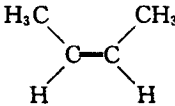
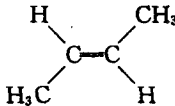


第 1 章 几何异构

1.1 几何异构现象

由于构成碳碳双键的两个碳原子不能自由旋转，于是产生了烯烃的几何异构现象。此外，在一些环状化合物中，由于构造的限制亦可产生几何异构体。

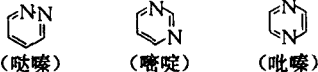
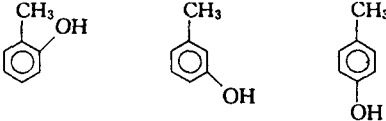
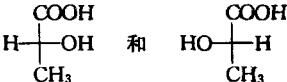
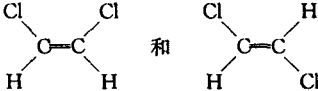
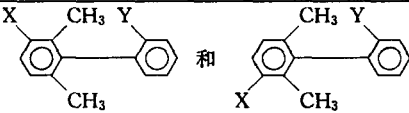
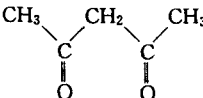
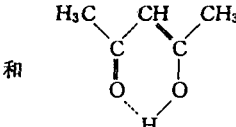
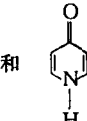
几何异构体的构造相同（原子间化学键的顺序相同），但原子或基团在空间的排列（构型）不同。这种差异导致几何异构体有不同的物理和化学性质。因此，几何异构体是不同的化合物。如 2-丁烯的两种异构体：

		
	顺-2-丁烯	反-2-丁烯
熔点/℃	-138.9	-105.6
沸点/℃	3.72	1.0
氢化热/(kJ·mol ⁻¹)	-120	-116
燃烧热/(kJ·mol ⁻¹)	2720	2716
d_4^{20}	0.724(-78.5℃)	0.604(20℃)
n_D^{20}	1.3946	1.3862

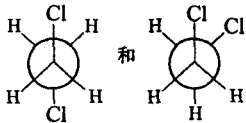
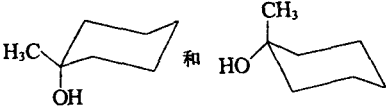
几何异构属于有机化学异构现象中立体异构的一部分。关于异构体的分类，见表 1-1。

表 1-1

异构体的分类

类 别	实 例
一、能以稳定形式分离开的异构体	
(1) 碳链异构体 (碳链中支链的位置和数目不同)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 和 $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$
1① 构造 异构 体	(2) 核异构体 (在碳环化合物中, 环的骨架不同)
	
	(3) 环异构体 (构成杂环的杂原子位置不同)
	 (吡啶) (吡啶) (吡啶)
(4) 官能团异构体 (原子结合顺序、方式不同)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 和 CH_3OCH_3 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ 和 $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$
(5) 位置异构体 (官能团的位置不同)	
2② 立体 异构 体	(1) 构型异构体 (对映异构体)
	
	(2) 几何异构体
	
(3) 非转动异构体	
二、由于异构体间发生迅速的互变通常分离不开的异构体	
1. 互变异构体 (由于活泼氢的移动而能够迅速互变)	
	
	

(续表)

类 别	实 例
2. 构象异构体(指“稳定”的空间构象)	
(1) 旋转异构体	
(2) 翻转异构体	

注 ①构造异构：化合物的分子式相同而构造式不同，即分子中原子间的相互连接次序不同；
 ②立体异构 化合物的分子式和构造式均相同，只是原子在空间的排列方式（构型）不同。

另外，还可按表 1-2 对立体异构体进行分类。对映异构体仅由手征而产生，而非对映异构体则由手征和几何异构产生。换句话说，手征体系可属于对映异构体或非对映异构体，而几何异构体只能是非对映异构体。

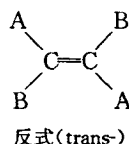
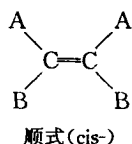
表 1-2 立体异构体的分类

立体异构体	
对映异构体	非对映异构体
手征体系	几何异构体

1.1.1 含双键化合物的几何异构现象

1. 含碳碳双键化合物的几何异构现象

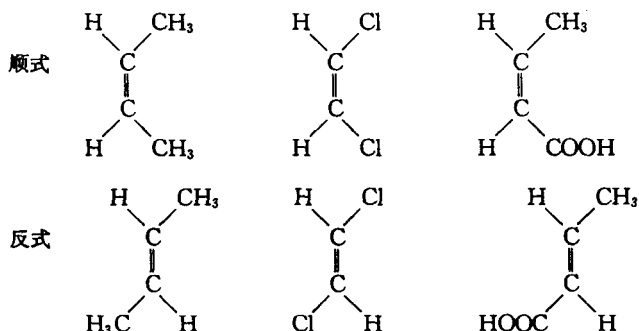
由于双键中的 π 键垂直于 sp^2 杂化平面且不能自由旋转，当双键两端碳原子上所连接的两个基团不同时，该化合物在空间就有两种排列方式（两种不同的构型），这种现象称为几何异构现象。如



确定含有碳碳双键化合物的构型有两种方法：一种是顺反命名法，另一种是 Z/E 命名法。

(1) 顺反命名法

相同的原子或基团处在双键的同侧，称为顺式 (cis)，处在异侧称为反式 (trans)。如



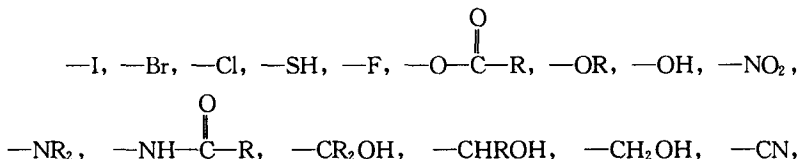
(2) Z/E 命名法

上述顺反命名法有一定局限性，对较复杂的情况难以适用。如当双键上的两个碳原子连有四种不同的原子或基团时，这种命名法就失去了作用。这时可采用 Z/E 命名法。

Z 式 (Z 取自德文 Zusammen, “共同”之意) 双键两端碳原子上连有的原子序数较大的原子或基团处于同侧；E 式 (E 取自德文 Entgegen, “相反”之意) 双键两端碳原子上连有的原子序数较大的原子或基团处于异侧。常见的原子或原子团的序数排列次序如下。

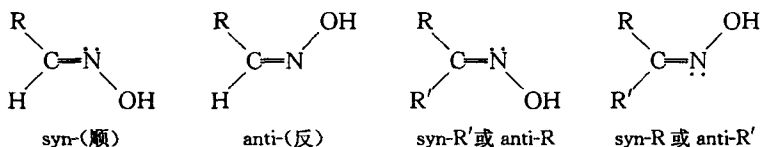
常见原子的原子序数次序为 I(53), Br(35), Cl(17), S(16), F(9), O(8), N(7), C(6), H(1)。

常见的原子和原子团的次序为

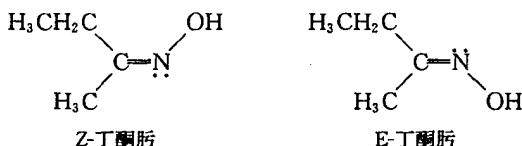




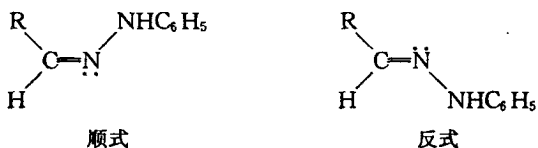
syn 反之为 anti 对混合酮肟 需注明 OH 与 R 或 R' 处于同侧还是异侧。如



这种命名法对混合酮肟不太方便 混合酮肟可采用 Z/E 命名法。

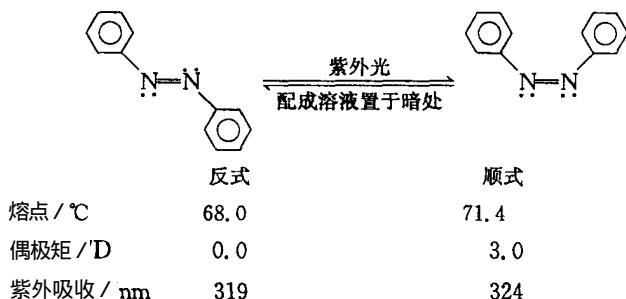


类似地，醛肟或酮肟也有几何异构体。



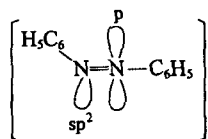
5. 含有氮氮双键化合物的几何异构现象

含氮氮双键的典型化合物是偶氮苯。



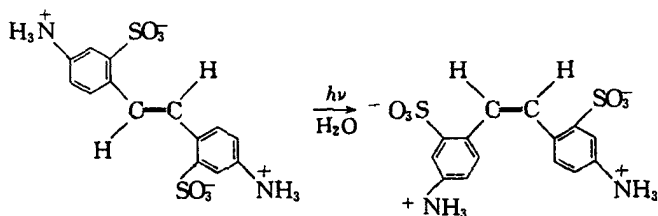
这种几何异构体与含碳碳双键化合物的异构体相比，容易发生互变（异构化），用紫外线照射反式偶氮苯容易生成顺式，当把新生成的顺式异构体制成溶液放置时，会逐渐变回到反式异构体。取代

偶氮苯更容易发生顺反异构化 所以 在常温下很难将顺式异构体分离出来。偶氮苯之所以易发生顺反异构化,是由于氮杂化轨道的可变性。经过直线结构 (1-1) 的机理,可在 π 键不断裂的情况下发生异构化。在偶氮苯的几何异构体中,反式较稳定。因为两个苯环远离且在同一平面上 共轭得较好 稳定性增强。顺式的两个苯环处于同侧 相互排斥 使两个苯环不完全处于同一平面内 共轭得较差 较不稳定。

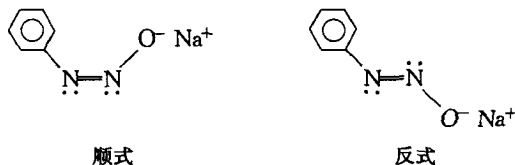


(1-1)

在 $\text{C}=\text{C}$ 型的化合物中也存在类似的光致异构化现象,如 DSD 酸在水溶液中,光照时其反式异构体可转变为顺式异构体:



重氮盐类也有几何异构体,也可以用上述的顺式和反式加以区别。



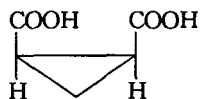
1.1.2 环状化合物的几何异构现象

环状化合物由于环的存在限制了 σ 键的自由旋转,它类似于烯

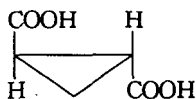
炔 双键可看作两元环)也有几何异构。

1. 三元环

(1) 二取代



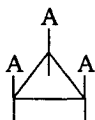
顺-环丙烷二羧酸
Z-环丙烷二羧酸



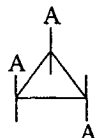
反-环丙烷二羧酸
E-环丙烷二羧酸

(2) 三取代

AAA 型有两个几何异构体。

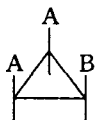


ZZ

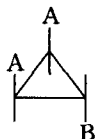


EE

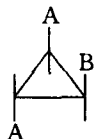
② AAB 型有三个几何异构体。



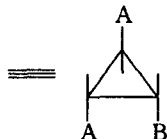
ZZ



EE

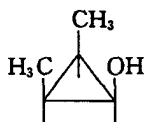


ZE

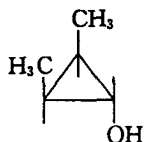


EZ

这里 **Z** 或 **E** 的确定是选择一个参考基团作为比较标准。一般选取决定化合物类别的官能团作为参考基 记为 r 。

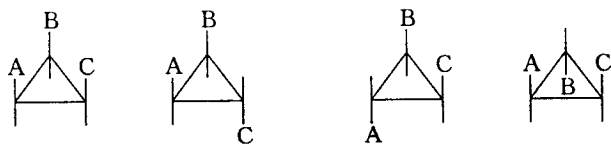


顺-2,顺-3-二甲基环丙-r-1-醇

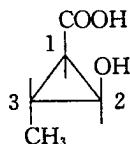


反-2,反-3-二甲基环丙-r-1-醇

ABC 型有四个顺反异构体。



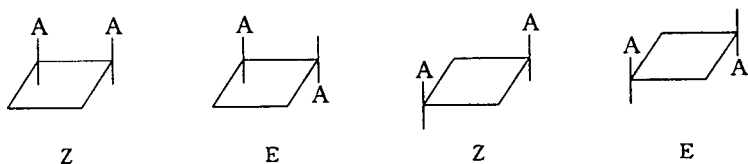
例



顺-2-羟基-反-3-甲基环丙-r-1-酸

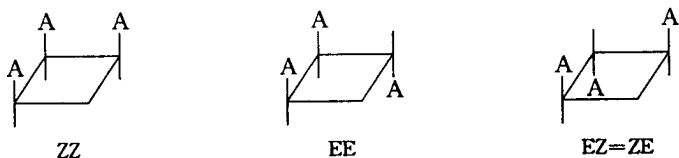
2. 四元环

(1) 二取代

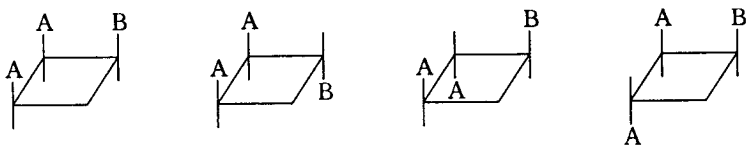


(2) 三取代

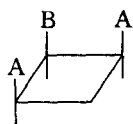
AAA 型有三个几何异构体。



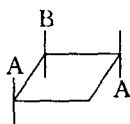
AAB 型有四个几何异构体。



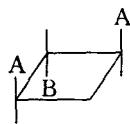
③ABA型有三个几何异构体。



ZZ

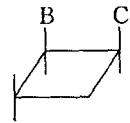
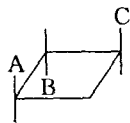
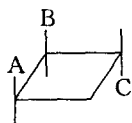
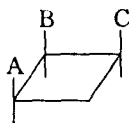


EE



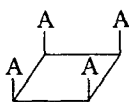
EZ=ZE

ABC型有四个几何异构体。

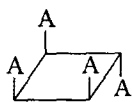


(3)四取代

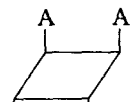
①AAAA型有四个几何异构体。



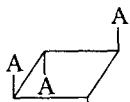
ZZZ



EEE

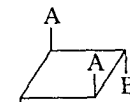
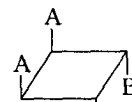
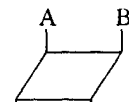
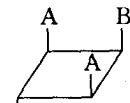
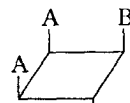
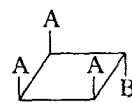
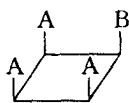


ZEE

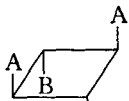
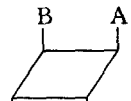
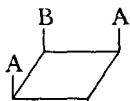
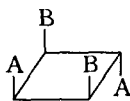
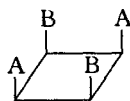


EZE

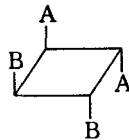
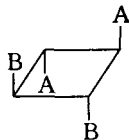
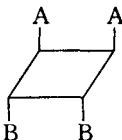
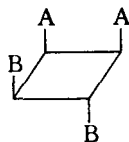
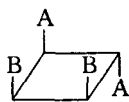
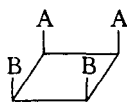
AAAB型有七个几何异构体。



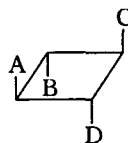
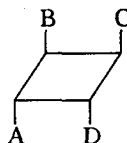
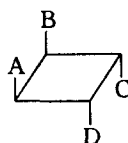
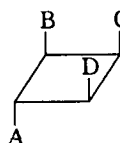
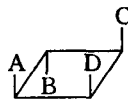
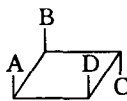
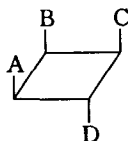
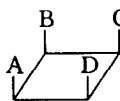
ABAB型有五个几何异构体。



④AABB型有六个几何异构体。



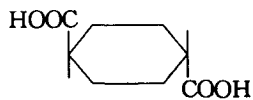
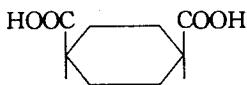
⑤ABCD型有八个几何异构体。



3. 六元环

(1)二取代

以 1,4-二取代为例, 1,2-二取代及 1,3-二取代与此类似。



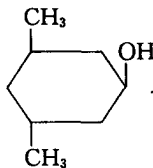
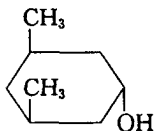
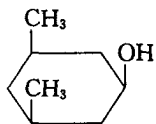
m. p. /°C

161

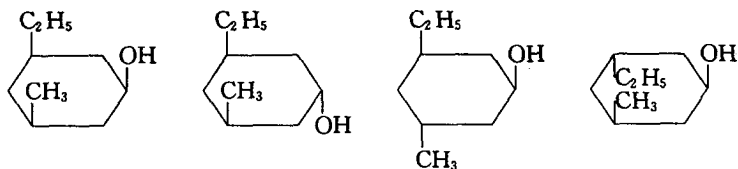
300

(2)三取代

①AAB型(1,3,5)位 有三个几何异构体。



②ABC型(1,3,5)位 有四个几何异构体。



1.1.3 三联苯型化合物的几何异构现象

由于存在空间障碍 限制了单键的自由旋转 从而使三联苯型化合物产生几何异构现象 如图 1-2 所示。

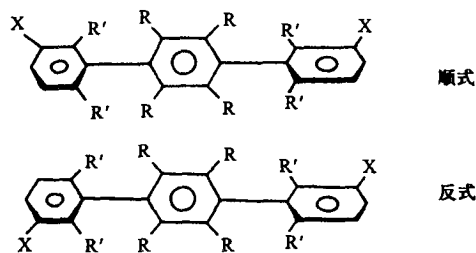
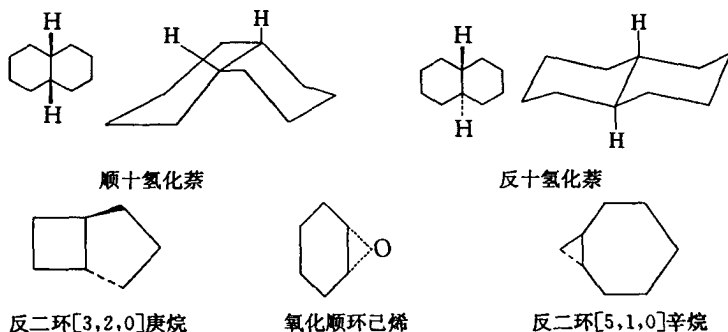


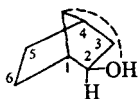
图 1-2 三联苯型化合物几何异构示意图

1.1.4 桥环化合物的几何异构现象

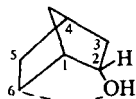
对于桥环化合物，桥头碳上的氢原子有不同的取向，形成了顺反异构。



对于桥环化合物，常用内向与外向来区别其异构体。当取代基更接近于两个未取代桥中较长的桥时，称为内向（endo-）化合物；当取代基更接近于较短的桥时，称为外向（exo-）化合物。如

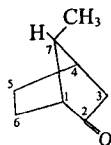


(exo-)外向-2-降冰片

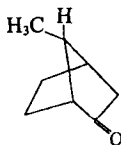


(endo-)内向-2-降冰片

当没有取代基的两个桥长度相等时，这种规则不能使用。如果一个桥上含有取代基时，则取代基靠近桥取代基的异构体称为内向异构体。



(endo-)内向-7-甲基-2-降樟脑



(exo-)外向-7-甲基-2-降樟脑

1.2 几何异构体在物理、化学性质上的差异及其在构型确定中的应用

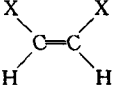
1.2.1 物理性质

每一个几何异构体都有其自身特有的物理、化学性质。几何异构体之间的这种性质差别通常并不比构造异构体间的差别小。在一般情况下，可以找出这种差异的规律性，从而可以用物理及化学的方法来确定几何异构体的构型。

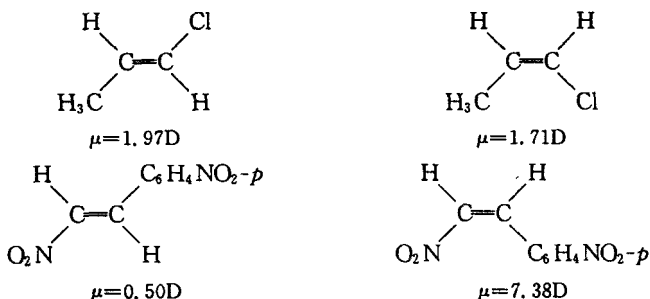
1. 偶极矩

许多几何异构体偶极矩的差别具有特征性。在 $\text{XCH}=\text{CHX}$ 型的化合物中，若 X 为单原子或对称的简单基团，则反式异构体的偶极矩为零。见表 1-3。

表 1-3 1,2-二卤代乙烯的偶极矩

X	μ/D	
		
F	0	2.42
Cl	0	1.89
Br	0	1.35
I	0	0.75

如果双键上连有不同的取代基，反式异构体的偶极矩就不为零。不过在一般情况下，它们性质的差异仍然有特征性。



由此可见，顺式异构体并不是在所有情况下都具有较高的偶极矩。如果双键上连有较复杂的取代基，且它们能通过旋转形成一系列的不同构象，那么几何异构体的偶极矩之差不再具有特征性。例如马来酸和富马酸的二乙酯的偶极矩分别为 2.45D 和 2.38D，顺-2-丁烯-1,4-二醇和反-2-丁烯-1,4-二醇的偶极矩分别为 2.48D 和 2.45D。

可以利用几何异构体的这种偶极矩差异，来确定它们的构型。对于较复杂的化合物，可以将偶极矩的实验值与通过矢量相加所得计算值相比较，从而确定出构型。

2. 红外光谱 IR 及 Raman 光谱

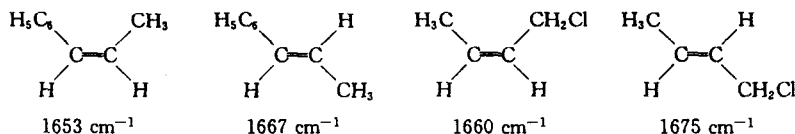
非对称取代烯烃 $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}'$ 的几何异构体，其红外光谱具有特征差异。

	顺	反
C=C 伸缩振动	1660 cm^{-1} (中)	1675 cm^{-1} (弱)
C-H 变形振动	730~675 cm^{-1} (强)	965 cm^{-1} (强)

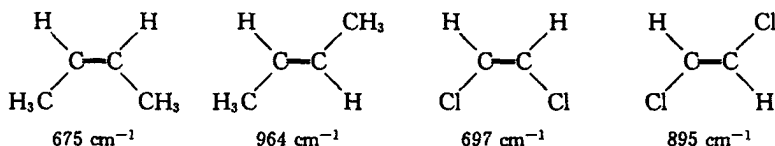
通常顺式异构体 C=C 键的伸缩振动比反式异构体强 (因顺式异构体 μ 较大)

在对称取代的反式异构体中, C=C 双键的伸缩振动对分子偶极矩无影响 (即偶极矩仍为零), 因此, 这种化合物的 IR 谱在 1600 cm^{-1} 无吸收带。如在 1,2-二氯乙烯的两个几何异构体中, 只有顺式才在 1590 cm^{-1} 处有强吸收。

几何异构体在 Raman 光谱上的差别与 IR 谱相似, 顺式烯烃 C=C 的伸缩振动带处于低频, 顺式为 1654~1657 cm^{-1} 反式为 1668~1671 cm^{-1} 。



另一个区别之处是 C-H 键的面外振动。顺式在较低波数区域 反式在较高波数区域。



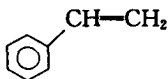
顺式异构体有时也在 900 cm^{-1} 附近有吸收带 但强度很低。

对于三取代烯烃 也可以用其 IR 谱来确定其构型, 如确定连有茉莉酮侧链的双键构型。不过, 这种几何异构体 IR 谱的差别不明显。此外 Raman 光谱还可以提供一些有关不饱和化合物精细结构的信息。如用 Raman 光谱可以证明五氟丙烯为平面结构。

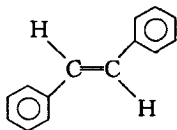
3. 紫外光谱 UV)

在一般情况下，不饱和化合物的几何异构体的紫外光谱具有特征差别 其中二苯乙烯型化合物尤为明显。

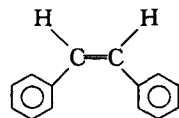
苯环与烯烃双键会形成共轭。没有影响共轭的因素，在 UV 谱中芳核的吸收带会增加强度并移向长波区。共轭要求分子构成共平面体系 但顺式异构体难于做到这一点。



$\lambda_{\max} = 282 \sim 292 \text{ nm}$



$\lambda_{\max} = 296 \text{ nm}$



$\lambda_{\max} = 280 \text{ nm}$

荷兰化学家 Havinga 研究了取代二苯乙烯的 UV 谱。图 1-3 是顺-二苯乙烯及反-二苯乙烯的 UV 谱。若将带有未共用电子对或 π 电子的基团引入苯环的对位 由于共轭的结果 最大吸收值将移向长波区。若将取代基引入苯环的邻位或双键碳原子上，则不论在顺式或是反式中，共轭都将受到影响，最大吸收值移向短波区且强度减弱。计算结果表明 在有空间障碍的邻位取代二苯乙烯中 苯环的旋转角可达 50° 。见表 1-4。

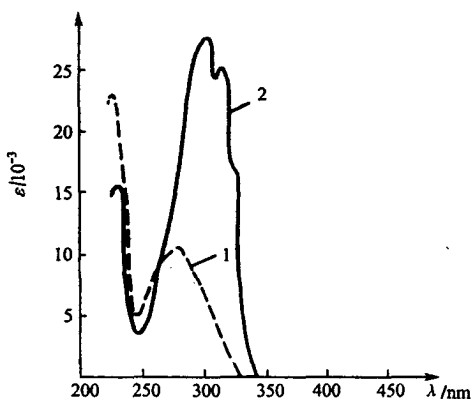


图 1-3 二苯乙烯的顺式(1)及反式(2)UV 谱