



四川农业大学
Sichuan Agricultural University

第五章 旋光异构

(Stereochemistry)

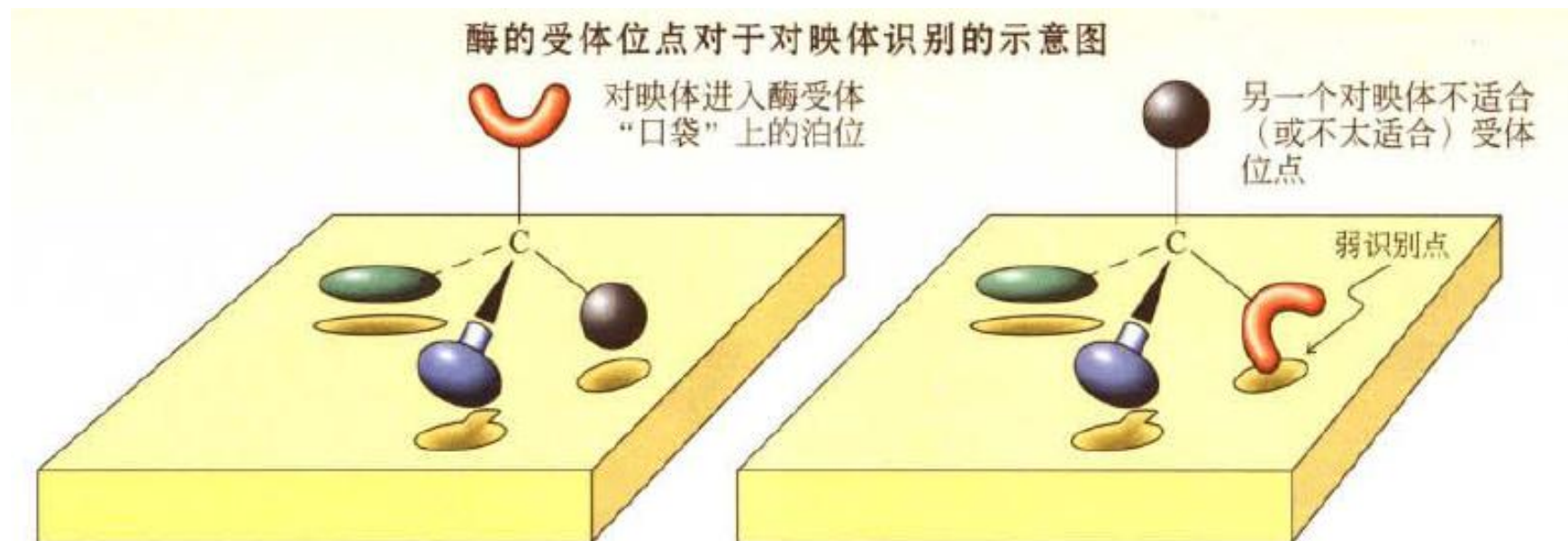


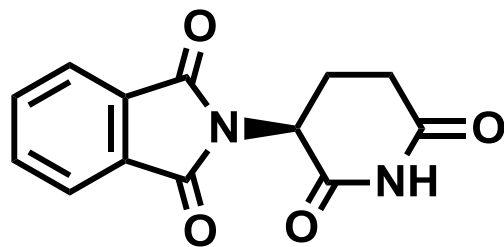
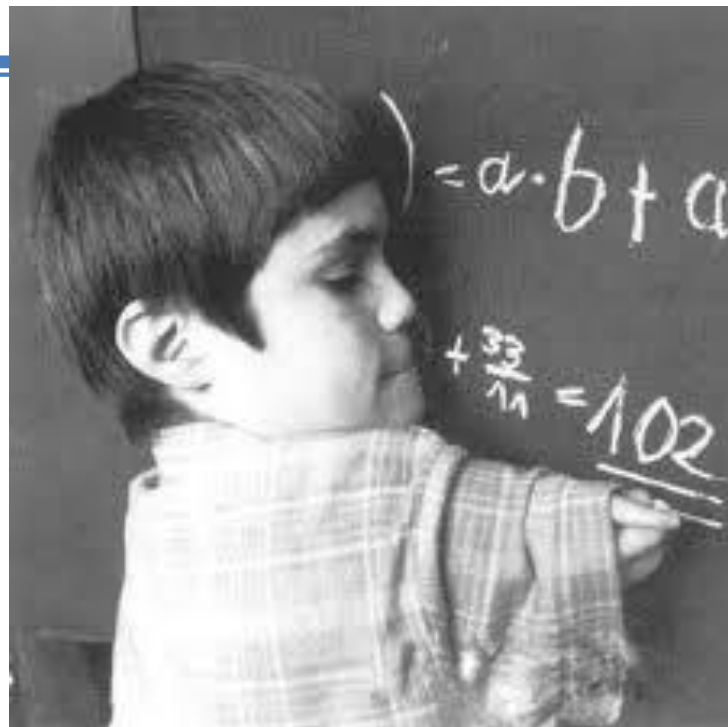
Left hand



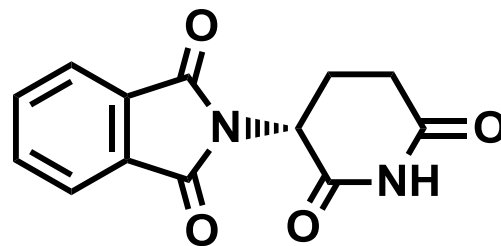
Right hand

“反应停”事件与手性分子





有效，不致畸形



致畸形

有机化学异构方式

旋光异构体检验

旋光异构体判断

旋光异构体书写

旋光异构体标记

含有两个不相同手性碳化合物的旋光异构

含有两个相同手性碳化合物的旋光异构

不含手性碳化合物的旋光异构



原子相互连接次

序不同

同分异构

构造异构

立体异构

碳架异构

位置异构

官能团异构

互变异构

构型异构

构象异构

顺反异构

旋光异构

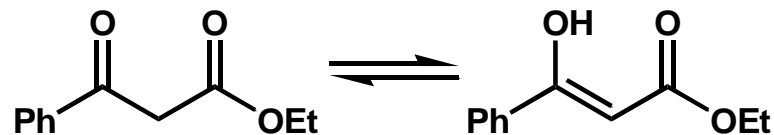
原子在空间的排列方
式不同



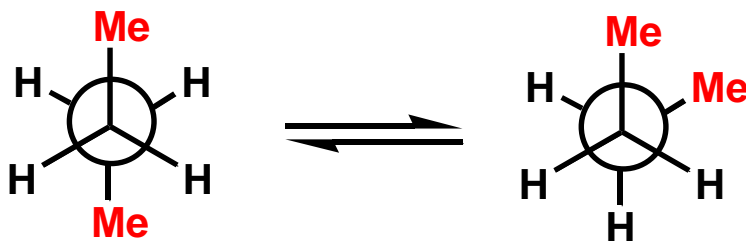
有机化学中的异构

- 构造异构 (连接次序、方式)

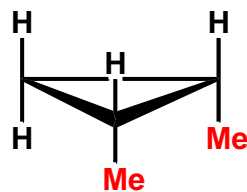
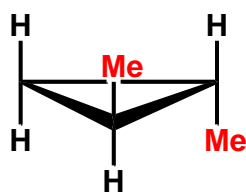
- 互变异构



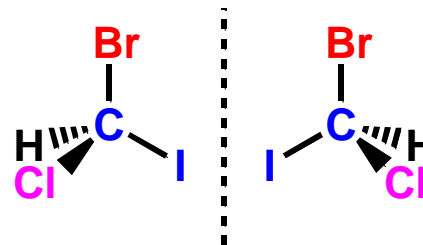
- 立体异构 (空间排列)



构型异构



顺反异构

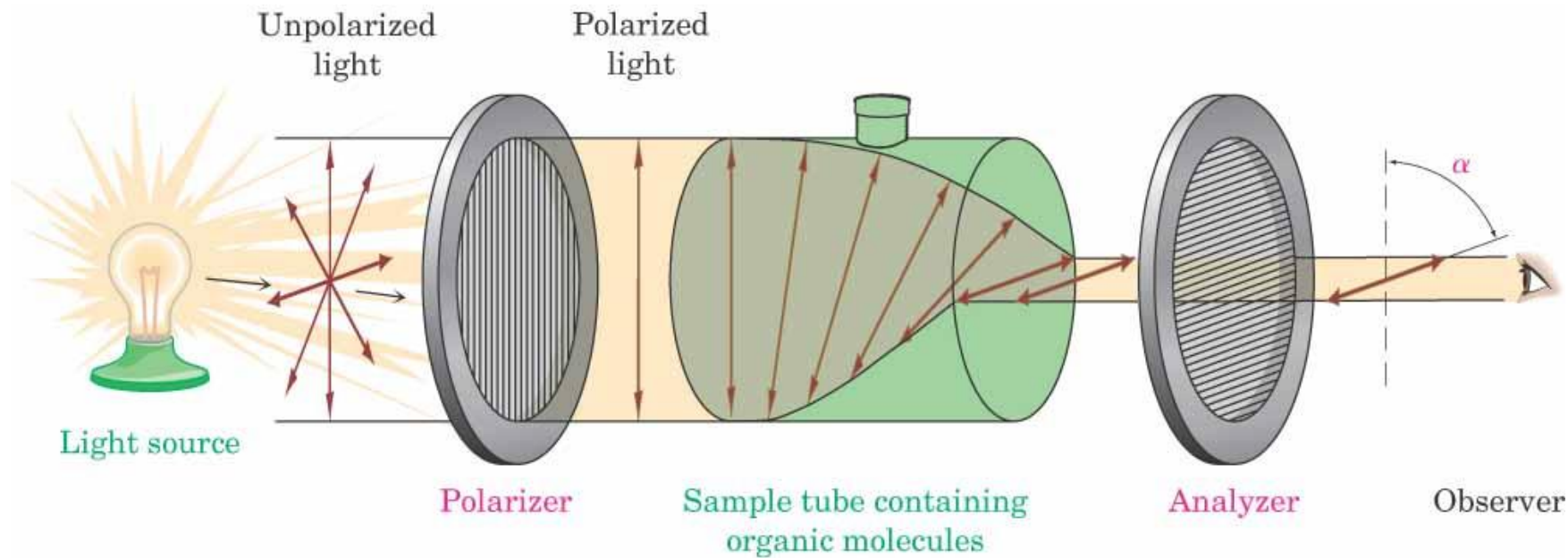


对映异构体



旋光异构的检验方法

1. 平面偏振光与手性分子(P79)

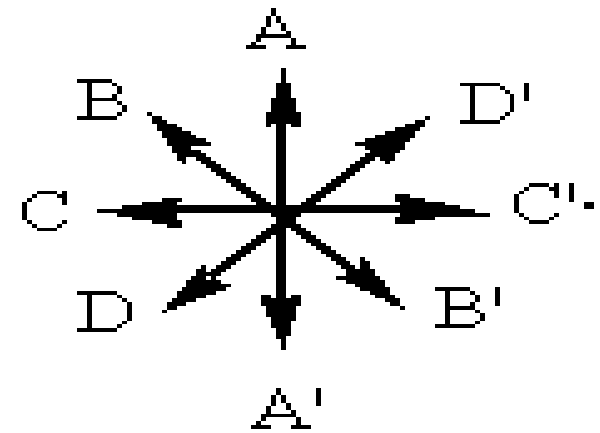
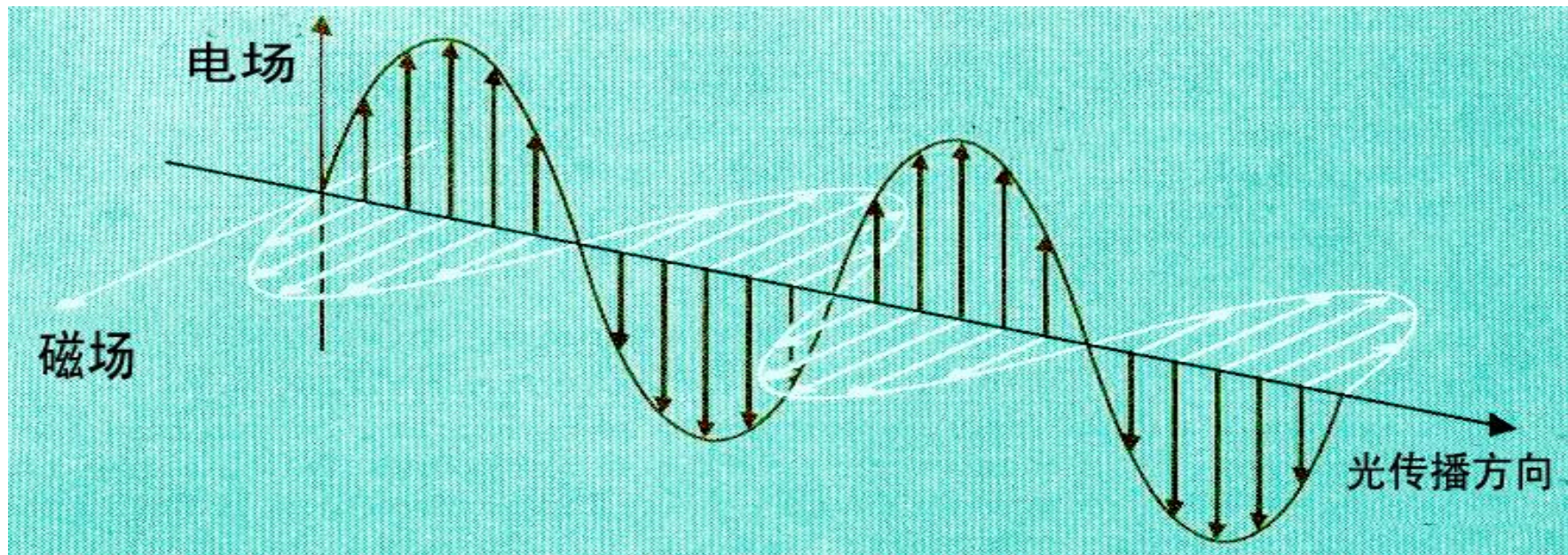


© 2004 Thomson/Brooks Cole

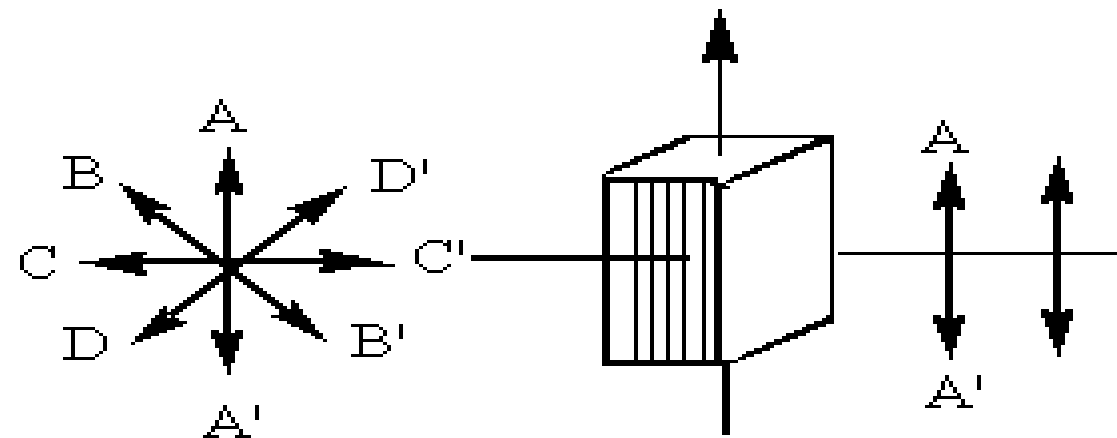
当**平面偏振光**通过某物质时，如果该物质能使通过它的平面偏振光的**偏振面发生旋转**则称该物质具有旋光性或称该物质为**旋光性物质**（手性化合物、光学活性化合物）



◆ 平面偏振光 (P.78)

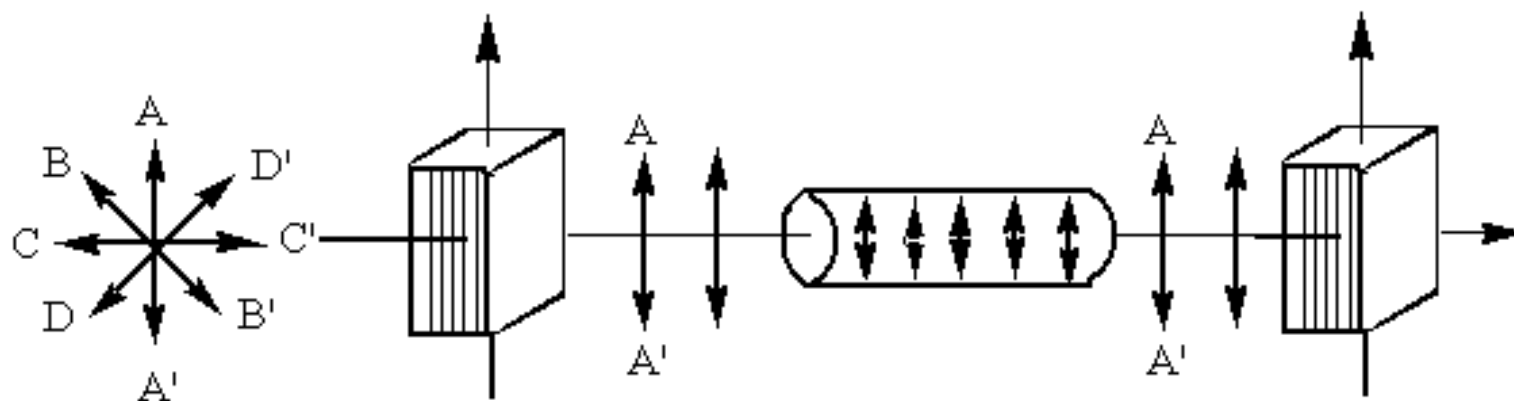


平面偏振光：普通光通过Nicol棱镜（起偏镜）后，仅在一个平面上振动的光。





2.旋光的测定：旋光仪



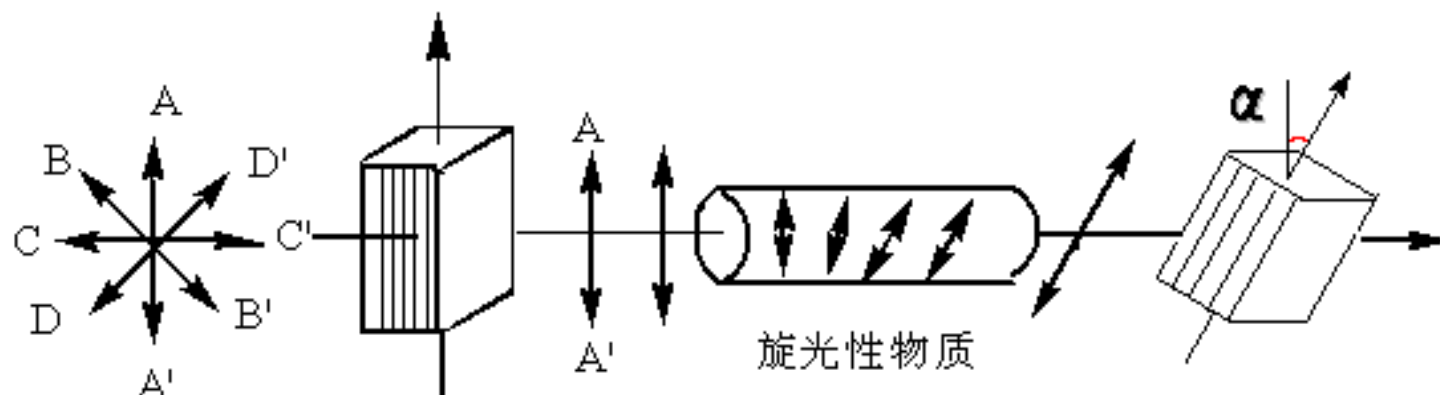
普通光

起偏器

旋光管

检偏器

目镜

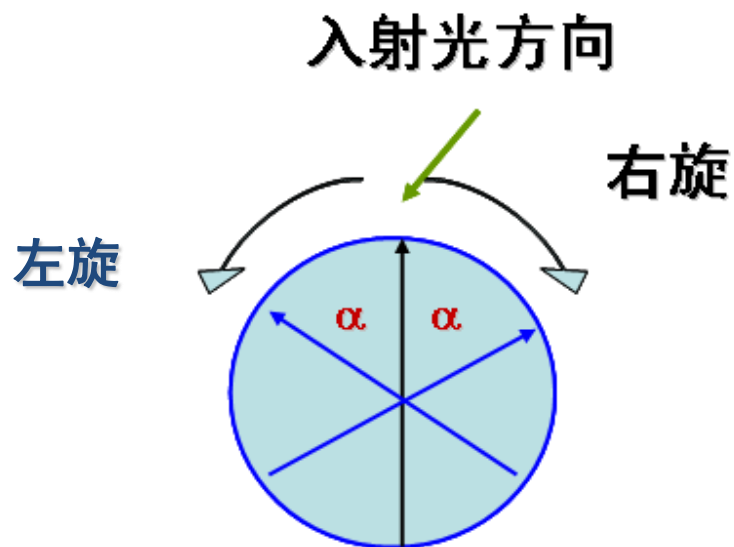


旋光性物质

α



3. 旋转方向——左旋和右旋



顺时针(右旋): “+” *dextrorotatory* (*d*)

逆时针(左旋): “-” *levorotatory* (*l*)

旋光度: 使偏振光偏振面旋转的角度。用 α 表示。

性质, 光活性分子的数目 (浓度、盛液管长度)



◆比旋光度

偏振光透过厚度为10 cm(1 dm)，浓度为1 g/mL样品溶液所产生的旋光度。

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha_{\lambda}^t}{l \times c}$$

α_{λ}^t : 实验观察到的旋光度

l : 样品管长度 (dm 分米)

c : 样品浓度 (g/mL)

t : 测试时温度 λ : 波长

比旋光度的表示： $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +98.3^{\circ} \quad (c, 0.05, \text{CH}_3\text{OH})$

比旋光度是旋光物质特有的物理常数。

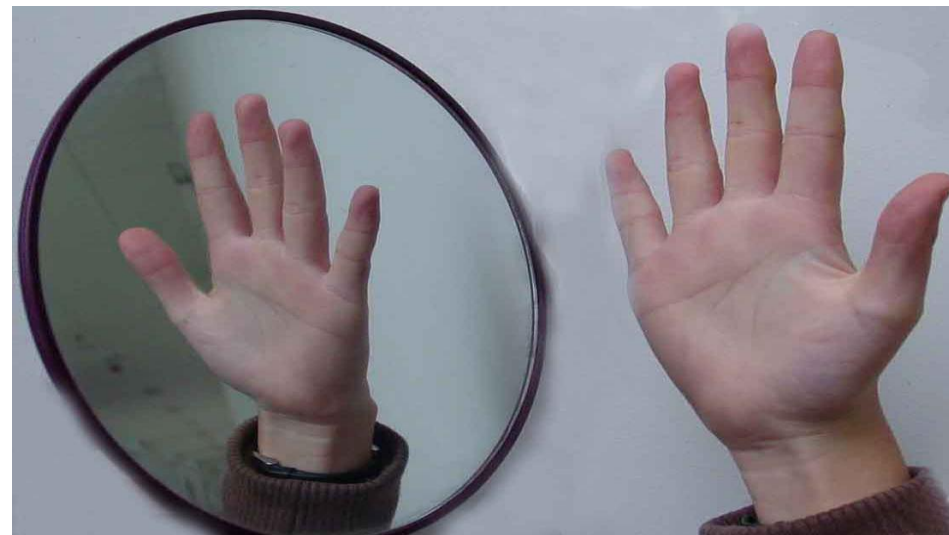
互为对映异构体的两种化合物比旋光值相等，符号相反。



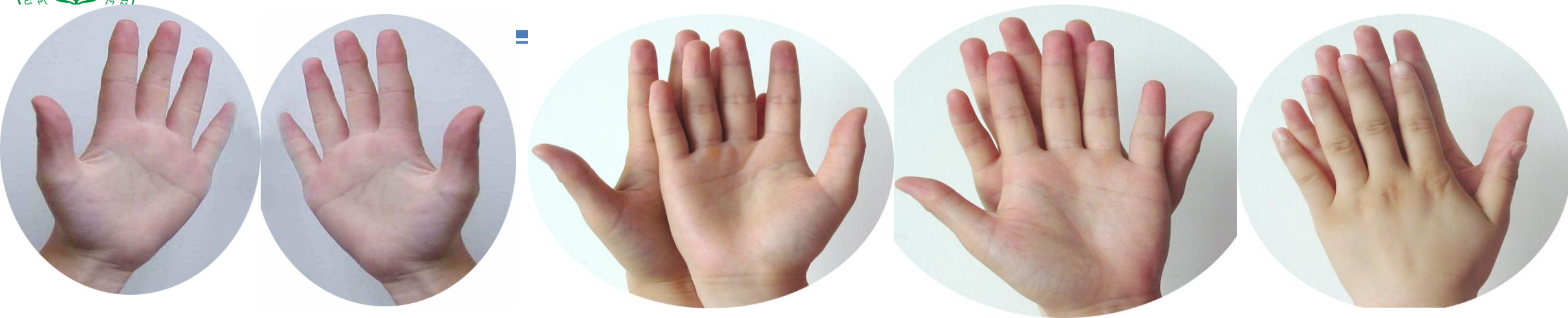
5.2 分子的手性和旋光异构



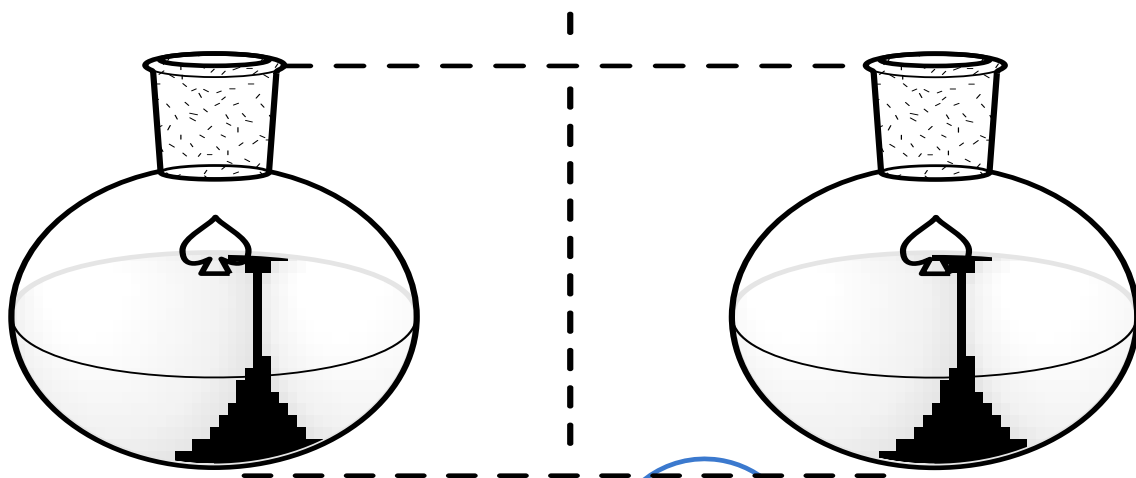
左手的镜像是右手



右手的镜像是左手



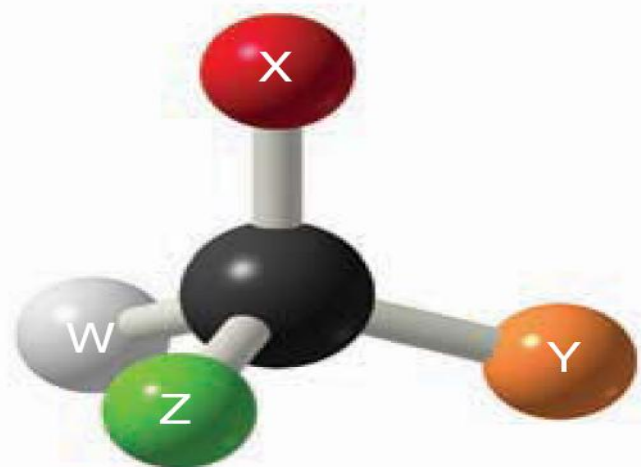
左右手互为镜像与实物关系，彼此又不能重合。





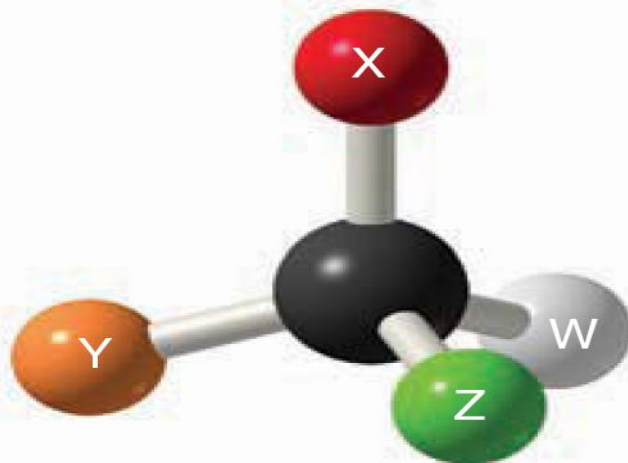
互为镜像与实物关系 (称为**对映关系**)，彼此又不能重合的现象称为**手性**。

存在实物和镜像关系，又不能重叠的一对立体异构体，互为对映异构体。

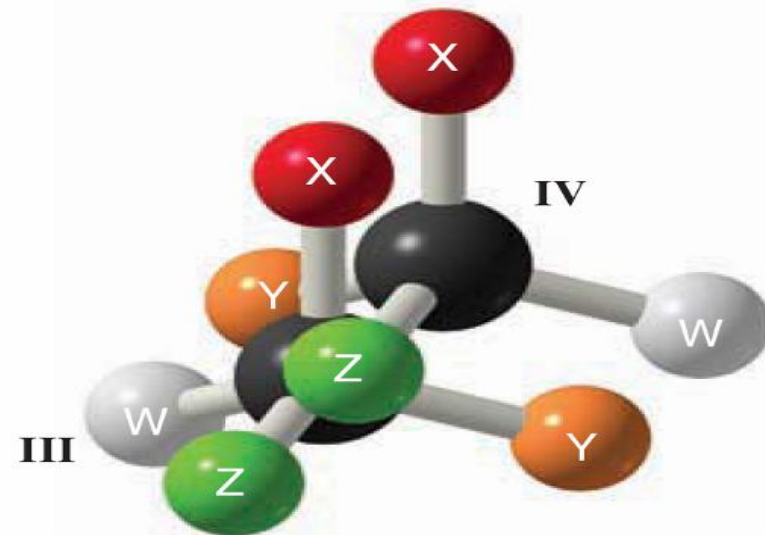


III

Mirror
(a)

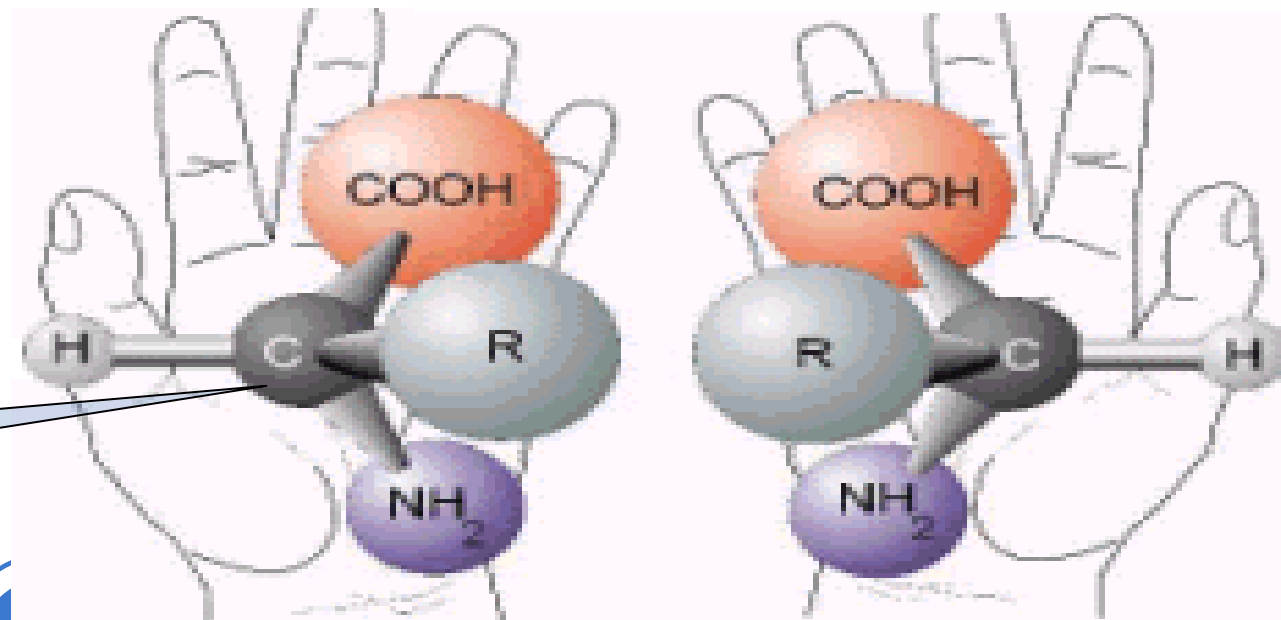


IV



具有手性的分子
称为手性分子

手性碳原子
 C^*





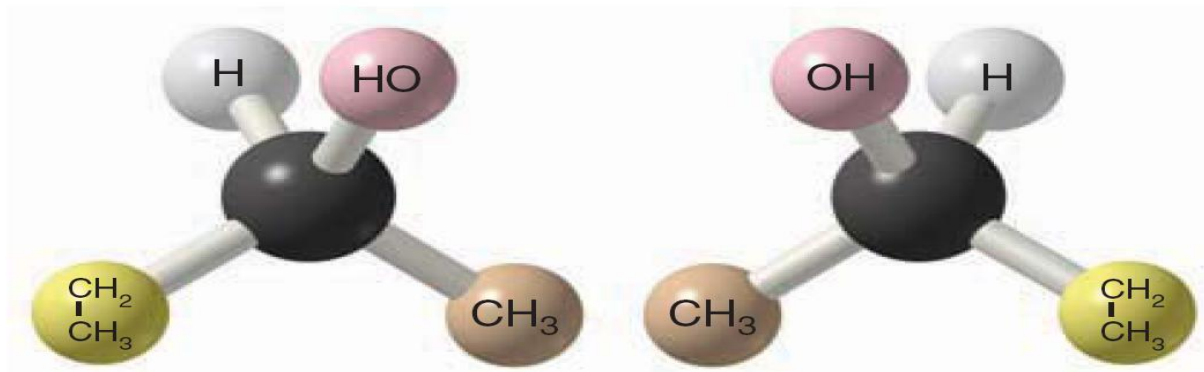
手性分子



I

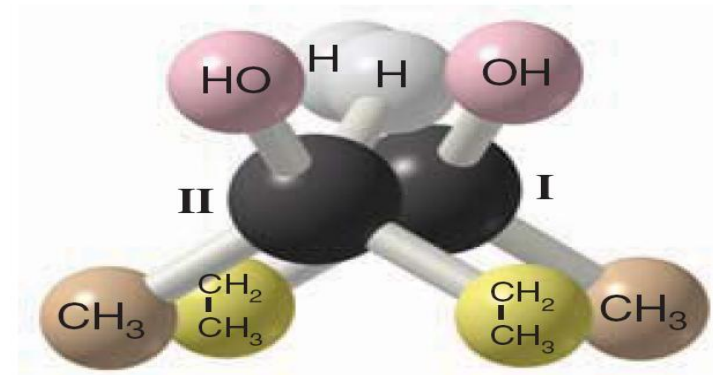


II



I

II

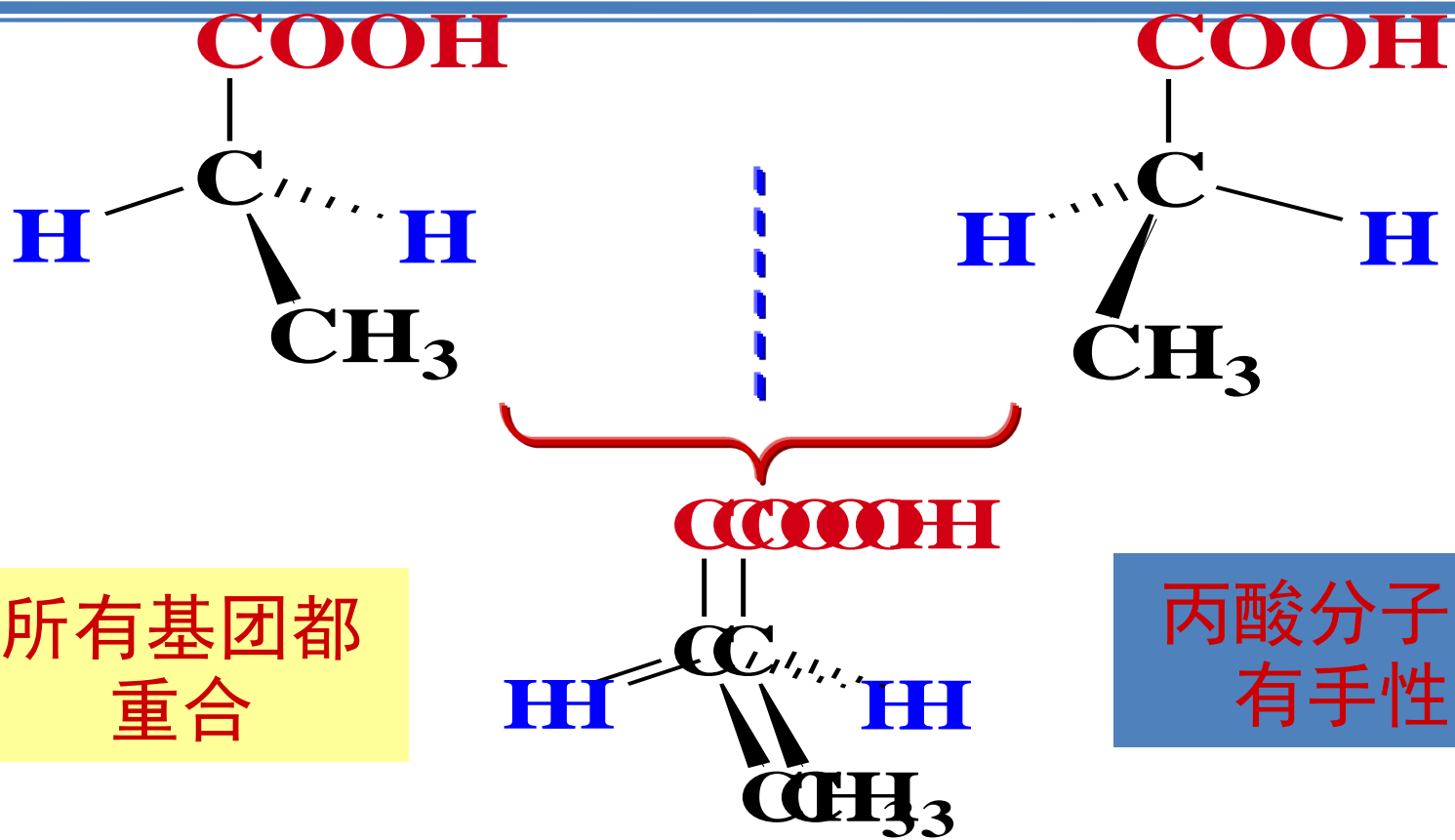


II

I

互为镜像与实物关系(称为**对映关系**),彼此又不能重合的现象称为**手性**。

只有具有手性的分子才存在对映异构体



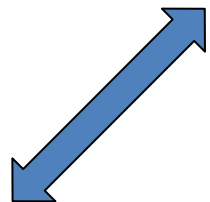
所有基团都
重合

丙酸分子没
有手性

非手性分子



分子是否具有手性



分子与它的镜像能否重合



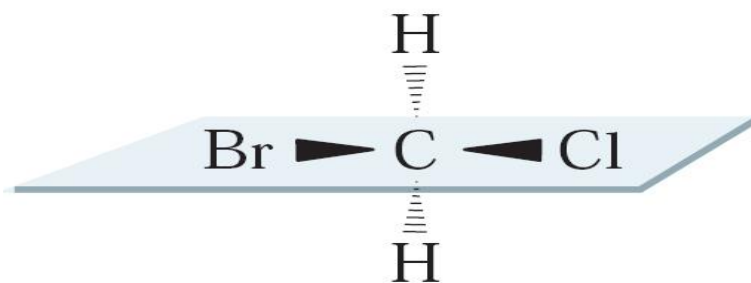
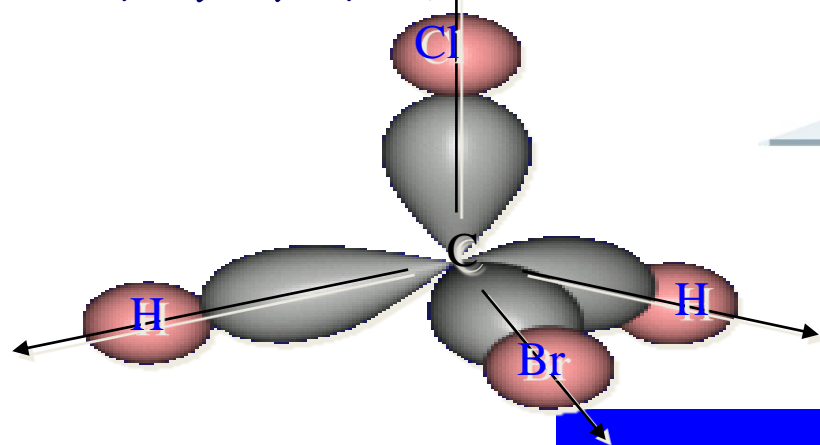
根据分子的**对称因素**来判断分子是否具有手性

对称面、对称中心等对称因素

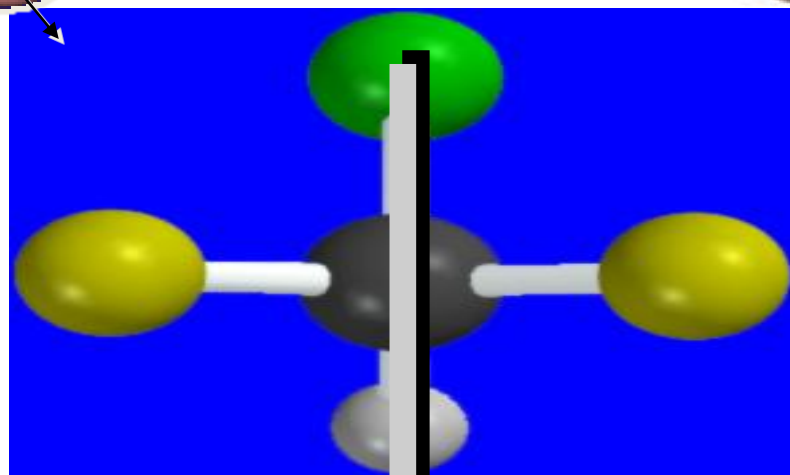
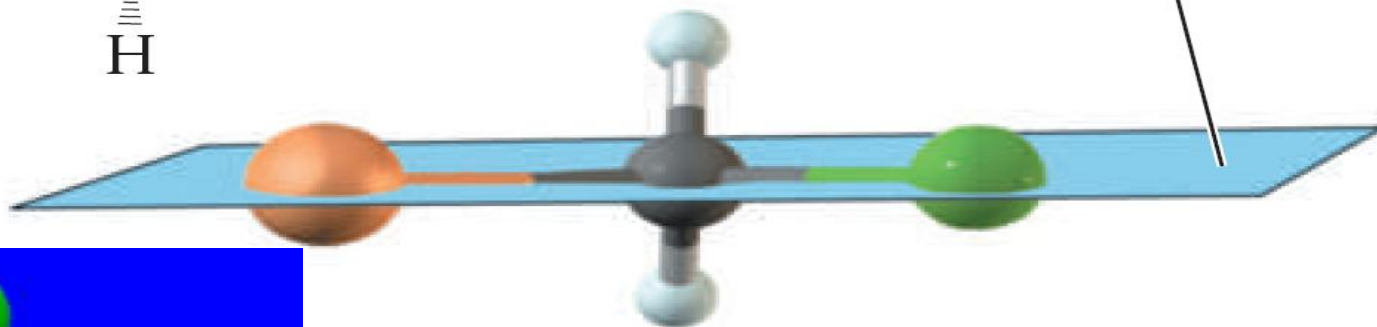


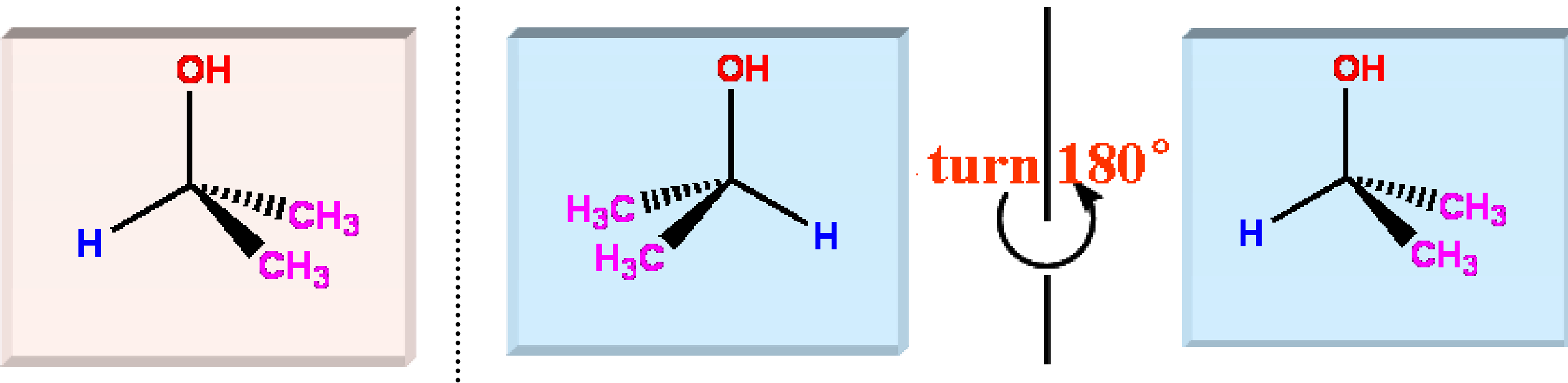
a. 对称面

分子中有一平面将分子一分两半，两部分互为镜像关系，该平面称为对称面。



Plane of symmetry



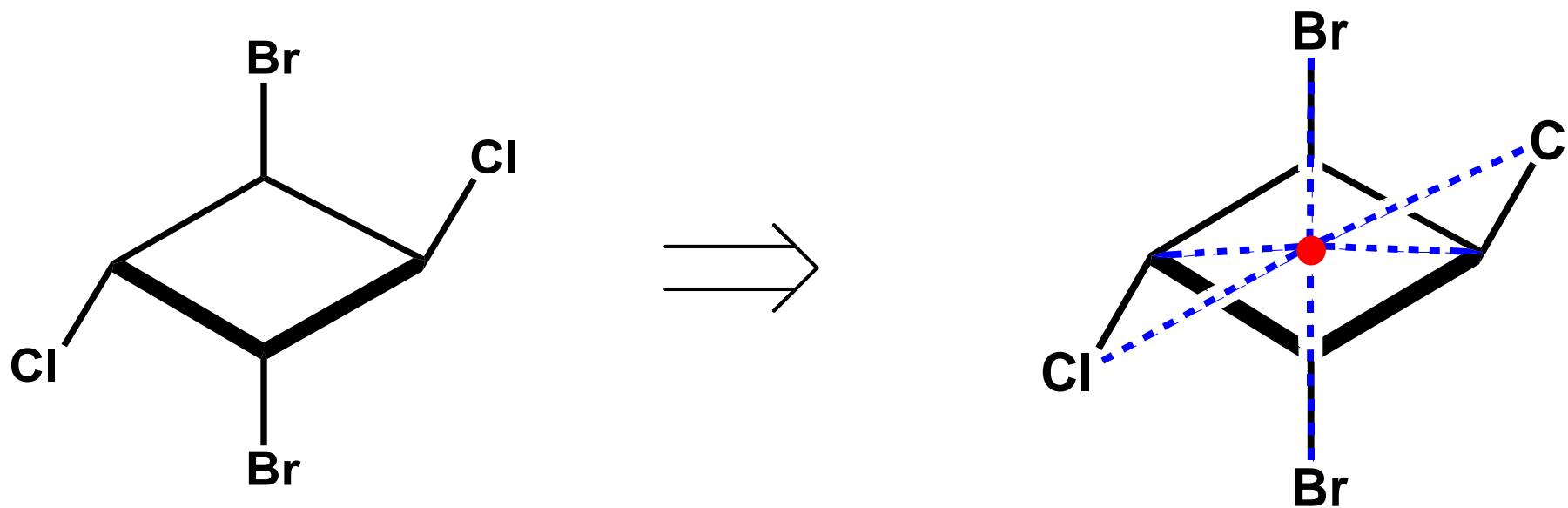


结论：如果分子中存在对称面，那么该分子的镜像可以与实物重合。



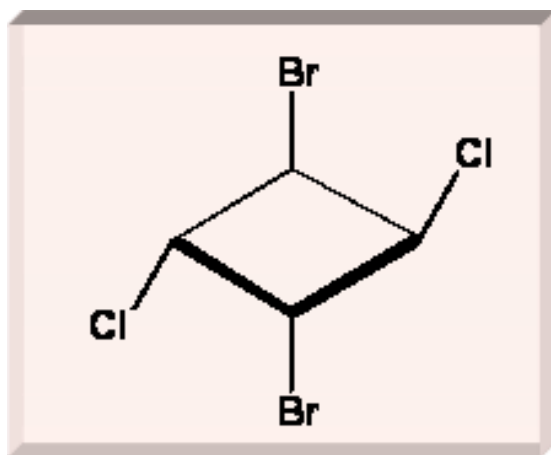
b. 对称中心

在分子中可找到**某一个点**，通过该点任意向两端作射线，距离该点相等的距离有相同的原子或基团，则该点称为该分子的对称中心。用*I*表示。

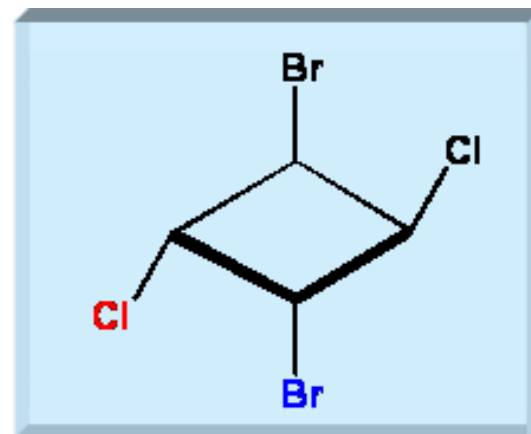
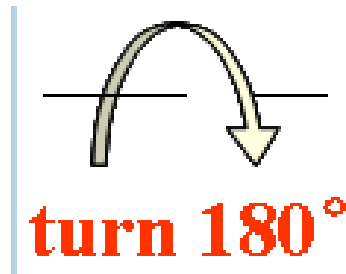
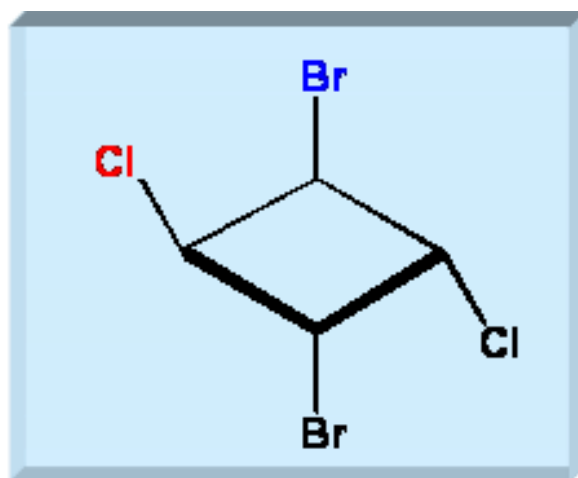




结论：如果分子中存在对称中心，其镜像可与实物重合。



.....



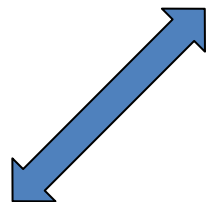


结论:

- a. 有**对称面、对称中心的分子**均可与其镜象重叠， 是非手性分子。
- b. 实物与镜像不能重合的分子是手性分子， 即-不对称的分子。实物与镜像的关系为对映关系。实物与镜像互为对映(异构) 体。
- c. 手性分子产生的条件：既无对称面也无对称中心



分子是否具有手性



分子与它的镜像能否重合



根据分子的对称因素来判断分子是否具有手性



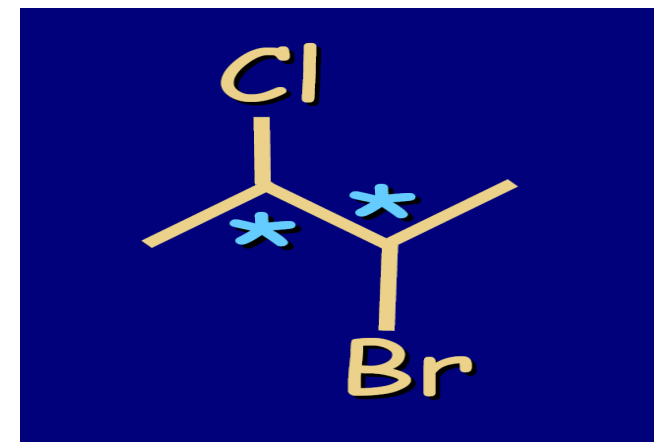
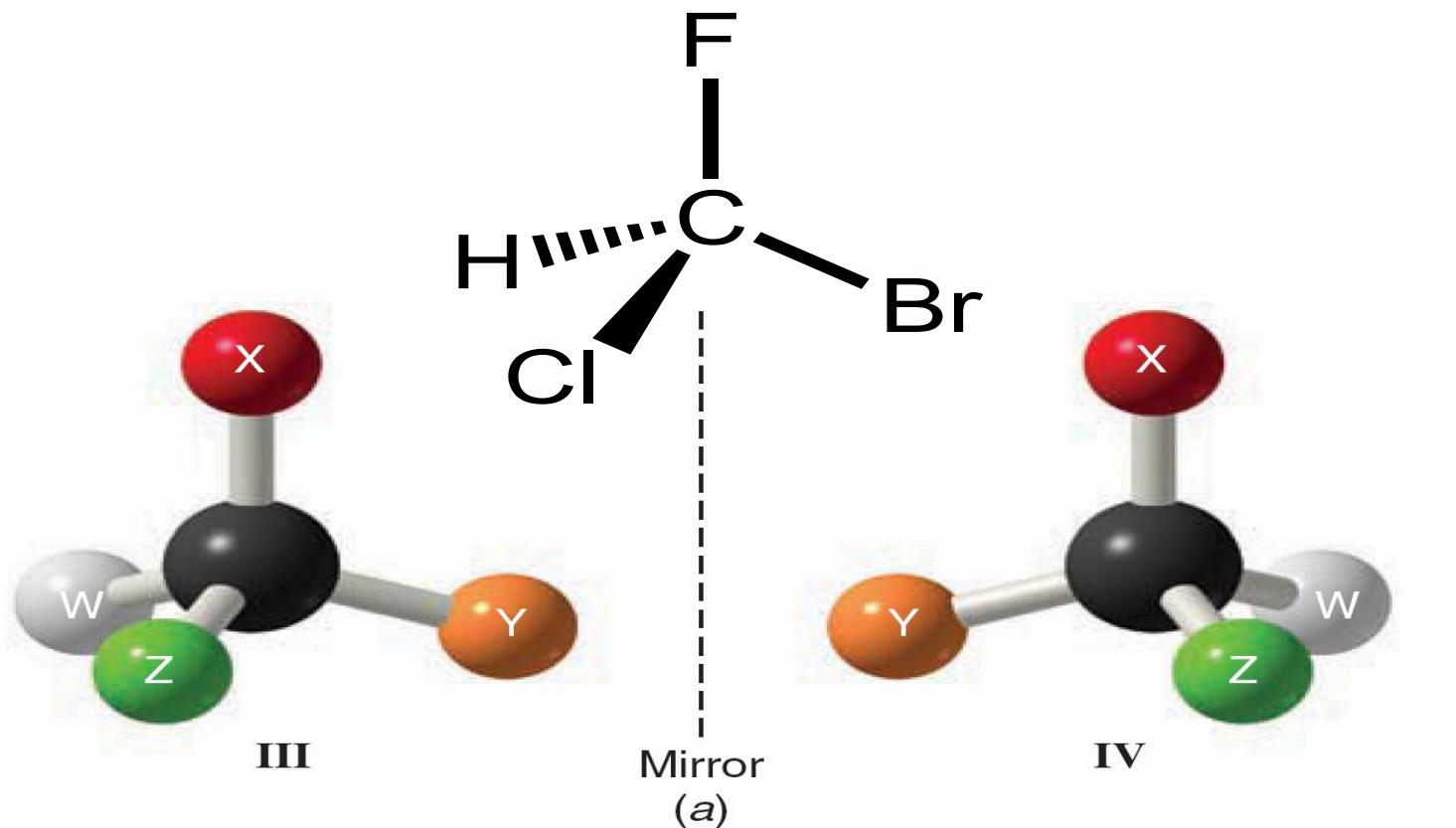
手性碳原子



手性碳原子或不对称碳原子 pg 81

手性碳原子：连有四个不同原子或基团的碳原子

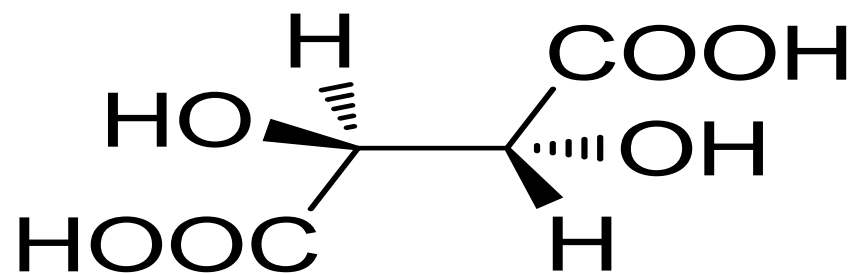
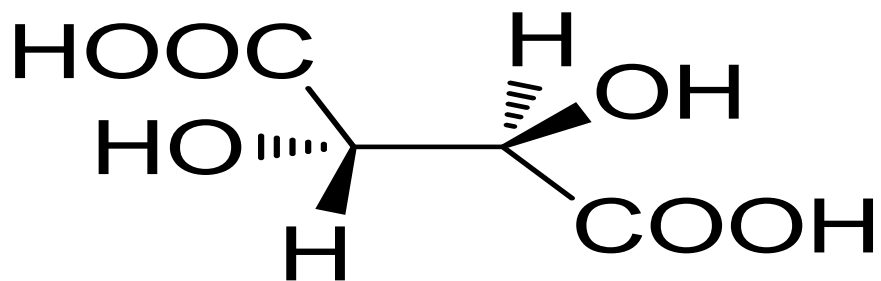
C*



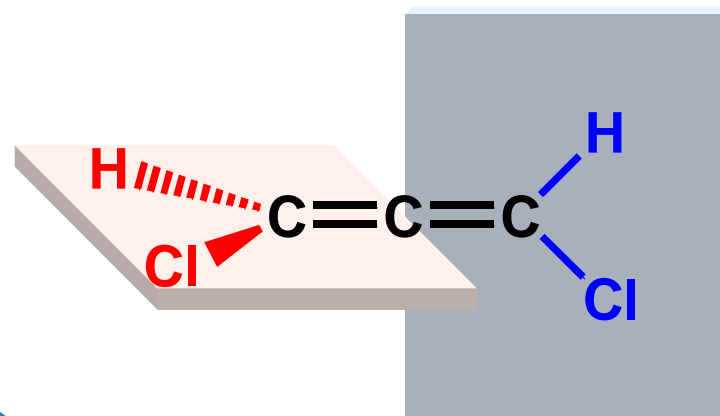
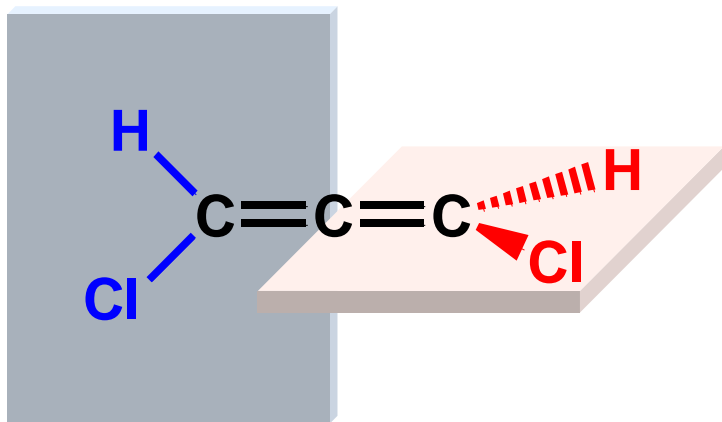
只有一个手性碳原子的分子一定是手性分子



有两个或以上手性碳原子的分子**不一定**是手性分子——如内消旋体。



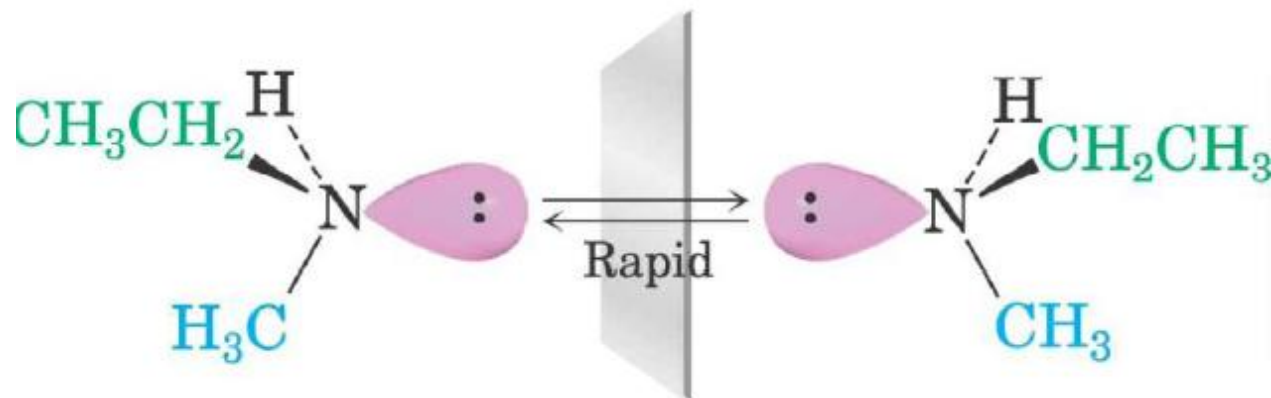
手性分子不一定都有手性碳原子



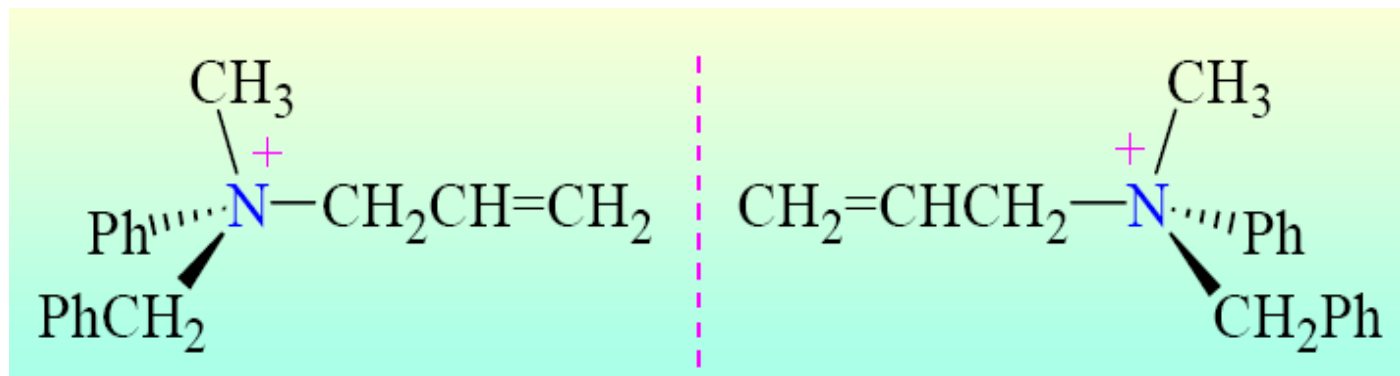


不含手性碳原子的手性分子 (P88)

1. 有手性中心的旋光异构体

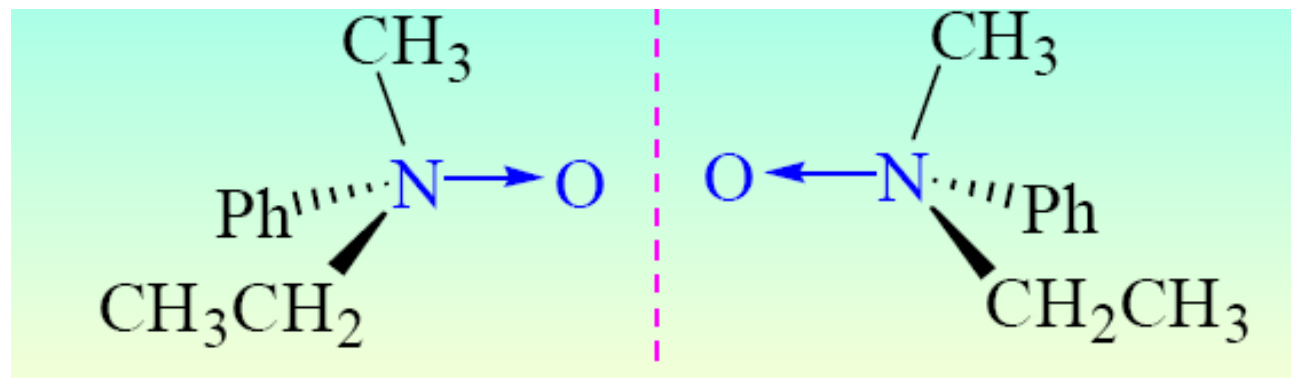


手性季铵盐

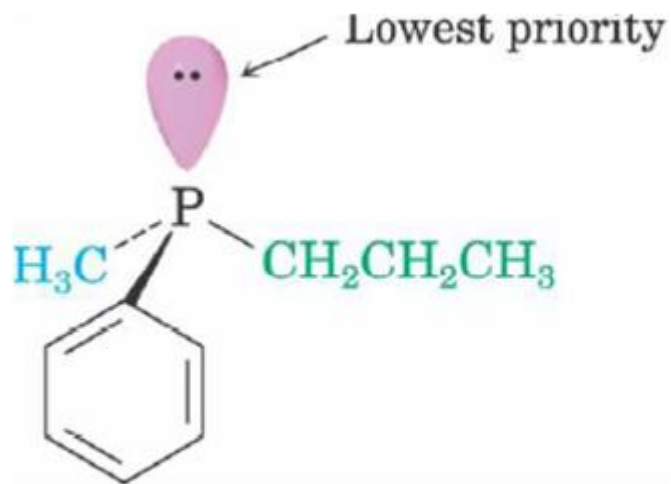




手性氧化叔胺



手性季磷盐

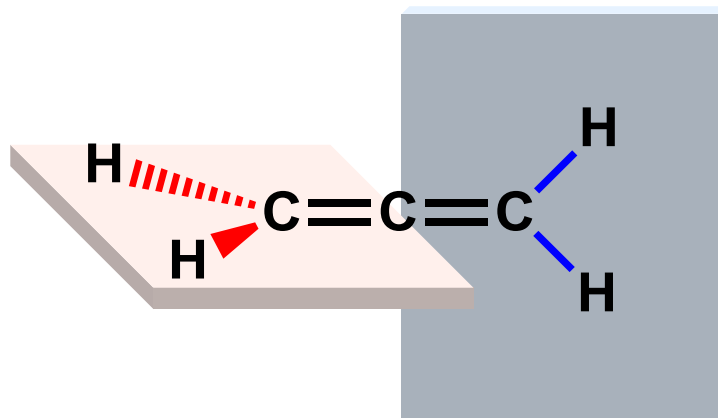
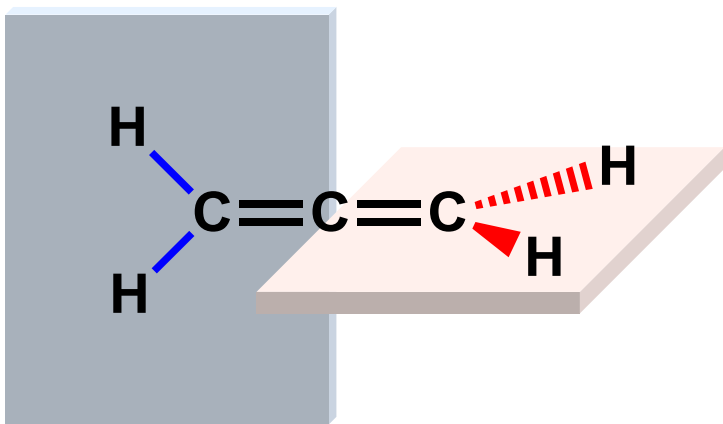
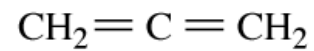
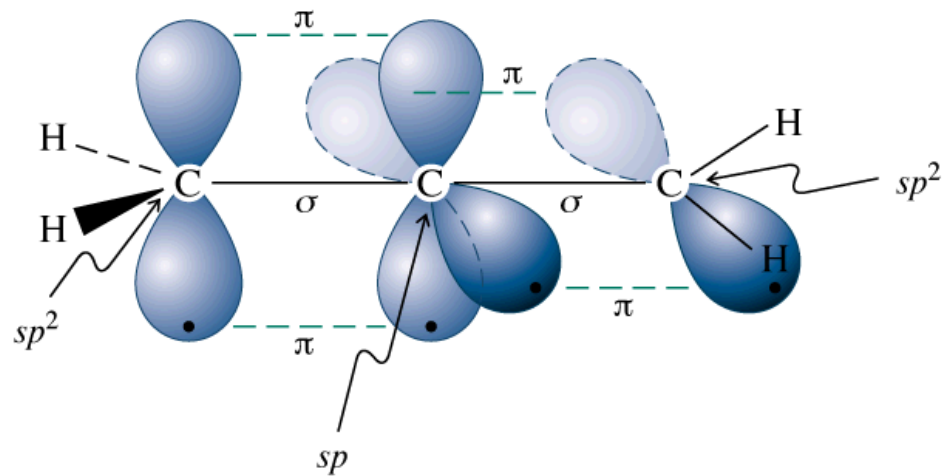


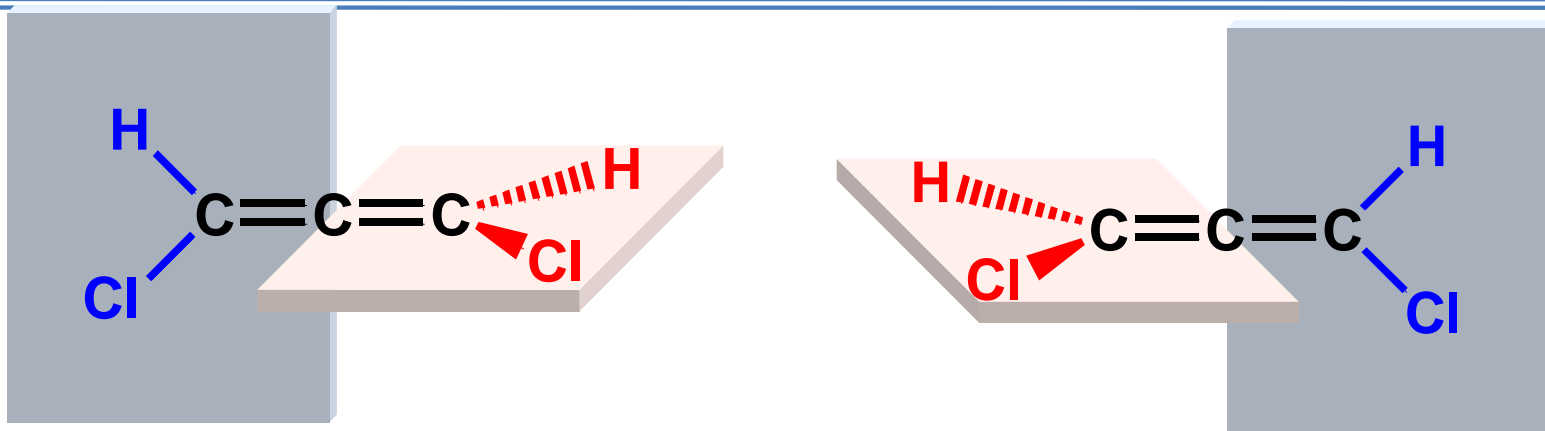


2. 含手性轴的化合物

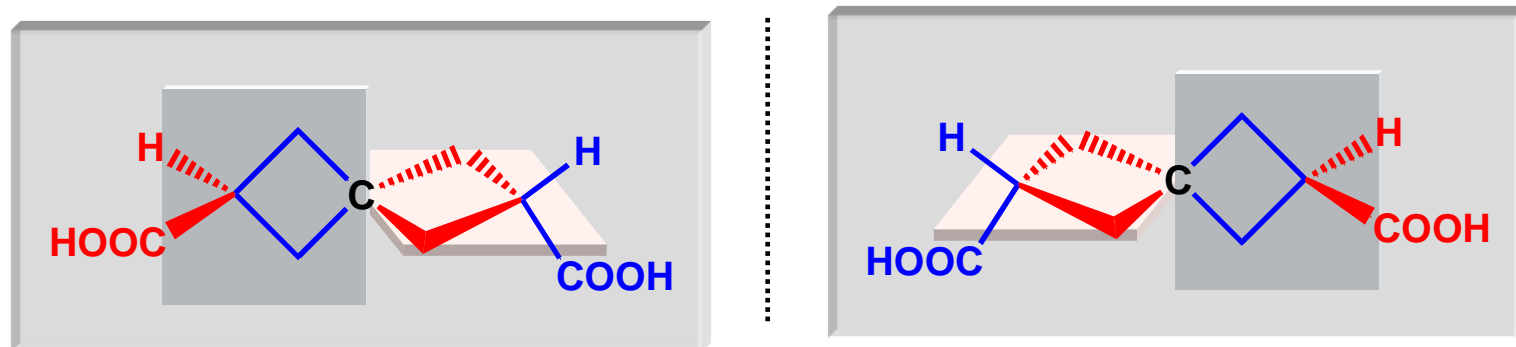
丙二烯型和螺环化合物

□ 联苯型化合物

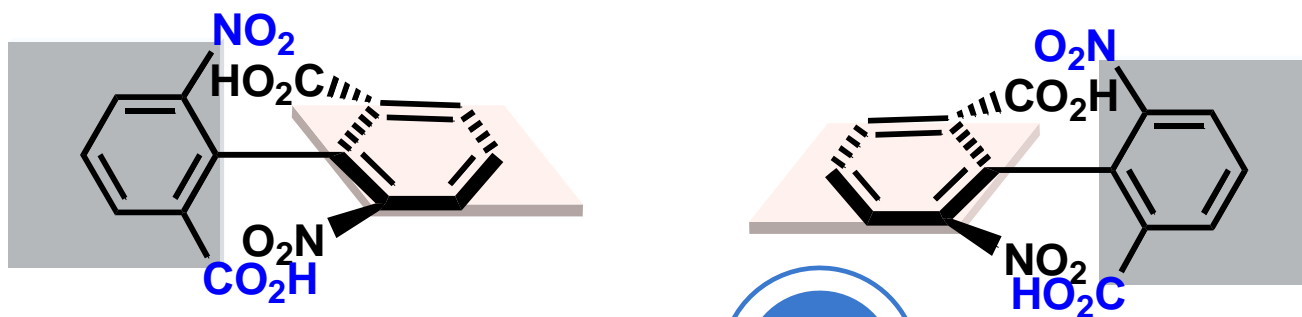




3. 螺环化合物



4. 联苯型





互为镜像与实物关系(称为**对映关系**), 彼此又不能重合的现象称为**手性**。

存在实物和镜像关系, 又不能重叠的一对立体异构体, 互为**对映异构体**。

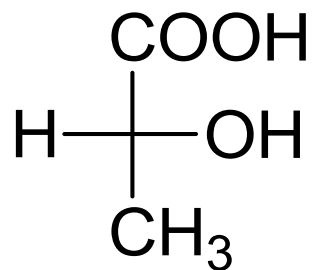


一对对映体具有相同的熔点、沸点、密度, 两者的比旋光度大小相等, 方向相反。



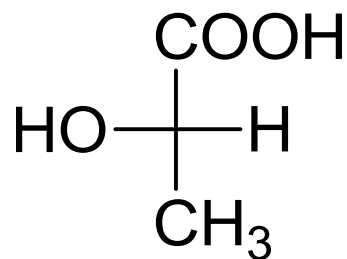
一对对映异构体的等量混合物即为**外消旋体**，用(±)表示。

外消旋体的特点：无旋光现象——对映体旋光抵消。



D-(-)-乳酸

熔点℃: 53



L-(+)-乳酸

53

外消旋乳酸

±-乳酸

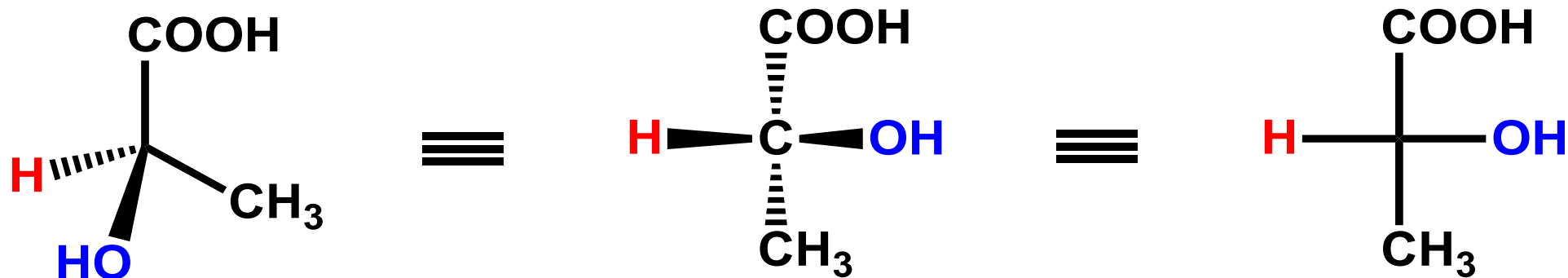
18

熔点、密度、溶解度常有差异，但沸点相同

不同于任意两种物质的混合物，它具有**固定的熔点**，且**熔点范围很窄**



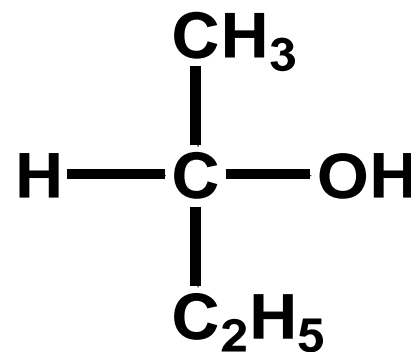
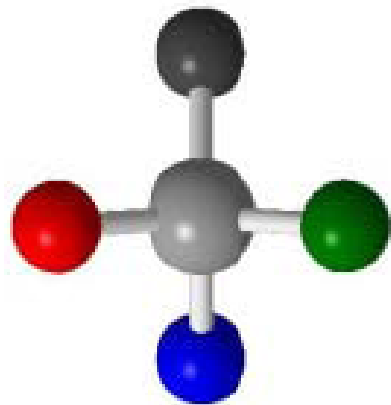
旋光异构的书写--费歇尔投影式



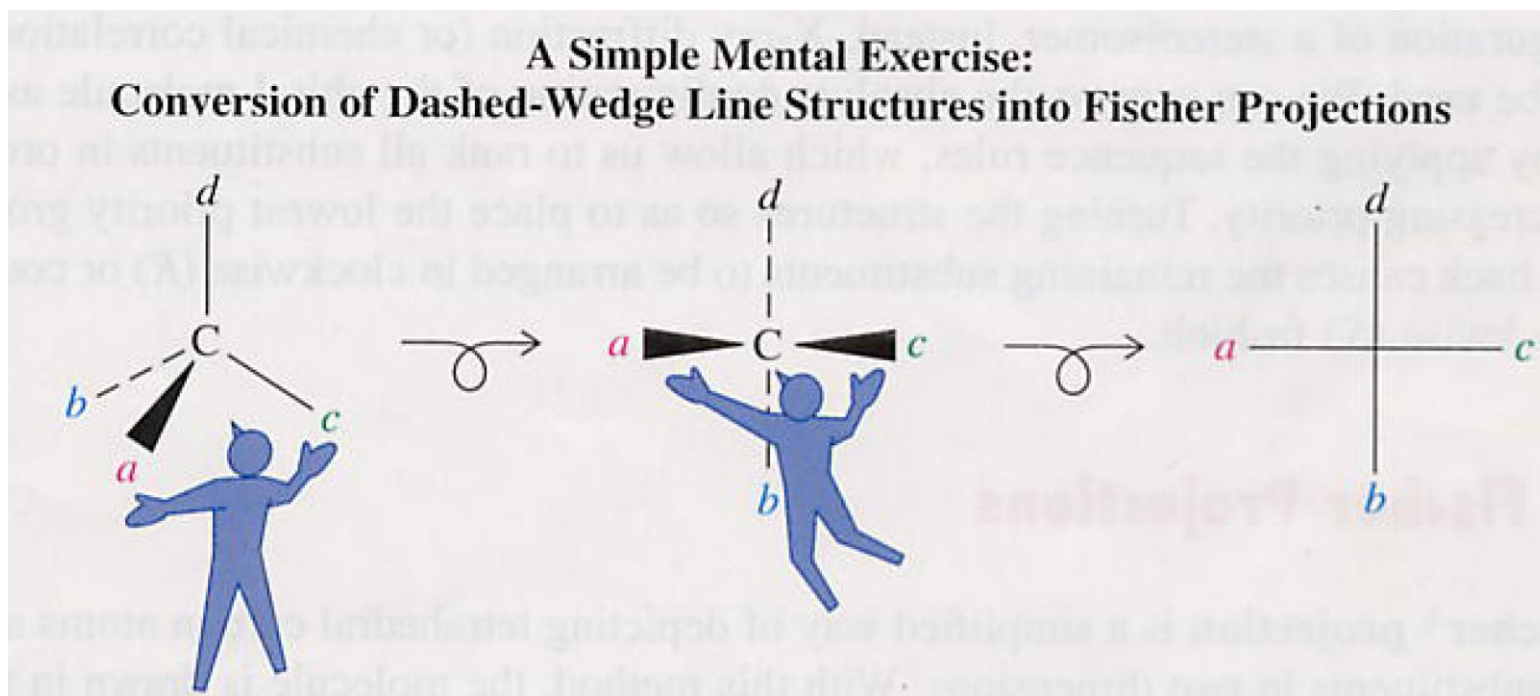
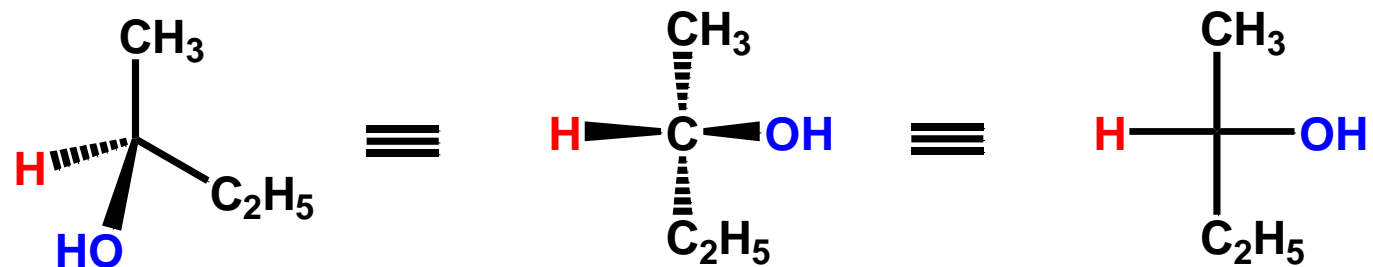
伞形式

Fischer 投影式

十字式



不是立体结构式



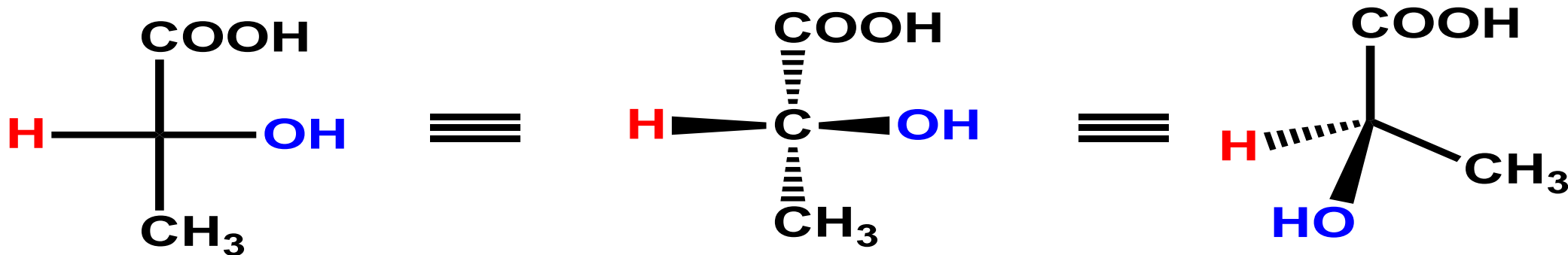
写出OH和 C_2H_5 基团位于横键fisher 投影式。

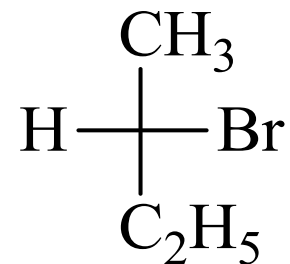
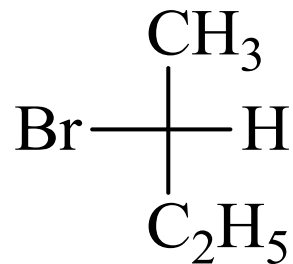
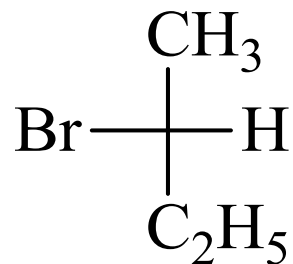
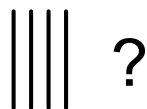
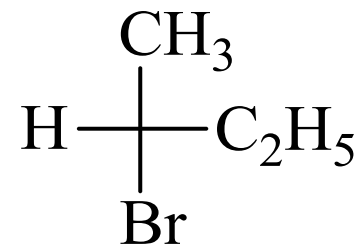
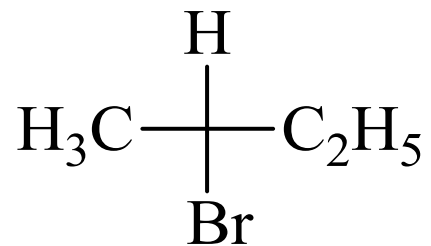
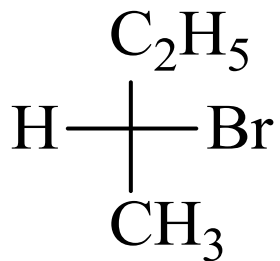


使手性碳原子的四个价键投影在纸平面上必须成为一个方位端正的**十字**，**十字**的交点代表**手性碳**。

一般将**主碳链**放在竖直线上，把命名时**编号最小**的碳原子放在上端。

与手性碳相连**横向**两个键朝前，**竖向**两个键向后（“**横前竖后**”）







在按照规定书写的同时，还应注意以下几点：(P83-84)

1、投影式不能离开纸面翻180°，这会改变分子的构型。



横前竖后

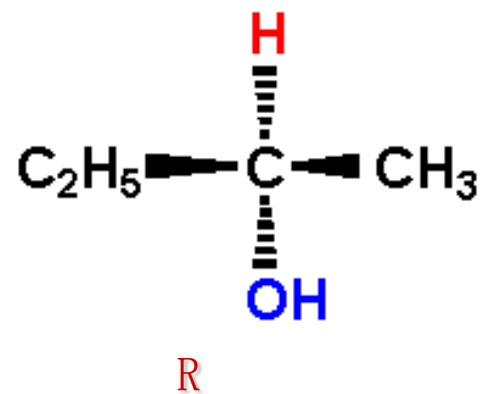
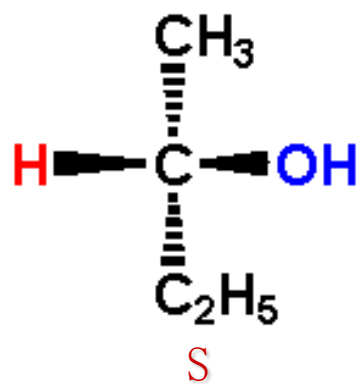




2、投影式不能在纸上转动90°，会改变分子的构型。



横前竖后

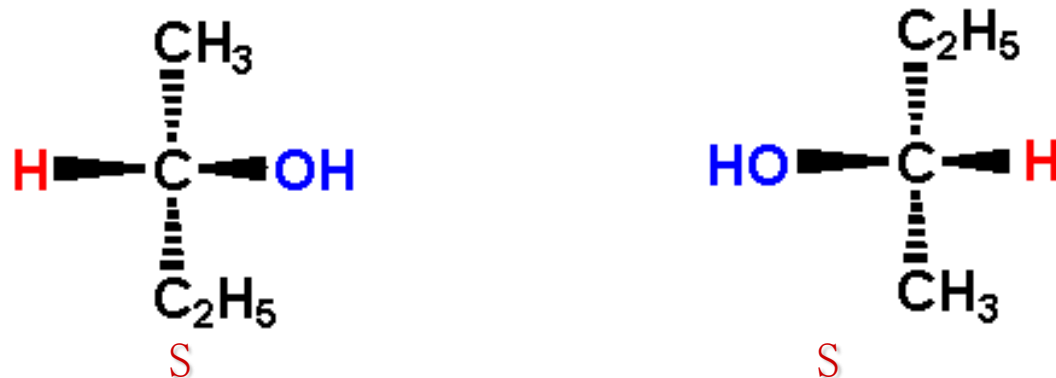




3、投影式在纸面上转动180°，构型不变。

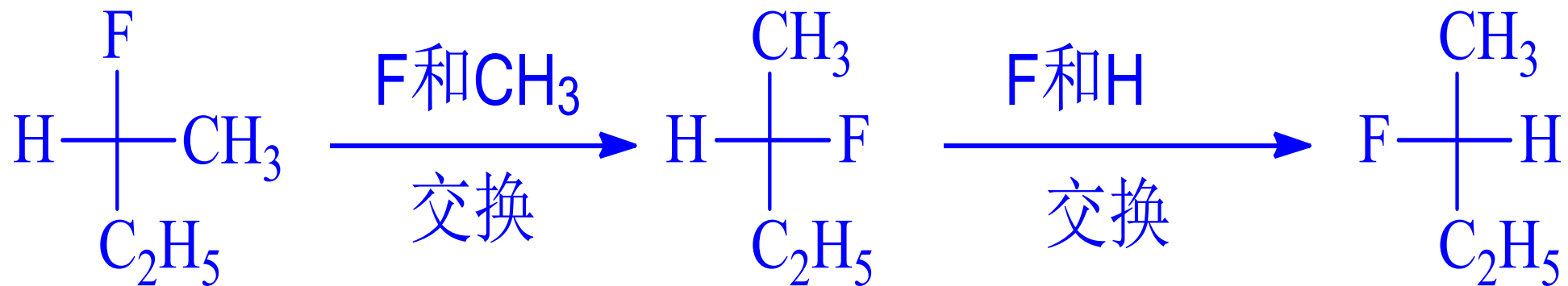


横前竖后



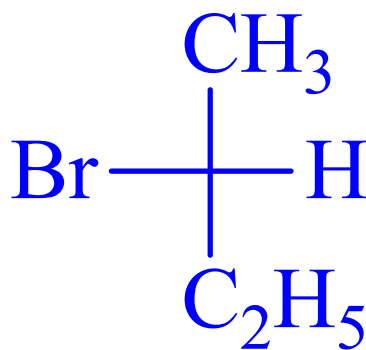
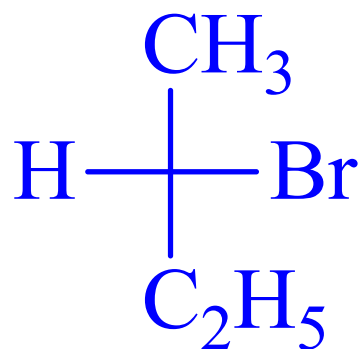
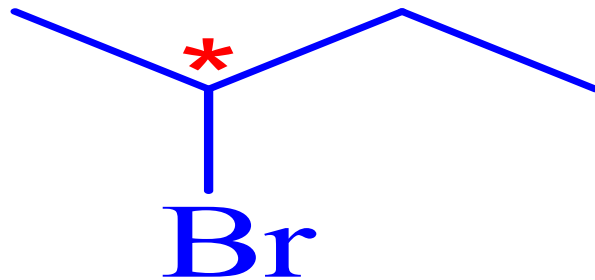


4. 基团不能进行奇数次交换，可以进行偶数次交换



构型改变

二次交换后
构型不变

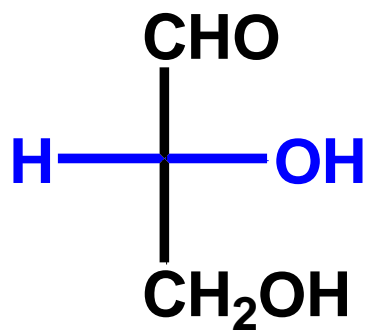




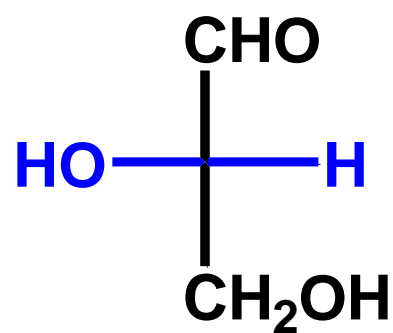
旋光异构的标记

1. D / L标记法——手性碳的相对构型 (P84)

基准物

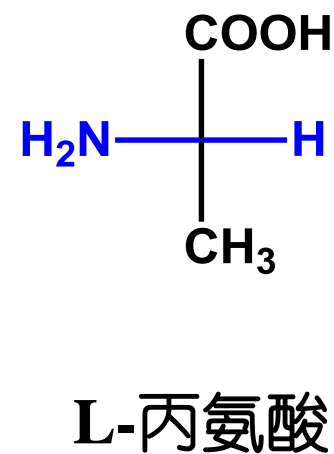
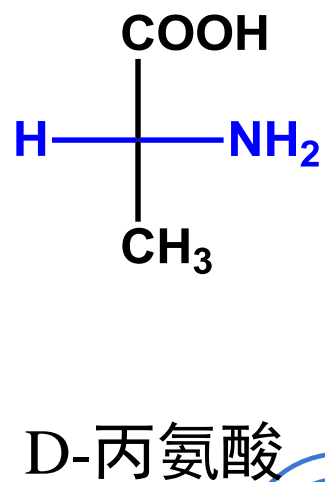
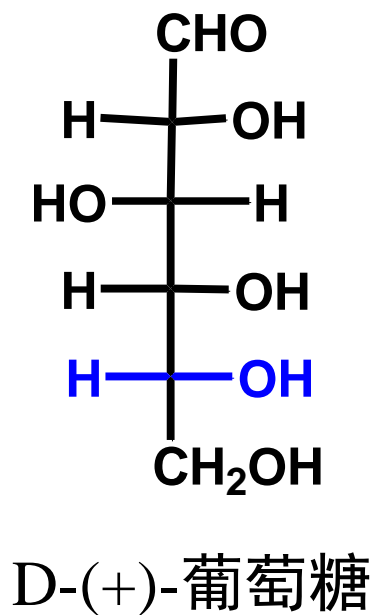
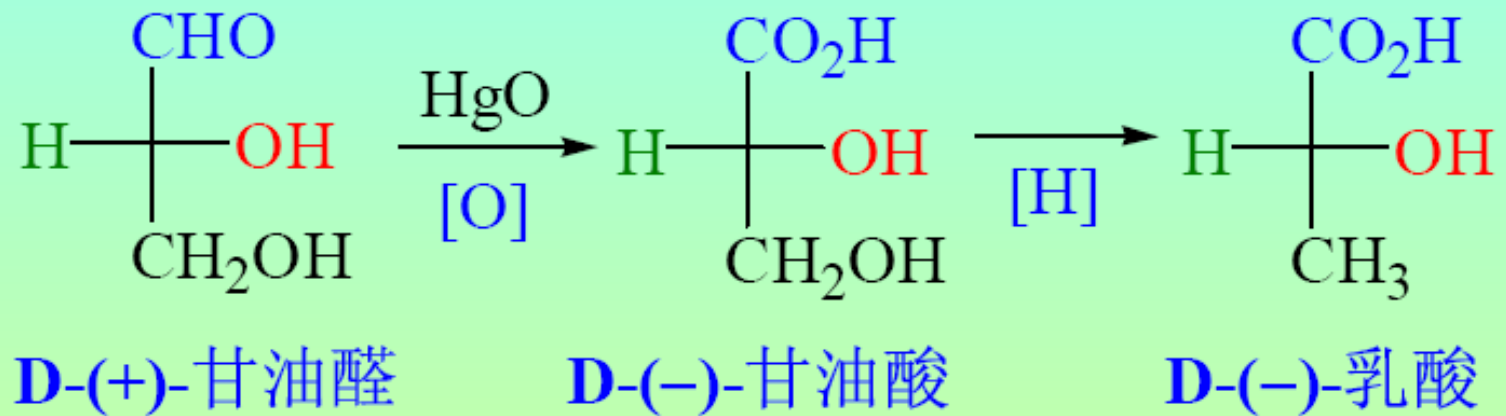


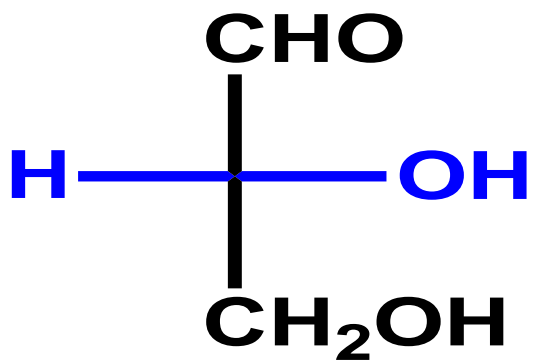
D-(+)-甘油醛



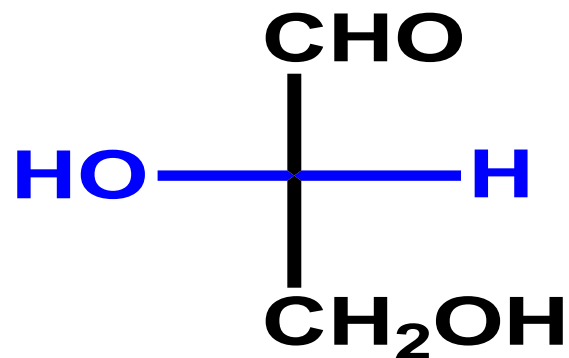
L-(-)-甘油醛

在标准的Fisher投影式中，手性碳原子横键上较大基团在右侧为D构型，较大基团在左侧为L构型

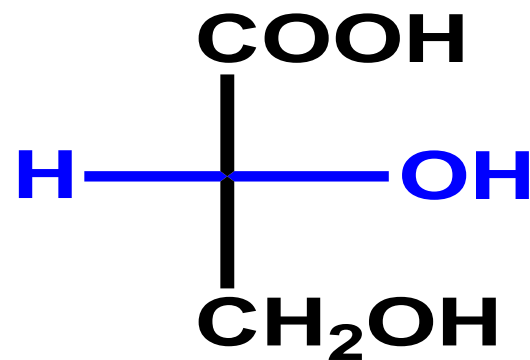




D-(+)-甘油醛



L-(-)-甘油醛



D-(-)-甘油酸

注意：D/L构型和旋光的方向并没有对应关系。

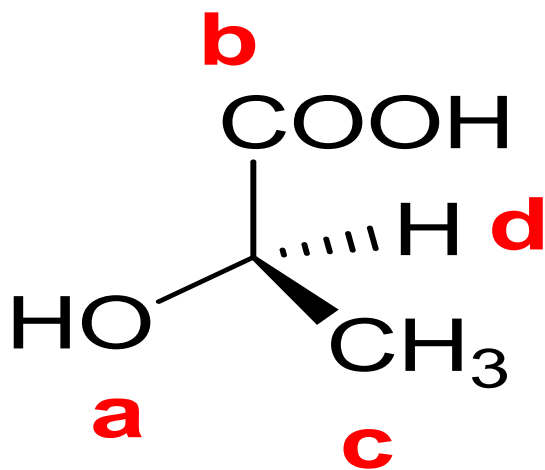


旋光仪测定



2、R/S 命名法

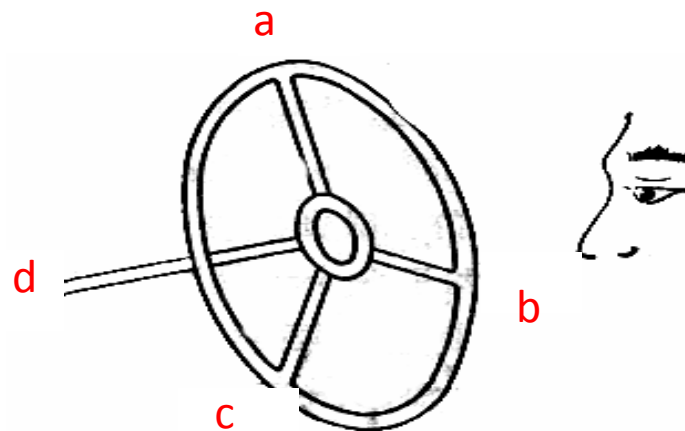
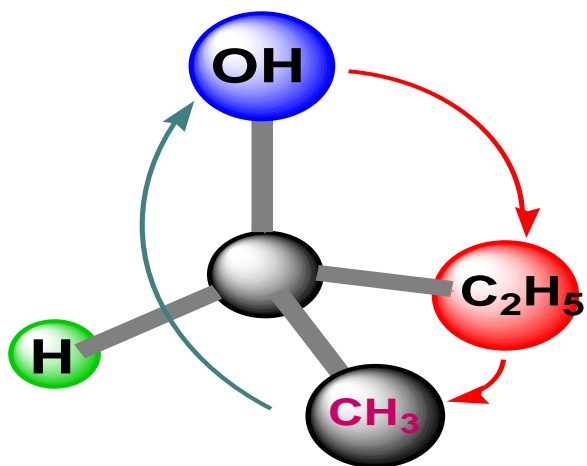
1. 根据**次序规则**，确定手性碳原子相连的四个不同基团的**大小顺序**。
2. 将最小基团远离视线。
3. 剩余三个基团**由大到小**若为顺时针排列，则为**R-构型**；若为逆时针排列，则为**S-构型**。



R-2-羟基丙酸

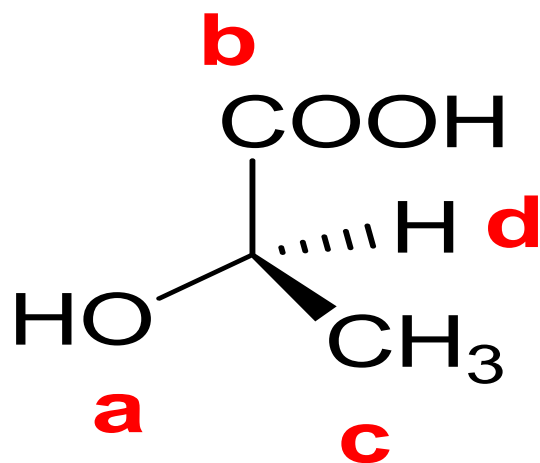


把最小的基团放在方向盘的连杆上，其它三个基团就在方向盘上。

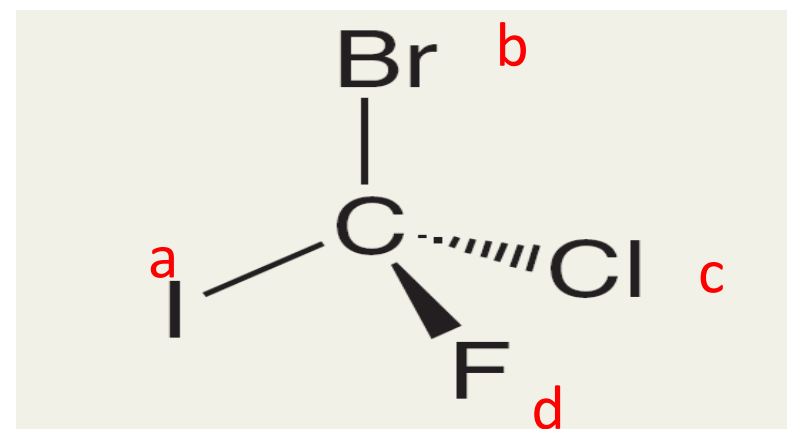




手模型法，一只手就表示一个手性碳(C*)，手腕表示和手性碳直接相连的**最小基团**，拇指、食指、中指伸出时，互成直角，依次表示为大、中、小基团。



R-2-羟基丙酸



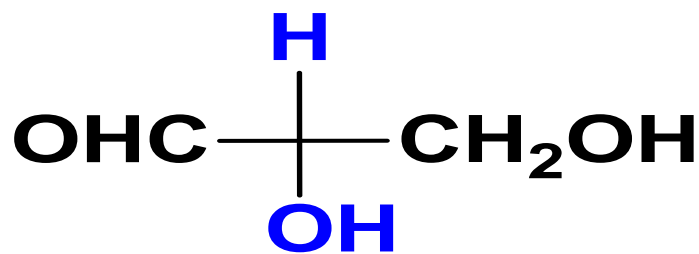
(S)



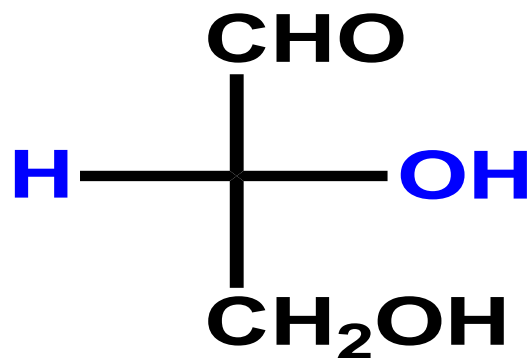
构型 (R、S) 的快捷判定法

当**最小基团在竖向**时，其它三个基团的优先次序按**顺时针排列的**，**则为R型**，如按**逆时针排列的**，则为S型。

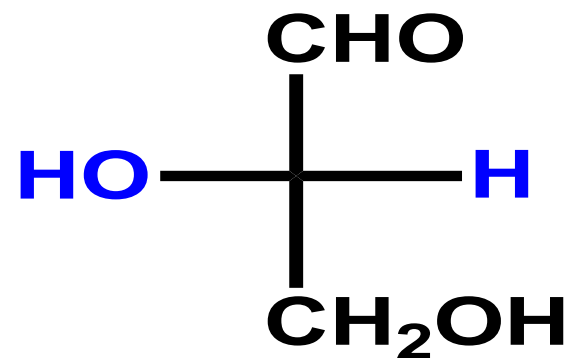
当**最小（优先）基团在横向位置**时，其它三个基团优先顺序按**顺时针排列的**，则为**S型**，如按**逆时针排列的**，则为**R型**



R型



(R)-甘油醛



(S)-甘油醛

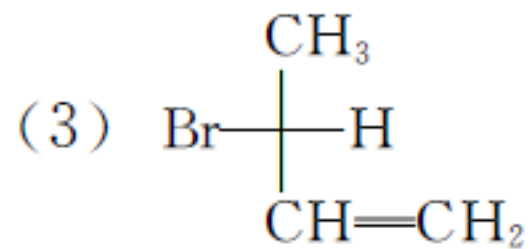
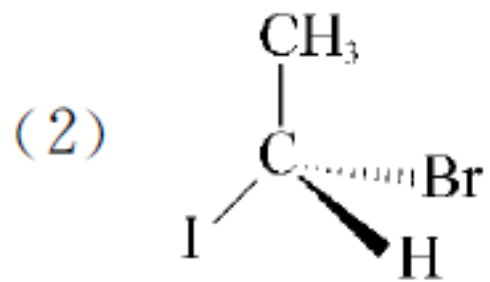
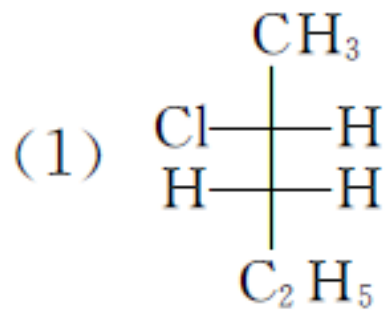


D, L标记的是相对构型， R, S标记的是绝对构型

注意：

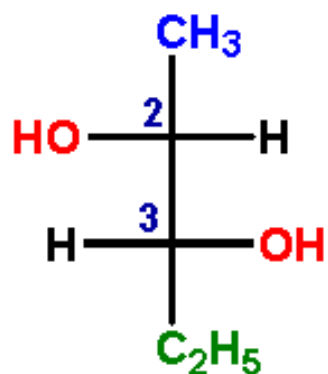
无论是D, L标记， 还是R, S标记方法， 都不能通过其标记的构型来判断旋光方向。因为旋光方向是化合物的固有性质， 而对化合物的构型标记只是人为的规定。

目前从一个化合物的构型还无法准确地判断其旋光方向， 还是依靠测定。



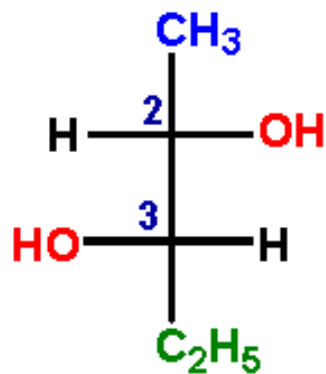


含两个不相同的手性碳原子(P86)



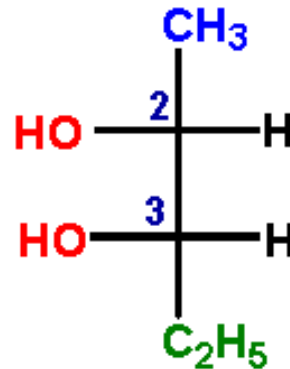
I

(2R, 3R)



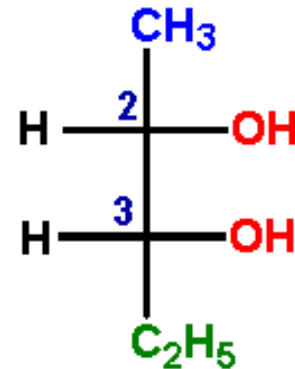
II

(2S, 3S)



III

(2R, 3S)



IV

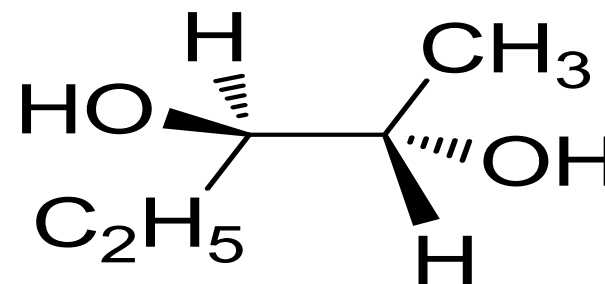
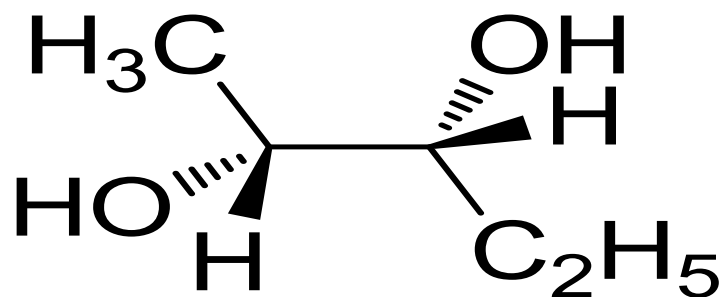
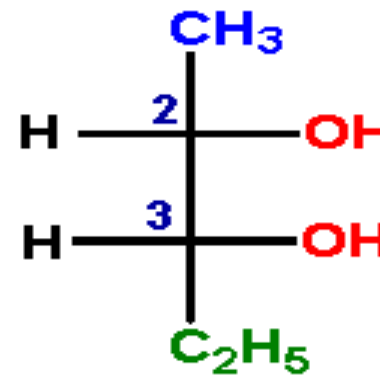
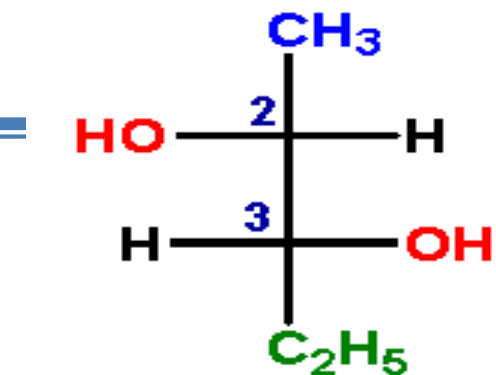
(2S, 3R)

对映异构体

对映异构体

非对映异构体:

非实物与镜像的旋光异构体



非实物与镜像的关系，也不能重合。

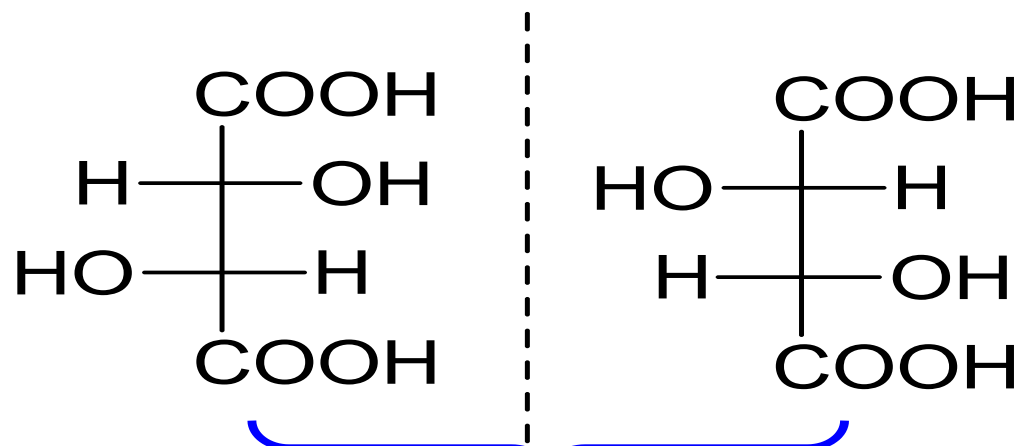
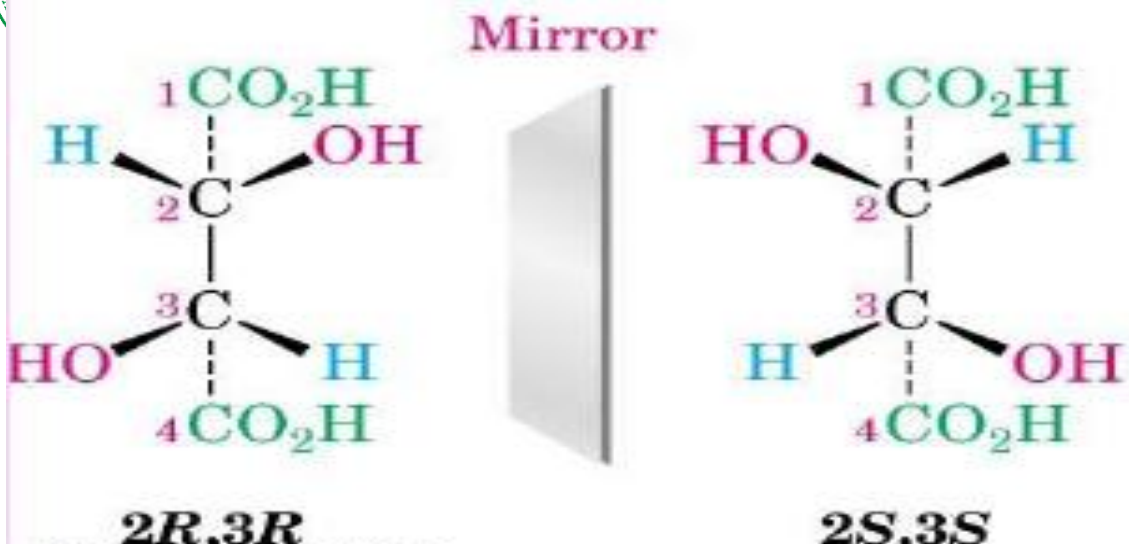
非对映异构体

构造相同，只是手性碳原子的构型不完全相同

熔点、沸点、溶解度、密度、折光率不同。旋光方向可能相同，可能相反

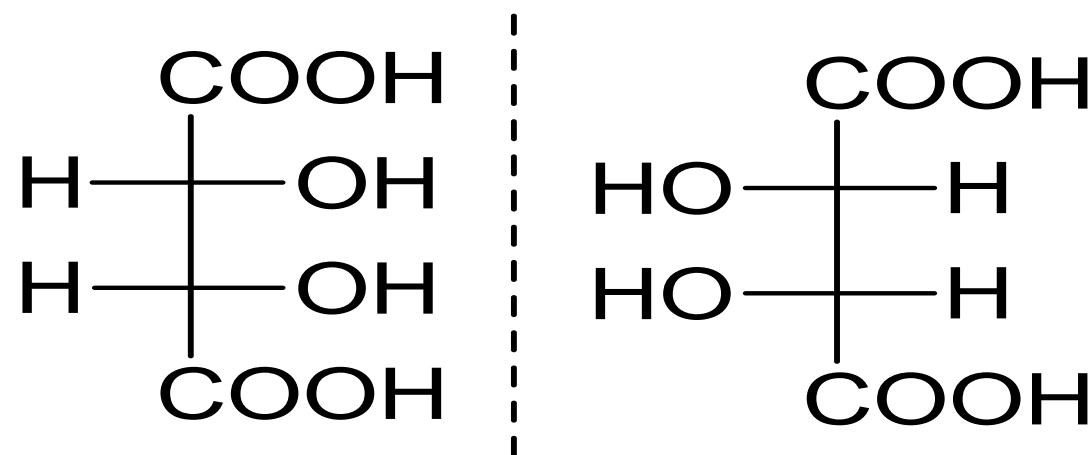
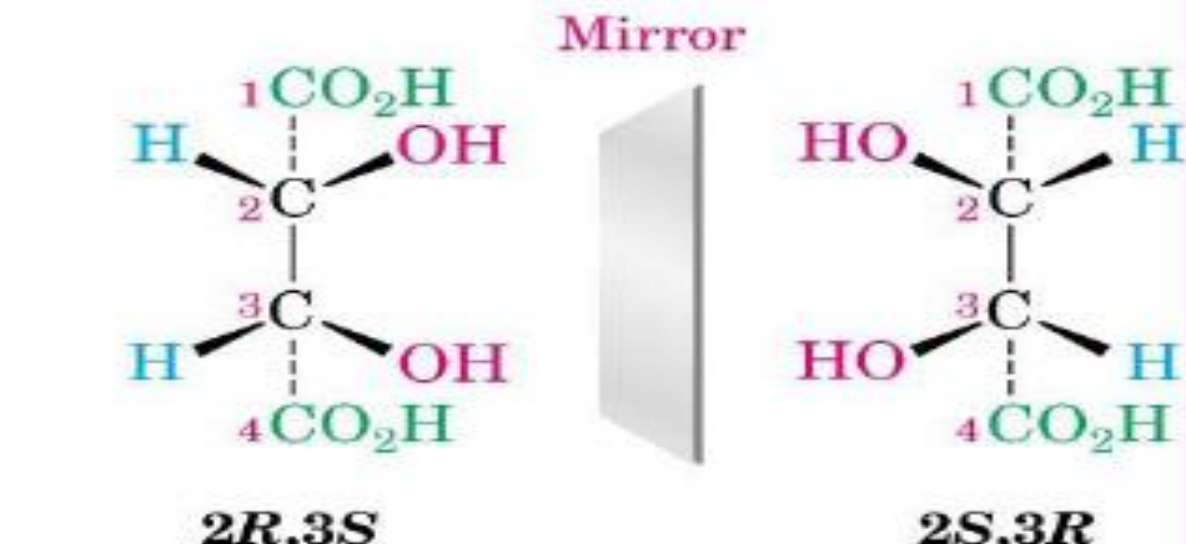


含两个相同的手性碳原子



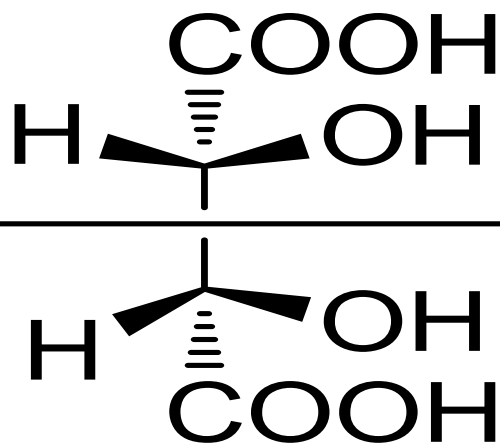
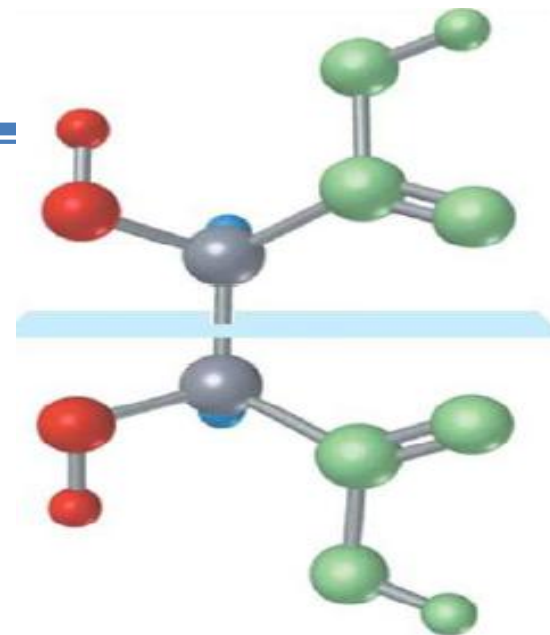
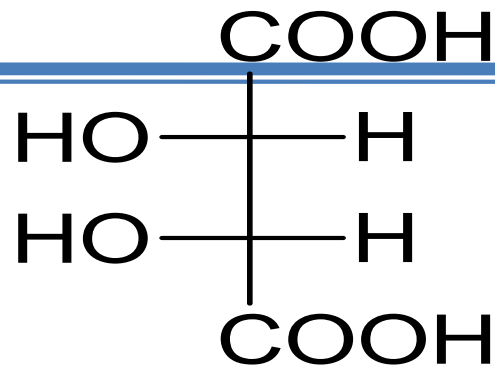
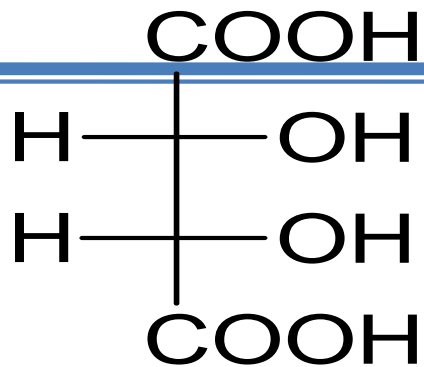
对映异构体

外消旋体



同一构型,

同一化合物



对称分子，没有手性

(2R,3S)

内消旋体：由于分子内有相同的手性碳原子，旋光性在分子内部抵消的无光活性的异构体。



内消旋体与外消旋体的区别

内消旋体

纯化合物

没有旋光性

不能拆分

外消旋体

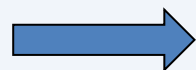
两种物质的混合物

没有旋光性

拆分成为两个旋光异构体



含一个手性碳
的化合物



(互为对映异构体)

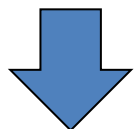
两个旋光异构体

含2个手性碳
的化合物



(2对对映异构体)

四个旋光异构体



含n个手性碳
的化合物



(2^{n-1} 对对映异构体)

2^n 个旋光异构体

当有相同手性碳原子，异构体数目减少



对映异构体 (enantiomer) : 互为实体和镜像又不能重合的分子互称为对映体。分子有一个且最多只有一个与之对映的异构体。

非对映异构体 (diastereomer) : 不成镜像关系的旋光异构体成为非对映体

外消旋体 (racemate) : 一对对映体等量混合得到旋光度为零的组成物。

内消旋体 (mesomer) 由于分子内有相同的手性碳原子，旋光性在分子内部抵消的无光活性的分子



◆ 对映体过量和非对映体过量

Enantiomer excess

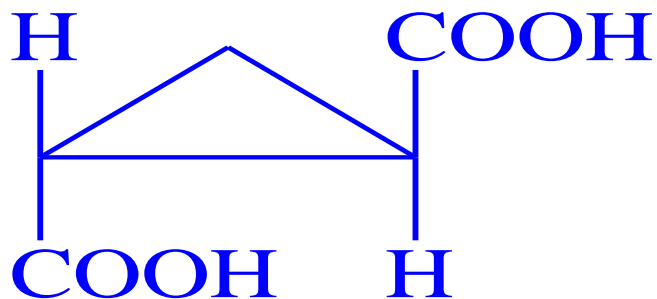
$$ee \% = \frac{[S] - [R]}{[S] + [R]} \times 100\%$$

Diastereomer excess

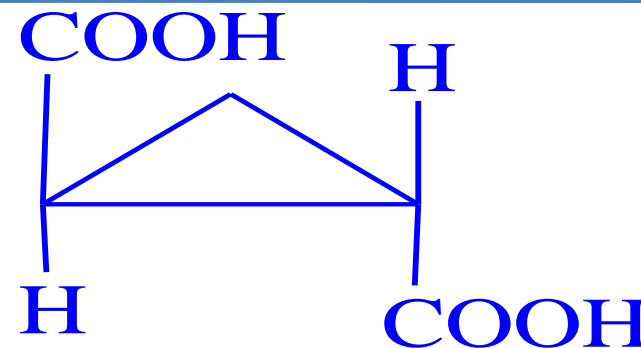
$$de \% = \frac{[S,S] - [S,R]}{[S,S] + [S,R]} \times 100\%$$



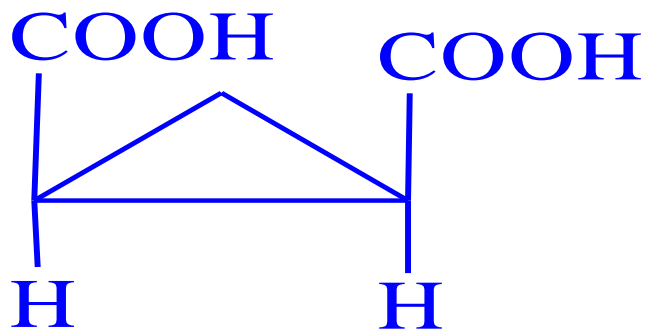
环状化合物的旋光异构



(1R,2R)-1,2-环丙烷二甲酸



(1S,2S)-1,2-环丙烷二甲酸

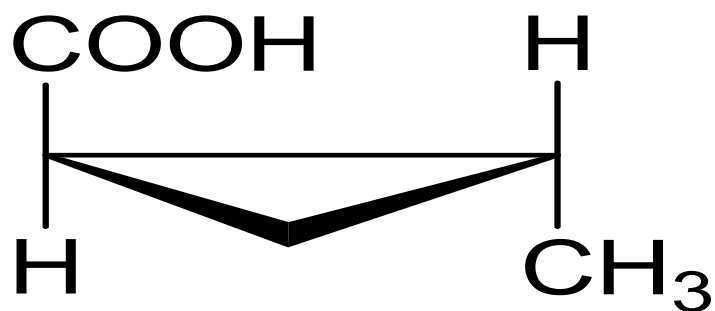


该顺式化合物与上面的两个反式异构体互为非对映异构体。

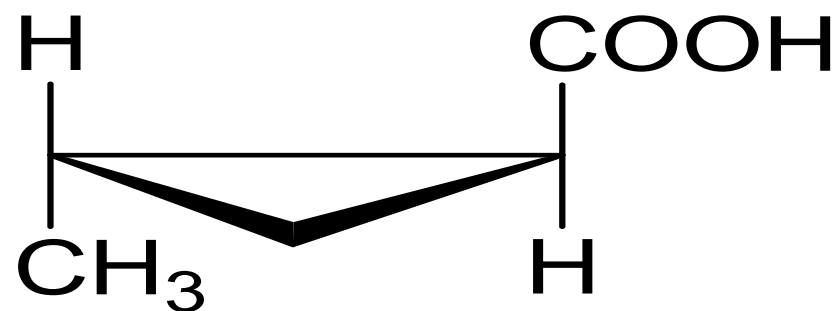


含有两个不相同手性碳原子的环丙烷

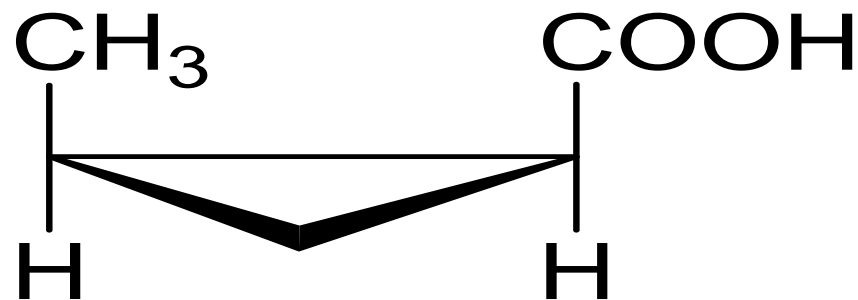
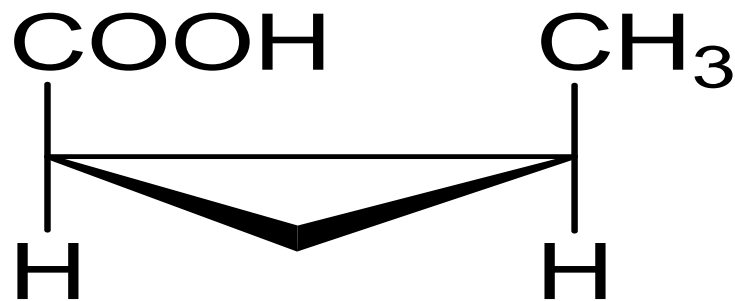
四个立体异构体



(1R,2S)

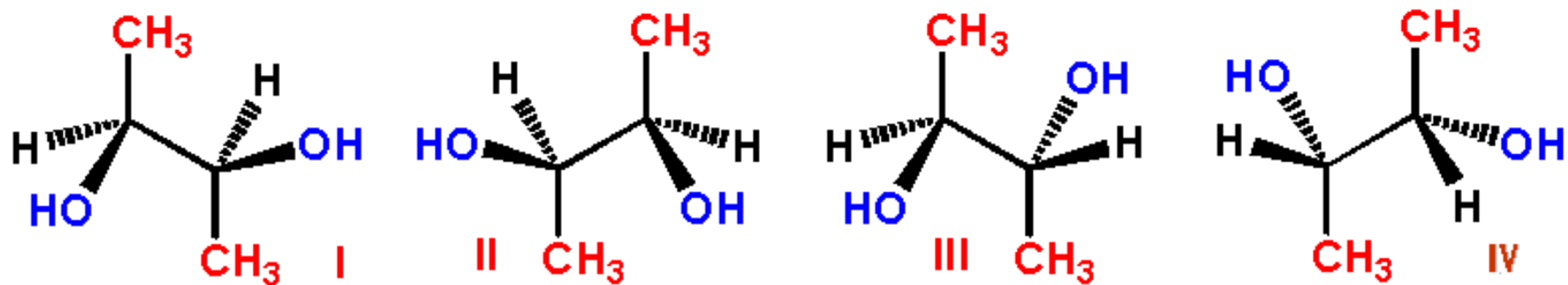


(1S,2R)





指出下列异构体间的关系

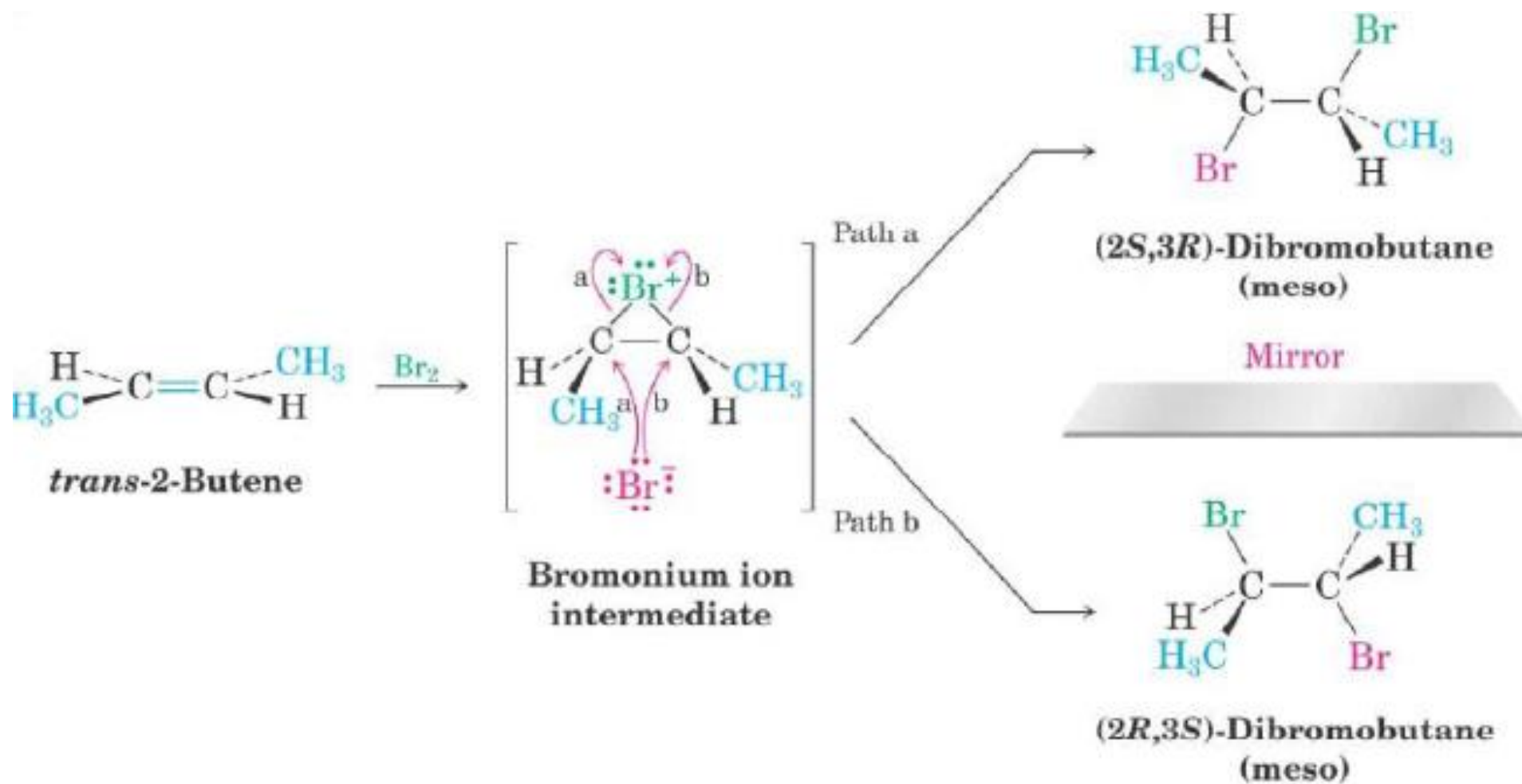


I 与 II 互为对映异构体。

III 是内消旋体



卤素对烯烃的加成机理-卤鎓离子历程证明





习题

4、(2)(3)

5、(3)(5)

8

结束！