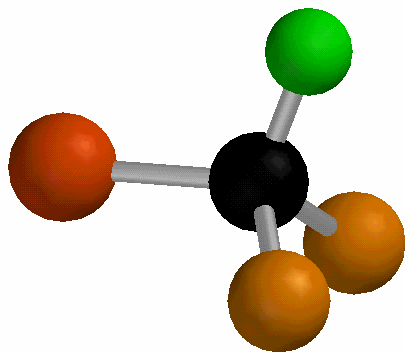
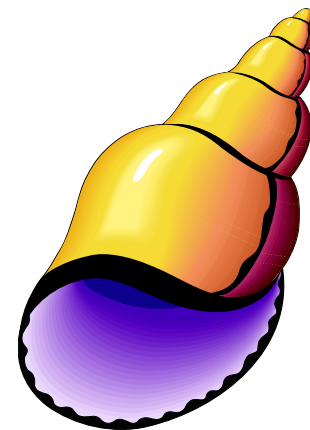


第六章

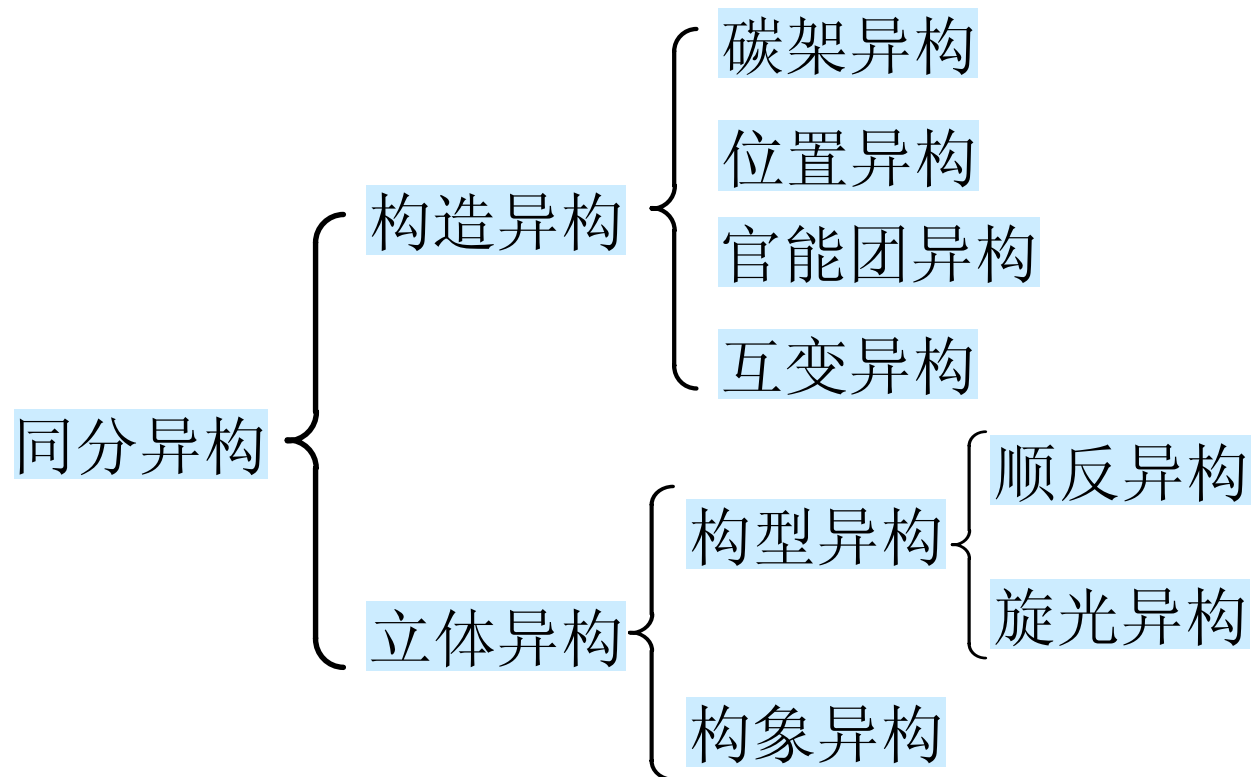


对映异构

enantiomerism

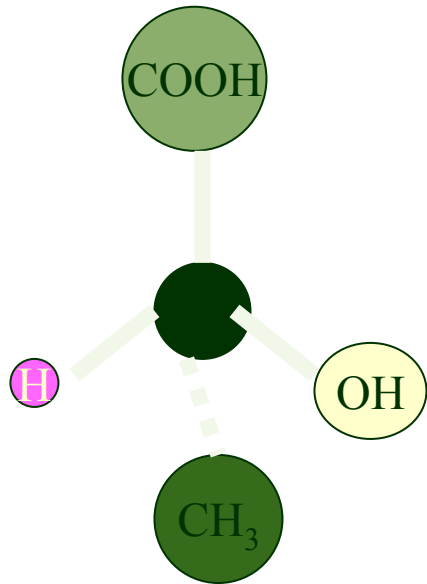


同分异构现象



对映异构现象

葡萄糖经乳酸杆菌发酵获得的

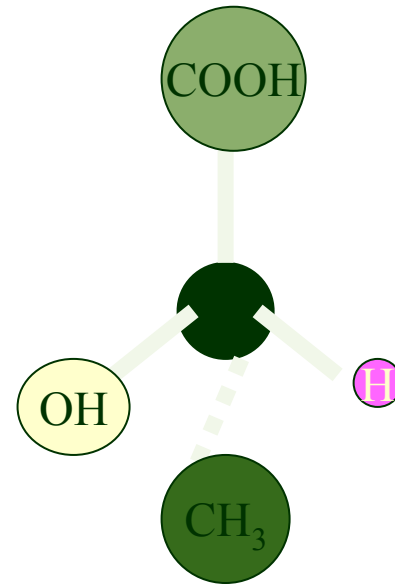


(-) 乳酸

左旋体

镜面

动物肌肉运动时产生



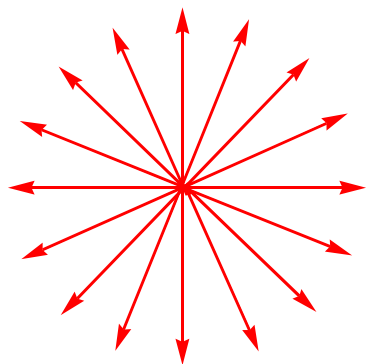
(+) 乳酸

右旋体

互称对映 (异构) 体

第一节 物质的旋光性

一、平面偏振光



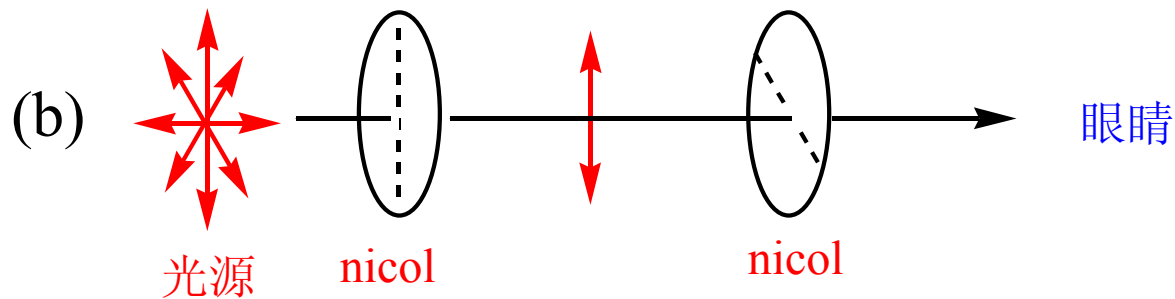
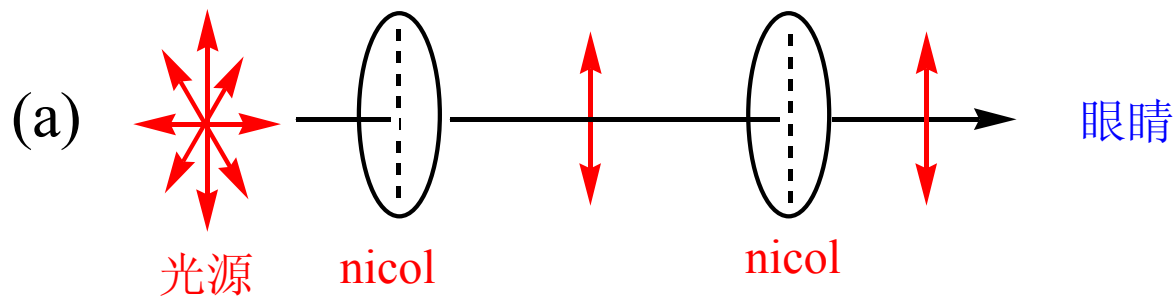
(a)



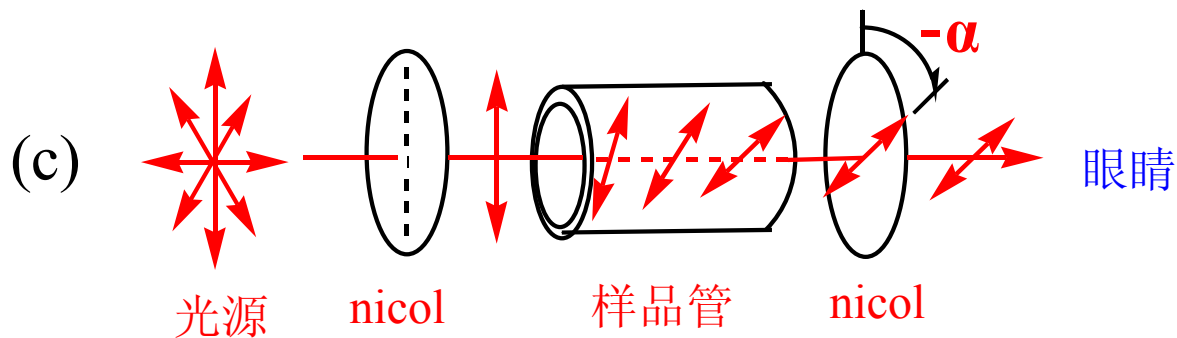
(b)

平面偏振光：在一个平面上振动的光

一、平面偏振光

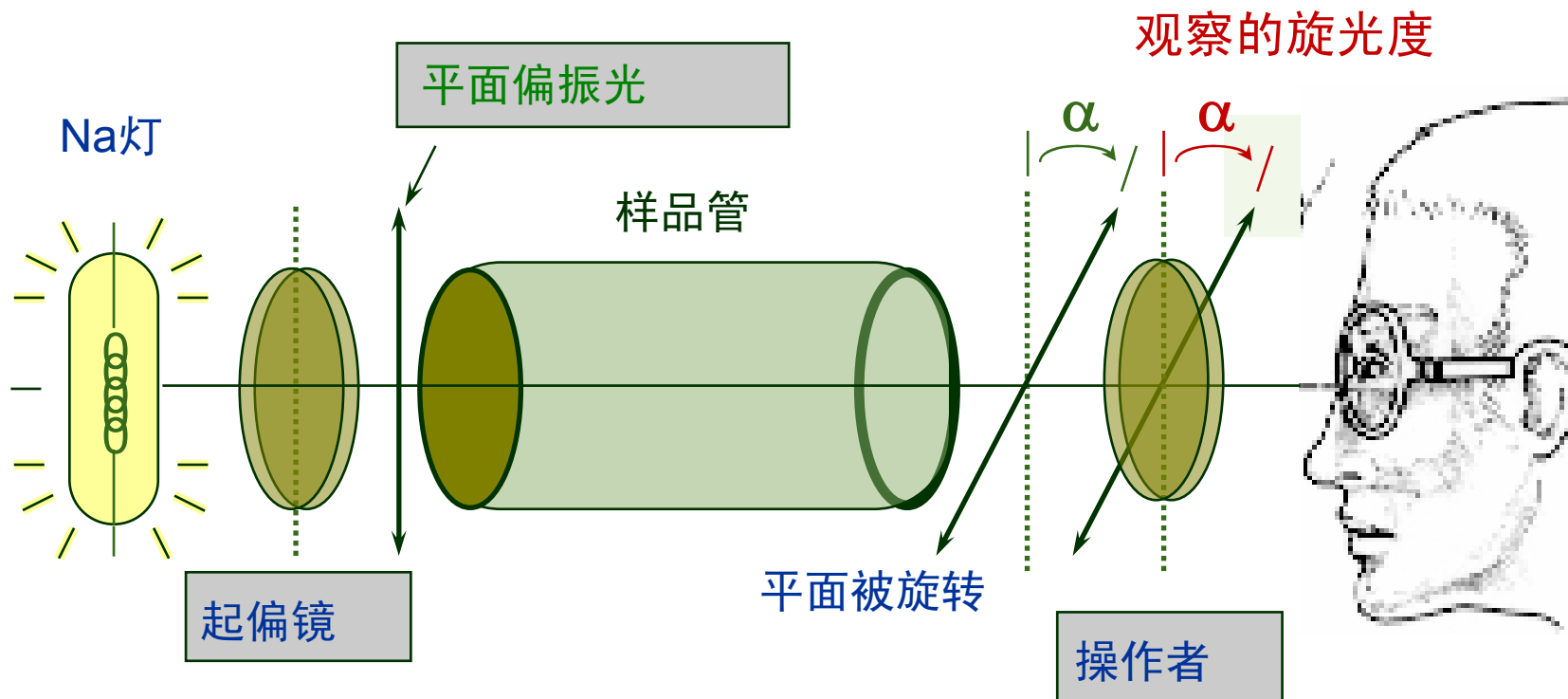


二、旋光物质与非旋光性物质



旋光性物质：是指能使偏振光振动平面发生旋转的物质。也称为光学活性物质。

旋光仪

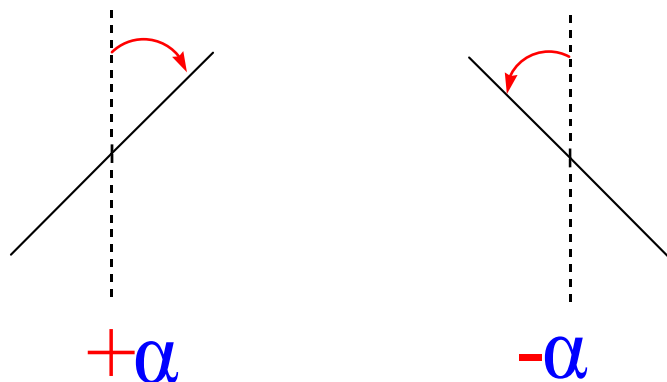


三、旋光度与比旋光度

1、旋光度

右旋：物质使偏振光振动面向右（顺时针）旋转

左旋：物质使偏振光振动面向左（逆时针）旋转



旋光度的大小与溶液的浓度、测定管的长度、温度、入射波长有关。

三、旋光度与比旋光度

2、比旋光度

在一定温度下，旋光管长度为1dm，样品浓度为1g/ml，入射波长为589.3nm时所测得的旋光度。

$$[\alpha]_D^t = \frac{\alpha}{l \cdot \rho_B}$$

比旋光度	$[\alpha]_D^t$
旋光度	α
旋光管长度	l dm
溶液浓度	ρ_B g/ml

海洛因： $[\alpha]_D^{15} = -166^\circ$ (甲醇)

蔗糖： $[\alpha]_D^{20} = +66.7^\circ$

三、旋光度与比旋光度

例题：在20°C时，用1分米长得测定管，测得5%得葡萄糖的旋光度为+2.63°，计算葡萄糖的比旋光度。若将浓度减小一倍，预测溶液旋光度的大小。

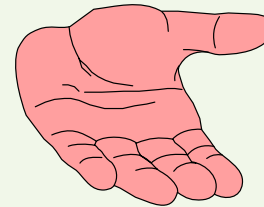
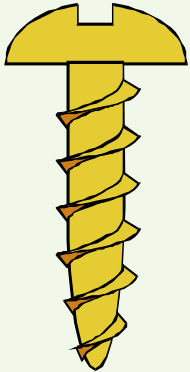
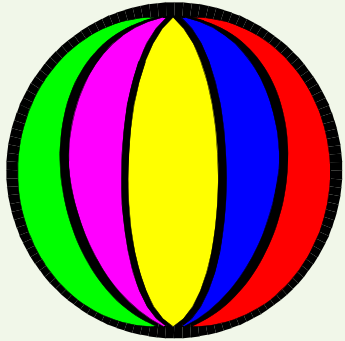
解：

$$[\alpha]_D^t = \frac{\alpha}{l \cdot \rho_B} = \frac{+2.63}{1 * 5\%} = +52.6^\circ$$

例题：一个化合物的氯仿溶液的旋光度为+10°，用什么方法可以证明其旋光度为+10°而不是-350°？

解：将溶液稀释一倍，如果其旋光度为+5°，则证明原来溶液的旋光度为+10°。

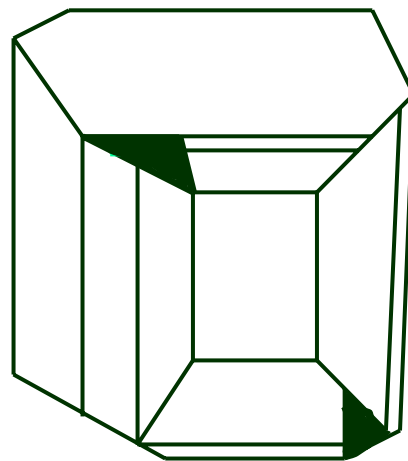
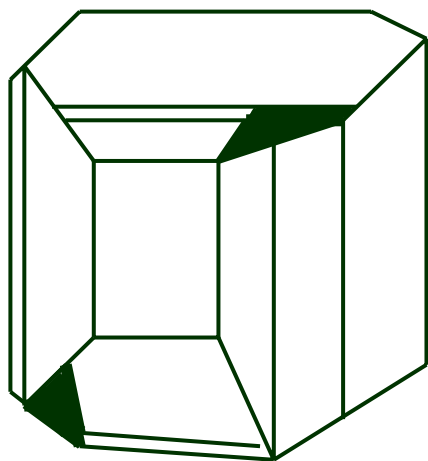
下列哪些物体是对称的（与其镜像相同）？



第二节 对映异构现象和分子结构的关系

一、对映异构现象的发现

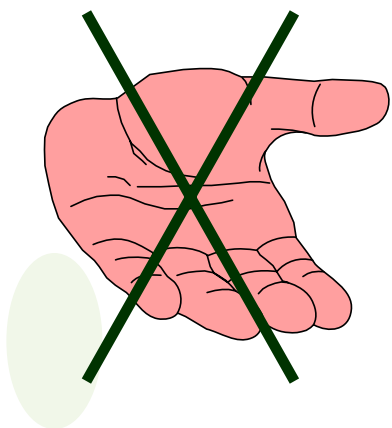
对映异构现象的发现：1848年法国巴黎师范大学化学家、微生物学家Pasteur (1822~1895) 在研究酒石酸钠铵晶体时，发现有两种不同的晶体，



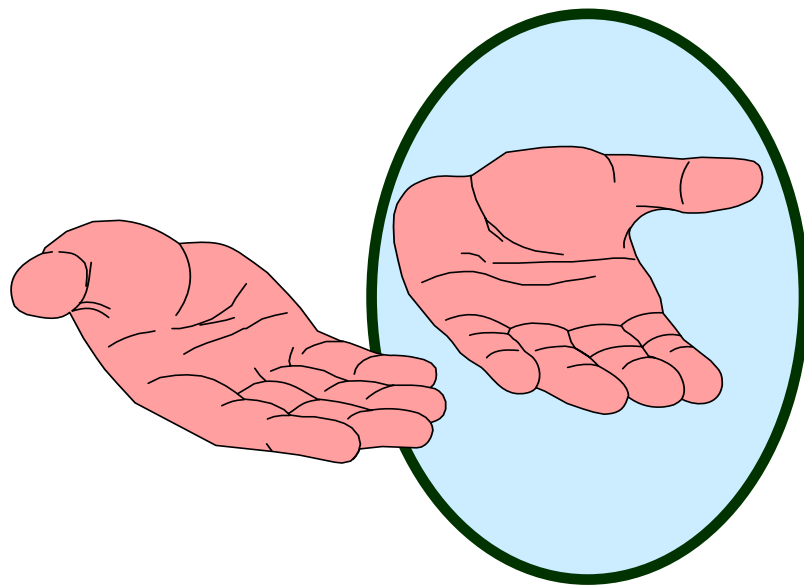
第二节 对映异构现象和分子结构的关系

二、手性 (chirality)

手性：实物与其镜像不能重叠的特点。物体具有不对称性，就具有手性。

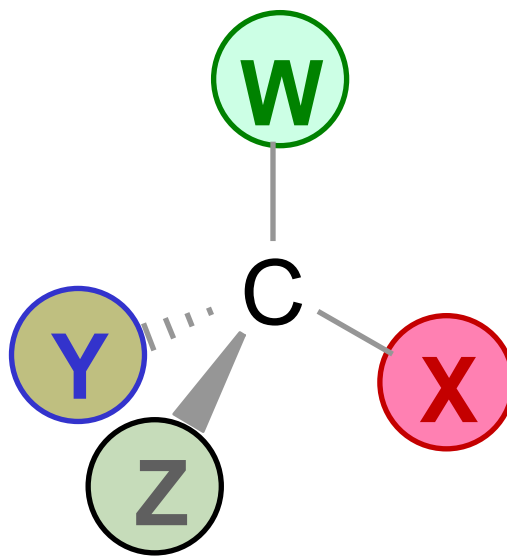
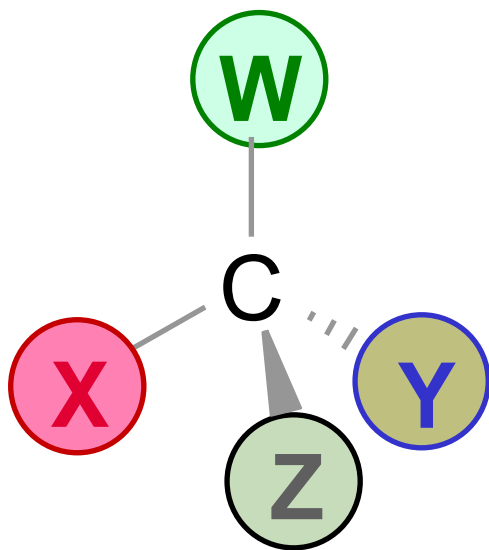


与它的镜像不能重合，
是不对称的物体。



三、对映异构体

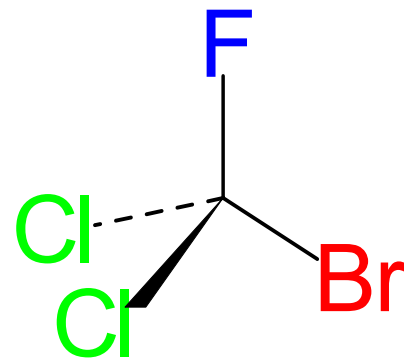
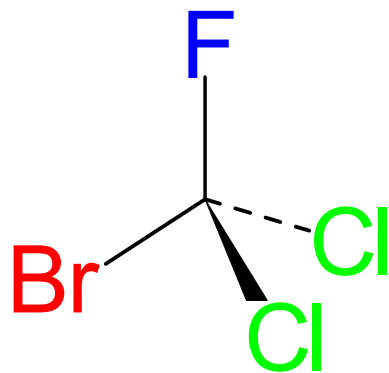
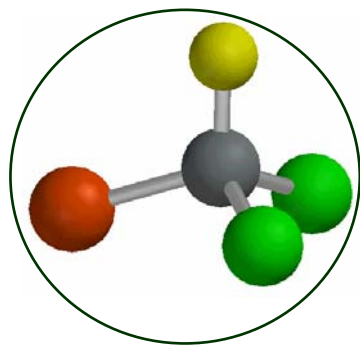
两个分子的结构互为实物与镜像的关系，它们互称为**对映异构体**（或**旋光异构体**）。任何一个不能与其镜像完全重叠的分子，称为**手性分子**。手性分子都具有旋光性。



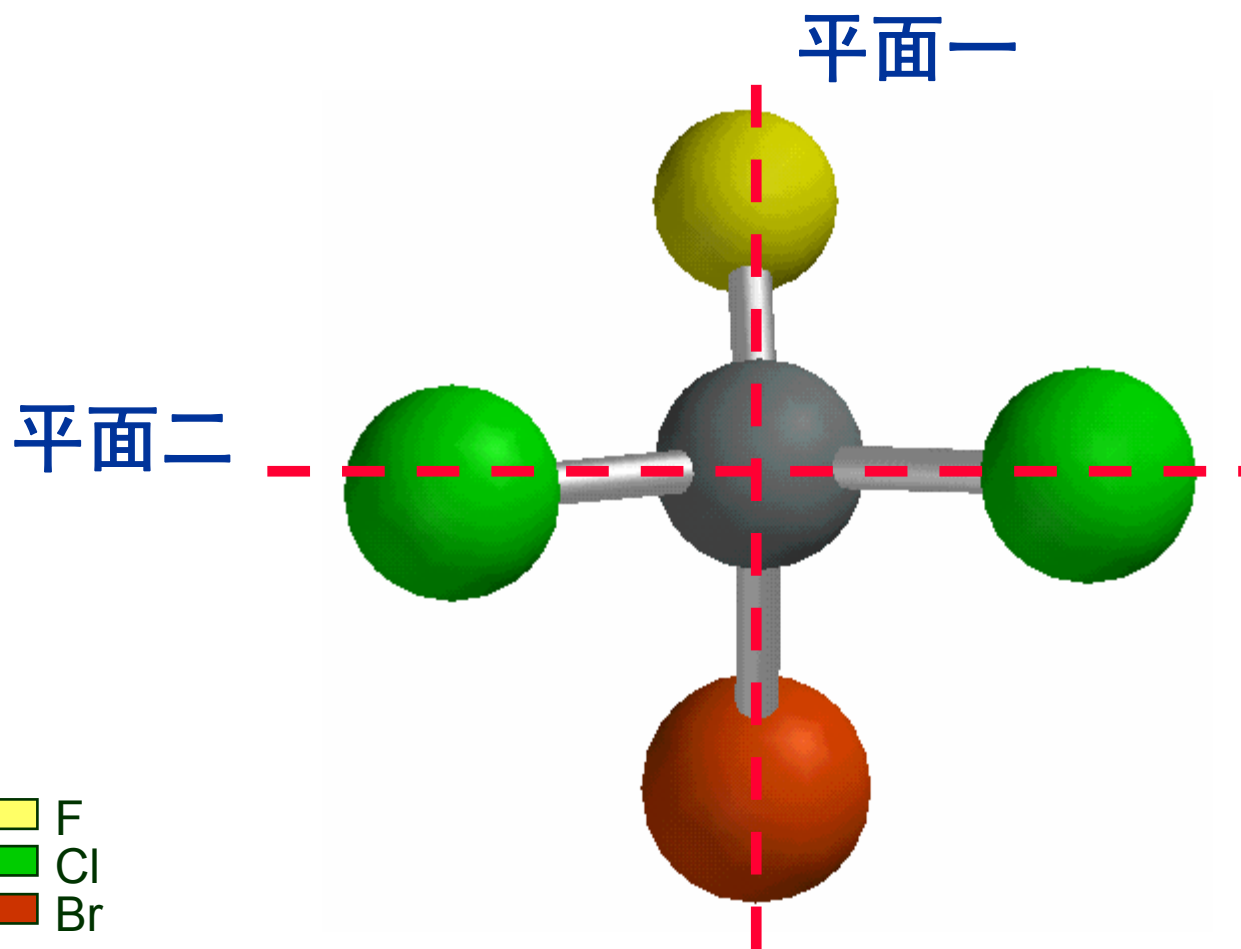
四、分子的对称性和手性

(一) 对称因素

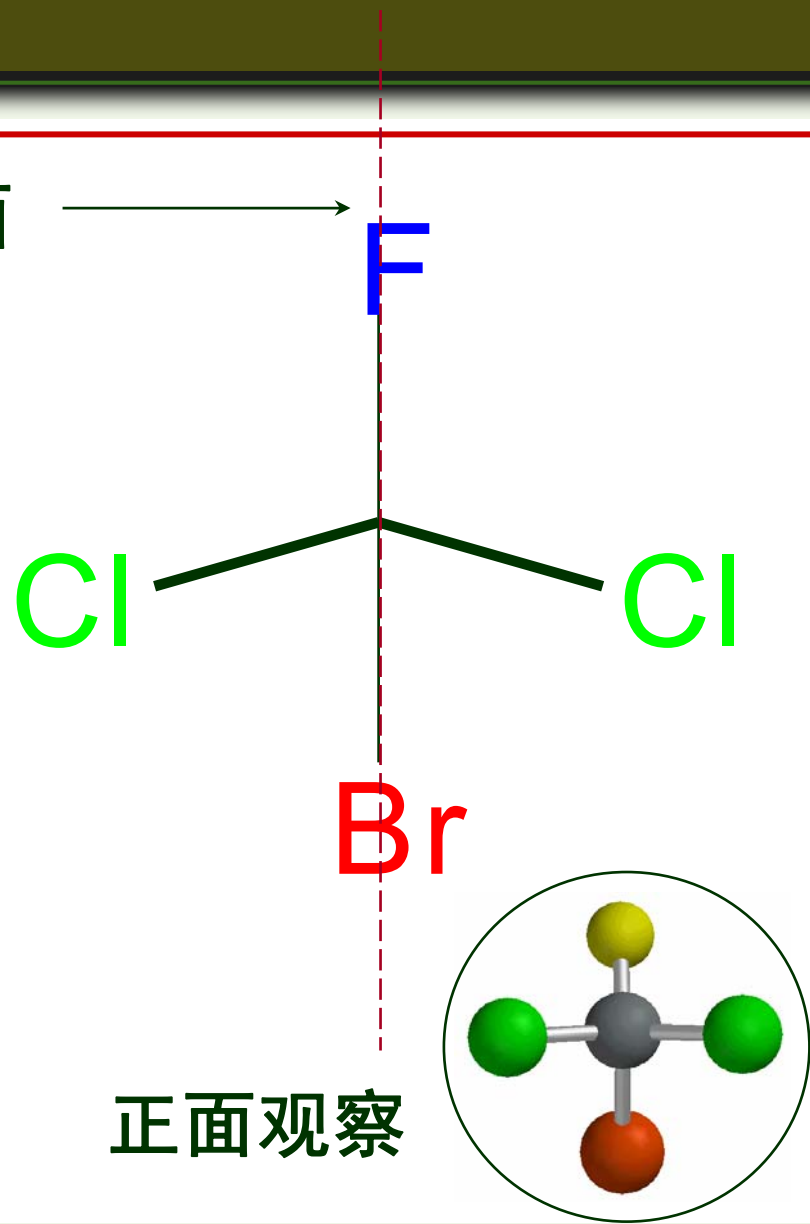
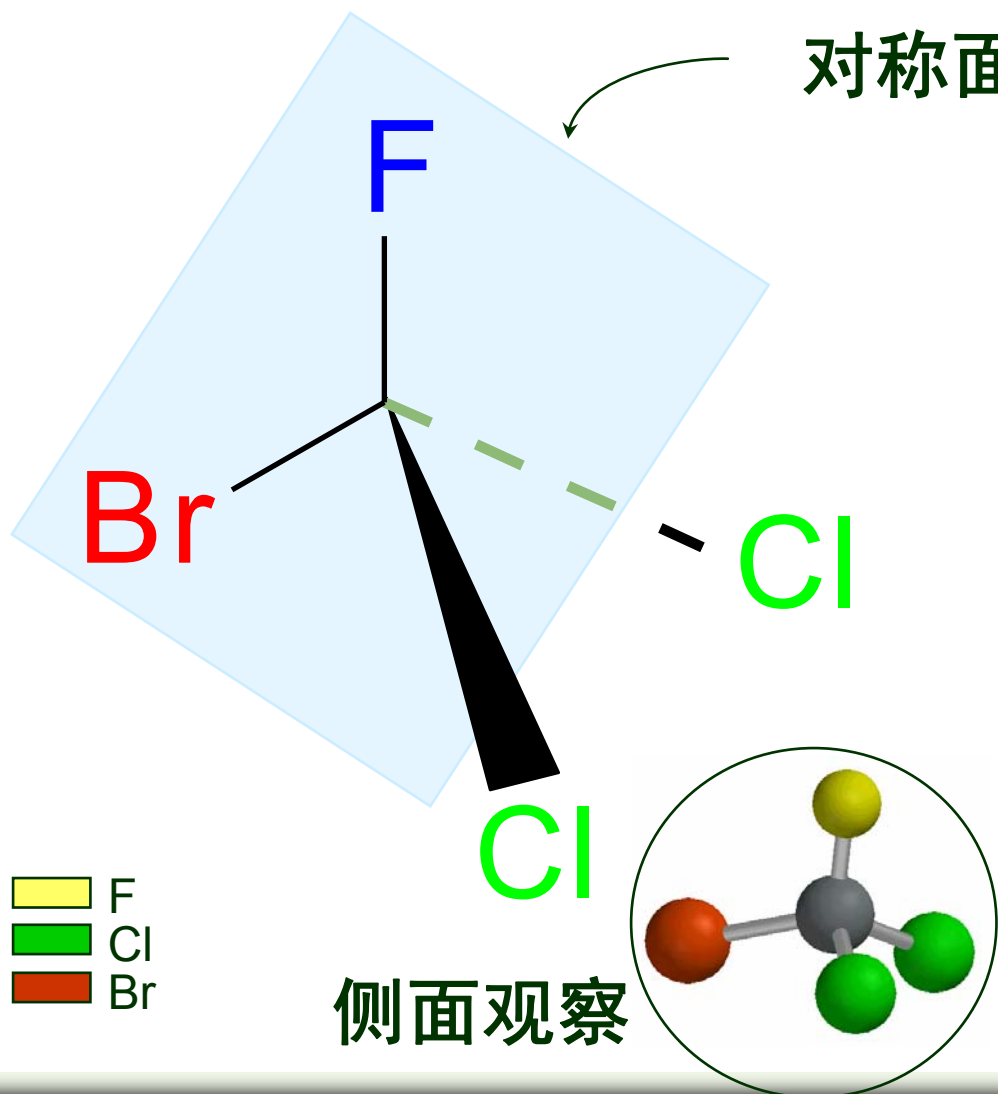
1、**对称面**：如果分子中存在一个平面，能将分子分割为互为实物与镜象的两半，此平面就是对称面。



(一) 对称因素

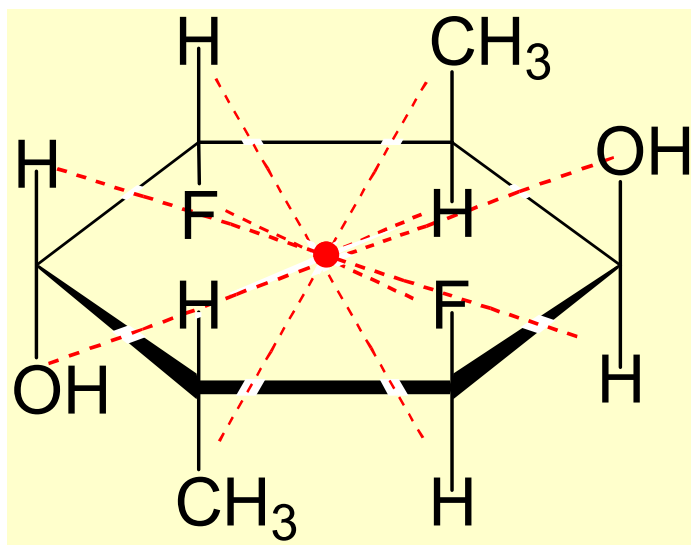


对称面

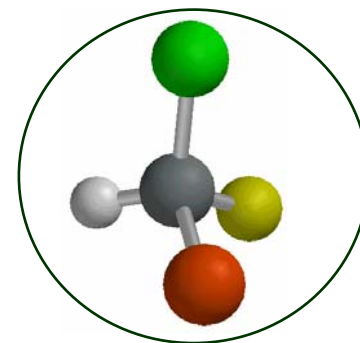
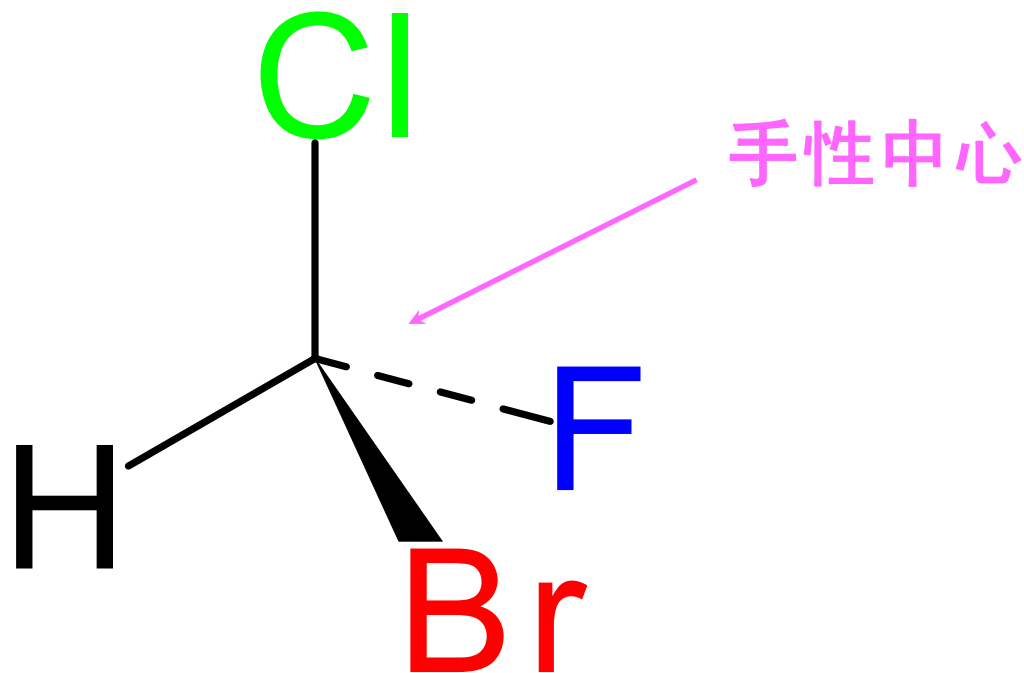


(一) 对称因素

2、**对称中心**：如果分子中存在一点，从分子中任一原子或基团出发，向该点作直线，然后在延长相同的距离就能遇到相同的原子或基团，此点就为对称中心（符号*i*）。

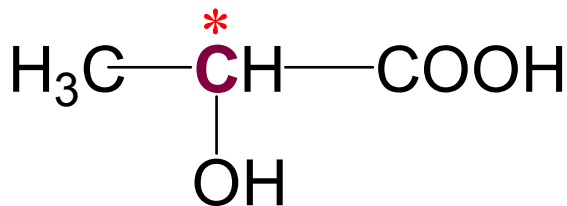


(二) 手性碳原子 (chiral carbon atom)

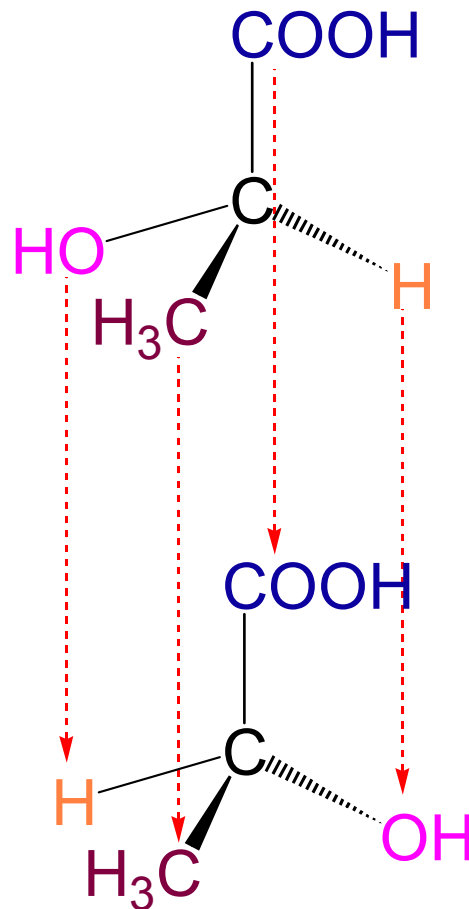
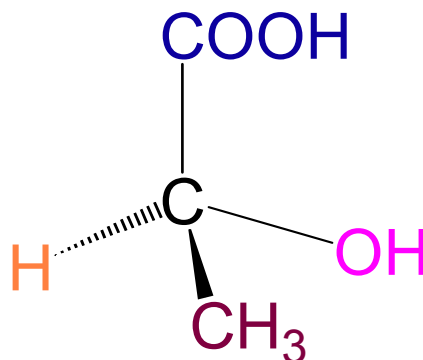
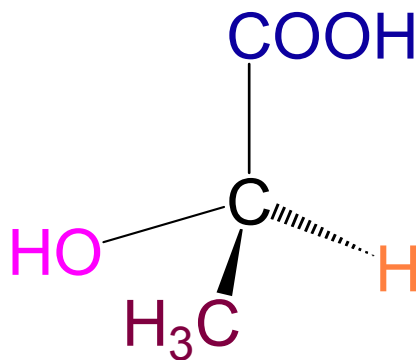


连有四个不同原子或基团的碳原子，称为手性碳原子。

(二) 手性碳原子 (chiral carbon atom)



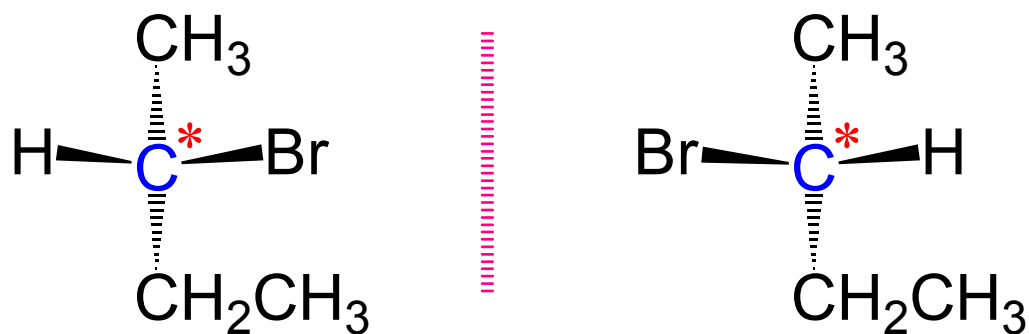
乳酸



(三) 判断对映体的方法

- 1、无对称面
- 2、无对称中心
- 3、手性碳原子

分子中只有一个手性碳原子，则分子存在对映体。



分子中有两个或两个以上碳原子，则有例外。

例题

一、判断下列说法是否正确：

- 1、分子中有手性碳原子则分子是手性分子。
- 2、不具有任何对称因素的分子都有对映体存在。
- 3、具有手性的分子必定存在对映体。
- 4、没有手性碳原子的化合物不是手性分子。

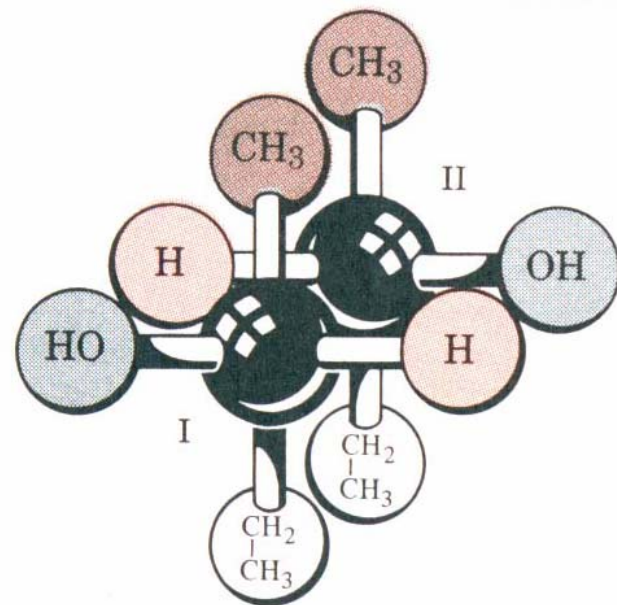
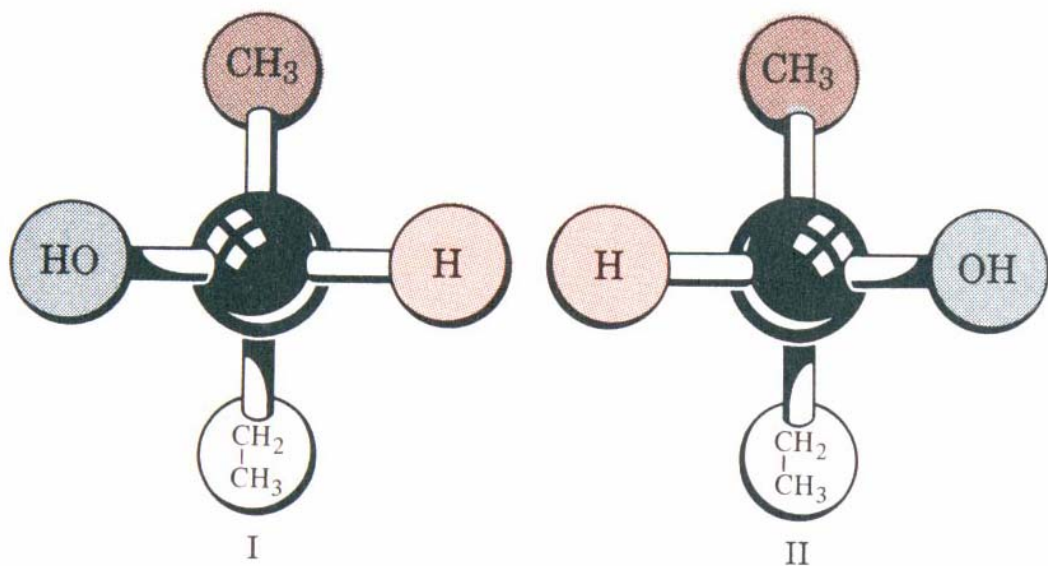
二、下列物体哪些是手性的？

钉子，螺丝钉，篮球，你的手，你的脚，你的耳朵。

× √ × √ √ √

第三节 含有一个手性碳原子的对映体

对映体：两个分子互为实物与镜像关系的异构体



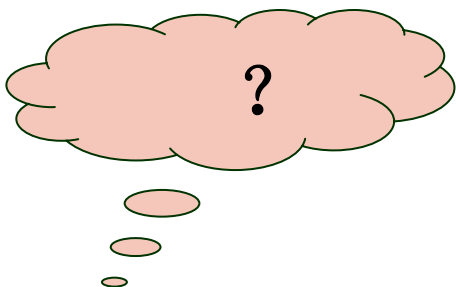
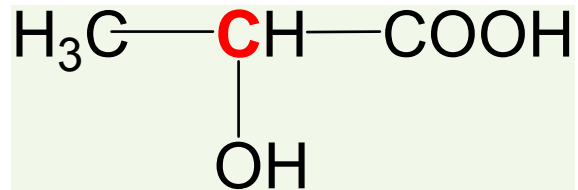
一、对映体的理化性质

- 1、**物理性质**：对映体除旋光性不同，其它相同；
- 2、**化学性质**：非手性条件下相同；手性条件下不相同。
- 3、**生物活性**：对映体的生物活性不同。

一对对映体的物理性质

	(+) -2-丁醇	(-) -2-丁醇
沸点	99.5°C	99.5°C
密度	0.8080	0.8080
折光率	1.395	1.395
比旋光度	+13.9°	-13.9°

二、外消旋体

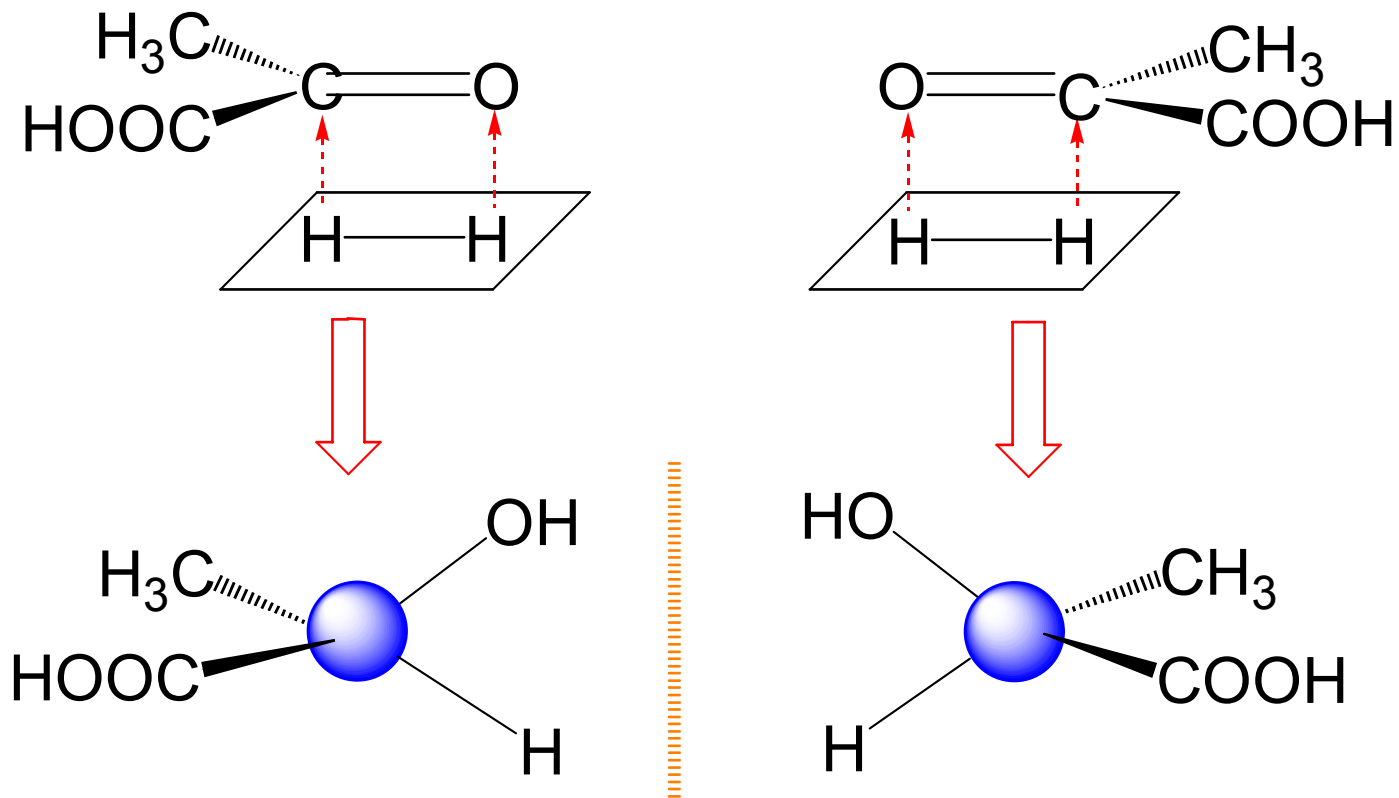


肌肉中：
右旋乳酸

葡萄糖发酵：
左旋乳酸

丙酮酸还原：
无旋光性

二、外消旋体



外消旋体：一对对映体等量混合组成没有旋光性的体系。

二、外消旋体


外消旋体用（±）表示

乳酸的一些物理常数

名称	熔点	$[\alpha]_D^t$	pK_a
(+) - 乳酸	26	+3.8°	3.76
(-) - 乳酸	26	-3.8°	3.76
(±) - 乳酸	18	0°	3.76

三、对映异构体的表示方法

构型表示法

1、模型 

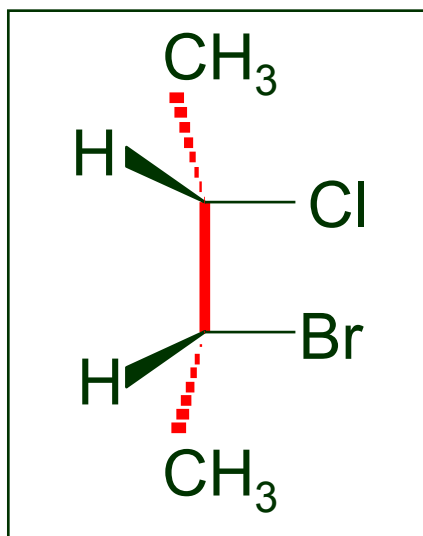
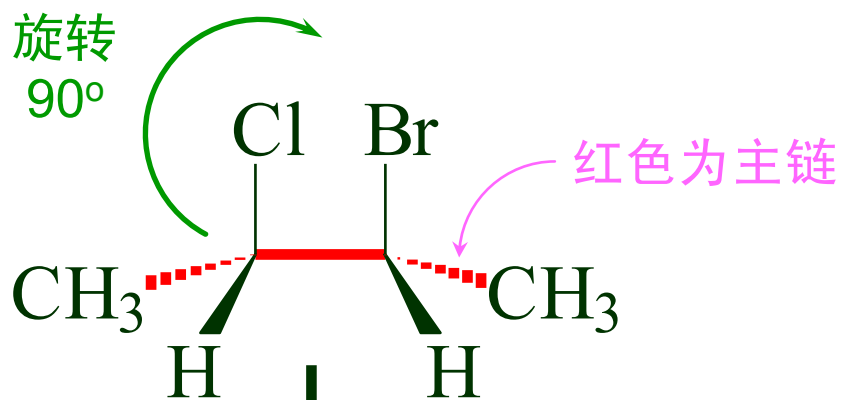
2、透视式 

3、费歇尔(Fischer)投影式

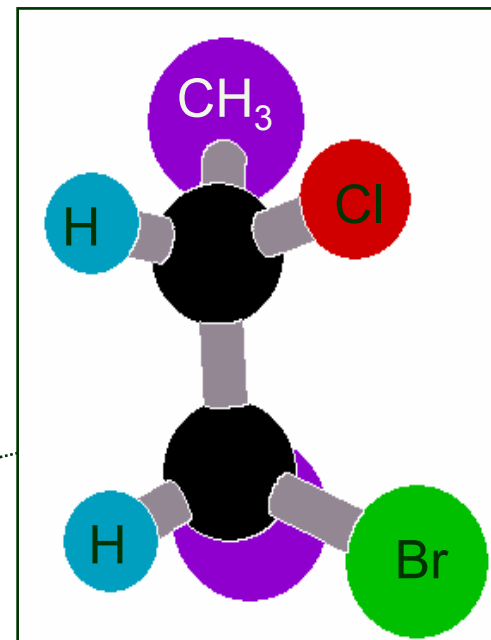
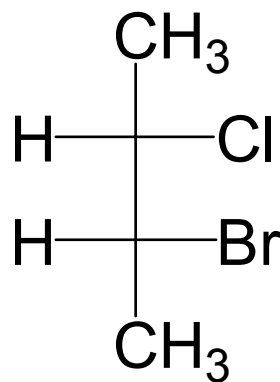
投影法:

- (1) 主链竖立，编号小的一端朝上
- (2) 横前竖后

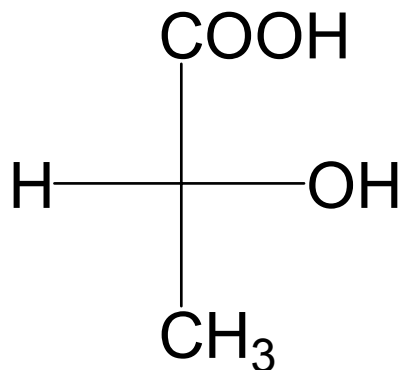
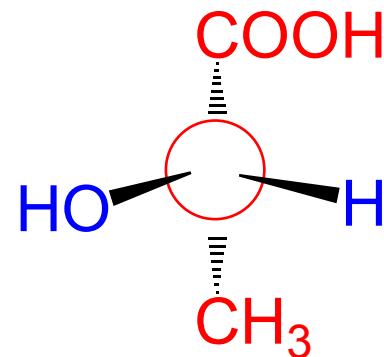
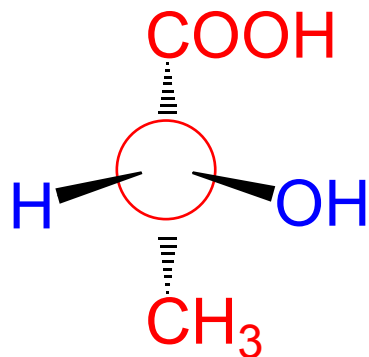
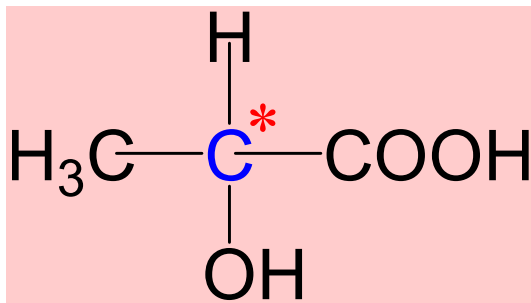
费歇尔(Fischer)投影式



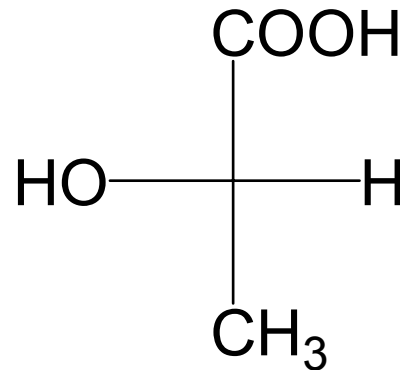
转变为
Fischer
投影式



三、对映异构体的表示方法



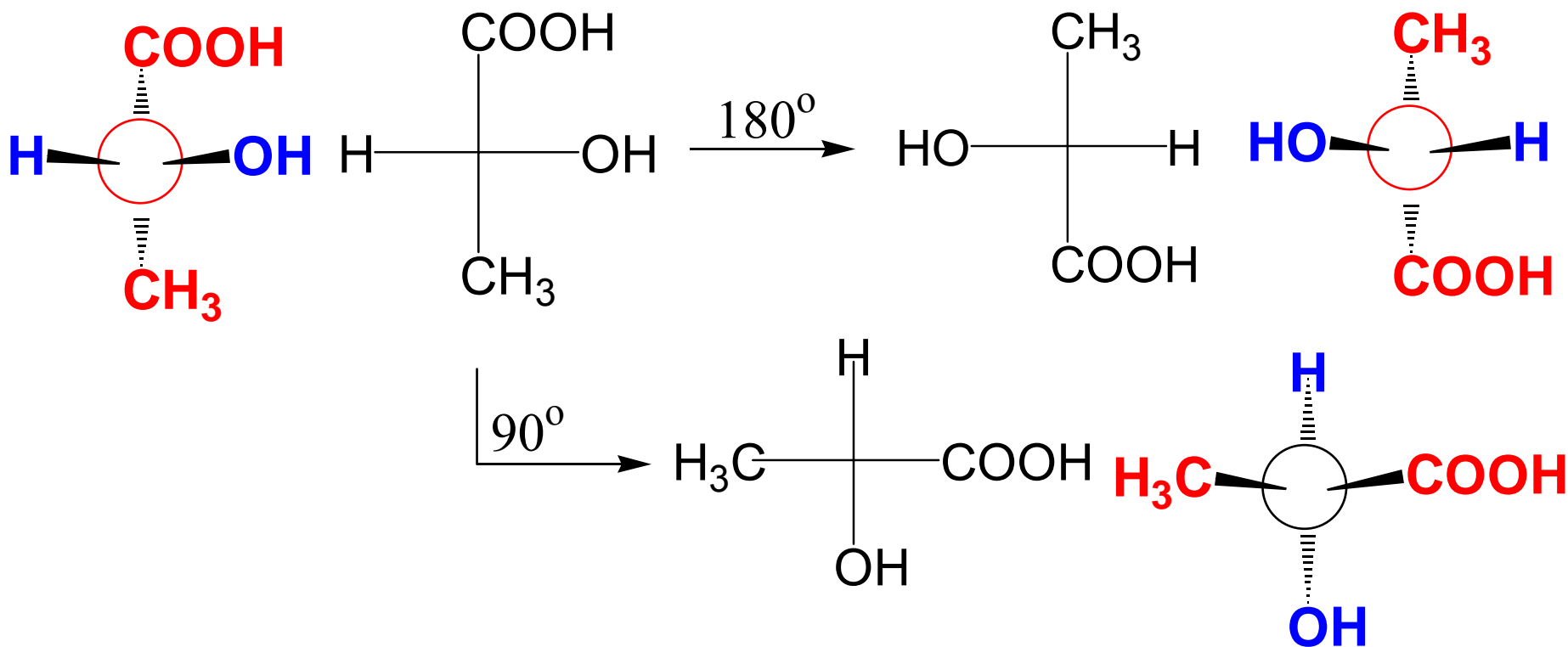
(-)-乳酸



(+)-乳酸

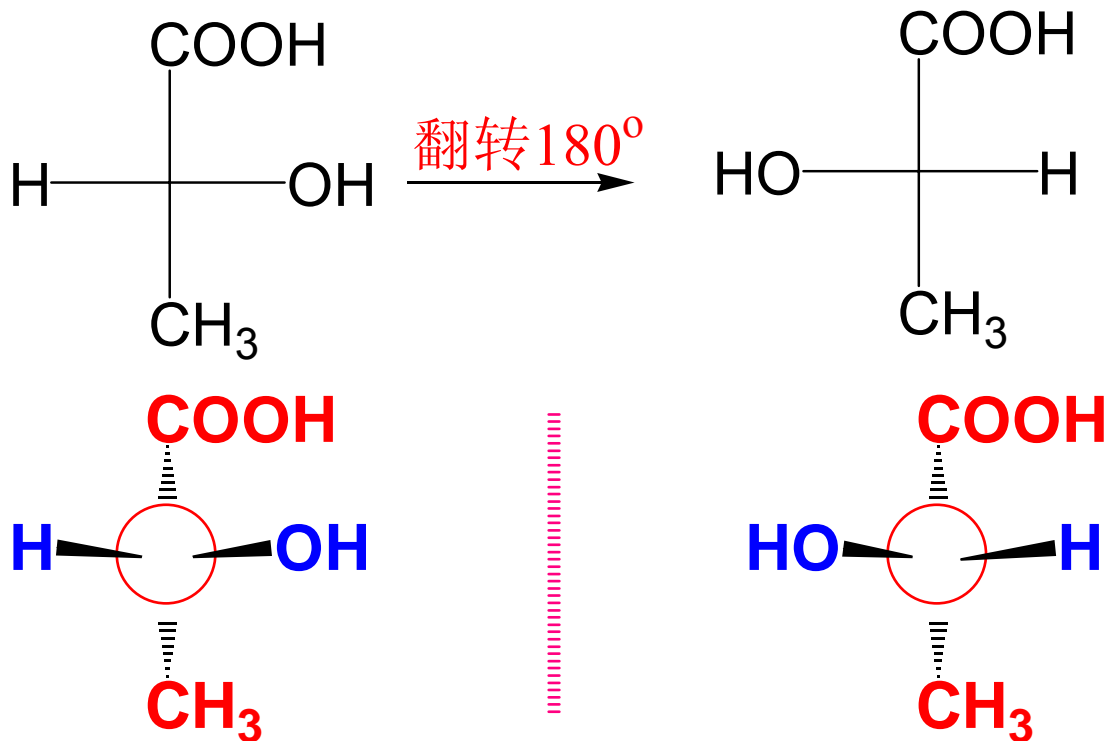
Fischer投影式使用规则

(1) Fischer投影式只能在纸面上旋转 180° ，不能旋转 90° 或 270° 。



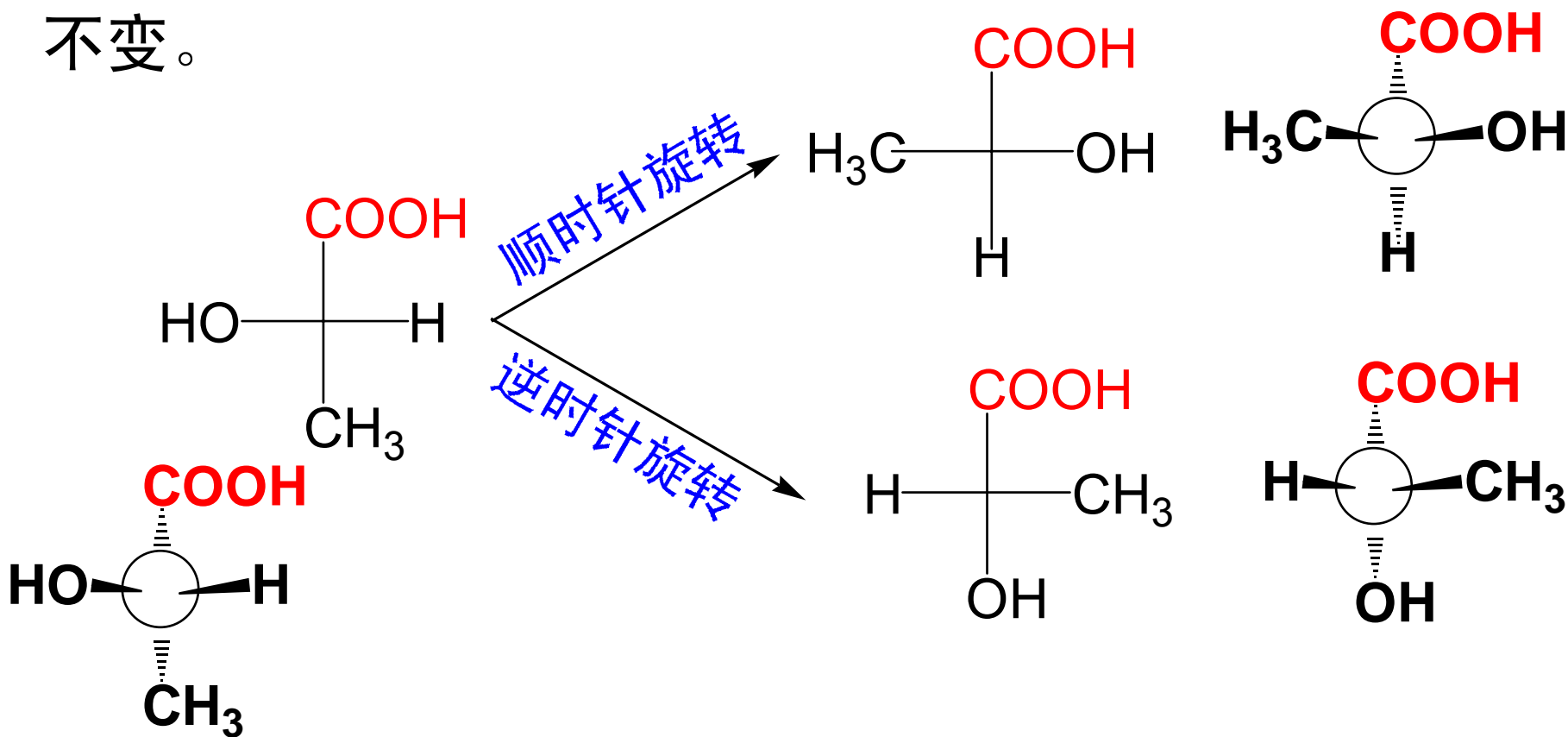
Fischer投影式使用规则

(2) Fischer投影式不能离开纸面进行翻转。



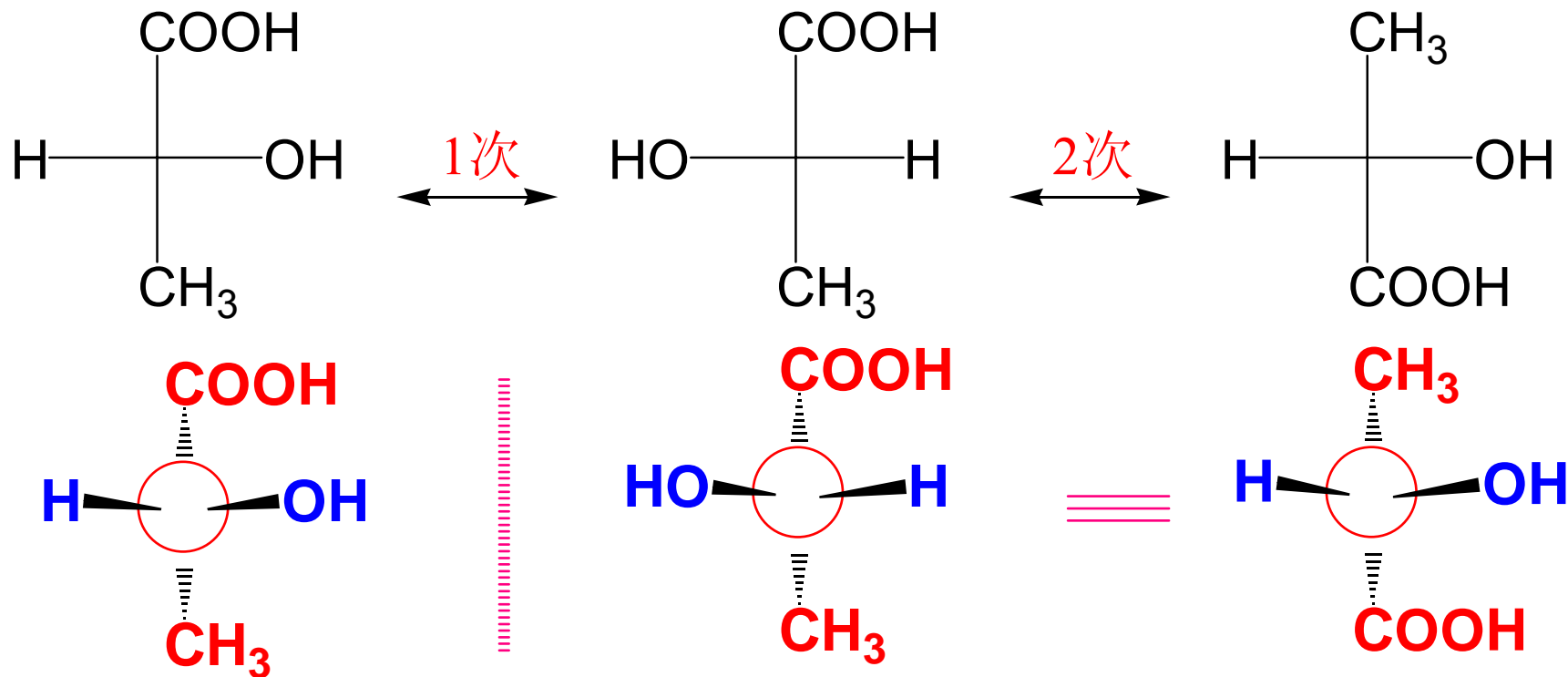
Fischer投影式使用规则

(3) 将手性碳原子上的一个取代基保持不变，另外三个基团按顺时针或逆时针方向旋转时，分子的构型不变。



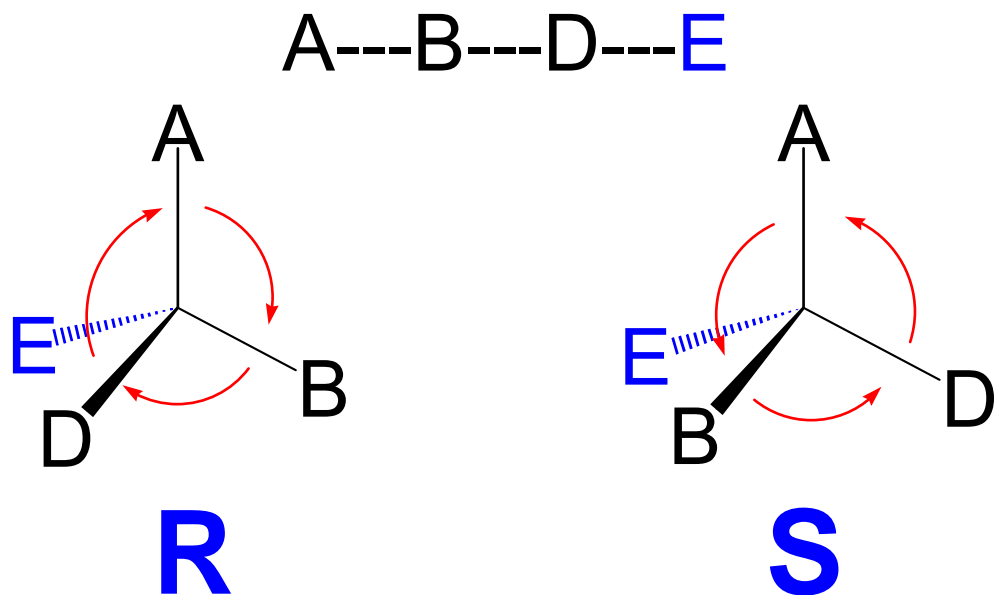
Fischer投影式使用规则

(4) Fischer投影式中的手性碳原子上所连原子或基团，可以两-两交换偶数次，但不能交换奇数次。否则，构型变为其对映体。



四、对映异构体构型的命名

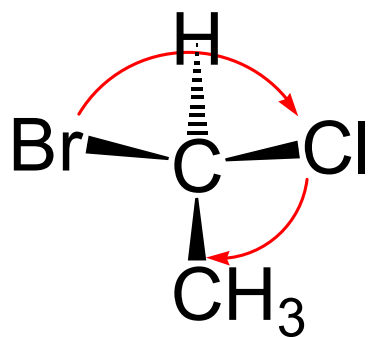
R.S构型命名法



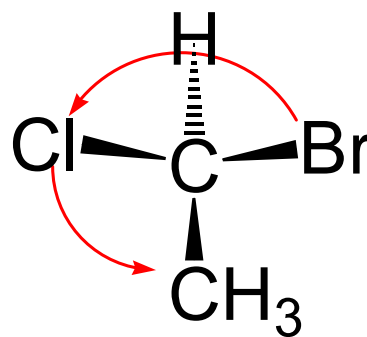
R符合右手规则、**S**符合左手规则。

基团的顺序规则

(1) 若取代基的第一个原子不相同，比较原子序数，序数大的为优先基团（大基团）；同位素，则质量大的为优先基团。

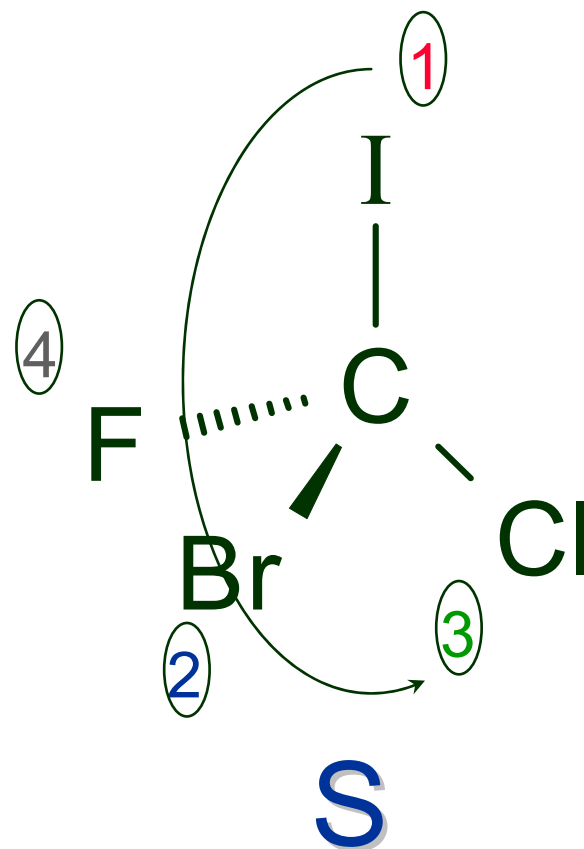
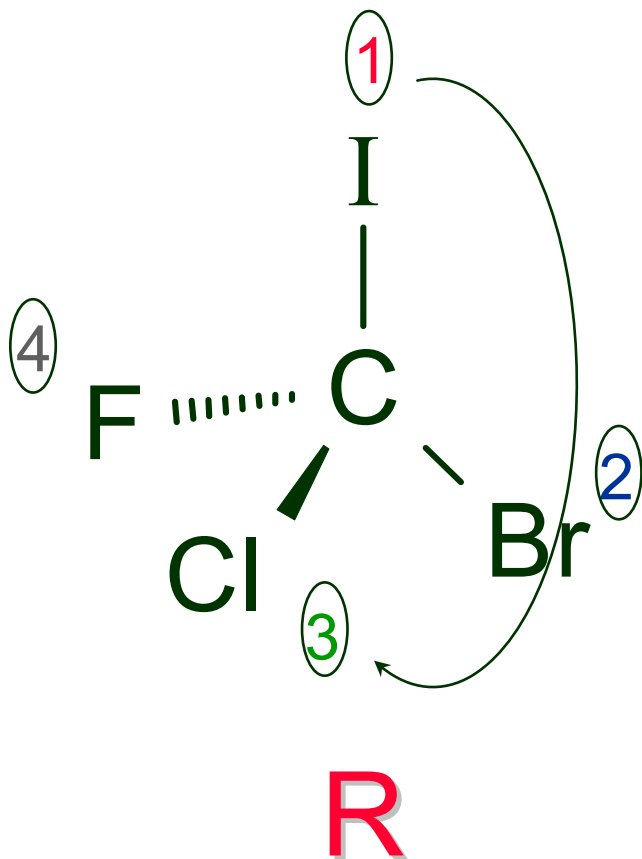


R



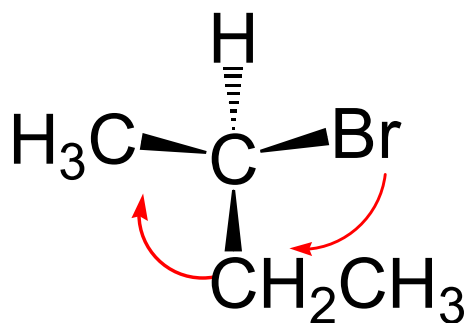
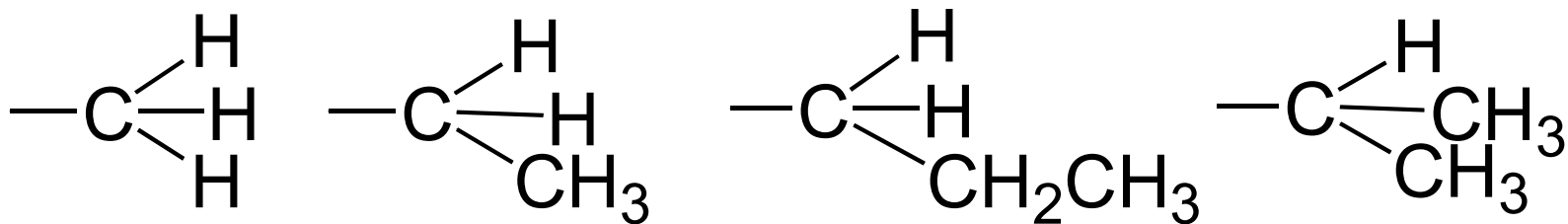
S

基团的顺序规则

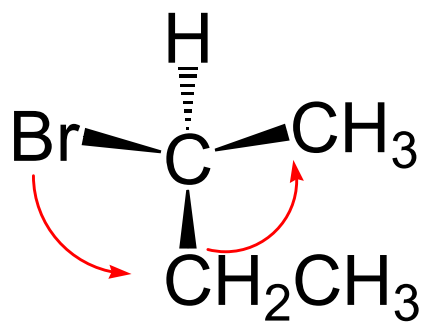


基团的顺序规则

(2) 若取代基的第一个原子相同，则比较与该原子相连的后面原子，直到比较出大小为止。



R

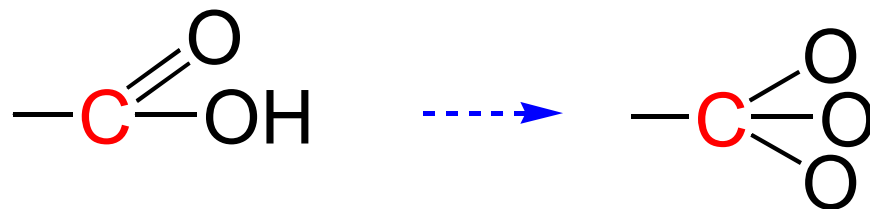
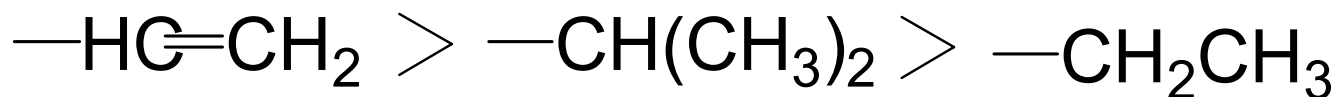
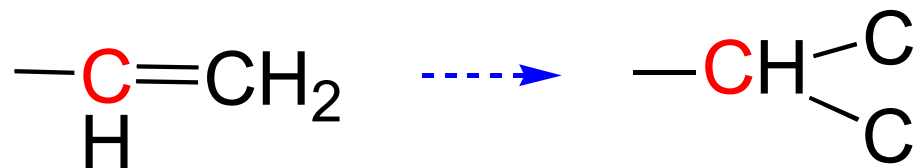


S



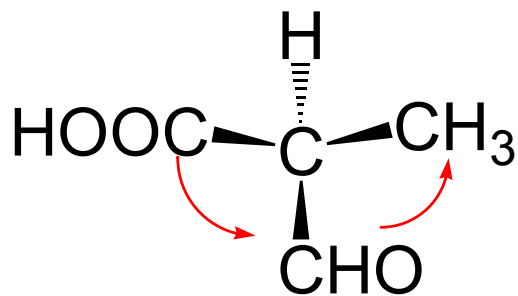
基团的顺序规则

(3) 若第一个原子以双键或三键与其它原子相连，则把它看作与两个或三个其它原子相连。

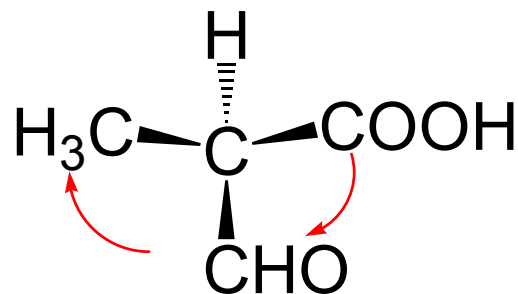


(4) 取代基互为对映异构体时，R-构型先于S-构型；取代基互为几何异构时，顺（Z）式先于反（E）式。

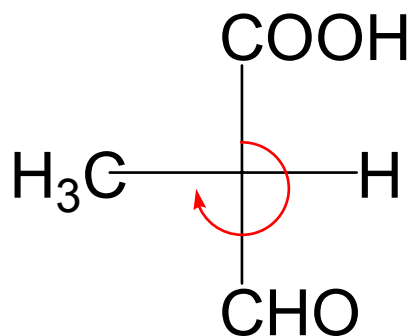
基团的顺序规则



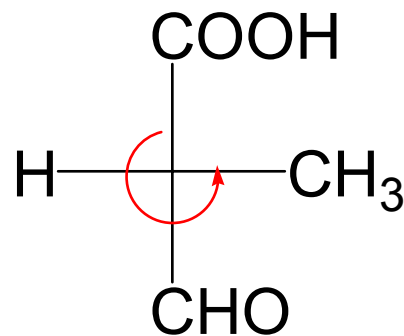
S



R



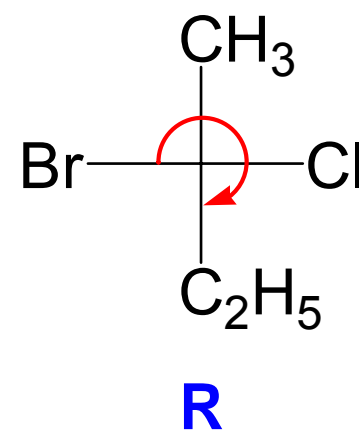
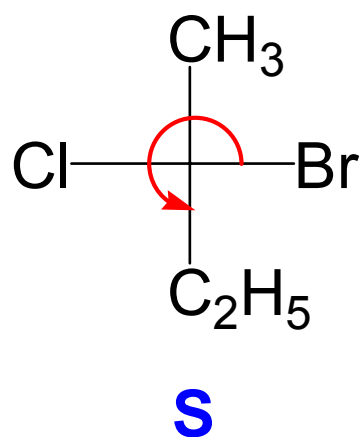
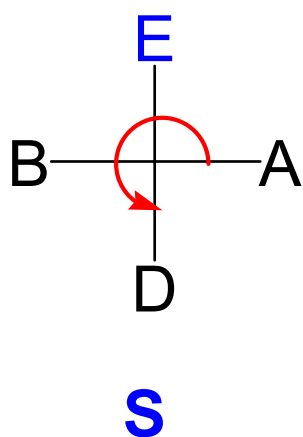
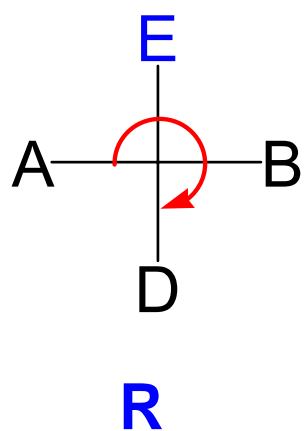
S



R

R/S命名在Fischer投影式中的应用

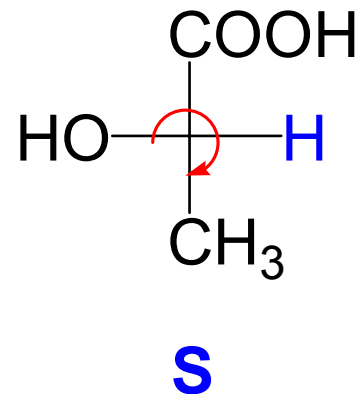
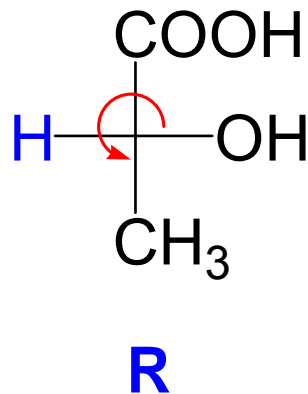
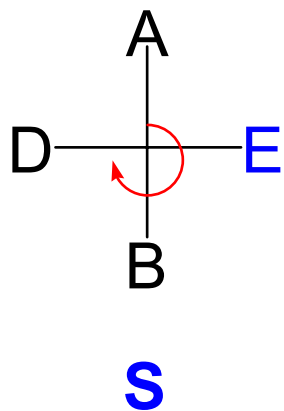
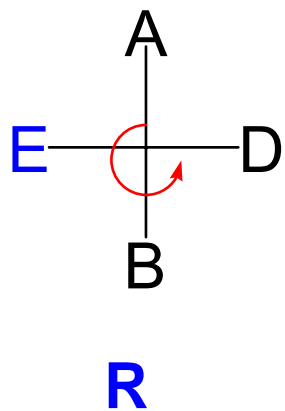
(1) 最小基团处于竖键上时顺时针旋转为R，逆时针旋转为S。



(S)-2-氯-2-溴丁烷

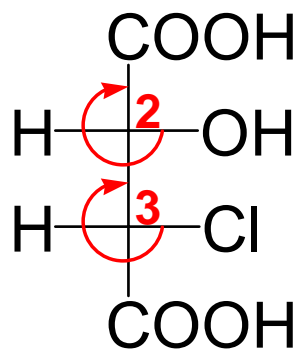
R/S命名在Fischer投影式中的应用

(2) 最小基团处于**横键**上时**顺时针**旋转为**S**，**逆时针**旋转为**R**。



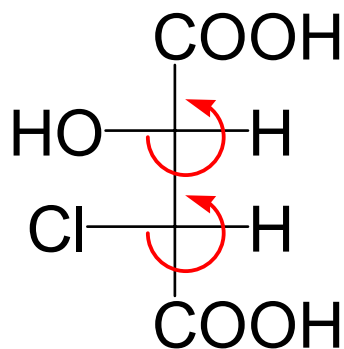
第四节 含有两个手性碳原子的化合物

1、含有两个不同的手性碳原子



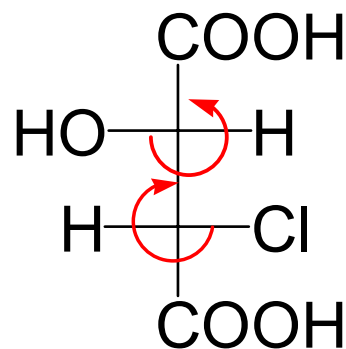
(2S,3S)

(1)



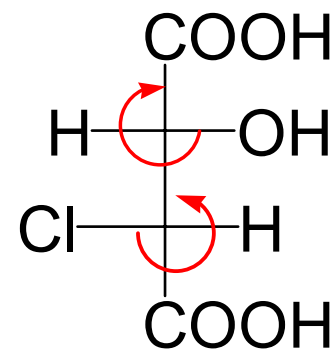
(2R,3R)

(2)



(2R,3S)

(3)



(2S,3R)

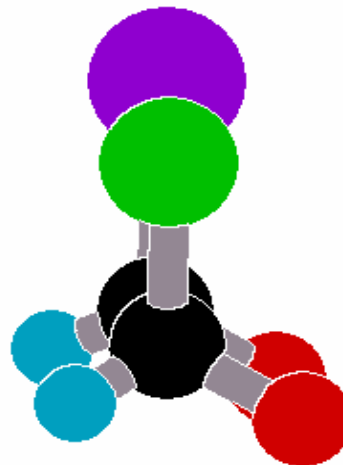
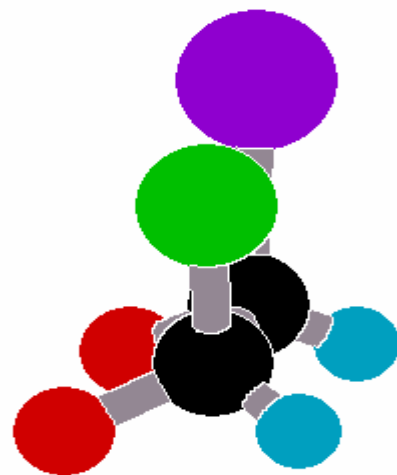
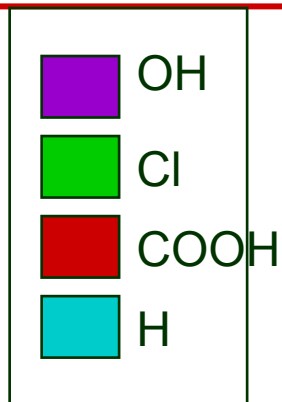
(4)

C_2 : OH---CHClCOOH---COOH

C_3 : Cl---COOH---CHOHCOOH

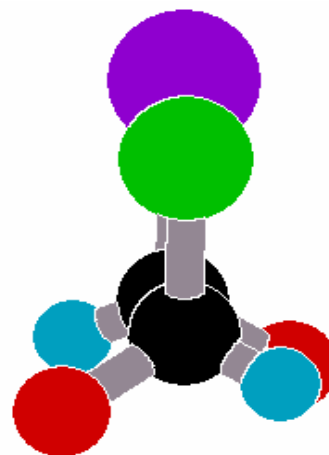
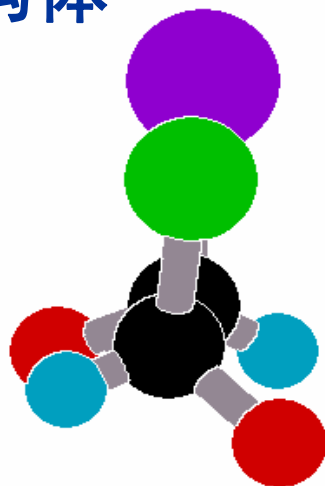
对映异构体数目 2^2

第四节 含有两个手性碳原子的化合物



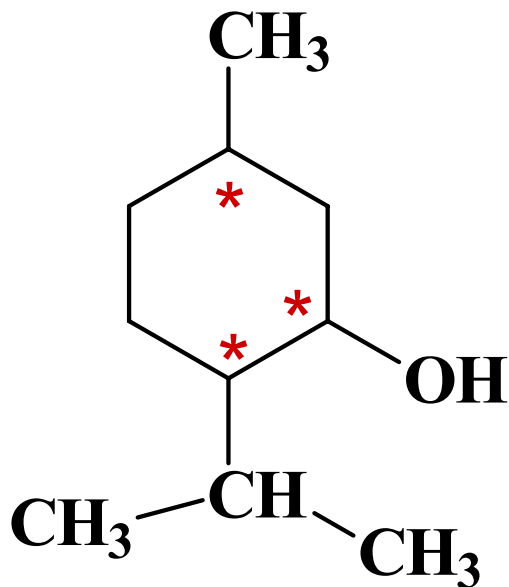
对映体-1

非对映异构体



对映体-2

旋光异构体的数目

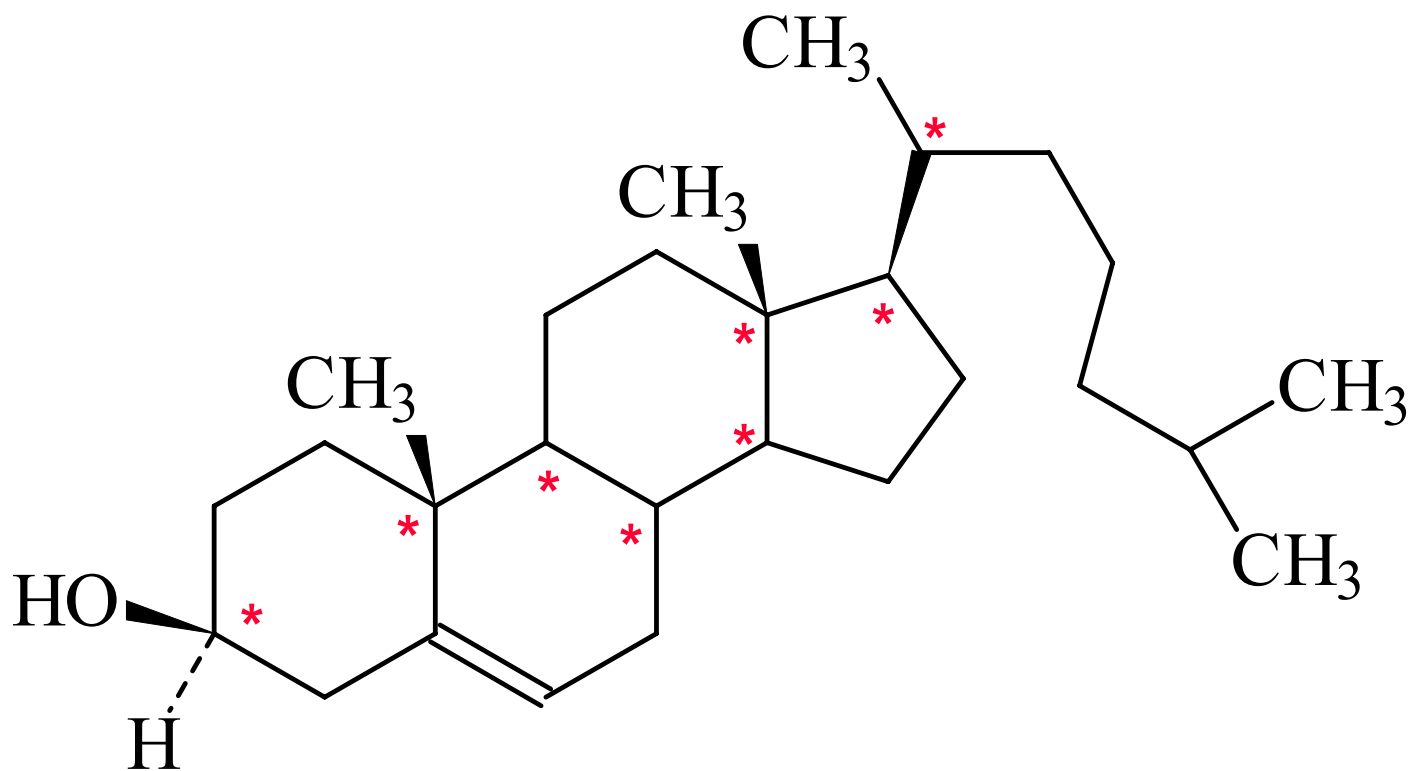


R R R	R S S
R R S	S R S
R S R	S S R
S R R	S S S

$2^3 = 8$ 旋光异构体

具有n个不相同手性碳原子分子的旋光异构体的数目为 2^n .

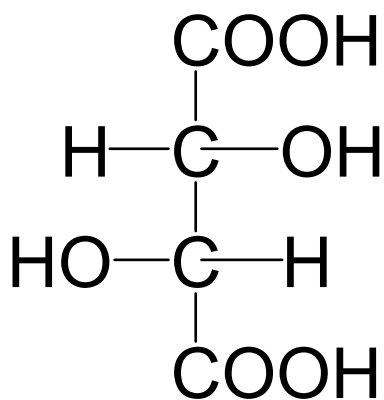
旋光异构体的数目



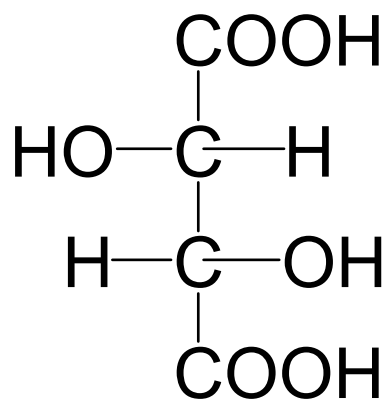
$$n = 8$$

$$2^8 = 256$$

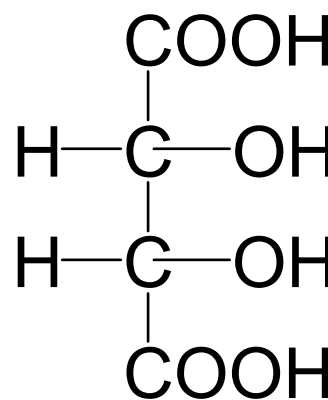
2、含有两个相同的手性碳原子



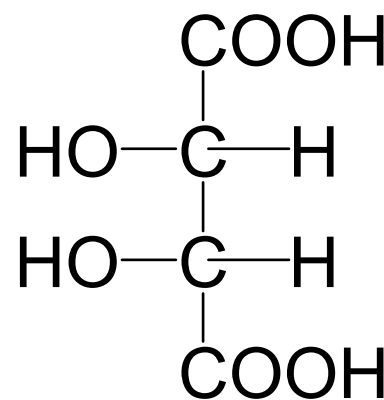
$(2R, 3R)$



$(2S, 3S)$



$(2R, 3S)$

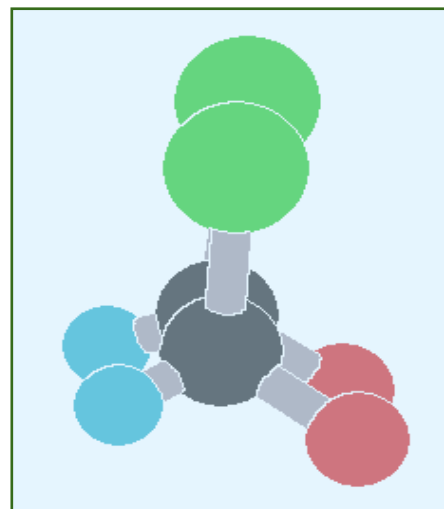
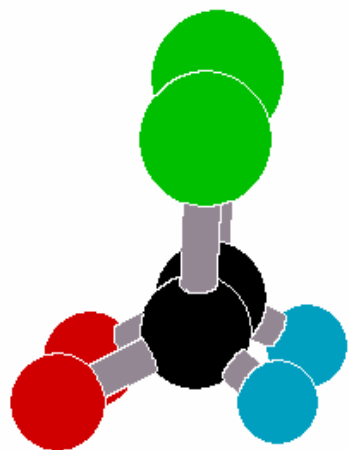
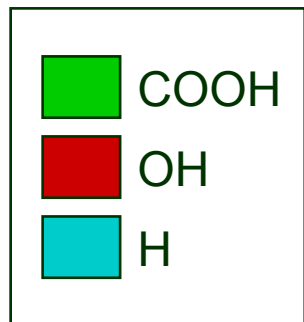


$(2S, 3R)$

对映异构体数目小于 2^n

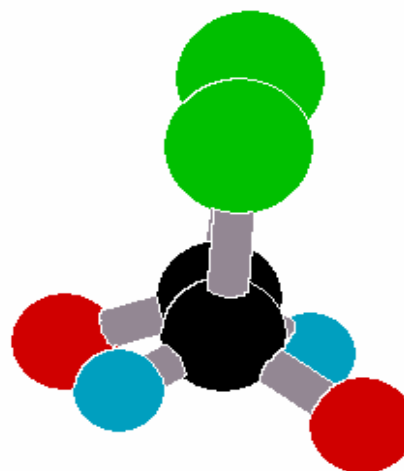
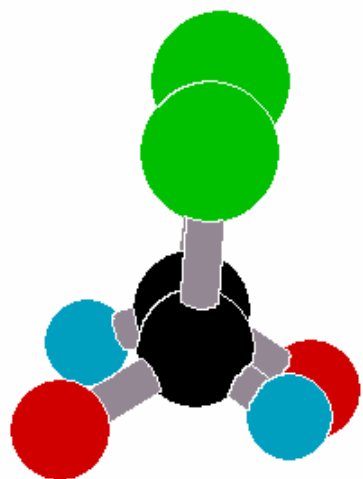
内消旋体：对映体分子中存在对称因素，没有旋光性的分子。用符号“meso”表示。

2、含有两个相同的手性碳原子



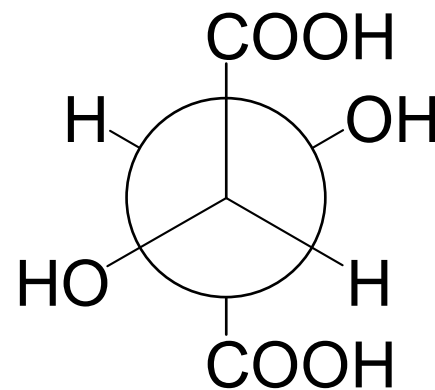
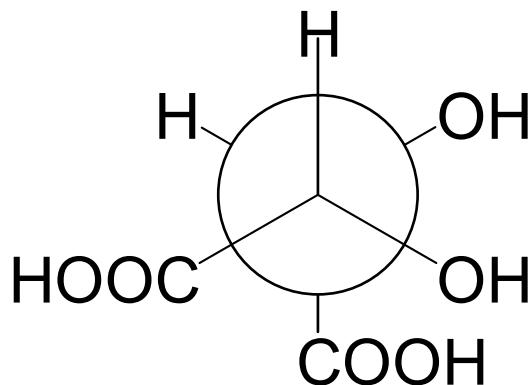
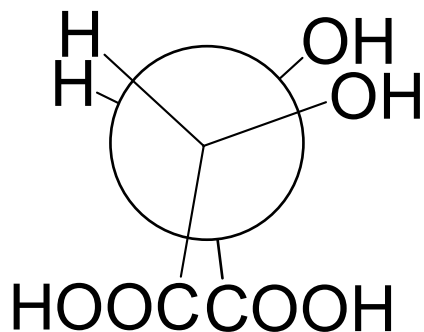
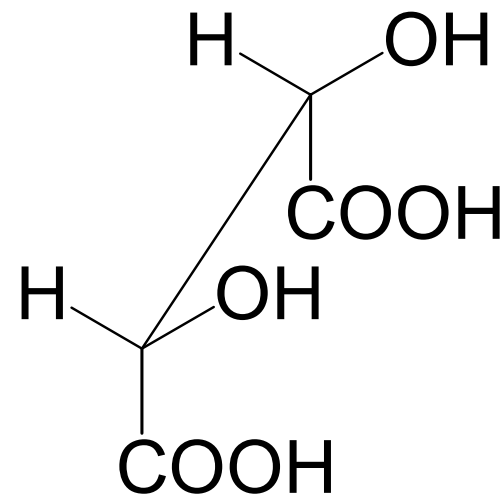
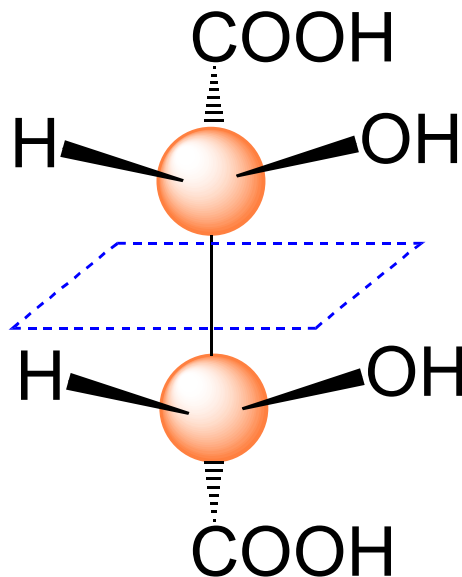
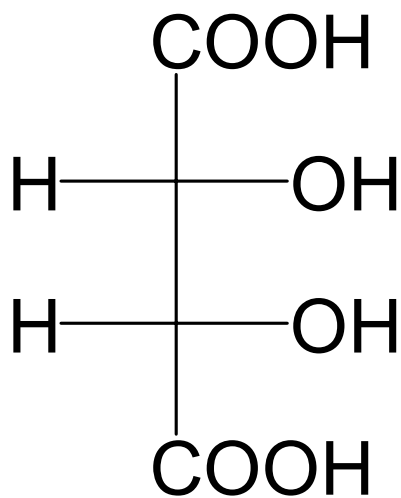
meso

非对映异构体

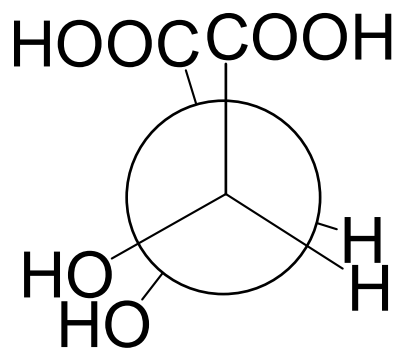


旋光异构体

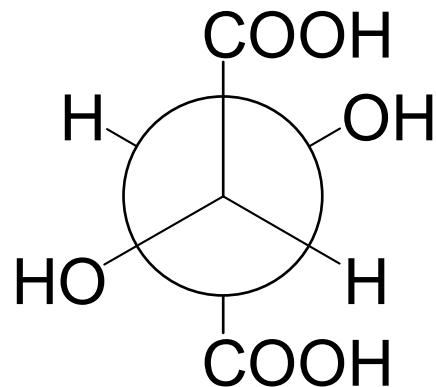
酒石酸的内消旋体构象



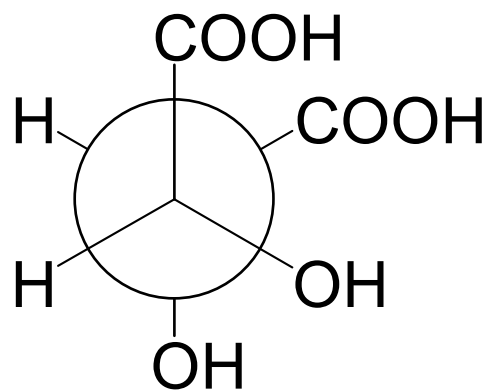
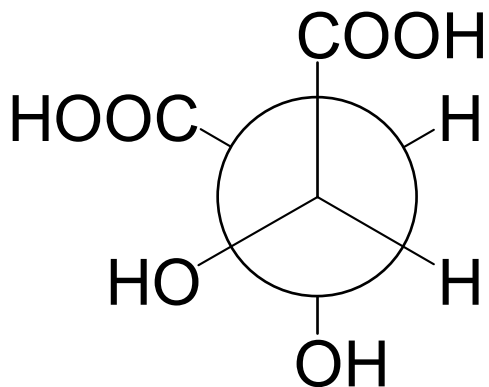
酒石酸的内消旋体构象



全重叠式



对位交叉式



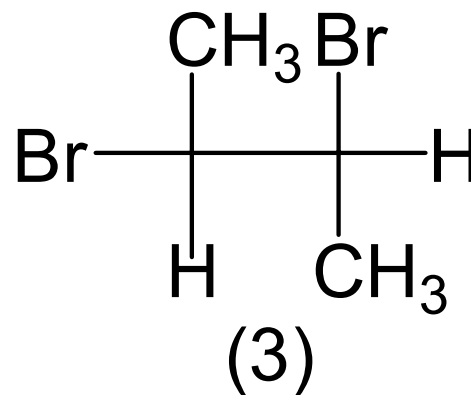
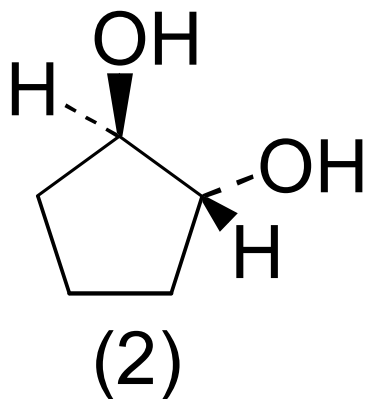
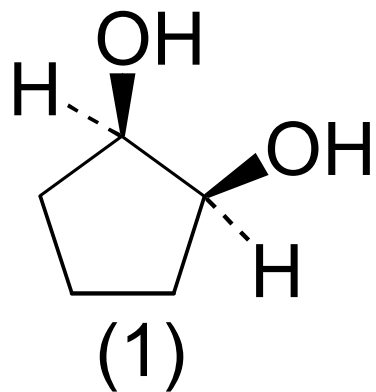
酒石酸的物理性质

酒石酸立体异构体的物理常数

名称	熔点	$[\alpha]_D^t$	溶解度 (g)
(+) -酒石酸	170	+12°	139.0
(-) -酒石酸	170	-12°	139.0
i-旋酒石酸	140	0°	125.0
(±) -酒石酸	206	0°	20.0

思考题

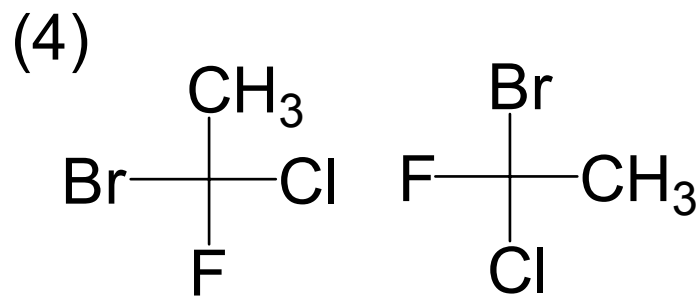
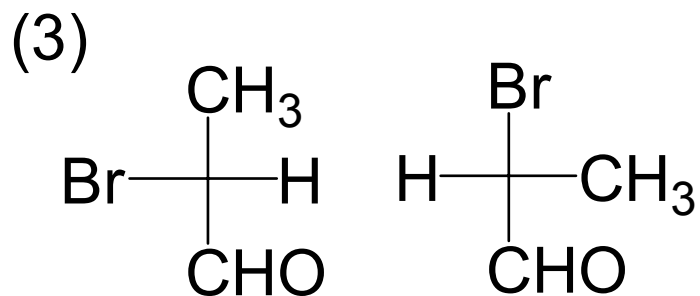
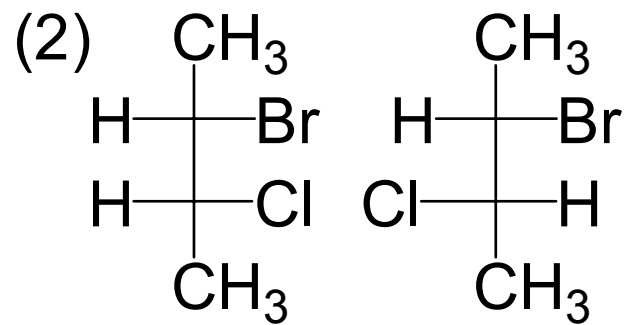
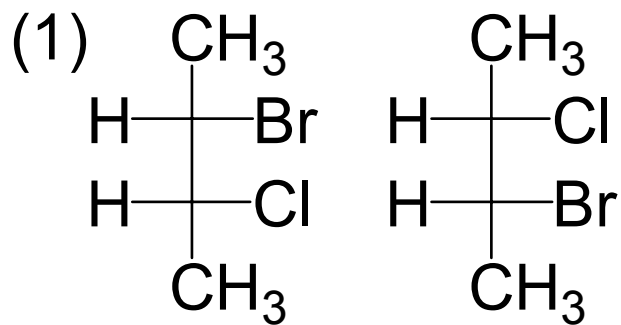
下列化合物中，哪几个是内消旋化合物？



解：（1）与（3）存在内消旋化合物

习题及讨论

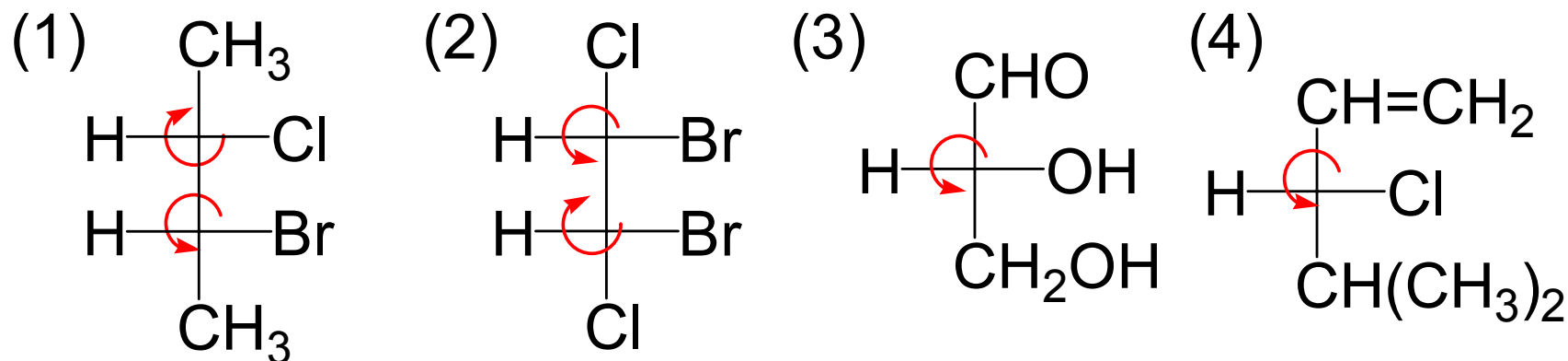
下列各对化合物属于对映异构体，非对映异构体，还是同一化合物？



(1) (4) 对映异构体 (2) 非对映异构体 (3) 同一化合物

习题及讨论

例题：用R或S标记下列化合物的手性碳原子，并给以命名。指出哪些是有旋光性的。



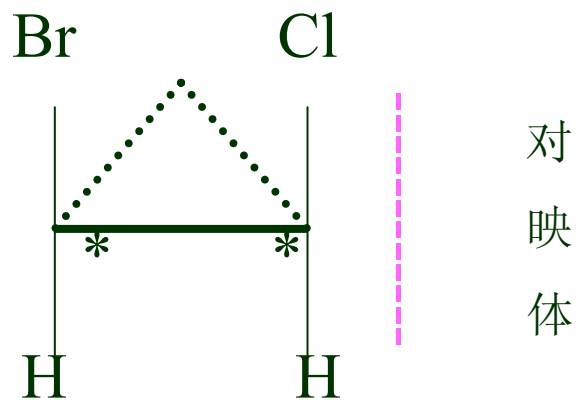
(1)(2S, 3R)-2-氯-3-溴丁烷（光学活性）

(2)(1R, 2S)-1, 2-二溴-1, 2-二氯乙烷（内消旋）

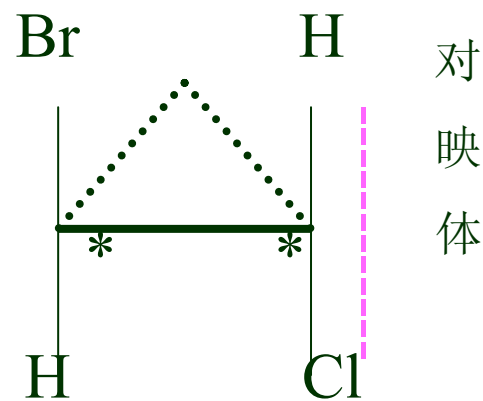
(3)(R)-2, 3-二羟基丙醛（光学活性）

(4)(R)-3-氯-4-甲基-1-戊烯（光学活性）

第五节 含有手性碳原子的环状化合物



顺-1-氯-2-溴环丙烷

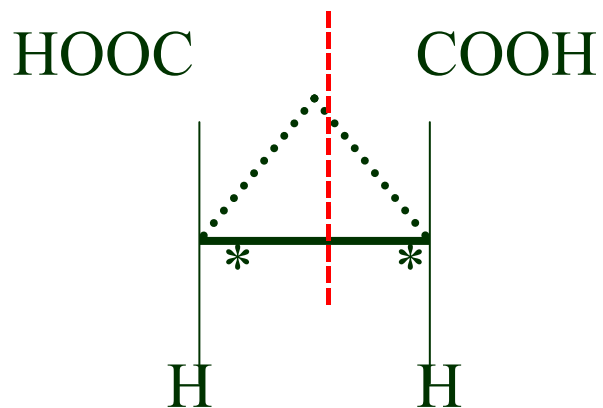


反-1-氯-2-溴环丙烷

无对称面,无对称中心

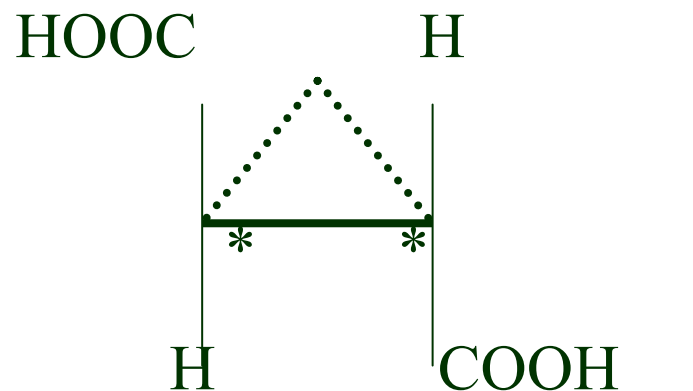
共有四个构型异构体

第五节 含有手性碳原子的环状化合物



内消旋体

顺-1,2-环丙烷二甲酸



对映体

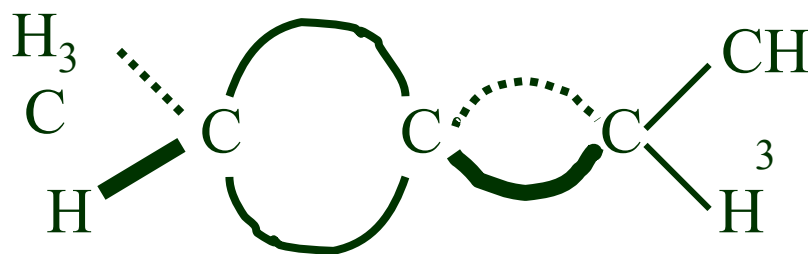
对映体

反-1,2-环丙烷二甲酸

共有三个构型异构体

第六节 不含手性碳原子的化合物

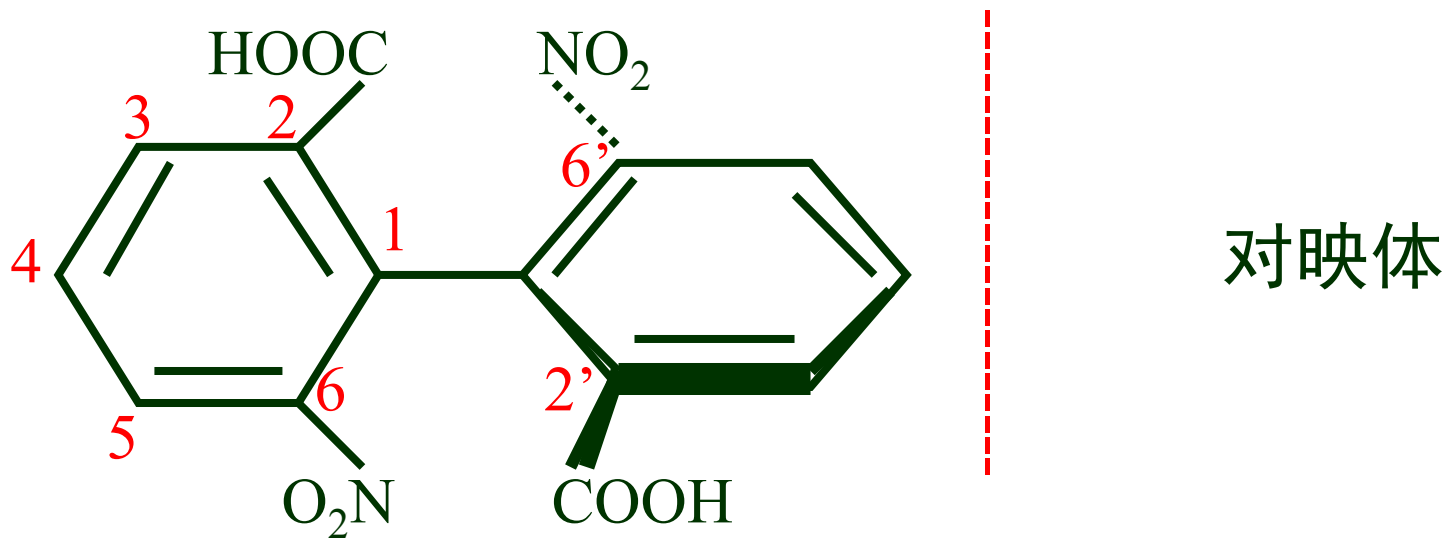
1、 丙二烯型化合物



对映体

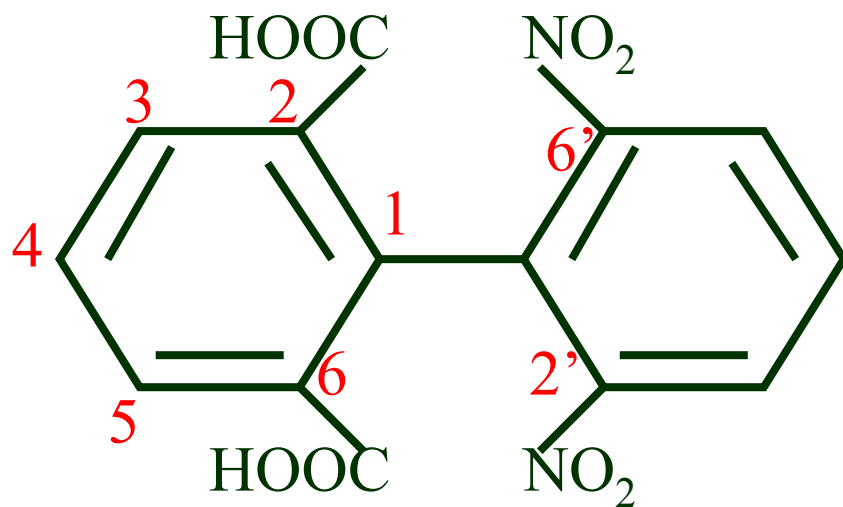
第六节 不含手性碳原子的化合物

2 联苯型化合物



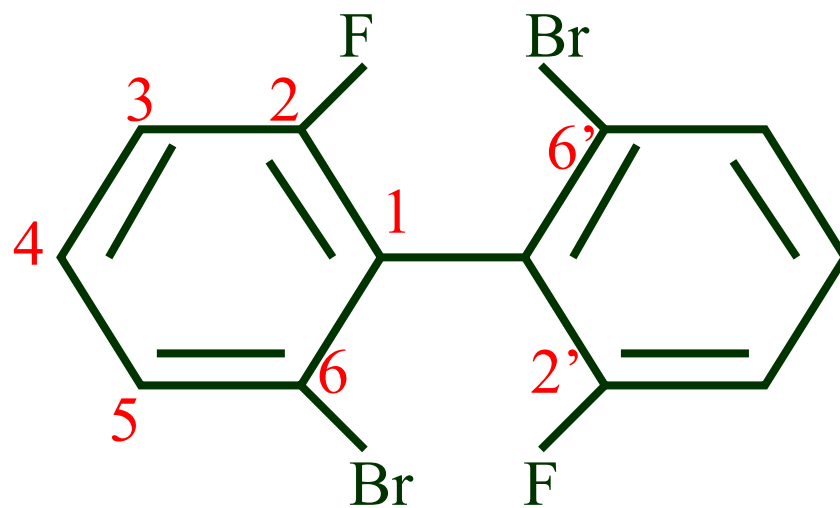
6, 6'-二硝基联苯-2, 2'-二甲酸

联苯型化合物



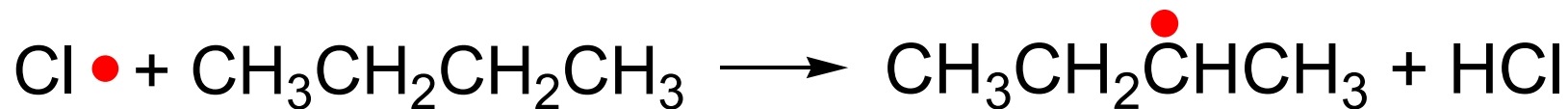
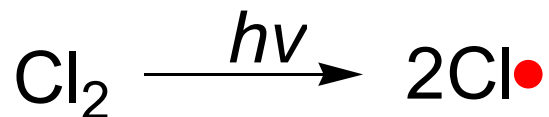
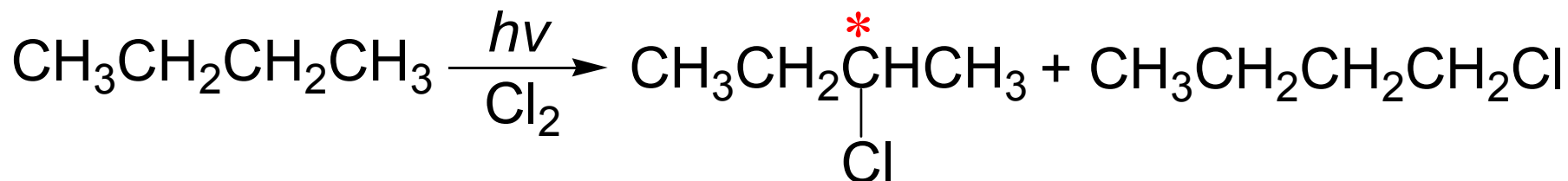
单键自由旋转 $< 180^\circ$,
但同一苯环上连有两个相
同的基,分子有对称面,无
手性,无对映异构体。

F原子体积小,单键可以
自由旋转,两个苯环可以
共平面,分子有对称面和
对称中心,无手性,无对
映异构体。

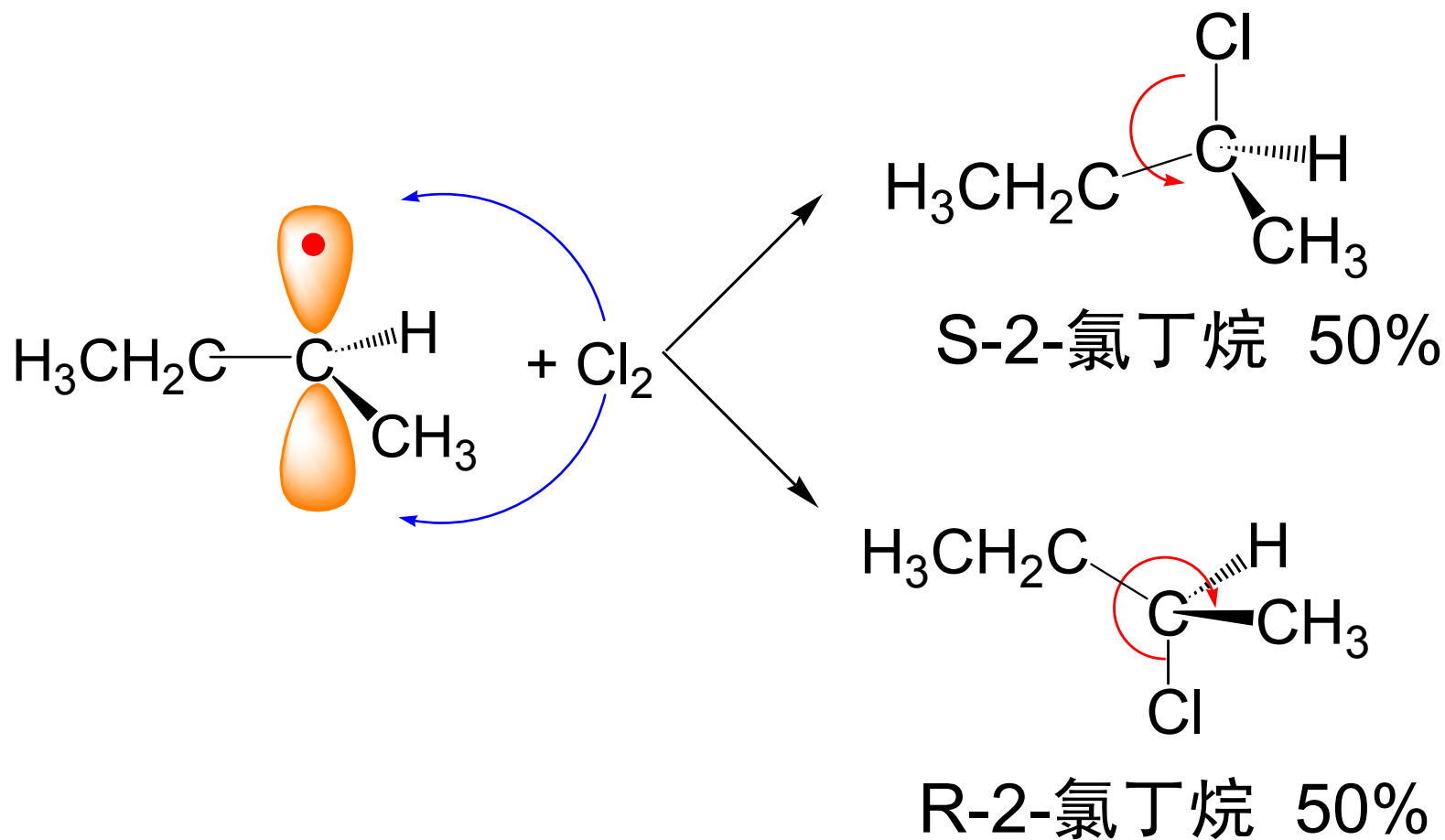


第七节 部分已学反应的立体化学

烷烃卤代反应 非手性分子转化成手性分子

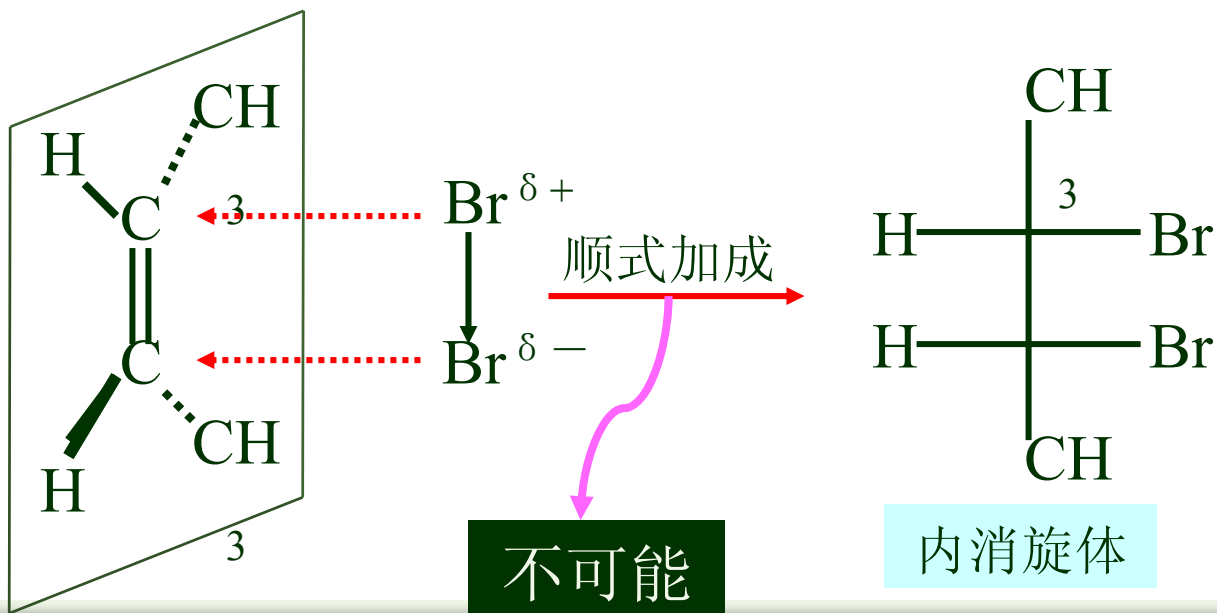
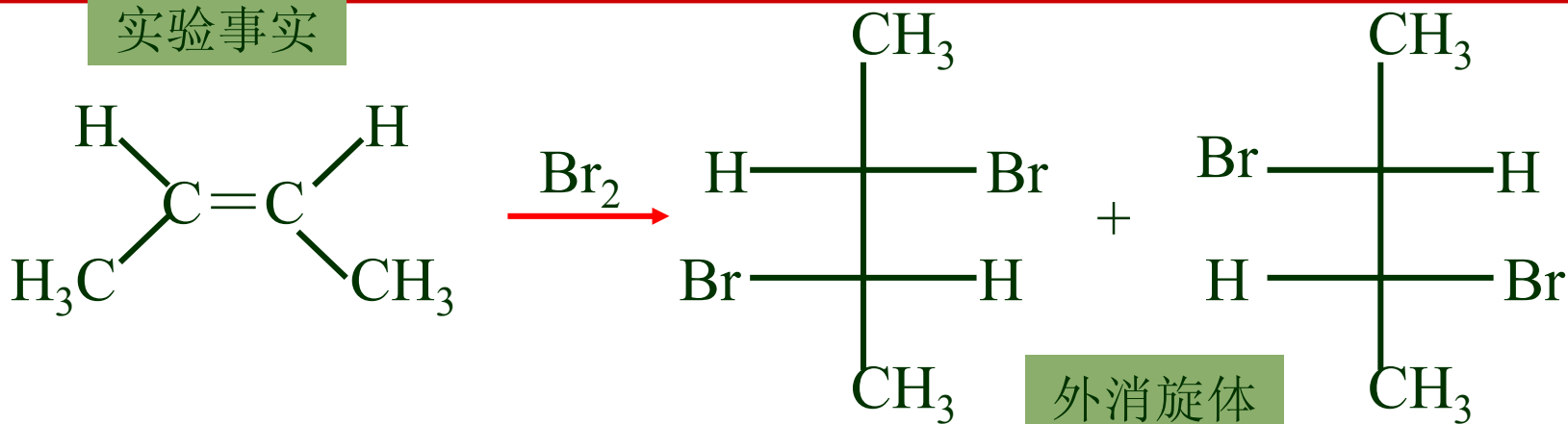


烷烃卤代反应的立体化学

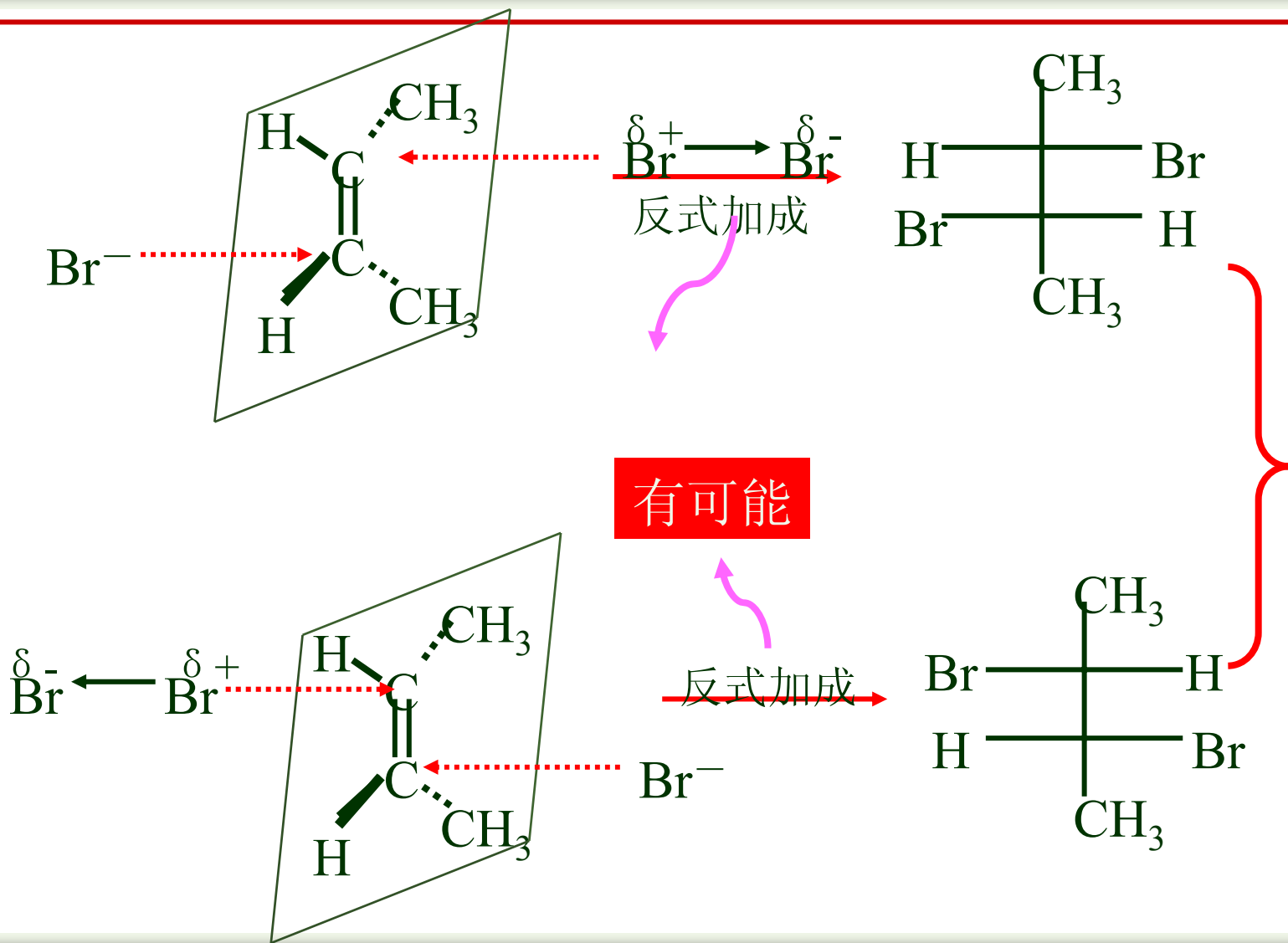


亲电加成反应的立体化学

实验事实



亲电加成反应的立体化学



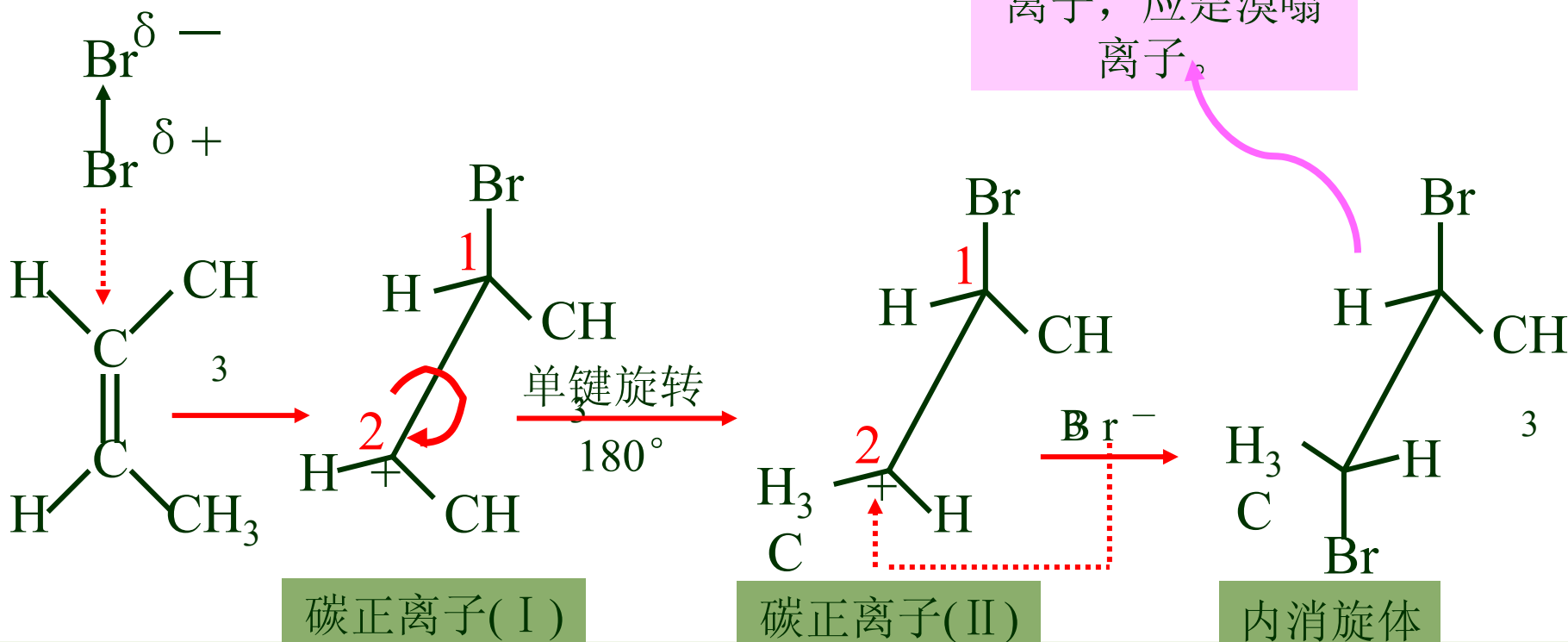
亲电加成反应的立体化学

关于中间体

是碳正离子？

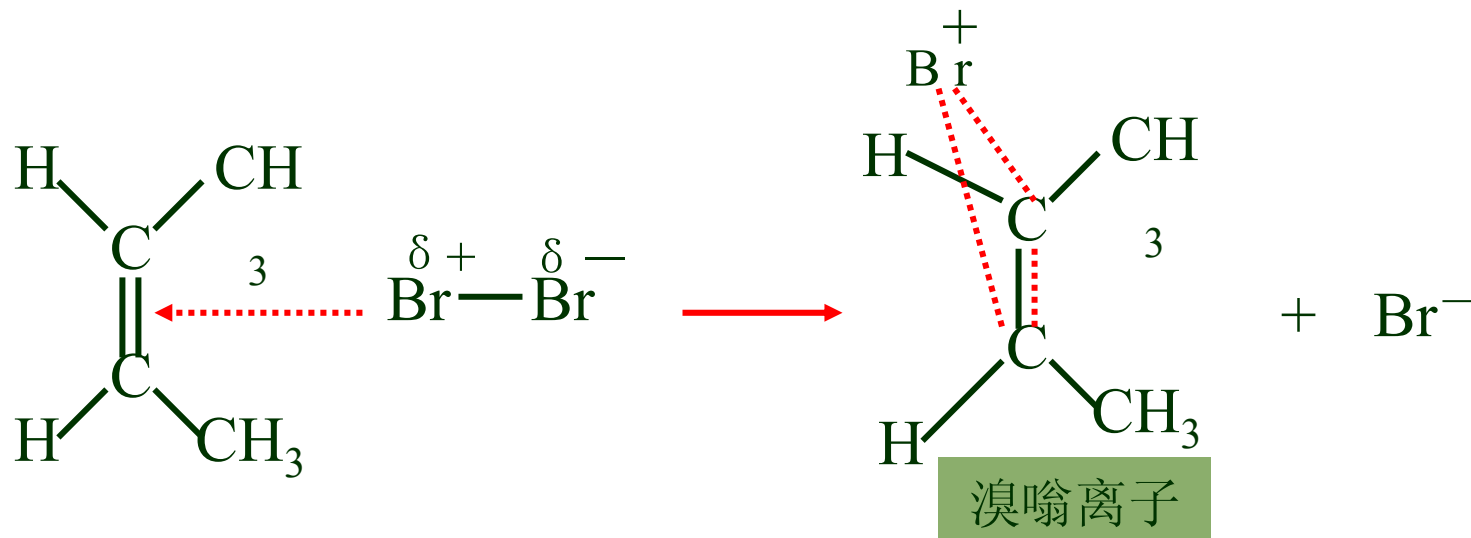
还是溴𨮏离子？！

有内消旋体生成，则与实验事实不符，所以，中间体不是碳正离子，应是溴𨮏离子。

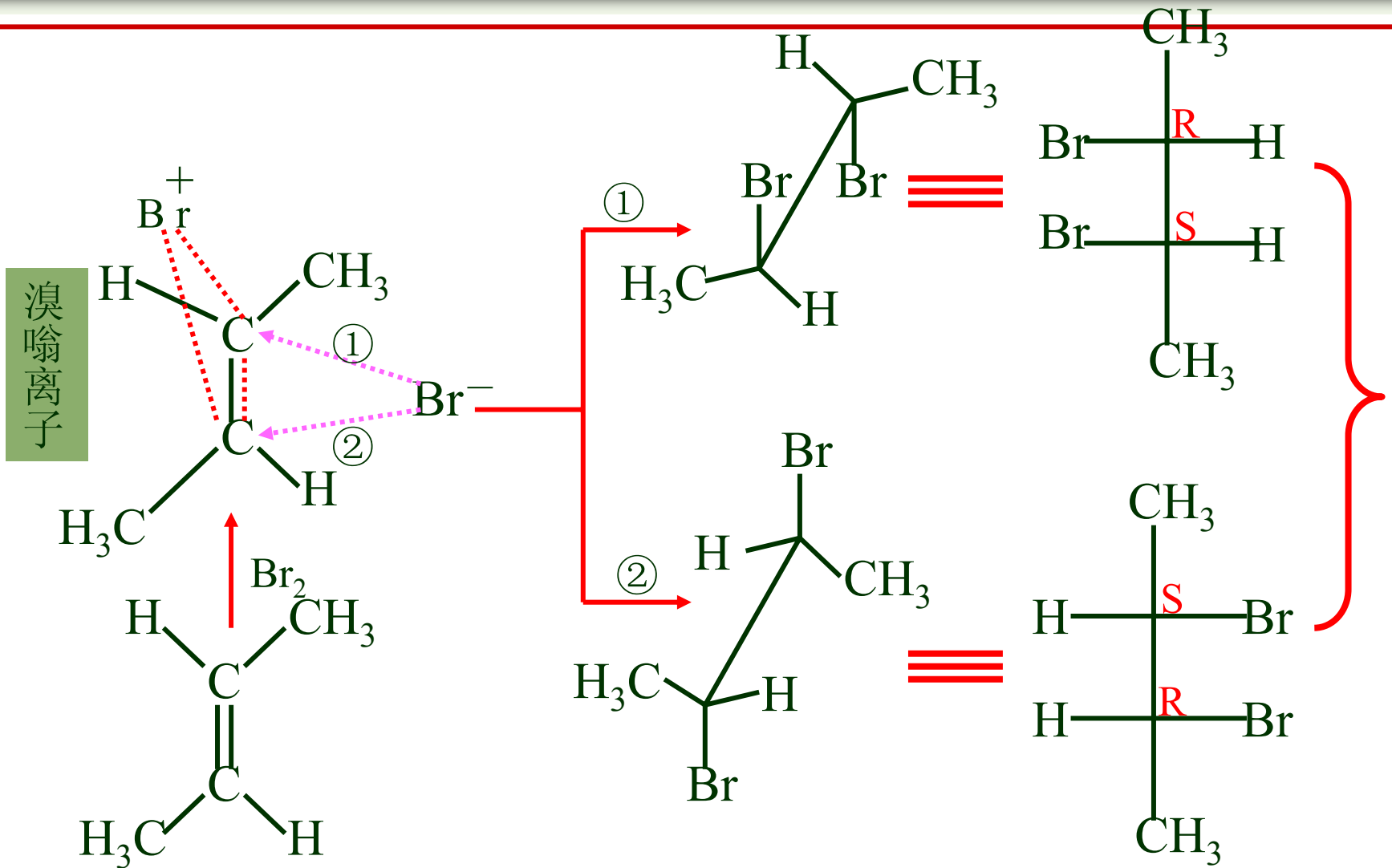


亲电加成反应的立体化学

现在多数人认为，烯烃加溴是经过一个三员环的溴𨮏离子中间体。由于形成环状结构，碳碳单键不能自由旋转，同时也限制 Br^- 只能从溴𨮏离子的反面进攻，因此 Br^- 进攻两个碳原子的机会均等，所以得外消旋体



亲电加成反应的立体化学



反-2-丁烯

第八节 外消旋体的拆分

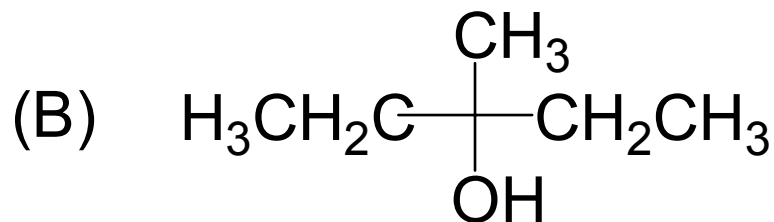
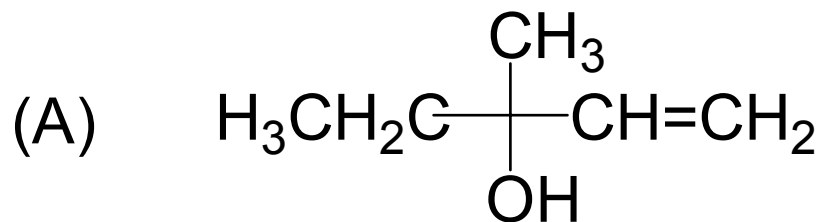
将外消旋体分开成为左旋体和右旋体的操作叫外消旋体的拆分

外消旋体的拆分

- ①机械拆分法
- ②微生物拆分法
- ③选择吸附拆分法
- ④诱导结晶拆分法
- ⑤化学拆分法

思考题

有一旋光性的醇 $C_6H_{12}O$ (A)，经过催化加氢后得到无旋光性的醇 $C_6H_{14}O$ (B)，试写出A、B的构造式。



思考题

某化合物A的分子式为C₅H₇Cl，有旋光性，经催化加氢后得到B仍有旋光性，试写出A和B的可能的结构式。

