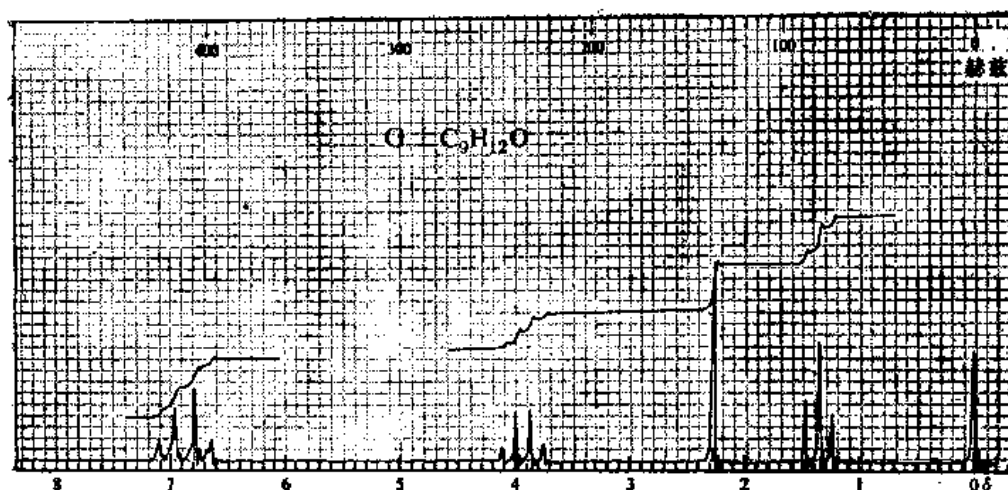


图 17.39 习题 19 的核磁共振谱。

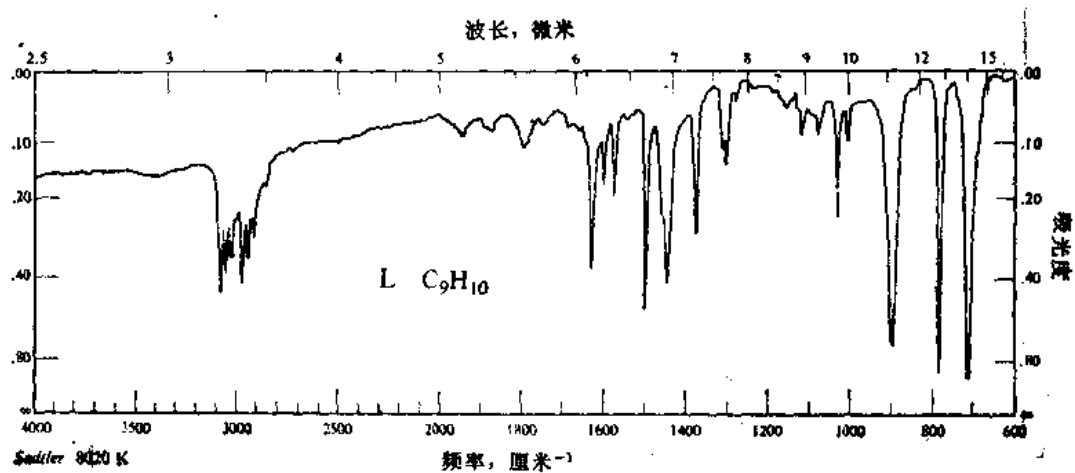
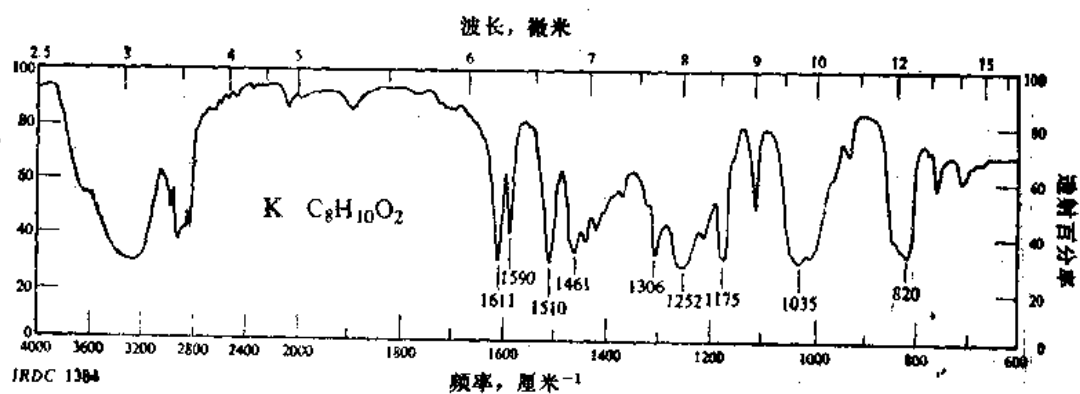
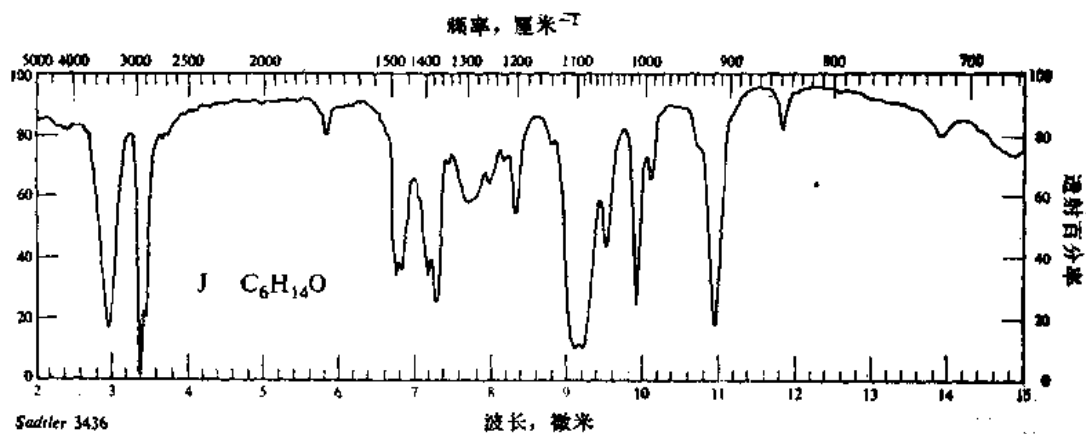


图 17.31 习题 20 的红外光谱。

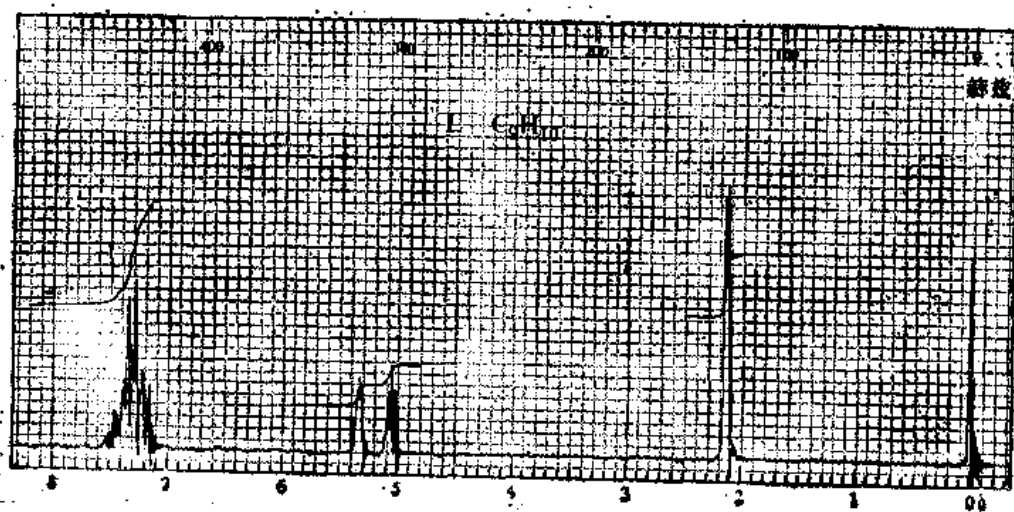
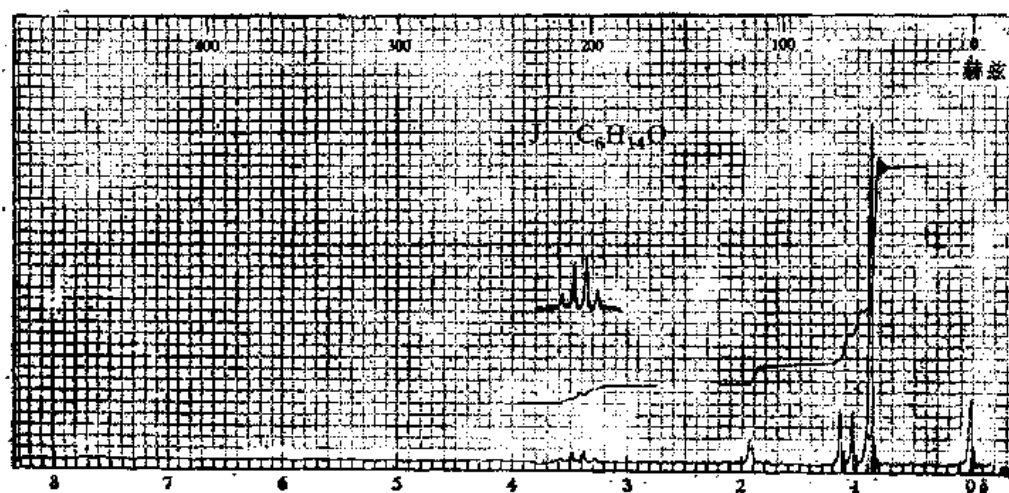


图 17.32 习题 20 的核磁共振谱。

第十八章 醛 和 酮

亲核加成反应

18.1 结 构

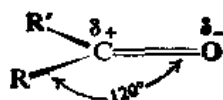
醛是通式为 RCHO 的化合物;酮是通式为 $\text{RR}'\text{CO}$ 的化合物。R 和 R' 可以是脂肪族或芳香族基团。



醛和酮两者都含有羰基 ($\text{C}=\text{O}$)，所以常总称为羰基化合物。醛和酮的化学性质主要是由这个羰基来决定的。

发现醛和酮在它们的大多数性质上彼此密切相似,这是不足为奇的。然而,在醛的羰基上连有一个氢原子,在酮的羰基上连有两个有机基团。这种结构上的差别从两方面影响着它们的性质:(a)醛十分容易被氧化,而酮却难被氧化;(b)醛通常比酮更容易发生亲核加成反应,而这是羰基化合物的特征反应。

我们先来研究一下羰基的结构,羰基碳以 σ 键和三个其它原子相连接;由于这些键所用的是 sp^2 轨道(1.10 节),所以它们处于一个平面中,相隔 120° 。碳原子剩余的一个 p 轨道和氧的 p 轨道重叠,形成一个 π 键;碳和氧就此以双键相连。



所以分子中直接连接在羰基碳原子的部分是平的;氧、羰基碳和直接连在羰基碳上的两个原子位于一个平面中。

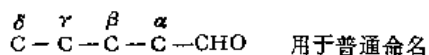
羰基双键的电子将两个电负性全然不同的原子结合在一起,因此电子并非均等地被共享着;易流动的 π 电子云被强烈地拉向电负性较大的氧原子。

事实和羰基的轨道描述相符。对于醛和酮的电子衍射和光谱研究指出,碳、氧以及和羰基碳连接的另外两个原子,位于一个平面中;碳的三个键角非常接近于 120° 。醛和酮的大的偶极矩(2.3—2.8 德拜)表明羰基的电子的共享是很不均等的。以后将看到羰基的结构怎样决定着醛和酮的物理、化学性质。

18.2 命 名

醛的习惯名称是从相应的羧酸的名称,将其中的“酸”字换成“醛”字而衍生出来的。

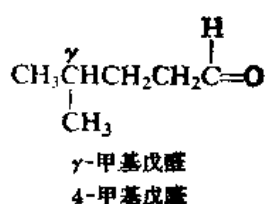
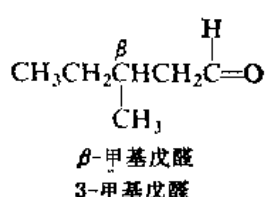
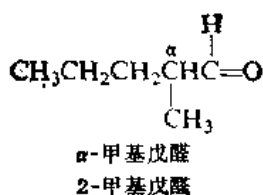
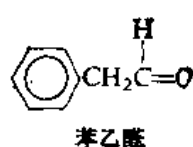
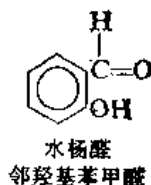
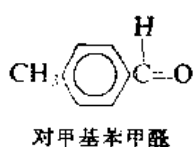
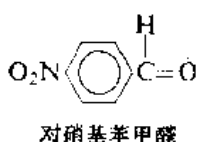
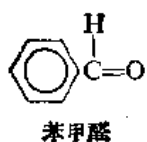
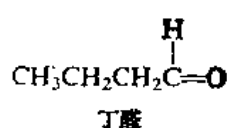
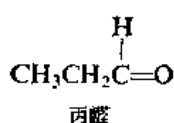
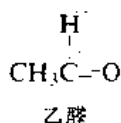
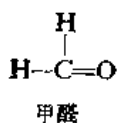
(在英文中是将相应羧酸名字中的 *-ic acid* 换成 *-aldehyde*)。 (关于羧酸的习惯名称见 19.2 节。) 含支链的醛都作为直链醛的衍生物而命名, 支链的位置则用希腊字母 α -, β -, γ -, δ - 等标明; α -碳是指接有 CHO 基的碳原子。



醛的 IUPAC 名称遵循通常的规则命名。将带有醛基的最长链看作母体结构并以相应烷烃的名称将其中“烷”字换成“醛”字而命名之。(在英文中是将相应烷烃名称的字尾 *-e* 换成 *-al*。) 取代基的位置用数字标出, 羰基的碳原子总作为 C-1。这里可以看出,



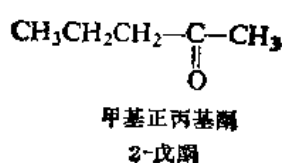
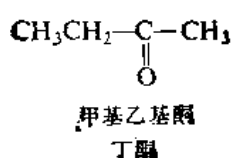
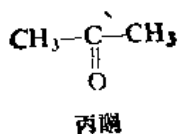
IUPAC 名称中的 C-2 相当于习惯名称中的 α 。

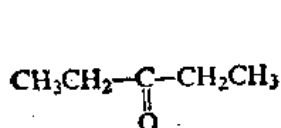


最简单的脂肪酮丙酮在英文中有一个习惯名叫 *acetone*。极大多数其它脂肪酮用连接在羰基碳上的两个基团来命名, 后面加上一个“酮”(ketone) 字。酮的羰基和苯环连接时, 则命名为酰(基)苯(英文中用 *-phenone*)。

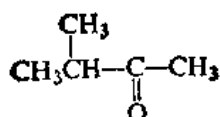
按照 IUPAC 系统, 将带有羰基的最长链看作母体结构, 并将相应烷烃名称中的“烷”字换成“酮”字。(在英文中是将相应烷烃名称的字尾 *-e* 换上 *-one* 来命名)。各种基团的位置用数字标出, 并给羰基碳以尽可能小的数字。

在某些多官能团的化合物中, 羰基的存在可用“氧代”表示(英文为 *OXO-*), 并用一数字表明其在分子中的位置。

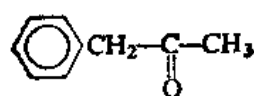




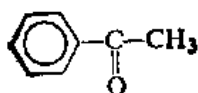
二乙基酮
3-戊酮



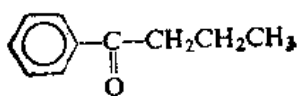
甲基异丙基酮
3-甲基-2-丁酮



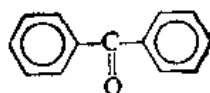
甲基苄基酮
1-苯基-2-丙酮



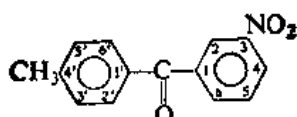
苯乙酮



丁酰苯



二苯甲酮



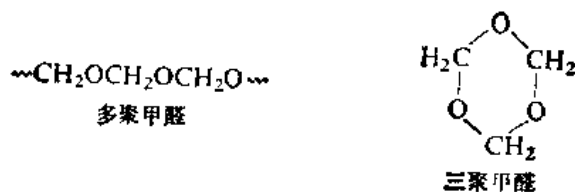
3-硝基-4'-甲基二苯甲酮

18.3 物理性质

极性的羰基使醛和酮成为极性化合物，因而它们的沸点比分子量相近的非极性化合物高。由于醛和酮中的氢只和碳连接，所以醛和酮本身不能形成分子间的氢键；因此它们的沸点比同等的醇或羧酸低。例如，一方面可将正丁醛（沸点76℃）和甲乙酮（沸点80℃）与正戊烷（沸点36℃）和乙醚（沸点35℃）进行比较，另一方面可将它们与正丁醇（沸点118℃）和丙酸（沸点141℃）进行比较。

低级的醛酮在水中有明显的溶解度，这大概是由于溶质和溶剂分子之间有氢键的缘故；约至五个碳原子时达到了溶解的边界。醛和酮在一般有机溶剂中都能溶解。

甲醛是气体（沸点-21℃），人们使用的是它的水溶液（福尔马林Formalin），或它的固体聚合物：多聚甲醛（ CH_2O ）_n或三聚甲醛（ CH_2O ）₃。当需要干燥的甲醛时，例如用于和Grignard试剂反应，可从多聚甲醛或三聚甲醛加热而得。



乙醛（沸点20℃）常从它的沸点较高的三聚体和酸加热而得：

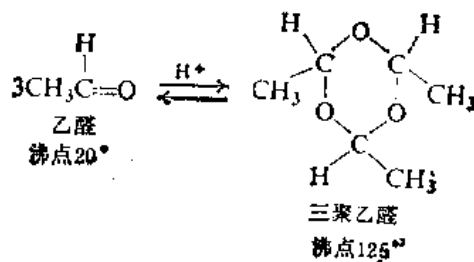


表 18.1 醛 和 酮

名 称	熔点 (°C)	沸点 (°C)	溶解度 (克/100 克 H ₂ O)
甲醛	-92	-21	易溶
乙醛	-121	20	∞
丙醛	-81	49	16
正丁醛	-99	76	7
正戊醛	-91	103	微溶
己醛		131	微溶
庚醛	-42	155	0.1
苯乙醛		194	微溶
苯甲醛	-26	178	0.3
邻甲苯甲醛		196	
间甲苯甲醛		199	
对甲苯甲醛		205	
水杨醛(邻羟基苯甲醛)	2	197	1.7
对羟基苯甲醛	116		1.4
对甲氧基苯甲醛	3	248	0.2
3-甲氧基-4-羟基苯甲醛	82	265	1
3,4-二甲氧基苯甲醛	37	263	0.2
丙酮	-94	56	∞
甲乙酮	-86	80	26
2-戊酮	-78	102	6.3
3-戊酮	-41	101	5
2-己酮	-35	150	2.0
3-己酮		124	微溶
甲基异丁基酮	-85	119	1.9
苯乙酮	21	202	
丙酰苯	21	218	
丁酰苯	11	232	
二苯甲酮	48	306	

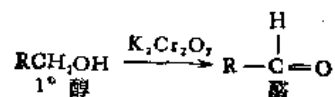
18.4 制 法

下面列出了许多制备醛和酮的实验室方法中的几种;其中大多数是我们所熟悉的,其中有些方法是氧化反应和还原反应,即由醇、烃或酰氯转变成相同碳原子数的醛和酮。其他的方法则包括形成新的碳—碳键,生成碳原子数多于起始原料的碳原子数的醛或酮。

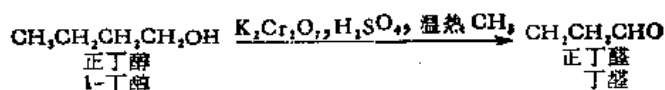
工业制法往往是用特殊的方法,或是实验室制法的改良,使用较便宜的试剂:甲醛和丙酮分别由甲醇和异丙醇氧化制得,但在催化剂存在下用空气加以氧化。某些醛用羰基化法制得,此中它们是最初生成的产物(10.4 节)。

醛 的 制 法

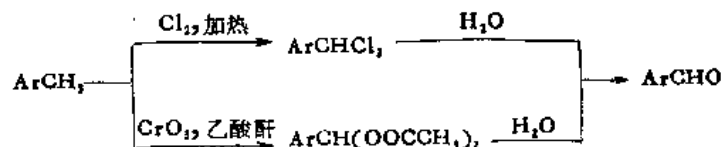
1. 伯醇的氧化。在 11.9 和 18.4 节中讨论。



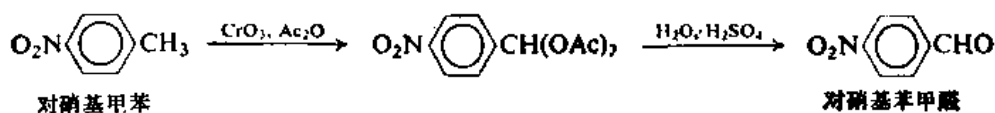
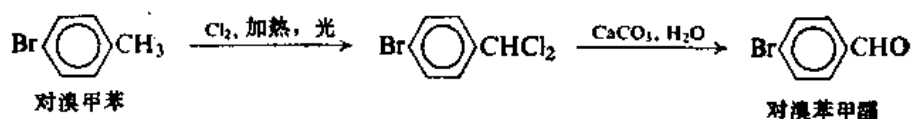
例:



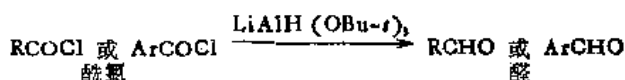
2. 甲基苯的氧化。在 18.4 节中讨论。



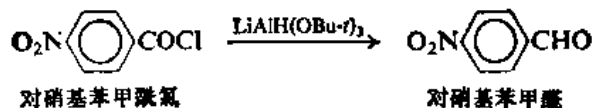
例:



3. 酰氯的还原。在 18.4 节中讨论。



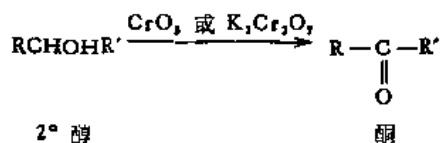
例:



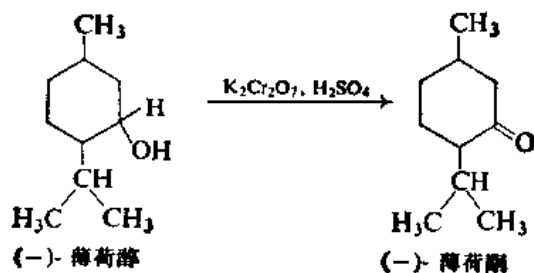
4. Reimer-Tiemann 反应。酚醛。在 24.14 节中讨论。

酮 的 制 法

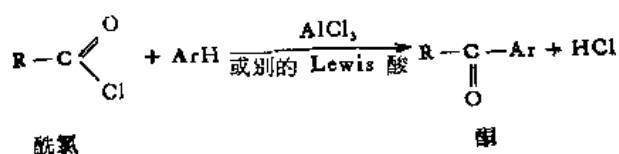
1. 仲醇的氧化。在 11.9 节中讨论。



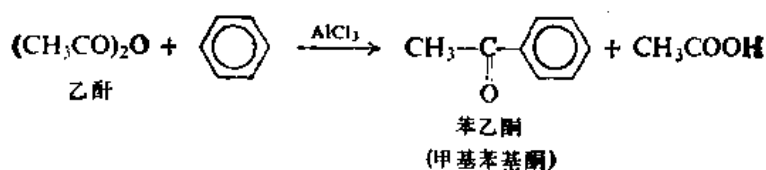
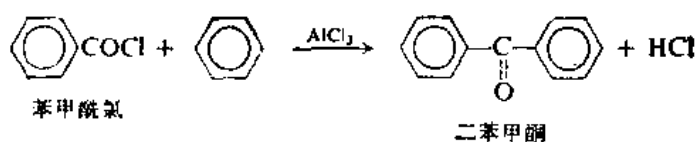
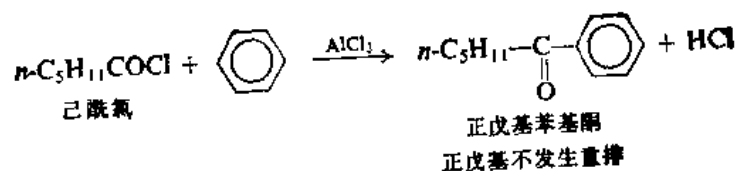
例:



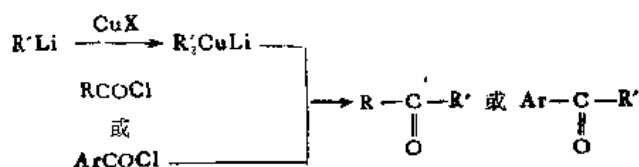
2. Friedel-Crafts 酰基化。在 18.5 节中讨论。



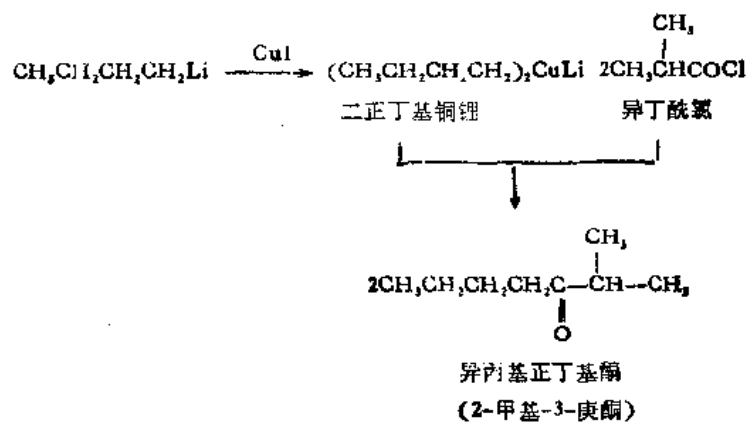
例:

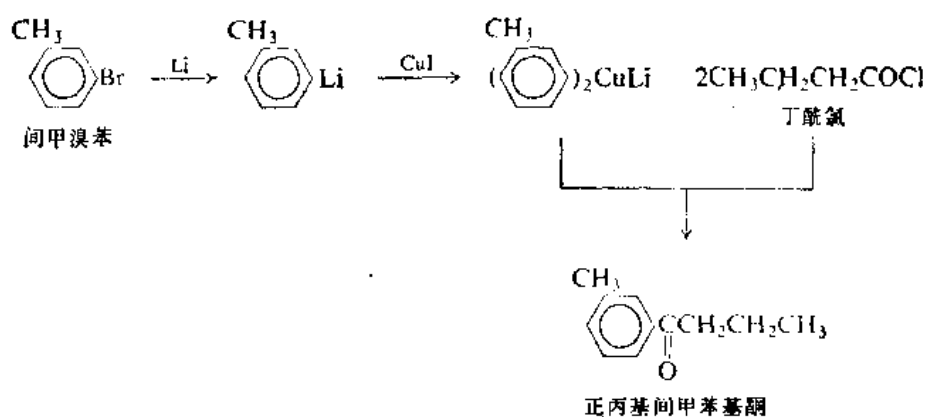


3. 酰氯和有机铜化合物的反应。在 18.6 节中讨论。



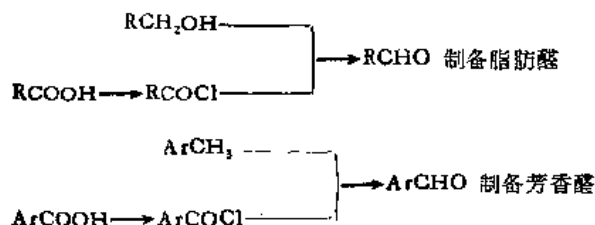
例:





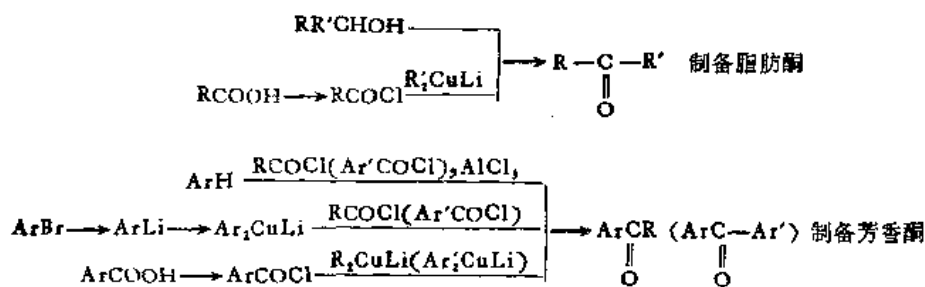
4. 乙酰乙酸乙酯合成法。在 26.3 节中讨论。

根据起始原料的供应情况,脂肪醛可以从相同碳架的醇或酰氯来制备,芳香醛可以从甲基苯或芳香酰氯来制备。

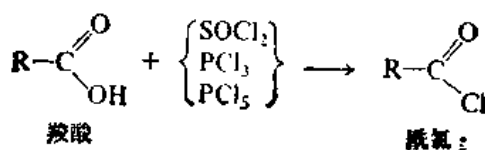


另外还有许多能将醛基引到芳香环上去的方法,例如,Reimer-Tiemann 的酚醛合成法(24.14 节)。

脂肪酮很易从相应的仲醇制得,如果这些醇是可以得到的话。较复杂的脂肪酮可以通过酰氯和有机铜化合物的反应来制备。乙酰乙酸乙酯合成法对制取复杂的脂肪酮特别有用,这将在以后讨论(26.3 节)。羰基直接与芳香环相连的芳香酮可以很方便地通过Friedel-Crafts 酰基化反应来制备(18.5 节)。



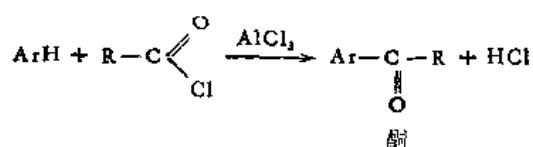
我们看到,醛和酮两者的前体是酰氯。这些酰氯可以使用氯化亚砷(SOCl_2),三氯化磷(PCl_3),或五氯化磷处理相应的羧酸而制得。我们已经知道了一些制备羧酸的重



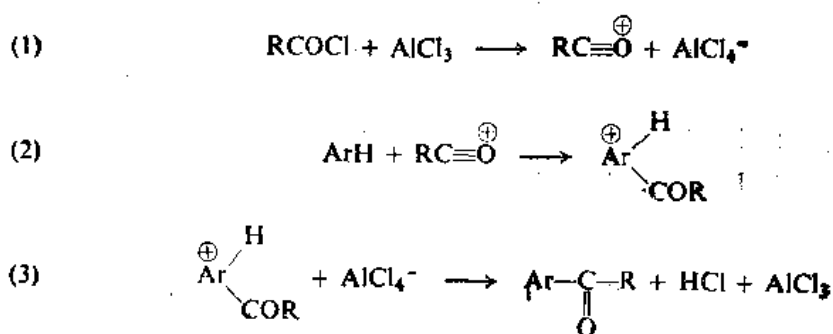
要方法——伯醇的氧化(11.9 节)和甲苯的氧化(16.11 节),我们可以开始把羰基化合物的合成放到有机化学的全部网络中去了。

18.5 用 Friedel-Crafts 酰基化反应制备酮

Friedel-Crafts 反应的一个最重要的改良是使用酰氯而不用卤代烷。这样,环就与酰基(RCO—)相连,形成了酮;这个过程称为**酰基化反应**。像通常的 Friedel-Crafts 反应一样(16.9 节),发生取代反应的芳香环至少必须像卤代苯一样活泼;并需用三氯化铝或其他 Lewis 酸催化。

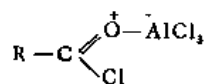


Friedel-Crafts 酰基化反应最可能的机理类似于 Friedel-Crafts 烷基化反应的正碳离子机理(11.10 节),包括以下各步:



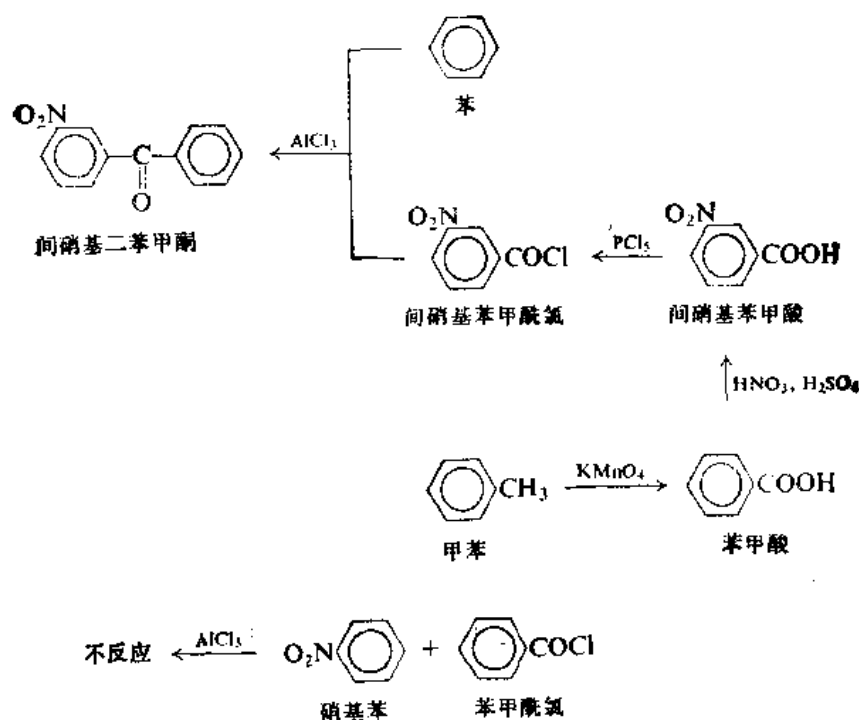
这个机理符合芳香族亲电取代反应的模式,此处进攻的试剂是**酰基正离子**, $\text{R}-\text{C}\equiv\text{O}^+$ 。在酰基正离子中,每个原子各具电子八隅体,所以它比普通的正碳离子稳定得多。

另一种可能的机理是酰氯和 Lewis 酸所生成的络合物作为亲电试剂:



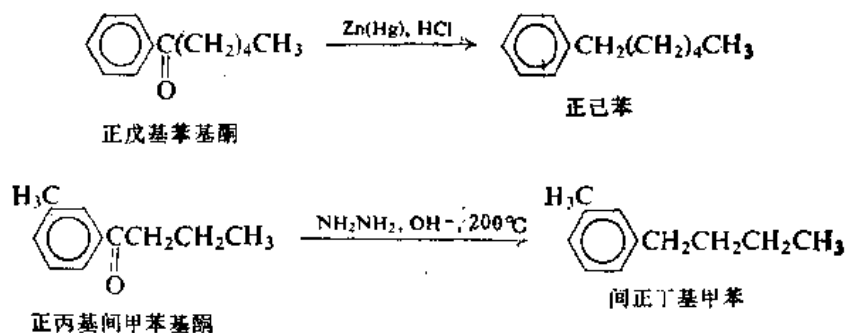
在这种机理中,从酰氯的角度来看,反应是一种将在 20.4 节中讨论的酸性催化酰基亲核取代反应,以芳香环作为亲核试剂。

在设计二芳基酮(ArCOAr')的合成中,特别重要的是选择合适的 ArCOCl 和 $\text{Ar}'\text{H}$ 的组合。如下所示在制备间硝基二苯酮时,硝基可以在酰氯分子中,但不应在产生取代反应的环上,因为强的致钝基团会阻止 Friedel-Crafts 反应(16.9 节)。



Friedel-Crafts 酰基化反应是制备羰基接在芳环上的酮的最重要方法之一。以后将讲到,制得这些酮后就可以通过还原反应将它们转变成仲醇,也可以通过和 Grignard 试剂的作用转变成叔醇,还可以转变成许多其它重要的各种类型化合物。

特别重要的是将酰基转变成烷基。这可以通过 Clemmensen 还原反应(锌汞齐和浓盐酸)或 Wolff-Kishner 还原反应(肼和碱)来完成。例如:



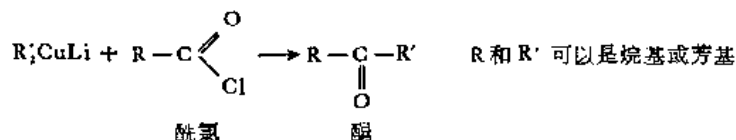
比乙基长的直链烷基由于会发生重排反应(16.8 节),用 Friedel-Crafts 烷基化反应把它们接到芳环上去时产率不高。但这种基团很容易用两步法引进:(1)通过 Friedel-Crafts 酰基化反应形成一个酮(或通过有机铜化物与酰氯的反应,这将在下一节中叙述);(2)用 Clemmensen 或 Wolff-Kishner 法将这个酮还原。

18.6 用有机铜化合物制备酮

用金属锂处理烷基或芳基卤代物可以得到有机锂化合物(10.12 节),此有机锂化合物

用氯化亚铜处理时,形成有机铜锂, R_2CuLi 或 Ar_2CuLi 。由于它们形成碳-碳键的卓越能力,自从 60 年代末以来有机铜化合物迅速地在有机合成中得到不断增长的应用。我们已经(3.17 节)见到过它们和卤代烷反应能形成烷烃。

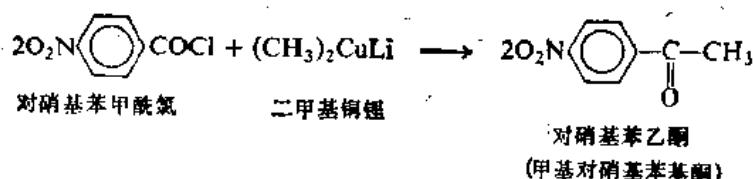
有机铜锂试剂迅速地和酰氯反应生成酮。这里,像其他反应一样(20.4 节),酰氯发生了亲核取代,亲核试剂是有机金属化合物的碱性的烷基或芳基。



Grignard 试剂(或有机锂)也很容易和酰氯反应,但产物常是叔醇,这是由最初形成的酮与额外的 Grignard 试剂形成的。(如需要叔醇的话,最好从酯而不是从酰氯来制备(20.21 节)。与 Grignard 试剂相比,有机铜试剂与酮的羰基的反应活性较小,于是反应停止在酮的阶段。

有趣的是,对于多种化合物,例如烷基卤,有机铜化合物比 Grignard 试剂更活泼。一般说来,这些化合物是不与 Grignard 试剂反应的。对于不同的官能团,有机铜化合物具有高度的选择性,这种选择性是决定它们的用途的主要因素。

有机铜化合物的这种较低的反应活性不仅使酮的合成成为可能,而且扩大了这个方法的应用范围。很多和 Grignard 试剂和有机锂起反应的官能团不能和有机铜试剂反应,例如: $-NO_2$, $-CN$, $-CO-$, $-COOR$ 。因此,在酰氯分子中存在着某个这些官能团时,并不影响酮的合成(与 10.16 对比)。例如:

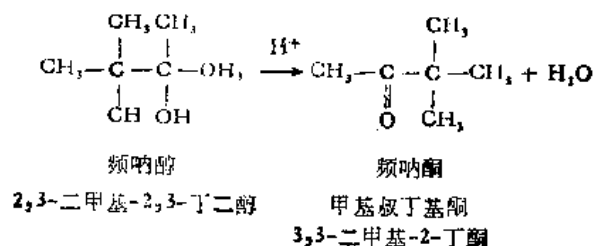


问题 18.1 能不能用二-(对硝基苯基)铜锂, $p-(O_2NC_6H_4)_2CuLi$, 和乙酰氯制备对硝基苯乙酮?

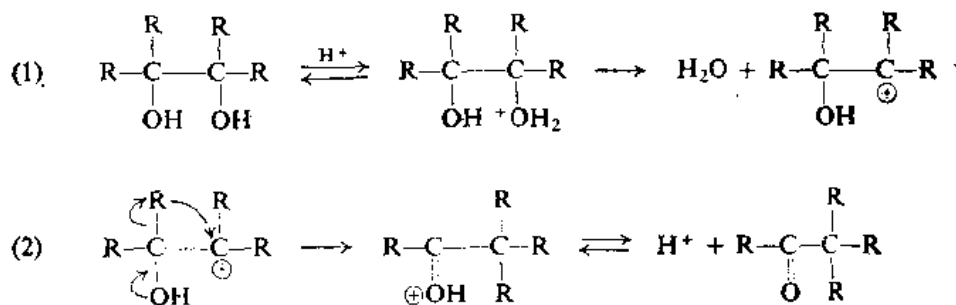
18.7 频呐醇重排反应. 向缺电子碳的迁移

现在让我们考察一个偶尔用于酮的合成反应,它作为产物确能生成羰基化合物。

2,3-二甲基-2,3-丁二醇(常称频呐醇)用无机酸处理时,转变成甲基叔丁基酮(常称频呐酮)。这里,1,2-二醇发生了脱水,同时发生了碳架重排。其它的 1,2-二醇也有类似的反应,它们总称为频呐醇重排反应。

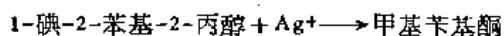


频呐醇重排反应被认为包含两个重要步骤：(1) 从质子化的邻二醇失去水而形成正碳离子；(2) 此正碳离子通过 1,2-迁移而重排，产生质子化的酮。

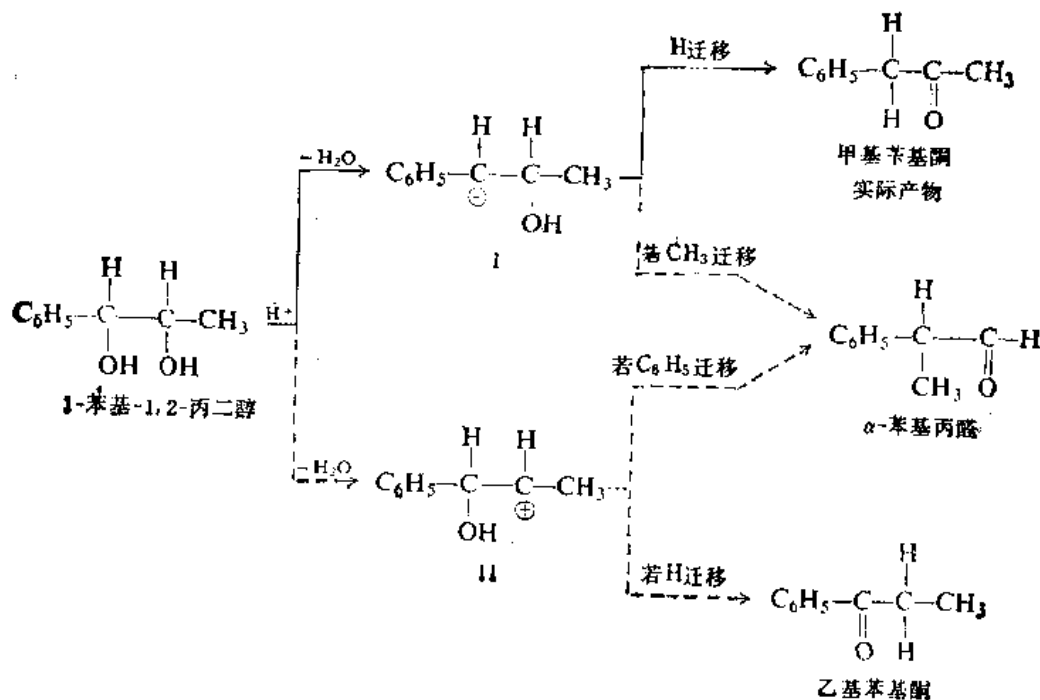


这个反应中的两个步骤都是我们早已熟悉的：在酸的影响下由醇形成正碳离子，继以向缺电子原子作 1, 2-迁移。反应的模式也是熟悉的：一个正离子重排成一个更稳定的正离子，在这个例子中是重排成质子化的酮。它的推动力也是那种促使正碳离子进行反应的一般推动力：需要给缺电子碳提供电子。频呐醇重排反应的特征在于分子中有第二个氧原子的存在；正是这个氧原子和它的未共用电子对最后提供了所需要的电子。

问题 18.2 试解释下列反应的产物

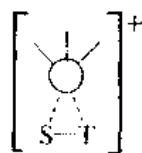


可以想像，当接在带有一OH 的碳原子上的基团互不相同，频呐醇重排会生成一个以上的化合物。实际得到的产物将取决于：(a) 第(1)步中失去哪个—OH；然后(b)，在第(2)步中哪一个基团迁移到以上所形成的缺电子碳上。例如，让我们来考虑一下1-苯基-1,2-丙二醇的重排反应，实际上得到的产物，甲基苯基酮的结构表明苯基正离子 (I) 较仲正离子 (II) 优先形成，—H 较—CH₃ 优先迁移。



对频呐醇重排的大量研究指出：产物通常是可以预期的。如果首先，离子化生成较稳定的正碳离子，而且然后，一旦优先的离子化反应发生后迁移就按 $-Ar > -R$ 的顺序进行的话，那末产物通常便是我们所预料的产物。氢也能迁移，但我们无法预测它的相对迁移能力。氢可能比 $-R$ 或 $-Ar$ 优先迁移，但并不总是如此；的确，对某个特定的频呐醇来说，有时 $-H$ 或 $-R$ 都能迁移，视实验条件而定。

正像我们将要在其他重排中看到的一样（例如 24.6 节）在 1,2-迁移中，芳基一般比烷基有较大的迁移能力。如果我们更仔细地查看迁移这步的话，就会发现为什么是这样的。烷基的迁移必须涉及一个有五价碳的过渡态(I)。像我们已经见到过的(16.20 节)，



I
烷基迁移
五价碳



II
芳基迁移
正苯基离子

芳基的迁移则是通过一个正苯基离子型的结构(II) II 可能是实际的中间化合物；过渡态或中间体。II 显然比 I 更稳定，因而提供了一个更容易转移的途径。

各种芳基间的相对迁移能力——当其它情况相同时——取决于芳环容纳正电荷的能力(见 16.17 节)。虽然在这里我们不能深入研究这个问题，但我们应该意识到在这一反应中可能有很强的立体化学因素在起作用，且可能超过这些电子因素。

问题 18.3 下列每个 1,2-二醇重排时，预期它的哪种正碳离子比较稳定，然后写出这个正碳离子的最可能的重排：

- | | |
|---------------------|-----------------------------------|
| (a) 1,2-丙二醇 | (f) 1,1-二苯基-2,2-二甲基-1,2-乙二醇 |
| (b) 2-甲基-1,2-丙二醇 | (g) 1,1,2-三苯基-2-甲基-1,2-乙二醇 |
| (c) 1-苯基-1,2-乙二醇 | (h) 2-甲基-3-乙基-2,3-戊二醇 |
| (d) 1,1-二苯基-1,2-乙二醇 | (i) 1,1-双(对甲氧基苯基)-2,2-二苯基-1,2-乙二醇 |
| (e) 1-苯基-1,2-丙二醇 | |

我们曾将频呐醇重排反应描述为是一个两步的过程而且认为过程中有一个真实的正碳离子作为中间体。已有很好的证据说明它确是这样的，至少是当能形成叔正离子或苄基正离子时是如此。很明显，过渡态中的早期正离子的稳定性在即使没有迁移基的邻基帮助的情况下也可以失水(类似 S_N1 型的)。可是我们注意到，这和向缺电子的氮(22.18 节)或氧(24.6 节)作迁移的情况形成对照。

问题 18.4 下列反应都被证明生成频呐醇和频呐酮的混合物，而且比例相同：用亚硝酸处理 3-氨基-2,3-二甲基-2-丁醇；用银离子的水溶液处理 3-氯-2,3-二甲基-2-丁醇；酸催化水解 2,3-二甲基-2-丁烯的环氧化物。这一发现对于频呐醇重排反应的机理说明了什么？(有用的信息：脂肪伯胺 RNH_2 和亚硝酸 HNO_2 反应时，给出醇和烯烃的混合物，经常伴有重排。)

问题 18.5 当频呐醇在 $H_2^{18}O$ 溶液中用酸处理时，发现回收到的未重排的频呐醇中含有 ^{18}O 。研究表明，氧的交换反应的速率是重排反应的 2—3 倍。试问这一事实对重排反应机理有什么关系？

18.8 反应·亲核加成反应

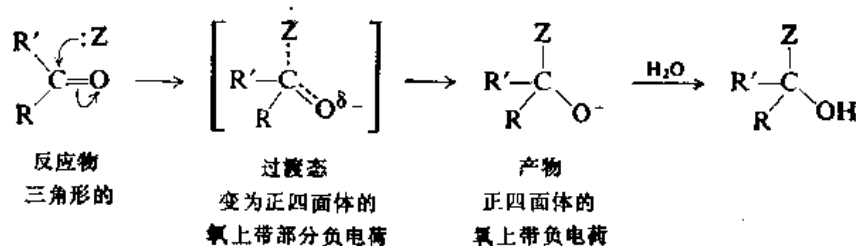
羰基(C=O)支配着醛和酮的化学。这种支配作用表现在两个方面:(a)提供进行亲核加成的部位,(b)增强接在 α 碳上的氢原子的酸性。这两种影响都和羰基的结构十分一致,事实上都是由同一因素造成的:氧的容纳一个负电荷的能力。

在这一节里,我们将研究作为亲核加成部位的羰基,在21.1节中,将讨论酸性增强效应是如何引起的。

羰基含有一个碳-氧双键;由于易流动的 π 电子强烈地被拉向氧,所以羰基的碳是缺电子的,羰基的氧是富电子的。由于它是平的,分子的这一部分对来自其上面和下面的,即和羰基平面成垂直方向的,立体阻碍很小的进攻是敞开的。因此这个易于接近,具有极性的基团非常活泼,这是无足为奇的。

哪些试剂会进攻这个基团呢?由于在这些反应中,主要的一步是缺电子的(酸性的)羰基碳上生成一个键,所以,羰基最易接受富电子的亲核试剂——碱——的进攻。**醛和酮的典型反应是亲核加成反应。**

亲核加成反应

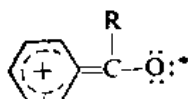


可以预料到,通过观察亲核剂进攻时的过渡态,就可以得知羰基反应性能的更为真实的情况。在反应物中,碳是三角形的。在过渡态中,碳就开始取得产物所具有的正四面体构型;这样就使碳所连接的基团更靠近了。可以预料到在这反应中有适度的立体阻碍;即较大的基团(R 和 R')比起较小的基团来更倾向于抗拒这种拥挤。但是这个过渡态和,例如,五价碳的 S_N2 反应过渡态相比,还是比较宽敞的;我们说对羰基的进攻是“易于接近”的真正的意思就是指这种相对的不拥挤性。

在过渡态中,氧开始获取产物将要持有的电子——即负电荷。氧的这种获取电子倾向——能带负电荷的能力——正是羰基对亲核试剂具有反应活性的真正原因。(羰基的极性不是造成反应活性的原因;它只是氧的电负性的另一种表现形式。)

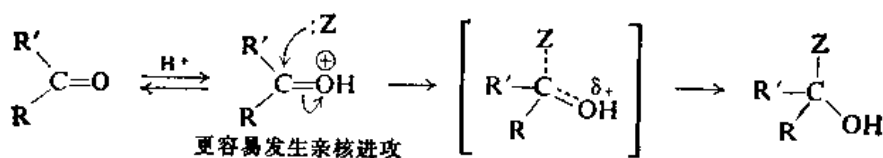
醛一般比酮更易发生亲核加成反应。这种反应活性上的差别和有关的过渡态是一致的,而且似乎是由电子因素和空间因素两者综合而成的。酮含有第二个烷基或芳基,而在醛中则是一个氢原子。酮的第二烷基和芳基比醛中的氢大,因此对在过渡态中相互靠近的抗拒就较为强烈。烷基能推电子,这就强化了氧上发展出来的负电荷,从而使过渡态不稳定。

我们可能会预料到具有吸电子诱导效应的芳香基(19.14节)会使过渡态稳定,从而使反应加快;但是共振(结构1所致的贡献)对反应物的稳定作用甚至更大,因此总的结果是使它钝化。



若有酸存在时,氢离子就连到羰基氧上。这一优先的质子化反应降低了亲核进攻的 $E_{\text{活化}}$,因为它允许氧获得 π 电子而毋需接受负电荷。

酸催化亲核加成反应

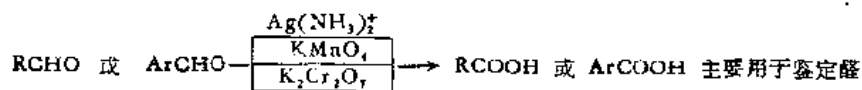


因此,醛和酮的亲核加成能被酸(有时被 Lewis 酸)所催化。

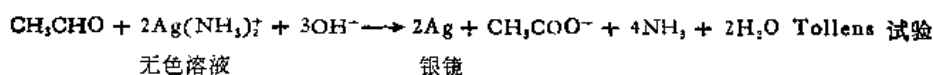
醛和酮的反应

1. 氧化反应. 在 18.9 节中讨论。

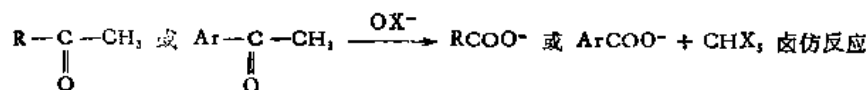
(a) 醛



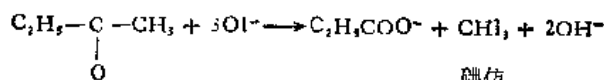
例:



(b) 甲基酮

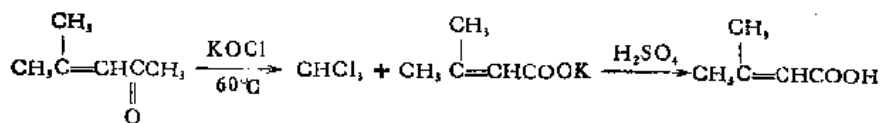


例:



碘仿

黄色;熔点 119°C

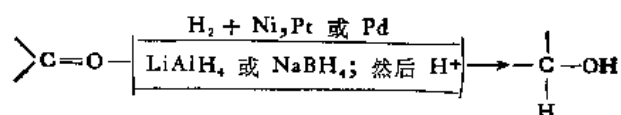


异丙叉丙酮
(4-甲基-3-戊烯-2-酮)

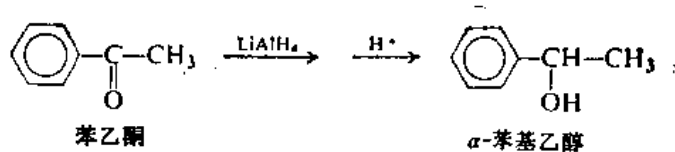
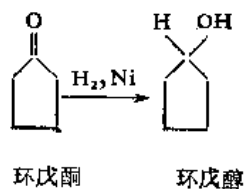
3-甲基-2-丁烯酸

2. 还原反应

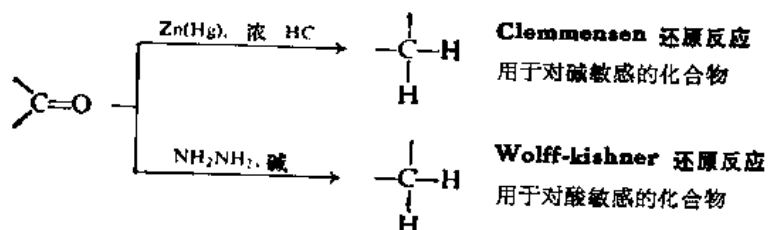
(a) 还原成醇。在 18.10 节中讨论。



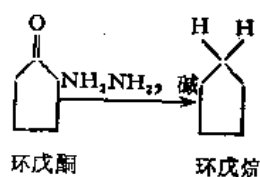
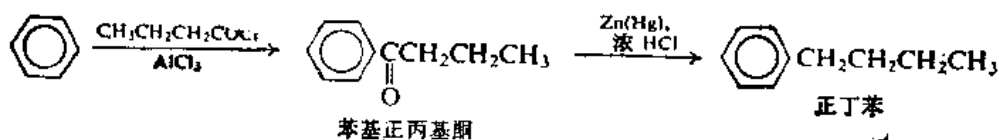
例:



(b) 还原成烃。在 18.10 节中讨论。

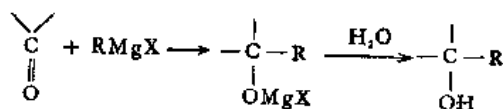


例:

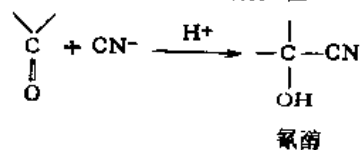


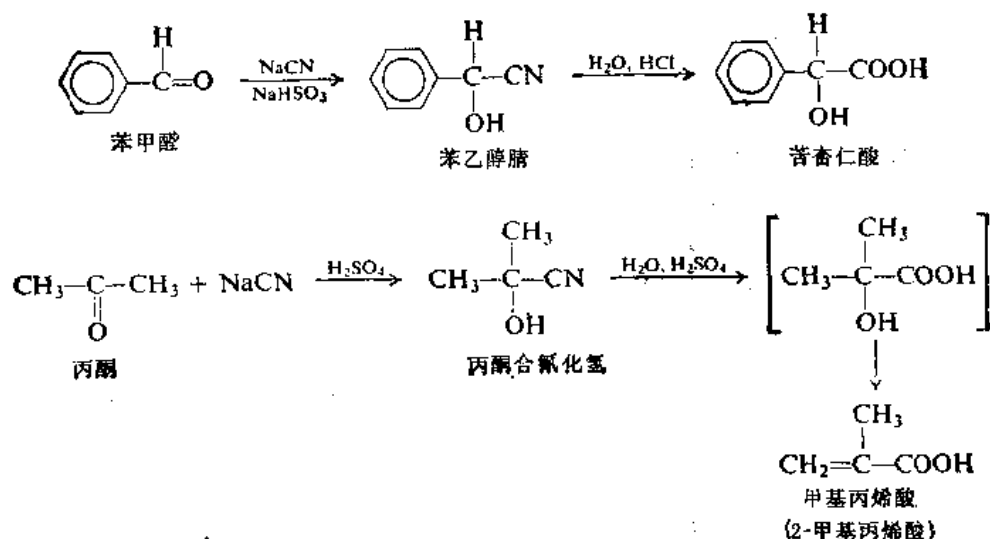
(c) 还原氯化。在 22.11 节中讨论。

3. 与 Grignard 试剂的加成反应。在 10.12—10.16 和 18.11 节中讨论。

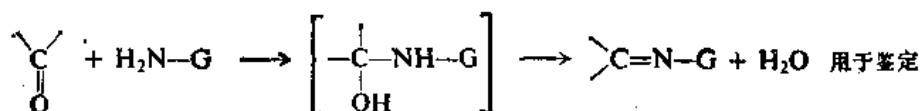


4. 与腈化物的加成反应。氰醇的形成。在 18.12 节中讨论。



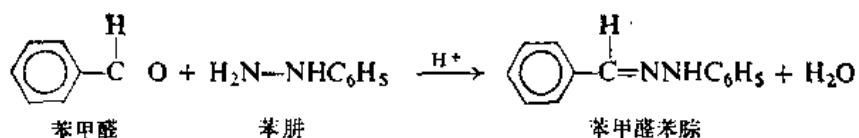
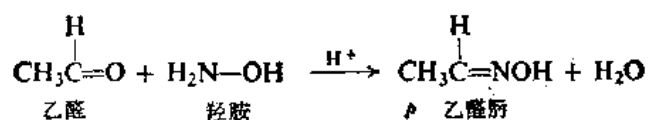


5. 与氮衍生物的加成反应。在 18.13 节中讨论。

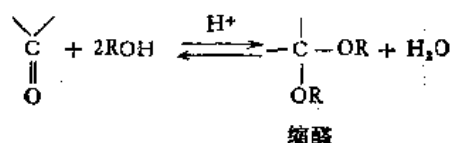


$\text{H}_2\text{N}-\text{G}$		产物	
$\text{H}_2\text{N}-\text{OH}$	羟胺	>C=NOH	腓
$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$	肼	>C=NNH_2	腓
$\text{H}_2\text{N}-\text{NHC}_6\text{H}_5$	苯肼	$\text{>C=NNHC}_6\text{H}_5$	苯腓
$\text{H}_2\text{N}-\text{NHCONH}_2$	氨基脲	>C=NNHCONH_2	缩氨基脲

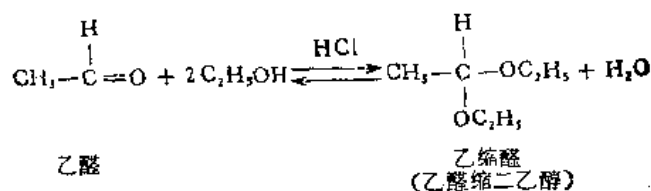
例:



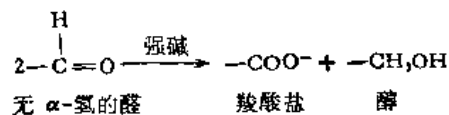
6. 与醇的加成反应。缩醛的形成。在 18.14 节中讨论。



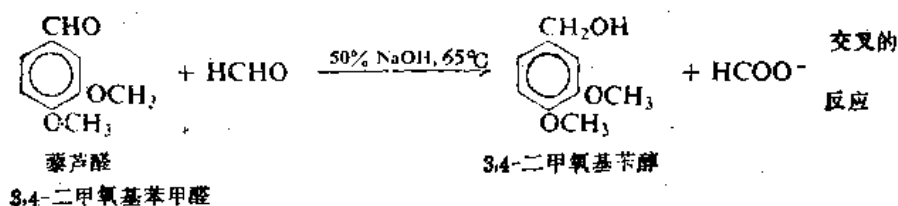
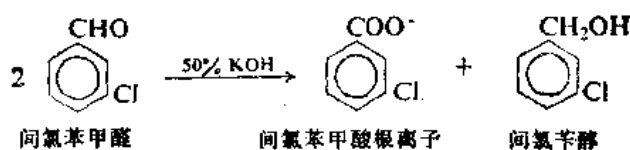
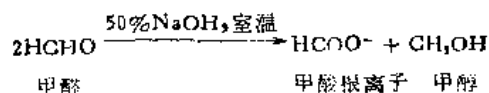
例:



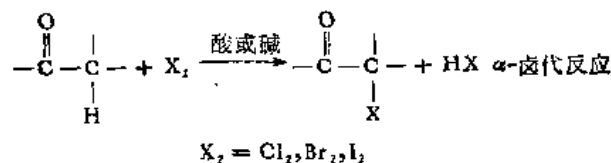
7. Cannizzaro 反应. 在 18.15 节中讨论.



例:



8. 酮的卤代反应. 在 21.3—21.4 节中讨论.



9. 与负碳离子的加成反应.

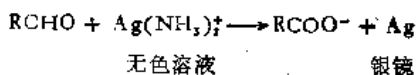
- (a) 醇醛缩合反应. 在 21.5—21.8 节中讨论.
- (b) 与醇醛缩合有关的反应. 在 21.9 节中讨论.
- (c) Wittig 反应. 在 21.10 节中讨论.
- (d) Reformatsky 反应. 在 21.13 节中讨论.

18.9 氧化反应

醛很易氧化成羧酸; 酮则不然. 氧化是醛和酮表现最不一致的反应, 而且这种差异是由它们的结构差别直接引起的: 按照定义, 醛有一个氢原子接在羰基碳上, 而酮则没有. 不管确切的机理究竟怎样, 这个氢原子在氧化反应中以质子或原子的形式被夺走, 而酮则不能发生类似的反应——被夺走一个烷基或芳基.

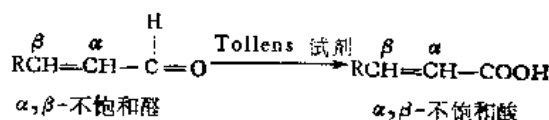
醛不仅能被高锰酸盐和重铬酸盐——氧化伯醇和仲醇的同样试剂——所氧化，而且能被非常温和的氧化剂银离子所氧化。用银离子氧化时需要碱性介质；为了防止沉淀出不溶解的氧化银，还要加入络合剂：氨。

Tollens 试剂含有银氨络离子， $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 。醛氧化的同时，银离子被还原成游离的银（在恰当的条件下，它以银镜的形式出现）。

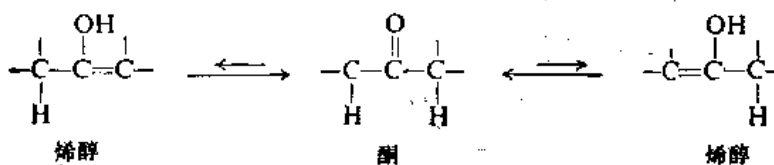


（被络合的铜离子所氧化是某些取代的羰基化合物的特征反应，将在 28.6 节中与碳水化合物一起讨论。）

用 Tollens 试剂所进行的氧化反应主要用于鉴定醛，特别是用以区别醛和酮（见 18.16 节）。当醛比酸易于获得时，这个反应也有合成上的价值：特别是从不饱和醛合成不饱和酸，前者可从醇醛缩合（21.6 节）得到，这里利用了 Tollens 试剂不影响碳—碳双键这一事实。

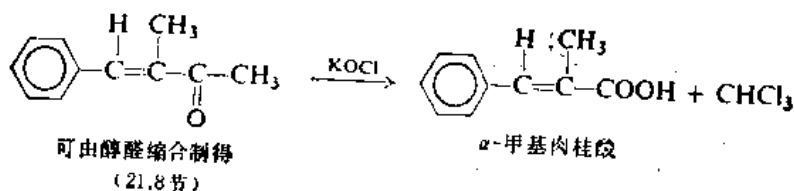


酮的氧化需要断裂碳—碳键，这只有在激烈的条件下才能发生（卤仿反应例外）。断裂反应发生在烯醇式的双键（13.10 节）处，当结构允许时它能发生在羰基的任何一侧；因此一般来讲得到的是各种羧酸的混合物（见 8.28 节）。



问题 18.6 试预料下列化合物经激烈氧化后的产物：(a) 3-己酮；(b) 环己酮。

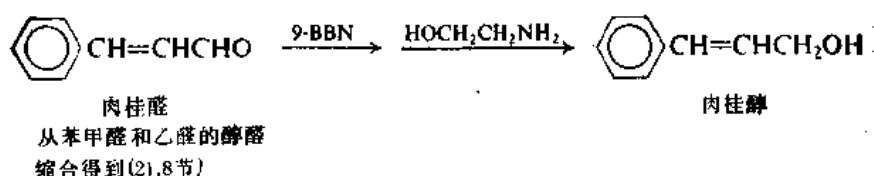
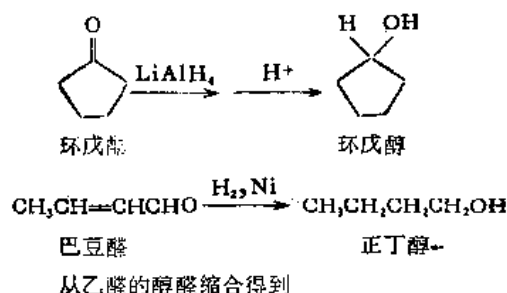
在卤仿反应中，甲基酮可以顺利地、地被次卤酸盐所氧化（11.14 节）。卤仿反应除了一般用来鉴定这些酮（18.16 节）以外，还常常用于合成。次卤酸盐具有不进攻碳—碳双键的特殊优点。例如：



18.10 还原反应

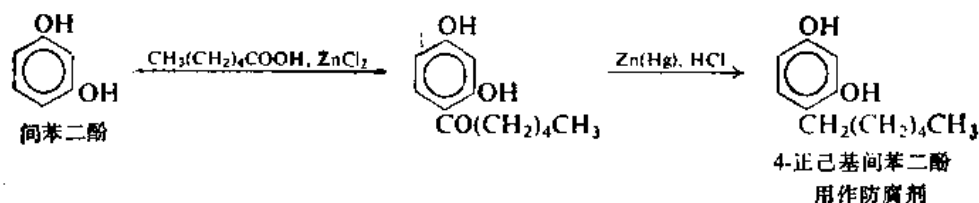
应用催化氢化或化学还原剂，如锂铝氢（ LiAlH_4 ），醛可被还原成伯醇，酮可被还原成

仲醇。当醇比其相应的羰基化合物较难取得时，用这种还原反应来制备这些醇是很有用的，特别是从那些可以用醇醛缩合(21.7节)得到的羰基化合物制备相应的醇。例如：



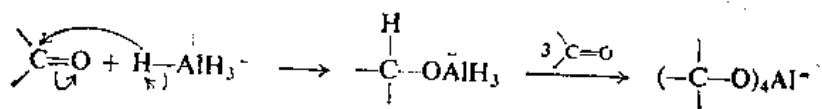
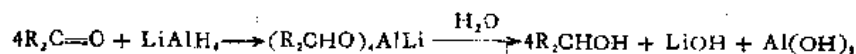
为了还原一个与双键共轭的羰基而使碳-碳双键不还原，就需要一个区域专一的还原剂。其中之一如上所示，并将于 21.7 节中加以讨论。

醛和酮能被下列方法还原成烃：(a) 锌汞齐和浓盐酸，即 **Clemmensen 还原**；(b) 肼， NH_2NH_2 ，和 KOH 或叔丁醇钾那样的强碱，即 **Wolff-kishner 还原**。这两个反应用于从 Friedel-Crafts 酰基化反应得到的烷基芳基酮时尤为重要，因为通过这样一系列反应能间接地把直链的烷基连到苯环上。例如：



一种特殊的氧化和还原反应，**Cannizzaro 反应**，将在 18.15 节中讨论。

下面让我们更深入地考察一下金属氢化物的还原反应。通过诸如锂铝氢 (LiAlH_4) 之类的化合物的作用，可以平稳地、高产量地从羰基化合物得到醇。这里也是亲核加成：此处亲核试剂是氢，它带着一对电子——成氢负离子， H^- ，——从金属转移到羰基碳上。

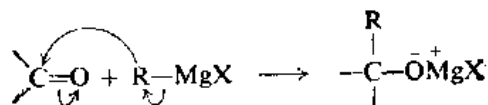


18.11 与 Grignard 试剂的加成反应

Grignard 试剂和醛酮的加成反应已作为制备复杂醇的最重要的方法之一讨论过了

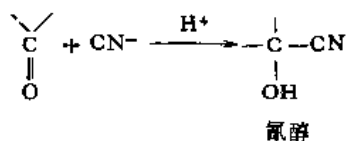
(10.12—10.16 节)。

带着一对电子从镁转移到羰基碳上的有机基团是强亲核试剂。



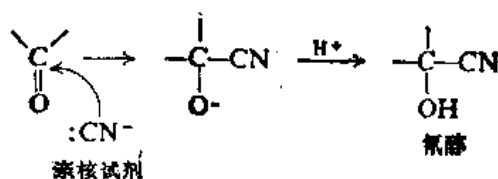
18.12 与氰化物的加成反应

HCN 与醛和酮的羰基加成,可得称为**氰醇**的化合物。



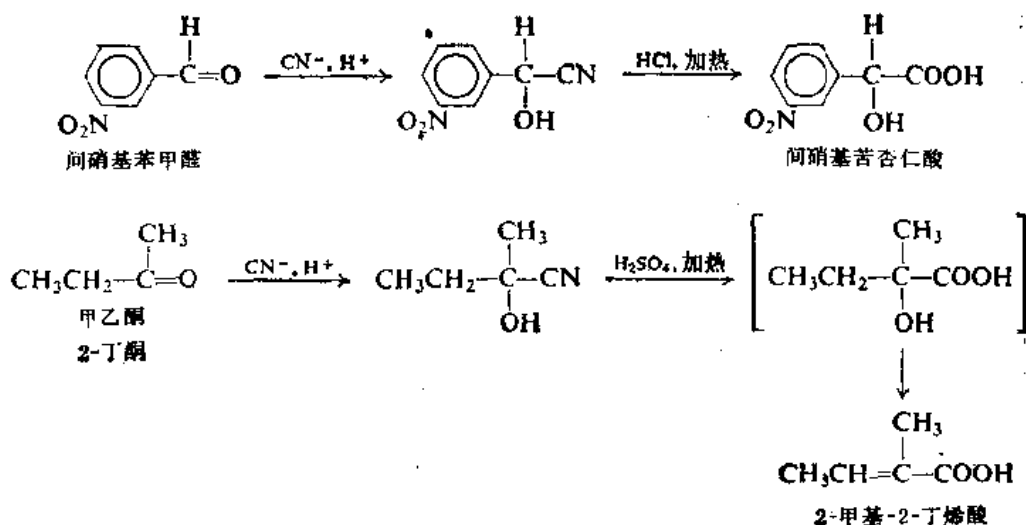
通常是在羰基化合物和氰化钠水溶液的混合物中加入无机酸以进行这一反应的。

看来,加成反应是强碱性的氰离子先向羰基碳作亲核进攻;然后(也可能同时)氧接受氢离子而形成氰醇:



虽然与羰基相接的是 HCN 的组成部分,但强酸性介质——这种情况下未电离的 HCN 浓度最高——实际上使反应受到阻滞。这是可以预料到的,因为非常弱的酸 HCN 乏于提供氰离子。

氰醇是腈化物(19.8 节),它们的主要用途是基于它们像其它的腈类化合物一样会发生水解反应;此处的水解产物是 α -羟基酸或不饱和酸。例如:

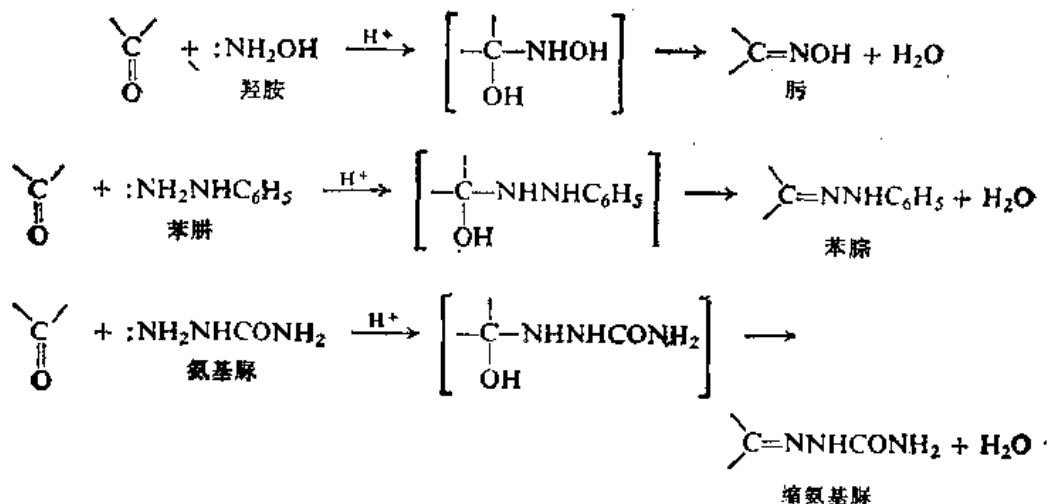


问题 18.7 下列每一化合物被转变成氰醇，并将产物仔细地分馏、重结晶或气相层析法分开。试说明从每个反应可以收集到几个部分？并说明所收集到的各部分将是有旋光性的还是无旋光性的，可拆分的还是不可拆分的。

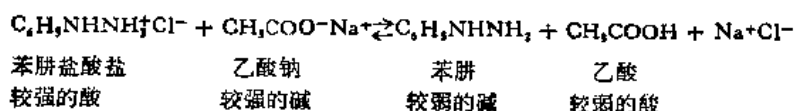
(a) 乙醛; (b) 苯甲醛; (c) 丙酮; (d) R-(+)-甘油醛 $\text{CH}_2\text{OHCHOHCHO}$; (e) (±)-甘油醛。
(f) 如果各混合物在分馏以前就水解成羟基酸，那末你对上面的答案将做哪些改变？

18.13 与氨衍生物的加成反应

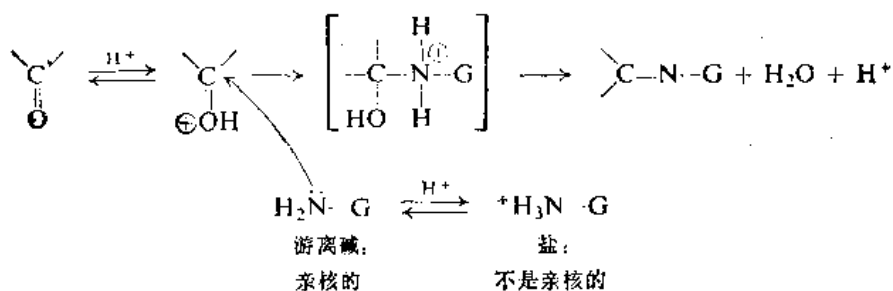
某些与氨有联系的化合物与羰基加成所生成的衍生物，对于检出和鉴别醛和酮是非常重要的(18.16节)。产物含有一根碳-氮双键，它是由起初的加成产物消除一分子水而生成的。这类试剂中的某几种及其产物是：



这些氨的衍生物像氨一样是碱性的，因此和酸反应生成盐：羟胺盐酸盐($\text{HONH}_3^+\text{Cl}^-$)；苯肼盐酸盐($\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_3^+\text{Cl}^-$)；氨基脲盐酸盐($\text{H}_2\text{NCONHNH}_3^+\text{Cl}^-$)。盐比它们的游离碱不易被空气所氧化，因此这些试剂最好是以盐的形式保存和使用。当需要时，加入碱，通常是乙酸钠，使碱性试剂在羰基化合物存在下从它们的盐中释放出来。



常常需要把反应介质调节到恰当的酸度。这个加成反应是碱性的含氮化合物向羰基碳作亲核进攻。羰基氧的质子化使羰基碳更易遭到亲核进攻；因此，就羰基化合物来说，高酸度对加成有利。但氨的衍生物($\text{H}_2\text{N}-\text{G}$)也能发生质子化而形成离子， $^+\text{H}_3\text{N}-\text{G}$ 。它缺乏未共享电子因而不成为亲核试剂；因此，就氮化合物来说，低酸度对加成反应有利。

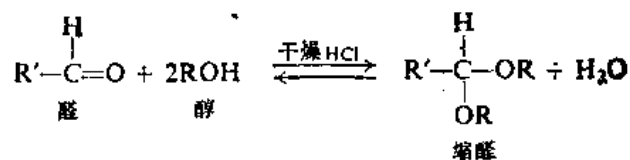


这样，加成反应进行得最快的条件是两者都要照顾到：溶液必须有足够的酸性使相当一部分的羰基化合物质子化，但酸性又不能太强，以免游离氮化合物的浓度太低，所采用的确切条件取决于试剂的碱性和羰基化合物的活性。

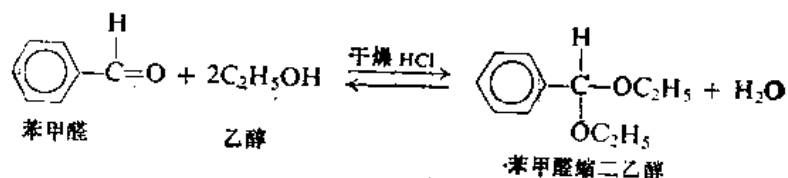
问题 18.8 在环己酮(1 摩尔)和苯甲醛(1 摩尔)的混合物中加入氨基脲(1 摩尔)，如果立即将产物分离出来，几乎完全是环己酮的缩氨基脲；如果在几小时以后将产物分离出来，几乎完全是苯甲醛的缩氨基脲。如何解释这些现象？(提示：见 9.27 节)。

18.14 与醇的加成反应·形成缩醛

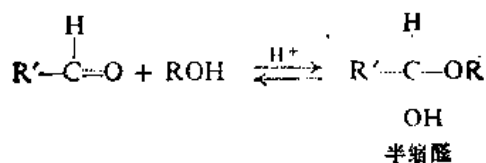
在无水酸的存在下，醇与醛的羰基加成生成缩醛：



进行反应时，把醛和过量的无水醇与少量无水酸(通常是氯化氢)一起静置。在制备醛缩二乙醇时，常常利用水、苯、乙醇的恒沸混合物(沸点 64.9℃, 10.5 节)除去所生成的水。(用酮与醇的反应制备简单的缩酮常常是很困难的，要用别的方法制取。)

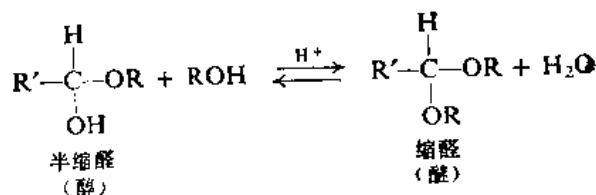


有充分的证据证明，在醇溶液中，醛与称为半缩醛的化合物存在着平衡：

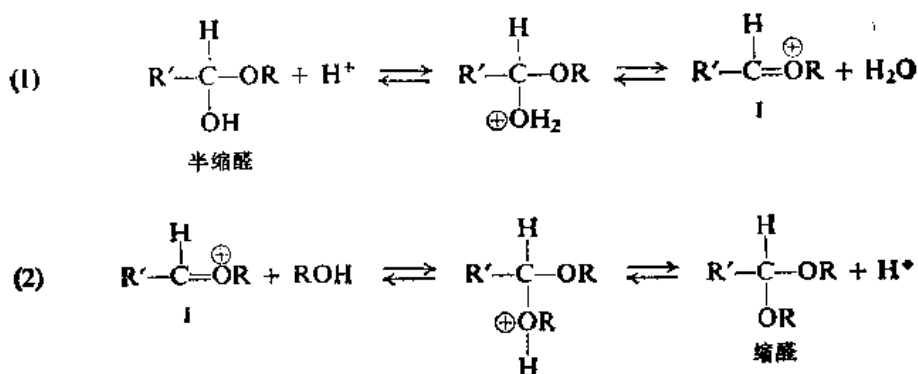


半缩醛是由亲核的醇分子与羰基加成而形成的；它既是醚又是醇。除了少数例外，半缩醛很不稳定，以致不能分离出来。

有酸存在时，半缩醛作为一个醇，能和更多的溶剂醇作用形成缩醛，一种醚：



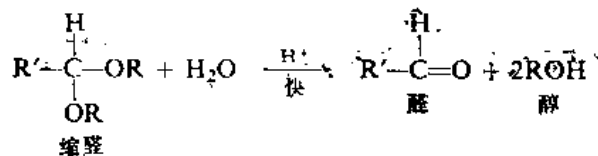
此反应包括离子 I 的形成(第一步)，后者再和一分子醇结合(第 2 步)便生成质子化的缩醛。



可以看出，这个机理非常像以前见过的(12.3 节)生成醚的 $\text{S}_{\text{N}}1$ 历程。

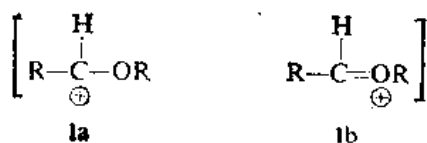
因此，缩醛的形成过程包括：(a) 向羰基的亲核加成，(b) 经过正碳离子形成醚。

缩醛具有醚的结构，因此像醚一样能被酸所断裂，而对碱是稳定的。但是缩醛非常容易发生酸性断裂，甚至在室温下能很快被稀的无机酸转变成醛和醇，在这一点上缩醛与醚有所不同。水解的机理正好是形成缩醛的机理之逆。



问题 18.9 试解释下面的事实： 无水酸促使缩醛的形成，而酸的水溶液则使缩醛水解。

缩醛化学的核心是“正碳离子”，



特别稳定：
每个原子都有八偶体

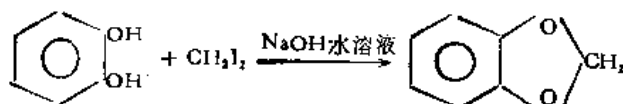
它是结构 1a 和 1b 的杂化体。在结构 1b 中, 每个原子都具有电子八隅体。由于 1b 的贡献, 使上述离子比普通的正碳离子稳定得多。(确实, 仅仅 1b 就足以代表这个离子, 这时它完全不是正碳离子, 而是个正氧离子。)

这样, 这种离子的生成是形成缩醛(从左向右看方程式 1)和缩醛水解(从右向左看方程式 2)这两个反应的决定速率的一步。同一个因素——即由氧提供电子——既使离子稳定, 也使生成它的过渡态稳定。因此在加快产生离子的同时, 也加快了全过程: 缩醛的形成或水解。

(说来也奇怪, 氧在这个亲核取代反应中所起的活化作用刚好与氧在亲电取代反应中使芳香醚活化的方式相同(15.18 节); 当然, 它们的共同点是: 在决定速率这一步的过渡态中发展出一个正电荷。)

以后将看到, 半缩醛和缩醛的化学是学习碳水化合物(第 28 和 29 章)的基础。

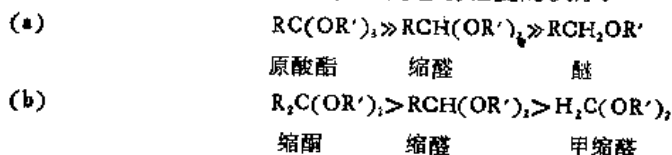
问题 18.10 (a) 下列反应是哪一熟知的合成法的例子?



(b) II 属于哪一类化合物? (c) II 用酸处理时将得到什么? 用碱处理呢?

问题 18.11 甘油醛 ($\text{CH}_2\text{OHCHOHCHO}$) 通常是从丙烯醛 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$) 的缩醛中制得的。这是怎样进行的? 为什么不用丙烯醛本身?

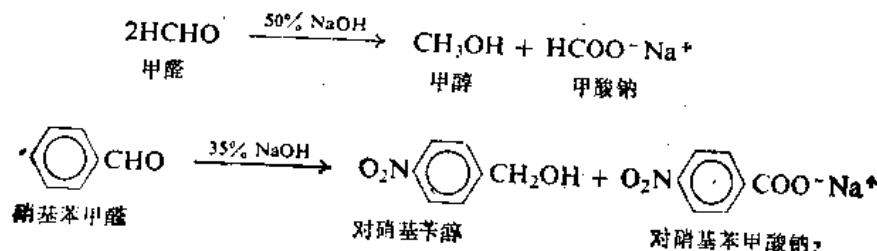
问题 18.12 如何说明下列水解反应的容易程度的次序?



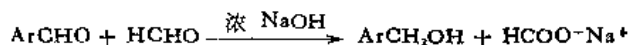
问题 18.13 制备羰基氧上有标记的醛 (RCH^{18}O) 的最简单的方法是在少许酸存在下让普通的醛与 H_2^{18}O 一起放置。试为这个氧交换反应提出一个详细的机理。

18.15 Cannizzaro 反应

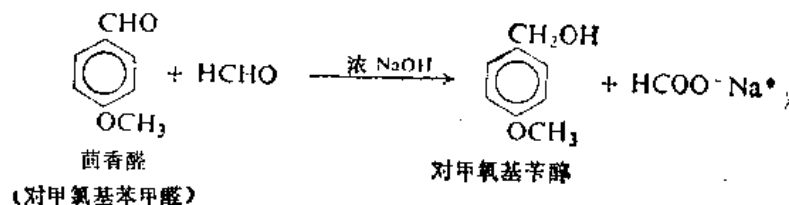
有浓碱存在时, 不含 α -氢的醛自身发生氧化-还原反应, 生成醇和羧酸盐的混合物。这个反应称为 **Cannizzaro 反应**, 它通常是让醛和浓氢氧化钠水溶液或醇溶液在室温下一起放置而进行的。(在这种情况下, 含有 α -氢的醛则迅即起醇醛缩合反应, 21.5 节)



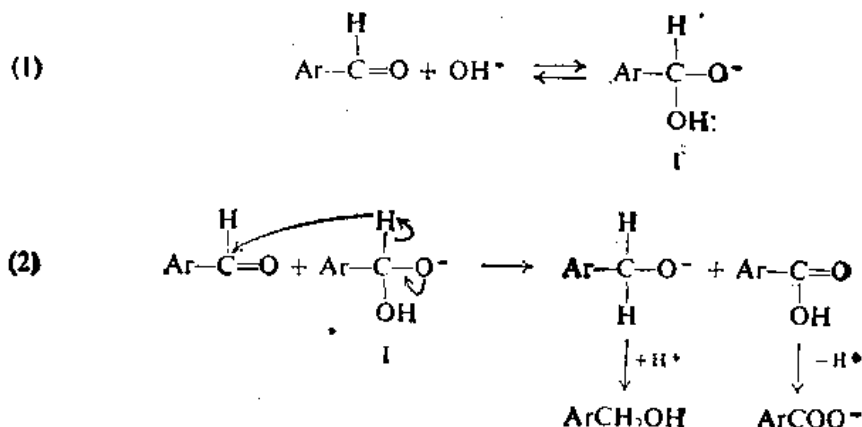
一般来说,两个醛的混合物经过 Cannizzaro 反应将产生各种可能的产物。然而如果其中一个醛是甲醛的话,反应几乎全部生成甲酸钠和相应于另一个醛的醇。



这种反应称为交叉 Cannizzaro 反应。例如:

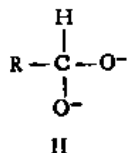


主要从动力学和用同位素标记化合物试验所得到的证据表明,这种即使表面上看来是不同的反应,仍然遵循熟知的羰基化合物的反应方式:亲核加成。这里包含着两个连续的加成反应:



氢氧根离子加成(第1步)生成中间体 I; I 所生成的负氢离子与第二个醛分子的加成(第2步)。I 上的负电荷的存在使负氢离子容易失去。

问题 18.14 在某些醛的 Cannizzaro 反应中,有证据表明,中间体 II 是负氢离子的给予体。试问 (a) 从 I 如何生成 II?



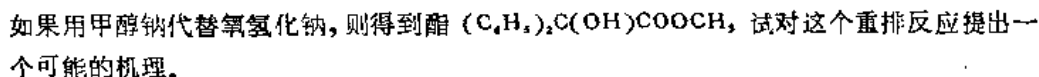
(b) 为什么可以预料 II 比 I 是更好的负氢离子给予体?(提示:负氢离子从 II 转移后的产物是什么?)

问题 18.15 试设计一个试验以证明第(2)步中所示的负氢离子转移是确实存在的,即氢是从 I 转移出来,而不是从溶剂转移出来的。

问题 18.16 考察了机理以后,你能否指出甲醛的交叉 Cannizzaro 反应所以会按特殊方式进行的因素。

问题 18.17 苯甲酰甲醛 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COCHO}$) 被氢氧化钠水溶液转变成苦杏仁酸钠

问题 18.18 在二苯基乙醇酸重排中,二苯基乙二酮被氢氧化钠转变成二苯基乙醇酸的盐。



醛和酮是通过亲核试剂,特别是氨的衍生物(18.13节),对羰基的加成来加以鉴定的。例如,醛或酮都能与2,4-二硝基苯肼反应形成不溶的黄色或红色固体。

醛的鉴定,特别是与酮相区别,是利用醛的易于氧化性,醛对 Tollens 试剂呈正反应(18.9节),而酮则不能。少数其它容易被氧化的化合物,例如,某些酚和胺,对 Tollens 试验也呈正反应,但是这类化合物对 2,4-二硝基苯肼则不呈正反应。

当然,醛也可被许多其它的氧化剂所氧化:像冷、稀、中性的 KMnO_4 和在 H_2SO_4 中的 CrO_3 (8.29 节).

对醛非常灵敏的试验是 Schiff 试验。醛和品红试剂反应能生成非常特征的洋红色。

具有 α -氢的脂肪族醛和酮能与 Br_2 的 CCl_4 溶液反应, 这个反应一般很慢, 因而不会与不饱和试验混淆, 而且它还释放出 HBr .

醛和酮一般是通过衍生物,如2,4-二硝基苯腙,肟和缩氨基脲(18.13节)的熔点来鉴定的。

甲基酮是通过碘仿试验(见 11.14 节)来鉴定的。

问题 18.19 试用表格形式总结已经学过的各类化合物和已经学过的各种氧化剂的反应。

问题 18.20 醛和多数酮的简便试验是：当羰基化合物加到羟胺盐酸盐和酸碱指示剂的溶液中去时，常常会发生颜色的变化。试问这个试验的根据是什么？

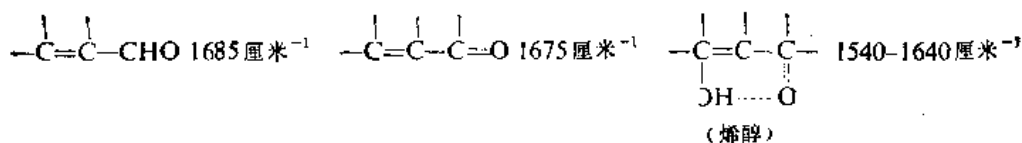
问题 18.21 把 16.27 节的问题 16.30 中所做的表格扩充一下, 把醛和酮包括进去, 特别是氧化剂.

红外 红外光谱是检出分子中存在有羰基的最好的方法。 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动的强谱带出现在 1700 厘米^{-1} 附近, 这里很少会被其它强吸收所混淆; 它是红外光谱中最有用的谱带之一, 也是通常应首先查找的一个谱带(见图 18.1)。

不仅醛和酮会给出羰基谱带，羧酸和它的衍生物也会给出羰基谱带。一旦确定它是由醛或酮引起的以后(见下)，它的确切的频率可以给出很多有关分子结构的信息。

C=O 伸缩振动, 强

RCHO	1725 厘米 ⁻¹	R ₂ CO	1710 厘米 ⁻¹	环丁酮类	1780 厘米 ⁻¹
ArCHO	1700 厘米 ⁻¹	ArCOR	1690 厘米 ⁻¹	环戊酮类	1740 厘米 ⁻¹



醛的—CHO 基团在 2720 厘米⁻¹附近有一个特征的 C—H 伸缩振动谱带；这个谱带连同羰基的谱带一起，是醛的相当确切的证明(见图 18.1)。

羧酸(19.22 节)和酯(20.26 节)也会显示出羰基的吸收，而且一般是在和醛、酮一样的

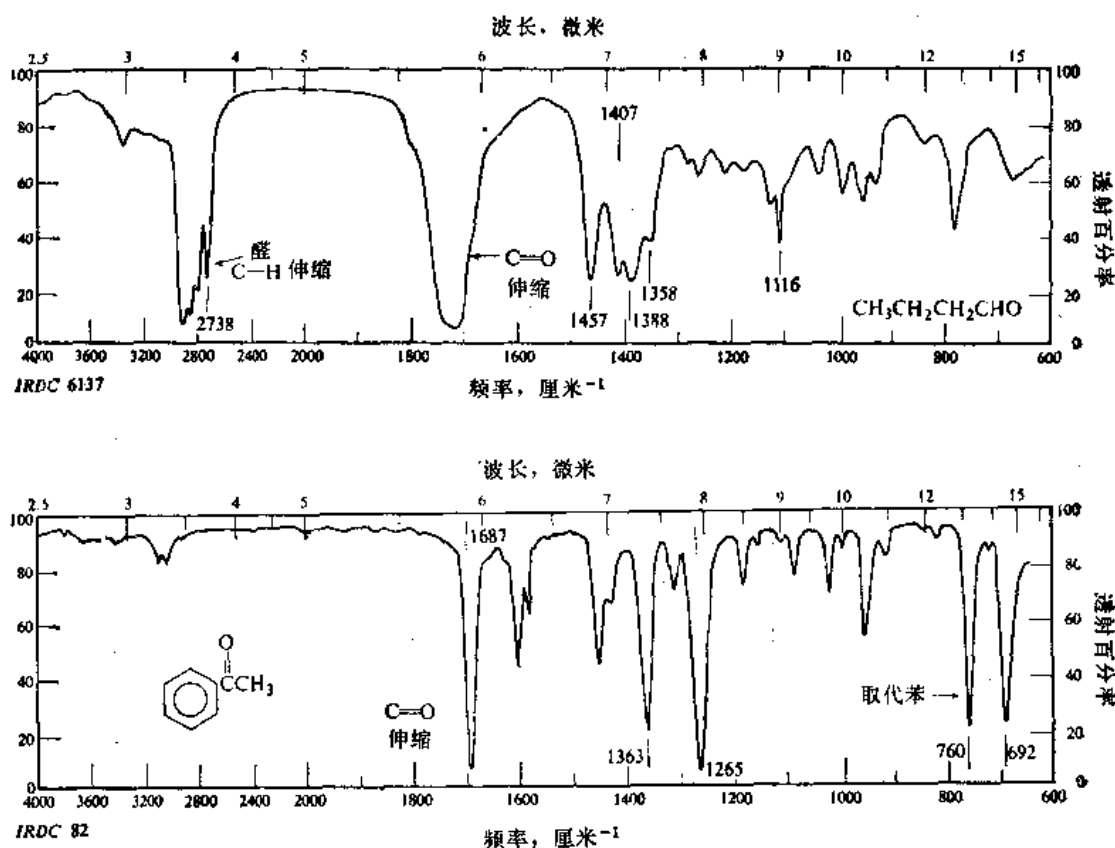


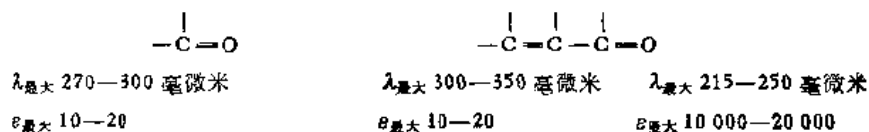
图 18.1 (a) 正丁醛和 (b) 苯乙酮的红外光谱。

区域内。然而，酸还显示出宽的 O—H 谱带。酯通常比具有类似结构的酮在高一些的频率处显示出羰基的谱带；而且它也显示出特征的 C—O 伸缩振动谱带。(与某些含氧化合物的比较，见 20.26 节的表 20.3)。

核磁共振 醛基(—CHO)的质子在 $\delta 9-10$ 远低场处吸收。这个质子和相邻质子的耦合常数很小 ($J 1-3$ 赫)，而且它的精细裂分常常和其它的裂分重叠。

紫外 紫外光谱可以提供许多有关羰基化合物结构的信息，特别是有关羰基和碳-碳双键共轭的信息，这在过去的讨论中(17.8 节)本是可以预料到的。

饱和的醛和酮在近紫外处有弱吸收。共轭作用使这一弱谱带(R 谱带)移向较长的波长(为什么?),而更主要的是将一个很强的谱带(K 谱带)从远紫外移向近紫外。



这个K谱带的确切位置提供了有关共轭体系中取代基的数目和位置的信息。

习 题

1. 不考虑对映体,试写出下列诸化合物的结构式,普通名称和 IUPAC 名称:

- (a) 分子式为 $C_6H_{10}O$ 的七个羰基化合物。
 (b) 分子式为 C_8H_8O 并含有一个苯环的五个羰基化合物。

2. 试写出下列化合物的结构式。

- | | |
|----------------------------|-----------------------------|
| (a) 丙酮 | (k) 3-甲基-2-戊酮 |
| (b) 苯甲醛 | (l) 2-丁醛 |
| (c) 甲基异丁基酮 | (m) 4-甲基-3-戊烯-2-酮(异丙叉丙酮) |
| (d) 三甲基乙醛 | (n) 1,3-二苯基-2-丙烯-1-酮(苄叉苯乙酮) |
| (e) 苯乙酮 | (o) 3-羟基戊醛 |
| (f) 肉桂醛 | (p) 苄基苯基酮 |
| (g) 4-甲基戊醛 | (q) 水杨醛 |
| (h) 苯乙醛 | (r) 对,对'-二羟基二苯酮 |
| (i) 二苯酮 | (s) 间甲基苯甲醛 |
| (j) α,γ -二甲基己醛 | |

3. 试写出苯乙醛和下列试剂起反应(如果有的话)的平衡方程式,并命名所有的有机产物。

- | | |
|---|---------------------------------|
| (a) Tollen's 试剂 | (i) 异丙基氯化镁,然后 H_2O |
| (b) CrO_3/H_2SO_4 | (j) $HC \equiv CLi$, 然后 H_2O |
| (c) 冷的稀的 $KMnO_4$ | (k) CN^- , H^+ |
| (d) $KMnO_4, H^+$, 加热 | (l) 羟胺 |
| (e) H_2, Ni , 20 磅/英寸 ² , $30^\circ C$ | (m) 苯肼 |
| (f) $LiAlH_4$ | (n) 2,4-二硝基苯肼 |
| (g) $NaBH_4$ | (o) 氨基脲 |
| (h) C_6H_5MgBr 然后 H_2O | (p) 乙醇,干燥 HCl (气体) |

4. 用环己酮代替苯乙醛,回答习题 3。

5. 试写出苯甲醛和下列试剂起反应(如果有的话)的平衡方程式,并命名所有的有机产物:

- | | |
|-------------------------------|-----------------------------------|
| (a) 浓 $NaOH$ | (e) CH_3MgI , 然后加 H_2O |
| (b) 甲醛,浓 $NaOH$ | (f) (e)的产物 + H^+ , 加热 |
| (c) CN^- , H^+ | (g) $(CH_3)_3CHMgBr$, 然后加 H_2O |
| (d) (c)的产物 + H_2O, H^+ , 加热 | (h) $H_2^{18}O, H^+$ |

6. 试写出由丙醛合成下列化合物的所有步骤的方程式,可使用任何需要的试剂。

- | | |
|--------------------|---------------|
| (a) 正丙醇 | (e) 1-苯基-1-丙醇 |
| (b) 丙酸 | (f) 甲乙酮 |
| (c) α -羟基丁酸 | (g) 丙酸正丙酯 |

(d) 仲丁醇

(h) 2-甲基-3-戊醇

7. 试写出由苯乙酮合成下列化合物的所有步骤的方程式, 可使用任何需要的试剂:

(a) 乙苯

(d) 2-苯基-2-丁醇

(b) 苯甲酸

(e) 二苯基甲基甲醇

(c) α -苯基乙醇

(f) α -羟基- α -苯基丙酸

8. 试写出从苯, 甲苯和四个或少于四个碳的醇, 合成下列化合物的可能的实验室方法的所有步骤, 可使用任何需要的无机试剂:

(a) 异丁醛

(h) 苄基甲基酮

(b) 苯乙醛

(i) 间硝基二苯酮

(c) 对溴苯甲醛

(j) 正丙基对甲苯基酮

(d) 甲乙酮

(k) α -甲基丁醛

(e) 2,4-二硝基苯甲醛

(l) 正丁基异丁基酮

(f) 对硝基二苯酮

(m) 对硝基苯乙酮

(g) 2-甲基-3-戊酮

(n) 3-硝基-4-甲基二苯酮

(o) 对硝基丙酰基苯

9. 试写出从苯, 甲苯和四个或少于四个碳的醇合成下列化合物的可能的实验室法的所有步骤, 可使用任何需要的无机试剂:

(a) 正丁基苯

(e) 对硝基- α -羟基苯乙酸

(b) α -羟基正戊酸

(f) 1,2-二苯基-2-丙醇

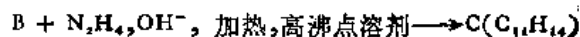
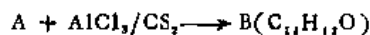
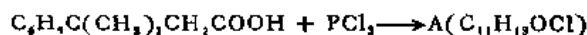
(c) 2-甲基庚烷

(g) 乙基苯基对溴苯基甲醇

(d) 2,3,5-三甲基-3-己醇

(h) 3-甲基-2-丁烯酸

10. (a) A, B 和 C 是什么?



C 具有下面的核磁共振谱:

a 单峰, $\delta 1.22, 6\text{H}$

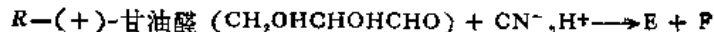
b 三重峰, $\delta 1.85, 2\text{H}, J = 7$ 赫

c 三重峰, $\delta 2.83, 2\text{H}, J = 7$ 赫

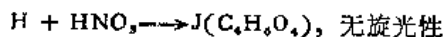
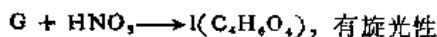
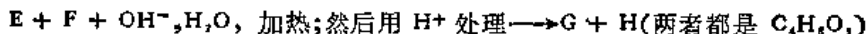
d 单峰 $\delta 7.02, 4\text{H}$

(b) C 也可以用浓硫酸处理醇 D($\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$) 而得到。D 的结构是什么?

11. 试写出化合物 E-J 的立体化学式。



(E 和 F 两者都具有分子式 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}$)

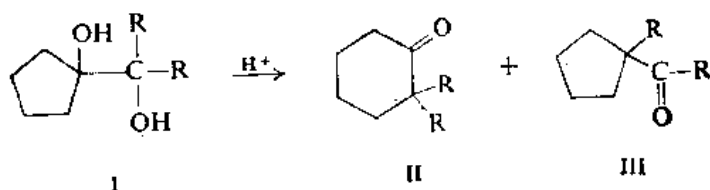


12. (a) 顺-1,2-环戊二醇在干燥的 HCl 存在下和丙酮反应时, 得到化合物 K($\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$), 这个化合物对沸腾的碱是稳定的, 但很容易为酸的水溶液转变成起始物质。试问 K 的最可能的结构是什么。它属于哪一类化合物?

(b) 反-1,2-环戊二醇不会形成类似的化合物。如何解释这个事实?

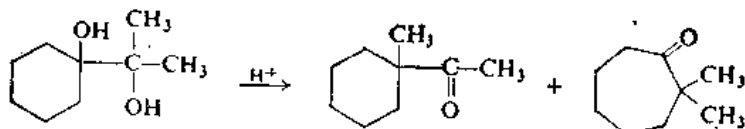
13. 在问题 18.13(18.14 节)中所谈到的氧交换反应, 可用氢氧根离子代替氢离子作催化剂来进行: 试对在这种条件下的交换反应提出一个详细的机理。(提示: 见 18.15 节。)

14. (a) 用酸处理时, I ($R=C_6H_5$) 产生 II 和 III, 试写出这些转变中的所有步骤。



(b) 试解释当 $R=C_6H_5$ 时 I 只产生 II 这一事实。

(c) 试写出下列转变中最可能的步骤:

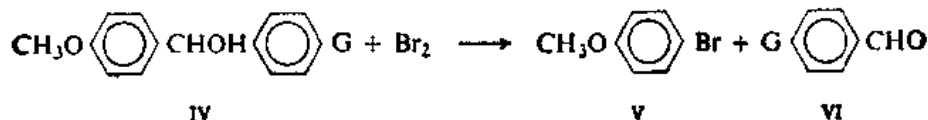


(d) 试预测 2,3-二苯基-2,3-丁二醇和 3-苯基-1,2-丙二醇的吡喃醇重排产物。说出一个可以证明你的预测是否正确的简单化学试验。

15. 乙烯基烷基醚 ($RCH=CHOR'$) 能很快地被稀酸水溶液水解成醇 ($R'OH$) 和醛 (RCH_2CHO)。在 H_2O 中水解时, 只产生含有普通氧的醇 ($R'OH$)。试写出最可能的水解反应机理的各个步骤, 并指出怎样可用这个反应机理既解释示踪试验的结果, 又说明极易发生水解反应。

16. 当二元醇 1,3-丙二醇溶于 HSO_3F-SO_2 时, 很快地转变成丙醛。试写出这个反应的一个可能机理中的所有步骤。

17. 某些二芳基甲醇(IV)用溴处理时, 转变成芳香族溴代物(V)和醛(VI)的 50:50 混合物。



无论 G 是 $-NO_2$, $-H$, $-Br$ 或 $-CH_3$, 溴总是在含有 $-OCH_3$ 基的环上。G 的性质能适当影响反应的速率, 速率是 $G=CH_3 > -H > -Br > -NO_2$ 。反应速率也会由于外加的溴离子的存在而减慢。

试写出这个反应最可能的机理的各步骤。并说明此机理怎样能解释上述各个事实?

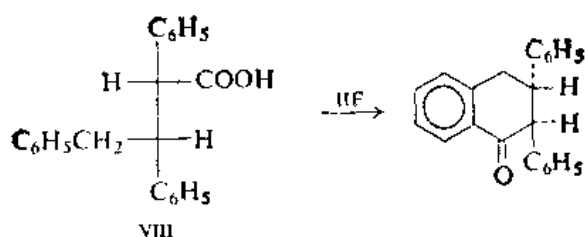
18. 一个没有经验的研究生需要一些二苯甲醇 [$(C_6H_5)_2CHOH$], 他决定从苯基溴化镁和苯甲醛的反应来制备它。他制备了一摩尔 Grignard 试剂。为了确保高的产率, 他不是加入一摩尔而是加入二摩尔醛。在处理反应混合物时, 他最初高兴地发现得到了高产率的结晶形产物, 但当仔细检验时他的希望破灭了, 他发现制得的不是二苯甲醇而是酮, 二苯甲酮。这个学生被弄糊涂了, 于是他第一次去他的导师办公室(以后他还多次去过)。

不久, 他涨红着脸回到实验室, 用等摩尔的反应物再进行实验, 得到了高产率的所要的化合物。

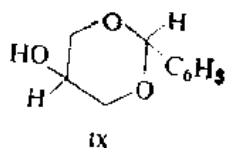
在第一次试验中, 他做错了什么? 多用了苯甲醛怎么会给他造成错误? (提示: 见 18.15 节。考察一下最初加成产物的结构)。(在第 21 章习题 20 中, 我们将继续谈他的进一步的实验)。

19. (a) 你如何解释四氢吡喃基醚(2.8 节)在稀酸水溶液中非常容易水解? (b) 试预料 EtO-THP 发生这类水解反应时的产物。

20. 光谱和薄板层析表明, 在 1,1,2,2-四苯基-1,2-乙二醇这样的频吡醇反应中, 即使在最后产物中没有发现, 环氧化物在反应过程中是存在的。看来很可能环氧化物像一个死胡同, 使很多分子在最终



25. 甘油和苯甲醛所成的缩醛 (VI) 被认为有两种构型。(a) 把它们画出来。(b) 其中之一主要是以苯基占竖键位置的构象存在的, 这是哪一个构型? 是什么抵消了不利的空间因素?



26. 试说出能区分下列各组化合物的简单化学试验。

- (a) 正戊醛和二乙基酮
- (b) 苯乙醛和苄醇
- (c) 环己酮和甲基环基醚
- (d) 2-戊酮和 3-戊酮
- (e) 丙醛和乙醚
- (f) 乙醛缩二乙醇和正戊醛
- (g) 乙醛缩二乙醇和正丙醚
- (h) 甲基间甲苯基酮和丙酰苯
- (i) 2-戊酮和 2-戊醇
- (j) 三聚乙醛和异丁醚
- (k) 二氧六环和三聚甲醛

确切地说出你将怎样做和将看到什么。

27. (a) 试说出可供区别(18.7节)所示的 1-苯基-1,2-丙二醇重排时的可能产物的简单化学试验; 并确切地说出你将如何做和观察。(b) 作为另一种办法, 你可使用核磁共振谱。试确切地说出在各个可能产物的光谱中将会看到什么。

28. 某未知物被认为是下列各组化合物中的一个, 各组化合物的沸点彼此只相差几度。试说出你将怎样着手确定未知物实际上是这些可能性中的哪一个。可能时尽量使用简单的化学试验; 需要时可用较精细的化学方法如定量氢化, 断裂, 中和当量, 皂化当量等等。可利用任何需要的物理常数表。

- | | |
|-------------------------------|---------------|
| (a) 苯乙醛 | (b) 甲基 β-苯乙基酮 |
| 间甲苯甲醛 | 环己基苯 |
| 邻甲苯甲醛 | 正丁酸苄酯 |
| 苯乙酮 | γ-苯基丙醇 |
| 对甲苯甲醛 | |
| (c) 异佛尔酮(3,5,5-三甲基-2-环己烯-1-酮) | (d) 对氯苯乙酮 |
| 正十二烷 | 邻氯苯甲酸甲酯 |
| 苄基正丁基醚 | 对氯苄基氯 |
| 正壬醇 | 间氯硝基苯 |

29. 柠檬醛 ($C_{10}H_{16}O$) 是萜类化合物, 它是香茅草油的主要组分。它和羟胺反应生成分子式为 $C_{10}H_{17}ON$ 的化合物, 和 Tollen's 试剂反应给出银镜和一个分子式为 $C_{10}H_{14}O_2$ 的化合物。激烈氧化时, 柠檬醛产生丙酮、草酸 ($HOOC-COOH$) 和乙酰丙酸 ($CH_3COCH_2CH_2COOH$)。

(a) 试提出符合这些事实和异戊二烯规则(9.33 节)的柠檬醛的结构。

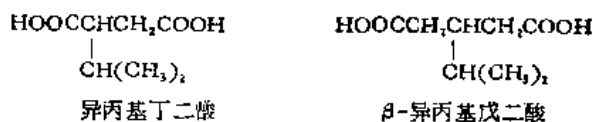
(b) 实际上柠檬醛看来是由两个异构体所组成, 柠檬醛 *a* (牻牛儿醛) 和柠檬醛 *b* (橙花醛), 它们生成相同的氧化产物。这两个异构体间的最可能的结构差别是什么?

(c) 柠檬醛 *a* 是由温和氧化牻牛儿醇(第十一章习题 23)而得; 柠檬醛 *b* 可用同样的方法从橙花醇得到。在这个基础上试确定柠檬醛 *a* 和柠檬醛 *b* 的结构。

30. (+)-香芹烯酮, $C_{10}H_{16}O$, 是在金钟柏油中发现的萜类化合物。它与羟胺和氨基脲反应形成结晶的衍生物。它与 Tollen's 试剂呈负反应, 但能很快地使冷、稀 $KMnO_4$ 褪色。

香芹烯酮可相继还原成香芹烯酮 ($C_{10}H_{18}O$) 和香芹烯醇 ($C_{10}H_{20}O$)。香芹烯酮能和羟胺反应, 但不与冷、稀 $KMnO_4$ 反应。香芹烯醇不能和羟胺和冷、稀 $KMnO_4$ 反应, 但能和 CrO_3/H_2SO_4 发生正反应。

一组研究工作者发现香芹烯酮经氧化可得异丙基丁二酸和丙酮酸, CH_3COCO_2H ; 另一组研究工作者却分离出乙酸和 β -异丙基戊二酸。



试问香芹烯酮的单一结构能否符合所有这些事实?

31. 在下列化合物中, 哪一些(如果有的话)能分别产生图 18.2 中的各红外光谱?

异丁酮

乙基乙烯基醚

2-丁酮

环丙基甲醇

四氢呋喃

3-丁烯-2-醇

32. 试写出能与图 18.3 中的核磁共振谱相符合的一个或几个结构。

33. 根据化合物 P, Q 和 R 的红外光谱(图 18.4)和它们的核磁共振谱(图 18.5)写出它们的结构。

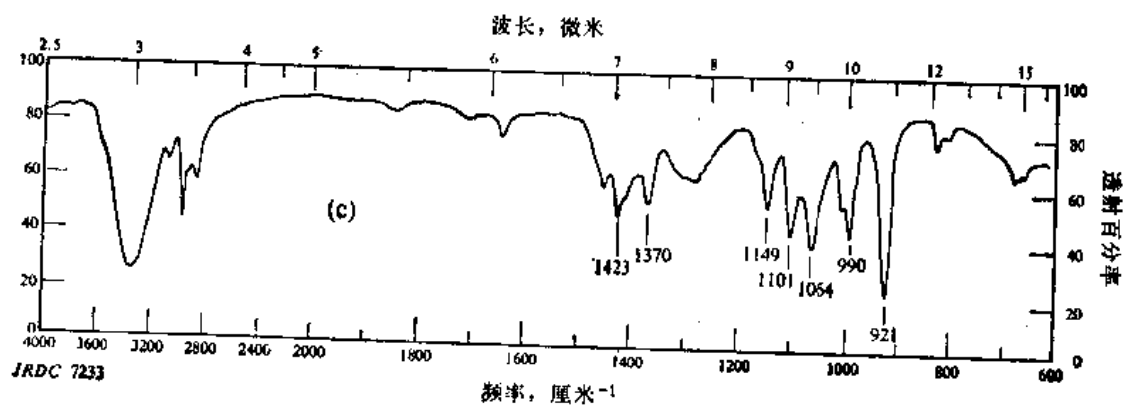
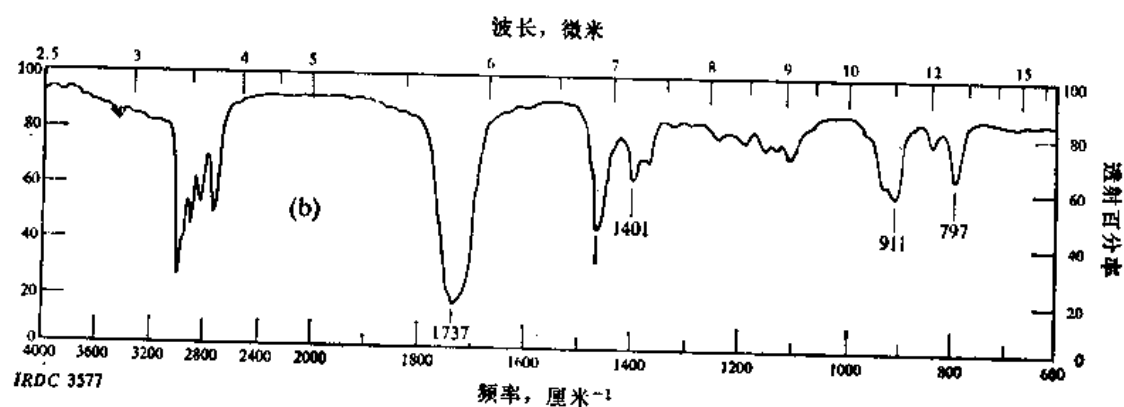
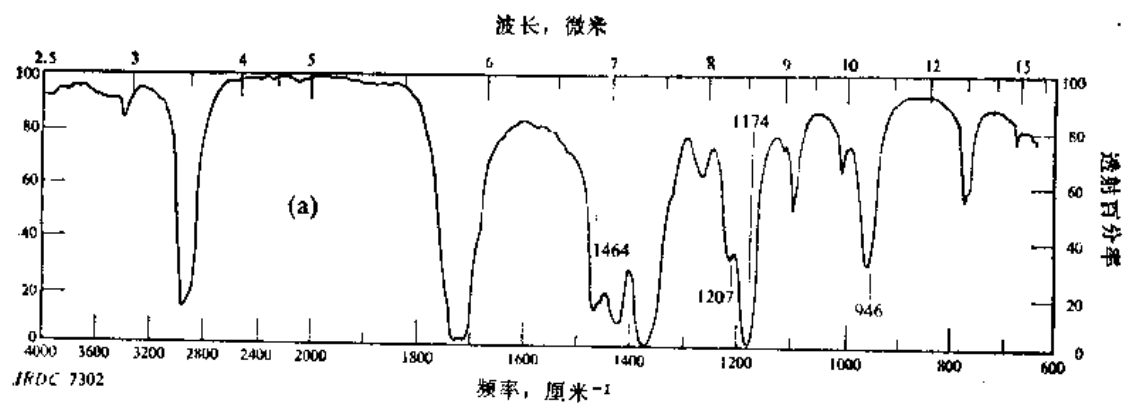


图 18.2 习题 31 的红外光谱。

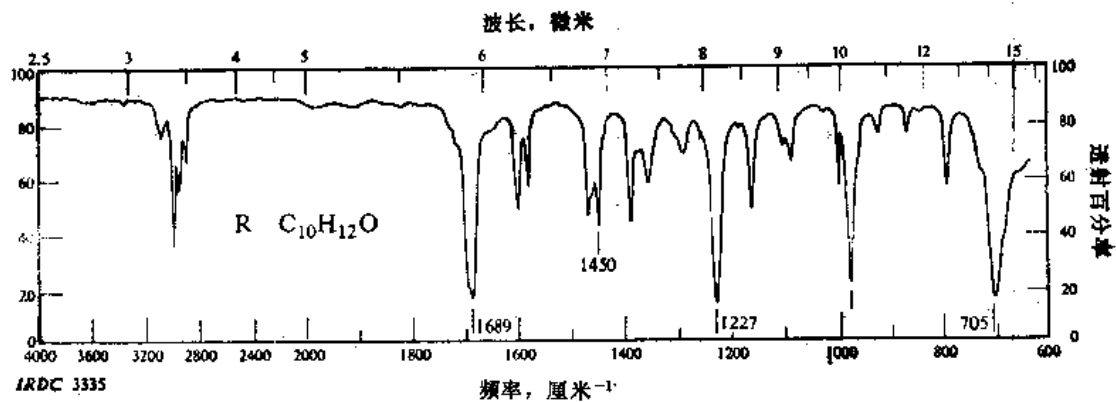
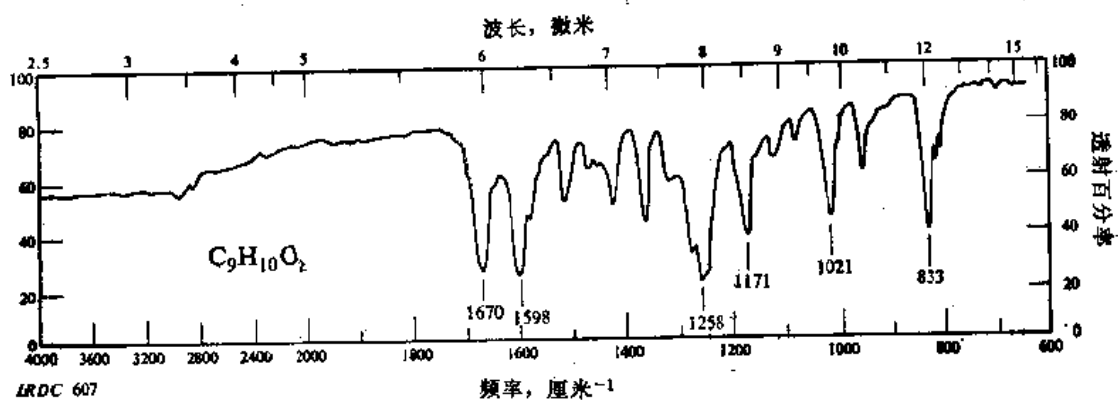
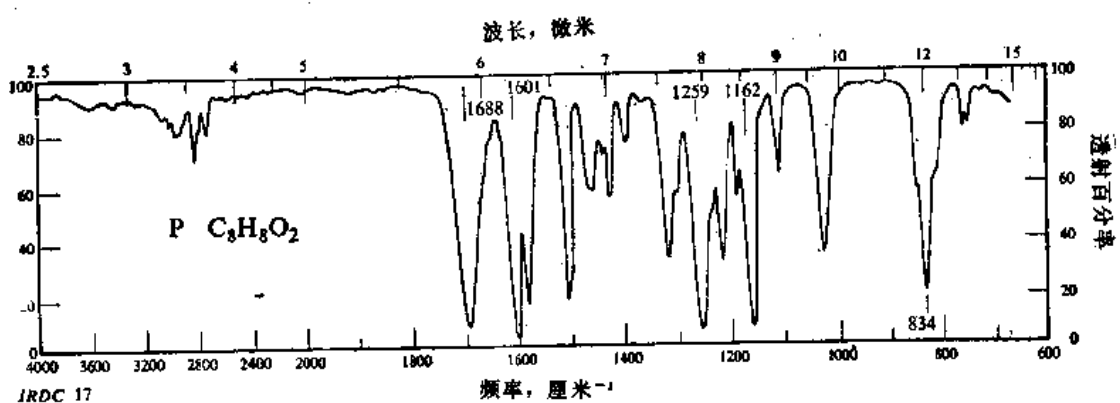


图 18.4 习题 33 的红外光谱。

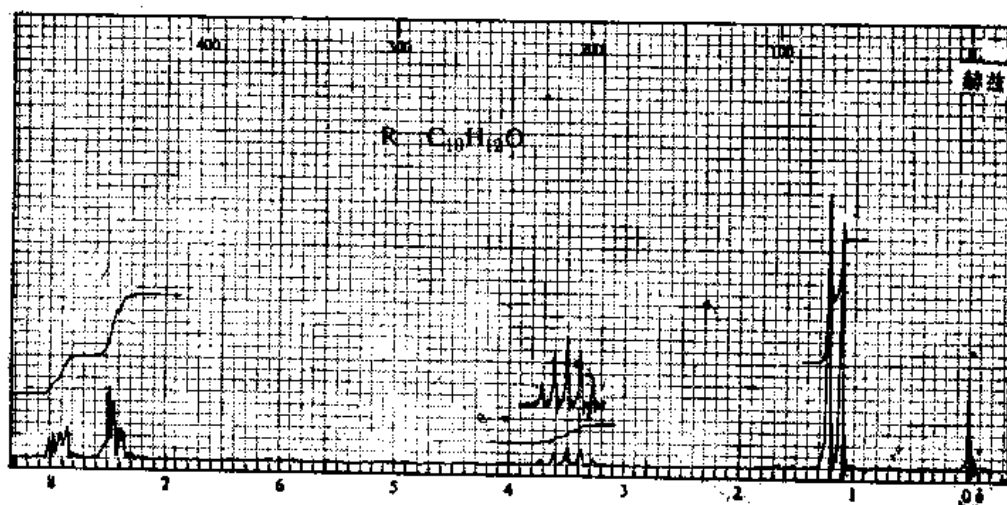
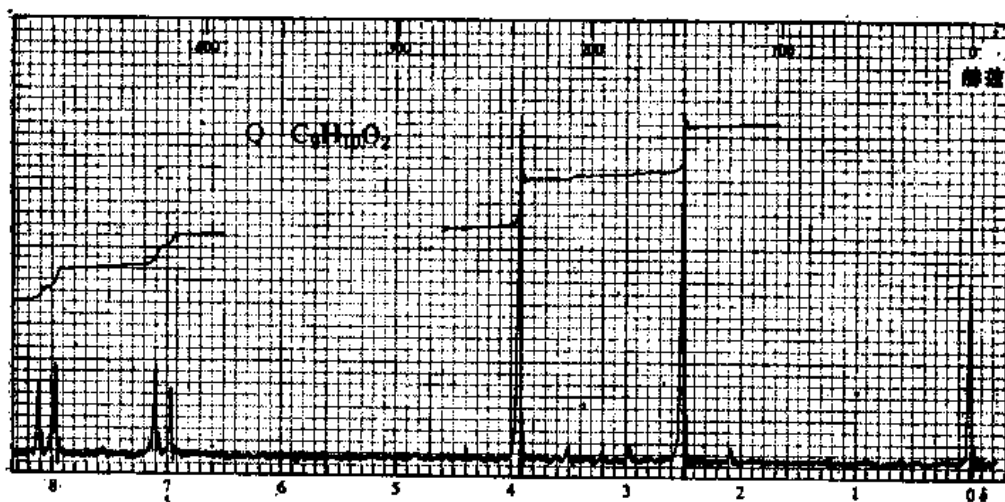
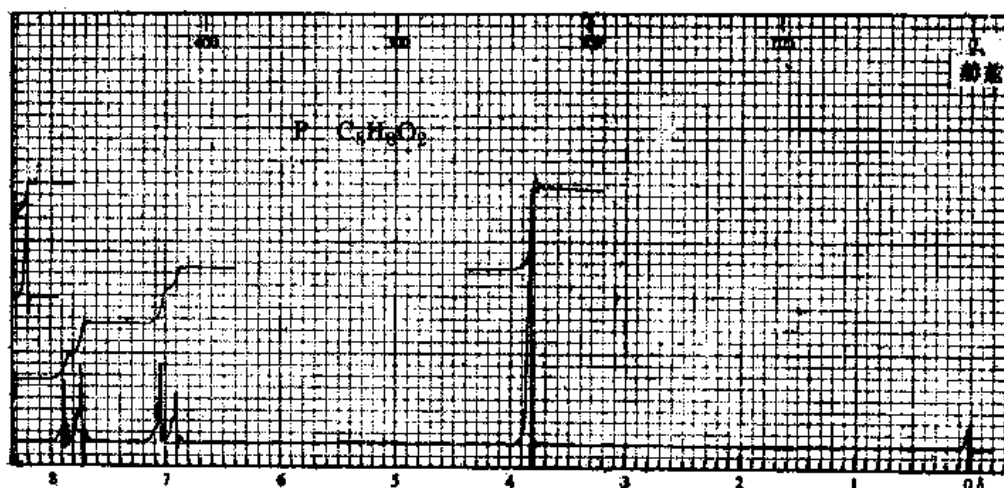
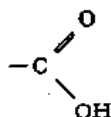


图 18.5 习题的核磁共振谱。

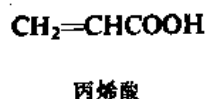
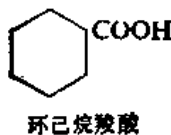
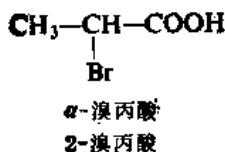
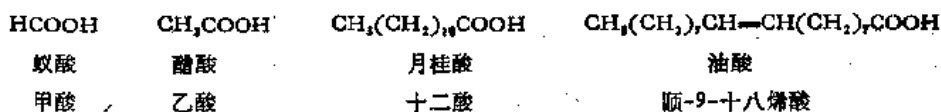
第十九章 羧 酸

19.1 结 构

在具有一定酸性的有机化合物中,最重要的是羧酸。羧酸都含有羧基



这个羧基可以连结在烷基上 (RCOOH), 也可以连结在芳基上 (ArCOOH)。例如:



不管羧基所连的基团是脂肪族的还是芳香族的,饱和的还是不饱和的,取代的还是未取代的,羧基的性质基本上是相同的。

19.2 命 名

脂肪族羧酸早就被人们所熟知,因而它们的普通名称常根据其来源,而不是根据其结构而命名。较重要的羧酸的普通名称列于表 19.1 中。例如,蚁酸(即甲酸,英文名 formic acid 来自拉丁文 *formica*, 蚂蚁),就是蚂蚁叮咬后产生疼痛的酸;酪酸(即丁酸,英文名 butyric acid 来自拉丁文 *butyrum*, 奶油),就是具有典型腐臭奶油气味的酸;羊油酸,羊脂酸和羊腊酸都是存在于山羊的脂肪中的酸(羊油酸、羊脂酸和羊腊酸即己酸、辛酸和癸酸,它们的英文名称分别为 caproic acid, caprylic acid 和 capric acid, 来自拉丁文 *capra*, 山羊)。

含支链的酸和取代的酸都作为直链酸的衍生物而命名,支链和取代基的位置则用希腊字母 α-, β-, γ-, δ-等标明;α-碳是指接有羧基的碳原子。

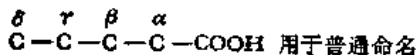
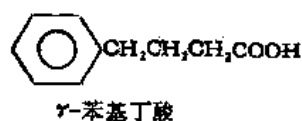
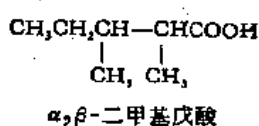
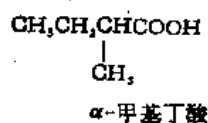


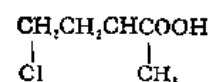
表 19.1 羧 酸

名 称	俗 名 ¹⁾	化 学 式	熔点(°C)	沸点(°C)	溶解度 (克/100克 水)
甲酸	蚁酸	HCOOH	8	100.5	∞
乙酸	醋酸	CH ₃ COOH	16.6	118	∞
丙酸	(初油酸)	CH ₃ CH ₂ COOH	-22	141	∞
丁酸	(酪酸)	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	-6	164	∞
戊酸	(缬草酸)	CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	-34	187	3.7
己酸	(羊油酸)	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	-3	205	1.0
辛酸	(羊脂酸)	CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH	16	239	0.7
癸酸	(羊脂酸)	CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH	31	269	0.2
十二酸	月桂酸	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	44	225 ¹⁰⁰	不溶
十四酸	肉豆蔻酸	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	54	251 ¹⁰⁰	不溶
十六酸	棕榈酸	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	63	269 ¹⁰⁰	不溶
十八酸	硬脂酸	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	70	287 ¹⁰⁰	不溶
9-十八碳烯酸	油酸	顺-9-十八烯酸	16	223 ¹⁰	不溶
9,12-十八碳二烯酸	亚油酸	顺,顺-9,12-十八碳二烯酸	-5	230 ¹⁴	不溶
9,12,15-十八碳三烯酸	亚麻酸	顺,顺,顺-9,12,15-十八碳三烯酸	-11	232 ¹⁷	不溶
环己烷羧酸	环己烷甲酸	环-C ₆ H ₁₁ COOH	31	233	0.20
苯乙酸		C ₆ H ₅ CH ₂ COOH	77	266	1.66
苯甲酸	(安息香酸)	C ₆ H ₅ COOH	122	250	0.34
邻甲苯甲酸		<i>o</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ COOH	106	259	0.12
间甲苯甲酸		<i>m</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ COOH	112	263	0.10
对甲苯甲酸		<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ COOH	180	275	0.03
邻氯苯甲酸		<i>o</i> -ClC ₆ H ₄ COOH	141		0.22
间氯苯甲酸		<i>m</i> -ClC ₆ H ₄ COOH	154		0.04
对氯苯甲酸		<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ COOH	242		0.009
邻溴苯甲酸		<i>o</i> -BrC ₆ H ₄ COOH	148		0.18
间溴苯甲酸		<i>m</i> -BrC ₆ H ₄ COOH	156		0.04
对溴苯甲酸		<i>p</i> -BrC ₆ H ₄ COOH	254		0.006
邻硝基苯甲酸		<i>o</i> -O ₂ NC ₆ H ₄ COOH	147		0.75
间硝基苯甲酸		<i>m</i> -O ₂ NC ₆ H ₄ COOH	141		0.34
对硝基苯甲酸		<i>p</i> -O ₂ NC ₆ H ₄ COOH	242		0.03
邻苯二甲酸	(酞酸)	<i>o</i> -C ₆ H ₄ (COOH) ₂	231		0.70
间苯二甲酸	(异酞酸)	<i>m</i> -C ₆ H ₄ (COOH) ₂	348		0.01
对苯二甲酸	(对酞酸)	<i>p</i> -C ₆ H ₄ (COOH) ₂	300 升华		0.002
邻羟基苯甲酸	水杨酸	<i>o</i> -HOC ₆ H ₄ COOH	159		0.22
对羟基苯甲酸		<i>p</i> -HOC ₆ H ₄ COOH	213		0.65
邻氨基苯甲酸	(氨基酸)	<i>o</i> -H ₂ NC ₆ H ₄ COOH	146		0.52
间氨基苯甲酸		<i>m</i> -H ₂ NC ₆ H ₄ COOH	179		0.77
对氨基苯甲酸		<i>p</i> -H ₂ NC ₆ H ₄ COOH	187		0.3
邻甲氧基苯甲酸		<i>o</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ COOH	101		0.5
间甲氧基苯甲酸		<i>m</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄ COOH	110		
对甲氧基苯甲酸	(茴香酸)	<i>p</i> -CH ₃ O ₂ C ₆ H ₄ COOH	184		0.04

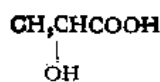
¹⁾ ()中的俗名我国不常用。——译者注

例如:





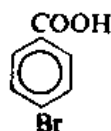
γ-氯-α-甲基丁酸



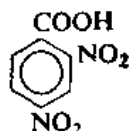
α-羟基丙酸

一般选取具有最长碳链的酸作为母体酸,但有些化合物也可以作为乙酸的衍生物来命名。

芳香酸, ArCOOH , 常常当作苯甲酸 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) 的衍生物来命名。甲基苯甲酸在英文中还有一个特殊的名字 *toluic acid*。



对溴苯甲酸

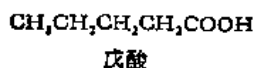


2,4-二硝基苯甲酸

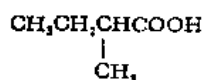


间甲基苯甲酸

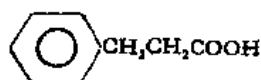
IUPAC 名称按常规将带有羧基的最长链看作母体结构,命名时把相应烷烃的烷字用酸代替。例如



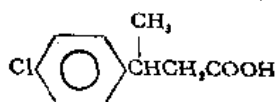
戊酸



2-甲基丁酸



3-苯基丙酸

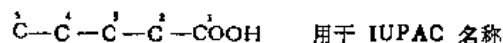


3-(对氯苯基)丁酸



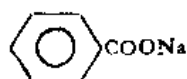
2-丁烯酸

取代基的位置照例用数字表示。



应该注意的是:羧基永远作为 C-1,因此, C-2 相当于普通名称中的 α, C-3 相当于普通名称中的 β, 如此等等。(注意:不可将希腊字母用在 IUPAC 名称中或将阿拉伯数字混在普通名称中。)

羧酸盐的名称由羧酸名称后面加上正离子(钠、钾、铵等)的名称组成。例如



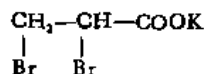
苯甲酸钠



乙酸钙



甲酸铵



2,3-二溴丙酸钾

(α,β-二溴丙酸钾)

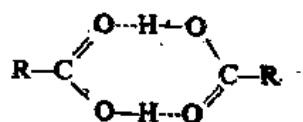
19.3 物理性质

从羧酸的结构,可以预计到羧酸分子是极性的,并像醇的分子一样,能在彼此之间,和其它类型的分子形成氢键。因此,脂肪酸具有类似醇的溶解度:其前四个成员可以和水混溶,五碳酸能部分地溶解,高级酸基本上就不溶解了。在水中的溶解度无疑是由于羧酸和水之间形成了氢键。最简单的芳香酸,苯甲酸,由于它所含的碳原子太多,所以在水中

没有明显的溶解度。

羧酸能溶于极性较小的溶剂,如醚、醇、苯等。

从表 19.1 可以看到,羧酸的沸点总的说来比醇还要高。例如:丙酸(沸点 141°C)比分子最相近的醇——正丁醇(沸点 118°C)——的沸点高 20°C 以上。沸点之所以这样高是由于一对羧酸分子不是由一个氢键而是由两个氢键结合起来的:

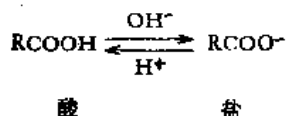


问题 19.1 在 110°C 和 454 毫米汞柱*压力下, 0.11 克乙酸蒸气的体积为 63.7 立方厘米; 在 156°C 和 458 毫米汞柱时, 0.081 克的体积为 66.4 立方厘米。试计算各个温度下气相乙酸的分子量。如何解释这些结果?

低级脂肪酸都有气味,从甲酸、乙酸的刺激性酸味直到丁酸、戊酸和己酸的明显不愉快气味;较高级的酸由于它们的挥发性低,就没有什么气味了。

19.4 羧 酸 盐

羧酸虽然比强的无机酸(硫酸、盐酸、硝酸)弱得多,但比以前学过的、非常弱的有机酸(醇、乙炔)要强得多。和水比较,羧酸也强得多。因此,氢氧化物水溶液能很快地将羧酸转变成羧酸盐,而无机酸的水溶液又可很快地将盐变回到羧酸。



如果不讲羧酸及其盐之间的转变,就很难讲羧酸,因此值得对羧酸盐的性质进行考察。

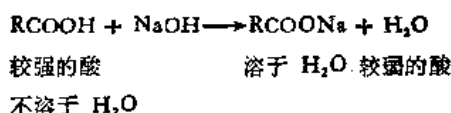
羧酸盐——像所有的盐一样——是由正离子和负离子组成的不挥发的结晶;它们的性质正是这种结构预期应具有的性质。只有加热到高温或用很强的极性溶剂才能克服晶格中束缚离子的强静电引力。这种晶体熔化的温度很高,以致在到达此温度以前,一般在 $300-400^{\circ}\text{C}$ 附近,碳-碳键就发生断裂,分子也就分解了。因为通常分解点与其说和化合物的特性有关,还不如说和加热速度更有关系,所以它对鉴定化合物的用处不大。

羧酸的碱金属盐(钠、钾、铵盐)能溶于水而不溶于非极性溶剂;大多数重金属盐(铁、银、铜盐等)不溶于水。

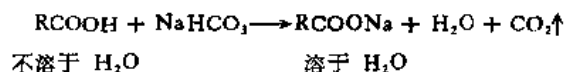
因此可以看到,除了四个碳或少于四个碳的酸能溶于水和有机溶剂外,羧酸和羧酸的碱金属盐具有恰好相反的溶解性质。由于酸及其盐之间容易互相转变,这种溶解行为的差异可以用于两个重要方面:鉴定和分离。

一个不溶于水而溶于冷的稀氢氧化钠水溶液中的有机化合物,必定是羧酸或者是少数几类比水的酸性强的有机化合物;至于它是否确实是羧酸,则可用其他方法加以证实。

* 毫米汞柱为非法定单位, 1 毫米汞柱 = 133.322 帕。



可用碳酸氢钠水溶液代替氢氧化钠。即使一个未知物是水溶性的，它的酸性可从 CO_2 气泡的生成而显示出来。



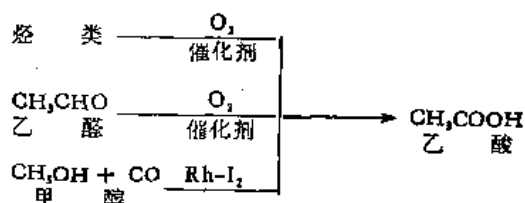
羧酸和非酸性化合物的分离，可以利用羧酸溶于碱性水溶液中，而非酸性化合物不溶于碱性水溶液中的事实；当分离完成以后，将水溶液酸化就可使羧酸再生。如果所处理的对象是固体，那末只要把混合物与碱的水溶液一起搅拌，然后将不溶解的非酸性物质滤出，在滤液中加入无机酸就可使羧酸重新沉淀出来，再过滤收集之。如果所处理的是液体，可将这个混合物与碱的水溶液在分液漏斗中振荡，然后将水层与不溶解的有机层分离；再于水层中加酸又可使羧酸分层析出，然后羧酸可以与水分离。为使分离完全和操作方便，常常在酸化混合物中加入一类不溶于水的溶剂。由于羧酸更易溶解于醚，因此被醚从水中萃取出来；用蒸馏法很容易使挥发性的醚从沸点相当高的酸中除去。

例如，由伯醇氧化制得的醛（11.9 节）很可能被羧酸沾染；此酸只要用稀碱的水溶液便可以洗去。由烷基苯氧化制得的羧酸（16.11 节），很可能被未反应的起始物质沾染；可以用碱的水溶液使羧酸溶解于水溶液中，并从不溶解的烃中分出，然后用无机酸使羧酸再生。

由于这种分离方法比较简洁，废物也较少，因此都宁可尽量选用此法，而不用复结晶和蒸馏法。

19.5 工业来源

乙酸，是所有羧酸中最重要的一种，曾主要由各种烃类或乙醛催化空气氧化而制得。一个新的方法是在碘-铑催化剂——过渡金属络合物催化的又一个例子（见 8.5，9.36 和 10.4 节）——存在下从一氧化碳和甲醇之间的反应制得。

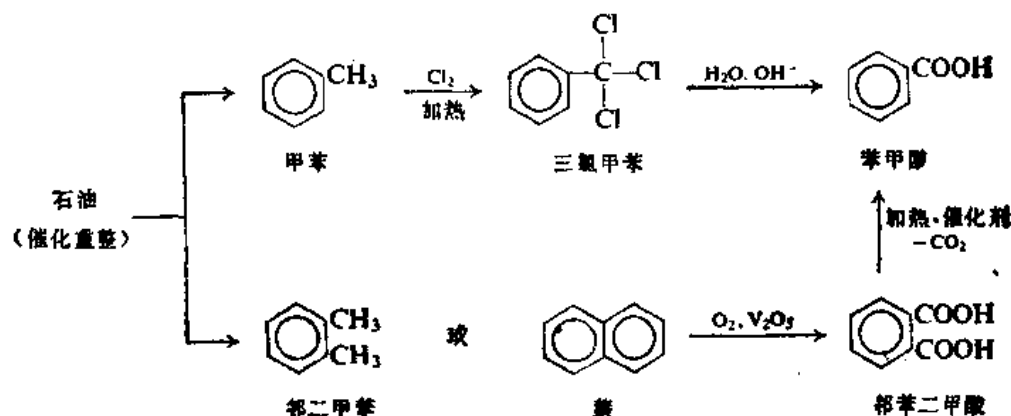


大量的乙酸仍以通常称为醋的稀水溶液的形式生产出来。醋中的乙酸也是由空气氧化生成的；被氧化的物质是乙醇，催化剂是细菌（乙酸杆菌，*acetobacter*）酶。

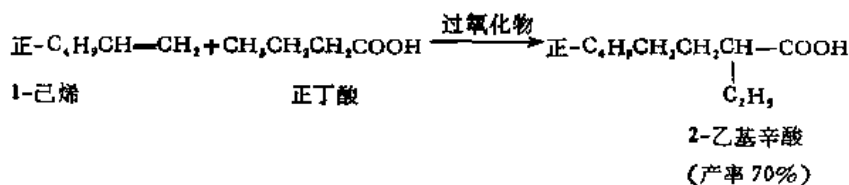
脂肪族羧酸最重要的来源是动物和植物的脂肪（27.2—27.4 节）。从脂肪中能得到纯度为 90% 以上的直链的六到十八个碳原子的偶数碳羧酸。这些酸可以转变成相应的醇（19.18 节），这些醇用已经学过的方法（11.13 节）又可用来制取多种含有长直链的其他化合物。

最重要的芳香族羧酸，苯甲酸和邻苯二甲酸 用我们已讲过的方法进行着大规模的工业制造：即烷基苯的氧化（16.11 节）。所需的甲苯和二甲苯很易从煤焦油得到，或从石

油通过脂肪烃催化重整(16.5节)而得;少量这类芳烃则直接从煤焦油分离而得。苯二甲酸(邻位异构体)的另一个原料是芳香烃,萘,它也存在于煤焦油中。常用便宜的氯或空气(在催化剂存在下)作为氧化剂。



问题 19.2 在过氧化物存在下,羧酸(或酯)和1-烯烃反应生成更复杂的酸,例如:



(a) 概述这个反应的可能机理的全部步骤(提示: 见 8.24 节)。预测下列相似反应的产物: (b) 1-辛烯和丙酸; (c) 1-癸烯和异丁酸; (d) 1-辛烯和丙二酸二乙酯 $[\text{CH}_3(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2]$ 。

问题 19.3 (a) 一氧化碳能将下列各化合物的硫酸溶液转变成 2, 2-二甲基丁酸: 2-甲基-2-丁烯, 叔戊醇, 新戊醇。对这个合成羧酸的方法提出一个恰当的机理。(b) 正丁醇和仲丁醇生成相同的产物,你预期这个产物是什么?

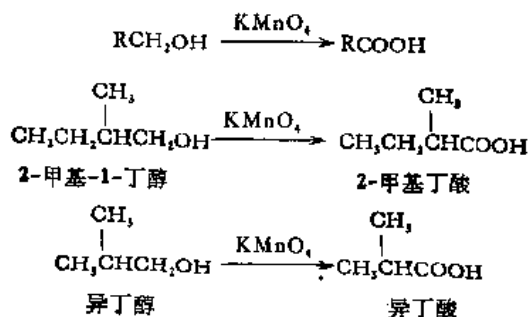
19.6 制 法

C_1 到 C_6 的直链脂肪族羧酸和直到 C_{18} 偶数碳的直链酸以及一些简单的芳香族酸,市场上都有供应。其他的羧酸可用如下所概述的方法制备:

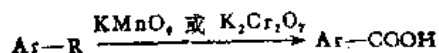
羧酸的制法

1. 伯醇的氧化。已在 11.9 节中讨论过。

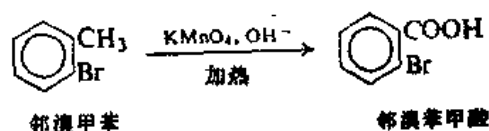
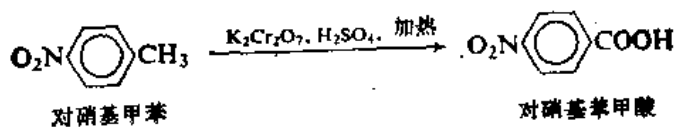
例:



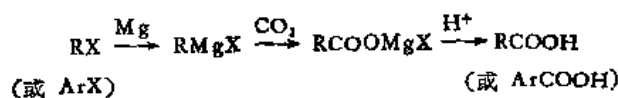
2. 烷基苯的氧化。已在 16.11 节中讨论过。



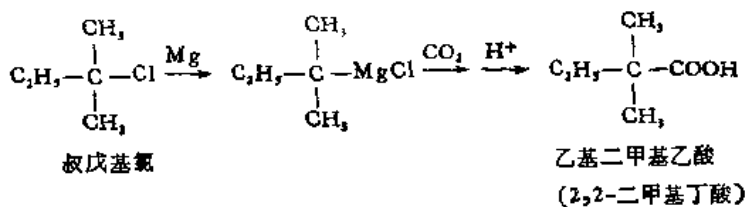
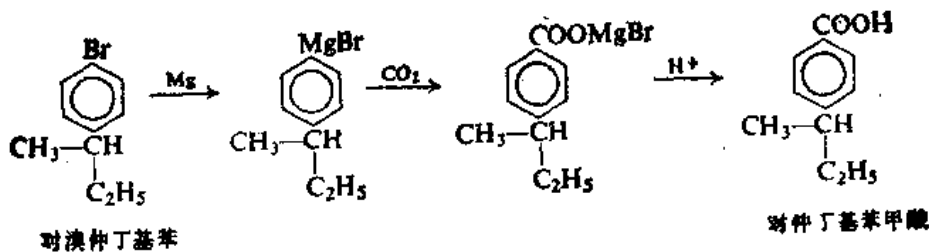
例:



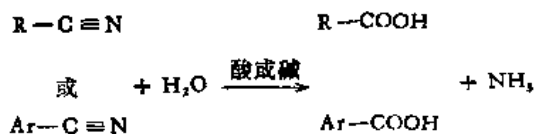
3. Grignard 试剂的羧化。在 19.7 节中讨论。



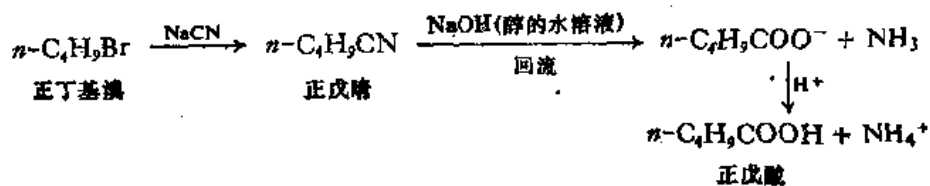
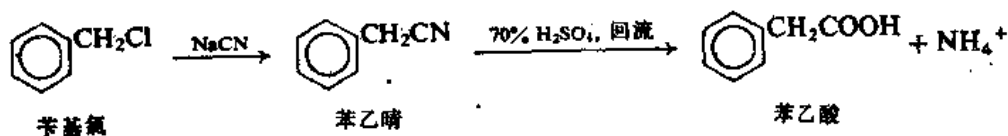
例:

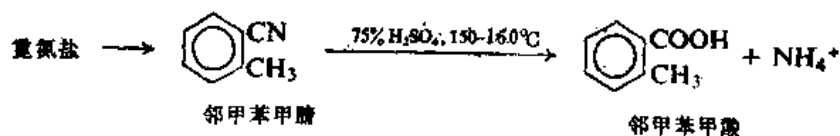


4. 腈的水解。在 19.8 节中讨论。



例:





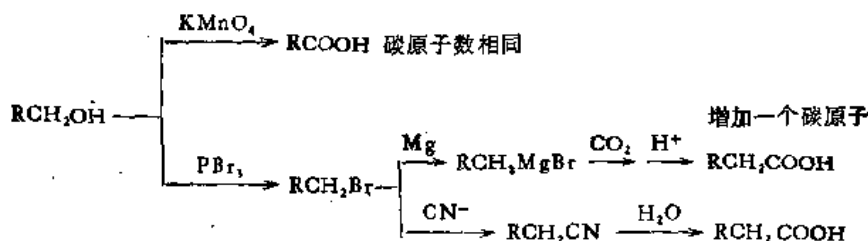
5. 丙二酸酯合成法。在 26.2 节中讨论。

6. 酚酸的特殊合成法。在 24.13 节中讨论。

列于上表中的方法都是重要的；至于要选择哪一种方法，这要由起始原料供应情况来定。

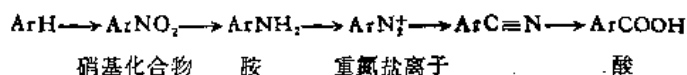
氧化法，在可能时，这是最直接和最普遍使用的方法，某些低级脂肪酸就是从易得的醇制得的，取代的芳香酸则用氧化法从取代的甲苯制得。

Grignard 合成法和腈合成法对增长碳链特别有用，从而扩大了适用的原料的范围。在脂肪族中，Grignard 试剂和腈化物都是从卤代物制备的，而卤代物又经常从醇制得。因此这两个合成法就等于从少一个碳原子的醇来制备酸。



问题 19.4 按下列方法从对溴甲苯能制得什么羧酸？(a) 直接氧化法。(b) 游离基氯化，然后再经腈合成法。

芳香族腈一般不能从不活泼的芳香族卤代物制备 (25.5 节)，它们是用我们在以后 (23.15 节) 要讨论的重氮盐来制备的。重氮盐可从芳香胺制得，芳香胺又可从硝基化合物制得。因此羧基最后占据了原来直接硝化时硝基在芳环上所进入的那个位置 15.8 节：

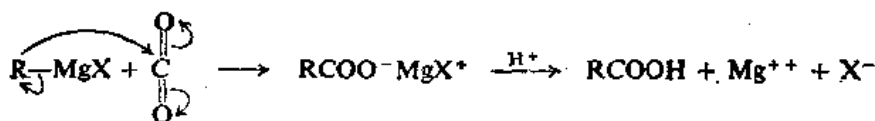


至于制备非常复杂的酸，则要用普遍适用的丙二酸酯合成法 (26.2 节)。

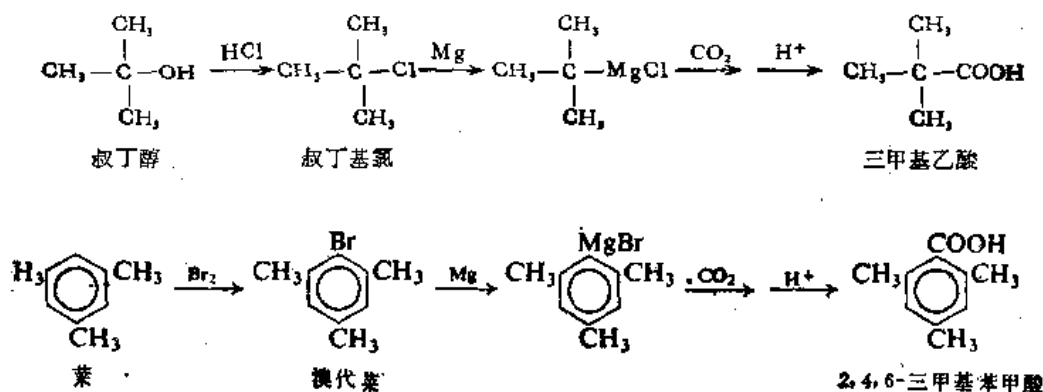
19.7 Grignard 合成法

羧酸的 Grignard 合成法是将 CO_2 气体通到 Grignard 试剂的醚溶液中，或将 Grignard 试剂倾入干冰 (固体 CO_2) 中来实现的；在后一方法中，干冰不仅作为试剂，而且也作为冷却剂。

Grignard 试剂，正像在和醛、酮反应 (10.12 节) 中一样，加到碳-氧双键上去，产物是羧酸的镁盐，再用无机酸处理这个镁盐就得到游离的羧酸。

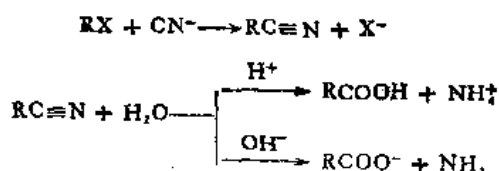


Grignard 试剂可从伯、仲、叔卤代烷或卤代芳香烃来制得；只有当分子中存在着其他活性基团时，这个方法才受到限制(10.16 节)。下列的合成说明了这个方法的应用。

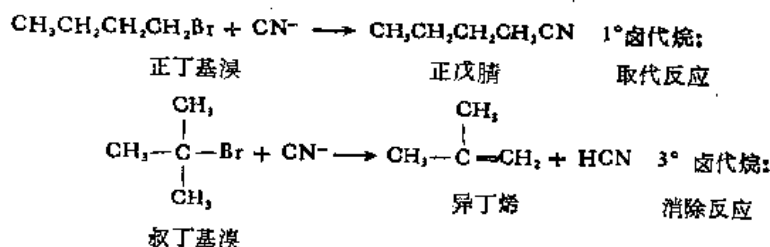


19.8 腈合成法

脂肪腈可以用氰化钠和卤代烷在能溶解这两种反应物的溶剂中起反应而制得；在二甲基亚砜中，反应在室温进行得很快，并放出热量。所生成的腈用沸腾的碱或酸的水溶液水解成酸。



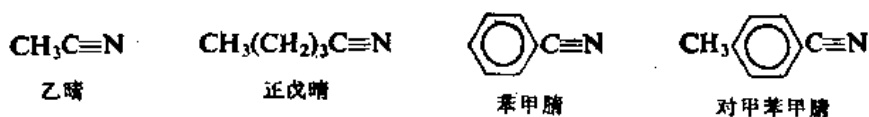
卤代烷和氰离子的反应是亲核取代反应(6.10 节)。HCN 是非常弱的酸这一事实，说明氰离子是强碱；我们可估计到，这个强碱离子能夺取氢离子，除了起取代反应外，还能起消除反应。



确实，在叔卤代烷中消除反应是主要的；甚至在仲卤代烷中，取代产物的产率也很低。这里只有用伯卤代烷时，亲核取代反应才具有合成上的重要性。

以前讲过，芳香族腈不是从不活泼的卤代芳烃制得的，而是从重氮盐制得的(23.15 节)。

虽然腈有时称为氰化物或氰基化合物，但它们一般是从水解后得到的酸来取名的。命名时是将酸的名字中的“酸”字改成“腈”字。在 IUPAC 系统命名法中，是将母体烷烃的烷字改成“腈”字，例如：



19.9 反 应

羧酸的特征化学性质当然是取决于它的官能团,羧基($-\text{COOH}$)。这个官能团由羰基($\text{C}=\text{O}$)和羟基($-\text{OH}$)组成。下面将看到,几乎在所有的反应中,实际上是一 OH 在起反应——失去 H^+ ,或 $-\text{OH}$ 被其他基团所取代——但是它之所以能这样,只是由于有 $\text{C}=\text{O}$ 的影响。

羧酸分子中的其余部分则起该结构的特征反应;这个其余部分可以是脂肪族的或者芳香族的,饱和的或者不饱和的,也可以含有许多其他的官能团。

羧酸的反应

1. 酸性。成盐。在 19.4, 19.10—19.14 节中讨论。

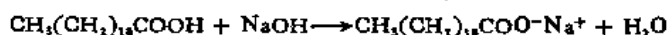


例:



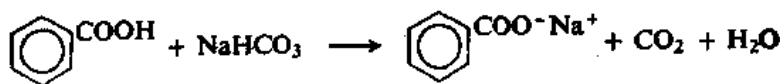
乙酸

乙酸钾



月桂酸

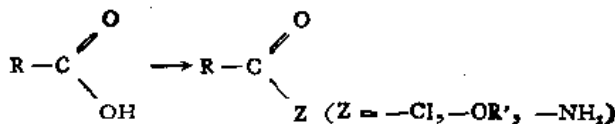
月桂酸钠



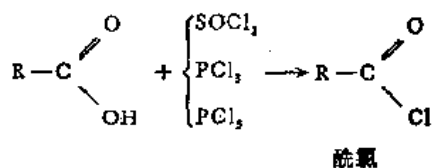
苯甲酸

苯甲酸钠

2. 转变成官能团衍生物。

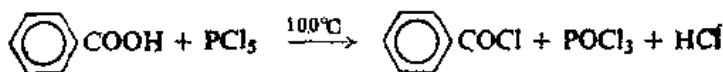


(a) 转变成酰氯。在 19.15 节中讨论。



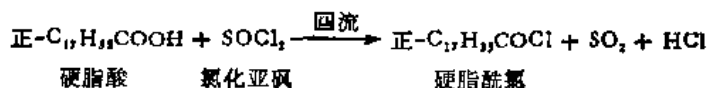
酰氯

例:



苯甲酸

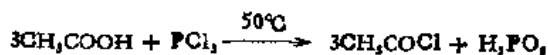
苯甲酰氯



硬脂酸

氯化亚砷

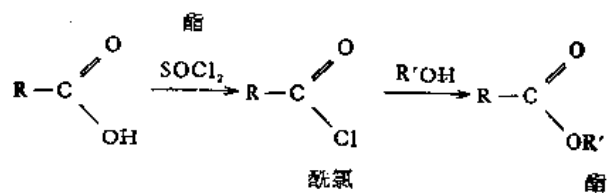
硬脂酰氯



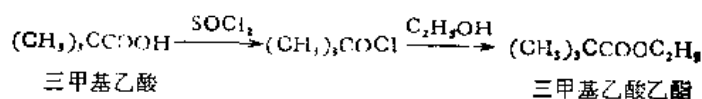
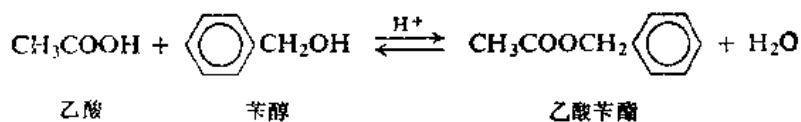
乙酸

乙酰氯

(b) 转变成酐。在 19.16 和 20.15 节中讨论。


$$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{CH}_3\text{OH} \xrightleftharpoons{\text{H}^+} \text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$$

苯甲酸
甲醇
苯甲酸甲酯


$$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array} \xrightarrow{\text{SOCl}_2} \text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{Cl} \end{array} \xrightarrow{\text{NH}_3} \text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH}_2 \end{array}$$

羧酸 酰氯 酰胺

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH} \xrightarrow{\text{SOCl}_2} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COCl} \xrightarrow{\text{NH}_3} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CONH}_2$$

苯乙酸
苯乙酰氯
苯乙酰胺

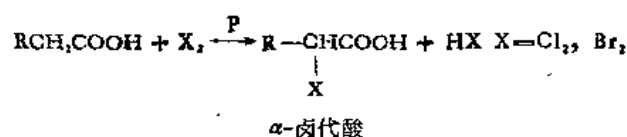
$$\text{RCOOH} \xrightarrow{\text{LiAlH}_4} \underset{\text{1}^\circ \text{ 醇}}{\text{RCH}_2\text{OH}}$$
 也可经过酯而还原(见 20.22 节)
$$4(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH} + 3\text{LiAlH}_4 \xrightarrow{\text{醚}} [(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{O}]_4\text{AlLi} \xrightarrow{\text{H}^+} (\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{OH} + 2\text{LiAlO}_2 + 4\text{H}_2$$

三甲基乙酸 新戊醇
(2,2-二甲基-1-丙醇)

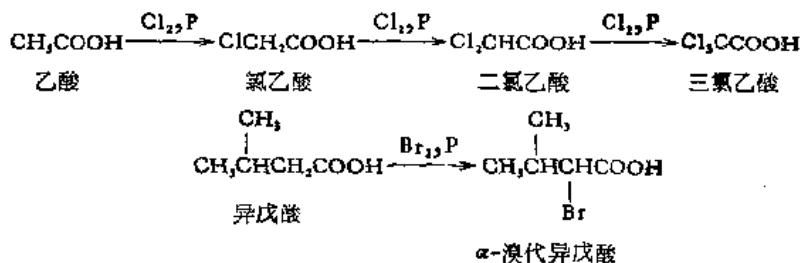


4. 在烷基或芳基上的取代.

(a) 脂肪酸的 α -卤代, Hell-Volhard-Zelinsky 反应, 在 19.19 节中讨论.



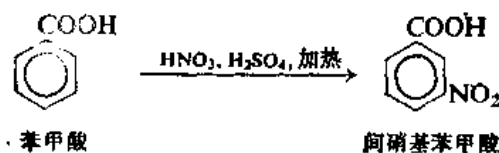
例:



(b) 芳香酸的环上取代, 在 15.5 和 15.15 节中讨论.

$-\text{COOH}$: 致钝, 并且在亲电取代反应中导致间位取代.

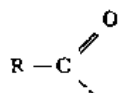
例:



顾名思义, 羧酸最特征的性质就是酸性. 它们有放出氢离子的倾向, 在水溶液中酸和离子之间存在可测量的平衡; 它的酸性比已经学过的各类有机化合物都强.



酸的一OH 能被一些基团 Cl , OR' , NH_2 所取代, 生成的产物称为酰氯、酯和酰胺. 这些化合物称为酸的官能团衍生物; 它们都含有酰基.

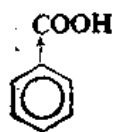


这些官能团衍生物都易水解而变成酸, 并且这些衍生物间也可相互转变.

能将酸直接还原成醇的还原剂为数不多, 其中之一是氢化铝锂 (LiAlH_4).

脂肪酸的烃基部分能起作为烷烃特征的游离基卤代反应, 但是由于取代的无规则性而很少应用. 但少量磷的存在使卤代反应(通过离子型机理)只发生在 α -位置上. 这个反应称为 **Hell-Volhard-Zelinsky 反应**, 在合成中有很价值.

带有一个羧基的芳香环能起带有致钝的间位定位基的环所应起的芳香族亲电取代反应. 由于致钝作用很强, 以致 Friedel-Crafts 反应无法进行. 在前面已经根据羧基的强吸电子倾向, 说明了 $-\text{COOH}$ 基团的这一效应 (15.16 节).

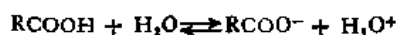


$-\text{COOH}$ 吸电子
致钝, 在亲电取代
反应中定位于间位

脱羧反应——把—COOH基作为CO₂而除去——对芳香酸不甚重要,但对某些取代的脂肪酸,如丙二酸(26.2节)和β-酮酸(26.3节)却很重要。对多数简单的脂肪酸来说,脱羧反应是没有利用价值的,因为生成的是复杂的烃类混合物。

19.10 羧酸的电离.酸性常数

在水溶液中,羧酸和羧酸根离子及氢离子(实际上是水合氢离子, H₃O⁺)间存在着平衡。



像其他平衡一样,各组分的浓度有下列的关系:

$$K_a = \frac{[\text{RCOO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{RCOOH}]}$$

(因为作为溶剂的水的浓度基本上保持恒定,这一项可以略去。)这里的平衡常数 K_a 称为**酸性常数**(a 表示酸性,英文 acidity)。

每一种酸都有它特有的 K_a 值,它表示这个酸的强度。由于酸性常数是电离的和未电离的物质之比,因此, K_a 越大,电离程度也越大(在一定的条件下),同时这个酸也越强,因此可以用 K_a 值正确地比较各种酸的强度。

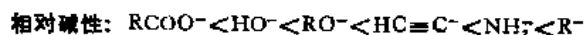
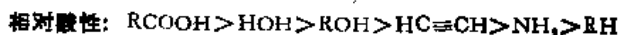
在表 19.2 中可以看到未取代的脂肪酸和芳香酸的 K_a 值约为 10⁻⁴ — 10⁻⁵ (0.0001 — 0.00001)。这说明它们是弱酸,释放质子的倾向很小。

而且,羧酸根离子是中等碱性的,具有一定的和质子结合的倾向。它和水反应使氢氧根离子的浓度增加,这个反应常称作水解。



因此,羧酸盐的水溶液是弱碱性的(羧酸盐水溶液的碱性当然主要是由于羧酸根离子的存在,而不是由它们所生成的少数氢氧根离子的存在)。

现在可把相对酸碱性的系列加以扩大:



某些取代酸要比典型的羧酸,如 CH₃COOH, 强得多或弱得多。下面将会看到,取代基使酸性变强或变弱的效应是可以很好地加以说明的;然而我们首先要学一点有关平衡的知识。

19.11 平 衡

以前很少谈到平衡问题。所学过的多数反应,在所需的条件下,基本上都是不可逆的,即它们是朝一个方向的反应。除少数例外——例如,1,4-加成(9.27节)——所得到的产物以及它们的相对产率,是由反应进行得多快来决定的,而不是由达到平衡以前反应进行得如何接近完全来决定的。因此,过去考虑的是结构和速率之间的关系,现在将讨论结构和平衡之间的关系。

下面来研究一下由 A 和 B 形成 C 和 D 的可逆反应。



C和D的产率并不取决于A和B反应得多快,而是取决于达到平衡时,反应的完全程度。

各组分浓度之间的关系可用下式表示:

$$K_{eq} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

式中 K_{eq} 是平衡常数。达到平衡时,若反应越接近完全,则 $[C][D]$ 与 $[A][B]$ 之比就越大,因而 K_{eq} 也越大。所以 K_{eq} 值是衡量反应完全到什么程度的尺度。

K_{eq} 值决定于反应物变到产物的过程中自由能 G 的变化(图19.1)。正确的关系可用下式表示:

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

式中 ΔG° 为标准自由能的变化。

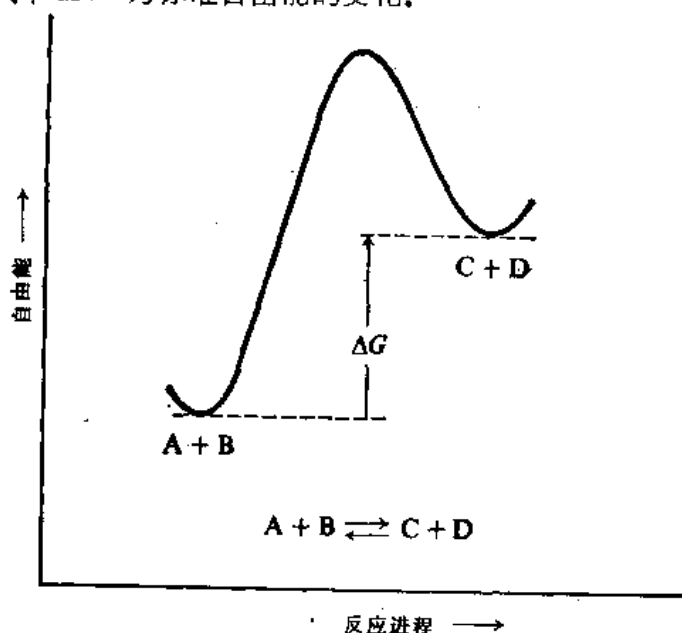


图 19.1 可逆反应的自由能曲线。

自由能的变化和我们熟知的 ΔH (确切地讲应是 ΔH° ,但相差很小),有如下的关系:

$$\Delta G^\circ = \Delta H - T\Delta S^\circ$$

式中 ΔS° 是标准熵的变化,熵大致相当于体系的紊乱程度,平衡倾向于移向原子和分子的境况受限制较少的一方,其程度取决于 $T\Delta S^\circ$ 对 ΔG° 的贡献。(“世界上的能量是常数,世界上的熵趋向于极大。”Clausius 1865.)

在同样的实验条件下,两个可逆反应由于 ΔG° 的不同而使 K_{eq} 值大小各异。为了弄

清楚结构对平衡位置的影响,我们要估计反应物和产物在相对稳定性上的差别,这样,我们所估计出的不是自由能变化之差,而是势能变化之差。结果是这些差别常常与 ΔG° 的差别成正比。只要所比较的是一些非常相似的化合物,用这种方法所作出的估计一般是正确的。

尽管这种估计所依据的自由能的变化中包含着 ΔH 和 ΔS° 的变动程度,但这种估计仍是正确的。例如,对硝基苯甲酸是比苯甲酸更强的酸。我们把此归因于吸电子的硝基的电荷分散作用使对硝基苯甲酸负离子(与苯甲酸负离子比较)稳定(19.14节)。但在这个例子中,较强的酸性几乎同样是由于有一个有利的 ΔS° 和一个有利的 ΔH 。“被电荷分散所稳定”这个简单的说法如何解释其对一个体系的紊乱程度的效应呢?

据此看来,稳定性确是部分地与 ΔS° 有关联的。酸的电离之所以可能,只是由于所生成的离子的溶剂化:很多离子-偶极键提供了离解所需要的能量。但是溶剂化这一过程要求溶剂的分子不是无次序的排列,而是按某种次序围绕离子排列成簇。这对 ΔH 是有利的,但对 ΔS° 不利。现在,由于对硝基苯甲酸负离子较高的内在的稳定性,它不像苯甲酸负离子那样需要许多溶剂分子去帮助它稳定。这就对 ΔS° 较为有利了。我们可以

设想,对硝基苯甲酸的负离子只接受不得不接受的溶剂分子,而当获得的稳定性(焓降低)不再抵得上熵的损失时就停止接受。

(同样,我们发现一个极性较强的溶剂常常使反应加速——例如卤代烷的 S_N1 反应(6.27节)——其由于降低 $E_{\text{活化}}$ 而使反应加速的程度不如由于一个更有利的活化熵。一个较强的极性溶剂本已排列成一定的次序,当围绕离子形成簇时,并不减低紊乱的程度。实际上甚至可以说是增加了紊乱的程度。)

用有机化学家的研究方法,我们现在确实可以作出很好的预料。例如不仅能解释一组酸的相对酸性,而且可以定量地将这些酸性和另外一组酸的相对酸性联系起来,甚至还可以和一组反应的相对速率联系起来。这些关系已总结成 Hammett 方程式(以哥伦比亚大学的 Louis P. Hammett 命名)。

$$\log \frac{K}{K_0} = \rho\sigma \text{ 或 } \log \frac{k}{k_0} = \rho\sigma$$

这里的 K 或 k 属于间位或对位取代的苯基化合物的反应(例如,取代苯甲酸的电离),而 K_0 和 k_0 属于未取代的化合物的同一反应(例如,苯甲酸的电离)。

取代常数 (σ) 是一个数字(+或-),表示一个取代基的相对吸电子或推电子效应。反应常数 (ρ) 也是一个数字(+或-),表示某一反应对吸电子或推电子的相对需要。

大量的研究工作已证明 Hammett 关系适用于好几百组反应。(例如 40 多个对位取代的苯甲酸的电离是其中的一组)。仅仅用两个表——一个 σ 常数表和一个 ρ 常数表——就可以计算几千个反应的相对 K_{eq} 值或相对速率。例如,从间硝基的 σ 值(+0.710)和苯甲酸在水中(25℃)的 ρ 值(+1.00),可以算出间硝基苯甲酸的 K_a 是苯甲酸 K_a 的 5.13 倍。用同一个 σ 值,和苯甲酰胺于 80℃、在 60% 乙醇中的酸催化水解反应的 ρ 值(-0.298),就能够计算出间硝基苯甲酰胺的水解速度只有苯甲酰胺的 0.615 倍。

Hammett 关系也称为线性自由能关系。因为它是根据,也显示了自由能变化和取代基所致的效应之间所存在的线性关系。其他的一些线性自由能关系也是已知的了,它们既考虑到电子效应,又考虑到空间效应,既适用于间位和对位取代的苯基化合物,又适用于邻位取代的苯基化合物,既适用于芳香族化合物,也适用于脂肪族化合物。所有这些可能是物理有机化学的最大的成就。

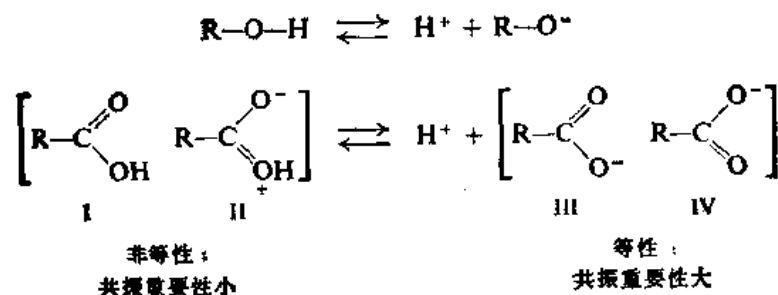
在讲速度时,我们要比较反应物的稳定性和过渡态的稳定性。在讲平衡时,我们将比较反应物的稳定性和产物的稳定性。对非常相似的反应,我们有理由假定,若产物相对于反应物来说愈稳定的话,则反应将愈进行得完全。

19.12 羧酸的酸性

下面看一下羧酸的酸性是怎样和结构相联系的。进行这一联系时,我们要假定酸性主要决定于酸和它的负离子之间稳定性的差别。

首先,最重要的事实是羧酸终究是酸。如何能说明羧酸的一OH 释放氢离子要比醇的一OH 容易得多呢? 让我们来考察一下这两种情况中的反应物和产物的结构。

可以看到,醇和烷氧基离子都可以用单一的结构来满意地表示。然而对羧酸,可以写出两个共振结构(I和II),对羧酸负离子也可以写出两个共振结构(III和IV)。酸和负离子两者都是共振杂化体。但是在这两种情况中,共振是否同等重要呢。从 9.10 节中的原则可以知道,在完全等性的结构 III 和 IV 之间的共振,要比在非等性的 I 和 II 之间重



要得多。因此，虽然酸和负离子两者都为共振所稳定，但对负离子的稳定作用比酸大得多（见图 19.2）。平衡移向电离增大的方向，因而 K_a 增大。

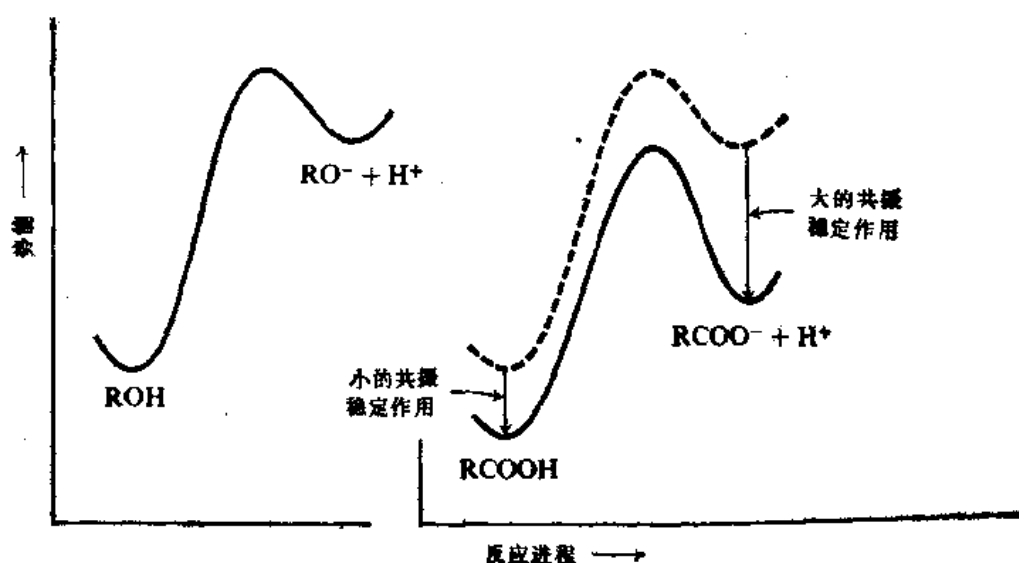


图 19.2 分子结构和平衡的位置。羧酸产生共振稳定的负离子；是比醇更强的酸。
(为了便于比较，将图相互排齐)

严格地讲，对于酸，共振比较不重要，因为两个参与结构具有不同的稳定性；而其离子的两个等性的参与结构必然要有相同的稳定性。在结构 II 中，两个电负性相同的原子带有相反的电荷；由于必须供给能量来分开相反的电荷，II 应含有较多的能量，因此不如 I 稳定。考虑电荷的分散是一个经验规律(9.10 节)，它可以用来估计相对稳定性，因而也可以估计一个参与结构的相对重要性。

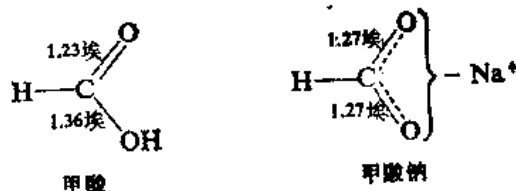
因此羧酸的酸性是由它的负离子的强共振稳定作用造成的。这个稳定作用和所产生的酸性只是因为有羰基的存在才使之有可能。

19.13 羧酸根离子的结构

按照共振理论，羧酸根离子是两个具有相同稳定性和贡献相同的结构的杂化体。碳和每个氧以“一又二分之一”键相联结。负电荷均匀地分布在两个氧原子上。



键长的证据支持了负离子确实是共振杂化体,例如,甲酸含有一个碳-氧双键和一个碳-氧单键;我们预计这些键会有不同的长度。另一方面,如果甲酸钠是共振杂化体,就应该含有两个相等的碳-氧键;我们预计它们会有相同的长度,介于双键和单键之间。X射线和电子衍射证明这些预测是正确的。甲酸含有一个 1.36 埃的碳-氧键(单键)和另一个 1.23 埃的碳-氧键(双键);甲酸钠含有两个相等的碳-氧键,长度都是 1.27 埃。



问题 19.5 如何说明 CaCO_3 中的三个碳-氧键有相同的长度,而且这个长度 (1.31 埃) 比在甲酸钠中的要长?

按照轨道理论,这种共振意味着什么呢? 羧基的碳原子是以 σ 键和其他三个原子相联结的(图 19.3); 由于这些键使用了 sp^2 轨道(7.2 节),它们位于同一个平面上,并且以 120° 分开。碳的其余的 p 轨道和两个氧原子的 p 轨道等同地交叠形成杂化键(和苯比较, 14.8 节)。这样,电子不只和一个或两个核而是和三个核(一个碳和两个氧)相结合;因此受约束较紧,键更强,所以负离子更稳定。电子的这种参与到一个以上的键,即电子云的分散或离域,就是以两个结构的共振杂化体来代表负离子的意义所在。

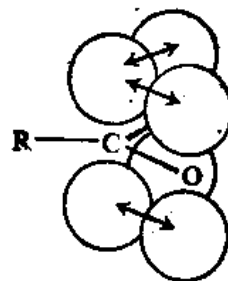
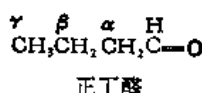


图 19.3 羧酸根离子。 p 轨道在两个方向交叠: π 电子的离域和电荷的分散。

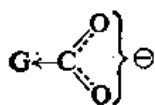
问题 19.6 你如何说明醛(如正丁醛)的 α -氢要比分子中任何其他的氢有更大的酸性(在 21.1 节中核对你的答案)。



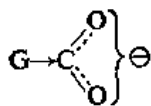
19.14 取代基对酸性的影响

其次,看一下连接 $-\text{COOH}$ 的基团的结构变化是如何影响酸性的。任何能使负离子比酸更加稳定的因素应使酸性增大;任何能使负离子不稳定的因素应减弱酸性。从已经学过的正碳离子的知识,就可作出合理的估计。吸电子取代基应当分散负电荷,使负离子稳定,因此增加酸性。推电子取代基应当增强负电荷,使负离子不稳定,因此减弱酸性。表 19.2 中所列的 K_a 值与这种预测相符合。

酸的强度



G 吸电子 稳定负离子
增强酸性



G 推电子: 使负离子不稳定
减弱酸性

先看脂肪酸,吸电子的卤素增强酸性:氯代乙酸的酸性是乙酸的100倍,二氯乙酸更强,三氯乙酸的酸性是未取代酸的10 000倍以上。其他的卤素具有相似的效应。

表 19.2 羧酸的酸性常数

羧酸	K_a	羧酸	K_a
HCOOH	17.7×10^{-5}	CH ₃ CHClCH ₂ COOH	8.9×10^{-5}
CH ₃ COOH	1.75×10^{-5}	ClCH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH	2.96×10^{-5}
ClCH ₂ COOH	136×10^{-5}	FCH ₂ COOH	260×10^{-5}
Cl ₂ CHCOOH	5530×10^{-5}	BrCH ₂ COOH	125×10^{-5}
Cl ₃ CCOOH	23200×10^{-5}	ICH ₂ COOH	67×10^{-5}
CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	1.52×10^{-5}	C ₆ H ₅ CH ₂ COOH	4.9×10^{-5}
CH ₃ CH ₂ CHClCOOH	139×10^{-5}	p-O ₂ NC ₆ H ₄ CH ₂ COOH	14.1×10^{-5}

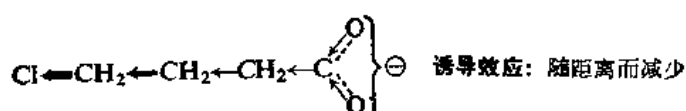
取代苯甲酸的酸性常数

苯甲酸的 $K_a = 6.3 \times 10^{-5}$

对-NO ₂	36×10^{-5}	间-NO ₂	32×10^{-5}	邻-NO ₂	670×10^{-5}
对-Cl	10.3×10^{-5}	间-Cl	15.1×10^{-5}	邻-Cl	120×10^{-5}
对-CH ₃	4.2×10^{-5}	间-CH ₃	5.4×10^{-5}	邻-CH ₃	12.4×10^{-5}
对-OCH ₃	3.3×10^{-5}	间-OCH ₃	8.2×10^{-5}	邻-OCH ₃	8.2×10^{-5}
对-OH	2.6×10^{-5}	间-OH	8.3×10^{-5}	邻-OH	105×10^{-5}
对-NH ₂	1.4×10^{-5}	间-NH ₂	1.9×10^{-5}	邻-NH ₂	1.6×10^{-5}

问题 19.7 (a)一卤乙酸的 K_a 值对各种卤素的诱导效应的相对强度说明了什么? (b)根据表 19.2, 苯基—C₆H₅ 具有怎样的诱导效应?

α -氯丁酸是像氯乙酸一样强的酸。然而,当氯原子从—COOH 附近移开时,氯的影响很快地变小: β -氯丁酸的强度仅仅是丁酸的6倍, γ -氯丁酸的强度仅仅是丁酸的2倍。诱导效应的特点是随着距离的增加而迅速减少,当超过四个以上的原子时,这种效应的重要性就很小了。



取代基对芳香族酸有类似的影响:—CH₃, —OH 和 —NH₂ 使苯甲酸变弱,而 —Cl 和 —NO₂ 使苯甲酸变强。我们认识到:使酸性变弱的基团是那些能活化环对亲电取代(钝化亲核取代)的基团。使酸性增强的基团是那些能钝化环对亲电取代(致活亲核取代)的基团。还有,对反应活性影响最大的基团(不论致活还是致钝),对酸性影响也最大。

—OH 和 —OCH₃ 基团具有两种效应(15.18 节):当在间位时,是吸电子的、使酸性变强的诱导效应;在对位时,是推电子的、使酸性变弱的共振效应(后者在这个位置上时胜过诱导效应)。把这两种效应与卤素所致的两种效应进行对比(15.19 节)。

邻位取代芳香酸与间位或对位异构体以及脂肪酸的情况不相同。几乎所有的邻位取代基,无论是吸电子的还是推电子的,都有同一类型的效应——使酸性增强——而且这种效应异常之大。(例如,把邻-NO₂ 和邻-CH₃ 的效应作比较,把邻-NO₂ 和间-NO₂ 或对-NO₂ 的效应作比较。)这个邻位效应无疑是和基团的靠近有关,但是比仅仅由于体积而产生的位阻影响要大。

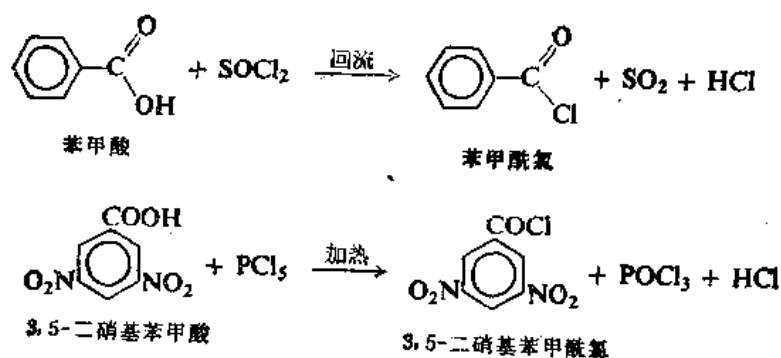
因此,可以看到,同样的概念即诱导效应和共振不仅在处理反应速率上有用,在处理平衡上也非常有用。应用这些概念去估计负离子的稳定性,就能够预测酸的相对强度;这样,不仅能说明取代基对羧酸强度的影响,也能说明这些化合物是酸这个重要事实。

问题 19.8 有证据指出,某些基团,如对甲氧基,通过使负离子不稳定而使苯甲酸的酸性变弱的程度不如通过使酸稳定而使之变弱。写出结构式以说明可能的共振类型。为什么这样的共振对酸比对负离子更重要?

19.15 转变成酰氯

由羧酸转变成酰氯,往往比转变成其他官能团的衍生物更常见。从有高度反应活性的酰氯,又可以得到许多其他类型的化合物,其中有酯和酰胺(20.8节)。

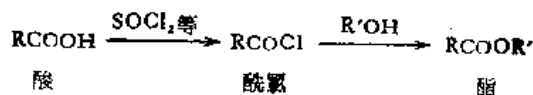
酰氯是一Cl取代羧酸中的一OH而成的。有三个试剂常常用于这个目的,氯化亚砷(SOCl_2),三氯化磷(PCl_3)和五氯化磷(PCl_5)。(这些试剂可以认为是哪些无机酸的酰氯?)例如:



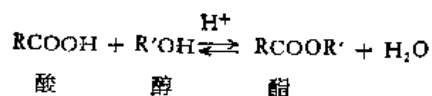
使用氯化亚砷特别方便,因为生成的产物,除酰氯外,都是气体,它们比较容易和酰氯分离;任何过量的低沸点氯化亚砷(79°C)易通过蒸馏除去。

19.16 转变成酯

酸常常是经过酰氯再转换成酯的:



羧酸和醇在少量无机酸存在下加热时,可以直接转变成酯,常用的无机酸有浓硫酸或干燥的氯化氢。这个反应是可逆的,反应中存在的反应物和产物达到一定数量时,平衡就达到了。

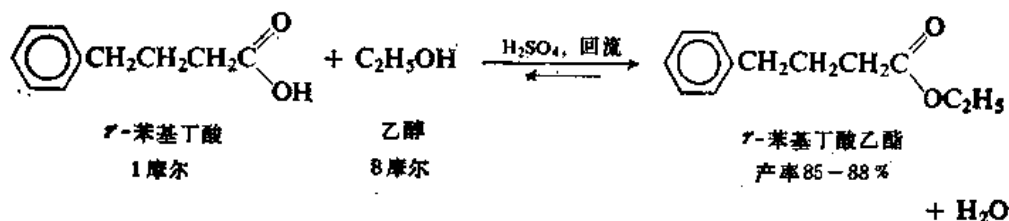


例如,将1摩尔乙酸和1摩尔乙醇在少量硫酸存在下作用,直至达到平衡(数小时后)时,可得到大约含有2/3摩尔酯,2/3摩尔水,1/3摩尔酸和1/3摩尔醇所组成的混合物。当

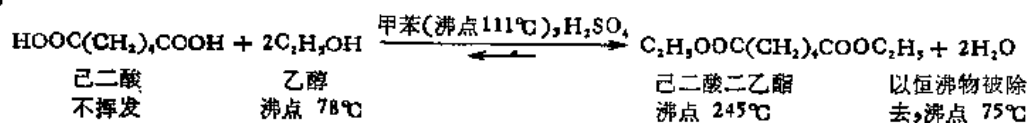
然, 如果用 1 摩尔酯和 1 摩尔水开始, 在硫酸存在时, 也能得到同样的平衡混合物。同一个催化剂(氢离子)既催化正反应(酯化反应), 也必然催化逆反应(水解反应)。

若直接由酸制酯, 这种可逆性是一个不利的因素; 人们所以要采用酰氯的路线, 是因为从酸制酰氯和从酰氯制酯这两步反应基本上都是不可逆的, 能够进行到底。

然而, 直接酯化的好处是一步就可合成; 应用平衡知识, 常可使它成为有用的方法。酸或醇中如果有一种是便宜的而且容易得到的话, 就可把它用得大为过量, 以使平衡向着产物方向移动, 从而使酯的产率增加。例如: 要使 1 摩尔价格昂贵的 γ -苯基丁酸更完全地转变成酯, 使用 8 摩尔便宜的乙醇是值得的:



有时用移去一种产物的方法来移动平衡。一个很好的操作方法可用己二酸二乙酯的制备来说明。己二酸(二元酸)、过量的乙醇、甲苯和少量的硫酸在蒸馏塔内加热。反应混合物中沸点最低的组分(沸点 75°C)是由水、乙醇和甲苯组成的恒沸混合物(与 15.16 节比较), 因此水一经生成, 就可作为恒沸混合物而经蒸馏除去。这样得到了产率为 95—97% 的酯。



当用酚(ArOH)代替醇时, 这个平衡特别不利, 但如在反应过程中除去水, 可以得到高产率的酚酯(RCOOAr)。

在反应点附近有大基团存在时, 不论是在醇中或在酸中, 都使酯化反应变慢(逆反应——水解也一样)。

酯化反应中的 $\text{CH}_3\text{OH} > 1^\circ > 2^\circ (> 3^\circ)$

反应活性 $\text{HCOOH} > \text{CH}_3\text{COOH} > \text{RCH}_2\text{COOH} > \text{R}_1\text{CHCOOH} > \text{R}_1\text{CCOOH}$

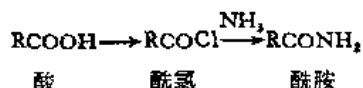
这种空间位阻现象是那么显著, 以致在制备叔醇的酯或像 2, 4, 6-三甲基苯甲酸那样的酯时, 要用特殊的方法。

酯化反应的机理与酯水解反应的机理肯定正好相反。在稍为再学一点有关羰基的知识以后, 在讨论酯的化学时(20.18 节), 我们将讨论这两种反应机理。

问题 19.9 (a) 在形成酰氯时, 羧酸中的哪一个键被断裂了, $\text{C}-\text{OH}$ 还是 $\text{CO}-\text{H}$?
 (b) 当标记的甲醇 $\text{CH}_3^{18}\text{OH}$ 和普通的苯甲酸反应时, 生成的苯甲酸甲酯中 ^{18}O 的丰度增加, 然而在生成的水中只含有普通的氧。在这个酯化反应中, 羧酸的哪一个键被断裂了, $\text{C}-\text{OH}$ 还是 $\text{CO}-\text{H}$? 在醇中是哪一个键?

19.17 转变成酰胺

酰胺是羧酸中的一 OH 被 $-\text{NH}_2$ 所取代的化合物。

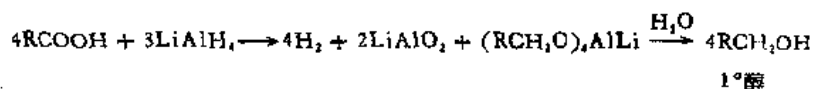


酰胺一般由氨和酰氯反应来制备。

19.18 酸还原成醇

醇转变成酸(19.6节)是很重要的,因为醇一般比酸更易得到。但并不尽然;从脂肪很易获得长直链的酸,比相应的醇容易得多,因而在这种情况下,把酸还原成醇这个逆过程就变得重要了。

氢化铝锂(LiAlH_4),是将酸还原成醇的少数几个试剂之一;最初的产物是烷氧化合物,经水解就变成了醇。



由于这个反应产率很好,氢化铝锂广泛地应用于实验室中,它不仅能还原酸,还能还原许多其他种类的化合物。但由于它比较昂贵,在工业中只用于还原少量贵重的原料,例如用于某些药物和激素的合成。

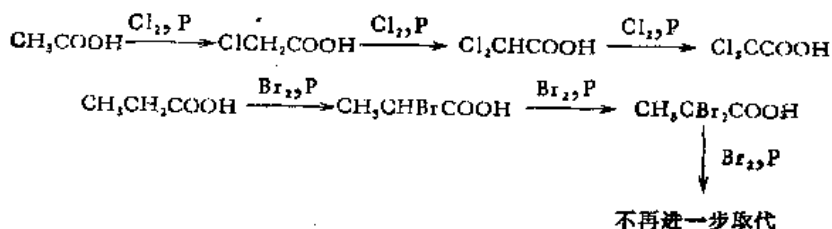
除直接还原外,另一种办法是将酸通过两步法还原成醇:先酯化,再将酯还原。酯可用许多方法还原,这些方法在实验室和工业上都可采用(20.22节)。

已经讲过(19.5节),从脂肪得到的羧酸中有可以用于有机合成的长链化合物。把这些酸还原成醇(直接地或者通过酯)是利用这些原料的一个十分重要的手段,因为从醇可以制备很多其他的化合物(11.13节)。虽然只能得到偶数碳的酸,但是使碳链增长当然是可能的,因此制得奇数碳原子的化合物也是可能的。(长的,直链伯醇的其他来源,见9.36节)

问题 19.10 简述从月桂酸(正- $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$, 十二酸)合成下列诸化合物的方法: (a) 1-溴十二烷; (b) 十三酸(C_{13} 酸); (c) 1-十四醇; (d) 1-十二烯; (e) 十二烷; (f) 1-十二炔; (g) 甲基正癸基酮; (h) 2-十二醇; (i) 十一酸; (j) 2-十四醇; (k) 2-甲基-2-十四醇。

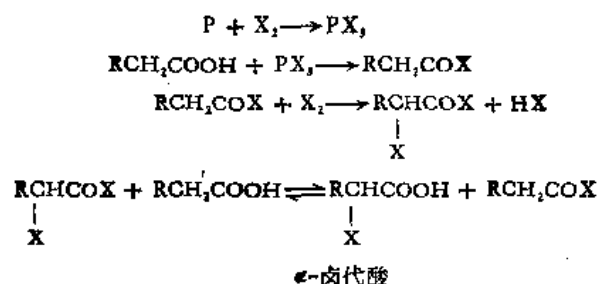
19.19 脂肪酸的卤代反应. 取代酸

在少量磷存在下,脂肪酸顺利地 and 氯或溴反应,生成 α -氢被卤素取代的化合物。这就是 **Hell-Volhard-Zelinsky** 反应。由于这个反应的专一性——只在 α 位卤代——和容易发生,在合成中相当重要。

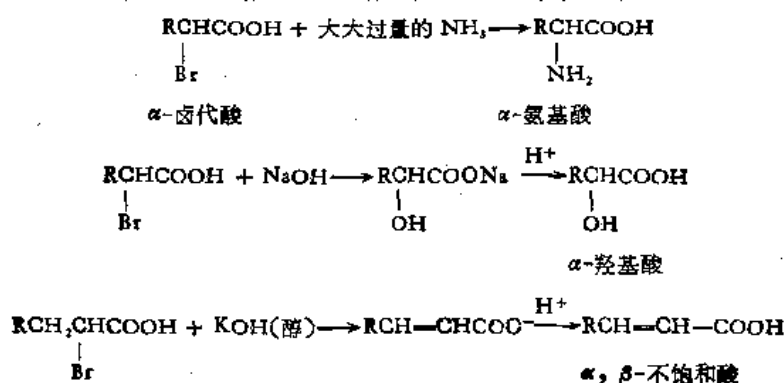


磷的作用主要是变少量的酸为酰卤。变成这种形式后(其理由这里不能详述),每一

个酸分子迟早都要发生 α -卤代反应。



这些卤代酸的卤素起亲核取代反应和消除反应时,很像在简单的卤代烷中一样(6.10和7.12节)。因此卤代反应是将羧酸转变成许多重要的取代羧酸的第一步:



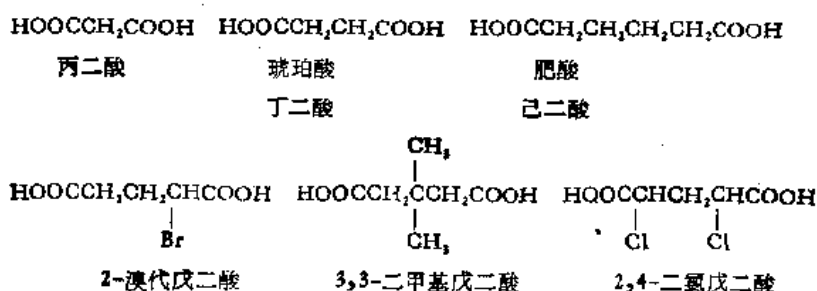
这些新的取代基又能起它们自己的特征性反应。

问题 19.11 试预测下列各个反应的产物:

- (a) $CH_2=CH-COOH + H_2/Ni$
- (b) 反- $CH_3CH=CHCOOH + Br_2/CCl_4$
- (c) $C_6H_5CH(OH)CH_2COOH + H^+$, 加热 $\rightarrow C_6H_5O_2$
- (d) 邻- $HOOCCH_2CH_2OH + H^+$, 加热 $\rightarrow C_6H_5O_2$

19.20 二元羧酸

如果取代基是另一个羧基,那末就成为二元羧酸了。例如:

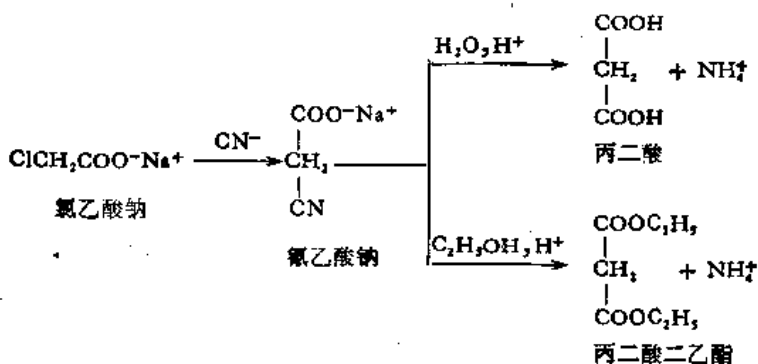


苯基二羧酸,苯二甲酸(16.11节),以前已经讲过了。

用于制备一元羧酸的方法也适用于制备大多数的二元羧酸。腈水解时生成一元羧酸,二元腈或氨基酸水解就生成二元羧酸。甲苯氧化时生成苯甲酸,二甲苯氧化就生成苯二甲酸。例如:

表 19.3 二元羧酸

名 称	分 子 式	熔 点(°C)	溶解度(克/100 克 H ₂ O 在20°C)	K ₁	K ₂
草酸	HOOC—COOH	189	9	5400×10^{-3}	5.2×10^{-1}
丙二酸	HOOCCH ₂ COOH	136	74	140	0.20
丁二酸	HOOC(CH ₂) ₂ COOH	185	6	6.4	0.23
戊二酸	HOOC(CH ₂) ₃ COOH	98	64	4.5	0.38
己二酸	HOOC(CH ₂) ₄ COOH	151	2	3.7	0.39
顺-丁烯二酸	顺-HOOCCH=CHCOOH	130.5	79	1000	0.055
反-丁烯二酸	反-HOOCCH=CHCOOH	302	0.7	96	4.1
邻苯二甲酸	1,2-C ₆ H ₄ (COOH) ₂	231	0.7	110	0.4
间苯二甲酸	1,3-C ₆ H ₄ (COOH) ₂	348.5	0.01	24	2.5
对苯二甲酸	1,4-C ₆ H ₄ (COOH) ₂	300 升华	0.002	29	3.5



问题 19.12 在上述制备中,为什么在用氰化钠处理以前,先要把氯乙酸转变成它的盐

问题 19.13 简述下列各合成法:

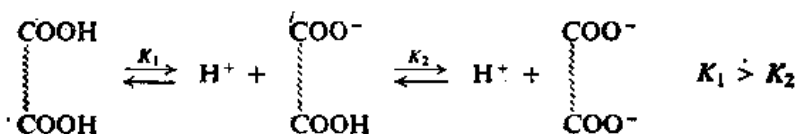
(a) 从1,3-丙二醇(可以从甘油发酵得到)合成戊二酸; (b) 从顺-9-十八烯酸(油酸, 从脂肪中得到)合成壬二酸; (c) 从1,4-丁炔二醇(可由乙炔和甲醛制得)合成丁二酸。

一般说来，二元羧酸的化学性质和一元羧酸一样。把二个羧基中的一个羧基转变成衍生物是可能的；也可以把两个羧基分别转变成不同的衍生物。

问题 19.14 试预测下列反应的产物:

- (a) 己二酸 (146 克) + 95% 乙醇 (146 克) + 苯 + 浓 H_2SO_4 , 100°C
 (b) 己二酸 (146 克) + 95% 乙醇 (50 克) + 苯 + 浓 H_2SO_4 , 100°C
 (c) 丁二酸 + LiAlH_4
 (d) 戊二酸 + 1 摩尔 Br_2 , P
 (e) 对苯二甲酸 + 过量 SOCl_2
 (f) 失水苹果酸 (顺丁烯二酸) + Br_2/CCl_4

像其他含有一个以上可电离的氢的酸 (H_2SO_4 , H_2CO_3 , H_3PO_4 等) 一样, 第二个羧基的电离不如第一个羧基容易(比较表 19.3 中的 K_1 和 K_2 值)。



把氢离子与双电荷负离子分离要比与单电荷负离子分离需要更多的能量。

问题 19.15 比较草酸(一级电离)和甲酸的酸性;丙二酸(一级电离)和乙酸的酸性。怎样解释这些差别?

问题 19.16 将下列化合物按酸性(一级电离)大小排列:草酸,丙二酸,丁二酸,戊二酸。如何解释这个次序?

对其他羧酸来说是典型的某些反应,在二元酸中却仅仅由于在一个分子中有二个羧基而给出了不寻常的结果(20.24 和 23.8 节)。此外,有些二元酸发生某些特殊的反应,这可能是仅仅由于两个羧基彼此处于特殊的地位而引起的(26.4 节)。

问题 19.17 试写出下列各反应产物的可能的结构:

(a) 草酸+乙二醇 \rightarrow $C_4H_4O_4$

(b) 丁二酸+加热 \rightarrow $C_4H_4O_3$

(c) 对苯二甲酸+乙二醇 \rightarrow $(C_{10}H_8O_4)_n$, 即高聚物“涤纶”

19.21 羧酸的分析. 中和当量

羧酸可根据其酸性来识别。羧酸溶于氢氧化钠和碳酸氢钠的水溶液。和碳酸氢钠反应时,有二氧化碳气泡放出(19.4 节)。

(酚的酸性比水强,见 24.9 节,但是也有一些例外,其酸性比羧酸要弱得多。它们溶于氢氧化钠水溶液,而不溶于碳酸氢钠水溶液。磺酸的酸性比羧酸还要强,但它们含有硫,后者可用元素分析检出。)

某未知物一经鉴定为羧酸以后,常常用它和它的衍生物的物理性质来确定它是哪个酸。常用的衍生物是酰胺(见 20.11 和 23.7 节)和酯(见 20.15 节)。

问题 19.18 把问题 18.21 (18.16 节)中所作的表进行扩充,以便把从那时起我们所学过的化合物类型和试验都包括进去。

对检定一个已经发表过的酸和证明一个新酸的结构方面特别有用的概念是**中和当量**:用标准碱进行滴定所测得的酸的当量。把称量过的酸的样品溶于水或醇的水溶液,测定中和该溶液所需的标准碱液的体积。例如,0.224 克未知酸的样品(熔点: 139—140°C)需用 13.6 毫升 0.104 摩尔/升氢氧化钠溶液中和(至酚酞终点)。因为每 1000 毫升碱液含有 0.104 当量,又因为需要的碱的当量数等于存在的酸的当量数,于是:

$$\frac{13.6}{1000} \times 0.104 \text{ 当量的酸} = 0.224 \text{ 克}$$

所以

$$1 \text{ 当量的酸} = 0.224 \times \frac{1000}{13.6} \times \frac{1}{0.104} = 158 \text{ 克}$$

问题 19.19 上述的酸可能是下列化合物中的哪一个?

(a) 邻氯苯甲酸(熔点: 141°C), (b) 2,6-二氯苯甲酸(熔点 139°C)

问题 19.20 某个酸(沸点 203—205°C)的 0.187 克样品需用 18.7 毫升 0.0972N NaOH

中和。(a) 中和当量是多少? (b) 它可能是下列酸中的哪一个: 正己酸(沸点 205℃), 甲氧基乙酸(沸点 203℃), 乙氧基乙酸(沸点 206℃)?

问题 19.21 (a) 1 摩尔邻苯二甲酸可以中和多少个当量的碱? 邻苯二甲酸的中和当量是多少? (b) 中和当量和酸分子中酸性氢的数目之间有什么关系? (c) 1, 3, 5-苯三甲酸的中和当量是多少? 苯六甲酸, $C_6(COOH)_6$, 的中和当量是多少?

羧酸的金属盐可通过下列事实加以识别: (a) 强烈加热(灼烧试验)后会留下残渣; (b) 在相当高的温度下分解而不熔化; (c) 用稀的无机酸处理能转变成羧酸。

问题 19.22 一个羧酸的钠盐经灼烧后留下的残渣呈白色, 溶于水并能使湿的石蕊试纸变蓝, 和稀盐酸反应有气泡生成。它可能的化学组成是什么?

19.22 羧酸的波谱分析

红外。 羧基由一个羰基 ($C=O$) 和一个羟基 (OH) 组成, 因此羧酸的红外光谱会反映出这两种结构单元。对于有氢键缔合的酸 (二聚体), $O-H$ 伸缩在 2500—3000 厘米⁻¹ 范围内有一个强的宽谱带 (见图 19.4)。

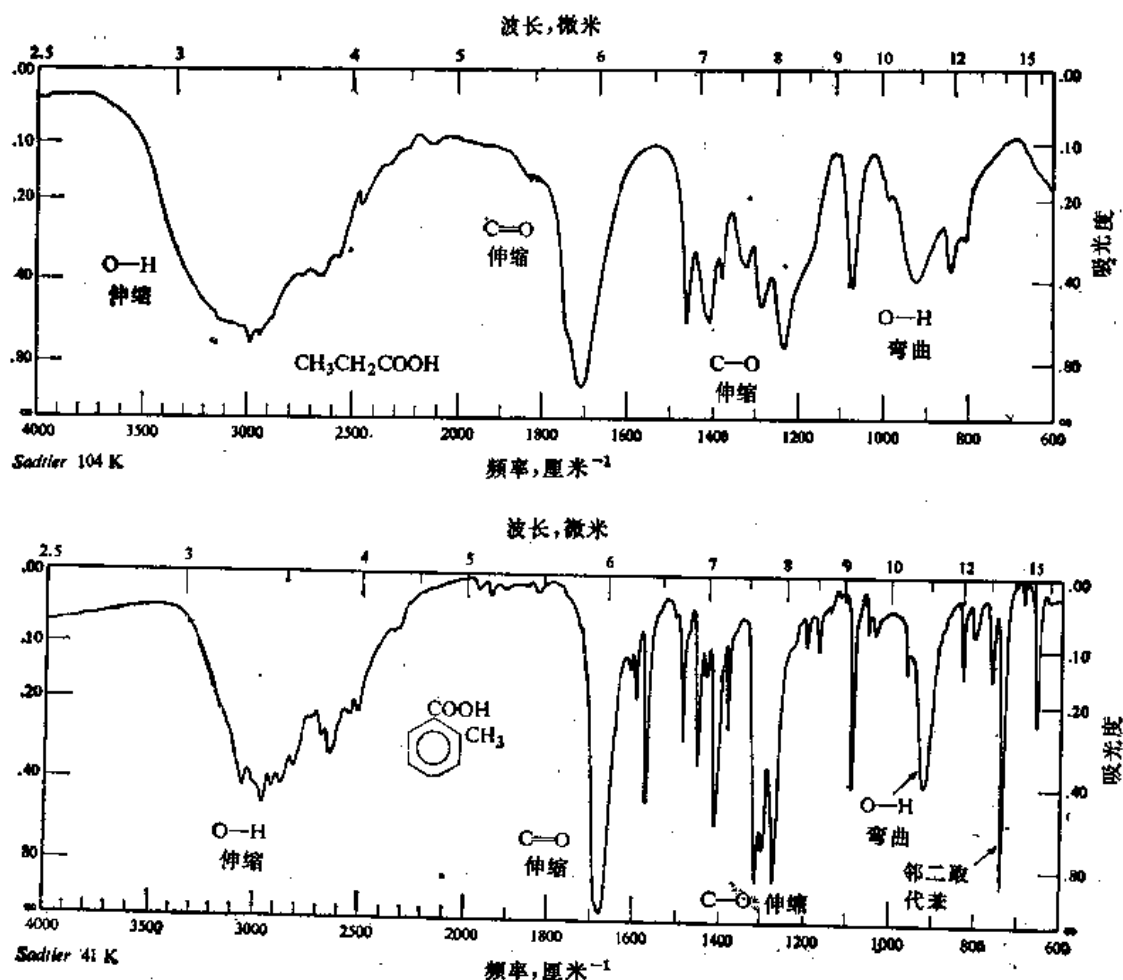
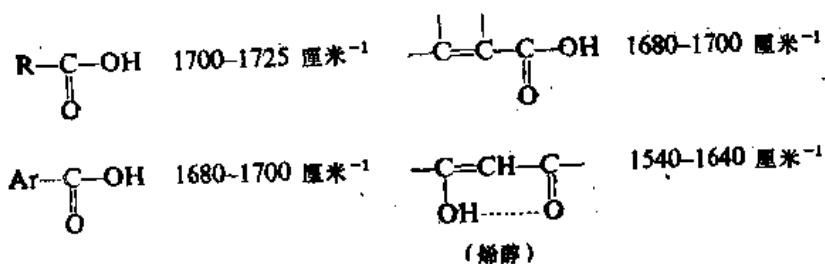


图 19.4 (a) 丙酸和 (b) 邻甲基苯甲酸的红外光谱。

O—H 伸缩, 强, 宽	
—COOH 和 烯醇	2500—3000 厘米 ⁻¹
ROH 和 ArOH	3200—3600 厘米 ⁻¹

我们第一次见到酸中的羰基伸缩所引起的吸收带。这个强吸收带所在的区域中往往不会出现其他强吸收带, 因此从它的精确频率可以得到有关结构的许多信息, 对于(氢键缔合的)酸, C=O 的吸收谱带约在 1700 厘米⁻¹。

C=O 伸缩, 强



酸也在 1250 厘米⁻¹附近显示出 C—O 伸缩谱带(与醇(17.6 节)和醚(17.7 节)比较)并在 1400 厘米⁻¹和 920 厘米⁻¹附近显示出 O—H 弯曲谱带(宽)。

烯醇也显示出 O—H 和 C=O 吸收; 两者可借 C=O 谱带的特征频率加以区别。醛、酮和酯显示出羰基的吸收, 但没有 O—H 谱带(某些含氧化合物的对比可见表 20.3)。

核磁共振。羧酸核磁共振谱的显著特点是一COOH 的质子吸收在远的低场(δ 10.5—12)。[和酚(ArOH)的酸性质子吸收的比较见 24.17 节。]

习 题

1. 写出直链饱和羧酸的普通名称和 IUPAC 名称, 其所含的碳原子数分别为: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18。

2. 写出下列化合物的结构式, 如有可能, 写出其第二个名称(用不同的命名体系):

- | | |
|----------------------------|------------------------------|
| (a) 异戊酸 | (i) 间苯二甲酸 |
| (b) 三甲基乙酸 | (k) 对苯二甲酸 |
| (c) α, β -二甲基己酸 | (l) 对羟基苯甲酸 |
| (d) 2-甲基-4-乙基辛酸 | (m) α -甲基丁酸钾 |
| (e) 苯乙酸 | (n) 2-氯丙酸镁 |
| (f) γ -苯基丁酸 | (o) 顺-丁烯二酸 |
| (g) 己二酸 | (p) α, α' -二溴丁二酸 |
| (h) 对甲基苯甲酸 | (q) 异丁腈 |
| (i) 邻苯二甲酸 | (r) 2, 4-二硝基苯甲腈 |

3. 用方程式表示如何能将下列每个化合物转变成苯甲酸:

- | | |
|---------|---|
| (a) 甲苯 | (d) 苯醇 |
| (b) 溴苯 | (e) 2, 2, 2-三氯甲苯 |
| (c) 苯甲腈 | (f) 苯乙酮 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$, (提示: 见 11.14 节) |

4. 用方程式表示如何能将下列各化合物转变成正丁酸:

- | | |
|---------|----------------|
| (a) 正丁醇 | (c) 正丙醇(第二种方法) |
| (b) 正丙醇 | (d) 甲基正丙基酮 |

上述哪一种方法能用来制备三甲基乙酸?

5. 用方程式表示如何能将四氢呋喃转变成:

(a) 丁二酸

(b) 戊二酸

(c) 己二酸

6. 用方程式表示苯甲酸和下列试剂的反应(若有的话):

(a) KOH

(g) LiAlH_4

(m) $\text{Br}_2 + \text{P}$

(b) Al

(h) 热的 KMnO_4

(n) $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$

(c) CaO

(i) PCl_5

(o) 发烟硫酸

(d) Na_2CO_3

(j) PCl_3

(p) $\text{CH}_3\text{Cl}, \text{AlCl}_3$

(e) NH_3 (水溶液)

(k) SOCl_2

(q) 正丙醇, H^+

(f) $\text{H}_2, \text{Ni}, 20^\circ\text{C}, 1$ 大气压

(l) Br_2/Fe

7. 在习题 6 中用正戊酸代替苯甲酸并作同样回答。

8. 用方程式表示如何能将异丁酸转变成下列诸化合物, 可用任何需要的试剂。

(a) 异丁酸乙酯

(d) 异丁酸镁

(b) 异丁酰氯

(e) 异丁醇

(c) 异丁酰胺

9. 用方程式表示将苯甲酸转变成下列诸化合物的全部步骤:

(a) 苯甲酸钠

(e) 苯甲酸正丙酯

(b) 苯甲酰氯

(f) 苯甲酸对甲苯酯

(c) 苯甲酰胺

(g) 苯甲酸间溴苯酯

(d) 苯

(h) 苄醇

10. 用方程式表示如何能将苯乙酸转变成下列诸化合物, 可用任何需要的试剂:

(a) 苯乙酸钠

(g) β -苯乙醇

(b) 苯乙酸乙酯

(h) α -溴代苯乙酸

(c) 苯乙酰氯

(i) α -氨基苯乙酸

(d) 苯乙酰胺

(j) α -羟基苯乙酸

(e) 对溴苯乙酸

(k) 苯基丙二酸 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{COOH})_2$

(f) 对硝基苯乙酸

11. 完成下列诸反应, 给出主要有机产物的结构和名称。

(a) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOOH} + \text{KMnO}_4 + \text{OH}^- + \text{热}$

(b) 对- $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$

(c) 丁二酸 + LiAlH_4 , 然后用 H^+ 处理

(d) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}^+$

(e) (d) 的产物 + $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$

(f) 正丁酸 + Br_2, P

(g) 环- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{MgBr} + \text{CO}_2$, 然后用 H_2SO_4 处理

(h) (g) 的产物 + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}^+$

(i) (g) 的产物 + $\text{SOCl}_2 + \text{热}$

(j) 间- $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3 + \text{KMnO}_4 + \text{OH}^-$

(k) 1,3,5-三甲苯 + $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$

(l) 异丁酸 + 异丁醇 + H^+

(m) 水杨酸(邻- $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{COOH}$) + Br_2, Fe

(n) 乙酸钠 + 对硝基苄基溴

(o) 亚麻酸 + 过量 H_2, Ni

- (p) 油酸 + KMnO_4 + 热
 (q) 亚油酸 + O_3 , 然后 $\text{H}_2\text{O}, \text{Zn}$
 (r) 苯甲酸 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$) + H_2, Ni , 加热, 加压 $\longrightarrow \text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2$
 (s) 苯甲酸 + 乙二醇 + $\text{H}^+ \longrightarrow \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$
 (t) 邻苯二甲酸 + 乙醇 + $\text{H}^+ \longrightarrow \text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4$
 (u) 油酸 + Br_2/CCl_4
 (v) (u) 的产物 + KOH (醇)
 (w) 油酸 + HCO_2OH

12. 简述一个应用 $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ 或 $^{14}\text{CH}_3\text{OH}$ 作为 ^{14}C 源以合成下列标记化合物的可行的实验室方法。

- (a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^{14}\text{COOH}$ (c) $\text{CH}_3^{14}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
 (b) $\text{CH}_3\text{CH}_2^{14}\text{CH}_2\text{COOH}$ (d) $^{14}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$

13. 简述从甲苯和任何需要的脂肪族化合物与无机试剂开始的合成下列各化合物的可行的实验室方法的全部步骤。

- (a) 苯甲酸 (c) 对氯苯甲酸
 (b) 苯乙酸 (f) 对溴苯乙酸
 (e) 对甲基苯甲酸 (g) α -氯代苯乙酸
 (d) 间氯苯甲酸

14. 简述从苯、甲苯和四个或四个以下碳的醇合成下列各个化合物的实验室方法。可用任何需要的无机试剂。

- (a) α -甲基丁酸乙酯 (c) α -氨基对溴苯乙酸
 (b) 3,5-二硝基苯甲酰氯 (d) α -羟基丙酸
 (e) 对- $\text{HO}, \text{SC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (i) 3-溴-4-甲基苯甲酸
 (f) 2-戊烯酸 (j) α -甲基苯乙酸
 (g) 对甲基苯甲酰胺 (k) 2-溴-4-硝基苯甲酸
 (h) 苯甲酸正己酯 (l) 1,2,4-苯三甲酸

15. 勿参考表格, 以酸性大小为序排列下列各组化合物:

- (a) 丁酸, 2-溴丁酸, 3-溴丁酸, 4-溴丁酸
 (b) 苯甲酸, 对氯苯甲酸, 2,4-二氯苯甲酸, 2,4,6-三氯苯甲酸
 (c) 苯甲酸, 对硝基苯甲酸, 对甲基苯甲酸
 (d) α -氯代苯乙酸, 对氯苯乙酸, 苯乙酸, α -苯丙酸
 (e) 对硝基苯甲酸, 对硝基苯乙酸, β -(对硝基苯基)丙酸
 (f) 乙酸, 乙炔, 氨, 乙烷, 乙醇, 硫酸, 水
 (g) 乙酸, 丙二酸, 丁二酸

16. 将习题 15(f) 中各酸的单钠盐按碱性大小排列之。

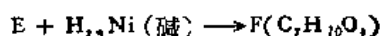
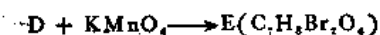
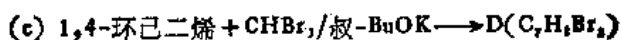
17. 两种不溶于水的固体, 苯甲酸和邻氯苯甲酸, 能用甲酸钠的水溶液处理来分开。这里发生了什么反应? (提示: 看一下表 19.2 中的 K_a 值。)

18. 将下列各组化合物按所述反应的反应活性次序排列之:

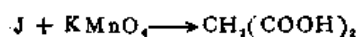
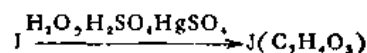
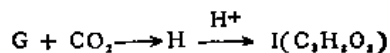
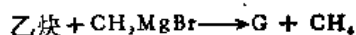
- (a) 用苯甲酸酯化: 仲丁醇, 甲醇, 叔戊醇, 正丙醇
 (b) 用乙醇酯化: 苯甲酸, 2,6-二甲基苯甲酸, 邻甲基苯甲酸
 (c) 用甲醇酯化: 乙酸, 甲酸, 异丁酸, 丙酸, 三甲基乙酸

19. 给出化合物 A—F 的立体化学式。

- (a) 外消旋的 β -溴代丁酸 + 1 摩尔 $\text{Br}_2, \text{P} \longrightarrow \text{A} + \text{B}$
 (b) 反-丁烯二酸 + $\text{HCO}_2\text{OH} \longrightarrow \text{C}(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4)$



20. 给出化合物 G 到 J 的结构:



21. 试说出可以用来区别下列化合物的简单化学试验(指示剂的颜色改变除外):

- (a) 丙酸和正戊醇
- (b) 异戊酸和正辛烷
- (c) 正丁酸乙酯和异丁酸
- (d) 丙酰氯和丙酸
- (e) 对氨基苯甲酸和苯甲酰胺
- (f) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOOH}$ 和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_3$

确切地说出你将如何去做和观察到什么。

22. 从下列几个方面比较苯甲酸和苯甲酸钠:

- (a) 挥发性
- (b) 熔点
- (c) 固体的电离度
- (d) 在水中的电离度
- (c) 在水中的溶解度
- (d) 在醚中的溶解度
- (g) 酸性和碱性

这些比较是否普遍地适用于酸和它们的盐?

23. 你如何用化学方法分离下列混合物,并将每一组分以相当的纯粹的形式回收?

- (a) 正己酸和正己酸乙酯
- (b) 正丁醚和正丁酸
- (c) 异丁酸和 1-己醇
- (d) 苯甲酸钠和三苯基甲醇

确切地说出你将如何去做和观察到什么。

24. 某未知物被认为是下列各组化合物中的一个,你将如何着手找出未知物实际上可能是哪一个。可能时使用简单的化学试验;必要时也可用更精密的化学方法,如定量氢化,开裂反应,中和当量等等,还可利用任何需要的物理常数表。

- (a) 丙烯酸 ($\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$, 沸点 142°C) 和丙酸(沸点 141°C)
- (b) 苦杏仁酸 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCOOH}$, 熔点 120°C) 和苯甲酸(熔点 122°C)
- (c) 邻氯苯甲酸(熔点 141°C), 内消旋酒石酸(熔点 140°C), 间硝基苯甲酸(熔点 141°C) 和 辛二酸 [$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$, 熔点 144°C]
- (d) 氯乙酸(沸点 189°C), α -氯丙酸(沸点 186°C), 二氯乙酸(沸点 194°C) 和 正戊酸(沸点 187°C)
- (e) 3-硝基邻苯二甲酸(熔点 220°C) 和 2,4,6-三硝基苯甲酸(熔点 220°C)
- (f) 对氯苯甲酸(熔点 242°C), 对硝基苯甲酸(熔点 242°C), 邻硝基肉桂酸(邻- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CHCOOH}$, 熔点 240°C)
- (g) 下列诸化合物,它们的沸点彼此仅差几度:
 - 邻氯苯甲醚
 - β -氯代苯乙烯
 - 对甲苯基乙基醚
 - 顺-十氢萘(见第五章习题7)
 - 1,2,3,5-四甲基苯
 - 沉香醇 (linalool 见第十一章习题 24)
 - 4-甲基戊酸
 - α -氯代乙苯

2,4-二氯甲苯

邻甲苯胺(邻- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$)

25. 用表 19.4, 说明下列化合物可能是哪一个酸或哪几个酸。并提出你如何进一步鉴定它或确证你的鉴定。

表 19.4 某些羧酸的衍生物

	酸 熔点(°C)	酰胺 熔点(°C)	酰苯胺 熔点(°C)	对硝基苯酯 熔点(°C)
反巴豆酸 ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOH}$)	72	161	118	67
苯乙酸	77	156	118	65
花生酸(正- $\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{COOH}$)	77	108	92	—
α -羟基异丁酸	79	98	136	80
羟基乙酸 (HOCH_2COOH)	80	120	97	107
β -碘代丙酸	82	101	—	—
碘乙酸	83	95	143	—
己二酸 ($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$)	151	220	241	106
对硝基苯乙酸	153	198	198	—
2,5-二氯苯甲酸	153	155	—	—
间氯苯甲酸	154	134	122	107
2,4,6-三甲基苯甲酸	155	—	—	188
间溴苯甲酸	156	155	136	105
对氯苯氧乙酸	158	133	125	—
水杨酸(邻- HOCH_2COOH)	159	142	136	98

K: 熔点 155—157°C; 卤素试验, 正; 对硝基苯基酯, 熔点 104—106°C; 中和当量, 158 ± 2

L: 熔点 152—154°C; 卤素和氮试验, 负

M: 熔点 153—155°C; 氯试验, 正; 中和当量, 188 ± 4

N: 熔点 72—73°C; 酰替苯胺, 熔点 117—118°C; 酰胺, 熔点 155—7°C

O: 熔点 79—80°C; 酰胺, 熔点 97—99°C

P: 熔点 78—80°C; 卤素和氮试验, 负, 与 $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 反应, 正

26. 某未知酸被认为不是邻硝基苯甲酸(熔点 147°C) 就是邻氨基苯甲酸(熔点 146°C)。0.201 克样品需要 12.4 毫升 0.098N NaOH 来中和。它是哪个酸?

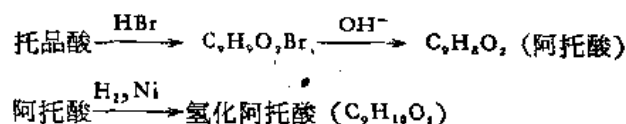
27. 羧酸 Q 仅含有碳、氢、氧, 并具有 149 ± 3 的中和当量。Q 经 KMnO_4 激烈氧化后转变成 R, 熔点 345—350°C, 中和当量 84 ± 2 。

当 Q 与碱石灰一起强热时, 蒸出一个沸点为 135—137°C 的液体 S。S 经 KMnO_4 激烈氧化后转变成 T, 熔点 121—122°C, 中和当量 123 ± 2 。

U 是 Q 的异构体, U 氧化后得 V, 熔点 375—380°C, 中和当量 72 ± 2 。

Q 到 V 是什么化合物? (使用任何需要的物理常数表。)

28. 托品酸 $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3$, [得自生物碱阿托品, 存在于有毒的植物颠茄 (*Atropa belladonna*) 中] 对 $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 给出正反应, 并能被热的 KMnO_4 氧化成苯甲酸。托品酸经以下一系列反应可转变成氢化阿托酸:



(a) 氢化阿托酸可能有怎样的结构? 托品酸呢?

(b) 当 α -氯代乙苯在乙醚中用镁处理, 再将此反应物倾入干冰中, 然后将此混合物酸化, 得到一个酸, 它的酰胺具有与氢化阿托酸的酰胺相同的熔点。测定混合熔点时, 熔点不下降。那

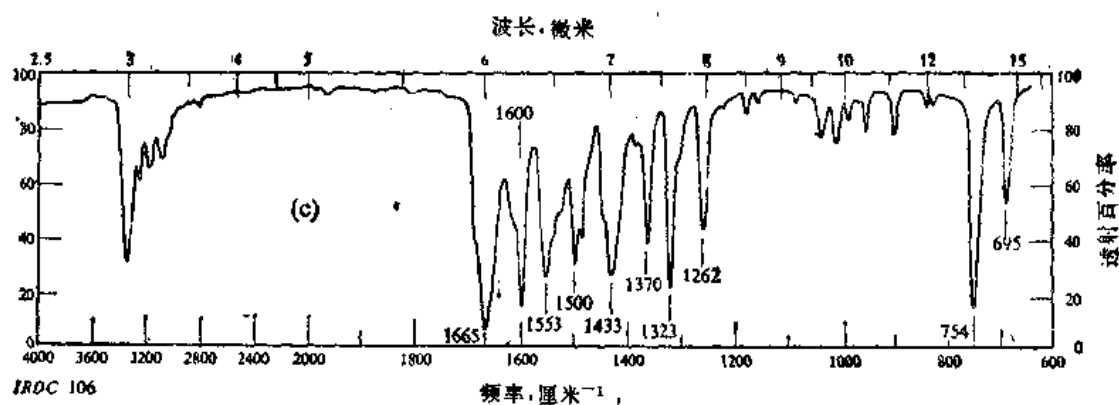
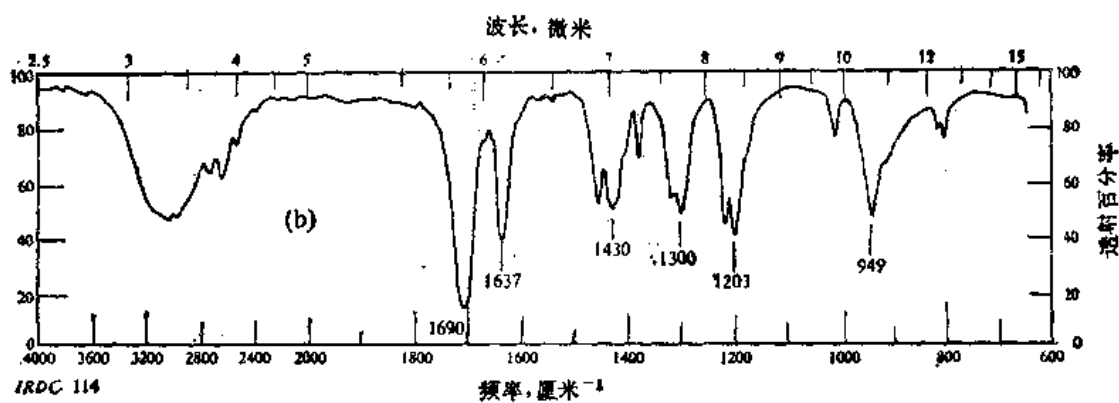
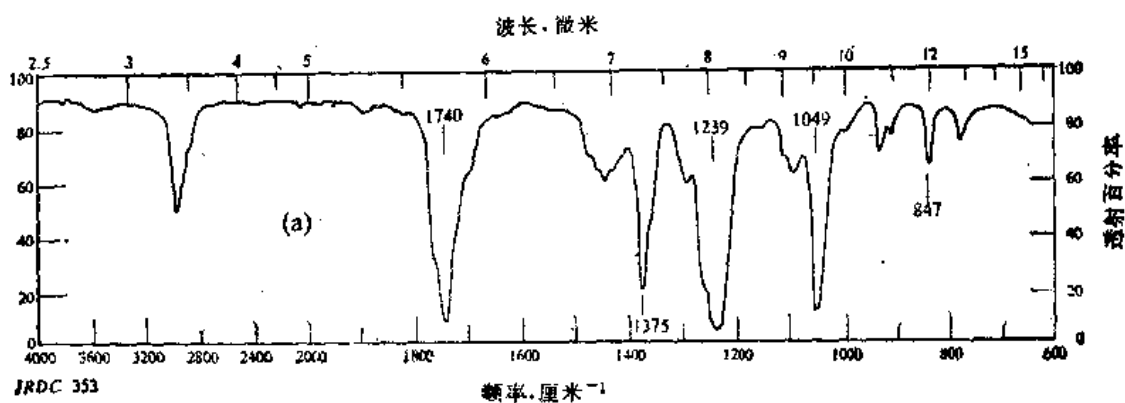


图 19.5 习题 30 的红外光谱。

么氢化阿托酸的结构是什么？托品酸呢？。

29. 给出与下列各组核磁共振数据相符的一个或几个结构。

(a) $C_3H_5ClO_2$

(d) $C_4H_7BrO_2$

- | | |
|---------------------------------|---------------------------------|
| <i>a</i> 双重峰, $\delta 1.73, 3H$ | <i>a</i> 三重峰, $\delta 1.08, 3H$ |
| <i>b</i> 四重峰, $\delta 4.47, 1H$ | <i>b</i> 五重峰, $\delta 2.07, 2H$ |
| <i>c</i> 单峰, $\delta 11.22, 1H$ | <i>c</i> 三重峰, $\delta 4.23, 1H$ |
| (b) $C_3H_5ClO_2$ | <i>d</i> 单峰, $\delta 10.97, 1H$ |
| <i>a</i> 单峰, $\delta 3.81, 3H$ | (c) $C_4H_8O_2$ |
| <i>b</i> 单峰, $\delta 4.08, 2H$ | <i>a</i> 三重峰, $\delta 1.27, 3H$ |
| (c) $C_4H_7BrO_2$ | <i>b</i> 四重峰, $\delta 3.66, 2H$ |
| <i>a</i> 三重峰, $\delta 1.30, 3H$ | <i>c</i> 单峰, $\delta 4.13, 2H$ |
| <i>b</i> 单峰, $\delta 3.77, 2H$ | <i>d</i> 单峰, $\delta 10.95, 1H$ |
| <i>c</i> 四重峰, $\delta 4.23, 2H$ | |

30. 下列化合物中哪个(若有的话)能够产生图19.5中的哪个红外光谱?

正丁酸

对硝基苯甲酸

巴豆酸 ($CH_3CH=CHCOOH$)

苦杏仁酸 ($C_6H_5CHOHCOOH$)

苹果酸 ($HOOCCHOHCH_2COOH$)

对硝基苯醇

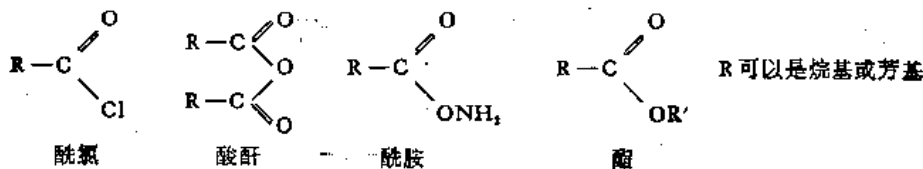
苯甲酸

第二十章 羧酸的官能团衍生物

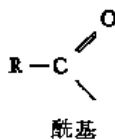
酰基上的亲核取代反应

20.1 结 构

所谓羧酸的官能团衍生物是许多族与羧酸之间，以及相互之间有着密切联系的化合物：酰氯，酸酐，酰胺和酯。这些衍生物是羧基中的 $-OH$ 被 $-Cl$ ， $-OOCR$ ， $-NH_2$ 或 $-OR'$ 所取代的化合物，



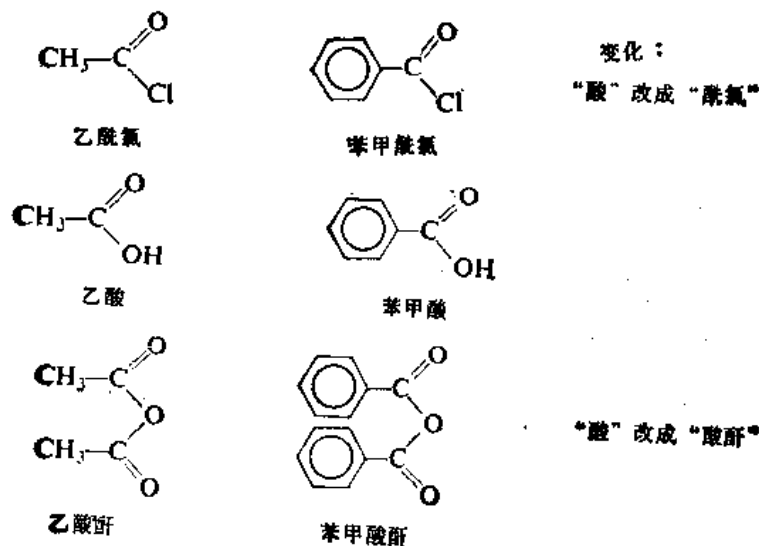
它们都含有酰基：

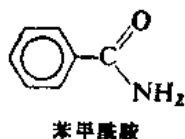
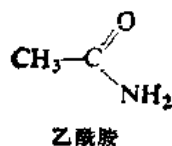


与有关的羧酸一样，羧酸衍生物可以是脂肪族的或芳香族的，也可以是取代的或未取代的，但不管分子的其它部分的结构如何，官能团的性质基本上都是一样的。

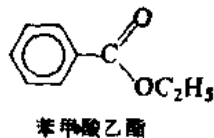
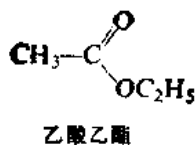
20.2 命 名

羧酸衍生物的名称可简易地从相应羧酸的常用名或 IUPAC 名导出。例如：





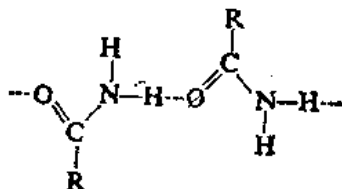
“酸”改成“酰胺”



在“酸”的名称后面加上
酯或酐的母体和“酯”字

20.3 物理性质

C=O基的存在使酸的衍生物成为极性化合物。酰氯和酸酐(表 20.1)以及酯(表 20.2, 20.15 节)的沸点与分子量相近的醛或酮的沸点大致相同(见 10.3 节)。酰胺(表 20.1)具有很高的沸点,因为它们能在分子间形成强的氢键。



在水中可溶与不可溶的分界线,对酯来说,是在三到五个碳;对酰胺来说,是在三到五个或六个碳。酸的衍生物能溶于普通的有机溶剂。

挥发性的酯具有愉快而特征性的气味;常用于制造香料和人造调味剂。酰氯具有辛辣的刺激性气味,这至少部分是由于它们容易水解成 HCl 和羧酸所致。

表 20.1 酰氯、酸酐和酰胺

名 称	熔点(°C)	沸点(°C)	名 称	熔点(°C)	沸点(°C)
乙酰氯	-112	51	丁二酸酐	120	
丙酰氯	-94	80	顺丁烯二酸酐	60	
正丁酰氯	-89	102	甲酰胺	3	200 (分解)
正戊酰氯	-110	128	乙酰胺	82	221
硬脂酰氯	23	215 ¹⁾	丙酰胺	79	213
苯甲酰氯	-1	197	正丁酰胺	116	216
对硝基苯甲酰氯	72	154 ¹⁾	正戊酰胺	106	232
3,5-二硝基苯甲酰氯	74	196 ¹⁾	硬脂酰胺	109	251 ¹⁾
乙酸酐	-73	140	苯甲酰胺	130	290
邻苯二甲酸酐	131	284	丁二酰亚胺	126	
			邻苯二甲酰亚胺	238	

20.4 酰基上的亲核取代反应。羰基的作用

在分别讨论酸的各类衍生物之前,先概括出一些总的反应类型是有帮助的,然后我们可以把许多个别的事实归纳到这些反应类型中去。

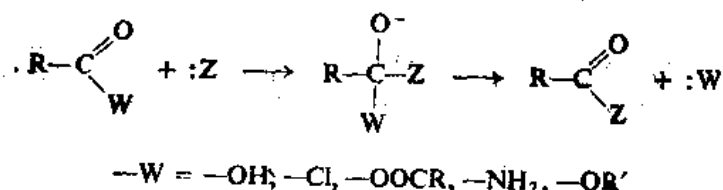
各种衍生物几乎总是直接地或间接地从相应的羧酸制得，并且很易通过水解反应而变回到羧酸。羧酸衍生物的化学的大部分内容就是由一种衍生物变成另一种衍生物，以及变成原来的酸。此外，每类衍生物都具有自己的某些特征反应。

羧酸的衍生物同酸本身一样，含有羰基 $C=O$ 。这个基团保留在这些化合物的大多数反应的产物中，它自己并不发生任何永久变化。但是，分子中由于羰基的存在，就决定了这些化合物的特征的活性，这是了解羧酸衍生物化学的关键。

这里，如同醛和酮一样，羰基也有两个作用：(a) 它给亲核进攻提供了一个场所；(b) 它增加了连接在 α -碳上的氢的酸性。

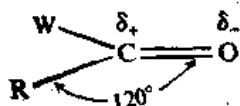
(将在 21.11—21.12 和 26.1—26.3 节中讨论 α -氢的酸性所引起的反应)

酰基化合物——羧酸及其衍生物——所起的典型反应是**亲核取代反应**。在这些反应中， $-OH$ ， $-Cl$ ， $-OOCR$ ， $-NH_2$ 或 $-OR'$ 被其它碱性基团所置换。这个取代反应比在饱和碳原子上反应容易得多；确实，当羰基不存在时，这些取代反应中的许多反应，例如， $-OH$ 置换 $-NH_2$ ，通常是完全不能发生的。



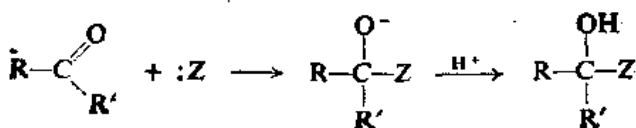
为了说明酰基化合物的性质，让我们来讨论一下羰基。在学习醛和酮时（见 18.1 节和 18.8 节），已经见到过这个基团。我们知道它是怎样的一种基团，并大体上知道它会有什么性质。

羰基是用 σ 键和其它三个原子相连接的；由于这些键所利用的是 sp^2 轨道（1.10 节），所以，它们处于同一个平面之中，间隔 120° 。碳所剩下的 p 轨道与氧的 p 轨道重叠而形成一个 π 键；这样，碳和氧就以双键连接起来。分子中紧靠羰基碳的周围部分是平的；氧、羰基碳和直接连在羰基碳上的两个原子同处一个平面中：



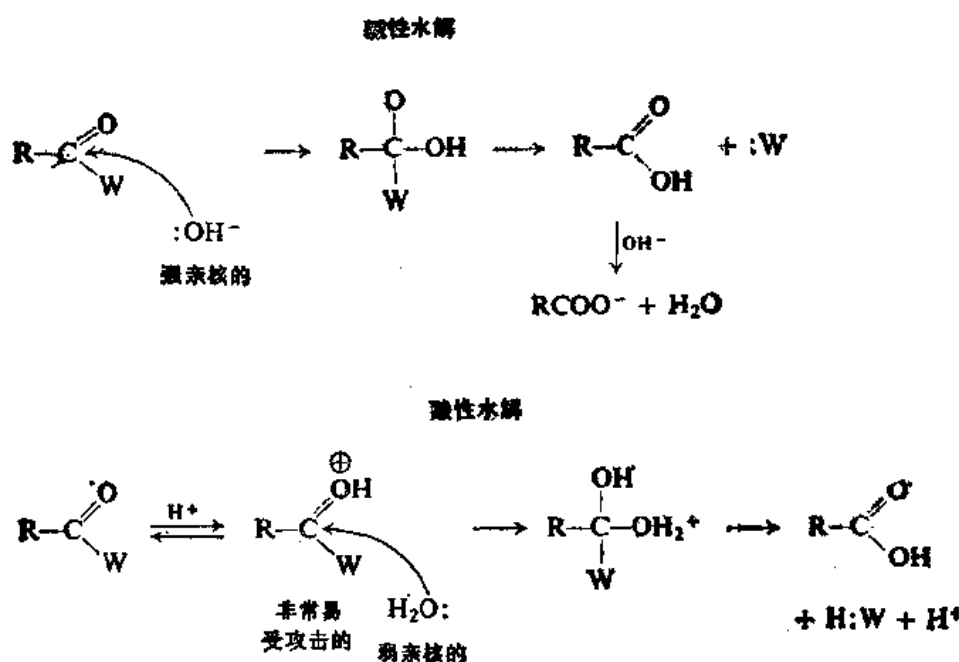
以前讲过，电子因素和空间因素两者都使羰基特别易于在羰基碳上起亲核进攻：(a) 氧即使带上一个负电荷还是有获取电子的倾向；(b) 差不多没有空间阻碍的过渡态导致三角形的反应物变成四面体中间体。这些因素也使酰基化合物容易遭受亲核进攻。

酰基化合物和醛、酮的不同点在于第二步反应。来自醛或酮的四面体中间体获得一个质子，其结果是个加成反应。来自酰基化合物的四面体中间体放出 W 基，重新生成一个三角形化合物。因此，其结果是个取代反应。



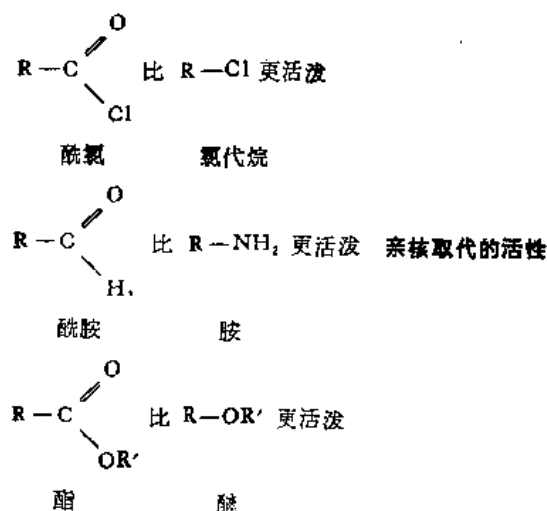
醛或酮
加成反应

酸的衍生物在碱性或酸性溶液中比在中性溶液中更容易水解，这是可以理解的：碱性溶液提供氢氧根离子，它充当一种强的亲核试剂；酸性溶液提供氢离子，它接到羰基氧上从而使分子易受弱亲核试剂，即水的进攻。



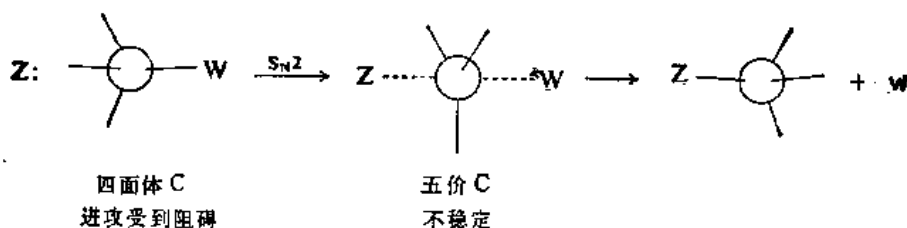
20.5 亲核取代反应：烷基和酰基的对比

前已说过，在酰基碳上发生亲核取代反应比在饱和碳上要容易得多。因此，对于亲核进攻来说，酰氯比氯代烷更活泼，酰胺比胺（ RNH_2 ）更活泼，酯比醚更活泼。



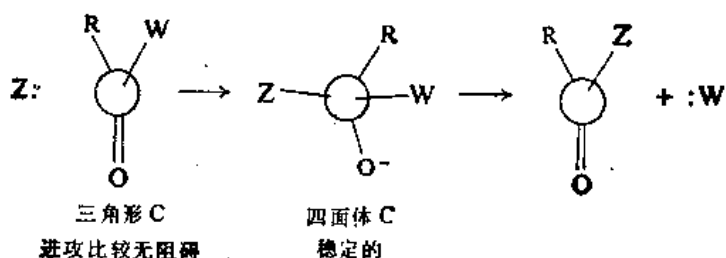
当然，正是由于羰基才使酰基化合物比烷基化合物更活泼，在四面体烷基碳上发生亲核进攻（ $\text{S}_{\text{N}}2$ ）时，过渡态是很拥挤的五价的碳；为了使亲核剂接上去，必须有一个键部分地断开：

烷基亲核取代反应



对平的酰基化合物作亲核进攻时, 通过一个位阻较小的过渡态而变成一个四面体的中间体, 后者实际上是一个化合物; 因为羰基是不饱和的, 亲核剂接上去时只需打开弱的 π 键, 并且把一个负电荷安置在很愿意接受它的氧原子上。

酰基的亲核取代反应



酰 氯

20.6 酰氯的制法

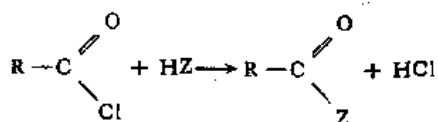
像在 19.15 节中讨论过的那样, 酰氯是由相应的酸与氯化亚砷、三氯化磷或五氯化磷作用而制得的。

20.7 酰氯的反应

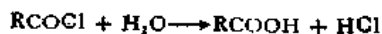
同其它的羧酸衍生物一样, 酰氯能起典型的亲核取代反应。氯以氯离子或氯化氢的形式被排出, 它的位置则被其他碱性基团所取代。由于羰基的存在, 这些反应比相应的卤代烷的亲核取代反应快得多。酰氯是羧酸衍生物中最活泼者。

酰氯的反应

1. 转变成酸和衍生物。在 20.6 节中讨论。

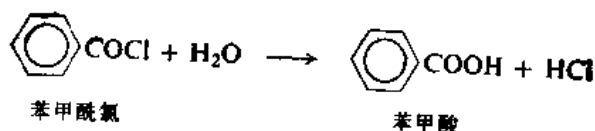


(*) 转变成酸。水解反应

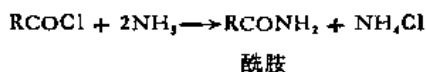


酸

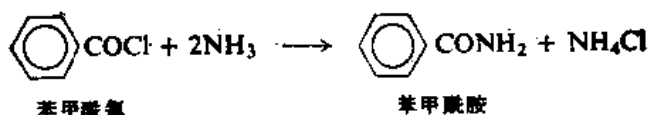
例:



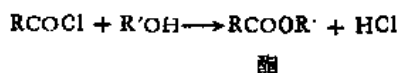
(b) 转变成酰胺。氨解反应



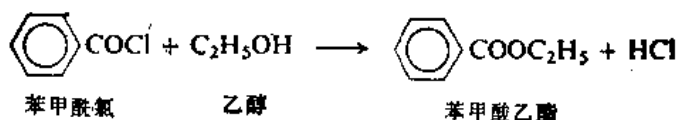
例:



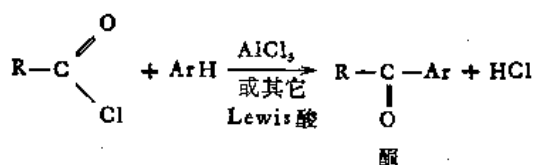
(c) 转变成酯。醇解反应



例:



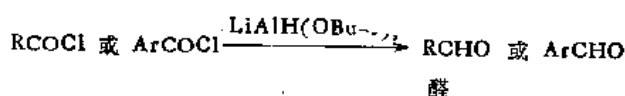
2. 酮的形成。Friedel-Crafts 酰基化反应。已在 18.5 节讨论过。



3. 酮的形成。与有机镉化合物的反应。已在 18.6 节中讨论过。

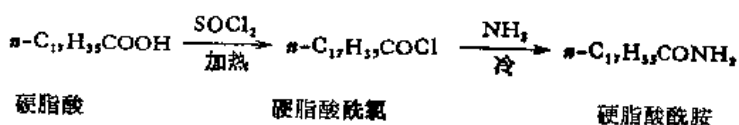


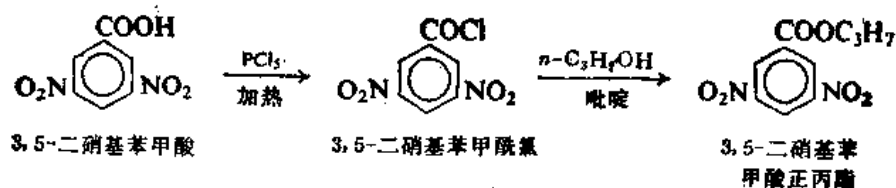
4. 还原成醛。已在 18.4 节中讨论过。



20.8 酰氯转变成酸的衍生物

在实验室中，酰胺和酯通常用酰氯而不用酸本身来制备。酰氯的制备及其与氨或醇的反应都很快，基本上都是不可逆的反应。进行这两步的反应要比用酸进行一步的、慢的可逆反应方便得多，例如：



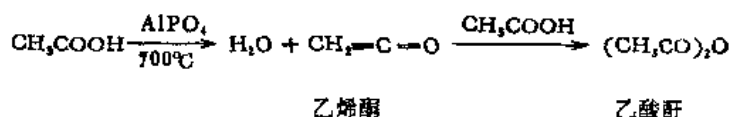


芳香族酰氯的活性比脂肪族酰氯小得多。例如，乙酰氯与冷水的反应几乎是爆炸性的，而苯甲酰氯则仅能很慢地反应。要使芳香族酰氯与醇或酚进行反应往往要用 **Schotten-Baumann** 技术：把酰氯分批(随即剧烈搅拌)加到该羟基化合物和碱的混合物中去，所用的碱通常是氢氧化钠的水溶液或吡啶(一种有机碱，35.11 节)。碱不仅用于中和本应释放出来的氯化氢，而且还能催化这个反应。尤其是吡啶，它似乎能把酰氯转变为更加强化的酰基化试剂。

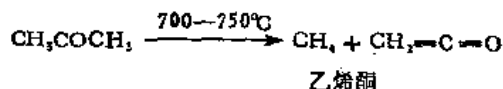
酸 酐

20.9 酸酐的制法

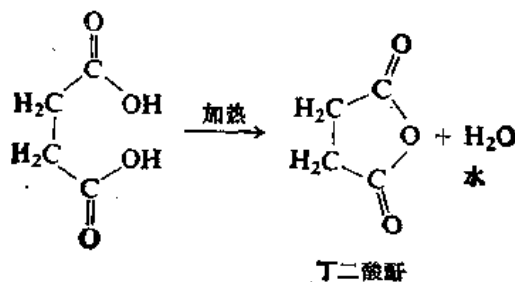
只有一个一元羧酸酐——**乙酸酐**是比较经常碰到的，但这个酸酐是藉**乙酸**与**乙烯酮** $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ 的作用制得的，而乙烯酮又是通过乙酸的高温脱水制得的。

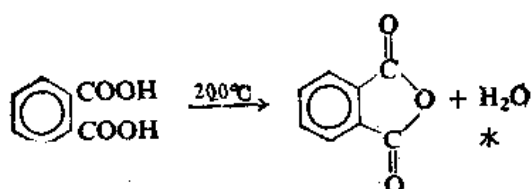


乙烯酮是一个非常活泼而重要的化合物，我们知道(8.25 节)它是亚甲基的一个来源。在实验室中，它是借丙酮裂化制得的，而且通常是随做随用的。



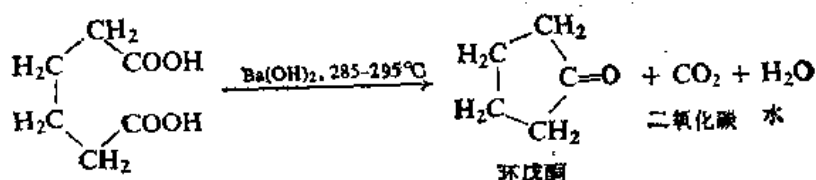
与一元羧酸不同，某些二元羧酸只要加热就成酸酐：在能生成五员或六员环的时候。例如：





邻苯二甲酸酐

环的大小起决定作用：例如己二酸，形成酸酐时应成为七员环，所以不能形成，而是失去二氧化碳，形成一个五员环的酮——环戊酮。



问题 20.2 如何解释只有顺-1, 2-环戊烷二羧酸才能形成环状酸酐，而从顺和反-1, 2-环己烷二羧酸都能得到环状酸酐？

问题 20.3 顺丁烯二酸 ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$, 熔点 130°C , 极易溶于水, 燃烧热 327 千卡*) 和反丁烯二酸 ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$, 熔点 302°C , 不溶于水, 燃烧热 320 千卡) 都是二元酸；它们都使 Br_2 的 CCl_4 溶液和 KMnO_4 水溶液褪色；氯化时二者都生成丁二酸。当受热时（顺丁烯二酸在 100°C , 反丁烯二酸在 $250-300^\circ\text{C}$ ），两个酸都生成相同的酸酐，后者用冷水处理时，转变成顺丁烯二酸。试解释这些事实。

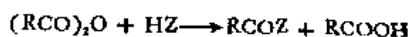
20.10 酸酐的反应

酸酐能进行与酰氯相同的反应，但稍慢；反应中，酰氯产生一分子 HCl ，而酸酐则产生一分子羧酸。

含有乙酰基的化合物通常系由乙酰制得的，后者便宜，容易得到，挥发性小，并且比酰氯容易操作，又不生成腐蚀性的氯化氢。在工业上，它广泛地用于多羟基化合物（通称碳水化合物）的酯化，其中特别是纤维素（第二十九章）。

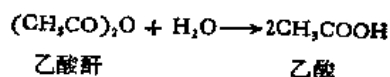
酸酐的反应

1. 转变成酸和酸的衍生物，在 20.10 节中讨论。



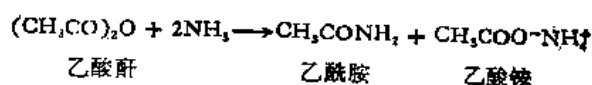
(a) 转变成酸。水解反应

例：



(b) 转变成酰胺。氨解反应

例：



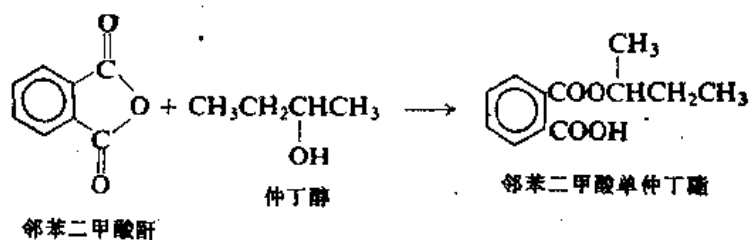
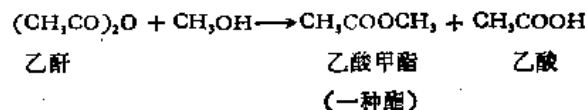
* 千卡为非许用单位，1 千卡 = 4186.8 焦。



丁二酸酐

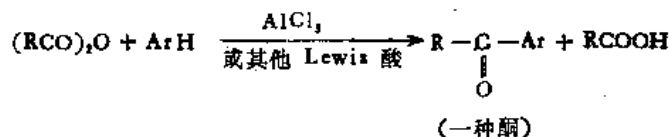
(e) 转变成酯、醇解反应

例:

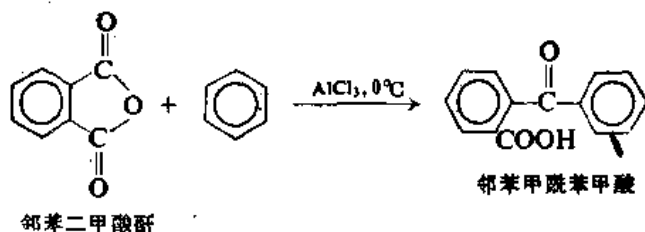
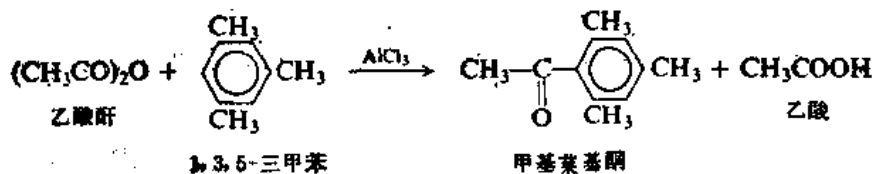


邻苯二甲酸酐

2. 生成酮, Friedel-Crafts 酰基化反应, 已在 18.5 节中讨论过。

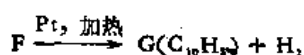
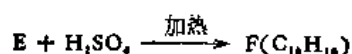
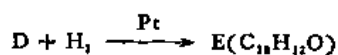
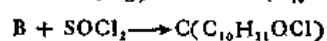
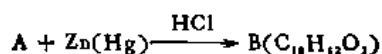
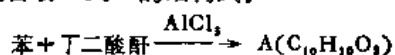


例:



酸酐只有“一半”出现在酰基化产物中;另“一半”则变成了羧酸。可以看到,环状酸酐所起的反应与任何其它酸酐完全相同。然而,由于这种酸酐的“两半”是由碳—碳键互相连在一起的,因此形成的酰基化合物和羧酸都将成为同一个分子的一部分。所以环状酸酐可用来合成既含有酰基又含有羧基的化合物:例如,那些既是酸又是酰胺,既是酸又是酯的化合物,等等。这些双官能团化合物在进一步的合成中有很大的用途。

问题 20.4 试给出化合物 A 到 G 的结构式。



问题 20.5 (a) 如果上题中的 D 用 $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ 处理后, 再用水处理, 将得到什么产物? (b) 如果用从 (a) 所得的产物代替上题中的 E, 最后将得到什么?

问题 20.6 当邻苯甲酰苯甲酸和酸(例如浓 H_2SO_4) 加热时, 生成分子式为 $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$ 的产物。这个产物的结构式是怎样的? 发生了哪一类型的反应?

问题 20.7 试预测下列反应的产物:

(a) 甲苯 + 邻苯二甲酸酐 + AlCl_3

(b) 从 (a) 得到的产物 + 浓 H_2SO_4 + 热

问题 20.8 (a) 在两种 1,3-环丁烷二羧酸(9.13 节)中, 有一种能转变成酸酐, 而另一种则不能, 已根据这个事实确定了它们的构型。你认为能形成酸酐的是哪一种构型? 为什么? (b) 用于 (a) 的方法不能用于确定 1,2-环己烷二羧酸的构型, 因为两者都能生成酸酐。这是为什么? (c) 用于 (a) 的方法能否用来确定 1,3-环己烷二羧酸的构型?

问题 20.9 虽然醇类没有足够的酸性或碱性以形成(稳定的)盐, 但醇是一类最常被进行拆分的化合物(7.9 节), 简述用拆分试剂碱(-)-B 拆分仲丁醇过程中的所有步骤。

酰 胺

20.11 酰胺的制法

在实验室中, 酰胺是通过氨与酰氯的反应制得的, 或者, 当有酸酐时, 则用酸酐制备(20.8 节和 20.10 节)。工业上, 通常是由羧酸铵盐加热而得。

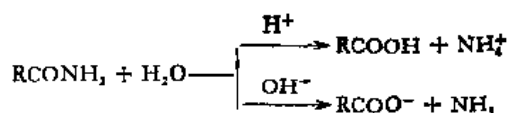
20.12 酰胺的反应

酰胺与酸或碱的水溶液加热时则被水解。产物是氨还是羧酸, 取决于介质的酸碱性, 不管其中一个是氨或羧酸, 另一个产物总以盐的形式被获得。

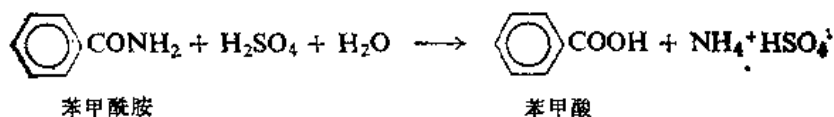
另一个重要的反应, 酰胺的 Hoffmann 降解反应, 将在以后讨论(22.12 和 22.15—22.18 节)。

酰胺的反应

1. 水解。在 20.13 节中讨论。

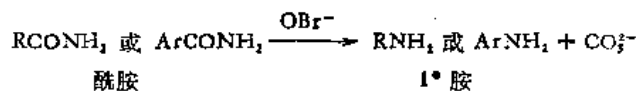


例:



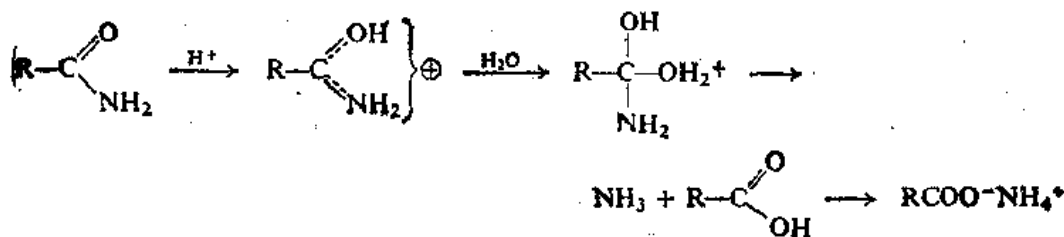
2. 转变成酰亚胺。在 20.14 节中讨论。

3. 酰胺的 Hoffmann 降解反应。在 22.12 和 22.15—22.18 节中讨论。

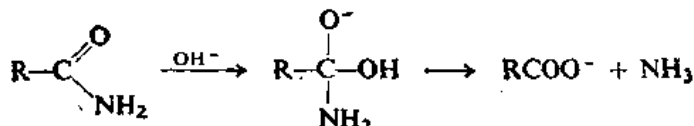


20.13 酰胺的水解

酰胺的水解是羧酸衍生物的典型反应。它是一个亲核取代反应，其中 $-\text{NH}_2$ 基被 $-\text{OH}$ 所取代。在酸性条件下，水解反应是水对质子化的酰胺的进攻：

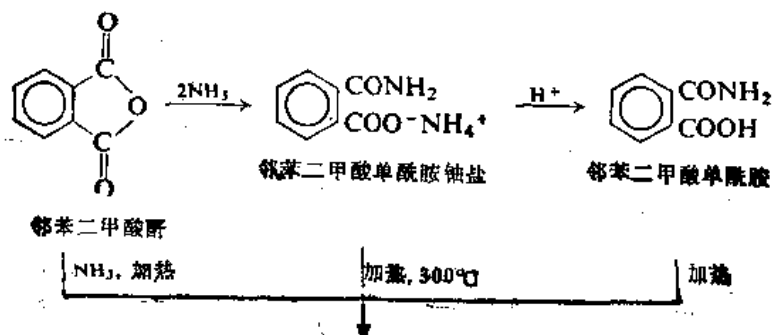


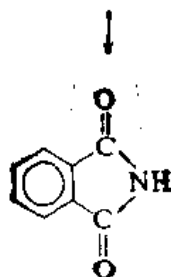
在碱性条件下，水解是亲核性很强的氢氧离子对酰胺的进攻：



20.14 酰亚胺

和其它酸酐一样，环状酸酐与氨作用生成酰亚胺；这时产物含有一 CONH_2 和一 COOH 两种基团。当这个酸-酰亚胺受热时，就失去一分子水而形成环，生成两个酰基连在氮上的产物；这类化合物叫做酰亚胺。邻苯二甲酸酐所生成的是邻苯二甲酸单酰亚胺和邻苯二甲酰亚胺。





邻苯二甲酰亚胺

问题 20.10 概述从丁二酸合成丁二酰亚胺的所有步骤。

问题 20.11 说明下列酸性顺序(提示: 见 19.12 节)

	K_a
氨	10^{-33}
苯甲酰胺	10^{-14} 到 10^{-13}
邻苯二甲酰亚胺	5×10^{-9}

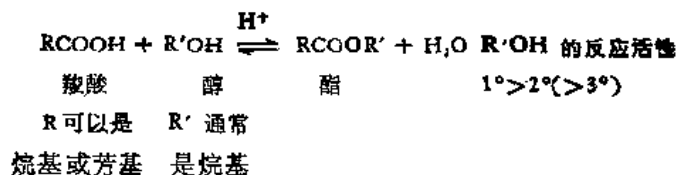
酯

20.15 酯的制法

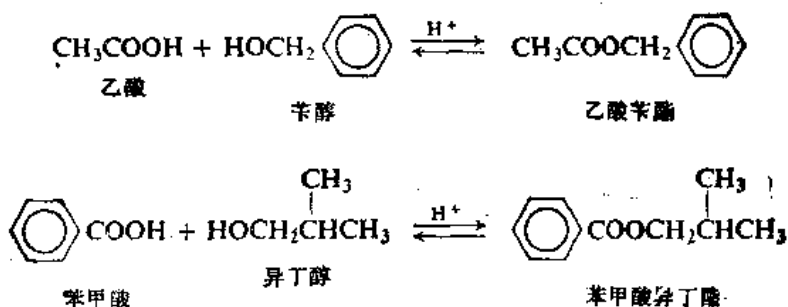
酯通常由醇或酚与酸或酸的衍生物反应制得。最常用的方法可概括如下:

酯的制法

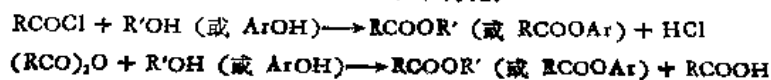
1. 从酸制备。在 19.16 和 20.18 节中讨论。



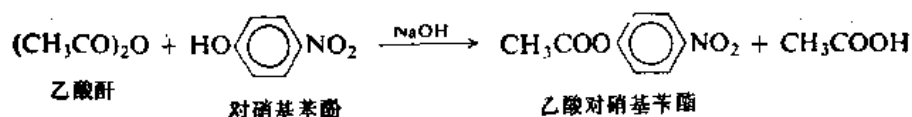
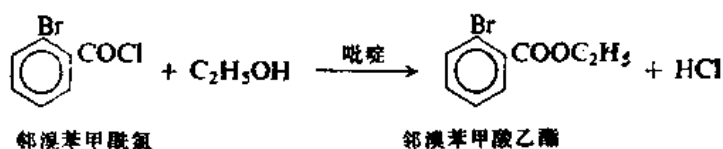
例:



2. 从酰氯或酸酐制备。在 20.8 和 20.10 节中讨论。



例:



3. 从酯制备，酯交换反应。在 20.20 节中讨论。

醇或酚与酸的直接反应是个平衡反应——特别是苯酚——要使反应完全，需花一番功夫 (19.16 节)。在实验室中，与酰氯或酸酐的反应较为常用。

醇和酸的结构对酯化作用容易程度的影响前已讨论过了 (19.16 节)。

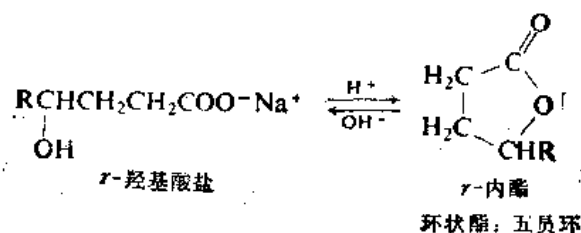
表 20.2 羧酸的酯

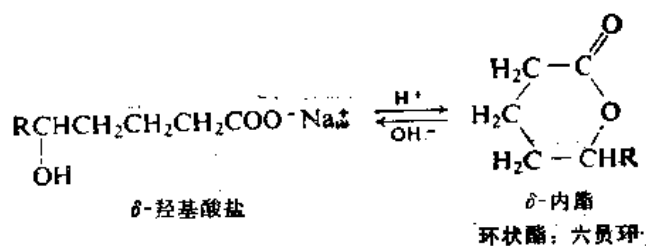
名 称	熔点(°C)	沸点(°C)	名 称	熔点(°C)	沸点(°C)
乙酸甲酯	-98	57.5	甲酸乙酯	-80	54
乙酸乙酯	-84	77	乙酸乙酯	-84	77
乙酸正丙酯	-92	102	丙酸乙酯	-74	99
乙酸正丁酯	-77	126	正丁酸乙酯	-93	121
乙酸正戊酯		148	正戊酸乙酯	-91	146
乙酸异戊酯	-78	142	硬脂酸乙酯	34	215 ¹⁵
乙酸苯酯	-51	214	苯乙酸乙酯		226
乙酸苯酯		196	苯甲酸乙酯	-35	213

如前所述，用芳香酰氯 (ArCOCl) 的酯化反应常常是在碱存在下进行的 (Schotten-Baumann 方法，20.8 节)。

问题 20.12 苯甲酸在少量硫酸存在下与甲醇进行酯化，最后的反应混合物中含有五种物质：苯甲酸、甲醇、水、苯甲酸甲酯和硫酸。试概述一个分离纯净的酯的步骤。

羟基酸既是醇又是酸，在能够形成五或六员环的情况下，会发生分子内的酯化反应。因此， γ -或 δ -羟基酸能自发地脱水生成通称为**内酯**的环状酯。用碱处理时(实际上是酯的水解)，内酯环很快打开，产生一个开链酸的盐。在学习碳水化合物 (28.8 节) 时，我们将再次讲到内酯。

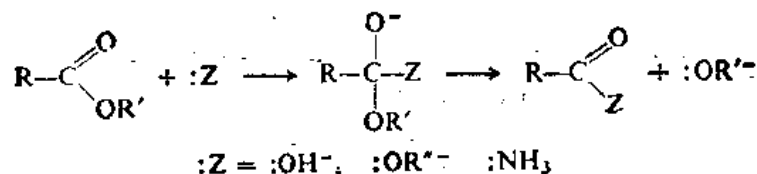




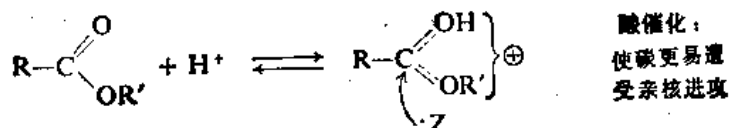
问题 20.13 试为下列各酸受热后所形成的产物提出一个可能的结构。(a) 乳酸, $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$, 生成丙交酯 $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3$ 。(b) 10-羟基癸酸, 生成一个高分子量 (1000—9000) 的物质。

20.16 酯的反应

酯能起亲核取代反应, 这是羧酸衍生物的典型反应。进攻发生在缺电子的羰基碳上, 导致 $-\text{OR}$ 基被 $-\text{OH}$, $-\text{OR}'$ 或 $-\text{NH}_2$ 所置换:



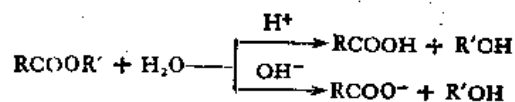
这些反应有时是在酸存在下进行。在这些酸催化的反应中, H^+ 接在羰基的氧上, 这样就使羰基碳更易于遭受亲核进攻。



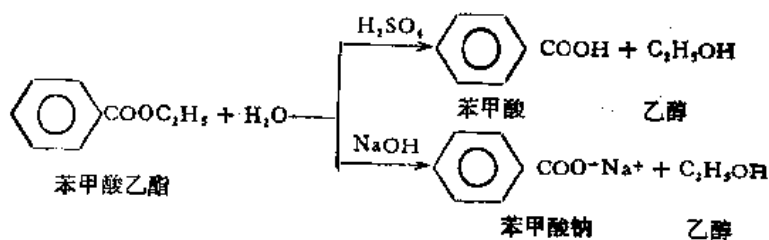
酯的反应

1. 转变成酸和酸的衍生物。

(a) 转变成酸。水解反应。在 20.17 和 20.18 节中讨论。



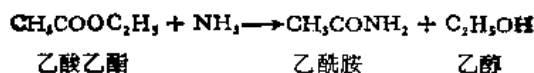
例:



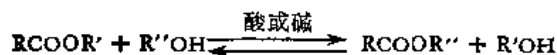
(b) 转变成酰胺。氨解反应, 在 20.19 节中讨论。



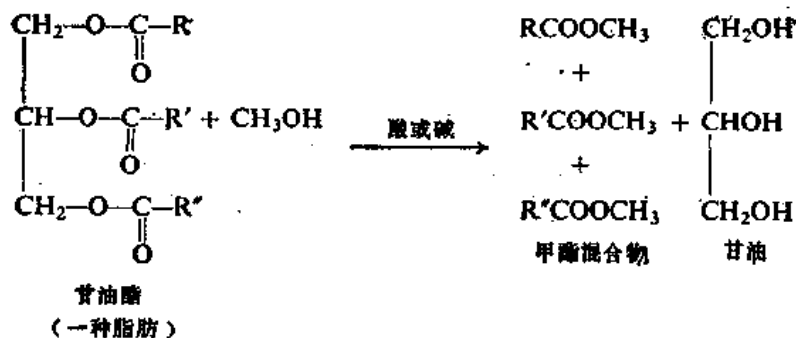
例:



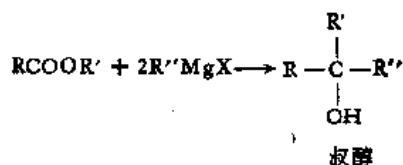
(c) 转变成酯。酯交换反应。醇解反应。在 20.20 节中讨论。



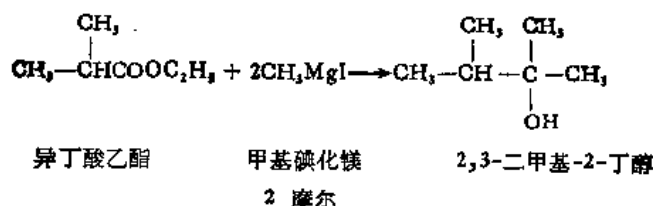
例:



2. 与 Grignard 试剂反应。在 20.21 节中讨论。

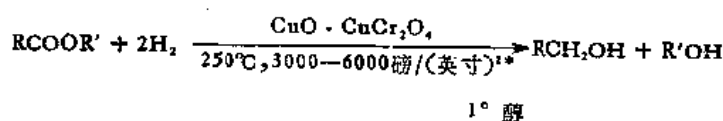


例:

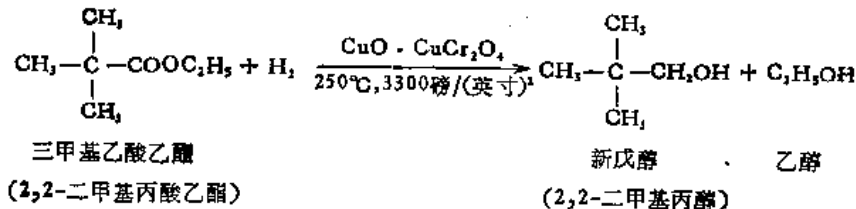


3. 还原成醇。在 20.22 节中讨论。

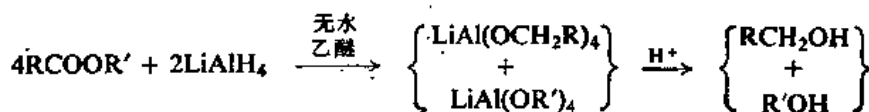
(a) 催化氢化。氢解反应。



例:



(b) 化学还原



* 磅/英寸²为非标准单位, 1 磅/(英寸)² = 6894.76 帕。

$$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOCH}_3 \xrightarrow{\text{LiAlH}_4} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{OH}$$

油酸甲酯 油醇

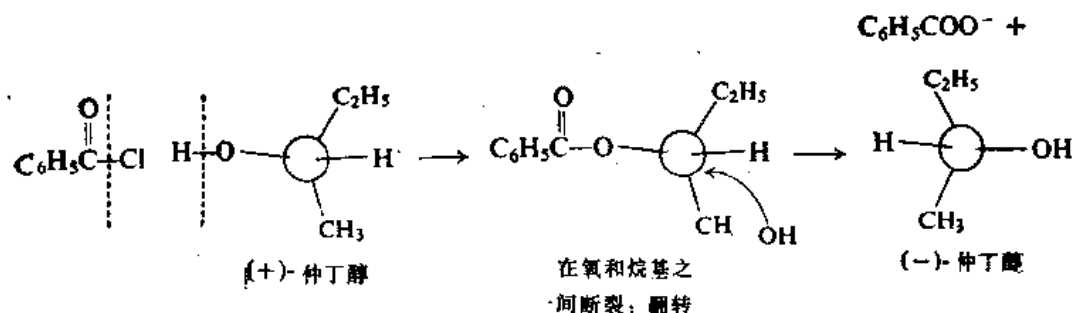
(顺-9-十八烯酸甲酯) (顺-9-十八烯-1-醇)

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagup \\ \text{OR}' \end{array} + \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{C}- \\ | \quad \diagup \\ \text{H} \quad \text{OR}' \end{array} \xrightarrow{-\text{OC}_2\text{H}_5} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\ || \quad \diagup \quad \parallel \\ \text{O} \quad \quad \text{OR}' \end{array}$$

一种β-酮酯

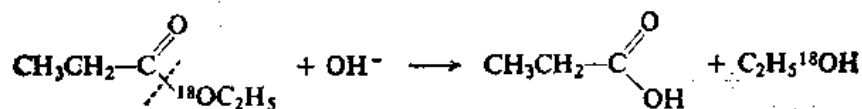
- 709 -

另一方面,如果水解过程中氧和仲丁基之间的键保持不动,那末预计一定可得到与原料构型相同的仲丁醇:



当旋光度为 $+13.8^\circ$ 的仲丁醇肯定转变成苯甲酸酯后,这个苯甲酸酯再在碱中水解,又可得到旋光度为 $+13.8^\circ$ 的仲丁醇。这种构型上的完全保持不变,有力地表明了键的断裂是发生在氧和酰基之间的。

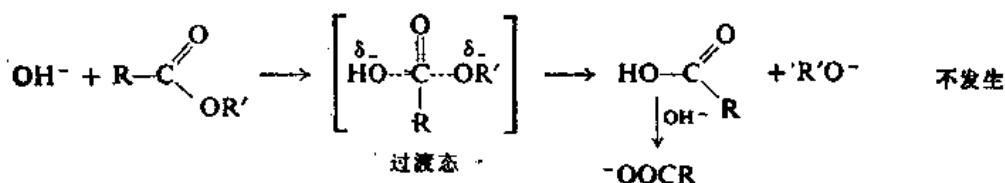
示踪研究证实了由立体化学所证实的断键方式,当用 ^{18}O 标记的丙酸乙酯在普通水中用碱水解时,所生成的乙醇富集着 ^{18}O ; 而丙酸则仅含正常量的 ^{18}O 。



醇基仍保留着它在酯中所连结的氧;这就是说,断键发生在氧和酰基之间。

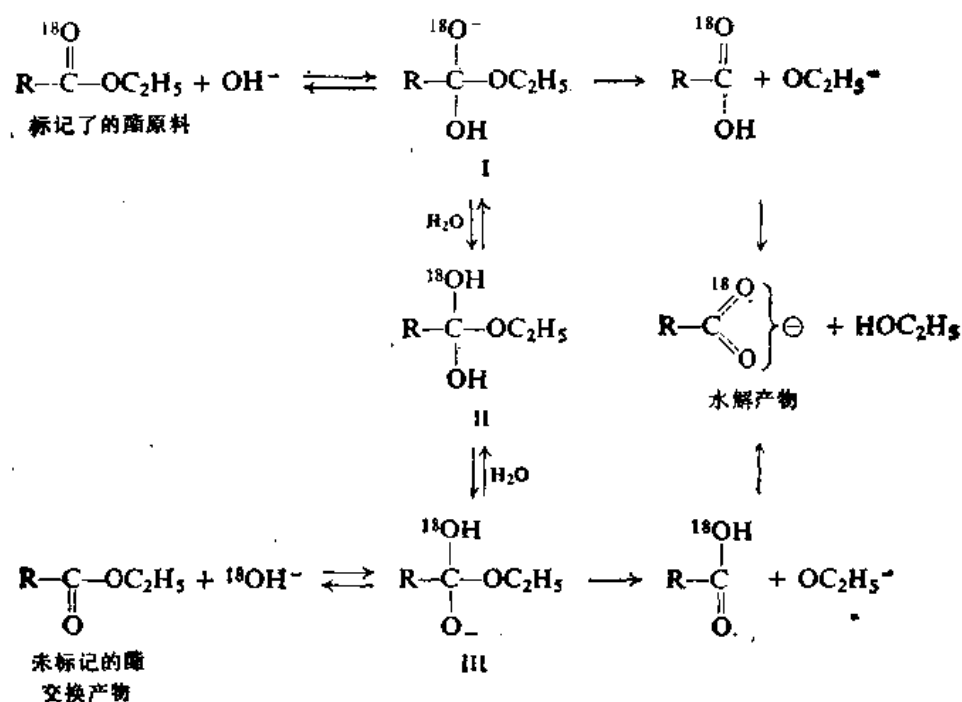
用示踪物和立体化学方法所研究的许多其它水解反应都表明,在酯的水解反应中,通常是氧和酰基之间发生断裂。这种行为表明优先发生亲核进攻的位置是羰基碳而不是烷基碳;当然,从羰基一般较大的反应活性这一点来看,上述情况是我们所能预计到的(20.5节)。

最后,根据这个机理,氢氧离子进攻羰基碳,不能一步就置换出烷氧基,



而是经两步完成的,中间形成一个正四面体化合物。在1950年 Myron Bender (现在在西北大学)报道其出色的同位素交换工作之前,这两种机理都被认为有可能。

Bender 在普通水中把羰基附有标记的苯甲酸乙酯 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}^{18}\text{OOC}_2\text{H}_5$) 进行碱性水解,他不是注意产物而是去注意反应物。他把经过不同时期之后的反应中断,分出未作用的酯,并分析其 ^{18}O 的含量。他发现,酯在碱性溶液中不仅发生水解反应,而且它的 ^{18}O 与溶剂中的普通氧也发生交换作用。



氧的交换不符合一步反应的机理，一步机理是无法发生氧交换的。氧交换却符合两步反应的机理，其中中间体 I 不仅生成了，而且一部分变回到原料，一部分转变成 III（大概经过中性中间体 II）。除了标记位置不同外，III 是一个相当于 I 的中间体。如果这些都是确实的话，中间体 III “变回”到“原料”时就变成了失去其 ^{18}O 的酯。

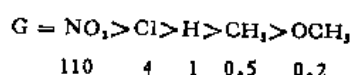
Bender 的工作不证实我们所提出的反应机理。可以认为氧交换——以及四面体中间体——只代表酯分子闯入了一条死胡同，但它并不导致水解。然而，特别从氧交换和水解之间的某些动力学关系来看，这样的巧合是靠不住的。

类似的实验表明，在其它的酯、酰胺、酸酐和酰氯的水解中可逆地形成四面体中间体，而且它们是我们所说的酰基上的亲核取代反应的一般机理的基础。

交换实验也是我们估计这两个步骤的相对重要性的基础：酰基衍生物的水解速度的差异主要取决于形成中间物有多快，以及中间物有多少转变成产物。上面已经说过，中间体形成的速度受电子和空间这两个因素所影响：在过渡态中，有一个负电荷产生出来以及碳从三角形变成了四面体。

甚至在氧交换不能检出的情况下，也不能排除有一个中间体的可能性；可能只是因为它变成水解产物比发生其它反应快得多而已。

问题 20.14 对位取代的苯甲酸乙酯 ($p\text{-GC}_6\text{H}_4\text{COOC}_2\text{H}_5$) 的碱性水解的相对速率是：



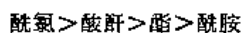
(a) 如何解释这个反应活性次序？(b) 你预计 $p\text{-Br}$ 、 $p\text{-NH}_2$ 、 $p\text{-C(CH}_3)_3$ ，会有怎样的影响，是活化还是钝化？(c) 试预测乙酸对氨基苯酯，乙酸对甲苯酯，乙酸对硝基苯酯和乙酸苯酯的碱性水解的活性次序。

问题 20.15 乙酸烷基酯 (CH_3COOR) 的碱性水解的相对速率是：

$$R = \underset{1}{\text{CH}_3} > \underset{0.6}{\text{C}_2\text{H}_5} > \underset{0.15}{(\text{CH}_3)_2\text{CH}} > \underset{0.008}{(\text{CH}_3)_3\text{C}}$$

(a) 这里可能有哪两种因素在起作用? (b) 试预测乙酸甲酯, 甲酸甲酯, 异丁酸甲酯, 丙酸甲酯和三甲基乙酸甲酯碱性水解的活性次序。

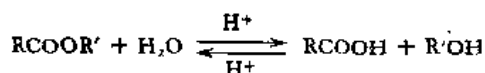
问题 20.16 交换实验指出, 四面体中间体变成产物的分数遵循下列次序:



这里可能是哪一个因素在起作用?

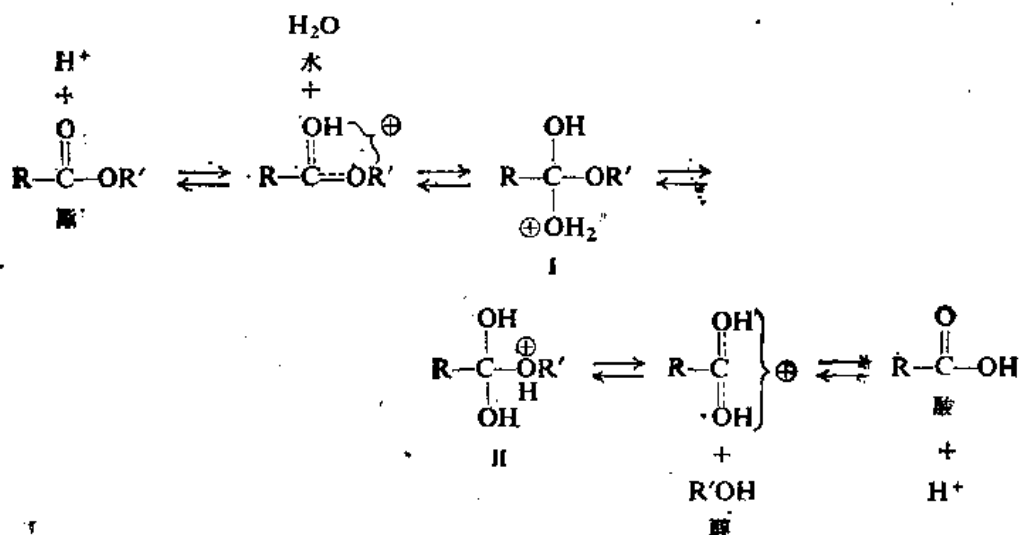
20.18 酯的酸性水解

酯的水解不仅被碱而且也被酸所促进。如上面(19.16节)看到的一样, 酸性水解是可逆的。



因此, 水解的机理亦即是——以逆方向进行的——酯化的机理。关于一个反应的任何证据对两者都能适用。

酸催化水解反应和酯化反应的机理都包括在下列的平衡中:



无机酸通过把羰基氧质子化, 使羰基碳易于遭受亲核进攻, 从而使这两个过程都加快速度(20.4节)。在水解反应中, 亲核试剂是水分子, 而离去基团是醇; 在酯化反应中, 情况正好相反。

同碱性水解一样, 几乎肯定有一个四面体中间体生成——或者更确切地说, 有几个四面体中间体。除了别的理由外, 这个反应的可逆性需要有一个以上的中间体存在。只考虑水解时, 中间体 II 的生成是很可能的, 因为它能分离出弱碱性的醇分子而不是强碱性的烷氧基离子; 但考虑酯化时, 则几乎肯定必须有 II 存在, 因为它是醇进攻质子化了的酸的产物。

证实反应机理的证据与碱性水解的证据大致相同。对水解和酯化这两个反应的¹⁸O研究证明了断裂的位置为 $\text{RCO}-\text{OR}'$ 和 $\text{RCO}-\text{OH}$ 。像在碱性反应中一样, 四面体中间体的存在已被酯的羰基氧和溶剂之间的¹⁸O交换所证实。

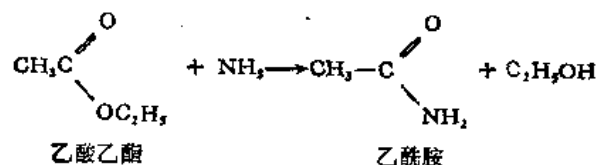
问题 20.17 试写出各反应步骤, 以说明在酸性溶液中 $\text{RC}^{18}\text{OOR}'$ 和 H_2O 之间的交换作用。有理由相信这里的关键中间体和碱性水解中的是相同的。这个中间体可能是什么?

问题 20.18 试解释在醇基或酸基中如有体积大的取代基时, 就会减慢酯化和水解反应的事实 (19.16 节)。

问题 20.19 在富集 ^{18}O 的水中进行乙酸叔丁酯的酸性水解时, 生成富集 ^{18}O 的叔丁醇和含有正常氧的乙酸。有旋光性的 3,7-二甲基-3-辛醇的乙酸酯在酸性水解时, 产生光学纯度比原来的醇低得多的醇, 并且旋光符号相反。(a) 如何解释这两组结果? (b) 这些特殊的酯竟然表现出这种行为值得奇怪吗?

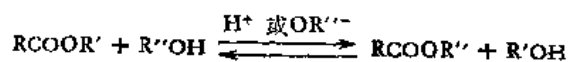
20.19 酯的氨解反应

用氨处理酯时, 一般在乙醇溶液中便产生酰胺。这个反应是一个碱(氨)对缺电子碳的亲核进攻; 烷氧基 ($-\text{OR}'$) 被 $-\text{NH}_2$ 所置换。例如:

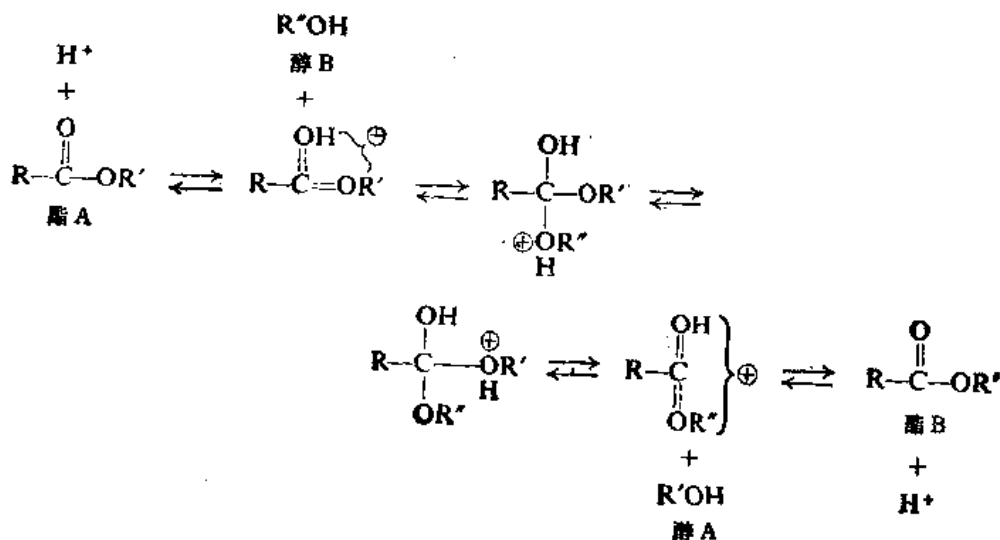


20.20 酯交换反应

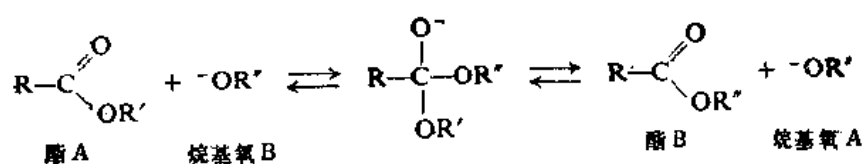
在酸的酯化反应中, 醇起着亲核试剂的作用; 在酯的水解反应中, 醇被亲核试剂所置换。明白了这一点后, 我们对一个醇能够从酯中置换另一个醇就毫不奇怪了。酯的这种醇解(被醇开裂)称作**酯交换反应**。



酯交换反应被酸 (H_2SO_4 或干燥 HCl) 或碱(通常是烷氧离子)所催化。这两个反应的机理和以前学过的反应机理非常相似。对于酸催化的酯交换反应:



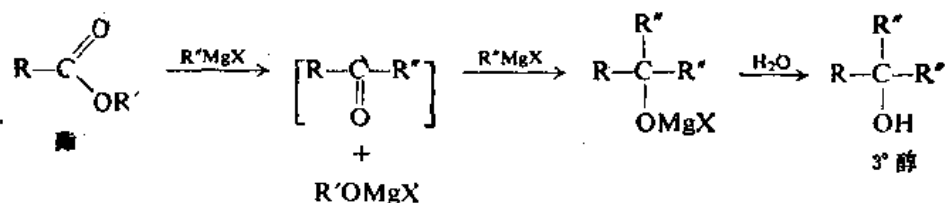
对于碱催化的酯交换反应:



酯交换反应是一个平衡反应。为了使平衡向右移动,就要用大为过量的生成该酯的醇,或者,从反应混合物中除去产物之一。可能时,第二种方法较好,因为这样能驱使反应完全。

20.21 酯与 Grignard 试剂的反应

羧酸酯与 Grignard 试剂的反应是一个制备叔醇的极好的方法。像和醛、酮的作用一样(18.11 节), Grignard 试剂中亲核的(碱性的)烷基或芳基接到缺电子的羰基碳上。脱去烷氧基则将生成酮,而且在某些特殊情况下,确实能从这个反应中分离出酮。然而,我们知道,酮本身很容易与 Grignard 试剂作用生成叔醇(10.13 节);在现在这一情况中,得到的产物相当于 Grignard 试剂和这种酮的加成:



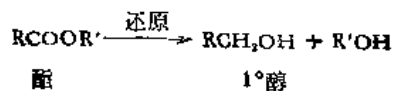
连接在醇的羟基碳上的三个基团中的两个来自 Grignard 试剂,因此它们必然相同;当然,这就使得用这个方法制备的醇有了限度。但是,只要适用,人们还是优先采用 Grignard 试剂与酯而不是与酮的反应,因为酯一般更容易得到。

问题 20.20 试概述从戊酸出发并使用任何必需的试剂,通过 Grignard 试剂与 (a) 酮, (b) 酯的作用以合成 3-乙基-3-庚醇的方法。

问题 20.21 (a) 哪一种酸的酯与 Grignard 试剂作用会产生仲醇? (b) 试概述从四个或少于四个碳的醇出发以合成 4-庚醇的全部步骤。

20.22 酯的还原反应

像许多有机化合物一样,酯能用两种方法还原: (a) 用分子氢催化氢化,或 (b) 用化学还原。不论哪一种情况中,酯都被劈成两部分,除了生成组成酯的醇或酚外,还生成相当于酯中酸那个部分的伯醇。



$$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{19}\text{COOCH}_3 \xrightarrow[150^\circ\text{C}, 5000 \text{ 磅/(英寸)}^2]{\text{H}_2, \text{CuO} \cdot \text{CuCr}_2\text{O}_4} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{19}\text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH}$$

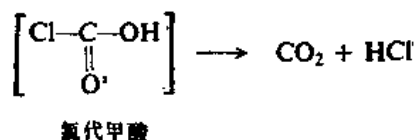
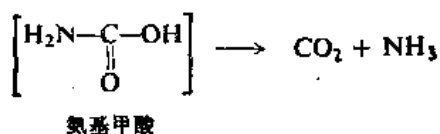
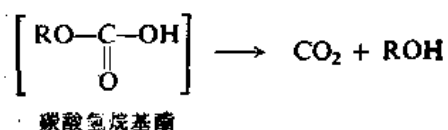
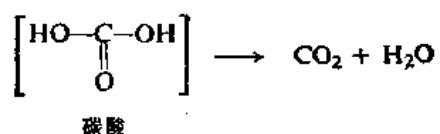
月桂醇
(1-十二烷醇)

$$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOC}_2\text{H}_5 \xrightarrow{\text{LiAlH}_4} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2\text{OH}$$

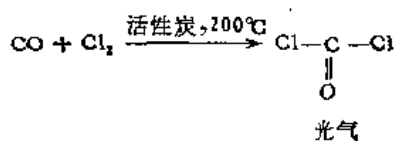
棕桐酸乙酯 1-十六烷醇
(十六酸乙酯)

• 715 •

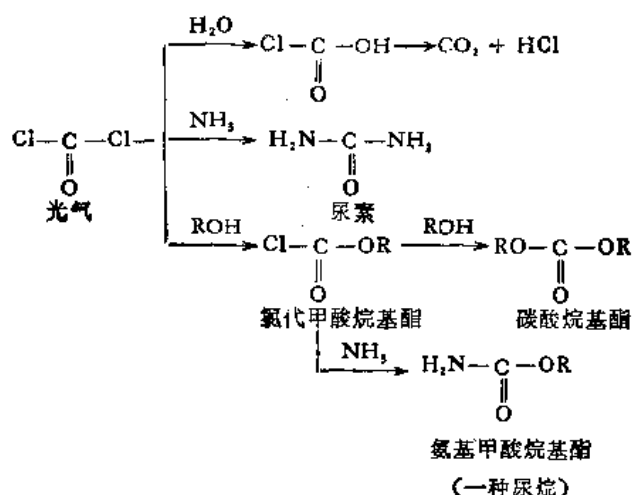
一般地说,含有一OH基的碳酸衍生物是不稳定的,要分解成二氧化碳。例如:



大多数碳酸的衍生物是从光气、尿素或氨基氰这三种工业产品之一制得的。
光气, COCl_2 , 是一种剧毒气体, 是由一氧化碳与氯反应而制成的。



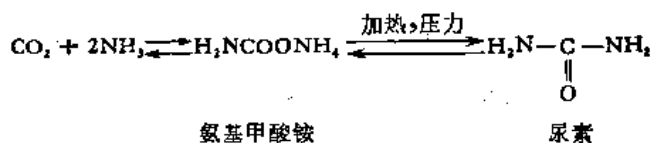
它能起一般酰氯所起的反应。



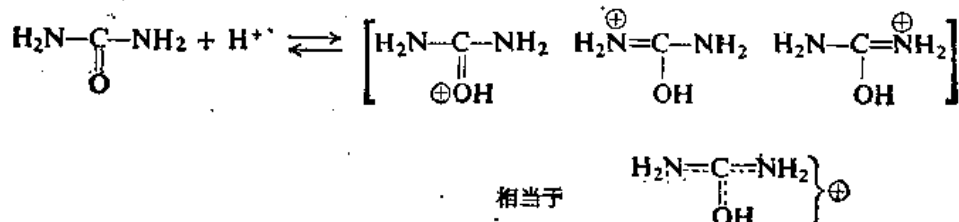
问题 20.23 试合成 (a) 用作安眠药的氨基甲酸-2-戊酯 [$\text{H}_2\text{NCOOCH}(\text{CH}_3)(n\text{-C}_4\text{H}_9)$] 及 (b) 用于合成肽 (30.10 节) 的氯代碳酸苄酯 (苄氧酰氯) [$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCOCl}$] 提出一个可能的方法。

尿素, H_2NCONH_2 , 是随尿排出的蛋白质新陈代谢的主要的最终含氮产物。它可大

规模合成,以供作肥料,和作为制造脲醛塑料和药物的原料。

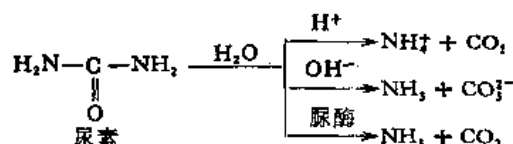


尿素呈弱碱性,能与强酸形成盐。它的碱性比之普通酰胺更强的事实,应归因于正离子的共振稳定作用:

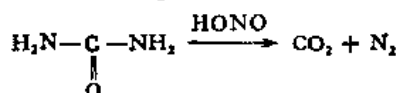


问题 20.24 试解释脲 $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{NH}$ 呈强碱性这一事实。

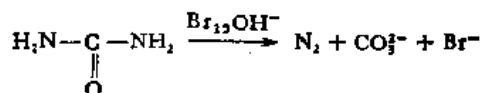
在酸、碱或脲酶(可从刀豆中分离出来;也可由多种细菌,例如产脲小球菌所产生)的存在下,尿素能发生水解反应。



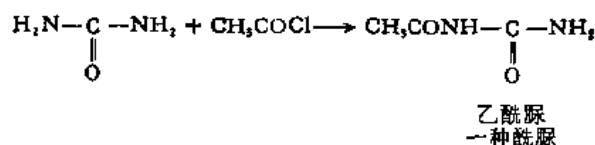
尿素与亚硝酸作用时产生二氧化碳和氮;这是破坏重氮化反应中过量亚硝酸的很有用的方法(23.13节)。



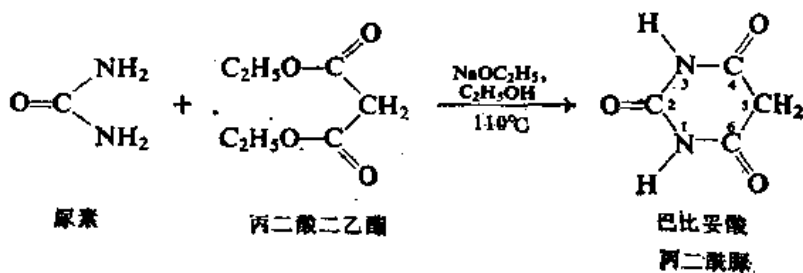
次卤酸盐能使尿素转变成氮和碳酸盐。



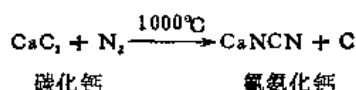
尿素经酰氯或酸酐处理后产生酰脲。特别重要的是与



丙二酸酯作用而形成的环状酰脲;它们通称为巴比妥,是重要的安眠药(催眠剂)。例如:



氨基氰, $\text{H}_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$, 以它的钙盐的形式得自碳化钙与氮的高温反应。这个反应作为氮的固定法是非常重要的; 氰氨化钙与水作用放出氨, 因此被用作肥料。



问题 20.25 试给出氰氨负离子 $(\text{NCN})^-$ 的电子结构; 讨论它的分子形状、键长和电荷的位置。

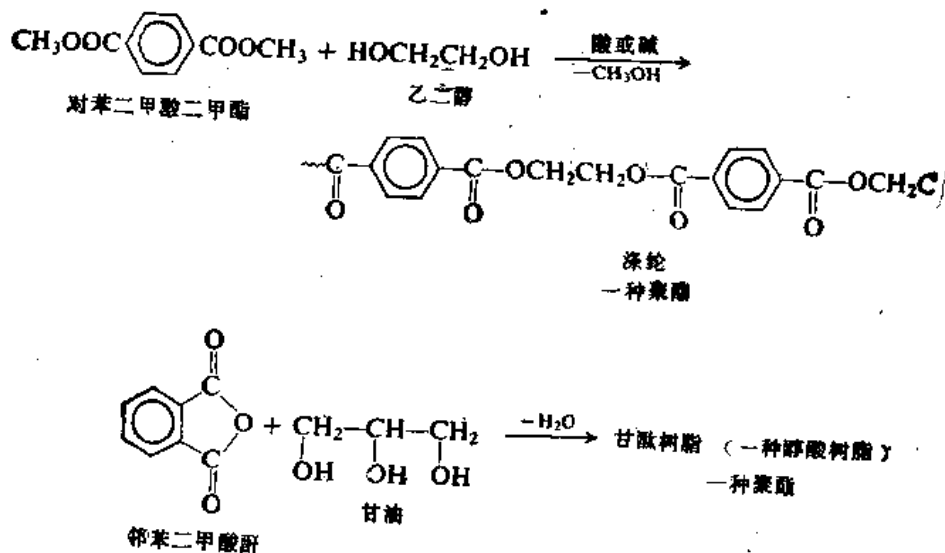
问题 20.26 试写出在水存在下氰氨化钙转变成氨时可能的有关各步的反应方程式。在这个过程中, 将有什么或哪些其它产物生成? 标出每个步骤所属的基本反应类型的名称。

问题 20.27 氨基氰在酸或碱存在下与水作用产生尿素; 在酸存在下与甲醇作用产生甲基异脲 $\text{H}_2\text{NC}(=\text{NH})\text{OCH}_3$; 与硫化氢作用产生硫脲 $\text{H}_2\text{NC}(=\text{S})\text{NH}_2$; 以及与氨作用产生胍 $\text{H}_2\text{NC}(=\text{NH})\text{NH}_2$ 。(a) 在这些反应中, 氨基氰的什么官能团起了反应? (b) 这些反应属于什么类型的反应? (c) 指出这些反应的最可能的机理, 并指出有关的酸或碱的作用。

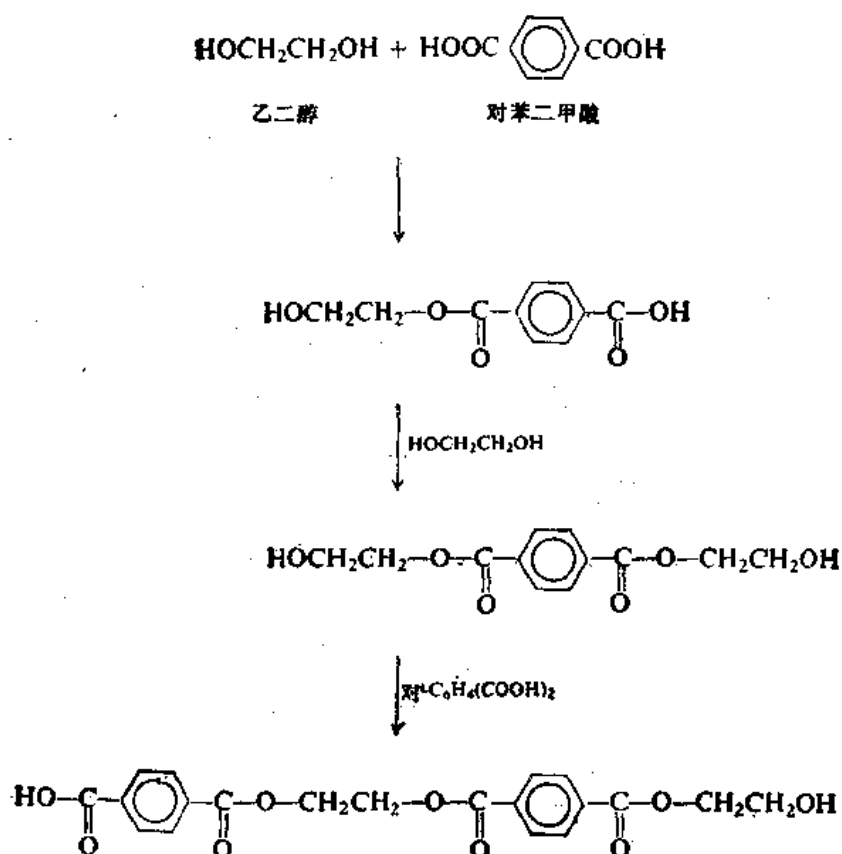
20.24 逐步聚合. 聚酯. 脲醛树脂. 聚氨酯

羧酸和醇反应生成酯。当含有多于一个 $-\text{COOH}$ 基的酸和含有多于一个 $-\text{OH}$ 基的醇起反应时, 产物便是聚酯。

例如:



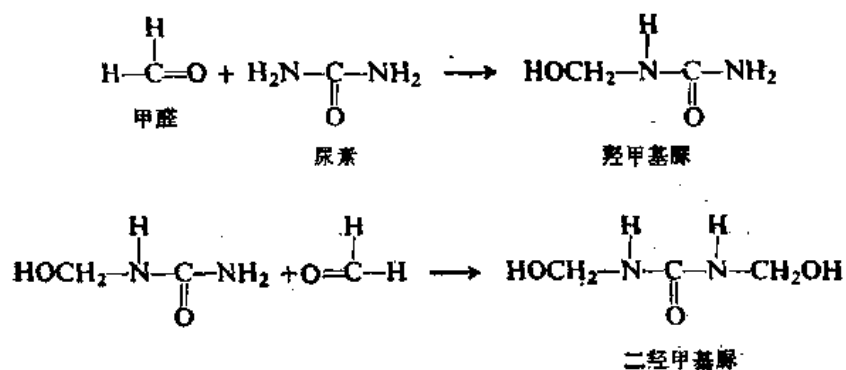
这些是逐步聚合反应的例子。与我们前面 (9.31 节) 学过的链聚合反应相反, 这里的反应与能使链增长的游离基或离子无关。这些步骤基本上是相互独立的; 它们就发生在单体分子的一个以上的官能团间。例如, 乙二醇与二羧酸作用生成一个酯; 但是, 这个简单酯的每一部分仍具有一个能够进行反应生成其他酯键的基团, 这样就形成一个更大的分子, 后者本身又能再进一步作用, 等等。

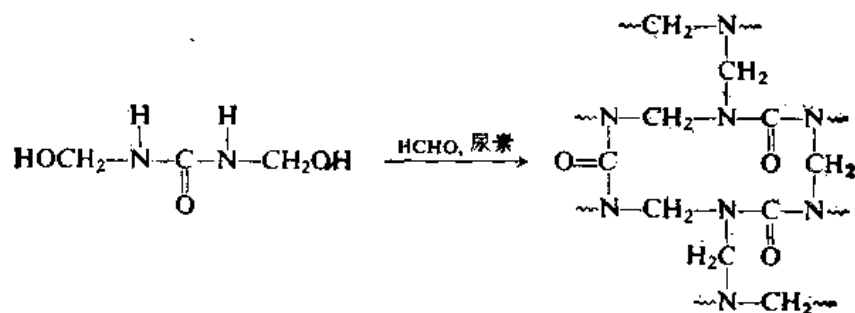


如果每个单体分子正好含有两个官能团,增长就只能向两个方向进行,因而得到线型聚合物,例如涤纶。但是如果单体中能起反应的位置多于两个时,就会形成一种高度交联的立体网状结构聚合物,如甘酞树脂,即一种醇酸树脂。涤纶和甘酞树脂都是聚酯,但它们的结构是完全不同的,因而用途也完全不同(见 9.37 节)。

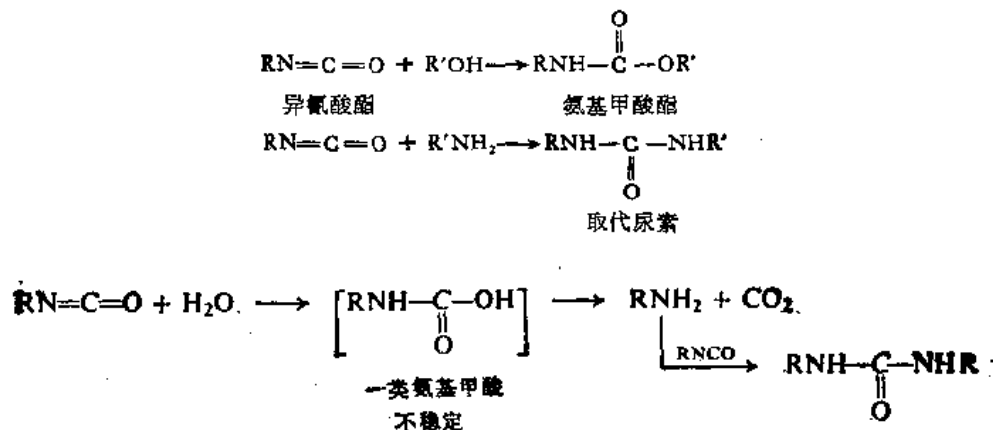
问题 20.28 试写出由邻苯二甲酸酐和甘油所生成的醇酸树脂的可能结构,考虑到下列几点: (a) 在第一步中生成一种线型聚酯。(哪些羟基酯化得较快,伯还是仲?) (b) 在第二步中,这些线型分子发生交联,生成一种相当刚性的网状结构。

和肼一样,尿素也能形成聚合物;它与甲醛反应生成脲醛树脂,这是一种极为重要的模压塑料。这里也生成一种立体网状结构的聚合物。





有机异氰酸酯 (RNCO) 能起下列各类反应, 这些反应都能以各种方式用



于聚合物的合成。二元醇和二异氰酸酯反应生成重要的聚氨基甲酸酯。

问题 20.29 写出由乙二醇和 2,4-甲苯二异氰酸酯, $2,4-(\text{OCN})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3$, 反应指望所得的聚合物的结构。

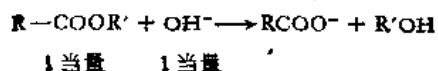
20.25 羧酸衍生物的分析. 皂化当量

羧酸的官能团衍生物是通过水解——在多少有些激烈的条件下——成羧酸而加以识别的。至于它究竟属于哪一类衍生物, 则可由其它水解的产物得到说明。

问题 20.30 哪种(或那几种)酸的衍生物能: (a) 用硝酸银的醇溶液处理时立即形成白色沉淀(不溶于 HNO_3); (b) 与沸腾的 NaOH 水溶液作用释放出一种气体, 能使湿的石蕊试纸变蓝; (c) 与冷 NaOH 立即作用释放出一种能使湿的石蕊变蓝的气体; (d) 水解时只产生一种羧酸; (e) 与酸或碱加热时产生一种醇?

要鉴定或证明酸的衍生物的结构, 就要涉及到鉴定或证明水解时所形成的羧酸的结构 (19.21 节)。对酯来说, 还要鉴定所得的醇 (11.14 节)。[对取代酰胺 (23.7 节) 来说, 要鉴定所得的胺 (23.21 节)。]

如果一个酯在已知量的碱(过量的)中水解, 所消耗掉的碱量可加以测量, 从而得出皂化当量: 即酯的当量, 它和酸的中和当量 (19.21 节) 类似。



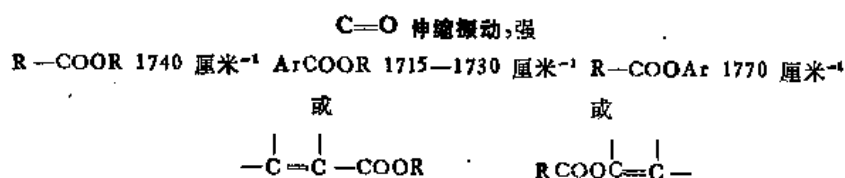
问题 20.31 (a) 乙酸正丙酯的皂化当量是多少? (b) 有八个与乙酸正丙酯有相同皂化当量的简单的脂肪族酯, 它们是什么? (c) 具有这个当量的脂肪酸有多少个? (d) 皂化当量是否像中和当量一样有助于鉴定?

问题 20.32 (a) 一摩尔邻苯二甲酸二甲酯, $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COOCH}_3)_2$, 将消耗多少克当量碱? 邻苯二甲酸二甲酯的皂化当量是多少? (b) 皂化当量与分子所含酯基的数目有何关系? (c) 硬脂酸甘油酯(三硬脂酰甘油)的皂化当量是多少?

20.26 羧酸衍生物的光谱分析

红外. 酰基化合物的红外光谱在 1700 厘米^{-1} 附近显示出强的谱带, 我们认为这是由 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动引起的(见图 20.1).

确切的频率取决于该化合物属于哪个类别(见表 20.3), 而对于某一类的成员来说, 则取决于它的结构. 例如, 对酯来说:



酯没有 $\text{O}-\text{H}$ 谱带, 可借此与酸区别. 酯在 $1050\text{--}1300\text{ 厘米}^{-1}$ 区域有两个强的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动谱带, 借此可与酮区别; 这些谱带的确切位置则取决于酯的结构.

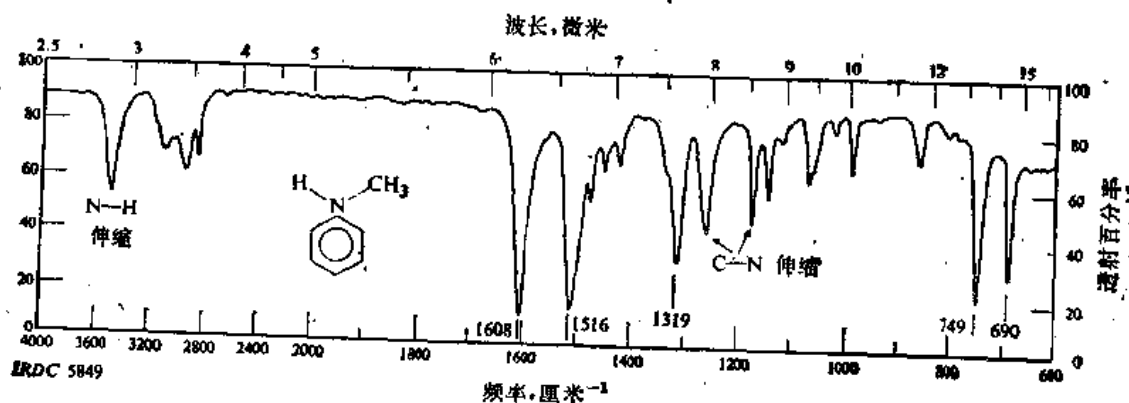
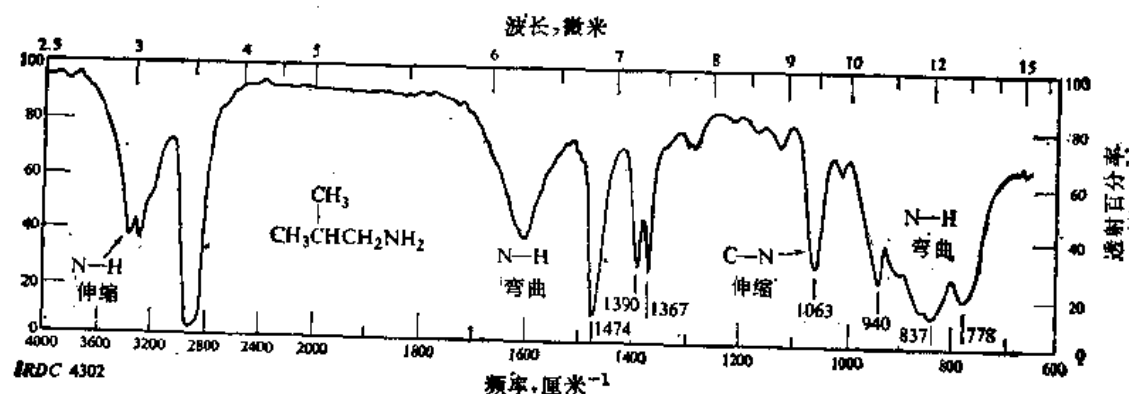


图 20.1 (a) 乙酸甲酯及 (b) 苯甲酰胺的红外光谱.

酰胺 (RCONH_2) 除有羰基谱带外, 还由于 N-H 的伸缩振动而在 $3050-3550$ 厘米 $^{-1}$ 区域有吸收(谱带的数目和它们的位置取决于氢键的强度)。此外, 由于 N-H 的弯曲振动而在 $1600-1640$ 厘米 $^{-1}$ 区域有吸收。

表 20.3 某些含氧化合物的红外吸收

化合物	O—H (厘米 $^{-1}$)	C—O (厘米 $^{-1}$)	C=O (厘米 $^{-1}$)
醇类	3200—3600	1000—1200	—
酚类	3200—3600	1140—1230	—
醚类, 脂肪族的	—	1060—1150	—
醚类, 芳香族的	—	1200—1275	—
		1020—1075	
醛类, 酮类	—	—	1675—1725
羧酸类	2500—3000	1250	1680—1725
酯类	—	1050—1300 (两个谱带)	1715—1740
酰氯类	—	—	1750—1810
酰胺类 (RCONH_2)	(N—H 3050—3550)	—	1650—1690

核磁共振。 我们从表 17.4 (17.11 节) 可以知道, 酯 ($\text{RCOOCH}_2\text{R}'$) 的烷基部分中的质子比酰基部分 ($\text{RCH}_2\text{COOR}'$) 中的质子在远低场吸收。

酰胺的 $-\text{CO}-\text{NH}$ 质子的吸收出现在 $85-8$ 范围内, 吸收峰很典型, 是宽和矮的峰。

习 题

1. 写出结构式并命名:

- (a) 分子式为 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ 的九种异构的酯
- (b) 分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ 的六种异构的酯
- (c) 分子式为 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ 的三种异构的甲酯

2. 写出正丁酰氯与下列化合物反应(如果有的话)的平衡方程式, 并命名所有的有机产物:

- (a) H_2O
- (b) 异丙醇
- (c) 对硝基苯酚
- (d) 氨
- (e) 甲苯, AlCl_3
- (f) 硝基苯, AlCl_3
- (g) NaHCO_3 (水溶液)
- (h) AgNO_3 醇溶液
- (i) CH_3NH_2
- (j) $(\text{CH}_3)_3\text{NH}$
- (k) $(\text{CH}_3)_3\text{N}$
- (l) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$
- (m) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cd}$
- (n) $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$

[在 23.7 节中核对 (i) 到 (l) 的答案.]

3. 用乙酸酐代替正丁酰氯, 回答习题 2 中 (d) 到 (l) 的部分。

4. 用方程式表示丁二酸酐与下列化合物的作用(如果有的话):

- (a) 热的 NaOH 水溶液
- (b) 氨水
- (c) 氨水, 然后冷的稀 HCl
- (d) 氨水, 然后强热
- (e) 苄醇
- (f) 甲苯, AlCl_3 , 加热

5. 写出苯乙酰胺与下列各物的反应(如果有的话)的平衡方程式, 并命名所有的有机物:

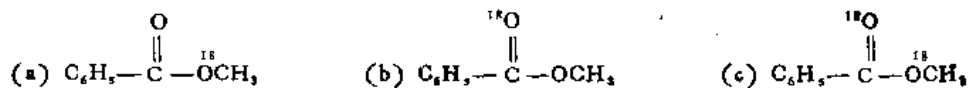
- (a) 热的 HCl (水溶液)
- (b) 热的 NaOH (水溶液)

6. 对于苯基乙腈回答问题 5。

7. 写出正丁酸甲酯与下列化合物反应(如果有的话)的平衡方程式,并命名所有的有机产物:

- | | |
|--|----------------------------|
| (a) 热的 H_2SO_4 (水溶液) | (e) 氨 |
| (b) 热的 KOH (水溶液) | (f) 苯基溴化镁 |
| (c) 异丙醇 + H_2SO_4 | (g) 异丁基溴化镁 |
| (d) 苯醇 + $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{ONa}$ | (h) LiAlH_4 , 然后酸 |

8. 用 H_2^{18}O 作为 ^{18}O 的来源,概述下列各标记化合物的合成法。



预测上面各化合物在普通 H_2O 中碱性水解时所得到的产物。

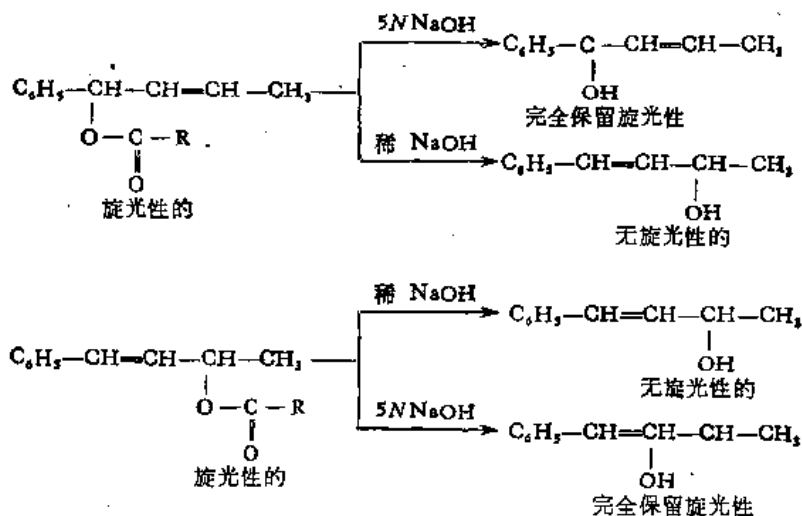
9. 用 ^{14}C 或 ^{13}C 作为“标记”原子的来源,概述下列各标记化合物的合成法。

- | | |
|---|---|
| (a) $\text{CH}_3\text{CH}_2^{14}\text{COCH}_3$ | (e) $\text{C}_6\text{H}_5^{14}\text{CH}_2\text{CH}_3$ |
| (b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}^{14}\text{CH}_3$ | (f) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^{14}\text{CH}_3$ |
| (c) $\text{CH}_3^{14}\text{CH}_2\text{COCH}_3$ | (g) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^{13}\text{OCH}_3$ |
| (d) $^{14}\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$ | |

10. 预测 γ -丁内酯与下列各物作用的产物: (a) 氨, (b) LiAlH_4 , (c) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4$

11. 旋光度为 $+13.8^\circ$ 的仲丁醇用对甲苯磺酰氯处理后,把生成的对甲苯磺酸酯与苯甲酸钠作用,得到苯甲酸仲丁酯。这个酯碱性水解时给出旋光度为 -13.4° 的仲丁醇。翻转应发生在哪一步? 对此你如何解释?

12. 试解释下列观测到的现象。



13. 某一未知化合物被认为是下面化合物中的一个,所有这些化合物的沸点彼此只差几度。试述你将怎样在这些可能性中查明这个未知物究竟是哪一个。尽可能使用简单的化学试验;必要时可用较复杂的化学方法,如定量氢化、断键、中和当量、皂化当量等。可利用有关表中的物理常数。

- | | |
|--------|---------|
| 乙酸苄酯 | 邻甲苯甲酸甲酯 |
| 苯甲酸乙酯 | 间甲苯甲酸甲酯 |
| 苯甲酸异丙酯 | 对甲苯甲酸甲酯 |
| 苯乙酸甲酯 | |

14. 试述可用来区别下列化合物的简单化学试验:

- (a) 丙酸与乙酸甲酯
(b) 正丁酰氯与正丁基氯

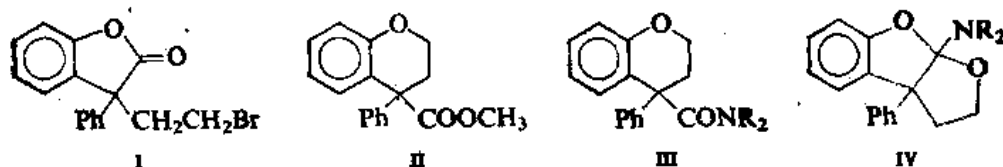
- (c) 对硝基苯甲酰胺与对硝基苯甲酸乙酯
- (d) 三硬脂酸甘油酯与三油酸甘油酯
- (e) 苯腈与硝基苯
- (f) 乙醇与正丁醇
- (g) 一棕榈酸甘油酯与三棕榈酸甘油酯
- (h) 苯甲酸铵与苯甲酰胺
- (i) 对溴苯甲酸与苯甲酰胺

正确说明你将如何做实验和如何观察。

15. 说明如何用化学方法分离下列混合物并相当纯地回收每一个组分：(a) 苯甲酸和苯甲酸乙酯；(b) 正戊腈和正戊酸；(c) 苯甲酸铵和苯甲酰胺。正确说明你将如何做实验和如何观察。

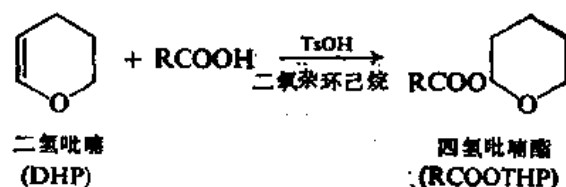
16. 多年来，酯有时是通过羧酸钠与卤代烷的反应合成的，但这种方法一直不算特别好。最近对实验过程稍微改进，产率明显提高。你能否指出，这种改进可能是什么？

17. 用 NaOCH_3 处理 I 给出产物 II；用 R_2NH 处理 I 给出相应的产物 III。(a) 试指出这些重排反应所有步骤的可能机理。



(b) 从 R_2NH 与 I 的反应中，也得到 IV。IV 可能是怎样形成的？它的分离有何普遍意义？

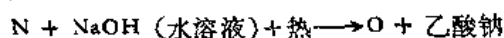
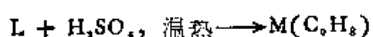
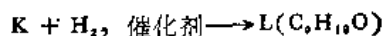
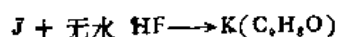
18. 羧基常通过与二氢吡喃的作用而被保护起来，生成酯。这个酯对碱是稳定的，但易被稀酸所水解。详细说明这些酯的形成和易于水解的原因(提示：见 19.15 节)



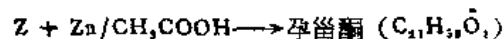
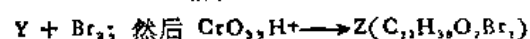
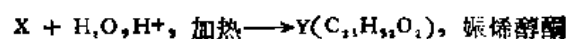
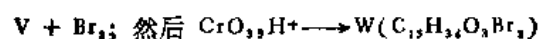
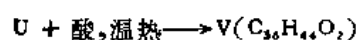
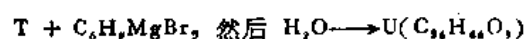
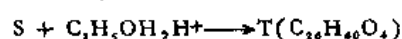
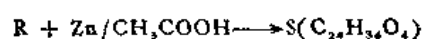
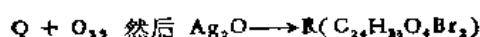
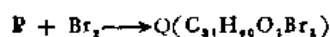
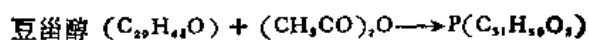
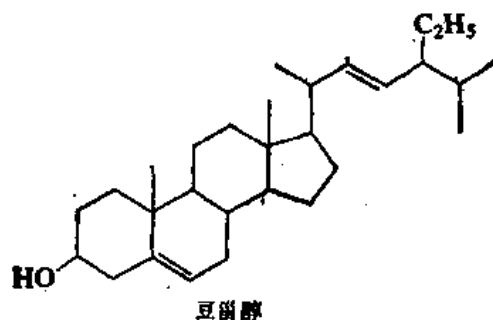
19. 2,4-戊二酮用 KCN 和乙酸处理后再水解，给出两个产物 A 和 B。A 和 B 都是分子式为 $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_6$ 的二元羧酸。A 在 98°C 熔融。B 加热时，首先给出内酯酸 ($\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5$ ，熔点 90°C)，最后给出双内酯 ($\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_4$ ，熔点 105°C)。(a) B 应有怎样的结构才能生成单内酯和双内酯？(b) A 的结构是什么？(提示：使用模型)。

20. 给出化合物 C 到 O 的结构(包括有关的构型)。

- (a) 尿素 (H_2NCONH_2) + 热的稀 $\text{NaOH} \rightarrow \text{C} + \text{NH}_3$
- (b) 光气 (COCl_2) + 1 摩尔 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ，然后 + $\text{NH}_3 \rightarrow \text{D}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N})$
- (c) 溴苯 + Mg ，乙醚 $\rightarrow \text{E}(\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr})$
 $\text{E} + \text{环氧乙烷}$ ，接着用 $\text{H}^+ \rightarrow \text{F}(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O})$
 $\text{F} + \text{PBr}_3 \rightarrow \text{G}(\text{C}_8\text{H}_9\text{Br})$
 $\text{G} + \text{NaCN} \rightarrow \text{H}(\text{C}_8\text{H}_9\text{N})$
 $\text{H} + \text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O}$ ，加热 $\rightarrow \text{I}(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2)$
 $\text{I} + \text{SOCl}_2 \rightarrow \text{J}(\text{C}_8\text{H}_9\text{OCl})$



21. 孕甾酮是由黄体所分泌的一种激素, 它有控制受孕的作用。它的结构是从豆甾醇(由豆油中得到的甾族化合物)通过下面的合成而部分地确定的。



(a) 给出孕甾酮和中间体 P—Z 的结构式。

(b) 孕甾酮在近紫外区显示有强吸收: λ_{max} 240 毫微米, ϵ_{max} 17600。根据这点, 孕甾酮的结构是什么?

22. 根据下面的事实, 写出下列化合物的结构: (a) 化合物 AA 到 DD, 分子式为 $C_7H_{12}O_2$ 的各个异构体; (b) 化合物 EE 到 MM, 分子式为 $C_7H_{12}O_2$ 的各个异构体。(注: α -羟基酮, $—CHOH—CO—$, 与 Tollens 试剂和 Fehling 及 Benedict 溶液 (34.6 节) 的试验呈阳性, 但 Schiff 试验呈阴性)

	NaHCO ₃ 乙酸酐	Tollens 试验	Schiff 试验	HIO ₄
(a) AA	— $C_7H_{12}O_2$	—	—	—
BB	— $C_7H_{12}O_2$	—	—	+
CC	— $C_7H_{12}O_2$	—	—	—
DD	— —	— ¹	— ¹	—
(b) EE	— $C_7H_{12}O_2$	+	+	+
FF	— $C_7H_{12}O_2$	+	—	+
GG	— $C_7H_{12}O_2$	+	+	—
HH	CO ₂ —	—	—	—
II	— ² —	+	—	—

NaHCO_3 乙酸酐	Tollens 试验	Schiff 试验	HIO_4
JJ — —	—	—	—
KK — $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$	—	—	+
LL — —	—	—	—
MM — $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$	—	—	—

23. 制备 2, 5-二甲基-1, 1-环戊烷二羧酸时, 得到的是物理性质不同的, 无旋光性的两种物质 NN 和 OO 的混合物。每种物质经过加热并将反应混合物进行分部结晶而提纯, NN 只生成一个产物 PP, 分子式为 $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$; 而 OO 则产生两个产物 QQ 和 RR, 分子式都为 $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$ 。

(a) 给出 NN, OO, PP, QQ, 和 RR 的立体化学式。

(b) 说出能用来确定 NN 和 OO 构型的另一种方法。

24 (a) (—)-赤藓糖, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$, 与 Tollens 试剂和 Benedict 溶液 (28.6 节) 呈阳性试验并可, 被溴水氧化成一个有旋光性的酸, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ 。用乙酰处理则生成 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_7$ 。赤藓糖消耗三摩尔 HIO_4 , 生成三摩尔甲酸和一摩尔甲醛。用硝酸氧化赤藓糖时, 生成一个无旋光性的、分子式为 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ 的化合物。

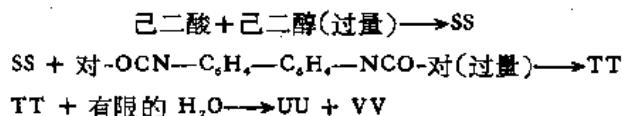
(—)-苏糖, 赤藓糖的一个异构体, 除了能被硝酸氧化成一个有旋光性的、分子式为 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ 的化合物外, 与赤藓糖有类似的化学性质。

根据这个事实(—)-赤藓糖具有哪个或哪些可能的结构式? (—)-苏糖呢?

(b) 当 R-甘油醛, $\text{CH}_2\text{OHCHOHCHO}$, 用氰化物处理后并把生成物水解, 生成两个一元羧酸 (见第十九章习题 12)。这些酸与(—)-苏糖和(—)-赤藓糖经溴水氧化所得的酸相同。

试为(—)-赤藓糖和(—)-苏糖确定一个结构。

25. 类似于泡沫橡胶的材料能够用下面的顺序制得:



试写出所有步骤的方程式, 并指出 SS, TT, UU 和 VV 的结构。一定要解释在最后的聚合物中发生的交联及它的泡沫特性的原因。(记住: 泡沫是气体在固体中的分散。)

26. 下列化合物中, 哪个(如果有的话)造成图 20.2 所示的各红外光谱图。

乙酸乙酯	甲基丙烯酸 [$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$]
丙烯酸乙酯 ($\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$)	甲基丙烯酰胺 [$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CONH}_2$]
异丁酸	苯乙酰胺

27. 给出符合图 20.3 所示的各核磁共振谱的一个或几个结构式。

28. 根据化合物 WW, XX 和 YY 的红外光谱(图 20.4) 和它们的核磁共振谱(图 20.5), 给出它们的结构式。

29. 给出符合图 20.6 所示的核磁共振谱的一个或几个结构式。

30. 根据图 20.7 所示的红外和核磁共振谱, 给出化合物 ZZ 的结构式。

31. 给出符合图 20.8 所示的各核磁共振谱的一个或几个结构式。

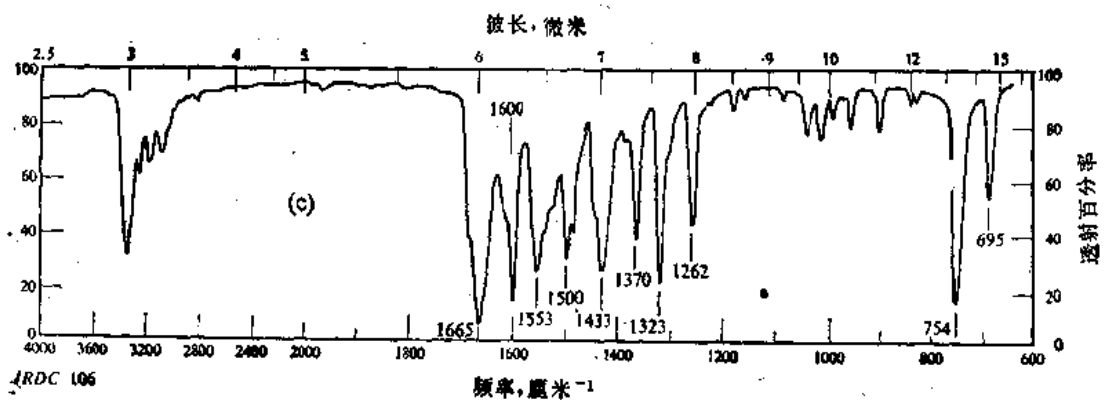
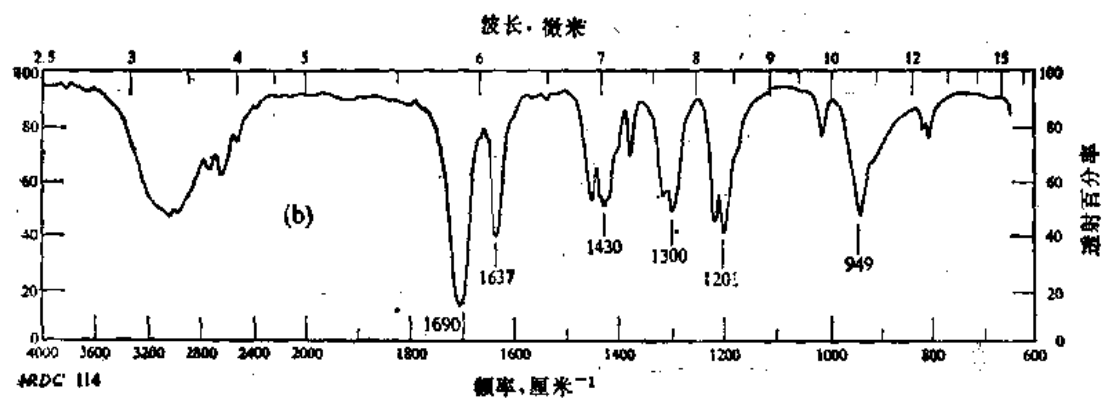
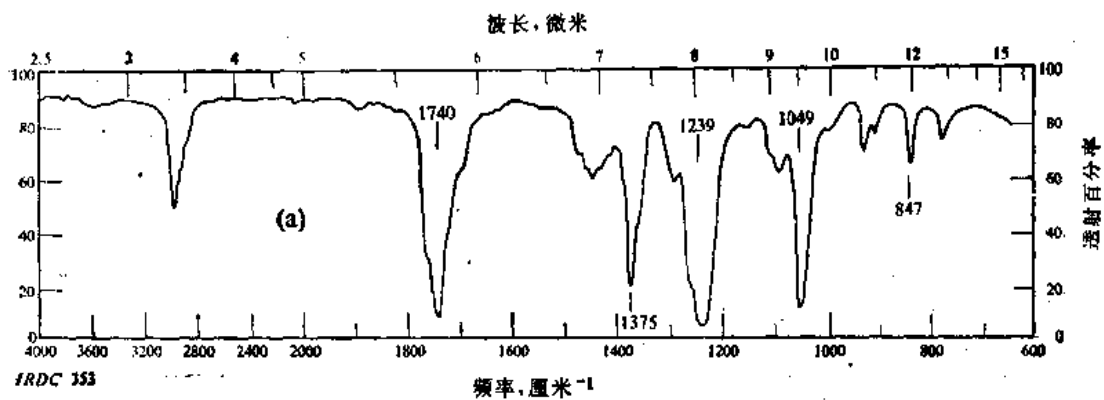


图 20.2 习题 26 的红外光谱。

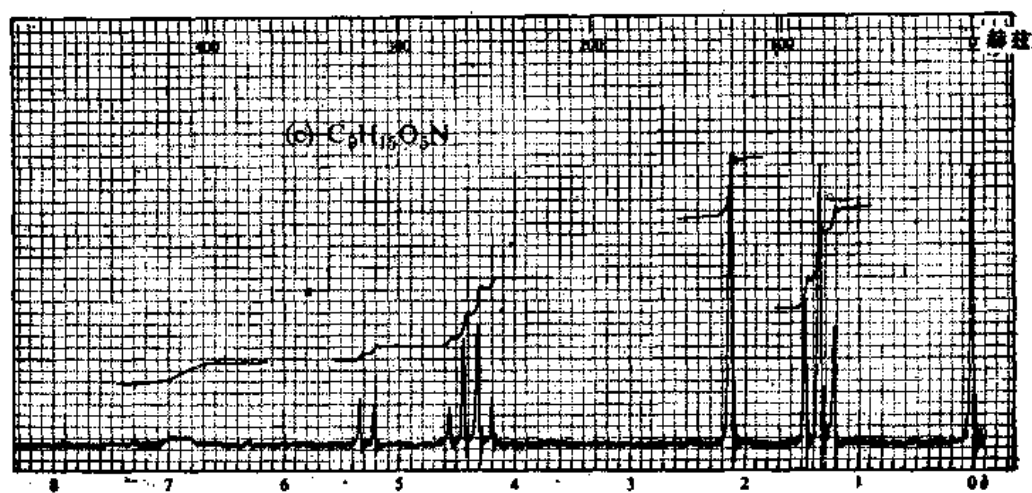
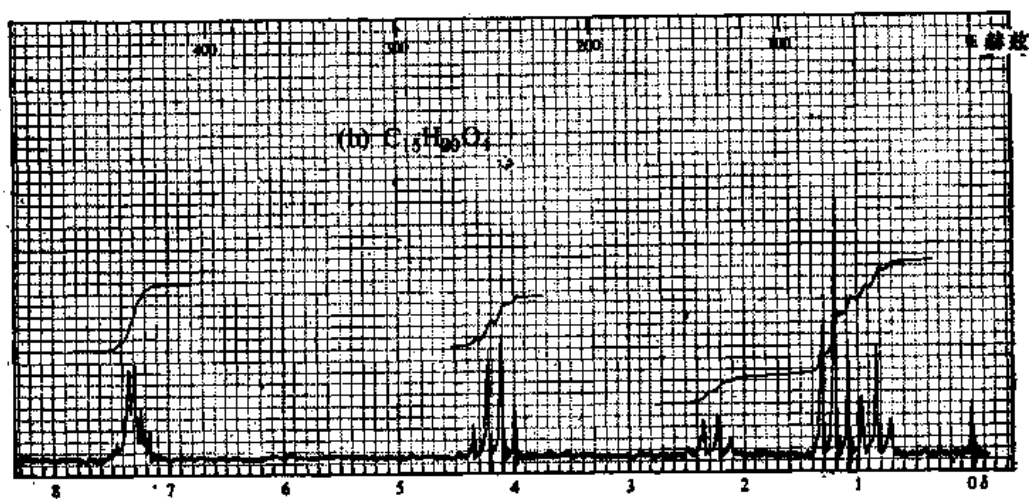
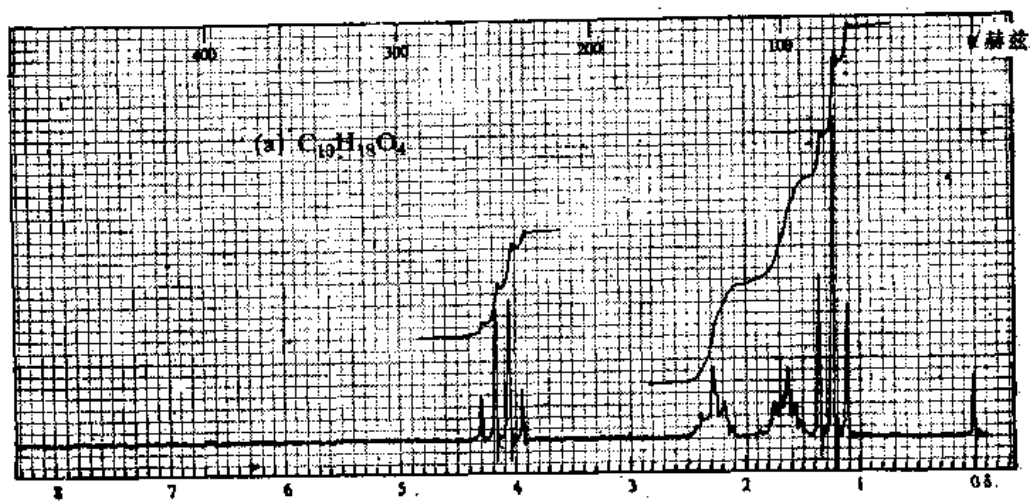


图 20.3 习题 27 的核磁共振谱。

1. 用稀酸处理后的溶液, 试验呈阳性。
2. 用 $NaOH$ 处理后的溶液, 碘仿试验呈阳性。

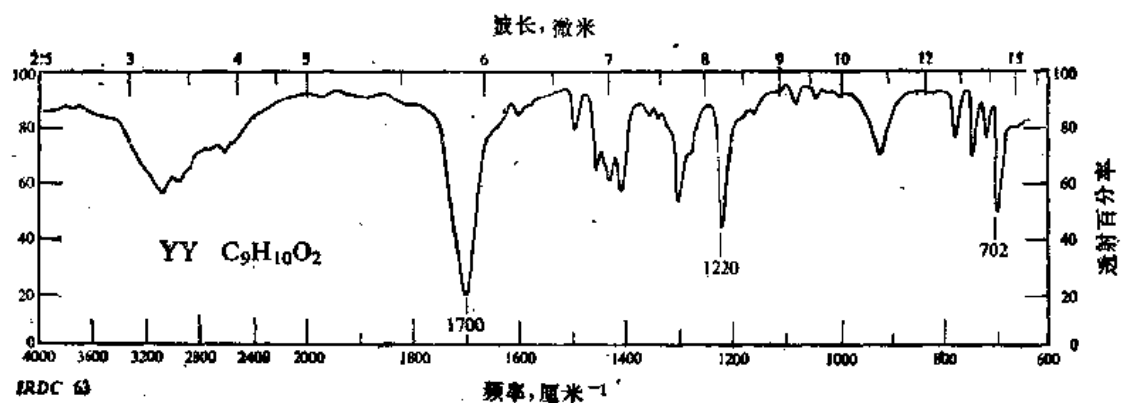
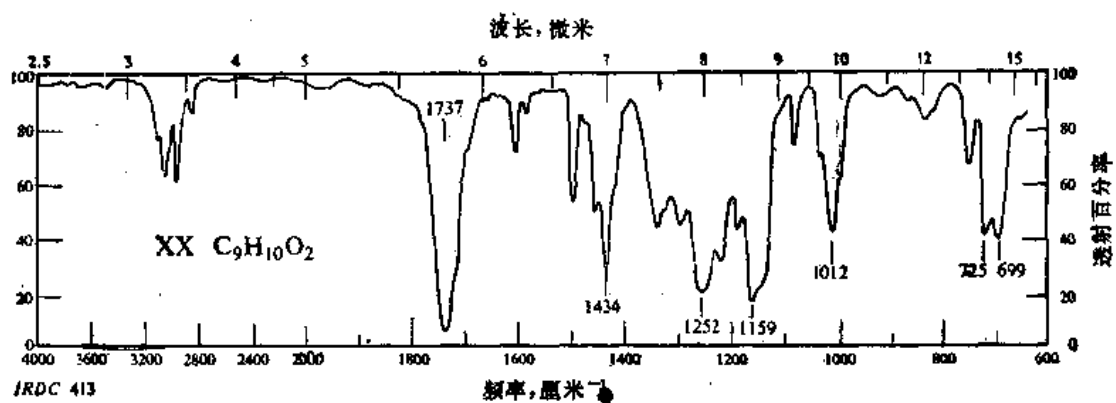
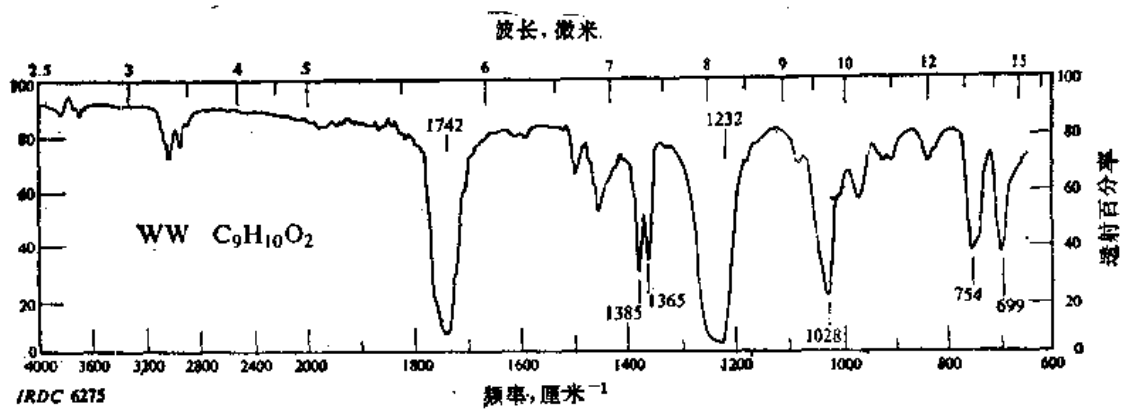


图 20.4 习题 28 的红外光谱。

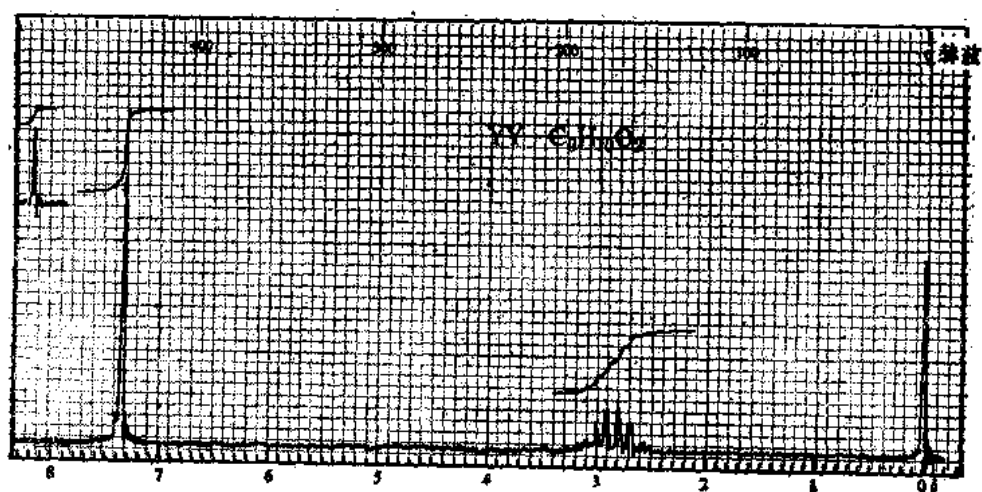
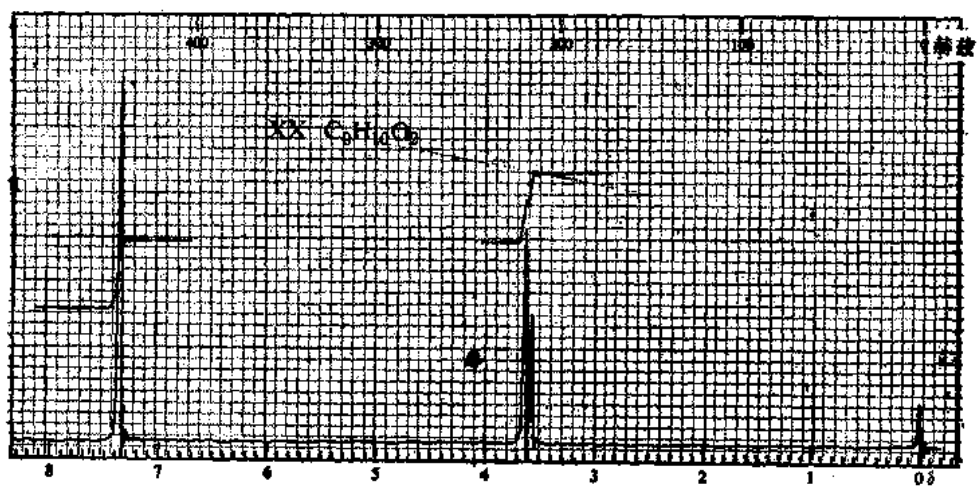
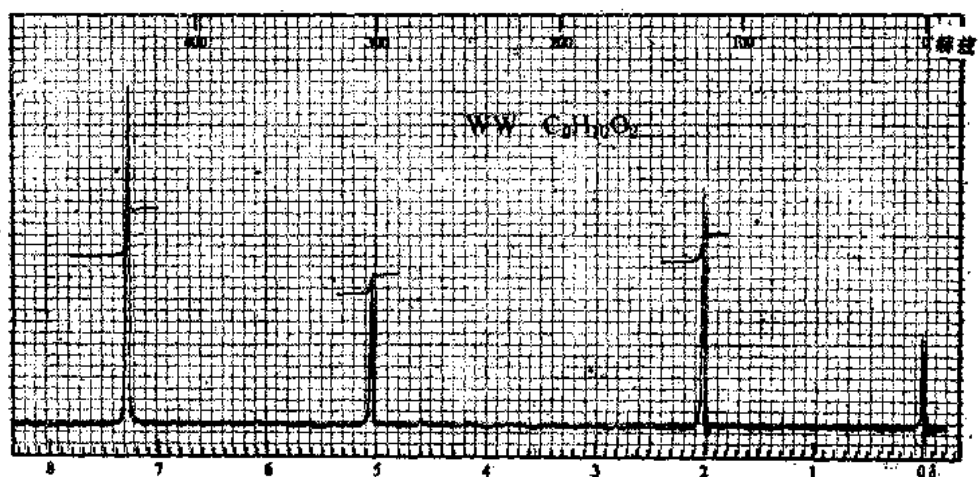


图 20.5 习题 23 的核磁共振谱。

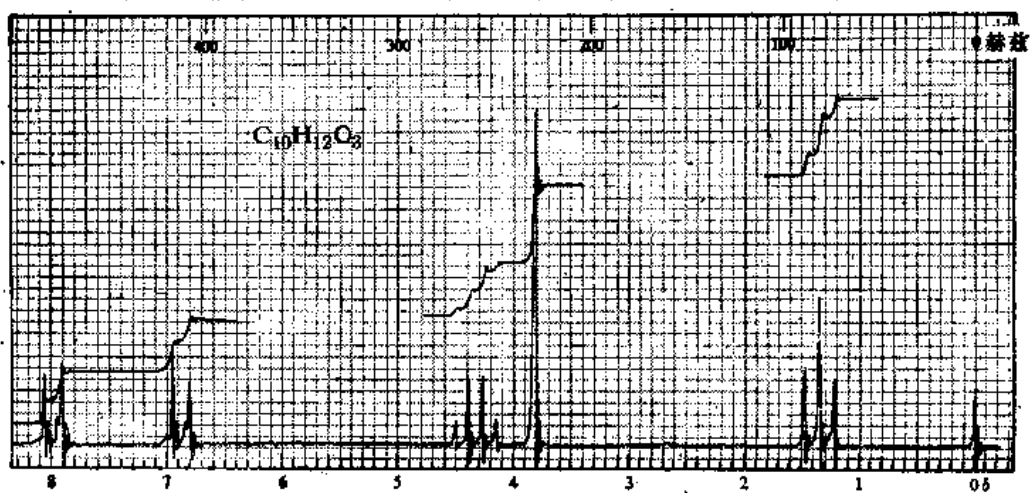


图 20.6 习题 29 的核磁共振谱。

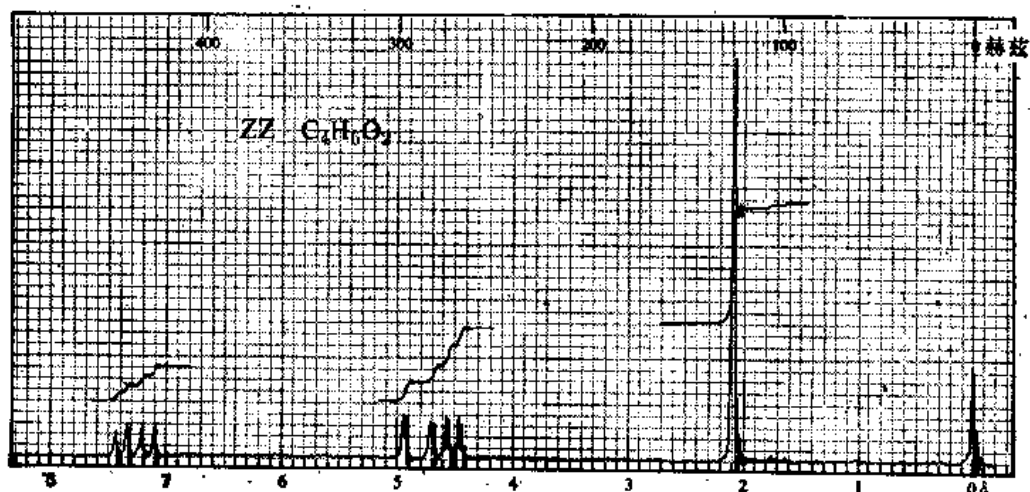
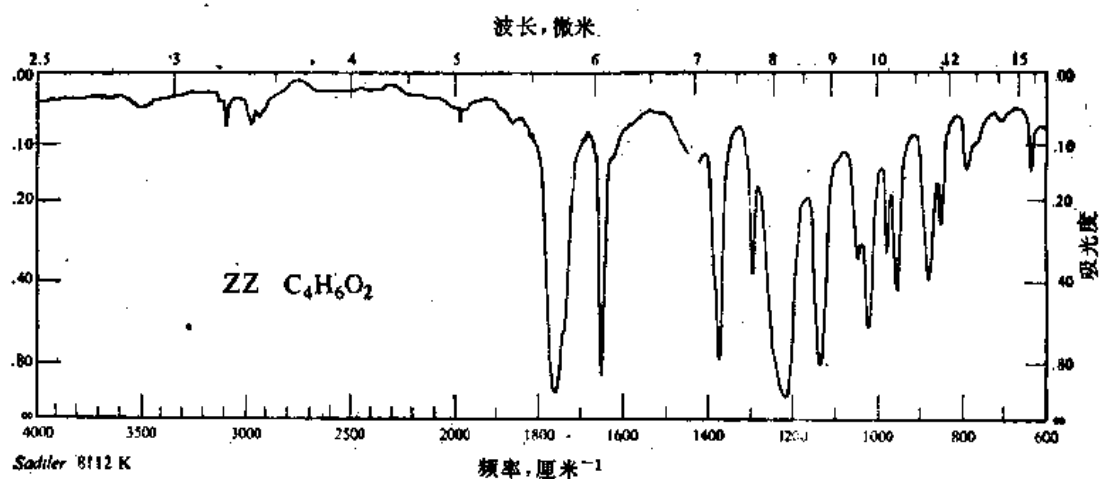


图 20.7 习题 30 的红外光谱及核磁共振谱。

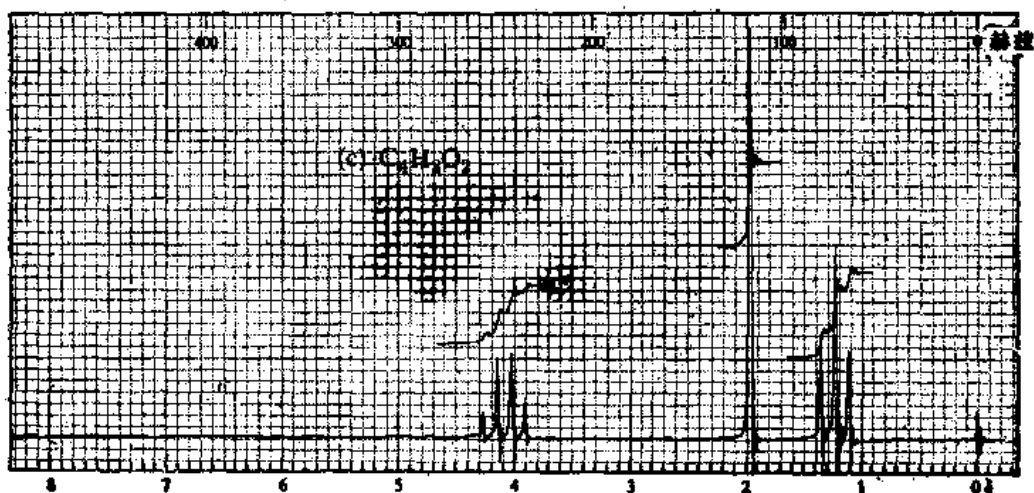
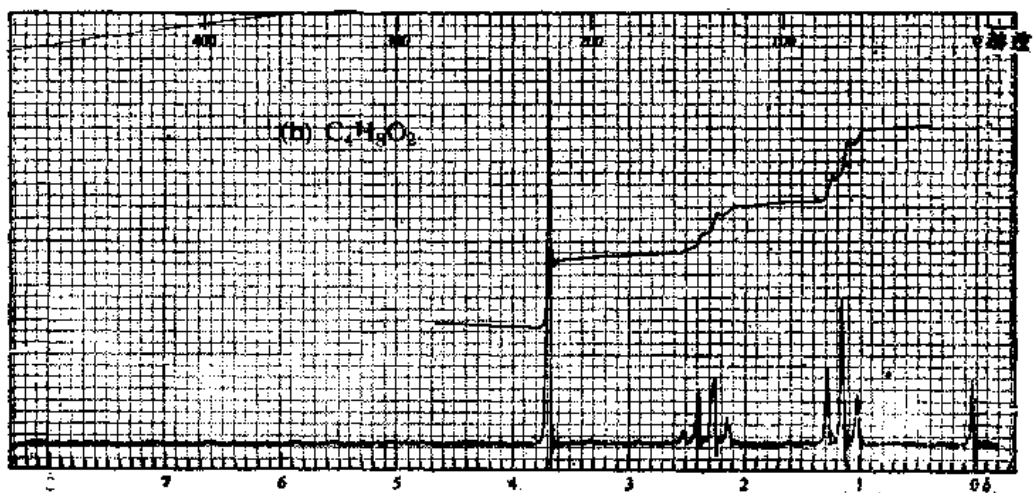


图 20.8 习题 31 的核磁共振谱。

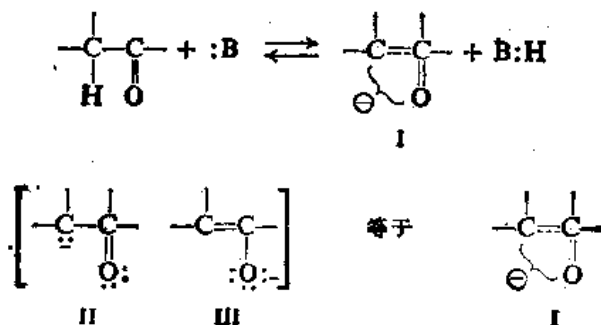
第二十一章 负碳离子 I

醇醛缩合和 Claisen 缩合

21.1 α -氢的酸性

我们在介绍醛和酮时，学过醛和酮的化学主要是由羰基决定的。当时我们部分地了解到羰基如何为亲核加成反应提供一个能发生反应的场所。现在要学习另一部分的内容，即羰基怎样增强连在 α -碳上的氢原子的酸性，以及由此而产生的一系列化学反应。

α -氢的电离导致负碳离子 I 的生成，它是 II 和 III 这两个结构的共振杂化体，这一共振只有在羰基参与下才有可能。在饱和羰基化合物中，由 β -氢、 γ -氢等的电离而产生的

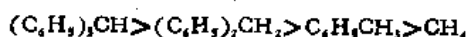


负碳离子不可能发生这种共振。

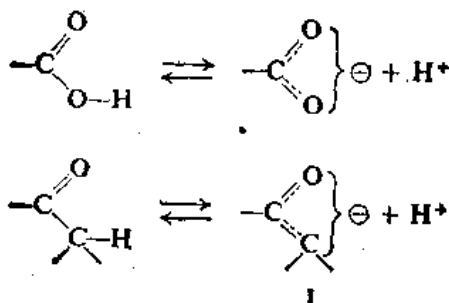
问题 21.1 你预料哪一个结构，II 还是 III，对负碳离子 I 的贡献较大？为什么？

问题 21.2 二酮乙酰丙酮(2,4-戊二酮)的酸性接近于苯酚，比丙酮大得多。试说明这个事实。乙酰丙酮中哪些氢的酸性最大？

问题 21.3 如何说明下列化合物的酸度次序？



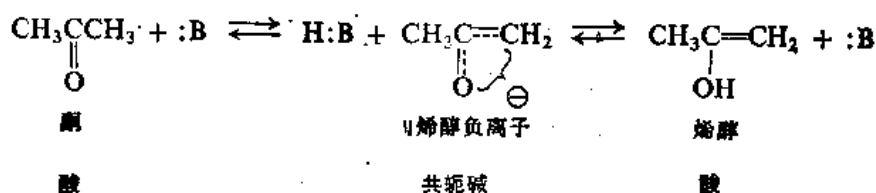
所以，羰基影响 α -氢的酸性和它影响羧酸酸性的方式是一样的：即帮助容纳负离子的负电荷。



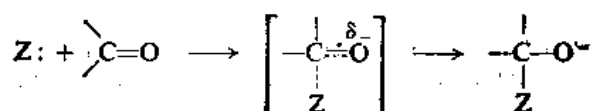
I 的共振中包括一些稳定性很不相同的结构(II 和 III), 因此这一共振与一个羧酸根离子所包含的等性结构的共振相比, 重要性小得多。同一 COOH 中的氢相比, 醛或酮的 α -氢原子都是酸性很弱的, 但重要的是, 它们比起分子中其它氢原子来, 酸性要强得多, 而且强到足以产生相当浓度——尽管很低——的负碳离子。

我们把 I 称为负碳离子, 因为它是一个碳素酸的共轭碱, 所谓碳素酸就是指质子是从碳原子上失去的酸(见 7.16 节)。然而, 使得这些负碳离子具有重要意义的稳定性系由这样的事实所造成: 大部分电荷不是由碳而是由氧所携带。

像这样的被邻近羰基所稳定的负碳离子常被称作**烯醇负离子**, 因为这个负离子在形式上不仅是羰基化合物的酮式的, 而且也是烯醇式的共轭碱(见 13.10 节)。例如:



前面(18.8 节)已经谈到, 羰基之所以易于遭受亲核进攻, 是因为氧有容纳进攻所造成的负电荷的能力, 而 α -氢的酸性恰恰也是由氧的这一性质所造成的。



我们曾从羰基化合物的两个看来无关的化学性质开始讨论, 现在则找到了它们的共同的起因——这说明了看来是混乱的有机化学中存在着规律性。

问题 21.4 在 NaCN 水溶液和一个 α, β -不饱和酮 (如 $\overset{5}{\text{CH}_3}-\overset{4}{\text{C}}=\overset{3}{\text{CH}}-\overset{2}{\text{C}}-\overset{1}{\text{CH}_3}$) 的

反应中, CN^- 不是加到 C-2 而是加到 C-4 上去。(a) 怎样解释这种行为? (b) 预料从反应混和物中应分离出什么产物? (提示: 见 18.12 和 9.26 节。)(在 32.5 节中核对答案。)

21.2 负碳离子的反应

除醛和酮外, 羰基也存在于其它化合物中, 例如, 酯, 但不管在哪里, 羰基总是使 α -氢呈酸性, 从而有助于负碳离子的形成。由于这些 α -氢的酸性很弱, 所以负碳离子是强碱性的和非常活泼的。在反应中, 它们的性质正如我们所料: 是一种**亲核剂**。作为亲核剂, 负碳离子能够进攻碳, 并因而形成碳-碳键。从合成的观点来看, 羰基所致的酸性的增强可能是有机化学中最重要的结构效应。

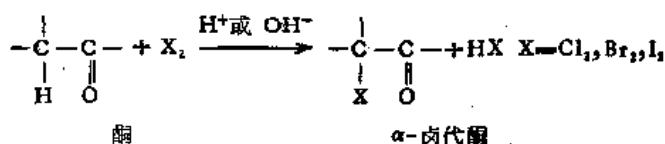
下面我们将先讲酮对卤素的反应, 察看一下负碳离子确实存在的证据; 与此同时, 我们也将看到用动力学、立体化学以及同位素示踪实验来了解反应机理的一个极好的例子。在此过程中, 我们还将看到酮式-烯醇式互变异构现象在羰基化合物的化学中的作用。

然后,我们将转入讨论羰基发挥它的两方面作用的化学反应:醇醛缩合反应,其中从一个醛或酮分子所生成的负碳离子作为亲核剂加到另一分子的羰基上;Claisen 缩合反应,其中从一个酯分子生成的负碳离子进攻另一个酯分子的羰基,其最终结果是发生酰基取代反应。

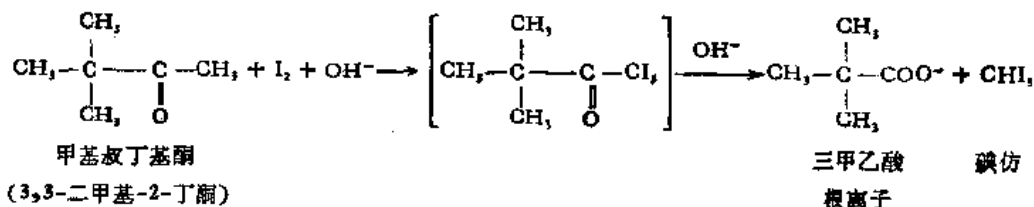
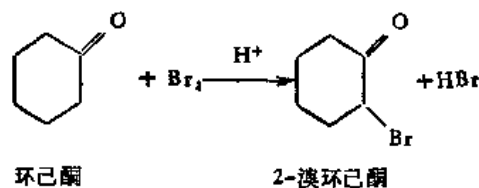
但是,我们知道,亲核试剂不仅能进攻羰基碳而且也可进攻卤代烷及有关化合物的碳,从而引起脂肪族亲核取代反应(第六章)。负碳离子也能进行这种反应,正如将在丙二酸酯和乙酰乙酸酯合成(第二十六章)中要看到的那样。随后,在 Michael 加成反应(32.7 节)中,我们将看到负碳离子像其它亲核试剂一样能对 α,β -不饱和羰基化合物进行亲核的共轭加成(第三十二章)。

负碳离子的反应

1. 酮的卤代反应。在 21.3—21.4 节中讨论。

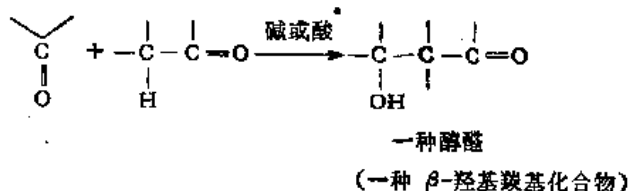


例:

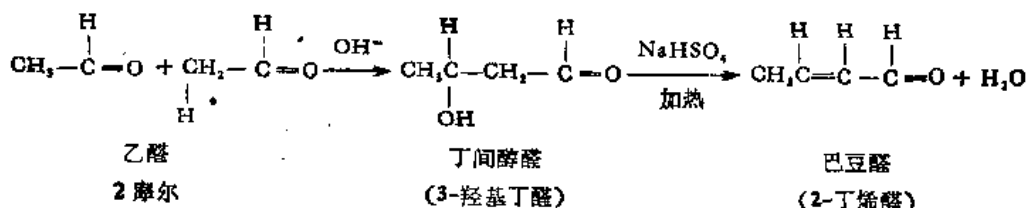


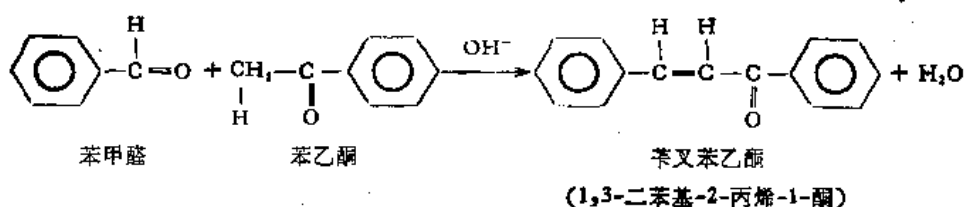
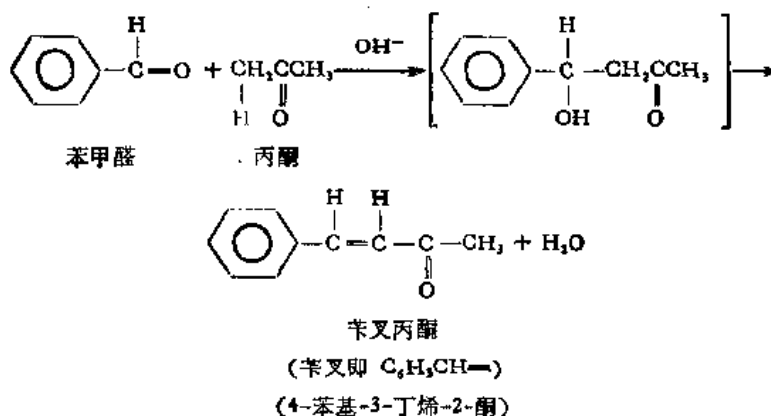
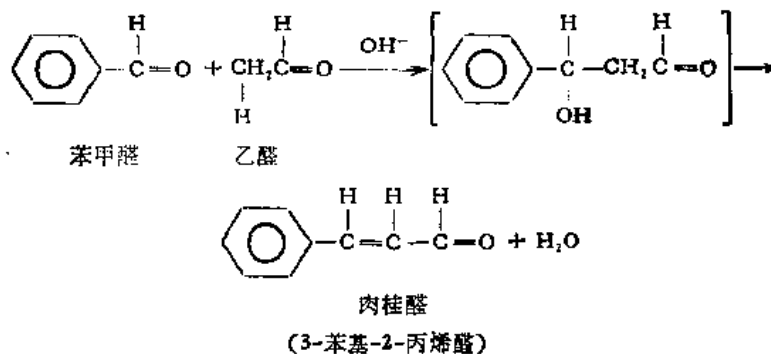
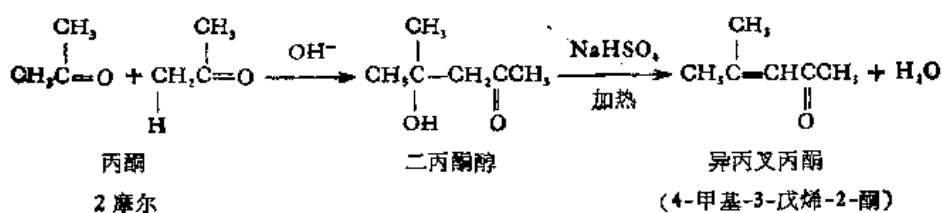
2. 对羰基化合物的亲核加成反应

(a) 醇醛缩合反应。在 21.5—21.8 节中讨论。

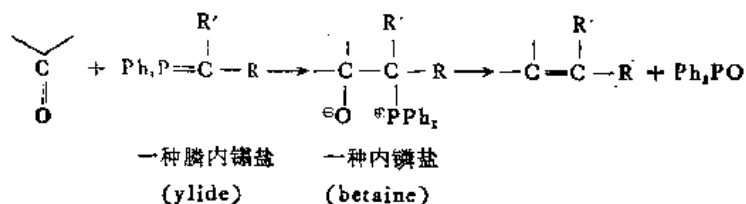


例:

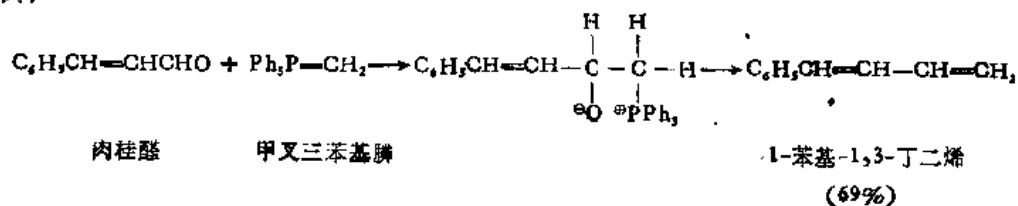


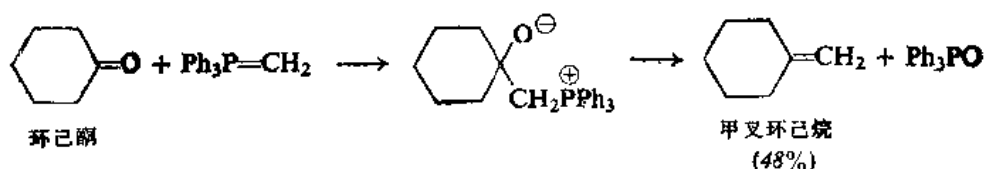


- (b) 与醇醛缩合有关的反应，在 21.9 节中讨论。
 (c) Grignard 试剂的加成反应，在 18.11 节中讨论。
 (d) 有机锌化合物的加成反应，Reformatsky 反应，在 21.13 节中讨论。
 (e) Wittig 反应，在 21.10 节中讨论。



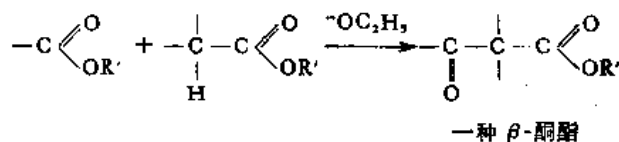
例：



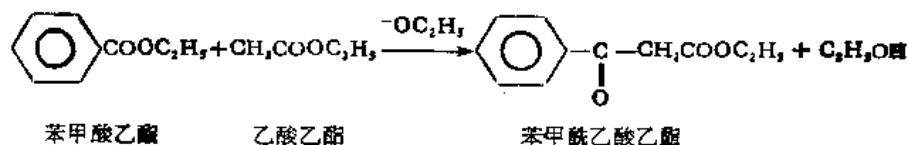
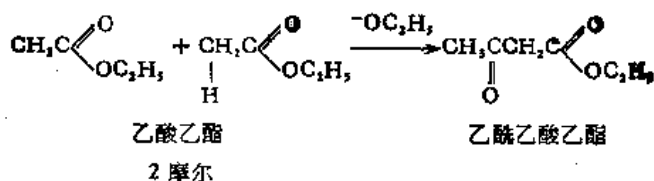


3. 酰基上的亲核取代反应。

(a) Claisen 缩合反应。在 21.11—21.12 节中讨论。



例：



(b) 有机铜化合物的酰化反应。在 18.6 节中讨论。

4. 脂肪族亲核取代反应。

(a) 卤代烷与有机金属化合物的偶联反应。在 3.17 节中讨论。

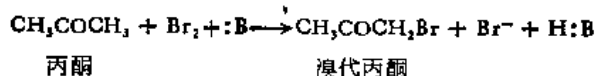
(b) 炔化物的合成。在 13.12 节中讨论。

(c) 丙二酸酯和乙酰乙酸乙酯的烷基化反应。在 26.2—26.3 节中讨论。

5. 对 α, β -不饱和羰基化合物的加成反应。Michael 加成。在 32.7 节中讨论。

21.3 由碱促进的酮的卤代反应

丙酮和溴反应生成溴代丙酮，这一反应为碱(如氢氧根、乙酸根离子等)所加速。

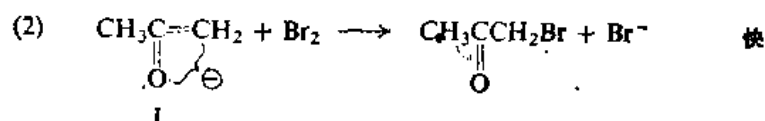
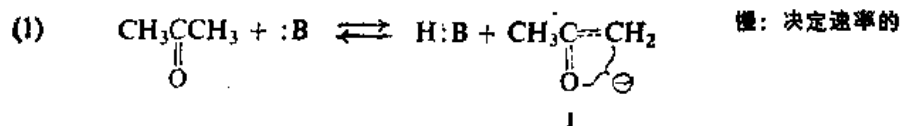


动力学的研究指出，反应速率取决于丙酮的浓度[丙酮]和碱的浓度[:B]，而与溴的浓度无关。

$$\text{速率} = k[\text{丙酮}][:\text{B}]$$

我们在以前曾见到过这种情况(6.19 节)，并可一般地知道它的意义所在：如果反应速率与[Br₂]无关，那就必然意味着溴与我们正在测量其速率的反应无关。

这个动力学很符合下面的机理。碱缓慢地从丙酮夺取一个质子(步骤 1)，形成负碳离子 1，然后后者很快和溴反应(步骤 2)产生溴代丙酮。产生负碳离子的步骤(1)是决定速率的步骤，因为它的速率决定着整个反应系列的总速率。负碳离子一经生成，立刻就被溴分子夺走。



对于这个解释的有力支持来自碘代反应的动力学。这里，反应速率也取决于[丙酮]和[:B]，而与[I₂]无关。此外，更重要的是，在一定的[丙酮]和[:B]下，溴代反应和碘代反应以相等的速率进行。这就是说，在速率表示式

$$\text{速率} = k [\text{丙酮}] [\text{:B}]$$

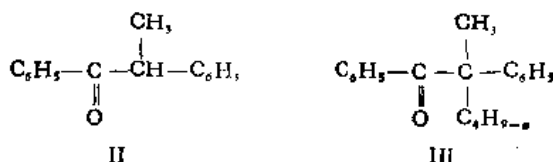
中，不论哪种因素参加反应，*k* 值都一样。当然，按照以上所提出的机理，*k* 值自然应该是相同的，因为在这种情况下，*k* 值是同一个反应——从酮夺取一个质子——的速率常数。

A. Lapworth (曼彻斯特大学) 在 1904 年所做的丙酮溴代反应的研究，首次表明了怎样可用动力学来揭示一个有机反应的机理。此后，负碳离子机理不仅被碘代反应，也被立体化学和同位素交换的研究工作所证实。

问题 21.5 详细说明下列各个事实如何为酮的碱促进卤代反应的负碳离子机理提供了证据。

(a) 在碱性溶液中，(+)-苯基仲丁基酮发生外消旋化；这个酮失去旋光性的速率常数和它的溴代反应的速率常数相等。

(b) 酮 II 在碱性溶液中发生外消旋化，而酮 III 则不发生外消旋化。



(c) (+)-苯基仲丁基酮置于含有 OD⁻ 的 D₂O 中时，不仅发生外消旋化，而且 α-位置被氘所标记；外消旋化和氢交换的速率常数是相等的。

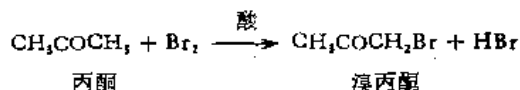
问题 21.6 (a) 试为有旋光性的扁桃酸乙酯 (C₆H₅CHOHCOOC₂H₅) 的碱催化的外消旋化反应提出一个机理。(b) 有旋光性的扁桃酸在碱中的外消旋化比它的酯慢得多，怎样解释？(提示：见 19.20 节)。(c) 对于 α-甲基扁桃酸 C₆H₅C(CH₃)(OH)COOH 的碱催化外消旋化反应的速率，你能作怎样的预言？

问题 21.7 假定用下列机理代替负碳离子机理，即氢交换和外消旋化都由一个氢 (H) 被一个氘 (D) 通过某种直接取代反应同时发生构型转化而引起的。那末，预计外消旋化和氢交换的速率间会有何种关系？(提示：每次观察一个分子，当 H 被 D 取代并转化时有什么情况？)

21.4 酮的酸催化卤代反应。烯醇化

像碱一样，酸也能加速酮的卤代反应。然而酸并不被消耗掉。所以，我们可以从某些

称之为酸催化的卤代反应(相对于碱促进的卤代反应而言)。

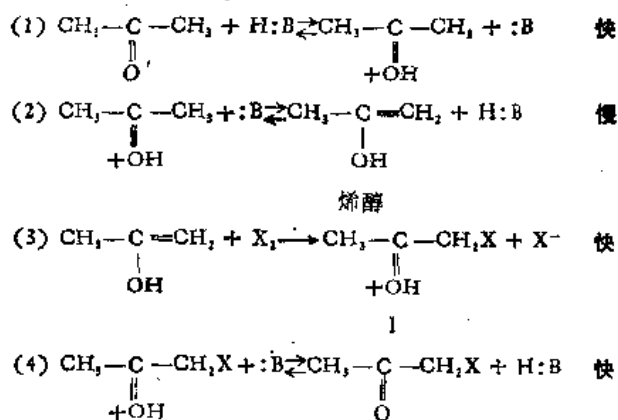


严格说来,这一反应并不属于负碳离子的化学,但是把它放在这里讨论也许最好不过了,因为它和刚才所说的碱促进反应在各方面都十分相像。

这里,反应动力学也证明卤代反应的速率与卤素的浓度无关,而取决于酮的浓度和酸的浓度。我们也能在这里看到形式上不同的反应有完全相同的速率常数:如丙酮的溴代和碘代,以及丙酮中的氢与氘的交换;苯基仲丁基酮的溴代和外消旋化。

其解释也和我们以前所讲过的基本一样:在卤素参加反应之前,有一个决定速率的步骤,后者不仅能导致卤代,也能导致外消旋化和氢交换。

这里,决定速率的反应是烯醇的生成,它包括两步:快而可逆的羰基氧的质子化(步骤1),随后是 α -氢的缓慢失去(步骤2)。



烯醇一经生成,就立即与卤素反应(步骤3)。我们可能会想到这个不饱和的烯醇会起加成反应,的确,反应开始时真的像是进行加成反应:正的卤素连接上去,形成一个正离子。像往常一样(8.15节),连接是按照能产生较稳定的正离子的方式进行的。

此中生成的离子 I 是个极为稳定的离子。它之所以稳定,是由于它简直不是一个“正碳”离子,因为氧可以带上正电荷而仍然具有电子八隅体。这个离子实际上是一个质子化的酮;失去质子时就变成产物,溴代丙酮。

把这个反应称为“酸催化的”反应,可能使人感到奇怪,因为决定反应速率的步骤(2)实际上和碱促进的反应是一样的:碱促进的反应由碱夺取 α -氢,而这里是由催化剂酸的共轭碱来夺取 α -氢。事实上,我们这里所看到的情况一直应该是有效的:凡是一个确实被酸或碱所催化的反应,它们都可被酸和碱两者所催化。在上述例子中,质子从酸 $\text{H}:\text{B}$ 转移到羰基氧上(步骤1),就使酮变得更加活泼,因此加速了烯醇化。但是,如果酸确实是个催化剂,那么它不应被消耗掉。要使酸 $\text{H}:\text{B}$ 再生,共轭碱 $:\text{B}$ 就得从其它地方获得一个质子;它从 α -碳得到质子(步骤2),从而完成了烯醇化。酸和碱两者都能加速决定反应速率的步骤(2):碱是直接的,即作为反应物之一;而酸则是间接的,即通过增加另一反应物(质子化的酮)的浓度。如果使用一个无机强酸的水溶液,就看不出碱所起的作用了;这里酸是 H_3O^+ ,而共轭碱 H_2O 则是溶剂。

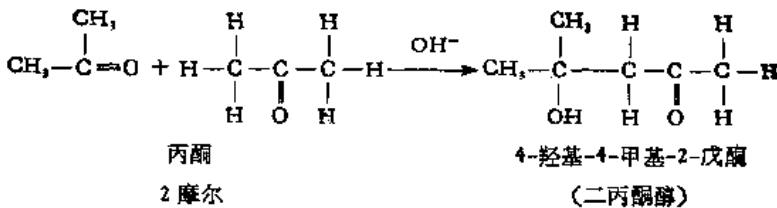
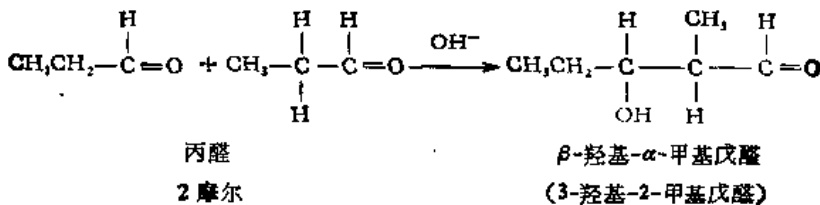
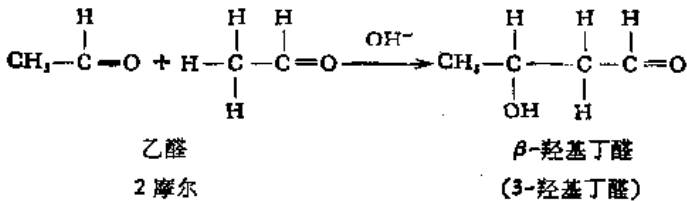
问题 21.8 详述怎样用烯醇化机理说明下列诸事实:(a)丙酮的酸催化氢-氘交换和溴代反应的速率常数相等;(b)苯基仲丁基酮的酸催化的外消旋化和碘代反应的速率常数相等。

问题 21.9 (a) 在醇的酸催化脱水反应中(7.28 节), 其中的碱是什么? (b) 在苯基仲丁基酮的碱催化外消旋化和氢交换反应中(问题 21.5), 其中的酸是什么?

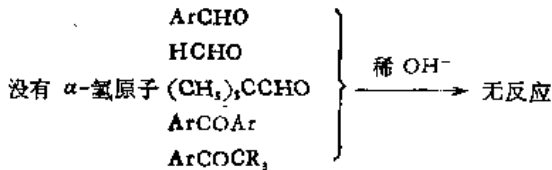
21.5 醇醛缩合反应

在稀碱或稀酸的作用下，两分子醛或酮能结合成一个 β -羟基醛或 β -羟基酮。这个反应称为醇醛缩合反应。不论哪种情况中，产物都是由一分子醛(或酮)加到另一分子上而生成的，加成的方式是第一个分子的 α -碳与第二个分子的羰基碳相连接。

例如:

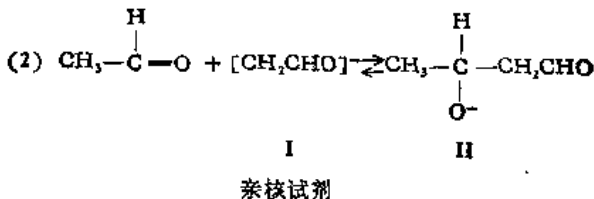
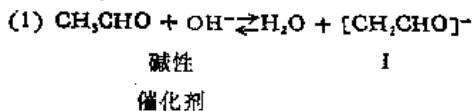


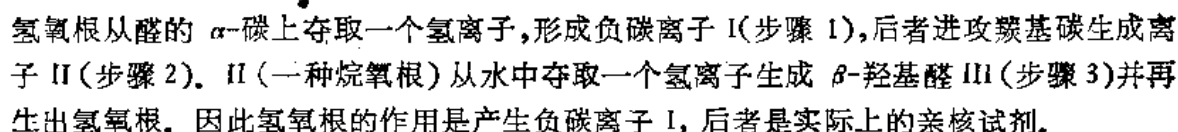
如果醛或酮不含 α -氢, 就不能发生醇醛缩合. 例如:



(但是,在浓碱中它们可以发生 Connizzaro 反应, 18.15 节)

已被公认的碱催化缩合机理包括下面几个步骤,现以乙醛为例:



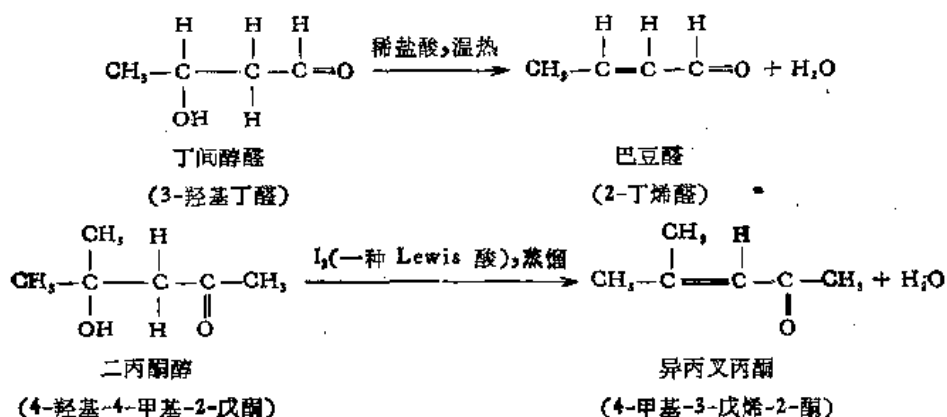


(a) 丙醛 (d) 环己酮
(b) 丙酮 (e) 苯基乙醛
(c) 苯乙酮

羰基在醇醛缩合中起两方面的作用。它不仅提供了得以发生加成反应(步骤2)的不饱和键,而且还使 α -氢具有足够的酸性去形成负碳离子(步骤1)。

问题 21.14 4-甲基-4-羟基-2-戊酮在碱溶液中部分地转化为丙酮。这等于一个什么反应？写出其最可能的机理的各个步骤。（提示：见 7.28 节。）

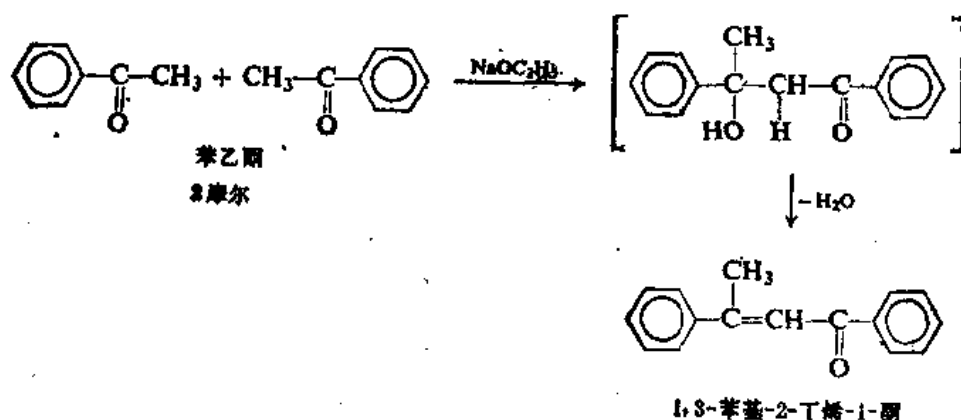
• 741 •



消除反应的容易性以及它的取向都和这样的事实联系着的, 那就是所得的烯烃是个特别稳定的烯烃, 因为碳-碳双键和羰基的碳-氧双键形成共轭 (和 9.21 节比较)。

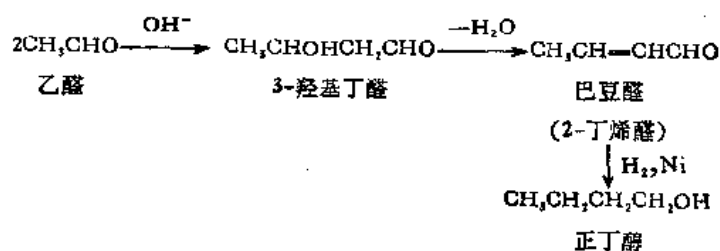
问题 21.15 画出共振结构式以说明 α, β -不饱和醛或酮的异常稳定性。从轨道的角度来说, 这些结构式有什么意义? (见 9.22 节)

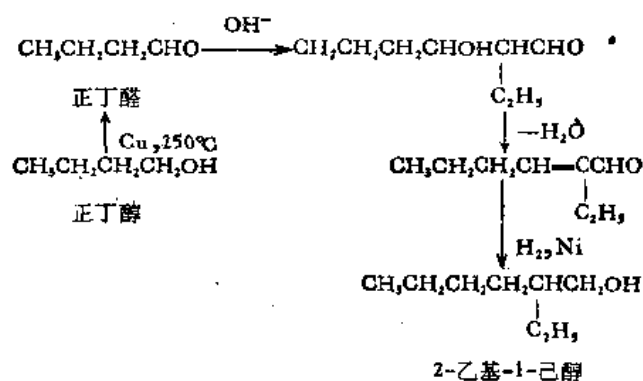
我们知道, 碳-碳双键和芳香环共轭的烯烃是特别稳定的 (16.23 节); 在醇醛缩合产物能脱水成为这种共轭烯烃时, 从反应中所得到的产物实际上就是不饱和醛或酮。例如:



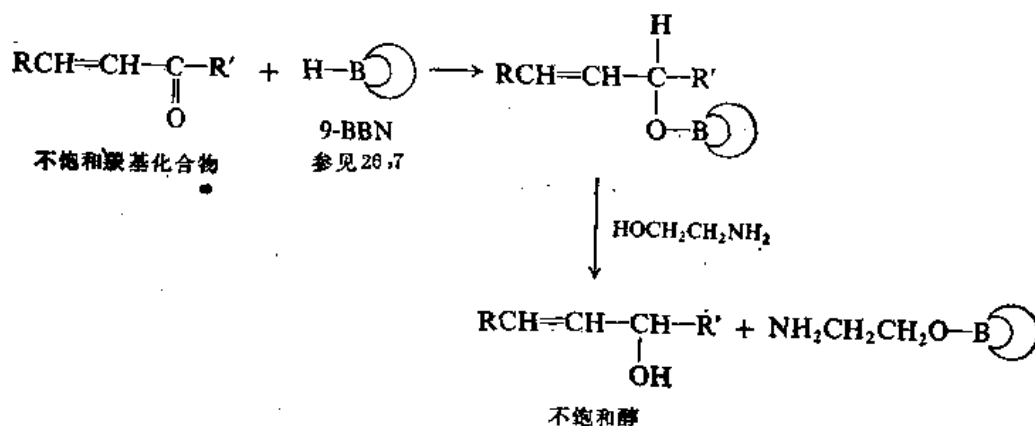
21.7 醇醛缩合在合成上的用途

α, β -不饱和醛和酮催化氢化时生成饱和的醇, 碳-碳双键和碳-氧双键都发生加氢作用。通常进行醇醛缩合的目的就是为了最终制得饱和醇。例如, 正丁醇和乙基-1-己醇都是用这个方法进行大规模生产的。





为了从不饱和醛或酮制备不饱和醇，需要一种区域选择性的试剂：只还原羰基而保留碳-碳双键的试剂。寻找高选择性的试剂是现今合成化学的主要目标，但其进展处处都不如氧化剂和还原剂之明显。对于这里所面临的特殊任务，可用叫做 9-BBN 的氢硼烷加以完成。正如硼烷与碳-碳双键加成那样(10.8 节)，氢硼烷也能与羰基双键加成；而且比与碳-碳双键的加成快得多，这显然是由于连接在硼上的庞大的有机基团所致，结果便是



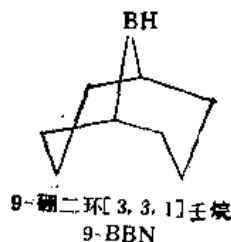
获得特别高的选择性。(我们还将 26.7 节中遇到 9-BBN，它在该节参与一种完全不同的合成：适用面极广的有机硼烷的另一应用实例。)

问题 21.16 概述从碳数目较少的醇合成下列诸醇的方法：

- | | |
|---------------|-------------------|
| (a) 2-甲基-1-戊醇 | (d) 2,4-二苯基-1-丁醇 |
| (b) 4-甲基-2-戊醇 | (e) 4-甲基-3-戊烯-2-醇 |
| (c) 2-环己基环己醇 | |

问题 21.17 驱虫剂“6-12”(2-乙基-1,3-己二醇)是由生产正丁醇和 2-乙基-1-己醇的同一家化工厂制造的；试提出一个合成它的方法。怎样合成 2-甲基-2,4-戊二醇？

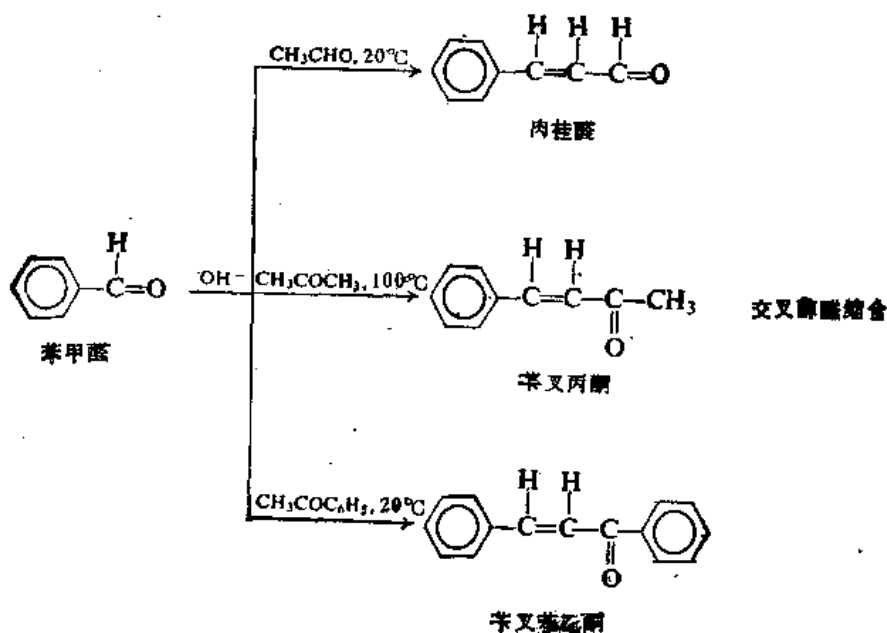
问题 21.18 试剂 9-BBN 具有如下所示的结构。它由二硼烷和二烯反应而得。你能对该二烯提出一个可能的结构吗？



21.8 交叉醇醛缩合

两个不同羰基化合物之间的醇醛缩合——所谓的**交叉醇醛缩合**——在实验室里常常不适用,因为可能得到四种可能产物的混合物。然而,如果混合物能够被分开并且各组分都能作为商品出售,那末这种合成法作为大规模生产仍是合算的。

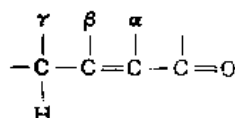
在某些条件下,从交叉醇醛缩合也能得到高产率的单一产物。这些条件是:(a)有一个反应物不含 α -氢,因此它不能自相缩合(如芳香醛或甲醛);(b)这个反应物先和催化剂混合;然后(c)慢慢地把含有 α -氢的羰基化合物加到这个混合物中去。这样,在任何时刻可电离的羰基化合物的浓度很低,从它生成的负碳离子就几乎全部和另一大量存在的羰基化合物相作用。



问题 21.19 概述从苯或甲苯以及任何易得的醇合成下列各化合物的方法:

- | | |
|------------------|-------------------------|
| (a) 4-苯基-2-丁醇 | (d) 2,3-二苯基-1-丙醇 |
| (b) 1,3-二苯基-1-丙醇 | (e) 1,5-二苯基-1,4-戊二烯-3-酮 |
| (c) 1,3-二苯基丙烷 | (二苯叉丙酮) |

问题 21.20 (a)你预料 α, β -不饱和羰基化合物,例如巴豆醛中的 γ -氢会有怎样的酸性? (b)根据你对(a)



的回答,提出一个合成 5-苯基-2,4-戊二烯醛 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$ 的方法。

21.9 与醇醛缩合有关的反应

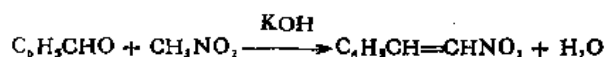
有许多缩合反应和醇醛缩合密切相关。这些反应都有各自的名称——例如: Perkin、

Knoevenagel, Doebner, Claisen, Dieckmann 反应等——并且乍看起来它们似乎都各不相同,然而若仔细观察,就可看出它们每个都像醇醛缩合一样,涉及到一个负碳离子对羰基的进攻。在各个例子中,负碳离子产生的方式非常相同:即由碱夺取羰基 α 位上的氢离子。可用各种不同的碱——氢氧化钠、乙醇钠、乙酸钠、胺——此外,氢处在它的 α 位置的那个羰基也可改变——醛基、酮基、酸酐基、酯基——但其化学基本上和醇醛缩合是一样的。在以下的问题和章节中,我们将讨论这种缩合反应中的几个,在讨论时我们切莫忽视每个这种反应和醇醛缩合的基本相似性。

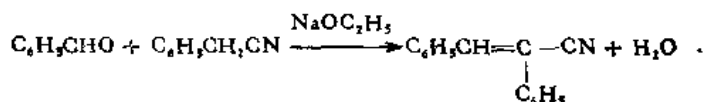
问题 21.21 酯在醇盐存在下能和芳香醛缩合。这样,苯甲醛和乙酸乙酯在乙醇钠存在下缩合成肉桂酸乙酯。试写出这一缩合反应最可能的机理的各个步骤。

问题 21.22 说明下列诸反应:

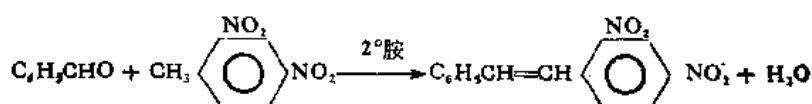
(a)



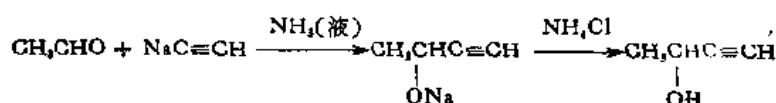
(b)



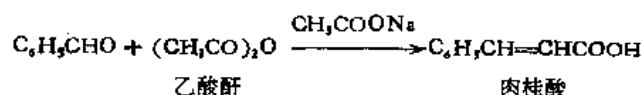
(c)



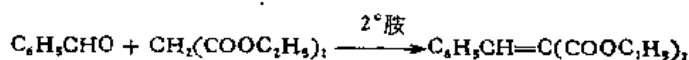
(d)



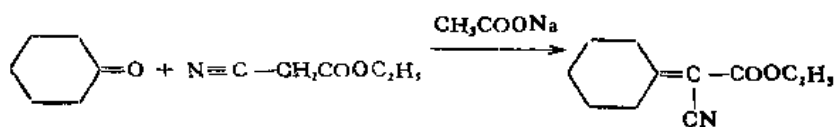
(e) 一个 Perkin 缩合:



(f) 一个 Knoevenagel 反应:

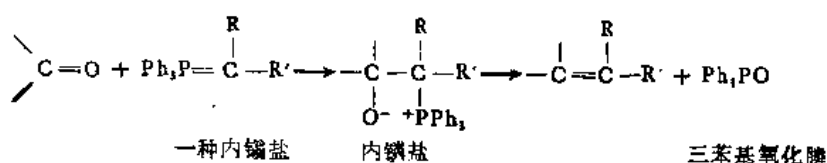


(g) 一个 Cope 反应:

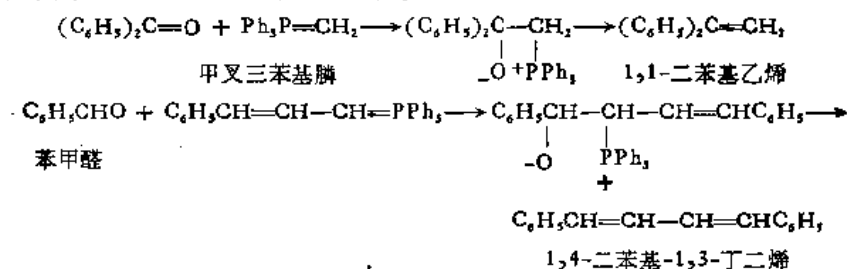


21.10 Wittig 反应

1954 年, Georg Wittig (当时在蒂宾根大学) 发表了一个从羰基化合物合成烯烃的方法, 该法等于用 $=\text{CRR}'$ 基团取代羰基的氧。



这个合成方法的核心是内锡盐对羰基作亲核进攻,以形成一个内锡盐,后者发生消除反应——往往自动地——而生成产物。例如:



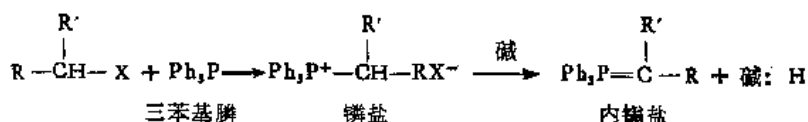
反应是在温和条件下进行的,而且碳-碳双键的位置是确定无疑的。羰基化合物可含多种类型的取代基,内锡盐也是这样。(在引伸得最远的Wittig反应中,实际上是,使用与羰基化合物不同的反应物,从而得到不同于取代烯烃的产物)。

磷内锡盐具有杂化结构,而且正是碳上的那个负电荷

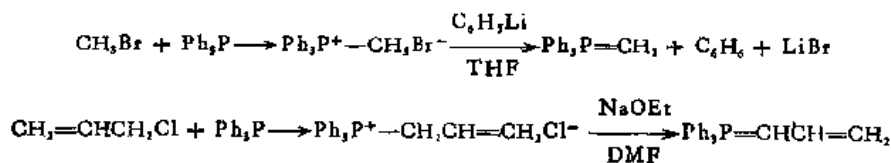


——内锡盐的负碳离子特征——使磷内锡盐能起一些特征性的反应:在本例中,便是对羰基碳的亲核进攻。

内锡盐的制备是个两步过程,其中每一步都属于一种熟知的反应类型:向卤代烷作亲核进攻,以及由碱夺取一个质子。



在制备过程中,已用过多种不同的碱——主要是醇盐和有机金属化合物——并在多种溶剂中进行过反应,例如:



问题 21.23 在制备像 $\text{Ph}_3\text{P}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ 那样的内锡盐时,预计会有哪些副反应?

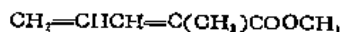
问题 21.24 写出用以制备下列各化合物的一个内锡盐和一个羰基化合物的结构式:

- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$
-



(e) 1,4-二苯基-1,3-丁二烯(不用本节举例中的试剂)

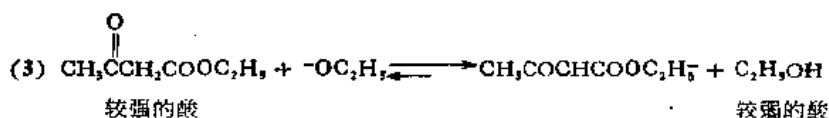
(f)



问题 21.25 概述从苯、甲苯、含四个或少于四个碳原子的醇、乙酸酐、三苯基磷、环戊

H → 顺-2-辛烯

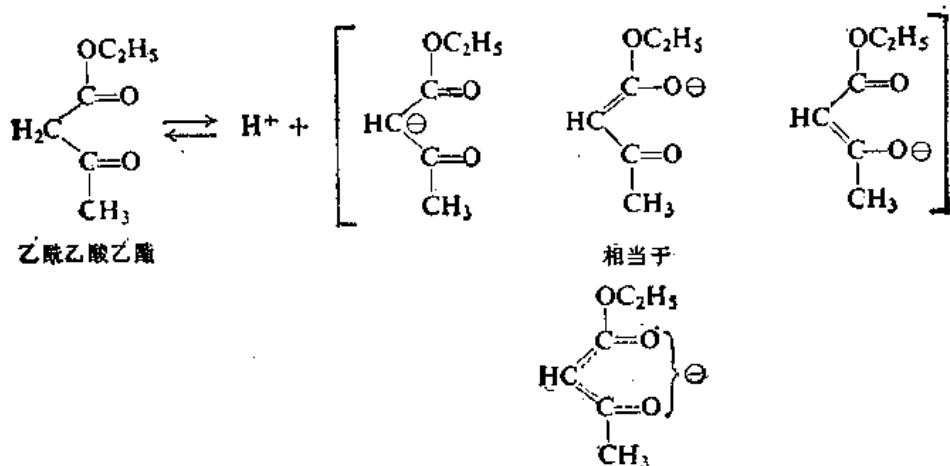
• 347 •



乙氧基离子从酯的 α -碳上夺取一个氢离子,生成负碳离子 I (步骤 1)。强烈亲核的负碳离子 I 再进攻(步骤 2)另一分子酯的羰基碳以取代乙氧基离子并生成酮酯。

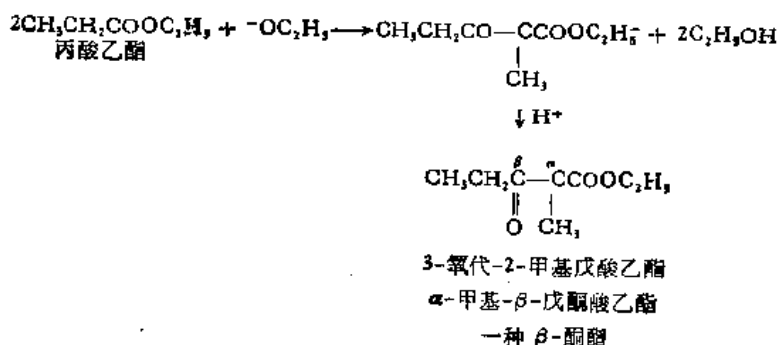
像醇醛缩合及有关反应一样,Claisen 缩合是负碳离子对缺电子羰基的亲核进攻。在醇醛缩合中,亲核进攻导致加成,那是醛和酮的典型反应;而在 Claisen 缩合中,亲核进攻导致取代,那是酰基化合物的典型反应(20.4 节)。

反应完成时所给出的不是乙酰乙酸酯,而是它的钠盐,即钠代乙酰乙酸乙酯。乙酰乙酸乙酯的 α -氢处在两个羰基的 α 位置,所以能电离成一个非常稳定的负碳离子,此中有两个羰基帮助这个负碳离子容纳负电荷。因此,乙酰乙酸乙酯比之普通的酯或别的含有一个羰基的化合物,是一个强得多的酸。它的酸性比乙醇强得多,故能和乙氧基离子反应(步骤 3),生成乙醇和钠代乙酰乙酸乙酯的负离子。乙酰乙酸乙酯盐的生成对反应的完成极为重要;在反应的各平衡中,只有步骤(3)有利于生成我们所要的产物。

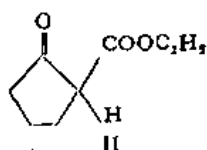


问题 21.29 在乙醚中用不含乙醇的乙醇钠作催化剂进行 Claisen 缩合,产率比在乙醇溶液中高。你如何说明这一点?

正如我们可以预料到的,复杂的酯的 Claisen 缩合反应的产物都是由酯的 α -氢电离而引起的;因此,总是一个分子的 α -碳连到另一分子的羰基碳上。例如:



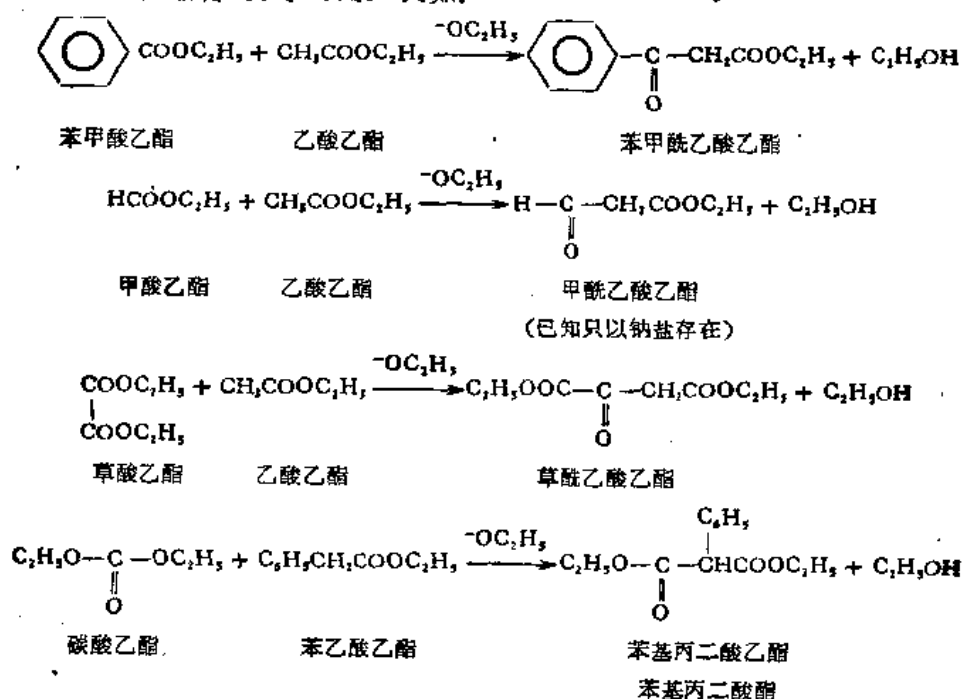
问题 21.30 乙醇钠使己二酸二乙酯转变成 2-乙酯基环戊酮 (II)。这是 **Dieckmann** 缩合的一个例子。



(a) 如何说明 II 的生成? (b) 预计乙醇钠和庚二酸二乙酯作用所得的产物是什么? (c) 预料戊二酸二乙酯或丁二酸二乙酯会有类似的行为吗? 事实上, 丁二酸二乙酯和乙醇钠反应生成一个六员环产物, 分子式为 $C_{12}H_{14}O_4$ 。这个最后产物的可能的结构是什么?

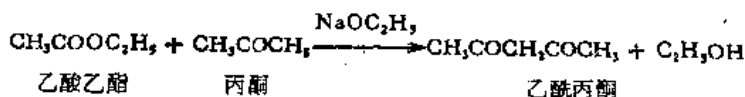
21.12 交叉 Claisen 缩合

交叉 Claisen 缩合 像交叉醇醛缩合一样 (21.8 节), 通常只有当反应物之一不具有 α -氢因而不会自相缩合时, 才可用。例如:



问题 21.31 在上述各交叉 Claisen 缩合反应中, 反应物应按怎样的次序混合 (提示: 见 21.8 节)

问题 21.32 酮能(醛则不能)和酯进行交叉 Claisen 缩合。例如:



(a) 概要写出此反应的最可能的机理的所有步骤。(b) 预测在乙醇钠存在下丙酸乙酯和丙酮反应的主要产物; (c) 苯甲酸乙酯和苯乙酮反应的主要产物; (d) 草酸乙酯和环己酮反应的主要产物。

问题 21.33 概述从简单的酯合成下列诸化合物的方法:

(a) α -苯基苯甲酰乙酸乙酯, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOC}_2\text{H}_5$ 。

(b) 2,3-二氧代-1,4-环戊烷二羧酸乙酯 (I)。 (提示: 一个酯用草酸乙酯)

(c) 1,3-二氧代-2-茚满甲酸乙酯 (II)。

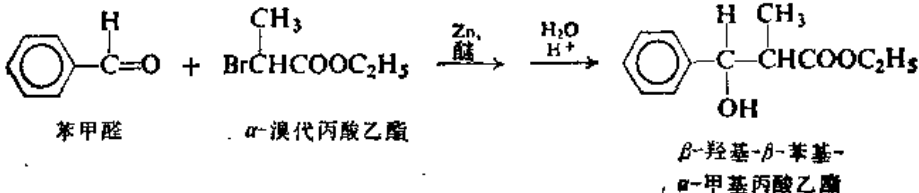
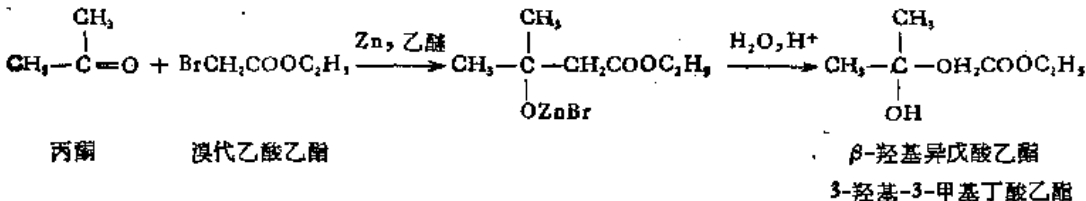
I

II

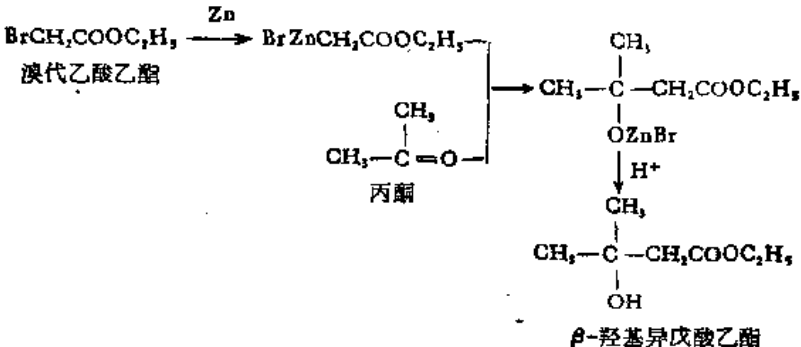
21.13 Reformatsky 反应. β -羟基酯的制备

在上述 Claisen 缩合中,负碳离子是由碱夺取酯中的一个 α -氢而生成的。但是,我们也熟悉由另一条途径来生成负碳离子——或具有显著负碳离子特性的基团:通过有机金属化合物的生成。这个方法也在酯类化学中起作用。

如果在醛或酮存在下,用金属锌处理 α -溴代酯时,就得到 β -羟基酯,这个反应称为 **Reformatsky 反应**,是制备 β -羟基酸及其衍生物的一个最重要的方法。例如:

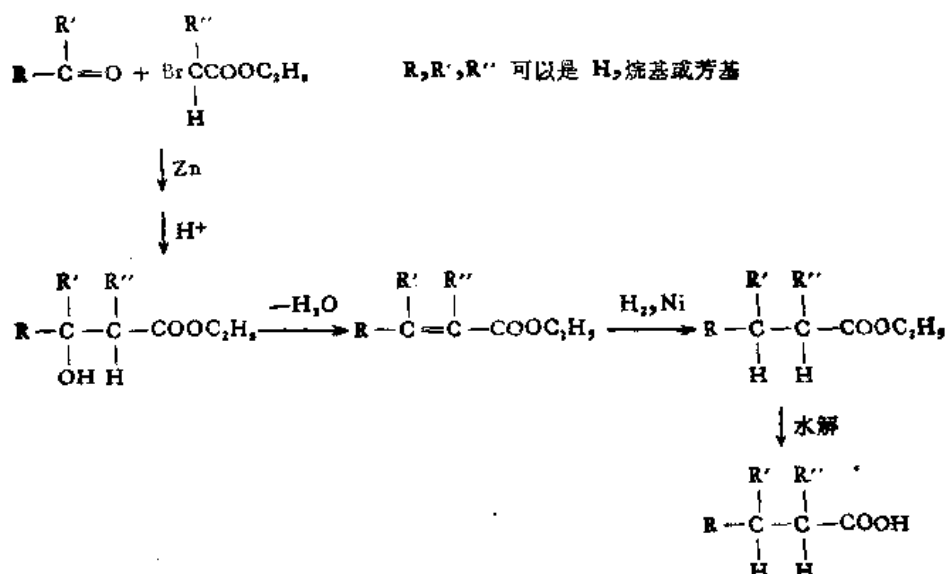


α -溴代酯和锌在无水乙醚中反应生成一个有机锌化合物中间体，然后后者与醛或酮的羰基发生加成。有机锌化合物的形成及其随后的反应与 Grignard 试剂的形成和反应是类似的。用锌代替镁只是因为有机锌化合物的活性比 Grignard 试剂小，它们不与酯作用而只与醛或酮反应。



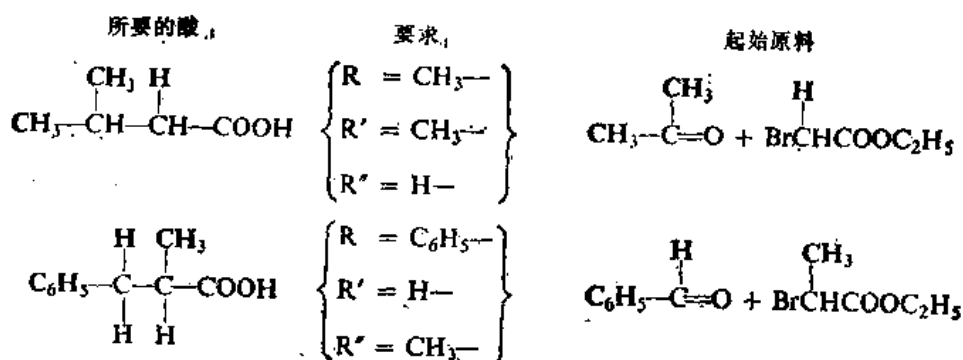
只有 α 位置上含有溴的酯才能发生 Reformatsky 反应, 所以必定产生 β -羟基酯。选

择适当的酯和羰基化合物,能够制备各种较复杂的 β -羟基羧酸。



像 β -羟基醛和 β -羟基酮一样, β -羟基酯和 β -羟基酸很易脱水。这样得到的不饱和化合物(主要是 α, β -不饱和化合物)能被氢化成饱和羧酸。照此扩展, Reformatsky 反应是一个很有用的合成羧酸的通用方法, 类似于从醇醛制备醇的方法。

在打算用 Reformatsky 反应合成羧酸时, 要解决的问题是选择适当的起始原料。为此, 必须对所要的产品的结构进行考察。例如:



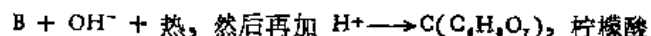
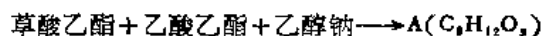
问题 21.34 概述经由 Reformatsky 反应合成下列诸酸的方法:

(a) 正戊酸; (b) α, γ -二甲基戊酸; (c) 肉桂酸; (d) α -甲基- β -苯基丙酸。

问题 21.35 概述从苯甲醛和溴代乙酸乙酯出发合成下列化合物的方法:

(a) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ (c) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$

问题 21.36 写出化合物 A, B 和 C 的结构式:



习 题

1. 写出苯乙醛和下列各化合物反应(如果有的话)的平衡方程式, 并命名所有的有机产物:

- (a) 稀 NaOH
(b) 稀 HCl
(c) Na_2CO_3 水溶液
(d) Br_2/CCl_4
(e) $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$

2. 用环己酮代替苯乙醛回答习题 1.

3. 写出苯甲醛和下列各化合物反应(如果有的话)的平衡方程式,并命名所有的有机产物:

- (a) 稀 NaOH
(b) 浓 NaOH
(c) 乙醛, 稀 NaOH
(d) 丙醛, 稀 NaOH
(e) 丙酮, 稀 NaOH
(f) 以上(e)的产物, 稀 NaOH
(g) 苯乙酮, NaOH
(h) 乙酸酐, 乙酸钠, 加热
(i) 乙酸乙酯, 乙醇钠
(j) 苯乙酸乙酯, 乙醇钠
(k) 甲醛, 浓 NaOH
(l) 巴豆醛, NaOH
(m) $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$
(n) $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)$
(o) 上面(n)的产物, 稀酸

4. 写出从丙醛和其他任何必要的试剂合成下列各化合物的反应方程式:

- (a) α -甲基- β -羟基戊醛
(b) 2-甲基-1-戊醇
(c) 2-甲基-2-戊烯醛
(d) 2-甲基-2-戊烯-1-醇
(e) 2-甲基-1,3-戊二醇
(f) α -甲基戊酸
(g) 2-甲基-3-苯基丙烯醛
(h) $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{CHO}$
(i) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}^{18}\text{O}$
(j) 2-甲基-3-己烯

5. 写出从苯乙酮开始合成下列各化合物的全部反应方程式,可用任何必要的试剂.

- (a) 苯甲酸
(b) 1,3-二苯基-2-丁烯-1-酮
(c) 1,3-二苯基-1-丁醇
(d) 1,3-二苯基-2-丁烯-1-醇
(e) 1,3-二苯基-2-丙烯-1-酮
(f) α -苯基丙醛(提示: 见问题 21.26)

6. 写出预料下列诸化合物在乙醇钠存在下反应所得的主要产物的结构:

- (a) 正丁酸乙酯
(b) 苯乙酸乙酯
(c) 异戊酸乙酯
(d) 甲酸乙酯和丙酸乙酯
(e) 草酸乙酯和丁二酸二乙酯
(f) 苯甲酸乙酯和苯乙酸乙酯
(g) 丙酸乙酯和环己酮
(h) 苯乙酸乙酯和苯乙酮
(i) 碳酸乙酯和苯乙酮

7. 将乙醇钠加到乙酸乙酯和丙酸乙酯的混合物中.

- (a) 写出预期得到的各产物的结构式.
(b) 这个反应是不是合成上述各个产物的好方法?

8. 概述通过 Claisen 缩合以合成下列各化合物的可能的合成法的所有步骤, 可用任何必要的试剂:

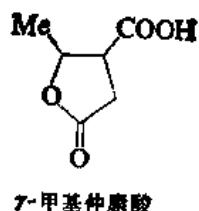
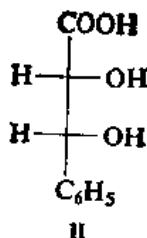
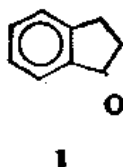
- (a) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$
(b) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOC}_2\text{H}_5$
(c) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCCCOCH}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$
(d) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CHO})\text{COOC}_2\text{H}_5$
(e) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH}_2\text{COCH}_3$
(f) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCH}_3$
(g) 2-苯甲酰基环己酮
(h) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCCCH}(\text{CHO})\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$

9. 用 Perkin 缩合反应制得的肉桂酸是较稳定的反式异构体. 提出一个制备顺肉桂酸的方法.

10. 概述用苯、甲苯、乙酸酐、三苯基膦、四个或四个以下碳原子的醇以及任何必要的无机试剂合成下列各化合物的合理的实验室法:

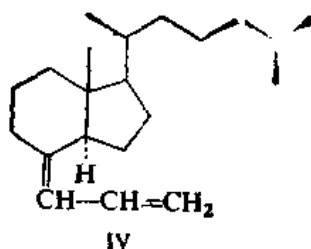
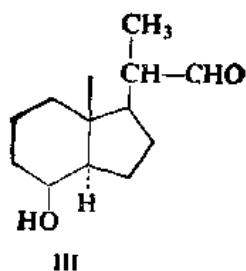
- (a) 4-甲基-4-羟基-2-戊酮
(b) 4-甲基-2-戊醇

- (c) 巴豆醛, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$
- (d) 肉桂醇, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$
- (e) 对硝基肉桂醛
- (f) 1,3-丁二醇
- (g) 3-甲基-2-丁烯酸(通过醇醛缩合)
- (h) 3-甲基-2-丁烯酸(第二种方法)
- (i) 3-甲基-1-戊炔-3-醇("Oblivon", 一种安眠剂)
- (j) 1-苯基-1,3,5-己三烯
- (k) 1,6-二苯基-1,3,5-己三烯
- (l) 2,3-二甲基-2-戊烯酸
- (m) 3-羟基-4-苯基丁酸
- (n) α,α -二甲基己酸
- (o) 茚满酮 (I)
- (p) 外消旋的赤-2,3-二羟基-3-苯基丙酸 (II 及其对映体)

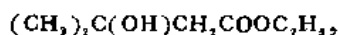


11. 如何说明在乙醛和丁二酸的反应中会生成 γ -甲基仲康酸?
12. 很大一部分丙酮用于制备甲基异丁基酮 (MIBK). 你认为 MIBK 是如何合成的?
13. 甲基乙基酮和一个给定的酯进行 Claisen 缩合时, 根据实验条件, 可以产生两种产物中的一个. (a) 这两个产物是什么? (b) 你怎样能迅速而简便地说明你得到的是哪个产物? (注: 用苯甲酸乙酯作为酯.)
14. 炔酯 $\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{C—COOC}_2\text{H}_5$ 可被转化成乙酰乙酸乙酯. (a) 如何进行? (b) 概要地写出一个从乙炔和任何必要的试剂合成此炔酯的合成法.
15. 用于制造炸药的化合物季戊四醇, $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$, 可以用乙醛和甲醛在氢氧化钙存在下进行反应而制得. 概述此合成中的可能的各个步骤.
16. 用于特殊的立体化学研究的标记烯烃 1,3,3-三氘环己烯, 可从环己酮制得. 概述这一合成的各步骤.
17. (a) 卤仿试验(11.14 节)依赖于下列事实: 同一个碳原子上的三个氢相继被卤素所取代. 以丙酮为例, 说明为什么最初起取代反应的碳原子乃是进一步优先发生取代的场所. (提示: 见 19.14 节.)
(b) 卤仿试验也和(a)中生成的三卤甲基酮之易于被碱断裂有关. 这个断裂的最可能的机理是什么? 在这个例子中, 是什么因素使这样的反应得以进行?
18. 用烯 NaOH 处理 β -甲基巴豆醛, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCHO}$ 时产生分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ 的脱氢柠檬醛. 这个产物可能有怎样的结构? 它是怎样生成的? (提示: 见柠檬醛, 第十八章习题 29.)
19. 作为维生素 D₃ 全合成的一部分, 把化合物 III 通过几步反应转化成 IV, 其中有两个步骤应用

了 Wittig 反应,这个转化过程是怎样进行的?



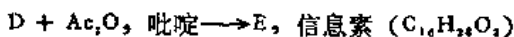
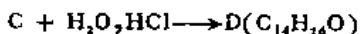
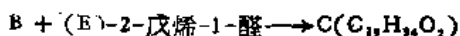
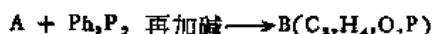
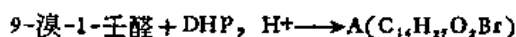
20. 那个年轻的研究生(见第十八章习题 18)回到实验室后,又需要羟基酯



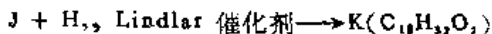
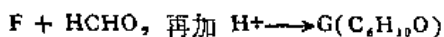
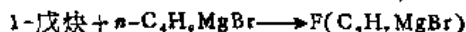
他再一次用 Grignard 反应,制备了甲基碘化镁,然后加上乙酰乙酸乙酯。一切都很顺利,甚至不用加热,反应混合物激烈地发出气泡。尽管他以细致熟练的技巧进行操作,但只分离得产率很高的原料乙酰乙酸乙酯。他把它倒入水槽,再奔到导师的办公室,哽咽着恳求给予新的研究题目。

发生了什么反应? 起泡是什么引起的?(在第三十二章习题 12 中,我们将看到他如何去完成他的新研究题目)。

21. (a) 埃及棉花叶蛾的性引诱剂已用下述方法制得。在这一合成的基础上,你能写出这个信息素(及所有中间体)的结构吗?(b) 在合成的某一步中,必须分离一对异构体,试问此举在哪一步? 这对异构体是什么?



22. 蚕蛾的性引诱剂 Bombykol 已通过下列方法制得。Bombykol 的结构是什么? 你的答案中有哪些不确定之处(如果有的话)?



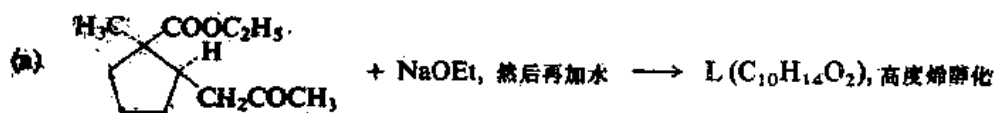
23. 与简单的羰基化合物不同, 1, 3-二羰基化合物——如乙酰乙酸乙酯或 2, 4-戊二酮(乙酰丙酮)——中存在着相当比例的烯醇式。

(a) 乙酰乙酸乙酯的酮式和烯醇式的纯样品已被分离出来。如果小心地不与酸和碱接触, 两个样品都可以保存几星期而不变。试写出方程式以正确表示酮式-烯醇式的转化是如何被碱、酸加速的?

(b) 画出 2, 4-戊二酮的烯醇式结构。你能提出稳定这个化合物的烯醇式的一个因素么?

(c) 虽然乙酰乙酸乙酯的烯醇式是一个醇, 但它的沸点并不比酮式高。(实际上, 它反而低于酮。)使 1, 3-二羰基化合物的烯醇式稳定的第二个因素是什么?

24. 画出产物 L 和 M 的结构式(需要时要画出立体化学结构式)。



25. (a) 图 21.1(a) 是乙酰丙酮 $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ 的氯仿溶液的核磁共振谱。除指明的峰以外，在靠近 $\delta 15$ 处还有一个小峰 e ，它和在 $\delta 5.5$ 处的峰 d 有大约相同的面积，如何解释这个谱？能得出怎样的定量结论？

(b) 图 21.1 (b) 是苯甲酰丙酮 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ 的核磁共振谱。在靠近 $\delta 16$ 处又有一个小峰 d ，其面积和 $\delta 6.1$ 处的 b 峰大约相等。如何说明这个谱？如何说明它和 (a) 的谱不同？

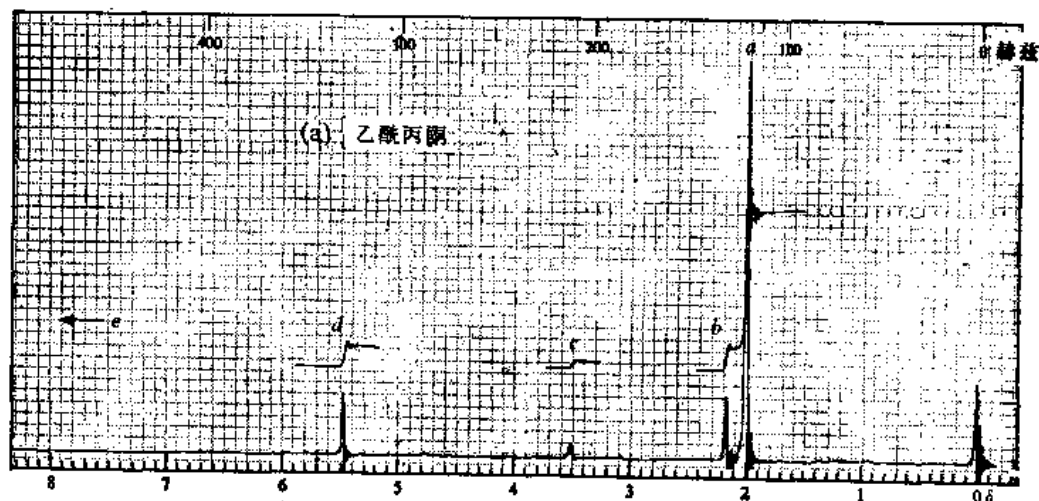


图 21.1 (a) 乙酰丙酮的核磁共振谱。

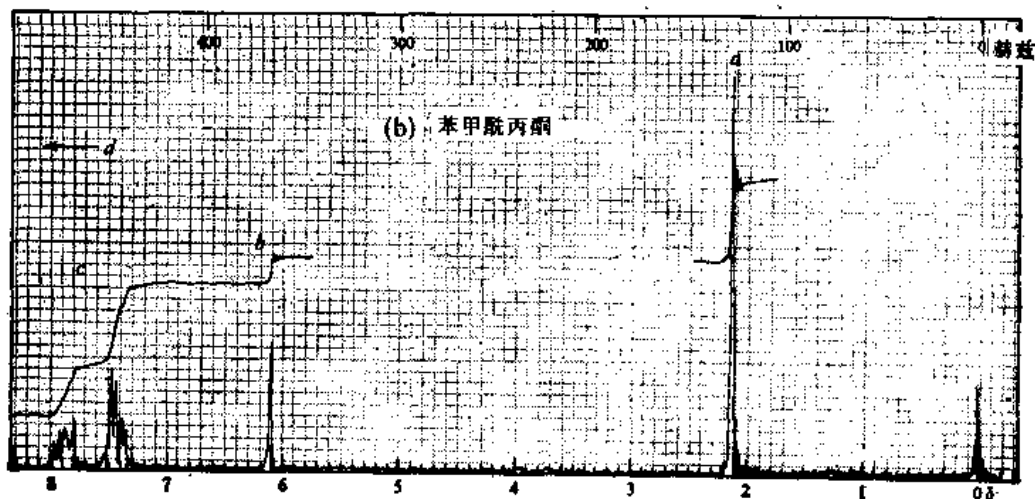


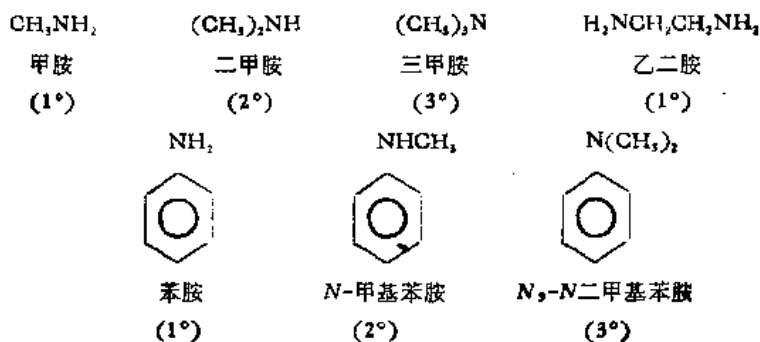
图 21.1 (b) 苯甲酰丙酮的核磁共振谱。

第二十二章 胺 I. 制法和物理性质

22.1 结 构

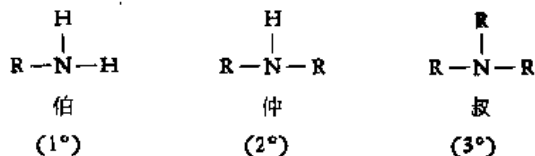
迄今所学过的有机化合物几乎都是碱,虽然都是很弱的碱。大部分醇、醚、酯甚至烯烃和芳香烃的化学只有从它们的碱性才能理解。

具有显著碱性的有机化合物中(例如那些强到足能使石蕊变蓝的),最重要的是胺。胺的通式为 RNH_2 , R_2NH 或 R_3N , 其中 R 代表任何烷基或芳基。例如:



22.2 分 类

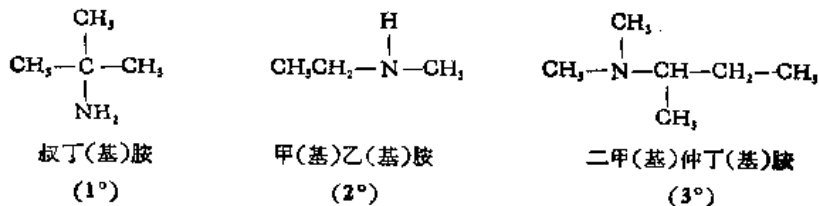
按照连在氮原子上的基团数,胺分为伯、仲、叔三类。

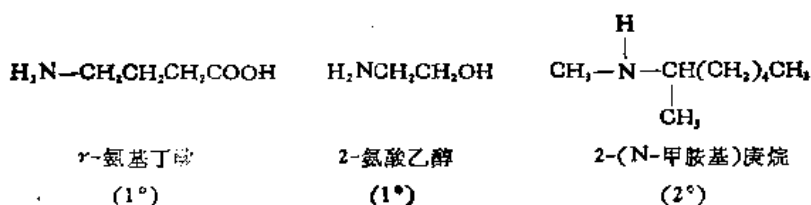


就基本性质而言,碱性以及由此而来的亲核性,不同类型的胺大致是一样的。然而在胺的许多反应中,最终产物取决于和氮原子相连的氢原子数,因此不同类型的胺的最终产物是不同的。

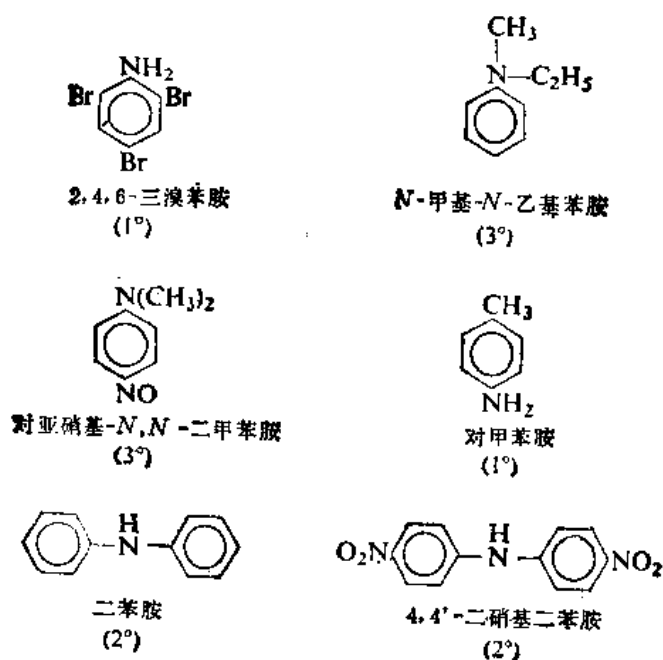
22.3 命 名 法

脂肪胺可用与氮相连的烷基的名字后面加上一个胺字来命名。较复杂的胺常常是在母体链名字的前面加上氨基(或 N-甲胺基、N,N-二乙胺基等)来命名。例如:

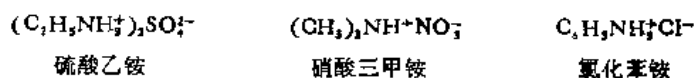




芳香胺,即氮原子直接连在芳环上的胺,通常视作最简单的芳香胺——**苯胺**——的衍生物来命名。(氨基甲苯在英文中用特殊名称, toluidine.)例如:

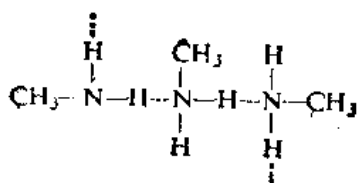


命名胺的盐时,通常用铵字代替胺字(或用苯铵代替苯胺)并要在前面加上负离子的名字(如氯化...,硝酸...,硫酸...等)。例如:



22.4 胺的物理性质

像氨一样,胺是极性化合物,并且除叔胺外,都能形成分子间氢键。胺的沸点比相同分子量的非极性化合物高,比醇或羧酸的沸点低。



这三类胺均能和水形成氢键,因此较低级的胺都易溶于水,溶解度的分界线在六个碳原子左右。胺也溶于醚、醇、苯等低极性溶剂。甲胺和乙胺的气味很像氨,较高级的脂肪

表 22.1 胺

名 称	熔点 (°C)	沸点 (°C)	溶解度 (克/100克水)	K_b
甲胺	-92	-7.5	易溶	4.5×10^{-4}
二甲胺	-96	7.5	易溶	5.4
三甲胺	-117	3	91	0.6
乙胺	-80	17	∞	5.1
二乙胺	-39	55	易溶	10.0
三乙胺	-115	89	14	5.6
正丙胺	-83	49	∞	4.1
二正丙胺	-63	110	微溶	10
三正丙胺	-93	157	微溶	4.5
异丙胺	-101	34	∞	4
正丁胺	-50	78	易溶	4.8
异丁胺	-85	68	∞	3
仲丁胺	-104	63	∞	4
叔丁胺	-67	46	∞	5
环己胺		134	微溶	5
苯胺		185	∞	0.2
α -苯基乙基胺		187	4.2	
β -苯基乙基胺		195	溶	
乙二胺	8	117	溶	
丁撑二胺 [$H_2N(CH_2)_4NH_2$]	27	158	易溶	0.85
己撑二胺	39	196	易溶	5
氢氧化四甲铵	63	135 分解	220	强碱
苯胺	-6	184	3.7	4.2×10^{-10}
N-甲基苯胺	-57	196	难溶	7.1
N,N-二甲基苯胺	3	194	1.4	11.7
二苯胺	53	302	不溶	0.0006
三苯胺	127	365	不溶	
邻甲苯胺	-28	200	1.7	2.6
间甲苯胺	-30	203	微溶	5
对甲苯胺	44	200	0.7	12
邻甲氧基苯胺 ($o-CH_3OC_6H_4NH_2$)	5	225	微溶	3
间甲氧基苯胺		251	微溶	2
对甲氧基苯胺	57	244	难溶	20
邻氯苯胺	-2	209	不溶	0.05
间氯苯胺	-10	236		0.3
对氯苯胺	70	232		1
邻溴苯胺	32	229	微溶	0.03
间溴苯胺	19	251	难溶	0.4
对溴苯胺	66	分解	不溶	0.7
邻硝基苯胺	71	284	0.1	0.00006
间硝基苯胺	114	307 分解	0.1	0.029
对硝基苯胺	148	332	0.05	0.001
2,4-二硝基苯胺	187		微溶	
2,4,6-三硝基苯胺(苦胺)	188		0.1	
邻苯二胺 [$o-C_6H_4(NH_2)_2$]	104	252	3	3
间苯二胺	63	287	25	10
对苯二胺	142	267	3.8	140

续表 22.1

名 称	熔点 (°C)	沸点 (°C)	溶解度 (克/100克水)	K_b
联苯胺	127	401	0.05	9
对氨基苯甲酸	187		0.3	0.023
对氨基苯磺酸	288 分解		1	0.17
对氨基苯磺酰胺	163		0.4	

名 称	分子式	熔 点 (°C)
乙酰苯胺	$C_6H_5NHCOC_2H_5$	114
苯酰苯胺	$C_6H_5NHCOC_6H_5$	163
邻甲基乙酰苯胺	$o\text{-CH}_3C_6H_4NHCOC_2H_5$	110
间甲基乙酰苯胺	$m\text{-CH}_3C_6H_4NHCOC_2H_5$	66
对甲基乙酰苯胺	$p\text{-CH}_3C_6H_4NHCOC_2H_5$	147
邻硝基乙酰苯胺	$o\text{-O}_2NC_6H_4NHCOC_2H_5$	93
间硝基乙酰苯胺	$m\text{-O}_2NC_6H_4NHCOC_2H_5$	154
对硝基乙酰苯胺	$p\text{-O}_2NC_6H_4NHCOC_2H_5$	216

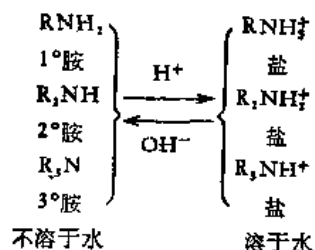
胺则有显著的“鱼腥味”。

芳香胺一般很毒，很易透过皮肤而被吸收，往往会造成不幸的后果。

芳香胺很容易为空气所氧化，虽然大多数纯胺是无色的，但是它们常常由于有氧化产物而变色。

22.5 胺 的 盐

脂肪胺的碱性与氨相似；芳香胺则较弱。虽然胺是比氢氧根离子或乙氧基离子弱得多的碱，但比醇、醚、酯等要强得多；它们是远比水强的碱。无机酸的水溶液或羧酸很易将胺变成胺的盐；氢氧根离子的水溶液又很易将胺的盐变回游离胺。像羧酸一样，在处理胺时，难免要把胺变成盐和把盐变成胺，因此值得考察一下这些盐的性质。



在 19.4 节中，曾把羧酸和它们的盐的物理性质作了对比；胺及其盐有类似的关系。胺盐是典型的离子化合物，它们是不挥发的固体，加热时，往往在达到熔化温度以前就开始分解了。胺的氢卤酸盐、硝酸盐、硫酸盐能溶于水而不溶于非极性溶剂。

胺及其盐在溶解性能上的差别既可用于检定胺，又可用于把它们与非碱性化合物分离开来。一个不溶于水但溶于冷的稀盐酸的有机化合物必定有一定的碱性，也就是说它是一个胺。可利用胺在酸中的溶解度把胺和非碱性化合物分开，分开以后，把溶液碱化，

胺就再生出来(见 19.4 节中羧酸的类似情况)。

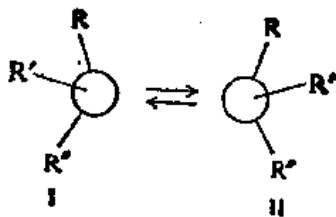
问题 22.1 正确说明如何分离一个由三种不溶于水的液体, 苯胺(沸点 184°C)、正丁苯(沸点 183°C)及正戊酸(沸点 187°C)所组成的混合物, 并以纯粹的状态近乎定量地回收每个化合物。如上一样, 分离三种不溶于水的, 由对甲苯胺、邻溴苯甲酸及对硝基茴香醚等固体所组成的混合物。

22.6 氮的立体化学

在有机化学的学习中, 我们对于碳原子上所连的原子或基团的空间排列, 也就是碳的立体化学, 已经讨论得很多了。现在让我们简略地考察一下氮的立体化学。

胺是氨中一个或几个氢原子被有机基团所取代的化合物。氮所用的是 sp^3 轨道, 这些轨道指向四面体的四个顶点。这些轨道中的三个轨道与氢或碳的 s 轨道交叠; 第四个轨道包含一对未共享电子(见第一章图 1.11)。因此, 胺像氨一样, 是稜锥形的, 键角也非常接近(例如, 在三甲胺中是 108°)。

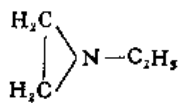
对分子模型进行考察就可看出, 氮上连有三个不同基团的分子不能与它的镜像重合; 它是手征性的, 应有两种对映体存在(I 和 II), 可以预料, 每一对映体——与另一个对映体分开后——应显示出旋光性。



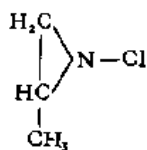
但是, 对于简单的胺来说, 这样的对映体尚未被分离出来。光谱研究阐明了分不开的原因: 氮的两种稜锥形排列之间的能垒通常很低, 以致可以迅速相互转化。正如碳-碳单键的迅速旋转使构象对映体无法分离一样(4.20 节), 氮的迅速翻转也使 I 和 II 那样的对映体无法分离。很明显, 氮的一对未共享电子通常不能充当保持构型的第四个基团。

下面要研究一下季铵盐, 它是四个烷基与氮原子相连的化合物。这里四个 sp^3 轨道全都用来成键, 所以季氮原子是四面体的。氮上连有四个不同基团的季铵盐已被发现有构型对映体存在, 能显示出旋光性; 例如甲基烯丙基苯基苄基碘化铵。

问题 22.2 在室温下, 1-乙基氮丙啶(III)的核磁共振谱中有乙基的三重峰-四重峰, 还有两个面积相等的峰的信号。当将温度升高到 120°C 时, 后两个信号合并成一个信号。怎样解释这些实验结果?



III



IV

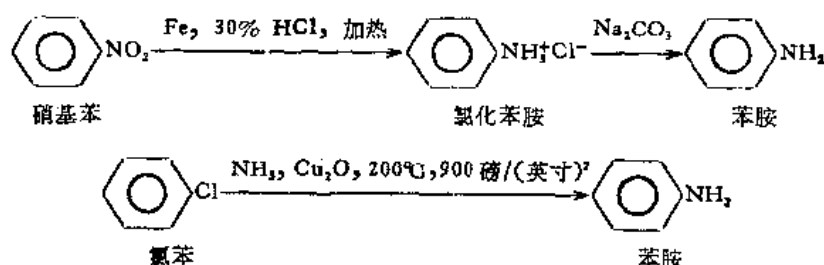
问题 22.3 解说下列各点,并画出所有恰当的立体化学式。(a)制备 1-氯-2-甲基氮丙啶(上式 IV)时得出两种异构体,可在 25℃ 时用普通的气相色谱分开。(b)(C₆H₅)₂C=NCH₃ 和 R-(+)-2-苯基过氧丙酸反应时得到一个产物 C₁₄H₁₅ON, [α] 为 +12.5°, 其旋光性(至少)在高到 90℃ 时仍不丧失。

问题 22.4 在某些游离基和正碳离子反应中的外消旋化,已被认为是由于在平面的过渡态时丧失构型所致(4.29 和 6.22 节)。试说明以下事实:形成烷基负碳离子 R:⁻ 时——它被认为是锥形的——也会导致外消旋化。

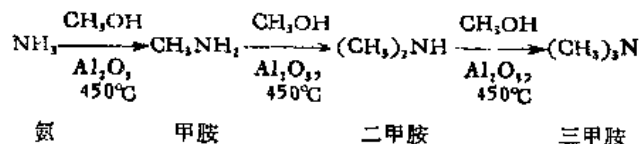
22.7 工业来源

某些最简单和最重要的胺类化合物系用不同于实验室制法的工业法制得的。

在胺类化合物中,最重要的是**苯胺**,它有几种制法;(a)用便宜的试剂,铁和稀盐酸,还原硝基苯(或用催化氢化,见 22.9 节);(b)在高温高压和催化剂的存在下,用氨处理氯苯。以后将看到(第二十五章), (b) 法是芳香族亲核取代反应。



在工业上,甲胺、二甲胺和三甲胺是用甲醇和氨合成的。



如同在实验室中一样,可用卤代烷制备某些高级的烷基胺(22.10 节)。从脂肪获得的酸(27.4 节)可通过腈而还原(22.8 节)成双数碳原子的长链 1-氨基烷烃。

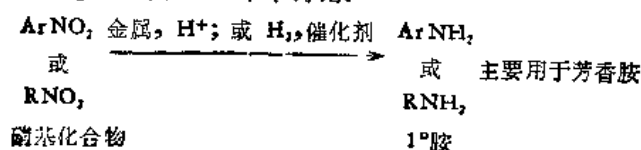


22.8 制 法

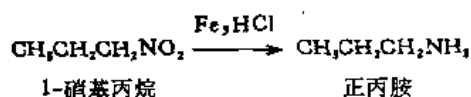
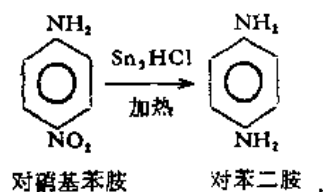
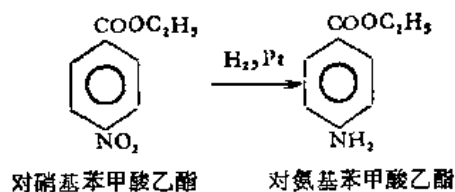
以下所列的是实验室中许多制备胺的方法中的几种:

胺 的 制 法

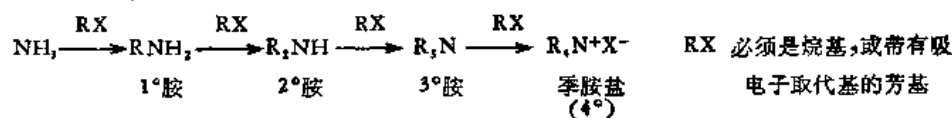
1. 硝基化合物的还原。在 22.9 节中讨论。



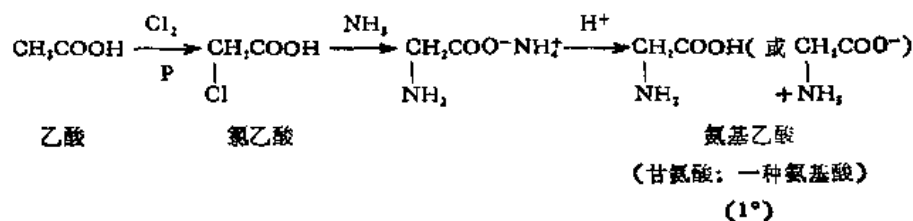
例:



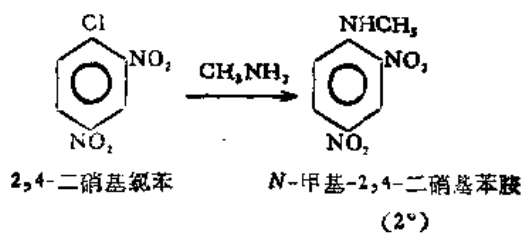
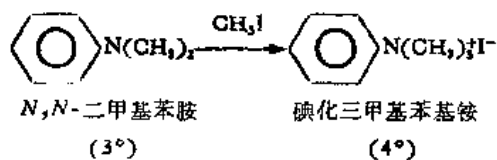
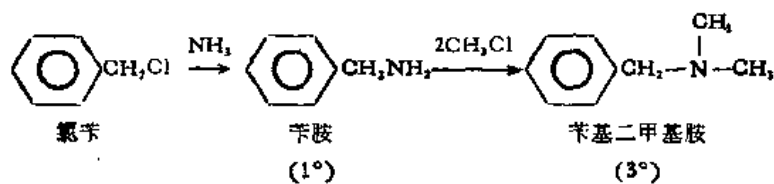
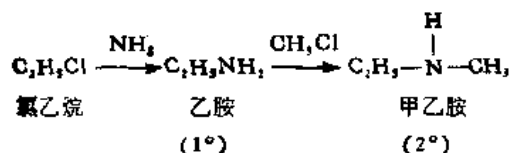
2. 卤代物和氨或胺的反应。在 22.10 节和 22.13 节中讨论。



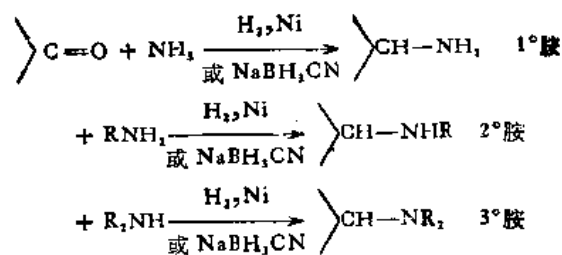
例:



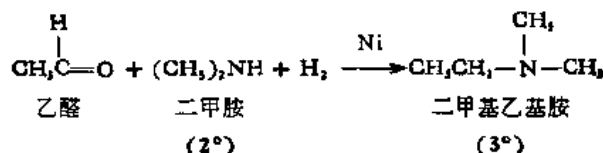
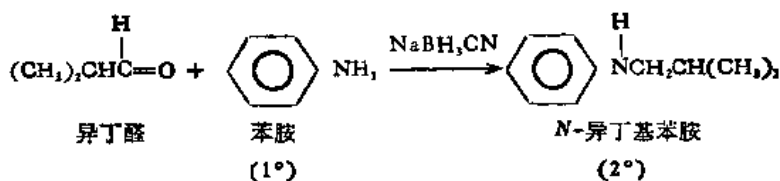
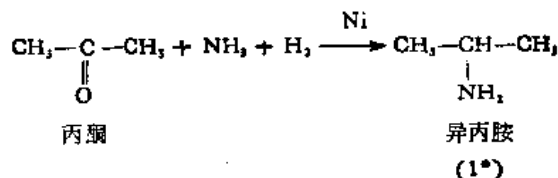
例:



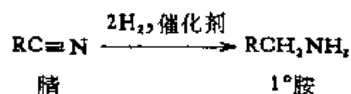
3. 还原胺化。在 22.11 节中讨论。



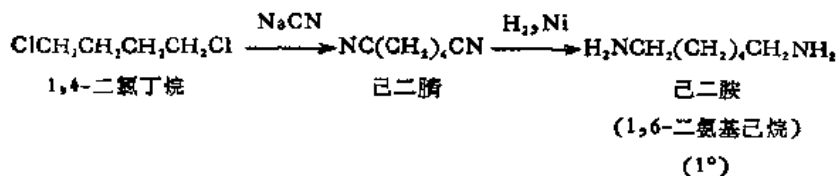
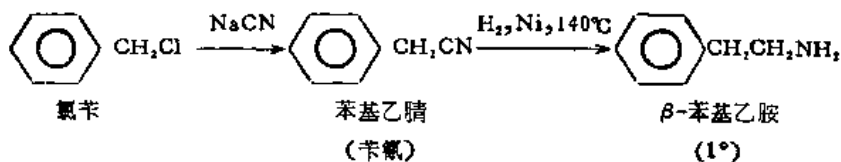
例:



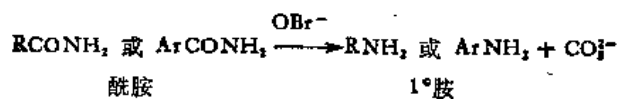
4. 腈的还原。在 22.8 节中讨论。



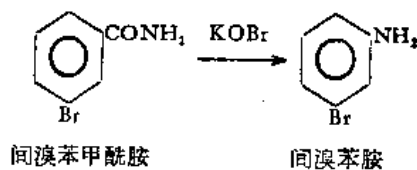
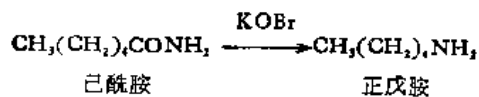
例:



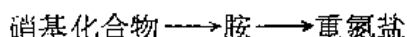
5. 酰胺的 Hofmann 降解反应。在 22.12 及 22.15 — 22.18 节中讨论。



例:



芳香族硝基化合物的还原是制备胺的最有用的方法,因为它使用易得的起始原料,而产生的是一种最重要的胺,芳香伯胺。这些芳香伯胺能转变成芳香族重氮盐,后者是已知的有机化合物中一类最有用的(见 23.13—23.19 节)。下列程序:



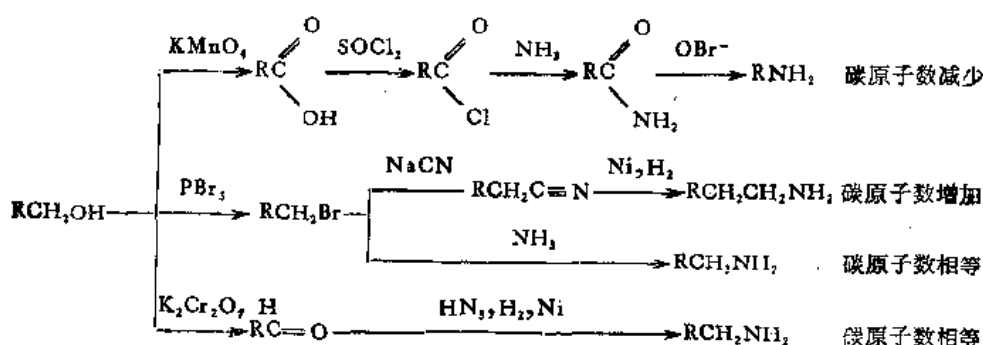
是制备很多芳香族化合物的最好的路线。

脂肪族硝基化合物的还原则受到起始原料来源的限制。

卤代物的氨解通常限于脂肪族化合物,因为一般卤代芳烃对亲核取代的活性较低(但并不都是这样,见二十五章)。氨解有生成各类胺的混合物的缺点。但它是在各种分子中引入氨基($-\text{NH}_2$)的最重要的通用方法之一;例如,可用这反应将溴代酸转变成氨基酸。与此完全类似的卤代物与胺的反应可用来制备各类胺(也可制备季铵盐, $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$)。

还原胺化,即在氨或胺的存在下用催化或化学方法还原醛(RCHO)和酮(R_2CO),可达到和卤代物的反应同样的目的。这个反应也能用来制备各类胺,比起和卤代物的反应还有某些优点。还原胺化比之卤代物的氨解更易于控制混合物的生成。酮的还原胺化产生含有一个仲烷基的胺;这些胺是难以用氨解反应制备的,因为仲烷基卤化物起消除反应比起取代反应更为容易。

通过**还原腈化物**来合成胺的方法具有增长碳链的特点,生成一个比用以制成腈的卤代物多一个碳原子的伯胺。**酰胺的 Hofmann 降解反应**则具有将碳链减少一个碳原子的特点;它也是一个涉及重排的重要反应的例子。

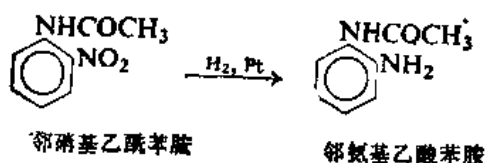


问题 22.5 试指出如何从易得的原料用刚才叙述过的四个方法合成正戊胺。

• 22.9 硝基化合物的还原

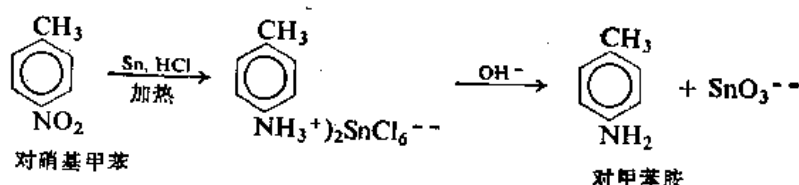
硝基化合物像许多有机物一样可用两种普通的方法还原: (a) 用分子氢催化氢化, (b) 化学还原, 通常系用金属和酸。

当硝基化合物的醇溶液和分散得很细的镍或铂在氢气中振荡时, 即可顺利地使硝基化合物还原成胺。例如:

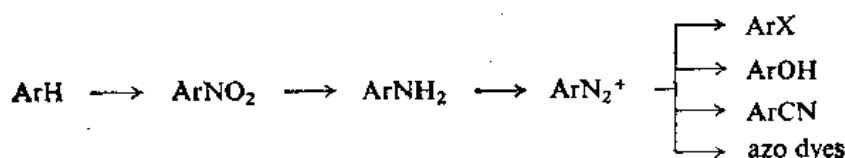


当分子中含有其它容易氢化的基团时,如碳-碳双键,则不能使用这个方法。

实验室中进行化学还原时,最常采用的方式是将盐酸加到硝基化合物和一种金属(通常是粒状的锡)的混合物中。在酸性溶液中,得到的是胺的盐;加碱就分出胺,再用水蒸气蒸馏把它从反应混合物中蒸出。胺的粗产品中常常混有未还原的硝基化合物,此时可利用胺的碱性将胺和硝基化合物分开;胺能溶于无机酸的水溶液而硝基化合物则不能。

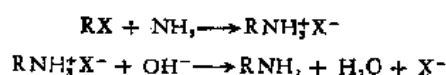


在芳香族化学中,把硝基化合物还原成胺可能是最重要的合成路线中的主要步骤。硝基化合物很容易从直接硝化制备;当得到邻位和对位异构体的混合物时,一般可分离成两个纯的异构体。从这些硝基化合物还原得到的芳香胺很容易转变成重氮盐;而重氮基又可被很多其它基团所取代(23.11节)。在许多情况下,上述一系列反应是将那些其它基团引入芳香环的最好的方法。此外,重氮盐还可用来制备一类极其重要的化合物,偶氮染料。

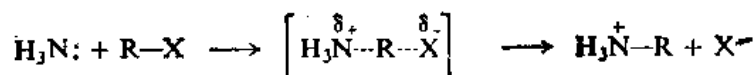


22.10 卤代物的氨解

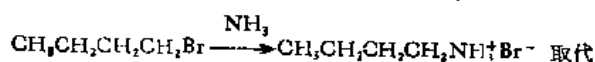
许多有机卤素化合物用氨的水溶液或醇溶液处理时就转变成胺。这个反应一般是将反应物在室温下一起静置或者在压力下加热而进行的。卤素被 NH_3 取代后生成胺的盐,后者用氢氧根离子处理便可使胺游离释出。



卤代物的氨解属于通称为亲核取代的一类反应。有机卤代物被亲核的氨分子所进攻,情况和被氢氧根离子、烷氧基离子、氰离子、乙炔离子以及水的进攻一样:

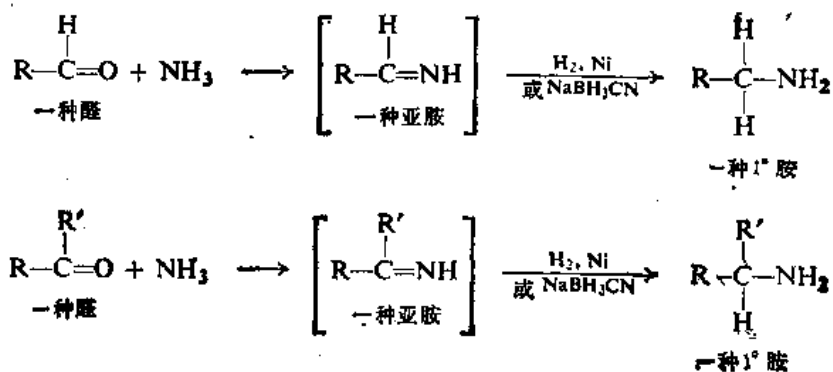


同这些其它的亲核取代反应一样,氨解反应多半限于卤代烷或取代的卤代烷。同其他的这一类反应一样,有消除反应和取代反应进行竞争(7.27节):氨既可进攻碳而生成胺,也可进攻氢而生成烯烃。因此,用伯卤代物时,氨解产率最高(这里取代反应占优势),如用叔卤代物则实际上就不可取了(这里消除反应占优势)。

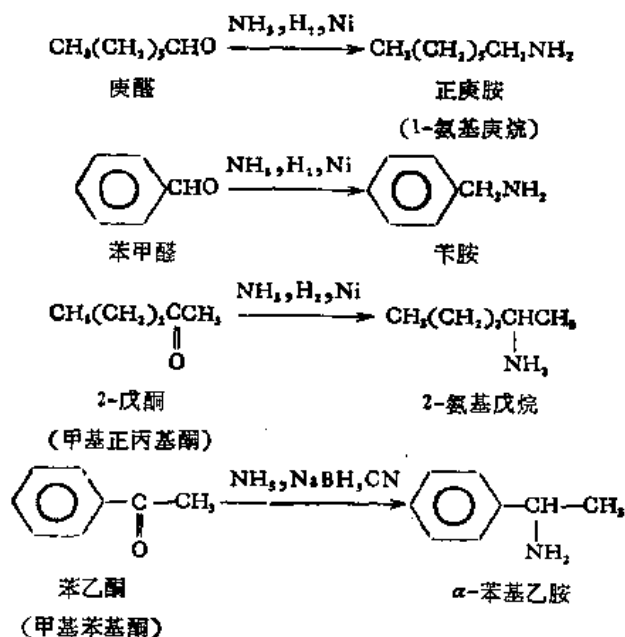


22.11 还原胺化

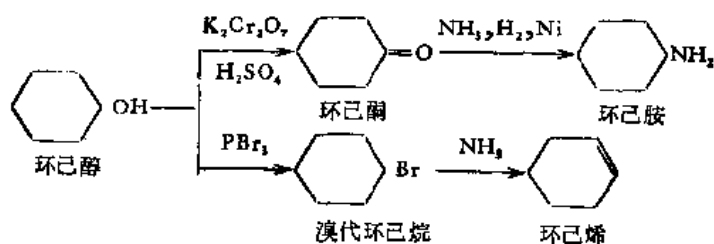
许多醛($RCHO$)和酮(R_2CO)可通过还原胺化变成胺。还原胺化就是在氨存在下的还原反应。这个还原反应可通过催化法或用氰基硼氢化钠($NaBH_3CN$)来完成。此反应涉及到一个含有碳-氮双键的中间化合物(亚胺, $RCH=NH$ 或 $R_2C=NH$)的还原。



还原胺化已成功地应用于多种脂肪族和芳香族醛、酮。例如:



酮还原胺化时生成含有一个仲烷基的胺,这种胺用氨解法是难以得到的,因为仲烷基卤易发生消除反应。例如,环己酮能高产率地被转变成环己基胺,但溴代环己烷的氨解只生成环己烯。







$$\begin{array}{ccccccc} \text{H} & & & \text{H} & & & \text{H} \\ | & & & | & & & | \\ \text{R}-\text{C}=\text{O} + \text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{R} \longrightarrow & \left[\text{R}-\text{C}=\text{N}-\text{CH}_2\text{R} \right] & \xrightarrow{\text{还原}} & \text{RCH}_2-\text{N}-\text{CH}_2\text{R} \\ \text{醛} & \text{1° 胺} & & \text{亚胺} & & & \text{2° 胺} \end{array}$$


22.12 酰胺的 Hofmann 降解反应

$$\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH}_2 \end{array} \xrightarrow{\text{OBr}^-} \text{R}-\text{NH}_2 + \text{CO}_3^{2-}$$

一种酰胺 一种1°胺

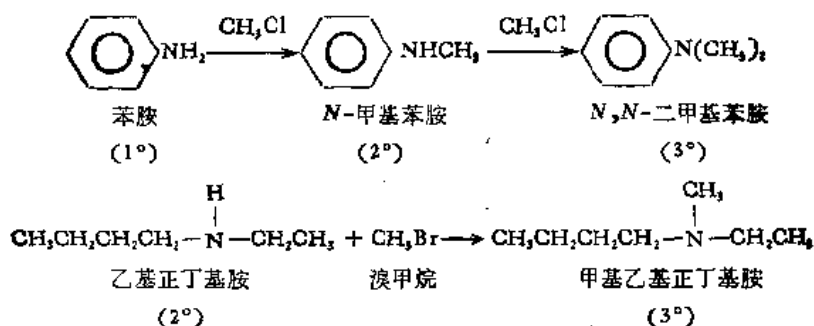
(a)  (c) 

(b)  (d) 

(e) 

$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{N}}}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \\
 \text{正丁胺} \qquad \qquad \qquad \text{溴乙烷} \qquad \qquad \qquad \text{乙基正丁胺} \\
 (1^\circ) \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad (2^\circ)
 \end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{NH}_2 \xrightarrow{\text{H}_2, \text{Ni}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{NHCH}_3)\text{CH}_3 \\
 \text{丁酮} \qquad \qquad \qquad \text{甲胺} \qquad \qquad \qquad \text{甲基仲丁胺} \\
 (\text{甲基乙基酮}) \qquad \qquad (1^\circ) \qquad \qquad \qquad (2^\circ)
 \end{array}$$

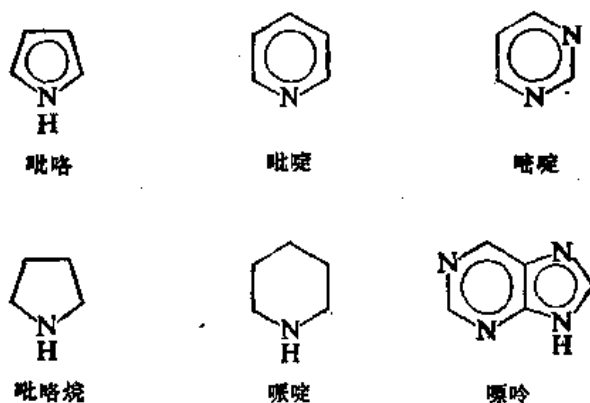


此中伯胺已用氨来制取，仲胺则可用伯胺来制取，叔胺可用仲胺来制取。在这些合成中，每一反应都有超越第一步的倾向并生成比所要的更为高级的胺。

22.14 杂环胺

一类特别重要的氨基化合物是由氮组成环的一部分的化合物。因这种环含一种以上的原子——氮加上通常的碳——故称含这种环的化合物为杂环化合物。（试比较，例如，12.8—12.15节中的含氮杂环化合物。）我们将在第三十五章中详细讨论杂环化合物。但是，如不接触氮杂环化合物——事实上，作为试剂，我们已经遇见过它们——就难以深入讨论有机化学，因此拟在此处简要地考察其中的几种。

这些杂环胺可以是饱和的或不饱和的，脂肪族的或芳香族的；一个氮可与另外的氮或与一个不同类型的其它杂原子，如氧或硫，共同组成一个环。例如：



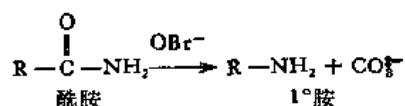
对我们来说，现在重要的是应认识到，不管是否是环的一部分，氮仍然是氮。氮保持着它的最重要的性质，碱性；这种碱性，正如下一章中将要看到的，是决定胺的化学行为的性质。

我们都知道，沿 DNA 分子排列的碱基顺序是构成遗传密码的要素。这些碱基都是杂环碱，其碱性来自氮。

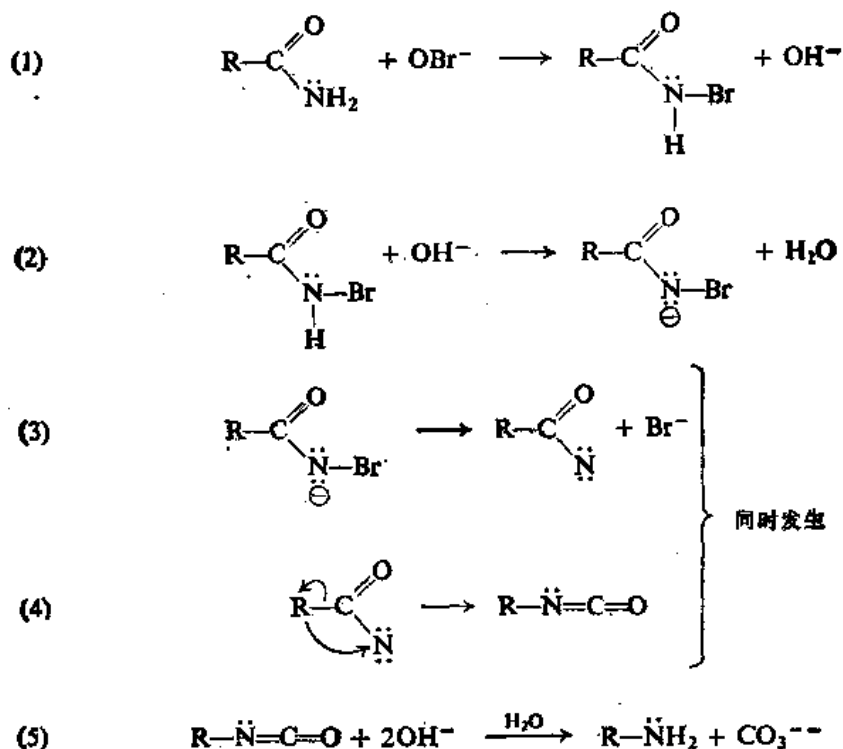
22.15 Hofmann重排反应。向缺电子氮的迁移

我们先从以前讲过的作为胺制法的一个反应开始：酰胺的 Hofmann 降解反应。且不管反应机理如何，重排反应显然是发生了的，因为发现连在酰胺中羰基碳上的基团，连

到产物的氮上去了。



反应被认为是按下列步骤进行的：

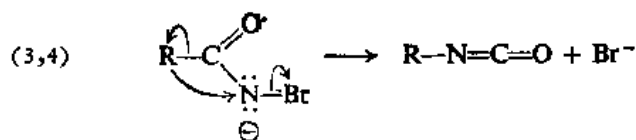


步骤(1)是酰胺的卤代反应。这是一个已知反应,如果没有碱存在,可以分离出 *N*-卤代酰胺。而且,如果把由此分离得到的 *N*-卤代酰胺再用碱处理,它就转变成胺。

步骤(2)是氢氧根离子夺取氢离子。这是氢氧根离子合乎情理的行为,特别是由于吸电子的溴的存在而增强了酰胺的酸性。这种不稳定的盐在某些反应中实际上是可被分离出来的。

步骤(3)是卤离子的脱离,留下一个缺电子的氮原子。

真正的重排反应发生在步骤(4)中。通常认为步骤(3)和(4)是同时发生的,氮与 R 的连接有助于把卤离子推出。这就是说,迁移是像 $\text{S}_{\text{N}}2$ 那样的,并提供了邻基帮助。



步骤(5)是异氰酸酯($\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$)的水解反应,形成胺和碳酸根离子。这是异氰酸酯的已知反应。如果 Hofmann 降解反应在无水情况下进行,确实可以分离到异氰酸酯。

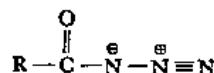
像我们前已讲过的正碳离子重排反应一样(5.22节),Hofmann 重排反应也包含一个 1,2-迁移。在正碳离子重排中,一个基团带着它的电子迁移到缺电子的碳上;在此反

应中, 一个基团带着它的电子转移到缺电子的氮上。即使氮可能是当迁移发生时而不是在迁移发生前把电子丢失给溴离子的, 我们仍认为氮是缺电子的。

支持刚才所述的机理的最有效的事实是: 假设的中间体中有许多已被分离出来, 而且这些中间体已被证明是能生成 Hofmann 降解反应的产物的。这个机理还得到这样一个事实的支持: 与此类似的机理可以满意地解释许多近似的重排反应中所观察到的结果。况且, 实际的重排步骤是和向缺电子原子的 1,2-迁移的普遍模式符合的。

除了能够说明 Hofmann 降解反应中各个步骤所发生的情况的证据外, 也存在能给我们提供更深入地了解重排步骤究竟是怎样发生的证据。在下面几节里, 我们将看到一些这方面的证据, 我们之所以对这证据感兴趣并不仅仅在于它能告诉我们关于 Hofmann 降解反应的情况, 还因为它为我们提供了一个在研究多种重排反应时可作为借鉴的思想方法。

问题 22.7 酰氯和叠氮钠(NaN_3)反应生成酰基叠氮化合物(RCON_3)。加热时, 它们发生 Curtius 重排反应变成胺(RNH_2), 或者, 在无羟基的溶剂中, 成为异氰酸酯(RNCO)。若以

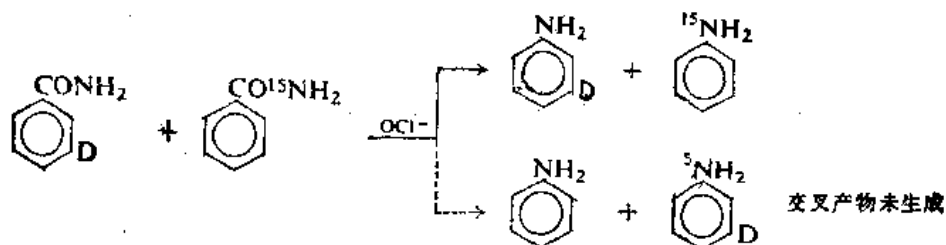


表示叠氮化合物的结构, 试对这个重排反应提出一个机理。(提示: 写出平衡方程式。)

22.16 Hofmann 重排反应. 分子内的还是分子间的?

在研究一个重排反应时, 首先要提出的问题之一是: 重排反应是分子内的还是分子间的? 也就是说, 迁移基团是在同一分子中从一个原子移动到另一个原子, 还是从一个分子移动到另一个分子?

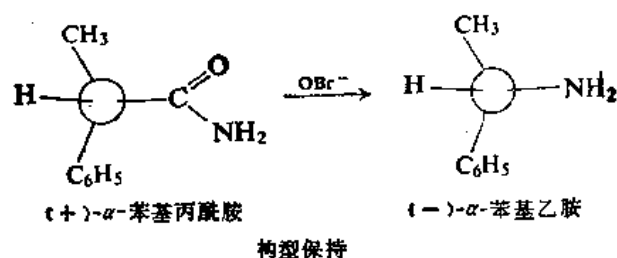
在上面所概述的机理中, Hofmann 重排反应被表示为是分子内的。怎么知道它是这样的呢? 为了回答这个问题, T. J. Prosser 和 E. L. Eliel (圣母大学) 把间-氘代苯甲酰胺和苯甲酰胺- ^{15}N 的混合物进行降解反应。当用质谱分析产物时, 他们只发现间-氘代苯胺和苯胺- ^{15}N 。一点也没有这样的混合物: 即一个分子的苯基连接到另一个分子的氮上而形成的交叉产物的混合物。这个双标记实验的漂亮结果从而毫无疑问地表明了 Hofmann 重排反应是分子内的。



22.17 Hofmann 重排反应. 迁移基团上的立体化学

当旋光性的 α -苯基丙酰胺进行 Hofmann 降解反应时, 得到同样构型的 α -苯基乙

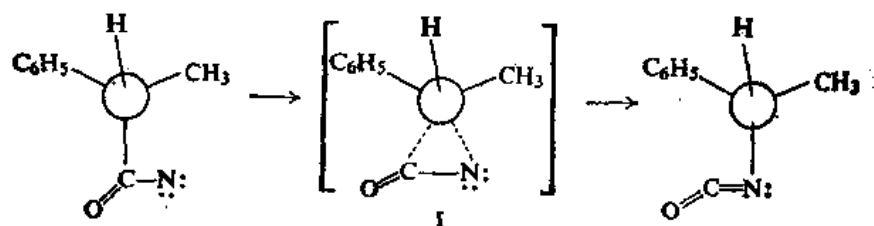
胺,基本上有同样的旋光纯度:



重排反应进行时,迁移基团的手征性中心的构型完全保持不变。

这些结果告诉我们两件事。第一,氮占据了手征性碳上原来由羰基碳占有的同样的相对位置。第二,手征性碳在开始和氮连接之前不和羰基碳突然离开。如果基团在它迁移过程中真的已成为自由的话,势必会有相当一部分的构型发生改变并因而会生成一部分外消旋产物。(如果基团变成为自由的——真正自由的——那末就可预计有部分反应是分子间的,这也与事实不符。)

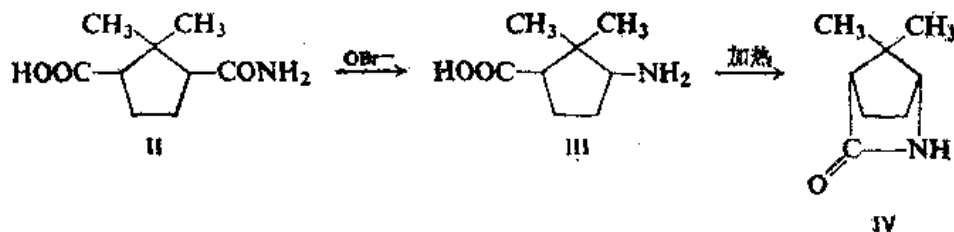
我们可以描绘迁移基团是经过过渡态 I 从碳移动到氮上去的,在过渡态中,碳是五价的:



迁移基团是从一个原子跨到另一个原子,而不是跳过去的。

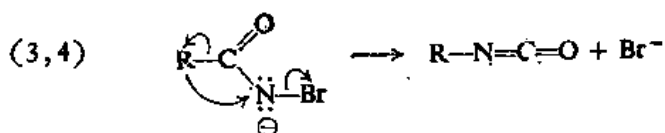
有许多证据指出,所有 1, 2-迁移的主体化学都有这样一个共同特征: 迁移基团中的构型完全保持不变。

问题 22.8 在研究旋光的 α -苯基丙酰胺的 Hofmann 降解反应的许多年以前,曾进行过下面的观察: 当环戊烷衍生物 II, 其中 $-\text{COOH}$ 和 CONH_2 基团互为顺式, 在用次溴酸处理时得到了化合物 III; 化合物 III 经过加热可被转变成酰胺 IV (称为内酰胺)。试问这些结果对这个重排反应的机理说明了什么? (使用模型。)



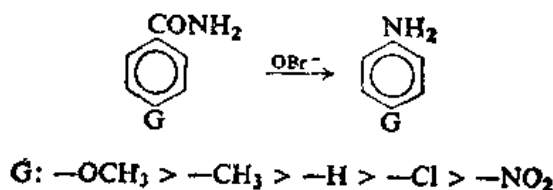
22.18 Hofmann 重排反应. 各个步骤的先后关系

我们说过,机理中的第(3)和(4)步被认为是同时发生的,这就是说,溴离子的失去和基团的迁移发生在同一步中:

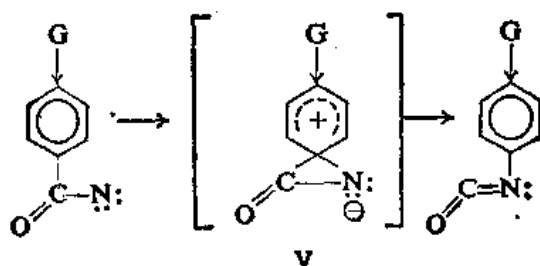


相信这一点的一个理由是：要形成一个含有只具有电子六隅体的像氮那样的电负性元素的高度不稳定的中间体必定是困难的。这样的粒子甚至比伯正碳离子更不稳定，而我们知道，伯正碳离子是很难得形成的；因此反应就以较易的——类似 $\text{S}_{\text{N}}2$ 的——途径进行。另一个理由是结构对反应速率的影响。现在且来研究一下这第二个理由。

当迁移基团是芳基时，Hofmann 降解反应的速率随着环上推电子取代基的存在而增加；据此，取代的苯甲酰胺表示出如下的活性顺序：



那末，推电子怎样能加速 Hofmann 降解反应的呢？一个途径可能是通过它对迁移速率的影响。一个烷基的迁移必须涉及到含有五价碳的过渡态，如前一节中的 I。而芳基的迁移是通过像 V 那样的结构进行的。这是个常见的结构；从迁移的芳基的立场来看，重



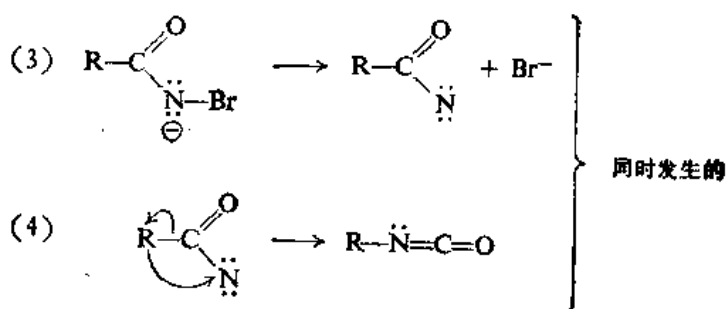
排反应不过是一个芳香族亲电取代反应，其中缺电子的原子——这里是氮——起着进攻试剂的作用。我们将要看到，至少在有些重排反应中，有证据证明像 V 那样的结构确是真正的中间体化合物，正如在一般的芳香族亲电取代反应中一样(15.14 节)。推电子基团分散了芳环上发展出来的电荷，从而加速 V 的形成。照这样来看，取代基对芳基的重排速率的影响——迁移的能力——完全是和它们对芳香族的硝化，卤代或磺化速率的影响一样的。（然而，我们将要看到，有时构象的影响完全会超过电子的影响。）

推电子基团还可以通过另一种方式来加速反应：通过加速方程式(3)中缺电子分子的形成。但是所观察到的影响很强烈，这符合：在重排过程中正电荷是生长在环本身上的。

我们必须搞清楚这里的问题是什么。它不是一些基团比另一些基团是否迁移得快的问题——这是没有多大疑问的——而是重排的速率是否影响 Hofmann 降解反应的总速率(测得的速率)的问题。

这样，推电子取代基很可能是通过加速重排反应而加速 Hofmann 降解反应的。现

在要问,这在什么情况下才能发生?考虑一下方程式(3)和(4),失去溴离子(3)可能是快的并是可逆的,随后的重排反应(4)则是缓慢的。按这一需要,重排反应应是决定速率的



步骤。但这样一来就无法与另外一些事实符合了。(3)的逆反应是 ArCON 分子和溴离子的结合;如果这种结合能发生的话,那末 ArCON 一定会和作为溶剂的水——它是更丰富、更亲核的——结合形成异羟肟酸 ArCONHOH ,然而在 Hofmann 降解反应中并没有异羟肟酸的形成。

因此,如果 ArCON 确实是个中间体,那末,它一旦形成就必须立即发生重排;也就是说,反应(4)应较反应(3)为快。但这样一来总的速率将与重排的速率无关,这是违背事实的。

剩下的只能是协同机理(3,4)。迁移基团的连接帮着把溴离子推出,且总速率的确取决于重排的速率。当邻基帮助的分量变化时,观察到的反应速率也将变化。

我们说过,对于迁移基团来说,重排反应相当于亲电取代反应。但对于缺电子的氮来说,重排反应相当于亲核取代反应:迁移基团(连同它的电子)是个亲核试剂,溴离子则是离去基团。程序(3)和(4)相当于一个 $\text{S}_{\text{N}}1$ 机理;协同反应(3,4)则相当于一个 $\text{S}_{\text{N}}2$ 机理。总速率对亲核试剂的本性的依赖性,这点是和类似 $\text{S}_{\text{N}}2$ 型的机理一致的,而和类似 $\text{S}_{\text{N}}1$ 型的机理是矛盾的。

习 题

1. 写出下列化合物的结构和名称,再按伯、仲、叔分类:

(a) 分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$ 的胺的八个异构体

(b) 分子式为 $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ 并含有苯环的胺的五个异构体

2. 写出下列化合物的结构式:

(a) 仲丁胺

(i) N,N -二甲苯胺

(b) 邻甲苯胺

(j) 乙醇胺(2-氨基乙醇)

(c) 氯化苯铵

(k) β -苯基乙胺

(d) 二乙胺

(l) N,N -二甲胺基环己烷

(e) 对氨基苯甲酸

(m) 二苯胺

(f) 苯胺

(n) 2,4-二甲基苯胺

(g) 异丙胺苯甲酸盐

(o) 碘化四正丁基铵

(h) 邻苯二胺

(p) 对茴香胺

3. 试说明如何用下列各个化合物制备正丙胺:

- (a) 正丙基溴 (e) 丙腈
(b) 正丙醇 (f) 正丁酰胺
(c) 丙醛 (g) 正丁醇
(d) 1-硝基丙烷 (h) 乙醇

这些方法中,哪个能用于制备苯胺? 哪个能用于制备苄胺?

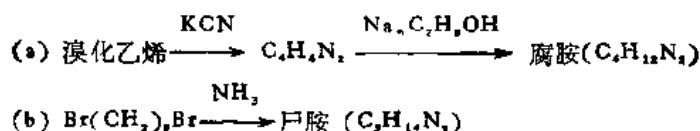
4. 概要写出从苯、甲苯和四个或少于四个碳原子的醇合成下列各化合物的合理的实验室法的所有步骤,可使用任何必要的无机试剂:

- (a) 异丙胺 (h) 对氨基苯甲酸
(b) 正戊胺 (i) 3-氨基庚烷
(c) 对甲苯胺 (j) *N*-乙基苯胺
(d) 乙基异丙基胺 (k) 2,4-二硝基苯胺
(e) α -苯基乙胺 (l) 药物 Benzedrine (2-氨基-1-苯基丙烷)
(f) β -苯基乙胺 (m) 对硝基苯胺
(g) 间氯苯胺 (n) 2-氨基-1-苯基乙醇

5. 概要写出从棕榈酸, $n\text{-C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$, 合成下列各化合物的合理的实验室法的所有步骤:

- (a) $n\text{-C}_{15}\text{H}_{31}\text{NH}_2$ (c) $n\text{-C}_{15}\text{H}_{31}\text{NH}_2$
(b) $n\text{-C}_{15}\text{H}_{31}\text{NH}_2$ (d) $n\text{-C}_{15}\text{H}_{31}\text{CH}(\text{NH}_2)\text{-}n\text{-C}_{15}\text{H}_{31}$

6. 根据下面的合成,试写出存在于腐烂的鱼中的腐胺和尸胺的结构:

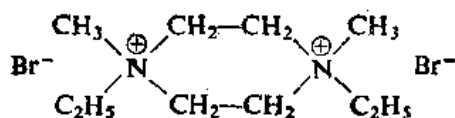


7. 制造尼龙-66 的一个原料是己二胺 [$\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$]. 这种胺多半是用氯对 1, 3-丁二烯进行 1, 4-加成而制得的, 你认为这个方法中的各个步骤是怎样的?

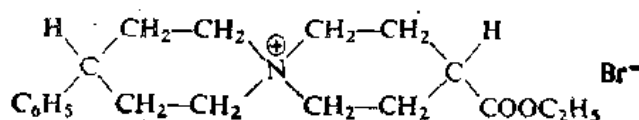
8. 概要地写出从丁二酸酐制备 β -氨基丙酸的合理的合成法的各个步骤.

9. 使用模型,然后画出结构式以表明下列各化合物可能存在的立体异构形式,并说出哪些异构体在与其他化合物分离后具有旋光性,哪些没有旋光性.

- (a) α -苯基乙胺
(b) *N*-甲基-*N*-乙基苯胺
(c) 溴化甲基乙基正丙基苯基铵
(d)



(e)



- (f) 氧化甲基乙基苯基胺 $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}=\text{O}$

10. 苯甲酰肟, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{NOH}$, 的两个几何异构体是已知的.

- (a) 画出它们的结构式,以表明分子的几何形状。
 (b) 说明此几何形状是如何由它们的电子构型造成的。
 (c) 你能推测二苯酮肟($\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{NOH}$, 苯乙酮肟 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{NOH}$ 以及偶氮苯 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5$ 的几何异构现象吗?

11. (a) 试给出化合物 A 到 D 的结构式。

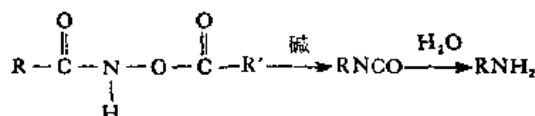
邻苯二甲酰亚胺(20.14 节) + KOH (醇性) \rightarrow A ($\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2\text{NK}$)

A + $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, 加热 \rightarrow B ($\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$)

B + H_2O , OH^- , 加热 \rightarrow C ($\text{C}_8\text{H}_5\text{N}$) + D

(b) 这个反应序列是 **Gabriel 合成** 的例子。它生成了哪一类化合物? 此法对于这种化合物的生产来说,比其它方法有何特殊优点? 这个合成法依赖于邻苯二甲酰亚胺的哪种特殊性质?

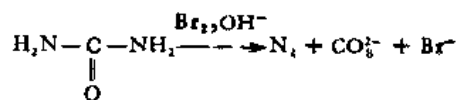
12. 在碱存在下,异羟肟酸的酰基衍生物发生 **Lossen 重排**,生成异腈酸酐或胺



(a) 试写出此重排反应的详细机理。

(b) 从 R 和 R' 是间-和对-取代苯基的一系列化合物的研究表明: R 中的推电子取代基以及 R' 中的吸电子取代基都会使反应加快。你如何解释这些效应?

13. 次卤酸盐可将尿素转变成氮和碳酸盐。已知次卤酸盐可将肼($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$)氧化成氮,试说明尿素的上述反应



只不过是酰胺 **Hofmann 降解** 反应的一个例子。

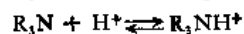
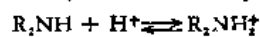
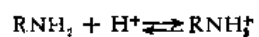
第二十三章 胺 II. 反应

23.1 反 应

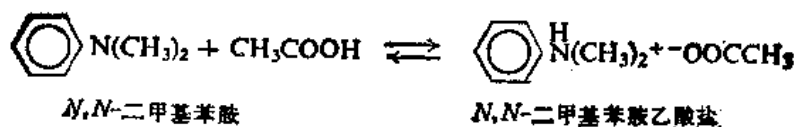
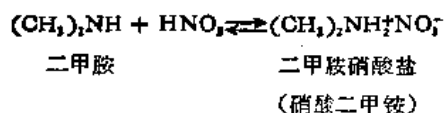
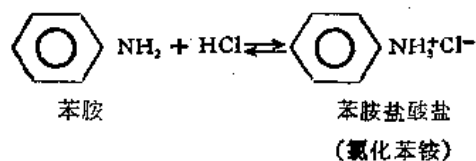
像氨一样,三类胺都含有带未共享电子对的氮;因此,胺和氨在化学性质上很相似.氮与其它原子共享这对电子的倾向是胺类整个化学性质的基础:胺的碱性,胺作为亲核试剂的作用,以及接有氨基或取代氨基的芳香环的异常高的活性.

胺 的 反 应

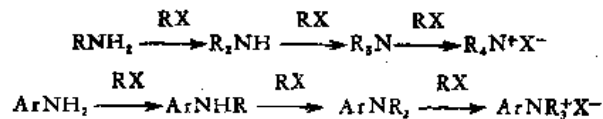
1.碱性.成盐.在 22.5 和 23.2—23.4 节中讨论.



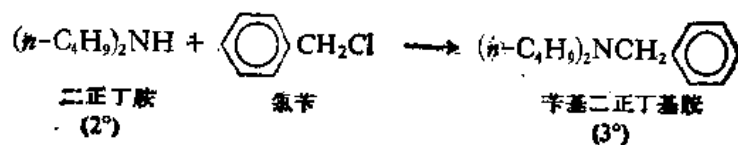
例:

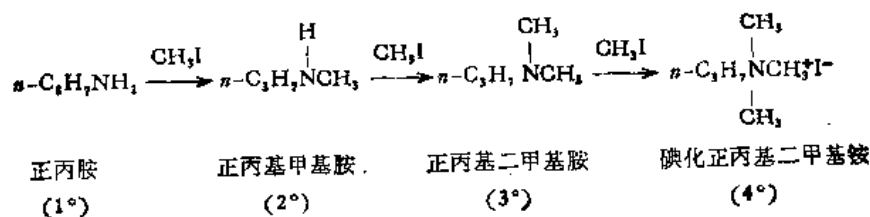


2.烷基化反应.在 22.13 和 23.5 节中讨论.

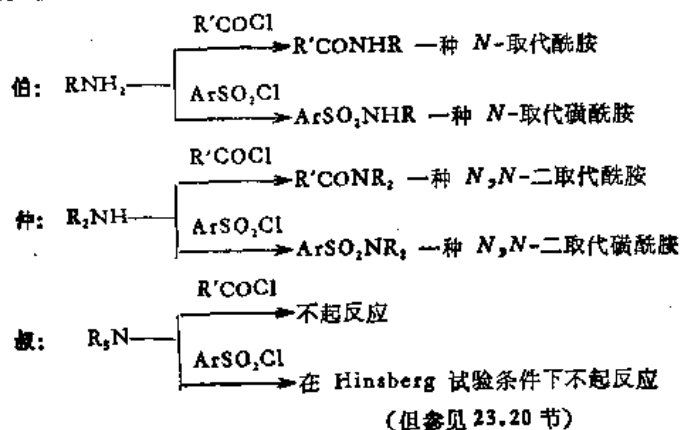


例:

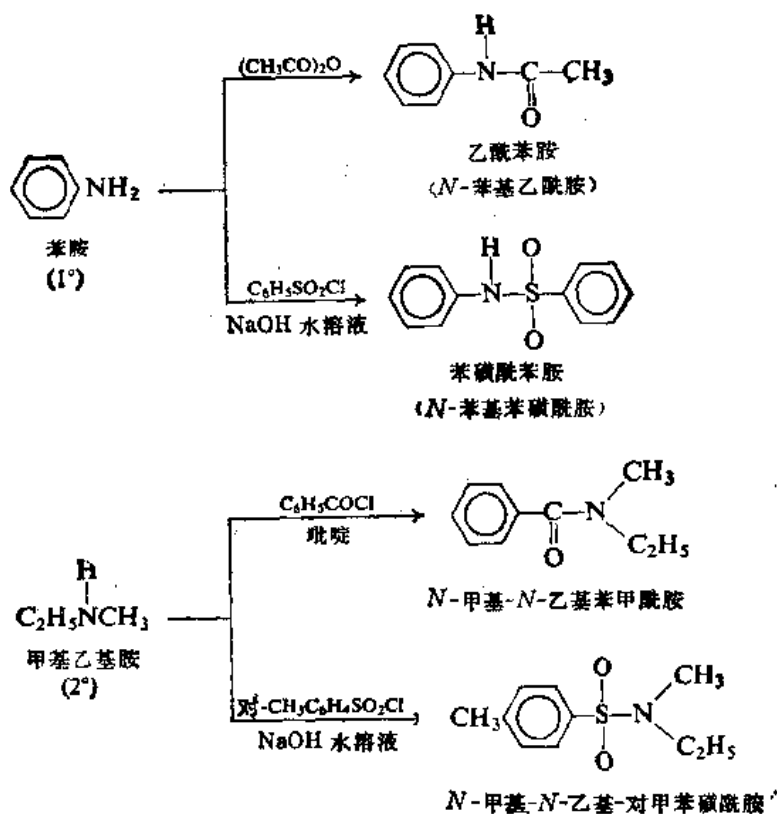




3. 转变成酰胺。在 23.7 节中讨论。



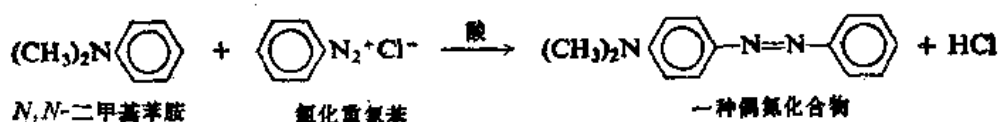
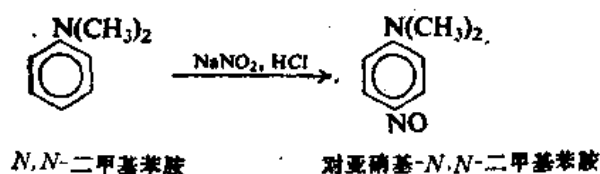
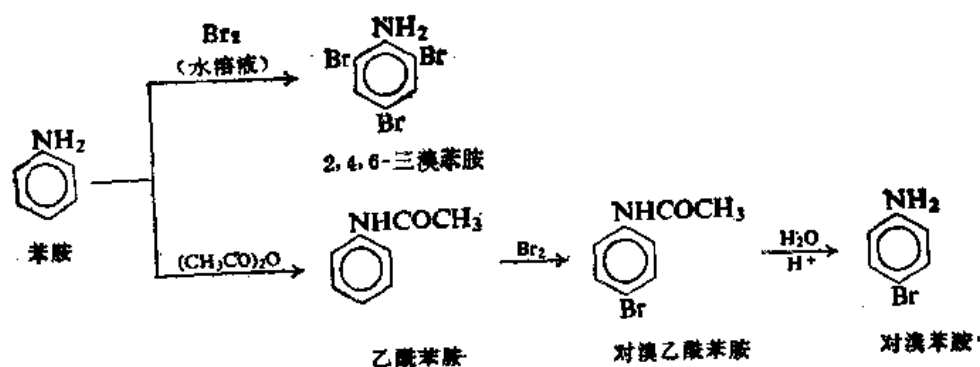
例:



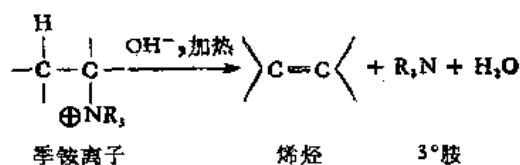
4. 芳香胺的环上取代反应。在 23.9, 23.12 和 23.19 节中讨论。

$\left. \begin{array}{l} -\text{NH}_2 \\ -\text{NHR} \\ -\text{NR}_2 \end{array} \right\}$ 在芳香族亲电取代反应中有强烈致活作用, 并使取代基进入邻、对位
 $-\text{NHCOR}_2$ 不如 $-\text{NH}_2$ 强的致活基团

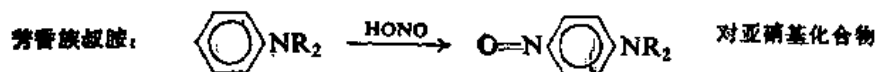
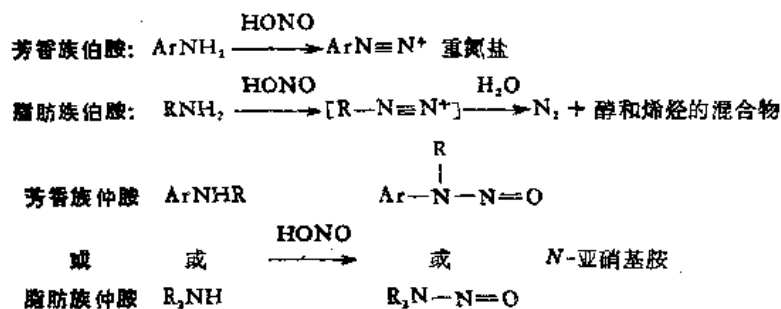
例:



5. 季铵盐的 Hofmann 消除反应. 在 23.5—23.6 节中讨论.



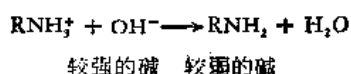
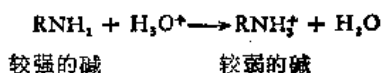
6. 与亚硝酸的反应. 在 23.12—23.13 节中讨论.



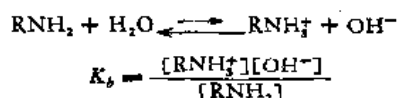
23.2 胺的碱性. 碱性常数.

像氨一样, 胺类化合物能被无机酸水溶液转变成它们的盐, 用氢氧化物水溶液又可把

胺从它们的盐中游离出来。因此,同氨一样,胺类化合物的碱性比水强,而比氢氧根离子弱。



我们曾用测量向水放出氢离子的程度来比较羧酸的酸性,这样做很方便;我们把这个反应的平衡常数称为酸性常数 K_a 。同样,可以方便地通过测量胺类从水中接受氢离子的程度来比较它们的碱性;这个反应的平衡常数称为碱性常数 K_b 。



(像表示酸性常数的类似公式一样,此处把溶剂(水)的浓度也省略)每个胺都有它特定的 K_b ; K_b 越大,碱性就越强。

在胺的水溶液中,主要的碱是胺本身(就此而言,氨的水溶液也是这样),而不是氢氧根离子,我们切莫忽视这个事实,测量 $[\text{OH}^-]$ 仅仅因为这是一种较方便的比较碱性的办法而已。

在表 22.1 (22.4 节)中可以看出,所有三类脂肪胺的 K_b 值约为 10^{-3} 到 10^{-4} (0.001 到 0.0001);所以它们都是比氨($K_b = 1.8 \times 10^{-5}$)稍强的碱。另一方面,芳香胺则是比氨弱得多的碱, K_b 值为 10^{-9} 或更小。芳香胺环上的取代基对它们的碱性有显著影响,例如,对硝基苯胺的碱性仅为苯胺的 1/4000 (表 23.1)。

表 23.1 取代苯胺的碱性常数

苯胺的 $K_b = 4.2 \times 10^{-10}$					
	K_b		K_b		K_b
<i>p</i> -NH ₂	140×10^{-10}	<i>m</i> -NH ₂	10×10^{-10}	<i>o</i> -NH ₂	3×10^{-10}
<i>p</i> -OCH ₃	20	<i>m</i> -OCH ₃	2	<i>o</i> -OCH ₃	3
<i>p</i> -CH ₃	12	<i>m</i> -CH ₃	5	<i>o</i> -CH ₃	2.6
<i>p</i> -Cl	1	<i>m</i> -Cl	0.3	<i>o</i> -Cl	0.05
<i>p</i> -NO ₂	0.001	<i>m</i> -NO ₂	0.029	<i>o</i> -NO ₂	0.00006

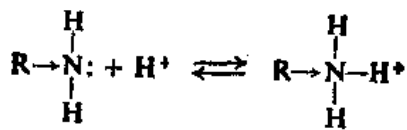
23.3 结构和碱性

我们来看一下胺的碱性与结构的关系。我们就用讨论酸性的办法来讨论碱性:将胺的稳定性与其离子的稳定性进行比较;离子越是比造成它的胺稳定,那个胺的碱性就越强。

首先,胺类的碱性比醇类、醚类、酯类等都强,这与氨的碱性比水强的理由相同:氮的电负性比氧小,能够更好地容纳离子的正电荷。

脂肪胺的碱性比氨强,因为推电子的烷基有助于分散取代铵离子中的正电荷,从而使铵离子稳定,这对未取代的铵离子来说是不可能的。因此,铵离子被推电子作用所稳定,正像正碳离子被推电子作用所稳定一样(6.24 节)。从另一方面来看,可以认为烷基把电子推向氮,因而使第四对电子更有利于与酸共享(脂肪族伯、仲、叔胺间的碱性差别是溶剂

化作用和极性因素共同影响的结果)。



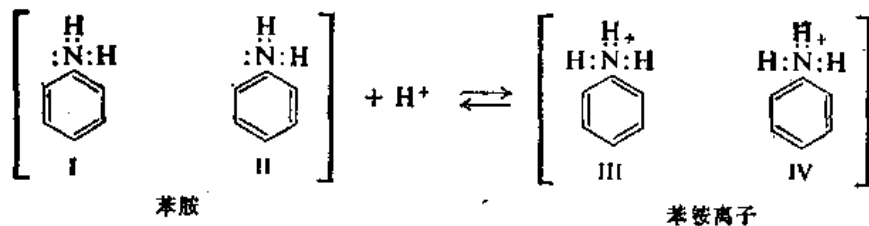
R 推电子：
使未共享电
子对更有效

R 推电子：
使离子稳定，
增强碱性

我们怎样解释芳香胺是比氨更弱的碱呢？我们可以把苯胺和苯铵离子的结构同氨和铵离子的结构作比较，可以看出，氨和铵离子都只需用一个结构就足以表示了：

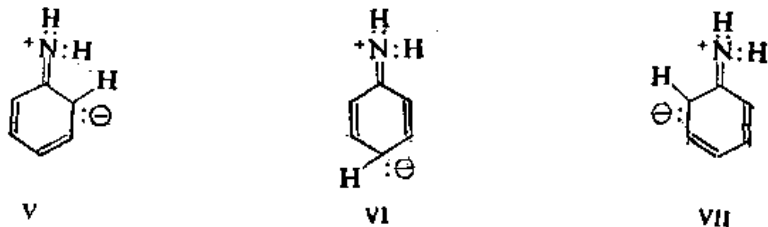


苯胺和苯铵离子均含苯环，因此，它们是 Kekulé 结构 I, II 和 III, IV 的杂化体。这种共振大概可使胺和离子都得到同样程度的稳定，它使两者的内能降低相同数目的千卡/摩尔。



因此不影响它们的内能之差,也就是说,不影响离子化作用的 ΔG . 如果不牵涉到其它因素的话,那么,苯胺的碱性与氨的碱性本应是大致相同的.

然而，还有其它的结构需要考虑。为了解释 $-\text{NH}_2$ 基对芳香族亲电取代反应有强烈的致活作用(15.18节)，我们认为中间体正碳离子被在氮和苯环之间有双键的结构所稳定；来自这些结构的贡献仅仅是一种表明氮有与其它原子共享它的第四对电子和接受一个正电荷的倾向的方法。一般认为，不仅在芳香族亲电取代反应的正碳离子中间体中，而且也在苯胺分子本身中， $-\text{NH}_2$ 基都倾向于与苯环共享电子。



因此,苯胺不仅是结构 I 和 II,而且也是结构 V,VI 和 VII 的杂化体。然而,对苯铵离子是画不出类似的结构。V,VI 和 VII 这三种结构的贡献能使胺稳定,但不可能以这种方式使铵离子稳定;因此,共振使苯胺内能的降低大于使苯铵离子内能的降低,其净

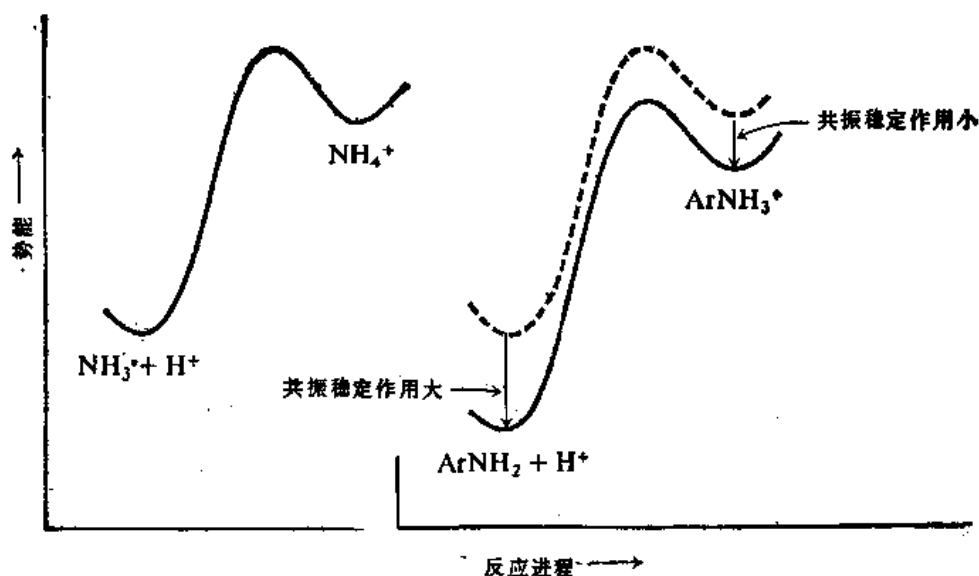


图 23.1 分子结构和平衡的位置。受共振稳定的芳香胺是比氨弱的碱(为了便于比较将图互相排齐)。结果是使平衡移向离子比较少的一边,也就是说,使 K_b 变小(图 23.1)。(但要参看 19.11 节中的讨论。)

所以芳香胺碱性之所以较低是由于这样的事实:胺被共振所稳定的程度大于其离子被共振所稳定的程度。

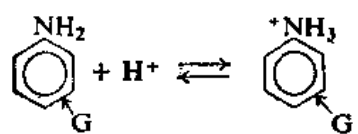
从另一种观点来看,我们可以说苯胺的碱性之所以比氨弱,是因为第四对电子已部分地与苯环共享,于是与氢离子的共享就较差了。 $-\text{NH}_2$ 基把电子推向芳香环的倾向(通过共振)使环对亲电进攻更为活泼;与此同时,这种倾向必然使胺的碱性变弱。同样的考虑也适用于其它芳香胺。

23.4 取代基对芳香胺碱性的影响

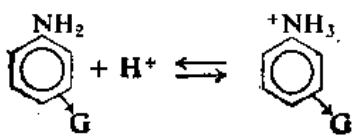
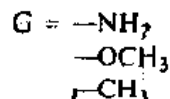
环上的取代基是怎样影响芳香胺碱性的呢?

在表 23.1 中可以看出,像 $-\text{CH}_3$ 那样的推电子取代基使苯胺的碱性增强,像 $-\text{X}$ 或 $-\text{NO}_2$ 那样的吸电子取代基使碱性降低。这些影响是可以理解的,推电子有助于分散苯铵离子的正电荷,从而使苯铵离子比胺稳定;吸电子倾向于强化苯铵离子的正电荷,从而使苯铵离子不如胺稳定。

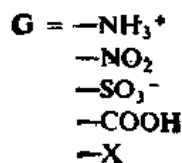
芳香胺的碱性



G 推电子:
使正离子稳定
增加碱性



G 吸电子:
使正离子不稳定,
降低碱性



我们注意到,使碱性增强的取代基是一些使芳香环对亲电取代反应活化的基团;使碱性减弱的取代基是一些使芳香环对亲电取代反应钝化的基团(见 15.5 节)。碱性取决于平衡的位置,因而也取决于反应物和产物的相对稳定性。芳香族亲电取代反应中的活性取决于速率,因而也取决于反应物和过渡状态的相对稳定性。然而一个特定取代基的影响在这两种情况中是相同的,因为控制因素都是对一个正电荷的容纳性。

一个特定的取代基对胺的碱性的影响和对羧酸的酸性的影响是相反的(比较 19.14 节)。这是可以预料到的,因为碱性取决于容纳正电荷的能力,而酸性则取决于容纳负电荷的能力。

我们在这里又一次看到**邻位效应**的作用(19.14 节)。当取代基在氨基的邻位时,即便是推电子取代基也降低碱性,而吸电子取代基降低碱性的程度在邻位要比在间或对位大得多。

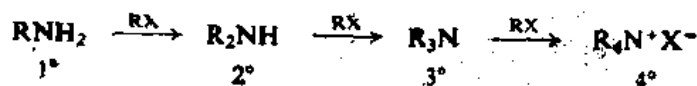
从另一观点来看,我们可以认为推电子基团把电子推向氮,使第四对电子能更有效地与一个酸作用,而吸电子基团则帮助把电子从氮上拉走,从而使第四对电子不易与酸共享。

问题 23.1 (a) 除了使苯铵离子不稳定外,硝基还有别的途径影响碱性吗?(提示:参看 23.3 节中的结构 V—VII) (b) 为什么硝基在对位比在较近的间位产生较大的碱性减低效应?

问题 23.2 试写出预期从三甲胺和 BF_3 作用所生成的产物(如果有的话)的结构式。

23.5 季铵盐. 彻底甲基化反应, Hofmann 消除反应

像氨一样,胺能和卤代烷作用;产物是高一级的胺。卤代烷经受了亲核取代反应,碱性的胺则作为亲核试剂。



我们看到,连在氮上的一个氢被烷基取代了,所以常称这个反应为胺的烷基化。胺可以是脂肪族的或芳香族的伯胺、仲胺或叔胺;卤代物通常是卤代烷。

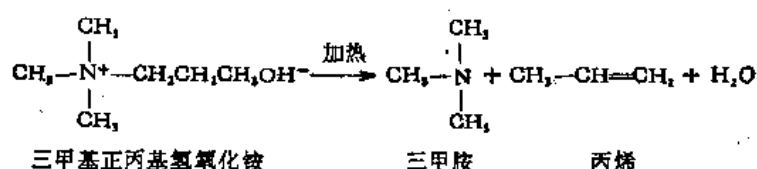
在讲述由卤代烷氨解(22.10 节)制备伯胺时作为一个副反应,以及作为一种制备仲胺和叔胺的合成方法时(22.13 节)曾讲到过胺的烷基化反应。我们现在要研究这个反应的更进一层的方面:季铵盐的形成。

季铵盐是胺的烷基化反应的最后产物,其分子式为 $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$ 。四个有机基团以共价键与氮相连,这个离子的正电荷为某种负离子所平衡。当伯、仲或叔胺的盐用氢氧根离子处理时,氮放弃一个氢离子,游离胺便被释出。季铵离子由于没有质子可放弃,故不受氢氧根离子所影响。

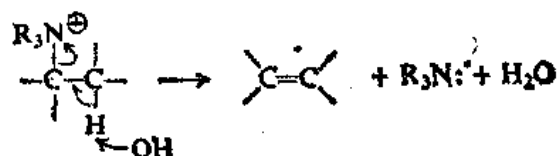


当卤化季铵盐溶液用氧化银处理时,沉淀出卤化银。把混合物过滤并将滤液蒸发至干,便得到一个不含卤素的固体。这个物质的水溶液呈强碱性,其碱性可以和氢氧化钠或氢氧化钾的水溶液相比拟。这类化合物称为**季铵碱**,具有 $R_4N^+OH^-$ 的结构。它的水溶液显碱性和氢氧化钠或氢氧化钾水溶液显碱性的理由是相同的:溶液中含有氢氧根离子。

季铵碱强烈受热时(高至 125°C 或更高),分解成水、叔胺和烯烃。例如,三甲基正丙基氢氧化铵生成三甲胺和丙烯:



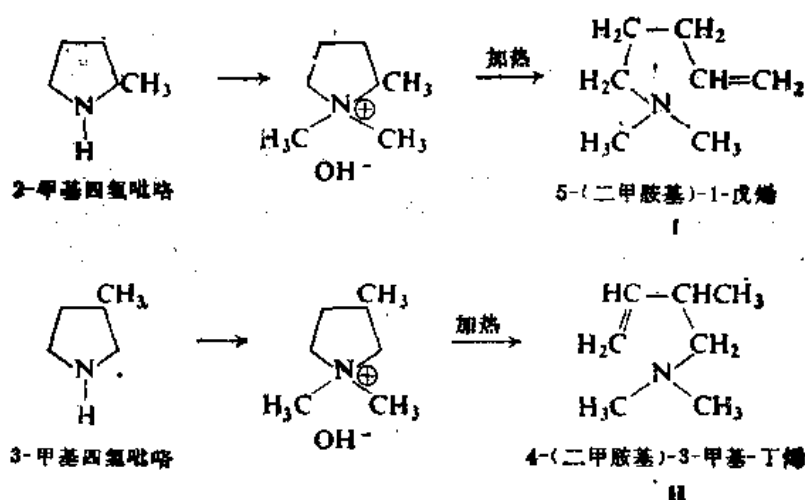
这个反应称为 **Hofmann 消除反应**,它很像卤代烷的脱卤化氢反应(7.12 节)。此反应多半是 E2 反应:氢氧根离子从碳上夺取一个质子,同时一个叔胺分子被排出,因而生成双键。除氢氧根离子外,也可以用其它的碱。



季铵离子的 E1 消除反应也是已知的。通常有取代反应 S_N2 或 S_N1 和 E2 或 E1 消除反应相竞争。(问题:从取代反应预料能得到什么产物?)

在形成季铵盐后继而再进行上述消除反应,这时测定复杂的含氮化合物的结构是非常有用的。一个伯胺、仲胺或叔胺,可用过量的碘甲烷和氧化银处理使之转变成氢氧化季铵。氮上接纳甲基的数目取决于胺的类型;伯胺接纳三个甲基,仲胺接纳两个,叔胺只接纳一个。这个过程称为**胺的彻底甲基化反应**。

当加热时,氢氧化季铵起消除反应而生成一个烯烃和一个叔胺。从这些产物的结构常常可以推断出原来胺的结构。作为一个简单的例子,比较一下从下列异构环状胺所得到的产物(I 和 II):



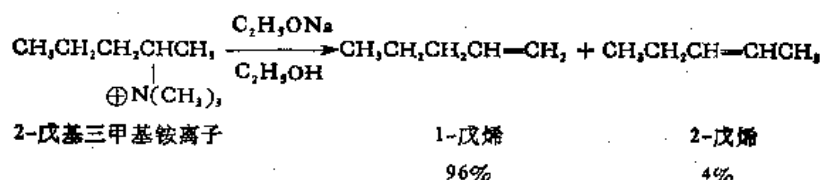
问题 23.3 (a) 预料 I 和 II 氢化后将得到什么产物? (b) 如何制备上述各个氢化产物的标准样品?

问题 23.4 如果令 I 和 II 起彻底甲基化反应和消除反应, 将会得到什么产物?

23.6 E2 消除反应: Hofmann 取向. 可变的 E2 过渡态

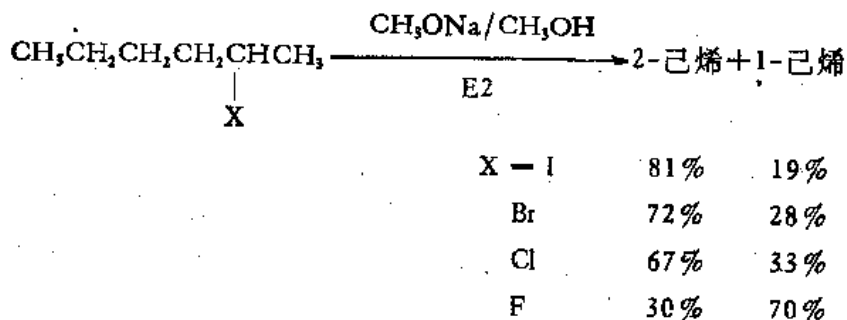
若结构允许的话, E2 消除反应能够产生一个由两个异构体组成的混合物; 至于哪个产物为主则由消除反应的取向来确定。我们知道, 在脱卤化氢反应中(7.21 节), 取向是遵从 Saytzeff 法则的: 优先生成的产物是支链较多的烯烃, 因为, 正如我们说过, 它是较稳定的一个。我们知道, 取向是由过渡态的烯烃特性控制的。

什么是 Hofmann 消除反应的取向呢? 一个简单的例子将告诉我们这个问题是怎么回事:



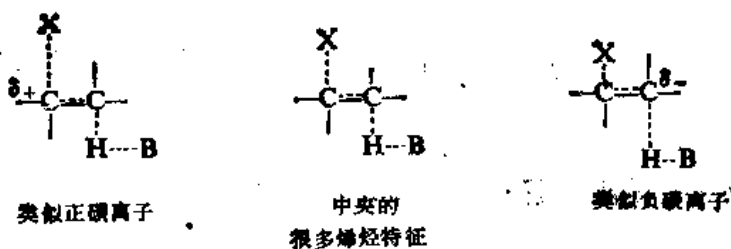
我们看到, 这里的主要产物是支链最少的烯烃——1-戊烯, 因为这种取向首次由 Hofmann 在研究这种特殊的反应时观察到的, 所以称这种取向为 **Hofmann 取向**。

那么, 我们如何说明 Hofmann 取向呢? 为了讨论影响这种取向的因素, 让我们回过头来看看脱卤化氢反应, 并用由强碱甲醇钠所致的 2-卤代己烷的消除反应作为例子。碘代物, 溴代物和氯代物是按 Saytzeff 取向起作用的, 但氟代物却主要给出取代较少的烯烃——1-己烯, 也就是说, 反应按 Hofmann 取向进行。而且, 我们能够看到, 按照 I, Br, Cl, F 的次序, 1-己烯的比例稳步上升。



用 Bunnett(7.20 节)所称的 E2 消除反应的**可变过渡态理论**, 很容易理解这些观察到的结果。记住, 我们说的是一步消除反应; C—H 和 C—X 键在同一过渡态中断裂。但是一个总的 E2 过渡态包括着几种过渡态, 这些过渡态中的两个键的断裂的相对程度各不相同。

可变的 E2 过渡态



在谱的中央这一过渡态，正如我们以前对待卤代烷时所描述的： $C-H$ 和 $C-X$ 键均有相当程度的断裂，过渡态有相当多的烯烃特征，并且取向遵循Saytzeff 规则。

但是，如果 $C-H$ 键的断裂大大超过 $C-X$ 键断裂的话，那么，过渡态几乎没有烯烃特征，但却使失去质子的碳上发展出负电荷。在这种情况下，过渡态具有**负碳离子特征**，而且正如我们可以预料的，其稳定性由负电荷的分散或强化所控制：吸电子基使其稳定，而推电子基使其不稳定。这样，在谱的一端，有一个类似于负碳离子的过渡态。

谱的另一端是 $C-X$ 键断裂大大超过 $C-H$ 键断裂的过渡态。失去离去基团的碳发展出正电荷，赋予过渡态以正碳离子特征。烯烃特征随之削弱，因此我们能够预见到，Saytzeff 取向势必不会很强。

考虑一下2-卤代己烷的消除反应。对碘代烷来说，过渡态中的两个键均很容易断裂，所以有许多烯烃特征，从而优先形成更加稳定的烯烃：Saytzeff 取向。如果沿着 I, Br, Cl, F 的次序， $C-X$ 键变得较强，因此，在过渡态中其被断裂的程度降低。同时，X的吸电子效应增加了，这有利于发展出负电荷。对氟代物来说，主要是 $C-H$ 键的断裂，这使过渡态几乎没有烯烃特征，但有很大的负碳离子特征。伯氢能优先被碱夺走，因为这使只与一个推电子烷基相连接的伯碳发展出负电荷。这样就得到 Hofmann 取向。

Bunnett 相信，由于 $C-F$ 键较强， $C-F$ 键的断裂主要在 $C-H$ 键的断裂之后。第一个提出负碳离子特征是 Hofmann 取向的根本原因的 Ingold (6.14 节)则相信，氟的吸电子性是主要因素。

我们如何以此为基础来说明季铵盐的 E2 消除反应的 Hofmann 取向呢？这里，过渡态有相当多的负碳离子特征，这至少部分地是由于带正电荷的氮的强烈吸电子能力有利于负电荷的生成所致。质子优先从最能容纳部分负电荷的碳上夺取：在上述例子中，是从伯碳而不是从仲碳上夺取。

铈离子(R_3S^+)与季铵离子的反应相似。

Hofmann 消除反应的立体化学通常是反式的，但并不像我们过去所设想的那样。顺式消除对于某些环状化合物来说是很重要的。甚至对于开链化合物，只要适当选择碱和溶剂，顺式消除也能变得重要。季铵离子比卤代烷和磺酸酯更倾向于顺式消除。从电子上来说，消除反应中双键的反式生成较为顺利。但是，当过渡状态的烯烃特征不明显时——就像这里——其它因素就要起作用：已有人认为是构象因素。

问题 23.5 试预测下列诸离子进行 E2 消除反应时的主要产物：(a) 2-甲基-3-戊基三甲基铵离子；(b) 二乙基二正丙基铵离子；(c) 二甲基乙基(2-氯乙基)铵离子；(d) 二甲基乙基

正丙基铵离子。

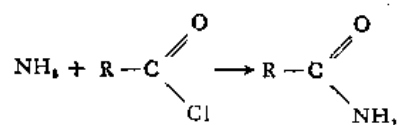
问题 23.6 当二甲基叔戊基乙氧基化铊在乙醇中加热时,得到的烯烃主要(86%)是 2-甲基-1-丁烯;当相应的碘化铊在乙醇中加热时,得到的烯烃主要(86%)是 2-甲基-2-丁烯。

(a) 如何解释产物的不同? (b) 从碘化铊的反应中,还得到相当数量的产物,经检定是一个醚,预计它是什么醚? 是怎样形成的? (c) 从乙氧基化铊的反应中,预计将会得到什么醚?

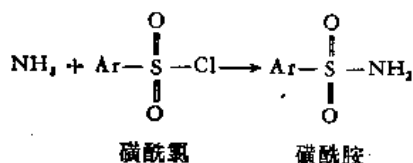
问题 23.7 2-苯基溴代乙烷发生 E2 消除反应时几乎比 1-苯基溴代乙烷快 10 倍,即使它们都生成相同的烯烃。试对此提出一个可能的解释。

23.7 胺转变成取代酰胺

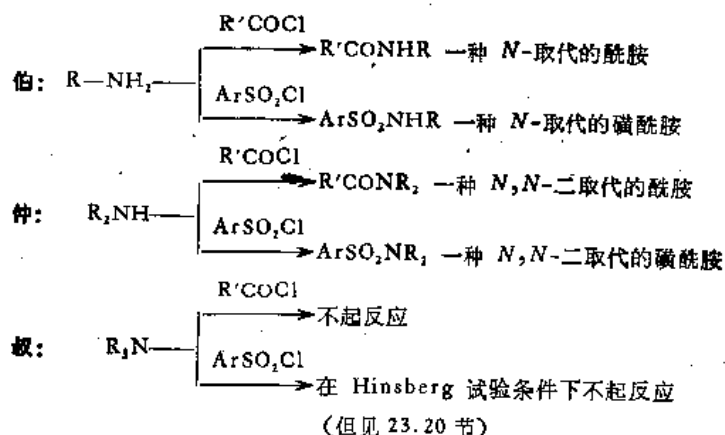
前面讲过(20.11 节),氨与羧酸的酰氯作用产生酰胺,即酰氯中的一 Cl 被 —NH_2 基



所取代的化合物。并不奇怪,磺酰氯也起相似的反应。在这些反应中,氨充当亲核试剂,去进攻羰基碳或硫并取代出氯离子。在这个过程中,氨失去一个质子,转给第二个氨分子或另一个碱。

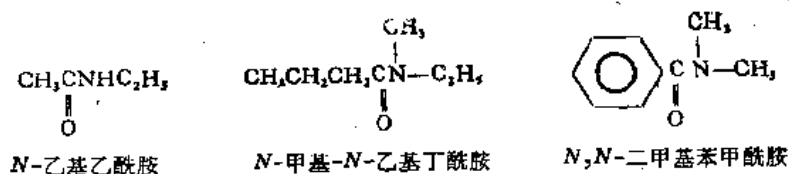


同样,伯胺和仲胺能与酰氯作用,形成取代酰胺,即酰氯中的一 Cl 被 —NHR 或 —NR_2 基所取代的化合物:

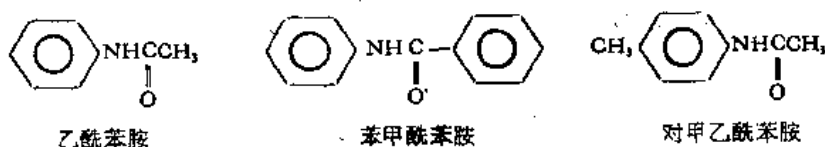


叔胺虽然呈碱性,但不能产生酰胺,这大概是因为当它们连在碳或硫上之后,无法失去一个质子(以稳定产物)的缘故。上述反应不仅需要胺的碱性,而且胺中必须有一个连接在氮上的氢原子(但见 23.21 节)。

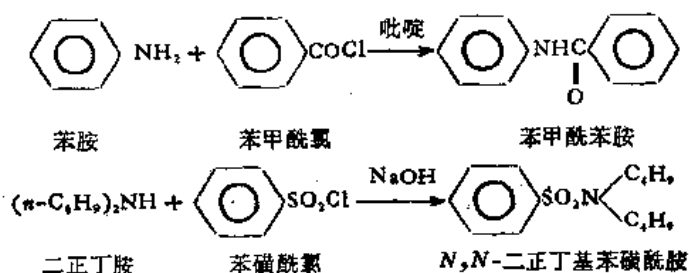
取代酰胺通常作为未取代酰胺的衍生物来命名。例如:



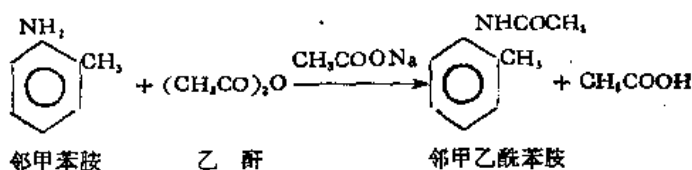
在很多情况中,特别是对芳香胺来说,我们对衍生出酰胺的胺比对酰基更为重视。这些情况下,取代酰胺作为胺的酰基衍生物来命名。例如:



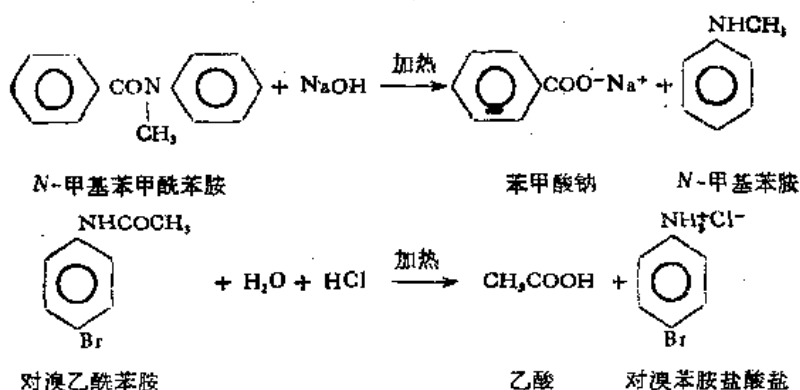
芳香族羧酸或磺酸的取代酰胺,是用 Schotten-Baumann 方法制备的:把酰氯加到在碱(氢氧化钠水溶液或吡啶)存在下的胺中去。例如:



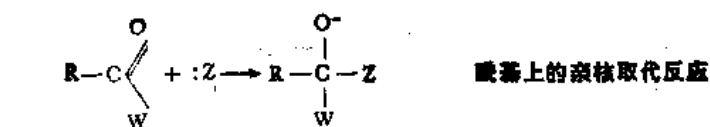
施行乙酰化作用时,用乙酸酐较之用乙酰氯更为通常。例如:



像简单的酰胺一样,取代酰胺能够发生水解反应,产物是酸和胺,其中一个或另一个呈盐的形式被得到,视介质的酸碱性而定。

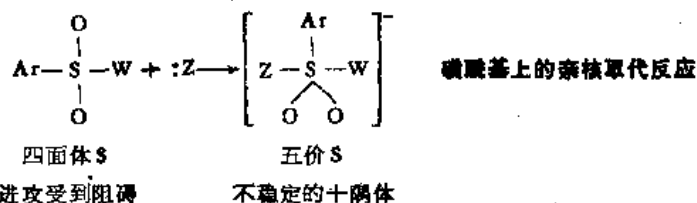


磺酰胺比酰胺水解得慢;对有关结构的研究向我们表明了构成这个差别的可能原因。向三角形的酰基碳上作亲核进攻(20.4节)是比较不受阻碍的;它涉及与第四个基团(亲核试剂)暂时连接。向四面体的磺酰基硫作亲核进攻是比较受到阻碍的;它涉及与第五个基团暂时连接。酰基中间体的四面体碳用其许可的电子八隅体;硫虽然在形成共价键时可



三角形C 四面体C
进攻较无阻碍 稳定的八隅体

羰基上的亲核取代反应

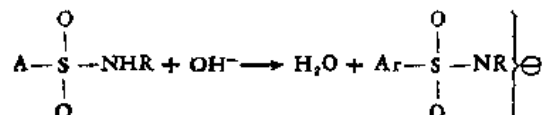


四面体S 五价S
进攻受到阻碍 不稳定的十隅体

磺基上的亲核取代反应

以用八个以上的电子,但这是比八隅体不稳定的体系。因此,空间和电子这两个因素都使磺酰基化合物比酰基化合物不活泼。

在这两类酸的酰胺之间还有一个显著的差别,从伯胺所得到的取代酰胺中仍有一个氢连在氮上,因此是酸性的:磺酰胺中的酸性非常明显,比羧酸酰胺大得多。一取代磺酰胺的酸性比羧酸小,但与苯酚大致相等(24.9节);它与氢氧化物的水溶液作用生成盐。



这种酸性上的差别也是可以理解的。磺酸的酸性之所以比羧酸强是由于磺酸阴离子的负电荷分散在三个氧上而不是两个氧上。磺酰胺的酸性之所以比羧酸酰胺强是由于负电荷上如一样分散在两个氧加一个氮上,而不是只在一个氧加一个氮上。

问题23.8 (a) 虽然羧酸酰胺的酸性很弱($K_a = 10^{-14}$ 至 10^{-11}),但它们仍比氨($K_a = 10^{-33}$)或胺 RNH_2 的酸性强得多。试详细解释之。

(b) 二乙酰胺 $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{NH}$ 的酸性($K_a = 10^{-11}$)比乙酰胺($K_a = 8.3 \times 10^{-16}$)强得多,大致可与苯磺酰胺($K_a = 10^{-10}$)相比。对此,你如何解释?

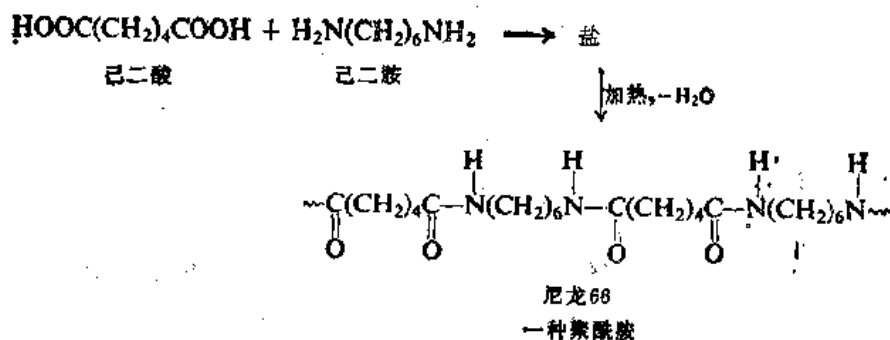
问题23.9 与羧酸酯对比,我们知道磺酸烷基酯是在烷基碳上遭受亲核进攻的。试问这种行为上的差别是由哪两个因素造成的?(提示:见6.11节)



把胺转变成磺酰胺可用于确定胺的类型;这将在分析一节中加以讨论(23.20节)。

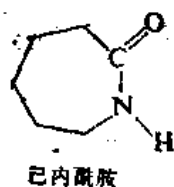
23.8 聚酰胺. 尼龙

正像羧酸及其衍生物与胺作用生成酰胺一样,二元羧酸与二胺作用生成聚酰胺。例如:



最重要的合成聚酰胺是尼龙。像聚酯涤纶一样,尼龙是长而细的分子,它被拉伸时就互相紧贴,所以就形成长而细的纤维单元。我们已经知道(9.37节),氢键使尼龙分子之间保持伸张状态,并使纤维具有强度(见图 9.11)。

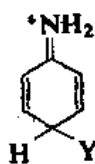
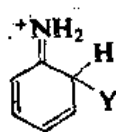
问题 23.10 (a) 己内酰胺通过碱性聚合作用而形成的尼龙 6 的结构是怎样的?



(b) 试对此过程提出一个机理。这一聚合作用属于链反应类型还是分步反应类型?

23.9 芳香胺的环上取代反应

前面讲过, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$ 和 $-\text{NR}_2$ 基在芳香族亲电取代反应中是强烈的致活基和邻、对位定位基。这些效应可通过假定中间生成的正碳离子被 I 和 II 那样的结构所稳定而加以说明;在结构 I 和 II 中,氮带有一个正电荷,并通过双键与环连接。这种结构是特



别稳定的,因为其中各原子(除氢外)都具有完整的电子八隅体;事实上,结构 I 或 II 本身就可很好地代表中间体。

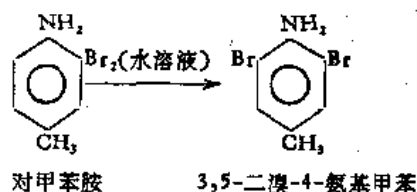
在这样的结构中,氮与环共享一对以上的电子,从而就把“正碳离子”的电荷带在氮上了。这样,氮的碱性说明了芳香胺的又一个特性。

乙酰胺基($-\text{NHCOCH}_3$)也是一个致活的和邻、对位定位基,但比一个未取代的氨基要差。羰基氧的吸电子性使酰胺中的氮成为比胺中的氮更差的电子源。由于电子不甚有效地与氢离子共享,所以酰胺的碱性比胺弱得多:羧酸的酰胺不溶于稀酸中。由于电子不甚有效地与苯环共享,所以乙酰胺基对苯环致活的能力不如氨基强。

更确切地说,羰基氧的吸电子性使氮上的正电荷不稳定,不管这个电荷是通过质子化而获得,还是通过环上的亲核进攻而获得的。

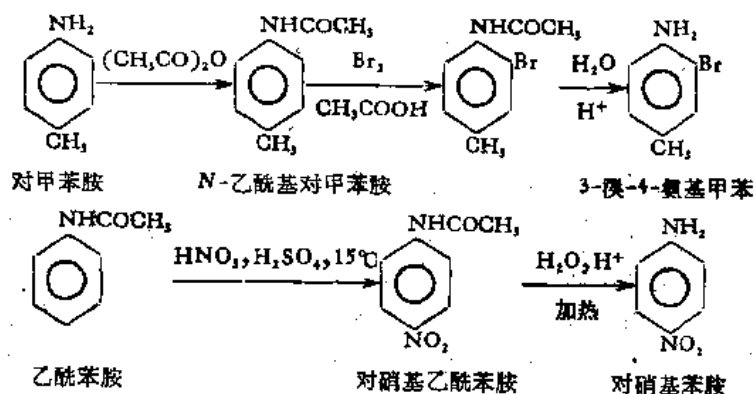
[我们已经知道(15.5节), $-\text{NR}_3^+$ 是一个强烈的致钝基和间位定位基。在一个季铵盐中,氮不再有电子可与环共享;相反,氮上完整的正电荷使这个基团强烈地吸电子。]

在亲电取代反应中,芳香胺的主要问题在于它们太活泼。在卤代时,在各个可能的邻位或对位上都有发生取代反应的倾向。例如



硝酸不仅起硝化作用,而且也氧化高度活泼的环,使大部分原料成为焦油而损失。此外,在强酸性的硝化介质中,胺被转变成苯铵离子;因此取代反应就不受 $-\text{NH}_2$ 基的支配,而受 $-\text{NH}_3^+$ 基所支配,后者由于它的正电荷,使取代反应大部分发生在间位。

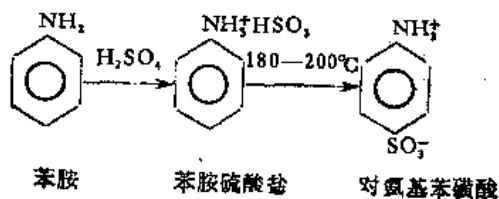
幸好有一个简单的方法可摆脱这些困难,即把氨基保护起来:我们使胺乙酰化,然后进行取代反应,最后把酰胺水解成所要的取代胺。例如:



问题 23.11 未乙酰化的苯胺硝化时,得到一个混合物,约有三分之二的间位产物和三分之一的对位产物。既然几乎所有的苯胺都成为苯铵离子,但事实上不能得到更多的间位产物,这怎样解释?

23.10 芳香胺的磺化. 偶极离子

苯胺通常是在 $180-200^\circ\text{C}$ 下通过“焙烘”苯胺硫酸盐来进行磺化的;主要产物是对位异构体。这一情况中我们不能以哪一异构体生成得快为根据来讨论定位效应。磺化反应已知是可逆的,对位异构体也已知是最稳定的异构体,所得的产物,即对位异构体,很可能

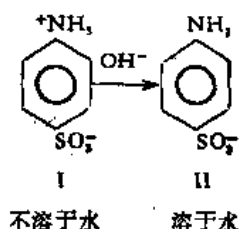


取决于平衡的位置,而不是取决于生成的相对速率(见 9.27 节和 16.12 节)。至少在有些情况中,胺的磺化看来是按照完全不同于一般芳香族取代反应的机理进行的。

不管其形成的机理如何,这个反应的主要产物是对氨基苯磺酸;它是一个重要而有意义的化合物。

首先,它并不具有含氨基和磺酸基的化合物预期应有的性质。芳香胺和芳香磺酸的熔点都不高;例如,苯磺酸在 66°C 熔化,苯胺在 -6°C 熔化。然而,对氨基苯磺酸的熔点却非常高,以致在加热到它的熔点之前就分解了(在 280—300°C)。磺酸一般易溶于水;实际上,常常把磺酸基引入分子中以使其成为水溶性的。然而,对氨基苯磺酸既不溶于有机溶剂,也几乎不溶于水。胺类能溶于无机酸的水溶液。是因为它们转变成水溶性的盐。对氨基苯磺酸能溶于碱的水溶液,但不溶于酸的水溶液。

如果把对氨基苯磺酸视为实际上具有包含 —NH_3^+ 基和 SO_3^- 基的结构 I, 那么这些性质就可以理解了。对氨基苯磺酸是一种盐,但是一类相当特殊的盐,称为偶极离子(有时也称两性离子“zwitterion”, zwitterion 来自德文 Zwitter, 即两性体)。它是同一个分子中酸性基团和碱性基团两部分之间作用的产物。氢离子与其说是连在氧上倒不如说是



连在氮上,因为 —NH_2 基是个比 SO_3^- 基更强的碱。

高熔点和在有机溶剂中的不溶性是我们预料到的盐的性质。在水中的不溶性是并不奇怪的,因为许多盐是不溶于水的。在碱性溶液中,强碱性的氢氧根离子从弱碱性的 —NH_3^+ 基夺走氢离子,产生对氨基苯磺酸根离子(II),它像多数钠盐一样,能溶于水。但在酸的水溶液中,对氨基苯磺酸的结构未变,因此它仍不溶解;磺酸是强酸,它们的阴离子(很弱的碱)从 H_3O^+ 中接受氢离子的倾向不大。

当分子中既含氨基,又含酸基,而且胺的碱性比酸的阴离子的碱性强时,就可预料它是个偶极离子。

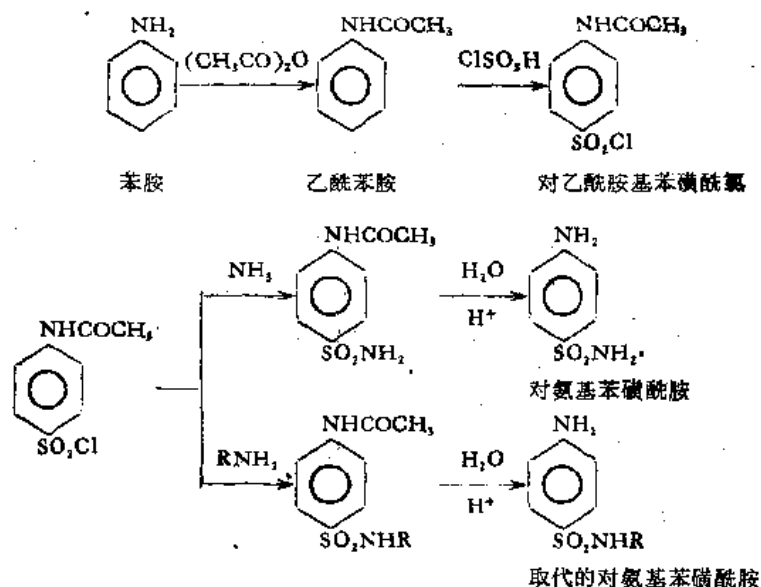
问题 23.12 对氨基苯甲酸不是一个偶极离子,而甘氨酸(氨基乙酸)却是一个偶极离子。对此,你如何解释?

23.11 对氨基苯磺酰胺. 磺胺药

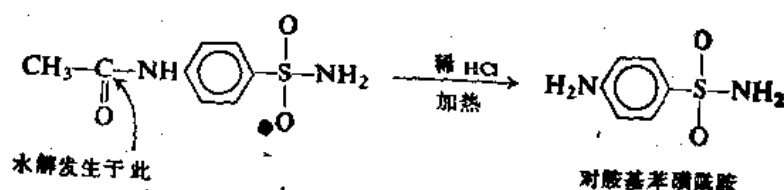
对氨基苯磺酸的酰胺(对氨基苯磺酰胺)和某些有关的取代酰胺在医学上是相当重要的磺胺药。虽然它们已大部分被抗菌素(如青霉素,土霉素,氯霉素和金霉素)所代替,但磺胺药仍然有其医药上的用途,并且占制药工业产品的很大一部分。

磺酰胺是由磺酰氯与氨或胺作用制得。但是,在磺酸分子中有氨基存在时产生了一个特殊的问题:如果将对氨基苯磺酸转变成酰氯,那么一个分子的磺酰基就能进攻另一

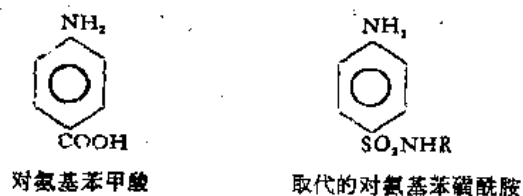
个分子的氨基而形成酰胺键。为了解决这个问题,在制备磺酰氯之前,把氨基用乙酰化保护起来。对氨基苯磺酰胺和有关的化合物通常是按下列方法制备的:



最后一步中的有选择地除去乙酰基是和羧酸的酰胺比磺酸的酰胺更容易水解的实验事实相符的。



对氨基苯磺酰胺的抗菌活性——和毒性——基于一个相当简单的事实:细菌中(和病人体内)的酶把它错当成是对氨基苯甲酸,后者是一个不可缺少的代谢物。在通常所谓的代谢拮抗作用中,对氨基苯磺酰胺和对氨基苯甲酸争夺酶上的活性部位;从而夺走了不可缺少的代谢物,细菌就不能繁殖而死亡。

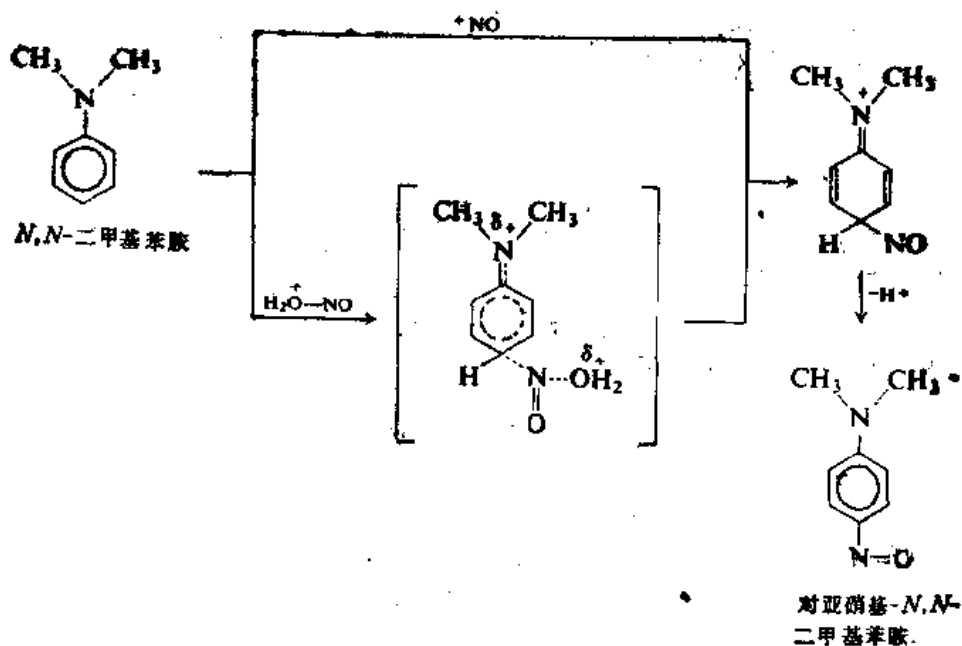


对氨基苯磺酰胺作为药物究竟有多好,取决于连在酰胺氮上R基的性质。这个基团必须为酰胺的氢提供适度的酸性(23.7节),但是酸性显然只是有关因素之一。在已经合成的几百种这类化合物中,仅有六种左右既具有高杀菌力又对人只有低毒性,而这两者的结合对一个有效的药物来说是必需的;几乎所有这些有效的化合物中,R基都含有杂环(第三十五章)。



• 794 •

与在硝化、磺化、卤代和 Friedel-Crafts 反应中所用的试剂比起来,是一个很弱的亲电试剂;亚硝化作用通常仅发生在带有强烈致活性的二烷基胺基($-\text{NR}_2$)或羟基($-\text{OH}$)的环上。



亚硝酸与三种胺的反应尽管最后产物并不相同,但第一步是相同的: ^+NO 置换 H^+ 的亲电进攻,这种进攻发生在伯胺和仲胺中最富有电子的位置:氮上。芳香族叔胺则发生在非常活泼的环上。

脂肪族叔胺(以及,在某种程度上,芳香族叔胺,也一样,特别是当对位被封住时)与亚硝酸作用产生仲胺的 *N*-亚硝基衍生物;从氮上失去的基团则成为醛或酮。虽然这个反应并未真正清楚,但反应的第一步似乎也是 ^+NO 对氮的进攻。

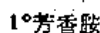
问题 23.15 (a) 试以方程式表示亚硝化混合物中的 $\text{H}_2\text{O}^+-\text{NO}$ 分子是怎样形成的?
(b) 为什么 $\text{H}_2\text{O}^+-\text{NO}$ 比 HONO 更易将 ^+NO 转移到环上? (c) 试以方程式表示怎样能从 NaNO_2 和盐酸的水溶液生成 NOCl ? (d) 为什么 NOCl 是一个比 HONO 更好的亚硝化试剂?

问题 23.16 (a) 下面两者看来有可能吗? (i) *N*-甲基苯胺的环对亲电进攻比 *N,N*-二甲基苯胺的环不活泼得多。(ii) *N*-甲基苯胺的氮对亲电进攻比 *N,N*-二甲基苯胺的氮活泼得多。

(b) 这两种胺与亚硝酸作用的产物不同,如何解释这个事实?

23.13 重氮盐. 制备和反应

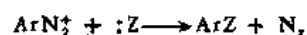
当溶解或悬浮在冷的无机酸水溶液中的芳香族伯胺用亚硝酸钠处理时,就生成重氮盐。由于甚至在冰浴的温度下,



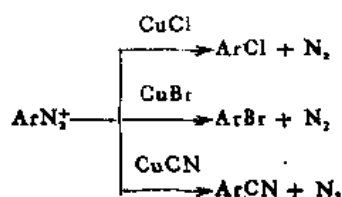
重氮盐

重氮盐所起的大批反应可以分成两类：**取代反应和偶联反应**。在取代反应中，氮以 N_2 形式失去，它在环上的位置为其它原子或基团所连接；在偶联反应中，氮仍保留在产物中。

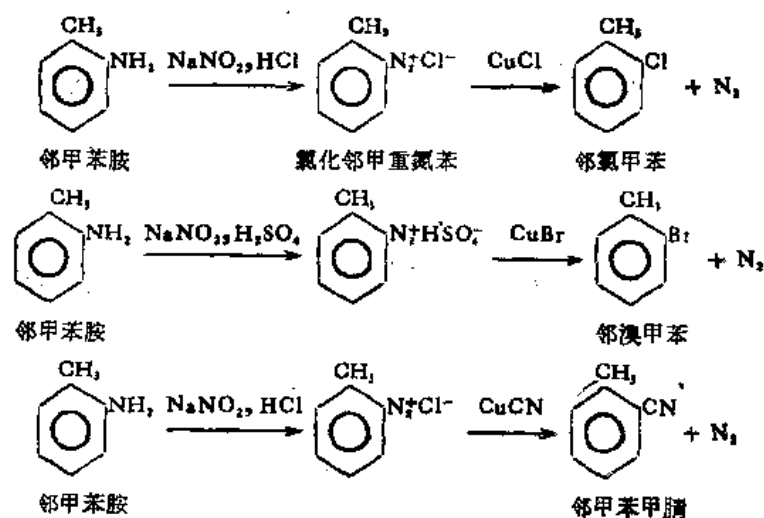
1. 氯的取代反应



(a) 被 $-Cl$, $-Br$ 和 $-CN$ 取代。Sandmeyer 反应。在 23.14—23.15 节中讨论。



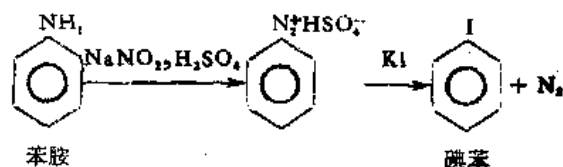
例:



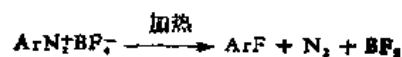
(b) 被 $-I$ 取代, 在 23.14 节中讨论.



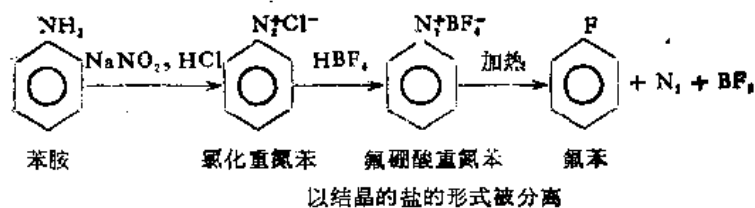
例:



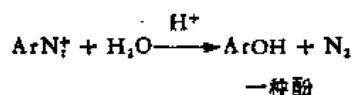
(*) 被-F取代, 在 23.14 节中讨论.



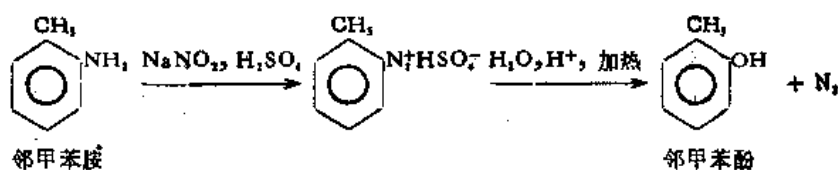
例:



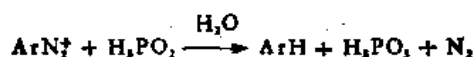
(d) 被-OH 取代, 在 23.16 节中讨论.



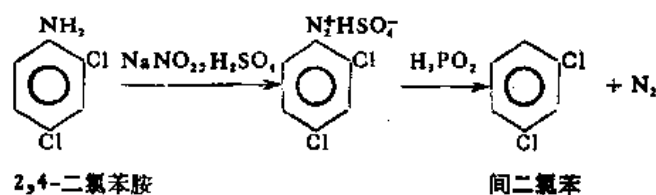
例:



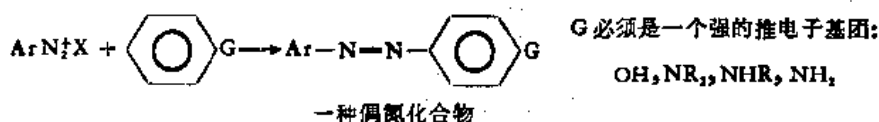
(e) 被-H 取代, 在 23.17 节中讨论.



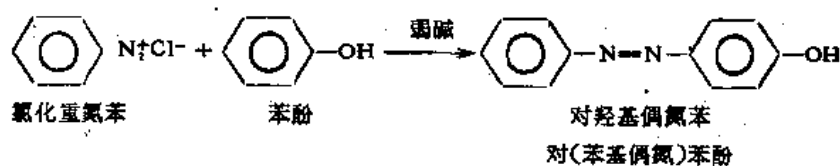
例:



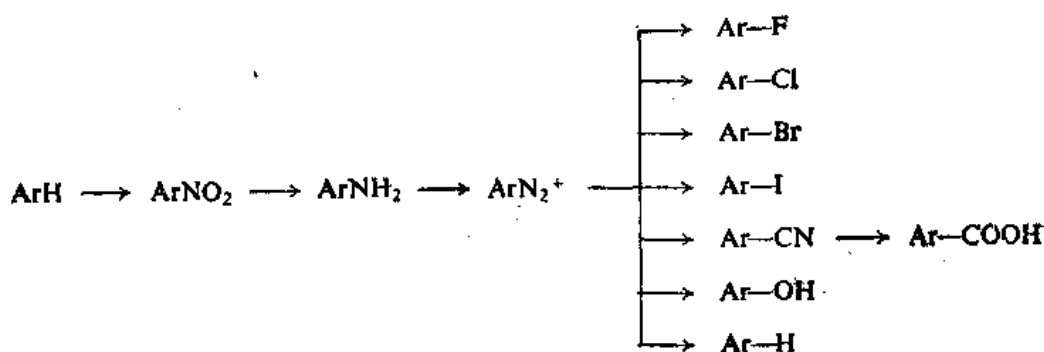
2. 偶联反应, 在 23.19 节中讨论.



例:



重氮基的取代反应是在芳香环上引入 F, Cl, Br, I, CN, OH 和 H 的最好的方法。重氮盐在合成上之所以有价值, 不仅是因为它们通过反应能生成多种类的化合物, 而且也是因为它们几乎能从所有的芳香族伯胺制得。只有少数基团存在于分子中能干扰重氮化反应; 在这方面, 重氮盐与 Grignard 试剂 (10.16 节) 很不相同。用来制备重氮化合物的胺很容易从相应的硝基化合物制得。而硝基化合物又可由直接硝化制得。因此, 重氮盐在下列反应系列中是最重要的一环:

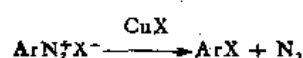


除了上列原子和基团以外,还有许多其它基团能够通过取代重氮盐的氮而与芳香环连接起来,例如, $-\text{Ar}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{OR}$, $-\text{SH}$, $-\text{SR}$, $-\text{NCS}$, $-\text{NCO}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{AsO}_3\text{H}_2$, $-\text{SbO}_3\text{H}_2$;引入大部分这些基团的最好方法是通过重氮化反应。

重氮盐与酚和芳香胺的偶联反应产生偶氮化合物,后者对染料工业至为重要。

23.14 重氮盐被卤素取代. Sandmeyer 反应

$-\text{Cl}$ 或 $-\text{Br}$ 取代重氮基的反应是通过将新鲜制得的重氮盐溶液与氯化亚铜或溴化亚铜相混而进行的。在室温下,有时在高温下,氮气就慢慢地释放出来。几小时之后,就能从反应混合物中分离出芳香族氯代物或芳香族溴代物。这种使用卤化亚铜的操作方法通常称为 **Sandmeyer 反应**。

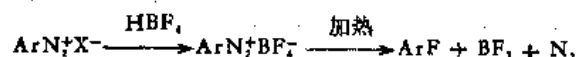


有时,这个合成是通过一种改良法,即通称为 **Gattermann 反应** 的方法来进行的。在这个方法中,使用铜粉和卤化氢以代替卤化亚铜。

$-\text{I}$ 取代重氮基不需要用卤化亚铜或铜: 只需把重氮盐和碘化钾混在一起,任其反应即可。



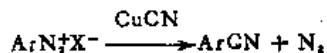
$-\text{F}$ 取代重氮基的方法稍有不同,把氟硼酸(HBF_4)加至重氮盐溶液中,就沉淀出氟硼酸重氮盐($\text{ArN}_2^+\text{BF}_4^-$),后者可用漏斗加以收集、洗涤、干燥。在重氮盐中,氟硼酸重氮盐与众不同,是相当稳定的化合物。加热时,干燥的氟硼酸重氮盐分解生成芳香族氟代物、三氟化硼和氮。一个类似的操作步骤是用六氟磷酸重氮盐, $\text{ArN}_2^+\text{PF}_6^-$ 。



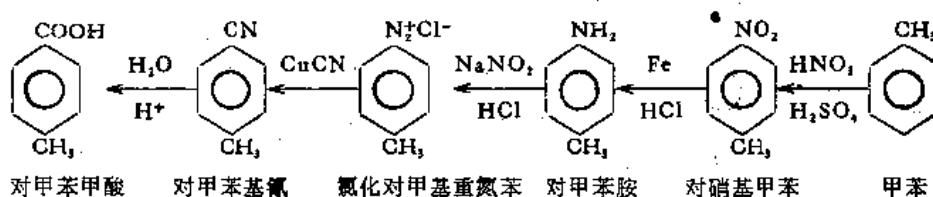
用重氮盐合成芳香族卤代物的优点将在 25.3 节中加以详细讨论。一般说来,芳香族氟代物和碘代物是不能通过直接卤代反应来制备的。芳香族氯代物和溴代物虽可用直接卤代来制备,但当得到一个邻位和对位异构体的混合物时,由于它们的沸点相近,很难分离出纯的化合物。重氮盐最终总是追溯到硝基化合物,而后者通常是能得到纯粹产品的。

23.15 重氮盐. 被—CN 取代. 羧酸的合成

用—CN 取代重氮基是让重氮盐与氰化亚铜起作用而进行的。为了避免氰化物以 HCN 的形式失去,在与氰化亚铜混合之前,要用碳酸钠中和重氮盐溶液。



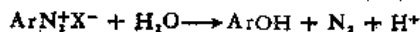
腈水解生成羧酸。因此,从重氮盐合成腈就为我们提供了一条从硝基化合物到羧酸的极好的路线。例如:



这种制备芳香族羧酸的方法通常比 Grignard 试剂的碳酸化作用或侧链的氧化反应更为有用。上面已经谈到,制备 Grignard 试剂所需的纯溴化物,本身经常也是通过重氮盐制得的。而且,还有许多妨碍 Grignard 试剂的制备和应用的基团(10.16 节)。硝基通常比烷基侧链更容易引入到分子中,而且,将侧链转变成羧基的反应,是不能在含有对氧化敏感的基团的分子中进行的。

23.16 重氮盐. 被—OH 取代. 酚的合成

重氮盐和水反应生成酚。这个反应能在冰冷却的重氮盐水溶液中缓慢地进行,这就



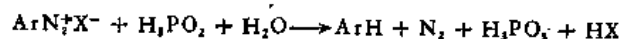
是重氮盐做好后要立即用掉的原因;温度提高时,它便成为重氮盐的一个主反应了。

下面将讲到,酚能与重氮盐偶联形成偶氮化合物(23.19 节);但是,溶液的酸性越强,这种偶联反应就越慢。为了使偶联反应在合成酚时减少到最低——这里的偶联,是在已经形成的酚和尚未作用掉的重氮离子之间的偶联——应将重氮盐溶液慢慢地加到大量沸腾的稀硫酸中去。

这是制备酚的最好的方法。

23.17 重氮盐. 被—H 取代

重氮基被—H 取代可以通过许多还原剂来完成;其中最有用的还原剂要算次磷酸, H_3PO_2 。只要让重氮盐在次磷酸存在下放置;氮就跑掉了,次磷酸被氧化成亚磷酸:



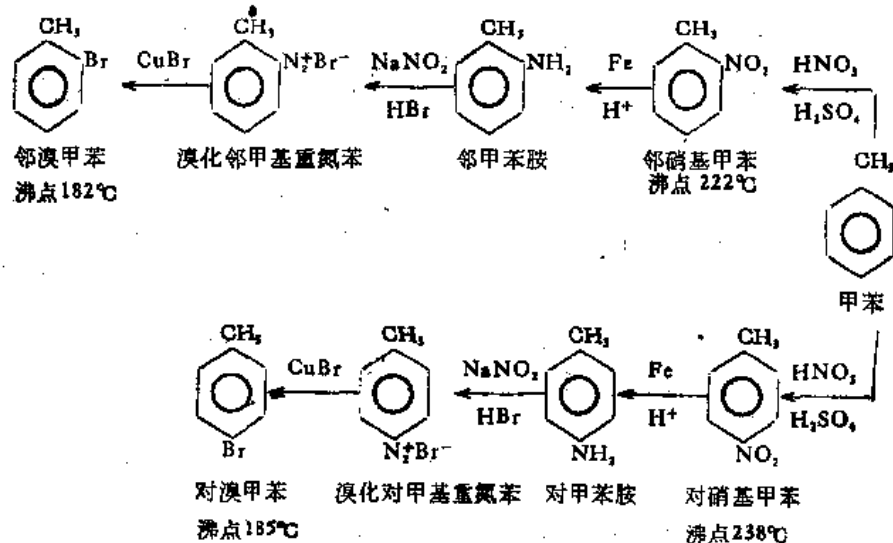
进行这一取代的特别巧妙的方法是用次磷酸作为重氮化的酸。把胺先溶于次磷酸中,然后加入亚硝酸钠;重氮盐一经形成后就很快地被还原了。

重氮盐的这个反应提供了一个从芳香环上除去 $-\text{NH}_2$ 或 $-\text{NO}_2$ 基的方法。正像下一节中的某些例子所示,这个方法在合成上极为有用。

23.18 应用重氮盐的合成

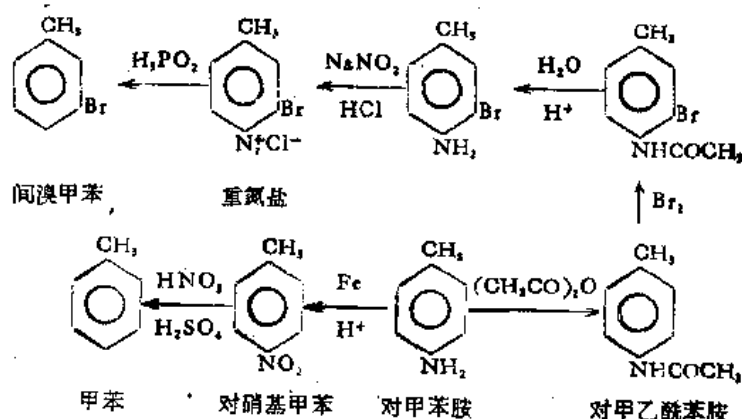
现在,让我们来看一些重氮盐怎样应用于有机合成的例子。

开始时,我们先考虑一些较为简单的化合物,如三个异构的溴代甲苯。每个化合物的最好的合成法是用重氮化反应。但在这三种情况中目的并非一致。邻和对溴甲苯由相应的邻和对硝基甲苯制得:



前面已经谈到,这些多步骤合成比直接溴代好,其优点在于可以得到纯净的产物。用直接溴代得到的邻和对溴甲苯是很难分离的。

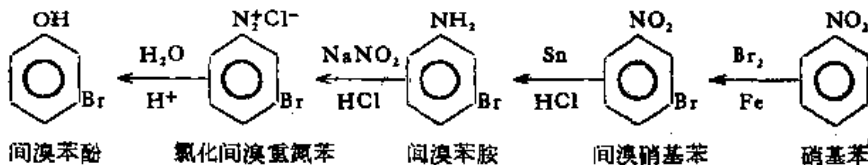
间溴甲苯的合成是个更复杂的问题。这里要解决的问题是制备一个含有两个彼此处于间位的邻、对位定位基的化合物。甲苯的溴代或溴苯的甲基化都不能生成所需要的这个异构体。间溴甲苯是通过下列一系列反应得到的:



这个合成的关键是引入一个比 $-\text{CH}_3$ 强得多的邻、对位定位基,而且这个基团在完成使溴进入所要求的位置后能容易地除去。这样的基团就是一 NHCOCH_3 基:它经过硝化、还原和乙酰化而被引入甲苯的对位;它通过水解、重氮化和还原很易除去。

问题 23.17 概述从苯或甲苯合成下列化合物的方法：间硝基甲苯，间碘甲苯，3,5-二溴甲苯，1,3,5-三溴苯，三种甲基苯甲酸 ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$)，三种甲基酚(甲酚)。

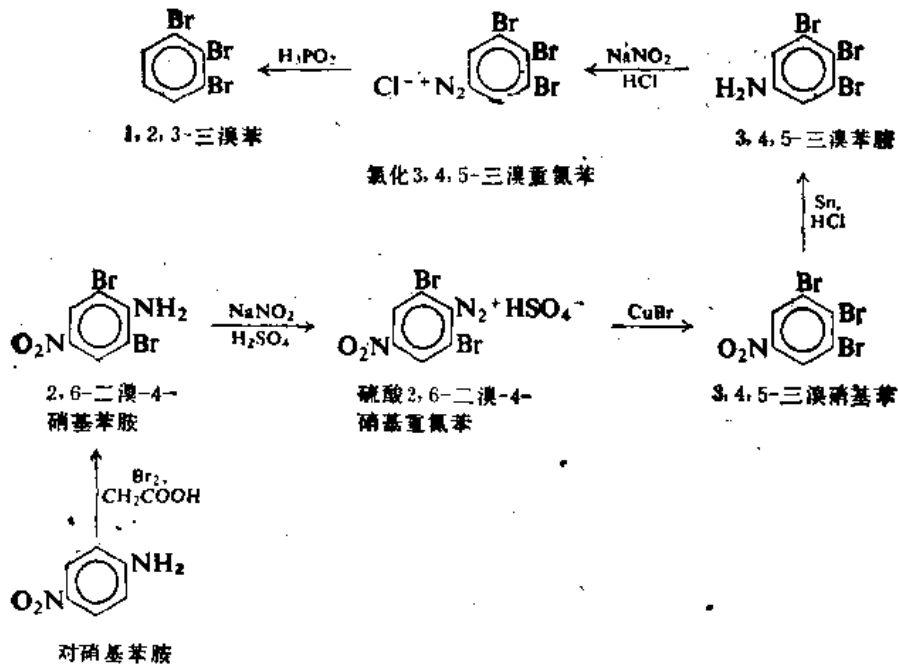
在合成间溴甲苯中,利用了重氮基可以从一个强的邻、对位定位基来制备的事实。然而,重氮基最终还是要从一个强的间位定位基— NO_2 基制得。在间溴苯酚的制备中,也可利用这个事实:



这里又是制备有两个彼此处于间位的邻、对位定位基的化合物的问题。硝基在溴代时给予必要的间位定位。

问题 23.18 概述从苯或甲苯合成下列化合物的方法：间二溴苯，间溴碘苯。

作为最后的一个例子,我们要讨论一下 1,2,3-三溴苯的制备:

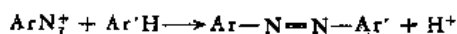


在这个合成中,利用了这样的事实: $-\text{NO}_2$ 基是一个间位定位基, $-\text{NH}_2$ 基是一个邻、对位定位基,它们都能被转变成重氮基。一个重氮基被 $-\text{Br}$ 取代,另一个被 $-\text{H}$ 取代。

问题 23.19 概述从苯或甲苯合成下列化合物的方法: 2, 6-二溴甲苯, 3, 5-二溴硝基苯。

23.19 重氮盐的偶联反应. 偶氮化合物的合成

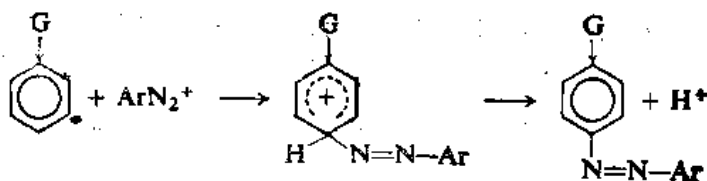
在适当条件下,重氮盐与某些芳香族化合物反应生成叫做偶氮化合物的产物,其通式为 $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}'$. 在这个称为偶联的反应中,重氮盐的氮,与以前学过的失去氮的取代反应相反,仍保留在产物中.



一种偶氮化合物

一般来说,被正的重氮离子进攻的芳香环 ($\text{Ar}'\text{H}$) 应当含有一个强有力的推电子基团,通常是一 OH , 一 NR_2 , 一 NHR 或一 NH_2 . 取代反应一般发生在致活基团的对位. 典型的是,与酚的偶联在温和碱性的溶液中进行,与胺的偶联在温和酸性的溶液中进行.

推电子基团的活化作用以及动力学方面的证据表明,偶联反应是一个亲电的芳香族取代反应,其中正的重氮离子是进攻试剂:



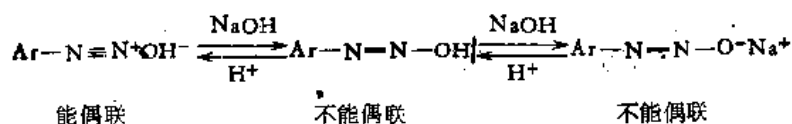
值得注意的是,能发生偶联反应的芳香族化合物也是能发生亚硝化反应的化合物. 像正的亚硝基离子 ^+NO 一样,正的重氮离子 ArN_2^+ 显然是个很弱的亲电试剂,它只能进攻很活泼的环.

问题 23.20 氯化重氮苯能与苯酚偶联,但不能与活性较小的苯甲醚偶联. 然而,氯化 2,4-二硝基重氮苯却能与苯甲醚偶联;氯化 2,4,6-三硝基重氮苯甚至能与烃类化合物(1,3,5-三甲苯)偶联. (a) 如何解释这些不同的行为? (b) 你预计氯化对甲重氮苯作为偶联试剂比氯化重氮苯活泼还是不活泼?

在实验室中,我们发现偶联反应决不仅仅是将重氮盐与酚或胺互相混合就完事了,它还涉及别的内容. 与重氮盐的任何其它反应相竞争的反应是重氮盐与水作用生成酚. 如果由于条件不利而使偶联反应进行得很慢,那么形成酚的反应就很可能变成主要反应. 另外,从重氮盐形成的酚本身也能发生偶联反应;即使是少量的这种不希望得到的偶联产物,也能沾污所要的物质——通常是一种染料,它的颜色应尽可能地纯——以致使产品丧失价值. 因此,必须选用能使偶联反应进行得尽可能快的条件.

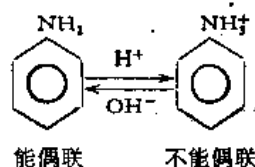
更重要的是,应当把偶联介质调节到合适的酸度或碱度. 这通常可通过加入适量的氢氧化物或盐,如乙酸钠或碳酸钠,来完成之. 对这个问题作较为仔细的研究是很必要的,因为它能说明一个在有机化学实践中经常遇到的问题.

亲电试剂是正的重氮离子 ArN_2^+ . 在氢氧根离子存在下,重氮离子与一个未离子化的化合物 $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{OH}$ 以及由它所衍生的盐 ($\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{O}^-\text{Na}^+$) 之间存在着平衡:

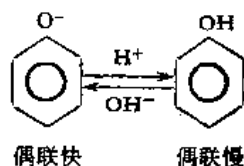


对我们来说,只需知道,氢氧化物是要把能偶联的正重氮离子变成不能偶联的化合物。因此,就亲电试剂而论,低浓度的氢氧根离子,也就是说酸性强,将有利于偶联反应。

但是,强酸性对与重氮盐起作用的胺与酚有什么影响呢?酸使胺变成它的离子,后者由于它的正电荷,对亲电的芳香族取代反应是较不活泼的:不活泼到难以被弱亲电性的重氮离子所进攻。酸性越强,胺以它的离子形式存在的比例越大,偶联反应的速率也就越小。



酚有类似的情况。酚有明显的酸性;它在水溶液中与苯氧基离子呈平衡:



所形成的完整的负电荷使 O^- 比 OH 基更加强烈地推电子;因此,苯氧基离子比未电离的酚易遭受芳香族亲电取代反应。介质的酸性越强,未电离的酚的比例越大,偶联反应的速率也就越小。因此,就胺或酚而论,酸性弱对偶联反应有利。

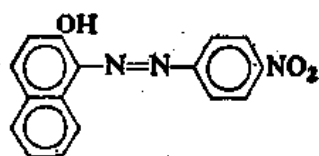
使偶联反应进行得最快的条件是一种折衷的结果。溶液的碱性不能太强,否则重氮离子的浓度就太低;溶液的酸性也不能太强,否则游离的胺或苯氧基离子的浓度就太小。由此得出结论:胺在中等强度的酸性溶液中偶联得最快,酚在中等强度的碱性溶液中偶联得最快。

问题 23.21 试提出一个在重氮化过程中要使用过量的无机酸的理由。

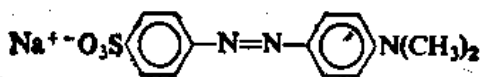
问题 23.22 (a) 重氮盐与芳香族伯胺或仲胺的偶联(但不是和芳香族叔胺的偶联),由于有生成一个异构的偶氮化合物的副反应而变得复杂化。试根据芳香族仲胺和亚硝酸的反应(23.12节),对这个副产物提出一个可能的结构。

(b) 在用无机酸处理时,这个副产物再生出原来的反应物,它们又结合成为偶氮化合物。你认为酸在这个再生过程中起什么作用?(提示:见7.28节)

偶氮化合物是我们首次遇到的一类带有很深颜色的化合物。根据分子的实际结构,它们可以是深黄、橙、红或绿色的。由于它们有颜色,偶氮化合物是极其重要的染料;目前工业上使用的染料几乎一半左右是偶氮染料。同学们熟悉的酸-碱指示剂也是偶氮化合物。



对位红
一种红色染料



甲基橙
一种酸碱指示剂：
在酸中呈红色，在碱中呈黄色

问题 23.23 一个偶氮化合物，其偶氮键能为氯化亚锡 SnCl_2 所断裂而形成两个胺。

(a) 断裂成 3-溴-4-氨基甲苯和 2-甲基-4-氨基苯酚的偶氮化合物应该有怎样的结构？

(b) 概述从苯或甲苯开始合成这个偶氮化合物的方法。

问题 23.24 如何可通过一个偶氮化合物来合成对氨基-N,N-二甲基苯胺？

23.20 胺的分析. Hinsberg 试验

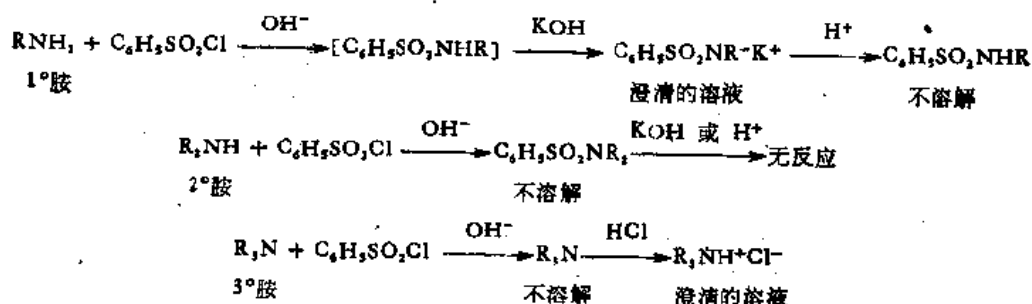
胺类主要通过它们的碱性来检定。一个能溶于稀盐酸而不溶于水的化合物——或一个水溶性化合物（并非是一种盐 19.21 节），它的水溶液能使石蕊变蓝——几乎肯定是个胺（22.5 节和 23.2 节）。元素分析表明有氮存在。

要知道一个胺是伯胺、仲胺还是叔胺，最好通过 **Hinsberg 试验** 加以证明。把胺在氢氧化钾水溶液存在下与苯磺酰氯一起振摇（23.7 节），伯胺和仲胺就形成取代的磺酰胺；如果试验做得正确的话，叔胺不会形成取代的磺酰胺。

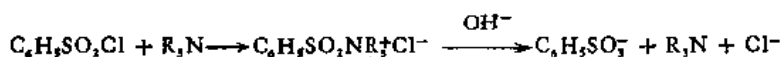
从伯胺生成的单取代磺酰胺含有一个连在氮上的酸性氢。这种酰胺与氢氧化钾作用时便变成可溶性的盐，如果胺含少于八个碳原子，这种盐至少也会部分地溶解。将这个溶液酸化时，则再生出不溶解的酰胺。

从仲胺形成的二取代磺酰胺没有酸性氢，所以在碱性的反应混合物中不能溶解。

当用苯磺酰氯和过量的氢氧化钾处理胺时，我们能观察到什么呢？这时伯胺生成澄清的溶液，该溶液经酸化后会分离出一种不溶解的物质。仲胺生成一个不溶解的化合物，后者不受酸的影响。叔胺呈一个不溶解的化合物（即未起作用的胺本身），在将混合物酸化时它就溶解了。



像做所有的实验一样，Hinsberg 试验必须仔细地操作，并认真地加以理解。再有，试剂的比例不正确，或温度太高，反应时间太长等等，都会产生引起误解的副反应。叔胺显然会起反应——它毕竟和其它胺一样，都是亲核的；但是最初的产物 (I) 没有酸性质子可以失去，因此，通常就被水解再生成原来的胺。



问题 23.25 从苯磺酰氯与一个当量三甲胺在无水介质中的作用物中确能分离出产物 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Cl}^-$ 。当使用两个当量胺时,则慢慢形成 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 和 $(\text{CH}_3)_3\text{N} + \text{Cl}^-$ 。

(a) 试写出后一反应的可能机理中的全部步骤。可能涉及到哪些基本类型的反应?

(b) 在进行 Hinsberg 试验时,如果把反应混合物加热或任其静置,则许多种叔胺也会给出沉淀。这些沉淀可能是什么?你可能会对未知的胺得出什么不正确的结论?

问题 23.26 大分子量伯胺的磺酰胺只能部分地溶于 KOH 的水溶液中。(a) 在 Hinsberg 试验中,对这样一个胺可能会得出什么不正确的结论? (b) 如何改变操作步骤以避免这种错误?

在确定一个胺属于哪一类时,与亚硝酸的反应(23.12 节)是有一些用处的。特别是,芳香族伯胺的反应是非常特征性的:用亚硝酸处理可使其变成重氮盐,后者用 β -萘酚(一种酚,见 23.19 节)处理时,产生颜色很深的偶氮化合物。

能用于鉴定胺的许多衍生物中有:酰胺(例如:乙酰胺,苯甲酰胺或磺酰胺),用于鉴定伯胺和仲胺;季铵盐(例如:那些得自苯甲酸氯苄或碘甲烷的季铵盐),用于鉴定叔胺。

用彻底甲基化反应和消除反应以证明胺的结构已在前面讨论过了(23.5 节)。

23.21 取代酰胺的分析

取代的羧酸的酰胺可通过氮的存在,不溶于稀酸或稀碱,以及可水解成羧酸和胺而加以鉴定。一般是通过鉴定它的水解产物(19.21 节和 23.20 节)而得到鉴定的。

23.22 胺和取代酰胺的光谱分析

红外。吸收谱带的数目和位置决定于胺的类型(见图 23.2)。

取代或未取代的酰胺在 $(1640-1690)$ 厘米⁻¹ 区域显示出 $\text{C}=\text{O}$ 谱带。此外,如果含有游离的 $\text{N}-\text{H}$ 基时,它将在 $3050-3550$ 厘米⁻¹ 处显示出 $\text{N}-\text{H}$ 伸缩振动,并在 $1600-1640$ 厘米⁻¹ 处 (RCONH_2) 或 $1530-1570$ 厘米⁻¹ 处 (RCONHR') 显示出一 NH 弯曲振动。

$\text{N}-\text{H}$ 伸缩振动 $3200-3500$ 厘米⁻¹

1° 胺	2° 胺	3° 胺
经常有两个谱带	一个谱带	没有谱带

$\text{N}-\text{H}$ 弯曲振动

1° 胺 强的谱带 $650-900$ 厘米⁻¹ (宽) 和 $1560-1650$ 厘米⁻¹

$\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动

脂肪族 $1030-1230$ 厘米 ⁻¹ (弱)	芳香族 $1180-1360$ 厘米 ⁻¹ (强)
(3°: 通常是一个双峰)	两个谱带

核磁共振。胺的 $\text{N}-\text{H}$ 质子吸收在 $\delta 1-5$ 的范围内,在那里它常常只能通过计算质子数而被检出。酰胺的 $-\text{CO}-\text{NH}-$ 的质子吸收(20.26 节)像一个宽的矮丘,出现在远低场($\delta 5-8$)。

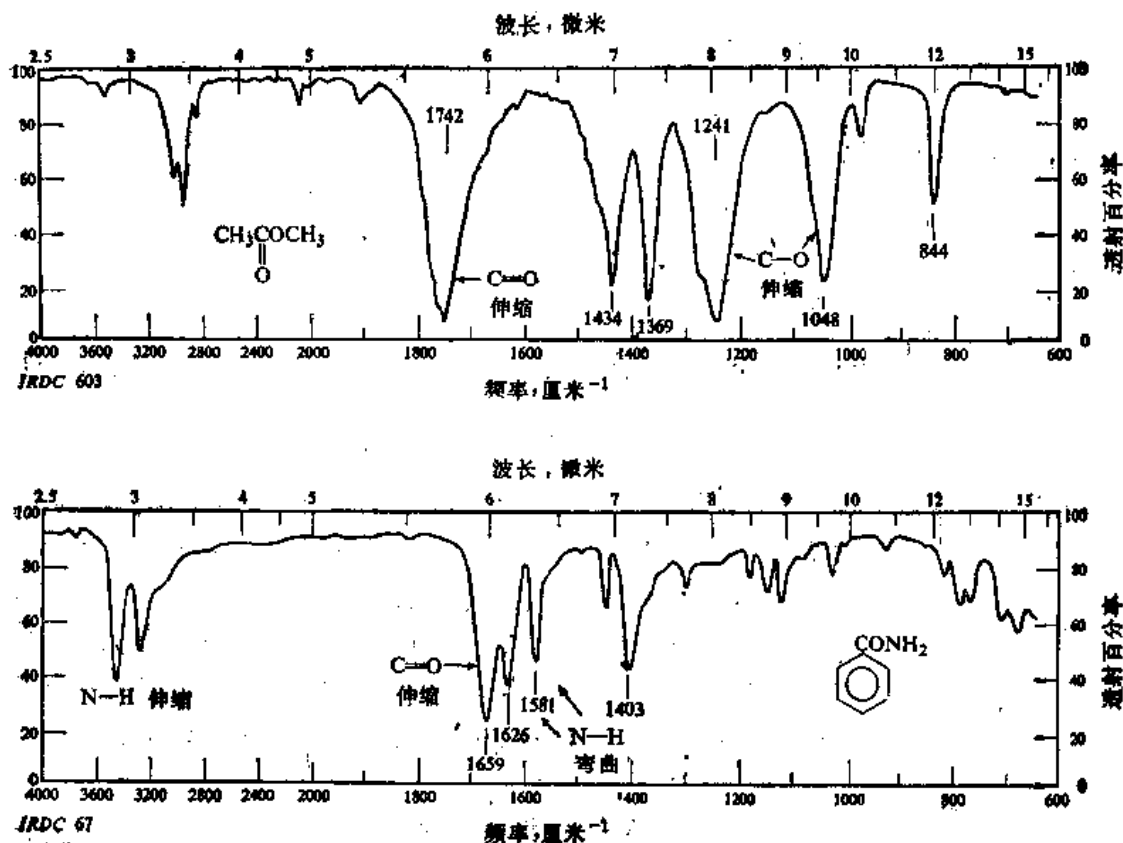


图 23.2 (a) 异丁胺和 (b) *N*-甲基苯胺的红外光谱。

习 题

1. 试写出正丁胺与下列化合物反应(如果有的话)的全部方程式,并命名全部有机产物:

- | | |
|--------------------------------------|---|
| (a) 稀 HCl | (j) 溴苯 |
| (b) 稀 H ₂ SO ₄ | (k) 溴苯 |
| (c) 乙酸 | (l) 过量的碘甲烷,然后 Ag ₂ O |
| (d) 稀 NaOH | (m) (l)的产物+强热 |
| (e) 乙醇 | (n) CH ₃ COCH ₃ + H ₂ + Ni |
| (f) 异丁酰氯 | (o) HONO(NaNO ₂ + HCl) |
| (g) 对硝基苯甲酰氯+吡啶 | (p) 邻苯二甲酸酐 |
| (h) 苯磺酰氯+KOH(水溶液) | (q) 氯乙酸钠 |
| (i) 溴乙烷 | (r) 2,4,6-三硝基氯苯 |

2. 不要查表,按碱性次序排列下列各组中的化合物:

- 氨,苯胺,环己胺。
- 乙胺,2-氨基乙醇,3-氨基-1-丙醇。
- 苯胺,对甲氧基苯胺,对硝基苯胺。
- 苯胺,间氯苯胺,间乙基苯胺。
- 对氯-*N*-甲基苯胺,2,4-二氯-*N*-甲基苯胺,2,4,6-三氯-*N*-甲基苯胺。

3. 哪个碱性较强,三甲胺的水溶液还是氢氧化四甲胺的水溶液?为什么?(提示:在每一种溶液中主要的碱是什么?)

4. 试比较苯胺、*N*-甲基苯胺和 *N,N*-二甲基苯胺这三种胺对下列试剂的反应。

- (a) 稀 HCl
- (b) $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$ (水溶液)
- (c) 碘甲烷
- (d) 苯磺酰氯 + KOH (水溶液)
- (e) 乙酸酐
- (f) 苯甲酰氯 + 吡啶
- (g) 溴水

5. 试以乙胺, 二乙胺和三乙胺回答习题 4.

6. 试写出亚硝酸钠和盐酸与下列诸化合物作用(如果有的话)的主要有机产物的结构和名称:

- (a) 对甲苯胺
- (b) *N,N*-二乙基苯胺
- (c) 正丙胺
- (d) 对氨基苯磺酸
- (e) *N*-甲基苯胺
- (f) 2-氨基-3-甲基丁烷
- (g) 联苯胺(4,4'-二氨基联苯)
- (h) 苄胺

7. 试写出硫酸对硝基重氮苯与下列化合物的反应方程式:

- (a) 间苯二胺
- (b) 热的稀 H_2SO_4
- (c) $\text{HBr} + \text{Cu}$
- (d) 对甲酚
- (e) KI
- (f) CuCl
- (g) CuCN
- (h) HBF_4 , 然后加热
- (i) H_3PO_4

8. 试给出把氯化对甲重氮苯转变为下列化合物时所需的试剂及任何必需的特殊条件:

- (a) 甲苯
- (b) 对甲酚, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$
- (c) 对氯甲苯
- (d) 对溴甲苯
- (e) 对碘甲苯
- (f) 对氟甲苯
- (g) 对甲苯甲腈, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$
- (h) 4-甲基-4'-(*N,N*-二甲胺基)偶氮苯
- (i) 2,4-二羟基-4'-甲基偶氮苯

9. 试写出下列反应的平衡方程式, 并命名所有的有机产物:

- (a) 正丁酰氯 + 甲胺
- (b) 乙酸酐 + *N*-甲基苯胺
- (c) 氢氧化四正丙铵 + 热
- (d) 异戊酰氯 + 二乙胺
- (e) 氢氧化四甲铵 + 热
- (f) 三甲胺 + 乙酸
- (g) *N,N*-二甲基乙酰胺 + 沸腾的稀 HCl
- (h) 苯酰苯胺 + 沸腾的 NaOH 水溶液
- (i) 甲酸甲酯 + 苯胺
- (j) 过量的甲胺 + 光气 (COCl_2)
- (k) $p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NHCH}_3 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$
- (l) 苯胺 + 过量的 Br_2 (水溶液)
- (m) 间甲苯胺 + 过量的 Br_2 (水溶液)
- (n) 对甲苯胺 + 过量的 Br_2 (水溶液)
- (o) 对甲苯胺 + $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$
- (p) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOC}_2\text{H}_5 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$
- (q) $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCOC}_2\text{H}_5 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$
- (r) $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 + \text{大为过量的 } \text{CH}_3\text{I}$
- (s) 苯酰苯胺 + $\text{Br}_2 + \text{Fe}$

10. 试概述从苯、甲苯和四个碳或少于四个碳的醇开始, 合成下列各个化合物的合理的实验室法中的所有步骤, 可用需要的任何无机试剂:

- (a) 4-氨基-2-溴甲苯
- (b) 4-氨基-3-溴甲苯
- (c) 对氨基苯磺酰苯胺 ($p\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$)
- (d) 单乙酰基对苯二胺(对氨基乙酰苯胺)
- (e) 对亚硝基-*N,N*-二乙基苯胺
- (f) 4-氨基-3-硝基苯甲酸
- (g) 2,6-二溴-4-异丙基苯胺
- (h) 对氨基苄胺
- (i) *N*-亚硝基-*N*-异丙基苯胺
- (j) *N*-乙基-*N*-甲基正戊酰胺
- (k) 正己胺
- (l) 1-氨基-1-苯基丁烷
- (m) 氨基乙酰胺
- (n) 马尿酸 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCH}_2\text{COOH}$)

11. 试概述从苯、甲苯和任何需要的无机试剂开始, 合成下列化合物的合理的实验室法中的所有步骤:

(a) 六种异构的二溴甲苯, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$ (注: 有一个异构体比其它几个异构体更难合成)

(b) 三个异构的氯代苯甲酸, 每一个异构体中不能含有其他异构体。

(c) 三种异构的溴代氟苯。

复习第 6 章习题后面的指导。假定由邻位和对位异构的硝基化合物所组成的混合物能够用蒸馏方法分离(见 15.7 节)。

12. 试概述从苯和甲苯及任何需要的脂肪族和无机试剂合成下列化合物的合理的实验室法的所有步骤:

(a) 对氟甲苯

(h) 3,5-二溴苯胺

(b) 间氟甲苯

(i) 3-溴-4-碘甲苯

(c) 对碘苯甲酸

(j) 2-氨基-4-甲基苯酚

(d) 间溴苯胺

(k) 2,6-二溴碘苯

(e) 3-溴-4-甲基苯甲酸

(l) 4-碘-3-硝基甲苯

(f) 2-溴-4-甲基苯甲酸

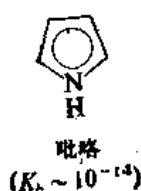
(m) 对羟基苯基醋酸

(g) 间-乙基苯酚

(n) 2-溴-4-氯甲苯

13. 试写出一滴盐酸使尼龙 66 袜子穿孔的有关化学方程式。

14. (a) 在习题 10 中(第十四章), 你解释了杂环化合物吡咯的芳香性的原因。根据你的回答, 你能否提出一个理由说明为什么吡咯与脂肪胺 (K_b 约为 10^{-3} 到 10^{-4}), 甚至与苯胺 ($K_b, 10^{-9}$) 相比是一个非

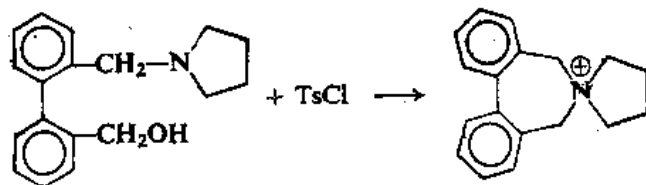


常弱的碱 ($K_b \sim 2.5 \times 10^{-14}$)?

(b) 催化氢化可使吡咯转化为相应的饱和化合物四氢吡咯, 它的 $K_b \sim 10^{-3}$ 。你如何解释由氢化反应所引起的这种碱性的显著增加?

15. 用 HONO 处理标记的 $\text{ArCH}_2^{14}\text{CH}_2\text{NH}_2$, 把得到的 $\text{ArCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 氧化成 ArCOOH 。发现存在于 ArCOOH 中的原先的一部分放射性取决于 Ar 的性质: $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$, 8%, C_6H_5 , 27%, $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$, 45%。你怎样解释这些发现?

16. 试解释下列反应, 讲清对甲苯磺酰氯 (TsCl) 所起的作用。



17. 当重氮苯离子或对硝基重氮苯离子水解时, 如果有卤离子存在, 不仅会得到酚, 而且还得到芳香族卤代物: 卤离子浓度越高, 得到的芳香族卤代物的比例就越大。卤离子的存在并不影响重氮苯离子的分解速率, 但能使对硝基重氮苯离子加速分解。

(a) 提出一个或几个能说明这些事实的反应机理。(b) 什么因素造成重氮离子在这个反应中——实际上也在它们的大多数反应中——的非凡的高活性? (提示: 见 6.11 节)

18. 阐述一些能用于把下列各组中的化合物区分开来的简单的化学试验(指示剂的颜色反应除外):

- (a) *N*-甲基苯胺和邻甲苯胺
(b) 苯胺和环己胺
(c) $n\text{-C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 和 $(n\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$
(d) $(n\text{-C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$ 和 $(n\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{N}$
(e) $(\text{CH}_3)_3\text{NCl}$ 和 $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$
(f) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{Cl}$ 和 $o\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$
(g) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 和 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NOH}$
(h) 苯胺和乙酰苯胺
(i) $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{SO}_4$ 和 $p\text{-H}_2\text{N}+\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$
(j) $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2\text{Cl}$
(k) 2,4,6-三硝基苯胺和苯胺
(l) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHSO}_3\text{C}_6\text{H}_5$ 和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{HSO}_4$

正确地说明你将如何做和如何观察。

19. 叙述分离下列混合物的简单化学方法, 要以纯净的形式回收每一组分。

- (a) 三乙胺和正庚烷
(b) 苯胺和苯甲醚
(c) 硬脂酰胺和十八胺
(d) $o\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ 和 $p\text{-H}_2\text{N}+\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$
(e) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$ 和 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$
(f) 正己酸, 三正丙胺和环己烷
(g) 邻硝基甲苯和间甲苯胺
(h) 对乙基苯胺和丙酰苯胺

正确说明你将如何做和如何观察。

20. 下列各组中的化合物彼此间的沸点(或熔点)只相差几度。叙述能用以区别各组中的成员的简单化学试验。

- (a) 苯胺、苄胺和 *N,N*-二甲基苄胺
(b) 邻氯乙酰苯胺和 2,4-二氨基氯苯
(c) *N*-乙基苄胺、*N*-乙基-*N*-甲基苄胺、 β -苯基乙胺和邻甲苯胺
(d) 乙酰苯胺和草氨酸乙酯 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OOCCONH}_2$)
(e) 苄胺、*N,N*-二甲基苄胺和甲酰胺
(f) *N,N*-二甲基-间甲苯胺、硝基苯和间甲苯基氨
(g) *N*-(仲丁基)苯磺酰胺

对氯苯胺
N,N-二苄基苄胺
2,4-二硝基苯胺
N-乙基-*N*-(对甲苯基)-对甲苯磺酰胺
邻硝基苯胺
对硝基氯苯
对甲苯磺酰氯

正确地说明你将如何做和如何观察。

21. 有一个未知的胺, 被认为是表 23.2 所列的化合物中之一, 你将怎样去证明这个未知物实际上是哪一个? 尽可能使用简单的化学试验。

表 23.2 一些胺的衍生物

胺	沸点 (°C)	苯磺酰胺 熔点(°C)	乙酰胺 熔点(°C)	苯甲酰胺 熔点(°C)	对甲苯磺酰胺 熔点(°C)
间甲苯胺	203	95	66	125	114
<i>N</i> -乙基苄胺	205		54	60	87
<i>N</i> -甲基间甲苯胺	206		66		
<i>N,N</i> -二乙基邻甲苯胺	206				
<i>N</i> -甲基邻甲苯胺	207		55	66	120
<i>N</i> -甲基对甲苯胺	207	64	83	53	60
<i>N,N</i> -二甲基邻氯苯胺	207				
邻氯苯胺	209	129	87	95	105

22. 胆碱, 是磷酸酯(类似脂肪的磷酸酯, 有很重要的生理作用, 27.8 节)的一个组分, 其分子式为 $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}$ 。它易溶于水形成强碱性的溶液。它是在水的存在下, 通过环氧乙烷与三甲胺的作用制得的。

(a) 胆碱的可能结构是怎样的?(b) 它的在神经作用中很重要的乙酰衍生物, 乙酰胆碱($C_8H_{17}O_2N$), 的可能结构是怎样的?

23. 奴弗卡因是一种局部麻醉剂, 是分子式为 $C_{11}H_{15}O_2N$ 的化合物。它不溶于水和稀 $NaOH$, 但溶于稀 HCl 。若先用 $NaNO_2$ 和 HCl 处理, 然后再用 β -萘酚处理, 它能生成一个颜色很深的固体。

当奴弗卡因与 $NaOH$ 水溶液煮沸时, 它就慢慢溶解。把这个强碱性溶液与乙醚振摇, 并把两层分开。

将水层酸化, 就沉淀出一个白色的固体 A。继续加酸时沉淀 A 又溶解。分离 A, 发现它的熔点是 $185-186^\circ C$, 分子式是 $C_7H_7O_2N$ 。

将乙醚层蒸发, 留下分子式为 $C_6H_{11}ON$ 的液体 B。B 溶于水时得到一个能使石蕊变蓝的溶液。用乙酸处理 B 时得到分子式为 $C_8H_{11}O_2N$ 的 C, 后者不溶于水和稀碱, 但溶于稀 HCl 。

B 被证明与由二乙胺和环氧乙烷作用所形成的化合物相同。

(a) 奴弗卡因有怎样的结构式?(b) 概要写出从甲苯和容易得到的脂肪族及无机试剂进行奴弗卡因全合成的所有步骤。

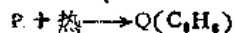
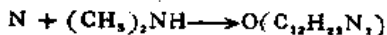
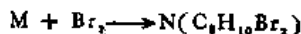
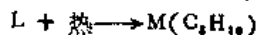
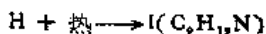
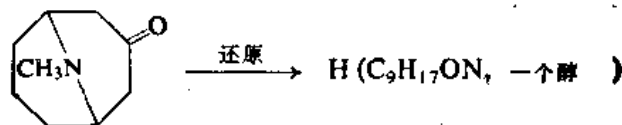
24. 一个固体化合物 D, 分子式为 $C_{11}H_{17}ON$, 不溶于水、稀 HCl 或稀 $NaOH$ 。把 D 与 $NaOH$ 水溶液长时间加热后, 便能看到有一个液体 E 悬浮在碱性混合物的表面。冷到室温时 E 仍不固化; 进行水蒸汽蒸馏将它分离出来。用盐酸酸化碱性混合物时, 沉淀出一个白色固体 F。

化合物 E 能溶于稀 HCl , 并能与苯磺酰氯和过量的 KOH 作用给出一个碱不溶性的固体 G。

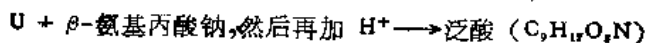
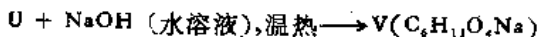
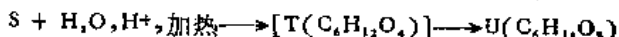
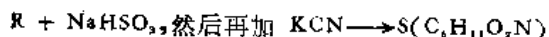
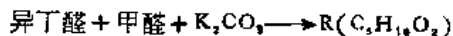
化合物 F, 熔点 $180^\circ C$, 能溶于 $NaHCO_3$ 水溶液, 且不含氮。

D, E, F 和 G 各是什么化合物?

25. 给出化合物 H 到 Q 的结构式:



26. 泛酸($C_8H_{15}O_2N$) 存在于辅酶 A 中(第 31.5 节), 是糖类和脂肪代谢所必不可少的。它与稀的 $NaOH$ 作用给出 $C_8H_{15}O_2NNa$, 与乙醇作用给出 $C_{11}H_{21}O_2N$, 与热的 $NaOH$ 作用给出化合物 V (见下) 和 β -氨基丙酸。它的氮是非碱性的。泛酸已用下列步骤合成:



泛酸的结构是怎样的?

27 二苯酮脲, $C_{15}H_{11}ON$, 熔点 $141^\circ C$, 像其它脲一样, 溶解于 $NaOH$ 水溶液中, 并与三氯化铁作用

给出一个有色物质。当与酸加热时变成一个固体 W, $C_{13}H_{11}ON$, 熔点 $163^{\circ}C$, 它不溶解于 $NaOH$ 水溶液和 HCl 水溶液。

W 与 $NaOH$ 水溶液长时间加热后, 分离出一种液体 X, 并用水蒸气蒸馏加以收集。酸化残留的水溶液, 得到白色固体沉淀 Y, 熔点 $120-121^{\circ}C$ 。

化合物 X, 沸点 $184^{\circ}C$, 能溶于稀盐酸。将这个酸溶液冷却, 再相继用 $NaNO_2$ 和 β -萘酚处理, 形成红色固体。X 与乙酸酐作用给出一个熔点为 $112.5-114^{\circ}C$ 的化合物。

(a) W 的结构是什么?

(b) 二苯酮肟转变 W 表明是个与 Beckmann 的名字有联系的反应。这种转变应该属于哪一类反应?

(c) 提出可能的一系列反应步骤, 对这个转变来说, 每一反应步骤基本上都是熟识的吗? (提示: 参见 6.32 和 13.10 节)。

(d) 除了像硫酸之类的酸之外, 其它化合物也能“催化”这个反应。 PCl_5 能完成这一工作吗? 对甲苯磺酰氯呢?

(e) 从丙酮肟、苯乙酮肟、对硝基苯乙酮肟、甲基正丙基酮肟的类似转变中, 你预料与 W 相应的一个或几个产物是什么? (f) 你打算怎样去鉴定(e)中的每个产物?

(g) 己内酰胺(问题 23.10) 是用上述反应制得的。此反应应该从什么酮开始?

28. 一个未知化合物 Z, 含有氯和氮。它能迅速溶于水, 给出一个能使石蕊变红的溶液。用标准碱滴定时得知其中和当量为 131 ± 2 。

当 Z 的一个样品用 $NaOH$ 水溶液处理时, 分离出一种液体; 它含氮, 但不含氯。此液体用亚硝酸处理继用 β -萘酚处理时, 给出一个红色沉淀。

试问 Z 是什么? 写出所有的反应方程式。

29. 下列化合物中, 哪一个能产生图 23.3 中所示的红外光谱

正丁胺	邻甲氧基苯胺
二乙胺	间甲氧基苯胺
N-甲基甲酰胺	苯胺
N,N-二甲基甲酰胺	N,N-二甲基邻甲苯胺
2-(二甲胺基)乙醇	乙酰苯胺

30. 试给出与图 23.4 所示的核磁共振谱相符合的一个或几个结构。

31. 试根据它们的红外光谱(图 23.5)和核磁共振谱(图 23.6), 给出化合物 AA, BB 和 CC 的结构。

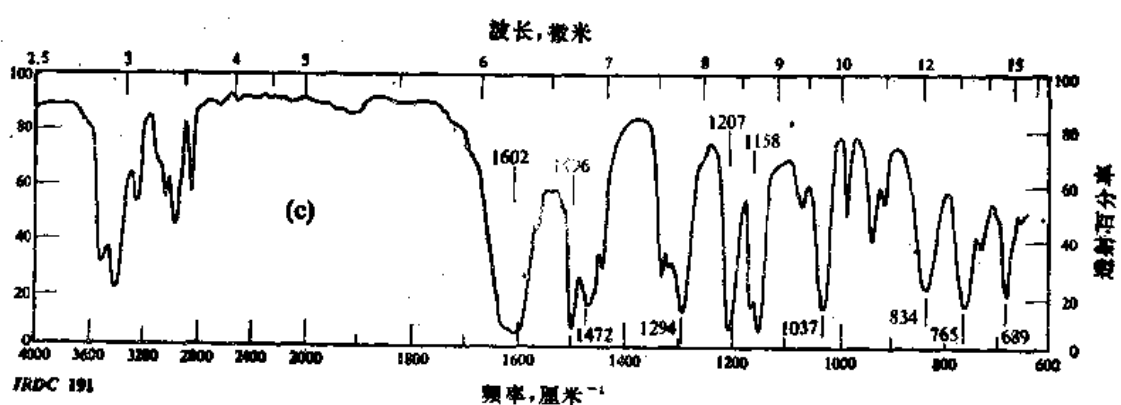
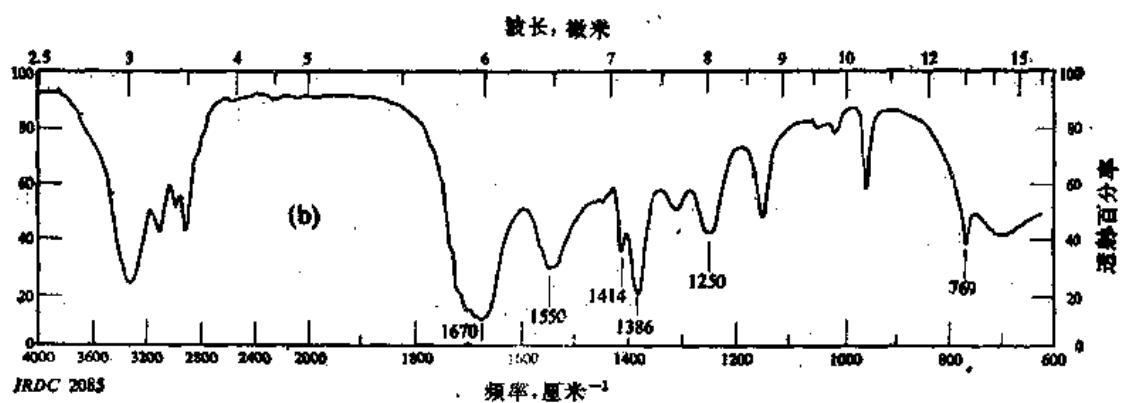
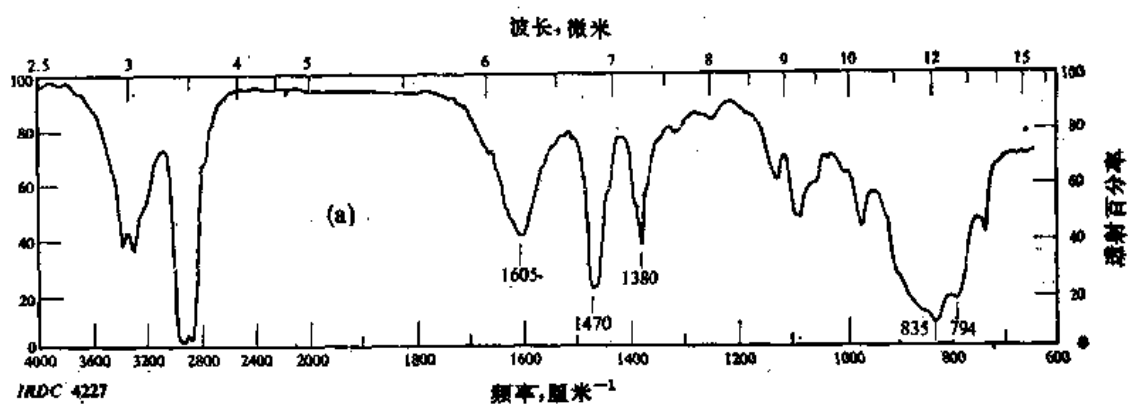
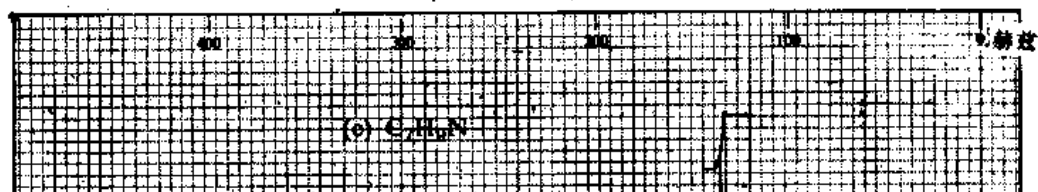
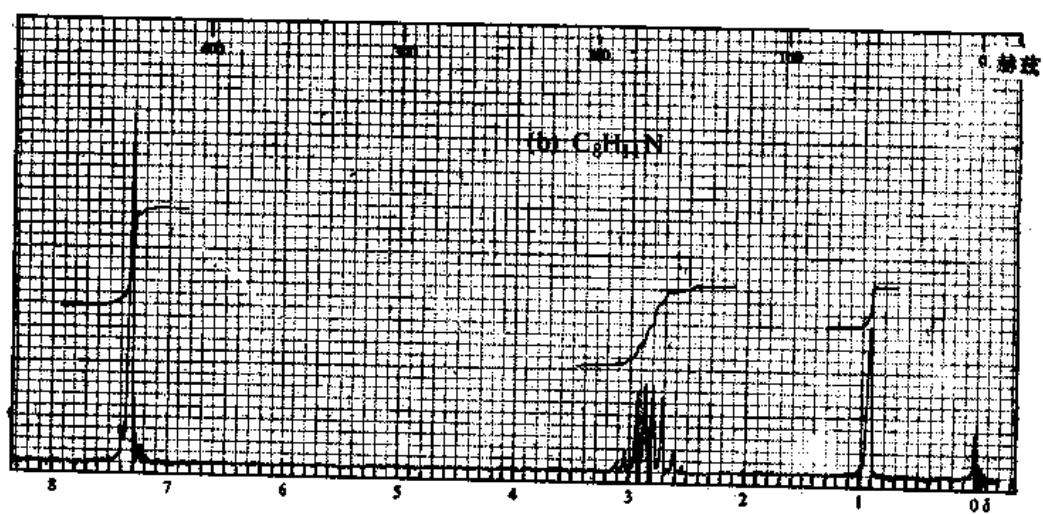
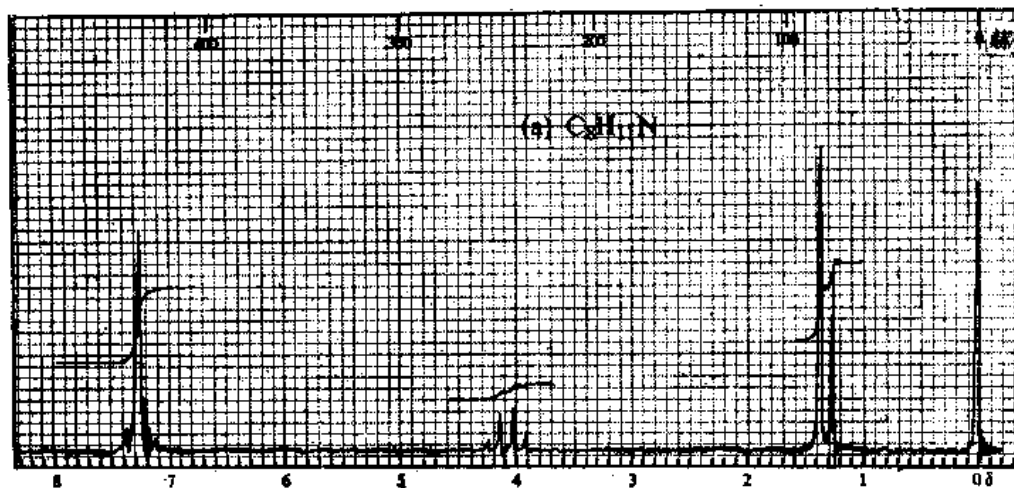


图 23.3 习题 29 的红外光谱。



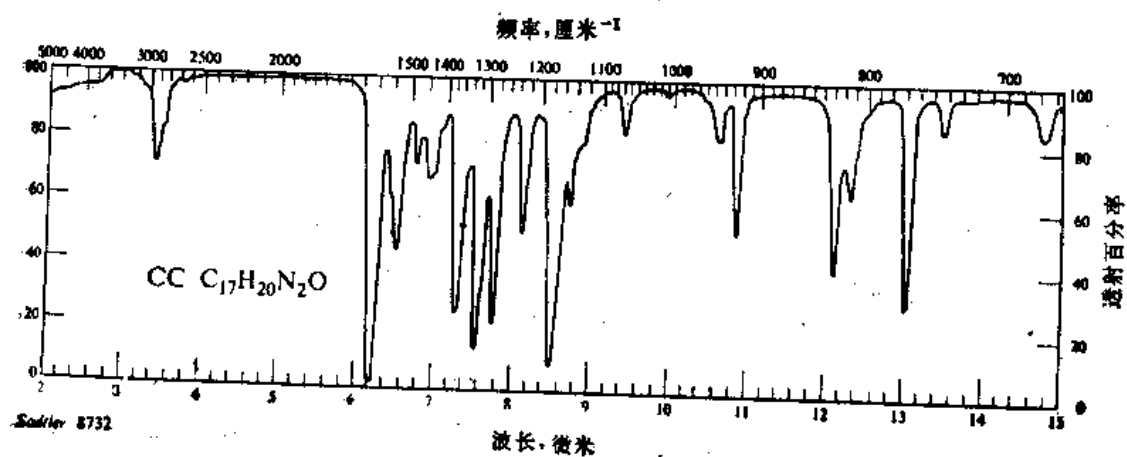
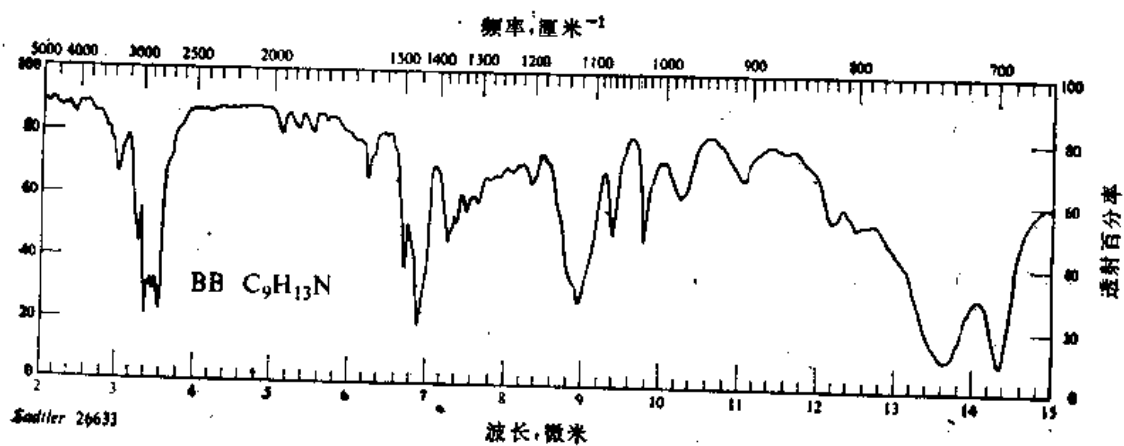
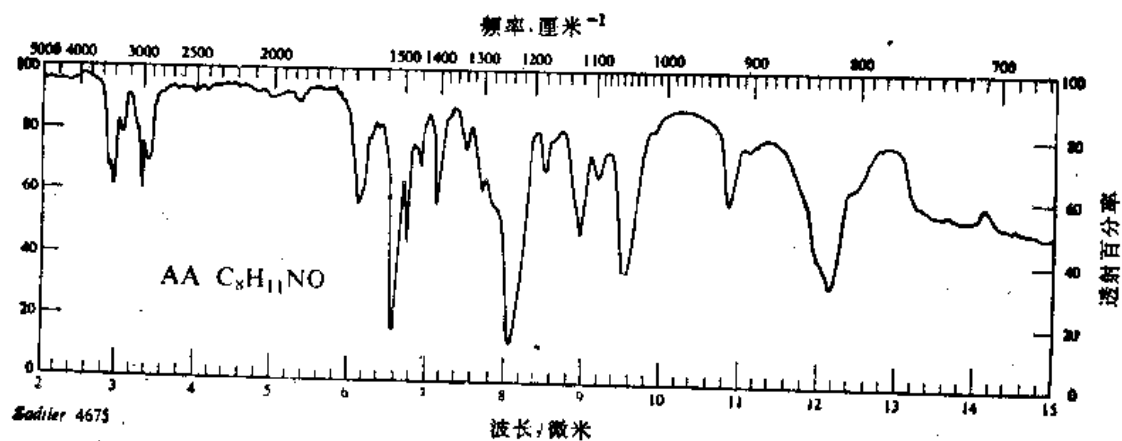


图 23.5 习题 31 的红外光谱。

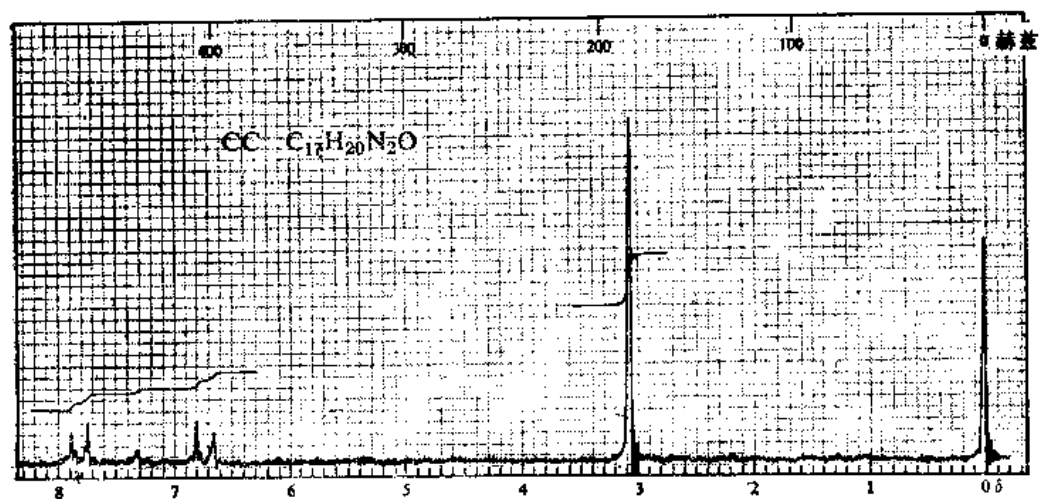
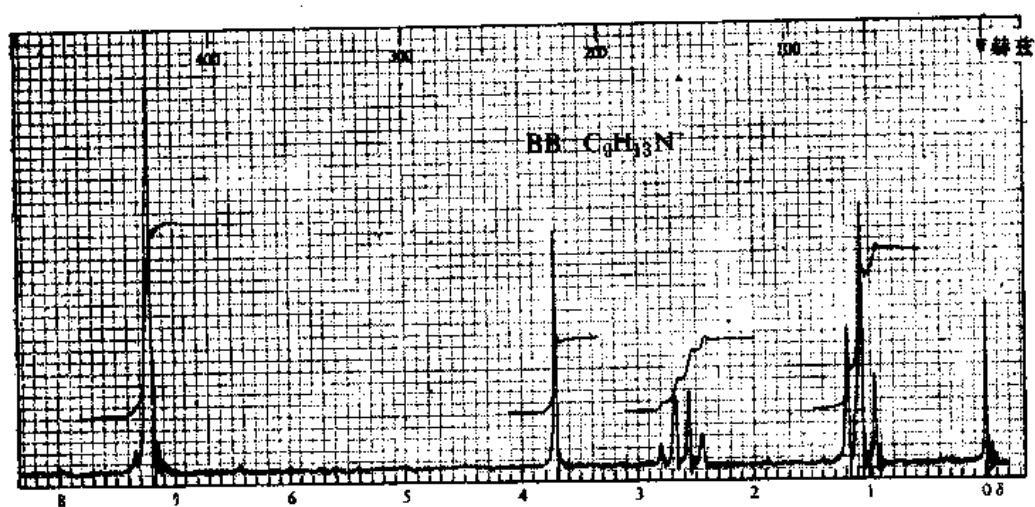
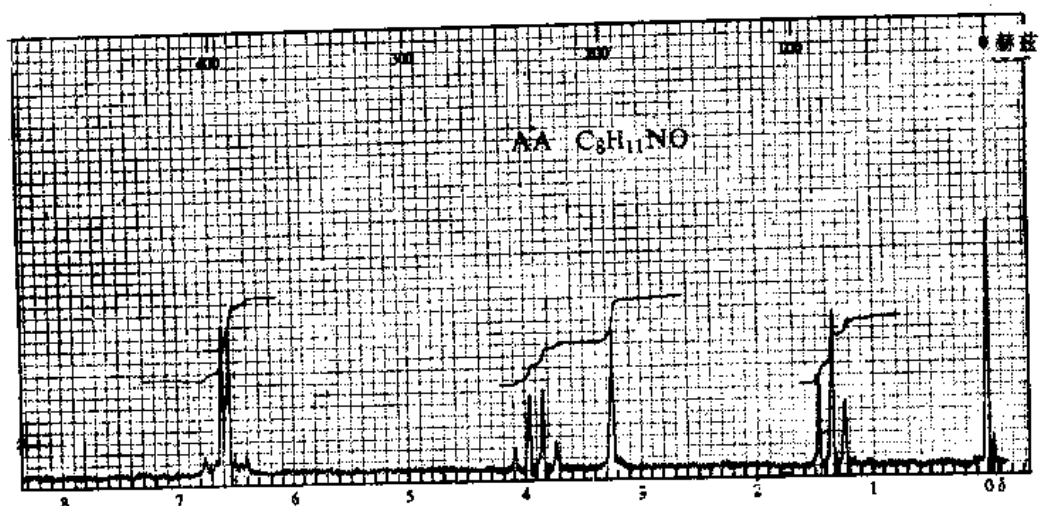


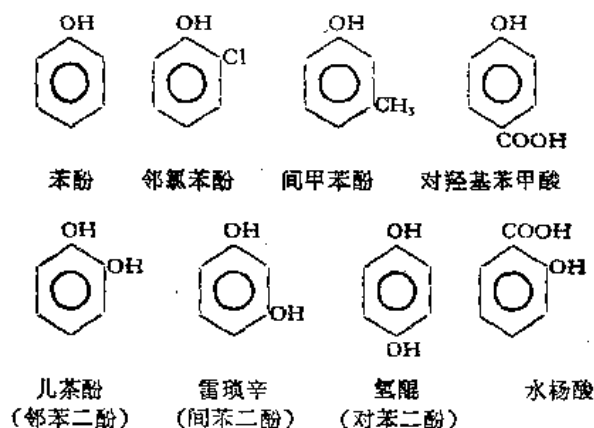
图 23.6* 习题 31 的核磁共振谱。

第二十四章 酚

24.1 结构和命名

酚是一类通式为 ArOH 的化合物,其中 Ar 为苯基,取代的苯基,或以后将要讲到的其他芳基(例如萘基,第三十四章)。酚和醇的不同在于酚的 $-\text{OH}$ 基直接和芳香环相连接。

酚类通常是以其最简单的成员——**苯酚**——的衍生物来命名的。甲苯酚在英语中有其特殊的名称: *cresols*。酚类偶尔也作为羟基化合物来命名。



酚和醇都含有 $-\text{OH}$ 基,因此两者有一定程度的相似性。例如,醇和酚都可以转变成醚和酯。但是这两类化合物在制法和大多数性质上差异如此之大,以致很值得将它们分成不同的两类。

24.2 物理性质

最简单的酚是液体或低熔点的固体;由于有氢键,它们具有相当高的沸点。苯酚在水中稍能溶解(每100克水溶解9克),这可能是由于它和水形成氢键的缘故;大多数其他的酚基本上不溶于水。除非含有某些能产生颜色的基团,酚类本身是无色的。然而,像芳香胺一样,它们极易被氧化;除非经过仔细地纯化,很多酚常因含有氧化产物而带上颜色。

在比较硝基苯酚的各异构体的物理性质(表 24.2)时,可得出一个重要事实。我们可以注意到邻硝基苯酚的沸点比其他异构体低得多,在水中的溶解度也小得多;它也是三个异构体中唯一能用水蒸气蒸馏出的一个异构体。怎样说明这些差别呢?

让我们首先考虑间位和对位异构体。它们有非常高的沸点,因为存在着分子间氢键:

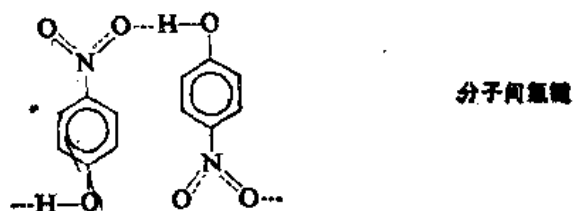


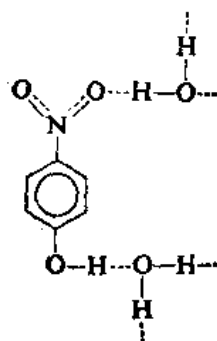
表 24.1 酚

名 称	熔点 (°C)	沸点 (°C)	溶解度 (克/100 克水, 25°)	K_s
苯酚	41	182	9.3	1.1×10^{-10}
邻甲酚	31	191	2.5	0.63
间甲酚	11	201	2.6	0.98
对甲酚	35	202	2.3	0.67
邻氯苯酚	16	152		15
间氯苯酚	14	178		5.2
对氯苯酚	48	185		1.1
邻氟苯酚	9	173	2.8	77
间氟苯酚	33	214	2.6	16
对氟苯酚	43	220	2.7	6.3
邻溴苯酚	5	194		41
间溴苯酚	33	236		14
对溴苯酚	64	236	1.4	5.6
邻碘苯酚	43			34
间碘苯酚	40			13
对碘苯酚	94			6.3
邻氨基苯酚	174		1.7°	2.0
间氨基苯酚	123		2.6	69
对氨基苯酚	186		1.1°	
邻硝基苯酚	45	217	0.2	600
间硝基苯酚	96		1.4	50
对硝基苯酚	114		1.7	690
2,4-二硝基苯酚	113		0.6	1 000 000
2,4,6-三硝基苯酚(苦味酸)	122		1.4	很大
儿茶酚	104	246	45	1
雷琐辛	110	281	123	3
氢醌	173	286	8	2

表 24.2 硝基苯酚的性质

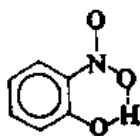
名 称	沸点(°C) (70毫米汞柱)	溶解度 (克/100克水)	
邻硝基苯酚	100	0.2	随水蒸气挥发
间硝基苯酚	194	1.35	不随水蒸气挥发
对硝基苯酚	分解	1.69	不随水蒸气挥发

它们在水中的溶解度是由于能和水分子形成氢键:



水蒸气蒸馏取决于一个物质在水的沸点时是否有相当大的蒸汽压；分子间氢键能降低蒸汽压，这就阻止了间位和对位异构体的水蒸气蒸馏。

邻位异构体的情况怎样呢？看一下模型便可知道， $-\text{NO}_2$ 基和 $-\text{OH}$ 基正好处于能在同一个分子中形成氢键的位置。



邻硝基苯酚

分子内氢键
螯合作用

这种分子内氢键代替了与其他酚分子和水分子之间的分子间氢键；所以邻硝基苯酚既没有缔合液体那样的低挥发性，也没有能和水形成氢键化合物的那种溶解度特性。

我们认出，这是螯合作用的一个实例(8.5 节)。

只要一个化合物的结构允许，其分子内氢键似乎都可发生；下面还将看到它影响物理性质的例子。

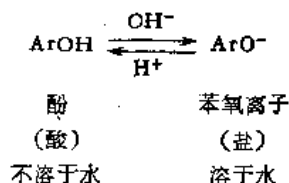
问题 24.1 试解释下列观察到的数据。异构的硝基苯酚在固态 (KBr 压片) 和在 CHCl_3 溶液中的 O—H 吸收带(10.3 和 17.6 节)为：

	KBr	CHCl_3
邻	3200 厘米 ⁻¹	3200 厘米 ⁻¹
间	3330 厘米 ⁻¹	3520 厘米 ⁻¹
对	3325 厘米 ⁻¹	3530 厘米 ⁻¹

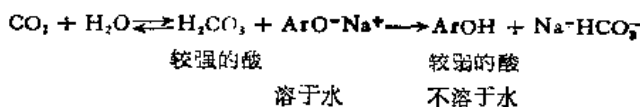
问题 24.2 推测下列化合物中，哪些能形成分子内氢键：邻硝基苯胺，邻甲酚，邻羟基苯甲酸(水杨酸)，邻羟基苯甲醛(水杨醛)，邻氟苯酚，邻羟基苄醇。

24.3 酚 盐

酚是具有相当酸性的化合物，这方面和醇有显著不同。醇的酸性比水还弱。氢氧化钠水溶液能将酚转变成它的盐，无机酸水溶液则能将盐回复成游离的酚。我们可以预料，酚和它的盐有相反的溶解性能，酚盐能溶于水而不溶于有机溶剂。



多数酚的 K_a 值为 10^{-10} 左右，因此它们是远比羧酸 (K_a 值约为 10^{-5}) 弱的酸，由于多数酚比碳酸还弱，所以与羧酸不同，它们不溶于碳酸氢盐溶液。事实上，可借碳酸对其盐的作用很方便地将酚游离出来。



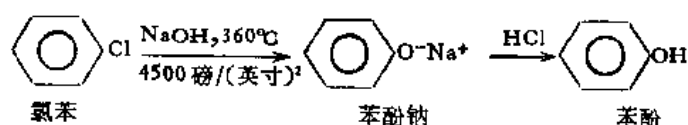
酚的酸性强度及其盐在水中的溶解度在分析和分离上都很有用。一个不溶于水但能溶于氢氧化钠水溶液而不溶于碳酸氢钠水溶液的物质,它的酸性必定比水强但比羧酸弱;酸性在这个范围内的化合物多半是酚。可利用酚在碱中的可溶性将酚从非酸性的化合物中分离出来;也可利用在碳酸氢钠水溶液中的不溶性从羧酸中分离出来。

问题 24.3 概要说明分离对甲酚、对甲苯甲酸、对甲苯胺及对硝基甲苯混合物的化学方法,并确切地说明你将如何做和如何观察。

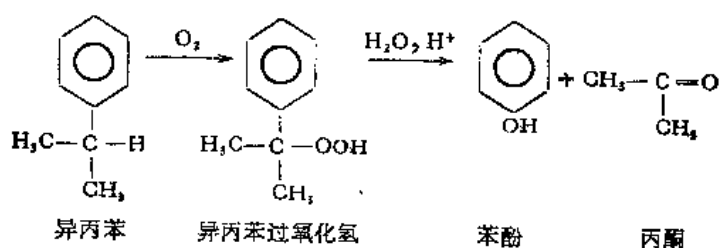
24.4 工业来源

大多数酚用和实验室法相同的工业法制得,这些将在 24.7 节中叙述。然而,还有一些大规模制造某些酚,其中包括最重要的酚——苯酚——的特殊方法,在合成的芳香族化合物中,就产量而言,苯酚几乎名列前茅。它的主要用途是用于制造酚醛树脂(24.15 节)。

虽然可从煤焦油中获得一定数量的苯酚和甲酚(16.5 节),但大多数苯酚(可能超过 90%)是合成的。所用的合成法之一是将苯磺酸钠和碱熔融(34.12 节);另一个是 Dow 法,此法是把氯苯和氢氧化钠水溶液在 360°C 左右的温度下进行反应,像从氯苯合成苯胺一样(22.7 节),上述第二个反应是一种亲核取代反应(25.4 节),使用了实验室中一般所不采用的条件。



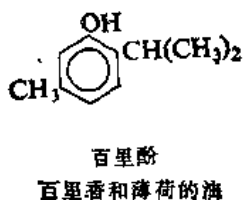
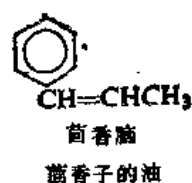
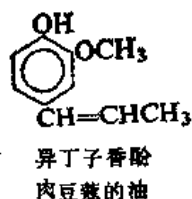
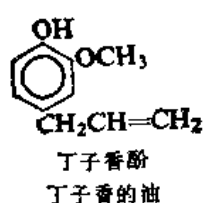
然而,现今所有苯酚几乎都采用以异丙苯为原料的新方法制得。异丙苯经空气氧化转变成异丙苯过氧化氢,后者被酸的水溶液转变成苯酚和丙酮。



随着每年大量生产苯酚,所得丙酮量也很大,因而本法已成为丙酮的主要来源之一。(本法的机理有着重要的理论意义,我们将在以下两节中详加讨论。)

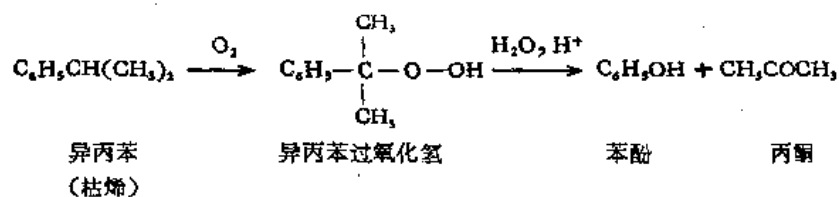
问题 24.4 简述一个从价廉、易得的烃合成异丙苯的方法。

某些酚和它们的醚是从各种植物的精液(之所以称为精油,是因为它们含有植物香味之精华)中分离得到的。下面是其中的几个:

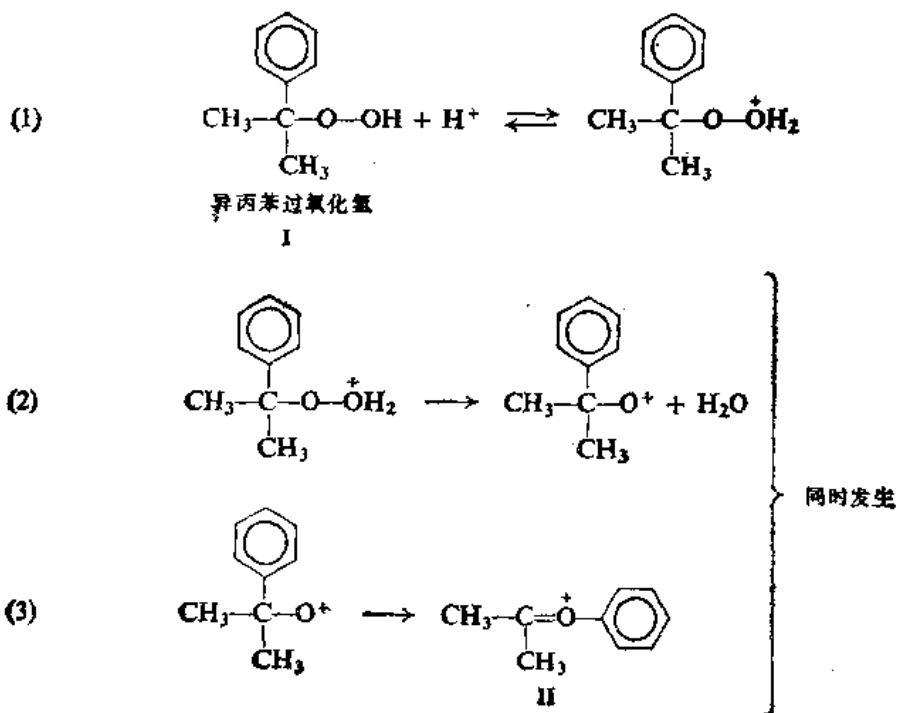


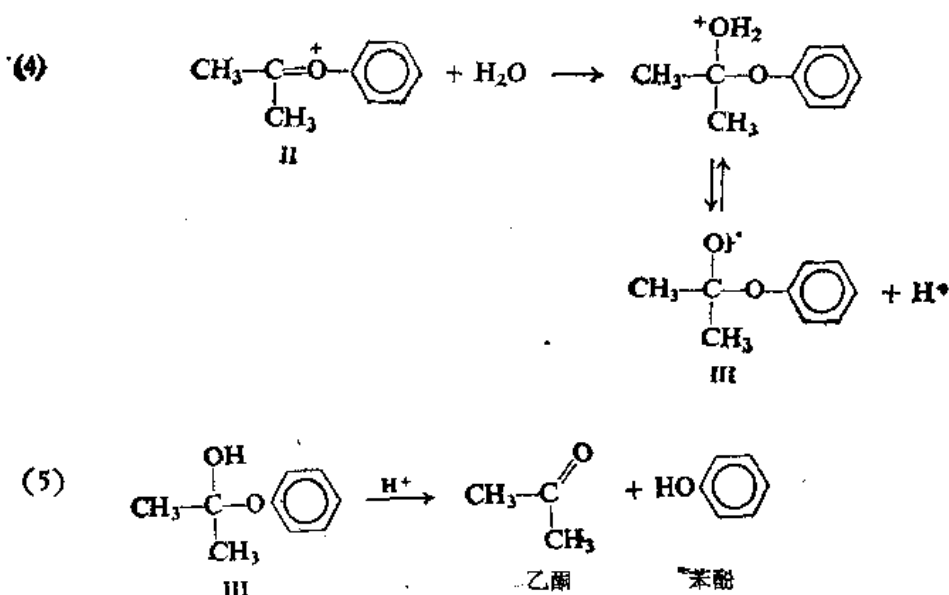
24.5 烷基过氧化氢的重排反应。向缺电子氧的迁移

让我们更深入地考察经由异丙苯过氧化氢以合成苯酚的过程，并将注意力集中于该过程的第二步，即氢过氧化物转变成苯酚和丙酮：显然发生了重排。我们已遇到过向缺



电子碳(6.26 节和 16.20—16.22 节)和向缺电子氮(22.15 节)的 1,2-迁移；此处，重排涉及向缺电子氧的 1,2-迁移。现在看看它被认为是怎样发生的。

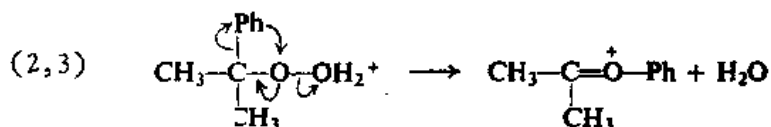




酸使过氧化物 I 转变成质子化的过氧化物 (步骤 1); 后者失去一分子水形成一个中间体 (步骤 2), 其中的氧只带六个电子。苯基从碳到缺电子氧的 1,2-迁移产生“正碳”离子 II (步骤 3), 它再和水反应生成羟基化合物 III (步骤 4)。化合物 III 是一个半缩醛 (18.14 节), 它分解成苯酚和丙酮 (步骤 5)。

反应中的每一步都包括着我们已经很熟悉的化学: 羟基化合物的质子化及随后发生离解而留下一个缺电子的粒子; 1,2-迁移到缺电子的原子上; 正碳离子和水反应生成一个羟基化合物; 半缩醛的分解。在学习有机化学中我们经常遇到很多新东西; 但是许多貌似新的东西却符合于老的、熟悉的反应模式。

很可能第(2)和第(3)步是同时发生的, 进行迁移的苯基帮着推出水分子(2,3); 也就是说, 水的失去得到邻位帮助。这个协同的机理, 得到应用于 Hofmann 重排反应中的同样的推理的支持。

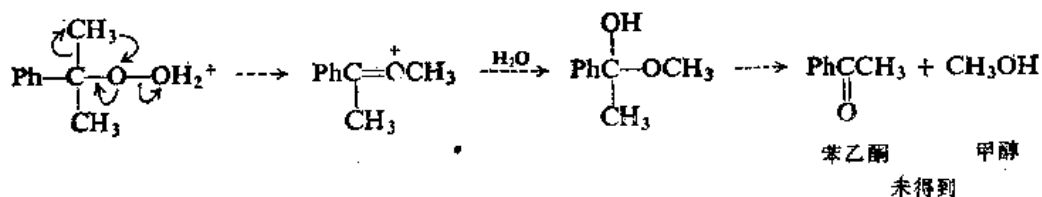


(a) 一个高度不稳定的、含有只带电子六隅体氧的中间体应该是很难形成的。(b) 有证据认为, 如果的确是这样的中间体, 则它一经形成就必定立即发生重排; 也就是说, 如果(2)和(3)是两个分开的步骤, (3)必然比(2)为快。(c) 总的反应速率被芳族迁移基团中的推电子取代基所加快, 而且与这些取代基对正常芳香族亲电取代反应的影响, 定量地, 相似。因此几乎可以肯定, 取代基通过它对迁移速率的影响而影响到反应的总速率, 所以迁移必定发生在决定速率的一步中。这就排除了(3)是快的可能性, 因而只可能是协同的反应(2,3)。

问题 24.5 当 α -苯基乙基过氧化氢, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-\text{OH}$, 在 H_2^{18}O 中进行酸催化重排时, 在回收到的未重排的羟基过氧化氢中发现不含氧-18。这个发现, 和其它的证据一起, 在反应机理上告诉我们些什么?

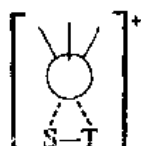
24.6 烃基过氧化氢的重排反应. 迁移能力

烃基过氧化氢的重排给我们看到了某些在 Hofmann 重排中不能看到的东西: 即一个基团可以比另一个基团优先迁移。也就是说, 我们可以不凭反应速率的不同, 而是凭所得产物的不同, 来观察两个基团迁移的相对速率——相对的迁移能力。例如, 在异丙苯过氧化氢中, 三个基团中的任何一个都可以迁移: 苯基和两个甲基。假如不是苯基而是甲基迁移的话, 那末, 预计反应将产生甲醇和苯乙酮。



实际是定量地生成了苯酚和丙酮。这表明苯基的迁移比甲基快得多。

在 1, 2-迁移中, 芳基一般比烷基有较大的迁移能力, 下面来说明为什么会是这样的。烷基的迁移必须涉及一个有五价碳的过渡态 (IV)。



IV

烷基迁移
五价碳

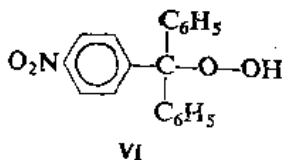


V

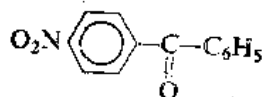
芳基迁移:
苯鎓离子

而芳基的迁移则是通过一个正苯基离子型的结构 (V); 不管是过渡态还是实际的中间体, 通过 V 的迁移显然比通过 IV 更容易。

烃基过氧化氢可能含有几个芳基, 且如果当它们各不相同, 我们就可以观察到它们在迁移中有彼此竞争。像在速率研究中所看到的那样, 一个芳基的相对迁移能力可被推电子取代基所增大, 可被吸电子取代基所降低。例如, 当对硝基三苯甲基过氧化氢 (VI) 用酸处理时, 它全部生成苯酚和对硝基二苯酮 (VII); 正如我们所料, 苯基比对硝基苯基优先迁移。



VI

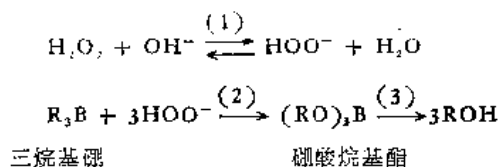


VII

问题 24.6 当对甲苄基过氧化氢 ($p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OOH}$) 用酸处理时, 得到对甲苯甲醛 (61%) 和对甲苯酚 (38%)。 (a) 怎样解释该两种产物的生成? 还有什么其它产物一定会生成? (b) 芳香族产物的相对产率说明了什么?

问题 24.7 用酸的水溶液处理脂肪基过氧化氢 $\text{RCH}_2\text{O}-\text{OH}$ 和 $\text{R}_2\text{CHO}-\text{OH}$, 生成的有机产物只有醛和酮。怎样对迁移的能力下结论?

问题 24.8 在硼氢化-氧化反应的氧化阶段中,烷基硼烷被转变成硼酸烷基酯,后者水解时变成醇。有人提出,硼酸酯的生成涉及试剂 HOO^- 。



(a) 写出生成硼酸酯的步骤(2)中的可能机理中的所有各步反应式。

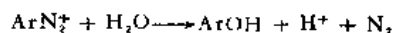
(b) 你过去所下的结论(问题 10.10)是否就是硼氢化-氧化反应中氧化阶段的可能的立体化学? 你在(a)中所提出的机理与这一立体化学一致吗?

24.7 制 法

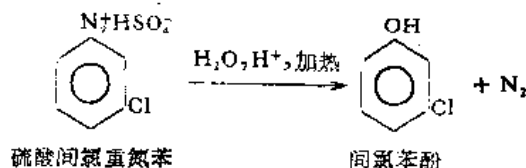
在实验室中,酚通常是用下述三种方法之一来制备的。

酚 的 制 法

1. 重氮盐的水解。在 23.16 节中讨论。



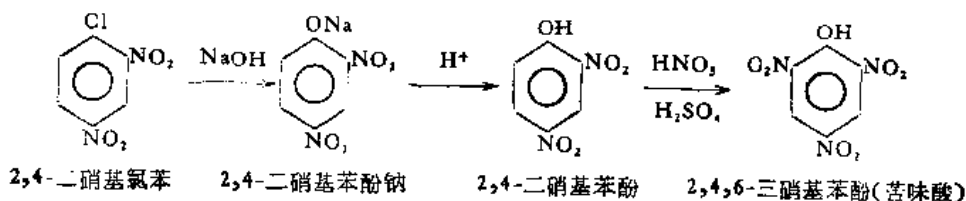
例:



2. 碳酸盐的碱熔。在 34.12 节中讨论。

重氮盐的水解是一个多方面都用得上的制备酚的方法。它是通常从硝化出发的合成路线的最后一步(23.13 节和 23.16 节)。

卤素的邻位及对位有强烈吸电子基的卤代芳烃的水解用途是有限的(25.9 节)。2,4-二硝基苯酚和 2,4,6-三硝基苯酚(苦味酸)是用此法大量生产的:



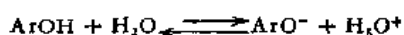
24.8 反 应

除酸性外,酚的最突出的化学性质是它的环对亲电取代反应有极高的反应活性。就是在环的取代反应中,酸性也起着重要作用;酚电离时产生 $-\text{O}^-$ 基团,由于它有完整的负电荷,所以推电子能力比 $-\text{OH}$ 还强。

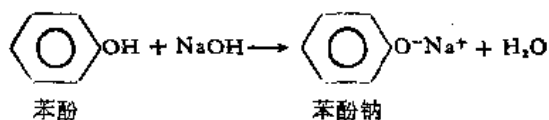
酚类不仅能起多数芳香族化合物的典型亲电取代反应,而且还能起很多只是由于环的异常活性才有可能发生的反应。我们只准备讨论其中少数几个反应。

酚 的 反 应

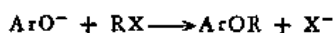
1. 酸性、成盐。在 24.3 和 24.9 节中讨论。



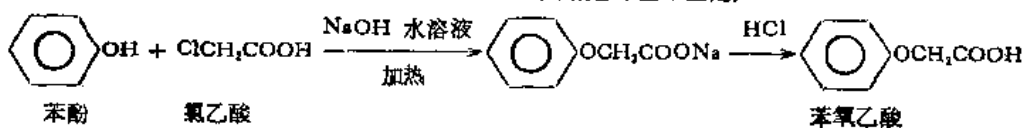
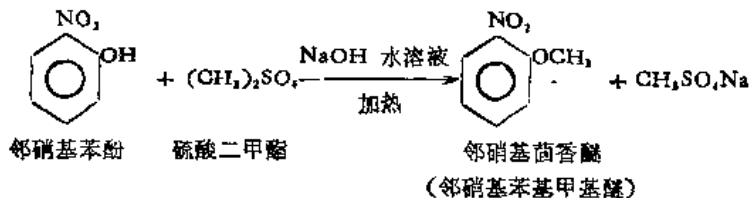
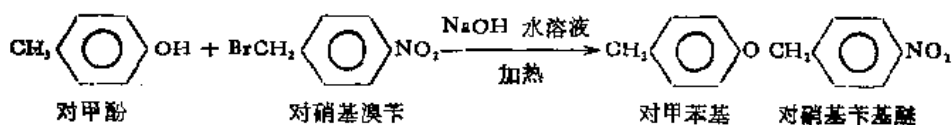
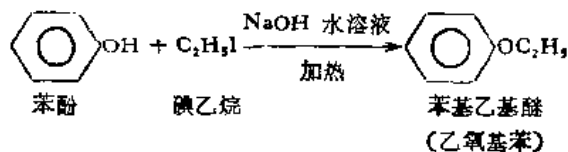
例:



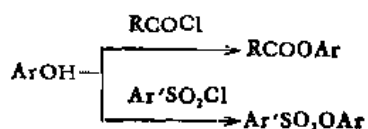
2. 成醚反应, Williamson 合成法。在 12.5 和 24.10 节中讨论。



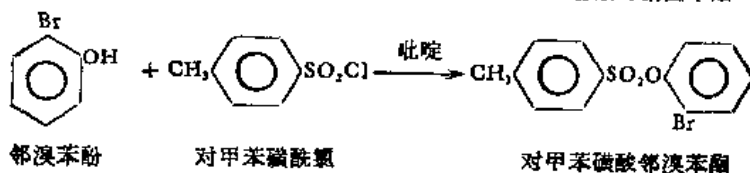
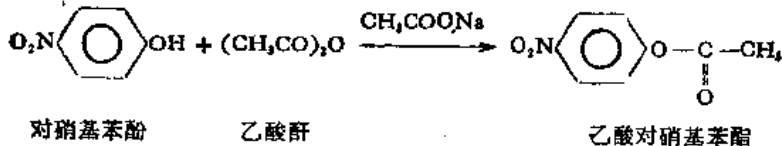
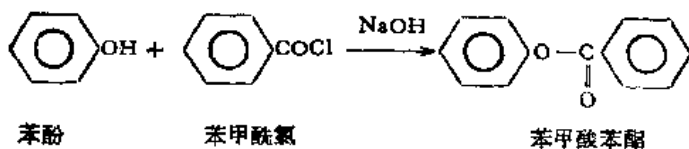
例:



3. 成酯反应。在 20.8, 20.15 和 24.11 节中讨论。



例:



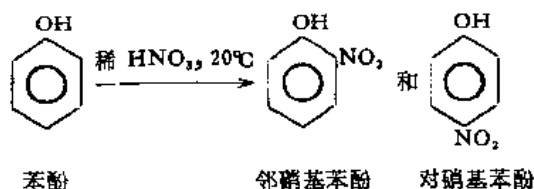
4. 环上的取代反应。在 24.12 节中讨论。

$\begin{matrix} -\text{OH} \\ -\text{O}- \end{matrix}$ 在芳香族亲电取代反应中有强烈致活性并指向邻、对位。

—OR: 强度较 —OH 差的致活基。

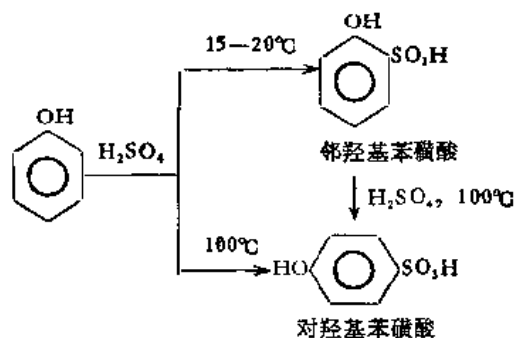
(a) 硝化, 在 24.12 节中讨论。

例:



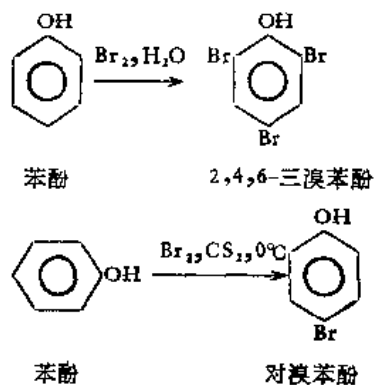
(b) 磺化, 在 24.12 节中讨论。

例:



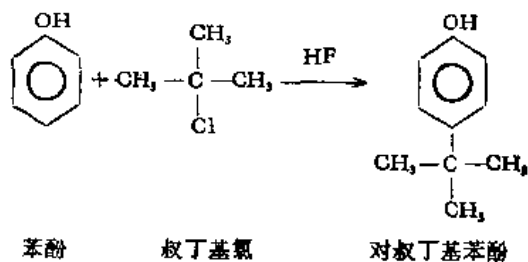
(c) 卤代, 在 24.12 节中讨论。

例:



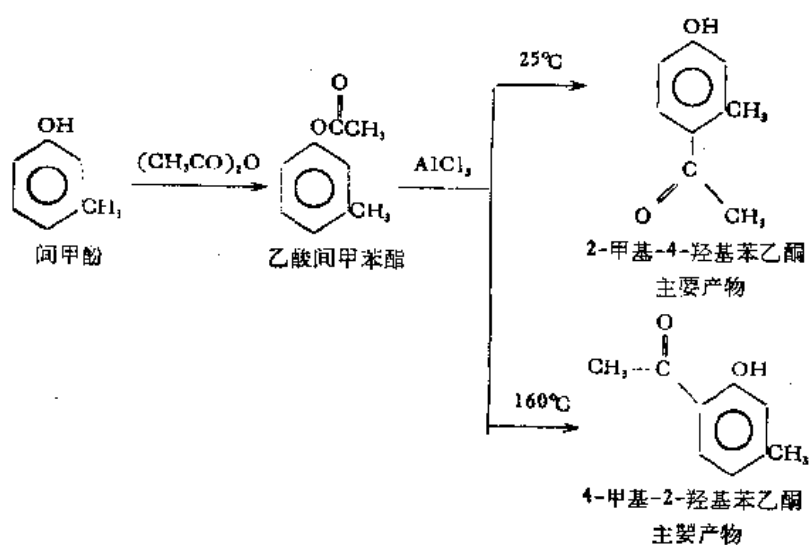
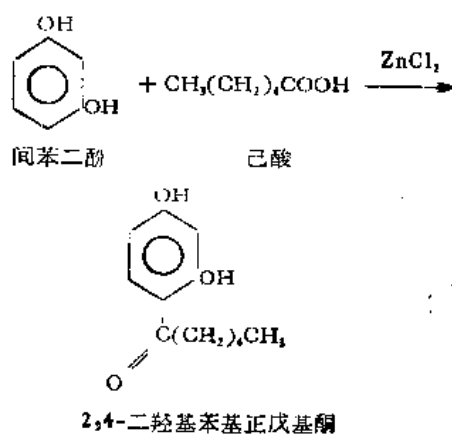
(d) Friedel-Crafts 烷基化反应, 在 24.12 节中讨论。

例:



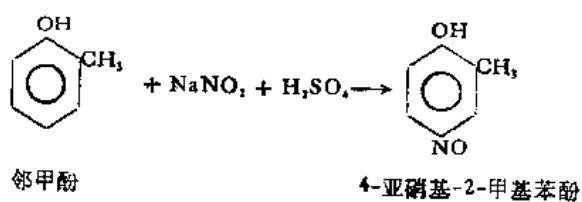
(e) Friedel-Crafts 酰基化反应, Fries 重排, 在 24.11 和 24.12 节中讨论。

例:



(f) 亚硝化。在 24.12 节中讨论。

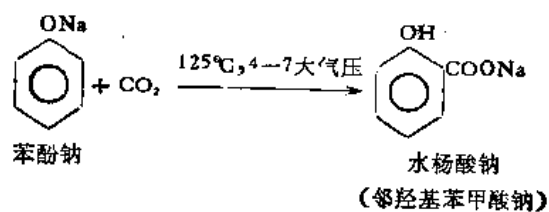
例：



(g) 和重氮盐偶联。在 23.19 和 24.12 节中讨论。

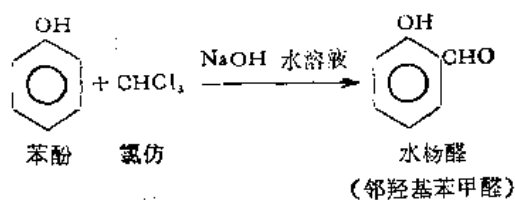
(h) 羧基化。Kolbe 反应。在 24.13 节中讨论。

例：



(i) 成醛反应。Reimer-Tiemann 反应。在 24.14 节中讨论。

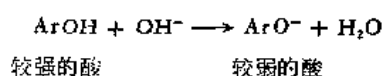
例：



(J) 和甲醛反应。在 24.15 节中讨论。

24.9 酚的酸性

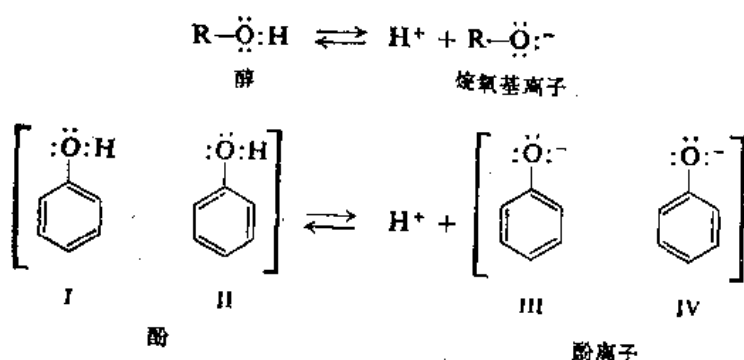
酚可被氢氧化钠水溶液转化成盐,但碳酸氢盐的水溶液不能使酚转变成盐;酚盐可被无机酸水溶液,羧酸或碳酸转化成游离酚。



因此,酚的酸性必定比水强得多,但远较羧酸弱。表 24.1 (24.2 节)说明确实如此:大多数酚的 K_a 值在 10^{-10} 左右,而羧酸的 K_a 值约为 10^{-7} 。

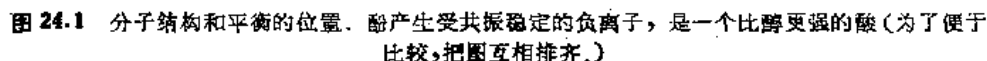
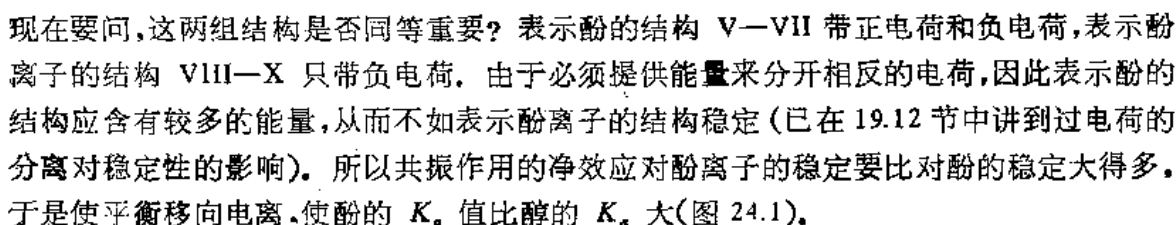
酚的酸性虽然比羧酸弱,但仍远比醇大,醇的 K_a 值在 10^{-16} — 10^{-18} 左右。一个和芳香环相连的 $-\text{OH}$ 比一个和烷基相连的 $-\text{OH}$ 的酸性为什么会相差这么多呢? 考察一下有关的结构就能找到答案。像往常一样,我们假定酸性的差别是由于反应物和产物的稳定性不同而引起的(19.12 节)。

让我们来考察一下醇和酚电离时的反应物和产物的结构。可以看到,醇和烷氧基离子都可很满意地各用一个结构表示。然而,酚和酚离子含有一个苯环,因此一定是 Kekulé 结构 I 和 II 以及 III 和 IV 的共振杂化体。



这个共振作用大致会使分子和离子的稳定程度一样,它使两者的内能各降低同样数目的千卡/摩尔,因此并不影响它们的内能差。如果没有其他因素存在,那末,本可预料酚的酸性大致和醇一样。

可是,还得考虑其它的结构。由于氧的碱性,氧和环可以共享一对以上的电子;这可以从结构 V—VII (对酚)和结构 VIII—X (对酚离子)的贡献来表明。



上面讲过(23.3节),芳香胺是比脂肪胺弱的碱,这是因为共振作用使游离胺比它的离子得到更大程度的稳定。这里的情况恰好相反,酚是比其脂肪族对应物,醇,更强的酸,这是因为共振作用使离子比游离酚得到更大程度的稳定。(当然,实际上在上述两种情况中,和环共振所造成的影响是同样的;它稳定了——因而也就减弱了——碱,即胺或酚离子。)

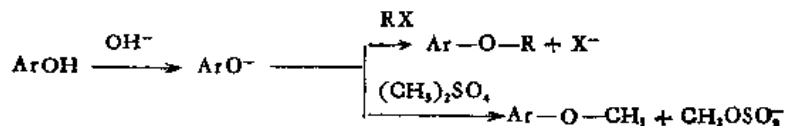
在表 24.1 (24.2 节) 中看到, 吸电子取代基如 $-X$ 或 $-\text{NO}_2$ 能增加酚的酸性; 而推电子基如 $-\text{CH}_3$ 则减低其酸性。因此, 取代基以同样的方式影响酚的酸性和羧酸的酸性(19.14 节); 这当然是与这些基团影响胺的碱性的方式(23.4 节)相反的。吸电子取代基倾向于分散酚离子的负电荷, 而推电子取代基则倾向于加强此电荷。

可以看到,一个连接在芳香环上的基团,能同样地影响可逆反应的平衡位置和不可逆反应的速率。推电子基团有利于反应中的环变得更正一些的反应,例如在亲电取代反应

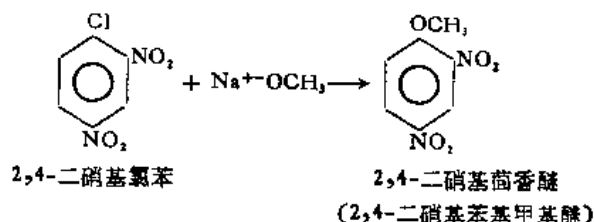
中,或在把一个胺转化成盐的反应中。吸电子基团有利于反应中环变得更负一些的反应,例如在亲核取代反应中,或在把一个酚或一个酸转变成盐的反应中。

24.10 醚的形成. Williamson 合成法

前面已讨论过(12.5节),酚在碱性溶液中和卤代烷反应转变成醚;甲醚也可用硫酸二甲酯来制备。在碱溶液中,酚以酚离子的形式存在,它作为一个亲核剂向卤代物(或硫酸酯)进攻而取代出卤离子(或硫酸酯根离子)。

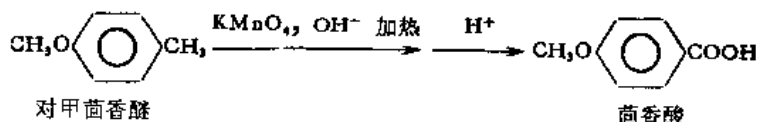


某些醚可用非常活泼的卤代芳烃和醇钠的反应来制备。例如:



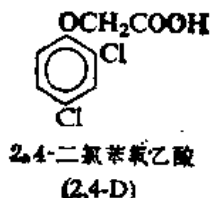
在芳香族亲电取代反应中,虽然烷氧基能使环活化,并且是邻、对位定位,但比起—OH基来,它的这种作用要弱得多。所以芳醚通常不能起非得有酚的特别高的活性才能发生的反应:偶联反应, Kolbe 反应, Reimer-Tiemann 反应等。这个活性上的差别可能是由于醚不像酚,不能电离成非常活泼的酚离子。

由于环的活性较低,芳香醚不像酚那样易于氧化。例如:



前面曾经讨论过醚的被酸断裂反应(12.7节)。用浓的氢碘酸断裂甲基芳基醚是一个重要的分析法的基础(使生成 MeI 并加以测定)。

问题 24.10 2,4-二氯苯氧乙酸是一种重要的除草剂,称为 2,4-D。概要写出从苯或甲苯和乙酸合成这个化合物的方程式。



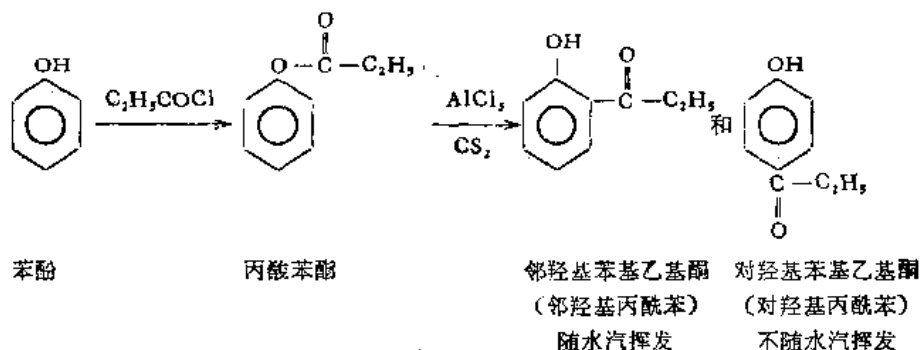
问题 24.11 2-氨基-4-硝基苯酚的正丙醚是一个迄今所合成的最甜的化合物之一,其甜度约为普通蔗糖的 5000 倍。它可从二硝基化合物通过二硫化铵的还原而制得。概述从苯或甲苯及任何脂肪族试剂合成此物的方法。

24.11 酯的生成、Fries 重排

像 19.16, 20.8 和 20.15 节中所讨论的, 酚通常可用酸、酰氯或酸酐转变成它的酯。

问题 24.12 预测在铁存在下苯甲酸苯酯和一摩尔溴作用后的产物。

当酚的酯与氯化铝共热时,酰基从酚的氧上转移到环的邻位或对位,这样就生成了一个酮。这个反应称为 Fries 重排,它常常用来代替直接酰化以合成酚酮。例如:



至少在某些场合下,重排反应中似乎有酰基正离子 (RCO^+) 的产生,后者再像普通的 Friedel-Crafts 酰基化反应那样进攻苯环。

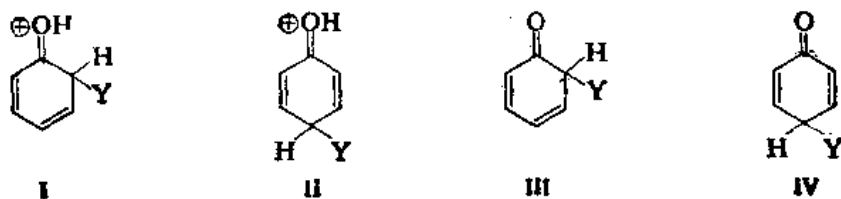
问题 24.13 从 Fries 重排得到的邻位和对位异构体的混合物常可用水蒸汽蒸馏法加以分离,此时只有邻位异构体被蒸出。对此你如何解释?

问题 24.14 4-正己基雷琐辛用于某些防腐剂中。简述从间苯二酚和任何脂肪族试剂制备此化合物的方法。



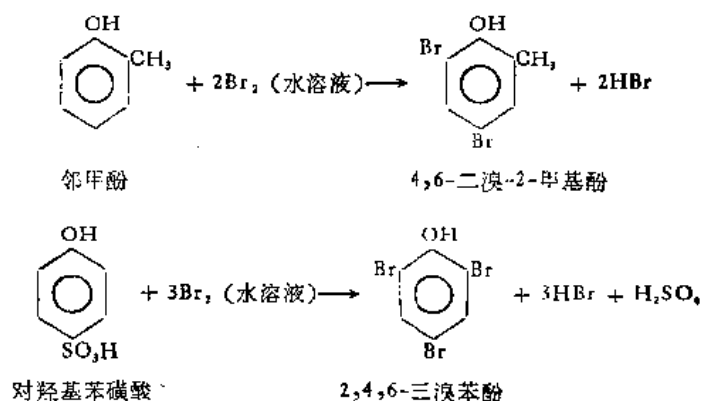
24.12 环上的取代反应

对于亲电取代反应,酚基基本上以同氨基一样的方式使芳环强烈活化。但是,中间体不可能是正碳离子,而可能是铎离子(像 I 和 II),其中每个原子(除了氢)都具有一个完整的电子八隅体;铎离子的形成比从苯环衍生出碳正离子要快得多。对酚离子的进攻能产生出一个更加稳定的——和生成得更快的——中间体,即不饱和酮(如 III 和 IV)。

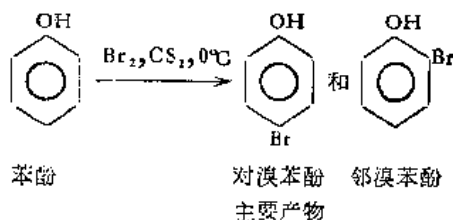


对于酚,要像对于胺一样经常特别小心地防止其发生多取代反应和氧化反应。

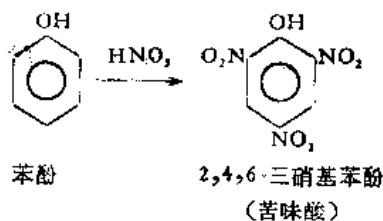
用溴的水溶液处理酚时,结果 $-\text{OH}$ 基的邻位和对位的各个氢都被溴所取代,有时甚至还可引起某些其它基团被取代。例如:



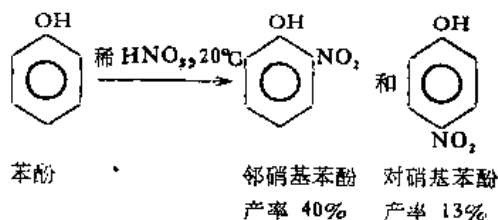
如果在像氯仿、四氯化碳或二硫化碳之类的低极性溶剂中进行卤代反应,则可使反应局限于单卤代。例如:



苯酚可被浓硝酸转变成 2,4,6-三硝基苯酚(苦味酸),然而此硝化反应伴随有相当程度的氧化反应。



为了获得一硝基苯酚,必须使用稀硝酸,并须在低温下反应;即使这样,产率还是很低。(其异构产物很容易用水蒸汽蒸馏法分离,为什么?)。



问题 24.15 苦味酸可用硝酸处理 2,4-苯酚二磺酸来制备。(a) 详述发生此反应的机理。(b) 这个方法优于苯酚的直接硝化的优点何在?

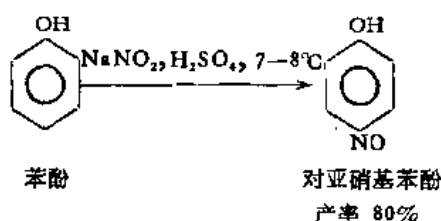
烷基苯酚可通过苯酚的 Friedel-Crafts 烷基化反应制得,但产率往往很低。

虽然酚酮可用苯酚的直接酰基化反应制备,但却往往是通过 Fries 重排分两步制得的(24.11 节)。

问题 24.16 苯酚的磺化产物取决于反应温度: 在 15—20℃, 主要得邻位产物; 在 100℃, 主要得对位产物。在 100℃ 时, 邻羟基苯磺酸一经生成, 就被硫酸转变成对位异构体。如何说明这些事实?(提示: 见 9.27 节。)

此外, 酚类还能起许多其他反应, 也都是亲电取代反应, 之所以可能起这些反应, 是由于环的活性特别高。

亚硝酸可将酚转变成亚硝基酚:



酚是活泼到足能被弱亲电试剂亚硝基正离子 ^+NO 所进攻的为数很少的几类活性化合物之一。

问题 24.17 $-\text{NO}$ 基易被硝酸氧化成 $-\text{NO}_2$ 基。试提出一个比本节早先谈到的更好的合成对硝基酚的方法。

我们已经知道, 苯酚的环活泼到足可被重氮盐所进攻, 生成偶氮化合物。这个反应已在 23.19 节中详细讨论过了。

24.13 Kolbe 反应. 酚酸的合成

用二氧化碳处理苯酚的盐时就发生羧基 ($-\text{COOH}$) 取代环上氢的反应。这个反应称为 **Kolbe 反应**; 其最重要的应用是将苯酚转变成邻羟基苯甲酸, 又称水杨酸。虽然也会生成一些对羟基苯甲酸, 但这两个异构体很易用水蒸汽蒸馏法加以分离; 邻位异构体较易挥发(为什么?)。

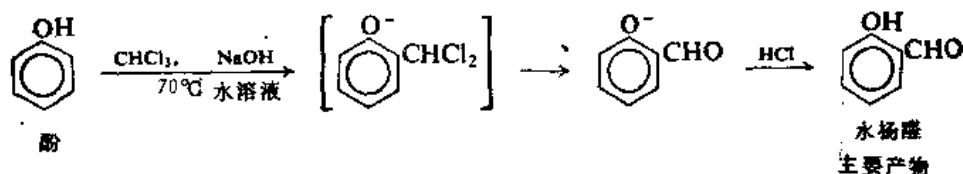


看来 CO_2 最初可能是连结在酚盐的氧上的, 而不像连在环上。但不论是哪种情况; 最终产物几乎肯定是由缺电子的碳对高活性的环作亲电进攻而生成的。

问题 24.18 阿司匹林是乙酰水杨酸(邻乙酰氧基苯甲酸, $o\text{-CH}_3\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$); 冬青油是水杨酸甲酯。简述从苯酚合成这两个化合物的方法。

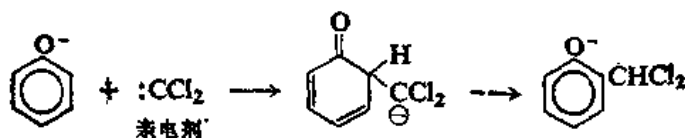
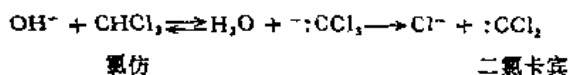
24.14 Reimer-Tiemann 反应. 酚醛的合成. 二氯卡宾

当用氯仿和氢氧化钠水溶液处理酚时,可在芳香环上引进一个醛基 $-CHO$,一般进入 $-OH$ 的邻位. 这个反应称为 **Reimer-Tiemann 反应**. 例如:



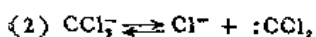
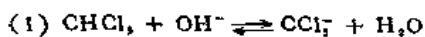
最初所生成的是取代的苧叉二氯,但随后即被碱性反应介质所水解.

Reimer-Tiemann 反应是在高活性酚离子的环上所起的亲电取代反应. 亲电剂是二氯卡宾, $:\text{CCl}_2$, 它是通过氯仿和碱作用而生成的. 虽然二氯卡宾是电中性的,但它含有一个只有电子六隅体结构的碳原子,因此是强烈亲电性的.



以前(8.26节)曾谈到过二氯卡宾作为加到碳-碳双键上去的一种作用物. 那里的情和这里一样,都可认为它是通过氯仿和强碱作用而生成的.

通过下面的反应系列生成二氯卡宾,已为多方面的实验事实所证实. 这主要应归功于俄亥俄州立大学的 Jack Hine 所作的出色工作.



快
→ 产物(与烯烃加成、起 Reimer-Tiemann 反应、水解等)

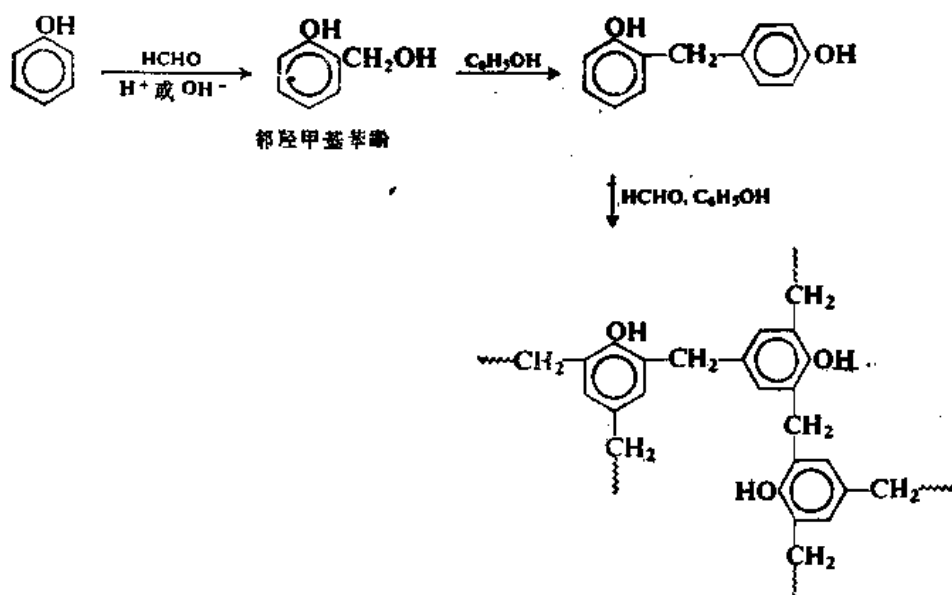
问题 24.19 下列各事实和上述的机理有什么联系? 要说得具体些.

- (a) CHCl_3 进行碱性水解反应远远快于 CCl_4 或 CH_2Cl_2 .
- (b) 将普通的氯仿在含有 OD^- 的 D_2O 中进行水解. 当反应中止并回收剩余的氯仿时,发现它含有氘. (提示: 见 7.19 节.)
- (c) 外加的 Cl^- 的存在可使 CHCl_3 的碱性水解减慢.
- (d) 当把 CHCl_3 在有 I^- 存在下所进行的碱性水解中止时,不仅回收得到 CHCl_3 , 而且还回收得到 CHCl_2I . (没有碱存在时, CHCl_3 不与 I^- 作用.)
- (e) 在碱存在下, CHCl_3 与丙酮反应生成 1,1,1-三氯-2-甲基-2-丙醇.

24.15 与甲醛的反应. 酚-甲醛树脂

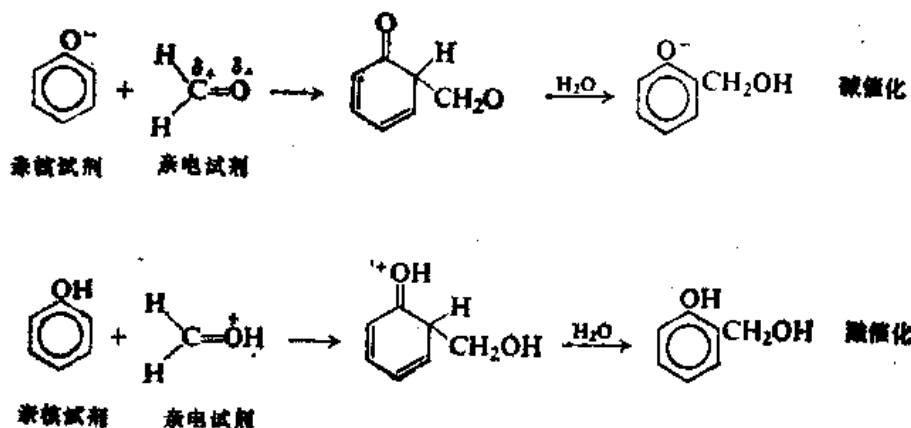
最古老的合成聚合物中,至今仍是极为重要的有从酚和甲醛反应而得到的聚合物: 酚

醛树脂(“电木”及与它有关的聚合物)。在碱或酸存在下,用甲醛处理苯酚,可得到一种高分子量的物质,其中的酚环被 $-\text{CH}_2-$ 基团联结起来:



形成这种聚合物的各个阶段可能如下:首先,苯酚和甲醛反应形成邻或对羟甲基苯酚。羟甲基苯酚然后同另一个苯酚分子反应,失去一分子水,生成两个苯环被一个 $-\text{CH}_2-$ 键联结起来的化合物。然后这个过程再继续下去,生成高分子量的产物。因为在每个苯酚分子上有三个易受进攻的位置,所以最终产物含有许多交联键,因而具有一种刚性结构。

这个第一阶段既可以看作是甲醛的缺电子的碳对苯环的亲电取代反应,也可以看作是芳香环对羰基的亲核加成反应。碱对反应的催化是通过把苯酚变成更活泼(更为亲核)的苯氧离子。酸对反应的催化是通过把甲醛质子化,因而增加了羰基碳的缺电子性。



24.16 酚 的 分 析

酚的最特征的性质是它们所具有的特定的酸性。酚中的大多数(24.3 和 24.9)的酸性比水强,但比碳酸弱。因此,一个不溶于水但能溶于氢氧化钠水溶液而不溶于碳酸氢钠水

溶液的化合物，多半是个酚。

许多(但不是所有的)酚和三氯化铁能生成有色的络合物(颜色从绿到蓝、紫乃至红色)。(烯醇也给出这个试验。)

酚类常常是通过生成溴代产物及某些酯和醚类来加以鉴定的

问题 24.20 酚类常可转变成芳氧乙酸($\text{ArOCH}_2\text{COOH}$)而得到鉴定。试为制备这些衍生物提出一个试剂和一个步骤(提示:见 24.10 节)。除熔点外,芳氧乙酸还有什么其它性质可用来鉴定酚?(提示:见 19.21 节。)

24.17 酚的光谱分析

红外。正如在图 24.2 中所看到的,酚像醇一样,由于 O—H 的伸缩振动在 $3200\text{—}3600$ 厘米 $^{-1}$ 区域中显示出一个强而宽的吸收带。

O—H 伸缩振动, 强, 宽

酚(或醇), $3200\text{—}3600$ 厘米 $^{-1}$

可是酚和醇的 C—O 伸缩振动吸收带的位置各不相同(与 17.6 节比较)。

C—O 伸缩振动, 强, 宽

酚, 1230 厘米 $^{-1}$ 左右 醇, $1050\text{—}1200$ 厘米 $^{-1}$

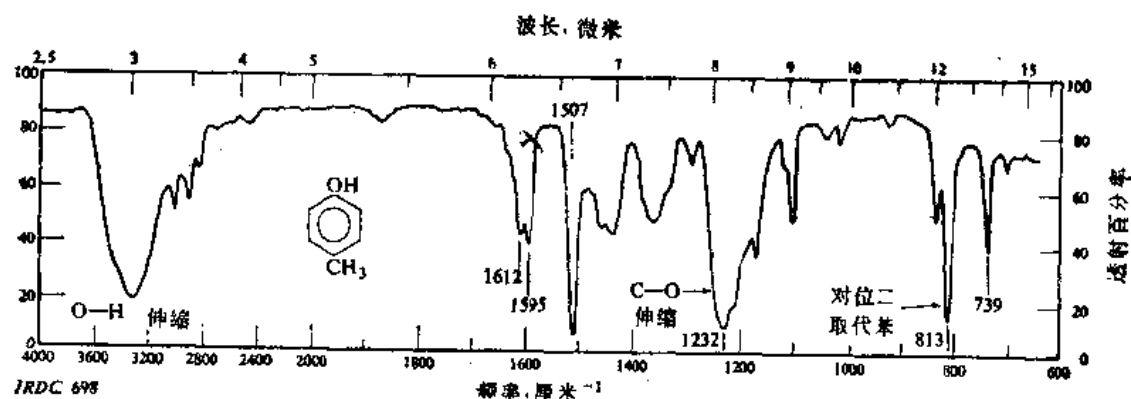


图 24.2 对甲酚的红外光谱。

当然,酚醚不显示出 O—H 吸收带,而显示出 C—O 伸缩振动。

C—O 伸缩振动, 强, 宽

芳基和乙烯基醚, $1200\text{—}1275$ 厘米 $^{-1}$, 及较弱的, $1020\text{—}1075$ 厘米 $^{-1}$

烷基醚 $1060\text{—}1150$ 厘米 $^{-1}$

(与某些含氧化合物的比较,见表 20.3)

核磁共振谱。 酚的 O—H 质子吸收像醇一样,受氢键强度的影响,因而也受温度、浓度和溶剂的性质的影响。信号可在 $\delta 4\text{—}7$ 范围内的任何一处出现,如果存在分子内氢键,那末将在更低处出现: $\delta 6\text{—}12$ 。

习 题

1. 写出下列诸化合物的结构式

- | | |
|---------------|-----------|
| (a) 2,4-二硝基苯酚 | (g) 苦味酸 |
| (b) 间甲酚 | (h) 乙酸苯酯 |
| (c) 氢醌 | (i) 茴香醚 |
| (d) 雷琐辛(间苯二酚) | (j) 水杨酸 |
| (e) 4-正己基雷琐辛 | (k) 水杨酸乙酯 |
| (f) 儿茶酚(邻苯二酚) | |

2. 写出自下列化合物制备苯酚所需的试剂及其关键性的反应条件:

- | | |
|--------|-------------|
| (a) 苯胺 | (c) 氯苯 |
| (b) 苯 | (d) 枯烯(异丙苯) |

3. 概述下列各物的合理的工业合成法的步骤:

- | | |
|---|--|
| (a) 从山毛榉木焦油中的愈疮木酚 $o\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH}$ 合成儿茶酚 | |
| (b) 从苯酚合成儿茶酚 | (d) 从氯苯合成苦味酸 |
| (c) 从苯合成雷琐辛 | (e) 从儿茶酚合成藜芦醚 $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2$ |

4. 概述一个合理的自苯和(或)甲苯以及任何所需的脂肪族化合物和无机试剂合成下列各化合物的实验室法:

- | | |
|----------------|--------------------|
| (a) —(c) 三个甲苯酚 | (i) 5-溴-2-甲基苯酚 |
| (d) 对碘苯酚 | (k) 2,4-二硝基苯酚 |
| (e) 间溴苯酚 | (l) 对异丙基苯酚 |
| (f) 邻溴苯酚 | (m) 2,6-二溴-4-异丙基苯酚 |
| (g) 3-溴-4-甲基苯酚 | (n) 2-羟基-5-甲基苯甲醛 |
| (h) 2-溴-4-甲基苯酚 | (o) 邻甲氧基苯酚 |
| (i) 2-溴-5-甲基苯酚 | |

5. 试写出邻甲苯酚和下列各化合物反应(如有的话)的主要有机产物的结构和名称:

- | | |
|---------------------------------|--|
| (a) NaOH 水溶液 | (n) 氯化亚砷 |
| (b) NaHCO_3 水溶液 | (o) 三氯化铁溶液 |
| (c) 热而浓的 HBr | (p) $\text{H}_2, \text{Ni}, 200^\circ\text{C}, 20$ 大气压 |
| (d) 硫酸二甲酯、NaOH 水溶液 | (q) 冷而稀的 HNO_3 |
| (e) 溴苯、NaOH 水溶液 | (r) $\text{H}_2\text{SO}_4, 15^\circ\text{C}$ |
| (f) 溴苯、NaOH 水溶液 | (s) $\text{H}_2\text{SO}_4, 100^\circ\text{C}$ |
| (g) 2,4-二硝基氯苯、NaOH 水溶液 | (t) 溴水 |
| (h) 乙酸、 H_2SO_4 | (u) Br_2, CS_2 |
| (i) 乙酸酐 | (v) NaNO_2 、稀 H_2SO_4 |
| (j) 邻苯二甲酸酐 | (w) (v) 的产物 + HNO_3 |
| (k) 对硝基苯甲酰氯、吡啶 | (x) 氯化对硝基重氮苯 |
| (l) 苯磺酰氯、NaOH 水溶液 | (y) $\text{CO}_2, \text{NaOH}, 125^\circ\text{C}, 5$ 大气压 |
| (m) (i) 的产物 + AlCl_3 | (z) $\text{CHCl}_3, \text{NaOH}$ 水溶液, 70°C |

6. 以茴香醚代替邻甲酚, 回答习题 5.

7. 以苯醇代替邻甲苯酚, 回答习题 5 的 (a) 到 (o) 部分.

8. 在不参考附表的情况下将下列各组中的化合物按酸性强弱次序进行排列.

- (a) 苯磺酸、苯甲酸、苯醇、苯酚

- (b) 碳酸、苯酚、硫酸、水
- (c) 间溴苯酚、间甲苯酚、间硝基苯酚、苯酚
- (d) 对氯苯酚、2,4-二氯苯酚、2,4,6-三氯苯酚

9. 说出能区别下列各组化合物的简便化学试验法:

- (a) 苯酚和邻二甲苯
- (b) 对乙基苯酚、对甲基茴香醚、及对甲基苄醇
- (c) 2,5-二甲基苯酚、苯甲酸苯酯、间甲苯甲酸
- (d) 茴香醚和邻甲苯胺
- (e) 乙酰水杨酸、乙酰水杨酸乙酯、水杨酸乙酯、及水杨酸
- (f) 间二硝基苯、间硝基苯胺、间硝基苯甲酸及间硝基苯酚

正确说明你将如何做和如何观察。

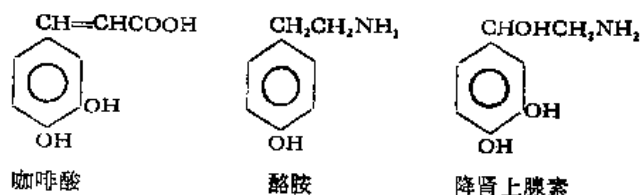
10. 阐述一些能把习题 9 的 (a), (c), (d) 和 (f) 中的各化合物进行分离的简便化学方法, 要以基本上纯粹的形式回收各组分。

11. 概述一个从给定的芳香族原料出发并使用任何需要的脂肪族化合物和无机试剂以合成下列各化合物的合理的实验室法的所有步骤:

- (a) 从氯苯合成 2,4-二氨基苯酚(用作照相显影剂)
- (b) 从儿茶酚合成 4-氨基-1,2-二甲氧基苯
- (c) 从雷琐辛合成 2-硝基-1,3-二羟基苯(提示: 见 15.12 节问题 15.7.)
- (d) 从菜(1,3,5-三甲基苯)合成 2,4,6-三甲基苯酚
- (e) 从苯酚合成对叔丁基苯
- (f) 从苯酚合成 4-(对羟基苯基)-2,2,4-三甲基戊烷
- (g) 从苯酚合成 2-苯氧基-1-溴乙烷(提示: 和 $C_6H_5OCH_2CH_2OC_6H_5$ 一起生成.)
- (h) 从苯酚合成苯基乙烯基醚
- (i) 苯基乙烯基醚和酸共热时将给出什么产物?
- (j) 从间甲苯酚合成 2,6-二硝基-4-叔丁基-3-甲基茴香醚(合成麝香)
- (k) 从甲苯合成 5-甲基-1,3-二羟基苯(苍黑酚, 石蕊染料的母体)

12. 试概述一个用苯、甲苯或任何在 24.4 节中所举出的天然产物以及任何其它需要的试剂以合成下列各化合物的合理方法。

- (a) 咖啡酸, 得自咖啡豆
- (b) 酪胺, 存在于麦角中(提示: 见 21.9 节问题 21.22a)
- (c) 降肾上腺素, 一种肾上腺激素



13. 在各种溶剂中, 氯苯和酚钠之间的反应都遵循二级反应动力学; 但产物的性质变化很大。(a) 在二甲基甲酰胺、二氧六环或四氢呋喃中, 此反应只产生苄基苯基醚。试详细指出这个反应的机理。它属于哪种类型的反应? (b) 在水溶液中, 醚的产率减少一半, 此外还得到邻和对苄基苯酚。试详细指出形成后两个产物的机理。这个反应属于哪种(或哪一些)类型? (c) 对于 (a) 及 (b) 之间的差别的合理解释是什么? (d) 在甲醇或乙醇中, 反应像 (a) 那样地发生; 在液态苯酚或 2,2,2-三氟乙醇中, 反应像 (b) 那样地发生。如何说明这些差别?

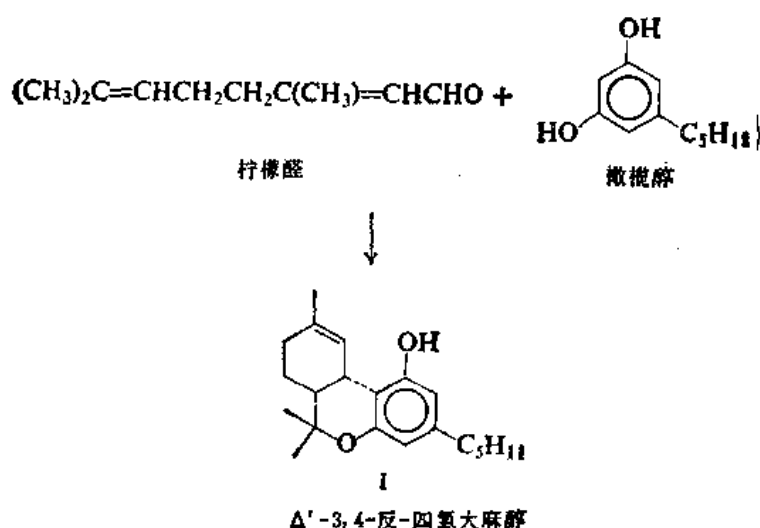
14. 当间苯三酚(1,3,5-三羟基苯)溶于浓 HClO_4 时, 它的核磁共振谱在 $\delta 6.12$ 和 $\delta 4.15$ 处显示出两个面积相等的峰, 1,3,5-三甲氧基苯和 1,3,5-三乙氧基苯的同样的溶液也显示出同样的核磁共振峰. 稀释时, 原来的化合物可回收, 并且未发生变化. 这些化合物在 D_2SO_4 中的溶液也显示出这些峰, 但于放置时峰逐渐消失.

如何说明这些现象? 在酸性溶液中生成了什么? 预料从 1,3,5-三甲氧基苯的 D_2SO_4 溶液中将回收到什么?

15. 三芳基甲醇 (Ar_3COH) 用酸性过氧化氢处理, 产生 50:50 的酮 (ArCOAr) 和酚 (ArOH) 的混合物. (a) 试写出这个反应的可能的机理的所有步骤. (b) 试推测从对甲氧基三苯甲醇, $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{COH}$, 和从对氯三苯甲醇所得到的主要产物.

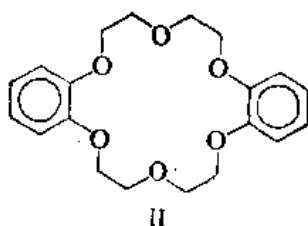
16. (a) 预测苯酚和环氧乙烷的反应产物. (b) 详细说明此反应可被酸或碱所催化这一事实.

17. (a) 当萜烯柠檬醛在稀酸存在下和橄榄醇反应时, 得到一个含有 I 的各种产物的混合物, I 是由印度大麻茎和叶制成的麻醉品中一个具有生理活性的组分的外消旋体 ($\text{C}_{15}\text{H}_{26}$, 是正戊基). 试指出形成 I 的可能的机理中的所有步骤.



(b) 上述橄榄醇可从 3,5-二羟基苯甲酸制得. 概要写出此合成中的所有步骤.

18. (a) 冠醚的发现实属“意外”——属于一类往往使留心观察和富于想象力的实验者获得重大发现的意外遭遇. 化合物 II 是 Pedersen 无意中制得的第一个冠醚, 系由邻苯二酚和二(2-氯乙基)醚在氢氧化钠存在下反应而得. 写出其中的反应式.



(b) Pedersen 制得的 II 为白色晶体, 不溶于像甲醇之类的含羟基的溶剂, 但加入 NaOH 时便可使其易溶. 这一点使他认为 II 可能是个酚. 为什么? 这些条件下形成的酚可能有怎样的结构?

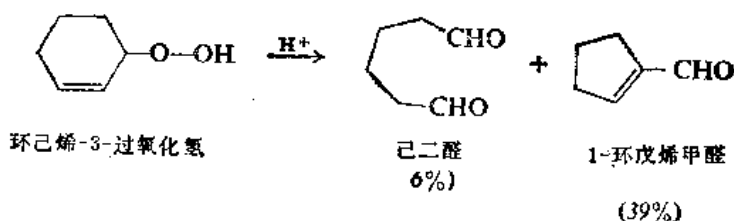
(c) 但红外和核磁共振谱表明无 $-\text{OH}$. 此外, Pedersen 发现, 不仅加 NaOH 而且加任何可溶性的钠盐均可使 II 溶解. 如何说明这些钠盐的作用? 加入例如 NaCl 时发生了什么?

(d) 在 5.8 节中曾学到过, 制取大环时所用的技术是将闭环反应置于高度稀释的条件下进行反应. 这是为什么? 写出方程式以表明为何人们会自然地想到此处需用这种技术; 也就是, 指出预料会发生另

外那个反应。

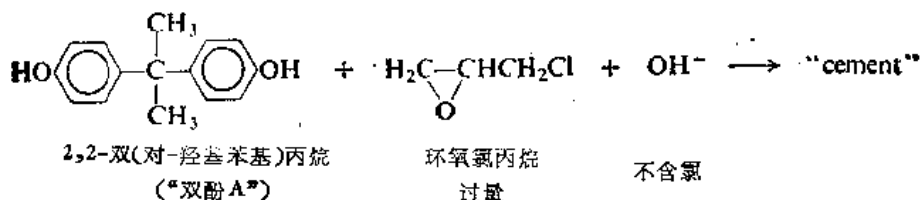
(c) 与 (d) 中的预料相反, Pedersen 发现在合成中只要有 Na^+ , 甚至最好是 K^+ , 存在下便可在正常浓度下获得高产率的 II。你能提出这些正离子如此戏剧性地影响反应过程的一条途径吗? (提示: 见图 12.1.)

19. (a) 写出下述转变中所包括的可能的机理的各个步骤。(提示: 别忘了 21.5 节.)



(b) 这里说明了在迁移能力上的一个重要差别。它是什么?

20. 在使用环氧胶接剂时, 我们要先把液态的“胶接剂”和“固化剂”混和起来, 把混和物涂于待胶合的表面上, 然后使它们彼此接触, 等待发生固化。液态的胶接剂是由下列反应制得的一种低分子量聚合物:



固化剂可用很多化合物中的任一种: 例如, 二乙撑三胺, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 。

(a) 液态胶接剂的结构是什么? 它是怎样形成的? 使用过量环氧氯丙烷的目的是什么? (b) 固化时发生了什么? 最终的环氧树脂的结构是怎样的? (c) 提出一个由苯酚开始制备双酚 A 的方法。

21. 试写出所有以下各化合物的结构:

(a) 对硝基苯酚 + $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + \text{NaOH}$ (水溶液) \longrightarrow $\text{A}(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2\text{N})$

$\text{A} + \text{Sn} + \text{HCl} \longrightarrow \text{B}(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON})$

$\text{B} + \text{NaNO}_2 + \text{HCl}$, 然后苯酚 $\longrightarrow \text{C}(\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2)$

$\text{C} + \text{硫酸二乙酯} + \text{NaOH}$ (水溶液) $\longrightarrow \text{D}(\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2)$

$\text{D} + \text{SnCl}_2 \longrightarrow \text{E}(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON})$

$\text{E} + \text{乙酰氯} \longrightarrow$ 非那西汀 ($\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$), 一种止痛剂和退热药。

(b) β -(邻羟基苯基)乙醇 + $\text{HBr} \longrightarrow \text{F}(\text{C}_8\text{H}_9\text{OBr})$

$\text{F} + \text{KOH} \longrightarrow$ 香豆满 ($\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$), 不溶于 NaOH

(c) 苯酚 + $\text{ClCH}_2\text{COOH} + \text{NaOH}$ (水溶液), 然后 $\text{HCl} \longrightarrow \text{G}(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3)$

$\text{G} + \text{SOCl}_2 \longrightarrow \text{H}(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl})$

$\text{H} + \text{AlCl}_3 \longrightarrow$ 3-香豆满酮 ($\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$)

(d) 对伞花烃(对异丙基甲苯) + 浓 $\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{I} + \text{J}$ (两者都是 $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$)

$\text{I} + \text{KOH} + \text{热}$, 然后再加 $\text{H}^+ \longrightarrow$ 香芹酚 ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$), 存在于某些精油中

$\text{J} + \text{KOH} + \text{热}$, 然后再加 $\text{H}^+ \longrightarrow$ 百里酚 ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$), 得自百里油

$\text{I} + \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{K}(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{S})$

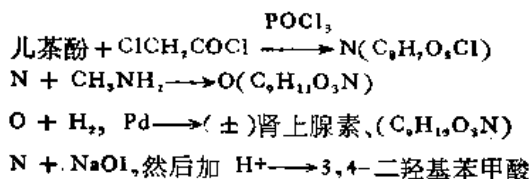
对甲基苯甲酸 + 发烟硫酸 $\longrightarrow \text{K}$

(e) 茴香脑(24.4 节) + $\text{HBr} \longrightarrow \text{L}(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{OBr})$

$\text{L} + \text{Mg} \longrightarrow \text{M}(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2)$

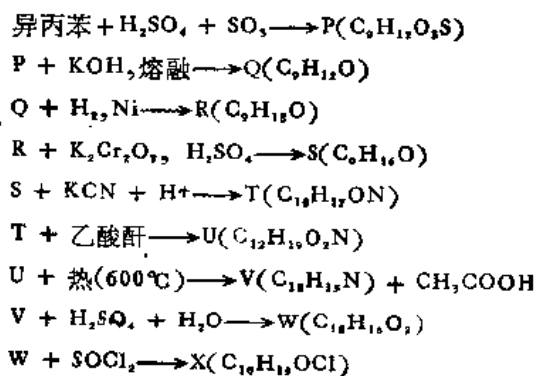
$M + HBr$, 加热 \rightarrow 己雌酚 ($C_{18}H_{22}O_2$), 一种合成的雌激素(雌性激素)

22. 肾上腺激素(一)-肾上腺素是首先被分离出来, 也是首先被合成的激素。它的结构为下列合成所证实:

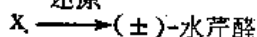


肾上腺素的结构是怎样的?

23. (一)-水芹醛, $C_{10}H_{16}O$, 是在桉树油中发现的一种萜烯。它可被 Tollens 试剂氧化成(一)水芹酸($C_{10}H_{14}O_2$), 后者很容易地只吸收一摩尔氢, 生成二氢水芹酸($C_{10}H_{16}O_2$)。(\pm)水芹醛已按下列步骤合成:



还原



(a) 水芹醛最可能的结构是什么? (b) 为什么合成的水芹醛是没有旋光性的? 这种无旋光性首先出现在本合成的哪一步? (c) 二氢水芹酸实际上是两个无旋光性的异构体的混合物。写出这些异构体的结构式并说明其无旋光性的原因。

24. 化合物 $Y(C_6H_6O)$ 不溶于水、稀盐酸及 $NaHCO_3$ 水溶液; 但溶于稀 $NaOH$ 水溶液。当用溴水处理 Y 时, 它迅速转变成分子式为 C_6H_5OBr 的化合物。 Y 有怎样的结构?

25. 从月桂叶油中分离出两个异构的化合物 Z 和 AA ; 它们都具有 $C_{10}H_{18}O$ 的分子式。它们都不溶于水、稀酸和稀碱。对于稀的 $KMnO_4$ 和 Br_2/CCl_4 , 它们都呈正反应。经剧烈氧化后, 都生成茴香酸($P-CH_2OC_6H_4COOH$)。

(a) 至此, Z 和 AA 可能的结构是什么?

(b) 催化氢化可使 Z 和 AA 转变成同一个化合物, $C_{10}H_{18}O$ 。现在 Z 和 AA 有怎样可能的结构?

(c) 阐述一些能通过它们来确定 Z 和 AA 的结构的化学步骤(合成除外)。

(d) 化合物 Z 可按下列方法合成:



Z 的结构是怎样的?

(e) 当 Z 和浓碱强烈共热时, 它就转变成 AA 。 AA 的最可能的结构是什么?

(f) 试提出一个从对溴茴香醚开始的, 能用它独立地证实 AA 的结构的合成步骤。

26. 化合物 $BB(C_{10}H_{12}O_3)$ 不溶于水、稀 HCl 和稀 $NaHCO_3$ 水溶液; 但它能溶于稀 $NaOH$ 水溶液。将 BB 的稀 $NaOH$ 溶液煮沸蒸馏, 收集馏出液于 $NaOH$ 溶液中, 有黄色沉淀生成。

将蒸馏瓶中的碱性残留物用稀 H_2SO_4 酸化; 则有一个固体 CC 沉淀出来。将此混合物煮沸时, CC 被水蒸汽蒸馏出来并收集之。 CC 具有 C_6H_6O 的分子式; 它溶于 $NaHCO_3$ 水溶液, 溶解时释放出气体。

(a) 试写出 BB 和 CC 的结构及名称。

(b) 试写出上述所有反应的完整方程式。

27. 佳味备醇 (chavibetol, $C_{15}H_{12}O_2$), 存在于从萎叶中。它能溶于 NaOH 水溶液但不溶于 $NaHCO_3$ 水溶液。

佳味备醇用 (a) 硫酸二甲酯及 NaOH 水溶液处理, 产生化合物 DD($C_{11}H_{14}O_2$); 用 (b) 热的氢碘酸处理时, 产生碘甲烷; 用 (c) 热的浓碱处理时, 生成化合物 EE($C_{10}H_{14}O_2$)。

化合物 DD 不溶于 NaOH 水溶液, 易使稀 $KMnO_4$ 和 Br_2/CCl_4 褪色。用热的浓碱处理 DD 时产生 FF($C_{11}H_{14}O_2$)。

EE 经臭氧化可得一个香草醛(24.4 节)的异构体。

FF 经臭氧分解后产生一个化合物, 它和用硫酸二甲酯处理香草醛时所得的化合物相同。

试问佳味备醇的结构是怎样的?

28. 胡椒碱, $C_{17}H_{19}O_3N$, 是一个存在于黑胡椒中的生物碱。它不溶于水、稀酸和稀碱。当和苛性碱的水溶液共热时, 产生胡椒酸 (piperic acid $C_{12}H_{15}O_4$), 和环状仲胺哌啶 ($C_5H_{11}N$) (见 35.12 节)。

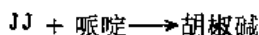
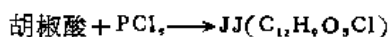
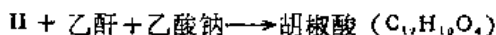
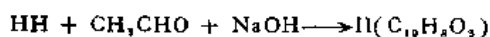
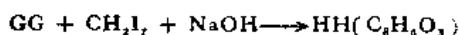
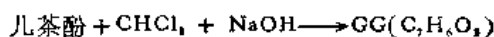
胡椒酸不溶于水而溶于 NaOH 水溶液和 $NaHCO_3$ 水溶液。由滴定知其中和当量为 215 ± 6 。它易与 Br_2/CCl_4 作用, 作用时无 HBr 放出, 产生一个分子式为 $C_{12}H_{13}O_4Br$ 的化合物。小心氧化胡椒酸可得胡椒基酸 (piperonylic acid), $C_8H_7O_4$, 和酒石酸, $HOOCCHOHCHOHCOOH$ 。

当胡椒基酸与 HCl 水溶液在 $200^\circ C$ 加热时, 产生甲醛和原儿茶酸, 即 3,4-二羟基苯甲酸。

(a) 胡椒碱是哪类化合物?

(b) 胡椒基酸、胡椒酸、胡椒碱的结构是怎样的?

(c) 下面的合成能证实你所提出的结构吗?



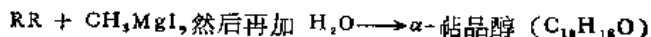
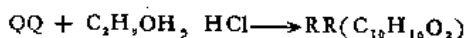
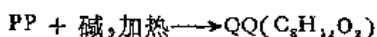
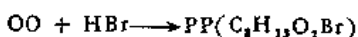
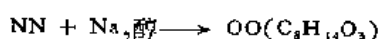
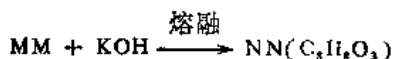
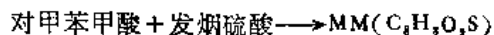
29. 大麦芽碱 (hordinine*, $C_{10}H_{11}ON$) 是存在于大麦芽中的一种生物碱。它溶于稀 HCl 和稀 NaOH; 在其碱溶液中鼓泡通入 CO_2 时, 它又沉淀出来。它和苯磺酰氯作用后产生一个产物 KK, 后者能溶于稀酸。

当用硫酸二甲酯和碱处理大麦芽碱时, 生成一个产物 LL。用碱性 $KMnO_4$ 氧化 LL 时, 得到茴香酸, $p\text{-CH}_3OC_6H_4COOH$; 当 LL 强烈受热时, 则得到对甲氧基苯乙烯。

(a) 哪个(或哪些)结构与这个证据符合?

(b) 试概述一个或几个能证明大麦芽碱结构的合成方法。

30 萜类化合物 α -粘品醇(存在于小豆蔻及马郁兰中)的结构已部分地为下列合成所证实:



*原文误为 Hordinene.——译者注

α -萜品醇的最可能的结构是怎样的?

31. 松柏醇 (coniferyl, $C_{10}H_{12}O_2$) 是从针叶树液汁中得到的化合物。它能溶于 $NaOH$ 水溶液但不溶于 $NaHCO_3$ 水溶液。

(a) 用苯甲酰氯和吡啶处理松柏醇, 生成化合物 SS, $C_{16}H_{18}O_4$; (b) 用冷的 HBr 处理松柏醇, 得 $C_{10}H_{11}O_2Br$; (c) 用热的氢碘酸处理松柏醇, 产生一个挥发性的化合物, 它被鉴定为碘甲烷; (d) 用碘甲烷及碱的水溶液处理松柏醇则生成化合物 TT, $C_{11}H_{14}O_2$ 。

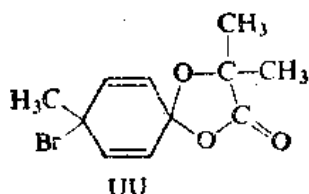
SS 和 TT 两者都不溶于稀 $NaOH$; 它们能使稀 $KMnO_4$ 和 Br_2/CCl_4 迅速褪色。

松柏醇经臭氧分解生成香草醛。

松柏醇具有怎样的结构?

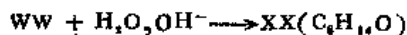
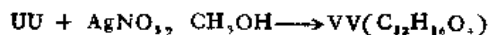
写出上述所有反应的方程式。

32. 当用 Br_2 处理 α -(对甲苯氧基)异丁酸(由对甲酚制得)时, 得到 UU。



(a) UU 属于哪一种化合物? 试提出一个它的形成的机理。

(b) 试写出化合物 VV、WW 及 XX 的结构式。



(c) 在 (b) 中所概述的反应是可以变化的。你认为这个一般方法在合成上有什么普遍的用途?

33. 化合物 AAA-FFF 是酚或有关化合物, 它们的结构已在第十八章习题 21 和 24.4 节中给出。试根据下面列出的红外和(或)核磁共振谱, 定出每个化合物的结构。

AAA, BBB, 和 CCC: 红外光谱在图 24.3 中

核磁共振谱在图 24.4 中

DDD: 核磁共振谱在图 24.5 中

EEE 和 FFF: 红外光谱在图 24.6 中

(提示: 当你定出一些结构之后, 对照红外光谱)

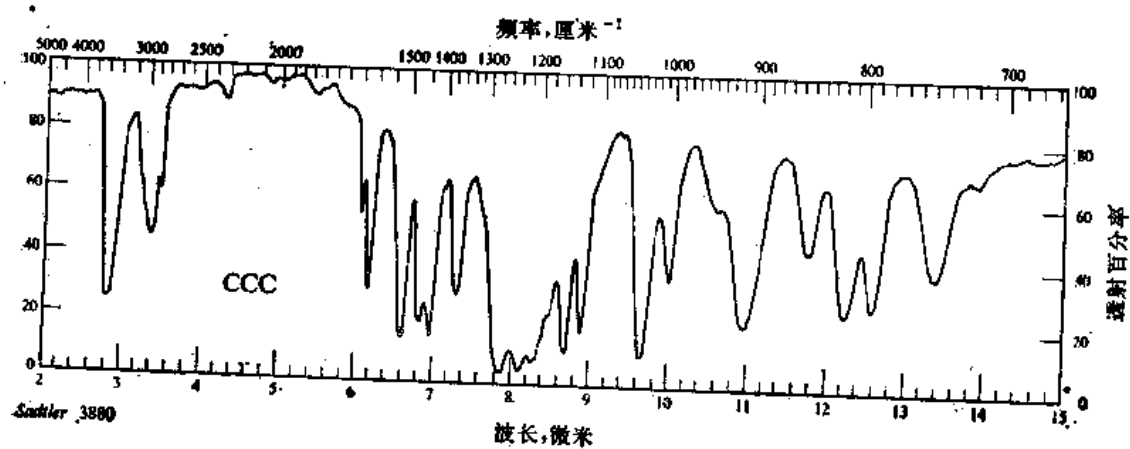
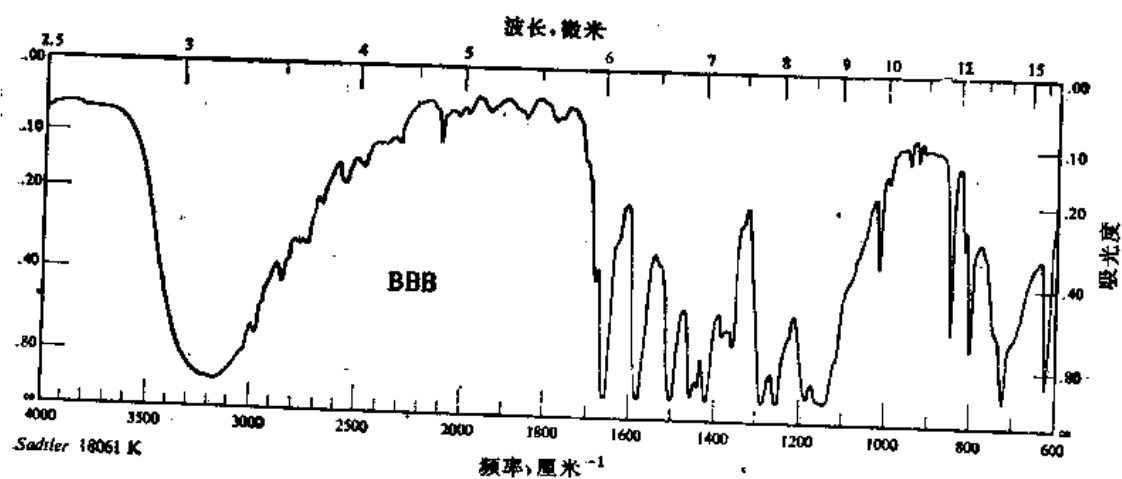
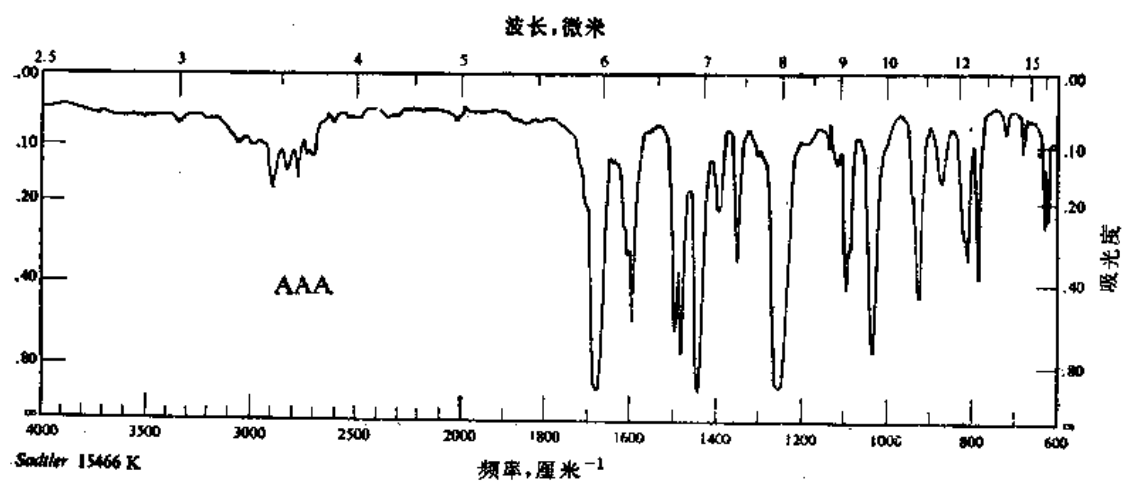


图 24.3 习题 33 的红外光谱。

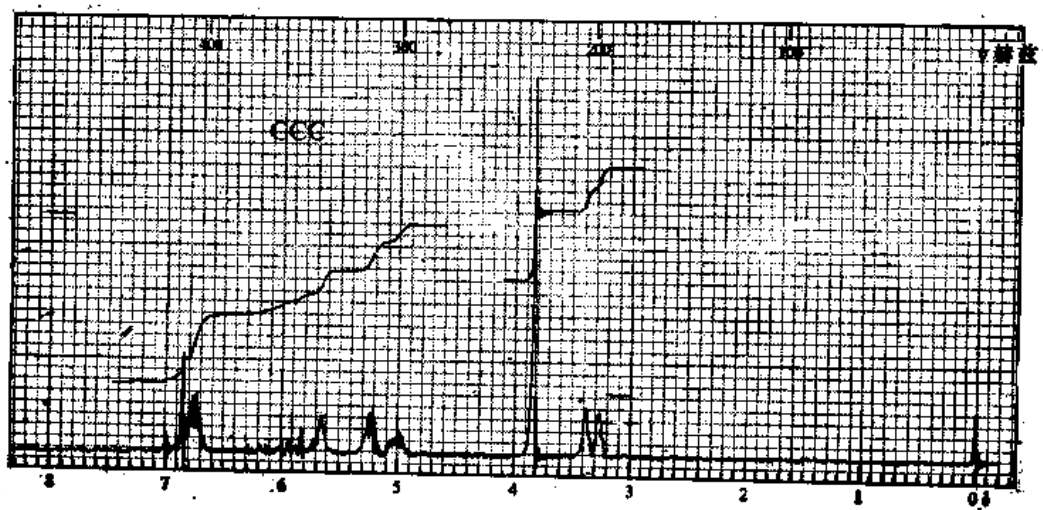
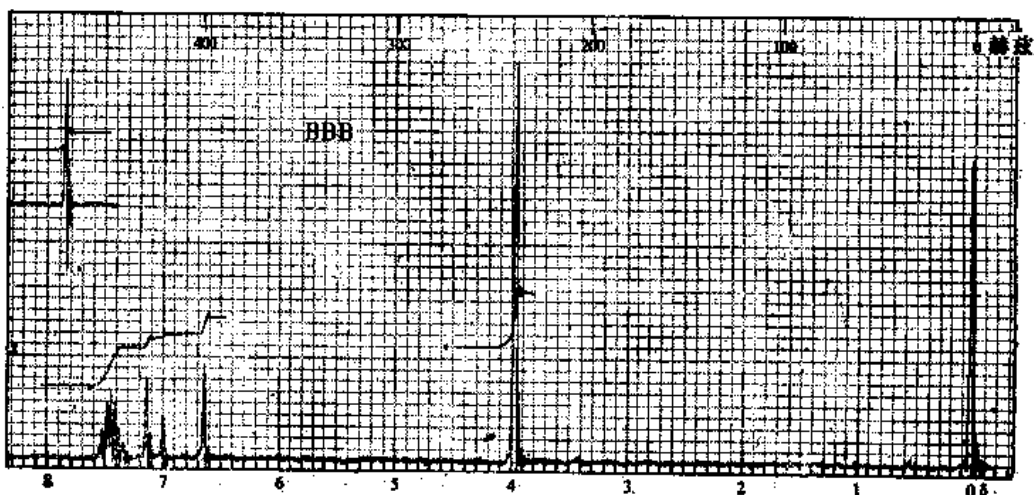
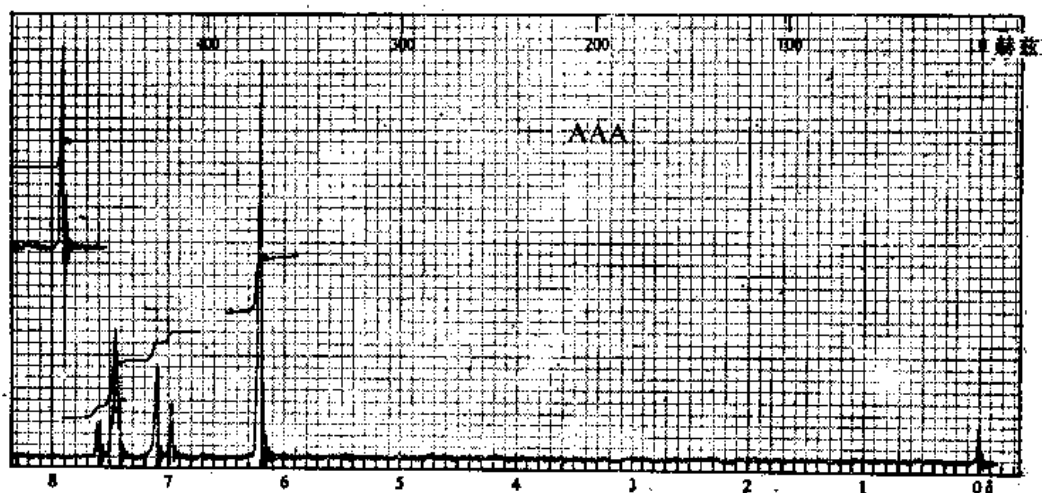


图 24.4 习题 33 的核磁共振谱。

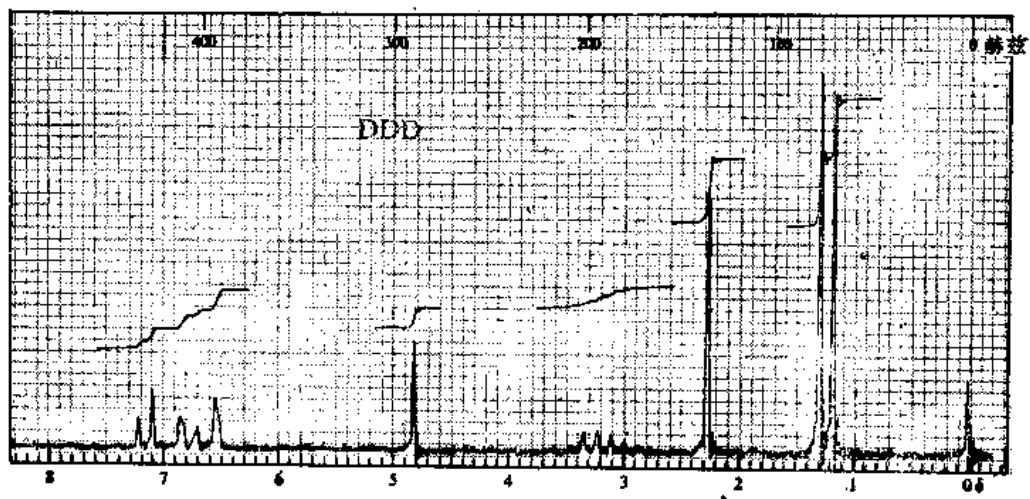
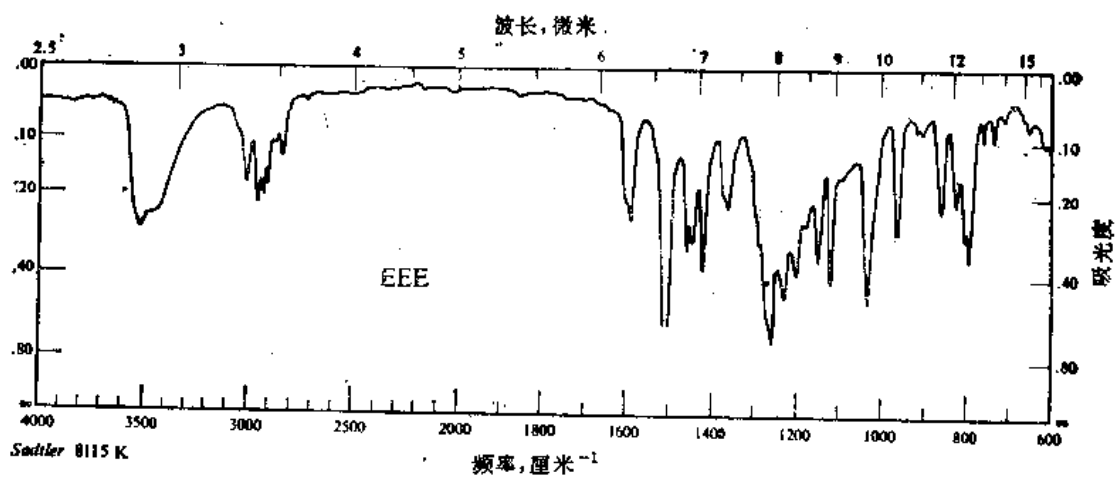
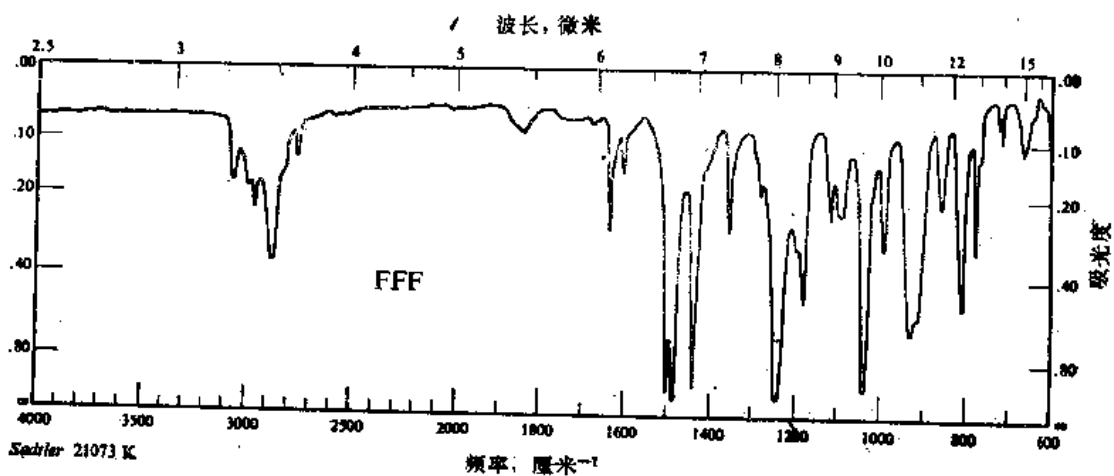


图 24.5 习题 33 的核磁共振谱。



Sadtler 8115 K



Sadtler 21073 K

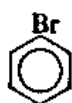
图 24.6 习题 33 的红外光谱。

第二十五章 芳香族卤代物

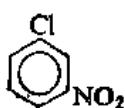
芳香族亲核取代反应

25.1 结 构

卤代芳烃是卤素直接连在芳环上的化合物。它们的通式是 ArX ，其中 Ar 是苯基、取代苯基或下面要学到的其他芳香基团(例如萘基,第三十四章)



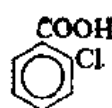
溴苯



间氯硝基苯



对碘甲苯

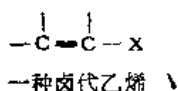


邻氯苯甲酸

含有芳环的卤代物并不都属于卤代芳烃。例如氯苄就不是卤代芳烃,因为卤素不连在芳环上,从结构和性质上来说它只是一个取代的卤代烷,因此将它放在和它非常类似的化合物一起讨论(第十六章)。

由于卤代芳烃在制备和性质上与卤代烷相差很大,所以把卤代芳烃单独列为一章。整个卤代芳烃类化合物不易起亲核取代反应,而亲核取代反应对卤代烷来讲则是它们的特征性反应。然而当芳环上有某些基团存在时,会大大提高卤代芳烃的活性;如不存在这种基团,那末用强碱性的试剂或高温,还是可使之起反应的。下面将看到**芳香族亲核取代反应**可通过两种非常不同的途径来进行:一种是双分子置换机理,这适用于活泼卤代芳烃;一种是消除-加成机理,其中涉及一种叫做苯炔的特殊中间体。

将卤代芳烃和某些全然不属于芳香族的卤代物,像卤素直接与碳-碳双键相接的卤代乙烯类,进行比较是有益的。



我们知道,卤代乙烯和卤代芳烃非常相似。在这两类化合物中,除卤素外,都含有另一个官能团:卤代乙烯含有能起亲电加成的碳-碳双键;卤代芳烃含有能起亲电取代反应的芳环。在这些反应中,卤素对反应的活性和定位都产生特殊的影响。在亲电加成中,卤素使反应钝化,但反应仍符合 Markovnikov 取向(9.15 节);在亲电取代反应中,卤素使反应钝化,但定位仍是邻、对位的(15.19 节)。在这两种情况中,卤素所起的影响是由两种相反的因素的作用所造成的。卤素通过它的诱导效应吸引电子,使整个分子对亲电进攻钝化。卤素通过它的共振效应推电子,从而使分子活化——但只使反应发生在某些位置上。

问题 25.1 详细说明下列事实,并画出适当的结构式:(a) 碘化氢对氯乙烯的加成比对乙烯慢,而且主要生成 1-氯-1-碘乙烷;(b) 氯苯的硝化比苯的硝化慢,且主要发生在邻位,对位。

卤代芳烃和卤代烯烃之间的相似性还在于：两者对于亲核取代反应都比较不活泼，正如我们将要讲到的，基本上都出于同样的原因。而且，这种低反应性是——至少部分地——由对亲电进攻产生异常影响的同一种结构特点所引起的，这个结构特性就是：碳-卤键具有部分的双键性质。

必须记住，卤代芳烃的“活性低”，只是对卤代烷的经过广泛研究过的某几类熟知的代表性的反应而言。1953年以前，卤代芳烃基本上似乎只能起一种反应——就是这种反应也很难。现在逐渐知道，卤代芳烃实际上能起许多反应；正象在“不活泼”的烷烃中的情况一样(3.18节)，问题只在于要给它们提供合适的条件并掌握观察所发生的反应的技能。在这些反应中，因时间关系我们只讨论其中的两个，然而应该了解，除此之外还存在着别的反应：例如游离基反应，以及 Joseph Bunnett (7.20节)称之为碱-催化的卤素异构化反应(第二十五章习题23)。

25.2 物理性质

除非因其他官能团的存在而有所改变外，一般卤代芳烃的物理性质和相应的卤代烷非常相像。例如，氯苯和溴苯的沸点与正己基氯和正己基溴的沸点非常相近；像卤代烷一样，卤代芳烃不溶于水，而溶于有机溶剂。

表 25.1 卤代芳烃

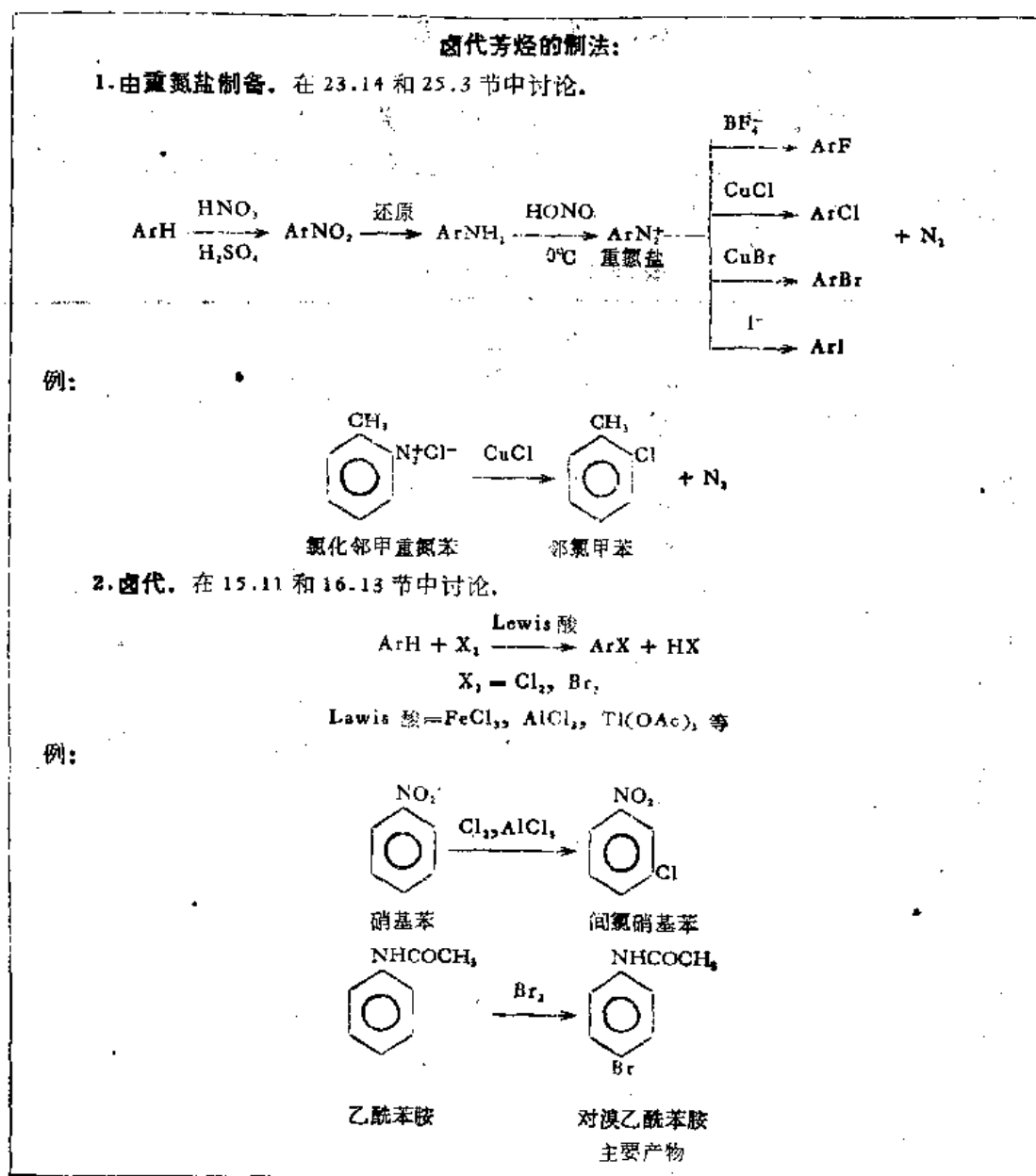
名 称	熔点 (°C)	沸点 (°C)	邻		间		对	
			熔点 (°C)	沸点 (°C)	熔点 (°C)	沸点 (°C)	熔点 (°C)	沸点 (°C)
氯苯	-45	85						
氯苯	-45	132						
溴苯	-31	156						
碘苯	-31	189						
氯甲苯				115	-111	115		116
氯甲苯			-34	159	-48	162	8	162
溴甲苯			-26	182	-40	184	28	185
碘甲苯				206		211	35	211
二氯苯			-34	92	-59	83	-13	89
二氯苯			-17	180	-24	173	52	175
二溴苯			6	221	-7	217	87	219
二碘苯			27	287	35	285	129	285
硝基氯苯			32	245	48	236	83	239
2,4-二硝基氯苯	53	315						
2,4,6-三硝基氯苯(苦基氯)	83							
氯乙烯	-160	-14						
溴乙烯	-138	16						

表 25.1 中所列的物理常数，很好地说明了前面(16.4节)所讲的关于邻位、间位和对位异构体的沸点和熔点的观点。例如，异构的二卤代苯的沸点非常相近：二氯苯在 173°C 和 180°C 之间，二溴苯在 217°C 至 221°C 之间，二碘苯在 285°C 至 287°C 之间。然而同样这些化合物的熔点差距却相当大；每种情况中，对位异构体的熔点要比邻位或间位异构体高 70—100°C 左右。卤代甲苯的物理常数也显示出相似的关系。

我们在这里再次看到,具有高对称结构的对位异构体能较好地适应于晶格,因此具有最高的熔点。也可以看到,为什么含有邻位和对位异构体的反应产物在冷却时往往只是对位异构体呈结晶析出。由于结晶内的吸力很强,熔点较高的对位异构体在某一特定溶剂中的溶解度要比邻位异构体小;因此对位异构体常常可用重结晶法纯化。留在溶液中的邻位异构体通常被对位异构体严重沾污,因此难于纯化。

25.3 制 法

以下是实验室中最常用的制备卤代芳烃的方法,这些方法经修改后也可作为工业规模的制法。



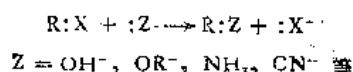
可以看出,这些方法和卤代烷的制法有很大不同。(a) 芳环的直接卤代比烷烃的直

接卤代更为有用;虽然得到的产物可能是混合物(例如,邻位物+对位物),但是反应并不是像脂肪烃的游离基卤代反应那样杂乱无章。(b) 卤代烷通常都由相应的醇制得;但卤代芳烃不能从酚制得,而经常借置换重氮盐的氮来制备;像上列反应程序所示,重氮盐最终来自被直接引入苯环的硝基。因此从合成的观点来看,硝基化合物和卤代芳烃的关系非常类似于醇和卤代烷的关系。(重氮盐的这些反应已在 23.13—23.14 节中详细讨论过了。)

从重氮盐制备卤代芳烃,比直接卤代更为重要。这有几个理由,首先,很难用直接卤代的方法来制备氟代物和碘代物,而却能通过重氮盐来制备。其次,直接卤代生成邻和对位异构体的混合物,而邻位异构体至少是难以得到纯品的。另一方面,相应的硝基化合物的邻位和对位异构体——从它们,最后可得到重氮盐——往往可用分馏法分开(15.7 节)。例如,邻和对溴甲苯的沸点只相差 3℃: 182℃ 和 185℃。而相应的邻和对硝基甲苯的沸点却相差 16℃: 222℃ 和 238℃。

25.4 反 应

前面已经看到(6.10 节), 卤代烷的典型反应是亲核取代反应。卤素作为卤离子被碱 OH^- , OR^- , NH_3 , CN^- 等所置换,生成醇,醚,胺,腈等化合物。就是 Friedel-Crafts 烷基化反应,从卤代烷的角度来看,也是碱性的芳环对卤代烷的亲核取代。



卤代芳烃的特点是难于起亲核取代反应。除了某些使用极其剧烈条件的工业法外,通常是不用卤代芳烃的亲核取代反应来制备酚 (ArOH), 醚 (ArOR), 胺 (ArNH_2), 或腈 (ArCN) 的。在 Friedel-Crafts 反应中,不能把卤代芳烃当作卤代烷那样来使用。

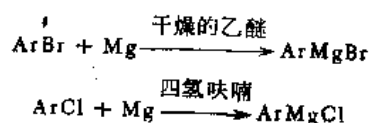
但是当芳环上除卤素外还含有其他处于合适地位的取代基时,例如 $-\text{NO}_2$, $-\text{NO}$ 或 $-\text{CN}$ 等吸电子基团位于卤素的邻位或对位时,这些卤代芳烃就能起亲核取代反应。具有这种特殊结构的卤代芳烃,很容易起亲核取代反应并可应用于合成中。

不活泼的卤代芳烃与强碱或在高温下的作用,是通过苯炔进行的,在合成上日显重要。在苯酚的生产中已使用多年的 Dow 法(24.4 节),就是 Bunnett (7.20 节)所称的“大规模生产的苯炔化学!”

当然,和卤素所连的芳环能起典型的芳香族亲电取代反应: 如硝化,磺化,卤代, Friedel-Crafts 烷基化。像任何取代基一样,在这些反应中卤素也影响反应的活性和定位。前面已经知道(15.5 节),卤素通常是致钝的,但是邻、对位定位的。

卤代芳烃的反应

1. 生成 Grignard 试剂。其局限性已在 10.16 节中讨论过。



2. 环上的取代反应。芳香族亲电取代反应。已在 15.19 节中讨论过。

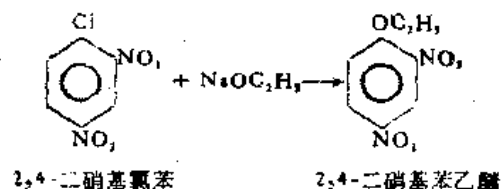
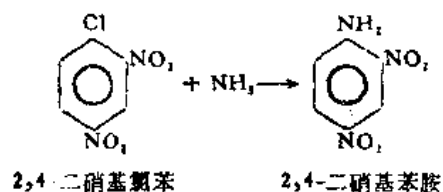
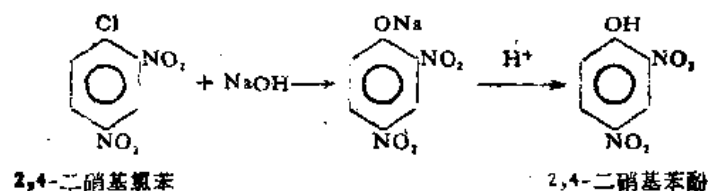
X: 在芳香族亲电取代反应中是致钝的和邻、对位定位的。

3. 芳香族亲核取代反应. 双分子置换反应. 在 25.7—25.13 节中讨论.

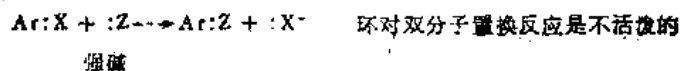


Ar 中, 在 -X 的邻位和(或)对位
必须有强的吸电子基团.

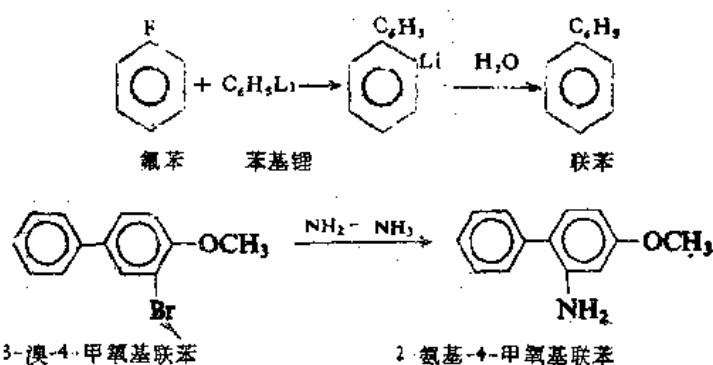
例:



4. 芳香族亲核取代反应. 消除-加成反应. 在 25.14 节中讨论.

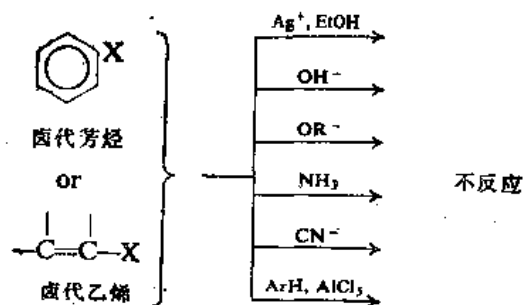


例:



25.5 卤代芳烃和卤代乙烯的低活性

前面已经讲过(9.18 节)卤代乙烯对亲核取代反应的极低的活性. 卤代芳烃呈现出相似的低活性. 企图用一般的亲核试剂使卤代芳烃或卤代乙烯转变成酚(或醇), 醚, 胺或腈也是不行的; 卤代芳烃或卤代乙烯在 Friedel-Crafts 反应中不能代替卤代烷.



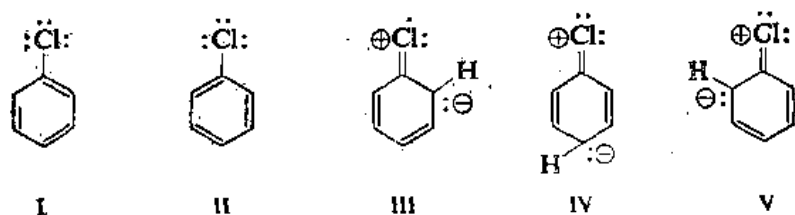
怎样解释这些卤代物的低活性呢？为了找出合理的答案，让我们考察一下它们的结构。

25.6 卤代芳烃和卤代乙烯的结构

卤代芳烃和卤代乙烯对置换反应的低活性，就像烯烃和二烯烃(9.22--9.24节)的稳定性一样，被认为是由两个不同因素引起的：(a) 共振造成的电子离域作用；(b) 由于碳的杂化不同而造成的(σ)键能的差别。

首先看一下共振的解释。

氯苯被认为不仅是两个 Kekulé 结构 I 和 II 的杂化体，而且也被认为是氯与碳以双键相连的 III, IV 和 V 三个结构的杂化体；



在 III, IV 和 V 中，氯带有一个正电荷，环的邻位和对位带有一个负电荷。

同样，氯乙烯被认为是结构 VI (我们通常画的那一个)和结构 VII 的杂化体，在结构 VII 中氯以双键和碳相连；在 VII 中氯带一个正电荷，C-2 带一个负电荷。别的卤代芳烃和卤代乙烯被认为具有与这些完全类似的结构。



来自 III, IV 和 V, 以及 VII 的贡献，使氯苯和氯乙烯分子得到稳定，而且赋予碳-氯键以双键的性质。这样，碳和氯不止单由一对电子结合在一起，这种碳-氯键因而要比纯粹是一根单键时较为牢固。这些卤代物对亲核取代反应的低活性是由于(至少是部分地)这些卤代物的共振稳定作用(由于一个在这情况中不使过渡态稳定到同样程度的因素)；这个稳定作用使置换反应的 $E_{活化}$ 增加，因此减慢了反应。对于卤代芳烃，另一个因素——它可能是最重要的一个因素——是涉及 Kekulé 结构共振的稳定作用。

另一个解释比较简单。在卤代烷中，连接卤素的碳是 sp^3 杂化的。在卤代芳烃和卤

代乙烯中,碳是 sp^2 杂化的;与卤素连接的键是较短和较牢的,因此分子比较稳定(见 7.4 节)。

除了上面用来说明卤代芳烃和卤代乙烯低活性的事实外,还有什么证据支持每个解释呢?

卤代芳烃和卤代乙烯的碳-卤键非常之短,和大多数卤代烷中的 C—Cl 键长 1.77—1.80 埃相比,氯苯和氯乙烯中的键长只有 1.69 埃(表 25.2)。和溴代烷中 C—Br 键长 1.91—1.92 埃相比,溴苯和溴乙烯中的键长只有 1.86 埃。

正如前面已看到的(7.2 节),连接同样一对原子的双键要比单键短;假如卤代芳烃和卤代乙烯的碳-卤键有双键性质,那末它应该比卤代烷中的碳-卤键短。从另一方面讲,通过 sp^2 轨道交迭而形成的键也应该比相应的由 sp^3 轨道交迭而成的键短。

卤代芳烃和卤代乙烯的偶极矩非常之小。有机卤代物是极性分子;电子之移向电负性较大的元素,使卤素相对地负一些,碳相对地正一些。表 25.2 列出了若干氯代烷和溴代烷的偶极矩,它们介于 2.02 德拜到 2.15 德拜之间。苯环和碳-碳双键中易流动的 π 电子应该特别容易转移;因此本可预料卤代芳烃和卤代乙烯将有甚至比卤代烷更大的偶极矩。

但是实际不是这样,氯苯和溴苯的偶极矩只有 1.7 德拜,氯乙烯和溴乙烯的偶极矩只有 1.4 德拜。这与这些分子的共振描述是一致的。在包含以双键相连的卤素的结构(III, IV, V 和 VII)中,卤素上有正电荷,碳上有负电荷;这些结构对杂化体的贡献是如此之

表 25.2 卤代物的键长和偶极矩

名 称	键 长 (埃)		偶 极 矩 (德拜)	
	C—Cl	C—Br	R—Cl	R—Br
$\text{CH}_3\text{—X}$	1.77	1.91	—	—
$\text{C}_2\text{H}_5\text{—X}$	1.77	1.91	2.05	2.02
$n\text{—C}_3\text{H}_7\text{—X}$	—	—	2.10	2.15
$n\text{—C}_4\text{H}_9\text{—X}$	—	—	2.09	2.15
$(\text{CH}_3)_3\text{C—X}$	1.80	1.92	2.13	—
$\text{CH}_2=\text{CH—X}$	1.69	1.86	1.44	1.41
$\text{C}_6\text{H}_5\text{—X}$	1.69	1.86	1.73	1.71

大,以致它们要妨碍电子通常的移向卤素的倾向。虽然在卤代芳烃和卤代乙烯中仍有电子移向卤素的净转移,但是比其他有机卤代物要差一些。

从另一方面来说, sp^2 杂化的碳实际上是个比 sp^3 杂化的碳更为电负性的原子(见 13.11 节),因而它很不愿意把电子推给氯。

正如在 9.15, 15.19 节和 25.1 节中讨论过的那样,来自卤素以双键键合并带有一个正电荷的结构贡献解释了卤素影响它所连接的碳-碳双键或苯环的反应的情况。

反对这种说法者认为:这只是指出这种共振能够发生——但无法指出在卤代物分子中它有多少重要性。

最后,环状正卤离子的存在(8.17 节)无疑地表明了卤素能共享一对以上的电子。

很难相信这些分子的稳定性不会受特定类型的杂化的影响;另一方面,看来很清楚的是,在卤素和 π 电子之间有一种共振作用。问题仍然是它们的相对重要性问题。像在烯烃和二炔烃中的情况一样,两者可能都是重要的。

下面将看到,在芳香族亲核取代反应的决速率的步骤中,一个亲核剂接到带卤素的碳上;这个碳就成了四面体碳,芳环也得了一个负电荷。要发生这种反应是非常困难的,这是因为,环的芳香性被破坏了而且环与卤素间的共振作用也被隔裂了;再有,因为碳从 sp^2 杂化变到 sp^3 杂化需要能量,如果 Dewar 是正确的话(9.24 节)。

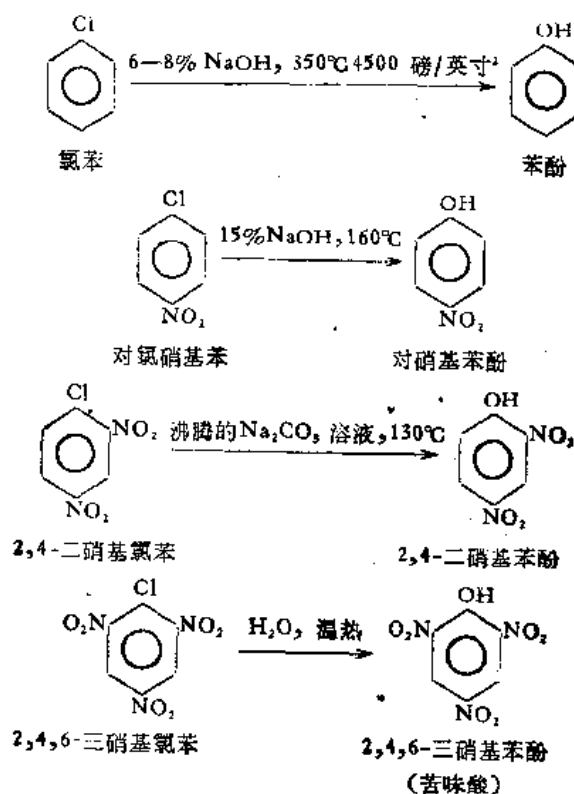
问题 25.2 在 25.3 节中,我们知道,卤代芳烃与卤代烷不一样,是不能从相应的羟基化合物来制备的。你如何说明醇和酚之间的这种不同?(提示:见 24.9 节。)

25.7 芳香族亲核取代反应:双分子置换反应

上面已经看到,卤代芳烃的特征是:它对在卤代烷化学中起着重要作用的 OH^- , OR^- , NH_3 和 CN^- 等亲核试剂的活性很低。因而在合成中,芳香族亲核取代反应比脂肪族亲核取代反应和芳香族亲电取代反应都不重要。

然而,当有某些基团在环的一定位置上存在时,则能显著提高卤代芳烃中卤素对置换反应的活性。我们要对这种活化效应中的几个进行考察,然后根据已经学过的化学理论来解释它们。我们将会发现:就反应机理和取代基对活性与定位的影响方式来说,亲核和亲电这两类芳香族取代反应之间有明显的相似性。

氯苯只有在高于 300°C 的温度时才能被氢氧化钠水溶液转变成苯酚。氯的邻位或对位有硝基存在时,它的活性就大为增加:邻或对氯硝基苯用氢氧化钠水溶液处理时,在 160°C 就能转变成硝基酚。但另一方面,硝基在氯的间位时,实际上对活性没有影响,随着环上邻位和对位硝基数目的增加,反应活性也增加。例如 2,4-二硝基氯苯用热的碳酸钠溶液处理,以及 2,4,6-三硝基氯苯只要用水处理,都能得到苯酚。



条件下，才能和氯苯或溴苯反应。例如：



相当容易进行了, 例如:



是吸电子基团,它们都使亲电取代反应钝化并是间位定位的(见 15.5 节表 15.3).

为这需要分离碱性非常强的负氢离子, $:\text{H}^-$).

试概述从硝基苯和乙醇开始制备纯二乙胺的所有步骤。

问题 25.4 如何解释下面一些观察到的现象?

则很快地分裂成甲醇和 2,4-二硝基苯酚。

中进行。

试剂的结构。这个试剂与一般磺化中的试剂相比,怎么样?

(d) 是否可以认为方法 (c) 是制备磷酸的一般方法? 例如是否能用它来制备苯磷酸?

(e) 用亚硫酸钠水溶液洗涤粗的间二硝基苯, 能除去污染物邻和对二硝基苯。

应。事实上确是这样。而且,致钝的程度取决于它们的推电子的强度有多大: $-\text{NH}_2$ 和

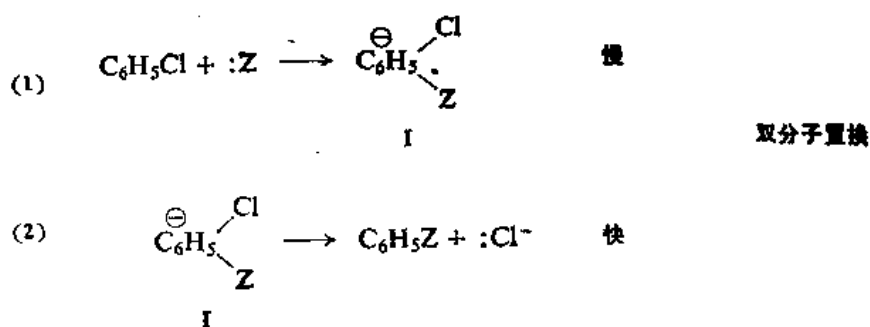
—OH 钝化较强；—OR 中等；—R 较弱。

因此，在芳香族亲核取代反应中，像在芳香族亲电取代反应中一样，一个取代基通过它吸电子或推电子的能力来影响反应活性；在芳香族亲核取代反应中，像在芳香族亲电取代反应中一样，一个取代基的效应主要产生在它的邻位和对位。然而各个基团所产生的效应的本质，和在芳香族亲电取代反应中的效应的本质正好相反。在芳香族亲核取代反应中，吸电子引起活化，推电子引起钝化。

为了解释这些效应，必须对上面讲的那种芳香族亲核取代反应的机理进行考察。

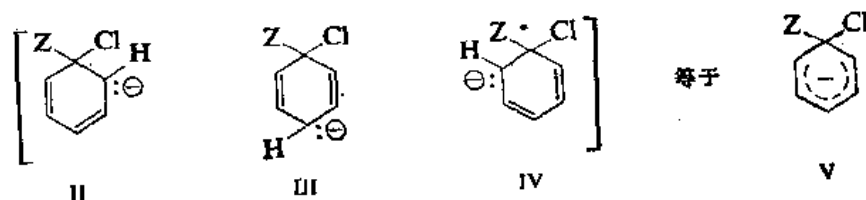
25.8 芳香族亲核取代反应的双分子置换机理

芳香族亲核取代反应的双分子置换机理(这里用氯苯代表)是：

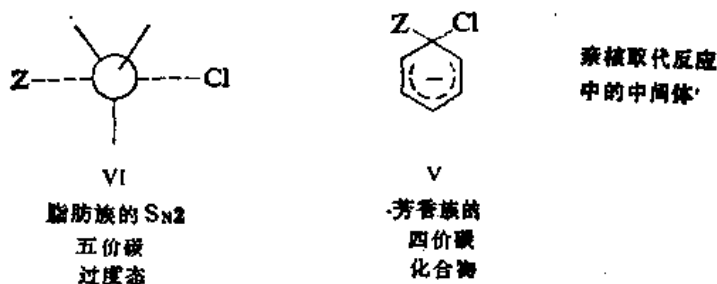


这里有两个主要步骤：亲核试剂进攻芳环形成负碳离子 (I)，以及从这个负碳离子中逐出卤离子以生成产物。

中间体负碳离子 (I) 是 II, III 和 IV 的杂化体，这个杂化体有时可单用一个结构 V 来表示



在脂肪族亲核取代反应 ($\text{S}_{\text{N}}2$) 中，碳既与进攻基团键合又和置换基团键合的中间体被认为是一个过渡态；凡含有与五个原子键合的碳的结构 (VI) 必定是不稳定的，因此它相当于能峰的顶端(图 25.1)。另一方面，在芳香族亲核取代反应中，中间体是一个实在的化合物；含有四面体碳并且负电荷分布在芳环上的结构 (V) 相比之下是较稳定的，它相当于能谷(图 25.2)。



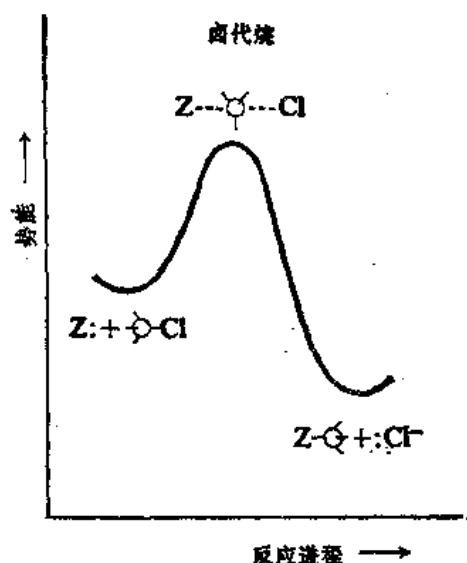


图 25.1 脂肪族亲核 ($\text{S}_{\text{N}}2$) 取代反应能量曲线。
一步反应：中间体是个过渡态。

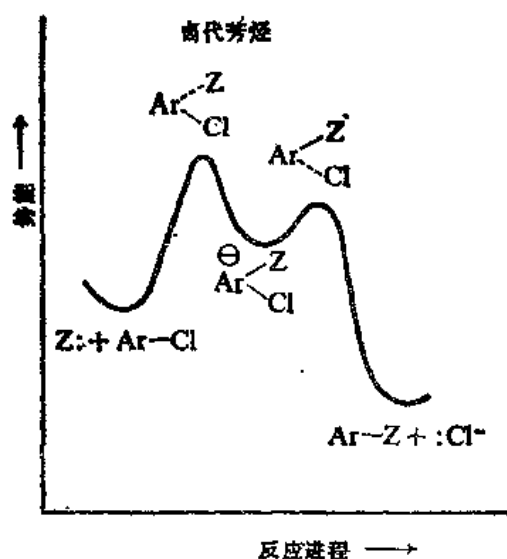
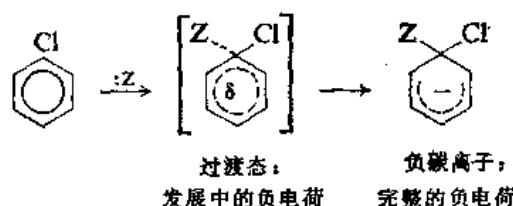


图 25.2 芳香族亲核取代反应能量曲线。
两步反应：中间体是个化合物。

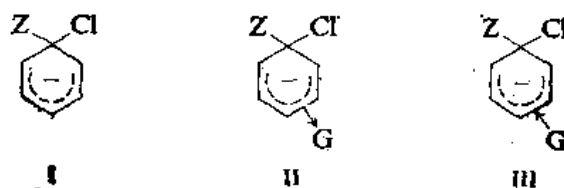
25.9 芳香族亲核取代反应的活性

对于中间体是正碳离子的反应，我们已知道，它的总速率完全取决于正碳离子形成的速率。在芳香族亲核取代反应中似乎存在类似的情况：第一步，即负碳离子的形成，主要地决定着反应的总速率；负碳离子一旦形成后，就很快反应变成最终产物。

对于一些类似的反应，可以预料它们形成负碳离子速率会有差别，这种差别主要地是由 $E_{\text{基}}$ 的差别所决定，即由过渡态稳定性的差别所决定。借分散电荷以使负碳离子得到稳定的因素，同样也应该使过渡态的早期负碳离子稳定。正如越稳定的正碳离子生成得越快一样，因而也可预料，越稳定的负碳离子也应该生成得越快。因此我们要把重点集中到研究中间体负碳离子的相对稳定性上。

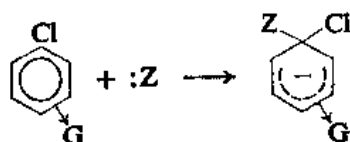


为了对氯苯本身、含有吸电子基团的氯苯和含有推电子基团的氯苯的取代反应速率进行比较，我们对负碳离子 I, II 和 III 的结构进行比较。

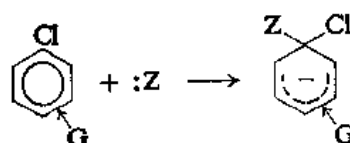
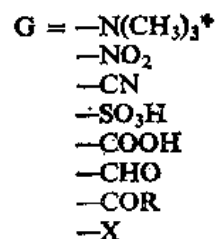


吸电子基团 (II) 倾向于抵消芳环上的负电荷而使自己变得更负些; 这种电荷的分散作用使负碳离子稳定。同样, 吸电子作用会稳定带有发展中的负电荷的过渡态, 因此使反应加速。一个推电子基团 (III) 倾向于增强负电荷, 使负碳离子(和过渡态)不稳定, 因此使反应减慢。

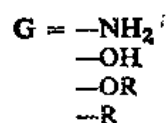
芳香族亲核取代反应



G 吸电子:
使负碳离子稳定,
致活



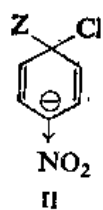
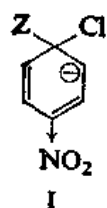
G 推电子:
使负碳离子不
稳定, 致钝



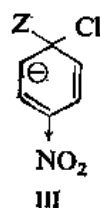
现在很明了了, 一个特定的取代基为什么会以相反的方式影响芳香族亲核取代反应和亲电取代反应: 因为它以相反的方式影响带负电荷的和带正电荷的离子。

25.10 芳香族亲核取代反应中的定位效应

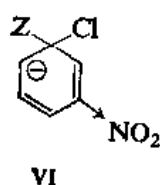
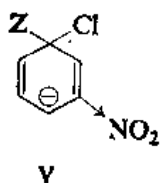
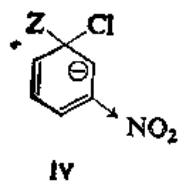
为了理解一个基团为什么会使它的邻位和对位强烈地活化, 作为例子, 让我们来比较一下从对氯硝基苯和间氯硝基苯所形成的负碳离子。两者都是三个结构的杂化体, 对位进攻时这三个结构是 I—III, 间位进攻时是 IV—VI。这六个结构之中有一个结构——II 的负电荷位于连有 $-\text{NO}_2$ 的碳原子上。虽然 $-\text{NO}_2$ 从芳环的所有位置吸引电子, 但离它



特别稳定:
电荷在带有取
代基的碳上



对位进攻

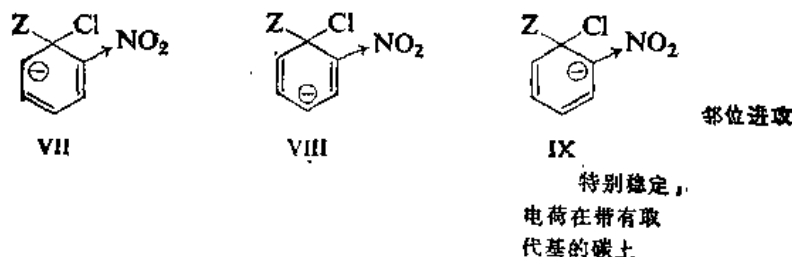


间位进攻

最近的碳原子吸引最厉害; 因此结构 II 是特别稳定的一个结构, 由于结构 II 的贡献, 进

攻对氯硝基苯时所生成的杂化负碳离子要比进攻间氯硝基苯时所生成的负碳离子稳定得多。因此对位异构体比间位异构体反应得快。

同样可以看出,进攻邻氯硝基苯(VII—IX)时,由于IX的贡献,也产生一个比进攻间氯硝基苯更稳定的负碳离子。



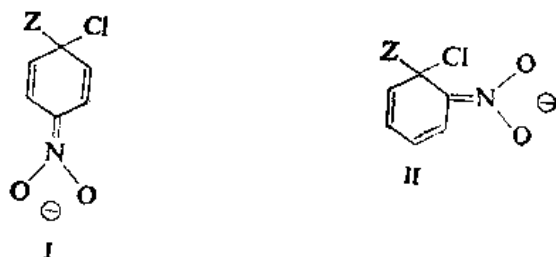
用与15.17节相似的方法来考虑,我们就知道,由推电子基团造成的致钝作用也应该是当该基团处于卤素的邻位或对位最厉害。

因此,不论是在芳香族亲核取代反应和亲电取代反应中,一个基团所产生的影响——不论是活化还是钝化——都是在它的邻位和对位最强。这个相似性是由中间体离子的相似性造成的:在这两种情况中,中间体离子的电荷——不论是负的还是正的——都在进攻点的邻位和对位最强,因此连于这些位置中的其中一个上的基团能产生最强的影响。

25.11 通过共振效应的吸电子作用

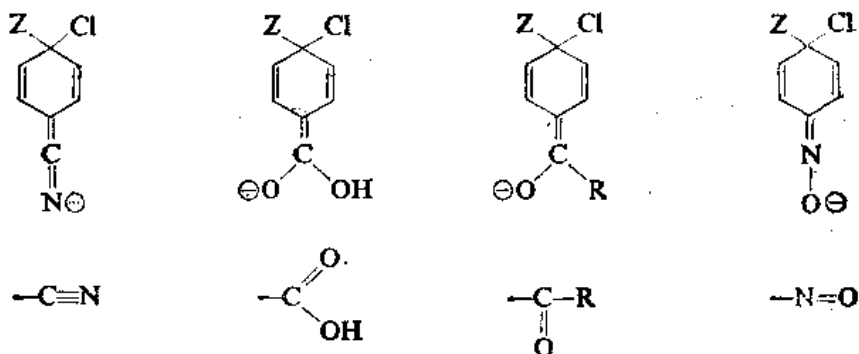
正如前述,由 $-\text{NO}_2$ 和其它吸电子基团所引起的活化作用单用诱导效应就可以加以解释了。然而,一般认为这些基团中的某些基团也可通过共振作用吸电子。现在来看一下这里涉及什么样的结构。

向邻和对氯硝基苯作亲核进攻时所形成的中间体负碳离子被认为不仅是环上碳带负电荷的结构的杂化体(像上一节所指出的),而且也是负电荷由 $-\text{NO}_2$ 基中的氧带着的结构I和II的杂化体。由于氧的电负性很强,易于容纳负电荷,因此I和II应该是特别稳定的结构。所以,得到这些结构的贡献的负碳离子比进攻氯苯或间氯硝基苯时所形



成的负碳离子要稳定得多,因为后者不可能形成像I和II的结构。结果是,由 $-\text{NO}_2$ 基参加的共振作用加强了由诱导效应引起的对亲核取代反应的活化作用。

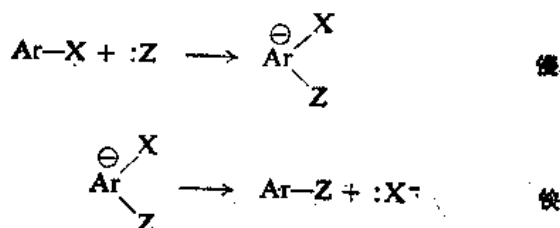
其它一些吸电子基团的活化效应也被认为部分地是从一些类似结构所得到的(这里只表示出对位异构体)对中间体负碳离子的贡献而造成的。



问题 25.5 有证据表明，亚硝基 $\text{--}\ddot{\text{N}}=\ddot{\text{O}}:$ 能使其邻位和对位对芳香族亲核和亲电取代反应都活化；这个基团显然能够根据进攻试剂的要求而吸电子或推电子。怎样才能说明这一点？（提示：见 15.18 节）

25.12 双分子置换反应中两步反应的证据

在芳香族亲核取代反应中，我们对活性和定位的解释是根据一个十分重要的，但却尚未证实的假定而作出的：即置换反应分两步，其中第一步比第二步慢得多。



这个问题使我们回想起芳香族亲电取代反应中的类似问题（15.14 节）。后者由于不存在同位素效应而找到了答案：尽管碳—氘键的断裂比碳—氢键的断裂慢得多，但氘和氢被置换的速率相同。因此，活性是由不涉及断裂碳—氢键的一个反应速率所决定的。

但在芳香族亲核取代反应中，我们所要讨论的不是氢的置换，而是置换卤素那样的元素；这就象在脱卤化氢的反应中所讨论过的那样，任何同位素效应必定是小的和难以测定的。

答案来自 Joseph Bunnett (7.20 节)，我们对于芳香族亲核取代反应的许多理解都是他给弄清楚的。在研究这种反应时，他首先提出了元素效应 (7.20 节) 的概念，并指出怎样用这个概念证明两步机理。

我们记得，在 $\text{S}_{\text{N}}1$ 和 $\text{S}_{\text{N}}2$ 取代反应中，卤代烷有如下的活性次序



断裂碳卤键的容易程度取决于它的强度，且由此造成的速率上的差别非常大。

但在芳香族亲核取代反应中，各种卤代物间的活性差别通常很小，而氟代物——含有最难断裂的碳—氟键——通常是最活泼的。假如活性和碳—卤键的强度无关，那么我们就

就只能得出这样的结论,即我们正在研究其速率的那个反应并不涉及到碳-卤键的断裂,在芳香族亲核取代反应中,正像在芳香族亲电取代反应中一样,反应的速率取决于进攻粒子与芳环连接的速率(图 25.3)。

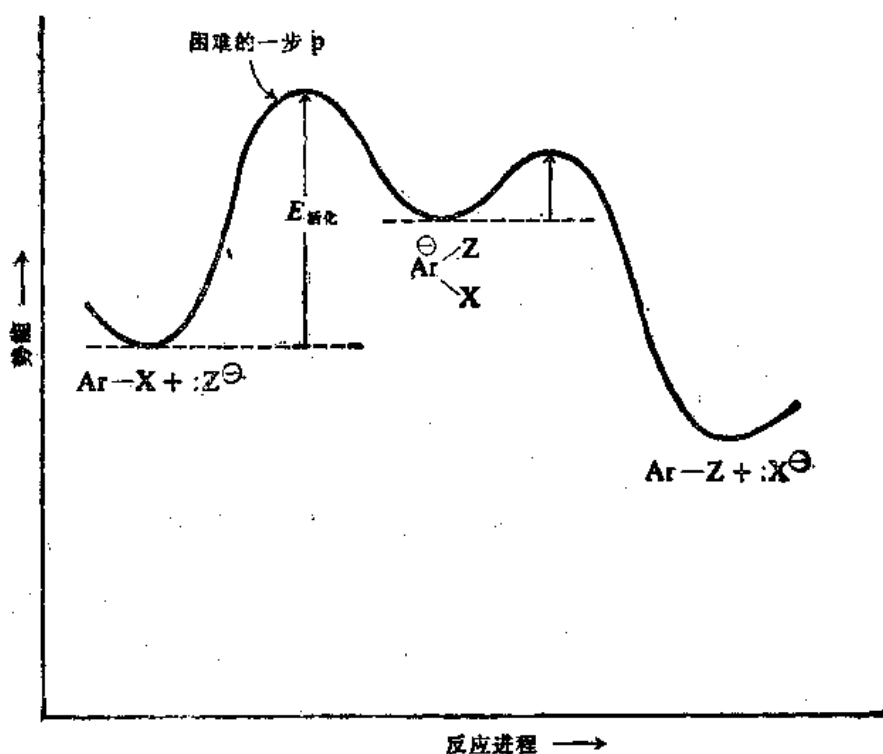


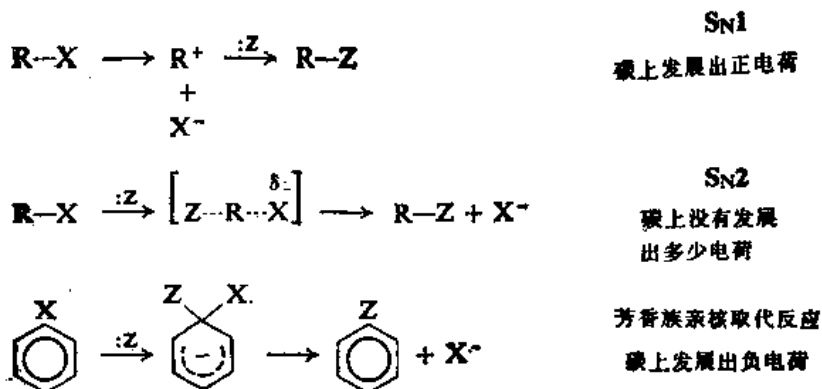
图 25.3 反应过程中势能的变化：芳香族亲核取代反应。负碳离子的形成是控制速率的一步；C-X 键的强度不影响总速率。

氟代芳烃反应之所以比较快,是由于氟的极强的诱导效应;通过吸电子,它使最后导致它被置换的反應的第一步的过渡态得到稳定。

问题 25.6 当 2,4,6-三硝基茴香醚用乙醇钠处理时,形成一个分子式为 $C_7H_5O_6N_3Na^+$ 的产物。一个同样分子式的产物也可以由甲醇钠处理三硝基苯乙醚而生成。当用酸处理这两个产物时,生成同样的三硝基茴香醚和三硝基苯乙醚的混合物。你认为这些产物应具有怎样的一种(或几种)结构?

25.13 亲核取代反应：脂肪族的和芳香族的

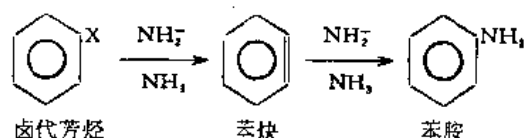
在这今所学过的三种亲核取代反应中,可以看出一个有规律的进展。在 S_N1 反应中,离去基团是在进入基团连接好之前就脱离了分子;在 S_N2 反应中,两步是同时进行的;而在芳香族亲核取代反应中,离去基团是在进入基团连接好了之后才脱掉的。因此在 S_N1 反应中,碳上发展出一个正电荷;在 S_N2 反应中没有特定的电荷;在芳香族亲核取代反应中则在碳上发展出一个负电荷。因此,推电子有利于 S_N1 反应的进行, S_N2 反应对电子因素比较不敏感,而吸电子则有利于芳香族亲核取代反应。



25.14 芳香族亲核取代反应的消除-加成机理. 苯炔

前面已经看到, 吸电子基团能使卤代芳烃对亲核取代反应活化。在没有这种活化作用时, 就得用, 例如, 非常强的碱才能使取代反应得以进行。但这时取代反应就不是按照刚才讨论过的机理(即所谓双分子机理)进行, 而是按照一个截然不同的机理: 苯炔(或消除-加成)机理。下面先看这个机理是什么, 然后考察一下它的证据。

当一个卤代芳烃, 如氯苯, 在液氨中用碱性极强的氨基离子 NH_2^- 处理时, 它就被转变成苯胺。这并不是一个简单的置换反应, 虽然在表面上看来是这样。而是一个包括两个阶段的反应: 先消除再加成。中间体是称为苯炔(或脱氢苯)的分子。



苯炔具有图 25.4 所示的结构, 在这一结构中, 两个碳原子(一个原来接有卤素, 一个原来接有氢)之间通过 sp^2 轨道的侧面交叠又形成了一个键。这个新的键轨道靠在环的

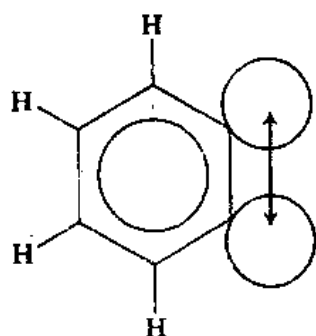
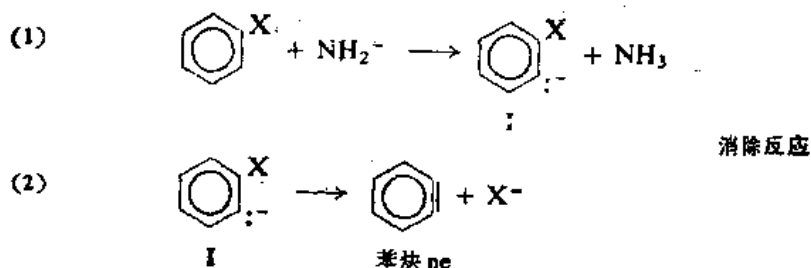


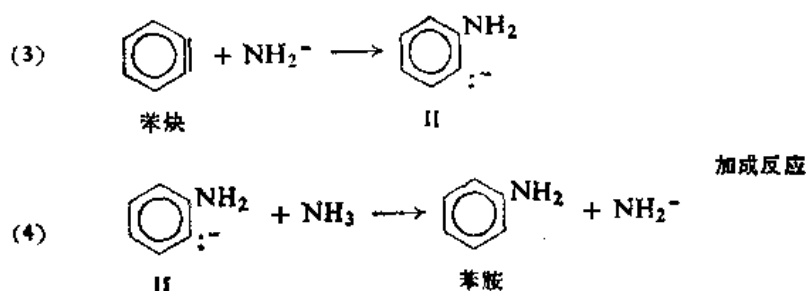
图 25.4 苯炔分子, sp^2 轨道的侧面交叠在芳香 π 电子云平面外形成一个 π 键

旁边, 和位于环上下的 π 电子云几无作用。由于侧面交叠是不很有效的, 所以这根新键很弱, 因此苯炔是高度活泼的分子。

在形成苯炔的消除阶段中, 包含着两个步骤: 氨基离子夺取一个氢离子以形成氨和负碳离子 I (步骤 1), 然后负碳离子 I 失去卤离子而形成苯炔(步骤 2)。



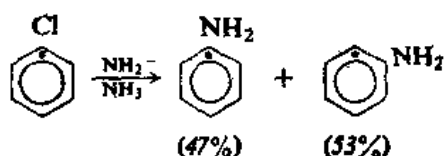
在消耗苯炔的加成阶段中,也可能包含两个步骤:按上氨基离子以形成负碳离子 II (步骤 3),后者然后与一个酸,即氨,反应夺得一个氢离子(步骤 4)。步骤(3)和步骤(4)可能是协同的,从而加成只有一步;假使真是这样,那末它可能有这样的一个过渡态,此中氮



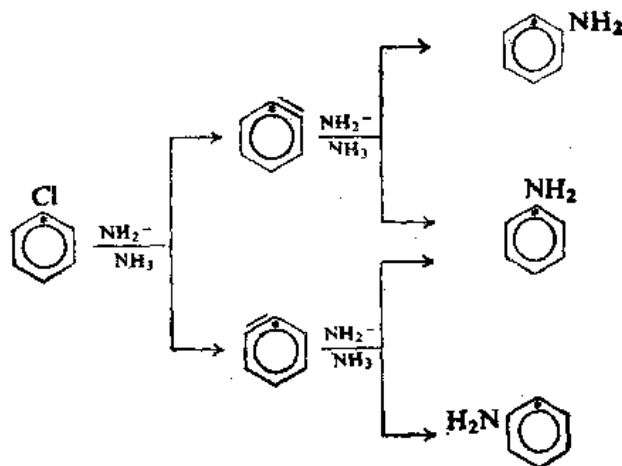
的连接已比氢的连接进行到了很大的程度,因此它有显著的负碳离子特征。(这与硼氢化反应(10.10 节)相似,其中的过渡态具有明显的正碳离子特征。)

下面来看一下上述机理所依据的事实。

(a) 事实。让具有标记的氯苯,其中 ^{14}C 连有氯原子,与氨基离子反应。在所得到的苯胺中,有一半苯胺的氨基与 ^{14}C 连接,另一半则氨基接在相邻的碳上。

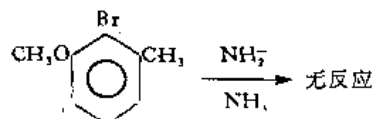


解释。在苯炔中,标记的碳和与它相邻的碳是等同的,所以 NH_2^- 能随意地(除了有很小的同位素效应外)加到任何一个碳上去。



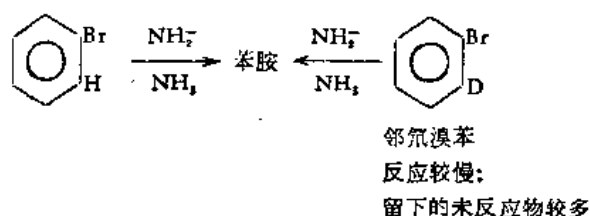
在某些早期的实验中虽曾预示有苯炔的存在,但 1953 年加利福尼亚理工学院的 John D. Roberts 所发表的这个实验才真正标志着苯炔化学的开始。

(b) 事实, 卤素的邻位含有两个基团的化合物, 如 2-溴-3-甲基茴香醚, 完全不起反应。

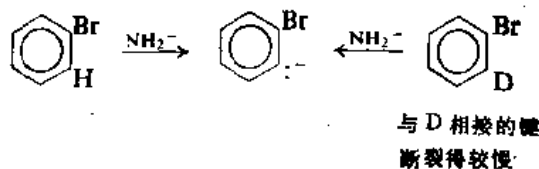


解释。这是由于没有可失去的邻位氢, 所以不能形成苯炔。

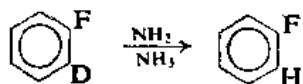
(c) 事实。令 50:50 的溴苯和邻氘溴苯混合物与不足量的氨基离子反应时, 在回收到的未作用物质中所含的氘溴苯要比溴苯多; 这就是说氘代化合物比较不活泼, 因而消耗得较慢。



解释。这个同位素效应(7.18 节)不仅说明了反应涉及到邻位氢, 而且说明了邻位氢卷入于决定速率的一步。氘在第一步(反应 1)中的被夺取较慢, 所以整个反应就慢下来了。



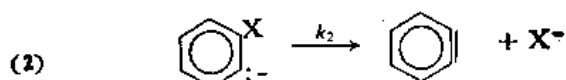
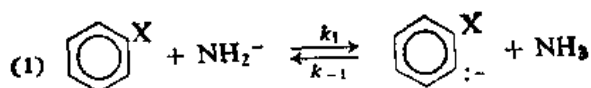
(d) 事实。邻氘氟苯只能非常缓慢地转变成苯胺, 但能迅速地失去它的氘而生成正常的氟苯。



解释。发生了夺取氘*的反应(步骤 1), 但是在很强的碳—氟键能够断裂之前, 负碳离子和酸——这里几乎全部是 NH_3 , 只有痕迹量的 NH_2D ——发生了反应, 使氟苯再生, 但它的氘已失去了。

另一方面, 在邻氘溴苯的情况中, 较弱的碳—溴键的断裂(步骤 2)比由氨所进行的质子化(步骤 1 的逆反应)要快得多: 快到负碳离子一形成就失去溴离子。在这种情况下同位素交换并不重要了。甚至这里的步骤(1)和(2)可能是协同的。

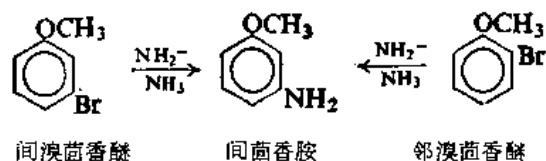
* 原文误为氢。——译者注



当 $\text{X} = \text{F}$, $k_{-1} \gg k_2$

$\text{X} = \text{Br}$, $k_2 \gg k_{-1}$

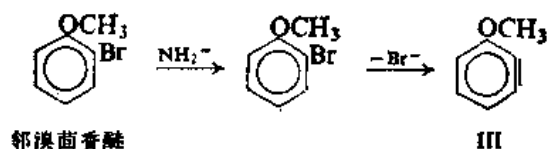
(c) 事实。间溴茴香醚和邻溴茴香醚两者都生成同样的产物：间茴香胺（间氨基茴香醚）。



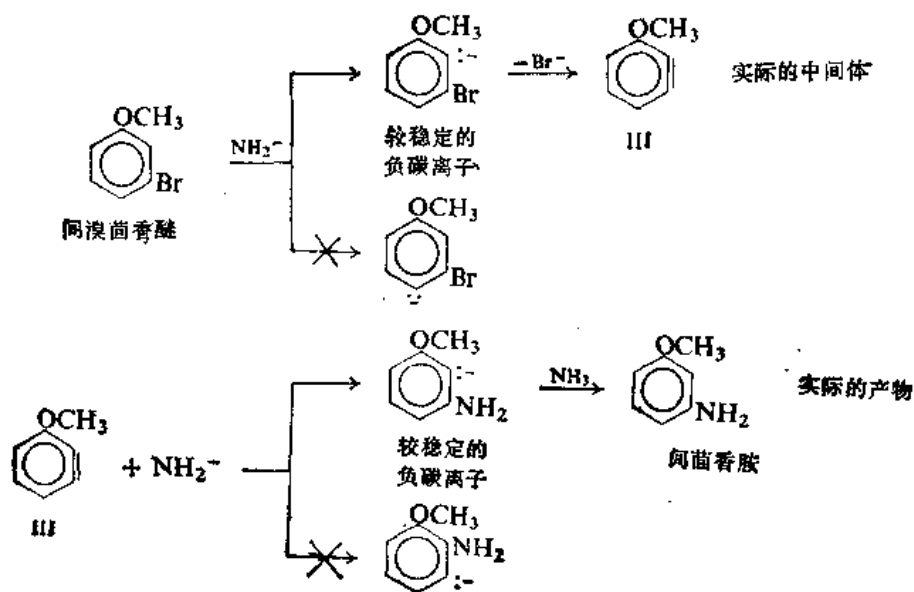
解释。由于它们形成同一个中间体苯炔，所以生成相同的产物。

这是个怎样的苯炔呢？它又如何生成间茴香胺呢？我们在讨论取向时——在消除阶段和在加成阶段——必须记住，甲氧基有吸电子的诱导效应。由于在象 I 和 II(25.14 节)那样的负碳离子中的电子，是在 π 电子云的平面之外的，所以不会有共振相互影响的问题；起作用的只有沿着 σ 键(或许通过空间)的诱导效应。

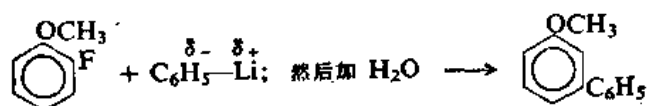
邻溴茴香醚生成下面所示的苯炔(III, 2,3-脱氢苯甲醚)，因为它不得不这样。间溴茴香醚也生成 III，因为在第一步中，负电荷应优先地出现在最能容纳它的碳上；即吸电子



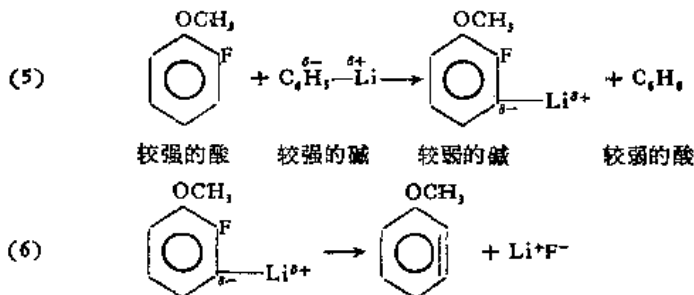
基团旁边的碳上。不管 III 的来源怎样，III 之生成间茴香胺出于相同的原理： NH_2^- 的加成方式是使负电荷出现在甲氧基旁边的碳上。



产生苯炔的另一个通用方法是使用有机锂化合物。例如：

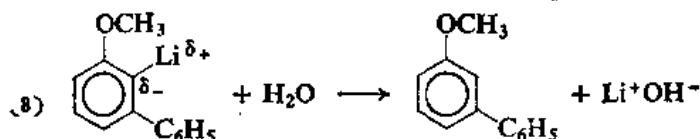
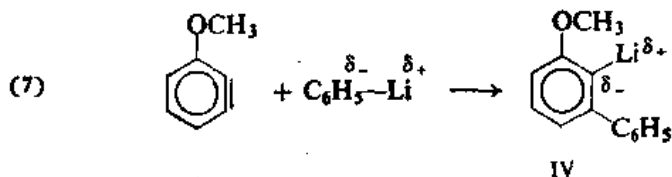


这里的苯炔的形成过程中包括碱 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ 夺取一个质子(反应 5)以形成一个负碳离子, 后者再失去氟离子(反应 6)而成为苯炔。



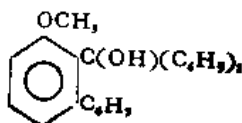
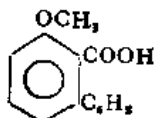
问题 25.7 试说明这些酸和碱的相对强度。

苯基锂与苯炔加成(反应 7)生成有机锂化合物 IV, 从某种角度来看, 这与氨基离子-氨的反应(见前)中所观察到的反应程序相同, 但它因缺乏强酸而停止在负碳离子阶段。(Lewis 酸 Li^+ 则作为替代物完成了这个程序。)加水——在这些试剂中, 它是个非常强的酸——就生成了最后产物(反应 8)(强酸 H^+ 取代了较弱酸 Li^+)。



有机锂化合物 RLi 的反应, 与 Grignard 试剂 RMgX 相似。像在 Grignard 试剂(3.16 节)中那样, 碳-金属键也许最好用高极性的共价键来描述它, 或者用另一种说法, 把它说成是一根具有高度离子特征的键(一个 $\text{R}-\text{M}$ 和 R^-M^+ 的共振杂化体)。由于锂的较大的电正性, 碳-锂键的离子性甚至比碳-镁键更强, 因此, 部分地由于这种原因, 有机锂化物比 Grignard 试剂更活泼。像过去讨论 Grignard 试剂时那样, 我们在把这些反应作为酸碱化学来讨论时, 为了方便起见将把重点放在有机基团的负碳离子特性上。在涉及 $\text{K}+\text{NH}_3$ 的反应中, 我们曾指出游离的负碳离子是中间体, 尽管这里碳和钾之间的吸引力——不管是怎样的吸引力——是很重要的。

问题 25.8 试说明下列事实: (a) 用二氧化碳代替水处理反应(8)中的反应混合物时,



得出 V; (b) 用二苯酮处理反应(8)中的反应混合物时, 得出 VI; (c) 用金属镁处理邻溴氟苯时能产生苯块。

25.15 卤代芳烃的分析法

卤代芳烃像衍生它们的烃一样显示出许多大致相同的特性试验: 不溶于冷的浓硫酸; 对溴的四氯化碳溶液和对高锰酸盐溶液均呈惰性; 当用氯仿和三氧化铝处理时, 生成橙至红色; 溶于冷的发烟硫酸, 但溶解速度比苯慢些。

卤代芳烃可从元素分析中证实其有卤素的存在而与芳烃区别开来。卤代芳烃对硝酸银是惰性的, 借此可与大多数卤代烷区别开来; 在这方面, 卤代芳烃与卤代乙烯相似(25.5节)。

分子中可能存在的其它任何官能团起它们各自的特征反应。

问题 25.9 试叙述区别下列化合物的简单化学试验(如果有的话): (a) 溴苯和正己基溴; (b) 对溴甲苯和溴苄; (c) 氯苯和 1-氯-1-己烯; (d) α -(对溴苯基)乙醇 ($p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{-CHOHCH}_3$) 和对溴正己苯; (e) α -(对氯苯基)乙醇和 β -(对氯苯基)乙醇 ($p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$)。确切地说出你将怎样做和观察。

问题 25.10 试概要说明一个用化学方法区别下列化合物的步骤(不一定用简单的试验): (a) 对溴乙苯和 4-溴-1,3-二甲苯; (b) 邻氯丙烯基苯 ($o\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH=CHCH}_3$) 和邻氯烯丙基苯 ($o\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH=CH}_2$)。

习 题

1. 写出下列各试剂和溴苯反应(如果有的话)所得的主要有机产物的结构和名称:
 - (a) Mg, 乙醚
 - (b) 沸腾的 10% NaOH 水溶液
 - (c) 沸腾的 KOH 醇溶液
 - (d) 乙炔钠
 - (e) 乙醇钠
 - (f) NH_3 , 100°C
 - (g) 沸腾的 NaCN 水溶液
 - (h) HNO_3 , H_2SO_4
 - (i) 发烟硫酸
 - (j) Cl_2 , Fe
 - (k) I_2 , Fe
 - (l) C_6H_6 , AlCl_3
 - (m) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$, AlCl_3
 - (n) 冷的稀 KMnO_4
 - (o) 热的 KMnO_4
2. 用正丁基溴回答习题 1。
3. 用 2,4-二硝基溴苯回答习题 1 中的 (b), (e), (f) 和 (g)。
4. 简述一个由溴苯转变成下列各化合物的实验室方法, 可用任何需要的脂肪族和无机试剂。
 - (a) 苯
 - (b) 对溴硝基苯
 - (c) 对溴氯苯
 - (d) 对溴苯磺酸
 - (e) 1,2,4-三溴苯
 - (f) 对溴甲苯
 - (g) 苯醇
 - (h) α -苯基乙醇
 - (i) 2-苯基-2-丙醇
 - (j) 2,4-二硝基苯酚
 - (k) 烯丙基苯
 - (l) 苯甲酸
 - (m) 苯胺

5. 写出预料从苯基溴化镁和下列各化合物作用后再用水处理所得的产物的结构和名称。

- | | |
|-----------------------|----------------------------------|
| (a) H_2O | (i) CH_3COCH_3 |
| (b) HBr (干的) | (j) 环己酮 |
| (c) C_6H_5OH | (k) 3,3-二甲基环己酮 |
| (d) 烯丙基溴 | (l) $C_6H_5COCH_3$ |
| (e) $HCHO$ | (m) $C_6H_5COC_2H_5$ |
| (f) CH_3CHO | (n) $(-)-C_6H_5COCH(CH_3)C_2H_5$ |
| (g) C_6H_5CHO | (o) 乙炔 |
| (h) $p-CH_3C_6H_4CHO$ | |

哪些产物(如果有的话)将是单一的化合物? 哪些产物(如果有的话)将是外消旋体? 哪些产物(如果有的话)在分离后有旋光性?

6. 按对所指定的试剂作用时的活性次序, 排列各组中的化合物。写出与每组中你所选定的最活泼的化合物作用所得的产物的结构和名称。

- (a) $NaOH$: 氯苯, 间氯硝基苯, 邻氯硝基苯, 2,4-二硝基氯苯, 2,4,6-三硝基氯苯
 (b) HNO_3/H_2SO_4 : 苯, 氯苯, 硝基苯, 甲苯
 (c) $AgNO_3$ 醇溶液: 1-溴-1-丁烯, 3-溴-1-丁烯, 4-溴-1-丁烯
 (d) 发烟硫酸: 溴苯, 对溴甲苯, 对二溴苯, 甲苯
 (e) KCN : 氯苯, 氯苯, 氯乙烷
 (f) $AgNO_3$ 醇溶液: 2-溴-1-苯基乙烯, α -苯基溴乙烷, β -苯基溴乙烷

7. 在由氯苯制备 2,4-二硝基氯苯时, 过量的硝酸和硫酸必须从产物中洗去。为此目的, 你将选用哪一个: 氢氧化钠水溶液还是碳酸氢钠水溶液? 为什么?

8. 写出预料从下列反应得到的主要有机产物的结构和名称:

- | | |
|--------------------------------|-------------------------------------|
| (a) 2,3-二溴丙烯 + $NaOH$ (水溶液) | (g) 对溴苄醇 + 冷的稀 $KMnO_4$ |
| (b) 对溴苄醇 + NH_3 (水溶液) | (h) 对溴苄醇 + 浓 HBr |
| (c) 对氯甲苯 + 热的 $KMnO_4$ | (i) α -(邻氯苄基)溴乙烷 + KOH (醇) |
| (d) 间溴苯乙烯 + Br_2/CCl_4 | (j) 对溴甲苯 + 1 摩尔 Cl_2 , 加热, 光 |
| (e) 3,4-二氯硝基苯 + 1 摩尔 $NaOCH_3$ | (k) 邻溴三氟甲苯 + $NaNH_2/NH_3$ |
| (f) 对溴氯苯 + Mg , 乙醚 | (l) 邻溴苄甲醚 + K^+NEt_3/Et_3NH |

9. 概要写出从苯和/或甲苯合成下列化合物的合理的实验室法的所有的步骤, 可用任何需要的脂肪族或无机试剂:

- | | |
|---------------|----------------|
| (a) 间氯硝基苯 | (h) 2,4-二硝基苯胺 |
| (b) 对氯硝基苯 | (i) 对溴苯乙烯 |
| (c) 间溴苯甲酸 | (j) 2,4-二溴苯甲酸 |
| (d) 对溴苯甲酸 | (k) 间溴甲苯 |
| (e) 间氯三氯甲苯 | (l) 对溴苯磺酸 |
| (f) 3,4-二溴硝基苯 | (m) 对氯苄醇 |
| (g) 对溴二氯甲基苯 | (n) 2-(对甲苯基)丙烷 |

10. 在芳杂环化合物吡啶(35.6 节)的 2-或 4-位上的卤素对亲核置换反应相当活泼。例如:

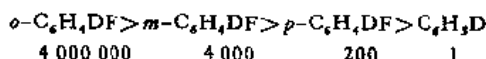


如何说明这些化合物的活性? (在 35.10 节中核对你的答案。)

11. 称做 DDT 的杀虫剂, 即 1,1,1-三氯-2,2-双-(对氯苯基)乙烷($p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2\text{CHCCl}_3$, 是由氯苯和三氯乙醛在硫酸存在下反应制得的。简述最可能起这个合成的一系列步骤; 务必说明 H_2SO_4 所起的作用。把每一个步骤按基本反应类型加以标志。

12. 在制备酚的 Dow 法中, 两个副产物是二苯醚和对苯基苯酚。有人认为这两个化合物是通过同一中间体形成的。这可能是怎样进行的?

13. 在 KNH_2/NH_3 中, 气-气交换按下列相对速度:



如何说明这个活性次序?

14. 2,6-二溴氯化重氮苯经过还原, 原认为可得间二溴苯, 但实际所得者主要是间溴氯苯。如何解释?

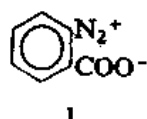
15. 2,4-二硝基氟苯和 N -甲基苯胺作用生成 N -甲基-2,4-二硝基二苯胺的反应被乙酸根离子那样的弱碱所催化。相应的溴代物的反应更快些, 且不需碱催化。如何说明这些现象? (提示: 详细地考察机理中的每个步骤。)

16. (a) 仲胺六氢吡啶(35.12 节)和有标记的醚 2,4-(NO_2) $_2\text{C}_6\text{H}_3^{18}\text{OC}_2\text{H}_5$ 的反应, 要比与没有标记的醚的反应慢。如何说明这个事实?

(b) 随着六氢吡啶浓度的提高, (a) 中的同位素效应变弱。试详细说明这个实验现象。(提示: 见前题)

17. 对氟硝基苯和叠氮离子 (N_3^-) 的反应速率明显地受溶剂性质的影响。如何说明下列相对速率: 甲醇中, 1; 甲酰胺中, 5.6; N -甲基甲酰胺中, 15.7; 二甲基甲酰胺中, 2.4×10^4 。

18. 令干燥的重氮盐 I 经受火花放电作用, 在闪光后的瞬间用特殊配合的质谱仪对产物的谱线扫描。大约在 50 微秒后同时出现质量为 28, 44 和 76 的峰。随着时间的延续(大约 250 微秒), 质量为 76 的峰渐渐消失, 而一个质量为 152 的峰趋向最大强度。



(a) 28, 44 和 76 的峰是由什么引起的? 随着时间的延续, 发生了什么? 质量 152 的物质又是什么?

(b) 重氮盐 I 是从什么化合物制得的?

19. 当微量 KNH_2 加到氯苯和三苯甲基钾 [$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^-\text{K}^+$] 的液氨溶液中时, 发生一个很快的反应, 产生一个分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{14}$ 的产物。这个产物是什么? KNH_2 起什么作用? 为什么它是必需的?

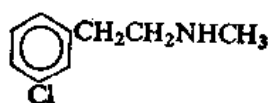
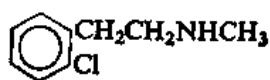
20. 你如何说明下列观察到的各个现象?

(a) 当对碘甲苯在 340°C 用 NaOH 水溶液处理时, 得到一个对甲苯酚(51%)和间甲苯酚(49%)的混合物。在 250°C 时, 反应当然变得较慢, 而且只生成对甲苯酚。

(b) 当重氮化了的 4-硝基-2-氨基苯甲酸在叔丁醇中加热时, 得到二氧化碳、氮和一个间和对硝基苯基叔丁基醚的混合物。

(c) 当邻氯苯甲酸在乙腈 (CH_3CN) 存在下用 $\text{NaNH}_2/\text{NH}_3$ 处理时, 得到 70% 产率的 $m\text{-HOCC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CN}$ 和 10—20% 产率的邻和间氨基苯甲酸的 1:2 混合物。

21. 当 II 或 III 任一个用 $\text{KN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2/\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 处理时, 得



到高产率的同一种产物,其分子式为 $C_6H_{11}N$ 。这个产物是什么?它是怎样形成的?

22. 某一未知化合物被认为是下列中的一个。说明将如何确定这个未知物是这些可能性中的哪一个,如可能,采用简单的化学试验;必要时,可用比较复杂的化学方法如定量氢化,开裂反应等等,也可用 19.2 节的表 19.1。

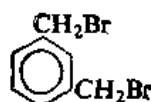
- (a) $C_6H_5CH=CHBr$ (沸点 $221^\circ C$), $o-C_6H_4Br_2$ (沸点 $221^\circ C$), $BrCH_2(CH_2)_3CH_2Br$ (沸点 $224^\circ C$)
 (b) $o-CH_3C_6H_4Br$ (沸点 $182^\circ C$), $m-CH_3C_6H_4Br$ (沸点 $184^\circ C$), $p-CH_3C_6H_4Br$ (沸点 $185^\circ C$)
 (c) $o-ClC_6H_4C_2H_5$ (沸点 $178^\circ C$), $C_6H_5CH_2Cl$ (沸点 $179^\circ C$), $o-C_6H_4Cl_2$ (沸点 $180^\circ C$)
 (d) $ClCH_2CH_2OH$ (沸点 $129^\circ C$), 4-辛炔 (沸点 $131^\circ C$), 异戊醇 (沸点 $132^\circ C$), C_6H_5Cl (沸点 $132^\circ C$), 乙基环己烷 (沸点 $132^\circ C$), 1-氯己烷 (沸点 $134^\circ C$)
 (e)



(熔点 $73^\circ C$)

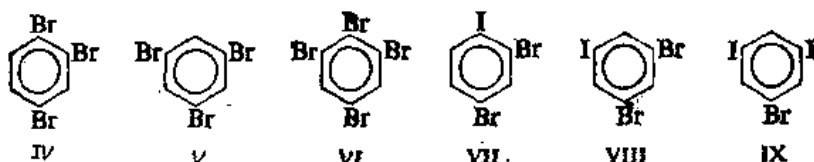


(熔点 $74^\circ C$)



(熔点 $76^\circ C$)

23. 在研究碱-催化的卤素异构反应时, Bunnett 曾观察到下列现象。当 IV 用 C_6H_5NHK/NH_3 处理时,它异构成 V。此外还有 VI、间和对二溴苯,以及没起作用的 IV。用相似的方法处理 VII 时,



主要生成 VIII, 附带还有 IX, IV 和 V。当 IV 用放射性的溴在 1-位上标记后再令其起反应时,则在回收的 IV 中标记统计地分散在全部三个位置上。

- (a) Bunnett 首先想到一个含有中间体苯炔的反应机理。以此为基础,如何说明上面的现象?
 (b) 让 IV 在大量 KI 存在下进行异构反应时,没有碘代溴苯生成。根据这点和其它理由, Bunnett 否认了苯炔机理。试解释之。

(c) 从 IV 的异构反应中,总能得到一些未起作用的 IV。可是只要当开始时有少量 VI 的存在, V 的反应给出 IV。(这是一个真实的效应;经高度纯化的物质给出同样的结果。)当有少量 VI 存在时,不管从 IV 还是 V 开始,都形成同样的 IV 和 V 的混合物(大约 50:50)。

试对碱催化的卤素异构反应提出一个完整的机理,并说明它如何能解释所有这些事实。可用下述的途径去考虑问题。首先,从 V 和碱开始,在 VI 存在下,说明怎样能形成 IV。再说明在同样条件下,如何可从 IV 生成 V。

其次,只从 IV 和碱开始,说明所有的产物(V, VI, 间和对二溴苯)是怎样形成的,并说明标记的溴是如何转移的。

最后,也是最难的部分:为什么必须加入 VI 才能引起 V,而不是 IV 的异构化?(提示:只要为 V 写出那些类似于为 IV 写过的方程式,并记住习题 13)

第二十六章 负碳离子 II

丙二酸酯合成法和乙酰乙酸酯合成法

26.1 有机合成中的负碳离子

我们已经知道了碳-碳键的形成在有机合成中的某种重要性：即可从较小的分子制成较大的分子。在这过程中，带负电荷的碳起着关键作用。这种亲核的碳能够进攻连有良好的离去基团的碳——通常是在卤代烷或磺酸酯中——或羰基、酰基的碳。通过亲核取代反应或亲核加成反应，可形成新的碳-碳键。

亲核的碳有两大类。(a) 一类存在于金属有机化合物中的类似负碳离子的基团，这里的金属有机化合物一般是用有机卤代物和金属反应而生成的：例如 Grignard 试剂和有机铜试剂；Reformatsky 反应中的中间体有机锌化合物。(b) 另一类是由碱夺取 α -氢而形成的近乎完全正规的负碳离子，像醇醛缩合、Claisen 缩合以及类似的反应中所生成者。

这两类碳之间的差别是程度上的差别，而不是类型上的差别。即使象钠、钾或锂等电正性离子和来自羰基化合物的负离子也能有相互作用——其程度多深则取决于所用的金属和溶剂。这些中间体也可称为金属有机化合物；只是所形成的键比 Grignard 试剂中的键更离子化。

我们将在本章中继续学习负碳离子的化学，重点放在烷基与羰基和酰基化合物的 α -碳的连接问题。这种烷基化反应之所以非常重要是由羰基的特殊性质造成的，它表现于两方面。首先，羰基使 α -氢呈酸性，因而烷基化反应得以进行。其次，所得到的产物仍含有羰基，因而非常活泼；它们是理想的进一步进行分子建造的中间体。

在已开发的很多烷基化方法中，我们只能考察其少数几个：首先是两个有机合成法的典范，即丙二酸酯合成法和乙酰乙酸酯合成法；然后再考察几种较新的方法。在考察这些方法时，我们不仅要学一些如何从一个分子生成另一个分子的知识，而且还要了解涉及到负碳离子化学的种种方面。

26.2 羧酸的丙二酸酯合成法

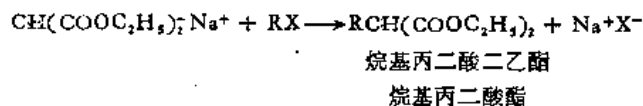
制备羧酸的最有价值的方法之一是利用丙二酸二乙酯(丙二酸酯)， $\text{CH}_3(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ ，称之为**丙二酸酯合成法**。这个合成借助于：(a) 丙二酸酯的 α -氢的强酸性，(b) 丙二酸和取代丙二酸极易脱羧。(我们将看到，这两种性质的结合并非一种巧合，它们都可归结到一个根本的原因。)

像乙酰乙酸酯一样(21.11 节)，而且完全由于同样的理由，丙二酸酯含有特殊酸性的

α -氢: 它们处于两个羰基的 α 位。当丙二酸酯在无水乙醇中用乙醇钠处理时, 大部分转变成它的盐, 钠代丙二酸酯:

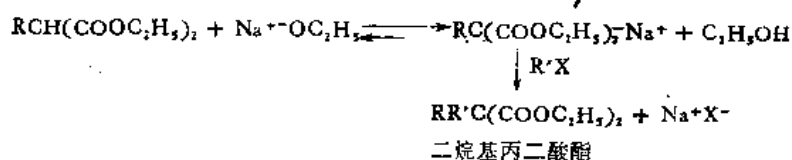


这个盐与卤代烷反应时生成一个取代的丙二酸酯,即烷基丙二酸二乙酯,通常就称它为烷基丙二酸酯:

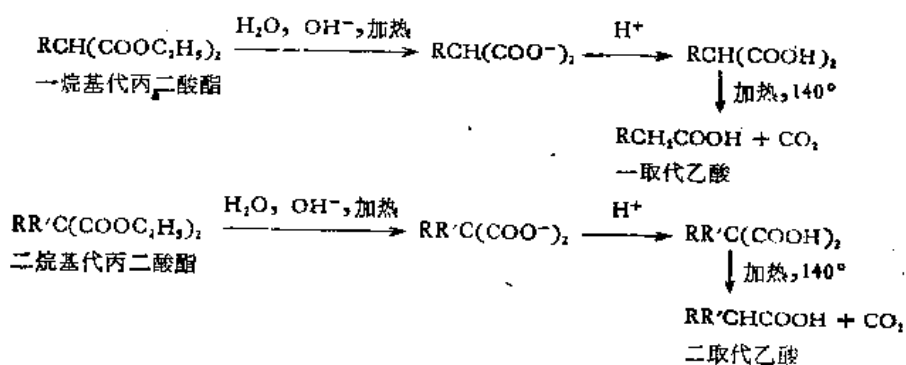


这个反应是负碳离子 $\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ 对卤代烷的亲核进攻,而且,正如我们可以估计到的,与伯卤代烷作用时产量最高,与仲卤代烷作用时产量较低,叔卤代烷和卤代芳烃是无用的。

烷基丙二酸酯仍含有一个可电离的氢，故当用醇钠处理时，它又能转变成盐；这个盐可以再和一个卤代烷——此卤代烷可以和前者相同或不同——反应生成二烷基丙二酸酯：

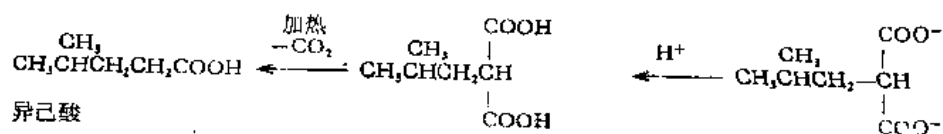


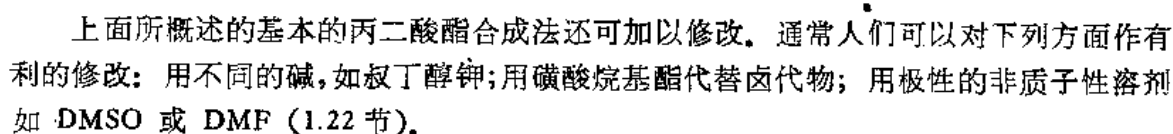
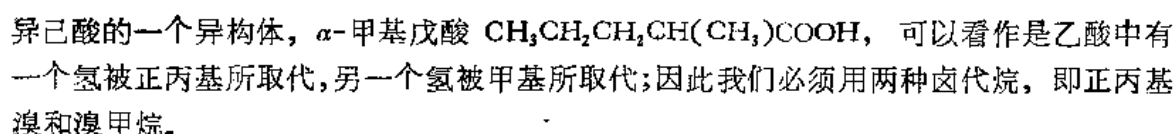
因此丙二酸酯的酸性足能允许制备含有一个或两个烷基取代的丙二酸酯。那末这些取代丙二酸酯又怎能用来制备羧酸呢？当加热到超过它的熔点时，丙二酸很易失去二氧化碳而形成乙酸；同样，取代的丙二酸也很易失去二氧化碳而形成取代乙酸。把所制得的一烷基代和二烷基代丙二酸酯进行水解、酸化和加热，就很易转变成一元羧酸：



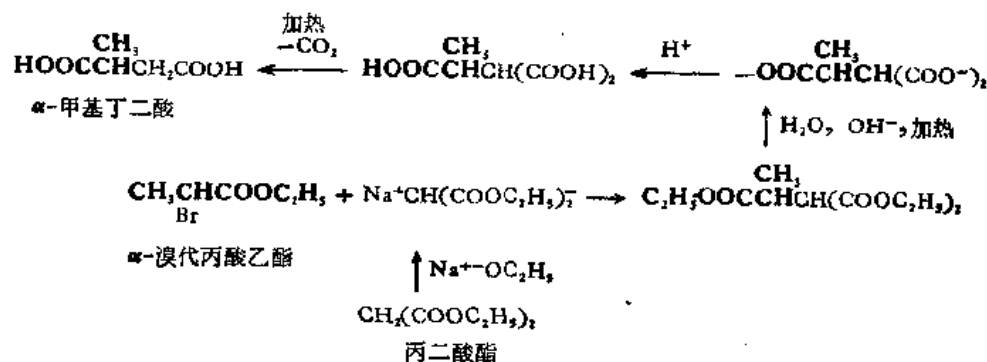
丙二酸酯合成法能生成一个或两个氢被烷基取代的乙酸。

在设计丙二酸酯合成法时,问题在于选择合运的卤代烷;为此,必须视所要制备的酸的结构而定。以异己酸 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 为例,可以把它看作是有一个氢被异丁基所取代的乙酸。若用丙二酸酯合成法制备这个酸,就得用异丁基溴作为烷基化试剂:





可以用其它的含卤化合物来代替简单的卤代烷,特别是用易得的 α -溴代酯(为什么不能用 α -溴代酸?),后者通过丙二酸酯合成法生成取代的丁二酸。例如:



问题 26.1 概要写出由丙二酸酯和含四个或少于四个碳原子的醇合成下列化合物的方法：(a) 几个异构的酸：正戊酸，异戊酸和 α -甲基丁酸。（为什么丙二酸酯合成法不能用于制备三甲基乙酸？）

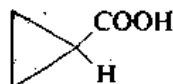
(b) 亮氨酸(α -氨基异己酸)

(c) 异亮氨酸(α -氨基- β -甲基戊酸)

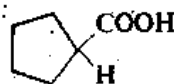
问题 26.2 己二酸可用丙二酸酯法合成，第一步是把一摩尔 1,2-二溴乙烷加到大过量的丙二酸酯钠的醇溶液中。如果第一步是把一摩尔丙二酸酯钠加到两摩尔 1,2-二溴乙烷中接着再加入一摩尔的乙醇钠的话，则这个丙二酸酯合成法的最终产物是环丙烷羧酸。(a) 说



己二酸



环丙烷羧酸



环戊烷羧酸

明这两个合成法中所得的产物为何不同。(b) 正确地说出如何合成环戊烷羧酸。

问题 26.3 (a) 丙二酸酯在六氢吡啶(一种仲胺, 35.12 节)存在下和苯甲醛反应生成一个分子式为 $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4$ 的产物。这是什么化合物？它是怎样生成的？(这是 **Knoevenagel** 反应的一个例子。在 21.9 节问题 21.22(f) 中核对你的答案。)(b) 假如将 (a) 的产物依次进行水解、酸化和加热，将得到什么化合物？(c) 合成 (b) 的产物的另一方法是什么？

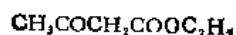
问题 26.4 (a) 环己酮在乙酸铵存在下和氰乙酸酯(氰乙酸乙酯 $\text{N}\equiv\text{CCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$) 反应生成一个分子式为 $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$ 的产物。这个化合物是什么？它是怎样形成的？(这是 **Cope** 反应的一个例子。在 21.9 节问题 21.22(g) 中核对你的答案。)(b) 若把 (a) 的产物依次进行水解、酸化和加热，将生成什么化合物？

问题 26.5 在 **Michael 加成***的一个例子中，丙二酸酯在乙醇钠存在下和 2-丁烯酸乙酯反应生成分子式为 $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_4$ 的产物 A。A 依次通过水解、酸化和加热后，转变成 3-甲基戊二酸。A 是什么？它是怎样生成的？(提示：见 9.26 节。在 32.7 节中核对你的答案。)

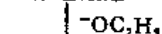
26.3 酮的乙酰乙酸酯合成法

最有价值的制备酮的方法之一是利用乙酰乙酸乙酯(乙酰乙酸酯) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ ，称为**酮的乙酰乙酸酯合成法**。这个合成法和羧酸的丙二酸酯合成法是非常类似的。

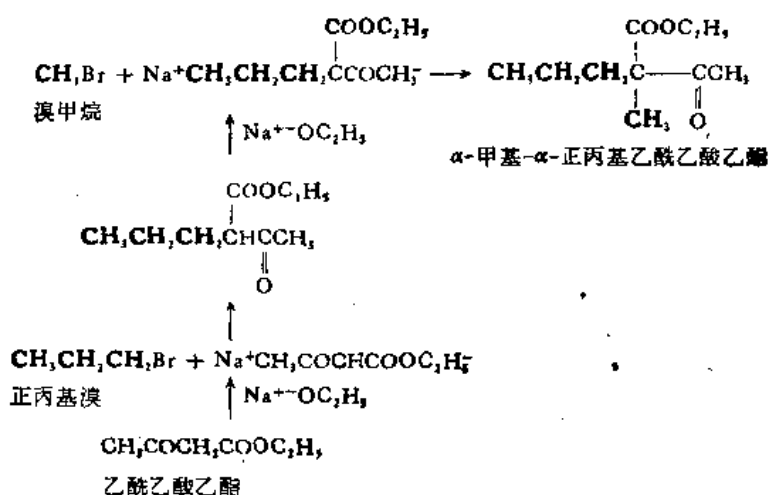
乙酰乙酸酯被乙醇钠转变成钠代乙酰乙酸酯，让后者再和卤代烷反应，形成烷基代乙酰乙酸酯(即烷基代乙酰乙酸乙酯) $\text{CH}_3\text{COCHR}\text{COOC}_2\text{H}_5$ ；必要时，烷基化可重复一次使之生成二烷基代乙酰乙酸酯， $\text{CH}_3\text{COCRR}'\text{COOC}_2\text{H}_5$ 。这些烷基化都是在无水乙醇中进行的。



乙酰乙酸酯



* 原文为 condensation 根据 32.7 节应为 addition。——译者注



这个合成法像丙二酸酯合成法一样，也可以通过换碱、溶剂和烷基化试剂而得到修改。

问题 26.6 钠代乙酰乙酸酯和卤代烷之间的反应属于哪一大类反应？预测用伯、仲和叔卤代物时的相对产率，能用卤代芳烃吗？

问题 26.7 (a) 预测乙酰乙酸酯合成法中用溴乙酸乙酯（为什么不能用溴乙酸？）作为卤代物时所得的产物，这个产物属于哪一大类化合物？(b) 预测乙酰乙酸酯合成法中用苯甲酰氯作为卤代物或用氯丙酮作为卤代物时所得的产物，这些产物属于哪两大类化合物？

问题 26.8 概要写出从乙酰乙酸酯、苯以及含四个或少于四个碳的醇合成下列化合物的方法。

(a) — (c) 三个异构的酮：

甲基正丁基酮(2-己酮)

甲基异丁基酮(4-甲基-2-戊酮)

甲基仲丁基酮(3-甲基-2-戊酮)

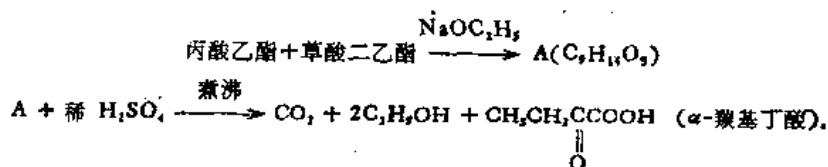
(d) 为什么乙酰乙酸酯合成法不用于制备甲基叔丁基酮？

(e) 2,4-戊二酮(乙酰丙酮)

(f) 2,5-己二酮(丙酮基丙酮)

(g) 1-苯基-1,4-戊二酮

问题 26.9 α -酮酸的最好的一般制备法可用下面程序表示：



这里包括着哪些熟悉的反应？A 的结构是怎样的？

问题 26.10 概述从简单的酯合成下列化合物：

(a) α -羰基异己酸

(b) α -羰基- β -苯基丙酸

(c) α -羰基戊二酸

(d) 亮氨酸(α -氨基异己酸)。(提示：见 22.11 节)

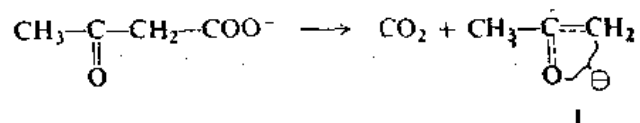
(e) 谷氨酸(α -氨基戊二酸)

26.4 β -酮酸和丙二酸的脱羧反应

这样,乙酰乙酸酯合成法借助于:(a) β -酮酸酯的 α -氢的高度酸性,以及(b) β -酮酸的极易脱羧。这些性质和丙二酸酯合成法所借助的性质完全一样。

我们已经知道, α -氢的高度酸性是由于酮基能帮助容纳乙酰乙酸酯负离子的负电荷而造成的。这个因素也正是造成容易脱羧的部分原因。(这也是引起 Claisen 缩合的因素,乙酰乙酸酯就是通过 Claisen 缩合首次制得的。)

β -酮酸的脱羧同时牵涉到游离的酸和羧酸根离子。从负离子失去二氧化碳生成负碳离子 1。

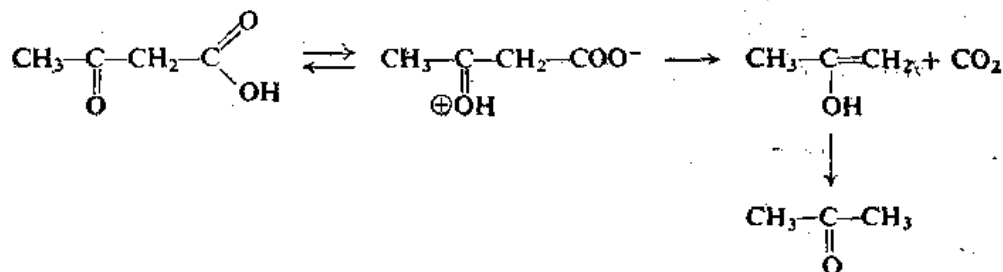


这个负碳离子的生成要比从简单的羧酸根离子(RCOO^-)生成简单的负碳离子(R^-)快,因为负碳离子 1 比较稳定。它之所以比较稳定,当然是由于酮基能容纳负电荷。

问题 26.11 丙二酸的脱羧反应既涉及到游离酸又涉及到单价负离子,但不涉及双价负离子。(a) 试说明单价负离子容易脱羧的理由。是哪一端失去二氧化碳?(b) 如何说明双价负离子缺乏反应活性?(提示: 见 19.20 节)

问题 26.12 和大多数羧酸(例如苯甲酸)成对比, 2, 4, 6-三硝基苯甲酸的脱羧非常容易: 只需在酸的水溶液中煮沸即可。如何解释?

游离的乙酰乙酸脱羧时,涉及到酸性氢向酮基转移,或在脱除二氧化碳之前(如这里所表示的),或同时进行。我们已很熟悉,质子化有降低一个离去基团碱性的作用。



问题 26.13 当二甲基乙酰乙酸在碘或溴存在下进行脱羧时,得到一个碘代二甲基丙酮或溴代二甲基丙酮(3-卤-3-甲基-2-丁酮),虽然在这些条件下,不管碘还是溴都不能有效地和二甲基丙酮反应。这个实验对脱羧反应的机理有什么关系?

问题 26.14 提出一个游离丙二酸的脱羧的机理。

问题 26.15 试说明苯基丙炔酸 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCOOH}$ 在碱性溶液中比较容易起脱羧反应的原因。

26.5 酯和酮的直接烷基化和间接烷基化

我们是用丙二酸酯和乙酰乙酸酯来制备 α -取代酸和 α -取代酮的。为什么不直接进

行烷基化呢？为什么不把简单的酸(或酯)和酮转变成它们的负碳离子，然后再让它们和卤代烷反应呢？这样做是会有一系列障碍的：(a) 酮的自身缩合——例如醇醛缩合；(b) 多烷基化；和(c) 对于不对称酮来说，烷基化在两个 α -碳上都可发生，或发生于一个并非所要求的 α -碳上。现先考虑自身缩合问题，负碳离子可以从简单的酮生成；但是在它进攻卤代烷的同时也可以进攻另一分子酮的羰基，两者是相互竞争的。这里需要一种碱-溶剂的配合，以便在发生明显的自身缩合以前，将酮迅速地、比较完全地转变成负碳离子。曾经采取过一些解决这个问题的措施，并且也有了一些酸和酮的直接烷基化的方法——但至今，它们的应用仍是有限的。

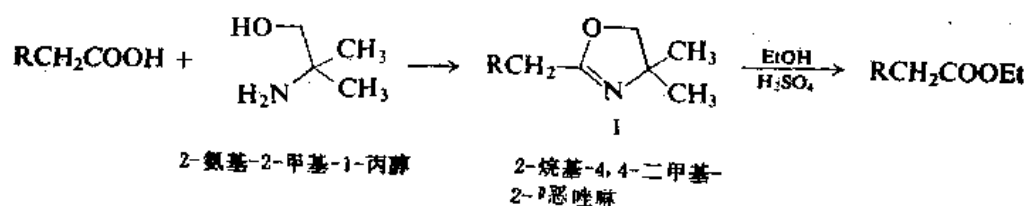
为了寻找直接烷基化的其它代替法，已进行了大量的工作，常常是临时引进另一个基团以达到下列诸目的或目的之一：增加 α -氢的酸性、阻止自身缩合、在一个特定的位置上直接烷基化。当然，丙二酸酯和乙酰乙酸酯合成法就是这种方法的典型。例如，在乙酰乙酸酯合成法中，乙酯基， $-\text{COOEt}$ ，增加了 α -氢的酸性，但只增加特定 α -碳上的氢的酸性，因此烷基化就发生在那里。在烷基化完成后，乙酯基很易通过水解和脱羧而被除去。

在脂肪的生物合成中(31.6节)，长链羧酸是通过一系列基本上是丙二酸酯合成法的反应而形成的。虽然在这种情况下反应是由酶催化的，但这个体系能利用二氧化碳制成一种丙二酰化合物，然后生成新的碳-碳键，最后再把二氧化碳排出。

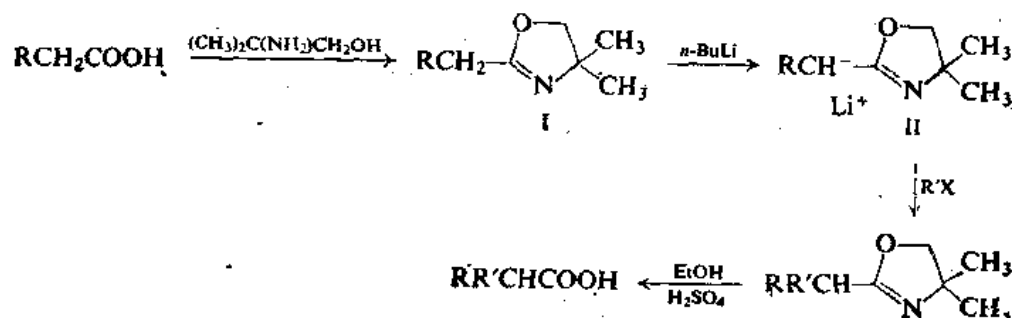
为了获得解决诸如此类问题的想法，让我们略举几个别的代替直接烷基化的方法来考察一下。

26.6 经由 2-噁唑啉合成酸和酯的方法

羧酸和 2-氨基-2-甲基-1-丙醇反应生成一个叫作 2-噁唑啉(I) 的杂环化合物。这个化合物通过乙醇分解，羧酸又可以乙酯的形式再生。



近来，A.I. Meyers (科罗拉多州立大学) 利用这个方法保护羧基，为制备烷基代乙醇——或者，用 Reformatsky 路线进行修改以制备 α -羟基酯——开辟了一条极好的途径。

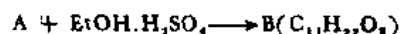
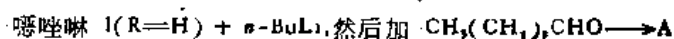


2-噁唑啉经强碱正丁基锂处理,生成锂的衍生物 II。II 像钠代丙二酸酯一样,能被烷基化,必要时还可再烷基化——直至在 α -碳上共有两个取代基。将新的 2-噁唑啉用乙醇分解,便生成取代的酯。

这个合成借助于:(a) 2-噁唑啉的容易形成和容易水解;(b) 噁唑啉中 α -氢仍保留着酸性(为什么?);(c) 2-噁唑啉环对锂衍生物不起反应。(这个环对 Grignard 试剂也不起反应,所以能在多种多样的合成中用来保护羧基。)

问题 26.16 用 Meyers 的噁唑啉法,写出下列诸合成的所有步骤:(a) 从乙酸合成正丁酸;(b) 从乙酸合成异丁酸;(c) 从丙酸合成异丁酸;(d) 从乙酸合成 β -苯基丙酸。

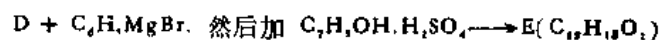
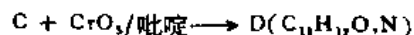
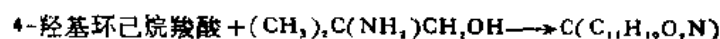
问题 26.17 (a) 写出化合物 A 和 B 的结构式。



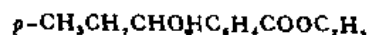
(b) 概要写出合成 3-(正丙基)-3-羟基己酸乙酯的所有步骤。

(c) 概要写出合成 2-乙基-3-苯基-3-羟基丙酸乙酯的所有步骤。

问题 26.18 (a) 写出化合物 C—E 的结构式。



(b) 如何用苯、甲苯和任何需要的脂肪族和无机试剂制备 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$? (提示:见 20.10 节。)(c) 接着,怎样可以制成 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)=\text{CHCH}_2\text{COOH}$? (d) 概述一个合成

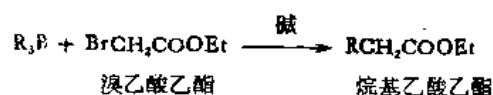
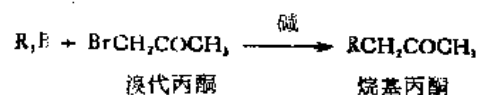


的合理的方法。(e) 一个合成 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHC}_6\text{H}_4\text{COOC}_2\text{H}_5$ -*p* 的合理的方法。

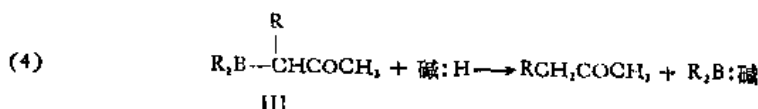
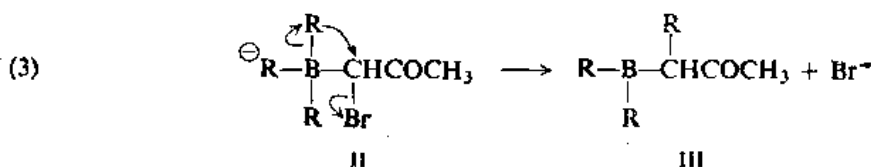
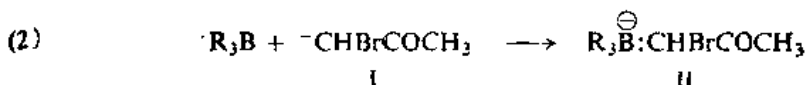
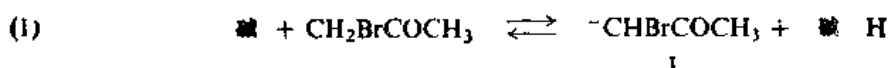
26.7 经由有机硼烷合成酸和酮的方法

烯烃的硼氢化反应产生烷基硼烷,而且我们已知道(10.8 节)烷基硼烷通过氧化反应可以转变成醇。但氧化反应只是烷基硼烷所能起的许多反应之一。自从 1957 年发现硼氢化反应以来,H. C. Brown 和他的同事们(10.9 节)证明了烷基硼烷或许是已知的有机试剂中最有多种用途的一类试剂。

在碱的存在下,烷基硼烷和溴代丙酮反应生成烷基丙酮,和溴乙酸乙酯反应生成烷基乙酸乙酯。



其机理已被假设如下。以与溴代丙酮的反应为例,碱夺取一个质子——同时处在羰基和溴的 α -位的那个质子——生成负碳离子 I(1)。负碳离子 I 作为一个强酸和(Lewis)酸性的烷基硼烷化合生成 II(2)。接着中间体 II 失去卤离子重排成 III(3)。最后 III 发生质子分解反应(这次是一种 Lowry-Brønsted 酸-碱反应)生成烷基代酮(4)。



关键步骤是(3),其中形成了一个新的碳-碳键。在 II 中,硼带一个负电荷。这个负电荷使一个烷基活泼起来,这个烷基又受其近旁的连有良好离去基团的碳的吸引,于是就连同它的电子一起迁移到那个碳上,同时把弱碱性的卤原子取代出来。

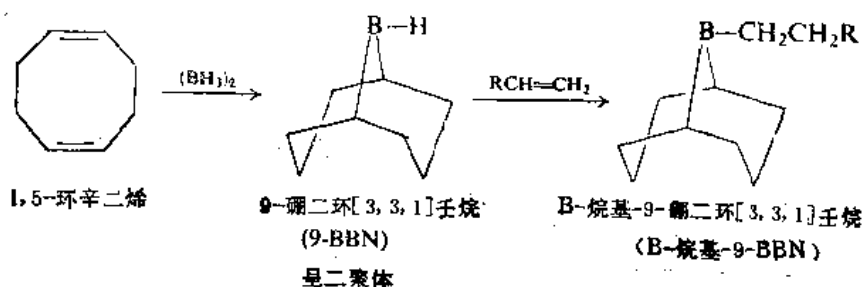
因此,这里有三个酸-碱反应和一个 1, 2-烷基迁移反应: 它们都是熟悉的反应类型。步骤(1)是负碳离子的形成; 步骤(3)是由类似于负碳离子的烷基所作的分子内的亲核(S_N2)进攻; 而步骤(4)则是质子与负碳离子或类似于负碳离子那部分的连接。

烷基硼烷的质子分解比 Grignard 试剂的质子分解困难得多。反应(4)的过程显然不是受平衡控制的,而是受速率控制的: 这里不是较强的碱 R₃B⁻ 得到质子,而是受共振稳定的负碳离子 [RCHCOCH₃]⁻ 得到质子。

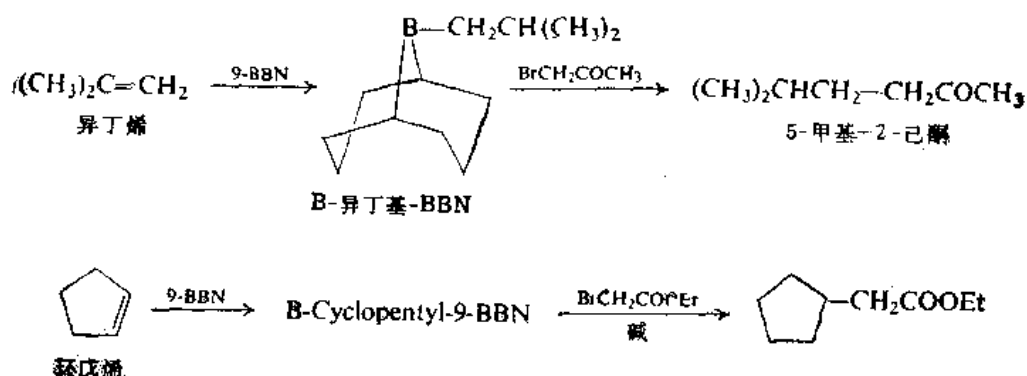
问题 26.19 三烷基硼烷对水是惰性的,但是特别容易被羧酸质子分解。你能否对 R₃B 被羧酸质子分解提出一个特殊的机理?

作为一条合成路线,这个有机硼合成法类似于乙酰乙酸酯合成法和丙二酸酯合成法。乙酰乙酸酯提供丙酮单元,而这里丙酮单元则由溴代丙酮提供; 丙二酸酯提供乙酸单元,这里乙酸单元则由溴乙酸酯提供。在这些合成中,溴起着和 -COOEt 基团相同的作用: 增加某些 α-氢的酸性,它决定着分子的哪个地方发生反应; 当完成它的任务后,它又很易从分子中失去。不像 -COOEt 的消去, -Br 的脱离是烷基化过程中的一个组成部分。

稳定的高产率依赖于试剂的适当选择。通常,最好的碱是用体积庞大的 2, 6-二叔丁基苯酚钾。最好的烷基化试剂是 B-烷基-9-硼二环[3, 3, 1]壬烷或称“B-烷基-9-BBN”, 它可通过烯烃连续硼氢化而制得:



因此整个过程等于将烯烃转变成酮和酯。例如：

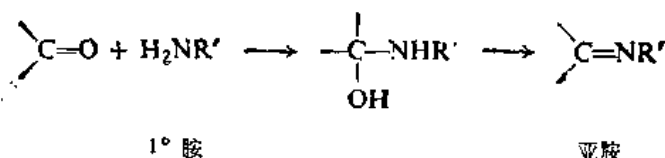


除溴代丙酮外,也能用其它的溴甲基酮 (BrCH_2COR) 如果它们易得的话. 酮溴代时,最好用溴化铜作试剂,而且要用 R 中不含有 α -氢的酮,否则要和甲基上的 α -氢发生争夺反应: 例如,用苯乙酮或甲基叔丁基酮。

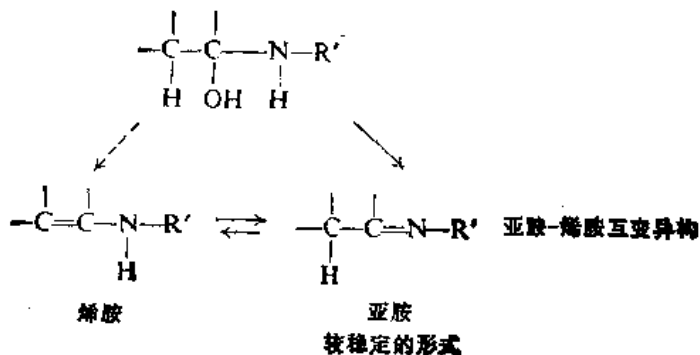
问题 26.20 概要写出使用 9-BBN, 再加上其它烯烃和未卤代的酸或酮合成下列诸化合物的所有步骤: (a) 2-庚酮; (b) 4-甲基戊酸; (c) 4-甲基-2-己酮; (d) 1-环己基-2-丙酮; (e) (反-2-甲基环戊基)乙酸乙酯; (f) 1-苯基-4-甲基-1-戊酮; (g) 1-环戊基-3,3-二甲基-2-丁酮。

26.8 经由烯胺进行羰基化合物的烷基化

正如我们可以预料的那样,胺能通过亲核加成和羰基化合物进行反应,若胺为伯胺,最初的加成产物会发生脱水反应(与 18.13 节比较)生成一个含有碳-氮双键的化合物,亚胺。即使羰基化合物



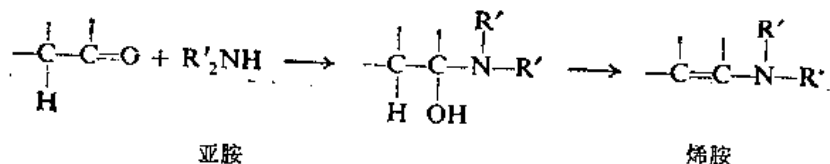
中有一个 α -氢,消除反应仍按上述取向进行:那就是,优先生成的产物是亚胺而不是烯胺(烯表示碳-碳双键,胺指含有氨基)。即使开始时生成某种烯胺,它也会很快互变异构



成较稳定的亚氮形式。

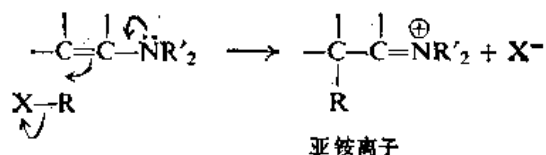
这个体系完全类似于酮式-烯醇式互变异构(13.10节和21.4节)。质子是酸性的,因此它非常容易从杂化的负离子中脱离出来;它既能回到碳上也能回到氮上,但当它回到碳上时,它就留在那里。平衡有利于形成较弱的酸。

至于仲胺,它也能和羰基化合物反应,并生成同类的初产物。但这里氮上没有氢;假如发生脱水反应,就必然向另一方向发生,形成一个碳-碳双键,产物是一个稳定的烯胺。

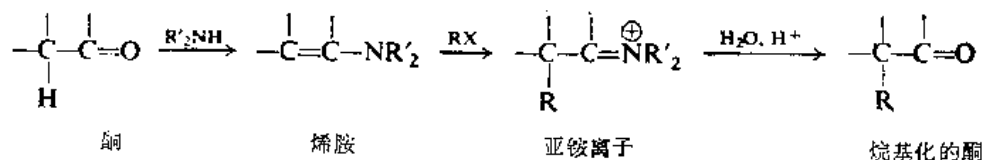


1954年 Gilbert Stork (哥伦比亚大学) 发表了烯胺怎样用于醛酮的烷基化和酰基化,此后,人们曾对烯胺进行了深入研究,并应用于有机合成的许多方面。我们只能在这里试图谈谈烯胺应用中所涉及的一些基本化学。

烯胺之所以有用是由于它们含有亲核碳原子。归根到底,造成这种亲核性的电子是氮上(形式上的)未共享电子对;它们可被烯胺的碳用于亲核进攻。这样,在烷基化中:



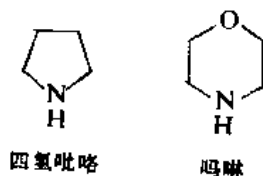
烷基化的产物是个亚胺离子,它很易水解再生成羰基。于是总的过程是:



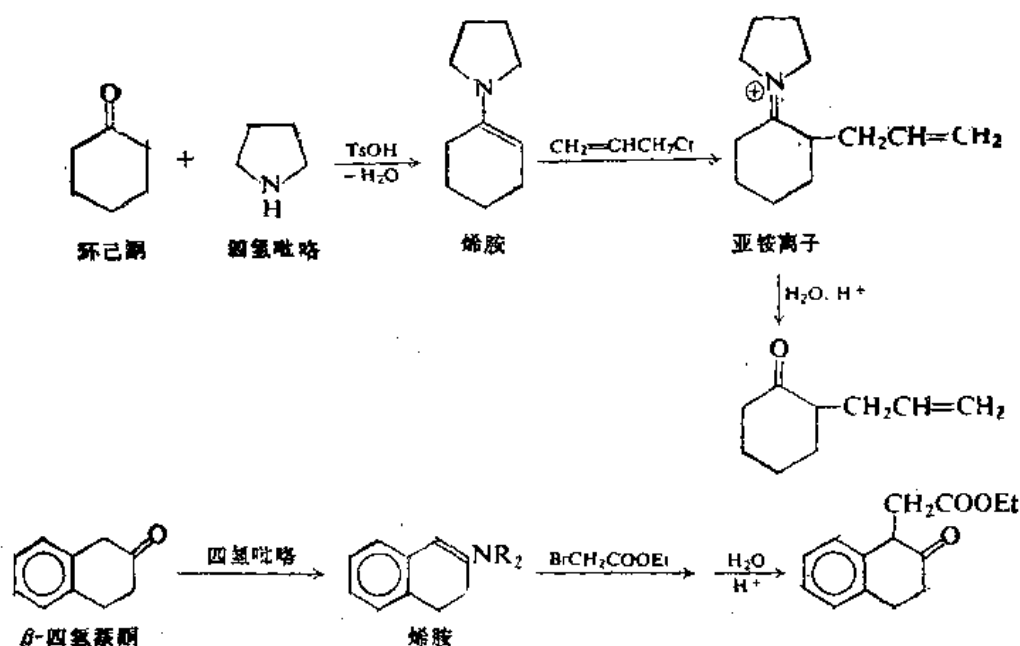
(烯胺中的氮也是亲核的,但如进攻到氮上则生成季铵离子,这是个一般不希望发生的副反应。加热常可使 N-烷基化的化合物转变成所需要的 C-烷基化的产物。)

烯胺中的氮的作用和它在芳香胺化学中的作用是一样的——当我们认识到烯胺就是乙烯基胺时,这就并不奇怪了。(回想一下卤代乙烯和卤代芳烃之间的相似性。)例如,我们说苯胺的溴代是溴对芳环的亲电进攻;然而从相反的,但却同样正确的观点来看,这个反应是环的碳对溴的亲核进攻——由氮提供电子。

常用的仲胺有杂环化合物四氢吡咯和吗啉:

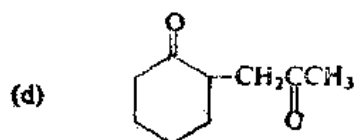
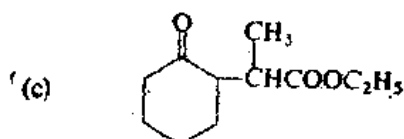


使用诸如苄基卤和烯丙基卤之类的活泼卤代物, α -卤代酯,和 α -卤代酮,可得到最好的产率。例如:



问题 26.21 概要写出用烯胺合成法制备下列各化合物的所有步骤:

- (a) 2-苄基环己酮
(b) 2,2-二甲基-4-戊醛



- (e) 2-(2,4-二硝基苯基)环己酮
(f) 2,2-二甲基-3-氧代丁醛, $\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_2\text{CHO}$

问题 26.22 写出化合物 A—F 的结构式.

- (a) 环戊酮 + 吗啉, 然后 $\text{TsOH} \longrightarrow \text{A}(\text{C}_9\text{H}_{15}\text{ON})$
 $\text{A} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$, 然后 $\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+ \longrightarrow \text{B}(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O})$
 (b) 异丁醛 + 叔丁胺 $\longrightarrow \text{C}(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N})$
 $\text{C} + \text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr} \longrightarrow \text{D}(\text{C}_8\text{H}_{18}\text{NMgBr}) + \text{E}$
 $\text{D} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$, 然后 $\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+ \longrightarrow \text{F}(\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O})$

习 题

1. 概要写出从丙二酸酯和任何其它试剂合成下列各化合物的方法:

- (a) 正己酸 (d) α, β -二甲基丁酸
(b) 异丁酸 (e) 2-乙基丁酸
(c) β -甲基丁酸 (f) 二苄基乙酸

(g) α, β -二甲基丁二酸

(i) 环丁烷羧酸

(h) 戊二酸

2. 概要写出从乙酰乙酸酯和任何其它必要的试剂合成下列各化合物的方法。在做完下面的习题11后再做 (l)–(m)。

(a) 甲基乙基酮

(h) 3-甲基-2-己醇

(b) 3-乙基-2-戊酮

(i) 2,5-二甲基庚烷

(c) 3-乙基-2-己酮

(j) β -甲基己酸

(d) 5-甲基-2-庚酮

(k) β -甲基丁酸

(e) 3,6-二甲基-2-庚酮

(l) 甲基丁二酸

(f) 4-氧代-2-甲基戊酸

(m) 2,5-己二醇

(g) γ -羟基正戊酸

3. 2-乙酯基环戊酮(见 21.11 节问题 21.30)通过稀碱水解后预计将得到什么产物? 提出一个合成 2-甲基环戊酮的方法。

4. 写出化合物 A 到 J 的结构式:

(a) 1,3-二溴丙烷 + 2 摩尔钠代丙二酸酯 \longrightarrow A ($C_{11}H_{21}O_4$)

A + 2 摩尔乙醇钠, 然后 $CH_3I \longrightarrow$ B ($C_{13}H_{27}O_4$)

B + OH^- , 加热; 然后 H^+ ; 再加热 \longrightarrow C ($C_8H_{16}O_4$)

(b) 1,2-二溴乙烷 + 2 摩尔钠代丙二酸酯 \longrightarrow D ($C_{14}H_{26}O_4$)

D + 2 摩尔乙醇钠, 然后加 1 摩尔 1,2-二溴乙烷 \longrightarrow E ($C_{18}H_{34}O_4$)

E + OH^- , 加热; 然后加 H^+ ; 再加热 \longrightarrow F ($C_8H_{16}O_4$)

(c) 2 摩尔钠代丙二酸酯 + $I_2 \longrightarrow$ G ($C_{14}H_{22}O_4$) + $2NaI$

G + OH^- , 加热; 然后加 H^+ ; 再加热 \longrightarrow H ($C_8H_{16}O_4$)

(d) D + 2 摩尔乙醇钠, 然后加 $I_2 \longrightarrow$ I ($C_{16}H_{28}O_4$)

I + OH^- , 加热; 然后加 H^+ ; 再加热 \longrightarrow J ($C_8H_{16}O_4$)

(e) 试为合成 1,3-环戊烷二羧酸; 1,2-环戊烷二羧酸和 1,1-环戊烷二羧酸提出一个合理的合成法。

5. 写出化合物 K 到 O 的结构:

烯丙基溴 + Mg \longrightarrow K (C_5H_{10})

K + HBr \longrightarrow L ($C_5H_{12}Br_2$)

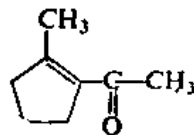
钠代丙二酸酯 + 过量 L \longrightarrow M ($C_{13}H_{23}O_4Br$)

M + 乙醇钠 \longrightarrow N ($C_{13}H_{25}O_4$)

N + OH^- , 加热; 然后加 H^+ ; 再加热 \longrightarrow O ($C_8H_{16}O_4$)

6. 当三氯乙酸钠在二甘醇二甲醚溶液中与烯烃共热时, 生成 1,1-二氯环丙烷。你如何说明此反应?

7. (a) 怎样合成 2,7-辛二酮? (提示: 见问题 26.2.) (b) 实际上, 这个酮将进一步反应生成



试问最后这个反应是如何发生的? 它属于哪一大类反应? (c) 怎样合成 2,6-庚二酮? (d) 这个酮在 (b) 的条件下将发生什么反应?

8. 概要写出一个合理的从简单的酯合成下列各化合物的所有步骤:

(a) 1,2-环戊二酮(提示: 见 21.12 节问题 21.33.)

(b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCOOC}_2\text{H}_5$ (提示: 见问题 26.9.)

9. 概要写出从易得的化合物合成下列安眠药(见 20.23 节)的方法:

(a) 5,5-二乙基巴比土酸(“巴比妥”;“佛罗那”;长效)

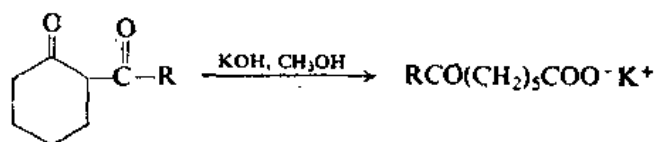
(b) 5-烯丙基-5-(2-戊基)巴比土酸(“斯可纳”;短效)

(c) 5-乙基-5-异戊基巴比土酸(“异戊巴比妥”;中效)

10. (a) 试对比巴比土酸和“巴比妥”(5,5-二乙基巴比土酸)的结构。(b) 试解释“佛罗那”有明显的酸性 ($K_a = 10^{-8}$).

11. 当用浓碱处理乙酰乙酸乙酯时,转变成两摩尔乙酸钠。(a) 概述这个反应的可能的机理的所有步骤。(提示: 见 21.11 节和 7.28 节。)(b) 取代的乙酰乙酸酯也发生这个反应。概述从乙酰乙酸酯合成羧酸的通法中的各个步骤。(c) 概述经过乙酰乙酸酯合成 2-己酮的步骤。作为副产物而形成的是什么酸? 简述纯化所要的酮的步骤。(记住: 烷基化是在醇中进行的;有 NaBr 形成;水解时用的是碱的水溶液;乙醇是水解时的一个产物。)

12. (a) 试提出 β -二酮的碱性断裂的机理,例如:



(b) 试概述一个从环己酮开始并使用任何其它必要的试剂,合理地合成 7-苯基庚酸的方法的所有步骤。以及 (c) 合成十五烷二酸 $\text{HOOC(CH}_2)_{13}\text{COOH}$ 的所有步骤。

13. 试写出化合物 p 到 s 的结构式:

庚醛 + 溴乙酸乙酯 + Zn , 然后加 $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{P}(\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_3)$

$\text{P} + \text{在冰醋酸中的 } \text{CrO}_3 \longrightarrow \text{Q}(\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_3)$

$\text{Q} + \text{乙醇钠}$, 然后加苄基氯 $\longrightarrow \text{R}(\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_3)$

$\text{R} + \text{OH}^-$, 加热; 然后加 H^+ , 温热 $\longrightarrow \text{S}(\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O})$

14. 用乙硼烷处理 1,5-环辛二烯时,生成一个物质 T, T 可被碱性 H_2O_2 氧化成一个 72% 顺-1,5-环辛二醇和 28% 顺-1,4-环辛二醇的混合物。假如 T 在 THF 溶液中回流一小时(或者只进行蒸馏),就得到一个白色的晶状固体 U, U 可被氧化成纯度为 99% 的顺-1,5-环辛二醇。

(a) 试问 T 是什么? U 是什么?

(b) T 是怎样转变成 U 的?

15. 2,6-二氯苯甲醛在用浓 KOH 处理时,转变成 1,3-二氯苯和甲酸钾。动力学指出,醛和二摩尔氢氧根离子与(最终)将变成产物的一个活泼中间体存在平衡。(a) 试概述一个符合这些事实的合理的机理。(提示: 见 18.15 节)(b) 如何说明这个醛在这些条件下和多数芳香醛之间的性质上的差别?

16. 试写出化合物 v 和 w 的结构式,并正确地说明每个化合物是怎样形成的:

γ -丁内酯 + $\text{CH}_3\text{ONa} \longrightarrow \text{V}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3)$

$\text{V} + \text{浓 HCl} \longrightarrow \text{W}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{OCl}_2)$

$\text{W} + \text{NaOH}$ 水溶液 \longrightarrow 二环丙基酮。

17. 存在于橙花油中的萜,橙花叔醇 $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$ 的结构已用下列合成确定:

牻牛儿基氯 (RCl) + 钠代乙酰乙酸酯 $\longrightarrow \text{X}(\text{RC}_6\text{H}_9\text{O}_3)$

$\text{X} + \text{Ba(OH)}_2$, 然后加 H^+ , 温热 $\longrightarrow \text{Y}(\text{RC}_6\text{H}_9\text{O})$

$\text{Y} + \text{NaC}\equiv\text{CH}$, 然后加 $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Z}(\text{RC}_8\text{H}_{11}\text{O})$

还原

$\text{Z} \longrightarrow \text{AA}(\text{RC}_8\text{H}_{10}\text{O})$, 橙花叔醇。

(a) 写出橙花叔醇的结构式,用 R 表示牻牛儿基。

(b) 参考第十一章习题 24,橙花叔醇的完整的结构式是什么?

18. 存在于薄荷油中的萜、薄荷酮 $C_{10}H_{18}O$ 的结构首次系用下列合成法确定:

β -甲基庚二酸二乙酯 + 乙醇钠, 然后加 $H_2O \rightarrow BB(C_{10}H_{18}O_3)$

$BB + \text{乙醇钠}$, 然后加异丙基碘 $\rightarrow CC(C_{13}H_{22}O_3)$

$CC + OH^-$, 加热; 然后加 H^+ ; 再加热 \rightarrow 薄荷酮

(a) 薄荷酮的哪些结构式符合这个合成法?

(b) 根据异戊二烯法则(9.33节), 哪个结构式更为恰当? (c) 薄荷酮经剧烈还原生成对孟烷, 即 4-异丙基-1-甲基环己烷。现在, 哪个或哪几个结构式代表薄荷酮最合适呢?

19. 樟脑酮酸(萜类化合物樟脑的降解产物)的结构已用下列合成确定。

钠代乙酰乙酸乙酯 + $CH_3I \rightarrow DD \xrightarrow{NaOC_2H_5, CH_3I} EE(C_8H_{14}O_3)$

$EE + \text{溴乙酸乙酯} + Zn$, 然后加 $H_2O \rightarrow FF(C_{11}H_{20}O_3)$

$FF + PCl_5$, 然后加 $KCN \rightarrow GG(C_{13}H_{24}O_4N)$

$GG + H_2O, H^+$, 加热 \rightarrow 樟脑酮酸 ($C_8H_{14}O_4$)

樟脑酮酸的结构式是怎样的?

20. 萜类化合物 α -萜品醇的两个氧化产物是芸香酸和萜烯基酸。它们的结构式首次系用下列合成确定。

氯乙酸乙酯 + 钠代乙酰乙酸乙酯 $\rightarrow HH(C_{10}H_{18}O_3)$

$HH + 1 \text{ 摩尔 } CH_3MgI$, 然后加 $H_2O \rightarrow II(C_{11}H_{20}O_3)$

$II + OH^-; H_2O$, 加热, 然后加 $H^+ \rightarrow [JJ(C_8H_{14}O_3)] \rightarrow$ 芸香酸 ($C_8H_{14}O_4$)

$HH + \text{乙醇钠}$, 然后加氯乙酸乙酯 $\rightarrow KK(C_{14}H_{26}O_4)$

$KK + OH^-$, 然后加 H^+ , 温热 $\rightarrow LL(C_8H_{16}O_3)$

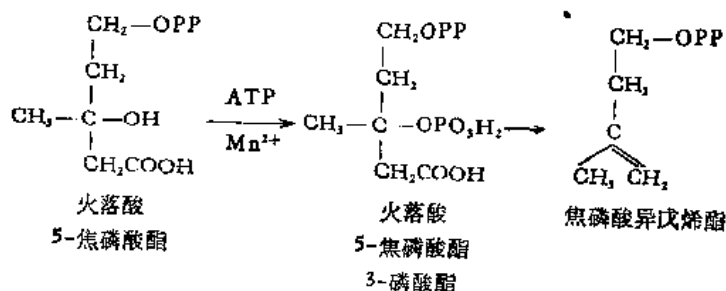
$LL + \text{乙醇}, H^+ \rightarrow MM(C_{11}H_{22}O_3)$

$MM + 1 \text{ 摩尔 } CH_3MgI$, 然后加 $H_2O \rightarrow NN(C_{12}H_{24}O_3)$

$NN + OH^-; H_2O$, 加热, 然后加 $H^+ \rightarrow [OO(C_8H_{14}O_3)] \rightarrow$ 萜烯基酸 ($C_8H_{14}O_4$)

什么是芸香酸及萜烯基酸的结构式呢?

21. 在自然界中, 异戊二烯单元的前身(9.33节和第九章习题26)是焦磷酸异戊烯酯, 它是在酶存在下由火落酸的焦磷酸酯与 ATP (三磷酸腺苷) 和 Mn^{2+} 离子的作用而形成的。



ATP 的作用被认为是在火落酸焦磷酸酯的 3-位置上进行磷酸化。

试问在这个转变的最后一步中究竟发生了什么反应? 为什么 3-磷酸酯要比 3-羟基化合物更容易起这个反应?

第二部分 生物分子

第二十七章 脂 肪

27.1 生物分子的有机化学

在分子水平上研究生物学称为生物化学。它是生物学的一个分支，同样也是有机化学的一个分支。通常它所涉及的分子，生物分子，要比迄今所学过的那些分子大得多和复杂得多，同时，它们的环境——一个活的有机体，比起有机化学家所遇到的那种简单的反应混合物来也要复杂得多。但是这些化合物的物理和化学性质完全像其它有机化合物的性质一样，取决于分子的结构。

生物过程的详细的化学是浩瀚和复杂的，超过了本书的范围；生物化学的研究当然又必须建筑在有机化学的基础研究上。但是，我们能够设法弥合有机化学和生物化学这两门学科之间的隙缝。

在接下来的五章中，我们将讨论生物分子的主要类型：脂肪、碳水化合物、蛋白质和核酸。我们所关心的主要是它们的结构——因为结构是其它一切的基础——和用来测定这些结构的方法。因为大多数生物分子是大分子(9.30节)，所以我们将讲到几种结构级别：当然，首先是官能团的顺序和在手征性中心或双键处的构型；其次是构象，它们呈缠绕、卷曲和锯齿形，比我们迄今见到过的都更为庞大；最后是分子集合体的排列，乃至这些集合体的集合体。我们还将看到，由于我们所熟悉的分子间作用力引起的显著影响。这些作用力作用于生物分子之间；作用于生物分子——或其中的一部分——和溶剂之间；作用于同一生物分子的不同部分之间。在所有这些作用中，我们将看到，正如我们在人造大分子中所做的那样(9.37节)，这些大分子的作用怎样在各方面依赖于它们的结构。

我们将研究这些化合物在试管中观察到的化学性质，因为这些性质支配着活的有机体里所进行的各种反应。这样做时，我们通过应用基本的有机化学知识来研究这些较为复杂的物质将会巩固以前所学过的知识。最后，我们将很扼要地考察几个生物化学过程，这只是为了看一下分子结构是如何决定生物行为的。

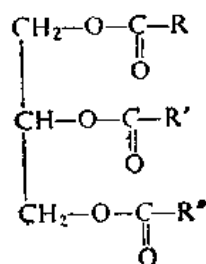
27.2 脂肪的存在和组成

为了方便起见，生物化学家把一类生物分子即类脂化合物定义为：一类不溶于水，可以被低极性的有机溶剂，如醚或氯仿，从细胞中萃取出来的物质。这是一个包罗极广的定义，类脂化合物包括许多不同类型的化合物：例如，甾族化合物(10.17节)、萜类化合物(9.33节)等等。在类脂化合物中，下面将只讨论脂肪及某些密切有关的化合物。并非唯独它们才是最重要的类脂化合物——确实，除了无用的新陈代谢废物外，有机体中的每一

种化合物似乎都有着重要作用——但它们是最丰富的类脂化合物。

脂肪是动植物体内脂肪贮藏细胞的主要成分，也是有机体的重要储备物质之一。我们可将这些动植物脂肪——液体的脂肪常称为油——萃取出来，从而获得诸如玉米油、椰子油、棉子油、棕榈油、牛脂、猪脂、黄油等物质。

从化学角度来说，脂肪是从一种醇，叫做甘油 ($\text{HOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$)，衍生出来的羧酸酯，所以称为甘油酯。更明确些说，它们是三酰化甘油。如表 27.1 所示，每种脂肪由从多种不同的羧酸衍生出来的各种甘油酯所组成。在不同的脂肪中，各种酸的比例彼此不同；每一种脂肪有它的特征组成，这个组成在不同的样品中变化并不很大。

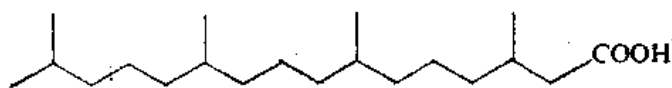


三酰化甘油
(一种甘油酯)

除少数例外，脂肪酸都是直链化合物，其碳原子数在 3—18 之间；除了 C_3 和 C_5 两种脂肪酸外，只有含偶数碳原子的脂肪酸才大量存在。在 31.7 节中，我们将会看到，这些偶数是脂肪的生物合成的自然结果：这些分子是通过乙酸单元每次获得两个碳原子而逐步建立起来的，其步骤和有机化学家所用的丙二酸酯合成极为相似(26.2 节)。

问题 27.1 存在于一种有 0.5 亿年历史的页岩和一种至今尚存的原始有机体蓝-绿藻中的主要正烷烃是正十七烷。如蓝-绿藻生长在含有 $18-\text{C}^{14}$ -硬脂酸的介质中，发现所有的放射性，除在未消耗的硬脂酸中外，基本上都在正十七烷中。试问这个烷显然是由哪一类化学反应产生的？这个发现在地质学上有什么意义？

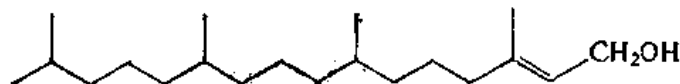
问题 27.2 (a) 乙酸并不是构成类脂化合物长链的唯一结构单元。从有 0.5 亿年历史的页岩中(见问题 27.1)——以及从现代的有机体中——也曾分离到 3,7,11,15-四甲基十六酸，



3,7,11,15-四甲基十六酸

此中存在着哪一种常见的结构单元？

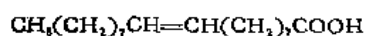
(b) 叶绿素(35.1 节)的长侧链是由叶绿醇衍生出来的，叶绿醇是顺-7(R)-11(R)-3,7,11,15-四甲基-2-十六烯-1-醇。有人发现 (a) 中的酸是两种非对映体的混合物：



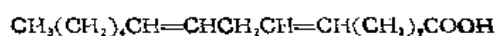
顺-7(R),11(R)-3,7,11,15-四甲基-2-十六烯-1-醇
叶绿醇

3(S),7(R),11(R) 和 3(R),7(R),11(R)。这个发现在生源论上有什么意义？

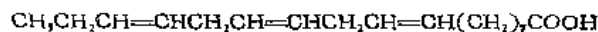
除饱和酸外,还有不饱和酸,其中每个分子中含有一个或多个双键。在这些不饱和酸中,最普通的是:



油酸
(顺异构体)



亚油酸
(顺,顺异构体)



亚麻酸
(顺,顺,顺异构体)

双键的构型几乎总是顺式的,而不是较为稳定的反式。

这种有特殊立体化学的不饱和键看起来作用很小,但实际上(27.8节)却有极重要的生物意义:降低熔点。在固态中,脂肪的分子尽可能紧密地贴在一起;它们贴合得越紧密,则分子间的作用力就越强,熔点也越高。饱和酸的链伸展成线状,由于四面体的键角的关系,是呈锯齿形的,所以紧密地贴合得很好。反式不饱和酸的链可以同样地伸展成

表 27.1 脂肪和油的脂肪酸组成

脂肪或油	饱和酸 %							不饱和酸 %					
								单烯酸			二烯酸		三烯酸
	C ₈	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₆	C ₁₈	>C ₁₈	<C ₁₆	C ₁₆	C ₁₈	>C ₁₈	C ₁₈	C ₂₀
牛 脂			0.2	2—3	25—30	21—26	0.4—1	0.5	2—3	39—42	0.3	2	
黄 油	1—2 ¹⁾	2—3	1—4	8—13	25—32	8—13	0.4—2	1—2	2—5	22—29	0.2—1.5	3	
椰子油	5—9	4—10	44—51	13—18	7—10	1—4				5—8	0—1	1—3	
玉米油				0—2	8—10	1—4			1—2	30—50	0—2	34—56	
棉子油				0—3	17—23	1—3				23—44	0—1	34—55	
猪 油					25—30	12—16		0.2	2—5	41—51	2—3	3—8	
橄榄油			0—1	0—2	7—20	1—3	0—1	1—3	53—86	0—3	4—22		
棕榈油				1—6	32—47	1—6				40—52		2—11	
棕榈核油	2—4	3—7	45—52	14—19	6—9	1—3	1—2	0—1	10—18			1—2	
花生油				0.5	6—11	3—6	5—10	1—2	39—66			17—38	
豆 油				0.3	7—11	2—5	1—3	0—1	22—34			59—60	2—10
C ₂₀ >C ₂₂													
鳕鱼肝油				2—6	7—14	0—1		0—2	10—20	25—31	25—32, 10—20		
亚麻仁油				0.2	5—9	4—7	0.5—1		9—29			8—29 ²⁾	45—67 ³⁾
桐 油									4—13			8—15	78—82 ⁴⁾

1) 3—4% C₈, 1—2% C₉.

2) 亚油酸,顺,顺-9,12-十八碳二烯酸。

3) 亚麻酸,顺,顺,顺-9,12,15-十八碳三烯酸。

4) 桐酸,顺,反,反-9,11,13-十八碳三烯酸和 3—6% 饱和酸。

线形构象,能和饱和酸链配合得很好(图 27.1)。但是顺式不饱和酸的链在双键处呈弯弓状,因此相互之间——以及和饱和酸的链之间——贴合得很不好。总的结果是,顺式的不饱和结构降低了脂肪的熔点。

动物除了在自己体内合成脂肪外,还吃植物和其它动物所合成的脂肪;它们三类主要食物之一,另外两类是碳水化合物(第二十九章)和蛋白质(第三十章)。脂肪大量用作许多工业生产过程的原料;在我们把注意力转入讨论与脂肪密切有关的物质之前,先来看

一下脂肪的某些工业应用。

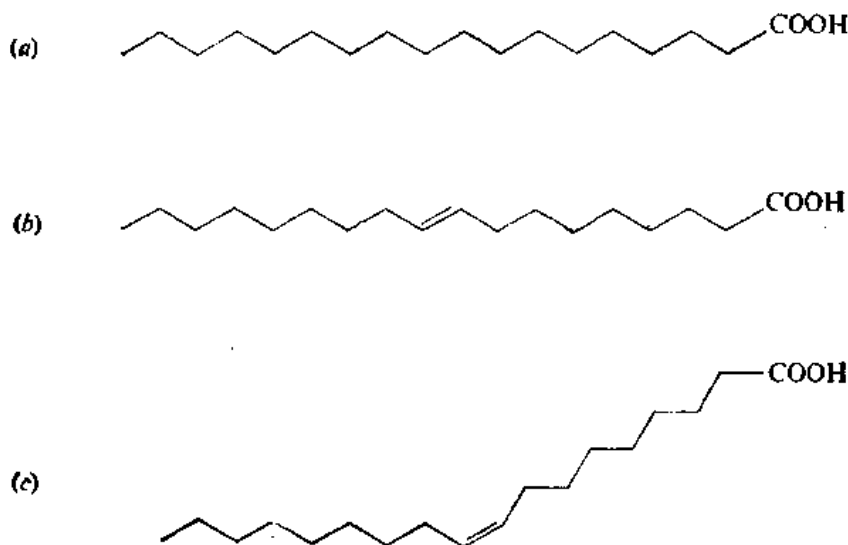
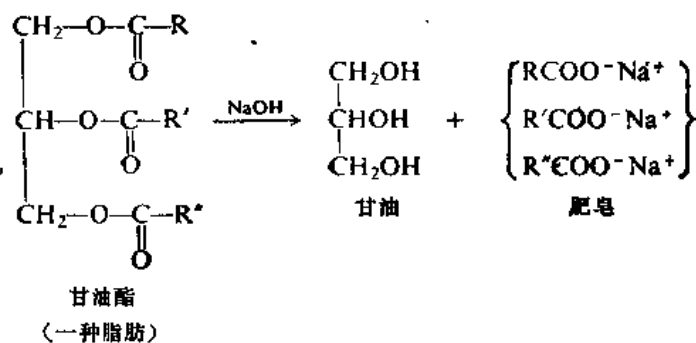


图 27.1 脂肪酸的伸展的链 (a) 饱和的, (b) 反式不饱和的, (c) 顺式不饱和的。
注意 (c) 中的弯弓。

27.3 脂肪的水解. 肥皂. 胶束

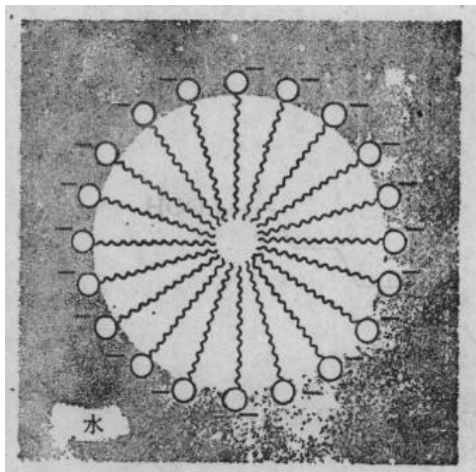
制造肥皂是最老的化学合成之一。(当然,它不及生产乙醇古老;人类要求清洁的愿望比对于酒的喜爱要晚得多。)当凯撒时代的日耳曼部族人把羊脂和从树木灰的浸提液所得的钾碱一起煮沸时,它们就已经进行了正是现代肥皂厂大规模进行的那种化学反应:甘油酯的水解。水解反应生成羧酸盐和甘油, $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$ 。



现今常用的肥皂是各种长链脂肪酸钠盐的混合物。用于制造肥皂的脂肪是混合物,所以肥皂也是混合物,对于洗手或洗衣服来说,混合物和单纯的盐一样好。肥皂的组成和制造工艺是多种多样的:如果是从橄榄油制得的,那就是马赛皂;加入醇可以使肥皂透明,打入空气可使肥皂能漂浮,还可以加入香料、染料和杀菌剂;如果制成钾盐(而不是钠盐)那便是软肥皂。但是在化学上,肥皂几乎都是一样的,并有同样的效用。

我们可能一开始就会想到这些盐是水溶性的——而且,也确实可以制得所谓的“肥皂溶液。”但是这些并不是真溶液,在真溶液中,溶质分子应是各自分散地漂浮着的,而肥皂是以球簇的形式,称为胶束,分散着的,每个胶束可以含有成百个肥皂分子。一个肥皂分子有一个极性端 ($-\text{COO}^-\text{Na}^+$) 和一个非极性端;即 12 到 18 个碳的长碳链。极性端是

可能是其它肥皂分子的非极性端，因此它们聚集在胶束的中心处(图 27.2)。极性端则向外伸入到极性溶剂，水中。这样，带负电荷的羧基散布在胶束的表面，而且胶束被一圈离子包围着。同类电荷间的排斥使胶束保持着分散状态。



那么，肥皂是怎样去垢的呢？清洗之目的无非是除去油腻所构成的污垢。单单用水不能溶解这些憎水物质；小油滴遇水时就倾向于合并，从而成为一个水层和一个油层。当有肥皂存在时，情况就不同了。肥皂分子的非极性端溶入小油滴中，而让它的羧基端伸入到周围的水层中。由于同类电荷的排斥作用，使小油滴不致并合；形成一种水和油的稳定乳浊液，于是就可从被洗涤的表面除去。下面我们将要看到，能起这种乳化及净化作用

硬水中含有钙盐和镁盐,它们和肥皂反应生成不溶于水的羧酸钙和镁(浴缸中的水垢“圈”).

用无机酸处理钠肥皂(或者在酸性条件下把脂肪水解)时生成游离羧酸的混合物。近年来,已能大规模地将这种混合物进行分馏,以提供纯度超过 90% 的各种羧酸。

$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{R} \\
 | \\
 \text{CH}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{R}' \\
 | \\
 \text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{R}''
 \end{array} + \text{CH}_3\text{OH} \xrightarrow{\text{碱}} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CHOH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} + \left\{ \begin{array}{l} \text{RCOOCH}_3 \\ \text{R}'\text{COOCH}_3 \\ \text{R}''\text{COOCH}_3 \end{array} \right\}$$

甘油 甲酯的混合物

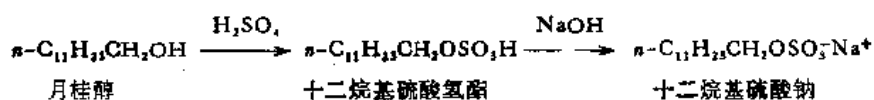
另外,这些甲酯,纯的或混合的,都可被催化还原成偶数碳的直链伯醇,后者又可再衍

生出一大批化合物(见 19.18 节问题 19.10)。这样,脂肪又为我们提供了各种用于有机合成的长直链单元。

27.5 洗 涤 剂

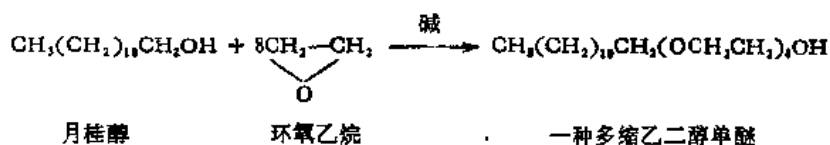
由脂肪或由其它方法(9.36 节)得到的直链伯醇中, C_8 和 C_{10} 这两个成员用于生产作为增塑剂的高沸点酯类(例如, 邻苯二甲酸二辛酯)。 C_{12} 到 C_{18} 的醇则大量用于制造洗涤剂(清洁剂)。

虽然各种合成洗涤剂在化学结构上有相当大的差别但所有这些分子都有一个共同的特点,即和普通肥皂一样的特点: 它们是为两性的,具有一个大的非极性的油溶性烃端和一个水溶性的极性端。 C_{12} 到 C_{18} 的醇是被转变成烷基硫酸氢酯的盐的。例如:



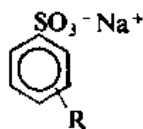
在这类化合物中,非极性端是长碳链,极性端则是 $-OSO_3^-Na^+$ 。

用环氧乙烷(12.13 节)处理醇时,可得一种非离子型洗涤剂:



由于能在许多氧原子上形成氢键,使得这个分子的聚醚端能溶于水。另外,多缩乙二醇单醚类化合物也可转变成为硫酸酯,并以钠盐的形式被使用。

烷基苯磺酸钠可能是用得最广的洗涤剂。长链烷基是通过 Friedel-Crafts 催化剂和卤代烃、烯烃、或醇的作用而被联结到苯环上去的。磺化、中和后就生成这种洗涤剂。



以前,普遍地用聚丙烯来合成这些烷基苯磺酸盐;但由于它的高度支化的侧链,阻碍了在阴沟和化粪池中的洗涤剂残余的迅速生物降解。在美国,大约自 1965 年以来,这样的“硬”洗涤剂已被“软”(可生物降解的)洗涤剂所取代,这些软的洗涤剂是: 烷基硫酸盐,多缩乙二醇单醚类化合物和它们的硫酸盐;以及烷基苯磺酸盐,其中的苯基可接在长直链(C_{12} — C_{18} 范围内)的任意仲碳位置上(见第十六章习题 17)。这些“线形的”烷基苯磺酸盐的侧链是从直链状 1-烯烃得来的(9.36 节),或从氯化过的直链烷烃(用分子筛从煤油中分离而得)得来的。

这些洗涤剂的作用基本上和肥皂一样,它们之所以被使用是因为它们有某些优点,例如,硫酸盐和磺酸盐在硬水中仍有去污效率,因为其相应的钙盐和镁盐是可溶的。又因为它们都是强酸强碱的盐,所以它们生成中性溶液,这是与肥皂相反的,肥皂是弱酸强碱的盐,因而其溶液呈微碱性(19.10 节)。

27.6 不饱和脂肪、油脂的硬化、干性油

我们已经讲过,脂肪含有不同比例的不饱和酸的甘油酯。我们也讲过,若其它情况相同,脂肪中的不饱和性有助于降低脂肪的熔点,因而可使它在室温下呈液体。在美国,烹调上使用猪油、牛油已相沿成习,从而养成一种偏见,不愿使用较便宜的、有同等营养价值的液体油类。若将棉子油、玉米油、豆油这样一些便宜脂肪中的部分双键氢化,就能把这些液体油变成跟猪油或牛油有同样硬度的固体。油脂的这种硬化是生产烹调用脂肪和人造牛油这一重要工业的基础。碳-碳双键的氢化是在比较温和的条件(Ni 催化剂, $175-190^\circ\text{C}$, $20-40$ 磅/英寸²)下进行的,所以不会发生酯键的氢解反应。

氢化不仅改变了一个脂肪的物理性质,而且——这是更为重要的——也改变了它的化学性质:氢化了的脂肪比未氢化的脂肪不易发酸(酸败)。脂肪的酸败是由于有挥发性的、难闻的酸和醛的存在。这些化合物是(至少部分地是)由于氧进攻脂肪分子中的活泼的烯丙基位置而产生的;通过氢化可以减少双键的数目,亦即减少烯丙基的数目,从而减缓了酸败的发展。

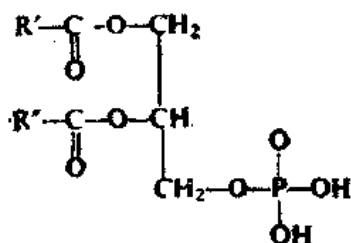
(在氢化催化剂的存在下,不饱和化合物不仅发生氢化而且也发生会影响物理和化学性质的异构化——双键的迁移或立体化学上的转变。)

亚麻仁油和桐油有特殊的重要性。因为这些油中具有两个或三个双键的酸的甘油酯含量很高。它们通称为**干性油**,是油漆和清漆的重要组分,油漆的“干燥”不单单是溶剂(松节油等等)的挥发,而是形成一种坚韧有机膜的化学反应。除了颜料所造成的色彩以外,涂漆的主要目的就是用这层膜对表面进行保护。这层膜是由不饱和油在氧促进下聚合而成的。聚合的过程和聚合物的结构极为复杂,现在尚不甚清楚。这个过程似乎部分地包括游离基进攻活泼烯丙基氢,与以前讲过的(9.31 节)游离基链锁聚合相似,而且氧以类似于硫在硫化橡胶中的方式(9.32 节)进行交联。

问题 27.3 在油漆中,桐油比亚麻仁油“干燥”得快,为什么? 说明理由。(见表 27.1)

27.7 磷酸甘油酯、磷酸酯

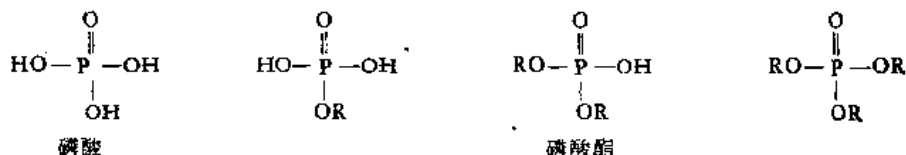
迄今,我们只讨论了三个酯键全是酰基的甘油酯,也就是三酰化甘油。此外还有另一类脂化合物——磷酸甘油酯,它仅含有两个酰基,第三个则代之以磷酸基团。母体结构是二酰化甘油磷酸酯,或者叫磷酸酯。



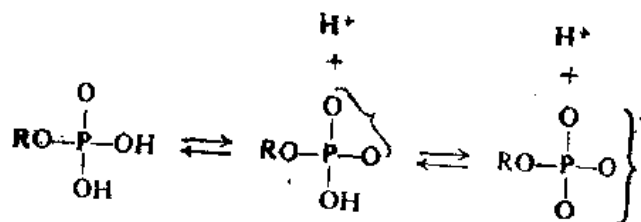
磷酸酯
(一种磷酸甘油酯)

所以,磷酸甘油酯不单是羧酸酯,也是磷酸酯。那末,磷酸酯的性质究竟是怎样的呢?学习一些有关这些化合物的知识将是有益的,因为今后将反复碰到它们:例如构成细胞膜的磷脂(27.8节);作为机体能量体系的关键物质的三磷酸腺苷,它的功用是将大量其它化合物转变成磷酸酯(27.3节);控制遗传的核酸,它们是磷酸的聚酯。

首先,磷酸酯分为多种。因为磷酸有三个羟基,所以可形成一个、二个或三个羟基被烷氧基取代的酯。磷酸有高度酸性,单烷基酯和双烷基酯同样也有高度酸性;在水溶液中



它们倾向以负离子存在,当然,其确切的电离度取决于介质的酸度。例如:

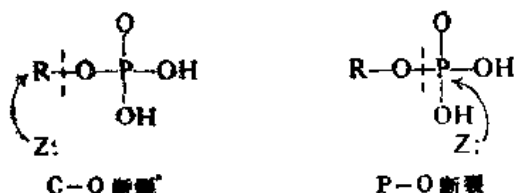


像其它酯一样,磷酸酯能水解成母体酸和醇。这里,接在磷上的 $-\text{OH}$ 的酸性有几种效应。首先,因为酸性的磷酸酯能电离,在水解溶液中可以有多种物种存在。例如,单烷基酯可以呈二价负离子、一价负离子、中性酯和质子化的酯等多种形式存在;所有这些都可相信能进行水解。但实际情况并非如此复杂,从这些酸性酯的离解常数,可以算出在一定溶液中的各种形式所占酯的分数。速率依赖于溶液的酸度常常能说明哪种形式的物种是主要的反应物。

我们记得,在羧酸酯中,进攻通常发生在酰基碳上,而在磷酸酯中,则发生在烷基碳上,结果,断键的位置不相同。在水解反应的行为上,磷酸酯介于羧酸酯和磺酸酯之间,两



个位置都可发生断键,具体取决于醇基的性质。

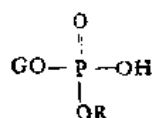


这里,又要提到磷酸的酸性了。在羧酸酯中,烷-氧键的断裂是困难的,因为羧酸负离子是强碱性的,不是一个好的离去基团;在磺酸酯中,这种断裂占优势,因为弱碱性的磺酸负离子是一个很好的离去基团。磷酸的酸性介于羧酸和磺酸之间;因此磷酸负离子与羧

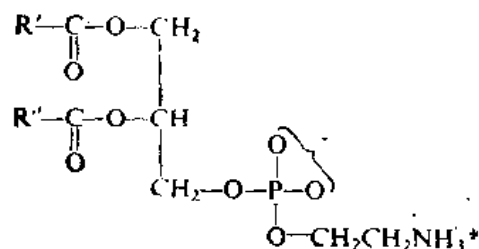
酸负离子相比是一个较好的离去基团；而与磷酸负离子相比则是一个较差的离去基团。在磷酸酯中，磷连接四个基团；但是它还可以接受一个基团—— PCl_5 ，就是个稳定的五价共价化合物——因此对磷的亲核进攻和对烷基碳的亲核进攻相互竞争着。

在酸性溶液中，磷酸酯易断裂成磷酸。但是在碱性溶液中，只有三烷基磷酸酯， $(\text{RO})_3\text{PO}$ ，能被水解，而且只去掉一个烷氧基。单烷基酯和双烷基酯， $\text{ROPO}(\text{OH})_2$ 和 $(\text{RO})_2\text{PO}(\text{OH})$ ，对碱是惰性的，即使长时间地处理也不起作用。这可能被看作是不平常的性质，但它却有完全合理的解释。单烷基酯和双烷基酯在磷上有酸性的 $-\text{OH}$ 基，因此在碱性溶液中是以负离子状态存在的；同类电荷的相斥使氢氧根离子不能攻击这些负离子。

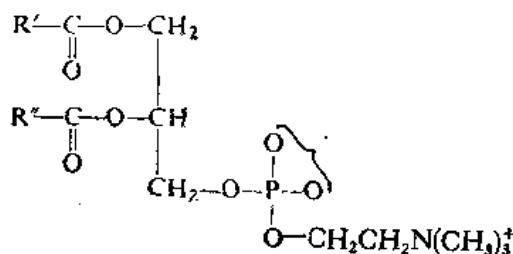
在大多数磷酸酯中，磷酸酯呈如下的类型：



其中 G 是甘油基——带有两个羧酸酯——而 R 则来自其它的醇 (ROH)，最常见的是氨基乙醇 ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) 或胆碱， $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3$ 。由于留在磷上的 $-\text{OH}$ 是高度酸性的，所以酯主要以离子状态存在。而且，由于这个醇 (ROH) 通常含有一个氨基，使得磷酸酯单元既带正电荷也带负电荷，因而磷酸酯是一个偶极离子。在水解时，这些磷酸酯一般在磷和氧间发生断裂， $\text{P}-\text{O}-\text{R}$ 。



磷酸酯乙醇胺
(乙醇胺磷酸甘油酯)



磷脂酰胆碱
(胆碱磷酸甘油酯)

问题 27.4 考虑 $(\text{RO})_2\text{PO}(\text{OH})$ 用氢氧化物水溶液水解时，假定由于静电的原因， OH^- 不能进行攻击，即使如此，为什么不能由亲核剂水来进攻以进行水解呢？在酸性水解中，水是一种有用的亲核试剂。（提示：见 20.18 节）

27.8 磷脂和细胞膜

我们说过，脂肪存在于动植物的脂肪贮藏细胞中。它们的功能依赖于它们的化学性质：脂肪通过氧化而被消耗以便为生命过程提供能量。

另一方面，磷脂存在于一切细胞的细胞膜中，而且是生物体的基本结构要素。这种生

活机能，奇妙地依赖于它们的物理性质。

磷酸甘油酯分子是两性的，就此而论它们和脂肪不同——但肥皂及洗涤剂相似。憎水部分也是长的脂肪酸链。亲水部分是偶极离子端：带有正电荷和负电荷的取代磷酸根基团。在水溶液中，如同我们所料，磷酸甘油酯形成胶束，但在某些情况下——例如，在两种水溶液之间的间隙中——它们会形成双分子层：两排分子背对背地排列，它们的极性端伸入在双分子层两边的水表面中(图 27.3)。虽然把分子拉在一起需要极性基团，但双分子层却主要是由脂肪酸链所构成的。因而，非极性分子能溶解于这个主要是由烃构成的壁内，并且能够通过它，但是对于极性分子和离子来说，它是一个有效的壁垒。

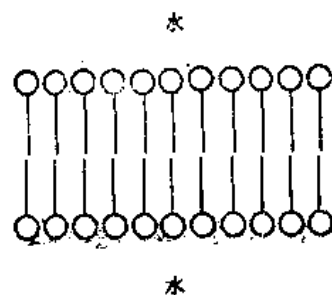


图 27.3 磷脂双分子层。

憎水的脂肪链靠范德华力连在一起。亲水端都溶于水中。

人们认为磷酸甘油酯在细胞膜中是以双分子层的形式存在的。它们构成的壁不仅包住了细胞，而且非常有选择地控制着各种物质——营养物、废物、激素等等——的进出，甚至可从一种低浓度溶液通向一种高浓度溶液。这些出入细胞的物质中，许多是高度极性的分子，像碳水化合物和氨基酸，或像钠、钾那样的离子。这些不能通过简单双分子层的分子，怎样通过细胞膜呢？而且为什么渗透会有如此高度的选择性呢？

关于这两个问题的回答，似乎要涉及到也存在于细胞膜中的蛋白质：它们嵌入双分子层中，并显然伸出到双分子层以外。在第三十章中，我们将要看到，蛋白质是长链的聚酰胺，是二十多种不同氨基酸的聚合物。蛋白质链能缠绕或卷曲成各种形状，某种特定的蛋白质分子所能获得的合适构象，取决于链上氨基酸的排列顺序。

有人认为，细胞膜的输送过程是以下列方式进行的。一种蛋白质分子，卷曲起来使它的憎水部分都朝外，溶于双分子层内，成为细胞壁的一部分。当一种分子，比如说一个钾离子靠近它时，如果这个蛋白质是专门用来处理钾离子的，那末它就把这个离子收容在有极性的内部。这个离子隐藏在这种憎水的包裹里边，偷渡过双分子层，再从另一边跑出来。

这种离子输送机理与早先用来说明像无活(性)菌素(12.9 节)之类的抗生素的作用机理完全一样。此处，它是正常细胞所必需的；而在那里，它打乱离子平衡，从而破坏了细胞的功能。我们在这两种情况中都可看到一种主-客关系，它基本上与冠醚和正离子之间的主-客关系相同：主、客之间的键合相同，作用也一样——携带一个正离子进入非极性介质。

这样，如果运载的蛋白质要执行它的任务，它必须能在细胞膜内自由运动。双分子层的分子，它们虽必须整齐排列成行，但不能锁入僵硬的结晶晶格中去——如所有的脂肪酸链都是饱和的话，它们就将这样了。实际上，细胞膜磷脂中的部分链是不饱和的，同时，由于它们的顺式立体化学结构以及随之而来的弯弓形(图 27.1)，把排列搞乱到足以使细胞膜在生理温度下呈半液态状。

这里，我们对一个复杂的生物过程略作一瞥。但已可开始看到对生物学的理解怎样依赖于基本化学概念：范德华力和离子——偶极键；极性和溶解度；熔点和分子形态；构形和构象；以及最后，原子在分子链中的顺序等等。

问题 27.5 在驯鹿的脑中,细胞膜类脂的不饱和程度,在靠近蹄端的细胞中比靠近躯体处的细胞中要高。这种不饱和性的梯度对生存有什么价值?

习 题

1. 脑苷脂类是存在于大脑和神经细胞膜中的类脂化合物,皂化后可得神经酸。这个酸能迅速使稀的 KMnO_4 和 Br_2/CCl_4 溶液褪色。在镍存在下氢化时,产生二十四(烷)酸, $n\text{-C}_{24}\text{H}_{48}\text{COOH}$ 。神经酸经激烈氧化后生成一个中和当量为 156 ± 3 的酸;和另一个中和当量为 137 ± 2 的酸。神经酸可能有怎样的结构(或几种结构)?

2. 花生油和少量甲醇钠稍为加热后,它的性质就发生很大变化——它变得如此之粘,简直倒不出来——但在皂化时,生成同未处理过的油一样的脂肪酸混合物。这里可能发生了什么反应?

3. 有人发现,油酸甲酯(9-顺式-十八(烷)酸甲酯)用 O_3 氧化时,生成分子式为 $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_8$ 的氢过氧化物的混合物。在这些氢过氧化物中 $-\text{OOH}$ 基不仅接在 C-8 和 C-11 上,而且也接在 C-9 和 C-10 上。什么是后两种氢过氧化物的可能结构?它们是怎样产生的?写出这个反应的可能机理的所有步骤。

4. 虽然单烷基或单芳基磷酸酯的碱性水解通常是很困难的,但磷酸 2,4-二硝基苯酯, 2,4- $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OPO}_3\text{H}_2$, 却能同碱的水溶液反应,并在磷-氧键处断裂。试作出一个解释。

5. 鲸蜡(从抹香鲸头部得到的一种蜡)在物理性质上类似于高分子量的烃,对 Br_2/CCl_4 和 KMnO_4 不起反应;定性分析的结果说明它只含碳和氢。但是它的红外光谱却表明含有一个酯基,定量分析给出的经验式为 $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$ 。

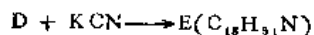
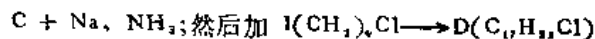
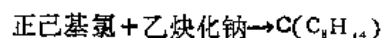
这个鲸蜡和 KOH 的乙醇溶液经长时间回流后,取其部分溶液作滴定,每 475 ± 10 克的鲸蜡消耗一克当量碱。在这冷却的反应混合物中加入水和醚,并把水层和醚层分开。水层酸化后产生一个固体 A,熔点 $62-63^\circ\text{C}$,中和当量 260 ± 5 。蒸发醚后得到一个固体 B,熔点 $48-49^\circ\text{C}$ 。(a) 鲸蜡的可能结构是什么?(b) 鲸蜡或者 A 用 LiAlH_4 还原后都只生成 B,这个结果是否证实了你在 (a) 中所给出的结构?

6. 随着溶液酸性的增加,单烷基磷酸酯, $\text{ROPO}(\text{OH})_2$, 的水解速率增大,从碱性溶液中基本为零逐渐升高并经过一个最大值,在这一点(中等酸度, pH 约为 4)上一价负离子, $\text{ROPO}(\text{OH})(\text{O}^-)$ 的浓度为最大。断键发生在磷-氧键处。

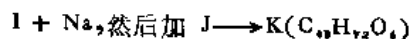
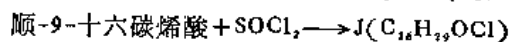
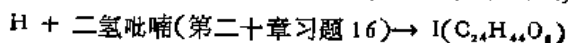
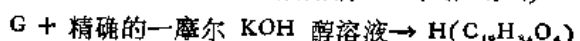
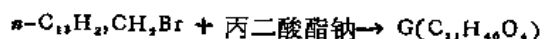
(a) 你能否提出一个或几个机理来说明一价负离子比二价负离子, $\text{ROPO}(\text{O}^-)_2$, 或中性酯都更为活泼的事实?

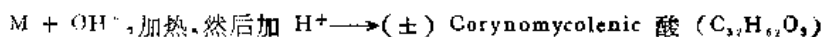
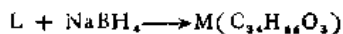
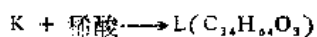
(b) 当酸性更高时,速率又增高,并继续上升。现在的这一高反应活性是由于什么造成的呢?

7. 根据下列合成,写出异油酸的结构。



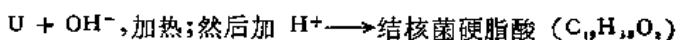
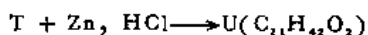
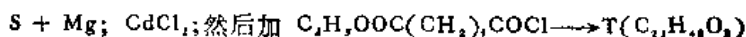
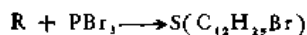
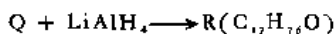
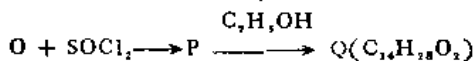
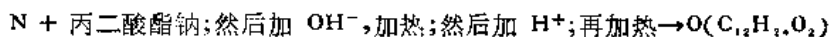
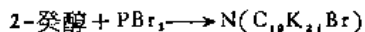
8. 从白喉杆菌的类酯化合物可得到一种酸, Corynomycolenic 酸。它的结构由下列合成得到确证。





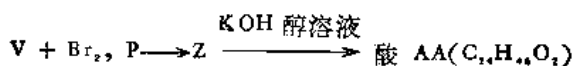
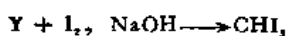
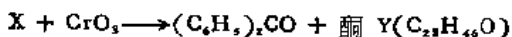
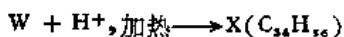
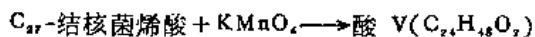
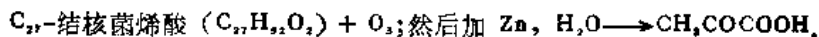
Corynomycolenic 酸的结构是什么?

9. 皂化结核杆菌脂肪囊时, 得到结核菌硬脂酸。它的结构已由下列合成确定。



结核菌硬脂酸的结构是什么?

10. 结核杆菌的囊除能生成结核菌硬脂酸外(见上题), 还能生成 C_{27} -结核菌烯酸, 后者注射到动物体内时就会引起典型的结核病。试根据下列数据定出这个酸的结构。



化合物 BB 和一个 $CH_3(CH_2)_{11}COCH_3$ 样品被证明是相同的

留意: $KMnO_4$ 是一种强烈的试剂, 不是所有的断裂都发生在双键处。比较 AA 和 BB 中的碳的数目。

11. 在下列核磁共振谱的基础上, 定出分子式为 $C_{18}H_{34}COOH$ 的两个异构脂肪酸 CC 和 DD 的可能结构。

异构体 CC

a 三重峰, $\delta 0.8, 3H$

b 宽带峰, $\delta 1.35, 30H$

c 三重峰, $\delta 2.3, 2H$

d 单峰, $\delta 12.0, 1H$

异构体 DD

a 三重峰, $\delta 0.8, 3H$

b 双重峰, $\delta 1.15, 3H$

c 宽带峰, $\delta 1.35, 28H$

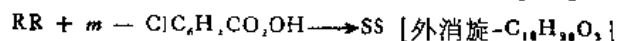
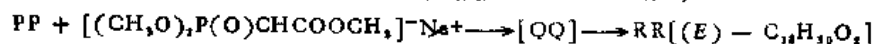
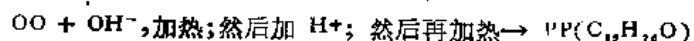
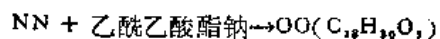
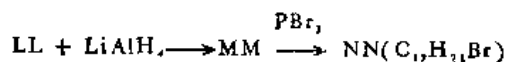
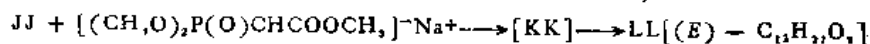
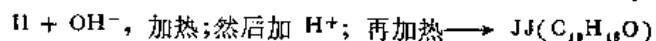
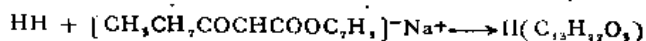
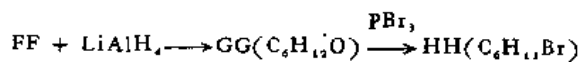
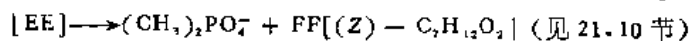
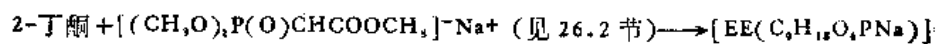
d 多重峰, $\delta 2.2, 1H$

e 单峰, $\delta 12.05, 1H$

12. 保幼激素在控制昆虫发育的激素活性的精细平衡中起作用。如果人为地加以应用, 就会阻止昆虫的成熟; 这样就提供了一种非常专一的控制昆虫繁殖的方法。

大柏天蚕蛾 (*Hyalophora cecropia*) 保幼激素的结构已由下列合成得到确证。(在每一个会得到几个异构体的步骤中都进行了异构体分离, 并且根据它们的核磁共振谱选择其中所需要的异构体, (Z) 或

(E),)



SS 是一个位置异构体的混合物。这些异构体相当于过氧苯甲酸攻击 RR 中各个双键时所生成的产物,其中有一个异构体(一种外消旋体),在物理和生物性质上,跟天然的保幼激素完全相同。这个异构体是在最初引入分子的双键上反应而生成的产物。

试问大柏天蚕蛾保幼激素的结构是什么? 试解释这个合成会产生外消旋体这一事实。

第二十八章 碳水化合物 I.

单 糖 类

28.1 引 言

在植物的叶子里,简单的化合物二氧化碳和水合成为糖,即(+)-葡萄糖。这个通称为光合作用的过程需要绿色的叶绿素作为催化剂,还需要作为光的形式能量。许许多多(+)-葡萄糖分子又可化合成更为巨大的纤维素分子,后者构成为植物的支持骨架。(+)-葡萄糖分子还可以略微不同的方式,化合成很大的淀粉分子。淀粉贮藏在种子里充当新生植物的营养物。

淀粉——对某些动物来说还有纤维素——被动物吃下后就裂解成为其原来的(+)-葡萄糖单元,后者被血液带到肝脏里化合成肝糖,或称为动物淀粉;当有需要时,肝糖重又分解成(+)-葡萄糖。(+)葡萄糖被血液带到各种组织里,在那里它被氧化,最后变成二氧化碳和水,同时释放出原来由日光提供的能量。有些(+)-葡萄糖被转变成脂肪;有些则与含氮化合物反应形成氨基酸,后者再结合成各种蛋白质,蛋白质构成了动物体的大部分。

(+)-葡萄糖、纤维素、淀粉和肝糖都属于称为碳水化合物的一类有机化合物。我们所吃的大部分食物最终都来自碳水化合物,例如:我们吃含淀粉的谷物,或者把它饲喂动物使之再转变为我们食用的肉类和脂肪。我们使用棉花和亚麻、人造丝和乙酸纤维形式的纤维素作衣着。我们使用木材形式的纤维素建造房屋和作家具。因此完全可以说,碳水化合物为我们提供了生活必需品:食物、衣服和房屋。

除了基本需要外,我们今天的文明也惊人地依赖于纤维素,特别是作为纸:我们阅读的书籍和报纸、书写的信件、付款帐单以及付帐单所用的纸币和支票;结婚证书、驾驶执照、出生证书、单据;以及做成袋和盒、板和卷筒的纸。

碳水化合物的研究是有机化学中最令人感兴趣的领域之一,它的研究面很广。从了解光合过程这种极为复杂的问题到同样很难的阐明酶催化下(+)-葡萄糖转变成二氧化碳和水的那种错综复杂步骤的问题。在这两个生物化学问题之间,还有很多传统问题急待有机化学家解决:碳水化合物的结构和性质的测定,以及碳水化合物转变成其它有机化合物的研究。

在本书中,我们将学习碳水化合物的一些基本化学性质,它们是对这类化合物作任何进一步研究时必需的基础知识。

28.2 定义和分类

碳水化合物是一类多羟基醛,多羟基酮,或一些能水解成这些醛和酮的化合物。不能

水解成简单化合物的碳水化合物称为**单糖**。能够水解成两个单糖分子的碳水化合物称为**双糖**。能够水解成许多单糖分子的碳水化合物称为**多糖**。

单糖还可以进一步分类。如果它含有醛基,就称为**醛糖**;如果它含有酮基,就称为**酮糖**。根据所含碳原子的数目,单糖又可分为**丙糖**,**丁糖**,**戊糖**,**己糖**等等。例如**己醛糖**是含有一个醛基的六碳单糖;**戊酮糖**是含有一个酮基的五碳单糖。存在于自然界的大多数单糖是戊糖或己糖。

能够还原 Fehling(或 Benedict) 或 Tollens 试剂(28.6 节)的碳水化合物通称为**还原糖**。所有的单糖,不论是醛糖还是酮糖,都是还原糖。大多数双糖是还原糖;蔗糖(普通的食糖)是个显然的例外,因它是个非还原糖。

28.3 (+)-葡萄糖: 一个己醛糖

因为(+)-葡萄糖是构成淀粉、纤维素和肝糖的单元,又因为它在生物过程中的特殊

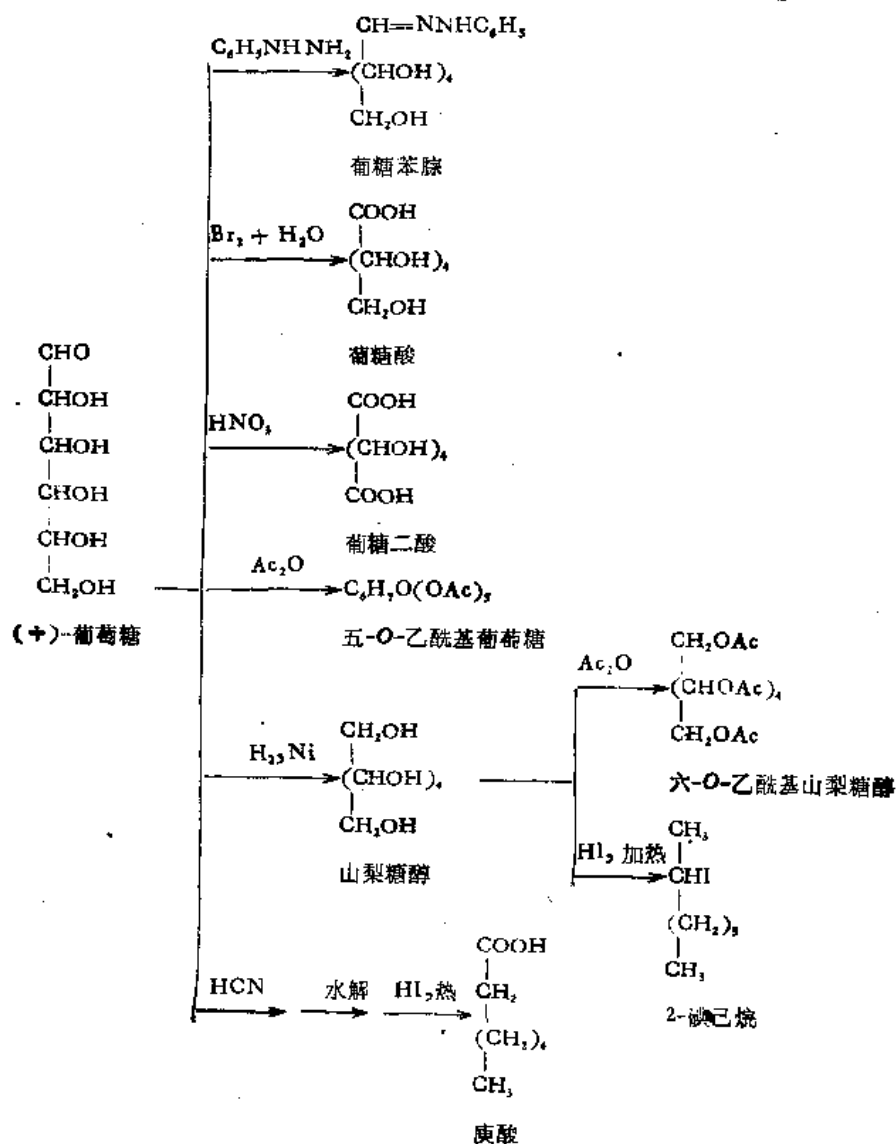


图 28.1 (+)-葡萄糖是一个己醛糖。

作用,所以(+)-葡萄糖是一种最丰富的单糖——在自然界中,(+)-葡萄糖单元可能比任何其它的有机单元多得多——而且也是最重要的一个单糖。

有关单糖的大部分必要的知识,可以通过对葡萄糖这一化合物进行研究而学到,而且实际上只需研究其一个方面即可:它的结构,以及这个结构是如何确定的。在关于(+)-葡萄糖结构研讨的同时,我们将学到它的性质,因为它的结构正是从这些性质推导出来的。(+) -葡萄糖是一个有代表性的单糖,所以在学习它的结构和性质时,我们将学到有关这一类其它成员的结构和性质方面的知识。

(+) -葡萄糖的分子式是 $C_6H_{12}O_6$, 这是从元素分析和分子量测定得到证实的。图 34.1 总结了证实其结构的其它证据: 这些证据证明(+)-葡萄糖是一个六碳的、直链的、五羟基的醛,即(+)-葡萄糖是一个己醛糖。但这只是一个开端,下面将要看到,可能的己醛糖有 16 种,它们彼此互为立体异构体,我们要知道的是(+)-葡萄糖是其中的哪一个。此外,(+) -葡萄糖存在有 α 和 β 形式,表明存在五羟基醛这一简单结构无法进一步说明(+)-葡萄糖的立体化学的可能性。最后,我们还必须指出这个化合物以怎样的主要构象存在。所有这些都是(+)-葡萄糖的结构,当弄清楚了这些以后,我们就可知道它之所以成为一个很特殊的分子的全貌了。

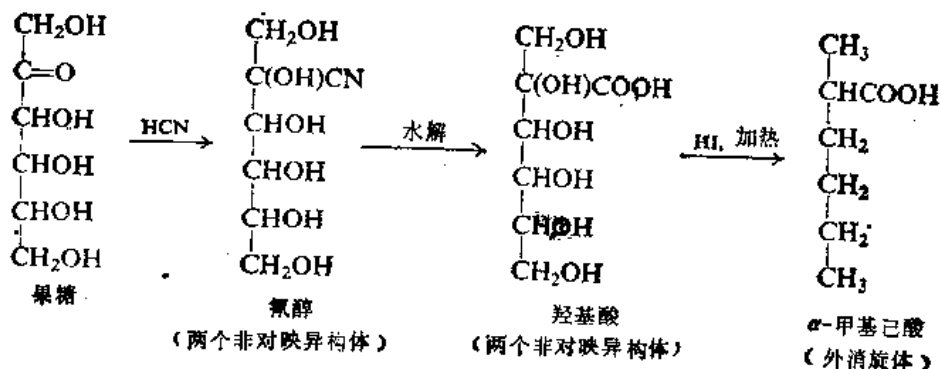
问题 28.1 假定你起初只知道 (+)-葡萄糖的分子式。你按图 34.1 进行每一个反应,并研究所得的各个产物: 把产物分类;测定它的分子量,测定它的中和当量(如果有的话)。你通过和已知样品进行比较,鉴定 2-碘己烷和庚酸。

(a) 对于每个产物,你实际上将观察到什么。(b)依次拿每一证据来说明它揭示了(+)-葡萄糖结构的哪一点。

28.4 (一)-果糖: 一个2-己酮糖

最重要的酮糖是(一)-果糖,它广泛存在于水果中,并与葡萄糖结合在一起存在于蔗糖(普通的食糖)这个双糖中。

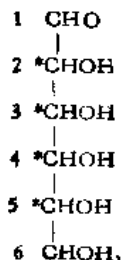
下面的反应程序表明(一)-果糖是一种酮糖,而不是一种醛糖,并指出了酮基在碳链中的位置:



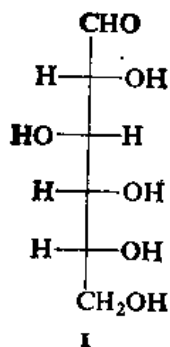
因此果糖是一个 2-己酮糖。

28.5 (+)-葡萄糖的立体异构体. 醛糖衍生物的命名

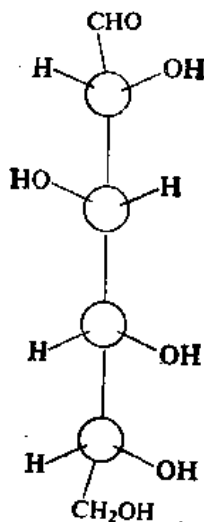
如果考察一下我们给葡萄糖所画的结构式,就可看到它含有四个手征性中心(用星号标记者):



各个可能的立体异构体通常都用“十字”结构表示,例如 I. 在这类式子中,我们应该这样理解: 水平线代表从纸平面往外伸向我们的键,垂直线代表离开我们伸向纸背后的键.



代表



只有用分子模型才能表明像 I 那样的式子真正意味着什么。除非遵循由伟大的碳水化合物化学家 Emil Fischer 明确规定的法则,否则就很难构筑这些立体异构体之一的正确模型。Emil Fischer 所规定的法则是:

(1) 构成一条—CHO 基在一端, —CH₂OH 基在另一端的碳原子链。(2) 把—CHO 基握在手中,而让链的其余部分下垂。(3) 把下端的一CH₂OH 基握在另一只手中,并向后弯,直到它碰到—CHO 基团。(4) 现在,一只手就能牢牢地握住两个基团,链的其余部分于是就形成一个有相当刚性的向你凸出的环,(到这里为止,整个操作的目的是使柔性的链成为刚性的。)通过这个办法,可以像式 I 那样,使—CHO 在—CH₂OH 的上面,而且这两基团都在离开你的方向。(5) 最后,仍旧像上面那样拿住环,轮流逐个观察碳原子,把—OH 或—H 接在右边或左边,正如它们在“十字”结构中所出现的那样。在每个碳原子上,这些基团都将是指向于你的。

己醛糖分子两端的不相同使它不存在内消旋体(4.18 节),因此可以指望它有 2⁴ 个或 16 个立体异构体——八对对映体。所有这 16 个可能的主体异构体,现在都已通过实验室合成或从天然产物中分离而成为已知的了;只有三种——(+)-葡萄糖, (+)-甘露糖,

(+)-半乳糖——是大量存在的。

问题 28.2 试画出这八对对映体中每对的一个对映异构体的“+”字式, 把—CHO 放在上面, —CH₂OH 放在下面, 并使在最下面的手征性中心 (C-5) 上的—OH 在右边。

这 16 个异构体中, 只有一个是 (+)-葡萄糖, 它是我们曾经讲过的最丰富的单糖。第二个异构体是 (-)-葡萄糖, 它是天然存在的 (+)-葡萄糖的对映异构体。其余 14 个异构体全都是 (+)-葡萄糖的非对映异构体, 它们都有自己的名字, 例如, 甘露糖, 半乳糖, 古洛糖等等。正如我们可以预料到的, 这些另外的己醛糖能进行我们曾经叙述过的葡萄糖所进行的一系列反应。虽然由于它们是非对映异构体, 它们以不同的速率进行这些反应, 并产生不同的产物, 但是它们的化学基本上是与葡萄糖相同的。

从这些另外的己醛糖得到的产物, 通常给以和葡萄糖得到的产物相类似的名字。这个原则在表 28.1 中用己醛糖 (+)-甘露糖为例作了说明, 甘露糖存在于自然界中的许多植物中。(甘露糖 mannose 这个名字是从圣经中的词汇甘露 (*manna*) 得来的)。

表 28.1 醛糖衍生物的名称

化合物的种类	类 名	特定名字举例	
单 糖 $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_n\text{CHO}$	醛糖	葡萄糖	甘露糖
一元羧酸 $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_n\text{COOH}$	醛糖糖酸	葡萄糖酸	甘露糖酸
二元羧酸 $\text{HOOC}(\text{CHOH})_n\text{COOH}$	醛糖二酸	葡糖二酸	甘露糖二酸
多羟基醇 $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_n\text{CH}_2\text{OH}$	醛糖醇	山梨糖醇	甘露醇
醛 酸 $\text{HOOC}(\text{CHOH})_n\text{CHO}$	醛糖酸	葡萄糖酸	甘露糖醛酸

迄今为止, 我们所画的表示 (+)-葡萄糖的结构式事实上可以代表 16 个己醛糖中的任何一个。只有把每一个手征性中心的构型都加以标定, 才能成为专门用来表示 (+)-葡萄糖的结构式。在讨论决定 (+)-葡萄糖构型的卓越的方法之前, 我们首先要更多地学习一点单糖的化学。

问题 28.3 (a) 在 (-)-果糖中有多少个手征性中心? (b) 2-己酮糖应有多少个立体异构体? (c) 画出每对中的一个立体异构体的 + 字式, 把 C=O 放在靠近顶部, 并使在最下面的手征性中心 (C-5) 上的—OH 在右边。

28.6 氧化反应. 碱的影响

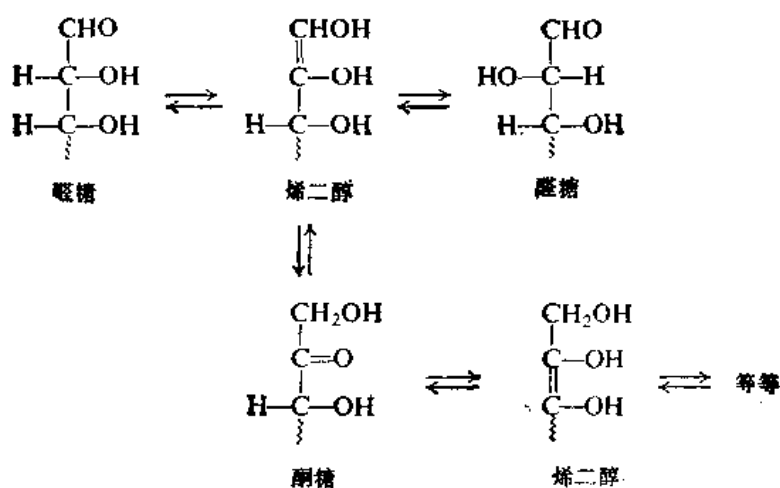
醛糖可被四种重要方法所氧化: (a) 被 Fehling 或 Tollens 试剂; (b) 被溴水; (c) 被硝酸; 以及 (d) 被过碘酸, HIO₄。

醛糖, 像我们指望醛能做的那样, 能还原 Tollens 试剂。它们也能还原 Fehling 溶

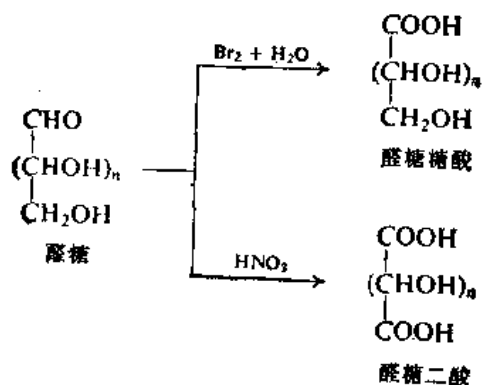
液,后者是一种被酒石酸离子络合的碱性铜离子溶液(或还原 **Benedict 溶液**,其中铜离子是用柠檬酸离子来络合的);这时溶液的深蓝色褪去,沉淀出红色的氧化铜。但是,这些反应并不像我们最初所指望的那样,它们没有多大用处。

首先,它们不能用于区别酮糖与醛糖。酮糖也能还原 Fehling 和 Tollens 试剂;因为这种性质是 α -羟基酮的特征。

其次,不能用 Fehling 试剂或 Tollens 试剂氧化醛糖以制备醛糖糖酸(一元羧酸)。Fehling 和 Tollens 试剂都是碱性试剂,而糖用碱处理时会引起很广泛的异构作用,甚至还会引起碳链的分解。碱的这种作用,至少部分地,是通过在单糖和烯二醇结构之间建立一个平衡而引起的。



溴水能氧化醛糖,但不能氧化酮糖;鉴于它是一个酸性试剂,所以不会引起分子的异构化。因而可用它区分酮糖和醛糖,并被选作为从醛糖合成醛糖糖酸(一元羧酸)的试剂。

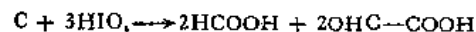
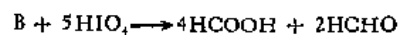
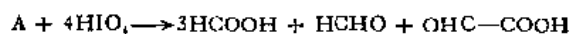


用更强烈的氧化剂**硝酸**来处理醛糖时,则不仅会使 $-\text{CHO}$ 基氧化,也会使 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 基氧化,并导致生成醛糖二酸(二元羧酸)。

像其它在相邻碳原子上含两个或更多的一OH 或 $=\text{O}$ 的化合物一样,碳水化合物能被**过碘酸** HIO_4 氧化断裂(11.15 节)。这个由 L. Malaprade (法国南锡大学)在 1928 年首创的反应,是现代研究碳水化合物结构的最有用的手段之一。

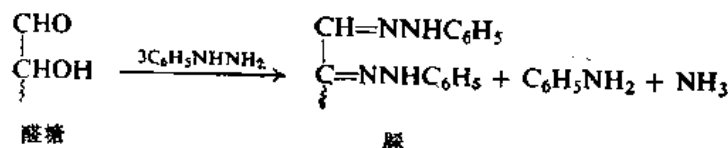
问题 28.4 用 HIO_4 处理 (+)-葡萄糖所得的结果证实了它的己醛糖结构。应该生成哪些产物？要消耗多少 HIO_4 ？

问题 28.5 鉴定下列各个葡萄糖的衍生物：



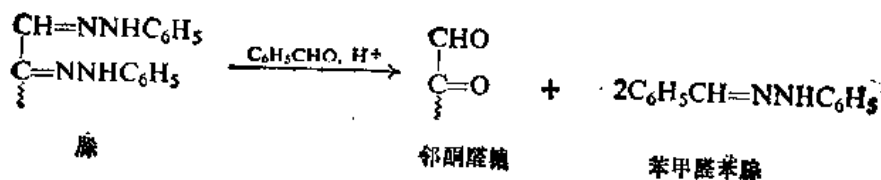
28.7 脎的形成。差向异构体

由于醛糖是一个醛，故能与苯肼反应形成苯脎。如果使用过量的苯肼，就发生进一步的反应，生成通称为脎的产物。每个脎分子含两个苯肼残基；第三个试剂分子被转变成苯胺和氨。（—OH 基团究竟如何被氧化，还不甚清楚）。



脎的生成并不限于碳水化合物，而是通常的 α -羟基醛和 α -羟基酮（例如苯偶姻 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCOC}_6\text{H}_5$ ）的典型反应。

除去苯肼基就生成通称为邻酮醛糖的二羰基化合物。例如

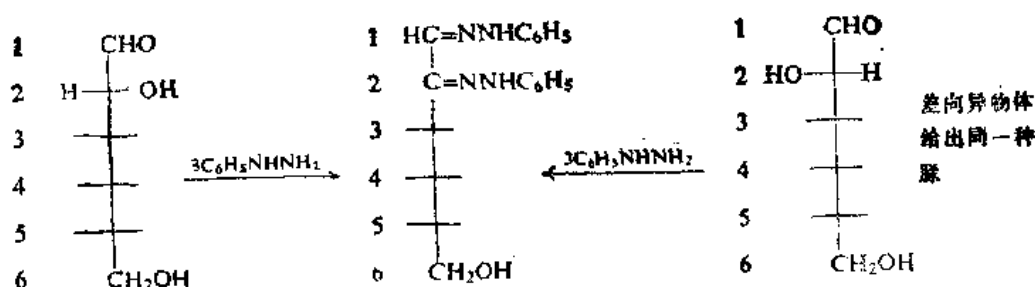


问题 28.6 醛比酮更易被还原。据此，用锌和醋酸还原葡萄糖醛酮时，你预料会得到什么产物？概要写出能使醛糖变成 2-酮糖的一系列反应。

1858 年，Peter Griess（当时他在一家英国啤酒酿造厂任职）发现了重氮盐。1875 年，Emil Fischer（慕尼黑大学）发现氯化重氮苯能被二氧化硫还原成苯肼。九年后，在 1884 年，Fischer 报道说他所发现的苯肼可以用作研究碳水化合物的一个有力的工具。

和碳水化合物打交道时的困难之一是它们易于形成糖浆；这些糖浆在早餐时浇在薄饼上好极了，但在实验室中却使工作难以进行。用苯肼处理碳水化合物可将它们转变成固体的脎，后者很易分离和纯化，且可以通过它们的特征性的晶形来加以鉴定。

Fischer 发现脎的形成不仅可用来鉴定碳水化合物，而且——这是更为重要的——还可用来确定它们的构型。例如，非对映异构的两种己醛糖 (+)-葡萄糖和 (+)-甘露糖生成同一种脎。脎的形成破坏了醛糖中 C-2 的构型，但并不影响分子中其余部分的构型。



因此(+)-葡萄糖和(+)-甘露糖只是在 C-2 的构型方面有不同,而 C-3, C-4 和 C-5 的构型都是相同的。可以看出,只要确立这两个化合物中任何一个的构型,另一个化合物的构型就可通过脎的联系而知道。一对只在 C-2 构型方面有不同非对映异构的醛糖称为**差向异构体**。用以鉴定一对醛糖为差向异构体的一种方法就是通过生成相同的脎。

问题 28.7 当己酮糖(-)-果糖用苯肼处理时,它所产生的脎和由(+)-葡萄糖或(+)-甘露糖所产生的脎相同。(-)-果糖的构型如何能和(+)-葡萄糖以及(+)-甘露糖的构型联系起来?

28.8 醛糖碳链增长法, Kiliani-Fischer 合成法。

在以下几节中,我们将考察把一种醛糖转变为另一种不同醛糖的某些方法。这些转变不仅可以用来合成新的碳水化合物,而且,下面将看到,有助于确定它们的构型。

首先,让我们来看一下把一种醛糖转变成为另一种多一个碳原子的醛糖的方法,即一种增长碳链的方法。Heinrich Kiliani (慕尼黑工艺学院) 在 1886 年证实,一个醛糖通过与 HCN 加成和所生成的氰醇的水解,可以转变成为两种多一个碳的醛糖酸。1890 年, Fischer 报道说,醛糖酸(以其内酯形式, 20.15 节)的还原可加以控制而生成相应的醛糖。图 28.2 举例说明了一个戊醛糖转变成两种己醛糖的整个 **Kiliani-Fischer 合成法**。

氰化物与戊醛糖加成后产生一个新的手征性中心,它造成了两种可能的构型。结果就得到两种非对映异构的氰醇,它们生成两种非对映异构的羧酸(醛糖糖酸),最后生成两种非对映异构的己醛糖。

这个情况与 4.26 节中所说的情况完全类似。使用模型,我们就可看出,这里所得到的构型取决于氰离子在哪一面进攻羰基。因为这个醛本来是手征性的,所以向两面所作的进攻就不可能是相等的。可以形成两种可能的非对映异构产物,而且产量是不相等的。

因为一个六碳醛糖糖酸在 γ -和 δ -位置上包含有一 OH 基,因此我们可预料到它会在酸性条件下形成一个内酯(20.15 节)。这个反应确实发生了, γ -内酯通常是较稳定的产物。在 Kiliani-Fischer 合成法的最后一步中真正被还原成醛糖的正是这个内酯。

从这一系列反应得到的一对醛糖只是在 C-2 构型上有差异,因此是两个差向异构体。一对醛糖,不仅可通过它们之转变成相同的脎而确认其为差向异构体(28.7 节),也可通过它们能在同一个 Kiliani-Fischer 合成中被形成而确认其为差向异构体。

像其它非对映异构体一样,这些差向异构体在物理性质上有差别,因而可被分离开来。但由于碳水化合物难于纯化,所以通常在酸的阶段,此时酸很易形成结晶的盐,分离

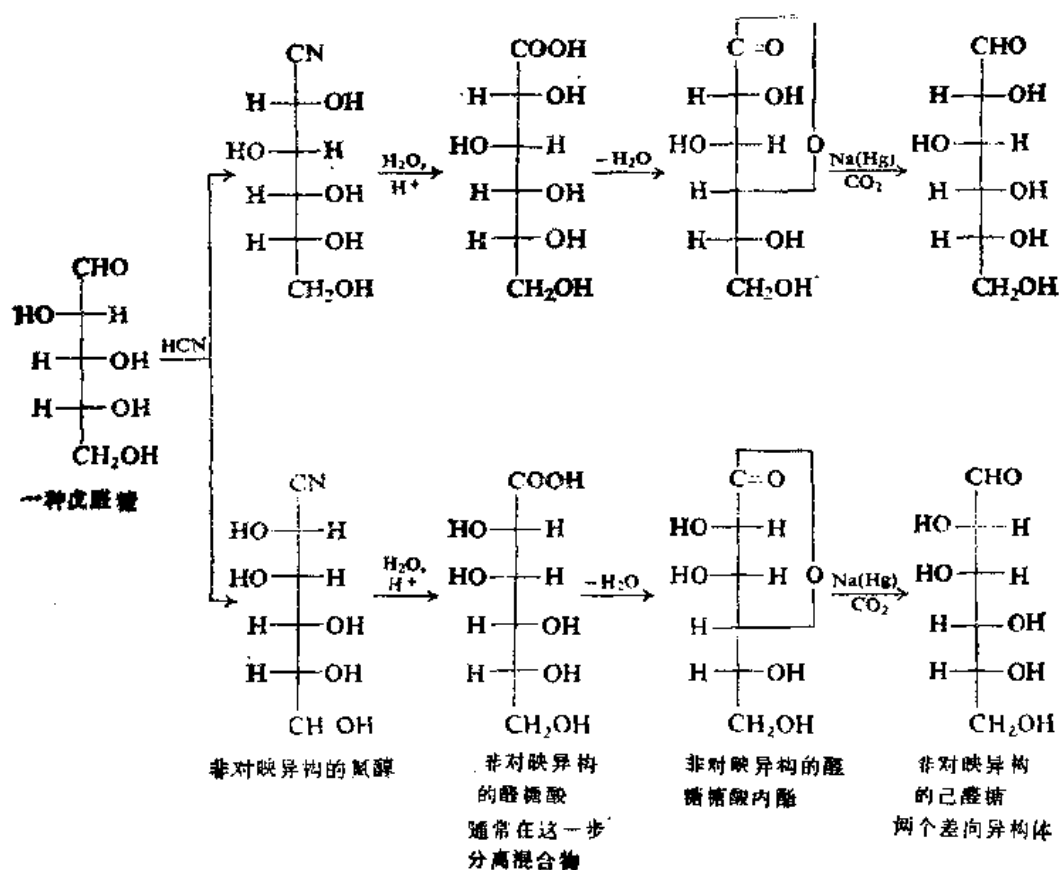


图 28.2 Kiliani-Fischer 合成法的一个例子。

这些非对映异构产物较为方便，以便可从单一的纯的内酯还原到单一的纯的醛糖。

问题 28.8 Fischer 过去用钠汞齐和酸作为还原剂，现今则是把 NaBH_4 加到内酯的水溶液中而使内酯还原成醛糖的。但如果把内酯加到 NaBH_4 中，则得到的不是醛糖而是另一个产物。你认为这另一个产物是什么？为什么试剂的混合次序至为重要？

问题 28.9 (a) 从丙醛糖 $R(+)$ -甘油醛 $\text{CH}_2\text{OHCHOHCHO}$ 开始，概要地写出一个 Kiliani-Fischer 合成的所有步骤，用“十字”式表示构型。预期会有多少个丁醛糖生成？(b) 画出通过 Kiliani-Fischer 合成从每一个这些丁醛糖得到的戊醛糖的构型和从每一个这些戊醛糖得到的己醛糖的构型。

(c) 画出一个“系族树”以表明这些醛糖的构型都是 $R(+)$ -甘油醛这个家族的后裔。如果都把 $-\text{CHO}$ 放在上面，那末在这些式子中有什么相同的构型特征？为什么？

问题 28.10 (a) 画出问题 28.9 中各个糖用硝酸氧化后所得到的二元羧酸（醛糖二酸）的构型。(b) 假定你确已执行 (a) 中的化学反应，用什么简单方法能为各个丁糖指定构型？

28.9 醛糖碳链缩短法。Ruff 降解反应

有很多方法可将一个醛糖转变为少一个碳原子的另一醛糖。缩短碳链的方法之一是 **Ruff 降解反应**。将一个醛糖先用溴水氧化成醛糖糖酸；再在三价铁盐存在下用过氧化氢氧化这个酸的钙盐，就可得到碳酸根离子和少一个碳原子的醛糖（见图 28.3）

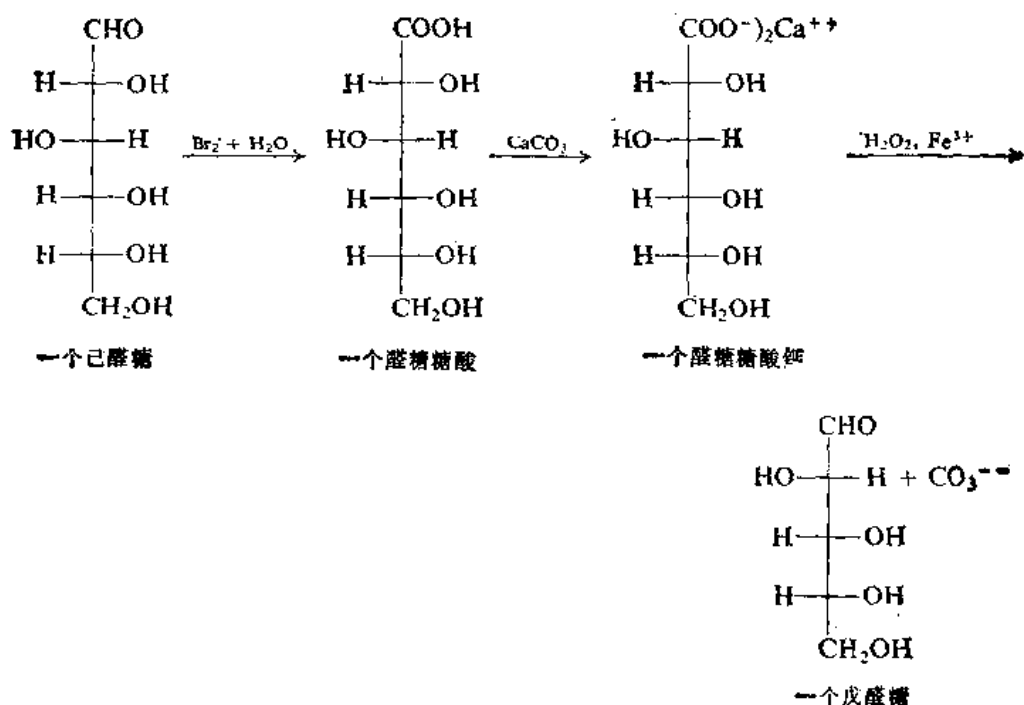


图 28.3 Ruff 降解反应的一个例子。

28.10 醛糖转变成它的差向异构体

在叔胺,特别是吡啶(35.6节)的存在下,醛糖糖酸和它的差向异构体之间就形成一个平衡。这个反应是把醛糖转变成它的差向异构体的极好的方法的根据,因为这里唯一受影响的构型是 C-2 处的构型。醛糖先用溴水氧化成醛糖糖酸,然后用吡啶处理。从如此生成之平衡混合物中,分出差向异构的醛糖糖酸,还原(用其内酯形式)成差向异构的醛糖。例见图 28.4。

28.11 (+)-葡萄糖的构型。Fischer 的证明

让我们回溯到 1888 年,那时只有很少一些单糖是已知的,其中有(+)-葡萄糖,(-)-果糖,(+)-阿拉伯糖,(+)-甘露糖在那时刚刚被合成出来。当时已经知道(+)-葡萄糖是一个己醛糖而阿拉伯糖是一个戊醛糖。Emil Fischer 已发现(1884 年)苯肼可以把碳水化合物转变成脎。Kiliani 的增长碳链的氰醇法刚刚只有两年历史。

那时也已知醛糖可被还原成醛糖醇且可被氧化成一羧基的醛糖糖酸和二羧基的醛糖二酸。关于立体异构现象和光学活性一个理论已由 Van't Hoff 和 Le Bell 提出(1874 年)。分离立体异构体的方法也已知道,光学活性也已能加以测量。外消旋体和内消旋化合物以及差向异构体的概念已经确立。

(+)-葡萄糖当时被认为是一种己醛糖;但作为一个己醛糖,它可以有 16 种可能的构型。问题是:它应是哪一种构型? 1888 年,Emil Fischer(维尔茨堡大学)开始寻找这一问题的答案,并在 1891 年宣告完成了一项杰出的化学研究,他为此于 1902 年获得了

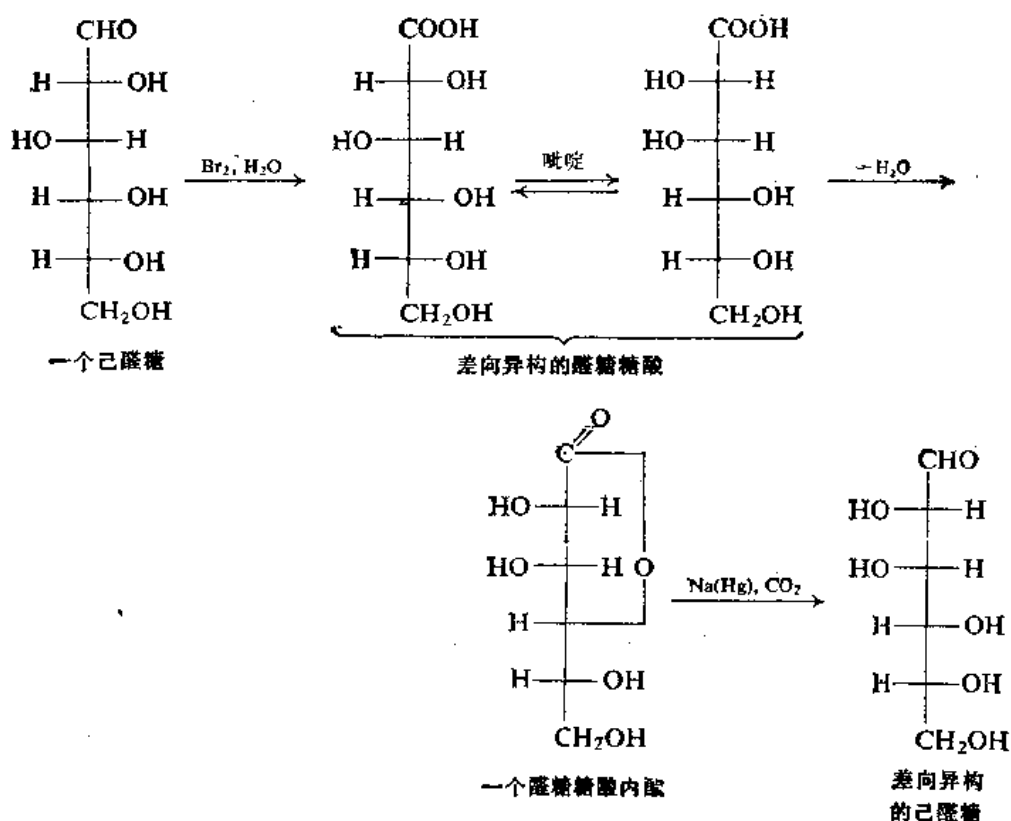
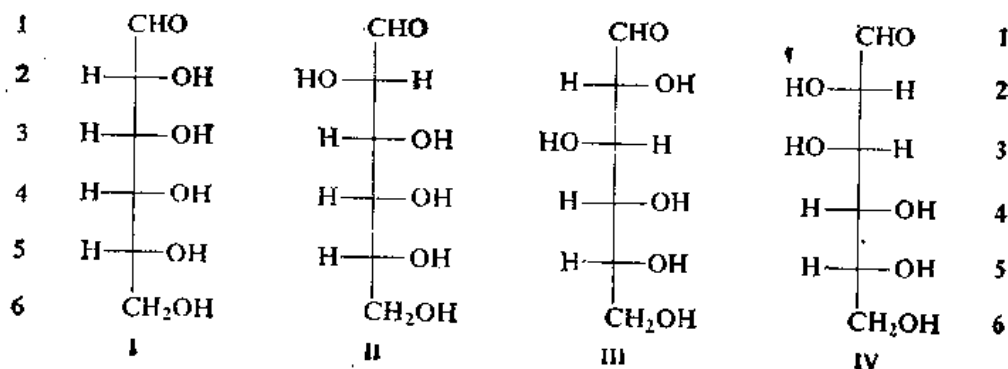


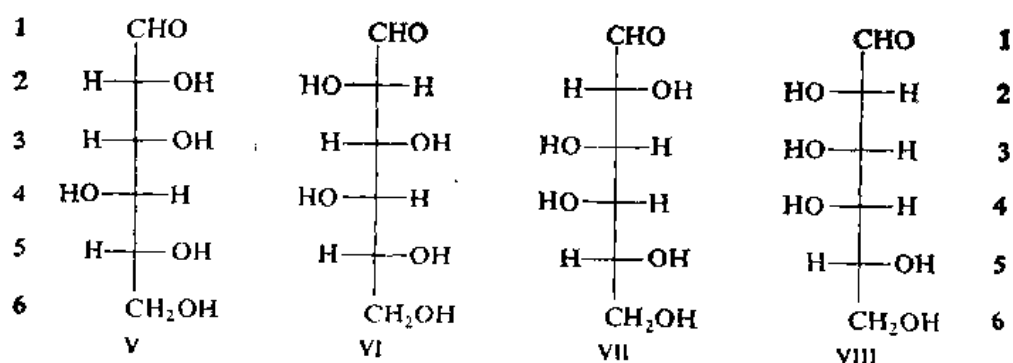
图 28.4 一个醛糖转变成它的差向异构体。

诺贝尔奖金。现在让我们按照 Fischer 的步骤来确定 (+)-葡萄糖的构型。虽然略有修改,但以下的论证基本上都是由 Fischer 提出的。

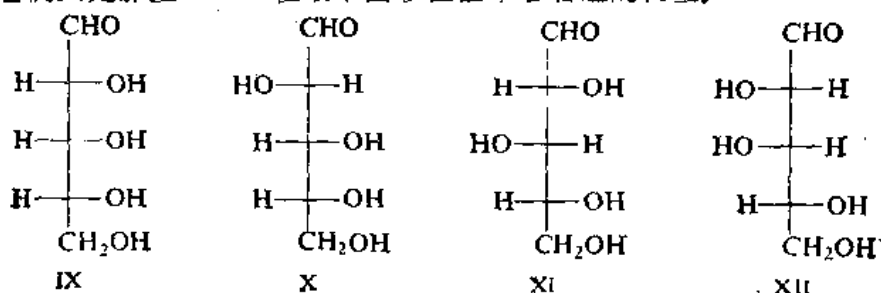
16 个可能的结构组成了八对对映体。因为当时还没有确定绝对构型的办法,所以 Fischer 认为他至多只能把 (+)-葡萄糖的构型局限于一对对映异构体;但他无法说出这两个对映异构体中究竟哪一个是 (+)-葡萄糖的绝对构型。

为了使问题简化, Fischer 于是只考虑 C-5 的 -OH 在右边(同时要想到 -H 和 -OH 是指向观察者的)的那些构型 (I—VIII), 而不去考虑其它八个可能的构型。他认为任何导致在这些式子中选中一个式子的论点同样能适用于它的镜像体。(结果证明他注意把 (+)-葡萄糖中 C-5 上的 -OH 认为是在右边的选择是正确的)。



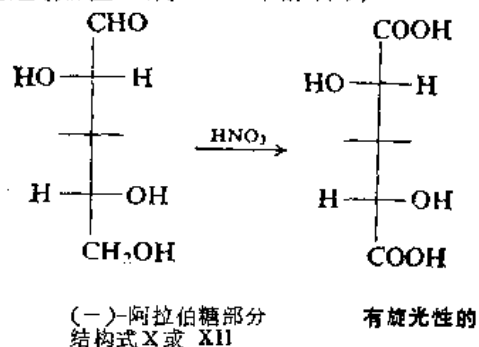


因为他的证明法部分地依赖于(+)-葡萄糖与戊醛糖(-)-阿拉伯糖之间的关系,所以 Fischer 也必须考虑五碳醛糖的构型。在八个可能的构型中,他只保留其中的四个,IX—XII,它们又是那些—OH 在最下面手征性中心右边的构型。

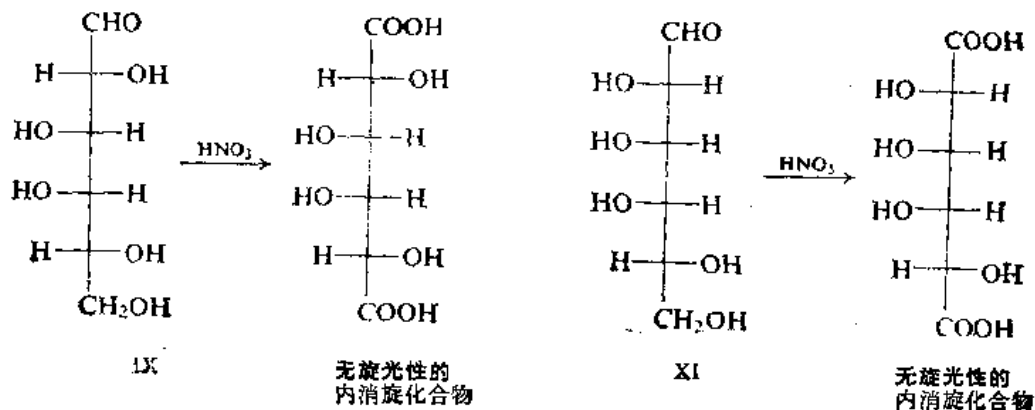


证明的方法如下:

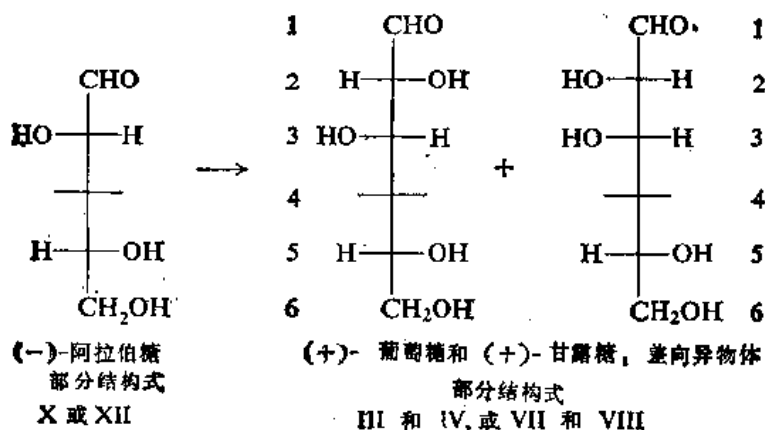
(1) 用硝酸氧化(-)-阿拉伯糖时,生成一个旋光性的二元羧酸。因为在最底下的手征性中心上的一OH 任意地被规定放在右边,所以这个事实就意味着在最上面的手征性中心上的一OH 是在左边(如在 X 或 XII 中那样),



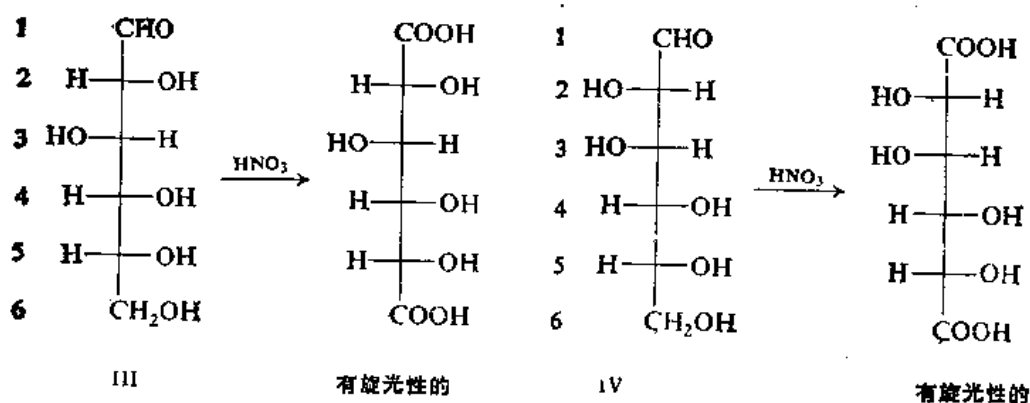
因为如果它在右边的话(如在 IX 或 XI 中那样),则二元酸应是一个无旋光性的内消旋酸。



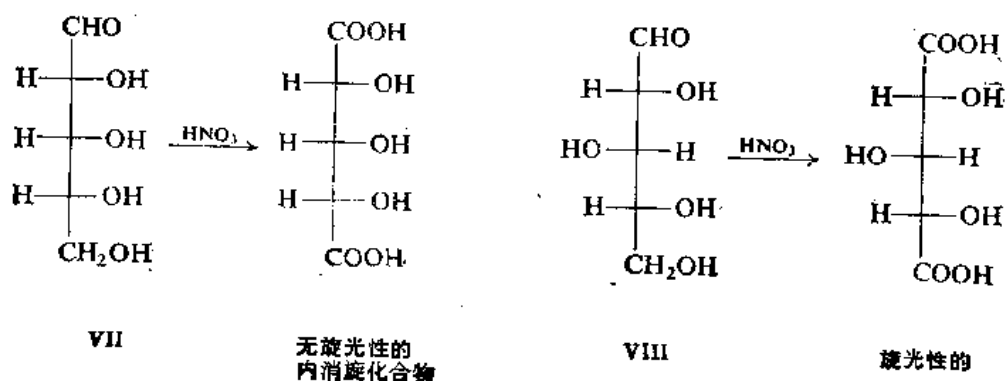
(2) (—)-阿拉伯糖能通过 Kiliani-Fischer 合成法转变成(+)—葡萄糖和(+)—甘露糖。所以(+)—葡萄糖和(+)—甘露糖是差向异构体，其区别只在于 C-2 上的构型不同，而 C-3、C-4 和 C-5 上的构型是和(—)-阿拉伯糖中的构型一样的。(+)—葡萄糖和(+)—甘露糖必定是 III 和 IV，或者是 VII 和 VIII。



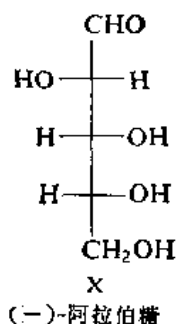
(3) 用硝酸氧化(+)—葡萄糖和(+)—甘露糖时都产生有旋光性的二元羧酸。这意味着 C-4 上的一OH 与 III 和 IV 中的一OH一样，是在右边的，



因为如果像 VII 和 VIII 中那样是在左边的话，则两个醛糖二酸中必定有一个是无旋光性的内消旋酸。

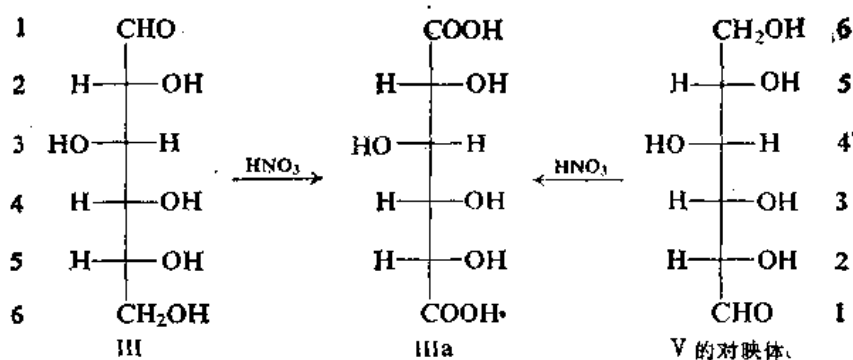


(-)-阿拉伯糖必定也有同样的位于右边的一OH，因此它具有构型 X。

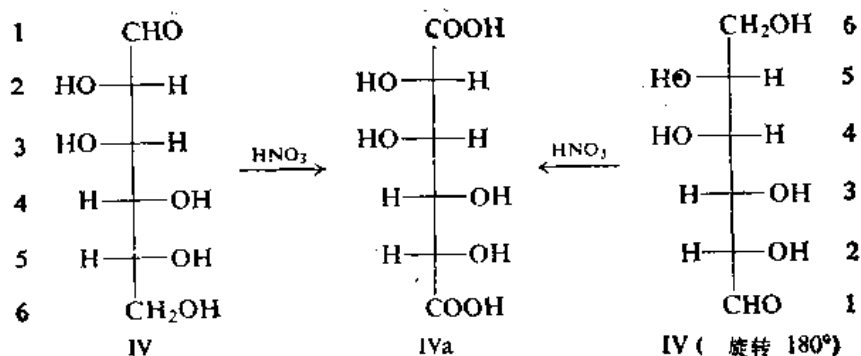


虽然 (+)-葡萄糖和 (+)-甘露糖具有 III 和 IV 的构型，但还有一个问题有待解决：哪个化合物有哪个构型？这需要进一步加以证明。

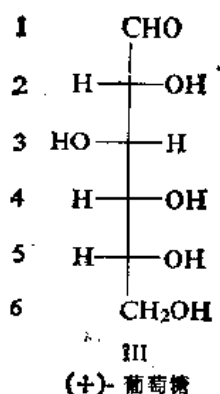
(4) 氧化另一个己糖，(+)-古洛糖，像氧化 (+)-葡萄糖时一样，生成相同的二元羧酸，(+)-葡糖二酸。（古洛糖是为此目的而由 Fischer 合成的。）如果我们考察 (+)-葡糖二酸的两种可能的构型，IIIa 和 IVa，就可以看到，只有 IIIa 可以从两种不同的己糖衍生出来：从 III 和从 V 的对映体。



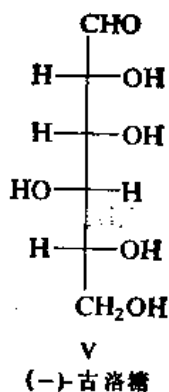
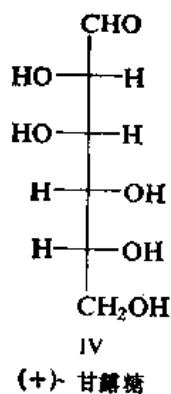
酸 IVa 只能从一个己糖衍生出来：从 IV。



由此可得出结论，(+)-葡糖二酸具有构型 IIIa，因此 (+)-葡萄糖具有构型 III。



当然, (+)-甘露糖, 具有构型 IV, 而 (-)-古洛糖 (即 Fischer 所用的古洛糖的对映体) 具有构型 V.



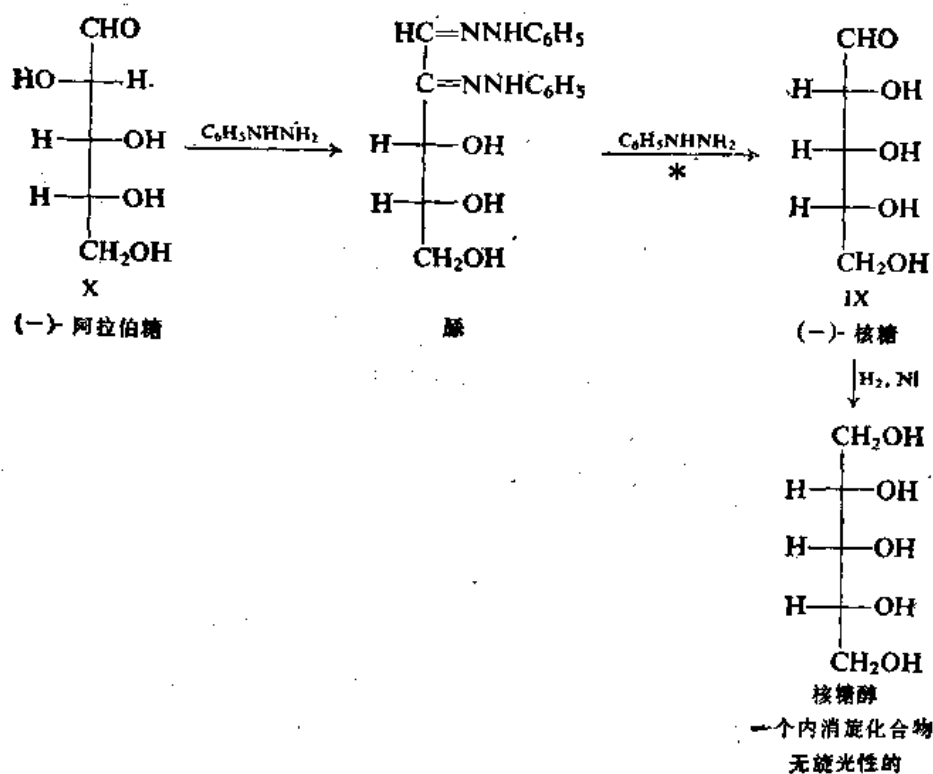
28.12 醛糖的构型

时至今日, 所有可能的六碳或少于六碳的醛糖 (和酮糖) 以及许多多于六碳的醛糖 (和酮糖) 都是已知的了; 其中大多数并不存在于自然界, 而是被合成的。所有这些糖的构型已通过 Fischer 用于确定 (+)-葡萄糖构型的相同原理而被确定了; 事实上, 十六个己醛糖中的十二个构型是由 Fischer 及其学生们确定的。

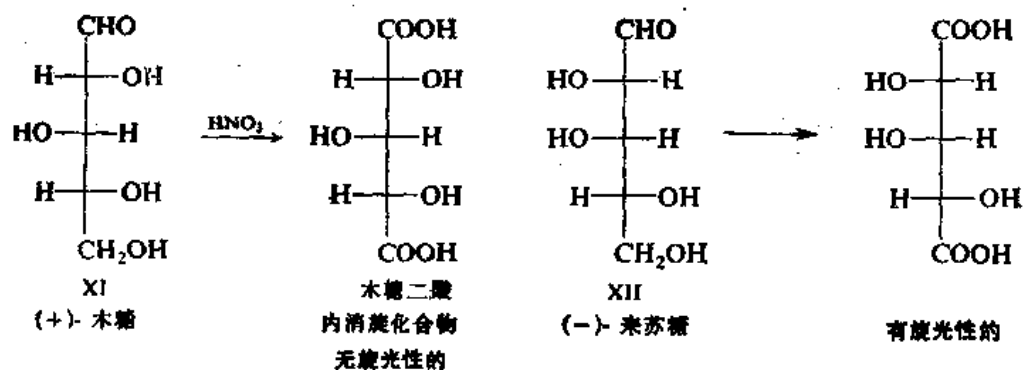
讨论到这里为止, 我们看到了前节中的构型 III, IV, V 和 X 是如何被定为 (+)-葡萄糖、(+)-甘露糖、(-)-古洛糖和 (-)-阿拉伯糖的。下面我们要看一下其它单糖的构型是如何被确定的。

戊醛糖 (-)-核糖和 (-)-阿拉伯糖生成同样的脎。由于 (-)-阿拉伯糖已被证明具有构型 X, 故 (-)-核糖必定具有构型 IX。这个构型已通过把 (-)-核糖还原成无旋光性的 (内消旋) 五羟基化合物核糖醇而得到证实。

余下的两种戊醛糖, (+)-木糖和 (-)-来苏糖, 必定具有构型 XI 和 XII。用硝酸氧化能使 (+)-木糖转变成一个无旋光性的 (内消旋) 醛糖二酸。因此 (+)-木糖必定是 XI,

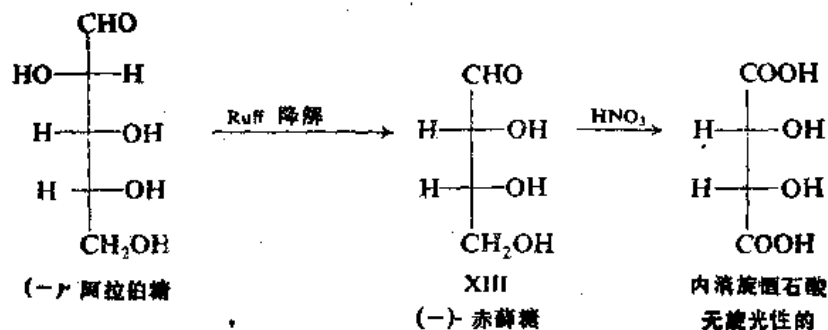


而(-)-来苏糖必定是 XII.



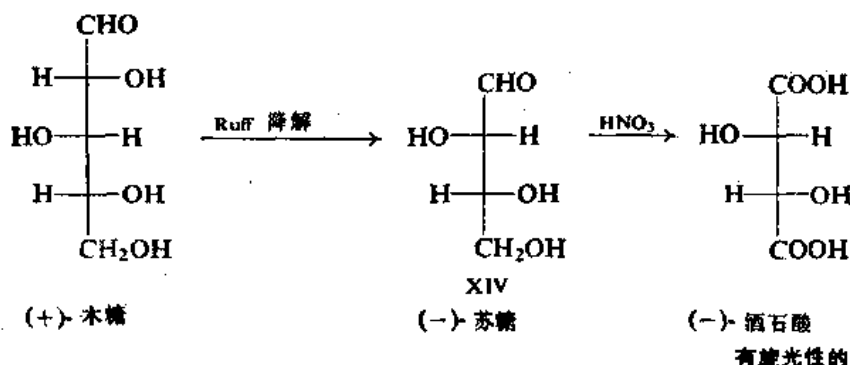
(-)-阿拉伯糖经 Ruff 降解后生成丁糖 (-)-赤藓糖, 因此它应具有构型 VIII.

(-)-赤藓糖在用硝酸氧化时能生成内消旋酒石酸, 恰与这个构型相符.



* 原文中箭头印刷相反。——译者注

(+)-木糖通过 Ruff 降解生成丁糖(-)-苏糖,因此它必定具有构型 XIV。这可将(-)-苏糖氧化成有旋光性的(-)-酒石酸而得到证实。



问题 28.11 根据下列证据和已经指定的构型,分别给 I, II, VI, VII 和 VIII 一个名称:

(a) 己醛糖(+)-半乳糖和(+)-塔罗糖生成相同的脎。降解(+)-半乳糖时产生(-)-来苏糖。用硝酸氧化(+)-半乳糖时产生无旋光性的内消旋酸,即半乳糖二酸(也称为粘酸)。

(b) (-)-核糖通过 Kiliani-Fischer 合成可转变成两个己醛糖,即(+)-阿洛糖和(+)-阿卓糖。氧化(+)-阿卓糖时产生有旋光性的(+)-阿卓糖二酸。把(+)-阿洛糖还原成六羟基醇时产生无旋光性的蒜糖醇。

(c) 己醛糖(-)-艾杜糖和(-)-古洛糖产生同样的脎。

问题 28.12 回到在问题 28.9 中所作的“系族树”,给出全部结构的名称。

问题 28.13 2-己酮糖(-)-果糖的构型是什么?(见问题 28.7.)

问题 28.14 给出(+)-葡萄糖,(-)-甘露糖和(+)-果糖的构型。

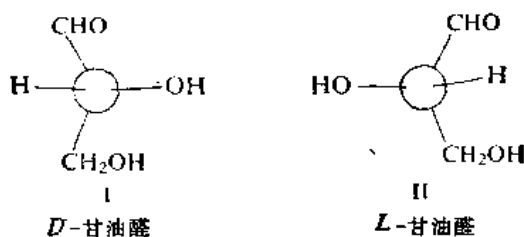
28.13 旋光系族。D 和 L

在进一步探索(+)-葡萄糖及其有关化合物的结构之前,我们必须考察一个以前未提到过的立体化学问题:即冠词 D 和 L 的应用。

立体化学上的大多数应用,正如我们已经看到的那样,是建筑在不同化合物的相对构型上的,而不是建筑在绝对构型上的。我们主要关心的是反应物及其产物的构型究竟是相同还是不相同的,而不是它们究竟是两个构型中的哪一个。在未能确定任何绝对构型的日子,人们不仅要解决决定各种旋光性化合物的相对构型问题,还需要解决在相对构型被确定后再指明其间的关系的问题。这对碳水化合物来说,是一个非常迫切需要解决的问题。

化合物甘油醛, $\text{CH}_2\text{OHCHOHCHO}$, 被选作为一个参考标准,因为它是一个最简单的有光学异构现象的碳水化合物——一个丙醛糖。它的构型可以和碳水化合物的构型联系起来。同时,由于它具有高度活泼的官能团,所以它可以转变为许多其它种类的有机化合物,因而可与它们联系起来。人们任意地把(+)-甘油醛定为构型 I 并把它标示为 D-甘油醛;(-)-甘油醛被定为构型 II 并把它标示为 L-甘油醛。给甘油醛标定构型纯粹是为了方便;这种标定的正确性为 50:50,事实上现在已证实,这个选定的构型恰好是正确

的绝对构型。



其它的化合物可以通过不涉及手征性中心断键的反应(4.24节)而在构型上同这两个甘油醛中的一个或另一个联系起来。根据所假定的甘油醛的构型,这些有关的化合物的构型也就被定下来了。现在已经证明,这些构型就是正确的绝对构型;无论如何,它们多年来充当了表明结构关系的一个方便的办法。例如图 28.5。

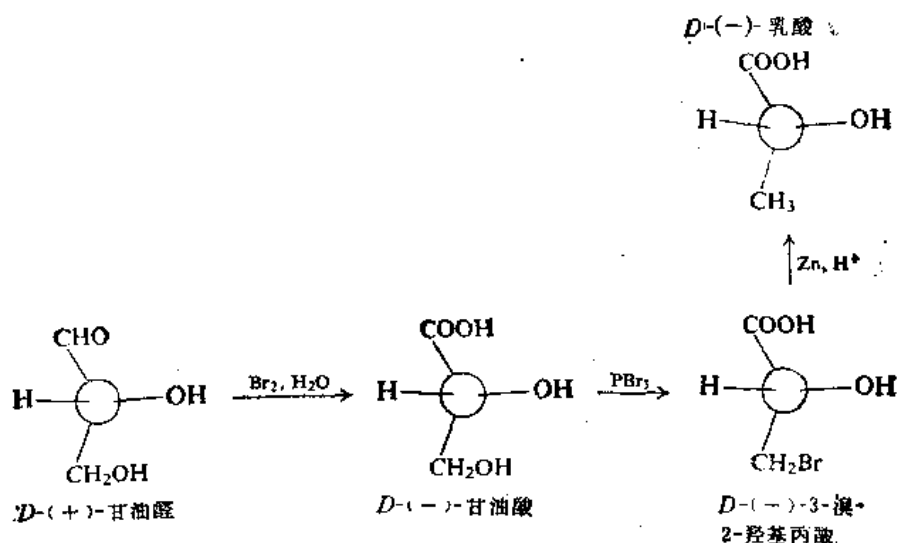
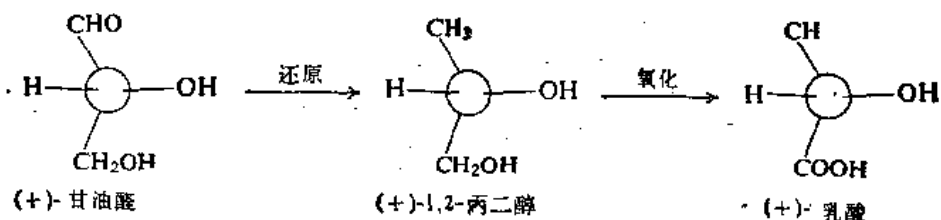


图 28.5 与甘油醛进行构型联系。

为了表明这样确定下来的关系,把凡是与 D-甘油醛有联系的化合物都标定为 D, 与 L-甘油醛有联系的化合物标定为 L。因而符号 D 和 L 是表示构型,而不是表示旋光符号,例如,可以有 D-(-)-甘油醛和 L-(+)-乳酸。(我们还常常见到冠词 *d* 和 *l*, 读作“dextro”即右旋和“levo”即左旋,但它们的意义一直不很清楚。现在,它们通常是指旋光的方向;可是在一些老的文献中,它们是表示旋光的系族。正是因为有这种混淆,才引入 D 和 L。)

可惜的是,标记 D 和 L 的使用也不是很明确的。例如,在把甘油醛和乳酸联系时,可以设想用一系列的,其中不是把—CHO 基而是—CH₂OH 基转变成—COOH 的步骤:



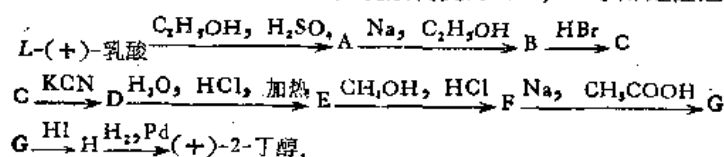
通过这一系列反应, (+)-甘油醛生成 (+)-乳酸; 通过以前的顺序, (+)-甘油醛生成 (-)-乳酸. 看来, 根据所用的特殊反应程序, 我们可以把两种乳酸都定为 *D*-乳酸; 前一个程序比较直接, 它是习惯上所承认的程序. 但是我们应该注意到, 尽管在使用 *D* 和 *L* 时有时会引起混淆, 但构型关系上是明确的; 我们用哪一条路线, 我们就会达到哪一种特定的 (+)-和 (-)-乳酸构型.

冠词 *R* 和 *S* 可以使我们毫不含糊地表示出一个化合物的绝对构型, 因为使用它们时不取决于与任何其它化合物的关系. 但是, 由于同样的原因, 字母 *R* 和 *S* 不能立即揭示出两个化合物之间的构型关系, 我们必须找出和比较每种情况中的构型.

另一方面, 标记 *D* 和 *L* 并没有告诉我们关于化合物的构型, 除非我们了解建立构型关系的过程. 但是, 在碳水化合物情况中 (以及在氨基酸中, 第30章) 有一些例外, 使这些标记极其有用.

问题 28.15 对于下列化合物, 你将给予什么标记, *R* 还是 *S*? (a) *D*-(+)-甘油醛; (b) *D*-(-)-甘油醛; (c) *D*-(-)-3-溴-2-羟基丙酸; (d) *D*-(-)-乳酸.

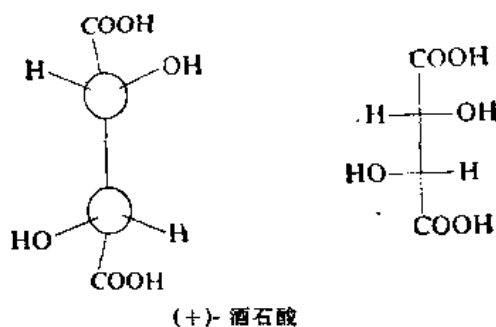
问题 28.16 从 *L*-(+)-乳酸转变为 (+)-2-丁醇是通过下面的反应程序来完成的:



试问 (+)-2-丁醇的绝对构型是什么?

28.14 酒石酸

酒石酸, HOOCCHOHCHOHCOOH , 在立体化学的发展中, 特别在碳水化合物的立体化学发展中, 起过关键性的作用. 在 1848 年, Louis Pasteur 用一个放大镜和一把镊子, 艰辛地把大量外消旋酒石酸的钠铵盐分离成两堆互成镜像的晶体, 这样, 首次进行了外消旋体的拆分, 并导致了对映现象的发现, 几乎整整一百年后, 在 1949 年 Bijvoet 用 X 射线衍射——也是很艰辛地——测定了 (+)-酒石酸钠铷盐中的各个原子在空间的实际排列, 从而对一个旋光性物质的绝对构型进行首次测定.



正如下一节将要看到的, 酒石酸是碳水化合物和我们的参考标准甘油醛之间的立体化学联系物. 1917 年, 已找出了甘油醛和酒石酸之间的构型关系. 当从 *D*-甘油醛开始, 进行了图 28.6 中所述的反应程序后, 得到两种产物, 一种是不旋光的, 一种则会把偏振光的平面转向左面. 当然, 不旋光的产物是内消旋酒石酸 III. 由此所得的有旋光性的 (-)

-酒石酸被指定为构型 III;因为它可和 *D*-甘油醛联系起来,所以我们把它标定为 *D*-(+)-酒石酸。

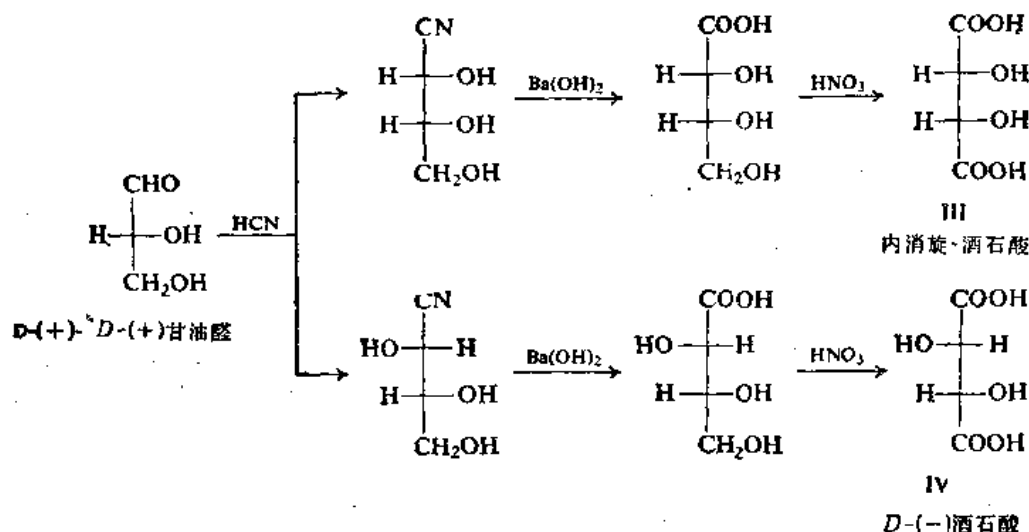
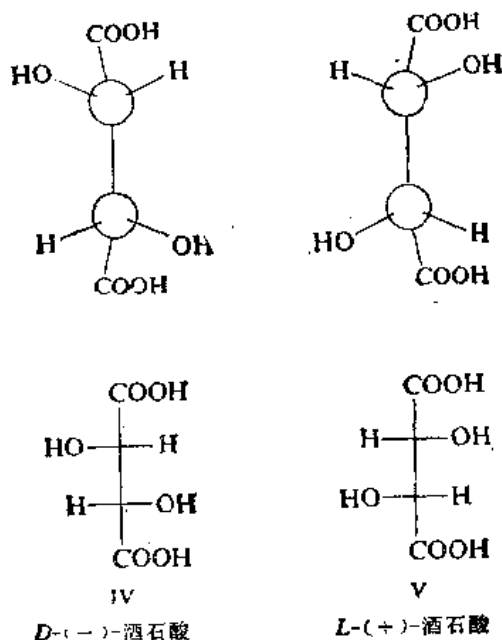


图 28.6 甘油醛和酒石酸之间的构型联系。

于是根据所假定的 *D*-(+)-甘油醛构型, *D*-(+)-酒石酸的对映体, *L*-(+)-酒石酸, 将具有构型 V。它是 IV 的镜像。当 Bijvoet 测定 (+)-酒石酸的绝对构型时, 他发现这实际上就是以前假定的构型。这样, 过去所假定的甘油醛构型, 从而也就是其它与之有关的化合物的假定构型, 确实都是正确的了。



甚至酒石酸的标定也是含糊的。在本书中, 我们把酒石酸按碳水化合物来处理: 即把甘油醛的 -CHO 看作为通过氰醇反应而增长碳链的位置。但另一方面, 有些化学家把酒石酸按氨基酸 (30.5 节) 来处理, 把 -COOH 看作为是从甘油醛的 -CHO 衍生出来的, 把 (-)-酒石酸标定为 *L*, (+)-酒石酸标定为 *D*。

不管我们遵循哪一个惯例,事实仍然是: (–)-和(+)-酒石酸——以及 (+)-和(–)-甘油醛——具有 28.13 节和上面所表示的绝对构型。

问题 28.17 试用 *R/S* 系统标出下列化合物的标记: (a) (–)-酒石酸; (b) (+)-酒石酸; (c) 内消旋酒石酸。

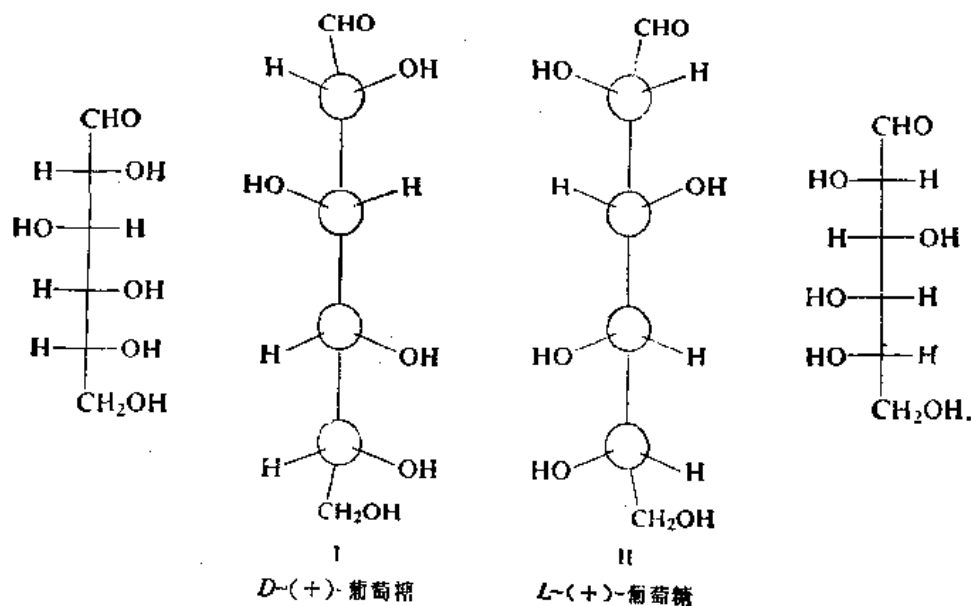
问题 28.18 (a) 根据图 28.6 中的程序,产物 III 与 IV 之比大约是 1:3。为什么预计会得到不等量的 III 和 IV?

(b) 试写出从 *L*-(–)-甘油醛开始的同样的反应程序。标明每一个产物的名称,并指出它的旋光性和 *D/L* 标记。这些产物将以什么比例得到?

(c) 试写出从外消旋(±)-甘油醛开始的同样的反应程序。你如何说明下面的事实:尽管从两个对映体的甘油醛所形成的非对映异构产物是不等量的,但只获得不旋光的物质?

28.15 醛糖类. 绝对构型

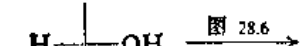
根据 Fischer 用以标定 (+)-葡萄糖构型的证据,导出了它的构型为对映结构 I 和 II 中的任一个。我们知道, Fischer 任意地选择了 I,其中最下面的手征性中心所带的 –OH 在右边。



我们认为, I 可设想为是可以通过一系列 Kiliani-Fischer 合成从 *D*-(+)-甘油醛衍生出来的对映体, (+)-甘油醛的手征性中心仍作为衍生的醛糖的最下面的手征性中心而被保留着。(见问题 28.9.) (+)-葡萄糖与 *D*-(+)-甘油醛的联系已通过一系列的反应而被确立,其中之一示于图 28.7 中: 据此,结构 I 是 *D*-(+)-葡萄糖,结构 II 是 *L*-(–)-葡萄糖。

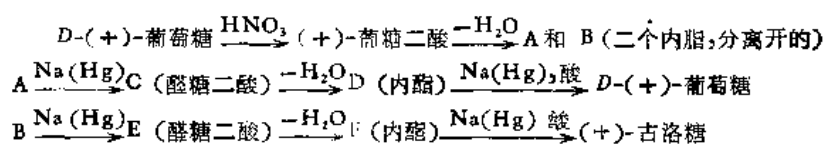
1906 年,美国化学家 M. A. Rosanoff (当时是纽约大学的讲师), 提出把甘油醛作为与碳水化合物构型联系的标准。十一年之后,实验证实右旋的 (+)-甘油醛是与 (+)-葡萄糖相联系的。据此,把 (+)-甘油醛标定为 *D*,其构型与 Fischer 任意指定给 (+)-葡萄糖的相一致。虽然 Fischer 没有采纳它,但 Rosanoff 的设想还是为人们所公认。

●



her 在 1891 年所作的选择是一个正确的选择；他给(+)-葡萄糖指定的构型——以及通

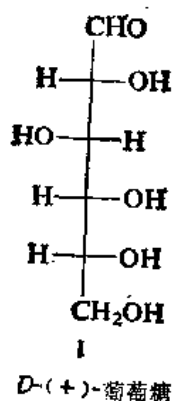
问题 28.19 在证明 $D-(+)$ -葡萄糖构型中起着如此重要作用的 $(+)$ -古洛糖是由 Fischer 按下面一系列反应合成的:



试写出 A 到 F 的结构。 $(+)$ -古洛糖的构型是什么? 它是 D 系族的一员还是 L 系族的一员? 为什么?

28.16 $D-(+)$ -葡萄糖的环状结构. 葡糖苷的形成

我们已经看到了表明 $D-(+)$ -葡萄糖是一个五羟基醛的证据。我们也已经看到了它的构型是怎样建立的。因此可以认为, $D-(+)$ -葡萄糖已肯定被证明具有 I 的结构



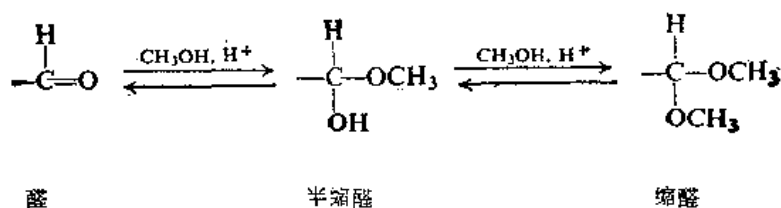
但当上面所说的工作正在进行时,又积累了一些与 $D-(+)$ -葡萄糖这个结构不相符合的事实。到 1895 年,事情变得很清楚了, $D-(+)$ -葡萄糖作为五羟基醛糖的表示法需要修改。

需待考虑的事实有:

(a) $D-(+)$ -葡萄糖不能产生醛类的某些典型反应。尽管它易于氧化,但它不起 Schiff 试验,并且不形成亚硫酸氢盐加成物。

(b) $D-(+)$ -葡萄糖有两种能产生变旋光作用的异构形式。当熔点为 146°C 的正常 $D-(+)$ -葡萄糖结晶溶于水中时,其比旋光逐渐从起初的 $+112^\circ$ 下降到 $+52.7^\circ$ 。而当熔点为 150°C 的 $D-(+)$ -葡萄糖结晶(系在高于 98°C 的温度时结晶而得者)溶于水中时,其比旋光从起初的 $+19^\circ$ 逐渐上升到 $+52.7^\circ$ 。具有较高的正旋光值的形式称为 α - $D-(+)$ -葡萄糖,具有较低旋光值的形式称为 β - $D-(+)$ -葡萄糖。这两者中每一种的旋光值都变向平衡值的现象称为变旋光作用。

(c) $D-(+)$ -葡萄糖形成两种异构的甲基 D -葡糖苷。我们记得,醛类在无水 HCl 存在下与醇反应时会形成缩醛(18.14 节)。如果这个醇是,例如,甲醇,则缩醛中就含有两个甲基:



当 *D*-(+)-葡萄糖用甲醇和 HCl 处理时, 产物甲基-*D*-葡萄糖苷只含有一个—CH₃基; 但是它具有类似于完善的缩醛的性质, 它与水接触不会自发地变回到醛和醇, 而需要用稀酸来水解。

此外, 已知的这样的 *D*-(+)-葡萄糖一甲基衍生物有两种而不是一种。其一, 熔点是 165℃, 比旋光为 +158°, 而另一种的熔点是 107℃, 比旋光为 -33°。具有较高正旋光值的异构体称为甲基 α -(*D*)-葡萄糖苷, 另一个称为甲基 β -*D*-葡萄糖苷。这些葡萄糖苷并不发生变旋光作用, 也不还原 Tollens 和 Fehling 试剂。

为了要适应这些事实, 必须改变关于 *D*-(+)-葡萄糖结构的观念。1895 年, 由于许多化学家工作的结果, 其中包括 Tollens, Fischer 和 Tanret, 得出了 *D*-(+)-葡萄糖的环状结构描述。1926 年, 对环的大小作了纠正, 近年来, 其占优势的构象也已被阐明。

D-(+)-葡萄糖的环状结构简单地可用 IIa 和 IIIa 来表示, 更正确些可用 IIb 和 IIIb, 或最好是用 IIc 和 IIId 来表示(图 28.8)。

D-(+)-葡萄糖是一种半缩醛, 相当于开链结构 (I) 中的醛基和 C-5 羟基起反应后所形成的半缩醛。它之所以具有一个环状结构只是因为醛和醇都是同一分子的一部分。

D-(+)-葡萄糖有两种异构形式, 因为这个环状结构比 Fischer 原来的开链结构 (I) 多了一个手征性中心。 α -*D*-(+)-葡萄糖和 β -*D*-(+)-葡萄糖是非对映异构体, 它们的不同点在于 C-1 的构型。这样一对非对映异构体称为异头物 (又称端基差向异构体)。

由于是半缩醛, α -和 β -*D*-(+)-葡萄糖都易被水解。在水溶液中, 两个异头物都可——经由开链式——转变成含有这两种环状异构体的平衡混合物。这样, 由于半缩醛环的易于打开和关闭, 就造成了变旋光作用(图 28.9)。

D-(+)-葡萄糖的典型醛类反应——形成脎, 以及还原 Tollens 和 Fehling 试剂——大概是由于少量的开链化合物所引起的, 后者在消耗时能立即得到补充。但是这个开链结构的浓度, 对于某些易于可逆的醛的反应如与亚硫酸氢盐的加成和 Schiff 试验来说, 却是太低了(少于 0.5%)。

甲基 *D*-葡萄糖苷的两种异构形式是异头物, 具有环状结构 IV 和 V (图 28.10)。

虽然只从一摩尔甲醇生成, 但他们是十足的缩醛, 另一摩尔醇是从 *D*-(+)-葡萄糖本身, 后者通过 C-5 的羟基形成缩醛。因为它们是缩醛, 所以葡萄糖苷并不发生变旋光作用, 它们在水溶液中是相当稳定的。和稀酸一起加热时, 它们发生水解反应, 产生原来的半缩醛 (II 和 III)。对于碱, 葡萄糖苷像一般的缩醛一样, 是稳定的。由于它们不易被 Tollens 或 Fehling 试剂中的碱水解为开链的醛, 所以葡萄糖苷是非还原糖。

葡萄糖异头物：半缩醛
还原糖
有变旋光现象

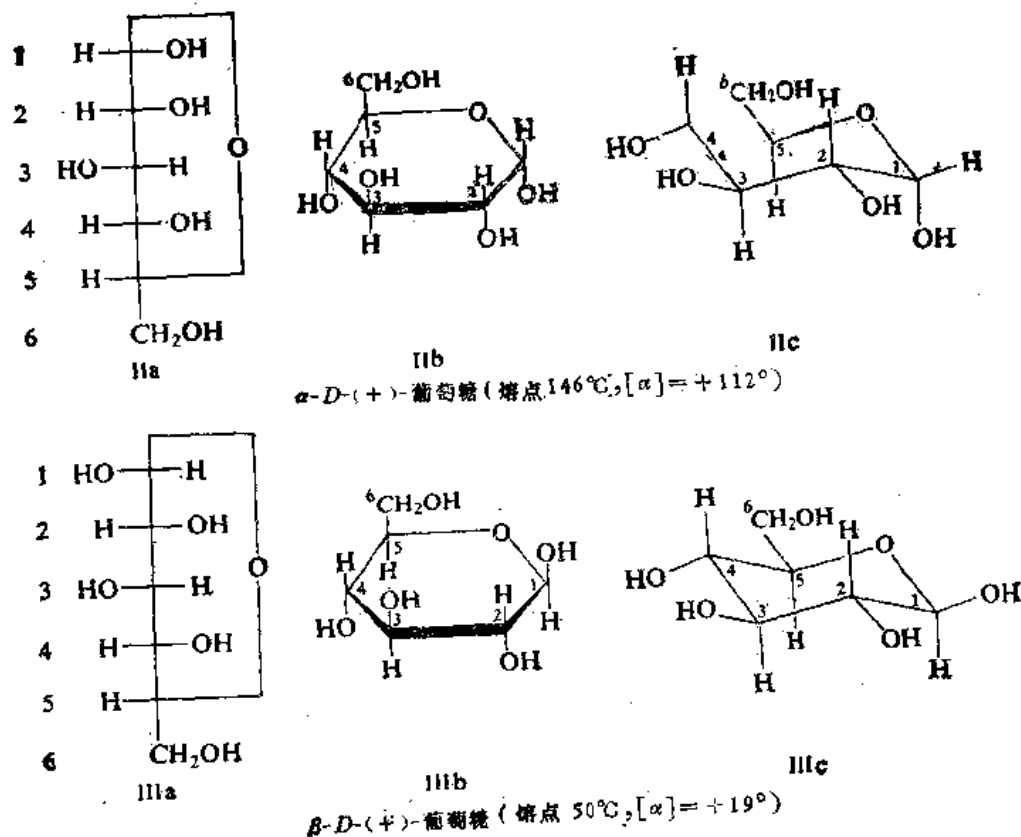


图 28.8 D-(+)-葡萄糖的环状结构。

• 变旋光现象

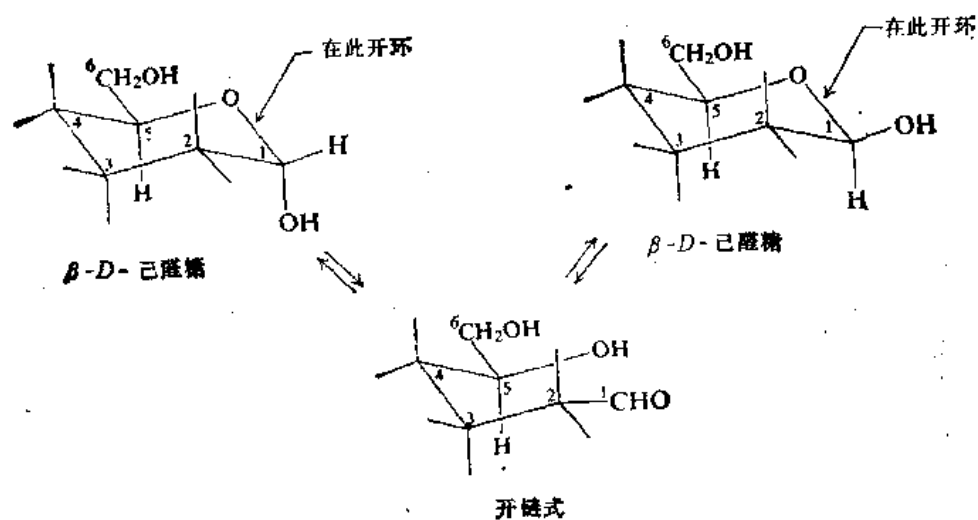


图 28.9 变旋光作用。

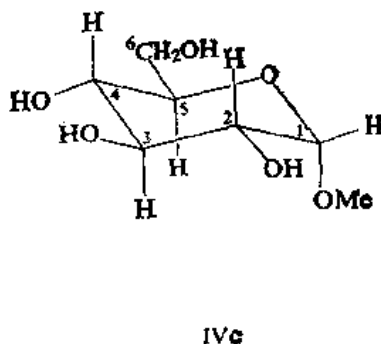
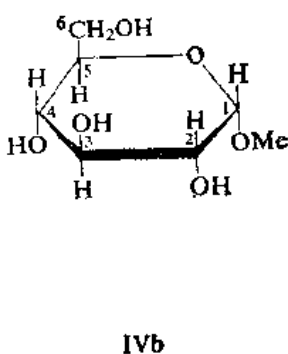
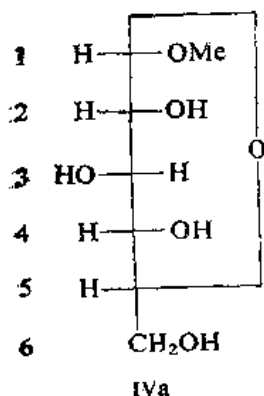
其它的单糖, 像 D-(+)-葡萄糖一样, 以能进行变旋光的异头物形式存在, 并能与醇反应生成呈异头物的糖苷。

我们已用了几种不同的方法来表示 D-葡萄糖和甲基 D-葡萄糖苷的环状结构: 例如用 IIIa,

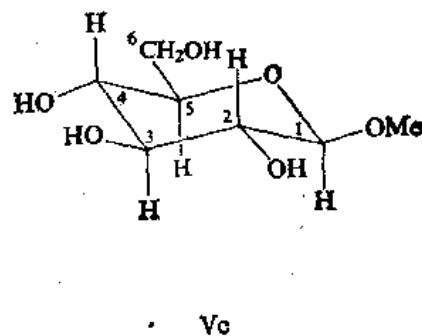
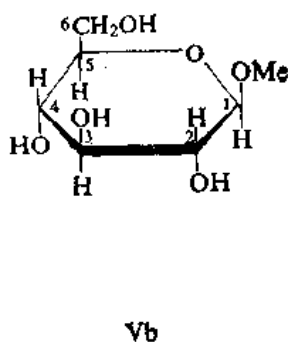
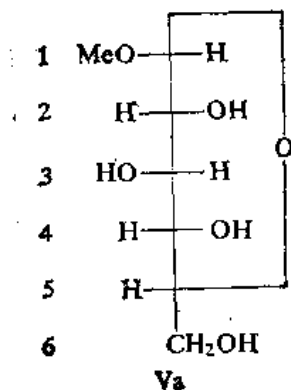
葡萄糖异头物：缩醛

非还原糖

无变旋光现象



甲基 α -D-葡萄糖苷 (熔点 165°C ; $[\alpha]_D^{25} = +158^{\circ}$)



甲基 β -D-葡萄糖苷熔点 (107°C ; $[\alpha]_D^{25} = -33^{\circ}$)

图 28.10 甲基-D-葡萄糖苷的环状结构。

IIIb 和 IIIc 来表示 β -D-葡萄糖。到这里,我们应该信服,这三种表示法都代表同一结构,在 C-2, C-3, C-4 和 C-5 的结构都与由 Fischer 所确定的开链结构中的相同。这些关系最好是用模型来加以观察。

通过把 C-5 OH 的氧连在醛基碳 -C-1 上,就可将 D-葡萄糖的开链模型变成环状模型。最后得到 α -还是 β -结构,取决于将 C-5 接在平面的羰基的哪一面。II_b 和 III_b 表示平放的环,因此在垂直模型中的右边的基团在这里是向下的,而在垂直模型中的左边的基团在这里是向上的。(要特别注意—CH₂OH 基团是向上的)。在更正确的表示式 IIc 和 IIIc 中,这些基团的配置因六员环的曲褶而有所改变,这将于 28.20 节中再作进一步的讨论。

问题 28.20 (a) 试从纯 α -和 β -D-(+)-葡萄糖水溶液的比旋光值,以及经过变旋光后溶液的值,算出平衡时 α 和 β 式的相对数量(假定开链式的数量很少可忽略不计)。

(b) 通过对结构 IIc 和 IIIc 的考察,试为解释其中的一个异构体有较大的比例提出一个理由(提示:见 5.14 节)。

问题 28.21 用你从 19.8 节和 19.15 节中所学到的知识,提出一个酸催化 D-(+)-葡萄糖变旋光作用的机理。

问题 28.22 (+)-葡萄糖与乙酰反应后生成两种异构的五乙酰基衍生物,它们都不能还原 Fehling 或 Tollens 试剂。解释这些事实。

28.17 C-1 上的构型

知道了醛糖和它们的葡萄糖苷具有环状结构以后，立即引起了一个问题：在各种异头物的结构中，C-1 上有怎样的构型？

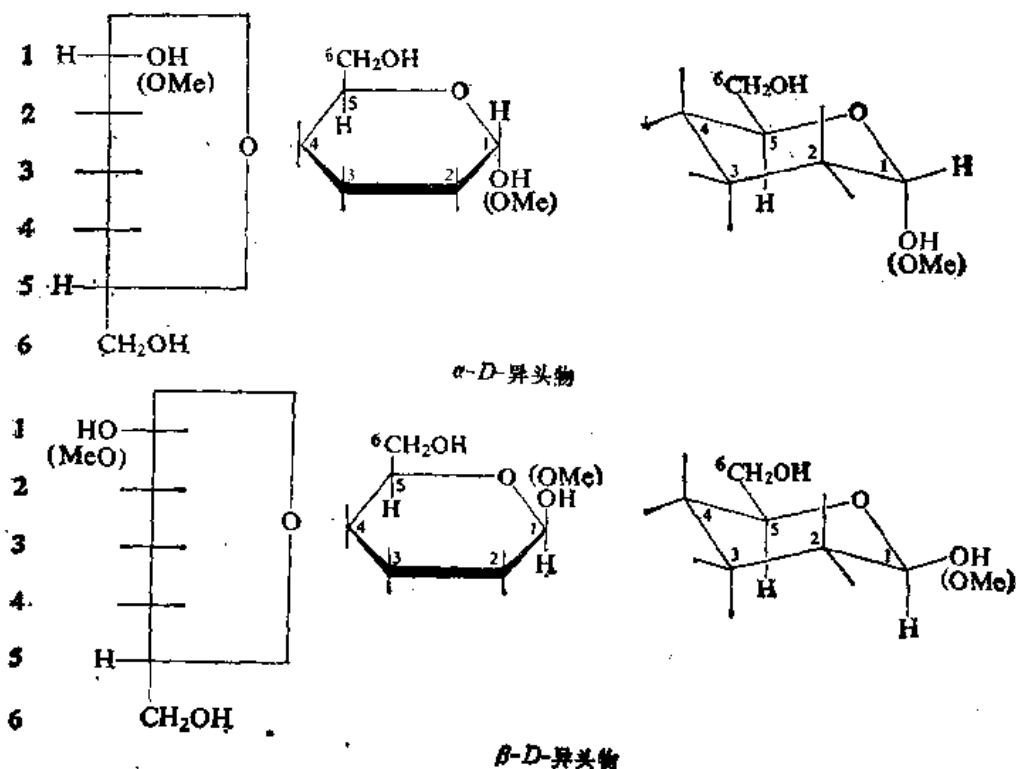


图 28.11 己醛糖异头物的构型。

1909 年，C. S. Hudson (美国公共卫生事业局)提出了下述建议，在 *D* 系族中，把一对 α 、 β -异头物中较为右旋的成员定名为 α -*D*-，另一个则定名为 β -*D*-。在 *L* 系族中，也是给一对异头物中较为左旋的成员以 α -*L* 的名称，而另一个为 β -*L*。这样， α -*D*-(+)-葡萄糖的对映体是 α -*L*-(−)-葡萄糖。

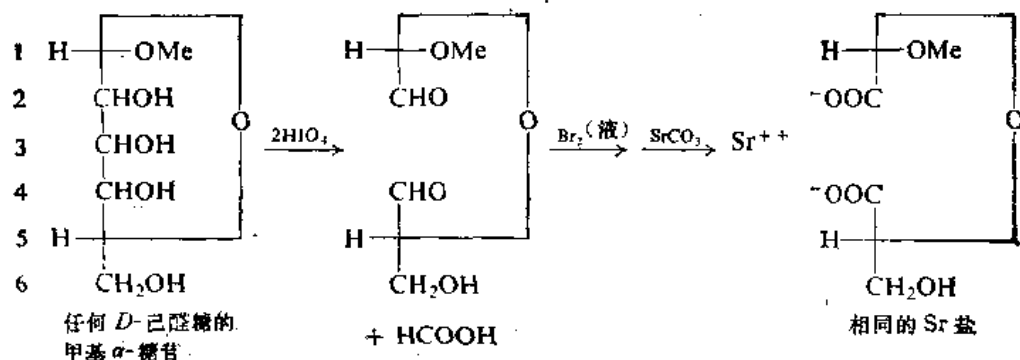
此外，对如图 28.11 所示的己醛糖来说，C-1 上的—OH 或—OCH₃ 基团，在 α -*D*-异头物中是在右边，在 β -*D*-异头物中是在左边。（注意，在右边，意味着在环状结构中是向下的）。

Hudson 的建议已被普遍采纳。虽说这些建议原先是根据构型和旋光性之间某种表面的、未经证实的关系提出来的，但各种证据都指出，所指定的构型是正确的构型。例如：

正像 β -*D*-葡萄糖和甲基 β -*D*-葡萄糖苷有相同的构型一样， α -*D*-葡萄糖和甲基 α -*D*-葡萄糖苷具有相同的构型。证据是：甲基 α -*D*-葡萄糖苷在酶催化水解时最初释放出旋光性较高的 α -*D*-葡萄糖，而甲基 β -*D*-葡萄糖苷在水解时最初释放出 β -*D*-葡萄糖。

在所有 *D*-己醛糖的甲基 α -糖苷中，C-1 的构型都是相同的。证据是：它们在用

HIO₄ 氧化时全都生成同一化合物, 氧化破坏了 C-2, C-3 和 C-4 的手征性中心, 但是



C-1 和 C-5 的构型保持不变。对所有 D 系的成员来说 C-5 的构型都是相同的。只有当所有的糖苷在 C-1 上具有相同的构型时, 才能从它们得到相同的产物。

在 α-D-系族中, C-1 的—OH 在右边而 β-D-系族中则在左边。证据是: X 射线分析所得的结果。

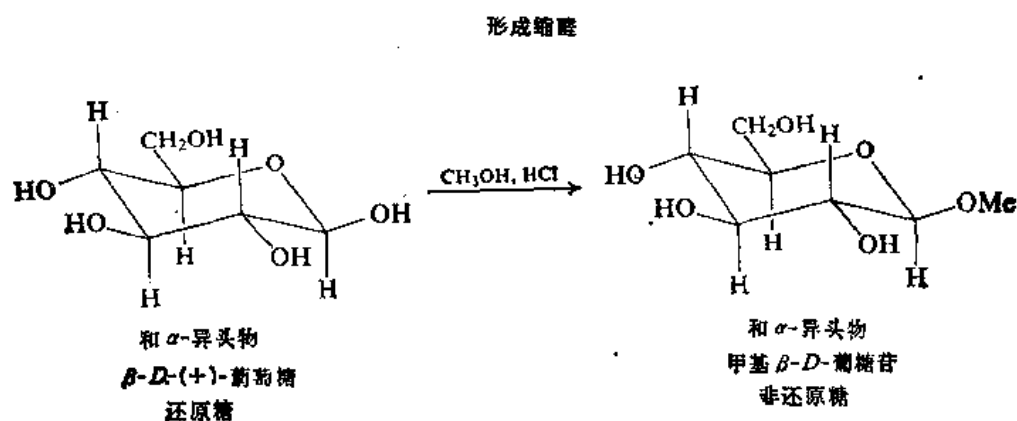
问题 28.23 (a) 用稀 HCl 处理上述的银盐时将生成什么产物?

(b) 这种氧化反应曾被用来证实 (+)-葡萄糖和 (+)-甘油醛之间的构型关系, 这是如何进行的?

28.18 甲基化反应

在讨论 D-(+)-葡萄糖结构的下一步, 即确定环的大小之前, 我们应首先稍微了解一下碳水化合物的甲基化反应。

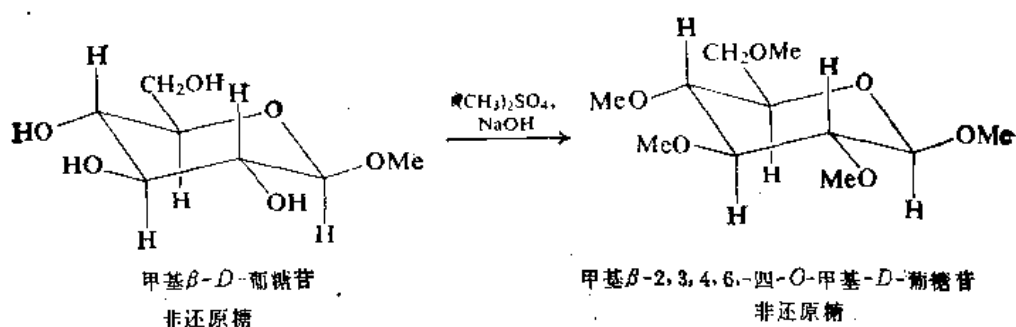
我们知道, 用甲醇和无水 HCl 处理 D-(+)-葡萄糖时会生成甲基 D-葡萄糖苷:



在这个反应中, 醛(更确切地说, 它的半缩醛)按通常的方式被转变成缩醛。

用硫酸二甲酯和氢氧化钠处理甲基 D-葡萄糖苷时, 可使四个未反应的—OH 基团甲基化, 从而生成一个甲基四-O-甲基 D-葡萄糖苷:

形成醚



在这个反应里,由于这些—OH 基团具有比较高的酸性,故可通过改良的 Williamson 合成法形成醚键。(为什么这些—OH 基团要比普通醇中的—OH 基团酸性高?)

现在,除了和 C-1 以缩醛键联结的碳以外,在这碳水化合物中的各个碳上都接有一个—OCH₃ 基团;如果六员环结构是正确的话,那末除了 C-5 外,每个碳上都有了一个—OCH₃ 基团。

用稀盐酸处理甲基四-O-甲基-D-葡萄糖苷时,只能除去这些—OCH₃ 基团中的一个,并生成四-O-甲基-D-葡萄糖(图 28.12)。在这些温和条件下,只有活泼的缩醛键能被水解;其它四个以普通醚键联结的—OCH₃ 基团不受影响。

我们刚才对 D-(+)-葡萄糖所作的描述,对任何单糖的甲基化反应都有代表性。一个完全甲基化的碳水化合物既包含有缩醛键也包含普通的醚键;它们以不同的方式形成,并得用不同的条件才能水解。

缩醛的水解

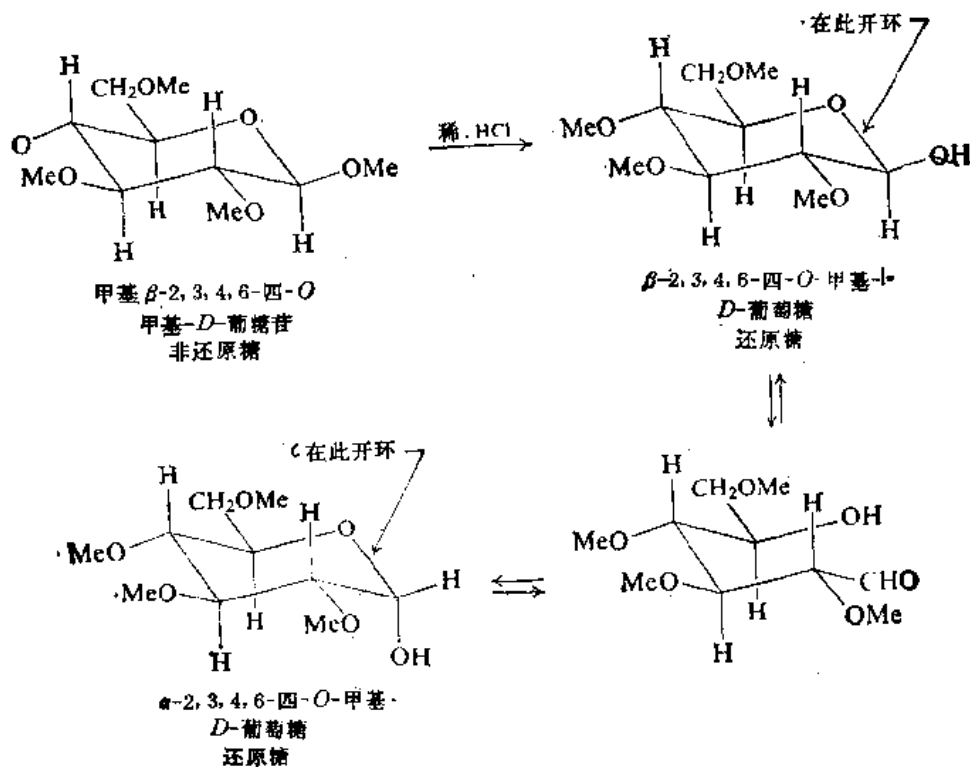


图 28.12 甲基葡萄糖苷的水解。

28.19 确定环的大小

我们迄今用于 α -和 β -D-葡萄糖和葡萄糖苷的环状结构的式子中,我们把氧表示为是联结 C-1 和 C-5 的;这就是说,这些化合物被表示为含有一个六员环。但是其它大小的环也是有可能的,特别是五员环,即 C-1 和 C-4 相联结的环。那么这些化合物确实含有一个六员环的证据是什么呢?

当把甲基 β -D-葡萄糖苷用硫酸二甲酯和氢氧化钠处理,并把产物用稀盐酸水解时,得到一个四-O-甲基-D-葡萄糖。这个化合物是一个环状的半缩醛,它在溶液中与少量开链状结构存在着平衡。(图 28.13 节)

这个开链的四-O-甲基-D-葡萄糖含有一个醛基和四个—OCH₃基。在原来参与形成缩醛环的一个碳上还含有一个游离的,未甲基化的一OH 基团——如果六员环是正确的话,那就是在 C-5 上。这样,确定环的大小就变成找出哪一个碳带有这个游离—OH 基团的问题了。

如果四-O-甲基-D-葡萄糖用硝酸剧烈氧化时,预期将会发生什么呢? —CHO 和游离的一OH 基团将被氧化而生成一个酮酸。但是,根据我们对酮的了解(18.9 节),可以预期氧化不会就此停止:酮酸应该在羰基的一边或另一边发生断裂。

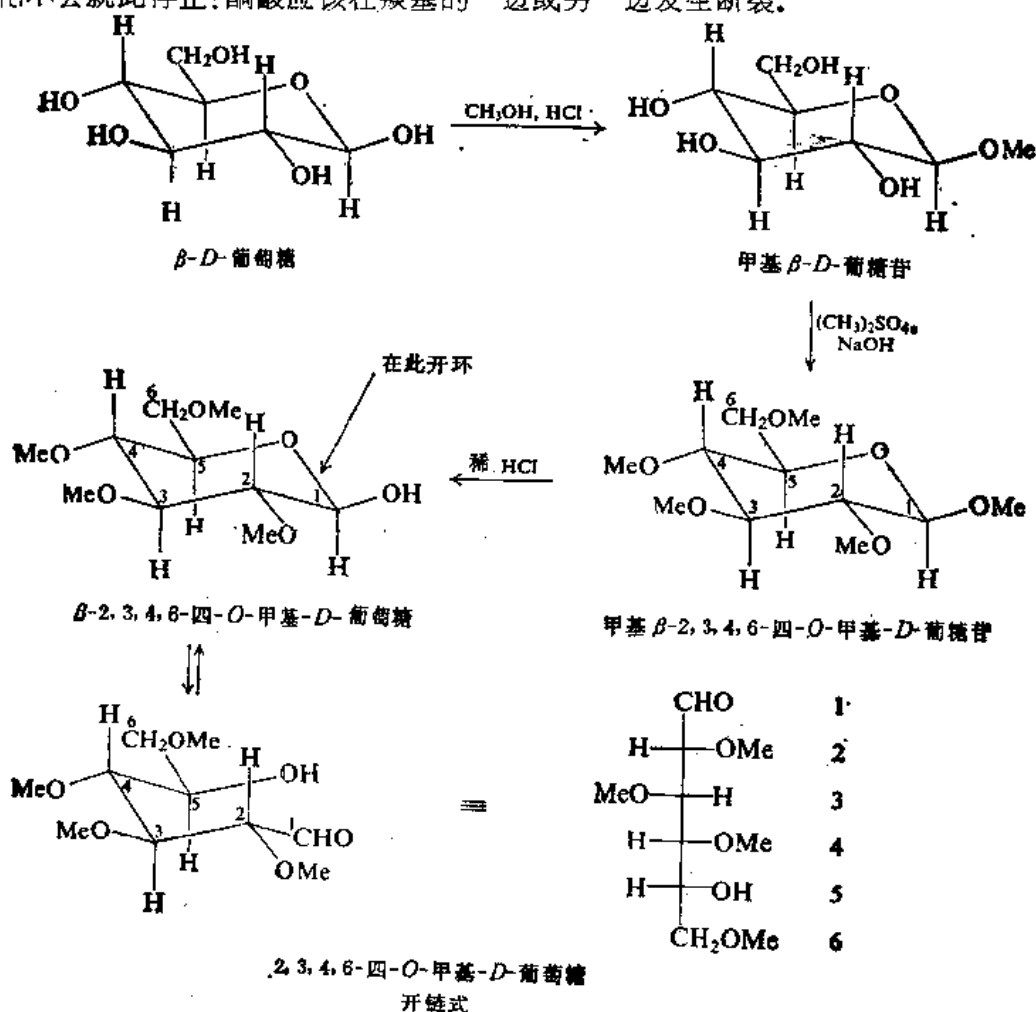


图 28.13 环的大小的确定, D-葡萄糖的甲基化,随后水解。

氧化反应确实能产生一个三甲氧基戊二酸和一个二甲氧基丁二酸 (图 28.14)。因为一个五碳酸和四碳酸的混合物只可能在 C-5 的任一边发生断裂时才能形成。所以中间体酮酸中带有羰基氧的必定是 C-5, C-5 也必定是在四-O-甲基-D-葡萄糖中带有游离-OH 基者, C-5 也必定是原来的葡萄糖中参与形成缩醛环的碳。这样甲基 β -D-葡萄糖必定含有一个六员环。

通过刚才叙述的方法, 以及主要由诺贝尔奖金获得者 W. N. Haworth 爵士 (英国伯明翰大学) 所做的工作, 证实了六员环是己醛糖苷中普遍存在的。其它各种证据 (酶催化水解, X 射线分析) 指出, 游离的己醛糖也含有六员环。

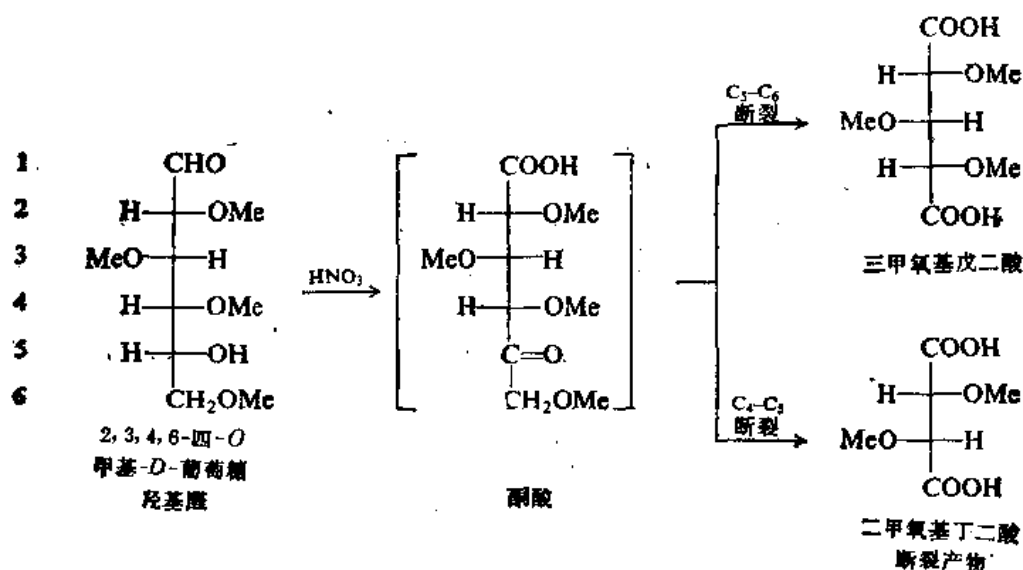
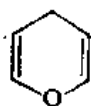


图 28.14 2,3,4,6-四-O-甲基-D-葡萄糖的氧化反应。

要使一个碳水化合物的名字能正确地说明一种特定的结构, 它必须指明环的大小。根据 Haworth 的建议, 碳水化合物的命名时要表明它们与杂环吡喃或呋喃的关系。

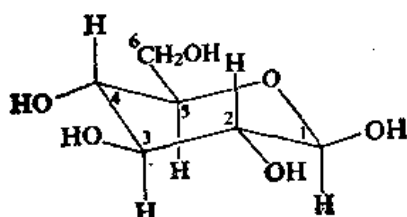


吡喃

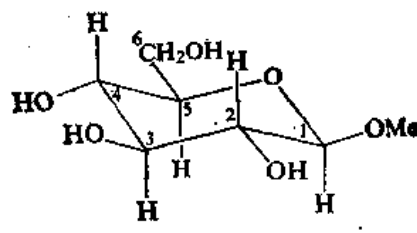


呋喃

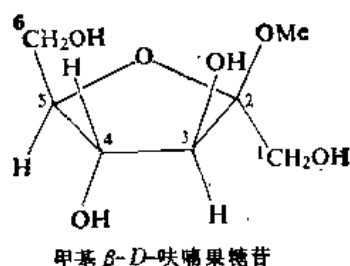
因此含六元环的糖是一个吡喃糖, 其糖苷是吡喃糖苷。含五元环的糖是呋喃糖, 其糖苷是呋喃糖苷。例如:



β -D-吡喃葡萄糖



甲基 β -D-呋喃葡萄糖苷



问题 28.24 HIO₄ 氧化 D-己醛糖的甲基 α -葡萄糖苷的产物已示于 28.17 节中。如果这些葡萄糖苷含有五员环,将得到什么产物?

问题 28.25 当甲基 α -L-阿拉伯糖苷或甲基 β -D-木糖苷经甲基化,水解,然后再用硝酸氧化,可得到一个三甲氧基戊二酸。试问 (a) 这表明这些戊醛糖苷有怎样大小的环? (b) 预测 HIO₄ 氧化所有这些戊醛糖苷所生成的产物。

问题 28.26 当结晶的甲基 α -D-果糖苷经甲基化、水解、KMnO₄ 然后硝酸氧化后,得到三甲氧基戊二酸。试问 (a) 这表明这个 2-己酮糖苷有怎样大小的环? (b) 这个酸与从甲基 α -L-阿拉伯糖苷所得的酸相比,怎么样?

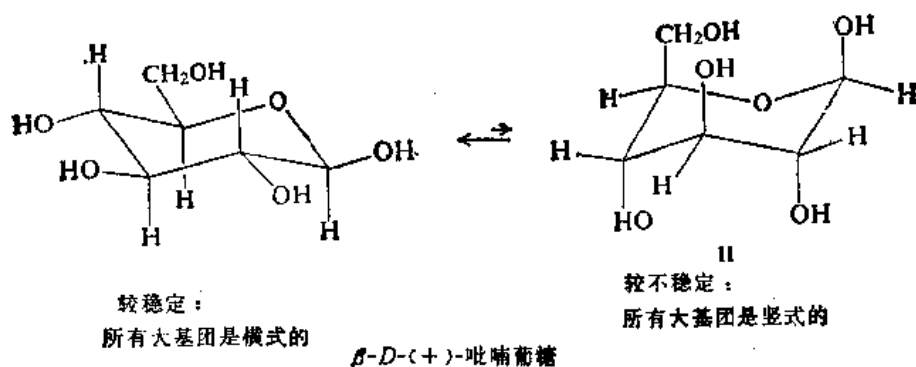
问题 28.27 我们已讨论过的结晶的甲基 α -和 β -D-葡萄糖苷通常是用 HCl 的甲醇溶液在 120°C 制得的。当 D-(+)-葡萄糖在室温下甲基化时,得到一个液体的甲基 D-葡萄糖苷。当这个所谓的“ γ ”-葡萄糖苷经甲基化、水解和用硝酸氧化后,得到一个二甲氧基丁二酸。试问 (a) 这表明这个“ γ ”-葡萄糖苷有怎样大小的环? (b) 二甲氧基丁二酸应该是有旋光性的还有没有旋光性的? 它的绝对构型是什么? (c) 当从 D-(-)-果糖得到的液体“ γ ”-糖苷经甲基化、水解和用硝酸氧化后,也得到一个二甲氧基丁二酸。这个酸与 (b) 中的酸相比,怎么样?

28.20 构 象

我们经过讲述阐明了 D-(+)-葡萄糖的结构并从而阐明其它各种单糖的结构以及最后在 1926 年又解决了环的大小问题的过程。有待讨论的是其重要性从 1950 年左右起才被认识到的问题: 构象。

D-(+)-葡萄糖含有六员的吡喃糖环。因为 C—O—C 的键角 (111°) 与四面体角 (109.5°) 很接近,所以吡喃糖环应与环己烷的环(5.14 节) 很相似。它应该是褶曲的,而且,为了减少扭曲张力和范德华力,它自应以椅式而不是以扭船式的构象存在为宜, X 射线分析表明这个推论是正确的。

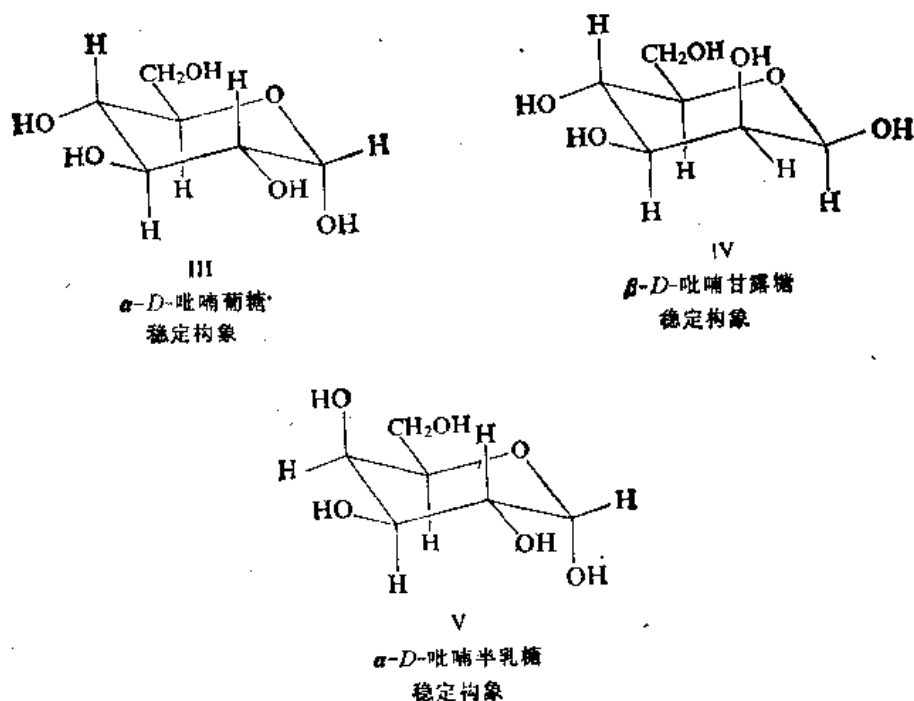
但是,一个 D-(+)-吡喃葡萄糖异头物可以有两种可能的椅式构象: 例如, β -D-(+)-吡喃葡萄糖可以有 I 和 II。



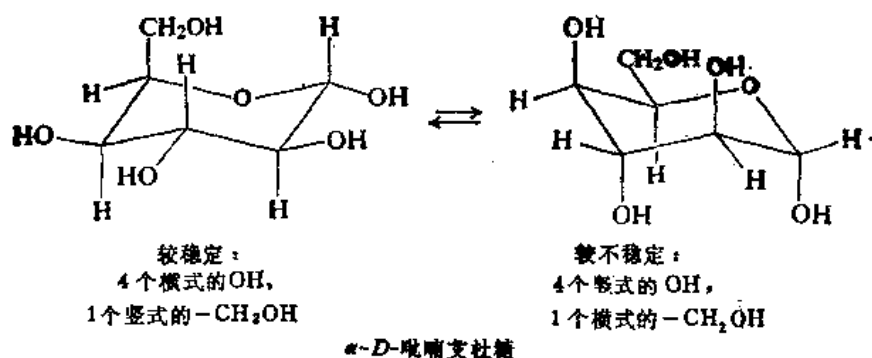
在这两种构象中，哪一个较稳定呢？亦即在大部分时间内，分子是以哪一种构象存在的呢？对于 β -D-(+)-吡喃葡萄糖来说，回答看来是清楚的：I，其中所有的大取代基（ $-\text{CH}_2\text{OH}$ 和 $-\text{OH}$ ）都占有宽敞的横式的位置，肯定应该比 II 稳定得多，因为 II 中所有的大基团都拥挤在竖式的位置上。还有，X 射线分析也表明这样的推论是正确的。

对于 α -D-(+)-葡萄糖和其它的己醛糖，我们又该怎样来认识它们呢？这个问题大部已由 R. E. Reeves（当时在美国南部地区研究实验室）通过铜络合物的研究解决了。

一般说来，比较稳定的构象是其中体积最大的基团， $-\text{CH}_2\text{OH}$ ，占有横键位置的那种构象。例如：



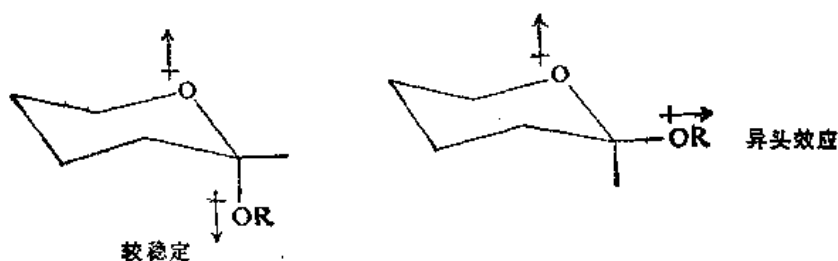
在一个极端的情况中，为了让许多 $-\text{OH}$ 基团能取横键位置， $-\text{CH}_2\text{OH}$ 基团可被迫处于竖键位置。例如：



我们注意到，在所有 D-己醛糖中，只有 β -D-(+)-葡萄糖的构象能够让各个大基团都占有横键的位置，所以 β -D-(+)-葡萄糖作为自然界中最广泛存在的有机单元，并不是偶然的。

在画己醛糖的结构式或制作它们的模型时， β -D-(+)-葡萄糖是一个方便的参考标准。可把环画成如 I 所示——C-1 向下，C-4 向上，氧在右侧后角——并把所有的 -OH 基团和 -CH₂OH 基团都放在横键位置上。在画其它 D 系己醛糖的结构时，只要注意到它们与 I 的不同之处。例如 α -D-(+)-葡萄糖 (III) 的不同点是 C-1 的构型； β -D-甘露糖 (IV) 的不同点是 C-2 的构型； α -D-乳糖 (V) 的不同点在 C-1 和 C-4。L 系族化合物当然就是这些化合物的镜像体。

在经过甲基化和乙酰基化的吡喃糖中，大基团也倾向于占有横键位置，只有一个普遍的例外：C-1 上的甲氧基或乙酰氧基要成竖键。这种异头效应是由于 C-1 上的氧和环中氧的偶极之间的排斥作用引起的。



我们可以从偶极-偶极相互作用预料到，当溶剂的极性增加时，异头效应就会减弱(5.10 节)。对溶于水的游离糖来说，异头效应通常被其它的因素所超过；例如，D-葡萄糖主要以 β -异头物存在，其 C-1 上的一OH 是横键。

问题 28.28 试画出你所预计的下列化合物的最稳定的构象：

- | | |
|----------------------|--------------------------|
| (a) β -D-吡喃阿洛糖 | (d) α -D-吡喃阿拉伯糖 |
| (b) β -D-吡喃古洛糖 | (e) β -L-(-)-吡喃葡萄糖 |
| (c) β -D-吡喃木糖 | (f) β -D-(-)-吡喃果糖 |

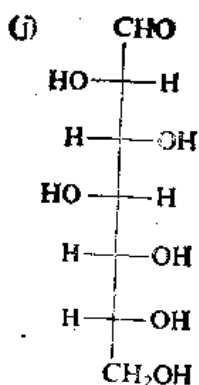
习 题

1. 试写出 D-(+)-半乳糖与下列试剂反应(如果有的话)的主要产物的结构,可能时,写出它们的名称:

- (a) 羟胺
(b) 苯肼
(c) 溴水
(d) HNO_3
(e) HIO_4
(f) 乙醇
(g) 苯甲酰氯, 吡啶
(h) CH_3OH , HCl
(i) CH_3OH , HCl ; 然后 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$, NaOH
(j) (i) 中的试剂, 然后稀 HCl
(k) (i) 和 (j) 中的试剂, 然后剧烈氧化
(l) H_2 , Ni
(m) NaBH_4
(n) CN^- , H^+ ; 然后水解; 再一摩尔 NaBH_4
(o) H_2 , Ni ; 然后氧化成一元羧酸
(p) Br_2 (水溶液); 然后吡啶; 然后 H^+ ; 再 $\text{Na}(\text{Hg})$, CO_2
(q) 苯肼; 然后苯甲醛, H^+
(r) (q) 中的试剂, 然后还原成单羧基化合物
(s) Br_2 (水溶液); 然后 CaCO_3 ; 再 H_2O_2 , Fe^{3+}
(t) (i) 中的试剂, 然后 NaOH
(u) CH_3OH , HCl ; 然后 HIO_4
(v) (u) 中的试剂; 然后 Br_2 (水溶液); 再稀 HCl

2. 用方程式写出 $D-(+)$ -葡萄糖是怎样转变成下列化合物的:

- (a) 甲基 β - D -葡萄糖苷
(b) 甲基 β -2,3,4,6-四- O -甲基- D -葡萄糖苷
(c) 2,3,4,6-四- O -甲基- D -葡萄糖
(d) D -甘露糖
(e) L -古洛糖
(f) D -阿拉伯糖
(g) 内消旋酒石酸
(h) 六- O -乙酰基- D -山梨糖醇
(i) D -果糖



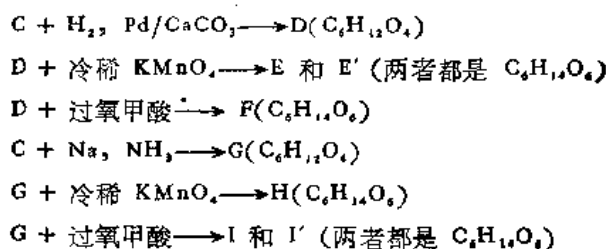
3. 除 D -果糖外, 还有三种 D -2-己酮糖: D -阿洛酮糖, D -山梨糖, 和 D -塔格糖. (a) 画出这三种酮糖的可能构型. (b) 设所有的己醛糖的构型均为已知, 试说出你将怎样把一定的构型指定给这些酮糖.

4. 试画出产物 A 到 O 的立体化学式, 并说出 E, E', F, H, I, I', N 和 O 可与哪些醛糖相联系.

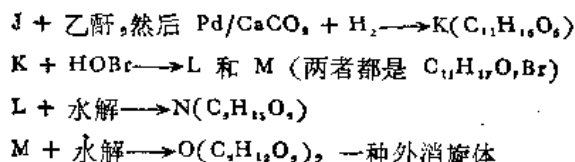
(a) $\text{ClCH}_2\text{CHO} + \text{BrMgC}\equiv\text{CMgBr} + \text{OHCCCH}_2\text{Cl} \longrightarrow \text{A}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{Cl}_2)$, 主要是内消旋的.

内消旋-A + $\text{KOH} \longrightarrow \text{B}(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)$, 一个双环氧化物.

$\text{B} + \text{H}_2\text{O}, \text{OH}^- \longrightarrow \text{C}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4)$



(b) 反-2-戊烯-4-炔-1-醇 + $HCO_2OH \longrightarrow J(C_8H_{14}O_3)$, 4-戊炔-1,2,3-三醇



(c) 试从 2-丁炔-1,4-二醇开始, 概要写出一个合成赤藓糖醇, 和一个合成 DL-苏糖醇的方法。

(d) 2-丁炔-1,4-二醇(见上)是由乙炔和甲醛在加压下反应制得的。这是哪一类反应?

5. 当用龙脑(莰醇-2) (ROH) 喂狗时, 这个有毒物质以化合物 $P(C_8H_{16}O_2-OR)$ 排泄出来, 这里 R 代表莰醇基。化合物 P 不能还原 Benedict 溶液。它和 $NaHCO_3$ 水溶液反应时, 有一种气体放出。用酸的水溶液处理 P 时, 产生莰醇-2(ROH) 和 D-葡萄糖醛酸(表 28.1), 后者被溴水氧化成 D-葡萄糖二酸。

(a) P 的结构是什么?

(b) 水解多糖果胶(从水果和浆果中得到)时, 主要产生 D-半乳糖醛酸; 水解多糖藻朊(从海藻中得到)时, 产生 D-甘露糖醛酸。试写出这些糖醛酸的结构。

(c) 有两种与 D-果糖有联系的糖醛酸。试画出它们的结构。写出从两种“果糖酮酸”中的每一种通过把羰基还原而形成的醛糖糖酸的名称和系族。

(d) 你预计用溴水处理 D-葡萄糖醛酮会产生什么化合物?

6. 用二价铜离子使还原糖氧化时, 其速率正比于糖和 $[OH^-]$, 而与 $[Cu^{2+}]$ 无关。这个动力学说明了什么氧化机理?

7. 用 HIO_4 氧化甲基糖苷 Q 时所产生的产物和从 D-己醛糖的甲基 α -糖苷所得到的产物相同(示于 28.17 节), 但是它只消耗一摩尔 HIO_4 , 并且不产生甲酸。

(a) 在 Q 中有多少碳原子, 环有多大? (b) 你知道哪些碳原子的构型? (c) 当 Q 经甲基化、水解、然后剧烈氧化时, 所得到的二元羧酸是 (-)-酒石酸的二-O-甲基醚。Q 的全部结构和构型是怎样的?

8. 存在于柳树中的水杨苷 ($C_{11}H_{18}O_7$) (柳树又称水杨, “水杨”之名由此而来), 可被苦杏仁酶水解成 D-葡萄糖和水杨醇 ($C_7H_8O_2$)。水杨苷不能还原 Tollens 试剂。用硝酸氧化水杨苷时, 产生一个能水解成 D-葡萄糖和水杨醛的化合物。

水杨苷经甲基化后, 生成五甲基水杨苷, 后者水解时产生 2,3,4,6-四-O-甲基-D-葡萄糖。

水杨苷的结构是什么?

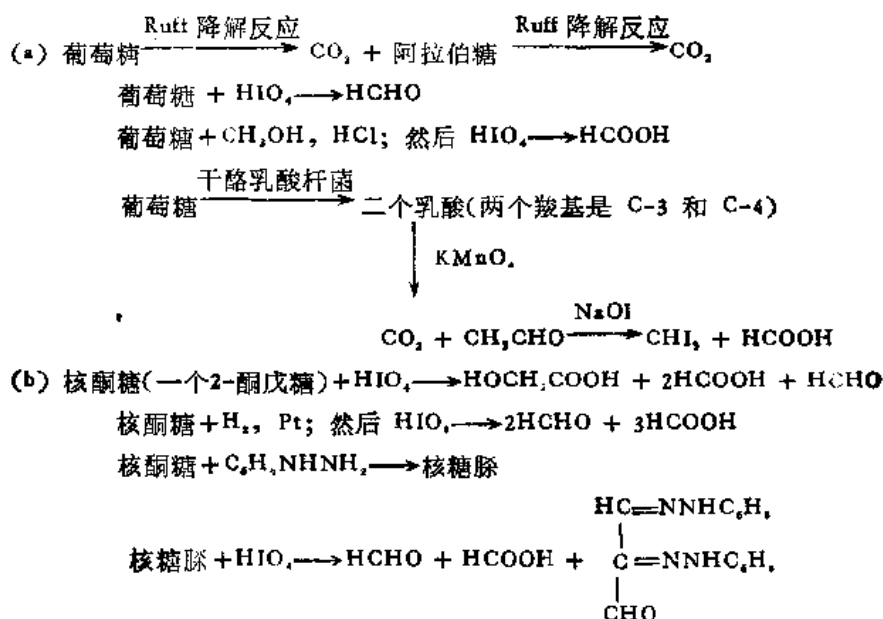
9. 无旋光性的碳水化合物 bio-inonose ($C_6H_{12}O_6$) 能还原 Benedict 溶液, 但不能和溴水反应。它又被还原成分子式为 $C_6H_{14}O_6$ 的 R 和 S。化合物 R 和 S 可被 HIO_4 氧化成六摩尔的 $HCOOH$, 与乙醇反应时产生分子式为 $C_{12}H_{24}O_{12}$ 的一些产物。bio-inonose 经剧烈氧化后生成的 DL-艾杜糖二酸(从艾杜糖而来的二元羧酸)是唯一的六碳产物。

bio-inonose 的结构是什么? R 和 S 的呢?

10. 关于光合作用的许多已知的知识都是通过测定放射性二氧化碳 ($^{14}CO_2$) 的归缩而得知的。在许多产物中, 包括葡萄糖、果糖和蔗糖, 都存在有 ^{14}C 。为了测量某一特定分子中每个碳原子的放射性, 要进行降解到一碳的分子。

试说出下述各一碳产物是从分子中哪个或哪些位置来的。

指出如何能算出每个位置上碳原子的放射活性。



11. 核酸是在分子水平上控制遗传的化合物,它们是由许多核苷酸单位组成的聚合物。各种核苷酸的结构,已按下述方法作了测定,下面以腺苷酸作为例子来说明,它是从酵母细胞中分离出来的一种核苷酸。

腺苷酸经水解后产生一分子杂环碱,一分子糖 T,和一分子磷酸。这个碱称为腺嘌呤,用 R_2NH 来表示。腺苷酸的结构式是 $\text{R}_2\text{N}-\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2-\text{OPO}_3\text{H}_2$ 。

糖 T 是左旋的,分子式为 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$; 它能还原 Tollens 试剂和 Benedict 溶液。T 可被溴水氧化成有旋光性的 $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_6$, 被硝酸氧化则生成无旋光性的 $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_6$ 。T 形成的脒和从另一种戊糖 (-)-U 得到的脒完全相同。(-)-U 降解后再用硝酸氧化时,产生无旋光性的 $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_6$ 。

(a) T 是什么?

腺苷酸经小心地酸性水解后,生成腺嘌呤和 T 的磷酸酯 ($\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_6-\text{OPO}_3\text{H}_2$)。用 H_2/Pt 还原这个磷酸酯时,产生无旋光性的 V ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_6-\text{OPO}_3\text{H}_2$)。V 经水解后生成无旋光性的 W ($\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_6$)。它与乙酰反应生成无旋光性的 X ($\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_{10}$)。

(b) T 的磷酸酯的结构是什么?

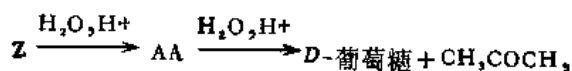
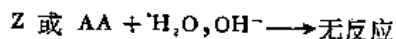
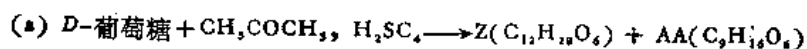
腺苷酸不能还原 Tollens 试剂或 Benedict 溶液。当用氨水水解时,腺苷酸产生磷酸和核苷,即腺苷。腺苷用硫酸二甲酯和 NaOH 处理,继之再行酸性水解时,产生 Y——一个 T 的甲基化产物。化合物 Y 的分子式是 $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{O}_5$ 。剧烈氧化 Y 产生 2,3-二-O-甲基内消旋酒石酸,没有得到更大的碎片。

从腺苷的合成表明,腺嘌呤的一个氮原子是与 T 中的一个碳原子相连接的;这一合成还表明, T 具有 β -构型。

(c) 用 R_2NH 表示腺嘌呤单元,试写出腺苷酸的结构。

(在图 31.5 中核对你的答案)

12. 试写出化合物 Z 到 II 的结构式。说出下面的每一种情报——(a)(b)(c)等等——对 Z 和 AA 的结构指出了什么?



Z 和 AA 属于哪一类化合物?

(b) Z 或 AA + Benedict 溶液 \rightarrow 无反应

(c) $Z + (CH_3)_2SO_3, NaOH \rightarrow BB(C_{11}H_{11}O_4)$

$BB + H_2O, H^+ \rightarrow CC(C_7H_{14}O_6)$

$CC + C_6H_5NHNH_2 \rightarrow DD$ (一个脎)

(d) $AA + (CH_3)_2SO_3, NaOH \rightarrow EE(C_{12}H_{12}O_4)$

$EE + H_2O, H^+ \rightarrow FF(C_9H_{16}O_6)$

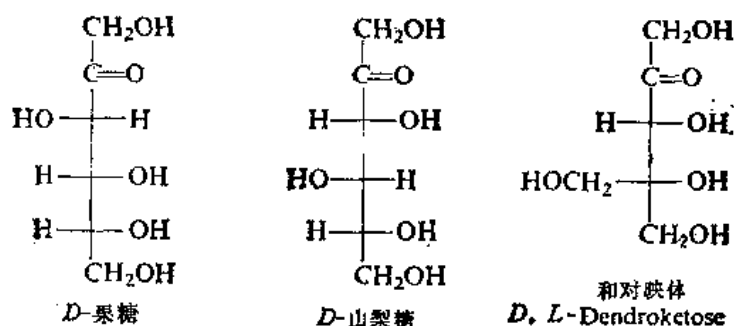
$FF + C_6H_5NHNH_2 \rightarrow GG$ (一个脎)

(e) $FF + (CH_3)_2SO_3, NaOH \rightarrow 2,3,5,6\text{-四-O-甲基-D-呋喃葡萄糖}$

(f) $CC + HNO_3 \rightarrow HH(C_7H_{11}O_8)$

(g) $CC + HCN$, 然后 $H_2O, H^+ \rightarrow II$ (一个 δ -内酯)

13. 当 D-甘油醛或二羟基丙酮 ($HOCH_2COCH_2OH$) 用碱处理时, 得到下列化合物的混合物:



试对这个反应提出一个可能的机理。(提示: 见 28.6 节。数一下反应物和产物中的碳数, 并考虑一下所用的试剂)。

14. 在稀酸中, D-葡萄糖-1-磷酸酯的水解与同类的普通烷基酯 ($ROPO_3H_2$) 的水解有两个方面不相同: 它水解得异常快, 而且有碳-氧键的断裂。你能为这种反常行为提出一个解释吗?

15. 在 17 章中, 我们学习过核磁共振谱和六元环构象之间的一些关系: 例如在第 17 章的习题 8 和 9 中, 一个在横键位置上的质子比竖键位置上的质子在更远的低场吸收; 在 17.14 节中, 偶合常数 J 在两个反式质子(竖, 竖)之间要比在两个歪扭式的质子(竖, 横或横, 横)之间的大。这些关系主要是由 R. U. Lemieux (29.5 节) 在研究碳水化合物时首先被确认的。

(a) 在吡喃糖及其衍生物的核磁共振谱中, 发现有一个质子的信号出现在比其它质子都低的低场。这是哪一个质子? 为什么?

(b) 在 D-四-O-乙酰基吡喃木糖的两种异头物的核磁共振谱中, 低场峰出现如下:

异头物 JJ: 二重峰, $\delta 5.39$, $J = 6$ 赫

异头物 KK: 二重峰, $\delta 6.03$, $J = 3$ 赫

试鉴别 JJ 和 KK; 即说出哪个是 α -异头物, 哪个是 β -异头物。解释你的回答。

(c) 试对 D-四-O-乙酰基吡喃核糖的异头物作出 (b) 的回答:

异头物 LL: 二重峰, $\delta 5.72$, $J = 5$ 赫

异头物 MM: 二重峰, $\delta 5.82$, $J = 2$ 赫

(d) 考虑两对异头物: NN 和 OO, 以及 PP 和 QQ。一对是 D-五-O-乙酰基吡喃葡萄糖, 另一对是 D-五-O-乙酰基吡喃甘露糖。

异头物 NN: 二重峰, $\delta 5.97$, $J = 3$ 赫

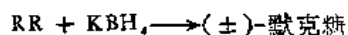
异头物 OO: 二重峰, $\delta 5.68$, $J = 3$ 赫

异头物 PP: 二重峰, $\delta 5.54$, $J = 8$ 赫

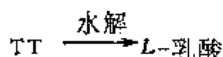
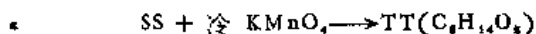
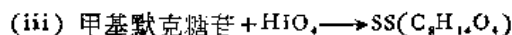
异头物 QQ: 二重峰, $\delta 5.99$, $J = 3$ 赫

试鉴别 NN, OO, PP 和 QQ. 解释你的回答.

16. 罕见的糖(-)-默克糖 (mycarose) 是作为一些抗菌素分子的一部分而存在的. 应用下面的证据, 推导出默克糖的结构和构型.



(ii) 在 (-)-默克糖和一些衍生物的核磁共振谱中, $\text{C}_4\text{-H}$ 和 $\text{C}_5\text{-H}$ 之间的偶合常数是 9.5—9.7 赫



(a) 不考虑立体化学, 默克糖的结构是什么?

(b) C-3 和 C-4 的相对构型是什么? C-4 和 C-5 呢?

(c) C-5 的绝对构型是什么?

(d) (-)-默克糖的绝对构型是什么? 它属于什么系族, D 还是 L ? 它主要以什么构象存在?

(e) (-)-默克糖能转变成两种甲基默克糖苷. 在其中的之一的核磁共振谱中, 低场峰是一个三重峰, 其 $J = 2.4$ 赫兹. 试问这可能是哪一个异头物, α 还是 β ? 在另一个异头物的核磁共振谱中, 你将会看到什么?

(f) 在游离(-)-默克糖的核磁共振谱中, 低场峰 (1H) 出现为两个二重峰, $J = 9.5$ 和 2.5 赫兹. 这个看来是默克糖的哪一个异头物, α 还是 β ?

17. 如何说明下列事实? (a) 在一个甲基 $\alpha\text{-D-葡萄糖苷}$ 和甲基 $\beta\text{-D-葡萄糖苷}$ 的平衡混合物中, α -异头物占优势. (b) 在反-2,5-二氯-1,4-二氧六环的较稳定的构象中, 两个氯都占竖键的位置.

18. 从许多化合物的核磁共振谱的研究中, Lemieux (35.5 节) 发现, 竖键乙酰氧基 ($-\text{OOCCH}_3$) 中的质子通常比横键乙酰氧基中的质子在较低的场吸收.

(a) 试画出两种四- O -乙酰基- $\beta\text{-L-吡喃阿拉伯糖}$ 的椅式构象. 从立体观点来看, 你预计哪一种构象较稳定? 若考虑到异头效应, 你预计哪一种构象较稳定?

(b) 在这个化合物的核磁共振谱中, 乙酰氧基质子的吸收出现在高场, 呈两个相等的峰, 在 $\delta 1.92$ 和 $\delta 2.04$. 你如何说明这两个峰是相等大小的? 这对两种异头物的相对丰度说明了什么 (如果稍有区别的话)?

(c) 当 C-1 上的乙酰氧基被肟化的基团 $-\text{OCCD}$ 代替时, 高场峰的总面积, 当然, 从 12H 降低到 9H . 峰面积之比现在从 $\delta 1.92:\delta 2.04$ 变为 $1.46:1.00$. 试问这里哪一种异头物占优势? 相差多少? 占优势的异头物是否就是你预计较稳定的哪一个?

第二十九章 碳水化合物 II

双糖和多糖

29.1 双糖

双糖是由两个单糖单元构成的碳水化合物。水解时，一个双糖分子产生两个单糖分子。

我们将研究四种双糖：(+) - 麦芽糖，(+) - 纤维二糖，(+) - 乳糖，和(+) - 蔗糖(甘蔗糖或甜菜糖)。像对单糖一样，我们将着重讨论这些分子的结构：双糖是由哪些单糖构成的，它们是如何相互连接的。与此同时，我们也将学习一些关于双糖的性质。

29.2 (+) - 麦芽糖

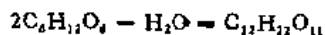
淀粉在稀酸中部分水解时可得(+) - 麦芽糖和其它一些产物。(+) - 麦芽糖也在淀粉发酵成乙醇的某一阶段中形成；这里的水解是由淀粉糖化酶催化的，这个酶存在于麦芽(发芽的大麦)之中。

现在让我们来看一下推导出(+) - 麦芽糖结构的一些事实。

(+) - 麦芽糖分子式为 $C_{12}H_{22}O_{11}$ 。它能还原 Tollens 和 Fehling 试剂。因此是一种还原糖。它与苯肼反应产生脎， $C_{12}H_{20}O_9(=NNHC_6H_5)_2$ 。它也能被溴水氧化成一元羧酸， $(C_{11}H_{21}O_{10})COOH$ ，即麦芽糖酸。(+) - 麦芽糖以 α ($[\alpha] = +168^\circ$) 和 β ($[\alpha] = +112^\circ$) 两种形式存在，它们在溶液中会发生变旋光作用(平衡时 $[\alpha] = +136^\circ$)。

所有这些事实说明了一点：(+) - 麦芽糖含有一个像在单糖中一样的，以活泼的半缩醛形式存在的羰基。但它只含一个这样的“游离”羰基，因为 (a) 它的脎只含两个苯肼残基，(b) 被溴水氧化时只产生一个一元羧酸。

当在稀酸中水解时，或用酶，麦芽糖酶(从酵母中获得)，处理时，(+) - 麦芽糖全部转变成 D-(+) - 葡萄糖。这表明(+) - 麦芽糖 ($C_{12}H_{22}O_{11}$) 是由两个 D-(+) - 葡萄糖单元失去一分子水并以某种方式联结而成的。



用酸水解时给出一个新的还原基团(两个还原性的 D-(+) - 葡萄糖分子代替了原来的一个(+) - 麦芽糖分子)，这是糖苷的特征；能被麦芽糖酶水解是 α -葡萄糖苷的特征。糖苷是由一个醇和一个碳水化合物的羰基相互作用而形成的一个缩醛(28.16 节)；在本例中，这个醇只可能是第二个 D-(+) - 葡萄糖分子。因此我们可以断定：(+) - 麦芽糖包含有两个 D-(+) - 葡萄糖单元，它们是由一个 D-(+) - 葡萄糖单元的羰基和另一个 D-(+) - 葡萄糖的一 OH 基通过一个 α -糖苷键连接起来的。

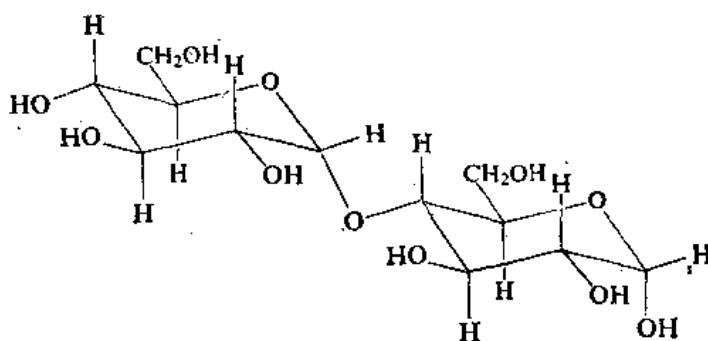
还有两个问题：哪一个—OH 基参加了反应？两个 *D*-(+)-葡萄糖单元的环有多大？这两个问题可从图 29.1 所示的氧化、甲基化和水解这一系列反应得到回答。

溴水能将(+) -麦芽糖氧化成一元羧酸，即 *D*-麦芽糖酸。这个酸用硫酸二甲酯和氢氧化钠处理时，产生八-*O*-甲基-*D*-麦芽糖酸。在酸性溶液中水解时，这个甲基化的酸产生两个产物，2,3,5,6-四-*O*-甲基-*D*-葡萄糖酸和2,3,4,6-四-*O*-甲基-*D*-葡萄糖。

这些事实表明，(+) -麦芽糖具有结构 1，它的名称是 4-*O*-(α -*D*-吡喃葡萄糖基)-*D*-吡喃葡萄糖。在糖苷的形成中，是 C-4 上的一OH 基作为醇；分子的两半中都含有六员的吡喃糖环。

让我们来看一下我们是怎样从实验事实得出结构 1 的。

首先，初步的氧化反应标出了（鉴于生成一个—COOH 基）那个具有“游离”醛基的 *D*-葡萄糖单元。其次，甲基化可使每个游离的一OH 基显示出来（生成—OCH₃）。最后，在水解时，未成甲氧基的那个—OH 基应是非游离的。



(+) -麦芽糖 (α -异头物)

4-*O*-(α -*D*-吡喃葡萄糖基) *D*-吡喃葡萄糖

氧化后的产物，2,3,5,6-四-*O*-甲基-*D*-葡萄糖酸肯定来自还原性的(可氧化的) *D*-葡萄糖单元。在 C-4 上有一个游离的一OH 基这说明在麦芽糖酸阶段中，这个位置上不能发生甲基化反应，因此，这个 C-4 上的一OH 是结合在麦芽糖酸的糖苷键中的，也就是在(+) -麦芽糖本身的糖苷键中的。现在只留下 C-5 上的一OH 基了，它是在原来双糖的还原性(可氧化)单元的环中的。所以根据这些事实，我们可把一个 *D*-(+)-葡萄糖单元定为 4-*O*-取代的-*D*-吡喃葡萄糖。

那个未被氧化的产物，即 2,3,4,6-四-*O*-甲基-*D*-葡萄糖，必定来自非还原性的(不能氧化的) *D*-葡萄糖单元。在 C-5 上的游离—OH 基，表示这个位置在麦芽糖酸阶段未被甲基化；因此正是 C-5 上的一OH，在麦芽糖酸中被结合在环中，在(+) -麦芽糖本身中也是这样。所以，根据这些事实，第二个 *D*-(+)-葡萄糖单元应定为 α -*D*-吡喃葡萄糖基团。

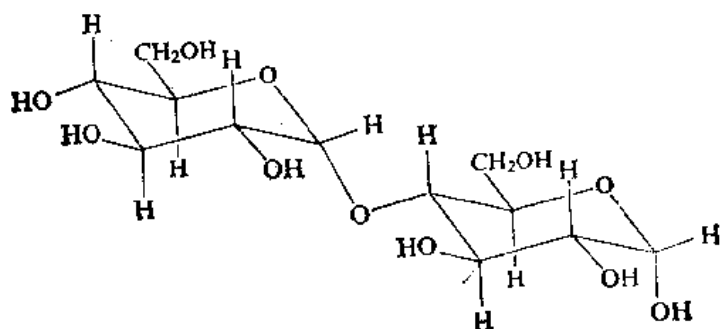
问题 29.1 式 1 表示的只是(+) -麦芽糖的 α -型结构。在溶液中与 1 处于平衡的 β -(+) -麦芽糖的结构是怎样的？

问题 29.2 2,3,4,6-四-*O*-甲基-*D*-葡萄糖中游离—OH 基的位置，如 28.19 节所述，可由氧化断裂产物来判明。从 2,3,5,6-四-*O*-甲基-*D*-葡萄糖酸的氧化断裂预计将得到什么产物？

问题 29.3 (+) -麦芽糖本身经甲基化和水解，将得到什么产物？这对于(+) -麦芽糖的结构，将告诉我们些什么？在(+) -麦芽糖结构上还有什么不肯定的地方？为什么在甲基化以前，必须先把(+) -麦芽糖氧化？

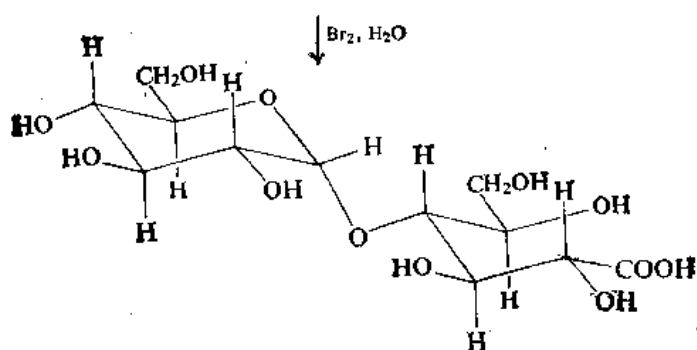
问题 29.4 当麦芽糖经连续两次一碳降解后，得到一个双糖，它可以还原 Tollen's 和

Fehling 试剂,但不形成脎。从这个双糖的酸性水解预期将得到什么产物? 对于(+)-麦芽糖的结构,这些事实说明了什么?



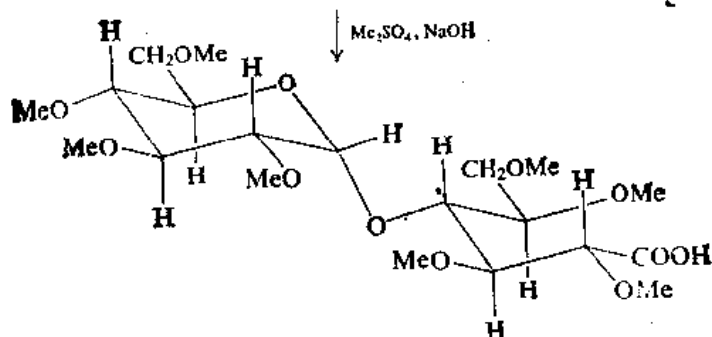
(+)-麦芽糖
(α -异头物)

氧化反应



D-麦芽糖酸
(可能呈内酯形式)

甲基化反应



八-O-甲基-D-麦芽糖酸

水解反应

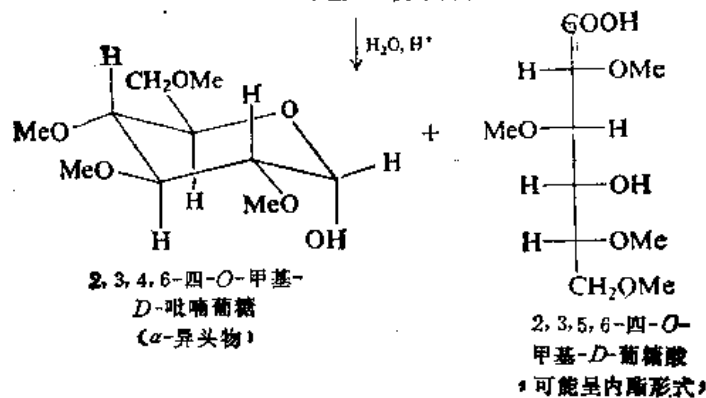


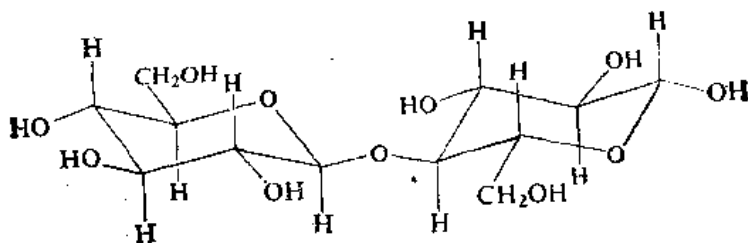
图 29.1 氧化、甲基化和水解等一系列反应表明(+)-麦芽糖是 4-O-(α -D-吡喃葡萄糖基)-O-吡喃葡萄糖。

29.3 (+)-纤维二糖

当纤维素(棉纤维)用硫酸和乙酰处理几天,则同时发生乙酰化和水解反应,得到(+)-纤维二糖的八乙酸酯,后者经碱性水解又生成(+)-纤维二糖。

(+)-纤维二糖的分子式,像(+)-麦芽糖一样,是 $C_{12}H_{22}O_{11}$, 它是一个还原糖,能成脎,存在着能发生变旋光作用的 α 和 β 型,并能水解成两分子 D -(+)-葡萄糖。氧化、甲基化和水解等一系列反应(像在(+)-麦芽糖中所描述的那样)证明, (+)-纤维二糖含有两个吡喃环和一个连结 C-4 上—OH 基的糖苷键。

(+)-纤维二糖和(+)-麦芽糖有一个不同点:它可被苦杏仁酶(得自苦杏仁)水解,而不被麦芽糖酶水解。我们知道,苦杏仁酶只水解 β -糖苷键,所以可以断定, (+)-纤维二糖的结构只在一个方面与(+)-麦芽糖的结构有所不同: 两个 D -葡萄糖单元以 β -键而不以 α -键相连接。所以(+)-纤维二糖是4-O-(β -吡喃葡萄糖基)- D -吡喃葡萄糖。



(+)-纤维二糖(β -异头物)
4-O-(β - D -吡喃葡萄糖基)- D 吡喃葡萄糖

虽然(+)-纤维二糖式子中右边的 D -葡萄糖单元看起来与左边的 D -葡萄糖单元不同,但这只不过是它已翻了过来,以便在糖苷氧原子处能有合理的键角。

问题 29.5 为什么纤维二糖的八乙酸酯(较恰当的名字应是八-O-乙酰基纤维二糖)碱性水解成(+)-纤维二糖要比酸性水解更好些?

问题 29.6 写出用于(+)-纤维二糖的氧化、甲基化和水解等一系列反应方程式。

29.4 (+)-乳糖

(+)-乳糖在人奶和牛奶中约占 5%。在工业上,它是制造干酪时的副产物,它在干酪制造时存在于乳清中,乳清是牛乳在其乳蛋白凝结后所留上的水溶液。当牛乳中的乳糖受细菌(例如 *Lactobacillus bulgaricus*) 作用变成乳酸(味酸,像所有的酸一样)时,奶就变酸了。

(+)-乳糖的分子式为 $C_{12}H_{22}O_{11}$, 是一种还原糖,能形成一个脎,并以能够起变旋光作用的 α 和 β 形式存在。酸性水解或用苦杏仁酶(它只断裂 β -键)处理时, (+)-乳糖转变或等量的 D -(+)-葡萄糖和 D -(+)-半乳糖。显然, (+)-乳糖是一个由分子 D -(+)-葡萄糖和一分子 D -(+)-半乳糖结合起来的 β -糖苷。

下一个问题是: 哪个是还原单糖单元,哪个是非还原糖单元? (+)-乳糖是一个葡糖

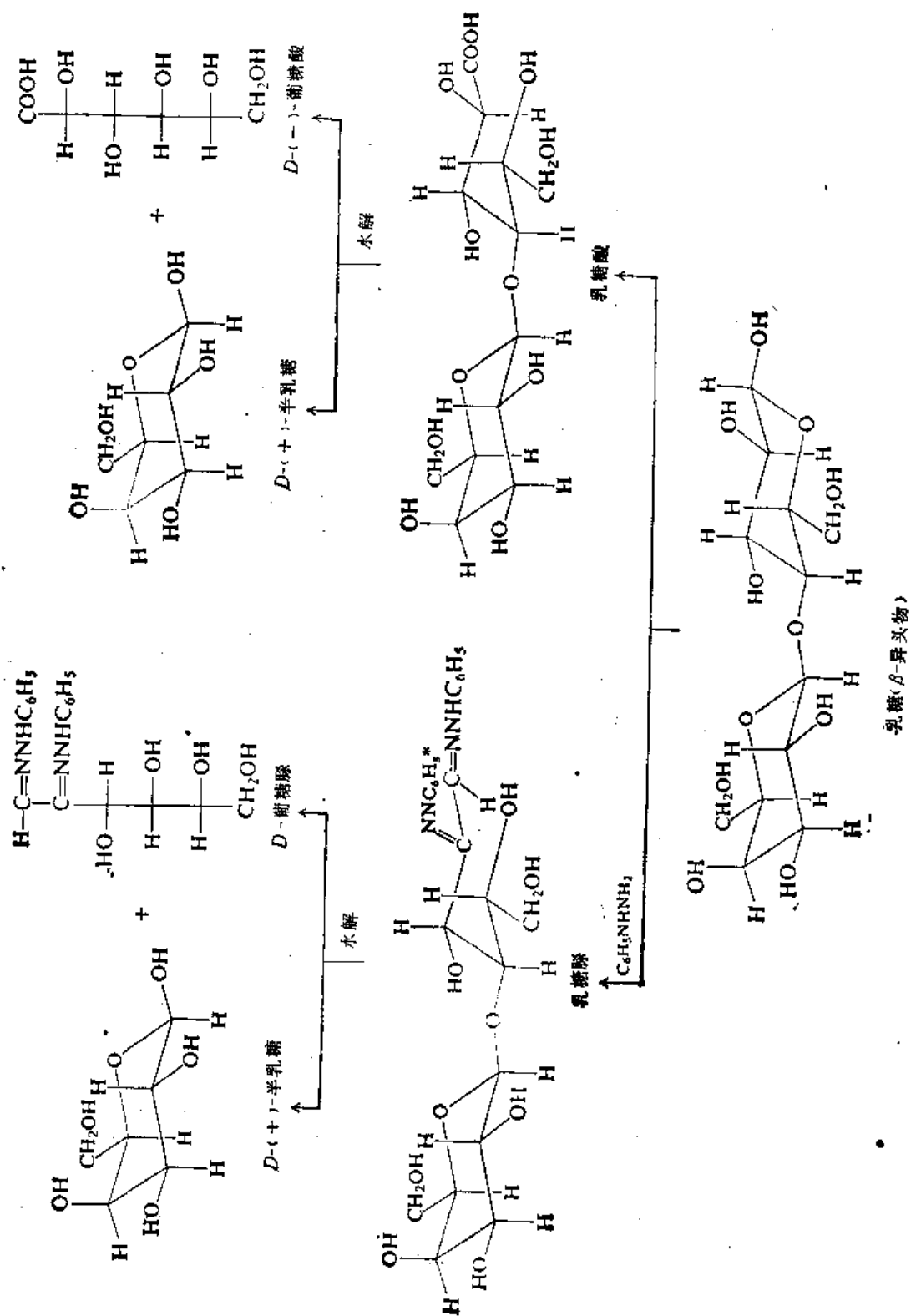


图 29.2 (+)-乳糖衍生物的水解, 表明葡萄糖是其中的还原单元。
 (+)-乳糖是 4-O-(β-D-吡喃半乳糖基)-D-吡喃葡萄糖。
 原文误, 应为 NNHC_6H_5 。——译者注

苷还是一个半乳糖苷？乳糖脲水解后生成 $D-(+)$ -半乳糖和 D -葡萄糖脲；乳糖酸（一元羧酸）水解后生成 D -葡萄糖酸和 $D-(+)$ -半乳糖（见图 29.2）。显然，“游离的”醛基是在 $D-(+)$ -葡萄糖单元中，形成脲或氧化成酸的也是 $D(+)$ 葡萄糖。因此， $(+)$ -乳糖是一个取代的 D -葡萄糖， D -半乳糖基单元接在其中一个氧原子上；它是一个半乳糖苷，而不是一个葡萄糖苷。

通过氧化、甲基化和水解等一系列反应，给出与 $(+)$ -麦芽糖和 $(+)$ -纤维二糖相似的结果：即 C-4 上的一OH 基参加了糖苷键，两个单元都以六员吡喃糖的形式存在。所以 $(+)$ -乳糖是 4-O-(β - D -吡喃半乳糖基)- D -吡喃葡萄糖

问题 29.7 (a) 写出用于 $(+)$ -乳糖的氧化、甲基化和水解等一系列反应的方程式。
(b) 把 (a) 中的最终产物进行氧化断裂，预期将得到什么化合物？

问题 29.8 如果 $(+)$ -乳糖经连续两次一碳降解，再酸性水解，预期将得到什么产物？

29.5 $(+)$ -蔗糖

$(+)$ -蔗糖就是普通食糖，得自甘蔗和甜菜。在有机化学品中，它是一个以最大量生产的纯的化学品。

$(+)$ -蔗糖的分子式是 $C_{12}H_{22}O_{11}$ 。它不能还原 Tollens 或 Fehling 试剂。它是一个非还原糖。在这方面它与上面研究过的其它双糖不同。另外， $(+)$ -蔗糖不形成脲，不以异头物的形式存在，而且在溶液中没有变旋光现象。所有这些事实表明， $(+)$ -蔗糖并不含有“游离的”醛基或酮基。

当 $(+)$ -蔗糖被稀酸水解或受蔗糖酶（又称转化酶，得自酵母）作用时，就产生等量 $D-(+)$ -葡萄糖和 $D-(-)$ -果糖。这个水解反应伴随有从正到负的旋光符号的变化；所以这种水解称为 $(+)$ -蔗糖的转化，所得到的由 $D-(+)$ -葡萄糖和 $D-(-)$ -果糖组成的左旋混合物称为转化糖（蜂蜜中大部是转化糖；蜜蜂能提供蔗糖酶）。 $(+)$ -蔗糖的比旋光为 $+66.5^\circ$ ， $D-(+)$ -葡萄糖的比旋光为 $+52.7^\circ$ ，但是 $D-(-)$ -果糖的比旋光为 -92.4° ，因此使混合物的净的比旋光为负值。（由于 $D-(+)$ -葡萄糖和 $D-(-)$ -果糖具有相反的旋光度，且由于他们都是 $(+)$ -蔗糖的重要组成，通常分别称它们为右旋糖和左旋糖）。

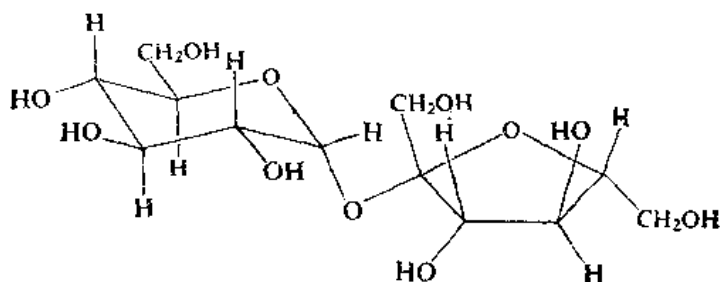
问题 29.9 实验测得的转化糖的 $[\alpha] = -19.9^\circ$ ，你如何加以说明？

$(+)$ -蔗糖由一个 D -葡萄糖单元和一个 D -果糖单元构成；因为没有“游离的”羰基，所以它必定既是 D -葡萄糖苷又是 D -果糖苷。这两个己糖单元显然是通过葡萄糖的 C-1 和果糖的 C-2 之间的一个糖苷键结合起来的，因为两个单元之间只有以这种方式连成的一根键才能有效地封住两个羰基官能团。

问题 29.10 如果葡萄糖的 C-1 连结在，譬如说，果糖的 C-4 上，而果糖的 C-2 如果连接在葡萄糖的 C-4 上，那末 $(+)$ -蔗糖的分子式将是怎样的？它将是一个还原糖还是非还原糖？

测定 D -葡萄糖苷键和 D -果糖苷键的立体化学因这两个键能同时水解而变得复杂。根据充分的证据，其中包括 X 射线研究的结果，最后还有 $(+)$ -蔗糖的合成（1953 年），得出

如下的结论：(+) - 蔗糖是一个 β -D-果糖苷和一个 α -D-葡萄糖苷。(蔗糖的合成, 由阿伯特大学的 R. U. Lemieux 所作, 被人们称为“有机化学的珠穆朗玛峰”。)



(+) - 蔗糖
 α -D-吡喃葡萄糖基- β -D-呋喃果糖苷
 β -D-呋喃果糖基- α -D-吡喃葡萄糖苷
 无异头物: 不发生变旋光作用

问题 29.11 当(+) - 蔗糖被酶催化水解时, 起初得到的 D-葡萄糖发生变旋光作用, 旋光度下降到 $+52.7^\circ$ 。这个事实对(+) - 蔗糖的结构说明了什么?

甲基化和水解作用表明, (+) - 蔗糖含有一个 D-吡喃葡萄糖单元和一个 D-呋喃果糖单元(比较少见的五员呋喃糖环的意外出现使(+) - 蔗糖的结构证明和合成都造成了无数困难)。(+) - 蔗糖可以叫做 α -D-吡喃葡萄糖基 β -D-呋喃果糖苷, 也可叫做 β -D-呋喃果糖基 α -D-吡喃葡萄糖苷。

问题 29.12 (a) 写出用于(+) - 蔗糖的甲基化、水解等一系列反应的方程式。(b) 将(a)所得的最终产物氧化断裂, 预期可得哪些化合物?

29.6 多 糖

多糖是每个分子由许多——成百或者上千——个单糖单元构成的化合物。象在双糖中一样, 这些单元是通过糖苷键连起来的, 这些键可被水解所断裂。

多糖是天然存在的聚合物, 可以认为它们是由醛糖或酮糖通过失水缩聚反应而衍生出来的。例如, 由己糖衍生出来的多糖具有通式 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 。当然, 这个式子对于多糖的结构说明不了什么。我们需要知道的是单糖单元是什么以及在每个分子中有多少个单元; 它们是如何连接的; 再有, 这样形成的巨大分子是直链的还是支链的, 是环状的还是卷绕状的。

最重要的多糖是纤维素和淀粉。两者都是在植物中由二氧化碳和水通过光合过程而生成的, 而且两者恰巧都由 D-(+) - 葡萄糖单元所构成。纤维素是植物的主要结构物质, 使植物具有坚硬性和形态, 它也许是分布得最广的已知的有机物质。淀粉是植物的食物供应的贮备, 主要存在于种子中。它比纤维素易溶于水, 较易水解, 因此也较易消化。

当然, 纤维素和淀粉对我们都是异常重要的。一般地说, 我们利用它们的方式和植物使用它们的方式大致相同。我们利用纤维素的结构性质: 用木材造房屋, 用棉或人造丝

做衣着,用纸张通讯和包装。我们用淀粉作食物:马铃薯、玉米、小麦、米、木薯等。

29.7 淀 粉

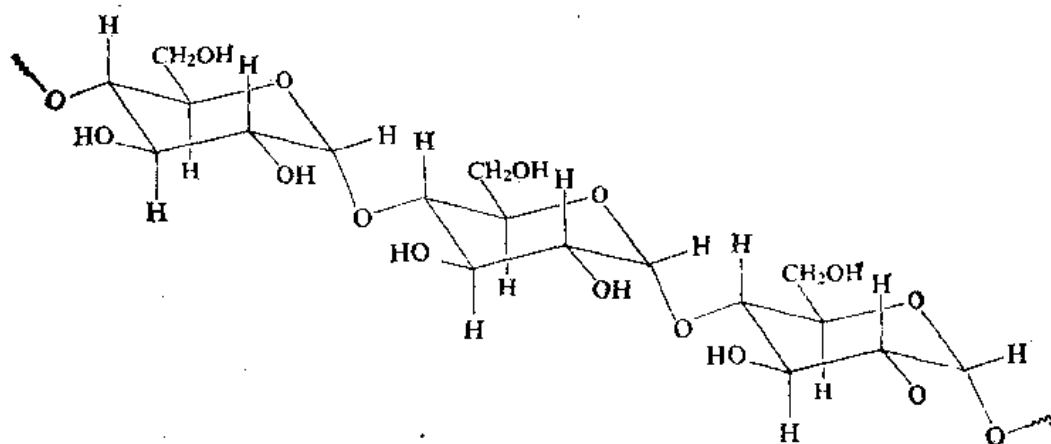
淀粉是以颗粒形式存在的,颗粒的大小和形状可以表示产生此淀粉的植物的特征。完整的淀粉颗粒在冷水中是不溶解的;如果它的外膜被磨破后,则颗粒会在冷水中溶胀并形成凝胶。当完整的颗粒用温水处理时,淀粉的可溶部分会通过颗粒壁扩散出来;在热水中颗粒会溶胀到破裂。

通常,淀粉约含20%称为**直链淀粉**的水溶性部分,和80%称为**支链淀粉**的非水溶性部分。这两部分都相当于高分子量的,分子式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 的各种碳水化合物。当用酸处理或在酶作用下,淀粉的组成依次水解成糊精(低分子量的多糖混合物), $(+)$ -麦芽糖,最后成为 $D-(+)$ -葡萄糖。(例如,在玉米糖浆中存在着所有这些东西的混合物)。直链淀粉和支链淀粉都是由 $D-(+)$ -葡萄糖单元构成的,但它们在分子大小和形状上有所不同。

29.8 直链淀粉的结构. 端基分析

直链淀粉水解时所得到的唯一的双糖是 $(+)$ -麦芽糖,唯一的单糖是 $D-(+)$ -葡萄糖。为了解释这一事实,直链淀粉被认为是由许多由 $D-(+)$ -葡萄糖单元构成的链所构成,每个葡萄糖单元通过一个 α -糖苷键与下一个葡萄糖单元的 C-4 相连接。

我们可以把直链淀粉想象成具有 α -和 β -糖苷键有规则地交替相连的结构。然而,具有这种结构的化合物水解时应产生 $(+)$ -纤维二糖和 $(+)$ -麦芽糖,除非 β 糖苷键的水解比 α -糖苷键的水解快得多。由于实际上 $(+)$ -纤维二糖中 β -糖苷键的水解比 $(+)$ -麦芽糖中 α -糖苷键的水解慢,所以这样的结构看来是不可能的。

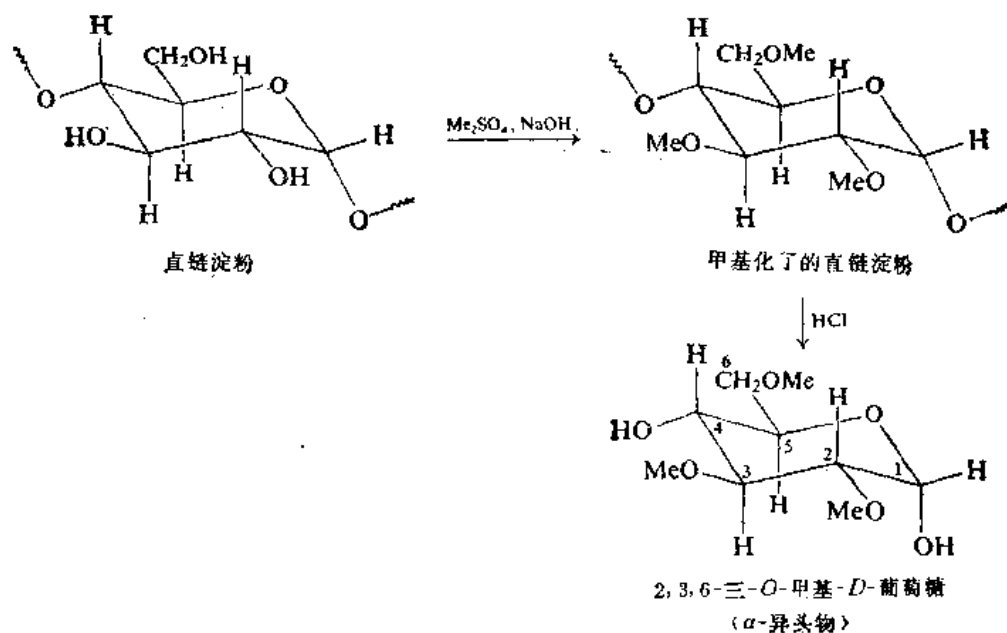


直链淀粉
(被认为是椅式构象)

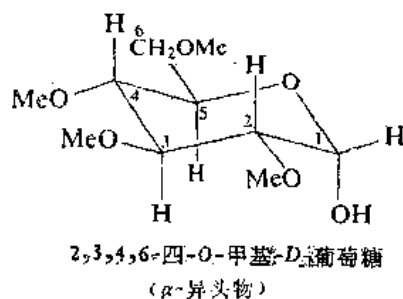
每个直链淀粉分子有多少个这种 $\alpha-D-(+)$ -葡萄糖单元呢? 这些大分子的形状是怎样的呢? 这些都是难题,为了找到答案,尝试了好多方法,其中有化学方法和酶催化方法,也使用了诸如X射线分析、电子显微镜,渗透压和粘度测定、以及在超离心机中测定其行

为等物理方法。

用甲基化和水解相结合的方法已获得了关于分子大小和形状有价值的知识，这个方法对研究双糖的结构非常有效。*D*-(+)-葡萄糖，一个单糖，含有五个游离的—OH基，故能形成一个五甲基衍生物，即甲基-四-*O*-甲基-*D*-吡喃葡萄糖苷。当两个*D*-(+)-葡萄糖单元连在一起时，像(+) -麦芽糖中那样，每个单元只含有四个游离的—OH基；故形成一个八甲基衍生物。如果直链淀粉中每个*D*-(+)-葡萄糖单元与另两个*D*-(+)-葡萄糖单元相连接，那么，它就只含有三个游离—OH基了；因此在直链淀粉甲基化后所生成的化合物中，每个葡萄糖单元应只含有三个—OCH₃基。事实究竟怎样呢？



当直链淀粉被甲基化和水解时，如所预料那样地得到 2, 3, 6-三-*O*-甲基-*D*-葡萄糖。但也得到少量 2,3,4,6-四-*O*-甲基-*D*-葡萄糖，大约相当于总产物的 0.2—0.4%。从直链淀粉的结构来考虑，这是可以料想到的，并从此暴露出一个重要的原理：端基分析原理(图 29.3)



在直链淀粉中，每个*D*-葡萄糖单元与另外两个*D*-葡萄糖单元相连接，一个通过 C-1，另一个通过 C-4，每一个单元中的 C-5 则被结合在吡喃糖环中。结果 C-2，C-3 和 C-6 上的游离—OH 基可供甲基化。但并非所有的*D*-葡萄糖单元都这样，除非直链淀粉的链是环状的，不然它就必定有两个末端。一端应是一个包含有一个“游离”醛基的*D*-葡萄糖单元；另一端应是一个*D*-葡萄糖单元，它的 C-4 上有一个游离的—OH 基。这个最后的*D*-葡萄糖单元应有四个—OH 基能甲基化，水解后应生成一个 2,3,4,6-四-*O*-

甲基-D-葡萄糖分子。

因此,每个完全甲基化的直链淀粉分子,经过水解后,应产生一个 2,3,4,6-四-O-甲基-D-葡萄糖分子; 从与四甲基化合物分子一起形成的三-O-甲基-D-葡萄糖分子的数目,就可以算出直链淀粉的链长。

这里我们看到的是用端基分析来确定链长的一个例子。一个能产生 0.25% 四-O-甲基-D-葡萄糖的甲基化反应就表明对每个端基(在 C-4 上有一个游离的-OH 基)来说大约有 400 个链单元。

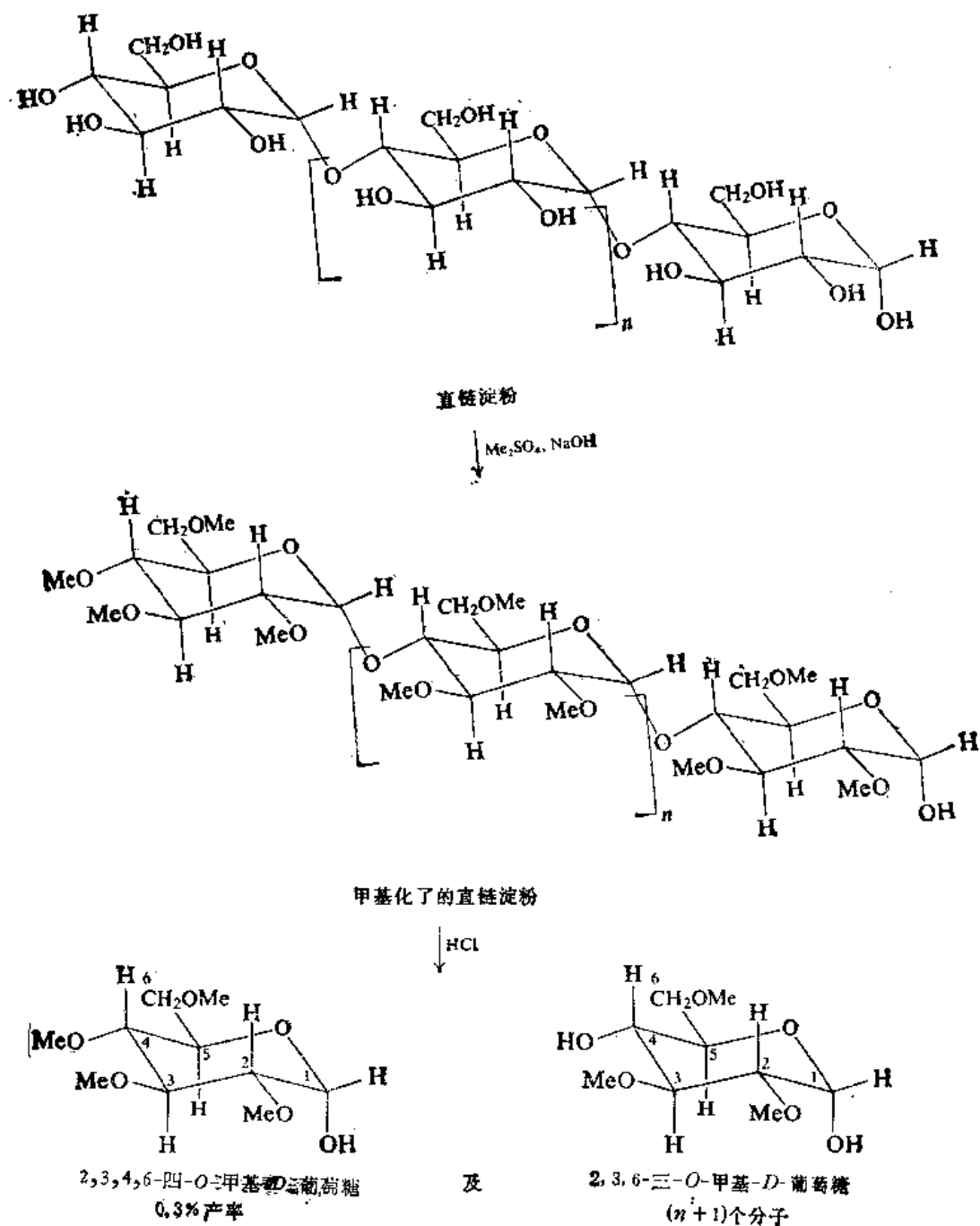


图 29.3 端基分析。甲基化了的直链淀粉的水解,长分子的末端单元给出 2,3,4,6-四-O-甲基-D-葡萄糖;其它单元给出 2,3,6-三-O-甲基-D-葡萄糖。

但是物理方法表明这种链还要长一些。分子量的范围在 150,000 到 600,000, 这表明每个分子有 1000 到 4000 个葡萄糖单元。显然, 在甲基化步骤中发生了链的降解; 只有少数几个糖苷键在碱性介质中水解时会使链断裂成更短的碎片。

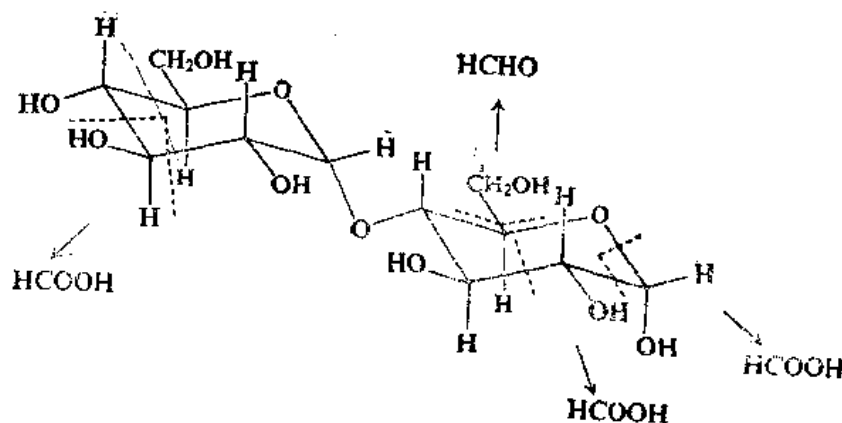
问题 29.13 今有一个含 4000 个葡萄糖单元的直链淀粉链。为了使平均链长降低到 2000 个单元, 必须在多少个地方发生断裂? 降低到 1000 个单元呢? 到 400 个单元呢? 在每一种情况中, 糖苷键总数中有百分之几被水解了?

因此, 直链淀粉被认为是由一个长链组成, 每一个链包含有 1000 个或更多的 *D*-葡萄糖单元, 它们象在 (+)-麦芽糖中那样, 是由 α -糖苷键连接起来的; 很少或没有链的分支。

直链淀粉是淀粉中使碘显深蓝色的部分。X 射线分析表明, 这些链以螺旋的形式盘绕起来(象一个螺旋形的楼梯), 螺旋中间刚好有足以容纳一个碘分子的空间; 蓝色就是由网罗在里面的碘分子引起的

问题 29.14 根据某些证据, 有人认为直链淀粉的环具有扭船式构象, 而不是通常的椅式构象。试问 (a) 哪个特点使椅式构象不稳定? (b) 提出一种可以避免这一困难的扭船式构象。(提示: 在直链淀粉中接在环上的最大基团是些什么基?)

问题 29.15 当一摩尔像 (+)-麦芽糖那样的双糖用过碘酸处理时(在使糖苷键的水解降低到最小限度的条件下进行), 得到三摩尔甲酸(和一摩尔甲醛)。



(a) 指出当用 HIO_4 处理直链淀粉时, 发生了什么反应(见图 29.3 中的式子)。 (b) 如何能用这个反应来确定链长? (c) 在用 HIO_4 氧化 540 毫克直链淀粉(得自西谷椰子属植物)时, 产生 0.0102 毫摩尔 HCOOH 。求出这个直链淀粉的链长。

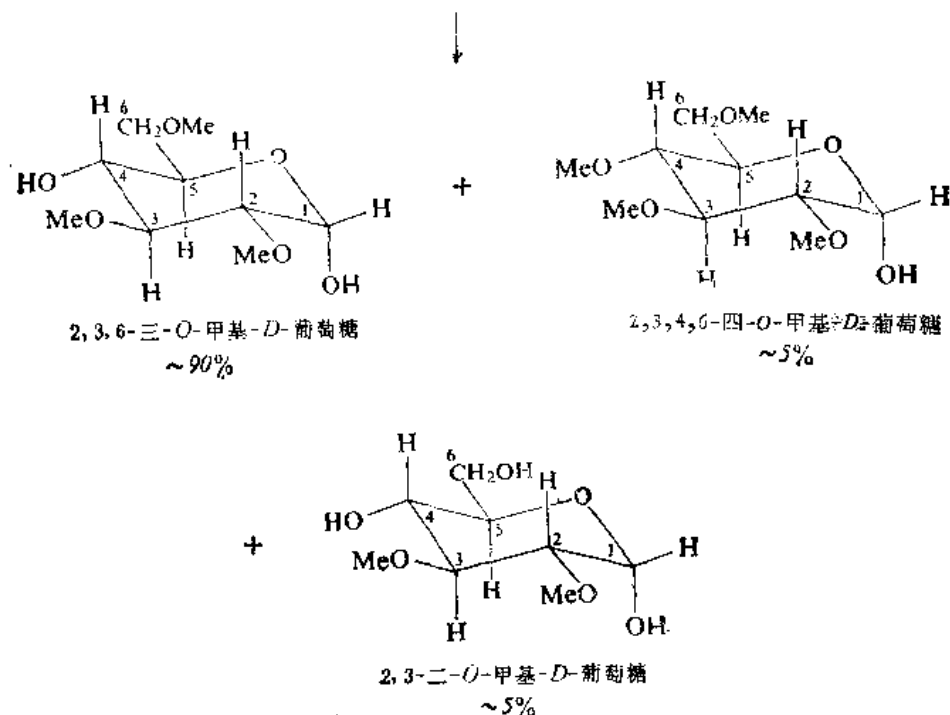
29.9 支链淀粉的结构

支链淀粉水解时只生成一种双糖, 即 (+)-麦芽糖; 甲基化后再水解则主要生成 2,3,6-三-*O*-甲基-*D*-葡萄糖。像直链淀粉一样, 支链淀粉是由 *D*-葡萄糖单元的链所构成的, 每个单元都由 α -糖苷键与下一个葡萄糖单元的 C-4 相连接。然而, 它的结构比直链淀粉更为复杂。

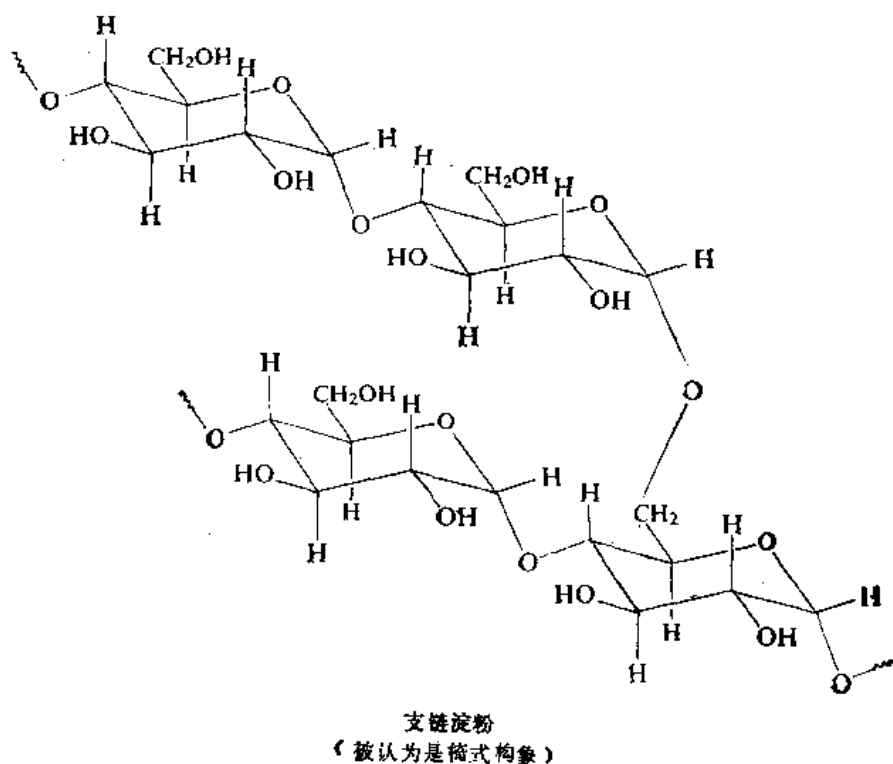
用物理方法测得的分子量表明, 每个分子有多达百万个 *D*-葡萄糖单元。但是甲基化了的支链淀粉经水解后, 生成高达 5% 的 2,3,4,6-四-*O*-甲基-*D*-葡萄糖, 这表明每条链只有 20 个单元。那末这些事实又怎样能统一到一种结构上来呢?

答案可从下述的事实中找出：与三甲基和四甲基化合物一起，水解反应还生成 2,3-二-O-甲基-D-葡萄糖，其数量几乎等于四甲基衍生物的数量。

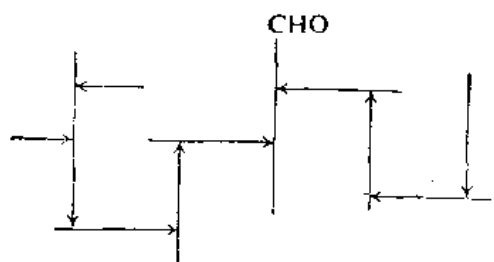
甲基化了的直链淀粉



因此支链淀粉有一个高度支化的结构，它由几百条每条大约有 20—25 个 D-葡萄糖单元的短链所组成。每条这种链的一端通过 C-1 与下一条链上的 C-6 连接起来。



如用示意图表示,支链淀粉分子有些象这样:



支链淀粉

糖原是碳水化合物在动物体内的一种贮藏形式,当代谢需要时,就释放出来。糖原的结构除了分子显示出支链较多、链较短(每个链含 12—18 个 *D*-葡萄糖单元)外,十分相似于支链淀粉的结构。

问题 29.16 称为葡聚糖的多糖已被用作输血时的血浆代用品;它们是通过某种细菌作用于(+)-蔗糖而制得的。解释葡聚糖的下列性质:用酸完全水解时,只产生 *D*-(+)-葡萄糖。部分水解时,只产生一个双糖和一个三糖,它们都只含 α -糖苷键。经甲基化和水解后,主要得到 2,3,4-三-*O*-甲基-*D*-葡萄糖,还得少量 2,4-二-*O*-甲基-*D*-葡萄糖和 2,3,4,6-四-*O*-甲基-*D*-葡萄糖。

问题 29.17 称为木聚糖的多糖和纤维素一起存在于木材和稻草中。解释一个木聚糖样品的下列各种性质:它的大而负的旋光度表明它有 β 糖苷键。用酸完全水解时只产生 *D*-(+)-木糖。经甲基化和水解后,主要得到 2,3-二-*O*-甲基-*D*-木糖,还得少量 2,3,4-三-*O*-甲基-*D*-木糖和 2-*O*-甲基-*D*-木糖。

29.10 环糊精

当淀粉用一种特殊的酶(浸解杆菌淀粉酶)处理时,形成环糊精的混合物:它们属于一类称为低聚糖的低分子量的多糖。

环糊精含六、七、八或更多个 *D*-葡萄糖单位,这些单位通过特定方式以 1,4- α 键连接成环——一条串成链的手镯,每个环节是个吡喃糖六边形。这些环形成炸面饼圈形,与冠醚非常相象(12.9 节),但与冠醚有许多重大区别。其中最小的 α -环糊精的直径约二倍于 18-冠-6,其空穴的宽度(4.5 埃)也约二倍于 18-冠-6。

空穴稍有锥度,所以分子的形状像一个敲去了底的小桶(图 29.4)。桶壁是由六个或六个以上的六环构成的圈,每个圈都近似地位于桶壁的面上;因此桶深便是吡喃环的宽度。在小桶的外侧,绕“上部”较大的桶缘排列着 C-2 与 C-3 的仲—OH 基;绕“下部”较小的桶缘则排列着 C-6 的伯—OH 基,即—CH₂OH 基。在桶的内侧,由三条带构成,一条高出一条,两条是 C—H 的带,在这两条带之间的是糖苷 O 的带。

环糊精像冠醚一样,对客体分子起着主体分子的作用,实际上,现在大家知道的主-客关系首次是联系到环糊精的这一性质而被认出的。但与冠醚不同,环糊精具有极性的亲水性的外侧和近乎非极性的疏水性的内侧。这就自然导致两个重要结果:(a) 环糊精能

把非极性的有机分子或有机分子的非极性末端,而不是一个离子,作为客体装入它的疏水性的内穴;(b) 它的亲水性的外部可使这样形成的络合物具有水溶性。客体分子被装入得多好则取决于它的大小和极性,特别是环糊精的大小。

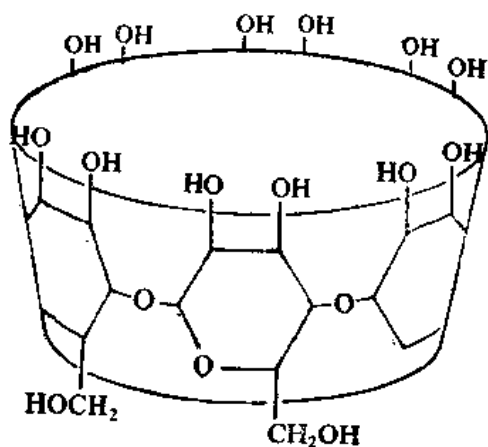


图 29.4 α -环糊精示意图。仲—OH 基都绕“上部”桶缘向外伸出;—CH₂OH 基则都绕“下部”桶缘向外伸出。空穴是由 C—H 和糖苷的 O 连成三条带,一条高出一条而围成的。

环糊精能够用于催化有机反应,往往具有区域选择性及一定的立体选择性;而最为重要的是用作研究酶的作用的较简单的模型。环糊精能以多种途径影响化学反应:

- (a) 它们能只掩蔽客体分子的某些部分,而让其余部分暴露出来。
- (b) 它们能改变客体分子的构象。
- (c) 它们的疏水内壁对客体分子提供一个非极性的介质——但在一种极性溶剂之内。
- (d) 它们的一OH 基能参加反应:或是直接参加——作为碱或亲核试剂或作为氢键的部位——或是通过与主体分子或进攻试剂反应而形成的短暂的中间体(例如酯)而间接参加反应。

环糊精作为酶的模型这一特殊的用途系根据这样的事实,那就是它们像酶一样(例见 31.2 节),首先把底物结合起来,然后通过取代基来和它作用。

问题 29.18 环糊精的结构不仅可用 X 射线分析加以证明,也可用我们已论述过的证据加以证明。详细地预言环糊精对下列每种试剂与分析法的反映:(a) Fehling 溶液;(b) 酸性水解;(c) 甲基化,随后酸性水解;(d) 过碘酸;(e) 分子量测定。

问题 29.19 当苯磺酸钠被 α -环糊精包住后,分子的一端被认为是突出于环糊精外的。你预计这是哪一端?为什么?

问题 29.20 α -, β -, γ -环糊精的混合物(它们分别含有 6, 7, 8 个葡萄糖单位)可以通过依次加入下列三个化合物而使每种组分被选择性地分离:环己烷,氟苯和蒽(34.15 节)。哪个化合物沉淀哪种环糊精?为什么?

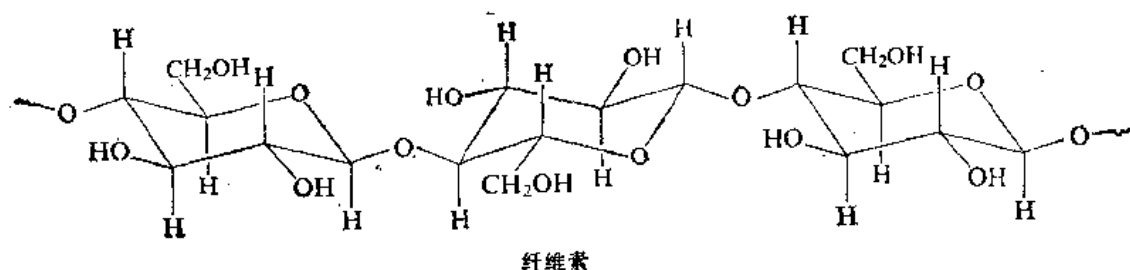
问题 29.21 环糊精可用于分离邻-, 间-, 对-异丙基甲苯的混合物。你能建议怎样加以分离吗?

29.11 纤维素的结构

纤维素是木材和植物纤维的主要成分；譬如，棉花就几乎是纯的纤维素。它不溶于水，无味；它是一种非还原性的碳水化合物。这些性质，至少一部分，是由于它的非常高的分子量引起的。

纤维素的分子式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 。用酸完全水解时，所得到的唯一的单糖是 *D*-(+)-葡萄糖。将完全甲基化的纤维素水解时，得到高产率的 2,3,6-三-*O*-甲基-*D*-葡萄糖。因此，象淀粉一样，纤维素是由 *D*-葡萄糖单元所成的许多链构成的，每个单元通过糖苷键与下一个单元的 C-4 相连。

然而，纤维素在糖苷键的构型上与淀粉有所不同。经乙酰和硫酸处理，纤维素生成八-*O*-乙酰基纤维二糖；有证据表明，纤维素中的所有糖苷键象 (+)-纤维二糖中的糖苷键一样，都是 β 糖苷键。



物理方法测得的纤维素分子量为 250,000 到 1,000,000 或更高；看来很可能在每个分子中至少有 1500 个葡萄糖单元。通过甲基化和过碘酸氧化两种端基分析法都表明链长为 1000 个葡萄糖单元或更多些。X 射线分析和电子显微镜观察指出，这些长链是并排成束的，无疑是通过大量邻近 -OH 基之间的氢键而聚集在一起的。这些链束捻成象绳索一样的结构，后者再聚集起来成为我们所能看到的纤维。在木材中，这些纤维素“绳索”埋在木质素中，成为象钢筋混凝土那样的结构。

29.12 纤维素的反应

上面看到，纤维素的糖苷键可被酸所断裂，每个纤维素分子生成许多个 *D*-(+)-葡萄糖分子。现在我们要简略地看一下在反应过程中纤维素的链基本上不受影响的反应。在纤维素中的每个葡萄糖单元含有三个游离的 -OH 基；这些基团就是发生反应的位置。

纤维素的这些反应，可使这个价廉、易得和现成的聚合物的性质改变，在工业上具有极大的重要性。

29.13 硝酸纤维素

纤维素，象任何醇一样，能形成酯。用硝酸和硫酸的混合物处理时，纤维素转变成硝酸纤维素。这种产物的性质和用途取决于硝化的程度。

火棉,用于制造无烟火药,是一种接近于完全硝化的纤维素,通常称之为三硝基纤维素(每一个葡萄糖单元有三个硝基),

硝棉,是硝化度较低的物质,每个葡萄糖单元含有二到三个硝基。用于制造赛璐珞和火棉胶那样的塑料,用于照相软片和漆中。它有会着火的缺点,在燃烧时形成有高度毒性的各种氧化氮。

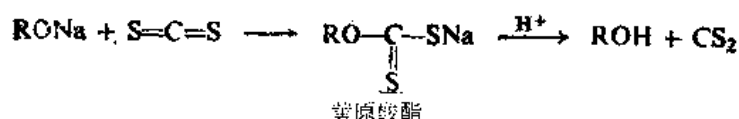
29.14 乙 酸 纤 维 素

纤维素用乙酰、乙酸和少量硫酸处理时变成三乙酸酯。部分水解可除去一些乙酸根,把链降解成较小的残片(每个残片有 200—300 个单元),得到非常重要的商品乙酸纤维素(大致上是二乙酸酯)。

乙酸纤维素不象硝酸纤维素那样容易着火,故在许多应用中,例如在安全型照相软片中,代替了硝酸纤维素。当硝酸纤维素的丙酮溶液受压通过喷丝嘴的细孔时,溶剂挥发,留下固态的丝。用这种丝所纺成的丝线可制造称为乙酸人造丝(嫫縲)的织物。

29.15 人 造 丝、赛璐玢

当醇用二硫化碳和氢氧化钠水溶液处理时,就得到称为黄原酸酯的化合物。



纤维素能进行类似的反应,形成纤维素黄原酸酯,后者溶于碱中形成一种粘稠的胶体状分散体,称为粘胶。

强迫粘胶通过喷丝咀进入酸浴时,纤维素就以细丝的形式再生出来,后者所纺成的丝线就称为人造丝。还有其他一些制造人造丝的方法,但粘胶法在美国仍然是一个主要的方法。

如果迫使粘胶通过一条窄缝,纤维素就呈薄片状再生出来。经用甘油软化后,就可用作保护膜(赛璐玢)。

虽然人造丝和赛璐玢通常都称为“再生纤维素”,但由于在碱处理时发生了降解反应,所以它们是由比原来的纤维素短得多的链所构成的。

29.16 纤 维 素 醚

工业上,纤维素可在碱存在下用氯代烷(比硫酸酯便宜)进行烷基化。在这些反应中,不可避免地使长链发生降解。

纤维素的甲基、乙基和苄基醚在制造织物,软片和各种塑料物品中很重要。

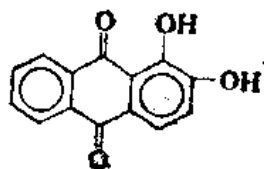
习 题

1. (+)-龙胆二糖 ($C_{12}H_{22}O_{11}$) 存在于龙胆根中。它是一个还原糖,能形成脎,能发生变旋光作用,能被稀酸或苦杏仁酶水解成 D-葡萄糖。(+) -龙胆二糖经甲基化,随后水解就给出 2,3,4,6-四-O-甲基-D-葡萄糖和 2,3,4-三-O-甲基-D-葡萄糖。(+) -龙胆二糖的结构和系统名称应是怎样的?

2. (a) (+)-海藻糖 ($C_{12}H_{22}O_{11}$) 是存在于幼芽中的一种非还原糖,当用酸的水溶液或麦芽糖酶水解时,它只产生 D-葡萄糖。经甲基化可得一个八-O-甲基衍生物,后者水解时只产生 2,3,4,6-四-O-甲基-D-葡萄糖。(+) -海藻糖的结构和系统名称应是怎样的?

(b) (+)-异海藻糖和(+)-新海藻糖在很多方面与海藻糖相似。然而,异海藻糖既能被苦杏仁酶也能被麦芽糖酶所水解,而新海藻糖只能被苦杏仁酶所水解。这两种碳水化合物的结构和系统名称应是怎样的?

3. 茜根酸($C_{22}H_{14}O_{13}$)是一种非还原性糖苷,从茜草根中获得。它完全水解时给出茜素($C_{14}H_8O_6$), D-葡萄糖和 D-木糖;它分步水解时给出茜素和樱草糖($C_{11}H_{16}O_{10}$)。用溴水氧化樱草糖,随后水解,给出 D-葡萄糖酸和 D-木糖。樱草糖经甲基化、随后水解,给出 2,3,4-三-O-甲基-D-木糖和 2,3,4-三-O-甲基-D-葡萄糖。



茜素

茜根酸可能具有怎样的一个或几个结构? 如何排除掉不肯定的结构?

4. (+)-棉子糖,一种存在于甜菜糖蜜中的非还原糖,分子式为 $C_{18}H_{32}O_{16}$ 。用酸水解时,它给出 D-果糖, D-半乳糖和 D-葡萄糖;用 α -半乳糖苷酶水解时给出 D-半乳糖和蔗糖;用蔗糖酶(一种能断裂出蔗糖的酶)水解时给出 D-果糖和双糖,即蜜二糖。

蜜棉子糖经甲基化、随后水解,给出 1,3,4,6-四-O-甲基-D-果糖, 2,3,4,6-四-O-甲基-D-半乳糖,以及 2,3,4-三-O-甲基-D-葡萄糖。

棉子糖具有怎样的结构? 蜜二糖呢?

5. (+)松三糖,一种从蜜中发现的非还原糖,分子式为 $C_{18}H_{32}O_{16}$ 。用酸水解时给出 D-果糖和二摩尔 D-葡萄糖;部分水解时给出 D-葡萄糖和一个双糖,即松二糖。用麦芽糖酶水解时给出 D-葡萄糖和 D-果糖;用别的酶水解时给出蔗糖。

松三糖经甲基化、随后水解,给出 1,4,6-三-O-甲基-D-果糖和两摩尔 2,3,4,6-四-O-甲基-D-葡萄糖。

(a) 松三糖的什么结构和这些事实相符? 松二糖的结构是什么?

松三糖能与四摩尔 HIO_4 反应,给出两摩尔甲酸,但没有甲醛。

(b) 没有甲醛,意味着果糖单元具有呋喃糖或吡喃糖的结构,葡萄糖单元具有吡喃糖或七环糖(七员环)的结构,试说明之。

(c) 如果两个葡萄糖单元都具有七环糖的环,那末将要消耗多少摩尔 HIO_4 ? 将会产生多少摩尔甲酸?

(d) 如果一个七环糖的环和一个吡喃糖的环,回答(c)的问题。

(e) 如果两个都是吡喃糖的环,回答(c)的问题。

(f) 你认为葡萄糖单元中的环的大小是怎样的?

(g) 如果果糖单元中是一个吡喃环,回答(c)的问题。若是一个呋喃环,回答(c)的问题。

(h) 你认为果糖单元中的环的大小是怎样的?

(i) 氧化数据是否符合你在(a)中所给出的松三糖的结构?

6. (+)-6- α -葡萄糖基麦芽糖最早是由 S. C. Pan 及其同事 (Joseph E. Seagram and Sons 公司) 从用麦芽糖培养的黑曲霉中分离得到的。6- α -葡萄糖基麦芽糖的分子量约为 475—500。水解时,它给出葡萄糖、麦芽糖和一个称为异麦芽糖的麦芽糖异构体。6- α -葡萄糖基麦芽糖经甲基化和水解后,给出基本等摩尔量的 2,3,4-三-,2,3,6-三-和 2,3,4,6-四-O-甲基-D-葡萄糖。6- α -葡萄糖基麦芽糖的高而正的旋光度排除了任何 β -糖苷键的可能性。

(a) 多少个单糖单元构成一个 6- α -葡萄糖基麦芽糖分子? 这些单糖单元可有几种排列形式?

(b) 氧化 6- α -葡萄糖基麦芽糖成醛糖酸,随后再水解,没有麦芽糖生成;将 6- α -葡萄糖基麦芽糖还原成 6- α -葡萄糖基麦芽糖醇,随后水解,则给出葡萄糖醇和麦芽糖醇(麦芽糖的还原产物)。现在你能画出 6- α -葡萄糖基麦芽糖单一的结构吗? 异麦芽糖的结构应是怎样的?

(c) 从支链淀粉的部分水解物中能分离出 6- α -葡萄糖基麦芽糖和异麦芽糖,这一点与支链淀粉的结构有什么关系?

7. 纤维素能被 N_2O 氧化成 $[(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2)\text{COOH}]_n$ 。(a) 这个产物的结构是怎样的?(b) 它的链水解时将给出什么? 这个水解产物的名称叫什么?

(c)(a) 中的氧化产物很易脱羧成 $(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2)_n$ 。它的链水解时将给出什么? 这个水解产物的名称叫什么? 它是一个 D 还是一个 L 化合物?

8. 试为下列多糖提出结构式,不必考虑蔗糖苷键的立体化学:

(a) 从花生壳得到的阿聚糖在水解时只产生 L-阿拉伯糖。经甲基化后再水解,产生等摩尔量的 2,3,5-三-O-甲基-L-阿拉伯糖,2,3-二-O-甲基-L-阿拉伯糖,和 3-O-甲基-L-阿拉伯糖。

(b) 从酵母中得到的甘露聚糖在水解时只产生 D-甘露糖。经甲基化后再水解,产生分子比为 2:1:1:2 的 2,3,4,6-四-O-甲基-D-甘露糖,2,4,6-三-O-甲基-D-甘露糖,3,4,6-三-O-甲基-D-甘露糖和 3,4-二-O-甲基-D-甘露糖。还得到少量 2,3,4-三-O-甲基-D-甘露糖。

9. 当木聚糖(见问题 29.17)与稀盐酸一起煮沸时,水汽蒸馏可得出一种有愉快气味的液体,糠醛($\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$)。糠醛对 Tollens 和 Schiff 试剂都呈正反应,它还能形成脎和苯腙,但不能形成脎。糠醛可被 KMnO_4 氧化成 $\text{A}(\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3)$,后者能溶于 NaHCO_3 的水溶液。

化合物 A 易脱羧成 $\text{B}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O})$,后者能氢化成 $\text{C}(\text{C}_4\text{H}_6\text{O})$ 。C 除了能溶于冷的浓 H_2SO_4 外,对各种官能团试验呈负结果;在用稀的 KMnO_4 或 Br_2/CCl_4 试验不饱和性时它也呈负结果。

C 用 HCl 长时间处理,可得 $\text{D}(\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl})$,后者用 KCN 处理时给出 $\text{E}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_2)$ 。E 能被水解成 $\text{F}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4)$,后者被鉴定为己二酸。

糠醛的结构是怎样的? 化合物 A 到 E 的结构是怎样的?

10. 写出下面各个多糖的可能结构:

(a) 藻朊酸,得自海藻,在冰淇淋和其它食物中用作增稠剂。水解时只产生 D-甘露糖醛酸。经甲基化后再水解,则生成 2,3-二-O-甲基-D-甘露糖醛酸[甘露糖醛酸是 $\text{HOOC}(\text{CHOH})_4\text{CHO}$]。藻朊酸中的糖苷键被认为是 β 型的。

(b) 果胶酸是果胶的主要成分,果胶是水果和浆果中能生成果子冻的成份。将果胶酸甲基化后再水解只给出 2,3-二-O-甲基-D-半乳糖醛酸。果胶酸中的糖苷键被认为是 α -型的。

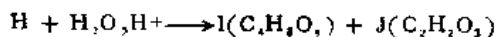
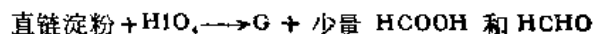
(c) 琼脂,得自海藻,用于培养微生物。水解时产生摩尔比为 9:1:1 的 D-半乳糖和硫酸。甲基化后再水解,可得 2,4,6-三-O-甲基-D-半乳糖,2,3-二-O-甲基-L-半乳糖和硫酸的比例也为 9:1:1。在你所设想的结构中还有什么不肯定的地方?

11. III 型肺炎球菌的被膜的主要组分和使它具有抗原-抗体反应特征的物质是一种多糖(分子量

大约150,000)。水解时产生等摩尔量的 D-葡萄糖和 D-葡萄糖醛酸, $[\text{HOOC}(\text{CHOH})_4\text{CHO}]$; 经仔细地水解可得纤维二糖醛酸(和纤维二糖有关的糖醛酸)。甲基化后再水解, 可得等摩尔量的 2,3,6-三-O-甲基-D-葡萄糖和 2,4-二-O-甲基-D-葡萄糖醛酸。

这个多糖的可能结构是怎样的?

12. 写出化合物 J 到 G 的结构:



13. (a) 指出纤维素在用 HIO_4 处理时会发生些什么反应?

(b) 如何能用这个反应来确定链长?

(c) 用 HIO_4 氧化 103 毫克纤维素样品时, 产生 0.0027 毫摩尔 HCOOH , 求这个纤维素的链长。

14. 芳香族氯代反应不但可用次氯酸 HOCl (问题 15.5)也可用次氯酸烷基酯 ROCl 使之发生, 后者系通过醇作用于 HOCl 而成。

(a) 概要写出用次氯酸叔丁酯 $t\text{-BuOCl}$ 对茴香醚的酸催化氯代的一个可能机理的所有步骤。

(b) 用 HOCl 或 $t\text{-BuOCl}$ 对茴香醚进行氯代时, 生成邻-和对-氯茴香醚的混合物。但在 α -环糊精存在下用 HOCl 氯代时则几乎全生成对位产物且比无环糊精时快。如何解释这种区域专一性和速率的加速?

(c) 一种所有 C-2 和 C-6 位均被甲基化的 α -环糊精与未甲基化的环糊精所起的作用相似。现在, 你对 (b) 的回答是否可更具体些?

第三十章 氨基酸和蛋白质

30.1 引言

蛋白质这个名称来自希腊文 *proteios*, 意即“第一”。这个名称起得很好, 在所有的化学物质中, 蛋白质肯定应列为第一位, 因为它们是生命的物质。

动物躯体的大部分是由蛋白质构成的, 蛋白质使躯体的各部分成为整体, 并使之运转。蛋白质存在于所有的活细胞中, 它们是存在于皮肤、肌肉、腱、神经和血中的主要物质, 也是酶、抗体和许多激素中的主要物质。

(只有控制遗传的核酸才能和蛋白质的地位相提并论; 核酸之所以重要是因为它们支配着蛋白质的合成。)

在化学上, 蛋白质是高聚物。它们是聚酰胺, 它们是由 α -氨基酸单体生成的。一个蛋白质分子含有数百乃至数千个氨基酸单元, 这些单元有 20 多种不同的类型。这些单元间的不同组合的数目, 也就是可能存在的不同蛋白质分子的数目, 几乎是无穷的。构成和运转一个动物的躯体, 可能需要好几万种不同的蛋白质, 而且这一类动物的一套蛋白质和另一类动物所需要的一套蛋白质也是不同的。

在这一章里, 我们首先讲氨基酸化学, 然后再简要地讲一下由它们所构成的蛋白质, 我们的主要目的在于了解这些非常复杂的分子的结构是如何研究出来的, 以及这些工作最终是如何应用有机结构理论的基本原理的: 键角和键长, 基团大小和形状, 氢键, 共振, 酸碱度, 旋光性, 构型和构象等概念。

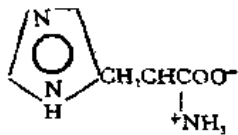
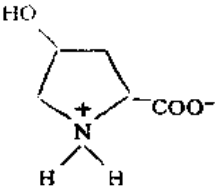
30.2 氨基酸的结构

表 30.1 中列出了 23 个存在于蛋白质中的氨基酸的结构和名称, 其中某些(有“1”记号者)是必需氨基酸, 它是在幼小动物正常发育中必需喂给的东西: 这些氨基酸显然不能由动物自己用从食物获得的其它物质来合成。

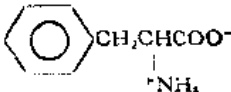
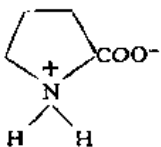
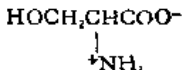
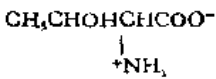
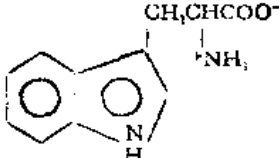
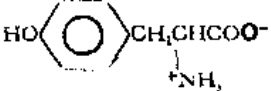
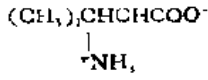
可以看出, 所有这些都是 α 氨基酸; 在两个例子(脯氨酸和羟脯氨酸)中, 氨基成了四氢吡咯环的一部分。这个共同的特征使氨基酸具有共同的化学性质, 其中之一是能够形成长的聚酰胺链以构成蛋白质。这些也就是我们将要着重讨论的共同的化学性质。

在其它方面, 这些化合物结构上的差别则比较大。在有些氨基酸中, 除了羧基和处于它的 α 位的氨基外, 还含有第二个羧基(如天冬氨酸和谷氨酸), 或者含有一个以酰胺形式存在的潜在羧基(如天冬酰胺), 这些称为酸性氨基酸。有些氨基酸则有第二个碱基, 后者可以是一个氨基(如赖氨酸), 一个胍基(如精氨酸)或者是一个咪唑环(组氨酸), 这些称为碱性氨基酸。还有一些氨基酸则含有苯环或杂环, 酚羟基或醇羟基, 卤原子或硫原子。每一个环系或官能团都可发生它们自己的各种特殊反应。

表 30.1 天然氨基酸

名 称	缩 写	结 构 式
(+)丙氨酸	丙 Ala A	$\text{CH}_3-\text{CH}-\text{COO}^-$ NH_3^+
(+)精氨酸 ¹⁾	精 Arg R	$\text{NH}_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCOO}^-$ NH_3^+
(-)天冬酰胺	天冬 Asn N	$\text{H}_2\text{NCOCH}_2\text{CH}-\text{COO}^-$ NH_3^+
(+)天冬氨酸	天冬 Asp D	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}-\text{COO}^-$ NH_3^+
(-)半胱氨酸	半胱 Cys C	$\text{HSCH}_2\text{CHCOO}^-$ NH_3^+
(-)胱氨酸	胱 Cys-Cys	$^-\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{SS}-\text{CH}_2\text{CHCOO}^-$ NH_3^+
(+)谷氨酸	谷 Glu E	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CHCOO}^-$ NH_3^+
(+)谷氨酰胺	谷 Gln Q	$\text{H}_2\text{NCOCH}_2\text{CH}_2\text{CHCOO}^-$ NH_3^+
甘氨酸	甘 Gly G	CH_2COO^- NH_3^+
(-)组氨酸 ¹⁾	组 His H	 NH_3^+
(-)羟基赖氨酸	羟赖 Hyl	$^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCOO}^-$ NH_3^+
(-)羟基脯氨酸	羟脯 Hyp	
(-)异亮氨酸 ¹⁾	异亮 Ile I	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHCOO}^-$ NH_3^+
(-)亮氨酸 ¹⁾	亮 Leu L	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHCOO}^-$ NH_3^+
(+)赖氨酸 ¹⁾	赖 Lys K	$^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCOO}^-$ NH_3^+
(-)蛋氨酸 ¹⁾	蛋 Met M	$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CHCOO}^-$ NH_3^+

续表 30.1

名 称	缩 写	结 构 式
(-)-苯丙氨酸 ¹⁾	苯丙 Phe F	
(-)-脯氨酸	脯 Pro P	
(-)-丝氨酸	丝 Ser S	
(-)-苏氨酸 ¹⁾	苏 Thr T	
(-)-色氨酸 ¹⁾	色 Trp W	
(-)-酪氨酸	酪 Tyr Y	
(+)-缬氨酸 ¹⁾	缬 Val V	

1) 指必需的氨基酸。

30.3 氨基酸是偶极离子

虽然氨基酸一般表示为含有一个氨基和一个羧基的式子, $\text{H}_2\text{NCHRCOOH}$, 但是某些物理和化学方面的性质都和这个结构不符, 例如:

(a) 与胺和羧酸相反, 氨基酸是一些不挥发的晶型固体, 它们在相当高的温度时熔融并分解。

(b) 它们不溶于石油醚、苯或乙醚那样的非极性溶剂, 但在水中则有可察觉的溶解度。

(c) 它们的水溶液的行为与具有高偶极矩物质的水溶液相似。

(d) 它们的酸、碱度常数比起 $-\text{COOH}$ 基和 $-\text{NH}_2$ 基来异常之低。例如, 甘氨酸 $K_a = 1.6 \times 10^{-10}$, $K_b = 2.5 \times 10^{-12}$, 而大多数羧酸的 K_a 约为 10^{-5} , 大多数脂肪胺的 K_b 约为 10^{-4} 。

所有这些性质都与氨基酸具有一个偶极离子的结构 (I) 相符合。



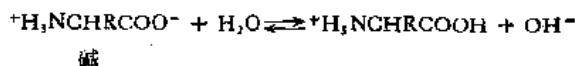
I

氨基酸: 偶极离子

$$\text{H}_3^+\text{NCHRCOO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3^+\text{O} + \text{H}_2\text{NCHRCOO}^-$$

酸

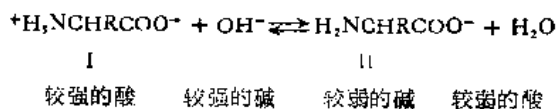
而 K_b 代表羧酸根离子, $(RCOO^-)$ 的碱度,



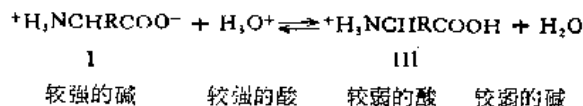
那末这些酸碱性质全都成为可以理解的了.

在水溶液中,一个酸和它的共轭碱(例如 CH_3COOH 和 CH_3COO^- , 或者 CH_3NH_3^+ 和 CH_3NH_2) 的酸度和碱度的关系是 $K_a \times K_b = 10^{-14}$. 由此式可算出甘氨酸中 $-\text{NH}_3^+$ 的 K_a 为 1.6×10^{-10} , 这意味着 $-\text{NH}_2$ 的 $K_b = 6.3 \times 10^{-5}$, 这对一个脂肪胺来说是个十分合理的数值. 同样, 甘氨酸中 $-\text{COO}^-$ 的 K_b 为 2.5×10^{-12} , 这意味着 $-\text{COOH}$ 的 K_a 为 4×10^{-3} , 这对一个含有强吸电子的 $-\text{NH}_3^+$ 基团(增强酸性)的羧酸来说也是个十分合理的数值.

当氨基酸溶液碱化时,偶极离子 I 转变成阴离子 II;较强的碱,即氢氧根离子,从铵离子中除去一个质子并置换出较弱的碱(胺),



当氨基酸溶液酸化时,偶极离子 I 转变成阴离子 III;较强的酸(即 H_3O^+) 放出一个质子给羧酸根离子,并置换出较弱的羧酸。



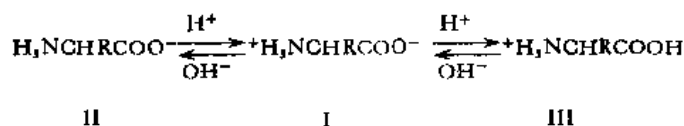
总之,在简单氨基酸如甘氨酸中,它的酸性基团是 $-\text{NH}_3^+$ 而不是一 $-\text{COOH}$,它的碱性基团是一 $-\text{COO}^-$ 而不是一 $-\text{NH}_2$.

问题 30.1 在相当碱性的溶液中，一个氨基酸含有两个碱基， $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{COO}^-$ 。试问哪一个碱性较强？当溶液加酸时，质子将优先到哪一个基团上去？产物是什么？

问题 30.2 在相当酸性的溶液中, 一个氨基酸含有两个酸基, $-\text{NH}_3^+$ 和 $-\text{COOH}$ 。试问哪一个酸性较强? 当溶液加碱时, 哪一个基团较易给出质子? 产物是什么?

问题 30.3 对氨基苯甲酸或邻氨基苯甲酸不能明显地作为偶极离子存在,但是对氨基苯磺酸则能够,试解释这个事实。(提示:大多数芳香胺的 K_b 是多少?)

必须记住：含有一个游离 -NH_2 或 -COOH 基团的离子 II 和 III 和偶极离子 I 处于平衡状态；因此，氨基酸能发生胺和羧酸的特征反应。例如，一旦离子 II 通过与苯甲酰氯的反应而被除去后，平衡就移向能供应更多的离子 II 的一方，故最终使氨基酸全部被苯甲酰化。

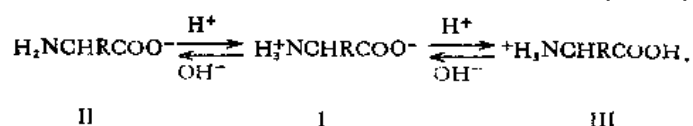


所以在可能时,我们可以调节溶液的酸碱度以增加活泼基团的浓度,从而加速某一反应的速度。

问题 30.4 试提出一个方法来加速(a)氨基酸的酯化反应;(b)氨基酸的酰化反应。

30.4 氨基酸的等电点

当氨基酸的溶液置于电场中时,所发生的变化取决于溶液的酸碱度。



在相当碱性的溶液中,阴离子 II 超过阳离子 III,因此氨基酸向阳极迁移;在相当酸性的溶液中,阳离子 III 是过量的,因此氨基酸向阴极迁移。如果 II 和 III 完全相等,那么,没有净迁移;在这样的条件下,任何一个分子作为正离子和作为负离子存在的机会是完全相等的,向一个电极方向的任何微小移动,马上就被一个相等的朝另一个电极的反向移动所抵消。当一个特定的氨基酸在电场的影响下不发生迁移时,这个氨基酸所在的溶液的氢离子浓度叫做该氨基酸的等电点。

一个单氨基一元羧酸 ($\text{H}_2\text{NCHRCOO}^-$) 的酸性稍微大于碱性 (例如甘氨酸: $K_a = 1.6 \times 10^{-10}$, $K_b = 2.5 \times 10^{-12}$)。假使把这一氨基酸晶体加到水中去,所生成的溶液中含有的阴离子 II ($\text{H}_2\text{NCHRCOO}^-$) 要比阳离子 III ($\text{H}_3\text{NCHRCOOH}$) 多。这个铵离子变成胺的“过度”离子化 ($\text{I} \rightleftharpoons \text{II} + \text{H}^+$) 必须靠加酸来抑制,以使它达到等电点。因此等电点略微处于中性 (pH7) 偏酸的一边。例如对甘氨酸来说,等电点是 pH6.1。

问题 30.5 (a) 试问一个单氨基二元羧酸的等电点是在 pH7 (中性) 的偏酸一边还是偏碱一边? (b) 二氨基一元羧酸呢? (c) 试将这些等电点和甘氨酸的等电点作一比较。

一个氨基酸在等电点的溶液中常常表示出它最低的溶解度,因为这时偶极离子的浓度最高。当溶液变成较碱性或较酸性时,更易溶的离子 II 或 III 的浓度就增加了。

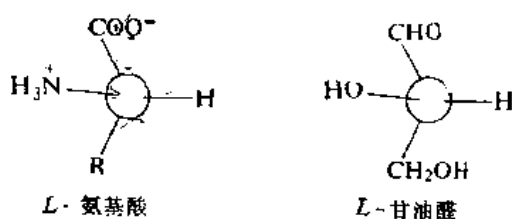
问题 30.6 试解释对-氨基苯磺酸溶于碱而不溶于酸这一事实。

问题 30.7 试提出一个能将氨基酸混合物分成下列三部分的方法: 一氨基一元羧酸、一氨基二元羧酸(酸性氨基酸)和二氨基一元羧酸(碱性氨基酸)

30.5 天然氨基酸的构型

从表 30.1 中的结构,我们可以看到,每个氨基酸,除甘氨酸外,都至少含有一个手征性中心。如用酸或酶水解蛋白质,所得到的每种氨基酸,除甘氨酸外,都发现有光学活

性。对这些天然氨基酸的立体化学研究指出,所有带 α -氨基的碳原子都具有相同的构型,而且这个构型和 *L*-(+)-甘油醛的相同。由于 R 基在 Cahn-Ingold-Prelog 次序规则中的优先度总是比 $-\text{COOH}$ 低,故所有这些氨基酸都属 *S* 构型(4.16 节)。



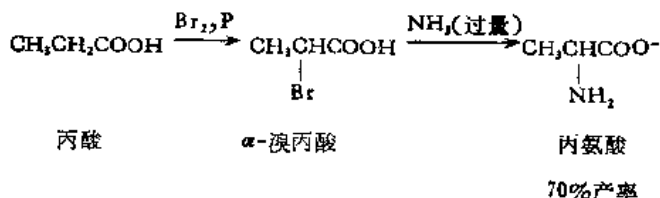
问题 30.8 试画出苏氨酸的所有可能的立体异构式。天然存在的苏氨酸,它的名字是从它与苏糖(一个丁糖)的关系得来的;根据这一点,哪一个天然苏氨酸的正确构型?

问题 30.9 除苏氨酸外,表 30.1 中有四个氨基酸能以二个以上的立体异构体存在。试问 (a) 它们是哪几个? (b) 每一个可能有多少个异构体? 指明对映体,非对映体,和任何内消旋化合物。

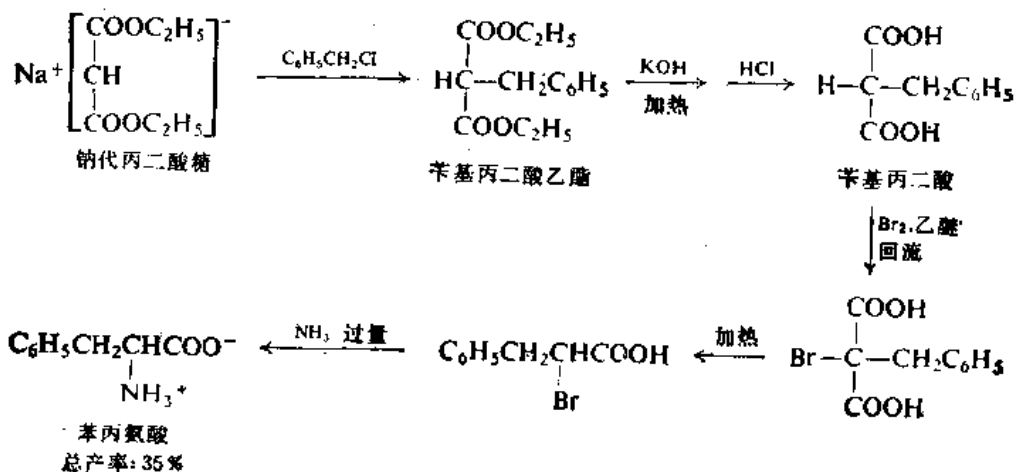
30.6 氨基酸的制备

在许多已发表的氨基酸的合成法中,我们只讨论其中一种: α -卤代酸的氨化,此法有各种改良法,因此它也许是用得最为广泛的一种方法,虽然和其它方法一样,不能应用于所有氨基酸的合成。

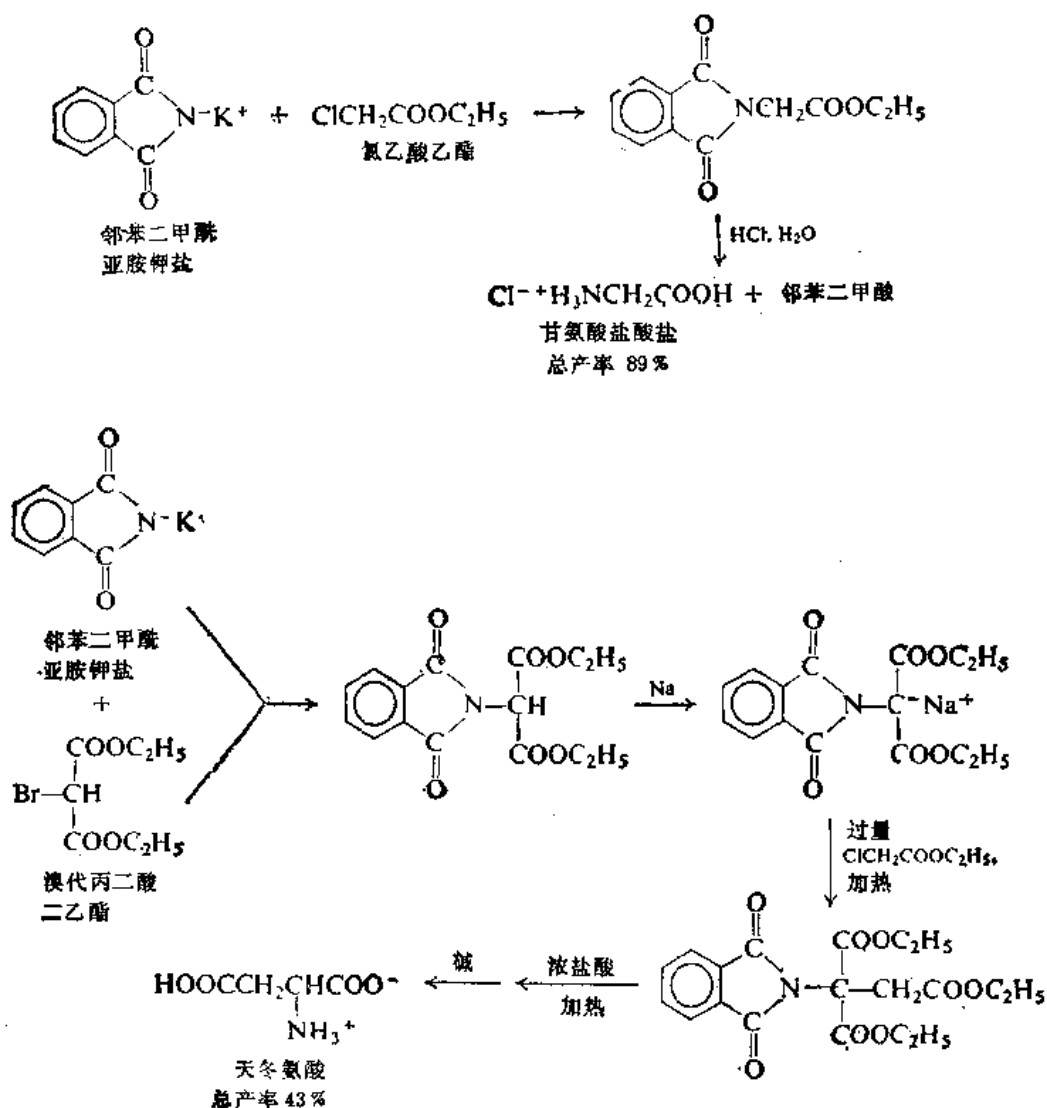
有时, α -氯代或 α -溴代酸可用大过量(为什么?)的浓氨水来进行直接氨解。例如:



所需要的 α -卤代酸或酯可通过未取代酸的 Hell-Volhard-Zelinsky 卤代反应(19.19 节),或者丙二酸酯合成改良法来制备。丙二酸酯合成法是制备未取代酸的常用路线。例如:



Gabriel 邻苯二甲酰亚胺合成法一般能得到较好的产率(第 22 章,问题 11),此法用 α -卤代酸酯代替 α -卤代酸(为什么?). 进一步的改良法, **邻苯二甲酰亚胺丙二酸酯法**是丙二酸酯法和 Gabriel 法的结合。



当然,这些合成的氨基酸是非光学活性的,如果期望得到光学活性的物质以与天然的氨基酸作比较,或者用来合成肽(30.10 节)时,就必须将它们进行拆分。令人越来越感兴趣的不对称合成可直接生成光学活性的氨基酸:当然,这种制备法必须在手征性介质中进行。在 8.7 节中,我们已看到过一个有希望的这种合成的例子。

问题 30.10 各种氨基酸可按下列法得:

直接氨解法: 甘氨酸,丙氨酸,缬氨酸,亮氨酸,天冬氨酸。

Gabriel 合成法: 甘氨酸,亮氨酸

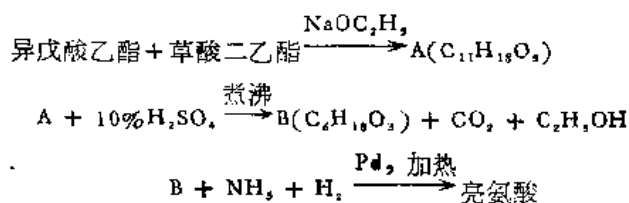
丙二酸酯合成法: 缬氨酸,异亮氨酸

邻苯的甲酰亚胺基丙二酸酯法: 丝氨酸,谷氨酸,天冬氨酸

试列出每一制法所需要的各种原料,并在每种方法中举一例概要写出其所有步骤。

问题 30.11 乙醛与 KCN 和 NH_4Cl 的混合物作用(Strecker 合成法)生成一个产物 $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}$ (它的结构是什么?),后者水解时生成丙氨酸。试用 Strecker 合成法合成甘氨酸,亮氨酸、异亮氨酸、缬氨酸和丝氨酸(从 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 着手)。从容易得到的原料制备所有需要的羧基化合物。

问题 30.12 (a) 还原氨化法合成氨基酸(22.11 节)可用下述亮氨酸的合成来说明:



(b) 概要写出用此法合成丙氨酸和谷氨酸的步骤。

30.7 氨基酸的反应

一般说来,氨基酸的反应就是含有氨基和羧基的化合物所预期发生的那些反应。此外,任何可能存在的其它基团则起它们本身应起的特征反应。

问题 30.13 试预测甘氨酸用下列试剂处理时所得的产物。

- | | |
|--|---|
| (a) NaOH 水溶液 | (d) 乙酸酐 |
| (b) HCl 水溶液 | (e) $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$ |
| (c) 苯甲酰氯 + NaOH 水溶液 | (f) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4$ |
| (g) 氯甲酸苄酯(苄氧甲酰氯) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCOCl}$ | |

问题 30.14 试预测下列反应的产物

- N-苯甲酰甘氨酸(马尿酸) + SOCl_2
- (a)的产物 + NH_3
- (a)的产物 + 丙氨酸
- (a)的产物 + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
- 酪氨酸 + Br_2 (水溶液)
- 天冬氨酸 + 热的 NaOH 水溶液
- 脯氨酸 + 碘甲烷
- 酪氨酸 + 硫酸二甲酯 + NaOH
- 谷氨酸 + 1 摩尔 NaHCO_3
- 谷氨酸 + 过量乙醇 + H_2SO_4 + 热

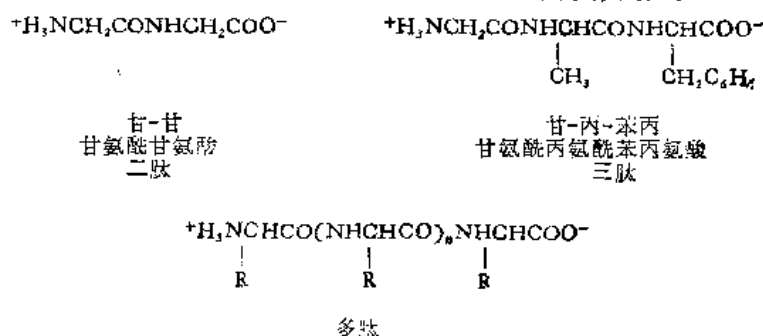
问题 30.15 脂肪族伯胺和亚硝酸反应可得到定量的氮气,这是氨基氮 Van Slyke 测定法的基础。试问 0.001 摩尔的(a)亮氨酸,(b)赖氨酸,(c)脯氨酸在标准状况下将放出多少体积氮气?

问题 30.16 当一个 9.36 毫克未知氨基酸的溶液用过量的亚硝酸处理时,在 748 毫米和 20° 时得到 2.01 立方厘米的氮气。试问这个化合物最低的分子量是多少?它是不是蛋白质中的一种氨基酸?假如是的话,是哪一种?

30.8 肽、肽键的几何形状

肽是氨基酸间由氨基和羧基相互作用所生成的酰胺。此类化合物的酰胺基(—NH—CO—)常称为肽键。

根据每个分子中氨基酸残基的数目,分别称为二肽,三肽等等,最后称为多肽(习惯上,分子量在一万以内的肽称为多肽,一万以上的称为蛋白质)例如:



这里使用标准缩写(参考表 30.1)来表明肽结构。按照惯例, **N-端氨基酸残基**(具有游离氨基者)写在左边, **C-端氨基酸残基**(具有游离羧基者)写在右边。

氨基酸和二肽类的 X 衍射研究表明: 整个酰胺基是平的, 即羰基碳、氮以及连接它们的四个原子都处于一个平面中, 较短的碳-氮距离(1.32 埃, 通常的碳-氮单键是 1.47 埃)表明碳-氮键具有明显的双键特性(约 50%); 因此, 氮的键角就接近于三角形碳原子的键角(图 30.1)。

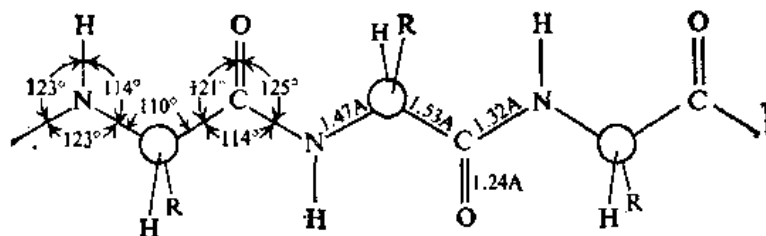


图 30.1 肽键的几何形状。碳-氮键具有较多的双键特征。羰基碳、氮和与之连接的原子都处于同一平面。

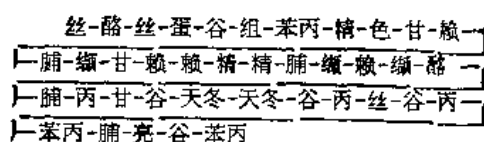
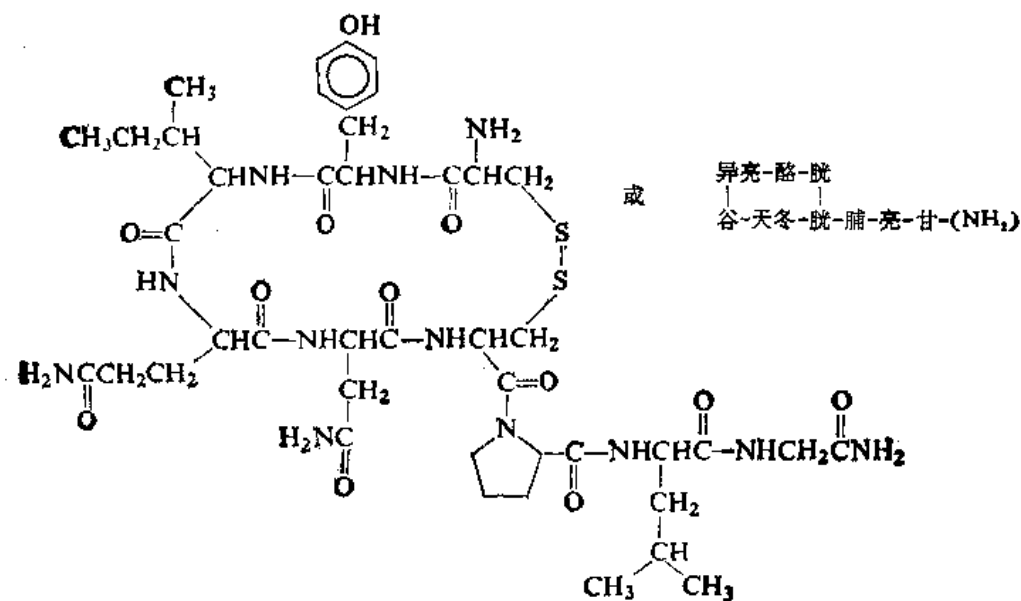
问题 30.17 (a)用怎样的一个(或一些)参与结构可解释这个碳-氮键的双键特性?
(b)用轨道学说,这种共振是什么意思?

问题 30.18 在室温下, *N,N*-二甲基甲酰胺给出如下的核磁共振谱:

- a* 单峰 $\delta 2.88, 3\text{H}$
- b* 单峰 $\delta 2.97, 3\text{H}$
- c* 单峰 $\delta 8.02, 1\text{H}$

随着温度的升高,信号 *a* 和 *b* 逐渐变宽和重叠起来;最后,在 170°C ,它们合并成一个尖锐单峰。试问(a)你如何解释这些现象?(b)它们对肽键的结构有什么意义(提示:见17.16节)

研究肽，主要是作为了解更复杂的蛋白质的阶梯。然而肽本身也是极为重要的化合物。例如：三肽谷胱甘肽，存在于多数活细胞中；九肽催产素是一个能使子宫收缩的垂体后叶激素；由 39 个氨基酸组成的 α -促肾上腺皮质激素是促肾上腺皮质激素 ACTH 的一个组分。



α -促肾上腺皮质激素(羊)

下面，我们要讲肽化学的两个方面：它们的结构是如何测定的？它们在实验室里是如何合成的？

30.9 肽结构的测定。末端残基分析。部分水解

为了推定某一个肽的结构，必须了解 (a) 肽分子由哪些氨基酸残基组成的，每种有多少？(b) 它们在肽链中的排列顺序如何？

在测定一个肽的组成时，将肽进行水解(在酸性溶液中进行，因为碱会引起消旋化)，并测定生成的各个氨基酸的量。分析氨基酸混合物的最好方法之一是用色谱法把混合物分离成它的组分，——最常用的是离子交换色谱，但有时是将混合物的组分转变成甲酯以后(为什么?)，用气相色谱法进行分析。

从所得到的各个氨基酸的重量,就可计算出各个氨基酸的克分子数,这样就可知肽中各种氨基酸残基的相对数目。至此,我们就可知肽的所谓“实验式”,即肽中各个氨基酸残基的相对丰度了。

问题 30.19 从鲑鱼精液中得到一个多肽,蛙精蛋白,其水解产物的分析结果如下:

	克/100 克蛙精蛋白
异亮氨酸	1.28
丙氨酸	0.89
缬氨酸	3.68
甘氨酸	3.01
丝氨酸	7.29
脯氨酸	6.90
精氨酸	86.40

试求蛙精蛋白中各种氨基酸残基的相对数目,也就是说,它的实验式是什么?(为什么重量加起来超过了 100 克?)

为了计算肽的“分子式”——每个肽分子各类残基的精确数目——就必须知道分子量。分子量的测定可用化学方法,或用各种物理方法:例如超离心时的性质,电泳法(30.14 节)和使用分子筛的色谱法。

问题 30.20 蛙精蛋白(参看前题)的分子量约为 10,000。试求蛙精蛋白中各种氨基酸残基的准确数目,也就是说,它的分子式是什么?

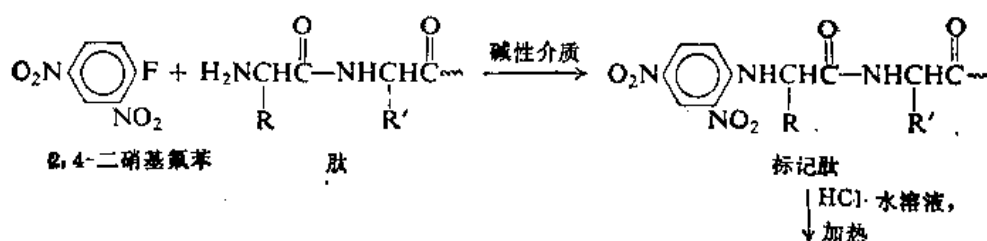
问题 30.21 一个蛋白质含有 0.29% 色氨酸(分子量 204),试问这个蛋白质的最低分子量是多少?

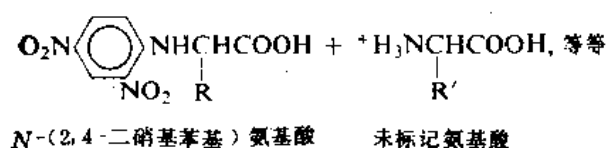
问题 30.22 (a) 马的血红蛋白含有 0.335% Fe, 试问这个蛋白质的最低分子量是多少? (b) 从渗透压测量测得分子量约为 67 000, 试问每个分子中有多少个铁原子?

还有最困难的一项工作:即测定这些氨基酸残基在肽链中的排列顺序,也就是测定肽的结构式。这项工作可借末端残基分析和部分水解配合起来完成。

末端残基分析就是鉴定肽链末端的氨基酸残基。所用的方法系根据下面的事实:在两端的残基与其它的残基不同,它们彼此也不同:一个是 N-端残基,含有一个游离的 α -氨基,另一个是 C-端残基,含有一个在肽键 α -位的游离羧基。

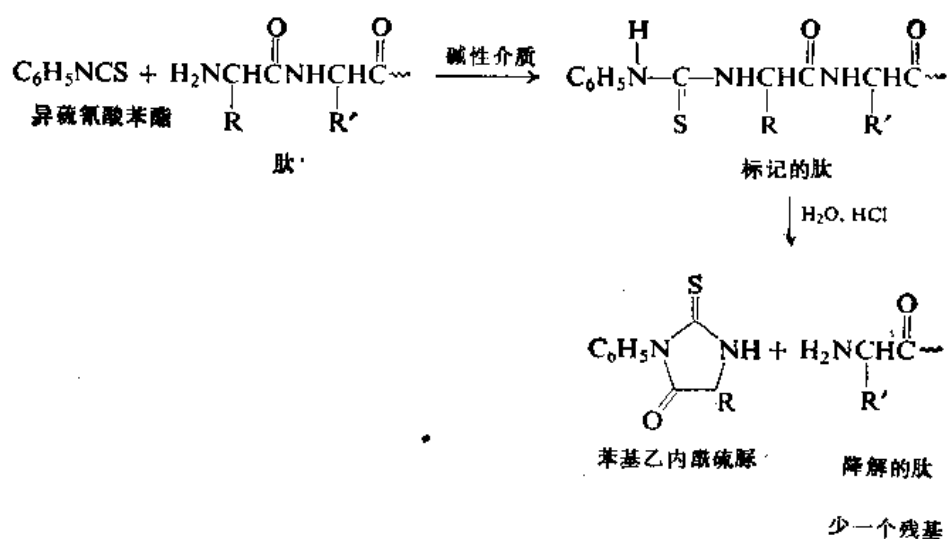
鉴定 N-端残基的一个很成功的方法(1945 年由剑桥大学 Frederick Sanger 所提出)是使用 2,4-二硝基氟苯(DNFB),游离氨基向它作亲核取代,产生一个 N-二硝基苯基(DNP)衍生物。再将这个取代肽水解成各种氨基酸组分,这样 2,4-二硝基苯基所标记的 N-端残基就可分离和鉴定了。





(DNP-AA)

在它的许多改良法中, Pehr Edman(慕尼黑 Max Planck 生物化学研究所)在 1950 年所提出的方法是 N -端残基分析法中, 用得最广泛的一个。此法的根据是氨基和异硫氰酸苯酯能生成取代硫脲(比较 20.24 节)。用盐酸温和地水解, 能选择性地将在 N -端残基以苯基乙内酰硫脲的形式分出, 然后加以鉴定。这个方法最大的优点是: 肽链的其余部分完整地保留下来, 因此这个方法可以反复进行, 缩短后的肽链的新端基又可再作鉴定。1967 年, Edman 报告说, 这种分析法可以在他的“蛋白质顺序测定仪”中自动地进行。这个测定仪现在已有商品出售; 其操作由计算机程序控制, 记录仪能连续显示出结果, 残基可被一个接一个地鉴定。但此法无法分析 20 个以上的残基, 因在此时由于酸处理而(缓慢)形成的氨基酸的积累会干扰鉴定。



问题 30.23 Edman 又设计了一个高度灵敏的“二甲胺基萘磺酰(dansyl)”法, 此法是将肽先用 5-二甲胺基萘磺酰氯处理, 再经酸性水解。这样可得到一个 N -端残基衍生物, 在分析中可通过它的特征的荧光来检验, 试问这个衍生物是什么? 为什么它在断裂肽键的酸性处理中被保存下来?

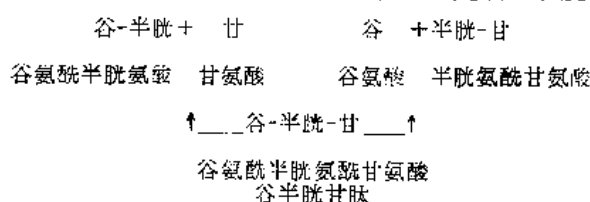
测定 C -端残基的一个成功的方法是酶催化法而不是化学法。用羧肽酶(从胰脏获得)可选择性地切除 C -端残基。羧肽酶只断裂多肽链中与游离 α -羧基相邻的肽键。这个分析可以反复用于缩短的肽和测定新的 C -端残基。

问题 30.24 用羧肽酶有一个不可避免的缺点。你料想这个缺点是什么？解释分析结果时如何酌情考虑这一点？

问题 30.25 有许多测定 C-端残基的化学方法。写出方程式以表示下列各例所发生的反应和如何得以鉴定这个残基：(a) 用 LiBH_4 处理肽，然后用酸水解并分析；(b) 用肼 NH_2NH_2 处理，并分析产物。（提示：预料肼有什么基本性质？）。

实际上，用逐步消除末端残基的方法来测定一个长肽链中全部残基的顺序是行不通的。方法是将肽链进行部分水解（用酸或酶），生成的碎片——二肽、三肽等——则用末端残基分析法加以鉴定。当有足够的小碎片被鉴定以后，就有可能求出整个链中残基的顺序了。

现举一个极其简单的例子来说明。由三个氨基酸组成的谷半胱甘肽，有六种可能的排列方式，部分水解时生成两个二肽：谷氨酰半胱氨酸（谷-半胱）和半胱氨酰甘氨酸（半胱-甘），很清楚，半胱氨酸是在中间的，因此正确的顺序是谷-半胱-甘。



正是用上述的方法，求出了像催产素和 α -促肾上腺皮质激素这类肽的结构。测定胰岛素分子中全部氨基酸的顺序是蛋白质化学的一个里程碑，这项工作是剑桥大学的由 Frederick Sanger 所领导的小组完成的。Sanger 在 1958 年因此获得诺贝尔奖金（见本章末习题 11）。从此以后，完全用结构图表示的蛋白质的数量——以及复杂性——增加得很快：例如，血红蛋白的四条链，每条链含 140 多个氨基酸残基；糜蛋白酶原具有一条含 246 个单元的单链；免疫球蛋白（ γ -球蛋白），有两条各含 446 个单元的链和两条各含 214 个单元的链——总共含有 1320 个氨基酸残基。

按照惯例，对一个肽的结构最后证实，在于它的合成，通过这个合成，必须明确无误地取得所测定结构的化合物。这个问题将在下一节中讨论。

问题 30.26 试写出下列肽的氨基酸残基的顺序：

(a) 天冬，谷，组，苯丙，缬（逗号表示顺序未知），

生成缬-天冬+谷-组+苯丙-缬+天冬-谷。

(b) 半胱，甘，组，亮，丝，生成半胱，甘-丝+组-亮-半胱+丝-组-亮。

(c) 精，半胱，谷，甘，亮，苯丙，酪，缬，生成缬-半胱-甘+甘-苯丙-苯丙+谷-精-甘+酪-亮-缬+甘-谷-精。

30.10 肽的合成

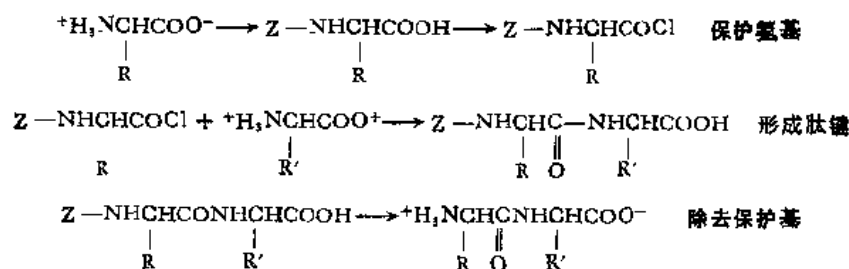
已有某些方法可把一种氨基酸（或者有时是二肽或三肽）聚合成高分子量的多肽。这些产物在作为模型化合物方面极其有用：例如，可用于说明一个比较简单的已知结构的肽将给出什么类型的 X 衍射图和红外光谱。

然而，大多数肽合成的目的是制备和天然产物一样的化合物。因此，这种合成法必须

做到能将光学活性的氨基酸联结起来生成预定长度和预定残基顺序的链。这种合成法,不仅证实了天然肽的结构,而且——更为根本的——证明肽和蛋白质确实是聚酰胺。

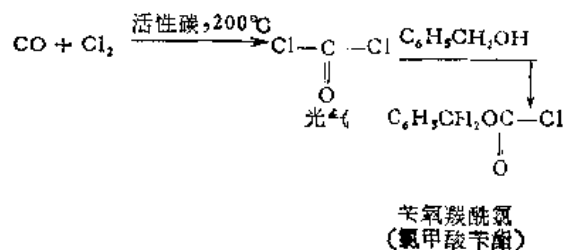
Emil Fischer 首先制备了许多肽(最大的一个有 18 个氨基酸残基),这样也证实了他所提出的蛋白质含有酰胺键的假说。Fischer 在奠定肽和蛋白质化学的基础方面,同他在碳水化合物化学方面起了同样的作用,这是他的非凡天才的一个明证。

肽合成的根本问题是氨基的保护问题。在使一种氨基酸的羧基和另外一种不同氨基酸的氨基之间相互作用时,必须防止同一种氨基酸中的羧基和氨基之间的相互作用。例如:在制备甘氨酸丙氨酸时,必须防止同时生成甘氨酸甘氨酸。这可用一个基团接在 $-NH_2$ 基上使之不活泼,迫使反应按照所要求的方式进行。这样的保护基是很多的,问题在于寻找一个保护基,在以后能被除去而不破坏业已生成的肽键。

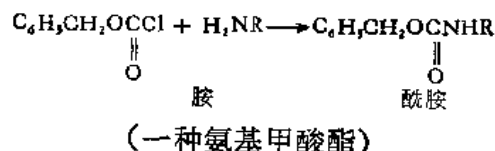


举例来说,可以先使甘氨酸苯甲酰化 ($Z=C_6H_5CO$),再转变成酰氯,再使酰氯与丙氨酸作用,这样就得到苯甲酰甘氨酸丙氨酸。但是,如果试图用水解来除去苯甲酰基的话,那末其它的酰胺键(肽键)也将同时被水解,这样就破坏了我们想要制备的肽。

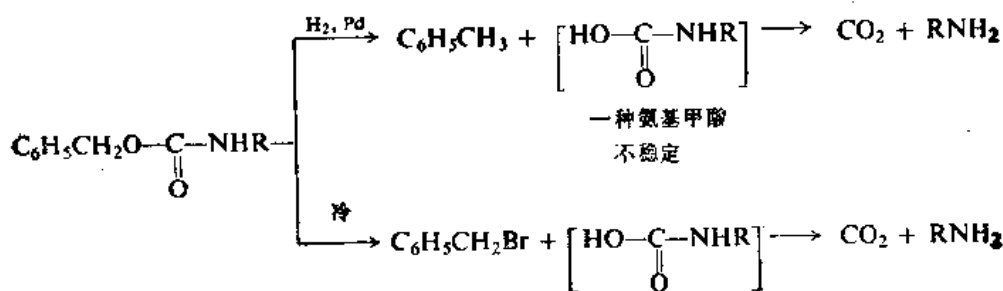
在许多研究过的氨基的保护法中,我们只讲其中之一:氯甲酸苄酯(也称苄氧羰基氯或苄氧羰酰氯)的酰化反应(这个方法是 Max Bergmann 和 Leonidas Zervas 在 1932 年提出的,他们曾在柏林大学后又在 Rockefeller 研究所工作过)。这个试剂 ($C_6H_5CH_2O-COCl$) 既是碳酸 ($HOCOOH$) 的一个酯,又是碳酸的一个酰氯;它很易由苄醇和光气 ($COCl_2$) 反应而得。(苄醇和光气混合时应按什么次序?)



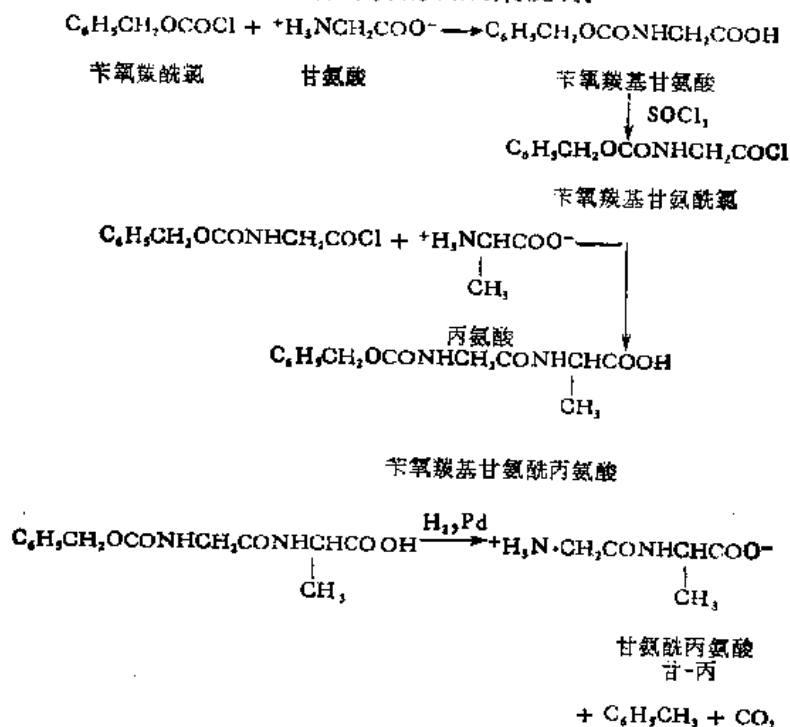
像其它的酰氯一样,这个试剂可使胺变成酰胺,此处则变成氨基甲酸酯(见 20.23 节)。



然而,这个酰胺 ($C_6H_5CH_2OCNHR$) 和大多数酰胺有一个不同,而这对于肽的合成来说是很重要的。苄氧羰基能被那些不影响肽键的试剂所断裂:催化氢化,或在冷乙酸中用溴化氢水解。



苄氧羰基法可用甘氨酸(甘-丙)的合成来说明:

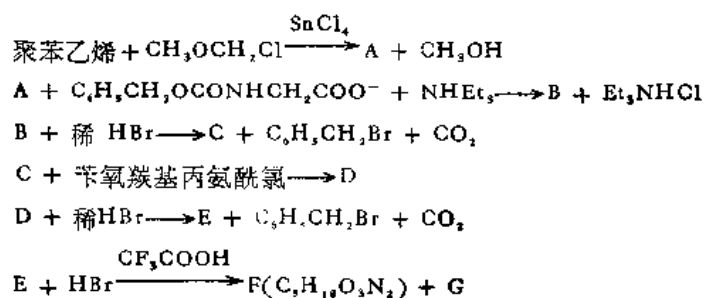


- 问题 30.27** (a) 如何能将上述的方法推广到三肽甘氨酸丙氨酸苯丙氨酸(甘-丙-苯丙)?
 (b) 苄氧羰基法又如何能用来制备丙氨酸甘氨酸(丙-甘)?

这种方法可以反复进行,每次增加一个新的单元。康乃尔药学院的 Vincent du Vigneaud 就用这种办法合成了激素催产素。由于这项工作和其它工作,他在 1955 年获得诺贝尔奖金。1963 年发表了胰岛素分子——按照 Sanger 确定的 51 个氨基酸残基的顺序——的全合成。

但是,这个合成法的瓶颈(妨碍合成的环节)是在分离和纯化每一循环中合成的新肽;花费的时间很多,产物的产率也节节减少。Rockefeller 大学的 R. Bruce Merrifield 所发展的固相多肽合成法使肽的合成有了较大突破。该法系把增长中的肽化学地联结在聚乙烯颗粒上;当每一个新单元加入后,只要洗去试剂和副产物,留下的是增长中的肽,以待进行另一个循环。这个方法已经自动化,1969 年, Merrifield 宣称,他用他的“蛋白质合成仪”——在六个星期中——合成了由 124 个氨基酸残基所组成的核糖核酸酶。

问题 30.28 试写出化合物 A 到 G 的分子式,并说出各步中发生了什么反应。



30.11 蛋白质. 分类和功能. 变性

蛋白质分为两大类,即不溶于水的**纤维状蛋白质**和可溶于水或酸、碱、盐水溶液的**球状蛋白质**。(由于蛋白质分子很大,这些溶液是呈胶状的。)这两类蛋白质在溶解度方面的差异与其分子形状的不同有关,这大致上可从它们的名字看出来。

纤维状蛋白质分子像一条条长的线,且倾向于排列成纤维状;有些情况下,它们用氢键在很多点上联结起来。因此,一个溶剂所要克服的分子间作用力是很大的。

球状蛋白质的分子则折叠成紧凑的单元,常常接近于球形。折叠是以这样的方式进行的,即亲脂部分向里,聚集在一起而与水远离;亲水部分——例如带电荷的基团——倾向于分布在表面上而与水接近。氢键主要在分子内形成。分子之间的接触面积很小,因此分子间的作用力比较弱。

分子内和分子间的结构,不单决定了一个蛋白质的溶解度,而且也决定蛋白质所执行的一般功能。

纤维状蛋白质是动物组织的主要结构材料。它的不溶性和形成纤维的倾向正适宜于这一用途。由它们所构成的有:皮肤,头发,指甲,羊毛,头角和羽毛中的角蛋白;腱中的胶原蛋白;肌肉中的肌球蛋白;丝中的丝心蛋白。

球状蛋白质起着维护和调节生命过程中的各种有关功能的作用,这些功能需要活性以及可溶性。由球状蛋白所构成的有:所有的酶;许多激素,例如胰岛素(得自胰脏),甲状腺球蛋白(得自甲状腺),ACTH(得自脑下垂体);引起过敏反应和抵御外来有机体的抗体;蛋中的白蛋白;把氧气从肺部运输到各个组织的血红蛋白;能变成不溶性的纤维状蛋白质——血纤蛋白因而使血液凝结的血纤蛋白原。

在这两大类里,又可根据物理性质,特别是溶解度,把蛋白质进一步再分为:例如,白蛋白(溶于水,受热凝结),球蛋白(不溶于水,溶于稀盐溶液)等等。

蛋白质的不可逆沉淀现象,称为**变性**,它由热、强酸、强碱、或由其它各种试剂所引起。例如:蛋白的受热凝结,便是叫做卵清蛋白的蛋白质的变性。许多蛋白质之极易变性,给我们在研究这些蛋白质时带来了困难。变性现象使蛋白质发生了根本的变化,尤其是破坏了它的生理活性。(看来,蛋白质的变性涉及其二级结构的变化,30.16节)

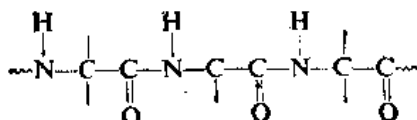
别的化合物中,只有一类化合物,核酸(31.8节),表现出有变性的现象。多肽虽然和蛋白质很接近,但它们不发生变性现象,这可能是由于它们的分子较小和不太复杂的缘故。

30.12 蛋白质的结构

我们可以从若干种水平上来考察蛋白质的结构。在最低的水平上是一级结构：蛋白质分子中的原子以共价键相互连接成链的方式。其次是二级结构：这些链通过氢键将不同的链或同一条链中的一些不同部位连结起来，形成卷曲，片层或结实球体等空间排列。更高级的结构水平也逐渐弄清楚了。例如：卷曲链编织在一起形成绳状物，或者许多个别的分子结集一起形成较大的聚集体。下面，先来考察蛋白质的一级结构。

30.13 肽 链

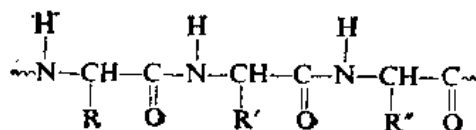
蛋白质是由一些肽链，即由酰胺键将氨基酸残基联结起来的链所构成。它们与多肽的不同在于它们有较高的分子量(按照惯例，在一万以上)和更为复杂的结构。



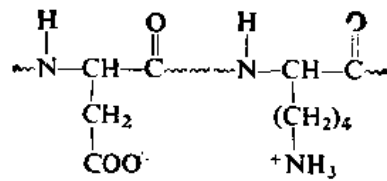
蛋白质的肽结构可用下述许多证据来证明：用酸、碱或酶来水解蛋白质时产生肽，并最后生成氨基酸；在它们的红外光谱上有酰胺基的特征峰；基于肽键而推论出来的二级结构能够精确地符合X衍射数据。

30.14 侧链。等电点。电泳

在肽链的各个第三个原子上都连接有一个侧链。它的结构取决于它所包含的氨基酸残基：甘氨酸是H，丙氨酸是 $-\text{CH}_3$ ，缬氨酸是 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ，苯丙氨酸是 $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ 等等。



有些侧链含有碱基：在赖氨酸中有一 NH_2 ，在组氨酸中有咪唑环。有些侧链则含有酸基：天冬氨酸或谷氨酸中有一 COOH 。由于这些酸性和碱性侧链的存在，在肽链上就分布着带正电荷和负电荷的基团。一个蛋白质在电场中的行为是由这些正、负电荷的相对数目决定的，而这些相对数目又受溶液酸度所影响。在等电点时，正、负电荷正好达到平衡，因此蛋白质没有净迁移；如同氨基酸一样，通常在这时溶解度达到最小。在等电点的偏酸一边时，正电荷超过负电荷，蛋白质向阴极迁移；在等电点的偏碱一边时，负电荷超过正电荷，蛋白质向阳极迁移。



虽然蛋白质都含有肽骨架,但每个蛋白质有它自己特征性的侧链排列顺序,这使它具有特征的性质。不同的蛋白质具有不同比例的酸性和碱性侧链,因而有不同的等电点。在某一氢离子浓度的溶液中,有一些蛋白质移向阴极,另一些移向阳极;这取决于电荷的大小和分子的大小与形状。不同的蛋白质迁移的速度不同。在电场中的这种行为的差别是一种分离和分析蛋白质混合物的方法,电泳法的依据。

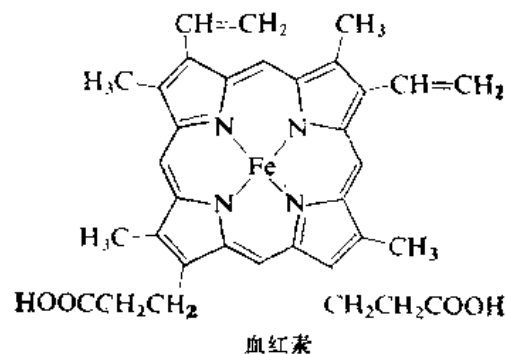
侧链对蛋白质性质的影响,不单由它们的酸、碱度所引起,也可由它们的其它化学性质甚至它们的大小和形状所引起。羟基和巯基(—SH)能够生成酯;氨基氮非但有碱性而且还有亲核的性质,头发的“永久”呈波浪型,看来很可能是与半胱氨酸侧链所造成的二硫(—S—S—)交联键发生变化有关的;丝和毛之间的很多差别与一些小侧链,—H和—CH₃有关,在丝的丝心蛋白中主要是这些小侧链;腱的韧性是由于四氢吡咯环的半面性和羟脯氨酸中的一OH基能生成氢键的缘故。在血红蛋白分子中(总共有300个侧链)若一个谷氨酸侧链换成缬氨酸单元,就会引起致命的镰刀形细胞贫血病。

血红蛋白中的氨基酸顺序已在一门叫作化学考古遗传学的新兴科学中用来研究进化问题。例如,在血红蛋白的β链的146个位置中,马和人有26处不同;猪有10处不同,而大猩猩只有一处不同。有人估计,一个有效氨基酸置换——即,是一种改进生存机会的置换——平均约需一千万年才能发生。(这种变化是由核酸分子的基本顺序发生变化而造成的,31.9节。)

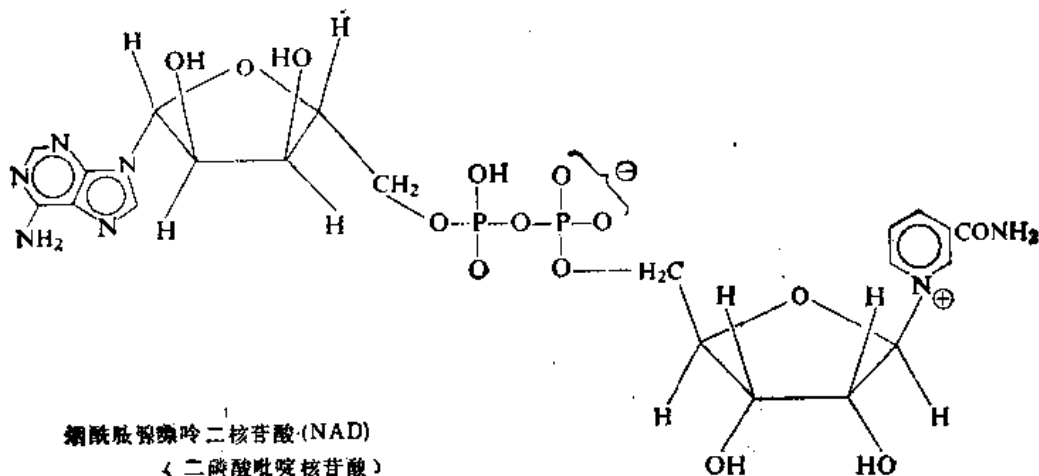
30.15 结合蛋白质. 辅基. 辅酶

有些蛋白质分子含有一种叫做辅基的非肽部分;这种蛋白质叫做结合蛋白质。辅基与蛋白质的专一的生物功能有密切关系。

例如,血红蛋白的辅基是血红素。可以看出,血红素含有结合在称为卟吩的吡咯体系



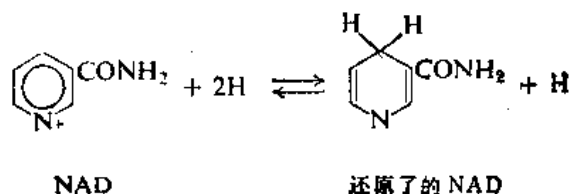
中的铁(比较叶绿素的结构)。血红蛋白可逆的氧——血红素络合物的形成,使血红蛋白



能够把氧气从肺部送到组织中去。一氧化碳能生成类似的但更为稳定的络合物；这就把血红蛋白束缚住了，阻止了氧的运输，从而导致死亡。血红素通过某些作用力固定在蛋白质的肽部分(珠蛋白)上，这些作用力有：蛋白质中组氨酸氮对铁的配位，氢键，以及两个分子的憎水部分之间的范德华力。

许多酶在发挥它们的催化效应时，需要有一些辅助因子：例如金属离子。这样的一个酶的肽部分——没有辅酶的蛋白质——称为**酶元**。有机的辅助因子称为**辅酶**，如果它用共价键和酶元结合，这种辅酶也是个辅基。

例如，辅酶烟酰胺腺嘌呤二核苷酸 (NAD) 是和许多脱氢酶结合在一起的。(我们已在 11.10 节中看到过它在乙醇的酶氧化反应上的作用)。这个辅酶是由二分子 *D*-核糖分子形成的磷酸酯，稠杂环体系的腺嘌呤和呈季铵盐形式的烟酰胺所构成的。在某些体系中还有烟酰胺腺嘌呤二核苷酸磷酸酯 (NADP)，其中，NAD 左边核糖上 C-2 的—OH 基已被磷酸所酯化。这些脱氢酶的特殊生物功能(例子见 31.6 节)，是 NAD 或 NADP 的烟酰胺部分能转变成二氢结构。



和烟酰胺一样，许多构成辅酶的分子是**维生素**，即必须由饮食来供应的，使组织能正常生长或生存的物质。无疑，之所以需要这些物质，是因为它们有辅酶活性。

30.16 蛋白质的二级结构

蛋白质是由多肽链所构成，这看来是清楚的了。但是，这些链在空间是如何排列的呢？彼此之间有何关系呢？它们是彼此并列地伸展着的，还是呈环状彼此盘绕起来，还是折叠成独立球体？

我们对蛋白质二级结构的许多认识是从 X 射线分析的结果获得的。许多蛋白质的 X 衍射图表明有某种结构单元的有规律的重复。例如在丝的丝蛋白中有 7.0 埃的重复距离，

在未拉伸羊毛的 α -角蛋白中有 1.5 埃和 5.1 埃的重复距离。

问题是要想出一些结构,它们既能说明特征的 X 衍射图样,同时又要和一级结构中所已知的事实相符,例如:键长和键角,酰胺基的平面性,各手性中心的构型的相似性(都是 L 系的),侧链的大小及其顺序等等。这个问题中最关键的是认识到氢键所起的稳定作用(每摩尔每个氢键 5—10 千卡)和能够生成最多数目的氢键的结构最稳定的原则。根据对简单化合物的研究结果,可以进一步假定: $N-H \cdots O$ 键非常接近于直线型,氢原子处于氮和氧之间的连线上或与氮、氧形成不超过 20° 的角。在所有这些工作中,对简单的只含有一种氨基酸残基的合成多肽同时进行研究是很有益的。

在这样一个庞大而困难的问题上作出进展,必然要有许多人来做工作。他们中间有加利福尼亚理工学院的 Linus Pauling, 他在 1954 年获得诺贝尔奖金。1951 年 Pauling 写道“十四年前, R. B. Corey 教授和我为求得蛋白质的多肽构型的问题,进行了积极的,然而却是失败的工作之后,我们决心企图用间接的方法来解决这个问题——即用一些氨基酸、简单的肽以及有关物质的结晶来进行研究,以便获得完全可信的和详细的有关这类物质结构特征的信息,并最终能可靠地预言蛋白质中多肽链的正确构型(Record Chem. Prog., 12, 156—7(1951))。这种使用简单物质所进行的工作研究了十四年以上,在酰胺基的几何形象上所得到的信息最终使 Pauling 和他的同事们提出了可以说是蛋白质化学上最重要的二级结构: α -螺旋。

下面我们要讲一下已经提出来的一些二级结构。

作为一个出发点,考虑一个结构(也许是假设的),其中肽链完全伸展成平面锯齿形:

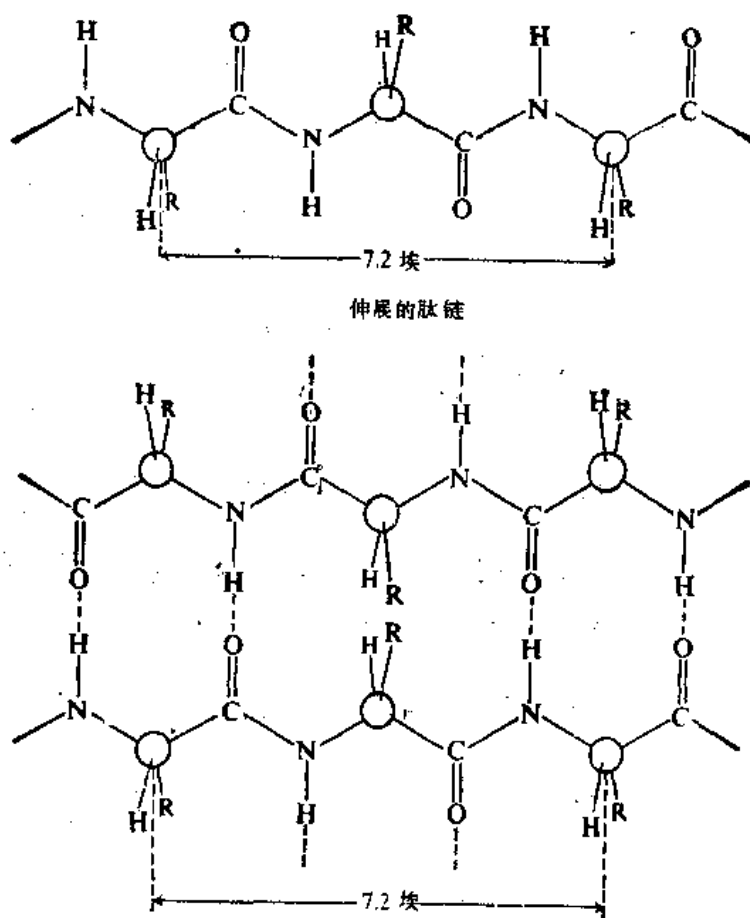
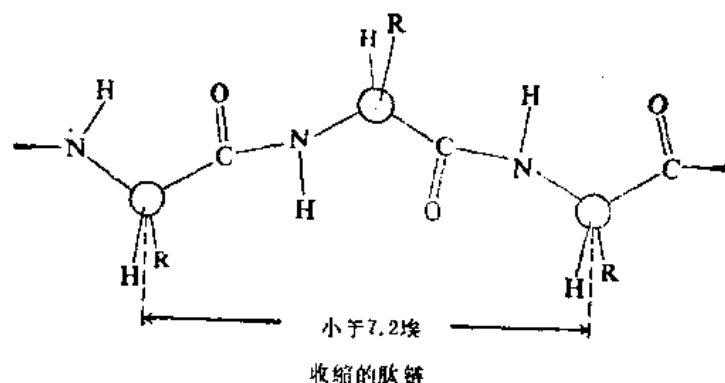


图 39.2 假想的蛋白质平面片层结构。链是充分伸展的;相邻的侧链朝着相反方向;相邻链之间有氢键。侧链(R)拥挤在一起。

这些链并排成为一个平面片层。每条链用氢键和相邻的两条链连结起来(图 30.2)。

这个结构有一个 7.2 埃的重复距离,也即两个交替出现氨基酸残基间的距离。(注意交替的侧链处于片层的同一边)。然而,或许除了合成的聚甘氨酸外,支链间的拥挤程度使这个理想的平面结构成为不可能。

肽链稍微收缩就可形成容纳小的或中等大小的侧链的空间。



这些链仍然是并排着,相互通过氢键而连结着。收缩的结果成为一个折叠的片层,交替出现的氨基酸残基之间的距离稍为短了一些(见图 30.3)。这种结构叫做 β -排列,认为是丝的丝心蛋白的结构,它有一个 7.0 埃的重复距离,并且非常接近于充分伸展的平面片层结构。有意思的是:虽然发现在丝的丝心蛋白中有 15 种氨基酸残基,但是 46% 的氨基酸残基是没有侧链的甘氨酸,其它 38% 是小侧链的 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 的丙氨酸和丝氨酸。

当侧链相当大时,它们用一个相当不同类型的结构很好地安排这些侧链。每条链盘卷起来成螺旋(像一个螺旋形的楼梯)。

氢键存在于同一条链的不同部位之间,并使螺旋固定起来。对于 α -角蛋白(未拉伸的羊毛、头发、角、指甲),Pauling 建议一种螺旋,其中每一圈有 3.6 个氨基酸残基(图 30.4)。这些模型表明这个 3.6-螺旋给侧链提供了空间,并使所有可能的氢键都能生成。这说明了 1.5 埃的重复距离是沿着螺旋的轴所测量得到的氨基酸残基之间的距离。为了要适应这个螺旋,所有的氨基酸残基当然都必须都是同一构型的,事实上也的确是如此;而且 L 构型需要螺旋呈右手螺旋,如图所示。越来越清楚:所谓 α -螺旋,在蛋白质化学中是非常重要的。

(为了解释 α -角蛋白中第二个重复距离是 5.1 埃,我们必须进入到三级结构的问题。Pauling 提出每个螺旋本身能盘卷成一个超螺旋,每一圈包含 35 圈 α -螺旋。六条这样的超螺旋围绕着一圈第七条直的螺旋,形成一条七股缆索。)

当羊毛拉伸后, α -角蛋白就转变成 β -角蛋白, X 衍射图样也有变化。可以相信:螺旋的盘卷打开了,而且链是并排地伸展着,这样形成一个 β -型的片层结构。在螺旋链内部的氢键被打开,代之以相邻链之间的氢键。(比较对合成纤维拉伸后的结果(见 9.37),例如,对尼龙,它也是一种聚酰胺。)由于侧链较大,所以这种肽键(重复距离 6.4 埃)的伸展要比丝的丝心蛋白(重复距离 7 埃)小。

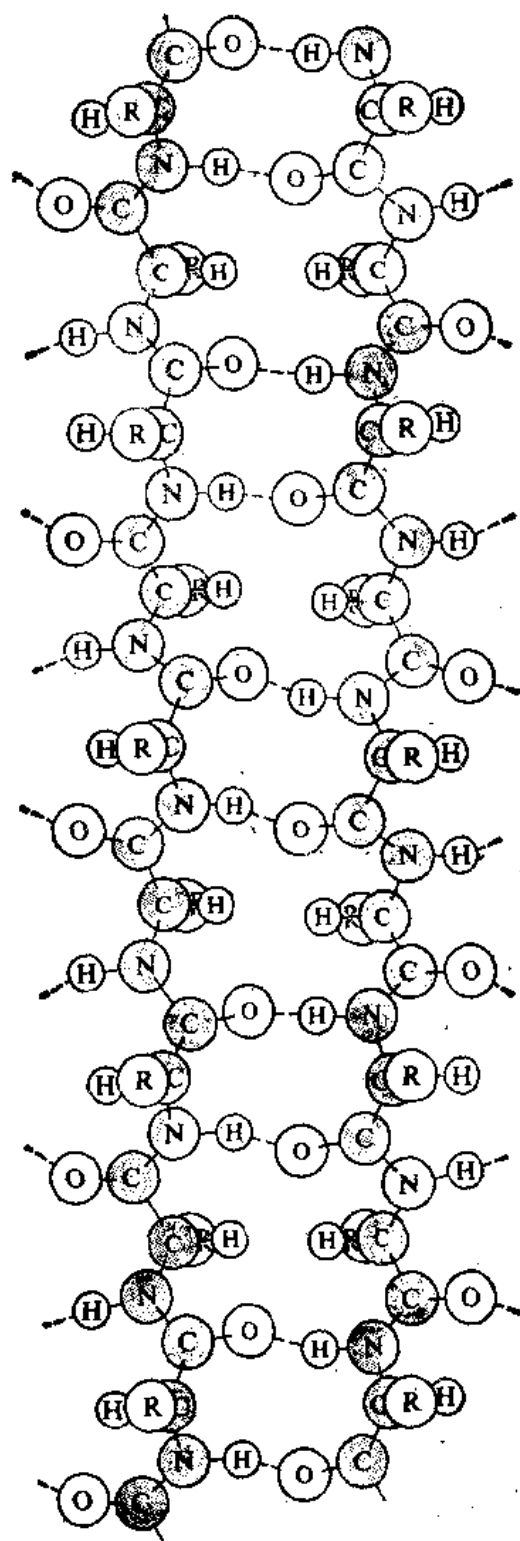


图 39.3 Pauling 所提出的, 丝的丝心蛋白的折叠片层结构 (β -排列)。链收缩成使能容纳小的侧链。相邻的链朝着相反方向; 相邻链之间有氢键。

除了 α -和 β -型蛋白质特征的 X 衍射图样以外, 还有第三种, 那就是胶原的图样; 那是腱和皮肤蛋白质, 在一级结构的水平上看, 胶原的特征是脯氨酸和羟脯氨酸残基的高比率, 以及经常出现甘-脯-羟脯顺序。脯氨酸和羟脯氨酸中的四氢吡咯环能从几方面影响

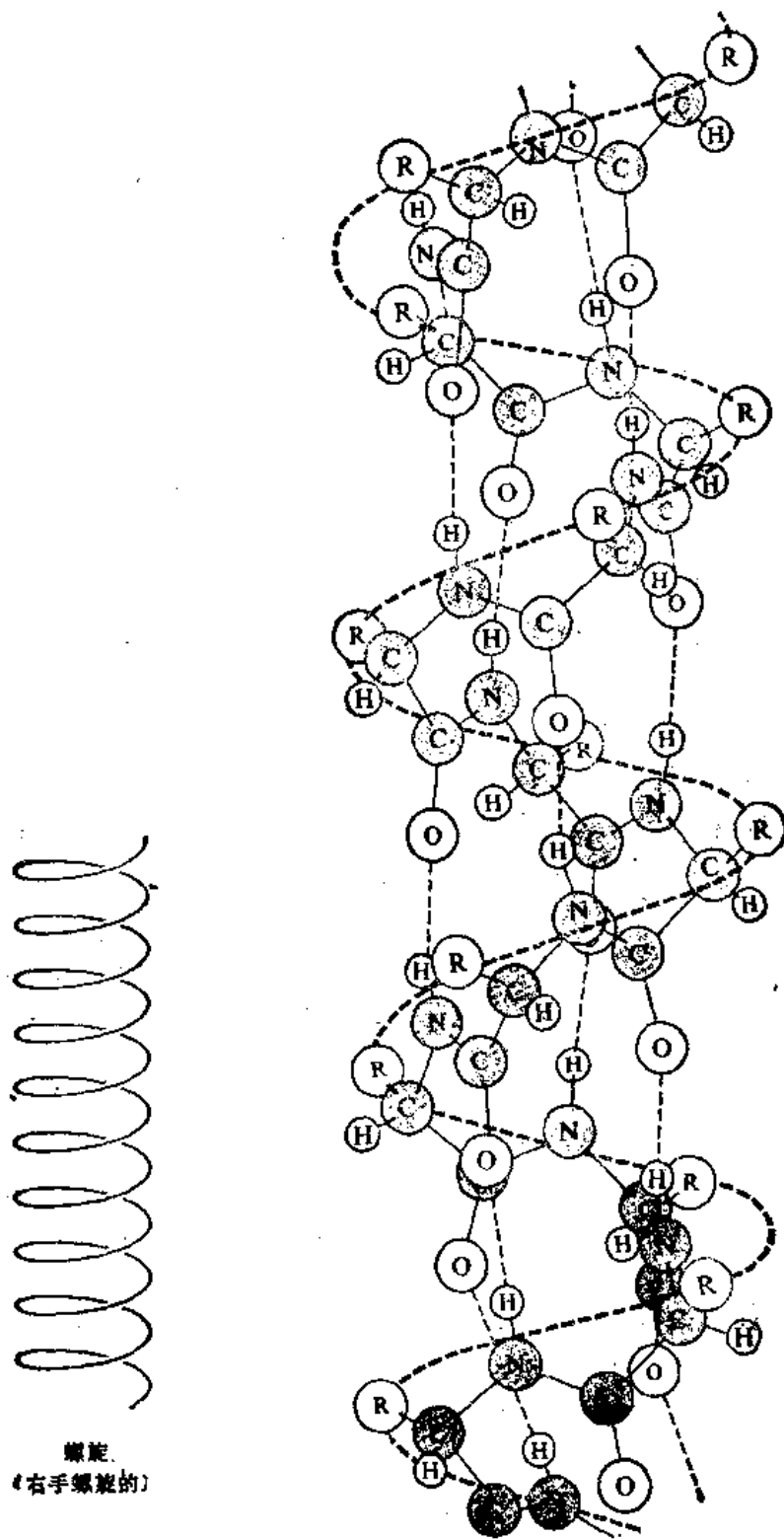
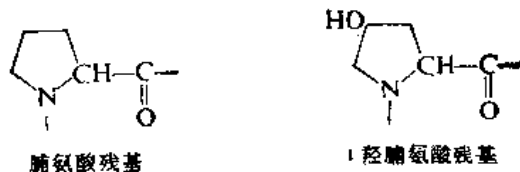


图 30.4 Pauling 所提出的, α -角蛋白的 α -螺旋结构。具有能容纳大的侧链的空间。右旋螺旋每圈有 3.6 个残基; 链中有氢键。

二级结构, 酰胺氮不带有可以形成氢键的氢。五员环的平面性, 连同酰胺基的平面性, 既阻碍了肽链能像 β -排列那样的伸展, 也干扰了 α -螺旋的紧密盘卷。

胶原的结构兼有 α -型蛋白质的螺旋性和 β -型蛋白质的链间氢键。三条肽链——每



条都是左手螺旋——相互绞绕拧成一条三股右手螺旋的超螺旋。每条链中每隔三个位置上的一个小的甘氨酸残基，为另外两条链上的大的四氢吡咯环提供空间。三条链通过甘氨酸残基之间和羟脯氨酸的—OH 基之间的氢键牢固地拧在一起。

当胶原用水煮沸时，它就转变成通常的水溶性蛋白质白明胶；当冷却时，溶液不再复原成胶原而成为凝胶。白明胶的分子量是胶原的三分之一。显然加热处理使三股螺旋拆开，破坏了链间的氢键，而代之以链与水间的氢键。

在从不溶性的纤维状蛋白质转向可溶性的球状蛋白质(例如，血红蛋白、胰岛素、 γ -球蛋白，卵清蛋白)时，我们发现二级结构可能更加复杂。这里积累的资料也证明， α -螺旋也常常起着关键的作用。这些长的肽链并不是均一的；某些片段盘卷成螺旋或者折叠成片层，而其余片段卷成环并盘绕成复杂的、无规则排列。可看一下图 31.1 中 α -糜蛋白酶的例子。

这种成环与盘绕好像是杂乱无章的，但是它肯定不是杂乱的。氨基酸的顺序由遗传所决定(见 31.8)，但是链一旦形成，就自然成为对那个特定的顺序来说是最稳定的排列方式了。

我们发现各种“分子间”作用力都在这里作用着——然而是在作用在同一分子的不同部位之间：范德华力、氢键、带电荷基团间的离子间吸引(或排斥)，也有通过二硫键的化学交联。这些球形蛋白质的特征是憎水部分朝里，彼此相聚而远离水——像是肥皂胶束中的憎水尾巴。

在生理作用中，蛋白质是高度专一的。例如我们遇到过一种酶，它能裂解 α -糖苷而不能裂解 β -糖苷，而另一种酶则只能裂解多肽中的 C-端氨基酸残基。在 11.10—11.11 节中，我们看到了乙醇脱氢酶是如何对乙醇的对映异构氢之间和乙醛的对映异构面之间加以识别的，以及，(第十一章习题 17)一个不同的氧化-还原酶如何以相反的方式对其进行识别。

看来很清楚：一个蛋白质的生物活性，不单单是取决于它的辅基(如果有的话)和它特定的氨基酸残基次序，而且也取决于它的分子形状。正如 Emil Fischer 在 1894 年所说的“…酶和糖苷必须像锁和钥匙那样配合…”。在 31.2 节中，我们将看到一个酶是如何施展它的影响，和这个影响是如何以十分特定和专一的方式取决于酶分子的形状的。

变性使盘绕的蛋白质伸展开来，破坏了特征的形状和它所具有的特异生物活性。

1962 年，剑桥大学的 M. F. Perutz 和 J. C. Kendrew 由于他们阐明了血红蛋白和与它密切有关的贮氧分子肌红蛋白的结构而获得了诺贝尔化学奖金。应用 X 射线分析，在了解了氨基酸的顺序以后，他们测定了这些巨大的复杂分子——在三维空间——的形状：对肌红蛋白的测定非常精确，对血红蛋白也基本如此。例如，他们可以说，这个分子从 N-端单元开始，有十六个残基盘卷成一个 α -螺旋，然后以直角拐弯。他们甚至可

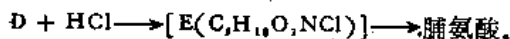
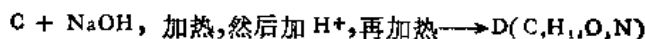
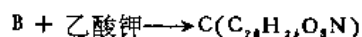
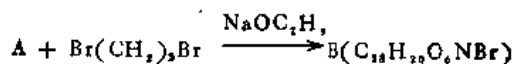
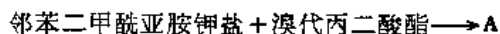
以说,为什么在拐角处是一个天冬氨酸残基;为什么它的羧基干扰了继续形成螺旋所需要的氢键,而使链改变了它的方向。血红蛋白的四条折叠的链配合在一起而成为一个 $64 \text{ 埃} \times 55 \text{ 埃} \times 50 \text{ 埃}$ 的球状分子。四个平面的血红素基团,每个都含有一个能和氧分子结合的铁原子。血红素分别装进了这个球体的各个口袋中。在运载氧气时,这些链移动,使这些口袋略为变小;因此 Perutz 把血红蛋白描述为“呼吸的分子”。这些口袋是以氨基酸的碳氢部分作为衬里,这样一种非极性环境阻止了氧和亚铁离子间的电子转移,因而能具有运载氧所必要的络合作用。

习 题

1. 概述用下列各方法从甲苯和任何所需的脂肪族试剂与无机试剂制成苯丙氨酸过程中的所有步骤。

- | | |
|-----------------|-------------------|
| (a) 直接氨解法 | (d) 邻苯二甲酰亚胺基丙二酸酯法 |
| (b) Gabriel 合成法 | (e) Strecker 合成法 |
| (c) 丙二酸酯合成法 | (f) 还原氨化法 |

2. (a) 试写出下面脯氨酸合成中所有中间体的结构



(b) 概述一个可行的用邻苯二甲酰亚胺基丙二酯法来合成赖氨酸的步骤。

3. 用羟基酸(20.15 节)的反应作为模型,试预测下列氨基酸加热时所得到的产物的结构。

- (a) α 氨基酸, 甘氨酸 $\longrightarrow \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_2$ (二腈嗪)
 (b) β 氨基酸 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{COOH} \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2$
 (c) γ 氨基酸 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_7\text{ON}$ (内酰胺)
 (d) δ 氨基酸, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_7\text{ON}$ (内酰胺)

4. (a) 试画出赖氨酸二个可能的偶极结构,并阐明表 30.1 中所选用的结构的理由。(b) 用天冬氨酸回答 (a)。(c) 用精氨酸回答 (a)(提示:见问题 20.24(d) 用酪氨酸回答 (a))。

5. 甜菜碱 $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$ 存在于甜菜糖蜜中,它是一种水溶性固体,在 300°C 熔融分解。它不受碱的影响,但和盐酸作用生成一个结晶的产物, $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NCl}$ 。它可用下面两个方法之一来制备:用碘甲烷处理甘氨酸,或者用三甲胺处理氯乙酸。

试画出一个能解释这些性质的甜菜碱结构。

6. 在球状蛋白质的水“溶液”中加入乙酸或其它有机溶剂引起变性。这样的处理也会破坏(譬如说)肥皂的胶束(27.3 节)。试问在这两种情况中,什么基本过程在起作用?

7. 氨基可以用邻苯二甲酸酐进行酰化生成 N -取代的邻苯二甲酰亚胺来保护。保护基团可以用肼(NH_2 , $-\text{NH}_2$)处理来除去而不干扰任何肽键。试写出方程式以说明这一操作步骤(它是由麻省理工学院的 John C. Sheehan 所开拓)是如何应用于甘氨酸丙氨酸(甘-丙)和丙氨酸甘氨酸(丙-甘)的合成。

8. 氧化还原过程中的一个酶,细胞色素 C 的元素分析是 Fe 0.43%, S 1.48%。试问这个酶的最低分子量是多少?每一个分子中铁原子的最小数目是多少?硫原子呢?

9. 从干酪乳浆中得到的一个蛋白质, β -乳球蛋白,它的分子量是 42020 ± 105 。当 100 毫克的样品用酸水解,把混合物碱化后,放出 1.31 毫克氮。试问 (a) 氮是从那里来的?在这个蛋白质中这样

的基团大约有多少?

100 毫克蛋白质样品完全水解时要消耗大约 7 毫克的水。(b) 试问每一分子中有多少个酰胺键被裂解了?

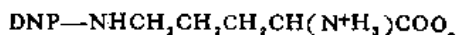
(c) 将 (a) 和 (b) 的结果结合起来,再加上有四个 N -端基(在分子中有四条肽键)这个事实。试问在这个蛋白质中有多少个氨基酸残基?

10. 一个具有抗菌性质的多肽,短杆菌肽 S, 它的完整结构已按下述方法制订出来:

(a) 水解产物的分析得到一个实验式: 亮, 鸟, 苯丙, 脯, 缬。(鸟, 鸟氨酸, 是一种罕见的氨基酸, 分子式为 $^+NH_2(CH_2)_5CHNH_2COO^-$ 。) 令人感兴趣的是: 这里的苯丙氨酸具有不寻常的 D -构型。

分子量的测定得到一个大约的数值 1300, 根据这点, 试问短杆菌肽 S 的分子式是什么?

(b) 对 C -端残基的分析是阴性的: 用 DNFB 对 N -端残基的分析只生成



试问这个肽链必须具有怎样的结构特征?

(c) 部分水解短杆菌肽 S 产生下列一些二肽和三肽

亮-苯丙	苯丙-脯	苯丙-脯-缬
鸟-亮	缬-鸟	脯-缬-鸟
		缬-鸟-亮

试问短杆菌肽 S 的结构是什么?

11. 牛胰岛素的结构是由 Sanger (见 36.9 节) 根据下面资料测出来的, 试找出蛋白质中氨基酸残基的顺序。

牛胰岛素的分子量为 6000 左右, 是由两条以胱氨酸残基的二硫桥联结起来的多肽链所组成。这两条链可用氧化反应拆开, 氧化反应将胱氨酸或半胱氨酸残基变成磺酸 ($CySO_3H$)。

一条 A 链, 有 21 个氨基酸残基, 呈酸性, 实验式是

甘丙缬, 亮, 异亮半胱, 天冬, 谷, 丝, 酪, .

另一条 B 链, 有 30 个氨基酸残基, 呈碱性, 实验式是:

甘, 丙, 缬, 亮, 脯苯丙, 半胱, 精组, 赖天冬谷, 丝苏酪,

(A 链有四个简单的侧链酰胺基, B 链有二个, 但是这些暂且不考虑)。

先用 2,4-二硝基氟苯 (DNFB) 处理 B 链, 随后水解产生 DNP-苯丙和 DNP-苯丙-缬; 当用羧肽酶处理时, B 链会失去丙氨酸(丙)。

酸水解 B 链则产生下列诸三肽:

谷-组-亮	亮-缬-半胱	酪-亮-缬
甘-谷-精	亮-缬-谷	缬-天冬-谷
组-亮-半胱	苯丙-缬-天冬	缬-半胱-甘
亮-半胱-甘	脯-赖-丙	缬-谷-丙
	丝-组-亮	

分离和鉴定了许多二肽; 两个重要的二肽是精-甘和苏-脯。

(a) 此刻, 只要数据许可, 尽量编排出可能的 B 链。在从 B 链得到的许多四肽和五肽中发现有:

组-亮-缬-谷	酪-亮-缬-半胱
丝-组-亮-缬	苯丙-缬-天冬-谷-组

(b) 现在, 你能编排出多少链来, 还遗漏了什么氨基酸残基?

酶催化水解 B 链得出必要的最终的片段:

缬-谷-丙-亮	组-亮-半胱-甘-丝-组-亮
酪-苏-脯-赖-丙	

酪-亮-缬-半胱-甘-谷-精-甘-苯丙-苯丙

(c) 牛胰岛素 B 链的整个次序是什么?

用 DNFB 处理 A 链,然后水解,得到 DNP 甘; C-末端基团是天冬氨酸(天冬)。

酸水解 A 链,则产生下列三肽:

半胱-半胱-丙	谷-亮-谷
谷-天冬-酪	亮-酪-谷
谷-半胱-半胱	丝-亮-酪
谷-谷-半胱	丝-缬-半胱

从 A 链酸水解所分离出来的其它肽之中,有:

半胱-天冬 酪-半胱
甘-异亮-缬-谷-谷

(d) 试在数据许可下,尽量编排出 A 链。还有氨基酸残基遗漏吗?

此时,可能得出 A 链的四个部分的顺序,但是还有两个中间的碎片,丝-缬-半胱或丝-亮-赖,哪个排在前面仍不能肯定。这可以通过 A 链用胃蛋白酶处理来解决。这样,得到一个不含天冬氨酸(天冬)或酪氨酸(酪)的肽。这个肽的水解得到丝-缬-半胱和丝-亮。

(e) 那末,牛胰岛素 A 链的全部结构是什么?

在胰岛素中,半胱单元(半胱)是包含在胱氨酸的二硫键(胱)中。A 链的残基 7(从 N-端残基算起)和 B 链的残基 7 联结, A 链的残基 20 和 B 链的残基 19 联结,而且 A 链的残基 6 和 11 之间有一个环。

在 A 链上残基 5,15,18 和 21 处与 B 链上残基 3 和 4 处有酰胺基。

(f) 写出整个胰岛素分子的结构(注意:在 A 链中二硫环是一个 20 个原子的五肽环,其大小和催产素的一样。)

在胰岛素 B 链的 N-端基团分析中,的确找出同一氨基酸的两个不同 DNP 衍生物的数量相等,其中一个为 DNP-苯丙;另一个是什么?

(g) 如果第二个氨基酸是 N-端基,那么将得到什么?

第三十一章 生物化学过程

分子生物学

31.1 生物化学,分子生物学和有机化学

我们已从前四章中学到一些有关脂肪、碳水化合物和蛋白质的知识: 它们的结构, 这些结构的测定, 以及它们在试管里所发生的各类反应。我们称这些化合物为生物分子, 它们参与我们称之为生命的化学过程。但是它们究竟在其中做些什么呢? 它们在生物体内而不是在试管中又能发生哪些反应呢?

即使对这一问题作非常简单的回答, 也需要写像本书一样厚的一本书。可是, 既然谈到了这里, 我们必然已对它感到好奇了。因此, 在这一章里, 我们将扼要地讲一下答案, 或更确切地说, 讲一些答案所需的情况的本质。

我们将只考察几个生物化学过程的例子: 一种酶——在我们体内有成千个——是怎样起作用的; 作为视觉基础的一个简单化学反应; 碳水化合物氧化以提供能量的许多反应中的一个究竟发生了什么样的变化; 脂肪酸这类化学物质是怎样合成的; 最后, 我们还将略为讲一下另一类生物分子, 核酸, 以及它们是怎样参与最吸引人的遗传这一生物化学过程的。

对核酸的研究现在称为“分子生物学”。当然, 上面提到过的过程实际上都是分子生物学——在分子水平上的生物学——的一部分, 但是归根到底, 它们还是有机化学。所以我们把它作为有机化学来对待。下面将看到, 所有这些生命过程——甚至酶的魔力——都可以设法归结到分子结构、分子的大小和形状、分子间和分子内的作用力、官能团的化学、酸碱度、氧化和还原、以及能量的变化和反应的速率等问题上来。

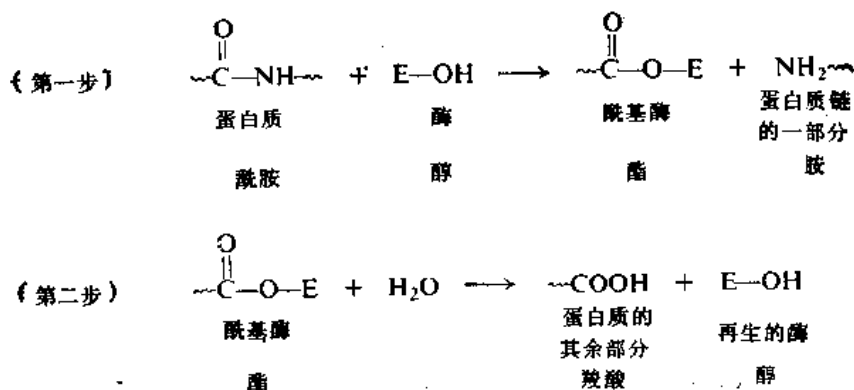
由于酶催化是所有这些过程的基础, 因此我们就从酶催化讲起。

31.2 酶的作用机理. 糜蛋白酶

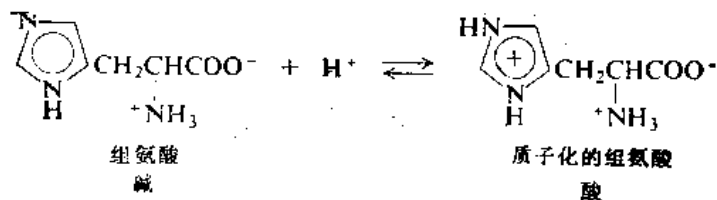
我们说过, 酶是一类蛋白质; 在生物反应中, 它们起着极其有效的催化剂的作用。我们只拿一种酶, 糜蛋白酶, 来进行研究, 以获得一些关于酶是怎样起作用的概念。糜蛋白酶是一种消化酶, 它的作用是促进蛋白质中某些肽键的水解。糜蛋白酶中 245 个氨基酸残基的排列顺序已被测定。通过 X 射线分析, 分子的构象也已弄清 (图 31.1)。它像其它的酶一样, 是一种可溶性的球状蛋白质, 它把亲脂部分转向里面, 离开水, 并以能形成最大数量的分子内氢键的形式卷绕起来。

对糜蛋白酶的研究, 要比对任何别的酶研究得更多。在各种条件下可用结晶糜蛋白酶在试管中进行研究。它不仅能催化蛋白质的水解, 也能催化一般酰胺和酯的水解; 通过

首先,糜蛋白酶的催化作用看来是分两步进行的。在第一步中,它像一个醇那样,使肽键打开。我们可把这个反应看作是取代酰胺的醇解作用,即酰基上的亲核取代反应,产物是胺——底物分子中释放出来的部分——和酶的酯,我们随后就要讲到它。在第二步中,这种酶的酯被水解,生成一个羧酸——底物分子中的另一部分——和再生的酶,酶可继续起作用。


$$\begin{array}{c} \text{HOCH}_2\text{CHCOO}^- \\ | \\ ^+\text{NH}_3 \\ \text{丝氨酸} \end{array}$$

较弱的碱的 K_b 与组氨酸中咪唑环的 K_b 相符, 而且另外的证据, 例如研究咪唑本身的催化作用, 表明它确实就是上面所指的碱。



对糜蛋白酶的构象(图 31.1)的考察表明,紧靠着丝氨酸-195 的地方确实有一个组氨酸残基。这就是组氨酸-57,并认为就是它和酶的活性有关。

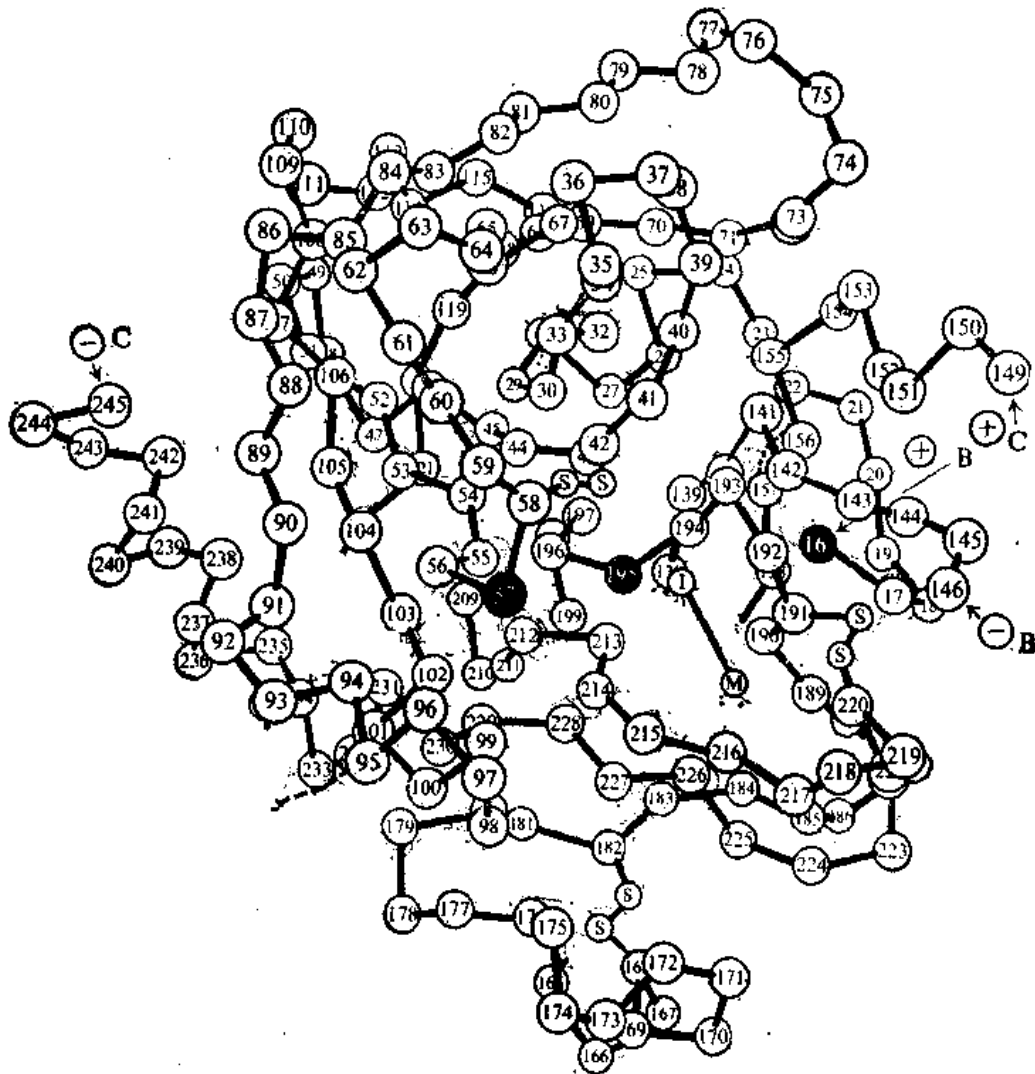
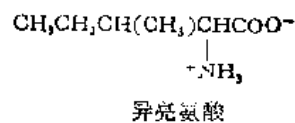


图 31.1 α -糜蛋白酶的三维结构。组氨酸-57,丝氨酸-195 和异亮氨酸-16 被描成阴影。亲脂袋形结构位于组氨酸-57 和丝氨酸-195 的右边,即标有M的地方;周围有残基 184—191 和 214—227。

符号 \oplus 和 \ominus 分别表示 A,B,C 链的N端和C端。M和I表示抑制剂的甲基和磺酰基部分,对甲苯磺酰基与丝氨酸-195 结合成酯。

可以看到在残基 234—245 上一小段 α -螺旋;另一段在 164—170 上(大部藏在内部)。从残基 91—86 和 103—108 开始并向右延伸的区域内,暗示着有扭曲的片层存在。

那个较强的碱又是怎样的呢?根据动力学分析,它应以质子化的形式参与作用。它的 K_b 与大多数氨基酸中的 α -氨基相符——就是不以肽键结合的氨基。但是糜蛋白酶的所有(游离)氨基——除了一个例外——都可以被酰化而不完全丧失其活性。这个例外便是异亮氨酸-16,即 B 链的 N-端单元。

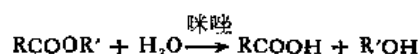


因此可能这氨基不能乙酰化而必须游离,使能质子化而起它的作用。

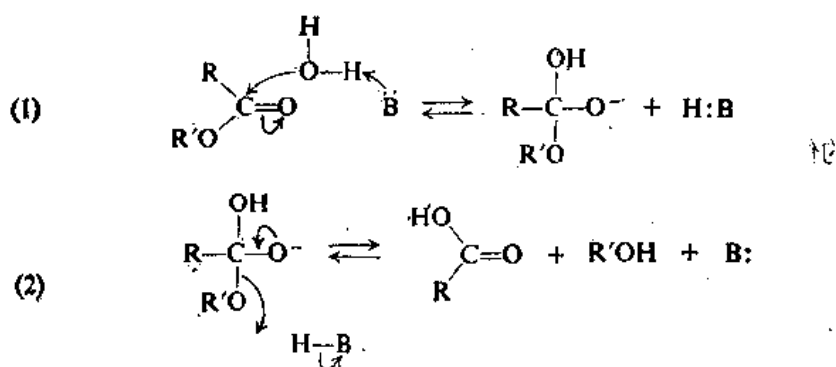
那么,在酶分子中,这些关键单元分别起什么作用呢?丝氨酸-195所起的作用已经弄清楚了:它为酯的形成提供—OH基。异亮氨酸-16起什么作用呢?钟罩形速率曲线的下降部分是由于这个单元质子化而造成的。但是当pH上升超过7.4时,另外一些情况发生了:溶液的光学活性下降——这显然是由于酶分子的构象发生了变化——而且是以与水解速率的下降相平行的方式发生。因此认为,异亮氨酸-16上的一NH₃⁺被天冬氨酸-194上的一COO⁻所吸引;这种离子配对有助于使酶链保持一定形状而起催化剂的作用:主要是使组氨酸-57靠近丝氨酸-195。在较高的pH时,—NH₃⁺转变成—NH₂,酶链就改变了形状;随着形状的改变,就失去催化能力,同时也改变了旋光性。

下面我们谈另一个问题:组氨酸-57起什么作用?我们所观察的是一个通用的酸-碱催化的例子:催化作用不只依靠氢氧根离子和氧鎂离子,而且也依靠所有的碱和共轭酸,各自按照其浓度和酸碱强度作出贡献。

让我们先用简单的例子来研究这个概念:简单的杂环碱,咪唑,对酯的催化水解。氢氧根离子催化作用我们是知道的,



这种高度亲核的离子在进攻酰基碳时要比水有效得多。咪唑能和水反应产生一些氢氧根离子,这些我们早已考虑到了。我们现在要讲的是,与碱本身(即咪唑)的浓度直接成比例的水解反应。这种反应中所涉及的步骤如下所示:



在步骤(1)中,水加到酰基碳上,与此同时将一个质子移交给碱。这步反应很快,因为实际上进攻的亲核剂并不是水;而是一个新生成的氢氧根离子。在步骤(2)中,从质子化的碱上移去质子,与此同时失去烷氧基^{*}。这步反应也是快的,这是因为离去基团不是强碱性的烷氧基离子,而是一个新生成的醇分子。

像(1)和(2)那样的反应,在反应分子间并不需要发生不大可能的三体碰撞。相反,在碱和水之间,或质子化的碱和酯之间事先就有氢键存在。反应正是由这些双分子和另一试剂碰撞而发生的,反应时,共价键代替了氢键的偶极-偶极吸引力。

图31.2描绘了糜蛋白酶的作用,其中组氨酸-57上的咪唑基与刚才所说的一般碱起相同的作用——而质子化的咪唑基则必然起一个一般的酸的作用。在这两个反应中都包

* 原文 ethoxy group, 应改为烷氧基。——译者注

含有一般的酸-碱催化作用：首先是在酰基酶的形成过程中，其次是在它的水解反应中。

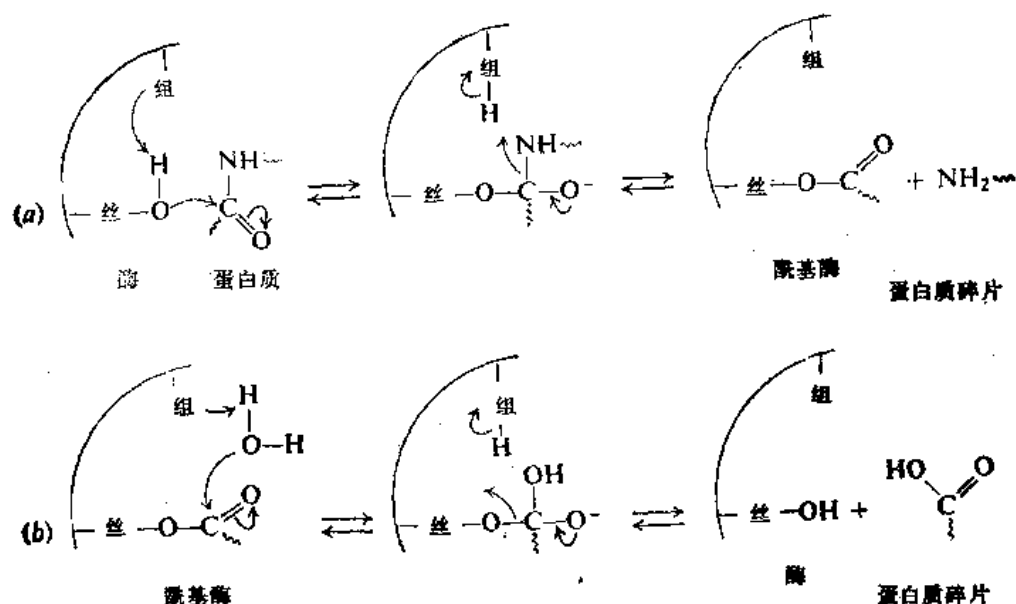


图 31.2 糜蛋白酶催化断裂蛋白质中肽键的一个假设的机理。在两个相继的亲核取代反应中,组氨酸和质子化的组氨酸起着一般的酸和碱的作用:
(a) 蛋白质断裂,形成酰基酶,并放出一个蛋白质片段;
(b) 酰基酶水解,放出一个蛋白质片段,并使酶再生。

糜蛋白酶的作用,不象其它的酶那样,没有非常好的专一性,它对蛋白质、肽、简单的酰胺和酯等的水解作用都相似。然而,要有一个结构条件,那就是在底物的酰基部分要有一个相当非极性的基团,其典型是芳香环。现在再回到图 31.1,可以看出,在酶的作用部位有一袋形结构。这个袋内衬有亲脂的取代基,用以接受底物的非极性基团,而使底物保持在水解的位置。这个袋形结构的大小和内衬物的性质给与酶以专一性;由此可见确实像 Emil Fischer 所提出的钥匙和锁的关系那样,作为钥匙的底物必须与酶这把锁相配。

我们知道了给酶以催化能力的某些因子。底物是结合在酶的特定的部位上,该处集中着一些必要的官能团:本例中是丝氨酸的羟基和组氨酸的咪唑基。在多数情况下,同样会有其它包含在辅助因子——实际上也是试剂——的分子中的官能团,被酶结合到活性中心的近旁。在酶-底物络合物中,这些官能团都是邻近基团,它们在反应时,具有 11.5 节所列的全部有利条件,它们正好处于进攻底物的正确位置上。因此它们不需要等待分子间的偶然碰撞就可进行反应,试剂的实际浓度是很高的。反应基团的取向也恰好合适。在反应发生时没有粘附着的溶剂分子需要除去。

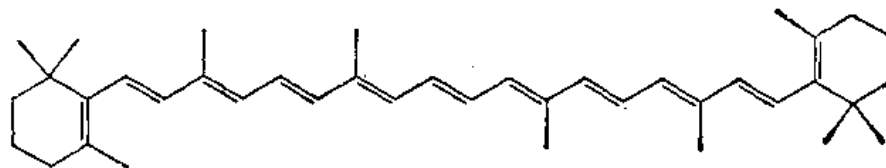
可能还有其它的因素在此起作用。例如有人提出:进行反应时的袋形结构对过渡态比对反应物更适合,因此使张力减小或者范德华引力增加,从而提供了推动力。

31.3 视觉的有机化学

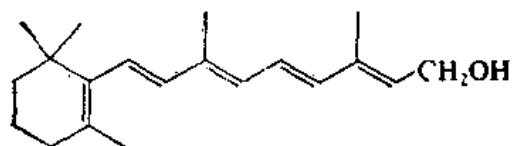
用视觉化学来说明分子形状在决定生物功能中所起的作用,可以说是一个最为形象化的例子。我们将扼要地讨论一下视觉的化学,实际上也只是有关视觉化学中的一个方面。归根到底,视觉就是对光线的检出:当光线射入眼睛后,脑便接受到某种实物存在的

信号。对实物存在的识别,包括它的大小、形状、明亮程度以及距离,是由眼睛的物理学和脑的生物学两部份组成的。但这些取决于最初发生之事,即光线进入眼睛后首先发生之事——视觉化学的全过程从此开始,无此即无视觉。这件事纯粹是一种化学转变,在生物学上还很少有这种不需酶促便能发生的有机反应。这是一个直接而毫不复杂的巧妙反应,它是任何动物视觉的基础。

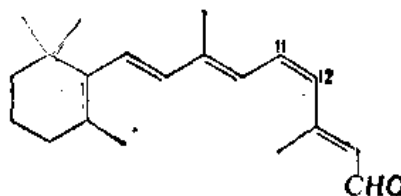
在哺乳动物视网膜的杆细胞内有一种称为视紫红质的结合蛋白,它的辅基是 11-顺-视黄醛,是从维生素 A 衍生而来的一种不饱和醛。维生素 A 则是从 β -胡萝卜素衍生而来。胡萝卜之所以呈黄色就是因为有 β -胡萝卜素这种色素。视黄醛不但和蛋白质以共价结合——羰基和氨基结合形成亚胺(22.11 节)——而且被包围在亲脂的袋形结构中。



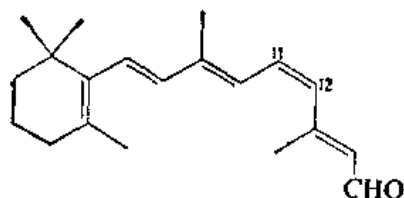
β -胡萝卜素



维生素 A
(视黄醇)

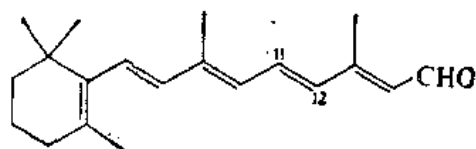


11-顺-视黄醛*



11-顺-视黄醛

光



11-反-视黄醛

当光线撞击于视紫红质上时,只是使 11-顺-视黄醛转变为 11-反-视黄醛,不再起其它进一步的作用。这里将一种几何异构体转变为另一种几何异构体的变化便是视觉过程中为首的一个反应,通过这个反应使光线的冲击和产生神经冲动的一系列化学反应联系起来。这种神经冲动使我们能看到外界的实物。

光线将能量传递给视紫红质,这一能量在视黄醛部分上促使发生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的转换(17.8 节);它实际上使碳-碳双键打开,从而使旋转成为可能,后者对顺-反异构化作用是必要的。这一异构化作用使视黄醛的分子形状发生变化,从弯曲变为伸直(这种顺式和反式异构体的形状上的差别与在橡胶和杜仲胶中(9.37 节)以及在脂肪的不饱和酸(27.2 节)中所看到的是一样的)。视黄醛部分发生了形状的变化,就会使整个视紫红质分子的

* 原文结构写错,现予改正。——译者注

形状改变；因为视紫红质的蛋白部分必须调整它的构型来适应视黄醛的变化。人们认为，这种变化将会影响到某些膜的通透性，使 Ca^{++} 离子得以通过，后者激发对脑神经的冲动。此整个过程的效率是令人惊呀的：少到 5 个光子的光线可被人眼睛中的 5 个杆细胞所检出。

在这第一步反应之后还有一系列酶促反应接着发生，反应提供能量，用来将反式视黄醛重新转化为较不稳定的顺式异构体，以便使反应再从头开始。

以上所述的是哺乳动物杆细胞对光的吸收。一些与哺乳动物亲缘很远的动物（如节肢动物、软体动物）的光学系统则很不相同。尽管在解剖学上是不同的，但视觉过程的第一步都是从 11-顺-视黄醛转化为反式异构体这样一种简单的有机反应。

31.4 生物能量的来源。ATP 的作用

石油是一个燃料贮库，从它可以获得能量——直到消耗完为止。我们或者燃烧石油来直接取暖，或者将燃烧所得的热转化成其它形式的能量：例如转化为驱动机器的机械能和电能，而电能又可——在比直接燃烧石油更为合适的地方——转变成光，机械能或再变成热能。

同样，我们人体需要保持体温。活动和建造新的组织的能量都来自食物库：主要是以淀粉形式存在的碳水化合物。（虽然我们也吃其它动物，但这条食物链最终回到吃碳水化合物的生物。）从食物中获得能量正和从石油中获得能量是一样的：我们把它们氧化成二氧化碳和水。

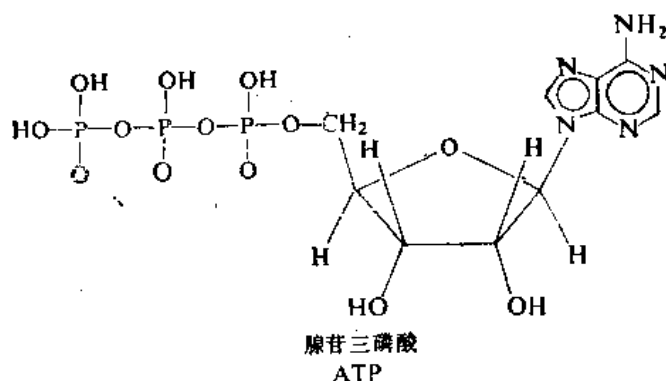
然而这种食物贮备不是一个用得完的有限贮库。碳水化合物贮备——以及同时需要的氧——不断地通过植物将二氧化碳和水重新化合而得到补充。重新化合所需的能量当然是来自太阳。

我们把石油和碳水化合物都称为能源；也可以称它们是“高能分子”。但是在氧化作用中所消耗的氧同样也是一种能源。我们真正的意思是说，碳水化合物（或石油）加上氧所含的热量比二氧化碳加上水所含的热量高。（总之，被断裂的键比待形成的键弱——含较多的能量。）当然，我们说这些反应物是富能的，只是相对于它们所变成的特定产物而言。但是这已经够了。在当今我们的这个世界上，这些就是我们的能源了。

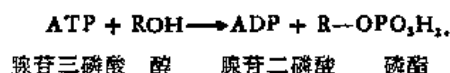
这样，人体摄取碳水化合物和氧气，最后放出二氧化碳和水。在这个过程中产生很多能量。但是它们是呈什么形式的呢？它们又是怎样被用来使肌肉活动，输送溶质和建造新分子的呢？当然在我们的每一个细胞中并不存在能使碳水化合物燃烧起来以运转一个微型蒸汽机的微小火焰，也不存在微小的有机化学家在小火上烧煮着反应混合物，也不存在碳水化合物可在其中燃烧的，能量从那儿通过微小的蒸汽管道或电线来运转肌肉机器和蛋白质-脂肪工厂的中心发电站。

在生物体内，整个能量系统事实上是一个化学系统。能量的产生，输送和消耗都是通过化学反应和化学物质进行的。从碳水化合物和氧的能量水平到二氧化碳和水的能量水平，并不是通过一个反应一次完成的——比如说像木材的燃烧那样——而是通过长长的一系列化学反应，其中能量水平逐级缓缓下降。最后能量贮存在有关的分子之中；它们带着能量在生物体内到处活动。

在这些反应中,经常出现的一种化合物是腺苷三磷酸(ATP),生物化学家称它为“高能分子”。但它并不神秘。



ATP 并不是带着装有能量的小口袋,把能量洒在别的分子上而使它们起反应。它也不同其他分子一起水解并以某种神秘的方式把能量供给他们,ATP 所进行的反应很简单——实际上只有一种反应。那就是它能使别的分子磷酸化,即把磷酸基, $(-PO_3H_2)$, 传递给其它分子。例如:



ATP 称为“高能磷酸酯”化合物,但这只意味着它是一种相当活泼的磷酸化试剂。这一点恰如我们称乙酰为“高能乙酸”一样,因为乙酰是比乙酸更好的乙酰化试剂。这里确实存在着相似之处: ATP 也是一种酸酐,是一种取代磷酸的酐,它是一种很好的磷酸化试剂,其理由和乙酰是一种很好的乙酰化试剂的理由大致一样。

当 ATP 把磷酸基转移给其它分子时,它就转变成 ADP 腺苷二磷酸。如果要重新形成 ATP,那末 ADP 本身就得磷酸化,这就要靠某些具有足够好的磷酸化作用的其它化合物来进行。在所有这些事情里,重要的问题实际上不在于各种磷酸化试剂的能量水平——只要它们具有完成其任务的足够活性就行了——而是在于下述事实: 碳水化合物和它们的氧化产物能量水平是逐渐地下降到二氧化碳和水的水平的。这些化合物——以及氧——才是能量所在之处,而 ATP 只不过是一种有助于使这些能量可被利用的化学试剂而已。

我们已经知道,许多使产物稳定的因素经常也使产生这些产物的过渡态稳定,即 ΔH 和 $E_{\text{活化}}$ 之间经常存在着平行的关系。各种磷酸化试剂的能量水平也可到达这样一种程度: 较不稳定的磷酸化试剂(这里我们讲较不稳定是相对于磷酸阴离子而言的),一般可能把磷酸传递给较稳定的磷酸化试剂。当然,如果任何一种磷酸的传递过程吸热太高,那末反应时就会因要求有一个太高的 $E_{\text{活化}}$ (见2.17节)而使反应受阻。

在以下几节中,我们将讲一些涉及 ATP 的特殊反应。

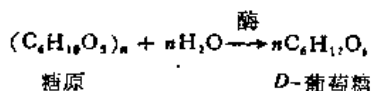
31.5 碳水化合物的生物氧化

接下来看一下碳水化合物的生物氧化的总的情况。我们从糖原(“糖的形成者”)出发。碳水化合物是以糖原的形式贮存在动物体内的。我们已经知道(29.9节),它是一种

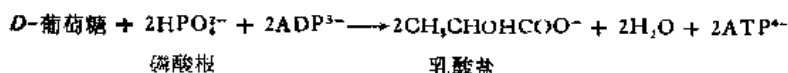
类似于淀粉的 D-葡萄糖的聚合物。

糖原变为二氧化碳和水要经过一个很长的过程。这个过程包括许多反应，每个反应都受到相应的酶系的催化。每个反应又分几步进行，大多数步骤尚属未知。（考虑一下由糜蛋白酶催化的“反应”中的步骤。）这个反应可以分为三个阶段。（a）首先，糖原分解成它的组分 D-葡萄糖分子。（b）然后，在糖原酵解（“糖的分解”）过程中 D-葡萄糖被分解成含三个碳的化合物。（c）在呼吸作用中，这些三碳化合物转变成二氧化碳和水。氢只在第三阶段才出现；前面两个阶段都是厌氧（“没有空气”）过程。／

第一个阶段，糖原的分解，就是缩醛键的加水分解（28.16 节），但这里是酶催化的。



第二个阶段，糖原酵解，包括十一个反应和十一种酶。这些反应的总结果是：

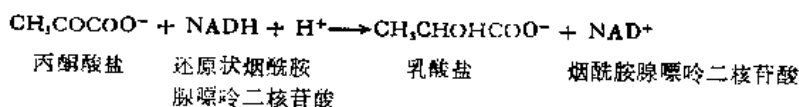


其中不消耗氧，只是从能坡上向着二氧化碳和水的方向稍为向下移一点。重要的是葡萄糖中的五个碳-碳键已经开始发生断裂，并有两分子 ADP 转变成 ATP。（糖原酵解中有一些步骤需要 ATP，但是每消耗一分子葡萄糖就可净得两分子 ATP。）

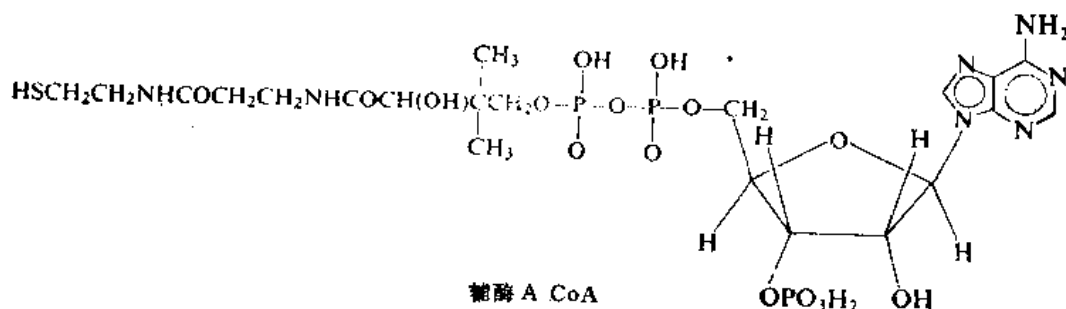
第三个阶段，呼吸作用，是一个复杂的反应体系，其中由糖原酵解所提供的分子被氧化。这里消耗氧，形成二氧化碳和水，并产生出能量。

现在我们来查看糖原酵解和呼吸作用之间的联系。通常，肌肉活动所需的能量是由呼吸作用提供的。但是在剧烈运动的短时间内，血液不能为担负全部负荷的呼吸作用提供足够的氧，此时，就通过糖原酵解来供应所差的能量。糖原酵解反应的最终产物，乳酸，就聚集在肌肉里，肌肉就感到疲劳，此后血液把乳酸带走，并重新变为糖原，以待再一次糖原酵解。

糖原酵解的最后一步是丙酮酸还原成乳酸（还原剂就是我们所熟悉的还原了的烟酰胺腺嘌呤二核苷酸）



但是，糖原酵解时常并不进行到底。而是丙酮酸发生转变，被氧化成乙酸并以硫醇酯（ $\text{CH}_3\text{CO}-\text{S}-\text{CoA}$ ）的形式存在。由于后者是由辅酶 A 衍生出来的，所以叫做“乙酰辅酶 A”。



糖原酵解产物正是以乙酰辅酶A的形式进入呼吸循环中去的。

乙酰辅酶A是呼吸的燃料，它不仅来自碳水化合物，而且也来自氨基酸和脂肪的分解。因此它是所有这三种食物和能量产生过程间的共同环节。（乙酰辅酶A的功用还不完全是这些，下面将要看到，它是脂肪酸长链的合成过程中的结构单元）

硫醇是醇的硫类似物，它们含有巯基（—SH），巯基在生物分子的化学中起多方面作用。它很容易被氧化，使两个巯基转化成二硫键，（—S—S—），二硫键可将不同的肽链（或同一条肽链的不同部位）结合在一起（例如30.8节末的催产素）。硫醇生成和乙醇同样类型的衍生物，如硫醚，硫缩醛，硫醇酯。硫醇酯显示出我们所预期的化学性质——它们能起酰基上的亲核取代反应，它们使 α -氢呈酸性——这个性质要比对应的氧的化合物明显得多。

31.6 生物氧化的机理

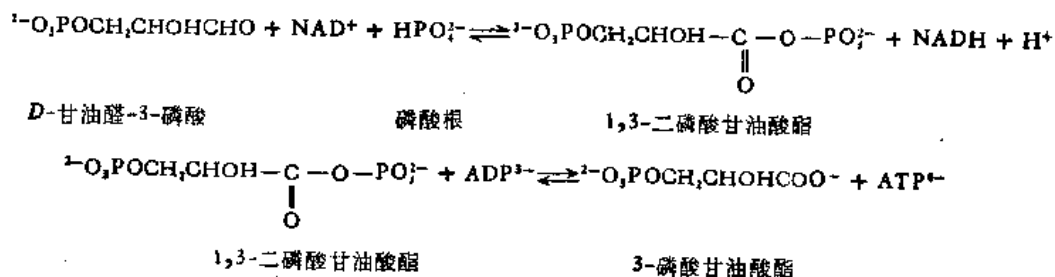
现在我们只拿碳水化合物氧化过程中的一个步骤来仔细讨论一下。

虽然糖原酵解中没有“净”的氧化反应，但是在某些个别的反应中却包含着氧化反应和还原反应。大约在十一步反应的中途，有D-甘油醛-3-磷酸和它的氧化产物3-磷酸甘油酸



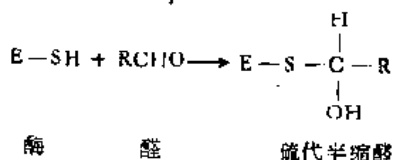
油酸产生。在这个转变过程中，一个磷酸离子结合到ADP上，产生一个ATP分子。

实际上这里包含有两个反应。首先，D-甘油醛-3-磷酸被氧化，但不是直接生成相应的酸，即3-磷酸甘油酸，而是获取一个磷酸离子而形成混合酸酐，1,3-二磷酸甘油酸酯。



它是一种高度活泼的磷酰化试剂。在第二步反应中，它把一个磷酰基转移给ADP以形成ATP。

所有这些反应是怎样发生的呢？第一个反应所需的酶是甘油醛-3-磷酸脱氢酶（“使甘油醛-3-磷酸脱氢的酶”）。它的作用决没有搞得像糜蛋白酶那样清楚，但让我们来看可能发生的一种情况：酶的一个巯基（—SH）加到甘油醛-3-磷酸的羰基上。



因为硫醇是醇的硫类似物，所以产物是一个半缩醛，更确切地说产物是个硫代半缩醛。像别的半缩醛一样，它既是醚（硫醚）又是醇。这种醇基特别容易氧化成羰基。

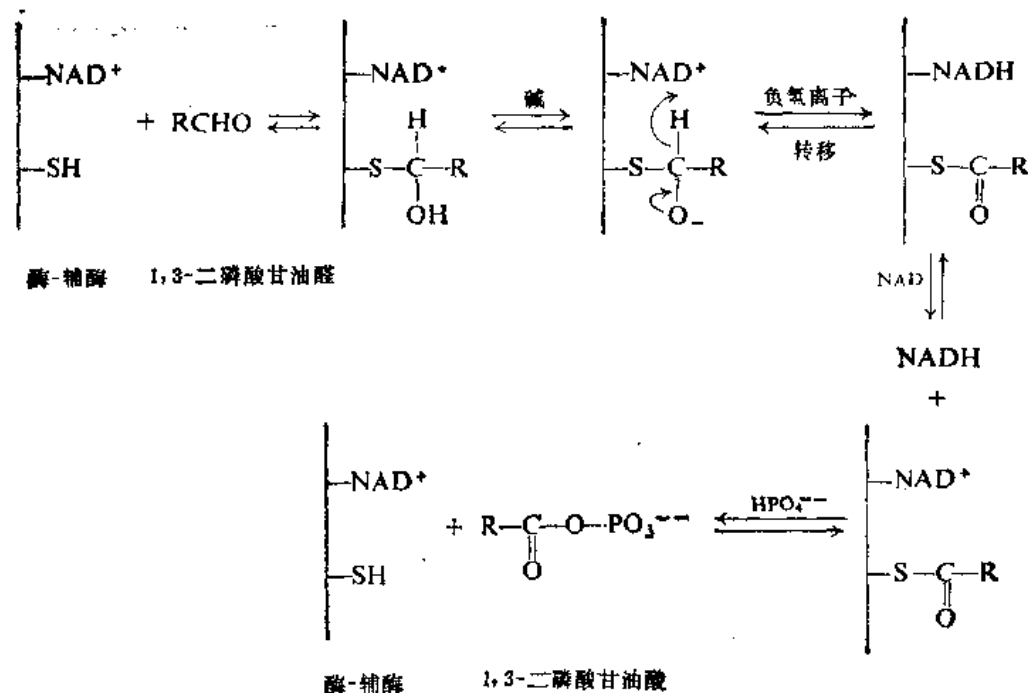


图 31.3 甘油醛-3-磷酸的酶催化变成1,3-二磷酸甘油酸。

氧化剂是烟酰胺腺嘌呤二核苷酸 (NAD)，它是一种像 ATP 那样的在这些反应中经常出现的化合物。我们记得 (30.15 节) 这里的官能团应是吡啶环，它能接受一个负氢离子而形成 NADH。NAD 像上述半缩醛部分一样，也是与酶相结合的，而且结合是在容易发生反应的部位上 (图 31.3)。

• 氧化反应将硫代半缩醛转变成硫醇酯——一个酰基酶。像其它的酯一样，这种酯容易发生酰基上的亲核取代反应。它可被作为亲核剂的磷酸根离子所断裂，在酶中再生出巯基。另一产物是1,3-二磷酸甘油酸。这个分子在3位上(仍然)是一个磷酸酯，而在1位上则已变成一个混合酸酐。

酸酐中的磷酰基很容易被转移；在另一个酶催化反应中，1,3-二磷酸甘油酸与 ADP 反应，产生3-磷酸甘油酸和 ATP。3-磷酸甘油酸在糖原酵解反应中继续起作用。

ATP 可用作磷酸化试剂：例如将一个 D-葡萄糖分子转变成 D-葡萄糖-6-磷酸以帮助另一分子葡萄糖开始进行糖原酵解反应；协助合成脂肪酸；改变肌动蛋白和肌球蛋白之间的交联从而引起肌肉的收缩。

所生成的 NADH 也可用来做工作，即起还原剂的作用。例如它可在糖原酵解的最后一步中使丙酮酸还原成乳酸。它把使它成为还原剂的额外电子传递出去，最后被分子氧所接受。

这里我们接触的虽然是一个生疏而复杂的化学领域，但是在它中间我们认出许多种熟悉的化合物——例如半缩醛，酯，酸酐和羧酸——和许多种熟悉的反应——例如羰基的亲核加成反应，负氢离子的转移和酰基上的亲核取代反应。

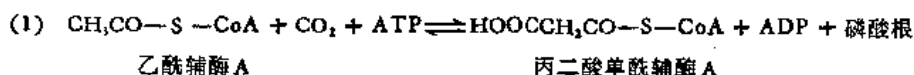
31.7 脂肪酸的生物合成

当动物吃进去的碳水化合物超过它的消耗量时，它就把过量的部分贮存起来。有些以多糖糖原(29.9节)的形式，但大部分则以脂肪的形式贮存起来。我们知道(27.2节)，脂肪是甘油三羧酸酯，在大多数情况中它是一些从含有偶数碳原子的长直链羧酸衍生出来的酯，以上所说的这种偶数，是生物体内脂肪合成方式的自然结果。

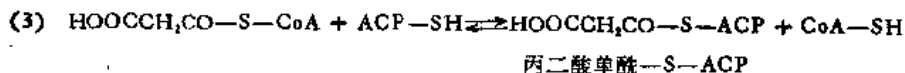
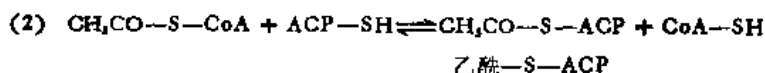
脂肪酸中碳的数目成偶数这是因为这些酸是由乙酸单元每次以两个碳原子逐步建成的。这些乙酸单元来自乙酰辅酶 A；即是由乙酸和辅酶 A (31.5 节) 衍生的硫醇酯。而乙酰辅酶 A 本身，正如我们已经看到的，能在糖原酵解过程中形成，或者通过脂肪酸的氧化而产生。

现在我们要看一下脂肪酸是如何从乙酰辅酶A形成的。像以前一样，我们必须认识到，每一个反应都是由特殊的酶催化的，分好多步进行的——这些步骤都通过某种有酶参与的直接的、道地的化学途径。

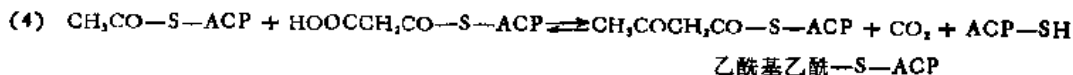
首先,乙酰辅酶A吸收二氧化碳形成丙二酸单酰辅酶A(1)。(可用它来说明上面所提出的论点:这一步不是直接发生的,二氧化碳先和酶——乙酰辅酶A羧化酶——的辅基结合,然后再转移到乙酰辅酶A中去。)正像 Grignard 试剂的碳酸化反应那样,乙酰辅酶A的 α -碳必定具有某种方式的类似于负碳离子的性质。



在余下的几步中,乙酸和丙二酸并不是以辅酶A酯的形式起作用,而是以酰基载体蛋白(ACP)的硫醇酯起作用。ACP是一种带有和辅酶A非常相似的辅基的小蛋白质。这些酯是通过(2),(3)两步形成的,可以认为这些是酯交换反应的例子。



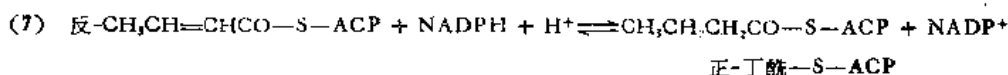
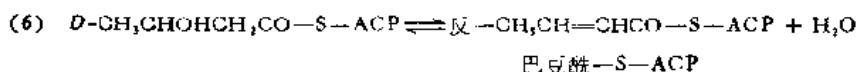
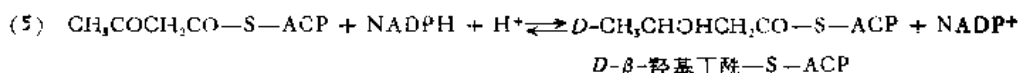
许多类似的循环中的第一个现在开始，乙酰-S-ACP 与丙二酸单酰-S-ACP 缩合 (4)，产生一条四碳链。



至此可以看到,这一步和丙二酸酯合成法(26.2节)非常相似。反应(1)中所结合进去的二氧化碳在这儿又被释放出来; CO_2 的作用在于产生丙二酸酯,后者具有很高的酸性的 α -氢和类负碳离子的 α -碳。这里正像试管中进行的合成一样,碳-碳键的形成是至为重要的;这里也正像试管中所进行的合成那样,类负碳离子的碳起着关键作用。在丙二酸酯合成法中,脱羧反应是接在缩合反应的后面的。这里,这两步反应似乎是同时进行的,二氧化碳的失去为反应提供了推动力。

以后几步全和我们的实验室方法相似：还原成醇(5)，脱水(6)，氢化(7)。(5)和

(7) 的还原剂都是还原了的烟酰胺腺嘌呤二核苷酸磷酸, NADPH(30.15 节)。



这样就得到了一个直链的饱和脂肪酸, 并且再可由它出发进行上述循环, 即先和丙二酸单酰-S-ACP 反应, 然后再脱羧, 还原, 脱水, 氢化。经过这样的七次循环以后, 就可到达十六碳的酸, 棕榈酸——到了这一步, 由于某种原因, 反应停止了。虽然还可再加上一些碳原子, 但得通过一种不同的方法。双键也可以引进, 这就形成了不饱和酸。最后形成了各种甘油酯: 像三酰基甘油酯, 在形成后就贮存起来, 当需要时, 经氧化而提供出能量; 还有磷酸甘油酯 (27.8 节), 用于细胞壁的建造。

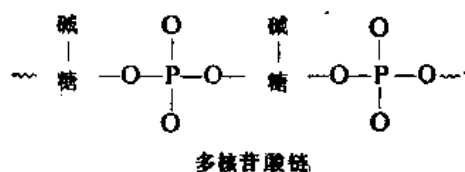
酶是非常出色的催化剂。但是尽管有酶的强有力的帮助, 这些生物反应仍然要寻找最容易的途径进行。在进行这些反应时, 同样利用了有机化学家所利用的各种结构效应: α -氢的酸性, 特定基团的离去能力, 以及 β -酮酸的容易脱羧性。

31.8 核蛋白和核酸

在活的细胞中都有核蛋白, 核蛋白是由蛋白质和另一种天然高聚物, 核酸, 结合而成的。在所有化学领域中, 核酸的研究或许是最令人兴奋的, 因为这些化合物是遗传物质。这里我们要很简略地看一下核酸的结构, 然后在下一节中再看一看这些结构如何和它们在遗传中极其重要的作用有关。

核酸和蛋白质虽然在化学上很不相同, 但下列方面基本相似: 都有一条长的链——一个骨架——这一点在各种核酸分子中都一样(除了长度不同以外); 在这个骨架上连有各种基团, 这些基团的性质和排列顺序决定着各个不同的核酸的特性。

蛋白质分子的骨架是一条聚酰胺链(即多肽链), 而核酸分子的骨架是一条聚酯链(称为多核苷酸链)。这种酯是由磷酸(酸的部分)和糖(醇的部分)衍生出来的。



这里的糖可以是 D -核糖 (28.12 节), 这类核酸就称为核糖核酸 (RNA); 如果是 D -2-脱氧核糖, 这类核酸就称为脱氧核糖核酸 (DNA)。(词头 2-脱氧是指 2 位上没有羟基。) 这些糖单元以呋喃糖的形式存在, 并通过 C-3 和 C-5 上的羟基和磷酸根相连 (图 31.4)。

每个糖上的 C-1 通过 β -糖苷键和一种杂环碱基相连。一个碱基-糖单元称为核苷; 一个碱基-糖-磷酸单元称为核苷酸。图 31.5 是一个核苷酸的例子。

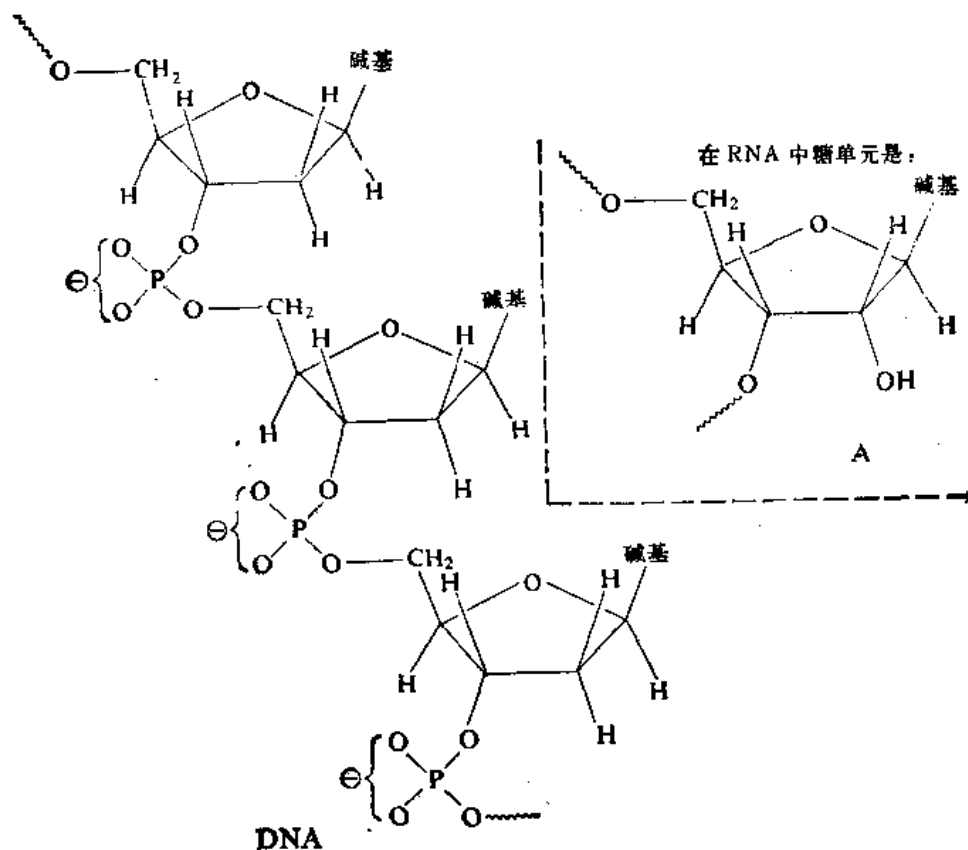


图 31.4 脱氧核糖核酸 (DNA) 和核糖核酸 (RNA)。

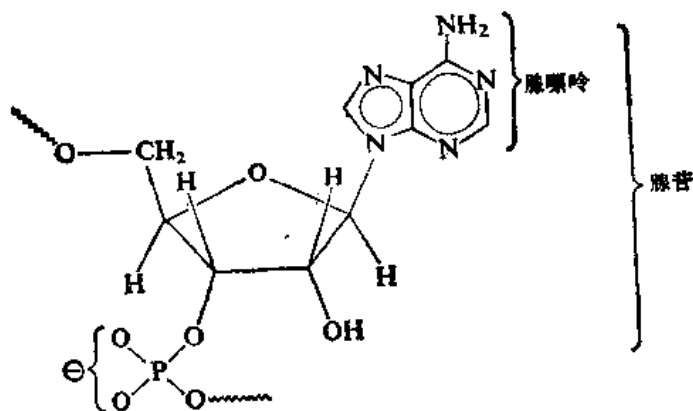


图 31.5 一种核苷酸: RNA 的一个腺苷酸单元
这里的核苷是腺苷, 杂环碱基则是腺嘌呤。

存在于 DNA 中的碱基是含有嘌呤环的腺嘌呤和鸟嘌呤以及含有嘧啶环的胞嘧啶和 RNA 含有腺嘌呤, 鸟嘌呤胞嘧啶和尿嘧啶 (见图 31.6)。

这些碱基的比例和它们在多核苷酸链上的排列顺序随着核酸的不同而不同。研究这个一级结构所用的方法基本上和研究蛋白质的方法是一样的: 通过降解并鉴定其片段。但是要对长度极大的 DNA 分子进行这项工作确实是令人望而生畏的。1968 年时有人预言即使测定一个最短的 DNA 分子内碱基的排列顺序, 很可能在 21 世纪之前还是不能完成的。可是 9 年之后 (1977) Sanger (30.9 节) 即报道了感染大肠杆菌的噬菌体 ϕ X 174 的 DNA 的全部顺序。这个 DNA 分子内的 5386 个核苷酸残基连接成了一个大

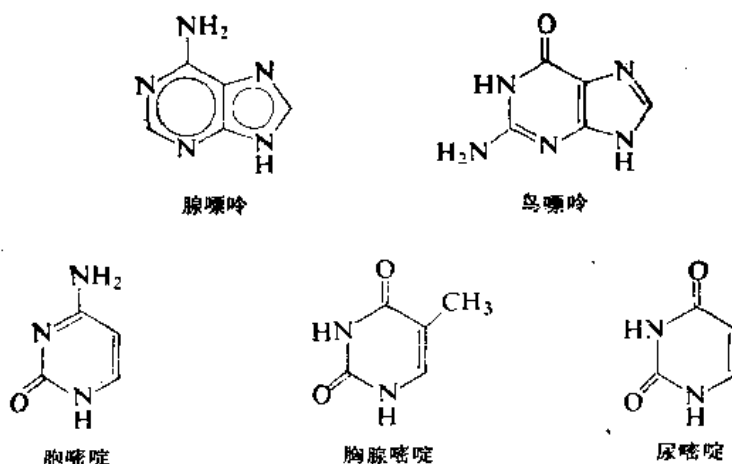


图 31.6 DNA 和 RNA 中的杂环碱基

环。

那么核酸的二级结构又是怎样的呢？1951 年秋，J. D. Watson（现在冷泉港实验室）和 F.H.C. Crick（现在剑桥大学）开始合作研究 DNA 的结构，他们采用了 Pauling 研究蛋白质所用的方法（30.16 节）。他们设计的 DNA 结构模型必须既能说明化学的和 X 射线的的数据，又必须符合 DNA 结构单元的特性，包括分子大小和形状、键角、键长、构型和构象等。在化学数据上最使人迷惑的一点，实际上也是最为重要的一点是不同的 DNA 中尽管碱基比例各不相同，但总是 $A = T, G = C$ 。

Watson 和 Crick 装配的分子模型中，各个配件都安放得很妥当，不显得拥挤，而尤其重要的是通过氢键而得到最大程度的稳定性。不但氢键的数量多，且在性质上属于那些 Pauling 曾认为是最强的氢键，如 $N \cdots H \cdots N$ 或 $N \cdots H \cdots O$ 。1953 年 4 月 Watson 和 Crick 报道了由他们提出的 DNA 结构，就是现在著名的双螺旋结构，1962 年他们获得了诺贝尔奖金。

DNA 是由两条多核苷酸链相互缠绕而形成的一个直径为 20 埃的双螺旋（图 31.7）。两个螺旋都是右手螺旋，每一圈内包含有 10 对核苷酸，每圈高度为 34 埃。两条多核苷酸链的走向是相反的，即在一条链中的核苷酸顺序为 C-3, C-5，另一条链中则为 C-5, C-3。



图 31.7 表示 DNA 双螺旋结构的示意图，两条螺旋都是右手螺旋，并按相对的方向旋进；每一圈有十对残基。两条螺旋之间存在氢键。

两条链被链上到处都是的氢键所固定。这些氢键都是腺嘌呤和胸腺嘧啶以及鸟嘌呤和胞嘧啶之间的线性氢键。因为 A 总是和 T 配对，G 总是和 C 配对，这当然就造成了 $A = T, G = C$ 。通过氢键配合的其它碱基对则不能合适地装配在这个双螺旋结构内。DNA 的两条链并不完全一样，而是互补的，一条链上的每一个 A 都与另一条链上的 T 匹配，每一个 G 和 C 匹配。

在 RNA 的二级结构中也有螺旋,但几乎都是单链螺旋。各种 RNA 分子大小相差甚远,有些像 DNA 分子那样大,有些很小,仅由几十个核苷酸组成。

以上我们只讨论了核酸的二级结构。三级或更高级的结构是指核酸与蛋白质结合的方式以及核蛋白如何缠绕折叠成染色体结构——例如一个四米长的 DNA 怎样压缩在大小仅为万分之二米的细胞内。

但双螺旋在所有这些结构中都是核心,它不仅能符合 Watson 和 Crick 提出的种种标准,而且它的简单而又巧妙的结构过去从未被人想到过,它还能说明 DNA 在贮存遗传信息和指导蛋白质合成方面所起的双重功能。

31.9 化学和遗传。遗传密码

核酸的结构与它们在遗传中的功能又是怎样联系起来的呢?核酸是在分子水平上控制遗传的。DNA 的双螺旋是生物遗传信息的仓库。信息储藏在多核苷酸链上的碱基顺序中。它是用一种只有四个字母 A.G.T.C “写成”的信息(A 代表腺嘌呤, T 代表胸腺嘧啶, G 代表鸟嘌呤, C 代表胞嘧啶)。

• DNA 必须既能储存信息,又能运用它们,DNA 通过它的两种性质来完成这项任务:(a) DNA 分子能自我复制。即能合成与原来的完全相同的另一个 DNA 分子,这一过程称为复制。(b) DNA 分子能用一种严格而又特异的方式来控制各种生物所特有的蛋白质的合成。

(所有这些都是互惠的,DNA 和蛋白质形成一种紧密交织的系统。DNA 的任何活性都需要有酶来催化,例如复制时需要 DNA 多聚酶。但酶都是蛋白质,蛋白质则又只能在 DNA 的指导下,通过酶的催化而形成)。

首先是复制问题。双螺旋中的一条链上的碱基顺序控制着另一条链上的碱基顺序,这两条链,正如 Crick 所提出的,像手和手套一样相互匹配。它们分开后,在手套的外面形成新的手套,在手套里面则又形成新的手。这样,它们的模样就被保存下来并传给下一代。

其次是指导蛋白质合成的问题。多核苷酸链上碱基的特定排列顺序指导多肽链上氨基酸残基的特定顺序的形成。蛋白质可以比做是用 20 个字母——即 20 种不同的氨基酸残基——写成的一句长句子。然而遗传信息只是用四个字母以密码形式写成的语言,每一个字代表一种特定的氨基酸。

虽然遗传密码已被破译,但这只是开始,研究还在继续,目的在于找出信息传递的途径。DNA 起一种模板作用,在这模板上形成 RNA 分子这一过程称为转录。DNA 的双螺旋有一部分松开,在两个单股的一股上形成 RNA 的链;这种过程很像 DNA 的复制,只是在这个新形成的链中,核糖代替了脱氧核糖并且只和 DNA 链的一段相当。RNA 链上碱基顺序不同于模板 DNA 上的碱基顺序,但是它是由模板 DNA 上的碱基顺序所决定的:相对于 DNA 上的每一个腺嘌呤,在 RNA 上就出现一个尿嘧啶;相对于鸟嘌呤的是胞嘧啶,相对于胸腺嘧啶的是腺嘌呤;相对于胞嘧啶的是鸟嘌呤。因此, DNA 上的 AATCAGTT 在 RNA 上就变成 UUAGUCAA 了。

有一种 RNA——确切些,称为信使 RNA——能把信息带到真正合成蛋白质的地方,即核蛋白体上。在核蛋白体上,信使 RNA 召集一系列转移 RNA,每个转移 RNA

分子都载有特定的氨基酸。转移 RNA 分子的次序——也就是把氨基酸装入蛋白质链上的顺序——取决于信使 RNA 链上的碱基顺序。例如，天冬氨酸的密码是 GAU，苯丙氨酸的密码是 UUU；缬氨酸的密码是 GUG。总共有 64 个含三个字母的密码（密码子），但是只有 20 种氨基酸，因此能导致同一种氨基酸的密码子不止一种：例如 CUU 和 CUC 都导致亮氨酸；GAA 和 GAG 都导致谷氨酸。

DNA 分子上只要有一个碱基不同，或者“读错”一个密码，都会引起氨基酸顺序的变化。例如导致镰刀型细胞贫血病的血红蛋白分子中的微小缺陷是由于个别基因——DNA 链上的一段——出了问题，看来在那里可能是密码子 GUG 代替了 GAG。有证据表明，某些抗菌素是通过改变核蛋白体导致密码的误译而使生物死亡的。

当碱基的性质被化学反应如氧化或烷基化所改变时，碱基的大小以及形成氢键的能力都会改变，这就使两条链之间碱基的配对受到损伤。这种损伤可以导致突变——碱基顺序的改变——而且，突变可使癌细胞的发生有了更大的可能性。致癌物就是通过这种方式发生作用的。其中不少是通过一个大家熟悉的反应：亲核取代，嘌呤或嘧啶环上的碱性氮对亲电子底物如环氧化合物的攻击，(34.20 节)。

因此，核酸分子的结构决定了蛋白质分子的结构，蛋白质分子的结构，决定着它们控制生命过程的方式。所以生物学越来越变成是分子的形态和大小的问题了。

进行这类工作(本章中讨论过的那些工作)的分子必定是大分子。因为只有大分子才能有无数的形状，从而进行构成生命的千变万化的反应。在所有的元素中只有碳能形成这类大分子的骨架。由此可见生物分子必定是有机分子，而生命的化学也就必然是有机化学。

习 题

1. 乙酰辅酶 A 转化为脂肪酸时，需要二氧化碳。可是当使用 ^{14}C 标记的二氧化碳时，并没有标记的碳出现在所形成的脂肪酸中。如何解释这些事实？

2. 下面两个事实对于说明糜蛋白酶的作用有什么用处？(a) 尽管事实上 $-\text{SR}$ 是一个比 $-\text{OR}$ 更好的离去基团，但是乙酸对硝基苯酯和硫代乙酸对硝基苯酯这两个酯在进行糜蛋白酶催化水解时，速率都相同，而且速率对于 pH 的相依性也一样。(b) 在糜蛋白酶催化酯 RCOOR' 的水解中，不发生氧的交换作用 (20.17 节)。

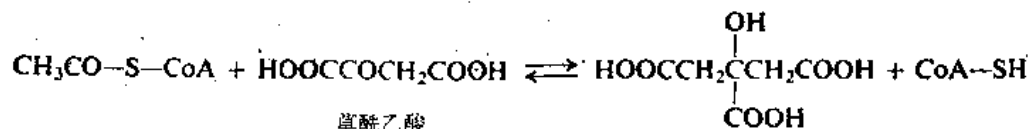
3. 在 DNA 中，碱基以下列部位和脱氧核糖链键合 (即图 31.6 中一个 H 为脱氧核糖的 C-1 所置换)：腺嘌呤和鸟嘌呤是五员环中的 NH ，胞嘧啶和胸腺嘧啶则是环下部的 NH 。

(a) 试画出一些结构以表明在腺嘌呤和胸腺嘧啶之间，鸟嘌呤和胞嘧啶之间可能存在的氢键。

(b) 你能否解释下列事实：鸟嘌呤和胞嘧啶对要比腺嘌呤和胸腺嘧啶对把两条链结合更为牢固。

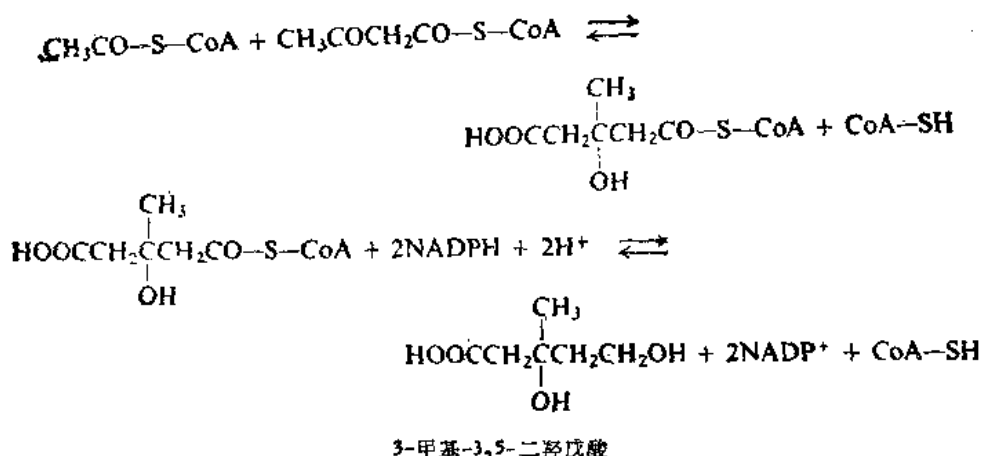
4. 说出在下列各方程式所示的酶催化反应中包含着哪些基本有机化学。

(a) 乙酰辅酶 A 为了能从它的生成场所——线粒体——通过膜而进入形成脂肪酸的细胞质中，它转化成柠檬酸。



(b) 胆固醇是由焦磷酸异戊烯酯衍生出来的异戊二烯单元所构成的(8.26 节)，而焦磷酸异戊

烯酯则由甲羟戊酸形成。



5. 1904年, Franz Knoop曾提出过脂肪酸的生物氧化过程的方案。五十年后, 证明他的设想是正确的。在他的关键实验中, 他用结构式为 $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ 的脂肪酸喂兔子。当侧链 $(n+1)$ 为偶数碳时, 从兔尿中排泄出一种苯乙酸 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$) 的衍生物; 当为奇数时, 排泄出来的是苯甲酸的衍生物。从这些实验结果中, 你能得出那种一般的假说?

6. 在实际的糖原酵解裂解反应中, *D*-果糖-1,6-二磷酸被转化成 *D*-甘油醛-3-磷酸和二羟基丙酮 ($\text{CH}_2\text{OHCOCH}_2\text{OH}$)。这基本上是一种什么反应? 对它提出一个可能的机理, 当然, 不考虑酶的十分重要的作用。(提示: 所需的酶称为醛缩酶。见问题 21.14)

7. 能被视紫红质吸收的电磁辐射的特定波长称为“可见光”(17.3节)。设想某种动物的视觉依赖于一种简单的, 非共轭的烯烃而不是视黄醛的顺-反异构作用, 那么对这种动物来说其“可见光”的电磁辐射波长应是怎样的?

8. RNA 水解时, 所得四种碱基的量之间不像 DNA 的四种碱基那样具有一定的关系。这一事实对 RNA 的结构说明了什么?

9. 在转录过程中, DNA 双链局部解开, 只有其中一条链作为 RNA 合成的模板。如果两条分开的链都作为模板, 有什么缺点?

第三部分 专 题

第三十二章 α, β -不饱和羰基化合物

共 轭 加 成

32.1 结构和性质

一般说来, 一个含有碳-碳双键和碳-氧双键的化合物应兼有这两种官能团的特征性质。一个不饱和酯或不饱和酮中的碳-碳双键能进行酸和卤素的亲电加成、氢化、羟基化和断裂反应; 其羰基则能进行酯的典型的亲核取代反应或酮的典型的亲核加成反应。

问题 32.1 下列反应的产物将是什么?

- (a) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOH} + \text{H}_2 + \text{Pt}$
- (b) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5 + \text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{热}$
- (c) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOCH}_3 + \text{I}_2 + \text{OH}^-$
- (d) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2 + \text{酸性催化剂}$
- (e) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO} + \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$
- (f) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOC}_6\text{H}_5 + \text{O}_3$, 然后再加 $\text{Zn} + \text{H}_2\text{O}$
- (g) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO} + \text{过量的 } \text{H}_2 + \text{Ni}$, 加热, 加压。
- (h) 反- $\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH} + \text{Br}_2/\text{CCl}_4$
- (i) 反- $\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH} + \text{冷的碱性 } \text{KMnO}_4$

问题 32.2 根据下列事实, A, B 和 C 是什么?

- (a) 肉桂醛 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCHO}$) + H_2 + Ni, 在低温和低压下 \rightarrow A
- (b) 肉桂醛 + H_2 + Ni, 在高温和高压下 \rightarrow B
- (c) 肉桂醛 + 9-BBN, 然后用 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \rightarrow$ C

	A	B	C
KMnO_4 试验	+	-	+
Br_2/CCl_4 试验	-	-	+
Toilens 试验	+	-	-
2,4-(NO_2) $_2$ PhNHNH $_2$ 试验	+	-	-

在 α, β -不饱和羰基化合物中, 碳-碳双键和碳-氧双键之间只隔开一根碳-碳单键; 也就是说, 这两根双键是共轭的。由于这种共轭, 这类化合物不仅具有两种官能团各自的性

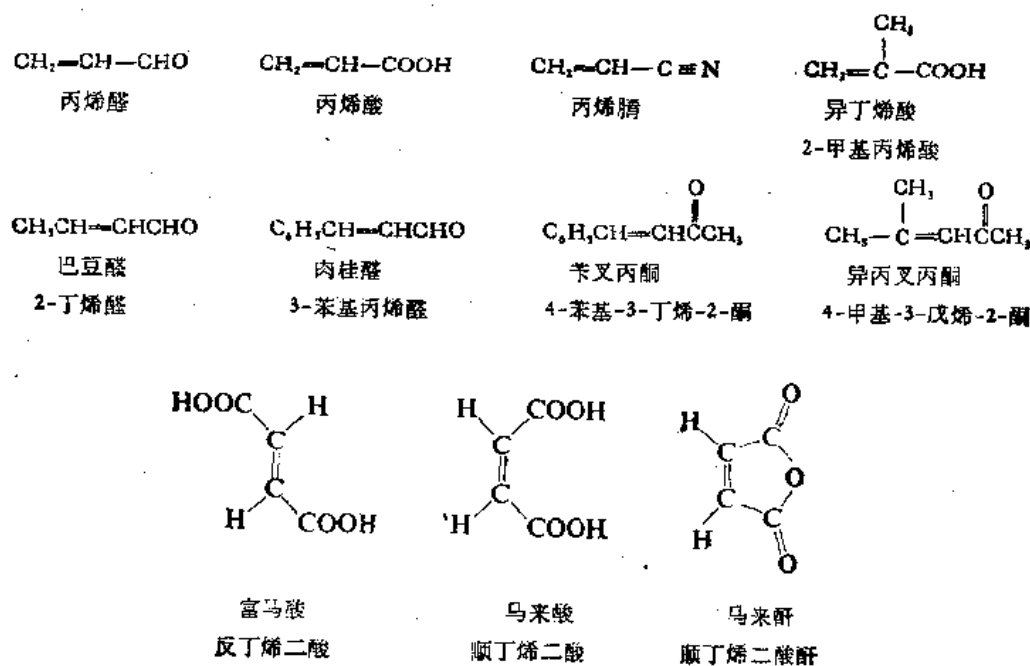


质,而且还具有另外的性质。在这一章中,我们主要讨论 α, β -不饱和化合物以及这种共轭体系的特征性反应。

表 32.1 α, β -不饱和羰基化合物

名 称	分 子 式	熔 点 (°C)	沸 点 (°C)
丙烯醛	$\text{CH}_2=\text{CHCHO}$	-88	52
巴豆醛	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$	-69	104
肉桂醛	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCHO}$	-7	254
异丙叉丙酮	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOCH}_3$	42	131
苯叉丙酮	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOCH}_3$	42	261
二苯叉丙酮	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOCH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$	113	
苯叉苯乙酮(查耳酮)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOC}_6\text{H}_5$	62	348
双胍酮[苯基(α -甲基苯乙炔基)酮]	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCOC}_6\text{H}_5$		150-5 ¹
丙烯酸	$\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$	12	142
巴豆酸	反- $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOH}$	72	189
异巴豆酸	顺- $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOH}$	16	172 分解
甲基丙烯酸	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	16	162
山梨酸	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CHCOOH}$	134	
肉桂酸	反- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOOH}$	137	300
马来酸	顺- $\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	130.5	
富马酸	反- $\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	302	
马来酐		60	202
丙烯酸甲酯	$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$		80
甲基丙烯酸甲酯	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$		101
肉桂酸乙酯	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	12	271
丙烯腈	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$	-82	79

表 32.1 列出了这些化合物的几个较重要者。其中好多化合物具有俗名,学生肯定会遇到这些俗名。例如:



32.2 制 法

制备这类化合物有几种通法：**醇醛缩合**，可用来制备不饱和醛、酮； **α -卤代酸的脱卤化氢反应**和 **perkin 缩合反应**，可用来制备不饱和酸。此外，还有一些只对制备个别化合物有用的方法。

所有这些方法都应用了我们已经熟悉的化学：烯烃和羰基化合物的基本化学。

问题 32.3 写出下列各化合物的合理的合成法：

- (a) 从乙炔合成巴豆醛
- (b) 从碳原子数较少的化合物合成肉桂醛
- (c) 从碳原子数较少的化合物合成肉桂酸
- (d) 通过丙二酸酯合成法合成 4-甲基-2-戊烯酸

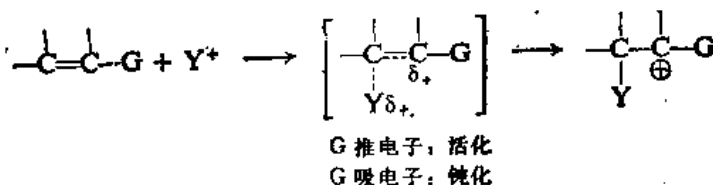
问题 32.4 下面一些化合物在工业上对聚合物制造具有重要意义：丙烯腈（制造腈纶），丙烯酸甲酯（制造丙烯酸酯树脂），甲基丙烯酸甲酯（制造有机玻璃）。写出合成下列各物的合理的工业方法：(a) 从乙烯合成丙烯腈；(b) 从乙烯合成丙烯酸甲酯；(c) 从丙酮和甲醇合成甲基丙烯酸甲酯。(d) 这些化合物的聚合是与乙烯，氯乙烯等（9.31 节）的聚合相似的。试写出各聚合物的结构式。

问题 32.5 丙烯醛（ $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$ ）是由甘油和硫酸氢钠（ NaHSO_4 ）加热制得的。(a) 写出这个合成中的可能的步骤，其中包括酸催化的脱水反应和酮式-烯醇式互变异构。（提示：哪一种—OH 较易除去，伯还是仲？）(b) 怎样使丙烯醛转变成丙烯酸？

32.3 官能团的相互作用

我们已经知道（8.15 节），在亲电加成反应中，碳-碳双键被推电子的取代基所活化，而被吸电子的取代基所钝化，碳-碳双键充当亲电试剂的电子源；它提供电子的有效性决定于它所连接的基团，更具体地说，推电子取代基能分散发展出来的正电荷从而使形成正碳离子的过渡态稳定；反之，吸电子取代基能加强正电荷，从而使过渡态不稳定。

亲电加成反应



$\text{C}=\text{O}$ ， $-\text{COOH}$ ， $-\text{COOR}$ 和 $-\text{CN}$ 都是强的吸电子基团，因此可以预料，在亲电加成反应中，它们要使碳-碳双键钝化。事实确实如此： α, β -不饱和酮，酸，酯和腈通常对诸如溴和卤化氢之类的试剂的活性要比简单烯烃小。

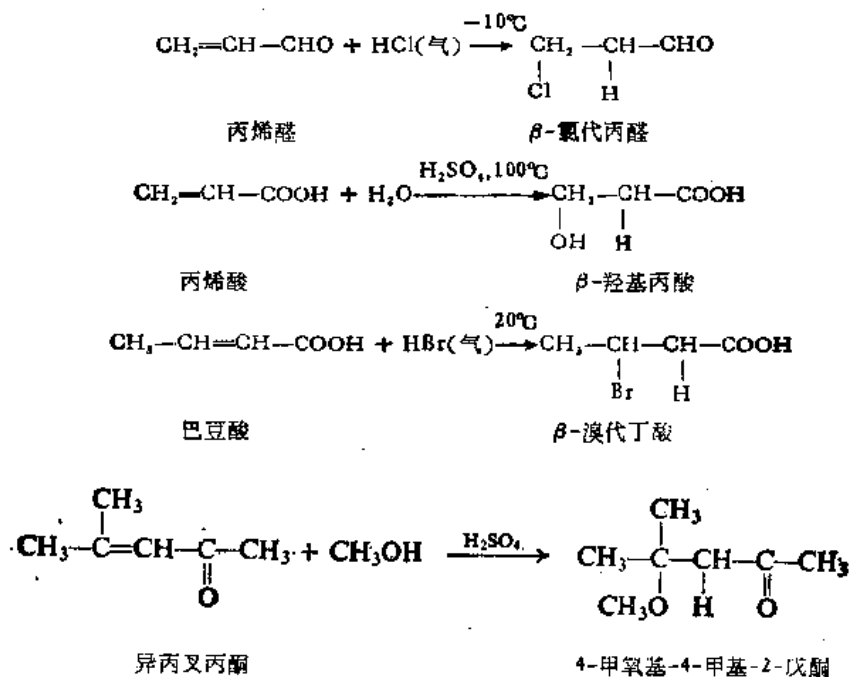
但是，这种强烈吸电子性使碳-碳双键对寻求电子的试剂变得钝化，而使碳-碳双键对富有电子的试剂变得活化。因此， α, β -不饱和酮、酸、酯或腈中的碳-碳双键很易遭受亲核进攻，能进行一系列**亲核加成反应**，这种反应对简单烯烃来说是罕见的。正如我们将要学到的（32.5 节），对亲核试剂的活性不单单是由于这些取代基的诱导效应，而主要是由于

它们与碳-碳双键共轭而造成的。

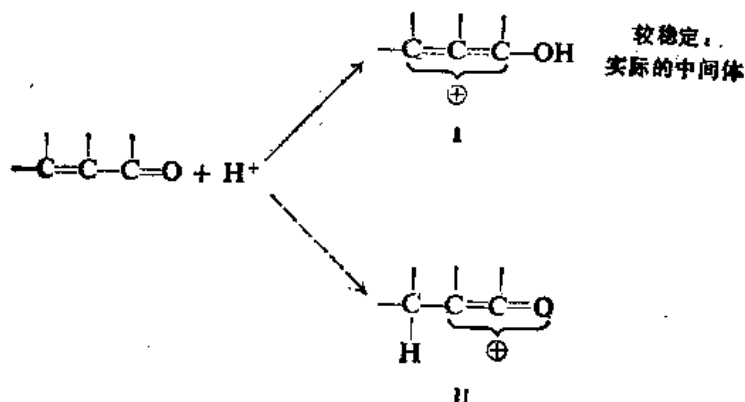
32.4 亲电加成反应

羰基的存在不但降低了碳-碳双键对亲电加成的活性，而且还能控制加成反应的取向。

一般说来，不对称试剂对 α, β -不饱和羰基化合物的加成的方式是：氢连接到 α -碳上，负性基团连接到 β -碳上。例如：



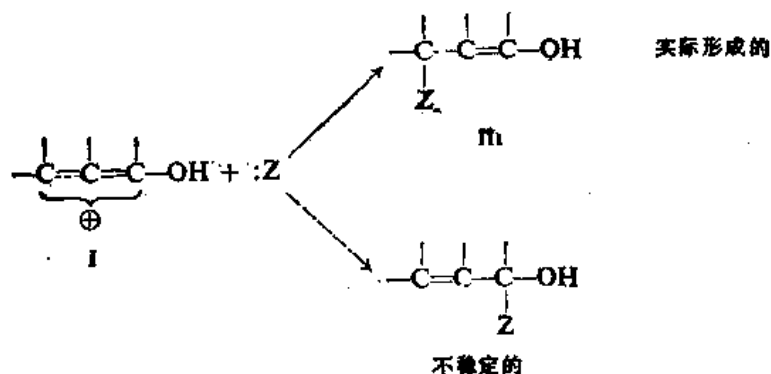
对简单烯烃的亲电加成的方式是以生成最稳定的正碳离子中间体为准。对 α, β -不饱和羰基化合物的加成同样符合这个原则；但是为了说明确是这样，就必须把共轭体系作为整体来看。正如在共轭二烯（9.26 节）中一样，加成优先发生在共轭体系的一端，因为这样就会产生（步骤 1）受共振稳定的正碳离子。加到羰基氧的一端将产生正离子 I；加到 β -碳的一端将产生正离子 II。



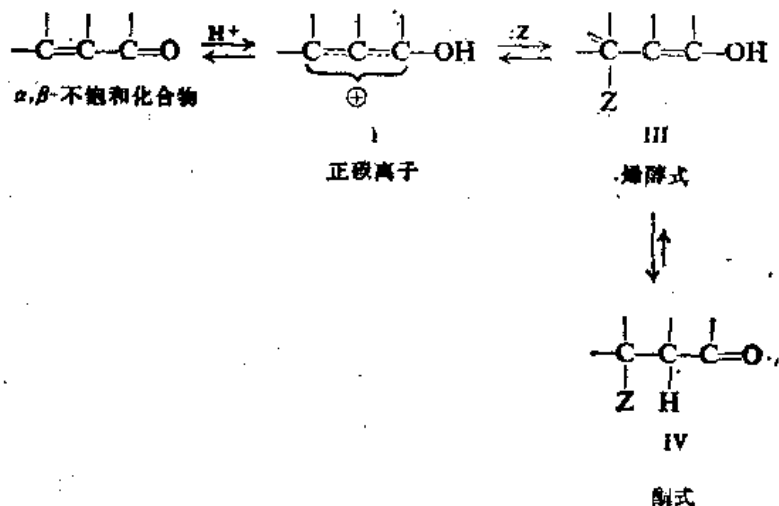
这两个正离子中，I 是比较稳定的，因为正电荷只由碳原子所携带，而不是部分地由强电

负性的氧原子来携带。

在加成的第二步中，一个负离子或碱分子连接到杂化离子 I 的羰基碳上或 β -碳上。

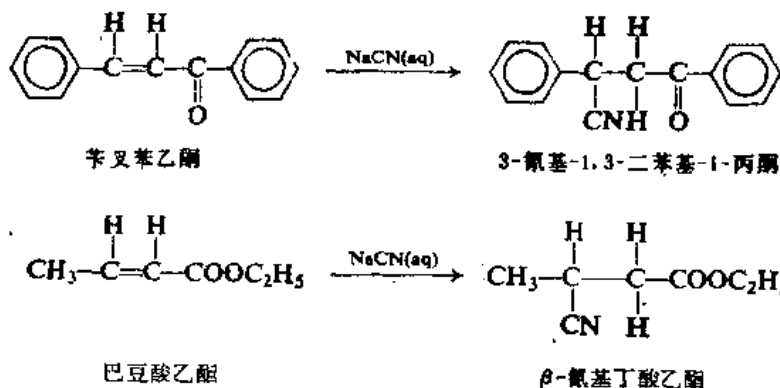


在这两种可能性中，只有加到 β -碳上才产生一个稳定的产物 (III)，后者就是饱和羰基化合物的烯醇式。这个烯醇式然后互变异构成酮式，成为实际所观察到的产物 (IV)。



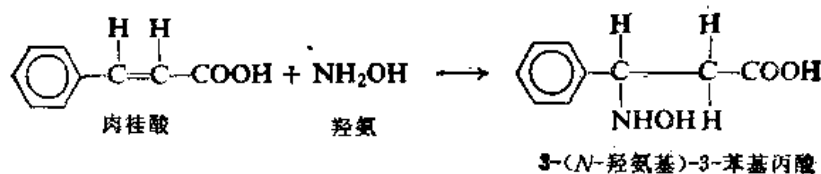
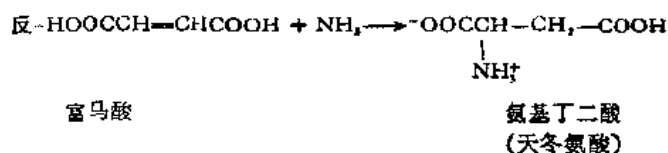
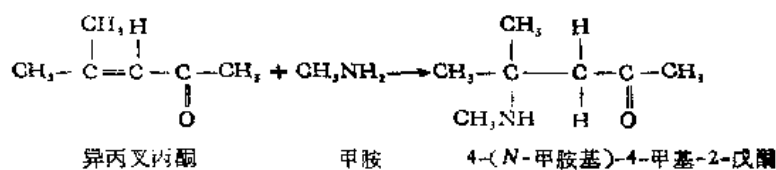
32.5 亲核加成反应

氰化钠水溶液使 α, β -不饱和羰基化合物转变成 β -氰基羰基化合物。这个反应等于把 HCN 的组成部分加到了碳-碳双键上。例如：

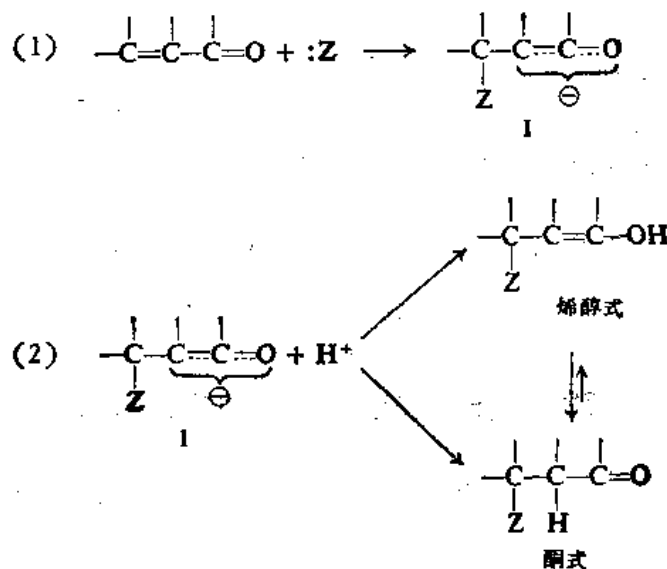


氨或某些氨的衍生物(胺, 羟胺, 苯肼, 等等)也能加到 α, β -不饱和羰基化合物上生成

β -氨基羰基化合物。例如：



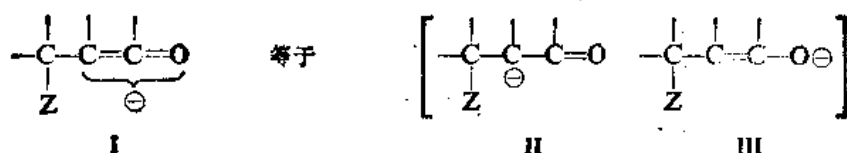
这些反应被认为是按下面机理进行的：



亲核试剂加到碳-碳双键上生成杂化负离子 I (步骤 1)，它从溶剂得到一个氢离子 (步骤 2) 而生成最终产物。这个氢离子可以加到 α -碳上，也可以加到氧上，因此生成产物的酮式或烯醇式；但不管是哪种情况，最终都得到同样的平衡混合物，其中主要是酮式。

在刚才所讲的例子中，亲核试剂：Z 可以是强碱性的负离子： CN^- ，也可以是像氨及其衍生物之类的中性碱： NH_2-G 。这些正是以前见过的能和简单醛酮的羰基加成的试剂。(实际上，亲核试剂难得能加到 α, β -不饱和醛的碳-碳双键上，而是加到非常活泼的羰基上。)

这些亲核试剂对共轭体系的加成方式以能形成最稳定的负离子中间体为准的。最稳定的负离子是 I，它是 II 和 III 的杂化体。

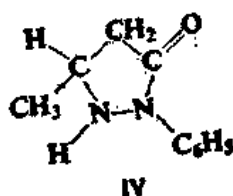


同通常一样,加成的第一步是发生在共轭体系的末端,在这个例子中是发生在 β -碳这一端,这样能使电负性的氧容纳负电荷。

因此, α,β -不饱和羰基化合物起亲核加成的倾向,并不单单由于羰基的吸电子能力,而是由于有允许形成共振稳定的负离子 I 的共轭体系的存在而造成的, α,β -不饱和醛、酮、酸、酯和腈在合成上的重要性,就是由于它们能提供这样一个共轭体系而造成的。

问题 32.6 绘出在共轭体系的每个其它位置上起亲核加成时期望得到的负离子的结构,并将其稳定性与 I 的稳定性作比较。

问题 32.7 用苯肼处理巴豆酸 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOH}$ 时,产生化合物 IV。



试问 IV 属于哪一类化合物? 如何说明它的形成? (提示: 见 20:11 节。)

问题 32.8 用氨处理丙烯腈 $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ 时,产生两种产物: β -氨基丙腈 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ 和二 (β -腈乙基) 胺 $\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ 的混合物。如何说明它们的形成?

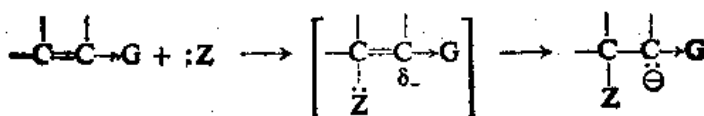
问题 32.9 用甲胺处理丙烯酸乙酯 $\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$ 时,生成 $\text{CH}_3\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ 。如何说明它的形成?

32.6 亲核加成和亲电加成的比较

可以看出亲核加成和亲电加成非常相似: (a) 加成分两步进行; (b) 第一步,即起控制作用的一步,是形成一个中间体离子; (c) 加成的取向和活性都由中间体离子的稳定性所决定,或者,更确切地说,是由导致形成此中间体离子的过渡态的稳定性所决定的; (d) 这种稳定性依赖于电荷的分散。

当然,亲核加成和亲电加成之间的不同在于中间体离子带相反的电荷: 亲核加成中的是负的,亲电加成中的是正的。因此,取代基的影响正好相反。吸电子基团钝化碳-碳

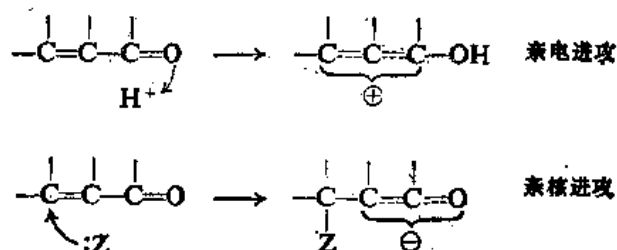
亲核加成反应



G 吸电子, 活化

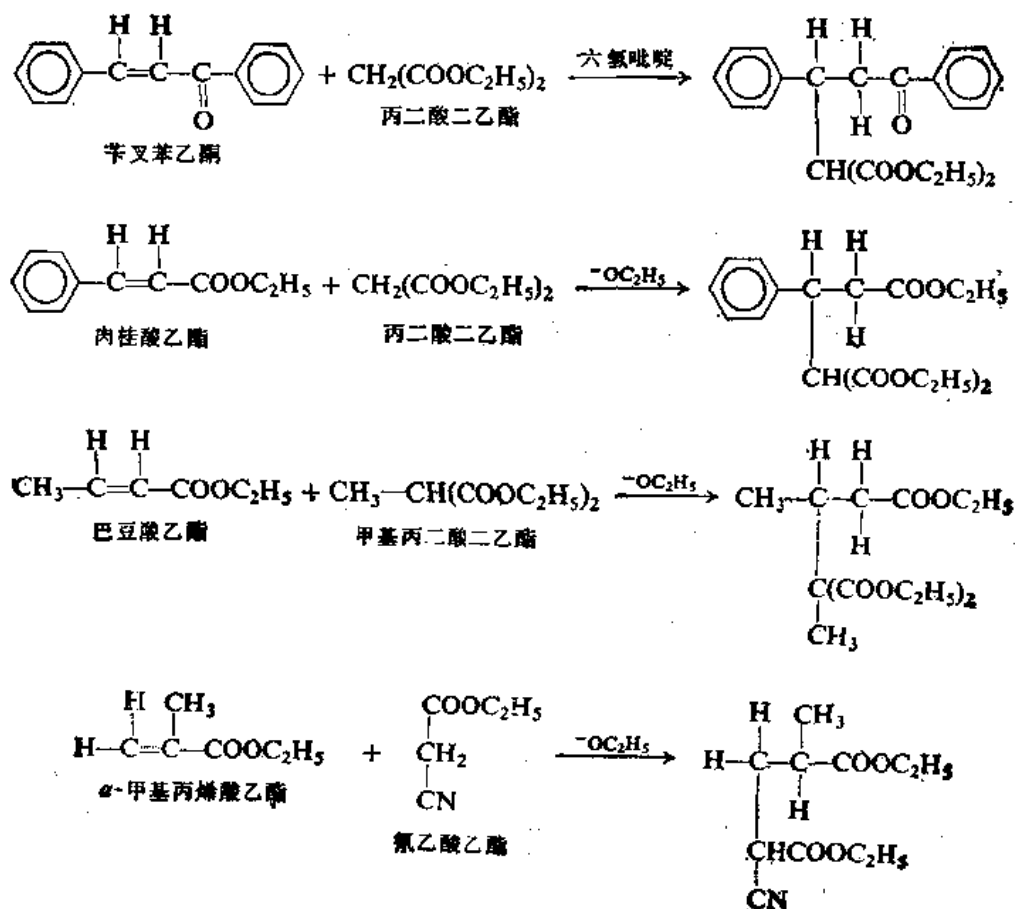
双键的亲电加成,但活化的碳-碳双键的亲核加成。吸电子基团通过帮助正在发展出来的负电荷分散而使亲核加成反应中导致形成中间体离子的过渡态得到稳定:

对 α, β -不饱和羰基化合物的加成作用,最好是按照整个共轭体系遭受进攻的观点来加以理解。为了生成最稳定的中间体离子,这一进攻必须发生在共轭体系的一端。亲核试剂进攻 β -碳,形成一个其中的负电荷部分地由电负性的氧原子来容纳的离子;亲电试剂则进攻氧,形成一个其中的正电荷由碳来容纳的正碳离子。

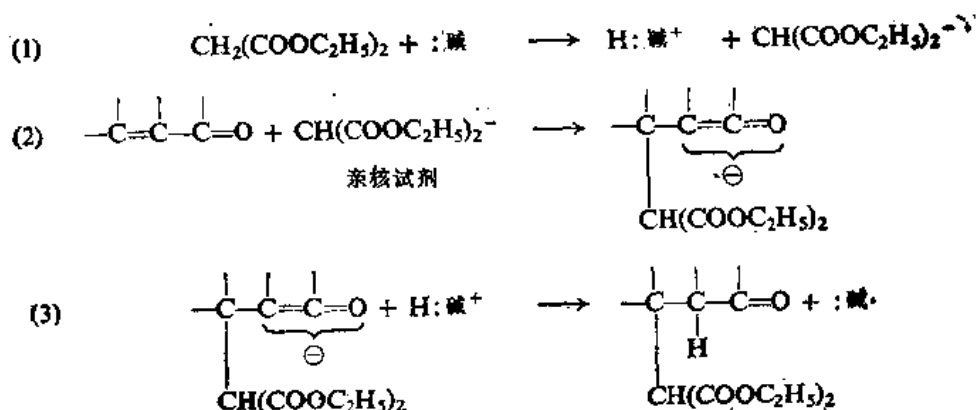


32.7 Michael 加 成

负碳离子和 α, β -不饱和羰基化合物的亲核加成称为 **Michael 加成**,它在合成中具有特殊的重要性。像在第二十六章中所学过的负碳离子的反应一样,这个反应导致形成碳-碳键。例如:

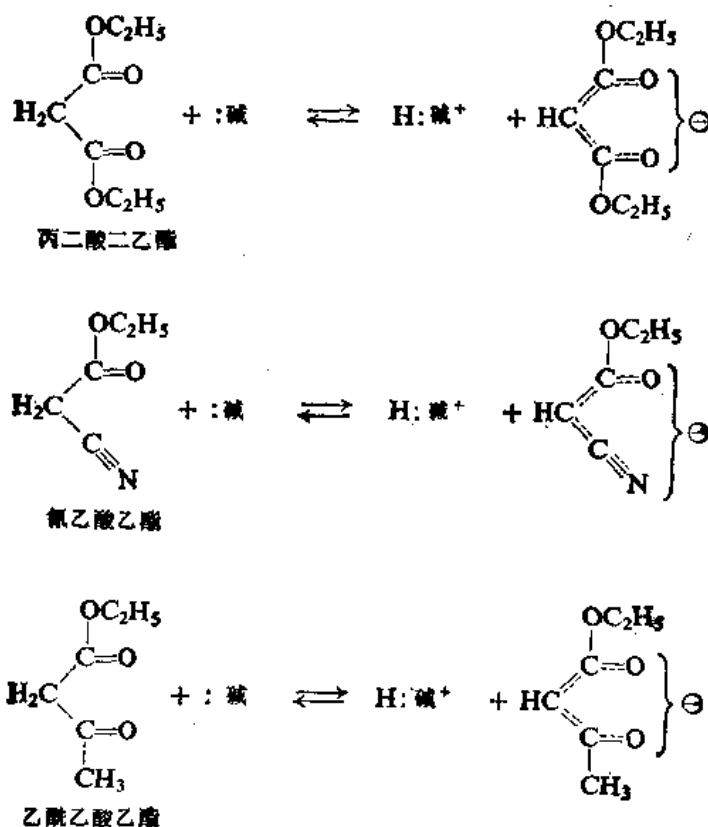


Michael 加成被认为是按下列机理进行的(这里用丙二酸酯为例):



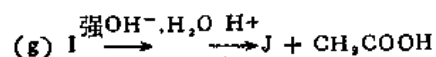
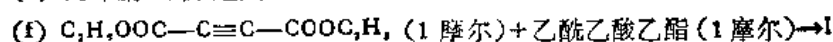
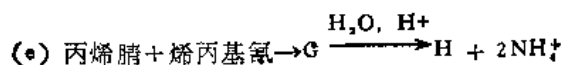
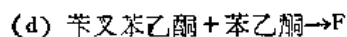
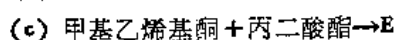
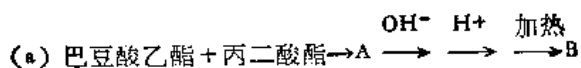
碱的作用是从丙二酸酯夺取一个氢离子(步骤 1),从而产生一个负碳离子,后者再作为一个亲核试剂按通常的方式进攻共轭体系(步骤 2)。

一般说来,负碳离子赖以由生的化合物必须具有相当的酸性,以便得到可观浓度的负碳离子。这种化合物常常是含有两侧各接 1 个吸电子基团的一 CH_2 —或一 CH —基团的化合物,这两个吸电子基团能协助容纳负离子的负电荷。所以像氰乙酸乙酯和乙酰乙酸乙酯那样的化合物可代替丙二酸酯而被使用。



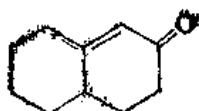
氨、伯胺和仲胺是 Michael 加成反应特别强的催化剂。它们在这反应中似乎起着特殊的作用:不仅仅是从试剂夺取一个质子生成负碳离子,而且与底物的羰基反应形成对亲核加成特别活泼的亚胺或亚胺离子(26.8 节)。

问题 32.10 预测下列 Michael 加成的产物:



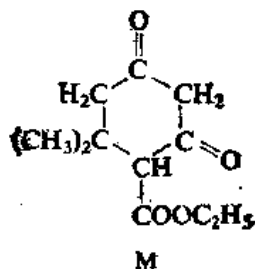
问题 32.11 甲醛在乙氧基离子存在下和丙二酸酯反应生成 K, C₆H₁₁O₄。试问 (a) K 的结构是什么? (提示: 见问题 26.3.) (b) 如何能将 K 转变成 L, (C₆H₅COO)₂CHCH₂CH₂COOC₆H₅? (c) L 经过水解、酸化和加热后, 你将得到什么化合物?

问题 32.12 如何能将甲基乙烯基酮和环己酮的混合物通过 Michael 加成和醇醛缩合转变成 Δ^{1,9}-八氢萘酮。



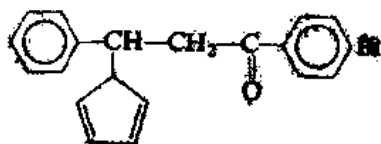
Δ^{1,9}-八氢萘酮

问题 32.13 当异丙叉丙酮 (CH₃)₂C=CHCOCH₃ 在乙醇钠存在下用丙二酸二乙酯处理时, 得到化合物 M。 (a) 简述其形成的步骤。 (b) 如何能将 M 转变成 5,5-二甲基-1,3-环己二酮?



M

问题 32.14 在六氢吡啶(一种仲胺, 22.14 节)存在下, 1,3-环戊二烯和苯叉对溴苯乙酮作用生成 N。简述其形成的步骤。



N

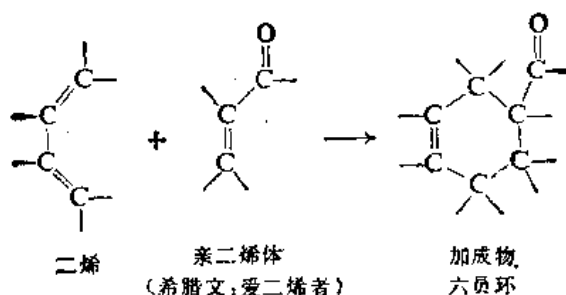
问题 32.15 (a) 以在二甲胺存在下丙二酸二乙酯加成到苯叉苯乙酮为例子, 说明如何形成亚胺离子, 并在此反应中作为一个中间体。

(b) 如何说明这种亚胺离子对亲核加成具有高的活性?

(c) 为什么叔胺在 Michael 加成中不起特殊的催化作用?

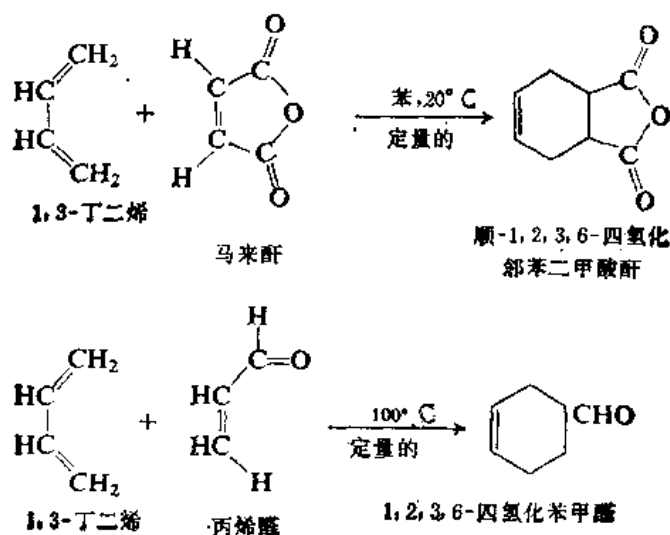
32.8 Diels-Alder 反 应

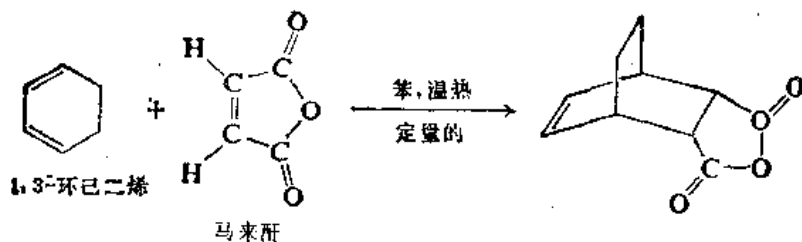
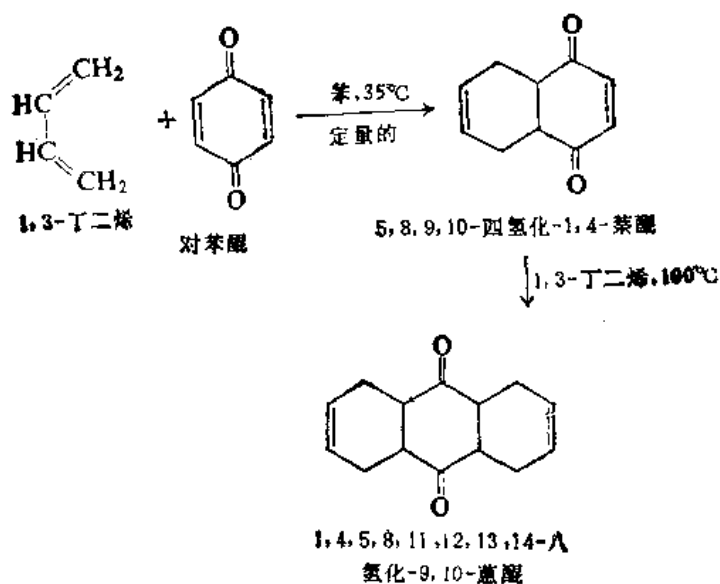
α, β -不饱和羰基化合物能和共轭二烯烃所发生一种极端有用的反应, 称为 **Diels-Alder 反应**(或称二烯合成)。这是一个加成反应, 其中共轭二烯体系中的 C-1 和 C-4 与不饱和羰基化合物中双键的两个碳连接起来, 形成一个六元环, 几乎可以肯定这个反应是协同的、一步的机理; 两个新的碳-碳键都在同一过渡态中部分形成, 尽管并不需要达到同样的程度。



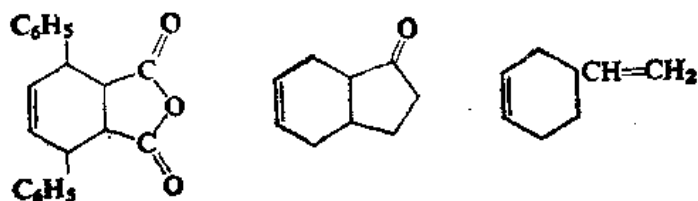
Diels-Alder 反应是环加成反应最重要的例子, 这将在 33.9 节中要作进一步的讨论, 因为反应包括一个 4π 电子体系(二烯体)和一个 2π 电子体系(亲二烯体), 所以称它为 $[4+2]$ 环加成。

Diels-Alder 反应之所以有用, 不仅因为它能生成一个环, 而且还因为许多反应物都很容易起这个反应。亲二烯体中有吸电子取代基时有利于反应的进行, 但即使是简单的烯烃也能起反应。通常只要把反应物混合在一起就能起反应, 并放出热量, 下面是几个 Diels-Alder 反应的例子:

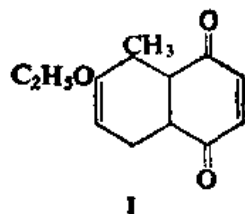




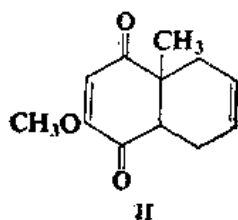
问题 32.16 下列各化合物可从什么反应物合成?



问题 32.17 (a) 在激素可的松的一种合成法中(由 Merck, Sharp 和 Dohme 公司的 Lewis Sarett 提出),第一步是用 Diels-Alder 反应合成 I. 试问其原料是什么?

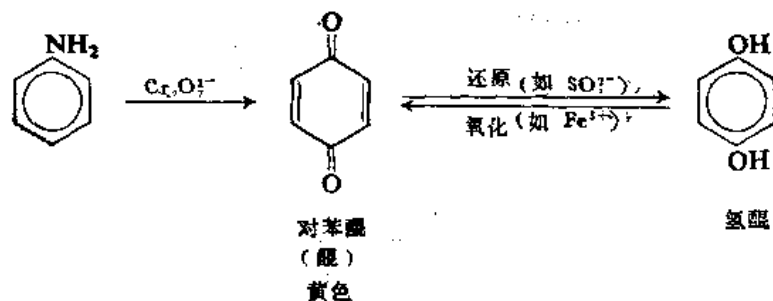


(b) 可的松的另一种合成中(由 R.B. Woodward 提出, 33.7 节), 第一步是用 Diels-Alder 反应合成 II. 试问其原料是什么?



32.9 醌

醌是一类较特殊的 α, β -不饱和酮：它们是具有如此结构的环状二酮，即当它们还原时能转变成氢醌，后者是含有两个 $-\text{OH}$ 基团的酚。例如：



因为醌类是高度共轭的，所以它们都具有颜色，例如对苯醌呈黄色。

也是因为醌类是高度共轭的，醌与其相应的氢醌对比，能量上颇为接近。它们之间的容易相互转变构成了一个合适的氧化-还原体系，这体系已得到广泛研究，醌的许多性质就是由于倾向于形成芳香族氢醌体系而引起的。

有些与复杂芳香族体系有关的醌类化合物（第三十四章）已从生物来源（霉菌、真菌、高级植物）中分离出来。它们似乎在很多情况中参与了对生物是必需的氧化-还原循环。

问题 32.18 当对苯醌用 HCl 处理时，得到了 2-氯氢醌。此产物被认为是经过最初的 1,4-加成反应而生成的。指明此反应可能是怎样进行的。

问题 32.19 (a) 氢醌被用于显影剂中以帮助银离子转变成游离银。这里利用了氢醌的什么性质？

(b) 对苯醌能将碘离子转变成碘。这里利用了醌的什么性质？

问题 32.20 当苯酚用亚硝酸处理时生成对苯醌的单肟，怎样说明这个事实？

习 题

1. 概要写出合成表 32.1 中每个不饱和羰基化合物的合理的实验室法的步骤，可用任何易得的单官能团化合物：简单的醇，醛，酮，酸，酯和烃等。

2. 试写出苯叉丙酮 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOCH}_3$) 和下列试剂反应预期得到的有机产物的结构：

- | | |
|--|------------------------------|
| (a) H_2, Ni | (k) CH_3NH_2 |
| (b) 9-BBN, 然后用 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ | (l) 苯胺 |
| (c) NaOI | (m) NH_3 |
| (d) O_3 , 然后用 $\text{Zn}, \text{H}_2\text{O}$ | (n) NH_2OH |
| (e) Br_2 | (o) 苯甲醛, 碱 |
| (f) HCl | (p) 丙二酸二乙酯, 碱 |
| (g) HBr | (q) 氯乙酸乙酯, 碱 |
| (h) $\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+$ | (r) 甲基丙二酸二乙酯, 碱 |
| (i) $\text{CH}_3\text{OH}, \text{H}^+$ | (s) 乙酰乙酸乙酯, 碱 |
| (j) NaCN (水溶液) | (t) 1,3-丁二烯 |

(u) 1,3-环己二烯

(v) 1,3-环戊二烯

3. 下列各对试剂在碱存在下发生 Michael 加成。试写出所预料的产物的结构。

- (a) 苯叉苯乙酮 + 氯乙酸乙酯
- (b) 肉桂酸乙酯 + 氯乙酸乙酯
- (c) 富马酸二乙酯(即反-丁烯二酸二乙酯) + 丙二酸二乙酯
- (d) 丁炔二酸二乙酯 + 丙二酸二乙酯
- (e) 异丙叉丙酮 + 丙二酸二乙酯
- (f) 异丙叉丙酮 + 乙酰乙酸乙酯
- (g) 巴豆酸乙酯(即丁烯酸乙酯) + 甲基丙二酸二乙酯
- (h) 甲醛 + 2 摩尔丙二酸二乙酯
- (i) 乙醛 + 2 摩尔乙酰乙酸乙酯
- (j) 丙烯酸甲酯 + 硝基甲烷
- (k) 2 摩尔巴豆酸乙酯 + 硝基甲烷
- (l) 3 摩尔丙烯腈 + 硝基甲烷
- (m) 1 摩尔丙烯腈 + CHCl_3

4. 试写出习题 3 的 (a) 到 (i) 中所得产物经水解和脱羧后所生成的化合物的结构。

5. 根据反应条件, 二苯叉丙酮和丙二酸二乙酯可通过 Michael 加成反应使其生成下列三种产物中的一种。

二苯叉丙酮 + 2 摩尔丙二酸二乙酯 \longrightarrow A (没有不饱和性)

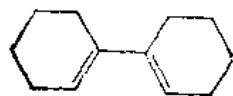
二苯叉丙酮 + 1 摩尔丙二酸二乙酯 \longrightarrow B (有一个碳-碳双键)

二苯叉丙酮 + 1 摩尔丙二酸二乙酯 \longrightarrow C (没有不饱和性)

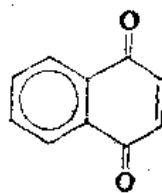
A、B 和 C 是什么?

6. 写出下列各物间的 Diels-Alder 反应产物的结构:

- (a) 马来酐(即顺丁烯二酸酐)和异戊二烯
- (b) 马来酐和 1,1'-联环己烯 (I)
- (c) 马来酐和 1-乙烯基-1-环己烯
- (d) 1,3-丁二烯和甲基乙烯基酮
- (e) 1,3-丁二烯和巴豆醛
- (f) 2 摩尔 1,3-丁二烯和二苯叉丙酮
- (g) 1,3-丁二烯和 β -硝基苯乙烯 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHNO}_2$)
- (h) 1,3-丁二烯和 1,4-萘醌 (II)
- (i) 对苯醌和 1,3-环己二烯
- (j) 对苯醌和 1,1'-联环己烯 (I)
- (k) 对苯醌和 2 摩尔 1,3-环己二烯
- (l) 对苯醌和 2 摩尔 1,1'-联环己烯 (I)
- (m) 1,3-环戊二烯和丙烯腈
- (n) 1,3-环己二烯和丙烯醛

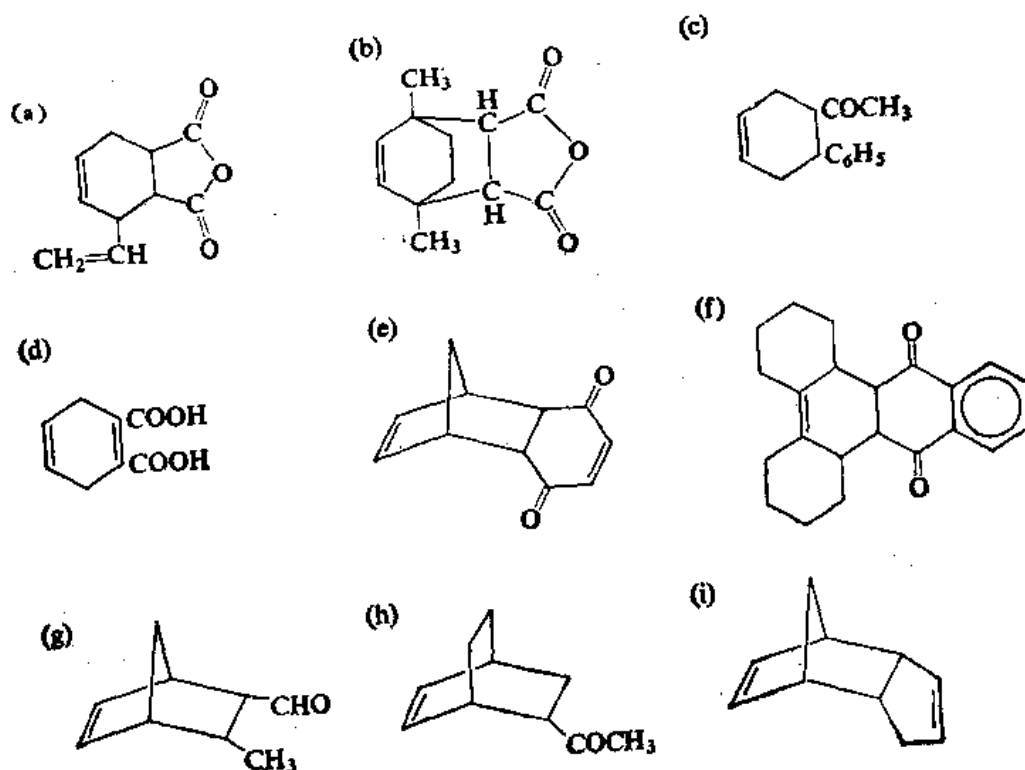


I

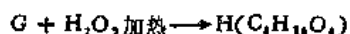
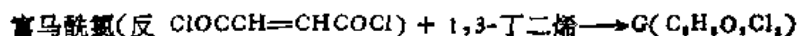
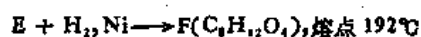
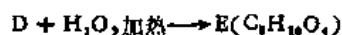


II

7. 下列化合物可从什么反应物通过 Diels-Alder 反应来合成?



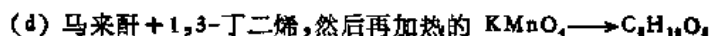
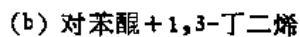
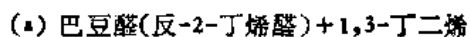
8. 下列实验事实说明了 Diels-Alder 反应的立体化学的一个方面:



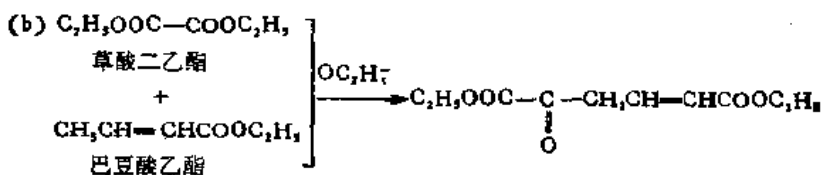
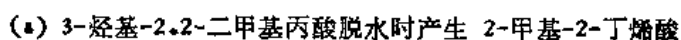
I 能拆分; E 不能拆分。

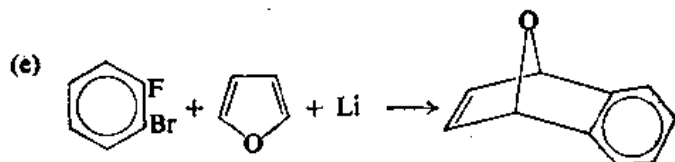
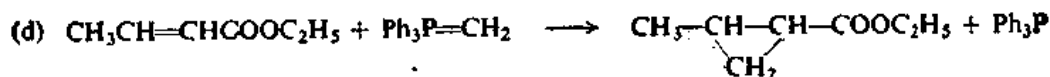
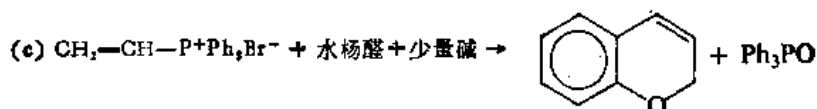
Diels-Alder 反应是顺式加成还是反式加成?

9. 根据你对习题 8 的回答, 写出预计从下列各反应得到的产物的立体化学式。标出内消旋化合物和外消旋体。



10. 试说明下列实验现象:





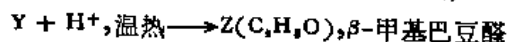
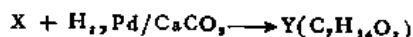
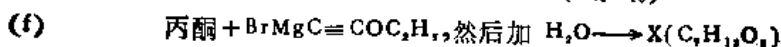
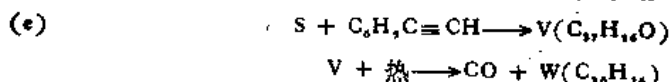
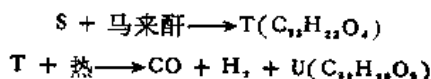
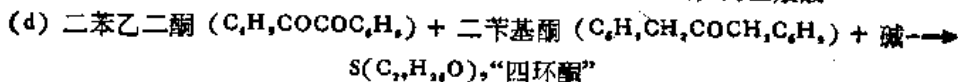
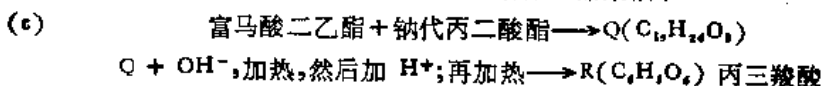
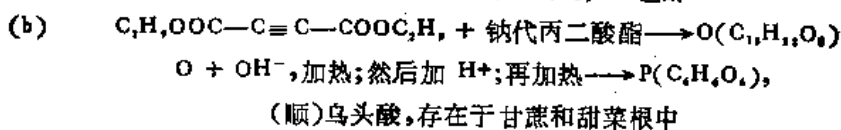
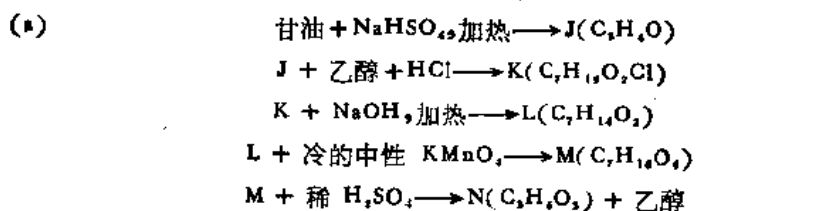
11. 当柠檬醛(第 18 章习题 26)和碳酸钾水溶液一起回流时,有乙醛从混合物中蒸出,且可获得高产量的 6-甲基-5-庚烯-2-酮。试写出其可能的机理的所有步骤(提示:见 21.5 节。)

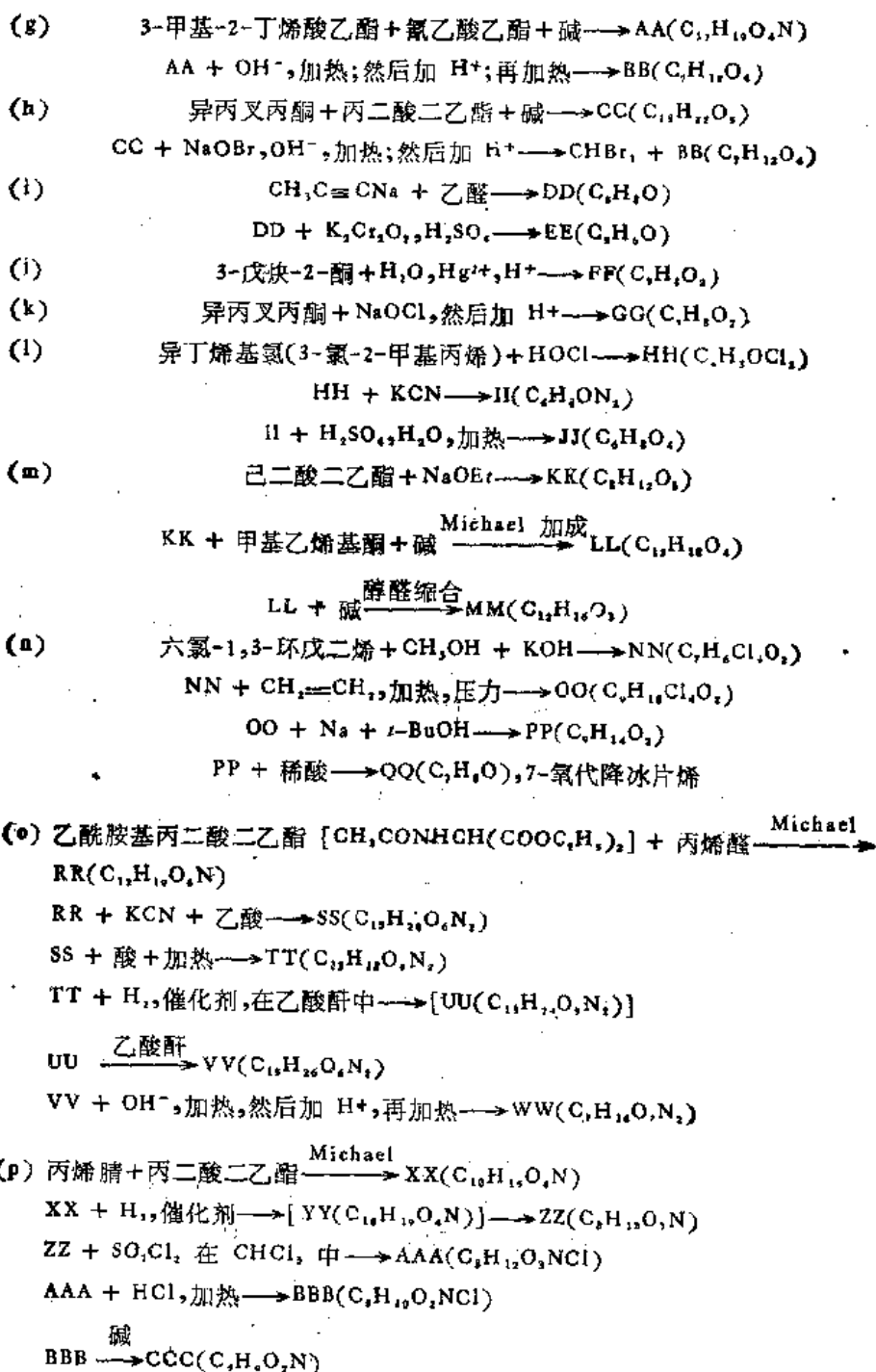
12. 为了进行新的研究课题,我们那个天真的研究生(第 18 章习题 18 和第 21 章习题 20)需要大量的不饱和醇 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHC}(\text{OH})(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)$ 。他将稍微过量的苯叉丙酮 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOCH}_3$ 加到乙基溴化镁的溶液中,通过颜色试验发现 Grignard 试剂已经被消耗掉了。他以通常的方法用稀酸处理反应混合物。由于他从以往令人悲伤的经历中积累了一些(但不很多)经验,他用碘和氢氧化钠来检验产物;当出现大量的碘仿沉淀时,他断定他只是回收到了原料。

于是他将他的产物丢到废液缸中,小心地和有条不紊地销毁了他的玻璃器皿,烧掉了他的实验衣服,离开学校,进入政界,在那里他干得很好;按照有些人的看法,他在华盛顿的生涯中的唯一美中不足是对所有科学研究经费的盲目反对,以及他经常对法国进行攻击——有时讽刺有时挖苦。

他丢进废液缸里去的是什么? 这个东西是怎样生成的?

13. 写出化合物 J 到 CCC 的结构:





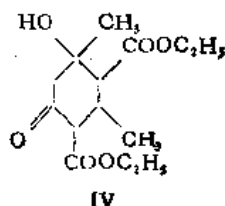
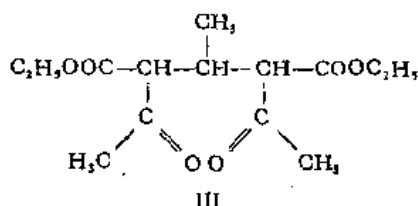
14. 存在于精液中的精胺 H₂NCH₂CH₂CH₂NHCH₂CH₂CH₂CH₂NHCH₂CH₂CH₂NH₂, 已从丙烯腈和 1,4-二氨基丁烷(腐肉胺)被合成。这可能是怎样合成的?

15. 概要写出下列合成的所有步骤:

- 从己二酸合成 HOOC-CH=CH-CH=CH-COOH
- 从丙烯醛合成 HC \equiv C-CHO(提示: 见上面的习题 13(a))
- 从丙酮和甲酐合成 CH₃COCH=CH₂
- 从乙烯基乙炔合成 CH₃COCH=CH₂
- 从苯甲醛和脂肪族试剂合成 β -苯基戊二酸
- 从苯甲醛和脂肪族试剂合成苯基丁二酸

(g) 从苯甲醛和脂肪族试剂合成 4-苯基-2,6-庚二酮(提示: 见上面的习题 3(f))

16. 在碱(六氢吡啶)的存在下用乙醛处理乙酰乙酸乙酯时, 发现有分子式 $C_{11}H_{18}O_4$ 的产物生成. 围绕着它的结构引起了一场争论: 它究竟是开链结构 III 呢还是环状结构 IV? 每种结构都可通过醇醛缩合和 Michael 加成而形成.



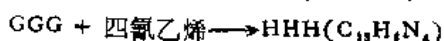
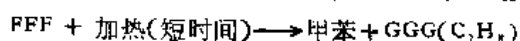
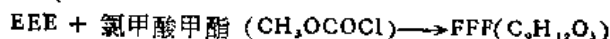
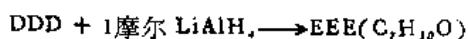
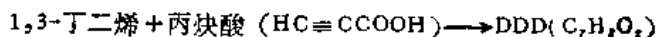
(a) 说明各个可能的产物究竟是怎样形成的.

(b) 当时又发现该化合物给出如下的核磁共振谱:

- a 复杂峰, $\delta 0.95-1.10, 3H$
- b 单峰, $\delta 1.28, 3H$
- c 三重峰, 中心在 $\delta 1.28, 3H$
- d 三重峰, 中心在 $\delta 1.32, 3H$
- e 单峰, $\delta 2.5, 2H$
- f 宽单峰, $\delta 3.5, 1H$
- g 复杂峰, $\delta 2-4$, 总共 $3H$
- h 四重峰, $\delta 4.25, 2H$
- i 四重峰, $\delta 4.30, 2H$

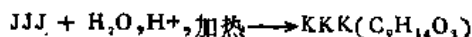
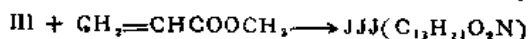
正确的结构是哪一个? 说明谱中所有峰的起因. 阐明另一个可能结构预期应具有谱线.

17. 试写出 GGG 和 HHH 的合宜的结构.

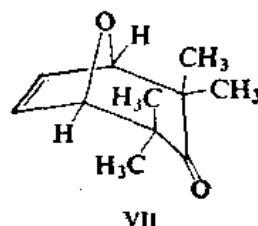
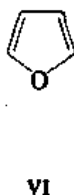
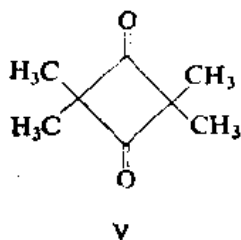


化合物 GGG 不是甲苯或 1,3,5-环庚三烯; 在室温下放置时很快转变成甲苯. 化合物 GGG 给出下列光谱数据: 紫外: $\lambda_{max} 303$ 毫微米, $\epsilon_{max} 4400$. 红外: 强吸收带在 $3020, 2900, 1595, 1400, 864, 692$ 和 645 厘米 $^{-1}$; 中等吸收带在 $2850, 1152$ 和 790 厘米 $^{-1}$.

18. 写出化合物 III 到 KKK 的结构, 并说明它们的形成:



19. 用紫外光照射 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二酮 (V), 产生四甲基乙烯和 2 摩尔一氧化碳. 当在呋喃 (VI) 中光照时, 得到一个被认为具有结构 VII 的产物



(a) 支持结构 VII 的主要根据来自元素分析、分子量测定和核磁共振数据:

a 单峰, $\delta 0.85, 6H$

b 单峰, $\delta 1.25, 6H$

c 单峰, $\delta 4.32, 2H$

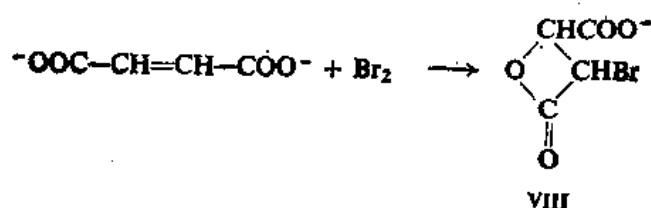
d 单峰, $\delta 6.32, 2H$

试说明核磁共振数据如何支持这一假设结构。为什么这里必须有两个 $6H$ 的单峰而不是一个 $12H$ 的单峰?

(b) 有人认为在四甲基乙烯的形成中, 每次失去一分子一氧化碳。试画出电子结构式来表示这种两阶段机理的所有步骤。VII 的形成对这种机理提供什么支持?

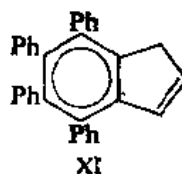
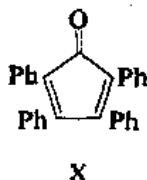
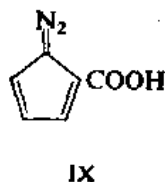
20. 在苯甲醛和氨基脲形成缩氨基脲的反应中 (18.13 节), 苯铵离子是个比同样酸度的羧酸更有效得多的催化剂。如何解释这一点?

21. β -内酯不能由 β -羟基酸制得。然而, 用溴水处理马来酸钠 (或富马酸钠) 可得 β -内酯 VIII。



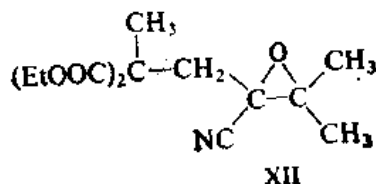
这个实验是在 1937 年由 P.D. Bartlett 和 D.S. Tarbell (哈佛大学) 发表的, 这对确立卤素与碳—碳双键的加成机理是个重要的步骤, 为什么? 如何说明这一 β -内酯的形成?

22. 当重氮环戊二烯-2-羧酸 (IX) 的钠盐加热到 140°C 以上时, 有 N_2 和 CO 放出。如将 IX 和四环酮 (X) 在溶液中共热, 也有 CO 放出, 并得到 4,5,6,7-四苯基茚 (XI)。



试说明形成 XI 的合理的机理的所有步骤。(提示: 见上面的习题 10(c)) 这些发现具有什么特殊的理论意义?

23. 当丙二酸甲乙酯, 丙酮, α -氯代丙腈 ($\text{CH}_2=\text{CClCN}$) 在碱存在下进行反应时, 得到环氧化物 XII。写出形成 XII 的可能机理中的所有步骤。



第三十三章 分子轨道.轨道对称性

33.1 分子轨道理论

分子的结构最好从量子力学来理解。但精确的量子力学计算非常复杂，所以作出了各种近似的方法来简化数学计算。对有机化学工作者最有用的方法是以分子轨道概念为基础的，所谓分子轨道，就是指属于分子中所有核的轨道，而不是属于个别核的轨道。

一个分子的各种分子轨道像什么呢？它们的稳定次序是怎样的？在它们中间电子

当水平地沿着弦从左往右看时,可以看出垂直位移——波的振幅——逐渐增加,通过一个极大值后,逐渐减小到零,然后再在相反方向逐渐增加。振幅为零的地方称为节点,在图 33.1 中它们都处于一个垂直于纸平面的平面——节面——上。向上的位移和向下的位移,相当于波的两个相反的相,为了区别这两个不同的相,任意地给振幅一个符号:譬如说,加号表示位移向上,减号表示位移向下。如果将两个相同的波正好异相地叠合起来——一个波的波峰与另一个波的波谷相叠——它们将相互抵消,也就是说,它们的+与-振幅的和将是零。

描述波的微分方程称为波动方程,解这个方程可得出振幅(ϕ),它是沿着波的距离(x)的函数, $f(x)$,这种函数称为波函数。

现在,电子波就是用像弦波一样的波动方程的一般形式来描述的。从这个方程合意的解的波函数,又得出振幅 ϕ ,但这里所得的不是一个坐标的函数,而是描写三维空间运动所必需的三个坐标的函数。就是这些电子波函数,我们称之为轨道。

任何波动方程都有一组解——实际上有无限个解——每个解都对应于一个不同的能级。因此,量子概念是从数学中自然得出的。

像弦波一样,电子波也可有节点,该处的振幅为零。在节点的两侧,振幅具有相反的符号,就是说,波是具有相反的两相。对我们特别重要的事实是,在一个 p 轨道的两瓣之间,有一个垂直于轨道轴的节面(图 33.2)。这两瓣的相是相反的,常用+号和-号来表示。

这里所用的符号,与电荷没有任何关系。它们只是表示在两瓣中,振幅的代数符号是相反的。

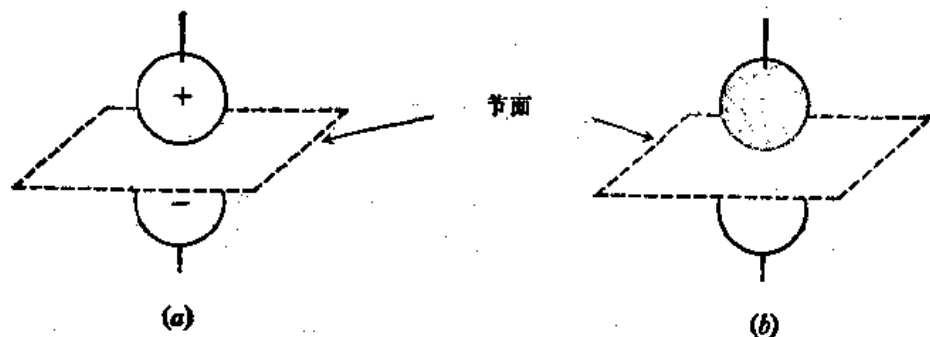


图 33.2 p 轨道。两瓣的相是相反的,可用 (a) + 号和 - 号或者用 (b) 阴影来表示。

为了避免混淆起见,我们将两瓣表示为有阴影的和无阴影的。两个有阴影的瓣是同相的,而不管它们两者均为正或两者均为负。同样,两个无阴影的瓣是同相的;一个有阴影的瓣和一个无阴影的瓣则是属于相反的相。

振幅或波函数, ϕ ,就是轨道。然而,对波来说,一般只有振幅的平方, ϕ^2 ,才有物理意义。对电子波来讲, ϕ^2 表示在任何特定的地方找到电子的几率。我们所画的用来表示轨道“形状”的绒球或简单的球面,都是粗略地用以表示一个空间,在此空间内 ϕ^2 具有一个特定值——即电子在大部分时间内,比方说 95%,出现在此空间里。不论 ϕ 是正的还是负的, ϕ^2 当然总是正的;这样才有意义,因为几率不可能是负的。习惯上总是画出一个 p 轨道的两瓣来代表 ϕ^2 ;如果加上+号或-号,或者将一瓣画成有阴影另一瓣无阴影的,都只是为了表示 ϕ 的相对符号。

33.3 分子轨道. LCAO 方法

化学家总是把分子描述成用键连接起来的原子的集合体。键可以看作是一个原子的原子轨道与另一个原子的原子轨道交叠而形成的。这时形成了一个新的轨道，它包含一对自旋相反的电子，每个电子都受两个正核的吸引，所增加的静电吸引力使键具有强度，也就是分子比分开的原子稳定。

这个非常成功的定性模型，相应于分子轨道的最简便的量子力学近似描述法：即原子轨道的线性组合法 LCAO 英文 Linear combination of atomic orbitals 的缩写)。我们曾假设键轨道的形状及品性以一种简单的方式和原子轨道的形状及品性相关联。LCAO 法则从数学上作了同样的假定：为了计算一个近似分子轨道 ϕ ，可用原子轨道的线性组合（即，通过相加或相减的组合），亦即：

$$\phi = \phi_A + \phi_B$$

式中

ϕ 是分子轨道

ϕ_A 是 A 的原子轨道

ϕ_B 是 B 的原子轨道

这个假定的理论解释是简单的：当电子接近原子 A 时， ϕ 相似于 ϕ_A ；当电子接近原子 B 时， ϕ 相似于 ϕ_B 。

但要这个组合有效，即要，分子轨道明显地比原子轨道稳定，则原子轨道 ϕ_A 和 ϕ_B 必须满足下列条件：

- (a) 交叠达到相当大的程度；
- (b) 有差不多的能量；
- (c) 环绕键轴有相同的对称性。

这些需要可从数学上得到证明。定性地说可以这样说：如果没有足够的交叠，那末 ϕ 的能量不是等于 ϕ_A 的能量，就是等于 ϕ_B 的能量；如果 ϕ_A 和 ϕ_B 的能量相差很大，那末 ϕ 的能量基本上就是较稳定的原子轨道的能量。不管在何种情况中，都没有明显的稳定作用，因此不成键。

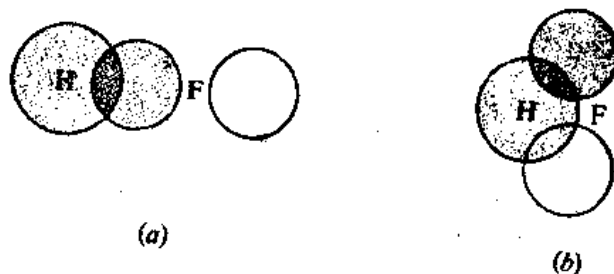


图 33.3 氟化氢分子：交叠对轨道对称性的依赖关系。(a) 同相瓣的交叠导致成键。(b) 正负交叠和负交叠相互抵消。

我们所说的分子轨道的对称性就是指瓣的相对相位，以及它们在空间的配置。为了了解 (c) 的要求，即交叠着的两个轨道应具有相同的对称性是什么意思，让我们来看一

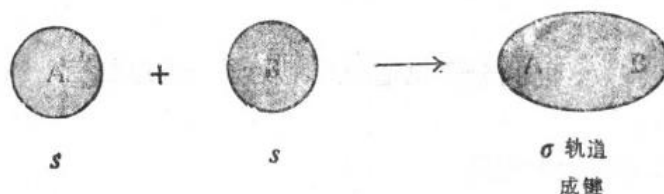
个例子：氟化氢。这个分子可以想像是由氢的 s 轨道和氟的 p 轨道交叠而形成的。在图 33.3(a) 中，我们用了 $2p_x$ 轨道，这里 x 坐标取作为 H—F 的轴，这样有阴影的 s 轨道和有阴影的一瓣 p 轨道交叠，就形成了一个键。然而如果像图 33.3(b) 中那样用 $2p_x$ （或 $2p_y$ ）轨道，那末将会同时与两个瓣——+ 和 ———交叠，并相互抵消。这就是说，正的交流积分恰好被负的交流积分所抵消；所以净效应是无交叠，因而不形成键。交叠对于相的依赖关系对形成化学键是非常重要的。

33.4 成键和反键轨道

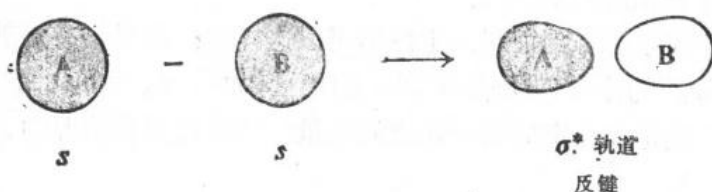
量子力学指出，两个函数的线性组合，导出的不是一种而是两种组合，因此有两个分子轨道：一个是成键轨道，比组成它的原子轨道稳定；另一个是反键轨道，比组成它的原子轨道不稳定。

$$\begin{aligned}\psi_+ &= \phi_A + \phi_B && \text{成键轨道:} \\ &&& \text{使分子稳定} \\ \psi_- &= \phi_A - \phi_B && \text{反键轨道:} \\ &&& \text{使分子不稳定}\end{aligned}$$

例如，两个 s 轨道可以相加，



或相减。



为什么必须有两种组合？一般可以这样来理解：在每个组成原子轨道中可以多达两个电子，即，总共可有四个电子；因此需要有两个分子轨道来容纳这些电子。

图 33.4 以图形的形式表示了由各种类型原子轨道交叠而成的成键和反键分子轨道。我们能认出成键轨道， σ 和 π ，虽然我们到现在才说明一个 π 轨道的两瓣是反相的。我们看到，一个反键轨道有一个垂直于键轴的节面，位于两原子核中间。这样，反键 σ 轨道， σ^* ，由反相的两瓣所组成。反键 π 轨道， π^* ，由四个瓣所组成。

在成键轨道中，电子集中在核间的区域，那里它们能受到两个核的吸引。静电吸引力的增加降低了体系的能量。相反，在反键轨道中，电子并不集中在核间；在节面中的电荷为零。电子大部分时间处在比在单独的原子中更远离核的地方。这样，静电吸引减少了，核与核之间的排斥增加了，结果体系的能量高于两个单独原子的能量。成键轨道内的电

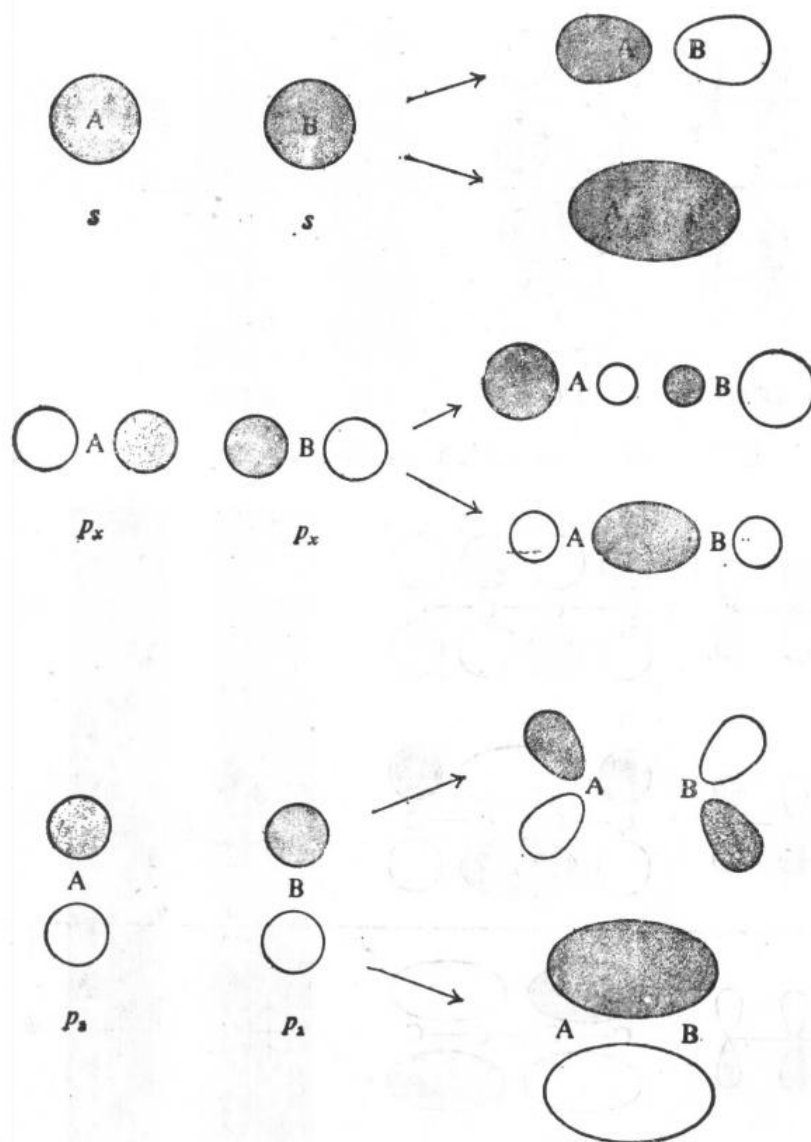


图 33.4 成键和反键轨道。

规则。在每个轨道中只能容纳两个电子——自旋要相反——并且首先填满能量较低的轨道。如果有 n 个能量相等的轨道,在任何一个获得一对电子之前,先各得一个电子。下面只谈有 π 电子的轨道,因为这些电子对我们来说是最重要的。

就乙烯的两个 π 电子来说 (图 33.5),因为两个组成 p 轨道有两种线性组合故有两种分子轨道。图中的虚线表示非键能级;线下的是成键轨道 π ,线上的是反键轨道 π^* 。

正常情况下,分子处于最低能态,即,基态。但是前面已经讲过 (17.8 节),分子在吸收了恰当频率的光(紫外区)以后,就跃升到激发态,即一个较高的能态。在乙烯的基态

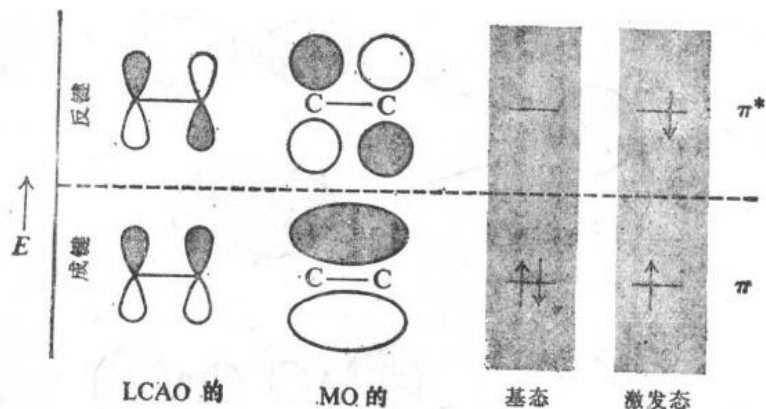


图 33.5 乙烯, π 电子在基态和激发态中的构型

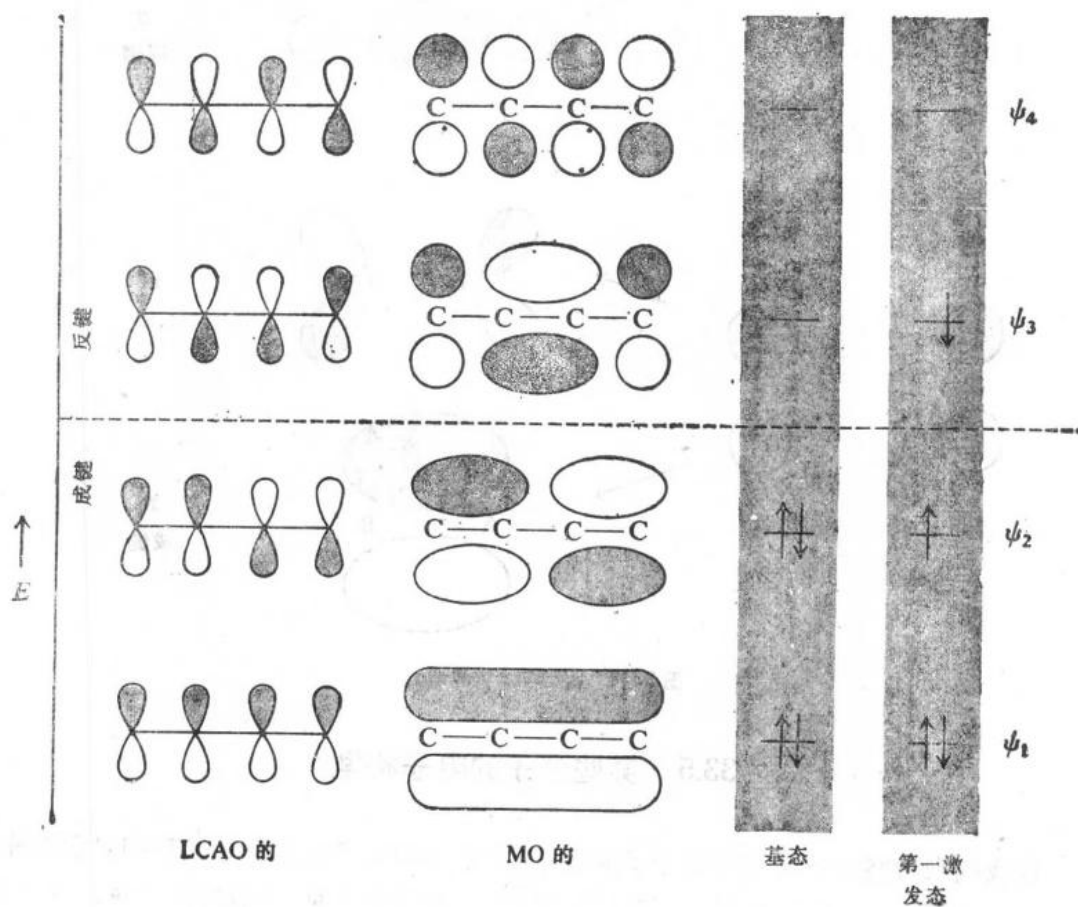
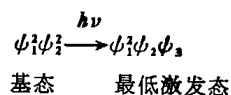


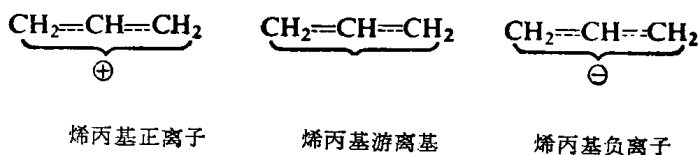
图 33.6 1,3-丁二烯, π 电子在基态和第一激发态中的构型。

中,我们看到,两个 π 电子都在 π 轨道中;把这个构型指定为 π^2 ,标在符号右上角的数字表示在该轨道中的电子数。在激发态中,一个电子在 π 轨道中,另一个电子——仍是自旋相反的——则在 π^* 轨道中;这种构型, $\pi\pi^*$,自然是较不稳定的,因为只有一个电子把两个原子拉在一起,而另一个要迫使它们分开。

对1,3-丁二烯来说,它有四个组成 p 轨道,因此 π 电子有四个分子轨道(图33.6)。基态具有 $\psi_1^2\psi_2^2$ 构型;那就是,在每一个成键轨道(ψ_1 和 ψ_2)中有两个电子。其中较高的轨道, ψ_2 ,类似于两个孤立的 π 轨道,虽然它的能量较低。轨道 ψ_1 环绕着全部四个碳原子;这种离域作用给共轭体系提供了净的稳定性。吸收恰当频率的光以后,使一个电子跃升到 ψ_3 。



接下来,我们来看一下烯丙基体系:烯丙基正离子,烯丙基游离基和烯丙基负离子。不考虑 π 电子的数目,



这里三个组成 p 轨道,每个碳上有一个,它们生成三个分子轨道即 ψ_1 , ψ_2 和 ψ_3 。如图33.7所示, ψ_1 是成键轨道而 ψ_3 是反键轨道。轨道 ψ_2 只环绕两个端点的碳(在中间的碳上有一个节点),并且与孤立的 p 轨道有同样的能量;所以它是一个非键轨道。

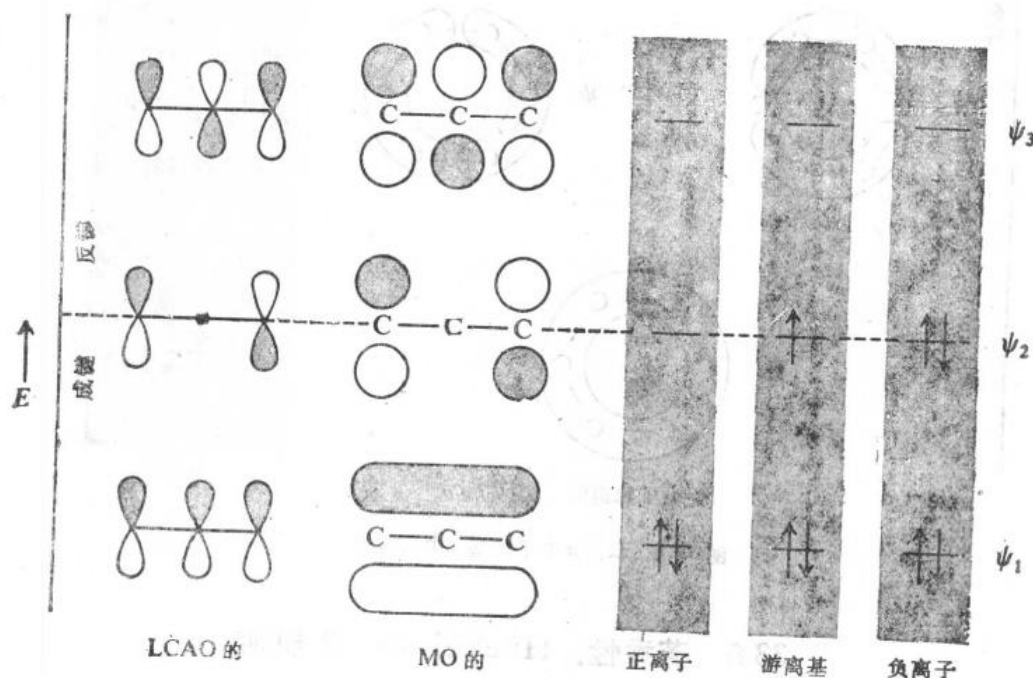
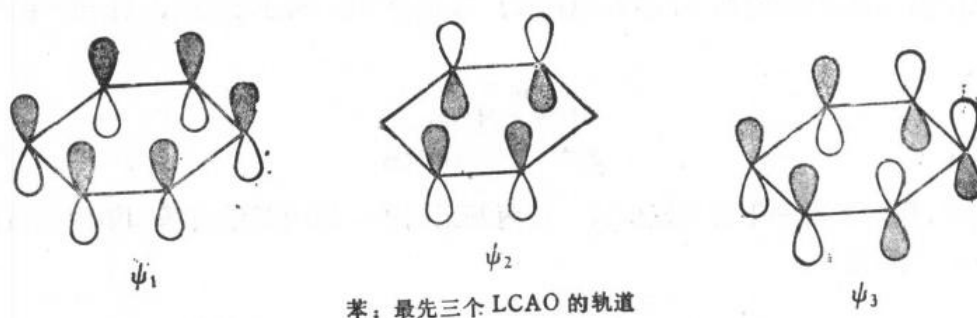


图 33.7 烯丙基体系。 π 电子在正离子,游离基和负离子中的构型。

烯丙基正离子只在成键轨道上有 π 电子。烯丙基游离基在非键轨道上也有一个电

子,而烯丙基负离子则在非键轨道上有两个电子。成键轨道 ψ_1 环绕着所有三个碳原子,比起只包含两个碳原子的定域 π 轨道来要稳定些;正是这种离域作用,使烯丙基型的粒子具有特殊的稳定性。我们看到了曾经根据共振论而归因于烯丙基型粒子的对称性;所有这些粒子中每个粒子的两端都是等性的。

最后,让我们来看一下苯: 六个组成 p 轨道有六种组合,因此有六种分子轨道。我们将只考虑其中的三种相当于最稳定的分子轨道,它们都是成键轨道(图 33.8)。每个轨道含有一对电子。



最低的轨道, ψ_1 环绕全部六个碳。轨道 ψ_2 和 ψ_3 具有不同的形状,但有相等的能量;它们两个一起使六个碳具有同样的电子密度,如同 ψ_1 一样。这样,总的结果是成为一个高度对称的分子,其 π 电子有相当大的离域作用。但是这仅仅是事情的一个方面,在下一节中,我们将更仔细地考察究竟是什么使苯成为这样一个特殊类型的分子。

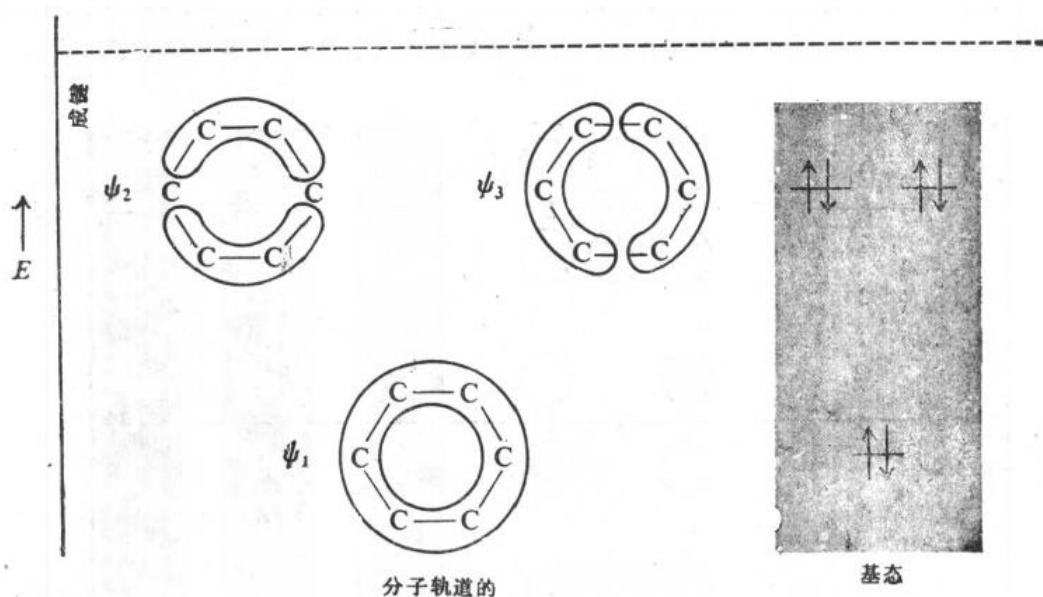
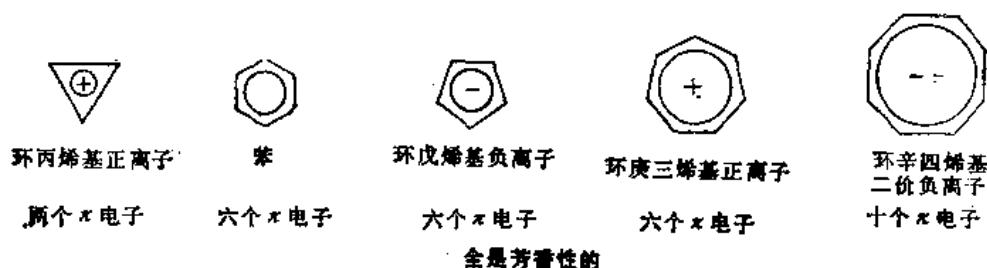


图 33.8 苯. π 电子在基态中的组态。

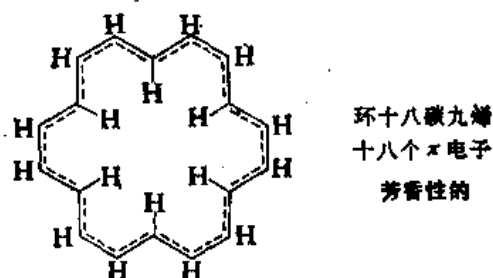
33.6 芳香性. Hückel $4n+2$ 规则

在第 14 章中已讨论过芳香族化合物的结构。芳香族分子是平的,在分子平面的上下,有环状的离域 π 电子云。就苯来说,刚才已经看到,分子轨道使这样的离域作用成为

可能。但单有离域作用是不够的。对于称之为芳香性的那种特殊的稳定性来说，分子中的 π 电子数必须符合 **Hückel 规则**： π 电子总数必须是 $4n + 2$ 个。



在 14.10 节中，我们看到过特殊稳定性与“魔”数 2, 6 和 10 个 π 电子有联系，也就是 n 分别为 0, 1 和 2 的体系有联系的证据。习题 5 (第 17 章) 曾叙述过含有 18 个 π 电子 (n 等于 4) 的环十八碳九烯的核磁共振谱。12 个质子位于环外，是去屏蔽的，在低场吸收；但是，由于这个大的平面分子的特殊几何构型，六个质子位于环内，它们是屏蔽的 (见 17.11



节, 图 17.9), 在高场吸收。这个核磁共振谱是异常的，但若这个分子是芳香性的话，那么它就正是我们所预料的核磁共振谱。

在分子轨道理论领域中，Hückel (第 14.10 节) 是一位先驱者。他把 LCAO 方法发展成为其最简单的形式，然而“Hückel 分子轨道”在处理有机分子中证明是非凡成功的。Hückel 在 1931 年提出 $4n + 2$ 规则。此后，这个规则在多方面经受了检验，它一直行得通。那么，这个规则的理论基础是什么呢？

现以环戊二烯体系作为开始。五个 sp^2 杂化的碳有五个组成 p 轨道，后者形成五个分子轨道 (图 33.9)。在最低能级中只有一个分子轨道。在它上面的轨道呈简并对，即能量相等的轨道对。最低的简并对是成键的，较高的则是反键的。

环戊二烯基正离子有四个电子，其中两个填入最低轨道，另外两个电子分别填入最低简并对的两个轨道。环戊二烯基游离基多一个电子，它填入简并对中的一个轨道。环戊二烯基负离子再要多一个电子，我们把它填入简并对中剩下的另一个轨道中。环戊二烯基负离子的六个 π 电子恰好填满全部成键轨道。少于六个时，成键轨道没有填满，多于六个时，电子就要进入反键轨道。这样，六个 π 电子能给出最大的成键，因此稳定性最大。

图 33.10 表示了含有 5, 6 和 7 个 sp^2 杂化碳的环的分子轨道。我们可以看到，它们都有同样的模式：在最低能级处有一个轨道，在它上面是一系列的简并对。需要 $(4n + 2)$ 个 π 电子来填满全部成键轨道：最低轨道需两个电子，在 n 个简并对中，每一对需四个电子。这种电子构型被比作为一个原子的有封闭壳层的惰性气体构型。正是这些分子轨道

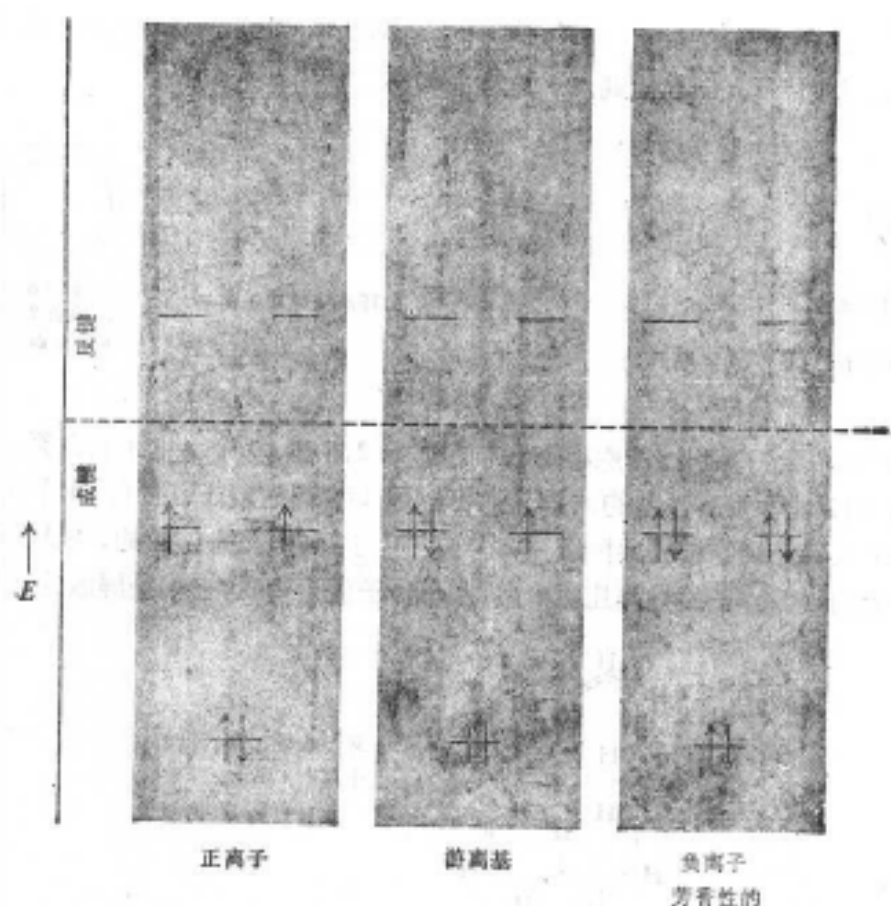


图 33.9 环戊二烯基体系, π 电子在正离子, 自由基和负离子中的电子构型。

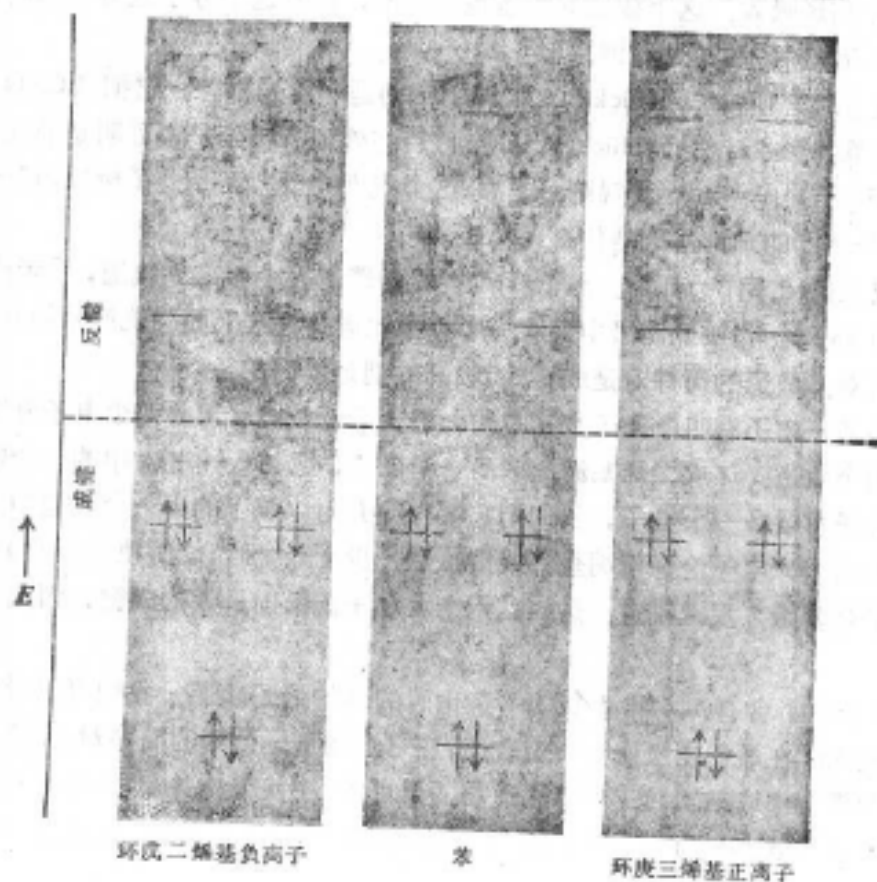


图 33.10 有六个 π 电子的芳香性化合物, π 电子在环戊二烯基负离子, 苯和环庚三烯基正离子中的构型。



壳层填满了,才使这些分子有芳香性。

在问题 14.6 (第 14.10 节) 中,我们看到过环丙烯基正离子是异常稳定的: 甚至比烯丙基正离子还稳定 20 千卡/摩尔。与此成为对照,环丙烯基游离基和负离子并不异常稳定;实际上,这个负离子似乎特别不稳定。正离子具有两个 π 电子的 Hückel 数 (n 等于零), 所以是芳香性的。这里,芳香性也是由于分子轨道壳层 (图 33.11) 的充满而形成的。

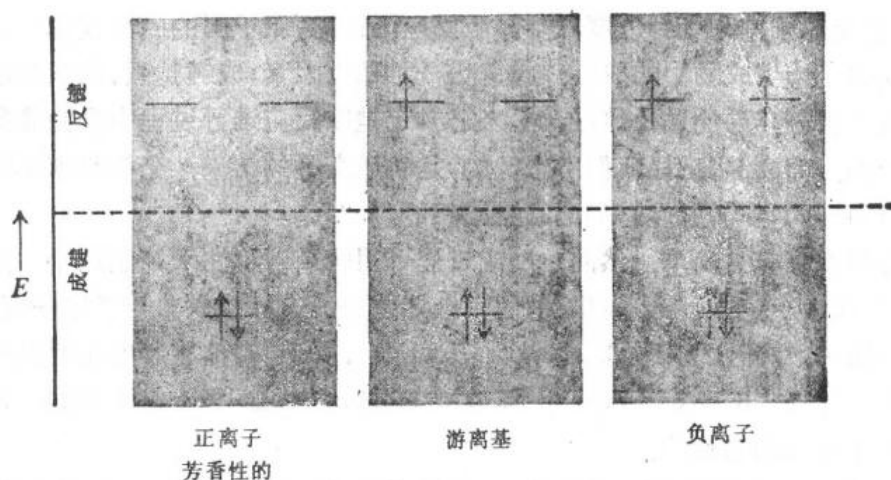
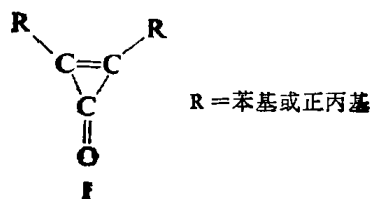


图 33.11 环丙烯基体系: 在正离子,游离基和负离子中的 π 电子构型。

在烯丙基体系中 (图 33.7), 第三和第四个电子进入到非键轨道, 而这里则是进入到反键轨道。因此,环丙烯基游离基和负离子不及它们的相应的开链对应物稳定。特别是环丙烯基负离子,它在反键轨道中有两个电子,简单的计算指出,并没有由于离域而得到净的稳定作用,即共振能为零。另有一些计算指出,这个分子实际上比假如完全没有共轭还要不稳定。这种在分子中离域作用竟然导致去稳定作用的环状分子,不仅是非芳香性的,而且是反芳香性的。

问题 33.1 当 3,4-二氯-1,2,3,4-四甲基环丁烯,在 -78°C 溶于 $\text{SbF}_5\text{-SO}_2$ 中时,所得到的溶液在 $\delta 2.07, \delta 2.20$ 和 $\delta 2.68$ 处有三个核磁共振峰,比值是 1:1:2。当溶液放置时,这些峰慢慢地消失而被 $\delta 3.68$ 处的一个单峰所代替。试问各个谱线可能是由什么化合物所引起的? 这些发现有什么理论上的意义?

问题 33.2 (a) 环丙酮 (I) 已被制成,而且发现它有相当反常的性质。



它们的偶极矩很高: 5 德拜左右, 相比之下二苯酮或丙酮只有 3 德拜左右。作为酮类来说, 它们是非常碱性的, 能与过氯酸反应生成分子式为 $(R_2C=O) + ClO_4^-$ 的盐。什么因素可能造成这些异常性质?

(b) 将二苯基环丙酮与苯基溴化镁反应, 并将反应混合物用过氯酸水解, 得到的不是一个叔醇, 而是一个分子式为 $[(C_6H_5)_3C] + ClO_4^-$ 的盐。试说明这个盐的形成。

(c) 环丙烯酮的合成, 其中涉及 CCl_4 对炔烃的加成, 而 CCl_4 则是由 $Cl_2CCOONa$ 产生的。试写出形成 CCl_4 的最可能的机理的所有步骤(提示: 见 8.26 节)。

33.7 轨道对称性和化学反应

一个化学反应涉及到爬越一个能垒。在爬越这个能垒时, 起反应的分子要寻找最容易通过的途径: 一条能量低的途径, 以避免攀登任何高于必要的能垒; 还要寻找一条宽敞的途径, 以避免原子排列受到过度限制。当反应进行时, 原子间的成键就发生变化, 从反应物中的成键变为生成物中的成键。成键是一种稳定因素; 成键越强, 体系就越稳定。如果一个反应沿着最容易的途径前进, 那末它必定是以反应进行过程中维持最多的成键的方式来进行的。而成键, 正如我们所想像的, 是轨道交叠的结果。交叠要求不同轨道的配合部分占有同样的空间, 并且它们必须是同相的。

这种思路看来非常简单。然而, 反应过程可用轨道对称性来控制这个主题思想却是革命性的, 它代表了化学理论中真正的巨大进展之一。有好些人参与了这一概念的发展: 日本的福田谦一, 英国的 H. C. Longuet-Higgins。但是有机化学家主要是看到当时在哈佛入学工作的 R. B. Woodward 和 Roald Hoffmann 在 1965 年发表的一系列文章后才意识到这个理论的力量。

有机化学中, 理论经常落后于实验; 待积累了许多事实后, 提出一种理论来加以解释。这是一种完全值得重视的程序, 而且是极端有用的。但对轨道对称性来说, 恰巧相反。这个理论寓于数学之中, 所需要的是看出它在化学反应中的适用性的才智。在事实还不多的情况下, Woodward 和 Hoffmann 就作出了一些预言, 而后来的实验支持了这些预言, 这一切现在愈发使人折服, 因为过去所作的这些预言可以称之为是一种“冒险”: 就是说, 所预言的事情, 除了这个有待验证的理论外似乎别无其它任何基础可资依赖。

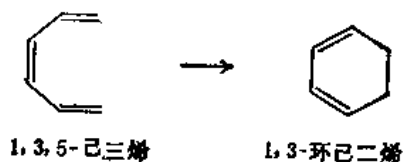
轨道对称效应是在协同反应中观察到的, 协同反应是指在反应中几个键的形成和破坏是同时发生的反应。Woodward 和 Hoffmann 制定了一些“规则”并将某些反应途径称为对称-允许的, 另外一些反应途径称为对称-禁阻的。所有这些只适用于协同反应, 并且是指它们进行时的相对难易程度。一个对称-禁阻反应只是一个很难发生协同机理的反应, 它困难到这样的地步, 即如果反应最终发生, 那它可能是以另一种方式进行的: 即通过一条不同的对称-允许的协同途径来进行; 或者, 如果没有这种途径, 就通过一条分步的、非协同的途径来进行。在下面简略的讨论及其有关的习题中, 我们没有篇幅来说明每个反应确实是协同反应的证据; 但是这样的证据一定是有的, 收集这种证据常常是研究者必须做的最艰难的工作。

这里也没有篇幅来对协同反应做一个全面的、严格的处理, 因为这种处理要考虑各种产物的所有分子轨道间对称性的相互关系。我们只集中注意某些关键的分子轨道, 它们

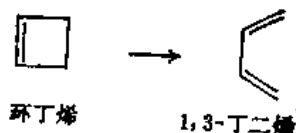
含有分子的“价”电子。纵然这种简化了的近似处理法,我们将看到,也是非凡有力的;它是非常图形化的,而且在某些情况中,它还会给出详细的处理方法所不能给出的结果。

33.8 电环化反应

在加热和光照的影响下,一个共轭的多烯烃能发生异构化而形成一个由原来共轭体系中的两个末端碳之间生成一个单键的环状化合物;这时一根双键消失,余下的双键则迁移了位置。例如 1,3,5-己三烯生成 1,3-环己二烯:



逆过程也能发生:一根单键断裂,一个环状化合物变成一个开链的多烯烃。例如,环丁烯转变成丁二烯:



这种相互转变称为电环化反应。

我们的主要兴趣是电环化反应的立体化学。为了对此进行研究,必需有合适的取代的分子。先来考虑一下 3,4-二甲基环丁烯和 2,4-己二烯的相互转变(图 33.12)。3,4-二甲基环丁烯有顺式和反式异构体;2,4-己二烯有三种形式:顺,顺;顺,反;和反,反。我们知道,顺式 3,4-二甲基环丁烯只能产生三个异构二烯中的一个;反式环丁烯则产生一个不同的异构体。因此反应是完全立体专一的。此外,反,反二烯烃经光照环化反应所产生的环丁烯和能用热(热引发的)使之开环形成此二烯烃的那个环丁烯不同。

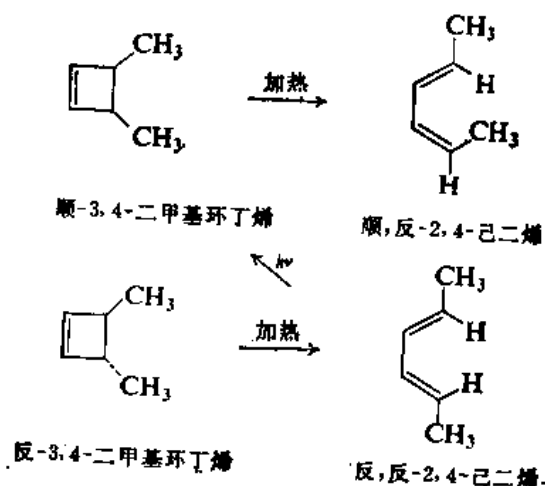


图 33.12 3,4-二甲基环丁烯和 2,4-己二烯的相互转变。

相应的二甲基环己二烯和 2,4,6-辛三烯的相互转变也是立体专一的(图 33.13)。这

里热反应和光反应在立体化学上也是不同的。如果更仔细地研究一下结构,我们会看出另外一些情况:三烯-环己二烯相互转变的立体化学与二烯-环丁烯相互转变的立体化学相反。例如对热化学反应来说,环丁烯中的二个顺式甲基在二烯中变成顺式和反式,环己二烯中的两个顺式甲基在有关的三烯中则是反式和反式。

因此,电环化反应是完全立体专一的。确切的立体化学取决于两件事情:(a)多烯中双键的数目,(b)反应是加热的还是光化学的。轨道对称法的一个成就便是它能解释所有这些事实;确实,在现今已知的例子中,大多数都是在事实被弄清楚之前就由 Woodward 和 Hoffmann 预测到了的。

从环化反应的角度出发来考察这些相互转变较为容易;按照微观可逆原理,对于这个反应能适用的也同样适用于它的逆过程,即开环反应。在环化时,多烯烃的两个 π 电子形成环烯烃的一根新 σ 键。但是,是哪两个电子呢?我们着重来看多烯烃的最高已占分子轨道 HOMO (即英文 highest occupied molecular orbital 的缩写)。这个轨道中的电子是这个分子的“价”电子;它们被束缚得最不牢固,在反应时最容易被推动。

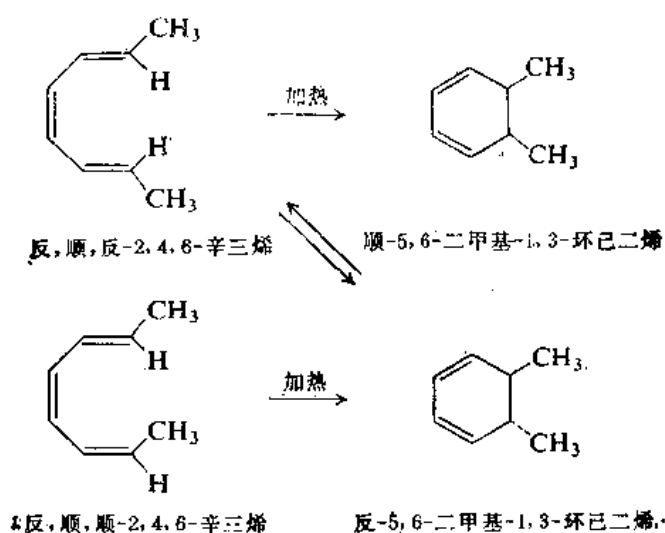
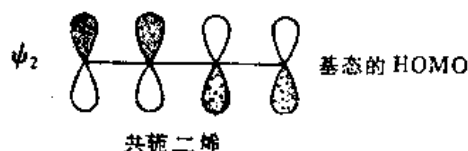
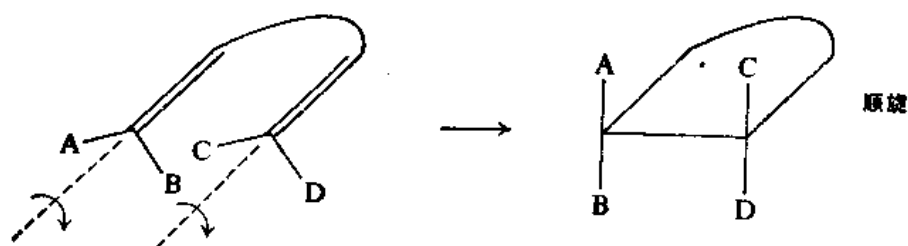


图 33.13 2,4,6-辛三烯和 5,6-二甲基-1,3-环己二烯的相互转变。

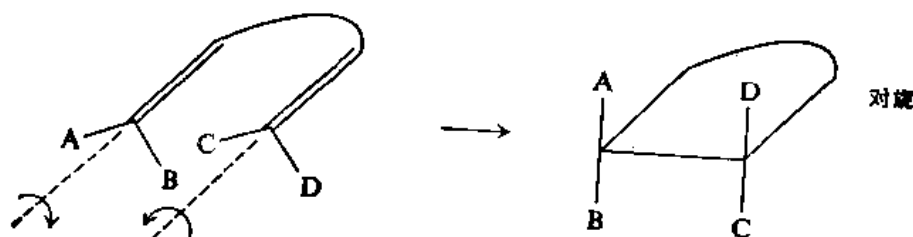
现在从二取代丁二烯 ($\text{RCH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CHR}$) 的热环化反应开始,上面已经说过(图 33.6),共轭二烯的最高已占分子轨道是 ψ_2 。正是这个轨道中的电子将形成键而闭



环。成键时需要交叠,这时是二烯中的 C-1 和 C-4 即图 33.14 中两端的两个碳的瓣的交叠。为使这些瓣达到能交叠的位置,就必须把 C_1-C_2 和 C_3-C_4 这两个键进行转动。这种转动有两种不同的方式:可以是顺旋,其中两根键作同向转动,



或是对旋,其中两根键作反向转动。



在这个例子中,正如我们从图 33.14 看到的,顺旋运动将使同相的两瓣在一起发生交叠而形成一根键,而对旋运动将使反相的两瓣在一起,这时的相互作用是反键的,相互排斥的。正如图 33.15 中所示,是顺旋运动产生了实际所观察到的立体化学。

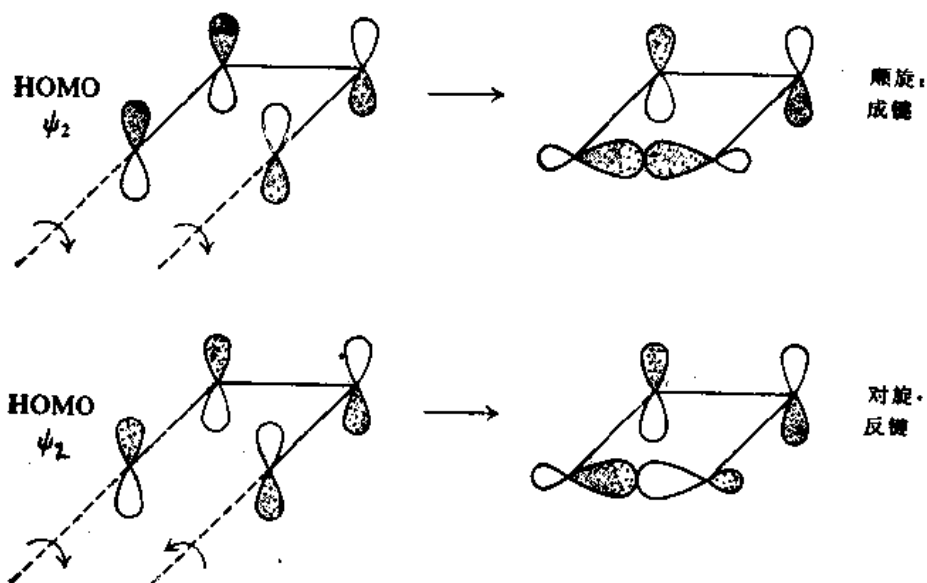


图 33.14 1,3-丁二烯热环化成环丁烯, 顺旋运动导致成键, 对旋运动导致反键。

如何去解释光化学反应中的相反的立体化学呢? 丁二烯吸收了光以后, 转变成图 33.6 中所示的激发态, 其中有一个电子从 ψ_2 上升到了 ψ_3 。这样, 最高已占轨道是 ψ_3 , 这里的电子就是我们所要讨论的电子。但是在 ψ_3 中, 末端碳原子的相对对称性与 ψ_2 中的相反。现在, 对旋运动使同相的瓣接近, 因此立体化学就相反了 (图 33.16)。

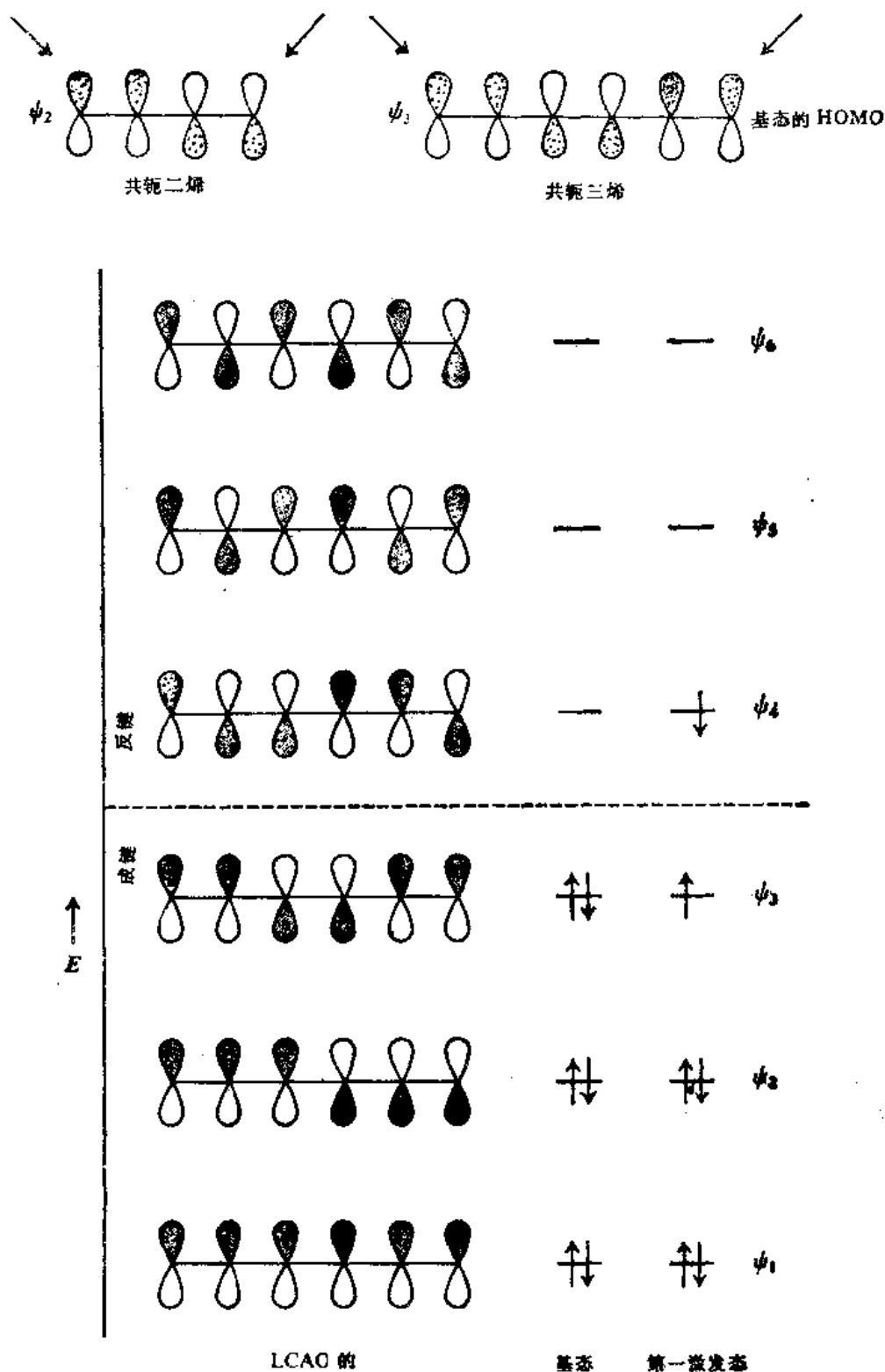


图 33.17 1,3,5-己三烯. π 电子在基态和第一激发态中的构型。

成键,并得出所观察到的立体化学。

在己三烯的激发态中, ψ_4 是 HOMO, 我们又看到对称性的颠倒, 在这里, 顺旋运动是个有利过程。

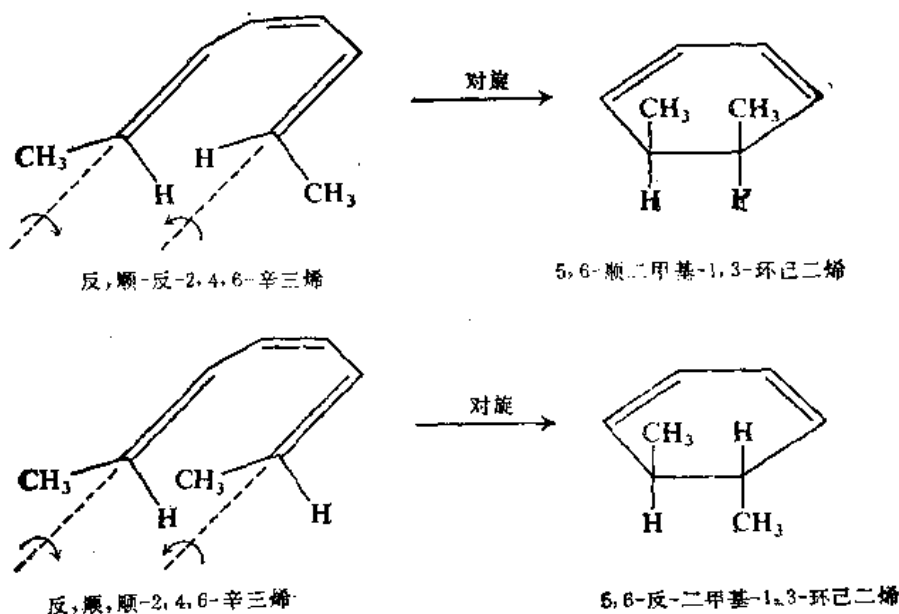


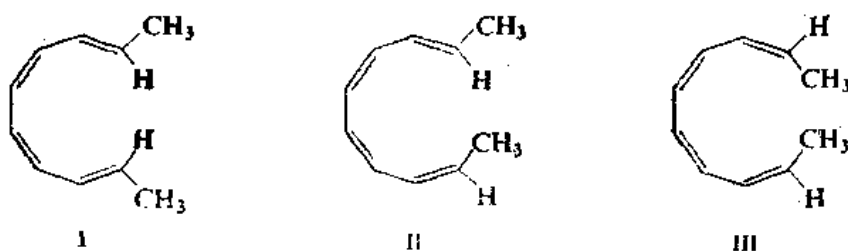
图 33.18 取代己三烯的热环化反应。观察到的立体化学表明是对旋运动。

我们这里所看到的是从量子力学中得出的规则的一部分 (表 33.1)。当多烯烃中 π 电子对的数目增加时, HOMO 中两个末端碳原子的相对对称性有规则地进行变换。还有, 第一激发态的 HOMO 中的对称性, 常常与基态中的相反。

表 33.1 电环化反应的 Woodward-Hoffmann 规则

π 电子的数目	反应类型	运 动
$4n$	加热	顺旋
$4n$	光化学	对旋
$4n + 2$	加热	对旋
$4n + 2$	光化学	顺旋

问题 33.3 三个立体异构的 2,4,6,8-癸四烯 (I, II 和 III) 的热闭环反应已被证明和 Woodward-Hoffmann 规则相符。

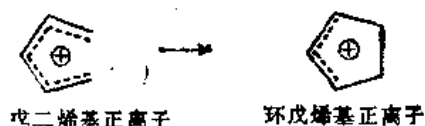


这三个立体异构体中的两个生成同一个二甲基环辛三烯, 第三个立体异构体生成一个不同的二甲基环辛三烯。(a) 试问哪一种癸四烯生成哪一种环辛三烯? (b) 试预测各癸四烯光化学闭环反应的产物。

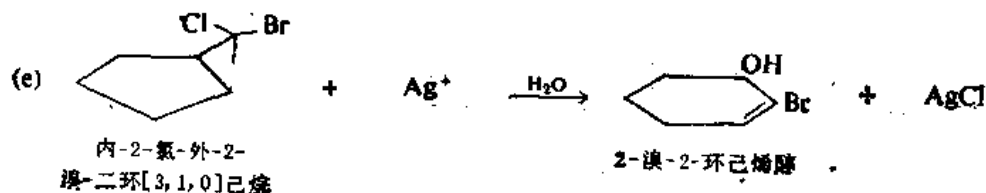
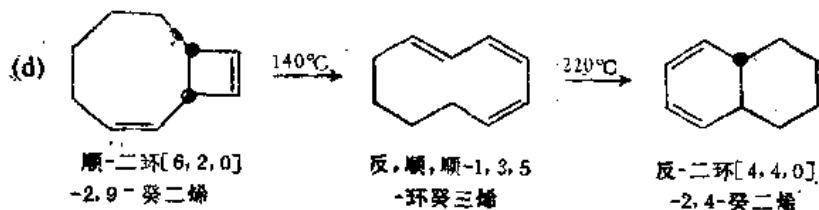
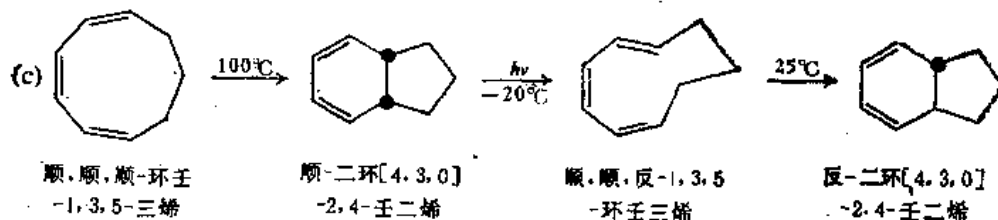
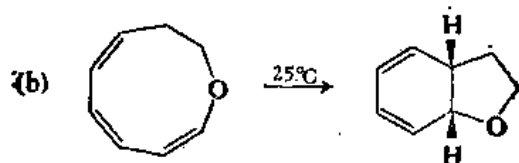
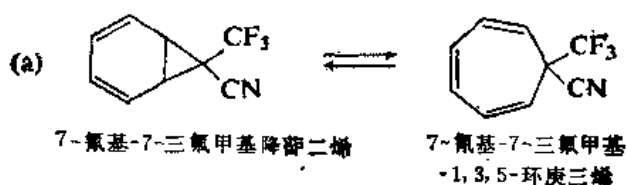
问题 33.4 通常观察到的、由环丙基正离子转变成烯丙基正离子的反应, 可看作是电环化反应的一个例子。

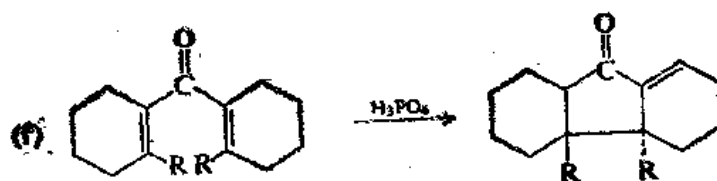


试问 (a) 什么是烯丙基正离子的 HOMO? 它有多少个 π 电子? (b) 这个反应在表 33.1 中属于哪一种? 你预料是顺旋还是对旋? (c) 关于烯丙基和环丙基负离子的相互转变, 你将作出怎样的预料? (d) 对于戊二烯基正离子和环戊烯基正离子的相互转变又如何呢?

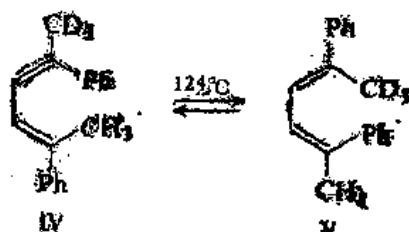


问题 33.5 下列各反应都包含有一个或多个按照 Woodward-Hoffmann 规则进行的协同步骤。试正确地指出在各个反应中发生了什么?

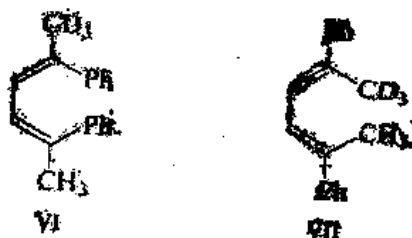




问题 33.6 立体异构体 IV 和 V 很容易通过加热而相互转变. 在 124° 放置 51 天后——在这期间, 按照计算共进行了 2.6×10^6 次相互转变——只生成 IV 和 V, 而没有它们的立体异构体 VI 和 VII 生成.

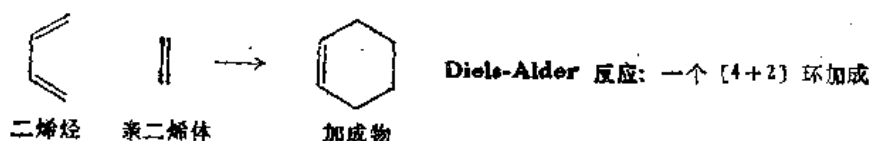


试为这个相互转变提出一个可以说明这种显著的立体专一性的机理.



33.9 环加成反应

在 32.8 节中, 我们学过 Diels-Alder 反应, 这是一个由共轭二烯和一个取代烯烃——亲二烯体——形成环己烯的反应.

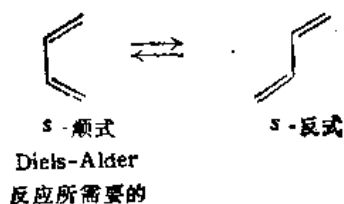


它是环加成反应的一个例子. 环加成反应是指两个不饱和分子结合起来形成一个环状化合物的反应, 其中有一些 π 电子用于形成两个新的 σ 键. Diels-Alder 反应是一个 $[4+2]$ 环加成反应, 因为它涉及到一个 4π 电子体系和一个 2π 电子体系.

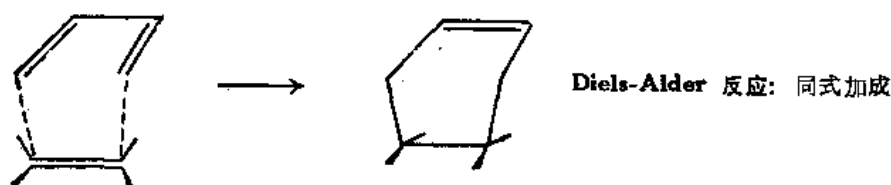
此反应很容易进行, 常常是自发的, 最多也只需温热.

关于 Diels-Alder 反应的立体化学, 有几个方面:

(a) 首先, 我们当然认为——这是正确的——二烯烃应具有 *S*-顺式构象, 这种构象能使共轭体系的两端与亲二烯体的两个双键碳发生联系.



(b) 其次,对于烯烃(亲二烯物)来说,加成反应明确无误是顺式的(第 27 章习题 8);这种立体专一性部分地证明了 Diels-Alder 反应确实是一个协同反应,即两个新键都是在同一个过渡态中形成的。



(c) 最后,Diels-Alder 反应是按内型而不是外型方式进行的。就是说,亲二烯体中任何其他的不饱和基团(例如,顺丁烯二酸酐中的 $-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$)倾向于位于靠近二烯烃中新发展出来的双键处(图 33.19)。当然,为了能看出内型是优先的反应,二烯烃必须是恰当地取代了的。

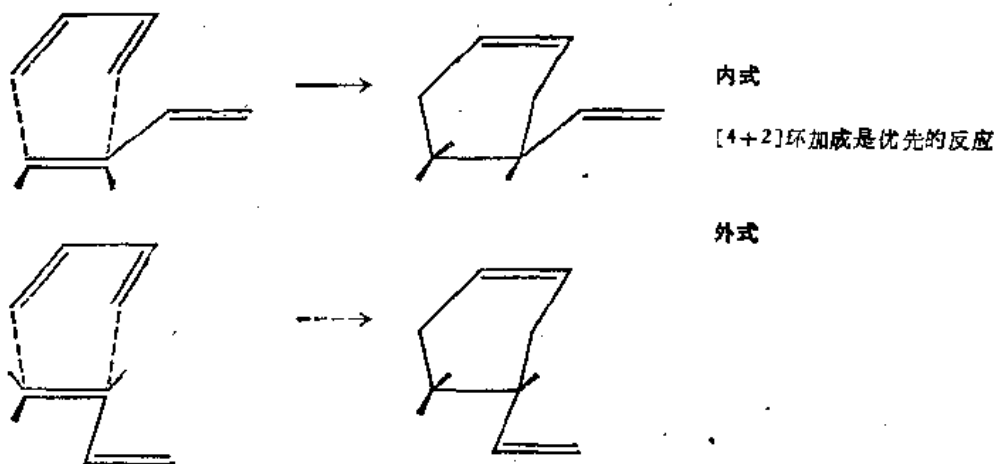
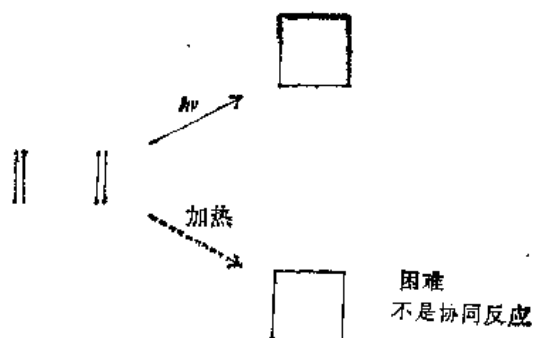


图33.19 Diels-Alder 反应的立体化学,用两摩尔1,3-丁二烯之间的反应来表明。

那末,是否有 $[2+2]$ 这样的环加成反应呢?也就是说,两个乙烯分子是否能结合成环丁烷呢?答案是:可以的,但是在加热的条件下是不容易的。在强烈的条件下,环加成可以发生,然而分步的——即经过双游离基——而不是协同型的。另一方面, $[2+2]$ 光照环化加成却是十分普遍的(虽然其中也有一些可能是分步反应,但是多数显然是协同反应。)

因此,在热环化加成反应中, $[4+2]$ 是容易的, $[2+2]$ 是困难的。而在 $[2+2]$ 环加成反应中,热反应是困难的,光反应是容易的。那末,如何解释这些差别呢?



在环加成反应中，利用反应物的 π 电子形成了两个新的 σ 键。这个协同反应是由一个分子的轨道和另一个分子的轨道的交叠而成的。像以前一样，我们所关心的是 HOMO 中的电子。但是 HOMO 与什么轨道交叠呢？产物中每个新轨道仅能含有两个电子，而每一个反应物的 HOMO 中已经含有两个电子，因此它必须同另一个反应物的空轨道交叠；它选择的是其中最稳定的轨道，即最低未占分子轨道（LUMO，英文 Lowest unoccupied Molecular orbital 的缩写）。因此，在环加成反应的过渡态中，稳定性主要来自一个反应物的 HOMO 与另一个反应物的 LUMO 的交叠。

以此为基础，让我们来观察一下 1,3-丁二烯和乙烯的 $[4+2]$ 环加成反应，这是 Diels-Alder 反应的最简单的例子。这些化合物——以及各种二烯烃和单烯烃——的电子构型已示于图 33.5 和图 33.6 中。有两种组合方式：丁二烯的 HOMO (ψ_2) 和乙烯的 LUMO (π^*) 交叠；以及乙烯的 HOMO (π) 和丁二烯的 LUMO (ψ_3) 交叠。如图 33.20 中所示，两种交叠都使同相的瓣联在一起。电子从 HOMO 流向 LUMO，从而发生成键。

现在来考虑一个 $[2+2]$ 的热环化反应，即乙烯的二聚。这将是一个分子的 HOMO, π ，和另一个分子的 LUMO, π^* 的交叠。但是 π 和 π^* 是对称性相反的，并且，如图 33.21 所示，两个反相的瓣将彼此接近。相互作用是反键的、排斥的，所以不发生协同反应。

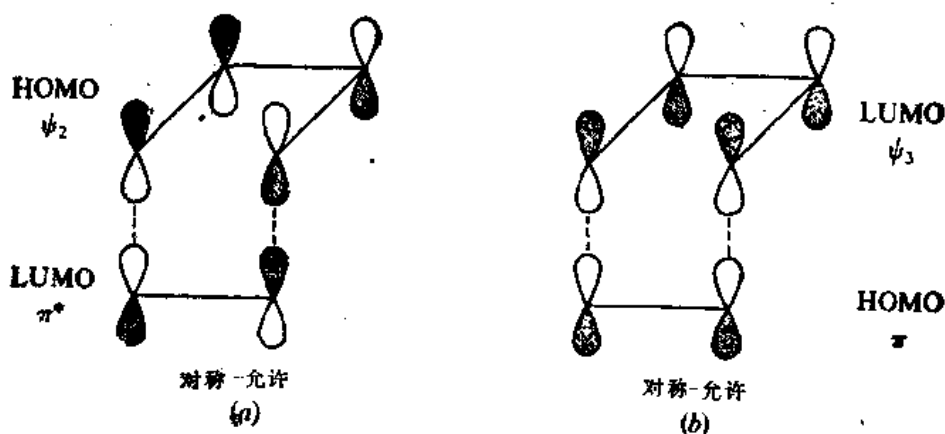


图 33.20 对称-允许的 $[4+2]$ 热环化加成反应：1,3-丁二烯和乙烯。(a) 1,3-丁二烯的 HOMO 和乙烯的 LUMO 交叠，(b) 乙烯的 HOMO 和 1,3-丁二烯的 LUMO 交叠。

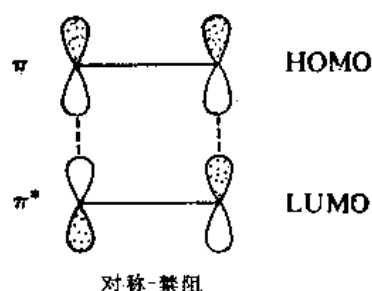


图 33.21 对称-禁阻的 [2+2] 热环化加成反应：两个乙烯分子，相互作用是反键的。

[2 + 2] 光环化加成反应是对称-允许的，这里（图 33.22）是一个激发分子的 HOMO (π^*) 与一个基态分子的 LUMO (也是 π^*) 的交叠。

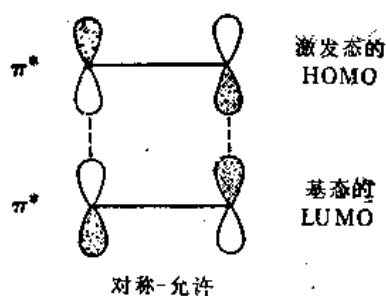
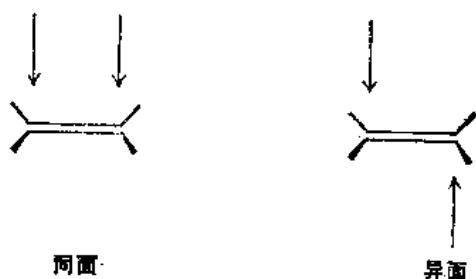


图 33.22 对称-允许的 [2+2] 光环化加成反应：两个乙烯分子，一个是激发了的，另一个是在基态，相互作用是成键的。

在这种类型的一个协同反应中，若连到一个组分上去的两根键都是在同一面上形成（或断裂），那末这种过程称为同面的，若这两根键是在相反两面上形成（或断裂），则这个过程称为异面的。



这些术语类似于常见的顺式 (*syn*) 和反式 (*anti*)，但是有这样的不同，顺式和反式是描述一个反应最后净的立体化学。例如前面看到的反式加成，它是一个两步机理的总结果。与此相反，同面和异面是指实际的过程：同时在一个组分的同面或相对的两面形成（或断裂）两根键。

到现在为止，我们对环加成的讨论是假定反应对于两个组分来说都是同面的。对于 [4 + 2] 环加成来说，立体化学证明情况确实是如此。现在，就考虑轨道对称来说，如果对一个组分是同面的，而对另一个组分是异面的，那末 [2 + 2] 热环化加成是能够发生的（图 33.23）。几乎可以肯定，这种同面，异面过程从几何的观点来看是不可能的。但是如果待生成的环足够大，同面，同面和同面，异面这两种过程在几何上都是可能的，此时轨道对称性能决定的不是环加成反应是否会发生，而是它如何发生（表 33.2）。

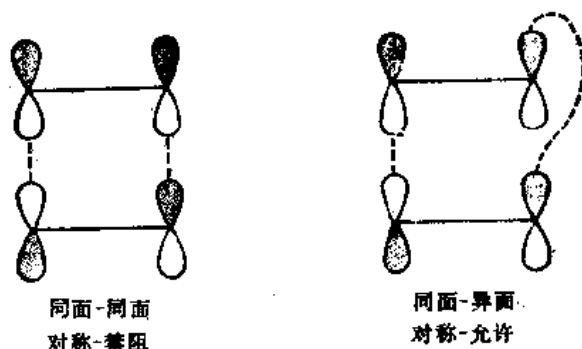


图 33.23 $[2+2]$ 环加成. 同面, 同面: 几何上是可能的, 但是对称-禁阻的.
同面, 异面: 对称-允许, 但几何上是困难的.

表 33.2 $[i+j]$ 环加成的 Woodward-Hoffmann 规则

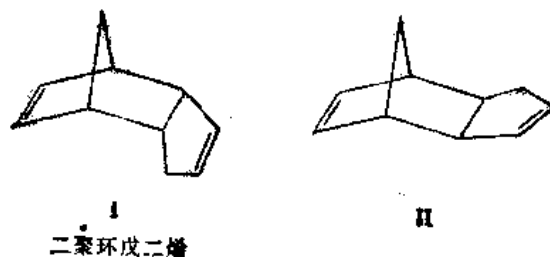
$i+j$	加 热	光 化 学
$4n$	同面-异面 异面-同面	同面-同面 异面-异面
$4n+2$	同面-同面 异面-异面	同面-异面 异面-同面

环加成反应是可逆的, 这些逆环化反应(例如: 逆-Diels-Alder 反应) 遵循和环加成反应同样的对称规则——当然它们必须是这样, 因为它们是经过同一个过渡态起反应的.

问题 33.7 试写出下列各反应中预期得到的产物的结构式, 并说出为什么会预期得到这些产物.

- 反, 反-2, 4-己二烯 + 乙烯
- 反-1, 3-戊二烯 + 顺丁烯二酸酐
- 反, 反-1, 4-二苯基-1, 3-丁二烯 + 顺丁烯二酸酐
- 顺-2-丁烯 $\xrightarrow{h\nu}$ A + B
- 反-2-丁烯 $\xrightarrow{h\nu}$ A + C
- 顺-2-丁烯 + 反-2-丁烯 $\xrightarrow{h\nu}$ A + B + C + D

问题 33.8 在放置时, 环戊二烯自发地形成二聚环戊二烯 (I), 但通过加热分馏又可从 (I) 再生出环戊二烯.

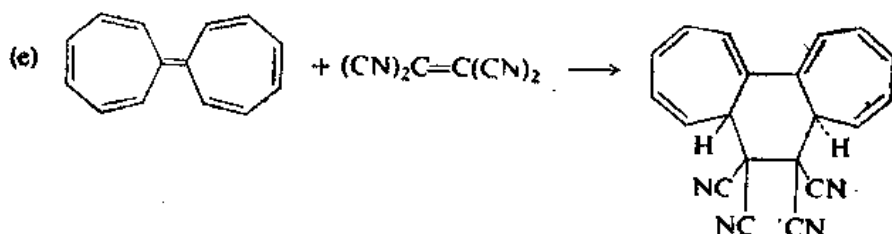
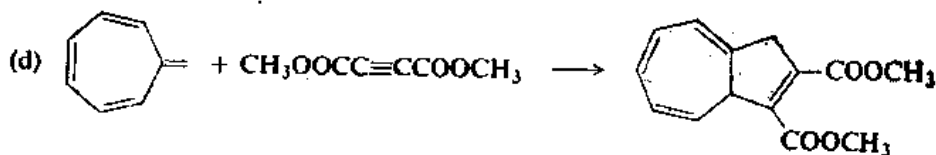
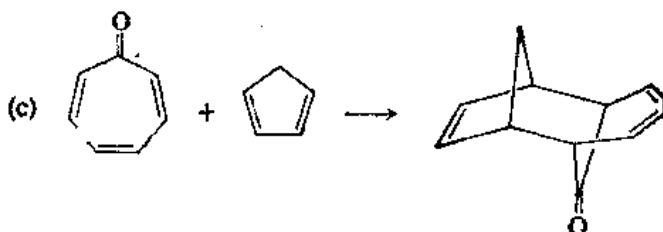
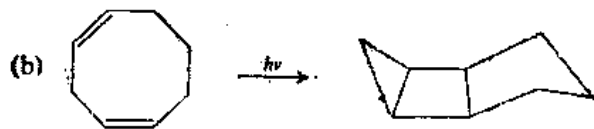
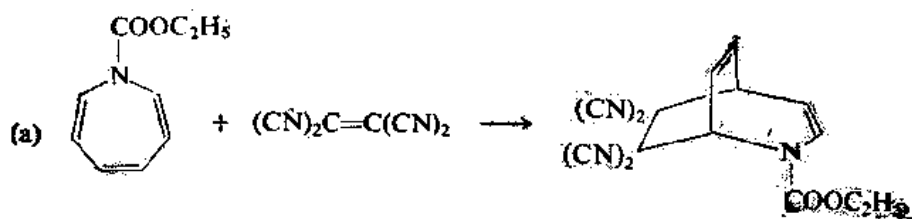


试问:

- 在形成二聚环戊二烯的过程中发生了什么反应? 在环戊二烯的再生中又如何呢?

(b) 你是根据什么来预言二聚环戊二烯具有 I 的结构而不是 II 的结构?

问题 33.9 下列各反应被认为是协同的。试说出在每一情况中起了什么类型的反应, 它对轨道对称性理论有什么意义?

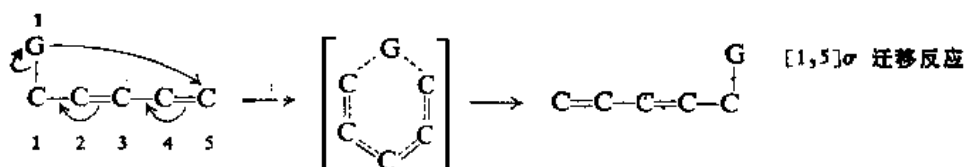
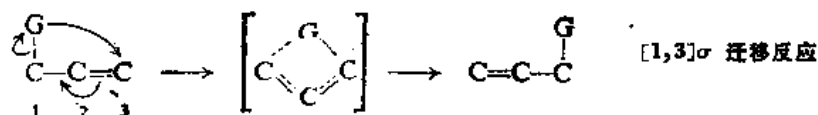


33.10 σ 迁移反应

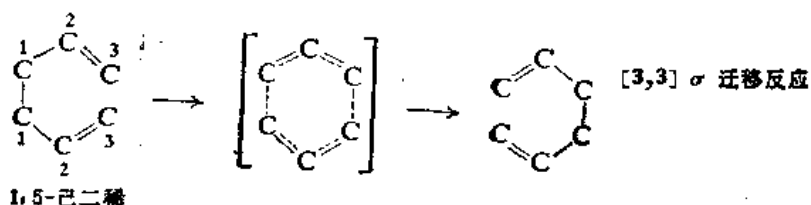
在下列类型的协同反应中



有一个基团在 π 骨架——烯或多烯——内带着它的 σ 键进行迁移, 称为 σ 迁移反应。这个迁移反应伴随有 π 键的迁移, 例如:



在标号 [1,3] 和 [1,5] 中的“3”和“5”是指基团 G 迁移到达的碳原子编号 (迁移终点), “1”不是指迁移的起点, 而是指在反应物和产物中都与迁移基团的同一个原子 (编号 1) 成键。例如重要的 1,5-己二烯的 Cope 重排反应, 是一个 [3,3] σ 迁移反应, 其中 G 和 π 骨架中的连接位置都有改变——实际上, G 本身也是一个 π 骨架。

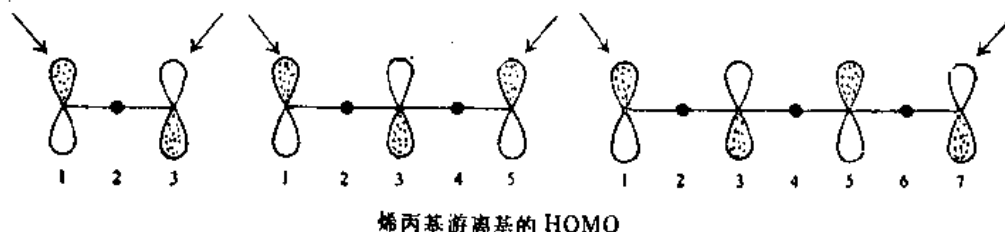


在 σ 迁移反应的过渡态中, 转移基团与迁移起点和迁移终点都键合着。我们所关心的就是这个过渡态的性质。在 1.8 节中, 为了方便起见, 我们认为 H_2 分子中的成键是由两个氢原子轨道之间的交叠而成的。同样, 也只是为了方便, 我们可认为 σ 迁移反应过渡态中的成键, 是由一个原子或游离基 (G) 轨道和一个烯丙基游离基 (π 骨架) 轨道之间的交叠而成的。

这并不意味着重排反应, 实际上是一个游离基的分离和再结合, 这样的分步反应不是一个协同反应, 因此它不是这里所要讲的那种反应。固然, 如果一个 (协同的) σ 迁移重排体系是对称-禁阻的, 那末分步反应将是这个体系的另一种出路 (高能)。

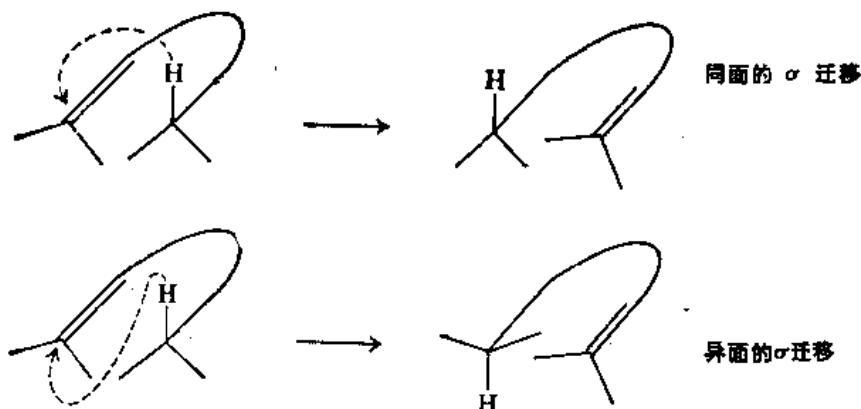
在过渡态中, 一个组分的 HOMO 和另一个组分的 HOMO 发生交叠, 每一个 HOMO 都只被一个电子所占据, 交叠一起后, 就有一对电子。

烯丙基型游离基的 HOMO 与 π 骨架中碳的数目有关。迁移基团是从烯丙基型游离基的一端转移到另一端, 因此我们要注意的两个末端碳。可以看到, 从 C-3 到 C-5 到 C-7 等等时, 这些末端碳的对称性有规则地更迭着。下面还将看到, 迁移基团的 HOMO 与这个基团的性质有关。

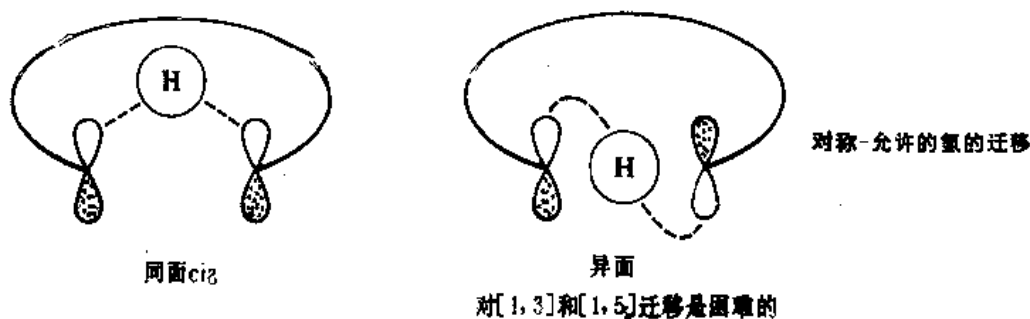


先考虑一个最简单的情况: **氢的迁移**。在立体化学上, 这种迁移可以是同面的, 也可

以是异面的:

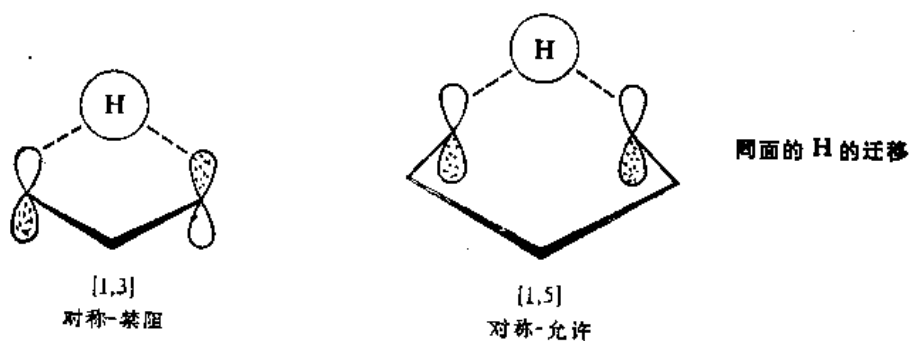


在过渡态中,需要形成一个三中心键,这就必须涉及氢的 s 轨道和两个端点碳的 p 轨道瓣之间的交叠。究竟允许同面迁移还是允许异面迁移,取决于这些端点碳轨道的对称性:



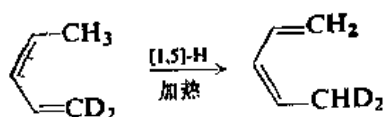
然而, σ 迁移的重排反应是否发生,不仅取决于对称性的要求,也取决于体系的几何形状。特别是, [1,3] 和 [1,5] 异面迁移非常困难,因为它们要求 π 骨架扭曲成远非一个平面,而这平面是电子离域作用所需要的。

因此,实际上, [1,3] 和 [1,5] σ -迁移反应看来是局限于同面迁移。氢的 [1,3] 同面迁移是对称-禁阻的;因为氢的 s 轨道需要和两个反相的 p 瓣交叠。所以氢不能同时和两个碳成键。另一方面,氢的 [1,5] 同面迁移是对称-允许的。

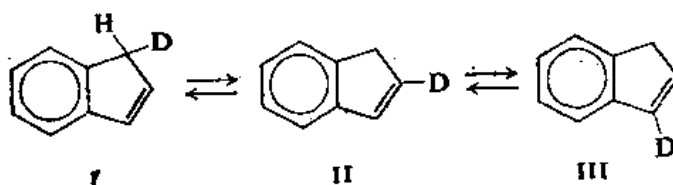


对较大的 π 骨架来说,同面和异面两种迁移,从几何观点来看都是可能的,这时立体化学预料只与轨道的对称性有关。例如, [1,7]-H 迁移应该是异面的, [1,9]-H 迁移应该是同面的等等。对光化学反应来说,像前述一样,应该恰好相反。

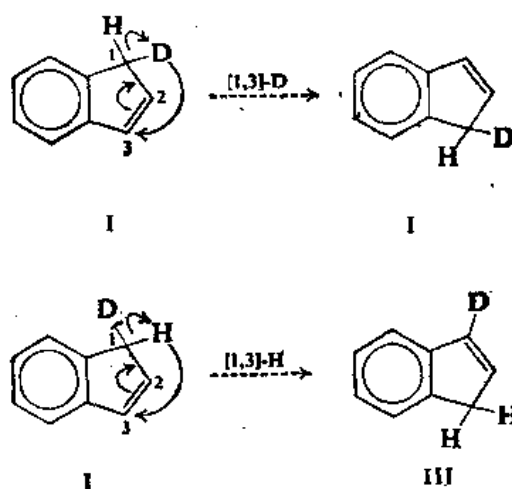
事实和上面的预测一致: H 的 [1,3] 迁移还属未知,而 [1,5] 迁移则是众所周知的。例如:



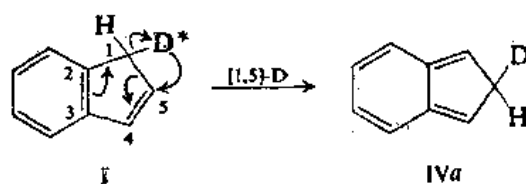
[1,5]-H 迁移优先于 [1,3]-迁移已多次被证实。例如, 3-氘代茚 (I) 加热时会使标记原子受所有三个非芳香的位置的争夺。现在来考察一下这个反应。



II 的形成不能根据 [1,3] 迁移来解释: D 的迁移将再生出 I, H 的迁移将只产生 III。



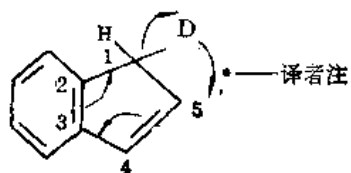
但是, 如果把苯环的 p 轨道也包括进去, 并沿着此环的边数起, 可以看到 D 的 [1,5]



迁移将产生不稳定的非芳香性中间体 IVa。它能接着通过 [1,5] 迁移把 H 或 D 进行迁移以生成观察到的全部产物 (见图 33.24)。

至此我们仅仅讨论了氢的迁移, 它是必须受到一个 s 轨道的交叠这一限制的。现在让我们来看**碳的迁移**。这里与迁移基团的成键有两种可能的类型。其中之一与刚才说过

* 原文有误, 应为



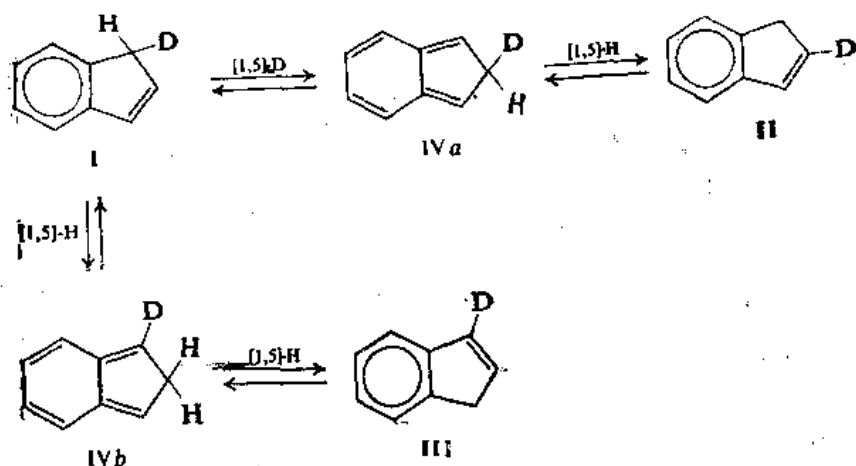
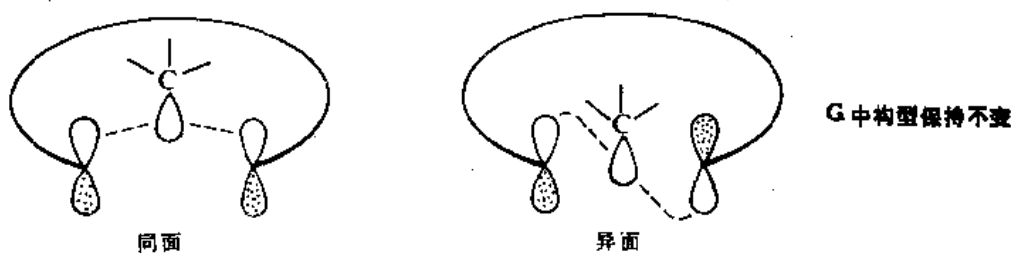


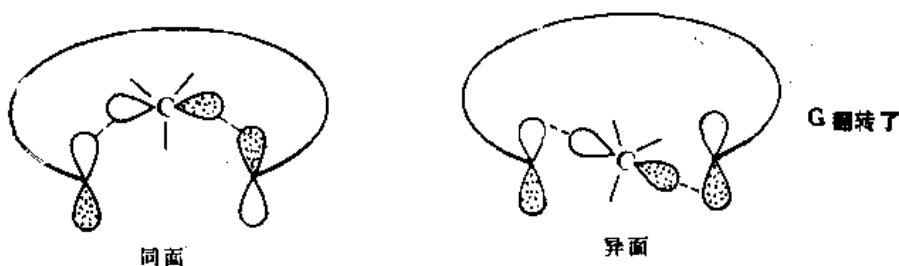
图 33.24 氘经过不稳定中间体 IVa 和 IVb 在萘中受争夺：一系列的 [1,5] 氢迁移。

的氢的迁移类似：即 π 骨架的两端与碳上的同一个瓣成键。根据 π 骨架的对称性，对称-允许的迁移可以是同面的，也可以是异面的。

关于碳的迁移，出现了一个新的问题：迁移基团的立体化学。和碳上的同一个瓣成键意味着连接发生在原子的同一面，也就是说，迁移基团中的构型保持不变。



但是碳还有第二种可能性：即一个 p 轨道的两个不同的瓣与 π 骨架的两端成键。这些瓣在碳的相反两面——完全像在 S_N2 反应中的一样——所以迁移基团中的构型发生了转化。



对 [1,3] 和 [1,5] 迁移来说，几何形状有效地阻止了异面迁移。于是，如只限于讨论同面迁移，就可以作出这样一些预测：[1,3] 迁移伴有构型转化，[1,5] 迁移构型保持不变。这些预言都已为实验所证实。

1968 年，Jerome Berson (耶鲁大学) 报道了氘标记的二环 [3,2,0] 庚烯 V 立体专一地转变成外-降冰片烯 (VI)。如图 33.25 所示，这个反应是通过 [1,3] 迁移而进行的，迁移基团中的构型完全转化了。

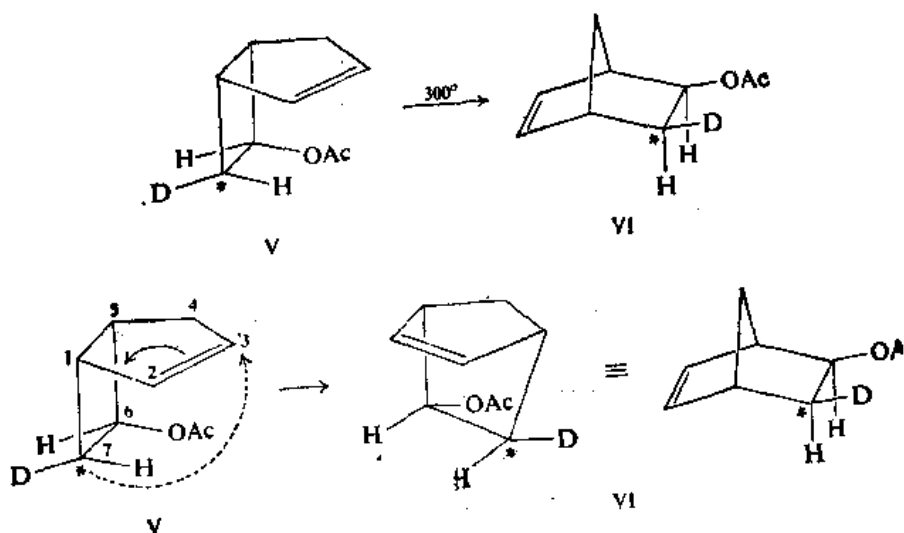
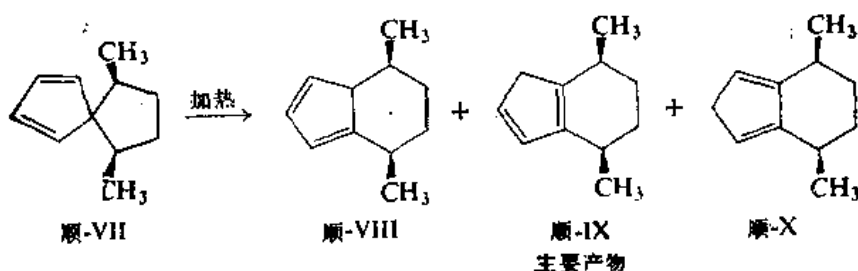


图 33.25 氘标记的二环 [3,2,0] 庚烯 V 通过 [1,3] 碳迁移重排成降冰片烯 VI, 在 C₇ 处有构型的转化: 从 R 转化成 S. (或者, 用 C₆ 作标准, 可以看到, 在 V 中 H 与 OAc 构象呈重叠式, 在 VI 中 D 与 OAc 构象呈重叠式)

1970 年, H. Kloosterziel (荷兰艾恩德霍芬, 技术大学) 报道了非对映的 6,9-二甲基螺环 [4,4] 壬-1,3-二烯(顺-VII 和反-VII) 重排成二甲基二环 [4,3,0] 壬二烯 VIII, IX 和 X 的研究. 这些反应完全是立体专一的.



如图 33.26 所示, 这些是通过 [1,5] 迁移而进行的, 迁移基团中的构型完全保持不变.

去预测 [1,3] 和 [1,5] 迁移间的不同的立体化学, 特别是预测 [1,3] 迁移中的转化作用——根据几何的观点来看, 肯定不是容易的途径——当然是“冒险的”. 但这种预言的实现, 却证明了有关的理论的正确和威力.

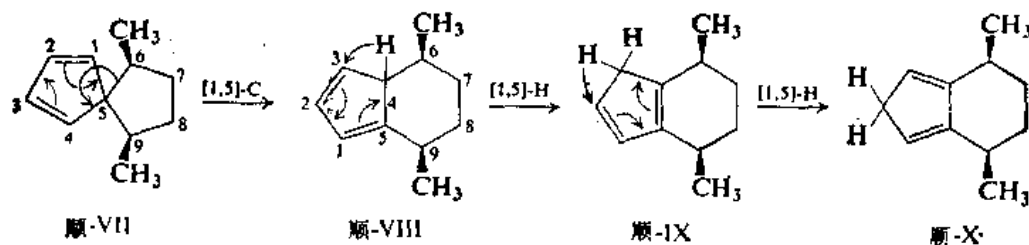
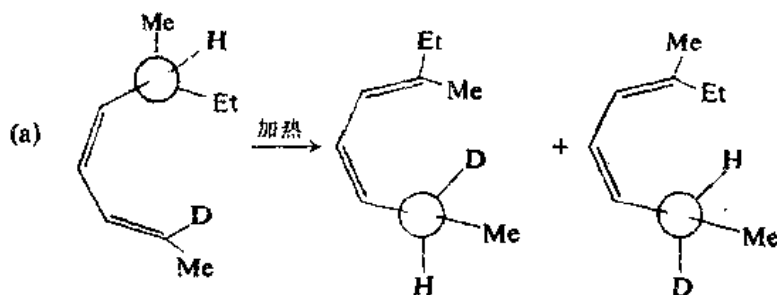
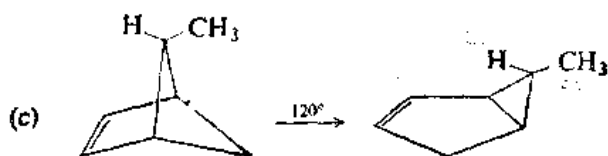


图 33.26 顺-6,9-二甲基螺环 [4,4] 壬-1,3-二烯的重排反应. C-6 从 C-5 到 C-4 的迁移是一个 [1,5]-C 迁移. (按 5,1,2,3,4 计数.) C-6 处的构型保持不变, 这可通过它与 C-9 构型的关系上看起来. 接续的 [1,5]-H 迁移产生别的产物.

问题 33.10 在下面各反应中,高度的立体专一性或者区域定向性,为根据轨道对称性所作的预言提供了证据,试指明怎么会是这样的。(使用模型。)

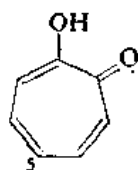


(b) 当 7 和 8 位置上用氘标记的 1,3,5-环辛三烯加热时,只产生在 3,4,7 和 8 位置上有标记的产物。



习 题

1. 葑酚酮 ($C_{10}H_6O_2$) 是一个全部碳—碳键等长 (1.40 埃) 的平的分子。



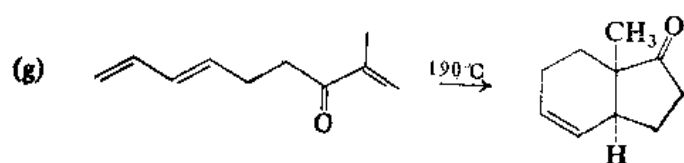
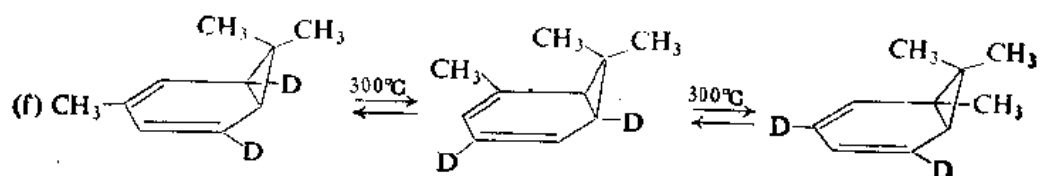
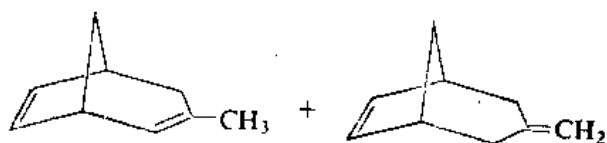
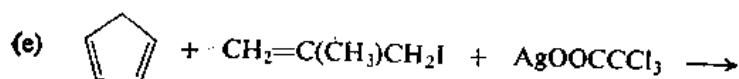
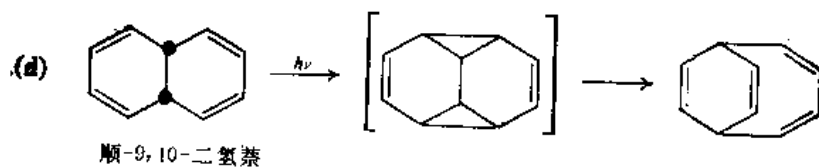
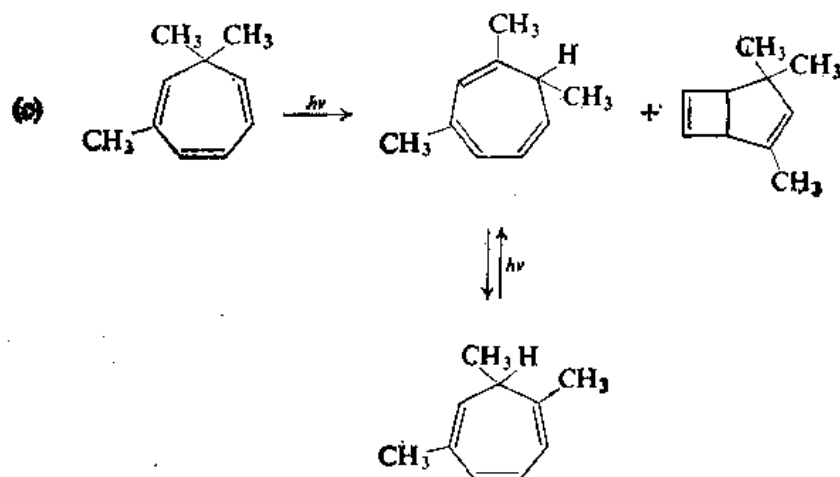
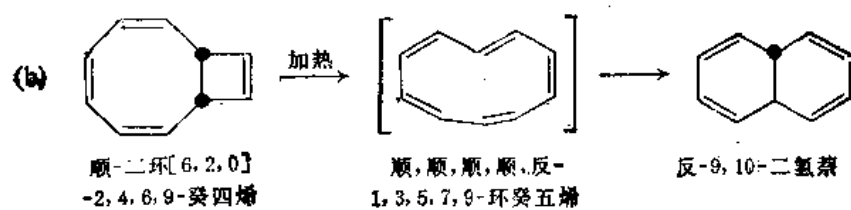
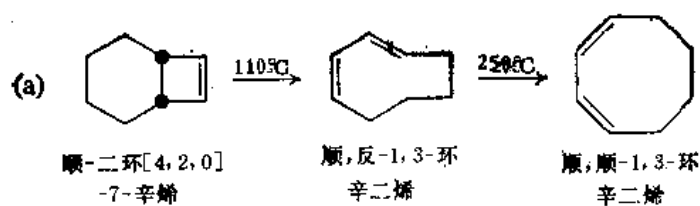
葑酚酮

I

测得的燃烧热比用问题 14.2 (第 14 章末) 的方法所算得的低 20 千卡。它的偶极矩是 3.71 德拜;5-溴葑酚酮的偶极矩是 2.07 德拜。

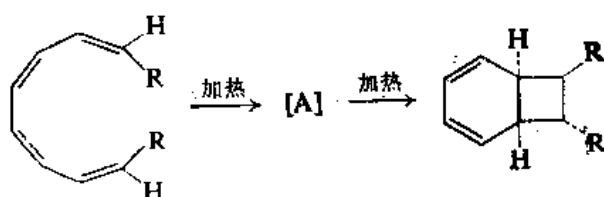
葑酚酮能进行 Reimer-Tiemann 反应,能和重氮离子偶合,并能被稀硝酸硝化。它能和氯化铁反应产生绿色,但不能和 2,4-二硝基苯肼反应。葑酚酮既有酸性 ($K_a = 10^{-7}$) 又有弱碱性,能在乙醚中形成氯化氢盐,试问:

- 葑酚酮和哪一类化合物相似? 它用式子 I 表示是否恰当?
 - 试用价键和轨道结构二者来说明葑酚酮的性质。
 - 葑酚酮的偶极矩指向哪个方向? 这与你所提出的结构一致吗?
 - 葑酚酮的红外光谱在 3150 cm^{-1} 附近有一宽的吸收带,后者在稀释时只有微弱的变化。这一点为葑酚酮的结构给你提供了什么情况?
2. 下面所示的各个转变都被认为包括一个协同反应,试说明在各个例子中究竟发生了什么协同反应。

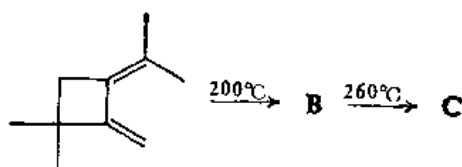


3. 下面各转变都被认为是通过所指出的协同反应程序进行的。试说明各步中究竟包含什么，并写出化合物 A 到 J 的结构。

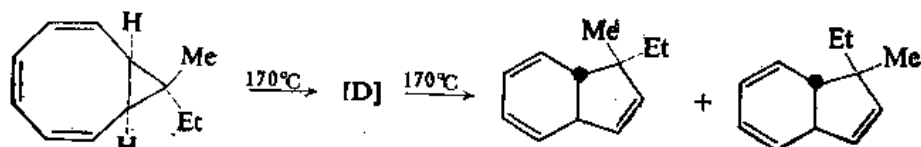
(a) 电环型闭环; 电环型闭环。



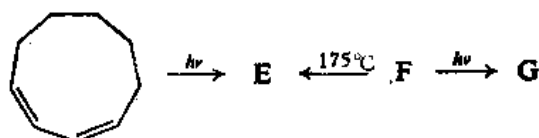
(b) [1,5]-H 迁移; 电环型开环。



(c) 电环型开环; 电环型闭环。最后的两个产物在 170°C 不能互变; 要对这两个都加以说明。

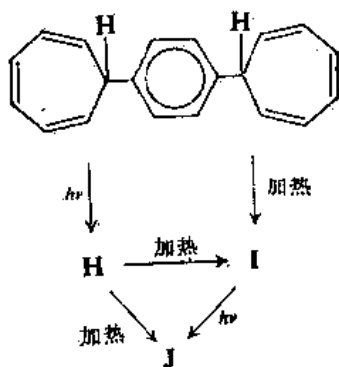


(d) 三个电环型闭环

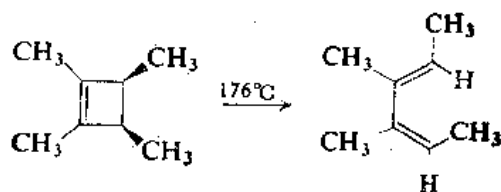


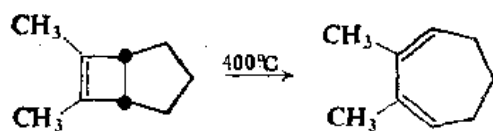
顺, 顺-1, 3-环壬二烯

(e) 一系列同面 H 迁移。

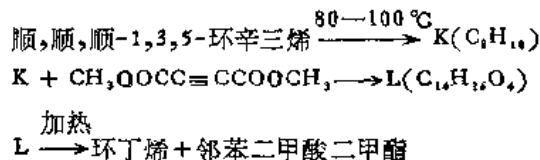


4. 试解释用于使下列转变得以发生的条件的不同点:



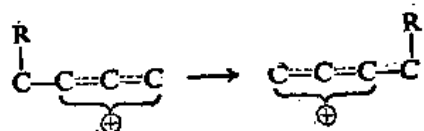


5. 试写出 K 和 L 的立体化学结构, 并正确地说出在各反应中发生了什么过程。



6. (a) 我们曾讲过的 (5.22 节), 通过 1,2-烷基迁移的熟知的正碳离子重排是个协同反应, 它之容易进行无疑说明它是对称-允许的。试从轨道对称的观点来讨论这个反应。在迁移基团中预料将有怎样的立体化学?

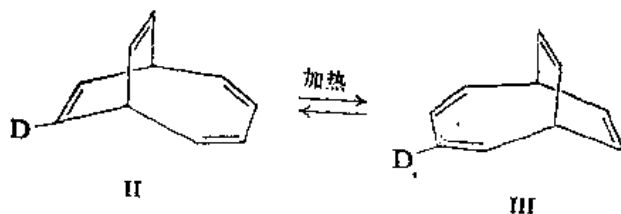
(b) 有证据表明, 像下列类型的协同 1,4-烷基迁移是能够发生的。



在迁移基团中预料将有怎样的立体化学?

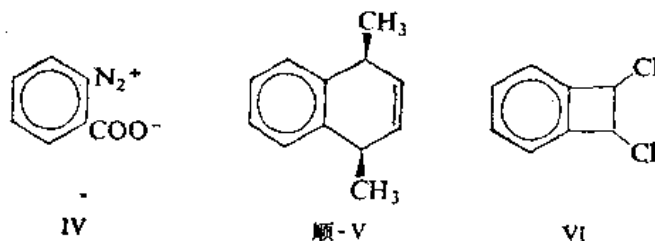
7. 试从轨道对称性的观点, 讨论 H₂ 对一个烯烃的直接的、协同的非催化加成反应。

8. II 和 III 互相争夺氘, 已可根据分子内部的 Diels-Alder 反应和逆-Diels-Alder 反应来说明。试指出它可能是怎样发生的。(提示: 寻找一个没有氘存在时是对称的中间体。)



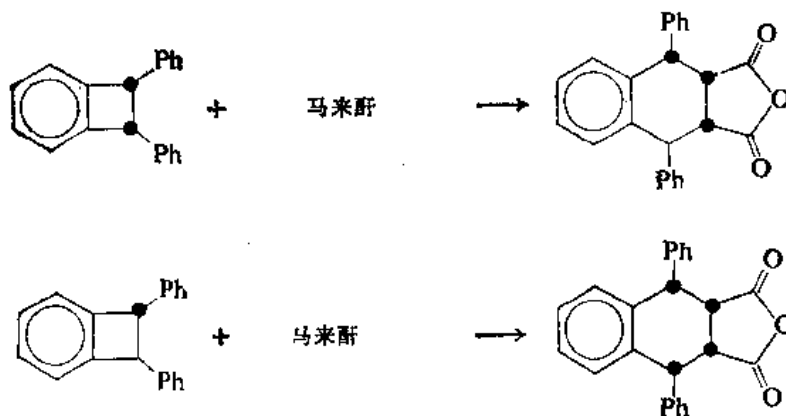
9. 试对下列各个事实提出一个解释。

(a) 当重氮盐 IV 用反, 反-2,4-己二烯处理时, 有 N₂ 和 CO₂ 放出, 并且得到一个立体化学纯的 V (提示: 见 25 章, 习题 18。)



(b) 与之相对照, IV 不论在顺-还是反-1,2-二氯乙烯中分解时, 都生成一个顺-和反-VI 的混合物。

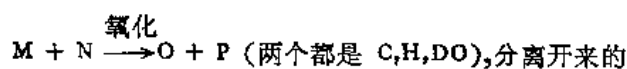
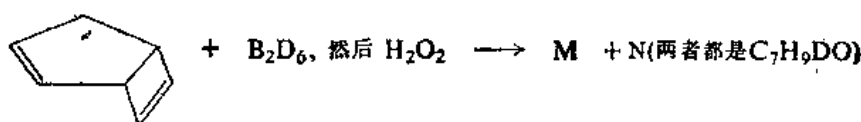
10. 试为下列各反应提出一个能解释产物的中间体。正确地指明立体化学 (提示可见 33.10 节, 图 33.24。)



11. (a) 非对映的 6,9-二甲基螺环 [4,4]-1,3-壬二烯 (33.10 节中的顺-VII) 是通过环戊二烯在钠氨存在下和非对映的 2,5-二溴己烷反应而合成的。你预料各个螺环是由哪一个 2,5-二溴己烷生成的。

(b) 所得螺环烃的立体化学是通过比较它们的核磁共振谱,特别是通过比较烯键的氢的峰而被证实的。试解释之。

12. (a) Berson 通过下面的程序合成了立体专一地加上标记的化合物 V (33.10 节)。试写出化合物 M 到 R 的结构。



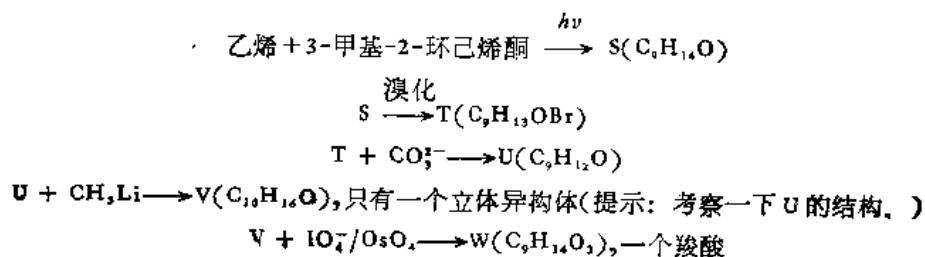
$O + LiAl(OBu-t)_4H$, 然后 $(CH_3CO)_2O \longrightarrow Q + R$ (两者都是 $C_7H_{11}O_2$), 分离开来的
 Q 是 33.10 节中的化合物 V。

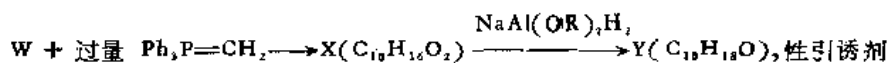
(b) 在 Berson 将 V 重排成 VI (33.10 节) 的研究中, 由于 VI 一经形成, 就要分解成环戊二烯和乙酸乙烯酯而变得复杂化。试问这个分解属于哪一类反应?

13. (a) Woodward 和 Hoffmann 提出, 在 Diels-Alder 反应中, 内型占优势是轨道对称性的一个“次级”效应, 且现有实验证据支持这个说法。试用丁二烯的二聚 (图 33.19) 为例, 说明这一次级效应可能是如何产生的。(提示: 画出有关的轨道并仔细地考察结构。)

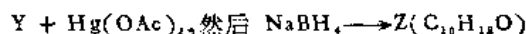
(b) 与此成对照, [6+4] 环加成预计将以外型进行, 这也已为实验所证实。试以顺-1,3,5-己三烯与 1,3-丁二烯的反应为例, 表明怎样来作出这个预言。

14. (a) 已用下列一系列反应合成了雄性棉铃象鼻虫的性引诱剂。试写出化合物 S 到 Y 的立体化学结构。



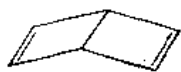


(b) 性引诱剂的立体化学已由下面的反应所证实。试写出 Z 的立体化学式，并指出它是怎样证实 Y 的立体化学的。

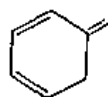


15. (a) 虽然“Dewar 苯” VII 比它的异构体苯不稳定 60 千卡左右，但是它转变成苯却非常慢，其 $E_{\text{活化}}$ 约为 37 千卡。它在室温时的半衰期为二天；90°C 时只要半小时就完全转变成苯。

VII 转变成苯时的高 $E_{\text{活化}}$ 可归因于反应是对称-禁阻这个事实，试解释之。



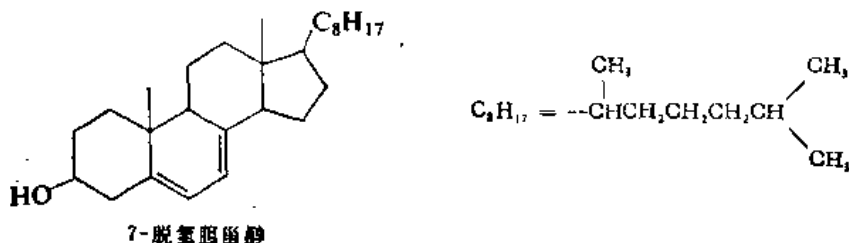
VII



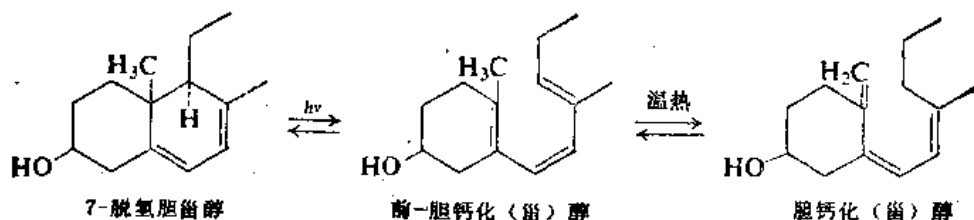
VIII

(b) 在 32 章习题 17 中，我们已概述过 VIII 的合成。虽然这个化合物比它的芳香族异构体甲苯不稳定得多，但它的寿命出乎意料地长。这里，也认为这个转变是对称-禁阻的。试解释之。

16. (a) 当动物的表皮暴露于阳光下时，7-脱氢胆固醇转变成激素胆钙化(甾)醇，即所谓“维生素 D₂”，它对于骨骼的生长起着极其重要的作用。在实验室里，下面的反应程序曾被观察到：

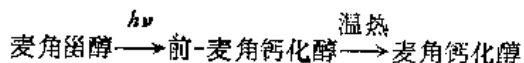


素”D₂，它对于骨骼的生长起着极其重要的作用。在实验室里，下面的反应程序曾被观察到：



试问在这两个反应中，实际发生了什么样的过程，详细说明之。

(b) 一串完全类似的反应被用来将植物中的甾族化合物麦角甾醇 (15.16 节) 转变成麦角钙化醇，即加到牛奶里去的维生素 D₂：

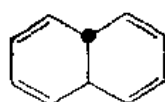


试问：前-麦角钙化醇的结构是怎样的？麦角钙化醇呢？

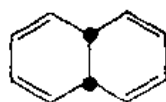
(c) 在 190°C 持续加热，前-麦角钙化醇转变成麦角甾醇的立体异构体 IX 和 X，试问这里进行了什么反应？IX 和 X 的结构是什么？

(d) 还有另一个麦角甾醇的立体异构体 XI，能够通过紫外光照转变成前-麦角钙化醇，试问：XI 应是什么？

17. 室温下光解时，反-XII 转变成顺-XII，可是当反-XII 在 -190°C 被光解时，产物中鉴别不出顺-XII。在 -190°C 光解反-XII 后，先使它温热到室温，然后再冷却到 -190°C，这样就得到了顺-XII。



反-XII



顺-XII

如果不是这样,而是在 -190°C 将低温光解混合物还原,则形成环癸烷;将室温光解混合物还原时却只生成痕量的环癸烷。

根据这些和其它的一些事实, E. E. Van Tamelen (Stanford 大学) 对反-XII 变成顺-XII 的反应,提出了一个与轨道对称性原理相符合的两步机理。

(a) 试为这个转变提出一个机理,并指出它怎样说明这些事实。

(b) Van Tamelen 提出的中间体——从来没有分离到过,以前也从来没有鉴定过——在理论上是相当有兴趣的,为什么? 你从这些事实可得出关于这个化合物的怎样的结论?

第三十四章 多核芳香族化合物

34.1 稠环芳香族化合物

两个芳香环共用一对碳原子时叫做稠合。在这一章里，我们要研究最简单的和最重要的稠环烃，萘 ($C_{10}H_8$) 的化学，还将扼要地考察一下分子式为 $C_{14}H_{10}$ 的两个稠环烃，蒽和菲

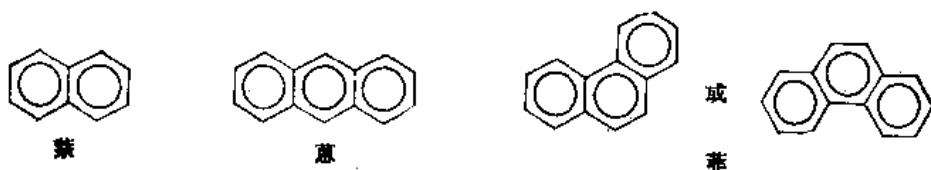
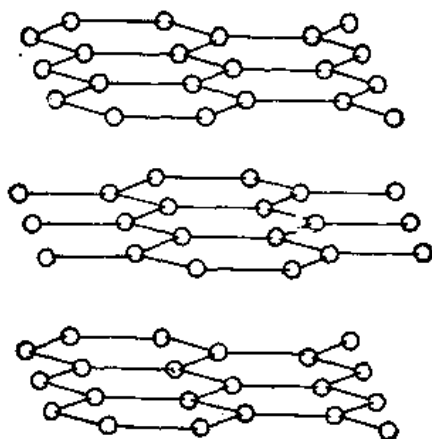


表 34.1 多核芳香族化合物

名 称	熔 点 (°C)	沸 点 (°C)	名 称	熔 点 (°C)	沸 点 (°C)
萘	80	218	1-萘磺酸	90	
1,4-二氢萘	25	212	2-萘磺酸	91	
四氢萘	-30	208	1-萘酚	96	280
顺-十氢萘	-43	194	2-萘酚	122	286
反-十氢萘	-31	185	1,4-萘醌	125	
1-甲基萘	-22	241	蒽	217	354
2-甲基萘	38	240	9,10-蒽醌	286	380
1-溴萘	6	281	菲	101	340
2-溴萘	59	281	9,10-菲醌	207	
1-氯萘		263	蒈	255	
2-氯萘	46	265	芘	150	
1-硝基萘	62	304	1,2-苯并蒽	160	
2-硝基萘	79		1,2,5,6-二苯并蒽	262	
1-萘胺	50	301	甲基胆蒽	180	
2-萘胺	113	294			

这三种烃都得自煤焦油，萘是煤焦油的所有成分中最丰富的一个(5%)。

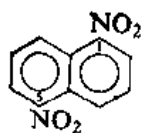
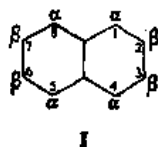
如果金刚石(5.2 节)是程度最高的多环脂肪族体系，那末，元素碳的另一种同素异形体石墨可以认为是程度最高的稠环芳香族体系。X 射线分析指出，其碳原子排列成层状，每一层都是平面六角形环组成的连续的网。每一层中的各个碳原子由键长为 1.42 埃(仅稍长于苯中的共价键，1.39 埃)的强共价键结合在一起。不同层之间，间隔 3.4 埃，是以比较弱的力结合着的。石墨的润滑性质(它的“滑”感)可能由于层与层之间(以及层间的吸附着的气体分子)的滑动所致。



萘

34.2 萘衍生物的命名

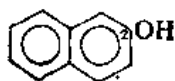
萘环体系中的位置标示如 I。两个异构的一取代萘用词头 1-和 2-, 或 α -和 β -来区分。在多取代萘中, 各基团的位置用数字来表示。例如:



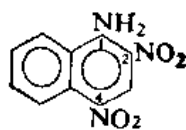
1,5-二硝基萘



8-氨基-2-萘磺酸



β -萘酚



2,4-二硝基-1-萘胺

问题 34.1 可能有多少个不同的一硝基萘、二硝基萘、硝基萘胺?

34.3 萘的结构

由于萘的性质与苯(见 14.10 节)相似, 萘也归属于芳香族。它的分子式 $C_{10}H_8$, 使人们想到它会有高度的不饱和性; 然而萘拒不发生(虽然比苯稍差些)代表不饱和化合物特征的加成反应。作为代替, 它的典型反应是亲电取代反应, 其中氢以氢离子形式被取代出

来,而萘环体系保持不变。像苯一样,萘非常稳定:它的燃烧热比假定它是脂肪族而计算出来的要低 61 千卡(见 14.5 节问题 14.2)。

因此,从实验观点来看,根据萘的性质,应将它归属于芳香族。从理论观点来看,萘具

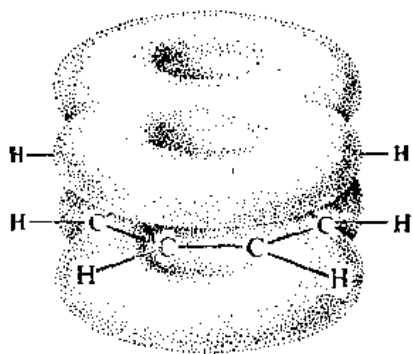
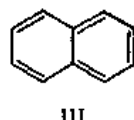
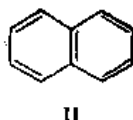
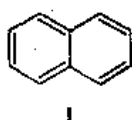


图 34.1 萘分子 π 电子云在环平面的上下。

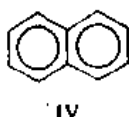
有芳香族化合物所必须具备的结构:它含有两个平的六员环,而且从原子轨道来考虑,也表明萘的结构能提供含有六个电子的 π 电子云——芳香六隅体(图 34.1)。十个碳处于两个稠合的六角形的角上,每个碳以 σ 键与另外三个原子相联结;由于这些 σ 键是由三角形的 sp^2 轨道交叠而成的,因此所有的碳原子和氢原子都处在一个平面内。这个平面的上下都有一个由 p 轨道交叠而形成的 π 电子云,其形状如数字 8。可以认为这个电子云是两个部分交叠的

六隅体,它们共用一对 π 电子。
按价键来说,可以认为萘是三种结构 I, II 和 III 的共振杂化体,它的共振能,正如燃烧热所表示的,是 61 千卡/摩尔。



X 射线分析指出,萘与苯不同,萘中的各碳—碳键是不一样的;特别是 C_1-C_2 键(1.365 埃),它比 C_1-C_6 键(1.404 埃)要短得多。考察一下结构 I, II 和 III,就会明白键长的这种差别是可以预料到的。因为有两个结构中的 C_1-C_2 键是双键,只有一个结构中是单键;而 C_1-C_6 键在两个结构中是单键,只有一个结构中是双键。因此,我们可以预计 C_1-C_2 键具有较多的双键性质,而 C_1-C_6 键具有较多的单键性质。

为了方便起见,我们将萘表示为单一的结构 IV。其中圆圈表示部分交叠的两个芳香六隅体。



虽然式 IV 所表示的对称性超过了真实的萘,但是它强调了这个体系的芳香特性,这是它的优点。

34.4 萘 的 反 应

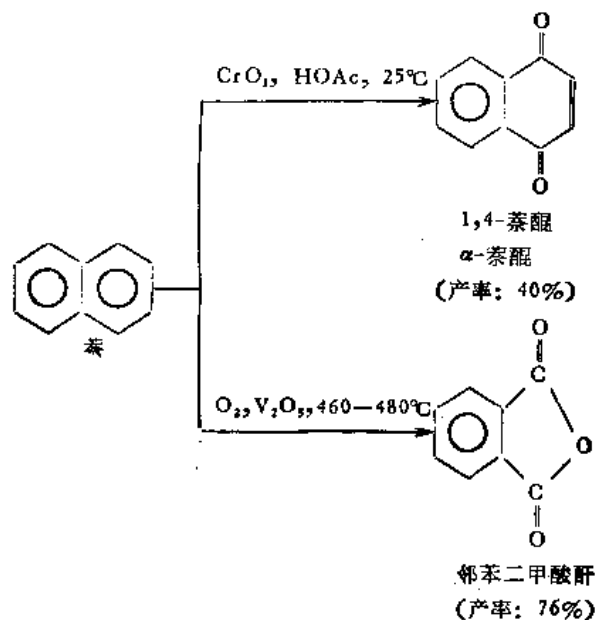
像苯一样,萘能起典型的亲电取代反应。这是萘取得“芳香族”资格的性质之一。一个亲电试剂发现 π 电子云是一个可用的电子源,因此它就连接到环上,形成中间体正碳离子;然后,在回复到稳定的芳香体系时,正碳离子放弃一个质子。

萘比苯更易起氧化或还原反应,然而只进行到形成取代苯的阶段为止;进一步的氧化或还原就需要更剧烈的条件,萘受共振稳定的程度达 61 千卡/摩尔,而苯则为 36 千卡/摩

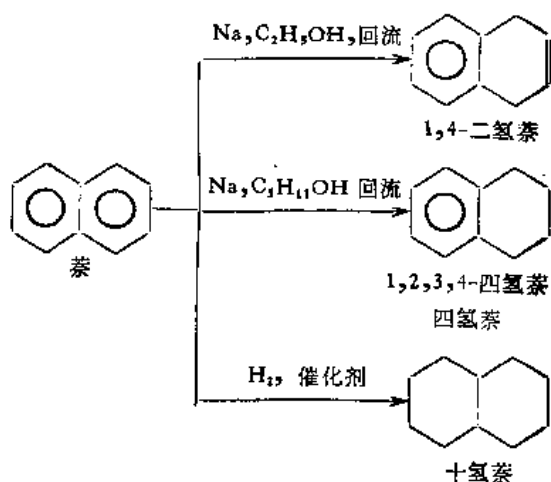
尔, 当萘中一个环的芳香性被破坏时, 只牺牲 25 千卡共振能; 可是在下一步就必须牺牲 36 千卡。

萘 的 反 应

1. 氧化反应. 在 34.5 节中讨论.

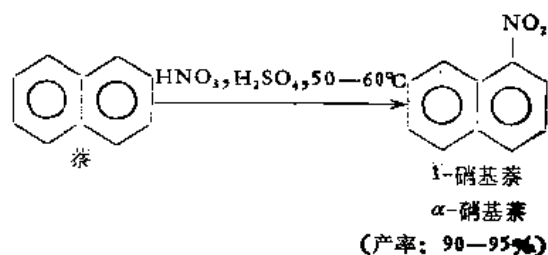


2. 还原反应. 在 34.6 节中讨论.

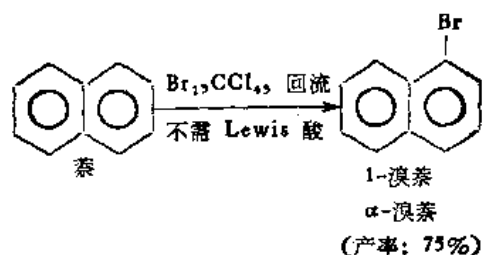


3. 亲电取代反应. 在 34.8—34.13 节中讨论.

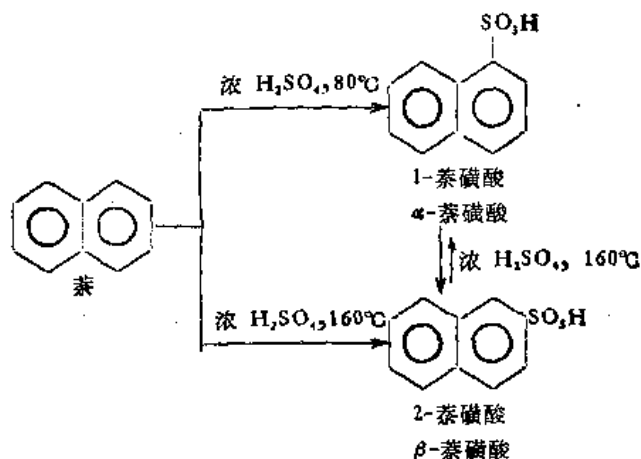
(a) 硝化反应. 在 34.8 节中讨论.



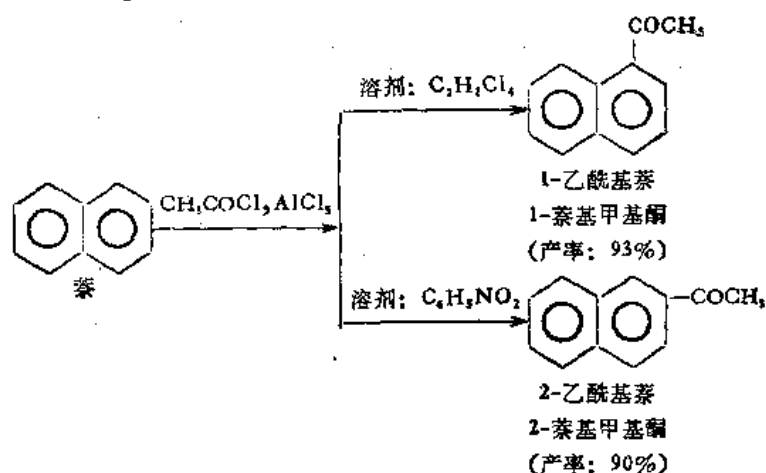
(b) 卤代反应. 在 34.8 节中讨论.



(c) 磺化反应。在 34.11 节中讨论。



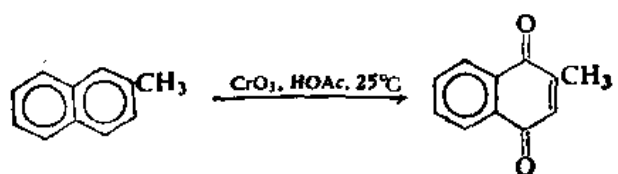
(d) Friedel-Crafts 酰基化反应。在 34.10 节中讨论。



34.5 萘的氧化反应

在五氧化二钒存在下用氧氧化萘时,一个环被破坏,生成邻苯二甲酸酐。因为萘易从煤焦油获得,同时邻苯二甲酸酐的需要量很大(例子见 20.24 及 34.18 节),所以这是一个重要的工业制法。

某些萘衍生物在氧化时,其破坏一个环的芳香性的方式稍有不同,所生成的是称为醌的二酮化合物(32.9 节)。例如:



2-甲基萘

2-甲基-1,4-萘醌

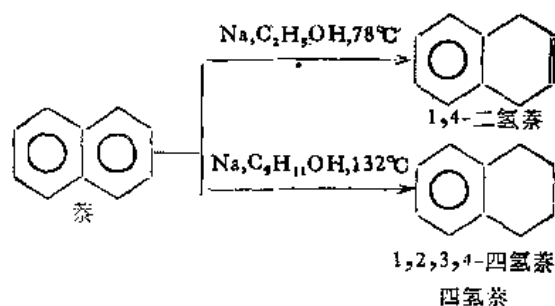
(产率: 70%)

因为有这种形成醌的倾向, 所以往往不能用像通过侧链甲基氧化制备苯甲酸那样的方法来制备萘甲酸。

问题 34.2 如何能从萘, 通过相应的乙酰基萘的途径, 得到 1-和 2-萘甲酸(α -和 β -萘甲酸)?

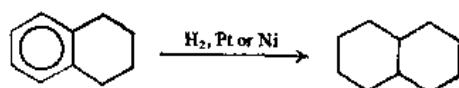
34.6 萘的还原反应

与苯相反, 萘能用化学还原试剂还原。钠和乙醇可使萘转变成 1,4-二氢萘, 钠和异戊醇则使之转变成 1,2,3,4-四氢萘(简称四氢萘)。这些钠还原反应的温度就是所用的醇的沸点。用异戊醇(沸点: 132°C) 可使反应在较高的温度下进行。因此还原作用要比用沸点较低的乙醇(沸点: 78°C)时进行得更完全。



四氢萘

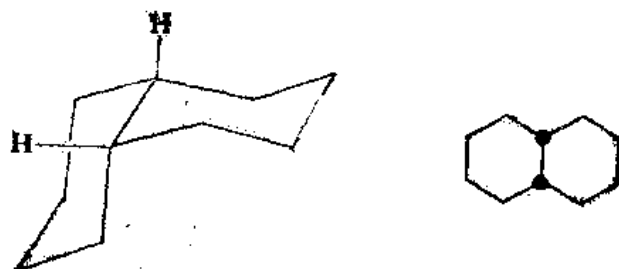
四氢萘实际就是苯的二烷基衍生物。像其它苯的衍生物一样, 保存下来的那个芳香环, 只有通过剧烈的催化氢化反应才能被还原:



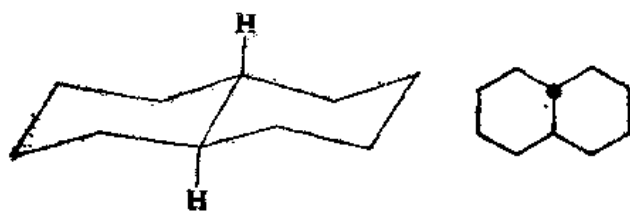
四氢萘

十氢萘

问题 34.3 十氢萘有两种立体异构体, 顺-十氢萘(沸点: 194°C) 和反十氢萘(沸点: 185°C)。



顺-十氢萘



反-十氢萘

(a) 试搭出这些化合物的模型,并看一下它们之间的不同。再在模型中找出连结在耦合碳原子上的一对氢原子,它们彼此是顺式的或是反式的。

(b) 在反-十氢萘中,一个环与另一个环的连结,是用两个横键呢,还是两个竖键,还是一个竖键和一个横键?在顺-十氢萘中又怎样呢?要记住(5.12节),横键位置要比竖键位置给大基团以较大的空间,预料哪一个将是较稳定的异构体,顺还是反-十氢萘?

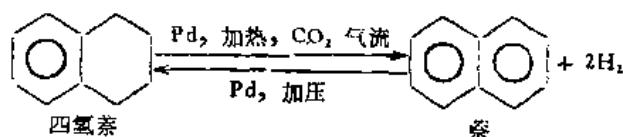
(c) 试说明下面的事实:四氢萘在低温和铂黑催化下的快速氢化产生顺-十氢萘,而在高温和镍催化下缓慢氢化所生成的是反-十氢萘。把这一事实与共轭二烯的1,2-和1,4-加成(9.27节),甲苯的Friedel-Crafts烷基化反应(16.12节),苯酚的磺化反应(24.12节问题,24.16)以及萘的磺化反应(34.11节)作比较。

34.7 氢化芳香族化合物的脱氢反应·芳构化反应

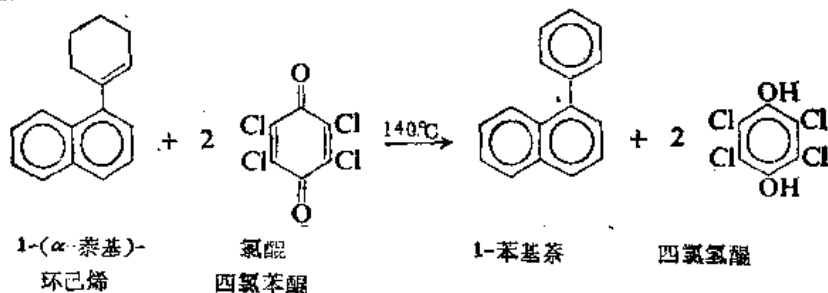
像1,4-二氢萘、四氢萘和十氢萘等化合物,它们有一个芳香族体系的碳架,但对芳香性来讲,氢原子却又过多,故称为氢化芳香族化合物。前面已经看到,它们有时可通过芳香族体系的部分或完全氢化来制取。

但更常见的是相反的过程,即将氢化芳香族化合物转变为芳香族化合物。这一过程称为芳构化反应。

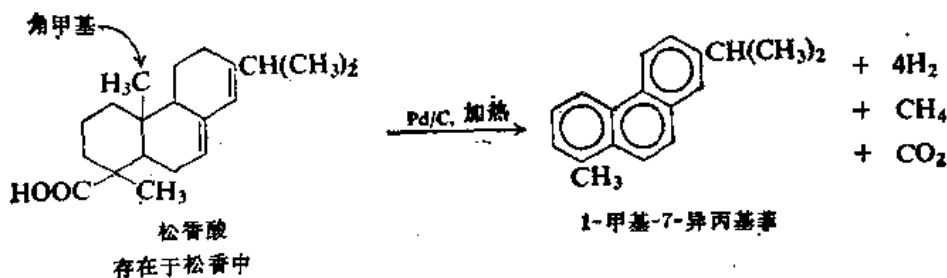
芳构化的最好方法之一是催化脱氢,它是氢化芳香族化合物通过和一个铂,钨或镍那样的催化剂一起加热而完成的。我们认得,这些就是用于氢化的催化剂;因为它们能降低氢化物和脱氢产物之间的能垒,所以对两个方向的反应都能加速(见8.3节)。反应的平衡位置是由其他因素决定的:在加压下的过量的氢有利于氢化;用一个惰性气流赶走氢气,则有利于脱氢。例如:



在脱氢反应的一个出色的改良法中,氢从氢化芳香族化合物转移到容易接受氢的化合物中。例如:



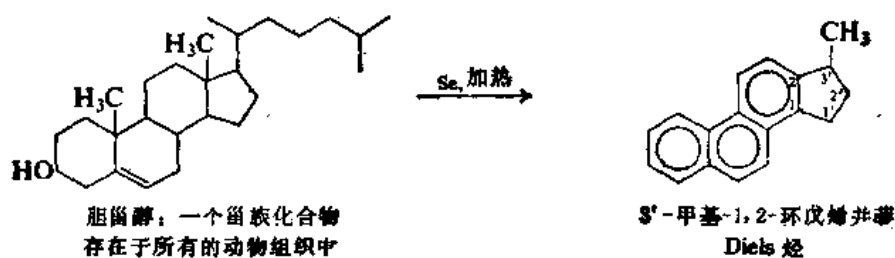
形成稳定芳香族体系的趋向是如此强烈,以致在必要时,某些基团也会被消除掉:例如,处在两个环间稠合点上的甲基,即所谓角甲基(10.17 节)可以被消除掉:



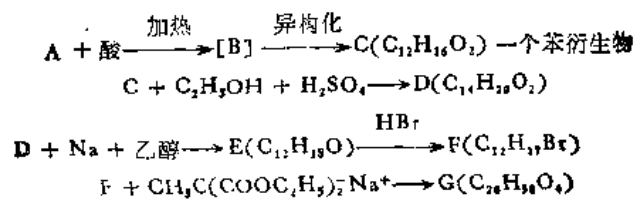
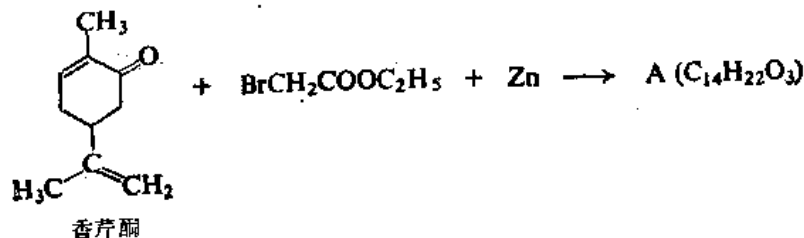
芳构化反应也可以通过将硒,硫或有机二硫化物(RSSR)和氢化芳香族化合物共热来完成。这里氢成为 H_2Se , H_2S 或 RSH 被除去。

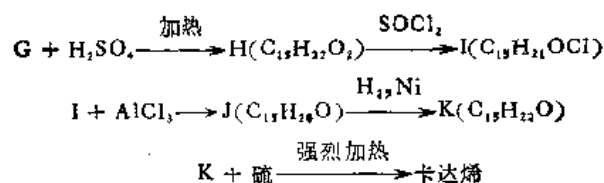
问题 34.4 一个方便的实验室制备干燥溴化氢的方法是将 Br_2 滴加到沸腾的四氢萘中;两种蒸汽的反应形成蒽和四摩尔溴化氢。试逐步说明这些产物的形成。在这个芳构化反应中包含有哪些熟悉的反应?

芳构化反应无论在合成和分析上都是很重要的,许多多核芳香族化合物是从开链化合物通过闭环而制成的;这种合成中的最后一步就是芳构化反应(例见 34.14, 34.19 及 35.13 节)。许多天然产物是氢化芳香族化合物;将它们转变成易于鉴定的芳香族化合物,就能获得与它们的结构有关的重要线索。例如:



问题 34.5 卡蒂烯(cadinene, $C_{15}H_{24}$), 存在于单澄茄油中。用硫脱氢可转变成卡达烯(Cadalene, $C_{15}H_{12}$), 后者能由香芹酮经下列程序合成:





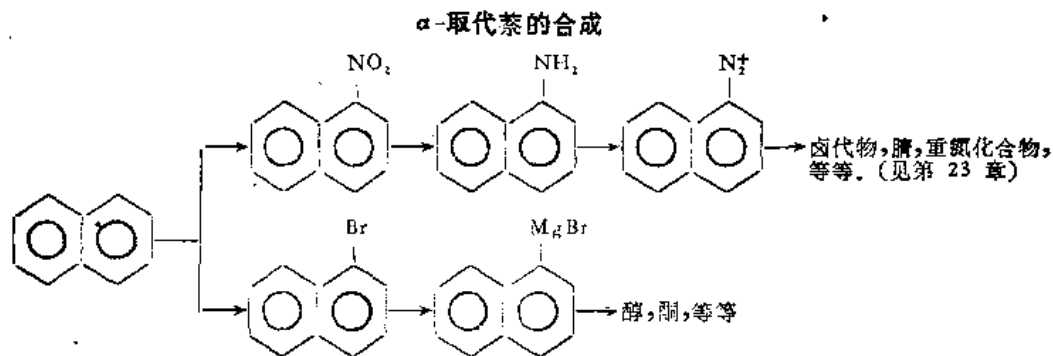
试问:

- (a) 什么是卡达烯的结构和系统名称?
 (b) 什么是卡达烯的可能的碳架?

34.8 萘的硝化反应和卤代反应

萘的硝化反应和卤代反应几乎完全发生在 1-位上。氯代反应和溴代反应是如此容易发生,以致不需 Lewis 酸作催化剂。

我们可以预料,这些基团的引入,开辟了制备一系列 α -取代萘的途径,例如:由 1-硝基萘通过胺和重氮盐的合成,和从 1-溴萘通过 Grignard 试剂的合成。



(例见 11.12、11.13 及 20.21 节)

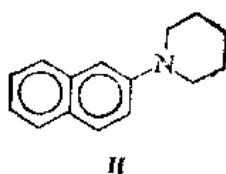
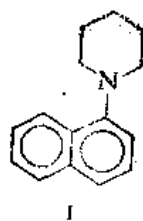
问题 34.6 从 1-硝基萘开始,应用任何无机或脂肪族试剂,制备下列化合物:

- | | |
|---------------------------------------|-------------------------|
| (a) 1-萘胺 | (h) 1-正丙基萘 |
| (b) α -碘萘 | (i) α -萘甲醛 |
| (c) α -萘甲腈 | (j) 1-萘甲醇 |
| (d) α -萘甲酸(1-萘甲酸) | (k) 1-氯甲基萘 |
| (e) α -萘甲酰氯 | (l) (1-萘基)乙酸 |
| (f) 1-萘基乙基酮 | (m) <i>N</i> -(1-萘基)乙酰胺 |
| (g) 1-(氨基甲基)萘 ($C_{10}H_7CH_2NH_2$) | |

问题 34.7 从 1-溴萘开始,用任何无机或脂肪族试剂制备下列化合物:

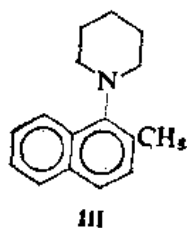
- | | |
|-------------------------------|------------------------------------|
| (a) 1-萘基溴化镁 | (d) 1-异丙基萘 |
| (b) α -萘甲酸(1-萘甲酸) | (e) 1-萘基甲醇 ($1-C_{10}H_7CH_2OH$) |
| (c) 2-(1-萘基)-2-丙醇(二甲基-1-萘基甲醇) | (f) 甲基-1-萘基甲醇(1-(1-萘基)乙醇) |
| | (g) 2-(1-萘基)乙醇 |

问题 34.8 (a) 当 1-氯萘在仲胺六氢吡啶(35.12 节)中用钠氨($Na+NH_2$)处理时,得到的不仅有 I, 而且还有 II, 其比例是 1:2。



同样处理 1-溴或 1-碘萘时,生成相同的产物,并有相同的比例 1:2。试写出一个能说明这些实验结果的机理的全部步骤。你能否提出一些可能使 II 超过 I 的因素?

(b) 按 (a) 的条件,1-氟-2-甲基萘反应时产生 III。试问这个反应必定按什么机理进行?



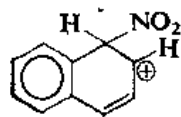
(c) 按 (a) 的条件,1-氟萘产生 I 和 II,但其比例是 3:2。如何说明产物的这个不同比例?是哪两个因素使氟萘作用起来不同于其它的卤代萘?

34.9 萘的亲电取代反应的定位效应

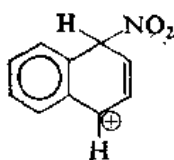
萘的硝化反应和卤代反应几乎完全发生在 α -位上,这个取代反应的定位效应是不是我们所预料的呢?

在研究苯环的亲电取代反应中(第 15 章),我们发现可按下列两点来说明所观察到的定位效应:(a) 起控制作用的步骤是亲电试剂接到芳环上去以形成中间体正碳离子;(b) 这个连接反应是以产生最稳定中间体正碳离子的方式进行的。下面让我们来看一下这种说明是否能用于萘的硝化反应。

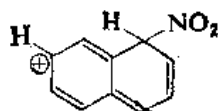
硝基正离子进攻萘的 α -位,产生一个中间体正碳离子,它是结构 I 和 II 的杂化体,其中正电荷由被进攻的环来容纳;还有像 III 那样的几个结构,其中电荷由另一个环来容纳。



较稳定:
保存了芳香六隅体

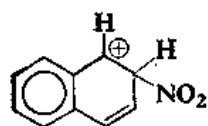


较稳定
保存了芳香六隅体

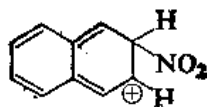


较不稳定
破坏了芳香六隅体

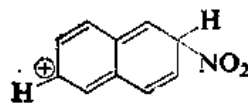
进攻 β -位时所产生的中间体正碳离子是结构 IV 和 V 的杂化体,其中正电荷由被进攻的环来容纳;还有像 VI 那样的一些结构,其中正电荷由另一个环来容纳。



IV
较稳定：
保存了芳香六隅体



V
较不稳定：
破坏了芳香六隅体



VI
较不稳定：
破坏了芳香六隅体

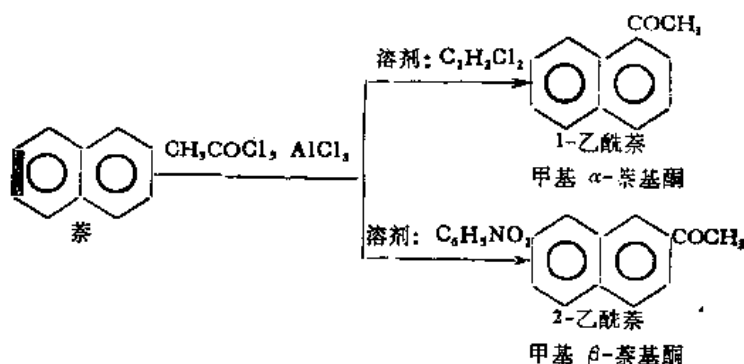
在结构 I, II 和 IV 中, 未受进攻的环保存着芳香六隅体, 因而这些结构保留着一个苯环的全部共振稳定作用 (36 千卡/摩尔)。而在像 III、V 和 VI 那样的结构中, 两个环的芳香六隅体都被破坏, 损失了巨大的共振稳定作用。显然, I, II 和 IV 那样的结构是稳定得多的结构。

但是进攻 α -位可得两个稳定的贡献结构 (I 和 II), 而进攻 β -位只得一个 (IV)。据此, 我们可以预计进攻 α -位所生成的正碳离子 (以及导致这个离子的过渡态) 要比进攻 β -位所生成的正碳离子 (以及相应的导致生成该正碳离子的过渡态) 稳定得多, 因此在 α -位上发生硝化反应要快得多。

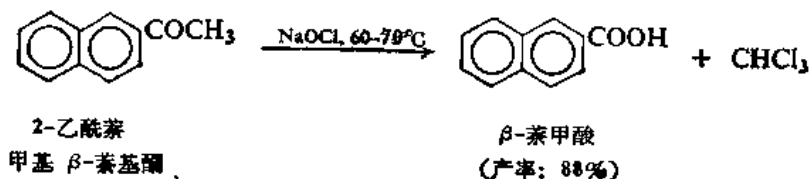
我们在学习整个多核烃类时, 会发现定位问题一般可根据下面的原则加以理解: 在赋与中间体正碳离子的许多结构中, 重要的结构是那些需要牺牲最少共振稳定作用的结构。确实, 这个原则不仅可说明亲电取代反应, 而且也适用于氧化、还原和加成反应。

34.10 萘的 Friedel-Crafts 酰基化反应

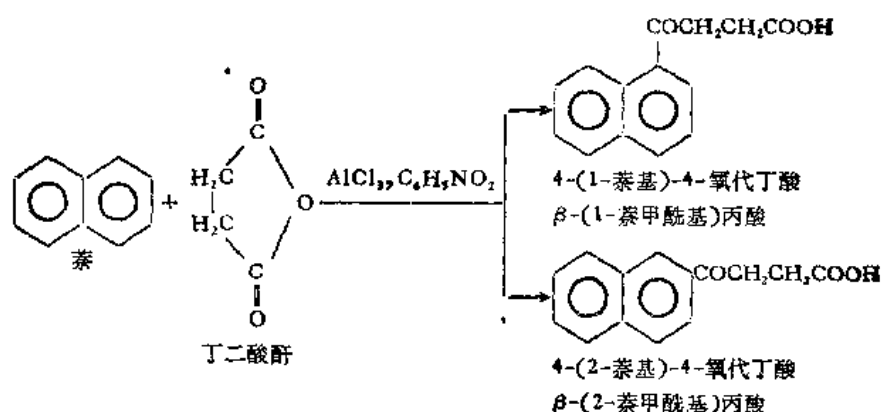
在三氯化铝存在下, 萘可被乙酰氯酰基化, 这个取代反应的定位效应取决于所用的溶剂, 例如: 在二硫化碳或像四氯化乙烷那样的溶剂中, 主要是在 α -位; 而在硝基苯中则以 β -位为主 (硝基苯的影响曾被归结为它会和酰氯与三氯化铝形成络合物, 由于该络合物有庞大的体积, 故进攻发生在有较大空间的 β -位)。



因此, 酰基化反应 (以及磺化反应, 34.11 节) 提供了合成 β -系列萘衍生物的方法。例如, 用次氯酸盐处理 2-乙酰萘是合成 β -萘甲酸的最好路线。



萘用丁二酸酐酰基化时,产生 α -和 β -产物的混合物,然而,它们是可分离的,而且两者在合成更多环的体系时都是重要的(见 34.19 节)



萘的 Friedel-Crafts 烷基化反应的用处不大,这可能有几种原因,例如:萘的高度活性要引起各种副反应和多烷基化反应,而且烷基萘可通过酰基化反应或闭环反应制得(34.14 节)。

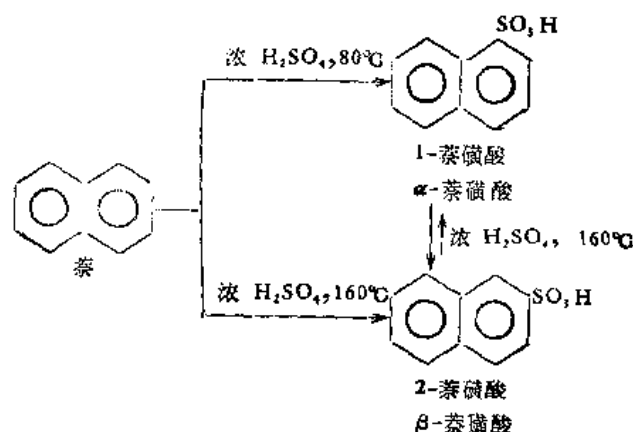
问题 34.9 β -萘甲酸中的一 COOH 位置可通过剧烈的氧化反应然后鉴别其产物而得到证明,试问这个产物是什么?从 α -萘甲酸将得到什么产物?

问题 34.10 试简述合成下列化合物的方法,第一步要用酰基化反应:

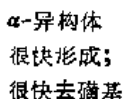
- | | |
|------------------------|------------------------|
| (a) 2-乙基萘 | (f) 4-(2-萘基)-1-丁醇 |
| (b) 甲基乙基-2-萘基甲醇 | (g) 5-(2-萘基)-2-甲基-2-戊醇 |
| (2-(2-萘基)-2-丁醇) | (h) 2-异己基萘 |
| (c) 2-(仲丁基)萘 | (i) 1-氨基-1-(2-萘基)乙烷 |
| (d) 1-(2-萘基)乙醇 | (j) β -乙烯基萘 |
| (e) γ -(2-萘基)丁酸 | |

34.11 萘的磺化反应

萘在 80°C 磺化时主要生成 1-萘磺酸;在 160°C 或更高的温度磺化时主要生成 2-萘磺酸。当 1-萘磺酸在 160°C 的硫酸中加热时,大部分转变成 2-异构体。当我们回想起磺化反应易于可逆时,这些事实就容易理解了(15.12 节)。



β-萘磺酸



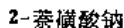
应中(24.12节问题24.16)。低温时,控制因素是反应的速率,高温时则是平衡位置。

的方法。

位能曲线(将你的答案与 9.27 节中的图 9.7 比较).

34.12 萘 酚

像已经学过的苯酚一样,萘酚可由相应的磺酸与碱一起熔融制得。



2-萘酚钠

2-萘酚
 β -萘酚

系列中是不行的).



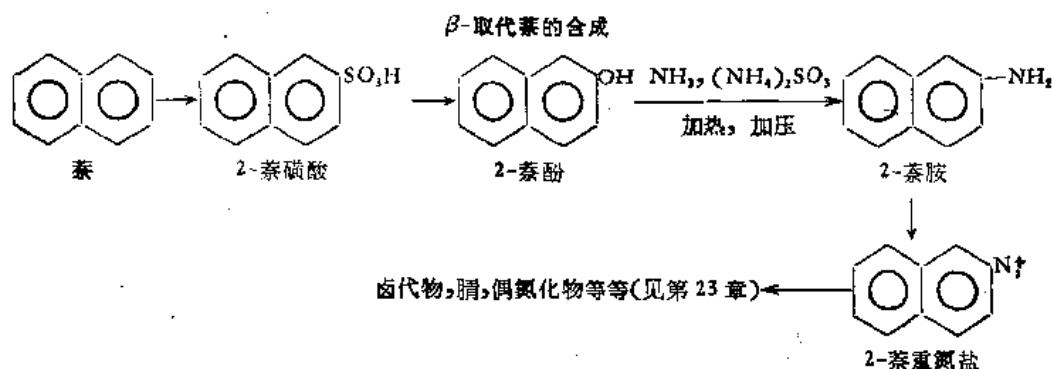
三、茶類

α -萘酚

(产率: 95%)

的(34.8 节)。另一方面, β -取代苯的制备不能从硝基化合物开始, 因为硝化反应不发生

在 β -位上。合成 β -萘胺以及从它再合成用途广泛的重氮盐,都可通过 β -萘酚。而 δ -萘酚可由 β -萘磺酸制得;当它与氨和亚硫酸铵在加压下加热,就转变成 β -萘胺(即 **Bucherer** 反应,除极少几个例子外,它对苯系列是无用的)。



萘酚能进行苯酚的一般反应。在染料制造中,它和重氮盐的偶联反应特别重要(见 23.19 节);这个取代反应的定位效应将在下一节中讨论。

问题 34.12 试从萘开始,用任何易得的试剂,制备下列化合物:

- | | |
|------------------|------------------|
| (a) 2-溴萘 | (d) β -萘甲酸 |
| (b) 2-氟萘 | (e) β -萘甲醛 |
| (c) β -萘甲腈 | (f) 3-(2-萘基)丙烯酸 |

问题 34.13 通常在催化剂存在下,重氮盐用亚硝酸钠处理能转变成硝基化合物。试提出一个制备 2-硝基萘的方法。

34.13 萘衍生物中亲电取代反应的定位效应

我们已经看到,萘的硝化反应和卤代反应主要发生在 α -位上;而磺化和 Friedel-Crafts 酰基化反应则可以发生在 α -或 β -位上,这取决于反应的条件。现在的问题是,第二个取代基将连接到什么位置上去呢?原有的基团对定位效应起什么影响呢?

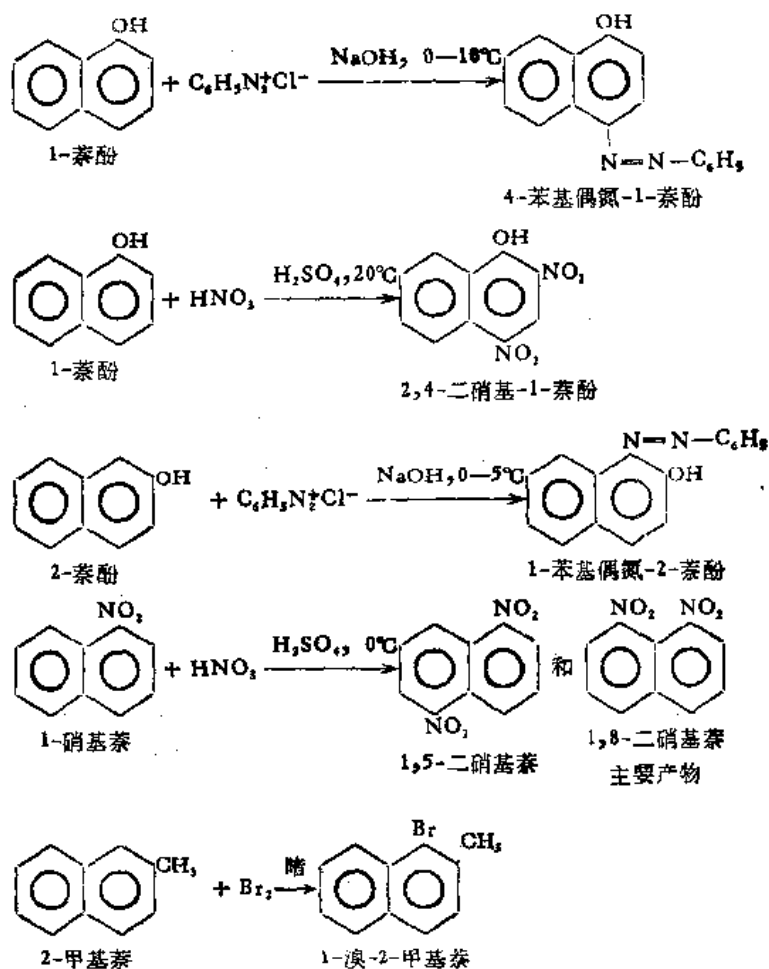
萘系列中取代反应的定位效应要比苯系列复杂得多:一个进入基团可连接在已有第一个取代基的环上或者在另一个环上;这里有七个不同的位置可被进攻。与此相对照,在取代苯中只有三个位置。

一取代萘进一步取代时的主要产物,通常能借助以下规则加以预测。我们将看到,按照结构理论和我们对亲电取代反应的理解,这些规则是合理的。

(a) 一个活化基团(推电子基团)倾向于使进一步的取代反应发生在同一环上。在 1-位上的活化基团使进一步的取代反应发生在 4-位上(和 2-位上,但比较少)。在 2-位上的活化基团使进一步的取代反应发生在 1-位上。

(b) 一个钝化基团(吸电子基团)使进一步的取代反应发生在另一环上;硝化反应或卤代反应是在 α -位上,磺化反应是在 α -或 β -位上(取决于反应温度)。

例如:



在磺化反应中, 这些规则并不常常是有效的, 因为这个反应是可逆的, 而且在高温时要发生在 β -位上。然而, 如果记住了磺化反应的这种特点, 一般就能说明所观察到的产物。

问题 34.14 试预测下列各个反应中的定位效应, 写出所预料的产物的结构式和名称:

- 1-甲基萘 + Br_2
- 1-甲基萘 + HNO_3 + H_2SO_4
- 1-甲基萘 + CH_3COCl + AlCl_3
- 和 (a), (b), (c) 一样回答 2-甲基萘的反应
- 2-硝基萘 + Br_2
- 2-甲氧基萘 + Br_2

问题 34.15 如何说明下列观察到的定位效应?

- 2-甲氧基萘 + CH_3COCl + AlCl_3 + $\text{CS}_2 \longrightarrow$ 1-乙酰基化合物
- 2-甲氧基萘 + CH_3COCl + AlCl_3 + $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \longrightarrow$ 6-乙酰基化合物
- 2-甲基萘 + 高于 100°C 的 $\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow$ 6-磺酸
- 2, 6-二甲基萘 + 40°C 的 $\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow$ 8-磺酸
- 2, 6-二甲基萘 + H_2SO_4 + $140^\circ\text{C} \longrightarrow$ 3-磺酸
- 2-萘磺酸 + HNO_3 + $\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow$ 5-硝基和 8-硝基化合物

问题 34.16 试写出由萘和任何需要的试剂合成下列每一化合物的反应步骤

(a) 4-硝基-1-萘胺

(b) 1,4-二硝基萘

(提示: 见问题 34.13)

(c) 2,4-二硝基-1-萘胺

(d) 1,3-二硝基萘

(e) 1,2-二硝基萘

(f) 4-氨基-1-萘磺酸

(对氨基萘磺酸)

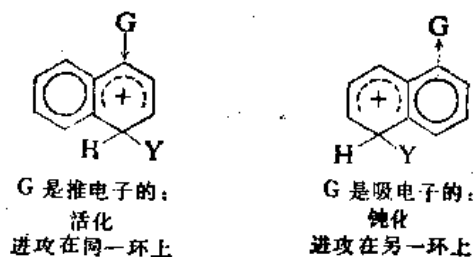
(g) 8-氨基-1-萘磺酸

(h) 5-氨基-2-萘磺酸

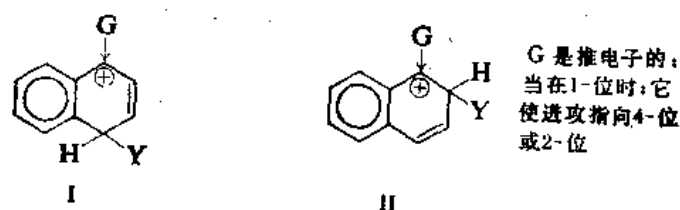
(i) 8-氨基-2-萘磺酸

我们已经知道(34.9节),萘的定位效应可根据取代苯的定位效应的同一原则来说明:即形成较稳定的中间体正碳离子。在判断这些萘正碳离子的相对稳定性时,我们认为那些其中一个芳香六隅体被保存下来的是非常稳定的,因此也是较重要的。现在让我们来看一下是否能以同样的方式来说明取代萘的定位效应。

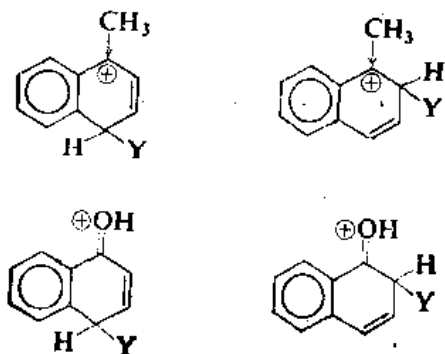
保持芳香六隅体的结构,就是那些正电荷由受进攻的环携带着的结构。因此电荷的发展主要是在这个环上。所以,进攻最容易发生于最能容纳正电荷的环:带有推电子(活化)基团的环或不带有吸电子(钝化)基团的环。(至此我们已得出了一个十分合理的结论,那就是取代基能在它所连接的环上发挥它最大的效应——活化或者钝化。)



如果进攻发生在4-位(或2-位)上,那么处于1-位上的推电子基团,通过像 I 和 II 那样的结构的贡献,能最好地帮助容纳正电荷。



不管这个基团的排斥电子是通过诱导效应还是通过共振效应,这一点是确实的。例如:



倘若进攻发生在 1-位上(通过像 III 那样的结构),或者发生在 3-位上(通过像 IV 那样的结构),则处于 2-位上的推电子基团可帮助容纳正电荷。



可是,我们看到,只有像 III 那样的结构才保存了芳香六隅体;它比像 IV 那样的结构要稳定得多,因而是重要的结构。所以毫不奇怪,取代反应几乎完全发生在 1-位上。

34.14 通过闭环反应合成萘的衍生物。Haworth 合成

我们已经知道,萘的衍生物几乎总是从一个已含有苯环的化合物来合成的:从苯或某些简单的取代苯来制备。人们很少在合成过程中去制出个苯环来。

虽然含有其它芳香环体系的化合物常常也是从母体烃制得的,但是也有一些重要的例外:确实有在合成中制出环体系或部分环体系来的例子。这样的合成通常包括两个阶段:闭环(或环化)和芳构化。

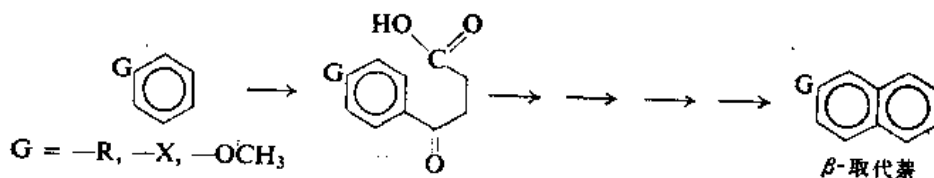
作为例子,让我们来讲一个用于合成某些萘衍生物的方法: **Haworth 合成**(它是由英国达勒姆大学的 R. D. Haworth 发展出来的),图 34.2 是生成萘本身的基本方法的示意图(当然,萘实际上不用这个方法制备)。

所用的反应步骤都是熟知的。形成第二个环的那步反应就是一个 Friedel-Crafts 酰基化反应,它是同一分子中的两个部分之间的反应。像许多闭环合成法一样,这个方法并不是新的反应,仅仅是老方法的一种变革。

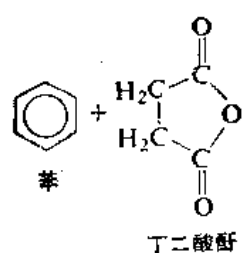
问题 34.17 为什么闭环反应只可能在第一次 Clemmensen 还原以后,而不可能在此之前?

为获得取代的萘,可把上述基本方法按如下面的任何一种或所有办法加以修改:

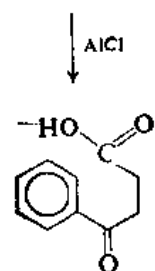
(a) 用取代苯代替苯,便可得 β -取代萘。例如,甲苯、苯甲醚或溴苯的第一个 Friedel-Crafts 反应主要发生在对位上;闭环以后,在苯环上的原有的取代基必定在萘的 β -位上。



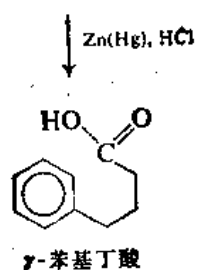
(b) 可用 Grignard 试剂处理中间产物环状酮(α -四氢萘酮),这样,一个烷基(或芳基)便被引入环的 α -位。



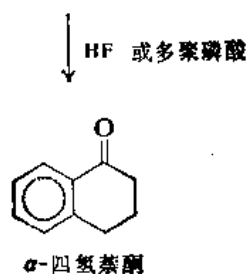
Friedel-Crafts 酰基化



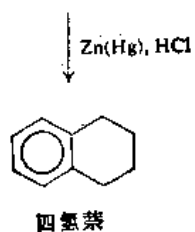
Clemmensen 还原



闭环;
Friedel-Crafts 酰基化



Clemmensen 还原



芳构化;
 脱氢反应

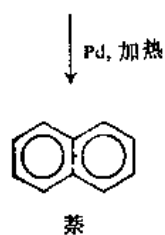
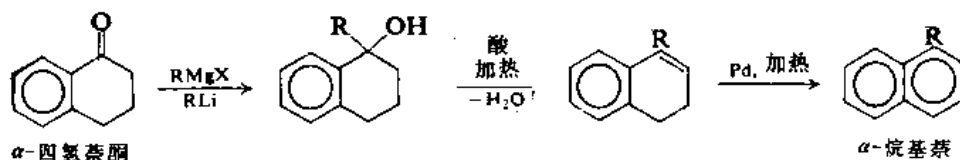
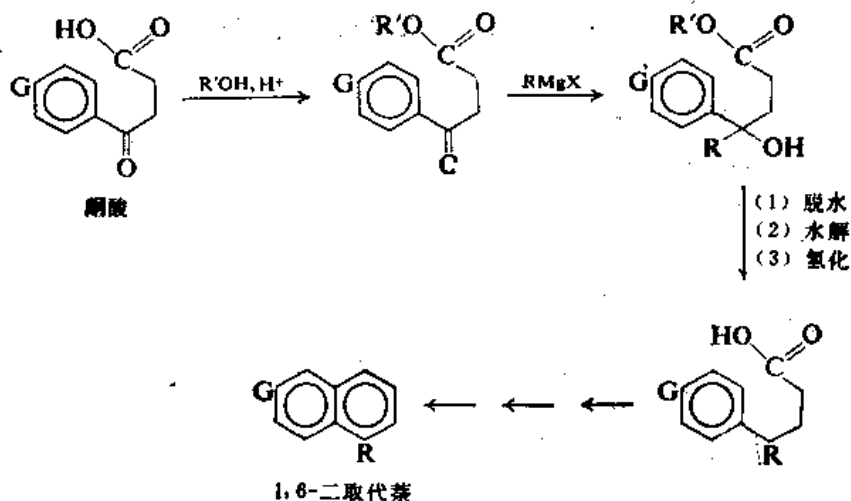


图 34.2 萘衍生物的 Haworth 合成



(c) 可用 Grignard 试剂处理原先的酮酸(做成它的酯的形式),从而将烷基(或芳基)引入到 α -位。这个反应之所以成功依靠了这样一个事实: 酮与 Grignard 试剂的反应要比酯快得多。



把上述修改法适当结合,就能制得各种各样的取代萘。

问题 34.18 试从苯开始,应用任何必要的脂肪族和无机试剂,写出合成下列化合物的所有步骤:

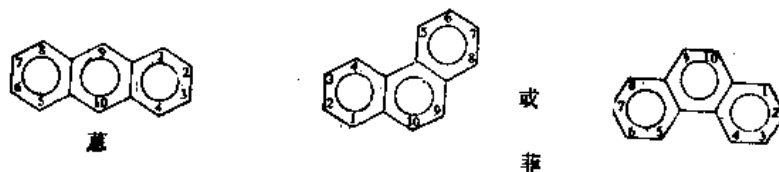
- | | |
|--------------|----------------|
| (a) 2-甲基萘 | (f) 1,4,6-三甲基萘 |
| (b) 1-甲基萘 | (g) 1-乙基-4-甲基萘 |
| (c) 1,4-二甲基萘 | (h) 7-溴-1-乙基萘 |
| (d) 1,7-二甲基萘 | (i) 1-苯基萘 |
| (e) 1,6-二甲基萘 | |

问题 34.19 试从萘和丁二酸酐开始,写出 Haworth 合成的反应程序。最后的碳氢化合物(一个或多个)是什么?(记住萘的定位规则),在 34.19 节中核对你的答案。

蒽 和 菲

34.15 蒽和菲衍生物的命名

蒽和菲中的位置用数字表示:

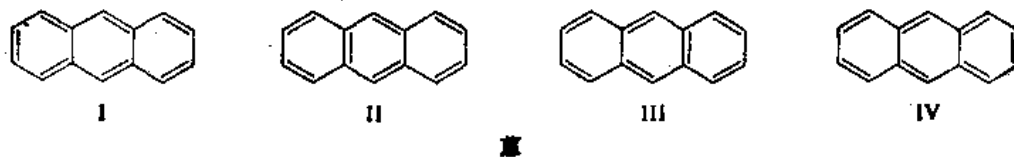


例子可以在以后的各反应中见到。

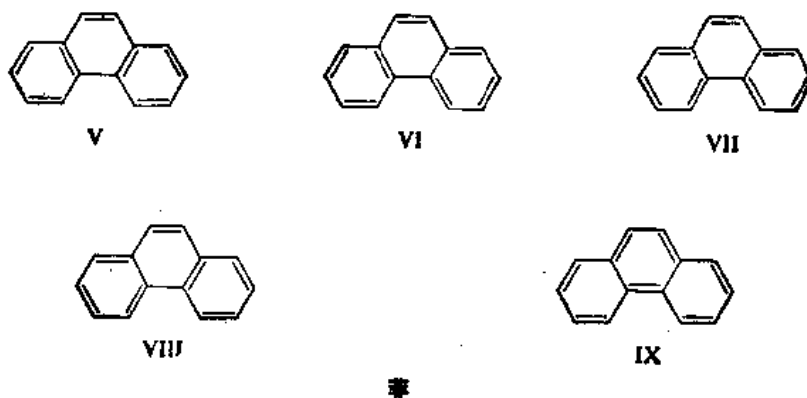
34.16 蒽和菲的结构

像萘一样,蒽和菲按照它们的性质,属于芳香族。它们的原子轨道可按萘的模式来考虑,并可得到类似的图形:一个扁平的结构,在分子平面的上下都有部分交叠的 π 电子云。

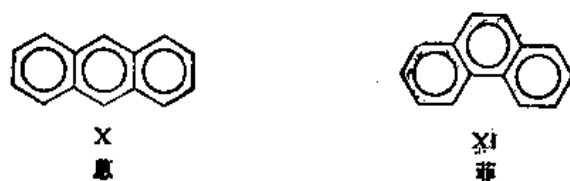
按价键来看,蒽可看作是结构 I—IV 的杂化体,



菲可看作是结构 V—IX 的杂化体。从燃烧热得出,蒽有 84 千卡/摩尔的共振能,菲有 92 千卡/摩尔的共振能。

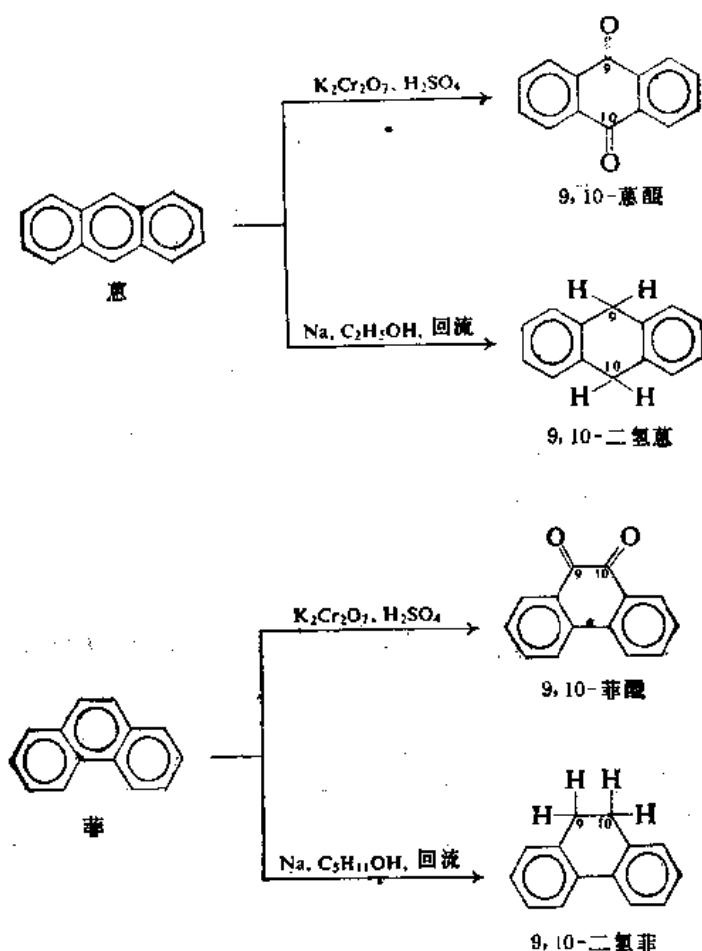


为了方便起见,我们以单一的结构 X 表示蒽,以单一的结构 XI 表示菲,其中圆圈表示部分交叠的芳香六隅体。



34.17 蒽和菲的反应

蒽和菲抗拒氧化或还原的能力比萘还差。两者都可被氧化成 9,10-醌,还原成 9,10-二氢化物。这些反应的定位效应和这些反应之容易发生可根据所涉及到的结构加以理解。进攻 9-和 10-位可使两个苯环保持不变;这样对蒽来说只损失 12 千卡共振能 ($84 - 2 \times 36$),对菲来说只损失 20 千卡共振能 ($92 - 2 \times 36$)。

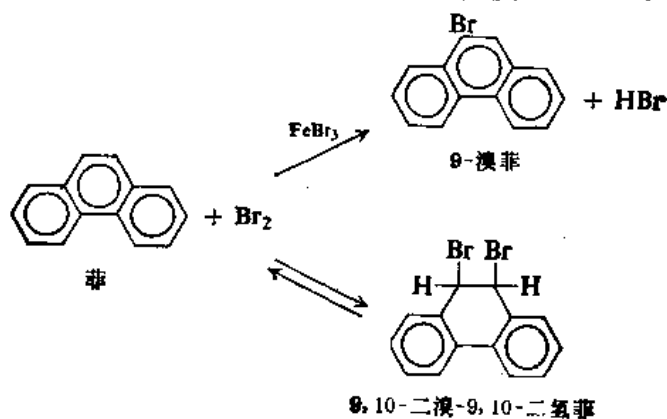


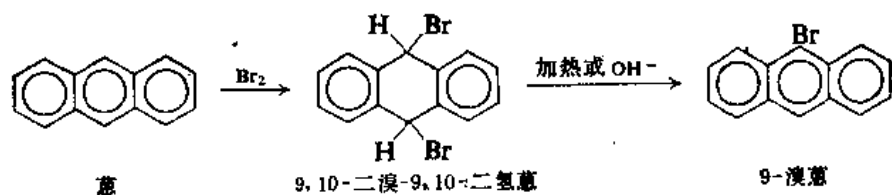
(就菲来说,剩下的两个环是共轭的,这个共轭作用能使产物得到一定程度的稳定——估计约在 0—8 千卡/摩尔之间——因此损失比 20 千卡还少)。

问题 34.20 把蒽的侧旁的一个环氧化或还原将损失多少共振能? 对于菲呢?

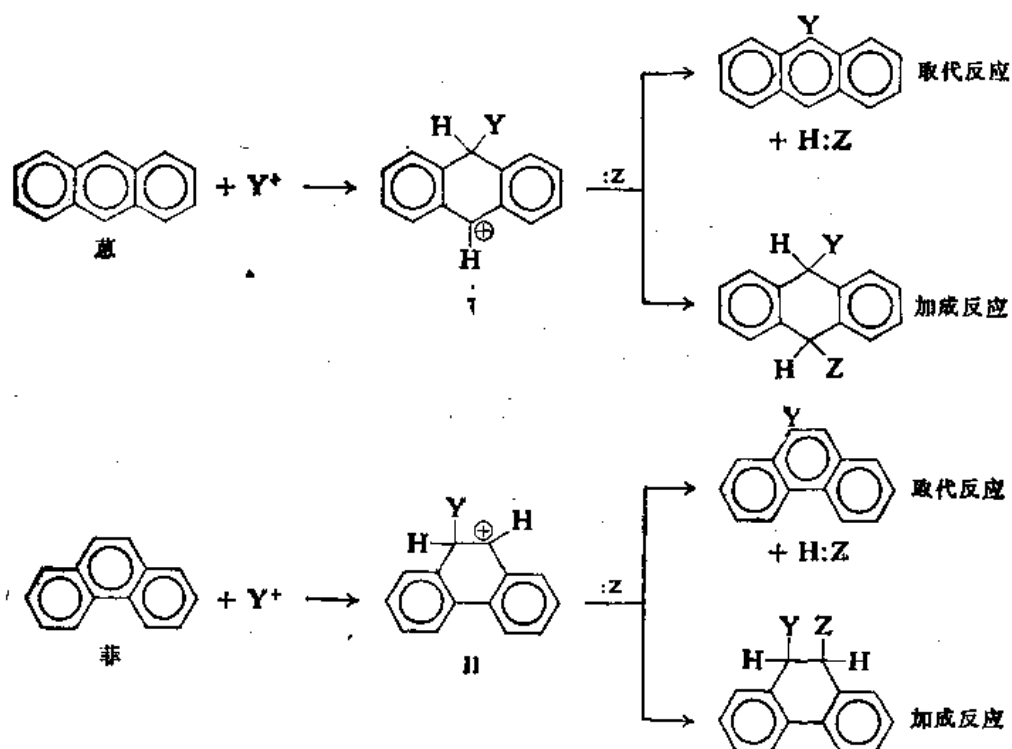
蒽和菲两者都能起亲电取代反应。但是除个别情况外,由于这些反应形成混合物和多取代产物,所以很少有合成上的价值。这两个烃的衍生物通常是用其他方法制得的:例如,通过 9,10-蒽醌或 9,10-二氢菲的亲电取代反应,或用闭环法 (34.18 和 34.19 节)。

蒽和菲的溴代反应发生在 9-位上(9-溴菲是制备某些 9-取代菲的有用中间体),在这两种情况中,特别是蒽,有发生加成反应而形成 9,10-二溴-9,10-二氢衍生物的倾向。



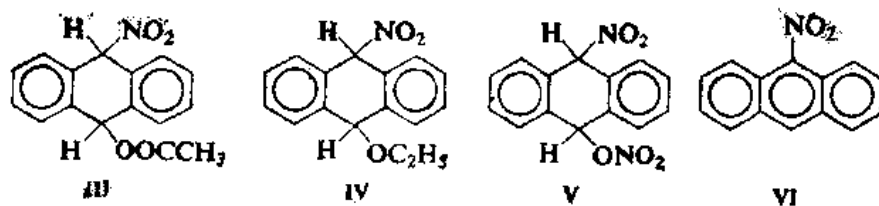


不管最终是导致取代反应还是加成反应，9 位和 10 位这种对亲电进攻的反应活性是容易理解的。因为最初形成的正碳离子 I 或 II 是种最稳定的正碳离子，这些正碳离子中，三个环中有两个环的芳香六隅体被保存下来。这个正碳离子随后可以 (a) 放出一个质子生成取代产物，或者 (b) 接受一个碱生成加成产物。这些化合物之所以有加成反应的倾向，无疑是由于只需相对地牺牲很少的共振能的缘故(蒽 12 千卡/摩尔，菲 20 千卡/摩尔或更少)。



问题 34.21 根据确切的反应条件，硝酸能将蒽转变成 III—VI 的任何一个产物，如何对每个产物进行说明？

- (a) 用硝酸和乙酸时生成 III (c) 用过量的硝酸时生成 V
 (b) 用硝酸和乙醇时生成 IV (d) 用硝酸和乙酸酐时生成 9-硝基蒽(VI)。

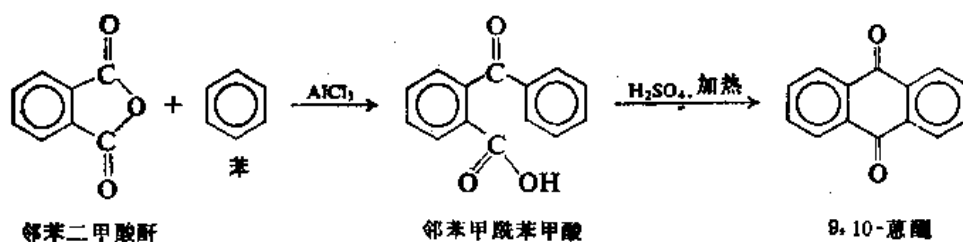


问题 34.22 试说明下列现象：(a) 用氢和镍处理 9, 10-二氢蒽时生成 1, 2, 3, 4-四氢蒽。(b) 和溴化反应造成对比，蒽的磺化反应产生 1-磺酸。

34.18 用闭环法制备蒽的衍生物·蒽醌

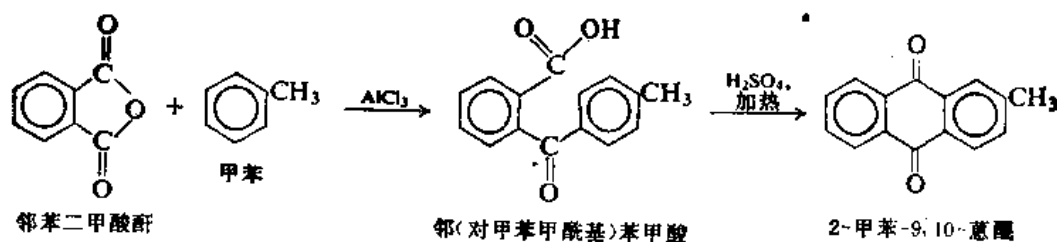
蒽的衍生物很少从蒽本身来制备,而是用闭环法。像在萘中那样,最重要的闭环法包括采用 Friedel-Crafts 酰基化反应。起初得到的产物是蒽醌,它们可通过锌和碱还原成相应的蒽类化合物,但最后这一步反应不常应用,因为醌是更为重要得多的一类化合物。

下列反应程序表示了这一基本方案。(大量的蒽醌在染料工业中是用这个方法生产的)。

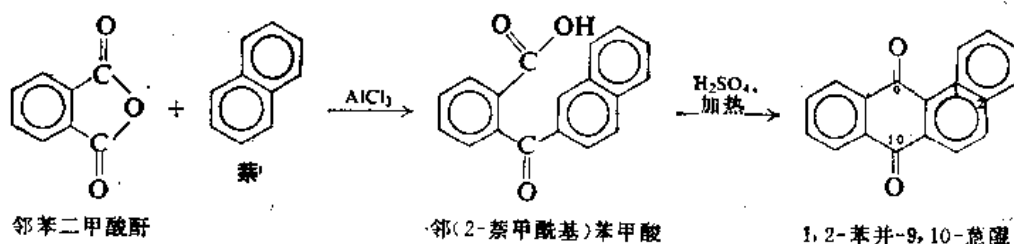


这个基本方案可用各种方法加以修改。

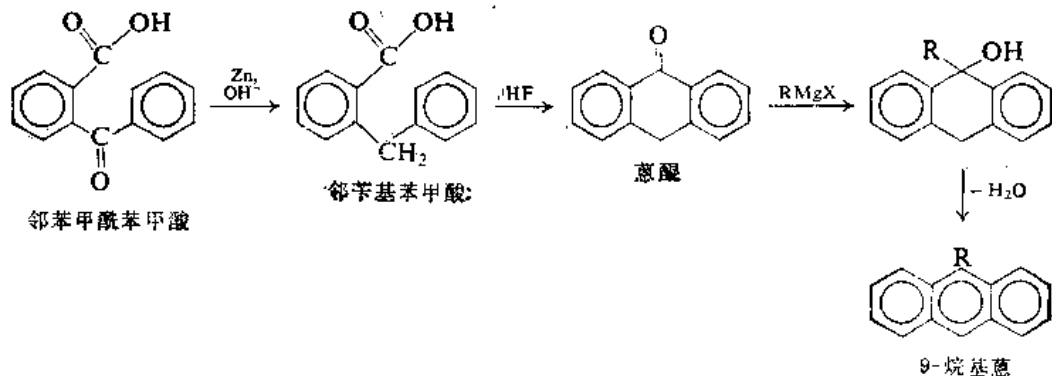
(a) 可用一取代的苯代替苯,得到 2-取代蒽醌。(最初的酰基化反应主要发生在对位,如果对位已被封住,那末酰基化就有可能发生在邻位。)例如:



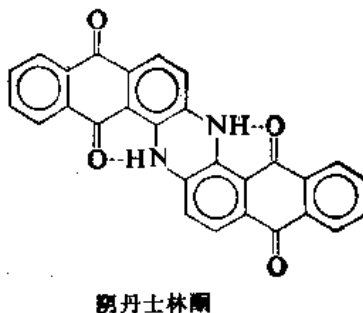
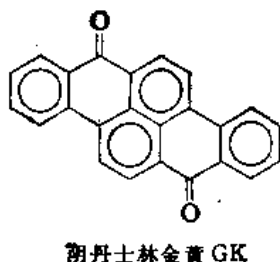
(b) 可用多核化合物代替苯,得到多于三个环的产物,例如:



(c) 中间物邻-芳酰基苯甲酸可在闭环前加以还原,通过Grignard反应可得 9-取代蒽



蒽醌染料在工业上极为重要,在合成有醌式结构的大环体系方面已做过大量工作.以下是几个蒽醌染料的例子:



问题 34.23 试简述从环数较少的化合物合成下列化合物的方法:

- | | |
|---------------|------------------|
| (a) 1,4-二甲基蒽醌 | (d) 2,9-二甲基蒽 |
| (b) 1,2-二甲基蒽醌 | (e) 9-甲基-1,2-苯并蒽 |
| (c) 1,3-二甲基蒽醌 | (一种强烈的致癌烃) |

问题 34.24 试问从 3-硝基邻苯二甲酸酐和 (a) 苯, (b) 甲苯开始, 经过一系列反应后, 将得到怎样的蒽醌(一种或多种)?

34.19 用闭环法制备菲的衍生物

若用萘代替苯作为原料, Haworth 的丁二酸酐合成法(34.14 节)是合成取代菲的一个很好的途径。

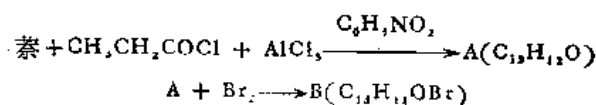
它的基本方案由图 34.3 所概括。萘在 1-位和 2-位被丁二酸酐酰基化; 这两种产物是可分离的, 而且都可以转变成菲。我们注意到 γ -(2-萘基) 丁酸在 1-位起闭环反应生成菲而不是在 3-位起反应生成蒽; 在 2-位上的推电子侧链使进一步的取代反应发生在 1-位上(34.13 节)。

用前面谈过的用于改进 Haworth 法的办法(34.14 节)来修改这一基本合成路线, 就能制得取代的菲。

问题 34.25 从萘或一取代萘开始, 应用 Haworth 法合成下列化合物:

- | | |
|--------------|-----------------|
| (a) 9-甲基菲 | (f) 1,4-二甲基菲 |
| (b) 4-甲基菲 | (g) 1,4,9-三甲基菲 |
| (c) 1-甲基菲 | (h) 2-甲氧基菲 |
| (d) 1,9-二甲基菲 | (提示: 见问题 34.15) |
| (e) 4,9-二甲基菲 | |

问题 34.26 写出下述合成 2-甲基菲的方法中的所有中间体的结构式, 说出每个步骤是什么类型的反应。



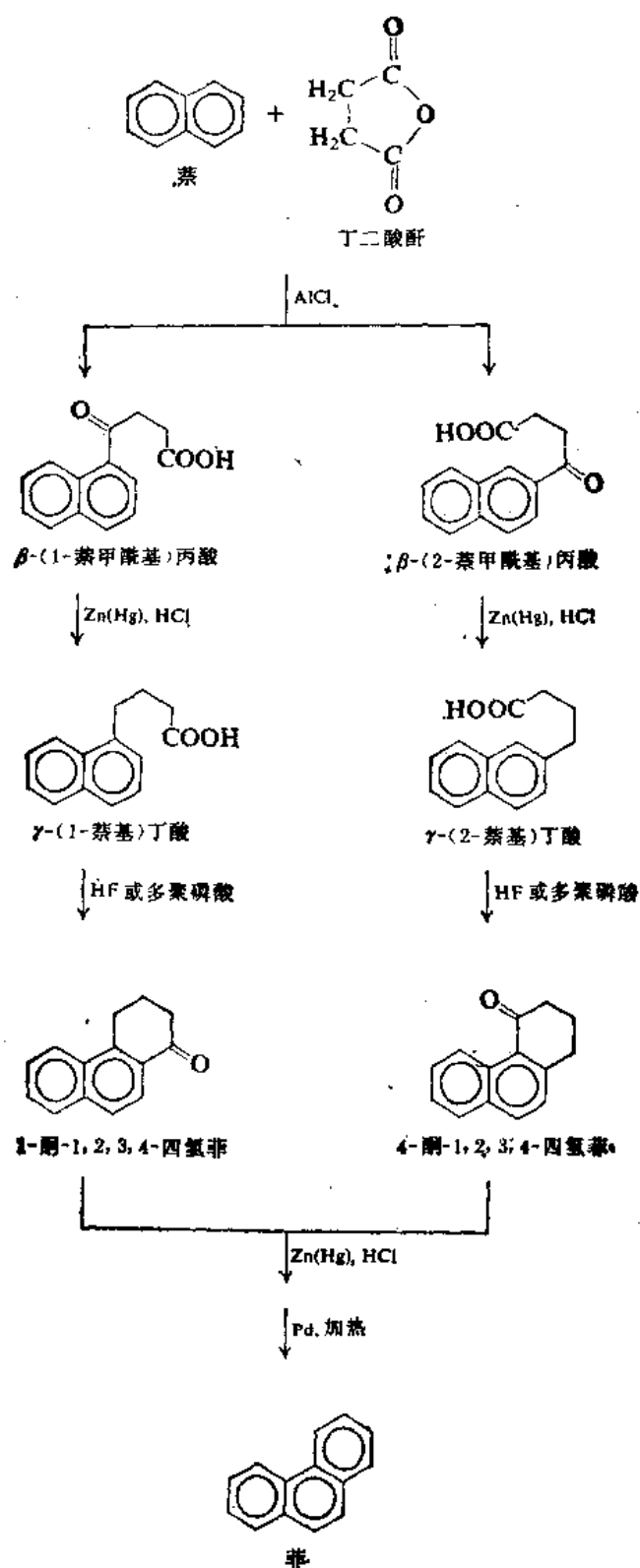
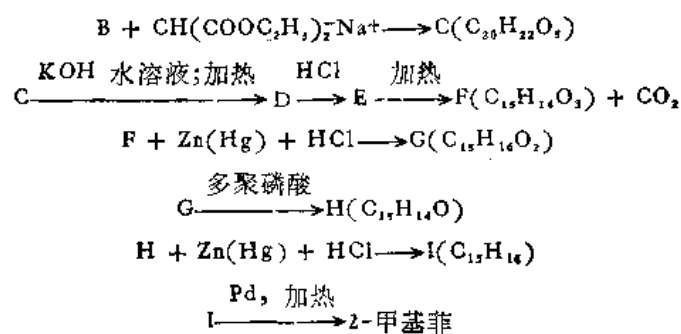
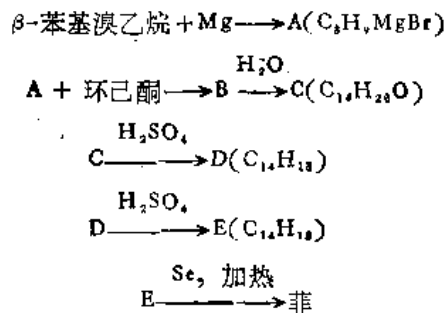


图 34.3 菲衍生物的 Haworth 合成法

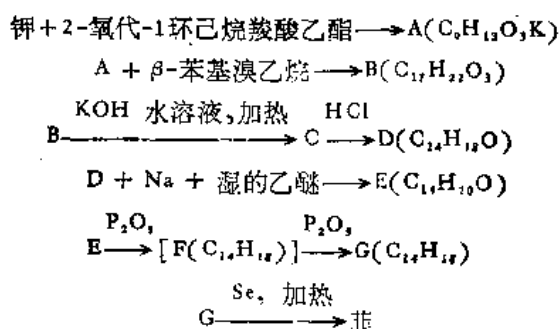


问题 34.27 仿效问题 34.26 的训练, 完成下列菲的合成 (Bogert-Cook 合成).

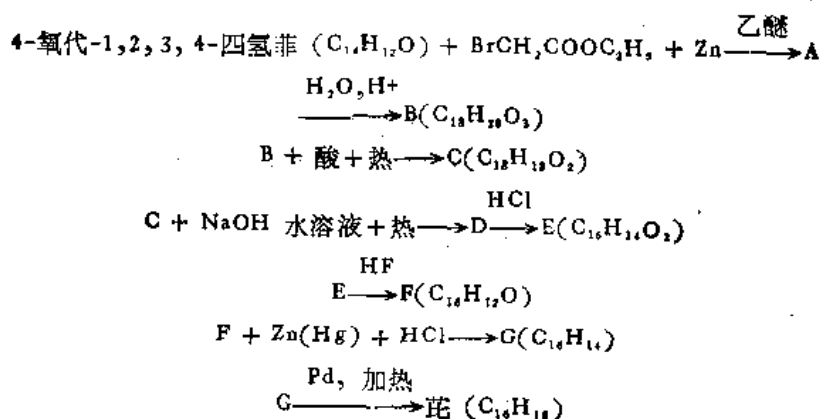


如何从苯制出 β -苯基溴乙烷?

问题 34.28 仿效问题 34.26 的训练, 完成下列菲的合成 (Bardhan-Sengupta 合成).

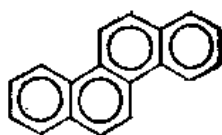


问题 34.29 仿效问题 34.26 的训练, 完成下列茚的合成:



如何制备起始原料?

问题 34.30 简述从萘开始, 应用任何脂肪族或无机试剂用 Bogert-Cook 法 (习题 34.27) 合成茚的合理的方法. (提示: 见问题 34.7(g))



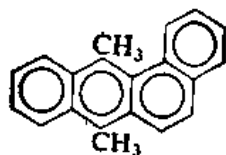
蒽

问题 34.31 概述从苯开始,应用任何脂肪族或无机试剂,用 Bogert-Cook 法合成蒽的另一种方法。

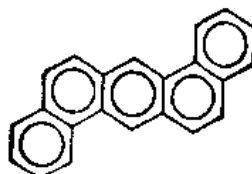
34.20 致癌烃。芳烃环氧化物

近年来,已被证实有致癌性,即能造成癌症的化合物的数目正在迅速增加。确实,癌症已被认为主要是环境疾病,正如清理沼泽和消灭蚊子可以控制疟疾和黄热病一样,清除环境中的致癌物质同样能大幅度减少癌症的发病率。

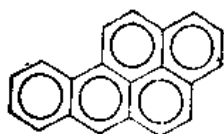
某些多核芳烃属于最强烈的致癌物质。例如:



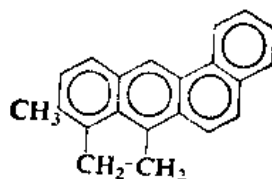
7,12-二甲基苯并[a]蒽



二苯并[a,b]蒽



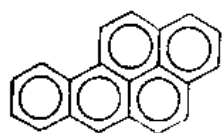
苯并[a]蒽



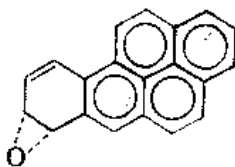
3-甲基胆蒽

由于这些烃是有机物——煤,石油,烟草——不完全燃烧时的产物,分布甚广,故很可能是使人类得癌症的重要起因。因此,对致癌物作用方式的极大多数的研究都以多核芳烃为中心。

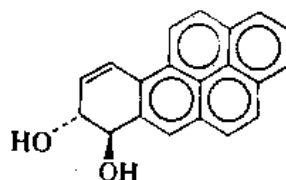
当外来物质进入生物体时,生物体就试图消灭它。若进入者是低水溶性的,则消灭的方式一般是将其转化成较易水溶性的物质,后者易被排泄。现在似已搞清,多核芳烃首先被转化成芳烃环氧化物:一种环氧化合物,此中须有一个环的芳香性已被破坏。例如:



苯并[a]蒽

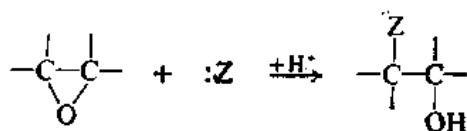


7,8-氧化苯并[a]蒽



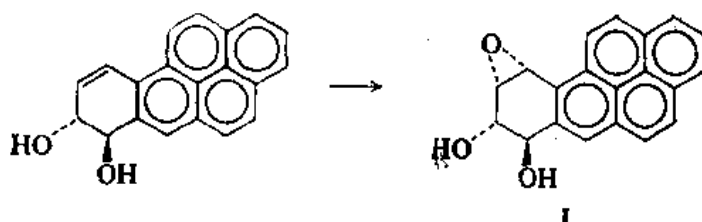
7,8-二氢-7,8-二羟基苯并[a]蒽

我们知道(12.12—12.13节),环氧化物能发生典型的亲核取代反应,反应时环氧环被打开,生成有两个官能团的产物。



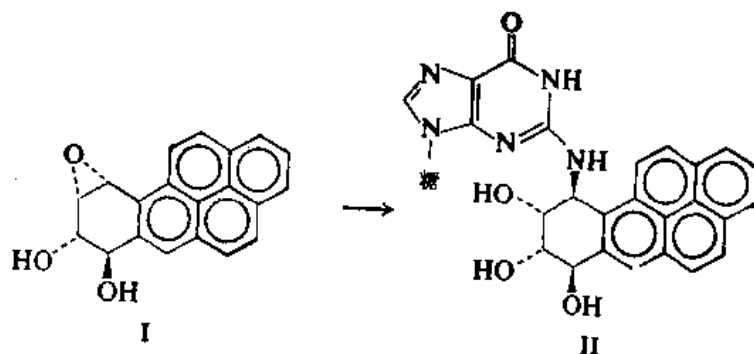
在水解反应中,亲核试剂是水,产物是 1,2-二醇。在生物体中,芳烃环氧化物的主要反应是水解(当然是酶催化的),生成的二醇经受进一步的反应,最终将其排泄而出。

但是有些二醇会被进一步氧化——以方向有择和立体有择的方式进行——而生成二羟基环氧化物。例如,苯并[a]芘可被转化成二醇环氧化物 I。



这些二羟基环氧化物正是多核芳烃通过代谢作用后所形成的真正致癌物。

那么,这些环氧化物是如何引起癌症的呢?当二羟基环氧化物 I 在试管中与 DNA 反应时,产物经降解,得到化合物 II。



发生了一个极其明确而又熟悉的反应:对环氧化物的亲核进攻。核苷碱基鸟嘌呤的 $-\text{NH}_2$ 进攻环氧化物的 C-10 而开环,同时立体化学上发生转化,生成反式产物 II。

母体烃苯并[a]芘作用于人类细胞中的 DNA 和 RNA 时的主要产物就是这个同样的化合物 II。由这一反应所观察到的对 DNA 所造成的危害是很易理解的:这个大的烃基与鸟嘌呤的结合显然会妨碍它嵌入 DNA 的双螺旋中,并妨碍它和相对的一股螺旋上的胞嘧啶形成氢键(31.8 节)。这个危害导致突变,致癌作用的可能性随着这种突变而增加。

许多致癌物质被认为以大致同样的方式起作用:它们是亲电的,可受 DNA 的一个核苷碱基的亲核进攻。亚硝酸盐作用于肉类蛋白质而形成的亚硝胺(23.12 节)被认为是通过它们的烃基化能力而发挥其致癌作用的。甲基化试剂通常是致癌的:即使接上微小的甲基就足以干扰双螺旋中碱基的配对。

习 题

1. 试写出苯与下列化合物反应(如果有的话)的主要产物的结构和名称:

(a) CrO_3 , CH_3COOH

(b) Br_2

- (b) O_2, V_2O_5 ,
 (c) Na, C_2H_5OH ,
 (d) $Na, C_6H_{11}OH$
 (e) H_2, Ni
 (f) HNO_3, H_2SO_4
- (h) 浓 $H_2SO_4, 80^\circ C$
 (i) 浓 $H_2SO_4, 160^\circ C$
 (j) $CH_3COCl, AlCl_3, CS_2$
 (k) $CH_3COCl, AlCl_3, C_6H_5NO_2$
 (l) 丁二酸酐, $AlCl_3, C_6H_5NO_2$

2. 试写出 HNO_3/H_2SO_4 与下列化合物反应的主要产物的结构和名称。

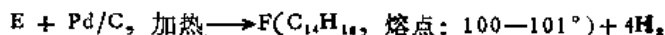
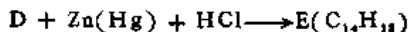
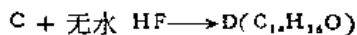
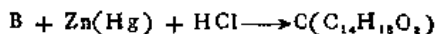
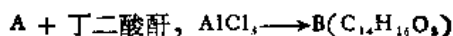
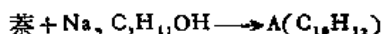
- (a) 1-甲基萘
 (b) 2-甲基萘
 (c) 1-硝基萘
 (d) 2-硝基萘
 (e) 1-萘磺酸
 (f) 2-萘磺酸
- (g) *N*-(1-萘基)乙酰胺
 (h) *N*-(2-萘基)乙酰胺
 (i) α -萘酚
 (j) β -萘酚
 (k) 蒽

3. 当2-甲基萘硝化时,得到三个异构的一硝基衍生物。在剧烈氧化时,其中一个生成3-硝基-1,2,4-苯三甲酸,另外二个都生成3-硝基邻苯二甲酸。试写出原来这三个异构的硝基化合物的结构和名称。

4. 试简述由萘合成下列化合物的合理方法中的所有步骤,可用任何需要的有机及无机试剂:

- (a) α -萘酚
 (b) β -萘酚
 (c) α -萘胺
 (d) β -萘胺
 (e) 1-碘萘
 (f) 2-碘萘
 (g) 1-硝基萘
 (h) 2-硝基萘
 (i) α -萘甲酸
 (j) β -萘甲酸
 (k) 4-(1-萘基)丁酸
 (l) α -萘甲醛
 (m) β -萘甲醛
- (n) 1-苯基偶氮-2-萘酚
 (o) 1-氨基-2-萘酚(提示:应用(n)的产物)
 (p) 4-氨基-1-萘酚
 (q) 1-溴-2-甲氧基萘
 (r) 1,5-二氨基萘
 (s) 4,8-二溴-1,5-二碘萘
 (t) 5-硝基-2-萘磺酸
 (u) 1,2-二氨基萘
 (v) 1,3-二氨基萘
 (w) 邻氨基苯甲酸
 (x) 菲
 (y) 9,10-蒽醌
 (z) 蒽

5. 通过下面的一系列反应,萘被转变成另一个碳氢化合物:



试问 F 是什么?

6. 试简述从含有较少环的碳氢化合物合成下列化合物的所有步骤:

- (a) 6-甲氧基-4-苯基-1-甲基萘
 (b) 1,2-苯并蒽
 (c) 9-苯基蒽
- (d) 1-苯基菲
 (e) 1,9-二苯基菲

7. 用丁二酸酐将菲酰基化时反应发生在2位和3位上。经过还原、闭环和芳构化等一系列反应后,2位异构体转变成G和H,3位异构体则转变成G。试问什么是G的结构式和名称?H呢?

8. 将 4-苯基-3-丁烯酸回流加热时, 形成一个产物 $C_{10}H_{10}O$, 后者可溶于 $NaOH$ 水溶液, 而不溶于 $NaHCO_3$ 水溶液, 与氯化重氮苯反应则产生一个红-橙色的固体. 试问这产物是什么? 它可能是通过怎样的一系列步骤形成的?

9. 蒽与顺丁烯二酸酐很易反应生成 $I(C_{18}H_{14}O_2)$, 后者可以水解成一个分子式为 $C_{18}H_{16}O_4$ 的二元酸 J . 试问: (a) 你认为在形成 I 时起了什么反应? (b) 什么是 I 的最可能的结构? J 呢?

蒽与反丁烯二酸二甲酯反应生成一个产物, 它水解时产生一个分子式为 $C_{18}H_{16}O_4$ 的二元酸 K . (c) 试比较 J 和 K 的结构. (提示: 见 32 章习题 8.)

蒽与对苯醌反应生成 $L(C_{20}H_{14}O_2)$. L 在酸中重排成氢醌 $M(C_{20}H_{14}O_2)$. M 氧化时生成一个新的醌 $N(C_{20}H_{12}O_2)$. N 还原氯化时产生一个二胺 $O(C_{20}H_{16}N_2)$. 用通常的方法将 O 去氨基时, 得到一个碳氢化合物三蝶烯 ($C_{20}H_{14}$). (d) 试问三蝶烯的可能的结构是什么?

10. 在氨中用金属 Li 还原芳香环时, 一般起 1, 4-加成反应而生成二氢化合物. 这样, 从萘 ($C_{10}H_8$) 可以得到 $C_{10}H_{10}$. (a) 试画出这个二氢化合物的结构.

2-甲氧基萘(甲基 2-萘基醚)也能起类似的还原反应. (b) 试画出这个二氢化合物的结构. (c) 如果把这个二氢醚用酸来断裂, 试问初产物的结构是什么? (d) 这个初产物必然会进一步起什么变化? 最终产物将是什么?

11. 在 $C_{10}H_7NH_2$ 中, 用金属 Li 还原萘时生成的 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-八氢萘, 产率 52%. (a) 试问这个化合物在臭氧分解时将生成什么?

用碱处理臭氧分解产物 ($C_{10}H_{14}O_4$) 时, 生成一个不饱和酮 ($C_{10}H_{14}O$). (b) 它的结构是什么? (c) 说明如何能将这个酮转变成萘的异构体萘 ($C_{10}H_8$), 这是一个蓝色的烃.



I

萘

12. (a) 萘(前题)是一个平面分子, 它的燃烧热比用第 14.5 节问题 14.2 的方法计算出来的大约低 40 千卡/摩尔. 它能与重氮盐偶联, 并能进行硝化反应和 Friedel-Crafts 酰基化反应. 试用价键和轨道结构说明萘的这些性质. 什么是可能比式 1 更好地代表萘的式子?

(b) 萘的偶极矩是 1.08 德拜; 1-氯萘的偶极矩是 2.69 德拜. 试问萘的偶极有怎样的方向? 它是否符合于你从 (a) 中所得出的结构?

13. (a) 在 CF_3COOH 溶液中, 萘给出如下的核磁共振谱:

- a 单峰, $\delta 4.4, 2H$
- b 双重峰, $\delta 7.8, 1H$
- c 双重峰, $\delta 8.1, 1H$
- d 多重峰, $\delta 9, 5H$

在 CF_3COOD 溶液中, 出现如下的谱:

- a 单峰, $\delta 8.1, 1H$
- b 多重峰, $\delta 9, 5H$

在 CF_3COOH 中是什么化合物引起了这些谱线? 在 CF_3COOD 中呢? 试鉴定所有的核磁共振信号.

(b) 根据你为萘所定的结构(前题), 你怎样说明在 CF_3COOH 溶液中所发生的情况? 将这个溶液中和时, 预计将会得到什么?

(c) 试详细指出, 在 CF_3COOD 中引起所观察到的光谱的化合物必定是怎样形成的? 在中和这个溶液时, 你预计将会得到什么?

(d) 预测硝化反应、Friedel-Crafts 酰基化反应以及重氮盐的偶联反应将发生在萘的哪一个

(或哪一些)位置上?

14. 萘与正丁基锂反应,再经水解和脱氢反应,产生正丁基萘,若同样地与钠氨反应则生成氨基萘。试问这些取代反应属于什么类型的反应?预计这样的取代反应发生在哪个环上?哪个位置上?

15. 桉叶油醇(存在于桉油中的萜烯)的降解产物优达烯($C_{11}H_{18}$)的结构最早是通过下面的合成而确定的:

对异丙基苯甲醛 + 溴乙酸乙酯, Zn ; 然后加水 $\rightarrow P(C_{11}H_{18}O_2)$

$P + \text{酸, 加热} \rightarrow Q(C_{11}H_{18}O_2)$

$Q + Na, \text{乙醇} \rightarrow R(C_{11}H_{18}O)$

$R \xrightarrow{HBr} \xrightarrow{KCN} \xrightarrow{H_2O, H^+} \xrightarrow{SOCl_2} S(C_{11}H_{17}OCl)$

$S + AlCl_3, \text{温热} \rightarrow T(C_{13}H_{18}O)$

$T + CH_3MgBr, \text{然后加水} \rightarrow U(C_{14}H_{20}O)$

$U + \text{酸, 加热} \rightarrow V(C_{14}H_{18})$

$V + \text{硫, 加热} \rightarrow \text{优达烯}(C_{11}H_{18})$

什么是优达烯的结构和系统名称?

16. 许多多核芳香族化合物不含有稠环体系,例如联苯和三苯基甲烷。写出下列合成这种多核化合物时所形成的 w 到 u 诸化合物的结构和名称。

(a) 1,2,4,5-四氯苯 + H_2O , 加热 $\rightarrow W(C_6H_4OCl_2)$

$W + HCHO + H_2SO_4 \rightarrow [X, C_6H_4O_2Cl_2] \rightarrow Y(C_{12}H_8O_2Cl_2)$, “六氯酚”,可溶于碱中

(b) 间溴甲苯 + Mg , 乙醚 $\rightarrow Z(C_7H_7MgBr)$

$Z + 4\text{-基甲环己酮, 然后加水} \rightarrow AA(C_{14}H_{18}O)$

$AA + H^+$, 加热 $\rightarrow BB(C_{14}H_{18})$

$BB + Pd/C$, 加热 $\rightarrow CC(C_{14}H_{18})$

(c) 苯甲酸乙酯 + C_6H_5MgBr , 然后加水 $\rightarrow DD(C_{15}H_{16}O)$

$DD + \text{浓 } HBr \rightarrow EE(C_{15}H_{16}Br)$

$EE + Ag \rightarrow FF(C_{15}H_{16})$

(d) $(C_6H_5)_3COH + C_6H_5NH_2 + \text{酸} \rightarrow GG(C_{21}H_{21}N)$

$GG + NaNO_2 + HCl$; 然后加 $H_3PO_4 \rightarrow HH(C_{21}H_{21})$

(e) $C_6H_5COCH_3 + \text{酸, 加热} \rightarrow II(C_{12}H_{14})$ (提示: 酸催化醇醛缩合)。

17. 1-硝基-2-氨基萘用亚硝酸钠和盐酸处理,再用温水处理后,不仅得到 1-硝基-2-萘酚,还得到 1-氯-2-萘酚。你如何说明氯萘酚的形成?仔细地考察在分子中引进氯的阶段。

18. 菲用重氮甲烷处理生成一个产物 JJ , 质谱指出它的分子量是 192。 JJ 的红外光谱和 9,10-二氢菲的相似;它的核磁共振谱表明有一个质子的两个信号,各在 $\delta=0.12$ 和 $\delta 1.48$ 。试问:

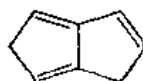
(a) JJ 的可能结构是什么?它是如何形成的?你如何说明是形成 JJ 而不是它的异构体之一?

(b) 当用紫外线照射 JJ 的正戊烷溶液时,得到了菲, 2-甲基戊烷, 3-甲基戊烷和正己烷;所得到的这些烷烃的比例是 34:17:49。试问其中发生了什么反应?什么是它的推动力?

(c) 在环己烯中的 JJ 经照射后,产生四个分子式为 C_8H_{10} 的产物。预计这些产物是什么?

(d) 预料在顺-4-甲基-2-戊烯中照射 JJ 时将会得到什么产物?在反-4-甲基-2-戊烯中呢?

19. 当用两摩尔多一点的正丁基锂处理二氢戊搭烯时,得到一个稳定的白色结晶物质 KK 和二氢



二氢戊搭烯

戊搭烯的复杂的核磁共振谱适成对照, KK 的核磁共振谱很简单:

a 双重峰 $\delta 4.98$, $J = 3\text{cps}$

b 三重峰, $\delta 5.73$, $J = 3\text{cps}$

峰面积之比 $a:b = 2:1$

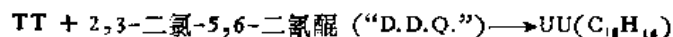
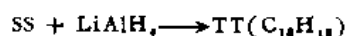
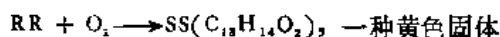
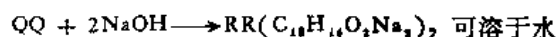
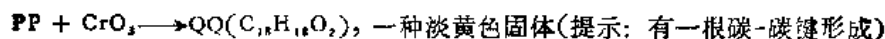
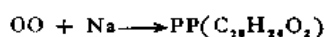
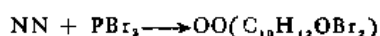
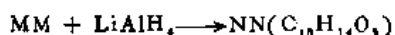
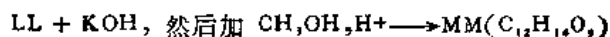
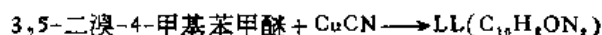
试问什么是 KK 的可能的结构? 它的形成和稳定性具有什么理论意义?

20. (a) 或是 1-氯萘或是 2-氯萘, 当用溶于乙醚的六氢吡啶锂和六氢吡啶(22.14节)处理时, 得到同样的混合产物: 即问题 34.8 中的, 比例为 31:69 的 I 和 II. 指出能说明这些现象的一个机理中的所有步骤. 特别指出为什么 2-氯萘与 1-氯萘生成同一种混合物.

(b) 在 (a) 的条件下, 1-溴萘和 1-碘萘给出和 1-氯萘有同样比例的 I 和 II. 但是对于 1-氟萘, 产物的比例则取决于六氢吡啶的浓度. 在高浓度的六氢吡啶中, 产物中 I 可达 84%; 在低六氢吡啶浓度中, 产物的比例拉平到 31:69 这个数值.

试详细说明这些事实. 是什么原因导致产物比例改变? 为什么这个比例会受六氢吡啶浓度的影响? 为什么氟代物应与其他卤代物有不同的性质?

21. 试写出 LL 到 UU 的结构式. 详细说明化合物 UU 的性质.



化合物 UU 能进行硝化反应, 溴化反应和 Friedel-Crafts 酰基化反应. X 射线分析指出 UU (二个甲基除外) 是平的或者基本上是平的. 十根碳-碳键的长度在 1.386 埃和 1.401 埃之间. 核磁共振谱指出 10 个 H 的峰是在低场, 6 个 H 的峰是在远高场:

a 单峰, $\delta 4.25$ ($\tau 14.25$), 6H

b 三重峰, $\delta 8.11$, 2H

c 双重峰, $\delta 8.62$, 4H

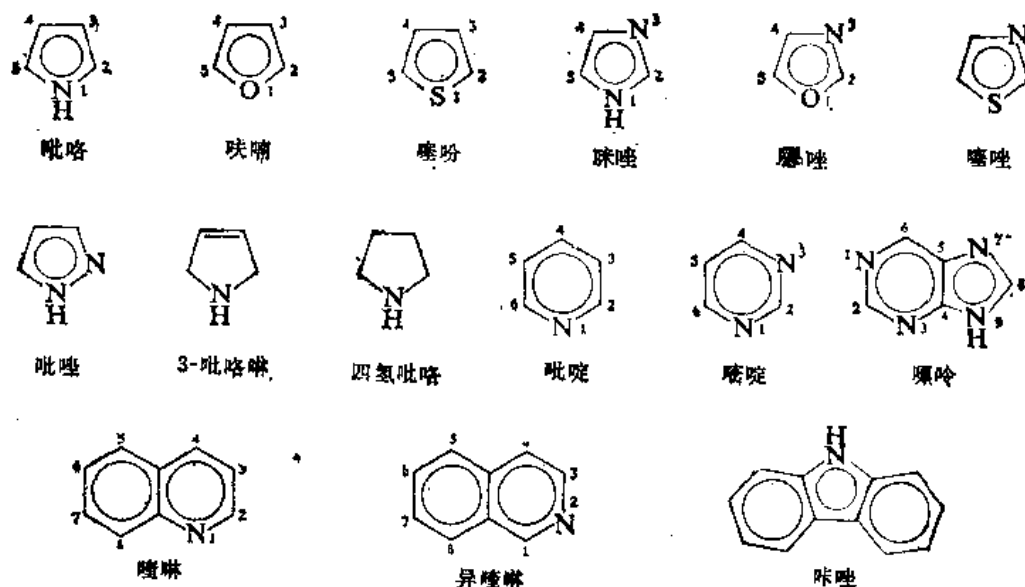
d 单峰, $\delta 8.67$, 4H

第三十五章 杂环化合物

35.1 杂环体系

杂环化合物是一种含有环的化合物,这个环由一种以上的原子所组成。

我们迄今所学过的大多数环状化合物——苯、萘、环己醇、环戊二烯——它们的环都只由碳原子组成:这样的化合物叫碳环或脂环化合物。但还有一些环状化合物,其中的环除含碳外,还含有其它种类的原子,最通常的是氮、氧或硫。例如:



应该注意,在给环上的位置编号时,通常给杂原子以尽可能小的数字。

当然,我们实际上已经见到过许多杂环化合物:环状酸酐(20.9节)和环状亚胺(20.14

表 35.1 杂环化合物

名 称	熔 点 (°C)	沸 点 (°C)	名 称	熔 点 (°C)	沸 点 (°C)
呋喃	-30	32	吡啶	-42	115
四氢呋喃	-108	66	α -甲苯吡啶	-64	128
糠醇		171	β -甲基吡啶		143
糠醛	-36	162	γ -甲基吡啶		144
呋喃甲酸	134		六氢吡啶	-9	106
吡咯		130	皮考咪酸	137	
四氢吡咯		88	烟酸	237	
噻吩	-40	84	异烟酸	317	
			吲哚	53	254
			噻咪	-19	238
			异噻咪	23	243

节),例如:内酯(20.15节)和内酰胺(22.17节问题22.8);二元醇的环状缩醛(第18章习题25);溶剂二氧六环和四氢呋喃(12.8节)。所有这些化合物的化学,和它们的开链类似物基本上是相同的。

冠醚(12.9节)当然是杂环化合物,而且我们发现它们有醚的一般性质——能使正离子溶剂化。冠醚具有特别重要性,因为这些分子是环状物,而且是具有特定尺寸的环状物。在22.14节中,我们很简要地介绍过几种氮杂环,只介绍了它们与其它胺的共同性质:碱性。

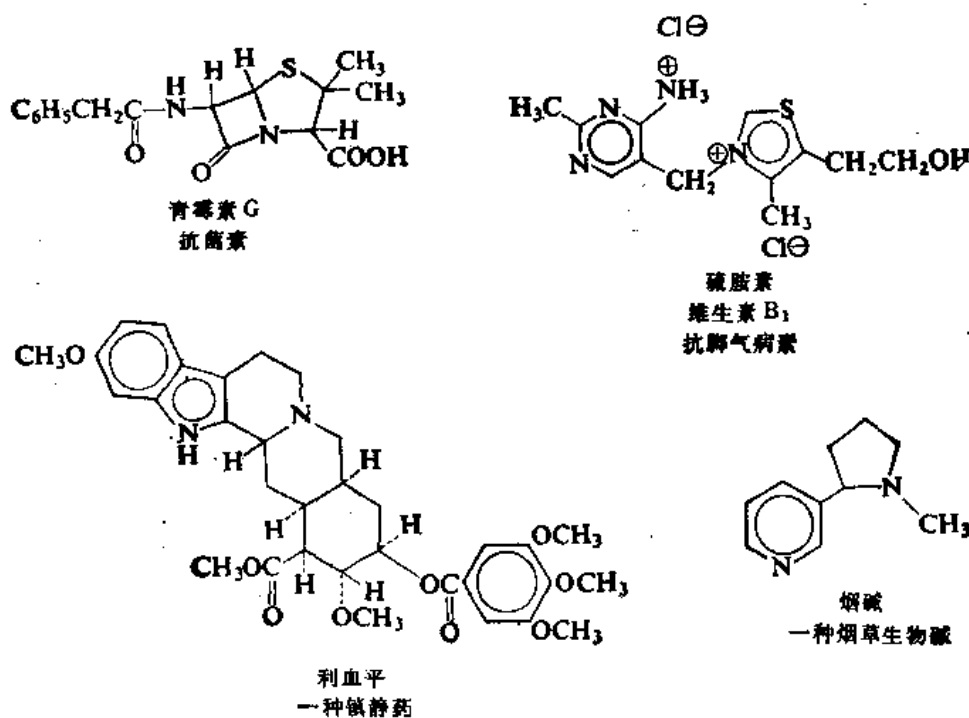
我们还见到过三元杂环,由于环的张力,它们非常活泼,例如:环氧化物(12.10—12.15节)和氮丙啶(22.6节);转瞬即逝但很重要的中间体,即环状的正卤离子(8.18)和(11.4节)和环状鎓离子(11.6节)。

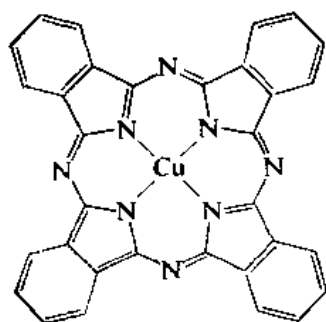
在合成中,杂环中间体越来越多地用作保护基团,产生它们是很容易的,当任务完成后,除去它们也是很容易的。已经学过的这方面的例子有两个:把羧基临时结合到2-噁唑啉环中(26.6节)以及暂时形成四氢吡喃(THP)酯,后者是耐碱的但极易被酸所开裂(12.8节和第20章的习题18)。

正如我们在本书中已经看到过的,在生物界里到处都有杂环化合物。碳水化合物是杂环的;叶绿素和氯化血红素也是杂环的,它们使叶呈绿色,血呈红色,并给植物和动物带来了生命。在许多酶和辅酶中,杂环成为起反应的场所。遗传,归根结蒂,可归因于六种杂环在核酸长链上的特殊连接顺序。

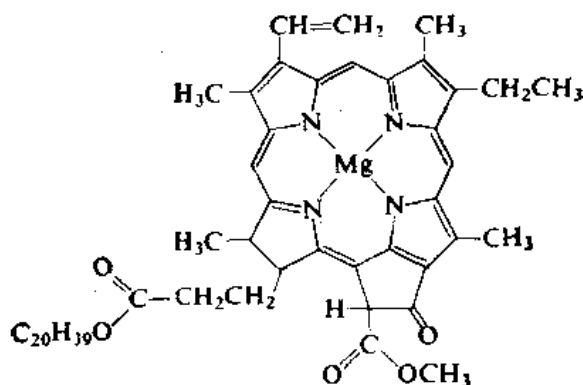
在这一章中,我们只能讨论许多不同杂环体系中的很少几个,而且也只能简单地讲一下。最重要和最令人感兴趣的是那些具有芳香性的杂环,我们把注意力只集中在其中的少数几个,特别集中于它们的芳香性上。

从以下的例子中,我们能得到杂环体系的重要性的某些概念。其它例子有氯化血红素(30.15节),烟酰胺腺嘌呤二核苷酸(30.15节)和催产素(30.8节)





铜酞菁
一种蓝颜料



叶绿素 a
绿色植物色素，
光合作用的催化剂

五 员 环

35.2 吡咯、呋喃和噻吩的结构

最简单的五员杂环化合物是吡咯、呋喃和噻吩，它们各含一个杂原子。

就通常使用的结构 I, II 和 III 来判断，我们原可预料这些化合物中每个都有共轭二烯的性质和胺、醚或硫化物(硫醚)的性质。可是，除了具有某种发生加成反应的倾向外，这些杂环都不具有所预料的性质：例如噻吩不发生硫化物的典型的氧化作用；吡咯没有胺的典型的碱性。



I
吡咯



II
呋喃



III
噻吩

而这些杂环和它们的衍生物最常进行的却是亲电取代反应：硝化，磺化，卤代，Friedel-Crafts 酰基化反应；甚至 Reimer-Tiemann 反应和对重氮盐的偶联反应。燃烧热表明，共振稳定作用达 22—28 千卡/摩尔；比苯的共振能(36 千卡/摩尔)稍低一些，但比大多数共轭二烯烃的共振能(约 3 千卡/摩尔)要大得多。根据这些性质，应该认为吡咯、呋喃和噻吩是芳香性的。显然，式 I, II 和 III 不能充分地代表这些化合物的结构。

现在让我们来看一下其中之一，吡咯分子的轨道图形。环中的各个原子，无论是碳或氮，都用 σ 键和其它三个原子相连。在形成这些键时，每个原子使用了三个 sp^2 轨道，它们处于同一平面并相隔 120° 。环中的每个碳原子在给每个 σ 键提供一个电子之后，还剩下一个电子，而氮原子则剩下两个电子；这些电子都占据 p 轨道。这些 p 轨道的交叠产生两个 π 电子云，一个在环平面的上面，一个在下面；这些 π 电子云总共含有六个电子，成为芳香六隅体(图 35.1)。

π 电子的离域作用使环稳定。结果吡咯具有反常的低燃烧热；它倾向于进行使稳定的环仍被保留下来的反应，即发生取代反应。

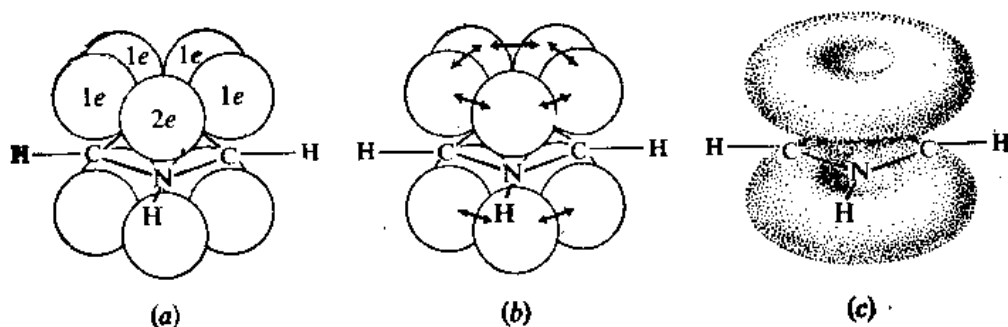
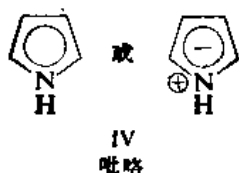


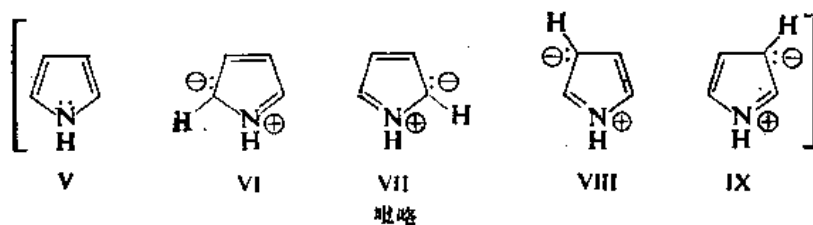
图 35.1 吡咯分子。(a) 氮的 p 轨道中有两个电子；每个碳的 p 轨道中有一个电子。(b) p 轨道交叠形成 π 键。(c) 电子云在环平面的上面和下面；共有六个 π 电子，成为芳香六隅体。

氮的额外电子对，它本是造成通常氮化合物的碱性的原因，现在包含在 π 电子云中。不能再和酸共享。因此吡咯同大多数的胺不同，是一个极其弱的碱 ($K_b \sim 2.5 \times 10^{-14}$)，由于同样的原因，环上有高的电子密度，这就使吡咯对亲电取代反应极为活泼：它会发生只有最活泼的苯的衍生物、酚类和胺类才能发生的特征反应，诸如亚硝化反应以及和重氮盐的偶联反应。

如此看来，吡咯最好是用结构 IV 来表示，其中的圆圈表示芳香六隅体。



按照常规的价键结构来理解 IV 意味着什么呢？吡咯可视为结构 V—IX 的杂化体。氮给环以电子，这可由离子结构得到说明，在这些离子结构中，氮带正电荷，环的碳原子带负电荷。



呋喃和噻吩具有类似于吡咯的结构。在吡咯中的氮带有一个氢原子，而在呋喃、噻吩中的氧或硫则带一对在 sp^2 轨道中的未共享电子。和氮一样，氧或硫原子为 π 电子云提供两个电子；结果这些化合物的行为也和极其活泼的苯的衍生物相似。

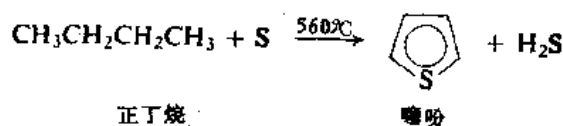


35.3 吡咯、呋喃和噻吩的来源

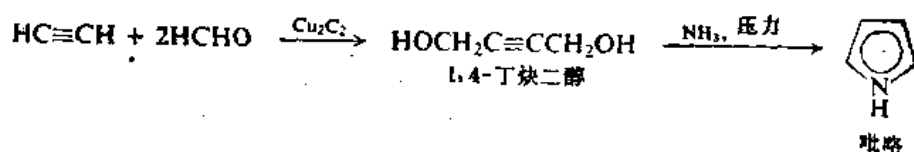
煤焦油中存在少量的吡咯和噻吩。在分馏煤焦油时，将噻吩（沸点 84°C ）和苯（沸点

80℃)收集在一起。因此普通苯中含有大约 0.5% 的噻吩, 如果要做成无噻吩的苯, 就必须经过特别处理。

噻吩可以通过丁烷和硫的高温反应进行工业规模的生产,

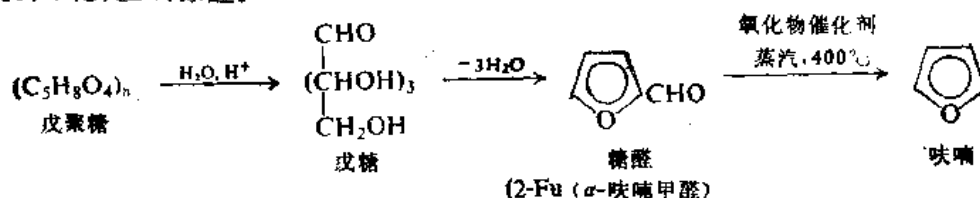


吡咯可用多种方法合成, 例如:

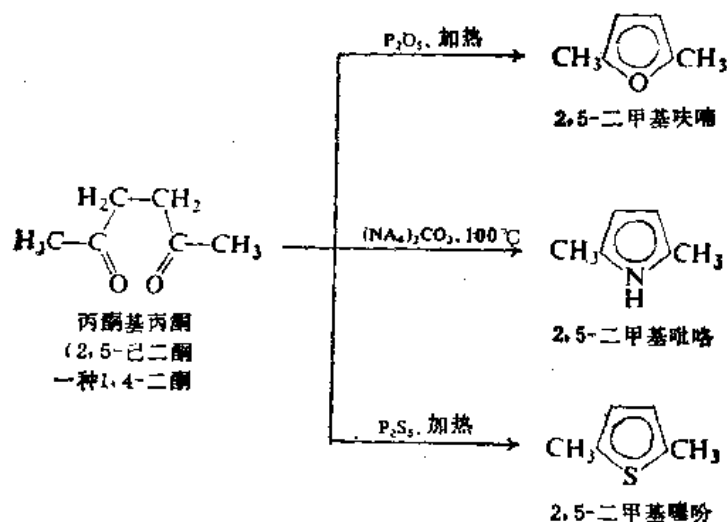


吡咯环是卟啉体系的基本单元, 后者存在于, 例如, 叶绿素 (35.2 节) 和血红蛋白中 (30.15 节)

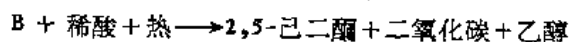
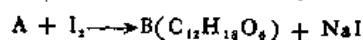
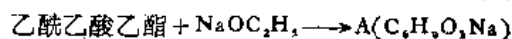
呋喃很易通过糠醛(呋喃甲醛)的脱羰(消除一氧化碳)而制得, 而糠醛可由燕麦壳, 玉米芯或稻壳用热盐酸处理而得。在后一反应中, 戊聚糖(多缩戊糖)被水解成戊糖, 然后经过脱水、环化, 生成糠醛。



某些取代的吡咯, 呋喃和噻吩可从母体杂环经过取代反应而制得(见 35.4 节); 但大多数是从开链化合物通过闭环而制成的。例如:



问题 35.1 试写出下列丙酮基丙酮(2,5-己二酮)合成中的所有中间体的结构式:

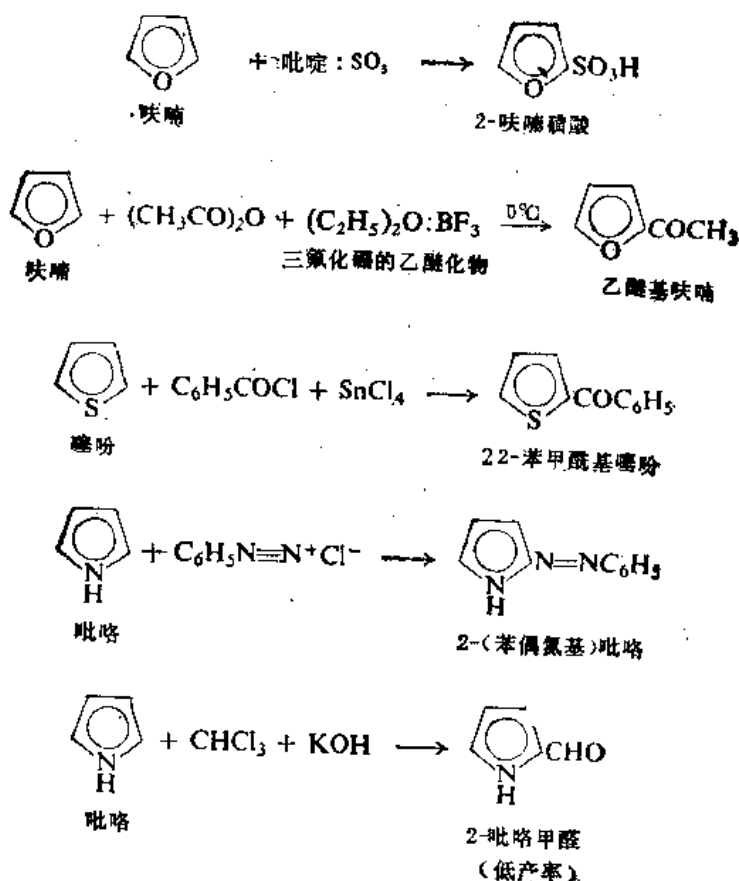


问题 35.2 概要写出从苯甲酸乙酯和乙酸乙酯合成 2,5-二苯基呋喃的方法。

35.4 吡咯、呋喃和噻吩的亲电取代反应. 反应活性和定位效应

同其它的芳香族化合物一样, 这些五员杂环能起硝化、卤代、磺化和 Friedel-Crafts 酰基化反应。它们比苯活泼得多, 在起 Reimer-Tiemann 反应、亚硝化反应以及和重氮盐偶联等反应时, 它们类似于最活泼的苯的衍生物(胺类和酚类)。

反应主要发生在 2 位上。例如:



在有些例子中, 我们注意到, 亲电试剂与通常用的有所改变。这些环的高度反应活性使得在很多情况中能用较温和的试剂, 例如在噻吩的 Friedel-Crafts 酰基化反应中用弱的 Lewis 酸, 氯化锡。由于呋喃和吡咯对质子酸的敏感性(呋喃发生开环, 吡咯发生聚合), 必须对通常所用的磺化试剂进行更改。

问题 35.3 呋喃在用硫酸处理时发生开环; 它和卤素反应时几乎是爆炸性的。但是, 2-呋喃甲酸能够用发烟硫酸来磺化(在 5-位上), 能用溴在 100°C 进行溴代(在 5-位上), 试解释这些事实。

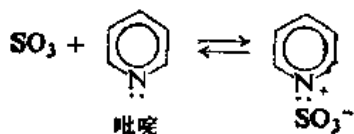


问题 35.4 2, 4-二甲基-3-吡咯甲酸乙酯用甲醛和酸处理时, 转变成一个分子式为 $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}$ 的化合物。这个产物最可能的结构是什么? 它是怎样形成的? (提示: 见 24.15)

节。)

问题 35.5 试预测糠醛(2-呋喃甲醛)用浓 NaOH 水溶液处理时所生成的产物。

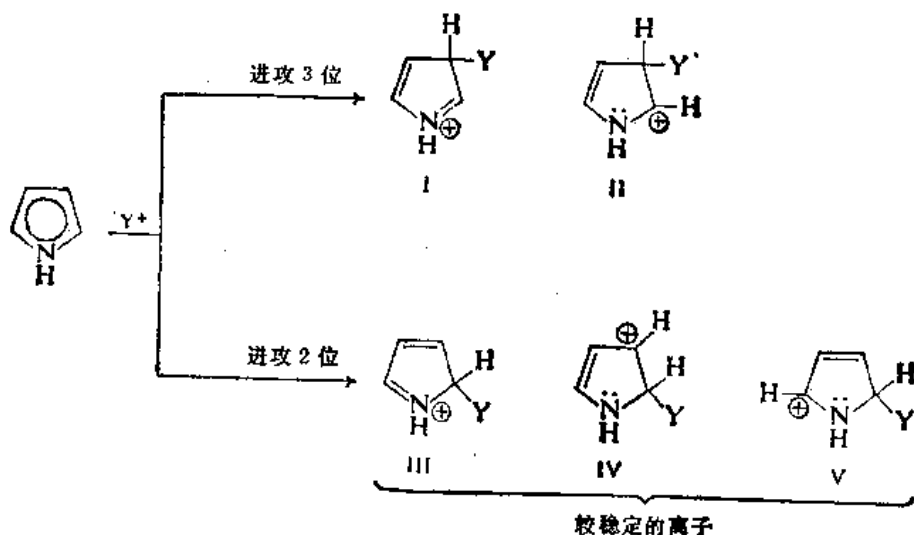
问题 35.6 三氧化硫溶解在叔胺吡啶中形成一个盐:



试写出用这个试剂来磺化芳香族化合物的最可能的机理的全部步骤。

在学习芳香族亲电取代反应时(15.17节和34.9节),我们知道,我们能下列根据来说明定位效应:亲电试剂与芳香环的连接是起控制作用的一步,其进行的方式以能生成最稳定的中间体正碳离子为准。现在让我们将这个方应用到吡咯的反应中去。

进攻3-位时所生成的正碳离子是结构 I 和 II 的杂化体。进攻2-位时所生成的正碳离子不仅仅是结构 III 和 IV (类似于 I 和 II) 的杂化体,而且也是结构 V 的杂化体;由 V 提供的额外稳定性,使得这个离子成为更稳定的正碳离子。

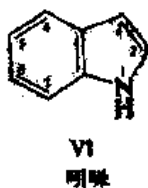


从另一个角度来看,进攻2位比较快,因为发展出来的正电荷由环中的三个原子来容纳,而不只是两个。

由于相对来说比较稳定的结构 III 的贡献,使得吡咯,与苯相比,是高度活泼的。在 III 中每个原子都有一个电子八隅体;氮只需通过共享四对电子就能容纳正电荷。因此吡咯在反应性上类似于苯胺,这并不是偶然的:两者的高反应活性都可归因于氮有共享四对电子的能力。

呋喃和噻吩的取代反应的定位效应,以及它们的高反应活性都可用类似的方法来说明。

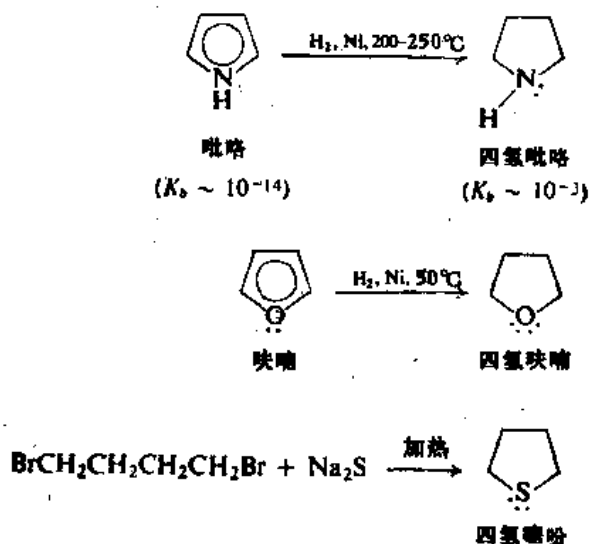
问题 35.7 通常用式子 VI 来表示的杂环吲哚,存在于煤焦油和橙色的花中。



它能发生亲电取代反应,主要发生在 3 位上。试说明 (a) 吡啶的芳香性, (b) 亲电取代反应中的定位效应(提示: 见 34.9 节)。

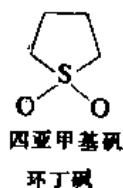
35.5 饱和的五员杂环

催化氢化使吡咯和呋喃转变成相应的饱和杂环, 四氢吡咯和四氢呋喃。因为噻吩会毒害多数催化剂, 所以四氢噻吩系由开链化合物来合成, 而不用催化氢化法。



这些环经饱和后破坏了芳香结构, 并随之破坏了芳香性。各个饱和的杂环具有我们可以预料到的性质: 即脂肪族仲胺, 脂肪族醚或脂肪族硫醚的性质。现在, 氮的未共享电子对能用来和酸共享, 因此四氢吡咯 ($K_b \sim 10^{-3}$) 具有正常的脂肪胺的碱性。吡咯氢化后使碱性增加 10^{11} 倍; 这显然是结构上发生了根本的改变。

四氢呋喃是一个重要的溶剂, 可用于, 例如, 使用锂铝氢的还原反应, 制备芳基氯化镁 (25.4 节) 和进行硼氢化反应。四氢噻吩经氧化后生成四亚甲基砜 (或环丁砜), 也作为非质子性溶剂使用 (1.22 节)。



我们曾经讲到过在制备烯胺 (26.8 节) 时当作仲胺用的四氢吡咯。在自然界中, 四氢吡咯环存在于若干生物碱中 (4.28 节), 生物碱 (alkaloids, 意即像碱者——alkali-like) 这个名词正是从四氢吡咯的碱性引出来的。

问题 35.8 一个比较老的制造尼龙 66 (23.8 节) 的合成法中, 所需的己二酸和己二胺是从四氢呋喃制得的。试只用一些熟悉的化学反应, 提出合成它们的合理的步骤。

问题 35.9 预测四氢吡咯用下列试剂处理时的产物:

- | | |
|--------------|------------------------|
| (a) HCl 水溶液 | (d) 苯磺酰氯 + NaOH 水溶液 |
| (b) NaOH 水溶液 | (e) 碘甲烷, 然后再用 NaOH 水溶液 |

(c) 乙酸酐

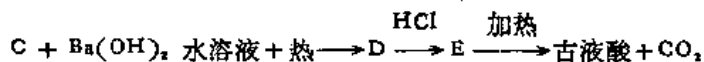
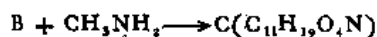
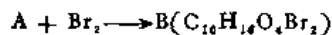
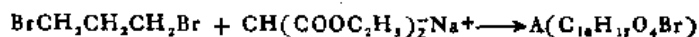
(f) 用碘甲烷重复处理, 继用 Ag_2O 处理, 然后强烈加热。

问题 35.10 生物碱古液碱存在于古柯植物中。根据以下的事实, 写出它的结构:

古液碱 ($\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON}$) 不溶于 NaOH 水溶液但能溶于 HCl 水溶液。它不和苯磺酰氯反应。它与苯脒反应生成苯脒。

它和 NaOI 反应生成一个黄色沉淀及一个羧酸 ($\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$)。古液碱经 CrO_3 剧烈氧化后转变成古液酸 ($\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$)。

古液酸可合成如下:

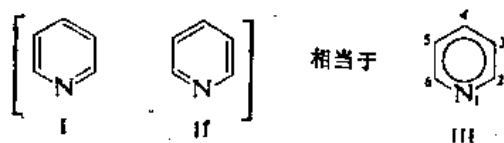


六 员 环

35.6 吡啶的结构

在六员芳香杂环中, 我们将只讨论其中之一, 吡啶。

根据它的性质, 吡啶属于芳香族。它是平的, 具有 120° 的键角; 四根碳-碳键有同样的长度, 两根碳-氮键也一样长。它不起加成反应, 而能起亲电取代反应。它的燃烧热表明它有 23 千卡/摩尔的共振能。



吡啶可看做是 Kekulé 结构 I 和 II 的杂化体。我们将用结构 III 来表示它, 其中的圆圈表示芳香六隅体。

吡啶的氮和吡咯的氮在电子构型方面有很大差别。吡啶中的氮原子, 像各个碳原子一样, 用 sp^2 轨道和环上的其它成员相键合, 并提供一个电子给 π 电子云。每个碳原子的

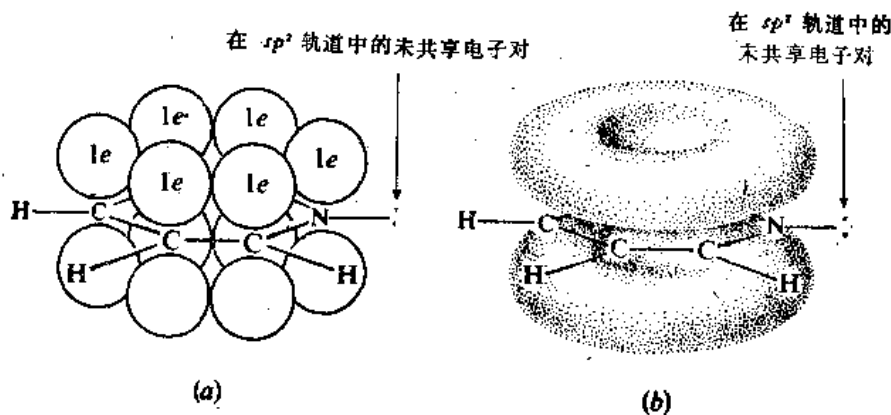


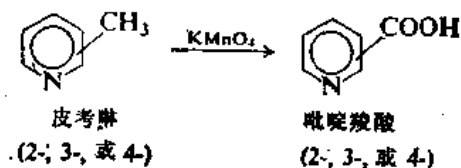
图 35.2 吡啶分子。(a) 每个 p 轨道中有一个电子; 氮的 sp^2 轨道中有两个电子。(b) p 轨道交叠形成 π 电子云, 分处环的上、下; 两个未共享电子仍在氮的 sp^2 轨道中。

第三个 sp^2 轨道用来和氢形成键；氮的第三个 sp^2 轨道只是容纳一对电子，后者可用来和酸共享(图 35.2)，由于这种电子构型，氮原子使吡啶成为比吡咯强得多的碱，而且氮以不同的方式影响环的活性，这在下面即将谈到。

35.7 吡啶化合物的来源

吡啶存在于煤焦油中，和它一起存在的有各种带甲基的吡啶，其中最重要的是——甲基化合物，通称皮考啉(甲基吡啶)。

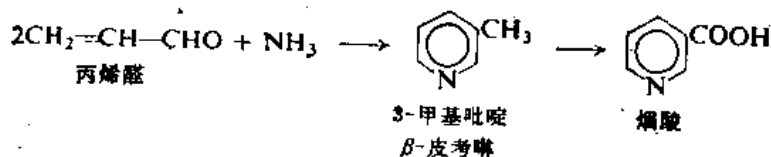
皮考啉经氧化后生成吡啶羧酸。



3-异构体(烟酸或抗糙皮病维生素)是一种维生素。4位-异构体(异烟酸)以胍化合物的形式用于治疗结核病。



对某些吡啶衍生物需要量的增加导致发展出包含有闭环反应的合成方法，例如：



35.8 吡啶的反应

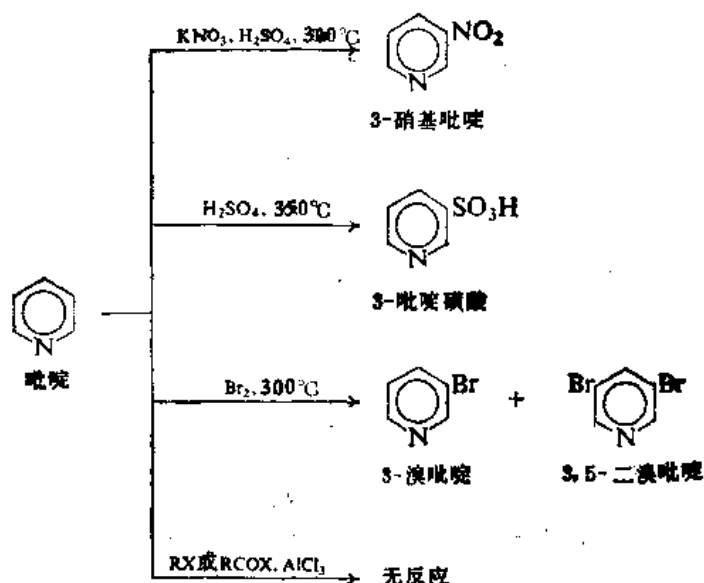
吡啶的化学性质和我们根据其结构所预料的一样。它的环能起典型的芳香环取代反应，包括亲电的和亲核的；我们的兴趣主要是讨论氮原子影响这些反应的方式。

还有另一些反应，其中吡啶起碱或亲核剂的作用；这些反应直接涉及到氮，它们是由氮的未共享电子对引起的。

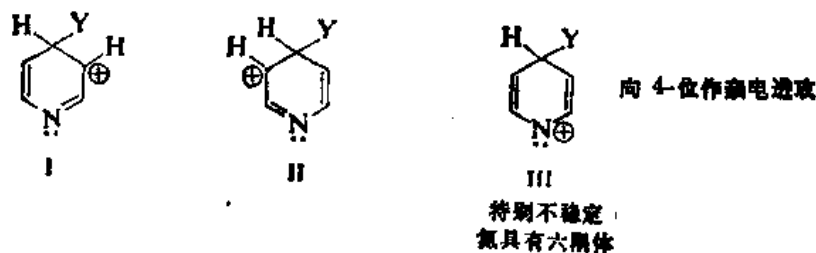
35.9 吡啶的亲电取代反应

对于亲电取代反应来说，吡啶类似于高度钝化的苯衍生物。只有在很剧烈的条件下它才能进行硝化、磺化和卤代反应，而且全然不起 Friedel-Crafts 反应。

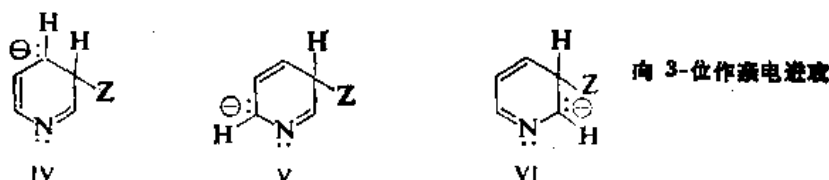
取代反应主要发生在 3-(或 β -)位上。



让我们来看一看，是否能根据通常的中间体正碳离子的稳定性来说明反应的活性和定位效应。进攻 4-位生成一个正碳离子，它是结构 I、II 和 III 的杂化体；



进攻 3 位生成另一个离子，它是结构 IV、V 和 VI 的杂化体。



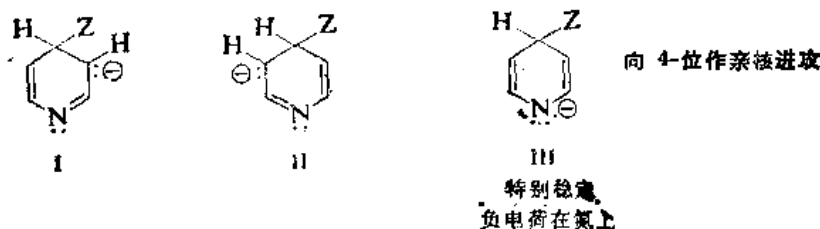
(进攻 2-位类似于进攻 4-位，正像苯系中的邻位进攻类似于对位进攻一样)

所有这些结构比进攻苯环时所得到的相应结构都要不稳定，这是由于氮原子的吸电子作用的缘故。因此，吡啶进行取代反应要比苯慢得多。

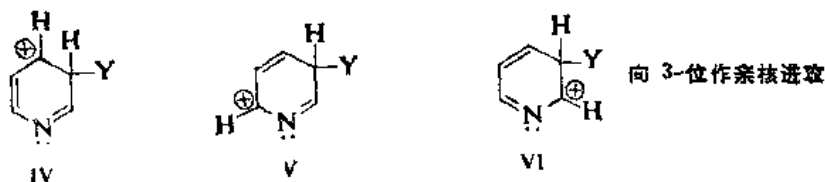
这些结构中，III 特别不稳定，因为在该式中，电负性的氮原子只有电子六隅体。因此，进攻 4-位(或 2-位)特别慢，取代反应主要发生在 3 位上。

了解一下吡啶的取代反应和吡咯的取代反应之间的差别是很重要的。就吡咯来说，氮带有正电荷(见 35.4 节)的结构是特别稳定的，因为每个原子都有电子八隅体；氮只要通过共享四对电子就能容纳正电荷。对吡啶来说，氮带有正电荷的结构(III)特别不稳定，因为氮只有电子六隅体；尽管氮很易于共享电子，但作为一个电负性的原子，它抵制电子被除去。

问题 35.12 由于吡啶难于硝化, 所以 3-氨基吡啶最好通过烟酸来制备。概要写出从 β -甲基吡啶合成 3-氨基吡啶的方法。



进攻 3 位时所生成的负碳离子, 是结构 IV、V 和 VI 的杂化体:



(和以前一样, 进攻 2-位与进攻 4-位相似)。

所有这些结构都比进攻苯衍生物时所生成的相应的结构稳定得多, 这是由于氮原子吸电子的缘故。结构 III 特别稳定, 因为负电荷处于能最好地容纳它的原子上, 即电负性的氮原子上。因此, 可以理解, 为什么亲核取代反应在吡啶环上比在苯环上发生得更快, 而且在 2-和 4-位上比在 3-位上发生得更快。

氮的负电性使吡啶对亲电取代反应不活泼, 同时都使吡啶对亲核取代反应非常活泼。

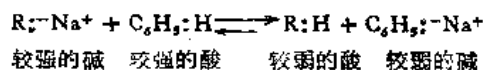
35.11 吡啶的碱性

吡啶是一个 $K_b = 2.3 \times 10^{-9}$ 的碱。因此它比吡咯 ($K_b \sim 2.5 \times 10^{-4}$) 强得多, 但比脂肪胺 ($K_b \sim 10^{-4}$) 弱得多。

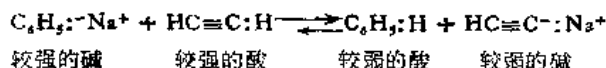
吡啶有一对电子(在 sp^2 轨道中)可用来与酸共享; 而吡咯则没有, 吡咯只有在牺牲其环的芳香性时才能接受酸。

吡啶的碱性比脂肪胺弱这个事实很难解释, 但它至少是符合一种格局的。现在让我们暂且离题一会儿, 先讲一下胺的碳类似物, 负碳离子的碱性, 并用 13.11 节中的方法来进行讨论。

苯具有从烷烃的盐中取代出烷烃的能力, 这表明苯是一个比烷烃强的酸; 当然, 这就意味着苯基负离子 $C_6H_5^-$ 是一个比烷基负离子 R^- 弱的碱。



同样, 乙炔是一个比苯强的酸, 而乙炔离子是一个比苯基负离子弱的碱。



这样, 我们就得到如下的碳氢化合物的酸性次序及其负离子的碱性次序:

相对酸性: $HC \equiv C:H > C_6H_5:H > R:H$

相对碱性: $HC \equiv C^- < C_6H_5^- < R^-$

这些次序的一种合理解释可从负碳离子的电子构型中找到。在烷基、苯基和乙炔基负离子中, 未共享的电子对分别占据 sp^3 , sp^2 和 sp 轨道。这对电子和酸共享的有效性

决定着各个负离子的碱性.沿着 sp^3 , sp^2 , sp 的次序,轨道的 p 性质减少, s 性质增加.处在 p 轨道中的电子离核较远,因此它被核约束得比较松;另一方面, s 轨道中的电子离核较近,所以被核约束得比较紧.三个负离子中,烷基离子是最强的碱.因为它的一对电子在 sp^3 轨道中,被约束得最松.乙炔基离子是最弱的碱,因为它的一对电子在 sp 轨道中,被约束得最紧.

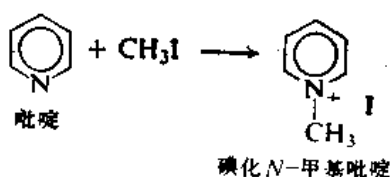
吡啶和脂肪胺之间的关系与苯基负离子和烷基负离子之间的关系相同.赋予吡啶以碱性的那对电子占据 sp^2 轨道;它被约束得较紧,因此比起脂肪胺的那对占据 sp^3 轨道的电子来,和酸共享的有效性较差.

问题 35.13 试预料胺类 (RCH_2NH_2)、亚胺类 ($RCH=NH$) 和腈类 ($RC\equiv N$) 的相对碱性.

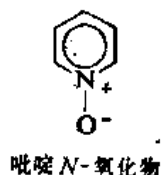
在有机化学中吡啶是个广泛使用的水溶性碱,例如,用于 Schotten-Baumann 酰化过程中(20.8 节).

问题 35.14 溴代丁二酸二乙酯通过与吡啶作用可转变成不饱和酯丁烯二酸二乙酯.试问吡啶的作用是什么? 这里使用吡啶比用一般的 KOH 醇溶液有什么优点?

像别的胺一样,吡啶具有亲核的性质,故能和卤代烷反应形成季铵盐.



问题 35.15 像任何别的叔胺一样,吡啶能转变成它的 N -氧化物(用过氧化苯甲酸)



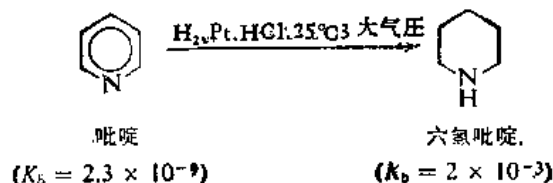
和吡啶相反,吡啶 N -氧化物很容易进行硝化,主要发生在 4 位上.你怎样说明这种反应活性和定位效应?

问题 35.16 吡啶 N -氧化物不仅对亲电取代反应是活泼的,而且对亲核取代反应似乎也是活泼的,特别是在 2 和 4 位上.例如,4-硝基吡啶 N -氧化物用氢溴酸处理后生成 4-溴吡啶 N -氧化物.你怎样说明这种反应活性和定位效应?

问题 35.17 吡啶 N -氧化物中的氧,经过 PCl_5 处理,很容易被除去.试提出一条实用的合成 4-硝基吡啶和 4-溴吡啶的路线.

35.12 吡啶的还原

吡啶经催化氢化生成脂肪族杂环化合物六氢吡啶 ($C_5H_{11}N$).



六氢吡啶 ($K_b = 2 \times 10^{-3}$) 具有一般脂肪族仲胺的碱性。和吡啶一样,它常常作为碱性催化剂而用于诸如 Knoevenagel 反应 (21.9 节问题 21.22 (f)) 或 Michael 加成反应 (32.7 节) 中。

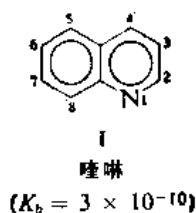
和四氢吡咯环一样,六氢吡啶和吡啶环存在于许多生物碱中,其中包括烟碱,马钱子碱,古柯碱和蛇根碱等(见 35.1 节)。

问题 35.18 在 Schotten-Baumann 反应中,为什么不能用六氢吡啶代替吡啶?

稠 环

35.13 喹啉. Skraup 合成

喹啉 (C_9H_7N) 如 I 式所示,含有稠合的苯环和吡啶环。



一般说来,它的性质应是我们从已学过的吡啶和萘所能预料到的性质。

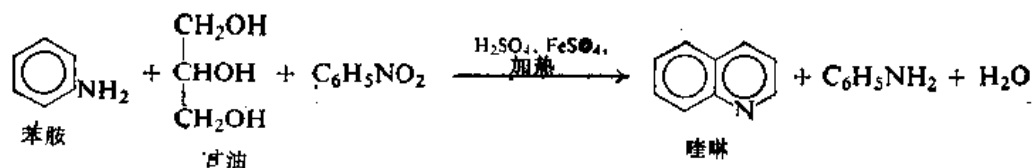
问题 35.19 解释喹啉的下列性质:

- (a) 用硝酸和硫酸处理时生成 5-和 8-硝基喹啉,用发烟硫酸处理时生成 5-和 8-喹啉磺酸。
- (b) 用 $KMnO_4$ 氧化时生成 2,3-吡啶二羧酸(喹啉酸)。
- (c) 用钠氨处理时生成 2-氨基喹啉;用烷基锂化合物处理时生成 2-烷基喹啉。

问题 35.20 8-羟基喹啉(8-喹啉醇)是无机分析用的一个试剂。试提出一个合成它的方法。

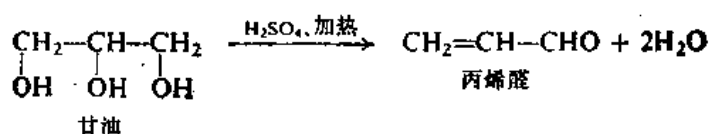
喹啉存在于煤焦油中。虽然喹啉的某些衍生物可通过喹啉的取代反应来制备,但是大多数是从苯的衍生物通过闭环而制得的。

Skraup 合成也许就是制备取代喹啉的最通用的一种方法。作为最简单的例子,喹啉本身可由苯胺与甘油、浓硫酸、硝基苯以及硫酸亚铁反应而得。

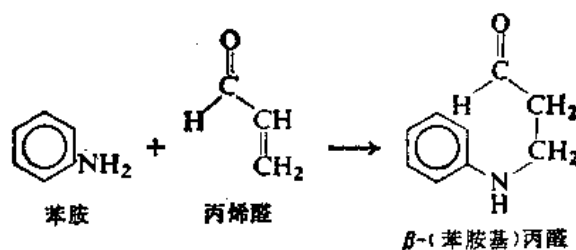


其中可能包括着下列步骤:

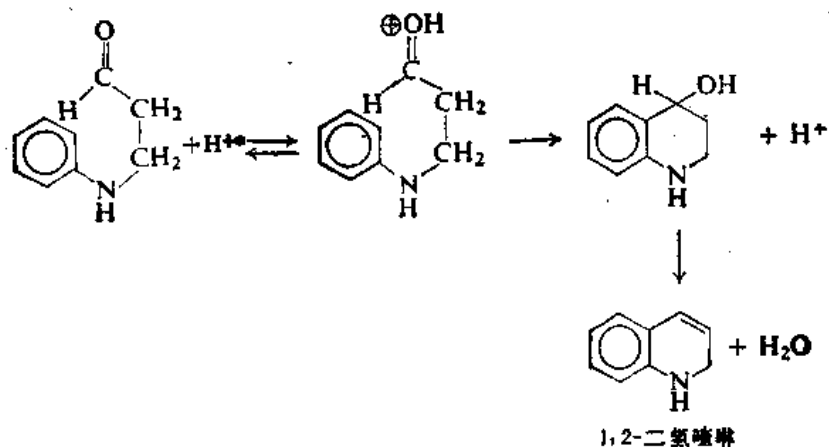
(1) 甘油被热的硫酸脱水,生成不饱和的醛丙烯醛:



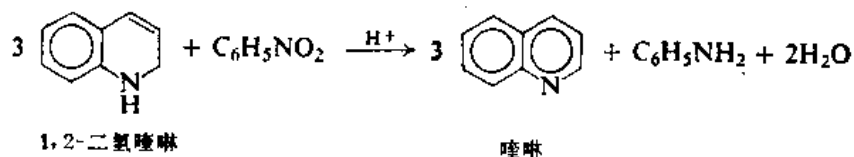
(2) 苯胺对丙烯醛作亲核加成,生成 β -(苯胺基)丙醛:



(3) 质子化的醛的缺电子的羰基碳对芳环作亲电进攻(这是真正的闭环步骤):



(4) 新生成的环经硝基苯氧化后发生芳构化:



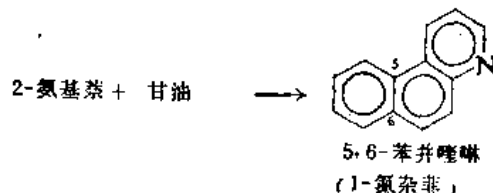
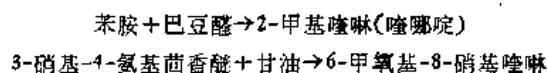
硫酸亚铁起缓和作用,否则反应很剧烈。

这样我们看到,初看好象很复杂的反应实际上是由一系列简单的步骤组成的,其中包含各种熟悉的、基本类型的反应:酸催化脱水反应,对 α, β -不饱和羰基化合物的亲核加

* 原书漏印。——译者注

成反应,芳香族亲电取代反应和氧化反应。

这一基本合成法中的组分可加以更改,以便合成各种各样的喹啉衍生物。例如:



硝基苯常用氧化剂砷酸(H_3AsO_4)替代,后者所发生的反应通常较不剧烈;有时也加入五氧化二钒作为催化剂。硫酸能用磷酸或其它酸代替。

问题 35.21 试写出上述 Skraup 合成中的所有步骤。

问题 35.22 甘油脱水生成丙烯醛时涉及到酸催化脱水 and 酮式-烯醇式互变异构。概要写出此脱水反应的可能的步骤。(提示: 哪个 $-OH$ 容易消除, 伯还是仲?)

问题 35.23 下列化合物经 Skraup 全合成后产物将是什么? (a) 邻硝基苯胺, (b) 邻氨基苯酚, (c) 邻苯二胺, (d) 间苯二胺, (e) 对甲苯胺。

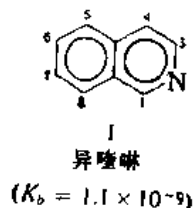
问题 35.24 概要写出 6-溴喹啉、8-甲基喹啉的合成法。

问题 35.25 在 Skraup 合成的 Doebner-von Miller 改进法中, 用醛、酮或醛和酮的混合物代替甘油。例如, 若使用乙醛从苯胺所得到的产物将是 2-甲基喹啉(喹哪啶)。(a) 试阐明它的形成。(b) 如果用甲基乙烯基酮, 预测其产物。(c) 假如用苯甲醛和丙酮酸($CH_3COCOOH$)的混合物, 产物又是什么?

问题 35.26 苯胺和乙酰丙酮(2,4-戊二酮)经 Doebner-von Miller 合成法生成 2,4-二甲基喹啉。试说明之。(提示: 见第 21 章习题 23。)

35.14 异喹啉 Bischler-Napieralski 合成

异喹啉(C_9H_7N)含有一个苯环和一个吡啶环,按式 I 耦合在一起:



异喹啉的性质,同喹啉一样,可从已知的吡啶和萘的性质推测出来。

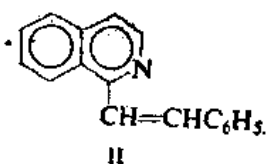
问题 35.27 试说明异喹啉的下列性质。(提示: 复习 β -取代萘的定位效应, 34.13 节)

(a) 硝化时生成 5-硝基异喹啉。

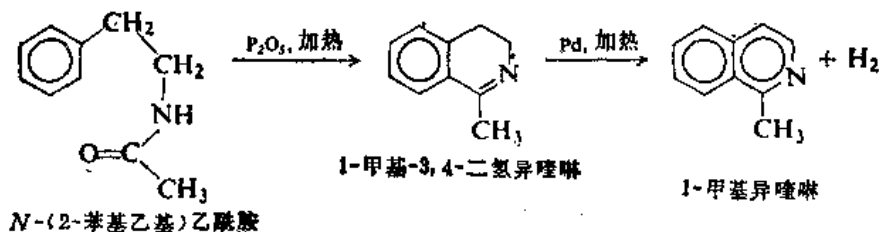
(b) 用钾氨(KNH_3)处理时,生成 1-氨基异喹啉,用烷基锂化合物处理时,则生成 1-烷基异喹啉; 3-取代的产物不能得到。

(c) 1-甲基异喹啉能和苯甲醛反应生成化合物 II, 而 3-甲基异喹啉不起反应。(提

示: 见 21.9 节问题 21.22(c).)



制造异喹啉衍生物的一个重要方法是 **Bischler-Napieralski 合成**。β-苯基乙胺的酰基衍生物用酸(常常是 P_2O_5) 处理使之环化以生成二氢异喹啉,后者可被芳构化。



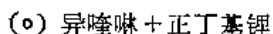
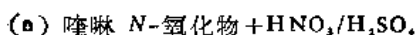
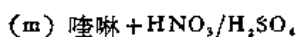
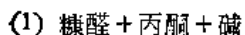
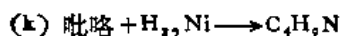
问题 35.28 试问环的闭合属于哪一大类反应? 酸的作用是什么? (在 24.15 节中核对你的答案)

问题 35.29 试概要写出由甲苯和脂肪族及无机试剂合成 $N-(2\text{-苯基乙基})\text{乙酰胺}$ 的方法。

习 题

1. 试写出吡啶和下列试剂反应(如有的话)所产生的主要产物的结构和名称:

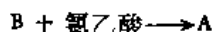
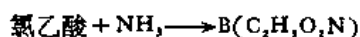
(a) Br_2 , $300^\circ C$	(i) 乙酸酐
(b) H_2SO_4 , $350^\circ C$	(j) 苯磺酰氯
(c) 乙酰氯, $AlCl_3$	(k) 溴乙烷
(d) KNO_3 , H_2SO_4 , $300^\circ C$	(l) 苄基氯
(e) $NaNH_2$, 加热	(m) 过氧化苯甲酸
(f) C_6H_5Li	(n) 过氧化苯甲酸, 然后 HNO_3 , H_2SO_4
(g) 稀 HCl	(o) H_2 , Pt
(h) 稀 $NaOH$	
2. 试写出下列各反应的主要产物的结构和名称:
 - (a) 噻吩 + 浓 H_2SO_4
 - (b) 噻吩 + 乙酸酐, $ZnCl_2$
 - (c) 噻吩 + 乙酰氯, $TiCl_4$
 - (d) 噻吩 + 发烟硝酸在乙酸酐中的溶液
 - (e) (d) 的产物 + Sn , HCl
 - (f) 噻吩 + 1 摩尔 Br_2
 - (g) (f) 的产物 + Mg , 然后加 CO_2 ; 再加 H^+
 - (h) 吡咯 + 吡啶: SO_3
 - (i) 吡咯 + 重氮化了的对氨基苯磺酸
 - (j) (i) 的产物 + $SnCl_4$



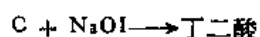
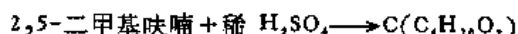
3. 吡咯能用锌和乙酸还原成二氢吡咯 (C_4H_7N)。试问:

(a) 这个二氢吡咯可能有怎样的一些结构?

(b) 根据如下的证据,二氢吡咯必定具有哪一种结构?



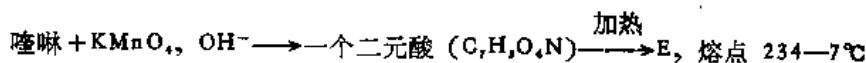
4. 呋喃和它的衍生物对质子酸是敏感的。以下的反应正说明了这一点。



(a) C 是什么? (b) 概要写出由 2,5-二甲基呋喃生成 C 的一系列合适的步骤。

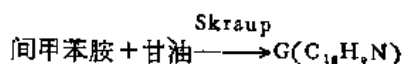
5. 吡咯和甲醛在热的吡啶中反应时生成一个混合物。从这个混合物中能够分离出少量分子式为 (C_5H_7N) 的化合物。试为这个化合物提出一个合理的结构。(提示: 见 24.15 节和 35.1 节末。)

6. 吡啶羧酸, (C_5H_4N)COOH, 有三种异构体: D, 熔点 $137^\circ C$; E, 熔点 $234-7^\circ C$; 和 F, 熔点 $317^\circ C$ 。它们的结构是通过下列反应证实的:

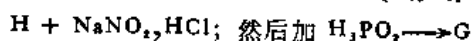
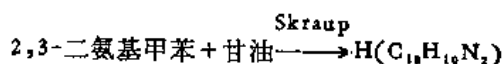


和 F, 熔点 $317^\circ C$ 。D, E 和 F 应有怎样的结构?

7. (a) G 可能有怎样的一些结构?



(b) 根据以下的证据, G 实际上必定具有哪一种结构?



8. 概要写出由苯、甲苯和任何必需的脂肪族及无机试剂合理地合成下列各化合物的所有步骤:

(a) 1-苯基异喹啉

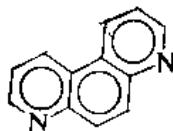
(d) 6-硝基喹啉

(b) 1-苄基异喹啉

(e) 2-甲基-6-喹啉羧酸

(c) 1,5-二甲基异喹啉

(f) 1,8-二氮杂菲(提示: 用两次 Skraup 合成)



1,8-二氮杂菲

9. 概要写出下列各个合成的所有步骤, 可以使用别的任何需要的试剂:

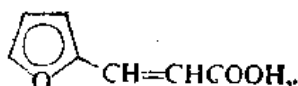
(a) 由 β -甲基吡啶合成 β -氨基吡啶

(b) 由吡啶合成 2-甲基六氢吡啶

(c) 由喹啉合成 5-氨基喹啉

(d) 由糠醛合成 5-硝基-2-呋喃甲酸乙酯

(e) 由糠醛合成呋喃基丙烯酸



(f) 由糠醛合成 1,2,5-三氯戊烷

(g) 由吲哚合成 3-吲哚甲醛

10. 试写出合成下列杂环体系时所形成的化合物 I 到 JJ 的结构。

(a) 丙二酸二乙酯 + 尿素, 碱, 加热 \rightarrow I ($C_8H_{10}O_4N_2$), 一种噻啉(1,3-二噻)

(b) 2,5-己二酮 + $H_2N-NH_2 \rightarrow$ J ($C_8H_{14}N_2$)

J + 空气 \rightarrow K ($C_8H_8N_2$), 一种吡嗪(1,2-二噻)

(c) 2,4-戊二酮 + $H_2N-NH_2 \rightarrow$ L ($C_7H_{10}N_2$), 一种吡唑

(d) 2,3-丁二酮 + $o-C_6H_4(NH_2)_2 \rightarrow$ M ($C_{11}H_{16}N_2$), 一种喹啉

(e) 乙二醇 + 光气 \rightarrow N ($C_3H_4O_3$), 一种1,3-二噻茂酮(1,3-dioxolanone)

(f) 邻氨基苯甲酸 + 氯乙酸 \rightarrow O ($C_8H_8O_2N$)

O + 碱, 强热 \rightarrow P (C_8H_6ON) 3-羟基吲哚; 靛蓝合成中的一种中间体

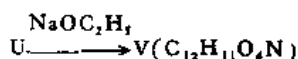
(g) 氨基丙酮 \rightarrow Q ($C_4H_{10}N_2$)

Q + 空气 \rightarrow R ($C_4H_8N_2$), 一种吡嗪(1,4-二噻)

(h) 乙二醇 + 碳酸乙酯 \rightarrow S ($C_4H_8ON_2$), 一种咪唑烷酮 (imidazolidone)

(i) $o-C_6H_4(NH_2)_2$ + 乙酸, 强热 \rightarrow T ($C_{12}H_{10}N_2$), 一种苯并咪唑

(j) 邻氨基苯甲酸乙酯 + 丙二酸酯 \rightarrow U ($C_{14}H_{16}O_4N_2$), 不溶于稀酸



V + 酸, 温热 \rightarrow W ($C_8H_8O_2N$), 一种喹啉

(k) 由 3-氨基-2-吡啶羧酸乙酯出发重复 (i) \rightarrow 一种 1,5-二氮杂萘

(l) 苄叉苯乙酮 + KCN + 乙酸 \rightarrow X ($C_{11}H_{11}ON$)

X + $CH_3OH, H^+, H_2O \rightarrow$ Y ($C_{17}H_{19}O_2$) + NH_4^+

Y + 苯肼 \rightarrow Z ($C_{22}H_{21}ON_2$), 一种二氢-1,2-二噻

(m) 丙烯酸 + $H_2N-NH_2 \rightarrow$ AA ($C_5H_8O_2N_2$) \rightarrow BB ($C_5H_6ON_2$), 一种吡唑烷酮 (pyrazolidone)

(n) $o-C_6H_4(NH_2)_2$ + 甘油 $\xrightarrow{\text{Skraup}}$ CC ($C_{12}H_{10}N_2$), 一种 4,5-二氮杂菲

(o) 二(邻-硝基苯基)乙炔 + $Br_2 \rightarrow$ DD ($C_{14}H_8O_2N_4Br_2$)

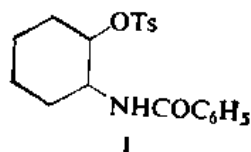
DD + $Sn, HCl \rightarrow$ EE ($C_{14}H_{12}N_4Br_2$)

EE $\xrightarrow{\text{温热}}$ [FF ($C_{11}H_{11}N_4Br$)] \rightarrow GG ($C_{11}H_{11}N_4$), 它含有四个稠合的芳香环

(p) $m-ClC_6H_4CH_2CH_2CH_2NHCH_3$ + $C_6H_5Li \rightarrow$ HH ($C_{11}H_{13}N$), 一种四氢喹啉

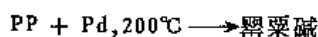
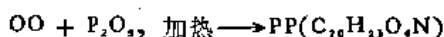
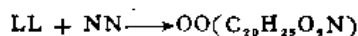
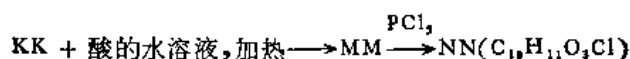
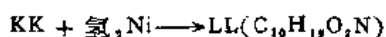
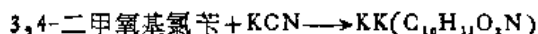
(q) $o-ClC_6H_4NHCOC_6H_5$ + $KNH_2/NH_3 \rightarrow$ II ($C_{11}H_8ON$), 一种苯并噻唑

(r) 反式-I + 碱 \rightarrow JJ ($C_{13}H_{11}ON$), 一种噻唑啉,

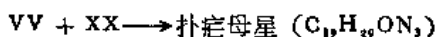
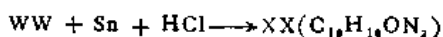
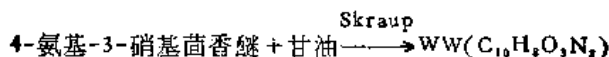
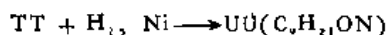
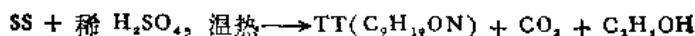
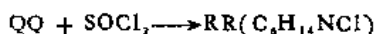
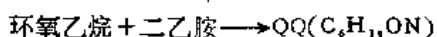


(s) 如何说明顺式-I 进行 (r) 反应要比反式-I 慢得多这个事实?

11. 鸦片生物碱之一罂粟碱 ($C_{20}H_{21}O_4N$) 的结构已由下列合成确定:

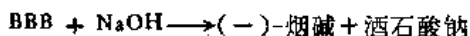
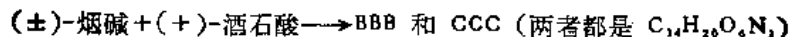
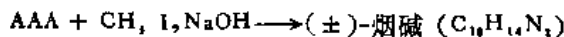
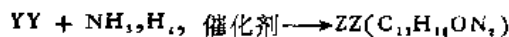
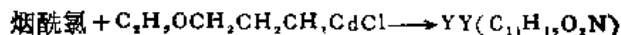
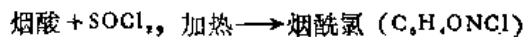


12. 扑疟母星(又名“帕马隆”),是一种有效的抗疟药物,已由下法合成:



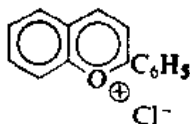
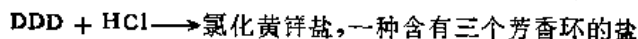
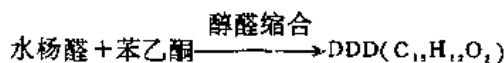
试问扑疟母星最可能的结构是什么?

13. (一)-烟碱,存在于烟草中的生物碱,能用下列方法合成:



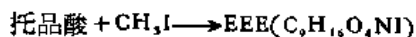
(±)-烟碱的结构是什么? 写出所有上述反应的方程式。

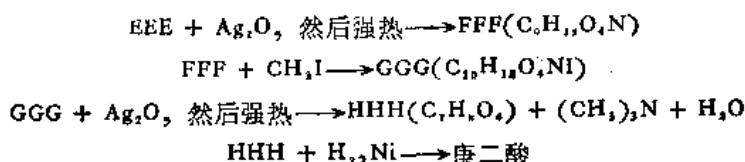
14. 许多花和水果的红和蓝的颜色是由花色苷造成的, 它们是嘧啶盐(pyrylium salts)的糖苷。嘧啶盐的母体结构是氯化黄苣盐(flavylium chloride), 其合成如下:



(a) DDD 的结构是什么? (b) 概要写出从 DDD 生成氯化黄苣盐的一系列步骤。(c) 解释此稠环体系的芳香性。

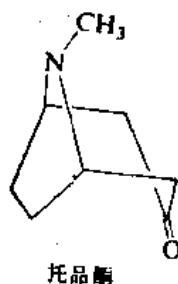
15. 托品酸 ($C_8H_9O_4N$) 是一种致命的茄属植物颠茄中的生物碱阿托品的降解产物。它的中和当量为 94 ± 1 。它不和苯磺酰氯、冷的稀 $KMnO_4$ 或 Br_2/CCl_4 反应。彻底甲基化给出如下的结果:





(a) 托品酸可能有怎样的一些结构?

(b) 托品酸可由托品酮用 CrO_3 氧化而成, 托品酮的结构已通过合成被证明是:

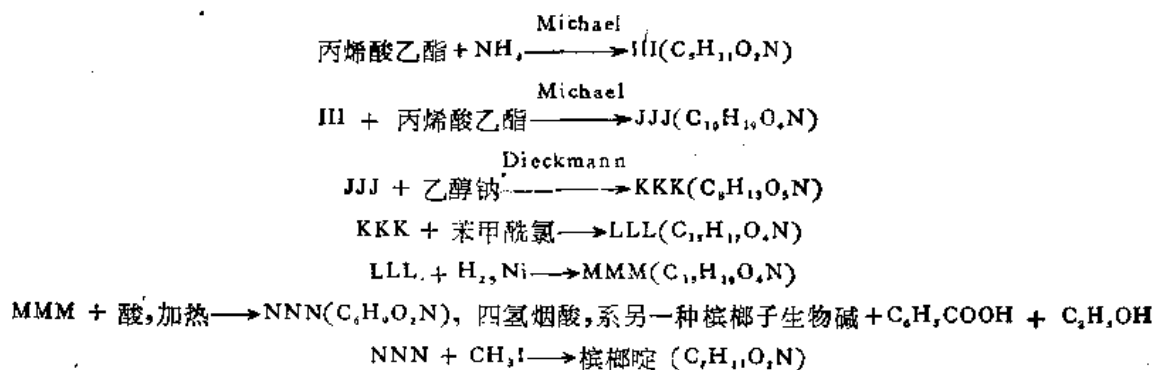


那末, 托品酸最可能的结构是什么?

16. 莨菪, 1,3,5-环庚三烯, 已由托品酮(习题 15)制得。试说明它可能是怎样制成的。(提示: 见第 23 章习题 25.)

17. 托品酮(习题 15)还原后可得托品和假托品, 两者都是 $(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON})$ 。托品和碱共热时转变成假托品。试写出托品和假托品的可能结构, 并解释你的答案。

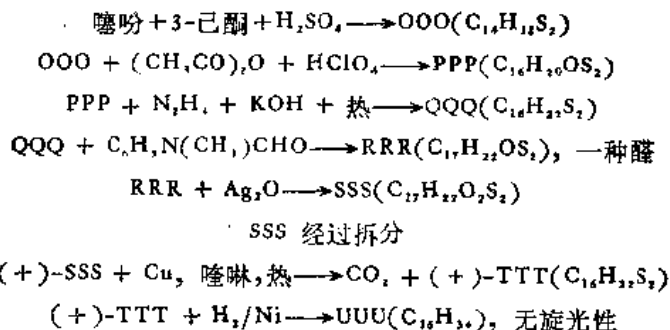
18. 槟榔碱, 即水解槟榔碱, $(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N})$, 是槟榔子中的一种生物碱, 已用下列方法合成:



(a) 槟榔碱最可能的结构是什么? 四氢烟酸的呢?

(b) 四氢烟酸脱氢时将生成什么?

19. 试写出化合物 OOO 到 UUU 的结构(提示: 24.15 节)。

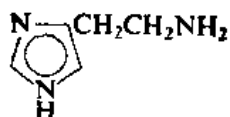


UUU 的无旋光性的意义何在?

20. (a) 试解释咪唑环的芳香性。

(b) 试将组胺(一种造成许多过敏反应的物质)中的氮原子按照它们预期的碱性排列成序, 并

说明你的回答。



组胺

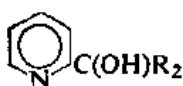
(c) 解释表 30.1 中所给出的氨基酸组氨酸的独特偶极结构。

(d) 解释 34.20 节中化合物 II 中与鸟嘌呤残基相连的特殊位置。

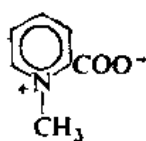
21. 当在溶液加热时, 2-吡啶羧酸 (II) 失去二氧化碳生成吡啶。加酸或碱都会使这个脱羧反应的速率降低。当脱羧反应在酮 R_2CO 的存在下进行, 不仅可得到吡啶而且还得到叔醇 III。N-甲基衍生物 (IV) 的脱羧要比 II 快得多。



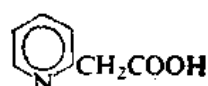
II



III



IV



V

(a) 试写出 II 的最可能的脱羧反应机理的所有步骤。并说明这个机理是怎样符合上面各个事实的。

(b) 在异构的吡啶羧酸 (II 和它的异构体) 的脱羧反应中, 反应活性的次序是: $2 > 3 > 4$ 。

另一方面, 在异构的吡啶乙酸 (V 和它的异构体) 的脱羧反应中, 反应活性的次序是: 2 或 $4 > 3$ 你如何说明每组反应活性次序? 为什么两组酸之间含有差别? (在两种情况中似乎都包含着同样的机理。)

问 题 答 案

第 一 章

1.1 离子型的: a, e, f. 1.4 全是四面体的 (sp^3). 1.5 结构 (a), 不是 (b). 1.7 (a) 预期为零; (b) 预期 $NF_3 > NH_3$. 1.8 d, e. 1.9 非质子的: b, c, e, g, j, k, l. 1.11 (a) $CH_3OH > CH_3NH_2$; (b) $CH_3SH > CH_3OH$; (c) $H_3O^+ > NH_4^+$. 1.12 (a) H_3O^+ ; (b) NH_4^+ ; (c) H_2S ; (d) H_2O . 1.13(a) $CH_3^- > NH_2^- > OH^- > F^-$; (b) $NH_3 > H_2O > HF$; (c) $SH^- > Cl^-$; (d) $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$; (e) $OH^- > SH^- > SeH^-$. 1.14 $CH_3NI_2 > CH_3OH > CH_3F$. 1.15(a) $OH^- > H_2O > H_3O^+$; (b) $NH_2^- > NH_3$; (c) $S^{2-} > HS^- > H_2S$.

1. 离子型的: a, d, e, g. 3. 三角的: a, c. 其它: 四面的. 4. 八面的. 7. 锂化合物: 离子的. 铍化合物: 非离子的, 共价的. 11. (a) H_3O^+ ; (b) HCl ; (c) 溶于苯中的 HCl .

第 二 章

2.1 (a) -8 千卡; (b) +13 千卡; (c) -102 千卡. 2.2 (a) +46, +16, -24 千卡; (b) +36, +33, -20 千卡; (c) +38, -32, -70 千卡. 2.5 正离子: sp^2 , 三角的, 扁平的. 负离子: sp^3 , 棱锥的. 2.7 (a) ($\%C + \%H$) $< 100\%$; (b) 34.8%. 2.8 (a) 69.5% Cl ; (b) 70.2% Cl ; (c) 24.84 毫克; (d) 26.51 毫克; (e) 27.43 毫克. 2.9 (a) CH_3 ; (b) $C_5H_5Cl_2$. 2.10 C_6H_6 . 2.11 $C_4H_8O_2$.

1. A, 93.9% C , 6.3% H ; B, 64.0% C , 4.5% H , 31.4% Cl ; C, 62.0% C , 10.3% H , 27.7% O . 2. (a) 45.9% C , 8.9% H , 45.1% Cl ; (b) 52.1% C , 13.1% H , 34.8% O ; (c) 54.5% C , 9.2% H , 36.3% O ; (d) 41.8% C , 4.7% H , 18.6% O , 16.3% N , 18.6% S ; (e) 20.0% C , 6.7% H , 26.6% O , 46.7% N ; (f) 55.6% C , 6.2% H , 10.8% O , 27.4% Cl . 3. (a) CH_2 ; (b) CH ; (c) CH_2O ; (d) C_2H_5OCl ; (e) $C_3H_{10}N_2$; (f) $C_3H_4O_2Cl_2$. 4. $C_{20}H_{21}O_4N$. 5. $C_{14}H_{14}O_3N_3SNa$. 6. (a) 85.8% C , 14.3% H ; (b) CH_2 ; (c) C_6H_{12} . 7. $C_2H_4O_2$. 8. CH_2O . 9. $C_{16}H_{10}O_2N_2$. 10. (a) 942; (b) 6. 11. (a) -130; (b) -44; (c) -26; (d) -2; (e) -13; (f) -8; (g) -1; (h) 第一步+46; 第二步+10, -3, 0; 第三步-23, -5, -1. 12. (b) 可能性极小, 因为与 Cl_2 反应的 $E_{活化}$ 小得多. 14. 链传递 $E_{活化} \geq 33$ 千卡.

第 三 章

3.2 不能. 3.3 在“大的”甲基之间的范德华斥力. 3.9 (a) 和 (b) C_3H_6 ; (c)

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{D}$ 和 $\text{CH}_3\text{CHDCH}_3$. **3.10** (a) 3; (b) 4; (c) 2; (d) 1. **3.11** (b) RX 应是 1° . **3.14** (a) 44% 1-Cl, 56% 2-Cl; (b) 64% 1° , 36% 3° ; (c) 55% 1° , 45% 3° ; (d) 21% 1-Cl, 53% 2-Cl, 26% 3-Cl; (e) 28% 1-Cl-2-Me, 23% 2-Cl-2-Me, 35% 2-Cl-3-Me, 14% 1-Cl-3-Me; (f) 45% 1-氯-2,2,3-三甲基, 25% 3-氯-2,2,3-三甲基, 30% 1-氯-2,3,3-三甲基; (g) 33% 1-氯-2,2,4-三甲基, 28% 3-氯-2,2,4-三甲基, 18% 4-氯-2,2,4-三甲基, 22% 1-氯-2,4,4-三甲基. **3.15** (a) 4% 1-Br, 96% 2-Br; (b) 0.6% 1° , 99.4% 3° ; (c) 0.3% 1° , 99.7% 3° ; (d) 1% 1-Br, 66% 2-Br, 33% 3-Br; (e) 0.3% 1-Br-2-Me, 90% 2-Br-2-Me, 9% 2-Br-3-Me, 0.2% 1-Br-3-Me; (f) 0.6% 1-溴-2,2,3-三甲基, 99% 3-溴-2,2,3-三甲基, 0.4% 1-溴-2,3,3-三甲基; (g) 0.5% 1-溴-2,2,4-三甲基, 9% 3-溴-2,2,4-三甲基, 90% 4-溴-2,2,4-三甲基, 0.3% 1-溴-2,4,4-三甲基. **3.16** 40:1. **3.17** 1.15:1. **3.22** 2,2-二甲基己烷.

5. (e) **6.** 一个单氯,三个二氯,四个三氯. **7.** c, b, e, a, d. **10.** (a) 1-, 2-, 和 4-氯己烷; (b) 1-, 2-, 和 3-氯-2-甲基戊烷, 以及 1-和 2-氯-4-甲基戊烷; (c) 1-, 3-和 4-氯-2,2,4-三甲基戊烷, 以及 1-氯-2,4,4-三甲基戊烷; (d) 1-和 3-氯-2,2-二甲基丁烷, 以及 1-氯-3,3-二甲基丁烷. **11.** 异构体的次序如同习题 10: (a) 16, 42, 42%; (b) 21, 17, 26, 26, 10%; (c) 33, 28, 18, 22%; (d) 46, 39, 15%. **16.** (a) 2650 克; (b) 8710 千卡; (c) 169 克. **17.** Carius 法: 一氯, 45.3% Cl; 二氯, 62.8% Cl. 分子量: 一氯, 78.5; 二氯, 113. **19.** (a) 甲烷气; 1.49 毫克 CH_3OH ; (b) 59, 正丙醇或异丙醇; (c) 3; $\text{CH}_2\text{OHCHOHCH}_2\text{OH}$.

第 四 章

4.1 2 (镜像). **4.2** (a) 3; (b) 2; (c) 3 (2 个是镜像); (d) 1. **4.3** (a) -39.0° ; (b) -2.4° ; (c) -0.6° . **4.4** 用一根较短或较长的管子测旋光度. **4.5** 手征性的: b, d, f, g, h. **4.6** (b) 5 个中 3 个是手征性的. **4.7** (d) 镜像: a, b. **4.9** $3^\circ, 2^\circ, 1^\circ, \text{Me}$. **4.15** (b) 都无旋光性: 一个是非手征性的, 另一个是外消旋体. **4.17** (a) 4; (c) 无. **4.19** c, d, e, g. **4.21** -1.01° . **4.22** (f) R, R: 内消旋 = 29:71. **4.23** (a) 5 个部分, 二个无, 其它有旋光性; (b) 5, 全无旋光性; (c) 6, 全无旋光性. **4.24** 能极快地转换的角锥体.

3. 比旋光度相等但符号相反; 相反的 R/S 标记: 其它所有性质相同. **4.** (a) 螺丝钉, 剪刀, 一卷线; (b) 手套, 鞋, 羊毛外套, 围着的围巾; (c) 螺旋线, 双螺旋线; (d) 足球 (带彩色条纹的), 网球拍 (绕有饰物的), 高尔夫球棒, 米福枪筒; (e) 手, 脚, 耳朵, 鼻子, 你自己. **5.** (a) 锯板; (b) 开牛奶瓶; (c) 抛球. **7.** (a) 和 (b) 3-甲基己烷和 2,3-二甲基戊烷. **8.** a, b, e, k, 两对对映体; c, d, h, 一对对映体加一个内消旋体; f, 四对对映体; g, 一对对映体加两个内消旋体; i, 两个非对映异构体; j, 一对对映异构体. **9.** A, $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_3$; B, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$; C, $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$, 手征性的; D, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCl}_2$. (d) 旋光性的, $\text{CH}_3\text{CHClCHCl}_2$. **11.** 偶极-偶极相互吸引作用. **12.** 12% 歪扭构象 (呈不能拆分的外消旋体), 88% 反式构象. **13.** 任何旋光性: “意外”. 无旋光性: “谋杀”. **14.** (a) 3; (b) 5; (c) 7 (5 个有旋光性); (d) 7 (6 个有旋光性); (e) 1; (f) 2 (1 个有旋光性); (g) 2. **15.** E, (S, S); F, (R, S); G, (S, S); H (S, S); I,

(2*R*,3*S*)-4-溴-1,2,3-丁三醇; J, (*R*,*R*); K, (*R*,*S*).

第 五 章

5.1 Mg, 无水乙醚; H₂O. 5.3 反式体可被拆分. 5.5 (a) 0 千卡; (b) 2.7 千卡; (c) 5.4 千卡(3.6 来自甲基-甲基相互作用), (d) 0 千卡; (e) 0 千卡; (f) 3.6 千卡. 5.6 (b) 3.6 千卡. 5.7 (a) 顺>反; (b) 反>顺; (c) 每一情况均为 1.8 千卡/摩尔. 5.8 大于: (a) 3.2 千卡; (b) 6.8 千卡; (c) 2.3 千卡. 5.9 可拆分的: b, d. 内消旋的: c (e 和 f 不含手征性中心). 5.10 (a) e; (b) a; (c) c, f; (d) d; (e) b; (f) 无. 5.11 对映异构体对: a, b, c, d. 无内消旋体. 无一是不可拆分的外消旋混合物. 5.12 (d) 对于同样的不饱和度, 每个环要少两个氢. 5.13 均为 C₆H₁₂; 没有关于环大小的信息.

3. (a) 4; (b) 6; (c) 7; (d) 9; (e) 5; (f) 2; (g) 全为横键. 4. A, 顺-二甲基; B, 反-二甲基. 7. (d) 在反式异构体中, 两个大的取代基(另一环)都是横键的; (e) 由于必须断键, 两个十氢萘之间有高能垒 ($E_{\text{活化}}$).

第 六 章

6.1 1°: 四个; 2°: 三个; 3°: 一个. 6.6 起始溴代物 63% 旋光纯度; 预期的 -6.5° 的醇, 同样纯度. 6.8 最终产物的旋光纯度是反应物的 13%: 13% 转化, 87% 外消旋化; 或 43.5% 前面进攻, 56.5% 背面进攻. 6.15 (a) 1.9%; (b) 16.4%; (c) 66.2%; (d) 95.1%; (e) 99.0%. 6.16 新戊烷的游离基氯代.

12. (a) 保持; (b) 在最后一步转化. 15. (a) E1; (b) E2; (c) 从 E1 变至 E2; (d) (a) 中为 S_N1, (b) 中为 S_N2.

第 七 章

7.5 (g) 无. 7.8 (a) 2.05; (b) 1.02 摩尔 HCl: 1 摩尔 DCl. 7.9 (g) 无. 7.10 *i*-Bu > *n*-Pr > Et (>> 新戊基). 7.11 对式. 7.12 所有一 Cl 原子为横键. 7.18 负离子未被溶剂化, 高度碱性的. 7.20 未溶剂化的 F⁻ 非常碱性. 7.21 主要的碱是 *t*-BuOH. 7.23 7.28 节中的步骤(3)比(2)的逆反应慢. 7.25 RNH₃⁺ 被 OH⁻ 去质子化. 7.26 醇通过 E1; 对甲苯磺酸酯通过 E2.

3. b, d, g, h, i, k (3 个异构体). 4. (b) 4 有几何异构. 5. 除 (h) 外全不同; (l) 偶极矩. 9. 3° > 2° > 1°. 14. 形成烯时的同位素效应: (a) 反, 3.46; 顺, 3.73; (b) 反, 3.44; 顺, 3.70. 15. 顺式异构体: E2; 反式异构体: E1.

第 八 章

8.1 (c) 1-丁烯 649.8, 顺-2-丁烯 648.1, 反-2-丁烯 647.1; (d) 1-戊烯 806.9, 顺-2-戊烯 805.3, 反-2-戊烯 804.3. 8.2 (a) H₃O⁺; HBr; (b) HBr; (c) HBr. 8.4 (a) 被

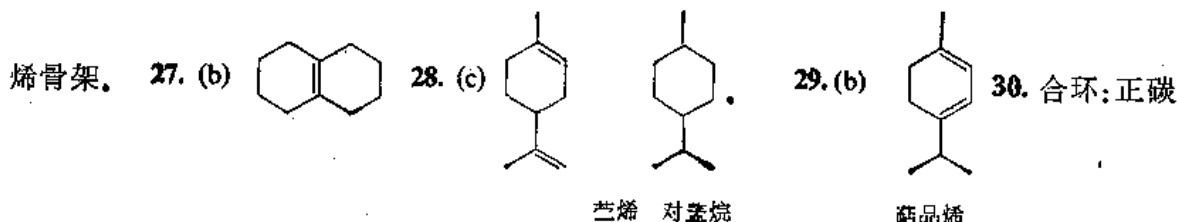
水亲核取代; (b) S_N2 ; (c) S_N1 . 8.5 (a) $Et^+ < i-Pr^+ < t-Bu^+$; (b) $i-Pr^+ - Et^+ = 19.8$ 千卡, $t-Bu^+ - Et^+ = 32.9$ 千卡. 8.7 (a) 外消旋的; 内消旋; (b) 同式; (c) 对式. 8.8 外消旋混合物; a, c, d; 内消旋, b. 8.11 对式; 中间体氯鎓离子. 8.22 A, 烷烃; B, 2° 醇; C, 卤代烷; D, 烯烃; E, 3° 醇.

4. 3° 游离基比 2° 游离基稳定, 形成较快. 8. (d) 步骤(2)和(4)与 HCl 太难反应. 10. —Br 取代基的极性效应. 12. (a), (b), (e), (f): 2 (1 个有旋光性的); (c) 1 (无旋光性的, 外消旋的); (d) 2 (均无旋光性, 外消旋的). 13. (b) 正碳离子的形成决定速率.

第九章

9.1 以 15 千卡的最低 $E_{活化}$ 与相对较稀少的 HCl 作用. 9.2 1-氯-2-丁烯和 3-氯-1-丁烯. 9.6 Br 连接于一个烯丙型游离基. 9.7 “一又二分之一键”有效地阻止构象间的旋转. 9.12 Me 对 S_N2 进攻的位阻. 9.13 乙烯型正离子是中间体. 9.14 一个乙烯型正离子进行烷基迁移生成五员环(环收缩). 9.15 (a) 56—60 千卡. 9.16 (a) 1, 3-己二烯; (b) 1, 3-环己二烯. 9.18 (c) 平衡的位置. 9.19 奥纶, $CH_2=CH-CN$; 莎纶, $CH_2=CCl_2$; 特氟隆, $CF_2=CF_2$. 9.26 异戊二烯的头-尾聚合物. 9.27 2, 2, 1, 无.

12. 见 19.13 节. 13. 两个 CH_2 平面彼此垂直. 16. 脱水, 聚合. 19. A, 内消旋, 类似全同立构的; B, 内消旋, 类似间同立构的. 21. 盐, $R^+HSO_4^-$, 形成的. 24. (b) 月桂烯, $(CH_3)_2C=CHCH_2CH_2C(=CH_2)CH=CH_2$. 25. (a) 二氢月桂烯, $(CH_3)_2C=CHCH_2C(CH_3)=CHCH_3$; (b) 1, 4-加成. 26. (c) 2 个法呢基单元, 头对头, 形成角鲨



离子加成至一个烯烃.

第十章

10.1 顺式异构体内的分子内氢键(见 24.2 节). 10.4 (a) 步骤(3); (b) 位阻. 10.6 (a) 亮氨酸→异戊醇; 异亮氨酸→旋光性的戊醇. 10.8 $CH_3CH(OCH_3)CH_3$. 10.9 对式水合作用, 反 Markovnikov 取向. 10.10 保持.

2. d (最高), e, a, c, b. 4. (a) 对甲酚; (b) 和 (c) 丙酸. 7. —OH 和 —G 之间的分子内氢键. 8. 乙炔是强于乙烷的酸. 9. (a) 粪甾烷- 3β , 6β -二醇, 在分子的位阻较大的“顶”面对式水合而成. (b) 从下面进行对式水合, 在 C-11 位上生成 α -OH. 10. (b) e, e; (c) a, a. 11. 扭船式. 12. 烯丙基锂: 较明显的离子特征. 负离子: 4 个等价氢. 15. 顺式加成: Rh—C 和 C—H 键在同一面生成. 16. 反式消除

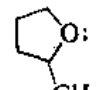
第十一章

11.2 中间体是个 α -内酯。11.3 邻近的反式 Br 和反式 I 给出邻位协助作用。11.4 吸电子基增强酸性。11.6 相等的 2 对: b, 3 对: k, 2 对: d, f, i, 1 对: e, g, h, j, 无: a, c, l (全为 R)。11.7 2 对: b, 1 对: a, c, d, e, 无: b, 11.8 对映异构的: a, d, f, g, 非对映异构的: c, h, 无: b, g, 无反应: d, 11.13 A, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$; B, 1,2-环己二醇; C, 2-羟基环己酮; D, HOOCCHOHCHOHCOOH ; E, $\text{HOCH}_2\text{CHOHCHOHCH}_2\text{OH}$; F, $\text{HOCH}_2\text{CHOHCOCHO}$; G, $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_2\text{CHO}$ 。

1. (a) 两个给出碘仿; (c) 一个呈负反应。14. (a) 反式消除。16. 对映异构的配位体: 3 对: a, d, 2 对: b, g; 1 对: c, h, 对映异构的面: 1 对: c, j, 非对映异构的配位体: 4 对: a, g; 1 对: d, j, 非对映异构的面: 1 对: f, h, 都不是这些: e, i, 18. 是: a, b, d, e, f, 不: c, 19. (c) 是, 它是前手征性。20. B, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; D, HOCH_2COOH ; E, 1, 2-环己二醇; F, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$; J, $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$; M, $\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$; O, CH_3COCH_3 ; S, CH_3COONa ; U, 顺-1, 2-环己二醇二醋酸酯; W, 甘油三醋酸酯; AA, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$; GG, 旋光性的 2, 4, 6, 8-四甲基壬烷; HH, 内消旋-2, 4, 6, 8-四甲基壬烷。23. 牻牛儿醇, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCH}_2\text{OH}$; (b) 几何异构体; (c) 在牻牛儿醇中, $-\text{H}$ 和 $-\text{CH}_3$ 呈反式。24. 同一杂化的烯丙型正离子; 给出同一溴代物。

第十二章

12.5 (a) (—)-醚的构象与(—)-醇一样; (b) 最大旋光度为 -19.5° 。12.6 (a) 完全转化。12.7 相转移催化剂。12.9 三氟醋酸酯是较弱的碱, 较弱的亲核试剂, 不与醇竞争。12.8 (f) 无。

5. 聚异丁烯。6. (a) $t\text{-BuOH}$ 。13. C, $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{O}$; D, $\text{ClCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OCH}_3$; E, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{COOH}$; F, $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}-\text{CH}_2$; G, CH_2-CH_2 ; H, ; I, 外消旋反-2-氯环己醇; J, 外消旋 1-甲基-反-1, 2-环己二醇; K, 外消旋和内消旋 $-\text{HOCH}_2\text{CHOHCHOHCH}_2\text{OH}$; L, 外消旋 2,3-丁二醇; M, 内消旋-2,3-丁二醇。

第十三章

13.5 H 连在末端碳上。13.6 酮-烯醇互变异构。13.7 乙炔钙。

7. muscalure, (Z)-9-二十三碳烯。8. douglas-fir 暗色蛾信息素, (Z)-6-二十一烯-11-酮。9. 葡萄浆果蛾信息素, (Z)-9-十二碳烯-1-醇的醋酸酯。10. gossypure, (7Z, 11Z)-7, 11-十六碳二烯-1-醇的醋酸酯的一个组成。11. disparlure, (7R, 8S)-7, 8-环氧-2-甲基十八碳烷。

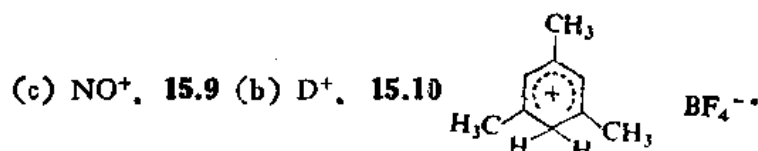
第十四章

14.1 (a) +5.6 千卡; (b) -26.8 千卡. 14.2 (a) 824.1 千卡; (b) 大 35.0 千卡. 14.8 邻, +6°; 间, -7°; 对, +87°. 14.10 26.0%. 14.11 22.8%. 14.12 18.5%. 14.13 25.9%, 22.9%, 18.6%.

2. (a) 3; (b) 3; (c) 3; (d) 6; (e) 10; (f) 6. 3. (a) 2, 3, 3, 1, 2; (b) 5, 5, 5, 2, 4 (略去立体异构体); (c) 无. 4. (a) 2; (b) 3; (c) 1; (d) 4; (e) 4; (f) 2; (g) 4; (h) 4; (i) 2; (j) 1; (k) 3; (l) 2. 5. (a) 1; (b) 1; (c) 2; (d) 1; (e) 2; (f) 3; (g) 2. 6. 是. 7. (c) 不, 邻位异构体应是手征性的, 对映异构体是可能的. 8. 邻, 104°; 间, 63°; 对, 142°. 9. (a) 有 3, 5, 7, 9 个双键者; 实际上, 对于 5, 7, 几何学上欠佳; (b) C_9H_7 . 11. (a) $C_6H_5Cl_6$; (e)-(f) 9 个立体异构体(2 个是对映异构体). 13. (a) $10e^-$, 一个“幻”数; (b) 见 34.3 节.

第十五章

15.3 (d) 正碳离子机理. 15.6 络合物的大体积. 15.8 (a) $RC\equiv O^+$; (b) ArN_2^+ ;

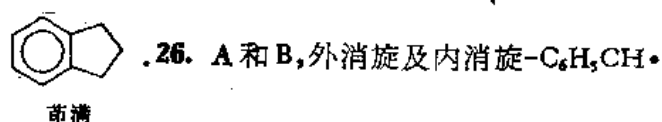
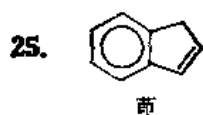


1. 活化的(较快): a, c, d, g, h, k. 钝化的(较慢): b, e, f, i, j. 8. 通过 H_2ONO_2 . 12. (a) 预期与 C_6D_6 的速率较慢; (b) 预期 C_6H_5Y 较多; (c) 预期有较高的邻/对比率; (d) 预期 $C_6H_5D_3Y$ 多于 $C_6H_3D_3Y$. 13. 见 35.4 节. 14. 见 34.9 节.

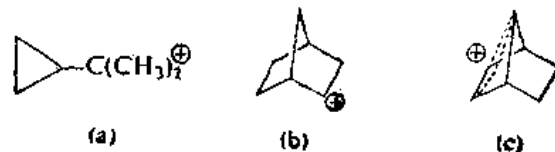
第十六章

16.8 (a) 与图 2.3 相似, 其中 $E_{\text{基}} = 19$ 千卡, $\Delta H = +11$ 千卡; (b) 8 千卡; (c) 位阻妨碍结合. 16.19 α -苯基乙基正离子, 通过 H 迁移.

6. $\sim\sim\sim CH_2C_6H_4CH_2C_6H_4CH_2C_6H_4\sim\sim\sim$. 17. 2-, 3-, 4-, 5-及 6-苯基十二烷.

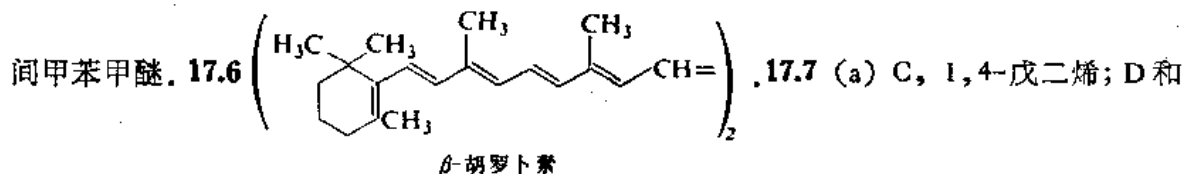


$(CH_3)_2CH(CH_3)C_6H_5$; C, $[C_6H_5C(CH_3)_2]_2$. 7. 通过 π 电子的帮助生成下列中间体(在 (b) 中, 可能是非经典离子):

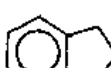




第十七章


17.1 (a) $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$; $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^+$; CH_3CH_2^+ ; $\text{CH}_2=\text{CH}^+$. 17.2 环己烷. 17.3 (a) 异丙苯; (b) 异丁烯; (c) 苯乙炔. 17.4 A, 2-甲基-2-丙烯-1-醇; B, 异丁醇. 17.5



E, 顺-和反-1,3-戊二烯. 17.8 (a) 2, 1; (b) 1, 2, 3, 4 (1,2-二溴丙烷); (c) 3, 2; (d) 2, 4, 3; (e) 3, 1; (f) 2, 4, 3, 5; (g) 2, 4; (h) 3, 1, 5. 17.10 1 个信号. 17.11 甲基推电子. 17.13 (a) 新戊基苯; (b) 溴化异丁烯, $(\text{CH}_3)_2\text{CBrCH}_2\text{Br}$; (c) 苄醇, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$. 17.16 (a) 乙苯; (b) 1,3-二溴丙烷; (c) 正丙基溴. 17.17 (a) 叔丁基乙基醚; (b) 二正丙醚; (c) 二异丙醚. 17.20 改变浓度. 17.21 (a) 1° , 三重峰; 2° , 二重峰; 3° , 单峰. 17.22 (a) α -苯基乙醇; (b) β -苯基乙醇; (c) 甲基苄基醚. 17.23 (a) 4; (b) 7; (c) 8; (d) 5. 17.25 (a) CH_3 ; (b) CH_3CHCH_3 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCH}_3$; (c) Ph_3C^+ .

1. (a) $\text{CHCl}_2\text{CHClCHCl}_2$; (b) $\text{CH}_2\text{ClCCl}_2\text{CH}_3$; (c) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{Br}$; (d) $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_3$; (e) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; (f) 茚满 ; (g) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CCl}(\text{CH}_3)_2$ (实在的) 或 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{Cl}$; (h) 1-苯基-1-甲基环丙烷; (i) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$; (j) $\text{CH}_2\text{ClCF}_2\text{CH}_3$. 2. X, 反-1,3-二溴-反-1,3-二甲基环丁烷; Y, 顺, 顺-异构体. 3. 见问题

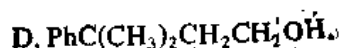
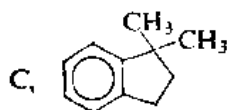
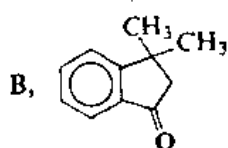
15.10 的答案. 4. 1,2-二甲基环丙烯. 5. 见 33.6 节. 6. B,  C, . 7. (a) eeeeeee, eeeeeaa; (b) eeeeeaa; (c) eeeeeaa, eeaeaa; (d) eeeeeee, 不变; eeeeeaa, 裂分成面积相等的两个峰. 8. (a) C-1 上的 H; (b) 横键 H 在竖键 H 的低场. 9. 82% 横键—Br (C-1 上的竖键 H). 10. (b) $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}^+$. 11. 1,2-二甲基环丙烷; 1,2-二甲基环丙

烷-2-d. 12. (a) 1-甲基环丙烯; (b) 环丙烯. 13. D, . 14. (a) R_3C^+ , 通过空的 p 轨道与环的 π 电子云交盖而被稳定. (b) 两个甲基所处的地位是不对称的; 两个甲基和三角碳的平面垂直并平分环. 15. E, 1,2,2-三苯基乙醇; F, 1,1,2-三苯基乙醇. 16. (a) 异丁基苯; (b) 叔丁基苯; (c) 对甲异丙苯. 17. (a) α -苯基乙基溴, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBrCH}_3$; (b) 叔戊基苯; (c) 仲丁基溴. 18. (a) 仲丁醇; (b) 异丁醇; (c) 乙醚. 19. G, 对甲苯乙醚; H, 乙基苄基醚; I, 3-苯基-1-丙醇. 20. J, 3,3-二甲基-2-丁醇; K, 对甲氧基苄醇; L, α -甲基苯乙烯, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$.

第十八章

18.2 正碳离子发生类似频哪醇重排的反应。18.4 溶剂进攻及重排反应间的竞争与离去基团无关;因此反应是类似 S_N1 型的,中间体是正碳离子。18.5 中间体是个正碳离子,它与水的重新结合快于它的重排。18.6 (a) 乙酸,丙酸及丁酸;(b) 己二酸。18.7 (a) 1; (b) 1; (c) 1; (d) 2 (两者均有旋光性); (e) 2; (f) 无变化。18.8 缩氨基脲可逆地形成:速率决定对平衡控制。18.10 (a) 醚的 Williamson 合成法;(b) 缩醛(环状的)。18.17 内部的交叉 Cannizzaro 反应。

5. (a) Cannizzaro; (b) 交叉 Cannizzaro。

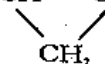


11. 见图 28.6, 28.14 节。12. (a) 环状缩酮。16. 两次相继的 H 迁移。18. 从 Ph_2CHO^- 的负氢转移先于 PhCHO 。20. (a) 邻近的 $-\text{OH}$; (b) 被水解。22. 质子化的醛是亲电试剂,双键是亲核试剂。23. 手征性的:在 N 中,所有一 CCl_3 基为横键;在 O 中,两个是横键,一个是竖键。25. (b) 反式异构体: $-\text{OH}$ 和环上氧之间的分子内的氢键。29. $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCHO}$, 柠檬醛 a(H 和 CH_3 呈反式)。柠檬醛 b(H 和 CH_3 呈顺式)。30. 香芹酮, 5-异丙基-2-甲基-2-环己烯-1-酮。31. (a) 2-丁酮; (b) 异丁醛; (c) 3-丁烯-2-醇。32. (a) 2-戊酮; (b) 甲基异丙基酮; (c) 甲基乙基酮。33. P, 对甲氧基苯甲醛; Q, 对甲氧基苯乙酮; R, 异丁酰基苯。

第十九章

19.1 110° 时 91, 156° 时 71;即使气相时也有缔合,随温度升高缔合降低。19.2 (b) 2-甲基癸酸; (c) 2,2-二甲基十二碳酸; (d) 正辛基丙二酸乙酯, $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{CH}(\text{COOEt})_2$ 。19.3 (b) 2-甲基丁酸。19.4 (a) 对溴苯甲酸; (b) 对溴苯基乙酸。19.6 见 21.1 节。19.7 (a) $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$; (b) 吸电子。19.12 防止产生 HCN 。19.17 (a) 环状二酯; (b) 环状酐; (c) 见 20.24 节。19.19 邻氯苯甲酸。19.20 (a) 103; (b) 乙氧基乙酸。19.21 (a) 两个, 83; (b) $N.E.$ = 分子量/每一分子的酸性 H 数; (c) 70, 57。19.22 碳酸钠。

7. 无反应, f, h, l, n, o, p。19. A 和 B, 赤-和苏-2,3-二溴丁酸; C, 内消旋- HOOCCHOHCHOHCOOH ; F, 顺- $\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ 。



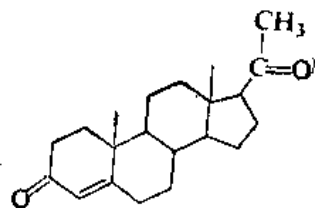
CMgBr; J, $\text{OHCCH}_2\text{COOH}$ 。26. $N.E.$ 165; 邻硝基苯甲酸。27. Q, 间乙苯甲酸; U, 3,5-二甲苯甲酸。28. 托品酸, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{COOH}$; 阿托酸, $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCOOH}$; 氢化托品酸, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ 。29. (a) $\text{CH}_3\text{CHClCOOH}$; (b) $\text{ClCH}_2\text{COOCH}_3$; (c) $\text{BrCH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$; (d) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHBrCOOH}$; (e) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{COOH}$ 。30. (a)


丁烯酸; (b) 扁桃酸; (c) 对硝基苯甲酸。

第 二 十 章

20.3 马来酸为顺-, 富马酸为反-丁烯二酸, $\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$. **20.4** G, 萘, 见图 34.2. **20.5** 最终产物为 1-苯基萘. **20.6** 9,10-蒽醌, 见 34.18 节. **20.7** 邻-(对甲苯基)苯甲酸. **20.8** (a) 顺式酸: 唯一能形成环状酐者. **20.9** 产物邻- $\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOR}$ 有一个酸性的“柄”. **20.13** (a) 环状双酯; (b) 经由逐步聚合作用而成的线型聚酯 (20.24 节). **20.16** 离去基团的碱性: $\text{Cl}^- < \text{RCOO}^- < \text{OR}^- < \text{NH}_2^-$. **20.17** 20.17 节中的结构 II. **20.21** (a) 甲酸. **20.22** 1-十八烷醇和 1-丁醇. **20.25** 线型: sp 碳. **20.26** 尿素, CaCO_3 , NH_3 . **20.27** (b) 亲核加成反应. **20.28** 1° -OH 比 2° 较快被酯化. **20.29** 聚氨基甲酸酯, 经由逐步聚合作用. **20.30** (a) RCOCl ; (b) $\text{RCOO}^-\text{NH}_4^+$, RCONH_2 , RCN , 低分子量胺的酰胺; (c) $\text{RCOO}^-\text{NH}_4^+$; (d) $(\text{RCO})_2\text{O}$; (e) RCOOR' . **20.31** (a) 102; (c) 4; (d) 无. **20.32** (a) 两个, 97; (b) $S. E.$ 一分子量/每一分子的酯基数; (c) 297.

1. (b) 含芳环; (c) 二酯. 2. 无反应: f, k. 3. 无反应: f, k. 10. (a) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$; (b) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; (c) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOEt}$. 11. 第二步是苯甲酸根的 S_N2 进攻. 16. 相转移催化加速反应 (见 6.29). 19. A, 内消旋; B, 外消旋. 20. C, CO_3^{2-} ; D, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCONH}_2$; K, 1-茛酮 (比较第 18 章中的习题 10a); M, 茛 (见第 16 章的习题 25); O, 反-2-甲基环己醇. 21. 孕甾酮,



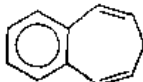
22. AA, 1,3-丙二醇; BB, 1,2-丙二醇; CC, 2-甲氧基乙醇; DD, 二甲氧基甲烷 (甲醛的二甲缩醛); EE, α -羟基丙醛; FF, 羟基丙酮; GG, β -羟基丙醛; HH, 丙酸; II, 甲酸乙酯; JJ, 乙酸甲酯; KK, 顺-1,2环丙二醇; LL, ; MM, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$.

23. (a) 在 NN, PP 中甲基呈反式; 在 OO, QQ, RR 中甲基呈顺式; (b) NN 是可拆分的. **24.** 见 28.12 节末. **25.** SS 有末端-OH; TT 有末端-NCO; VV 有末端-NH₂ (失去 CO₂); VV 交联于-NH₂ 和残留-NCO 之间; 泡: CO₂ 分散于聚合物中. **26.** (a) 乙酸乙酯; (b) 甲基丙烯酸; (c) 苯乙酰胺. **27.** (a) 甲酸正丙酯; (b) 丙酸甲酯; (c) 乙酸乙酯. **28.** WW, 乙酸苄酯; XX, 苯乙酸甲酯; YY, 氢化肉桂酸, $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$. **29.** 茴香酸乙酯. **30.** ZZ, 乙酸乙烯酯. **31.** (a) 己二酸乙酯; (b) 乙基丙二酸乙酯; 乙酰氨基丙二酸乙酯.

第 二 十 一 章

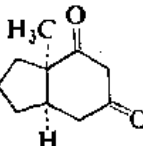
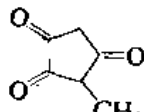
21.1 III, 其中负电荷在氧上, 氧原子最善于容纳电子. **21.3** 负离子的负电荷之离域

作用递减的次序。21.5 负碳离子的形成决定反应速率者：溴代反应，外消旋化，H/D 交换反应。21.6 (b) 难以产生第二个负电荷。21.7 预计外消旋化的速率为交换速率的二倍。21.8 (a) 两个反应都要通过同一个慢步骤(2)即烯醇的形成。21.9(a) HSO_4^- ; (b) H_2O 或 D_2O 。21.11 给出一个醇醛缩合产物的混合物。21.12 亲电试剂是质子化的醛；亲核试剂是烯醇。21.14 逆(反)醇醛缩合反应。21.15 $\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{C}=\text{O}$ 的 π 轨道交盖。(比较图 9.5。) 21.18 1,5-环辛二烯。21.20 (a) γ -氢将是酸性的。21.23 消除反应 \rightarrow 1-和 2-丁烯。21.26 A, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHOPh}$; B, $\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)=\text{CHOPh}$; C, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHO}$;

制醛的一般途径。21.27 D, 1-苯基环戊烯; E, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{PPh}_3$; F, .

21.30 (a) 分子内 Claisen 缩合导致环化; (b) 2-乙酯基环己酮; (c) 2,5-二氧代环己烷-1,4-二羧酸二乙酯。21.32 (b) 2,4-己二酮; (c) 1,3-二苯基-1,3-丙二酮(二苯甲酰基甲烷); (d) 2-(EtOCCO) 环己酮。21.33 (a) PhCOOEt 和 $\text{PhCH}_2\text{COOEt}$; (b) EtOCCCOEt 和 戊二酸二乙酯; (c) 邻苯二甲酸二乙酯和 CH_3COOEt 。21.36 C, 柠檬酸, $(\text{HOOCCH}_2)_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}$ 。

1. 烯丙基苯。2. (e) 甲叉环己烷。3. (a) 无反应; (m) $\text{PhCH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$; (n) $\text{PhCH}=\text{CHOPh}$; (o) PhCH_2CHO 。6. 全为 Claisen 缩合反应。在 (e) 和 (i) 中: 二次相继的缩合反应。7. (b) 不; 产率差; 被其它沾污。12. 从丙酮, 经过异丙叉丙酮。13. (b) 碘仿反应。15. 三次醇醛缩合, 随后通过交叉 Cannizzaro 反应。18. 失水柠檬醛, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}=\text{CHC}(\text{CH}_3)=\text{CHCHO}$, 由 α, β -不饱和醛的 γ -碳原子上的醇醛缩合而成。19. 经由分子内的二点的 Wittig 反应。20. $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOEt} + \text{CH}_3\text{MgI} \rightarrow \text{CH}_4\uparrow + (\text{CH}_3\text{COCHCOOEt})^-\text{Mg}^{2+}\text{I}^-$ 。21. (a) 信息素是 (9Z, 11E)-9, 11-十四碳二烯-1-醇的醋酸酯。(b) C 是个 Z-和 E-非对映异构体的混合物。22. Bombykol, (10E, 12Z)-10, 12-十六碳二烯-1-醇。23. (b) $\text{C}=\text{C}$ 与第二个 $\text{C}=\text{O}$ 共轭; (c) 分子内氢键。

24. L,  M, 。一个三酮。25. (a) a, 烯醇- CH_3 ; b, 酮- CH_3 ; c,

酮- CH_2 -; d, 烯醇- $\text{CH}=\text{}$; e, 烯醇- OH 。比例 a:b 和 2d:c 相等(5.5 和 5.6), 表示 85% 烯醇式。(b) 全部烯醇式; 与环共轭。

第 二 十 二 章

22.4 R^- 迅速转化。22.7 N_2 是离去基团。22.8 保持, 因只有顺式氨基酸能形成内酰胺。

6. (a) 腐胺, 1,4-二氨基丁烷; (b) 尸胺, 1,5-二氨基戊烷。8. NH_3 ; OBr^- ; H^+ 。9. 对映异构体对: a, c, e, f; 一个无旋光性的化合物, b; 无旋光性的顺-反异构体对, d。11. C, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 。Gabriel 合成给出不含 2° 和 3° 的 1° 胺。12. (a) 与 Hofmann 重排相似, $\text{R}'\text{COO}^-$ 离去基代替了 X^- 。13. Hofmann 重排, $\text{R}=\text{NH}_2$ (见 22.12 节)。

第二十三章

23.2 $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{BF}_4^-$. **23.4** 1,3-戊二烯(自1,4-戊二烯的热异构化); 2-甲基-1,3-丁二烯(异戊二烯). **23.9** 进攻酰基碳比进攻硫阻碍小; 磺酸根离子是比羧酸根离子更好的离去基团. **23.10** (a) $\sim\text{NHCH}_2(\text{CH}_2)_n\text{CO}\sim$; (b) 链反应. **23.11** 游离胺活泼得多. **23.13** (a) 正丁基正离子. **23.14** (b) 2-甲基-2-丁烯, 2-甲基-1-丁烯, 叔戊醇. **23.15** 离去基团 $\text{Cl}^- > \text{H}_2\text{O} > \text{OH}^-$. **23.20** (a) 吸电子使重氮离子更亲电. **23.23** (a) 2'-溴-4-羟基-3,4'-二甲基偶氮苯. **23.24** 将由 N,N -二甲基苯胺与某些重氮盐(通常为得自对氨基苯磺酸的 $^-\text{O}_3\text{SC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+$)偶联而成的偶氮化合物进行还原. **23.26** (a) 该未知物为 3° ; (b) 分离, 酸化水溶液.

13. 酰胺键的酸性水解. **16.** 差的离去基团(OH^-)转变成好的离去基团(OTs^-). **17.** PhN_2^+ 的反应类似 $\text{S}_{\text{N}}1$ 型; $p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{N}_2^+$ 的反应类似 $\text{S}_{\text{N}}2$ 型. **22.** 胆碱, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{OH}^-$; 乙酰胆碱, $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{OH}^-$. **23.** 奴弗卡因, $p\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. **24.** D, N -甲基- N -苯基-对甲苯甲酰胺. **25.** Q, 1,3,5,7-环辛四烯. **26.** 泛酸, $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CHOHCONHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$. **27.** W, PhCONHPh ; X, PhNH_2 ; Y, PhCOOH ; (g) 环己酮. **28.** Z, $\text{PhNH}_2^+\text{Cl}^-$. **29.** (a) 正丁胺; (b) N -甲基甲酰胺; (c) 间甲氧基苯胺. **30.** (a) α -苯基乙胺; (b) β -苯基乙胺; (c) 对甲苯胺. **31.** AA, 对乙氧基苯胺; BB, N -乙基苯胺; CC, 米蚩(Michler)酮, 对, 对'-双(二甲胺基)二苯酮.

第二十四章

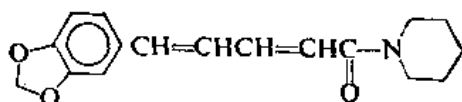
24.1 邻位异构体的分子内氢键, 不受稀释影响. **24.4** 苯; 丙烯, HF. **24.5** 若反应(2), 24.5节, 发生, 它是不可逆的; 因此, 考虑到取代基效应, (2)和(3)是协同的. **24.6** (a) 由H迁移而生成对甲苯甲醛; 对甲苯酚(及甲醛), 通过对甲苯基的迁移; (b) H迁移稍快于对甲苯基. **24.7** H迁移比烷基快得多. **24.8** R基发生1,2-迁移, 保持着构型, 在中间体 $\text{R}_2\text{B}-\text{OOH}$ 中从硼至氧, 置换了 OH^- . **24.12** 苯甲酸对溴苯酯, $p\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{OOC}_6\text{H}_5$. **24.15** (a) $-\text{SO}_3\text{H}$ 基被亲电试剂取代, 此处是硝鎓离子. **24.16** 磺化反应是可逆的: 速率对平衡控制. **24.17** 苯酚, HONO , $7-8^\circ\text{C}$; HNO_3 . **24.20** N. E.

5. 无反应: b, c, f, n. **6.** 仅和 c, p, r, s, t, u 反应. **7.** 仅和 c, h, i, j, k, l, n 反应. **13.** (a) 脂肪族亲核取代反应; (b) 芳香族亲电取代反应. **21.** 非那西汀, $p\text{-CH}_3\text{CONH}$.

$\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$; 香豆满, ; 3-香豆满酮, ; 香芹酚, 2-甲基-5-异丙基苯酚;

百里酚, 5-甲基-2-异丙基苯酚; 己雄酚, 3,4-双(对羟基苯基)己烷. **22.** 肾上腺素, 1-(3,4-二羟基苯基)-2-(N -甲胺基)乙醇. **23.** 水芹醛, 4-异丙基-3,4,5,6-四氢苯甲醛. **24.** Y, 间甲酚. **25.** Z, 对烯丙基苯甲醚; AA, 对丙烯基苯甲醚. **26.** BB, 水杨酸异丙酯.

27. 佳味备醇, 2-甲氧基-5-烯丙基苯酚. 28. 胡椒碱,



29. 大麦芽碱 (Hordenine*), 对-HOC₆H₄CH₂CH₂N(CH₃)₂ 或对-HOC₆H₄CH(CH₃)N(CH₃)₂ (实际为前者). 30. α-萜品醇, 2-(4-甲基-3-环己烯基)-2-丙醇. 31. 松柏醇, 3-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-2-丙烯-7-醇. 32. (a) UU, 一个缩酮和内酯. 33. AAA, 胡椒醇; BBB, 香草醛; CCC, 丁子香酚; DDD, 百里酚; EEE, 异丁子香酚; FFF, 黄樟脑.

第二十五章

25.1 (a) 见 9.15 节; (b) 见 15.19 节. 25.3 (b) 芳香族亲核取代反应; (c) 吸电子.

1. 无反应: b, c, d, e, f, g, k, l, n, o. 2. 无反应: h, i, j, k, m, n, o. 5. (o) C₆H₆ + HC = CMgBr. 外消旋体: f, h, k. 有旋光性: n. 13. 诱导效应, 邻 >> 间 > 对. 14. -N₃⁺

活化分子, 使起亲核取代反应. 15.
$$\text{ArF} + \text{R}_2\text{NH} \rightleftharpoons \text{Ar} \begin{array}{c} \text{F} \\ | \\ \text{NHR}_2 \end{array} \xrightarrow{\text{:B}} \text{Ar} \begin{array}{c} \text{F} \\ | \\ \text{NR}_2 \end{array} \rightarrow \text{ArNR}_2 + \text{F}^-$$

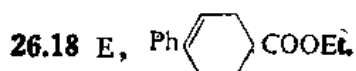
18. (a) 28, N₂; 44, CO₂; 76, 苯炔, C₆H₄; 152, 联苯 ; (b) 邻-氨基

苯甲酸. 19. 四苯基甲烷. 21. . 23. $\text{Ar}^\ominus + \text{Ar}'-\text{Br} \rightleftharpoons \text{Ar}-\text{Br} + \text{Ar}'^\ominus$. 只涉

及卤素邻位带负电荷的负碳离子.

第二十六章

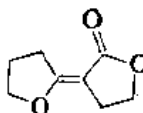
26.3 苄叉丙二酸二乙酯, PhCH=C(COOEt)₂. 26.4 (b) 环己叉乙酸. 26.6 亲核取代反应 (S_N2); 1° > 2° >> 3° (或一点也没有); 不用卤代芳烃. 26.7 (a) CH₃COCH₂·CH₂COOH, γ-酮酸; (b) PhCOCH₂COCH₃, CH₃COCH₂CH₂COCH₃, 都是二酮. 26.9 A, EtOCCOCH(CH₃)COOEt. 26.11 (a) 带电荷一端失去 CO₂. 26.12 生成较稳定的负离子, 2,4,6-(NO₂)₃C₆H₂:⁻. 26.15 生成较稳定的负离子, PhC = C:⁻. 26.17 B, 3-羟基壬酸乙酯.

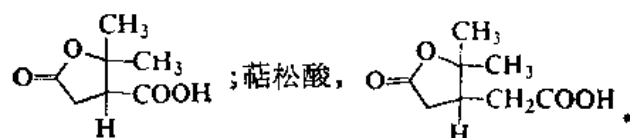


26.22 B, 2-苄叉环戊酮; F, 3-苯基-2,2-二甲基丙醛.

* 原文误为 Hordineae.——译者注

3. 环戊酮, 4. C, 1,3-环己烷二羧酸; F, 1, 4-环己烷二羧酸; H, 丁二酸; J, 1, 2-环丁烷二羧酸. 5. K, 1,5-己二烯; O, 2,5-二甲基环戊烷羧酸. 7. (b) 分子内醇醛缩合; (d) 给出 3-甲基-2-环己烯-1-酮. 11. (a) 逆(反) Claisen 缩合. 13. S, 1-苯

基-3-壬酮. 14. U 是 9-BBN. 16. V, ; W, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$. 17. 橙花叔醇, $\text{RCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{CH}=\text{CH}_2$. 18. 薄荷酮, 2-异丙基-5-甲基环己酮. 19. 樟脑酮酸, $\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOH})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$. 20. 芸香酸,

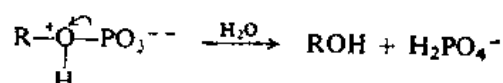


21. 磷酸二氢根, H_2PO_4^- , 比 OH^- 较好的离去基团.

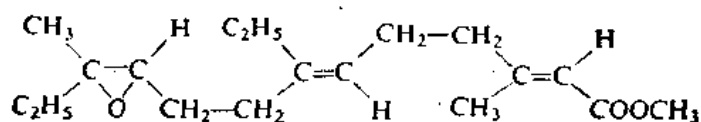
第二十七章

27.1 失羧脂肪酸可能是石油烃的前身. 27.2 (a) 异戊二烯单元; (b) 石油很可能来自绿色植物. 27.3 桐油富含桐酸 (3 个双键). 27.4 烷氧基是差的离去基团. 27.5 维持躯体较冷部位细胞膜的半液态性.

1. 神经酸, 顺-或反- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$ (实际是反式). 2. 酯交换反应导致酰基在甘油酯分子之间更混乱的分布. 3. 杂化的(烯丙基)自由基是中间体. 4. 2, 4- $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}^-$ 是个好的离去基团. 5. 鲸蜡, 正十六烷酸正十六烷基酯. 6. 成为偶极离子的一价负离子或同时伴有质子的一价负离子的断裂最容易, 这是由于 (a) 烷氧基的质子化和 (b) 在其它氧原子上的双倍负电荷:



7. 异油酸, 顺- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$. 8. Corynomycolenic acid, 即顺- $n\text{-C}_{15}\text{H}_{31}\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{CHOH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_{13}$. 9. 结核硬脂酸, 10-甲基十八烷酸. 10. C_{27} -结核菌烯酸, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}-(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$. 11. CC, 硬脂酸; DD, 2-甲基-十七烷酸. 12. 保幼激素,

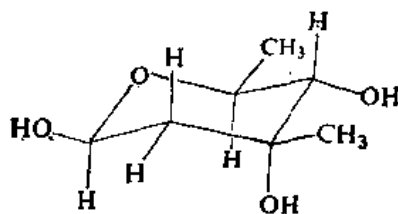


第二十八章

28.2 28.11 节式 I-VIII. 28.3 (a) 3; (b) 8. 28.4 葡萄糖 + $5\text{HIO}_4 \rightarrow 5\text{HCOOH} + \text{HCHO}$. 28.5 A, 葡萄糖酸; B, 葡萄糖醇; C, 葡萄糖二酸; D, 葡萄糖醛酸. 28.6 果糖、醛糖 \rightarrow 脎 \rightarrow 邻酮醛糖 \rightarrow 2-酮糖. 28.7 C-3, C-4 和 C-5 构型相同. 28.8 醛糖醇.

28.9 (a) 2 个丁糖; (b) 4 个戊糖, 8 个己糖(见问题 28.2); (c) 最下面的手征性碳有个位于右边的 OH. 28.10 有一个产物 (*S, S*) 将是有旋光性的, 一个是无旋光性的(内消旋). 28.11 I, (+)-阿洛糖; II, (+)-阿卓糖; VI, (-)-艾杜糖; VII, (+)-半乳糖; VIII, (+)-塔罗糖. 28.15 (a) *R*; (b) *R*; (c) *S*; (d) *R*. 28.16 (*S*)-(+)-2-丁醇. 28.17 (a) *S, S*-; (b) *R, R*-; (c) *R, S*-. 28.18 (b) 1:3; (c) *L*-系中有利的异构体是 *D*-系中有利的异构体的镜像. 28.19 *L*-(+)-古罗糖. 28.20 (a) 36.2% α , 63.8% β . 28.22 C-1 发生乙酰化生成非对映异构体(异头物). 28.23 (a) CH_3OH , HOOCCHO , 及 *D*-甘油酸. 28.24 HCHO 代替 HCOOH . 28.25 (a) 六员环; (b) HCOOH , $\text{OHC}-\text{CHO}$, 和 HOCH_2CHO . 28.26 (a) 六员环; (b) 对映异构体. 28.27 (a) 五员环; (b) 有旋光性的, *L* 族; (c) 对映异构体.

4. E 和 E', 阿洛糖醇和半乳糖醇; F, 葡糖醇(或古罗糖醇); H, 葡糖醇(或古罗糖醇); I 和 I', 阿洛糖醇和半乳糖醇; N, 核糖醇; O, 阿糖醇(或来苏糖醇). 5. (a) P, 葡糖醛酸的糖苷; (d) $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_2\text{COCOOH}$. 6. 在与 Ca^{2+} 反应以前决定反应的一步涉及 OH^- : 夺取质子可能导致烯二醇的生成. 7. (a) 5 个碳, 五员环; (b) C-1 和 C-4; (c) Q, 甲基 α -*D*-呋喃阿糖苷. 8. 水杨苷, 邻-(羟甲基)苯基 β -*D*-吡喃葡糖苷. 9. Bio-inonose, 五羟基环己酮, 其中相继的 -OH 基彼此互为反式. 11. (a) T, *D*-核糖; U, *D*-阿糖; (b) 3-磷酸酯. 12. Z 和 AA 是缩酮: Z, 丙酮架桥于 C-1, C-2 间和 C-5, C-6 间的呋喃糖; AA, 丙酮架桥于 C-1, C-2 间的吡喃糖. 14. $\text{S}_{\text{N}}1$ 型, 同时分出较稳定的氧鎓离子(见 18.14 节). 15. (a) 在 C-1 上的质子被两个氧去屏蔽最甚. (b) JJ, β -异头物; KK, α -异头物; (c) LL, β -异头物; MM, α -异头物; (d) NN, α -甘露糖; OO, β -甘露糖; PP, β -葡萄糖; QQ, α -葡萄糖. 16. *L*-(+)-Myca. rose, (e) α -糖苷; (f) β -异头物. 17. (a) 异头效应(见 28.20 节)



Mycarose

稳定了 α -异头物; (b) 异头效应稳定了二竖键氯. 18. (a) 立体化学上, 两者都不是; 异头效应有利于 C-1 上的竖键 OAc; (b) 什么也没有说明: 在两种构象中, 两个 OAc 是横键的, 两个是竖键的; (c) e:a 峰面积比, 若 C-1 的 OAc 都是竖键时, 为 2:1. 当一半为竖键时, 为 1:1. 当没有一个是竖键时, 为 0.5:1. 比率 1.46:1.00 表明在 78% 分子中 C-1 OAc 是竖键的.

第二十九章

29.1 只在还原性葡萄糖的 C-1 处有差别. 29.2 甲氧基乙酸及二-O-甲基-*D*-甘油酸. 29.3 2,3,4,6-四-及 2,3,6-三-O-甲基-*D*-葡萄糖. 29.4 *D*-葡萄糖及 *D*-赤藓糖;

表明在 C-4 与另一环相连。29.6 除在最初的三个式子中有 β -连结外, 与图 29.1 一样。29.7 2, 3, 4, 6-四-O-甲基-D-半乳糖及 2, 3, 5, 6-四甲基-D-葡萄糖。29.8 D-半乳糖及 D-赤藓糖。29.9 $(-92.4^\circ + 52.7^\circ)/2 = -19.9^\circ$ 。29.10 $C_{12}H_{20}O_{10}$, 非还原性。29.11 蔗糖是个 α -葡萄糖苷。29.12 D-O-甲基-L-及 D-酒石酸。29.13 1 (0.025%); 3 (0.075%); 9 (0.225%)。29.14 (a) 一个大基团在竖键上。29.15 (a) 每分子直链淀粉为三分子 HCOOH; (b) HCOOH 摩尔数/3 = 直链淀粉摩尔数; 直链淀粉重量/直链淀粉摩尔数 = 直链淀粉分子量; 直链淀粉分子量/每个葡萄糖单元的重量 (162) = 每个直链淀粉分子的葡萄糖单元; (c) 980。29.16 一种聚 α -D-吡喃葡萄糖苷; 形成链的单元, 连接于 C-1 和 C-6; 链连接单元, 连接于 C-1, C-3 和 C-6; 链终止单元, 连接于 C-1。29.17 一种聚 β -D-吡喃木糖苷; 链形成单元, 连接于 C-1 和 C-4; 链连接单元, 连接于 C-1, C-3 和 C-4; 链终止单元, 连接于 C-1。29.19 离子性的磷酸根端。29.20 α : 环己烯; β : PhF; γ : 葱。

1. 龙胆二糖, 6-O-(β -D-吡喃葡萄糖基)-D-吡喃葡萄糖。2. (a) 海藻糖, α -D-吡喃葡萄糖基- α -D-吡喃葡萄糖苷; (b) 异海藻糖, α -D-吡喃葡萄糖基- β -D-吡喃葡萄糖苷; 新海藻糖, β -D-吡喃葡萄糖基- β -D-吡喃葡萄糖苷。4. 棉子糖(蜜三糖), α -D-半乳糖基单元连接在蔗糖的葡萄糖单元的 C-6 上; 蜜二糖, 6-O-(α -D-吡喃半乳糖基)-D-吡喃葡萄糖。5. (a) 松三糖, α -D-吡喃葡萄糖基单元连接在蔗糖的果糖单元的 C-3 上; 松二糖, 3-O-(α -D-吡喃葡萄糖基)-D-呋喃果糖。6. 潘糖, α -D-吡喃葡萄糖基单元连接在麦芽糖非还原部分的 C-6 上; 异麦芽糖, 6-O-(α -D-吡喃葡萄糖基)-D-吡喃葡萄糖。7. (b) D-葡萄糖醛酸; (c) D-木糖。9. B, 呋喃; C, 四氢呋喃(12.8 节); E, $N \equiv C(CH_2)_4C \equiv N$, 糠醛(35.3 节) 12. I, D- $CH_2OHCHOHCHOHCOOH$; J, $HOOCCHO$ 。13. (a) 每个纤维素分子有三分子 HCOOH; (c) 1390 个葡萄糖单元。

第 三 十 章

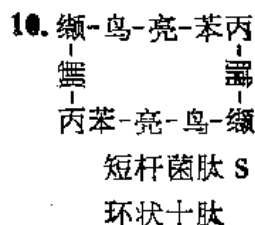
30.1 $-NH_2 > -COO^-$; 质子移至 $-NH_2$ 生成 $^+H_3NCHRCOO^-$ 。30.2 $-COOH > -NH_2$; $-COOH$ 放出质子生成 $^+H_3NCHRCOO^-$ 。30.5 (a) 在酸一边; (b) 在碱一边; (c) 比甘氨酸的更偏酸和偏碱。30.8 四个异构体。30.9 胱, 羟赖, 羟脯, 异亮。30.11 丙氨酸的中间体是 $CH_3CH(NH_2)CN$ 。30.12 A, $(CH_3)_2CHCH(COOEt)COCOOEt$; B, $(CH_3)_2CHCH_2COCOOEt$ 。30.15 (a) 22.4 毫升; (b) 44.8 毫升; (c) 无 N_2 。30.16 最低分子量 = 114; 可能是缬氨酸。30.19 蛙精蛋白, 丙精, 甘, 异亮脯, 丝, 缬。30.20 和实验式一样(前题)。30.21 70300。30.22 (a) 16700; (b) 4。30.23 一个磺酰胺, 它比碳酸胺更难以水解(见 23.7 节)。30.25 (a) $-COOH \longrightarrow -CH_2OH$; (b) $-COOH \longrightarrow$

$$-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow NHNH_2 \end{array}$$
 一个酰肼。30.26 (a) 苯丙-缬-天冬-谷-组; (b) 组-亮-半胱-甘-丝-组-亮; (c) 酪-亮-缬-半胱-甘-谷-精-甘-苯丙-苯丙。30.27 (a) Cbz*-甘-丙, $SOCl_2$; 苯丙; H_2 , Pb. (b) $PhCH_2OCOCl$, 丙; $SOCl_2$; 甘; H_2 , Pd。30.28 在化合物 A 中, 聚苯

* Cbz = 苄氧羰基。——译者注

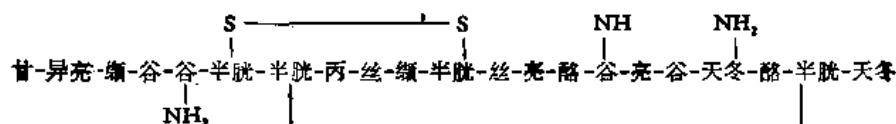
乙烯的环上接有一 CH_2Cl 基;在化合物G中,则有一 CH_2Br 基。

2. D, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{COO}^-$. 3. (a) 二酮哌嗪, 环状二酰胺. (b) 不饱和酸; (c) γ -内酰胺, 五员环酰胺; (d) δ -内酰胺, 六员环酰胺. 5. (a) 甜菜碱, $^+(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{COO}^-$; [(b) 葫芦巴碱, *N*-甲基吡啶-3-羧酸内盐(偶极离子).] 6. 溶剂的极性降低;有机分子的亲水部分从它们的分子束中出来. 8. 最低分子量=13000;至少有一个 Fe 原子和 6 个 S 原子. 9. (a) 大约 32 个 CONH_2 基; (b) 肽键加上一 CONH_2 基有 395—398 个; (c) 367—370 个氨基酸残基。

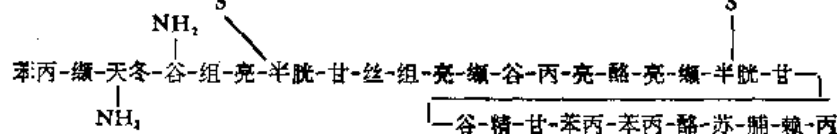


11. 牛胰岛素:

A 链:



B 链:



(g) 从赖氨酸的 ϵ -氨基得到 $\text{DNP-NH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{COO}^-$. 如果赖氨酸已处于末端, 将得到它的双 DNP 衍生物而不是 DNP-苯丙。

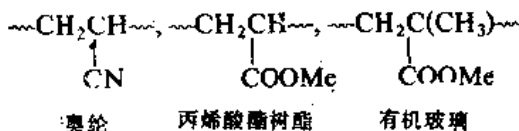
第三十一章

1. CO_2 在反应(1)中变成丙二酰—CoA 的 COOH 基(见 31.7 节);它就是在反应 4 中失去的碳. 2. 缓慢地形成一个四面体中间体(决定速率的步骤)(见 20.17 节), 继以很快失去 OR 或 SR 的反应. 3. (b) 鸟嘌呤和胞嘧啶, 每对三个氢键;腺嘌呤和胸腺嘧啶, 只有两个氢键. 4. (a) 在酯和草酰乙酸酯的酮基之间的类似于醇醛缩合的缩合反应. (b) 在酯和乙酰基乙酰辅酶 A 的酮基之间的类似于醇醛缩合的缩合反应;经由负氢离子转移的从酯到 1° 醇的还原反应. 5. 脂肪酸的生物氧化反应从羧基端每次脱去两个碳, 即“ β -氧化反应”. 6. 逆(反向)醇醛缩合反应. 7. 远紫外. 8. 单股螺旋. 9. 将生成两种不同的 RNA, 因而得两组不同的氨基酸。

第三十二章

32.2 A, $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$; B, $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; C, $\text{PhCH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$.

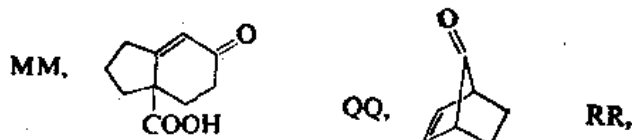
32.4 (d)



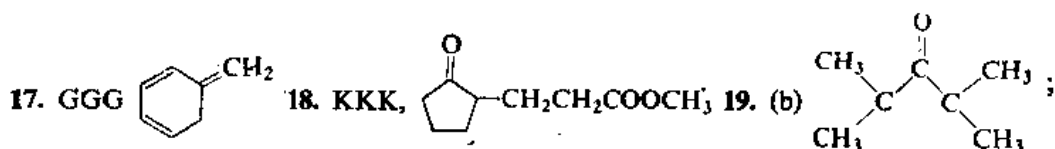
32.6 都比 I 不稳定, 32.7 一个酰胺

32.8 二次相继的亲核加成反应. 32.9 二次相继的亲核加成反应. 32.10 B, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$; D, δ -酮己酸; E, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOEt})_2$; F, $\text{PhCH}(\text{CH}_2\text{COPh})_2$; H, $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$; I, $\text{EtOOCCH}=\text{C}(\text{COOEt})\text{CH}(\text{COOEt})\text{COCH}_3$; J, $\text{HOOCCH}=\text{C}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$. 32.11 (a) K, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{COOEt})_2$; (c) 戊二酸. 32.15 (c) 不能形成亚铵离子. 32.16 1,4-二苯基-1,3-丁二烯+马来酐; 1,3-丁二烯+2-环戊烯酮; 1,3-丁二烯(2 摩尔). 32.17 (a) 3-乙氧基-1,3-戊二烯+对苯醌; (b) 5-甲氧基-2-甲基-1,4-苯醌+1,3-丁二烯. 32.18 是一种“烯醇”比“酮”稳定的情况. 32.19 (a) 容易氧化; (b) 容易还原. 32.20 对亚硝基苯酚进行酮-烯醇式互变异构生成单脒.

3. (a) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{CN})\text{COOC}_2\text{H}_5$; (f) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{COOEt})\text{COCH}_3$; (h) $(\text{EtOOC})_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{COOEt})_2$; (j) $\text{O}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOMe}$; (l) $\text{O}_2\text{NC}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_3$; (m) $\text{Cl}_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$. 5. A, $(\text{EtOOC})_2\text{CHCHPh}-\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CHPhCH}(\text{COOEt})_2$; B, $(\text{EtOOC})_2\text{CHCHPhCH}_2\text{COCH}=\text{CHPh}$; C, 4,4-二乙氧基-3,5-二苯基环己酮. 6. (d) 4-乙酰基环己烯; (g) 5-硝基-4-苯基环己烯; (h) 1,4-二氢-9,10-蒽醌. 7. (a) 1,3,5-己三烯+马来酐; (b) 1,4-二甲基-1,3-环己二烯+马来酐; (c) 1,3-丁二烯+苯叉丙酮; (d) 1,3-丁二烯+乙炔二羧酸; (e) 1,3-环戊二烯+对苯醌; (f) 1,1'-联环己烯(见习题 6(b))+1,4-萘醌(见习题 6(h)); (g) 1,3-环戊二烯+巴豆醛; (h) 1,3-环己二烯+甲基乙烯基酮; (i) 1,3-环戊二烯(2 摩). 8. 同式加成. 9. (a) 外消旋体; (b) 内消旋; (c) 2 个内消旋; (d) 内消旋. 11. H_2O 的共轭加成, 然后逆-醇醛缩合. 12. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COCH}_3$, 4-苯基-2-己酮. 13. N, 甘油醛; P, 乌头酸, $\text{HOOCCH}=\text{C}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$; R, 均丙三羧酸, $\text{HOOCCH}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$; S, “四环酮”, 四苯基环戊二烯酮; U, 四苯基邻苯二甲酸酐; W, 五苯基苯; BB, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$; DD, $\text{CH}_3\text{CHOHC}\equiv\text{CCH}_3$; EE, $\text{CH}_3\text{COC}\equiv\text{CCH}_3$; FF, 乙酰丙酮; GG, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOOH}$; JJ, $\text{HOOCCH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOH}$;



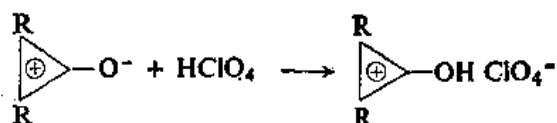
$\text{CH}_3\text{CONHC}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$; VV, $\text{CH}_3\text{CONHC}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{NHCOCH}_3$; XX, $\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$; BBB, $^+\text{H}_3\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CHClCOO}^-$. 16. IV 是对的.



是中间体, 22. 中间体芳炔: 去氢环戊二烯负离子。

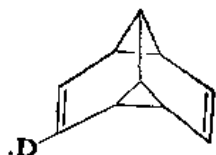
第三十三章

33.1 先是单价阳离子; 随后是带有 2π 电子的芳香性二价阳离子。33.2 (a) 芳香性带有 2π 电子:

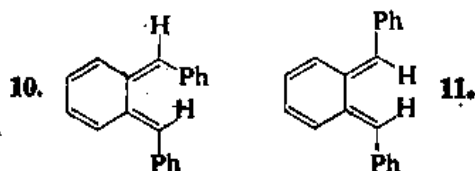


33.3 (a) 顺旋闭环: I 或 III \longrightarrow 反式, II \longrightarrow 顺式; (b) 对旋闭环; I 或 III \longrightarrow 顺式; II \longrightarrow 反式。33.4 (a) ϕ_1 ; 2π 电子; (b) $4n+2$; 对旋(热); (c) $4n$ 顺旋(热); (d) 正离子, $4n$, 顺旋(热)。33.5 (a) 对旋开环, (b) 对旋闭环; (c) 对旋闭环; 顺旋开环; 对旋开环; (d) 顺旋开环 ($4e$); 对旋闭环 ($6e$); (e) 正离子 ($2e$) 的对旋开环, 然后与水化合; (f) 质子化的酮类似一个戊二烯正离子, 带有 4π 电子; 顺旋闭环。33.6 经过环丁烯, 顺旋闭环和开环。33.7 (a) 顺-3,6-二甲基环己烯; $[4+2]$; (c) 苯基彼此是顺式(顺式加成), 对酞桥是反式(内型反应); (d), (e), (f), 都为四甲基环丁烷; 在 D 中, 一个甲基对另三个甲基是反式。33.8 (a) Diels-Alder; 逆-Diels-Alder; (b) 内型不是外型。33.9 (a) $[4+2]$, 不是 $[6+2]$; (b) 光化学(分子内部)同面, 同面 $[2+2]$; (c) 同面, 同面 $[6+4]$; (d) 同面, 同面 $[8+2]$; (e) 同面, 异面 $[14+2]$ 。33.10 (a) 同面 $[1,5]$ -H 到三角形碳的任一面; (b) $[1,5]$ -D; 不是 $[1,3]$ -D 或 $[1,7]$ -D; (c) $[1,3]$ -C (同面), 迁移 C 处转化。

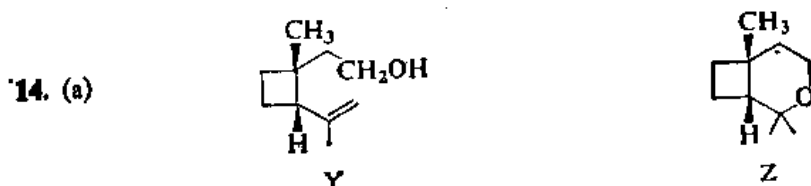
1. (a) 酚; 不; (b) 偶极结构是芳香性的, 6 个 π 电子(与问题 33.2 的答案比较)(d) 分子内 H—键。2. (a) 顺旋开环 ($4e$); $[1,5]$ -H. 同面; (b) 顺旋开环 ($4e$); 对旋闭环 ($6e$) (c) $[1,7]$ -C 同面和对旋闭环 ($4e$); $[1,7]$ -H 同面; (d) $[4+4]$ 同面, 同面; 逆 $[4+2]$ 同面, 同面(可能是加热的); (e) 烯丙基正离子 (2π 电子) 进行 $[4+2]$ 环加成, 接着失去质子; (f) 在一系列同面 $[1,5]$ -C 迁移中桥沿着环进行移动。 (g) 分子内同式 $[4+2]$ 环加成反应。3. (a) A, 反-7,8-二烷基-顺, 顺, 顺-环辛-1,3,5-三烯; (b) C, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$; (c) D, 9-甲基-9-乙基-反, 顺, 顺, 顺-环壬-1,3,5,7-四烯; 两种可能的转动都发生对旋闭环; (d) E, 顺-二环 $[5,2,0]$ 壬-8-烯; F, 顺, 反-环壬-1,3-二烯; G, 反-二环 $[5,2,0]$ 壬-8-烯。4. 对称允许同旋开环在二环化合物的几何原理上是不可能的; 反应可能不是协同的。5. K, 顺-二环 $[4,2,0]$ 辛-2,4-二烯; L, Diels-Alder 加成物, 它进行逆 Diels-Alder。6. (a) $[1,2]$ 同面 σ 迁移; π 骨架是乙烯基自由基正离子; HOMO 是 π ; 预示在迁移基团中保持构型; (b) π 骨架是双烯游离基正离子, HOMO 是 ϕ_2 ; 预示在迁移基团中发生转化。7. 对称-禁阻。8.



9. (a) 苯和二烯的[4 + 2]环加成; (b) [2 + 2] 热环加成对称-禁阻反应不是协同的; 可能经过双游离基。10.



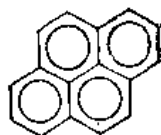
11. (a) 内消旋 2,5-二溴己烷给出顺式-VII (图 33.26); 外消旋 2,5-二溴己烷给出反式-VII; 顺式-VII 包含四个非等性烯键氢; 反式 VII, 两对等性氢。12 (a) M和N是位置异构体。两者都从顺式外型加成得来; O和P是位置异构体; (b) 逆 Diels-Alder 反应。13. (a) (在图33.19中从左到右加以编号)二烯的 C-3 和烯的 C-3 两个并不形成键的碳原子的瓣间交叠。(b) 相当于 (a) 中的那些瓣是反相的。



(b) 分子内溶剂汞化作用只对顺式异构体是可能的。15. (a) 允许的热顺旋开环 (4e) 将给出不可能有张力的顺, 顺, 反-环己-1,3,5-三烯; (b) 允许的异面[1,3]-H 迁移, 在几何上不可能。16. (a) 顺旋开环 (6e) [1,7]-H 异面迁移; (c) 顺旋闭环 (6e); [1,7]-H 异面迁移; (c) 对旋闭环。17. (a) 经过顺, 顺, 顺, 顺, 顺-环癸-1,3,5,7,9-五烯; (b) 10个 π 电子符合 Hückel 规则, 但由于位阻原因, 显然不十分稳定。

第三十四章

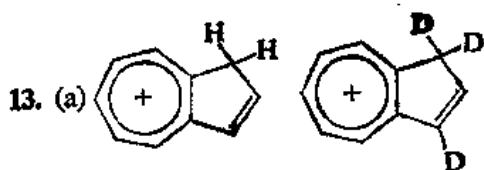
34.1 2; 10; 14. 34.3 (b) 反-十氢萘较稳定; 每个环上的大基团 (另一个环) 都是横键; (c) 顺式加成, 受速度控制的; 反式加成, 受平衡控制。34.4 苄基氢取代反应; 消除 HBr 生成共轭烯基苯; 苄基-烯丙基取代反应; 经过消除反应生成芳香环。34.5 (a) 卡达烯, 4-异丙基-1,6-二甲基萘; (b) Cadinene 具有卡达烯同样的碳架, 遵循异戊二烯规则。34.8 (a) 通过芳炔化合物; (b) 胺直接取代-F; (c) 直接取代和消除-加成反应都发生。34.9 1,2,4-苯三甲酸; 1,2,3-苯三甲酸。34.17 钝化的酰基被变成了活化的烃基。34.19 菲 (见 34.19 节及图 34.3)。34.20 23 千卡/摩尔; 31 千卡/摩尔。34.22 (a) 四氢产物最稳定; (b) 可逆的磺化反应产生较稳定的产物。34.24 (a) 1-硝基-9,10-蒽醌; (b) 5-硝基-2-甲基-9,10-蒽醌; (b) 5-硝基-2-甲基-9,10-蒽醌 (带一些 8-硝基异构体)。34.29 比



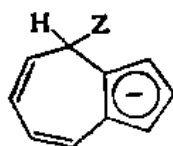
3. 1-,5-,及8-硝基-2-甲基萘. 5. F, 菲. 7. G, 1,2-苯并蒽; H, 蒽. 8. α -萘酚.
9. (a) Diels-Alder; (c) J, 内消旋; K, 外消旋化合物. 10. (d) β -萘满酮 (2-氧代-1,2,3,4-四氢萘). 11. (a) 1,6-环癸二酮; (b) 二环不饱和酮, 一个七员环, 一个五员环.



每一环中有6个 π 电子. (b) 从七员环向五员环; 被 C-Cl 偶极所增强.



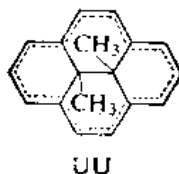
(b) 七员环的芳香性保留下来. 在 C-1 位上质子化; 中和时得萘. (c) 通过亲电取代反应在 C-1 位及 C-3 位氟化, C-1 位上的再氟化可与 (b) 的质子化相比; 中和时预料生成 1,3-二氟萘; (d) 在 C-1 位. 14. 七员环上起亲核取代反应, 在 C-4 位;



保留五员环的芳香性, 七员环中共轭. 15. 优达烯, 7-异丙基-1-甲基萘. 16. Y, 2, 2', 3, 3', 5, 5'-六氯-6, 6'-二羟基二苯甲烷; CC, 3, 4'-二甲基联苯; FF, 16.16 节的化合物 I; HH, 四苯基甲烷; II, 1, 3, 5-三苯基苯. 17. $-N^+$ 使分子活化以便进行芳香族亲核取代反应. 18. (a) JJ, 菲的 9-位及 10-位间的亚甲基桥; (b) 在正戊烷中亚甲基的任意插入; (c) 三个插入产物及一个加成产物. 19. KK,



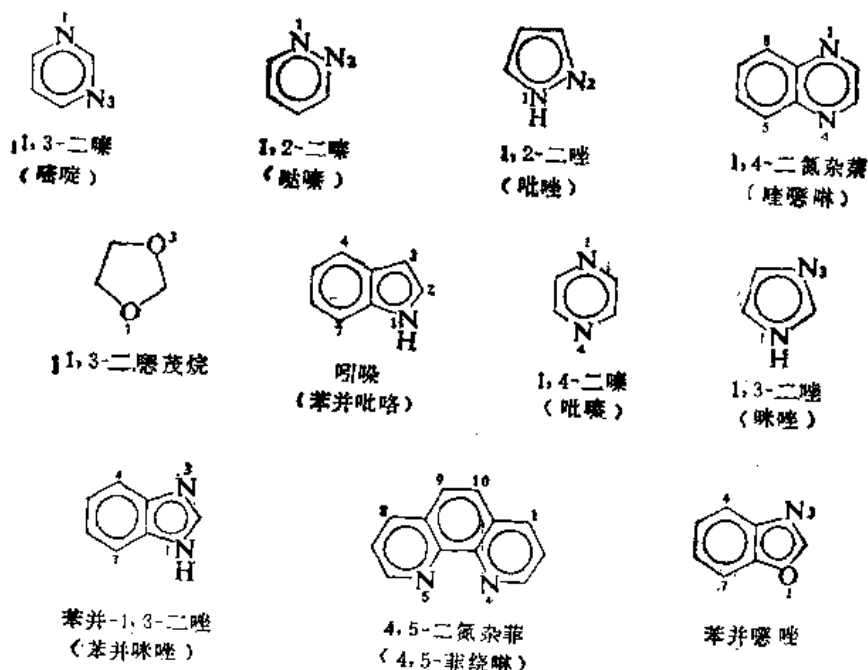
每个环有6个 π 电子. 20. (a) 通过芳炔化合物; (b) 直接取代伴随消除-加成反应. 氟化物形成苯炔的活性最差(25.14 节), 对直接取代反应最活泼(25.12 节). 六氢吡啶将平衡(1)向左移, 倾向于抑制芳炔形成. 21. UU 是芳香性的, 带14个 π 电子. 甲基质子在芳香环内; 见图 17.9.



第三十五章

35.1 B, $[-CH(COOEt)COCH_3]_2$. **35.3** $-COOH$ 使环钝化. **35.4** 起始物的两个单元通过一个 $-CH_2-$ 基在 5 位上连接起来. **35.5** 糠酸钠和糠醇 (Cannizzaro 反应). **35.10** 古液碱, 2-丙酮基-N-甲基四氢吡咯; 古液酸, N-甲基-2-四氢吡啶羧酸. **35.11** 定位作用(“对位”)受致活的 $-NH_2$ 基控制. **35.13** 胺 > 亚胺 > 腈. **35.18** 哌啶, 一种 2° 胺, 自身会被酰化. **35.23** (a) 8-硝基喹啉; (b) 8-羟基喹啉(8-喹啉酚); (c) 4, 5-二氮杂菲; (d) 1, 5-二氮杂菲; (e) 6-甲基喹啉. **35.28** 亲电芳香取代或酸催化羰基上的亲核加成, 取决于着眼点.

1. 无反应: c, h, i, j. **3.** 二氢吡咯在 C-3 和 C-4 之间有双键. **4.** C, 丙酮基丙酮. **5.** 吡吩, 具有血红素同样的环架 (见 30.15 节). **6.** D, 2-COOH; E, 3-COOH; F, 4-COOH. **7.** (a) 5-或 7-甲基喹啉; (b) G, 7-甲基喹啉. **9.** (e) Perkin 反应; (g) Reimer-Tiemann 反应. **10.** (母环体系见下) I, 2, 4, 6-三羟基-1, 3-二噁; K, 3, 6-二甲基-1, 2-二噁; L, 3, 5-二甲基-1, 2-二噁; M, 2, 3-二甲基-1, 4-二氮杂萘; N, 1, 3-二噁茂-2-酮(碳酸乙二醇酯); P, 3-吡啶酚; R, 2, 5-二甲基-1, 4-二噁; S, 1, 3-四氢化二氮杂茂-2-酮(2-咪唑烷酮, 乙撑脲); T, 4, 5-苯并-2-甲基-1, 3-二噁(2-甲基苯并咪唑); W, 2, 4-二羟基喹啉; BB, 1, 2-四氢化二氮杂茂-3-酮(3-吡唑烷酮); CC, 4, 5-二氮杂菲; GG, 2, 3 与 3', 2' 稠合的两个吡啶单元; HH, N-甲基-1, 2, 3, 4-四氢喹啉; II, 2-苯基苯并噁唑; JJ, II 的苯环完全被氢化者.



11. LL, 3,4- $(CH_3O)_2C_6H_3CH_2CH_2NH_2$; NN, 3,4- $(CH_3O)_2C_6H_3CH_2COCl$; OO, 酰胺; PP, 一种 1-取代-7,8-二甲氧基-3,4-二氢异喹啉; 罂粟碱, 相应的取代异喹啉. **12.** VV, $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2CH_2CHBrCH_3$; XX, 8-氨基-6-甲氧基喹啉; 扑疟母星, XX 的 8-氨基

被 VV 烷基化。13. 烟碱, 2-(3-吡啶基)-N-甲基四氢吡咯。14. DDD, 邻羟基苄叉苯乙酮; (c) 氧提供一对电子以完成一芳香六隅体。15. 托品酸, 2-COOH-5-CH₂COOH-N-甲基四氢吡咯。17. 假托品具有横键—OH, 是较稳定的。18. (a) 四氢烟酸, 1, 2, 5, 6-四氢-3-吡啶羧酸; 槟榔碱, N-甲基四氢烟酸; (b) 烟酸。19. UUU, 乙基-正丙基-正丁基-正己基甲烷的一个对映异构体; 手征性未必一定导致显著的旋光活性(见 4.13 节)。20. 脂肪族 NH₂ > “吡啶” N > “吡咯” NH。21. 偶极离子失去 CO₂。