

旋光譜*与有机化合物分子結構的关系

黃 鳴 龍

(中国科学院有机化学研究所)

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。这是利用一种仪器測定試体在紫外及可見光的範圍內各波長的旋光度,將这种各种波長的旋光度按波長列成图譜,便成为旋光譜。

旋光譜是以照光的波長($m\mu$)为横座标, 以比旋(Specific rotation) $\times 10^{-2}$ 为縱座标, 如下列各图所示。

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, 不过因仪器構成不能合格, 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。Carl Djerassi 可以說是首先有系統地研究甾体化合物的旋光譜的。他以甾体为研究对象是因为甾体化合物甚多, 結構(包括構型与構象)大都已经明悉, 并且它們的分子結構与其紫外綫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的情况有极大的帮助。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, 如果在不对称中樞的鄰近有色羣(Chromophore)如 $>C=O$ 及 $>C=C<$ 等等存在, 則这种色羣当然能影响分子的旋光性能, 并且使得在不同波長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質而形成。旋光譜上所表示的波長範圍是 $700-250 m\mu$ 。茲因限于篇幅, 只拟举若干实例約略說明旋光譜对于分子結構的关系, 以及其帮助研究分子結構的具体情况。

在說明各种具体实例之前, 須說明 Djerassi 及 Klyne (Proc. Chem. Soc., 55, 1957) 对于旋光譜所采用的各种特殊名称及各种用以表示曲綫情况的标记, 然后更先述及旋光譜应用範圍的概論。

物質的旋光曲綫可分为三种形式:

(一)平坦的曲綫(Plain Curves): 參看图 1 即知梗概。若干化合物因其分子中并不含色羣(例如酮基), 在光学上沒有活性吸收綫, 故其旋光曲綫是平坦的。例如 Deoxycholic acid, 即 $3\alpha:12\alpha$ -Dihydroxy

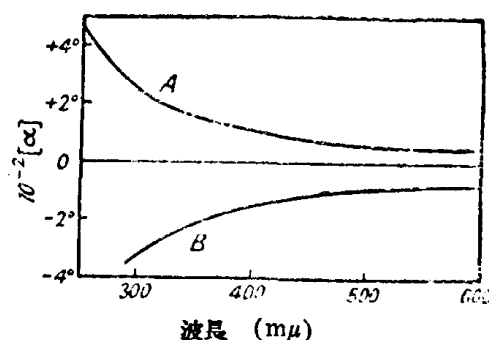
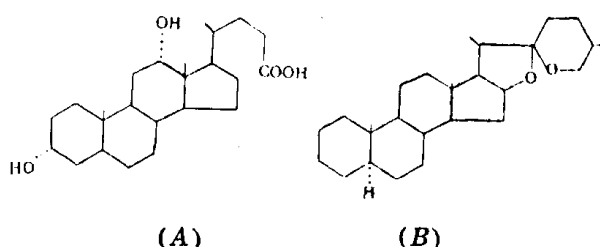


图 1

A 为 Deoxycholic acid(阳面)
B 为 $5\alpha:22\alpha$ -Spirostan(阴面)

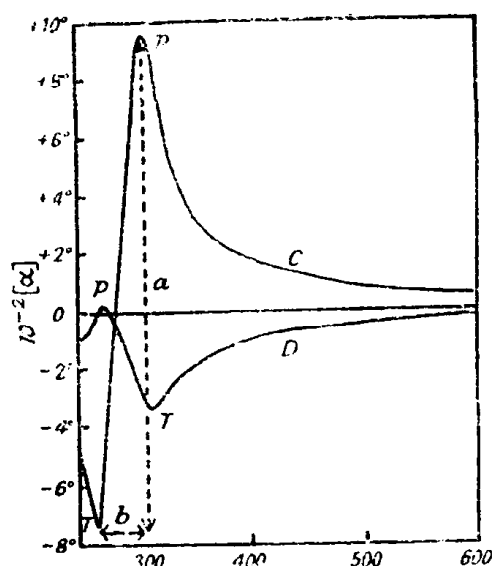


cholic acid(A) 及甾体皂素骨架 $5\alpha:22\alpha$ -Spirostan(B) 都是如此, 不过 A 的曲綫在阳面(Positive), B 的曲綫在阴面(Negative)。它們都无峯尖(Maxmium)及山凹(Minimum)(在本法中, 前者称之为 Peak, 后者称之为 Trough)。

(二)單純的 Cotton 效应曲綫(Single Cotton Effect Curve): 如分子中含有色羣, 則有異常的旋光曲綫, 即有峯尖(Peak)与山凹(Trough)。这种異常的曲綫称之为 Cotton 效应曲綫(Am. Chem. Physik, 1896, 8, 347)。如果曲綫只有一个峯尖和一个山凹, 則称之为單純的 Cotton 效应曲綫。图 2 上 C 的峯尖与其山凹的距离称为振幅(Amplitude, 簡写为 a), 峯尖与山凹之寬度为寬幅(Breadth, 簡写为 b)。

(三)复合 Cotton 效应曲綫: 如果化合物的旋光

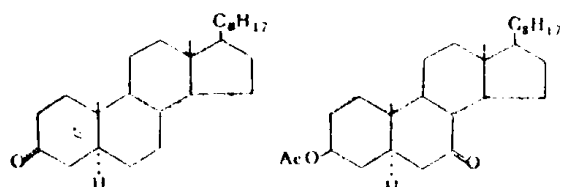
* 英文名为 "Optical Rotatory Dispersion" (簡写为 R. D.), 我簡譯之为旋光譜。



波長 (mμ)

图2 單純的 Cotton 效应曲綫

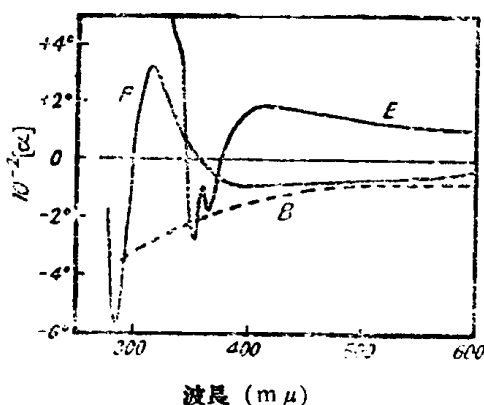
C 为 5α -Cholestan-3-one (阳面);
D 为 3β -Areotoxy- 5α -cholestan-7-one (阴面).
a (amplitude, 振幅, P 到 T 的距离).
b (breadth, 寬幅), P (Peak, 峰尖), T (Trough, 山凹).



(C)

(D)

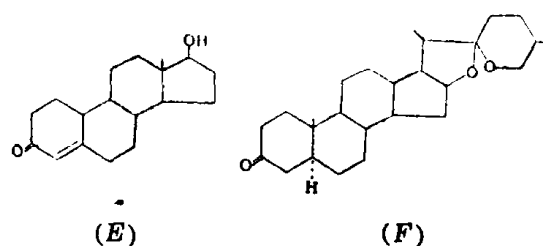
曲綫有多个峰尖及山凹如图3所示 (Testosterone 旋光曲綫), 称之为复合 Cotton 效应曲綫。



波長 (mμ)

3 其中 E 为复合 Cotton 效应曲綫
E 为 Testosterone (阳面), F 为 3 -Oxo- 5α :
 22α -spirosterane (峰尖在阳面, 但曲綫連接于阴面
曲綫上), B 为 5α : 22α -spirosterane (在阴面的
平坦曲綫)。

以上是說明三类曲綫的形成。現在更以上列三图
作例, 說明以数字及标记表示旋光曲綫的方法。图1
中 A 的旋光曲綫(在甲醇中測定), 可以用下列标记及



(E)

(F)

数字表示, 即 $[\alpha]_{700} + 35^\circ$ (图中縱座标上的数字是表
示百数); $[\alpha]_{589} + 50^\circ$; $[\alpha]_{250} + 474^\circ$ 。图2上 C 的旋
光曲綫可用下法表示 (这为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將 $[\alpha]$ 右下的波長
数字写在括弧內。而在 $[\alpha]$ 右上加上温度数字),
 $[\alpha]_{29-81}^{20}(700\text{m}\mu) + 37^\circ$; $(589) + 55^\circ$; $(307) + 959^\circ$;
 $(267) - 740$; $(245) - 362$ 。图3上 E 的旋光曲綫仍应
用美国人的标记法 [R. D. 在 dioxan 中 (C. 0.1)],
 $[\alpha]_{700} + 62$; $[\alpha]_{589} + 103$; $[\alpha]_{420-405} + 180^\circ$ (寬峰尖);
 $[\alpha]_{360} - 177$; $[\alpha]_{380} - 95$; $[\alpha]_{352} - 282^\circ$; $[\alpha]_{340-327}$
 $+ 390^\circ$; $[\alpha]_{325} + 1339^\circ$; $[\alpha]_{275} + 2935^\circ$ 。

以上說明若干旋光曲綫的命名以及标记情况。茲
再說明应用旋光譜推定有机物結構及構型的概要 (参
考 Carl Djerassi 在美国化学会第十七次有机化学論
文会上的报告及其在 J. A. C. S., 1958, 386, 4001
发表的論文)。

应用旋光曲綫測定方法, (1) 可以推定酮基在多
环系統化合物中的地位, (2) 分析鑑定若干有机物質
及測定化学反应进行的情况及速度, (3) 追究若干难
于測定的構象及立体的的变化, (4) 測定絕對構型。

(一) 酮基地位: 关于此类的研究工作, Djerassi
最初是在甾体范围以內进行的, 因为此种化合物的分
子中含有若干連接的不均等碳素, 酮的位置几都鄰近
不均等碳原子 (I), 因而各个地位酮基的旋光曲綫因
受不同的影响故易于鑑別其地位 [参考 Djerassi 等
工作, J. A. C. S., 77, 4350, 4359, 4363 (1955);
78, 440, 3163, 3761 (1956)], 茲举例說明如下。
Cholestan-2-one (II) 与 Cholestan-4-one (III) 虽
骨架、边鏈及結構完全相同, 但兩者之旋光曲綫則大
有差異 (参看图4)。(II) 現出 2-keto- 5α -steroid 的
特征, (III) 显出 4-keto- 5α -steroid 的特征。我們可
以說, 除本法以外別无其他物理方法可以看出如此显
著的區別。

从图5可以看出本法对于立体变化的灵敏程度。
IV 及 V 的區別仅在 A/B 环中 C₁₃ 上的構型, 而其
旋光曲綫竟有如此显著的區別。IV 的曲綫是 3-keto-
- 5α -steroid 的特征, V 的曲綫是 3-keto- 5β -steroid

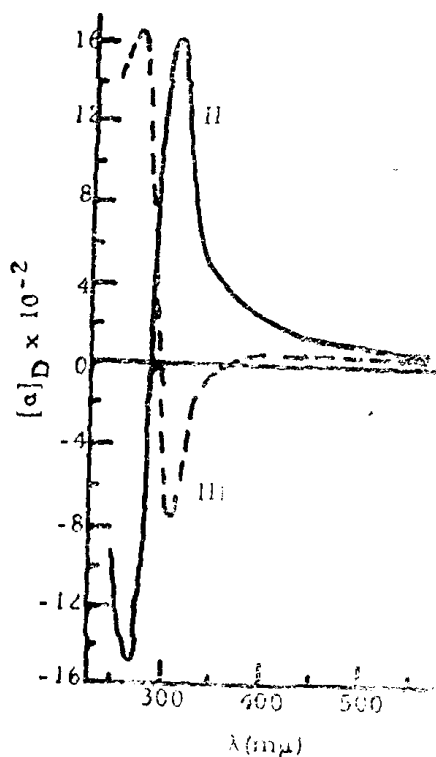
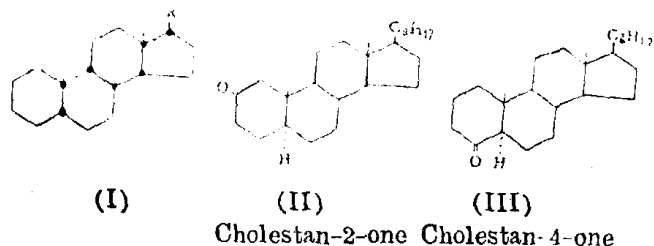


图 4

从 0—16 (阳面) 0—-16 (阴面)



的特征。

(二) 分析鉴定及反应动态: 本法在分析上的利用可举下例说明: 蒽类 VII 的比旋光度为 $[\alpha]_D -42^\circ$, 这种旋光度不大, 测定时当然需要相当大的浓度。而此物根据其旋光曲线的测定知其在 $290m\mu$ 左近的比旋光度为 $-18,400^\circ$, 以故用微量分析方法测定其旋光曲线, 只需微量检体 (远在 $1mg$ 以下) 即可准确地鉴定。

观下图 (图 6) 即可明悉本法能应用以追究反应的动态及速度。

图中 III 为 Cholestan-4-one, VI 为 Coprostan-4-one 的旋光曲线。VI 为顺式异构体, 极易因酸或碱变为逆式异构体 (III)。此种异构化的动态甚难借随时测定其在钠光下面的旋光度之变动而推定, 因两者的旋光度差数不过 17° 。但若利用旋光曲线测定方法如图 6 所示, 则极易随时观察其动态, 推定其速度, 因为 VI 及 III 的旋光曲线大有差别, 在光波 $300m\mu$ 左近两者的比旋光度相差在 1000° 以上。

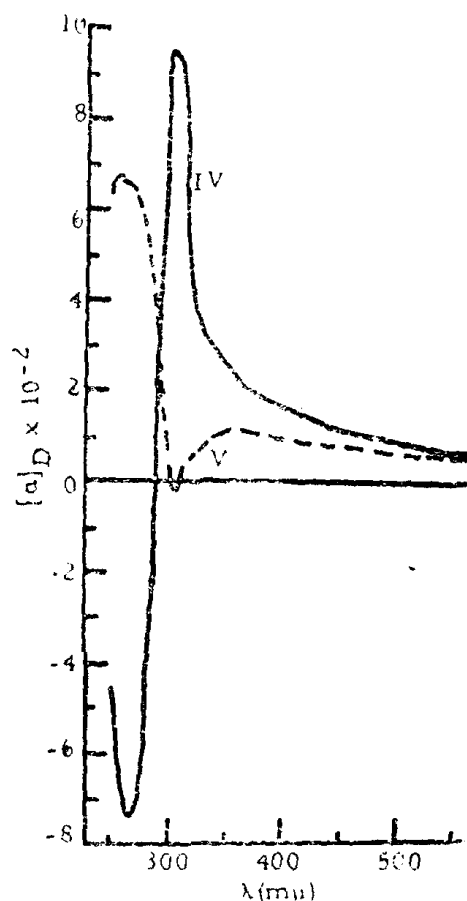
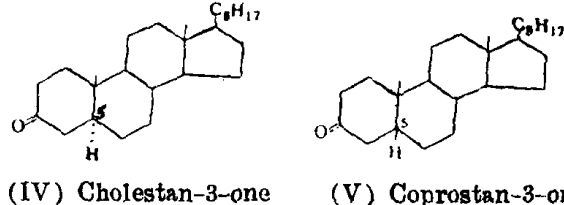


图 5



(三) 追究构象及立体上的变化: 这是本法极重要的一个用途。其实我们看上列第五、第六两图, 已可以看出旋光曲线因立体上微有变动即大为改变 [参看 J. Am. Chem. Soc., 78 6362, 6377 (1956)]。又如由

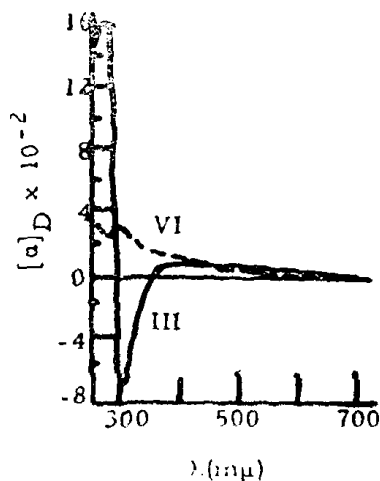
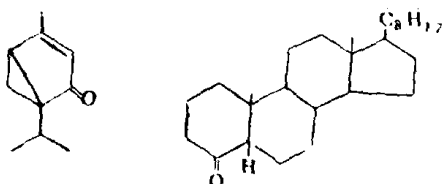
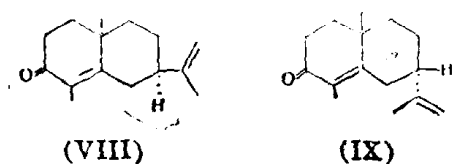


图 6



(VII) Umbellulone (VI) Coprostan-4-one

道年一类的萜类化合物 α -Cyperone (VIII) 及 *epi*- α -Cyperone (IX), 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, 但是它们的旋光曲线形态大不相同, VIII 的旋光曲线形态与 Δ^4 -3-keto 的甾体的旋光曲线谱极相近似。至若 *axial* 异构体 (IX), 即其 C_7 上的异丙烯基是直立的 (*axial*), 则与 8-iso-

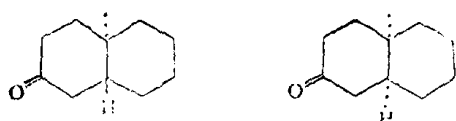


(VIII)

(IX)

Δ^4 -3-keto 甾体 (此种化合物的 B 或 C 环应成船形而存在), 具有相似的旋光曲线形态。因此我们可以假定 IX 中因送进一个 *axial* 置换基, 故使其 B 环局部或全部变为船形。

(四) 测定绝对构型: 根据 Djerassi 等的观察, 觉得甾体酮化合物的旋光曲线形态 (参看前图), 大体上可以说是代表相当的简单双环化合物的旋光曲线情况。例如, Cholestan-3-one (IV, 参看图 5) 的旋光曲线确与逆式 9-Methyl-3-decalone 的曲线甚相近似, 至若 Coprostan-3-one (V, 参看图 5) 则与顺式 9-Methyl-3-decalone 具有极相近似的旋光曲线。



逆式 9-methyl-3-decalone 顺式 9-methyl-3-decalone

因为甾体的绝对构型根据其其与 D-glyceraldehyde 的比较实验, 可以说已经证实, 所以欲测定一个非甾体的酮体的绝对构型可将其旋光曲线图与适应的甾体酮体的旋光曲线谱相比较, 则或可因此而达到目的。例如下图 (图 7) 中所示, 19-Nortestosterone (X) 的旋光曲线形态基本上与 Testosterone (XI) 的旋光曲线相同 (由此可见 A/B 环中直立的置换基对于旋光曲线无关重要)。酮体 XII 按其结构而论是 Abietic acid 一类的树脂酸化合物。我们可以将其构型写成与甾体 A/B 环相似的形式。然后再参看它的旋光曲线图 (图 7), 则可以看出它的旋光曲线形式与 19-Nortestosterone (X) 几完全相同。因此可以推定, 它的绝对构型应如

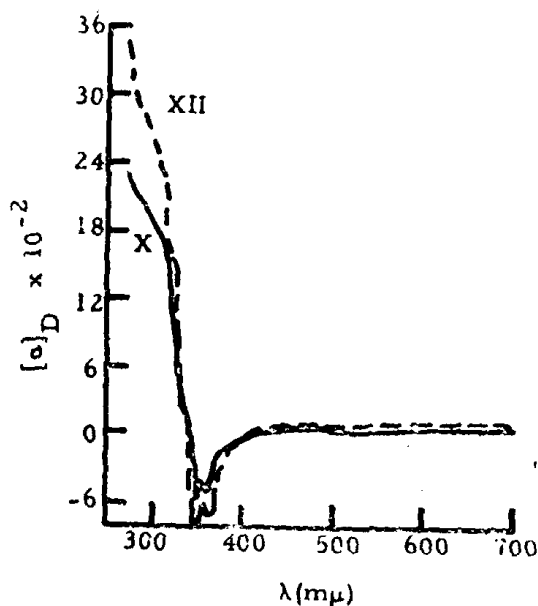
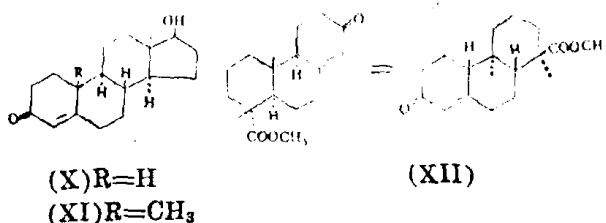


图 7



(X) R=H

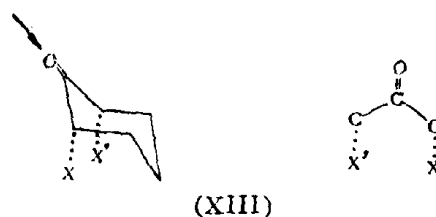
(XI) R=CH₃

(XII)

XII 所示。

下述实例是根据若干实验而做成的定论 [参看 J. Am. Chem. Soc., 79 (1957)], 即如在环己酮的酮基的 α 位置送入一个在 equatorial 位置的氯或溴原子, 则基本上并不影响母体的旋光曲线的特征。由此可以推定, 分子中酮基色羰 ($C=O$) 仍呈其主要作用。与此相反者, 即在酮基的 α 位置送入一个 *axial*

卤素原子, 则见其发生一定的作用, 即 $\begin{matrix} O & X \\ || & | \\ C & -C- \end{matrix}$ 作为一个特别的色羰而管制旋光曲线形式。经过很多的试验实例, 我们可以得出下述规律, 根据这种规律我们可以因察看物质的旋光曲线形态而推定其某部的绝对构型。从另一方面说, 如果一个物质之某部族的绝对构型已知, 则根据下述规律可以正确地预料此种部族引起旋光曲线的形态。下式 (XIII) 是将环己酮酮基化合物写成椅形, 并且将酮基放在椅背的头顶上。

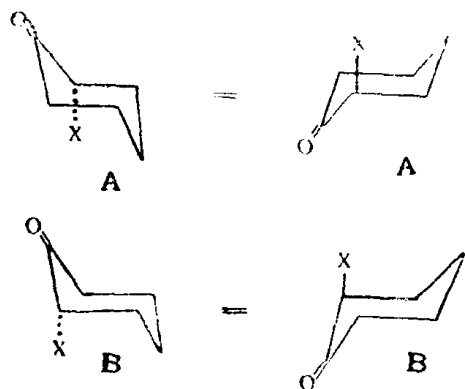


(XIII)

如果按照箭头所表示的方向面对着酮基观察其卤素的

結合鍵，則看見在 axial 位置的鹵素在酮族的左邊 ($X' = \text{Cl}$ 或 Br) 或在右側 ($X = \text{Cl}$ 或 Br)。如果鹵素原子在左邊 (X')，則此物的旋光曲線必然在陰面 (即在 Negative-面)；如果鹵素原子在右邊 (X)，則此物一定會產生一個旋光曲線在陽面 (即 Positive)。換言之，如果我們測定一個 α -鹵素酮體的旋光曲線是在陽面，則其絕對構型定是 B 而非 A ，如果旋光曲線在陰面，則當然正相反，即其絕對構型是 A 而非 B 。

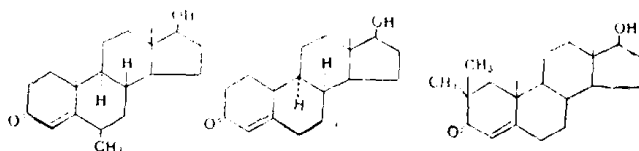
此外，對於應用旋光曲線測驗幫助推定結構及構型或構象，尚須補充幾句說明，這就是 Djerassi 等最近發表的結果 [參看 J. Am. Chem. Soc., **80**, 4001 (1958)]。他們根據了很多的實驗，發現多環酮基化



合物往往因其分子中不均等中樞的變動而改變其旋光曲線特征，尤其是在酮基的一定地位送入烷基及雙鍵，則母體的旋光曲線受到一定的極其顯著的影响，

這種影响往往是由于歪曲了構象而發生。Djerassi 等曾以若干屬於山道年及 butyrospermol 以及甾體系統的化合物作為實例，證明這種甲基及雙鍵影响旋光曲線的觀察，可以作為根據來推定物質立體的情況。茲僅舉一例簡單地說明如下：

Testosterone 在 C_6 位置上加入一個 equatorial 甲基，變為 6α -Methyl testosterone，但并不因此而變更其旋光曲線的基本形態。反之，如在 C_6 上加入一個 axial 甲基，變為 6β -Methyl testosterone，則其旋光曲線大為變更，並且其形態與 6β -Methyl testosterone，



8-Isotestosterone, 2,2-Dimethyl testosterone 相似。

因為 8-Isotestosterone 已知其 B 環是船形，故可推定 6β -Methyl testosterone 或系因其 axial 甲基與 C_{10} 上 axial 甲基及 C_8 上 axial 原子發生地位上的影响，致使 B 環亦多少地向船形變動，因而大為變更其母體的旋光曲線形態。2,2-Dimethyl testosterone 雖有一個 axial 甲基存在，但其旋光曲線形態與 Testosterone 無大差異，因此更可推定 6β -Methyl testosterone 變更其母體旋光曲線形態并非是單因 axial 甲基存在之故，而實是因地位上的關係變更構象所致。

褐鉭鈧礦及其在礦物學和工業上的意義

郭承基

(中國科學院地質研究所)

根據我國某些地區的研究，對於褐鉭鈧礦等鉭族稀土、鈾及鈾的鉭鉭酸鹽礦物，獲得了一些新的認識。在這些新的認識中，特別應該指出以下幾點：

(1) 在未受後期交代作用的花崗岩中，褐鉭鈧礦等礦物可以富集成規模巨大的礦床。這是一種新的早期岩漿礦床類型，褐鉭鈧礦的分布與富集，在同一地區與一定時代的花崗岩及一定的岩相帶有關。

(2) 褐鉭鈧礦等鉭鉭酸鹽礦物不僅可以作為鉭族稀土元素的資源進行小規模開采，而且可以作為鈾、鉭、鈾及鈾及稀土類元素綜合利用的對象進行大規模的開采。從這種意義上來說，褐鉭鈧礦應該為一種新礦種。同時與褐鉭鈧礦共生或伴生的獨居石、鉍英

石、鉍鐵礦及錳石等礦物也具有一定的工業價值。

(3) 產於早期岩漿礦床中的褐鉭鈧礦在物理性質 (如晶形及晶体大小等) 及化學組成上都具有一定的特征。充分利用這些特征將有助於花崗岩的對比、岩相帶的劃分、區域地球化學以及褐鉭鈧礦來源 (假如最初在砂礦中發現的話) 的研究。

基於以上一些新情況的發現，今後對於褐鉭鈧礦這一類礦物有充分予以注意的必要。現在將關於褐鉭鈧礦的一般性問題，簡單地介紹於下，以供進一步研究時的參考。

一、產狀：褐鉭鈧礦最初於 1806 年在格陵蘭發現，以後相繼在挪威、蘇聯、瑞典、芬蘭、錫蘭、日