

有机化学

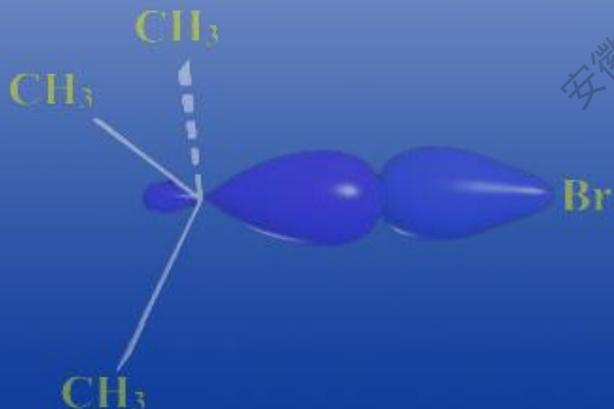
Organic Chemistry

第五章 旋光异构

主讲人：姜兵

E-mail: jbin@mail.ustc.edu.cn

课时：54理论课时



同分异构

同分异构

构造异构

(Constitution-Isomerism)

碳链异构

位置异构

官能团异构

互变异构

立体异构

(Stereo-Isomerism)

构型异构

(configuration)

构象异构

(conformation)

顺反 (几何) 异构
(Geometrical)

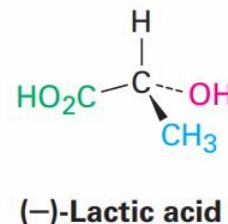
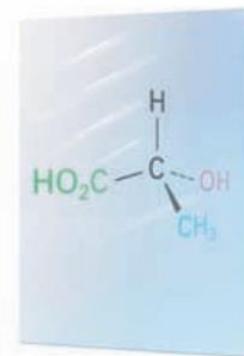
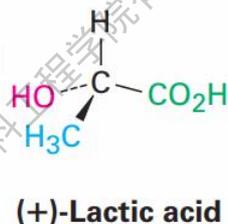
对映异构 (旋光异构)
(Optical enantiomerism)

对映异构



Left hand

Right hand



观察乳酸分子结构发现：这两个化合物互为实物和镜像，但它们不能重合。因此他们是一对异构体，互为对映，称为**对映异构体**。

研究对映异构的原因：

☆ 天然有机化合物大多有旋光现象。

☆ 物质的旋光性与药物的疗效有关（如左旋维生素C可治抗坏血病，而右旋的不行）。

☆ 用于研究有机反应机理。

本章提纲

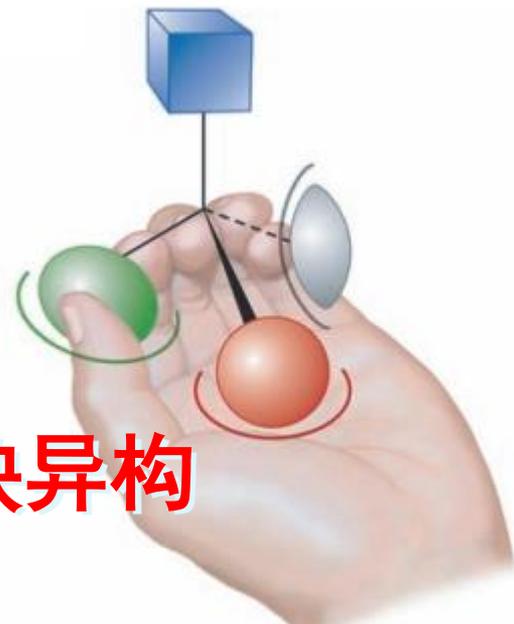
§ 5-1 物质的旋光性

§ 5-2 旋光性与分子结构的关系

§ 5-3 含手性碳原子化合物的对映异构

§ 5-4 环状和无手性碳原子化合物对映异构

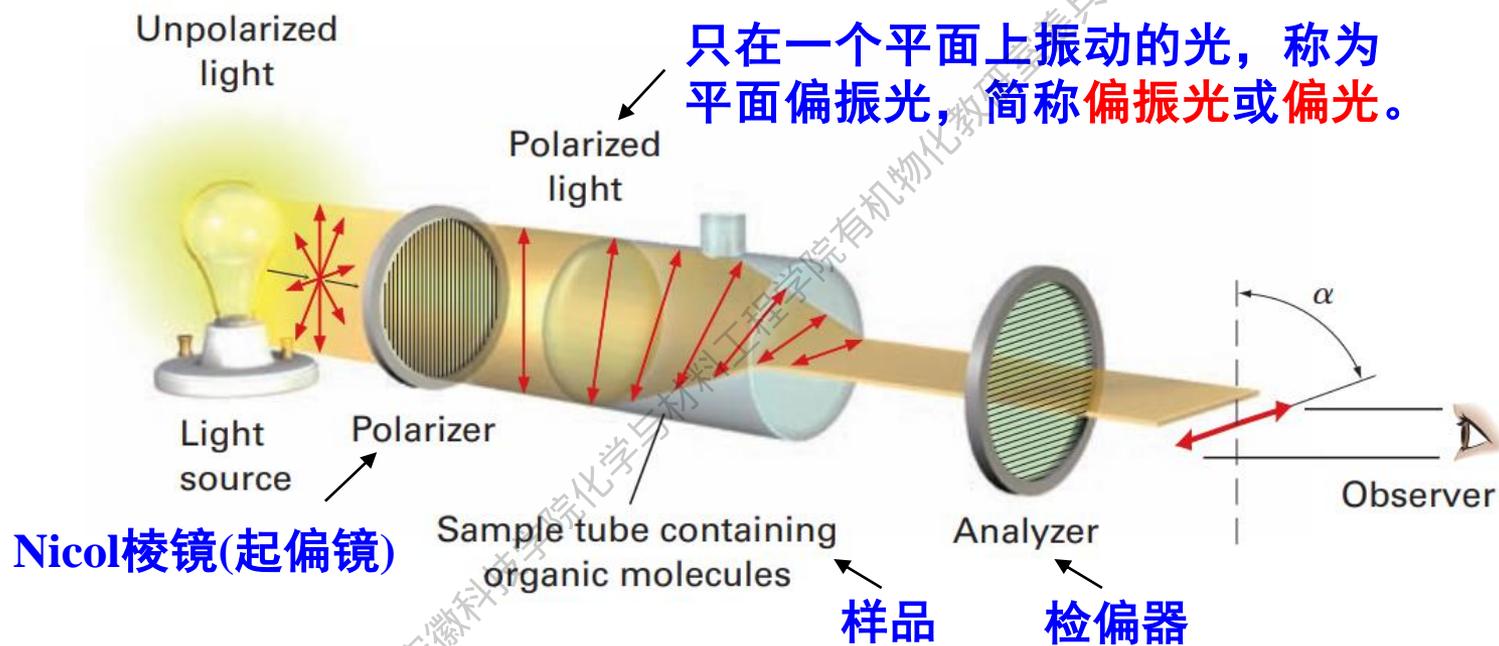
§ 5-5 手性的生物意义及外消旋体的拆分



偏正光和旋光性物质

偏振光

1808, 法国Malus通过研究方解石发现偏振光。



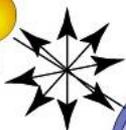
1815, 法国Biot发现某些天然有机物能使偏振光旋转。

物质有两类：

- 1、**旋光性（光学活性）**物质—能使偏振光振动面旋转的性质，叫做旋光性；具有旋光性的物质，叫做旋光性物质。
- 2、**非旋光性**物质—不具有旋光性的物质，叫做非旋光性物质。

比旋光度

light source



polarizer

sample tube

analyzer

viewer

其旋光方向

顺时针 右旋，以“D”或“+”表示。

逆时针 左旋，以“D”或“-”表示。

用旋光仪可以测出旋光性物质使偏振光旋转的度，称为旋光度，以“ α ”表示。

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

$[\alpha]_{\lambda}^t$ 比旋光度表示：盛液管为1dm长，被测物浓度为1g/mL时的旋光度。

旋光度不仅是由物质的旋光性（与物质的结构有关）决定的，也与测定的条件有关。

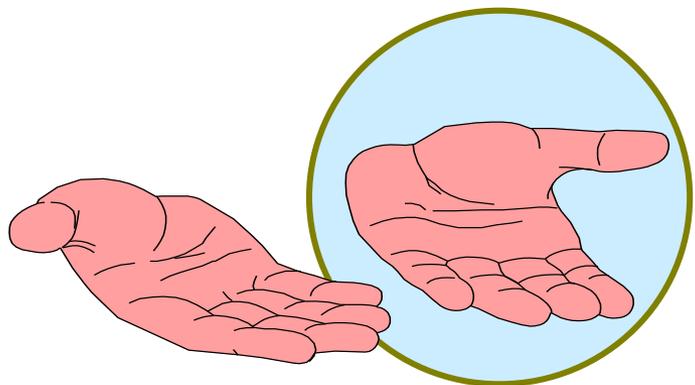
例如：温度、光源、浓度、管长等许多因素，为了便于比较，常用比旋光度 $[\alpha]$ 来表示：

比旋光度是一特定的物理常数，可用于旋光性物质的鉴定和纯度测定。

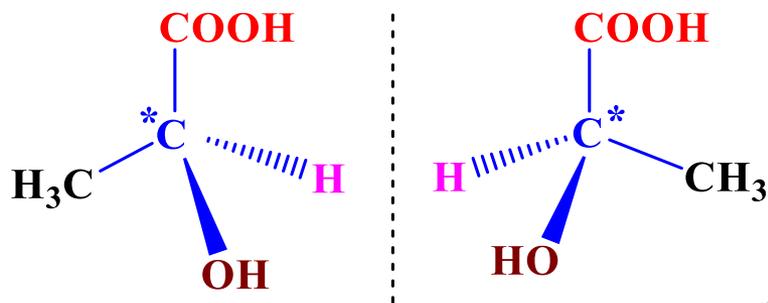
例1: 某糖5 g溶于100 mL甲醇中, 20 °C, $l = 1.0$ dm下测得旋光度 $\alpha = -4.64^\circ$, 计算该糖的比旋光度值。

例2: 已知20 °C下果糖的比旋光度为 -93° 。20 °C时用1 dm样品管, 测得旋光度 $\alpha = -3.49^\circ$, 求该溶液浓度。

旋光性与分子结构的关系



手性(chiral)：具有实物和镜像关系，相似而不能互相重合的特性。



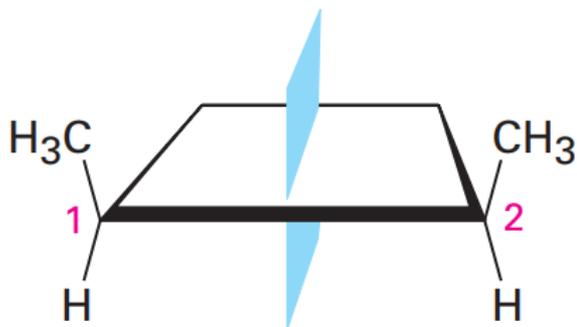
对映异构现象：如果两个有机分子存在镜像关系而不能重叠，这种现象称为对映异构现象。这两个分子称为**对映异构体**。

不对称（手性）碳原子：与四个互不相同的原子或基团相连的碳原子。通常化合物构造式中不对称碳原子的右上角加一个星号表示：**C***

注意：只含有一个手性碳原子的化合物一定是手性分子。

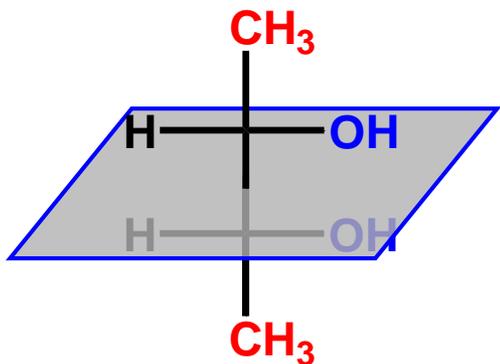
旋光性与分子结构的关系

Symmetry plane



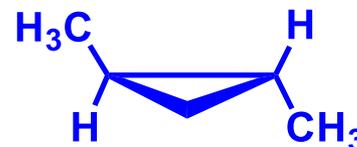
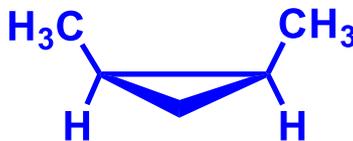
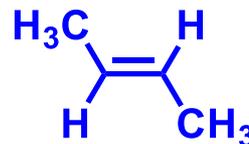
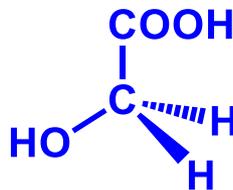
设想分子中有一平面，它可把分子分为互为镜像的两半，该面称为**对称面**。

其对称操作为**反映**，即照镜子。分子中每个原子通过对称面的反映后得到的新的构型与原来的构型是等价的。

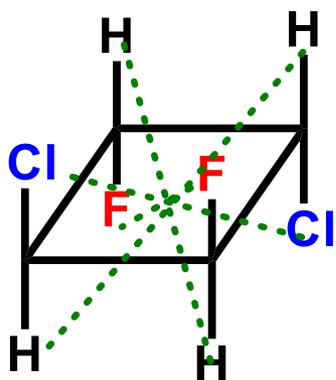


(有手性碳)

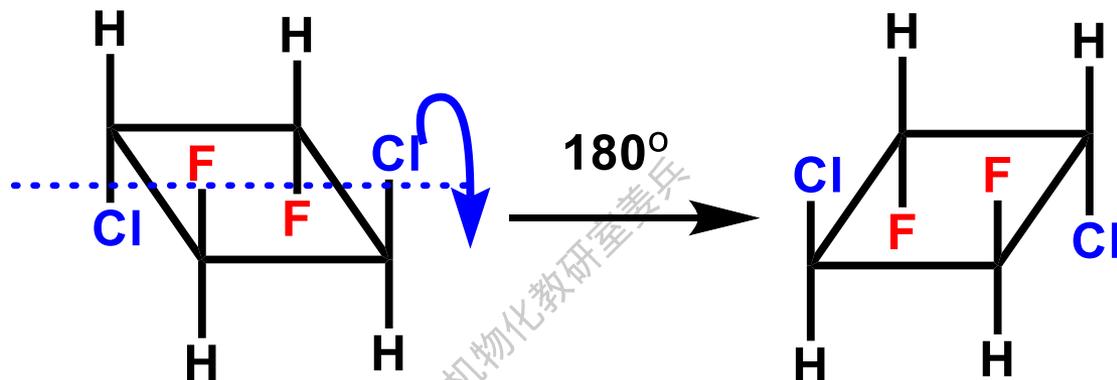
请判断下列化合物有无对称面？



旋光性与分子结构的关系



非手性分子



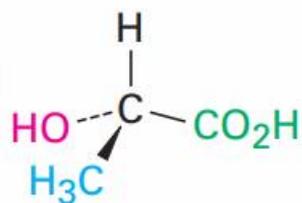
与镜像重合

对称中心：若分子中有一点，将此点与分子中任一原子或基团相连，延长此连线在等距离处遇到相同的原子或基团，这一点为该分子的对称中心。

判断依据：有对称面或对称中心的分子均可与其镜像重叠，是非手性分子。
既无对称中心，又无对称面的分子必定有手性，是手性分子。

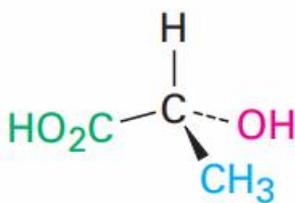
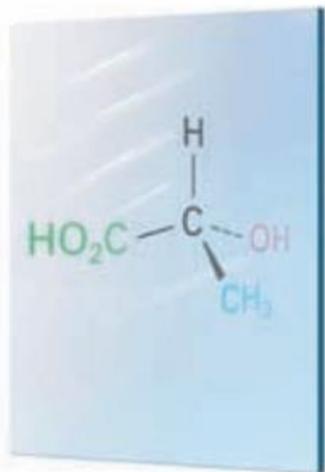
含一个手性碳原子的化合物

对映体



(+)-Lactic acid

(S)-(+)-乳酸
 $[\alpha]_D = +3.82$



(-)-Lactic acid

(R)-(-)-乳酸
 $[\alpha]_D = -3.82$

两个异构体互为实物与镜像的关系，但两者不能完全重合，它们代表两个不同的分子，这种异构现象称**对映异构**，这两个异构体称**对映异构体(对映体)**。

外消旋乳酸
(±)-乳酸
 $[\alpha]_D = 0$

等量左右旋体组成的混合物，用(±)或D/L表示。可拆分成性质不同的左、右旋体。

对映体性质比较

物性：基本相同，仅旋光方向相反。
化性：基本相同，与手性试剂有差异。

生理生化活性不同

(+)-乳酸：由肌肉中得

(-)-乳酸：由发酵而得

对映异构体的表示方法

透视式（或楔型式）

写法：

将手性碳表示在纸面上

用实线表示纸面上的键

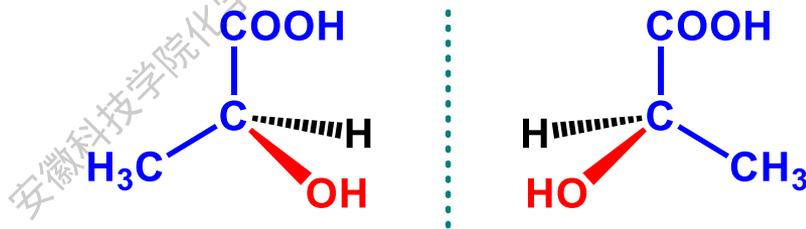
用虚线表示伸向纸后方的键

用楔形键表示伸向纸前方的键

采用三维空间透视

优点：直观、形象

缺点：麻烦、简单物用



对映异构体的表示方法

费歇尔 (Fischer) 投影式

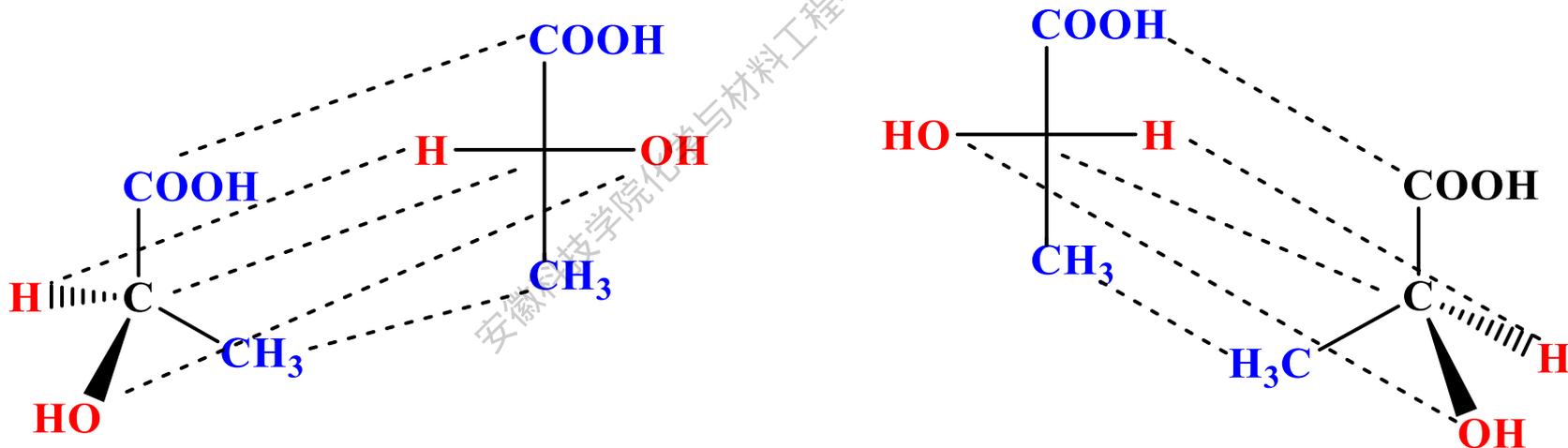
写法一横前竖后

第一步：将手性碳原子所连基团中两个基团处于水平面，朝向观察者；

第二步：将另外两个基团处于垂直方向，朝后；

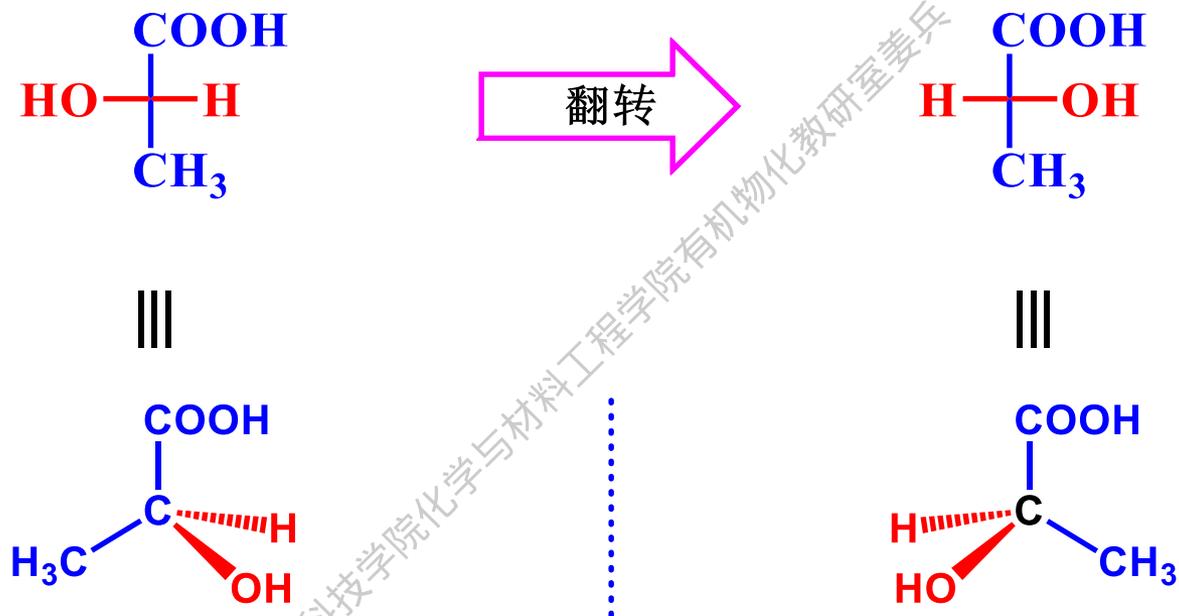
第三步：向纸面投影。

注意：一般，将碳链置于竖直键上。



对映异构体的表示方法

费歇尔 (Fischer) 投影式



费歇尔投影式不能离开纸面旋转

对映异构体的表示方法

费歇尔 (Fischer) 投影式



费歇尔投影式可以沿纸面旋转180度或360度，结构保持不变。

对映异构体的表示方法

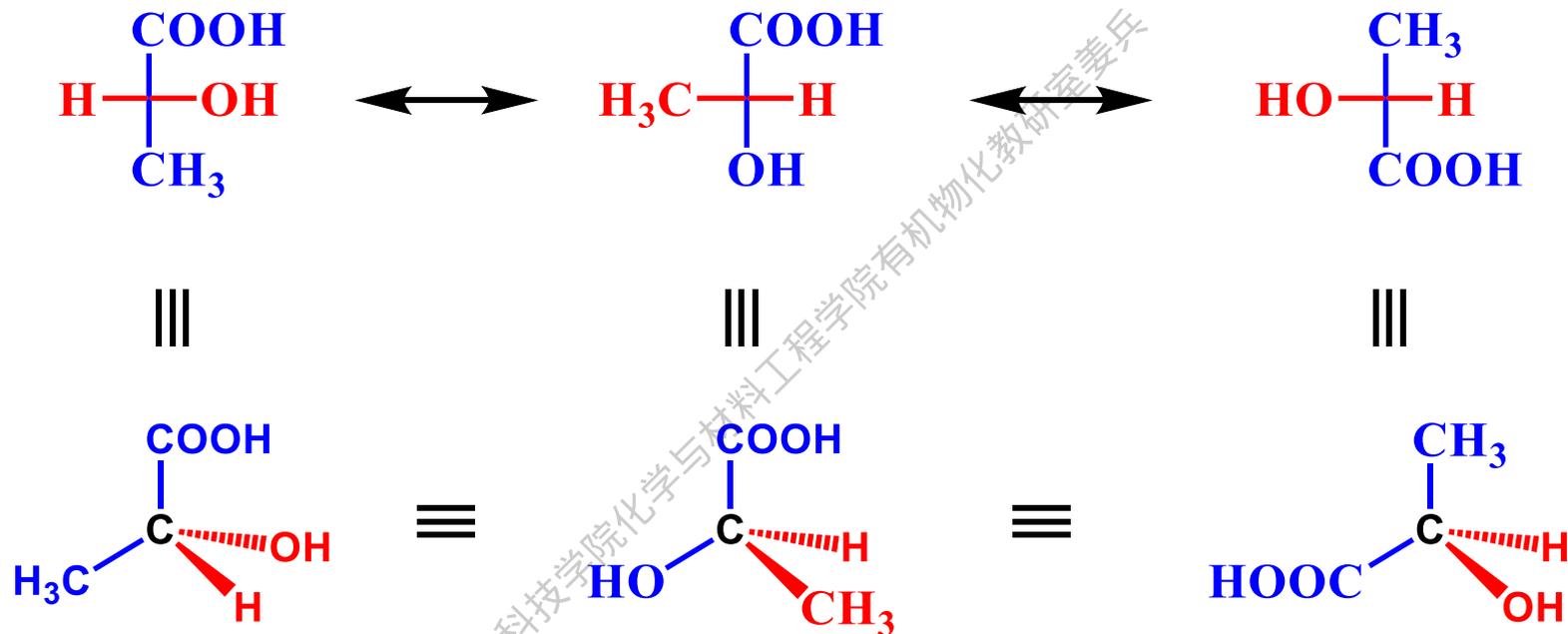
费歇尔 (Fischer) 投影式



费歇尔投影式不可以沿纸面旋转90度或者270度，结构变成它的对映体。

对映异构体的表示方法

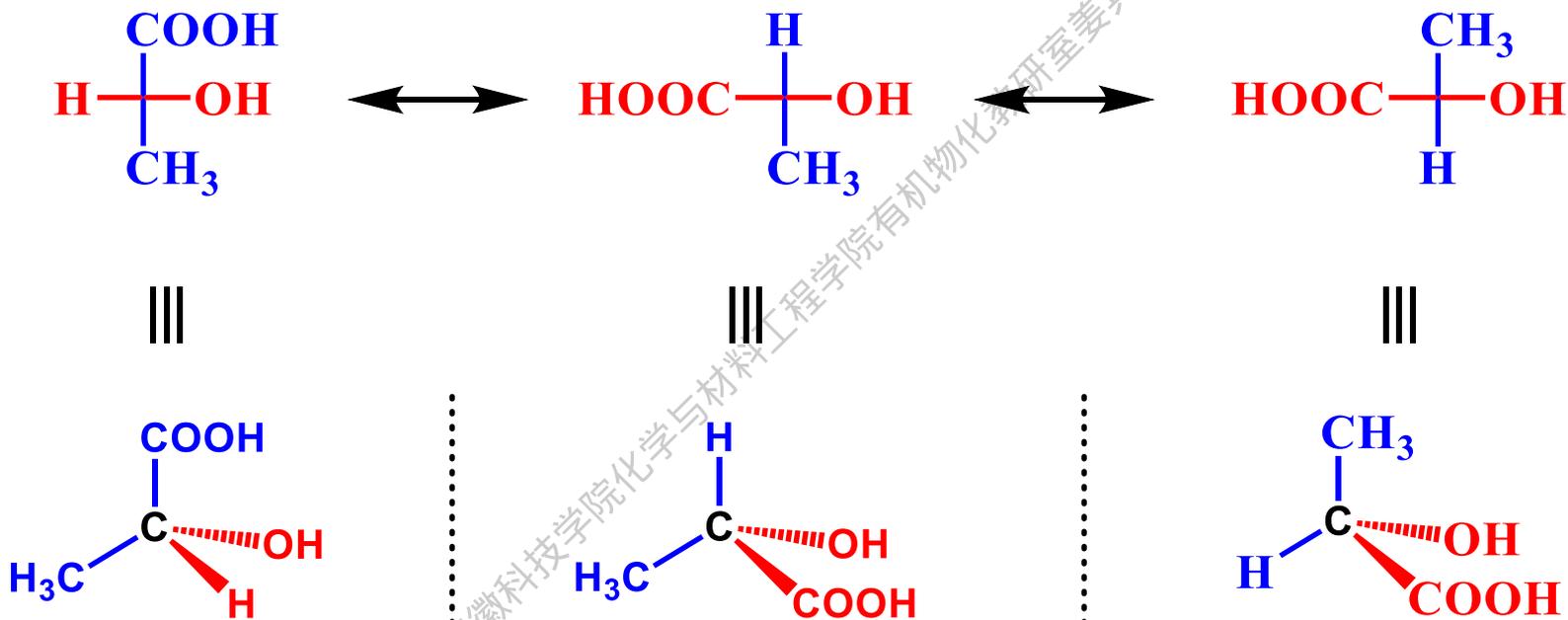
费歇尔 (Fischer) 投影式



若固定某一基团，而使另三个基团按顺时针或反时针方向依次调位次，将保持原构型不变。

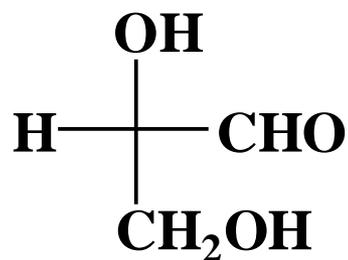
对映异构体的表示方法

费歇尔 (Fischer) 投影式

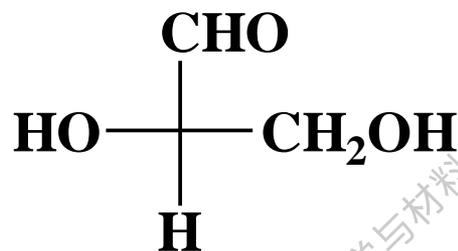


任意两个基团若通过奇数次调换，则转换为其对映体，若通过偶数次调换，则保持原构型。

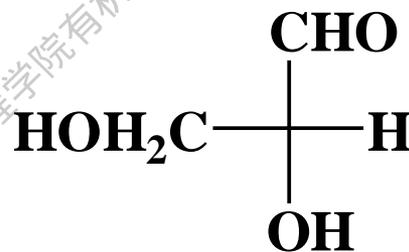
练习：判断下列投影式的相互关系



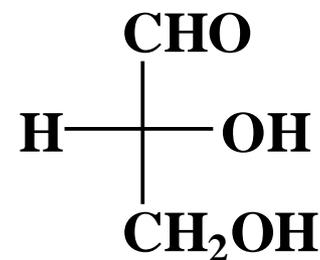
(1)



(2)



(3)



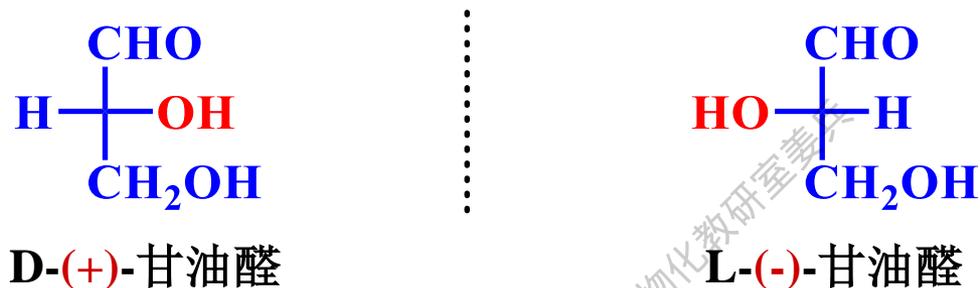
(4)

正常使用主观题需2.0以上版本雨课堂

作答

对映异构体相对构型(D/L)的标记（命名）方法

D/L标记法—相对构型（甘油醛为参照物）



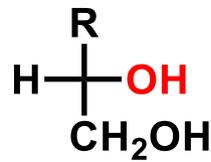
相对构型：与假定的D、L甘油醛相关联而确定的构型。人为规定羟基在右侧为D型，羟基在左侧为L型。



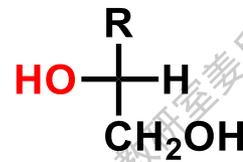
注意：D构型不一定是右旋，也不一定是左旋。构型与旋光方向之间没有简单的联系。

对映异构体相对构型(D/L)的标记（命名）方法

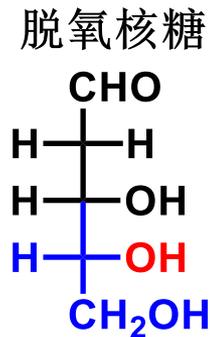
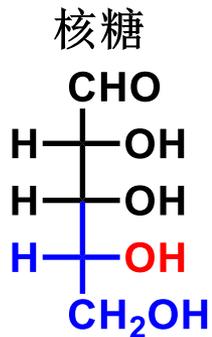
推广：糖类化合物、氨基酸等复杂分子命名时使用。



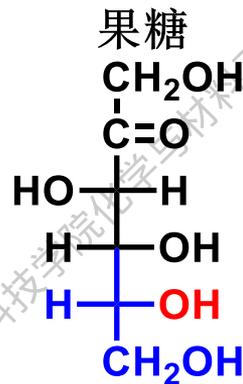
D



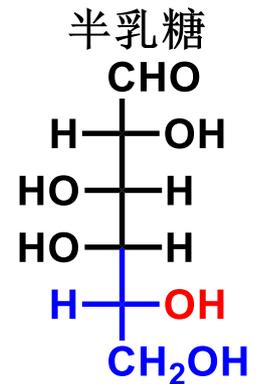
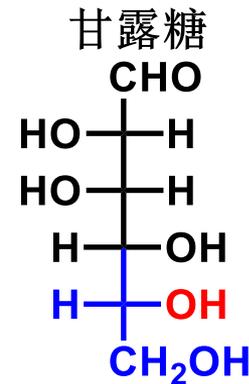
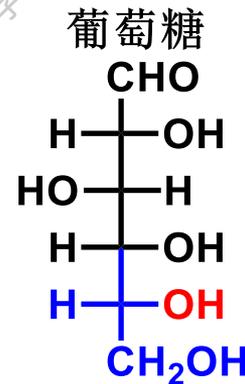
L



戊醛糖



己酮糖

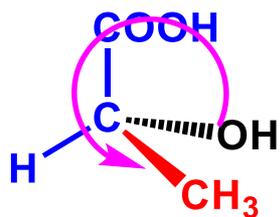


己醛糖

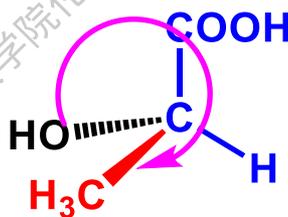
对映异构体绝对构型(R/S)的标记（命名）方法

R/S标记法—绝对构型（根据手性碳所连四个基团在空间的排列次序来标记）

- ① 按优先次序规则，将手性碳原子上的四个原子或基团(a、b、c、d)由大到小排列。如： $a > b > c > d$
- ② 把次序最小的原子或基团d放在离观察者眼睛最远处，将a→b→c连成圆摆在眼前。
- ③ 若a→b→c为顺时针排列，构型为R-型；若逆时针排列，构型为S-型。



S-乳酸
(逆时针方向)



R-乳酸
(顺时针方向)

选择优先顺序最小的原子或基团远离观察者，其余原子或基团依优先顺序排列。

基团的优先顺序—次序规则

(1) 原子序数大者优先，同位素质量大者优先；

如：I > Br > Cl > S > P > F > O > N > C > D > H

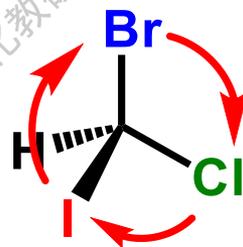
(2) 基团的第一个原子相同时，比较与其相连的下一个原子

如：-CH₂CH₃ > -CH₃

-CH₂Cl > -CH₂F

-CH₂OCH₃ > -CH₂OH

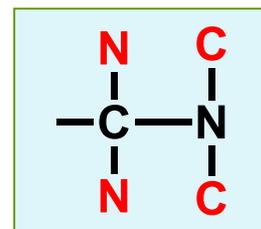
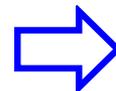
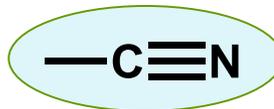
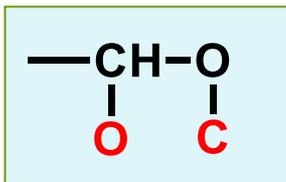
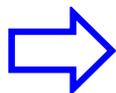
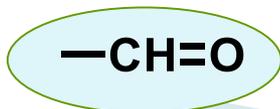
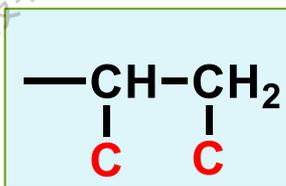
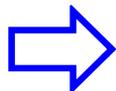
-CH(CH₃)₂ > -CH₂CH(CH₃)₂



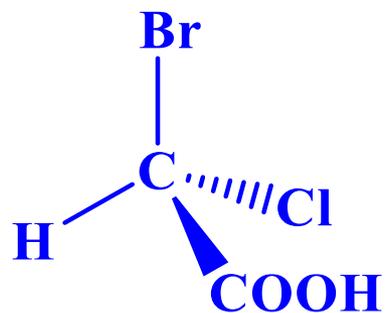
H 最小

R 型

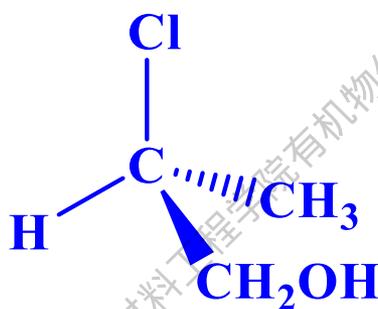
(3) 对不饱和基团，可认为与同一原子连接2或3次。



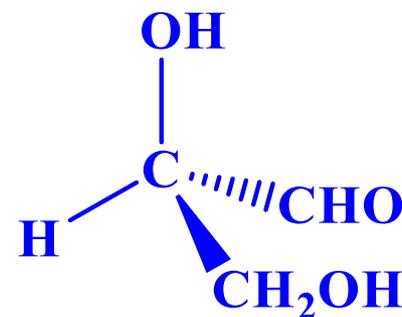
请判断下列化合物的绝对构型：



Br → Cl → COOH
 顺时针方向
R型

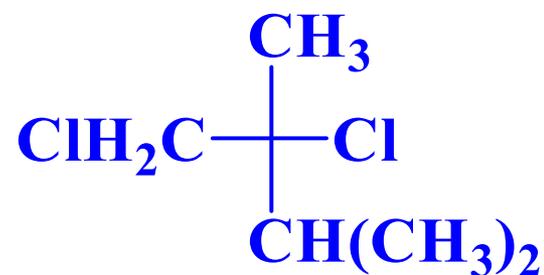
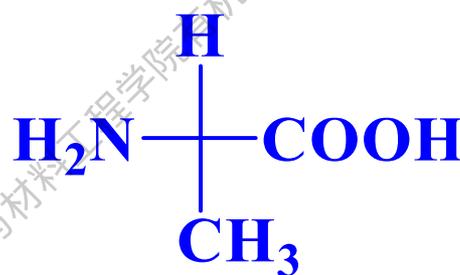
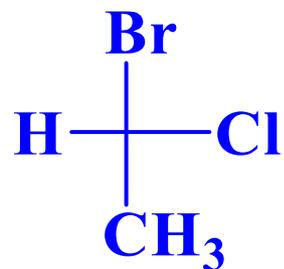
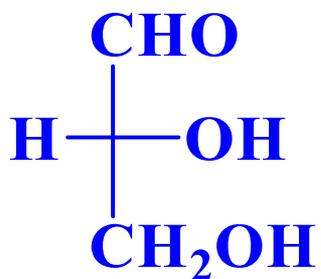


Cl → CH₂OH → CH₃
 逆时针方向
S型



OH → CHO → CH₂OH
 逆时针方向
R型

请判断下列化合物的绝对构型：



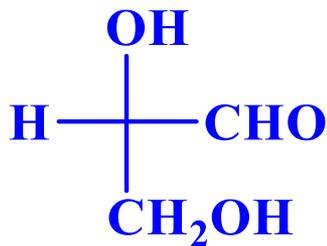
正常使用主观题需2.0以上版本雨课堂

作答

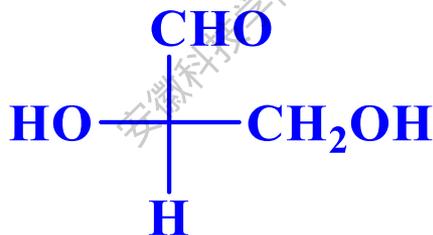
比较R/S 与 D/L标记法

- ★ 均表示构型，**D/L**表示**相对构型**，**R/S**表示**绝对构型**；
- ★ 用**D/L**标记费歇尔投影式时，必须转化成其**标准写法**才能进行标记，用**R/S**法标记时**不需要转化**；
- ★ 含有多个不对称碳原子时，**D/L**以**最后一个不对称碳原子**的构型来定，**R/S**每一个都需标明；
- ★ **D/L**表示法与**R/S**表示法**没有对应关系**。

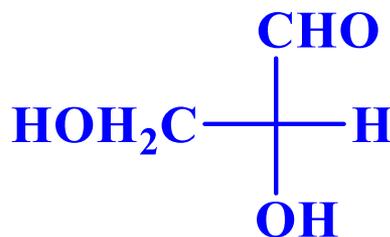
请判断下列化合物的相对构型和绝对构型：



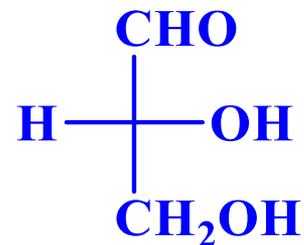
(1)



(2)



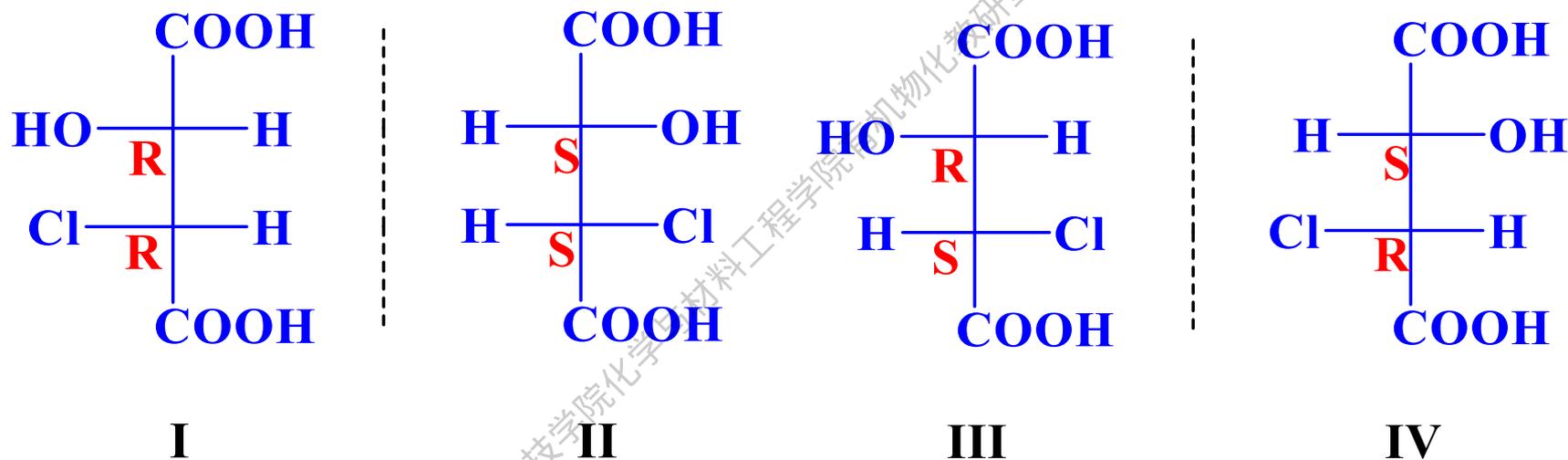
(3)



(4)

含两个不同手性碳原子的化合物

分子中手性碳个数增加，立体异构体数目增加。当分子中有两个不同手性碳时，一般有四种构型。如**氯代苹果酸**：



对映异构体：I与II；III与IV

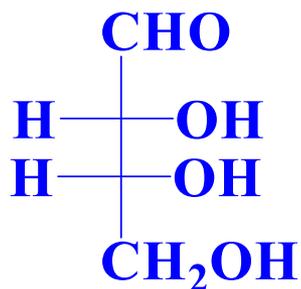
非对映异构体：I与III、I与IV、II与III、II与IV

差向异构体：在含有多个手性碳原子的旋光异构体中，如两个异构体只有某一个手性碳原子构型相反，而其它手性碳原子的构型均相同。

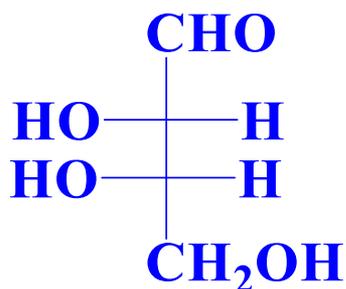
差向异构体：I与III、I与IV、II与III、II与IV

含两个不同手性碳原子的化合物

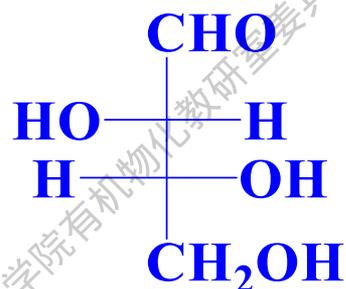
2,3,4-三羟基丁醛（俗名:赤藓糖）



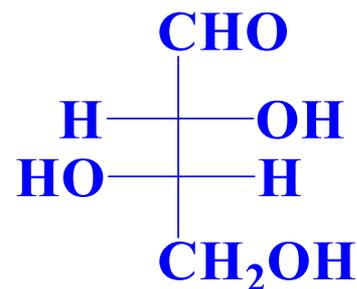
I



II



III



IV

(2R,3R)-(-)-赤藓糖
D-(-)-赤藓糖

(2S,3S)-(+)-赤藓糖
L-(+)-赤藓糖

(2S,3R)-(-)-苏阿糖
D-(-)-苏阿糖

(2R,3S)-(+)-苏阿糖
L-(+)-苏阿糖

对映异构体： I与II； III与IV

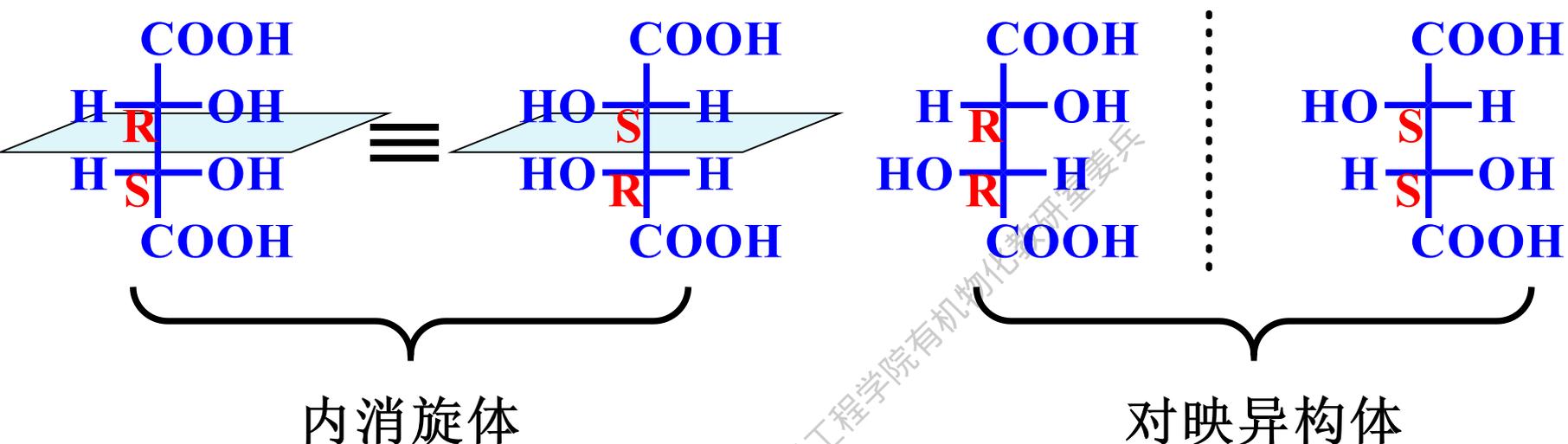
非对映异构体： I与III、I与IV、II与III、II与IV

差向异构体： I与III、I与IV、II与III、II与IV

赤式： 两个相同基团位于投影式的同侧；
苏式： 两个相同基团位于投影式的异侧。

含两个相同手性碳原子的化合物

酒石酸



内消旋体：分子内两个相同的手性碳原子的构型相反，一个是R构型，一个是S构型，所引起的旋光性互相抵消，故无手性。

注意：从内消旋酒石酸可以看出，**含手性碳原子**的化合物，分子**不一定是手性的**。故不能说含手性碳原子的分子一定有手性。

内消旋体与外消旋体的异同

☆ **相同点**：都不旋光。

☆ **不同点**：内消旋体是一种纯物质，外消旋体是两个对映体的等量混合物，可拆分开来。

总结

结论一：手性碳个数与旋光异构体个数的关系

含一个C*，有 2^1 旋光异构体

含二个不同C*，有 2^2 旋光异构体

含n个不同C*，有 2^n 旋光异构体

能分别组成 $2^n/2=2^{n-1}$ 对外消旋体

含相同C*，则异构体数 $<2^n$ ，并有内消旋体。

结论二：含一个C*的化合物

一个左旋体(-)
一个右旋体(+)

互为对映（有旋光性）

旋光能力相同

但方向相反

一个外消旋体(±)：混合物（无旋光性）

总结

结论三：含两个不同C*的化合物

含两个不同C*的物质

{	二个左旋体(-)或二个右旋体(+)	}	有旋光性
	一个左旋体(-)和一个右旋体(+)		
	二个外消旋体 (无旋光性)		

结论四：含两个相同C*的化合物

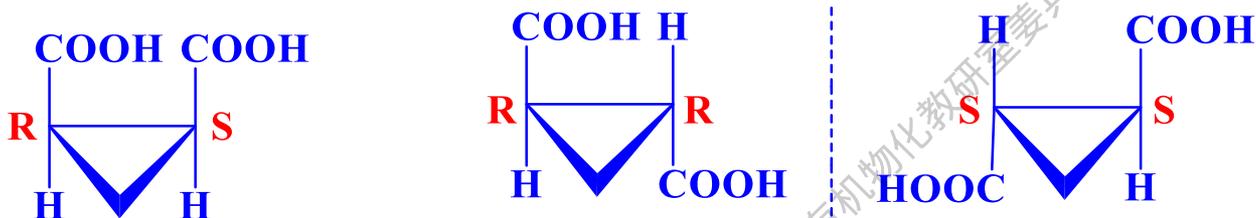
含两个相同C*的物质

{	二个左旋体(-)或二个右旋体(+)	}	(有旋光性)
	一个左旋体(-)和一个右旋体(+)		无旋光性
	二个外消旋体		

环状化合物的对映异构

环丙烷衍生物的对映异构（有顺反，同时还可能有对映异构）

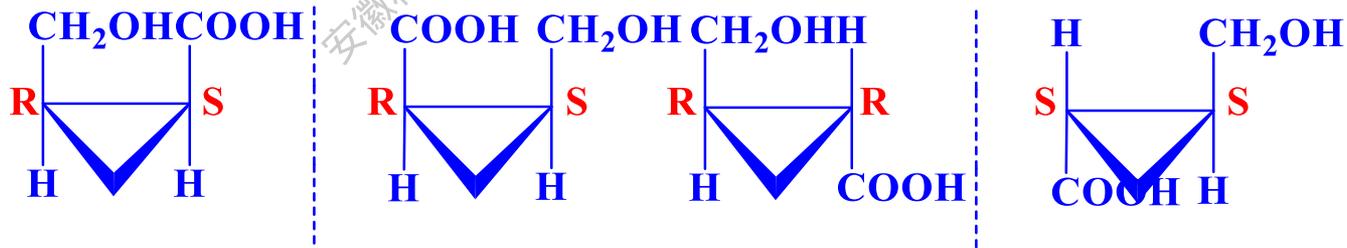
相同取代基：环丙烷-1,2-羧酸的立体异构



顺式（内消旋体）

反式（外消旋体）

不同取代基：2-羟甲基-1-环丙烷羧酸的立体异构



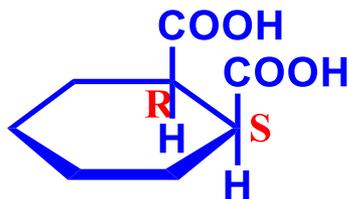
顺式（对映异构体）

反式（对映异构体）

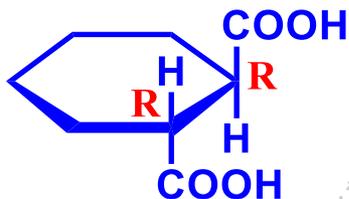
环状化合物的对映异构

环己烷衍生物的对映异构（有顺反，同时还可能有对映异构）

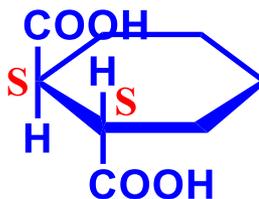
1,2-



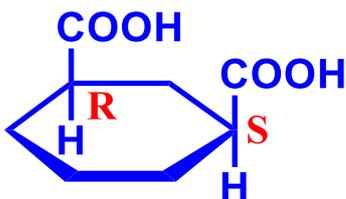
顺式（内消旋体）



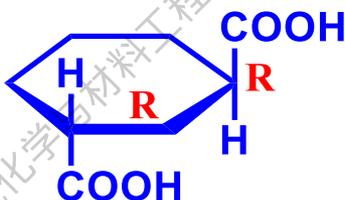
反式（外消旋体）



1,3-



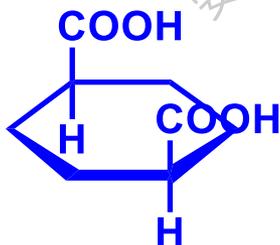
顺式（内消旋体）



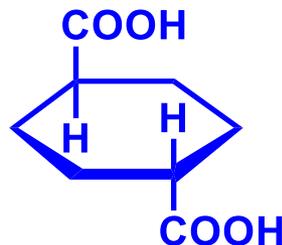
反式（外消旋体）



1,4-



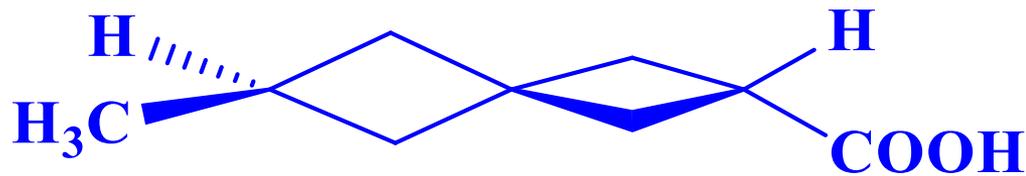
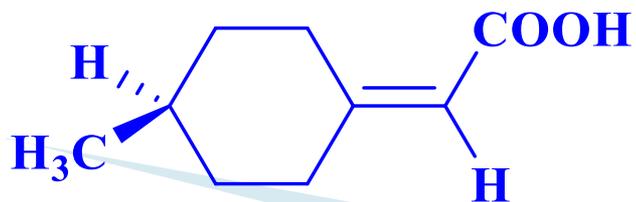
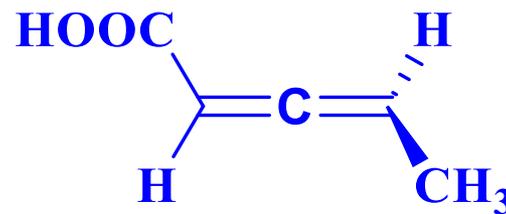
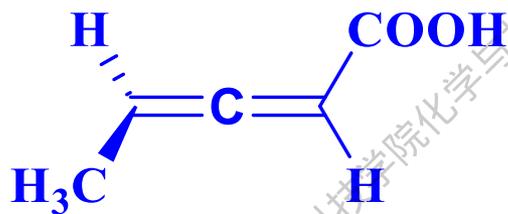
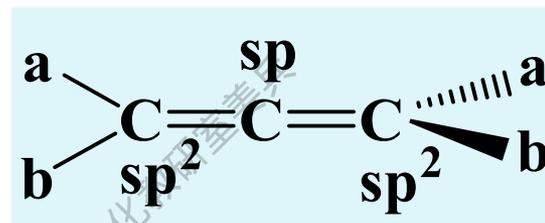
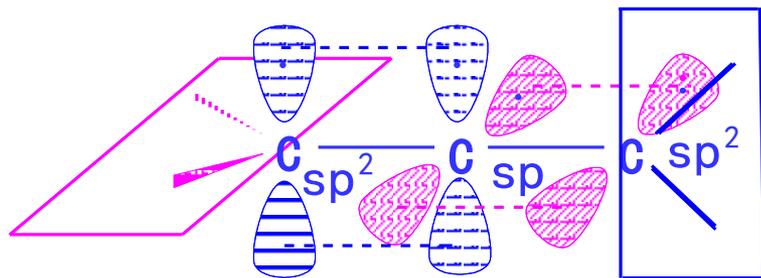
顺式



反式

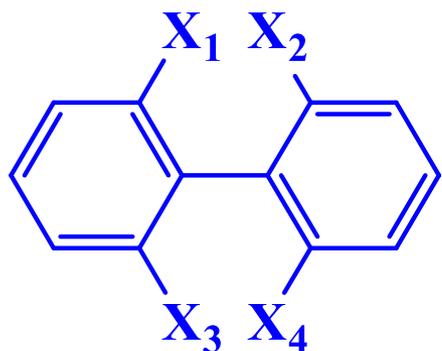
含手性轴化合物的旋光异构

丙二烯型化合物的旋光异构

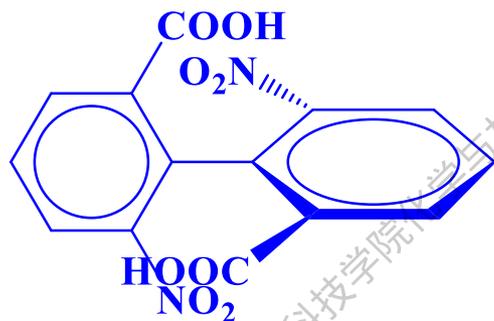


含手性轴化合物的旋光异构

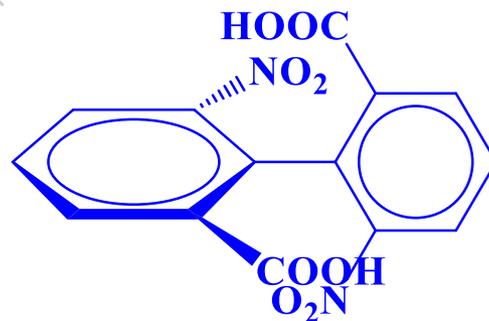
联苯型化合物的旋光异构



位阻异构体： 由于位阻太大引起的旋光异构体。



手性分子



手性分子

对映异构体

结论： 有手性C的分子不一定有手性，如内消旋体。有手性的分子也不一定非含手性碳，其它因素也可能使分子具有旋光性。

外消旋体的拆分

拆分：用特殊方法将外消旋体分成左旋体和右旋体的过程。

方法：机械拆分法、诱导结晶拆分法、化学反应法、微生物拆分法等。

化学反应法原理：将对映体与一手性试剂反应，生成两种非对映体产物，再利用物理性质的不同将它们分开。

(±)-α-苯乙胺 + (+)-酒石酸

甲醇

- ① 加热溶解、反应
- ② 冷却，结晶
- ③ 过滤

晶体

(-)-α-苯乙胺 (+)-酒石酸氢盐

加NaOH溶液

(-)-α-苯乙胺

母液

(+)-α-苯乙胺 (+)-酒石酸氢盐

① 浓缩

② 加NaOH溶液

(+)-α-苯乙胺 (不纯)

再处理

纯品