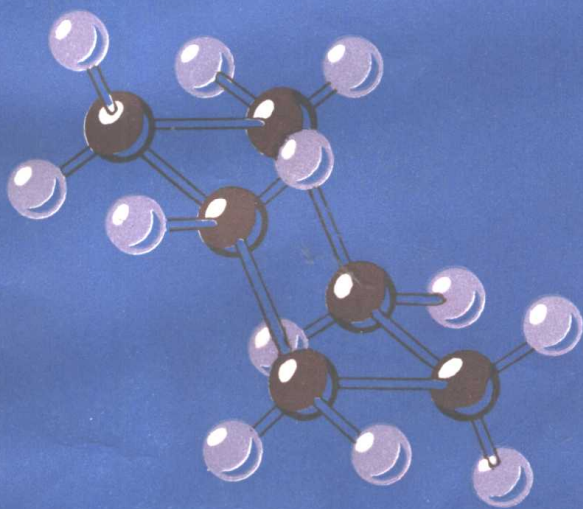


高等学校教学参考书

有机立体化学

〔法〕亨利·卡根 著 庞开圻 译 洪盈 校



吉林人民出版社

有机立体化学

〔法〕亨利·卡根 著

庞开圻 译

洪 盈 校

吉林人民出版社

内 容 简 介

作者H. kagan 从事教学与科研工作多年,在国际上具有一定声望,他在本书中从具体事实出发,以实验为基础,对有机立体化学的基本概念,作了比较全面而又深入浅出的论述,内容包括分子的几何形状及其化学键合;分子模型、分子的平面表示法;构象分析;立体异构;及动态立体化学。本书取材较新,内容比较丰富,阅读本书所需的预备知识不多,适合高等院校师生作为有机化学的课外补充,也可供有关专业的科技人员参考。

有 机 立 体 化 学

〔法〕亨利·卡甘 著

庞 开 圻 译

洪 盈 校

吉林人民出版社出版 吉林省新华书店发行
长春市和顺印刷纸箱厂印刷

•

787×1092 毫米 32 开本 6.5印张 140,000字

1983年7月第1版 1983年7月第1次印刷

印数: 1—7,400册

统一书号: 13091·145 定价: 0.67元

序

近二十年来，西方学者对化学中的一些中心课题如分子结构、化学动力学、化学热力学、脂环化合物、立体化学等，常以小册子的形式，写一些简明扼要的阐述。它比教科书的一章较为完备，可以囊括一些新的进展；它与专著相比，则篇幅较小，便于读者掌握重点，得到一个课题的鸟瞰。因此，这类自然科学小册子既可供大学生阅读，又可供研究工作者参考，为教学和科研提供了一条捷径，并便于读者进一步的深入。

法国南巴黎大学H·Kagan教授写的这本《有机立体化学》小册子是这个课题中的一种，其特点是从具体事实出发，对有机化学中的立体化学基本概念，作出了相当全面的论述。它以实验为基础，较易为读者所接受，适于学习有机化学的大学生，以及在职人员参考。本书于1975年出版，四年之后译为英文，并由著者和译者共同进行了一些改正和增加了几个注释，而后德文、日文本也相继译出，足以说明这是一本拥有读者的著作。因此，我欢迎它的译出。

庞开圻同志的译文清晰流畅，忠实原著，我相信本书的出版定会得到读者的欢迎。

北京大学 张 滂

1982.4.于中关村

译 者 的 话

近年来,随着有机化学的发展,各种有关书籍与文献中涉及有机立体化学部分的内容日益增多。因此,向大专院校有机化学专业高年级学生、研究生以及各方面有关的师生及科技工作者推荐一本较为系统而又具有较新观点的有机立体化学小册子是非常必要的。

本书作者H·Kagan在法国南巴黎大学从事这方面的教学和研究工作多年,在国际上具有一定声望。1975年,他写了这本入门书,以法文出版,四年后陆续被译成英文、日文与德文,在国外有一定的影响。

本书篇幅不大,语言简洁,取材较新,内容也较丰富,对很多概念的阐述深入浅出。因此,可以预期,对我国读者来说,本书定会具有一定的参考价值。

现在的译文是由英译本转译的。译后,蒙沈阳药学院洪盈教授耐心细致地进行了审校;又蒙我的老师北京大学张滂教授为本书写了序,在此一并致以衷心的感谢。

由于水平所限,错误与疏忽恐怕在所难免,望读者予以批评指正。

译 者

1982. 4. 于沈阳药学院

英译本序言

立体化学本身就构成了一个化学领域，而不是一门特殊的科学。但是，作为一个单元，它是一个处理起来比较方便的领域。不久前，在其标题前面还都不需冠以“有机”这样的前缀，因为立体化学就是在有机化学中成长起来的，它本身就渗透着有机化学的概念。但是，随着研究固体状态的有效方法的发展，无机化学也发展了一门它本身的、独特的而且在规模方面也与有机化学类似的立体化学。所以，现在还是把它们分开来处理较好。这本首先在法国出版的书，似乎非常适合英国与美国的教育体系。阅读本书所需预备知识不多，但通过它却可以达到研究生所具有的理解水平。

立体化学起源于 Pasteur 的工作，这种讲法与化学本身起源于 Lavoisier 的讲法相比，可能还要圆满些。1875年，van't Hoff 用法文写了一本名为 “La chimie dans l'espace” (“空间化学”) 的书。从而使他和 Le Bel 对四面体碳原子的鉴赏以及由此的推论引起了当时颇感迷惑的世界的注意。直到1950年，可以说那还是一本适于采用的立体化学教科书。在立体化学方面，能与延续下来的法国传统保持联系，对讲英语的化学家来说，是很有意义的。为保持原文的语言与风格，译者宁愿逐字逐句地翻译。对此，译者并不感到歉意。但是，有机会改正了一些不重要的疏忽与印刷中的错误，并加了一些脚注。

本书所涉及的某些问题，特别是构象分析与立体异构，

是在 Paris-Sud 大学的D. E. A课程*中处理的。在与法文本校订的过程中，R. Bucourt, J. Weill-Reynall和CMazieres提出了宝贵的意见。为此，我们向他们致谢。

H. B. K.

M. C. W.

U. H. W.

1978

* D、E、A 课程为法国高等学校中研究生的一种课程，有点象我国研究生的必修课。但这些课程的课时一般较少，门数却较多。——中译者注。

目 录

英译本序言.....	1
绪论.....	3
1 分子的几何形状及其化学键合.....	8
化学键合理论之修正.....	8
键角、杂化.....	13
碳化合物中的键合.....	16
自由基的结构.....	19
负碳离子与正碳离子.....	20
卡宾(carbene) $R-C-R'$	21
由氧生成的化学键.....	22
由硫生成的化学键.....	22
含氮化合物中的化学键.....	23
碳—磷键.....	27
键角.....	29
键长.....	34
共轭对分子几何形状的影响.....	36
Van der Waals 半径与非键合的相互作用.....	40
氢键.....	42
小结.....	42

2 分子模型、分子的平面表示法	44
分子模型的本质.....	44
在市场上可以买到的分子模型.....	45
借助模型研究问题之实例.....	50
表述分子的方法.....	53
 3 构象分析	57
丙烷的扭转势能曲线.....	60
丁烷的扭转势能曲线.....	60
某些非环不饱和分子的构象.....	63
环己烷.....	64
环己烷的逆转：非椅型构象.....	67
环己烷逆转的证据：构象异构.....	69
环己烷类化合物中构象逆转的冻结.....	71
取代基的构象优势.....	72
构象自由能差的应用.....	75
环丁烷.....	77
环戊烷.....	77
较环己烷大的环.....	78
sp^2 碳原子之引入环中.....	79
环己烯.....	80
六节杂环.....	81
某些稠合的多环体系.....	82
用二面角分析环状体系.....	85

小结	89
4 立体异构	92
引言	92
立体异构的分类	94
同分异构的一般定义	95
对映异构	96
点群与对称性	98
对称群	103
手征性与分子的对称性	105
对映体的特征	107
外消旋物和光学纯度	111
手性分子的结构	116
位阻异构(Atropoisomerism) 和构象的手征性	125
绝对构型	127
绝对构型的命名	129
R、S命名法	130
非对映异构	137
起因于扭转的非对映异构	139
环状体系	143
实质性的非对映异构	144
前手征性(Prochirality)	147
前手征性的命名	151
前手征性概念的总结	153

5 动态立体化学	155
引言.....	155
立体有择性(Stereoselectivity)	
与立体专属性(Stereospecificity)	155
动力学的与热力学的控制.....	157
Curtin-Hammett 原理.....	158
烯烃的加成反应.....	160
消除反应.....	166
取代反应.....	168
分子重排的立体化学.....	171
不对称诱导与不对称合成.....	174
不对称诱导的模型.....	176
环加成.....	178
环化反应与电环化反应.....	179
Woodward-Hoffmann 法则的原理.....	181
σ 迁移重排	183
周环反应.....	184
异面的或同面的特性.....	184
周环反应的选律.....	186
反应的奇偶性.....	188
奇偶性法则 (Rule of parity)	189
索引	191

英译本序言

立体化学本身就构成了一个化学领域，而不是一门特殊的科学。但是，作为一个单元，它是一个处理起来比较方便的领域。不久前，在其标题前面还都不需冠以“有机”这样的前缀，因为立体化学就是在有机化学中成长起来的，它本身就渗透着有机化学的概念。但是，随着研究固体状态的有效方法的发展，无机化学也发展了一门它本身的、独特的而且在规模方面也与有机化学类似的立体化学。所以，现在还是把它们分开来处理较好。这本首先在法国出版的书，似乎非常适合英国与美国的教育体系。阅读本书所需预备知识不多，但通过它却可以达到研究生所具有的理解水平。

立体化学起源于 Pasteur 的工作，这种讲法与化学本身起源于 Lavoisier 的讲法相比，可能还要圆满些。1875年，van't Hoff 用法文写了一本名为 “La chimie dans l'espace”

（“空间化学”）的书。从而使他和 Le Bel 对四面体碳原子的鉴赏以及由此的推论引起了当时颇感迷惑的世界的注意。直到1950年，可以说那还是一本适于采用的立体化学教科书。在立体化学方面，能与延续下来的法国传统保持联系，对讲英语的化学家来说，是很有意义的。为保持原文的语言与风格，译者宁愿逐字逐句地翻译。对此，译者并不感到歉意。但是，有机会改正了一些不重要的疏忽与印刷中的错误，并加了一些脚注。

本书所涉及的某些问题，特别是构象分析与立体异构，

是在 Paris-Sud 大学的D. E. A课程*中处理的。在与法文本校订的过程中，R. Bucourt, J. Weill-Reynall和CMazieres提出了宝贵的意见。为此，我们向他们致谢。

1978

H. B. K.

M. C. W.

U. H. W.

*D、E、A课程为法国高等学校中研究生的一种课程，有点象我国研究生的必修课。但这些课程的课时一般较少，门数却较多。——中译者注。

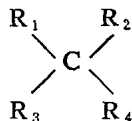
绪 论

在给立体化学 (Stereochemistry) 下定义时, 记住其前缀的来源是有帮助的。其前缀 “stereo” 乃来源于希腊文 stereos, 意为固体或体积。因此, 立体化学就是 “空间化学”。此定义是 LeBel 和 van't Hoff 在 1874 年给定的。当时, 他俩提出了他们那个著名的四面体碳原子假说。如果认为此定义意味着存在两种化学, 其一是立体的, 那就完全错了。因为化学反应都是在三度空间中发生的。这些反应包括试剂的接近与过渡态的生成。而我们所考察的分子的结构, 并非由平面结构式所完善地定义的。它们必须由分子中所含原子的相对位置来规定。由于化学的进展, 立体化学与化学已是不可分割的了。如果要详细考察一种化学现象, 如一种反应机理, 那么那种只能处理平面结构的, 也即两度空间的 “纸上” 化学是完全不能满足要求的。分子模型与它们的符号化的平面表达式对化学家预测异构体及理解反应是有重大价值的。

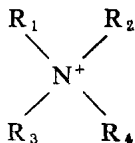
因此, 立体化学是把重点放在化学的立体方面的; 而且不管反应是多么简单, 其有价值的资料都是从立体化学的观点考察反应得到的。

在化学的发展过程中, 立体化学曾起了重要的作用。结晶学曾使上个世纪的化学家能够熟悉与结晶点阵构造有关的、以及与分子结构间接有关的结晶形式。1848年, Pasteur 由于对结晶学的理解与观察方面的才能, 从外消旋的酒石酸

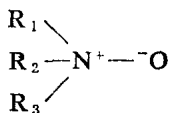
中成功地分离了两种类型的酒石酸铵钠晶体。其中一种是另一种的镜像。外消旋化合物的这一首次拆分使全世界开始注意异构现象中的一种特别重要的形式，即光学异构。三十年后，LeBel 和 van't Hoff 使下列化合物产生光学异构现象。



这一事实是他们排除碳的四个价键具有共平面可能性的主要论证。因此，对于碳的这种特定情况，结构理论是处在牢固的基础上的。至于围绕氮原子的化学键的排列，同样是通过立体化学方法研究的。已发现，具有旋光活性的季铵正离子



与氧化胺类

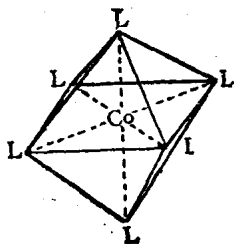


是能够得到的。因此，在这些化合物中，氮原子并不具有平面

结构。对于研究半极性键 $-N^+-O^-$ 来说，这个结构是特别

有意义的。硫、磷与砷的化合物也都用这些方法进行过考察。

本世纪初，由于Werner的研究，金属络合物化学取得了显著的进展，Werner 并因此获得了 Nobel 奖金。Werner 创造性地提



出了络合物中钴或镍的八面体假说。在络合物中，这些金属的配位数为六。金属原子乃处于八面体的中心，配位体则在各个角上。围绕金属的这种化学键的描述是特别富有成果的。它提供了根据配位体 L 的本质的变化来预测所有可能的异构体的方法。

在化学键合与反应机理的概念的演变过程中，有很多说明立体化学曾起了重要作用的其他例子。

立体化学渗透到化学的各个方面，不论它是无机的、有机的、还是物理的。这些学科之间的界限是难以确定的，而且，无论如何也不需要去建立那种很快就会变成无效的分割。近来，有机化学家们对无机化学已有一个再发现。他们学会了利用以有机金属络合物为基础的催化剂来实现某些值得注意的有机合成。物理化学已提供了研究分子与它们的立体化学的方法，和提供了阐明过渡的反应中间体的方法。在过去的十年中，物理方法的采用，使有机化学发生了革命性的变化，并深刻地改变了它的特征。

本书的目的是要强调有机立体化学，因此，首先必须确定其范围。无机化学方面的内容，例如硼、磷、硫和过渡金属络合物的化学，将不予考虑；虽然它们也是立体化学的一个重要方面。本书将仅限于由碳、氢和各种杂原子（氧、氮、硫和磷是属于最常见的）组成的传统的有机小分子；虽然也要初步探讨一下有机大分子和由生物化学引出的立体化学问题。但是，必须注意，在后面这些有机化学分支中，结构与立体化学方面的观点正起着越来越重要的作用。

上面已经强调了化学领域方面的表现的分界。由于与所研究的化合物的性质有关的实验方法具有重要意义，这种分界已变得越来越明显了。当然，我们所使用的方法要根据情

况的变化而变化，即按照试图分离一种气体、一种水溶性化合物（例如盐类或氨基酸），还是一种溶于有机溶剂的化合物，或者是否希望研究固态的化学来改变的。但是，幸运的是这种化学方面的多样性，对化学家本身来说，并不意味着极度的专业化；只要他们能使自己超越于这些虽是重要但又非本质的描述与技术之上。如过氧化氢 $\text{HO}-\text{OH}$ ，或乙烷 $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ ，以及它们的衍生物的构象分析就都是从相同的原理出发应用了相同的概念来进行的。

在所有的化学分支中，显然存在着立体化学的两个方面：静态的与动态的。

静态立体化学 静态立体化学涉及分子的结构，也就是原子在空间的相对位置。通常，分子不是刚性的，其形状可随温度或取代基性质的变化而变化。这些变化，一般乃起因于围绕单键的旋转，并借助于构象分析研究的。立体化学使我们可以预测对应于一个平面结构式的，即对应于原子的已知顺序的立体异构体的数目。研究分子立体化学的方法目前已趋于完善。在天然产物化学中，这些方法对所分离到的化合物的结构的完全确定是必要的。这种测定的意义并非纯学院式的，如果该物质具有治疗活性，且对其结构的了解使得工业上进行部分合成或全合成变为可能，则其影响就深远了。可的松就是一例。1945年世界上只有几毫克可的松，其抗炎作用是1947年发现的，而从胆酸开始对它进行达到公斤规模的部分合成则是在1950年实现的。

动态立体化学 动态立体化学涉及分子的反应能力。了解反应的立体过程意味着了解所生成的产物的立体化学；同时，如果可能，也了解反应的过程与过渡态的几何形状。立体有择性应是现代有机合成的一个特性。它常常构成属于动