



第三章 对映异构

孙宏枚

苏州大学 材料与化学化工学部





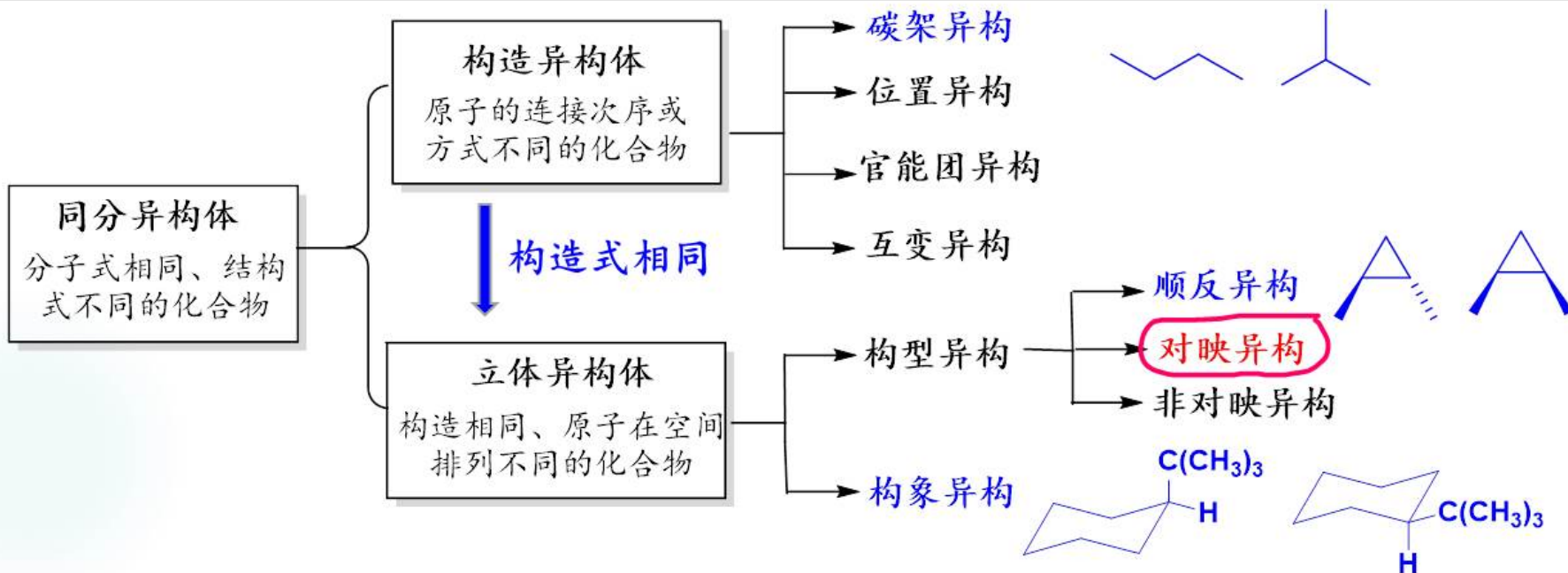
- 3.1 手性和对映异构现象
- 3.2 平面偏振光和物质的旋光性
- 3.3 对映异构现象和分子结构的关系
- 3.4 含有一个手性碳原子的化合物的对映异构
- 3.5 含有两个手性碳原子的化合物的对映异构
- 3.6 环状化合物的立体异构
- 3.7 不含手性碳原子的化合物的对映异构
- 3.8 外消旋化和外消旋体的拆分
- 3.9 对映体组成的测定及手性化合物的合成

本章有一个微课录像：

- (1) 对映异构现象和R/S构型标记

3. 对映异构

3.1 手性和对映异构现象



如果两个分子的构造式相同，但构型互呈镜像对映关系，相似但不能重叠，这种异构现象即为**对映异构现象**（**enantiomerism**）；这两个分子互为**对映体异构体**（**enantiomers**）。



3. 对映异构

3.1 手性和对映异构现象

生活常识：镜前的人是真实存在的，镜中的像是虚拟的。



注意：
只针对同一平面内不能重叠！

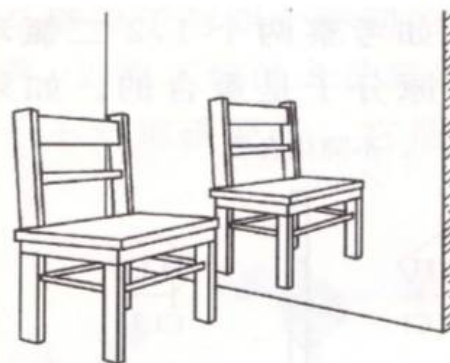
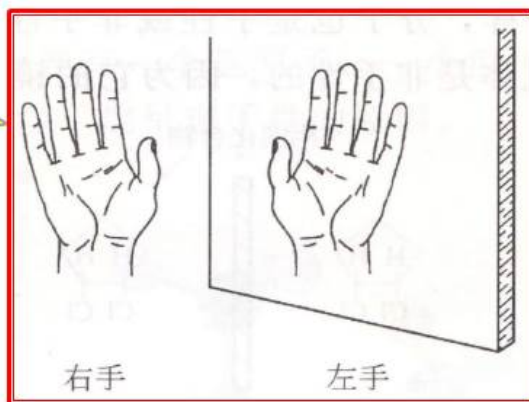
此外，即使镜像是真实的，但“你与你的镜像在同一平面是不可重叠的”。

3. 对映异构

3.1 手性和对映异构现象

手性 (chirality): 人们将一种物质不能与其镜像重合的特征称为~, 也称手征性。

↓
在同一平面内
不可重叠



同一平面
内可重叠

➤ 椅子与镜中的镜像看起来完全一样, 这类物质特征称为非手性(achirality)。

注意: 本章中所涉及的“不能重叠”均指“在同一平面是不可重叠的”。
——除非特别说明。

3. 对映异构

3.1 手性和对映异构现象

许多有机化合物具有类似的“镜像”关系。

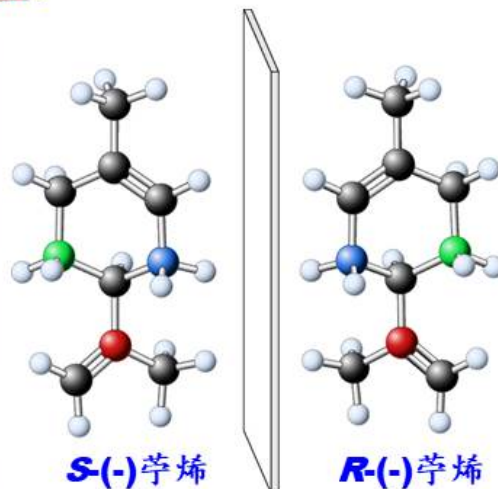
例如，**苧烯**有两个对映异构体，它们来源不同，气味不同，但是互成镜像，并且在**同一平面内不能重叠**：



苧烯



S-(-)苧烯来源



S-(-)苧烯

R-(-)苧烯

镜子

对映异构体

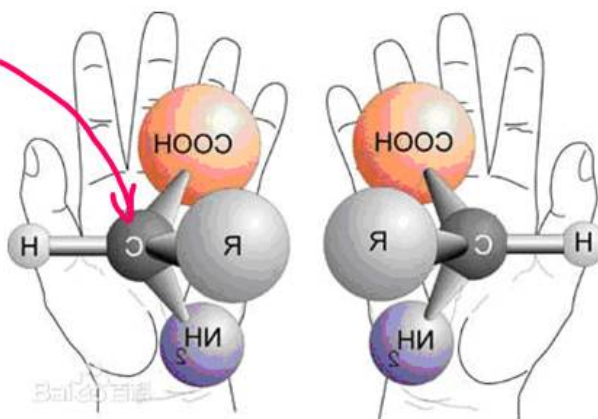
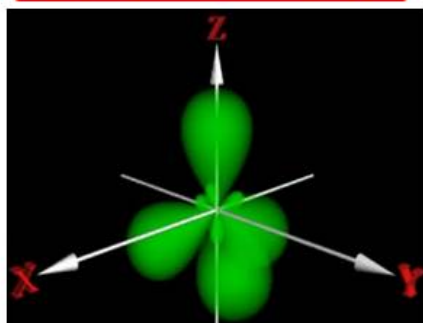


R-(-)苧烯来源

3. 对映异构

3.1 手性和对映异构现象

sp^3 杂化的C原子



- 互为镜像而不能重叠的两个立体异构体，被称为**对映异构体**，简称**对映体**。
其中每一个对映体也称为**手性分子(chiral molecules)**。
- **对映异构现象(enantiomerism)**是由于**原子在空间的不同排列**而引起的。

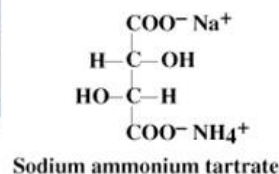
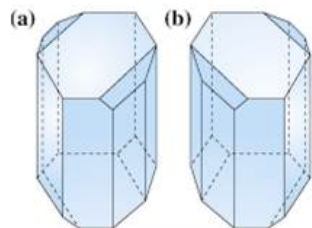
3. 对映异构

3.1 手性和对映异构现象

路易斯·巴斯德(L. Pasteur), 法国微生物学家、化学家, 近代微生物学的奠基人, “巴氏灭菌法”、狂犬疫苗等的发明人。1848年, 他在研究酒石酸钠铵晶体时发现: **右旋**和**左旋**的两种晶形如人的左右手, 非常相似, 但是不能重叠, 并提出这种对映异构现象(enantiomerism)是由于原子在空间的不同排列而引起的, 为对映异构现象的研究奠定了理论基础。



Louis Pasteur
(1822-1895)



Pasteur 旋光仪



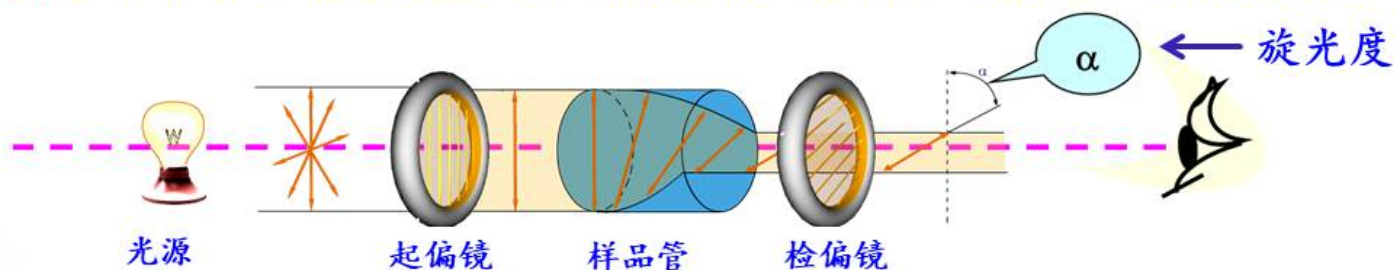
巴斯德研究所

3. 对映异构

2. 平面偏振光和物质的旋光性：物质的旋光性

3.2.1 物质的旋光性

旋光性：手性分子使通过它的平面偏振光的振动平面发生一定角度旋转的性质。



- 旋光性物质使偏振光振动平面旋转的角度叫做旋光度，通常用“ α ”表示。
- 使偏振光右旋的(dextrorotatory)标记为(+)-对映体；左旋的(levorotatory)标记为(-)-对映体。
- **外消旋体：**等量的左旋体和右旋体的混合物，常用“±”来表示。

3. 对映异构

2. 平面偏振光和物质的旋光性：物质的旋光性

- **比旋光度 (specific rotation)**，通常用 $[\alpha]$ 表示，其定义为：在一定温度下，用一定波长的光，以1mL(毫升)中含有1g(克)物质的溶液，放在1dm(分米)长的测定管中，所测得的旋光度，称为该物质的比旋光度。

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

- 公式中 t 为测定时的温度(15~30°C)， λ 为测定时光的波长，一般采用钠光灯作为光源，波长是589 nm，为黄色的D发射线，用D表示。C为浓度，单位g/mL；l为测定管的长度，单位为dm。若旋光性物质为纯液体，可以直接测定，不必配成溶液，但在计算时需将浓度c换成密度d。

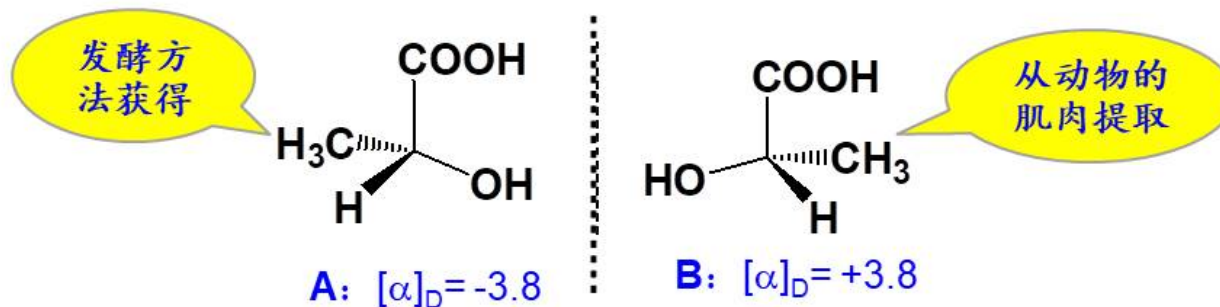
3. 对映异构

2. 平面偏振光和物质的旋光性：物质的旋光性

光学活性 (optical activity)：若一个分子能够产生旋光性，这种性质就叫光学活性。

对映异构体：也称为光学异构体，因为具有光学活性、可使平面偏振光发生旋转。

例如：乳酸有一对对映异构体（A和B）：



问题：等量的A和B相混合，是否有光学活性？它们的等量混合物可以称为什么？

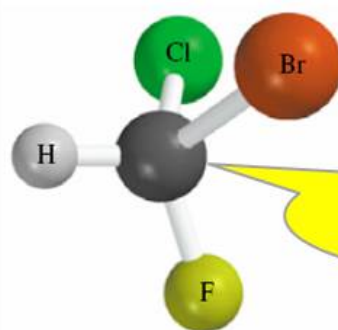
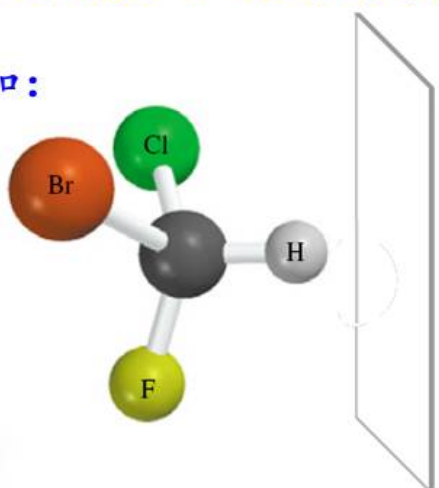
答：等量的A和B的混合物是没有光学活性的，它们的等量混合物叫**外消旋体**。

3. 对映异构

3.3 对映异构现象和分子结构的关系

什么样的分子会有对映异构现象？——有一个手性碳原子！

例如：



不对称碳原子
(手性碳原子)



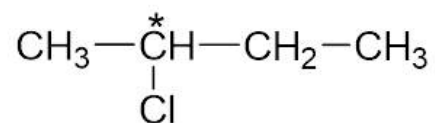
如上所示，若 sp^3 杂化碳原子连接四个不同的原子或者原子团，就会有镜像不能重叠的结构特点！与四个不同的原子或原子团相连接的碳原子称为不对称碳原子，或者叫手性碳原子。

3. 对映异构

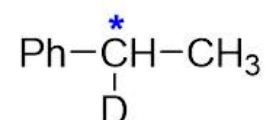
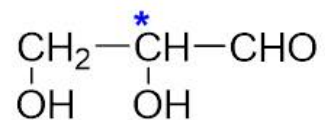
3.3 对映异构现象和分子结构的关系

手性碳原子常用“*”号予以标注。

练习：请用*标出下列化合物的手性碳原子



2-氯丁烷



小结：

含有一个手性碳原子的化合物有旋光性，有一个对映异构体，具有手性。

光学活性

对映异构

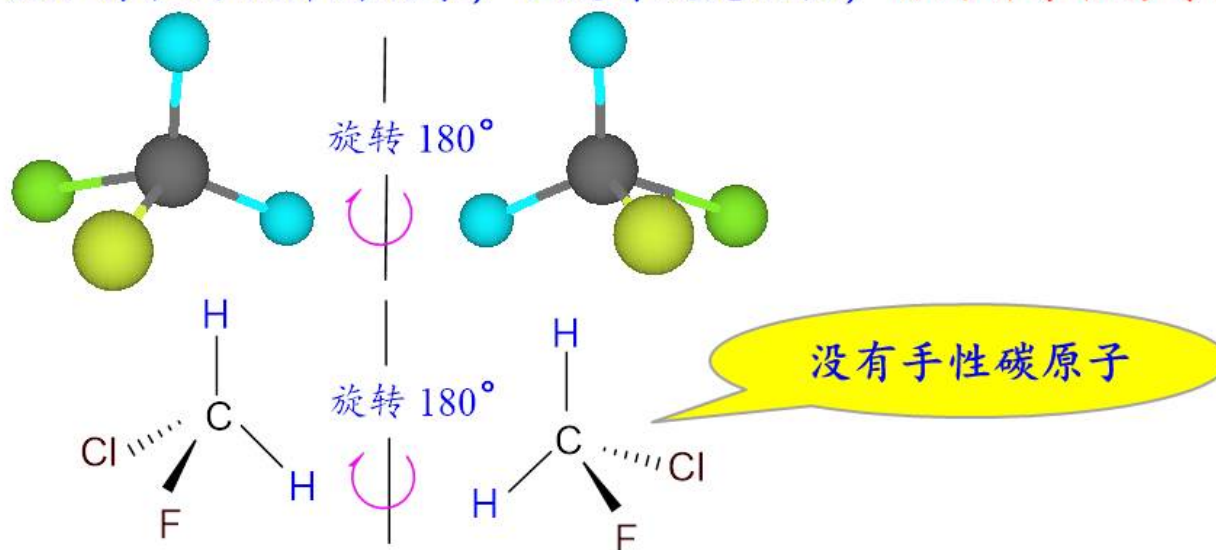
镜像不能重叠

等量混合物——外消旋体

3. 对映异构

3.3 对映异构现象和分子结构的关系

如果 sp^3 杂化碳原子相连的四个原子或原子团中，有两个是相同的，这样的分子可与其镜像重叠，就不存在对映异构现象，也没有旋光活性，称为非手性分子。



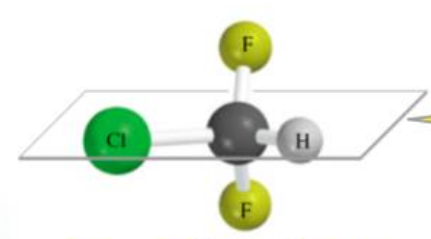
如上所示，1-氟-1-氯甲烷分子旋转 180° 后与其镜像重叠，因此不存在对映异构现象，也没有旋光活性。

3. 对映异构

3.3 对映异构现象和分子结构的关系

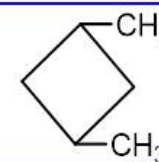
如何更直观地判断一个化合物是否具有手性（或对映异构现象）？

➤ 若一个分子有对称面，则没有手性，就是非手性分子。

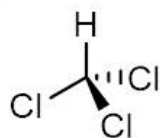


1,1,-二氟-1-氯甲烷

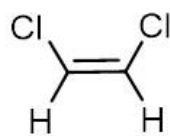
有一个对称面，
无手性



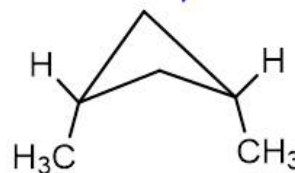
将四元环暂时平面化



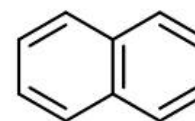
三氯甲烷
(有三个对称面)



(Z)-1,2二氯乙烯
(有两个对称面)



顺-1,2-二甲基环丁烷
(有两个对称面)



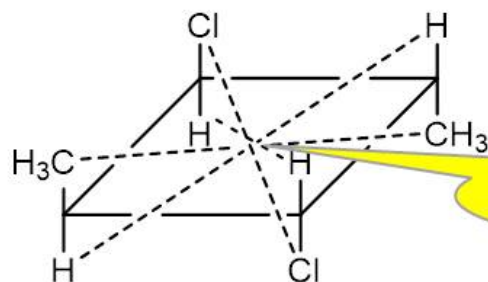
萘
(有三个对称面)



3. 对映异构

3.3 对映异构现象和分子结构的关系

➤ 若一个分子具有对称中心，则同样没有手性。



有一个对称中心，
无手性

判断有无对称中心时也可将碳环平面化！

➤ 对称轴 (symmetric axle): 是否有对称轴不能作为分子具有手性的判断依据。

3. 对映异构

3.3 对映异构现象和分子结构的关系

小结： 如何判断一个化合物是否具有手性（或光学活性、或对映异构现象）？

- (1) 如果仅含有一个手性碳原子，就一定有手性、有光学活性，具有对映异构体；
- (2) 若一个分子有对称面，则没有手性；
- (3) 若一个分子具有对称中心，则没有手性。

} 判断单环状化合物的对称性时，
可暂时认为“单环是平面的”

注意： 一些基本概念要掌握

手性碳原子 = 不对称碳原子

手性碳原子是一种手性中心 也可以是其手性原子

手性 = 光学活性 = 旋光性

外消旋体——一对对映异构体的等量混合物

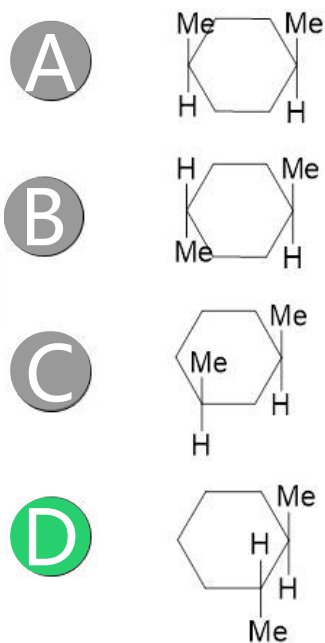
多选题 3分

下列描述正确的是 ()

- ☒ A 只要分子具有对称面，则分子就没有手性；
- ☐ B 只要分子具有对称轴，则分子就没有手性；
- ☒ C 分子若只有一个手性碳原子，就是手性分子
- ☐ D 只要分子具有手性碳原子，则分子就有手性

单选题 2分

下列化合物，具有光学活性的是（ ）



单选题 2分

下列两个化合物的关系，属于（ ）



- ☒ A 一对对映体
- ☐ B 顺反异构体
- ☐ C 同一化合物
- ☐ D 构象异构体

3. 对映异构

3.4 含有一个手性碳原子的化合物的对映异构

3.4.1 构型的标记方法和表示方法

3.4.1.1 D/L构型标记法和费歇尔投影式

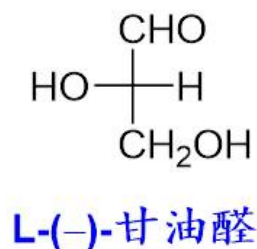


Hermann Emil Fischer
(1852-1919)



赫尔曼·艾米尔·费歇尔 (H. E. Fischer)，德国著名的有机化学家，1902年因对糖类、嘌呤类有机化合物的研究被授予诺贝尔化学奖。

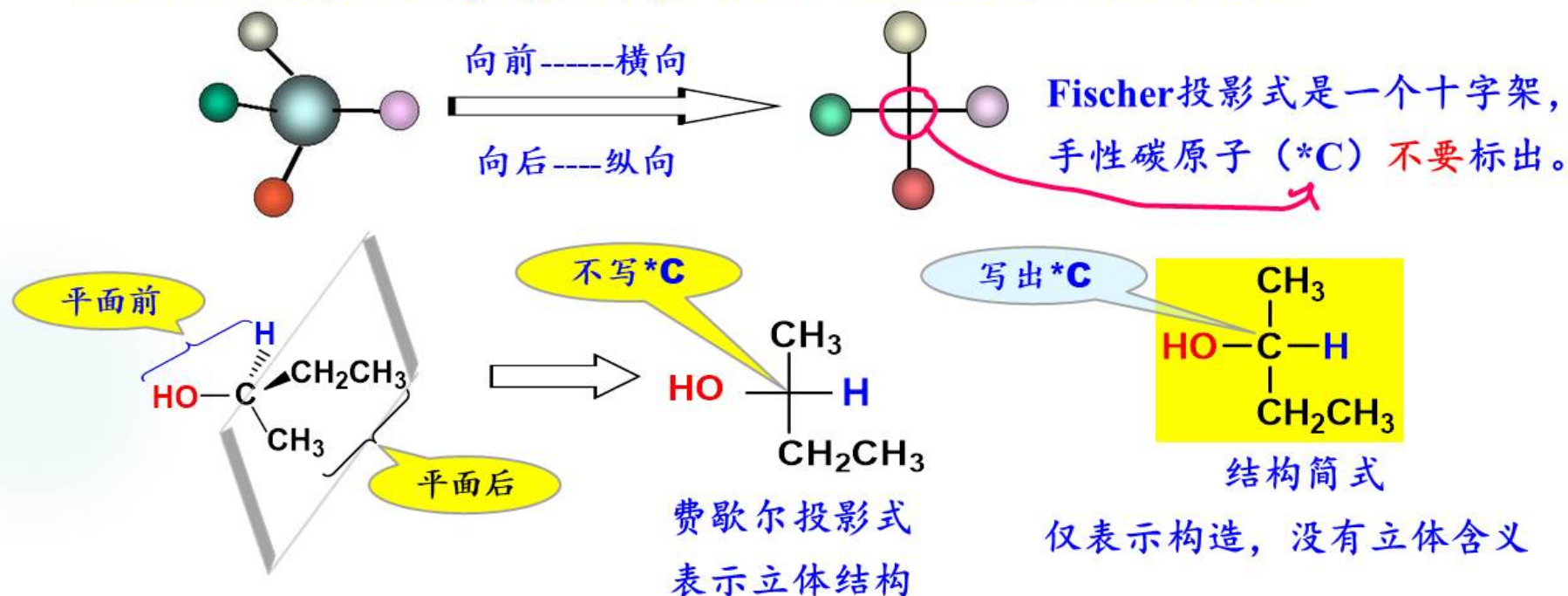
20世纪初，他选择甘油醛作为标准物，对其构型做了规定：在费歇尔投影式中，编号最小的碳原子处在顶端，手性碳原子上的羟基在碳链右侧的表示右旋甘油醛，称为D-构型 (Dexter, 拉丁文, 右)；它的对映体就是左旋的，称为L-构型 (Laevus, 拉丁文, 左)。



3. 对映异构

3.4 含有一个手性碳原子的化合物的对映异构

费歇尔投影式 (Fischer projection): 把立体的结构式用平面表示出来。



注意: 费歇尔投影式与结构简式、键线式等表达的区别

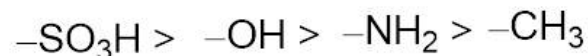
3. 对映异构

3.4 含有一个手性碳原子的化合物的对映异构

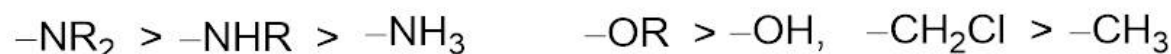
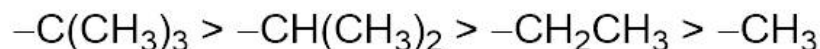
3.4.1.1 R/S构型标记法

(1) 次序规则, IUPAC规定:

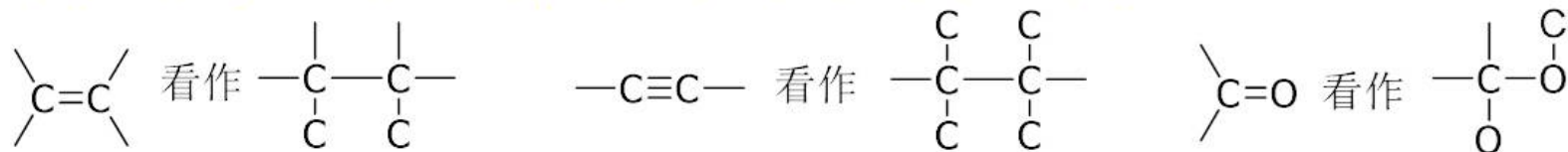
- 手性原子上所连接的原子或原子团按原子序数的大小排列, 原子序数大的优先; 同位素按照原子量的大小排列, 原子量大的优先。



- 如果第一级原子无法判断, 可进行第二级比较, 直到排列出次序为止。



- 原子团含有双键或叁键时, 则当作两个或三个单键看待。



3. 对映异构

3.4 含有一个手性碳原子的化合物的对映异构

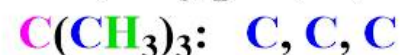
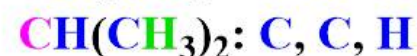
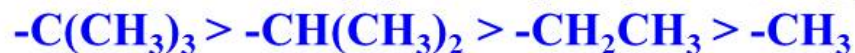
练习：按次序规则比较下列各组原子或基团的优先次序，按照降序排列

(1) -I、-CCl₃、-Cl、-COOH

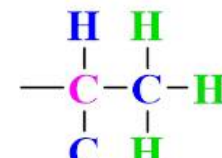
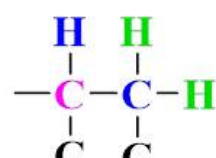
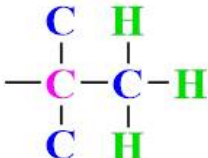
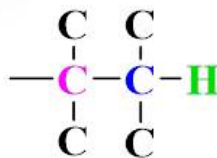
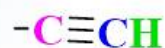


*C所连接原子的序号

(2) -CH₃、-CH(CH₃)₂、-CH₂CH₃、-C(CH₃)₃



(3) -CH(CH₃)₂、-CH=CH₂、-C≡CH、-C(CH₃)₃



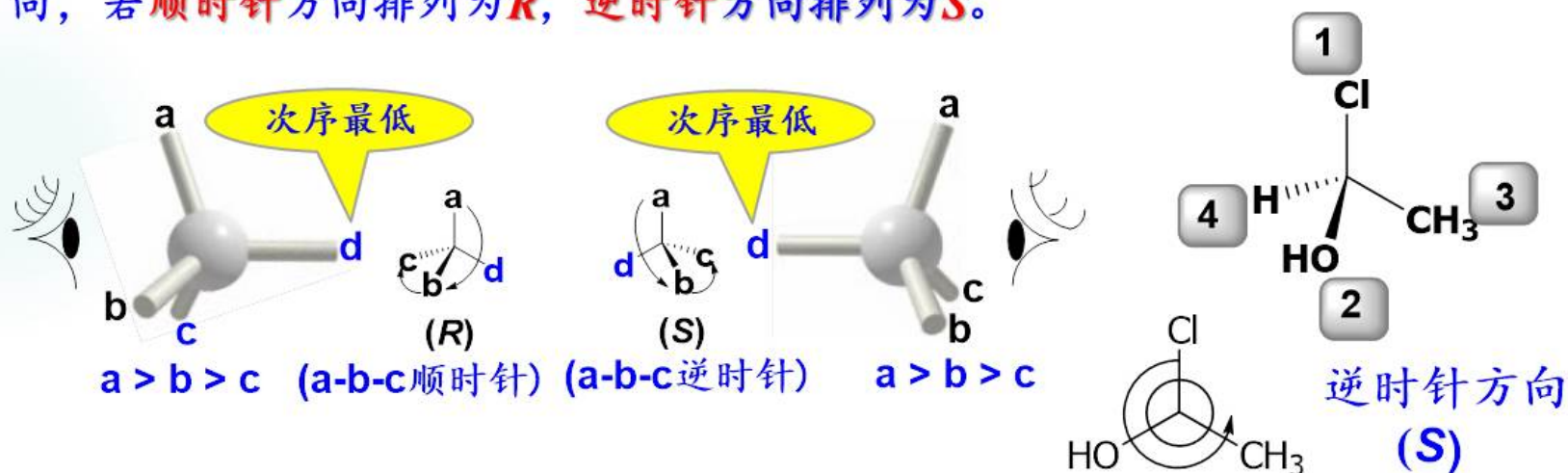
3. 对映异构

3.4 含有一个手性碳原子的化合物的对映异构

(2) *R/S*构型标记法

Cahn-Ingold-Prelog次序规则：

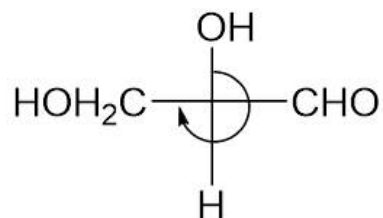
按照次序规则，将连接在 C^* 的四个原子或原子团排序，观察者站在次序最低的原子或者原子团的对面观察其余三个原子或原子团，从最高 \rightarrow 次低 \rightarrow 次次低的方向，若**顺时针**方向排列为***R***，**逆时针**方向排列为***S***。



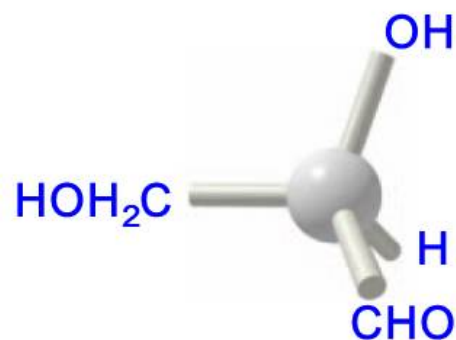
3. 对映异构

3.4 含有一个手性碳原子的化合物的对映异构

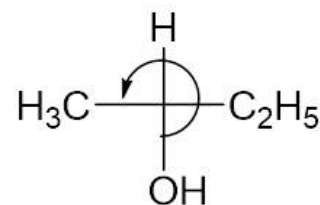
例如：



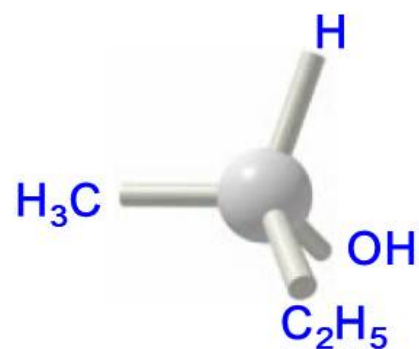
次序规则： $\text{OH} > \text{CHO} > \text{CH}_2\text{OH} > \text{H}$



站在H对面观察：顺时针
(R)-甘油醛



次序规则： $\text{OH} > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{CH}_3 > \text{H}$

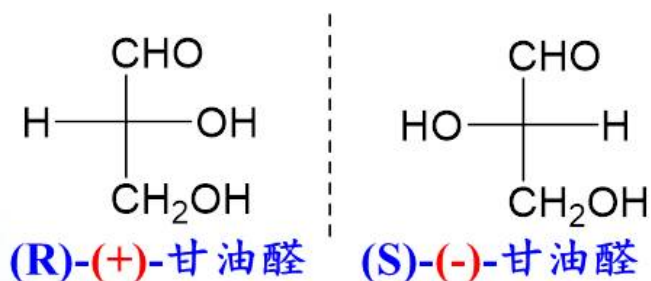


站在H对面观察：逆时针
(S)-2-丁醇

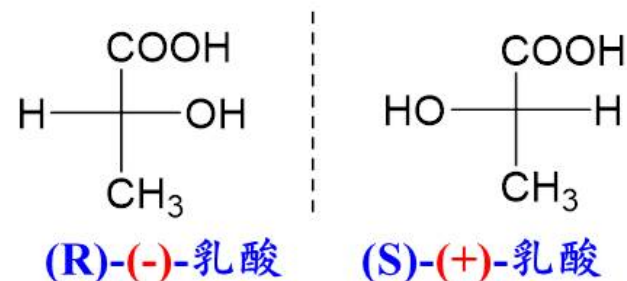
3. 对映异构

3.4 含有一个手性碳原子的化合物的对映异构

光学活性分子的**R/S**构型与 (\pm) 旋光方向，没有对应关系。例如，甘油醛和乳酸分别有如下的构型和旋光活性，**R**构型不一定是右旋，**S**构型也不一定是左旋。



R/S构型是人为规定的



-/+是旋光仪测定的

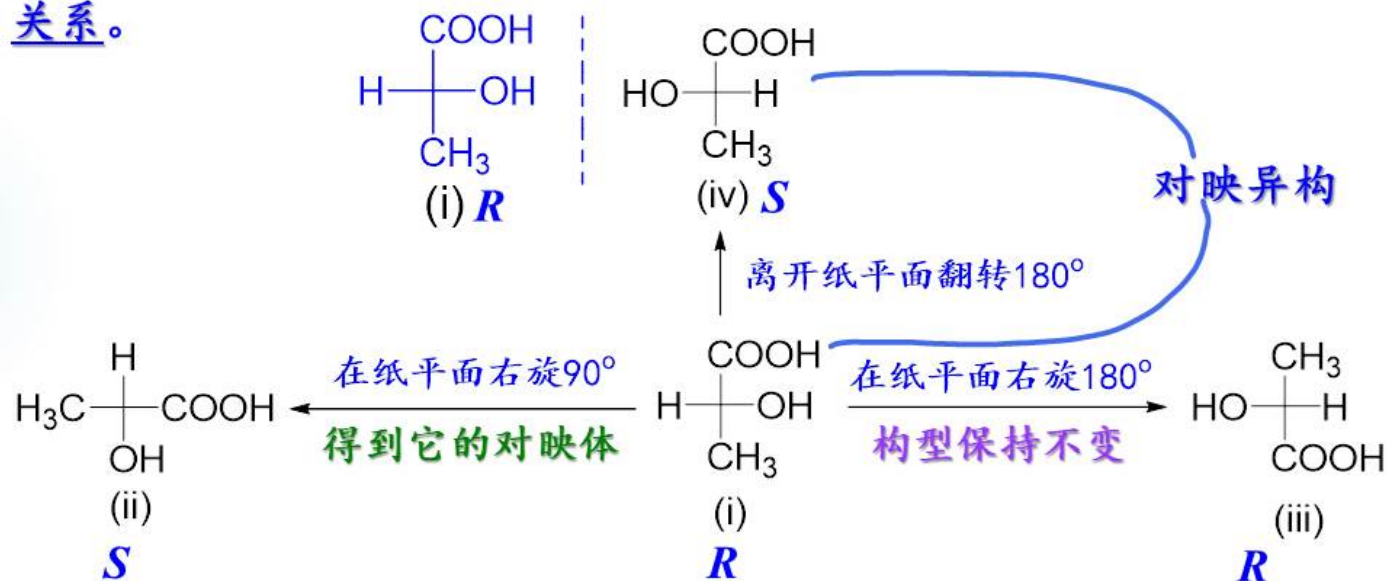
没有一一对应关系，但是**R**或者**S**的旋光性一定是不同的

3. 对映异构

3.4 含有一个手性碳原子的化合物的对映异构

(3) 费歇尔投影式的一些特征

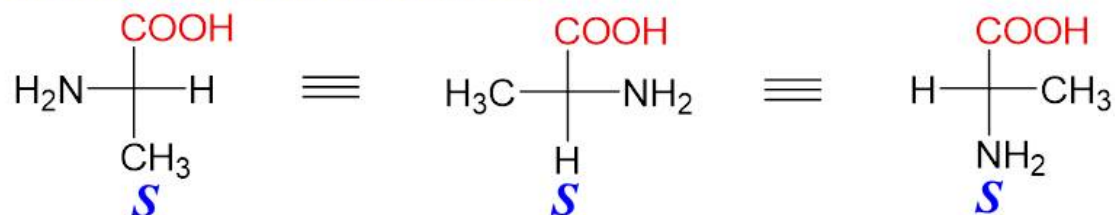
➤ 如将投影式(i)在纸面上旋转90°, 得到它的对映体(ii); 投影式在纸平面上旋转180°得到(iii), 构型保持不变; 若(i)离开纸平面翻转180°得(iv), (iv)与(i)是对映关系。



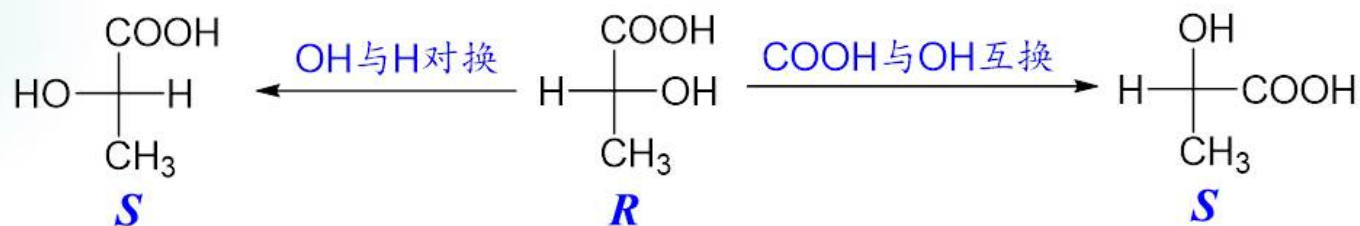
3. 对映异构

3.4 含有一个手性碳原子的化合物的对映异构

- 在投影式中，使一个基团保持固定，把另外三个基团顺时针或逆时针地依次调换位置，不改变原来化合物的构型。



- 任何两个原子或原子团互换，其构型变为它的对映体；互换二次，构型不变。



注意：费歇尔投影式不是构造式，不能随意书写！

单选题 2分

化合物 $\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{Ph}}{\overset{\text{CHO}}{\text{C}}}-\text{Br}$ 与 $\text{Br}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CHO}}{\text{C}}}-\text{Ph}$ 的相互关系是 ()

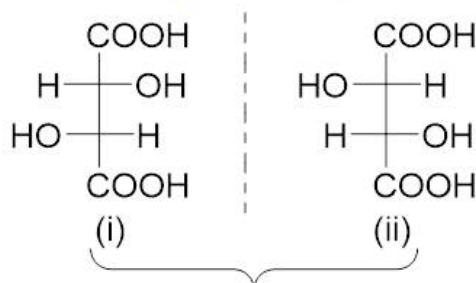
- ☐ A 对映异构体
- ☐ B 非对映异构体
- ☒ C 相同化合物
- ☐ D 不同化合物

3. 对映异构

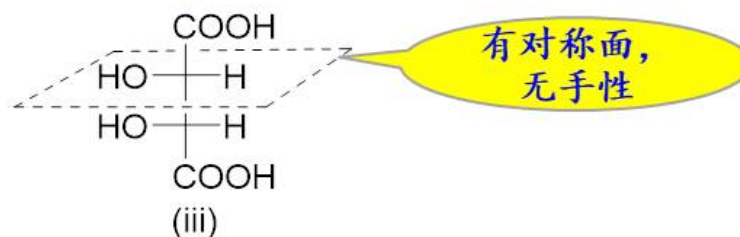
3.5 含有两个手性碳原子的化合物的对映异构

3.5.1 两个相同手性碳原子

以酒石酸为例，它含有两个相同的手性碳原子，有三种构型组合：



对映异构体



meso-酒石酸

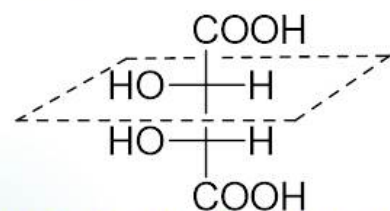
- (III)的两个手性碳原子的构型不同、旋光性恰好相反，所以整个分子没有旋光性，把它叫做内消旋体(mesomer)。
- **内消旋化合物**是一种纯化合物，由于分子内部具有对称面，造成分子没有光学活性。**外消旋体**也没有光学活性，但它是一对对映异构体的混合物，可以拆分成旋光值相等、旋光方向相反两种化合物。

3. 对映异构

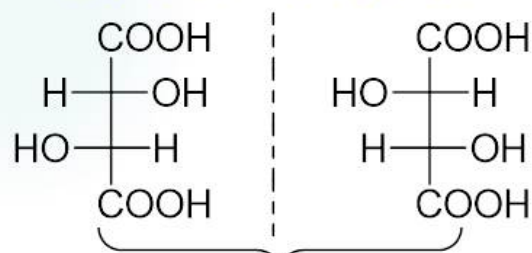
3.5 含有两个手性碳原子的化合物的对映异构

注意:

内消旋体和外消旋体都不具有旋光性，但两者消旋的原因是不同的，它们有本质的区别。内消旋体是纯净物，而外消旋体是等量左旋体和右旋体的混合物。



分子有对称面，内消旋体



两者等量混合，外消旋体

内消旋化合物是一种分子，是纯物质。由于分子内部具有对称面，造成内部消旋化，分子没有光学活性，不能拆分为具有旋光性的化合物

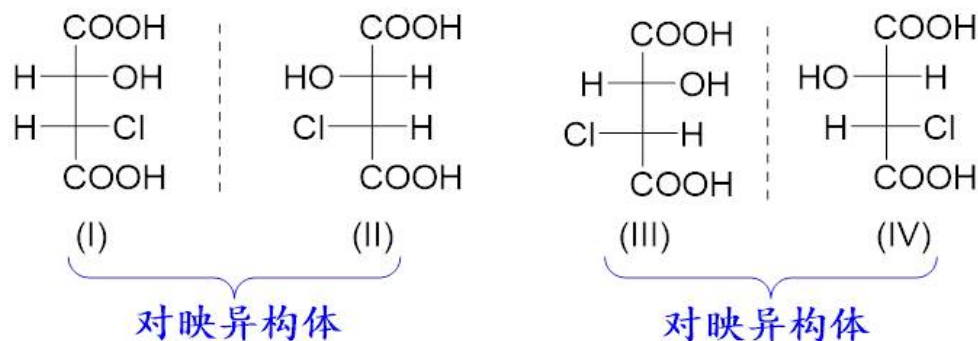
外消旋体是一对对映异构体的混合物，如等摩尔量的右旋酒石酸(i)和等摩尔量的左旋酒石酸(ii)混合在一起就成为外消旋体，外消旋体可以拆分成旋光值相等、旋光方向相反的两化合物。

3. 对映异构

3.5 含有两个手性碳原子的化合物的对映异构

3.5.2 两个不同手性碳原子

以氯代苹果酸为例，两个手性碳原子所连的四个基团是不完全相同的，即含有两个不同的手性碳原子，因此有 $2^2=4$ 个对映异构体：



- (I)与(III)、(IV)之间和(II)与(III)、(IV)之间不存在对映异构体的关系，将这种不呈镜像关系的旋光异构体称为非对映异构体(diastereomer)，简称为非对映体。
- 一个分子若含有 n 个不同手性碳原子，那么它有 2^n 个对映异构体。