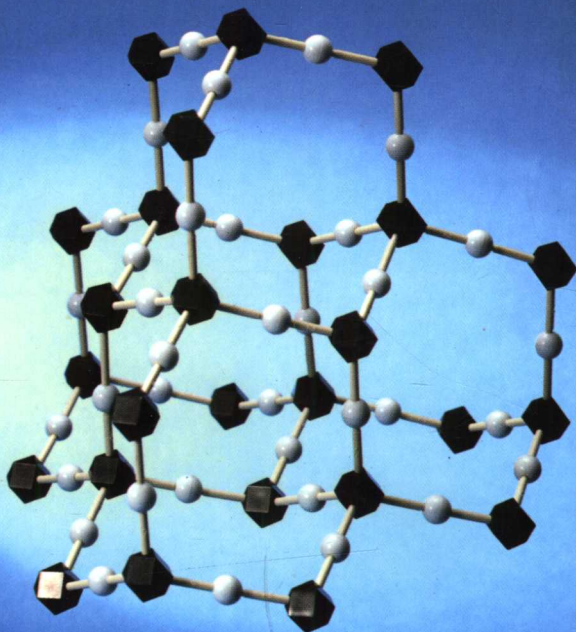


高等学校理工科规划教材

# 有机立体化学

(第二版)

编著◎陈宏博 袁云程



大连理工大学出版社

高等学校理工科规划教材

# 有机立体化学

(第二版).

陈宏博 袁云程 编著

大连理工大学出版社

© 陈宏博,袁云程 2005

图书在版编目(CIP)数据

有机立体化学/陈宏博,袁云程编著. —2版. —大连:大连理工大学出版社,2005. 10

ISBN 7-5611-0221-6

I. 有… II. ①陈… ②袁… III. 有机化学:立体化学—高等学校—教材 IV. O641.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 119549 号

大连理工大学出版社出版

地址:大连市凌水河 邮政编码:116024

发行:0411-84708842 邮购:0411-84707961 传真:0411-84701466

E-mail:dutp@dutp.cn URL:http://www.dutp.cn

大连业发印刷有限公司印刷 大连理工大学出版社发行

---

幅面尺寸:140mm×203mm 印张:11.75 字数:290千字

印数:1 001~3 000

1990年3月第1版

2005年10月第2版

2005年10月第2次印刷

---

责任编辑:于建辉

责任校对:高岩

封面设计:季强

---

定 价:19.80元

---

# 前 言

立体化学是有机化学的基础理论之一,它研究分子的立体结构及其对物质的物理和化学性质的影响。

对有机化合物而言,经典的立体化学主要研究几何异构现象和光学(对映)异构现象,而现代立体化学的重点是用物理、化学方法对分子三维结构(包括构象)的确定,并研究空间结构对化学反应的影响。

本书从静态立体化学及动态立体化学两方面,较系统地介绍了有机化学中有关立体化学的经典理论及其应用,并适当介绍了近代有机立体化学的发展及其成就(如电环反应和不对称合成)。由于构象及构象分析在现代有机立体化学体系中占有越来越重要的地位,本书大量地应用了构象的概念解释有关立体化学现象。

本书在第一版的基础上删减了产品光学纯度的确定、中环和大环的构象以及旋光活性与构象等内容,增加了电环反应、动态立体化学中的重排反应和邻基效应等内容,将不对称合成内容单独设为一章,并做了相应的补充。

本书可作为化学化工类本科生教学用书,亦可作为研究生的教学参考书,也可供相关研究人员和青年教师参考。

本书第1、2、3、4、6章由袁云程和陈宏博共同完成,第5章由陈宏博完成。吴志勇和张秀红同志在本书的修订中提供了有益的建议,刘宗明教授审阅了书稿。作为国家精品课程系列教材建设,本书的再版得到了大连理工大学教务处和化工学院的积极支持,在此一并表示感谢。

限于编者的学识与水平,书中的缺点与不妥在所难免,诚请读者批评指正。

编著者  
2005年10月

---

## 编写符号及其含义

Ac	乙酰基
Ar	芳基
Bn	苄基
Bu <sup>t</sup>	叔丁基
Bz	苯甲酰基
C-Hex	环己基
DET	酒石酸二乙酯
DIPT	酒石酸二异丙酯
Et	乙基
Ipc	异松蒎基
L*	手性配体
Me	甲基
Ms	甲磺酰基
Nu <sup>-</sup>	亲核试剂
Ph	苯基
Pr <sup>i</sup> 或 <i>i</i> -Pr	异丙基
Pyr	吡啶
R*	手性烃基
TBS	叔丁基二甲基硅
THF	四氢呋喃
THP	四氢吡喃
Tol	对甲苯基
Ts	对甲苯磺酰基

A、B、C、D、E 用于表示指定含义的非限定化合物或基团

# 目 录

<b>第 1 章 几何异构</b> .....	1
1.1 几何异构现象 .....	1
1.1.1 含双键化合物的几何异构现象 .....	3
1.1.2 环状化合物的几何异构现象 .....	8
1.1.3 三联苯型化合物的几何异构现象 .....	13
1.1.4 桥环化合物的几何异构现象 .....	13
1.2 几何异构体在物理、化学性质上的差异及其在构型确定中的应用 .....	14
1.2.1 物理性质 .....	14
1.2.2 化学性质 .....	20
<b>第 2 章 对映异构</b> .....	25
2.1 对映异构体和手性 .....	25
2.1.1 偏振光、偏振面及旋光度 .....	25
2.1.2 旋光度的计算法 .....	28
2.1.3 对映异构体和手性 .....	32
2.1.4 对称因素 .....	34
2.2 含一个手性中心的分子 .....	38
2.2.1 对映体、外消旋体和外消旋化 .....	38
2.2.2 外消旋体的拆开 .....	43
2.2.3 对映异构体的表示方法 .....	53
2.3 含两个和两个以上手性中心的分子 .....	57
2.3.1 含有两个不对称碳原子的分子 .....	57
2.3.2 含有两个以上不对称碳原子的分子 .....	59
2.4 环状化合物的对映异构 .....	61
2.4.1 三元环 .....	61
2.4.2 四元环 .....	63
2.4.3 六元环 .....	63
2.4.4 双环体系 .....	66
2.4.5 多环体系 .....	67
2.5 其他手性分子的对映异构 .....	67
2.5.1 含手性轴的化合物 .....	67
2.5.2 含手性面的化合物 .....	72

2.5.3 其他的不对称体系 .....	74
2.6 多种因素组合体系的立体异构 .....	76
2.6.1 双键与手性碳原子的组合 .....	76
2.6.2 普通双键与偶数累积双键的组合 .....	77
2.6.3 手性碳与累积双键的组合 .....	77
2.6.4 与环状化合物的不同方式组合 .....	78
2.7 构型的测定方法 .....	80
2.7.1 有机化学方法 .....	81
2.7.2 物理化学方法 .....	90
2.7.3 生物化学方法 .....	110
<b>第3章 动态立体化学</b> .....	<b>111</b>
3.1 炔烃的加成反应 .....	111
3.2 烯烃的加成反应 .....	113
3.2.1 反式加成 .....	114
3.2.2 顺式加成 .....	116
3.3 双烯合成 .....	118
3.4 消除反应 .....	121
3.4.1 脱卤化氢 .....	122
3.4.2 脱卤素 .....	123
3.4.3 顺式消除反应 .....	124
3.4.4 卤代烯烃的消除反应 .....	125
3.5 亲核取代反应 .....	125
3.5.1 $S_N2$ 反应 .....	127
3.5.2 $S_N1$ 反应 .....	130
3.5.3 构型保持 .....	133
3.6 亲电取代反应 .....	136
3.7 自由基反应 .....	137
3.8 在烯烃碳原子上的取代反应 .....	139
3.9 碳碳双键的环氧化反应 .....	142
3.9.1 Sharpless 环氧化反应 .....	142
3.9.2 Jacobsen 环氧化反应 .....	145
3.9.3 Roberts-Julia 环氧化反应 .....	145
3.10 羰基化合物的亲核加成反应 .....	146
3.10.1 饱和酮的亲核加成 .....	146
3.10.2 不饱和酮的亲核加成 .....	148

3.10.3 烯丙基硼烷衍生物对羰基的加成 .....	150
3.11 邻基效应 .....	152
3.12 重排反应 .....	156
3.12.1 Beckmann 重排 .....	156
3.12.2 Hofmann 重排 .....	157
3.12.3 Pinacol 重排 .....	158
3.12.4 Curtius 重排 .....	159
3.12.5 Lossen 重排 .....	160
3.12.6 Baeyer-Villiger 重排 .....	161
3.12.7 Stevens 重排 .....	161
3.12.8 碳正离子重排 .....	163
<b>第4章 构象及构象分析</b> .....	<b>166</b>
4.1 烷烃及其衍生物的构象及构象分析 .....	167
4.1.1 烷烃 .....	167
4.1.2 一卤代烷烃 .....	178
4.1.3 二卤代及多卤代烷烃 .....	182
4.1.4 其他取代烷烃的构象 .....	187
4.1.5 1,2-消除反应中的构象及构象分析 .....	192
4.1.6 涉及 $sp^2$ 杂化碳原子的构象及构象分析 .....	202
4.1.7 关于碳-杂原子键的构象及构象分析 .....	204
4.1.8 非对映体的构象及构象分析 .....	208
4.2 单环烷烃的构象及构象分析 .....	216
4.2.1 环张力 .....	216
4.2.2 三元环、四元环和五元环的构象及构象分析 .....	218
4.2.3 环己烷的构象及构象分析 .....	221
4.3 取代环己酮的构象及构象分析 .....	235
4.4 卤代环己烷的构象及构象分析 .....	239
4.5 环己烷衍生物化学反应的构象分析 .....	240
4.5.1 环己酮及其衍生物的还原反应 .....	240
4.5.2 环己烷衍生物的消去反应 .....	247
4.5.3 环己烷衍生物的亲核取代反应 .....	250
4.5.4 环己醇的氧化、酯化及酯的水解 .....	252
4.6 稠环化合物的构象及构象分析 .....	254
4.6.1 由小环构成的稠环化合物 .....	254
4.6.2 八氢化茚 .....	256



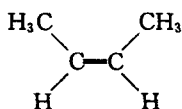
4.6.3 降冰片	257
4.6.4 其他桥环化合物	261
4.6.5 氢化蒽与全氢化菲	264
4.7 不饱和烃的构象及构象分析	268
4.7.1 环烯烃的构象及构象分析	268
4.7.2 共轭二烯烃的构象及构象分析	277
4.7.3 不饱和键的加成反应	283
<b>第5章 电环反应</b>	286
5.1 概述	286
5.2 环丁烯体系的开环反应	289
5.3 己三烯体系的电环反应及电环反应的选择规则	294
5.3.1 己三烯体系的电环反应	294
5.3.2 电环反应的一般选择规则	295
5.4 由能级相关方法推论电环反应的选择规则	297
5.5 电环反应的芳香过渡态理论	300
5.6 电环反应的实例	302
5.6.1 共轭多烯分子的电环反应	303
5.6.2 烯丙基体系的电环反应	313
5.6.3 戊二烯基体系的电环反应	320
<b>第6章 不对称合成</b>	322
6.1 有机合成中反应选择性概述	322
6.1.1 不同反应底物之间的反应性差异	322
6.1.2 同一反应底物不同部位上的反应性差异	323
6.1.3 关于 Diels-Alder 反应的选择性	326
6.2 不对称合成	330
6.2.1 以手性化合物作为起始反应物的不对称合成	332
6.2.2 以非手性化合物作为起始反应物的不对称合成	338
6.2.3 不对称的试剂与对称的反应物进行的不对称合成	345
6.2.4 在含有不对称因素的催化剂作用下的不对称合成	355
6.2.5 在不对称溶剂中的不对称合成	363
6.2.6 绝对不对称合成	364
<b>参考文献</b>	367

# 第 1 章 几何异构

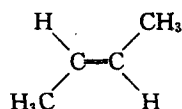
## 1.1 几何异构现象

由于构成碳碳双键的两个碳原子不能自由旋转,于是产生了烯烃的几何异构现象。此外,在一些环状化合物中,由于构造的限制亦可产生几何异构体。

几何异构体的构造相同(原子间化学键的顺序相同),但原子(或基团)在空间的排列(构型)不同,这种差异导致几何异构体有不同的物理和化学性质。因此,几何异构体是不同的化合物。如 2-丁烯的两种异构体:



顺-2-丁烯







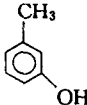
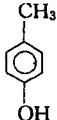
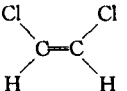
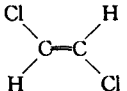
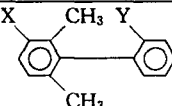
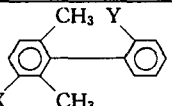
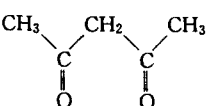
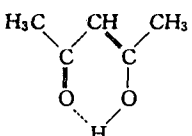

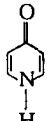


反-2-丁烯

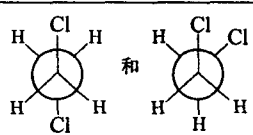
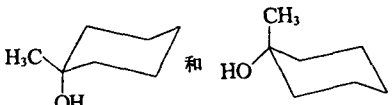
熔点/°C	-138.9	-105.6
沸点/°C	3.72	1.0
氢化热/(kJ·mol <sup>-1</sup> )	-120	-116
燃烧热/(kJ·mol <sup>-1</sup> )	2720	2716
$d_4^{20}$	0.724(-78.5°C)	0.604(20°C)
$n_D^{20}$	1.3946	1.3862

几何异构属于有机化学异构现象中立体异构的一部分。关于异构体的分类,见表 1-1。

表 1-1 异构体的分类

类 别	实 例	
一、能以稳定形式分离开的异构体		
1 <sup>0</sup> 构造 异构 体	(1)碳链异构体(碳链中支链的位置和数目不同)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 和 $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$
	(2)核异构体(在碳环化合物中,环的骨架不同)	 和 
	(3)环异构体(构成杂环的杂原子位置不同)	 (吡啶)  (咪唑)  (哌嗪)
	(4)官能团异构体(原子结合顺序、方式不同)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 和 $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ 和 $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$
	(5)位置异构体(官能团的位置不同)	  
2 <sup>0</sup> 立体 异构 体	(1)构型异构体(对映异构体)	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 和 $\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{HO}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
	(2)几何异构体	 和 
	(3)非转动异构体	 和 
二、由于异构体间发生迅速的互变通常分离不开的异构体		
1. 互变异构体(由于活泼氢的移动而能够迅速互变)	 和 	
	 和 	

(续表)

类别	实例
2. 构象异构体(指“稳定”的空间构象) (1) 旋转异构体	
(2) 翻转异构体	

注 ①构造异构:化合物的分子式相同而构造式不同,即分子中原子间的相互连接次序不同;  
②立体异构:化合物的分子式和构造式均相同,只是原子在空间的排列方式(构型)不同。

另外,还可按表 1-2 对立体异构体进行分类。对映异构体仅由手征而产生,而非对映异构体则由手征和几何异构产生。换句话说,手征体系可属于对映异构体或非对映异构体,而几何异构体只能是非对映异构体。

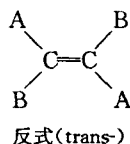
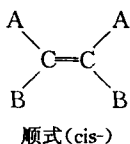
表 1-2 立体异构体的分类

立体异构体	
对映异构体	非对映异构体
手征体系	几何异构体

### 1.1.1 含双键化合物的几何异构现象

#### 1. 含碳碳双键化合物的几何异构现象

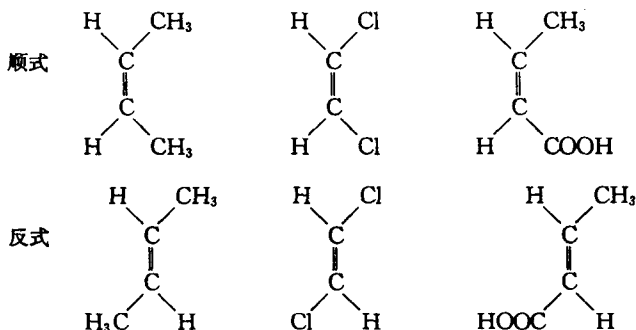
由于双键中的  $\pi$  键垂直于  $sp^2$  杂化平面且不能自由旋转,当双键两端碳原子上所连接的两个基团不同时,该化合物在空间就有两种排列方式(两种不同的构型),这种现象称为几何异构现象。如



确定含有碳碳双键化合物的构型有两种方法：一种是顺反命名法，另一种是 Z/E 命名法。

### (1) 顺反命名法

相同的原子或基团处在双键的同侧，称为顺式(cis)，处在异侧称为反式(trans)。如



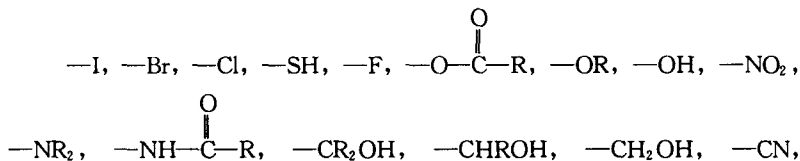
### (2) Z/E 命名法

上述顺反命名法有一定局限性，对较复杂的情况难以适用。如当双键上的两个碳原子连有四种不同的原子或基团时，这种命名法就失去了作用，这时可采用 Z/E 命名法。

Z 式(Z 取自德文 Zusammen, “共同”之意): 双键两端碳原子上连有的原子序数较大的原子或基团处于同侧; E 式(E 取自德文 Entgegen, “相反”之意): 双键两端碳原子上连有的原子序数较大的原子或基团处于异侧。常见的原子或原子团的序数排列次序如下。

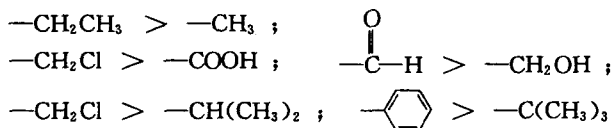
① 常见原子的原子序数次序为 I(53), Br(35), Cl(17), S(16), F(9), O(8), N(7), C(6), H(1)。

② 常见的原子和原子团的次序为

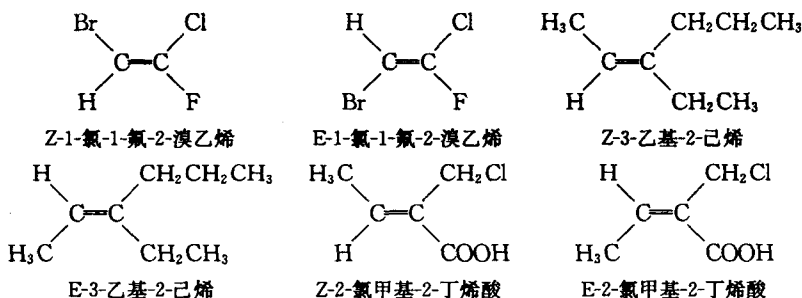


$-\text{CR}_3$ ,  $-\text{C}\equiv\text{CH}$ ,  $-\text{CHR}_2$ ,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}_2\text{R}$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{H}$ ,

如果与双键碳相连的第一个原子的原子序数相同,再比较第二个相连原子的原子序数,依此类推。下面列出了一些原子团的优先次序:



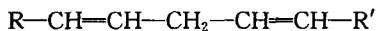
下面是一些命名实例:



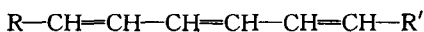
Z/E命名法较顺反命名法应用广泛。当双键上连有相同基团时,用顺反命名法较方便。

## 2. 多烯烃的几何异构现象

不对称多烯烃的顺反异构体数目,根据公式  $2^n$  ( $n$  为双键的个数)很容易计算出来。如



顺反异构体的数目为  $2^2 = 4$  (ZZ, EE, ZE, EZ);



顺反异构体的数目为  $2^3 = 8$ 。

对称多烯烃顺反异构体数目的计算分为两种情况。

(1)  $n$  为偶数时,顺反异构体数目为  $(2^n + 2^{n/2})/2$ 。例如 2,5-庚二烯



顺反异构体的数目为  $(2^2 + 2^{2/2})/2 = 3$ , 这 3 个顺反异构体是 ZZ, EE, ZE=EZ。再如 2,4,6,8-癸四烯



顺反异构体的数目为  $(2^4 + 2^{4/2})/2 = 10$ 。这 10 个顺反异构体是 ZZZZ, EEEE, EEEZ=ZEEE, EEZE=EZEE, EEZZ=ZZEE, EZEZ=ZEZE, EZZZ=ZZZE, ZZZZ=ZZEZ, EZZE, ZEEZ。

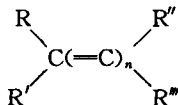
(2) 若  $n$  为奇数, 顺反异构体的数目为  $[2^n + 2^{(n+1)/2}]/2$ 。如 2,4,6-辛三烯



其顺反异构体数目为  $[2^3 + 2^{(3+1)/2}]/2 = 6$ 。它们分别是 ZZZ, EEE, ZEZ, EZE, ZZE=EZZ, EEZ=ZEE。

### 3. 奇数累积多烯烃的几何异构现象

累积烯烃的一般式可表示为



根据累积双键的个数, 这种化合物可以产生几何异构现象或对映异构现象。若累积双键的个数为奇数, 且两端碳原子上连有两个不同的原子或基团, 就会产生几何异构体。不论累积烯烃含有多少双键, 它只有两个几何异构体, 如图 1-1 所示, 2,3,4-己三烯的两个几何异构体。

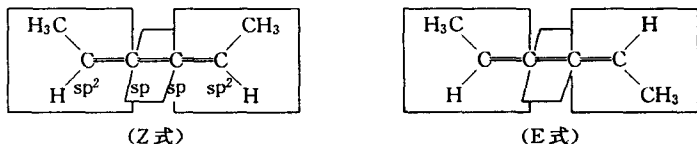
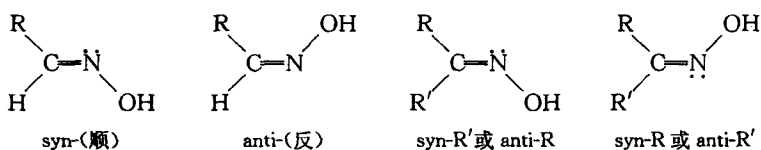


图 1-1 2,3,4-己三烯几何异构体结构示意图

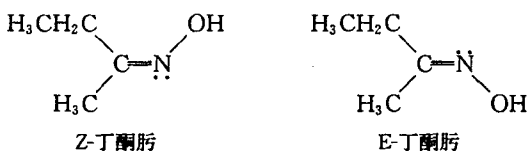
### 4. 含碳氮双键化合物的几何异构现象

这类化合物主要有醛肟和混合酮肟。肟类的几何异构体过去习惯用 syn(顺)和 anti(反)来表示。对醛肟, OH 和 H 在同侧者记为

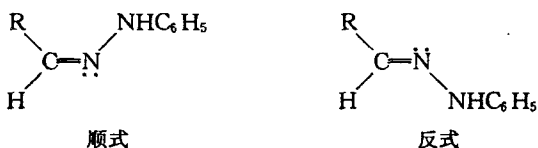
syn, 反之为 anti; 对混合酮肟, 需注明 OH 与 R 或 R' 处于同侧还是异侧。如



这种命名法对混合酮肟不太方便, 混合酮肟可采用 Z/E 命名法。

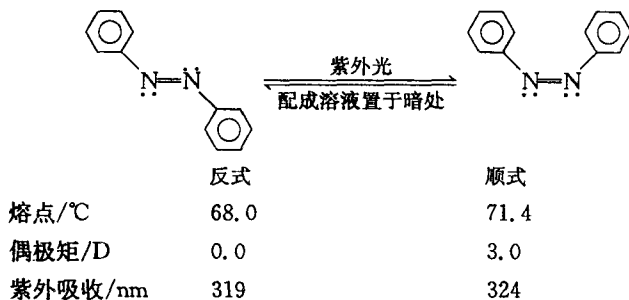


类似地, 醛肟或酮肟也有几何异构体。



### 5. 含有氮氮双键化合物的几何异构现象

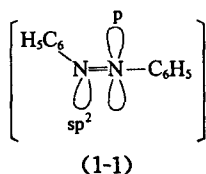
含氮氮双键的典型化合物是偶氮苯。



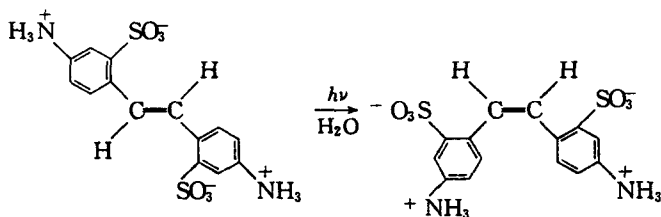
这种几何异构体与含碳碳双键化合物的异构体相比, 容易发生互变(异构化)。用紫外线照射反式偶氮苯容易生成顺式, 当把新生成的顺式异构体制成溶液放置时, 会逐渐变回到反式异构体。取代



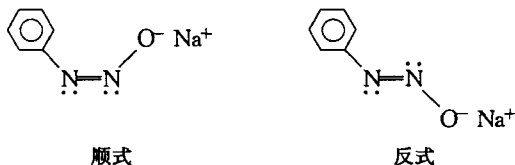
偶氮苯更容易发生顺反异构化,所以,在常温下很难将顺式异构体分离出来。偶氮苯之所以易发生顺反异构化,是由于氮杂化轨道的可变性。经过直线结构(1-1)的机理,可在 $\pi$ 键不断裂的情况下发生异构化。在偶氮苯的几何异构体中,反式较稳定。因为两个苯环远离且在同一平面上,共轭得较好,稳定性增强。顺式的两个苯环处于同侧,相互排斥,使两个苯环不完全处于同一平面内,共轭得较差,较不稳定。



在  $\text{>C=C<}$  型的化合物中也存在类似的光致异构化现象,如 DSD 酸在水溶液中,光照时其反式异构体可转变为顺式异构体:



重氮盐类也有几何异构体,也可以用上述的顺式和反式加以区别。



### 1.1.2 环状化合物的几何异构现象

环状化合物由于环的存在限制了 $\sigma$ 键的自由旋转,它类似于烯