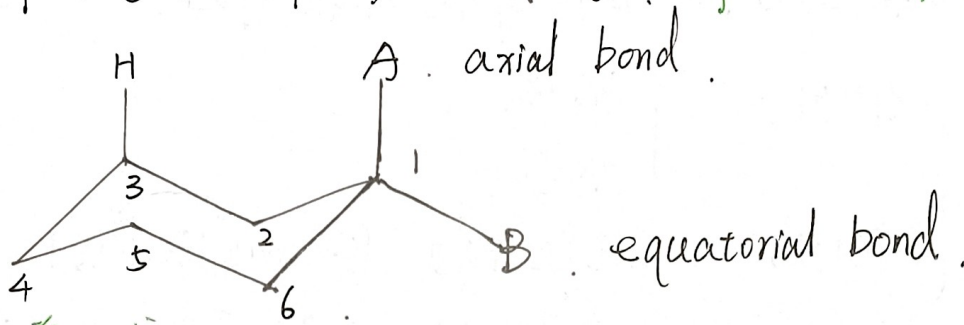


立体化学 ~ 环己烷的构象的稳定性比较 (单取代 \Rightarrow 二取代)



1. 单取代

1,3 二直键相互作用之有无 (A与B无, 与H原子)

邻交叉型 (A^{1,3} / A^{1,5}) 较之于对交叉型 (B^{1,3} / B^{1,5})

axial bond
能量高于
equatorial bond

axial bond.

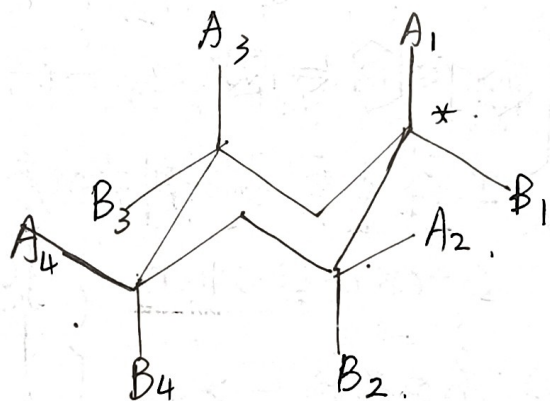
$\Delta E \updownarrow \Delta E$
equatorial bond

\Rightarrow Boltzmann 分布. $\frac{n_2}{n_1} = e^{-\frac{\Delta E}{RT}}$
 $\ln K = \ln \frac{[n_2]}{[n_1]} = -\frac{\Delta E}{RT}$

2. 二取代



C₃ 轴



邻 \leftrightarrow 对
间 \leftrightarrow 自身
C₃ 轴对称性

以 * 处为参考点

取代基不对称时 a+e 会分裂, F/a/Br/I/CN 在 axial 的 ΔE 相对较小

A₁(a) A₂(e) / B₁(e) B₂(a) \Rightarrow e+a

<1,2> 邻 (2)

cis
trans
cis

A₁(a) B₂(a) / B₁(e) A₂(e) \Rightarrow a+a & e+e

A₁(a) A₃(a) / B₁(e) B₃(e) \Rightarrow a+a & e+e

<1,3> 间 (3)

trans
cis

A₁(a) B₃(e) / B₁(e) A₃(a) \Rightarrow e+a

<1,4> 对 (4)

cis
trans

A₁(a) A₄(e) / B₁(e) B₄(a) \Rightarrow e+a

A₁(a) B₄(a) / B₁(e) A₄(e) \Rightarrow a+a & e+e

邻位顺式与间位反式均为一平一直, 无差别 (构象转变之后). 由于 C₃ 轴

立体化学. (静态 \checkmark + 动态).

物理性质 + 化学性质 \leftarrow 空间结构

* 分子空间排列两个层次. { 构象 \rightarrow conformation isomer
构型 { 几何/顺反 \rightarrow geometric isomer
旋光 \rightarrow optical isomer

* 微观上分子具有手性 \leftrightarrow 宏观物质有旋光性.
结构(构型) \rightarrow 物理性质.

* 分子手性的判别 不对称性
有手性 \Leftrightarrow 自身与镜像不重合. ~ 必要条件: 不具备 { (S_1) symmetric plane
 (S_2) symmetric center
 i
 S_4 倒反轴.

* 手性分子分类

手性 \sim 不对称性: 围绕 { 点 \rightarrow 手性中心 chiral center
轴 \rightarrow 手性轴 chiral axle
面 \rightarrow 手性面 chiral plane

含有手性中心(手性碳)的手性分子最常见.

手性中心 { 碳 C . But 氮 N? 孤立存在 X
磷 P
硫 S

* 旋光异构体的细分. 在 { 手性环境 \rightarrow 理化性质不同 (用环) 固定避免翻转 \checkmark
非手性环境 \rightarrow 理化性质不同.

2个. 对映体. (互为镜像) enantiomer

旋光异构体之间的关系. { 非对映体. { 差向异构体 (一个手性中心不同)
(不互为镜像) { Others \rightarrow diastereomer.
 \rightarrow 理化性质不同.

旋光性不同(光活性).

旋光性相同(0) (无光活性)

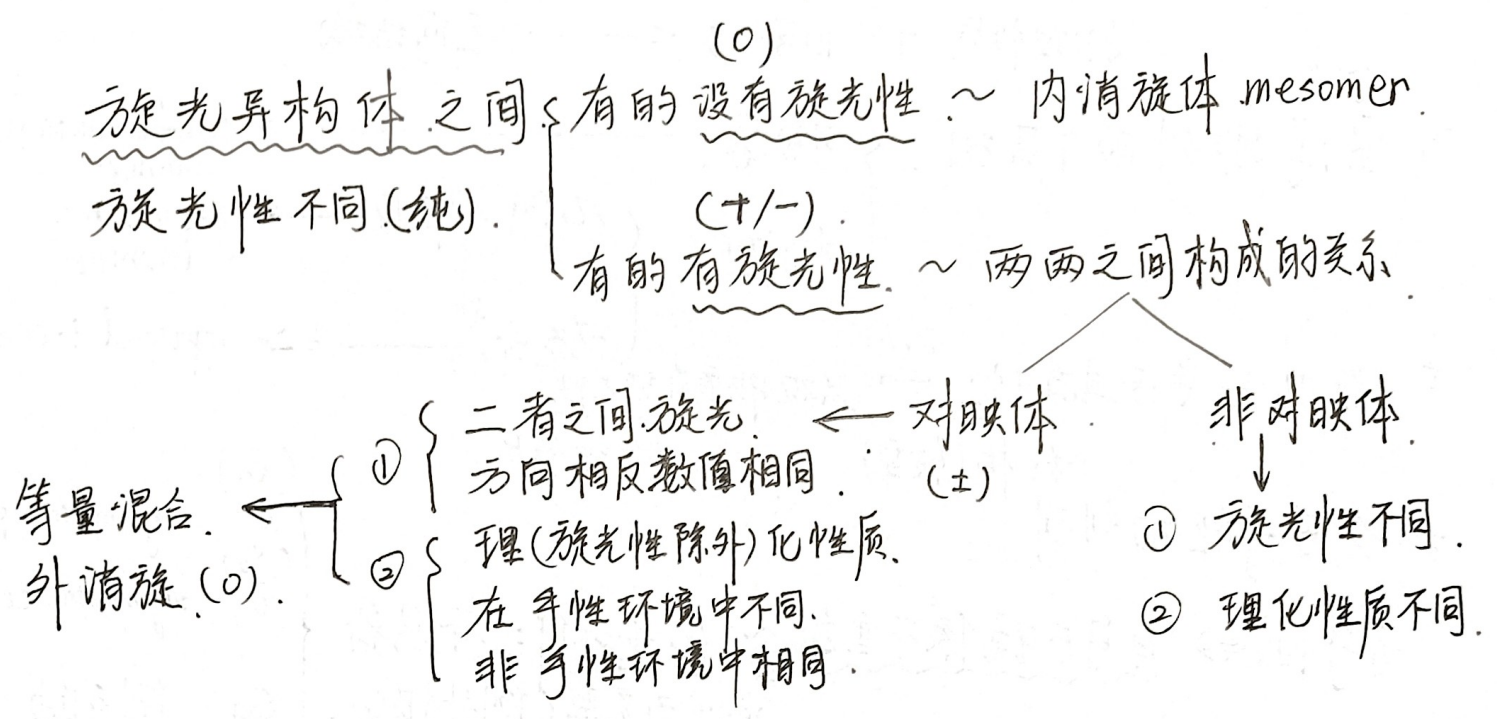
\uparrow

消旋体.

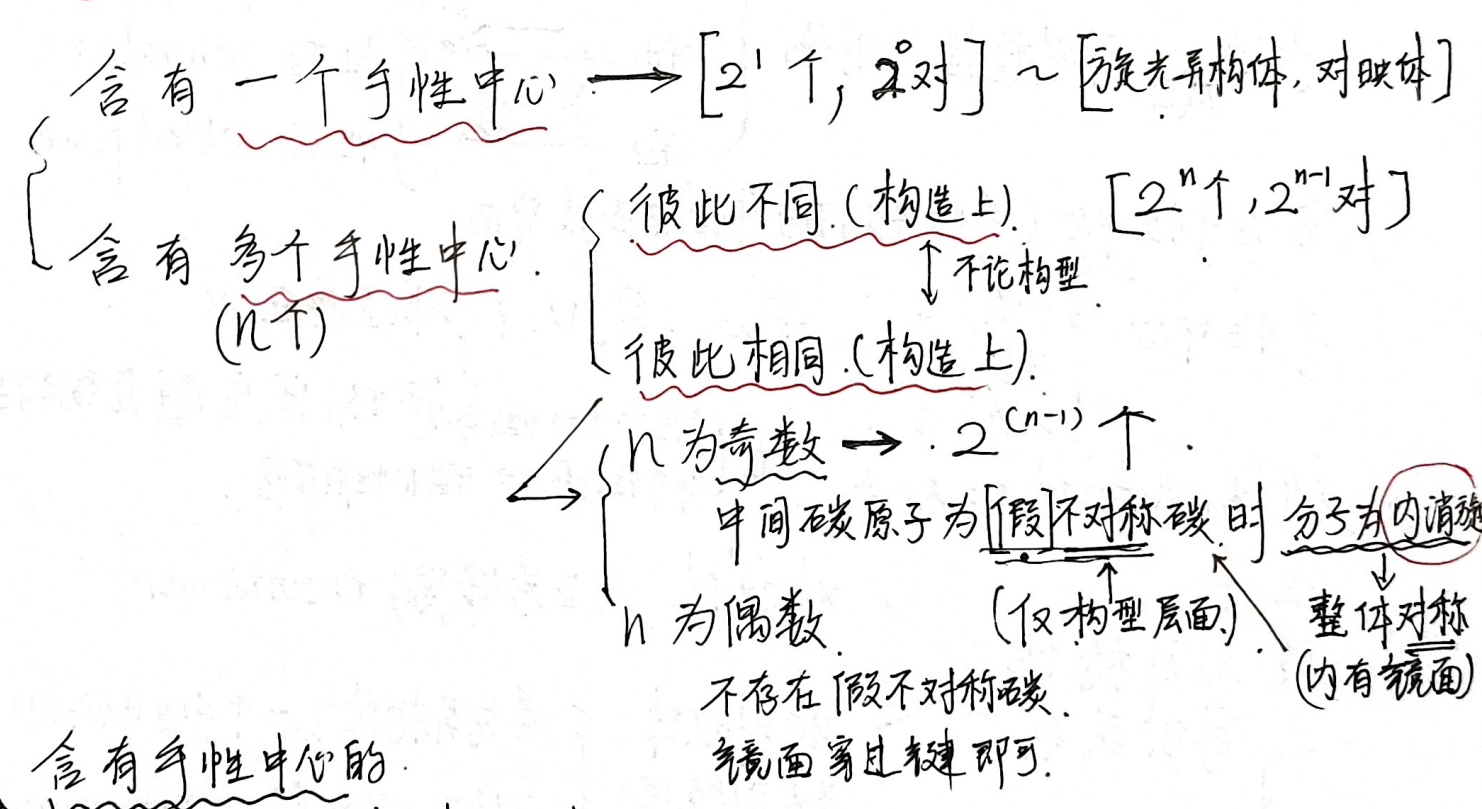
{ 外. (-一对对映体等量混合). racemic
(\pm) (dl).
内. (有手性中心但相互抵消). (局部不对称. 整体对称).
mesomer.

compound. $\langle dl + l \rangle$ 为主
mixture $\langle dl + dl \rangle$ 为主
solid solution. $\langle l + l \rangle$ 为主
m.p. \uparrow s.d.
s.t. m.p. \downarrow

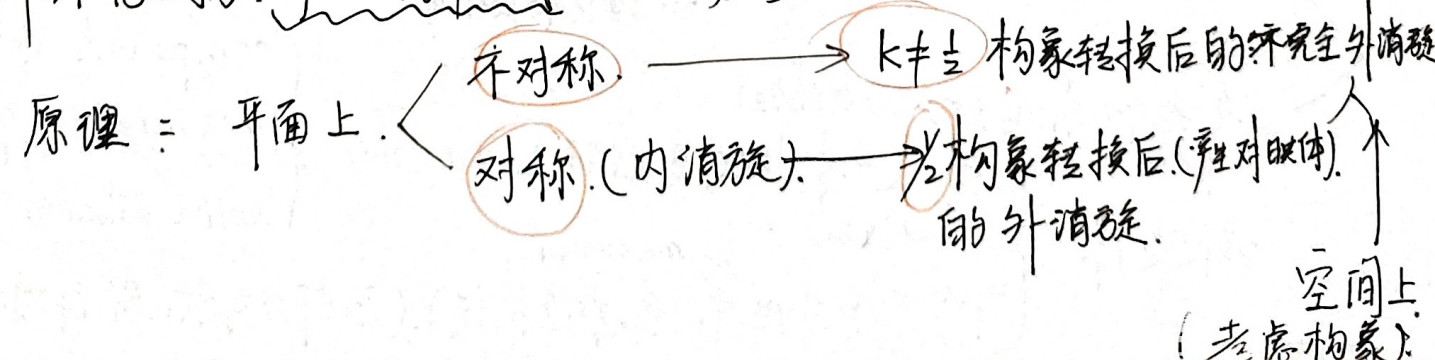
* 换一个角度对旋光异构体分类.



* 含有手性中心 (碳为主) 的手性分子细分.



含有手性中心的. 单环化合物. 可以按平面式对称性判别, 有无旋光性.



* 什么样的分子存在旋光异构体?

有不对称性的分子. 具体表现为. 手性. $\left\{ \begin{array}{l} \text{中心} \\ \text{轴} \\ \text{面} \end{array} \right.$; 没有 σ, i, S_4 对称性
 $\begin{array}{cc} \uparrow & \uparrow \\ S_1 & S_2 \end{array}$

→ Δ 内消旋体. 整体没有手性/旋光性.
 但由于具有(手性中心/轴/面)局部不对称性.
 仍然存在旋光异构体.

* 什么样的分子存在对映体? 分子有手性.

① 手性分子有很多类. ② 每一个手性分子存在若干旋光异构体.
 这些旋光异构体两两之间的关系也有很多类.

① 手性分子. (按手性成因) $\left\{ \begin{array}{l} \text{含手性面} \\ \text{含手性轴} \\ \text{含手性中心} \\ \text{C. P. S. (W)} \end{array} \right.$ $\left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ 个} \\ \text{多个} \\ n \text{ 个 } (n \geq 2) \end{array} \right.$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{彼此构造不同} \\ \text{彼此构造相同} \end{array} \right.$
 一个手性分子所属的.

② 一组旋光异构体. $\left\{ \begin{array}{l} \text{内消旋体 (单个)} \\ \text{非内消旋体} \end{array} \right.$
 非内消旋体 $\left\{ \begin{array}{l} \text{两两之间} \left\{ \begin{array}{l} \text{对映体} \rightarrow \text{等量混合} \rightarrow \text{外消旋体} \\ \text{非对映体} \left\{ \begin{array}{l} \text{差向异构体} \\ \dots \end{array} \right. \end{array} \right. \end{array} \right.$

* Practical Methods.

(1) 分子手性有无判断. 存在 σ, i, S_4 则无手性.

(2) 寻找手性碳. (4个不同取代基) 判断构型 $\begin{array}{cc} R & S \\ \uparrow & \uparrow \\ \text{顺} & \text{逆} \end{array}$