

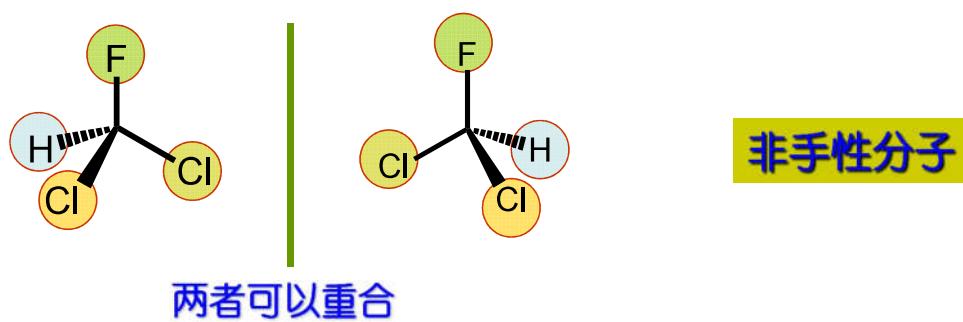
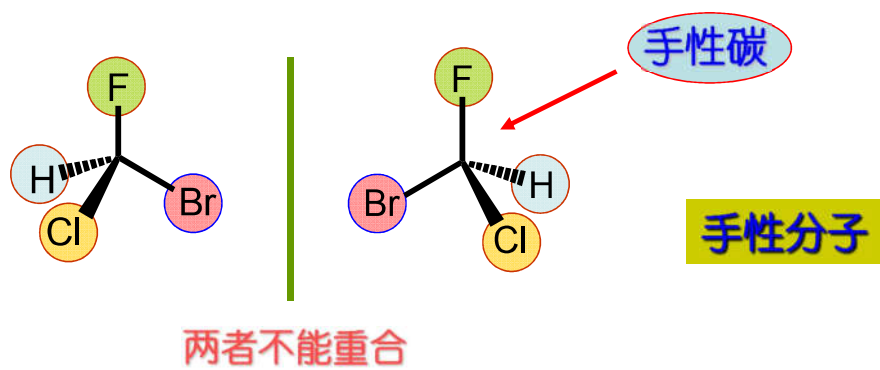
第六章 立体化学 (2)

主要内容

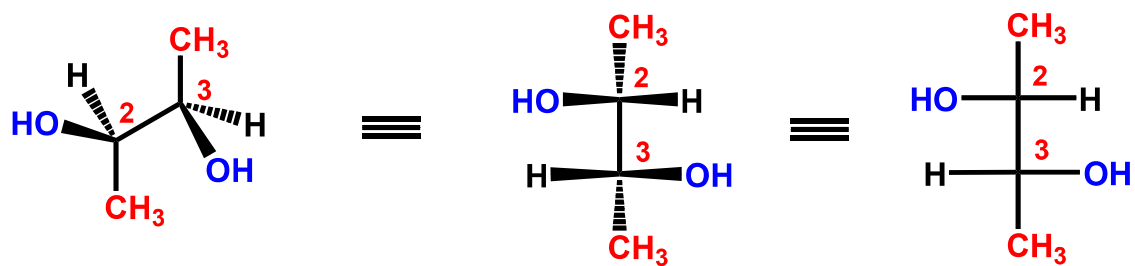
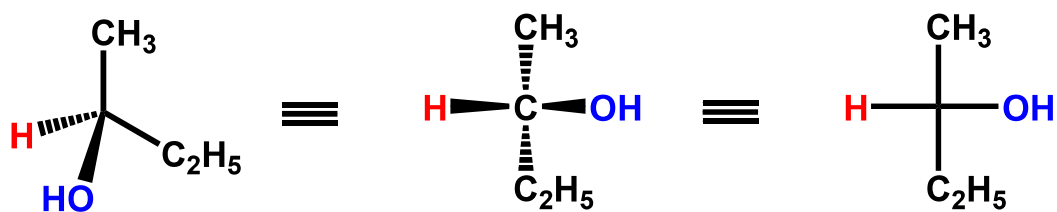
- ◆ 化合物立体结构式的变换方法
- ◆ 手性碳的构型 —— R型和S型，手性分子的命名
- ◆ 对映异构体和非对映异构体，外消旋体和内消旋体

■ 复习

➤ 手性分子和非手性分子、手性碳



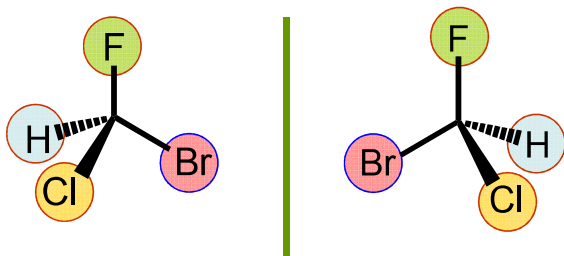
➤ 立体结构表达式



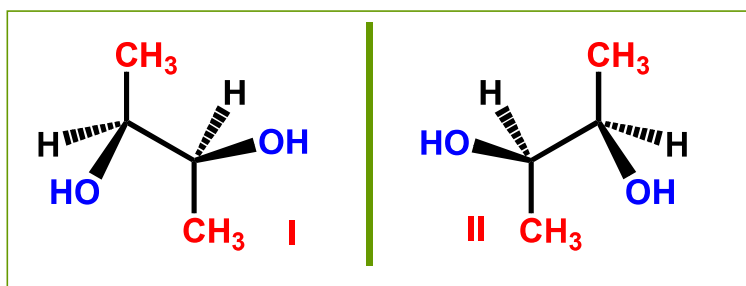
伞形式

Fischer 投影式

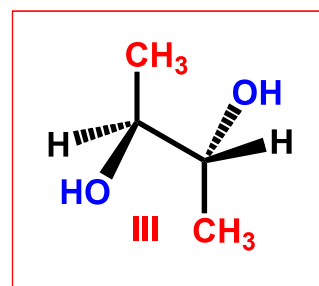
➤ 对映异构体和非对映异构体



对映异构体——
互为镜像且不互
相重合



对映异构体



非对映异构体——相互不为镜像

一. 立体结构式的变换

问题 1: 如何改变基团的位置而又不改变原有构型?

问题 2: 如何判断两个结构式 (如下图) 是否为同一化合物?

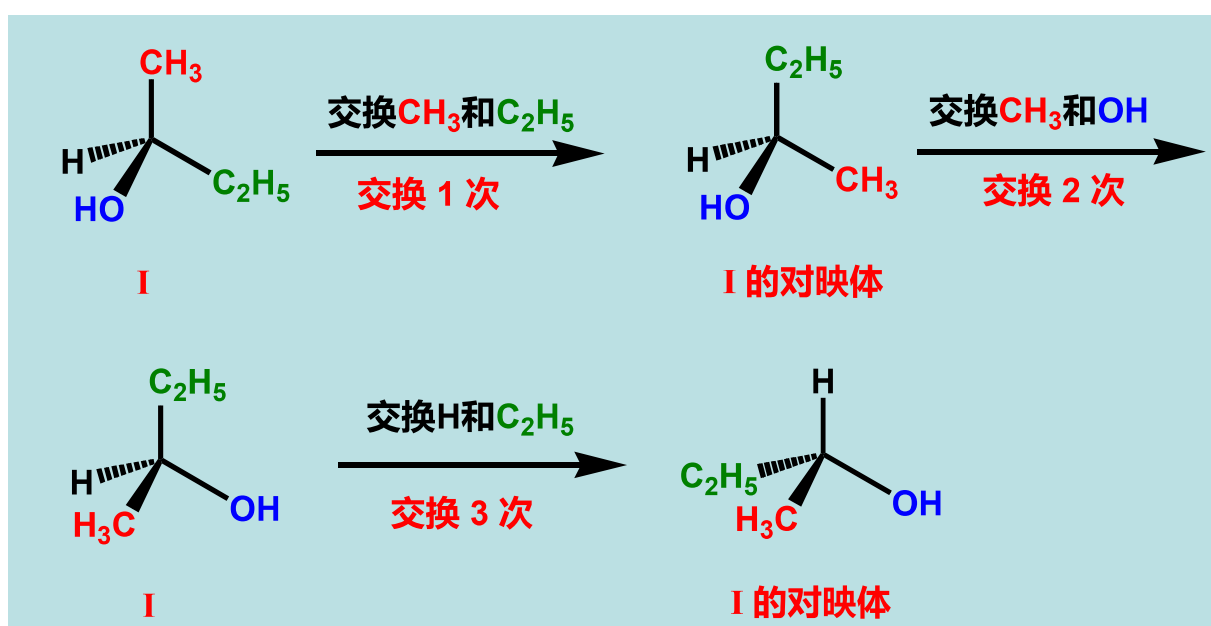


两种常用的改变基团位置的方法:

- 交换基团法
- 旋转法

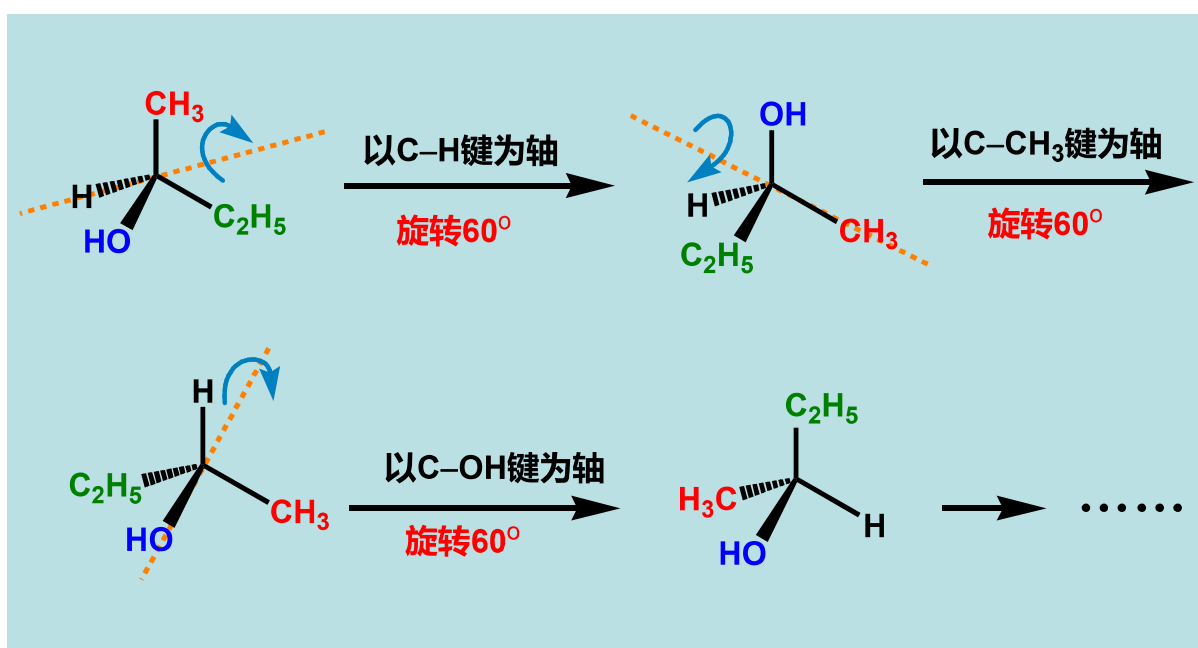
1. 交换基团法

手性碳上的两个基团或原子交换奇数次得对映体，交换偶数次回到原来结构

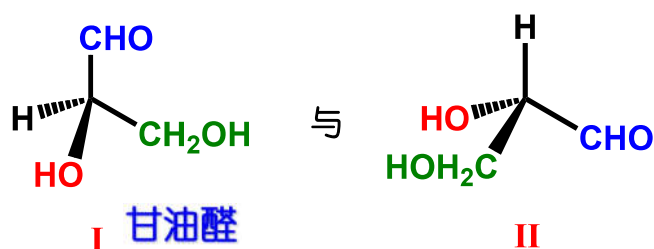


2. 旋转法

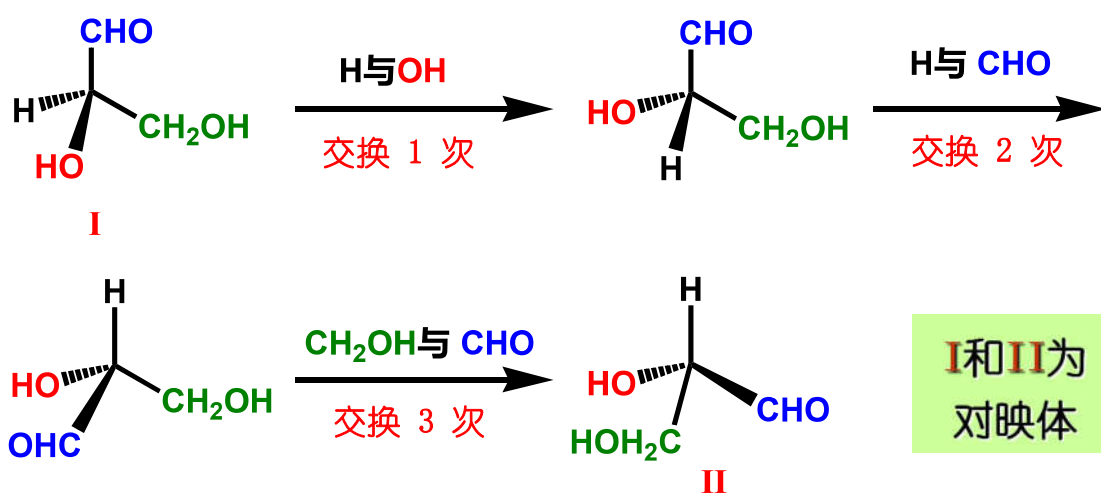
分子以手性碳上化学键为轴旋转，所得到的结构**结构不变**，
仍为原来的分子（因为手性碳的构型未变化）



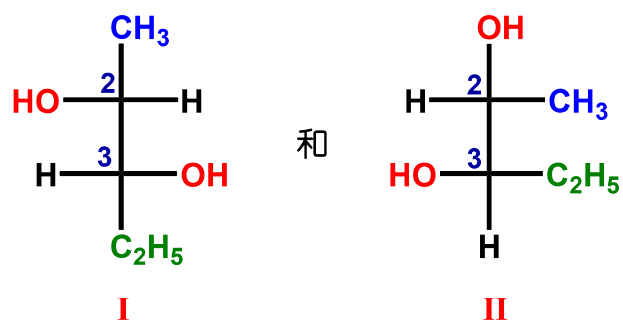
例 1: 试说明化合物I和II是否为同一化合物?



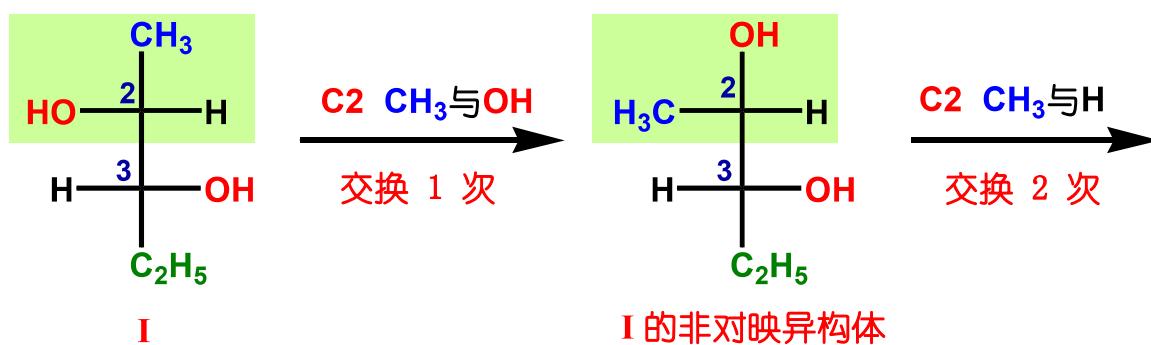
- 用基团交换法



例 2: 判断I和II是否
为同一化合物

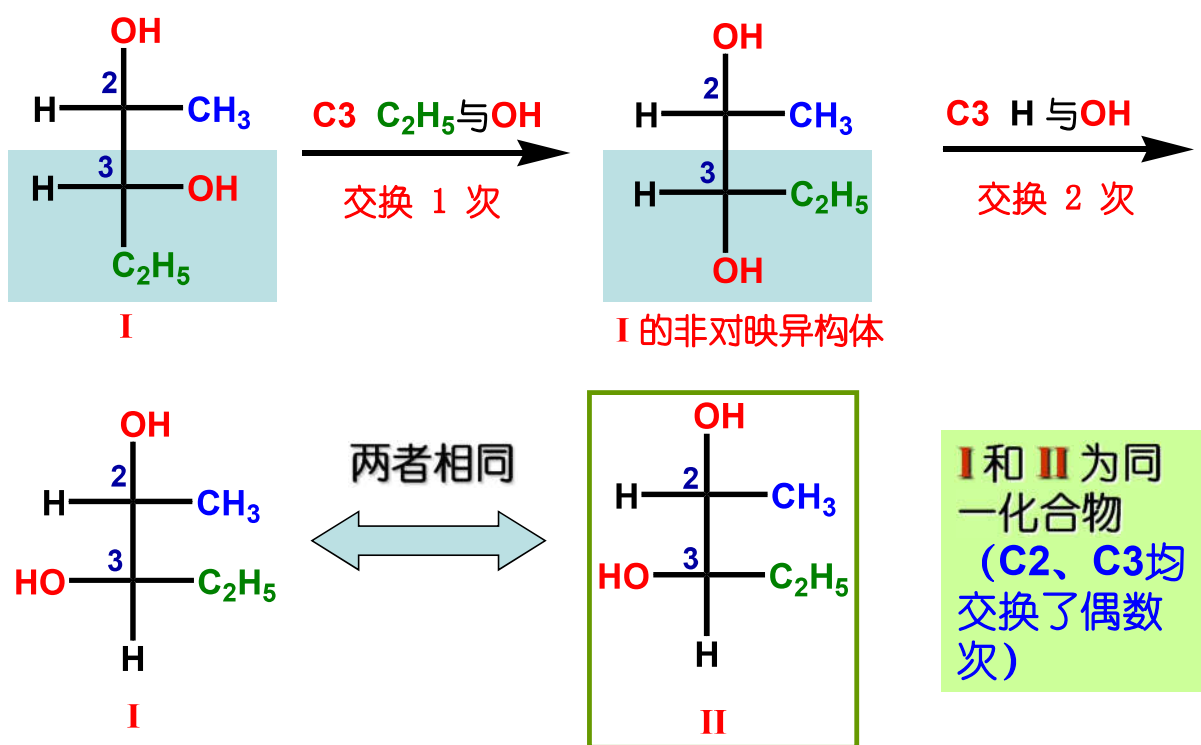


● 用基团交换法 (C2和C3都要交换)



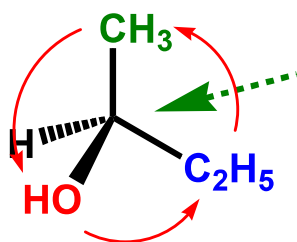
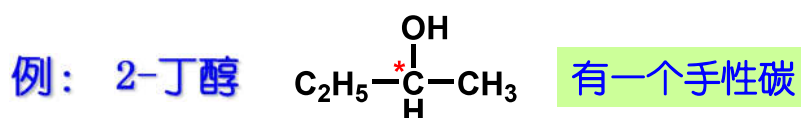
(接下页)

(接上页)



二. 手性碳构型的表示方法（手性碳的绝对构型）

1. 手性碳的绝对构型——R/S 构型，手性化合物的命名



S型
(逆时针方向)

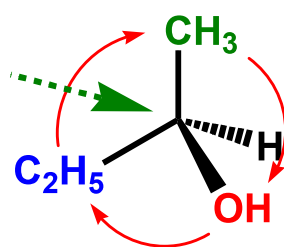
(S)-2-丁醇



观察方向



➤ 选择**优先顺序**
最小的原子或基团
远离观察者，其余
原子或基团依**优先**
顺序排列



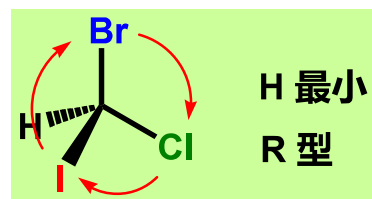
R型
(顺时针方向)

(R)-2-丁醇

2. 基团的优先顺序（遵循“顺序规则”，第二章 p40）

(1) 原子序数大者优先，同位素质量大者优先

如： $I > Br > Cl > S > P > F$
 $> O > N > C > D > H$

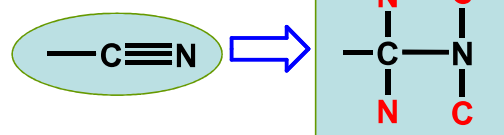
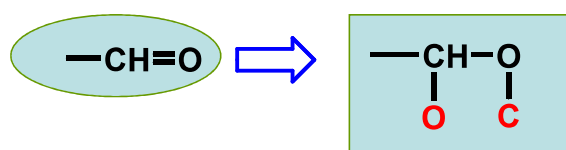
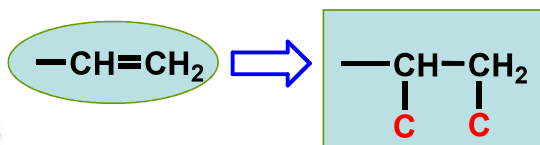


(2) 基团的第一个原子相同时，比较与其相连的下一个原子

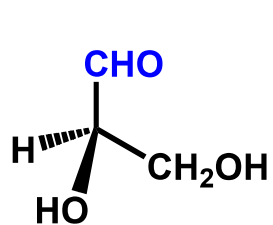
如： $-CH_2CH_3 > -CH_3$
 $-CH_2Cl > -CH_2F$
 $-CH_2OCH_3 > -CH_2OH$
 $-CH(CH_3)_2 > -CH_2CH(CH_3)_2$

(3) 对不饱和基团，可认为与同一原子连接 2 或 3 次

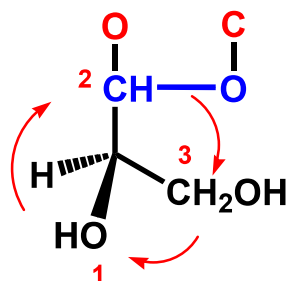
如：



例：



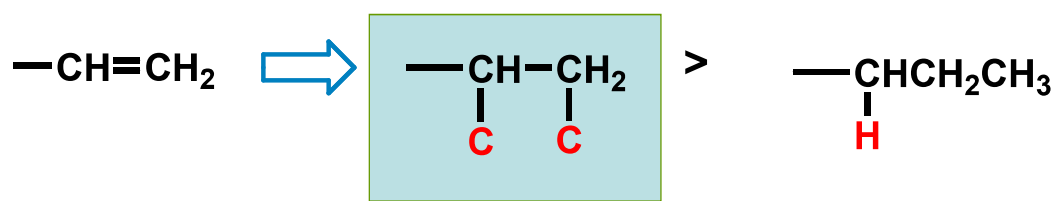
甘油醛
(构型?)

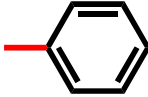


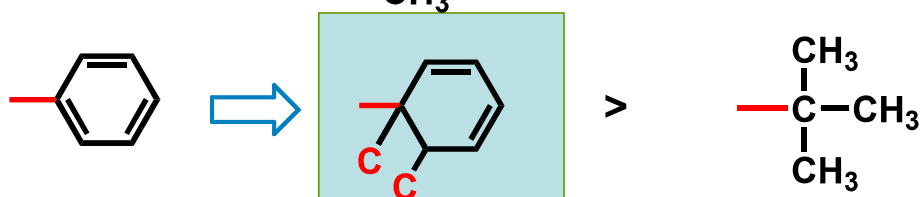
(R)-甘油醛

例：比较以下基团的优先顺序

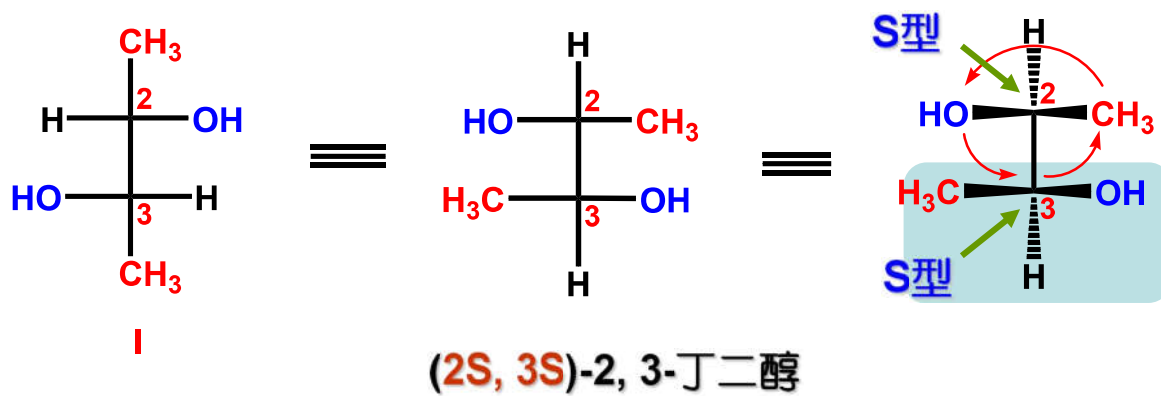
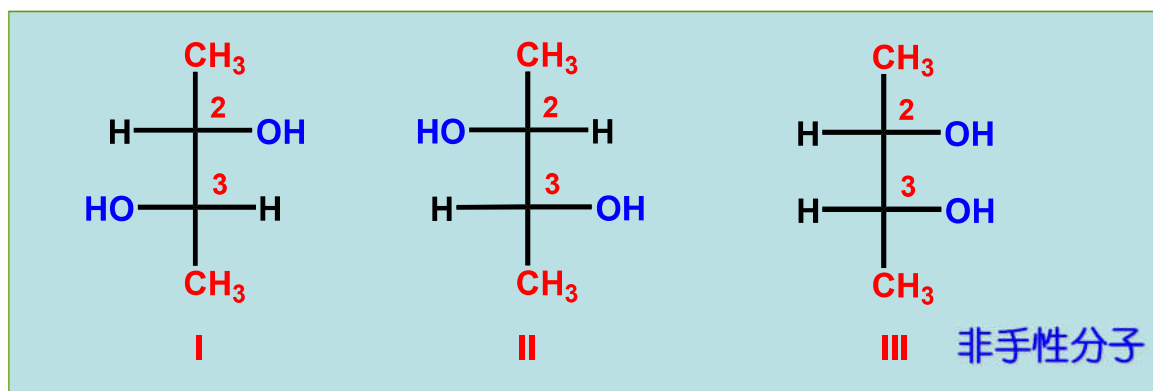
1 —CH=CH_2 与 $\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

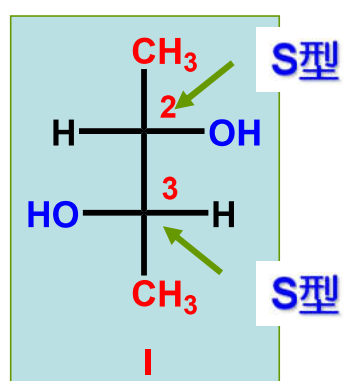
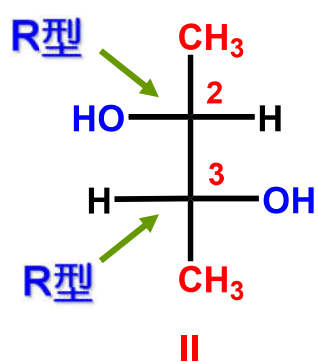


2  与 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{—C—CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

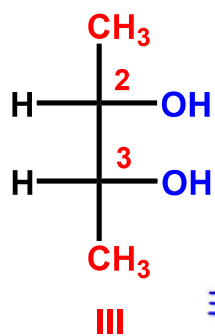


例：2, 3-丁二醇的三个立体异构体的命名





(2R, 3R)-2, 3-丁二醇



非手性分子

(2S, 3R)-2, 3-丁二醇

或

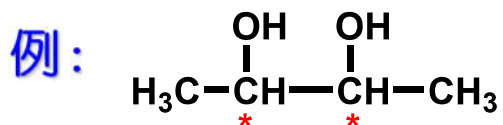
(2R, 3S)-2, 3-丁二醇

三. 如何判断一个分子是否有手性

1. 最直接法：画其对映体，看是否重合
2. 观察有无手性碳：
 - 若分子只含有一个手性碳，即为手性分子
 - 分子含有二个或二个以上手性碳，情况较为复杂

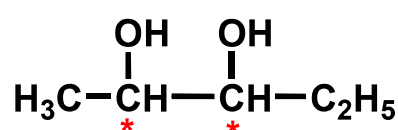
手性碳与立体异构体数目的关系：

若分子有 n 个手性碳，理论上有 2^n 个立体异构体
($2^n / 2$ 对 对映体)。若手性碳组成相同，数目有所减少。



2, 3-丁二醇

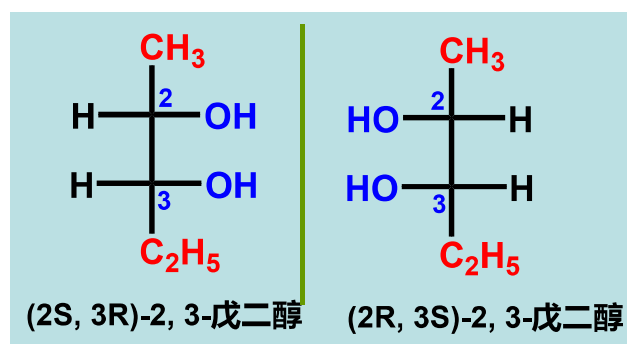
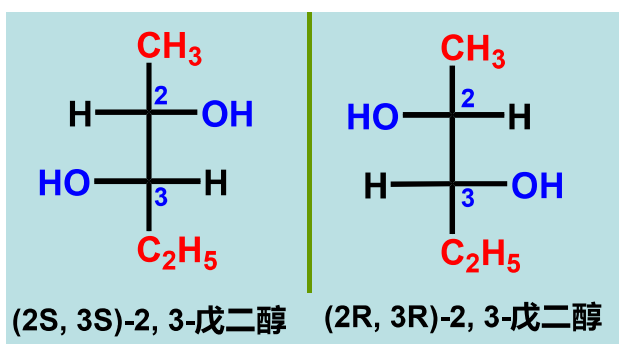
手性碳组成相同
只有3个立体异构体



2, 3-戊二醇

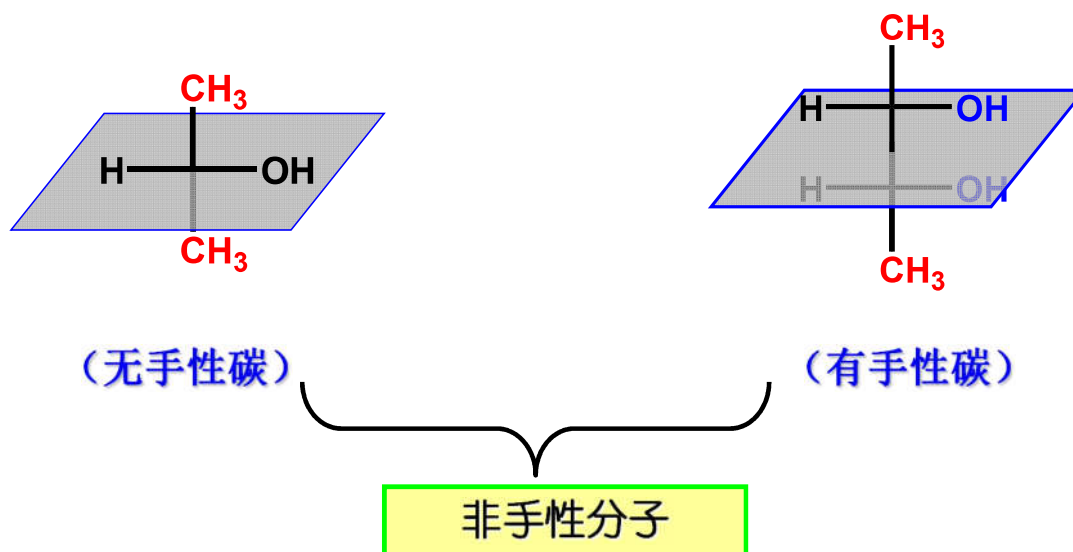
有4个立体异构体
与理论数目相同

2, 3-戊二醇的两对对映体

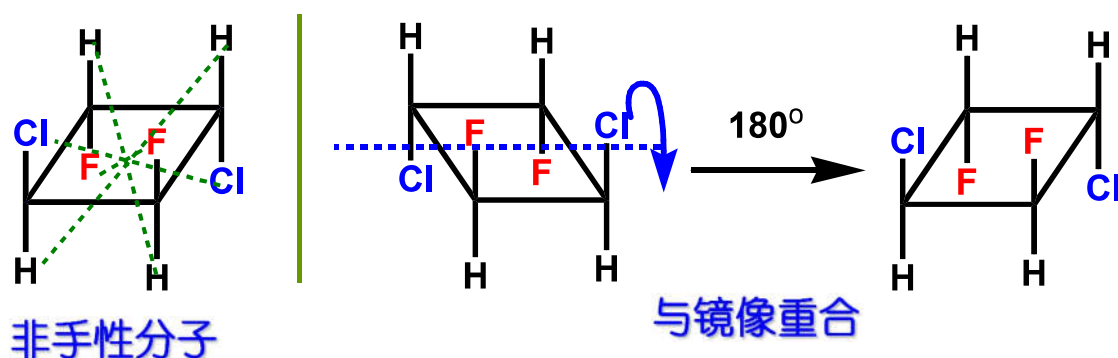


3. 观察分子的对称性

对称面 (σ)：若有一个平面能把分子切成互为镜像的两半，该平面就是分子的对称面。具有对称面的分子是非手性分子，无旋光性。

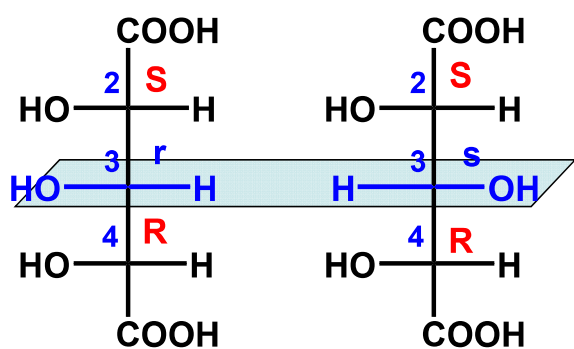


对称中心 (i) : 若分子中有一点*i*，分子中任何一个原子或基团向*i*连线，在其延长线的相等距离处都能遇到相同的原子或基团，则*i*点就是该分子的对称中心。具有对称中心的分子是非手性分子，无旋光性。

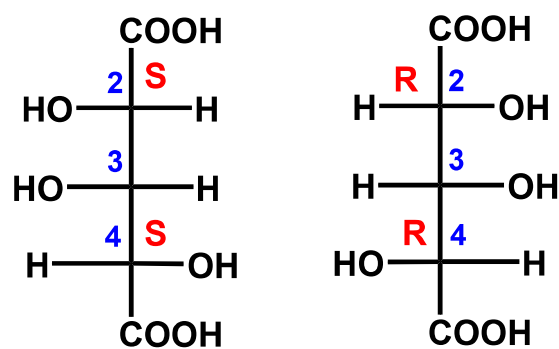


结论：若分子含有**对称面或对称中心**，则一定无手性；若分子**既没有对称面又没有对称中心**，则一定有手性。

含假手性碳的分子 (了解) :



非手性分子 (有对称面)



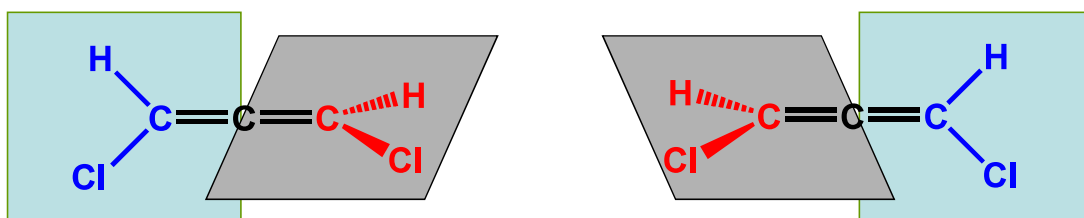
手性分子(为对映体)

假手性碳的构型 (用r/s表示)

相同组成的手性碳优先顺序: R型 > S型

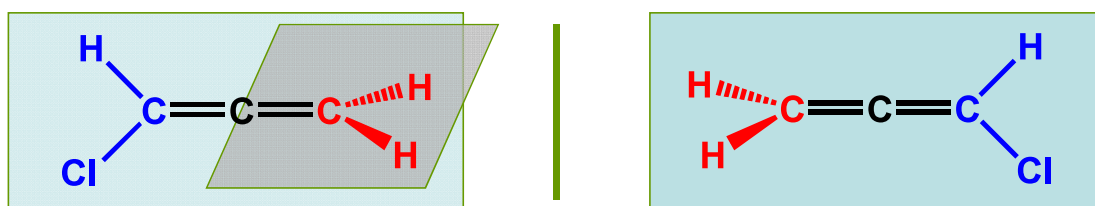
4. 一些不含手性碳的手性分子

- 丙二烯型 (含有两个互相垂直的平面)



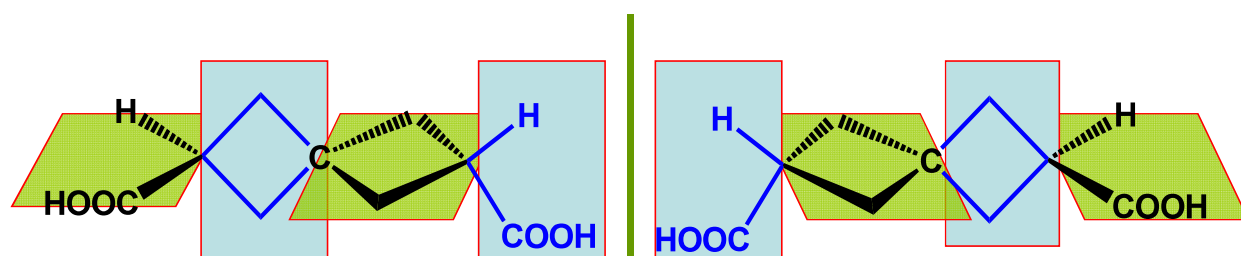
与镜像无法重合，是手性分子

比较：



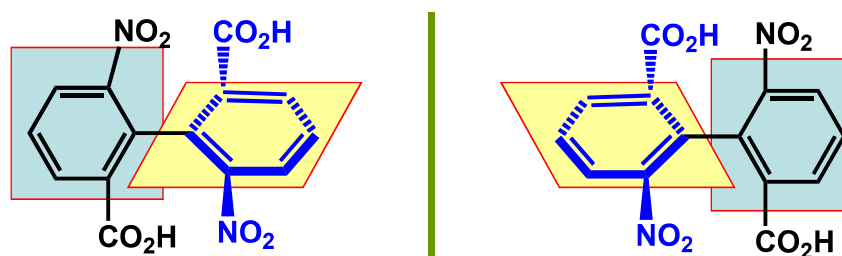
有对称面，为非手性分子

● 螺环型



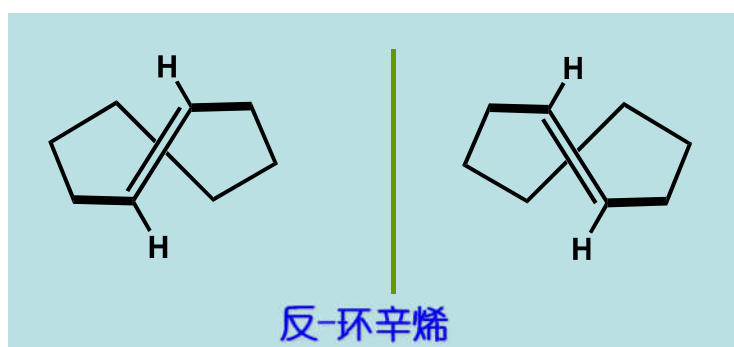
与镜像无法重合，是手性分子

● 联苯型(位阻型)

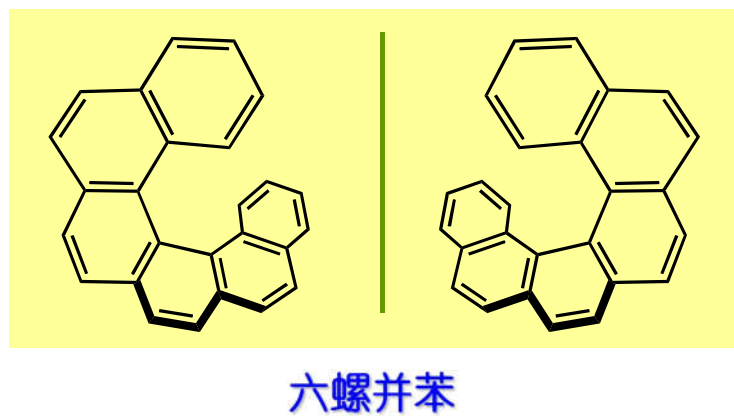


大基团使单键旋转受阻

- 构象型（构象转换受阻）

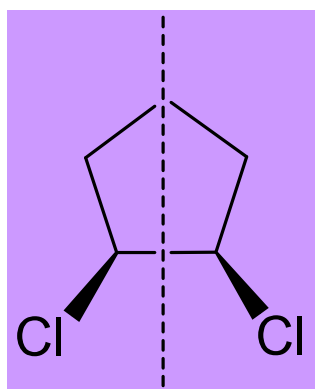


- 螺旋型（含手性面）



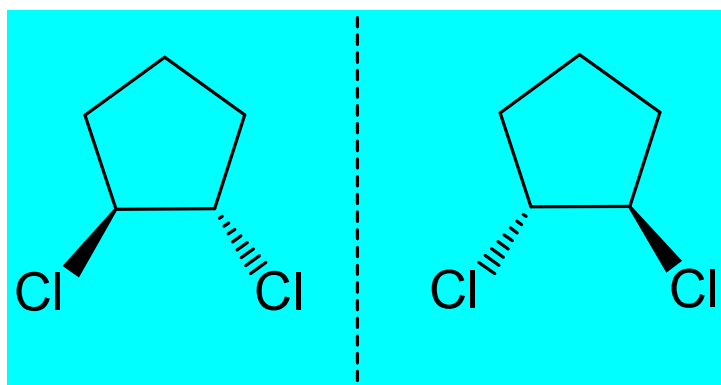
- 碳环化合物

1, 2-二氯环戊烷有顺、反两个几何异构体，连接氯的两个碳原子，是手性碳原子。



顺-1, 2-二氯环戊烷

非手性分子



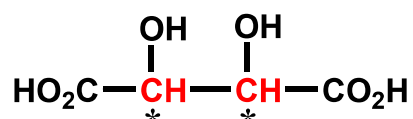
反-1, 2-二氯环戊烷

手性分子

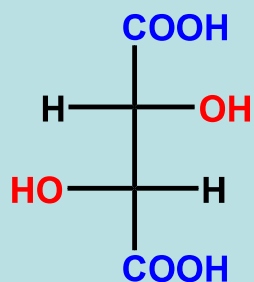
四. 立体异构体之间的物理、化学性质比较

1. 对映异构体和非对映异构体

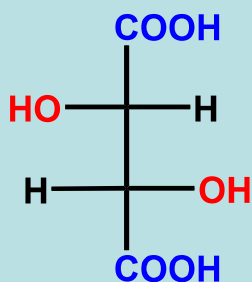
例：酒石酸(tartaric acid), (2, 3-二羟基丁二酸)



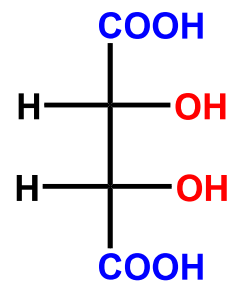
有2个组成相同的手性碳,有3个立体异构体



(R,R)-酒石酸



(S,S)-酒石酸



(R,S)-酒石酸

一对对映体

●酒石酸立
体异构体
性质比较

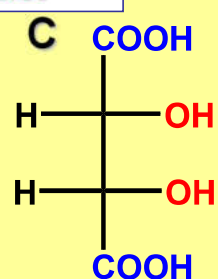
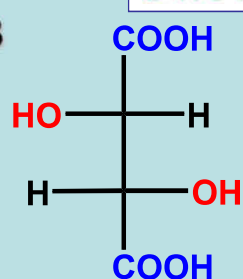
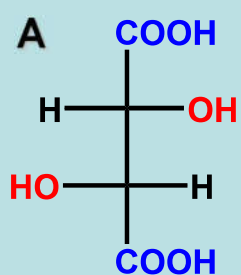
熔点：

比重 (20°)

水中溶解度

pK₁

pK₂



171-174°C

1.76g / cm³

139g / 100ml

2.98

4.34

171-174°C

1.76g / cm³

139g / 100ml

2.98

4.34

146-148°C

1.66g / cm³

125g / 100ml

3.23

4.82

相同

旋光度相同，
方向相反。

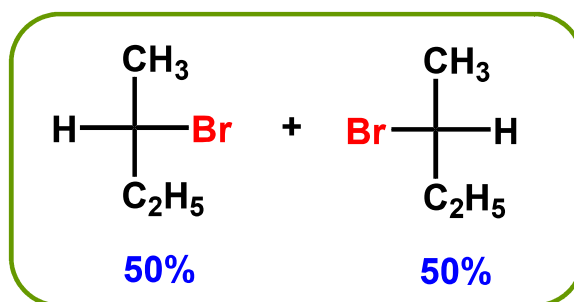
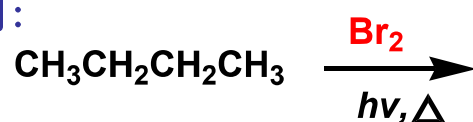
非对映体之间性
质有明显差别

旋光度为零。

2. 外消旋体和内消旋体

- 外消旋体——等量的左旋体和右旋体的混合物

例：

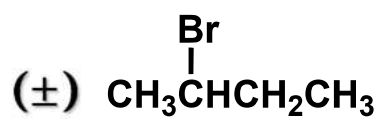


外消旋体性
(racemic mixture)

(旋光性相互抵消——消旋)

产物无旋光性

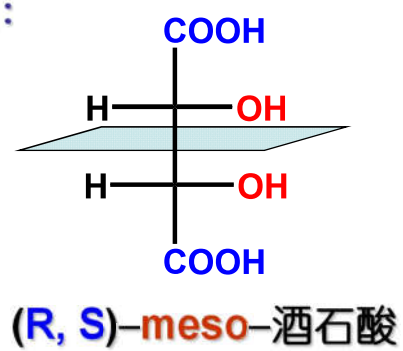
➤ 外消旋体表示方式



(±)-2-溴丁烷

- 内消旋体 —— 有手性碳，但分子有对称面

例：

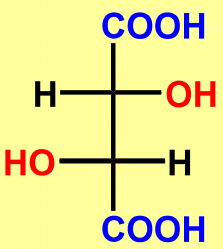
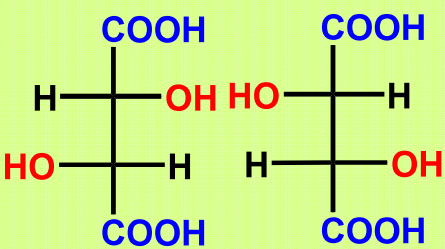
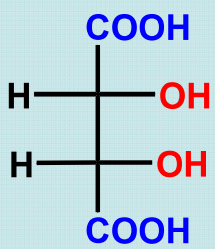


内消旋体表示方法

内消旋体(meso compounds)

分子有对称面，无旋光性。
一个手性碳的旋光性正好
被分子内另一构型相反的手性碳所抵消

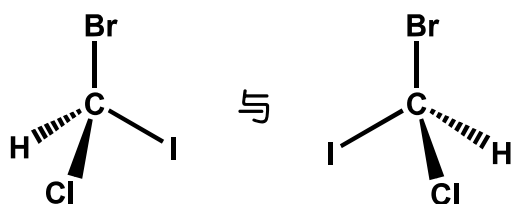
● 外消旋体和内消旋体性质的比较

	 <p style="text-align: center;">+</p>	 <p style="text-align: center;">±</p>	 <p style="text-align: center;">meso</p>
熔点：	171-174°C	210-212°C	146-148°C
比重 (20°)	1.76g / cm ³	1.70g / cm ³	1.66g / cm ³
水中溶解度	139g / 100ml	21g / 100ml	125g / 100ml
pK ₁	2.98	2.96	3.23
pK ₂	4.34	4.24	4.82
		混合物	纯净物

■ 立体异构体、构型异构体与构象异构体

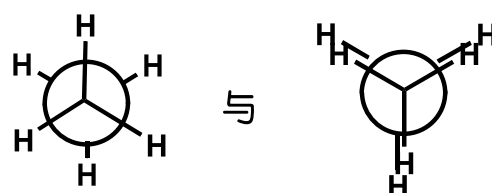
立体异构体：

由原子或基团在空间的排列（或连接）方式不同所产生的异构体（包括构型异构体和构象异构体）。



构型异构体

- 不可转换
- 理论上可分离



构象异构体

- 可通过单键旋转转换
- 一般无法分离

本次课要求

- 掌握化合物立体结构之间的相互转换。
- 熟练掌握手性碳的**R/S**构型，掌握手性分子的命名方式。
- 了解手性化合物的类型，熟练区分手性分子和非手性分子。
- 掌握对映异构体和非对映异构体，外消旋体和内消旋体在物理和化学性质上的异同。