

# 第三章

# 立体化学基础

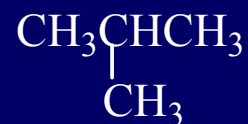
# 本章要点

1. 物质的旋光性
2. 对映异构现象与分子结构的关系
3. 含一个C\*化合物的对映异构
4. 含两个C\*化合物的对映异构
5. 构型的 (R / S) 命名法
6. 环状化合物的立体异构
7. 不含C\*的对映异构
6. 外消旋体的拆分
8. 亲电加成反应的立体化学

# 同分异构

## 构造异构

碳链异构



官能团异构



官能团位置异构

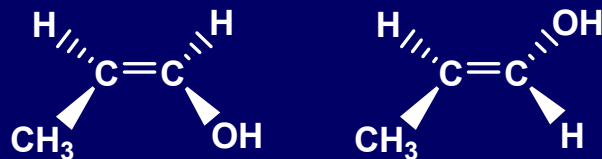


互变异构

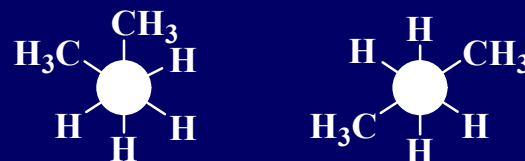


分子中原子或基团的排列顺序或方式不同

a)  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHOH}$



c)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$



## 立体异构

顺反异构

环,双键的存在,不能使碳碳键旋转造成的.

构象异构

碳碳  $\sigma$  键旋转的结果

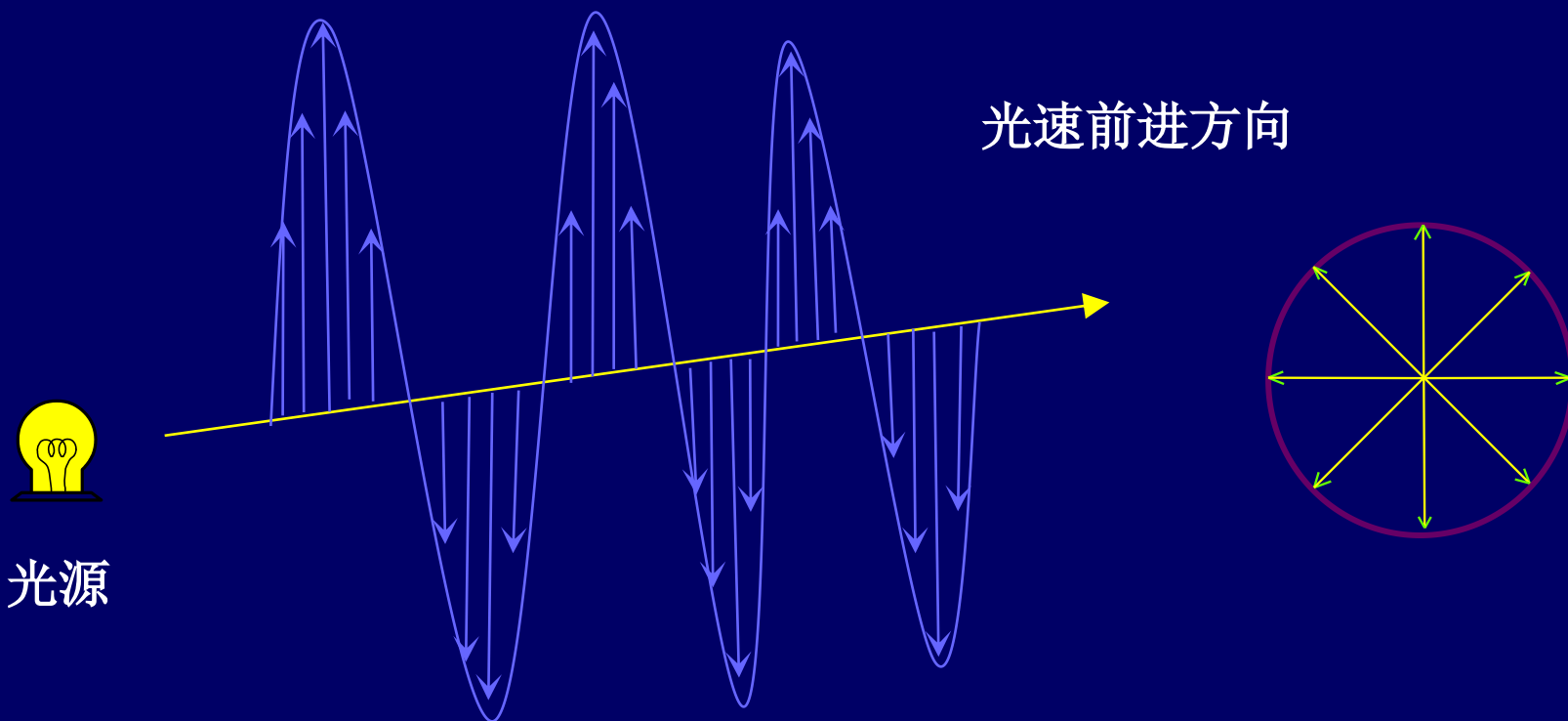
对映异构 ?.

构造式相同, 分子中原子或基团在空间的排布不同

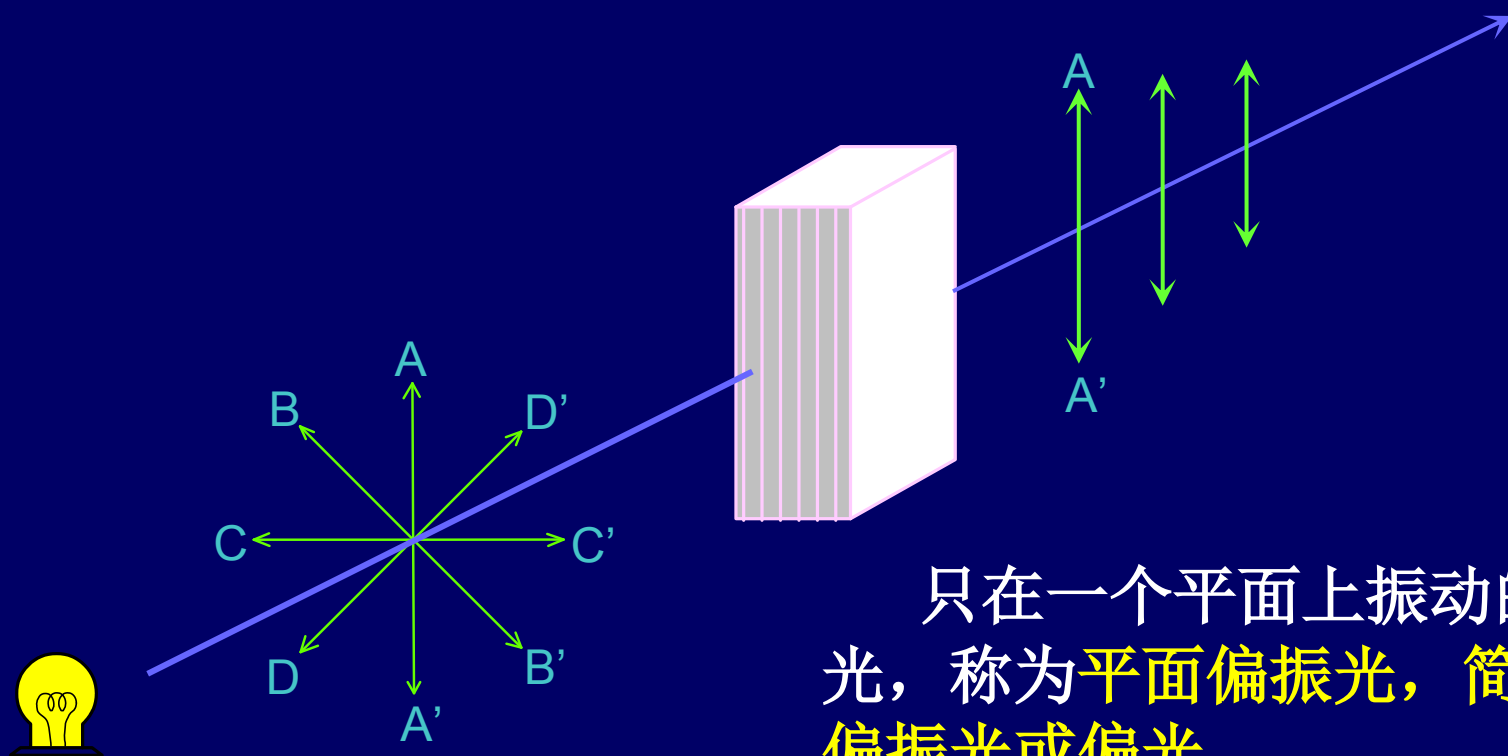
# 一、物质的旋光性

## 1、平面偏振光

光是一种电磁波，光波的振动方向与光的前进方向垂直。



如果让光通过一个象栅栏一样的 Nicol 棱镜 (起偏镜) 就不是所有方向的光都能通过, 而只有与棱镜晶轴方向平行的光才能通过。这样, 透过棱晶的光就只能在一个方向上振动,



# 旋光性物质

只有一个振动平面的光

与棱镜晶轴平行的振动平面

Nicol棱镜  
(偏振片)

偏振光

晶轴

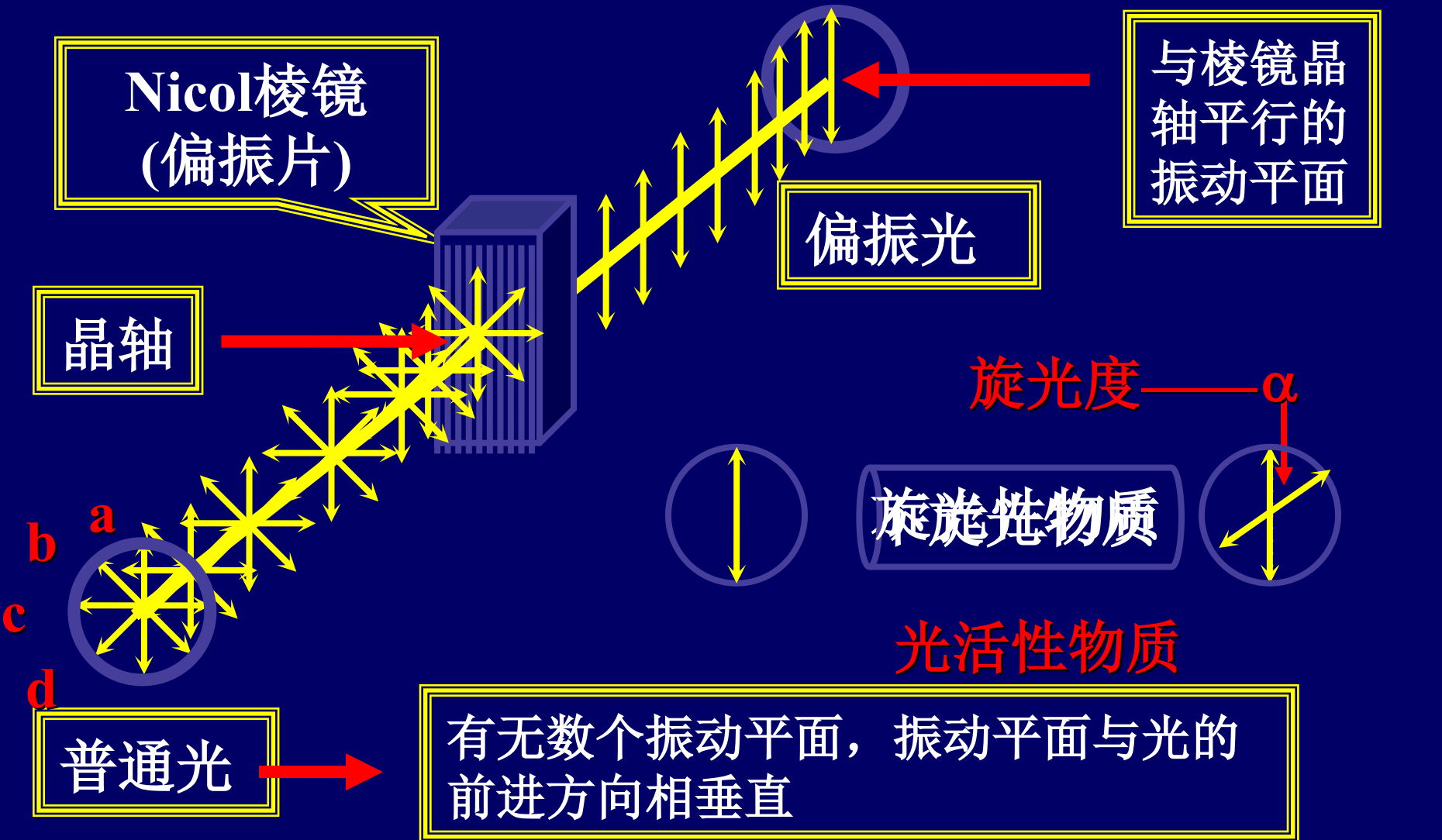
旋光度  $\alpha$

旋光性物质

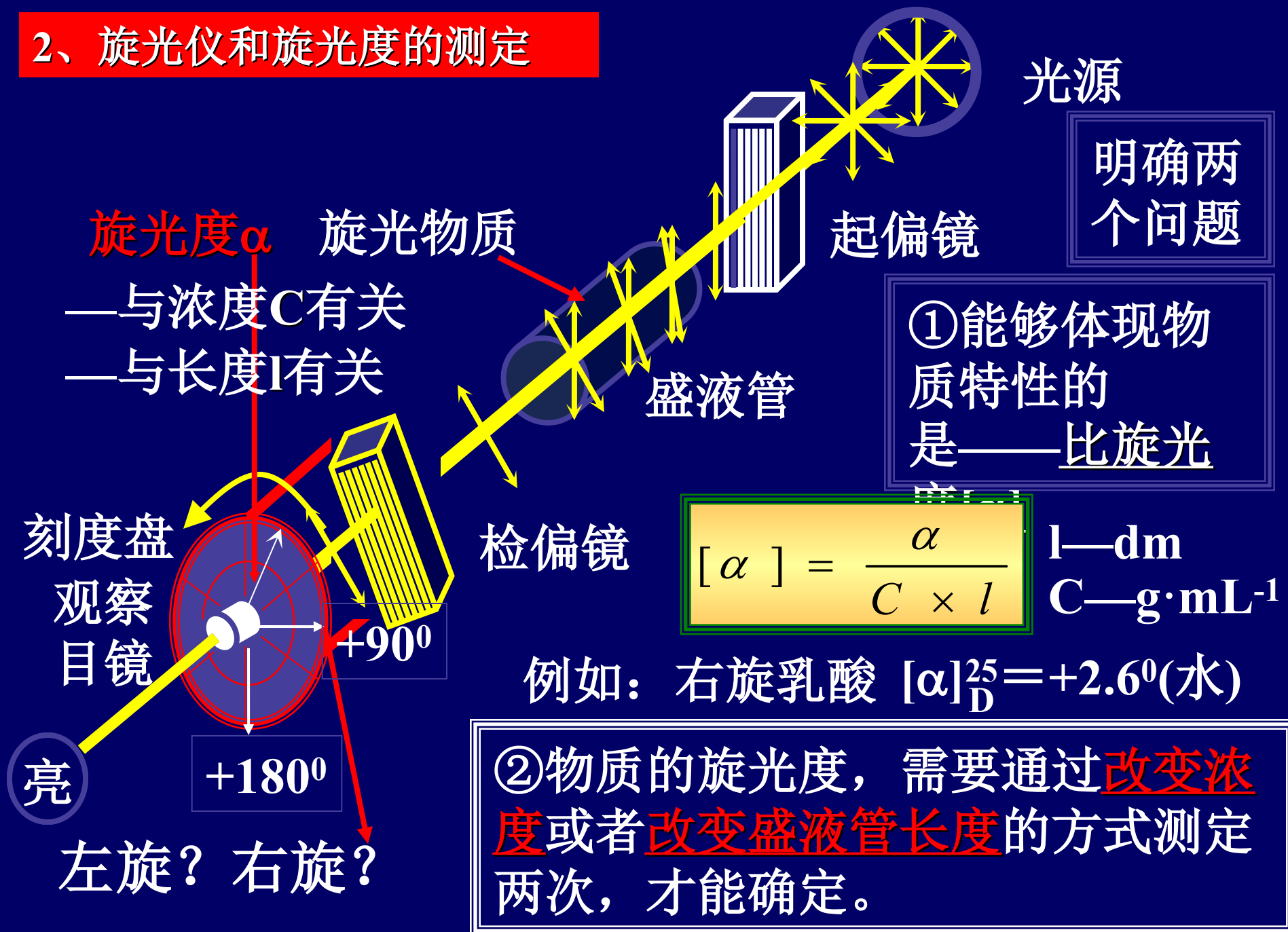
光活性物质

普通光

有无数个振动平面，振动平面与光的前进方向相垂直



## 2、旋光仪和旋光度的测定

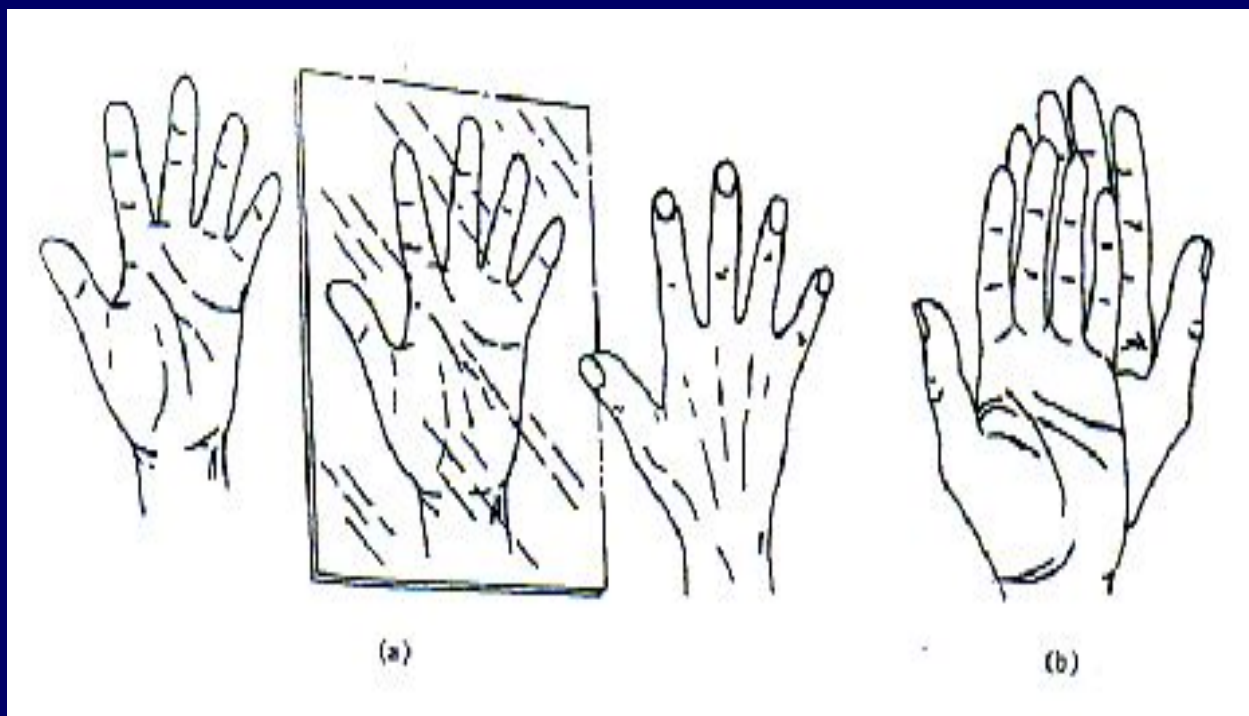


## 二、对映异构现象与分子结构的关系

### 1、手性与对映异构

手性

象人的左右手一样,互为实物与镜像关系,彼此又不能重合的现象称为手性 (chir-ality)



实物和镜像不能重合



互为实物与镜像关系，不能重叠的分子，称手性分子（**chiral molecule**）



手性分子

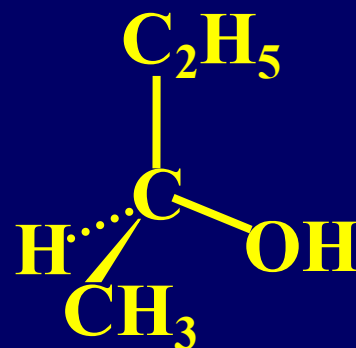
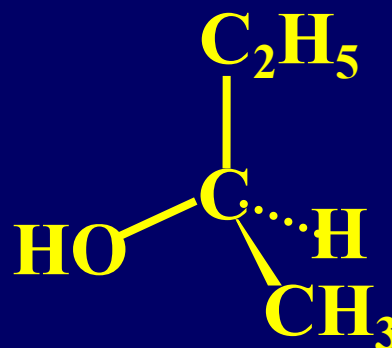
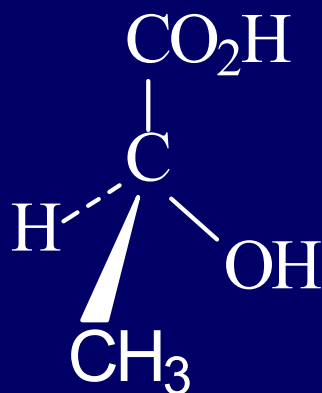
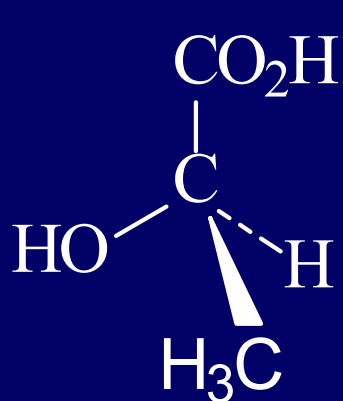
对映异构

实物和镜像不能叠合而引起的异构就是对映异构。

例如：乳酸分子

2-丁醇

镜子



对映异构

对映异构

手性碳原子

凡是连有4个不同原子或基团的碳原子称为手性碳原子Cabcd,表示为\*C.

## 2.对映异构现象

1848年巴斯德(L.Pasteur)在进行酒石酸盐的  
在自然界,对映异构现象普遍存在。

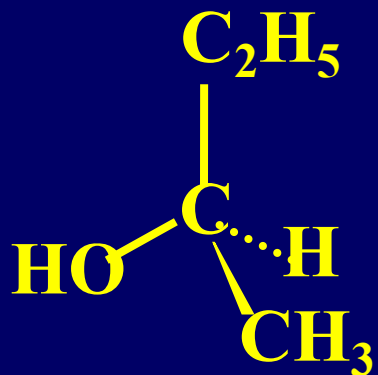
\* 如葡萄糖是手性分子,有对映异构体,但  
有营养的是右旋葡萄糖。

\* 如氯霉素是一种抗菌药物,但只有一种  
对映异构体有疗效。

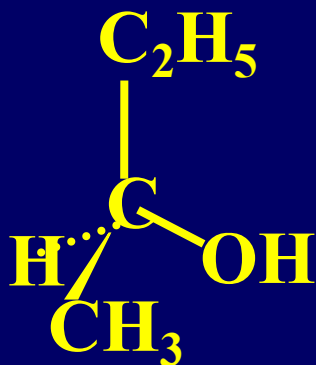
\*如右旋螺丝和左旋螺丝.

\*如左右鞋子-----等

### 3.对映异构的特点



$$[\alpha]_{25} = +13.520$$



$$[\alpha]_{25} = -13.520$$

对映体上的原子或基团一一对映,几何尺寸完全相同,只是原子或基团在空间上的摆布方向不同.

一对对映体是两种不同的化合物,它们的化学性质、物理性质相同,只有旋光性不同,旋光能力相同,方向相反。对映异构也叫旋光异构。具有旋光性的物质称为光活性物质。手性分子只有在手性条件下区别,偏振光是检验手性分子的一种最常用的方法。

## 4、分子的手性与对称性

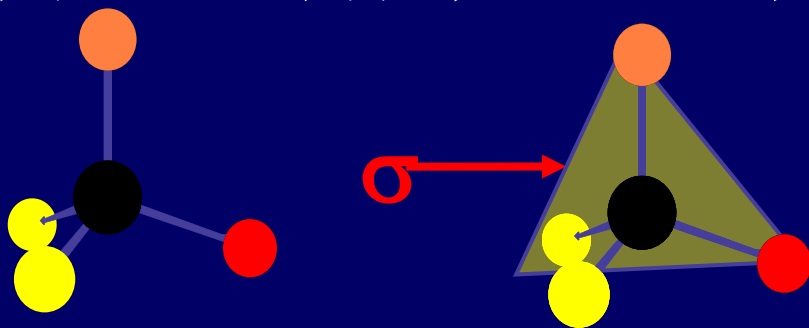
手性分子产生的原因

分子与其镜像是否能互相叠合决定于分子本身的对称性, 即分子的手性与分子的对称性有关。

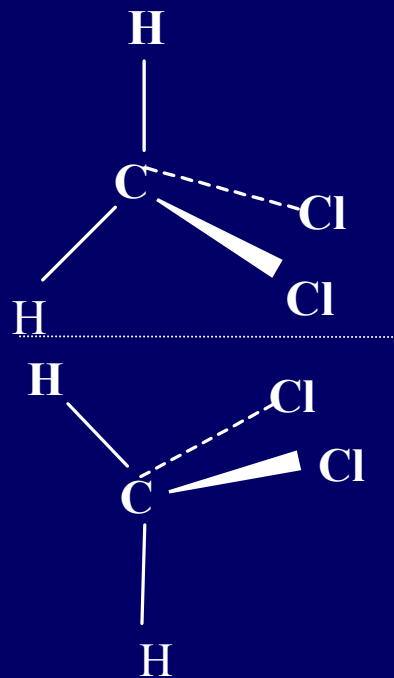
对映异构是由于分子的不对称结构引起的。

对称元素: 对称面  $\sigma$ 、对称中心  $i$ 、对称轴  $C_n$ 。

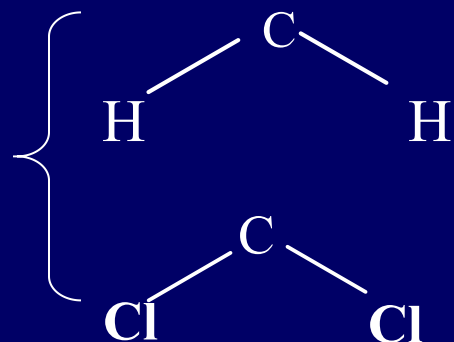
① 对称面  $\sigma$



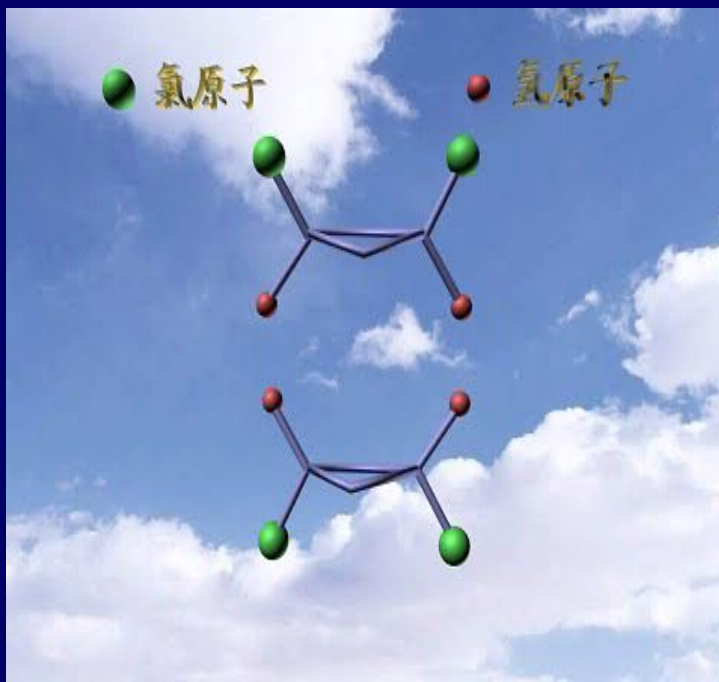
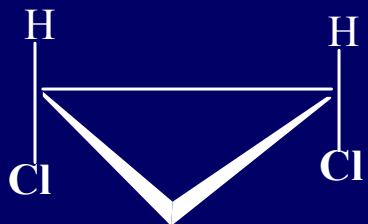
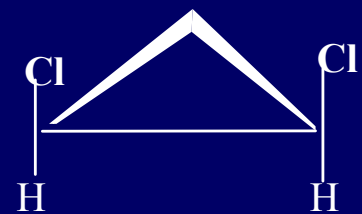
定义: 若有一个平面, 能将分子切成两部分, 一部分正好是另一部分的镜像, 这个平面就是这个分子的对称面。



有两个对面:



可看出: H-C-H平面上下翻转180度, 实物和镜象重叠。它们是一种化合物。

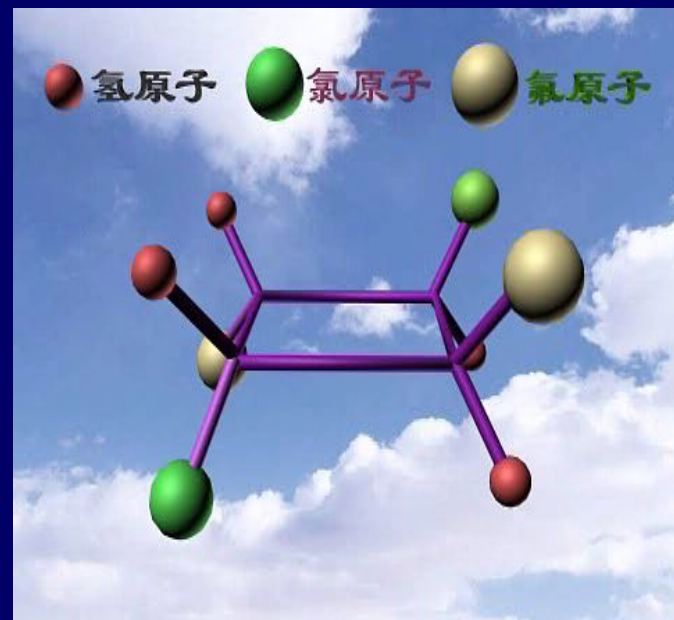
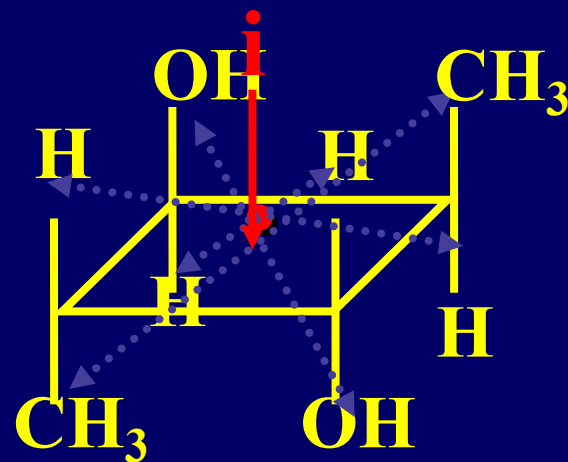
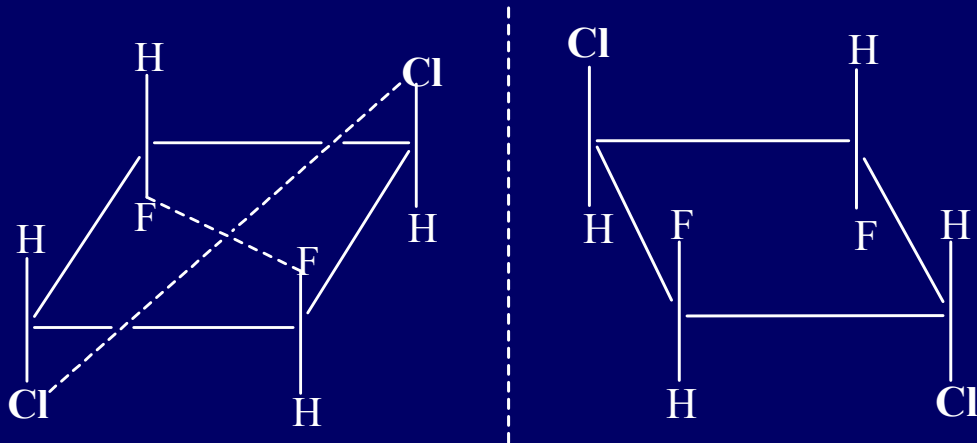


**结论:**

分子中有一个对称面,实物和镜象重叠,无手性。

## ②对称中心*i*

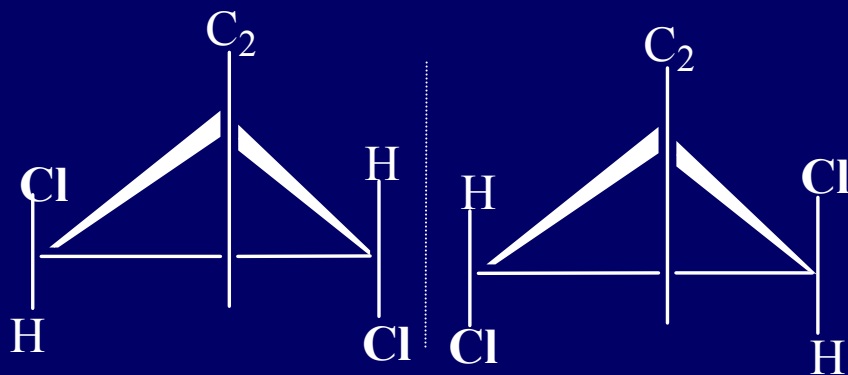
定义：分子中有一点P，以分子任何一点与其连线，都能在延长线上找到自己的镜象，则P点为该分子的对称中心。



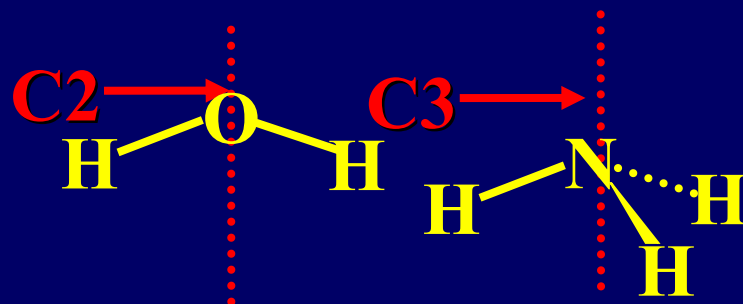
**结论：** 有对称中心的分子,镜象与实物能重叠，无手性。

### ③对称轴 $C_n$

定义: 穿过分子画一直线, 以它为轴旋转 $360/n$ 度后, 可以获得与原来分子相同的构型, 这一直线叫对称轴 $C_n$ .



镜像和实物不能重叠



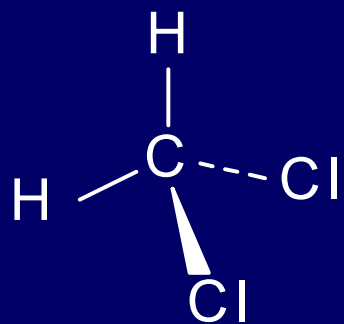
镜像和实物能重叠

**结论: 对称轴不能作为分子有无手性的判据。**

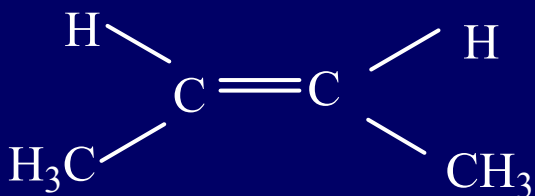
**分子有对映异构的条件: 既无对称面  
也无对称中心.**



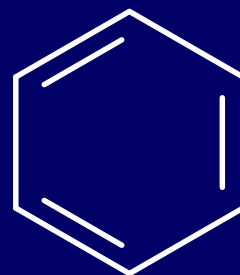
问题：下列分子有无对称面？



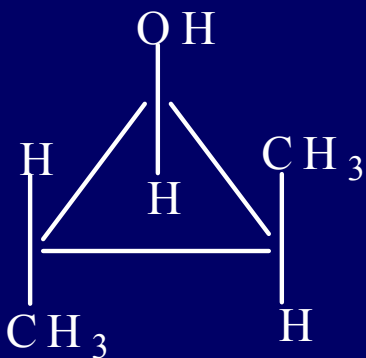
2个  $\sigma$



2个  $\sigma$



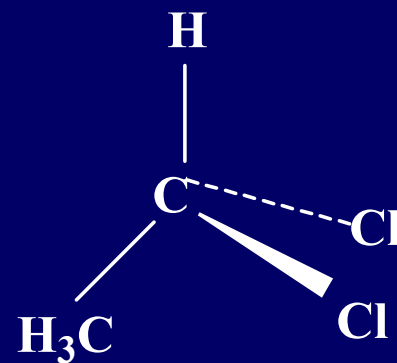
7个  $\sigma$



无

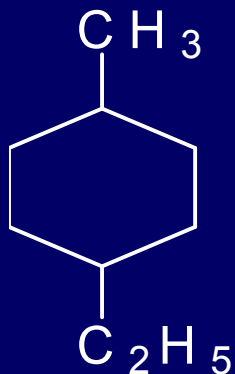


无数个  $\sigma$

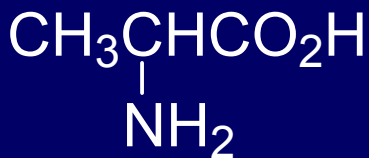


1个  $\sigma$

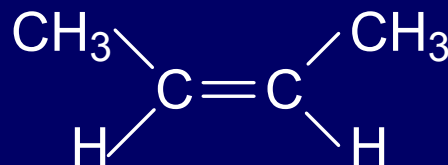
问题：下列哪些是手性分子？若为非手性分子，有对称面或对称中心？



1个对称面



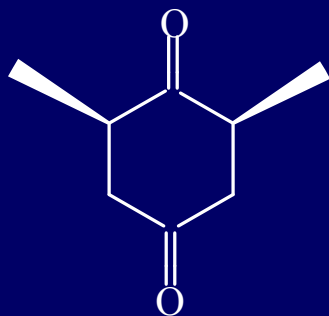
手性分子



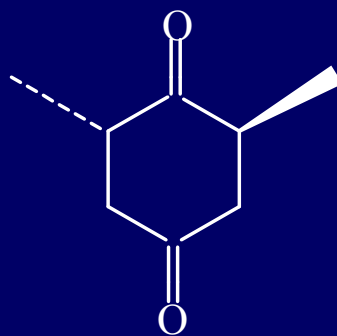
2个对称面



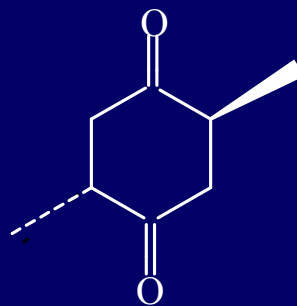
手性分子



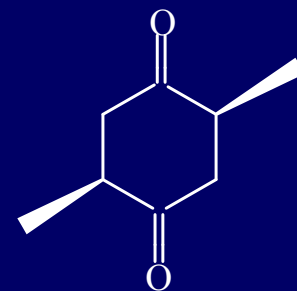
1个对称面



手性分子



对称中心



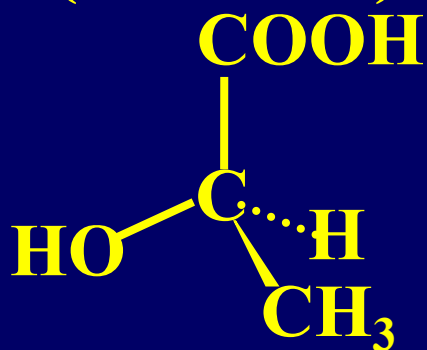
手性分子

# 结论

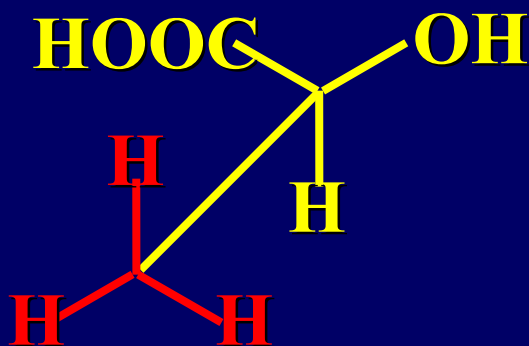
判断一个分子有无手性，一般只要判断这个分子有没有对称面、对称中心，若既没有对称面又没有对称中心，那么这个分子有手性，有对映异构体，有旋光性；若分子中有对称面或有对称中心，则这个分子无手性。

# 立体异构的几种表达式

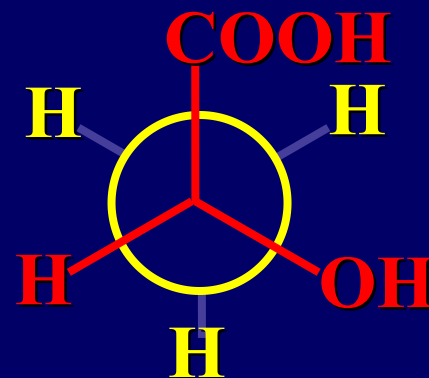
① 透视式  
(点楔线式)



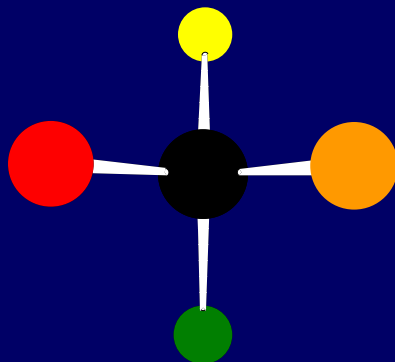
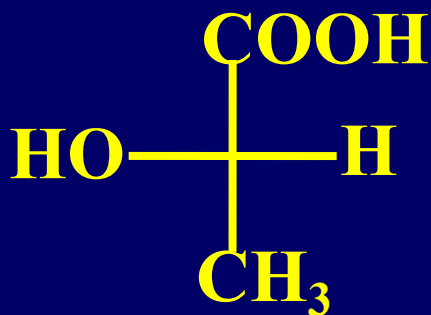
② 透视投影式  
(锯架式)



③ 纽曼投影式

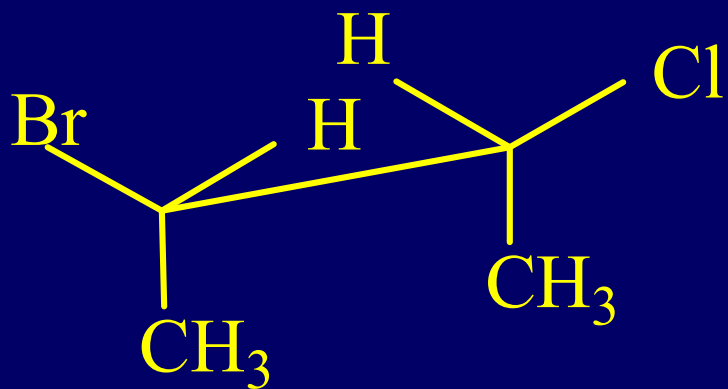


最常用来表示对映异构体——④ 菲舍尔投影式

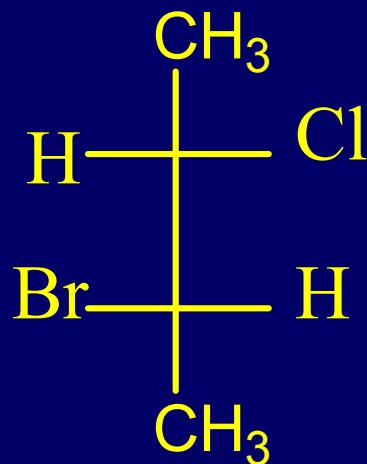


投影原则

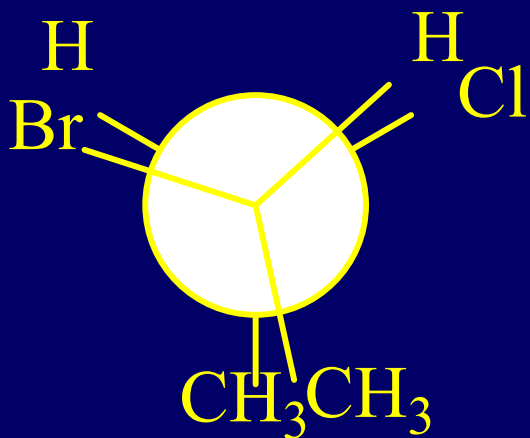
横键在前  
竖键在后  
交叉点C\*



透视投影



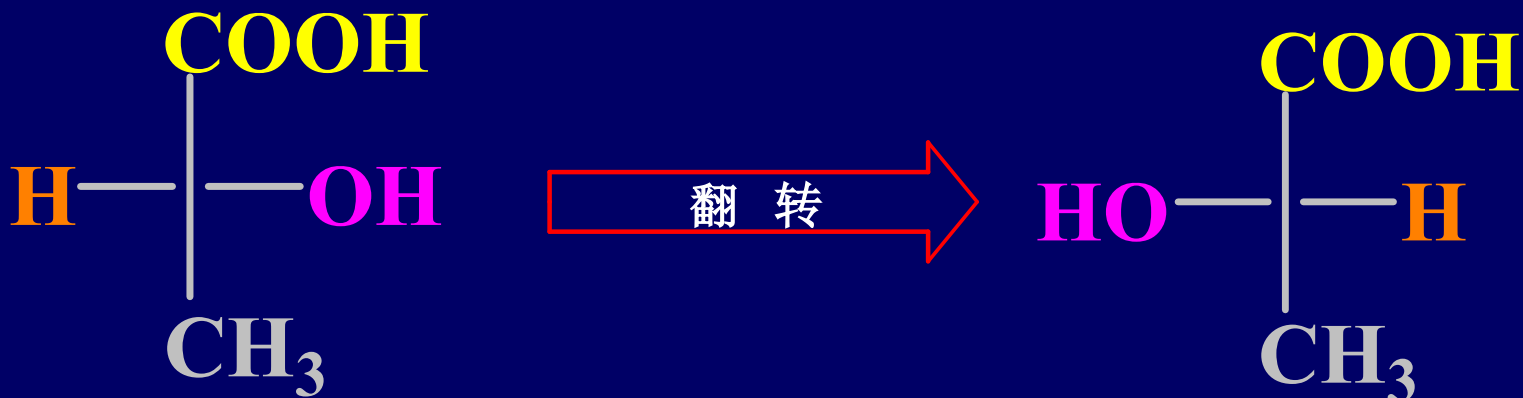
菲舍尔投影



纽曼投影

## Fischer投影式规则：

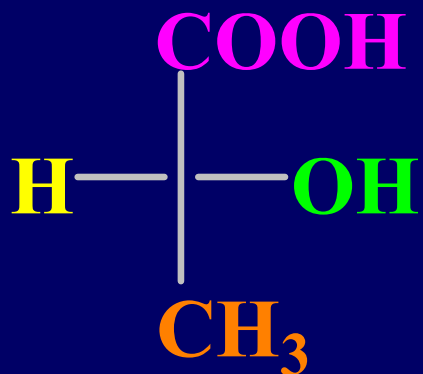
①.不能离开纸面翻转。



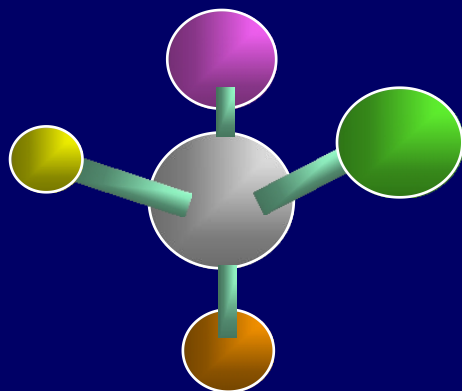
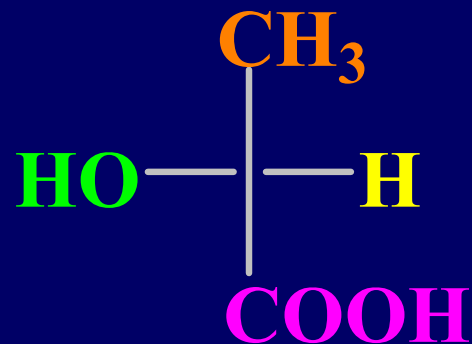
②不能在纸面上转 $90^\circ$ 或 $270^\circ$ 。



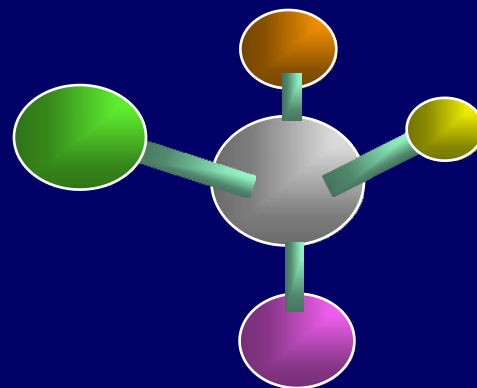
③.可在纸面上转 $180^\circ$ ，或在纸面上平移。



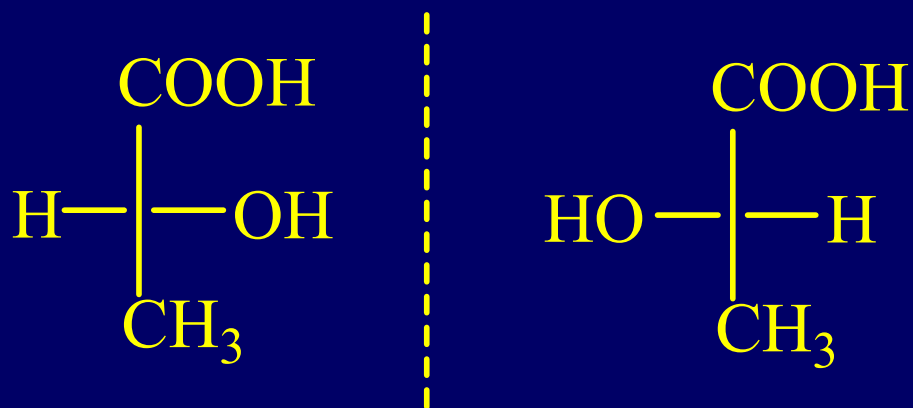
旋转 $180^\circ$



旋转 $180^\circ$



将Fischer投影式中任意两个原子或原子团对调，则转为对映异构体；将Fischer投影式中三个原子或原子团按一定方向依次轮换位置，化合物构型不变。



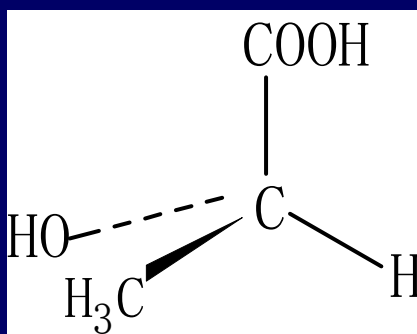
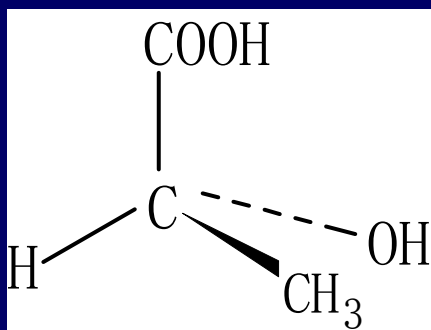
对映异构体



### 三. 含一个C\*化合物的对映异构

若分子中只含一个C\*，则这个化合物具有手性。

例：CH<sub>3</sub><sup>\*</sup>CHOHCOOH 乳酸



一对对映体

只有两种结构式，  
一对对映异构体。

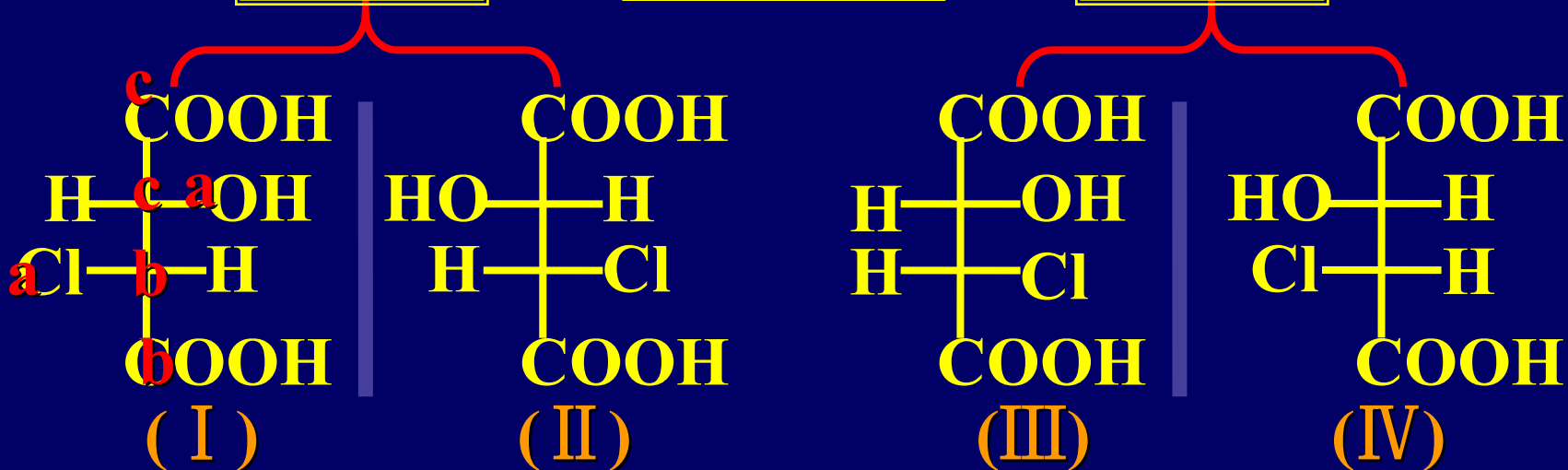
只有两种空间排列方式。  
任换两个基团，变成对映体；  
换三个基团，仍是自身。

左旋体和右旋体两者的等量混合物，称为外消旋体。

# 四、含两个C\*的化合物的对映异构

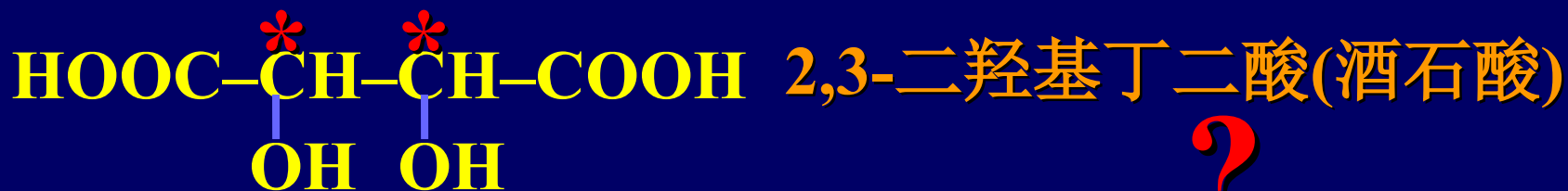
(1) 两个不同C\*

n个不同C\*有 $2^n$ 个异构体组成 $2^{n-1}$ 个对映体



$[\alpha]_D^{25}$	+9.4°	-9.4°	+31.3°	-31.3°
m.p.	167°C	167°C	173°C	173°C

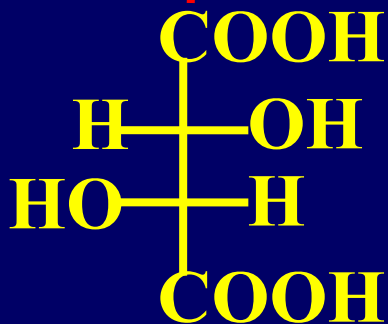
## (2) 两个相同C\*



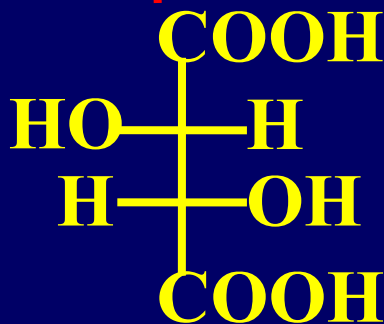
对映体

非对映体

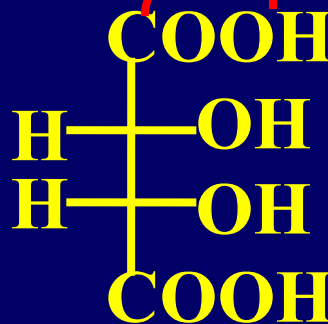
内消旋体



(I)



(II)



(III)

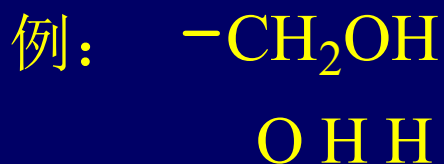
酒石酸	(+)-	(-)-	(±)-	m-
$[\alpha]_{\text{D}}^{25}$	+12°	-12°	—	—
m.p.	170°	170°	206°	140°

## 五、构型的R/S命名规则

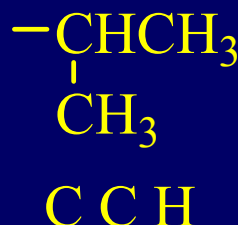
①按次序规则由大到小排列四个基团 $a > b > c > d$



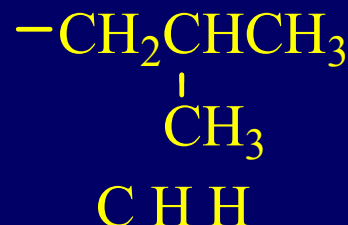
\*. 若游离价所连的四个原子比较不出来，次序无法确定则要外推。



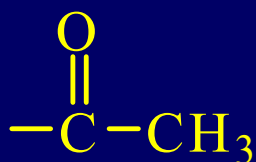
较优基团



较优基团

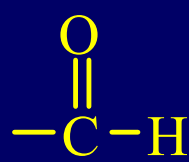


\*. 若游离价所连碳连有双键或三键时，将双键或三键当作单键。



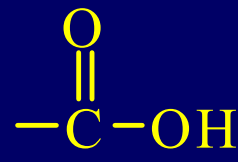
$O \ O \ C$

第二较优



$O \ O \ H$

第三较优



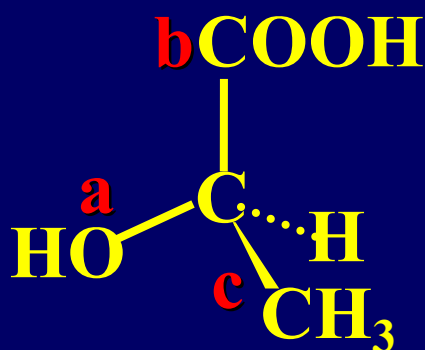
$O \ O \ O$

第一较优

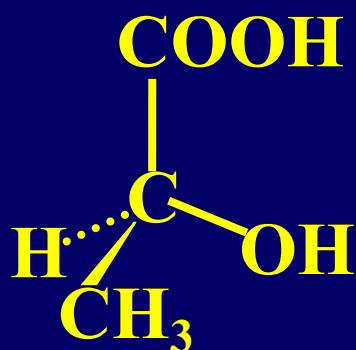


$H \ H \ H$

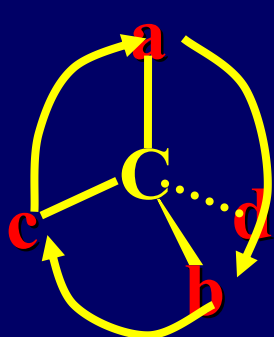
②把最小基团d放在远处，看a→b→c的顺序。  
 顺时针，R；逆时针，S。——方向盘定则



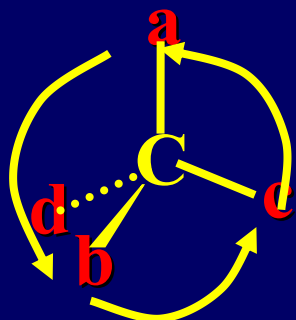
(R)-乳酸



(S)-乳酸



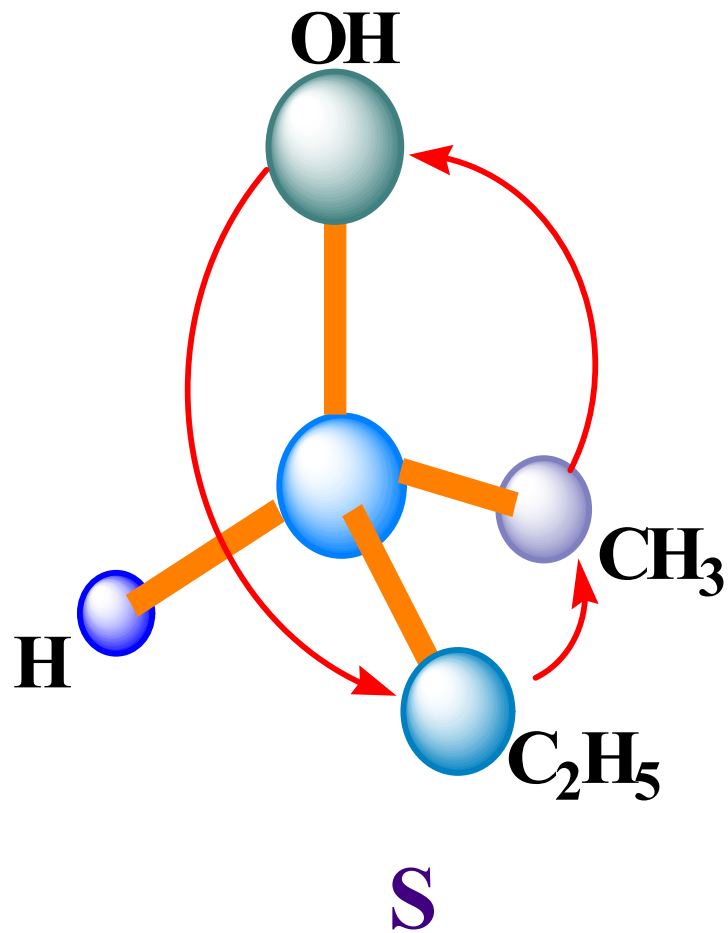
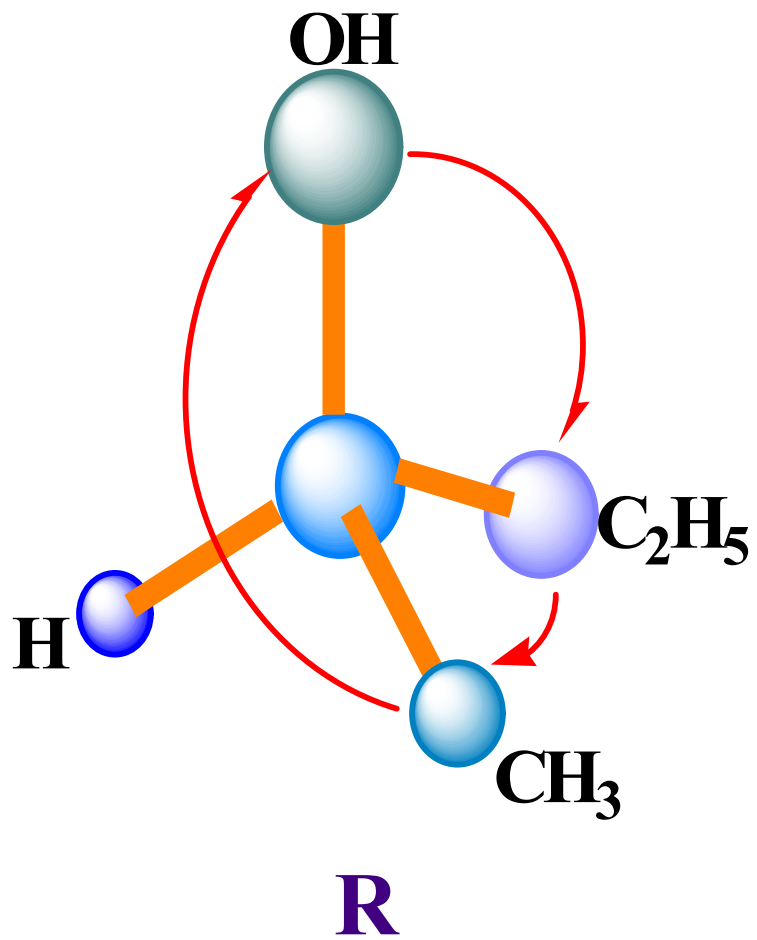
R



S

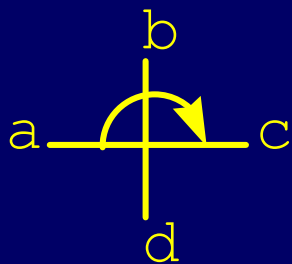
	m.p.	$[\alpha]_D^{25}$
(- )乳酸	53°C	-2.6°
(+ )乳酸	53°C	+2.6°
(±)乳酸	18°C	——

左右旋表示旋光方向，  
不是命名。

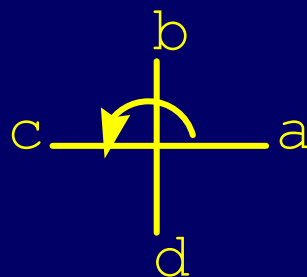


# R / S 简易标记方法：对于“十字式”而言

1、最小的原子或基团在竖线上，顺时针**R**，逆时针**S**

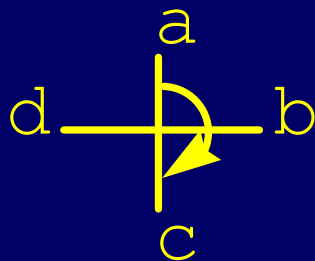


R

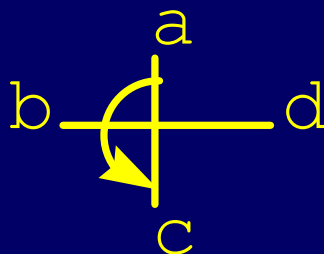


S

2、最小的原子或基团在横线上，顺时针**S**，逆时针**R**

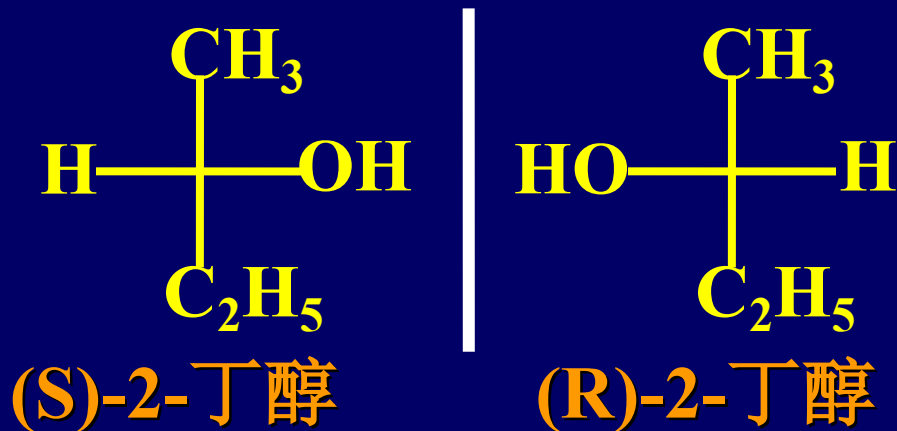


S

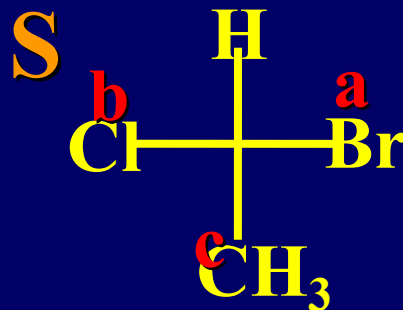


R

写出2-丁醇的菲舍尔投影式

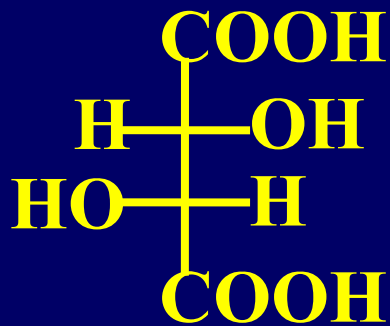


写出(S)- $\text{CH}_3\overset{*}{\text{C}}\text{HClBr}$ 的  
菲舍尔投影式

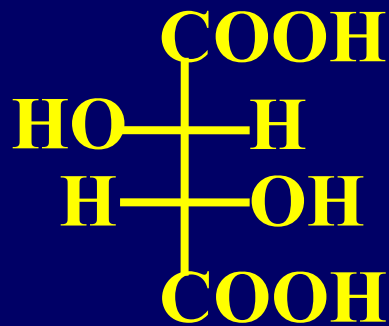




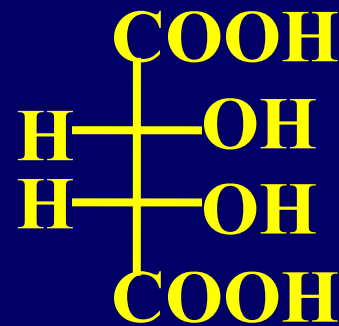
## 2,3-二羟基丁二酸(酒石酸)



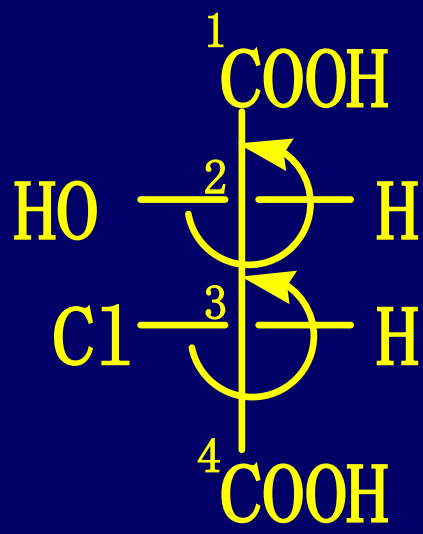
(2R,3R)-酒石酸



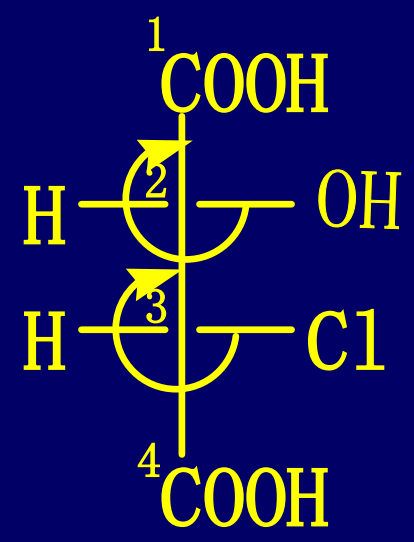
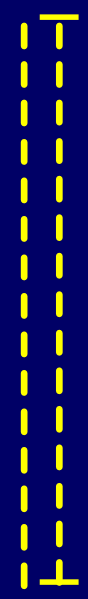
(2S,3S)-酒石酸



(2R,3S)-酒石酸



(2R, 3R)

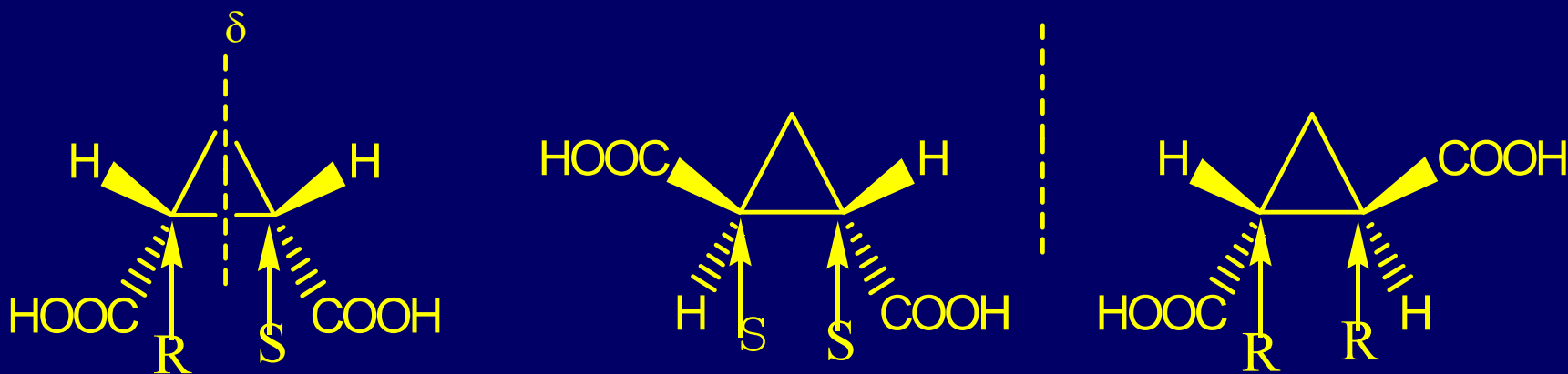


(2S, 3S)

# 六. 碳环化合物的立体异构

## 1. 环丙烷衍生物

写出  $\text{HOOC}-\triangle-\text{COOH}$  立体异构体

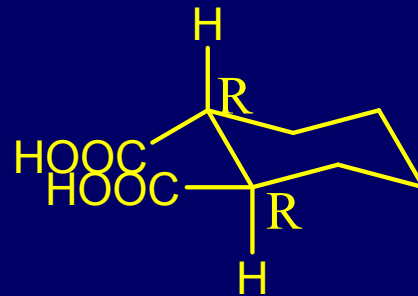
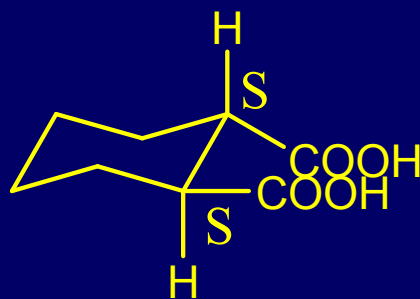
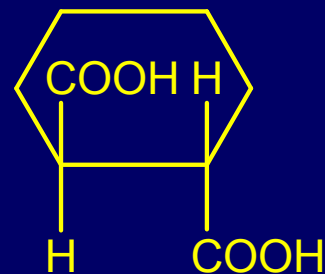
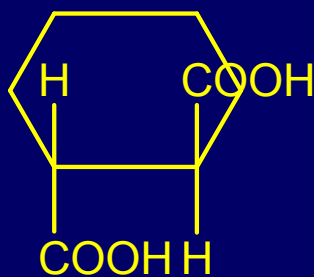
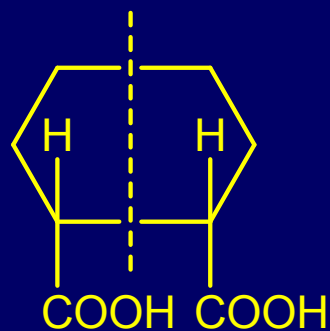


顺式中有1个 $\sigma$ ，  
无对映异构体。

反式中无 $\sigma$ 又无 $i$   
有对映异构体。

因此有3种立体异构体，其中②与③是一一对映体。

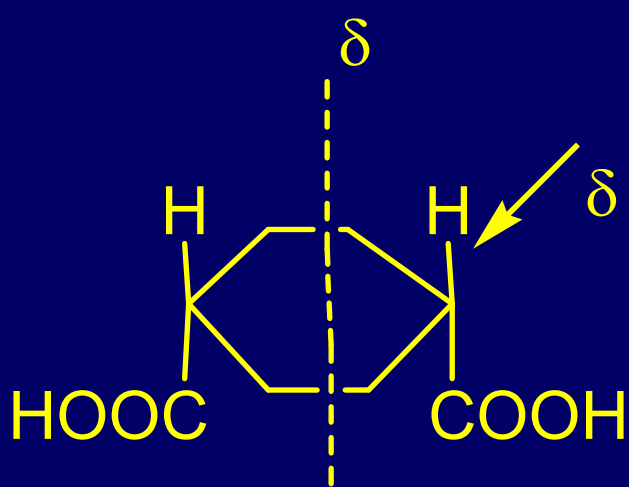
## 2. 环己烷衍生物



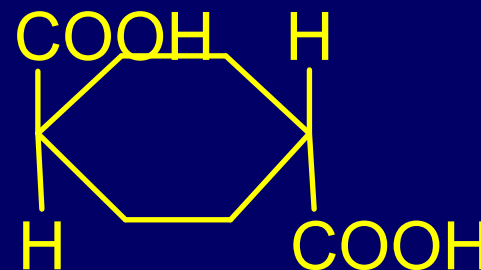
顺式  
没有对映体  
内消旋体

反式  
有手性

反式  
有手性



两个对称面  
无旋光性

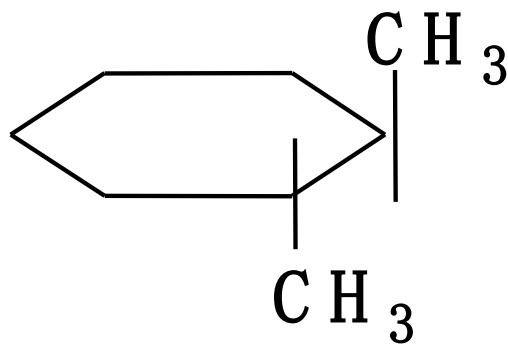


一个对称面  
无旋光性

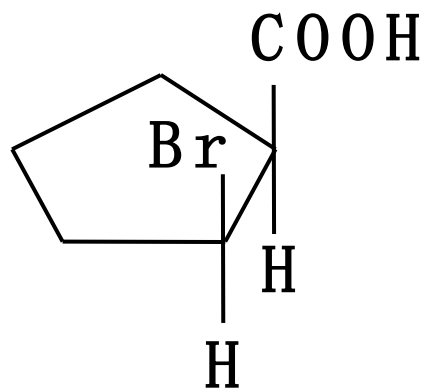
**结论：**由构象引起的对映异构体可不考虑，将环作为一个平面对待。

只要找出一个构象有对称面或有对称中心，可认为它无手性。

练习:



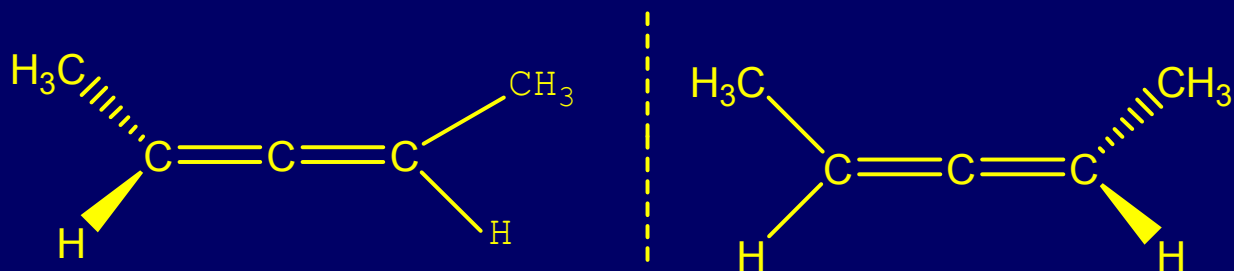
无  $\sigma$ 、 $i$   
有手性



无  $\sigma$ 、 $i$  有手性

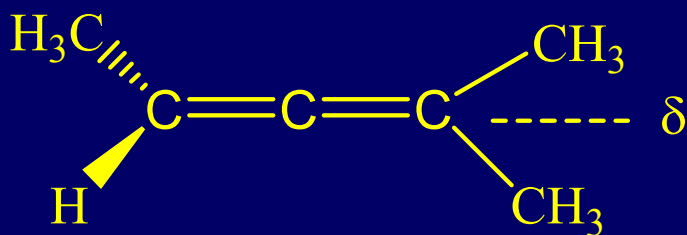
# 七、不含C\*的对映异构

## 1、丙二烯型化合物



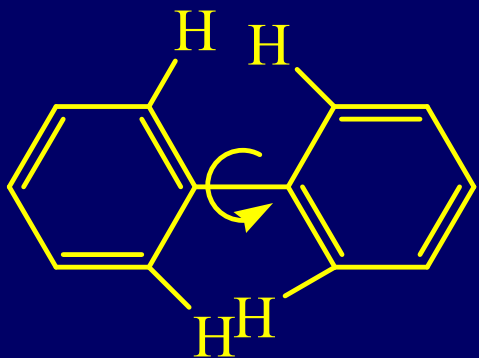
无  $\delta$ ，无对称中心有手性

2, 3 - 戊二烯

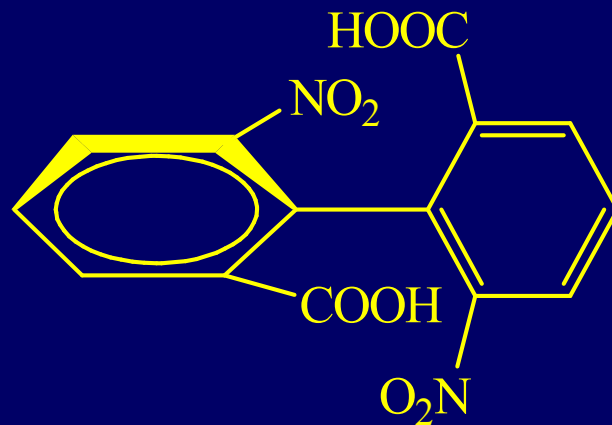
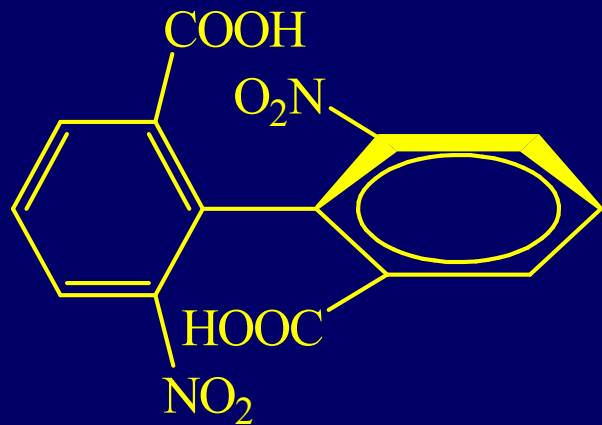


有  $\delta$  无旋光性

## 2、联苯型化合物



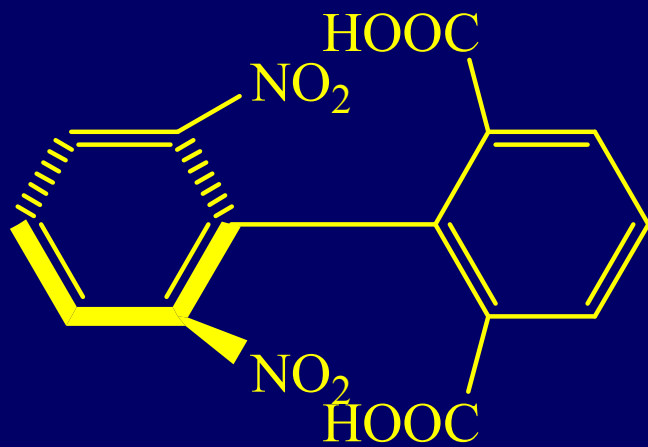
旋转自由，具有  $\delta$  有对称中心  
无对映异构体



旋转变阻，无  $\delta$

有对映异构体



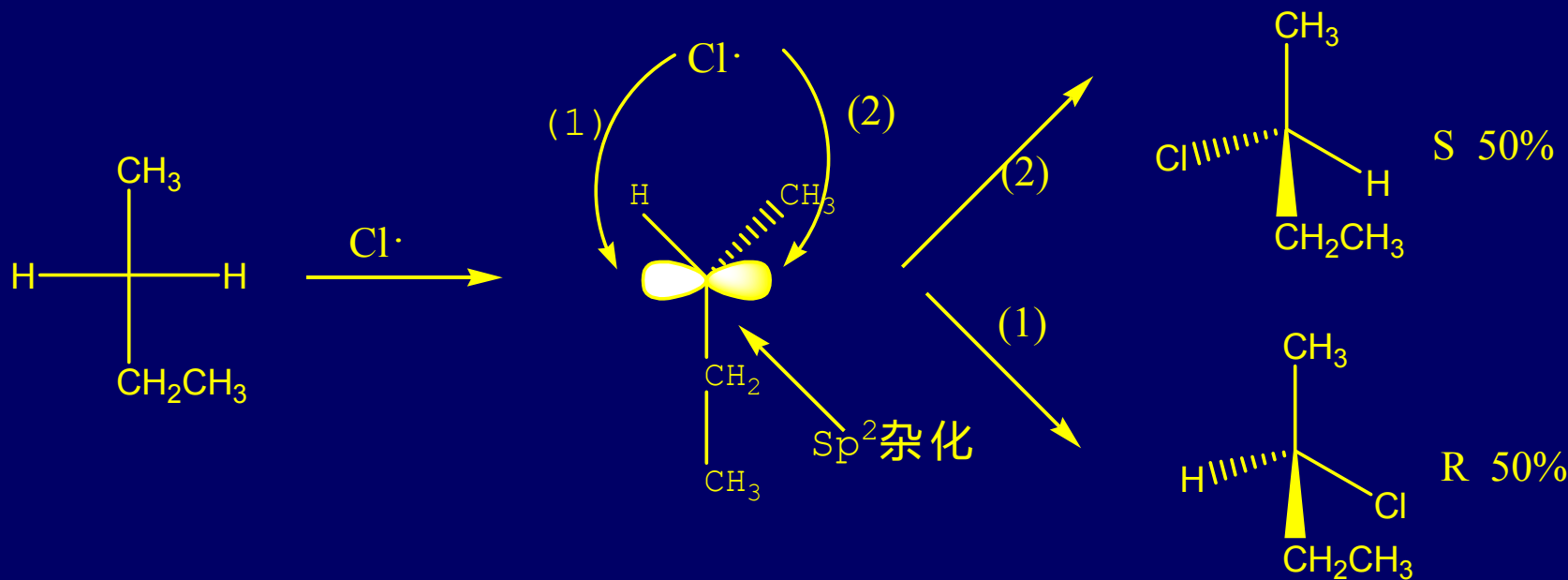


具有 $\delta$ ，无对映异构体

## 八、外消旋体的拆分

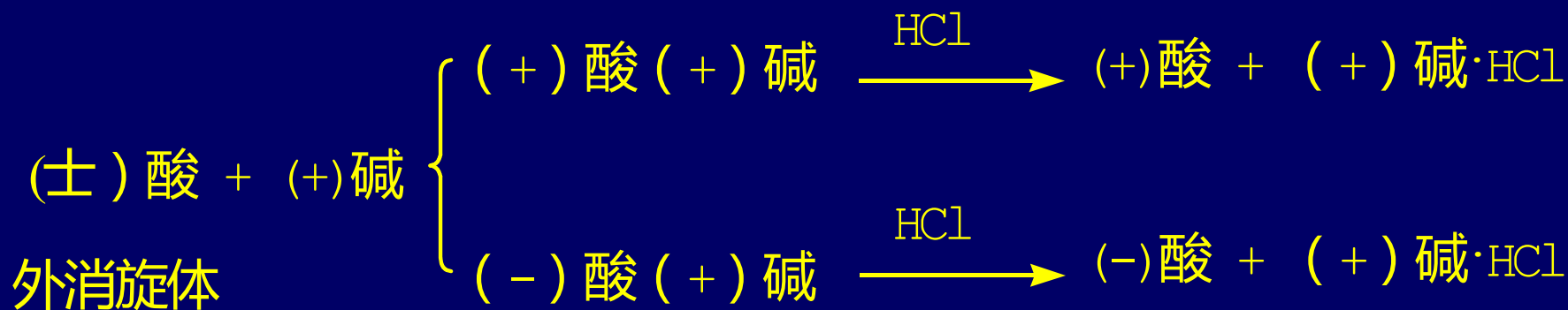
对映体的等量混合得到外消旋体，自然界中存在的旋光物质大部分为左旋体。

要得到纯的旋光异构体，则必须进行外消旋体的拆分。但对映体的物理性质相同，不能用一般的蒸馏，结晶，色层分离的方法。



将外消旋体分离成旋光体的过程称为外消旋体的拆分。

## 1) 化学分离法



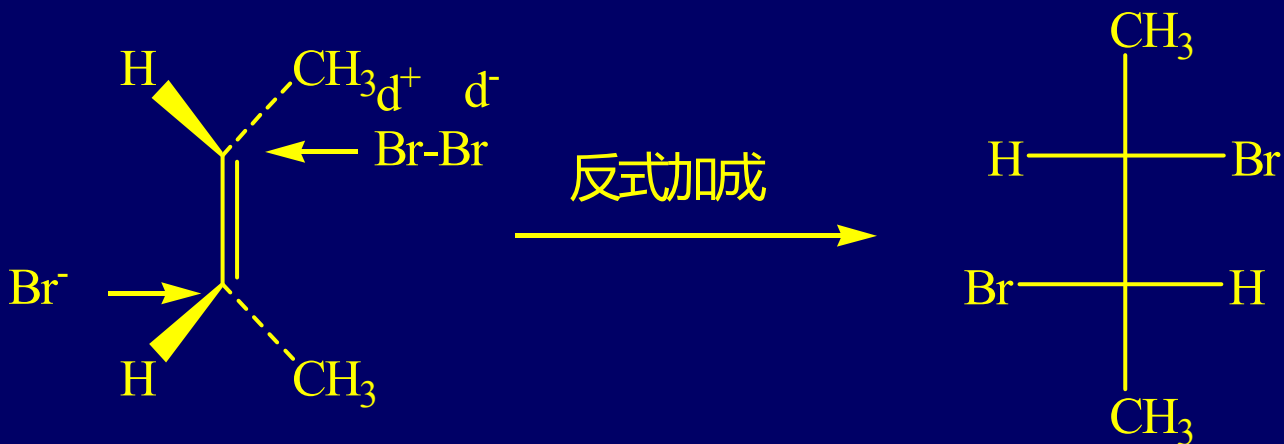
## 2) 生物法



$$\text{光学纯度百分率} (\% \text{O.P.}) = \frac{[\alpha]_{\text{观察}}}{[\alpha]_{\text{最大}}} \times 100\%$$

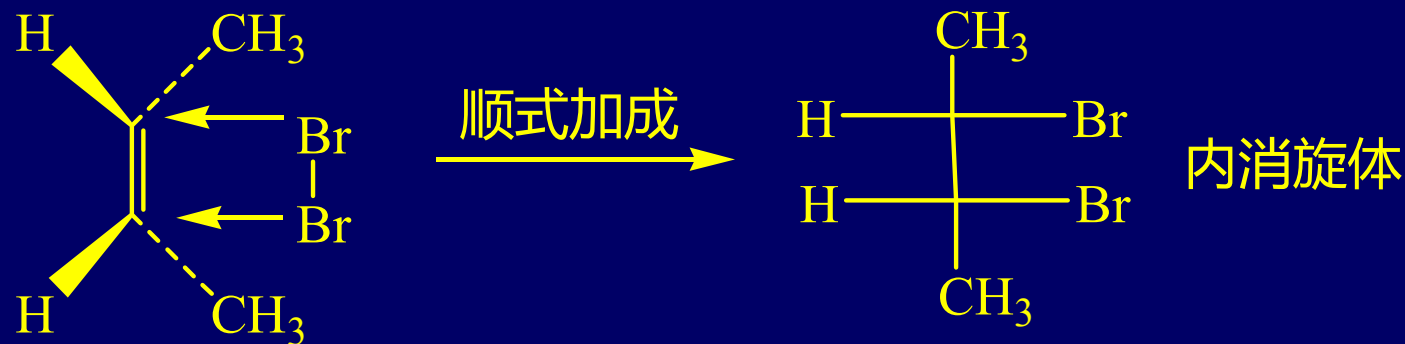
$$\begin{aligned} \text{对映体过量百分率} (\% \text{e.e.}) &= \frac{[R] - [S]}{[R] + [S]} \times 100\% \\ &= R\% - S\% \end{aligned}$$

# 九、亲电加成反应的立体化学

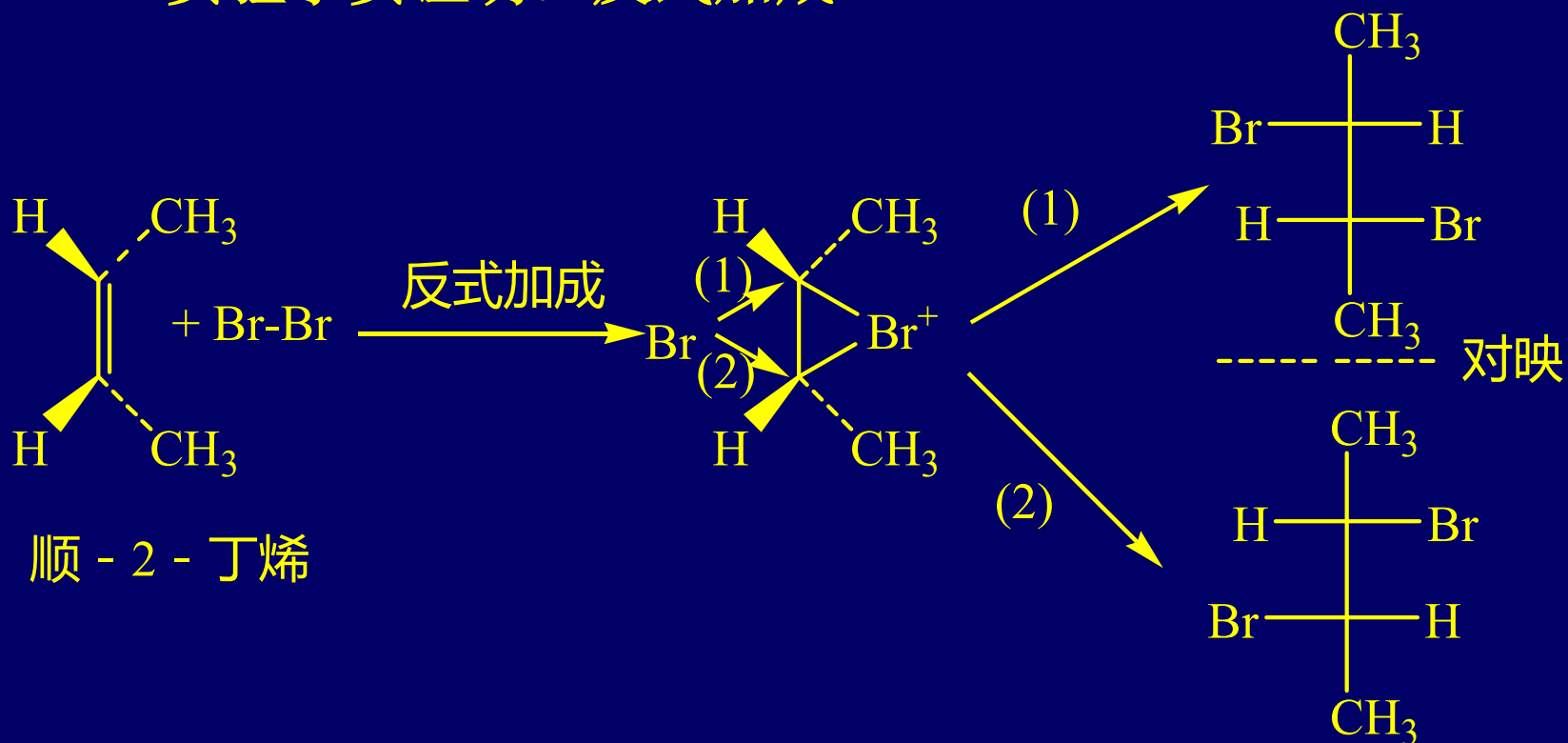


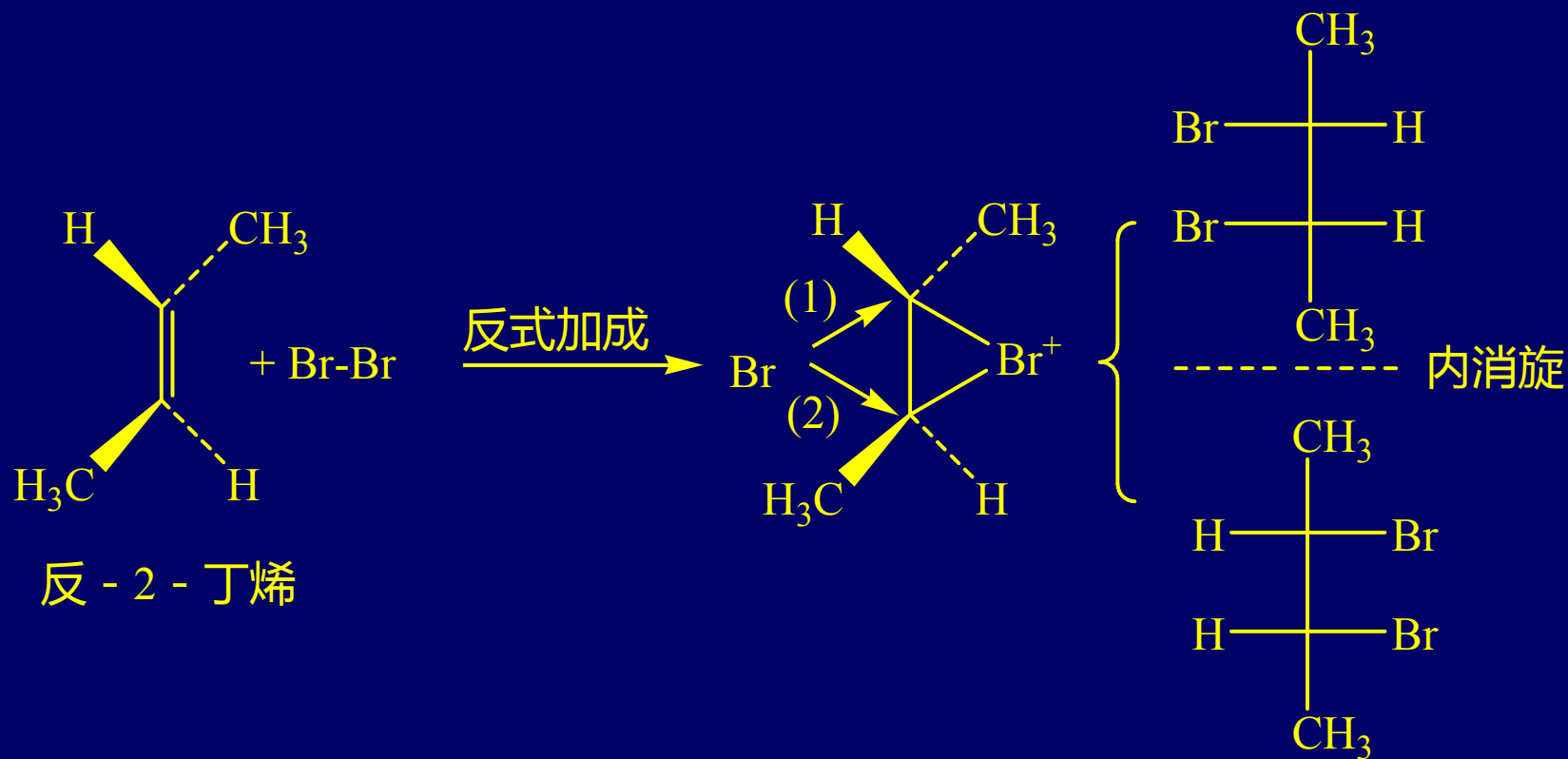
外消旋体





## 实验事实证明：反式加成





历程：先生成溴鎓离子，成三元环，后由Br<sup>-</sup>从三元环的背面进攻，生成反式加成产物。

P<sub>141,13,17</sub>

# 总结

## 一、掌握菲舍尔投影式的三个基本原则

投影原则——横键在前、竖键在后、交叉点C\*

使用原则——不能旋转 $90^\circ$ 、可以旋转 $180^\circ$ ；不能离开纸面翻转。

书写原则——①C键在竖键上；②编号从上到下。

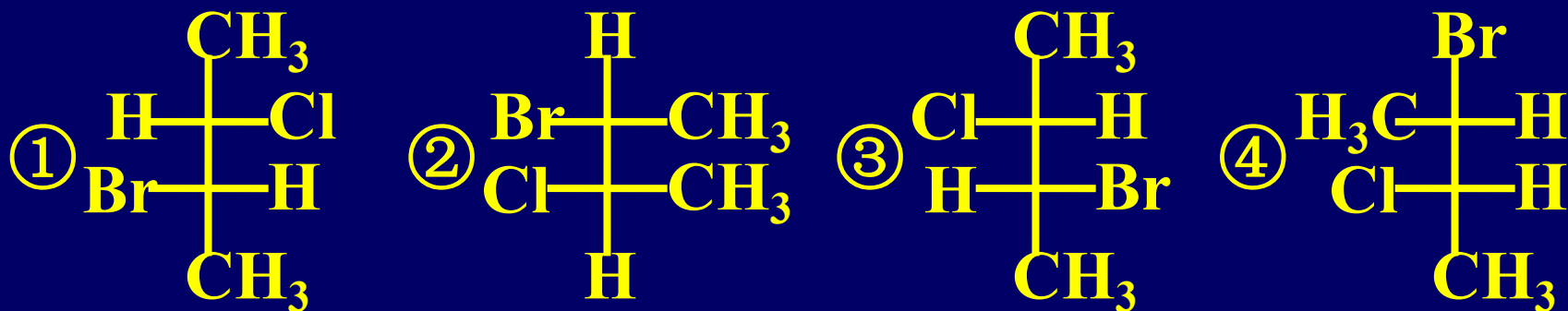
## 二、能熟练地根据菲舍尔投影式进行R/S命名。

若最小基团在竖键： $a \rightarrow b \rightarrow c$ 顺时针—R；逆时针—S

若最小基团在横键： $a \rightarrow b \rightarrow c$ 顺时针—S；逆时针—R

# 作业(一)

1、用R/S标构型。说明②③④和①是什么关系(对映体、非对映体、同一物质)



2、判断下列说法的正误，并说明理由。

- ①具有R构型的物质，其旋光方向一定是右旋。
- ②有手性碳的分子就是手性分子。
- ③对映异构体一定是实物和镜像的关系。
- ④非对映体不是对映异构体。



## 作业(二)

3、按照规范要求(C链在竖键上, 编号从上到下), 写出下列化合物的菲舍尔投影式。

①(S)-2-氯丁烷; ②(R)-2-甲基丁酸;

③(2S,3S)-2,3-二氯丁烷

4、下列酒石酸的结构哪一个为内消旋体? 哪两个是对映体? 并表明R/S。

