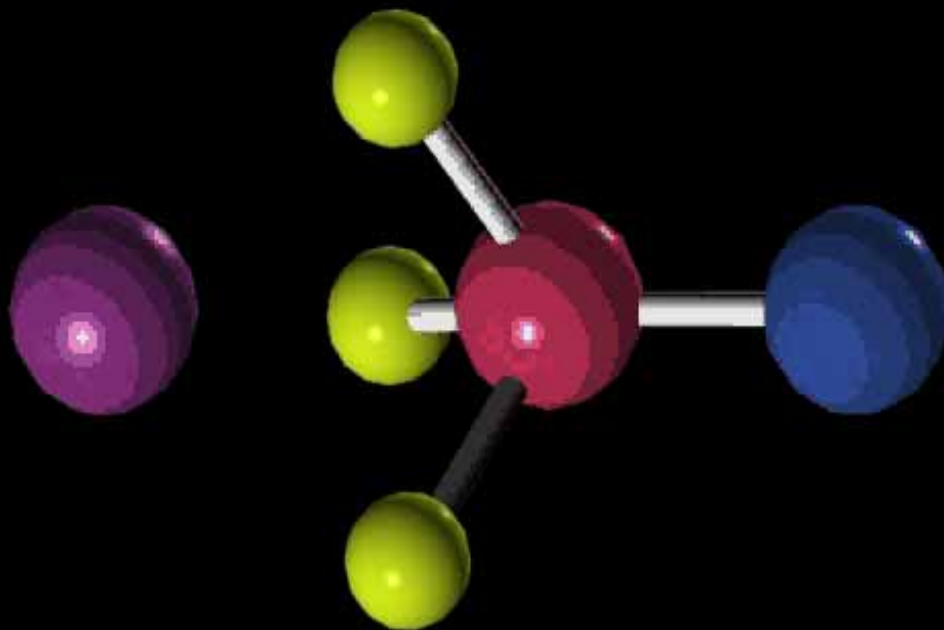
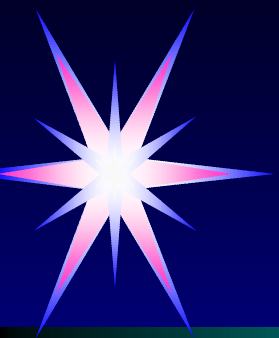


# 有机化学

( Organic Chemistry )

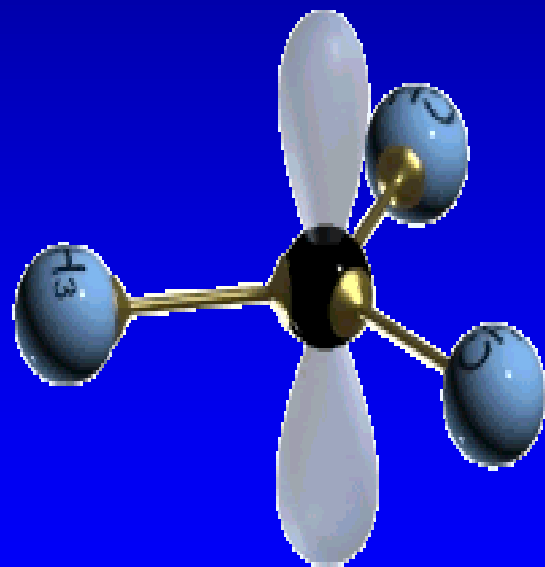


制作：付蕾 朱凤岗

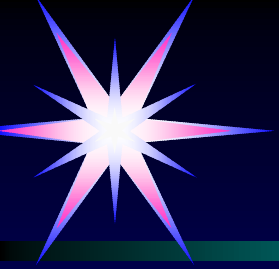


# 有机化学

( Organic Chemistry )



制作：付蕾 朱凤岗



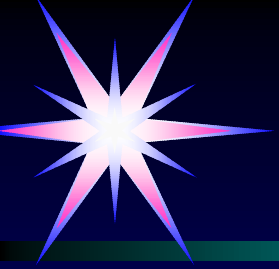
# 第五章 旋光异构

( Optical isomerism )

第一节 物质的旋光性

第二节 含手性碳原子化合物的旋光异构

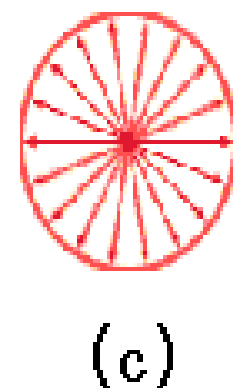
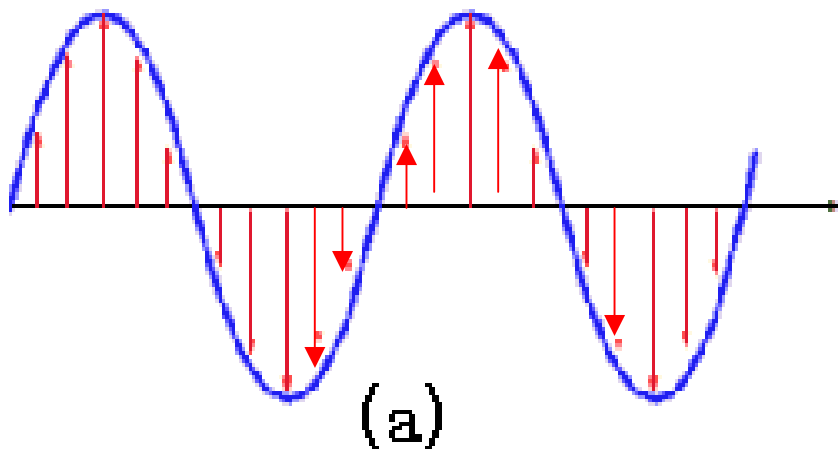
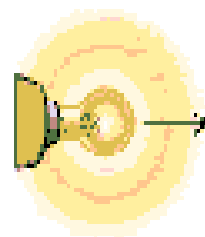
第三节 无手性碳原子化合物的旋光异构



# 第一节 物质的旋光性

- 一、偏振光和旋光性
- 二、旋光度和比旋光度
- 三、旋光性与分子结构的关系

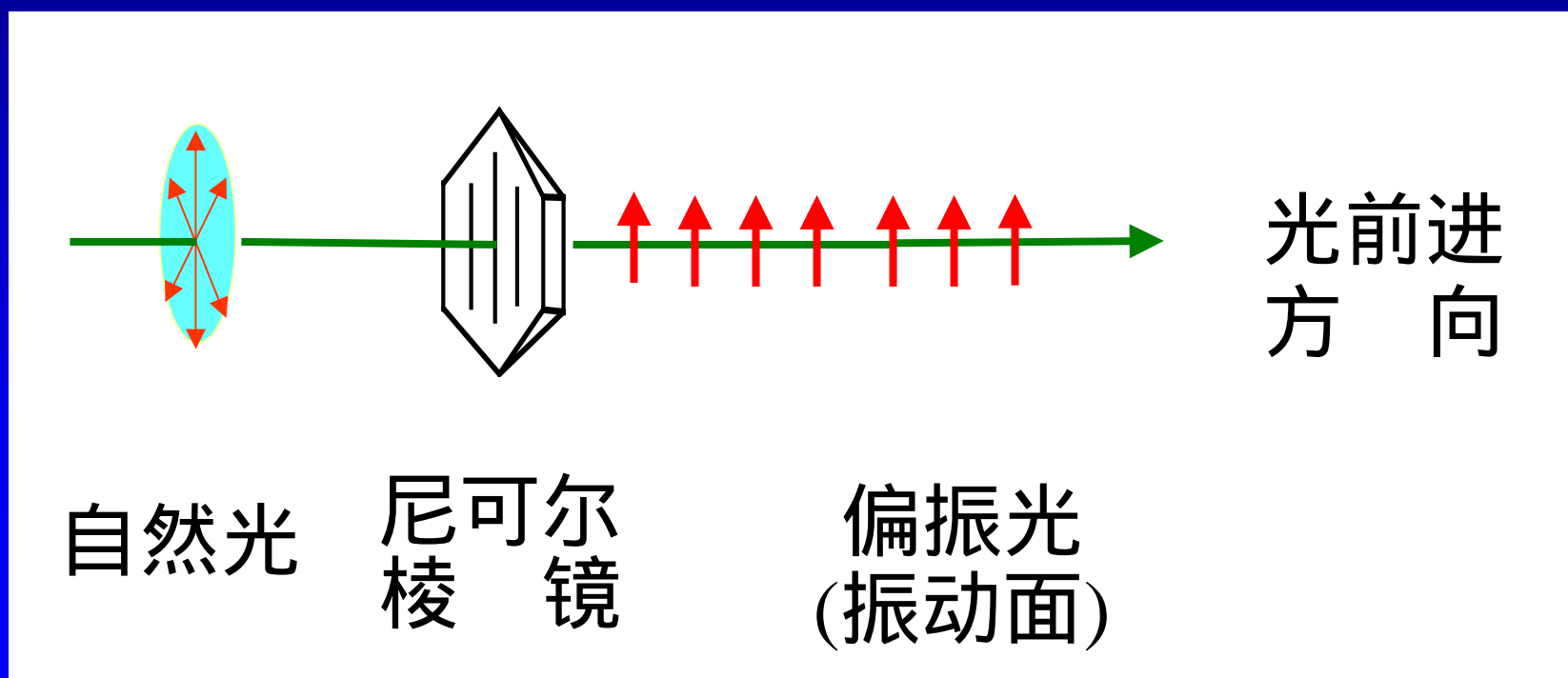
# 一、偏振光和旋光性

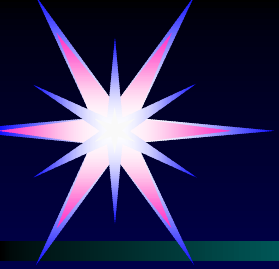


- (a) 光在纸面上波动振幅周期变化
- (b) 光在纸面上波动振幅
- (c) 光在波动时各方向振幅

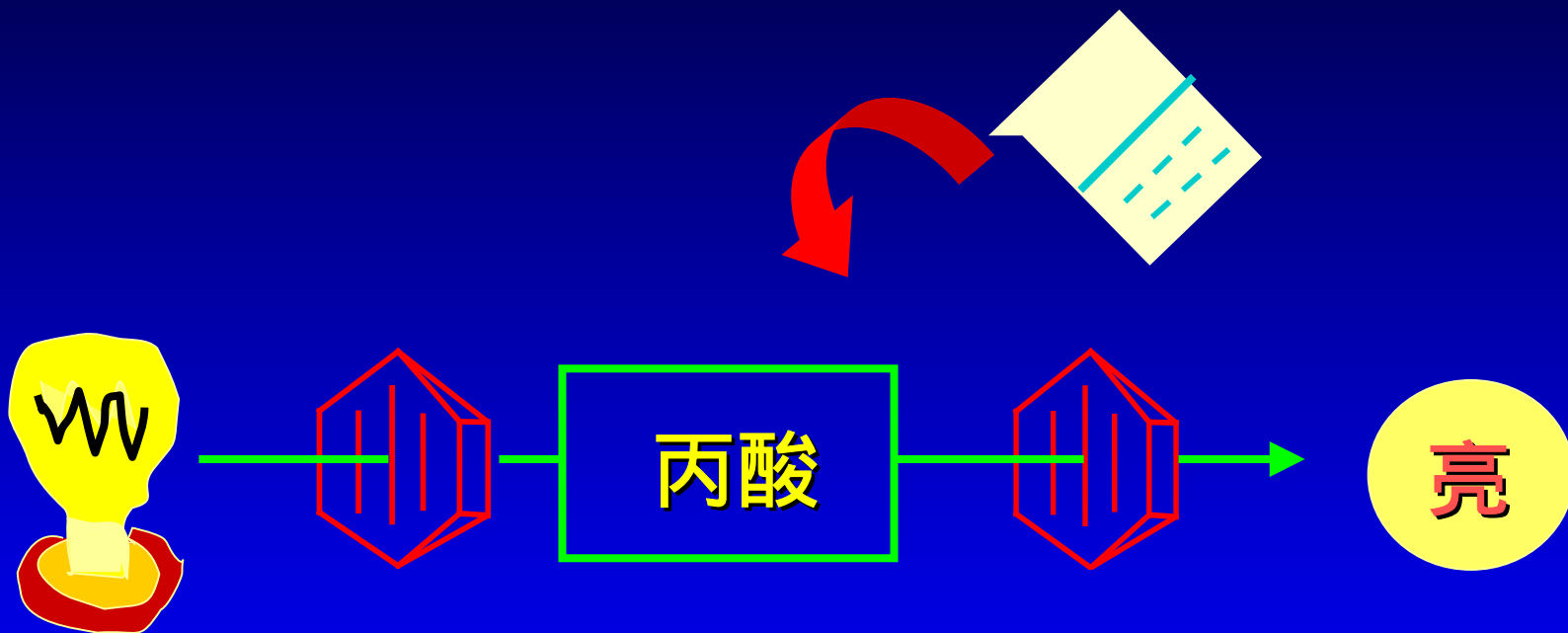
# 一、偏振光和旋光性

1. 偏振光 (Plane-polarized light) : 只在一个平面上振动的光

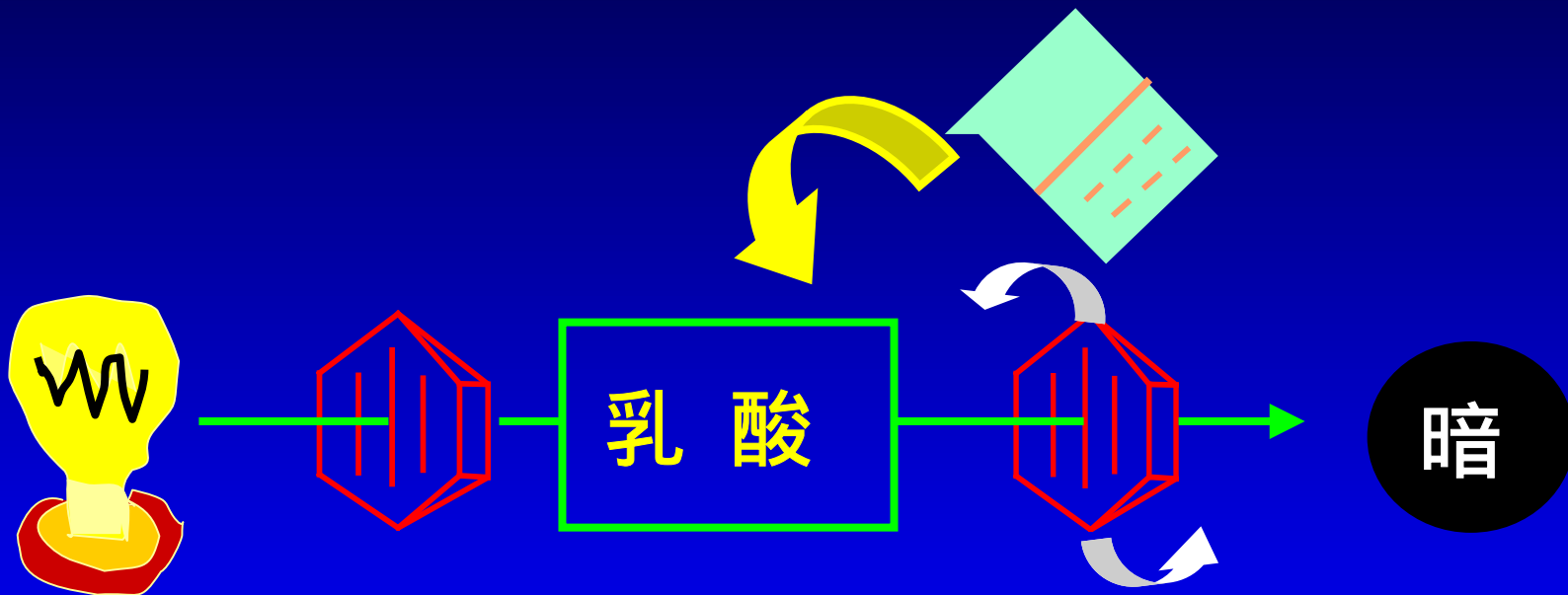




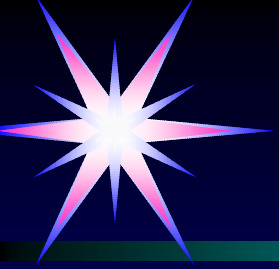
# 实验



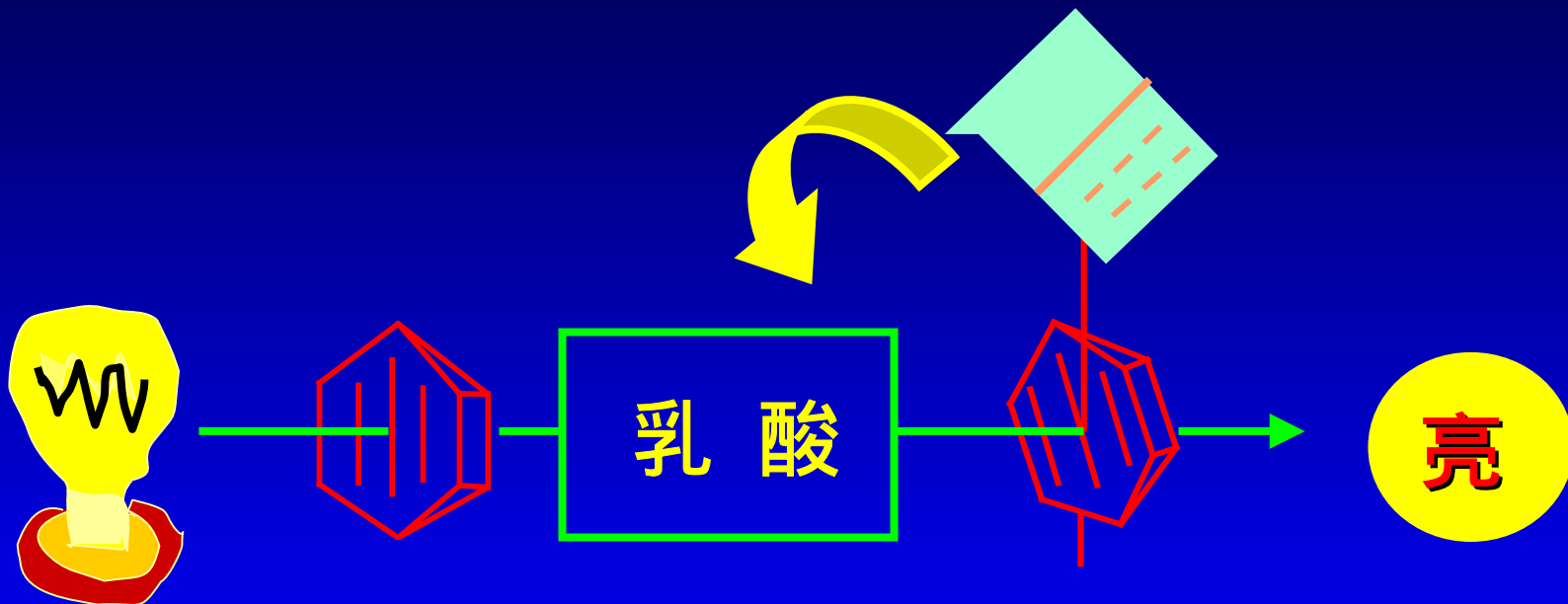
# 实验

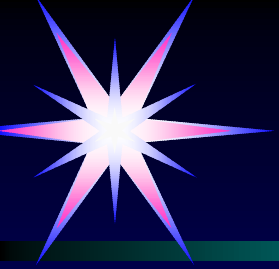






# 实验





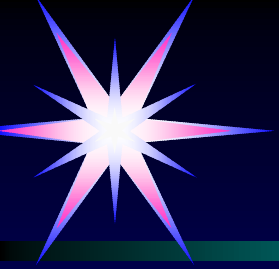
# 偏振光和旋光性

**2. 旋光性 (Optical activity) :** 可使偏振光振动面发生改变的性质

**3. 旋光物质 :** 具有旋光性的物质

**右旋物质 :** (+) 乳酸  
( Dextrorotatory ) (d) 乳酸

**左旋物质 :** (-) 乳酸  
( Levorotatory ) (l) 乳酸

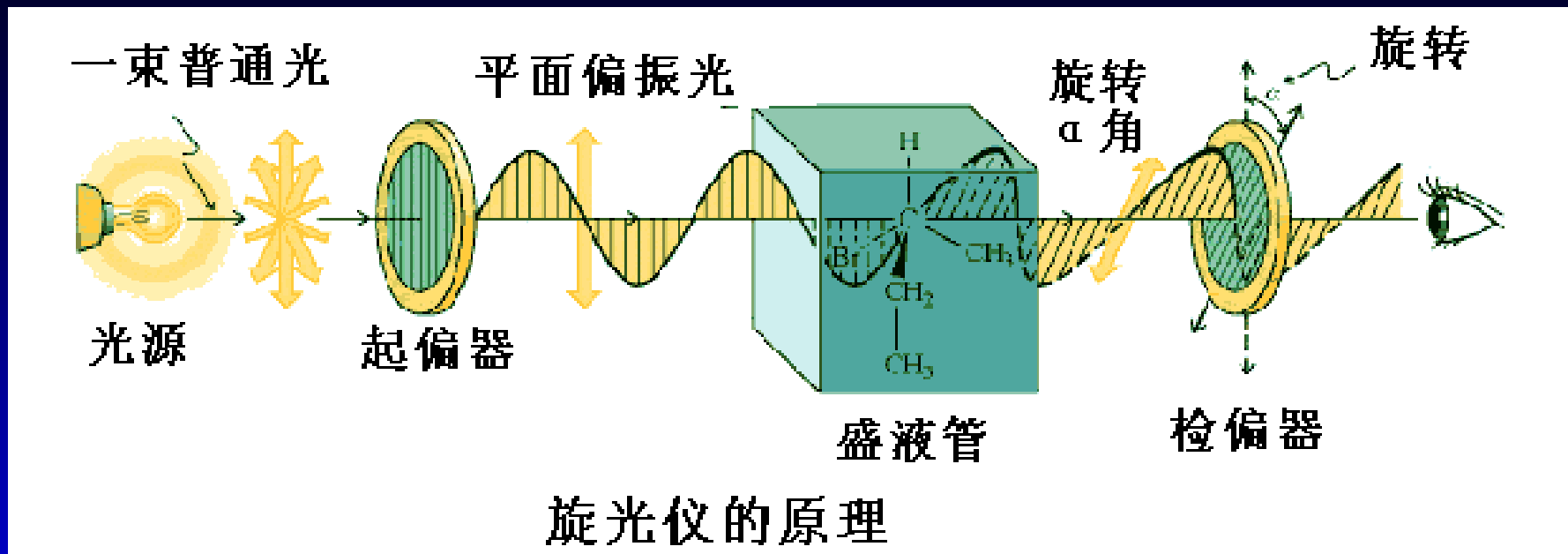


## 二、旋光度和比旋光度

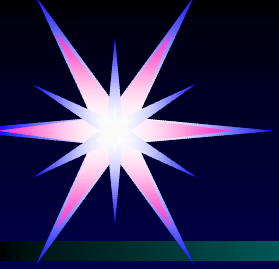
1. 旋光度：偏振光平面被旋转的角度，  
用  $\alpha$  表示。

顺时针 右旋 用 (+) ( $d$ ) 表示

逆时针 左旋 用 (-) ( $l$ ) 表示



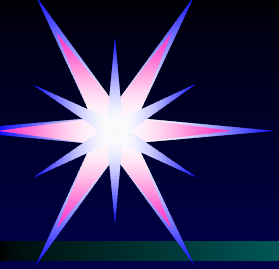
影响因素：本性、溶剂、浓度、温度、管长、光波长等



## 二、旋光度和比旋光度

2. 比旋光度 ( specific rotation ) : 指  $T=20$  ,  
钠光 ( 用D表示 , 589nm )  $\rho_B = 1\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$  ,  $L =$   
1dm 时 , 所测的旋光物质的旋光度 [ ]

$$[\alpha]_D^t = \frac{\alpha}{\rho_B \times L}$$



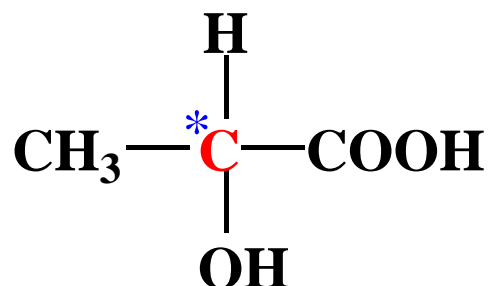
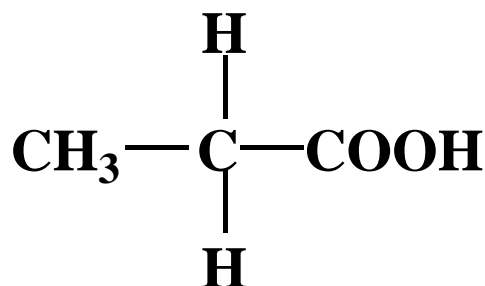
# 例题

例1：将某糖 5 g 溶于 100 ml 甲醇中，在  $T=20$  ，  $L=1.0$  dm 的条件下，以钠光为光源，测得旋光度  $= -4.64^\circ$  ，试计算该糖的  $[\alpha]$  。

解：

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-4.64^\circ}{\frac{5}{100} \times 1} = -92.8^\circ \quad \text{果糖 } (-93^\circ)$$

### 三、旋光性与分子结构的关系



#### 1. 初步结论：

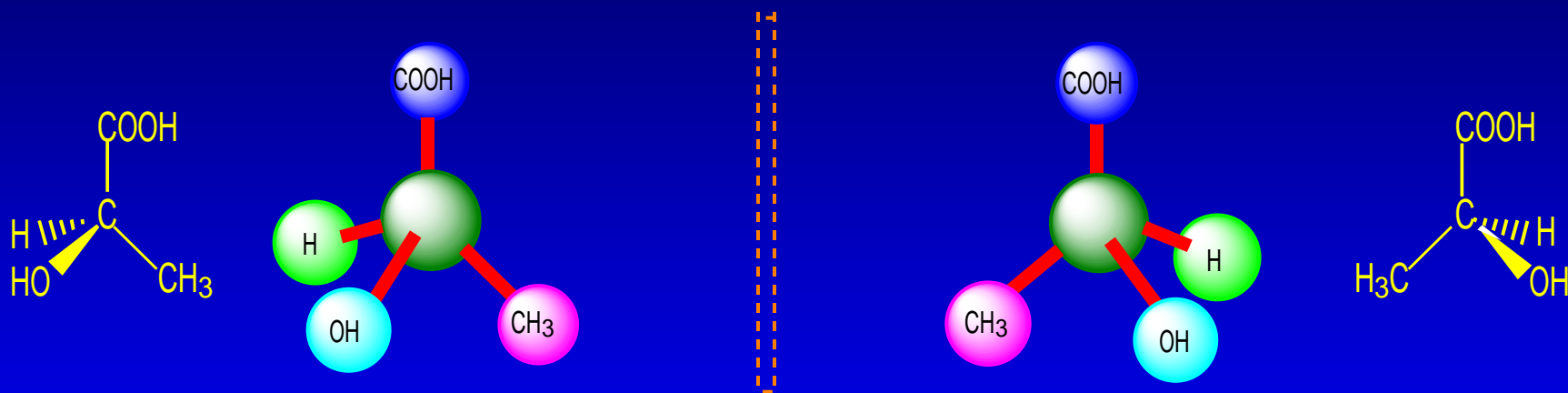
乳酸所以具有旋光性，可能是因为分子中有一个手性碳原子( $\text{C}^*$ )。

**手性碳 ( Chiral center )**：指与四个不相同的原子或原子团相连接的碳原子

# 为什么有C\*就可能具有旋光性



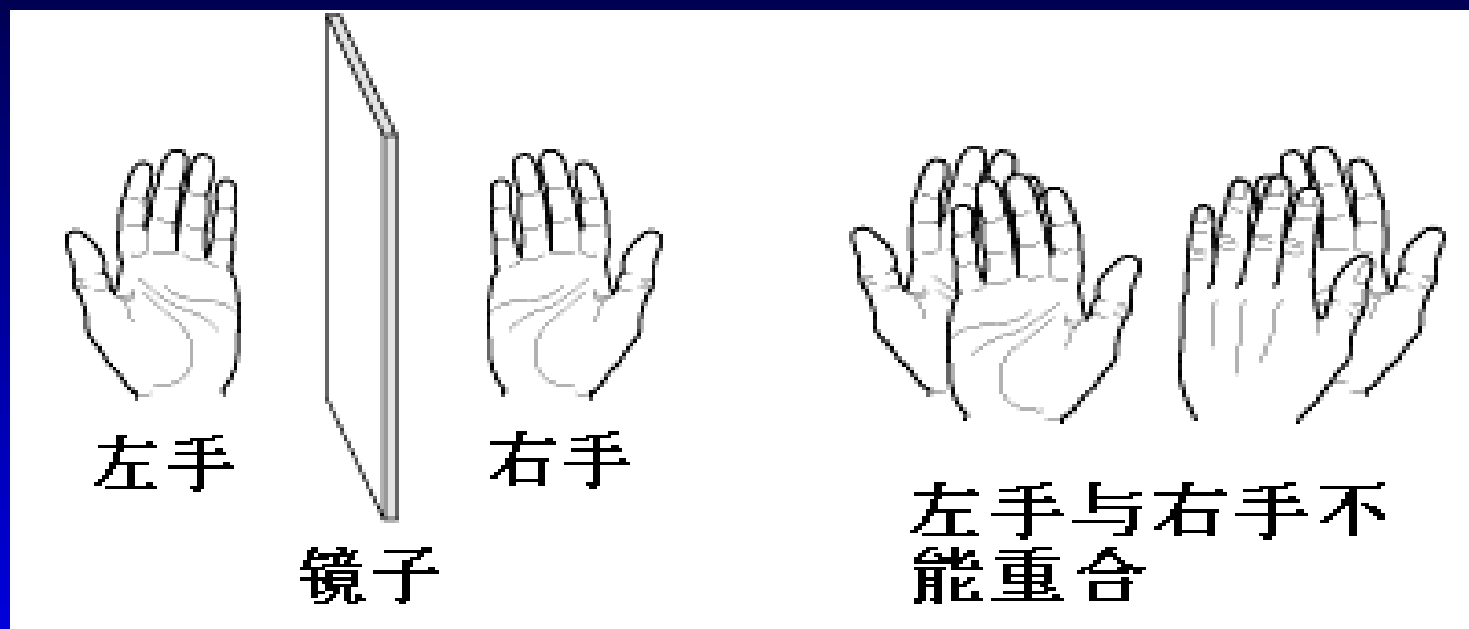
(1) 一个C\*就有两种不同的构型：



(2) 二者的关系：互为镜象（实物与镜象关系，或者说左、右手关系）。



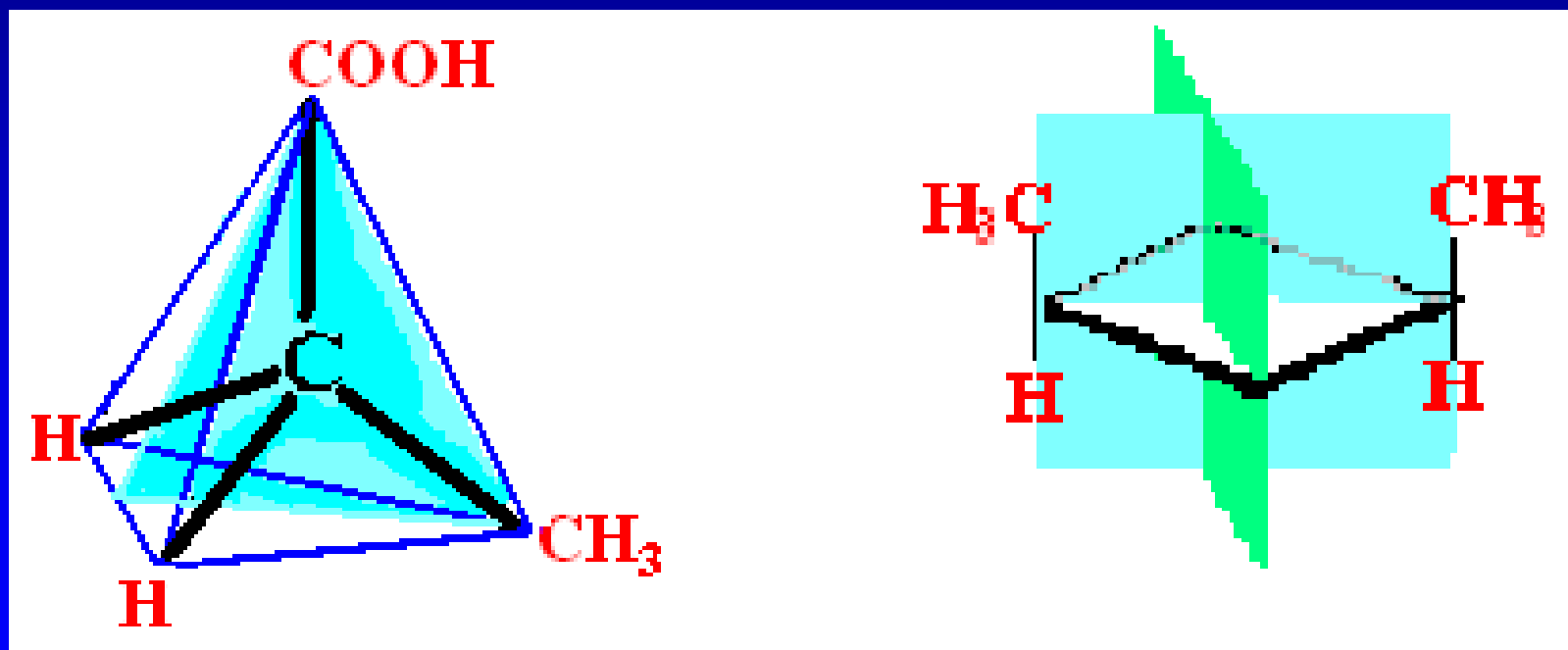
# 为什么有C\*就可能具有旋光性



**手性 (Chirality)**：具有实物和镜像关系，相似而不能互相重合的特性。与镜像不能重叠的分子，称为手性分子。

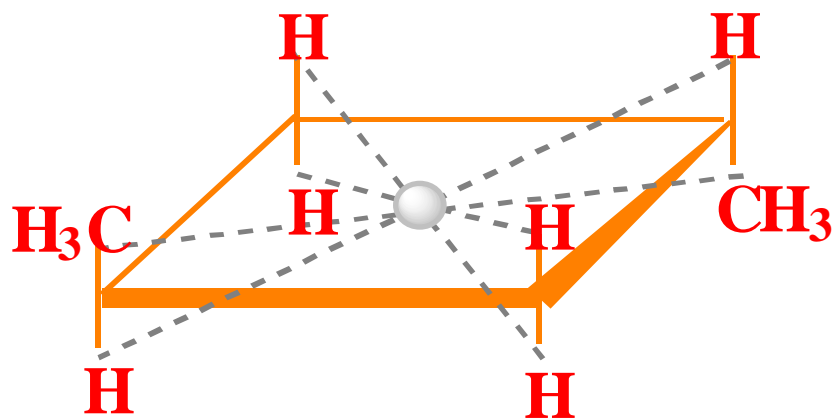
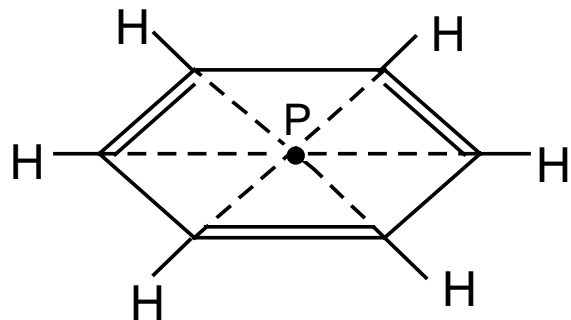
## 2.手性分子的判断方法

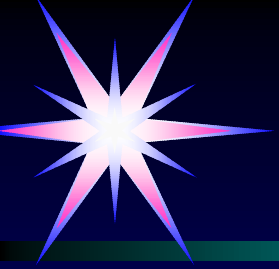
(1) 对称面(Symmetrical plane):能把分子分成实物和镜像两部分的假想平面



# 手性分子的判断方法

**(2) 对称中心 (Center of symmetry):** 设想分子中有一点 P，将此点与分子中任何一个原子或原子团连成一直线，顺此直线反向延长至等距离处，如接触到相同的原子或原子团，此点为对称中心。

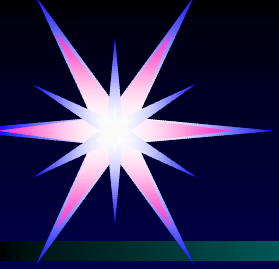




### 3.结论：

如果一个分子没有对称面或对称中心，  
这个分子就是手性分子。

**分子的手性是物质具有旋光性的  
根本原因**



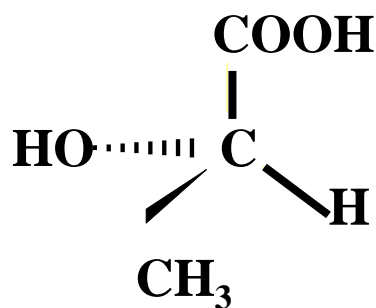
## 第二节 含手性碳原子

### 化合物的旋光异构

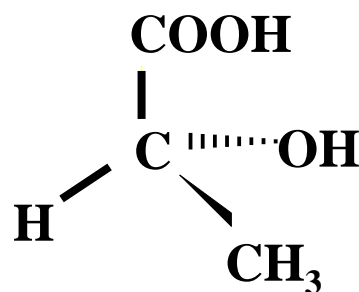
- 一、含一个C\*化合物的旋光异构
- 二、含两个C\*化合物的旋光异构
- 三、环状化合物的旋光异构

# 一、含一个C\*化合物的旋光异构

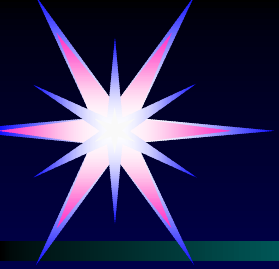
## 1、对映体与外消旋体 ( Enantiomer and racemate )



(- ) 乳酸  $-3.82^\circ$



(+ ) 乳酸  $+3.82^\circ$



# 对映体 ( Enantiomer )

呈实物与镜像关系，相似而不重合的化合物。

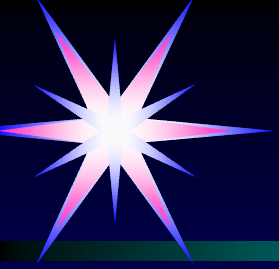
物性：相同，旋光方向相反

化性：一般相同，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



# 外消旋体 ( Racemate )

等量左旋体和右旋体组成的混合物，  
用 ( ± ) 或 ( dl ) 表示

**小结：** 含一个 C\* 化合物

{ 有一个左旋体  
有一个右旋体 } 对映体

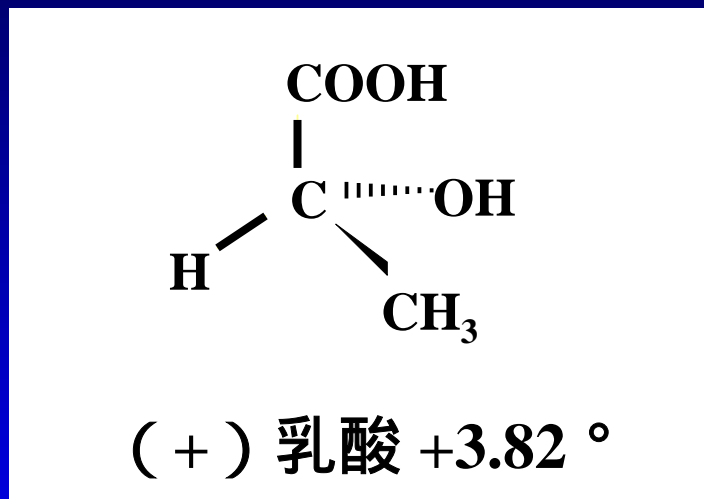
有旋光性 { 能力同  
方向反

组成一个外消旋体：无旋光性



## 2. 构型表示法：

### (1) 透视式 (Sawhorse projection)：

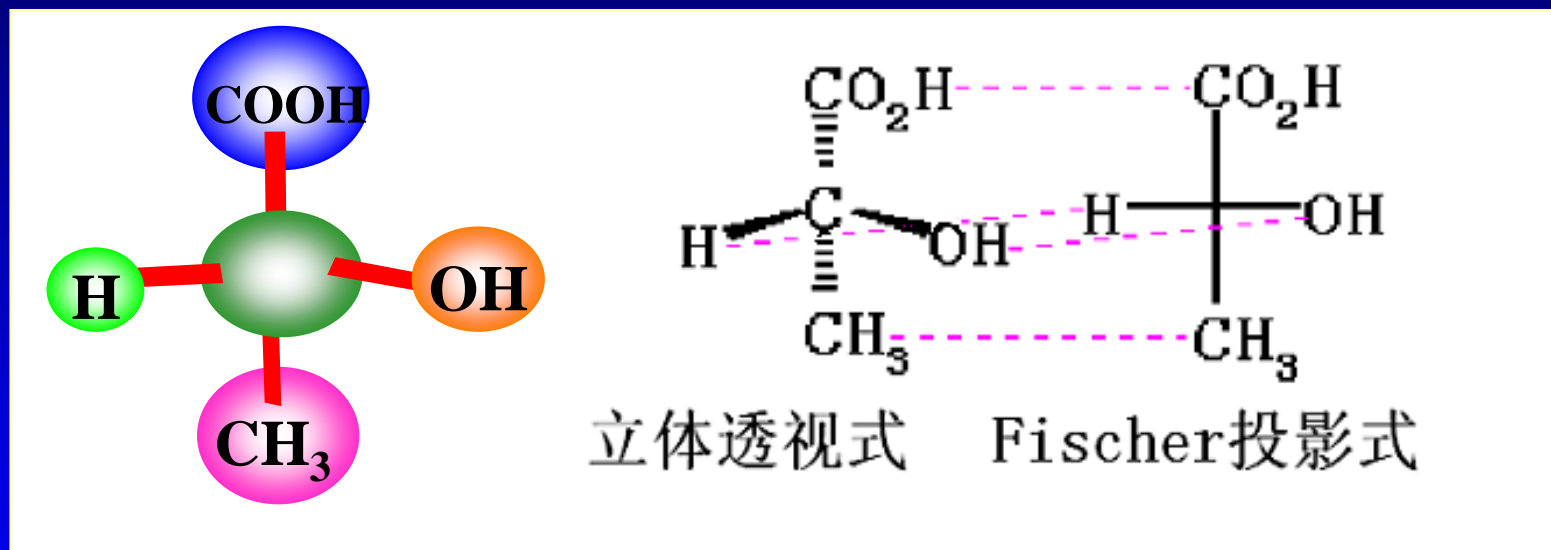


**优点：**直观、形象

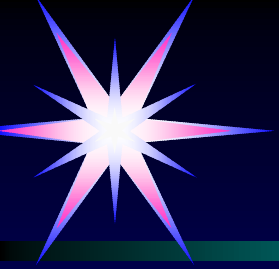
**缺点：**麻烦、只能用于简单物质

## (2) 投影式 (Fischer projections)

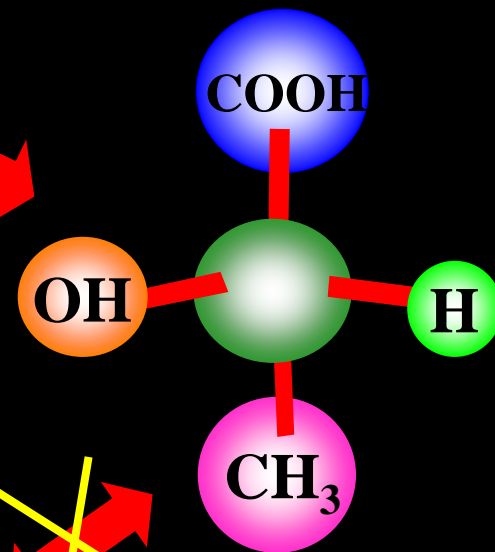
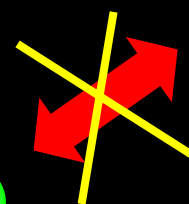
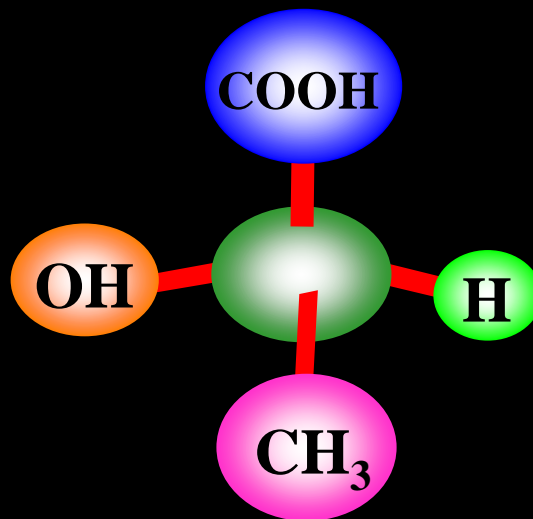
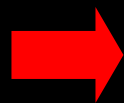
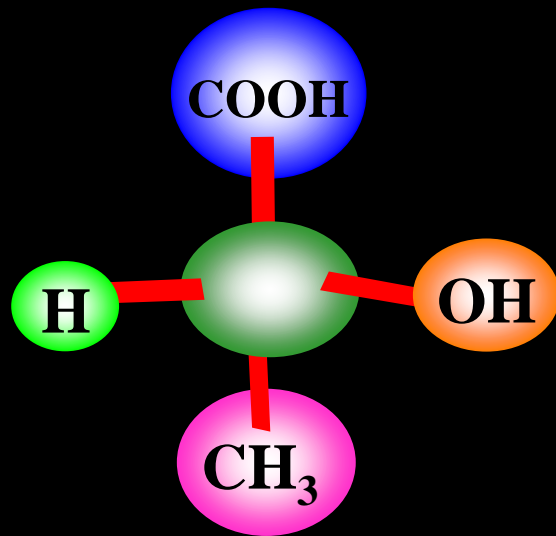
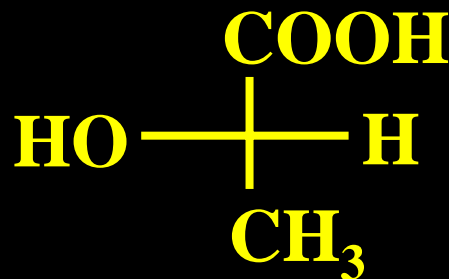
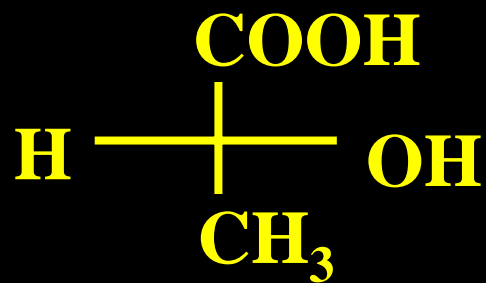
原则：横前竖后（碳链竖直，小号在上）

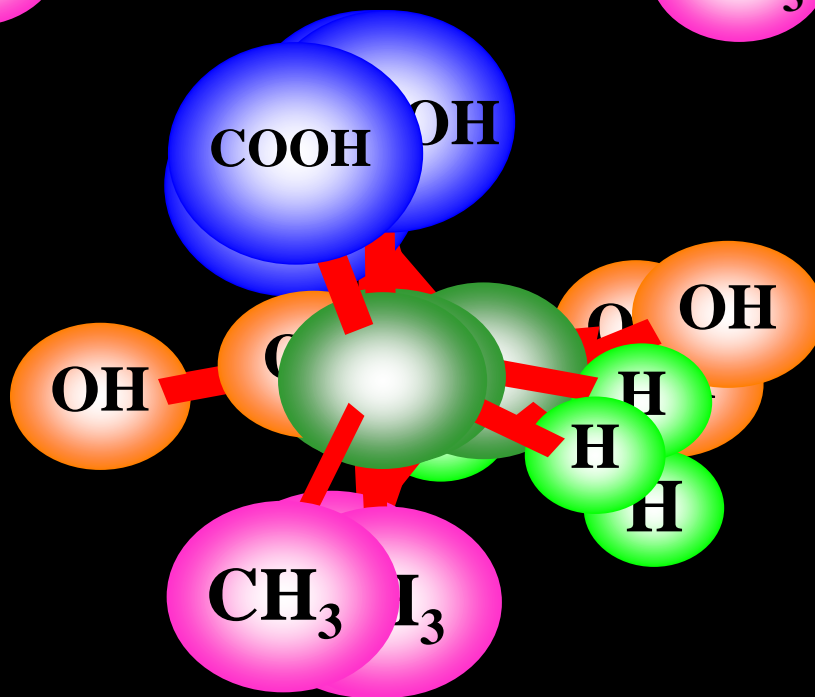
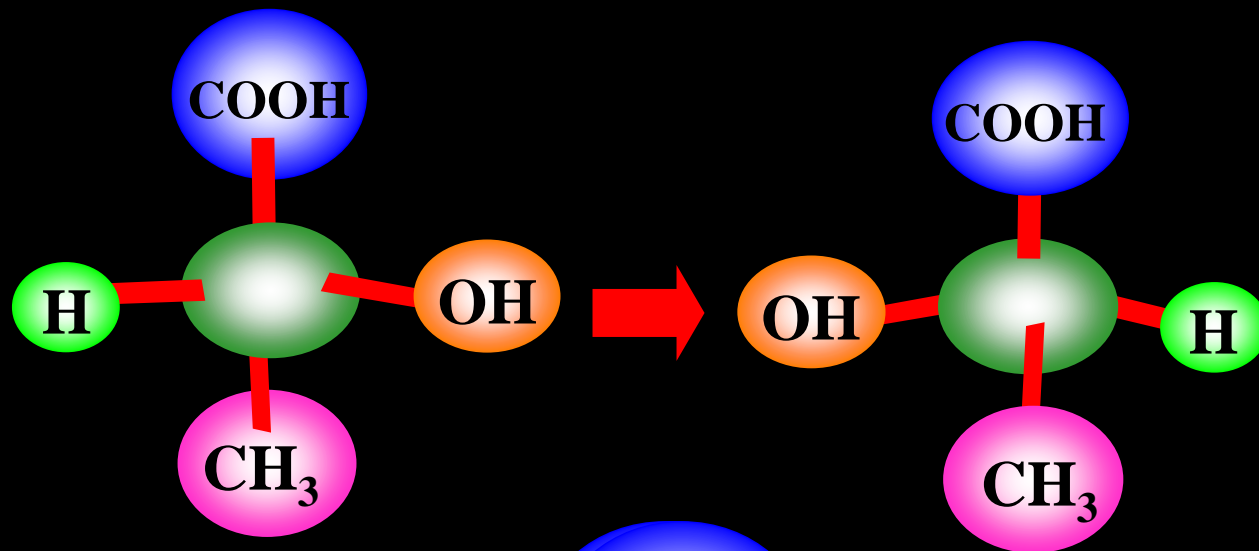


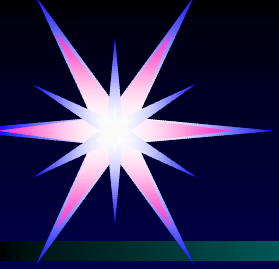
注意：只允许在该平面上旋转 $180^\circ$ 或整数倍，否则破坏规定。



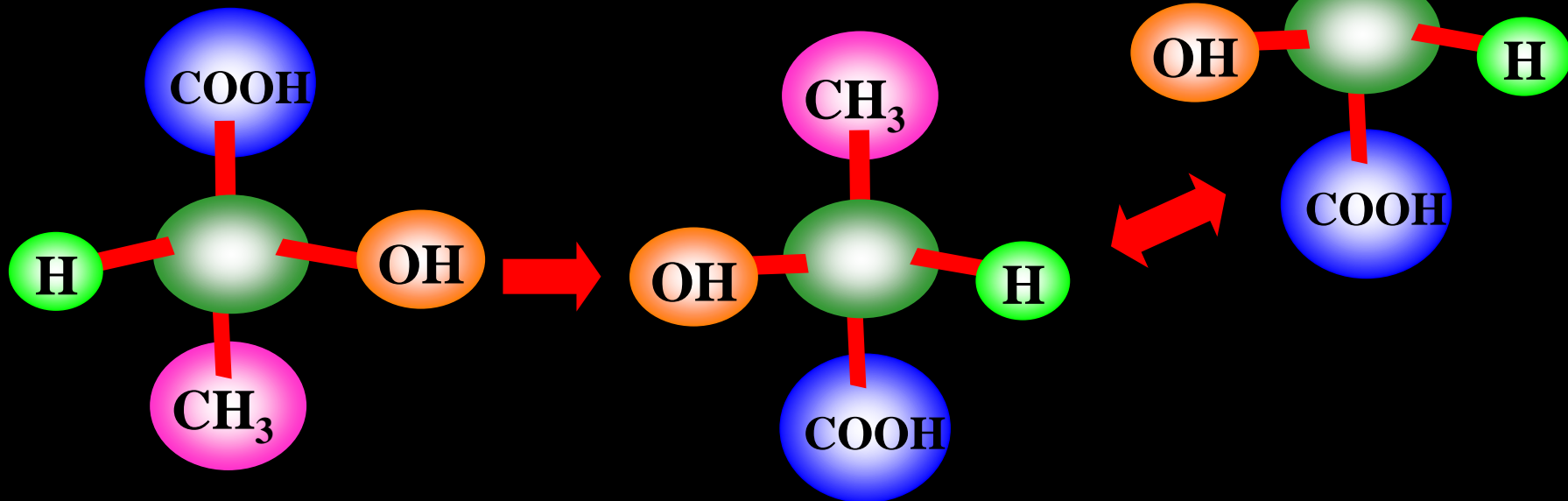
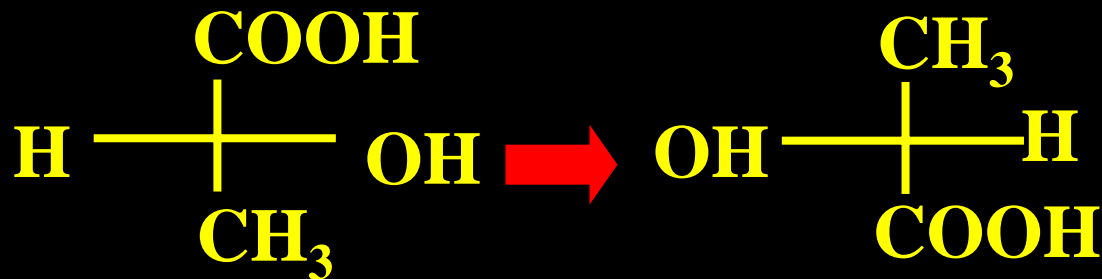
# 翻转180°

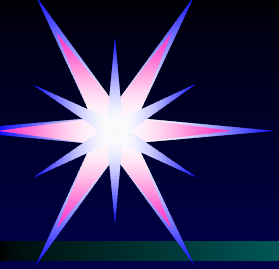




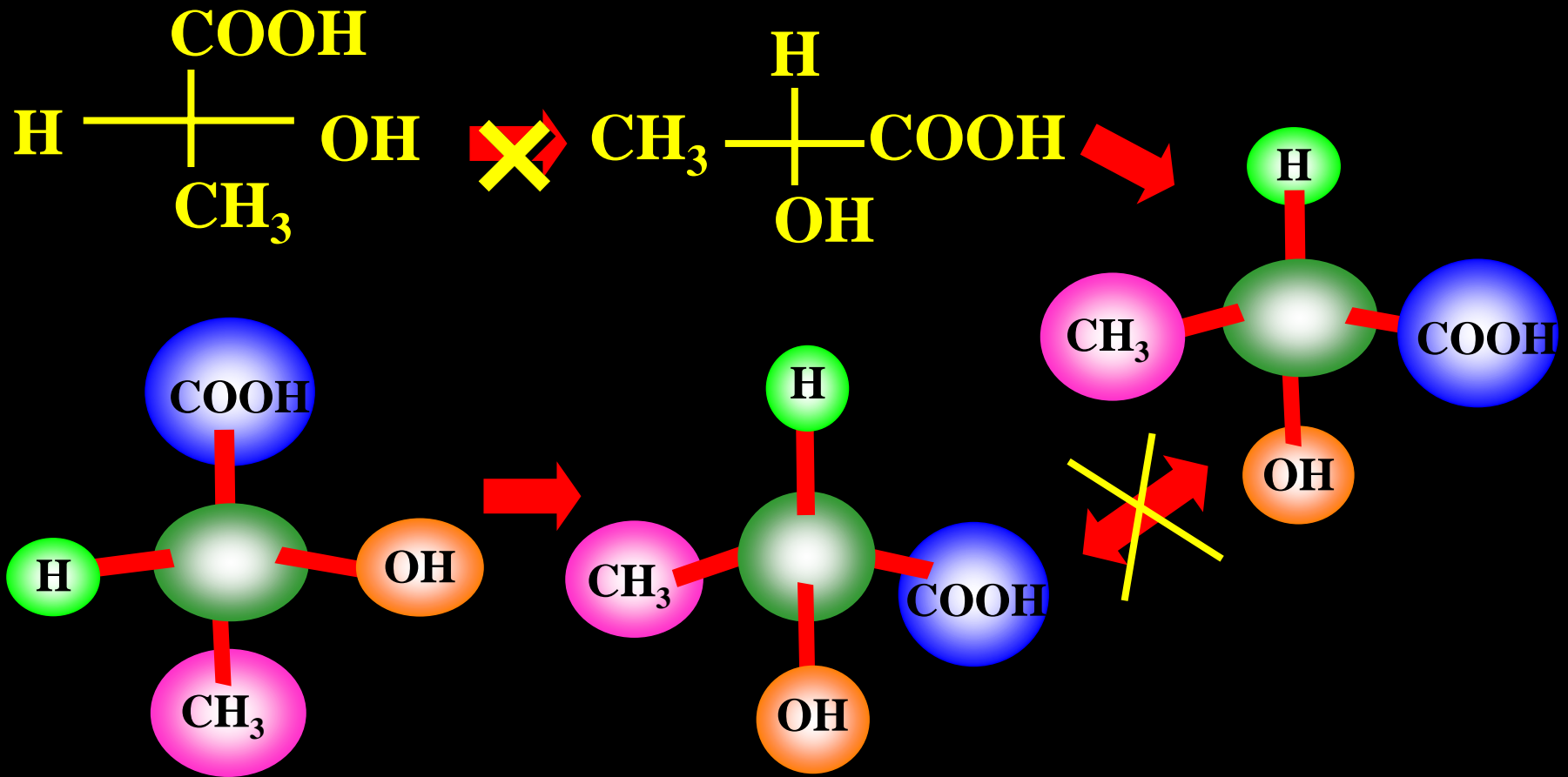


# 平转 180°





# 平转 90° 或 270°



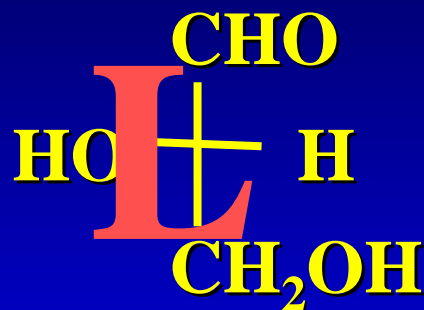


### 3. 构型标记法：

(1) D/L法 1951年前无法确定其真实构型



D- (+) 甘油醛



L- (-) 甘油醛

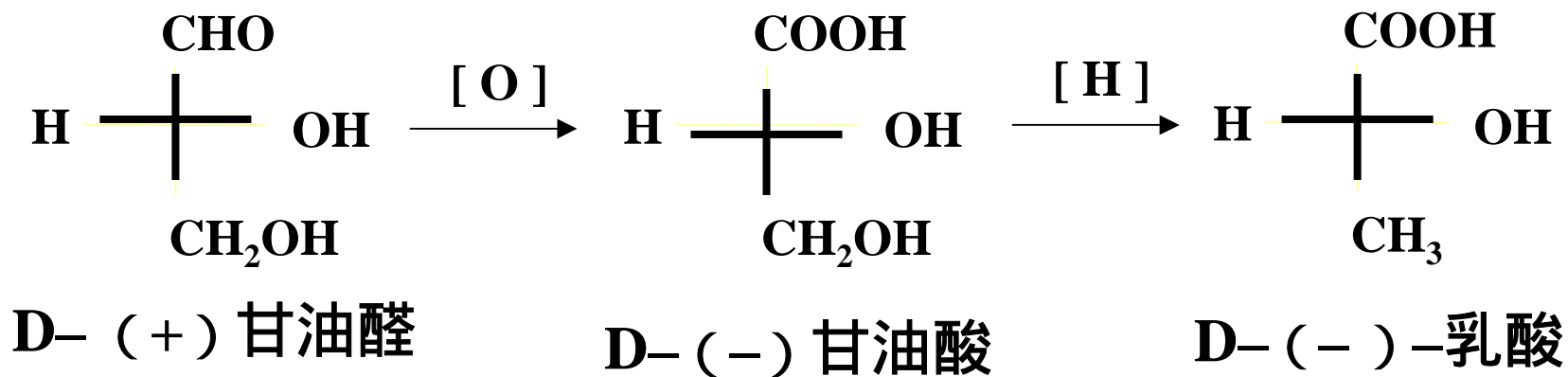
人为规定：

甘油醛

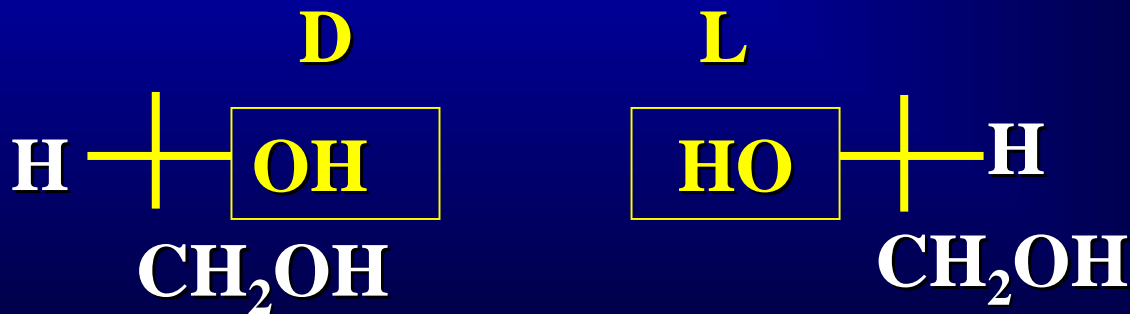
C\*上 - OH在右边为 D 型

C\*上 - OH在左 边为 L 型

# 其他旋光物质用联系法或对照法确定其构型

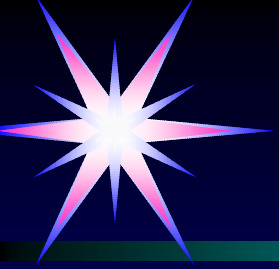


推广：



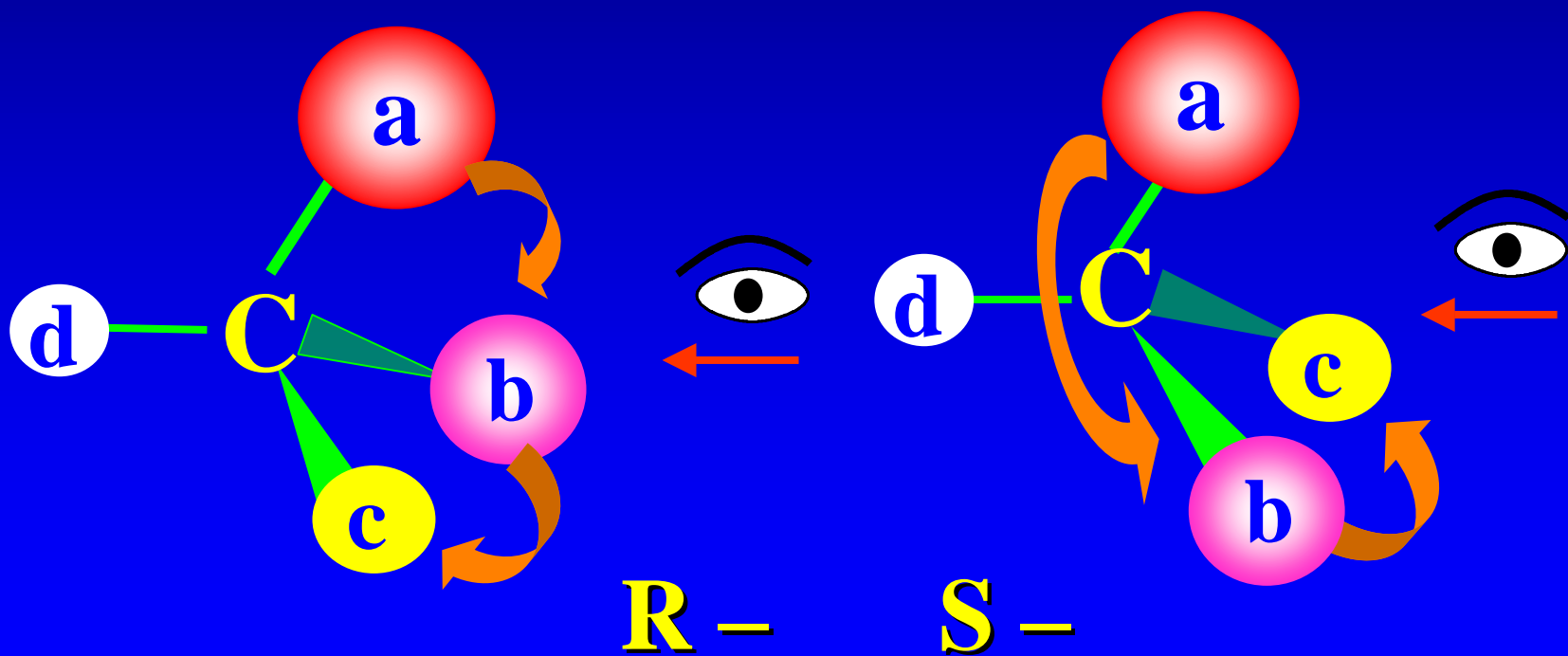
用途：糖类化合物、氨基酸中用。

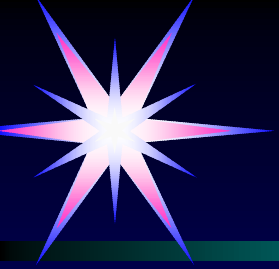




## (2) R/S法

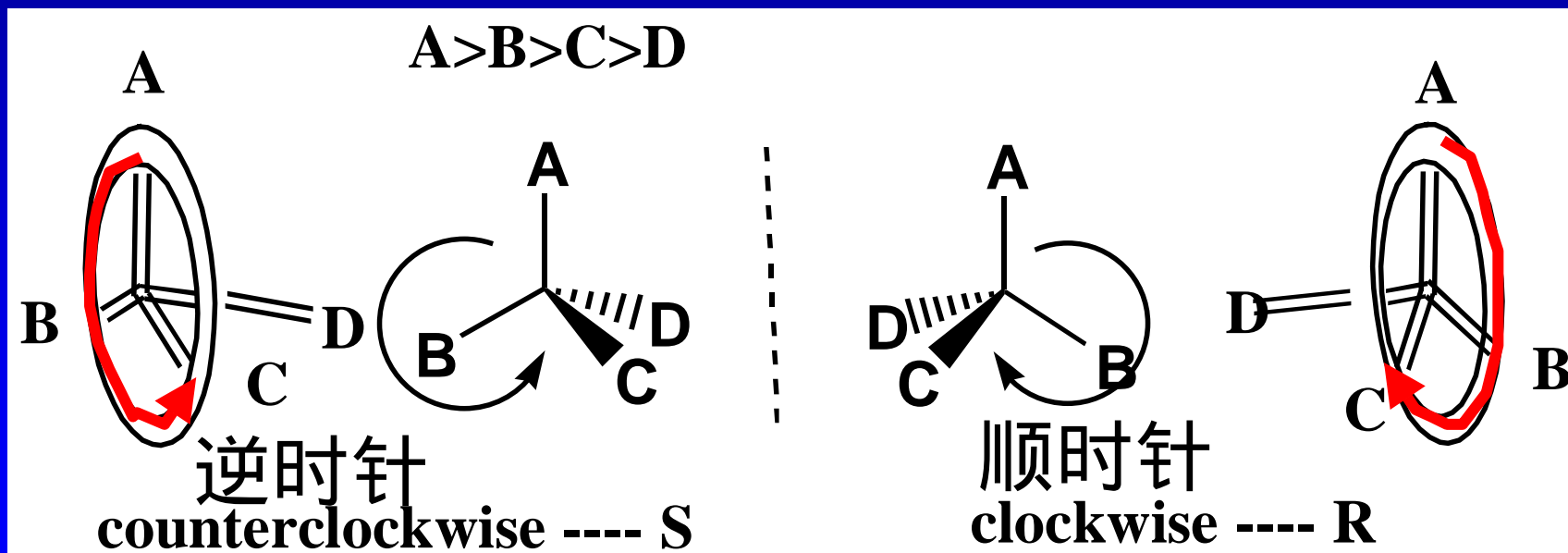
方法：将C\*上原子或原子团设为 a, b, c, d  
且  $a > b > c > d$  (优先次序)，最小  
基团 d 放离眼睛最远处，





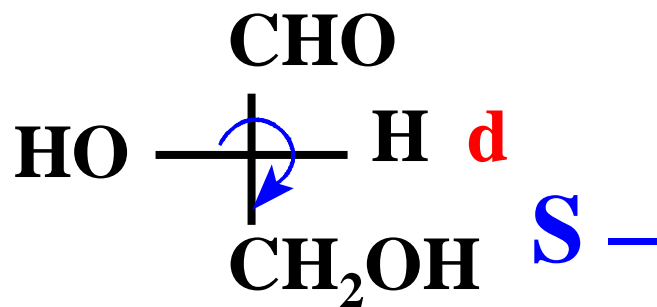
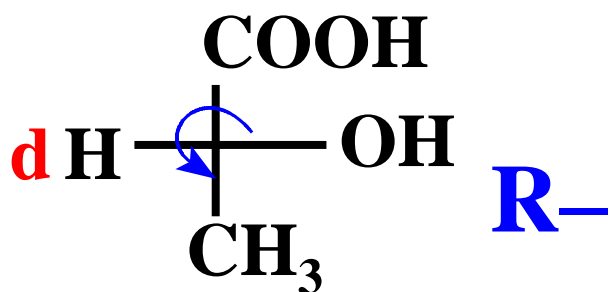
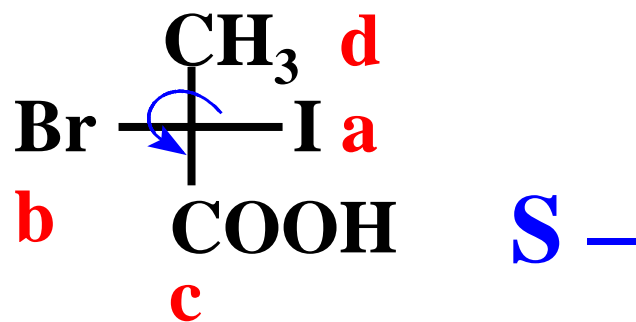
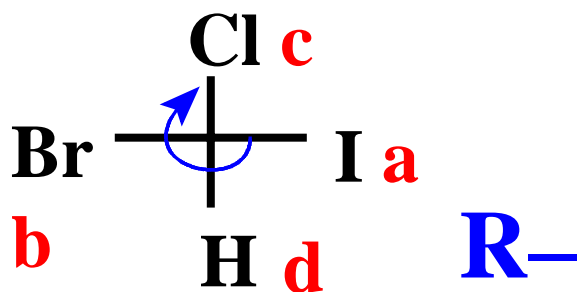
# R/S法

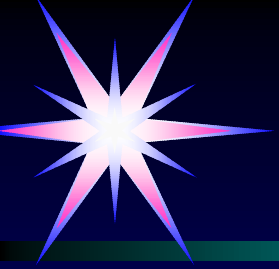
$a \rightarrow b \rightarrow c$  按顺时针排列的为 R ,  
按反时针排列的为 S



# 由Fisher投影式标定R/S

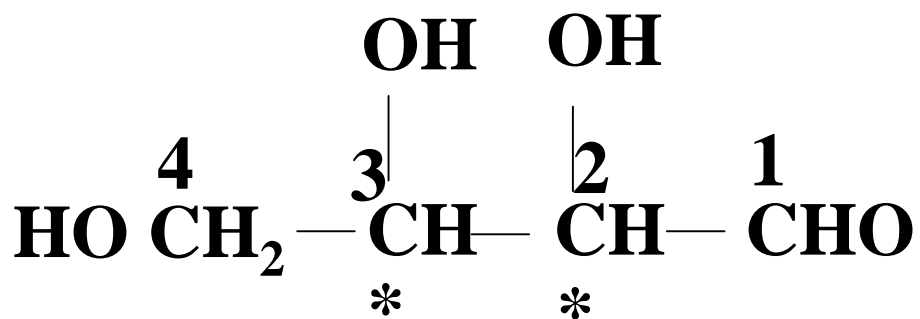
横变竖不变



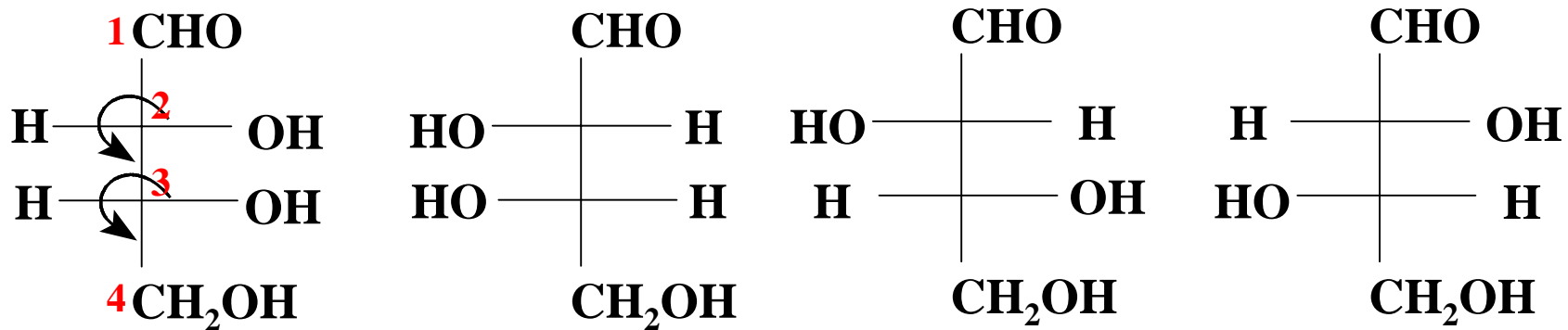


## 二、含两个C\* 化合物的旋光异构

### 1. 含二个不相同C\* 化合物



( 丁醛糖 )



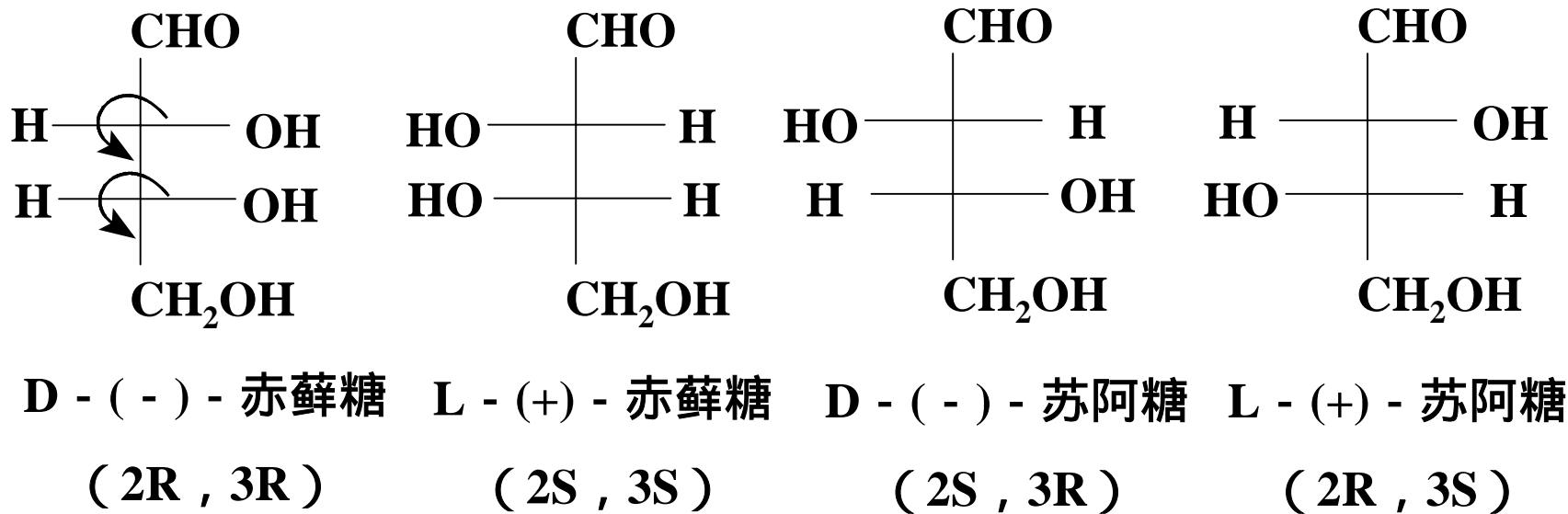
D - (-) - 赤藓糖	L - (+) - 赤藓糖	D - (-) - 苏阿糖	L - (+) - 苏阿糖
(2R, 3R)	(2S, 3S)	(2S, 3R)	(2R, 3S)

讨论：

对映体

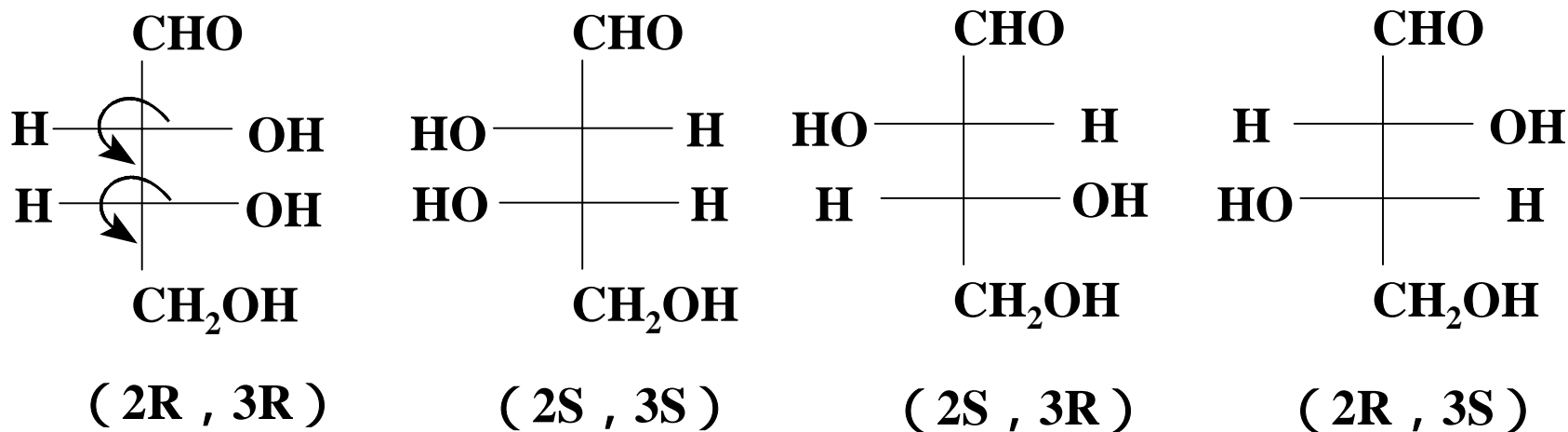
对映体

(1) 对映体：与 , 与



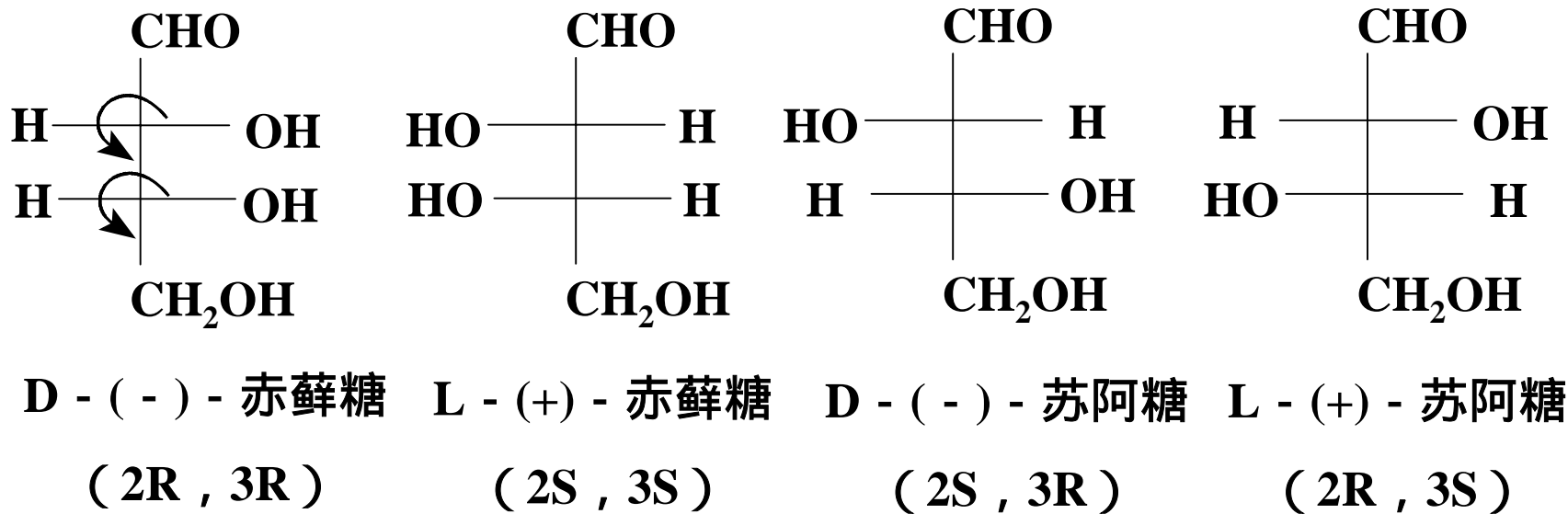
讨论：(2) 非对映体：与 ， 与 ， 不是实物与镜像关系

{ 化性：有类似反应，但速度不同  
物性，生理生化活性：不同。



**讨论: (3) 差向异构体:** 只有一个手性碳原子构型相反, 而其他手性碳原子的构型均相同的两种异构体。

与 为  $C_2$ , 与 为  $C_3$ ,  
 与 为  $C_3$ , 与 为  $C_2$ 。

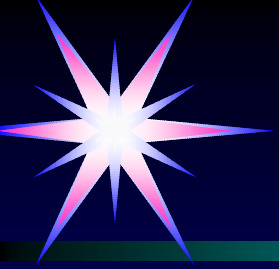


## 讨论：

(4) **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。





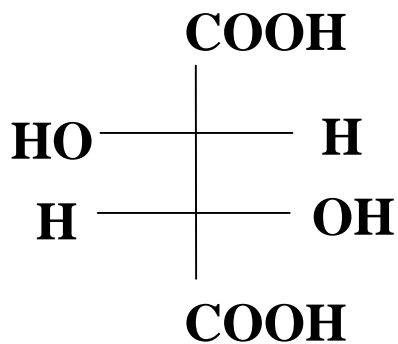
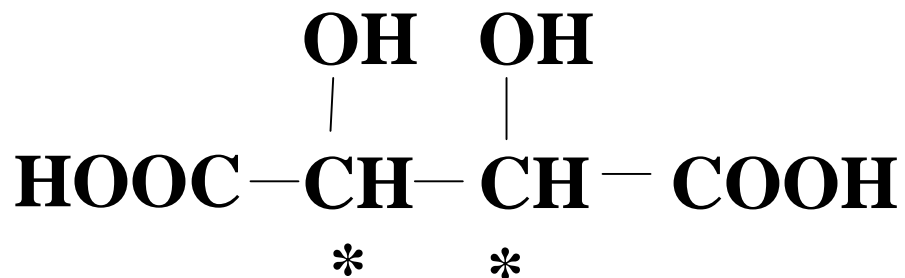
## 小结：

含两个不同 C\*化合物：

{ 有两个左旋体  
有两个右旋体 } 有旋光性

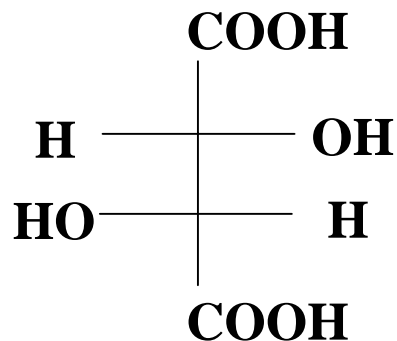
组成二个外消旋体：无旋光性

## 2. 含两个相同C\*化合物



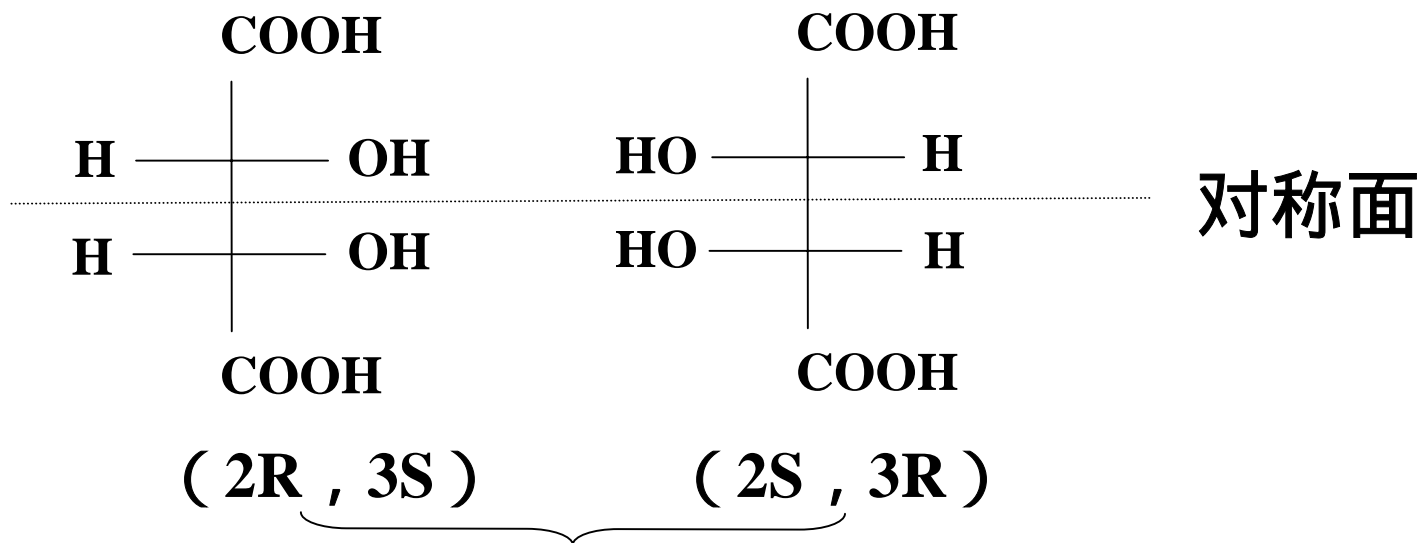
D - ( - ) - 酒石酸

( 2S , 3S )



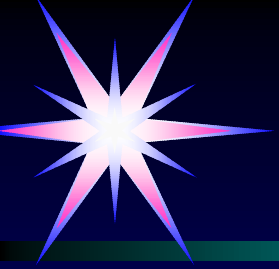
L - ( + ) - 酒石酸

( 2R , 3R )



m - (meso - ) - 酒石酸

分子内旋光 { 方向反  
                          度数同



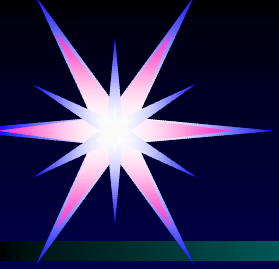
# 讨论：

**(1) 内消旋体：**虽含有手性碳原子，但同时存在对称因素，而不显旋光活性的化合物（m-，meso-）

**(2) 区别**

{	<b>内消旋体：</b> 是一个化合物，不能再分离成具旋光性物质
	<b>外消旋体：</b> 由等量左右旋体组成，可分离成左、右旋体

} 均无旋光性



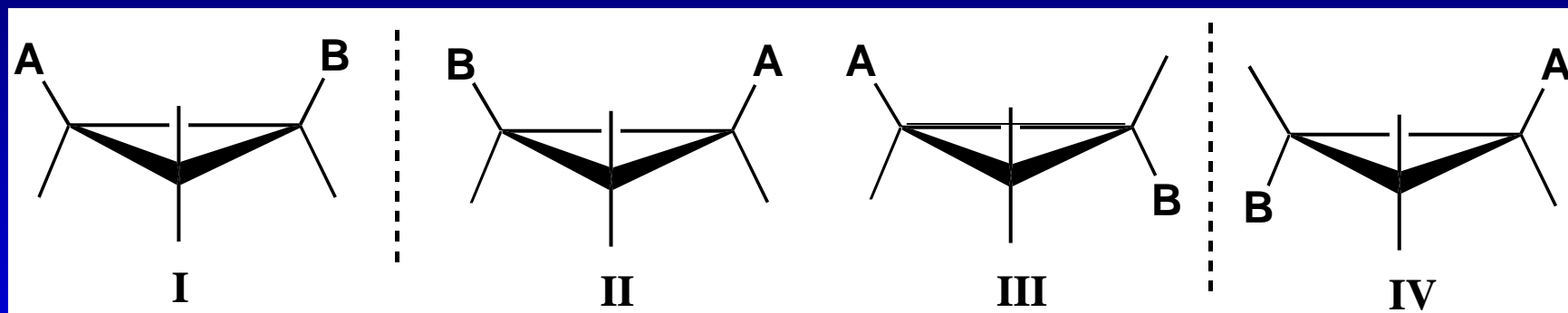
# 总结：

含二个相同 C\*化合物

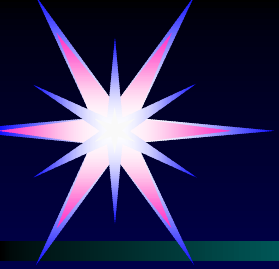
- 有一个左旋体
  - 有一个右旋体
- 有旋光性
- 有一个内消旋体
  - 有一个外消旋体
- 无旋光性

### 三、环状化合物的旋光异构

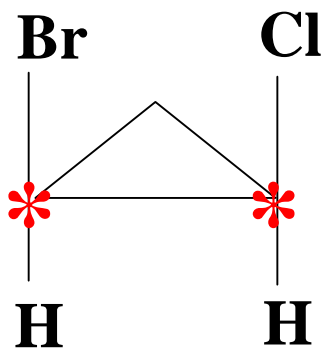
#### 1. 环丙烷衍生物的旋光异构



当A、B不同时，I和II为对映异构体  
当A、B相同时，I和II为内消旋体

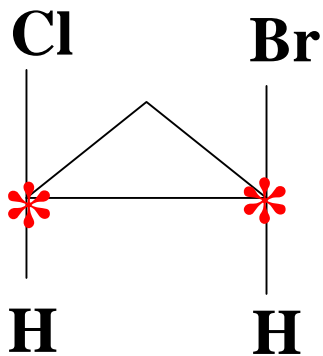


# 1- 氯- 2 -溴环丙烷



(1R, 2S)

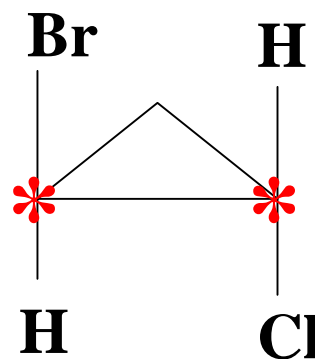
( )



(1S, 2R)

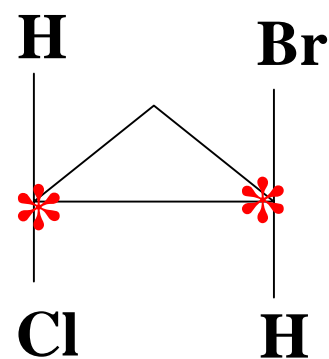
( )

对映体 (顺式)



(1S, 2S)

( )

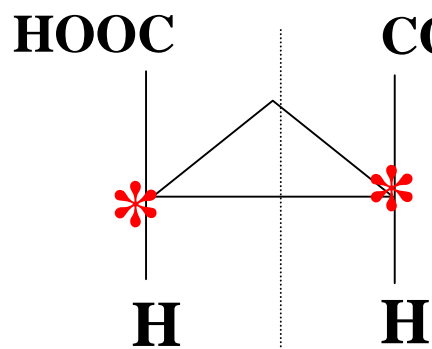


(1R, 2R)

( )

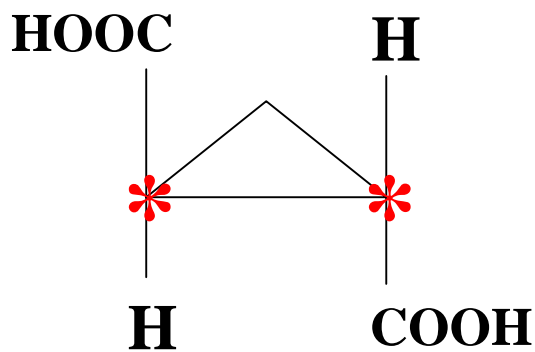
对映体 (反式)

# 1, 2 - 环丙烷二甲酸



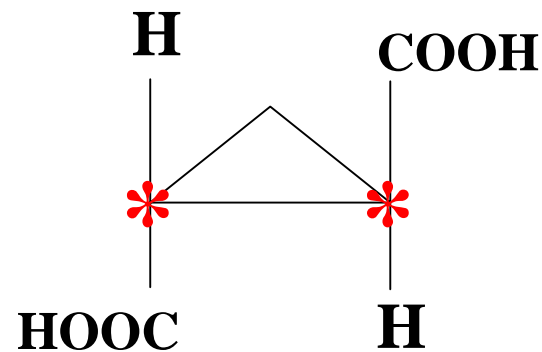
顺(1R, 2S)

内消旋体



反(1S, 2S)

左旋

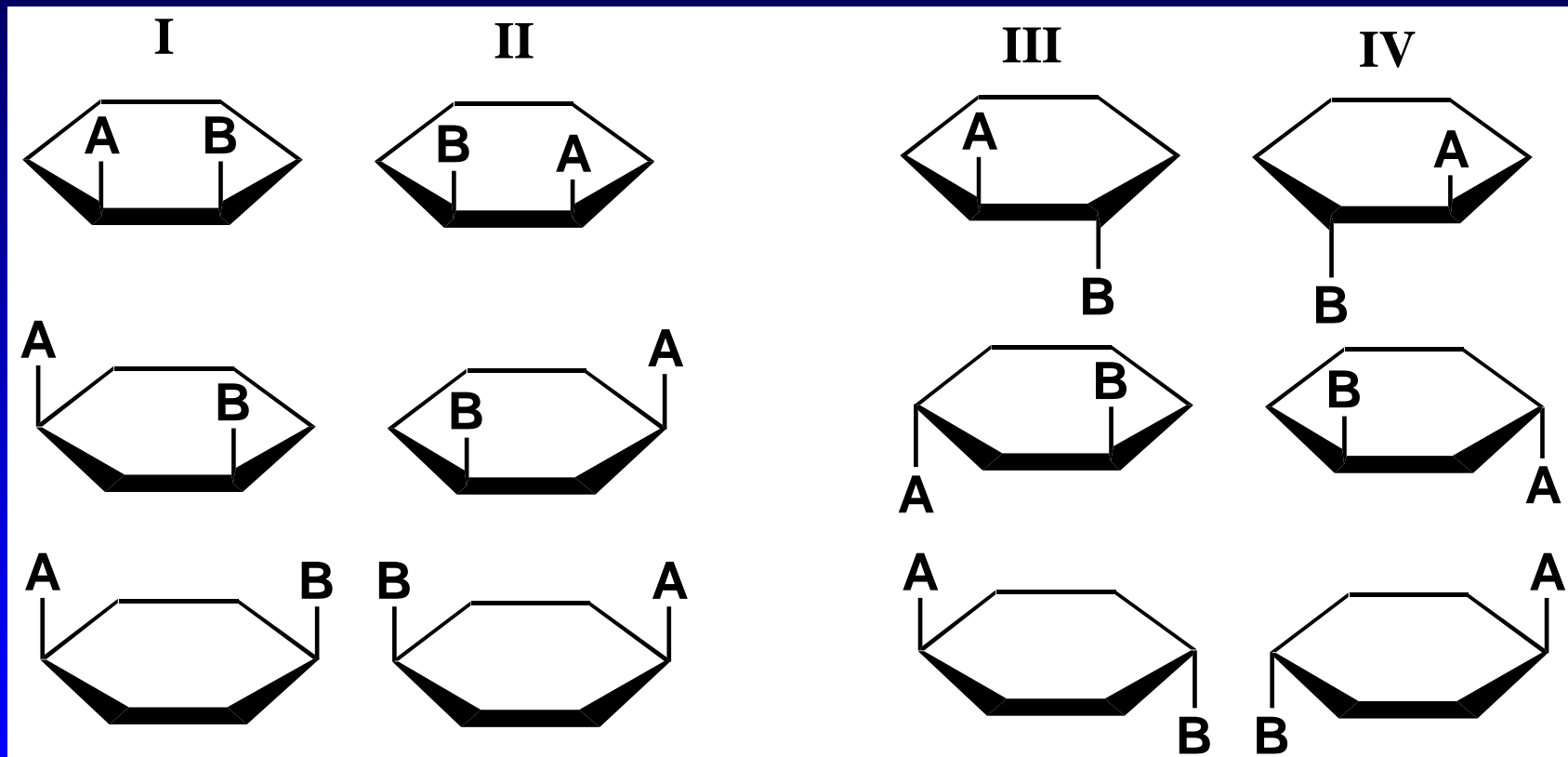


反(1R, 2R)

右旋

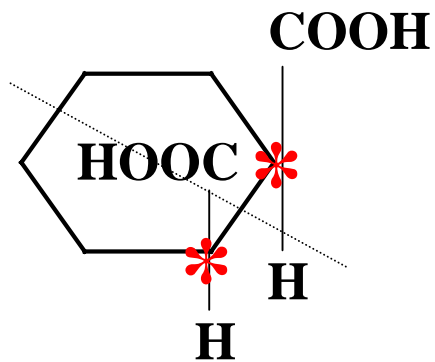


## 2、环己烷衍生物的旋光异构



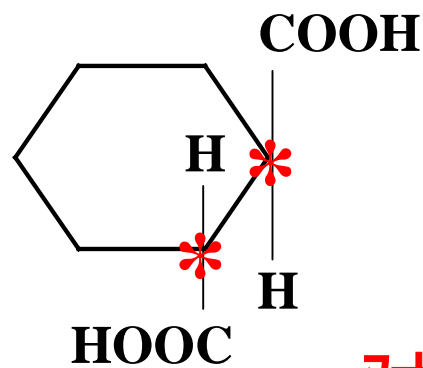
# 1,2-环己烷二甲酸

顺式

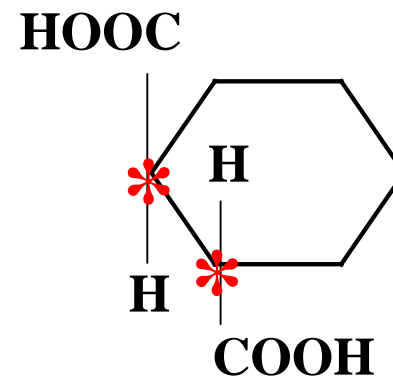


有对称面  
内消旋体

反式

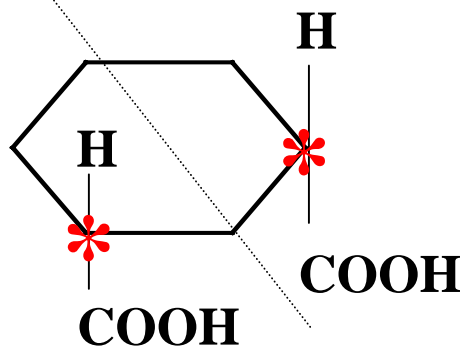


对映体



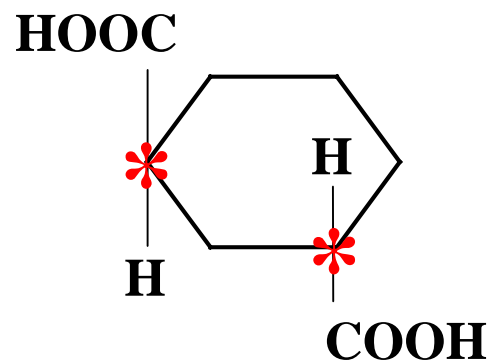
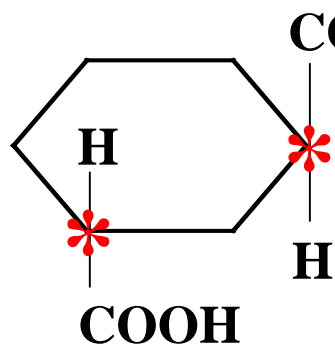
# 1,3 - 环己烷二甲酸

顺式



有对称面  
内消旋体

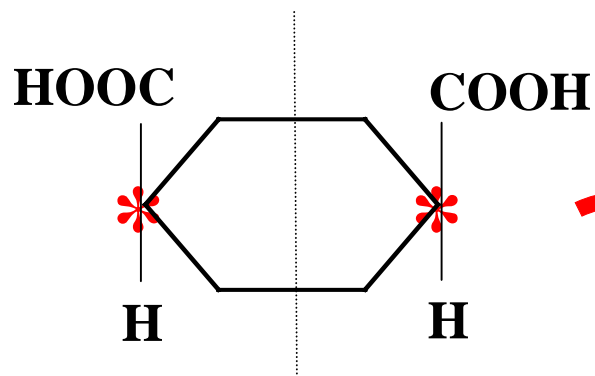
反式



对映体

# 1,4 - 环己烷二甲酸

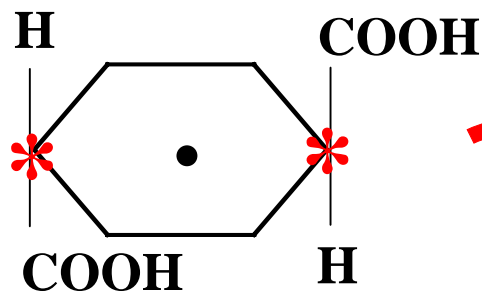
顺式



?

有对称面

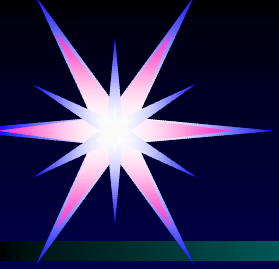
反式



?

有对称中心

无旋光异构体



# 结论

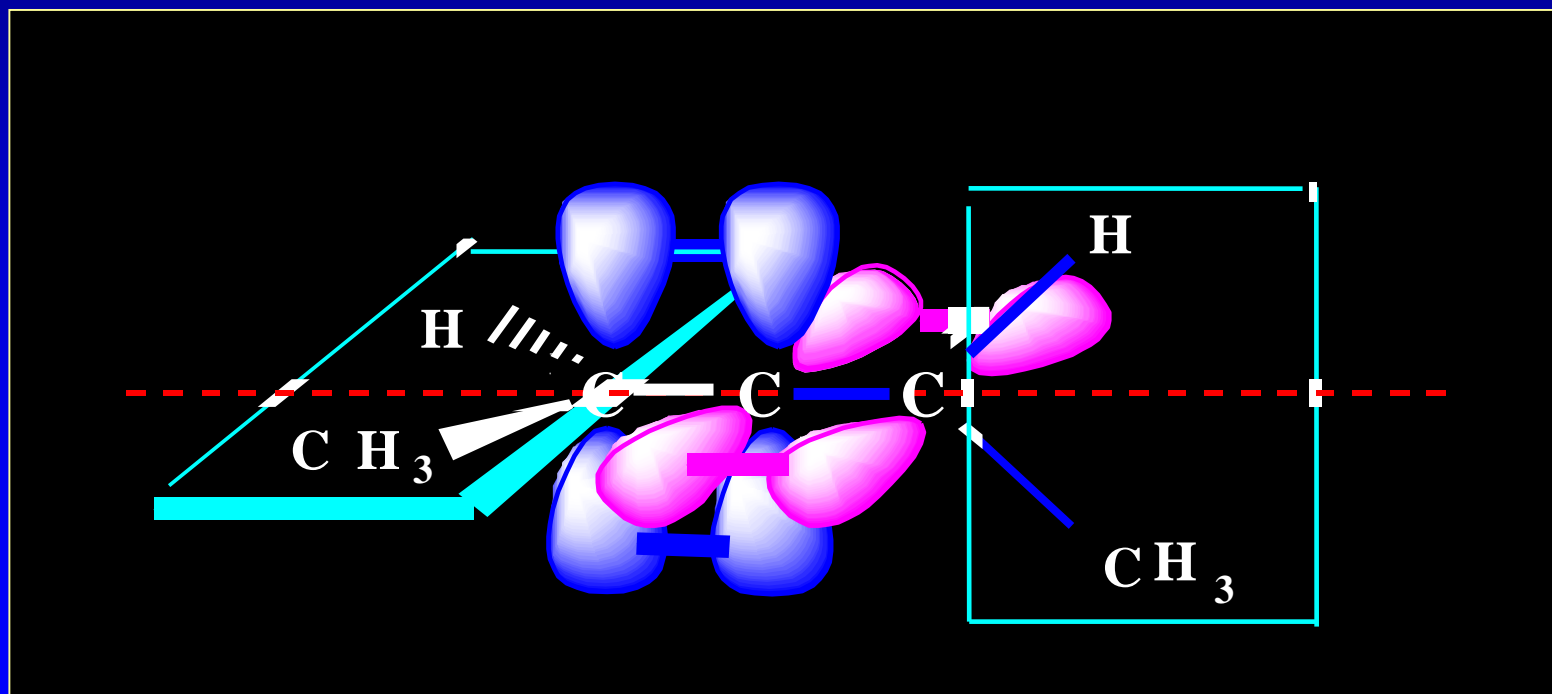
有手性C\*的分子不一定有手性，如内消旋体。

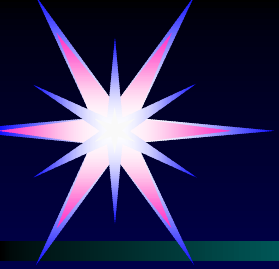
有手性的分子也不一定非含手性碳，其他因素也可使分子具有旋光性。

# 第三节 无手性碳原子

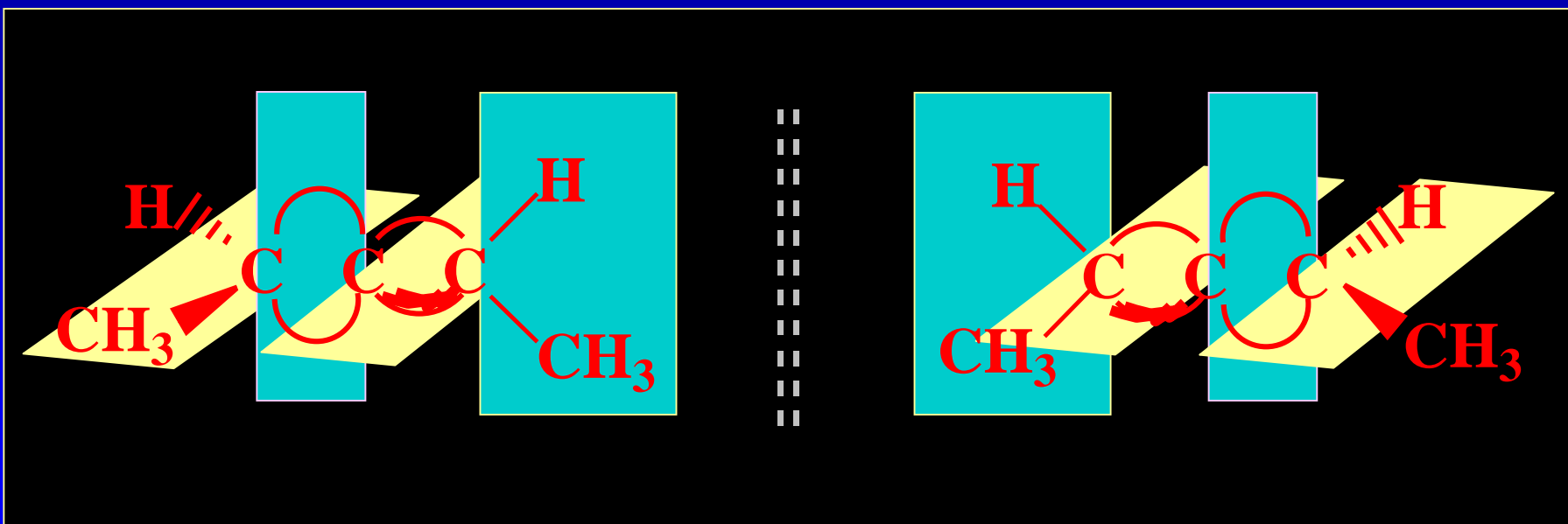
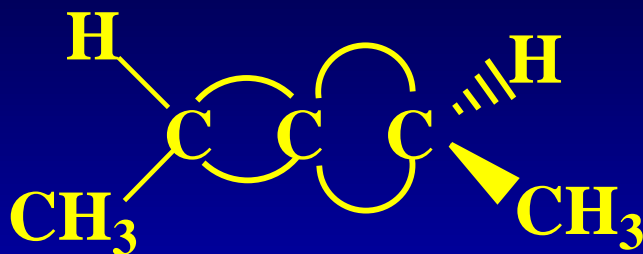
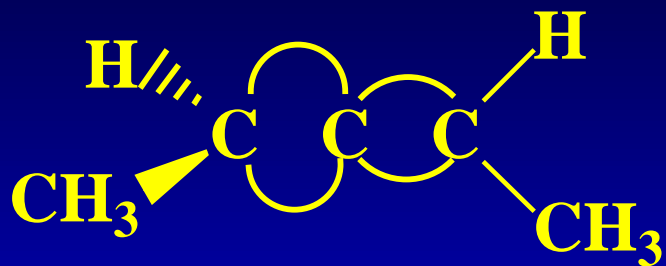
## 化合物的旋光异构

### 1. 取代丙二烯型化合物

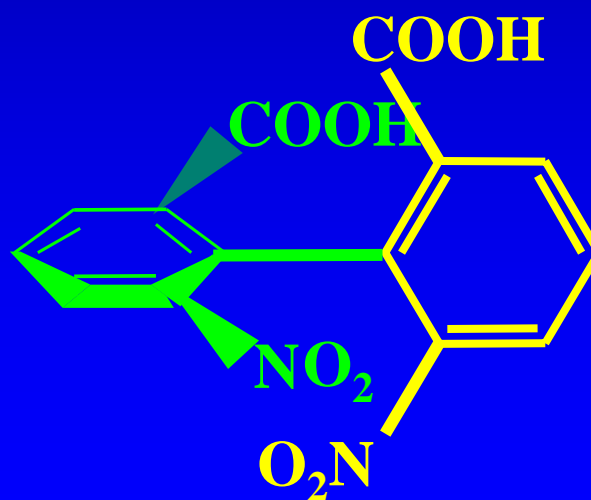
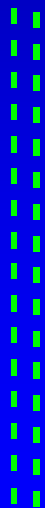
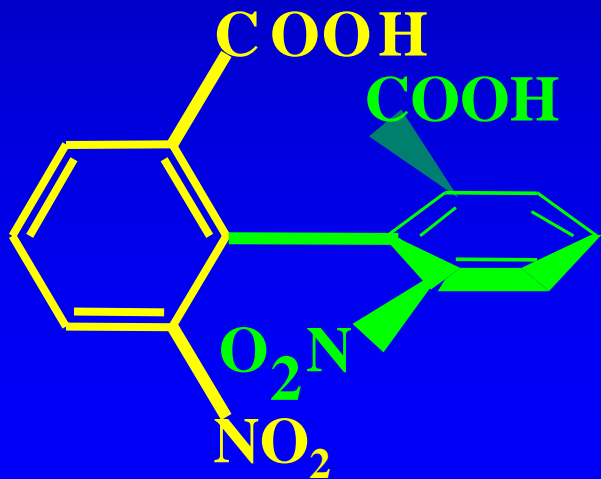
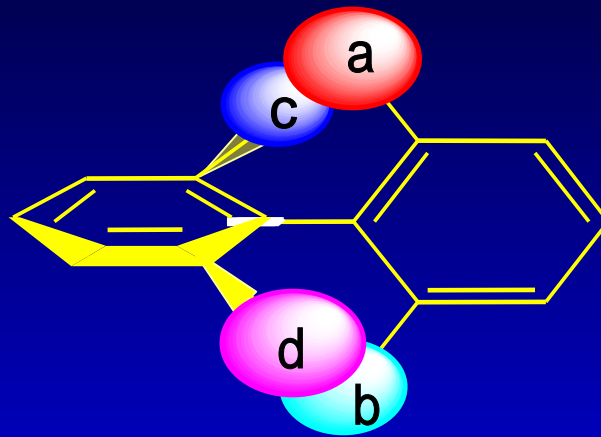
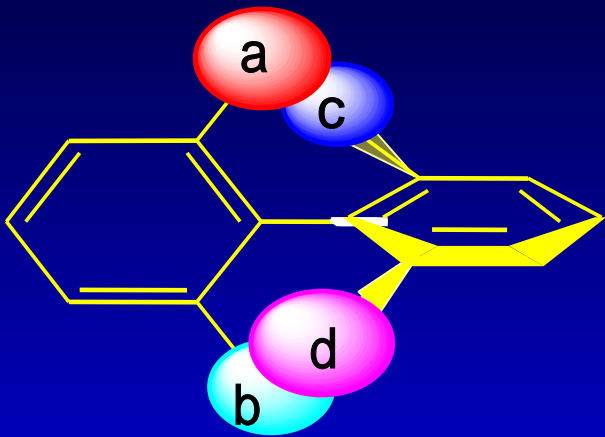




# 取代丙二烯型化合物

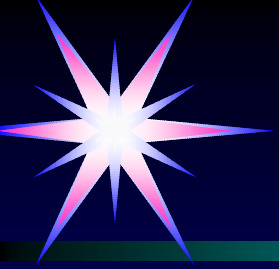


## 2. 单键旋转受阻的联苯型化合物



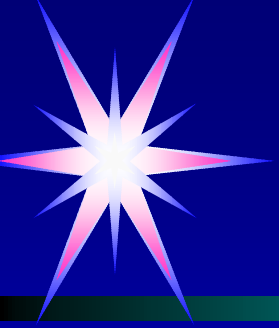
制作：付蕾 朱凤岗





# 第五章 重点讲解问题

1. 含一个C\* 化合物的旋光异构
2. 含两个C\*化合物的旋光异构
3. 环状化合物的旋光异构
4. 无 C\* 化合物的旋光异构



再见  
Good-bye

