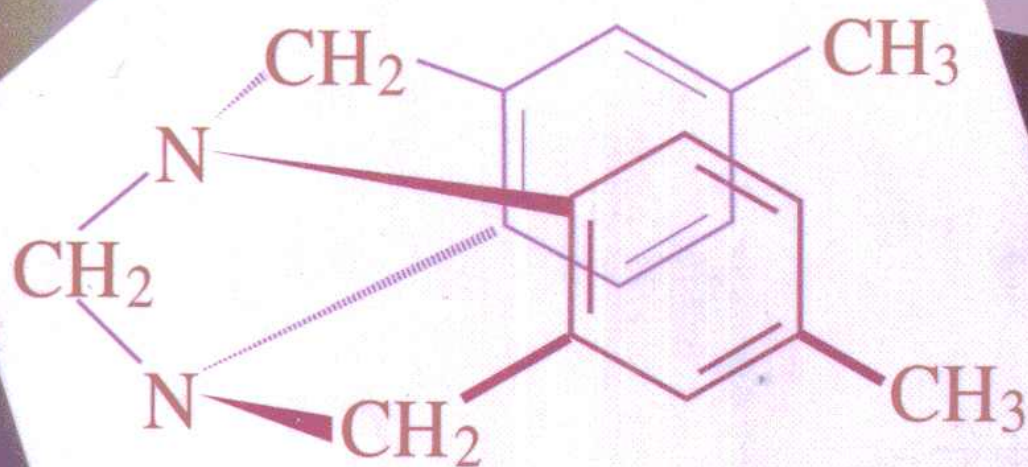


ORGANO-STEREOCHEMISTRY

有机立体化学

苏镜娱 曾陇梅 编著



中山大学出版社

897

2546.5
591

ORGANO - STEREOCHEMISTRY

有机立体化学

苏镜娱 曾陇梅 编著

(谢周参加第六章的编写)



A0935269

中山大学出版社

· 广州 ·

版权所有 翻印必究

图书在版编目(CIP)数据

有机立体化学/苏镜娱, 曾陇梅编著. —广州: 中山大学出版社, 1999. 9
ISBN 7-306-01559-1

I. 有…

II. ①苏… ②曾…

III. ①有机化学: 立体化学 ②立体化学: 有机化学

IV. O641.6

中山大学出版社出版发行

(广州市新港西路 135 号)

广东省新华书店经销

南海系列印刷公司印刷

787 毫米×1092 毫米/16 23.75 印张 592 千字

1999 年 9 月第 1 版 1999 年 9 月第 1 次印刷

印数: 1-1000 册 定价: 28.00 元

(若因印装质量影响阅读, 请与承印厂联系调换)

前 言

有机立体化学是研究有机化合物分子的空间结构和反应性的科学，是有机化学的重要理论基础，它在有机化学和生命科学中占有重要的地位。立体化学深入到有机化学的各个领域——天然有机化学、理论有机化学、有机合成化学等，不对称合成已成为近代有机合成的同义语。随着生命科学的迅速发展，许多生命现象的认识已进入分子水平，其研究涉及有机大分子的构型和构象等三维和四维空间结构问题。因此，掌握立体化学基本原理是当代有机化学家和生物化学家必备的基本素质。

为适应不断发展的有机化学和生命科学的需要，我们觉得有必要编著一本新的《立体化学》，供高等院校中化学和生物化学的本科高年级学生、研究生学习和有关教师、研究人员参考。本书编写的基本原则是：1. 在全面地论述立体化学基本概念的基础上，逐步深入。同时，尽可能地反映立体化学的新进展。2. 阐述问题力求深入浅出，概念明确。3. 可作为教学用书和研究参考书。4. 作者讲授化学系研究生立体化学课程多年；在编写本书时，力图尽可能地把点滴的教学体会和部分研究成果融会进去。希望能达到以上的预期目的。

全书共分八章，主要内容可概括为三个部分：第一部分对立体化学的基本原理作全面的论述。这部分主要讨论了构型和构象问题，这是立体化学的核心内容；此外，还阐述了潜在立体异构现象和潜在立体异位原子(团)的概念，这是从分子水平认识几乎所有生命过程的基础。在这部分还介绍了近十年提出的新概念——拓扑立体化学。第二部分为动态立体化学：主要包括第五章讨论的构象与化学反应性的内容和第六章的立体选择反应。80年代以来，立体选择合成发展很快，内容很多。在有限的篇幅里，本书有所选择地讨论一些重要的立体选择反应。第三部分为立体化学研究方法，即第七章的NMR和第八章的CD谱在立体化学中的应用。它们是立体化学研究的重要手段。

本书的编写得到中国科学院院士、北京大学邢其毅教授和中山大学已故龙康侯教授的鼓励和推荐。中山大学黄文洪教授承审了本书的初稿并提出了许多宝贵的意见。作者对他们表示深深的感谢。中国科学院院士、北京大学张滂教授为本书作序，作者深感荣幸并表示衷心的感谢。

中山大学天然有机化学研究室部分师生：万一千、王艳红副教授和博士、硕士研究生王明焱、崔建国、官智、林翠梧、阳年发、阎素君、莫瑶江和本室李红同志等参加了本书的打印和绘制结构式；王明焱担任了全书的排版；万一千、王艳红、王明焱、崔建国、官智为本书有关章节收集和整理了不少有价值的资料。本书能顺利出版，与他们的辛勤劳动是分不开的。作者对他们的支持和帮助表示衷心的感谢。

本书的不足和错误之处，诚恳希望同行和读者提出指正和建议。

作者于中山大学
1999年元月

第一章 立体化学基础

第一节 历史的回顾

首先, 让我们对立体化学中几个主要发展阶段作一个简短的回顾。有些立体化学的理念在今天看来是无庸置疑的, 好像一点也不深奥。其实, 前人在发展这些概念的过程中, 从概念的提出、辩论到被接受、公认, 都经过一段时期的不懈努力, 经过反复的补充和完善。

1813 年法国 J. B. Biot 发现了石英结晶能使平面偏振光旋转, 即有旋光性, 其后(1818 年)又发现了天然产物糖的溶液有旋光性, 从而揭开了立体化学的序幕。Biot 的这些工作比 Wöhler 的为大家所熟知的由无机的氰酸铵得到有机的尿素的事例还要早, 但是在当时他的发现的价值尚未被认识。

1848 年至 1858 年, Pasteur 从外消旋的酒石酸铵钠分出了对映的结晶体。开始时他使用优先结晶法将酒石酸铵钠不对称外形的外消旋混合物分开。后来, 他又用生物碱与其生成盐, 形成非对映的混合物, 再通过重结晶将它们分离。他发现了对映的分子对偏振光产生相等而相反的效应。Pasteur 的工作进一步从分子水平上认识到旋光活性是由于分子的不对称性引起的。可是, 又是什么内在的原因引起分子的不对称呢?

德国的 J. H. van't Hoff, 法国的 J. A. LeBel 几乎同时独立发表的两篇论文回答了上述的问题。1874 年 van't Hoff 提出关于化学结构式在三维空间的立体观以及旋光性和有机化合物化学结构的关系。他的题为“La Chimie dans L' Espace ”的 44 页论文于次年(1875 年)以法文译文出版。van't Hoff 首次提出了碳四面体的立体观, 指出所有已知的光学活性化合物都含有 $CR_1R_2R_3R_4$ 的不对称碳原子。他把有机化合物分子内在的空间结构与其溶液的旋光性联系起来, 说明了 Pasteur 的两种旋光性相反的酒石酸(盐)是两种结构上对映异构体。从此有机化学家可以方便地决定一个新化合物是否有旋光异构现象。论文还说明了对映异构现象和几何异构现象。这些工作奠定了经典的有机结构理论并且标志着立体化学的诞生。

稍后(1880 年), A. C. Brown 及 P. A. Guyé 研究了旋光符号及旋光值与连于不对称碳原子上的基团的性质之间的关系。1924 年 P. H. Hermans 关于环状和开链的二醇的构象及反应活性; 1940 年 R. Reeves 关于糖甙的构象, 都是早期的构象分析。但他们的论文在当时也未引起化学家的注意。

1943 年挪威 Oslo 大学的 O. Hassel 总结了环己烷的椅式构象, 单取代环己烷的构象和环上取代基的横键和竖键的概念及其反应性, 环己烷环的转环等划时代的工作。

Imperial College of Science and Technology (伦敦) 的 D. H. R. Barton 于 1949 年被哈佛大学聘为客座讲师。有一次他参加著名的甾体化学家 L. Fieser 的讲演会。Fieser 提出在当时不能解释的关于甾体反应的一些问题。例如, 不同构型的酯的水解速率问题。Barton 后来说: “当时在我的脑海中立刻浮现了甾体的分子模型, 我知道我可以解释甾体反应的这些现

象”。1950 年 Barton 的关于甾核构象的论文立刻激起了冲击波。因为当时甾体激素的研究正处于热潮，几百个知名化学家正在做甾体激素的合成。Barton 的构象分析推动了甾体激素的合成，而且将分子立体结构与其物理性质和化学性质联系起来，并在三维立体结构中注入了时间一维(temporal)。他的构象分析可用于解释许多反应的立体化学和推导一个化合物的构型。

1969 年 O. Hassel 和 D. H. R. Barton 共同获得诺贝尔化学奖，这是立体化学的一个里程碑。

关于绝对构型测定方面，必须提到最早期 J. M. Bijvoet 的工作。1951 年，他首先应用 X-光衍射法测定(+) -酒石酸铷钠的绝对构型。从此以后，有机化学家通过化学相互关联法，确定了许多天然产物的绝对构型。

捷克人 V. Prelog 在苏黎世合成了一系列中型碳环(8 至 11 员碳环)化合物，并于 1950 年发表论文阐述了中型环的构象及其反应性的关系。虽然他的这项工作比 Barton 的还要早，但由于当时热衷于天然产物化学的化学家较少遇到中型环的问题，所以未引起重视。到 1975 年 V. Prelog 与 J. N. Cornforth 共享诺贝尔奖。后者的主要贡献是酶催化反应的立体化学，特别是由 3-甲基-3,5-二羟基戊酸用酶催化生物合成角鲨烯的工作。Cornforth 运用了立体化学概念解释生物合成的过程。

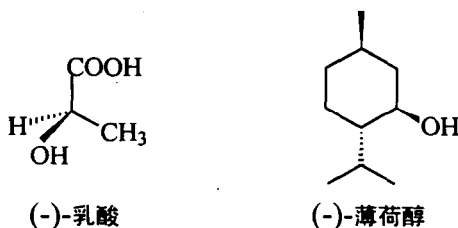
潜立体异构现象首先由 W. Markwald 发现。1967 年 K. Mislow 和 M. Raban 在研究核磁共振的基础上，提出了潜立体异位原子(团)的概念。

第二节 有机分子立体形象的表示法

立体化学是以三维空间研究分子的化学性质的科学。首先，遇到的一个问题是如何在纸面的二维空间上如实地描绘分子的立体结构。为此，有机化学家提出了下面的几种图式，各有其特点。我们应首先熟识这些表示法，并懂得它们相互间换写的方法。

一、飞楔式及粗线、虚线的运用

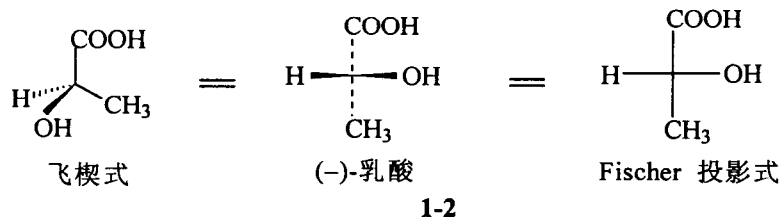
用飞楔式表示分子模型时，指向观察者的键用楔形，指向后面的用虚线，在纸平面上的键用实线表示。飞楔式能较真实地反映开链化合物中不对称碳原子的四面体形象。至于环状结构，常常将环画成实线，好像整个环处于纸平面上(我们心中应明白其实并不是这样)。环上的取代基可以用粗线和虚线分别表示其在环的上面或下面(1-1)。



1-1

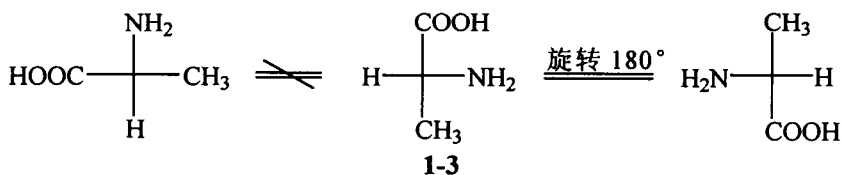
二、Fischer 投影式

在这种投影式中，把所有的键画成实线。水平的键理解为向着观察者，垂直的键指向后面。投影时把主碳键放在垂直的方向。按一般习惯，不必画出中心的碳原子，而以“+”代替。由(-)-乳酸的飞楔式可以换写 Fischer 投影式(1-2)。



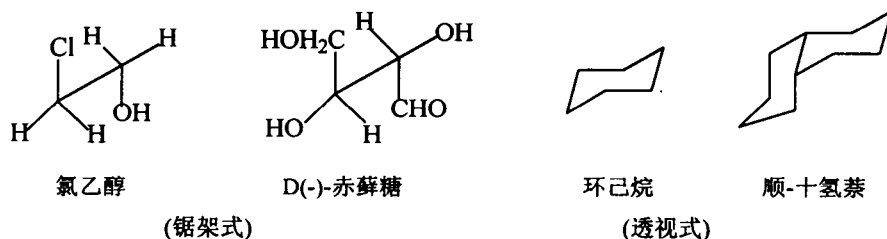
Fischer 投影式可看作是飞楔式的一种投影。它比飞楔式简单，书写方便，但不像飞楔式那样明确。同时，这种投影式显然只能描述分子的重叠型构象。

Fischer 投影式既然是平面上的一种投影，所以规定只能在纸面上旋转而不能离开纸面翻转，而且在纸面上只许可旋转 180° (构型不变)。若旋转 90° ，则相当于构型反转的投影式。以丙氨酸为例(1-3)：



三、锯架式和透视式

简单的开链分子用锯架式表示便于考察分子内基团的空间关系(1-4)，透视式用于环状结构更可以清楚地表现原子在空间的相对排布的情况。描绘环己烷和顺-十氢萘的透视式时一般只需画出碳架而不必标出 H 原子。习惯上，把较下部的键看作离观察者较近而把上部的看作较远的键，所以氯乙醇中的 CH_2Cl -是较近的；同理，环己烷上部的键是较远的。

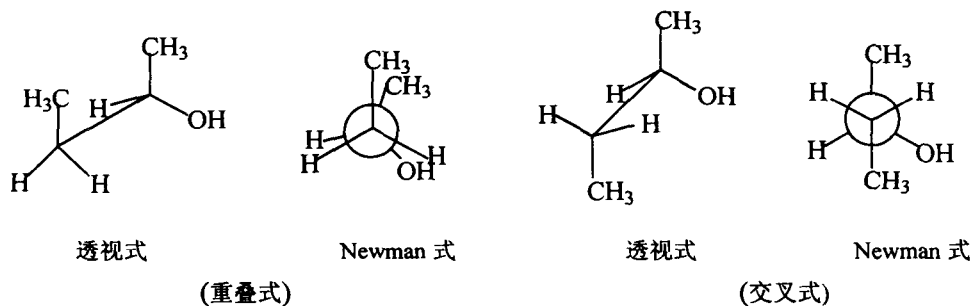


1-4

楔形、粗线、虚线和透视式相结合，可以大大地增强透视的效果，从而增强结构描绘的立体效果。

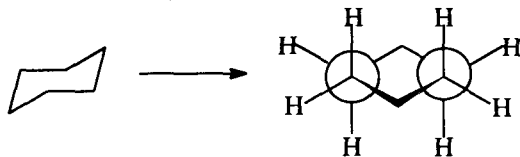
四、Newman 投影式

Fischer 投影式可以看作是飞楔式的一种特定的投影, Newman 式也可以看作是透视式的一种特定的平面投影。投影时, 顺着两个原子的键看过去, 用一个圆圈代表这两个重叠的原子, 再分别将所连的基团按所处方向标上去(1-5)。



1-5

Newman 投影式可以明确地反映出两个相邻不对称碳原子所连的取代基的空间排布情况，便于研究两个相邻碳原子间的立体化学关系。表示脂环(例如环己烷)的结构时，从它的透视式左端观察可描绘成下面的 Newman 式(1-6)：



1-6

第三节 手性与对称性

手性一词首先由 Lord Kelvin 于 1893 年提出, 但到 60 年代才普遍地被接受。手性(来源于希腊字“chier, 手”)是指不能与自身的镜像重叠的分子结构, 像我们的左手和右手之不能重叠一样。表征手性化合物的最简单的常用的方法是测定旋光性。通常以两种值来表示旋光性。

- $[\alpha]_t = \alpha / (l \times c)$
 $[\alpha]$ —比旋光度; t —温度;
 α —实测的旋光值; l —旋光管的长度; c —溶液的浓度
- $[M] = [\Phi] = [\alpha] \times M / 100$
 $[M]$, $[\Phi]$ —摩尔比旋度; $[\alpha]$ —比旋光度; M —分子量

比较的相同化合物之间旋光性通常用 $[\alpha]$ ，比较不同的化合物之间的旋光性，通常用 $[M]$ 。手性化合物必然是光学活性的。

一、分子的对称性

对称性表示平衡和相称，体现着明显的对称美。许多美丽的天然的东西都具有对称性，例如美丽的雪花有高度对称的排列，人和大多数动物都有对称性。对称性是广泛存在的一种美学属性。

简单的几何体——圆柱、球、角锥、圆锥、四面体等都有对称因素。对称因素是由一些几何元素(例如点、线、面)构成。根据物体所含的对称因素对物体进行分类可以指示它们之间的相同点或不同点。对称性作为一种数学工具，为科学家提供了一种严谨地描述一个物体的一定的几何性质的方法。

分子的对称性是相对于分子做了某一些操作的效果而言的。这些规定的特殊操作称为对称操作。当分子经过某一种对称操作后，其中每一点都恢复在与其原来所占据的相当的位置上，亦即在完成对称操作之后，分子中原来在什么地方有什么样的原子(团)，现在还在那个地方有着同样的原子(团)。这种情况称为复原。通过对称操作可以使分子复原为与原来的分子完全重叠的图形。对称操作需要凭借对称因素来实施，离开对称因素就没有对称操作。

二、对称因素和对称操作

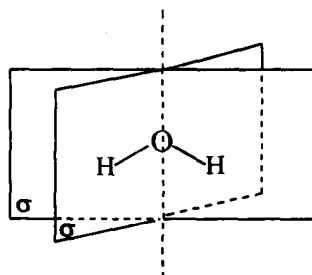
如果化合物分子经过某些对称操作后能够复原为完全相同的图形，那么该分子就具有某种对称性。必须牢记，这种对称性是相对于对称操作而言的，而对称操作必须依赖对称因素。对称操作以对称因素为基础，对称因素由对称操作规定。因此，这两项术语没有相互独立的意义。两者必须同时考虑。表 1-1 概括了对称操作和对称因素的区别和联系。

表 1-1 对称因素和对称操作^a

对称因素	对称操作
σ (对称平面)	在一个平面上反映
I (对称中心，倒反中心)	通过一个中心倒反
C_n (对称轴，旋转轴)	围绕一个轴旋转 $2\pi/n$ 弧度
S_n (旋转-反映轴、镜轴、象转轴、交迭对称轴)	围绕一个轴旋转 $2\pi/n$ 弧度后，在垂直于该轴的平面上反映。亦称象转操作

^a 恒等操作是一种假动作，此处不予考虑。

1. 对称平面和反映操作 对称平面以希腊字母 σ (Sigma) 标记。如果一个平面把分子分成对称的两半，则这个平面称为对称平面。根据定义， σ 是通过分子的一个镜面。在镜面这一侧的半个分子正是在另一侧的半个分子的镜像。试想像水分子就可以明白分子中有两个相互垂直的对称平面(1-7)。它们相交于 C_2 轴。氯仿有三个沿 C_3 轴相交的平面，平面之间的角为 60° ，每个面都包含着 H-C-Cl。



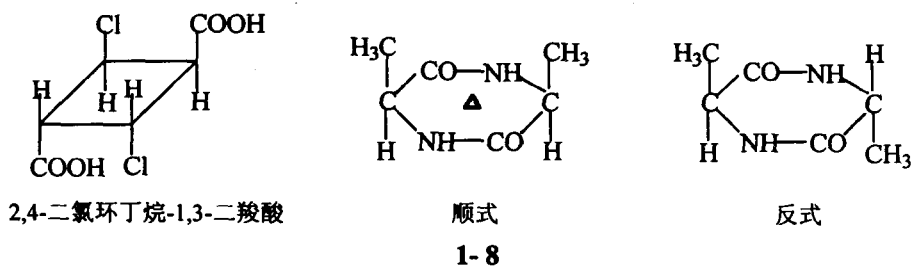
σ 面和 C_2 轴

1-7

所有平面形的分子，例如苯分子，都至少有一个对称平面，这个平面与分子的平面完全一致。直线型分子的那条直线是该分子的主轴，该分子含有无数个 σ 面，这些平面都通过主轴。垂直于主轴的对称平面称为水平对称平面，以 σ_h 表示；而通过主轴的则称为垂直对称平面，以 σ_v 表示。有对称平面的分子没有对映异构现象，也没有旋光性。

2. 对称中心和倒反操作 倒反操作的特点是：通过分子中央的一个几何点画直线，在相反方向的延长线上等距离处会遇到相同的原子。这个几何点就是分子的对称中心，以 i 标记。含有对称中心的分子的所有原子对着这个对称中心逐一做倒反操作，可产生一个与原来分子完全相同的三维空间结构。一个分子不可能有一个以上的对称中心。

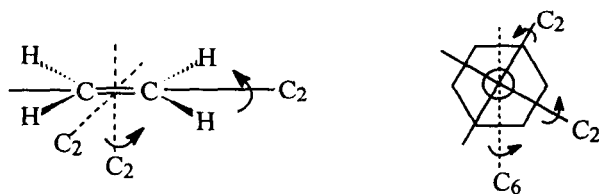
环状分子，例如 2,4-二氯环丁烷-1,3-二羧酸，有对称中心，能与它的镜像重叠，所以没有旋光性。3,6-二甲基二酮哌嗪有顺式和反式异构体。顺式异构体有两个对映异构体；反式异构体有对称中心(1-8)。有对称中心的化合物没有旋光性。



3. 对称轴和旋转操作 如果一个分子沿着一轴线旋转 $2\pi/n$ 弧度($n=2, 3, 4, 6$)之后，能与原来的图形重叠，则这个分子有 n 重对称轴，以 C_n 标记。能使图形复原的最小旋转角 α_0 称为基转角。当旋转角度等于基转角的整数倍时，图形也能复原。例如二氯甲烷有二重对称轴， C_2 轴，沿此轴连续旋转 180° 二次，每次都能复原。当 $n=3$ 时，分子有三重对称轴，例如氯仿，沿此轴连续旋转 120° 三次，每次都能复原。

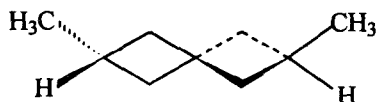
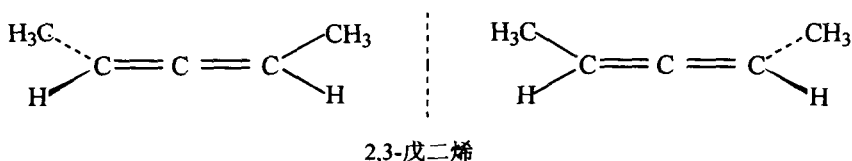
乙烯有三个二重轴(C_2 轴)，其中一个与 $C=C$ 共线；另一个垂直于分子的平面，并穿过双键的中心；第三个与前面两个垂直，也穿过双键的中心。苯含有一个垂直于分子平面并且穿过几何中心的 C_6 轴，还有六个在分子平面上 C_2 轴。在苯分子中， C_6 轴是高次轴，所以是

主轴(1-9)。



1-9

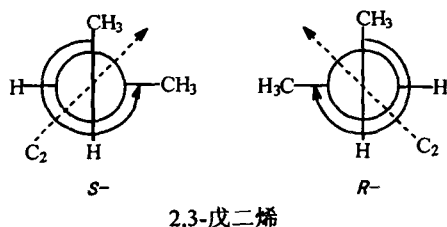
丙二烯类(例如 2,3-戊二烯),螺烷类(例如 2,6-二甲基螺环[3,3]庚烷),都有一个穿过分子中心的 C_2 轴(1-10)。



2,6-二甲基螺环[3,3]庚烷

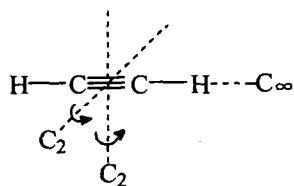
1-10

2,3-戊二烯有一对对映异构体,为了决定哪一个结构式代表 R (或 S)构型。可把 2,3-戊二烯分子写成 Newman 投影式。以 1-11 的左式为例,从左端沿分子的主轴朝前看,距离观察者较近的 $C-2$ 所连的甲基($C-1$)在上,氢原子在下,以垂直的粗线将它们连起来; $C-4$ 距离观察者较远。所连的甲基在其右边,氢原子在左边,用横线将它们连接起来,便得 Newman 投影式。从左端或从右端去观察,结果是相同的。根据从近到远,应用 R,S 顺序规则,(参见第二章)可以定出左式为 S 构型,右式为 R 构型(1-11)。



1-11

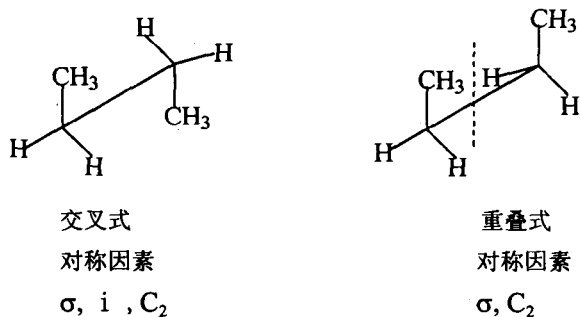
直线分子是一种极端的情况。这种分子沿键轴方向呈圆柱对称。它们都有一个 C_∞ 轴。不管它旋转多少度,总能获得相等的图形。例如乙炔(1-12)。



1-12

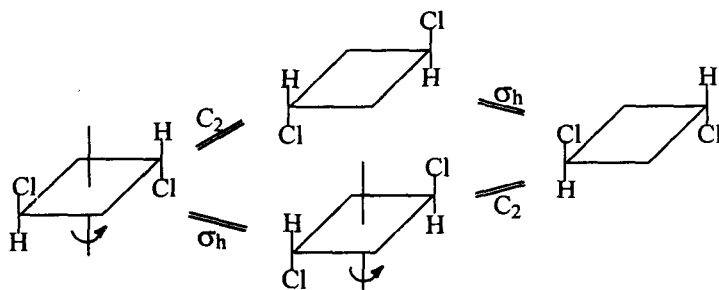
另一个极端的情况是当 $n=1$ 时。 $n=1$ ，对称轴便是 C_1 轴。 C_1 对称操作就是把分子沿轴旋转 360° 。一个分子旋转一周得到与原来分子没有区别的图形，等于不转动。这种操作称为恒等操作。 C_1 轴又称为恒等因素 E 。所有的分子都含有无数的 C_1 轴，所以是从不予以考虑的。

必须指出，涉及旋转的对称操作是针对整个分子进行的，旋转是指整个分子绕旋转轴的转动。如果只是分子中的一个部分旋转的话，相对于分子的其他部分就发生构型或构象的转变。严格地说，对称操作是对分子的某种特定的构象来进行的。不同的构象有不同的对称因素(1-13)。



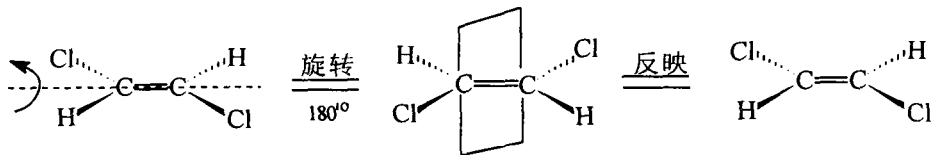
1-13

4. 交迭对称轴和旋转-反映操作 分子沿轴线旋转 $2\pi/n$ 弧度之后，再用垂直于此轴线的镜面反映，结果分子图形复原，这种操作称为旋转-反映操作(或象转操作)相应的对称轴称为交迭对称轴。这是一种复合操作，旋转与反映哪个先做，哪个后做，结果相同。例如，反-1,3-二氯环丁烷(1-14)：



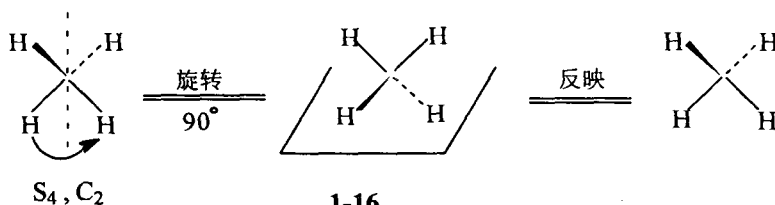
1-14

旋转-反映操作所凭借的对称因素是一个轴加上一个与之垂直的镜面，以 S_n 标记。同样， n 表示 n 重对称轴。 $n=1$ ，即 S_1 ，即旋转 360° 之后再反映。旋转 360° 等于不转动，所以 S_1 相当于 σ_h 。当 $n=2$ ， S_2 即旋转 180° 后再反映。例如，反-二氯乙烯，绕 S_2 旋转 180° ，再在反映平面上反映，则复原为原来的图形(1-15)。 S_2 相当于对称中心 i 。



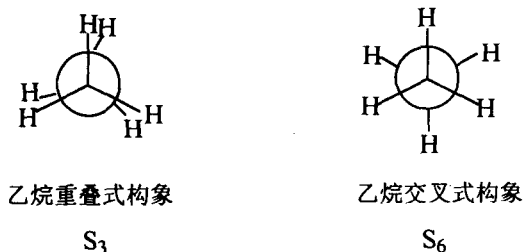
1-15

再看看四面体碳(甲烷)的反映对称性(1-16)：甲烷有三个 C_2 轴，它们分别与三个 S_4 是一致的。在绕 S_4 轴旋转 90° 之后(或之前)，用反映平面反映，则图形复原。为方便起见，在旋转后，也可用分子外面的镜面代替分子中的反映平面进行反映，结果完全相同。



1-16

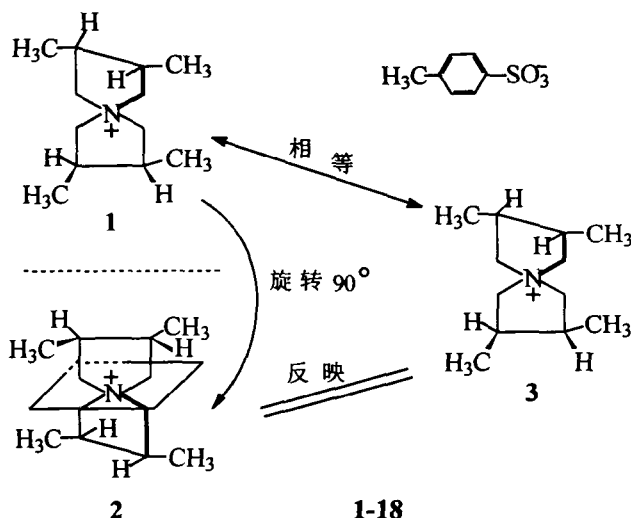
当 $n=3$ 时，分子有 S_3 交迭对称轴，以乙烷为例说明(1-17)：乙烷的重叠式构象有 S_3 交迭对称轴，此平面在两个甲基之间并垂直于 S_3 轴。乙烷重叠式构象有反映对称，所以没有对映异构现象。乙烷的交叉式构象有交迭对称轴 S_6 。分子旋转 $2\pi/6=60^\circ$ 之后，再通过 σ_h 操作复原。这种分子还有一个对称中心 i 。



1-17

$n=4$ ，即四重交迭对称轴。含 S_4 对称因素的分子中，既没有对称平面 σ_h ，也没有对称中心。含有 S_4 的分子是少见的。J. E. McCasland 和 S. Proskow(1956)首次制备得这样的特殊分子，这就是 3,4,3',4'-四甲基螺环-(1,1')-二吡咯啉的对-甲基磺酸盐 **1**。**1** 经镜面反映，得其镜像 **2**。如果 **1** 绕两环的共轴旋转 $2\pi/4=90^\circ$ ，亦得 **2**。**2** 再通过垂直于此轴并穿过中心氮原子的镜面进行反映，得 **3**。**3** 与 **1** 相等，复原。这样的分子，虽然没有对称平面或对称中心，

但有四重交迭对称轴 S_4 ，能与其镜像重叠，因而也是反映对称的，所以没有旋光性(1-18)。



三、手性与交迭对称轴

根据一个化合物所含的对称因素可以把它的对称性划分为下面三类：

1. 一个化合物如果有对称平面或对称中心或交迭对称轴者，称为对称化合物，没有光学活性。

2. 不含以上的几种对称因素，但含有一个或多个对称轴者，称为非对称化合物。这些分子是轴对称的。例如(+) -酒石酸，(-) -甘露醇等，它们有一个二重对称轴，但它们不能与其镜像重叠，所以是光学活性的。

3. 完全不含对称因素的，称为不对称化合物。许多天然产物，例如樟脑和薄荷醇等是不对称化合物。这种分子不能与其镜像重叠，也是光学活性的。

手性化合物，包括非对称和不对称的，必然是光学活性的。只有在必须明确的场合下才使用非对称性和不对称性的术语。在大多数情况下，可以统称为手性化合物，以便区别于与非手性化合物。能与镜像重叠的分子是对称的，称为非手性分子。用非手性这个词比用含义不明确的“对称性”为好。非手性化合物没有手性，因此没有对映异构现象，也没有旋光性。手性是对映异构现象的必要的和充分的条件。

由上节可知，象转操作总是包含反映操作，因此有交迭对称的分子必然是反映对称的。把交迭对称的图形通过镜面反映，结果等于图形绕 C_n 轴旋转。所以，凡有交迭对称的分子都是非手性分子。

判断一个图形是否手性的，可以检查是否有 S_n 。 S_1 相当于对称平面 σ_h ； S_2 亦含有对称平面。可以归纳如下：当 n = 奇数时($n=1,3$)，分子必有反映对称。 S_2 相当于对称中心， S_6 也含有对称中心，即 $n=2,6,10$ 时，分子伴随有对称中心。 $n=4$ 时，分子有一个四重交迭对称轴，这是一种独立的对称因素。所以凡有 S_n 轴的分子都是非手性分子；凡不具有 S_n 轴的分子是

手性分子。对于绝大多数分子来说，辨认其是否手性只要检查它是否有对称平面 σ ，对称中心*i*就够了。对于某些特殊分子，3,4,3',4'-四甲基螺环(1,1')-二吡咯啉盐，有 S_4 轴(与 C_n 轴)，必定是非手性的。

第四节 分子的对称点群

一个分子可以有一种或多种对称因素，这些对称因素以一定的方式组合在一起，构成对称因素系。对称因素系中全部的对称操作的总和称为对称操作群或对称群。由于分子是个有限的物体，其中全部对称因素必定相交于一个点，所以这样的对称群也称为对称点群。

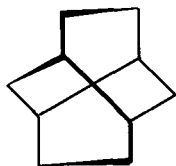
一、分子的对称点群

下面介绍与有机化合物分子有关的重要对称点群。粗体字用以表示点群，下标的数字和小字母表示主要的对称因素。

1. **C_1 点群** 对称因素：E。属于 C_1 点群的分子没有任何的对称因素，因此都是不对称分子。例如(+)-樟脑和 α -蒎烯。这种分子除恒等因素外，不含别的对称因素。

2. **C_n 点群** 对称因素：E， C_n 。属于 C_n 点群的是没有反映对称的轴对称分子。它的对称因素只有一个 n 重对称轴。手征性与对称轴是可以并存的。有 C_2 对称性的化合物是相当普遍的。例如D(+)-酒石酸和(-)-甘露糖醇。 $n>2$ 的高级 C_n 对称分子是不多见的。环糊精有 C_6 对称性。

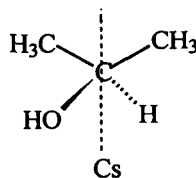
3. **D_n 点群** 对称因素 E， C_n ， nC_2 。在 C_n 点群的基础上，如果再加上 n 个垂直于主轴 C_n 的二重对称轴 C_2 ，就是 D_n 点群。 D_n 点群的对称操作共有 $2n$ 个： n 个沿主轴的旋转操作， n 个沿 C_2 轴的旋转操作。这种分子具有二面对称性，所以 D_n 点群亦称双面群。扭烷(twistane)是 D_2 点群的典型例子(1-19)。它有一个通过它的中心的 C_2 轴和两个垂直于此轴的 C_2 轴。三联萘-24-冠-6，属 D_3 点群，它有一个 C_3 主轴和三个 C_2 轴。属于 C_n (包括 C_1)和 D_n 点群的分子是手性的。



D_2

扭烷

1-19

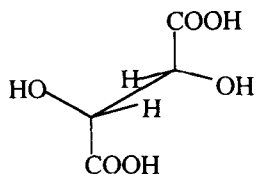


1-20

4. **C_s 点群** 对称因素：E， σ 。除恒等因素外，有对称平面 σ 的分子属于 C_s 对称，例如异丙醇(1-20)。

5. **C_i 点群** 对称因素：E，*i*。有对称中心的分子属于 C_i 点群。例如内消旋酒石酸的交

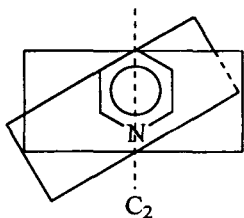
叉式构象(1-21)。



1-21

6. S_n 点群 对称因素: E , $C_{n/2}$, $S_n(//C_{n/2})$ 。分子中含有 $S_n(n>2)$ 轴和共轴 $C_{n/2}$ 的属于 S_n 点群。上面已介绍几个 S_n 点群的化合物的例子。

7. C_{nv} 点群 对称因素: E , C_n , $n\sigma_v$ 。在 C_n 点群的基础上再加上 n 个通过 n 重对称轴(主轴)的镜面 σ_v (只含有 C_n 轴的分子中, 通过 C_n 轴的镜面以 σ_v 标记), 就是 C_{nv} 点群。吡啶(1-22)和二氯甲烷有一个 C_2 轴和两个相互垂直的 σ_v 平面, 属于 C_{2v} 点群。氯仿有一个 C_3 轴和三个 σ_v 平面, 属于 C_{3v} 点群。



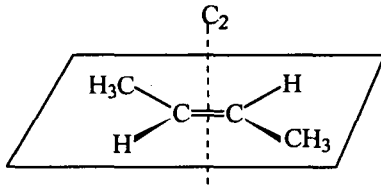
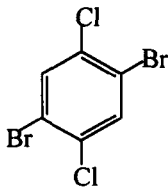
1-22



1-23

8. $C_{\infty v}$ 点群 对称因素: E , C_{∞} , $\infty\sigma_v$ 。有一个 C_{∞} 轴和无限个 σ_v 平面的分子属于 $C_{\infty v}$ 点群。这是锥形对称的直线形分子。最简单的例子是氯代乙炔(1-23)。

9. C_{2h} 点群 对称因素: E , C_2 , σ_h , i 。在 C_2 点群的基础上再加上一个垂直于 C_2 对称轴的镜面 σ_h (只含有 C_n 轴的分子中, 垂直于 C_n 轴的 σ 面以 σ_h 标记), 就成为 C_{2h} 点群。 C_{2h} 的对称因素有对称轴 C_2 , 对称平面 σ_h 和对称中心 i 。 i 是对称轴 C_2 和对称平面 σ_h 组合的必然结果。四卤代苯和反-2-丁烯属 C_{2h} 对称(1-24)。



1-24

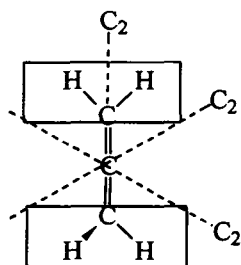
10. D_{nh} 点群 较常见的 D_{nh} 点群有 D_{2h} , D_{3h} 和 $D_{\infty h}$ 。平面形的四氯乙烯属 D_{2h} 点群。这种

分子有对称因素：E, 主轴 C_2 和两个垂直于主轴 C_2 对称轴, 三个相互垂直的镜面 σ 。这种分子也必然有对称中心 i。环丙烷, BF_3 等平面三角形分子属 D_{3h} 对称。这种分子有下列对称因素：E, C_3 对称轴, 三个垂直于 C_3 主轴的 C_2 轴, 三个垂直镜面 σ_v 和一个水平镜面 σ_h 。苯分子是正六边形的平面, 属于 D_{6h} 点群。

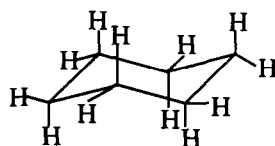
有圆柱形对称的直线形分子, 例如乙炔, 属于 $\text{D}_{\infty h}$ 点群。

11. D_{nd} 点群 D_{2d} 点群包含的对称因素有 E, 三个相互垂直的 C_2 对称轴, 两个 σ_d 平面(此平面为通过主轴 C_n 平分两个副轴, C_2 轴, 的夹角的镜面)和与其中之一 C_2 轴共轴的交迭对称轴 S_4 。例如, 丙二烯属于 D_{2d} 点群(1-25)。

D_{3d} 点群含有对称因素：E, 一个 C_3 对称轴, 三个垂直于 C_3 轴的 C_2 对称轴, 三个平分这些 C_2 轴的 σ_d 平面, 还有与 C_3 轴共线的交迭对称轴 S_6 和对称中心 i。环己烷的椅式构象是最常见的 D_{3d} 对称的代表(1-25)。



丙二烯



S_6 与 C_3 共线, D_{3d}

1-25

12. 高对称性点群 具有正四面体构型的分子, 例如 CH_4 , CCl_4 , SiH_4 等, 属于 T_d 点群 ($\text{T}=\text{Tetrahedron}$)。这种点群的对称因素有 E, 四个 C_3 轴, 三个相互垂直的 C_2 轴, 六个 σ 平面, 三个与 C_2 轴重合的交迭对称轴 S_6 。

具有正八面体构型的分子属于 O_h 点群($\text{O}=\text{Octahedron}$), 例如立方烷。它的对称因素有 E, 三个相互垂直的 C_4 对称轴, 四个 C_3 对称轴, 六个 C_2 轴, 九个 σ 平面, 三个 S_4 和四个 S_6 交迭对称轴。

二、点群的分类

点群可以分为两大类：没有反映对称的和具有反映对称的。这种分类对于理解立体化学是很重要的, 没有反映对称的点群是手性点群, 具有反映对称的是非手性点群。因此 C_1 , C_2 , C_3 , D_2 , D_3 点群为手性点群; C_s , C_i , S_{2n} , C_{nv} , C_{nh} , D_{nh} , T_d , O_h 均为非手性点群, 见表 1-2。