



基础有机化学疑难解析

杨琰苹 张小微 胡京山 编著

上海科学技术出版社

杨琍苹 张小微 胡京山 编著

基础有机化学疑难解析

上海科学技术出版社

基础有机化学疑难解析

陈珞辛 张小微 胡京山 编著

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

本书由上海发行所发行 上海群众印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 12.625 字数 168,000

1990年8月第1版 1990年8月第1次印刷

印数: 1—55000

ISBN 7-5323-1694-7/O·134

定价: 3.60 元

目 录

一、(+)-(-)、(D)-(L) 和 (R)-(S)	1
二、一些反应的立体化学	8
三、共振规则及其在有机化学中的应用举例	19
四、休克尔 $4n+2$ 规则与芳香性的判别	27
五、芳环亲电取代反应的定位规则及其应用	34
六、 S_N1 和 S_N2	43
七、消去与取代	60
八、有机化合物的酸碱性	71
九、核磁共振谱中的几个问题	84
十、如何综合解谱	100
十一、分子重排中的难点解析	114
十二、如何分离、纯化有机物	124
十三、如何做有机合成题	133
十四、前线轨道理论和周环反应	148
十五、基础有机化学中的有机金属化合物	159
十六、如何判断反应中的邻基参与现象	175
十七、关于 σ 参与问题的争论	189
十八、烷基电子效应问题的探讨	197
综合试题(一)	205
综合试题(二)	210
部分[思考题]答案	217
综合试题(一)答案	229
综合试题(二)答案	234

一、 $(+)$ — $(-)$ 、 (D) — (L) 和 (R) — (S)

在一些有机物的名称前常常冠以 $(+)$ 或 $(-)$ ， R 或 S ， D 或 L ，虽然这三者都是用来描述立体异构体的符号，但是它们各自的含义是不相同的，初学者在理解和使用上常常因忽略了这三者的不同含义而犯错误，弄清这三个不同的概念，对于立体化学以后内容的学习是十分重要的。

$(+)$ — $(-)$

$(+)$ 和 $(-)$ 是旋光化合物旋光方向的符号。

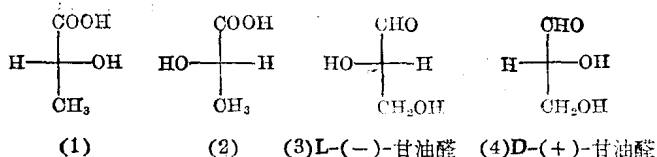
我们知道，旋光的物质会使平面偏振光的偏振面在不同的程度和方向上发生偏转。如果偏振面向左转，则称之为左旋体，表示为 $(-)$ ；如果偏振面右转，称为右旋体，用 $(+)$ 表示。例如：乳酸有两种旋光异构体，肌肉运动时生成的乳酸是右旋的，表示为 $(+)$ -乳酸，用左旋乳酸杆菌使糖类发酵得到的乳酸是左旋的，表示为 $(-)$ -乳酸。这里， $(+)$ 和 $(-)$ 就是描述旋光物质旋光方向的符号。显然，旋光方向的确定取决于实际的测量，不是任意认定的。

D — L

D — L 是表示旋光异构体构型的一种命名系统。

前面提到乳酸有两个旋光异构体，左旋的和右旋的。这两个异构体可以写成(1)和(2)，但是在这两个构型中，究竟哪一个构型代表左旋体，哪个是右旋体，则是个困难的问题。

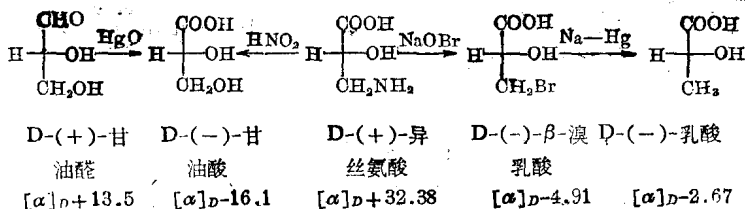
尽管现在可以通过 α 衍射等手段确定某一旋光异构体的构型,但这项工作十分费时、麻烦,且只局限于为数不多的有机物,下面介绍的相对构型法则要方便些。



用相对构型表示旋光物的构型是 Rosanoff 提出的,他以甘油醛为标准物,用羟基在左边的投影式(3)代表(-)-甘油醛,并指定这一构型为 L 型,而羟基在右边的投影式(4)代表(+)-甘油醛,指定这一构型为 D 型。这里 D 和 L 表示其构型,而(+)和(-)表示其旋光方向。

凡由 L-(-)-甘油醛转变而成的(或者能转变为 L-(-)-甘油醛)化合物,其构型都属 L 型。凡由 D-(+)-甘油醛转变而成的(或者能转变为 D-(+)-甘油醛)化合物,其构型都属 D 型。但要特别注意的是这种转变过程不能涉及不对称碳原子上的键,除非这种转变的反应历程是已知的。

因此,从 D 型甘油醛出发,经过下列的一系列的转化即可得到相应构型的乳酸:



在上述的各步反应中,每一个化合物在反应前后手性碳原子的任何一个价键均没有断裂,因此各个化合物都属于 D

系构型,所以最后产物乳酸应为D型,尽管它的旋光性却正好和甘油醛相反。这也说明了D—L与(+)—(—)之间没有必然的联系。

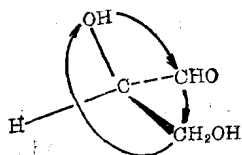
相对构型除了以甘油醛作为标准物外,还有用其他化合物作为标准的。1947年, H. B. Uickery 提出用 L-(—)-丝氨酸为标准物。为了区别化合物构型测定的参考物,在写构型时还要加上注脚,由甘油醛(glyceral)为标准物的为 D_z 或 L_z , 由丝氨酸(serine)为标准物测得的构型为 D_s 或 L_s 。

R—S

R—S 系又称 Cahn-Ingold-Prelog 系,这种表示法是把手性碳原子上的四个基团按次序规则来表示立体异构体的构型。

根据次序规则,可把一些常见的基团依序次从高到低排列如下: I, Br, Cl, SO_2R , SOR , SR , SH , F, OR, OH, NR_2 , $NHCOR$, NHR , NH_2 , CH_2Br , OCl_3 , $CHCl_2$, $COCl$, CH_2Cl , $COOR$, $COOH$, $CONH_2$, COR , CHO , CR_2OH , $CHROH$, CH_2OH , CN , CH_2NH_2 , α -萘基, β -萘基, C_6H_5 , $O(CH_3)_3$, $CH=CH_2$, 环己基, $CH(CH_3)_2$, OH_2COOH , $CH_2CH=CH_2$, $CH_2CH_2CH_3$, CH_2CH_3 , CH_3 , D, H。

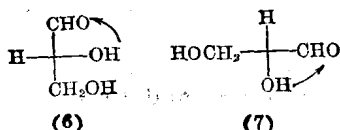
将与手性中心相连的四个原子或原子团(a、b、c、d)根据次序规则按先后次序排列: $a > b > c > d$, 假定观测者位于排在最后的一个原子或原子团 d 的对面,如 $a \rightarrow b \rightarrow c$ 是顺时针转动的方向排列,这一构型就用 R 表示;如 $a \rightarrow b \rightarrow c$ 是反时针方向排列的,这一构型就用 S 表示。以甘油醛为例,四个基团的大小次序为 $OH > CHO > CH_2OH > H$ 。从最小基团 H 的对面观



(5)R-甘油醛

测, 其余三个基团从大到小按顺时针方向排列, 因此是 *R* 型, 可写成 *R*-甘油醛(5)。

为方便起见, 也可以 Fisher 投影式上直接读出构型是 *R* 还是 *S*。在 Fisher 投影式中, 当最小基团处在竖键上时, 其余基团从大到小按顺时针方向排列, 则该构型为 *R*, 反之则为 *S* 型; 当最小基团处在横键上时, 其余基团从大到小按逆时针方向排列, 则为 *R* 型, 顺时针方向排列则为 *S* 构型。



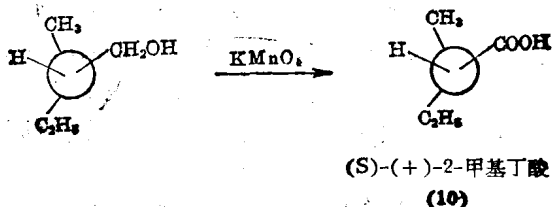
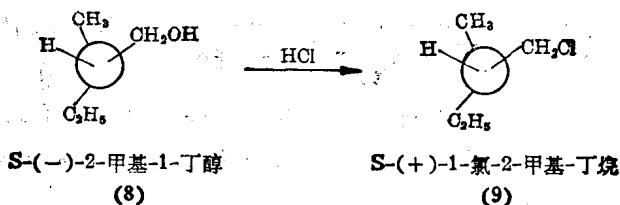
例如, 在(7)中, 最小基团为 *H*, 它处在竖键上, 其他基团, 从 *OH*→*CHO*→*CH₂OH* 是逆时针方向排列, 因此为 *S* 型。化合物(6), 从 *OH*→*CHO*→*CH₂OH* 也是按逆时针方向排列, 但最小基团 *H* 处在横键上, 所以该构型为 *R* 型。

几点说明:

第一, (+)、(-) 同 *D*—*L*, *R*—*S* 没有必然的联系。前面已经提到, (+) 和 (-) 只是表示旋光物质旋光方向的符号而已, 它真实地反映了旋光物质对平面偏振光偏转的方向, (+) 和 (-) 的确定是实际测量的结果。

D—*L* 或 *R*—*S* 则是人为指定的表示构型的方式。我们能够从一个化合物的 *R* 和 *S* 或 *D* 和 *L* 知道这个化合物的构型, 进而做出该化合物的空间模型, 但我们不经测量仍然不能说出这个化合物的旋光方向。同样是 *D* 系列的甘油醛和乳酸, 两者的旋光方向却相反。

R—*S* 与 (+) 和 (-) 没有直接的联系可以从下面两个例子清楚地看出:



尽管按次序规则分析, (8) (9) (10) 都是 S 构型, 但将它们分别地进行旋光测量发现: (8) 是左旋体, 而 (9) 和 (10) 则是右旋体。

第二, R—S 和 D—L 之间也没有必然的联系。R—S 是由分子模型的几何形状依次序规则确定的, 它只与分子本身的手性原子所连的基团有关, 而 D—L 则是由被确定的分子与标准物相联系而确定的。

第三, R—S, D—L 在表示构型方面各有自己的特点和局限性。

用 R—S 系统表示构型时, 有不易发生差错的特点, 但它不能反映出立体异构体之间的构型联系, 尤其是在研究糖类以及氨基酸的构型时。因此它还不能完全代替 D—L 系统。

用 D—L 系统时也有一定的局限性, 有时会遇到这样一种情况, 一个化合物可以从两个不同构型的化合物转化而来, 这种情况只好任意选定 D 或 L 了。此外, 对于不属于糖、氨基酸、羟基酸类的化合物, 用 D—L 系统也很不方便, 因此, 在

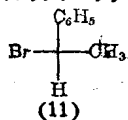
目前, 糖类和氨基酸用 D—L 表示构型, 其他类化合物则用 R—S 系统。

第四, 从以上分析可以看出, 构型与旋光符号没有必然的联系, 我们不能简单地从构型推测分子的旋光符号。但是人们从一开始研究旋光物质就试图建立起某种方式, 从旋光异构体的构型来预言其旋光符号。其中 Brewster 工作的一部分就是以构型为基础, 通过不对称中心周围基团的极化度大小来预言旋光符号, 其结果还是比较令人满意的。

Brewster 指出, 对于非环状的不对称化合物 Cabcd, 其

构型用 Fisher 投影式表示为: $\begin{array}{c} b \\ | \\ a - c \\ | \\ d \end{array}$, 如果四个基团的可极

化度的大小为 $a > b > c > d$, 那么此化合物是右旋体。例如化合物(11), 其不对称碳原子上直接相连四个基团的极化度大



小次序为 $\text{Br} > \text{C}_6\text{H}_5 > \text{CH}_3 > \text{H}$, 根据 Brewster 的方法, 可预言它是右旋体, 实际测到的摩尔旋光度 $[\text{M}]_D = +178$, 确为一右旋体。

一些基团的可极化性大小为 $\text{I} > \text{Br} > \text{SH} > \text{Cl} > \text{O} \equiv \text{O} > \text{O} \equiv \text{N} > \text{C} = \text{O} > \text{C}_6\text{H}_5 > \text{COOH} > \text{CH}_3 > \text{NH}_2 > \text{OH} > \text{H}$ 。

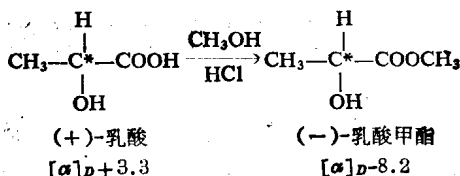
应该指出的是, 影响旋光方向和大小的因素很多, Brewster 的结果也只能用于有限的场合, 但不管怎么说, 从某种意义上讲, 这可以被认为是对构型与旋光性之间的关系的初步阐明。

【思考题】

1. (S)-1-氯-2-甲基丁烷的旋光符号为 (+), 该化合物在光照下氯化后得到的一系列产物中有 (-)-1, 4-二氯-2-甲基丁烷。写出这一产物的绝对构型, 标出手性碳的 R 或 S, 并说明旋光符号和构型之间的

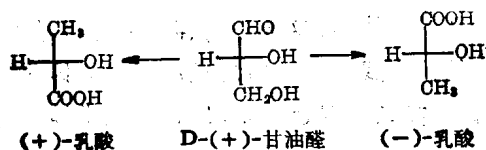
相互关系。

2. (+)-乳酸与甲醇作用生成(-)-乳酸甲酯,问构型是否变化?



3. D-(+)-甘油醛经氧化后得到(-)-甘油酸,问后者的构型为D还是L?

4. 甘油醛可通过如下两种途径转变为乳酸,这些结果表明用D-L表示法有其模糊之处,请说明之。



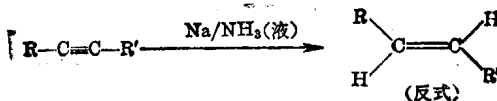
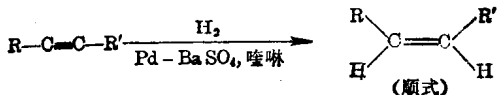
二、一些反应的立体化学

立体化学包括静态的立体化学和动态的立体化学两部分,研究立体异构现象以及由此而产生的不同性质,即为静态的立体化学;研究空间结构对化学性质、反应速度、反应方向以及反应历程等所产生的影响,即为动态的立体化学。可以说,后者的内容贯穿于整个基础有机化学的学习过程中。如果能善于总结各类反应的立体化学行为,发现各类反应的立体化学特征的规律性,这部分内容的学习将是不很困难的,下面将以小结的形式介绍一些常见反应的立体化学特征。当然,更希望读者能结合自己的学习情况,经常地做这方面的总结工作。

I. 碳碳不饱和键的加成

(一) 炔烃的氢化

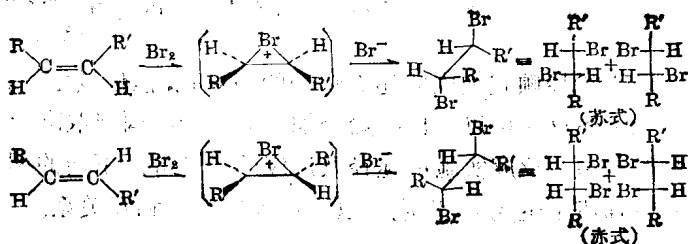
炔烃的氢化,控制反应条件,可得到不同构型的产物,所以应特别注意反应条件的选择。



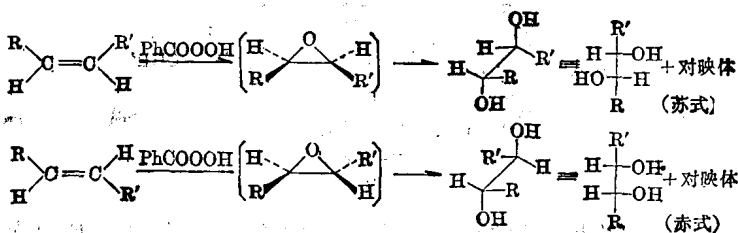
(二) 烯烃加成

烯烃加成有顺式加成和反式加成两种。烯烃与 X_2 、 HOX 、 H_2SO_4 、 HX 等的加成一般都是反式加成，如：

烯烃加卤素

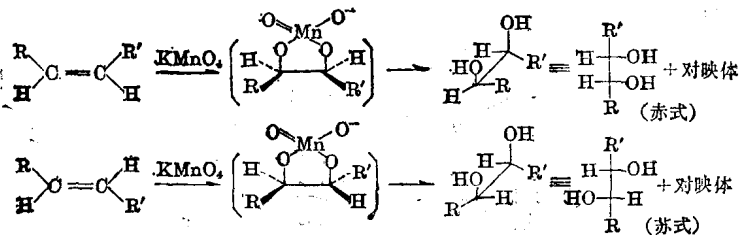


烯烃加过酸

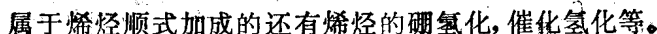


烯烃的顺式加成主要有：

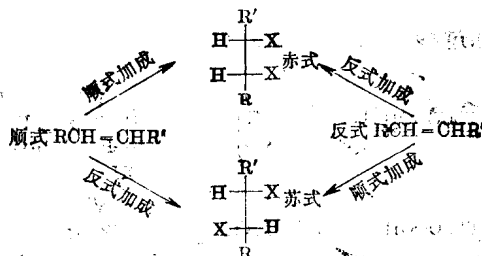
烯烃与稀的、碱性的高锰酸钾的反应



烯烃与 OsO_4 的反应

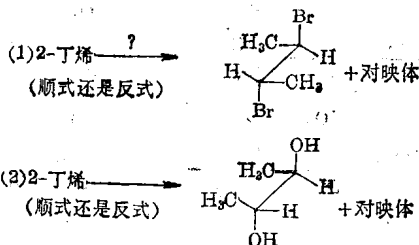


从上述反应可以看出，烯烃加成后产物的构型取决于反应物的构型、反应实施的途径及反应的条件等。下面的图表扼要地描述了生成物、反应物以及反应途径的相互关系。

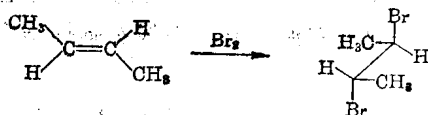


这一图表所反映出的关系可简要概括为：顺式顺加得赤式，顺式反加得苏式；反式反加得赤式，反式顺加得苏式。

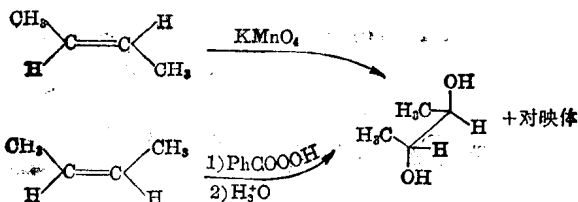
〔例1〕说明下列反应的试剂，以及相应的反应物的几何构型：



【解】 (1) 产物构型是赤式, 加溴又是反式加成的过程, 因此, 只有反式烯烃反式加成才能得到赤式的产物。

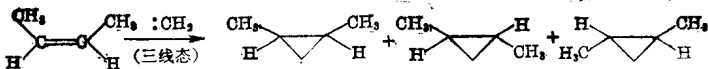
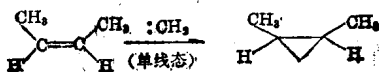


(2) 产物构型是苏式, 可通过两条途径得到苏式, 一是反式顺加得苏式, 即用反式烯烃与 KMnO_4 反应, 另一条是顺式反加得苏式, 可用 PhCOOOH 经水解后得到:



(三) 烯烃与碳烯的加成

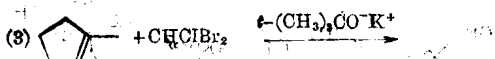
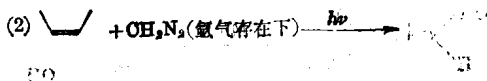
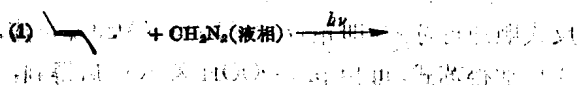
碳烯对碳碳双键加成时, 单线态的碳烯进行顺式加成, 具有立体专一性, 而三线态的碳烯加成时, 没有立体专一性。例如:



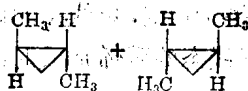
由于碳烯加成的立体化学行为取决于碳烯的自旋状态, 因此, 在碳烯化学中一个重要的和一再遇到的问题确定某一给定反应中碳烯自旋状态。一般地说, 在液相中所得到的

主要是单线态的碳烯，但如果在溶液中加入惰性溶剂（如 C_6F_6 ）稀释，则主要产生三线态的碳烯。在气相直接光照下，如有氩气等惰性气体存在，以三线态的碳烯为主，如果加入 O_2 等双游离基，这些双游离基与三线态碳烯结合，留下了单线态的碳烯。

〔例2〕 写出下列反应的主要产物，并指明立体化学。

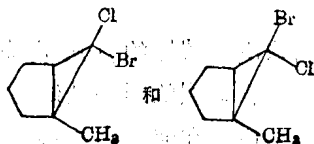


〔解〕 (1) 液相中所得的是单线态的碳烯，它进行顺式加成，故产物为：



(2) 初生的单线态碳烯与惰性气体氩碰撞后变成三线态，后者加成时没有立体专一性，故产物为顺和反-1, 2-二甲基环丙烷。

(3) 在强碱作用下，生成 $:OBrCl$ ，然后与碳碳双键加成，产物为：

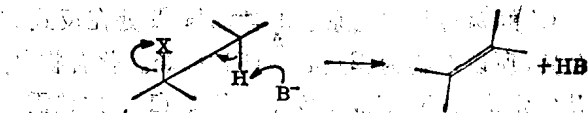


及它们的对映体

II. 1,2-消除反应

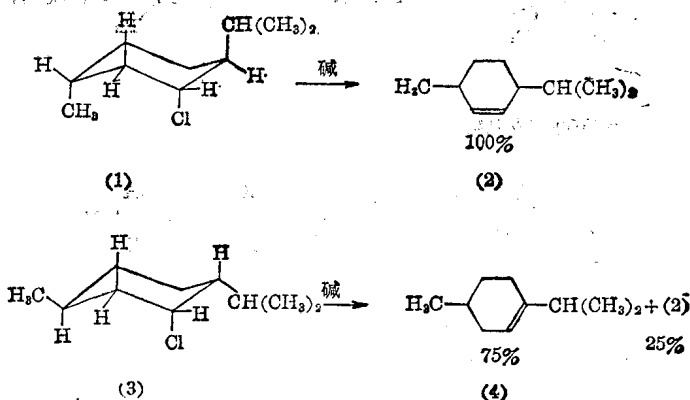
1,2-消除反应生成碳碳双键, 就其立体化学而言可分为顺式消除和反式消除。

反式消除要求被消除的两个基团处于对位交叉的构象, 它们与两个相连接的碳原子共处在同一平面上, 即所谓的反式共平面。



以这种形式消除的除了脱卤化氢外, 还有消除卤素、水以及胺等反应。

[例3] 如何说明下列现象?



化合物(1)只得到(2), 而(3)则得(2)和(4)。(1)起反应的速度比(3)慢得多。