

ORGANIC CHEMISTRY

有机化学

复习指南与习题精选

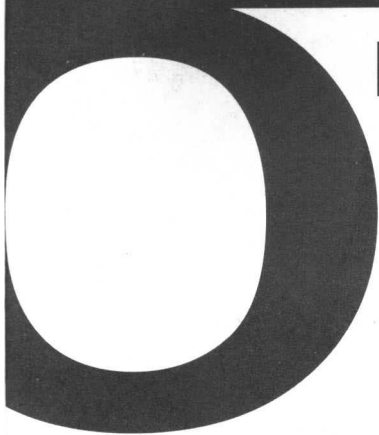
(供药学专业使用)

芦金荣 主编 倪沛洲 主审

■ 全国高等学校药学类专业规划教材
《有机化学》(第5版, 倪沛洲主编)
配套学习辅导用书



化学工业出版社
生物·医药出版分社



ORGANIC CHEMISTRY

有机化学

复习指南与习题精选

(供药学专业使用)

芦金荣 主编 倪沛洲 主审



化学工业出版社
生物·医药出版分社

· 北 京 ·



本书是根据药学专业有机化学的教学要求和作者多年来从事有机化学的教学经验编写而成的一本学习用书和考研指导书。

全书共7章。其中,第1章至第3章总结复习了有机化学的基本知识和基本理论;第4章至第6章主要介绍了基本知识和基本理论在有机合成和结构推导等方面的应用,并对有机化学中涉及到的反应机理进行了总结和剖析;第7章重点归纳了有机化学实验方面的内容。书中每一章都由考点指南(理论讲解和归纳)、例题解析和同步练习组成。考点指南简明扼要,重点突出;例题解析从分析各题的考查点出发,给出了解题的思路和技巧;同步练习通过大量习题,起到巩固知识、拓宽思路、强化的作用,同时还给出了答案,供考生自检。书后还提供了中国药科大学近10年来的硕士研究生入学考试真题,并附有部分答案。

本书内容全面,重点突出,可供参加高等院校医学、药学、化学化工及生物学等相关专业硕士研究生入学考试的考生使用,也可供相关专业的学生总结复习有机化学课程之用。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学复习指南与习题精选/芦金荣主编. —北京:
化学工业出版社, 2007.1

(供药学专业使用)

ISBN 978-7-5025-9548-7

I. 有… II. 芦… III. 有机化学-高等学校-教学参
考资料 IV. 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 125171 号

有机化学复习指南与习题精选

(供药学专业使用)

芦金荣 主编

倪沛洲 主审

责任编辑: 杨燕玲 孙小芳 余晓捷

文字编辑: 李姿娇

责任校对: 顾淑云 宋 夏

封面设计: 尹琳琳

*

化学工业出版社 出版发行
生物·医药出版分社

(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码 100011)

购书咨询: (010)64518888

购书传真: (010)64519686

售后服务: (010)64518899

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 20½ 字数 616 千字

2007年1月第1版 2007年1月北京第1次印刷

ISBN 978-7-5025-9548-7

定 价: 35.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

前 言

有机化学是全国高等院校化学化工、医学、药学及生物学等相关专业硕士研究生入学考试必考的一门专业基础课程。笔者根据药学专业有机化学的教学要求和多年来的教学经验编写了本书,以帮助广大考生提高考研复习效果。

全书共分7章。其中,第1章至第3章主要帮助考生复习有机化学的基本知识和基本理论,多以图式或表格与文字说明相结合的方式总结和归纳有关内容,力求简明扼要、重点突出。第4章至第6章主要是基本知识和基本理论在有机合成和结构测定等方面的应用,并对有机化学中涉及到的反应机理进行了总结和剖析。第7章重点归纳了有机化学实验方面的内容,包括基本操作实验和合成实验两大部分。每章均由考点指南、例题解析及同步练习组成。例题和同步练习题的题型与硕士研究生入学考试的题型类似,其分布是:第1章和第3章分别是概念题和完成反应式,第2章是化合物命名题,第4章至第6章分别是推测结构、推测反应机理和合成题。例题解析中所选用的例题有一定的难度和深度,我们从分析各题的考查点出发,给出解题的思路和技巧,着重提高考生分析问题和解决问题的能力。同步练习题题量较多,以起到巩固、拓宽、贯通、强化的作用。另外所给出的题目力求既照顾深度也照顾广度,以满足不同层次考生的需求,同时给出了参考答案。

例题解析及同步练习以中国药科大学及沈阳药科大学近年硕士研究生入学考试试题为主,同时选取了其他院校及科研院所的部分试题及国内外近期出版的专著。另外,在附录中,我们提供了1992~2002年(双年度)和2003~2006年中国药科大学的全真试题,并给出了部分答案。

本书是在中国药科大学有机化学教研室全体教师多年教学实践的基础上编写而成的,编写过程中得到了王礼琛、陆涛、唐伟方等老师的帮助和指导,施欣忠老师对本书进行了精心校阅,在此表示感谢。全书由倪沛洲教授精心审阅,谨致衷心谢意!

参加本书编写工作的有中国药科大学芦金荣(编写第1、3、5章)、陈继俊(编写第2、7章及历年考题解答)、任进知(编写第4、6章)等三位同志。

尽管编者尽最大努力避免错误,但限于编者的水平,书中疏漏及不当之处在所难免,敬请读者批评指正。

编 者
2006年8月

目 录

第 1 章 有机化合物结构和性质关系中的有关概念	1
1.1 同分异构体	1
考点指南	1
例题解析	9
同步练习	13
1.2 取代基效应	16
考点指南	16
同步练习	19
1.3 物理性质	20
考点指南	20
同步练习	21
1.4 酸和碱	22
考点指南	22
例题解析	27
同步练习	29
1.5 活性中间体	30
考点指南	30
例题解析	34
同步练习	35
1.6 非苯芳烃	36
考点指南	36
例题解析	36
同步练习	37
第 2 章 有机化合物的命名	38
考点指南	38
例题解析	46
同步练习	48
第 3 章 各类有机化合物的基本反应	51
3.1 烷烃和环烷烃	54
考点指南	54
例题解析	55
同步练习	56
3.2 烯烃	57
考点指南	57

例题解析	59
同步练习	61
3.3 炔烃和二烯烃	63
考点指南	63
例题解析	64
同步练习	66
3.4 芳烃	67
考点指南	67
例题解析	69
同步练习	70
3.5 卤代烃	71
考点指南	71
例题解析	74
同步练习	76
3.6 醇和酚	78
考点指南	78
例题解析	82
同步练习	84
3.7 醚和环氧化合物	86
考点指南	86
例题解析	87
同步练习	88
3.8 羰基化合物	89
考点指南	89
例题解析	93
同步练习	97
3.9 羧酸和取代羧酸	100
考点指南	100
例题解析	103
同步练习	104
3.10 羧酸衍生物	105
考点指南	105
例题解析	109
同步练习	112
3.11 有机含氮化合物	114
考点指南	114
例题解析	118
同步练习	120
3.12 杂环化合物	122
考点指南	122

例题解析·····	126
同步练习·····	128
3.13 糖类·····	130
考点指南·····	130
例题解析·····	131
同步练习·····	133
3.14 周环反应·····	133
考点指南·····	133
例题解析·····	136
同步练习·····	137
第4章 有机化合物的结构推导 ·····	139
4.1 概述·····	139
4.2 推导有机化合物结构的一般步骤·····	139
考点指南·····	139
例题解析·····	146
同步练习·····	159
第5章 有机反应机理 ·····	163
5.1 有机反应的分类·····	163
5.2 取代反应·····	165
考点指南·····	165
例题解析·····	168
同步练习·····	171
5.3 加成反应·····	172
考点指南·····	172
例题解析·····	179
同步练习·····	183
5.4 消除反应·····	186
考点指南·····	186
例题解析·····	187
5.5 重排反应·····	187
考点指南·····	187
例题解析·····	189
同步练习·····	192
第6章 有机合成 ·····	194
6.1 各类有机化合物的常见合成方法·····	194
考点指南·····	194
同步练习·····	202
6.2 有机合成路线设计的方法·····	203
考点指南·····	203
例题解析·····	208

同步练习	218
第 7 章 有机化学实验	221
7.1 基本操作实验	221
考点指南	221
例题解析	227
7.2 合成实验	228
考点指南	228
例题解析	230
7.3 同步练习	235
同步练习题参考答案	237
附录 中国药科大学硕士研究生入学考试真题	274
中国药科大学 1992 年硕士研究生入学考试试题	274
中国药科大学 1994 年硕士研究生入学考试试题	275
中国药科大学 1996 年硕士研究生入学考试试题	277
中国药科大学 1998 年硕士研究生入学考试试题	280
中国药科大学 2000 年硕士研究生入学考试试题	281
中国药科大学 2002 年硕士研究生入学考试试题	284
中国药科大学 2003 年硕士研究生入学考试试题	287
中国药科大学 2004 年硕士研究生入学考试试题	290
中国药科大学 2005 年硕士研究生入学考试试题	295
中国药科大学 2006 年硕士研究生入学考试试题	299
真题参考答案	304

第 1 章 有机化合物结构和性质 关系中的有关概念

有机化合物结构和性质间的关系是有机化学的精髓，因此不同专业的有机化学教材虽在内容的深度、广度和前后安排等方面有所差别，但在介绍各类化合物时，一般过程都是类似的，即都从讨论官能团的结构开始，再以结构和性质的关系为主线，讨论物理性质、化学反应及其在合成、分离提纯和结构测定等方面的应用。

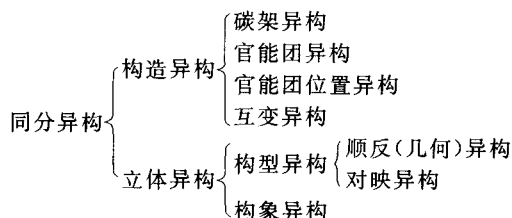
有机化合物的结构是指价键（主要是官能团）和分子的整体结构，包括碳原子的杂化状态、成键方式、键的类型（ σ 键和 π 键）、电子云的分布、立体形象和分子的整体结构等。本章主要复习有机化合物的结构和性质关系中有关的一些概念。

1.1 同分异构体

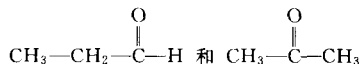
考点指南

1.1.1 同分异构及其分类

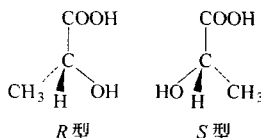
具有相同分子式但具有不同结构的化合物称为同分异构体，这种现象称为同分异构现象。同分异构可以分为以下类型：



构造异构体是指分子组成相同而分子中原子相互连接方式不同的异构体，如：



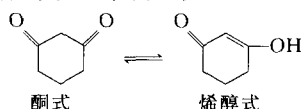
立体异构体是指分子的组成相同，构造相同，而分子中原子在空间的排列方式不同的异构体。如乳酸（ $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$ ）的两种立体异构体为：



它们的分子组成都是 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ ，分子中原子的连接方式即构造也相同，都是 α -羟基丙酸；但 C2 上的四个基团的排列方式不同，一个是 R 型，另一个是 S 型。

1.1.2 互变异构体

互变异构体间可相互转变，并保持动态平衡。如：



从上式可见，它们是可以相互转变的官能团异构体。互变异构在有机化学中普遍存在，在具有 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $N=O$ 等结构的化合物的 α -碳原子（或氮原子）上具有氢（活泼氢）的化合物都可存在互变异构体。互变异构现象在研究反应机理（见第 5 章）和指导进行有机合成（见第 6 章）时都具有重要意义。

烯醇式的含量与 α -H 的酸性和烯醇式的稳定性有关，不同结构化合物中烯醇式的含量见表 1-1。

表 1-1 不同结构化合物中烯醇式的含量

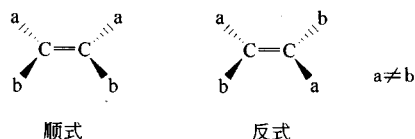
酮 式	烯 醇 式	烯醇式的含量/%
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	0.00015
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{H}_5\text{C}_2\text{OCCH}_2\text{COC}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{H}_5\text{C}_2\text{OCCH}=\text{COC}_2\text{H}_5 \end{array}$	0.1
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{COC}_2\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{O} \\ \quad \parallel \\ \text{CH}_3\text{C}=\text{CHCOC}_2\text{H}_5 \end{array}$	7.5
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{CCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{O} \\ \quad \parallel \\ \text{CH}_3\text{C}=\text{CHCCH}_3 \end{array}$	76.0
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CCH}_2\text{CCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{O} \\ \quad \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{CHCCH}_3 \end{array}$	90.0

1.1.3 顺反异构体

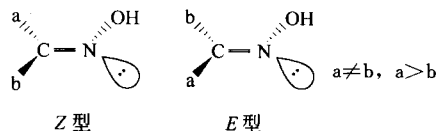
分子中含有 $C=C$ 、 $C=N$ 结构或脂环等结构的化合物可能存在顺反异构体。顺反异构体是由于围绕 $C-C$ σ 键旋转受阻，使与 $C=C$ 、 $C=N$ 和脂环碳原子相连的原子或原子团在空间位置固定而产生的。

(1) 常见的具有顺反异构体的化合物

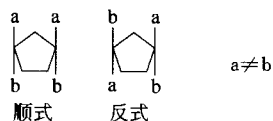
① 含 $C=C$ 的化合物



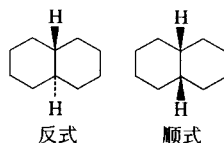
② 腈类化合物



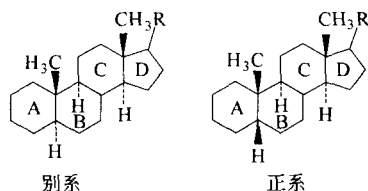
③ 脂环化合物。单环脂环化合物可能存在顺反异构体，如：



稠环化合物也可能存在顺反异构体，如十氢萘和甾族化合物：



天然的甾族化合物一般由四个脂环（A、B、C、D）稠合而成，具有环戊烷并全氢菲的结构。四个环的稠合方式见下面的结构式：



别系 A/B 反式, B/C 反式, C/D 反式 正系 A/B 顺式, B/C 反式, C/D 反式

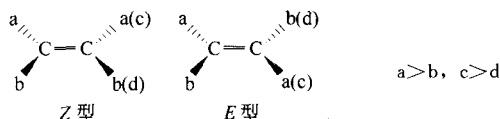
从上可见, 正系和别系甾族化合物的区别是 A/B 环的并合方式不同, 前者 A/B 是顺式并合, 后者是反式并合。

甾族化合物都较稳定, 一般反式异构体稳定性更高。两者在理化性质上有区别, 可分离得单一的顺式或反式异构体。

(2) 顺反异构体构型的标记 顺反异构体可用顺、反法或 Z、E 法标记构型。

① 顺、反法。当 $C=C$ 或脂环 (单环) 的两个碳上连有相同原子或基团时, 这些相同原子或基团在 $C=C$ 或脂环的同侧的为顺式, 在异侧的为反式。

② Z、E 法。Z、E 法是广泛应用于标记顺反异构体构型的一种方法, 其标记方法为: 按次序规则分别确定与 $C=C$ 相连的碳原子上的优先基团, 如两个优先基团在 $C=C$ 同侧的为 Z 构型, 在异侧的为 E 构型。



次序规则是将各种原子和基团按先后次序排列的规则, 其要点如下:

a. 将与 $C=C$ 碳原子相连的 a、b 或 c、d 按原子序数大小排列, 大的优先, 小的在后, 同位素原子以质量数高的优先。

b. 与 $C=C$ 碳原子相连的两个原子相同, 可沿取代链逐次相比。

c. 与 $C=C$ 碳原子相连的为不饱和基团时, 可看作与两个或三个相同的原子相连。

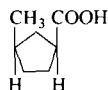
d. a、b (或 c、d) 互为对映体和顺反异构体时, 分别以 R 优于 S 和 Z 优于 E 定序。

(3) 标记顺反异构体构型时要注意的几个问题

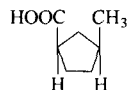
① Z、E 法和顺、反法是两个命名系统, Z(E) 构型不一定就是顺 (反) 构型。

② 肟的构型标记方法为: 羟基和碳原子上的优先基团在同侧的为 Z 型, 在异侧的为 E 型。

③ 脂环化合物的顺反异构体不用 Z、E 法标记构型。另外, 有些脂环化合物不仅有顺反异构体, 其顺式体或反式体或两者还可能还有对映异构体, 此时需用 R、S 标记法标记其构型, 如:

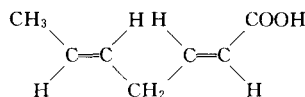


(1S, 3R)-3-甲基环戊烷甲酸



(1R, 3S)-3-甲基环戊烷甲酸

④ 对分子中有多个双键的化合物, 要分别标记它们的构型和相应的位置, 如:



(2E, 5E)-2,5-庚二烯酸 [又称 (2反, 5反)-2,5-庚二烯酸]

1.1.4 对映异构体

(1) 手性分子和对映异构 手性分子是实物和其镜像不能重合的分子, 手性分子的实物和其镜像互为立体异构体, 这种立体异构体称为对映异构体。

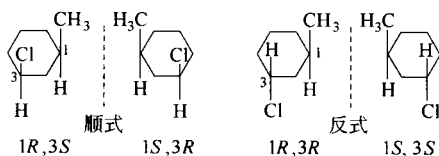
因对映异构体主要表现为对平面偏振光的作用不同, 所以又称光学异构体。可使平面偏振光旋转的物质称为旋光性物质或光活性物质。

手性分子的结构特点是分子中不具有对称面或对称中心而具有手性因素。最常见的手性因素

为手性碳（连有四个不同原子或基团的碳原子，常以 C^* 表示）。含有手性碳原子化合物的对映异构现象最为普遍。

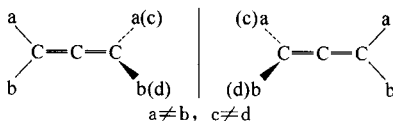
① 含手性碳原子的化合物。含一个手性碳原子的化合物一定是手性的，有一对对映异构体。含 n 个手性碳原子的化合物是否具有手性，一般要看分子中是否有对称中心或对称面。因此，一般判断分子是否具有对映异构体的重要方法是观察该分子中是否有对称中心或对称面。

脂环类化合物是否具有手性和是否具有对映异构体的判断方法与链状化合物类似。如顺式和反式的 1-甲基-3-氯环己烷都没有对称中心和对称面，都是手性分子，都有一对对映异构体。

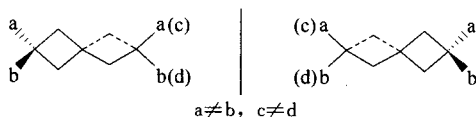


② 含手性轴的化合物。不含手性碳原子的化合物也可能有对映异构体，如丙二烯型、螺环型、联苯型等含手性轴的化合物也是手性分子，会产生对映异构现象。

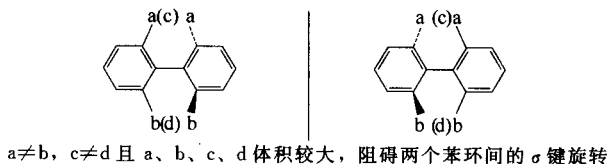
丙二烯型：



螺环型：

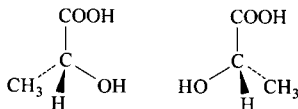


联苯型：

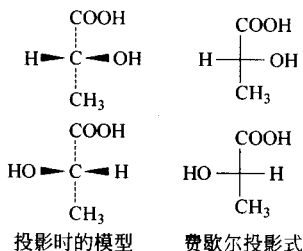


以上各类分子的手性都是分子中原子或原子团围绕 $C-C-C$ 轴（手性轴）不对称排列引起的。

(2) 费歇尔 (Fischer) 投影式 对映异构体的立体构型可用楔形式表示，从这些式子可清楚地看出 $a、b、c、d$ 的空间排列方式。如乳酸的一对对映异构体：



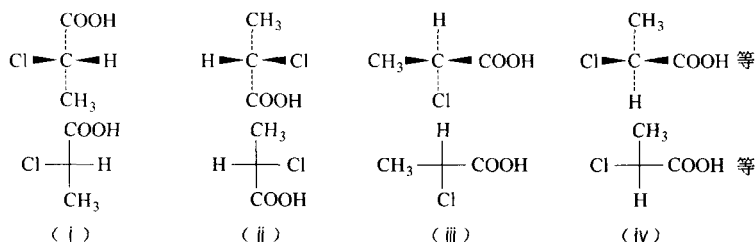
但这种式子书写不方便，因此常用费歇尔投影式表示。在费歇尔投影式中， C^* 处于中心交叉点位置，水平原子或基团朝向观察者（朝前），垂直原子或基团则离开观察者（朝后），如：



使用费歇尔投影式时需注意以下几点：

① 用费歇尔投影式表示对映异构体是立体化学中常用的方法之一，一定要牢记投影式所代表的分子立体形象。

② 即使按费歇尔投影规则，因投影时模型的摆法不同，同一个构型的化合物还能有不同的投影式，如 S-2-氯丙酸可能有如下投影式：



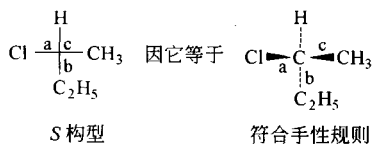
判断不同的投影式是否代表同一个化合物常用的方法为：a. 标记每个投影式的构型，如构造相同构型也相同，则为同一化合物，构型相反则互为对映体；b. 在纸平面上旋转（不能翻转）180°或其整数倍后，如两个投影式相同，则是同一个化合物；c. 基团交换法，如手性碳原子上的基团经一次（奇数次）交换后与另一个投影式相同，则它们是不同的构型的化合物，如经两次（偶数次）交换后相同，则是同一构型的化合物。

③ 在书写费歇尔投影式时，一般将碳链处于竖直方向，编号小（氧化态高）的碳原子在碳链上端。如上面的 S-2-氯丙酸的结构式（i）。

(3) 构型标记

① R、S 构型标记法。用 R、S 标记构型时遵循次序规则和手性规则。首先根据次序规则（见顺反异构体命名）确定手性碳原子上所连的四个原子或基团的优先次序（假如 $a > b > c > d$ ），然后根据手性规则从 d 的对面观察 $a \rightarrow b \rightarrow c$ 的排列方式，如果 $a \rightarrow b \rightarrow c$ 为顺时针排列则为 R 构型，逆时针排列则为 S 构型。

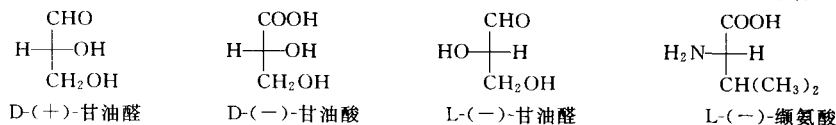
在命名费歇尔投影式中手性碳原子的构型时，可想象出分子的立体结构后再行标记，也可直接从平面式标记，若优先次序中最小的基团（d）处于竖线位置，可直接由其他三个基团在平面内确定构型，因此时 d 处于离观察者最远的位置。



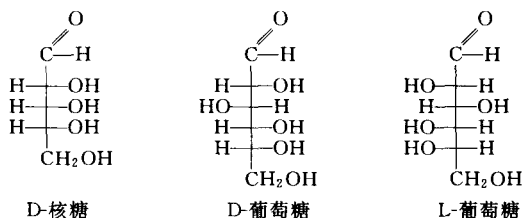
在 d 处于水平线上时，因 d 离观察者近，不能直接采用上面的标记方法，此时仍可在原位置上确定构型（如为“R 型”或“S 型”），然后将其反过来（改为“S 型”或“R 型”）即可。如：



② D、L 构型标记法。D、L 构型标记法常用于命名氨基酸和糖类等化合物。用此法标记构型时是以甘油醛为参照标准的，在甘油醛分子的费歇尔投影式中，碳链竖向排列，氧化态高的碳原子在上方，此时 2 位羟基在右边的为 D 型，2 位羟基在左边的为 L 型。其他含手性碳原子的化合物与甘油醛用关联法相比较，与 D-甘油醛构型相同者为 D 型，反之为 L 型。例如：



在糖类化合物的开链式结构中，如最大编号的手性碳原子的构型与 D-(+)-甘油醛相同则为 D 型，如与 L-甘油醛相同则为 L 型。



③ 苏型和赤型。含有两个手性碳原子的分子可用 R、S 表示每个手性碳的构型。有时为了表示两个手性碳原子上相同原子或基团的空间相互关系，也常用“苏型”和“赤型”表示其构型。表示方法为：在费歇尔投影式中，两个手性碳原子上相同的原子或基团在同一边的称为赤型 (erythro)，不在同一边的称为苏型 (threo)。例如 2,3-二氯丁二酸 [见本节之 (6)]，(5) 和 (6) 为苏型，而 (7) 为赤型。

(4) 对映异构体理化性质的差别 对映异构体中一个是右旋体，能使平面偏振光顺时针旋转 (向右)，用 (+) 或 *d* 表示；另一个是左旋体，能使平面偏振光逆时针旋转 (向左)，用 (-) 或 *l* 表示，但旋光度的绝对值一般相等。除旋光性外，它们的物理性质 (如沸点、熔点、溶解度等) 相同。在手性条件下，对映异构体的反应速率有差别。

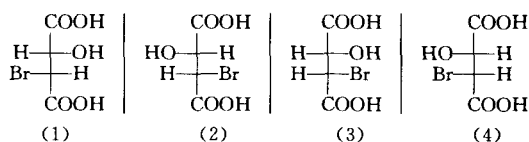
(5) 旋光性和比旋光度 对映异构体的旋光性可由旋光仪测定，旋光能力的大小可用比旋光度 $[\alpha]_D^{25}$ 表示。 $[\alpha]_D^{25}$ 是该物质在管长为 10cm，浓度为 $1\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ，温度为 *t*，入射光的波长为 λ 时所测出的旋光度，可通过下式计算：

$$[\alpha]_D^{25} = \frac{\alpha}{lc}$$

右旋体和左旋体的旋光方向 (+) 和 (-) 是用旋光仪测定的。旋光方向与构型间尚未发现有规律的关系，不能根据旋光方向确定构型。

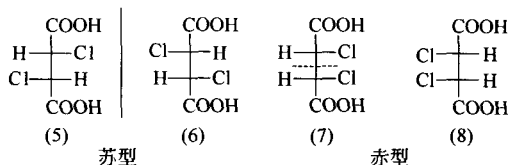
(6) 非对映体、内消旋体和假手性碳原子的概念

① 非对映体。含两个不相同的手性碳原子的化合物如 2-溴-3-羟基丁二酸 $\text{HOOCCH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{Br})\text{COOH}$ 的构型有以下几种：



该化合物含两个不同的手性碳原子，有四种不同的立体构型，(1) 和 (2)、(3) 和 (4) 是一对对映体。(1) 和 (3)、(4)，或者 (2) 和 (3)、(4) 是非对映体，非对映体间不仅旋光性不同，而且物理、化学性质也不相同，顺反异构体也可看作非对映体。

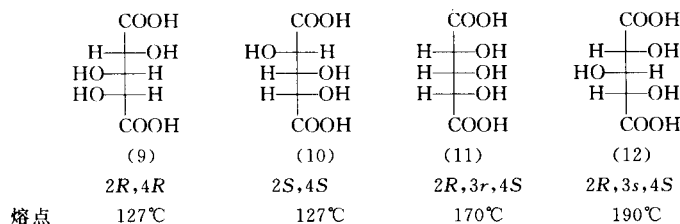
② 内消旋体。含有两个相同手性碳原子的 2,3-二氯丁二酸 $\text{HOOCCH}(\text{Cl})\text{CH}(\text{Cl})\text{COOH}$ 有 (5)、(6)、(7) 三种立体异构体：



化合物 (5) 和 (6) 是一对对映体，其中一个是左旋体，一个是右旋体。化合物 (7) 分子内有一个对称面，它与镜像 (8) 是同一物质，实际测得该化合物不具有旋光性。像这种有手性中心却无手性的化合物称为内消旋体 (用 meso 表示)，这是由于分子中一部分引起的旋光被另一部分所抵消 (分子内部互为物体和镜像的关系) 的缘故。

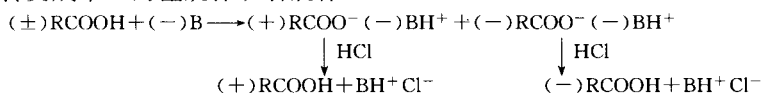
③ 假手性碳原子。三羟基戊二酸只有四个构型异构体，化合物 (11) 和 (12) 都是内消旋

体，但它们是不相同的化合物，它们的 C3 上连有四个不同的基团，应属 C*，但它有对称面，因此称为假手性碳原子，标记构型时用下写的 *r*、*s* 表示：



(7) 外消旋体及其拆分 右旋体和左旋体的等量混合物称为外消旋体，常用 (±) 或 (*dl*) 表示。右旋体的旋光性正好被左旋体的旋光性抵消，外消旋体的旋光度为零。

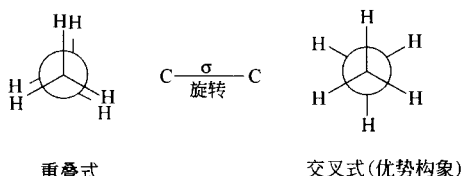
外消旋体拆分的方法很多，其中化学拆分为常用的方法，其主要原则是设法将一对对映体转变为对非对映体，由于后者具有不同的物理性质，故可采用常规方法分离。当非对映体分离后，再经一定方法使其转变成单一的左旋体和右旋体。



1.1.5 构象异构

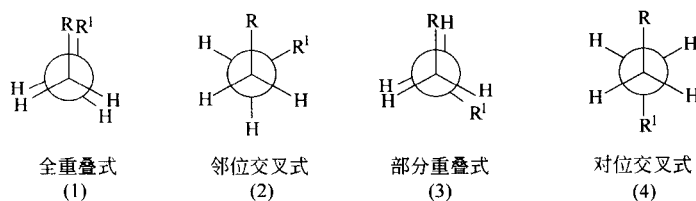
由于围绕 C—C 键旋转而产生的分子中原子或原子团在空间的不同排列方式称为构象。由于单键的旋转而产生的异构体称为构象异构体。一般构象异构体间能量差别很小，不能被分离。

(1) 链状化合物的构象 乙烷有两种典型构象：



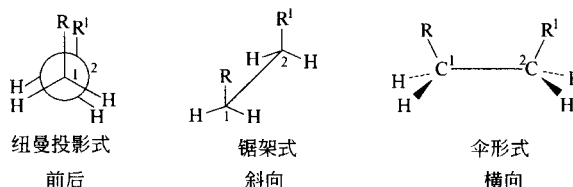
势能最低最稳定的构象称为优势构象。

当相邻两个碳原子上各连有一个烷基时，有四种典型构象，其中对位交叉式最稳定。例如：



扭转张力为 (1) > (3) > (2) > (4)，热力学稳定性为 (1) < (3) < (2) < (4)，其中 (4) 为优势构象。

可用纽曼 (Newman) 投影式、锯架式和伞形式表示分子构象，以 $\text{RCH}_2\text{—CH}_2\text{R}^1$ 的全重叠式构象为例：



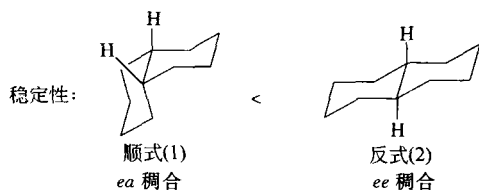
(2) 环烷烃的构象 除环丙烷外, 环丁烷和环戊烷的环碳原子都不在同一平面上, 通过扭转环碳原子上的 σ 键可产生不同的构象, 本章主要复习环己烷及稠环化合物的构象。

环己烷按碳原子的四面体结构可排成椅式和船式构象, 其中椅式构象为优势构象。椅式构象中有两组 C—H 键, 分别为直立键 (a 键) 和平伏键 (e 键)。在椅式和船式相互转变过程中要经过半椅式和扭船式构象。

椅式构象在室温下可翻转, 翻转后环碳原子从高 (低) 位转向低 (高) 位, a 键转为 e 键, e 键转为 a 键。

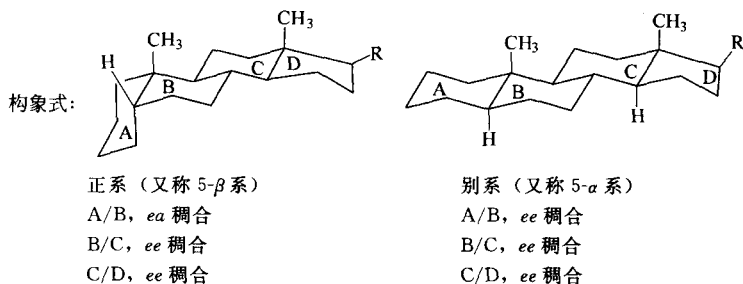
对一元取代环己烷而言, 取代基占 e 键者为优势构象; 二元取代物的优势构象中, 两个取代基占 e 、 e 还是 e 、 a 取决于它们的构型 (见例 1-6); 二元或多元取代物中有大基团时, 大基团占 e 键为优势构象 (见例 1-5)。

(3) 顺式和反式十氢萘的构象

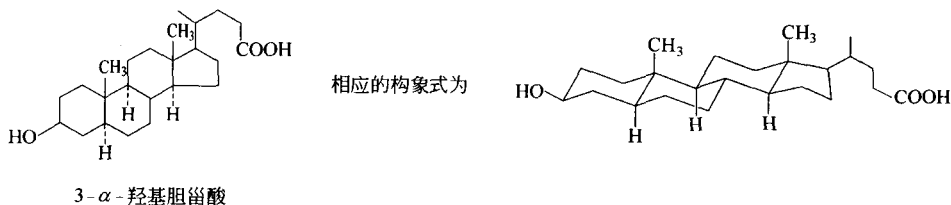


反式十氢萘的构象是“僵硬”的, 不能翻转, 顺式十氢萘的构象可以翻转。(1) 和 (2) 不能相互转变, 它们代表了两种不同构型的十氢萘的构象式。

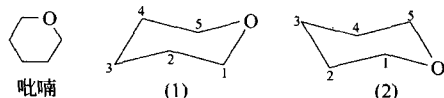
(4) 正系和别系甾族化合物环系的构象



环系上基团的朝向可用 α 、 β 表示: β 代表取代基处于环系的上方, 一般用实线表示; α 代表取代基处于环系的下方, 一般用虚线表示。如:



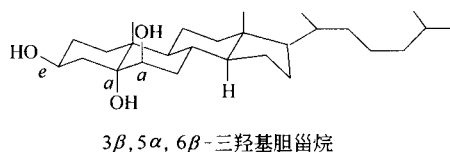
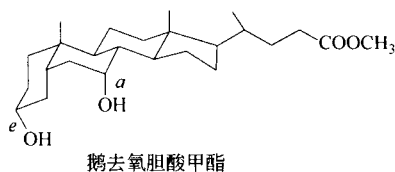
吡喃环可看作环己烷中的一个环碳原子被氧原子所取代, 在糖的分子中常具有吡喃环的结构。吡喃环的优势构象式有 (1)、(2) 两种:



其中, (1) 称为 4C_1 式, (2) 称为 1C_4 式。1 和 4 表示环系碳原子的位次, 在 C 左上方的数字表示该碳在环平面的上方, 而右下角的数字表示该碳在环平面的下方。

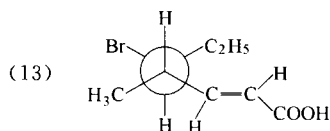
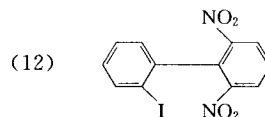
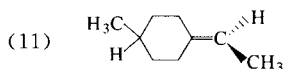
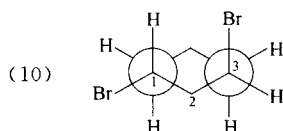
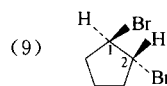
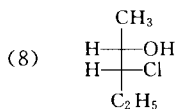
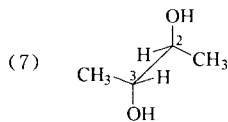
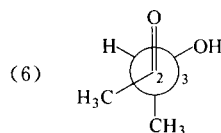
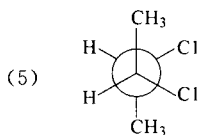
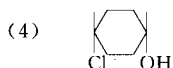
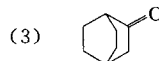
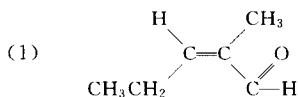
(5) 构象分析 构象分析是指用分析分子构象的方法了解分子的理化性质, 如前面已讨论过的取代环己烷的优势构象和 3.5 节中将讨论的构象对卤代环己烷反应速率的影响。由于甾体化合

物环上取代基的构型和构象已固定，因此，通过构象分析可较为清楚地了解这些基团的变化。如下面两个化合物分别用氯代甲酸乙酯进行酰化反应，因处于 *e* 键的 OH 易发生反应，故上述化合物均只有 3 位 OH 处成酯。



例题解析

【例 1-1】 下列哪些化合物是手性分子？用 *R*、*S* 标记手性碳的构型。

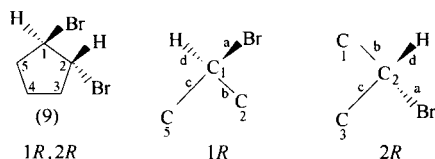


解析：上述各题的考查点均为从分子中是否有对称面或对称中心来判断分子是否具有手性及在各种立体结构式中标记 C^* 的构型。

上述化合物中有对称面的化合物为 (1)、(3)、(4)、(12)，(7) 有对称中心，这 5 个化合物均为非手性分子。化合物 (2)、(5)、(6)、(8)、(9)、(10)、(11) 和 (13) 为手性分子。

应注意的是，化合物 (4) 是环己烷的 1,4-二取代物，这一类化合物可能有顺反异构体，但没有对映异构体。

构型的标记方法为：首先确定基团优先次序，然后按手性规则确定构型。从化合物 (9) 手性碳上价键的空间分布可直接看出，它的构型比较容易标记。 C_1^* 上的最小基团 d 远离观察者，可直接确定构型为 *R* 型；而 C_2^* 的 d 离观察者最近，因此，实际构型与直接观察确定的相反。



化合物 (5)、(6)、(8)、(10) 构型确定的过程与 (9) 相同，可通过想象 C^* 上价键的朝向确定构型，