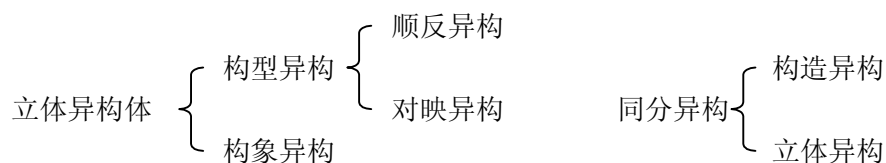


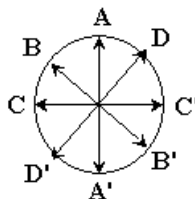
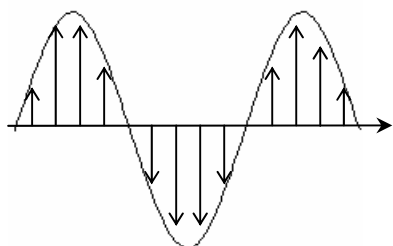
第七章 对映异构



一、物质的旋光性

(一)、平面偏振光和旋光性

光波是一种电磁波，其振动方向与其前进方向垂直。



平面偏振光，光线通过 Nicol 枝晶，变为只在一个平面振动的光，称为平面偏振光。

物质的旋光性：使偏振光振动平面旋转，如乳酸、葡萄糖溶液等。

旋光度：旋光物质使偏振光振动平面旋转的角度， α

(二)、旋光仪和比旋光度

1、旋光仪：P164

2、旋光度：1ml 含 1g 旋光性物质的溶液，放在 1dm 长的盛液管中测得的旋光度。

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha}{c \times l} \quad c: g (\text{溶质})/ml (\text{溶液})$$

在一定条件下，不同旋光性的物质的旋光度是一特有的常数，

如：肌肉乳酸： $[\alpha]_D^{20} = +3.8^\circ$ mp:53°C, 外消旋体 mp: 16.8°C

糖发酵乳酸： $[\alpha]_D^{20} = -3.8^\circ$

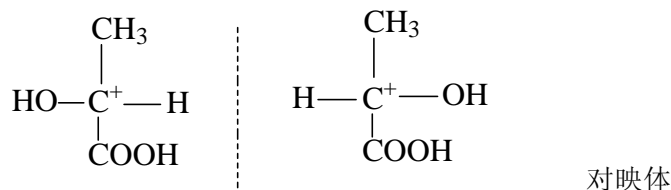
二、对映异构现象与分子结构的关系

(一)、对映异构现象的发现：

1848 年，L.Pasteur 发现酒石酸钠铵晶体外形不对称，以及溶液的旋光性。

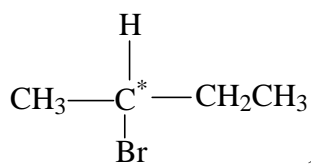
(二)、手性和对称性：

1、手性(Chirality): 象人的左右手一样，虽然想像，但不能重叠，手性是物质具有旋光性的必要条件。



具有手性的分子成为手性分子。

手性碳原子：含一个不对称碳原子的化合物具有手性定与其特征的中心碳原子有关，这

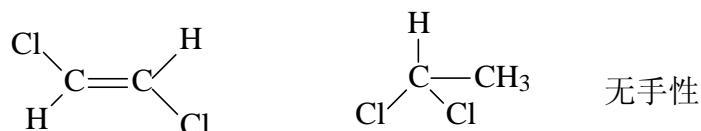


个不对称碳原子称为手性碳原子。

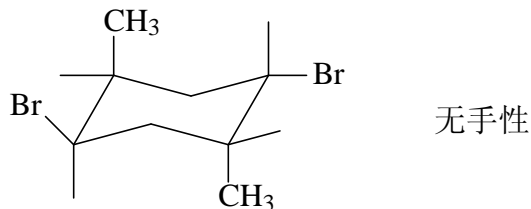
但分子中有一个手性碳原子并不是物质具有手性的必要条件，另外，具有两个或多个手性碳原子的分子却不一定具有手性，究竟物质具有怎样的分子结构才镜像不重合而具有手性呢？

2、 对称因素：

(1) 对称面：

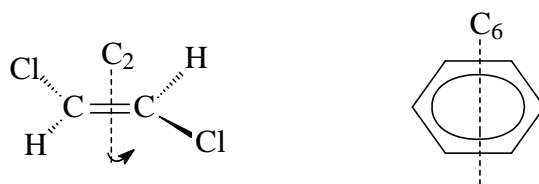


(2) 对称中心：



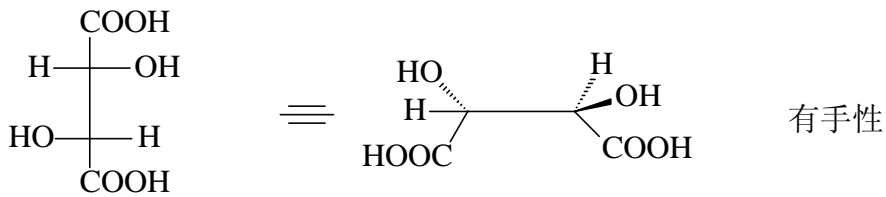
具有对称面或对称中心的分子无手性。

(3) 对称轴：分子以它为轴旋转 $\frac{2\pi}{n}$ 或其倍数，得到的构型与原来的分子重叠，则这条直线就是分子的 n 阶对称轴， C_n 。



但有时，有对称轴的分子也有手性。

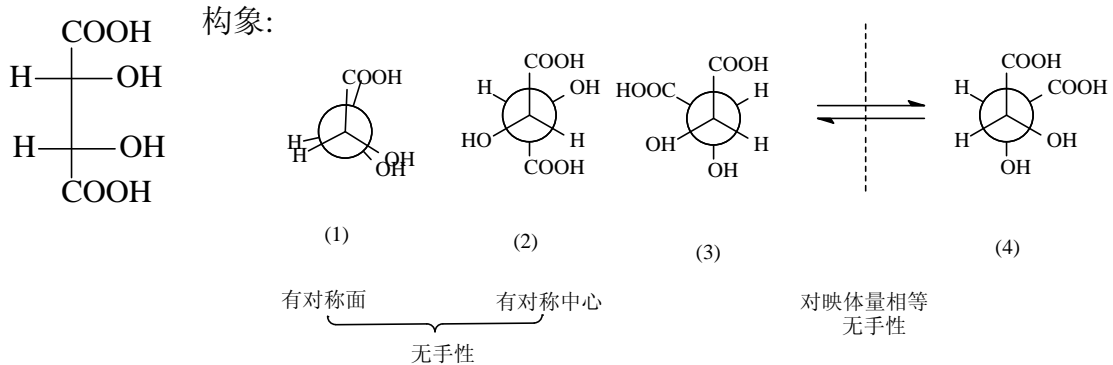
例如：



所以，有无对称轴不能作为分子有没有手性的依据。

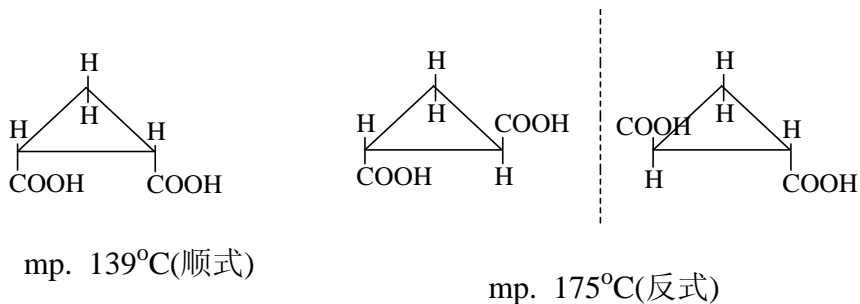
(三)、旋光性与构象：

以酒石酸为例，其构象异构体如下所示：



(1) 和 (2) 中分别有一个对称面 and 对称中心，因而无手性。(3)、(4) 是对映体，而且含量相等，它们对偏光的影响相互抵消，因此可以认为，只要分子的任何一种构象中存在对称面或对称中心，该分子就没有手性。

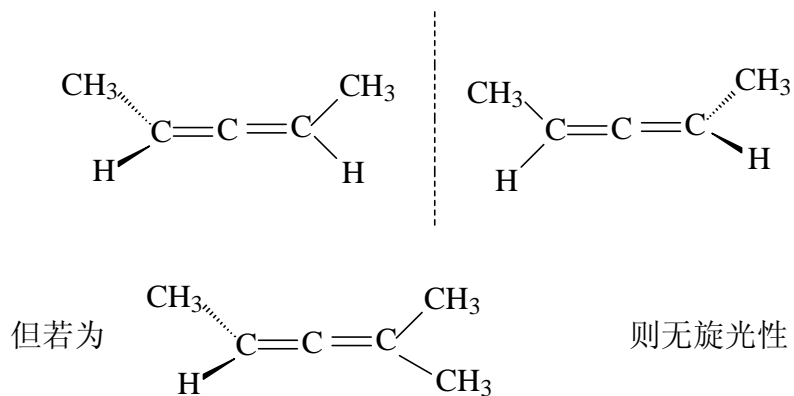
(四)、环状化合物的对映异构：



顺反异构体是非对映异构体中的一个特殊类别。

(五)、不含手性碳原子化合物的对映异构：

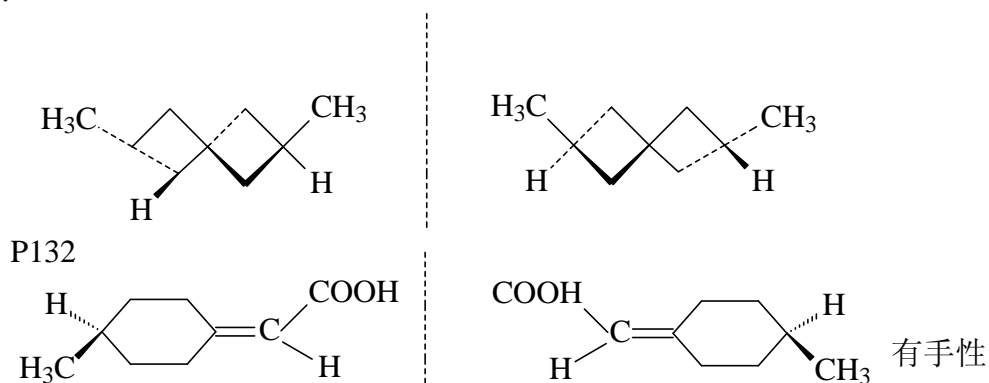
1、丙二烯型：



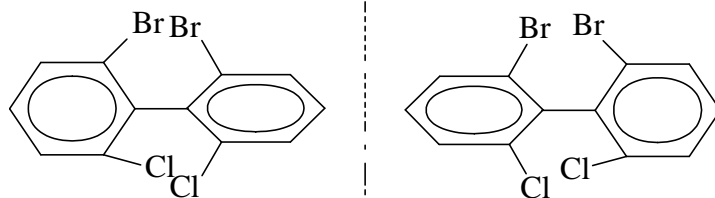
比如，抗菌素菌霉素：



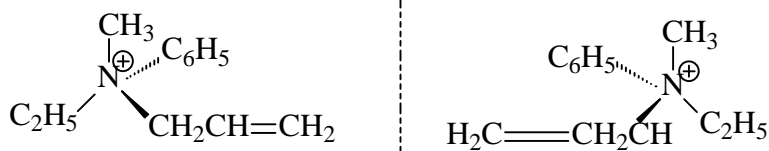
螺环：



2、联苯型：如在苯环的邻位有较大的原子或基团时，分子旋光受阻（无对称面），有手性。

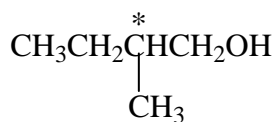


3、其他手性原子的化合物（非 C）P168



三、 有一个手性碳的化合物的对映异构

1、对映体：



例如：2-甲基-2-丁醇

在对映体中，围绕不对称 C 原子的四个基间的距离相同，物理性质和化学性质一般相同，但比旋光度数值相等，方向相反，分别为 ± 5.756 。

在手性环境下如手性试剂，手性溶剂手性催化剂存在下也会表现不同的性质。

如酶催化 (+) 葡萄糖在动物代谢中有独特的作用，具有营养，但 (-) 葡萄糖不能被动物代谢 (书 P169)

在顺反异构体中，与双键或环相结合的两个原子或基团之间的距离是不相同的，一般顺式中距离近，反式中距离远。

2、外消旋体：化性基本相同，物性有差异，如左右旋乳酸的 mp 为 26°C，而外消旋体是 18°C，生理作用上各发挥其左右旋的效能。如：青霉素是 (-) 氯霉素的一半。

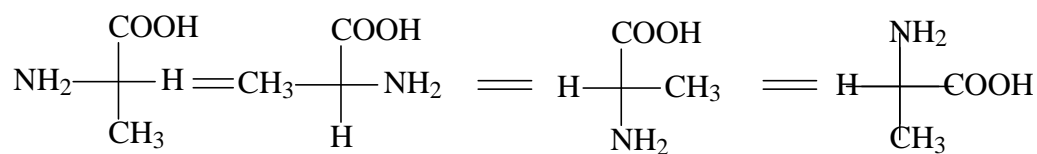
3、构型表示方法：

(1)、Fischer 投影式

注：不能离开纸面翻转

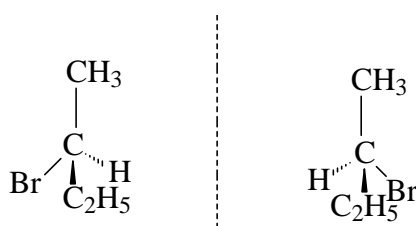
不能在纸面上转 90°，但可以转 180°

在投影式中使一个基团固定，另外三个基团按顺时针或反时针调换位置，不会改变原化合物的构型。



一般将氧化态最高的基团放在上面

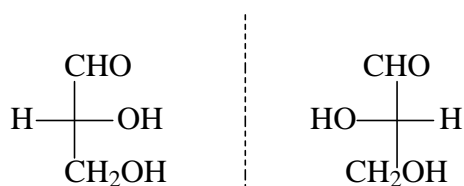
(2) 透视式：



四、构型和标记法

1、D、L 标记法

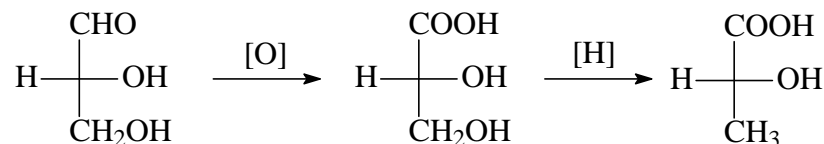
以甘油醛为标准：



D-

L-

eg.



P-(+)-甘油醛

D-(-)-甘油酸

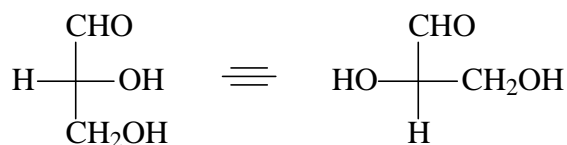
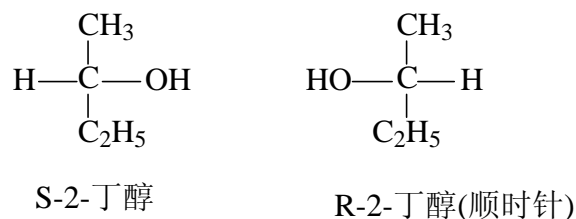
D-(-)-乳酸

D、L 是一种相对构型，不表示旋光性，旋光性用 (+)，(-) 表示，在氨基酸和糖类构型中的标记中，一般采用 D/L 法。

D、L 标记法有局限性：P172。有些化合物不易同甘油醛相联系，有时用不同的转化方法，同一化合物可以是 D 型，也可以是 L 型。

2、R、S 标记法：由大到小，按次序规则。

①



R-甘油醛

②如果最小基不在底部，可将之与底部基交换位置，交换后的化合物为原化合物的对映体。

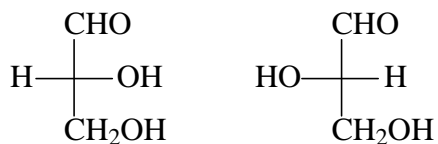


D-甘油醛

L-甘油醛

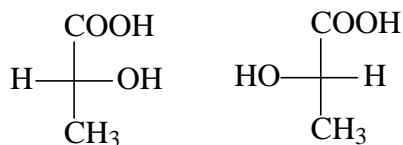
旋光体的 R、S 型同旋光方向并不是一回事，D、L 同理。

eg.



R-(+)-甘油醛

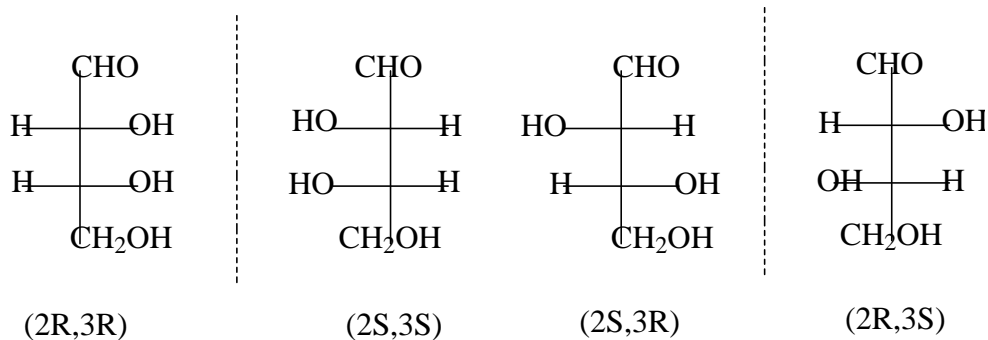
S-(-)-甘油醛



R-(-)-乳酸(D-(-)-乳酸)

S-(+)-乳酸(L-(+)-乳酸)

在糖类化合物中：



赤式(赤藓糖)
(erythio)
2,3,4-三羟基丁醛

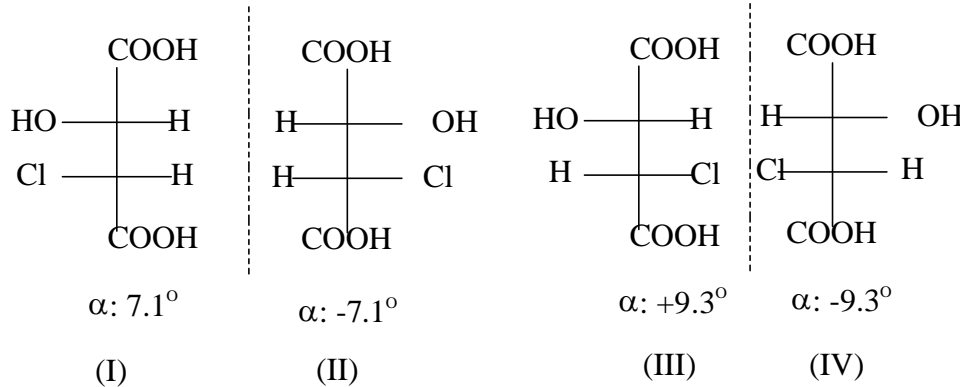
苏式(苏阿糖)
(threo)

五、具有两个手性中心的对映异构

含有 n 个手性碳原子，应有 2^n 个立体异构体。 2^{n-1} 个外消旋体。

2 —> 4 3 —> 8

1、含有两个不同手性 C 的化合物



(2R,3R)-2-羟基-3-氯代丁二酸

(2S,3S)-

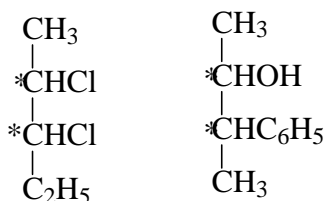
(2R,3S)-

(2S,3R)-

(I) 与 (II)，(III) 与 (IV) 为对映体；

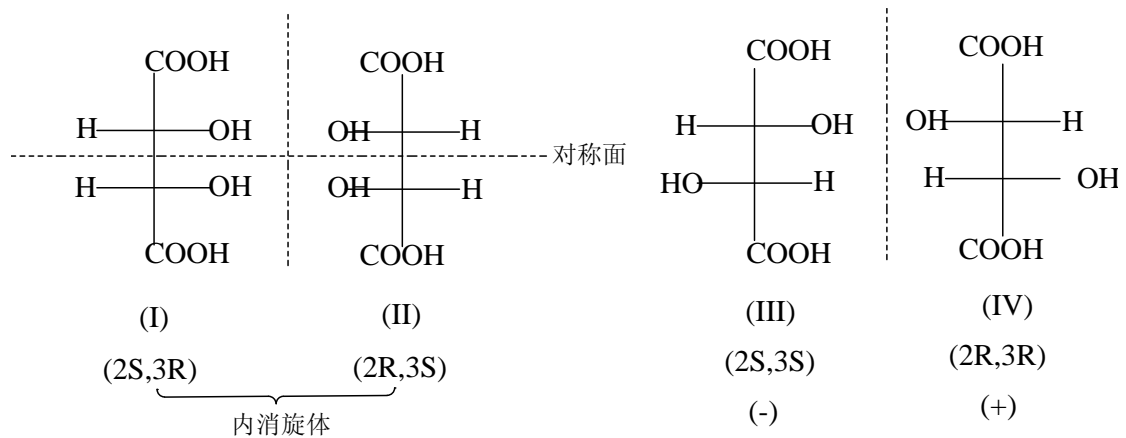
(I)、(II) 与 (III)、(IV) 为非对映体：（不仅旋光度不同，物性也不同，化性相似；分子中相应原子和基团间距离不等）都有两个手性中心。

eg.



2,3-二氯戊烷 3-苯基-2-丁醇

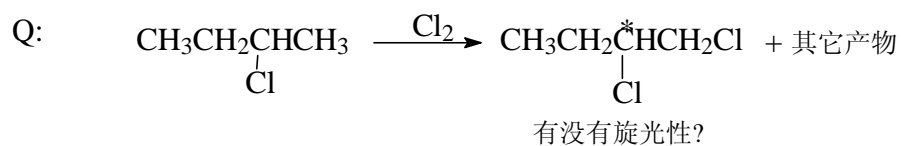
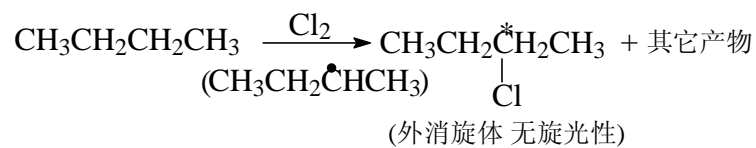
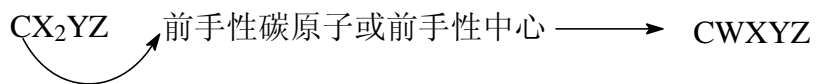
2、含有两个相同手性 C 的化合物



内消旋体：没有旋光性，分子内部手性碳原子旋光能力相互抵消；
外消旋体：两种分子间旋光能力相互抵消。

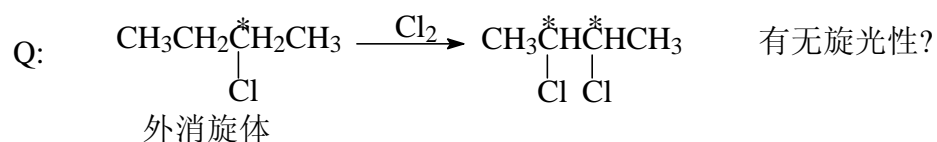
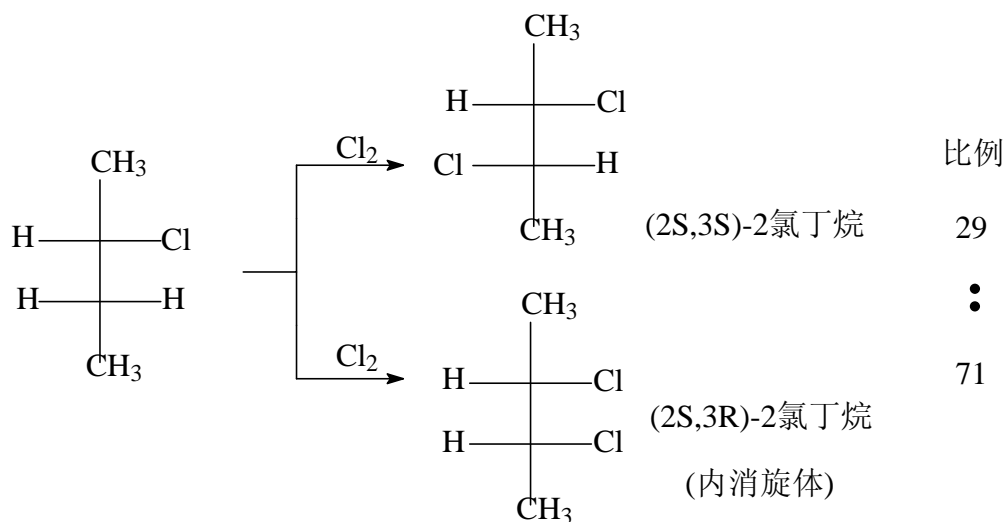
六、手性中心的产生 ()

1、第一个手性中心的产生



A:没有,因为没有涉及到与手性C相连的键

2、第二个手性中心的产生:



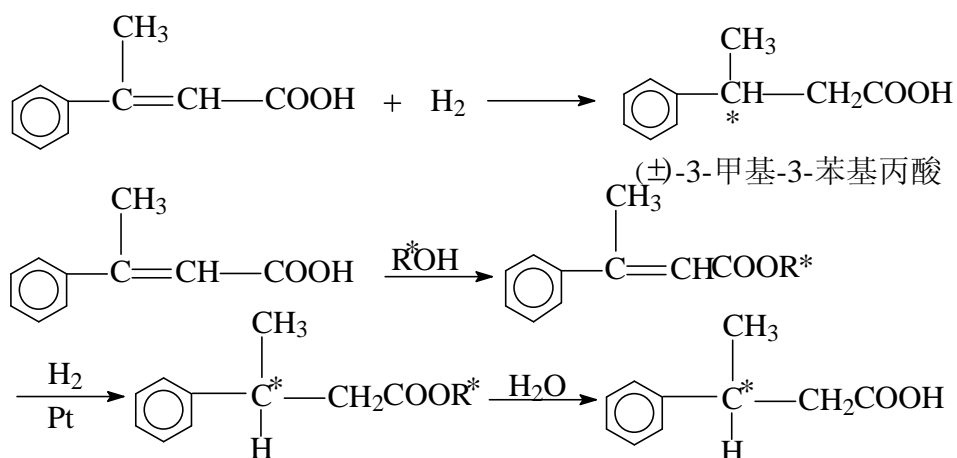
A: No.

七、手性合成——不对称合成

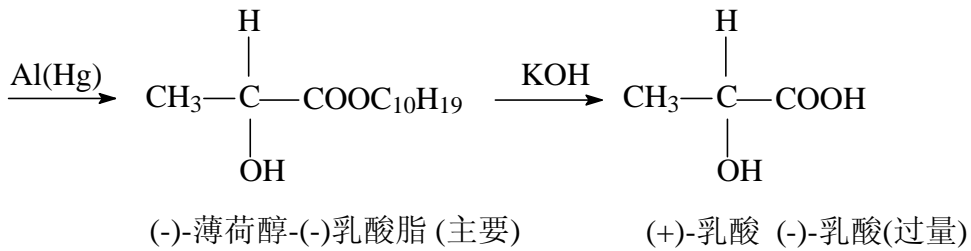
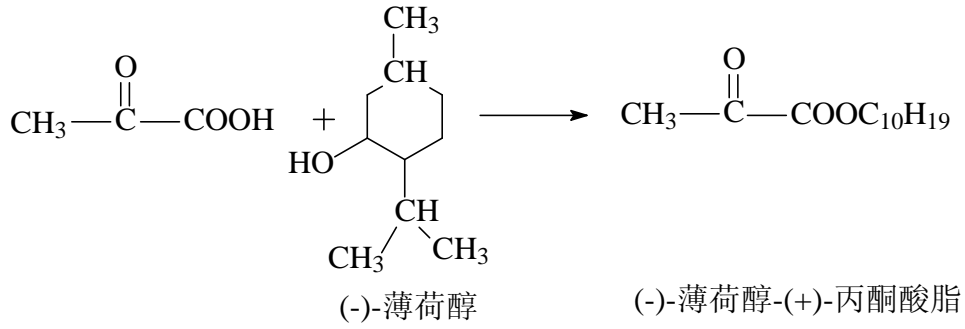
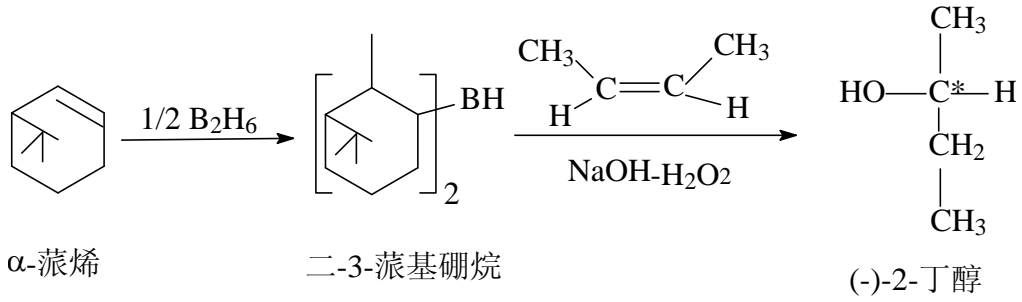
具有旋光性的化合物不能由没有旋光性的原料，在没有旋光性的条件下制备——产物有旋光性。

不对称合成 $\left\{ \begin{array}{l} \text{立体选择性反应} \\ \text{立体专一性反应 eg. 反-2-丁烯与 Br}_2 \text{ 的加成——内消旋} \end{array} \right.$

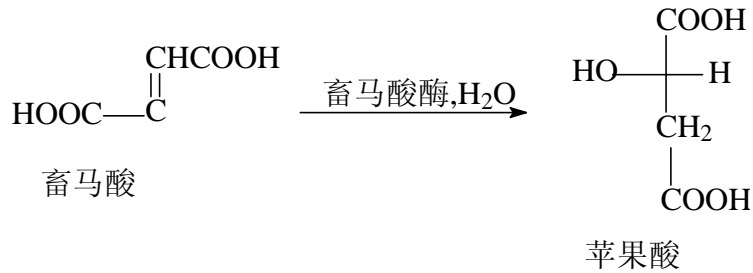
eg.



②手性试剂



(2) 酶



(3) 晶种结晶法

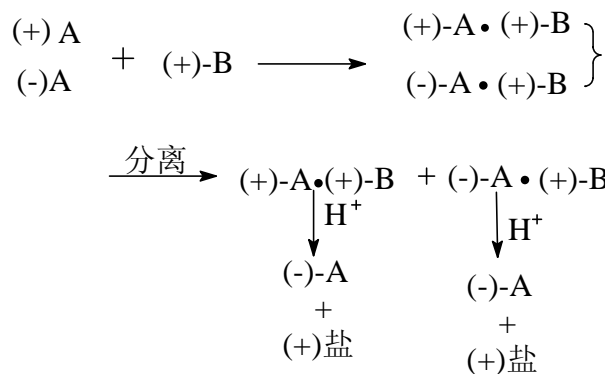
$(\pm A) + (+B) \longrightarrow$ 拆出 $(+A) \longrightarrow$ 拆出 $(-A)$
 如此反复, 可以拆分, 如氯霉素生成。

八、外消旋体的拆分 (resolution)

对映体 \longrightarrow 非对映体 \longrightarrow 分离 P178

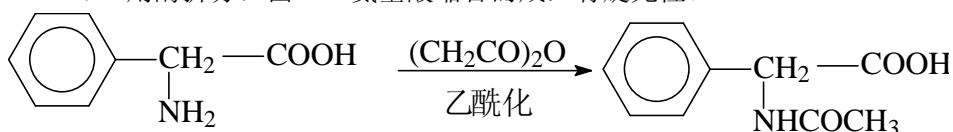
1、用酸碱反应:

用光学活性的碱拆分酸:



也可用酸（酒石酸、苹果酸）来拆分碱。

2、用酶拆分：由 α -氨基酸缩合而成，有旋光性。



(±)-苯丙氨酸

(±)N-乙酰基苯丙氨酸

剩下 (±)-苯丙氨酸 + (±)N-乙酰基苯丙氨酸



(-)-苯丙氨酸 + 乙酸

i. 旋光纯度：(Optical Purity) O.P.

不含对映体的纯的 O.P.=100%

外消旋体：O.P.=0%

$$O.P. = \frac{[\alpha]_{\text{观察}}}{[\alpha]_{\text{纯品}}} = \frac{+6.76\%}{+13.52\%} \times 100\% = 50\%$$

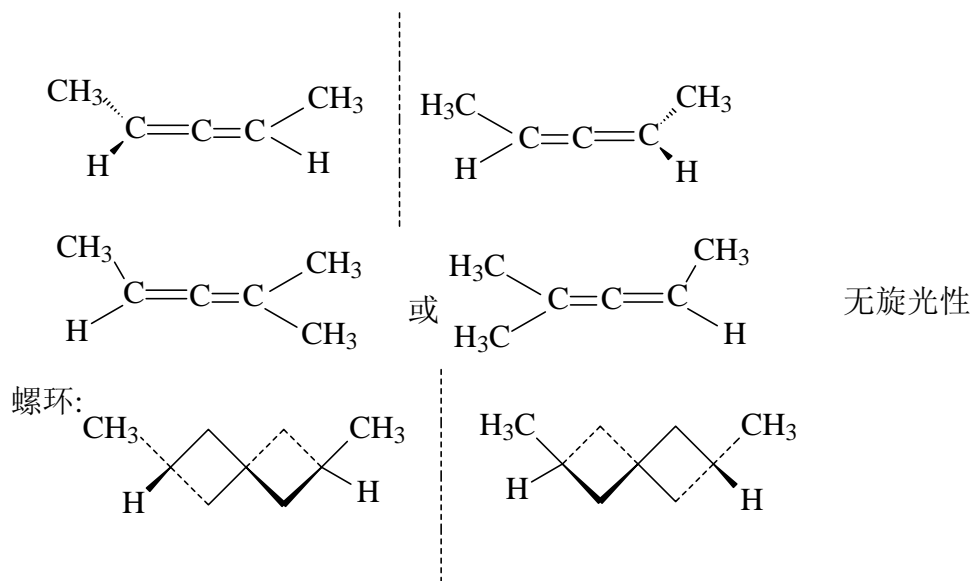
$$ee\% = [R]\% - [S]\% = \frac{[R] - [S]}{[R] + [S]} \times 100\%$$

ee : (enantiomeric excess)

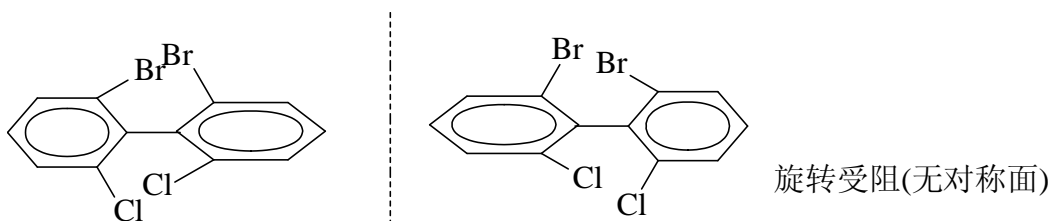
b) 含手性中心的环状化合物（自学）

c) 不含手性中心的化合物的对映异构

1、丙二烯型：



2、联苯型:

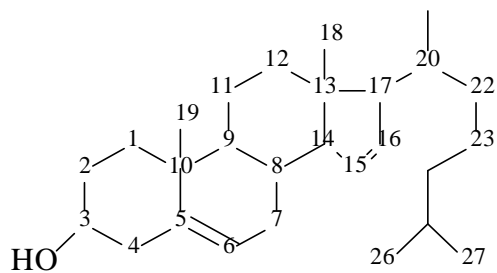


如一个苯环上两个基相同, 有对称面, 则无对称性。

如一个苯环上两个基很小, 无阻力, 无对称性。

十一、应用 (略)

1、指出胆甾醇分子中的手性中心, 用数字表示, 它可有多少立体异构体?



解: 共有八个手性中心, 它们是 C-3, 8, 9, 10, 13, 14, 17 合 20, 共有 $2^8=256$ 个立体异构体。