

图 4.5 $\text{YCH}_2\text{—CH}_2\text{Y}$ 或 $\text{YCH}_2\text{—CH}_2\text{X}$

型化合物各种构象的能量关系示意

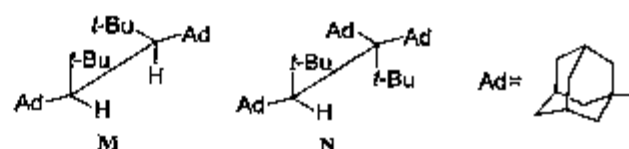
对于正丁烷, ΔE_1 , ΔE_2 , ΔE_3 分别为 4~6, 0.9, 3.4 kcal/mol (17~25, 3.8, 14 kJ/mol)

可以看出丁烷 (L) 或任何其它类似分子的邻位交叉式构象具有手性。这些化合物之所以没有旋光性, 是因为 L 和它的镜像总是等量存在的, 而且快速互变, 无法分离。

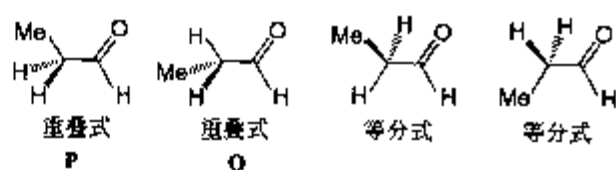
对于丁烷和其它大多数具有通式 $\text{YCH}_2\text{—CH}_2\text{Y}$ 与 $\text{YCH}_2\text{—CH}_2\text{X}$ 的分子来说, 反式构象最稳定, 不过也有例外。一类例外情况是含有强电负性的小原子, 尤其氟和氧的分子。例如 2-氟乙醇^[232]、1,2-二氟乙烷^[233]和三氯乙酸 2-氟乙酯 ($\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCF}_3$)^[234]等分子, 几乎都以邻位交叉式形式存在, 并且像 2-氯乙醇和 2-溴乙醇^[232]等化合物也倾向于采取邻位交叉式。人们猜测这些分子采取邻位交叉式构象是一个更普遍的现象中的一些例子, 这个现象被称为邻位交叉效应, 即相邻电子对或极性键之间最大限度的采取邻位交叉相互作用的趋势^[235]。人们曾认为 2-氟乙醇倾向于采取邻位交叉构象是分子内氢键作用的结果, 但这种说法对像三氯乙酸 2-氟乙酯这些分子就不适合^[236], 事实上对 2-氟乙醇也排除了这种解释。人们研究了 Y—C—C—OX 体系 ($\text{Y}=\text{F}, \text{SiR}_3$) 的 β 取代效应, 发现 C—OX 键有轻微的键长缩短效应, 当 OX 是好离去基时键长缩短的效应最明显。在 β 甲硅烷基取代时也观察到键增长现象^[237]。没有强电负性的小原子的分子中, 有时也会出现类似的现象。例如, 1,1,2,2-四氯乙烷和 1,1,2,2-四溴乙烷这两个分子倾向于邻位交叉式构象^[238], 而 1,1,2,2-四氟乙烷却以全反式构象为主^[239]。同样地, 2,3-二甲基丙烷和 3,4-二甲基己烷也主要采取邻位交叉

式构象^[240], 而 2,3-二甲基丁烷却既不采取邻位交叉式构象也不采取全反式构象^[241]。此外, 溶剂也会起到很重要的作用。例如, 2,3-二甲基-2,3-二硝基丁烷在固态时全部以邻位交叉式构象形式存在, 但在苯中, 邻位交叉式/全反式为 79:21; 在四氯化碳中, 全反式占优势 (邻位交叉式/全反式为 42:58)^[242]。在许多情况中, 由于与溶剂的极性相互作用, 分子 (当 $\text{X}=\text{Y}=\text{OMe}$) 在气态和液态中具有不同的构象^[243]。

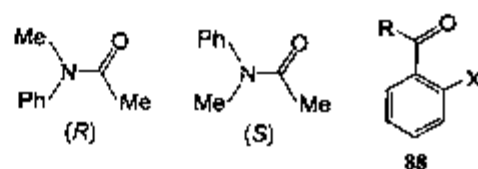
在一种情况下, 一个单脂肪烃—3,4-二(1-金刚烷基)-2,2,5,5-四甲基己烷的两个构象异构体, 被证明足够稳定, 在室温下即可分离^[244]。已获得两个异构体 M 和 N 的晶体, 其结构已被 X 射线晶体法证实 (由于大基团间的相互排斥, 实际二面角不是如图所示的 60°)。



至此所讨论的所有构象均涉及围绕 $\text{sp}^3\text{—sp}^3$ 键的自由转动。含 $\text{sp}^3\text{—sp}^2$ 键化合物的构象也被研究过^[245]。例如, 丙醛 (或其它类似分子) 有四种极限构象, 其中两种为重叠式 (eclipsing), 另两种为等分式 (bisecting)。对于丙醛, 其重叠式构象的能量低于等分式构象, 而重叠式构象中 P 的能量比 Q 低约 1 kcal/mol (4 kJ/mol)^[246]。如前所述 (参见第 76 页), 一些这样的化合物转动得很慢, 足以形成顺反异构, 但是对简单化合物而言, 它们的转动却是很快的。例如, 乙醛的转动能垒比乙烷低约 1 kcal/mol (4 kJ/mol)^[247]。



其它羰基化合物显示出涉及 $\text{sp}^3\text{—sp}^2$ 键的转动, 包括酰胺。在 N-甲基-N-乙酰基苯胺中, 顺式构象 (R) 比反式 (S) 稳定 3.5 kJ/mol^[248]。这是由于两个甲基立体位阻引起的 (S) 的去离域化作用和羰基孤电子对与扭曲了的苯环苯香 π 电子之间的电子排斥作用所引起的^[248]。



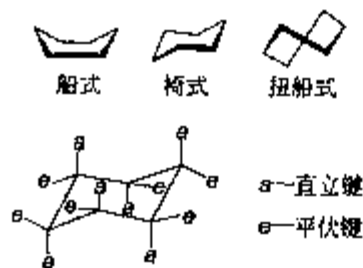
① 原文误为 $\text{sp}^3\text{—sp}^3$ 。——译者注

类似的旋转分析也被应用到甲酰胺衍生物^[249]。已经知道, 硫代甲酰胺的旋转能垒比甲酰胺高, 这可以通过传统的氨基化合物的共振图解释: 因为酰胺形式的共振极限式更适合于硫代甲酰胺^[250]。 α -碳基酰胺的扭转能垒也已有报道^[251]。同样也观察到, 氨基甲酸酯(R_2NCO_2R')围绕C—N键的旋转没有被“溶剂摩擦”(solvent friction), 即溶剂分子长链与氨基甲酸酯的R和/或R'基团长链的相互作用)阻碍, 即使在十六烷和矿物油中也是这样^[252]。

在第63页已提到, 邻位取代的联苯或某些特定芳香族化合物由于围绕C(sp³)—C(sp³)键的转动受阻, 可能出现阻转异构现象。邻位取代基的存在也会影响某些基团的构象。在88中, 当R是烷基时, 如果X=F, 那么羰基单元与芳环在同一平面, 且反式C=O…F构象更稳定; 如果X=CF₃, 反式和顺式构象都是平面形的, 且顺式是优势构象^[253]。当R为烷基时, 存在一个羰基平面与芳环平面正交的构象, 而当R为烷氧基时, 存在两个可互变的非平面构象^[253]。在1,2-二酰基苯分子中, 羰基倾向于扭式构象以减少立体位阻^[254]。

4.5.2 六元环构象^[255]

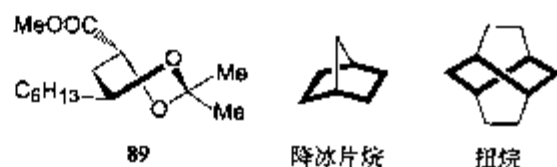
环己烷有两种所有键角是正四面体角的极限构象^[256], 它们是船式构象和椅式构象。这两种构象的环可以认为是折叠环形式。椅式构象是刚性结构, 而船式是柔韧的^[257], 很容易经船式构象转变为较稳定的扭船式构象。扭船式比船式稳定约1.5kcal/mol(6.3kJ/mol), 因为前者有较小的重叠相互作用(参见第90页)^[258]。椅式比扭船式稳定约5kcal/mol(21kJ/mol)^[259]。在大多数含有六元环的化合物中, 其六元环几乎都以椅式构象形式存在, 而船式或扭船式构象只是瞬时的过渡构象。观察椅式构象, 可以看出它的其中六根键和另六根键的指向不同:



在每个碳上总有一根指向上方或下方的键, 而另一根键或多或少处于环“平面”上。指向上方或下方的键叫直立键(axial, a), 另一种叫平伏键(equatorial, e)。各个碳原子上直立键的指向上下交替。如果将单取代环己烷分子冻结在椅式构

象, 那么就会出现异构现象。例如, 会出现取代基在平伏键的甲基环己烷和取代基在直立键的甲基环己烷。但是, 在室温下绝不可能将这些异构体分离^[260]。这也证明了船式或扭船式构象的瞬时存在, 因为如果这两类甲基环己烷无法分离, 就必须发生从一种椅式变成另一种椅式的快速转变(转变过程中所有直立键转变为平伏键, 所有平伏键转变为直立键), 这个过程只有通过船式或扭船式构象才能完成。从一种椅式构象变成另一种椅式构象需要约10kcal/mol(42kJ/mol)的活化能^[261], 在室温下这种转变非常快^[262]。Jensen和Bushweller^[263]通过在低温下操作, 已获得氯代环己烷和三氘代甲氧基环己烷的纯平伏构象异构体的固体和溶液。取代基处于平伏键的氯代环己烷在-160℃溶液中的半衰期是22年。

在有些分子中, 实际上扭船式构象更有利^[264]。在所有的顺-2,5-二叔丁基-1,4-环己二醇中, 氢键稳定了在没有氢键存在时被认为是高能态的构象^[265]。具有1,3-二氧六环结构的89主要以扭船式构象存在^[265]。当然, 在某些二环化合物中的六元环被迫处于船式或扭船式构象, 如降冰片烷(norbornane)或扭烷(twistane)。



在单取代的环己烷中, 取代基通常占据平伏位, 因为直立位的取代基会与3、5位的直立氢发生相互作用, 但是取代基占据平伏位的程度很大程度上取决于取代基的性质: 烷基比极性基团更倾向于占据平伏位, 而烷基占据平伏位的趋势随烷基体积增大而增大。对极性基来说, 取代基的大小似乎不太重要。据报道, 大的HgBr基^[267]和HgCl基^[268]以及小的F原子, 很少或根本没有构象倾向性(HgCl基实际上显示出轻微的直立位优势)。表4.3^[269]列出了各种不同基团由平伏位转变为直立位所需要的自由能近似值(被称为A值)。需是要记住的是, 这些数值随物理状态、温度和溶剂改变而可能有所改变^[270]。

在二取代化合物中, 如果取代基是烷基, 那么一般原则是让尽可能多的基团处于平伏位。至于最多能有几个基团处于平伏位, 则取决于分子本身的构型。在顺-1,2-二取代环己烷中, 必须有一个取代基在直立键, 另一个在平伏键。在反-1,2-二取代环己烷中, 两个基团可以都占据平伏键或都占据直立键。1,4-二取代环己烷的情