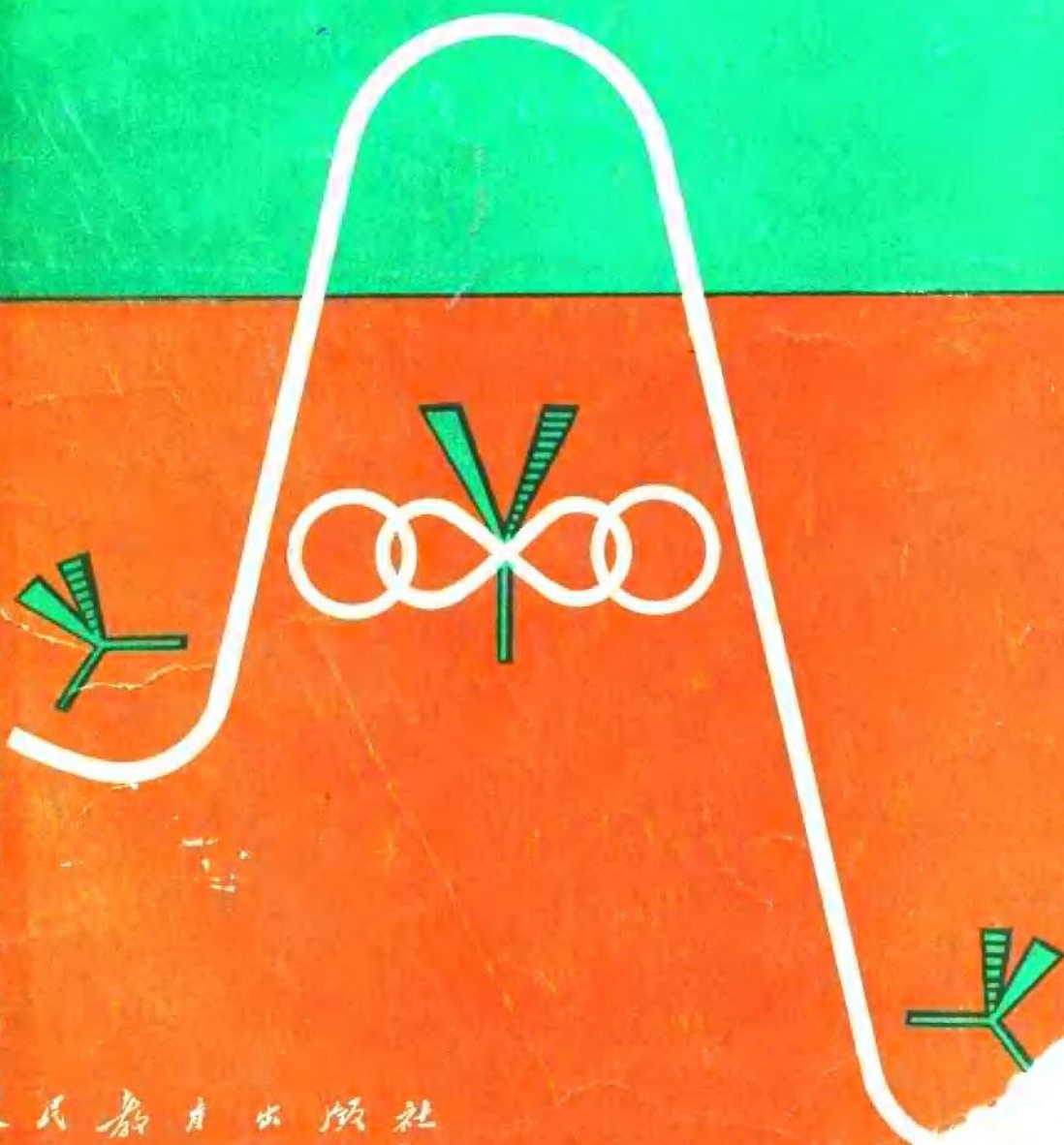


中学化学教师教学参考用书

立体化学和 有机反应历程概要

张 黠 编



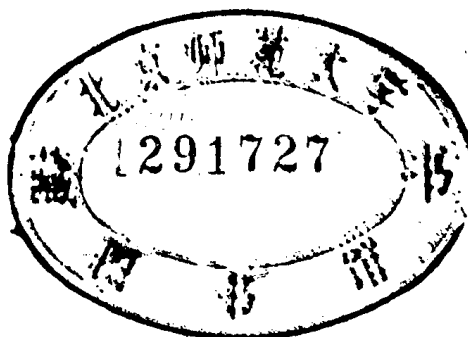
人民教育出版社

中学化学教师教学参考用书

立体化学和 有机反应历程概要

张 黯 编

2011/506153



人民教育出版社

内 容 简 介

这是一本为中学化学教师写的立体化学和有机反应历程的参考书,讲述的是立体化学和有机反应历程的一些基本内容——分子的构造、构型和构象,有机化合物的分子结构与取代基的电子效应和立体效应,分子结构对有机化合物酸碱性的影响,以及几类典型的有机反应的反应历程(离子反应和自由基反应)。由于本书不介绍周环反应,所以也不介绍共价键的分子轨道理论。但是,在本书中讲述了共振论。

本书也可以作为高等院校学生学习有机化学的参考书。

本书特约责任编辑:周芬



人民教育出版社出版
新华书店北京发行所发行
北京市房山县印刷厂印装

开本 787×1092 1/16 印张 16.25 字数 370,000
1983 年 10 月第 1 版 1985 年 4 月第 1 次印刷
印数 1—8,300
书号 7012·0701 定价 2.95 元

目 录

第一章 立体化学

对映异构

§ 1.1 物质的旋光性和比旋光度	1
§ 1.1.1 偏光和偏光振动平面	1
§ 1.1.2 物质的旋光性	1
§ 1.1.3 旋光度和比旋光度	2
§ 1.2 乳酸的旋光现象和范霍夫碳原子四面体结构理论	4
§ 1.2.1 乳酸的旋光现象	4
§ 1.2.2 范霍夫碳原子四面体结构理论	4
§ 1.3 含有一个手性碳原子的开链化合物的对映异构	6
§ 1.3.1 乳酸的对映异构 对映体 外消旋体	6
§ 1.3.2 对映体和外消旋体的性质	7
§ 1.3.3 构型的表示方法——模型、透视式和费歇尔平面投影式	8
§ 1.3.4 相对构型和绝对构型	11
§ 1.3.5 构型的命名法—— <i>D/L</i> 命名法和 <i>R/S</i> 命名法 次序规则	13
§ 1.4 含有两个手性碳原子的开链化合物的对映异构	16
§ 1.4.1 两个不相同的手性碳原子 非对映体	16
§ 1.4.2 两个相同的手性碳原子 内消旋体	18
§ 1.5 外消旋体的拆分、旋光纯度和外消旋化	19
§ 1.6 不对称合成	20

§ 1.7 手性和对称因素	21
§ 1.8 含有手性中心的化合物	24
§ 1.9 含有手性轴的化合物	25
§ 1.10 含有手性面的化合物	26

顺反异构

§ 1.11 顺反异构	27
§ 1.11.1 顺反异构的命名法——顺/反命名法和 <i>Z/E</i> 命名法	29
§ 1.11.2 顺反异构体构型的测定	31
§ 1.11.3 顺反异构体的性质	34
§ 1.12 环状化合物的立体异构	36

构象

§ 1.13 乙烷的构象 扭转张力	37
§ 1.14 丁烷的构象 范德华斥力(立体张力)	39
§ 1.14.1 赤式和苏式手性化合物分子的构象——透视式和纽曼投影式	41
§ 1.15 直链烷烃最稳定的构象——碳链平面锯齿形	43
§ 1.16 环己烷及其衍生物的构象	43
§ 1.16.1 环己烷的构象	43
§ 1.16.2 一元取代环己烷的构象	46
§ 1.17 环丙烷分子的形状以及环丁烷和环戊烷的构象	48
§ 1.18 异构体的分类	49

第二章 有机化合物的分子结构与分子中原子或基团的电子效应和立体效应

§ 2.1 有机化合物的古典结构理论	52
§ 2.2 路易斯结构	53
§ 2.3 共价键的形成——轨道最大重叠原理	55
§ 2.4 杂化轨道	57
§ 2.4.1 甲烷分子的正四面体结构—— sp^3 杂化轨道	57
§ 2.4.2 乙烯分子的平面形结构—— sp^2 杂化轨道	59
§ 2.4.3 乙炔分子的直线形结构—— sp 杂化轨道	62
§ 2.5 共价键的键长、键角、键能和键离解能	64
§ 2.5.1 键长	64
§ 2.5.2 键角	65
§ 2.5.3 键能(平均键能)和键离解能	66
§ 2.6 轨道杂化对共价键的性质和原子电负性的影响	66
§ 2.7 范德华半径	67
§ 2.8 诱导效应	68
§ 2.9 共轭效应	70
§ 2.9.1 共轭分子的结构	70

§ 2.9.2 共轭 π 键的类型	73	§ 2.10 共振结构、共振杂化体和共振能	78
§ 2.9.3 共轭效应	75	§ 2.11 立体效应(空间效应)	80
§ 2.9.4 吸电子共轭效应和推电子共轭效应	77		

第三章 酸碱强度

§ 3.1 酸和碱	81	§ 3.2.6 二元脂肪酸	92
§ 3.1.1 阿仑尼乌斯酸碱	81	§ 3.2.7 芳酸	93
§ 3.1.2 布朗斯特酸碱——质子酸碱	81	§ 3.2.8 酚	95
§ 3.1.3 路易斯酸碱	82	§ 3.3 碱	96
§ 3.2 酸	83	§ 3.3.1 pK_b	96
§ 3.2.1 pK_a	83	§ 3.3.2 有机化合物的碱性	97
§ 3.2.2 pK_a 和温度	85	§ 3.3.3 脂肪碱	98
§ 3.2.3 有机化合物的酸性	85	§ 3.3.4 芳碱	100
§ 3.2.4 简单的脂肪酸	90	§ 3.3.5 轨道杂化对碱性的影响	102
§ 3.2.5 取代脂肪酸	91		

第四章 饱和碳原子上的亲核取代

§ 4.1 有机反应的类型和试剂的类型	104	§ 4.6 烷基结构对 S_N 反应的影响	114
§ 4.2 饱和碳原子上的亲核取代	105	§ 4.7 离去基对 S_N 反应的影响	120
§ 4.3 S_N 反应的历程—— S_N2 和 S_N1	106	§ 4.8 亲核试剂对 S_N 反应的影响	122
§ 4.3.1 S_N2 历程	107	§ 4.9 溶剂对 S_N 反应的影响	125
§ 4.3.2 S_N1 历程	108	§ 4.10 其它亲核取代反应	129
§ 4.4 S_N 反应的动力学	110	§ 4.10.1 亲核取代的 4 种类型	129
§ 4.5 S_N 反应的立体化学	112	§ 4.10.2 醚键的断裂	130
§ 4.5.1 S_N2 历程	112	§ 4.10.3 环氧乙烷的开环	132
§ 4.5.2 S_N1 历程	113	§ 4.10.4 生成碳碳单键	134

第五章 碳正离子和缺电子重排

§ 5.1 碳正离子的生成	136	§ 5.4 碳正离子的重排	142
§ 5.1.1 中性分子的异裂	136	§ 5.4.1 新戊基重排	142
§ 5.1.2 正离子加到中性分子上	136	§ 5.4.2 频那醇-频那酮重排	144
§ 5.1.3 从其它正离子生成	137	§ 5.5 从碳迁移到缺电子氮上	147
§ 5.2 碳正离子的结构和稳定性	137	§ 5.5.1 霍夫曼重排	147
§ 5.2.1 碳正离子的结构	137	§ 5.5.2 贝克曼重排	149
§ 5.2.2 碳正离子的稳定性	139	§ 5.6 从碳迁移到缺电子氧上	151
§ 5.2.3 生成碳正离子的难易程度	140	§ 5.6.1 氢过氧化物重排	151
§ 5.3 碳正离子的反应	141	§ 5.7 分子内重排和分子间重排	152

第六章 消除

§ 6.1 1,2-消除—— β -消除	155	§ 6.2.2 $E2$ 历程的立体化学 立体专一反应	159
§ 6.2 $E2$ 历程	156	§ 6.3 $E1$ 历程	162
§ 6.2.1 $E2$ 历程的取向 查依采夫规则和霍夫曼规则	157	§ 6.4 影响 $E1/E2$ 和 E/S_N 反应的因素	163

第七章 苯环上的亲电取代

§ 7.1 苯环上的亲电取代	167	§ 7.1.1 π 络合物和 σ 络合物 重氢交换	167
----------------------	-----	--	-----

§ 7.1.2 硝化.....	169	§ 7.2.3 定位规律的解释——取代基 Y 的电子效应.....	180
§ 7.1.3 卤代.....	171	§ 7.2.4 取代基 Y 的立体效应和邻位/对位异构体比.....	187
§ 7.1.4 磺化.....	171	§ 7.2.5 分速度因数.....	187
§ 7.1.5 傅列德尔-克拉夫茨反应.....	172	§ 7.2.6 二取代苯的定位规律.....	190
§ 7.1.6 重氮偶联.....	175	§ 7.2.7 定位规律的应用.....	190
§ 7.2 苯环上亲电取代定位规律.....	177	§ 7.3 苯的亲电取代 动力学控制和热力学控制.....	192
§ 7.2.1 取代基的效应——定位效应和相对反应活性.....	177		
§ 7.2.2 两类取代基——邻对位定位基和间位定位基.....	179		

第八章 碳碳双键的亲电加成和亲核加成

§ 8.1 碳碳双键亲电加成反应历程.....	194	§ 8.4.3 加碳正离子.....	201
§ 8.2 取代基对加成速度的影响.....	197	§ 8.4.4 羟基化.....	201
§ 8.3 取代基对加成定位的影响.....	198	§ 8.5 共轭二烯烃的亲电加成.....	202
§ 8.4 与其它亲电试剂加成.....	200	§ 8.6 碳碳双键亲核加成反应历程.....	203
§ 8.4.1 加次氯酸.....	200	§ 8.7 碳碳叁键的加成反应.....	204
§ 8.4.2 加水.....	200	§ 8.8 拜尔张力理论.....	205

第九章 羰基化合物的反应

§ 9.1 羰基(碳氧双键)的亲核加成.....	207	§ 9.2.4 加亚硫酸氢钠.....	212
§ 9.1.1 反应历程.....	207	§ 9.3 与氨的衍生物的缩合反应.....	213
§ 9.1.2 结构与活性.....	208	§ 9.4 羟醛缩合.....	215
§ 9.2 简单的亲核加成反应.....	209	§ 9.5 克累生缩合.....	217
§ 9.2.1 加水.....	209	§ 9.6 卤代和卤仿反应.....	220
§ 9.2.2 加醇.....	211	§ 9.7 酰基碳原子上的亲核取代.....	222
§ 9.2.3 加氰化氢.....	211	§ 9.7.1 酯的水解.....	224

第十章 自由基反应

§ 10.1 前言.....	226	§ 10.4.4 夺取、加成和取代.....	233
§ 10.2 自由基的生成.....	227	§ 10.5 自由基取代.....	234
§ 10.2.1 热解.....	227	§ 10.5.1 氯代.....	234
§ 10.2.2 光解.....	227	§ 10.5.2 自氧化.....	241
§ 10.2.3 氧化还原反应.....	228	§ 10.6 自由基加成.....	245
§ 10.3 自由基的结构和稳定性.....	228	§ 10.6.1 碳碳双键与氯加成.....	245
§ 10.4 自由基的基元反应.....	231	§ 10.6.2 碳碳双键与溴化氢加成 过氧化物效应.....	246
§ 10.4.1 重排和碎裂.....	231	§ 10.7 自由基聚合.....	249
§ 10.4.2 偶联和歧化.....	232		
§ 10.4.3 氧化还原反应.....	233		

第一章 立体化学

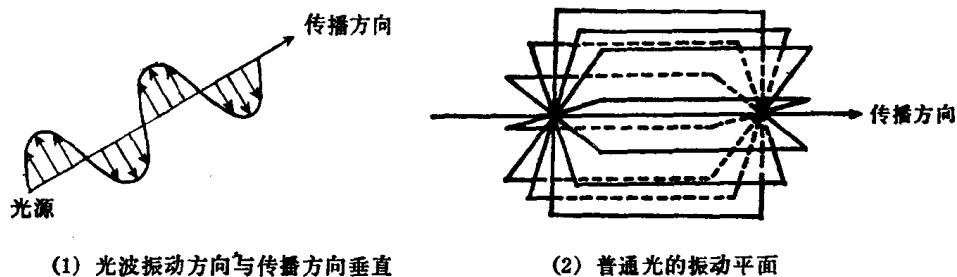
立体化学是有机化学的一个重要组成部分。它研究的是分子中原子在空间的排列情况——分子的构型和构象，以及分子的构型和构象对有机化合物的物理性质和化学反应的影响。本章只讨论立体异构——构型异构和构象异构、对映异构和非对映异构，关于有机反应中的立体化学将在第四章到第十章中讨论。

对映异构

§ 1.1 物质的旋光性和比旋光度

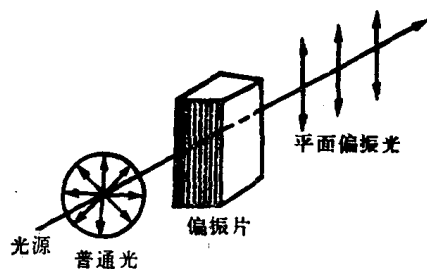
§ 1.1.1 偏光和偏光振动平面

光波是一种电磁波。光波的振动方向与它传播的方向垂直，如第 1.1 图 (1) 所示。通过表示光传播方向的直线，可以有无数个平面，如第 1.1 图 (2) 所示。普通光能在所有这些平面



第 1.1 图 光的传播

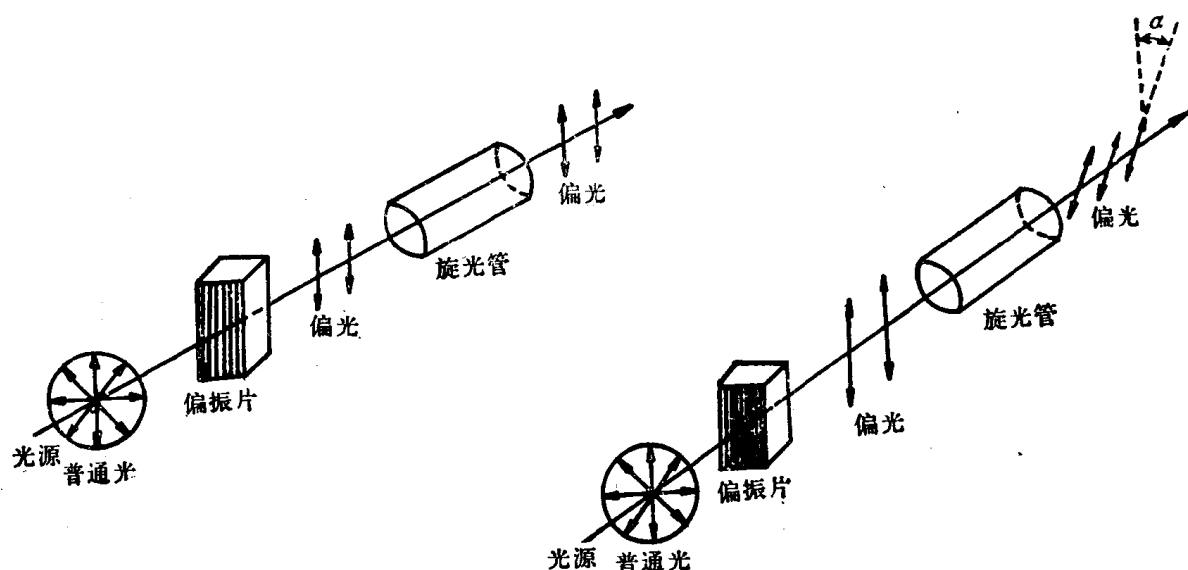
上振动。使普通光通过偏振片，偏振片好象个栅栏，它只允许在某一个平面上振动的光透过，而把在其它平面上振动的光阻挡住。这样，透过偏振片的光就只在一个平面上振动了。这种只在一个平面上振动的光，叫做平面偏振光，简称偏光。这个平面就叫做偏光振动平面。第 1.2 图是一个把普通光转变为偏光的示意图。



第 1.2 图 普通光转变为偏光的示意图

§ 1.1.2 物质的旋光性

1815 年，实验发现，当偏光通过某些天然有机物时，例如通过松节油(液体)、糖(制成水溶液)等，这些天然有机物能够转动偏光振动平面。也就是说，在某一个平面上振动的偏光，通过这些物质后射出来时，却在另一个平面上振动了。物质的这种性质叫做旋光性。松节油、糖等这些具有旋光性的物质叫做旋光物质。第 1.3 图是一个表示物质旋光性的示意图。有些旋光物质，例如从自然界中得到的葡萄糖，能使偏光的振动平面向右(顺时针方向)转动，这类物质叫做右旋



(1) 通过水等不旋光物质

(2) 通过葡萄糖等旋光物质

第 1.3 图 物质的旋光性

物质,用(+)号表示——(+)-葡萄糖即表示右旋葡萄糖。也有些旋光物质,例如从自然界中得到的果糖,能使偏光的振动平面向左(逆时针方向)转动,这类物质叫做左旋物质,用(-)号表示——(-)-果糖即表示左旋果糖。这里,(+)和(-)只表示旋光物质的旋光方向,没有别的意义。

从前也曾用过拉丁文小写字母 d 表示右旋, l 表示左旋,今已废弃,不再使用。

§ 1.1.3 旋光度和比旋光度

偏光通过旋光物质时,它的振动平面会被转动一个角度。这个角度叫做旋光物质的旋光度,一般用 α 表示。测定旋光度的仪器叫做旋光仪。测定旋光物质在溶液中的旋光度时,旋光管的长度(参看第 1.3 图)、溶液的浓度、溶剂、温度以及光源的波长对旋光度都有影响。

有机化合物的旋光性是由它们的分子引起的,因此旋光度的大小与偏光通过旋光管时碰到的旋光分子的多少密切相关。偏光通过 20 厘米长的旋光管碰到的旋光分子数,是通过 10 厘米长的旋光管的 2 倍,因而旋光度也将是 2 倍。如果旋光物质是在溶液中,那么偏光碰到的旋光分子数还决定于溶液的浓度。在长度一定的旋光管中,溶液的浓度如果加倍,旋光分子数也就加倍,因而旋光度也将加倍。所以,测得的旋光度与旋光管的长度和溶液的浓度成正比,即:

$$\text{旋光度}(\alpha) \propto \text{旋光管的长度}(l) \times \text{溶液的浓度}(c)$$

或者

$$\alpha = \text{比例常数} \times l \times c$$

这个比例常数叫做比旋光度,用 $[\alpha]$ 表示,即:

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \times c}$$

式中 α —— 旋光仪上测得的旋光度

l —— 旋光管的长度(以分米为单位表示,注意:不是厘米)

c —— 溶液的浓度(以克/毫升为单位表示,即以 1 毫升溶液中所含溶质的克数表示)

也就是:

$$\text{比旋光度} = \frac{\text{旋光仪上测得的旋光度(度)}}{\text{旋光管的长度(分米)} \times \text{溶液的浓度(克/毫升)}}$$

由此可知,比旋光度是用一根 1 分米长的旋光管测得的旋光度数,管内待测物质的浓度是 1 克溶质/1 毫升溶液。这就是比旋光度的定义。实际测定时,旋光管的长度不一定是 1 分米,溶液的浓度也不一定是 1 毫升溶液中恰好含有 1 克溶质,这时的比旋光度可以利用上式计算求得。

由于测定时的温度(t)、光源的波长(λ)以及溶剂都会影响旋光度 α 的值,从而也就影响了比旋光度 $[\alpha]$ 的值,所以,对于比旋光度 $[\alpha]$ 还需要注明测定时的温度和光源的波长(用 $[\alpha]_t^\lambda$ 表示)以及所用的溶剂。同时,由于旋光物质有的是右旋的,有的是左旋的,所以表示比旋光度时还必须指明旋光方向,用(+)表示右旋,(-)表示左旋。例如,天然葡萄糖水溶液是右旋的, 20°C 时用钠光灯作光源(钠光, D 线, $\lambda=5893\text{\AA}$), 测得比旋光度是 52.5° , 就应写作:

$$[\alpha]_D^{20} = +52.5^\circ \quad (\text{水})$$

天然果糖是左旋的,比旋光度是:

$$[\alpha]_D^{20} = -93^\circ \quad (\text{水})$$

从上述情况可以知道,在溶液中旋光物质的旋光度受旋光管长度、溶液浓度、溶剂、温度以及光源波长的影响;而比旋光度则仅受溶剂、温度和光源波长的影响,不受旋光管长度和溶液浓度的影响。在给定的条件下,不论是旋光度还是比旋光度都是常数。由于比旋光度这个常数不受测定时所用的旋光管长度和溶液浓度的影响,所以选用它,而不是选用旋光度,作为旋光物质的一个物理常数。与物质的熔点、沸点、密度、折射率等物理常数一样,比旋光度这个物理常数表示旋光物质的一种物理性质。

应该指出,测定旋光度时,旋光仪上的一次读数不能准确无误地给出旋光物质的旋光度^②。例如,旋光仪上的读数是 60° 时,旋光物质的旋光度可以是 60° 、 $60^\circ + (1 \times 180^\circ) = 240^\circ$ 、 $60^\circ + (2 \times 180^\circ) = 420^\circ$ 等,也可以是 $60^\circ - (1 \times 180^\circ) = -120^\circ$ 、 $60^\circ - (2 \times 180^\circ) = -300^\circ$ 等,也就是说,可以是 $60^\circ \pm n180^\circ$ ($n=0, 1, 2, \dots$) 中的任何一个数值。可是,要决定真正的旋光度还是很简单的,可以用不同浓度的溶液或在不同长度的旋光管中再测定一次。例如,如果旋光度是 60° ,当浓度降低到原来浓度的 $1/2$,或者旋光管长度缩短到原长的 $1/2$ 时,读数将为 $60^\circ/2 = 30^\circ$; 如果是 -120° ,则读数应是 $-120^\circ/2 = -60^\circ$; 等等。测定两种不同浓度的读数或两种不同长度的旋光管的读数,几乎经常可以准确无误地确定旋光物质的旋光度,从而也就确定了旋光物质的比旋光度。

上面讲的是溶液的旋光度和比旋光度。对于液体,比旋光度 $[\alpha]$ 的定义是:

$$[\alpha]_t^\lambda = \frac{\alpha}{l \times d}$$

式中 α —— 旋光度

① 本书中所用的温度都是摄氏温度。

② 本书不介绍测定旋光度的方法。

l —— 旋光管的长度(分米)

d —— 液体的密度(克/厘米³)

t —— 测定时的温度

λ —— 光源的波长

$[\alpha]_t^\lambda$ —— 波长为 λ 、温度为 t 时液体的比旋光度

§ 1.2 乳酸的旋光现象和范霍夫碳原子四面体结构理论

§ 1.2.1 乳酸的旋光现象

1780 年,从酸牛奶中发现了乳酸。1873 年,由实验证明,自然界中存在着两种不同的乳酸:一种是从肌肉得来的乳酸,能使偏光的振动平面向右转动,叫做右旋乳酸——以(+)-乳酸表示;一种是葡萄糖在特种细菌(左旋乳酸菌)作用下发酵得来的乳酸,能使偏光的振动平面向左转动,叫做左旋乳酸——以(-)-乳酸表示。这两种乳酸除旋光方向相反外,其它性质相同。实验还证明,这两种乳酸的构造相同,都是 α -羟基丙酸 $\text{CH}_3\text{—CHOH—CO}_2\text{H}$ 。由此可知, (+)-乳酸和 (-)-乳酸构造虽然相同,但是性质有所不同(旋光方向不同),显然它们不是同一种物质,而是两种不同的物质。

用一般的乳酸菌发酵得到的乳酸不旋光,通过化学反应合成的乳酸也不旋光。这种不旋光的乳酸可以拆开成为等量的(+)-乳酸和(-)-乳酸。也就是说,这种不旋光的乳酸是由等量的(+)-乳酸和(-)-乳酸组成的。这种乳酸叫做外消旋乳酸——以(±)-乳酸表示。

总之,乳酸 $\text{CH}_3\text{—CHOH—CO}_2\text{H}$ 有 3 种形式: (+)-乳酸、(-)-乳酸和(±)-乳酸,其中 (+)-乳酸和(-)-乳酸是乳酸的两个异构体——两个能够旋光、旋光能力相同但方向相反的异构体。

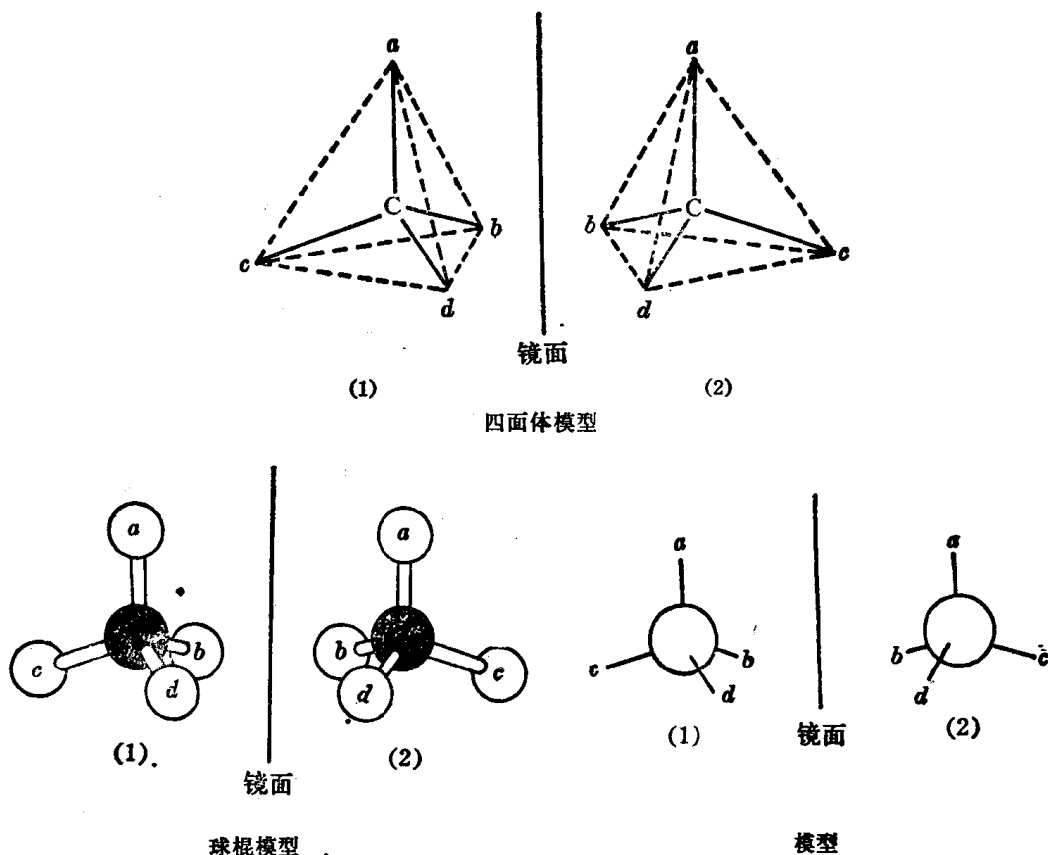
§ 1.2.2 范霍夫碳原子四面体结构理论

为了解释乳酸的旋光现象,1874 年,范霍夫(J. H. van't Hoff)提出了碳原子四面体结构理论^①。当时,在研究旋光有机化合物的分子构造时发现,在这些旋光有机化合物分子中,至少有 1 个这样的碳原子,即与这个碳原子相连接的 4 个原子或基团是不同的。例如,在乳酸 $\text{CH}_3\text{—CHOH—CO}_2\text{H}$ 分子中,与第 2 个碳原子相连接的 4 个原子或基团(CH_3 、 H 、 OH 和 CO_2H)是不同的。这个事实对碳原子四面体结构理论的提出起了重大的作用。下面是碳原子四面体结构理论的一些主要内容。

这个理论认为,在有机化合物分子中,碳原子位于 1 个四面体的中心,它的 4 个化合价(按照现在的说法是 4 个共价单键)指向四面体的 4 个角顶。如果分子中这个碳原子直接与 4 个不相同的原子或基团(例如, a 、 b 、 c 和 d)相连接,这个碳原子就叫做不对称碳原子——以 C^* 表示。这个分子 C^*abcd 就是个不对称分子。在这类不对称分子 C^*abcd 中, a 、 b 、 c 和 d 4 个原子或基团

^① 为了解释酒石酸的旋光现象,1874 年,勒贝尔(J. A. Le Bel)独立地提出了他自己的理论。在解释有机化合物的旋光现象上,勒贝尔的观点和范霍夫是一致的。但是,勒贝尔并没有提出碳原子四面体结构。碳原子四面体结构是范霍夫提出来的。范霍夫的碳原子四面体结构理论奠定了有机化合物立体化学的基础,起了里程碑作用。这里只介绍范霍夫的理论。

在空间就有两种不同的排列情况, 如第 1.4 图所示。



第 1.4 图 不对称分子 C^*abcd 两种不同的排列情况

它们是 2 个具有镜象关系、或者说右手和左手关系的彼此不能重合的物体。摆出 C^*abcd 分子的四面体模型, 可以很容易看出它们之间的这种关系^①。这两种不同的排列情况对应于两种不同的物质——一种排列情况对应于一种物质, 另一种排列情况对应于另一种物质。因此, 尽管有机化合物 C^*abcd 的分子构造相同, 但是, 由于 a, b, c 和 d 在空间的排列情况不同, C^*abcd 代表的就不能是一种物质, 而是两种物质——两个异构体。这样的异构体有旋光性, 一个右旋, 另一个左旋。在第 1.4 图中, 如果(1)代表的是右旋异构体, 那么(2)代表的就是左旋异构体; 反之亦然。这就解释了分子构造为 C^*abcd 的这类化合物有两个旋光的异构体(一个右旋, 另一个左旋)这个事实。分子构造为 $CH_3-C^*HOH-CO_2H$ 的乳酸就属于这类化合物, 因此, 这也就解释了乳酸为什么有两个旋光异构体((+)-乳酸和(-)-乳酸)这个事实。

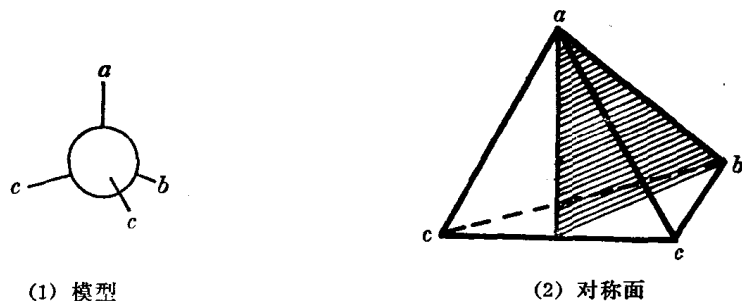
由物体与镜象不重合而产生的异构现象叫做对映异构。这样的异构体叫做对映异构体, 简

^① 摆模型对于理解分子中原子在空间的排列情况是大有帮助的。在学习立体化学时, 为了理解讲述的内容, 应用并且熟悉模型是完全必要的。实际上, 即便对于并非初学的人, 遇到立体化学问题, 摆模型也决不是不必要的。要摆模型——这在一开始学习立体化学时必须着重提出。

最简单的模型是球棍模型。用 4 种颜色不同的球代表 4 个不同的原子或基团 a, b, c 和 d , 摆出 C^*abcd 分子的四面体模型, 再摆出它的镜象。从模型可以很容易看出, 它们——物体与镜象——是不能重合的。把这 2 个模型任意旋转、翻动, 最多只能使 2 个原子或基团重合, 另外 2 个则不能重合。

称对映体。(+) - 乳酸和(-) - 乳酸是乳酸的两个对映体。等量的(+) - 乳酸和(-) - 乳酸组成乳酸的外消旋体——(±) - 乳酸。外消旋体不旋光。

在有机化合物分子中, 如果与碳原子相连接的 4 个原子或基团有 2 个是相同的, 例如 $Cabcc$, 这个碳原子就不是不对称碳原子, 这个分子也就不是不对称分子。这时物象重合^①, $Cabcc$ 代表的只能是 1 种化合物, 这样的化合物没有旋光性。第 1.5 图给出了 $Cabcc$ 分子的模型和对称面。



第 1.5 图 $Cabcc$ 分子的模型和对称面

从模型可以很容易看出, C 、 a 和 b 3 个原子所在的平面是 $Cabcc$ 这个分子的对称面。具有对称面的分子, 物象重合, 没有旋光性。

应该指出, 任何物体(包括所有的分子)都有一个镜像。只是绝大多数的分子是与 $Cabcc$ 这类分子一样, 自身与镜像是重合的, 没有旋光性, 是同一个化合物, 并不是两个异构体。

近年来, 在讨论对映异构时, 引入了手性这个概念。物象不重合的性质叫做手性。物象不重合的分子叫做手性分子。手性分子必定旋光; 旋光的分子必定是手性分子^②。物象能重合的分子叫做非手性分子。非手性分子必定不旋光; 不旋光的分子必定是非手性分子。这是物质是否旋光的最根本的判据。不对称碳原子叫做手性碳原子, 或者更确切地说, 是个手性中心。但是, 不对称碳原子这个具有历史意义的词并未废弃, 仍在继续使用。手性这个概念应用到乳酸上, 就是: 乳酸分子具有手性, 乳酸分子是手性分子, 乳酸分子含有一个手性中心, 或者一个手性碳原子, 或者一个不对称碳原子。

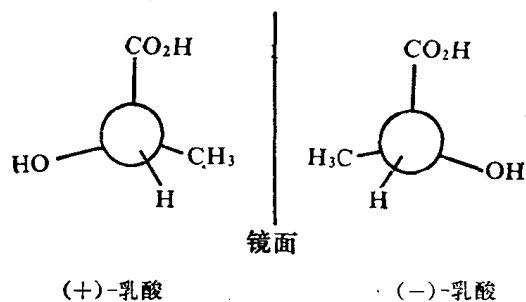
§ 1.3 含有一个手性碳原子的开链化合物的对映异构

§ 1.3.1 乳酸的对映异构 对映体 外消旋体

旋光化合物中最简单的是含有 1 个手性碳原子的开链化合物。乳酸 $CH_3-C^*HOH-CO_2H$ 是个经典的例子。在 § 1.2.2 中, 根据碳原子四面体结构理论, 已经解释了为什么乳酸有对映异构, 有(+) - 乳酸和(-) - 乳酸这 2 个对映体, 有(±) - 乳酸这个外消旋体。第 1.6 图是乳酸分子的模型。

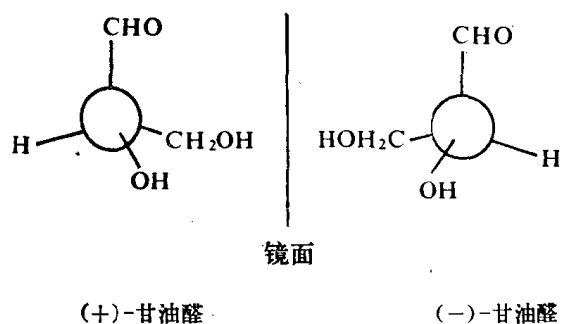
① 摆出 $Cabcc$ 分子的模型, 再摆出它的镜像。从模型可以很容易看出, 它们是重合的, 也就是它们代表的是同一个化合物。

② 右手和左手的关系恰好是不能重合的物象关系。所以, 物象不重合的性质叫做手性。至于手性分子为什么旋光, 量子化学已从理论上作出解释, 但这超出了本书讲述的范围, 故从略。



第 1.6 图 乳酸分子的模型

在对映异构中,甘油醛 $\text{HOCH}_2-\text{C}^*\text{HOH}-\text{CHO}$ 这个例子 also 具有重要意义。第 1.7 图是甘油醛分子的模型。



第 1.7 图 甘油醛分子的模型

(+)-甘油醛和(-)-甘油醛是甘油醛的 2 个对映体。等量的(+)-甘油醛和(-)-甘油醛组成甘油醛的外消旋体——(±)-甘油醛。

实验表明,同位素的引入也产生手性。例如, $\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHOH}-\text{C}_6\text{H}_5$ 等都不是手性分子,都没有旋光性;而 $\text{CH}_3-\text{C}^*\text{HOH}-\text{CD}_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}^*\text{HD}-\text{CH}_3$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}^*\text{HOH}-\text{C}_6\text{D}_5$ (D 是氘原子)等都是手性分子,都有旋光性。

§ 1.3.2 对映体和外消旋体的性质

对映体是手性的。对映体表现的性质与环境是否手性的有密切关系。在非手性环境中,对映体的性质相同。例如,对映体的熔点、沸点、在非手性溶剂中的溶解度,以及与非手性物质起反应时的反应速度等都是相同的。但是,在手性环境中,对映体的性质不同。例如,偏光是手性环境,对映体的比旋光度虽然大小相同,但是方向相反;在手性溶剂中,对映体的溶解度不同;与手性物质起反应时,对映体的反应速度不同;以及在手性催化剂作用下与非手性物质起反应时,对映体的反应速度也不同;等等。这些差异有的显著,有的很小,有的甚至小到难以测出。

生物体中有多种手性物质。非常重要的催化剂酶就具有很高的手性。与手性物质起反应时,对映体的反应速度不同。因此,在生物体中,对映体常常表现出不同的生理作用。例如,(-)-氯霉素有疗效,其对映体则无;(-)-烟碱的毒性比(+)-烟碱的大;青霉菌在含有(±)-酒石酸的培养液中生长,(+)-酒石酸被消耗掉,溶液缓慢地由不旋光变成左旋;在兔子身上用(±)-苹果酸

盐溶液作皮下注射,左旋体被消耗掉,右旋体从尿中排泄出来;等等。

混合等量的右旋体和左旋体组成外消旋体。外消旋体的物理性质与右旋体和左旋体不同。第 1.1 表给出苦杏仁酸 $C_6H_5C^*HOHCO_2H$ 的几个物理常数。

第 1.1 表 苦杏仁酸 $C_6H_5C^*HOHCO_2H$ 的几个物理常数

苦 杏 仁 酸	熔 点	溶 解 度 (克/100克 H_2O , 20°)	比 旋 光 度 $[\alpha]_D^{20}$, 水中, 2%
(+)-苦杏仁酸	132.8°	8.54	+155.5°
(-)-苦杏仁酸	132.8°	8.64	-154.4°
(±)-苦杏仁酸	118.5°	15.97	不旋光

§ 1.3.3 构型的表示方法——模型、透视式和费歇尔平面投影式

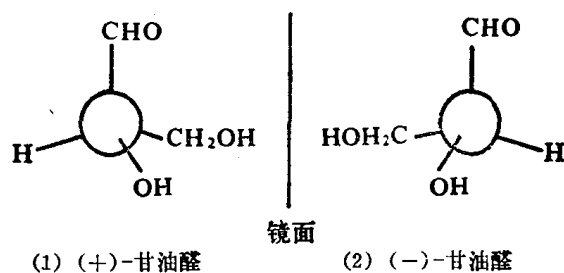
分子中原子间互相连接的情况(哪个原子与哪个原子相连接,怎样连接)叫做分子的构造。分子式相同,分子构造不同的化合物叫做构造异构体。乙醇 CH_3-CH_2-OH 和甲醚 CH_3-O-CH_3 是构造异构体。

分子构造相同,仅仅是由于分子中原子在空间的排列情况有所不同而产生的异构现象叫做立体异构,产生的异构体叫做立体异构体。立体异构体一方面可分为构型异构体和构象异构体;另一方面又可分为对映异构体和非对映异构体。

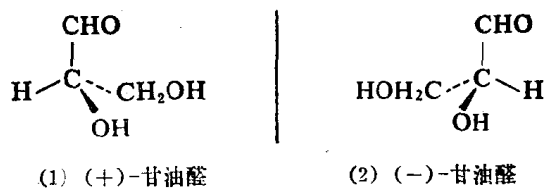
分子中原子在空间的排列情况叫做分子的构型。分子的构造相同,但构型不同的化合物叫做构型异构体。互为物象关系的立体异构体叫做对映异构体,简称对映体。在 § 1.3.1 中介绍的(+)-乳酸和(-)-乳酸、(+)-甘油醛和(-)-甘油醛是 2 个立体异构体,也是 2 个构型异构体,还是两个对映体。

分子的构型是三维的(立体的),而黑板和纸面是二维的(平面的)。在二维的黑板或纸面上表示三维的分子构型常用模型或透视式或费歇尔平面投影式。

模型最为直观,不需解说。这里通过第 1.8 图再次给出甘油醛 $HOCH_2-C^*HOH-CHO$ 的 2 个对映体的模型。



第 1.8 图 甘油醛两个对映体的模型

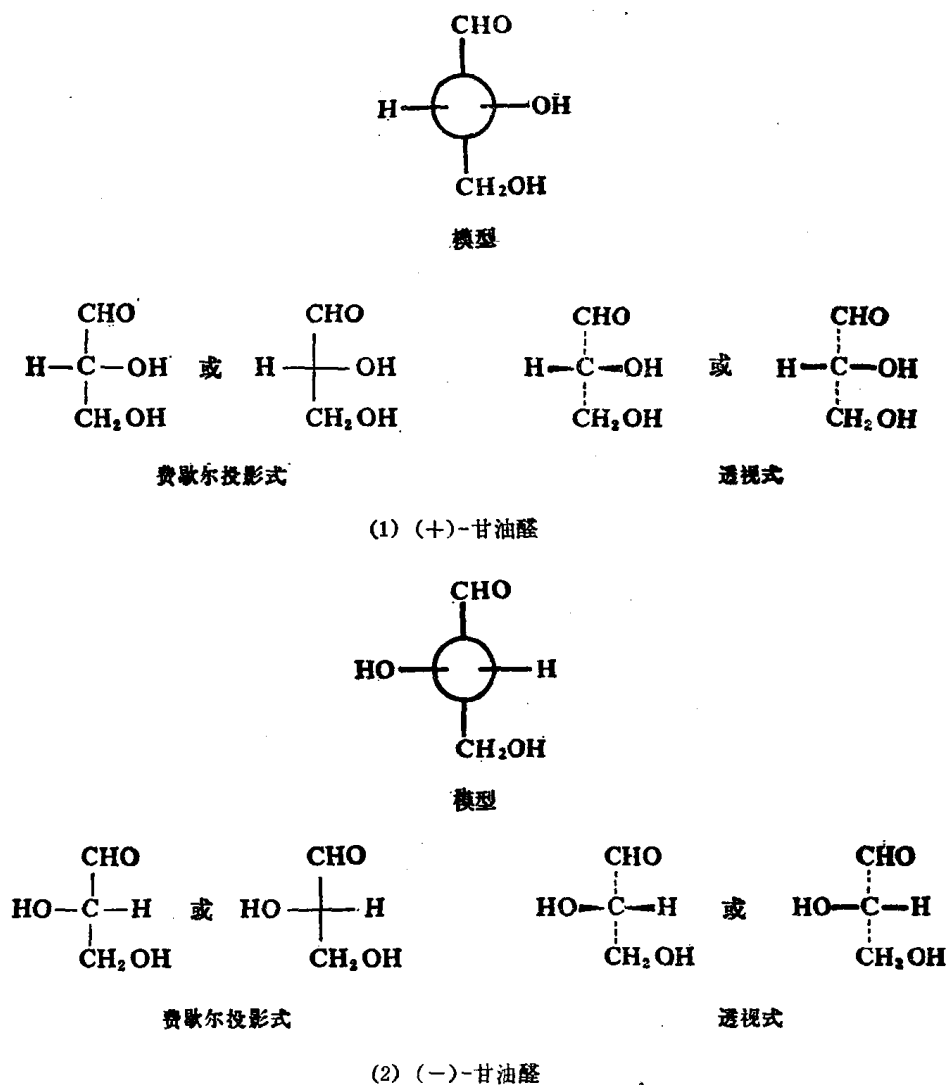


第 1.9 图 甘油醛两个对映体的透视式

透视式也很直观，但需稍加解说。第 1.9 图给出的是与上述模型相对应的甘油醛的 2 个对映体的透视式。

在透视式中，手性碳原子 C^* 是在黑板或纸面这个平面上；以细实线与 C^* 连接的原子或基团也是在这个平面上；以楔形实线的尖端与 C^* 连接的原子或基团是在这个平面的前面（也可以用粗实线代替楔形实线）；以细虚线与 C^* 连接的原子或基团则在这个平面的后面。这样，在第 1.9 图(1)和(2)中，CHO 基中的 C 原子、中心 C 原子以及与中心 C 原子连接的 H 原子是在同一个平面（黑板或纸面）上，OH 基中的 O 原子在这个平面的前面， CH_2OH 基中的 C 原子则在这个平面的后面。为了简便，有时也这样说：CHO 基和 H 原子在黑板或纸面上，OH 基在前， CH_2OH 基在后。

费歇尔平面投影式是 1891 年由费歇尔(E. Fischer)提出来的。现在仍以甘油醛为例来介绍费歇尔投影式。第 1.8 图中(1)这个模型代表甘油醛的 1 个对映体——(+)-甘油醛。用这个模型进行投影。投影是按照公认的几项规定进行的。把 C^* 原子放在黑板或纸面上，使碳链直立，



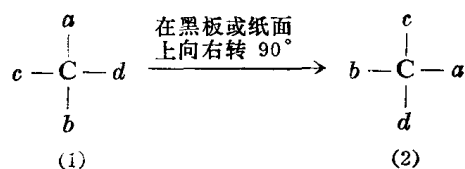
第 1.10 图 甘油醛两个对映体的模型、费歇尔投影式和透视式

CHO 基在上, CH₂OH 基在下, 使它们都处于黑板或纸面的后面, 等程度地与黑板或纸面倾斜。这样, H 原子和 OH 基就必然在黑板或纸面的前面, 处于水平位置, 也等程度地与黑板或纸面倾斜, H 原子在左, OH 基在右。把这模型投影到黑板或纸面上, 就得到模型(1)所代表的(+)-甘油醛的费歇尔投影式——第 1.10 图中的(1)。第 1.10 图中的(2)是第 1.8 图中模型(2)所代表的(-)-甘油醛的费歇尔投影式。为了便于比较, 在投影式旁同时写出了它们的透视式。

必须指出, 投影时, 模型在空间是按照上述规定放置的。这与通常放置的情况不同。这点必须注意, 并且要习惯于这样的放置方法。

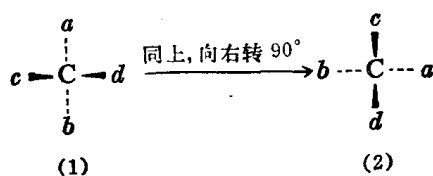
关于费歇尔投影式, 还必须指出:

(1) 从模型投影时, 模型不能任意放置而必须遵守公认的几项规定, 其中最根本的一条是: 一上一下直立的 2 个单键是在 C* 原子所在的黑板或纸面的后面; 一左一右水平的 2 个单键是在前面。因此, 投影式中虽然 C* 原子上的 4 个单键都是用正常的细实线表示的, 但是, 一上一下直立的 2 个单键是在黑板或纸面的后面, 而一左一右水平的 2 个单键是在前面。这是必须牢记的最根本的一条规定。这样, 在下列投影式



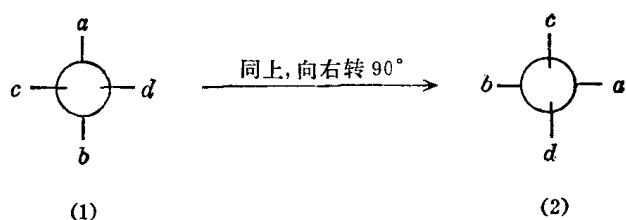
(1) 中, *a* 和 *b* 是在后面, *c* 和 *d* 是在前面; (2) 中, *a* 和 *b* 是在前面, *c* 和 *d* 是在后面。所以, (1) 和 (2) 代表的不是同一个手性化合物(可以摆出这 2 个费歇尔投影式所代表的分子的模型来进行验证)。

对透视式来说, 情况就不是这样。这是因为透视式用的是粗楔形线或粗实线和虚线, *a*、*b*、*c* 和 *d* 4 个原子或基团在空间的排列情况已经给固定了, 不会因为透视式的转动而有所改变。例如, 下列透视式:



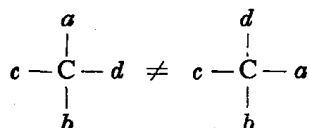
无论是在(1)中还是在(2)中, *a* 和 *b* 都是在后面, *c* 和 *d* 都是在前面。(1)和(2)代表的显然是同一个手性化合物(摆出模型, 进行验证)。

模型和透视式相同。例如, 下列模型(1)和(2)代表的是同一个手性化合物。

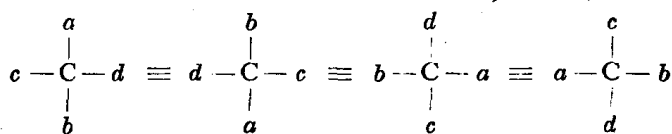


此外,在投影式中直立的一般是主碳链,把系统命名中编号小的碳原子写在顶端。例如,在甘油醛的投影式中,应把 CHO 基写在顶端,因为在系统命名中,CHO 基中碳原子的编号最小,是 1。

(2) 从模型可以看出, C* 原子上的 4 个原子或基团中的任何 2 个互换位置一次,得到的就是它的对映体(摆出模型,进行验证)。所以,互换位置奇数次,得到的是对映体;互换位置偶数次,得到的是自身。在投影式中当然也是这样。例如:



它们是对映体;而



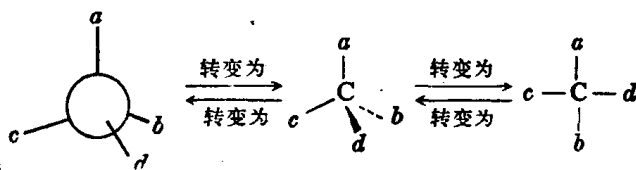
它们是同一个手性化合物。由此可以看出,一个投影式在它所在的黑板或纸面上转动 90° 、 270° ,

得到的是它的对映体;转动 180° ,得到的是自身。例如, $\begin{array}{c} a \\ | \\ c - C - d \\ | \\ b \end{array}$ (1) 在纸面上向右转 90° , 得

$\begin{array}{c} c \\ | \\ b - C - a \\ | \\ d \end{array}$ (2), 相当于 3 次交换, 所以 (2) 和 (1) 是对映体; 而 $\begin{array}{c} a \\ | \\ c - C - d \\ | \\ b \end{array}$ (1) 在纸面上向右转

180° , 得 $\begin{array}{c} b \\ | \\ d - C - c \\ | \\ a \end{array}$ (3), 相当于 2 次交换, 所以 (3) 和 (1) 是同一个手性化合物。

最后,还应指出,要能够正确而熟练地把模型、透视式和费歇尔投影式中的任何一种转变为另一种。例如:



第 1.11 [] 模型、费歇尔投影式和透视式之间的相互转变

§ 1.3.4 相对构型和绝对构型

旋光化合物的旋光方向和构型是两个不同的概念。旋光方向在旋光仪中是容易测定的,但是测定分子的构型就不那么容易,而且至今还无法从旋光方向上判断构型。例如,乳酸分子和这个分子电离生成的乳酸根负离子两者的构型当然是相同的,但是两者的旋光方向相反。对于手