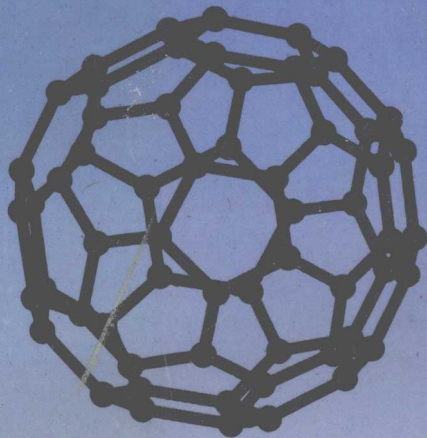
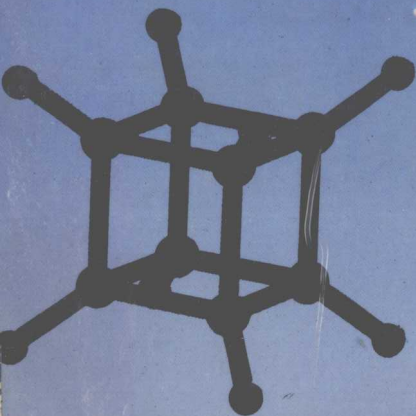


立体化学

——诺贝尔化学奖论题——

〔美〕O·伯特兰 拉姆齐 著
王 锐 沈凤嘉 译
沈凤嘉 王 锐 校



兰州大学出版社

立体化学

——诺奖与化学理论——

【苏林·拉普捷夫 著】

王 强 译 汪成道 校

张凤翥 审 李 哲 校



北京化学工业出版社

立 体 化 学

——诺贝尔化学奖论题——

〔美〕 O. 伯特兰 拉姆齐 著

王 锐 沈凤嘉 译

沈凤嘉 王 锐 校

021.01 化学

化学工业出版社 1980.12 300页 32开 0.80元

810001—1 兰州大学图书馆

兰州大学出版社

(甘)新登字第08号

立 体 化 学

——诺贝尔化学奖论题

1937年

兰州大学出版社

立 体 化 学

——诺贝尔化学奖论题

[美] O. 伯特兰·拉姆齐 著

王 锐 沈凤嘉 译

沈凤嘉 王 锐 校

兰州大学出版社出版

(兰州大学校内)

张掖地区河西印刷厂印刷 甘肃省新华书店发行

开本: 850×1168 毫米1/32 印张: 10.125

1993年11月第1版 1993年11月第1次印刷

字数: 249千字 印数: 1—1000册

ISBN7-311-00667-8/0.92 定价: 7.50元

译者前言

美国东密执安大学的O.B.拉姆齐教授所著《立体化学——诺贝尔化学奖论题》一书，介绍了立体化学研究领域诺贝尔奖得主的生平、重要贡献，并附有获奖研究论文及其评论；揭示了立体化学发展的内在原因；阐述了立体化学诺贝尔奖得主的研究思想是在怎样的科学基础上和历史、社会背景下提出来，以及如何被人们所接受的，从而使读者了解现已接受的立体化学概念的来龙去脉、沿革发展，启迪科技人员的创造性思维。

本书既可作为立体化学课程的教材或教学参考书，又是一本立体化学科学发展史读物。原著按教材体系编排章节，由浅入深，作者把科学性、系统性和趣味性熔于一炉，把概念、术语和沿革发展交织在一起，从而使本书以其独具匠心的编排构思在众多的立体化学书林中独树一帜。

原著由诺贝尔奖得主D.H.R.Barton作序，全书由国际著名立体化学权威、现任美国化学会主席E.L.ElIEL审阅。

鉴于上述特点，为了把本书介绍给更多的我国读者，我们将其译成中文，使读者在学习和研究立体化学中有所裨益，这是译者的目的所在。但由于我们水平有限，加之时间仓促，译文中难免出现不妥甚或错误之处，恳请读者批评指正。

主译者王锐感谢“国家教育委员会留学回国人员工作资助费”的支持。在本书翻译过程中，李静、贾力等参加了部分内容的翻译工作。也曾得到许多友人的热情支持、帮助和配合，谨在此一并致谢。

译者

1993年9月于兰州大学

序

科学工作者们在推进科学前沿的日常奋斗中，经常忽视了他们专业的历史。这是令人遗憾的，因为历史，特别是学术思想的历史，能教给我们许多关于创造性思维的心理。

每一个有机化学工作者承认结构理论的基础重要性。它在构造、构型和构象的概念中显示了出来。阅读每一个这些学术思想起初怎样被提出来、经过讨论、最终被接受的历史记载是迷人的。在每一个事例中，概念需要与大量阐述的实验事实相关联。在每一个事例中，确有许多化学家应该能够提出概念，但实际上只有一两位能做到。

近期一个特殊事例是构象分析。这里，人们不得不问为何构象分析没有更早些被提出来。Hermans及Böeseken关于从二醇成环的工作或者Reeves关于碳水化合物的工作，当然是早期的构象分析，但是，当时整个化学界并没有意识到他们研究论文中的蕴涵。也许，是时间不成熟。构象分析最终被普遍接受是由于在甾体化学中非常需要它，关于可的松的问题几乎一夜间造就了上百位所谓的甾体化学家。与此同时，电子衍射、X—光晶体衍射以及量热和计算熵分析等物理方法已经成熟，有机化学家们相信运用它们所得到的结论是正确的。假如读者认为一切都显而易见，就必须指出在1935—1950年期间的文献中，有两篇出自有威望的科学家之手的权威性的论文，叙述了乙烷的重叠构象比交叉构象稳定；环己烷的船式构象比椅式构象稳定。甚至今天，非常杰出的化学物理学家的文章中仍然混淆构型和构象！

拉姆齐博士写的这本书，清楚、流畅、非常有趣地叙述了有

机化学中立体化学的学说思想的历史。我特推荐这本书，它不仅适用于该门课程的学生，也适用于活跃在有机化学领域里的研究人员。两者均可从对过去的分析中学到许多创造性的思想。

德里克H.R.巴顿

* 译者注。德里克H.R.巴顿，1969年诺贝尔化学奖获得者，现在美国得克萨斯A&M大学化学系。

总 编 前 言

从1901年起，诺贝尔化学奖几乎每年颁奖一次，被授奖的论文差不多涉及到了化学学科的每一个领域。《诺贝尔化学奖论题》将概述被授予诺贝尔化学奖的每一个领域的历史，并特别着重描述获奖者个人生平和工作情况。通过这种方式，本套文集也将描述化学的整个历史，它收集了每个诺贝尔奖桂冠得主所发表的最有代表性的论文中的一篇，将其重印（英文版），并加以评论，把它穿插于获奖者们的生平和工作加以描述，以及结合科学史进行大略描述，有可能的话，还要追溯到古代的埃及、巴比伦和希腊。本文集也展望了未来可能发展的趋势。

本文集中的内容也足以使非本专业的人理解，本文集的目的是使尽可能多的读者尽可能地认识和熟悉化学领域各个方面发展中存在的问题。每一本书都力图使考虑的特定的题目有一个通俗易懂的概况，正文不会被接二连三的注脚和参考文献所打断。

首先，本套文集并不是针对专业历史学家的，而是针对化学家、研究工作者和那些想了解当今一个或多个化学领域的历史背景的非专业人员。化学专业的学生和搞研究的史学家或社会学家——他们都广泛地集中注意化学这门自然科学中最引人入胜的学科之一，都能从该套文集中学到广博的历史知识，该知识构成了人类通史的一部分，它也可用来研究化学和社会之间总体上的相互关系。本书作者都是著名的化学史专家或有着殷实历史知识的化学家。在这些化学家中，偶尔也有诺贝尔奖获得者。许多诺贝尔奖获得者对本文集的许多书写了序言。

对书中的某些部分，必要的化学知识是需要具备的，例如分

子式的读法。因此，为满足非化学专业人员的需要，我们在书后附有术语释意，读者可通过它来修正和扩充自己的化学知识。书后还附有大事年表和详细的参考书目。

编者的目的就是要使读者对一个化学家的研究工作——有时是导致对人类最伟大发现的工作——的特殊经历有一个清晰的了解。我们不仅要把注意力集中于化学史的主要事件上，而且应该了解也是普通凡人的这些化学家的生活和使他们有所发现的环境。读者想要知道这些历史性发展的社会背景，就必须对本书所提供的内容有所了解。本套文集还企图捕获那些不被专家们统治的领域里的智慧火花，这一领域已被证实，对所有具有雄心壮志，探索最高境界的人来说是进行知识探险的宝地。

我们殷切希望本文集的每一本书都能实现以上所说的作用和目标。

J.W. 范 施普伦斯

于海牙

作者自序

Od Hassel和Derek H.R. Barton共同荣获1969年诺贝尔化学奖以及John W. Cornforth和Vladimir Prelog共同荣获1975年诺贝尔化学奖是立体化学史上的重要转折点。为了了解这些获奖研究的重要性,本书的大部分内容阐述了从十九世纪中叶到二十世纪五十年代立体化学的发展,并强调了这一时期立体化学研究所经历的重要变革。后面几章讨论了这种变化的本质,并试图展望未来的立体化学研究。第一章包含了诺贝尔奖获得者的传记和其它信息,以便读者能更全面地欣赏。随后的四篇关键论文,对仅具有初步立体化学基础的读者可能希望读完其余章节再读这些论文。

最初几章讨论了一些十九世纪早期进行的理论和实验的研究。这些研究最终导致了J.H. Van't Hoff和J.A. Le Bel在1874年同时提出了学说,可以认为那一时期标志着立体化学的诞生,或许这一时期与沿革史实有出入,但似乎1874年确实标志着化学史上无前例进步的开始,其重要性可与1858年August Kekulé和A.S. Couper引入价键理论相提并论。由Hassel、Prelog和Barton在五十年代初期发表的论文引起的变化是很巨大的,但不是史无前例的,这从他们的学说思想被接受的情况就能看出其差异。特别是Barton的学说几乎被大批化学家立即采用和开发。相反, Van't Hoff和Le Bel的学说最初人们漠然置之,有时甚至持有敌意。在这种情况下,似乎没有足够数量的杰出化学家感兴趣Van't Hoff和Le Bel的学说所指出的问题。全书中,我集中阐述了立体化学的内在发展,除讨论了涉及到生物合成反应的

立体化学研究外，仅肤浅的涉及立体化学对其它领域如生物化学和无机化学研究所产生的影响。

书中章节次序的编排可能会使科学史家有些不方便，原因是本书的第二个目的是介绍给读者一些立体化学的基本概念和术语。虽然假设读者无论在化学还是在化学史方面都没有广博的基础，但希望这些领域的专家对这本书也不无兴趣。

本书的初稿是在1973~1974年离开东密执安大学的休假年里写成的。非常感谢此间大学的支持。我在英国停留期间，里丁大学慷慨提供了图书馆资料和研究设备。我要感谢 Andrew Gilbert, Neil Isaacs, Ernest Halberstadt, Derek Bryce-Smith, George Esselmont 和 Jim Irwin 等教授们的鼓励和帮助，从而使我初访英国非常愉快。

我要特别感谢 Ernest L. Eliel 教授的鼓励，他花费了大量时间审阅本书初稿并提出了许多宝贵意见。我还要感谢我的妻子 Patricia 的不断的支持和鼓励。

O. 伯特兰 拉姆齐

1981年6月于美国东密执安大学化学系

致 谢

感谢下列诸位及版权所有允许重印下列有关材料:

Professor Odd Hassel, Dr Kenneth Hedberg and John Wiley & Sons, Inc., for the English translation of 'The cyclohexane problem', in N.L. Allinger and E.L. Eliel (eds), *Topics in Stereochemistry*, Vol. 6, pp. 11-12 (Wiley-Interscience, New York, 1968); Sir Derek Barton, F.R.S., and Birkhauser Verlag (Basle, Switzerland) for 'The conformation of the steroid nucleus', *Experientia* 6, 316-320 (1950); Professor Vladimir Prelog and the Royal Chemical Society for 'Newer developments of the chemistry of many-membered ring compounds', *Journal of the Chemical Society* 420-428 (1950); Sir John Comforth, C.B.E., F.R.S. and Macmillan Journals Ltd for 'Asymmetric methyl groups, and the mechanism of malate synthase', *Nature (London)* 221, 12-13 (1969); Mr William Graham and the Society of Chemical Industry (London) for the Letter to the Editor, from *Chemistry and Industry* p. 1533 (25 August 1962); Professor John T. Edward and the Society of Chemical Industry (London) for Fig. 130, from *Chemistry and Industry* p. 354 (26 March 1955); Professor Robert E. Lyle and the Division of Chemical Education, American Chemical Society, for Fig. 131, from *Journal of Chemical Education* 50, 655-656 (1973); Punch Publications Ltd for Fig. 132, from *Punch* p. 69 (16 September 1959).

目 录

序.....	(1)
总编前言.....	(3)
作者自序.....	(5)
致谢.....	(7)
第一章 Odd Hassel, Derek H.R.Barton, Vladimir Prelog和John W.Cornforth的重要论 文.....	(1)
传记和对论文重要性的评论.....	(1)
O.Hassel, “环己烷问题”.....	(10)
Derek H.R.Barton, “甾体化合物骨架的构 象”.....	(17)
Vladimir Prelog, “多元环化合物化学的新 发展”.....	(29)
John W.Cornforth, “不对称甲基, 以及苹 果酸合成酶的机理”.....	(45)
第二章 物质的早期几何概念.....	(52)
第三章 价键和化学结构.....	(61)
第四章 光学活性和立体异构现象.....	(81)
第五章 立体化学的起源: J.H.van't Hoff和 J.A.Le Bel的贡献.....	(94)
第六章 加成和消除反应的立体化学.....	(111)
第七章 取代反应的立体化学.....	(121)

第八章 对称, 不对称, 手性	(130)
第九章 分子构型的指定	(136)
第十章 非碳手性中心的研究	(144)
A. 三价氮	(144)
B. “五价”氮	(148)
C. 其它杂原子	(156)
第十一章 三价碳类化合物的立体化学	(159)
A. 正碳离子	(160)
B. 碳“自由基”	(163)
C. 负碳离子	(164)
第十二章 单键的旋转能垒和位阻效应	(166)
A. 旋转能垒	(166)
B. 空间位阻	(168)
C. 阻转异构化合物	(172)
第十三章 环状化合物的立体化学: 早期历史	(178)
第十四章 构象分析的起源和发展	(198)
A. 非环化合物	(198)
B. 环状化合物	(205)
第十五章 不对称转换	(217)
第十六章 最近的一些发展和对未来的展望	(225)
A. “化学的奇特性”	(225)
B. 生物立体化学	(239)
附录A 立体化学发展史上的大事和出版物年表	(252)
附录B 术语	(261)
附录C 立体化学拾趣	(268)
附录D 补充读物	(280)
主题索引	(287)
人名索引	(297)

1800年以前，由于绕单键的旋转，分子在三维空间中可能的排布。

第一章 Odd Hassel, Derek H. R. Barton, Vladimir Prelog和John W. Cornforth的重要论文

传记和对论文重要性的评论

大，1969年奥斯罗大学的奥德·哈塞尔（Odd Hassel）和帝国科技大学（伦敦）的德里克·H.R.巴顿（Barton）由于发展和应用化学中构象的原理而共同荣获了诺贝尔化学奖。构象一词可定义为：由于绕单键的旋转，分子在三维空间中可能的排布。

构象这一概念在当今有机化学论述中已必不可少，但在二十世纪中期要恰当评述引入这一概念的深远影响和重要性或许是困难的。1950年Barton在期刊《实验》上发表的论文引起了立体化学研究方向的巨大转变，他运用以前有关分子构象的物理化学研究所取得的成果，解释了分子的构象是如何决定它的某些物理和化学性质的。这种对结构与性质的关系的研究，就是构象分析。很多化学家把构象分析在化学研究中的出现看作自1874年范德霍夫（Van't Hoff）和李·贝尔（Le Bel）理论之后立体化学最重大发展的标志。1950年以前，立体化学主要集中于立体异构现象的研究。通过对一特定化合物——环己烷结构研究的过

程,我们可以看到立体化学研究所发生的变化。与环状化合物结构和构象有关的研究的发展史将在第十三章和十四章详细地叙述。

1890年以前,普遍认为环己烷的六个碳原子构成一个平面六边形。这种观点主要是受了“张力”(Baeyer)理论的影响。1890年H. Sachse对此观点提出异议,根据四面体碳的模型,他展示了两种无张力的环己烷的存在方式,一种是较稳固的椅式构象,另一种是易变的船式构象。其他的一些化学家着手通过试验来验证Sachse假设的正确性,但没有得到结果,这使得Sachse的观点沉默了近30年。1918年E. Mohr重新提出了这个假设,他说明了为什么大量双环和三环烃类化合物的存在形式不能用平面结构来解释。在论文中,他提出多平面环己烷环可由双环碳氢化合物十氢萘有两种可分离的异构体来予以证明。尽管W. 休克尔在七年后就能合成两种十氢萘异构体,但很多化学家仍不愿接受简单的单环会是多平面这一观点。当然用本世纪二三十年代可使用的化学方法来解决这个问题只能得到一个模棱两可的结果,大多数有机化学家继续使用平面结构的环己烷模型,因为这种模型可以令人满意地解释当时已知的一些立体异构体。物理化学的研究产生了更多有说服力的证据,证明多面体的理论是正确的。Odd Hassel在挪威的研究工作对化学家们关于环己烷结构观点的转变起到了关键作用。

Odd Hassel于1897年5月7日生于挪威的克里斯蒂那亚(今奥斯罗)。1920年毕业于当地的大学,化学是他的主修课,同时,他还学习了数学和物理,1924年于柏林大学获得哲学博士学位。就是在此期间,他掌握了X—射线光谱技术,1925年起,他一直在奥斯罗大学工作。1934年,他首任物理化学系的系主任。大约从1930年开始,Hassel用偶极矩测定和X—射线衍射光谱研究了环己烷及其衍生物的结构,然而这些方法的应用性很有限,而且偶极矩的测量并不能确切地确定化合物的结构,例如在

第十四章中所讨论的，偶极矩的观测只能排除分子以某种构象存在的可能性，但不能决定何种构象是实际存在的，以及不同构象间的平衡浓度是多少。



照 1 Odd Hassel

尽管X—射线提供了更多的结构方面的信息，但它的局限性是只能用于固态的化合物。1938年Hassel通过气相中环己烷及其衍生物的电子衍射测量得到了较完整的结构方面的信息。Hassel的早期工作经常在德文期刊上发表，但随着二次大战的爆发，他开始在较小名气的挪威期刊上发表文章，因此他于1943年发表的一篇最重要的文章过了很长时间才为物理化学家们所知。这里我们把它翻译过来，以便阅读。这篇文章总结了他所得到的环己烷主要以椅式构象存在的证据。在单取代的环己烷衍生物中，取代基可以位于两种位置（平伏键和直立键）中的一种，这两种存在方式可以通过环的迅速翻转而相互转变，而取代基处在平伏键的构象较稳定。

这篇论文发表后不久，Hassel被挪威纳粹逮捕，1944年他被