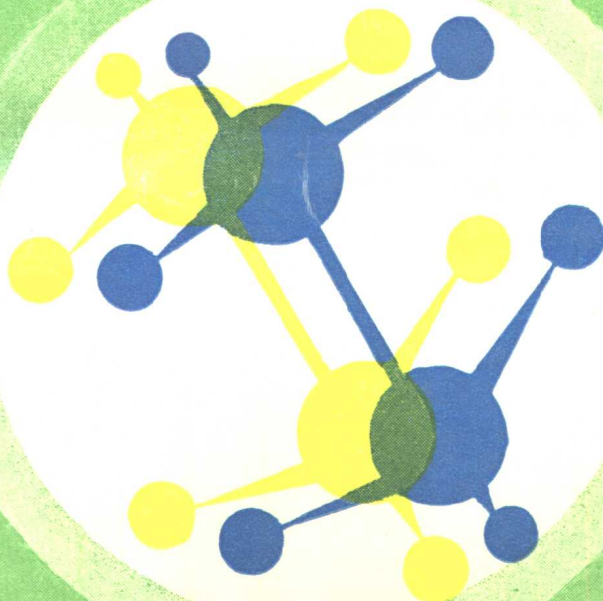


〔英〕B.A.马普利斯 著

初等有机立体化学和构象分析



化学工业出版社

初等有机立体化学和 构象分析

〔英〕B. A. 马普利斯 著

杨勤作 译 陈 良 校

陆钦范 审

化 学 工 业 出 版 社

期 限

请于下列日期

内 容 提 要

从立体化学的基本概念出发,对烷烃、烯烃、环烷烃、杂环化合物及其衍生物的构象作了较全面地分析。不仅介绍了构象分析的物理方法,还论述了有机化合物的反应活性与其构象的相互关系,对学习和应用立体化学知识颇有好处。

本书可作为各类大专院校有机化学的教学参考书,也可作为从事仪器分析研究的初级科技人员学习和研究有机化学结构的自学参考书,另外对从事有机合成研究人员也将有所启示。

B. A. MARPIES

Elementary Organic Stereochemistry and Conformational Analysis

LONDON: THE ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY 1981

初等有机立体化学和构象分析

杨勤作 译 陈良校

陆钦范 审

责任编辑:江莹

封面设计:季玉芳

*

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

开本787×1092¹/₃₂印张3¹/₈字数71千字

1991年10月第1版1991年10月北京第1次印刷

印 数 1-2,050

ISBN 7-5025-0901-1/O·25

定 价2.40元

414059

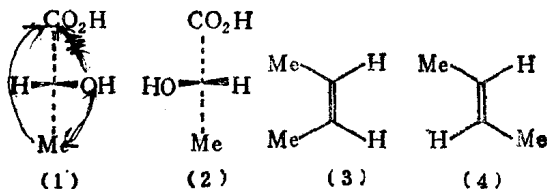
目 录

第一章 绪言 立体化学的基本概念	1
1.1 现代立体化学研究的范围	1
1.2 手征性, 对映异构体和非对映异构体	3
1.3 潜手性, 准对映性, 非对映性和假不对称潜手性和 准对映性	17
1.4 构型命名法	24
第二章 构象	34
2.1 简单非环分子的能量问题	34
2.2 碳环分子的构象	40
2.3 稠环化合物的构象	49
2.4 某些杂环化合物的构象	51
第三章 构象分析的物理方法	54
3.1 X-射线和电子衍射	54
3.2 光谱法	55
3.3 偶极矩法	62
3.4 旋光技术 旋光谱和圆二色性谱	64
第四章 环系化合物的构象和反应活性	69
4.1 环己烷和稠合环己烷	70
4.2 环丙烷、环丁烷、环戊烷和环己烷的反应活性比较	83
第五章 非环化合物的构象和反应活性	87
5.1 烯烃的亲电子加成及E2消除反应	87
5.2 不对称诱导	91
5.3 1,2-重排和邻基效应	94

第一章 绪言 立体化学的基本概念

1.1 现代立体化学研究的范围

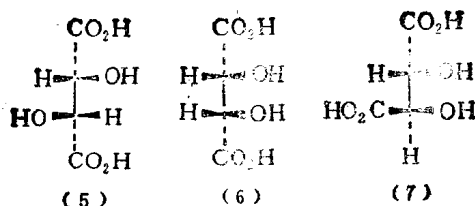
立体异构体是指具有相同的官能团和总的结构而原子在空间排列不同的那些分子。一般地说，立体异构体又可进一步分为构型异构体和构象异构体。前者通过键（单键或双键）的断裂和重排可使异构体彼此转化而后者只需单键的旋转便可转化。有时我们会发现这样的区分是人为的，因为对某些立体异构体来说，或者可称为构型异构体，或者可称为构象异构体。然而，概括地把异构体分成两种类型是有用的。例如，左旋①乳酸(2-羟基丙酸)，(1)*是右旋①乳酸(2)的构型异构体(对映异构体)；顺式②2-丁烯(3)是反式②2-丁烯(4)的构型异构体(非对映异构体)。



* 用楔形键连接的基团或原子，表示在纸平面的上方；虚线键连接的基团或原子，表示在纸平面的下方。

① 左旋和右旋分别表示这些分子的溶液能使平面偏振光发生逆时针或顺时针旋转。

② 在一般类型Cab=Cac和Cab=Cab的烯烃中，顺式是指两个a基团在双键的同侧，而反式是指两个a基团在双键的异侧。



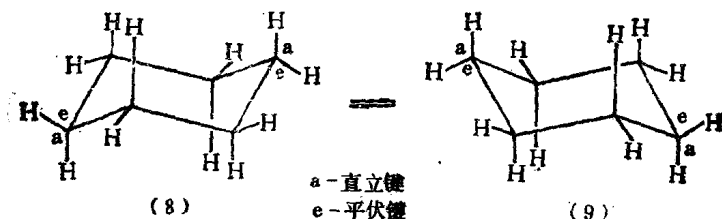
右旋酒石酸(2,3-二羟基丁二酸) (5)和内消旋**酒石酸(6)之间也是非对映异构关系,而右旋酒石酸(7)与(5)之间则属于同一对映体的不同构象*,因为(7)与(5)相比,只是第三个碳原子 C_3 相对于第二个碳原子 C_2 旋转了 120° 。

习惯上,立体化学是研究分子构型的立体异构现象(对映异构和非对映异构现象),在1874年范特荷甫(Van't Hoff)和勒贝尔(Le Bel)分别提出了碳原子四个价键呈正四面体的观点,才使人们开始认识这类异构现象。此后,也才有可能理解早些时候由巴斯德(Pasteur)分离成功的左旋、右旋和内消旋酒石酸之间存在于结构上的差异。关于“优势构象”对理化性质影响(构象分析)的重要性,那是经过很长时间后才被人们理解。首先,(1926年)通过对联苯的立体异构现象的观察,以及(1928年)巴赛根(Bösesken)经非对映异构体2,3-丁二醇对硼酸导电性影响的研究,发现了无环化合物的这种优势构象关系。然后,(1930年)韦斯伯杰(Weissberger)和沃尔夫(Wolf)各自在二氯二苯乙烷的偶极矩研究报告中提出了结论,即碳-碳单键的旋转并非完全自由。(1892年)萨切(Sasche)观察到环己烷的环能被挠曲,但碳原子正四面体的键角和角张力却能保持不变(Baeyer 1885年),因此提出

* 这两个构象并不是指最低能量的构象。

** 旋光性化合物中一个无旋光活性的非对映异构体称为内消旋化合物。

了环状化合物中构象变化是一个重要的因素。莫尔 (Mohr) 在1918年指出, 现在已经熟悉的椅式构象异构体可由碳-碳单键旋转而产生互相转变 (见(8) $\rightleftharpoons$ (9))。1936年科尔兰切 (Kohlräusche) 认为这些椅式构象异构体中存在着两种不同类型的键 (直立键和平伏键)。然而, 对环己烷构象分析作了最杰出贡献的人则是海塞尔 (Hassel) 和巴托恩 (Barton), 他们在1969年曾因此而荣获诺贝尔化学奖。



由此可见, 现代立体化学既包括传统的对映异构体和非对映异构体 (静态立体异构现象) 的研究, 也包括构象分析的研究。本书在书名中把立体化学中的动态现象分开, 就是为了强调他们的重要性, 也是借以表示本书的多半篇幅将用来讨论这些现象。

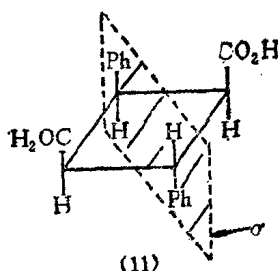
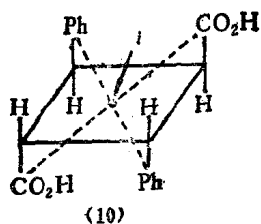
1.2 手征性, 对映异构体和非对映异构体

如果一个分子或物体同反映他的镜像不能重叠, 即称该分子或物体是手征性的。手征性“Chiral”这个术语来源于希腊文的手“Cheir” (Thompson 1884年), 手是大家所熟悉的一种手征性物体。一个分子和他不能重叠的镜像称为对映异构体, 这种分子没有对称中心、对称面和交替对称轴没有这些对称因素的

分子称为非对称分子；如果该分子除没有上述对称因素外，连简单对称轴也没有（不包括一重对称轴 C_1 ），那么该分子即为不对称分子。为了对大家有所裨益，我们将在下文对以上四个对称因素作详细地介绍。

如果一个分子围绕某轴旋转 $360^\circ/n$ 后，所产生的新的分子结构同未旋转前的结构相同，那么这个分子就具有一个 n 重简单对称轴（ C_n ）。所有分子都有无限个一重简单对称轴（ C_1 ），因为任何分子旋转 360° 后，呈现的分子结构总恢复到原来的结构。此外，象乙炔和氮分子这样的线性分子具有 ∞ 重简单对称轴（ C_∞ ），该轴和线性分子轴是重合的；苯有一个六重简单对称轴（ C_6 ），该轴垂直于环平面且通过环的中心。

如果一个分子具有一个对称中心（ i ），那么从他的每个原子引直线通过该中心时，在中心的另一侧的等距离处总有一个相同的原子相交。 α -吐昔酸(10)就是这样的例子，由于它具有这个对称因素，所以是非手征性的。



一个平面穿过一个分子时，若是平面一侧的所有原子都在另一侧象被镜子反射出来的那样，那么该平面便是一个对称面（ σ ）。象内消旋酒石酸(6)就有这样的对称面，把分子在2,3-碳键处分为两半；又如 γ -吐昔酸(11)的对称面将环丁烷在连有苯

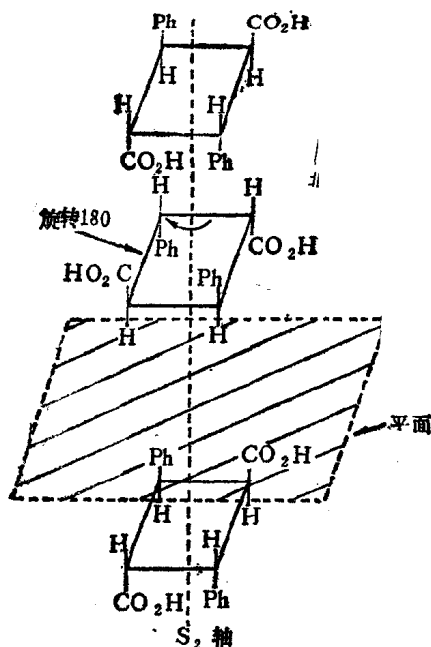


图 1 α -吐昔酸的二重交替对称轴

基的对角线上将分子分为两半。因此，他们均属非手征性化合物。

当一个分子围绕穿过此分子的轴旋转 $360^\circ/n$ 后，再用垂直此轴的一个平面作为镜面，若所得镜象与原来分子结构完全一样，则称此轴为该分子的 n 重交替对称轴(S_n)。例如， α -吐昔酸(10)有一个二重交替对称轴(S_2)，此轴通过环丁烷环的中心且垂直环平面(如图1所示)，分子绕轴旋转 180° 后，新的分子结构经垂直于此轴的平面反映出来，所得镜象与原分子结构相同。

由此我们可以了解， S_2 轴(二重交替对称轴)，相当于一

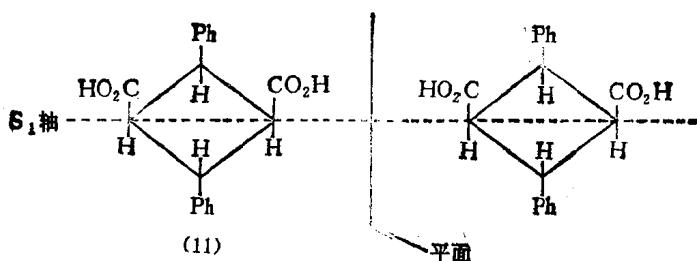


图 2 α -吐昔酸的一重交替对称轴

个对称中心， S_1 轴（一重交替对称轴），相当于一个对称平面。如图2所示， γ -吐昔酸(11)有一个 S_1 轴。就手征性一词谈，显然 S_1 轴是重要的，而 C_1 轴（一重简单对称轴）是不重要的。

手征性是由于非对称性或不对称性而产生的，对映异构体分子除了同手性试剂如酶的反应不同外，其他的差别仅仅是对平面偏振光的旋光方向不同，因此被称作光学活性分子，其中一个对映异构体（液体或溶液）可以使平面偏振光的偏振平面向左旋转〔用左旋、(-)或*l*表示〕，而另一个对映异构体则使偏振平面向右旋转〔用右旋、(+)或*d*表示〕。旋光度可用比旋光度公式表示如下：

$$[\alpha]_t^i = \frac{\alpha_i}{l \times \rho (\text{或 } c)}$$

l —— 旋光液层厚度，dm；

ρ —— 被测纯液体的密度；

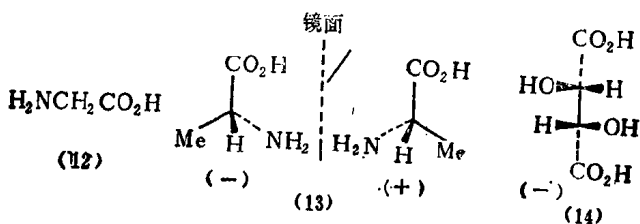
c —— 在被测物是溶液时用，g/ml；

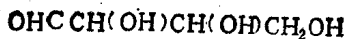
α —— 实际观察到的旋光度；

t —— 温度；

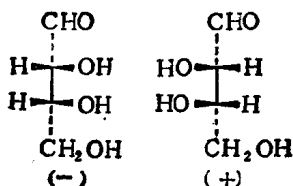
λ —— 测定光的波长。

实验中发现,一些溶剂对测定比旋光度有影响,因此应注明所用的溶剂。等摩尔的右旋体的左旋体的混合物不显示旋光性,称为外消旋体。前已提及乳酸和酒石酸的旋光性,乳酸有一个碳原子,他连接四个不同的原子团,所以是不对称分子,因此存在着互为对映体的(1)和(2),产生不对称性或手性的那个碳原子,称之为不对称碳原子或手性碳原子。象这样只含有一个手性碳原子的分子是大量存在的,而其中有许多是来源于自然界,如 α -氨基酸就是特别重要的例子。这类化合物中,最简单的氨基酸甘氨酸(12)并不是手性的,因为分子中没有手性碳原子;而丙氨酸(13)和其他所有 α -氨基酸都是手性的,他们都具有右旋和左旋的构型。如果一个分子中只具有一个不对称碳原子,即手性碳原子,那么该分子就一定是手性的;但是如果一个分子中有两个或两个以上的手性碳原子,反而不能保证该分子具有手性。如果一个分子含有 n 个手性碳原子,那么这个分子最多具有 2^n 个立体异构体。酒石酸的立体异构体在前文已见到的只有三个,即(+)-酒石酸(5)、(-)-酒石酸(14)和内消旋酒石酸(6),其中(+)-酒石酸和(-)-酒石酸是一对互为不能重叠的镜像,第四个立体异构体按理应该是内消旋酒石酸(6)的镜像,但因在这个分子结构中具有一个对称面而不能存在了。结构式(15)已发现有四个立体异构体,这就是(+)-赤藓糖,(-)-赤藓糖(16)和(+)-蔗糖、(-)-蔗糖(17)。

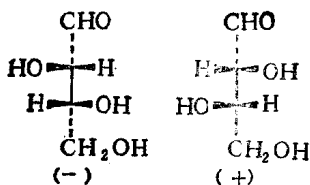




(15)

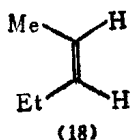


(16)

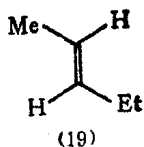


(17)

以上这些例子表示了具有一个以上手性碳原子的分子产生对映异构以外的立体异构现象。内消旋酒石酸(6)的结构既不是旋光性结构(5)的镜象,也不是旋光性结构(14)的镜象,同样,赤藓糖(16)和苏糖(17)的结构之间也不存在互为镜象的关系。象这样的立体异构现象称为非对映异构现象,前文所述的 α -吐昔酸(10)和 γ -吐昔酸(11)就是一对非对映异构体,互相不成镜象关系的立体异构体称为非对映异构体,这个定义还包括因双键而产生的同分异构现象,例如,顺-2-戊烯(18)和反-2-戊烯(19)就是一对非对映异构体。



(18)



(19)

习惯上称这类立体异构现象为几何异构现象,尽管这个名称现仍广泛沿用着,但不难看到他实在是多余的。注意下面一点很重要,对映体只是在旋光性和用手性试剂的反应上有差别,而非对映体对在理化性质上也不同,所以通常可以通过部

分结晶或层析方法很容易地将他们分离开。非对映体理化性质的这种差别事实上就引起了对映体和手性试剂之间不同的反应性(见6)。手性试剂和一个对映体相互作用会产生一个过渡状态,而同一手性试剂和该对映体的镜象物作用会产生另一个过渡状态,两种过渡状态则为非对映体,这样,可预料其中有一个过渡状态较为有利。

本书在图示碳正四面体的空间排布时曾采用了楔形键和虚线键,若采用费希尔(Fischer)投影式(图3)则较为简易,费希尔投影式规定,连接在水平方向键上的原子或原子团(X、Y)是在纸平面的上方,连接在垂直方向键上的原子或原子团(W、Z)是在纸平面的下方。

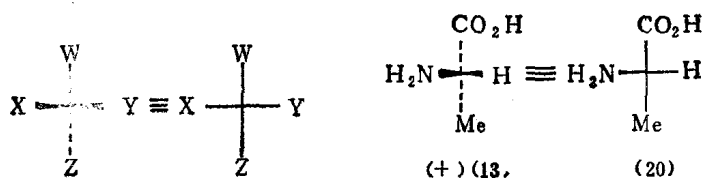
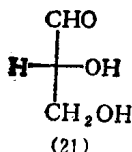


图 3 费希尔投影式

例如, (+)-丙氨酸(13)的投影式可用(20)来表示,如何鉴别(20)所表示的投影式是(+)-丙氨酸而不是(-)-丙氨酸呢?我们虽然可以指出结构式(5)和(14)是表示右旋-和左旋-酒石酸的手性碳原子的相对构型,但又如何知道结构式(5)就是右旋-酒石酸呢?1951年比沃特(Bijvoet)完成了(+)-酒石酸铷钠双盐的X-射线晶体结构的分析,确定了右旋-酒石酸的绝对构型,虽然X-射线晶体结构分析一般还不能区分两个对映异构体,但当对映异构体结合了能吸收X-射线的重原子(在这里是铷原子)后,便产生了异常的色散,从而可确定其绝对构型。

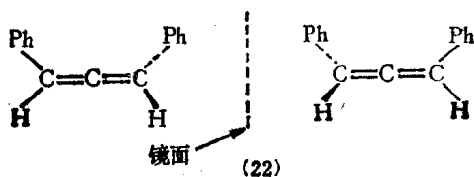
由于比沃特的这项工作，也确定了(+)-甘油醛(21)的绝对构型，因为(5)和(21)的相对构型关系是已知的，很幸运，这个



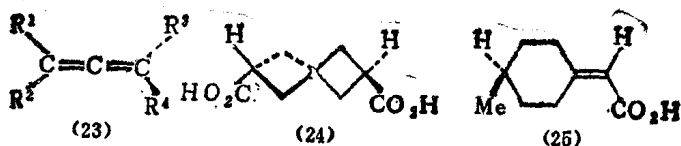
构型与50多年前费希尔假定的构型完全一致。目前通常用X-射线结晶学方法测定绝对构型，或者利用与某些已知绝对构型的化合物经化学相关法来确定绝对构型，当然还有一些方法，这里就不作介绍了。

虽然我们以手性碳原子为基础讨论了手性、对映体和非对映体等问题，但应强调指出，这些术语决不单指具有手性碳原子的那些分子，因为手性代表整个分子的特性，而他只要求不具有某些对称因素（对称面 σ 、对称轴 S 、对称中心 i ）。因此，任何分子由于其原子连接键的几何形状或空间排布的结果而失去这些对称因素，即为手性分子，也就有一个与其不能重叠的镜象。

例如，丙二烯取代物如1,3-二苯基丙二烯(22)，就有右旋-和左旋-两种构型，因为两个末端碳原子分别处于两个相互垂直的平面内。



通常，结构(23)所表示的丙二烯取代物也是手性的，他们是非对称的，并具有一个通过分子 $C=C=C$ 的手性轴，当 $R^1=R^2$ 或 $R^3=R^4$ 时，分子中由于存在一个对称面而成为非手性的，某些适当取代的螺烷(24)和次烷基-环烷(25)也具有类似的手性轴。

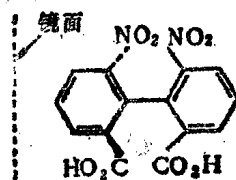


很多联苯取代物由于邻位取代基的空间（范德华斥力）相互作用（见第二章）而足以阻碍芳环之间的相对旋转时，他们也可能具有手性轴。在这类结构中，其优势构象（见第二章）是两个芳环相互垂直象结构(26)所提供的这类取代物。例如，6,6'-二硝基二苯基-2,2'-二羧酸(27)能量最低的构象是一对对映体。任何一个对映体其芳环之间的单键旋转 180° ，则发生外消旋化。然而，外消旋化的难易，由芳环共平面时的构象中邻位取代基的空间压缩的大小而定。不过在这共平面型的过渡状态中，分子变形会有效地减轻邻位取代基的空间压缩，事实上这是由于邻位取代基彼此间产生偏离。虽然这种分子变形是需要一定能量的，如果忽略偶极子-偶极子的相互作用，那么很明显旋转能垒主要是范德华（Van der Waals）排斥能*和

* 后文有范德华吸引能（见第二章），



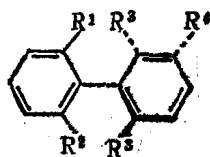
(26)



(27)

分子变形能。这类对映体称作位阻异构体 (atropisomer), 如果其旋转能垒为 $80\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 以上时, 则在室温条件下, 即可将其分离。显然, 当 $R^1=R^2$ 或者 $R^3=R^4$ 时, (26) 就成为非手性结构, 旋转能也就无关紧要了。在这类结构中, 如果在两个邻位带有相同取代基的芳环上再有一个间位取代基 (但不是对位), 那么将仍保持两个芳环垂直及构象的不对称性 [例如 (28)]。

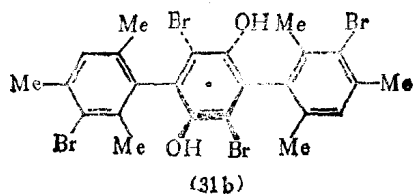
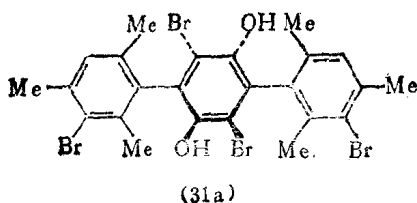
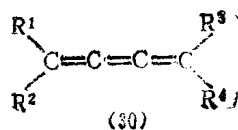
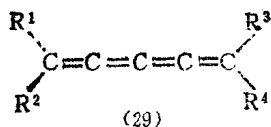
有趣的是, 这里所得到的位阻异构体既可描述成构型异构体, 因为他们是对映异构体; 也可描述成构象异构体, 因为他们可通过碳-碳单键旋转而互变。这说明构型异构体和构象异构体之间并不是总能截然分开的, 这一点还将在论述构象变化的章节 (第二章) 中作进一步讨论。



(28)

下面我们来考虑丙二烯型的结构, 显然, 累积烯中有偶数双键的可具有手性轴, 有奇数双键的可具有顺式-和反式-构型 (非对映异构体), 例如, 结构 (29) 是非对称的, 而结构 (30) 则不是。相似地, 带有某些取代基的对位联三苯可能会

显示位阻异构现象，结构 (31a) 和结构 (31b) 彼此为非对映异构体，虽然 (31a) 有一个对映体，而 (31b) 却没有，但后者是一个内消旋化合物，中间一个芳环的中心 (·) 是该化合物的对称中心。另外还有一些位阻异构现象的例子，也还有一些没有手性碳原子的手性结构。



柄型化合物就属没有手性碳原子的手性结构，他们是由于特殊类型的位阻而使其成为手性的，化合物 (32) 就是一例。环芴烷〔例 (33)〕也有类似情况，这两类化合物有一个手性面，而没有手性中心或手性轴。