

为什么巴斯德的手性酒石酸晶体拆分 是化学史上最美实验呢？

知乎李耳王

2017/6/6

目录

1 说法源自何处？	1
2 巴斯德的酒石酸盐旋光异构体分离实验是怎样的？	2
3 巴斯德的酒石酸盐实验为何能评选为最美实验？	4

1 说法源自何处？

“巴斯德的酒石酸盐旋光异构体分离实验是化学史上最美实验”这个说法来源于美国化学学会的一次问卷调查。2003年，美国化学学会通过旗下周刊《化学化工新闻》(Chemical & Engineering News, 简称 C&EN) 邀请读者和专家投票选出化学史上的最美实验，结果巴斯德的酒石酸盐旋光异构体分离实验因票数最多而获此殊荣，而拉瓦锡的金属氧化研究、费歇尔判定葡萄糖结构、戴维电解法制备金属、珀金合成染料苯胺紫、吉尔霍夫和本生的焰色反应实验、普利斯特里加热氧化汞制备氧气实验、巴特莱特制备六氟合铂酸氙、格林尼亚开发烷基卤化镁试剂以及居里夫妇发现钋和镭分列第二至第十位（如图 1 所示）。

THE TOP 10 AND MORE

Beautiful Experiments Ranked By Number of Nominations & Historians

- 1 Louis Pasteur's separation of tartrate enantiomers (1848)

- 2 Antoine Lavoisier's work on oxidation of metals, which led to the general theory of combustion and oxidation (ca. 1775)

- 3 Emil Fischer's determination of the configuration of glucose (ca. 1890)

- 4 Sir Humphry Davy 's isolation, using electrolysis, of sodium and potassium (1807). And of magnesium, calcium, strontium, and barium (1808)

- 5 William Henry Perkin's synthesis of the dye mauve (1856)

- 6 Gustav Kirchhoff and Robert Bunsen 's demonstration that metal compounds heated in a flame emit spectral lines characteristic of metal (1859)

- 7 Joseph Priestley's discovery of oxygen by heating "red calx"-mercury(II) oxide (1774)

- 8 Neil Bartlett 's preparation of the first noble -gas compound, xenon hexafluoroplatinate, from platinum hexafluoride (1962)

- 9 Victor Grignard 's discovery of the use of organomagnesium compounds in synthesis (ca. 1899)

- 10 Marie and Pierre Curie's discovery of polonium and radium (1898)

图 1: 美国化学会评选的“化学史上最美实验”Top10 名单

2 巴斯德的酒石酸盐旋光异构体分离实验是怎样的？

1847 年，刚获得博士学位的路易斯·巴斯德（Louis Pasteur, 图 2）成为巴黎高等师范学院的一名青年教师，他同时也在巴莱的实验室当助手，主要从事化学结晶体形态和结构的研究。当时，人们发现酒桶底部的酒石结晶（图 3）酸化后形成的酒石酸会在偏光镜中呈现旋光现象，而后来又有人从这种结晶的母液中偶然制备出了另一种酒石酸，奇怪的是这种新的酒石酸在偏光镜下却无旋光现象，人们将其称为葡萄糖（其实是外消旋酒石酸）。米希尔里希等科学家研究了这种葡萄糖，他们发现酒石酸和葡萄糖除了旋光性不同以外，组成与化学性质完全一样，这成了当时化学界的不解之谜。这个现象引起了巴斯德的浓厚兴趣，他将酒石酸铵钠盐和葡萄糖铵钠盐作为研究对象，试图破解这个谜题。

1848 年，巴斯德在用显微镜观测酒石酸铵钠盐时发现了一个奇特现象：酒石酸铵钠盐的结晶都是不对称的。于是巴斯德推测，酒石酸铵钠盐之所以呈现旋光现象，应该与其不对称的晶体结构有关，而无旋光性的葡萄糖铵钠盐则有可能具有完全对称的晶体结构。但观察结果却完全出乎其意料，因为他发现葡萄糖铵钠盐结晶与酒石酸铵钠盐结晶一样也是不对称的。虽然没有发现预期的结果，但巴斯德注意到，酒石酸铵钠盐晶体的半



图 2: 路易斯·巴斯德



图 3: 酿造葡萄酒时酒桶底部产生的酒石晶体

面晶面都是向右的，而葡萄酸铵钠盐的半面晶面有着不同的取向：一种向左，一种向右。巴斯德在显微镜下把葡萄酸铵钠盐中的两种不同方向的晶体用镊子分别挑选出来（图 4）并配成溶液，然后用偏光镜进行观察。结果发现，凡是半面晶面向右的，都呈现右旋光；凡是半面晶面向左的，都呈现左旋光（图 5）。

巴斯德又把等量的右旋光晶体和左旋光晶体混合后配成溶液，结果该溶液与葡萄酸铵钠盐溶液一样，不呈现旋光性。由于这种旋光性的差异是在溶液中观察到的，巴斯德推断这不是晶体的特性而是分子的特性。他提出，构成葡萄酸铵钠盐晶体的两种酒石酸铵钠盐分子是互为镜像的，正像这两种晶体本身一样（图 6）。巴斯德的这个发现证实了旋光异构现象（也称对映异构现象），对立体化学的发展产生了深远影响。

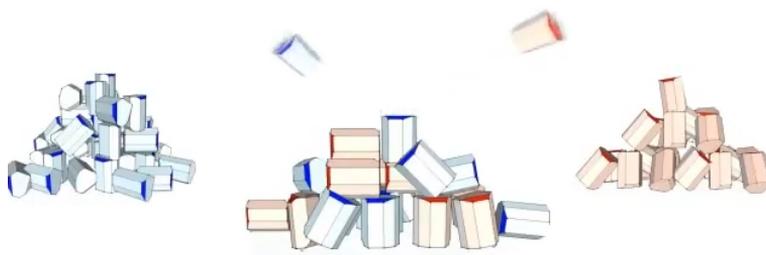


图 4: 巴斯德从葡萄酸盐晶体中挑选出两种半面晶面方向相反的晶体

Crystals of Sodium Ammonium Tartrate

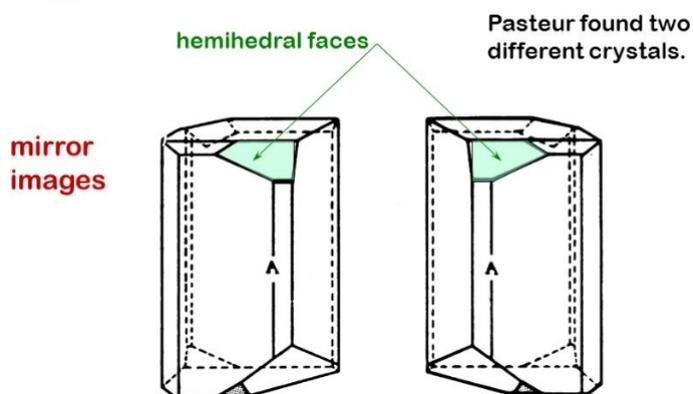


图 5: 右旋与左旋的酒石酸铵钠盐晶体结构（绿色区域就是半面晶面）

3 巴斯德的酒石酸盐实验为何能评选为最美实验？

关于巴斯德的酒石酸盐旋光异构体分离实验选为化学史上最美实验的原因，参与此次投票的一位名叫 Carmen J. Giunta 的教授是这样解释的：

第一，巴斯德的光学异构体分离实验开拓了化学结构的新领域，这对于有机化学与生物化学尤为重要。(Pasteur's separation of optical isomers opened an area of chemical structure particularly important to organic chemistry and biochemistry)

第二，巴斯德的实验不仅概念简洁而且饱含幸运和决心，所以很有吸引力。单调乏味的手工分离手性晶体操作可以明显看出他的决心；幸运则体现在，事后发现适用于巴斯德分离策略的酒石酸盐晶体其实是极少的。(It was marked by "conceptual simplicity" and by "luck and determination", which give it a human-interest appeal. Pasteur's determination is evident in his tedious manual separation of chiral crystals. Luck comes into play with the realization in hindsight that very few tartrate salts would have been

amenable to Pasteur's separation strategy.)



图 6: 左旋与右旋的酒石酸铵钠盐结构式

美国化学会的官方解释更加简练, 就是 "elegantly simple but significant", 即巴斯德的实验一方面优雅简洁, 另一方面意义重大, 这两点充分体现了科学的美学意义。

参考文献:

1. M. Freemantle. Chemistry at its most beautiful: Pasteur's separation of enantiomers tops list of the most memorable discoveries in chemistry. Chem. Eng. News, 2003, 81 (34), 27-30.

2. L. Pasteur. "Mémoire sur la relation qui peut exister entre la forme cristalline et la composition chimique, et sur la cause de la polarisation rotatoire" (Memoir on the relationship which can exist between crystalline form and chemical composition, and on the cause of rotary polarization)," Comptes rendus de l'Académie des sciences (Paris), 1848, 26, 535-538.

编辑整理: 莫凡洋
2021年5月19日