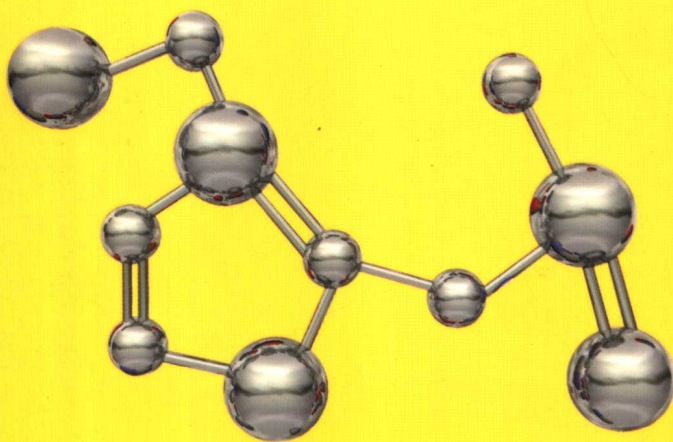


21世纪高等院校规划教材

高等有机化学

——结构和机理

魏荣宝 阮伟祥 主编



国防工业出版社

National Defense Industry Press

21 世纪高等院校规划教材

高等有机化学

——结构和机理

魏荣宝 阮伟祥 主编

国防工业出版社

·北京·

图书在版编目(CIP)数据

高等有机化学:结构和机理 / 魏荣宝,阮伟祥主
编. —北京:国防工业出版社,2006.1
21世纪高等院校规划教材
ISBN 7-118-04208-0

I.高... II.①魏...②阮... III.有机化学-反应
机理-高等学校-教材 IV.0621.12

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 120768 号

国防工业出版社 出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号)

(邮政编码 100044)

北京奥鑫印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 787×1092 1/16 印张 18 $\frac{3}{4}$ 424 千字

2006 年 1 月第 1 版 2006 年 1 月北京第 1 次印刷

印数:1—4000 册 定价:28.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)68428422

发行邮购:(010)68414474

发行传真:(010)68411535

发行业务:(010)68472764

前 言

自 20 世纪 80 年代以来,全世界每年在美国化学文摘(CA)上登录的新有机化合物达上百万种。据中国化学学会报道,截止到 1999 年 12 月 31 日,人类已知其结构的化合物已达 23 400 000 种,其中绝大多数是有机化合物。如今有机化学不仅是高校化学、化工、生物工程、材料、制药、食品、环境与安全等专业的必修基础课,而且还渗透到企业管理、艺术(绘画与颜料及其性能的关系密切)和体育(增加体质、食品安全及反兴奋剂方面)等专业。学科的迅速发展,为有机化学提供了难得的发展机遇和挑战。据了解,国内设有化学化工、生物工程、材料、制药、食品、环境与安全专业的院校几乎都讲授高等有机化学课。为了适应新世纪教学改革的需要,结合多年的教学经验,我们编写了这本新教材。该教材力图在课程体系、教学内容和指导学生学习方法上有所创新,以提高学生发现问题、提出问题的能力和分析问题、解决问题的本领,希望该书能得到广大读者的喜欢。本书是天津市“十五”教改立项的研究成果。其主要特点是:

(1) 变更了传统的高等有机化学课程体系,删除了与基础有机化学重复的内容。根据研究生课程已普遍设有“高等有机合成化学”或“精细有机合成化学”的特点,本书注重于结构与反应机理的叙述,除对新的反应有较详细的描述外,对一般反应只做了代表性的介绍,这样既确保了知识的完整性,又可避免课程内容的重复。

(2) 增加了新的知识。如:有机化合物同芳香性、反芳香性和反同芳香性的判别和应用;氢键对偶合反应和偶氮染料变色的影响;手性因素影响下的 NMR 谱;索烷类化合物和环指向立体异构体(Cyclostereoisomerism)的构型标记;非对称分子与不对称分子;有机化学常用网址及工具;复杂有机化合物的 CCS 命名和 IUPAC 命名;烷基在不同环境中的电子效应(拉电子诱导效应、给电子诱导效应和超共轭效应);含氮、硫杂原子 Claisen 重排反应;重氮盐与非酚、胺类的偶联;重氮盐被芳基取代的反应以及生物酶催化的反应等。

(3) 更新了课程内容的叙述方法,注重规律性总结。一个规律后面可能是十几个或几十个方程式,使学生逐步掌握用规律去理解记忆,摆脱死记硬背的烦恼。如 S_N 反应中邻位效应基团特征;吡啶重排基团移动与开环次序;硝基对苯环上基团酸性、碱性和活性影响的一致性。

(4) 注重用简单的方法描述传统的复杂的叙述过程,这是在有机化学知识膨胀、学科

迅速发展的今天,广大化学工作者普遍关心的问题。为使学生掌握必要的基础知识,尽快达到有机化学的前沿,本书在这方面做了一点尝试。如:在使用(60~100)MHz NMR 谱时代,取代苯环上的 H 多为高级谱,解起来很烦琐。本书介绍了使用(300~400)MHz NMR 谱判断多取代苯中取代基的位置的简单方法;介绍了利用氧化数法判断有机基团的顺序大小和计算氧化还原反应中滴定剂与被测物物质的量的比的简单方法等。

(5) 每章后面有精选的练习题及详细的参考解题思路 and 答案,为学生巩固和扩展知识领域提供了帮助。

感谢中国工程院院士、著名有机化学专家、南开大学李正名教授为本书作序,并对全书内容安排提出宝贵意见。

感谢薛其峰教授(博士后)对全书进行审阅,并提出了很好的修改意见。

参加本书编写的有:阮伟祥、梁娅、陆燕、李洪波、宫国梁、刘秀明、吴新世、魏荣宝。全书由魏荣宝教授统稿和定稿。

由于编者水平有限,谬误之处难免,敬请批评指正。

编者

2005.9

目 录

第 1 章 高等有机化学基础	1
1.1 偶极矩	1
1.2 氢键	2
1.2.1 氢键的形成	2
1.2.2 分子内氢键	3
1.2.3 氢键对物理性质的影响	4
1.2.4 氢键在有机化学中的应用	4
1.3 共振论	7
1.3.1 共振论的描述	7
1.3.2 共振论在有机化学中的应用	8
1.4 软硬酸碱的概念	9
1.5 有机化合物芳香性、非芳香性与反芳香性	10
1.5.1 芳香性、非芳香性、反芳香性、同芳香性及反同芳香性的判断	10
1.5.2 在有机化学中的应用	15
1.6 有机化学常用网址及工具	17
1.6.1 ChemDraw 8.0	17
1.6.2 几个重要的网址	19
1.7 复杂有机化合物的 NMR 谱	20
1.7.1 取代苯的裂分模型	20
1.7.2 手性因素的影响	24
1.7.3 二维谱	25
1.8 有机化合物的空间效应	27
1.8.1 空间效应对反应活性的影响	27
1.8.2 空间效应对酸碱性的影响	29
1.8.3 利用堵位基团的空间效应进行选择反应	30
1.9 有机化合物的命名	31
1.9.1 简单化合物的英文命名	31
1.9.2 复杂有机化合物的命名	41
1.10 有机化学中的电子效应	45
1.10.1 诱导效应	45
1.10.2 共轭效应与超共轭效应	46

1.10.3 场效应	49
1.10.4 烷基的电子效应	50
习题-1	52
习题-1 解答	54
第2章 手性与手性合成	56
2.1 手性的意义	56
2.2 一些基本概念	57
2.2.1 外消旋化	57
2.2.2 非对称分子与不对称分子	57
2.2.3 对映体过量值	58
2.2.4 比旋光度	58
2.2.5 潜手性分子	58
2.3 旋光化合物的分类和构型标记	59
2.3.1 旋光化合物的构型标记	59
2.3.2 含手性原子的化合物	59
2.3.3 含手性轴的化合物	60
2.3.4 含手性面的化合物	64
2.3.5 环型立体异构体	66
2.3.6 构象异构体	67
2.4 获得手性化合物的方法	69
2.4.1 天然产物中提取手性化合物	69
2.4.2 外消旋体的拆分	69
2.4.3 不对称诱导合成	70
2.4.4 不对称合成	71
习题-2	75
习题-2 解答	76
第3章 反应机理和研究方法	78
3.1 简介	78
3.2 有机反应的类型	79
3.2.1 取代反应	79
3.2.2 加成反应	81
3.2.3 消除反应	82
3.2.4 重排反应	82
3.2.5 氧化还原反应	84
3.3 研究反应机理的方法	84
3.4 取代基效应	90
3.4.1 Hammett 方程	90
3.4.2 Hammett 方程的应用	96
第4章 广义氧化还原反应	99

4.1 氧化数法确定有机基团顺序大小	99
4.2 氧化数法确定氧化还原中滴定剂与被测物质的量的比	100
4.3 几种典型历程	101
4.3.1 氢负离子转移历程	101
4.3.2 氢原子转移历程	101
4.3.3 电子直接转移历程	101
4.3.4 形成酯的中间体历程	102
4.3.5 加成-消除反应历程	102
4.4 几种典型的氧化还原反应	102
4.4.1 涉及立体化学的氧化还原反应	102
4.4.2 涉及重排的氧化还原反应	104
4.4.3 特殊的氧化还原反应	105
习题-4	109
习题-4 解答	110
第5章 碳正离子中间体及反应	115
5.1 引言	115
5.2 碳正离子的形成	116
5.3 碳正离子的构型及其稳定性	120
5.4 涉及碳正离子的反应	122
5.4.1 亲电加成反应	122
5.4.2 亲电取代反应	124
5.4.3 亲核取代反应	126
5.4.4 消除反应	131
5.4.5 重排反应	132
习题-5	137
习题-5 解答	143
第6章 碳负离子中间体及反应	166
6.1 碳负离子的构型	166
6.2 碳负离子的产生	166
6.3 碳负离子的反应	167
6.3.1 亲核置换反应	167
6.3.2 Japp-Klingemann 反应	169
6.3.3 加成反应	169
6.3.4 碳负离子转化成卡宾	170
6.3.5 重排反应	170
6.3.6 消除反应	175
习题-6	176
习题-6 解答	179
第7章 自由基和卡宾类中间体及反应	193

7.1 自由基	193
7.1.1 自由基的电子构型	193
7.1.2 自由基的产生	193
7.1.3 自由基的检测	194
7.1.4 自由基的反应	195
7.2 卡宾	199
7.2.1 卡宾的电子构型	199
7.2.2 卡宾的产生	201
7.2.3 卡宾的反应	202
7.3 奈春	205
7.3.1 奈春的电子构型	205
7.3.2 奈春的生成	205
7.3.3 奈春的反应	206
7.4 氧宾	206
7.5 Metathesis 反应	207
习题-7	208
习题-7 解答	208
第8章 周环反应	215
8.1 引言	215
8.1.1 周环反应的特点	215
8.1.2 前线轨道理论	215
8.2 电环化反应	217
8.3 环加成反应	221
8.3.1 $[4+2]$ 环加成反应	221
8.3.2 烯炔的环加成反应	225
8.3.3 D-A 烯加成反应	226
8.3.4 $[2+2]$ 环加成反应	226
8.3.5 其它环加成反应	227
8.4 σ 键迁移反应	227
8.4.1 $[1,3]\sigma$ -H 迁移	228
8.4.2 $[1,5]\sigma$ -H 迁移	229
8.4.3 σ -C 迁移	230
习题-8	232
习题-8 解答	235
第9章 杂环化合物的合成反应	242
9.1 三元杂环化合物的合成	242
9.1.1 含一个杂原子的饱和三元杂环化合物	242
9.1.2 含两个杂原子的三元杂环化合物	244
9.2 四元杂环化合物	244

9.3 单杂原子五元杂环化合物	246
9.3.1 [2+3]型反应	246
9.3.2 [1+4]型的环合反应	248
9.3.3 通过环重排反应生成五元杂环	248
9.3.4 尤里耶夫反应	249
9.4 唑	249
9.4.1 唑的类型	249
9.4.2 唑的合成	249
9.4.3 非芳香类化合物的合成	251
9.5 苯并五元杂环化合物	253
9.5.1 呋唑	253
9.5.2 苯并呋喃和苯并噻吩合成法	255
9.6 含有一个氮原子的六元杂环化合物	256
9.6.1 吡啶	256
9.6.2 吡啶酮类化合物	257
9.7 苯并吡啶环体系	258
9.8 大环杂环化合物	259
9.8.1 冠状化合物	259
9.8.2 杯芳烃	260
9.8.3 其它大环杂环化合物	261
习题-9	261
习题-9 解答	262
第10章 有机光化学反应	264
10.1 引言	264
10.2 烯烃的光化学反应	265
10.2.1 顺反异构化反应	265
10.2.2 加成反应	266
10.2.3 双- π 甲烷重排反应	266
10.2.4 三- π 甲烷重排反应	267
10.3 苯类化合物的光化学反应	267
10.3.1 苯环的光化学反应	267
10.3.2 芳环光取代反应	268
10.3.3 芳环的光激发侧链重排反应	268
10.4 酮的光化学反应	269
10.4.1 Norrish - I 型反应	270
10.4.2 Norrish - II 型反应	270
10.4.3 鲁米酮重排反应	271
10.4.4 与烯烃的加成反应	271
习题-10	272

习题 - 10 解答	273
第 11 章 酶的催化反应	274
11.1 酶	274
11.2 酶的催化作用特点	274
11.3 酶的活性中心与催化作用机理	276
11.4 酶促反应的影响因素	278
11.5 酶的种类	280
11.6 生物酶在有机合成中的应用简介	280
11.6.1 羟基化反应	280
11.6.2 酯的水解反应	281
11.6.3 加成反应	282
11.6.4 卤化反应	283
参考文献	284

第 1 章 高等有机化学基础

1.1 偶极矩

两个相同原子形成的共价键,正电荷与负电荷中心重合,键没有极性,这种共价键称为非极性键。两个不同原子形成共价键时,由于原子的电负性不同,正负电荷中心不重合,其中电负性较强的原子一端电子云密度较大,带有部分负电荷(用 δ^- 表示),电负性较弱的原子一端带有部分正电荷(用 δ^+ 表示),这种共价键称为极性共价键。键的极性用偶极矩(μ)来表示,偶极矩的定义为:

$$\mu = q \times d \quad (1-1)$$

式中: q ——正、负电荷中心之一所带的电荷量(C);

d ——正、负电荷中心之间的距离(m)。

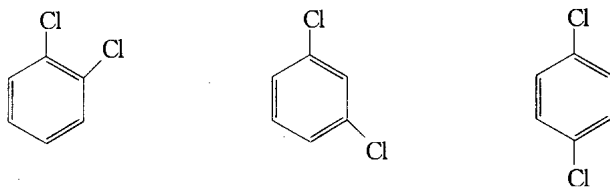
偶极矩的单位为库仑·米(C·m)。假如一个电子和一个质子(电量为 $1.60 \times 10^{-19} \text{C}$)相距为 1nm,则 $\mu = 1.60 \times 10^{-19} \times 10^{-9} = 1.60 \times 10^{-28} \text{C} \cdot \text{m}$ 。偶极矩可用仪器测量,利用式(1-1)可以计算键长和分离的电荷。如 C—Cl 之间的距离为 0.181 nm, $\mu = 5.21 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$, C—Cl 键两端带的电荷数为:

$$5.21 \times 10^{-30} = q \times 1.81 \times 10^{-10}$$

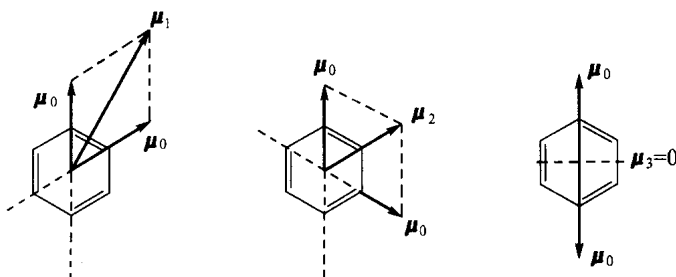
$$q = 2.88 \times 10^{-20} \text{C}$$

偶极矩是矢量,具有方向性,用 $\rightarrow$ 来表示(箭头指向带部分负电荷的原子)。

在氯化氢等这种双原子分子中,键的偶极矩就是分子的偶极矩,但多原子分子的偶极矩则是分子中各键偶极矩的矢量和。对于同种化学键,可将其 1 个 C—X 偶极矩定为单位长,用平行四边形法则求出偶极矩的大小。如二氯苯的 3 个异构体是:



设 C—Cl 的偶极矩为 μ_0 , 且 $\mu_1 > \mu_2 > \mu_3$ 。



有机化合物中常见共价键的偶极矩见表 1-1。

表 1-1 常见共价键的偶极矩

化学键	偶极矩/ $\text{C}\cdot\text{m}$	化学键	偶极矩/ $\text{C}\cdot\text{m}$
C—H	1.002×10^{-30}	C—N	1.68×10^{-30}
C—O	2.87×10^{-30}	H—O	5.11×10^{-30}
C—Cl	5.21×10^{-30}	C $\equiv$ N	12.02×10^{-30}
C—Br	4.94×10^{-30}	C=O	8.00×10^{-30}
C—I	4.30×10^{-30}	C—F	5.04×10^{-30}

若是简单的不同的键,则可用文献值或用式(1-1)求出偶极矩,再进行比较。

试试看

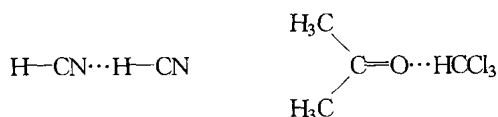
- (1) C—H 的键长为 0.109nm , 偶极矩为 $5.21 \times 10^{-30}\text{C}\cdot\text{m}$, 计算在 H 上的电荷数。
- (2) C—Br 的键长为 0.194nm , 偶极矩为 $4.94 \times 10^{-30}\text{C}\cdot\text{m}$, 计算在 C 上的电荷数。
- (3) 根据上面数据, 用矢量和法求出 CH_2Cl_2 分子的偶极矩。
- (4) 上网查阅有关数据, 计算顺-二溴-2-丁烯的偶极矩。
- (5) 苯二甲醛的偶极矩不是 0, 而是 $8.0 \times 10^{-30}\text{C}\cdot\text{m}$, 为什么?

1.2 氢 键

1.2.1 氢键的形成

当 H 原子与电负性大、半径小的原子 X(F、O、N、)以共价键结合成分子时, 密集于两核间的电子云强烈地偏向于 X 原子, 使 H 原子几乎变成裸露的质子而具有大的正电荷场, 这个 H 原子还能与另一个电负性大、半径小并在外层有孤对电子的 Y 原子(F、O、N)产生定向的吸引作用, 形成 $\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}$ 结构, 如图 1-1 所示。其中 H 原子与 Y 原子间是静电吸引作用(虚线所示), 称为氢键。X、Y 可以是同种元素的原子, 如 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$, $\text{F}-\text{H}\cdots\text{F}$, 也可以是不同元素的原子, 如 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ 。

氢键的强弱与 X、Y 原子的电负性及半径大小有关。X、Y 原子的电负性愈大、半径愈小, 形成的氢键愈强。Cl 的电负性和 N 相同, 但半径比 N 大, 只能形成较弱的氢键。C—H 键一般不形成氢键, 但在 CHCl_3 和 HCN 中, 由于 N、Cl 的影响, 也可以形成较弱的氢键。如:



氢键的键能一般在 42kJ/mol 以下, 它比化学键弱得多。其键长、键能见表 1-2。

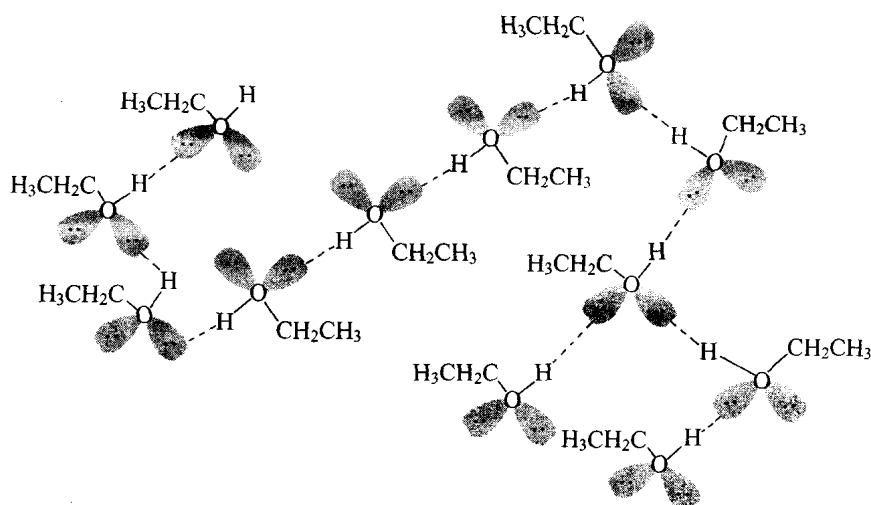
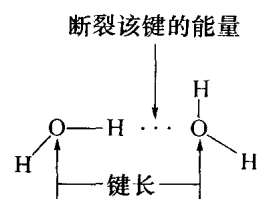


图 1-1 乙醇的分子间氢键

表 1-2 常见的氢键键长和键能

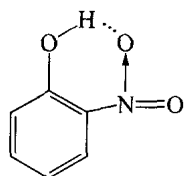
氢键类型	化合物	键长/nm	键能/(kJ/mol)
F—H...F	(HF) _n	0.255	28.1
O—H...O	H ₂ O	0.276	18.8
	(HCOOH) ₂	0.267	29.3
	(CH ₃ COOH) ₂		34.3
N—H...F	NH ₄ F	0.268	20.9
N—H...N	NH ₃	0.338	5.4
C—H...N	(HCN) ₂		18.3



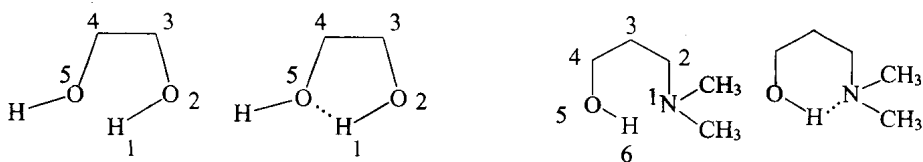
氢键具有饱和性,这是由于 H 原子比 X、Y 原子小得多,当形成 X—H...Y 后,第二个 Y 原子再靠近 H 原子时,将会受到已形成氢键的 Y 原子电子云的强烈排斥;氢键具有方向性,这是指以 H 原子为中心的 3 个原子尽可能排在一条直线上(X—H...Y),这样 X 原子与 Y 原子间的距离较远,斥力较小,形成的氢键稳定。

1.2.2 分子内氢键

氢键不仅在分子间形成,也可以在同一分子内形成,如硝基苯酚。分子内氢键虽不在一条直线上,但形成了较稳定的五元环或六元环状结构,如下所示。



形成分子内氢键的简单判断方法是:若电负性强的元素(N,O,F)上的 H 到电负性强的元素(N,O,F)之间相隔 5 个原子,则形成含有分子内氢键的五元环;若相隔 6 个原子,则形成含有分子内氢键的六元环。若两个电负性强的元素(N,O,F)上均有 H,只算 1 个 H。如:



1.2.3 氢键对物理性质的影响

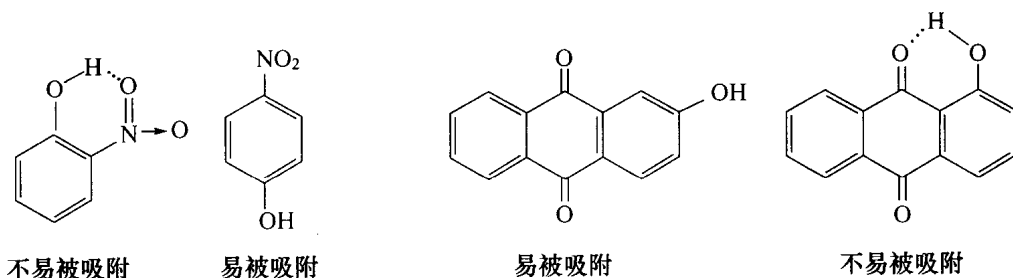
氢键存在于许多化合物中,它的形成对物质的性质有一定影响。因为破坏氢键需要能量,所以在同类化合物中能形成分子间氢键的物质,其沸点、熔点比不能形成分子间氢键的高。分子内形成氢键,一般使化合物的沸点和熔点降低。

氢键的形成也影响物质的溶解度。若溶质和溶剂间形成氢键,可使溶解度增大;若溶质分子内形成氢键,则在极性溶剂中溶解度小,而在非极性溶剂中溶解度增大。如邻硝基苯酚分子可形成分子内氢键,对硝基苯酚分子因硝基与羟基相距较远,不能形成分子内氢键,但它能与水分子形成分子间氢键,所以邻硝基苯酚在水中的溶解度比对硝基苯酚的小。

1.2.4 氢键在有机化学中的应用

1. 色层法分离有机化合物

利用色层法分离分子间氢键和分子内氢键物质的方法是 Hoyer H. 在 1950 年提出的。其原理是把异构体的混合物溶于苯中,然后通过硅胶或矾土等吸附剂,凡能形成分子间氢键的化合物容易被吸附,凡能形成分子内氢键的化合物不易被吸附。一些易被吸附和不易被吸附的化合物如下所示。



2. 氢键对 IR 的影响

有机化合物分子中的羧基、羟基、酚羟基、胺基、酰胺基中的 O—H、N—H 基团常和附近的氧、氮等强电负性原子形成氢键。氢键的生成使 O—H 或 N—H 键的特征频率减小。例如,游离羟基的 O—H 键的特征振动频率在 $3600\text{cm}^{-1} \sim 3650\text{cm}^{-1}$ 之间,但形成 O—H...O 后,O—H 键的长度略有增加,强度略有减弱,特征振动频率将减少到 $3500\text{cm}^{-1} \sim 3600\text{cm}^{-1}$ 。减少的频率数值可作为氢键强弱的度量。强氢键降低约 400cm^{-1} ,个别情况如羧酸通过分子间氢键形成二聚体后,O—H 键的振动吸收峰的降低可超过 500cm^{-1} ,而且峰也变得特别宽。利用红外光谱能区别分子间氢键和分子内氢键。因为分子间氢键随溶液浓度加大其峰变强,而分子内氢键其峰的强弱不受溶液浓度的影响。图 1-2 给出

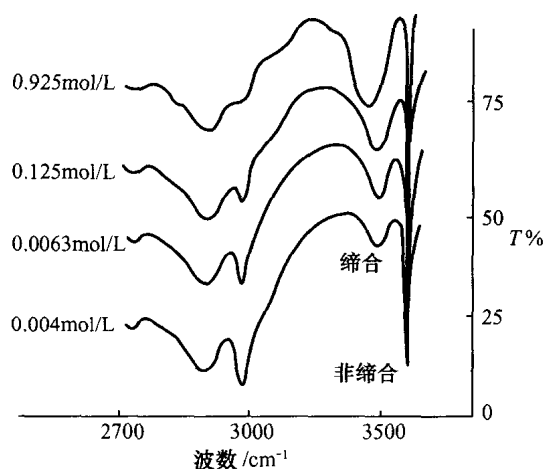


图 1-2 N -甲基乙酰胺在不同浓度 CCl_4 溶液中的 IR 图谱

了不同浓度 N -甲基乙酰胺($\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$)在 CCl_4 溶液中的红外吸收曲线。

其中每一条吸收曲线的吸收层厚度与溶液浓度的乘积都相等。也就是说,虽然各溶液浓度不同,但透过红外光束的分子数目是相同的。从图中可看出,随着浓度的降低,游离 $\text{N}-\text{H}$ 键的谱带强度增大,缔合的 $\text{N}-\text{H}$ 键的谱带强度减小,这是由于 N -甲基乙酰胺形成分子间氢键的缘故。乙醇在不同浓度的 CCl_4 溶液中的 IR 吸收也说明了这一问题,见图 1-3。分子内氢键则没有这种稀释效应。

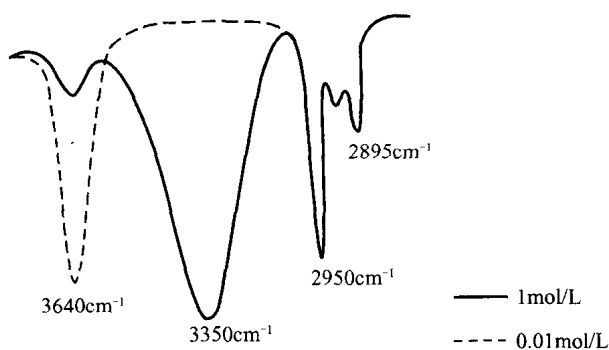
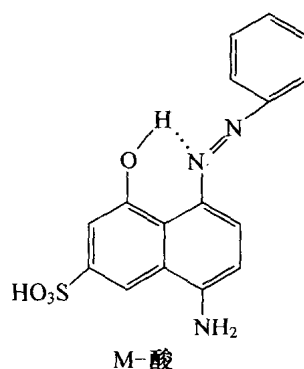
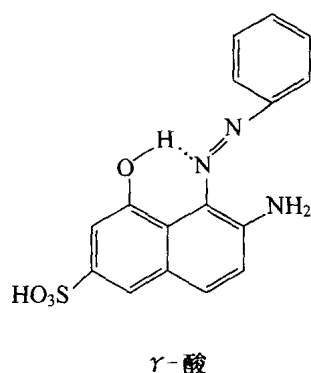


图 1-3 乙醇在不同浓度 CCl_4 中的 IR 图谱

3. 对偶合反应的影响

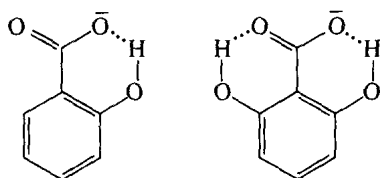
分子中既含有羟基又含有氨基,偶合时溶液的 pH 值将直接影响重氮基所进入的位置。在碱性介质中,重氮基主要进入羟基所决定的位置;在酸性介质中,重氮基主要进入氨基所决定的位置。若想合成双偶氮染料,必须偶合两次。

为了实现两次偶合,一般应首先于酸性介质然后再于碱性介质中依次进行偶合,但这条规则并不完全适用于所有这类化合物。例如, γ -酸在酸性介质中偶合后,由于羟基与偶氮基形成分子内氢键,降低了羟基的定位效应,再在碱性条件下也难以生成供电性很强的氧负离子基,故不能进行第二次偶合。 M -酸也由于同样的原因不能发生羟基邻位的偶合。

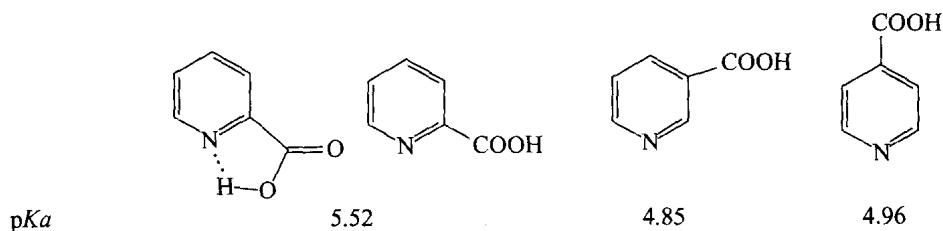


4. 氢键对酸性的影响

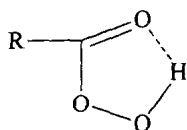
邻羟基苯甲酸的酸性是苯甲酸的 18 倍。若在邻羟基苯甲酸的羧基的另一个邻位导入第二个羟基,由于两个羟基都能与羧酸根负离子形成分子内氢键,使羧酸根负离子更稳定,因此,2,6-二羟基苯甲酸的酸性比邻羟基苯甲酸更强。



由于氢键稳定了羧酸根离子,从而增强了羧酸酸性。如果出现相反情况,氢键稳定的不是羧酸根负离子,而是羧酸,将使羧酸酸性减弱。在吡啶甲酸的三个异构体中,只有 α -吡啶甲酸的羧基上氢原子和环上氮原子能形成分子内氢键,氢键稳定了 α -吡啶甲酸。 α -吡啶甲酸负离子则不能形成氢键。因此, α -吡啶甲酸的酸性比 β 和 γ -吡啶甲酸都弱,如下所示。



过氧乙酸由于可形成稳定的分子内氢键,如下所示,其酸性比相对应的乙酸弱。如甲酸和过氧甲酸的 pK_a 分别为 3.7 和 7.1,乙酸和过氧乙酸的 pK_a 分别为 4.7 和 8.2。



5. 对分子稳定构象的影响

通常分子的纽曼式构象以对位交叉最稳定,但由于氢键的存在,有时邻位交叉是稳定的构象,如乙二醇、乙二胺、氟乙醇等。