

立体化学相关问题及概念解析

程绍玲* 郭艳玲

(天津科技大学理学院, 天津 300457)

摘要: 立体化学是高校有机化学教学中的一个难点。本文用图示的方式解析了异构体分类问题以及易于混淆的相关概念, 明确了立体异构分类方法及各类立体异构体间的从属关系。从宏观和微观两个角度解析了立体化学的相关概念, 并探讨了概念间的关联性。

关键词: 立体化学; 立体异构; 手性分子

中图分类号: G64; O6

Discussions about the Topics and Concepts Related to Stereochemistry

CHENG Shao-Ling* GUO Yan-Ling

(College of Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, P. R. China)

Abstract: Stereochemistry is a challenge to the teaching of college organic chemistry. In this article, the isomers classification and relevant concepts prone to confusion are interpreted through graphical illustrations. The stereoisomers classification and interrelation are clarified. The related concepts of stereochemistry are analyzed from both macroscopic and microscopic points of view. The relevance between these concepts is also discussed.

Key Words: Stereochemistry; Stereoisomerism; Chiral molecule

自从1848年法国科学家巴斯德(Louis Pasteur)成功分离了酒石酸盐两种旋光性不同的晶体以来^[1], 立体化学逐渐进入了人们的视线。随后范特霍夫(J. H. van't Hoff)和勒贝尔(J. A. Le Bel)提出碳原子的正四面体学说^[2], 立体化学很快成为有机化学的一个重要分支, 并得到飞速发展。人们发现绝大多数天然有机化合物都是手性分子, 具有旋光性, 如天然氨基酸都是L-型的, 多糖或核酸中糖都是D-构型。但直到20世纪60年代, “反应停”事件导致无数“海豚婴儿”, 人们才意识到物质的旋光性不同, 生理活性具有很大差异, 立体化学再次成为热点研究问题, 立体化学理论也日臻完善。

立体化学阐述了分子中原子在三维空间的排布, 以及这种排布方式对物理化学性质的影响。近年来, 立体化学在合成有机化学、生物学、生物化学和医药学研究方面的作用越来越突出。作为有机化学的一个重要分支, 立体化学也是高校有机化学教学重点内容之一。但在教学中发现, 学生接受较为困难, 分析原因, 空间立体感是一个障碍, 但更重要的是突如其来的许多概念, 如构造、构型、构象、旋光、对映等, 相互关联, 模糊不清。本文针对立体化学初学者的困惑, 对立体异构体分类问题以及重要的概念进行解析, 为读者理清易于混淆的概念、了解概念间的关联性、全面掌握立体化学打下基础。

*通讯作者, Email: yhcs1@tust.edu.cn

1 几种异构现象形成的递进关系

有机化合物种类繁多、数量巨大,在这庞大的有机化合物群中,存在着各种类型的异构体,如构造异构体、构型异构体、构象异构体、对映异构体等,他们之间有等同关系、包含关系、从属关系,这些概念间交织繁杂,给学习者带来困难。为了理清这些关系,我们先从异构体产生由简到繁的过程进行分析。

异构体是指分子式相同、结构不同的化合物。这里的“结构”包括构造(constitution)、构型(configuration)和构象(conformation)三方面。我们以分子式 $C_3H_6O_3$ 为例,探讨三种“结构”变化形式所产生的异构体之间的关系。具有 $C_3H_6O_3$ 分子式的分子在二维平面上原子之间的成键顺序有两种方式(图1),这种分子式相同、原子之间的成键顺序不同而产生的异构称为“构造异构”。 $C_3H_6O_3$ 分子有两种构造异构体,其中构造式为 $CH_3CH(OH)COOH$ 的分子,有一个碳原子是手性碳,它在三维空间上可有两种不同的排列方式,如图1所示。这种原子成键顺序相同,但原子或基团空间排列方式不同而产生的异构称为“构型异构”。 $CH_3CH(OH)COOH$ 有两种构型异构体,在每一个构型异构体中,都具有可旋转的单键,由于单键的旋转变,使原子或基团在三维空间上取向发生变化,从而相对距离也会发生变化,这就产生了“构象异构”,如图1中交叉式和重叠式构象就是两种构象异构体。

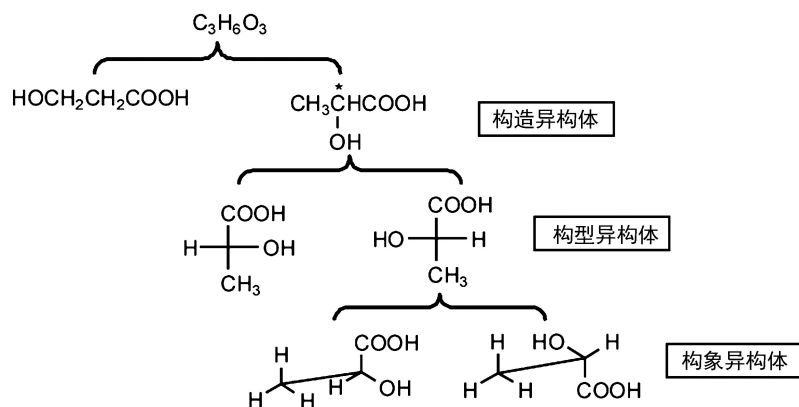


图1 分子式 $C_3H_6O_3$ 的异构体

从上面的例子中可以看出,对一个分子,首先会在二维平面上由于成键顺序不同而产生构造异构,然后再在三维空间上观察成键顺序相同的分子其原子或基团的空间排列方式,这样会产生构型异构。最后,虽然在三维上原子或基团空间排列方式也相同,但存在可旋转的单键,就会导致原子或基团在空间取向上发生变化,从而产生构象异构。可见构型异构和构象异构都是原子或基团三维空间上的变化,因此统称为“立体异构”。上述几种异构关系见图2。

2 立体异构分类问题

前面已经了解了立体异构包括构型异构和构象异构,它们的本质区别在于,构型异构体之间的转化需要断裂化学键,能量较高;而构象异构体之间的转化不需要断裂化学键,只需要旋转 σ 单键,能量较低,通常室温下就能完成。二者虽然都是研究分子在三维空间的结构,但角度不同,构型异构研究空间“型”的不同,构象异构研究空间“象”的不同,因此在异构体分类上为并列关系。许多教材也沿用这种分类方法,但对构型异构进一步分类就有了分歧,部分教材和文献将构型异构分为顺反异构和旋光异构^[2-4],如图3所示。这样的分类将产生以下问题:(1)非对映异构如何归属?(2)差向异构如何归属?事实上,非对映异构的概念出现在含2个及以上手性碳的分子中,它们的立体异构体之间的关系除对映异构外,就是非对映异构,因此对映异构和非对映异构是并列关系,并

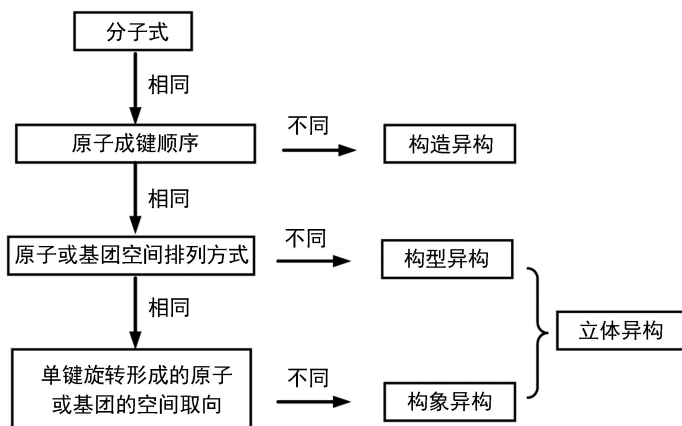


图2 三种异构关系图

同时与几何异构并列。如图4所示。显然差向异构体属于非对映异构体的一种特殊情况。

在立体异构体分类问题上还存在一个分歧，就是旋光异构的范围问题，部分教材定义旋光异构包含对映异构和非对映异构^[5]。这里对映异构属于旋光异构，没有疑义，但非对映异构是否属于旋光异构，许多文献和教材关于这个问题的解释模糊不清。虽然许多非对映异构体之间旋光性不同，但也存在着一些非对映异构体之间没有旋光性差异的情况，如2,3,4-三羟基戊二酸有4个立体异构体(图5)。其中A和B是对映异构体，C和D两个立体异构体之间显然是非对映异构体，但它们都是非手性分子，没有旋光性差别，不能称它们是旋光异构体。因此非对映异构不完全属于旋光异构。那么该如何划分非对映异构与旋光异构的关系呢？根据部分教材的描述，如南开大学王积涛《有机化学》上这样描述：“对映异构也称为旋光异构”^[6]，天津大学张文勤《有机化学》上有“对映体是对映异构体的简称，有时也称为旋光异构体”^[7]，大连理工大学李红霞《有机化学》上有“对映异构体具有旋光活性，所以也把对映异构叫做旋光异构”^[8]。根据这些描述，笔者认为将旋光异构与对映异构等同，与非对映异构并列，这样所有立体异构之间的关系已经十分清晰明确(图4)。

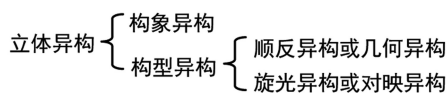


图3 立体异构分类I

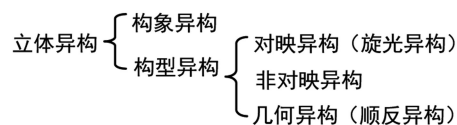


图4 立体异构分类II

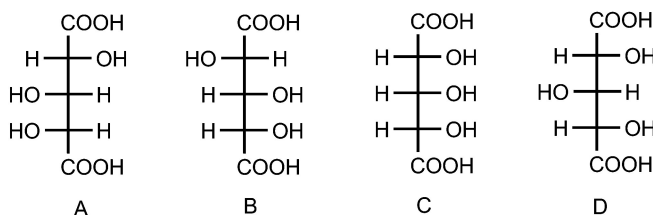


图5 2,3,4-三羟基戊二酸的4个立体异构体

3 宏观与微观立体化学概念的关联

3.1 宏观立体化学概念

人们对立体化学的发现始于宏观现象。1848年巴斯德首次发现，没有旋光性的酒石酸是由两个旋光度大小相等、方向相反的两种物质混合而成，这两种晶体的形状就像人的左右手一样，互为镜

像关系,但又不能重合。由此,立体化学在没有考虑分子内部结构的情况下出现了一些宏观概念,如旋光性、光学活性等,它们是物质宏观物理性质的一种表现。如果某种物质能使平面偏振光发生偏转,称为旋光性物质或光学活性物质。这种物理性质可通过仪器测量,用比旋光度数值描述,如果大小相等、方向相反,称为旋光异构体。上述这些立体化学的宏观概念,是用来描述物质宏观物理性质的,它必然与分子微观结构存在一定关联。

3.2 微观立体化学概念

微观领域的立体化学始于1874年碳的正四面体结构的提出,由此产生了一系列微观领域的立体化学概念。如果一个碳原子周围4个原子或基团都不相同,则为手性碳,其构型用*R/S*标记。如果一个分子与其镜像不能重合,则为手性分子。手性分子都具有不对称性,在三维空间上将会产生不同的构型异构,它们之间的关系有对映异构和非对映异构,通过对手性碳构型标记的方法区分这些异构体。可见,手性碳、手性分子、对映异构等这些概念是用来描述分子微观的三维结构,反映了分子的结构特征,它必然与物质的宏观现象存在一定的关联。

3.3 微观和宏观立体化学概念的关系

在立体化学概念中,有描述物质宏观性质的,有描述分子微观结构的,这些概念间不是孤立的,关联关系如图6所示。由于分子的不对称性,使分子产生了手性,宏观表现为具有旋光性或光学活性。几乎所有手性分子都具有旋光性,个别分子旋光性有“偶然退化”现象^[9]。有旋光性的分子都是手性分子。因此微观手性分子和宏观旋光性大体是一致的。手性分子有对映异构现象,一对对映异构体宏观上比旋光度大小相等、方向相反,也称为旋光异构体,结合前面立体异构分类中的分析,可知微观的对映异构体和宏观的旋光异构体是一致的。

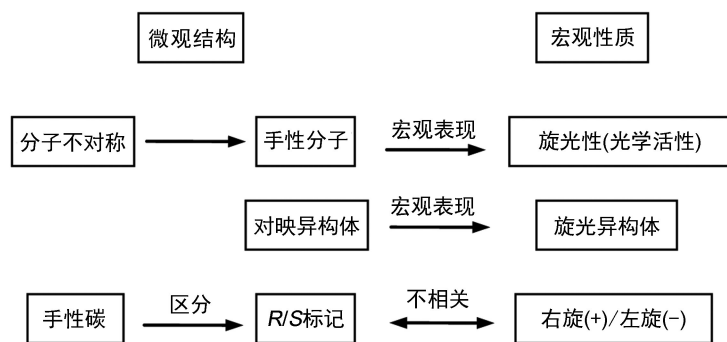


图6 立体化学宏观与微观概念关联图

对映异构体在微观上通过对手性碳进行标记,用*R/S*系统进行区分,在宏观上通过测量比旋光度,用旋光方向“+/-”(右旋/左旋)进行区分。这里特别强调分子中手性碳的*R/S*与旋光方向“+/-”没有对应关系;在教学中发现,学生经常认为单个手性碳的分子*R*型就是(+)型,*S*型就是(-)型,这是错误的。事实上,一个分子的旋光方向,不仅与它的构型有关,而且受溶剂、温度、测量波长等因素的影响。如(2*R*,3*S*)-酒石酸,在乙醚中为右旋,比旋光度是 $[\alpha]_D^{20} = +7.4^\circ$;在氯仿中变为左旋,比旋光度为 $[\alpha]_D^{20} = -3.19^\circ$ ^[10]。可见一个手性分子的旋光方向和大小受测量环境影响较大,由测量条件决定,而其构型却不受环境影响,是分子的固有特征。因此宏观的旋光方向与微观的碳原子的*R/S*属性没有必然的相关性。

4 结 语

立体化学是有机化学的一个重要分支,有许多概念易于混淆,理清立体化学概念间的关系是学好立体化学的基础。关于立体异构问题,构造异构、构型异构和构象异构具有递进关系,构型异构

分为对映异构、非对映异构和几何异构，旋光异构与对映异构在定义上是一致的。物质的宏观现象与分子的微观结构是相关联的，微观上分子的不对称性产生了手性，宏观上表现为旋光性，微观上的对映异构体就是宏观上的旋光异构体。但要特别注意，微观上手性碳的 *R/S* 构型与其宏观的旋光方向“+/-”没有必然的相关性。

参 考 文 献

- [1] 诸 平. 宝鸡文理学院学报(自然科学版), **2002**, 22 (1), 70.
- [2] 邢其毅, 徐瑞秋, 裴伟伟, 裴 坚. 基础有机化学. 第3版. 北京: 高等教育出版社, 2005: 32.
- [3] 魏荣宝. 高等有机化学. 第2版. 北京: 高等教育出版社, 2013: 139.
- [4] 李高伟, 赵文献, 张永新, 郭保国. 商丘师范学院学报, **2010**, 26 (12), 127.
- [5] 倪沛州. 有机化学. 第6版. 北京: 人民卫生出版社, 2007: 81-108.
- [6] 王积涛, 王永梅, 张宝申, 胡青眉, 庞美丽. 有机化学. 第3版. 天津: 南开大学出版社, 2009: 196.
- [7] 张文勤, 郑 艳, 马 宁, 赵温涛. 有机化学. 第5版. 北京: 高等教育出版社, 2014: 204.
- [8] 李红霞, 杨英杰, 陈宏博. 有机化学. 第1版. 大连: 大连理工大学出版社, 2013: 46.
- [9] 何煦昌, 吴毓林. 中国科技术语, **2008**, No. 4, 29.
- [10] 彭万华, 杨小平, 谭凤姣. 化学通报, **1998**, No. 8, 56.