**同分异构的类型**

**Fischer投影式的写法**

书写Fischer投影式时，碳链处于垂直方向，羰基写在链的上端，羟甲基写在下端，氢原子和位于链的两侧。

**旋光异构和分子不对称性**

1. 旋光性的概念

当光波通过尼科尔棱镜时，由于棱镜的结构只允许沿某一平面振动的光波通过，其他光波都被阻断，这种光称为平面偏振光。

当平面偏振光通过旋光物质的溶液时，光的偏振面会向右旋转（即逆时针, +）或向左旋转（即顺时针, -），这种性质称为旋光物质的旋光性（或称为光学活性），偏转过的度数称为旋光度。

在温度和光波波长恒定的条件下，旋光度和溶液的浓度(c)成正比，和通过溶液路径的长度(l)成正比，即：

式中称为物质的比旋或旋光率，即单位浓度和单位长度下的旋光度。

2. 分子的对称因素（手性分子的判断方式）

分子中的对称因子有以下三类：

凡没有以上三种对称因素的分子即可判定为手性分子。注意：对称轴不作为判断分子手性的依据。

3. 不对称碳原子（手性碳原子、手性中心）

连接着四个不同原子或原子团的碳原子称为手性碳原子（注意，判断是否为手性碳原子时不能只看直接共价相连的那个原子，而是联系在一起的整个取代基）。

4. 碳原子构型[[1]](#footnote-2)的DL表示法（相对构型）和RS表示法（绝对构型）

DL构型：强行将分子和甘油醛分子进行比较，得到-OH在左边的为L构型，-OH在右边的为D构型。（基于Fischer投影式）

RS构型：先判断与C原子相连的取代基的优先顺序，（具体判断方法一般来说是：从第一个原子开始比较，原子的相对原子质量越大优先性越高，如果相同则比较下一个原子）把优先级最小的那个远离观察者，这样一来剩下的三个原子就靠近观察者处于同一平面上，观察三个原子的优先级大小排序，如果是顺时针（右手）排的则为R构型，如果是逆时针（左手）排的则为S构型。

举个例子：D-葡萄糖即为2R,3S,4R,5R-2,3,4,5,6-五羟基己醛~~（我今天吃了很多2R,3S,4R,5R-2,3,4,5,6-五羟基己醛）~~

5. 对映体

成镜像关系的分子称为对映体，不成镜像关系的分子称为非对映体。只有一个手性碳原子的物质，它们的一对旋光异构体必为对映体。

一对对映体的旋光能力相等，但旋光方向相反，并且它们的物理化学性质类似；而非对映异构体不仅旋光方向不同，物理化学性质也不相同（这很尴尬）。

6. 碳原子手性与分子手性的关系

分子的手性是所有碳原子手性的集中表现。

如果碳原子有手性但分子中有对称因素（本质是各个碳原子的手性被相互抵消掉了），则会形成内消旋体。最典型的例子是2R,3S-酒石酸。

7. 分子手性与溶液旋光性的关系

溶液的旋光性是溶液中所有分子手性的集中表现。

如果溶液中存在多种手性分子而它们的旋光性通过加权作用互相抵消，那么该溶液将不具有旋光性，这样的溶液称为外消旋体。最典型的，含有等量对映体的溶液必然是外消旋的。

**本单元测试题**

part1.

1. 同分异构有哪些类型？
2. 书写Fischer投影式时要注意哪些原则？
3. 什么是旋光性？物质的旋光度与哪些因素有关？
4. 如何判断一个分子是否是手性分子？
5. 什么是不对称碳原子？
6. 如何判断一个碳原子的构型？（相对构型、绝对构型）
7. 什么是对映体？一对对映体有哪些区别于非对映异构体的特性？
8. 解释碳原子手性、分子手性和溶液旋光性的内在联系。
9. 解释内消旋体和外消旋体的形成原因。

part2.

1. 分别将L-甘油醛和D-甘油醛从立体表示改写成Ficsher投影式。
2. 用RS绝对构型表示葡萄糖分子。

part3.

1. 一个葡萄糖分子中有几个不对称碳原子？一个果糖分子呢？核糖？脱氧核糖？
2. 分子式为C5H10O5的开链醛糖和酮糖各有多少个可能的异构体？如果为环式结构呢？（美国加州大学考研题）

1. 这里澄清一些名词的用法：“构型”这个词似乎被滥用的比较严重（尤其是早期的DL构型表示方法），既可以用来表示碳原子的构型，有时候也用来说明分子的构型，对于类似甘油醛的三原子分子，中心碳原子的DL构型就是分子的DL构型，但是对于含有更多碳原子的分子来说，分子构型究竟采用哪一个碳原子的构型一般是要另加规定的（参见《单糖的结构.doc》部分），而RS绝对构型则没有这些问题。 [↑](#footnote-ref-2)