

第八章 立体化学

一. 手性与对映异构

二. 偏振光及旋光性

三. 含一个不对称碳原子的化合物

四. 含多个不对称碳原子的化合物

五. 其他环状化合物的立体异构

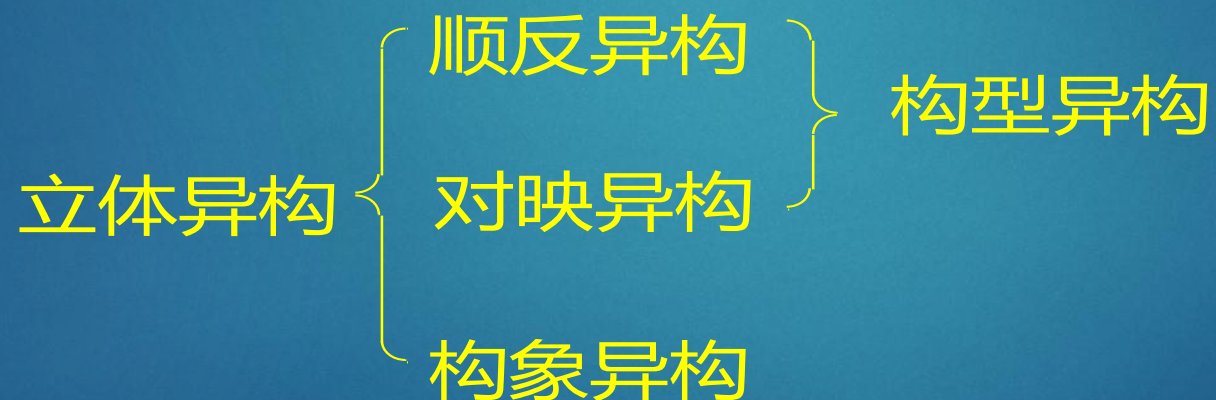


立体化学：

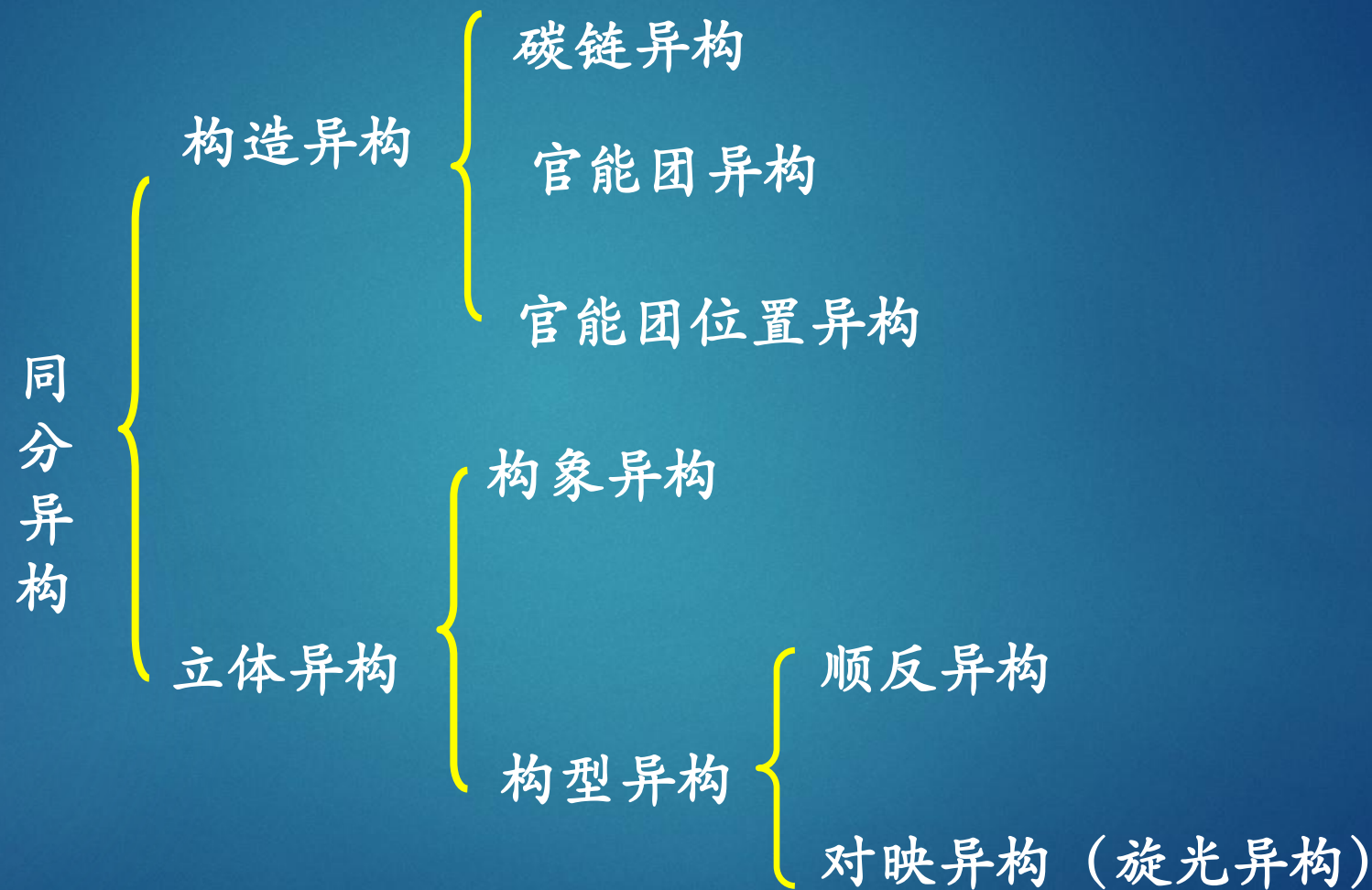
研究有机物分子的三维空间结构(立体结构)及其对化合物物理性质和化学反应的影响。

立体异构：

分子组成与构造相同，但原子在空间的排列方式不同的化合物称为立体异构。



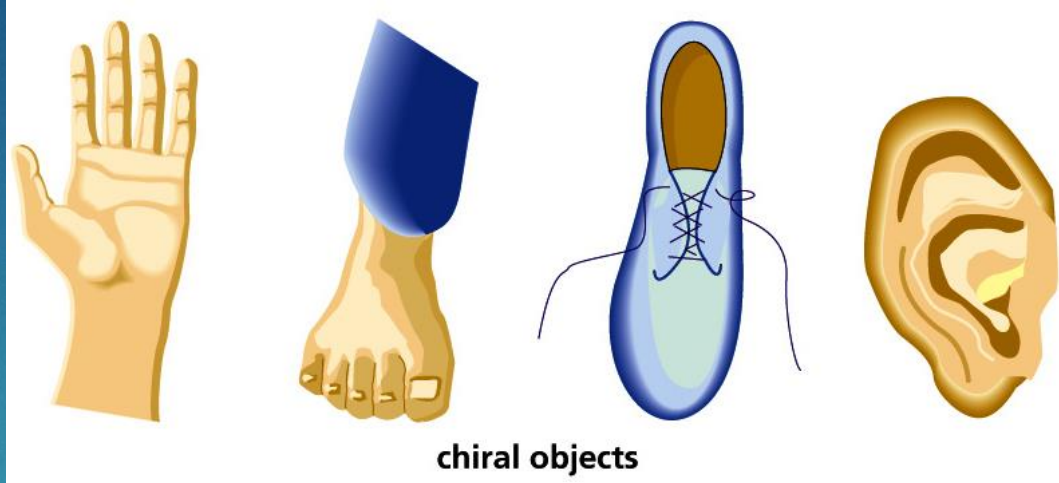
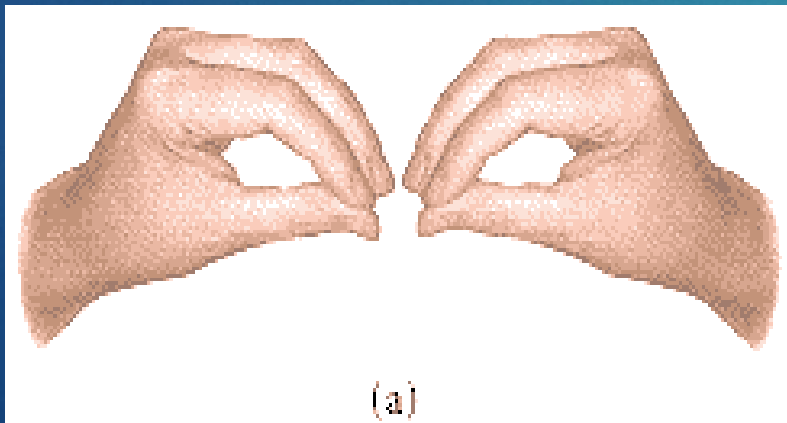
异构体分类:





8.1 手性和对映体

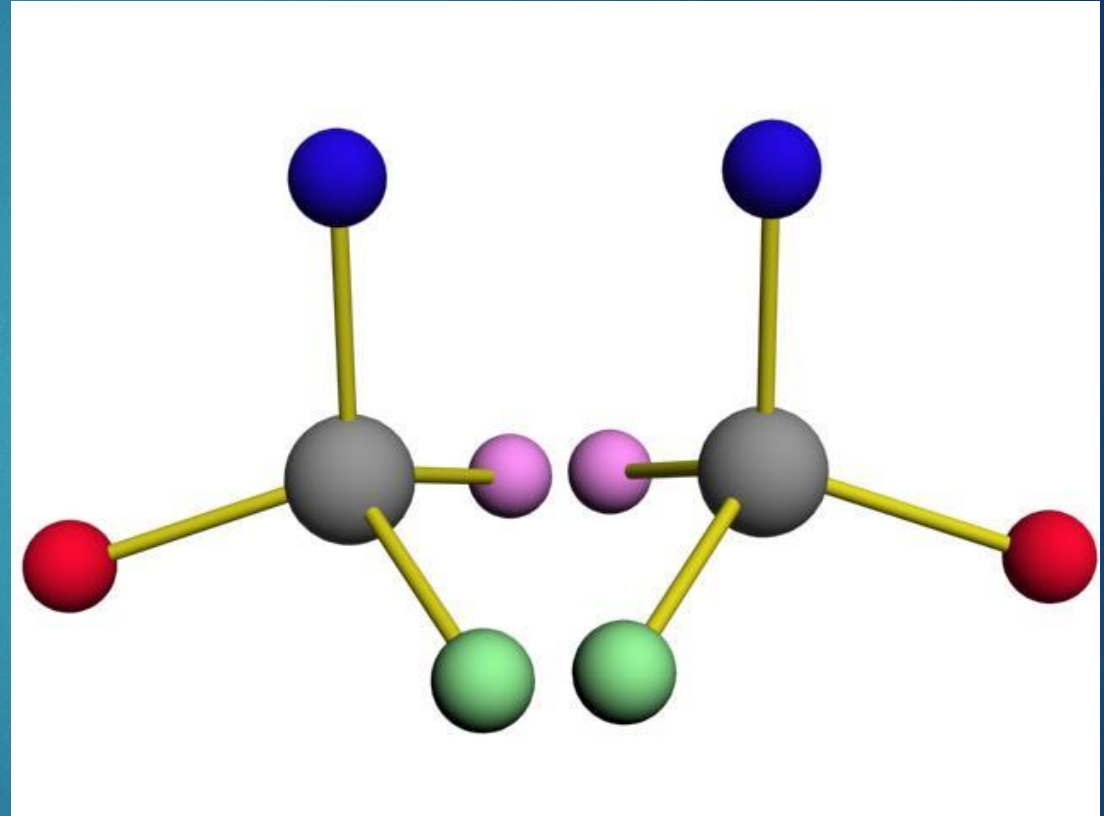
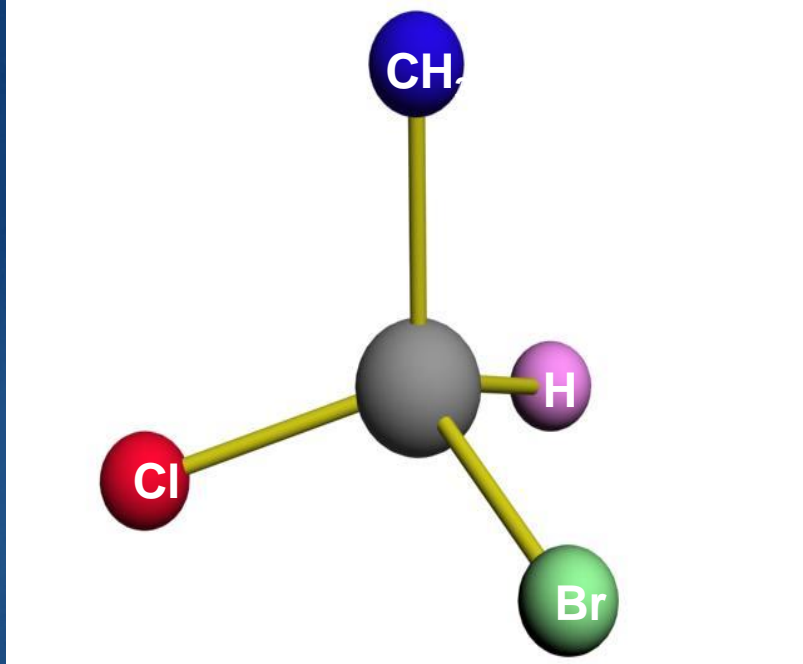
人的左右手是不能完全重叠的，就象“实物”与“镜像”的对映关系。



- ▶ 手性：一个物体自身与其镜像不能重叠。
- ▶ 手性分子：如果一个分子与它的镜像不能重叠则为手性分子，具有手性。
- ▶ 凡是手性分子就一定具有对映异构体。

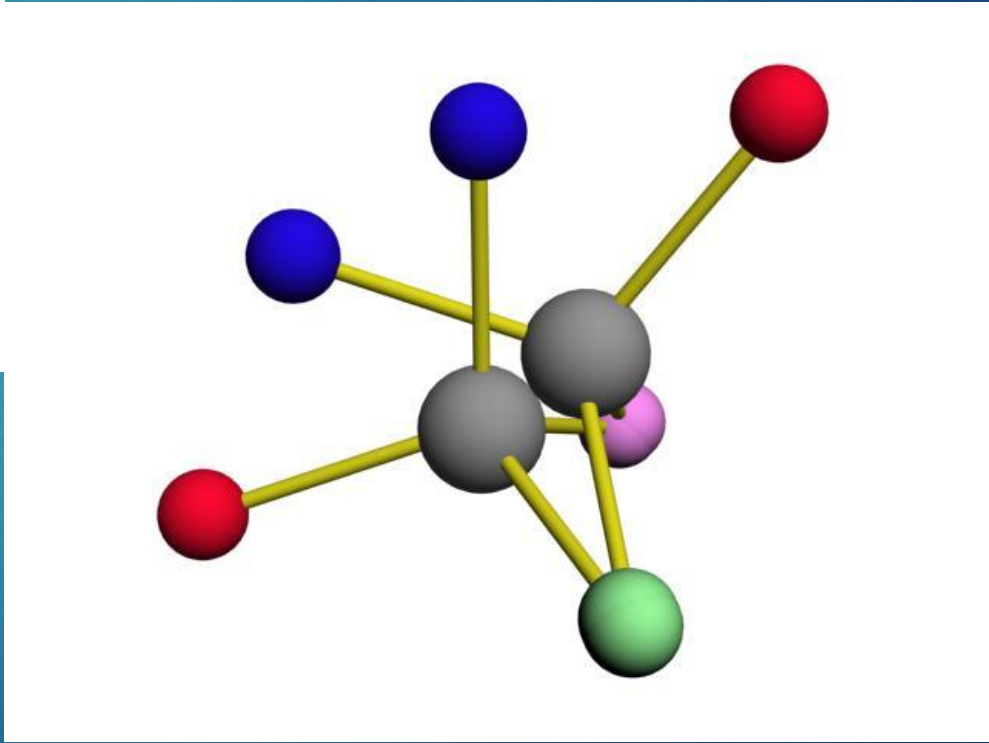
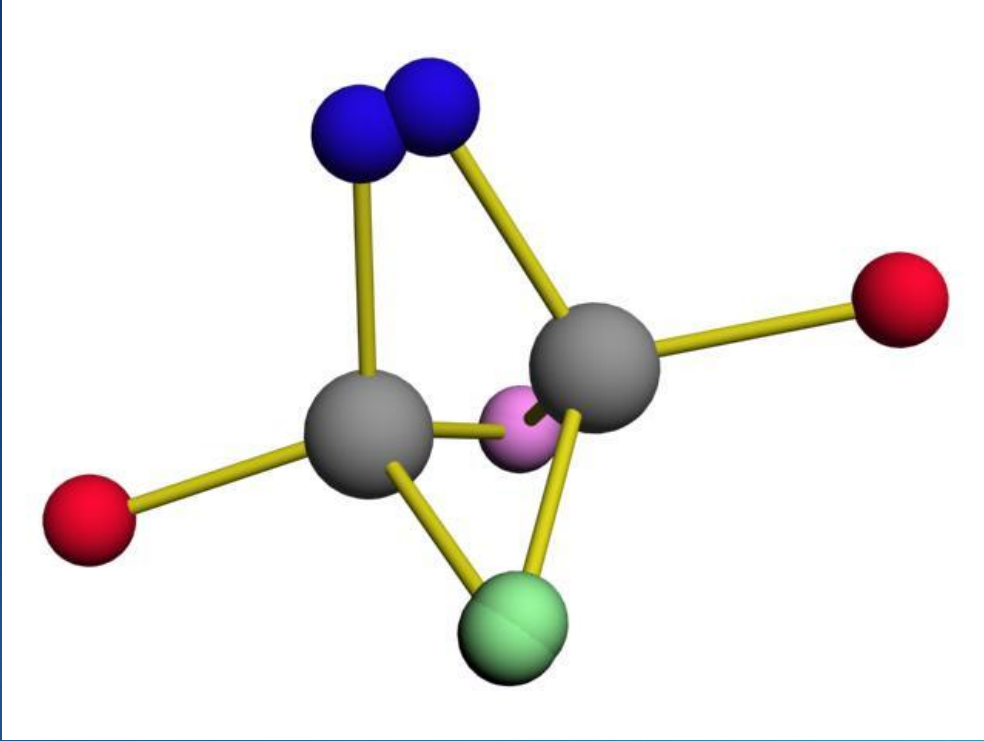
1-氯-1-溴乙烷

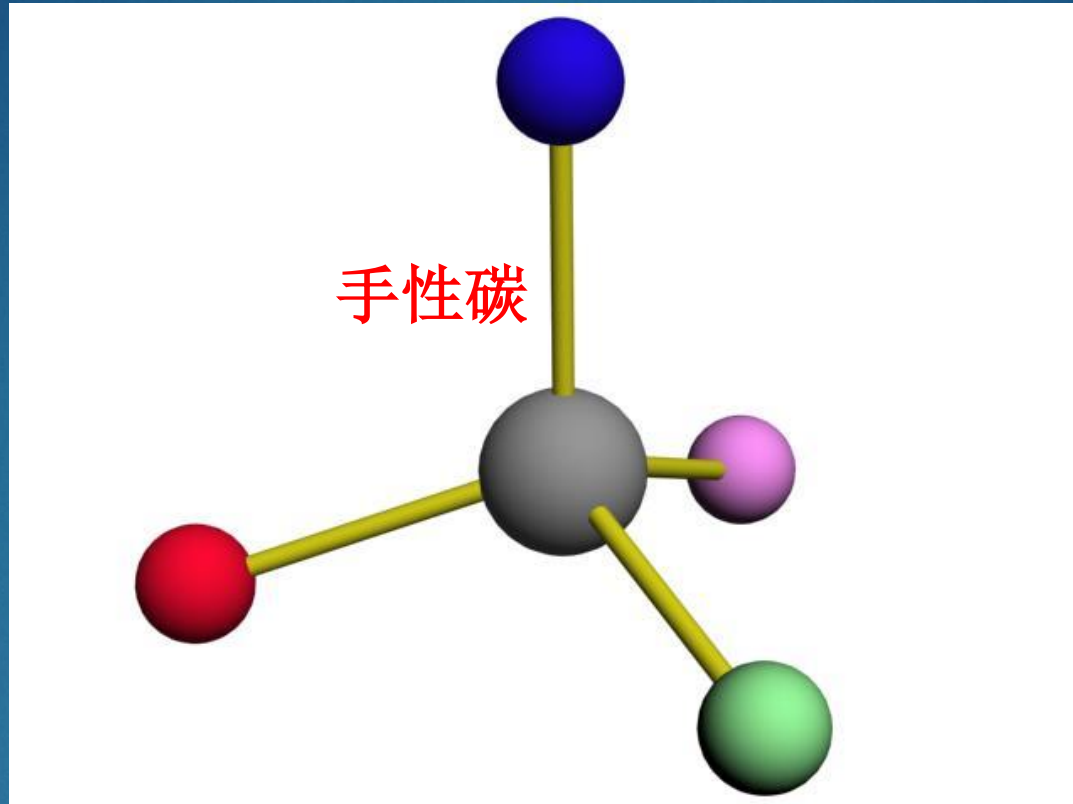
5



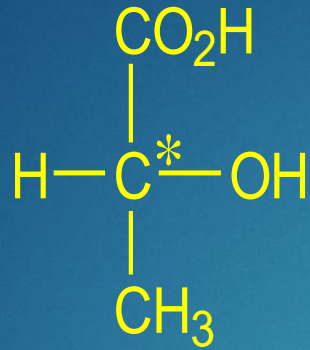
分子

镜像

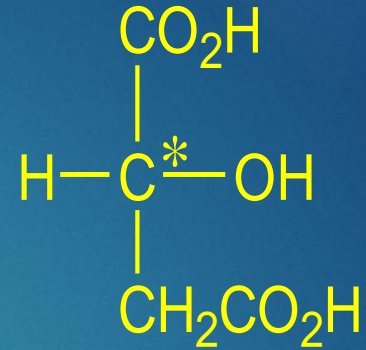




- 与四个互不相同的基团连接的碳原子叫做不对称碳原子，也叫手性碳原子



乳酸



苹果酸

- 在生物体内，大量存在手性分子。如D-(+)-葡萄糖在动物代谢中有营养价值，D-(-)-葡萄糖没有。左旋氯霉素有抗菌作用，而其对映异构体无疗效。
- 在药物中，手性化合物占50%以上。
- 一对对映异构体是两种不同的化合物，它们的化学性质、物理性质无差别，仅是对偏振光有不同的反映。一个可以把偏振光向左旋，另一个则把偏振光向右旋。偏振光是检验手性分子的一种最常用的方法。

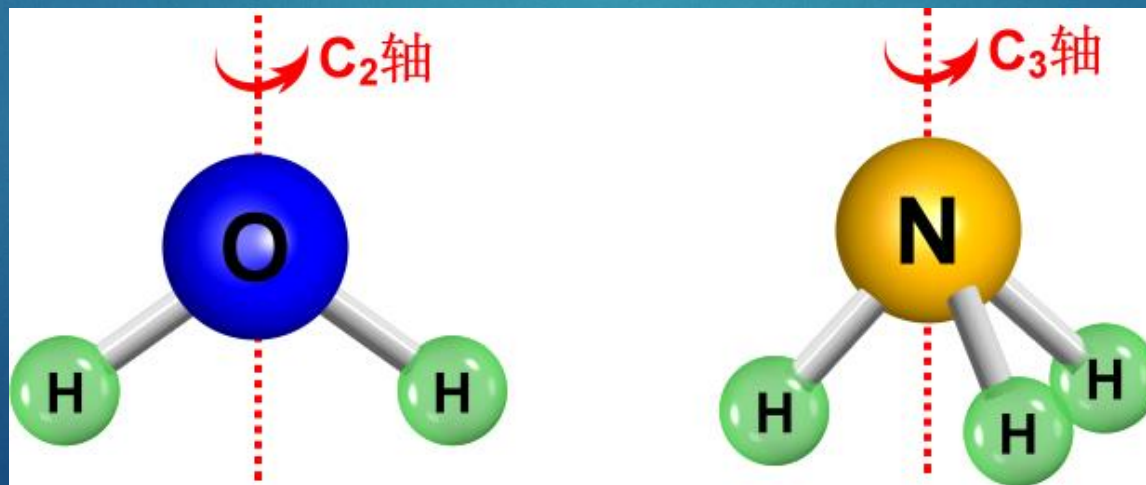
分子的对称性与手性

- ▶ 分子是否有手性，与分子的对称性有关。
- ▶ 对称因素：对称轴、对称中心、对称面。
- ▶ 利用对称因素可以判断分子是否具有手性。

对称因素

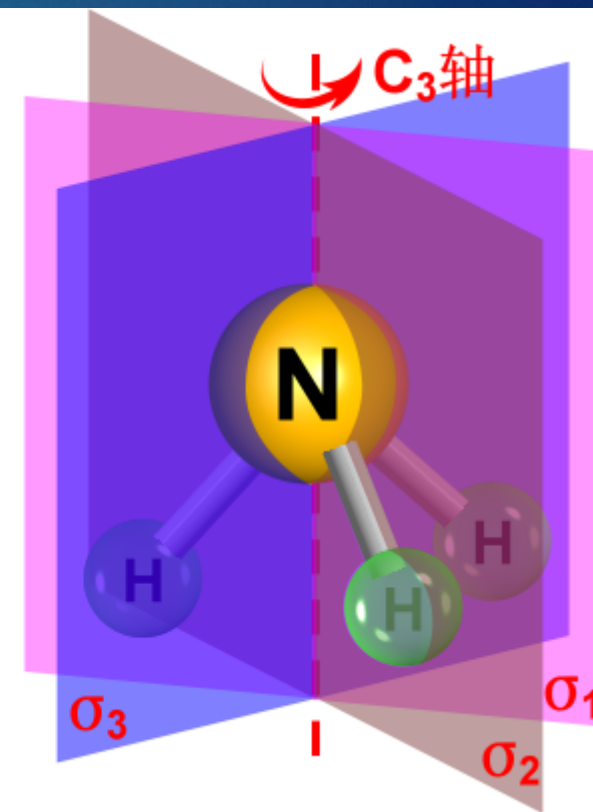
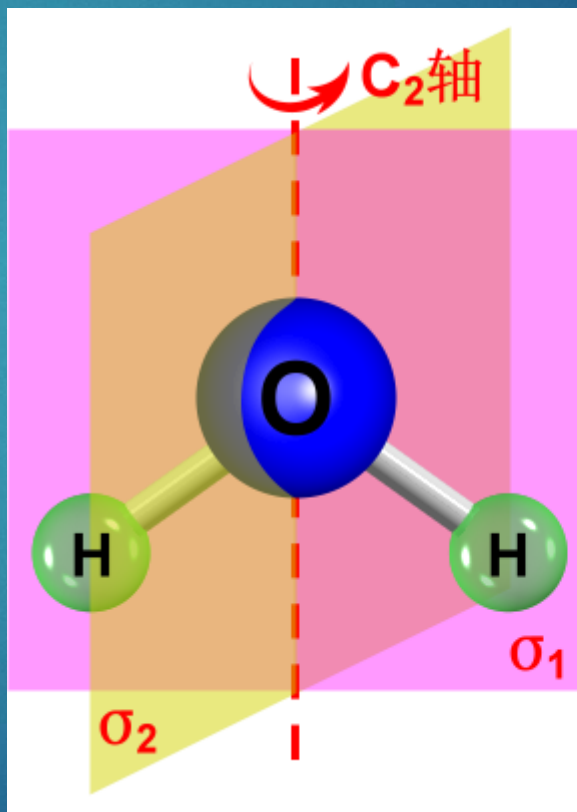
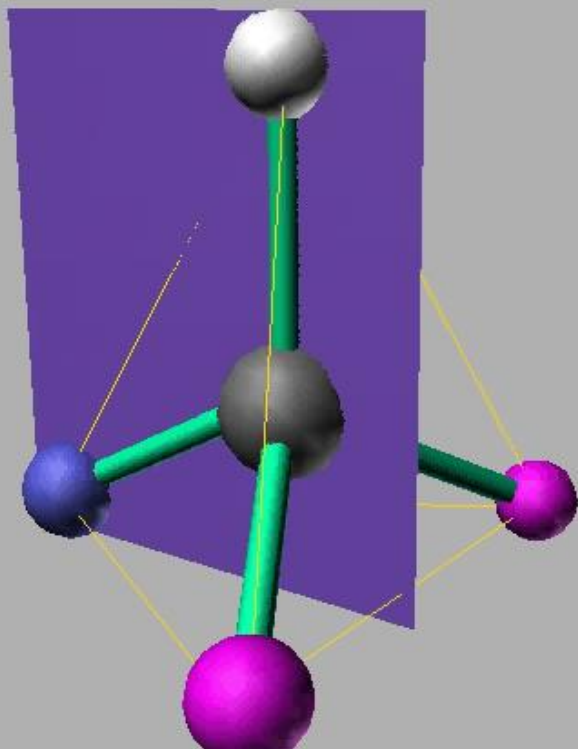
□ 对称轴

假设分子中有一条直线，当分子以该直线为轴旋转 $360^\circ / n$ (n 为正整数)，得到的分子与原分子相同，该直线即为这个分子的 n 重对称轴。

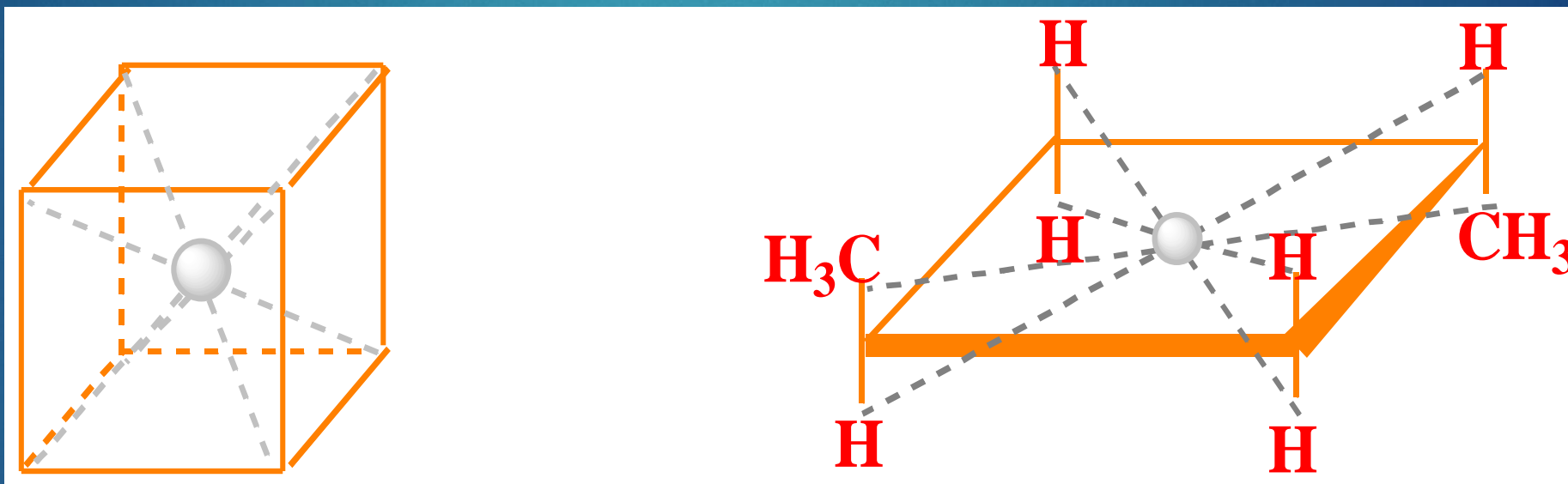


□ 对称面

假设分子中有一平面，它可把分子分为互为镜像的两半，该面称为对称面。



□ 对称中心 设想分子中有一个点，从分子中任一个原子出发，向这个点作一直线，再从此点将直线延长出去，则在与该点前一段等距离处，可遇到一同样的原子，该点称为分子的对称中心。

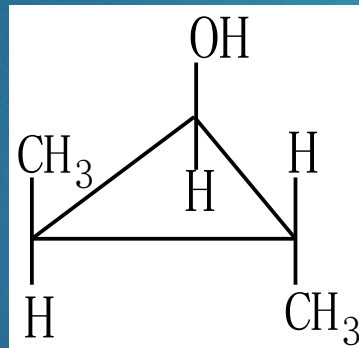
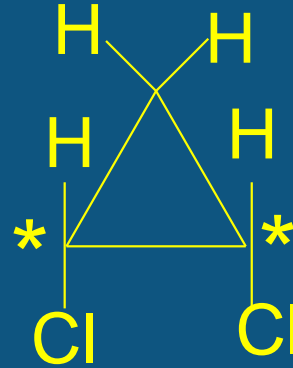
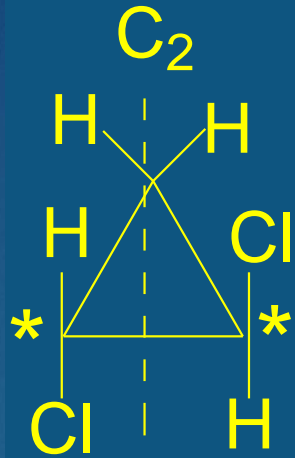


判断分子是否手性的依据:

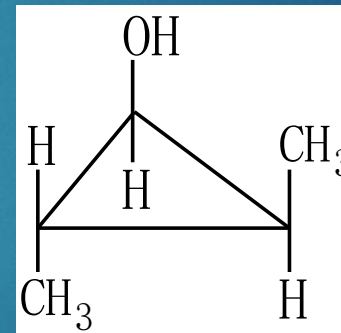
- ※ 凡具有对称面、对称中心的分子，都是非手性分子。
- ※ 有无对称轴，对分子是否有手性无决定作用。

结论:

- ※ 当分子中只有一个 C^* ，分子一定有手性。
- ※ 当分子中有多个手性中心时，要借助对称因素。无对称面，又无对称中心的分子，可基本断定是手性分子。



对映异构体为：



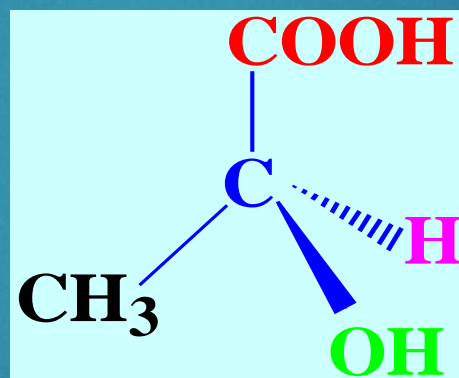
分子中既没有对称面又没有对称中心，有手性。

对映异构小结:

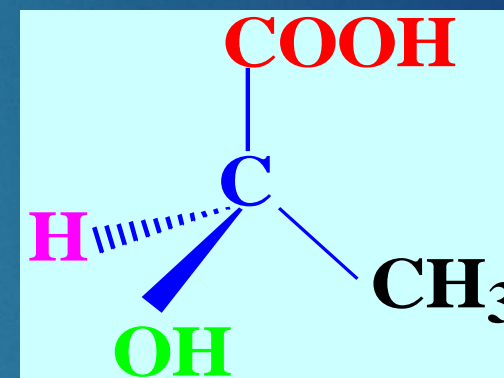
- ▶ 互为镜像的两种构型的异构体称为对映异构体。
- ▶ 分子的手性是存在对映体的必要和充分条件。
- ▶ 手性分子必有互为镜像的对映异构体。
- ▶ 对映异构体之间的转变必须通过断裂分子中的化学键并交换基团的空间位置。

8.2 旋光性

- ▶ 对映体是互为镜像的立体异构体。
- ▶ 熔点、沸点、相对密度、折光率等物理性质相似。
- ▶ 对偏振光的作用不同。



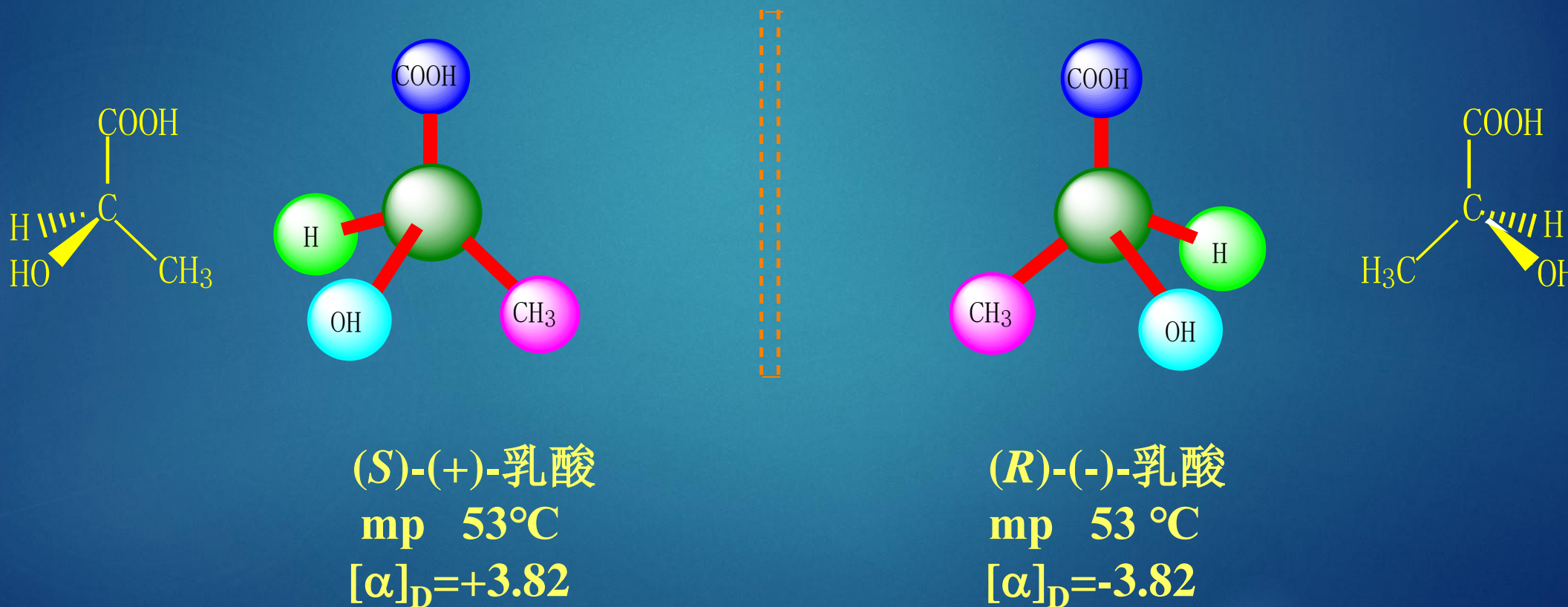
(*S*)-(+)-乳酸
mp 53°C
[α]_D=+3.82



(*R*)-(-)-乳酸
mp 53°C
[α]_D=-3.82

8.3 含一个C*化合物的对映异构

► 含有一个手性碳原子的分子一定是手性分子。



◆ 外消旋体：等量对映体相互混合而得到的非光活性的混合物。

◆ 外消旋乳酸 (±)-乳酸
mp. 18°C
 $[\alpha]_D=0$

◆ 外消旋体与对映体之间差别：外消旋体无光活性，物理性质也不同于构成它的对映异构体。

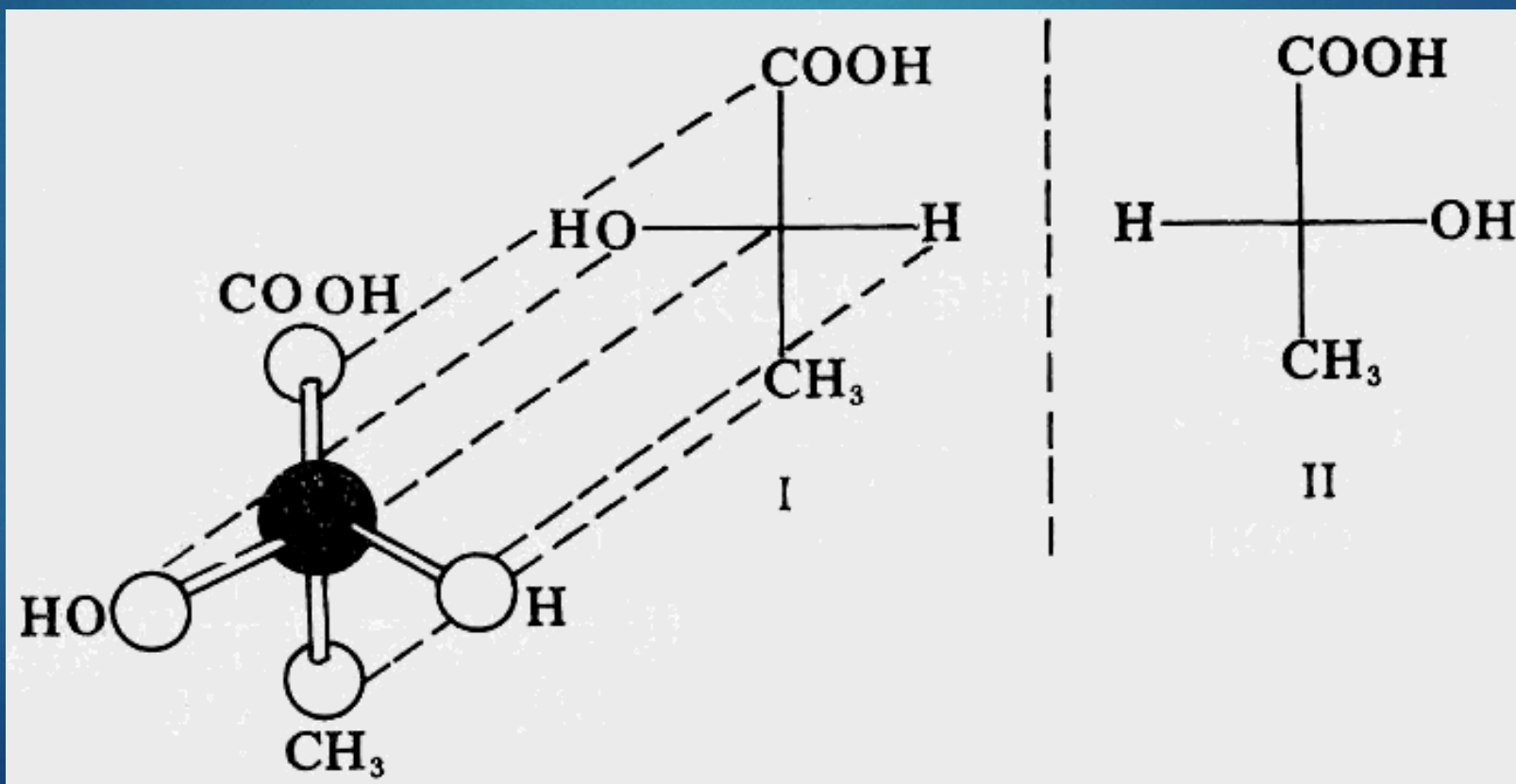


8.4 构型的表示、确定及标记

18

(一) 构型的表示:

Fischer 投影式: 将手性碳原子所连基团中两个基团处于水平面，朝向观察者，另两个基团处于垂直方向，朝后，然后向纸面投影，**横前竖后**。

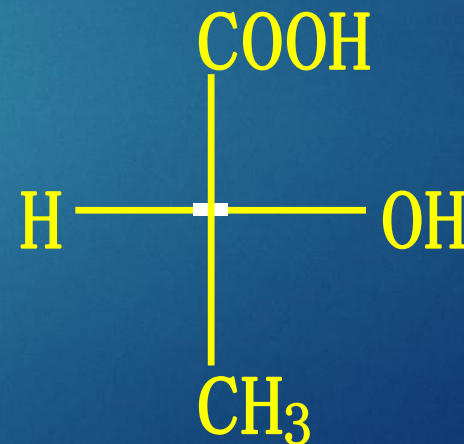
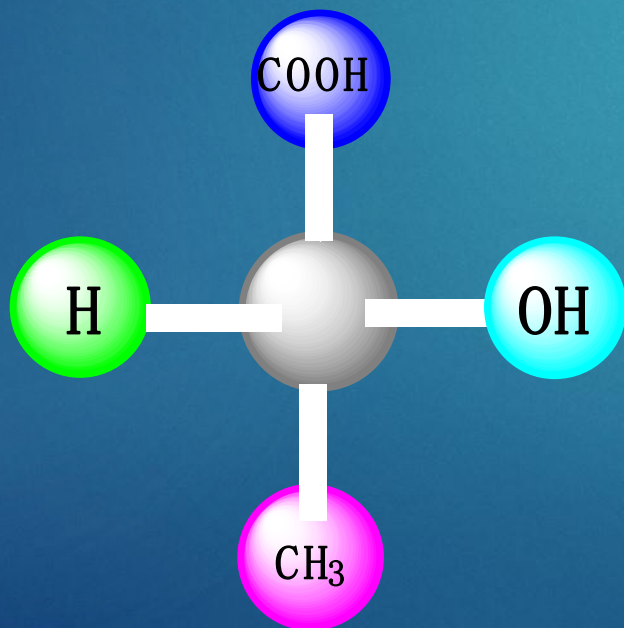


规定:

- ◆ 在横键上的原子或基团伸向纸面之前;
- ◆ 在竖键上的原子或基团伸向纸面之后.

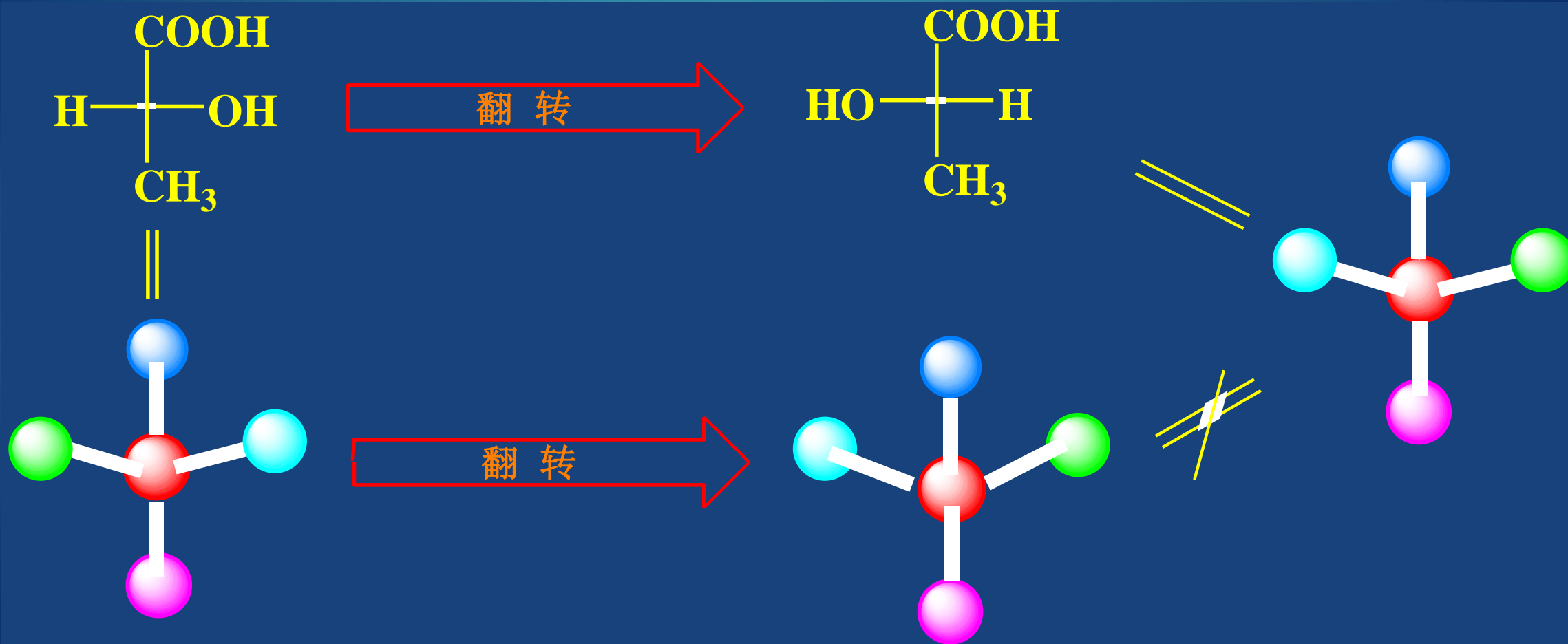
一般:

- ◆ 碳链写在竖键上, 其它的原子或基团在横键上。
- ◆ 编号小的碳原子写在竖键上端。



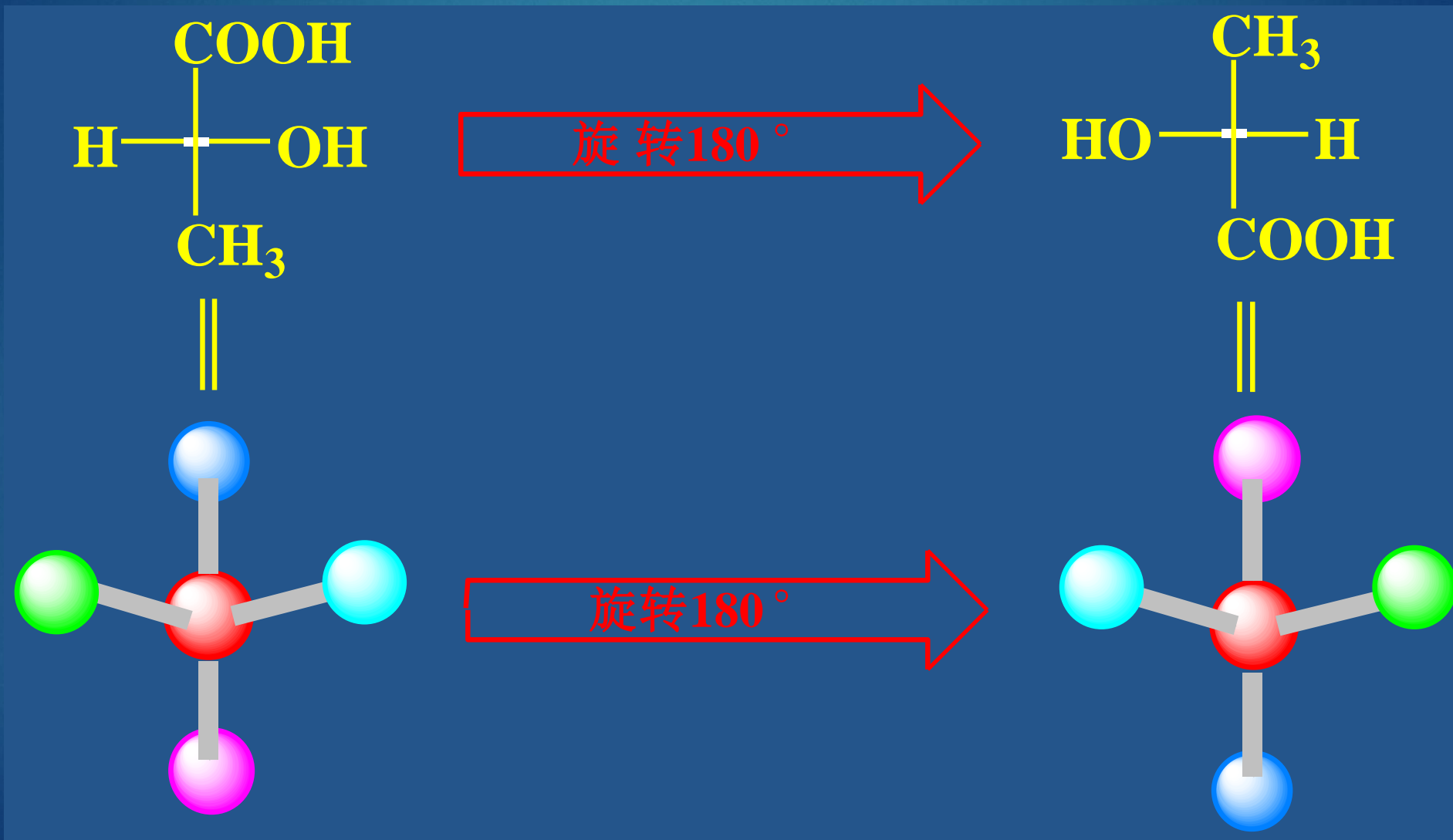
注意:

□ Fischer投影式可以沿纸面旋转，但不能离开纸面翻转。

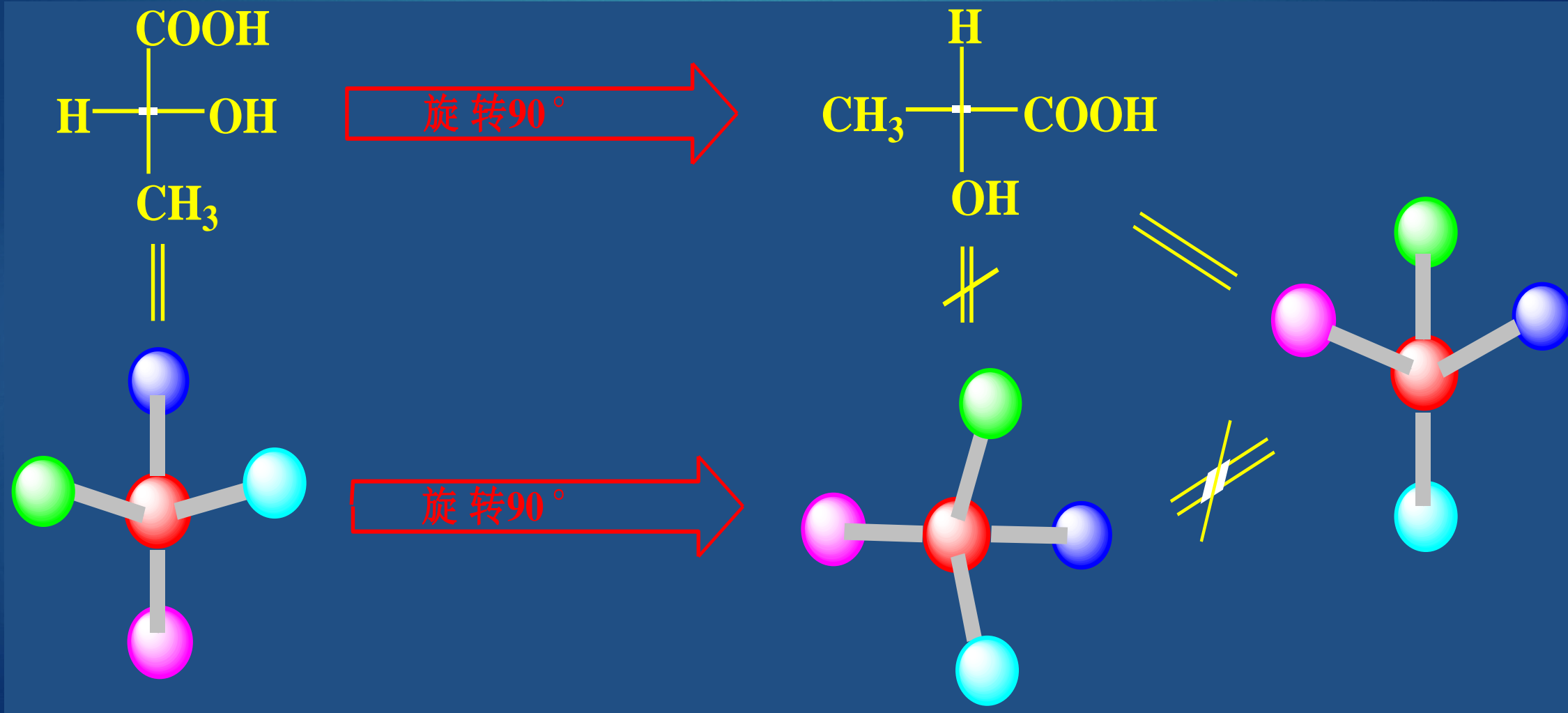




□ Fischer投影式可以在纸面旋转 180° ，但不能旋转 90° 或 270° 。



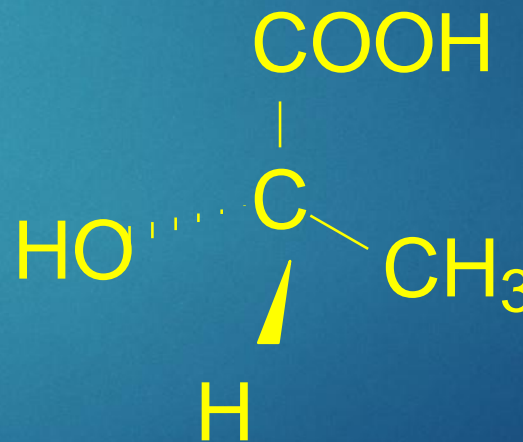
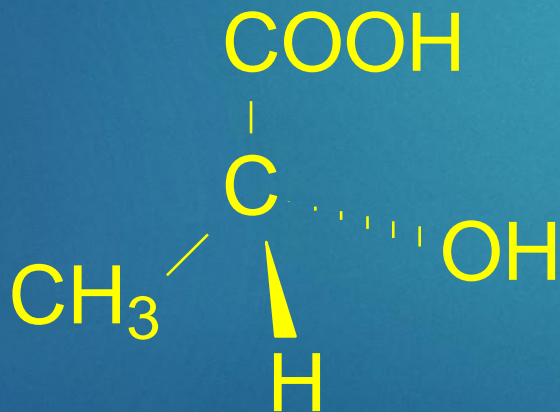
小结： 横向前， 竖向后， 含碳原子上下连。
 转半圈， 不能翻， 编号小者在上端。



透视法：（三维结构）

将手性碳表示在纸面上，用实线表示纸面上的键，用虚线表示伸向纸后方的键，用楔形键表示伸向纸前方的键。

如乳酸：



(二) 构型的标记 R / S 标记法

R、S命名法 (IUPAC建议) 是根据手性碳所连四个基团在空间的排列次序来标记的。

R、S构型法规则：

把C*四个基团中最小的放于离观测者最远的位置，来观察其他三个基团的顺序，按顺序规则，三者的排列从最优基团到次优基团，到最小基团，若为顺时针，则其构型用**R**表示；反之为逆时针，用**S**表示。

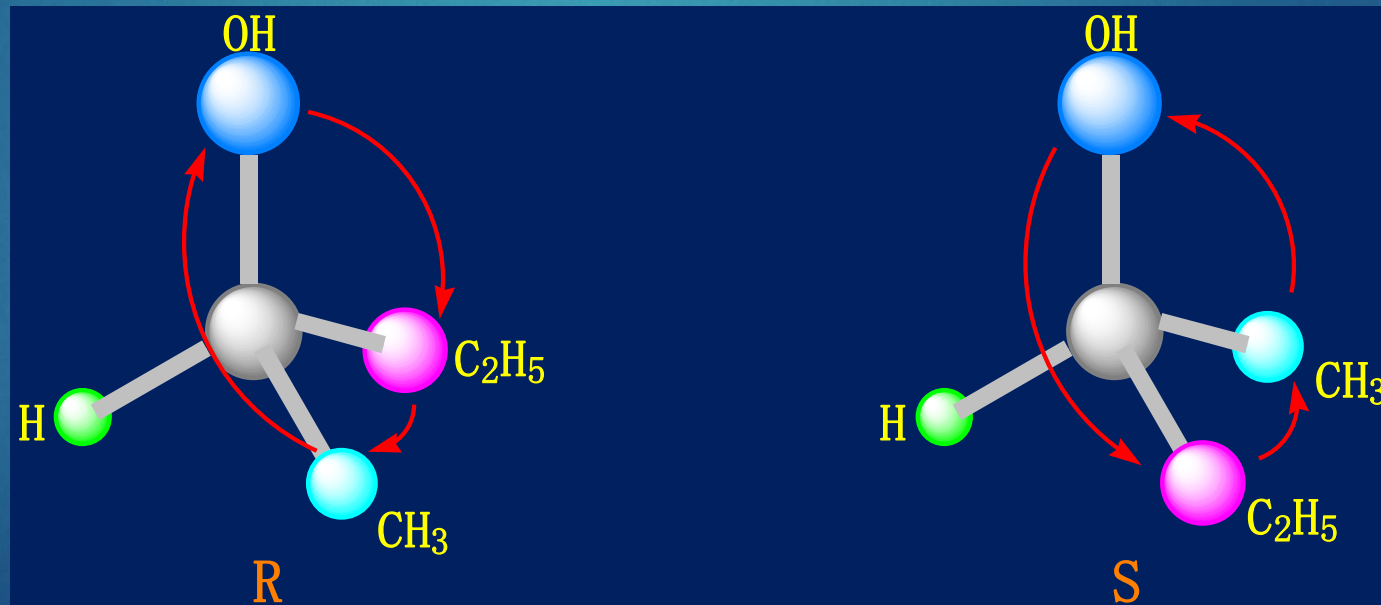
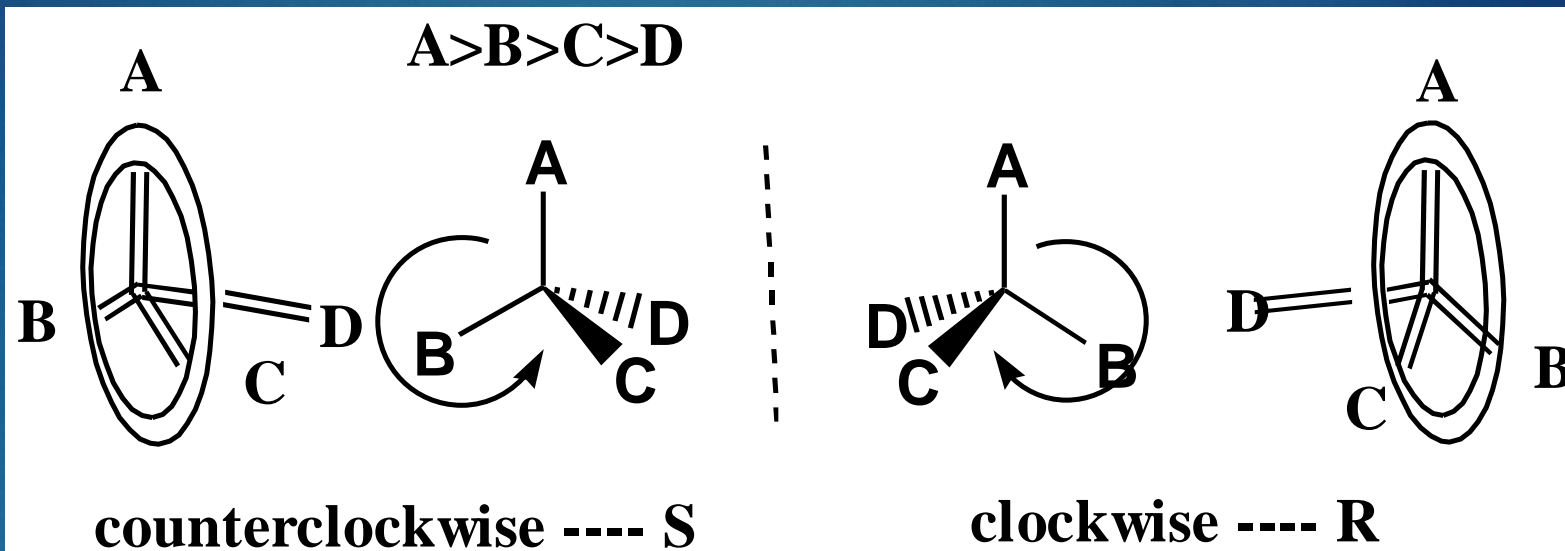
I, Br, Cl, -SO₃H, F, CH₃O-, HO-, -NO₂, -NH₂, -COOH, -CN,

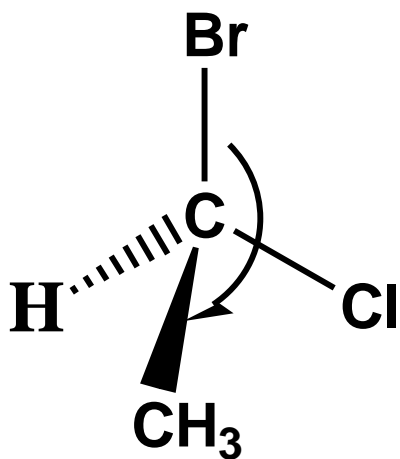
-, HC≡C- (CH₃)₃C- H₂C=CH- (CH₃)₂CH-

CH₃CH₂- CH₃- D- H

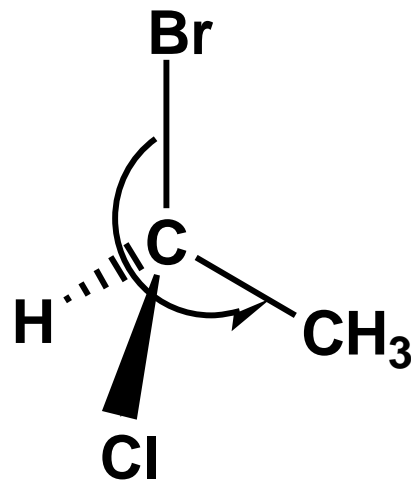
三维结构

25

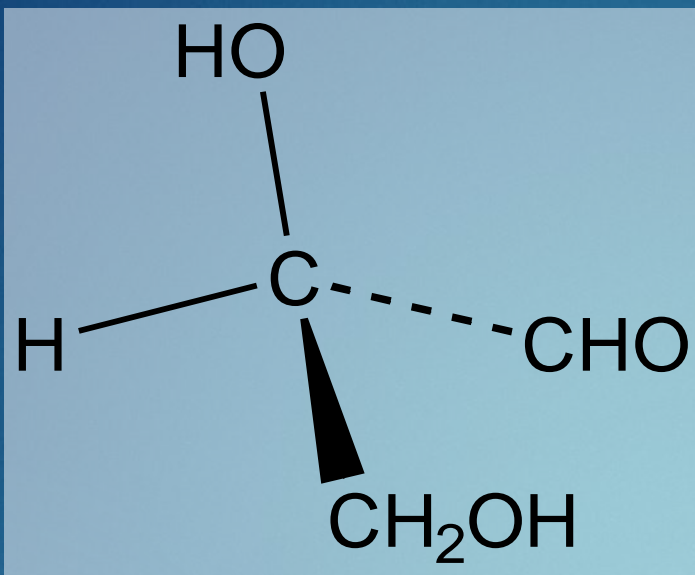




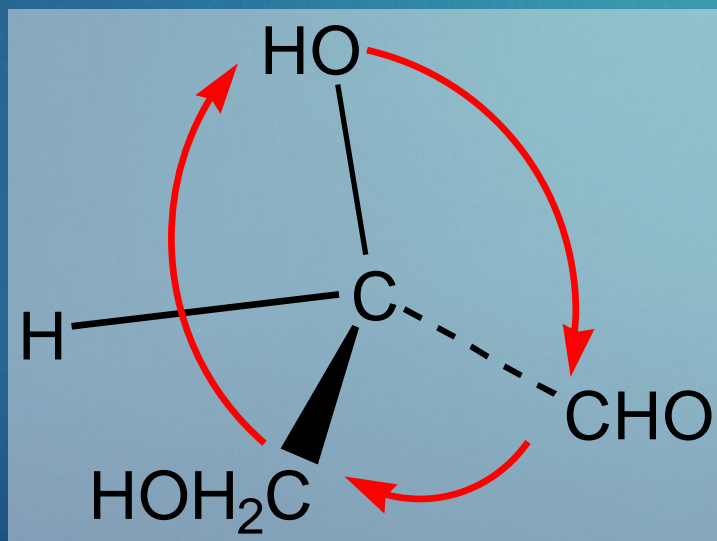
$\text{Br} > \text{Cl} > \text{CH}_3 > \text{H}$



$\text{Br} > \text{Cl} > \text{CH}_3 > \text{H}$



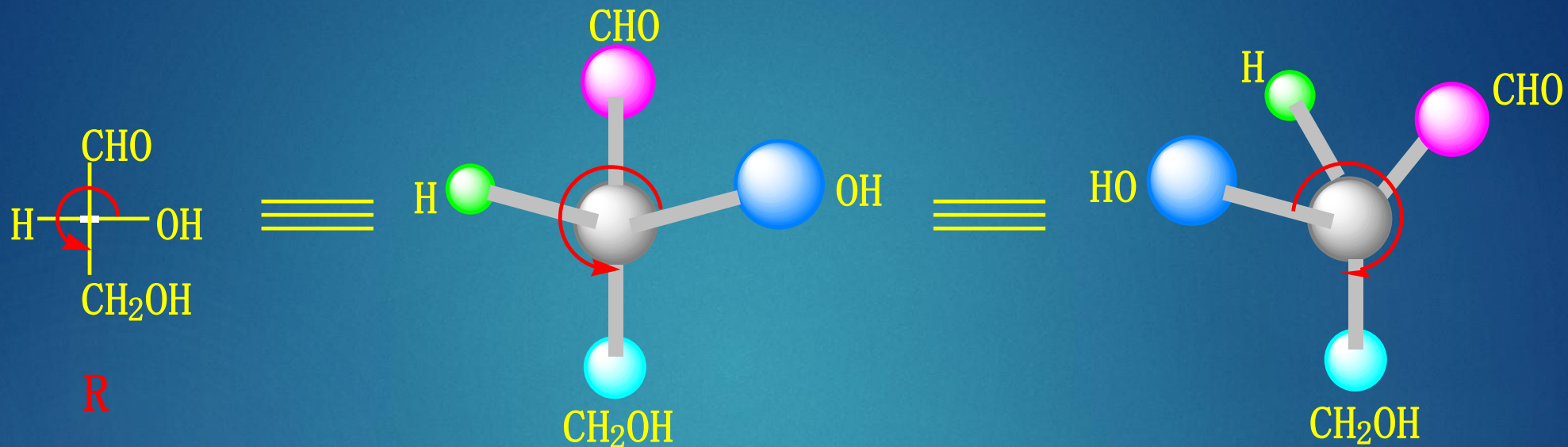
根据顺序规则：
 $\text{OH} > \text{CHO} > \text{CH}_2\text{OH} > \text{H}$



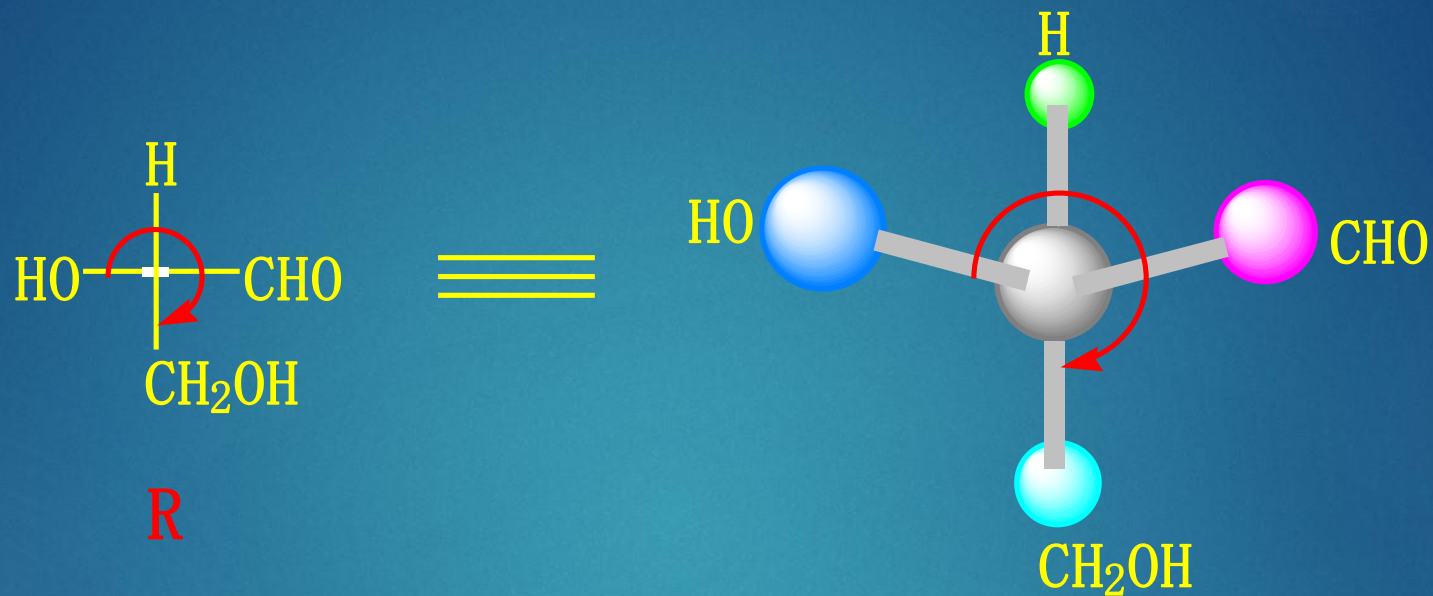
顺时针
构型为 *R*

(*R*)-2,3-二羟基丙醛

Fischer 投影式:



结论: 当最不优基团处于横键位置时, 其余三个基团按优先
次序若为**逆时针**, 其构型为**R**; 反之**为顺时针**, 构型为**S**。



结论：

当最不优基团处于**竖键**位置时，其余三个基团按优先次序
 若为**顺时针**，其构型为**R**；**反之**为**逆时针**，构型为**S**。

8.5 含多个手性碳原子化合物的立体异构

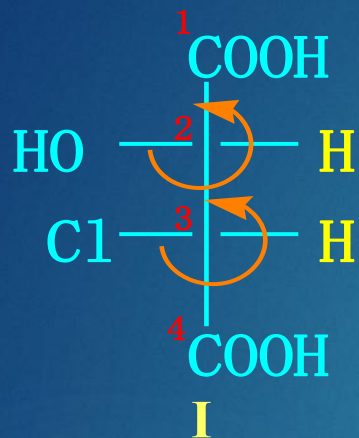
- ▶ 含一个手性碳原子的化合物一定存在一组对映体。
- ▶ 含多个手性碳原子的化合物最多可有 2^n 立体异构体 (n为手性碳原子的个数)

1. 含两个不相同的不对称碳原子的化合物

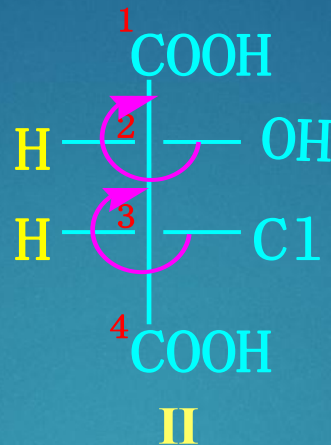
例： $\text{HOOC}\overset{*}{\text{CH}}\text{OH}\overset{*}{\text{CH}}\text{ClCOOH}$ 有几个对映异构体？
(氯代苹果酸)

氯代苹果酸

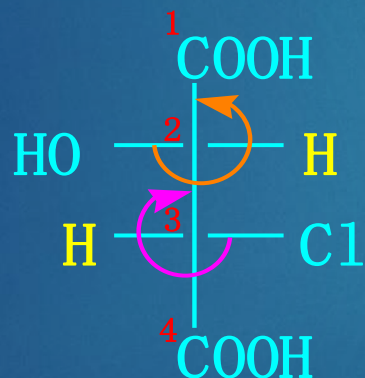
31



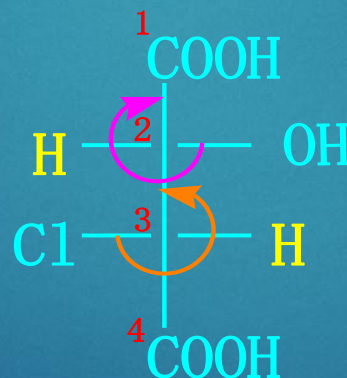
(2R,3R)



(2S,3S)



(2R,3S)



(2S,3R)

²C: -OH > -CHClCOOH > -COOH

³C: -Cl > -COOH > -CHOHCOOH

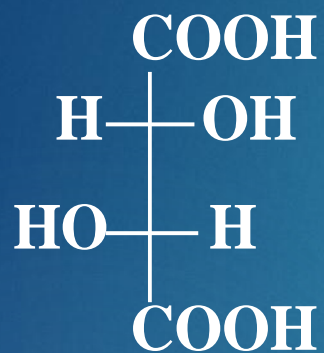
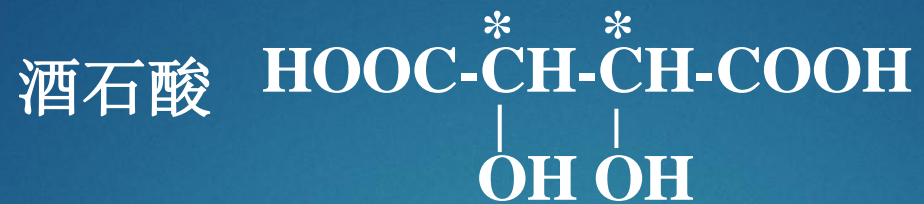
对映关系:

I与II、III与IV

非对映关系:

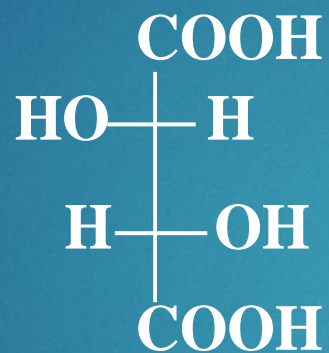
I与III、I与IV、

II与III、II与IV



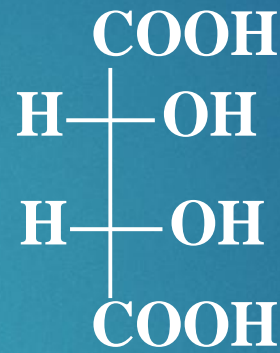
I

(2R,3R)



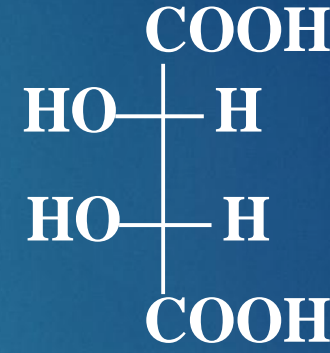
II

(2S,3S)



III

(2R,3S)



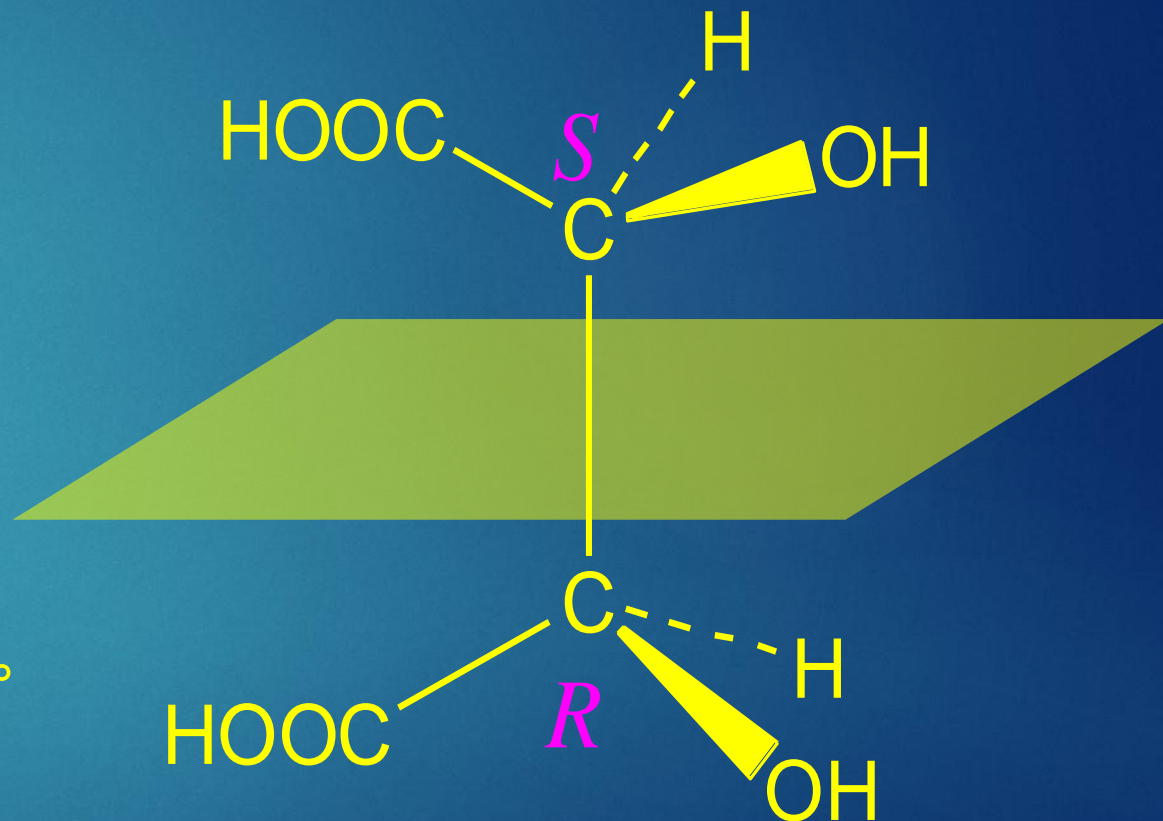
IV

(2S,3R)

□ 内消旋体：分子中虽含有C*，但是分子具有对称因素(对称面或对称中心)旋光性在分子内部相互抵消，这样的立体异构体叫内消旋体。

□ 对映体与内消旋体之间没有对映关系，互为非对映异构体；非对映异构体的物理性质不同。

□ 内消旋体不能分离成光活性化合物。



	mp	$[\alpha]_D(\text{水})$	溶解度 (g/100ml)	pKa1	pKa2
(+)-酒石酸	170°C	+12.0	139	2.98	4.23
(-)-酒石酸	170 °C	-12.0	139	2.98	4.23
(±)-酒石酸	206 °C	0	20.6	2.96	4.24
meso-酒石酸	140 °C	0	125	3.11	4.80

外消旋体与内消旋体：

- 共同之处是：二者均无旋光性，但本质不同。
- 外消旋体：是混合物，可拆分出一对对映体。
- 内消旋体：是单一化合物，不能拆分。

8.6 外消旋体的拆分

将外消旋体拆分成左旋体和右旋体，称外消旋体的拆分。

► 主要拆分方法：

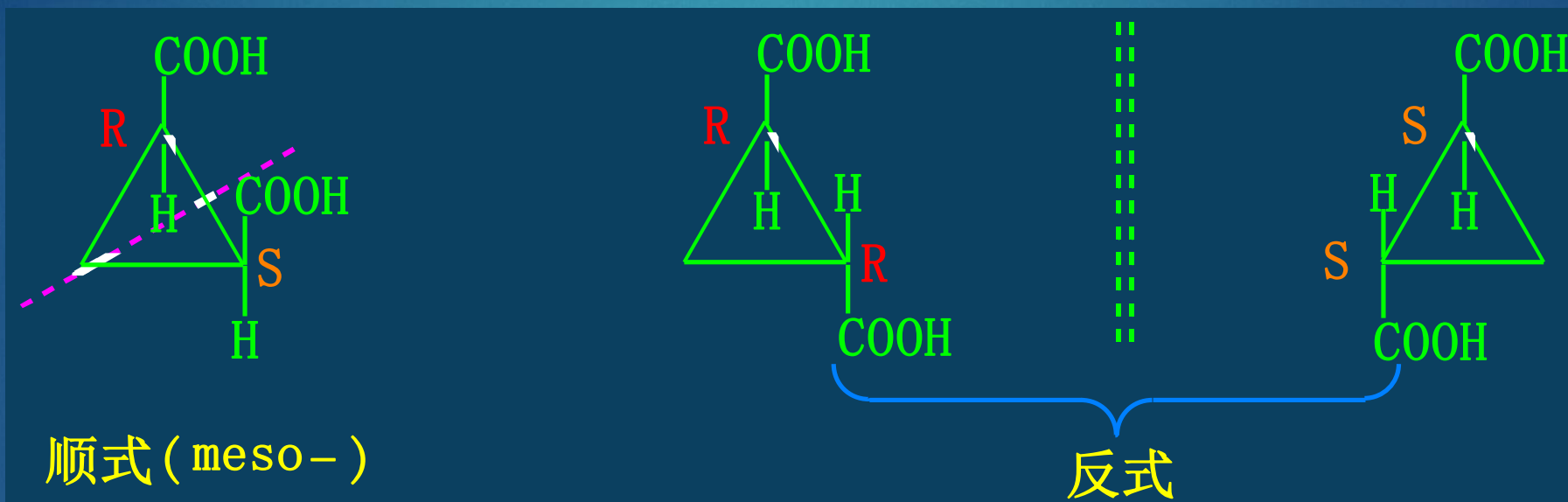
化学拆分法、诱导结晶法；微生物拆分法，选择吸附法、机械拆分法。



8.7 环状化合物的立体异构

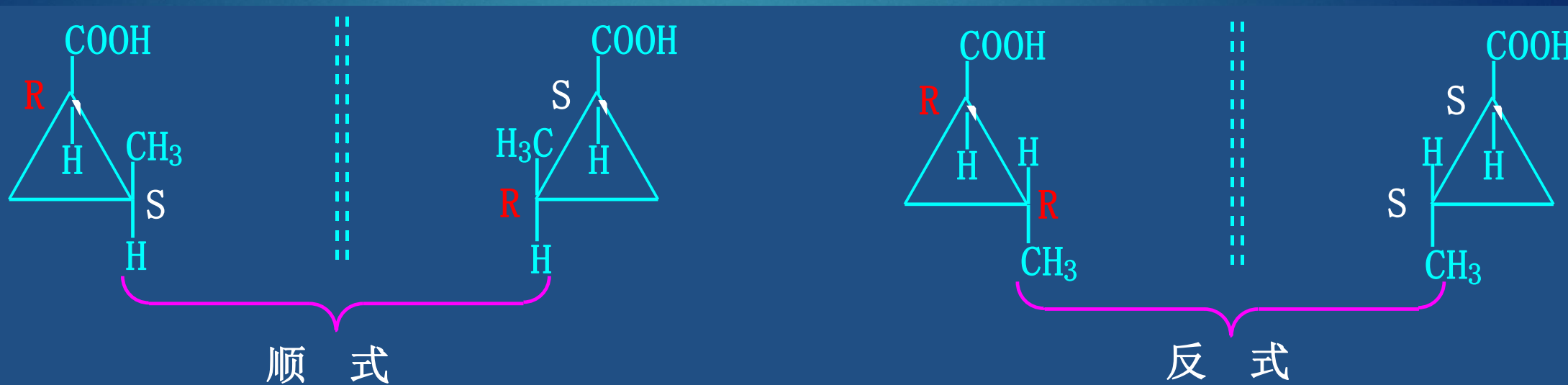
一、三元环

1. A、A型二取代：有三个异构体。



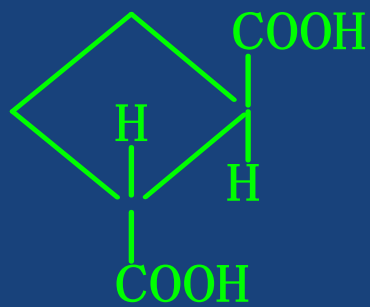


2. A、B型二取代：有 $2^2 = 4$ 个异构体，两对对映体。

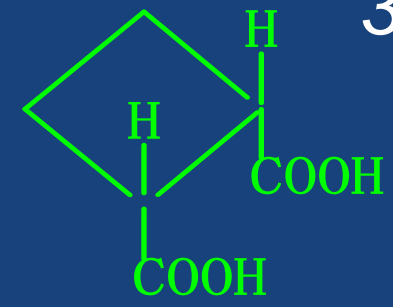
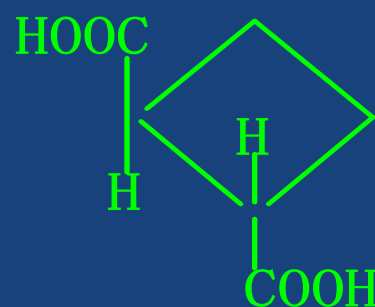


二、四元环

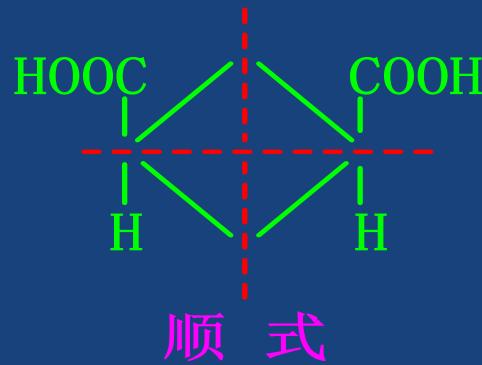
38



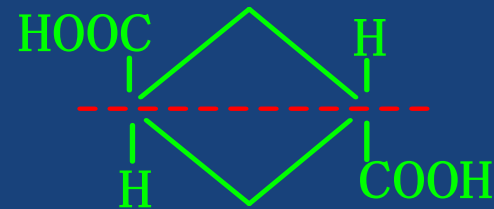
反式



顺式(meso-)



顺式

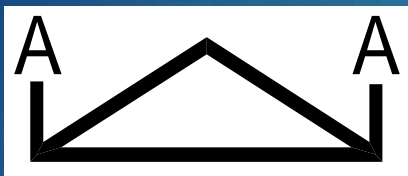


反式

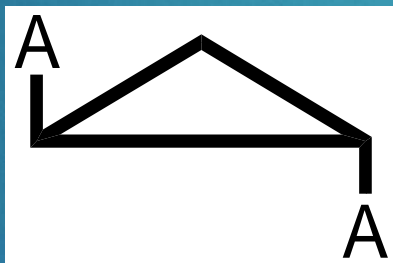
非手性分子, 只存在顺反异构体
 不能称为内消旋体

实验证明：

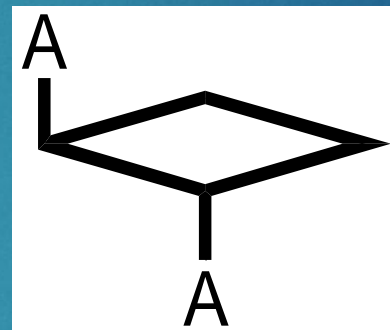
单环化合物有否旋光性可以通过其平面式的对称性来判别，凡是有对称中心和对称平面的单环化合物无旋光性，反之则有旋光性。



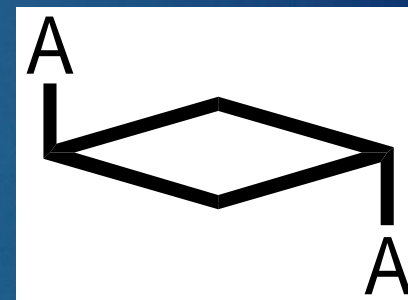
无旋光（对称面）



有旋光



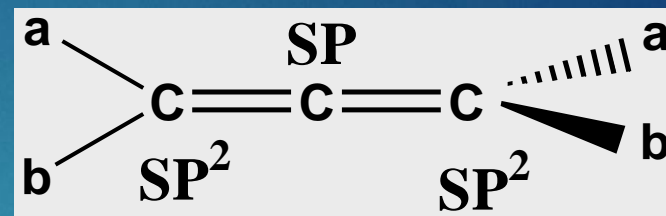
有旋光



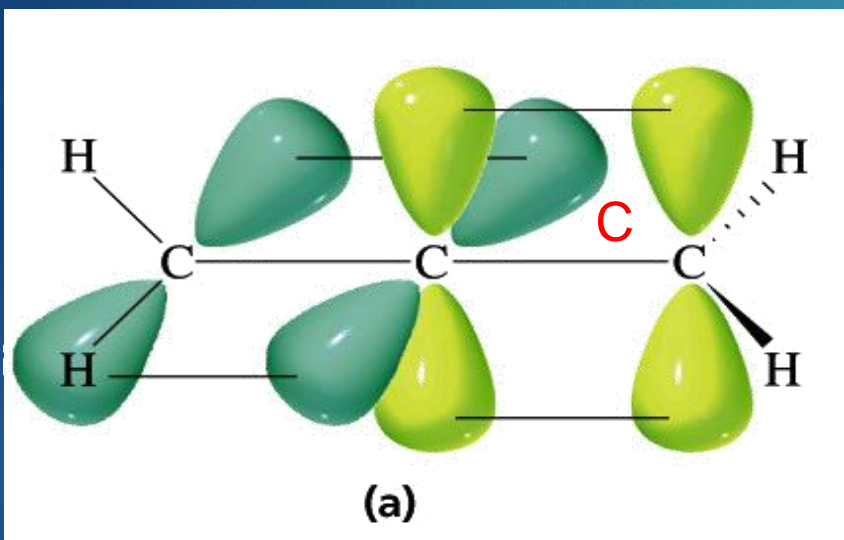
无旋光(对称中心)

8.8 没有手性碳原子的化合物的对映异构

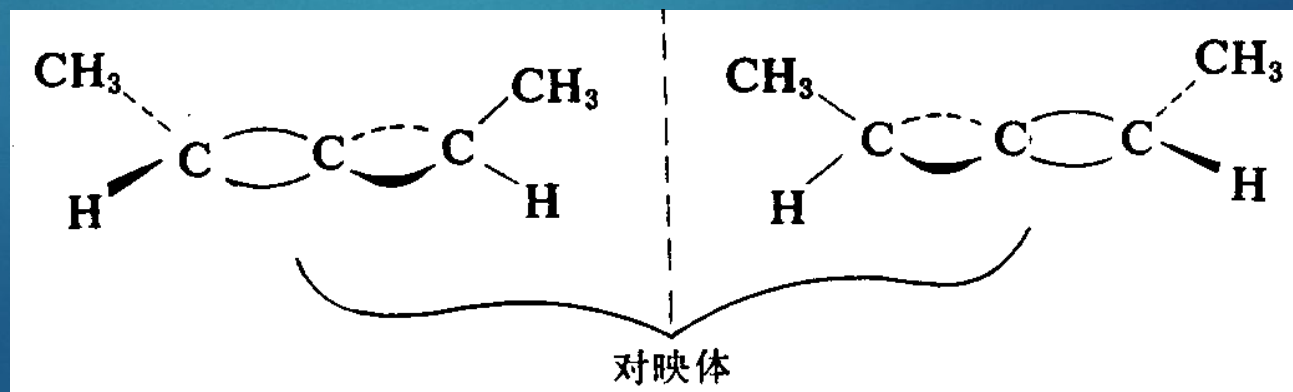
1. 丙二烯型化合物



中间的C为sp杂化



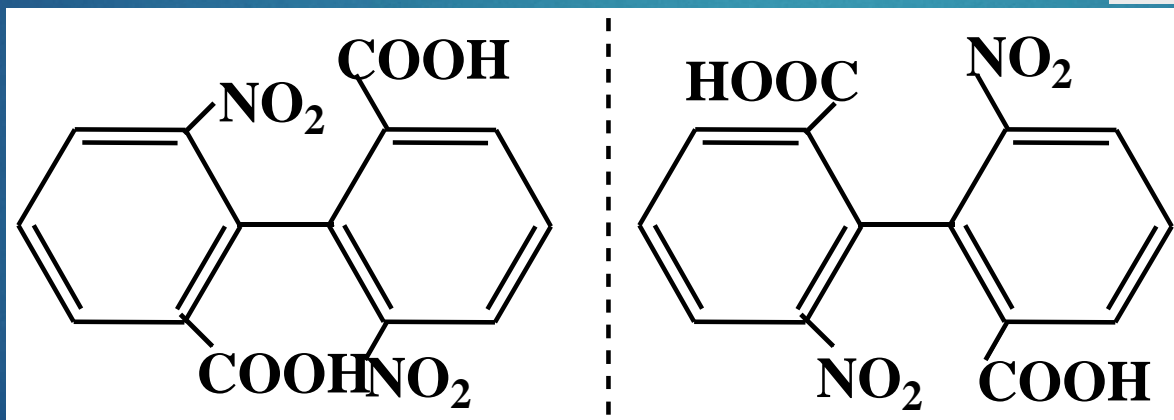
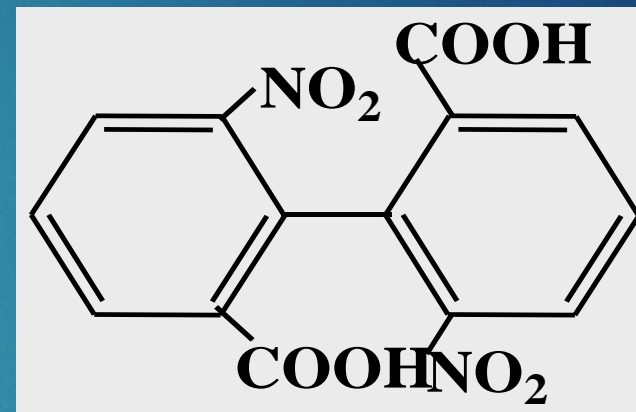
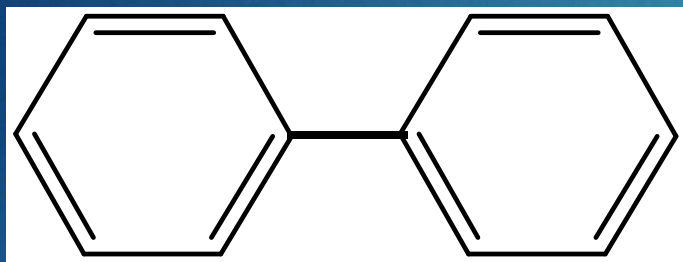
当第一和第三个碳原子分别连有不同基团时,整个分子就是一个手性分子,因而有对映体存在:



对映体

2. 联苯型化合物

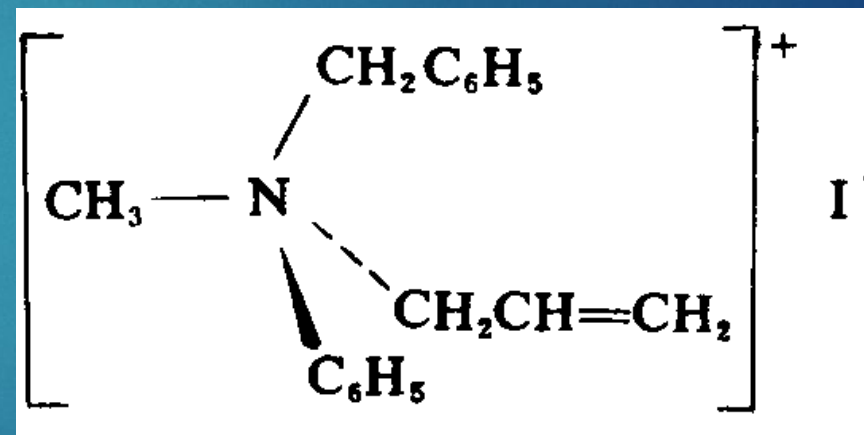
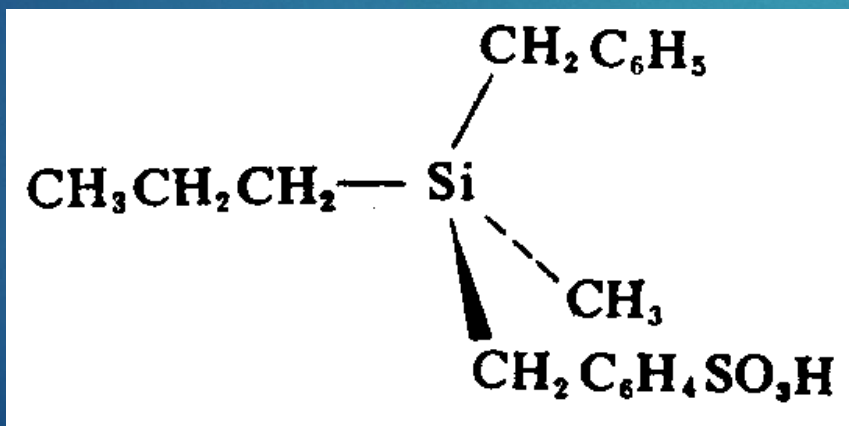
在联苯分子中两个苯环以单键相连，两环可围绕单键进行旋转：但当2,2',6,6'-位上的氢被较大基团取代时，则旋转受阻。



由于位阻太大引起的旋光异构体称为位阻异构体。

8.9 含有其他手性原子化合物的对映异构

- 除碳之外，还有一些元素（如Si、N、S、P等）的共价化合物也是四面体结构，当这些元素的原子所连基团不同时，该原子也是手性原子，含有这些手性原子的基团也可能是手性分子。



作业

✓ 2.

✓ 3.

✓ 6. (1、3、5)

✓ 7. (1、3、5)

✓ 9.