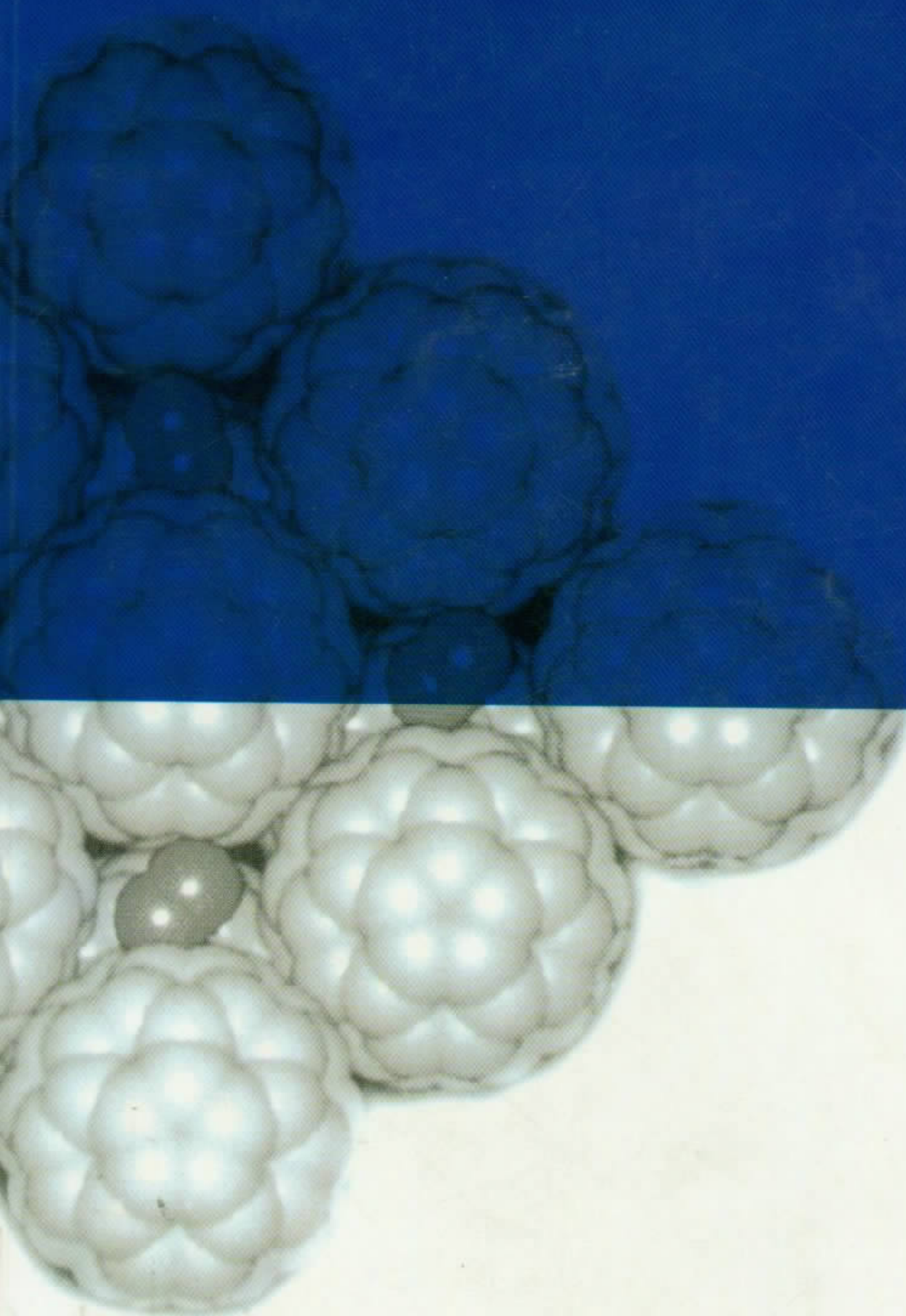


北京大学化学教材系列

立体化学

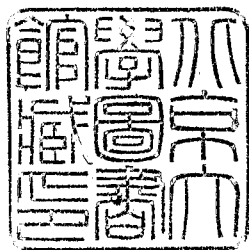
叶秀林 编著



北京大学出版社

立 体 化 学

叶 秀 林 编著



北 京 大 学 出 版 社
北 京

图书在版编目(CIP)数据

立体化学/叶秀林编著 —2版 —北京 北京大学出版社,1999 7
ISBN 7-301-04166-7

I 立 II 叶 III 立体化学-高等学校-教材 IV 0641 6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 15990 号

书 名 立体化学

著作责任者 叶秀林

责任编辑 朱新邨

标准书号 ISBN 7-301-04166-7/O 0443

出版者 北京大学出版社

地 址 北京市海淀区中关村北京大学校内 100871

网 址 [http //cbs pku edu cn/cbs htm](http://cbs.pku.edu.cn/cbs.htm)

电 话 出版部 62752015 发行部 62754140 编辑部 62752038

电子信箱 zpup@pup.pku.edu.cn

排版者 兴盛达激光照排中心

印刷者 北京大学印刷厂印刷

发 行 者 北京大学出版社

经 销 者 新华书店

787毫米×1092毫米 16开本 26 125印张 650千字

1999年10月第一版 1999年10月第一次印刷

定 价 35.00元

序

立体化学和有机化学的历史几乎同样久远,关系密切。立体化学的每一次重大发现往往源于有机化学,同时反过来又促进这两门化学双双飞速发展。在50年代,Hassel和Barton提出了构象和构象分析的原理,与反应机理相结合,阐明了许多有机反应中的反应物—反应—产物三者之间变化着的立体性的关系,从而开始了动态立体化学的历史发展阶段。紧接着Corey于60年代归纳总结出了逆合成分析的结构剖析方法。从那时起,这两项工作相互结合,许多难以理解的有机反应豁然开朗,不仅可以相当准确地推测主要反应的方向,并且可以粗略地估计产率。从而,把有机化学中两项主要问题——有机反应及有机合成推到一个新的阶段。以目前的情形来说,除少数的现在已知生物高分子外,根据构象分析及逆向剖析的原则,我们可以合成立体形象最复杂的天然产物。除此外,动态立体化学的发展对生物化学、理论有机化学、有机分析化学等所发生的影响是难以估计的,试想生物体内绝大部分的反应都是酶催化反应,而酶又是高分子,底物往往也是高分子,它们理论上都有无数的构象,而底物和酶结合在一定的条件下,只以它无数的构象中的一个来发生反应,这是一个何等重要、何等有意思的问题! O B Ramsay在他的专著《立体化学——诺贝尔化学奖论题》中写道“假若没有Barton的(构象分析)论文,我们很难设想有机化学和生物化学随后将如何发展。”我想这并不夸大!

本书著者积多年对立体化学教学及研究的成果,精心选材,提纲挈领,编成此书。本书既可作为高校化学系高年级教科书之用,也可作为研究生的参考书。因此,书中在介绍一些基本概念的同时,也要结合实际,使读者领会分子在反应中立体化学的取象,从而达到合成的目的。为此,著者大致地把本书分为两个组成部分,前几章介绍立体化学的静态结构。占较大篇幅的后几章是介绍动态的反应立体化学,著者选择了富有启发性的合成实例加以叙述,我想读者学习以后,可以体会到构象分析的威力。著者深感许多分子结构及其反应应用平面式表示很难使读者理解,但如用构象式,则可一目了然。绘制立体式是一种艺术,著者对此很有才干,他用去不少的时间,设计了许多复杂立体式的图案,我认为这也是本书的一个特点。

本书写成后,著者请我作序,我深感荣幸,我把这一使命当作复习立体化学后的一点体会,深盼广大读者也提出不同的看法,甚至指出个别的错误,我想著者是十分欢迎的。

邢其毅

1999年夏于海淀

前 言

化学学科是研究分子的结构和反应以及其应用的学科。因此,立体化学不言而喻,是研究分子的立体结构和反应立体性及其应用的学科。

1848 年从 L Pasteur 进行酒石酸的研究起,可以认为这是立体化学的开始。Pasteur 是伟大的,在他的工作中所包含的深邃智慧至今仍显示着明亮的光辉。然而,化学结构的概念到 1861 年才由 A M Buterow 初步建立起来,而碳原子具有正四面体构型结构的概念是到 1874 年才由 J H van't Hoff 和 J A LeBel 在受到众多讥讽,甚至敌视的情况下提出的。那时,人们似乎受在纸面上写结构式的影响,而倾向于相信平面型的结构。以至于到了 1885 年,A von Baeyer 还提出张力学说的平面环理论,这又加深了这方面的影响。到 1890 年,H Sachse 对 Baeyer 的平面环理论提出异议,认为大于环己烷的环系都不是平面型结构的环系,环己烷及其衍生物应当呈无张力的椅型或船型结构,1891 年,E Fischer 用化学的方法测了(+)-葡萄糖和有关的单糖类的构型。后来,于 1931 年和 1951 年,分别由 L Pauling 在理论上提出轨道杂化理论和由 J M Bijvoet 用 X-光衍射的方法测定了 L(+)-酒石酸的立体结构(构型)之后,人们才渐渐地不再对碳原子正四面体结构理论存疑。这漫长的一百余年是静态的结构立体化学奠定基础 and 发展的年代。

1936 年,K Pitzer 研究了乙烷分子的旋转能垒。1946 年,O Hassel 通过气相的环己烷及其衍生物的电子衍射证实,即使在气相环己烷环系也是以椅型构象的形式存在。1949 年,D H R Barton 在哈佛大学任客座教授,替代休假的 R B Woodward 教授。此前,Barton 特别专注研读了 Hassel 发表在挪威不甚引人注意的期刊上有关的一些文章。一次,Barton 参加 L Fieser 举办的讨论会,Fieser 是著名的甾族化学家,他说他难以理解为什么有的甾族化合物的酯的水解反应要相对地容易一些。Barton 由于有了 Hassel 的构象的概念,他立刻就明白了其中的缘故,他说他的脑海中有这些分子的立体形象,并且他强调了平键和直键基团的反应性差别。这导致了有机化学界对构象-构象分析的广泛而深入的兴趣,这样就开始了动态的反应立体化学的时代。Hassel 和 Barton 是幸运的,他们没有遭受到 van't Hoff 和 LeBel 那种无情对待。随后,在 1952~1953 年相继出现了 D J Cram 的不对称合成规则和 V Prelog 的不对称合成规则。更重要的是在 1955 年,Barton 初步归纳了构象分析和反应与构象的关系的一些基本原理。例如,羟醛加成反应是不迟于 1860 年发现的反应,并由它发展成为羟醛加成型和羟醛缩合型的两大类反应,但只是后来由于 H O House, S Masamune 和 C E Heathcock 等人的努力,把羟醛加成反应历程的构象-构象分析研究清楚之后,才使之发扬光大,而使许多复杂的天然产物的合成得以完成。从此,立体化学日益趋于成熟,也越符合立体化学这一学科的名称。

由于立体化学的许多方面都取得很大的进步和发展,所以本书在编写的过程中,只能有所选择地予以介绍。因此,除了作为基础的静态的结构立体化学之外,对一些与动态的反应的立体化学有关的反应、不对称合成和天然产物的全合成等也要给予一定的篇幅,如 Hofmann 消除反应的构象规则和与卤代烷消除反应的比较、构象最小改变原理、Claisen 重排反应的手性转移、羟醛加成反应、环糊精的模拟酶作用、Sharpless 环氧化反应、双功能催化剂和双功能催

化反应、Corey 的化学酶等,以及螺旋结构和光学活性的关系及研究方法的评介等都尽可能深入浅出地分别在第四、五、六章中介绍,而将反应的各类位阻效应和立体电子效应的相互制约问题以及在有机合成中的应用则另辟一章,在第七章中讨论。

本书在编写的过程中,曾蒙邢其毅先生和张滂先生两位院士的深切关怀,并提出许多指导性的意见,北京大学化学学院有机化学研究所的同事们也曾给予不少的关心,北京大学出版社的朱新邨先生为该书的出版付出了辛苦的劳动,并提出不少建设性的意见。在此,特向上述各位先生表示由衷的感谢。

书中难免由于各种主客观的原因,会出现一些错误,欢迎读者提出宝贵的意见。

叶秀林

1999 年夏于中关村

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	(2)
(二) 碳原子价键的方向性	(7)
(三) 含不对称碳原子的非对称分子导致的旋光异构现象	(9)
(1) 不对称碳原子和含一个不对称碳原子的化合物	(9)
(2) 含两个或多个不相同的不对称碳原子的非对称化合物	(10)
(3) 开链的非对称分子的几种表示法	(11)
(A) Fischer 投影结构式	(11)
(B) 其他表示方法	(12)
(4) 含两个或多个相像的不对称碳原子的化合物	(14)
(5) 分子的对称性和非对称性	(16)
(6) 非对称(手性)化合物的立体结构的测定	(19)
(A) 酒石酸	(20)
(B) 乳酸	(22)
(7) 分子的潜非对称性和潜不对称碳原子	(24)
(四) 双键的限制旋转和几何异构现象	(25)
(五) 聚集多烯的立体异构现象	(29)
(六) 环状化合物的几何异构现象和旋光异构现象	(30)
(七) 其他元素的立体化学	(34)
(1) 氮原子的立体化学	(35)
(2) 磷、砷、硫等原子的立体化学	(36)
参考文献	(38)
第二章 构型和构型联系	(40)
(一) 构型联系的标准和构型的 D-L 命名规则	(41)
(二) 不干涉所测定的不对称中心的化学转化法	(43)
(1) D(-)-乳酸等与 D(+)-甘油醛的构型联系	(43)
(2) D(-)-酒石酸和 D(+)-甘油醛的构型联系	(43)
(3) D(+)-葡萄糖的 C ₅ 碳原子和 D(+)-甘油醛的构型联系	(44)
(4) L(-)-四咪唑构型的测定	(46)
(5) 秋水仙碱构型的测定	(46)
(6) 二氢柯楠因碱醇构型的测定	(46)
(三) 构型的 R-S 命名规则和取代基团的序列规则	(47)
(1) D-L 命名体系存在的问题	(47)
(2) R-S 命名体系和有关的一些规则	(49)

(四) 干涉所测定的不对称中心的化学转化法	(52)
(1) 亲核取代反应	(52)
(A) 氯代琥珀酸与苹果酸的构型联系	(53)
(B) L(+)-乳酸与 L(+)-丙氨酸的构型联系	(53)
(2) 环氧化合物的形成和开环反应	(54)
(A) D(-)-麻黄碱构型的测定	(55)
(B) D(+)-葡萄糖胺的 C ₂ -构型的测定	(55)
(3) 一些分子内的重排反应	(57)
(A) (+)-内型-低冰片-2-胺与 (-)-内型-低冰片烷-2-羧酸的构型联系	(61)
(B) (+)-2-甲基-2-苯基丁酸与 S(-)-2-苯基-2-丁醇的构型联系	(61)
(C) (+)- β -氨基丁酸与 L(+)-丙氨酸的构型联系	(62)
(五) X-射线衍射法测定绝对构型	(62)
(六) 麻黄碱类及其类似物的构型的测定	(65)
(1) 肾上腺素构型的测定	(65)
(2) 麻黄碱类的构型的测定	(67)
(A) C ₁ 与 D(-)-苦杏仁酸的构型联系	(68)
(B) C ₂ 与 L(+)-丙氨酸的构型联系	(69)
(3) 氯霉素构型的测定	(70)
(4) 金鸡纳碱类的构型的测定	(72)
(A) 金鸡纳碱类的化学结构	(73)
(B) C ₃ 和 C ₄ 的构型的测定	(74)
(C) C ₈ 的构型的测定	(76)
(D) C ₉ 的构型的测定	(78)
参考文献	(80)
第三章 外消旋体及其析解	(83)
(一) 外消旋体的一般性质	(83)
(1) 外消旋混合物	(83)
(2) 外消旋化合物	(83)
(3) 外消旋固体溶液	(84)
(二) 外消旋体的析解	(85)
(1) 晶体机械分离法的析解	(85)
(2) 形成和分离非对映立体异构体的析解	(87)
(A) 一个适宜的析解剂必须具备的几个条件和可能存在的问题	(88)
(B) 一些常用的析解剂	(89)
(C) 通过形成和分离非对映立体异构体的析解和实例	(92)
(3) 微生物或酶作用下的析解	(97)
(4) 色谱分离法的析解	(99)
(A) 柱色谱析解法	(99)
(B) 配位竞争析解法	(101)
(C) 纸色谱析解法	(103)
(D) 气相色谱析解法	(103)
(5) 形成分子复合物的析解	(105)

(A) 脲(尿素)	(105)
(B) 三-邻-百里香酚酸交酯	(105)
(C) 环糊精	(106)
(D) α -(2,4,5,7-四硝基-9-芴亚基氧)丙酸	(107)
(三) 外消旋化作用和差向异构化作用以及进一步的析解	(108)
(四) 似外消旋体的形成法测定构型	(112)
(1) (-)-溴琥珀酸构型的确定	(113)
(2) (-)-甲基琥珀酸构型的测定	(114)
(3) (+)- α -硫辛酸构型的测定	(114)
(4) (+)-樟脑构型的确定	(115)
参考文献	(118)
第四章 构象和构象分析	(121)
(一) 链型化合物的构象和构象分析	(121)
(1) 简单的烷烃	(121)
(2) 较复杂的烷烃	(124)
(3) 其他的饱和链型化合物	(127)
(4) 羰基化合物	(130)
(二) 环己烷及其衍生物的构象和构象分析	(134)
(1) 一取代环己烷的构象和构象分析	(138)
(2) 二取代环己烷的构象和构象分析	(140)
(A) 基团相同的二取代环己烷	(140)
(B) 基团不相同的二取代环己烷	(142)
(C) 有其他因素参与的二取代环己烷	(144)
(3) 环己烷的其他衍生物的构象和构象分析	(145)
(A) 心肌醇和六六六	(145)
(B) 取代的环己酮	(146)
(4) 环己烯和环己烯型化合物的构象和构象分析	(147)
(5) 饱和杂六员环的构象和构象分析	(148)
(三) 环己烷以外环系的构象和构象分析	(151)
(1) 小环化合物的构象和构象分析	(151)
(2) 普通环化合物的构象和构象分析	(152)
(3) 中环化合物的构象和构象分析	(154)
(4) 大环化合物的构象和构象分析	(158)
(四) 稠环和桥环的构象和构象分析	(159)
(1) 十氢萘及其衍生物	(159)
(2) 氢蒽及其衍生物	(163)
(3) 甾族化合物	(165)
(4) 桥环化合物	(167)
(五) 阻转异构现象	(169)
(六) 构象和化学反应性	(177)
(1) 环外反应	(178)
(2) 环内反应	(180)

(3) 第四级铵氢氧化物的消除反应	(184)
(4) 构象最小改变原理	(191)
(5) 环己烯衍生物的加成反应	(193)
(A) 溴对胆甾-2-烯的加成反应	(193)
(B) 溴对胆甾醇的加成反应	(194)
(C) 次溴酸 HOBr 对胆-4,9(11)-二烯-3-酮类的加成反应	(194)
(D) 胆甾醇和胆甾-4-烯-3-酮类的催化氢化反应	(195)
(6) 对 α, β -环己烯酮型化合物的加成反应	(196)
(7) Robinson 成环反应	(199)
(8) Claisen 重排反应和手性转移	(201)
(9) 羟醛加成反应	(202)
(10) 其他一些反应的例子	(204)
参考文献	(206)
第五章 结构和光学活性	(211)
(一) 单色光旋光性测定构型的方法	(211)
(1) Чиряев 同系物摩尔旋光度趋于恒定规则	(211)
(A) D-2-烷醇	(211)
(B) D _S - α -羟基烷酸	(211)
(C) D-3-甲基烷酸	(211)
(2) Freudenberg 衍生物旋光性位移规则	(213)
(A) (—)- α -苯基乳酸和 D(—)-苦杏仁酸的构型联系	(213)
(B) α -氨基酸构型的测定	(213)
(C) Hudson 糖酸内酯规则	(214)
(3) van't Hoff 旋光性叠加规则	(216)
(A) Hudson O-糖甙顶端异构体的等旋规则(1909 年)	(216)
(B) “摩尔旋光性之差”法	(217)
(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	(218)
(A) 不对称碳原子取代基团的原子不对称性规则	(218)
(B) 不对称碳原子取代基团的构象不对称性规则	(221)
(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	(224)
(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	(230)
(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	(233)
(二) 旋光谱和圆二色光谱	(236)
(1) 一般讨论	(236)
(A) 旋光谱	(236)
(B) 圆二色光谱	(239)
(C) 旋光谱和圆二色光谱的关系和比较	(239)
(2) 旋光谱和圆二色光谱对饱和和环酮类化合物的应用	(241)
(A) 八区律	(242)
(B) 八区律的应用例子	(243)
(*) 关于类五原子重叠型构象的补充	(257)
(3) 旋光谱和圆二色光谱对其他类化合物的应用	(257)

(A) α, β -不饱和环酮		(257)
(B) β, γ -不饱和酮		(259)
(C) 内酯和 Klyne 内酯八区-扇形区律		(260)
(D) 不含“生色团”的化合物		(265)
(三) 螺旋结构和光学活性		(270)
(1) 关于螺并苯的光学活性的研究		(271)
(2) 手性环酯的螺旋结构和光学活性之间关系的研究		(273)
(A) 模型分子的合成		(273)
(B) 模型分子的构象分析		(274)
(C) 螺旋结构的分析方法		(281)
(3) 结论和展望		(285)
参考文献		(285)
第六章 不对称合成		(287)
(一) 一般讨论		(287)
(1) 对称反应(对称合成)		(288)
(2) 不对称反应(不对称合成)		(288)
(A) 立体选向反应		(288)
(B) 立体专一反应		(288)
(二) 以非对称的化合物作为起始反应物的不对称合成		(291)
(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规则		(291)
(A) Cram 规则一		(291)
(B) Cram 规则二		(293)
(C) Cornforth 规则		(300)
(2) 非对称环酮的羰基的不对称加成反应		(303)
(A) 取代的环己酮的还原反应		(303)
(B) 取代的环戊酮的还原反应		(311)
(C) 其他环酮的还原反应		(312)
(三) 以对称的化合物作为起始反应物的不对称合成		(315)
(1) 在对称的起始反应物中引入不对称因素的不对称合成		(315)
(A) Prelog 规则和非对称的醇的构型的测定		(315)
(B) 不对称的 Diels-Alder 双烯合成		(319)
(C) Horeau 规则和非对称第二级醇的构型的测定		(322)
(2) 非对称的试剂与对称的反应物进行的不对称合成		(323)
(A) 非对称的氢转移试剂还原对称的酮羰基的不对称反应		(323)
(B) 非对称的试剂对烯键的加成反应		(326)
(四) 在含有不对称因素的催化剂的作用下的不对称合成		(330)
(1) 不对称的催化剂催化的反应		(330)
(A) 多相的不对称催化氢化反应		(331)
(B) 均相的不对称催化氢化反应		(332)
(C) 嘧啶的不对称烷基化反应		(336)
(D) Sharpless 烯丙醇类的不对称环氧化反应		(338)
(E) 氨基酸的双功能酸-碱催化反应		(343)

(F) 环糊精的模拟酶的作用		(345)
(2) Corey 的化学酶和其催化的不对称反应		(351)
(A) 醇胺类化学酶		(351)
(B) 邻二胺类化学酶		(356)
(3) 微生物发酵和酶催化的不对称合成		(361)
(A) 微生物发酵和不对称合成		(361)
(B) 酶催化的不对称合成		(365)
(五) 绝对的不对称合成		(367)
参考文献		(369)
第七章 有机合成反应中的构象效应和应用		(373)
(一) 构象效应简述		(373)
(1) 立体电子效应		(373)
(2) 位阻效应中的 A 张力效应		(374)
(二) 若干有机反应的构象效应		(375)
(1) 亲核试剂对亚胺鎓离子和氧鎓离子的加成反应		(375)
(2) 三元环的开环反应		(377)
(3) 碳-碳双键其他类型的加成反应		(378)
(4) 过渡态的控制因素(立体电子效应和位阻效应)		(379)
(5) 烃基化反应		(380)
(6) 1,4-共轭加成反应		(381)
(三) 构象分析在有机合成中的应用		(382)
(1) B J Fitzsimmons 等人的(+)-和(-)-除虫菊二酸的合成		(382)
(2) G Stork 等人的前列腺素 PGA ₂ 的合成		(385)
(3) E J Corey 等人的长叶烯的合成(附 W Oppolzer 的合成法)		(387)
(4) 周维善等人的青蒿素的合成		(391)
(5) G Stork 等人的(+)-9S-二氢红霉素 A 大环内酯的合成		(395)
(A) 酮 3(C ₁ —C ₆ 片断)的合成		(396)
(B) Grignard 试剂 4(C ₇ —C ₁₃ 片断)的合成		(397)
(6) 另外几个天然产物的合成例子		(400)
(A) E J Corey 的蛎孢醛(helminthosporal, 14)的合成		(400)
(B) C H Heathcock 的石松碱(lycopodine, 16)的合成		(401)
参考文献		(403)

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,以及这些化合物和反应的应用。

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和相互影响的?

(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? 以及由此如何决定产物分子中各个原子的空间向位?

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,如反应的方向和难易程度的影响,以及讨论产物分子和反应物分子在立体结构上的关系,即对反应产物分子的立体结构作出预测等等。而这些对于有机合成化学具有非凡的重要性,值得特别注意。

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“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,只有一个有效成分,必须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”或“拆分”。更进一步将这种“无效成分”分段地转变成“有效成分”,这被称为“消旋化和再析解”,这样才比较经济和对患者的健康更有益处。当然,还有许多有用的有机化合物也已成功地用化学方法合成了,但由于种种原因,其合成的产物还未能作为市售的商品,例如 抗菌素红霉素和植物抗癌剂紫杉醇等等目前仍使用它们的分离天然产物。然而,在不断努力下,其前途必是无量的。在化学(科学)史中,初时“未见得有用”的工作,后来却大大造福于人类的事例是难以胜数的。

从上面举的几个例子和简单叙述,就已经可看出立体化学的重要性的和对有机化学所能起的巨大作用了。然而,学习立体化学仍然应当从一些基础概念入手,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($\lambda=589\text{ nm}$),但仍在无数交错的平面内振动。这可以示意于图 1-1

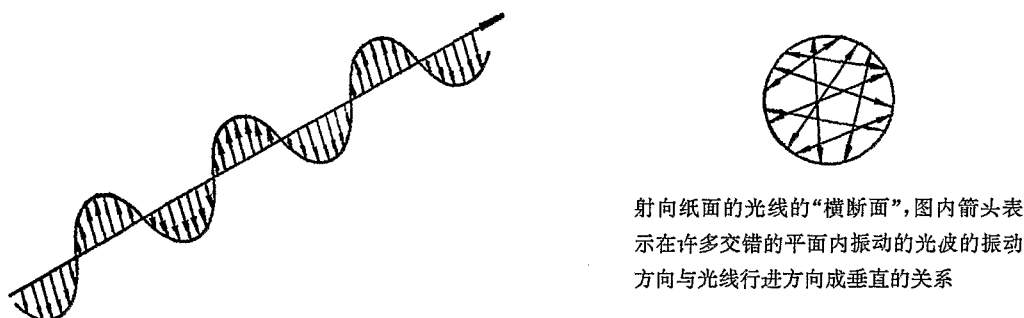


图 1-1 光波振动方向与光线行进方向的关系示意图

如果使一束光线按图 1-2 所示的方式通过一种由冰晶石(即结晶优良的方解石,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),被称为“寻常光线”,另一束光线所遵循的折射规律有异于 Snell 定律,被称为“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。

Nicol 棱镜是两块有一定光轴方向的、按所示角度磨制的冰晶石,在 $AA'C'C$ 面处用一种名为加拿大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(图 1-2)。

(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,所以必须置于一个两端透光的容器内测视,这种容器称为“旋光管”。旋光仪的装置可用图 1-3 示意地表示。

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

* 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。

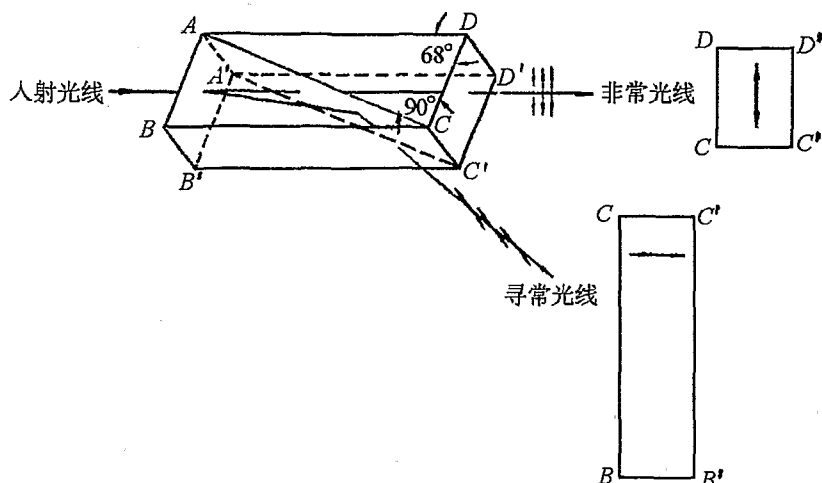


图 1-2 Nicol 棱镜及其所产生的非常光线和寻常光线及偏振的方向示意图

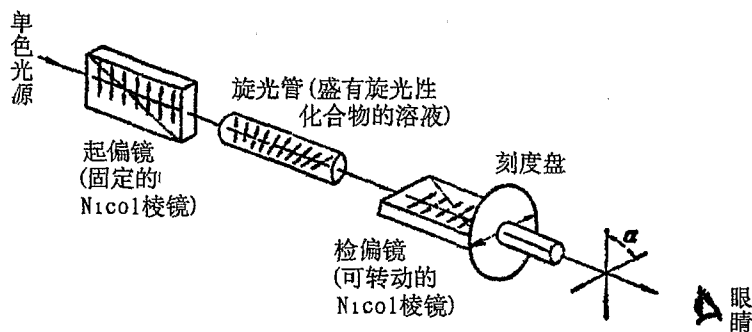


图 1-3 旋光仪示意图

实际中,一般是用钠焰的 D 线黄色光($\lambda=589\text{ nm}$),也常用汞灯的绿色光($\lambda=546\text{ nm}$),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(图 1-4)。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

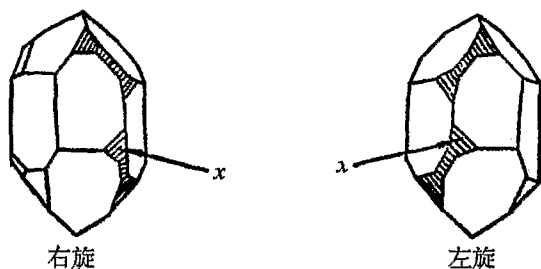


图 1-4 石英的半面晶体
x 不对称面

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。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。

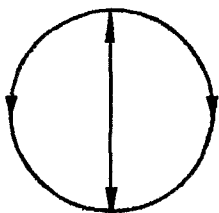


图 1-5 直线简谐运动的
圆运动分解

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。这可以示意地表示于图 1-5。与此相似,平面偏振光也可以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。图 1-6 是一个左旋圆偏振光的示意图



图 1-6 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 1-7 所示的 A,在没有旋光能力的物体中,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。而如该图所示的 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,