

旋光譜在有机化学中的应用

黃鳴龍編著

上海科學技術出版社

54.52

577

旋 光 譜

在有机化学中的应用

黃鳴龍 編著



上海科学技术出版社

4349

1

01

D604/02

內 容 提 要

本书介绍旋光譜与有机化合物分子結構的关系。內容首先闡述基本概念,然后着重說明旋光譜对于研究分子結構、分子各基团相互影响及反应动态的重要性,并且举許多实例以表明旋光譜的应用范围。

本书可供化学、化工部門的科研人員和大专师生参考。



旋 光 譜 在有机化学中的应用 黃 鳴 龙 編 著

上海科学技术出版社出版 (上海瑞金二路450号)
上海市书刊出版业营业許可証出 003 号

商务印书館上海厂印刷 新华书店上海发行所发行

开本 860×1168 1/32 印張 5 4/32 總字數 133,000
1963年5月第1版 1963年5月第1次印刷 印數 1—2,900

統一書号 16119·1722 定价(十四) 0.90 元

前 言

本书编写的内容多数取材于 O. Djerassi 教授近几年来发表的论文及其所著的专书 (Optical Rotatory Dispersion—Applications to Organic Chemistry; 以下简称解氏专书) 以及 W. Klyne 教授最近发表的有关论文。

书中所举实例以甾体化合物为较多。这是因为甾体化合物的构型构象大多早已证实, 故科学工作者研究有机化合物结构与其旋光谱的关系时常常取甾体化合物作实验, 俾可迅速地作出结论。解氏专书虽名为“旋光谱应用于有机化学”(译意), 而其中所举实例也是以甾体化合物为最多。本书不但在各节中大多以甾体化合物作实例, 说明旋光谱对于研究有机化合物分子结构的重要性, 并且最后另立一章, 按甾体结构分门别类地作系统性的说明, 使读者更可深入地具体了解旋光谱的重要性及其应用范围。

旋光谱在蛋白质及多肽化合物的化学上亦有其用途。但由于此类复杂化合物的分子中若干基团是互相交叉、互相迭结的, 因而发生立体上的影响且产生若干奇异的构象。我们在这方面的知识尚甚浅薄, 所以应用旋光谱作可靠的推论尚非易举, 因此本书在蛋白质及多肽化合物的旋光效应方面暂时从略。同时由于本书主要是介绍旋光谱与分子结构关系的问题, 因而对旋光谱仪一项亦未加以阐述。书中有若干有机化合物名称直接应用了外文的名词, 这是因为这些化合物尚无中文译名, 或有而不甚通俗, 用之反而令人难解, 也难于记忆。此外, 因编写及校阅的时间匆促, 若干名词还有不甚统一之处, 内容也有混乱及重复之处, 凡此都请读者予以指正批评, 至为感幸。

黃鳴龍 1962 年

目 录

前言

1. 旋光譜的概論	1
1.1 平坦的譜綫 (Plain Curves)	2
1.2 單純的 Cotton 效应譜綫 (Single Cotton Effect Curves)	3
1.3 复合的 Cotton 效应譜綫 (Multiple Cotton Effect Curves)	4
2. 旋光譜的用途	6
2.1 酮基及其他基团的地位及分子的立体构型的测定	6
2.2 鉴定反应的动态	14
2.3 追究构象	10
2.4 绝对构型	20
3. 八区律 (Octant Rule)	23
3.1 环酮化合物的立体几何	23
3.2 环酮八区的旋光分担	24
3.3 八区律的应用情况	27
4. 旋光振幅数值的规律性及其与分子结构和立体化学上的关系	42
4.1 远隔的取代基对于 Cotton 效应缺乏影响的情况	42
4.2 应用八区律及观察振幅数值来指定结构与构型以及推論酮基相当远的基团对旋光效应的影响	44
4.3 α -酮醇 (α -ketol) 在振幅数值变动上的规律性	45
5. 环五烷酮化合物的旋光效应与分子结构的关系	47
5.1 逆式六氢茚满-2-酮化合物及其他类似的逆式-2-酮化合物	47
5.2 逆式六氢茚满-1-酮化合物 (包括留体在内)	49
5.3 顺式六氢茚满-2-酮	51
5.4 顺式六氢茚满-1-酮	51
6. 双桥环辛烷酮化合物	53
6.1 双桥环 [3, 2, 1] 辛烷-2-酮一类化合物	53
6.2 双桥环 [3, 2, 1] 辛烷-6-酮一类化合物	51
6.3 双桥环 [2, 2, 1] 辛烷-2-酮一类化合物	56

7. 平坦的旋光糖线	58
7.1 双键异构体	58
7.2 酸类及其衍生物	60
7.3 旋光性能的表现	62
7.4 单双置换的甾体	63
8. 单环的及链状的羰基化合物	65
8.1 构象易变性	65
8.2 环的大小与旋光效应的关系	66
8.3 链状的羰基化合物	68
8.4 糖类	71
9. 硫酮、硝基烷及其他生色团	72
9.1 硫酮	72
9.2 硝基烷及亚硝酸酯	74
9.3 芳香化合物	76
9.4 α -卤素酸及 α -迭氮酸	77
9.5 双硫及双硒化合物(Diselenides)	77
10. 醇、 α -羟基酸	80
10.1 醇的衍生物	80
10.2 α -羟基酸的衍生物(黄原酸酯)	82
11. α -氨基酸	84
11.1 α -氨基酸的双硫代氮基甲酸酯	84
11.2 铜复合体	86
11.3 天然氨基酸的旋光性质	88
12. 各类甾体及少许类似化合物的实例	97
12.1 饱和酮及醛	97
12.2 α, β -不饱和酮	115
12.3 双酮甾体	125
12.4 四环三萜类及多甲基化的甾体	127
12.5 α -羟基酮体	132
12.6 α -卤素酮体	134
12.7 卤素取代的 α, β -不饱和酮	146
12.8 绝对构型的测定	148
12.9 缩酮形成的测验	152



旋光譜的概論

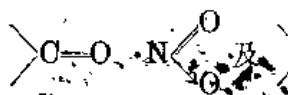
对于研究有机化合物結構比紅外線光譜更新的物理方法是測定試体的旋光譜^[1]。这是利用一种仪器測定試体在紫外光及可見光的范围内各波长的旋光度，然后将这种各种波长的旋光度按波长列成图譜，便成为旋光譜。

旋光譜是以照光的波长($m\mu$)为横坐标，以比旋(specific rotation) $\times 10^{-2}$ 为纵坐标，如本书内各图所示。

观察試体的旋光譜，便可按照若干已知的規律，帮助推定分子的結構。其实这种方法早在一百多年前已有人应用，不过因仪器构成不能合格，所以它的应用难以推广。直到近几年来，由于新的精密仪器出現，始有人开始系統地研究分子結構与其旋光譜的关系。C. Djerassi 可以說是首先有系統地研究若干物质，尤其是甾体化合物的旋光譜与分子結構之关系。他常以甾体为研究对象，这是因为甾体化合物的結構(包括构型与构象)大多已經明悉，并且它們的分子結構与其紫外綫吸收光譜的关系几都了解。这許多結果及認識，对于解釋各种旋光譜形态有极大的帮助。我們曉得化合物的旋光性是由于分子中不对称中樞而引起的。如

[1] 英文名为 "Optical Rotatory Dispersion" (簡称为 R. D.)，現簡譯之为旋光譜。

果在不对称中樞的邻近有生色团(又称色群 chromophore), 如



等等存在, 则这种生色团当然能影响分子的旋光性能, 且使在不同波长区域内的旋光性都受到显著的变更。旋光譜就是根据这种性质而形成。旋光譜上所表示的波长范围是 250~700 mμ。

物质的旋光譜可分为三种形式:

1.1 平坦的譜綫

(Plain Curves)

若干化合物因其分子中并不含生色团(例如酮基), 在光学上没有活性吸收綫, 故其旋光譜綫是平坦的。例如 deoxycholic acid, 即 3α:12α-dihydroxy cholanic acid (1) 及甾体皂素骨架 5α:22α-spirostan (2) (图 1.1) 都是如此, 不过 1 的譜綫是正性(positive), 等于右旋性, 2 的譜綫是負性(negative), 等于左旋性。所謂正性,

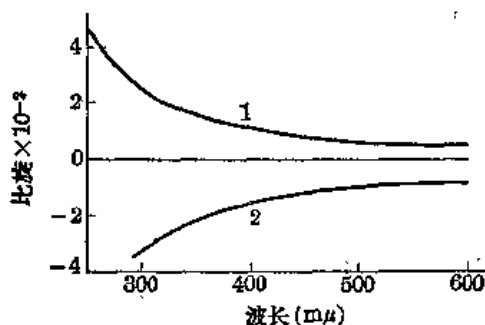
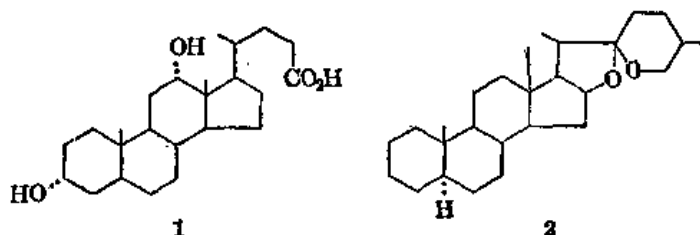


图 1.1

1 为 deoxycholic acid (正性); 2 为 5α:22α-spirostan (負性)



是指譜綫向短波处升高，負性是譜綫向短波处降低(从右至左計算)。它們都无峰尖 (peak 又称 maximum) 及山凹 (trough 又称 minimum)。

1.2 單純的 Cotton 效应譜綫

(Single Cotton Effect Curves)

如分子中含有生色团，則有异常的旋光譜綫，即有峰尖与山凹。这种异常的譜綫称之为 Cotton 效应譜綫(参看 Cotton, *Ann. Chim. Phys.*, 1896, **8**, 947)。光綫經過一个介质，如果向左及向右旋轉的綫有不同的速度，并且被吸收的程度各异，則光綫走出介质后，发生旋光作用，引起分光的结果，这种因吸收性不同以及旋轉速度不同所引起的光学现象，称之为 Cotton 效应 (Cotton 是发现这种现象的学者)。如果旋光譜綫只有一个峰尖和一个山凹，則称

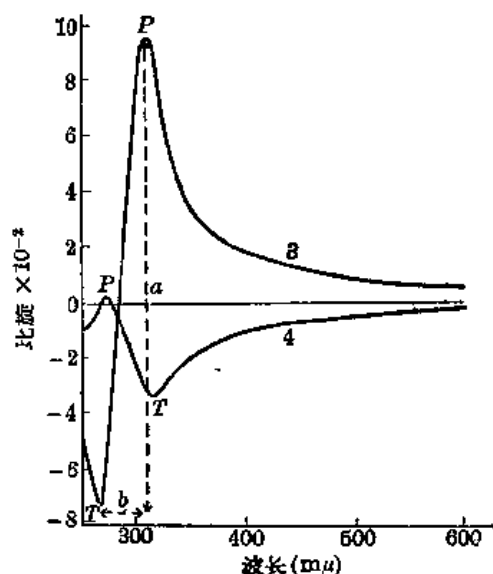


图 1.2

3 为 5 α -cholestan-3-one (正性); 4 为 3 β -acetoxy-5 α -cholestan-7-one (負性); a (amplitude, 振幅, P 到 T 的距离); b (breadth, 寬幅); P (peak, 峰尖); T (trough, 山凹)

之为單純的 Cotton 效应譜綫(或簡称为 Cotton 譜綫)。图 1-2 上 3 的峰尖与其山凹的距离称为振幅 (amplitude, 簡写为 a)，峰尖与山凹之宽度为寬幅 (breadth, 簡写为 b)。

1.3 复合的 Cotton 效应譜綫 (Multiple Cotton Effect Curves)

如果化合物的旋光譜綫有几个峰尖及山凹 如图 1-3 所示(辜丸素, testosterone 旋光譜綫), 称之为复合 Cotton 效应譜綫。

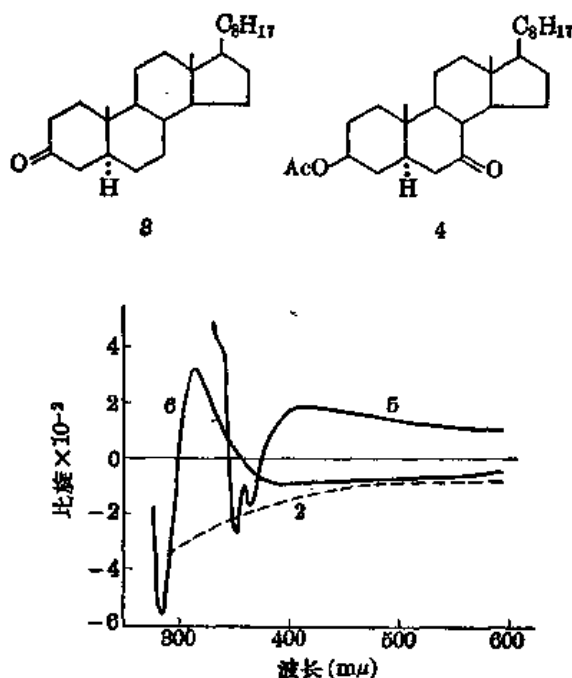


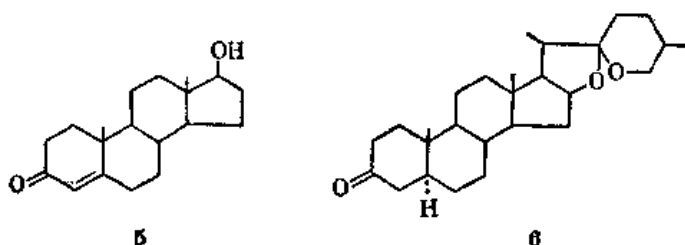
图 1-3

其中 5 为复合 Cotton 效应譜綫

5 为 testosterone (正性); 6 为 3-oxo-5α:22 α-spirostane (峰尖在正性, 但譜綫連接于負性譜綫上); 2 为 5α:22α-spirostane (是負性的平坦譜綫)。

以上是說明三类旋光譜綫的形成。現在更以上列三图作例, 說明以数字及标记表示旋光譜綫的方法。图 1.1 中 1 的旋光譜綫

(在甲醇中测定), 可以用下列标记及数字表示, 即 $[\alpha]_{700} + 35^\circ$ (图中



纵坐标上的数字是表示百数); $[\alpha]_{589} + 50^\circ$; $[\alpha]_{430} + 474^\circ$ 。图 1.2 上 3 的旋光谱线可用下法表示 (这是英国人习用的表示方法, 同上述美国人所用方法不同之处是将 $[\alpha]$ 右下的波长数字写在括弧内, 而在 $[\alpha]$ 右上加上温度数字), $[\alpha]^{20-31}(700 \text{ m}\mu) + 37^\circ$; $(589) + 55^\circ$; $(307) + 959^\circ$; $(267) - 740^\circ$; $(245) - 362^\circ$ 。图 1.3 上的旋光谱线仍应用美国人的标记法 [R. D. 在二氧六环 dioxane 中 (C. 0.1)], $[\alpha]_{700} + 62^\circ$; $[\alpha]_{589} + 103^\circ$; $[\alpha]_{430-405} + 180^\circ$ (宽峰尖); $[\alpha]_{366} - 177^\circ$; $[\alpha]_{300} - 95^\circ$; $[\alpha]_{352} - 282^\circ$; $[\alpha]_{340-337} + 390^\circ$; $[\alpha]_{325} + 1339^\circ$; $[\alpha]_{275} + 2935^\circ$ 。

以上说明若干旋光谱的命名以及标记情况。兹再说明应用旋光谱推定有机物结构及构型的概要 [参考 C. Djerassi 在美国化学会第十七次有机化学论文会上的报告及其在 *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3986, 4001 (1958) 发表的论文]。

旋光譜的用途

2.1 酮基及其他基团的地位及分子的立体构型的测定

关于此类的研究工作, O. Djerassi 最初是在甾体范围以内进行的, 因为此种化合物的分子中含有若干不均等碳素。酮的位置几都邻近不均等碳原子, 因而地位不同的酮基化合物所现出的旋光譜因受不同的影响易于区别, 也就是说酮基的地位易于推定[参考 O. Djerassi 等工作, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4350, 4359, 4363 (1955); **78**, 440, 3163, 3761 (1956)]。兹举例说明如下:

Cholestan-2-one (1) 与 cholestan-4-one (2) 的骨架、边键及各个不对称中樞的构型虽都完全相同, 但两者之旋光譜則大有差异 (参看图 2.1)。1 在正性方面现出 2-keto-5 α -steroid 的特征, 2 在负性方面显出 4-keto-5 α -steroid 的特征。我們可以說, 除本法以外别无其他物理方法可以看出如此显著的区别。

这种特征并不因非生色团存在而发生变化, 以致旋光譜可以利用以测定若干甾体化合物中酮基的地位 (其他测定酮基地位的实例参看 12 章, 即本书最后一章)。

又甾体上的羟基如能先氧化成酮基的话, 則也可以利用旋光譜間接地测定羟基的地位。这又是其他物理方法不及之处。

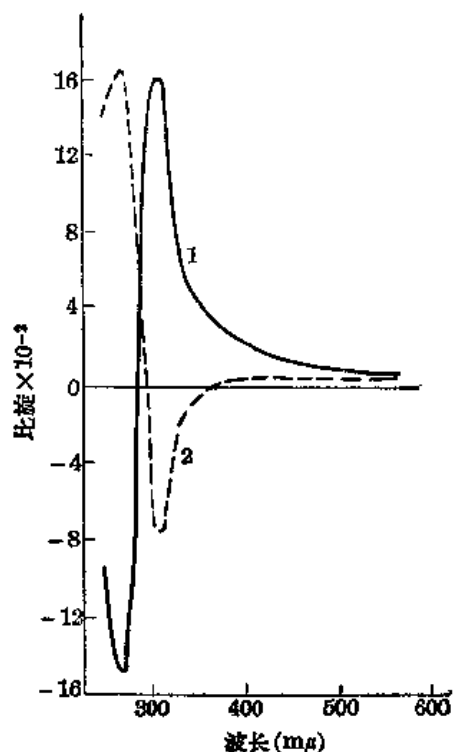
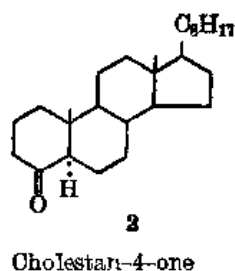
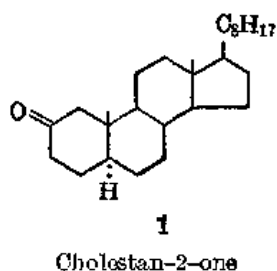


图 2.1

从 0~16 (正性)

0~-16 (负性)



又在三萜类化合物上的酮基也可以用本法测定其地位(参看解氏专书)。

从图 2.2 可以看出本法对于立体异构体的灵敏程度。3 及 4 的区别仅在 A/B 环中 C-5 上的构型,而其旋光谱竟有如此显著的区别,3 的旋光谱是 3-keto-5 α -steroid 的特征。4 的旋光谱是

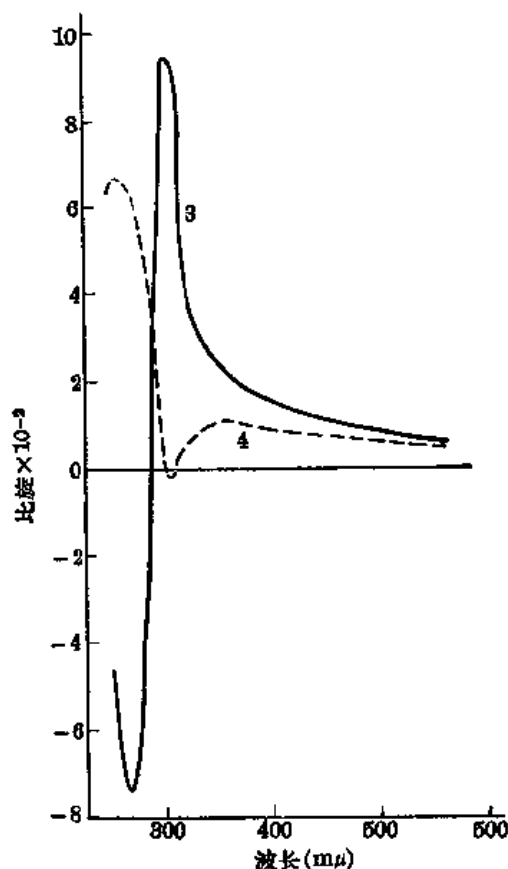
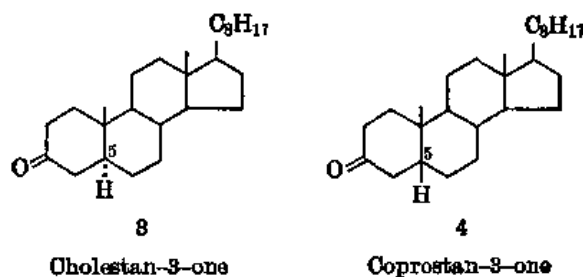


图 2.2



8-keto-5 β -steroid 的特征。

又化合物 2 (cholestan-4-one) 与化合物 5 (coprostan-4-one) 也是只有 C-5 处构型不同，而其旋光谱的特征则各异 (图 2.3)。利用旋光谱固然可以测定甾体的酮是否在 C-4，并且也可以测定

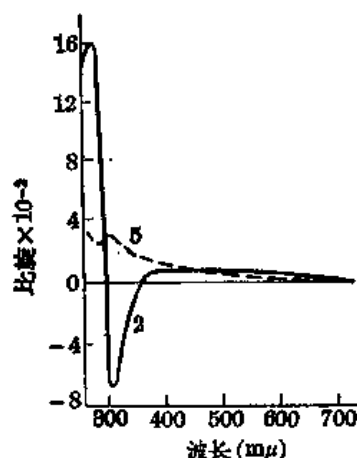
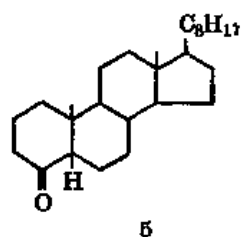


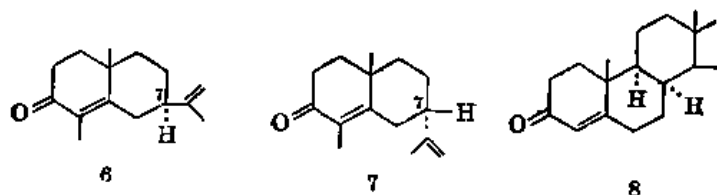
图 2.3



Coprostan-4-one

4 酮甾体的 A/B 环是顺式或系逆式, 即 C-5 上氢原子或其他原子团是 α 或系 β 构型。

又如山道年一类的萜类化合物 α -莎草酮 (α -cyperone, 6) 及表 α -莎草酮 (epi- α -cyperone, 7), 虽其结构上的区别极小, 仅在 C-7 上异丙烯基构型不同而已, 但是它们的旋光谱形态大不相同。6 的旋光谱形态与 Δ^4 -3-keto 的甾体旋光谱极相近似 (参看图 1.3); 至若竖键的 (axial) 异构体 (7), 即其 C-7 上的异丙烯基是竖键



的,則与 8-iso- Δ^4 -3-keto 甾体 (8) (此种化合物的 B 或 C 环应成船形而存在) 具有相似的旋光譜形态,因此我們可以假定 7 中送进一个堅鍵取代基,能使其 B 环局部或全部变为船形。

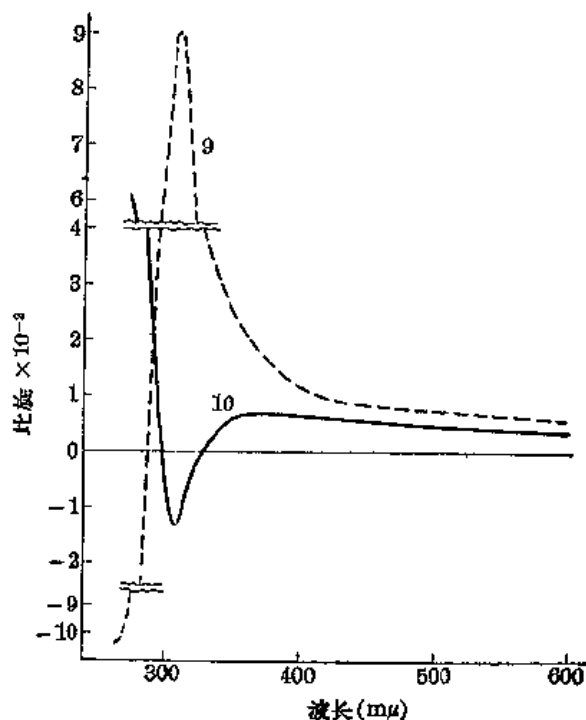
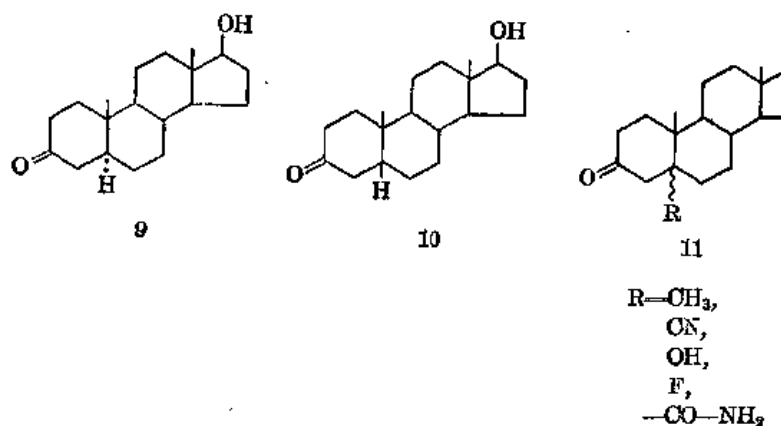


图 2.4



观图 2.4 中化合物 9 及 10 的旋光谱与上述化合物 3 及 4 的旋光谱几相同, 因此可知这种特征并不因分子中具有其他结构上的差别而发生变化, 甚至在 C-5 处将氢原子换成其他基团如 11 所示, 也并不因此而变动旋光谱的特征。故利用旋光谱可以测定甾体 A/B 环的立体结构, 这又是其他物理方法不及之处。

假如酮基是在一个能变动构型的不对称中樞的邻位(图 2.5),

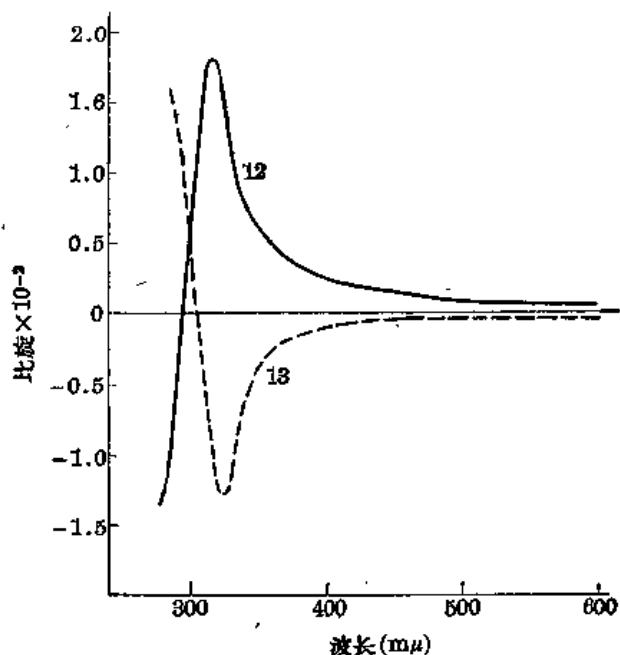
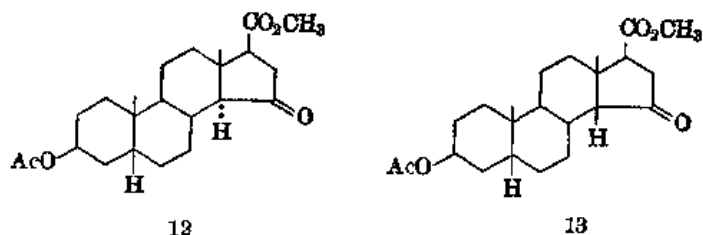


图 2.5



则利用旋光谱不但能鉴定酮的地位及酮基邻位的构型, 并且可探悉构型转变的动力学情况。化合物 12 与 13 在钠光下 (589 mμ) 的比旋差别仅有 80°, 而在 320 mμ 的差数则几为 3000°, 利用如