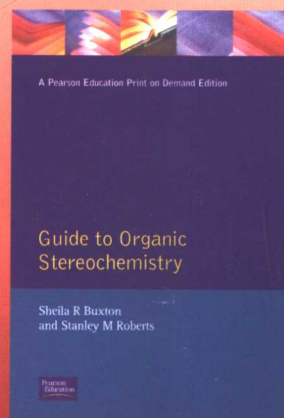


国外名校名著

有机立体化学导论

Guide to Organic Stereochemistry

[美] 希利亚 R.巴克斯顿 斯坦利 M.罗伯茨 著
Sheila R. Buxton Stanley M. Roberts
宋毛平 等译



 化学工业出版社

国外名校名著

有机立体化学导论

Guide to Organic Stereochemistry

[美] 希利亚 R. 巴克斯顿 斯坦利 M. 罗伯茨 著
Sheila R. Buxton Stanley M. Roberts
宋毛平 等译



化学工业出版社

· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

有机立体化学导论/[美] 巴克斯顿 (Buxton, S. R.),
罗伯茨 (Roberts, S. M.); 宋毛平等译. 北京: 化学
工业出版社, 2006. 6

(国外名校名著)

书名原文: Guide to Organic Stereochemistry
ISBN 978-7-5025-8940-0

I. 有… II. ①巴…②罗…③宋… III. 有机化学:
立体化学 IV. O641.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 067601 号

Guide to Organic Stereochemistry/by Sheila R Buxton and Stanley M Roberts
ISBN 0-582-23932-X

Copyright©1996 by Addison Wesley Longman Limited. All rights reserved.

Authorized translation from the English language edition published by Pearson Education Limited.

本书中文简体字版由 Pearson Education 出版公司授权化学工业出版社独家出版发行。
未经许可, 不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分。

北京市版权局著作权合同登记号: 01-2005-1210

国外名校名著

有机立体化学导论

[美] 希利亚 R. 巴克斯顿 斯坦利 M. 罗伯茨 著

宋毛平 等译

责任编辑: 宋林青

文字编辑: 陈 雨

责任校对: 边 涛

封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社出版发行

(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

购书咨询: (010) 64518888

购书传真: (010) 64519686

售后服务: (010) 64518899

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京云浩印刷有限责任公司印刷

三河市前程装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 15¼ 字数 275 千字

2007 年 1 月第 1 版 2007 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 978-7-5025-8940-0

定 价: 38.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

序

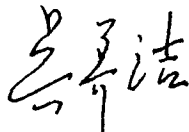
有机化合物的特点之一就是存在有异构现象。按照产生异构原因的不同可以分为构造异构和立体异构,前者是由分子中原子或基团连接顺序的不同引起的,后者是由分子内原子或基团空间伸展方向的不同引起的,立体异构是有机化学研究领域中最绚丽多彩的内容。

立体化学的产生与发展几乎与有机化学同步,迄今已有近 200 年的历史。1801 年法国矿物学家 Haüy 首先注意到水晶晶体显示有半面现象,那时科学界已经注意到晶体结构的不对称性。随后法国物理学家 Malus 和 Biot 先后发现水晶晶体可以引起平面偏振光的旋转,认为偏振光的偏振面旋转是由晶体结构引起的。1848 年法国微生物学家 Louis Pasteur 发现平面偏振光通过酒石酸钠铵盐溶液时有旋光现象,表明引起平面偏振光旋转的原因是分子结构。1874 年 J. H. van't Hoff 和 J. A. Lebel 分别提出有四个单键的碳原子具四面体结构,四面体结构是分子非对称性和旋光的基础,分子结构的不对称性是产生旋光现象的原因,分子的光学活性现象是分子非对称性的象征。J. H. van't Hoff 和 J. A. Lebel 的工作标志着立体化学理论体系的建立。

Sheila R. Buxton 教授和 Stanley M. Roberts 教授所著的《Guide to Organic Stereochemistry》是一本优秀的学术著作,本书的内容从简单分子的三维结构一直拓展到前列腺素 $F_{2\alpha}$ 的全合成,围绕着有机化合物与生物大分子的立体结构这一主题,不仅着重介绍了各类化合物的立体异构现象和产生立体异构的原因,而且对主要有机化学反应的立体化学特征进行了较为详细的论述,同时还对手性化合物的制备、拆分和分离技术作了介绍,内容由浅入深、条理清晰。

宋毛平教授等的译文流畅、表达准确、清晰,不仅如实反映了原著的内容和理论体系,而且反映出原著的学术特色,便于读者理解、阅读,为从事有机化学、药物化学、化学生物学以及天然产物化学学习的本科生和研究生提供了一本很好的教材。

中国科学院院士



2006 年 5 月

译者前言

立体化学遍及化学的所有领域。从简单的甲烷分子到复杂的生物大分子，其各种性能与自身的立体构型密切相关。因此，掌握立体化学知识是理解和研究所有化学问题的关键。

S. R. Buxton 教授和 S. M. Roberts 教授是国际上有机立体化学研究领域的知名学者，我在美国学习期间发现了他们所著的《Guide to Organic Stereochemistry》是许多学者手边必备的参考书。认真阅读后发现该书是一本知识点丰富、内容系统，覆盖了有机立体化学各个方面内容的学术专著。特别适合化学、生命科学等领域的本科生、研究生和研究者使用。

该书从最基本的立体化学知识谈起，由易到难。无论是有机立体化学的入门者，还是研究者都很容易被书中的内容所吸引。本书从甲烷的分子结构入手，使读者首先了解有机立体结构的概念，然后，通过对单手性有机化合物的立体结构分析介绍了手性的概念，随后依次介绍含两个或两个以上手性中心的有机化合物、轴手性化合物、螺旋手性化合物，并且对各种常见有机反应的立体化学特征进行了详细的分析和讨论。最后对立体控制在不对称合成中的应用进行了详细的介绍，并且以前列腺素 $F_{2\alpha}$ 的化学全合成为例，使读者认识手性助剂和手性催化剂在现代有机合成中的应用。

该书最为显著的特点是：

- 内容详实，全面介绍了有机立体化学中容易混淆的基本概念和命名原则；
- 内容跨度大，从最简单的有机化合物入手，一直延伸到有机立体化学研究的前沿领域；
- 图表数据充分，460 个清晰的图表使读者可以更直观地了解丰富的立体化学知识；
- 对各种分析方法的介绍更适合于研究经验还不十分丰富的读者使用；
- 每章的练习题和习题解答非常方便初学者检查自己对学习内容的掌握。

参加翻译工作的有宋毛平（第 1、2 章），毛璞（第 3、4、5 章），廖新成（第 6、7、8 章），张雁冰（第 9、10、11、12 章），龚军芳（第 13、14、15、16 章）。郑州大学化学系的许多研究生也为翻译工作做出了很大贡献。非常感谢吴

养洁院士对本书翻译给予的指导，并为本书作序。

由于译者才疏学浅，加之时间仓促，疏忽或差错之处在所难免，敬请读者不吝指教。

译者
于 2006 年 6 月

原著前言

立体化学是最重要的科学概念之一，也是化学领域中最难掌握的内容之一，它的重要性不但表现在化学学科上，而且表现在生命科学的许多方面，要想很好地理解立体化学及其影响，你必须能够在三维空间中思考立体结构并能把它视觉化，而且要非常熟悉繁杂多变的专业术语。

《Guide to Organic Stereochemistry》不打算成为综合性的教材，但是我们编写这本书的目的是为了给初学者逐步的指引，并且提供一些立体化学是怎样应用于合成路线的确定及推测一些反应结果的知识。

前几章适合化学专业低年级学生学习，其中可能也涉及一些适合生物化学或医学专业学生学的内容，理解立体化学及其作用对这两个专业很有必要，但不能过于复杂。这几章包含了有机分子不同手性特征的区别和确定，仅仅是普通化学所需要的知识水平前提下的内容，不需要任何立体化学的初步知识。

中间的章节更多地定位于化学专业高年级学生，这些章节涉及对立体化学模型的预知能力、Cram 规则的实例和更高深的立体化学专业术语，诸如主结构、立体选择性等，对内容的理解变得更加重要。

经过思考，我们决定在最后的章节讨论一些更难更需要想象力的立体化学中不对称合成的内容，在最后一章中我们举例说明了这些知识是如何用于合成两种复杂的、手性的天然化合物的，因为低年级化学专业研究生可能对此很感兴趣，所以这些内容更多带有研究论文的风格。

如上所述，《Guide to Organic Stereochemistry》不打算涵盖所有内容，对有兴趣进一步了解此领域内容者，我们大力推荐 Eliel 和 Wilen 合著的优秀教材《Stereochemistry of Organic Compounds》。

不管读者的专业水平如何，我们极力倡导读者在阅读本书时使用分子模型实物。实物模型代表了手性分子，比较立体异构模型间的不同对正确理解立体化学是有帮助的。在平面的二维空间内是不可能形象表现出一些结构的，当用三维模型来表示时能起到惊人的效果。在本书的编写过程中，我们创作了大量的不同模型，我们认为，从经济性和有效性考虑，Darling 模型是最好的。但是即使是最基本的廉价的模型如轨道模型，对理解也是有帮助的。

最后，每章中都附有大量的问题。有些问题涉及的知识点可能在文中没有举例说明。提出这些问题的目的是使读者通过本书中学到的知识推断答案，因此试着解答这些问题显得很重要。

这里感谢在编写本书过程中给予我们帮助和鼓励的人。关于实验工作（Mosher 酯的制备、比旋光度的测定和 NMR 谱图的测定），我们要感谢 Vladimir Sik 博士和 Richard Hufton 博士。我们还要感谢 Gordon Read 博士、Brian Ridge 博士、Elena Lasterra 博士、Alex Drake 博士、Mark Baird 教授、Don Bethell 教授、Wes Borden 教授、Kathryn Wright 女士、Alison Murphy 女士、Stephen Hermitage 先生、Nazir Bashir 博士、Thierry Guyot 先生、Pierre Kary 先生、David Varley 先生和 Daniel Watson 先生阅读了全部或部分手稿。特别感谢 Milos Hudlicky 教授和 Howard Maskill 博士给我们提供的大量意见和建议。

某些蛋白质的晶体结构图片是由 Jenny Littlechild 博士（Exter 大学）友情提供的，Pasteur 研究所（巴黎）提供了 Louis Pasteur 的笔记本和模型的照片（图 7-9）。

Ray Abraham 教授、Andrew Carnell 博士、Rick Cosstick 博士、Ian O'Neil 博士和 Dick Storr 博士在文章的校对上给予了帮助。May-Britt Nielsen 女士、Pierre Kary 先生、Stephen Hermitage 先生和 Daniel Watson 先生在索引的编制中给予了大力帮助。

Sheila R. Buxton
Stanley M. Roberts
1996

原 著 序

小到分子大到宏观世界，所有的一切都存在于三维世界里。没有什么比三维空间对有机化学更重要了。在三维空间中研究的化学叫做立体化学。1860 年 Pasteur 给出了他关于酒石酸结构的著名论述，由此给这个研究领域以新的生命。立体化学迈出的重要一步是 van't Hoff 和 Le Bel 的工作，他们认为碳原子形成的四个共价键具有四面体结构，这为现代立体异构概念奠定了基础。但是一直到最近，对有机分子结构的研究才使有机化学领域离开了平面范畴——化学刊物显示的总是分子的二维结构，把时间因素也加入到三维几何空间。

在 20 世纪 90 年代，立体化学遍布有机化学领域的每个角落，很显然，没有足够扎实的立体化学知识去研究这些领域都是不可能的。但是立体化学中的原理方法——构型、构象、对映异构现象、非对映异构现象、不对称合成、手性助剂等——已经不足以激励有机化学家。事实上，立体化学及其有关结论肯定是许多在其他方面突出的同学对即便是介绍性的有机化学也感到很难的原因之一。由于这个学科的发展，介绍性课程上讲授的基本原理和这些原理在专业教材、综述性论文、原始研究论文中复杂的运用之间的空白变得越来越宽。

由 Roberts 和 Buxton 编写的这本书大胆地迈进这一空白，为学生提供了一个桥梁。它帮助学生从介绍性水平过渡到明白立体化学原理及应用图解的真实世界，通过举例说明立体化学的原理及其运用。十六个简单易读的章节带领学生从甲烷的形状通过复杂和美丽的酶世界最后到达不对称合成的优雅领域。这本书写出了立体化学的重要性和充满活力性。在 Roberts 和 Buxton 编写的这本书的帮助下，勤奋的同学将会惊奇于他们看到的另一个新领域，因为立体化学开始呈现在他们面前。

Dennis P. Curran
Distinguished Service Professor of Chemistry
University of Pittsburgh
July 1996

目 录

第 1 章 简单分子的结构	1
1.1 甲烷	1
1.2 杂化	1
1.3 乙烯和乙炔	2
1.4 含杂原子的分子	4
1.5 构象	7
1.5.1 乙烷	7
1.5.2 丁烷	8
1.5.3 不对称取代烷烃	9
1.6 环状分子的构象	10
1.6.1 环己烷	10
1.6.2 含取代基的环己烷	11
1.6.3 环己烯和环己酮	13
1.6.4 小环	13
1.6.5 环丙烷	14
1.6.6 多环化合物	15
1.6.7 杂环体系	15
问题答案	16
第 2 章 含不对称取代四面体中心的分子的手性	17
2.1 具有一个立体中心的手性分子：对映异构体	18
2.1.1 光学活性	18
2.1.2 比旋光度	18
2.1.3 外消旋体	19
2.2 具有两个立体中心的手性分子：非对映异构体	20
2.2.1 对映异构体与手性试剂的反应	20
2.2.2 Cahn-Ingold-Prelog (CIP) 次序规则	21
2.3 假不对称中心和内消旋化合物	24

2.3.1 内消旋化合物	24
2.3.2 假不对称中心	25
2.4 前手性中心	26
2.4.1 前-R, 前-S	27
2.5 对称轴	28
2.6 立体分子在二维空间的书写方式	29
问题答案	29
第3章 氨基酸及一些简单碳水化合物的命名和立体化学	31
3.1 立体化学结构的书写方式: D 和 L 标记法, Fischer 投影式	31
3.2 含四个碳原子的碳水化合物及酒石酸的命名和立体化学	33
3.3 含五个碳原子和六个碳原子的碳水化合物	34
问题答案	41
第4章 缺少手性碳原子的手性体系	43
4.1 点手性	43
4.1.1 叔胺和膦	43
4.1.2 氧化膦, 氧化胺和亚砷	44
4.2 轴向手性	45
4.2.1 丙二烯	45
4.2.2 联苯和联萘	47
4.3 螺旋结构	48
4.3.1 多核苷酸	50
4.3.2 聚氨基酸	51
4.3.3 联芳和丙二烯	52
问题答案	54
第5章 化学键旋转受限引起的立体异构: 顺-反异构	55
5.1 环状化合物的立体化学	55
5.1.1 顺反异构体的命名	55
5.1.2 外型-内型, 顺式-反式命名法	58
5.2 双键的立体异构	59
5.2.1 E, Z 命名法	59
5.2.2 部分键序的结构	62
5.3 顺-反异构、对映异构和非对映异构	63

5.4 含氮化合物的顺反异构	64
问题答案	65
第 6 章 立体异构体混合物组成的测定、组分的分离及其鉴定	67
6.1 立体异构体组成的测定	67
6.1.1 NMR 谱	67
6.1.2 NMR 和异构率	70
6.2 异构体的拆分	76
6.3 立体异构体的结构表征	78
6.3.1 核磁共振谱	78
6.3.2 光学活性	80
6.3.3 X 射线单晶衍射	81
6.3.4 Cotton 效应	82
问题答案	86
第 7 章 外消旋化和手性拆分——手性或近手性中心的一些转变	89
7.1 外消旋化	89
7.2 外消旋化合物的拆分	92
问题答案	97
第 8 章 羰基化合物的反应	99
8.1 羰基	99
8.2 亲核试剂对非环羰基化合物的进攻	102
8.2.1 Cram 规则	102
8.2.2 Felkin-Ahn 规则	103
8.3 羰基上亲核反应的闭合效应	105
8.4 羟醛缩合反应	105
问题答案	107
第 9 章 烯烃合成反应的立体化学	109
9.1 消去反应	109
9.2 Wittig 和相关的反应	115
9.3 砜的反应	118
问题答案	119
第 10 章 烯烃的主要反应	121

10.1 溴化反应	121
10.2 与四氧化锇的反应	127
10.3 环氧化反应	128
10.4 烯炔与碳烯的反应	130
问题答案	131
第 11 章 重要的周环反应	133
11.1 Diels-Alder 反应	133
11.2 烯炔和乙烯酮的环加成反应	139
11.3 电环化反应	140
问题答案	144
第 12 章 经过活性中间体的环化反应	147
12.1 分子内的亲核反应	147
12.2 涉及碳正离子的环化反应	151
12.3 自由基环化反应	152
问题答案	154
第 13 章 聚合物的立体化学	157
13.1 合成聚合物	157
13.2 蛋白质	158
13.3 碳水化合物	164
13.3.1 核酸	166
问题答案	169
第 14 章 立体化学和有机合成	171
14.1 引言	171
14.2 使用手性池中的原料	172
14.3 采用经典的拆分技术	177
问题答案	182
第 15 章 不对称合成	185
15.1 手性辅剂	185
15.1.1 羰基铁作手性辅剂：甲硫丙脯酸的合成	186
15.1.2 杂环作手性辅剂：丙酸的烷基化和羟烷基化	187

15.1.3 樟脑衍生的手性辅剂: Diels-Alder 反应	191
15.2 手性试剂	192
15.2.1 不对称硼氢化反应	192
15.2.2 与氢化铝锂和硼氢化钠有关的手性还原剂	194
15.3 手性催化剂	195
问题答案	203
第 16 章 前列腺素 $F_{2\alpha}$ 和 compactin 的不对称全合成	205
16.1 前列腺素 $F_{2\alpha}$ ($PGF_{2\alpha}$) 的合成	205
16.1.1 $PGF_{2\alpha}$ 中间体的经典拆分	206
16.1.2 用手性辅剂和光学活性试剂	208
16.1.3 用“手性池”中的天然产物作起始原料合成 $PGF_{2\alpha}$	210
16.1.4 用酶作手性催化剂合成前列腺素片断	210
16.2 compactin 的合成	213
问题答案	217
附录 1	219
附录 2	219
索引	221

第 1 章 简单分子的结构

1.1 甲烷

碳氢化合物甲烷是最简单的有机分子，它含有 4 个等价的碳氢键。通过各种光谱方法已确定它具有规则的正四面体结构（图 1-1），碳原子在四面体的中心，氢原子占据 4 个顶点。

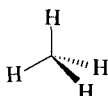


图 1-1

分子的结构由组成原子的核外电子决定，包括参与成键的电子和不成键的电子。表 1-1 给出了有机化学中经常遇到的一些原子的电子排布。假如我们认为碳原子的基态电子排布是 $1s^2 2s^2 2p^2$ ，那么甲烷的正四面体结构是不规则的。3 个 $2p$ 轨道 ($2p_x 2p_y 2p_z$) 最多可容纳三对自旋相反的电子，然而根据 Hund 规则，当有 3 个或少于 3 个 p 电子时，将不会自旋成对，对于碳原子来说，有 2 个 $2p$ 电子，2 个 $2p$ 电子各占据一个 p 轨道。这样看来碳原子应该是二价的（因为它看起来只有两个可以形成共价键的电子），但是根据碳原子化学我们知道实际上它是四价的，就像在甲烷中一样。

表 1-1 某些原子的核外电子排布

原 子	核外电子排布	原 子	核外电子排布
H	$1s^1$	O	$1s^2 2s^2 2p^4$
C	$1s^2 2s^2 2p^2$	P	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$
N	$1s^2 2s^2 2p^3$	S	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

1.2 杂化

对碳原子四价的解释是建立在杂化概念的基础上的，在这个模型中，碳原子

的四个价电子占据了四个等价的（简并的） sp^3 轨道，如其名字所示，它是 $2s$ 轨道与 $2p$ 轨道通过杂化形成的。杂化轨道指向正四面体各顶点，每对杂化轨道之间的夹角是 109.5° ，正好等于最大张角。

p 轨道在形状上是对称的，而且两个叶片容纳电子的概率是相等的，而杂化轨道则与 p 轨道不同，杂化轨道在形状上是高度不对称的，而且叶片大的一侧容纳电子的概率大得多，为了简便，传统的表示方法只显示大的叶片，如图 1-2 所示。

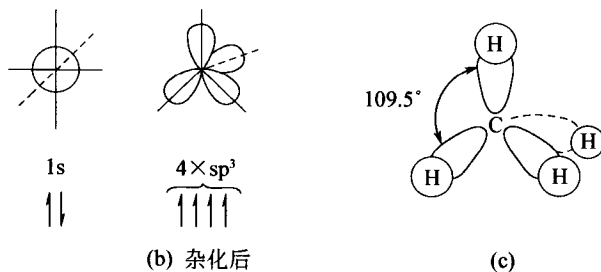
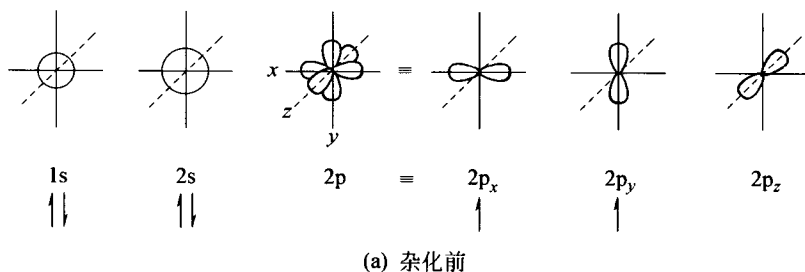


图 1-2 杂化前后的轨道图示和甲烷的成键轨道

1.3 乙烯和乙炔

sp^3 杂化解释了所有饱和有机化合物中碳原子的四面体结构，但是怎么解释像乙烯、乙炔这样具有双键和叁键的化合物呢？物理技术分析表明乙烯是平面构型，乙炔是线形结构（图 1-3）。

再次借助杂化理论，但这次并不是所有的 p 轨道都参与杂化。在乙烯分子

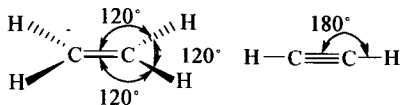


图 1-3

中，每个碳原子进行 sp^2 杂化，也就是 $2s$ 轨道与 2 个 $2p$ 轨道杂化，形成 3 个简并的 sp^2 轨道，仍剩余 1 个 p 轨道（如图 1-4 所示）。计算表明新的轨道排布是平面三角形的（即夹角为 120° ），也达到了最大分离角。

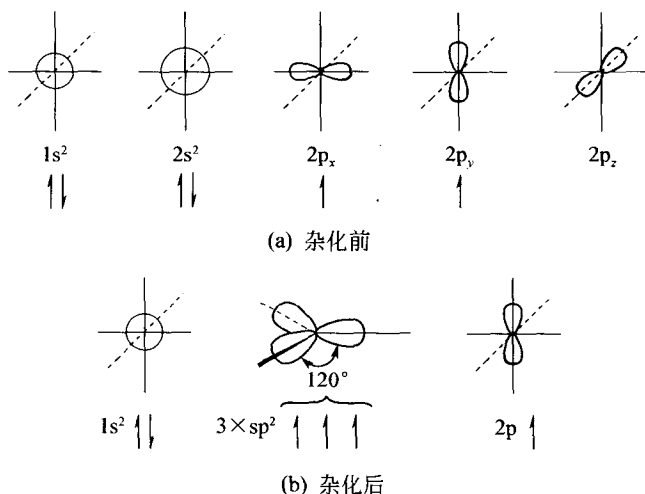


图 1-4

sp^2 杂化轨道同样也有 s 和 p 轨道的特征，但是 sp^2 和 sp^3 叶片的形状是不同的。 sp^2 杂化轨道比 sp^3 杂化轨道具有更多的 s 轨道特征（33.3% 相比于 25%），因此叶片更圆更短。

用双键来描述烯烃单元并不是很合适，特别是用传统的结构式时将双键看成两个等价的共价键。事实并非如此，双键由一个强的 σ 键和一个弱的 π 键组成，图 1-5 显示了双键是如何构成的。

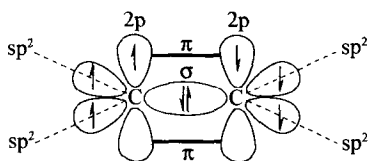


图 1-5

两个碳原子通过 sp^2 杂化轨道“头对头”重叠形成 σ 键。另一方面，两个碳原子通过两个 p 轨道肩并肩重叠形成弱的 π 键。两个 p 轨道只能肩并肩重叠，因为 p 轨道与 sp^2 轨道垂直，因此就在 σ 键平面上下形成了 π 电子云，剩余的 sp^2 轨道与氢或其他取代基团形成 σ 键。

最后，类似的分析可以解释乙炔的结构。乙炔含有一个强的 σ 键和两个弱的