

# 轴手性化合物R/S构型标记的一种简易方法

陈江溪

(厦门大学 材料学院材料科学与工程系, 福建 厦门 361005)

摘要: 旋光异构是有机化学立体异构中一个十分重要的异构现象, 在旋光异构中有一类不含有手性原子的轴手性化合物, 本文提出了一套快速而准确标记该类轴手性化合物R/S构型的简要步骤, 并进行实例分析。

关键词: 立体化学; 旋光异构; 轴手性; R/S构型

中图分类号: K826.13

文献标识码: A

文章编号: 1674-9324(2018)16-0065-02

2,2'-双二苯膦基-1,1'-联萘(图1化合物1, 2, 2'-bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl, 简称BINAP)配体主导的不对称过渡金属催化反应<sup>[1]</sup>获得了巨大的成功, 使得不对称催化合成化学于2001年获得诺贝尔化学奖。此后, 轴手性膦配体得到了广泛的研究与应用。然而, 尽管多数有机化学教科书<sup>[2-4]</sup>均有介绍此类不含手性原子的轴手性化合物, 但是其均未涉及该轴手性化合物R/S标记法, 且亦未给予明确的定义与说明, 这导致大部分有机化学及相关专业的本科生(甚至是研究生)根本不知如何标记轴手性化合物(如上述手性BINAP配体)的R/S构型。因此笔者认为有

必要在有机化学课堂简明扼要地介绍这类轴手性化合物的R/S构型标记法。

## 一、基本概念

立体化学是基础有机化学教学的重要内容之一, 在立体化学教学内容中涉及有机化合物的各种类型的异构体<sup>[4]</sup>, 如构象异构、几何异构、旋光异构(对映异构)等。旋光异构形成的关键在于分子具有不对称性(手性)。在有机化学中, 将未能与其镜像重合的分子称为手性分子。手性分子主要有三类: (I)含手性原子的手性分子; (II)轴手性化合物(含手性轴的旋光异构体); (III)含手性面的旋光异构体。

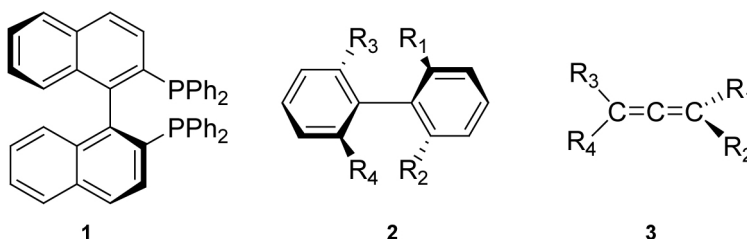


图1 一些常见的轴手性化合物

在教学或实际应用中, 比较重要的轴手性化合物是联苯型化合物2和丙二烯(联烯)型化合物3(图1), 当 $R_1 \neq R_2$ ,  $R_3 \neq R_4$ 时, 化合物2或3没有对称性, 因此, 它们均是手性化合物。根据IUPAC分类法, 该类手性化合物可采用P/M<sup>[5]</sup>来定义其手性, 亦可用R/S标记法<sup>[6]</sup>来命名其手性状态。现实中, 采用R/S标记法命名轴手性化合物已是商业上普遍使用的方法。问题在于, R/S标记法是基于次序规则(Cahn-Ingold-Prelog priority rules)和手性原子的绝对构型标记法。对于联苯型和丙二烯型化合物而言, 其并未含有手性原子, 且其取代基有可能完全一样(如图2, 化合物4有两个NO<sub>2</sub>基团和两个COOH基团), 那么如何来判断其R/S构型?

## 二、轴手性化合物R/S构型标记的简易方法

为了在课堂上有限的时间里, 快速让学生了解并准确地判断其R/S构型, 笔者总结并归纳出以下一套判断步骤(图2A): 首先, 沿轴方向看(图2A框内的空心箭头方向), 可看到前面环上的取代基NO<sub>2</sub>和COOH基团, 后面环上的取代基也是NO<sub>2</sub>和COOH基团。为了区分前面环上的取代基与后面环上取代基的次序, 定义前面环上的取代基在次序上优先于后面环上的取代基。其次, 在Fischer投影式横向写下前面环的取代基, 左边为看到的NO<sub>2</sub>基团, 右边为COOH基团; 同理, 在竖向写下后面环的取代基, 上面为看到的NO<sub>2</sub>基团, 下面为COOH基团, 从而得到Fischer投影式5。再

次,将Fischer投影式5横向上的取代基按次序规则排序,定出对应的次序a和b(其中规定字母对应的次序为 $a>b$ );将竖向上的取代基按次序规则排序,同样定出对应的次序c和d(其中规定字母对应的次序为 $b>c>d$ ),从而得到Fischer投影式6。最后,通过带有次序( $a>b>c>d$ )的Fischer投影式6定出其R/S构型,即为化合物4的构型。因为Fischer投影式6为带有次序的 $a>b>c>d$ 基团,所以可简单地通过“三角形法”<sup>[6]</sup>来快速

和准确地标记出其R/S构型:先去掉最小次序的d,然后观察剩余abc的排向,为逆时针方向S构型,故最终定出化合物4为S构型。该判断方法不仅快速,而且准确,可在课堂上让学生即学即会判断轴手性化合物的R/S构型。此外,观察的方向若是从另一方向沿轴观察的话(图2B框内的空心箭头方向),那是不是得到的构型就相反了?答案是否定的,其构型是不变的!如图2B所示,按上述四个步骤得到的化合物4构型仍为S构型。

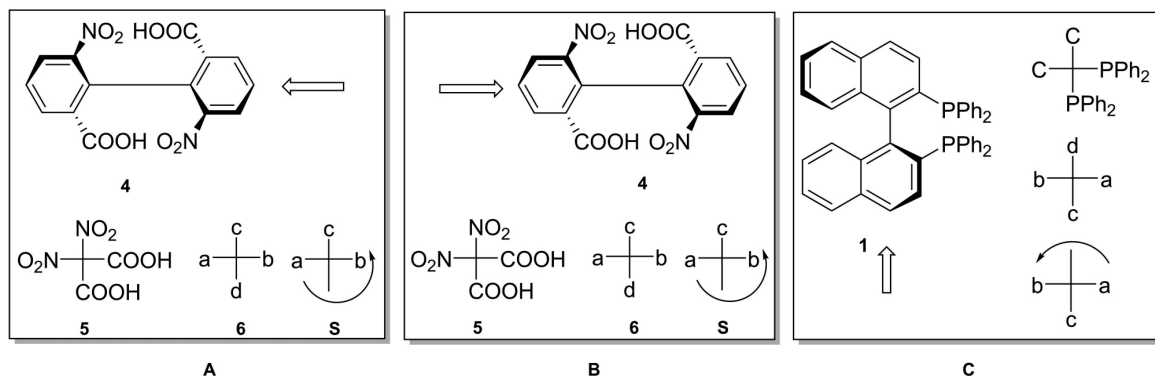


图2 轴手性化合物的R/S构型判断法

基于以上提出的判断步骤,举一个例子,以理解和验证上述的方法。以化合物1为例(图2C),按上述四个步骤:沿轴方向看(图2C空心箭头方向),首先在十字架的横向左边取代基是C,右边取代基是P;竖向上面取代基是C,下面取代基是P。将取代基转化成次序字母abcd后,再去掉d,然后查看abc为逆时针排向,即可得化合物1为S构型。通过实例分析证实,基于上述的四个步骤,在有机化学的课堂上,教师可以非常快速及准确地让学生掌握轴手性化合物的R/S构型判断方法,在实际使用中也可以事半功倍地应用。

### 三、结语

轴手性化合物R/S构型的判断可以先通过空间观察,转化成为带有次序基团( $a>b>c>d$ )的Fischer投影式,再由此Fischer投影式通过去掉最小次序基团d,然后观察abc的顺或逆时针排向。若为顺时针排向,则该

物为R构型,若为逆时针排向,则该物为S构型。该判断方法快速、准确,可让学生在课堂上即学即会。

### 参考文献:

- [1]Miyashita A.,Yasuda A.,Takaya H.,Toriumi K.,Ito T.,Souchi T.,Noyori R.J.Am.Chem.Soc.1980,102(27),7932- 7934.
- [2]邢其毅,裴伟伟,徐瑞秋,裴坚.基础有机化学(第四版)上册[M].北京:北京大学出版社,2017.
- [3]McMurry J.E.Organic Chemistry,8thed,Cengage Learning,2012.
- [4]E.L.伊莱尔,S.H.威伦,M.P.多伊尔.基础有机立体化学.邓并译[M].北京:科学出版社,2005:551- 562.
- [5]Anslyn E.V.,Dougherty D.A.现代物理有机化学[M].计国桢,佟振合,译.北京:高等教育出版社,2009:292- 293.
- [6]韩永生.用“三角形法”快速标定分子的R/S构型——“上下顺R,左右顺S”规则[J].新乡师范学院学报,1983,40(4),49- 64.

## An Easy Way to Label R/S Configuration of Compounds with Axial Chirality

CHEN Jiang-xi

(Department of Materials Science and Engineering, College of Materials, Xiamen University, Xiamen Fujian 361005, China)

Abstract: Enantiomer is an important isomer in stereochemistry. As one of the enantiomers, atropisomer does not contain chiral center. This paper provided an easy way to label R/S configuration of atropisomers with examples.

Key words: stereochemistry; enantiomer; axial chirality; R/S configuration