

比旋光度的计算公式和单位的探讨

俞寿云*

南京大学化学化工学院, 南京 210023

摘要: 针对现有基础有机化学教材中关于比旋光度的计算公式和单位不一致的地方进行了探讨, 给出了比旋光度约定俗成的计算公式和单位。

关键词: 比旋光度; 旋光度; 不对称合成

中图分类号: G64; O6

Discussion on the Formula and Units for the Specific Rotation

Shouyun Yu *

School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China.

Abstract: Due to the inconsistency of the formula and units for the specific rotation in organic chemistry textbooks, the well-established formula and units for the specific rotation are given.

Key Words: Specific rotation; Optical rotation; Asymmetric synthesis

不对称合成^[1], 特别是不对称催化, 是有机合成领域最为活跃、也是取得最大成就的领域之一。21世纪以来, 诺贝尔化学奖三次颁给了这一领域, 不对称过渡金属催化(2001)、酶催化(2018)和不对称有机小分子催化(2021)。不对称合成技术可以合成光学活性的对映异构体。

一对对映异构体是互为镜像的两个立体异构体, 它们的熔点、沸点、相对密度、折射率以及非手性环境中的溶解度和光谱图等性质完全相同, 在与非手性试剂反应时所表现的化学性质也相同。只有对偏振光表现出不同的作用, 一个使偏振光向右旋(+), 另一个使偏振光向左旋(-), 它们对偏振光表现为不同的旋光性(optical activity)。所以对映异构也称为旋光异构。使偏振光振动平面旋转的角度用 α 表示, 称旋光度(也称旋光角), 可以通过旋光仪测定。旋光度与偏振光所遇到的光学活性物质的分子数(即与介质的密度或溶液的浓度)、偏光通过介质的距离(即旋光管的长度)等密切相关。另外温度、光的波长和溶剂等因素也会影响旋光度。如果把分子结构以外的因素都固定, 此时测得的旋光度可以作为该分子的一个特有的常数。因此人们提出了比旋光度(specific rotation)这一物理量: $[\alpha]_t^\lambda$, 其中 $[\alpha]$ 为比旋光度, t 为测试时的温度, λ 为测试光源的波长。

虽然比旋光度是个非常重要的物理量, 但现行的教材里其计算公式和单位有很多不一致之处。比如, 邢其毅等著的《基础有机化学(上)》(第4版, 87页)中给出的比旋光度计算公式为:

$$[\alpha]_t^\lambda = \frac{\alpha}{l \times \rho}$$

该教材指出 $[\alpha]_t^\lambda$ 是指某纯净液态物质在管长 l 为1 dm (= 10 cm)、密度 ρ 为1 g·cm⁻³、温度为 t , 波长

收稿: 2023-03-13; 录用: 2023-04-28; 网络发表: 2023-05-11

*通讯作者, Email: yushouyun@nju.edu.cn

基金资助: 基础学科拔尖学生培养计划2.0研究课题

λ 时的旋光度 α [2]。

在同一页中, 又给出了溶液比旋光度的计算公式, 其中 ρ_B 代表溶液的质量浓度, 即在100 mL溶液中所含物质的质量, 其他物理量的含义如上。

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha}{l \times \rho_B}$$

这里, 物质的浓度单位由 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 变成 $\text{g}\cdot(100\text{ mL})^{-1}$, 公式的形式却没有改变。并举例说明: 若在20 °C用钠光源的旋仪测得葡萄糖水溶液的比旋光度为右旋52.5°, 则可表示为 $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +52.5^\circ$ 。也就是说, 在这里比旋光度的单位采用的是°。

然而, 在胡宏纹等著的《有机化学(上)》(第5版, 75页)中给出的计算公式为:

$$[\alpha] = \frac{100\alpha}{\rho l}$$

该教材指出 ρ 为样品的质量浓度, 其单位为100 mL溶液中样品的质量, l 为盛液管的长度, 单位为cm。同时, 明确给出了比旋光度的单位为 $(^\circ)\cdot\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$ [3]。

这两部国内最有影响力的基础有机化学教材关于比旋光度的计算公式和单位明显矛盾。笔者同时翻阅了其他多部国内和国外教材关于比旋光度的计算公式和单位, 同样有诸多不一致之处。比如, L. G. Wade Jr.所著的*Organic Chemistry* (第8版, 188页)给出了如下公式:

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

该教材给出 c 的单位是 $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, l 的单位是dm, $[\alpha]$ 的单位是° [4]。

F. A. Carey等人著的*Organic Chemistry* (第8版, 286页)给出的公式如下:

$$[\alpha] = \frac{100\alpha}{cl}$$

该教材给出 c 的单位是 $\text{g}\cdot(100\text{ mL})^{-1}$, l 的单位是dm, $[\alpha]$ 的单位是° [5]。

虽然比旋光度是一个人为定义的物理量, 但在长期的使用过程中已经形成了约定俗成的使用习惯。为了避免初学者引起混乱, 有必要进行澄清。

如果测试纯液态物质的比旋光度, 采用的公式与邢其毅等著的教材中的公式一致, 各物理量的描述也一致。由于常用的旋光管的长度为1 dm, 所以 l 的单位为dm。旋光仪的常用光源为钠灯, 使用其D线($\lambda = 589.3\text{ nm}$), 这时可将“ λ ”改为“D”。这里的密度 ρ 也可以用质量浓度 c 代替, 单位同样是 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha}{l\rho}$$

对于纯液态物质, 使用密度很方便, 但对于固态物质和未知样品, 通常配制成溶液, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 或 $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 是一个很高的浓度, 不易配制, 通常使用 $\text{g}\cdot(100\text{ mL})^{-1}$ 作为浓度单位。这样比旋光度的公式改写为:

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{100\alpha}{lc}$$

这里的 c 为质量浓度, 单位为 $\text{g}\cdot(100\text{ mL})^{-1}$ 。其他的量含义和单位不变。上述两个公式是一致的, 只是使用不同的浓度单位, 形式上有所区别。

由于 α 的单位是°, l 的单位为dm, c 的单位为 $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 因此推导出比旋光度的单位为 $(^\circ)\cdot\text{mL}\cdot\text{dm}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$, 使用10 cm代替dm, cm^3 代替mL, 比旋光度的单位也可以改写为 $10^{-1}\cdot(^\circ)\cdot\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。由于比旋光度的单位比较复杂, 在日常使用中常常省略不写(简写为°是不科学的)。

现阶段的学术论文发表的过程中, 如果涉及到光学活性化合物的合成和表征, 其比旋光度是必要的数据之一。报道的形式如下(不同的出版社对形式的要求略有不同) [6]: $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +65 (c\ 1.1, \text{CHCl}_3)$ 。括号中写明测试溶液浓度, 单位为 $\text{g}\cdot(100\text{ mL})^{-1}$, 并指明溶剂, 比旋光度的单位省略不写。

参 考 文 献

- [1] 林国强, 孙兴文, 洪然. 手性合成: 基础研究与进展. 北京: 科学出版社, 2018.
- [2] 邢其毅, 裴伟伟, 徐瑞秋, 裴坚. 基础有机化学(上册). 第4版. 北京: 北京大学出版社, 2016: 87-88.
- [3] 胡宏纹. 有机化学(上册). 第5版. 北京: 高等教育出版社, 2020: 75-76.
- [4] Wade, L. G., Jr. *Organic Chemistry*, 8th ed.; Pearson: Boston, MA, USA, 2013; p. 188.
- [5] Carey, F. A.; Giuliano, R. M. *Organic Chemistry*, 8th ed.; McGraw-Hill: New York, NY, USA, 2011; p. 286.
- [6] (a) Zhang, H.; Huang, C.; Yuan, X.-A.; Yu, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 10958.
(b) Zhang, H.-H.; Tang, M.; Zhao, J.-J.; Song, C.; Yu, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 12836.