



福州大学  
FUZHOU UNIVERSITY



# 第七章

# 立体化学

(Stereochemistry)

---

有机化学(Organic Chemistry)



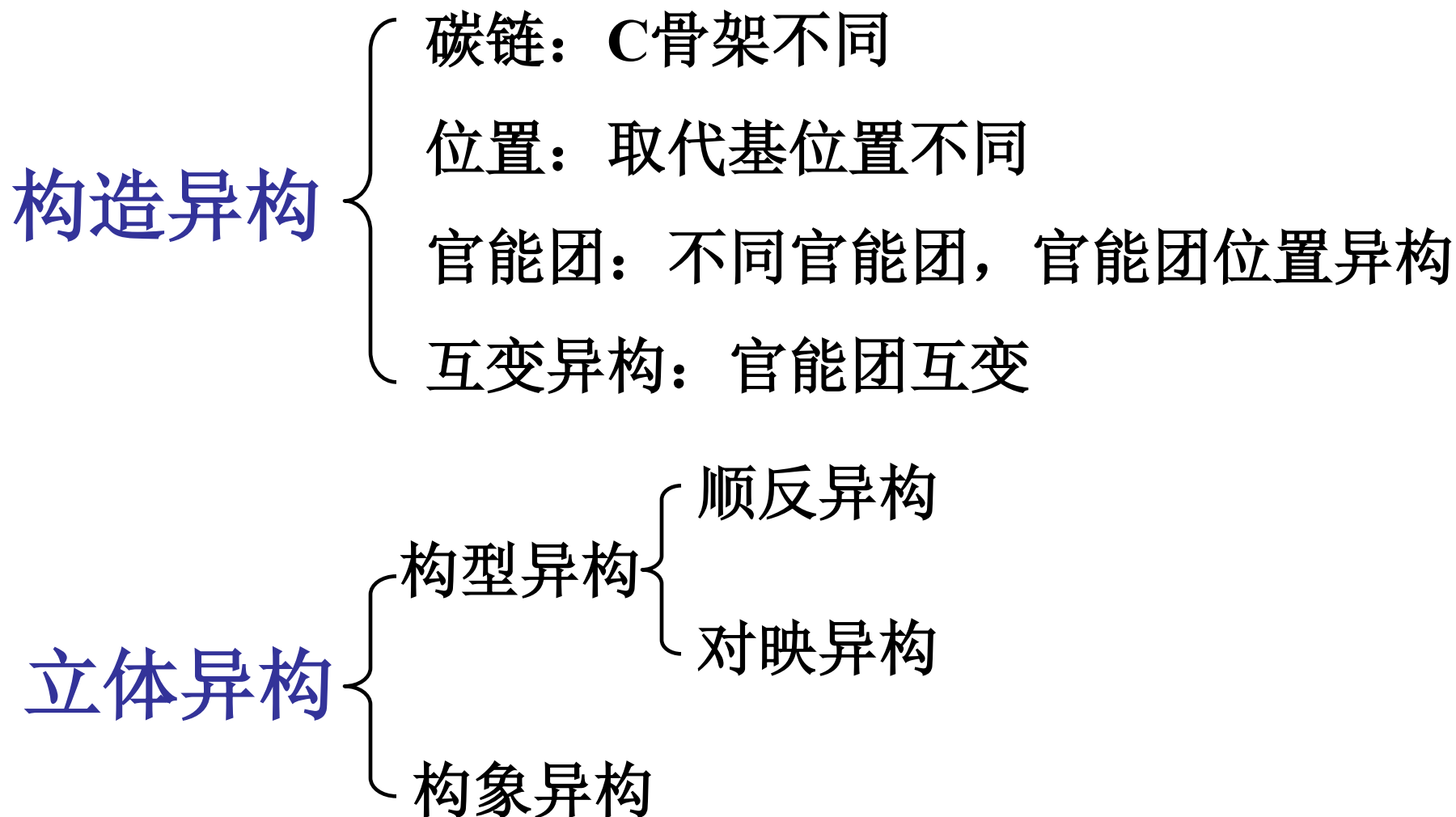
# 本章主要内容

---

- 一、物质的旋光性
- 二、分子的对称性和旋光性
- 三、含一个手性碳原子的对映异构 ※ ▲
- 四、含两个手性碳原子的对映异构
- 五、含手性中心的环状化合物



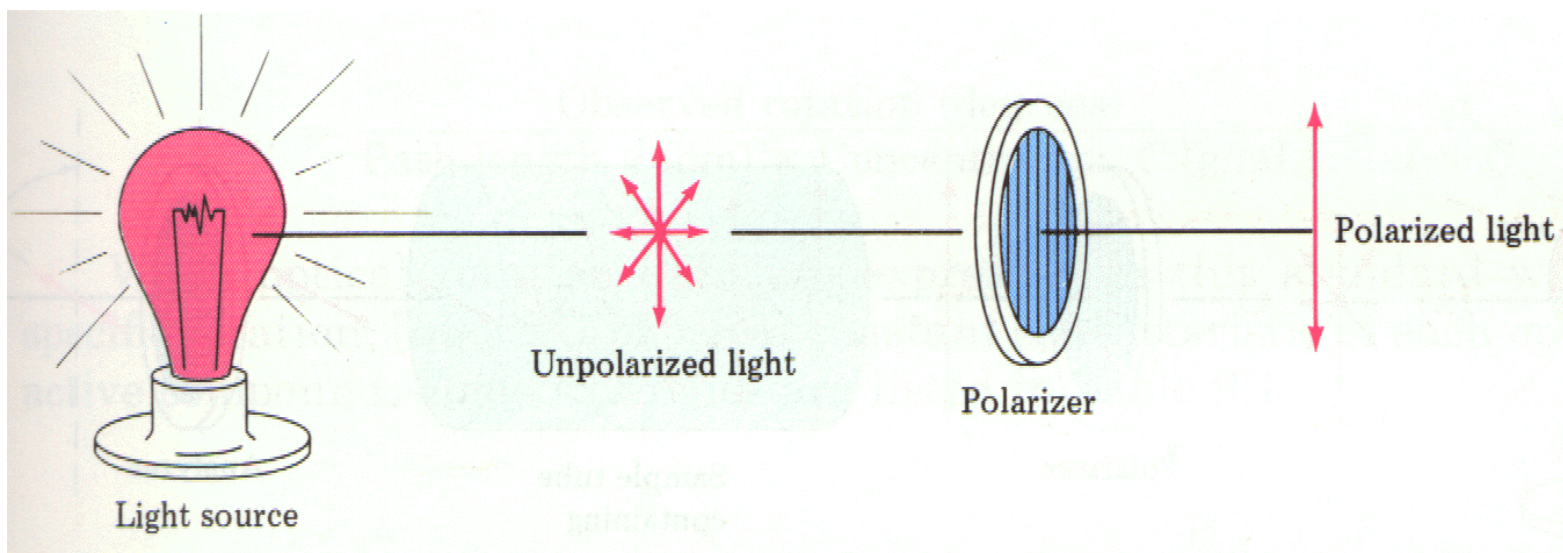
# 异构的种类



# 一、物质的旋光性

## (一) 自然光和偏振光

1. 自然光：在各个方向上振动的光
2. 偏振光：在一个方向上振动的光
3. 偏振光的产生





## (二) 旋光性物质和非旋光性物质

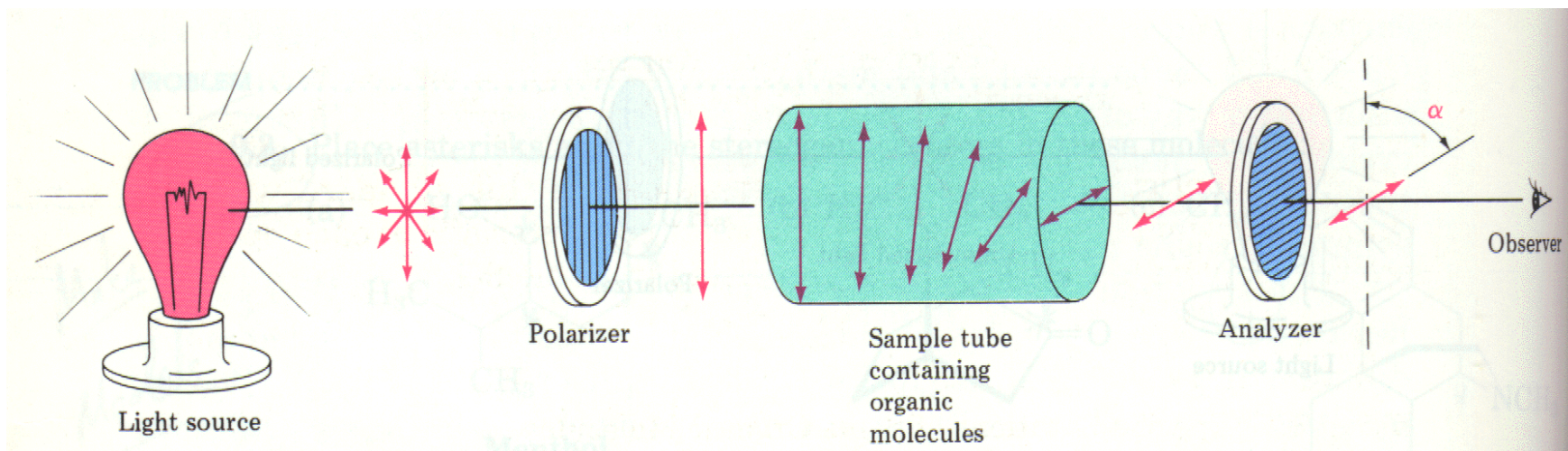
1. 非旋光性物质：当偏振光通过某物质时，如果该物质能使通过它的偏振光的**振动方向不发生改变**，如 $\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

2. 旋光性物质：当偏振光通过某物质时，如果该物质能使通过它的平面偏振光的**振动方向发生旋转**，则称该物质具有**旋光性**或称该物质为**旋光性物质**，如葡萄糖。

### (三) 旋光仪、旋光度和比旋光度

1.旋光度：偏振光通过旋光性物质时，振动方向改变的角度，用 $\alpha$ 表示

2.旋光仪：测量旋光度的仪器





3.比旋光度（ **Specific rotation** ）：在一定的溶剂、温度和 $\lambda$ 下，单位长度（1dm），单位浓度（1g/ml）的旋光度

比旋光度只决定于物质的结构

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

如：葡萄糖

$$[\alpha]_D^{20} = +52.5^\circ \text{ (水)}$$

$\alpha$ - 样品的旋光度  
 $l$ - 样品管的长度  
 $c$ - 样品的浓度

钠光灯

右旋

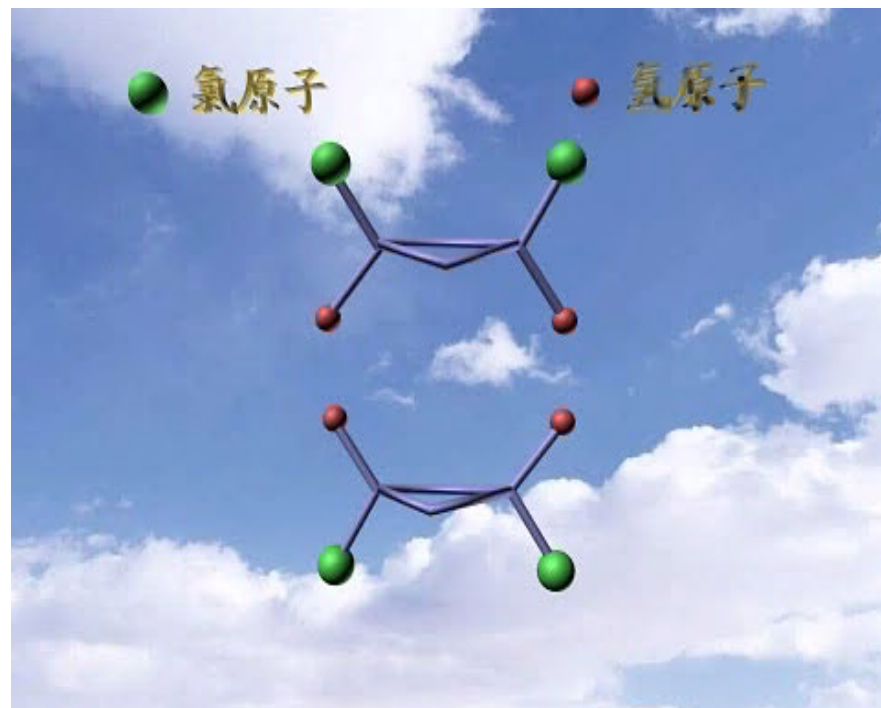


## 二、分子的对称性和旋光性

### (一) 对称因素

#### 1. 对称面( $\sigma$ )

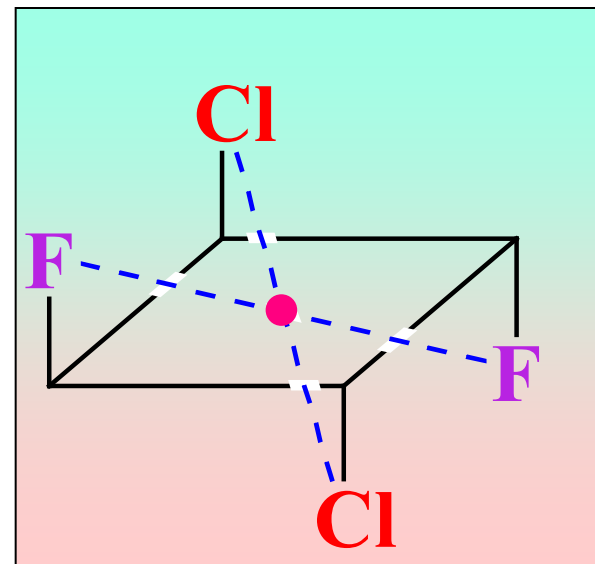
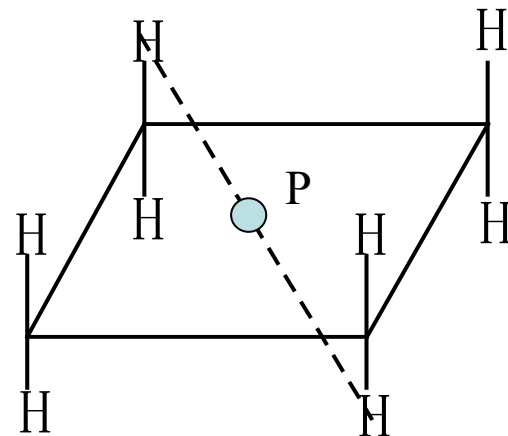
定义：若有一个平面，能将分子切成两部分，一部分正好是另一部分的镜象，这个平面就是这个分子的对称面。





## 2.对称中心(i)

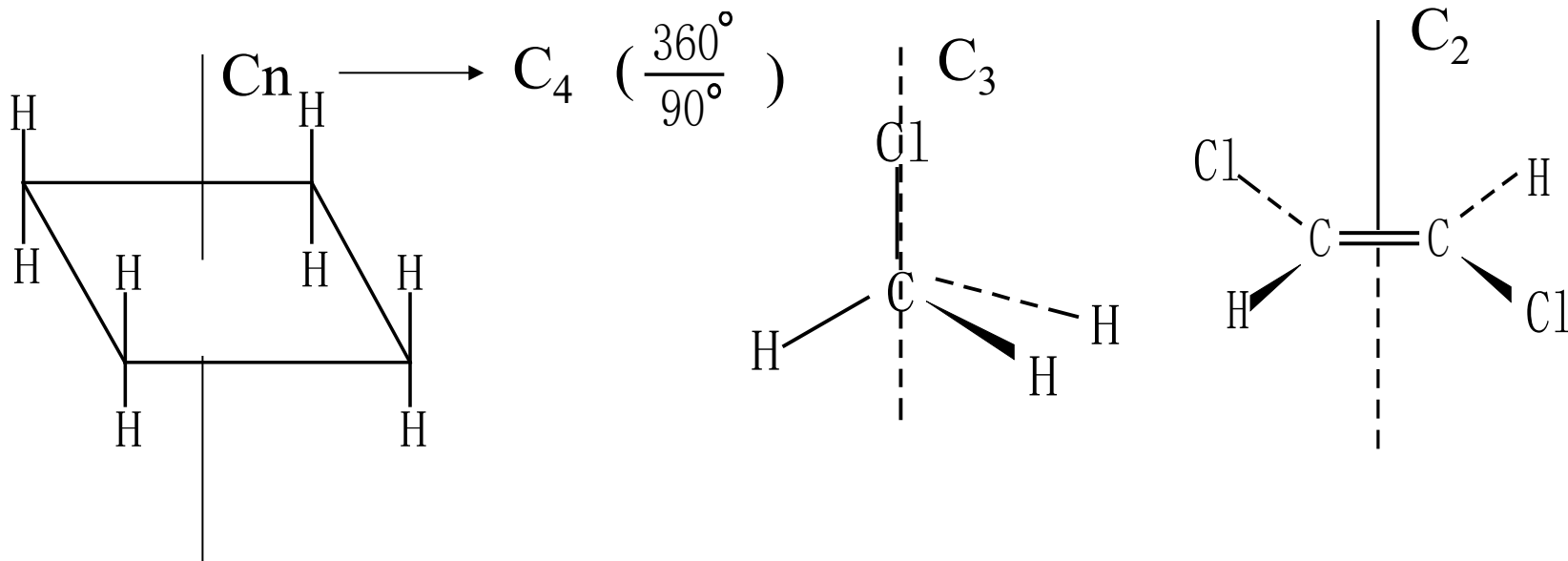
定义：分子中有一点 **P**，以分子任何一点与其连线，都能在延长线上找到自己的镜像，则 **P** 点为该分子的对称中心。





### 3. 对称轴( $C_n$ )

定义: 穿过分子画一直线, 以它为轴旋转一定角度后, 可以获得于原来分子相同的构型, 这一直线叫对称轴。





## (二) 分子的对称性和旋光性的关系

---

凡是分子内存在对称面、对称心 则此分子**无旋光性（无手性）**

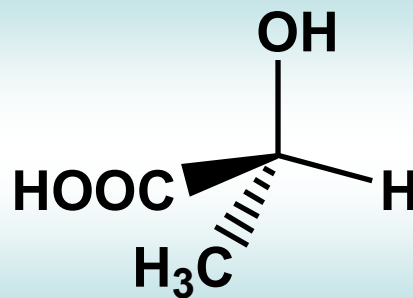
若分子内不存在对称面或对称中心，  
则此分子**一般有旋光性（有手性）**



### 三、含一个手性碳原子的化合物※▲

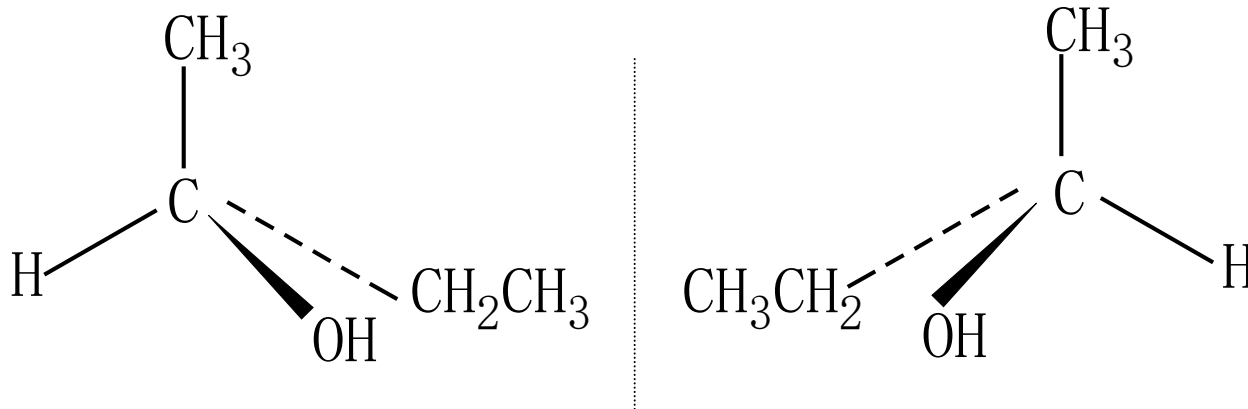
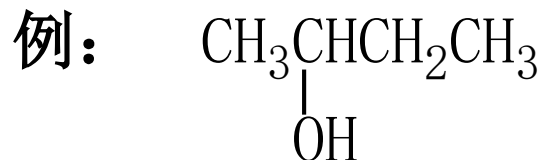
(一) 不对称C原子（手性C原子）： $C^*$

1. 定义：连接有四个不相同基团的C原子





手性是指**实物**和**镜像**不能重合的一种性质。



这种具有手性，实物和镜像不能叠合而引起的异构就是对映异构。实物和镜像是一对对映体。



## 2. 含一个C\*化合物的对映异构(enantiomers)





# 构型(Configuration)

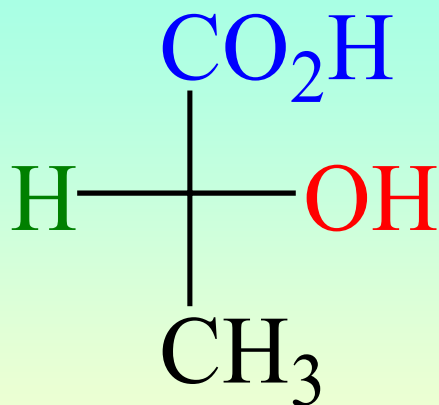
- 在分子中，任一原子其所连接的基团在空间是按照一定位置来排列的。我们把这种按一定位置排列的方式称为这个原子的**构型**。
- 单键的旋转不会引起分子构型的改变。



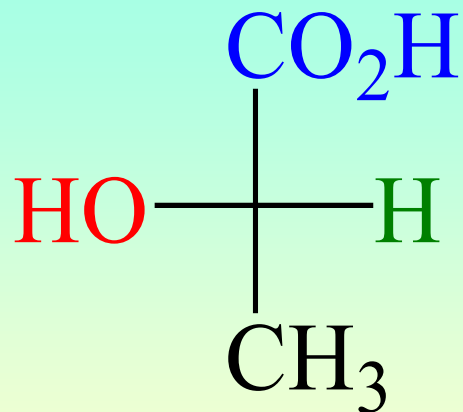


# 1) 对映异构体

构造相同，构型不同的异构体



(R)-(-)-乳酸

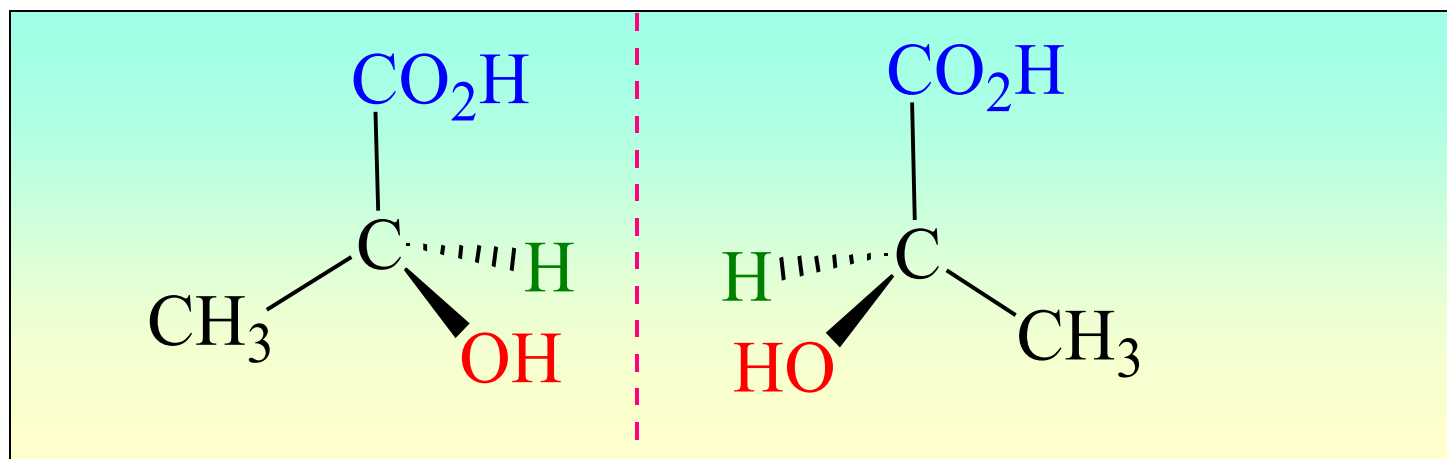


(S)-(+)-乳酸



## 2) 对映体—互为镜像关系的旋光异构体

## 3) 外消旋体(racemate) —一对对映体的等量混合物



(S)-(+)-乳酸

(R)-(-)-乳酸

(±)-乳酸

m.p. 53 °C

53 °C

18 °C

$[\alpha]_D^{15}$  3.82

-3.82

0

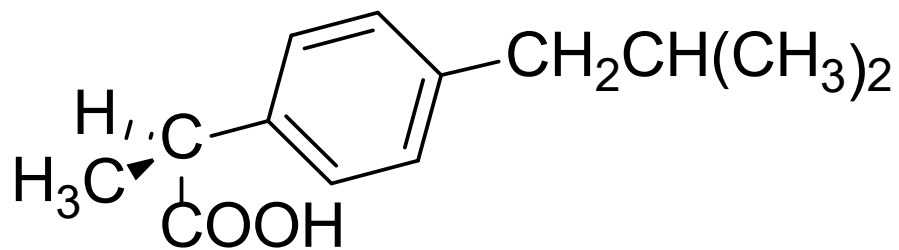
pK<sub>a</sub> 3.97

3.80

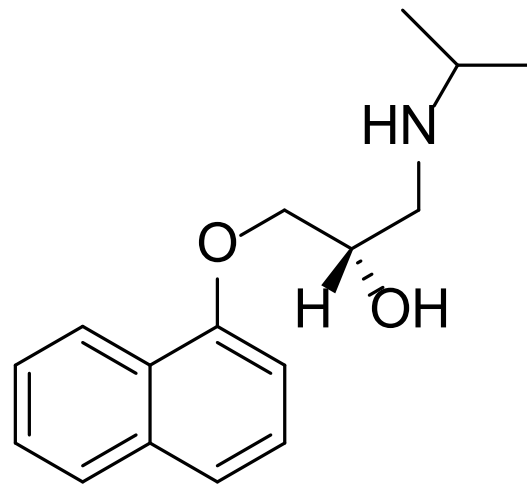
3.86

### 3. 对映异构体的性质

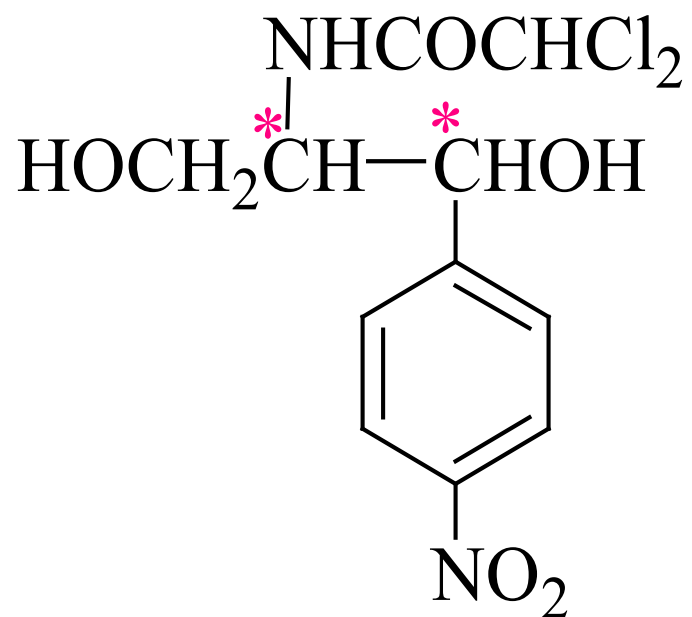
- 物理、化学性质基本相同
- 对偏振光的旋转方向相反，旋转能力相等
- 生理活性差别较大



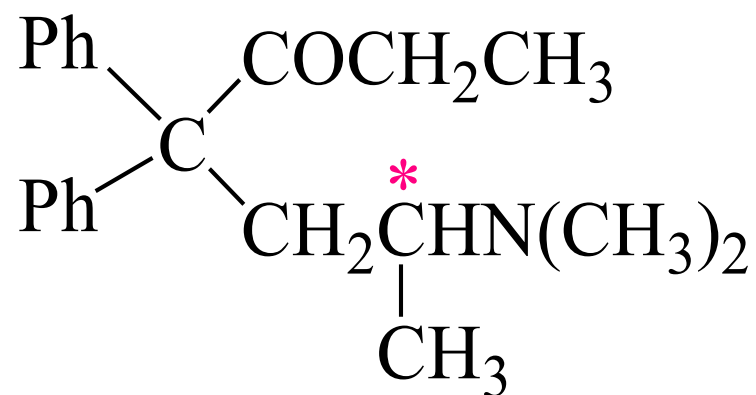
布洛芬 (S)



Propranolol (S)



氯霉素



美散痛(Methadone)



## 外消旋体的拆分 ( $P_{172}$ )

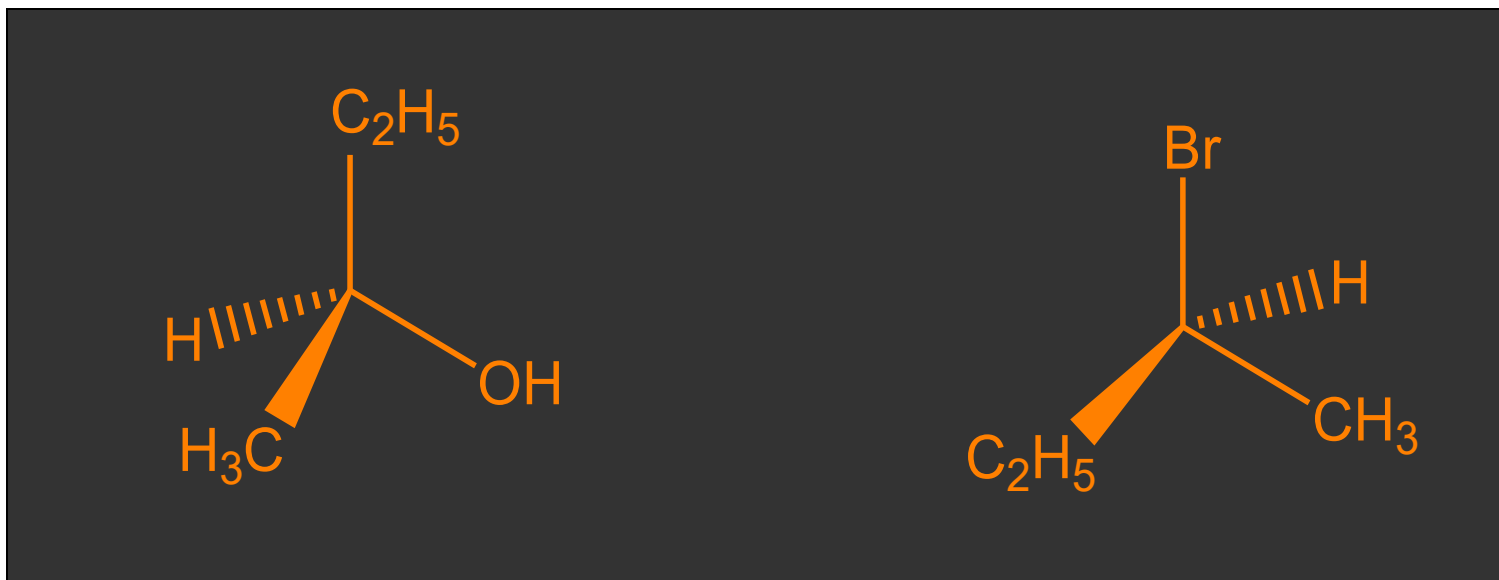
- 机械分离法
- 接种结晶法
- 化学拆分法
- 微生物或酶作用下的拆分
- 色谱分离法



## (二) 对映体的表示方法

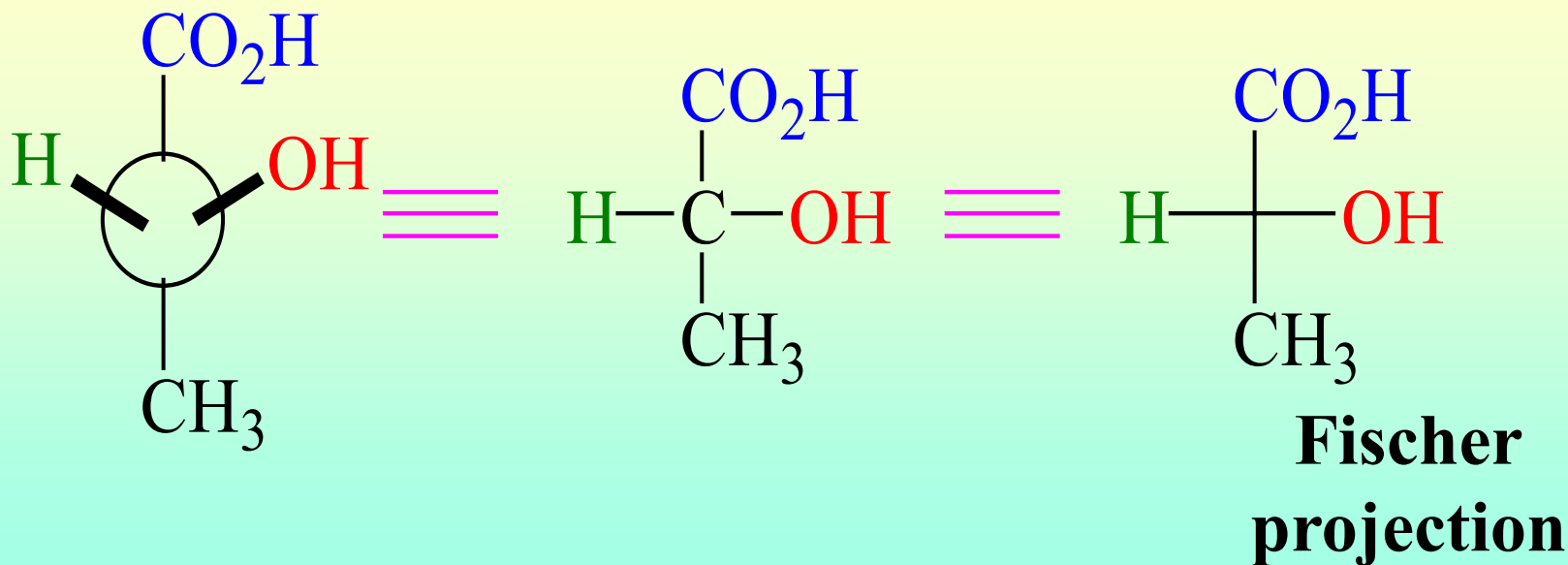
### 1. 透视式（楔形式）

规则：实线—纸平面上    楔形线—纸平面前方  
虚线—纸平面后方





## 2. Fischer projection (投影式)



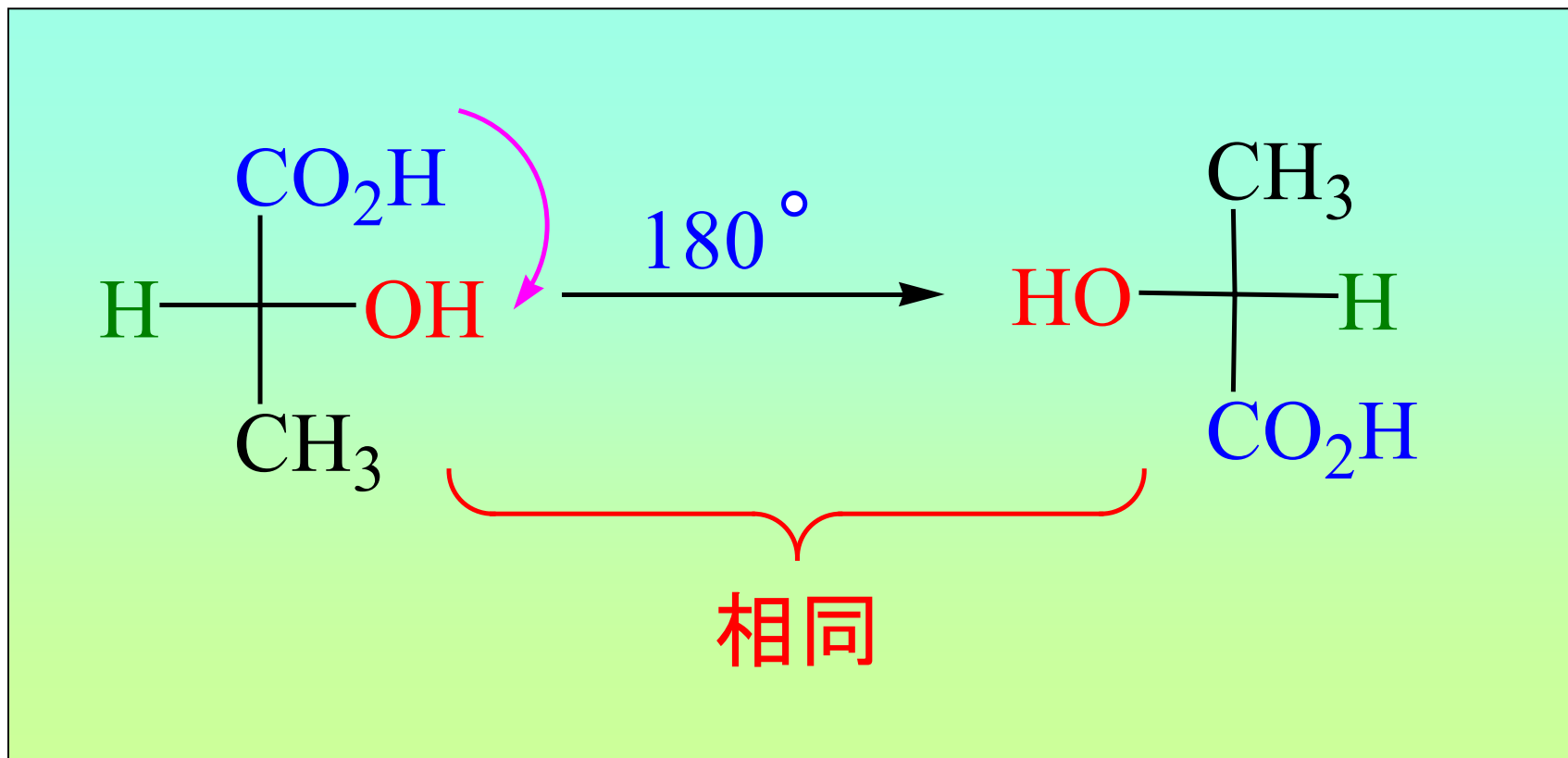
- 横向基团位于平面的前方  
竖向基团位于平面的后方





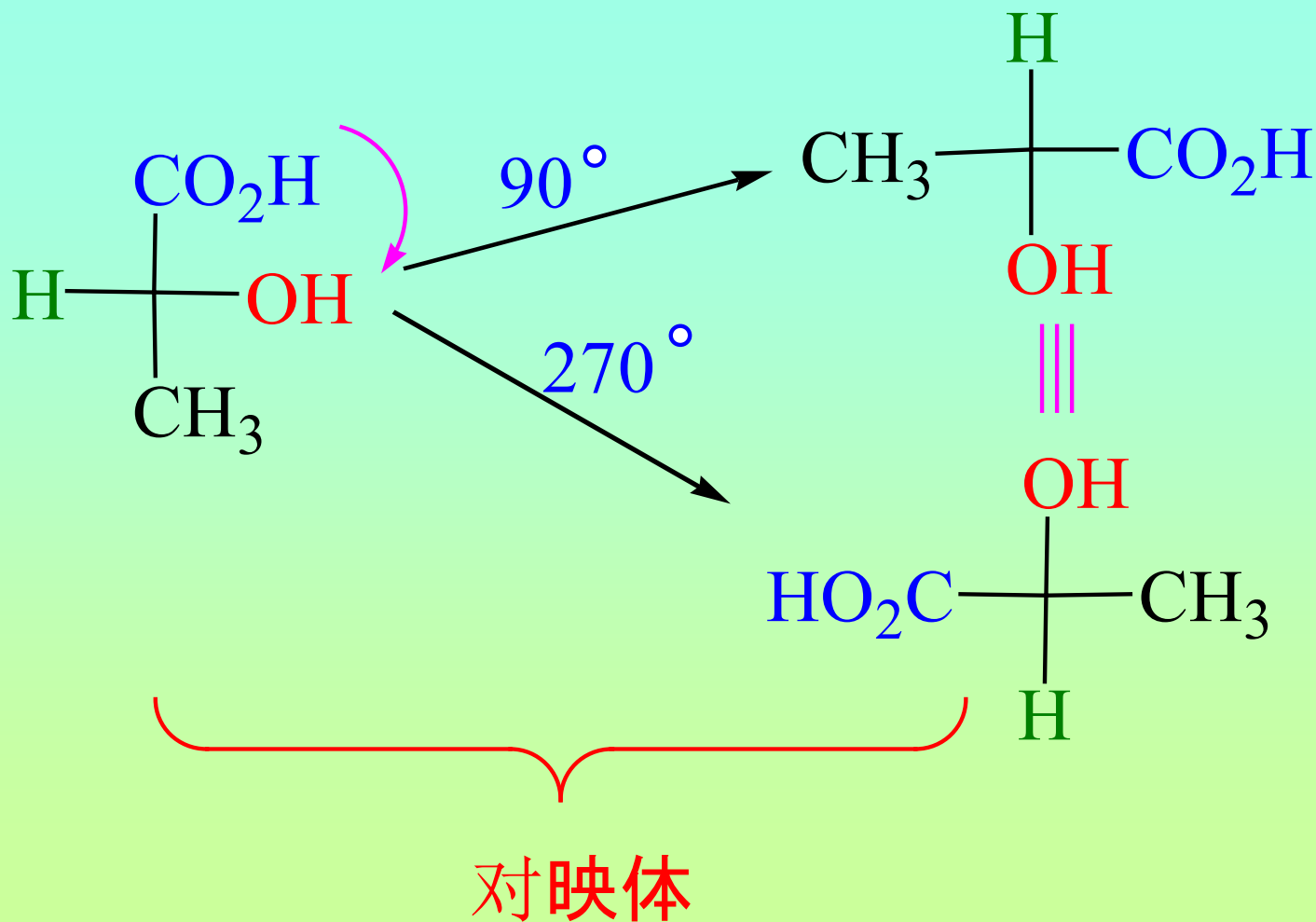
# 处理Fischer投影式的注意事项

1). 在平面上旋转 $180^\circ$ ，构型不变。



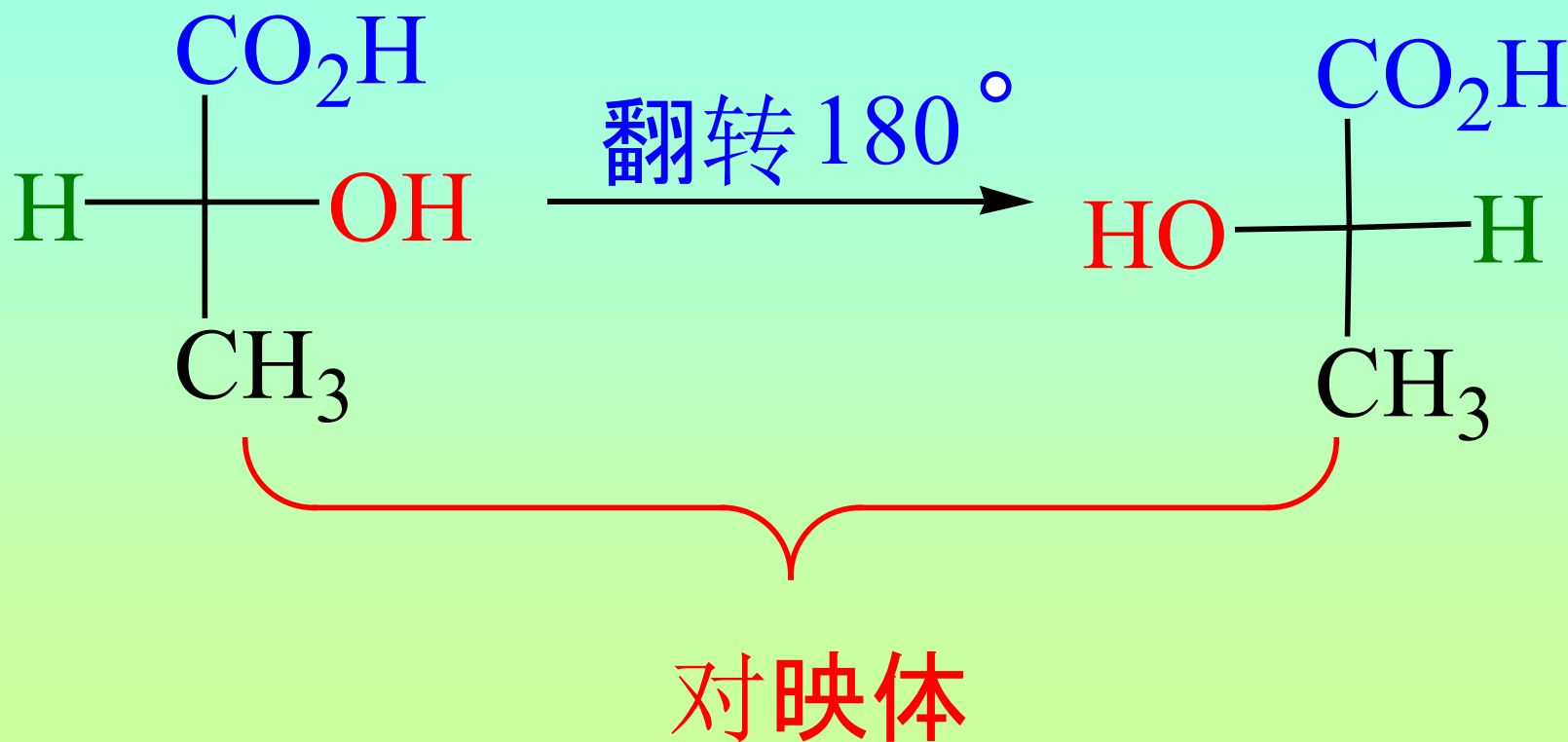


## 2). 在平面上旋转 $90^\circ$ 或 $270^\circ$ , 得到对映体



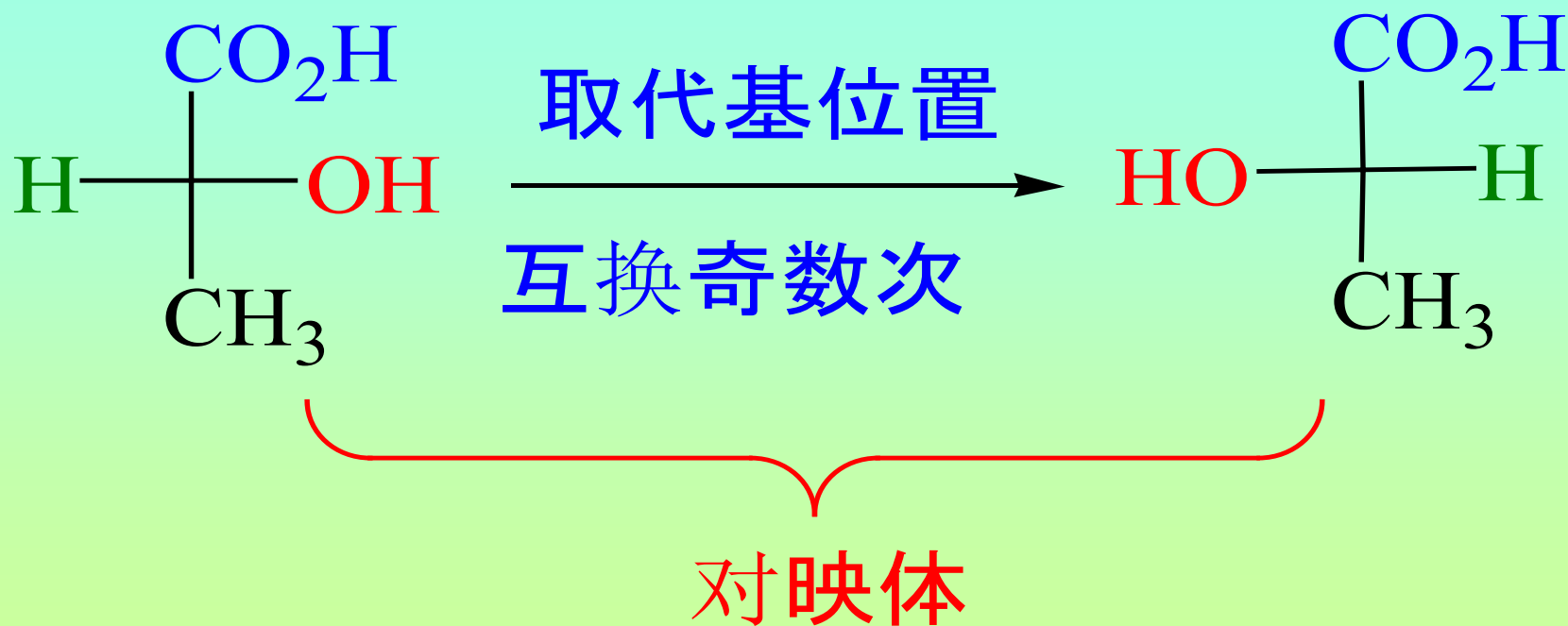


### 3). 离开平面翻转 $180^\circ$ ，得到对映体



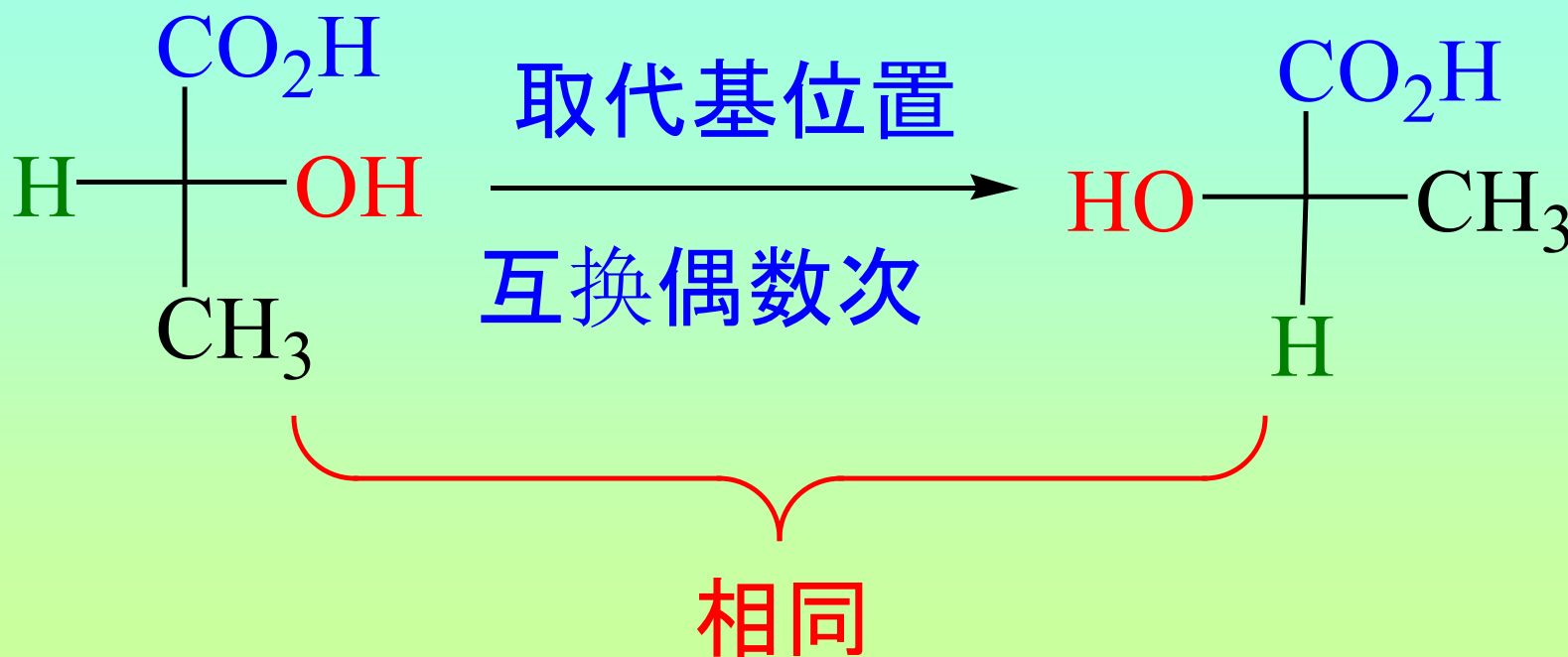


## 4). 取代基互换位置奇数次，得到对映体





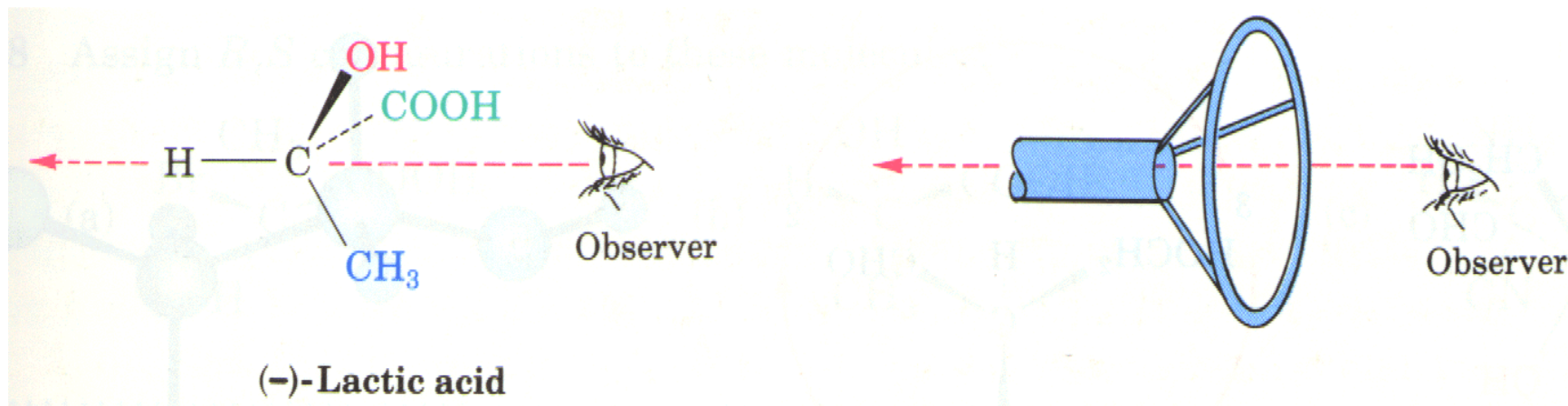
## 5). 取代基互换位置偶数次, 构型不变

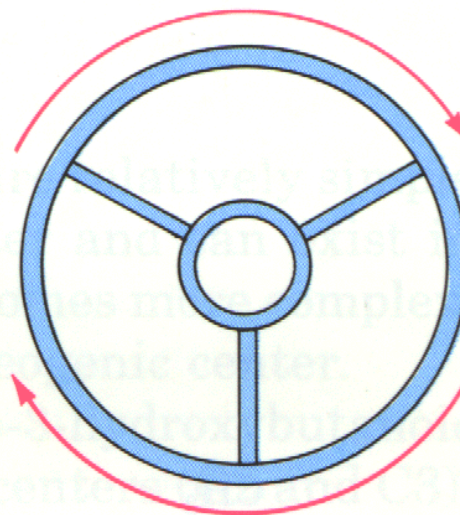
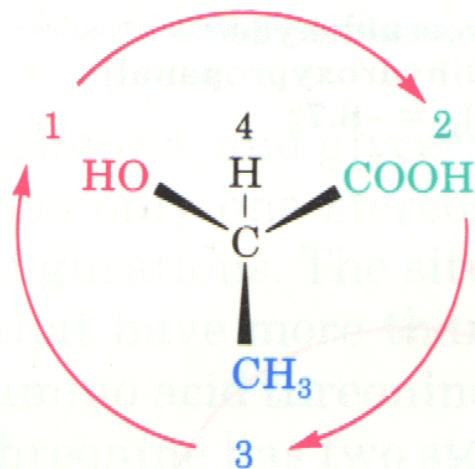


# (三) ※对映体的标记

## 1. 构型R/S的确定

- 1) 按次序规则列出与手性碳原子相连的四个基团的优先次序
- 2) 最小基团放在离观察者最远处





大 ———> 小

顺时针 R 构型

大 ———> 小

逆时针 S 构型

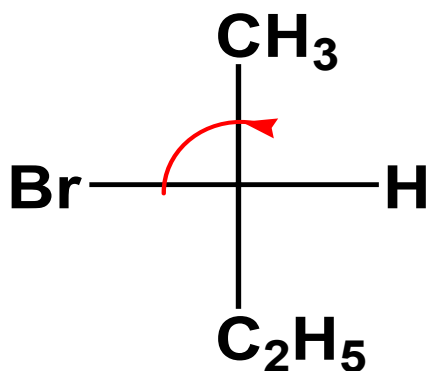




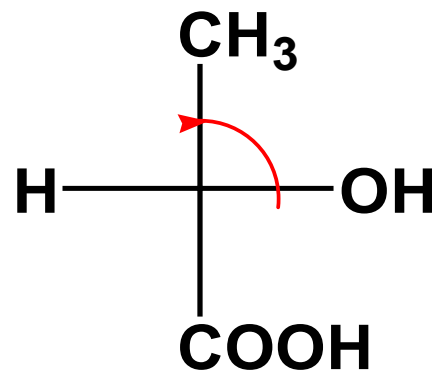
### 3) Fisher投影式中

当最小基团在竖键上，剩余三个取代基由大到小，判断出的构型即为真实构型

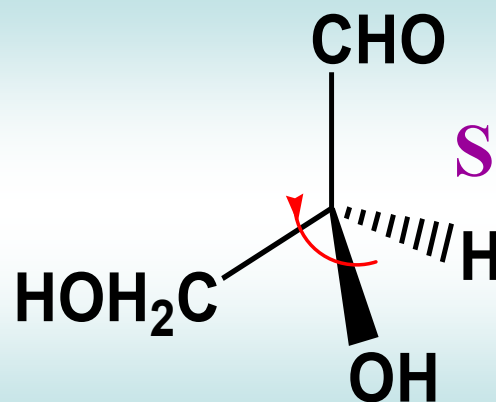
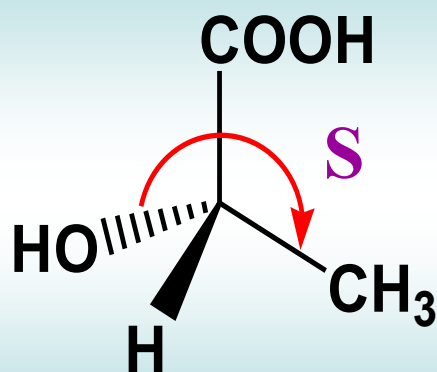
当最小基团在横键上，剩余三个取代基由大到小，判断出的构型即为真实构型的镜像



R



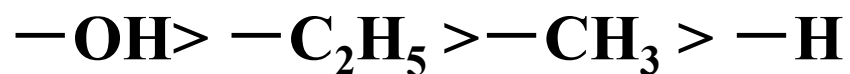
S



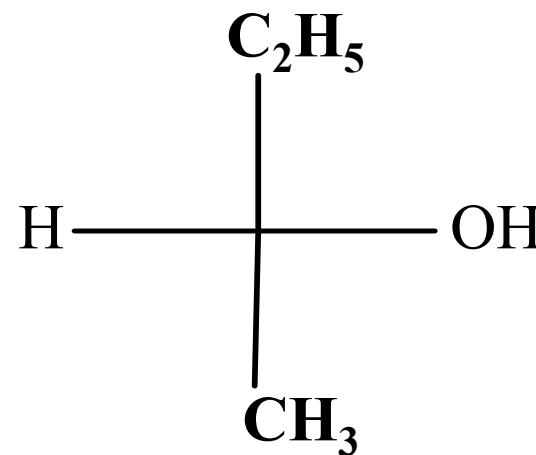
给出构型，要求  $\longleftrightarrow$  给出标记，画出构型

### R-2-丁醇的Fisher投影式

1. 先找出C\*和与它相连的  
四个基团的优先次序



2. 按照要求的构型将各个基团放置好

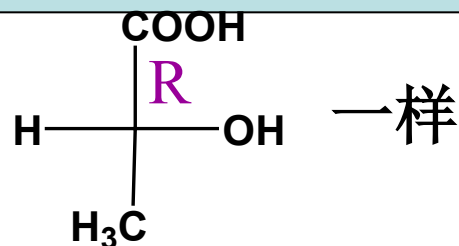


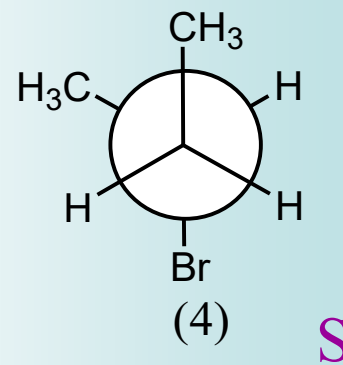
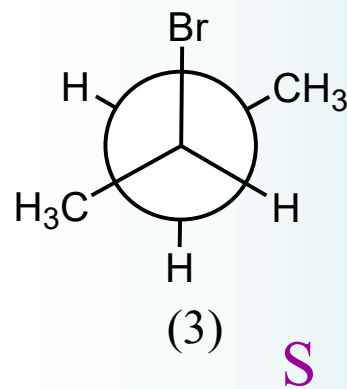
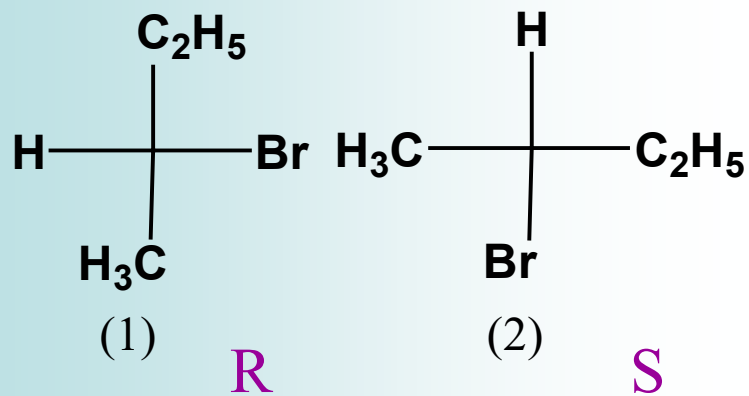
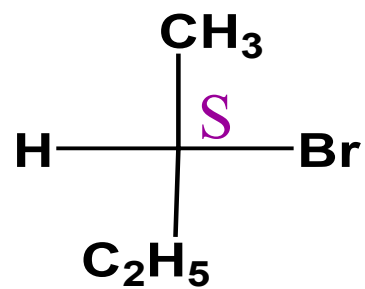


#### 4) 判断两个化合物是同一化合物还是对映异构体



下列Fisher投影式中，哪个同乳酸

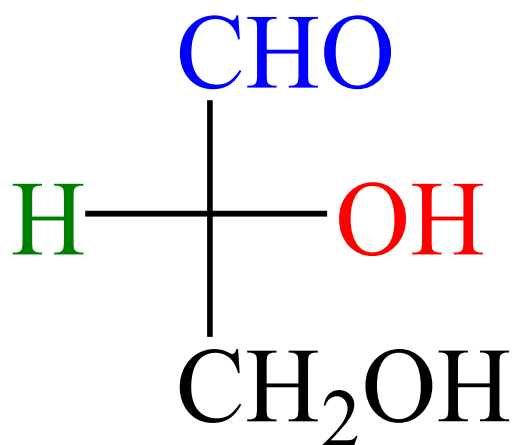




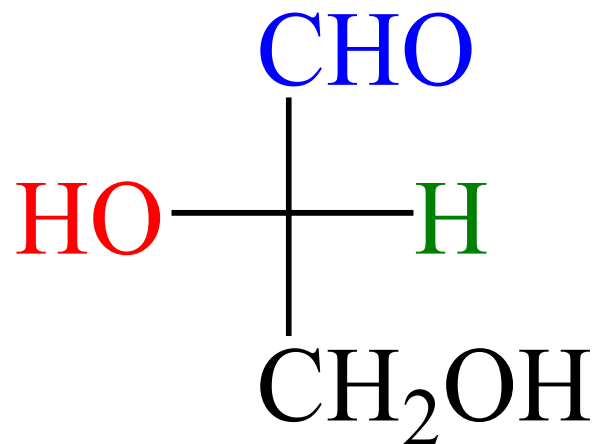


## 2.相对构型(D, L表示法)

以甘油醛化合物的构型作为确定其它化合物的标准

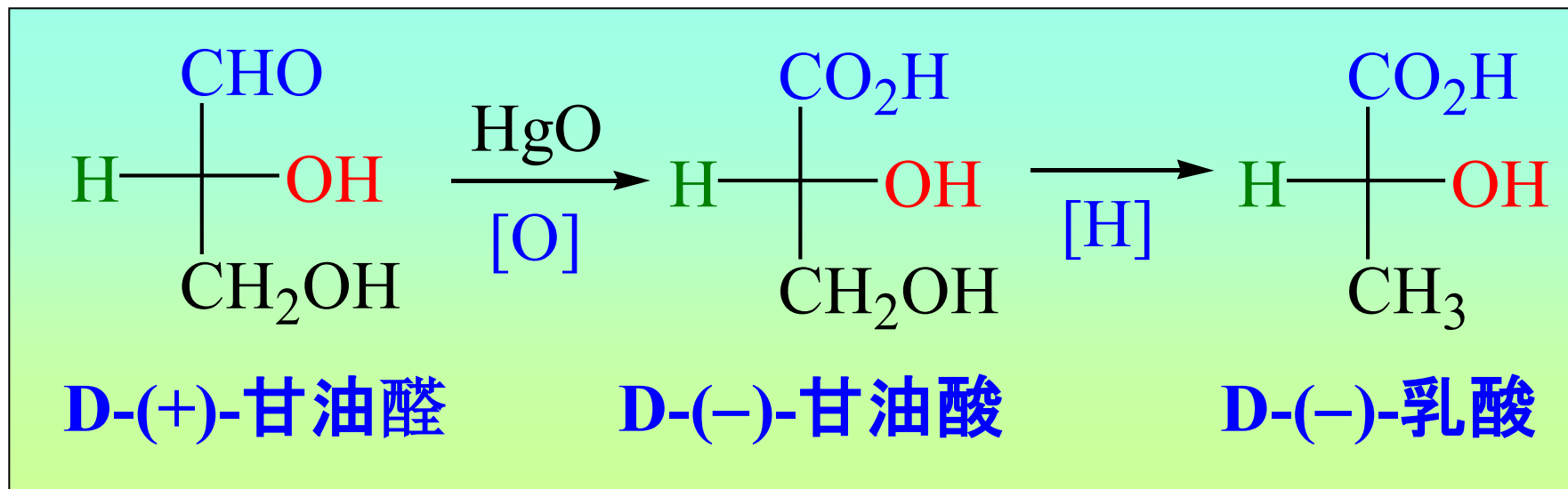


**D-(+)-甘油醛**



**L-(-)-甘油醛**

人为规定羟基写在右的为 **D** 型，羟基写在左的为 **L** 型。



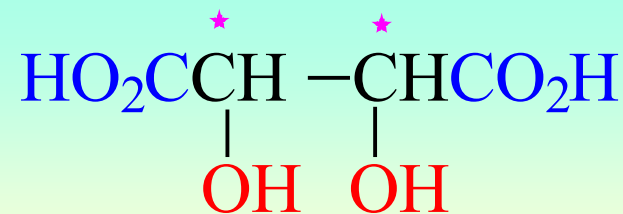
在糖类和氨基酸中使用

注：  $\left. \begin{array}{l} + / - \\ \text{R/S} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{旋光仪测定} \\ \text{人为规定} \end{array} \right\} \text{没有因果关系}$

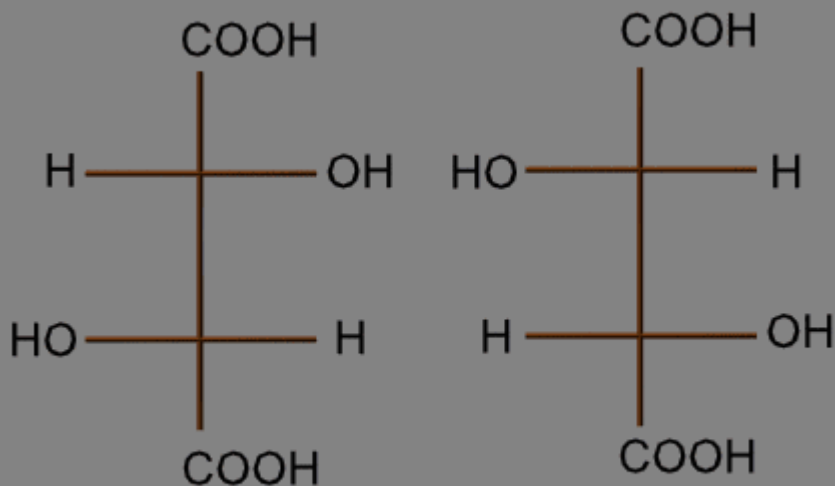


## 四、具有二个手性中心的化合物

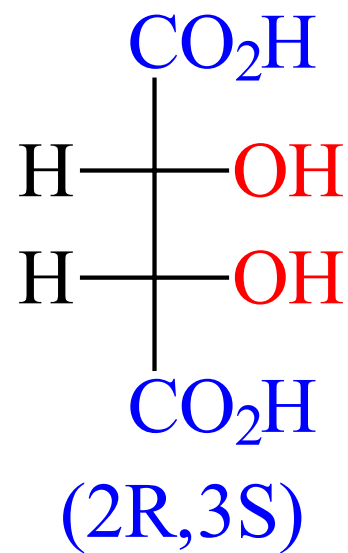
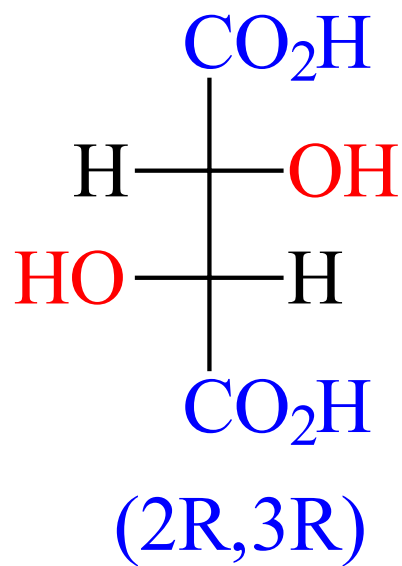
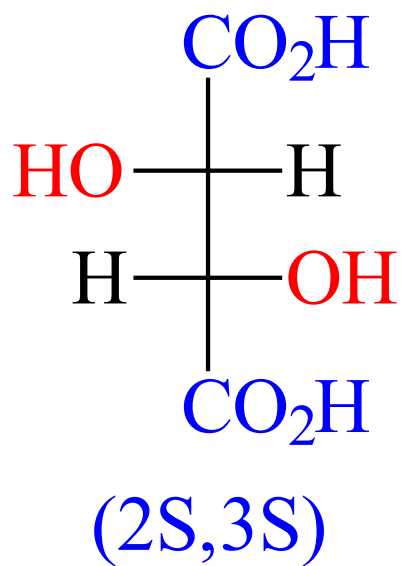
### 1. 含有两个相同手性碳原子



酒石酸







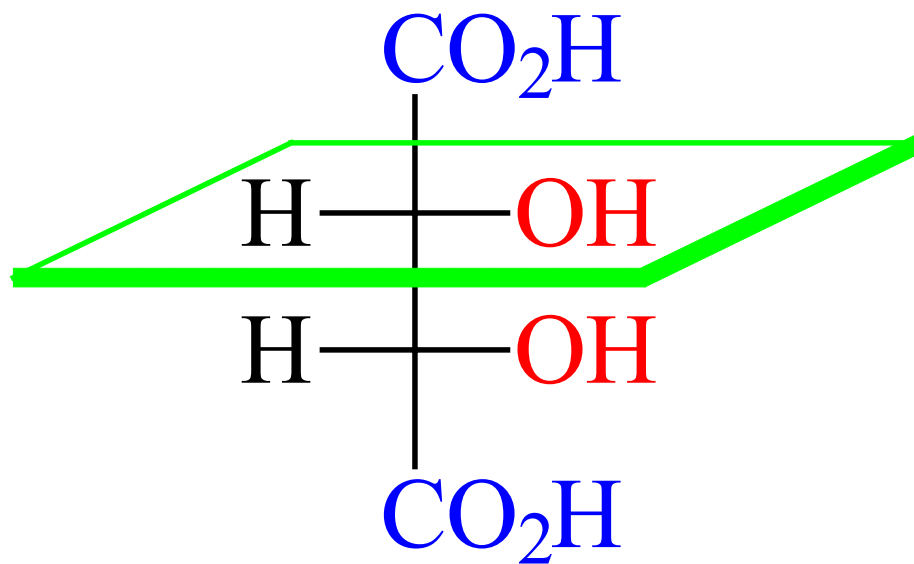
对映体

内消旋体



# 内消旋体

- 虽含有手性碳原子，但分子中存在对称面的旋光异构体。内消旋体的旋光度为零，不是手性分子。



内消旋体 (meso)



含有两个相同手性碳原子,立体异构体数目只有3个

### 外消旋体

有C\*, 非旋光

原因: 由一对等量对映  
体组成 (两种物质)

不同点: 可拆分为旋光物种

### 内消旋体

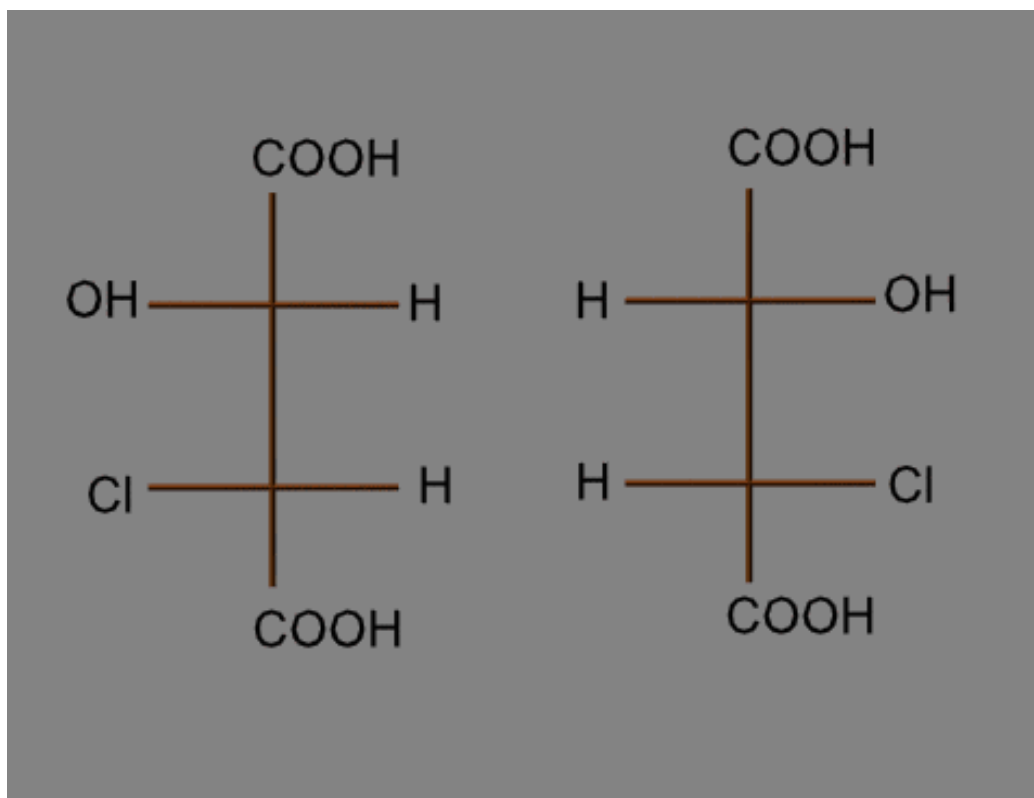
有C\*, 非旋光

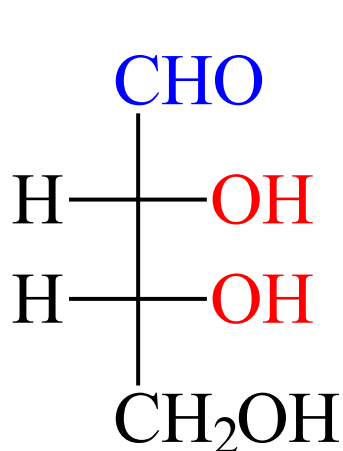
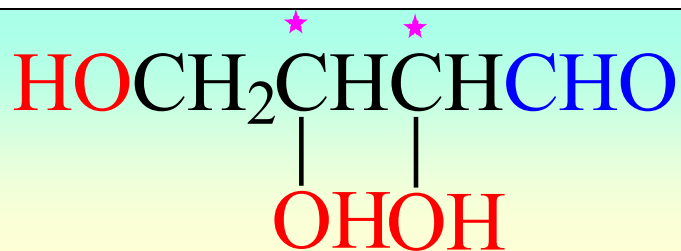
一种物质存在对  
称中心或对称面,  
分子非手性

不可拆分

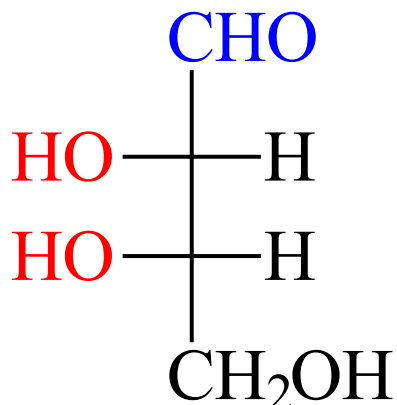


## 2. 含有两个不同手性碳原子的化合物

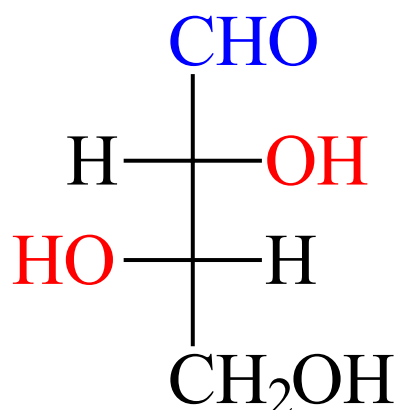




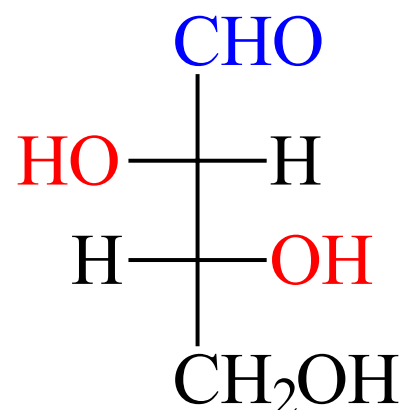
(2R,3R)



(2S,3S)



(2R,3S)



(2S,3R)

对映体

对映体

非对映体 (旋光异构体)

赤藓糖 (erythrose), 赤式

苏糖 (threose), 苏式



### 3. 含有不同手性碳原子化合物的立体异构数目

---

$$1\text{个C}^* \quad 2^1$$

$$2\text{个C}^* \quad 2 \times 2 = 2^2$$

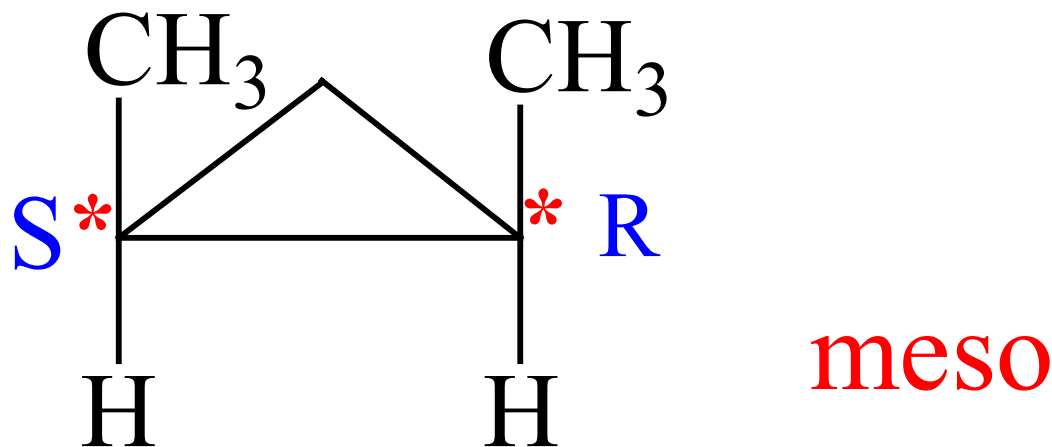
$$3\text{个C}^* \quad 2 \times 2 \times 2 = 2^3$$

$$n\text{个C}^* \quad 2^n$$

$$\text{立体异构体数目} \leq 2^n$$

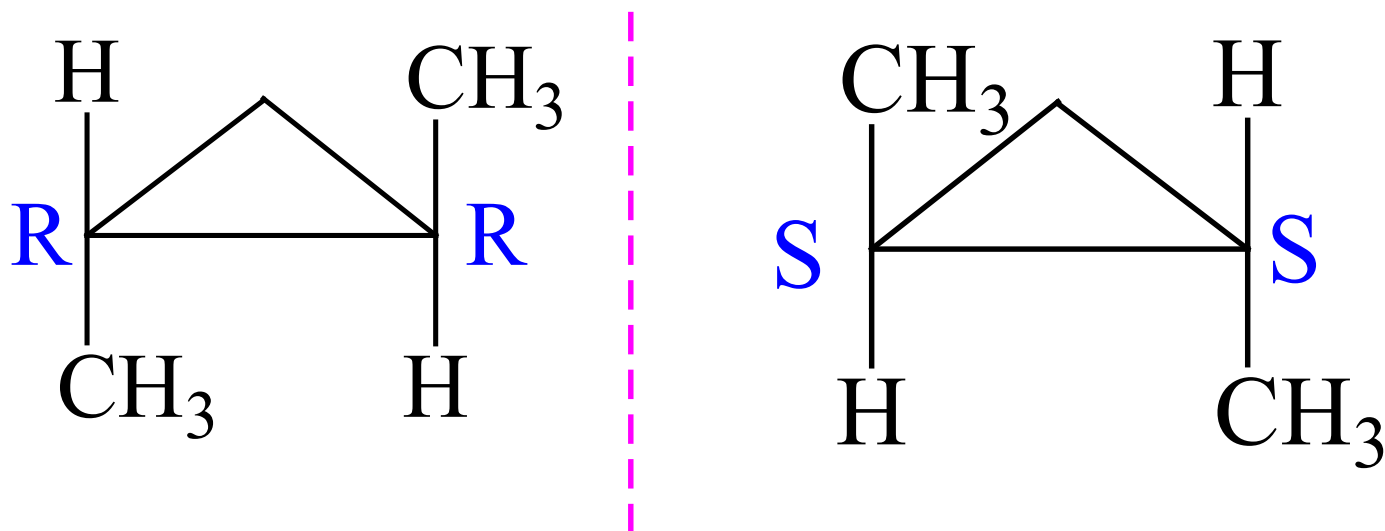


## 五、含手性碳原子的单环化合物



顺-1,2-二甲基环丙烷

(1R,2S)-1,2-二甲基环丙烷



反-1,2-二甲基环丙烷

(1R,2R)-1,2-二甲基环丙烷

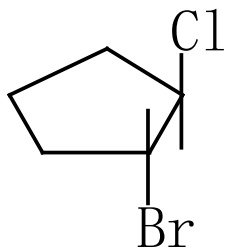
(1S,2S)-1,2-二甲基环丙烷



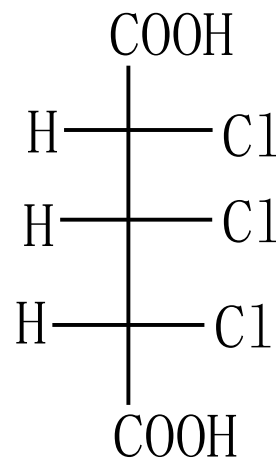


因此有C\*, 不一定有旋光性  
而有一个C\*, 一定有旋光性

练习：下列化合物是否有旋光性？



无 $\sigma$ 、 $i$ ，有旋光性



有 $\sigma$ ，无旋光性



# 作业

**$P_{176}$  3, 5, 6 (1—4) , 7**