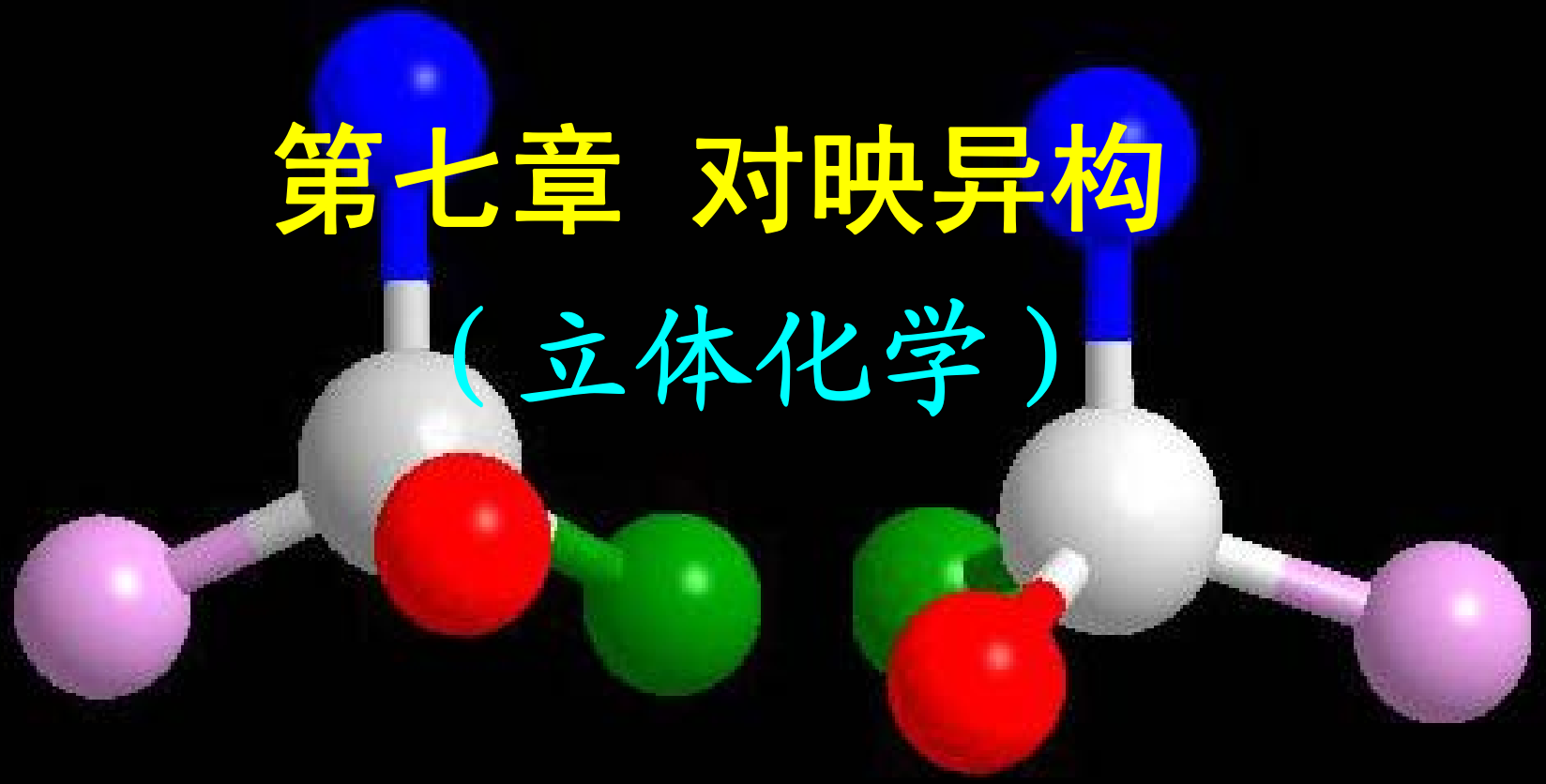
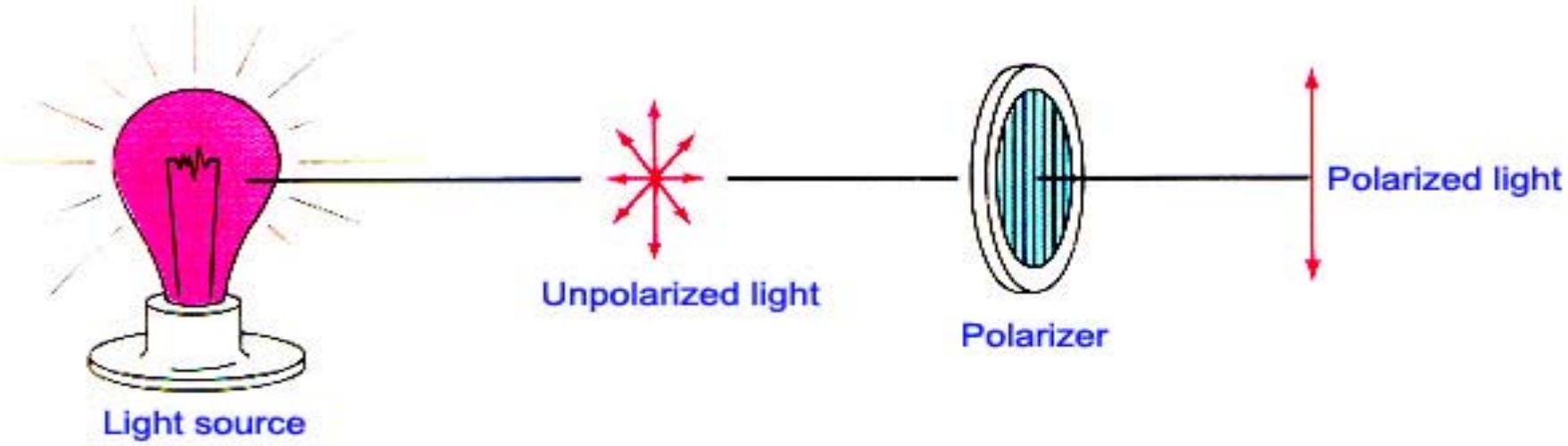
第七章 对映异构

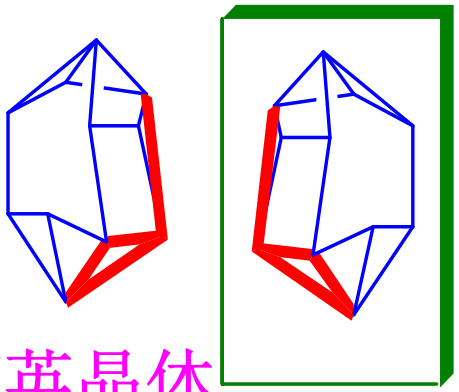
（立体化学）



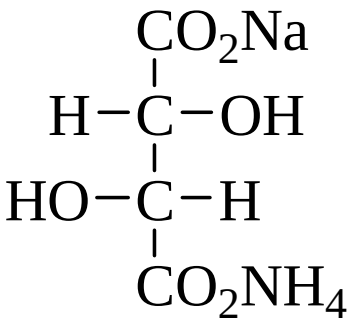
7.1 旋光性和分子结构的对称因素

7.1.1 平面偏振光和物质的旋光性



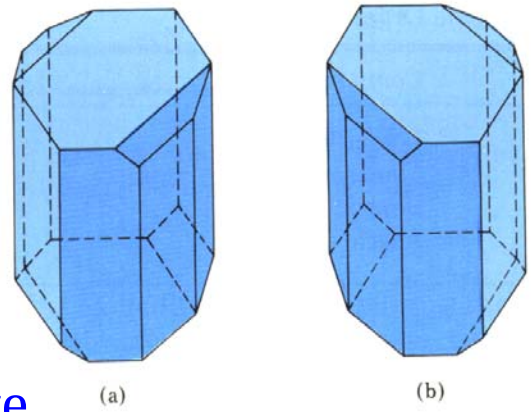


石英晶体

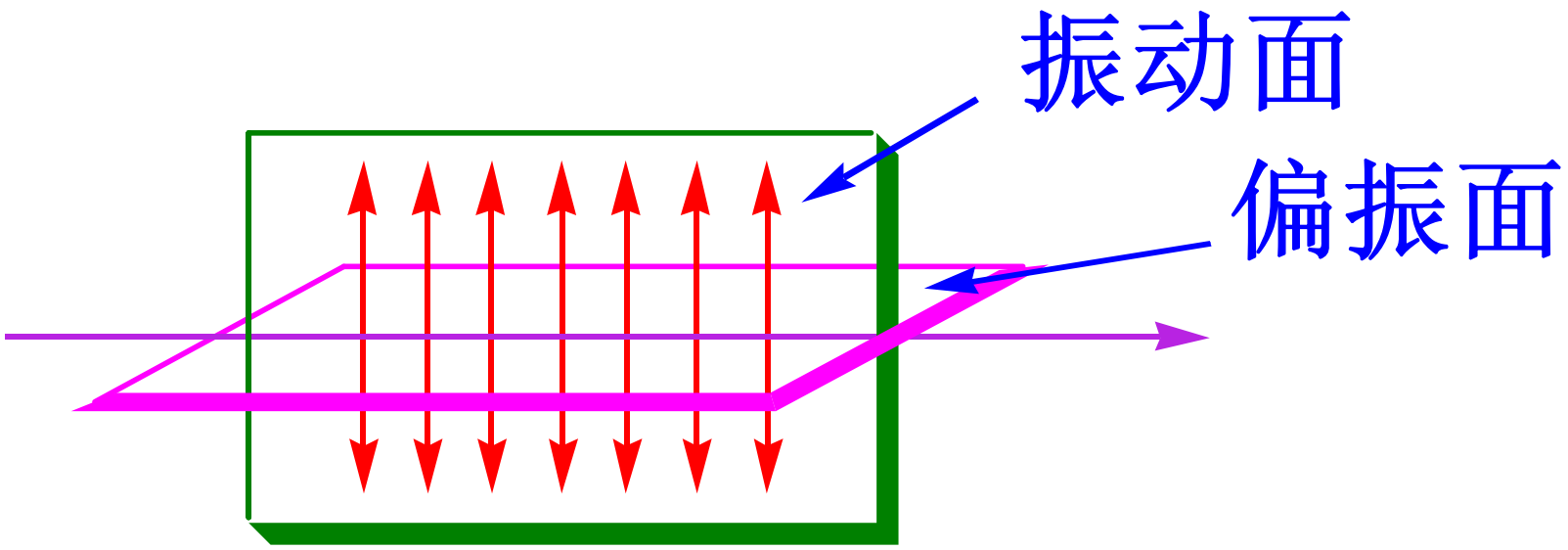


Sodium ammonium tartrate

酒石酸钠铵



振动面和偏振面



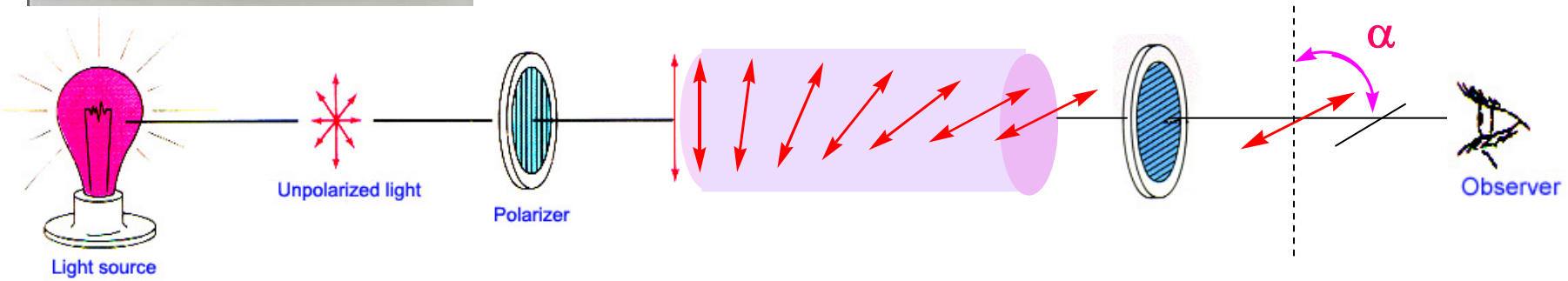
平面偏振光和物质的旋光性

- 平面偏振光 —在同一个平面上振动的光。

- 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。

7.1.2 旋光仪和比旋光度

(+) 右旋
(−) 左旋

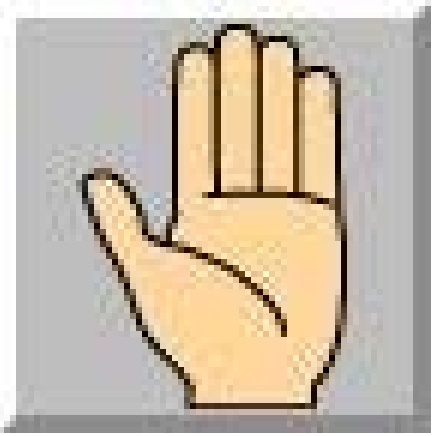


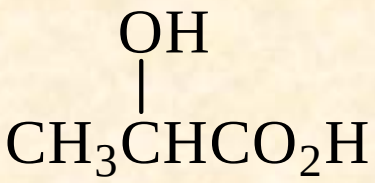
比旋光度 $[\alpha]_D^t = \dfrac{\alpha}{l\,C}$

α–样品的旋光度
l– 样品管的长度
c– 样品的浓度

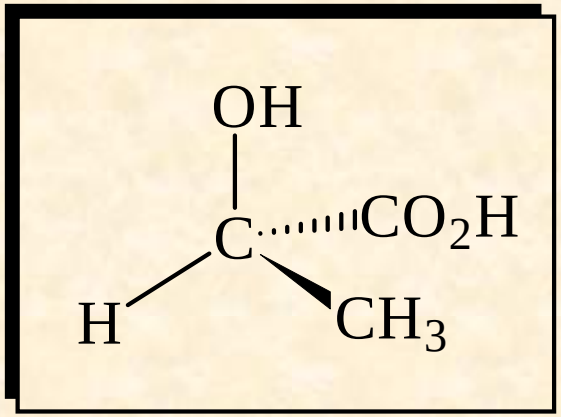
7.1.2 物质的旋光性与分子结构的关系

1. 手性和手性分子

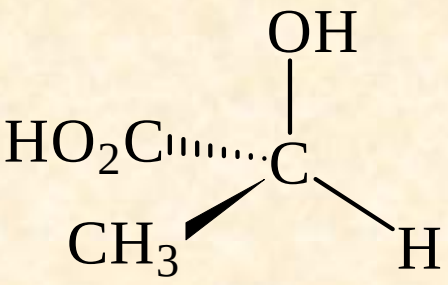




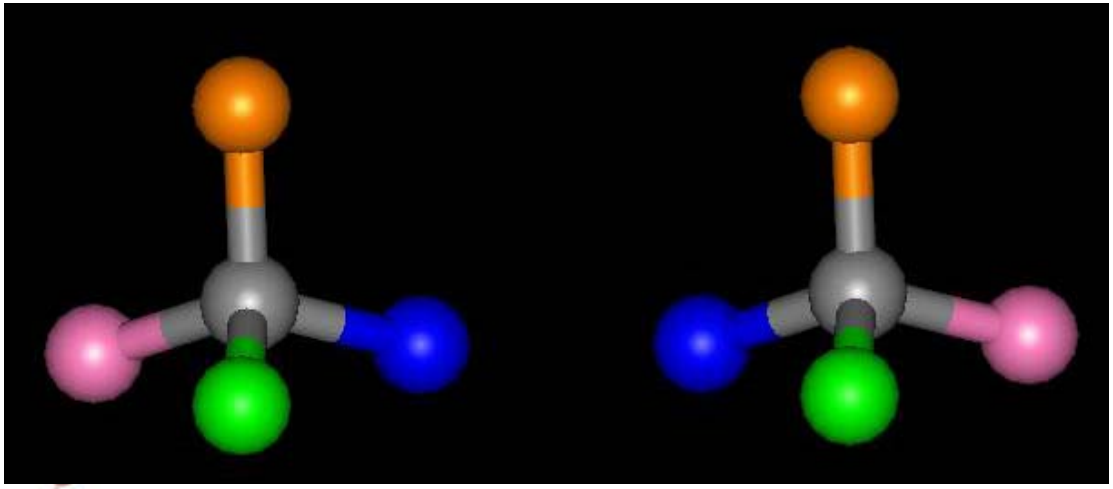
乳酸

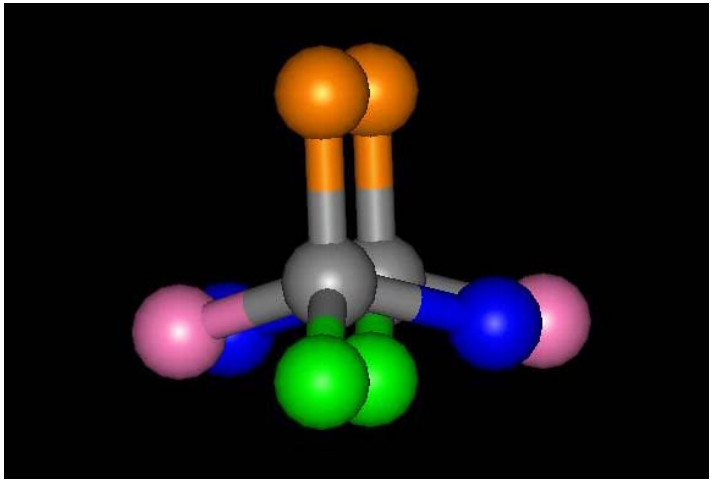


镜象

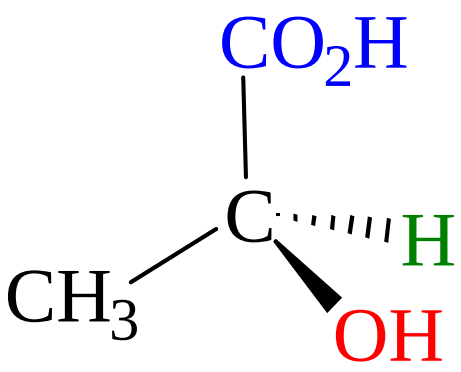


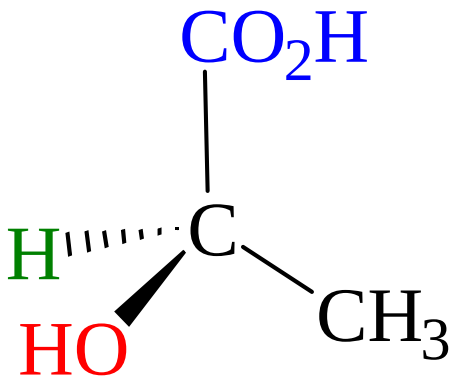
实物



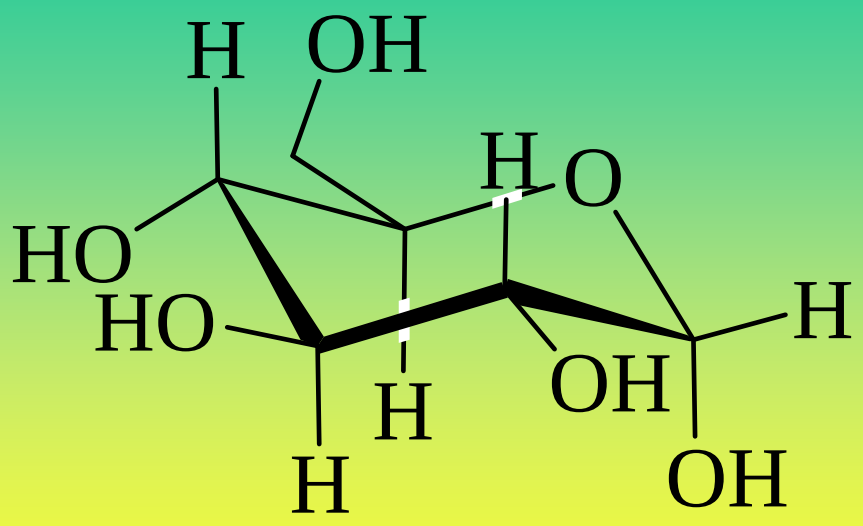


2. 对映异构体

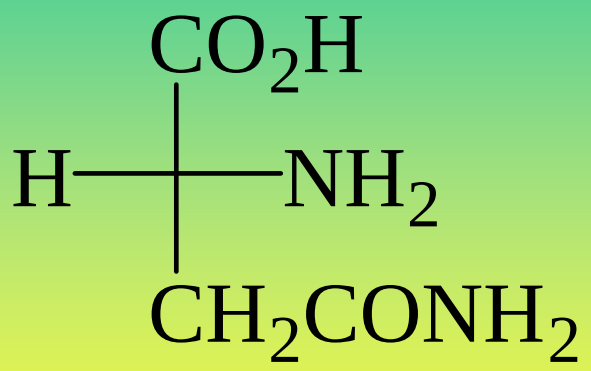




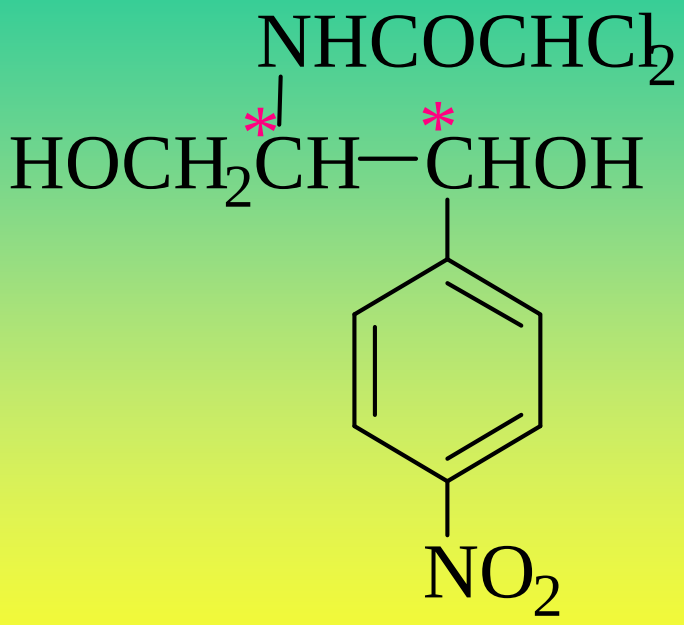
	(S)-(+)-乳酸	(R)-(-)-乳酸	(±)-乳酸
m.p.	**53 ℃**	**53 ℃**	**18 ℃**
$[\alpha]_D^{15}$	**3.82**	**-3.82**	**0**
pK_a	**3.97**	**3.80**	**3.86**



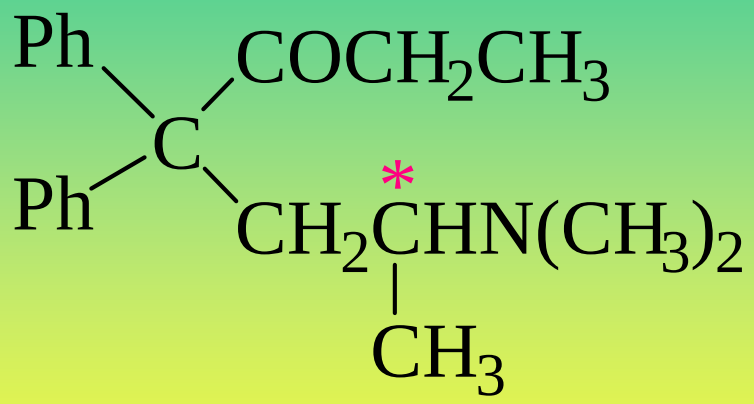
(+)-D-葡萄糖



D-天门冬酰胺



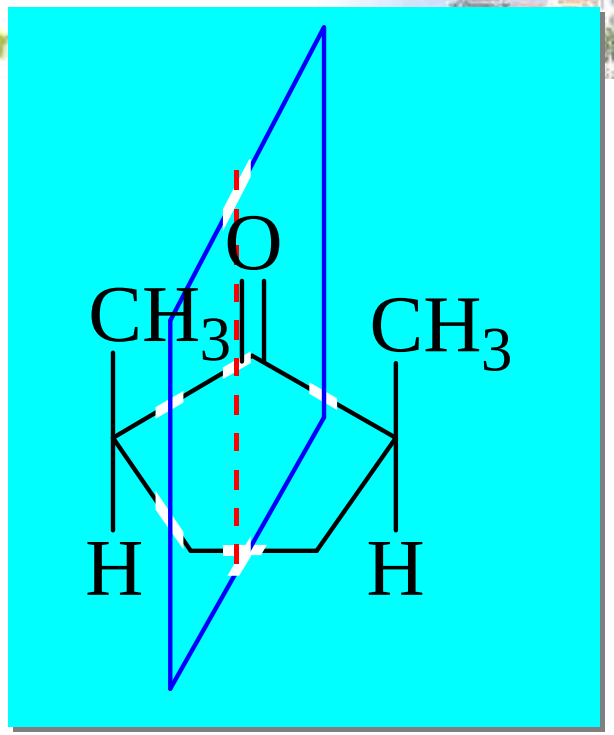
氯霉素



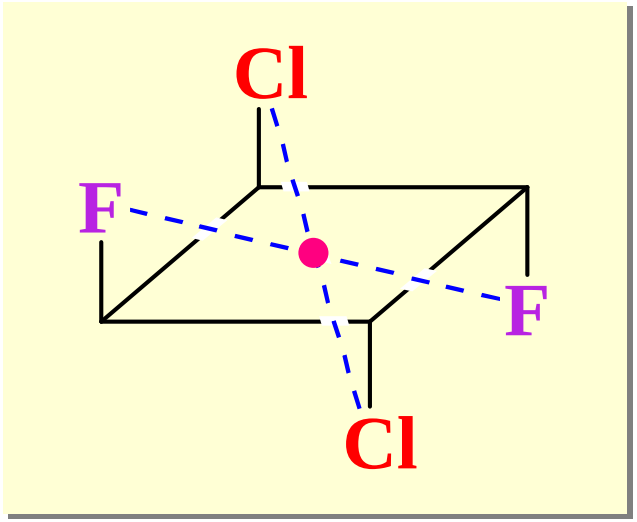
美散痛(**Methadone**)

3. 分子的对称性

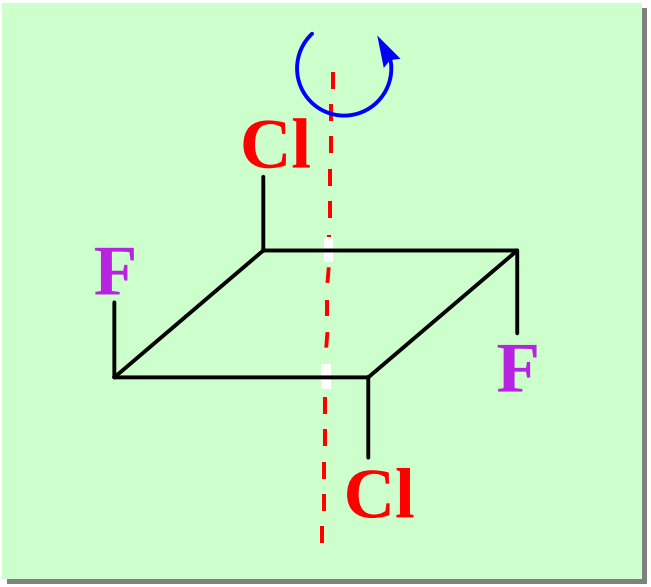
- 对称面



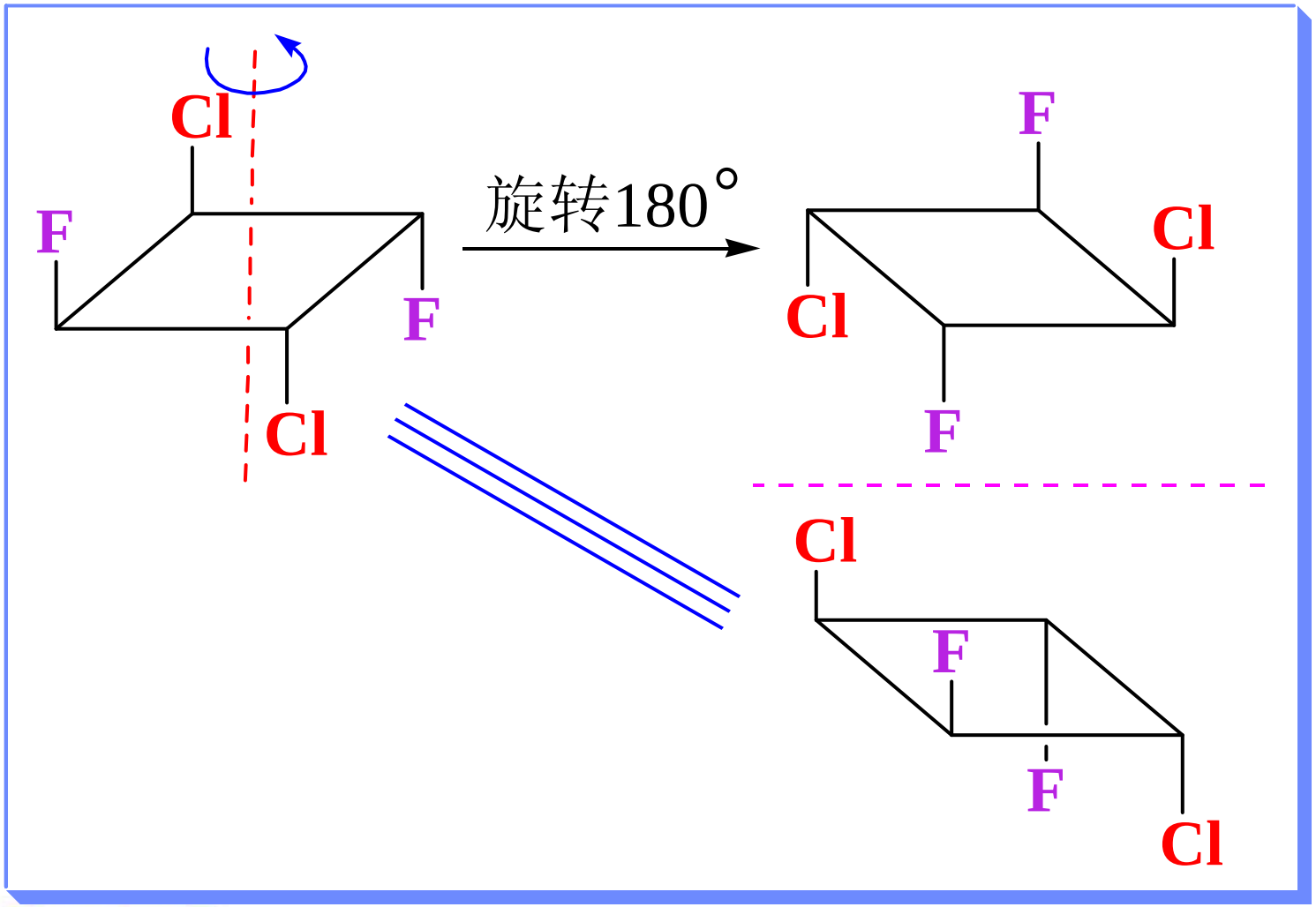
- 对称中心



- 交替对称轴



交替对称轴



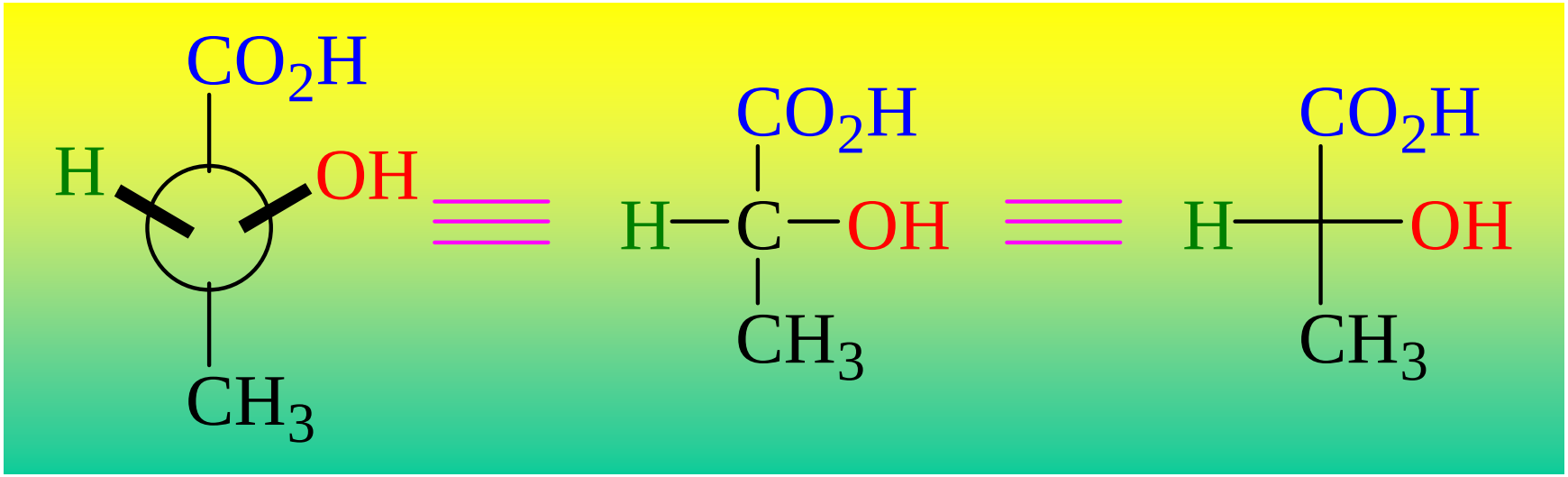
7.2 手性分子的分类及情况分析

7.2.1 含一个手性碳原子的化合物

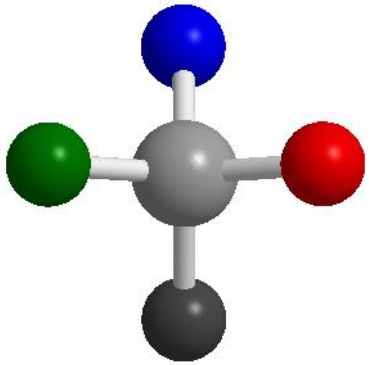
1.几个概念

- 构 型：在分子中，任一原子其所连接的基团在空间是按照一定位置来排列的。我们把这种按一定位置排列的方式称为这个原子的构型。单键的旋转不会引起分子构型的改变。
- 旋光异构体：构造相同，构型不同的异构体
- 对映体：互为镜像关系的旋光异构体
- 外消旋体：一对对映体的等量混合物

2. 旋光异构体的表达方式——Fischer投影式



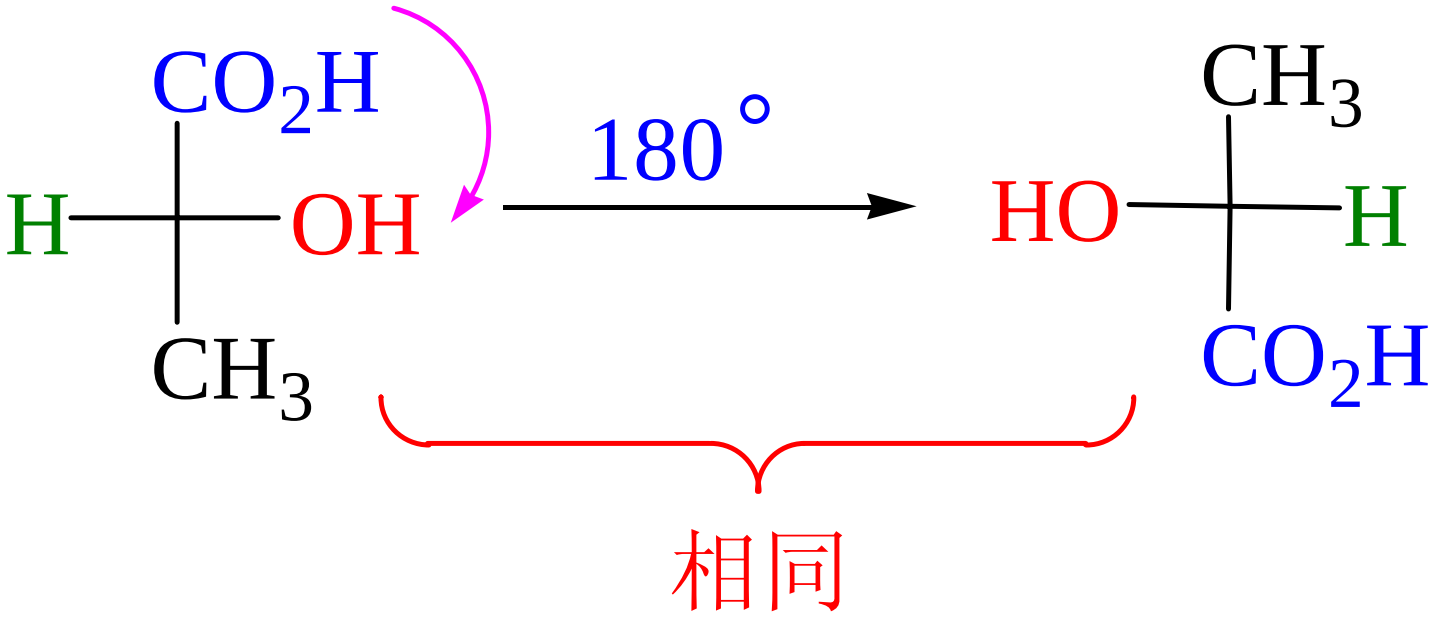
Fischer投影式



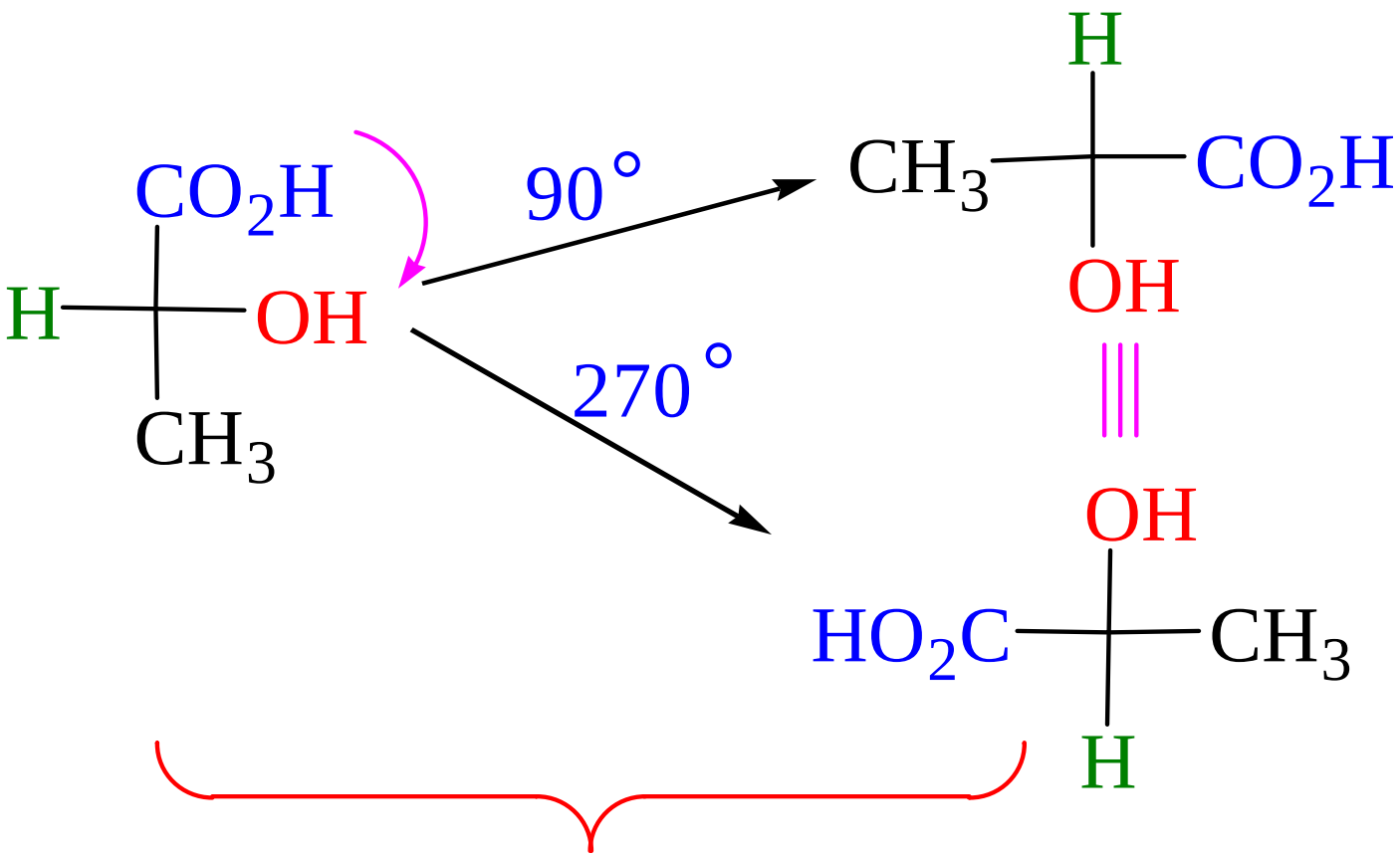
- 横向基团位于平面的前方
- 竖向基团位于平面的后方

处理Fischer投影式的注意事项

(1) 在平面上旋转**180°**，构型不变。

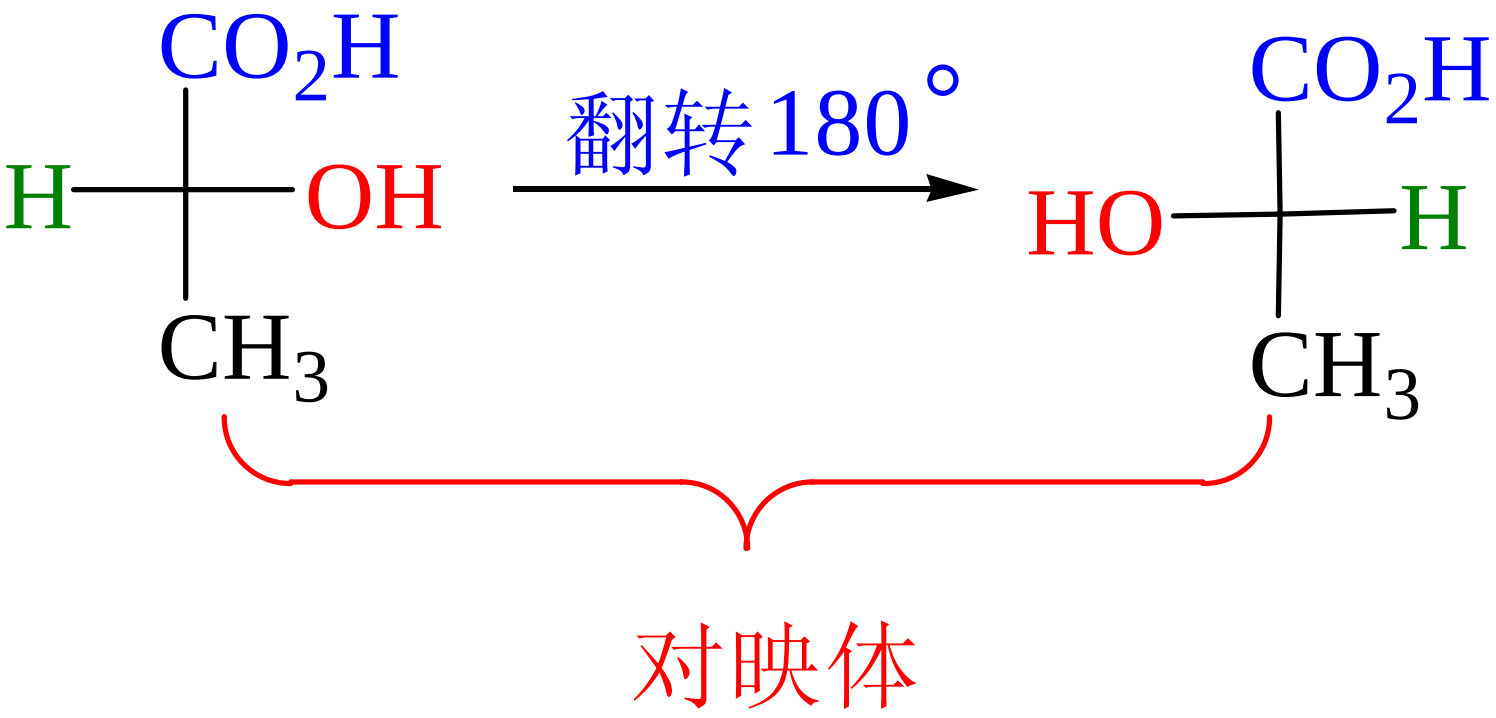


(2) 在平面上旋转90°或270°，得到对映体

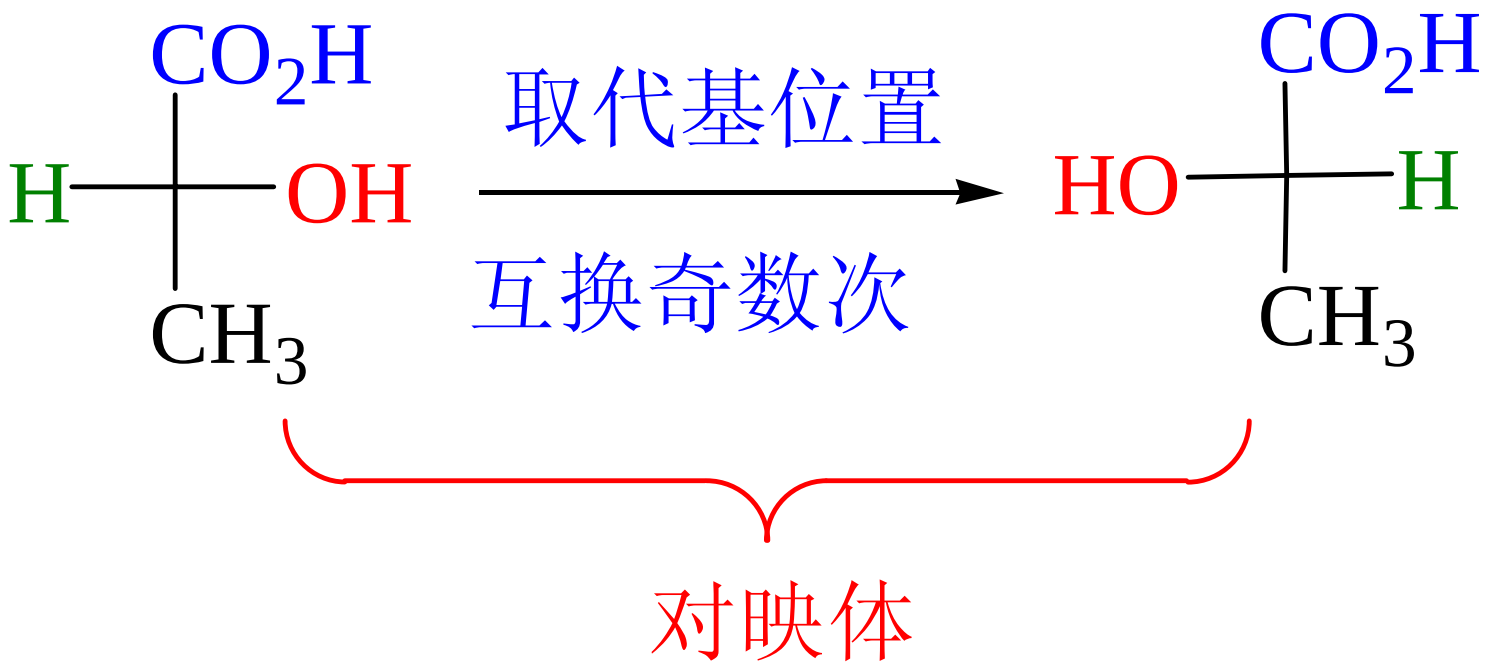


对映体

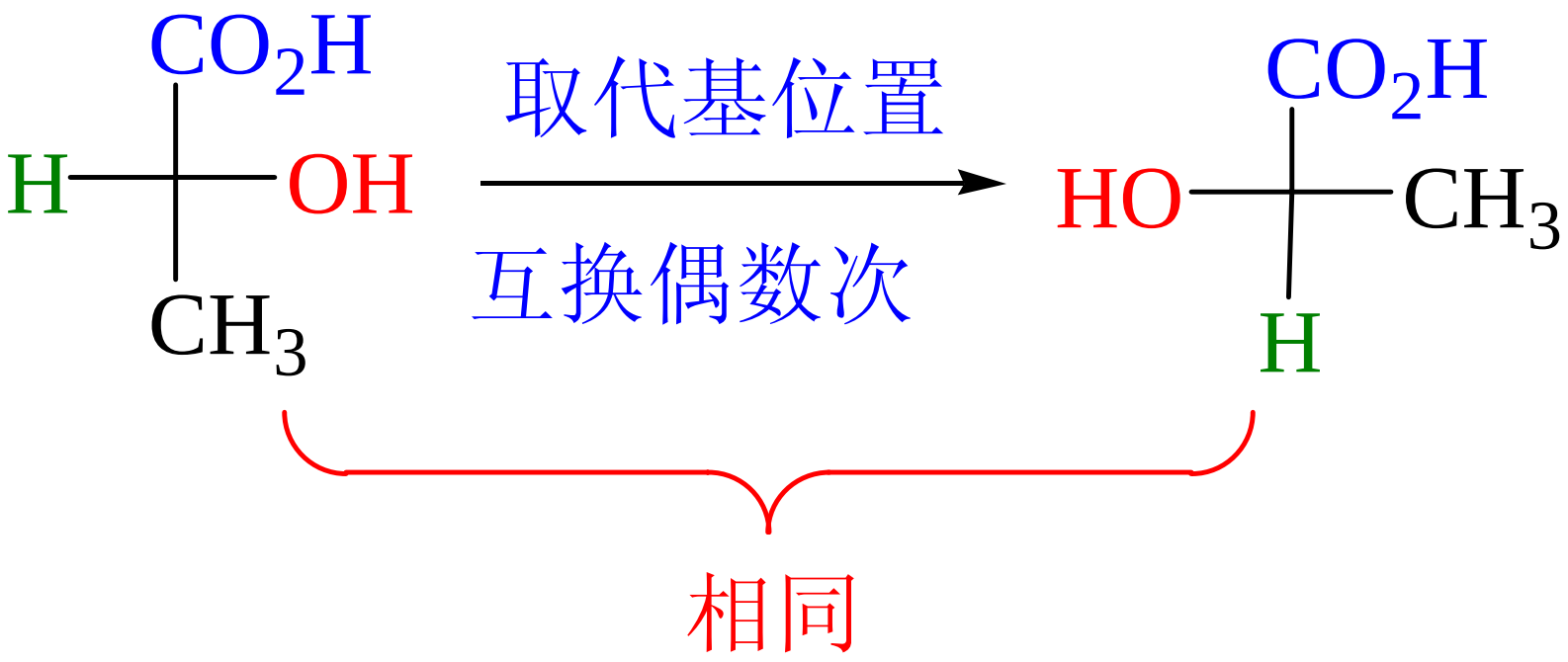
(3) 离开平面翻转180°，得到对映体。



(4) 取代基互换位置奇数次，得到对映体。



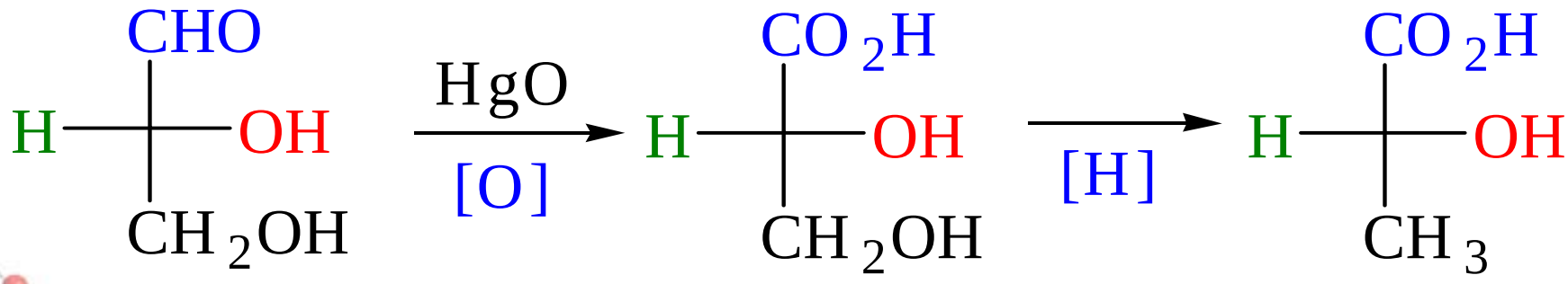
(5) 取代基互换位置偶数次，构型不变。



3. 构型标记方法

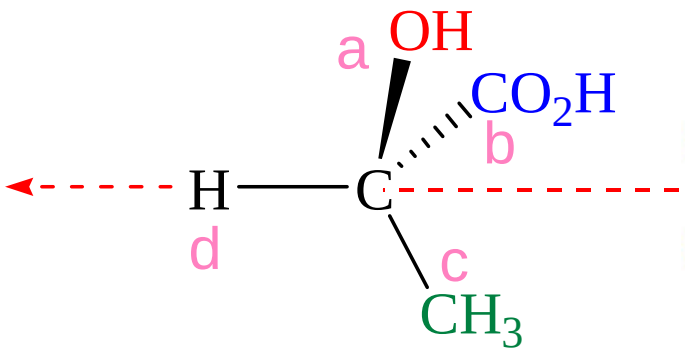
(1) 相对构型(D, L-构型)表示法

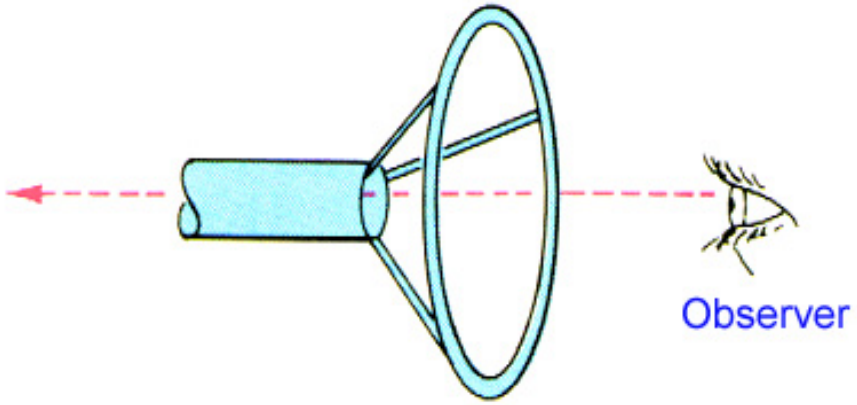
- **D型**：由**D-(+)-**甘油醛反应获得或可转变为**D-(+)-**甘油醛的化合物的构型 。
- **L 型**：由**L-(-)-**甘油醛反应获得或可转变为**L-(-)-**甘油醛的化合物的构型



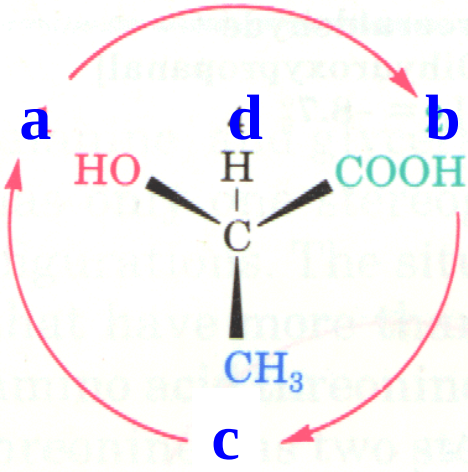
D-(+)-甘油醛　　**D-(–)-**甘油酸　　**D-(–)-**乳酸

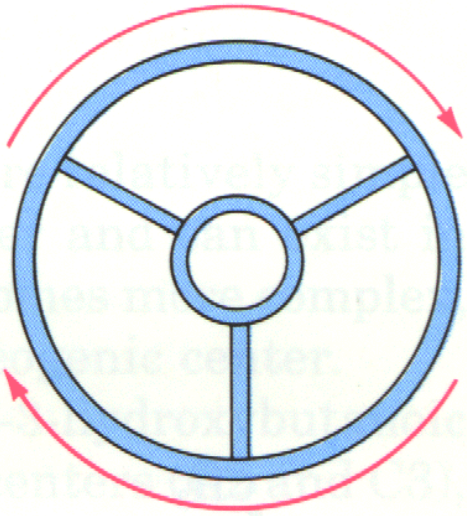
(2) R,S构型表示法

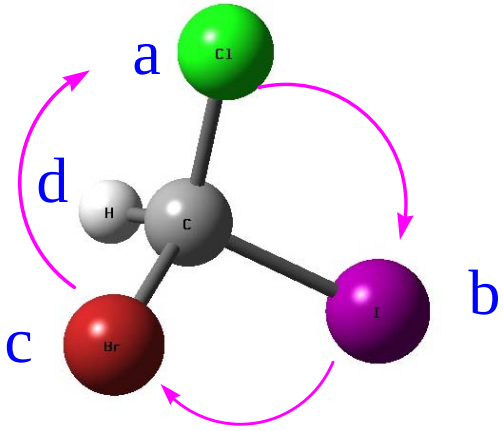




(-)-Lactic acid



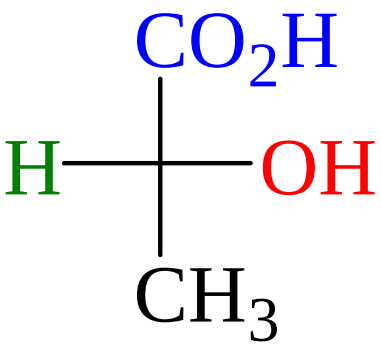




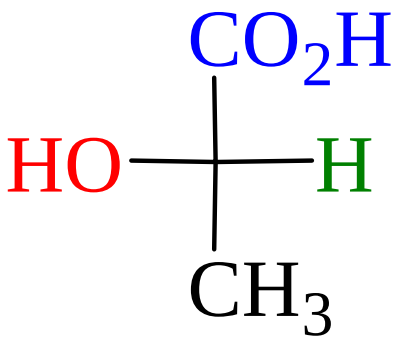
a →b →c 顺时针— **(R)-型**

a →b →c 逆时针— **(S)-型**

- 首先按次序规则把连在手性碳原子上的四个不同基团进行排序：**a>b>c>d**
- 把最小的基团(D)放在观察者的对面
- **a→b →c**顺时针为**R-**型
- **a→b →c**逆时针为**S-**型



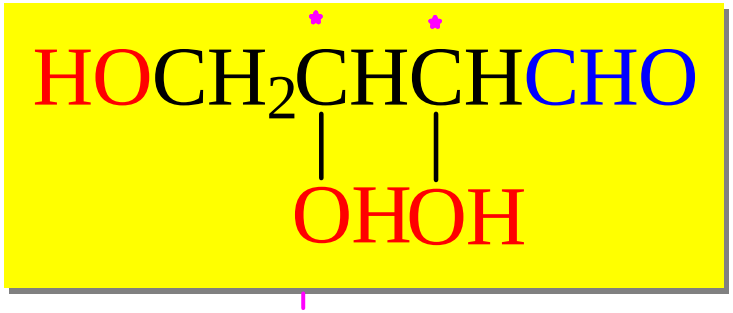
(R)-(-)-乳酸

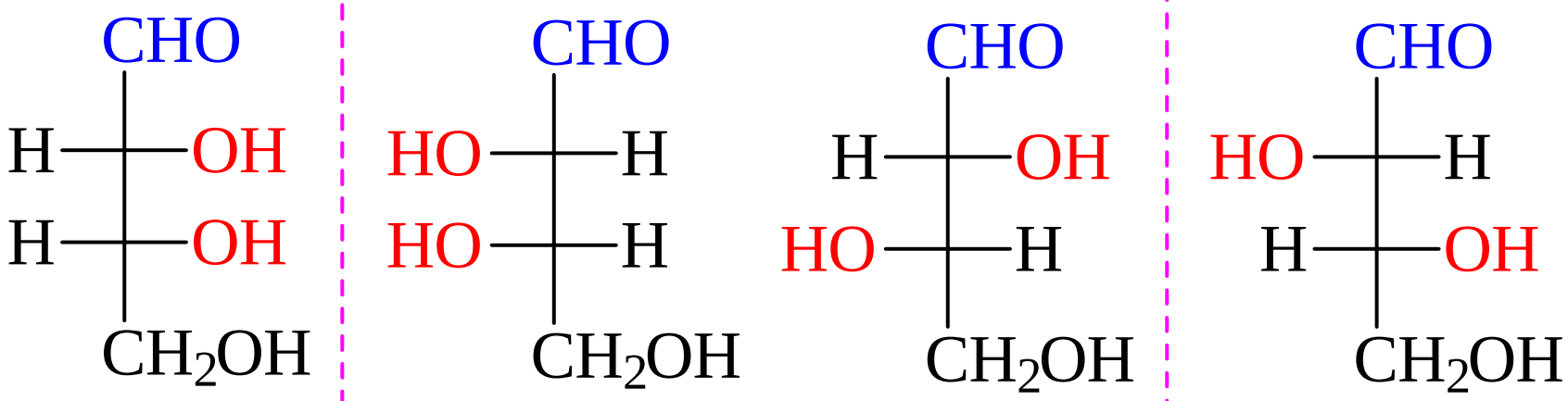


(S)-(＋)-乳酸

7.2.2 含二个手性碳原子的化合物

1. 手性碳原子不同



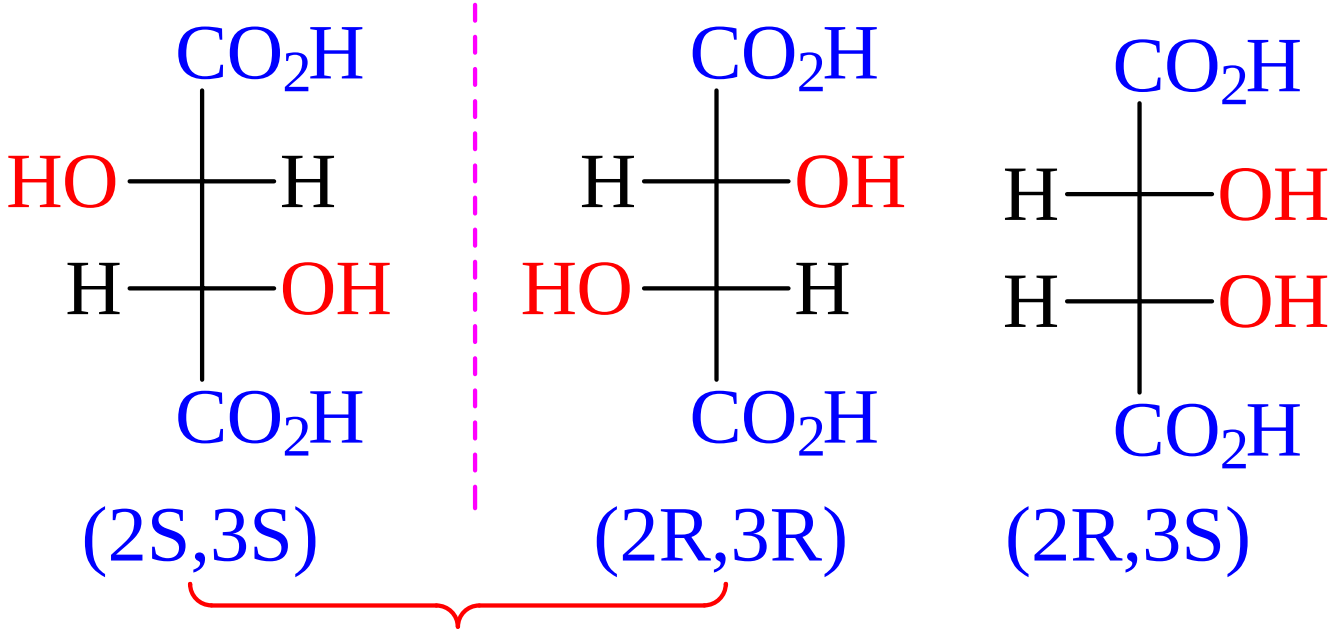


(2R,3R) (2S,3S) (2R,3S) (2S,3R)

对映体 对映体

非对映体 （旋光异构体）

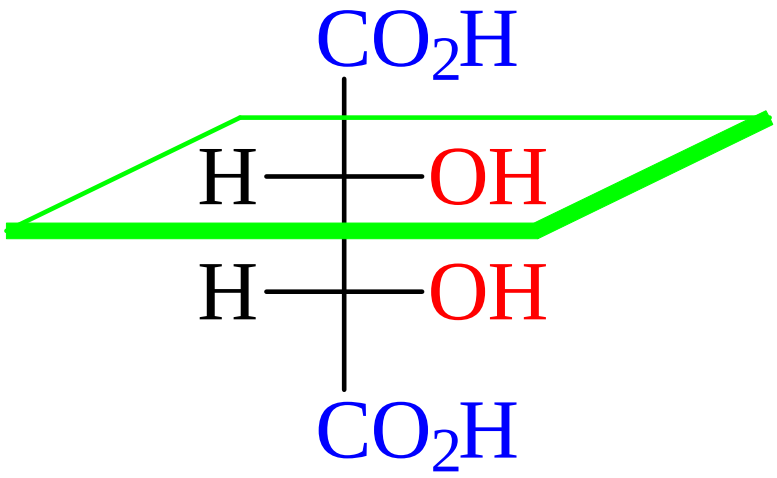
2. 手性碳原子相同或相象



对映体　　内消旋体

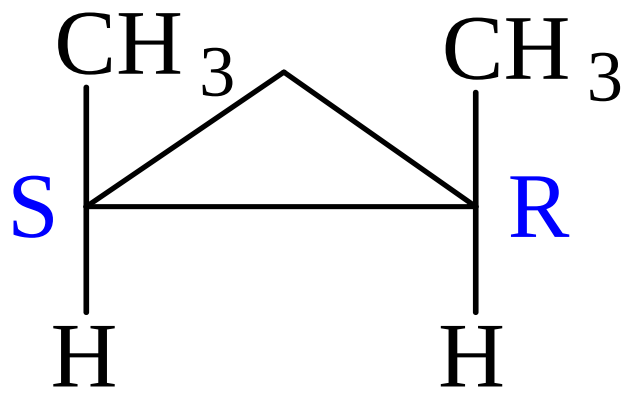
内消旋体

- 虽含有手性碳原子，但分子中存在对称面的旋光异构体。内消旋体的旋光度为零，不是手性分子。



内消旋体(meso)

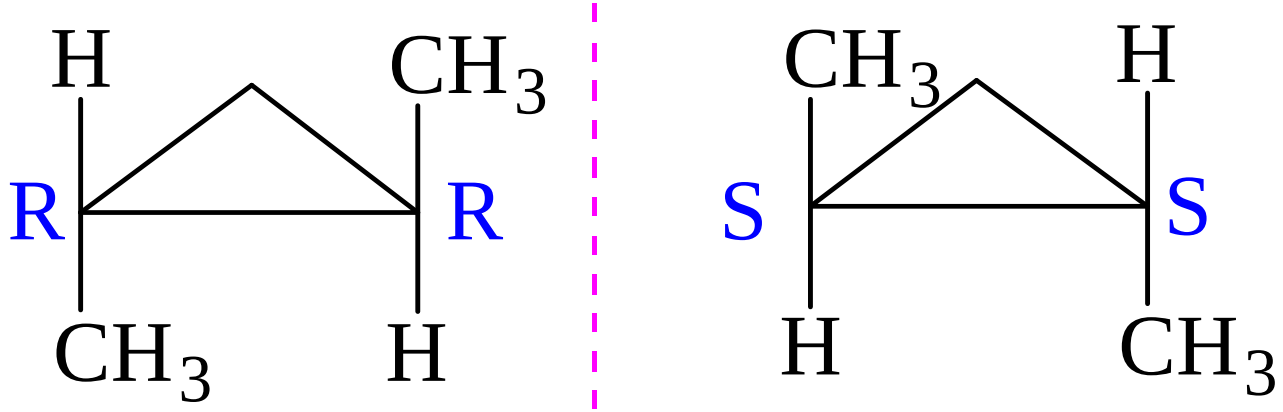
7.2.3 含手性碳原子的单环化合物



meso

顺－1,2－二甲基环丙烷

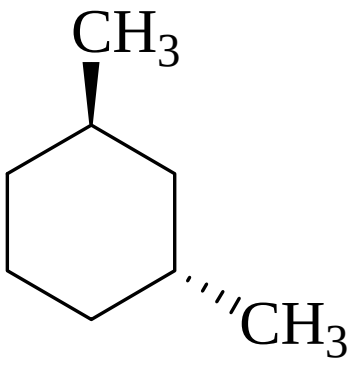
(1R,2S)－1,2－二甲基环丙烷

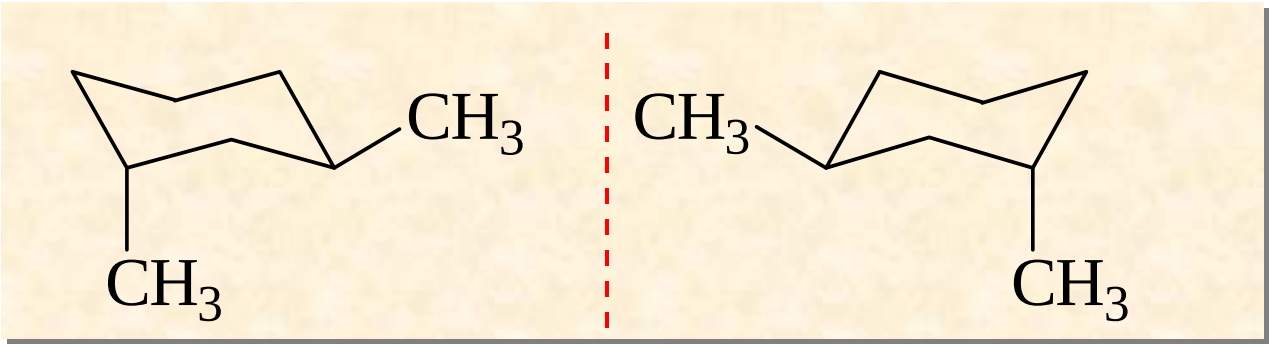


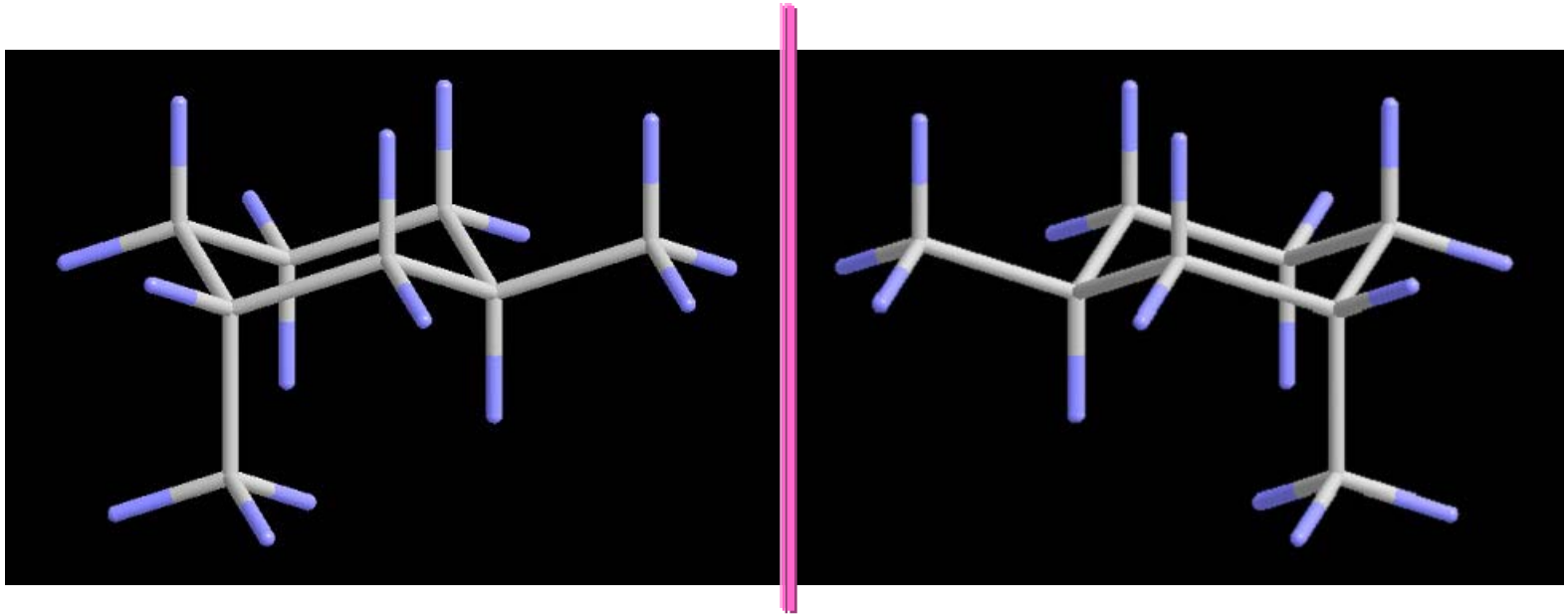
反－1,2－二甲基环丙烷

(1R,2R)－1,2－二甲基环丙烷

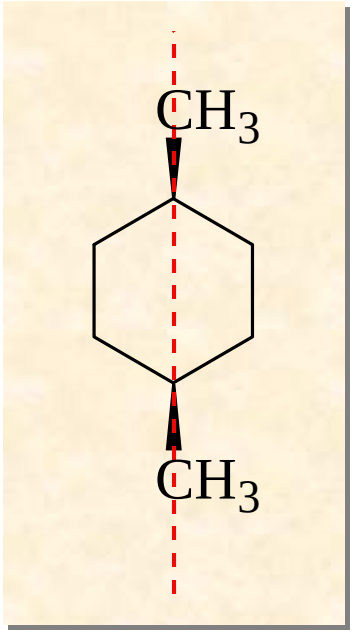
(1S,2S)－1,2－二甲基环丙烷

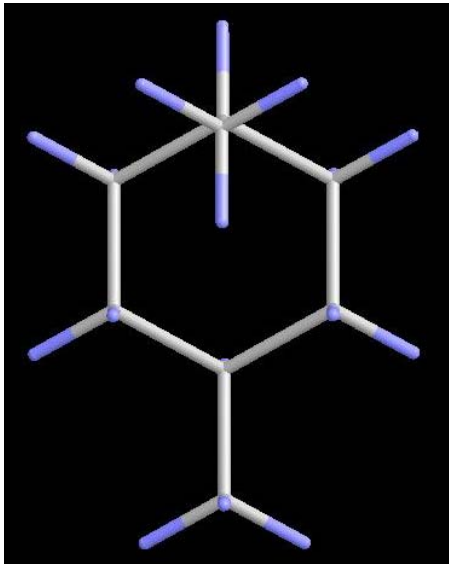


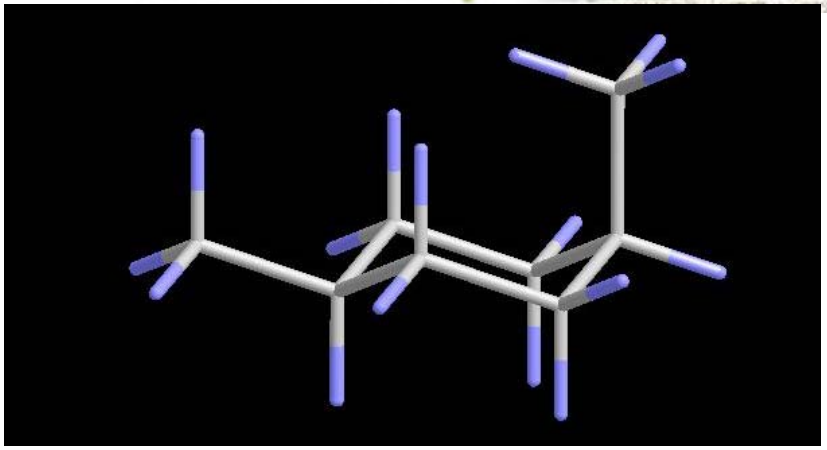




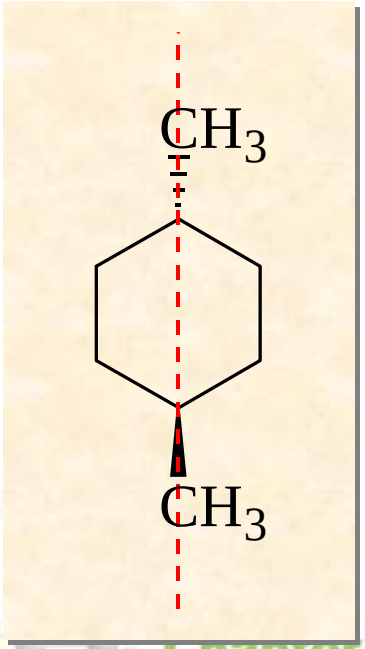
对映体

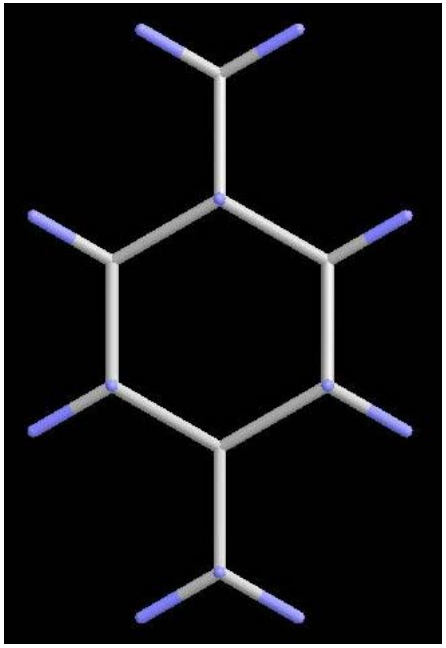


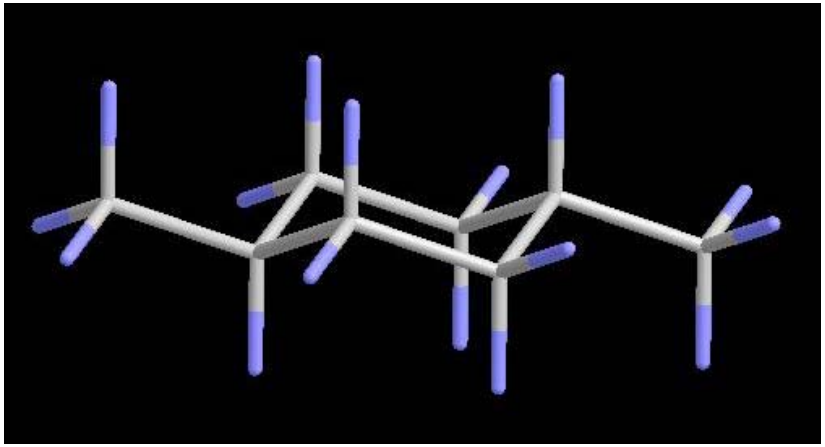


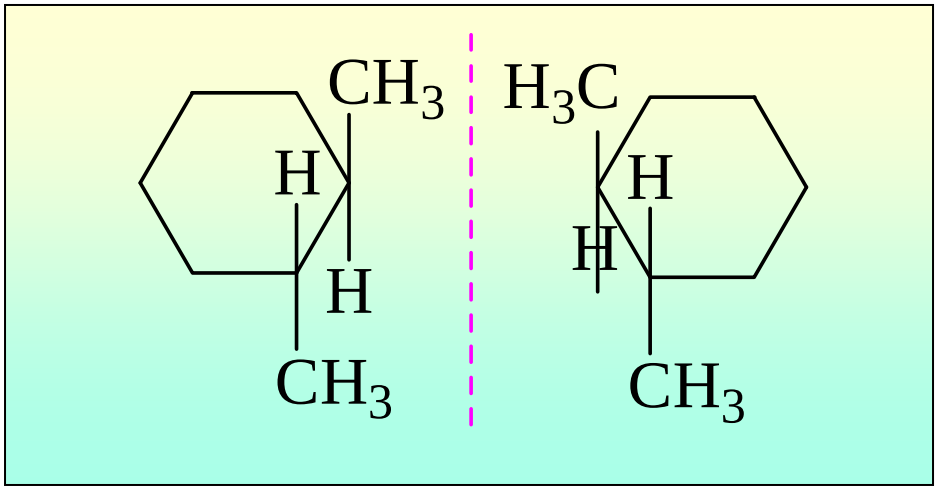


存在对称面

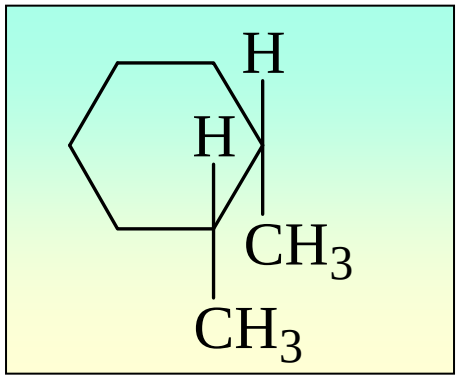






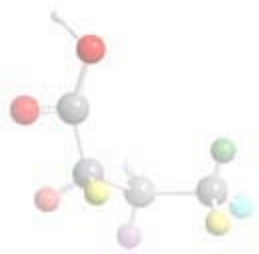


(反式) 有旋光性

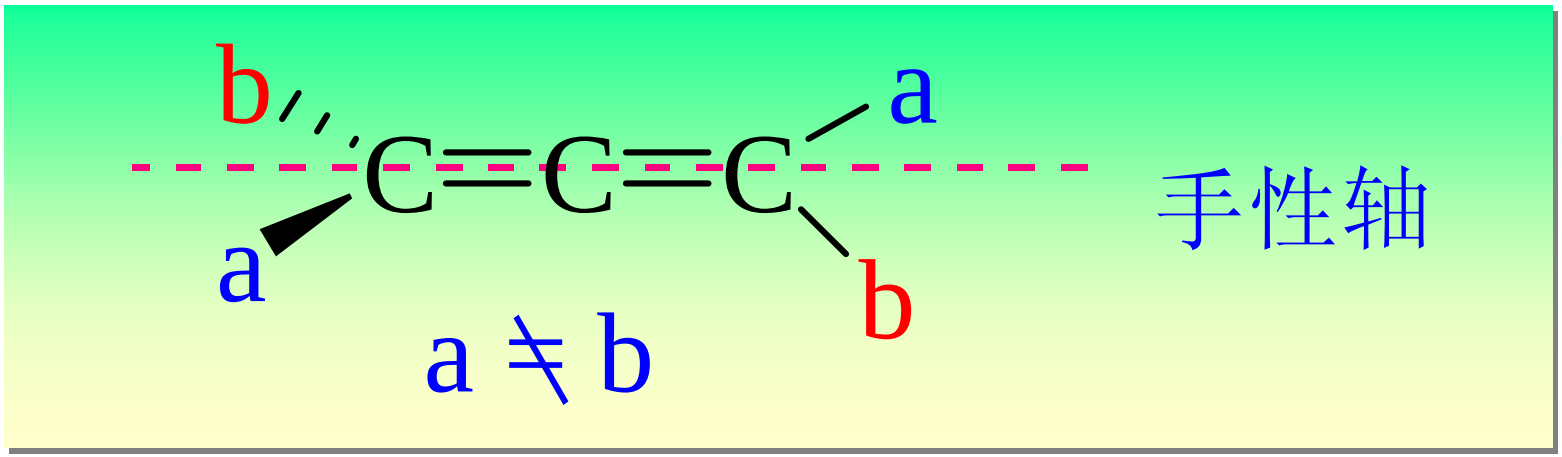


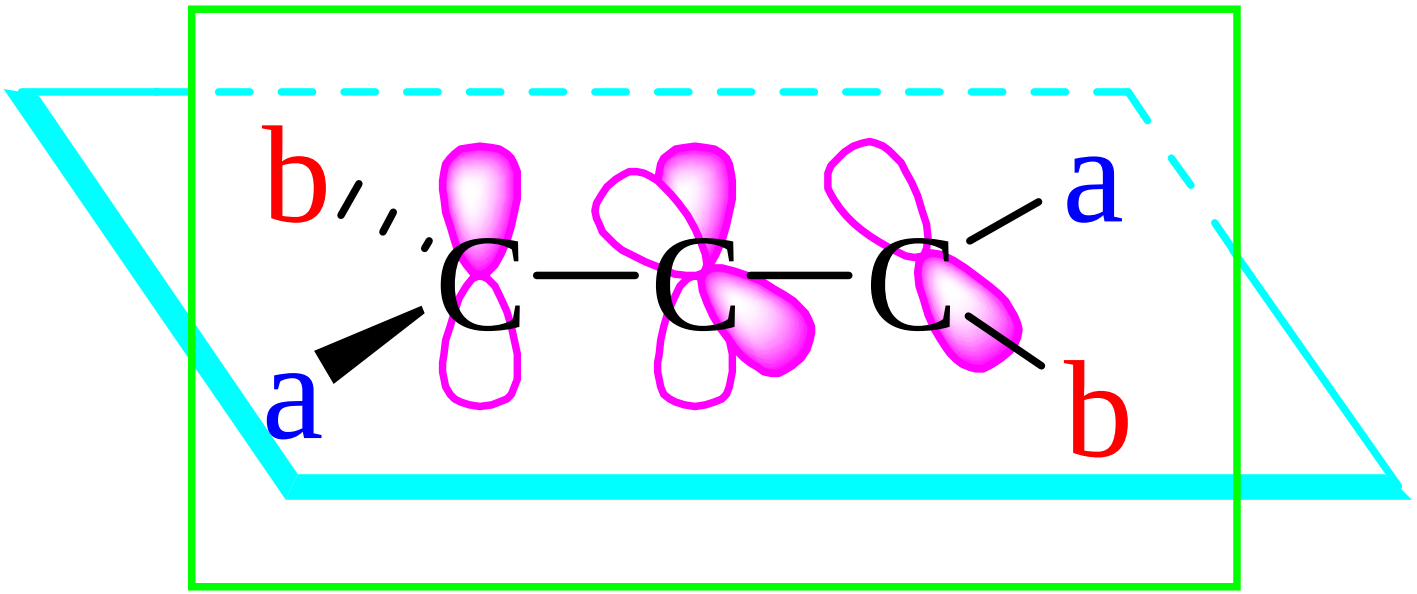
(顺式) 无旋光性

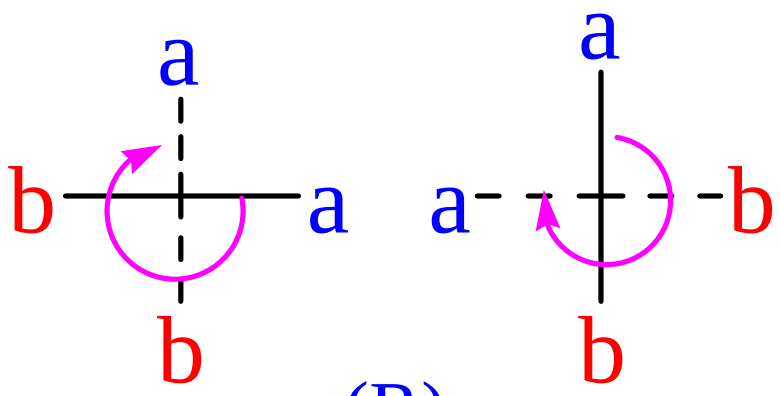
7.2.4 不含手性碳原子的手性分子



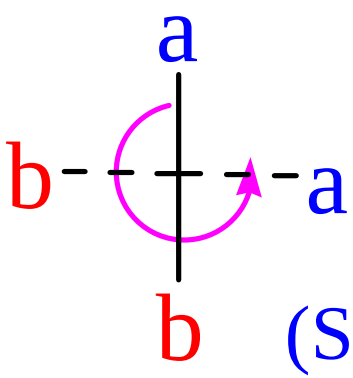
Allenes (丙二烯型)







(R)

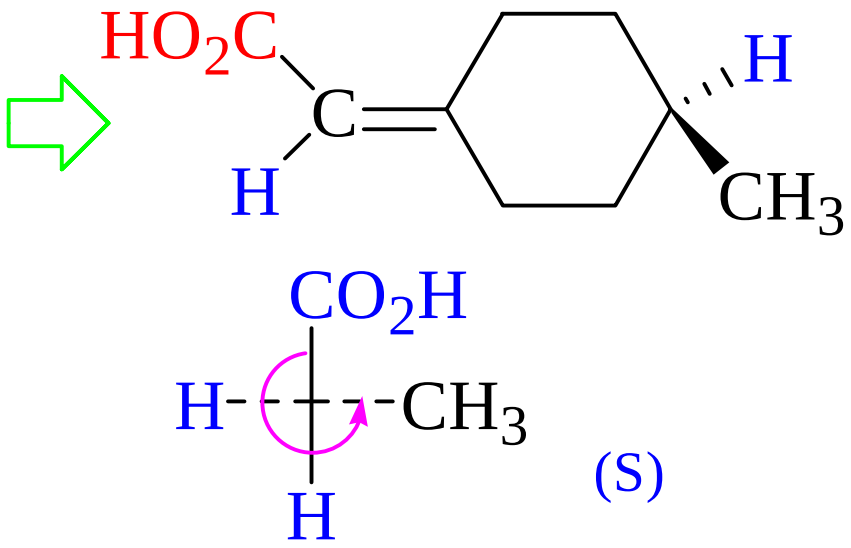


(S)

a > b

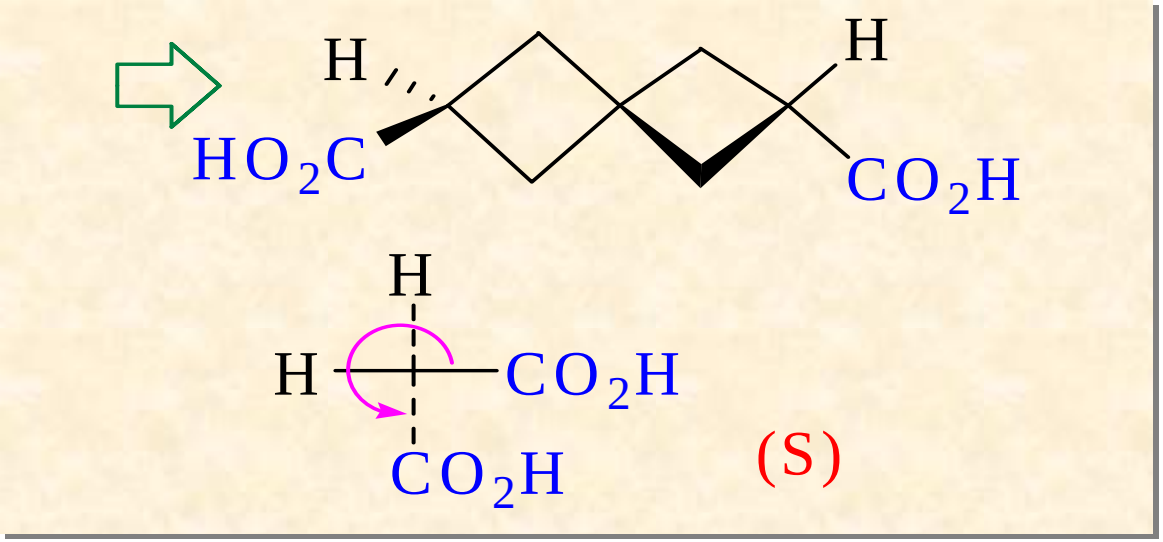
a ≒ b

近端 > 远端

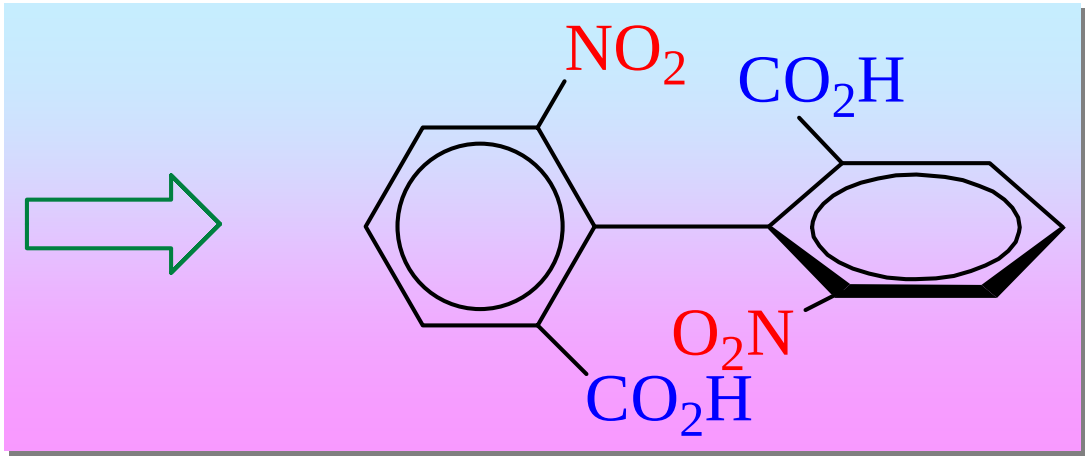


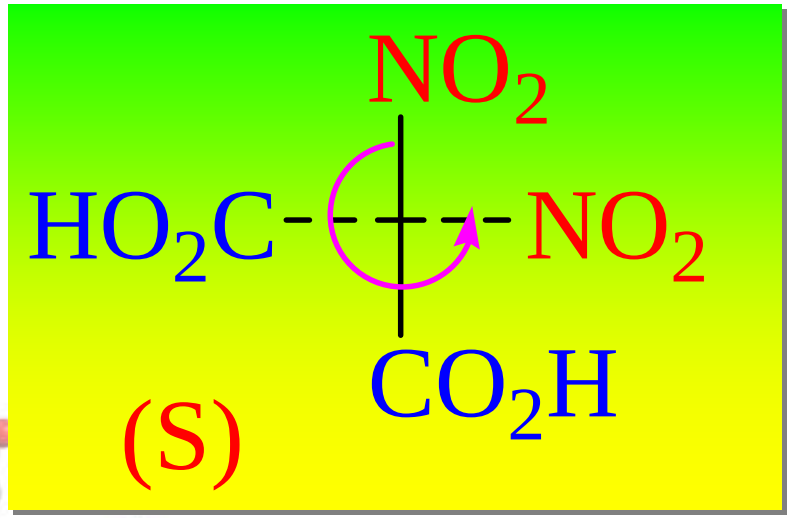
(S)

Spiro Compounds (螺环化合物)



Biphenyl Compounds (联苯型)





范德华半径较大的基团:

Br, I, CO_2H, NO_2

处于2,2'或6,6'位

两个苯环不能

绕单键自由旋转

7.3 外消旋体的拆分

拆分的方法

- 1. 机械分离法
- 2. 接种结晶法
- 3. 化学拆分法
- 4. 微生物或酶作用下的拆分
- 5. 色谱分离法

化学拆分法

- 使用具有光学活性的试剂作为拆分剂
- 酸性对映体用碱性拆分剂
- 碱性对映体用酸性拆分剂
- 非酸碱性对映体可先转变为酸或碱再拆分

酸性对映体的拆分

$$(\pm)\text{-}RCO_2H \xrightarrow{(-)\text{-}R'NH_2} (+)\text{-}RCO_2^-(-)\text{-}R'NH_3^+ + (-)\text{-}RCO_2^-(-)\text{-}R'NH_3^+$$

非对映

$$\xrightarrow{\text{分级结晶}} (+)\text{-}RCO_2^-(-)\text{-}R'NH_3^+$$

$$\xrightarrow{\text{分级结晶}} (-)\text{-}RCO_2^-(-)\text{-}R'NH_3^+$$

$$\xrightarrow{HCl} (+)\text{-}RCO_2H + (-)\text{-}R'NH_3^+$$

$$\xrightarrow{HCl} (-)\text{-}RCO_2H + (-)\text{-}R'NH_3^+$$