

Э. Илиел, С. Вайлен, М. Дойл

ОСНОВЫ Органической стереохимии

ХИМИЯ



БИНОМ

Лаборатория знаний

Э. Илиел, С. Вайлен, М. Дойл

Основы органической стереохимии

Перевод с английского
д-ра хим. наук З. А. Бредихиной

под редакцией
профессора, д-ра хим. наук А. А. Бредихина



Москва
БИНОМ. Лаборатория знаний

Илиел Э.

Основы органической стереохимии / Э. Илиел, С. Вайлен, М. Дойл; Пер. с англ.— М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. — 703 с.: ил.

Фундаментальное учебное издание написано коллективом авторов из США во главе с одним из крупнейших ученых в области органической стереохимии. Энциклопедическая по охвату материала, книга построена очень логично и последовательно. Материал изложен на современном уровне на основе строго определяемых понятий (структура, конституция, конформация, конфигурация, хиральность, энантиомер, диастереомер, группа симметрии и т. д.); в то же время дано представление об основных исторических вехах в становлении стереохимии и об ученых, внесших особенно заметный вклад в ее развитие. Отдельные главы посвящены стереохимии конкретных классов соединений (алкенов, алканов, циклоалканов), хироптическим методам, хиральности молекул, лишенных асимметрических центров. Особое внимание уделено свойствам стереоизомеров и методам (физическим и химическим) их идентификации и разделения.

Для студентов, аспирантов и преподавателей химических факультетов и вузов, а также для широкого круга специалистов-химиков.

Оглавление

Предисловие редактора перевода	5
Предисловие	7
1. Введение	9
1-1. Общий обзор	9
1-2. История	9
1-3. Поляриметрия и оптическое вращение	13
Литература	15
2. Структура	17
2-1. Понятие, систематика, внутренние координаты, изомеры	17
2-2. Конституция	20
2-3. Конфигурация	22
2-4. Конформация	24
2-5. Определение структуры	26
2-6. Расчетные методы определения структуры	30
2-7. Молекулярные модели	35
Литература	36
3. Стереизомеры	39
3-1. Природа стереоизомеров	39
а. Общие положения	39
б. Барьеры между стереоизомерами и остаточные стереоизомеры	43
3-2. Энантиомеры	45
3-3. Диастереомеры	48
а. Общий случай	48
б. Вырожденные случаи	51
Литература	53

4. Симметрия	54
4-1. Введение	54
4-2. Элементы симметрии	54
4-3. Операторы симметрии и точечные группы симметрии	57
а. Точечные группы, описывающие хиральные молекулы	58
б. Точечные группы, описывающие только ахиральные молекулы	61
4-4. Усредненная симметрия	68
4-5. Симметрия и молекулярные свойства	69
а. Вращение поляризованного света	69
б. Дипольный момент	71
в. Число симметрии	72
Литература	73
5. Конфигурация	75
5-1. Определения: относительная и абсолютная конфигурации	75
5-2. Абсолютная конфигурация и ее обозначения	77
5-3. Определение абсолютной конфигурации	85
а. Метод Бийво	85
б. Теоретические подходы	87
в. Изменение морфологии кристалла в присутствии добавок	87
5-4. Относительная конфигурация и обозначения	89
5.5. Определение относительной конфигурации насыщенных алифатических соединений	94
а. Рентгеноструктурный анализ	95
б. Химическое превращение, не затрагивающее связей со стереоцентром атомом	96
в. Методы, основанные на анализе симметрии	97
г. Корреляция с использованием соединений с хиральными центрами двух типов	99
д. Метод квазирацематов	100
е. Химические корреляции, «известным образом» затрагивающие связи с хиральным атомом (см. обзор [32])	100
ж. Корреляция с помощью стереоселективного синтеза с «заведомо известным» стереохимическим результатом	105
з. Хирооптические, спектроскопические и другие физические методы	108
5-6. Заключение: «сетевой» характер стереохимических выводов	108
Литература	109
6. Свойства стереоизомеров и стереоизомерная дискриминация	112
6-1. Введение	112
6-2. Стереоизомерная дискриминация	112
6-3. Природа рацематов	116
6.4. Свойства рацематов и образующих их энантиомерных компонентов	118
а. Введение	118

б. Оптическая активность	119
в. Форма кристалла.	119
г. Плотность и тип рацемата.	120
д. Температура плавления	121
е. Растворимость	125
ж. Давление пара	129
з. Инфракрасные спектры	130
и. Электронные спектры	131
к. Спектры ядерного магнитного резонанса	132
л. Дифракция рентгеновского излучения	133
м. Жидкое состояние и проявления взаимодействия энантиомеров	134
н. Хроматография.	138
о. Масс-спектрометрия.	139
п. Взаимодействие с другими хиральными веществами.	140
р. Биологические свойства.	143
с. Происхождение энантиомерной гомогенности в природе	149
6-5. Определение энантиомерного и диастереомерного состава	153
а. Введение	153
б. Хирооптические методы	156
в. Методы ЯМР, основанные на диастереотопности.	158
г. Хроматографические и связанные с ними методы разделения, основанные на диастереомерных взаимодействиях.	171
д. Кинетические методы	187
е. Разные методы	190
Литература	191
7. Разделение стереоизомеров, расщепление и рацемизация	207
7-1. Введение	207
7-2. Разделение энантиомеров при кристаллизации.	208
а. Отбор кристаллов и сортировка	208
б. Конгломераты	208
в. Избирательная кристаллизация.	212
г. Асимметрическое превращение рацематов и полное спонтанное расщепление.	215
7-3. Химическое разделение энантиомеров через диастереомеры	220
а. Образование и разделение диастереомеров; расщепляющие реагенты	220
б. Принципы и практика расщепления	237
в. Разделение через комплексные соединения и через соединения включения	242
г. Хроматографическое разделение	247
д. Асимметрические превращения диастереомеров	251
е. Общие методы разделения диастереомеров	258
7-4. Энантиомерное обогащение и стратегия расщепления	263
7-5. Кинетическое расщепление	267
а. Теория, стехиометрическое и абиотическое каталитическое кинетическое расщепление	268

б. Ферментативное расщепление рацематов	278
7-6. Различные методы разделения энантиомеров.	284
7-7. Рацемизация	288
а. Процессы рацемизации	289
б. Рацемизация аминокислот	295
Литература	299
8. Гетеротопные заместители и стороны: простереоизомерия и прохиральность	312
8-1. Введение и терминология	312
8-2. Значение концепции простереоизометрии и история вопроса.	313
8-3. Гомотопные и гетеротопные заместители и стороны.	316
а. Гомотопные заместители и стороны	316
б. Энантиотопные заместители и стороны	318
в. Диастереотопные лиганды и стороны	321
г. Концепции и номенклатура	323
8-4. Гетеротопность и ядерный магнитный резонанс	327
а. Основные принципы. Анизотропность	327
б. Использование спектроскопии ЯМР для отнесения конфигурации и дескрипторов простереоизомерии	329
в. Причины анизотропности.	333
г. Конформационно подвижные системы	334
8-5. Гетеротопные заместители и стороны в реакциях, катализируемых ферментами	338
а. Гетеротопность и стереоселективный синтез	338
б. Гетеротопность и реакции, катализируемые ферментами	338
Литература	344
9. Стереохимия алкенов	347
9-1. Структура алкенов и природа <i>цис-транс</i> -изомерии.	347
а. Общие положения	347
б. Номенклатура	348
в. Кумулены.	349
г. Алкены с низкими барьерами вращения и неплоские алкены	350
д. Двойные связи C=N и N=N.	354
9-2. Определение конфигурации <i>цис-транс</i> -изомеров.	356
а. Химические методы	356
б. Физические методы	361
9-3. Взаимопревращения <i>цис-транс</i> -изомеров: положение равновесия и методы изомеризации.	371
а. Положение <i>цис-транс</i> -равновесия	371
б. Методы достижения равновесия	375
в. Направленное <i>цис-транс</i> -взаимопревращение.	375
Литература	380

10. Конформации ациклических молекул	384
10-1. Конформации этана, бутана и других простых насыщенных ациклических молекул	384
а. Алканы	384
б. Насыщенные ациклические молекулы с полярными заместителями или звеньями и аномерный эффект.	391
10-2. Конформации ненасыщенных ациклических соединений и соединений иной природы	396
а. Ненасыщенные ациклические соединения	396
б. Алкилбензолы	403
в. Соединения разных классов	405
10-3. Физические и спектральные свойства диастереомеров и конформеров	407
а. Общие положения	407
б. Дипольные моменты.	407
в. Инфракрасные спектры	408
г. Спектроскопия ЯМР.	410
10-4. Конформации и реакционная способность: уравнение Уинштейна – Холлесса и принцип Кёртина – Гаммета	415
Литература	423
11. Конфигурация и конформация циклических молекул	429
11-1. Стереизомерия и конфигурационная номенклатура циклических соединений.	429
11-2. Определение конфигурации замещенных циклических соединений	431
а. Введение	431
б. Методы, основанные на симметрии	432
в. Методы, основанные на физических и химических свойствах.	433
г. Корреляционные методы	436
11-3. Устойчивость циклических молекул.	437
а. Напряжение	437
б. Легкость циклизации как функция размеров цикла.	440
в. Легкость замыкания цикла как функция природы атомов и заместителей в кольце: эффект Торпа – Ингольда	441
г. Правила Болдуина	442
11-4. Конформационные аспекты химии шестичленных циклических соединений.	444
а. Циклогексан	444
б. Монозамещенные циклогексаны	448
в. Дизамещенные и полизамещенные циклогексаны	456
г. Конформации и физические свойства производных циклогексана	462
д. Конформация и реакционная способность циклогексанов	468
е. sp^2 -Гибридизованные циклогексильные системы	473
ж. Шестичленные насыщенные гетероциклы	481
11-5. Химия других (не шестичленных) циклических соединений	489
а. Трехчленные циклы	489

б. Четырехчленные циклы	490
в. Пятичленные циклы	491
г. Циклы бóльшего размера	494
11-6. Стереохимия конденсированных, мостиковых и каркасных циклических систем	500
а. Конденсированные циклы.	500
б. Мостиковые циклические системы.	510
в. Пропелланы	515
г. Кatenаны, ротаксаны, узлы и ленты Мёбиуса.	516
д. Кубан, тетраэдран, додекаэдран, адамантан и бакминстерфуллерен.	522
Литература	526
12 Хироптические свойства	541
12-1. Введение	541
12-2. Оптическая активность и анизотропная рефракция	542
а. Природа и теория	542
б. Дисперсия оптического вращения	548
12-3. Круговой дихроизм и анизотропное поглощение.	551
12-4. Применения дисперсии оптического вращения и кругового дихроизма	556
а. Определение конфигурации и конформации: теоретические основы	556
б. Классификация хромофоров	557
в. Правила секторов и правила спиральности	560
г. Экситонная хиральность	574
д. Другие применения: индуцированные ДОВ и КД.	577
е. Круговой дихроизм хиральных полимеров	583
12-5. Применение оптической активности	593
а. Поляриметрия	593
б. Эмпирические правила и корреляции: расчет оптического вращения.	601
12-6. Колебательная оптическая активность	605
Литература	607
13 Хиральность молекул, лишенных хиральных центров.	615
13-1. Введение и номенклатура	615
13-2. Аллены.	618
а. Исторический обзор и присутствие в природе	618
б. Синтез оптически активных алленов	620
в. Определение конфигурации и энантиомерной чистоты алленов	621
г. Циклические аллены, кумулены и кетенимины	624
13-3. Алкилиденциклоалканы	625
13-4. Спираны	628
13-5. Бифенилы и атропоизомерия.	630
а. Введение	630
б. Бифенилы и другие атропоизомеры с простой связью sp^2-sp^2 -типа	631
в. Атропоизомерия вокруг простых связей sp^2-sp^3	637
г. Атропоизомерия вокруг связей sp^3-sp^3	639

13-6. Молекулярные пропеллеры.	640
13-7. Гелицены	644
13-8. Молекулы с планарной хиральностью.	647
а. Введение	647
б. Циклофаны.	647
в. <i>транс</i> -Циклоалкены.	649
г. Металлоцены и родственные соединения	650
Литература	651
Предметный указатель.	657