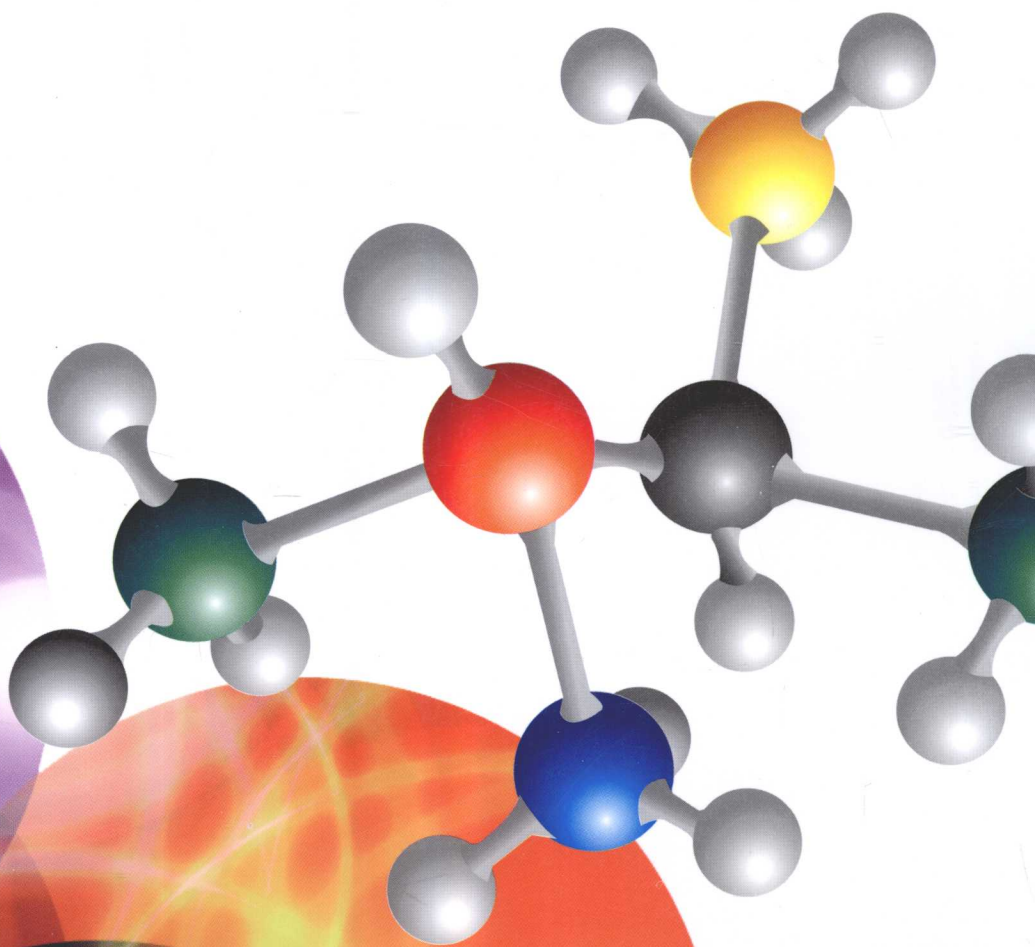


YOUJI HUAXUE KAOYAN FUDAO

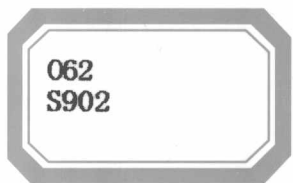


有机化学考研辅导

■ 孙昌俊 王秀菊 等编著



化学工业出版社



郑州大学 *040107792984*

国家图书馆 中国科学院图书馆

有机化学考研辅导

孙昌俊 王秀菊 等编著



化学工业出版社

· 北京 ·

062
S902

图书在版编目 (CIP) 数据

有机化学考研辅导/孙昌俊,王秀菊等编著. —北京:
化学工业出版社, 2012. 4
ISBN 978-7-122-13440-0

I. 有… II. ①孙…②王… III. 有机化学-研究生-
入学考试-自学参考资料 IV. O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 021483 号

责任编辑: 王湘民
责任校对: 蒋 宇

装帧设计: 韩 飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 化学工业出版社印刷厂

710mm×1000mm 1/16 印张 17¼ 字数 445 千字 2012 年 5 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888(传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 39.80 元

版权所有 违者必究

前 言

有机化学是大学化学、化工、生化、药物合成等专业学生的必修课程，也是上述各专业学生考研的主要课程之一。为了适应当前广大考研学生的需要，作者在参阅了目前各重点综合性大学有机化学教程的基础上，结合作者多年的教学经验，编写了这本《有机化学考研辅导》。

有机化学内容丰富，各类反应特点各异，因而学生在复习时往往感到无从下手。目前各出版社已出版的一些有机化学学习用书和习题集，均是按有机化学教科书的编排体系而编写的。例如，教科书按烷、烯、炔、芳香烃、卤代烃、醇、酚、醚、醛（酮）、羧酸、含氮化合物等章节编写，习题集则也按此体系编写。其优点是利于学生按顺序复习。但缺点也相对明显，即不利于学生进行横向联系，知识点较分散，难以记忆。本书打破了上述体系，以一种全新的编排方式，向读者全面介绍有机化学的基本内容。

本书按有机化学的基本特点，分为十个专题向广大读者介绍有机化学的基本内容。这十个专题分别为：立体化学、区域选择性反应、碳架结构的建立、热力学控制和动力学控制反应、官能团的保护、反应机理、重排反应、推断结构、官能团的设置和相互转化、其他有关问题等。本书主要特点如下。

(1) 重点突出 将有机化学的某些主要问题集中于一个专题中介绍，便于学生进行比较，记忆。例如有机化学中的立体化学问题，基本上都包括在立体化学一章中，既有静态立体化学的内容，又有动态立体化学的内容。又如碳架结构的建立一章，包括了增碳反应、减碳反应、成环反应、开环反应等。学生若需要复习某一方面的基本知识，可直接参考相应的章节。

(2) 有些章节以图、表的形式表示其主要内容 例如官能团的设置和相互转化一章，以各类化合物中的某一典型化合物为例，以图的形式列出其典型反应。该章列出了近二十类化合物的反应示意图，基本上涵盖了有机化学反应的基本内容，一表在手，一目了然。

(3) 题量较大，题型较广 每章后都附有大量练习题，包括完成化学反应式、回答问题、有机合成、推断结构、反应机理等，并附有参考答案。所选习题，紧扣基础有机化学的基本内容，难度适中。有些章节后增加了一些难度相对较大的补充题，以满足部分读者的需要。

参加本书编写的有：孙昌俊、王秀菊、孙风云、马岚、孙琪、孙中云、曹晓冉、周峰岩、辛炳炜、房士敏、董芳华、李刚、王飞飞、楚洋洋等。山东大学化学化工学院赵宝祥教授等同志给予了大力支持，在此一并表示感谢。

本书可作为高等学校化学、化工、生化、药物合成等专业学生的复习用书，更适合广大考研学生作为考研的复习用书，也可供大、中学校教师和广大有机化学爱好者参考。

本书在脱稿前虽几经修改，因结构式、图表太多，错误和不妥之处在所难免，恳请读者指正。

孙昌俊

2012年3月于济南

目 录

第一章 立体化学	1	降解反应)	15
第一节 静态立体化学	1	5. 叔胺氧化物的热分解——	
一、异构现象	1	Cope 消除	16
1. 结构异构	1	十一、糖化学	16
2. 立体异构	2	十二、周环反应	17
二、立体结构的表示方法	4	1. 环加成	17
1. D/L 标记法	4	2. 电环化	18
2. R/S 标记法	4	3. σ 迁移反应	18
3. 赤型/苏型标记法	5	习题一	18
第二节 动态立体化学	5		
一、烯烃	5	第二章 区域选择性反应	23
1. 顺式加成反应	5	第一节 概述	23
2. 反式加成反应	6	第二节 各种类型的区域选择性反应	24
二、炔烃	7	一、烯、炔的亲电加成、过氧化物	
1. 还原为顺式烯烃	7	效应和催化加氢	24
2. 还原为反式烯烃	7	1. 烯、炔的亲电加成反应	24
3. 炔烃与卤素、卤化氢的亲电加成	7	2. 不饱和烃的自由基型反应	24
三、卤代烃	8	3. 烯炔的选择性反应	25
1. 双分子消除 (E2) 机理	9	4. 环烷烃的开环反应	25
2. 消除反应的取向——双键的定位		二、卤化物的消除反应	25
规则	10	1. 邻二卤化物消除卤素成炔	25
四、醇	12	2. 卤代烃的消除反应	25
1. 与卤化磷的反应	12	三、卤代芳烃的亲核取代反应	25
2. 与氯化亚砷的反应	12	四、芳环上亲电取代的定位规律	26
3. 与对甲苯磺酰氯的反应	13	1. 芳香胺的硝化	26
4. 醇的脱水	13	2. 邻位效应	26
5. 邻二醇的重排——Pinacol (频哪醇)		3. 立体效应	26
重排	13	4. 萘的硝化和磺化	26
五、环氧乙烷衍生物	13	5. 芳香杂环化合物的亲电取代	27
六、酚	14	五、 α -氢的活性	28
七、醛、酮	14	1. 烯丙位和苄基位氢的活性	28
1. Cram 规则	14	2. 醛、酮 α -氢的卤代	28
2. Beckmann 重排	14	3. 羟醛缩合反应	29
3. 羟醛缩合生成 α,β -不饱和醛、酮	14	4. α,β -不饱和醛、酮 (包括醌) 的	
八、羧酸及其衍生物	14	1,2-和 1,4-加成	32
九、邻基参与	15	5. 羧酸 α -氢的卤代	33
十、含氮化合物	15	6. 酯缩合反应	33
1. Beckmann 重排反应	15	六、热消除反应	33
2. Hofmann 重排反应	15	七、酚和芳胺的偶合反应	33
3. 联苯胺重排反应	15	八、糖类化合物的 1-位基团较活泼	34
4. 季铵碱的热分解 (Hofmann		九、几个重排反应	35

1. 联苯胺重排	35	4. 重氮盐与氰化亚铜和芳烃的反应	59
2. Fries 重排反应	35	五、在芳环上引入碳原子的基本方法	59
3. Claisen 重排反应	35	1. F-C 反应	59
4. Baeyer-Villiger 重排反应	36	2. Gattermann-Koch 反应	59
5. Kolbe-Schmitt 反应	36	3. Reimer-Tiemann 反应	59
十、Birch 还原反应	36	4. 卤甲基化反应	60
十一、选择性试剂的应用	37	5. Kolbe-Schmidt 反应	61
习题二	39	6. Sandmeyer 反应	61
第三章 有机合成中碳架结构的建立	44	7. 联苯胺重排反应	61
第一节 增碳反应	45	8. Fries 重排反应	61
一、由含卤素化合物引起的增碳反应	45	9. Claisen 重排反应	61
1. Wurtz 反应	45	10. Ullmann 反应	61
2. Corey-House 反应	45	11. 芳环上的亲核取代反应	61
3. 卤化物与氰化钠反应	46	12. 芳基 Grignard 试剂与卤代烃的 反应	61
4. 卤化物与炔钠反应	46	13. 酚类化合物与羰基化合物的反应	62
5. Wittig 反应	46	六、重氮甲烷在合成中的应用	62
6. 由 Grignard 试剂引起的增碳反应	47	1. 甲基化反应	62
7. 乙酰乙酸乙酯在合成中的应用	47	2. 重氮甲烷与酰氯的反应——Wolff 重排	62
8. 丙二酸酯与卤代物的反应	49	3. 重氮甲烷与醛、酮的反应	62
9. Darzen 反应	49	4. 重氮甲烷与碳-碳不饱和键的加成	63
10. Reformatsky 反应	50	5. 插入反应	63
11. Gabriel-丙二酸酯法合成氨基酸	50	七、其他增碳反应	63
12. F-C 反应	51	1. 乙炔的有关反应	63
13. 通过烯胺进行的反应	51	2. 羰基化反应	63
二、由负碳离子引起的增碳反应	52	3. 炔烃与羰基化合物的反应	63
1. 羟醛缩合反应	52	第二节 减碳反应	63
2. 酯缩合反应 (Claisen 反应)	52	一、烯、炔的氧化断裂	63
3. Knoevenagel 反应	53	二、酮的氧化	64
4. Darzen 反应	53	三、卤仿反应	64
5. Perkin 反应	53	四、Beckmann 重排反应	64
6. 通过烯胺进行的反应	53	五、Hofmann 降解反应	65
7. 安息香缩合反应	53	六、烃基芳烃侧链的氧化	65
8. Michael 加成-Robinson 环化反应	54	七、芳环的氧化	65
9. Mannich 反应	54	八、 β -酮酸的脱羧	65
10. NaCN 在有机合成中的应用	56	九、 β -碳原子上有双键的羧酸容易脱羧	65
三、由金属有机化合物引起的增碳反应	57	十、酚酸的脱羧	66
1. 有机锂	57	十一、 α -羟基酸的分解	66
2. 有机镁——Grignard 试剂	57	十二、羧酸的卤化脱羧——Hunsdiecker 反应	66
3. 炔钠	57	十三、单糖的降解	66
4. 有机锌——Reformatsky 反应	58	1. Wohl 降解法	66
5. 有机磷	58	2. Ruff 降解法	67
四、通过自由基型反应进行的增碳反应	58	十四、邻二醇的氧化	67
1. 烯烃的自由基型聚合反应	58	第三节 成环反应	67
2. 邻二醇的生成	58		
3. 酮醇缩合反应	58		

一、周环反应	67	二、碳-碳双键的保护	89
二、卡宾的加成反应	67	1. 利用 D-A 反应的可逆性保护碳-碳双键	89
三、分子内的羟醛缩合反应	68	2. 利用烯类化合物与溴的亲电加成-消除反应保护双键	89
四、分子内的酯缩合反应	68	三、醇羟基的保护	89
五、活泼亚甲基化合物的烷基化	68	1. 醚类衍生物	89
六、Robinson 环化	69	2. 酯类衍生物	90
七、二元羧酸的热分解	69	3. 缩醛、缩酮衍生物	90
八、F-C 反应	69	四、酚羟基的保护	91
九、Skraup 喹啉合成法	69	五、氨基的保护	91
十、1,3-二卤代物脱卤素	70	1. 质子化及螯合作用	91
十一、环氧乙烷及其衍生物	70	2. 形成 C-N 键保护	92
十二、扩环反应	71	六、羧基的保护	93
十三、缩环反应	72	1. 甲酯、乙酯	93
十四、其他杂环化合物的合成	72	2. 取代乙酯	93
第四节 开环反应	73	3. 叔丁基酯	93
一、三、四元碳环化合物的开环反应	73	4. 苄基酯、取代苄基酯以及二苯甲酯	93
二、环醚的开环反应	74	七、醛、酮羰基的保护	93
三、环烯的氧化开环	74	1. 氧缩醛、氧缩酮	93
四、环酮的氧化开环	74	2. 硫缩醛、缩酮	94
五、环酯的水解开环	74	习题五	94
六、环状酰胺的开环	74		
习题三	75		
第四章 热力学控制和动力学控制反应	80	第六章 有机化学反应机理	97
第一节 概述	80	第一节 自由基型反应机理	98
第二节 常见的热力学控制和动力学控制反应	81	一、脂肪烃和芳环侧链的卤化	98
一、共轭双烯的亲电加成反应	81	二、溴化氢的自由基型加成反应	99
二、芳烃的磺化反应	81	三、其他自由基型反应	100
三、芳环上的钨化反应	81	1. 重氮盐的反应	100
四、羟醛缩合反应	82	2. 某些金属的还原反应	100
五、酚酯的 Fries 重排反应	82	3. 酚的氧化偶联反应	100
六、Diels-Alder 反应	83	4. Kolbe 反应	101
七、酮类化合物的酮式-烯醇式互变	83	5. Hunsdiecker 反应	101
八、芳烃的 F-C 烷基化反应	84	第二节 亲电反应机理	101
九、氯苯的氯化反应	84	一、烯烃、炔烃不饱和键上的亲电加成	101
十、酮与氨基脲的反应	84	1. 卤化氢对碳碳不饱和键的加成	101
十一、四氢萘的氢化还原	85	2. 卤素对碳-碳不饱和键的加成	102
习题四	85	二、芳环上的亲电取代反应	103
		三、烯醇式碳-碳不饱和键上的加成-取代反应	104
第五章 官能团的保护	87	1. 羰基化合物 α -H 的卤代	104
第一节 概述	87	2. 羧酸及其衍生物 α -氢的卤代	105
第二节 常见官能团的保护方法	88	第三节 亲核反应机理	105
一、C-H 键的保护	88	一、烯烃、炔烃的亲核加成	105
1. 端基炔活泼氢的保护	88	二、醛、酮羰基的亲核加成反应	106
2. 芳环上 C-H 键的保护	88		

三、环氧化合物的亲核加成反应	107	三、缺电子中心为氮的重排反应	132
四、羧酸及其衍生物的亲核加成反应	108	1. Beckmann 重排反应	132
1. 酯化反应	108	2. Hofmann 重排反应	133
2. 酯的水解反应	108	第二节 亲电重排反应	135
3. 酯的醇解和氨解	109	一、Stevens 重排反应	135
4. 酯缩合及其有关的反应	110	二、Sommelet-Hanser 重排反应	136
5. 酰胺的水解反应	112	三、Wittig 重排反应	136
五、饱和碳原子上的亲核取代反应	112	四、Smiles 重排反应	137
1. 卤代烃的亲核取代反应	112	五、Fries 重排	137
2. 醇类化合物的亲核取代反应	113	第三节 σ -迁移重排	137
六、芳环上的亲核取代反应	114	一、氢的 $[1, j]$ 迁移反应	137
第四节 消除反应	114	二、碳原子的 $[1, j]$ 迁移反应	137
一、 β -消除反应	115	三、碳原子的 $[i, j]$ 迁移反应	138
1. 双分子消除 (E2) 机理	115	1. Cope 重排反应	138
2. 单分子消除机理 (E1)	115	2. Claisen 重排反应	139
3. 单分子共轭碱消除机理 (E1cb)	116	习题七	139
4. 热消除机理 (Ei)	116		
5. 消除反应的取向——双键的 定位规则	116	第八章 推断结构	142
6. 影响 β -消除反应的因素	116	第一节 化学法推断结构	142
二、热消除反应	117	一、不饱和度的概念	142
1. 酯的热消除	118	二、各类化合物的特征反应	142
2. 季铵碱的热消除	119	1. 烯烃	143
3. 叔胺氧化物的热消除	119	2. 炔烃	143
4. Mannich 碱的热消除	119	3. 卤代烃	143
三、 α -消除反应	120	4. 醇	143
1. 卡宾的生成及有关反应	120	5. 酚、烯醇	143
2. 氮烯的生成及有关反应	120	6. 醚	143
第五节 苯炔机理	120	7. 醛、酮	143
第六节 协同反应	121	8. 胺	143
习题六	121	9. 糖	144
		10. 羧酸及其衍生物	144
第七章 基础有机化学中的重排反应	126	三、化学法推断结构实例解析	144
第一节 亲核重排反应	126	第二节 波谱法推断结构	147
一、缺电子中心为碳的重排反应	126	一、波谱学基本知识	147
1. Wagner-Meerwein 重排反应	126	1. 红外光谱 (IR)	147
2. Demjanov 重排	127	2. 紫外光谱 (UV)	147
3. Pinacol 重排	127	3. 核磁共振谱	148
4. 碳烯重排 (Wolff 重排)	129	4. 质谱 (MS)	149
5. Favorskii 反应	129	二、波谱法推断化合物的结构 实例解析	149
6. 安息香酸重排反应 (二苯羟 乙酸重排)	130	习题八	152
7. 安息香缩合反应	130		
8. 联苯胺重排	131	第九章 官能团的设置和相互转化	158
9. 二烯酮-酚重排	131	第一节 各类化合物的主要化学反应	158
二、缺电子中心为氧的重排反应	131	一、烯烃的主要化学反应	158
		二、炔烃的主要化学反应	159

三、共轭二烯烃的主要化学反应	159	比较	187
四、苯及其同系物的主要化学反应	160	一、羧酸的酸性	187
五、萘、蒽、菲的主要化学反应	160	1. 脂肪族一元羧酸的酸性	187
六、卤代烃的主要化学反应	161	2. 脂肪族二元羧酸的酸性	187
七、一元醇的主要化学反应	161	3. 芳香族羧酸的酸性	187
八、邻二醇的主要化学反应	161	二、酚的酸性	187
九、酚的主要化学反应	161	三、活泼亚甲基 α -H 的酸性及	
十、环氧丙烷的主要化学反应	161	互变异构	188
十一、醛、酮的主要化学反应	162	四、不同杂化碳原子上 H 的酸性	189
十二、羧酸及其衍生物的主要		五、有机胺的碱性	189
化学反应	162	1. 脂肪胺的碱性	189
十三、乙酰乙酸乙酯的主要化学反应	162	2. 芳香胺的碱性	189
十四、胺的主要化学反应	163	六、酰胺的酸、碱性	190
十五、重氮盐的主要化学反应	163	1. 羧酸酰胺	190
十六、氨基酸的主要化学反应	164	2. 磺酰胺	191
十七、糖的主要化学反应	164	第三节 关于共振论	191
第二节 官能团的转化	165	第四节 芳香性和 Hückel 规则	192
1. 烷烃和芳烃	166	一、芳香性	192
2. 烯烃	167	1. 大 π 键	192
3. 炔烃	168	2. 键长平均化和特殊的光谱学性质	192
4. 卤代烃	169	3. 特殊的化学性质	193
5. 醇	170	二、Hückel 规则	193
6. 酚	171	三、芳香性判据	193
7. 醚	171	第五节 有机化合物的鉴别	194
8. 醛	172	第六节 关于有机化学实验	196
9. 酮	173	一、基本操作部分	196
10. 缩醛和缩酮	173	二、合成实验中的有关问题	196
11. 羧酸	174	第七节 有机化合物的命名	199
12. 酸酐	175	一、脂肪族开链化合物	199
13. 酰氯	175	二、多官能团化合物	199
14. 酯	175	三、芳香族化合物	200
15. 酰胺	176	习题十	200
16. 腈	176	习题参考答案	206
17. 硝基化合物	177	习题一	206
18. 胺	177	习题二	209
19. 亚胺及其衍生物	178	习题三	214
20. 叠氮化合物	178	习题四	221
21. 烯胺	178	习题五	222
22. 金属有机化合物	178	习题六	226
23. 含硫化合物	179	习题七	237
24. 磷化合物	180	习题八	243
习题九	180	习题九	249
习题十	180	习题十	257
第十章 其他有关问题	186	附录 人名反应及人名试剂名称	264
第一节 电子效应	186	参考文献	265
一、诱导效应	186		
二、共轭效应	186		
第二节 有机化合物酸、碱性强弱的			

第一章 立体化学

立体化学 (Stereochemistry) 是从三维空间来研究化合物结构和性质的科学。有机物分子是立体的, 有机立体化学能够客观地反映有机分子的真实形象及不同形象对化学性质的影响, 所以, 建立立体化学的概念, 对学好有机化学是非常重要的。

有机立体化学包括静态立体化学和动态立体化学。静态立体化学主要指有关立体化学的一些基本概念和基本知识, 而动态立体化学则是指有机化学反应中有机分子的立体化学变化。

第一节 静态立体化学

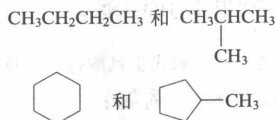
一、异构现象

在有机化学中, 具有相同分子式而性质和结构不相同的化合物叫做异构体, 这种现象称为异构现象。异构体可分为结构异构 (或称构造异构) 和立体异构两大类。

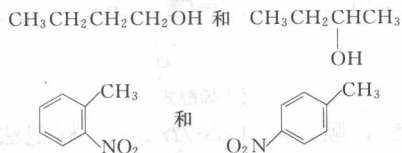
1. 结构异构

由于分子中原子相互连接的次序不同 (即分子式相同而结构不同) 所产生的异构现象, 叫做结构异构。结构异构又可分为以下五类。

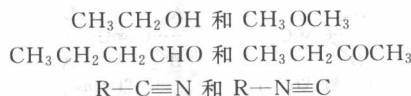
(1) 碳架异构 由于碳架结构不同而产生的异构现象。例如:



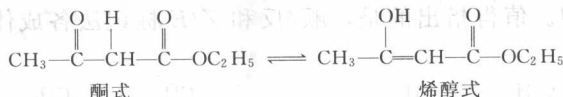
(2) 位置异构 由于取代基或官能团在碳链或碳环上的位置不同而产生的异构现象。例如:



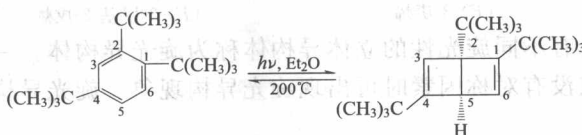
(3) 官能团异构 分子式相同而官能团不同所产生的异构现象。例如:



(4) 互变异构 互变异构是官能团异构的一种特殊表现形式。例如:



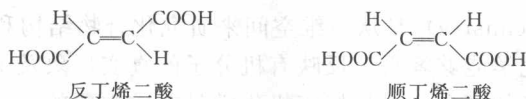
(5) 价键异构 分子中某些价键的分布发生了改变, 与此同时改变了分子的几何形状, 这种异构现象称为价键异构。例如:



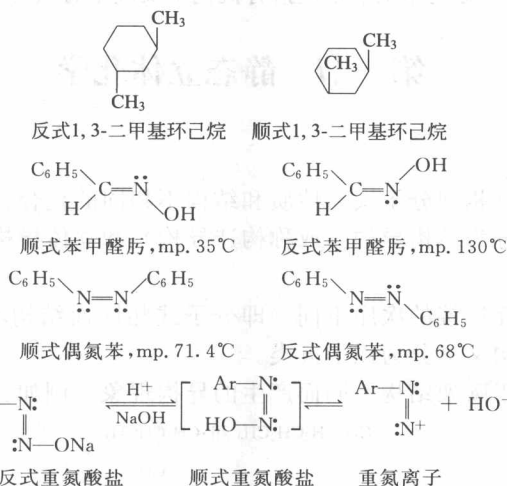
2. 立体异构

分子中的原子或基团相互连接的次序相同（即结构相同），但在空间的排列方式不同，这样产生的异构叫做立体异构。立体异构可分为三类：顺反异构、旋光异构和构象异构。

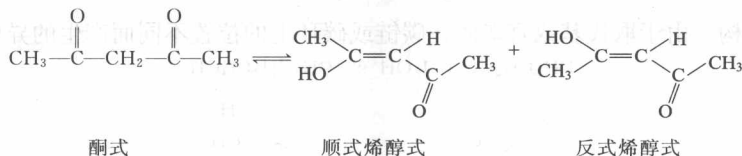
(1) 顺反异构 烯烃双键碳原子上各自连有两个不同的原子或基团时，由于双键不能自由旋转，可出现顺反异构体。例如：



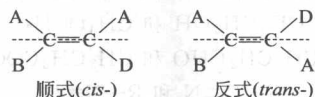
除了烯烃外，脂肪族环状化合物、肟、偶氮化合物、重氮化合物等也有顺反异构体。如：



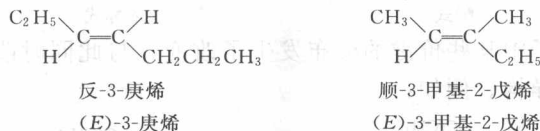
另外，互变异构体中也存在顺反异构，例如：



顺反异构体有两种表示方法，顺、反 (*cis* / *trans*) 标记法和 *Z*, *E* 标记法。顺反标记法是以双键连线及其延长线为基准，相同或相似基团在同侧的为顺式，在异侧的为反式。

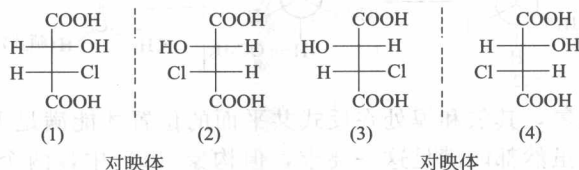


Z、*E* 标记法是以次序规则来命名的。双键两个碳原子上所连的两个较优基团在同侧，称为 *Z* 型，反之为 *E* 型。值得指出的是，顺/反和 *Z*/*E* 标记法各成体系，它们之间并无对应关系。例如：



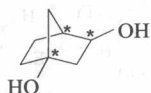
(2) 旋光异构 具有不同旋光性的立体异构体称为旋光异构体。一个有机物如果分子中含有不对称的碳原子或没有对称因素时可出现旋光异构现象。旋光异构体又有对映异构体和非对映异构体之分。

实物与其镜像不能重叠的性质称为手性。互为不能重叠的实物和镜像关系的两个异构体称为对映异构体。例如：



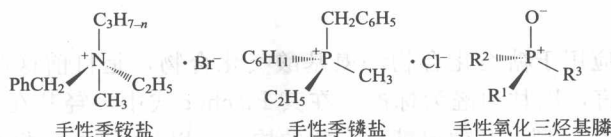
(1) 与 (2), (3) 与 (4) 是对映体, 但 (1) 与 (3)、(4) 或 (2) 与 (3)、(4) 都是非对映体。

具有一个手征性碳原子的化合物具有一对对映体。具有多个不相同手性碳原子的化合物, 光学异构体的数目为 2^n , 具有相同手性碳原子的化合物, 由于可能存在内消旋体而数目减少。桥环化合物由于其不能自由翻转, 异构体的数目减半。例如：

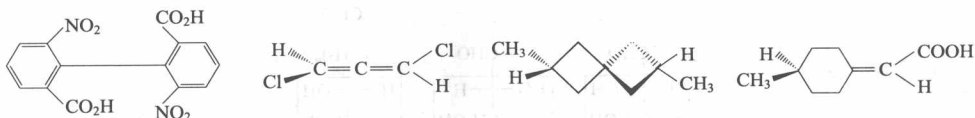


分子中虽然有 3 个手性碳原子, 但却只有 $2^3/2=4$ 个光学异构体。

除了含手性碳原子的化合物外, 含手性氮、磷、硅、砷、硫等原子的化合物也可能有光学异构体。



另外, 联苯类化合物、丙二烯类化合物、螺环化合物等也可能有光学异构体。



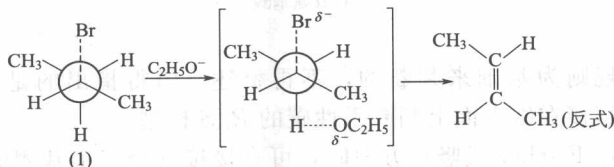
光学异构体的旋光性, 常用比旋光度来表示。

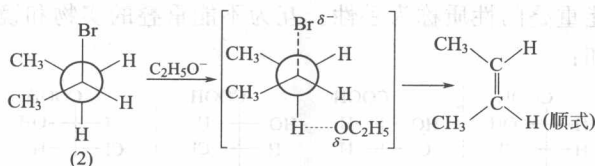
$$[\alpha]_D^t = \alpha / cL$$

式中, α 为测定的旋光值; c 为被测样品的浓度 (g/mL) 或密度 (g/cm³); L 为旋光管的长度 (分米, dm), t 为测定时的温度 (°C); D 为钠光。

由上式可以看出, 旋光度与溶液浓度成正比, 与旋光管的长度成正比。目前的旋光仪可以直接读出旋光方向和旋光度。而比旋光度则是由上式计算出来的。

(3) 构象异构 由于单键的自由旋转, 分子中的原子或基团在空间的不同排列方式称为构象, 由此产生的异构体称为构象异构体。利用构象分析有时可以解释有机化学反应中的许多有趣的现象。例如 2-溴丁烷的消除反应, 主要得到反式 2-丁烯, 通过构象分析可以得到答案。

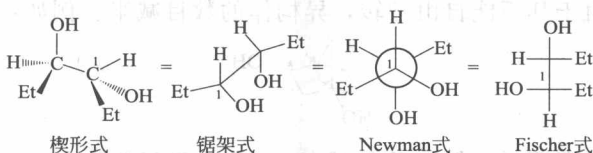




反应中消除的溴化氢，其氢和溴处在反式共平面的位置才能满足 E2 反应的立体化学要求。构象 (1) 和 (2) 虽然都能满足这一要求，但构象 (1) 中，两个甲基对位交叉，是内能低的稳定构象，同时生成的相应过渡态能量也较低，所以反应快，产物以反式为主。

二、立体结构的表示方法

表示有机分子的立体形象，常用锯架式、楔形式、Newman 投影式和 Fischer 投影式。例如：

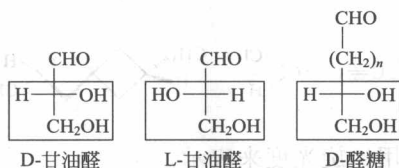


上述各种表示方法相互之间可以转化，但转换过程中各个手性碳原子的绝对构型必须保持不变。

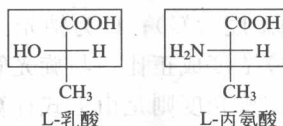
构型的表示方法主要有 D/L 标记法、R/S 标记法和赤型/苏型标记法。

1. D/L 标记法

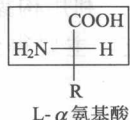
D/L 标记法主要应用于糖类化合物和氨基酸类化合物，是目前这两类化合物的主要标记方法。对于单糖而言，以甘油醛为标准，在其 Fischer 式中，羟基在右边的规定为 D-型，而羟基在左边的规定为 L-型。其他单糖化合物的构型，以其 Fischer 投影式中末端手性碳原子的构型与 D-甘油醛相同，则为 D-型，与 L-甘油醛相同，则为 L-型。



α -氨基酸可以看成是乳酸分子中的一OH 被 —NH_2 取代而生成的衍生物，所以，与 L-乳酸构型相同的 α -氨基酸，其构型也为 L-型，其对映体为 D-型。



蛋白质中的氨基酸都是 L-型。L- α 型氨基酸可以用通式表示如下。

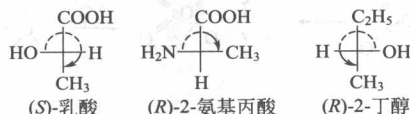


2. R/S 标记法

该方法是以次序规则为基础来判断的，不再赘述。值得指出的是，在 Fischer 投影式中，可根据次序规则直接在纸平面上判断手性碳的 R/S 构型。

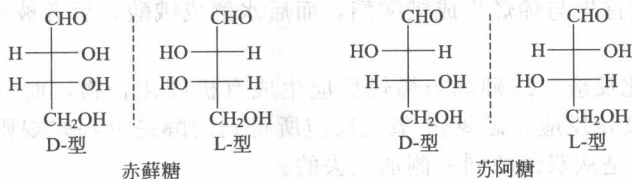
当次序最低基团在 Fischer 式竖直方向时，可直接按其余三个基团的优先次序（由大到

小) 确定 R/S , 顺时针为 R , 反时针为 S 。当次序最低基团在 Fischer 式左右方向时, 若其余三个基团仍按次序规则, 则顺时针时为 S , 反时针时为 R 。例如:



3. 赤型/苏型标记法

这种标记法一般适用于含两个手性碳原子的化合物。在 Fischer 投影式中, 两个相同的原子或基团在同侧时为赤型, 在异侧时为苏型。赤型和苏型源于四碳醛糖的赤藓糖和苏阿糖。



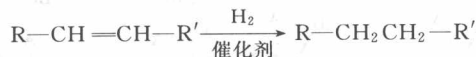
第二节 动态立体化学

一、烯烃

烯烃的碳-碳双键可以进行加成反应, 包括自由基型加成、离子型加成以及其他类型的加成反应。按生成产物的结构, 可分为顺式加成反应和反式加成反应。

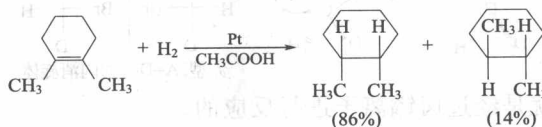
1. 顺式加成反应

(1) 催化加氢 烯烃与氢气混合, 在常温常压下很难反应, 高温时反应也很慢。但在催化剂存在下很容易发生加成反应, 生成饱和烃。

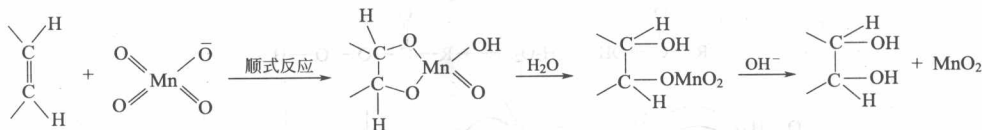


常用的催化剂有 Pt 、 Pd 、 Ni 、 Ru 、 Rh 等。工业上也常用 Fe 、 Cr 、 Co 、 Cu 等作催化剂。这种在催化剂存在下的加氢反应称为催化氢化或催化加氢。

根据催化剂能否溶于有机溶剂, 可将催化氢化分为均相催化氢化和异相催化氢化。常用的均相催化剂有氯化铑和氯化钌的三苯基膦的配合物, 多用于不对称催化氢化。异相的催化氢化反应是多相的表面催化过程。属于自由基型反应, 为顺式加成。

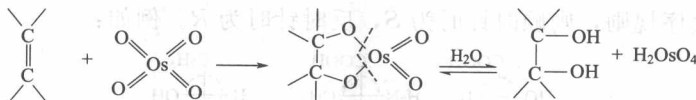


(2) KMnO_4 、 OsO_4 氧化生成顺式邻二醇——邻二羟基化反应 在温和的条件下 (低温、碱性、低浓度), 高锰酸钾可将烯烃氧化成邻二醇。高锰酸钾氧化烯烃的机理是首先生成环状锰酸酯, 后者水解生成顺式 1,2-二醇。

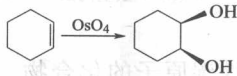


应用四氧化锇的氧化反应称为 Criegee 氧化反应, 用于烯烃氧化制备顺式 1,2-二醇, 其选择性高于 KMnO_4 氧化法。也用于甾醇结构测定。其氧化机理是四氧化锇与烯键顺式加成

生成环状锇酸酯，而后水解成顺式 1,2-二醇。

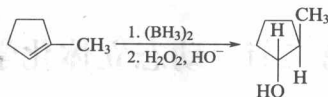


例如：



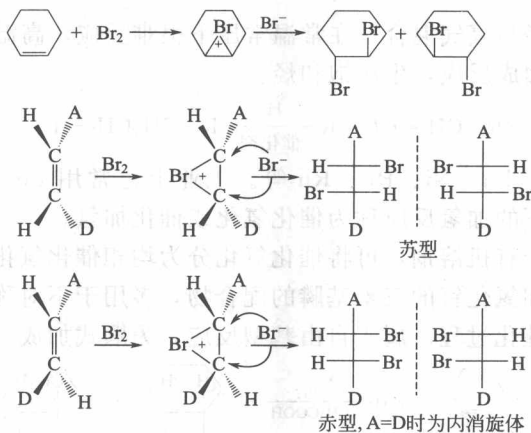
实验中常使用催化量的四氧化锇和其他氧化剂（如氯酸盐、碘酸盐、过氧化氢等）共用。反应中四氧化锇首先与烯烃生成锇酸酯，而后水解成锇酸，后者被氧化剂氧化成四氧化锇继续参加反应。

(3) 硼氢化-氧化反应 二硼烷与烯烃反应生成有机硼化合物，而后用过氧化氢氧化得到醇，称为硼氢化-氧化反应。硼氢化-氧化反应所得到的醇是反马式规则的，并且是顺式加成。反应中羟基和氢是从双键的同一侧加上去的。

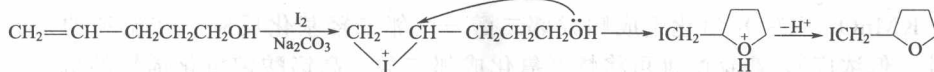


2. 反式加成反应

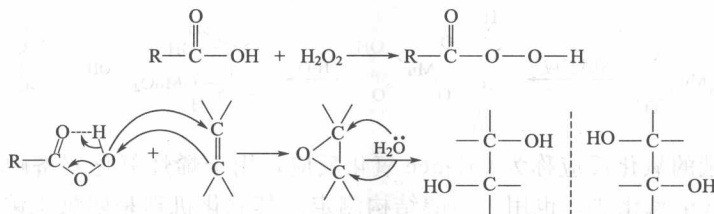
(1) 与含卤素化合物的加成 含卤素化合物主要包括 X_2 (Cl_2 、 Br_2 、 $\text{I}_2/\text{Na}_2\text{CO}_3$)、 HOX 、 ICl 等，烯烃与这些化合物反应时，首先生成卤鎓离子，而后带负电荷的部分从卤鎓离子的背面进攻双键碳原子，生成反式加成产物（详见第六章第二节、一、2）。



例如下面的反应，就是经过卤鎓离子进行反应的。

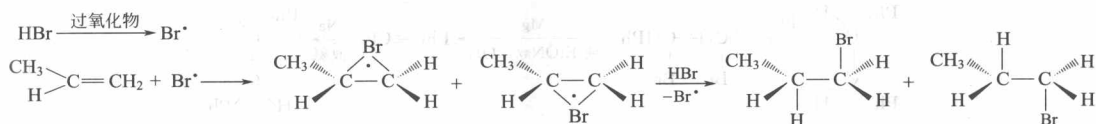


(2) 过氧酸氧化-水解——生成反式邻二醇



有机酸与 H_2O_2 反应生成有机过氧酸, 后者与烯烃的双键反应生成环氧乙烷衍生物。反应中可能两个 C-O 键是同时生成的, 故得到的环氧乙烷衍生物保持原来烯烃的构型, 即原来的烯烃为顺式, 生成的环氧乙烷衍生物仍然保持顺式, 原来的烯烃为反式, 生成的环氧乙烷衍生物仍然保持反式。环氧乙烷衍生物水解, 生成反式邻二醇。

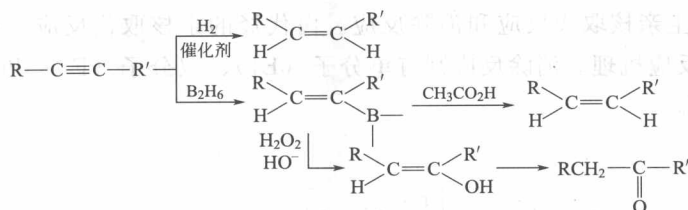
(3) 烯烃与溴化氢加成的过氧化物效应 在过氧化物存在下, 烯烃与溴化氢反应, 得到反马氏规则的加成产物, 该反应为自由基型反应, 同时也是反式加成反应 (详见第六章第一节、二)。



值得指出的是, 卤化氢中, 只有溴化氢有过氧化物效应。

二、炔烃

1. 还原为顺式烯烃

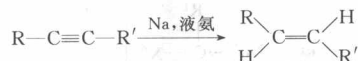


炔烃催化还原生成顺式烯烃, 主要的催化剂为 Lindlar Pd 和 $\text{P-2}(\text{Ni}_2\text{B})$ 。炔烃比烯烃更容易还原。

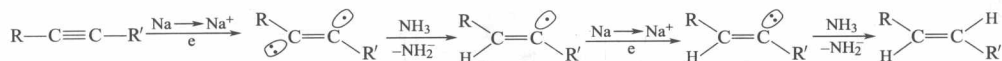
非端炔烃与乙硼烷顺式加成, 生成相应的硼烷, 后者用乙酸分解, 生成顺式烯烃。而第一步反应生成的硼烷若用过氧化氢氧化, 则生成羰基化合物。

2. 还原为反式烯烃

非端基炔在液氨中用金属钠还原, 生成反式烯烃。

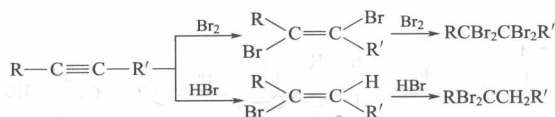


还原剂可以是 Na/液氨、锂/液氨、也可以是 Na/乙胺、锂/乙胺等。还原过程为电子-质子的转移过程。

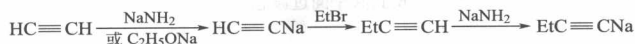


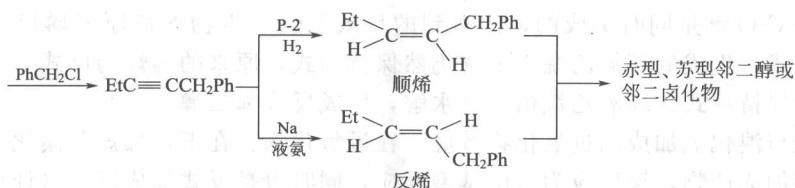
3. 炔烃与卤素、卤化氢的亲电加成

炔烃与卤素、卤化氢反应, 首先生成反式卤代烯烃, 继续反应则生成卤代烷烃, 反应遵守马氏规则。

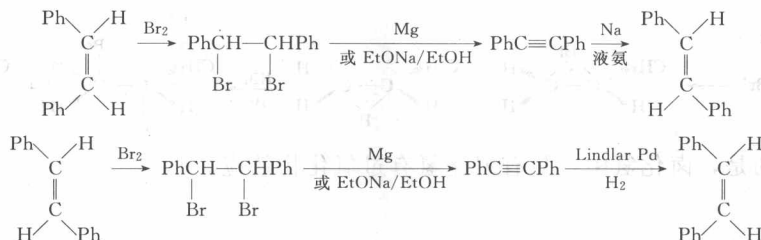


利用上述各种反应, 可以由炔到烯, 并进而合成各种不同的化合物。例如:





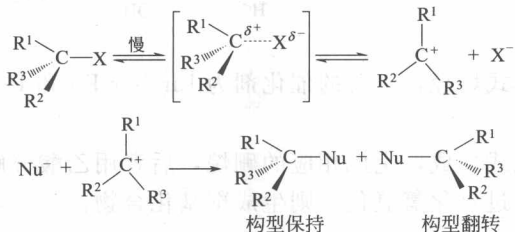
利用上述反应，也可以实现顺、反烯烃之间的相互转变。例如：



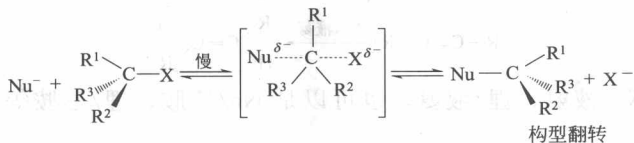
三、卤代烃

卤代烃可以发生亲核取代反应和消除反应。卤代烃的亲核取代反应，有单分子（S_N1）和双分子（S_N2）反应机理。消除反应则有单分子（E1）、双分子（E2）和强碱作用下的单分子（E1cb）机理。

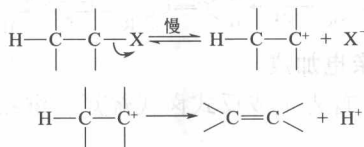
S_N1



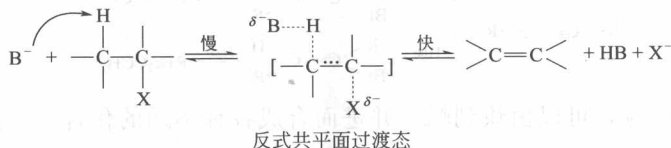
S_N2



E1



E2



E1cb