

高等学校教学参考书

立体化学

叶秀林 编

高等教育出版社



127284

0621.9

86

高等学校教学参考书

立 体 化 学

叶 秀 林 编



201391804

高等教育出版社



高等学校教学参考书

立 体 化 学

叶 秀 林 编

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

河北省香河县印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张13.75 字数 330,000

1982年11月第1版 1983年10月第1次印刷

印数 00,001—10,500

书号 13010·0831 定价 2.10 元

前 言

立体化学是探讨有机化合物分子的结构和反应的立体性的学科,是有机化学的理论基础之一。近二、三十年来,立体化学的发展非常迅速,主要表现在有机分子立体结构的测定,分子的立体形象与反应性的关系的阐明,以及不对称反应在合成上的应用等方面。

本书的编写目的主要是为正在学习和辅导《基础有机化学》的大专本科学生和青年教师提供有关立体化学的参考书。因此,本书从最基本的概念介绍起,逐步涉及上述几个方面的较新进展。但是,本书不预备使篇幅过大和将章节分得太细,而侧重于讨论被认为是比较重要的一些方面。在每一章之末,附以书目和文献,供读者在进一步阅读时参考。

在本书的编著过程中,蒙邢其毅教授给予大力的帮助,提供了许多资料,讨论了一些课题和写作方法,并且详细地审阅了初稿,提出了宝贵的意见,使作者获益不浅,特此表示衷心的感谢。北京大学化学系有机化学教研室的许多同志也曾给予热情的关怀,在此表示诚挚的谢意。

作 者

1980年六月于中关园

高等教育出版社

目 录

第一章 立体化学基础	1
(一) 旋光性.....	2
(1) 平面偏振光.....	2
(2) 旋光仪和偏振光偏振平面的旋转.....	4
(二) 碳原子价键的方向性.....	11
(三) 含不对称碳原子的非对称分子导致的旋光异构现象.....	13
(1) 不对称碳原子和含一个不对称碳原子的化合物.....	13
(2) 含两个或多个不相同的不对称碳原子的非对称化合物.....	15
(3) 开链的非对称分子的几种表示法.....	18
(A) Fischer 投影结构式.....	18
(B) 其它表示方法.....	19
(4) 含两个或多个相像的不对称碳原子的化合物.....	22
(5) 分子的对称性和非对称性.....	25
(6) 非对称化合物的立体结构的测定.....	31
(7) 分子的潜非对称性和潜不对称碳原子.....	37
(四) 双键的限制旋转和几何异构现象.....	39
(五) 聚集多烯的立体异构现象.....	44
(六) 环状化合物的几何异构现象和旋光异构现象.....	46
(七) 其它元素的立体化学.....	51
(1) 氮原子的立体化学.....	52
(2) 磷、砷、硫等原子的立体化学.....	54
第二章 构型和构型联系	59
(一) 构型联系的标准和构型的 D-L 命名规则.....	61
(二) 不干涉所测定的不对称中心的化学转化法.....	63
(1) D(-)-乳酸等与 D(+)-甘油醛的构型联系.....	64
(2) D(-)-酒石酸和 D(+)-甘油醛的构型联系.....	64
(3) D(+)-葡萄糖的 C ₅ 碳原子和 D(+)-甘油醛的构型联系.....	66
(4) L(-)-四咪唑构型的测定.....	67

(5) 秋水仙碱构型的测定	68
(6) 二氢柯楠因碱醇构型的测定	69
(三) 构型的 R-S 命名规则和取代基团的序列规则	70
(四) 干涉所测定的不对称中心的化学转化法	77
(1) 亲核取代反应	77
(A) 氯代琥珀酸与苹果酸的构型联系	78
(B) L(+)-乳酸与 L(+)-丙氨酸的构型联系	79
(2) 环氧化合物的形成和开环反应	80
(C) D(-)-麻黄碱构型的测定	81
(D) D(+)-葡萄糖胺的 C ₂ -构型的测定	81
(3) 一些分子内的重排反应	83
(E) (+)-内型-低冰片-2-胺与(-)-内型-低冰片烷-2-羧酸的 构型联系	89
(F) (+)-2-甲基-2-苯基丁酸与 S(-)-2-苯基-2-丁醇的构型 联系	90
(G) (+)- β -氨基丁酸与 L(+)-丙氨酸的构型联系	90
(五) X-射线衍射法测定绝对构型	91
(六) 麻黄碱类及其类似物的构型的测定	95
(1) 肾上腺素构型的测定	95
(2) 麻黄碱类的构型的测定	97
(3) 氯霉素构型的测定	101
(4) 金鸡纳碱类的构型的测定	104
第三章 外消旋体及其析解	119
(一) 外消旋体的一般性质	119
(1) 外消旋混合物	119
(2) 外消旋化合物	120
(3) 外消旋固体溶液	121
(二) 外消旋体的析解	122
(1) 晶体机械分离法的析解	122
(2) 形成和分离非对映立体异构体的析解	125
(A) 一个适宜的析解剂必需具备的几个条件和可能存在的问题	127
(B) 一些常用的析解剂	129
(C) 通过形成和分离非对映立体异构体的析解的一些例子	132
① 外消旋乳酸的析解	132

② 外消旋酒石酸的析解	133
③ <i>dl</i> - α -苯乙胺的析解	133
④ 外消旋肾上腺素的析解	134
⑤ 外消旋苯肾上腺素的析解	134
⑥ 外消旋“四咪唑”的析解	135
⑦ DL-氯霉素的母体氨基醇的析解	136
⑧ 外消旋 α -苯乙醇的析解	137
(3) 微生物或酶作用下的析解	138
(4) 色谱分离法的析解	140
(三) 外消旋化作用和差向异构化作用, 以及进一步的析解	148
(四) 似外消旋体的形成法测定构型	154
(1) (一)-溴琥珀酸构型的确定	155
(2) (一)-甲基琥珀酸构型的测定	156
(3) (+)- α -硫辛酸构型的测定	158
(4) (+)-樟脑构型的确定	159

第四章 构象和构象分析 166

(一) 链型化合物的构象和构象分析	166
(1) 简单的烷烃	166
(2) 较复杂的烷烃	170
(3) 其它的饱和链型化合物	174
(4) 羰基化合物	178
(二) 环己烷及其衍生物的构象和构象分析	185
(1) 一取代的环己烷的构象和构象分析	190
(2) 二取代的环己烷的构象和构象分析	194
(A) 基团相同的二取代环己烷	194
(B) 基团不相同的二取代环己烷	197
(C) 有其它因素参予的二取代环己烷	199
(3) 环己烷的其它衍生物的构象和构象分析	200
(A) 心肌醇和六六六	200
(B) 取代的环己酮	201
(4) 环己烯和环己烯型化合物的构象和构象分析	204
(5) 饱和杂六员环的构象和构象分析	205
(三) 含环己烷环系的稠环的构象和构象分析	208
(1) 十氢萘及其衍生物	208

(2) 氢茛及其衍生物	214
(3) 甾族化合物	216
(四) 阻转异构现象	219
(五) 构象和化学反应性	230
(1) 环外反应	230
(2) 环内反应	233
(3) 第四级铵氢氧化物的消除反应	239

第五章 结构和光学活性 263

(一) 单色光旋光性测定构型的方法	263
(1) Чугаев 同系物摩尔旋光度趋于恒定规则	263
(A) D-2-烧醇	264
(B) D ₈ - α -羟基烷酸	264
(C) D-3-甲基烷酸	264
(2) Freudenberg 衍生物旋光性位移规则	265
(A) (—)- α -苯基乳酸和 D(—)-苦杏仁酸的构型联系	265
(B) α -氨基酸构型的测定	266
(C) Hudson 糖酸内酯规则	268
(3) van't Hoff 旋光性叠加规则	270
(A) Hudson O-糖甙顶端异构体的等旋规则	270
(B) “摩尔旋光性之差”法	273
(4) Brewster 不对称碳原子取代基团的原子不对称性规则和构象不对称性规则	274
(A) 不对称碳原子取代基团的原子不对称性规则	274
(B) 不对称碳原子取代基团的构象不对称性规则	278
(C) 不对称碳原子构象不对称性规则对环烷烃衍生物的应用	282
(D) 不对称碳原子构象不对称性规则对环烯烃衍生物的应用	290
(E) 不对称碳原子构象不对称性规则对吡喃糖及其 α -或 β -甲基甙的应用	295
(二) 旋光谱和圆二色光谱	299
(1) 一般讨论	299
(A) 旋光谱	299
(B) 圆二色光谱	303
(C) 旋光谱和圆二色光谱的关系和比较	304

(2) 旋光谱和圆二色光谱对饱和环酮类化合物的应用	306
(A) 八区律	307
(B) 例子	309
① (-)-薄荷酮和(+)-异薄荷酮的构型和优势构象的确定	309
② 反-6-氯-3-甲基环己酮的优势构象的确定	311
③ (+)-樟脑的构型的确定	312
④ (+)-反-和(+)-顺-9-甲基十氢萘-3-酮的构象的确定	314
⑤ 反和顺氢茛-1-酮以及反和顺氢茛-2-酮的构象的确定	318
⑥ 2,2-和4,4-二甲基-3-酮-5 α -甾族化合物的构象的确定	322
(*) 关于类五原子重叠型构象的补充	329
(3) 旋光谱和圆二色光谱对其它类化合物的应用	329
(A) α , β -不饱和环酮	329
(B) β , γ -不饱和酮	331
(C) 内酯和 Klyne 内酯八区-扇形区律	333
(D) 不含“生色团”的化合物	340
① 辛-2-醇与 D(+)-庚-2-醇的构型联系	340
② 长叶烯与(+)-茨烯的构型联系	341
③ L(+)-乳酸、L(-)-苹果酸和 L(+)-苦杏仁酸的构型的相互联系	344
④ α -氨基酸构型的测定	346

第六章 不对称合成 350

(一) 一般讨论 350

(二) 以非对称的化合物作为起始反应物的不对称合成 357

(1) α -碳原子为不对称碳原子的非对称链型醛和酮的羰基的不对称加成反应 357

(A) Cram 规则一 358

(B) Cram 规则二 360

(C) Cornforth 规则 370

(2) 非对称环酮的羰基的不对称加成反应 374

(A) 取代的环己酮的还原反应 374

(B) 取代的环戊酮的还原反应 383

(C) 其它环酮的还原反应 386

(三) 以对称的化合物作为起始反应物的不对称合成 389

(1) 在对称的起始反应物中引入不对称因素的不对称合成 389

390	(A) Prelog 规则和非对称的醇的构型的测定.....	390
395	(B) 不对称的 Diels-Alder 双烯合成.....	395
399	(2) 非对称的试剂与对称的反应物进行的不对称合成.....	399
399	(A) 非对称的氢转移试剂还原对称的酮羰基的不对称反应.....	399
403	(B) 非对称的试剂对烯键的加成反应.....	403
409	(四) 在含有不对称因素的催化剂的作用下的不对称合成.....	409
409	(1) 不对称的催化氢化反应.....	409
409	(A) 多相的不对称催化氢化反应.....	409
412	(B) 均相的不对称催化氢化反应.....	412
416	(2) 微生物发酵和酶催化的不对称合成.....	416
416	(A) 微生物发酵和不对称合成.....	416
417	① 维生素 C 的合成.....	417
417	② 氨基酸的微生物合成.....	417
419	③ 甾族化合物的微生物氧化羟化反应和 C_1-C_2 去氢反应.....	419
422	(B) 酶催化的不对称合成.....	422
425	(五) 绝对的不对称合成.....	425

第一章 立体化学基础

有机化学的研究对象是有机化合物分子的化学结构和反应,以及这些化合物在实际中的用途。

关于结构的问题包含着:

(1) 分子内的原子相互之间,其价电子是怎样结合的?

(2) 这些原子相互之间,在分子内所处的空间位置怎样?

同样地,与结构有密切关系的反应问题也包含着:

(3) 在反应中,反应物分子的价电子是通过怎样的过程,在分子内或分子间重新组合,而生成新的价键和变化成产物分子的?

(4) 在这些反应的过程中,分子内或分子间的原子重新组合,在空间上的要求条件和变化过程怎样?

一般地说,问题(1)和(3)涉及结构和反应的电的性质,是“有机化合物的结构和反应机制”这一课程的基本内容;问题(2)和(4)涉及结构和反应的立体性,是“立体化学”的基本内容。其中问题(2)主要叙述测定分子所具有结构的立体形象的方法和应用,以及这种结构的立体形象和一些物理性质的关系等等,属于“静态立体化学”的范畴;而问题(4)属于“动态立体化学”的范围,主要讨论分子的立体形象对化学反应性,例如反应的方向和难易程度的影响等等。

按照这种方式划分学习的课程,主要是为了便于学习,容易做到由简入繁。然而,就问题的实质来说,结构和反应本来就包含着立体化学的内容,所以最终应当把以上四个问题综合起来,置于

“有机化学”这个学科中统一对待,要充分注意各方面的相互联系,这样才可能更有利于促进有机化学的全面发展和提高。

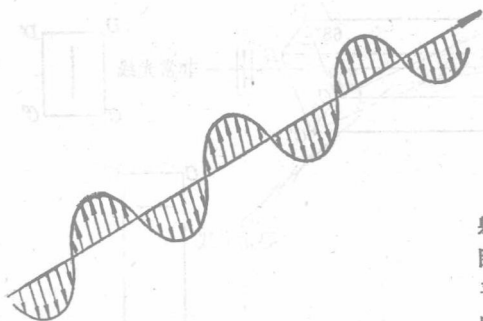
学习和研究立体化学,可以比较深入地认识有机化合物的结构和反应,其进一步的目的是为生产服务。例如,抗菌素氯霉素是一种天然产物,早已用合成的方法生产了。由于研究了氯霉素和有关化合物的立体结构,包括所谓的“构型”和“构象”,以及阐明了许多反应的立体性,所以有可能在合成中选用有利于生成具有天然氯霉素的那种立体结构的反应和步骤,这是运用“不对称反应”于“立体选向合成”,或称为“不对称合成”。又例如,驱虫药“四咪唑”是一种高效的合成药物,但由于在合成中产生的两个含量各占一半的立体异构体中,只有一个是有效成分,必需用立体化学的方法处理,把“有效成分”和“无效成分”彼此分开,这被称为“析解”,和更进一步将这种“无效成分”分段地转变成“有效成分”,这样才比较经济和对患者的健康更有益处。

从上面举的两个联系实际的例子,就已经可以看出立体化学的重要作用和所能起的巨大作用了,然而学习立体化学仍应当从一些基本概念入手,这无疑是第一章的任务。

(一) 旋光性¹⁻⁵

许多有机化合物具有旋光性这一重要现象的发现,可以被认为是立体化学的开始,而且旋光性的观测至今仍是研究立体化学不可缺少的重要手段,所以在立体化学这一课程的开头,常常都要对旋光性作一梗概性的介绍。

(1) 平面偏振光 普通的光是各种波长可见光的混合体,光波与光线行进的方向成直角的关系在无数相互交错的平面内振动。单色光,如从钠光灯发射出来的黄光,则具有单一的波长($\lambda = 5890\text{\AA}$),但仍在无数交错的平面内振动。这可以示意地表示如下:



光波振动方向与光线行进方向的关系示意图

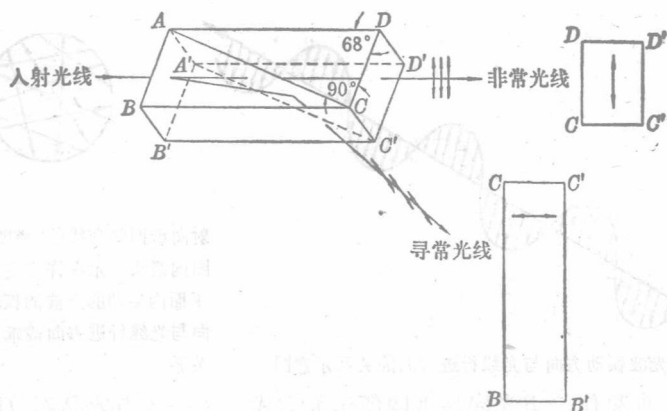


射向纸面的光线的“横断面”，
图中箭头表示在许多交错的
平面内振动的光波的振动方向
与光线行进方向成垂直的
关系

如果使一束光线按下图所示的方式通过一种由冰晶石（即结晶较好的方解石，化学成分是 CaCO_3 ）制作而成的“Nicol 棱镜”（1828年），则可将此束光线分解为光强度各为原光强度之半*的两束光线。在此棱镜内，这两束光线之一遵循寻常的折射定律（Snell 折射定律，1621 年），被名为“寻常光线”，另一束光线所遵循的折射规律有异于 Snell 定律，被名为“非常光线”。透射出棱镜之后的这两束光线和普通的光线是有差别的，即它们所含的光波只在一个平面内振动。这种只含有在一个平面内振动的光波的光称为“平面偏振光”。非常光线和寻常光线的差别是它们的这种偏振平面互相垂直，即它们所含的光波的振动方向为相互垂直的关系。如第 4 页的图所示。

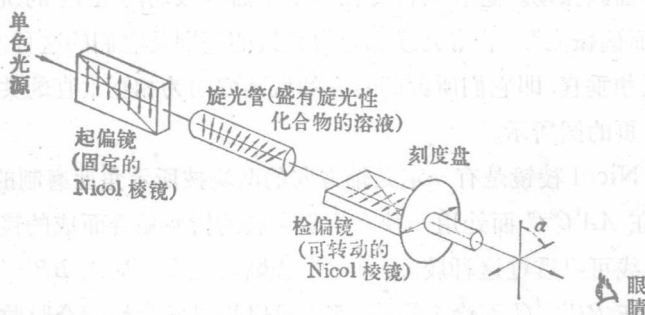
Nicol 棱镜是有一定光轴方向的两块按所示角度磨制的冰晶石，在 $AA'C'C$ 面处用一种名为加拿胶的树脂粘合而成的镜体，非常光线可以透过这种胶，而寻常光线则被完全反射出 $BB'C'C$ 面。如果在 $BB'C'C$ 面涂上黑漆，那末可以把寻常光线完全吸收掉，非常光线则透射出 $CC'D'D$ 面，而可以被用作平面偏振光的来源。

* 这是理想的情况，实际上由于被吸收的缘故，一般只为原光强度的 0.25~0.42。



Nicol 棱镜及其所产生的非常光线和寻常光线, 和偏振的方向示意图

(2) 旋光仪和偏振光偏振平面的旋转 旋光仪是一种相当简单的仪器, 它基本上是由一个单色光源和两个 Nicol 棱镜组装而成的。只是因为有机化学中, 经常测定的是旋光性的有机化合物的溶液或液体, 所以必需置于一个两端透光的容器内测视, 这种容器称为“旋光管”。旋光仪的装置可示意地表示如下:

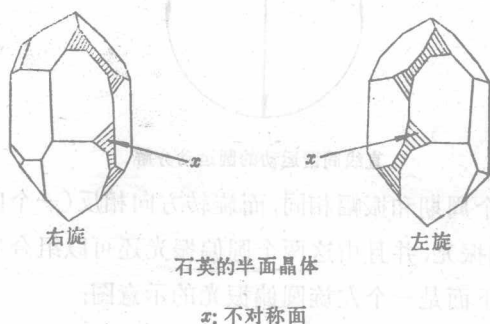


旋光仪示意图

因为旋光性化合物对不同波长的平面偏振光的旋转能力不同, 所以必须采用单色光源。在实际中, 一般是用钠焰的D线黄色

光($\lambda=5890\text{\AA}$)，也常用汞灯的绿色光($\lambda=5461\text{\AA}$)，它们的差别是汞灯的绿色光的波长较短，通常测得的旋光度数 α 的绝对值略大一些，但人的眼睛对黄色光比较敏感，测视的准确度却比较高，可达到 $\pm 0.005^\circ$ 。倘若将光电调节器组装在旋光仪上，能够加快这种测定旋光度的过程，并且有可能准确地测定钠焰的D线光以外光域的各色光的旋光性，而人的眼睛对黄色光以外各种颜色光是比较不敏感的。当光电记录器和可变多色光源结合起来使用时，便可能在宽阔的波长范围内记录下连续的旋光度读数，而得到“旋光谱”。某些旋光性的化合物，如非对称的酮类等，由于它们的功能团对紫外-可见光区域波长的光有特征的吸收带，所以它们的立体异构体的旋光谱因而也是具有特征的。因此旋光谱的测定可以被用来作为测定立体结构的一种分析手段，是旋光性应用在立体化学上的又一大进展(参看第五章)。

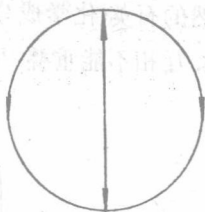
偏振光偏振平面的旋转，是Arago在1811年研究石英的光学性质时发现的。原来天然的石英(化学成分是 SiO_2)有两种，它们的晶体不具有任何对称性，互相不能重叠，呈实物-镜影的关系：



其中之一能导致偏振光偏振平面向右旋转，被称为“右旋石英”，另一则为“左旋石英”，这种能使偏振光偏振平面旋转的能力称为“旋光性”。但是，经过熔融的石英，即失去其结晶的形态，同时也就失

去了它们的旋光性。因此，可以肯定石英的旋光性是其非对称晶体的一种性质。还有许多无机的矿物，它们的非对称晶体都能呈现这种类似的性质。后来，从 1815 年起始，Biot 又观察到：松节油、樟脑的酒精溶液，以及蔗糖、酒石酸的水溶液，和许多液态的有机化合物都具有这种类似的旋光性质。这些有机化合物和那些无机的矿物不同，它们不仅处于结晶状态，而且处于液体状态和在溶液中，甚至气体状态都能呈现出其旋光性。那末，这些有机化合物的旋光性是怎样产生的呢？显然，这是由于这些有机化合物分子具有非对称的结构所致。这个发现对于后来立体化学的建立和发展极为重要。

偏振光偏振平面的旋转，一般是按 Fresnel 的假说进行解释的。通常，直线简谐运动可以分解为两个周期和振幅相同，但方向相反的圆运动，而由这样的两个圆运动又可以组合成原来的直线简谐运动。这可以示意地表示如下。与此相像，平面偏振光也可以



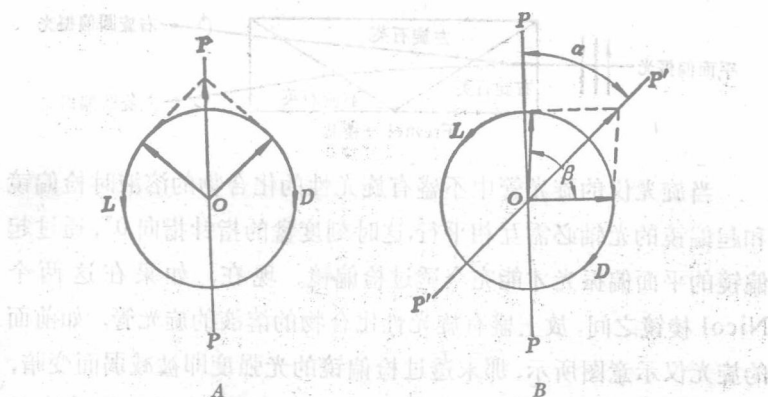
直线简谐运动的圆运动分解

分解成为两个周期和振幅相同，而旋转方向相反（一个向左，一个向右）的圆偏振光，并且由这两个圆偏振光还可以组合成原来的平面偏振光。下面是一个左旋圆偏振光的示意图：



左旋圆偏振光及其旋转（一周）的示意图，在光的行进前方观察

Fresnel 的假说认为, 在具有旋光性的物体(晶体、液体、气体或溶液)中, 由于左旋和右旋圆偏振光的传播速度不同的缘故, 结果导致了平面偏振光偏振平面的旋转。如图所示的 A, 在没有旋



平面偏振光在非旋光性(A)和旋光性(B)物质中传播的图解

光能力的物体中, 两个圆偏振光的传播速度相等, 所以由它们再组合成的平面偏振光, 其偏振平面与原来的偏振光的偏振平面 PP 相重叠, 即偏振平面不发生旋转。而如图所示的 B, 平面偏振光是在右旋光性的物体中传播, 其右旋圆偏振光比左旋圆偏振光传播的速度快, 于是在通过了这种物体之后, 透射出来的两个圆偏振光的角移便要相差某一定的角度, 若此角度差等于 β , 则由此两个圆偏振光再组合成的平面偏振光的偏振平面即处在此 β 角的平分线 $P'P'$ 上, 结果产生了平面偏振光偏振平面向右旋转一个角度 α , 而呈现右旋光性。显然, 偏振平面的旋转角度 α 与所透射过的旋光性物体的厚度成正比, 对于溶液来说也与浓度成正比。

根据右旋圆偏振光在右旋光性的物体中传播, 其速度大于而折射率小于在左旋光性物体中的速度和折射率, 即 $v_R > v_L$, 而 $n_R < n_L$ 。Fresnel 设计了现在被称为“Fresnel 复棱晶”的镜体, 并使