

ДИСПЕРСИЯ ОПТИЧЕСКОГО ВРАЩЕНИЯ *

В. Клайн

ОГЛАВЛЕНИЕ

Аппаратура	386
Типы кривых дисперсии	387
Классификация	387
Единицы	388
Формулы и условные обозначения	388
Практическое применение	388
Циклогексаноны: новый общий подход	393
Белки и другие высокомолекулярные соединения; неорганические соединения	395

Дисперсией оптического вращения называется изменение величины оптического вращения вещества или раствора с изменением длины волны падающего луча. Целью настоящего обзора является обсуждение вопросов, связанных с применением метода дисперсии оптического вращения к решению химических проблем; теоретические вопросы в данной статье не рассматриваются.

Метод оптической дисперсии получил широкое применение сравнительно недавно. Стремительное развитие этого метода стало возможным лишь после появления доступного фотоэлектрического спектрополяриметра, позволяющего быстро строить кривые дисперсии. Можно надеяться, что совершенствование автоматически записывающих поляриметров обеспечит еще более быстрый прогресс в будущем. Современный уровень знаний по дисперсии оптического вращения довольно полно отражен в вышедшей недавно книге крупнейшего специалиста в этой области Джерасси¹. Существует и ряд других обзоров, которые более детально обсуждают круг проблем, связанных с оптической дисперсией^{2, 3, 4}.

Естественно, что измерение дисперсии оптического вращения имеет смысл лишь для асимметрических соединений, поэтому оно используется только в тех областях органической химии (и биохимии), которые имеют дело с природными соединениями — так как большинство из них являются асимметрическими — и с синтетическими соединениями, обладающими биологической активностью (лекарственные вещества, инсектициды, стимуляторы роста растений и т. д.). Важность этого метода для органической химии и биохимии не должна, однако, заслонять от нас его значения при решении проблем механизмов реакций и изучения неорганических соединений, построенных асимметрически, особенно координационных комплексов.

Большинство данных, приведенных в этом обзоре, относится к органическим соединениям небольшого молекулярного веса — до 1000. В конце статьи приведены также некоторые сведения о высокомолекулярных и неорганических соединениях.

* Journal of the Royal Institute of Chemistry, 1960, 50. Перевод с англ. А. А. Крюшкова под ред. Ю. А. Овчинникова.

АППАРАТУРА

Спектрополяриметр состоит из следующих частей: *a* — источник света, *b* — монохроматор, *c* — поляризатор, *d* — кювета для исследуемого вещества, *e* — анализатор, *f* — приспособление для прямого или косвенного измерения вращения плоскости поляризации, *g* — (желательно) — прибор для автоматической записи изменения оптического вращения в зависимости от длины волны.

Наибольший интерес представляют приспособления для измерения оптического вращения; последующее их описание будет весьма кратким, так как конструкции этих приборов еще несовершенны и находятся в стадии разработки. Упомянутые приспособления подразделяются на три класса.

1. *Механическое перемещение одного из оптических компонентов.* В первом и наиболее простом приборе конструкции Рудольфа⁵ (Н. Дж. Колдуэлл) анализатор при измерении вращения регулируется ручным способом так же, как и в обычном классическом поляриметре. Затем по точкам следует вычертить кривую; на это требуется полчаса или час, в зависимости от числа точек.

Два известных автоматически записывающих поляриметра работают по принципу, сходному с описанным выше. В спектрополяриметре Рудольфа⁶ оптическое вращение образца компенсируется вращением поляризатора и при этом автоматически записывается кривая зависимости угла поворота поляризатора от длины волны. В приборе Уинкам (который основан на конструкции Глаксо, см. ниже) тот же эффект достигается вращением одной из призм Волластона.

2. *Компенсация вращения образца эффектом Фарадея.* В некоторых типах поляриметров оптическое вращение образца компенсируется равным по величине и противоположным по знаку вращением, осуществляемым при помощи электромагнитного поля в ячейке Фарадея. Сила тока, необходимая для уравнивающего поворота, определенным образом связана с углом вращения (Гильхэм⁷, Гейтс⁸, Гроссиан и др.⁹ (Рассел); а также приборы Кэри и Цейсса, находящиеся в производстве).

Компенсация при помощи ячейки Фарадея используется и в спектрополяриметре, совершенствуемом в Национальной физической лаборатории в Теддингтоне. Сам прибор, однако, построен по новому принципу: в нем имеются две кристаллические кварцевые призмы, каждая из которых служит для двух целей, являясь одновременно дисперсионной призмой и поляризатором или анализатором.

3. *Принцип симметрического угла. Разница в интенсивности двух лучей, поляризованных в различных плоскостях.* Если два луча, поляризованные в различных плоскостях, (углы по отношению к нулевой плоскости равны $\pm\theta$) пропускаются через оптически неактивное вещество и затем через анализатор, то их интенсивности будут равны. Если вместо неактивного вещества взять оптически деятельное, то плоскости колебания лучей, прошедших через него, будут составлять угол $(+\theta+\alpha)$ и $(+\theta-\alpha)$ по отношению к нулевой плоскости; при пропускании этих лучей через анализатор, расположенный в нулевой плоскости, их интенсивности становятся различными, причем отношение интенсивностей будет связано с оптическим вращением образца (α). Проблема измерения, таким образом, сводится к измерению отношения силы двух токов (когда два луча падают на фотоэлемент). На этом принципе основано несколько новых поляриметров, в которых два луча разделяются «во времени» (при последовательном пропускании через образец $+\theta$ и $-\theta$ лучей) или «в пространстве» (при пропускании двух лучей через два идентичных образца). Примерами первого типа являются

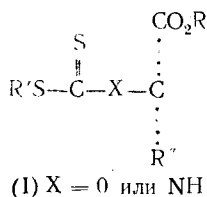
ся приборы Гюнтарда¹⁰ (Цюрих), Фордайса, Паркера и Грина¹¹ (Глаксо); второго типа — Перкина — Эльмера¹² и Вольдбая¹³.

Так как широко используется лишь поляриметр Рудольфа, целесообразно привести некоторые характеристики этого прибора: диапазон измерений — от 700 до 270 $m\mu$ (или иногда до 250 $m\mu$); кюветы для образцов (или микрокюветы) — длина 1 $дм$, объем 2 $мл$, могут быть использованы также большие кюветы до 4 $дм$; точность наблюдений $\sim 0,002^\circ$; концентрация растворов может быть 1 $мг/мл$ или меньше; точность молекулярного вращения (для соединения с молекулярным весом 400, в кювете длиной 1 $дм$, 1 $мг/мл$) около $\pm 10^\circ$.

ТИПЫ КРИВЫХ ДИСПЕРСИИ

Общие принципы, связывающие дисперсию оптического вращения и химическую структуру, известны уже давно (обзор классических работ см. ^{14, 15}). Для большинства соединений, которые не поглощают свет в пределах измеряемых длин волн, величина вращения равномерно увеличивается с уменьшением длины волны. Для соединений, которые поглощают в изучаемой области, кривые являются значительно более сложными и часто имеют один или несколько максимумов и минимумов вблизи полос поглощения.

Измерять оптическое вращение вещества прямо по полосам поглощения можно лишь в том случае, если полоса поглощения лежит в доступной части спектра и если коэффициент экстинкции низок. До настоящего времени наиболее подходящей поглощающей группой, выполняющей это требование, была карбонильная группа. Соединения, содержащие кетонную или альдегидную карбонильные группы рядом с асимметрическим атомом (но не кислоты, сложные эфиры или лактоны), имеют кривые вращательной дисперсии с резко выраженными максимумами и минимумами. Другие типы соединений, такие, как нитросоединения (RNO_2), нитрозосоединения (RNO) и тиокарбонильные производные¹⁶ α -амино- и α -оксикислот (1) используются реже.



КЛАССИФИКАЦИЯ¹⁷

Простые кривые. Этот тип кривых не имеет максимумов и минимумов в пределах изучаемых длин волн или имеет лишь широкий максимум или минимум, не связанный с полосой поглощения (см. рис. 1). Такие кривые называются положительными или отрицательными, в зависимости от того, становится ли вращение более положительным или более отрицательным с уменьшением длины волны.

Кривые Коттон-эффекта. Эти кривые имеют один или несколько максимумов или минимумов в пределах длин волн, соответствующих полосе поглощения. Геометрические минимумы и максимумы, соответствующие полосе поглощения, называются «пиками» и «впадинами» (например, точки P и T на рис. 2).

Кривые называются положительными или отрицательными в зависимости от того, имеют ли они пик или впадину при переходе от ко-

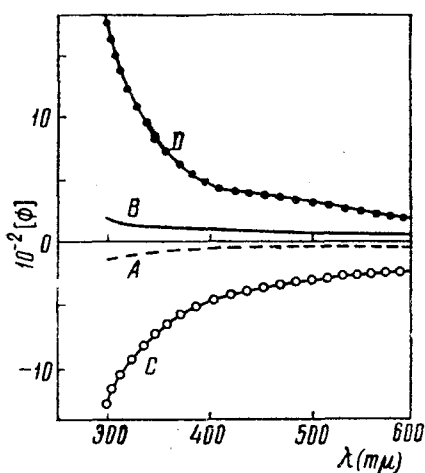


Рис. 1. Простые кривые. Измерения проводились в метанольном растворе. А — 5α-андростан-17α-ол; В — 5α-андростан-17β-ол; С — бензоат 5α-андростан-17α-ола; D — бензоат 5α-андростан-17β-ола.

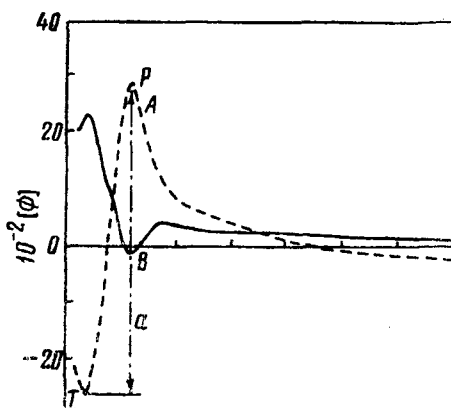


Рис. 2. Насыщенные кетоны; кривые Коттон-эффекта, показывающие различия в стереохимии (растворитель — метанол). А — 5α-холестан-3-он; В — 5β-холестан-3-он.

ротких к более длинным волнам. На рис. 2 кривая А является положительной, В — отрицательной.

Алгебраическая разность между величинами вращения для пика и впадины кривых Коттон-эффекта называется амплитудой (обозначается символом a ; см. рис. 2; в таблицах обычно выражается в $10^{-2}a$).

ЕДИНИЦЫ

Удельное вращение $[\alpha]$ равно: $[\alpha] = \frac{100\alpha}{lc}$, где α — наблюдаемое вращение; l — длина образца (в dm); c — концентрация раствора (в $г$ на 100 $мл$).

Для того чтобы легко можно было производить количественные сравнения кривых дисперсии вращения родственных соединений, а также их сложение и вычитание, все кривые следует выражать в единицах молекулярного вращения $[\Phi]$, определяемых как:

$$[\Phi] = [\alpha] \times MB/100$$

Символ $[\Phi]$ предпочтительнее, чем используемый также символ $[M]$.

ФОРМУЛЫ И УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

Все формулы предполагают известную абсолютную конфигурацию. Ациклические и циклические соединения выражаются соответственно формулами Фишера и формулами, принятыми в стероидном ряду, которые, как теперь известно, отражают абсолютную конфигурацию. Связи, расположенные выше или ниже плоскости бумаги, изображены соответственно жирными или пунктирными линиями.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ

Использование в количественном анализе. Очевидно, что для целей количественного анализа можно использовать любое свойство, которое прямо пропорционально концентрации данного вещества X в рас-

творе. Так как в области полос поглощения молекулярное вращение многих соединений может быть почти в 100 раз больше, чем в области линии D натрия, то при длинах волн, соответствующих «пикам» или «впадинам», точность измерения оптического вращения может быть значительно повышена. Без сомнения, этот метод может применяться для анализа смесей, состоящих более чем из двух компонентов, путем измерения оптического вращения при нескольких определенных длинах волн (ср. спектры поглощения).

Другое аналитическое приложение метода дисперсии, предложенное Джерасси¹, предназначается для изучения кинетики некоторых реакций, например, эпимеризации.

Интересное прикладное использование спектрополяриметра состоит в «открытии» оптической активности некоторых соединений, которые в области линии D натрия имеют незначительное вращение, но показывают большую активность в области более коротких волн (например, продукт разложения витамина группы B_{12} ¹⁷).

Обнаружение функциональных групп. Метод вращательной дисперсии может быть использован, очевидно, как способ для обнаружения карбонильной группы (даже если последняя химически инертна). В большинстве случаев этот метод служит лишь для подтверждения результатов ИК-спектров, но в ряде особых случаев вопрос может быть решен лишь при помощи кривых дисперсии. Например, карбонильная группа цикlopentanонов и ацетоксигруппа поглощают почти при одной и той же частоте ($\sim 1740 \text{ см}^{-1}$). В соединениях, содержащих и ацетоксигруппу, и инертную карбонильную группу цикlopentanона, кривые дисперсии могут быть единственным простым способом открытия последней.

Определение положения функциональных групп (карбонильных групп). В ряду соединений, имеющих известные адекватные кривые, на основе кривой вращательной дисперсии нового соединения могут быть получены данные, недоступные никаким другим физическим методам. Так, среди стероидных кетонов (формула II) почти каждое положение кетогруппы имеет характерный вид «волны», как это показано на рис. 2 и 3 и табл. 1.

Хорошим примером является стероидный сапогенин, метабенин, который, как показал Такеда и др.¹⁹, представляет собой 2,3,х-триоксисоединение (III).

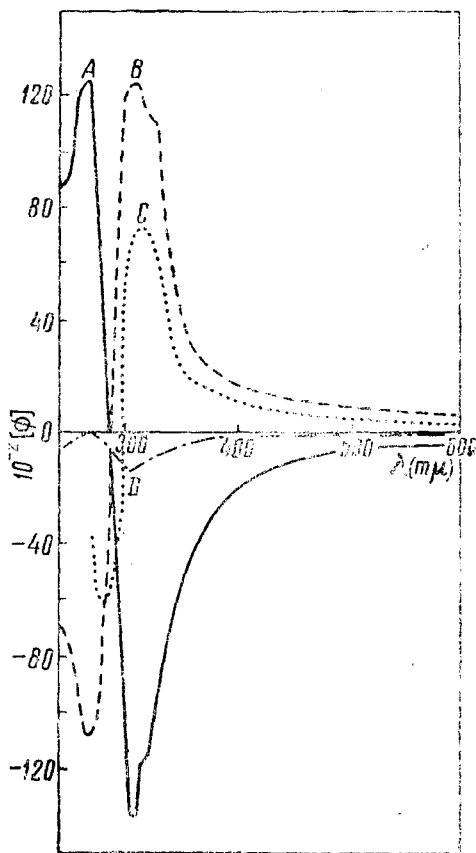
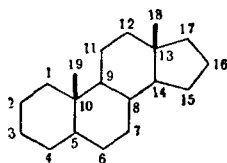


Рис. 3. Насыщенные кетоны (во всех случаях, где растворитель не указан, измерения проводились в метаноле); кривые Коттон-эффекта, иллюстрирующие (а) поведение энантиомерных соединений; А — 3β-окси-5α-андростан-16-он; В — 2-оксо-5α-А-норхолестан; (в) разность в амплитудах, зависящую от положения кетогруппы; С — 5α-андростан-17-он (в диоксане); D — 3β-ацетокси-5α-холестан-7-он⁴.



(II) Нумерация стероидов

Триол превращался в производное (2,3-диацетокси- α -кетон; IV), содержащее лишь одну карбонильную группу в «неизвестном» положении α . Кривая вращательной дисперсии² последнего соединения сходна с известной кривой 7-оксо-5 β (или A,B-*цис*)-стероидов и отличается от всех других; отсюда можно сделать вывод, что неизвестная группа находится в положении 7 и исследуемое соединение имеет

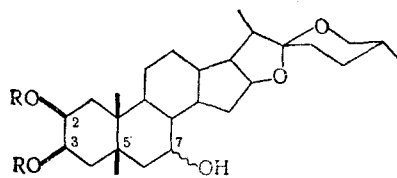
ТАБЛИЦА 1

Кривые дисперсии вращения насыщенных стероидных кетонов¹. Растворитель—метанол. Амплитуды выражены в 10^{-2} А

Положение кетогруппы	Знак и амплитуда Коттон-эффекта	
	5 α -ряд	5 β -ряд
1	аномально*	—136
2	+121	
3	+65	—27
4	—94	+3
6	—76	—77
7	—16	+29
11		+12
12		+10
15		+146
16		—279
17		+140
20		+178

* Неявный Коттон-эффект

β -конфигурацию водородного атома при C-5; эти выводы впоследствии были подтверждены химическими методами.



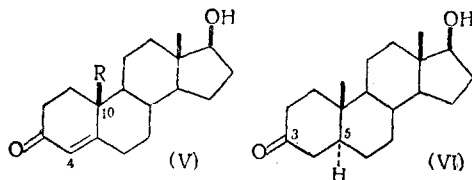
(III) (R=H)

(IV) (R=Ac, и=O у C-7)

Относительные конфигурации

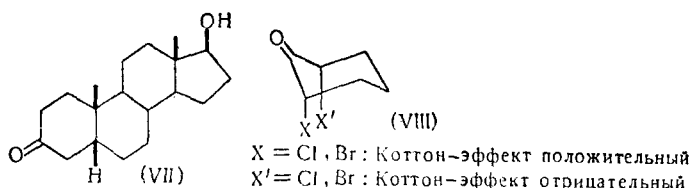
Сравнение кривых дисперсии вращения дает ценные результаты при решении вопросов относительной стереохимии двух или более асимметричных центров в молекуле. Можно привести ряд примеров такого типа.

Аналоги стероидов, в которых ангулярная метильная группа при C-10 замещена на атом водорода (19-норстероиды; V, где R=H) представляют большую ценность как синтетические фармакологические средства. Большое сходство кривых вращательной дисперсии природного мужского полового гормона тестостерона (V, где R=Me) и его 19-нор аналога (V, где R=H) указывает²⁰, что конфигурация заместителя при C-10 (метил или водород) должна быть одинаковой в обоих случаях.



Восстановление соединений типа V может дать соответственно 5 α -(A, B-*транс*) или 5 β -(A, B-*цис*)-соединения (VI и VII). В ряду природ-

ных стероидов (VI, VII, где $R=Me$) два соединения имеют кривые Коттон-эффекта с различными знаками (VI — положительный, VII — отрицательный, ср. рис. 4).



Тот факт, что преобладающий изомер образующийся при восстановлении 19-норстероидов ($R=H$), имеет положительную кривую²¹, показывает, что этот изомер должен быть 5 α -19-нор соединением (VI, где $R=H$).

Соединения, содержащие α -галоидкетонную группировку (например, —COCHBr—), имеют очень характерные кривые дисперсии, которые особенно ценны в ряду циклогексана^{22, 23}. Если атом галоида, находящийся в α -положении, является экваториальным, кривая напоминает кривую исходного кетона, если же галоид обладает аксиальной конфигурацией, кривая дисперсии имеет значительно большую амплитуду, а знак кривой определяется правилом, указанным при формуле (VIII).

Это правило может быть иллюстрировано на примере бромкетона (IX): последний получается из соответствующего небромированного кетона, причем атом брома может быть у C-5 и C-7 и может иметь экваториальную (β) или аксиальную (α) конфигурацию. Большая амплитуда кривой дисперсии²⁴ показывает, что атом брома занимает аксиальное положение; отрицательный же знак ее показывает, что атом галоида занимает положение 5 α , но не 7 α .

Абсолютная конфигурация. Общие принципы. Для установления абсолютной конфигурации ранее широко использовалась разность молекулярного вращения (обычно обозначаемая ΔM_D)²⁵. В настоящее время значительно более чувствительным методом является сравнение кривых вращательной дисперсии. Даже в случае простых кривых метод дисперсии имеет большие преимущества благодаря сравнению множества значений молекулярных вращений, причем важно также общее направление кривой. Когда имеет место Коттон-эффект, характерный вид кривой, делает этот метод еще более чувствительным. Взаимодействие вицинальных заместителей и конформационные эффекты, конечно, требуют в этом случае большего внимания, чем в случае исследования оптического вращения при одной длине волны.

Простые кривые. Укажем на один пример. Гринштейн и его группа, занимающиеся изучением аминокислот^{26, 27}, рассчитали вклады от-

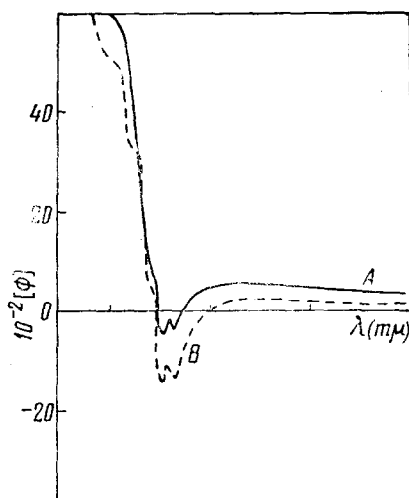
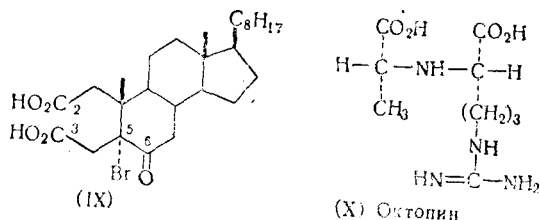


Рис. 4. Сложные кривые Коттон-эффекта (для иллюстрации стереохимической аналогии). А — тестостерон; В — 19-нортестостерон (растворитель — диоксан)¹.

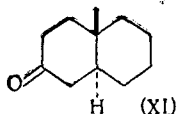
дельных центров молекулы в кривые дисперсии изомерных октопинов. Таким путем они показали, что природный изомер состоит из остатков *D*-аланина и *L*-аргинина (X).



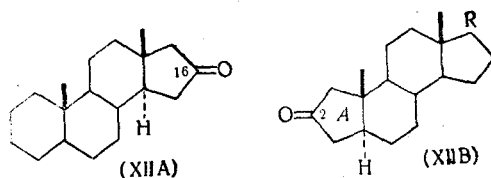
Кетоны. Джерасси исследовал большое число бициклических кетонов, являющихся аналогами стероидов и имеющими известную абсолютную конфигурацию (например, XI), и показал, что каждый такой кетон имеет кривую Коттон-эффекта того же знака, что и его стероидный аналог. Эти результаты привели к заключению²¹, что «типичные особенности кривых дисперсии алициклических монокетонов являются, в общем, отражением лишь непосредственного структурного и стереохимического окружения данной карбонильной группы». Джерасси также расширил общий метод разности молекулярного вращения^{28, 29}, показав, что:

«(a) В полициклических соединениях крайние циклы, принадлежащие к одному и тому же типу, вносят в кривую вращательной дисперсии вклады, которые в известной степени не зависят от природы оставшейся части молекулы.

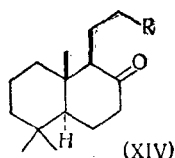
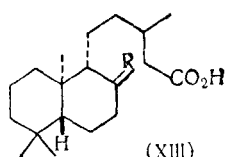
(b) Каждый из крайних циклов может существовать в двух энантиомерных формах, которые вносят в дисперсию вращения вклады противоположных знаков».



Превосходной иллюстрацией второго принципа являются 16-оксо- и Δ -нор-2-оксо-стероиды (XIIA, XIIВ), имеющие кривые дисперсии, каждая из которых (рис. 3) является почти точным зеркальным отражением другой.



Наиболее ярким примером приложения этого правила служит один из дитерпенов, эперуиновая кислота³⁰. Эта кислота подчиняется общим структурным принципам дитерпенов, тритерпенов и стероидов, однако вместе с тем она была первым соединением, имеющим «аномальную» конфигурацию при C-10 (стероидная нумерация), показанную в формуле (XIIIA).



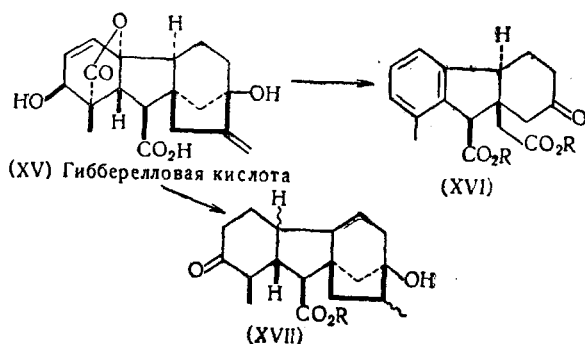
A $R=CH_2$; эпериуиновая кислота; B, $(R=O)$

(A, $R=CHMe \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ кетон из лабданолевой кислоты; B, $R=CO_2H$; кетон из манеола)

Были измерены кривые дисперсии³¹ весьма сходных кетонов, полученных из эпериуиновой кислоты, с одной стороны (XIIIВ), и из лабданолевой кислоты^{32, 33} и манеола (XIVА,В), — с другой. Соединение (XIIIВ) имеет положительную кривую Коттон-эффекта, в то время как (XIVА) и (XIVВ) (абсолютная конфигурация последнего известна) имеют отрицательные кривые. Эти результаты ясно показали, что эпериуиновая кислота имеет «аномальную» конфигурацию при C-10.

Измерения вращательной дисперсии использовались для определения (точно или приближенно) «аномальной» и «антиподной» стереохимии и у ряда других терпенов.

Данные по вращательной дисперсии использовались в нескольких различных направлениях при установлении стереохимии одного из стимуляторов роста растений, гибберелловой кислоты (XV). Эти работы были выполнены двумя независимыми группами исследователей (Гров, Сторк и их сотрудники^{34, 35}).



Кетоны, полученные при раскрытии кольца D (например, XVI), имеют положительные кривые Коттон-эффекта, показывающие в сравнении с более простыми аналогами или по правилу октанта (см. ниже), что сочленение колец B : C обладает указанной абсолютной конфигурацией.

Раскрытие лактонного цикла и видоизменение кольца A приводит к кетону (XVII), который имеет отрицательную кривую Коттон-эффекта; это согласуется с $10a\beta, 4a\alpha$ - или, более вероятно, с $10a\beta, 4a\beta$ -конфигурацией. Другие химические и физические доказательства (включая изучение спектра ядерного магнитного резонанса) привели к установлению полной стереохимии, показанной в формуле (XV).

ЦИКЛОГЕКСАНОНЫ: НОВЫЙ ОБЩИЙ ПОДХОД

Недавние теоретические исследования³⁶ позволили связать оптическую активность поглощающего соединения с взаимодействием между поглощающей функцией и связанными с ней атомами и группами. В более или менее жесткой циклогексаноновой системе геометрия моле-

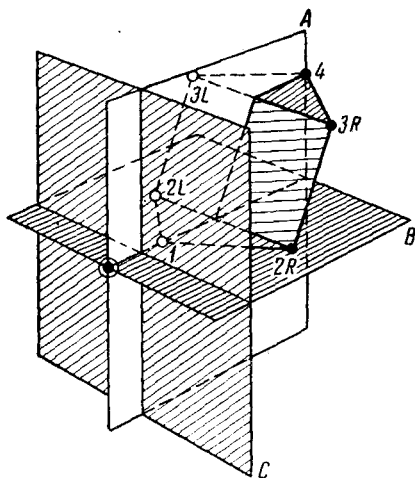
кулы твердо установлена и качественное приложение этих теоретических исследований не представляет больших затруднений³⁷.

Циклогексанон может быть представлен пространственной формулой (XVIII). Эта формула разделяется на восемь октантов тремя плоскостями, а именно: *A* — вертикальной плоскостью, проходящей через *O*, *C*-1 и *C*-4; *B* — горизонтальной плоскостью, проходящей через *C*-1, *C*-2*R* и *C*-2*L* (экваториальные заместители, связанные с *C*-2*R* и *C*-2*L* лежат почти в той же плоскости); и *C* — вертикальной плоскостью, проходящей через середину карбонильной связи и перпендикулярной к *A*. Проекция кольца и его заместителей на вертикальную плоскость, расположенную справа от *C*-4 в (XVIII), может быть представлена формулой (XIX).

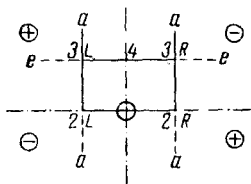
Правило октанта. В простых производных циклогексанона все связанные с кольцом заместители лежат внутри четырех октантов, расположенных в формуле (XVIII) дальше от наблюдателя, т. е. за вертикальной плоскостью *C*.

В этом случае для парциальных вращений циклогексанона правило октанта формулируется следующим образом: 1) заместители, лежащие в дальнем нижнем правом и дальнем верхнем левом октантах, вносят положительный вклад в Коттон-эффект; 2) заместители, лежащие в дальнем нижнем левом и дальнем верхнем правом октантах, вносят отрицательный вклад в Коттон-эффект; 3) заместители, лежащие в любой из плоскостей, разделяющих октанты, не вносят никакого вклада в Коттон-эффект.

Группа 1 включает *R* 2*a*, *L* 3*a*, *L* 3*e*; группа 2 включает *L* 2*a*, *R* 3*a*, *R* 3*e*; группа 3 включает *R* 2*e*, *L* 2*e*, 4*a*, 4*e*; (*a* и *e* обозначает аксиальные и экваториальные заместители).



(XVIII) Правило октанта

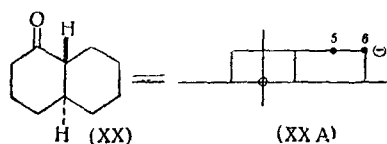


(XIX) Проекция октантов

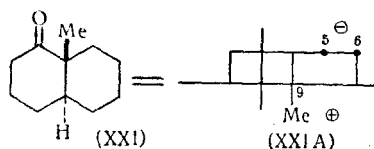
Следует отметить, что все эти выкладки основаны на упрощенной геометрии циклогексанонного кольца и поэтому в них не учитываются многие тонкие детали структуры.

Правило октанта было проверено^{1, 3, 37} на большом числе кетонов, изученных Джерасси и его сотрудниками. За немногими исключениями, выводы, сделанные на основе этого правила для соединений, молекулы которых построены из простых циклогексаноновых колец, согласуются с экспериментальными результатами — как по знаку, так, в большинстве случаев, и по величине Коттон-эффекта. До сих пор не выяснено, приложимо ли это правило к мостиковым кетонам и циклопентанонам.

Важность правила октантов может быть показана на примере двух *транс*-1-декалонов (XX) и (XXI), отличающихся друг от друга лишь наличием или отсутствием ангулярной метильной группы при С-9.



Соединение (XX), не содержащее метильной группы, дает отрицательный Коттон-эффект³⁸, как и следует из его октантной диаграммы, согласно которой значительный вклад в Коттон-эффект вносят лишь атомы С-5 и С-6. Так как оба указанных углеродных атома лежат в верхнем правом октанте, то их доля в суммарном Коттон-эффекте будет отрицательной. Амплитуда равна приблизительно 15 отрицательным единицам.



В метильном аналоге (XXI) большой вклад в Коттон-эффект вносит метильная группа, расположенная на диаграмме в нижнем правом октанте и имеющая, следовательно, положительную долю в суммарном Коттон-эффекте. Другими методами было доказано, что положительный эффект этой метильной группы превосходит отрицательный эффект двух метиленовых групп (С-5 и С-6), как это и имеет место в действительности. В самом деле, амплитуда Коттон-эффекта для (XXI) равна 32 положительным единицам.

БЕЛКИ И ДРУГИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ; НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Объем настоящей статьи не позволяет рассмотреть использование метода дисперсии оптического вращения в этих областях. Вопросы, связанные с приложением этого метода к протеинам, рассмотрены в обзоре Блута в монографии Джерасси¹ (глава 17), а также в работах Мофита, Доти и Шеллмана. Без сомнения, роль метода вращательной дисперсии в изучении белков, полинуклеотидов и других природных и синтетических полимеров асимметрической структуры в будущем значительно возрастет.

Приложение этого метода к неорганической химии сводится главным образом к области координационных комплексов металлов. Кроме классических работ здесь можно отметить недавние исследования Байлара, Киршнера и Вольдбая.

Границы применимости метода оптической дисперсии зависят от степени совершенства используемых приборов. Широкое применение

новейших спектрополяриметров обеспечит быстрое развитие этого метода в будущем. Оптическое вращение является почти единственным свойством, позволяющим различать «правые» и «левые» структуры всех типов, будь то соединения небольшого молекулярного веса или полимеры. Поэтому его наиболее важное приложение заключается в изучении абсолютной конфигурации.

Почти все примеры, рассмотренные в этом коротком обзоре, относятся к кетонам, принадлежащим большей частью к важной группе алициклических соединений, включая стероиды и терпены; однако значение этого метода не ограничивается этой и смежными областями, хотя, естественно, применимость его ограничена сферой асимметрических соединений.

Дисперсия оптического вращения не так важна в химии, как инфракрасная спектроскопия; тем не менее эта интересная область заслуживает пристального внимания.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Djerassi, *Optical Rotatory Dispersion: Application to Organic Chemistry*, New York, McGraw Hill Book Co. Inc., 1959.
2. C. Djerassi, *Rec. chem. Progr.*, **20**, 101 (1959).
3. W. Klyne, в книге *Newer Methods of Organic Chemistry*, Volume 1, Edited by R. A. Raphael, New York, Interscience Publishers, Inc., 1960.
4. W. Klyne, A. C. Parker, в книге *Physical Methods of Organic Chemistry*, Third edition, Edited by A. Weissberger, New York, Interscience Publishers, Inc., 1960.
5. H. C. Rudolph, *J. opt. Soc. Amer.*, **45**, 50 (1955).
6. H. C. Rudolph, R. Bruce, Там же, **49**, 1127 (1959).
7. E. J. Gillham, *J. sci. Instrum.*, **34**, 435 (1957).
8. J. W. Gates, *Chem. and Ind.*, **1958**, 90.
9. M. Grosjean, A. Lacam, M. Legrand, *Bull. soc. chim. France*, 1959, (в печати).
10. T. Burer, M. Kohler, H. H. Gunthard, *Helv. chim. acta*, **41**, 2216 (1958).
11. W. B. Fordyce, J. Green, A. C. Parker, *Biochem. J.*, **68**, 33P (1958).
12. A. Savitsky, W. Slavin, R. E. Salinger, *Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied spectroscopy*, 3 March, 1959.
13. F. Wolbye, *Acta chem. scand.*, в печати.
14. T. M. Lowry, *Optical Rotatory Power*. London, Longman Green Ltd, 1935.
15. W. Kuhn, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **9**, 417 (1958).
16. B. Sjöberg, A. Fredga, C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5002 (1959).
17. C. Djerassy, W. Klyne, *Proc. chem. Soc.*, **1957**, 55.
18. V. M. Clark, A. W. Johnson, J. O. Sutherland, A. Todd, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 3283.
19. K. Takeda, *J. Pharm. Soc., Japan*, **77**, 175 (1957).
20. C. Djerassi, R. Riniker, B. Riniker, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 6362 (1956).
21. C. Djerassi, W. Closson, Там же, **78**, 3761 (1956).
22. C. Djerassi, W. Klyne, Там же, **79**, 1506 (1956).
23. C. Djerassi, J. Osiecki, R. Riniker, B. Riniker, Там же, **80**, 1216 (1958).
24. G. H. R. Summers, W. Klyne, не опубликовано.
25. W. Klyne, в книге *Determination of organic Structures by Physical Methods*. Edited by E. A. Braude and F. C. Nachod. New York, Academic Press, Inc., 1955.
26. M. C. Otey, J. P. Greenstein, M. Winitz, S. M. Birnbaum, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3112 (1955).
27. N. Izumiya, R. Wade, M. Winitz, M. C. Otey, S. M. Birnbaum, R. J. Koe-gel, G. P. Greenstein. Там же, **79**, 652 (1957).
28. W. Klyne, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 2916.
29. W. Klyne, Там же, **1953**, 3072.
30. F. E. King, G. Jones, Там же, **1955**, 658.
31. C. Djerassi, D. Marshall, *Tetrahedron*, **1**, 238 (1957).
32. J. D. Cocker, T. G. Halsall, *J. chem. Soc.*, **1956**, 4262.
33. J. D. Cocker, T. G. Halsall, Там же, **1957**, 4401.
34. B. E. Cross, *Chem. and Ind.*, **1959**, 1345.
35. G. Stork, H. Newman, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, в печати.
36. W. Moffit, A. Moscowitz, *J. chem. Phys.*, **30**, 648 (1959).
37. W. Moffit и др., в печати.
38. V. Prelog, не опубликовано.