

LITI HUAXUE RUMEN



# 立体化学入门

[英] F·D·甘斯顿 著 · 化学工业出版社

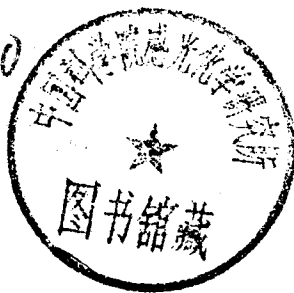
# 立体化学入门

[英]F.D.甘斯顿 著

陈良 译 梁本嘉 校

(KG26/32)

KG26/20



化学工业出版社

## 内 容 提 要

本书包括顺、反异构、对映异构，构象以及反应过程中的立体化学等内容；习题作为内容的一部分穿插在各章中，习题答案则附在每章的最后。学习本书时，通过对问题的思考和研究可加深对概念的理解和掌握。

本书不仅可作为理、工、医科和师范等院校及专科学校学习有机化学的参考书，也可作从事有机化学研究的初级科技人员进修时的自学参考书。

### Guidebook to Stereochemistry

F. D. Gunstone

Longman

London and New York 1975

### 立体化学入门

陈良 译 梁本燕 校

\*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

\*

开本 $787 \times 1092\frac{1}{32}$ 印张 $4\frac{1}{8}$ 字数85千字印数10,501—17,300

1982年8月北京第1版1984年1月北京第2次印刷

统一书号15063·3402定价0.45元

54.52  
2

E

## 序

自从范特荷甫 (Van't Hoff) 和勒贝尔 (Le Bel) 提出一切分子都具有三维结构的论点以来, 立体化学开始迅猛发展, 从那时到现在, 已经有一个世纪了。如今, 这一论点对化学的发展, 特别是对有机化学的发展来说, 其重要性无论怎样强调都不过分, 因为这些概念与用蒸气密度法精确测量分子量的实验相结合, 使有机化学已成为一门独立的学科。立体化学的发展对有机化学、有机金属化学和无机化学起了关键性作用, 而对生物学来说, 再没有比理解那些必要的分子过程及大分子结构更为重要的了。

甘斯顿 (GunStone) 教授编写的这本“入门书”是很及时的, 这本书是他作为一个教师长期与初等化学、地质学、生物学和医学等学科历届学生们接触, 以及与那些具有化学荣誉学位 (Honours Degree Chemistry) 的人们接触的基础上编写的。作者有意选择了各种疑难问题、练习题及答案穿插在全书的各章节中, 这些问题读者应作为学习内容的一部分努力完成它, 其目的在于使学生熟悉基本概念和术语, 以及了解这些概念和术语不仅在有机化学领域很重要, 而且在有机金属化学、聚合物化学、酶化学等有关科学领域中也是十分重要的。

本书简明扼要地论述和解释了立体化学的要点, 这对初学者、较有造诣的学生以及其老师同样都是有益的。

J. I. G. 卡多根

1974年9月

## 作者序言

大多数化学家认为范特荷甫和勒贝尔在1874年几乎是同时分别发表的关于分子构型的理论，是深入理解分子结构的基础，在这两位化学家的理论工作前提下，发展成了现代的立体化学。一百年后的今天，认真撰写这本书是很有意义的。

结构对化学家来说总是十分重要的，对其他领域的科学工作者来说现在同样亦感到了它的重要性，因为他们如能从分子角度上来思考问题，则将会变得更有成效。在范特荷甫和勒贝尔的理论提出后的一百年中，化学家和其他科学家应用这个更准确的概念来描述分子结构，并使其日臻完善。由于分子是以立体（三维空间）形式存在的，因此分子结构也必须用这种方式来描述。诚然，有时用平面（二维空间）表示分子结构已足够了。但对于学习化学的学生来说，必须学会用立体概念来解释平面的图象。读者如有一套原子模型，并能用它来建立起分子结构，以此来核对书中陈述的内容和完成所提出的练习，那么，将会从本书获得更大的收益。

本书所阐述的内容，可作为了解立体化学的基础。书中分章论述了顺、反异构、对映异构，构象和反应过程的立体化学等内容。书中将问题和练习分散在各章节，为了能掌握更多的知识，因此读者除了学好各章内容外，还应应对这些问题和练习进行认真的阅读和解答，问题的答案均附在各章的末尾。这是本书的一个特点。由于一些立体化学知识已包含在本书的问题和答案中，因此读者在读完本书之后，若要达

到应用立体化学概念的目的，则必须积极地完成这些练习。

当学完本书之后，读者应该做到：

(i) 能识别含有顺、反异构和对映异构的化合物的结构；

(ii) 能用萨哈斯 (Sawhorses), 费塞尔 (Fischer) 和纽曼 (Newmen) 投影式表示立体异构体的结构，并掌握它们之间的相互转换；

(iii) 能用符号 E 或 Z 表示顺、反异构体以及用符号 R 或 S 表示手征中心\*；

(iv) 了解立体异构体（如存在的话）在物理和化学性质上的差异；

(v) 讨论并阐明简单的无环化合物和环己烷衍生物的构象；

(vi) 能写出加成、消除和取代反应过程中的构型式，并讨论反应物和产物之间的构型关系；

(vii) 正确地使用手征的，无手征的和潜手征的；手征中心、手征轴和手征面；椅式、船式和扭曲式构象；顺、反异构体、对映异构体，非对映异构体、内消旋化合物和外消旋混合物；R、S、E 和 Z；萨哈斯、费塞尔和纽曼投影式，构象、重叠式，交叉式等术语。

最后，我感谢 G. 哈里斯 (G. Harris)、D. 劳埃德 (D. Lloyd)、R. 马克 (R. Mackie) 和 D. 史密斯 (D. Smith) 等同事们；在我写作期间，他们为我提供了很多原始资料。感谢 R. S. 卡恩 (R.S. Cahn) 博士和 J. I. G. 卡道根 (J.

---

\* Chiral centre 现译为手征中心、手型中心及手性中心等。

I. G. Cadogan) 教授审阅了原稿并对本书的修改提供了很有益的帮助。W. 波哥谢列斯 (W. Pogorzalet) 夫人为本稿耐心细致的打字, 在此也一并表示谢意。

**F. D. 甘斯顿**  
**于安德鲁斯街 1974年**

# 目 录

|                                 |    |
|---------------------------------|----|
| <b>第一章 导言</b> .....             | 1  |
| 1.1 结构式 .....                   | 1  |
| 1.2 对映体与非对映体 .....              | 4  |
| 1.3 次序规则 (Sequence Rules) ..... | 5  |
| 答案 .....                        | 7  |
| <b>第二章 顺、反异构</b> .....          | 8  |
| 2.1 两个有价值的例子 .....              | 8  |
| 2.2 顺、反异构体的结构要求 .....           | 9  |
| 2.3 富马酸、马来酸与油酸、反式油酸结构的确定 .....  | 10 |
| 2.4 顺、反异构体的 (E)(Z) 符号标记法 .....  | 13 |
| 2.5 其他双键的顺、反异构 .....            | 14 |
| 2.6 环状化合物的顺、反异构 .....           | 15 |
| 2.7 具有几个双键的化合物的立体异构 .....       | 16 |
| 2.8 怎样确定顺、反结构 .....             | 16 |
| 2.9 顺、反异构体的相互转换 .....           | 18 |
| 答案 .....                        | 18 |
| <b>第三章 对映异构体</b> .....          | 22 |
| 3.1 历史的回顾 .....                 | 22 |
| 3.2 基本概念 .....                  | 23 |
| 3.3 旋光测定法 .....                 | 25 |
| 3.4 手征 .....                    | 26 |
| 3.5 具有一个手征中心的分子 .....           | 28 |
| 3.6 对映异构体和外消旋混合物的性质 .....       | 29 |
| 3.7 费希尔 (Fischer) 投影式 .....     | 31 |

|            |                                            |           |
|------------|--------------------------------------------|-----------|
| 3.8        | 结构与对映体的关系, ( <i>R</i> ) 和 ( <i>S</i> ) 标记法 | 33        |
| 3.9        | 具有两个不同手征中心的化合物                             | 35        |
| 3.10       | 词冠苏阿型 (threo-) 和赤藓型 (Erythro-)             | 37        |
| 3.11       | 立体定向聚合物                                    | 37        |
| 3.12       | 萨哈斯 (Sawhorses) 投影式                        | 38        |
| 3.13       | 纽曼 (Newman) 投影式                            | 40        |
| 3.14       | 具有两个相同手征中心的化合物, 内消旋体                       | 41        |
| 3.15       | 假不对称                                       | 43        |
| 3.16       | 潜手征中心                                      | 44        |
| 3.17       | 对映体的相互转换                                   | 45        |
| 3.18       | 怎样从外消旋混合物制对映体                              | 46        |
| 3.19       | 具有手征轴的光学活性化合物                              | 50        |
| 3.20       | 丙二烯及有关化合物                                  | 50        |
| 3.21       | 联苯                                         | 51        |
| 3.22       | 具有一个手征面的光学活性化合物                            | 53        |
| 3.23       | 螺烯                                         | 53        |
|            | 答案                                         | 54        |
| <b>第四章</b> | <b>构象</b>                                  | <b>60</b> |
| 4.1        | 引言                                         | 60        |
| 4.2        | 无环化合物                                      | 61        |
| 4.3        | 不同构象之间的能量差                                 | 63        |
| 4.4        | 环己烷                                        | 66        |
| 4.5        | 取代环己烷                                      | 69        |
| 4.6        | 环己烯                                        | 72        |
| 4.7        | 十氢化萘和其他多环化合物                               | 73        |
| 4.8        | 构象对化学性质的影响                                 | 75        |
| 4.9        | 其他环状化合物                                    | 77        |
| 4.10       | 其他元素化合物的立体化学                               | 78        |
|            | 答案                                         | 83        |

|                             |     |
|-----------------------------|-----|
| <b>第五章 反应过程中的立体化学</b> ..... | 86  |
| 5.1 加成反应 .....              | 86  |
| 5.2 氢化 .....                | 89  |
| 5.3 溴化和羟基化 .....            | 90  |
| 5.4 消除反应 .....              | 92  |
| 5.5 脱溴化氢 .....              | 94  |
| 5.6 脱卤素 .....               | 96  |
| 5.7 顺式消除反应 .....            | 98  |
| 5.8 取代反应 .....              | 99  |
| 5.9 需注意的某些概念 .....          | 100 |
| 5.10 取代反应 (续) .....         | 102 |
| 5.11 两点说明 .....             | 105 |
| 5.12 某些有意义的例子 .....         | 106 |
| 5.13 邻基参预 .....             | 108 |
| 5.14 分子重排 .....             | 111 |
| 5.15 不对称合成 .....            | 114 |
| 答案 .....                    | 117 |
| 参考文献 .....                  | 120 |

## 第一章 导 言

### 1.1 结构式

化学本质上是一门分子的科学。就是说，化学家们要设法用分子结构的概念来阐明所观察到的物质变化的现象。面对着一个问题，化学家常常要问“物质的结构是什么？”分子结构是分子模型或者说是分子简单的描述，通过这种简单的描述，能将许多有关分子结构的知识介绍给人们。分子结构对于理解所观察到的物质性质、预言尚未发现的新的性质，以及对提出合成方法提供了条件。倘若一个化合物是天然产物，那么分子结构还为该化合物的生成方式（生物合成）以及生命过程（新陈代谢）中的反应提供了依据。分子结构的重要性反映在化学家们在测定结构上所花费的时间，也反映在为了进一步研究结构而精心设计以及发展化学和物理的新手段（主要是光谱学）上所作出的努力。

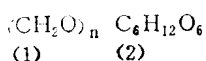
随着时间的推移，化学结构已经日趋成熟，而且我们深信今后将更加完善。每一种化合物有它特有的结构，两个化合物即使在很多方面都相同，但只要有个别方面不同，那么这些不同也必然会在它们的分子结构中反映出来。

在一段时间内，分子结构这个基本含义引进了崭新的概念。例如，范特荷甫和勒贝尔分别在1874年提出的分子以立体（三维空间）形式存在的理论，发展成为构象和共振概念。

重要的单糖——葡萄糖在不同时期曾分别由结构1~7表

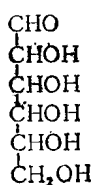
1105349

示, 这样的事实很好地说明了结构的重要性以及对结构认识的不断发展和完善。与其他碳水化合物一样, 葡萄糖首先由结构式 1 表示, 这里只表明它由碳、氢、氧三个元素组成, 且它们的比例是 1:2:1, 当它的分子量被测定后, 就能用更精确的结构式 2 来表示。但它还不是葡萄糖满意的结构形式, 这至少有两个原因: 其一, 它没有表示出二十四个原子连结的次序; 其二, 它不能将葡萄糖与其他也能用  $C_6H_{12}O_6$  正确表示的化合物加以区别。结构式 3 能正确地表示哪些原子连结在一起。而结构 4 则为立体结构分子的平面表示式。在此之后不对称或手征的概念得到了发展, 这方面内容将在第三章中加以讨论。进一步, 人们认识到结构 4 与葡萄糖的某些性质有矛盾。即它并没有结构 4 所示的典型的醛的性质, 而是像一个五羟基化合物那样发生反应, 因而, 当时五员或六员的半缩醛的环状结构 (5 或 6) 则更容易被接受, 因为它们能较好地描述葡萄糖的性质。在更后一段时间里,

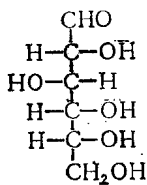


(1)

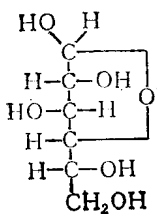
(2)



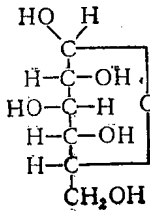
(3)



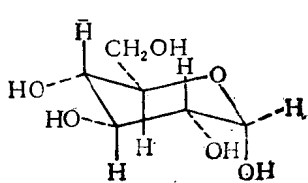
(4)



(5)



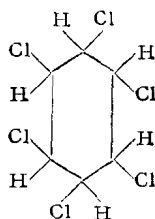
(6)



(7)

环状分子不具有平面结构的概念得到了人们的公认，因此，认为葡萄糖应以 7 所示的构象形式存在。葡萄糖的较为简单的结构现在仍然被使用着，但读者应当理解，这仅仅是为了方便，它不过是其真实结构的简单表达形式而已。

在有机化学史的早期，认为几个化合物当它们具有同一分子式时，则这些化合物就互为异构体。本书中我们还将接触到一类被称为立体异构的异构现象。这种异构现象只有从立体的角度考虑才能理解。例如，人们发现酒石酸已有好几百年了，它很容易在酒桶中以钾盐结晶\*的形式析出而获得。大约在 1819 年，从上述获得的钾盐中又得到了第二个酸，称为消旋酸。这两种酸有相同的化学性质，并用相同的分子式  $\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$  表示，但它们有些物理性质，如结晶形状，熔点，水溶性却不相同。1853 年，巴斯德 (Pasteur) 还获得了不同于这两种酸的另一个化合物 (内消旋酒石酸)，当用上述线状形式表示时，则与前两个酸有着完全相同的结构。这些问题将在第三章中讨论。



(8)

苯在适当条件下氯化得到六六六 (8) (六氯环己烷)。这个化合物有着多种异构体，但只有一种表现出杀虫作用，而由于这个异构体才使得六六六变得重要起来。我们知

\* 注：此为右旋酒石酸——译者注。

道许多成药、香料、昆虫引诱剂等，其中也只有一种异构体能产生预期的效果。

## 1.2 对映体与非对映体

当两个或两个以上的化合物其结构的区别仅仅是它们的组成原子在空间的排列不同时，那么，这些化合物就称为立体异构体。立体异构体又可以分为对映异构体和非对映异构体两类，若两种异构体只是对偏振光旋转方向相反而旋光度相等，则称为对映体\*。而所有其他立体异构体不论能否使偏振光旋转，都称为非对映体。一对对映体互为镜象关系，而非对映体则不是。

这是一个广义的，而且是比过去更为满意的立体异构的分类方法。以前，对映体和非对映体的概念只用于具有光学活性的化合物（不对称、手征）。而几何（顺、反）异构体不认为是非对映体（例如，见E. L. Elcil, 1971）。

新的分类法概括在下面表格中，其说明如下。

（i）立体异构体有两种不同类型：对映体和非对映体。

（ii）对映异构体仅由手征产生，而非对映异构体则由手征和顺、反异构产生。

（iii）手征体系可属于对映体也可属于非对映体，而顺、反异构体则是非对映体，决不可能是对映体（除非它们也含有手征体系）。

| 立 体 异 构 体 |        |
|-----------|--------|
| 对映异构体     | 非对映异构体 |
| 手 征 的     | 顺、反异构  |

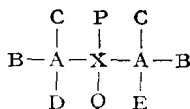
\* 注：这类化合物是手征的，在手征试剂存在时还表现出另一些区别，在气味上也可能不同。

### 1.3 次序规则 (Sequence Rules)

在以后几章中将需要标明连在特定原子上的各种基团的次序，这种次序可在所谓“次序规则”的帮助下确定。在这里我们必须对“次序规则”进行说明，以便在后面章节中使用时不致引起争论。“次序规则”这个概念主要应归功于卡恩 (Cahn) 和英果尔德 (Ingold 1951) 以及卡恩、英果尔德和普瑞朗 (Prelog 1956, 1966)

对于学生来说不应只满足理解这些规则，而应学会使用这些规则，因此，我们选用了一些例子，推荐给读者作为练习，以便掌握这些规则。在“次序规则”的各条原则中，只有某几条在所选用的例子中使用，因此，我们在此处也仅限于介绍简单情况。

“次序规则”要求各个连接在一个特定原子上 (例如X) 的基团根据相应的次序规则比较基团的优先次序。首先对连接于X的原子 (如图中P、Q、A和A) 之间进行比较。假如这种比较不足以决定其次序时，那么再比较连接于一个原子 (A) 上的各原子 (图中B、C和D) 和连接于另一个相同原子 (A) (图中B、C和E) 上的各原子的递减次序。如果这样比较仍无法得出结论，再考虑下一套原子，直到能决定它们的次序为止。



我们采用的规则可叙述为

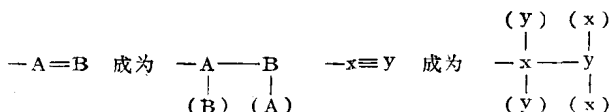
- (i) 根据上述定义原子按原子序数递减排列；
- (ii) 若存在同位素，则以质量数递减排列；
- (iii) 孤对电子的次序排在氢原子的后面。这些规则已

经成功地使用于决定各类基团的优先次序。就是说，只有在按规则 (i) 得不到答案时方能采用 (ii)，余此类推。另外一点是，我们还必须知道怎样处理不饱和体系。下面首先来理解这些简单的规则。

**问题1.1** 将下列各组原子或基团按优先次序由低到高排列。

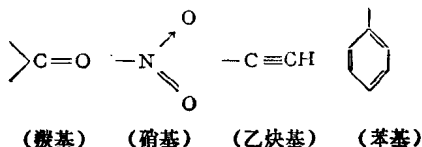
- (i) 氢、溴、氟和氯。
- (ii) 氢、氘、氯和甲基。
- (iii)  $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{NHCH}_3$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{Cl}$ 。
- (iv)  $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{OH}$ 和 $\text{H}$ 。
- (v)  $-\text{OCH}_2\text{CMe}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{H}$ 。

含有不饱和基团时，我们可用表示在引号内称为“假想”原子的方法来处理。例如，体系 $\text{A}=\text{B}$ ，在使用次序规则之前，先将其改写成单键结构形式。即A原子与两个B原子用单键相连以代替双键，同样地考虑B原子必须与两个A原子相连。改写如下。



校正后的结构式不含有重键而代之以许多“假想”原子。

**问题1.2** 按次序规则要求表示下述基团。



## 答 案

### 1.1

(i)  $\text{Br} > \text{Cl} > \text{F} > \text{H}$  根据规则 (i), 按原子序数递减次序排列。

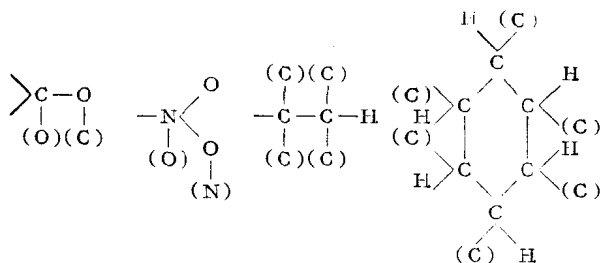
(ii)  $\text{Cl} > \text{CH}_3 > \text{D} > \text{H}$  在此例中甲基只考虑第一个原子(碳)。

(iii)  $\text{Cl} > \text{SO}_3\text{H} > \text{OCH}_3 > \text{NHCH}_3$  以其中第一个原子  $\text{Cl} > \text{S} > \text{O} > \text{N}$  为基础, 很容易确定这个次序。

(iv)  $\text{OH} > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{CH}_3 > \text{H}$  这里很容易看出  $\text{O} > \text{C} > \text{H}$ , 但是剩下的乙基和甲基的次序则尚未确定, 因为第一个原子都是碳, 故无法决定。因此, 必须考虑下一套原子的优先次序, 即将  $\text{C}(\text{HHH})$  与  $\text{C}(\text{CHH})$  进行比较, 注意括号内原子是按次序递减排列的。首先比较 (C 与 H) 这就足以确定  $\text{C}_2\text{H}_5 > \text{CH}_3$ 。

(v)  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cl} > \text{OCH}_2\text{CMe}_3 > \text{OCH}_3 > \text{H}$  这里应当注意,  $\text{OCCCl}$  优先于  $\text{OCCC}$ 。

### 1.2



注意, 在这里以两个克库勒 (Kekule) 结构式之一来表示苯基的结构, 以同样的方式可写出另一个克库勒结构式。