

· 知识介绍 ·

doi: 10.3866/PKU.DXHX201608005

www.dxhx.pku.edu.cn

立体化学中的反式共平面

王 辉* 曾 卓 陶敬奇

(华南师范大学化学与环境学院, 广州 510006)

摘要: 从广义的角度讨论了消除反应、重排反应、亲电加成反应和邻基参与反应中的反式共平面现象, 揭示了这些反应立体化学过程的共性。

关键词: 反式共平面; 立体化学; 消除反应; 重排反应; 邻基参与

中图分类号: G64; O621

Anti-Coplanar Phenomenon in Stereochemistry

WANG Hui* ZENG Zhuo TAO Jing-Qi

(School of Chemistry & Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, P. R. China)

Abstract: In this paper, the various *anti*-coplanar phenomenon were described in the respect of elimination reaction, rearrangement reaction, electrophilic addition reaction and neighboring group participation reaction from broad sense, and the common character was revealed in the stereochemistry process of these reaction.

Key Words: *Anti*-coplanar; Stereochemistry; Elimination reaction; Rearrangement reaction; Neighboring group participation

反式共平面在立体化学反应中是一种常见的现象。狭义地讲, 反式共平面仅指消除反应过程中消除原子或基团在构象中呈反叠的位置关系; 广义地讲, 反式共平面指所有立体化学反应过程中涉及反叠构象的空间位置关系。反式共平面观念的构建, 是正确认识反应机理、判断反应方向的理论基础, 对于培养学生立体化学空间感能力以及创新创造能力具有重要意义。但是, 从目前基础有机化学的教学状况来看, 反式共平面的教学还存在着单一、零碎的特点, 缺乏有机化学知识体系的整体联系^[1]。本文从广义的角度讨论了基础有机化学中各种类型反应的反式共平面现象, 并用分子轨道对其过程进行了描述, 为立体化学的教学或学习提供一种系统性的方法。

1 消除反应中的反式共平面^[2]

E2 消除反应是指醇、卤代烃、季胺碱等分子, 以双分子历程消去一个小分子获得烯烃的反应, 该反应过程中消除的原子或基团具有典型的反式共平面空间位置关系。E2 消除通常有以下两种方式, 即 Zaitsev 消除和 Hofmann 消除。邻二卤代烷消除虽为典型的 E1cb 机理, 但其消除基团也存在着反式共平面的关系。

1.1 Zaitsev 消除

Zaitsev 消除是指以连接烃基较多的双键为主要产物的消除方式, 但这仅从有机分子构造式的角

*通讯作者, Email: huiwang@scnu.edu.cn

基金资助: 华南师范大学 2015 年“质量工程”建设项目

度对消除反应方向进行描述，并未涉及到其立体化学过程。Zaitsev 消除由产物的共轭效应制约，产生双键碳上取代基较多的稳定烯烃，属于热力学控制的产物。如果从立体化学的角度来看，符合 Zaitsev 规则的消除反应，其消除原子或基团在空间位置上还应处于如图 1 所示的反式共平面关系。因此，符合 Zaitsev 消除的产物有时并不一定是主要产物，只有同时满足离去基团处于反式共平面空间关系的消除才是反应的主要方向。即使符合 Zaitsev 的消除条件，如果不满足消除基团反式共平面关系，反应发生的难度就会加大。

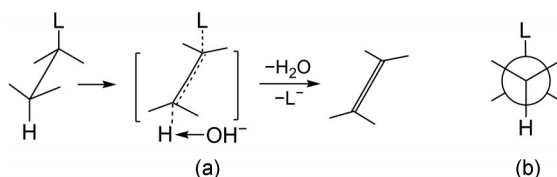


图 1 消除反应反式共平面消除的立体化学

(a) 锯架式构象示意图；(b) 纽曼式构象示意图

根据分子轨道理论的成键原则^[3]，两个分子进行反应时，电子应由一个分子的 HOMO 轨道流入另一分子的 LUMO 轨道，拟形成化学键重叠部分的波相必须相同，也即这两个轨道必须具有相同的对称性。故卤代烷双分子消除反应即为： OH^- 进攻 $\text{C}-\text{X}$ 邻位碳原子的 $\text{C}-\text{H}$ 键的反键轨道 $\sigma_{\text{C}-\text{H}}^*$ 。当 OH^- 接近 $\text{C}-\text{H}$ 键中的 H 形成 $\text{O}-\text{H}$ 键时， $\text{C}-\text{H}$ 键和 $\text{C}-\text{X}$ 键拉长，于是相邻 2 个碳原子的 p 轨道逐渐形成 π 键。由于形成 $\text{C}=\text{C}$ 键中 π 键的 2 个 p 轨道要相互平行，因此它们必须在同一个平面内，才有利于 π 键的形成，这样消除过程就表现为反式共平面的立体化学，如图 2 所示。

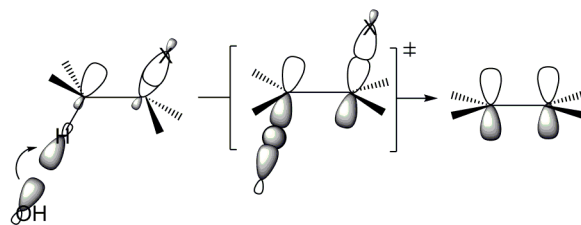


图 2 双分子消除反应的分子轨道描述

在开链有机分子的消除反应中，符合 Zaitsev 消除条件的原子或基团总是能通过碳链中碳碳 σ 键的旋转使之处于反式共平面位置，如 (*R*)-2-甲基-3-氯戊烷的消除反应，符合 Zaitsev 消除条件的 β -H 只有连有 2 个甲基的 CH 上的 H ，其 3 种交叉式构象 I、II 和 III 如图 3 所示，但仅有反式共平面的构象 I 能发生消除，其立体消除过程如图 4 所示。

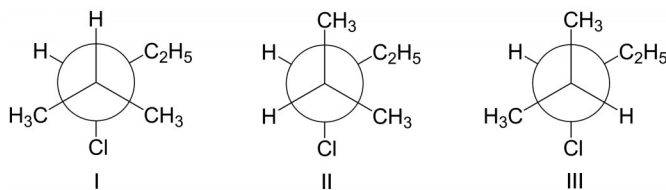


图 3 (*R*)-2-甲基-3-氯戊烷的 3 种交叉式构象

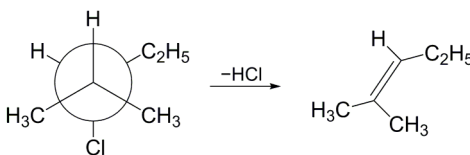


图 4 开链有机分子的反式共平面消除

在开链化合物中, 由于C—C σ 键可以自由旋转, 总是能够满足反式共平面要求, 但在环状化合物中却不一定都能实现, 如图5所示化合物的消除反应。由于碳碳 σ 键受环的牵制, 满足Zaitsev规则的 β -H无法与Cl处于反式共平面位置, 因此, 产物以非Zaitsev规则但满足反式共平面关系的消除为主, 这在非构象式表示的反应式中是无法呈现的。

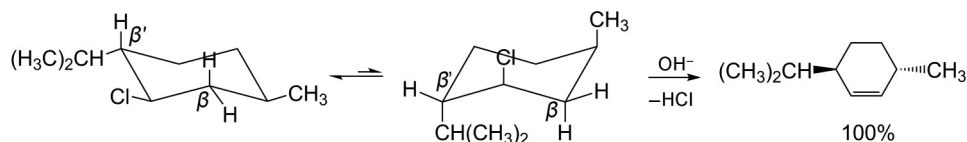


图5 Cl在e键的环状卤代烃的反式共平面消除

在E2反应中, H—C键和C—L键的断裂和 π 键的形成是同时进行的。随着反应的进行, α -碳原子和 β -碳原子的杂化轨道逐渐由 sp^3 转变为 sp^2 , 而与离去基团L和 β -H相连碳原子的 sp^3 轨道则逐渐变形转变为 p 轨道, 并在侧面重叠, 生成 π 键。两个 p 轨道的轴需要相互平行时才能有效重叠, 因此, 只有当H—C—C—L 4个原子在同一平面时, 才能在过渡态中部分生成 π 键。能满足这一几何要求的只有两种情况, 一种是分子呈反叠构象, 进行反式消除; 另一种是分子呈顺叠构象, 进行顺式消除。由于反叠构象比顺叠构象稳定, 在构象平衡体中反叠含量相对较多, 而且消除发生时空间位阻小, 故主要以反叠构象进行消除。

值得注意的是, 六元环状化合物的E2消除反应, 为了满足反式共平面的关系, 消除基团必须处在a键上, 如果优势构象是消除基团处在e键的话, 则不能共平面, 须经翻转成消除基团均处于a键位置的非优势构象, 再进行消除。如图5反应中Cl须经环己烷翻转成直立键的位置后再与反式H发生消除。由于非优势构象不稳定, 故翻转需要吸收一定的能量。如果消除基团在优势构象中已经处于a键, 则无须进行翻转, 可直接消除, 这类消除反应的速度就要比需要先翻转的反应快(图6)。

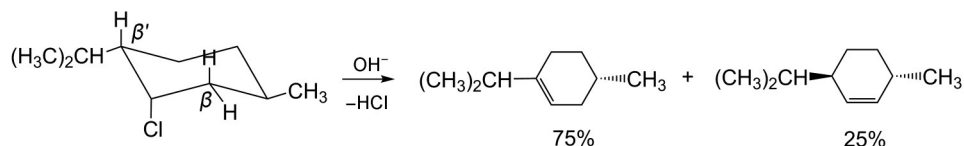


图6 Cl在a键的环状卤代烃的反式共平面消除

1.2 Hofmann消除

Hofmann消除与Zaitsev消除相反, 消除产物以双键碳上连接取代基较少的烯烃为主, 即较少烷基取代的 β -碳原子上的H优先发生消除, 这是因 α -C上连有强的拉电子原子或基团导致的。这些强拉电子原子或基团使得 β -H显示酸性, 易在碱作用下发生E2消除反应产生烯烃, 因受反应物的诱导效应制约, 属于动力学控制的反应速率控制产物。但从立体化学的角度考虑, 同样要求被消除的原子和基团处于反式共平面关系。如图7所示季铵碱氢氧化三甲基-2-丁基铵的消除, 不论是从空间位阻的角度还是从交叉式构象的稳定性而言, 反应均以C2—C1键的交叉式构象消除为主。其分子轨道的描述与Zaitsev消除类似。

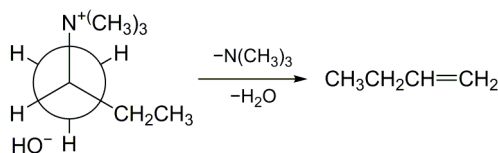


图7 季铵碱氢氧化三甲基-2-丁基铵的消除

1.3 邻二卤代烷消除^[4]

邻二卤代烷在金属锌或镁或者碘化物的作用下，失去卤原子生成烯烃，其机制在立体化学上也为反式共平面过程，如图8所示。

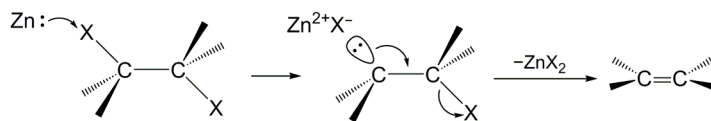


图8 邻二卤代烷的反式共平面消除机理

其反应机理的分子轨道描述如图9所示，该过程分两步进行，首先Zn与C—X键的LUMO轨道作用，即反键轨道 σ_{C-X}^* ，形成碳负离子中间体，然后邻位碳的C—X从反面逐渐拉长，失去一个卤负离子，碳负离子中的一对电子则转移到新生成的两个平行的p轨道中，生成烯烃。整个过程始终保持反式共平面状态，基团之间的排斥作用及空间位阻最小。碘化物与邻二卤代烷作用也可失去卤原子生成烯，碘负离子起到提供电子对的作用。因经历碳负离子中间体，故该反应为E1cb历程。由于该类反应按反式共平面消除，故在碘化物存在下，反-1,2-二溴环己烷可生成环己烯，而顺-1,2-二溴环己烷则无反应。

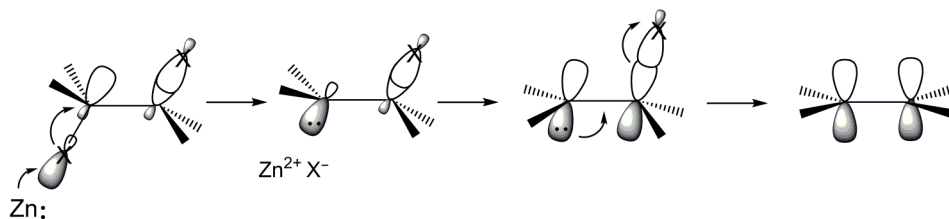


图9 邻二卤代烷消除的分子轨道描述

2 重排反应中的反式共平面^[2]

许多重排反应的立体化学均涉及到迁移基团和离去基团的反式共平面关系，常见的重排如Pinacol重排和Beckmann重排。

2.1 Pinacol重排

邻二醇在酸催化下重排成酮或醛的反应称Pinacol重排。在反应中由于烃基的转移，而使碳架发生了变化，这种重排实际上也属于瓦格涅尔-麦尔外因重排即碳正离子中间体的重排反应。此类重排的立体化学过程为迁移基团从离去基团的背面进攻，基团迁移和离去基团离开在同一平面上以协同的方式完成，属于一种反式共平面的协同重排过程(图10)。除邻二醇外，邻氨基醇与HNO₂反应、邻卤代醇与AgNO₃反应也能发生类似的重排反应。

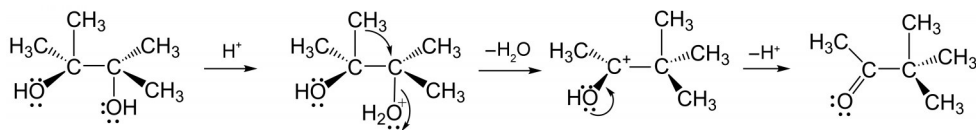


图10 Pinacol重排的立体化学

Pinacol重排的分子轨道描述如图11所示，H⁺首先与O—H键的HOMO轨道作用，随着H₂O离去，邻位C—C键也逐渐减弱，甲基逐步迁移到缺电子的邻位碳上，在经历一个共平面的三元环过渡态后形成碳正离子中间体。接着中间体OH上的H⁺离去，带有一对电子的氧用p轨道与碳的空p轨道

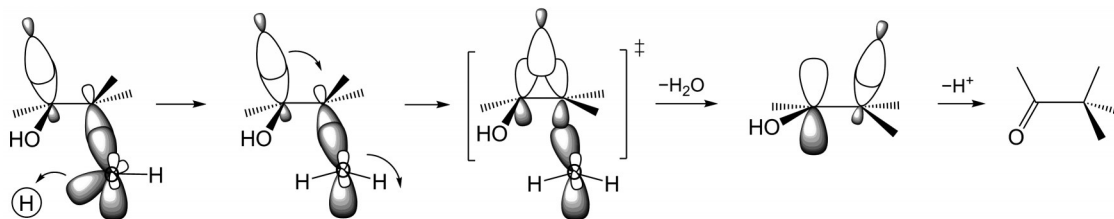


图11 Pinacol重排反应的分子轨道描述

相互重叠形成C=O键。

但对于环状的邻二醇或者邻氨基醇来说，迁移的基团就有选择。图12为顺式1,2-二甲基-1,2-环己二醇分子在酸催化下的重排。

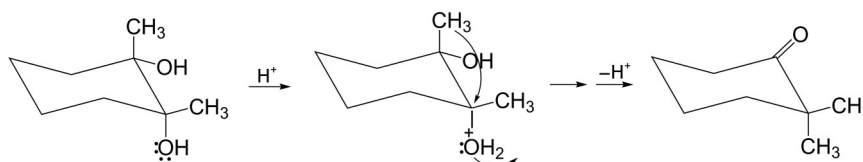


图12 直立键羟基质子化后的反式共平面基团迁移

当直立键上的羟基质子化时，离去的H₂O与邻位碳上的一CH₃在空间位置上是处于反式共平面的关系，迁移基团为—CH₃，但图13所示平伏键上的羟基质子化，则其反式共平面的迁移基团则为—CH₂—而非邻位的一CH₃，其纽曼式图显示则较为清楚。

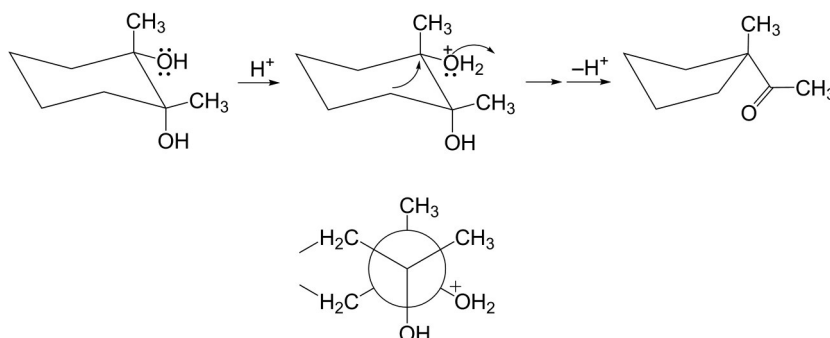


图13 平伏键羟基质子化后的反式共平面基团迁移

2.2 Beckmann重排

酮肟在酸催化下的重排反应，生成酰胺，其重排过程中的迁移基团与离去基团也是反式共平面的位置关系。因为C=N本身为平面构型，迁移基团以协同的方式在同平面内从基团离去的背面发生转移，而且迁移基团在迁移前后构型保持不变，属于典型的反式共平面过程(图14)。

3 亲电加成反应中的反式共平面^[2]

烯烃与溴的加成，实际上也可以看成是反式共平面的结果。反应分两步进行，首先是极化的溴分子与烯烃分子的π键形成平面型的溴鎓离子，然后是溴负离子从溴鎓离子平面的反面进攻，形成加成产物，也是一种反式共平面关系(图15)。

其反应机理的分子轨道描述如图16所示^[3]，溴对烯烃的亲电加成是由溴分子异裂生成的溴正离子的LUMO轨道与C=C键的π键HOMO轨道相互作用，该相互作用由于溴原子比较大，有利于形成三

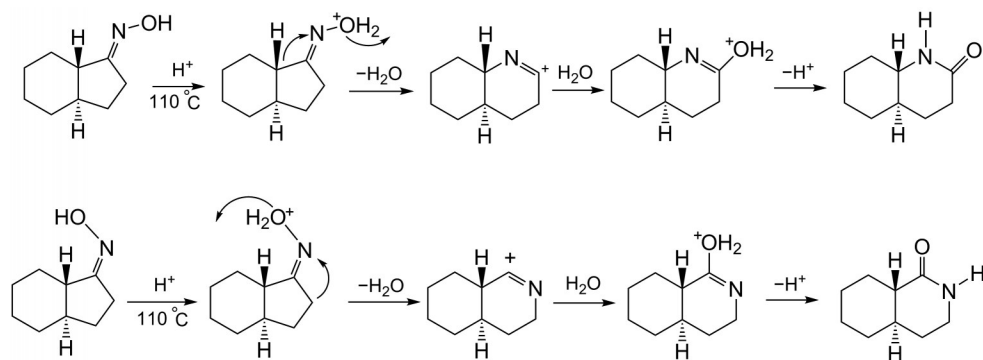


图 14 不同构型的肟在酸催化下的重排

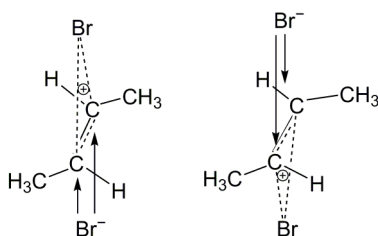


图 15 溴负离子以反式共平面的方式进攻溴鎓离子

元环状的环丙溴正离子中间体。然后，溴负离子作为亲核试剂进攻 $C-Br$ 键的反键轨道 σ_{C-Br}^* ，在亲核试剂 Br^- 与碳原子间形成新化学键，同时，被进攻的 σ_{C-Br} 键拉长发生断裂，从而三元环打开，实现溴对烯烃的加成。从反应过程就可以看出， Br^- 进攻碳碳双键形成平面三角形的鎓离子中间体， Br^- 再沿这个平面从背面进攻碳，此时的位阻最小，最有利于进攻，因此生成的邻二溴产物一定是反式共平面加成产物。

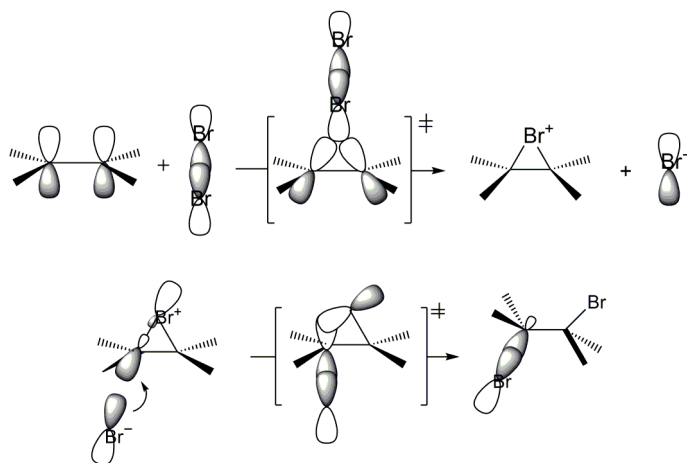


图 16 溴对烯烃亲电加成反应的分子轨道描述

4 邻基参与反应中的反式共平面^[5]

研究发现，当能够提供电子的基团处于中心碳原子邻近位置时，它们通过某种环状中间体参与亲核取代反应，其结果加快了反应速度，而且使产物具有一定的立体化学特征，这种过程称为邻基参与。邻基参与发生时，邻位基团与离去基团在立体化学上也是处于反式共平面位置。如图 17 所示，在有 Ag_2O 存在下，稀 $NaOH$ 与 (S) -2-溴丙酸反应，得到构型保持的 (S) -乳酸。

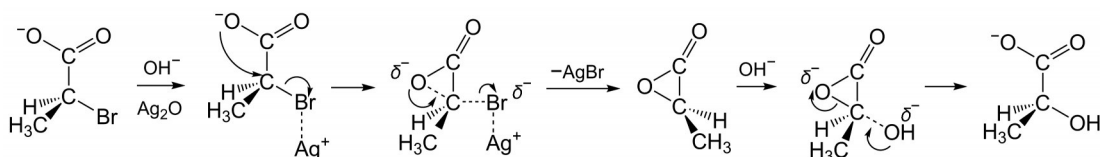


图17 邻基参与反应中的反式共平面

图18用轨道描述了该邻基参与反应的过程,羧基中的O在向中心C靠近的过程中,由 sp^2 杂化逐步转变成 sp^3 杂化, O的 sp^3 杂化轨道带着一对电子向同平面中心C的 sp^3 杂化轨道背面进攻, 2个 sp^3 杂化轨道通过侧面重叠形成弯曲的O—C键, 随即C—Br键断裂, 形成三元环状中间体, 反应过程中 $O\cdots C\cdots Br$ 保持在同一平面内。然后 OH^- 再从Br离去的原位进攻中心碳, O—C键断裂, O原子的 sp^3 杂化轨道恢复成 sp^2 杂化。

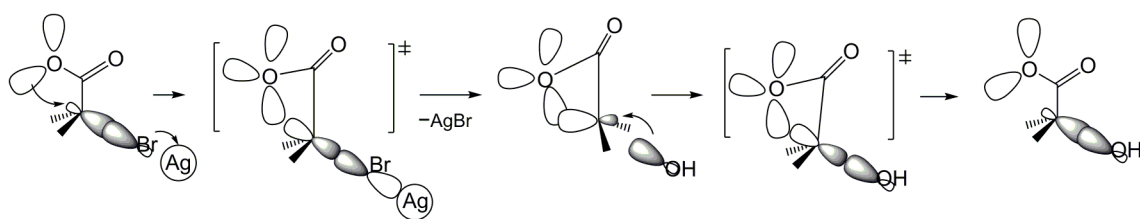


图18 邻基参与反应的分子轨道描述

邻基参与有多种类型,除上述含有杂原子的分子外,还有邻近芳基的参与(图19),其参与基团和离去基团在构型中也是处于反式共平面位置。其分子轨道描述不再赘述。

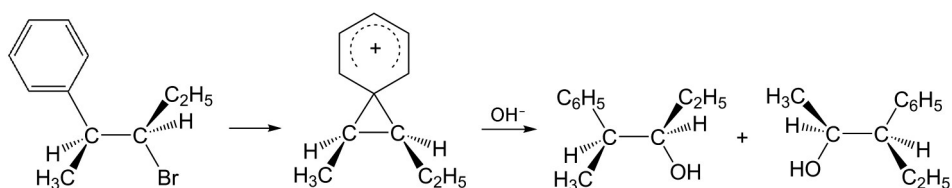


图19 苯基为邻基参与反应中的反式共平面

综上所述,消除反应是原子或基团分别以反式共平面方式离去;重排反应是原子或基团以反式共平面方式迁移;溴与烯烃的加成是溴负离子对溴鎓离子以反式共平面方式进攻;邻基参与则是分子内以反式共平面方式形成中间体,负离子再以反式共平面方式进攻获得产物。由此可见,反式共平面的特点不仅仅限于消除反应,而是贯穿于各种类型的有机反应。这些反应的立体化学过程之所以选择反式共平面,其主要原因是避免2个原子或基团近距离排斥作用导致的反应能量升高,所以反应过程中2个原子或基团在空间尽可能保持最小的空阻取向。

参 考 文 献

- [1] 庞 韬,王 慧,吴 雪,吴 奎,武 琳. 广东化工, 2016, 43 (6), 192.
- [2] 李景宁. 有机化学. 第5版. 北京: 高等教育出版社, 2011.
- [3] 许 薇,许家喜. 大学化学, 2016, 31 (8), 60.
- [4] 邢其毅,裴伟伟,徐瑞秋,裴 坚. 基础有机化学. 第3版. 北京: 高等教育出版社, 2005.
- [5] 王积涛,胡青眉,张宝申,王永梅. 有机化学. 第1版. 天津: 南开大学出版社, 1993.