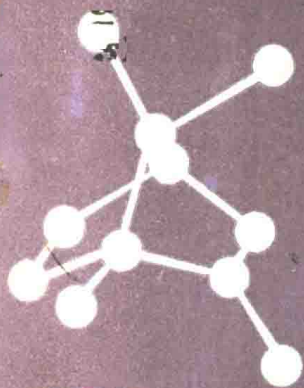




有机立体化学

冯海凝 编

高等教育出版社

高等学校教学参考书

有机立体化学

冯海^① 编

高等教育出版社

高等学校教学参考书

有机立体化学

冯海凝 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 6 字数 140,000

1983 年 7 月第 1 版 1984 年 3 月第 1 次印刷

印数 00,001—9,000

书号 13010·0896 定价 0.92 元

前 言

本书是由高等学校工科化学教材编审委员会有机化学编审小组为配合有机化学教学而确定编写的一本参考书。

本书主要是阐述有关有机化合物的立体化学的基础知识。早年,由于研究立体化学是从有机化合物开始,且成为有机化学中的部分内容,故无须冠以“有机”二字。但是,近年来,由于无机化合物的立体化学已有很大发展,为了研究方便起见,本书定名为有机立体化学应该是适宜的。

古典的立体化学的主要内容是静态的立体化学。近年来,立体化学迅速发展,对动态的立体化学的研究已成为近代立体化学的主要内容。为了使学生在学普通有机化学的基础上能获得比较广泛的立体化学知识,本书除阐述静态的立体化学外,对构象分析和动态的立体化学也作了初步的介绍。

本书是在天津大学化工系有机化学教研室的领导和全体同志的鼓励和支持下编写的,原稿又承北京化工学院张黯教授初审、华东化工学院徐寿昌教授复审,编者谨在此致以衷心的感谢。唯限于编者水平,书中必有不少缺点和错误,敬希读者批评指正。

编 者

1982. 12.

目 录

导言	1
第一章 构象的概念	2
§ 1-1 乙烷的构象	2
§ 1-2 丙烷的构象	4
§ 1-3 丁烷的构象	4
§ 1-4 戊烷及其它烷烃的构象	6
§ 1-5 卤烷的构象	7
§ 1-6 取代基对构象能的影响	12
§ 1-7 氯乙醇的构象	13
§ 1-8 含有 sp^2 杂化碳原子的 C—C 键的构象	13
§ 1-9 含杂原子的单键的构象	16
第二章 对映异构	18
§ 2-1 光活性和手性	18
§ 2-2 旋光测定法	18
§ 2-3 旋光谱和圆二色谱	20
§ 2-4 对称因素	22
1. 简单对称轴	22
2. 对称面	23
3. 对称中心	24
4. 交替对称轴	24
§ 2-5 Fischer 投影式	27
§ 2-6 相对构型和绝对构型	29
§ 2-7 含有一个不对称碳原子的化合物	33
§ 2-8 外消旋体	36
1. 外消旋混合物	37
2. 外消旋化合物	37
3. 外消旋固体溶液	37
§ 2-9 外消旋化	38

1. 烯醇化·····	39
2. 正碳离子的生成·····	41
3. 自由基的生成·····	42
§ 2-10 取代反应的立体化学·····	43
§ 2-11 对映异构体构型的测定·····	50
1. 化学转变法·····	50
2. 旋光比较法·····	55
3. 分光旋光法·····	60
4. 似外消旋体 (quasi-racemate) 法·····	61
5. 核磁共振法·····	62
§ 2-12 阻转异构现象 (atropisomerism)·····	64
1. 联苯系化合物的异构现象·····	64
2. 其它阻转异构化合物·····	71
§ 2-13 手性苯并环烷和三邻百里酚酸酯的对映异构现象·····	74
§ 2-14 螺并苯 (helicenes) 的对映异构现象·····	75
§ 2-15 含其它杂原子化合物的对映异构现象·····	76

第三章 非对映异构····· 79

§ 3-1 含有两个不对称碳原子的化合物的异构现象·····	79
§ 3-2 非对映异构体的构象及构象分析·····	83
§ 3-3 含有多个不对称碳原子的化合物的异构现象·····	88
1. Cabd—(Cab) _{n-2} —Cabe 型化合物·····	88
2. Cabd—(Cab) _{n-2} —Cabd 型化合物·····	88
§ 3-4 顺-反异构体的本性·····	90
§ 3-5 顺-反异构体的稳定性·····	92
§ 3-6 顺-反异构体的命名·····	92
§ 3-7 顺-反异构体的数目·····	93
§ 3-8 顺-反异构体的构型测定·····	94
1. 物理方法·····	95
2. 化学方法·····	98
§ 3-9 碳-碳双键加成反应的立体化学·····	100
1. 催化氢化·····	100
2. 硼氢化·····	101
3. 亲电加成·····	102

4. 双烯合成.....	104
5. 自由基加成反应.....	104
6. 碳-碳双键与碳烯的加成.....	105
7. 羟基化.....	106
§ 3-10 1,2-消除反应的立体化学.....	107
§ 3-11 含 $C\equiv N$ 键化合物的立体异构现象.....	112
第四章 环状化合物的立体化学	116
§ 4-1 环丙烷、环丁烷和环戊烷的构象.....	117
§ 4-2 环烷的立体异构现象.....	119
§ 4-3 环己烷的构象.....	121
§ 4-4 一取代环己烷衍生物的构象.....	125
§ 4-5 环己烷上取代基的构象能.....	126
§ 4-6 二取代环己烷衍生物的构象.....	128
1. 1,2-二取代环己烷衍生物.....	131
2. 1,3-二取代环己烷衍生物.....	132
3. 1,4-二取代环己烷衍生物.....	133
§ 4-7 环己烷衍生物的构象对反应速度的影响.....	136
1. 酯化与酯的水解.....	136
2. 环上的亲核取代反应.....	137
3. α -醇与 α -醇的氧化.....	138
4. 1,2-消除反应.....	138
§ 4-8 环己醇的构象平衡.....	139
§ 4-9 多取代环己烷衍生物.....	141
1. 薄荷醇.....	141
2. 六六六.....	142
§ 4-10 环己烯.....	143
§ 4-11 环己酮及其衍生物的构象.....	144
§ 4-12 环己酮的还原.....	145
§ 4-13 八区规律(octant rule).....	146
§ 4-14 稠合脂环化合物.....	147
1. 萘烷.....	147
2. 全氢菲.....	150
3. 全氢蒽.....	151

§ 4-15 含杂原子的六员环化合物·····	151
§ 4-16 中环和大环化合物·····	153
§ 4-17 桥环化合物·····	155
§ 4-18 螺环化合物·····	157
第五章 手性有机化合物的制备·····	159
§ 5-1 对映异构体的拆分·····	159
1. 机械分离法·····	159
2. 生成非对映异构体法·····	160
3. 生成分子化合物法·····	165
4. 色谱法·····	166
5. 生物化学法·····	167
6. 动力学拆分法·····	167
§ 5-2 不对称转换(asymmetric transformation)·····	167
§ 5-3 不对称或手性合成·····	169
1. 羰基的加成反应·····	170
2. 碳-碳双键的加成反应·····	178
3. 消除反应·····	180
4. 利用手性催化剂的合成·····	180
5. 绝对不对称合成·····	182

导 言

立体化学是在 van't Hoff 的碳原子四面体概念的基础上发展起来的一个化学分支。其主要内容是有机化合物的立体化学,虽然无机化合物如无机络合物等也有它们的立体化学问题,但不在于本书中讨论。

早期,立体化学所研究的内容只限于那些具有相同构造的有机化合物,由于它们的原子(团)在三度空间内的不同排布(即构型)而引起的立体异构现象和由此而产生的不同性质,即静态的立体化学。五十年代后,构象分析的提出,以及近代物理方法的应用,从而对分子内部有了进一步认识,使立体化学迅速地发展起来,其所研究的内容已深入到空间结构对化学性质、反应速度、反应方向以及反应历程等所产生的影响,即动态的立体化学。

立体化学在研究化学理论和实际应用上都起着重要作用。例如 Walden 翻转与 S_N2 反应历程的关系是研究化学理论的一个典型的实例。测定比旋光度是在某些工业(如制糖、制药以及香料生产等)上常用的分析手段。合成的高分子聚合体(如聚乙烯、聚丙烯、顺丁橡胶、异戊橡胶等)和天然高分子聚合体(如糖类、蛋白质以及核酸等)的性质都是与它们的空间结构有着密切的关系。测定光活性化合物的绝对构型和不对称合成使立体化学在药物和香料的生产上以及在生物化学和分子生物学的研究上都占有重要的位置。随着近代科学的发展立体化学也在迅速地发展,反过来它又促进了其它学科和某些化学分支的发展。

第一章 构象的概念

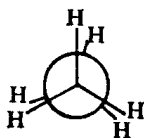
研究分子的结构一般要包括三个内容,即它的构造、构型和构象。构造是指分子内各原子间成键的顺序。具有相同分子式但各原子成键顺序不同的化合物如正丁烷和异丁烷、乙醇和甲醚、丙醛和丙酮等都是具有不同的构造,称为构造异构体。构象和构型则是指在有一定构造的分子中各原子在空间的排布。一般来说,在有同一构造而原子有不同空间排布的异构体中,凡是能通过单键旋转而相互转化者,都属于不同的构象;凡不能通过单键的旋转而相互转化者,都属于不同的构型。本章首先讨论构象问题。

§1-1 乙烷的构象

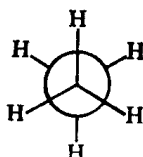
最初,人们对C—C单键的认识并不深入,长期以来,都认为C—C单键在不需能量的条件下是可以旋转(自由旋转)的。直到1936年Pitzer在计算乙烷的熵时才发现在乙烷分子中存在着一定的能垒(约为13 kJ/mol或3 kcal/mol)^①,从而对C—C单键的旋转产生了一定的阻力。这种阻力使乙烷的两个甲基不能自由地相对旋转。但因能垒不高(未超过40 kJ/mol),在常温下两个甲基并不是固定在一定位置上,而是在旋转中形成许多构象。这些构象随着键的旋转而改变着它们的能量。当一个碳原子上的氢原子与另一个碳原子上的氢原子处于最近距离时,也就是三对氢原子处于重叠时(两面角 φ 为 0° 、 120° 、 240° 、 360°),能

^① 1 cal = 4.1868 J (即国际蒸汽表卡的值)。

量最高, 最不稳定。这时所取的构象称为重叠式构象。当它们处于最远距离时(两面角 φ 为 60° 、 180° 、 300°) , 能量最低, 最稳定。这时所取的构象称为交叉式构象。可用纽曼式表示如下:



(I) 重叠式



(II) 交叉式

能量最高和最低的两种构象常称为极限构象。

C—C 单键经过旋转一周, 能量随两面角旋转而变化的情况可由图 1-1 来表示。

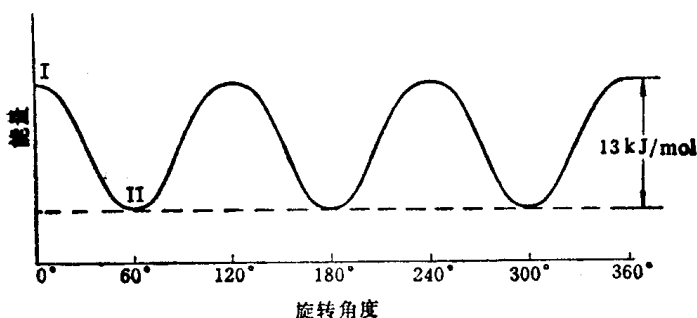


图 1-1 围绕碳-碳单键旋转过程中的能量变化

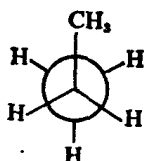
一般常认为重叠式构象的不稳定性是由于重叠原子或基团的 van der Waals 半径交盖所引起的空间张力。但是, 在乙烷分子中, 氢原子的体积很小, 它在乙烷的重叠式构象中不致产生这样大的空间张力。经计算, 由 van der Waals 半径交盖所产生的能垒并不超过 1.3 kJ/mol 。实际上, 乙烷的转动能垒要比 1.3 kJ/mol 大得多, 约为它的十倍($\sim 13 \text{ kJ/mol}$)。关于产生这种转动能垒的原因, 虽在文献中曾有不少的讨论, 但并未完全弄清。有人认为是由于 C—H 键的极化所生的排斥力, 但经计算表明: 若产生若大

的能垒, C—H 键必须完全成为离子性, 这是不可能的。按照现代观点, 乙烷的转动能垒主要是由于 C—H 键的 σ 电子在重叠式中的相互排斥而产生的。

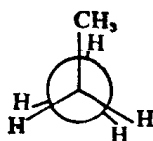
因为乙烷分子重叠式构象的能量比交叉式构象高 13kJ/mol , 故每对 C—H 键之间的相互作用约为 4kJ/mol 。在室温时, 外界有足够的能量促使乙烷分子中的 C—C 键作迅速的旋转, 从而形成了由交叉式和重叠式作为两个极限的无数种构象。每种构象存在的时间虽不相同, 但都是很短的。不过因受到能量的制约, 而趋向于处于具能量极小值或其附近的构象。如果增加能量, 就增强了 C—C 键的旋转; 升高温度, 可使交叉式较易地转变为重叠式, 使两种构象的含量之比有所改变; 在低温时, 交叉式增多, 如乙烷分子在 -170°C 时, 基本上是交叉式。

§ 1-2 丙烷的构象

在丙烷分子中, 围绕 C-1 和 C-2 间单键的两个极限构象是



(I) 交叉式



(II) 重叠式

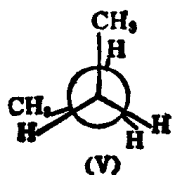
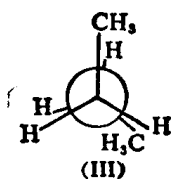
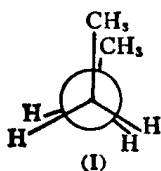
(I)和(II)。(I)为交叉式构象, (II)为重叠式构象。(II)的能量比(I)高 14kJ/mol 。这 14kJ/mol 的能量相当于两对 C—H 键之间相互作用 ($2 \times 4\text{kJ/mol}$) 和 H 与 CH_3 之间相互作用加合的结果。因此, 后者的相互作用约为 6kJ/mol 。

§ 1-3 丁烷的构象

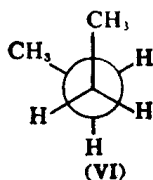
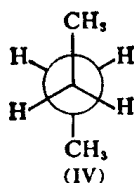
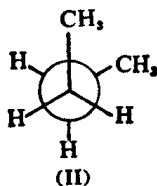
在围绕丁烷中的 C-2 和 C-3 间单键的许多构象中有三个交

叉式和三个重叠式。

重叠式



交叉式



(I)(III)(V)都为重叠式。在(I)中有两个 CH_3 相重叠,其能量比丙烷分子的重叠式还要高;在(III)和(V)中有两个 H 分别与两个 CH_3 重叠。为了区别,把(I)称为全重叠式,(III)和(V)称为部分重叠式。(II)(IV)(VI)都为交叉式。(II)与(VI)互为对映体(即镜像),称为构象对映体,其能量相等;它们的两个 CH_3 处于邻位,相距较近,称为邻位交叉式。(IV)中的两个 CH_3 处于对位,相距较远,称为对位交叉式,其能量比(II)和(VI)低。那些处于能量极小值的构象称为构象异构体,简称异象体。凡不处于能量极小值的所有构象都不称为异象体。这种异象体间的能量差称为丁烷的构象能。如图 1-2 所示。

构象平衡是指异象体之间的平衡,这里指的是丁烷分子的邻位交叉式构象和对位交叉式构象间的平衡。虽然邻位交叉式有两

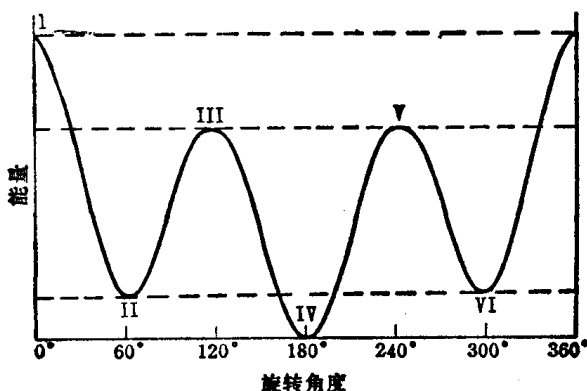


图 1-2 丁烷各种构象的能量

个(II 和 VI), 因它们在能量上没有区别, 所以在构象平衡中可以考虑两种构象。它们的平衡位置可以从它们的自由能差 ΔG° 来确定。根据较近的数据, 邻位交叉与对位交叉两种构象的自由能差 ΔG° 为 $2.85 \pm 0.15 \text{ kJ/mol}$ 。从公式 $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ 可求出平衡常数:

$$K = e^{\frac{\Delta G^\circ}{RT}}$$

在室温时 $K \approx 3$ 。即在平衡时, 对位交叉式构象与邻位交叉式构象的分子比为 3:1。

§ 1-4 戊烷及其它烷烃的构象

围绕戊烷分子 ($\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$) 的两个中间 C—C 单键各有两个邻位交叉式构象和一个对位交叉式构象。在 -170°C 时, 两个键都是以对位交叉式构象(对位交叉-对位交叉)存在。但在室温, 还有对位交叉-邻位交叉和邻位交叉-邻位交叉构象存在。

含更多碳原子的烷烃如正己烷, 在结晶状态时, 所有 C—C 键

都是以对位交叉式存在,故碳链呈平面锯齿形,如图 1-3 中的 (I)。但当受热熔化时,便有其它构象出现。碳原子不太多的烷烃在液态时也是以锯齿形为主。当碳原子比较多时,完全对位交叉的几率就少了。如正十六烷在液态时,锯齿形如(I)是不存在的,而是象图 1-3 中(II)或(III)那样,锯齿形在某一点上遭到破坏而不是连续的。

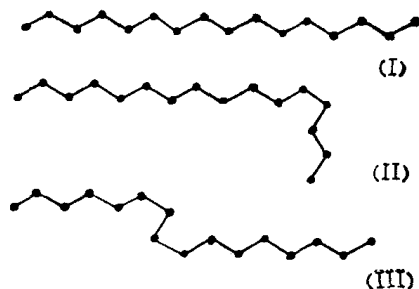
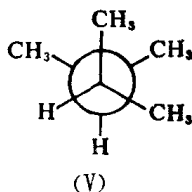
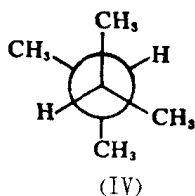


图 1-3

图 1-3 中(II)和(III) 所表示的碳链并不是都在一个平面上。

含有支链烷烃的构象常有它们的特点,例如 2,3-二甲基丁烷有两种异象体:

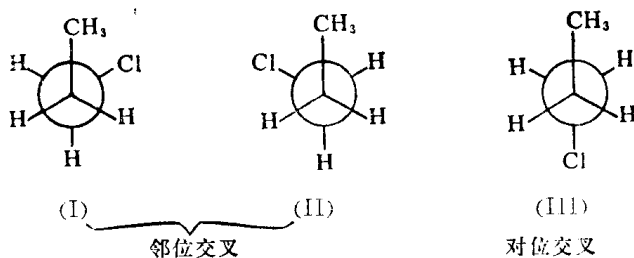


但经降温凝聚后,它们的构象平衡并没有多大改变,这种现象是在异象体的能量相近时常观察到的。

§ 1-5 卤烷的构象

分子中的非碳取代基对构象稳定性的影响是比较复杂的。因为除了取代基的体积的大小外,尚有其它因素需要考虑。1-氯丙

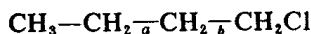
烷分子中有两种不同能量的异象体,即邻位交叉式构象(I)和对位交叉式构象(III)。



邻位交叉式虽应有(I)和(II)两种,但因它们互为对映体,能量相等,所以可按一种来考虑。如果考虑构象平衡中邻位交叉式分布的数量,则应按它有两种来考虑。

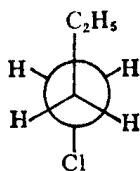
通过红外光谱的研究,1-氯丙烷由液态凝聚为固态晶体时,谱线大为简化,因为在晶体1-氯丙烷中,只有一种对位交叉式的构象。但在液态中,则还有邻位交叉式的构象存在;并发现在液态和气态时,邻位交叉的构象反比对位交叉的构象稳定。这可能是因为氯原子与甲基之间除有排斥力外,还存在着C—Cl键的偶极和C—CH₃键的偶极之间相吸引的作用。邻位交叉式的能量比对位交叉式低2.5 kJ/mol,甲基与氯之间的两面角也超过了正常的角度,一般为65—70°。

在1-氯丁烷分子中,可考虑围绕两个单键的构象,即下式中的a键和b键。

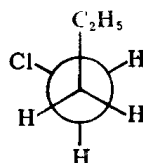
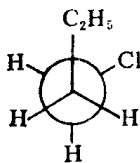


a键和b键各有一个对位交叉式构象和两个邻位交叉式构象。但它们的两个邻位交叉式都互为对映体,能量相等,故也只考虑一种。

b键的构象

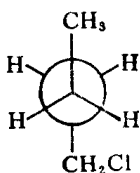


对位交叉

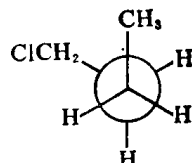
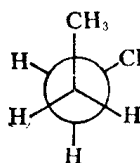


邻位交叉(较稳定)

α 键的构象

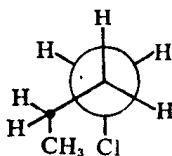


对位交叉(较稳定)

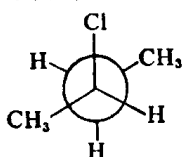


邻位交叉

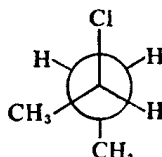
在 b 键的两种构象中, 邻位交叉式较稳定(约差 1.3 kJ/mol); 在 α 键的两种构象中, 对位交叉式较稳定(约差 1.7 kJ/mol)。但在构象平衡中, 也有相当数量(24%)的 α 、 b 键都处于邻位交叉的构象。氯原子在这种构象中处于距甲基最近的空间位置。这种构象的相对稳定性表明在氯原子与甲基之间的吸引力大于排斥力。



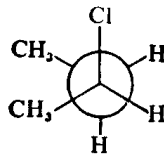
2-氯丁烷的构象通过红外光谱的研究, 表明有下列三种异象体。在气相和液相时, 都是以(I)式为主。各种构象的含量, 以摩尔分数表示如下:



(I)



(II)



(III)

气相 0.67
液相 0.56

0.18
0.27

0.15
0.17