

第六章 立体化学 (1)

主要内容

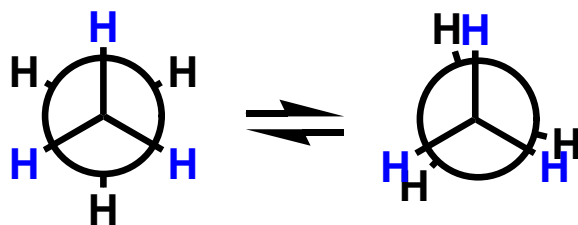
- ◆ 基本概念介绍
- ◆ 立体结构的表示方法
- ◆ 对映异构体和非对映异构体

■ 立体化学(Stereochemistry)

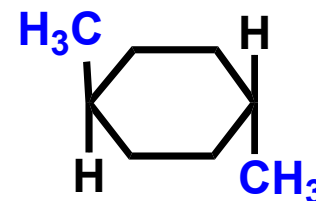
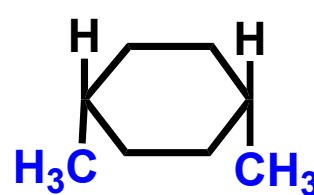
—— 以三维空间研究分子结构和性质的科学

■ 立体异构

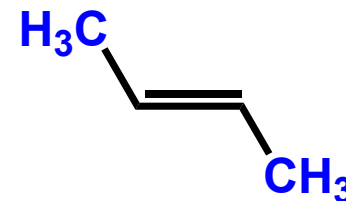
由原子或基团空间排列或取向不同所产生的异构现象。



构象异构体
(可互相转化)



cis



trans

构型异构体 (顺反异构)
(不能相互转化)

(一) 旋光异构的基本概念

一. 平面偏振光

一束普通光通过尼科尔 (Nicol) 棱镜或其他偏振片, 只有在与**棱镜晶轴平行**的平面上振动的光能透过, 透过的光叫**平面偏振光**, 简称**偏光**。

二. 旋光性和旋光性物质

能使偏光振动平面转动一定角度的物质, 有旋光性, 称为旋光性物质, 如乳酸, 丙氨酸等;

另一类无旋光性, 称为无旋光性物质, 如乙醇, 丙酮等。

三. 旋光仪的工作原理

旋光仪原理

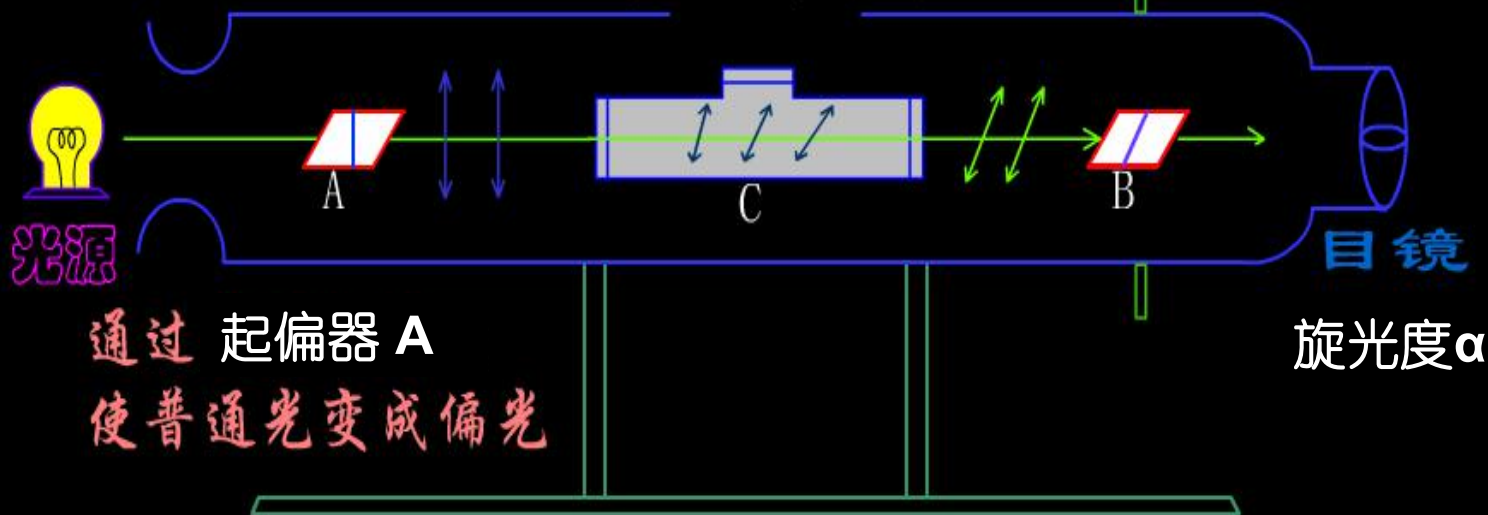
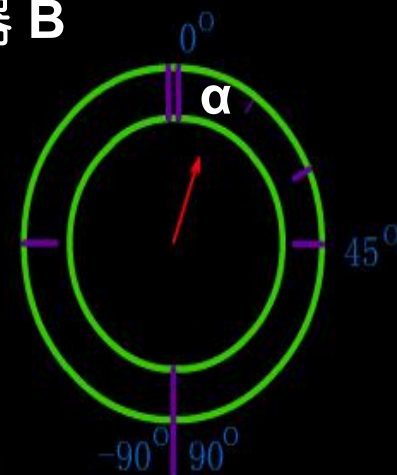
A: 起偏器

B: 检偏器

C: 盛液管

调整刻度盘,使光线
能通过 检偏器 B

偏光通过盛液管 C
角度发生变化,不能
通过 检偏器 B



四. 手性分子旋光能力的表示方式 —— 比旋光度 $[\alpha]_t^\lambda$

$$[\alpha]_t^\lambda = \frac{\alpha_t^\lambda}{l \times c}$$

specific rotation

α_t^λ : 实验观察到的旋光度

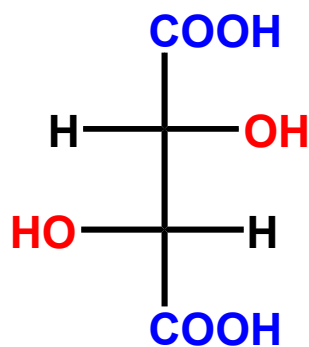
l : 样品管长度 (dm, 分米)

c : 样品浓度 (g/cm³ or g/mL)

t : 测试时温度

λ : 波长

例:



(R, R)-(+)-酒石酸

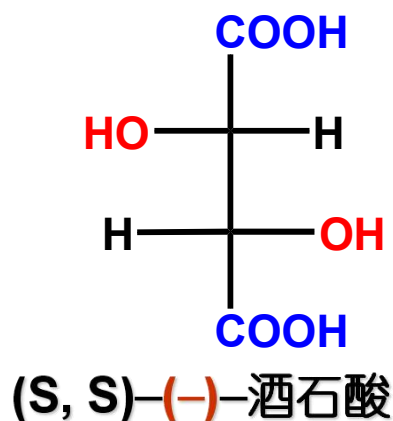
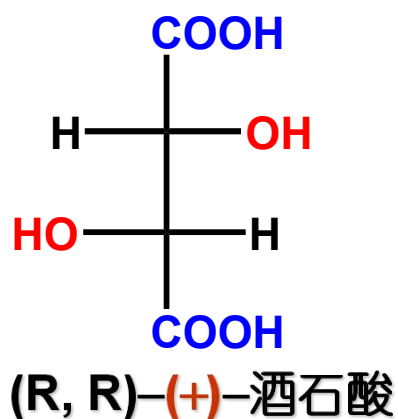
$$[\alpha]^{25}_D = +12^\circ (\text{水})$$

(钠光, D线, $\lambda=589\text{nm}$)

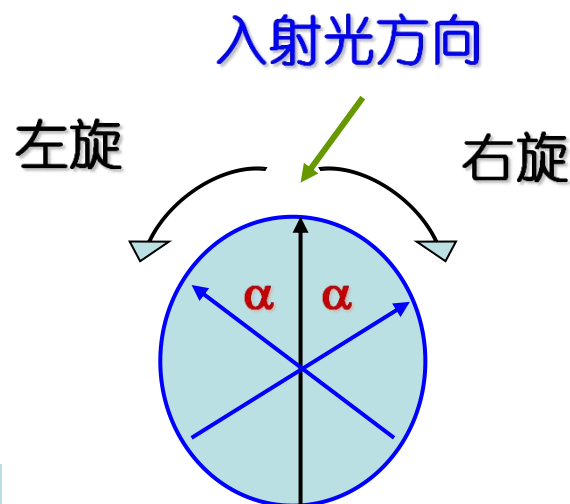
左旋和右旋

- 右旋(**dextrorotatory**): 使偏振光向**顺时针**方向偏转, 表示为 **(+)**
- 左旋(**levorotatory**): 使偏振光向**逆时针**方向偏转, 表示为 **(-)**

例:



旋光异构体 (对映异构体)

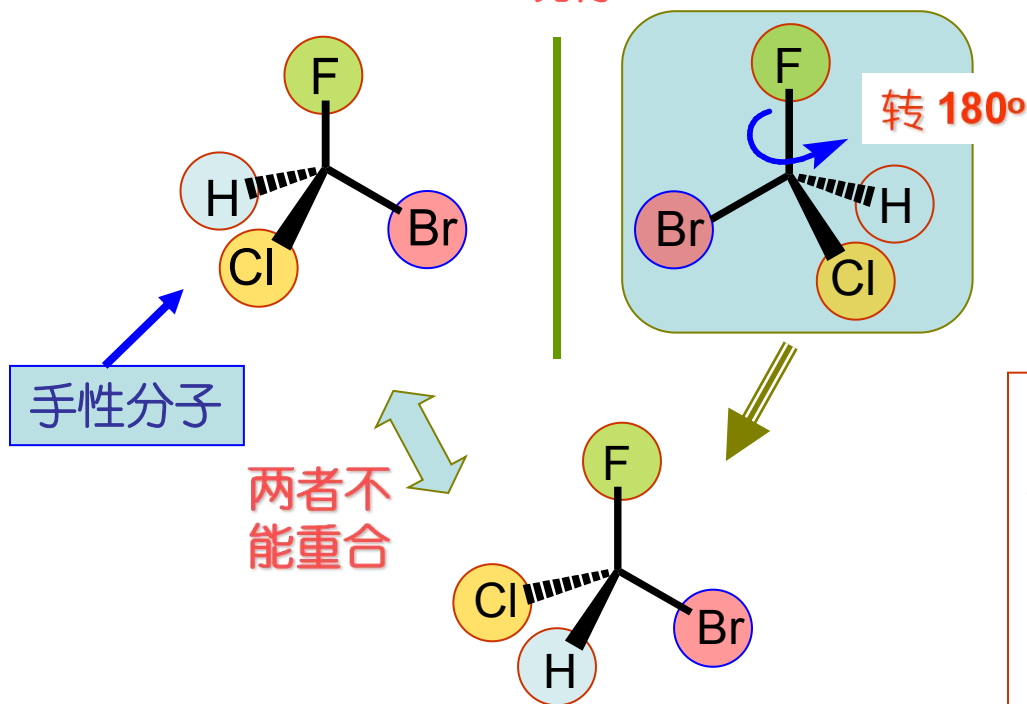


一对对映体对偏振光的作用不同, 一个使偏振光向顺时针方向偏转, 另一个使偏振光向逆时针方向偏转, **两者偏转数值相同。**

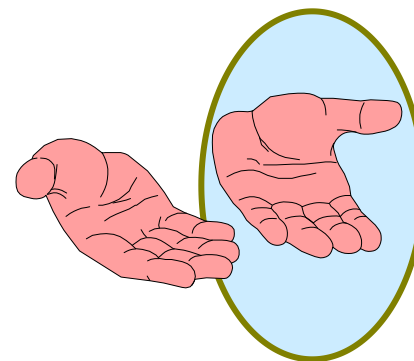
五. 手性分子和非手性分子

● 手性和手性分子

镜像

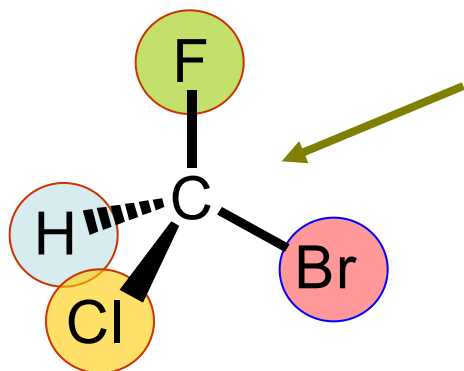


手性分子 (chiral molecules) :
具有手性现象的分子。



手性(chirality): 实物和其
镜像不能重叠的现象。
Chiral is derived from the
Greek word **cheiros**,
meaning "**hand**".

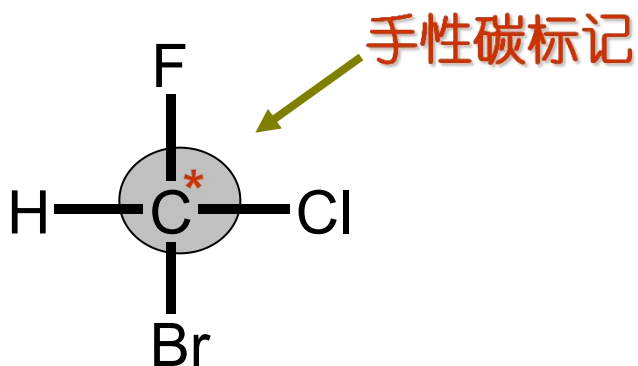
● 手性碳 —— 手性分子的特征



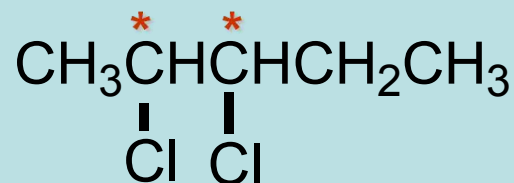
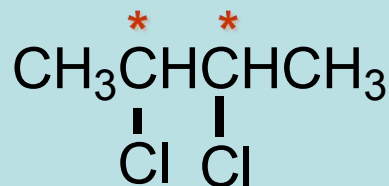
连有四个不同原子或基团的碳原子

➤ 手性碳 (*chiral carbon*)

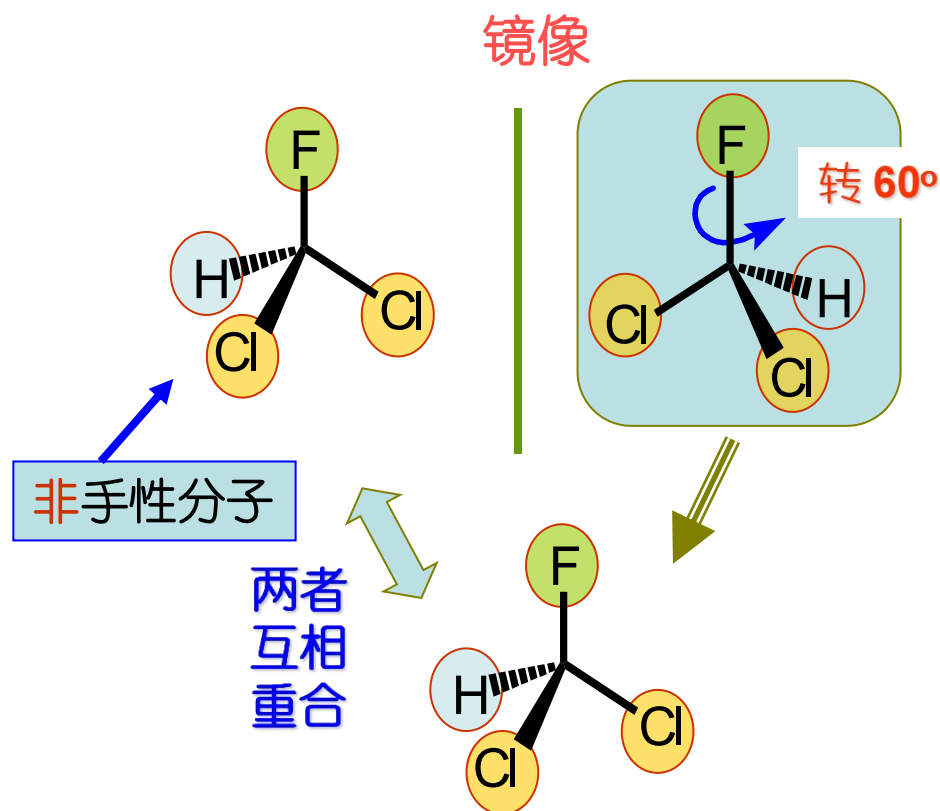
➤ 手性中心 (*Chiral center*)



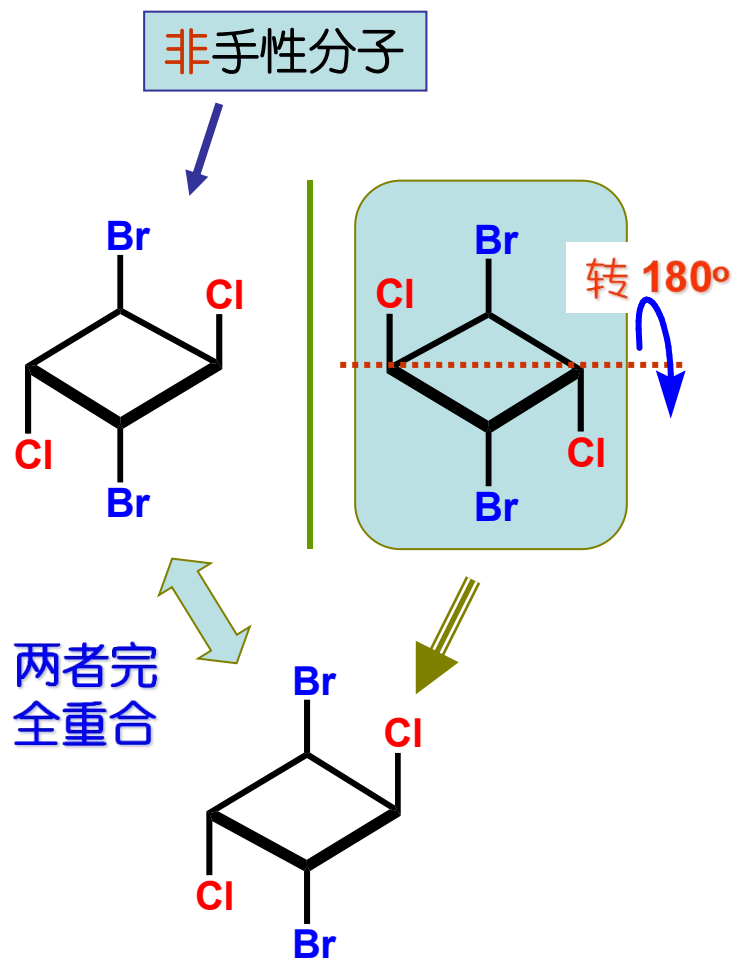
例：



● 非手性分子



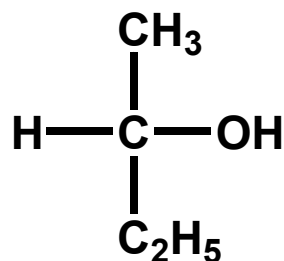
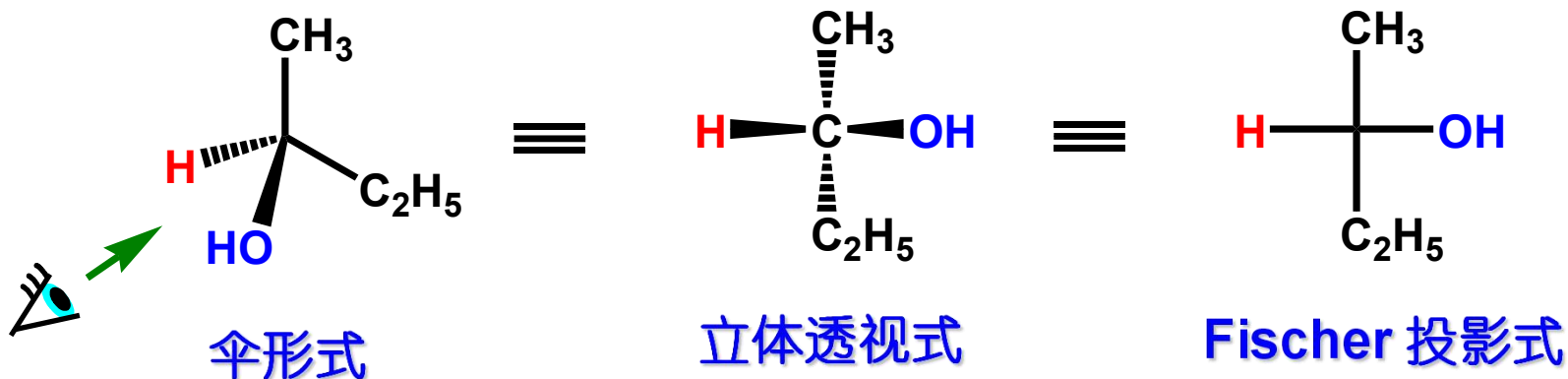
非手性分子：与镜像相重合
(非手性分子不含有手性碳)



(二) 化合物的立体结构式

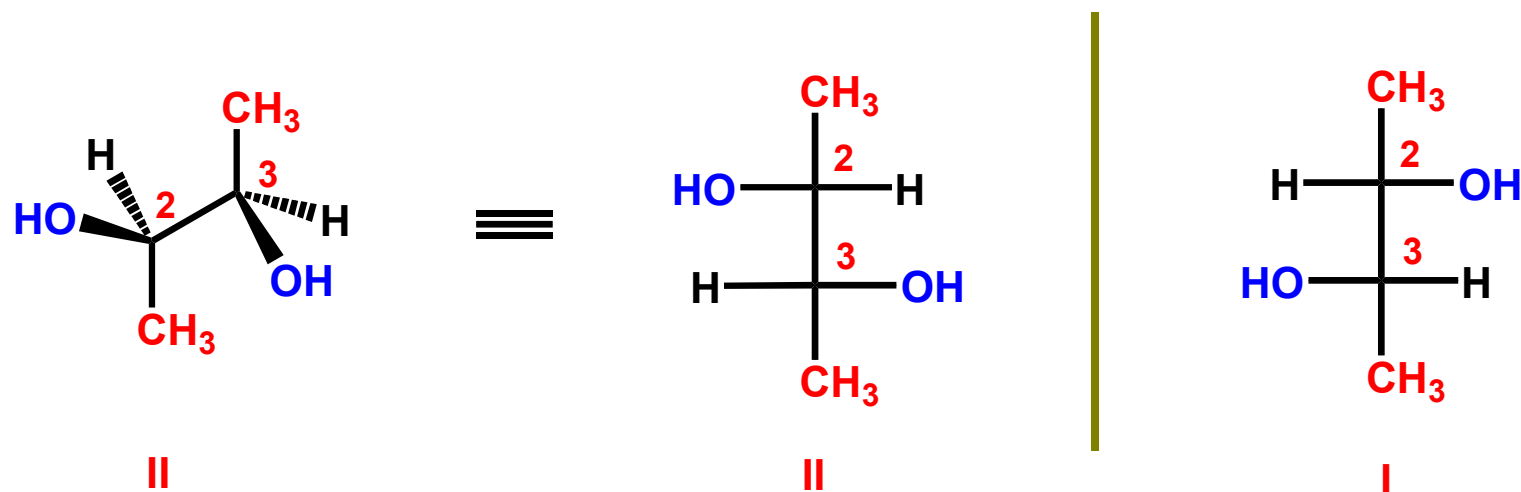
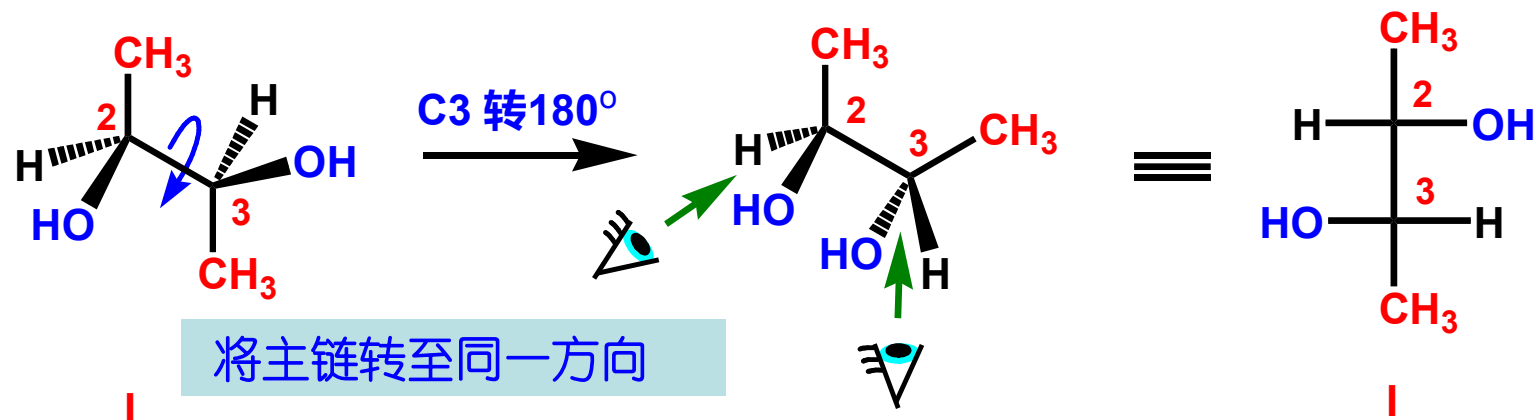
1. 常用的立体结构表达式

例1: 2-丁醇

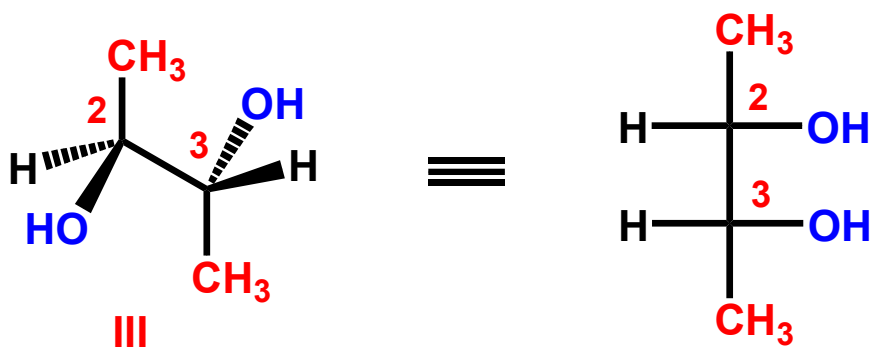


横向两个基团在手性碳的前方，
竖向两个基团在手性碳的后方；
主链放在纵向上，编号最小的碳放上方。

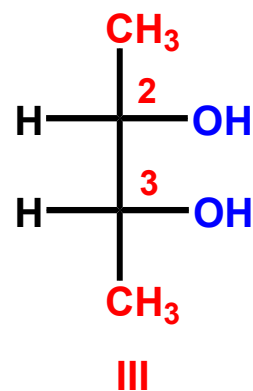
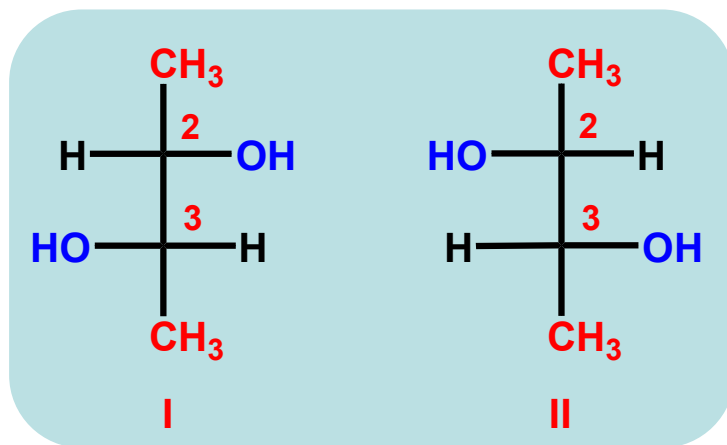
例2：2, 3-丁二醇



互为镜像，不能重合 (Mutual mirror images, cannot overlap).

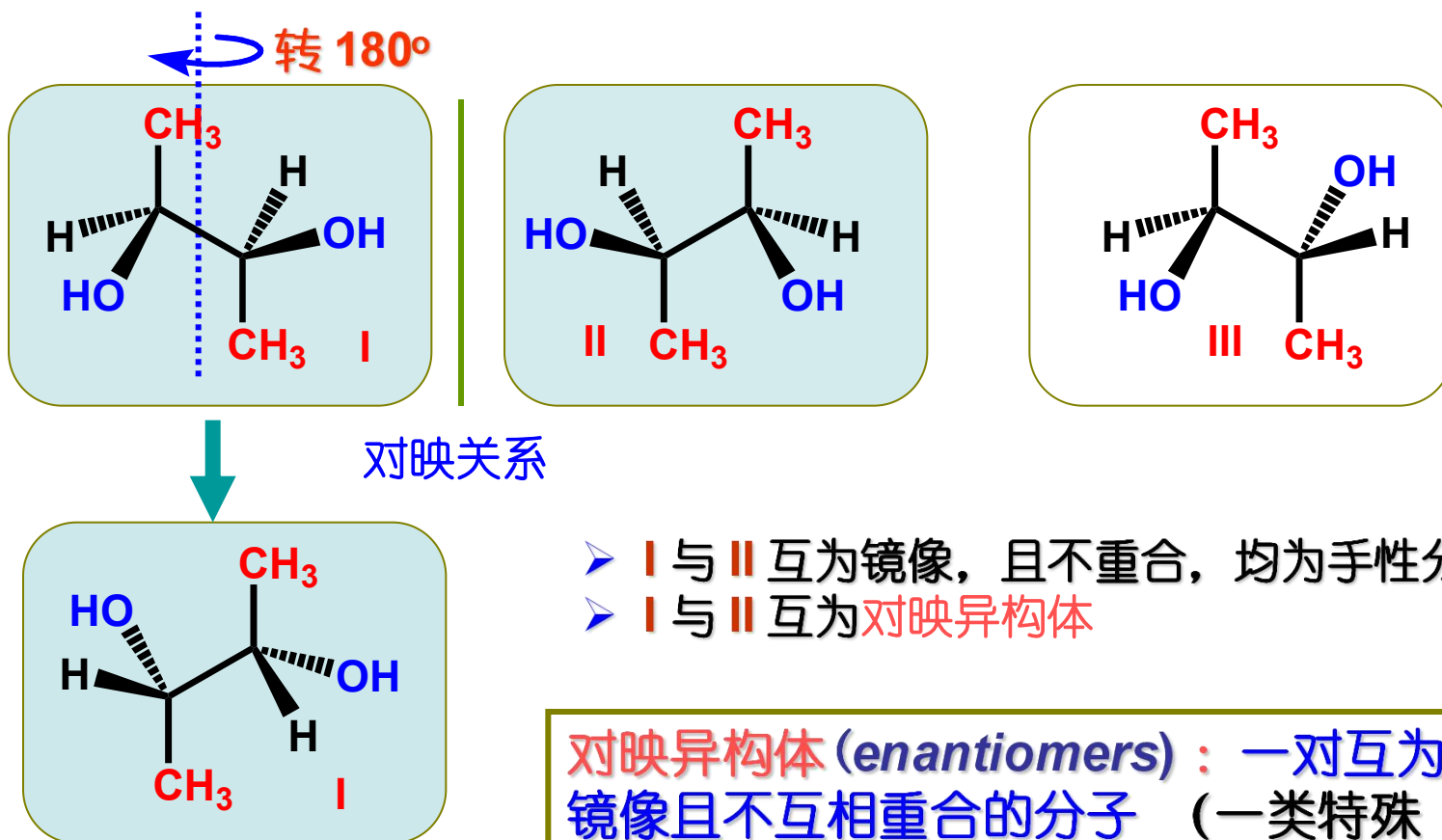


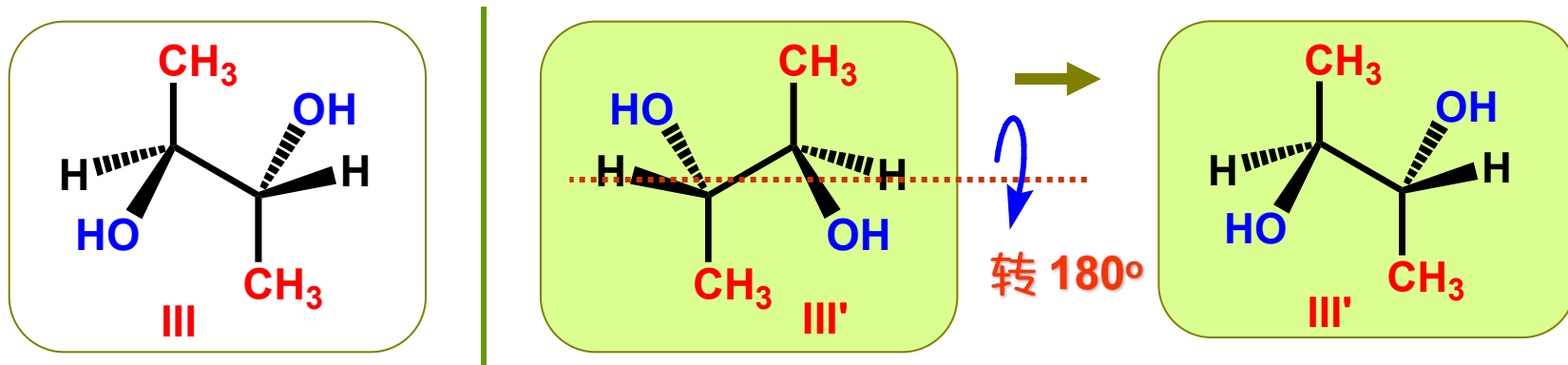
2, 3-丁二醇三种立体异构体的Fischer投影式



(三) 对映异构体与非对映异构体

例：2, 3-丁二醇（有三个立体异构体，各含有两个手性碳）





III为非手性分子（与其镜像 III'可完全重合）

➤ I 与 III, 或 II 与 III 不成镜像, 互为非对映异构体

非对映异构体 (*diastereoisomers*):
相互不为镜像的立体异构体

本次课要求

1. 掌握旋光异构的基本概念
2. 掌握立体结构的表示方法（重点：**Fischer**投影式）
3. 对映异构体和非对映异构体