

立体化学

袁云程 编著

大连理工大学出版社

立体化学

袁云程 编著

大连理工大学出版社

内 容 提 要

本书介绍了静态立体化学和动态立体化学的一些基本原理及当代立体化学的最新发展。为了与现代立体化学的发展相适应,书中大量应用了构象概念和用现代物理化学方法所获得的数据。

本书的内容有一定深度和广度,可用作化学化工类大学生及研究生的教学参考书,也适于青年教师及研究工作者参考之用。同时,本书也可作为自修教材。

立 体 化 学

Liti Huaxue

袁云程 编著

大连理工大学出版社出版发行 (大连市凌水河)

辽宁师范大学计算机科学系计算机排版 大连理工大学印刷厂印刷

开本: 787×1092 1/32 印张: 11 $\frac{13}{16}$ 字数: 255 千字

1990年3月 第1版 1990年3月 第1次印刷

印数: 0001—1000

责任编辑: 钱京姬

责任校对: 杨 春

封面设计: 葛 明

ISBN 7-5611-0221-6/O·37 定价: 2.49 元

前 言

立体化学是有机化学的基础理论之一。它研究分子的立体结构及其对反应的影响。

经典立体化学主要研究光学(对映、镜像)异构现象。而现代立体化学的重点则是用物理化学方法对分子三维结构的细节(构象)的确定,并研究空间结构对化学反应的影响(动态立体化学)。

本书按静态立体化学及动态立体化学的分类方法,系统地介绍了有关立体化学的经典理论,并展示了当代立体化学的最新发展及其成果。由于构象及构象分析在现代立体化学体系中已占有越来越重要的地位,因此本书大量应用了构象概念解释有关的立体化学现象。

本书是编者在大连理工大学多年的教学实践的基础上编写而成的,其中部分内容汇集了编者近年来有关立体化学研究的学术论文。

本书适于大学化学化工类学生及研究生作为教学参考书,也可供从事有机化学和立体化学等方面工作的青年教师及研究者参考之用。同时,本书也适于作自修教材。

本书由高大彬同志负责整理并完成第四章第八节、第十一节和第五章第四节等章节的编写工作。

由于时间仓促并限于水平,书中的缺点错误在所难免,真诚欢迎读者批评指正。

编 者

1988年11月

目 录

第一章 绪论	1
第二章 几何异构	3
第一节 几何异构现象	3
一、含双键化合物的几何异构现象	6
二、环状化合物的几何异构现象	12
三、三联苯型化合物的几何异构现象	17
四、稠环系的几何异构现象	17
五、桥环化合物的内向和外向异构体	18
第二节 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	19
一、物理性质	19
二、化学性质	26
参考文献	30
第三章 对映异构	31
第一节 对映异构体和手性	31
一、偏振光、偏振面及旋光度	31
二、旋光度的计算法	35
三、对映异构体和手性	40
四、对称因素	42
第二节 含一个手性中心的分子	47
一、对映体、外消旋体和外消旋化	47

二、外消旋体的拆开	53
三、对映异构体的表示方法	65
第三节 含两个和两个以上手性中心的分子	69
一、含有两个不对称碳原子的分子	69
二、含有两个以上不对称碳原子的分子	71
第四节 环状化合物的对映异构	74
一、三元环	74
二、四元环	76
三、六元环	76
四、双环体系	79
五、多环体系	80
第五节 其它手性分子的对映异构	81
一、含手性轴的化合物	81
二、含手性面的化合物	87
三、其它的不对称系统	89
第六节 各种因素组合体系的立体异构	91
第七节 构型的测定方法	96
一、有机化学方法	96
二、物理化学方法	107
三、生物化学方法	132
参考文献	132
第四章 动态立体化学	133
第一节 炔烃的加成反应	133
第二节 烯烃的加成反应	136
一、反式加成	136
二、顺式加成	138
第三节 双烯合成	141

第四节	消除反应	144
第五节	亲核取代反应	150
第六节	重排反应	162
第七节	亲电取代反应	165
第八节	自由基反应	166
第九节	在烯烃碳原子上的取代反应	168
第十节	不对称合成	171
一、	以非对称的化合物作为起始反应物的不对称合成	173
二、	以对称化合物为起始反应物的不对称合成	180
三、	非对称的试剂与对称的反应物进行的不对称合成	187
四、	在含有不对称因素的催化剂作用下的不对称合成	201
五、	在不对称溶剂中的不对称合成	208
六、	绝对不对称合成	209
第十一节	产品光学纯度的确定及不对称合成效率的估计	213
一、	产品光学纯度的确定	213
二、	不对称合成效率的估计	219
参考文献		221
第五章	构象和构象分析	222
第一节	烷烃及其衍生物的构象和构象分析	223
一、	烷烃	223
二、	卤代烷烃	235
三、	二卤代及多卤代烷烃	240
四、	其它取代烷烃的构象	245
五、	1,2-消除反应中的构象及构象分析	251
六、	涉及 sp^2 杂化碳原子的键的构象及构象分析	261

七、关于碳-杂原子键的构象及构象分析	264
八、非对映体的构象与构象分析	267
第二节 饱和环烃的构象及构象分析	278
一、环张力的类型	278
二、三元环到五元环的构象与构象分析	280
三、环己烷的构象与构象分析	284
四、环庚烷及其衍生物的构象	321
五、中环的构象及构象分析	321
六、大环的构象	330
七、稠环化合物的构象和构象分析	331
八、桥环(框架)结构的构象	347
第三节 不饱和烃的构象与构象分析	348
一、含一个双键的环状化合物的构象及构象分析	348
二、共轭二烯烃的构象与构象分析	359
三、对不饱和键的加成反应	363
第四节 光学活性与构象	367
参考文献	369

第一章 绪 论

立体化学是化学的一个分支。它主要研究分子的空间结构以及这种结构对化合物的物理化学性质、反应的方向及速度的影响。立体化学的研究对象主要是有机化合物,同时也涉及一部分无机配合物。

立体化学大体上可分为静态立体化学和动态立体化学两大部分。

早期的立体化学主要涉及对映(旋光)异构现象。J. H. Van't Hoff 为了解释对映异构现象,在 1874 年提出了四面体碳原子的概念。碳原子键角为 $109^{\circ}28'$,当碳原子的四个键分别连接四种不同的基团时,就会产生不对称性。从而圆满地解释了化合物的对映异构现象。

按照近代原子轨道杂化理论,四面体碳原子是 sp^3 杂化的。若进行 sp^2 杂化的碳原子两两成键,不仅会形成 σ 键,还会在未杂化的两个平行的 p 轨道之间形成 π 键。 π 键的这种成键特点使得碳-碳双键所连的两个碳原子不能自由旋转。由此导致另一种立体异构现象——几何异构。

对映异构现象和几何异构现象构成了静态立体化学的主要部分。静态立体化学主要研究化合物的三维结构及其对物理化学性质的影响。

1895 年, P. Walden 在研究化学反应时发现了一种现在称之为 Walden 翻转的现象。这一发现为立体化学开拓了一个崭

新的领域——动态立体化学。动态立体化学研究反应物、生成物及过渡状态的空间结构对化学反应的影响,即讨论化学反应的立体化学过程。

由于动态立体化学的迅速发展及其显而易见的重要性,它已在立体化学中居主导地位。结果是对分子整体三维结构的研究和空间结构对反应影响的研究取代了对分子中“特定点”(如不对称碳原子或双键的空间构型)的研究。对化合物光学活性的研究不再是目的而仅仅是一种手段,是研究立体化学许多方法中的一种普通方法。此外,现代物理化学方法也为立体化学的发展提供了强有力的手段。如X射线及电子衍射技术、紫外、红外及核磁共振光谱等。

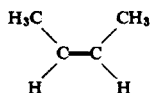
近二、三十年来,立体化学的发展异常迅速,主要表现在对有机化合物立体结构的测定、对化学反应历程的证实、分子的立体结构与反应性能间的关系以及不对称反应在合成上的应用等。立体化学不再仅仅是抽象的理论研究,而是在实际工作中具有应用价值的一门学科。例如,象聚乙烯、聚丙烯这样的聚合物,象多糖、核酸及蛋白质这样的天然高分子化合物的性质,主要取决于其空间结构;盘尼西林有八种立体异构体,但其中只有一种具有抗菌活性。总之,立体化学不仅与有机化学密不可分,同时也是无机化学、物理化学、生物化学、药物化学、配合物化学、高分子化学以及分子生物学等学科的理论基础之一。

第二章 几何异构

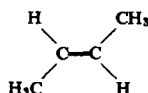
第一节 几何异构现象

由于碳-碳双键不能自由旋转,于是产生了几何异构现象。此外,在一些环状化合物中,由于结构的限制亦可产生几何异构体。

几何异构体的化学结构相同(原子间化学键的顺序相同),但原子在空间的排列(构型)不同。原子构型的这种差异导致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

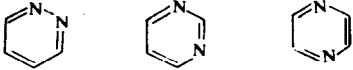
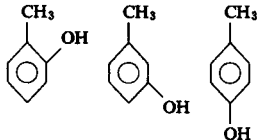
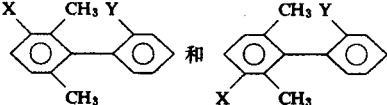


反-2-丁烯

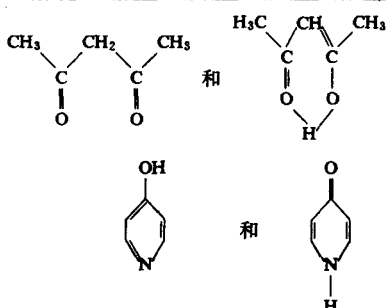
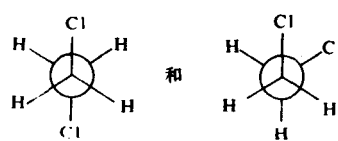
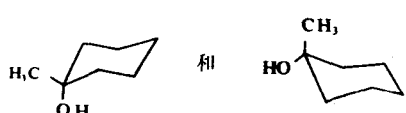
熔点/℃	-138.9	-105.6
沸点/℃	3.72	1.0
氢化热/(kJ·mol ⁻¹)	-120	-116
燃烧热/(kJ·mol ⁻¹)	2720	2716
n_D^{20}	0.724(-78.5℃)	0.604(20℃)
n_D^{20}	1.3946	1.3862

几何异构是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 2-1。

表 2—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	
1① 构造 (结构) 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 $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$
	(2) 核异构体 (在环化合物中, 环的骨架不同)  和
	(3) 环异构体 (构成杂环的杂原子位置不同)  (吡啶) (咪唑) (吡嗪)
	(4) 官能团异构体 (原子结合顺序不同) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 和 CH_3OCH_3
	(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) $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 和 $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
	(2) 几何异构体 $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ 和 $\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array}$
	(3) 非转动异构体 

续表

二、由于异构体间发生迅速的互变而分离不开的异构体	
1. 互变异构体(由于活泼氢的移动而能够迅速互变)	
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结构异构:化合物的分子式相同而结构式不同,即分子中原子间的相互连接次序不同;

②立体异构:化合物的分子式和结构式均相同,只是原子在空间的排列方式(构型)不同。

另外,还可按表 2-2 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体或非对映体,而几何异

构体则只能是非对映体。

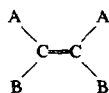
表 2-2 立体异构体的分类

立体异构体	
对映异构体	非对映异构体
手征体系	几何异构

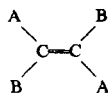
一、含双键化合物的几何异构现象

(1) 含碳-碳双键化合物的几何异构现象

由于双键中的 π 键不能自由旋转, 同时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:



顺式(cis-)

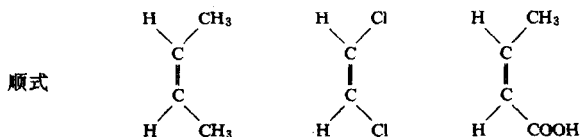


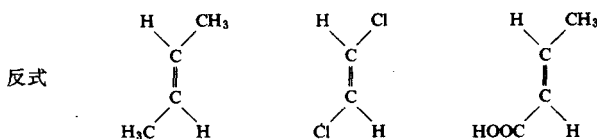
反式(trans-)

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:





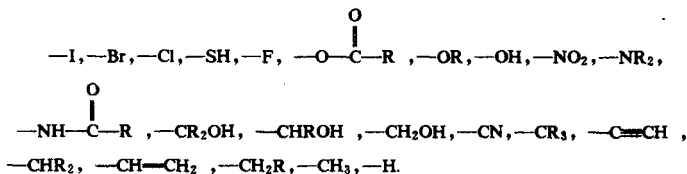
(2) Z/E 命名法

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。

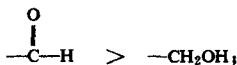
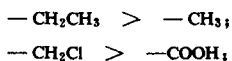
Z 式(Z 取自德文 Zusammen,“共同”之意):双键两端碳原子上连有的原子序数较大的原子或基团处于同侧;E 式(E 取自德文 Entgegen,“相反”之意):双键两端碳原子上连有的原子序数较大的原子或基团处于异侧。常见的原子或原子团的序数排列次序如下。

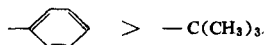
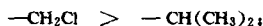
① 常见原子的原子序数次序为: I(53), Br(35), Cl(17), S(16), F(9), O(8), N(7), C(6), H(1)。

② 常见的原子和原子团的次序为:

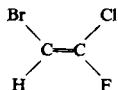


如果第一个原子的原子序数相同,再比较第二个相连原子的原子序数,依此类推。下面列出了一些原子团的优先次序:

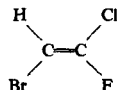




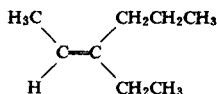
下面是一些命名实例：



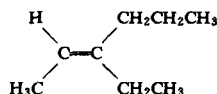
Z-1-氯-1-氟-2-溴乙烯



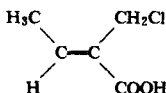
E-1-氯-1-氟-2-溴乙烯



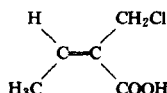
Z-3-乙基-2-己烯



E-3-乙基-2-己烯



Z-2-氯甲基-2-丁烯酸



E-2-氯甲基-2-丁烯酸

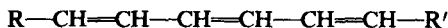
Z/E 命名法较顺反命名法应用广泛。当双键上连有相同基团时，用顺反命名法较方便。

2. 多烯烃的几何异构现象

不对称多烯烃的顺反异构体数目，根据公式 2^n (n 为双键的个数) 很容易计算出来。如：



顺反异构体数目为 $2^2 = 4$ (ZZ, EE, ZE, EZ)。



顺反异构体的数目为 $2^3 = 8$ 。

对称多烯烃顺反异构体数目的计算分为两种情况。 n 为偶数时，顺反异构体数目为 $(2^n + 2^{n/2})/2$ 。例如 2,5-庚二烯：



顺反异构体的数目为 $(2^2 + 2^{2/2})/2 = 3$ ，这 3 个顺反异构体是

ZZ, EE, ZE = EZ. 再如 2, 4, 6, 8 - 癸四烯:



顺反异构体的数目为 $(2^4 + 2^{4/2})/2 = 10$ 。这 10 个顺反异构体是 ZZZZ, EEEE, EEEZ = ZEEE, EEZE = EZEE, EEZZ = ZZEE, EZEZ = ZEZE, EZZZ = ZZZE, ZEEZ = ZZEZ, EZZE, ZEEZ.

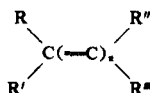
若 n 为奇数, 顺反异构体的数目为: $[2^n + 2^{(n+1)/2}]/2$. 如 2, 4, 6 - 辛三烯:



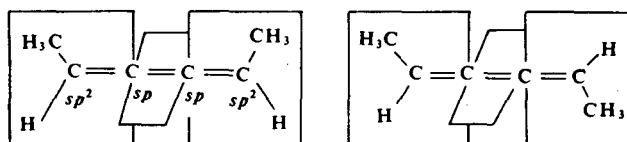
其顺反异构体数目为 $[2^3 + 2^{(3+1)/2}]/2 = 6$ 。它们分别是 ZZZ, EEE, ZEZ, EZE, ZZE = EZZ, EEZ = ZEE.

(3) 奇数累积多烯烃的几何异构现象

累积烯烃的一般式可表示为



根据累积双键的个数, 这种化合物可以产生几何异构现象或对映异构现象。若累积双键的个数为奇数, 且两端碳原子上连有两个不同的原子或基团, 就会产生几何异构体。不论累积



(Z 式)

(E 式)

图 2-1 2, 3, 4 - 己三烯几何异构体结构示意图

烯烃含有多少个双键, 它只有两个几何异构体, 如图 2-1 所