



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

张永敏 包伟良 吴军 编著

物理有机化学

(第二版)

WULI
YOUJI
HUAXUE

上海科学技术出版社

图书在版编目(CIP)数据

物理有机化学/张永敏,包伟良编著. —2版. —上海:上海科学技术出版社,2011.10

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

ISBN 978-7-5478-0878-8

I. ①物... II. ①张... ②包... III. ①物理有机化学—高等学校—教材 IV. ①0621.16

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 110916 号

上海世纪出版股份有限公司 出版、发行
上海科学技术出版社

(上海钦州南路 71 号 邮政编码 200235)

新华书店上海发行所经销

苏州望电印刷有限公司印刷

开本 787×1092 1/16 印张:25.75

字数:600 千字

2001 年 10 月第 1 版

2011 年 10 月第 2 版 2011 年 10 月第 2 次印刷

ISBN 978-7-5478-0878-8/O·8

印数:3 001-4 000

定价:72.00 元

本书如有缺页、错装或损坏等严重质量问题,
请向工厂联系调换

内 容 提 要

本书是“面向 21 世纪课程教材”和“普通高等教育‘十一五’国家级规划教材”之一,介绍了立体化学、结构和化学活性间的定量关系、溶剂效应、酸碱理论等物理有机化学的基础内容,并着重介绍了亲核取代反应中的离子对理论、三维反应坐标图、非经典碳正离子等问题,还介绍了周环反应理论、有机光化学和仿生体系的物理有机化学等,全面涵盖了物理有机化学的各个方面。本书的基本内容作为物理有机化学专业课教材在浙江大学使用多年,是一本成熟的教材。

序

物理有机化学是用物理和物理化学的概念、理论和方法来研究有机化合物的结构和反应机理等问题的基础学科。物理有机化学是现代有机化学的主要基础领域之一，它与有机化学中各主要分支和新的边缘领域，如有机合成、生物有机化学、金属和元素有机化学、光化学、药物化学以及高分子化学，均有密切关系。特别的是，物理有机化学对于有机合成方法和分子设计的构思和技巧起着理论指导作用，并与之相互渗透、相辅相成。物理有机化学研究的方向和成果都可直接与社会经济发展紧密联系起来，它对于提高化学学科水平、促进有机化学工业生产发展都起着积极和重大的作用。

张永敏编著的《物理有机化学》一书是供有机化学专业本科生、研究生学习用和有关化学工作者参考使用的。该书的第一部分包括立体化学、结构与化学活性间的定量关系、溶剂效应、酸碱理论和反应机理测定方法等基础内容，第二部分主要讨论了按传统方式分类的各种有机反应机理，着重介绍了亲核取代反应中的离子对理论、三维反应坐标图、 σ -邻基参与和非经典碳正离子问题、芳香族取代反应中的 $S_{RN}1$ 机理和单电子转移反应、IpsO 取代以及相遇对等基本内容。第三部分包括周环反应理论的各种学说(不仅仅限于相关图)的介绍及其选择规则、有机光化学的基础知识、仿生体系的物理有机化学，如由疏水亲脂作用驱动的有机分子的簇集和自卷现象和它们在某些生命过程中的作用、主-客体化学中的模拟酶催化、超分子化学和分子识别等。本书既强调了物理有机化学的基础，又覆盖了当前物理有机化学发展的某些新领域，取材比较恰当。该书的基本内容作为有机化学专业课的教材曾在杭州大学和浙江大学使用多年，是一本较为成熟的教材。

蒋锡夔

1999-11

再版前言

物理有机化学最初被定义为“用物理和物理化学的概念、理论和方法来研究有机化合物的结构与性能关系和有机反应机理等问题的基础学科”。物理有机化学的研究可追溯到 20 世纪初,至今已有 100 多年的历史,到 20 世纪 20 年代已发展为独立的分支学科。经过整整一个世纪的发展,其研究成果大部分已成为有机化学理论的永久基石,它使古老的、曾被贬称为“手艺”的叙述性的有机化学成长为充满活力、富于严谨推理的定量化的现代学科。它不仅逐步建立起了结构与性能之间的精确定量关系,且详细解释了几乎所有的经典反应机理。特别是近三十年来,物理测试仪器的大量应用,如核磁共振谱仪、质谱仪、X 射线衍射仪等,证实了各种活性中间体、过渡态的存在;计算机技术的应用使某些反应可以精细地显示其过渡态的性质;线性自由能关系继续有力地在反应活性和反应机理的研究中作出贡献;单电子转移过程揭示了人们熟知的硝化反应机理未预期到的真相;手性诱导的理论和实践由于不对称合成的经济重要性受到越来越大的重视;金属参与的有机合成方法学所取得的巨大进展使金属有机化学成为独立的学科;同样以分子识别、分子自组装为主要内容的超分子化学和化学生物学也已各自发展为新兴学科。

本书既强调了物理有机化学的基础,又涵盖了当前物理有机化学发展的某些领域。本书第一版出版于 2001 年 10 月,是国家教育部重点教材。笔者主讲该课程十余年来,深感该书有必要再版以供研究生教学之需。但该书已绝版多年,现经笔者和吴军教授的努力,在第一版基础上作了修订、更新和增补,使之更为完善。首先是精选了引用文献中的专著、有代表性的综述和原始研究文献以跟上时代的步伐。笔者认为让学生尽快直接阅读到原著和第一手资料是培养创新型人才的一个重要环节。然后在不大幅增加篇幅的原则下增加了一些新内容。例如,在第一章中增加了“关于环状螺旋化合物的光学活性研究”;在“不对称合成”这一节,增加了“手性有机小分子催化”;在第二章中增加了“哈米特常数在现代化学中的应用”;在第三章中增加了“分子间相互作用方式和结合力”;在第四章中增加了“化合物酸性的判断”;在第五章中增加了一些例子,对“非动力学方法”一节作了改动。第六章中增加了“气相中的亲核取代”;第七章中增加了“不涉及 C—H 键的消除反应”;在第九章中增加了“过渡金属催化的芳香族取代反应”;在第十二章中增加了“自由基偶联”等。

本书是基础有机化学的后续教材可供有机化学专业和其他有关专业高年级本科生、研究生学习用,并可供有关化学工作者参考使用。

限于作者水平,本书在修订、再版过程中,难免挂一漏万,错误和不妥之处还请读者指正!

张永敏 包伟良

目 录

第 1 章 立体化学	1
§ 1.1 化合物的对称性和手性	2
§ 1.2 结构、构造、构型和构象	4
§ 1.3 顺序规则	4
§ 1.4 前手性	10
§ 1.5 旋光性与结构的关系	13
§ 1.6 旋光色散和圆二色性	16
§ 1.7 不对称合成	23
参考文献	31
第 2 章 结构与化学活性间的关系	33
§ 2.1 哈米特方程式	33
2.1.1 取代基常数和反应常数的确定	34
2.1.2 线性自由能关系	37
2.1.3 取代基与反应中心的贯穿共轭作用	38
2.1.4 不包含贯穿共轭作用的取代基常数	40
2.1.5 哈米特常数在现代化学中的应用	41
§ 2.2 塔夫脱方程式	42
§ 2.3 诱导效应指数	46
§ 2.4 共轭效应指数	50
2.4.1 正常共轭效应(C_x)	50
2.4.2 多电子共轭效应(C_p)	52
2.4.3 超共轭效应(C_o)	53
§ 2.5 同系线性规律	53
参考文献	56
第 3 章 溶剂效应	57
§ 3.1 溶剂效应的定性理论	57
§ 3.2 溶剂极性参数	60
3.2.1 温斯坦-格仑瓦尔德的 Y 值	60
3.2.2 狄尔斯-阿德耳反应中的异构体比值 Ω	62
3.2.3 溶剂化显色现象标度	63
§ 3.3 分子间相互作用方式和结合力	65
3.3.1 正负离子配对的相互作用力	66
3.3.2 偶极的相互作用	66

3.3.3 氢键	68
3.3.4 π 效应	68
§ 3.4 非质子极性溶剂	69
§ 3.5 溶剂效应对于 S_N1 、 S_N2 反应机理的影响	71
参考文献	74
第 4 章 酸碱理论	75
§ 4.1 酸碱概念	75
4.1.1 布朗斯台德-洛里酸碱质子论	75
4.1.2 路易斯酸碱电子论	75
4.1.3 溶剂的拉平效应	76
4.1.4 酸度的测定	77
4.1.5 酸度函数	80
4.1.6 强酸与超强酸	83
4.1.7 化合物酸性的判断	84
§ 4.2 酸碱催化	86
4.2.1 酸催化反应的机理	87
4.2.2 普遍和专一酸(或碱)催化反应	88
4.2.3 普遍酸和碱催化反应	90
4.2.4 布朗斯台德催化方程式	91
§ 4.3 硬软酸碱原理	92
4.3.1 广义酸碱的分类	92
4.3.2 硬软酸碱作用原理及其硬(软)度	93
4.3.3 硬软酸碱的理论基础	94
4.3.4 HSAB 原理在有机化学中的应用	96
参考文献	102
第 5 章 有机反应机理的研究方法	104
§ 5.1 动力学方法	104
5.1.1 反应级数和反应分子数	104
5.1.2 连串反应	109
5.1.3 平行反应	111
5.1.4 速率方程式与反应机理	114
5.1.5 过渡态理论	117
5.1.6 动力学同位素效应	122
5.1.7 动力学盐效应	132
5.1.8 取代基效应	138
§ 5.2 非动力学方法	140
5.2.1 产物分析	140
5.2.2 中间体的直接分离和鉴定	141
5.2.3 瞬时光谱测定检验中间体	142
5.2.4 中间体捕获	142
5.2.5 交叉反应实验	143
5.2.6 同位素标记	144

5.2.7 立体化学证据	147
参考文献	148
第 6 章 脂肪族亲核取代反应	149
§ 6.1 历史背景	149
§ 6.2 脂肪族亲核取代反应的一般特征	152
§ 6.3 S_N1 中的离子对	153
6.3.1 动力学盐效应方法	153
6.3.2 其他方法	156
§ 6.4 S_N2 中的离子对问题——外界亲核试剂作用的确定	158
§ 6.5 溶剂协助的电离作用	159
§ 6.6 反应坐标图	161
§ 6.7 亲核试剂和底物结构的影响	164
6.7.1 S_N2 反应中的亲核试剂	164
6.7.2 S_N1 反应中的亲核试剂	166
6.7.3 S_N2 反应中底物结构的影响	167
6.7.4 S_N1 反应中底物结构的影响	171
§ 6.8 邻基参与	176
6.8.1 卤素邻基参与	176
6.8.2 芳基参与及苯鎓离子	176
6.8.3 σ 参与	179
§ 6.9 气相中的亲核取代	186
参考文献	187
第 7 章 消去反应	188
§ 7.1 $E1$ 反应	188
7.1.1 $E1/S_N1$	188
7.1.2 立体化学	189
7.1.3 双键定向——塞特扎夫规则和霍夫曼规则	189
§ 7.2 碳负离子机理	190
7.2.1 $(E1)_{\text{anion}}$	191
7.2.2 $(E1cB)_r$	191
7.2.3 $(E1cB)_{\text{ip}}$	192
7.2.4 $(E1cB)_{\text{irr}}$	192
§ 7.3 $E2$ 消去	193
7.3.1 $E2$ 机理谱	193
7.3.2 $E2$ 反应的反应坐标图	196
7.3.3 双键的定位	197
7.3.4 $E2$ 的立体化学	201
§ 7.4 不涉及 C—H 键的消除反应	204
参考文献	206
第 8 章 亲电加成反应	207
§ 8.1 双键和三键上的亲电加成	207

§ 8.2 氢卤化物和乙酸的加成	209
§ 8.3 卤素的加成	212
§ 8.4 硼氢化	217
§ 8.5 有机过氧酸对烯烃的环氧化反应	220
参考文献	221
第 9 章 芳香族取代反应	222
§ 9.1 芳香族亲电取代反应	222
9.1.1 多步反应	222
9.1.2 中间体的本质	224
9.1.3 取代基对取代反应的速率和定位效应的影响	226
9.1.4 快速芳香族亲电取代反应的机理	229
9.1.5 本位取代	234
§ 9.2 芳香族亲核取代反应	237
9.2.1 S_NAr 取代	237
9.2.2 苯炔机理	241
9.2.3 芳香族重氮化合物的亲核取代	242
9.2.4 $S_{RN}1$ 机理	243
§ 9.3 过渡金属催化的芳香族取代反应	247
9.3.1 铜催化的反应	248
9.3.2 钯催化的反应	249
参考文献	252
第 10 章 羰基化合物的反应	254
§ 10.1 水合反应和酸碱催化	254
10.1.1 水合反应	254
10.1.2 同时的质子转移和亲核进攻	257
10.1.3 布朗斯台德的 α 和 β 催化常数作为过渡态位置的度量	260
10.1.4 普遍酸催化中机理的模糊性	261
§ 10.2 其他简单加成	265
10.2.1 与氰化物和亚硫酸盐的加成	265
10.2.2 金属有机化合物和氢化物的加成	267
10.2.3 加成的立体化学	268
§ 10.3 加成-消去反应	272
10.3.1 缩酮和缩醛	272
参考文献	275
第 11 章 脂肪族亲电取代反应	276
§ 11.1 双分子反应机理(S_E2 和 S_Ei 机理)	276
§ 11.2 S_E1 机理	278
§ 11.3 脂肪族亲电取代的化学活性	284
11.3.1 底物结构的影响	284
11.3.2 离去基的影响	284
11.3.3 溶剂的影响	285

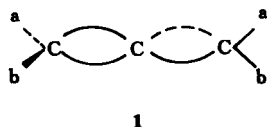
参考文献	285
第 12 章 自由基化学	286
§ 12.1 自由基的产生	286
12.1.1 初级过程	286
12.1.2 次级过程	288
§ 12.2 自由基的检测	289
12.2.1 电子顺磁共振	289
12.2.2 化学诱导动态核极化	291
§ 12.3 自由基的反应	294
12.3.1 链式反应	294
12.3.2 自由基取代反应	296
12.3.3 自由基加成反应	300
12.3.4 自由基消去(碎裂)反应	303
12.3.5 自由基重排反应	305
12.3.6 自由基偶联	307
12.3.7 自由基反应中的线性自由能关系	309
12.3.8 自由基反应中极性的影响	311
参考文献	314
第 13 章 周环反应	316
§ 13.1 周环反应中的微扰理论	316
§ 13.2 周环反应的普遍规则	317
13.2.1 环加成反应的立体化学	317
13.2.2 电环化反应	317
13.2.3 σ 键迁移反应	319
13.2.4 螯环反应和基团迁移	320
13.2.5 普遍规则	320
§ 13.3 周环反应和过渡态芳香性	321
13.3.1 相互作用图	321
13.3.2 芳香性的及反芳香性的过渡态	326
13.3.3 休克尔环和反休克尔环的芳香性与反芳香性	330
§ 13.4 相关图	333
13.4.1 轨道能级相关图	334
13.4.2 状态能级相关图	336
§ 13.5 周环反应选择规则在环加成反应中的应用	337
13.5.1 $[2+2]$ 加成形成三元环	338
13.5.2 $[2+2]$ 加成形成四元环	340
13.5.3 $[2+4]$ 环加成——1,3-偶极加成	345
13.5.4 $[2+4]$ 环加成——狄尔斯-阿德耳反应	346
参考文献	353
第 14 章 有机光化学	355
§ 14.1 激发作用和激发态	355

§ 14.2 激发能量的传递——敏化作用和淬灭作用	358
§ 14.3 烯烃的分子内反应	360
14.3.1 几何异构作用	360
14.3.2 共轭烯烃的环化作用	361
§ 14.4 羰基化合物的分子内反应	365
14.4.1 饱和非环羰基化合物	365
14.4.2 饱和环状羰基化合物	368
§ 14.5 分子间的环加成反应	370
14.5.1 烯烃的 [2+2] 环加成反应	370
14.5.2 [4+2] 环加成反应	372
14.5.3 形成笼状结构的 [2+2] 加成	372
14.5.4 羰基化合物和烯烃的 [2+2] 环加成	374
§ 14.6 芳香族化合物的光化学反应	377
参考文献	380
第 15 章 仿生体系的物理有机化学	382
§ 15.1 疏水亲脂相互作用	382
15.1.1 基本概念	382
15.1.2 疏水亲脂作用的本质	383
15.1.3 疏水亲脂相互作用的定量表示	383
15.1.4 研究分子簇集和自卷的方法	385
§ 15.2 分子结构与簇集倾向性	387
§ 15.3 胶束催化	388
§ 15.4 环糊精	390
§ 15.5 主客体化学	394
§ 15.6 超分子化学	396
参考文献	399

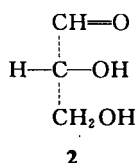
第1章 立体化学

1874年范托夫(J. H. van't Hoff)和勒比耳(J. A. Le Bel)为了解释酒石酸的光学异构现象,提出了碳原子化合价的四面体学说,从而使得有机化学的研究进入三维空间领域,开创了立体化学.此后的一百多年时间里,立体化学不断地取得进展,使人们对自然界的认识不断深入.

范托夫和勒比耳提出的碳原子化合价四面体学说,很好地解释了当时已发现的酒石酸的光学异构现象.当时发现,酒石酸不但有右旋体、外消旋体和内消旋体三种,而且巴斯德(L. Pasteur)已经将外消旋体拆分为右旋体和左旋体.采用四面体学说,还预测了一些当时尚未发现的问题,如丙二烯型化合物 **1** 可能存在光学异构体.此后,化学家们合成了各种不同类型的光学异构体,并设法将外消旋体拆分.1935年梅特兰(P. Maitland)和米尔斯(W. H. Mills)获得具有旋光性的 $(C_6H_5)(\alpha-C_{10}H_7)C=C=C(\alpha-C_{10}H_7)(C_6H_5)$, 由此证实丙二烯型化合物存在光学异构体.



德国著名的化学家费歇尔(E. Fischer)在糖类的研究中提出,右旋的甘油醛具有构型 **2** 的形式,并将其定义为 *D* 型.



而左旋甘油醛,即与 **2** 成对映体的构型,称为 *L* 型.因此,凡是能直接或间接地和甘油醛相关联的光学异构体,它们的构型也就可以确定了.费歇尔当时的选择虽然是任意的,但后来经别伏特(J. M. Bijvoet)用特殊的 X 射线衍射法证明这种选择是正确的.

1940年哈塞尔(O. Hassel)开始提出构象的概念.1950年巴顿(D. H. R. Barton)又深入研究了环己烷衍生物的构象问题,奠定了构象分析的基础.现在,构象分析已成为研究天然高分子(如蛋白质、酶、核糖核酸、脱氧核糖核酸等)的一个重要方面.

由于测试技术的进步,立体异构体的绝对构型已可以很快地确定,因此卡恩(R. S. Cahn)、英戈尔德(C. K. Ingold)、普雷洛格(V. Prelog)提出了顺序规则,用以命名立体异构体的构型.可以看到,一百多年来,立体化学始终是一个非常活跃的领域,原有的问题解决了,但又提出了新问题,使人们对自然界的认识和改造不断取得进展.

§ 1.1 化合物的对称性和手性

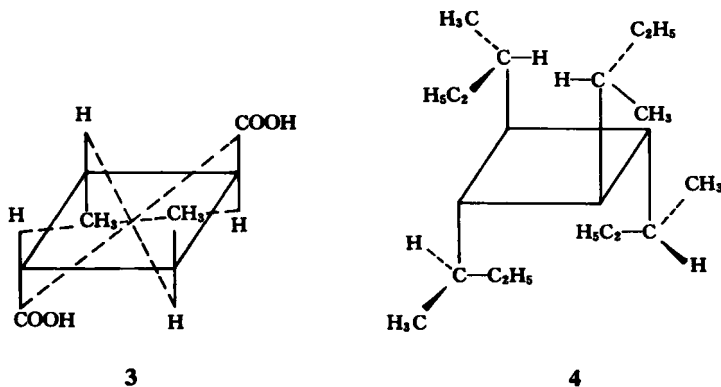
化合物的对称性可以用对称元素加以确定,而对称元素又可以用一定的对称操作加以描述.对称元素可以分为对称轴、对称面、对称中心和更迭对称轴(或旋转反射对称轴).它们相应的对称操如下所述.

对称轴(以 C_n 表示)——绕该轴转 $\frac{360^\circ}{n}$, $n = 2, 3, 4, \dots$, 重复出现原化合物,则相应地称之为 n 重对称轴.例如,右旋或左旋酒石酸就有一个二重对称轴 C_2 (垂直于碳链中心).

对称面(以 σ 表示)——相对于某一平面左右对称,如内消旋酒石酸有一个对称面(垂直于碳链中心).

对称中心(以 i 表示)——围绕某一中心四面对称,如化合物 3 即有一个对称中心.

更迭对称轴(以 S_n 表示)——绕某轴旋转 $\frac{360^\circ}{n}$, $n = 2, 3, 4, \dots$, 然后对垂直于该轴的平面作反射,若与原化合物相同,相应地称之为 n 重更迭对称轴.化合物 4 即有一个四重更迭对称轴 S_4 .

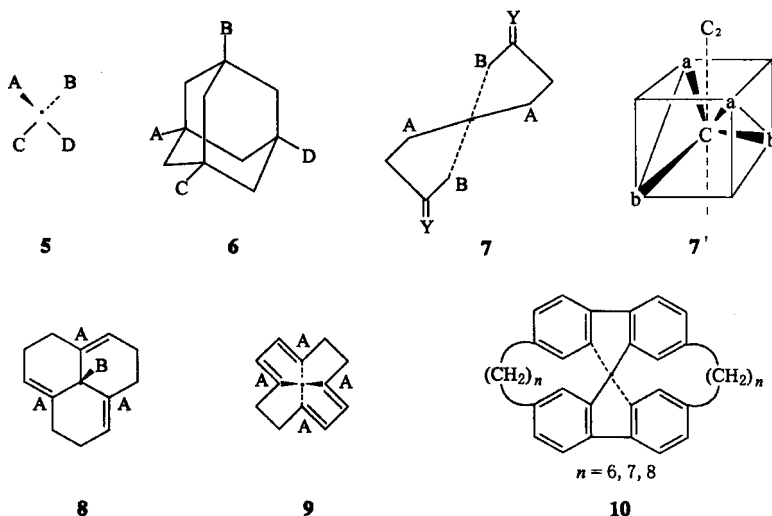


不具有上述任何一种对称元素的化合物为不对称化合物.1956年以前,人们常说化合物的不对称性(即不具有任何对称元素)是构成对映体的条件,但右旋或左旋酒石酸具有二重对称轴,却可以形成对映异构体,因此卡恩等引入了手性(chirality)这个概念.一个化合物像手一样,不能和它的镜像重叠,是构成对映异构体的条件.从对称元素来看,使一个化合物不能和它的镜像重叠的条件是没有对称面、对称中心和更迭对称轴.实际上,对称面可以看作是一个一重更迭对称轴,而对称中心则是一个二重更迭对称轴.从这个观点来说,没有更迭对称轴(包括 $n = 1$ 的一重更迭对称轴在内)的分子是手性分子,它和它的镜像不能重叠,两者构成了对映异构体.至于有无对称轴则不是构成手性的根本条件.没有任何对称元素的分子是不对称分子,不对称分子一定是手性分子,而手性分子不一定全是不对称分子.

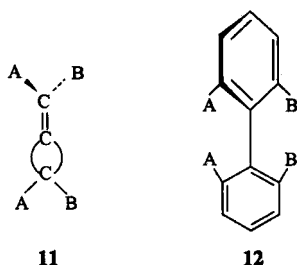
对映体只有在手性环境中才显示不同的性质,在非手性环境中,则具有完全相同的性质.这和我们的左右手要套入一只右手手套中一样,右手能适合,左手不能适合;如果把手套做成左右手不分的,那么,不论右手或左手都能适合.现在已经知道,对映体的熔点、沸点以及对非手性试剂的化学反应都是相同的.但是,对映体使平面偏振光的偏振面旋转方向不

同,在手性溶剂中其质子核磁共振化学位移不同,对于手性试剂有不同反应情况,在酶催化反应中这个现象更加明显.

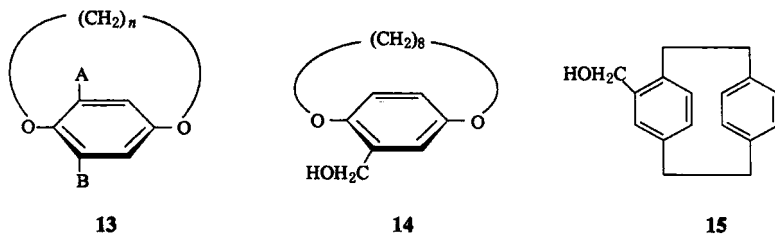
一个手性分子可以有手性中心,也可以有手性轴或手性面,具有手性中心的分子可以有如下几类:5 是各种含有不对称碳原子的化合物;6 则是金刚烷类化合物,它的手性中心是高度对称的金刚烷中心,A、B、C、D 四个基团使这个中心如同一个不对称碳原子;7 则是螺环化合物,由于 Y 的存在,使它的两边不同,成为 AABB 型,足以使它的镜像不能与之重叠,螺环[4, 4]-壬-2, 7-二酮即是一例;8 是三嵌苯,为 AAAB 型,是手性分子;9 是 AAAA 型;化合物 10 的镜像和其本身不能重叠. 化合物 7、8、9 和 10 的手性不容易看出,但从甲烷的氢原子逐一被取代后其对称元素的消失可以很容易地看出这些类型的化合物是有手性的,例如,化合物类型 7 与 7' 是类似的,在 7' 中可以清楚地看出,在 a 和 b 之间有桥相连的情况下,除了 C₂ 对称轴,没有其他对称元素,因此,7' 是有手性的,也就是 7 是有手性的.



具有手性轴的则有丙二烯型 11 和受阻联苯型 12 两类.



具有手性面的化合物则有柄型(ansa)化合物 13. 垂直于苯环且对切柄链的面,是一个手性面. 化合物 14 和 15 都属此类.



此外,螺旋烃(helicene)以及蛋白质和核酸的螺旋结构,则是另一类手性化合物.虽无手性中心、手性轴和手性面,但是螺旋可以有左旋和右旋两种,如仅就螺旋方向而言,恰恰是对映的.

§ 1.2 结构、构造、构型和构象

构造(constitution)是指分子中原子间键的性质和顺序.构型(configuration)是指分子中原子在空间的排列形式,但不计由单键旋转而引起的不同的排列.构象(conformation)则是指由单键旋转而引起的分子中原子的不同空间排列.结构(structure)则是构造、构型和构象的总称.一个分子只有在它的构造、构型和构象全都确定后,它的结构才完全确定.对于高分子来说,一级结构和构造、构型有关;二级结构则和构象有关;更高级的三级、四级结构则和一个高分子链按一定的方式弯曲成一定的几何形状,或两个或更多的链分子间、分子中相互作用有关,如蛋白质和核酸的双螺旋结构,血红蛋白中的 α 亚基、 β 亚基,以及由这些亚基组成的整个血红蛋白,等等.

由于构造不同而引起的异构体可以称为构造异构体,如正丁烷和异丁烷、二甲醚和乙醇.由于构型不同而引起的异构体可以称为构型异构体,如(+)-酒石酸、(-)-酒石酸和内消旋酒石酸.由于构象不同而引起的异构体则称为构象异构体,如 e -氯代环己烷和 a -氯代环己烷.构型异构体和构象异构体统称为立体异构体.立体异构体可以分为对映异构体和非对映异构体两类.凡是立体异构体中不属于对映异构体的都是非对映异构体.非但(+)-酒石酸和内消旋酒石酸是非对映异构体,而且顺-和反-1,4-二甲基环己烷,顺-和反-2-丁烯也是非对映异构体.如采纳上述定义,则光学异构体和几何异构体这两个名词就可以废弃.

上述定义是指化合物的基态,但也有例外.如受阻联苯类可以拆分成稳定的对映体,人们常把它们作为不同的构型处理,而实际上却是不同的构象,只是它们之间的能垒较大,在一般的条件下不能迅速互变,因而可以拆分成对映异构体.又如一些酮和烯醇,按照上述定义应属于构造异构体,如果在室温下能迅速互变,不易被分离,常被称为互变异构体,不把它们作为不同的构造异构体看待.至于蛋白质和核酸等的左、右旋结构,有人称之为螺旋立体异构体(cyclostereoisomer).索烃(catenane,联环类化合物)则称为拓扑异构体(topological isomer).

§ 1.3 顺序规则

顺序规则是描述立体异构体构型的一种方法,是由卡恩、英戈尔德和普雷洛格提出来的.过去,立体异构体的构型用 D 、 L 表示(氨基酸及糖类),或用 α 、 β 表示(甾族化合物).最初只是任意选择丝氨酸、甘油醛及甾醇的19-甲基为相对标准,后来绝对构型被测定,原来所选择的相对标准都和绝对构型相符.但是不论 D 、 L 还是 α 、 β 都不能普遍应用.我们要知道一个对映异构体的构型是 D 还是 L ,或者是 α 还是 β ,必须将它和已知的构型发生联系,将已定构型者转变为未定构型者,或者将未定构型者转变为已定构型者.若在转变的过程中涉及到手性中心,则它的立体化学性质是明确的,即要么原构型保持不变,要么逆转.即使如

此,也还不十分确切,因为选用不同的转变方法,可能得出不同的结论.例如,在推测酒石酸的构型时,如果从 *D*-甘油醛的醛基一端延伸,则化合物 **16** 和 *D*-甘油醛相关联,因此可推测为 *D*-型.但如果从 *D*-甘油醛的羟基一端延伸,则化合物 **17** 和 *D*-甘油醛相关联,化合物 **17** 便成为 *D*-型了.但实际上 **16** 和 **17** 是一对对映体.



卡恩等提出的顺序规则完全是独立的,无论哪一个手性化合物,只要它的绝对构型确定了,就可以按一定的方法来表示它.我们先用手性碳原子的构型为例予以说明.对于碳原子 C_{abcd} ,如果原子或基团的顺序为 $a > b > c > d$ (顺序如何排列见后),将顺序最小的 d 指向我们的前方,而使 a 、 b 、 c 面向我们(图 1-1 和图 1-2).

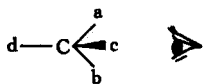


图 1-1 R 构型

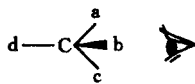


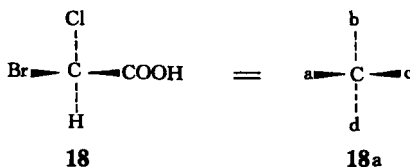
图 1-2 S 构型

然后按顺序大小,自 $a \rightarrow b \rightarrow c$ 画圈.如果 $a \rightarrow b \rightarrow c$ 是顺时针方向(如图 1-1),则这个化合物的构型是 *R* 型(引自拉丁文 *rectus*,意即右).反之,如果 $a \rightarrow b \rightarrow c$ 是逆时针方向(如图 1-2),则这个化合物的构型是 *S* (引自拉丁文 *sinister*,意即左).在命名某一具体化合物时,将 *R* 和 *S* 加括弧,写在该化合物的名称前面,并以“-”相连,如(*R*)-甘油醛、(*R, R*)-酒石酸、(*R, S*)-酒石酸(即内消旋体)、(2*S, 3S*)-苏氨酸.外消旋体则以 *RS* 表示,如(*RS*)-甘油酸、(*RS, RS*)-酒石酸.

计算原子或基团顺序先后的规则共有四条,最基本的两条如下*.

1. 顺序按原子序数大小排列.
2. 原子序数相同的,则按质量大小排列.

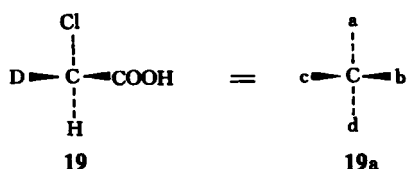
化合物 **18** 的手性中心所连的四个原子按原子序数排列为 Br、Cl、C、H,亦即 **18a** 的序列,因此根据顺序规则,该化合物是 *R* 型的.



* 其他两条为

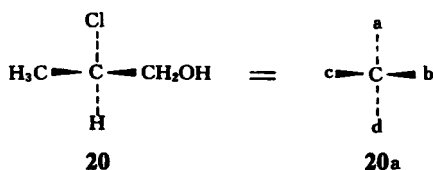
1. Seq 顺先于 Seq 反;
2. *R* 优先于 *S*; *M*(左旋螺旋体)先于 *P*(右旋螺旋体); *R, R* 或 *S, S* 先于 *R, S* 或 *S, R*.

又如化合物 19, 其顺序为 Cl、C、D、H. 按顺序规则, 该化合物应为 *R* 型的.



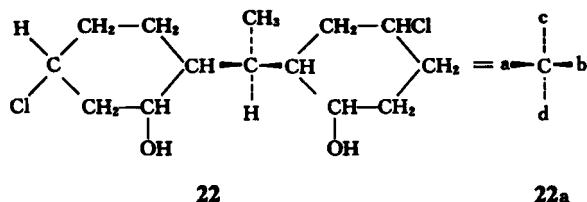
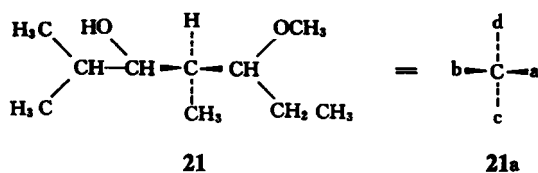
如果手性中心所连的原子中有两个或两个以上的原子是相同的, 则先将其他原子的顺序确定, 然后在这些相同的原子上依次用顺序规则比较, 直到有差别为止. 例如, 对于化合物

20, Cl 应为 a, H 为 d, 余下的两个都是 C, 但一个是 $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{---} \text{C} \text{---} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$, 另一个是 $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{---} \text{C} \text{---} \text{OH} \\ | \\ \text{H} \end{array}$, 氧和氢相比较, 氧的原子序数大, 因此 $\text{---} \text{CH}_2\text{OH}$ 应比 $\text{---} \text{CH}_3$ 占较高的序列号, 也就是 $\text{---} \text{CH}_2\text{OH}$ 是 b, $\text{---} \text{CH}_3$ 是 c. 这个化合物是 *R* 型的.



又比如化合物 21, 左右两个基团都是 $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{---} \text{C} \text{---} \text{H} \\ | \\ \text{C} \end{array}$, 按顺序规则规定, 先按序列号较高的侧

链比较. 因此, 先沿 $\text{---} \text{C} \text{---} \text{O}$ 比较下去. 左边是 $\text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \text{H}$, 右边是 $\text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}$, 后者应占较高序列号, 所以这个化合物是 *S* 型的. 根据这个原则, 化合物 22 也应是 *S* 型的.



有时, 手性中心原子是三价的, 化合物 23 中的两个氮原子就是如此. 在运用顺序规则时, 将氮的一对孤对电子作为假想原子, 并赋以“原子序数”0, 化合物 23 中的氮原子, 按这个方法处理, 则结果如 23a 所示. 然后, 可按上述方法确定它的构型.

有时要在相同原子但不同化合价的基团中决定顺序, 则先将低化合价的基团连上序