

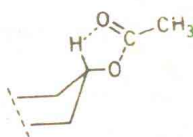
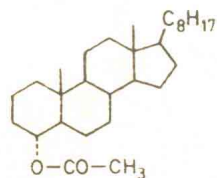
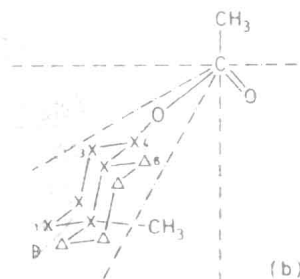
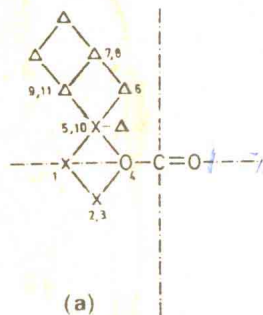
941495

0433
34041

旋光谱和圆二色光谱

(英) M. Legrand M.J. Rougier

陈荣峰 胡 靖 田 瑄 译
林素凤 赵永德 常俊标



河南大学出版社

Abstract

011495

0433
34041

0433
34041

旋光谱和圆二色光谱

格瑞 里

(英) M.Légran M.J. Rougier

陈荣峰 胡 靖 田 琨

译

林素凤 赵永德 常俊标

河南大学出版社

内 容 简 介

旋光谱和圆二色光谱是研究有机化合物分子三维结构的有效方法, 可以提供分子的绝对构型、构象以及反应历程的信息, 已成为有机结构分析的重要手段之一。

全书分两部分, 第一部分着重介绍了旋光谱和圆二色光谱的基本原理和方法; 第二部分以丰富的实例按化合物分类系统地介绍了旋光谱和圆二色光谱在烃类、芳香体系、羰基化合物、含氮化合物、含硫化合物、含磷化合物和含硅化合物结构分析中的应用。

本书内容精练, 叙述清晰, 并附有大量的参考文献, 是一本适用于自学入门的基础性阅读材料。可作为高等学校化学、化工、药学和生化等专业的教材或教学参考书, 也可供相应专业的科研工作者参考。

M. Legrand M. J. Rougier

The Optical Rotatory Dispersion and
Circular Dichroism

Georg Thieme publishers Stuttgart 1977

旋光谱和圆二色光谱

陈荣峰 胡 靖 田 瑄

林素凤 赵永德 常俊标

责任编辑 马尚文

河南大学出版社出版发行

(开封市明伦街85号)

河南省滑县印刷厂印刷

开本: 787 × 1092 毫米 1/16 印张: 12 字数: 300 千字

1990年6月第1版

1990年6月第1次印刷

印数: 1—2800册

定价: 5.50元

ISBN 7-81018-519-5/O·30

译者序

旋光谱 (Optical Rotatory Dispersion, 简称ORD) 和圆二色光谱 (Circular Dichroism, 简称CD) 是同一现象的两个方面, 它们都属于光与物质间的作用。这个现象早在前一世纪已被发现, 但因仪器研制困难, 未能深入研究, 直到本世纪五十年代初, 分光旋光谱仪试制成功, 对旋光谱才开始了系统的研究。至于圆二色光谱的发展则更晚, 对它的系统研究是在五十年代末、六十年代初期。目前, 这两种光谱已广泛地用于测定不对称化合物的立体构型问题, 成为有机结构分析的重要手段之一。

关于这方面最早的专著是美国斯坦福大学C. Djerassi 教授所著的“Optical Rotatory Dispersion. Application to Organic Chemistry” Mc. Graw - Hill. Inc. N. Y. (1960); 中文专著迄今只见到20年前中国科学院上海有机化学研究所已故黄鸣龙教授所写的“旋光谱在有机化学中的应用”(上海科技出版社, 1963); 十年前, M. Legrand 和M. J. Rougier 合写的“Application of the Optical Activity to Stereochemistry Determination” 载于Herni B. Kagan 主编的“Stereochemistry. Fundamentals and Methods”一书的第二卷第二章(译出时改用ORD and CD), 我们认为, 虽然该书取材略嫌陈旧, 但内容精练, 由浅入深, 论述清晰, 不失为初学入门的一份合适的基础阅读材料。目前, 旋光谱和圆二色光谱已广泛应用于有机化学、生物化学、配位化学、药物化学等化学领域, 高等院校师生和科研工作者又迫切需要这方面的书籍出版, 因此, 遂译出来, 以饕读者。

本书既可作为高等学校化学、化工、药物化学等专业的教学用书, 又是科研工作者的一本有价值的参考书。

在翻译过程中, 我们尽可能忠实原著, 譬如, 书中有些地方未采用SI 单位制, 我们就没有再进行换算。陈荣峰、胡靖、田瑄、林素凤、赵永德、常俊标等六位同志参加了翻译工作, 全书由陈荣峰研究员校订定稿, 在该书的出版过程中, 得到了河南大学出版社马尚文副教授、郑州大学吴养洁教授的热情支持和帮助, 在此表示衷心的感谢。

最后, 由于译者水平有限, 译文中难免存在错误和不当之处, 恳请读者批评指正。

译者

1988年9月

EAB55/170V

目 录

1.	原理	1
1.1.	偏振光	1
1.1.1.	圆形光	1
1.1.2.	平面偏振光	1
1.1.3.	椭圆光	2
1.2.	光学活性的宏观描述	2
1.3.	ORD和CD间相互关系	3
1.4.	光学活性化合物	3
1.5.	单位和命名	3
1.5.1.	比旋光度	3
1.5.2.	摩尔旋光度	3
1.5.3.	圆二色散	4
1.5.4.	旋光强度	4
1.6.	测量	5
1.6.1.	旋光能力和旋光色散	5
1.6.2.	圆二色散	5
1.6.3.	补充	6
1.6.4.	改进	6
1.7.	应用	7
1.7.1.	结构测定	7
1.7.2.	溶剂效应	10
1.7.3.	温度效应	13
1.7.4.	手性介质诱导的光学活性	15
1.7.5.	电子态的分析	16
1.8.	杂论	17
2.	烃类	19
2.1.	饱和烃	19
2.2.	不饱和烃类	19
2.2.1.	单烯烃	19
2.2.1.1.	电子跃迁	19
2.2.1.2.	规则	21
2.2.1.3.	应用	23
2.2.1.4.	烯烃衍生物	23
2.2.1.5.	烯醇醚, 烯醇酯和烯胺	25
2.2.2.	共轭烯烃	25
2.2.2.1.	1,3-二烯	25

2.2.2.2.	共轭多烯	31
2.2.3.	丙二烯类	32
2.2.4.	均共轭二烯	33
2.3.	卤代烷	34
3.	芳香类化合物	35
3.1.	孤立苯环	35
3.1.1.	电子跃迁	35
3.1.2.	理论	38
3.1.3.	规则	39
3.1.4.	苄基化合物	44
3.1.5.	含有非共轭苯环的刚性结构	46
3.2.	芳香化合物与乙烯键、联苯以及缩合芳香化合物的共轭	55
3.2.1.	苯乙烯和延伸的苯乙烯	55
3.2.2.	联苯类	58
3.2.3.	缩合的芳香发色团	60
3.3.	偶合苯发色团	62
3.4.	芳香杂环化合物	65
3.4.1.	氧和硫杂环化合物	65
3.4.2.	N-杂环化合物	66
4.	羰基化合物	72
4.1.	饱和酮和醛	72
4.1.1.	引言	72
4.1.2.	电子跃迁	72
4.1.3.	理论	73
4.1.4.	八区律	74
4.1.4.1.	应用	75
4.1.4.2.	α -取代基	76
4.1.4.3.	β -取代基	79
4.1.4.4.	γ, δ -取代基	79
4.1.4.5.	小心	79
4.1.5.	短波、康顿效应	79
4.1.6.	构型分析方面的应用	80
4.1.7.	构象应用	81
4.1.7.1.	甾体类	81
4.1.7.2.	萘烷酮	84
4.1.7.3.	环己酮	84
4.1.7.4.	环戊酮	85
4.1.7.5.	脂肪酮	86
4.2.	α, β -共轭酮	87

4.2.1.	电子跃迁·····	87
4.2.2.	光学活性·····	88
4.2.3.	规则·····	90
4.2.4.	应用·····	90
4.3.	β — γ — 不饱和酮·····	90
4.3.1.	电子跃迁·····	90
4.3.2.	光学活性·····	91
4.3.3.	应用·····	92
4.4.	酸和酯·····	92
4.4.1.	电子跃迁·····	92
4.4.2.	光学活性·····	93
4.4.3.	规则·····	94
4.4.4.	应用·····	96
4.5.	内酯·····	97
4.5.1.	饱和内酯·····	97
4.5.1.1.	规则·····	99
4.5.1.2.	应用·····	99
4.5.2.	α , β — 环丙内酯·····	100
4.5.3.	α , β — 不饱和内酯·····	100
4.5.3.1.	$n \rightarrow \pi^*$ 跃迁规则·····	100
4.5.3.2.	应用·····	101
4.6.	内酰胺·····	102
4.7.	酰胺·····	102
4.7.1.	电子跃迁·····	102
4.7.2.	光学活性·····	103
4.7.3.	规则·····	104
4.8.	芳香酮·····	105
4.9.	芳香羧酸和酯·····	107
4.10.	芳香内酯·····	110
4.11.	芳香内酰胺·····	111
4.12.	芳香酰胺·····	112
5.	含氮化合物·····	115
5.1.	胺类·····	115
5.2.	偶氮甲碱·····	115
5.3.	水杨叉衍生物·····	115
5.4.	脲·····	116
5.5.	C — 亚硝基化合物·····	116
5.6.	硝基化合物·····	116
5.6.1.	跃迁·····	116

5.6.2.	扇形规则	116
5.6.3.	应用	117
5.7.	异氰酸酯	118
5.8.	偶氮烷	118
5.9.	苯偶氮基	118
5.10.	叠氮基	118
5.11.	N—亚硝基	119
5.12.	氮氧自由基类	119
5.13.	氮羰基	119
5.14.	氧化偶氮基	119
5.15.	氮胺	119
5.16.	亚硝酸酯	120
5.17.	硝酸酯	120
5.18.	二甲酮	120
5.19.	胍基	121
6.	含硫化合物	122
6.1.	硫化物	122
6.2.	表硫化物	123
6.3.	二硫化物	123
6.4.	1,3—氧硫杂戊环和1,3—二硫戊环	124
6.5.	饱和二烷基亚砷	124
6.6.	β , γ —不饱和亚砷	124
6.7.	芳香烷基亚砷	125
6.8.	二芳基亚砷	125
6.9.	亚磺酸盐, 亚磺酰胺, 硫酰亚胺	126
6.10.	硫酮	126
6.11.	S—硫酯, 硫内酯	126
6.12.	硫酰胺	127
6.12.1.	光学活性酸的衍生物	127
6.12.2.	光学活性胺的衍生物	127
6.13.	硫代亚酰胺	127
6.14.	噻唑啉和苯骈噻唑啉	128
6.15.	硫代碳酸和酯	128
6.16.	双硫氨基甲酸酯	130
6.17.	硫脲	132
6.18.	硫乙内酰胺	132
6.19.	硫氰酸酯和异硫氰酸酯	133
7.	含磷化合物	134
8.	含硅化合物	134

9.	旋光本领.....	135
9.1.	定义.....	135
9.2.	规则和应用.....	135
10.	补充.....	140
	参考文献.....	142
	主题索引.....	167

1. 原 理

1.1. 偏 振 光

1.1.1. 圆 形 光

在圆形光中, 光的电场矢量的轨迹描述为一个螺旋线, 螺旋线的轴平行于光束传播的方向 (图 1).

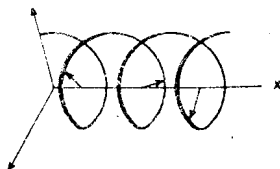


图 1 光电场矢量的变化. 光束前进的方向沿着 x 轴

这个螺旋线可以是向右或向左; 与此相应的电场矢量, 对于一个观察光源的人而言, 可以是顺时针 (b) 或反时针旋转 (a). 在前一种情况下, 这种光被说成右旋光, 而在后一种情况下为左旋光, 这种类型的光有最低的对称性.

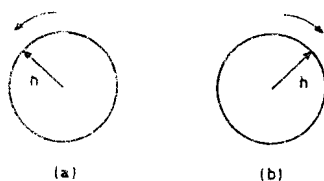


图 2 圆偏振光: 左 (a) 和右 (b) h = 在垂直光束传播轴方向的面上电场矢量随时间关系的末端投影

1.1.2. 平面偏振光

电场矢量保持在一个包含有传播方向轴的一个平面内, 在垂直于这个轴的平面上这个矢量的轨迹是直线的一段 (图 3). 平面偏振光可以看作由含有两束振幅相等而旋转方向相反的两束圆偏振光的组合结果.

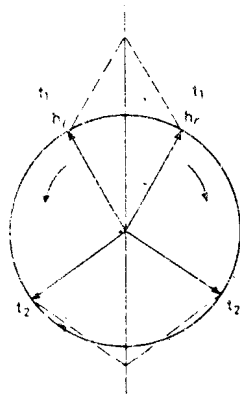


图 3 平面偏振光 h_l , h_r 左和右电场矢量
 t : 时间
 h_l 和 h_r 矢量的和是一条直线

1.1.3. 椭圆光

两束旋转方向相反而强度不相等的圆偏振光组成一束光，这束光的电矢量可以被描述为一个椭圆，而观察者正好在垂直于这束光的平面(图4)。

如果左旋偏振光振幅大于右旋偏振光，则这个光可以看作是左旋椭圆光，(有关偏振光的概述以及它们产生的方法和分析见参考文献1、2)。

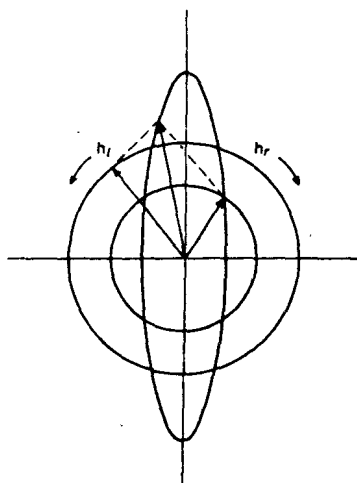


图4 椭圆光 (这可以看作是一个左旋椭圆光)

1.2. 光学活性的宏观描述

一般来说，单色圆形光和物质之间的相互作用可以用两个吸收系数 ϵ_l , ϵ_r 以及两个折射指数 n_l , n_r 来描述，下标代表了光旋转的方向 (l = 左旋, r = 右旋)。对于光学惰性的化合物 $\epsilon_l = \epsilon_r = \epsilon$ 及 $n_l = n_r = n$ ，对于光学活性的化合物用自然光来测量(光谱吸收)时， $\epsilon_{\text{测量值}} = (\epsilon_l + \epsilon_r) / 2$ ，这个方程式并不很严格^[1,3]，但是在光学密度极低时误差是小的。

在实际工作中，既是对于非常不对称的化合物当 ϵ_l 与 ϵ_r 很接近时，其差值 $\Delta\epsilon = \epsilon_l - \epsilon_r$ 也极易求得，这种差值叫做圆二色散(CD)。同时 $n_l \neq n_r$ ，其差值为 $\pi(n_l - n_r) / \lambda$ 。当一束偏振光通过一种光学活性的介质时偏振平面所转过的角度用下式表示

$$\alpha = \frac{\pi}{\lambda} (n_l - n_r)$$

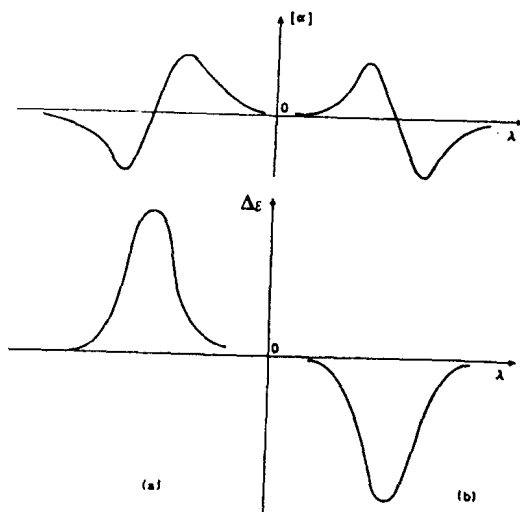


图5 旋光谱(上)和圆二色谱(下)该谱线是对于一个右旋的发色团(a)和一个左旋发色团(b)

$\Delta\epsilon$ 和 α 是 λ 的函数, $\Delta\epsilon$ 和 α 相对于波长所作曲线的最简单形式如图 5 所表示, CD 曲线如众所周知是一种钟形的吸收曲线, 但这种曲线可以是正的或负的, 曲线 $\alpha = f(\lambda)$ 叫做光学旋转色散曲线 (ORD), 旋光谱, 它是呈 S 形的, 如果 $\alpha_l > \alpha_r$, 其值向红移, 并且是正值。在相反的情况下其值是负值。

1.3. ORD和CD间相互关系

旋光谱 (Optical rotatory dispersion简称作ORD) 和圆二色光谱 (Circular dichroism简称作CD) 是同一现象的两个方面, 即都是光与物质间的作用, CD 光谱反映了光和分子间能量交换, 当这种相互作用只是在短波范围内在一个共振波长周围发生, 而在这种共振波长处有最大的能量交换发生, 则CD光谱仅仅在这个范围内可以被测量, ORD光谱主要是与电子运动有关, 因此, 即使离共振波长很远处其 α 值也是不可忽略的, 这两个效应叫康顿效应 (Cotton effect, CE), 在对这些发现的现象命名之后, 我们还可以通过Kronig Kramer的式子来推导出它们之间的相互关系^[4,5]。

从实际应用上来看, CD光谱有较好的分辨率并且可以对掩埋在强的曲线中的较小的康顿效应表现出一个可以检测出的灵敏性, 因此, 它越来越多地被用来取代ORD光谱^[6], 而ORD则是当吸收区在现有仪器下不能被观测到或者当吸收太强以至于测不出时才使用, 在这种情况下, S 曲线的长波一翼仍然可以给出一些信息。(关于这个题目, 可参看参考资料^[7], 康顿效应的原理见S · F · Mason所著本系列丛书第二卷)

1.4. 光学活性化合物

天然光学活性的化合物表示其分子不能与它的镜影相互重叠, 这个定义是Pasteur^[8]所给出的并且至今仍然是一个比较常用的光学活性的一般定义, 以数学术语来说, 它表示光学活性化合物的分子一定不具有中心对称、平面对称、或者旋转反轴, 但是并不需要完全缺乏任何对称要素。

光学活性也可以通过在对称分子中的极化作用而得到, 例如, 一个平行于光束方向的磁场可以产生ORD和CD, 为了同天然光学活性相区别, 它们被叫作“磁光学旋转色散”(“磁旋光谱”) (MORD) 和“磁圆二色散” (MCD)。

1.5. 单位和命名

1.5.1. 比旋光度 $[\alpha]_d$

$$[\alpha]_d = \frac{\alpha_m}{l \cdot c}$$

在这里 α_m 是偏振平面旋转角, l 是溶液池的长度, c 是光学活性物质的浓度, 以克/毫升表示。

1.5.2. 摩尔旋光度

$$[\phi] = [\alpha]_d \frac{M}{100} \quad M \text{ 是被测样品的分子量}$$

$[\phi]_{\lambda} = f(\lambda)$ 是一条S形的一个简单跃迁的曲线。其最大值叫“峰”，其最小值叫“谷”。如果这个峰在长波一侧时，这条色散曲线是正值。如果这个峰在短波一侧时，这条色散曲线是负值。

$$a = \frac{[\phi_1 - \phi_2]}{100}$$

叫做康顿效应的振幅，

ϕ_1 相应于长波处的极值， ϕ_2 相应于短波处的极值。

在吸收区域以外，曲线的分布可以说是平滑的，一般来说，它可以用以下数学式表示：

$$[\phi] = \sum_i A_i (\lambda^2 - \lambda_i^2)$$

(Drude关系式)， A_i 和 λ_i 是分子不同吸收的特征常数，在离吸收区很远处，这个表达式可以简单表达为 Biot 定律。

$$[\phi] = \frac{K}{\lambda^2}$$

K ：依赖分子量的常数

1.5.3. 圆二色散

二种单位可以被利用：

吸收差 $\Delta\epsilon = \epsilon_l - \epsilon_r$

$\Delta\epsilon$ 相应于光学密度 d_l 和 d_r 之差，用方程式表示为

$$\Delta\epsilon = \frac{(d_l - d_r)}{c \cdot l}$$

在这里， c 是溶液的浓度以摩尔/升表示， l 是池的长度，摩尔椭圆度 $[\theta]$

$$[\theta] = \frac{\psi(\lambda) M}{100 \cdot l \cdot c}$$

$\psi(\lambda)$ ：

c ：溶液浓度以克/毫升表示

l ：样品池长度以分米表示， M 表示分子量。

$[\theta]$ 和 $\Delta\epsilon$ 之间的关系可以用下式表示：

$$(\theta) = 3300 \Delta\epsilon$$

一个简单CD曲线的根本特征是最大振幅、 $\Delta\epsilon$ 的符号和谐带宽度。当几个吸收峰相重叠时，一些附加的特征如肩峰、次级峰、最小值等也使用，使用这些附加的特征是为了比较准确地说明这条曲线^[9,10]。在一些工作中，复杂的曲线可以被分割成它的各个组分，而这些组分一般可以按高斯曲线来分析^[11,12]。

(对ORD和CD更详细的分析参考文献13)。

各向异性因子 $g = \Delta\epsilon/\epsilon$ 有时也用来表达二色性吸收的特征。

1.5.4. 旋光强度

理论上或半理论上经常利用的一个参数是旋光强度，它定义为：

$$R_k = 0.696 \times 10^{-42} \int_{\infty}^{\lambda} \theta(\lambda) \frac{d\lambda}{\lambda}$$

$$= 2.29 \times 10^{-39} \int_{\infty}^{\gamma} \frac{\Delta\epsilon}{\gamma} d\gamma b$$

γ ：频率

R_k 是正或负依赖于 $\Delta\epsilon$ 的符号。旋光强度可以很容易从圆二色散曲线中计算出。大量的方法已经被描述，这些方法可以从ORD曲线中导出这些曲线^[14,15]，（关于更详细的光学活性基本原理参考文献1, 4, 16-19）。

1.6. 测 量

1.6.1. 旋光能力和旋光色散

所有这类仪器的共同特征可以如图6所描述，起偏器将进入其平面的自然光变成偏振光，装在样品池中的溶液转动了偏振光平面，分析器用来测量旋转的振幅。许多类型的起偏器和分析器已被使用。有关这方面的最主要的类型可以在Lowry^[13]和Velluz以及Legrand和Grosjean的书中找到^[1]。

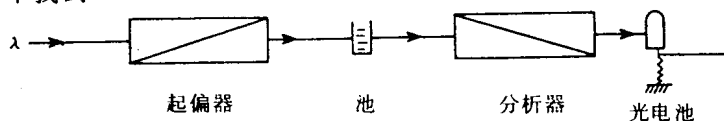


图6 测定旋光能力的仪器示意图

在化学实验室，截止1950年前，旋光率的测定几乎毫无例外地是在可见光范围内测定，而人眼被用作检测器，关于这种类型仪器的简述已被公布^[20]，进一步的细节可以在参考文献中查到^[13,19]。在一些实验室中可以在紫外光范围内测量^[21]，但这一般需要通过较为麻烦的照相方法。很敏感的光电池一般可以用于紫外光区以及可见光区，波长区的伸展首先伸展到280nm（由于起偏器和分析器的限制），然后用特殊的起偏器和分析器可以伸展到185nm^[22]。连续半影系统是另一个对仪器的改进^[23]，并为以后的记录仪铺平了道路^[1,24,25]。

现在，几种高灵敏度类型的仪器已经被商品化，这些仪器自1967年被使用以后的优点也有评述^[17]。

这些仪器的典型性能是：

— 185nm至600或700nm， α 范围0—2°，灵敏性，在0.001°为0.0005；准确度±0.002°。

— 最大允许光学密度，在远紫外区2—3。

1.6.2. 圆二色散(CD)

1960年以前，除了一些专门的实验室外，CD并没有普遍地被用作测量^[1]。第一张记录到的二色性照象导致了这一领域的新发展^[26]，有两种测量CD的重要方法：直接法和椭圆对称法。

直接法 这个方法是依次测量左旋圆偏振光吸收和右旋圆偏振光吸收,用计算机算出其差值 $\Delta d = d_l - d_r$ (d 代表光学密度)。这种类型的第一类装置之一已被作为光谱仪的一个附件而描述^[27]。但是,由于 Δd 很小,即使在最好的条件下,一个普通的光谱仪的总敏感度也是太低,这样就不可能给出足够准确的资料。1960年由于一种偏振标准器引入而改进了这种仪器的敏感性^[26]。1960年这种检测限度达到 10^{-6} 光学密度单位,1965年则达到 10^{-8} 光学密度单位^[1,28]。

椭圆对称法 当平面偏振光通过一种光学活性的物质时,如果它的波长是在产物的吸收范围内时,这种平面偏振光就会形成为椭圆的。(参看经典的解释及参考文献^[1,17,18])。这种光的分析已经有了众所周知的方法^[1]。这种方法并不易于在日常测量中应用^[1,9],同时记录时也是很困难的,然而不同的可能性已被描述^[1,28,30]。

商品仪器的操作原理几乎毫无例外地是根据第一种方法设计的^[17]。

现有仪器的通常特征是:

波长范围: 185 — 600 (700) nm

灵敏性: $10^{-6} \Delta d$

最大光学密度: 2 — 3

许多制造厂销售 CD 附件,这些附件可以被加到它们常规的光谱仪中。通过直接法来测量圆二色散的设备的标准化需要有好的标准物。一般而言,每个厂商有自己的标准物,在仪器销售同时也提供这些标准物,然而却没有一般可以接受的共同标准物。De Tar 建议利用 10-樟脑磺酸 $C_{10}H_{15}OSO_2H$ 作为标准物^[31]。其它作者将标准化的光学化合物的 ORD 曲线,通过 Kronig Kramer 的变化来计算 CD 曲线^[32]。

ORD 和 CD 的测量并不是象在各向异性分光光度计中那样简单地完成。在测量过程中大量系统的误差必须被考虑到。这些误差中量常碰到的是漫射光,单色仪的带宽和池的漫射—双折射(这对于椭圆对称法测量时特别重要)。这些现象可以通过振幅的衰减(或者在最后一种情况下振幅的增益)和(或)曲线形状的变形而鉴别出来。通过使用极稀的样品可以避免这此困难。(有关这个题目进一步详细讨论可以参阅文献 1,3,33)。

在定向的或光散射系统中测量圆二色散时人为的因素常常被考虑。这些现象产生的原因以及由此可能产生的误差可以通过座标系统^[34]和光散射系统的处理而予以减小^[35,36]。

1.6.3. 补充

时间平均值 对于低光学活性而具有高吸收的样品,可以通过利用时间平均系统来改进普通仪器的灵敏性。一种平均瞬态计算机(CAT)一般用来改进这种系统,同时可以得到其敏感性增高因子 $10-12$ ^[37]。

低温 对于易变形的分子,通常在低温下(一定到 87 K, N_2 沸腾温度)进行,经过改进而适用于不同分光偏振计及二色仪的吸收池也已被描述^[4,38]。

1.6.4. 改进

傅里叶变换 傅里叶变换光谱就其发光度来说特别在 IR 区有一定的优越性。这个原理已被用于圆二色散中^[39]。在文献中,其基本概念和它的应用已被描述,但是有关它的性能并没有给出什么信息。

远紫外圆二色散 有些发色团 (OH , NH_2 等) 的检测范围是在一般可使用的二色仪的范围之外。大量的成功的方法已经获得。这些方法可以将波长范围伸展到 $\sim 1350 \text{ \AA}$ ^[40]。这个方法的基本原理类似于直接测量装置, 但是在这个光谱区域的光学部件是用透明的材料制成的。这些仪器明显的给出很好的性能, 然而主要的困难是在这样的波长区域选择一种适当的透明溶液。

1.7. 应 用

光学活性测定的不同应用分类如下:

- 手性结构的测定
- 溶剂效应
- 温度效应
- 手性介质诱导的光学活性
- 光谱分析

1.7.1. 结构测定

官能团位置的测定

CD和ORD可以在适当的情况下用来鉴定给定发色基团——特别是羰基官能团——在一个手性分子中的位置^[41]。然而这个应用并不是很重要的, 因为其它方法常常对于官能团的测定更为有力。

测定原子在手性分子中的位置

这是ORD和CD技术特别适用的最重要的应用。并且, 在一个大的溶剂变化过程中可以进行测定的特点增加了它们的应用。然而, 这种光谱的解释并不总是清楚的, 因此在解释时必须十分小心。

当理论规则存在时, 一个化合物立体结构的测定可以在预先不使用模型化合物的情况下进行。然而这样的规则并不是很多的。这样的规则常常是在许多限制条件下可以被使用, 并且它们仅仅对不同的现象予以定性的解释。例如, 对于最著名的八区律有越来越多的例外。因此, 在结构分析上直接利用一般的理论规则并不是可取的, 经验规则只是对于紧密相关类型的同族化合物确定其构型或直接与模型化合物比较来确定构型时才是有用的。

一个常用的模型化合物的选择一般要满足以下条件:

对映性: 两个结构成镜像关系的衍生物, 它们所给出的ORD或CD曲线是以波长轴为对映的。

邻近关系: 对发色基团通过另一基团诱导而产生的不对称性随着该诱导基团离发色团距离的增加而迅速减弱。因此两个相互不同的分子仅仅在离发色基团很远的距离处有类似的光学活性。其带的符号是相同的并且有类似的振幅。当结构上的差别接近于发色团时, 曲线的差别首先表现在振幅上, 然后表现在符号上。作为一种推论, 当一个分子含有两个相互分离而相互之间互不影响发色基团时, 其光谱是两种光化学活性的组合^[42]。

这样一种特性允许我们利用模型化合物来测定那些仅仅是已知的平面结构分子的构型。然而, 并不是总是很容易确定, 是否在模型化合物和被研究化合物之间的差异小到不影响其