

江苏师范学院化学系有机化学教研组编

有

机

化

学

下
册

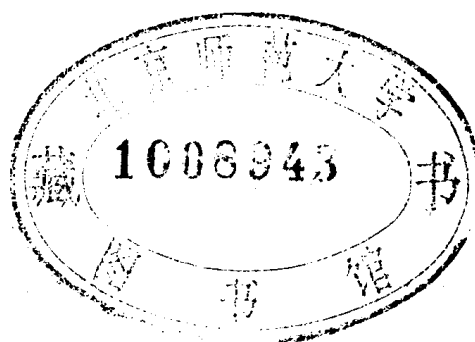
江 苏 人 民 出 版 社

有 机 化 学

下 册

江苏师范学院化学系有机化学教研组编

JU1143/28



江 苏 人 民 出 版 社

目 录

第十三章 对映异构

第一节 对映异构 1

- 一、物质的旋光性 1
- 二、对映异构与分子结构的关系 3

第二节 含有手性碳原子化合物的对映异构 6

- 一、含有一个手性碳原子化合物的对映异构 6
- 二、构型及其表示方法 7
- 三、含有两个相同手性碳原子的化合物的对映异构 9
- 四、含有两个不相同手性碳原子的化合物 11
- 五、外消旋体的拆开 12

第三节 含有手性轴的对映异构* 13

- 一、丙二烯型化合物 13
- 二、有阻碍旋转的联苯衍生物 13

第四节 环状化合物的立体异构* 14

- 一、环丙烷衍生物 14
- 二、二元取代环己烷的立体异构 14
- 三、六六六的立体异构 16
- 四、甾族化合物的立体异构 17

第五节 构造、构型和构象 19

第十四章 有机反应历程*

第一节 有机反应的类型 22

- 一、均裂反应或游离基反应 22
- 二、异裂反应或离子型反应 24

第二节 反应物与试剂 25

第三节 有关有机反应的一些基本概念 26

- 一、反应热 26
- 二、活化能 27

三、反应的过渡态与反应中间体 28

四、反应速度 28

第四节 有机反应历程例举 29

- 一、游离基取代反应 31
- 二、亲核取代反应 33
- 三、芳烃的亲电取代反应 55
- 四、芳烃的亲核取代反应 36
- 五、烯烃的亲电加成反应 39
- 六、醛、酮的亲核加成反应 41
- 七、羧酸衍生物中羰基的加成反应 41
- 八、消去反应 42

第十五章 含氮有机化合物

第一节 胺 46

- 一、胺的结构、分类及命名 46
- 二、胺的物理性质 48
- 三、胺的化学性质 49
- 四、胺的制法 55
- 五、重要的胺类 58

第二节 重氮化合物和偶氮化合物 59

- 一、重氮甲烷 59
- 二、芳香族重氮盐及偶氮化合物 62
- 三、偶氮染料 66

第三节 硝基化合物 67

- 一、结构和命名 67
- 二、物理性质 68
- 三、化学性质 68

第十六章 含硫含磷有机化合物

第一节 硫、磷原子的电子排布与成键特征 74

第二节 含硫有机化合物 75

一、硫醇和硫酚	76
二、硫醚	78
三、亚砷和砷	79
四、磺酸及其衍生物	80
第三节 含磷有机化合物*	84
一、磷	85
二、亚磷酸酯	88
三、五价有机磷化合物	89
第四节 有机磷农药*	90
一、有机磷杀虫剂的结构 类型和命名	91
二、有机磷杀虫剂的基本 合成方法	92
第十七章 杂环化合物	
第一节 五元杂环化合物	99
一、呋喃及其衍生物	101
二、噻吩	102
三、吡咯及其衍生物	103
第二节 六元杂环化合物	106
一、吡啶	106
二、嘧啶	108
第三节 稠环杂环化合物	109
一、吡啶	109
二、喹啉	111
三、苯并吡啶	112
四、嘌呤	113
第四节 生物碱*	114
第十八章 碳水化合物	
第一节 单糖	122
一、单糖的旋光异构	122
二、单糖的环状结构	124
三、单糖的性质	126
四、糖甙	129
五、重要单糖	130
第二节 双糖	131
一、非还原性双糖	133
二、还原性双糖	134
第三节 多糖	135
一、淀粉	136
二、糖元(肝糖)	137
三、纤维素	138

第十九章 蛋白质、核酸

第一节 氨基酸和肽	142
一、氨基酸的分类和命名	142
二、 α -氨基酸的性质	144
三、 α -氨基酸的制备	145
第二节 多肽	147
一、多肽的结构分析	148
二、多肽的合成	149
第三节 蛋白质	150
一、蛋白质的组成和分类	150
二、蛋白质的结构	151
三、蛋白质的性质	154
第四节 核酸和核蛋白	156
一、核酸的结构	156
二、核酸的生物功能	161
第五节 酶	165
一、酶在催化作用上具有高度的 专一性	165
二、酶是具有生理活性的蛋白质	165
三、酶具有很强的催化能力	165

第二十章 高分子化合物

第一节 高分子的涵义	170
第二节 高分子的结构和性能的关系	171
一、高分子化合物的线型和 体型结构	172
二、线型高分子化合物的特点	172
三、影响高聚物性能的结构因素	175
第三节 高分子的合成反应	178
一、缩聚反应	178
二、加聚反应	179
三、聚合方法	183
第四节 塑料	184
一、聚乙烯	187
二、聚氯乙烯	187
三、酚醛塑料	187
四、离子交换树脂	189
第五节 合成纤维	190
一、聚酰胺纤维	191
二、聚酯纤维	192

三、聚丙烯腈纤维·····	192	二、卤化物与有机金属	
第六节 橡胶·····	193	化合物反应·····	222
一、天然橡胶·····	193	三、烃类的金属化反应·····	223
二、合成橡胶·····	194	第三节 第一主族元素有机	
第二十一章 光化学*		化合物·····	223
第一节 光的性质和光的选择性		第四节 第二主族元素有机	
吸收·····	197	化合物·····	225
一、光的性质·····	197	第五节 第三主族元素有机	
二、光的选择性吸收与		化合物·····	227
物质的颜色·····	198	一、有机铝化合物·····	227
第二节 光化反应·····	202	二、有机硼化合物·····	228
第三节 分子轨道对称守恒原理·····	204	第六节 第四主族元素有机	
一、周环反应·····	205	化合物·····	231
二、分子轨道对称守恒原理·····	206	一、硅的成键特征·····	231
三、电环化反应·····	208	二、硅烷·····	232
四、环化加成·····	212	三、卤硅烷·····	232
第四节 光合作用·····	214	四、硅氧烷·····	233
第二十二章 有机化学与元素周期表*		第七节 过渡金属有机化合物·····	235
第一节 元素有机化合物的分类·····	220	一、不饱和烃的 π -络合物·····	235
第二节 C—M键的一般合成		二、夹心结构 π -络合物·····	236
方法·····	222	三、过渡金属在均相催化反应	
一、金属与卤代烃反应·····	222	中的应用·····	238

第十三章 对映异构

异构现象是有机化学中极为普遍的现象。它大体上可以分为两大类：构造异构和立体异构。由分子中原子互相连接的次序和方式不同所产生的异构现象叫做构造异构，可根据不同情况分为：

(1) 碳链异构：如丁烷与异丁烷等。

(2) 位置异构：如正丙醇与异丙醇等。

(3) 官能团异构：如乙醇与二甲醚等。若两个官能团异构体之间存在着互变平衡，则称互变异构。如：乙酰乙酸乙酯的酮式与烯醇式的互变异构。

由于分子中原子在空间的位置不同所产生的异构现象叫做立体异构，如：前面讲过的顺反异构。现在再介绍另一种立体异构——对映异构。

第一节 对映异构^[1-3]

一、物质的旋光性

光是一种电磁波，光波的振动方向与前进方向垂直。普通的光线里，光波可在各个不同的平面上振动。如果将普通光线通过尼科尔棱晶，则透过棱晶的光只在一个平面上振动，这种光叫做平面偏振光。（如图 13—1）

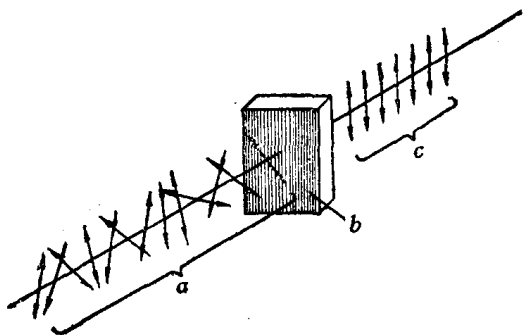


图 13—1 偏振光

a. 普通光 b. 尼科尔棱晶 c. 偏振光

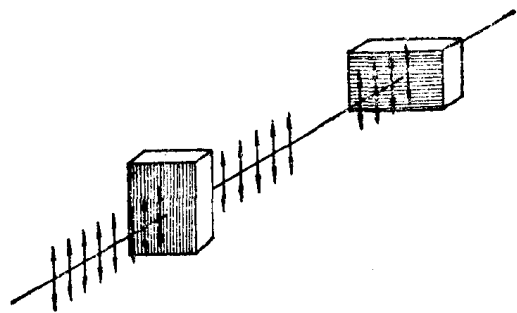


图 13—2 偏振光通过位置不同的尼科尔棱晶

如果使普通光线通过一个棱晶后，出来的光线再射在第二个棱晶上，那就只有当第二个棱晶的晶轴和第一个棱晶的晶轴平时，偏振光才能完全通过；若两个棱晶的晶轴相互垂直，则完全不能通过。（如图 13—2）

如果在两个晶轴互相平行的尼科尔棱晶中间放一个玻璃管子，里面装各种物质（液体或溶液），这时就会发现：如果管子里装的是水、酒精等物质，则从第一个棱晶出来的偏振光，经过管子后，能够通过第二个棱晶。如果管子里装的是由乳酸、葡萄糖等物

质配制成的溶液，则偏振光经过管子后，就不能通过第二个棱晶；必须把第二个棱晶旋转一个角度后，才能通过。这说明了水、酒精等物质对偏振光不发生影响，而象乳酸、葡萄糖等物质却能使偏振光的偏振面旋转一个角度，必须把第二个棱晶也旋转相同角度，才能使偏振光通过（图 13—3）。这种能使偏振光的偏振面旋转的物质叫做旋光性物质或旋光物质，而使偏振面旋转的角度，称为该物质的旋光度。有的物质能使偏振面向右旋转，称右旋体，用(+)或d来表示；有的物质能使偏振面向左旋转，称左旋体，用(-)或l来表示。具有相同构造式的化合物，若其旋光性不同，就叫做旋光异构体。

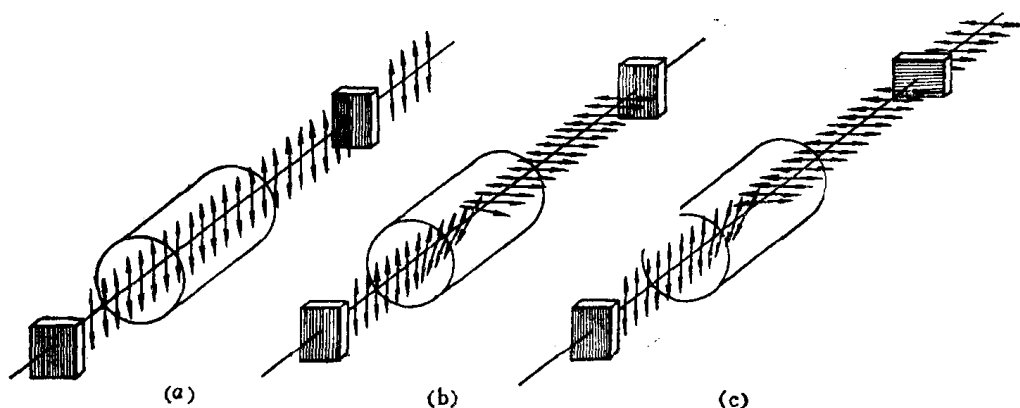


图 13—3

- (a) 不旋光的物质；(b) 旋光性物质，偏振光不能完全通过第二个棱晶；
(c) 旋光性物质，在第二个棱晶旋转一个角度后，偏振光就能完全通过。

测定物质旋光度的仪器叫做旋光仪。旋光仪的主要组成部分是两个尼科尔棱晶（检偏镜和起偏镜），一个样品管和一个回转刻度盘。其装置如图 13—4。

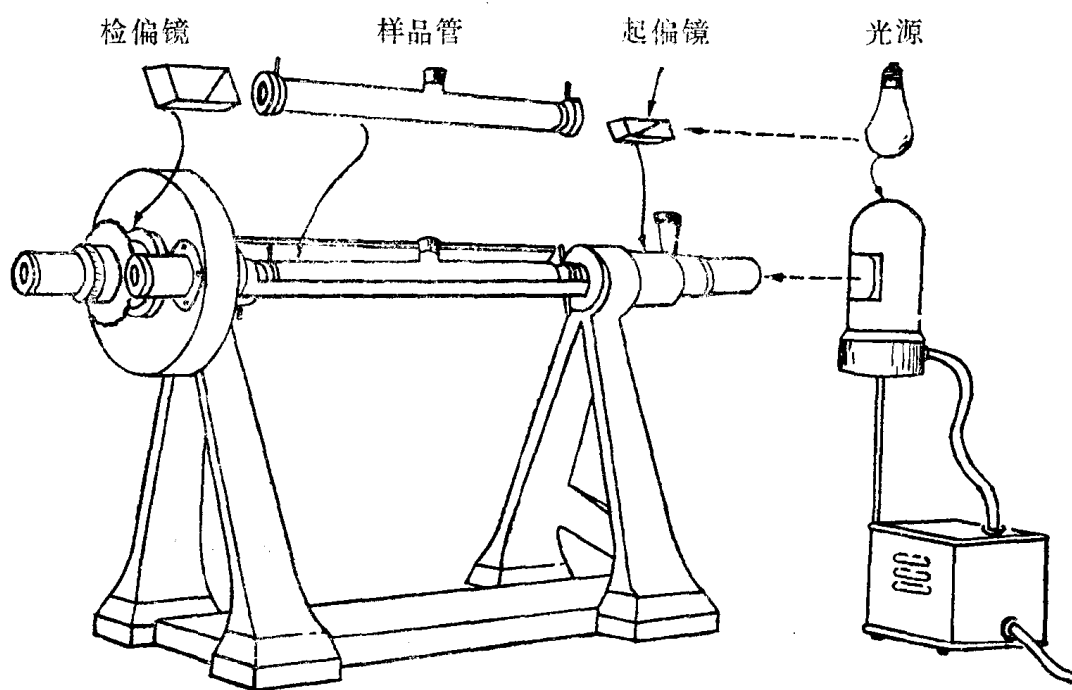


图 13—4 旋光仪

每一种旋光性物质，在一定条件下，都有一定的旋光度。它就象各种物质的熔点、沸点和比重一样，是一个物理常数。物质的旋光度与溶液的浓度（或液体密度）以及偏振光在溶液中通过的距离（样品管的长度）成正比。为了比较物质旋光能力的大小，通常采用比旋度来表示，即规定管长为 1 分米，旋光性溶液浓度为每毫升含有 1 克旋光性物质，光源为钠光灯（它相当于光谱中 D 线的波长，因此常用符号 D 表示），温度为 t 时的旋光性物质所旋转偏振面的角度。比旋度用符号 $[\alpha]_D^t$ 表示，

$$[\alpha]_D^t = \frac{\alpha(\text{旋光度})}{l(\text{管长, 分米}) \times C(\text{浓度, 克/毫升})}$$

测定物质为纯液体时，则浓度即该物质的密度（d）。

例：5 % 的果糖溶液，放在 1 分米长的样品管中，测得旋光度为 -4.64° （温度为 20°C ），则果糖的比旋度为：

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-4.64}{1 \times \frac{5}{100}} = -92.8^\circ$$

二、对映异构与分子结构的关系

1. 巴斯德（Pasteur）等的工作

在十九世纪，人们已发现石英晶体有两种形式（如图 13—5）。它们之间好象物体和镜象的关系，也好象左手和右手的关系，但不能迭合。这两种晶体都有旋光性，其旋光度大小相等，方向相反，但熔化后旋光性就消失。后来又发现某些天然有机化合物如樟脑、酒石酸等，在溶液中也具有旋光性，显然这些物质的旋光性与它们的晶体结构无关，而是物质分子内部结构上某种特征的反映。



图 13—5 两种石英晶体

巴斯德在 1848 年研究酒石酸盐的晶形时，发现外消旋酒石酸钠铵有两种晶体（如图 13—6）。它们之间的关系，相应于物体和镜象或左手和右手的关系，外形很相似，但不能迭合。

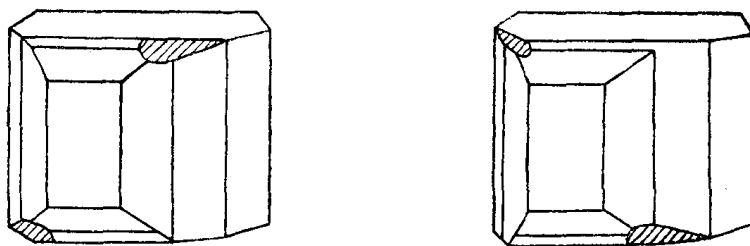


图 13—6 左旋和右旋酒石酸钠铵晶体

巴斯德细心地用镊子将两种晶体分开，分别溶于水后，测量它们的旋光度。发现一种是右旋的，另一种是左旋的，并且旋光度相等。实际上他已分开了右旋体和左旋体。

右旋和左旋酒石酸钠铵的晶体外形是不对称的，巴斯德由晶体的外形联想到分子内部的结构，他认为分子内部结构亦具有不对称性。当时他提出很重要的两个观念：

首先明确指出旋光异构现象是由于原子在空间的排列不同而引起的；其次他认为这两个异构体中，原子排列的方式是实物与镜象的关系，因而不能迭合。他的工作，为对映异构现象的研究奠定了基础。

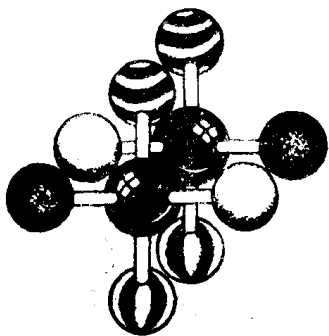
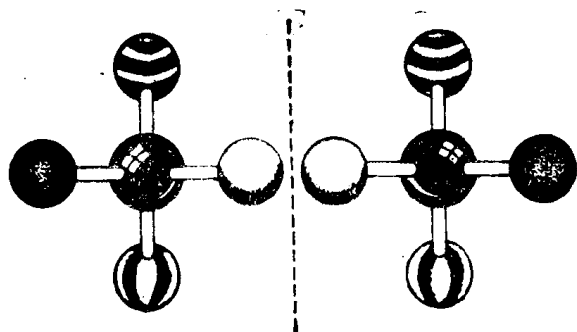


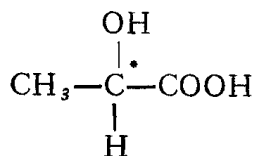
图 13—7 对映体的实物与镜象关系

2. 范霍夫 (Van't Hoff) 和 列 贝 尔 (Le Bel) 碳原子的四面体学说

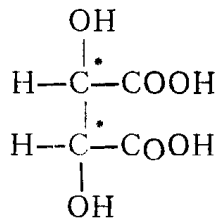
范霍夫和列贝尔在1874年分别独立地提出了关于碳原子的四面体学说。

范霍夫认为：当一个碳原子连结各不相同的四个基团时，这四个基团在空间就有两种不同的排列形式，也就是具有两种不同的空间构型。这两种构型的关系与实物和镜象或左手和右手的关系一样，它们之间互为对映体，这就产生了对映异构现象。在对映体中一个是左旋的，另一个是右旋的。我们把这种分子和它的镜象不能迭合的特性叫做手性(chirality)。

与四个不同的原子或原子团相连接的碳原子叫做手性碳原子(通常用 $\cdot$ 标示)，或叫做不对称碳原子。例如：



乳 酸



酒 石 酸

只要和碳原子相连的四个原子或原子团中有两个是相同的，就不会产生两种不同的空间构型，也不具有旋光性。

范霍夫、列贝尔通过对旋光异构现象的分析，得出了碳原子四面体构型的正确结论。这在后来，由于现代物理仪器的发展，通过键角的测定而完全被证实。

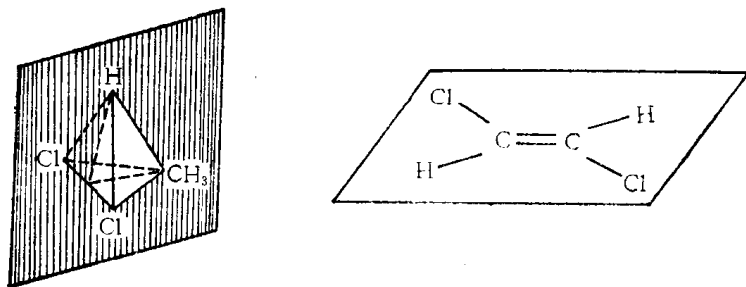
3. 手性与对称因素的关系

虽然含有手性碳原子的化合物可以有对映异构现象，但是有对映异构体的化合物却不一定要有手性碳原子。只要分子结构与它的镜象不能迭合，就会产生对映异构体。这

种实物与镜象不能迭合的特性叫做手性，手性是产生对映异构现象的原因，也是使某些物质具有旋光性的原因。物质的手性与分子的对称因素有关，凡分子具有对称面、对称中心的都不具有手性，也不会产生对映异构体。

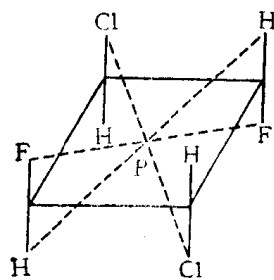
(1) 对称面

用一个平面可以把分子分割成实物与镜象关系的两部分。这个平面叫做对称面。含有对称面的分子没有对映异构体。例如：1,1-二氯乙烷，碳原子连接两个相同的基团，可以找到一个对称面，所以不具有旋光性。又如：1,2-二氯乙烯分子中所有的原子都在一个平面上，这个平面就是对称面，因此也不具有旋光性。



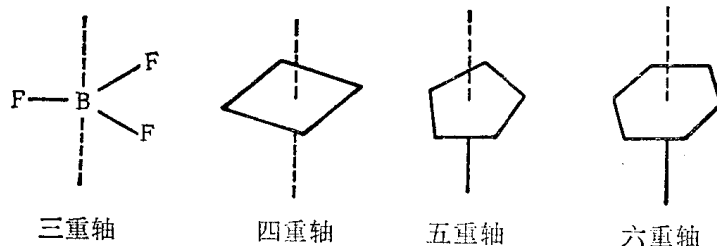
(2) 对称中心

分子中若有一点，通过这点的任何直线，在等距离时联有相同原子，则此点称为分子的对称中心。例如在右图中P点为对称中心，在FPF线上P为中点，在ClPCl线上也是如此……具有对称中心的分子实物能与其镜象相迭合，所以也不具有旋光性。



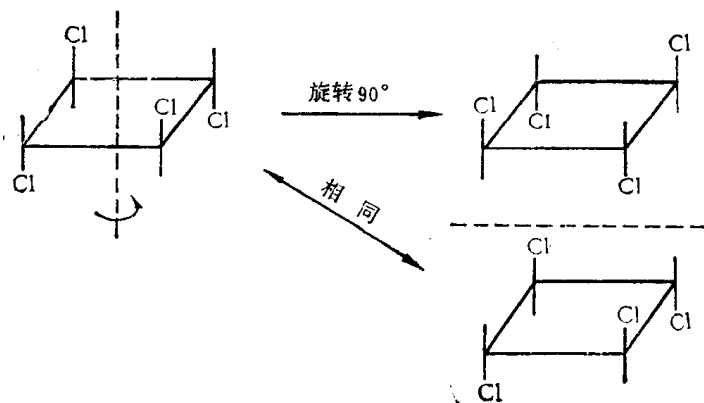
(3) 对称轴和更替对称轴

对称轴是指分子沿轴旋转一定角度后，可以获得与原来分子相同形象的轴。例如：对 BF_3 来说，当平面的 BF_3 分子沿轴旋转 120° 时，分子的形象与原来的形象完全重迭。当分子沿轴旋转 360° 时， BF_3 的分子形象重迭三次，所以 BF_3 分子具有三重对称轴 (C_3)。



分子中有无对称轴不能作为判断分子有无手性的标准。但如果分子中有更替对称轴时，它就没有旋光性。所谓更替对称轴是指分子沿轴旋转一定角度后，再用一个垂直于该轴的镜子将物体反射，这时所得的镜象若与原物体迭合（即完全相同），这个轴即为该物体的更替对称轴。如果旋转的角度是 90° 时，叫做四重更替对称轴，旋转角度是

180°时,叫做二重更替对称轴。下面这化合物具有四重更替对称轴。它与其镜象可以迭合。所以有更替对称轴的化合物没有手性。



对称面、对称中心和更替对称轴是决定物质是否有手性的因素,但在一般情况下,更替对称轴与对称中心或对称面是相关联的。例如上述化合物就有两个对称面。有对称中心的化合物同时具有二重更替对称轴。没有对称面、对称中心的,一般也没有更替对称轴,

只有极个别的情况例外。因此在考察化合物的手性时,观察它有没有对称面和对称中心,一般即可得正确的结果。

第二节 含有手性碳原子化合物的对映异构

一、含有一个手性碳原子化合物的对映异构

乳酸可以作为这类化合物的代表。从肌肉中得到的乳酸能使平面偏振光的偏振面向右旋转,叫做右旋乳酸;以葡萄糖为原料,用特殊的细菌(左旋乳酸菌)发酵后获得的乳酸,使偏振面向左旋转,叫做左旋乳酸。以糖或淀粉为原料,用乳酸杆菌发酵后获得的乳酸,叫做外消旋乳酸。

从分子的空间排布来看,由于手性碳原子的存在,围绕手性碳原子的四个基团,就有两种不同的空间排布方式或两种构型。这两种构型相当于右旋乳酸和左旋乳酸。*d*和*l*的关系是实物与镜象的关系,是对映体。等量的右旋乳酸和左旋乳酸的混合物,它们对偏振面的作用相互抵消,因而没有旋光性,叫做外消旋乳酸,用 *dl*-乳酸来表示。

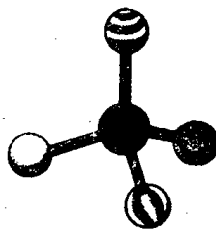
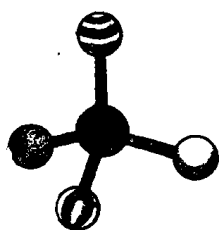
对映体的一些物理性质如熔点、溶解度都相同,比旋光度也相同,只是旋光方向相反。外消旋体和对映异构体的物理性质差别较大。例如:

	熔点℃	$[\alpha]_D^{25}$ (水)
<i>d</i> -乳酸	28	+3.82
<i>l</i> -乳酸	28	-3.82
<i>dl</i> -乳酸	18	0

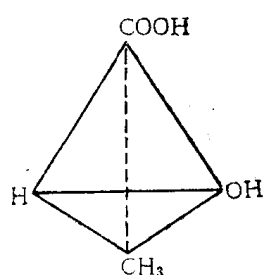
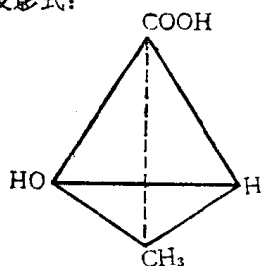
对映异构体分子中原子或原子团的空间排列可用分子模型的投影式来表示,在投影式中,手性碳原子位于纸平面上,以横的直线相连的两个原子或原子团在纸平面的前方,以竖的虚线相连的原子或原子团在纸平面的后面。这种投影式叫做费歇尔(Fischer)投影式。

例如：乳酸分子两种空间排列形式可表示如下：

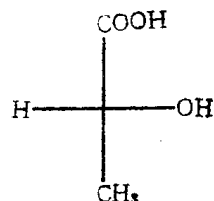
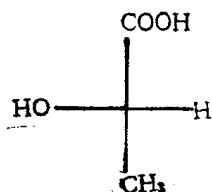
分子模型：



投影式：



更简单的投影式：



d-乳酸

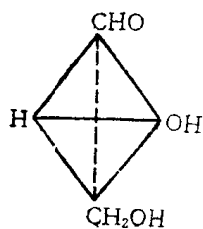
l-乳酸

在最简单的投影式中，以横线相连的两个原子或原子团严格规定在纸平面的前方，不能把它们离开纸平面翻过来，也不能在纸平面上转动 90° （或其奇数倍）。因为这样都将改变手性碳原子周围各原子或原子团的前后关系，只允许在纸平面上旋转 180° （或其倍数）。

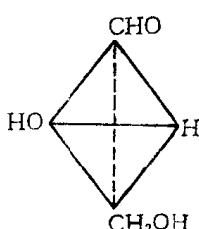
二、构型及其表示方法

1. 相对构型与绝对构型

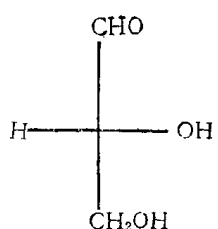
在1951年以前，人们只知道旋光性不同的对映体分别代表着两种不同的空间排列，但无法确定哪一种构型应当代表右旋体或左旋体。当时人为地选择了一个简单的旋光性化合物——甘油醛作为标准。



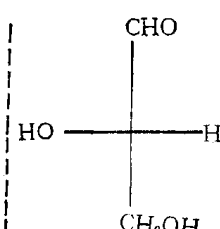
I



II

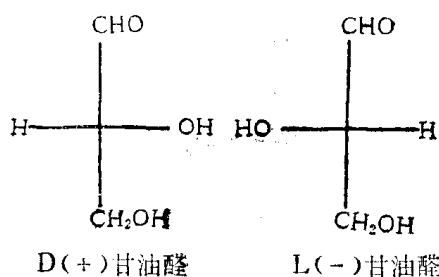


I

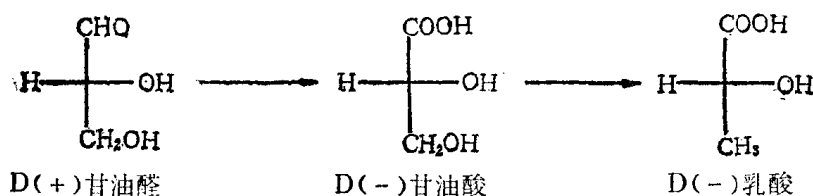


II

并规定构型 I 为右旋甘油醛，构型 II 为左旋甘油醛。构型 I 的特征是其投影式 H 在手性碳原子左边，OH 在右边。构型 II 的特征是 H 在手性碳原子右边，OH 在左边。构型 I 用 D 代表，构型 II 用 L 代表。这样，甘油醛的两种构型和旋光方向之间的关系就可以用左边的式子来表示：



根据这个人为的规定，如果用 D(+) 甘油醛通过氧化，将醛基变为羧基，再用还原方法将 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 变为 $-\text{CH}_3$ ，则得到一个左旋乳酸。



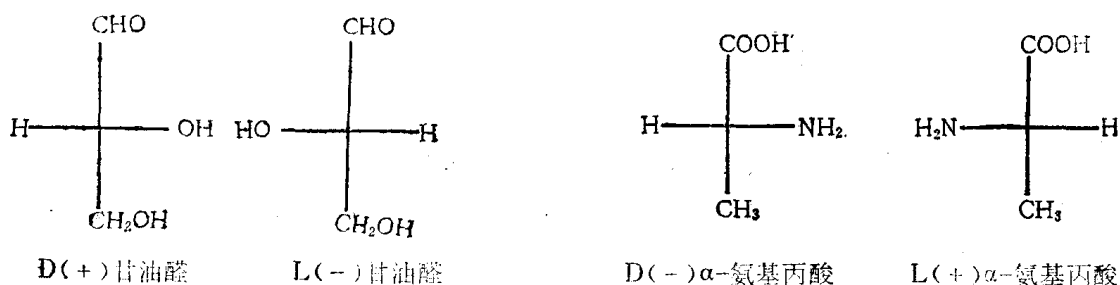
在这一系列的反应中，甘油酸和乳酸的构型仍保持甘油醛原来的 D 型，不过旋光方向改变了，因此按照这个标准，l-乳酸的构型应是 D 型，d-乳酸的构型则应是 L 型。所以，分子的构型与旋光方向并不一致。

用这样的方法确定的对映异构体的构型，叫做相对构型。

1951 年魏欧德 (Bijvaet) 通过 X-射线分析法测得了 d-酒石酸的空间排列，即它的绝对构型。实验的结果与人为规定甘油醛的构型完全一致。这样以甘油醛为标准得到旋光性物质的相对构型，也就是它的绝对构型了。下面讨论一下对映异构的构型表示法。

2. D、L 构型表示法

上面我们已经讨论了 D、L 构型表示法。即将氧化态较高的碳原子放在上方，按费歇尔投影法得到的投影式中，H 在左边的称为 D 型，H 在右边的称为 L 型。例如：

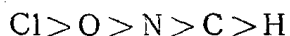


应当注意：D、L 表示的是化合物的构型，d、l (或 +、-) 表示的是化合物的旋光性，两者切勿相混。

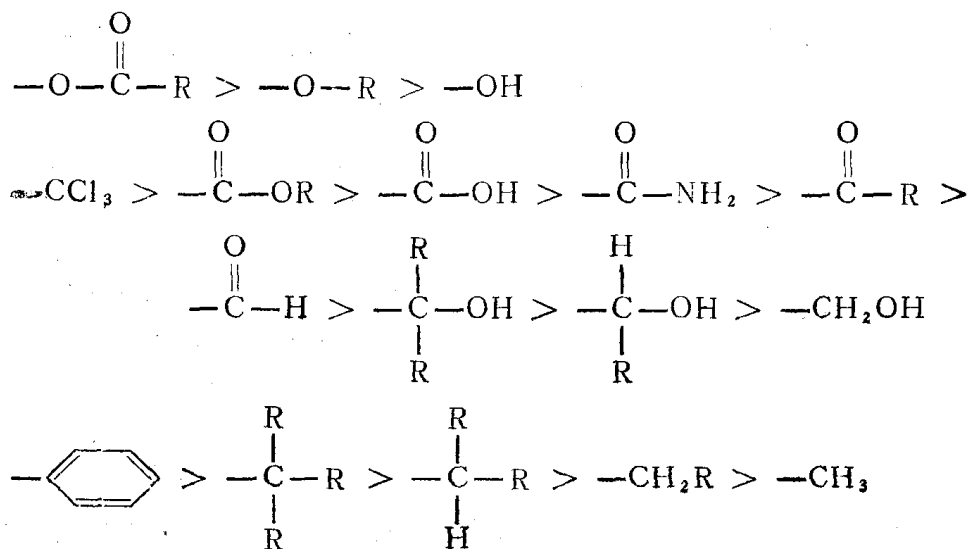
3. R、S 构型表示法

由于对映异构现象的复杂性，用 D、L 构型表示法有一定限制。目前，国际上采用另一种绝对构型标记方法，叫做“序旋标记法”或“R—S 标记法”。这种方法首先将手性碳原子上连接的四个原子或原子团按一定的次序排列。排列原子或原子团次序的原

则，与前面讲的 Z-E 异构体所订的“次序规则”相同，即是按照它们原子序数和原子量的大小以及外推法来排列的。例如按照原子序数的排列：

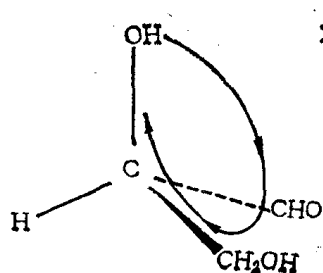


如果第一个原子是同种原子，则看它所连接的原子的原子序数。例如：

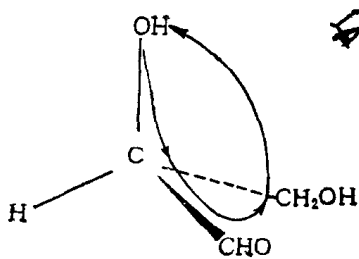


在决定构型时，把根据上述排列最小的原子或原子团放在距离眼睛最远的地方（相当于汽车方向盘的轴的方向），将其它三个原子或原子团按照原子序数由大到小排成次序（相当于排列在圆的汽车方向盘上），如果排列的次序为顺时针方向的就是 R 型〔R 是拉丁字 Rectus 的字首，是右（right）的意思〕，如果排列的次序为逆时针方向的就是 S 型〔S 是拉丁字 Sinister 的字首，是左（left）的意思〕。

以甘油醛为例：



R 型甘油醛



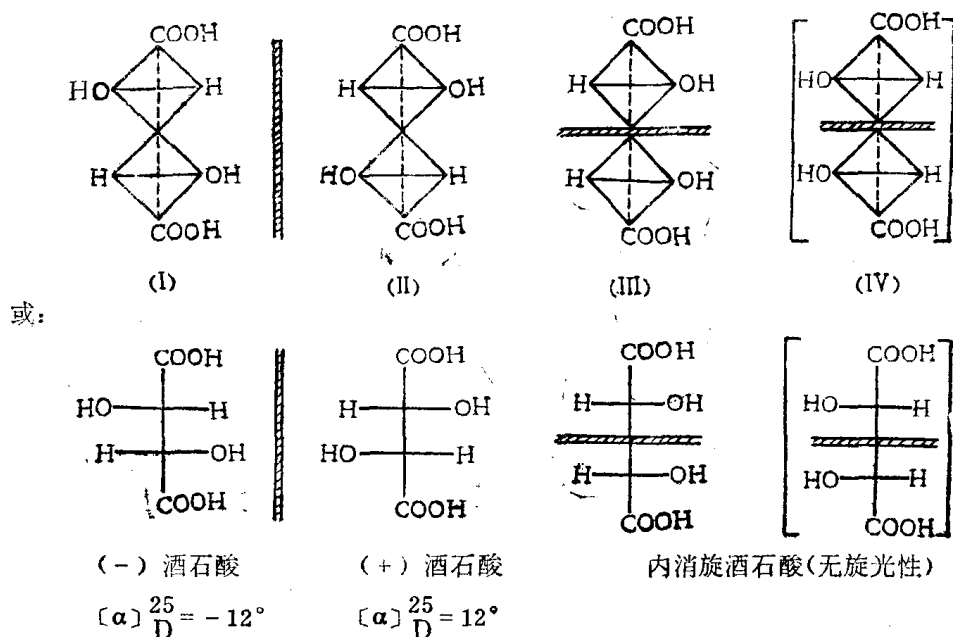
S 型甘油醛

其结果 R 型与 D 型甘油醛一致；S 型与 L 型甘油醛一致。

三、含有两个相同手性碳原子的化合物的对映异构

在酒石酸分子中含有两个手性碳原子，这两个手性碳原子所连的基团相同，都是 —H 、 —OH 、 —COOH 及 —CH(OH)—COOH ，因此这两个是相同的手性碳原子，它们的

分子有三种不同的空间构型。



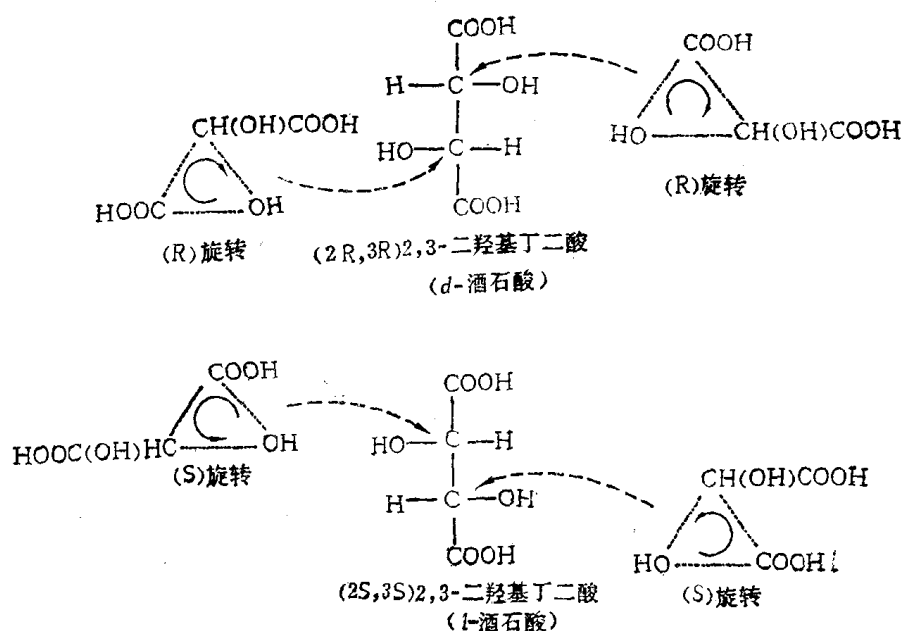
(I)和(II)是对映体, 其中一个是右旋酒石酸, 另一个是左旋酒石酸, 等量的左旋和右旋体混合物, 即为外消旋酒石酸。

在(III)中虽具有两个手性碳原子, 但分子中有一对称面, 上下两半互为对映体, 不是手性分子, 故无旋光性。这种由于分子内部因素使旋光性消失的异构体称为内消旋体(Meso), 故(III)式为内消旋酒石酸。如果将(IV)在纸面上转动 180° 即为(III), 因此(III)与(IV)表示同一个化合物。在立体异构体中(I)与(III)和(II)与(III)为非对映体, 虽然化学性质基本上相同, 但物理性质包括旋光性有一定的差异。

表 13—1 酒石酸的物理性质

	熔 点 $^\circ\text{C}$	$[\alpha]_D^{25}$ (20%水溶液)	溶 解 度 (克/100克水)	PKa_1	PKa_2
d-酸	170	$+20^\circ$	139	2.93	4.23
l-酸	170	-20°	139	2.93	4.23
dl-酸	206	—	20.6	2.96	4.24
m-酸	140	—	125	3.11	4.80

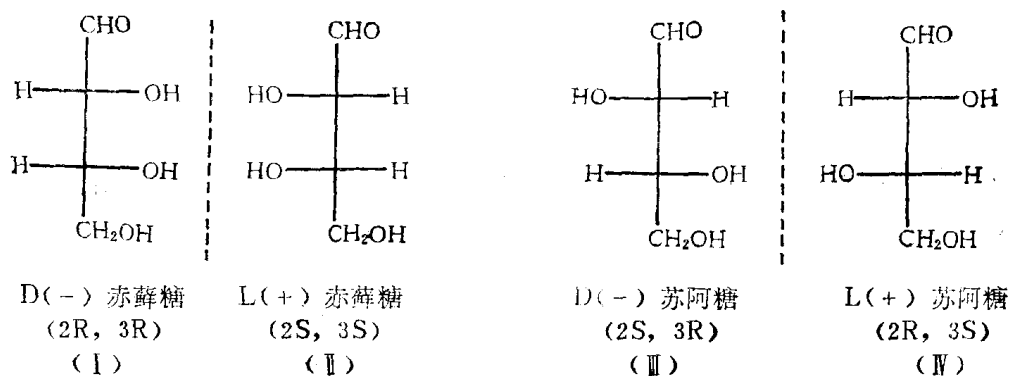
酒石酸的构型怎样标志? 根据R—S方法先把投影式写在纸上, 按视线朝着碳与氢连接方向把连接于手性碳原子的三个基团用平面三角分布位置列出来, 然后按序列: $\text{OH} \rightarrow \text{COOH} \rightarrow \text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ 看它们是顺时针方向还是逆时针方向, 对每一个手性碳原子都可给以R或S的标记。



内消旋酒石酸的两个手性碳原子的序旋方向必然是相反的，一个是R型，另一个是S型，旋光性相互抵消。(2S, 3R)或(2R, 3S)2,3-二羟基丁二酸可用内消旋(meso)来标明(m-酒石酸)。

四、含有两个不相同手性碳原子的化合物

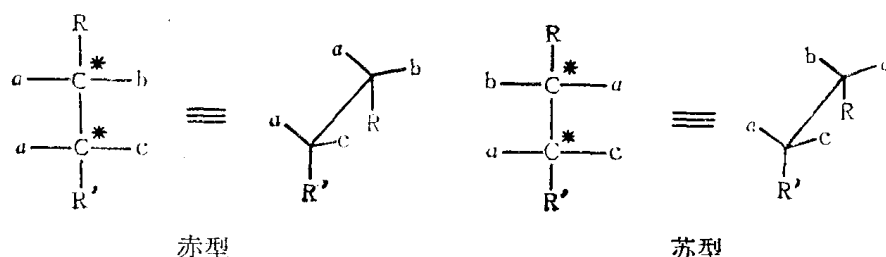
赤藓糖有两个手性碳原子，每个手性碳原子所连接的四个基团不同，它有四个立体异构体，现用费歇尔投影式分别表示如下：



上述四个立体异构体中，(I)与(II)为对映体，(III)与(IV)亦为对映体，(I)与(III)、(II)与(IV)、(I)与(IV)、(II)与(III)之间不是物体与镜像关系，所以不是对映体。非对映体之间除旋光性不同外，在其它物理性质上也不相同，化学反应速度也有差别。

凡含有两个或两个以上不相同的手性碳原子的异构体中，其中只有一个手性碳原子构型相反，其它手性碳原子的构型相同时叫做差向异构。如(I)与(II)为 C_2 差向异构体，(I)与(IV)为 C_3 差向异构体。

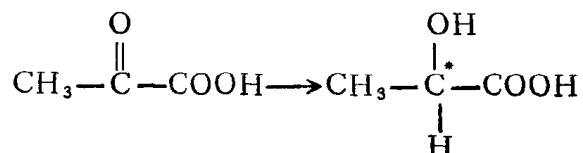
由于赤藓糖是最简单的含有两个不相同手性碳原子的化合物，因此在立体化学中常将 RC^*ab-C^*acR' 型化合物的构型与上述异构体作比较。两个相同基团在费歇尔投影式中处在同一边的称为“赤型”(erythro)，不在一边的称为“苏型”(threo)。



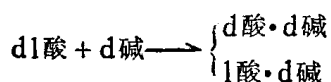
含手性碳原子的化合物的异构体数目，往往可用 2^n 的数学式来计算，其中 n 表示手性碳原子数，如果有内消旋体存在时，则异构体数目将少于 2^n 。

五、外消旋体的拆开^[4]

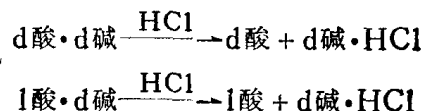
在合成手性分子时，往往得到的是外消旋体，例如丙酮酸还原时生成外消旋乳酸。



如果要从外消旋体得到旋光性物质，就要进行拆分手续，但外消旋体的拆分并不是简单易行的。目前已积累了不少方法。这里介绍一种较常用的拆分方法，就是利用非对映体理化性质的不同来达到拆分的目的。例如：dl 酸与某一天然的 d 碱可以生成盐。



这样生成的盐是非对映体，在物理性质上(例如溶解度)有一定的差别，可用结晶法分开，再分别用酸分解这两个盐就可得到 d 酸和 l 酸：



如果不经过程序直接合成得到旋光性物质，这叫做不对称合成。

由生物体得到的物质，常常有一定的旋光性。例如前面已经提到的在不同细菌的作用下，可以得到不同旋光性的乳酸。酿酒过程中得到的酒石酸是 d 酒石酸。存在于生物界的氨基酸主要是 L 型。

对映异构体在生理作用上有明显的差别，l-萘碱的毒性比 d 异构体强，合霉素是氯霉素的外消旋体，所以它的医疗效果只有氯霉素的一半。