

第六章 对映异构

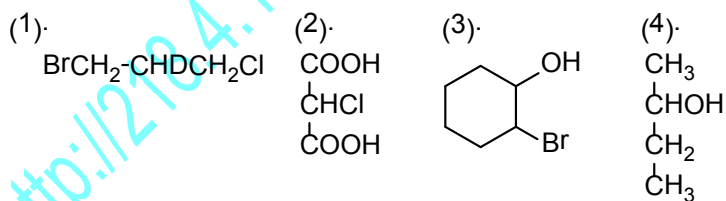
1. 举例说明下列各名词的意义。

- | | |
|-----------|------------|
| (1) 旋光性 | (2) 比旋光度 |
| (3) 对映异构体 | (4) 非对映异构体 |
| (5) 外消旋体 | (6) 内消旋体 |

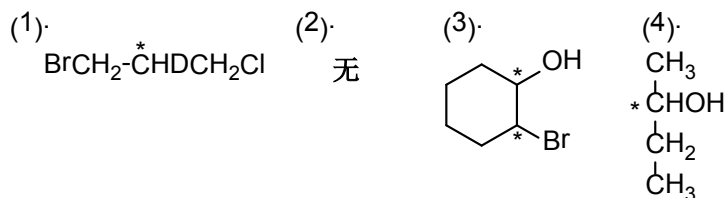
解答:

- (1) 旋光性: 能使偏振光的振动平面发生旋转的性质;
- (2) 比旋光度: 偏振光振动平面发生旋转的角度称为旋光度, 而把 1 g 旋光性物质的 1 mL 溶液放在 1 dm 长的旋光管中测得的旋光度称为该物质的比旋光度;
- (3) 对映异构体: 具有相同分子式、相同构造式, 但构型不同且互呈镜像对映关系的立体异构体互称对映异构体;
- (4) 非对映异构体: 具有相同分子式、相同构造式, 但构型不同且互相并无镜像对映关系的立体异构体互称非对映异构体;
- (5) 外消旋体: 由等摩尔对映异构体组成的混合物称为外消旋体;
- (6) 内消旋体: 含有手性中心, 分子内存在对称面或对称中心, 从而导致没有旋光性的物质, 称为内消旋体。

2. 下列化合物分子中有无手性碳原子 (用*表示手性碳原子)。



解答:

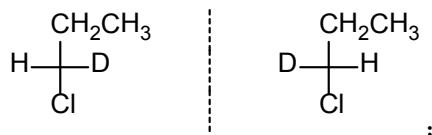


3. 写出分子式为 $\text{C}_3\text{H}_6\text{DCI}$ 所有构造异构体的结构式。在这些化合物中哪些具有手性? 用投影

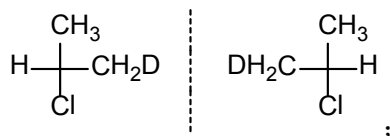
式表示它们的对映异构体。

解答:

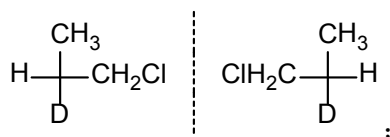
(1). $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^*\text{HCl}$: 有手性, 投影式为:



(2). $\text{CH}_3\text{C}^*\text{HClCH}_2\text{D}$: 有手性, 投影式为:



(3). $\text{CH}_3\text{C}^*\text{HDC}_2\text{H}_5$: 有手性, 投影式为:



(4). $\text{CH}_3\text{CClDCH}_3$: 无手性;

(5). $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{D}$: 无手性。

4. (1). 丙烷氯化已分离出二氯化物 $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$ 的四种构造异构体, 写出它们的构造式。(2). 从各个二氯化物进一步氯化后, 可得到的三氯化物($\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_3$)的数目已由气相色谱法确定。从 A 得出一个三氯化物, B 给出两个, C 和 D 各给出三个, 试推出 A、B 的结构。(3). 通过另一合成方法得到有旋光性的化合物 C, 那么 C 的构造式是什么? D 的构造式是怎样的? (4). 有旋光的 C 氯化时, 所得到的三氯丙烷化合物中有一个 E 是有旋光的, 另二个是无旋光的, 它们的构造式是怎样的?

解答:

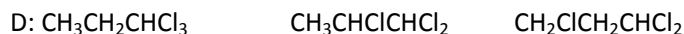
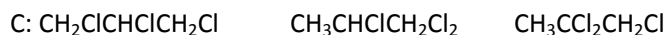
(1). 四种构造异构体的构造式为:

- a. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCl}_2$ b. $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$
c. $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ d. $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_3$

(2). A 为 $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_3$, 相应的三氯化物的构造式为: $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$;

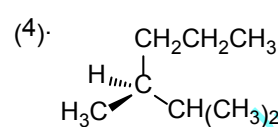
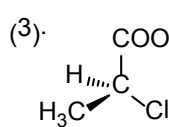
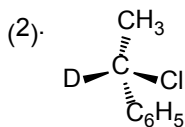
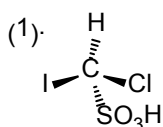
B 为 $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, 相应的三氯化物的构造式为: $\text{ClCHClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 和 $\text{ClCH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$;

(3). C 为 $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$, D 为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCl}_2$ 。它们的三种三氯化物分别为:



(4). 具有旋光性的 E 的构造式是: $\text{CH}_3\text{CHClCHCl}_2$, 另外两种为 $\text{CH}_2\text{ClCHClCH}_2\text{Cl}$ 和 $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 。

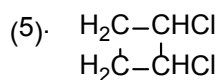
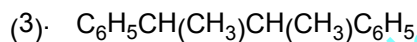
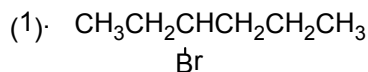
5. 指出下列构型式是 R 或 S。



解答:

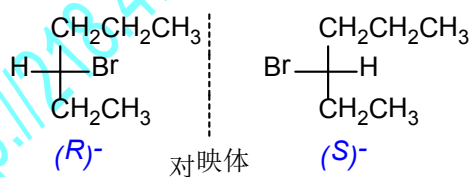
(1). (R)-型; (2). (S)-型; (3). (S)-型; (4). (S)-型.

6. 画出下列化合物所有可能的光学异构体的构型式, 标明成对的对映体和内消旋体, 以 R,S 标定它们的构型。

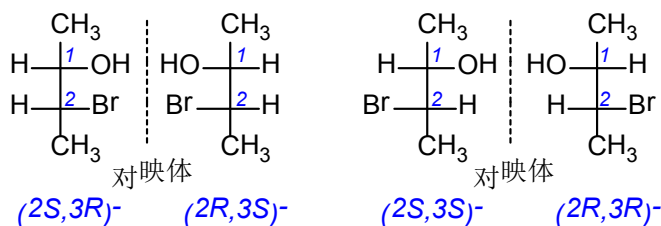


解答:

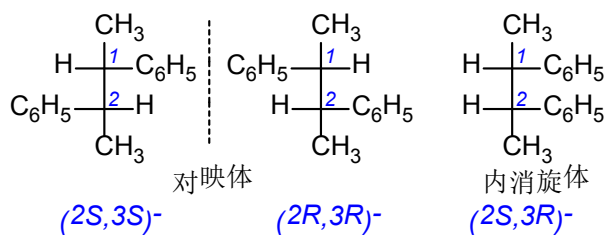
(1).



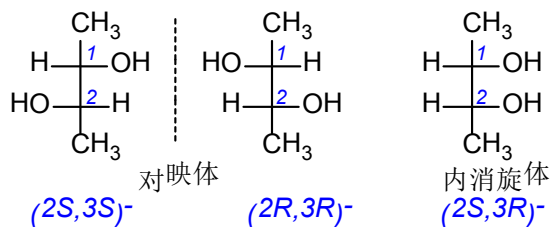
(2).



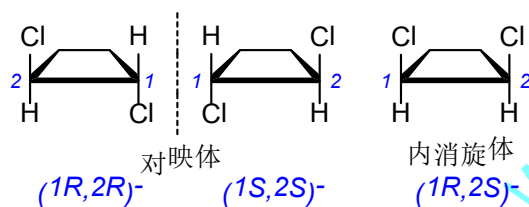
(3).



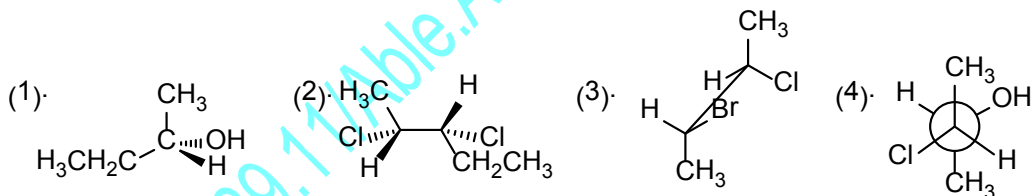
(4).



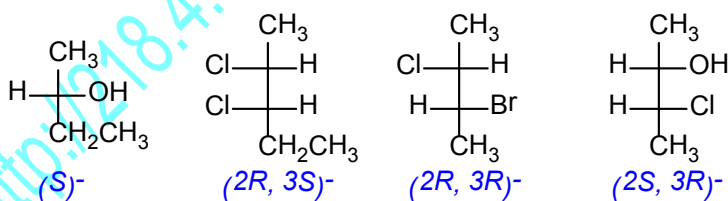
(5).



7. 写出下列各化合物的费歇尔投影式。



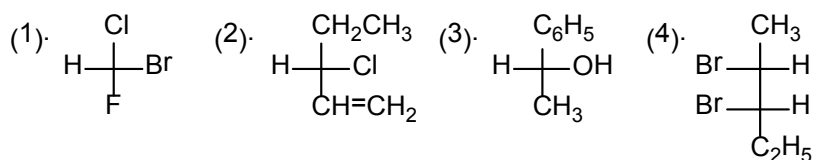
解答:



8. 画出下列化合物的构型。

- (1). CHClBrF (R); (2). $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHClCH}=\text{CH}_2$ (S);
(3). $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCH}_3$ (R); (4). $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHBrCHBrCH}_3$ (2R,3S).

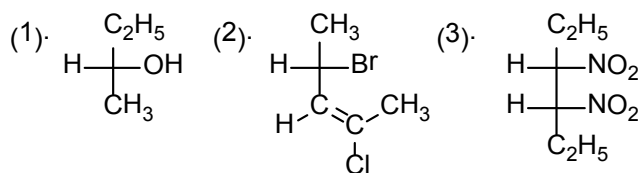
解答:



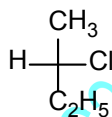
9. 用费歇尔投影式画出下列各化合物的构型式。

- (1). (R)-2-丁醇; (2). 2-氯-(4S)-4-溴-(E)-2-戊烯; (3). 内消旋-3,4-二硝基己烷.

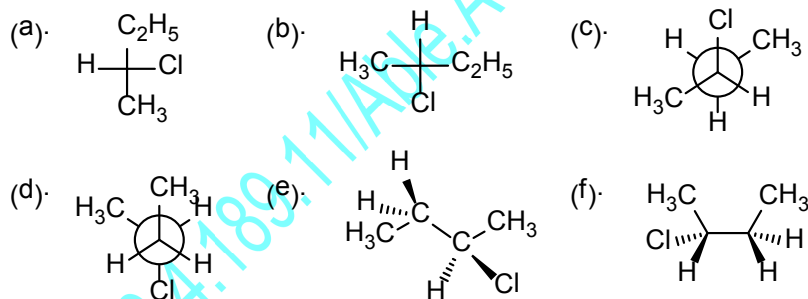
解答:



10. (1). 指出下列化合物的构型是 R 还是 S 构型?



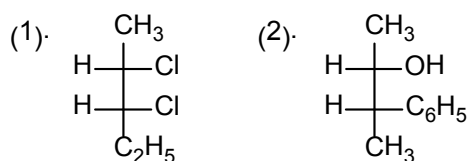
(2). 在下列各构型式中哪些是与上述化合物的构型相同? 哪些是它的对映体呢?



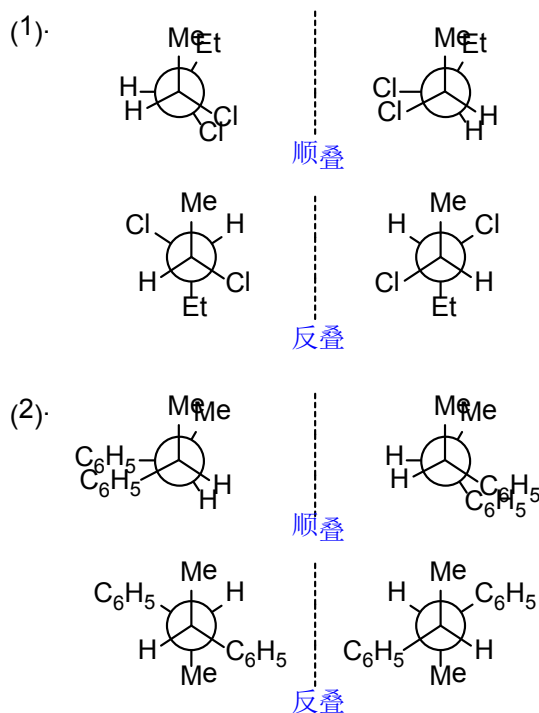
解答:

- (1). 是 S 构型. (2). (a). 是对映体; (b). 是相同化合物; (c). 是相同化合物; (d). 是相同化合物; (e). 是对映体; (f). 是对映体.

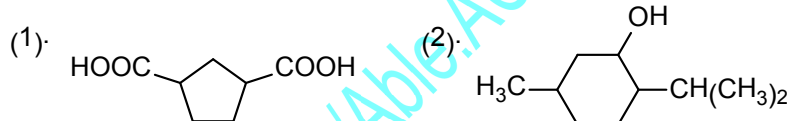
11. 将下列化合物的费歇尔投影式画成纽曼投影式 (顺叠和反叠), 并画出它们对映体的相应式子。



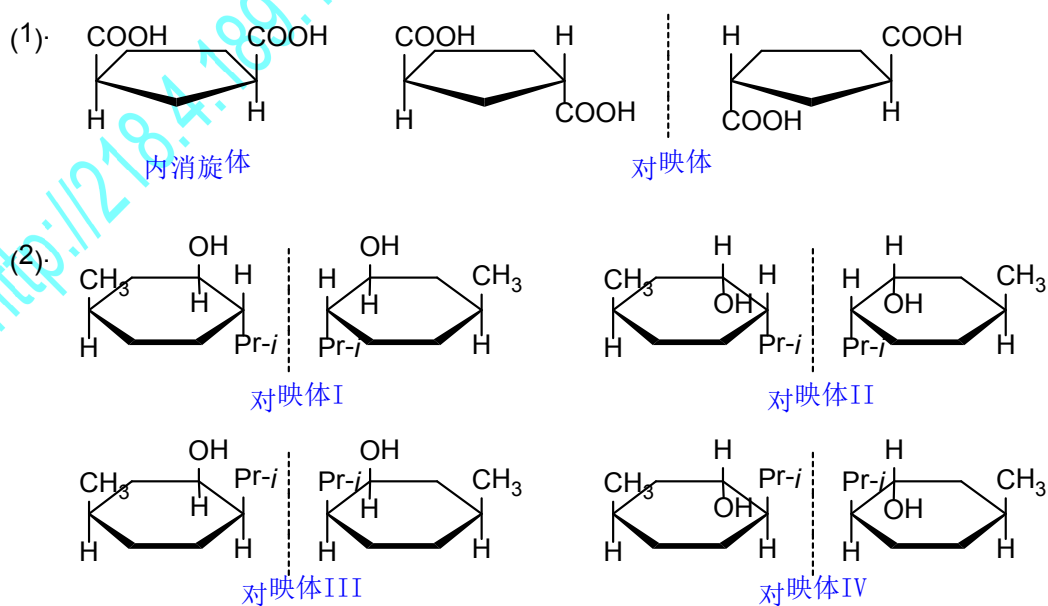
解答:



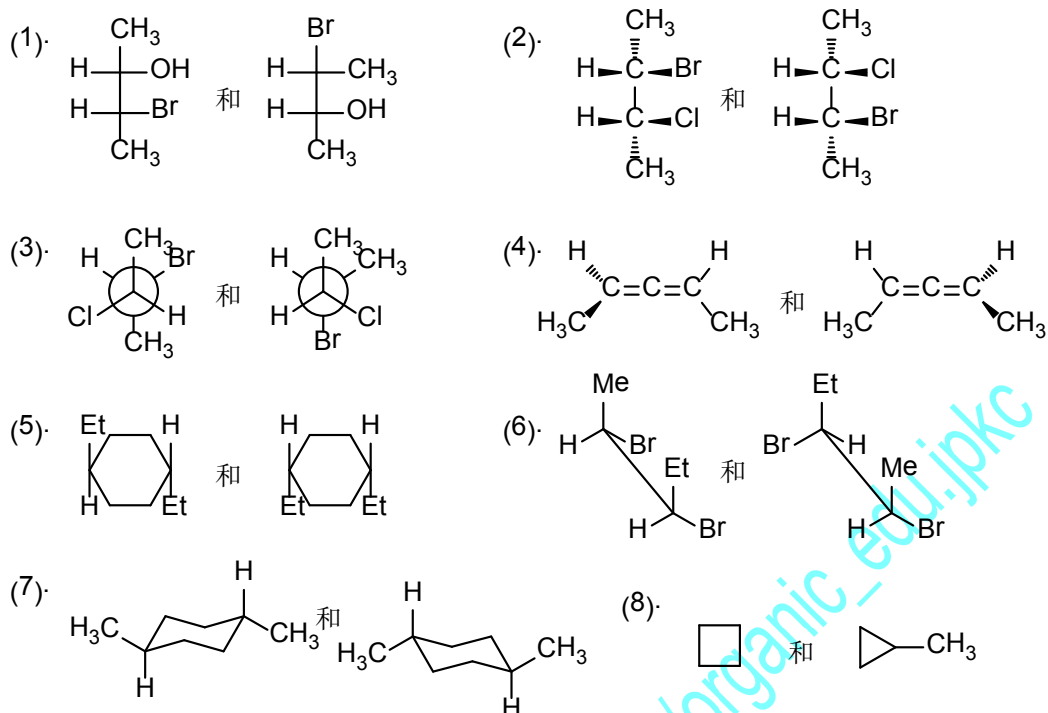
12. 画出下列化合物可能有的立体异构体的构型。



解答:

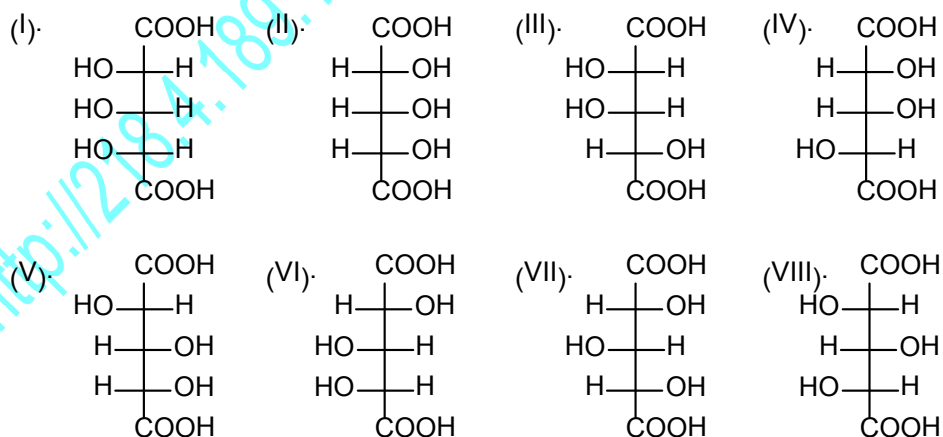


13. 下列各对化合物哪些属于对映体、非对映体、顺反异构体、构造异构体或同一化合物?



解答: (1). 非对映体 (2). 对映体
(3). 对映体 (4). 非对映体
(5). 顺反异构体 (6). 非对映体
(7). 同一化合物 (8). 构造异构体

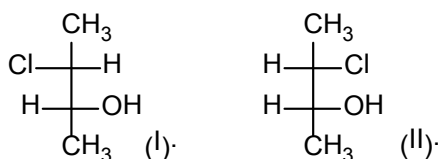
14. 在下列化合物的构型式中哪些是相同的? 哪些是对映体, 哪些是内消旋体?



解答:

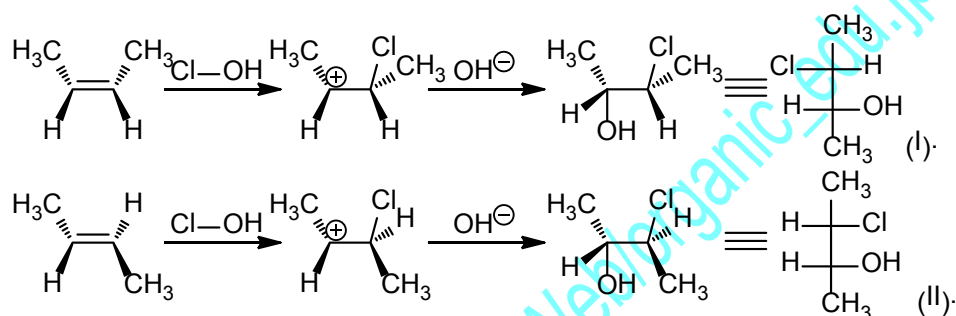
(I)与(II), (III)与(V), (IV)与(VI), (VII)与(VIII)相同; (III)与(IV)、(V)与(VI)互为对映异构体;
(I)与(II), (VII)与(VIII)是内消旋体。

15. 2-丁烯与氯水反应可以得到氯醇(3-氯-2-丁醇), 顺-2-丁烯生成氯醇(I)和它的对映体, 反-2-丁烯生成(II)和它的对映体。试说明形成氯醇的立体化学过程。

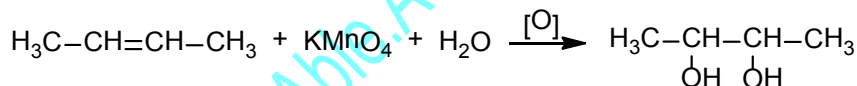


解答:

加成过程为反式加成:



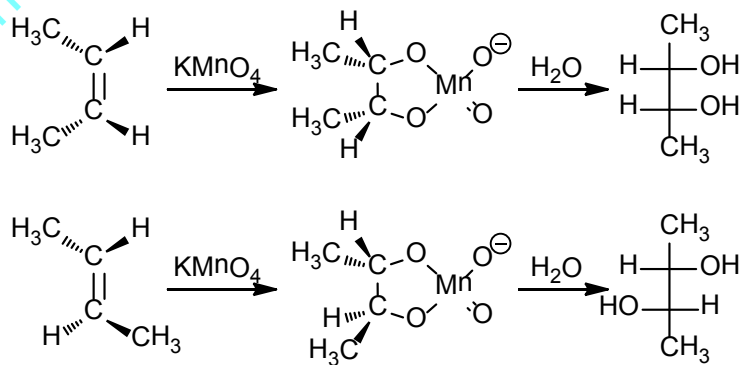
16. 用 KMnO_4 与顺-2-丁烯反应, 得到一个熔点为 32°C 的邻二醇, 而与反-2-丁烯反应得到的熔点为 19°C 的邻二醇。



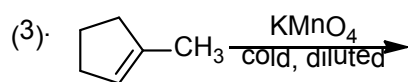
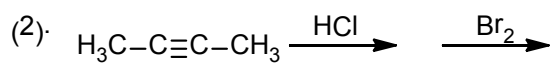
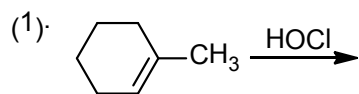
两个邻二醇都是无旋光性的。将熔点为 19°C 的进行拆分, 可以得到两个旋光度绝对值相同, 方向相反的一对对映体。(1). 试推测熔点为 19°C 的及熔点为 32°C 的邻二醇各是什么构型。(2). 用 KMnO_4 羟基化的立体化学是怎样的?

解答:

(1). 熔点 32°C 的醇为内消旋体, 熔点 19°C 的醇为外消旋体; (2). KMnO_4 羟基化的立体化学过程为:



17. 完成下列反应式，产物以构型式表示之。



解答:

