

掌心里的天机——从旋光、特异性识别到手性污染

刘麒麟¹, 吴仪¹, 罗毅¹, 刘媛^{2,*}, 吴凯群^{1,*}

¹ 四川大学化学学院, 成都 610065

² 四川大学化学实验教学中心, 成都 610207

摘要: 生活中许多重要的化学物质均具有手性, 但大众对其认识不足。本文详细介绍了三个科普实验: 手性万花筒、简易旋光仪和手性指示剂。手性万花筒可简单鉴别手性物质与非手性物质; 简易旋光仪可直观地区分手性物质是左旋还是右旋, 并检测手性物质的旋光度; 手性指示剂无需仪器, 通过颜色变化就可分辨特定结构的对映体, 适合向更专业的人群展示手性物质的特异性识别。这三个实验深入浅出, 操作简单, 现象生动有趣, 向大众科普了手性化学物质的物理性质和化学性质, 有良好的科普实践展示效果, 多方位展示了手性之美、化学之美。

关键词: 万花筒; 简易旋光仪; 手性识别; 教学实验; 梯度科普

中图分类号: G64; O6

Mystery in the Palm of Your Hand: Chiral Identification Using Optical Rotation Measurements and Specificity for Chiral Pollution Detection

Qilin Liu¹, Yi Wu¹, Yi Luo¹, Yuan Liu^{2,*}, Kaiqun Wu^{1,*}

¹ College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610065, China.

² Experiment Teaching Center of Basic Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610207, China.

Abstract: Even though chiral compounds are ubiquitous, the general public is rarely aware of them. In this study, we perform three basic experiments using a kaleidoscope, simple optometer, and chiral indicator. Kaleidoscopes can be used to easily distinguish chiral compounds from non-chiral ones. Simple optometers can be used to directly distinguish levorotary from dextrorotary substances and determine the rotation degree of chiral substances. Chiral indicators can be used to distinguish enantiomers *via* color changes, which are visible to the naked eye. Because chiral indicators do not require instrumentation, they are suitable for identifying chiral substances in research settings. The experiments are thorough and easy to perform, and the observed phenomena are vivid and thought-provoking. Therefore, we believe that the experiments herein can be used by the general public to evaluate the physical and chemical properties of chiral compounds. Moreover, the experiments emphasize the practical applications of science concepts, demonstrating the attractiveness of chirality and chemistry.

Key Words: Kaleidoscope; Simple optometer; Chiral identification; Teaching experiment; Multilevel science popularization

手性是自然界中广泛存在的现象, 是指物体本身与其镜像无法重合的属性, 就像我们的双手一样(图1a), 左手和右手呈镜面对称, 但在三维空间中无法完全重合。含有手性中心、手性轴或手性螺旋(图1b、c、d)等因素的化合物(内消旋体除外)都具有这种性质。一对互为镜像的手性分子被称为对

收稿: 2022-11-15; 录用: 2023-01-11; 网络发表: 2023-03-23

*通讯作者, Emails: yuan2006122108@sina.com (刘媛); 877279887@qq.com (吴凯群)

基金资助: 四川大学实验技术研究项目(SCU1012)

映异构体。单一手性的对映异构体比旋光值大小相等,但旋光方向相反,常用左旋(-)和右旋(+)来区分。对映体在参与化学反应和体内生理过程时,若涉及到其他手性分子或在手性环境中,产生的活性和现象大多不同,甚至可能相反。如在体外抑菌实验中,左氧氟沙星的抑菌活性明显强于右氧氟沙星^[1];历史上也发生过使用有潜在危害的手性药物导致婴儿畸形的“反应停”事件^[2]。对映异构体是不同的化学物质,不需要的对映体可能造成污染。

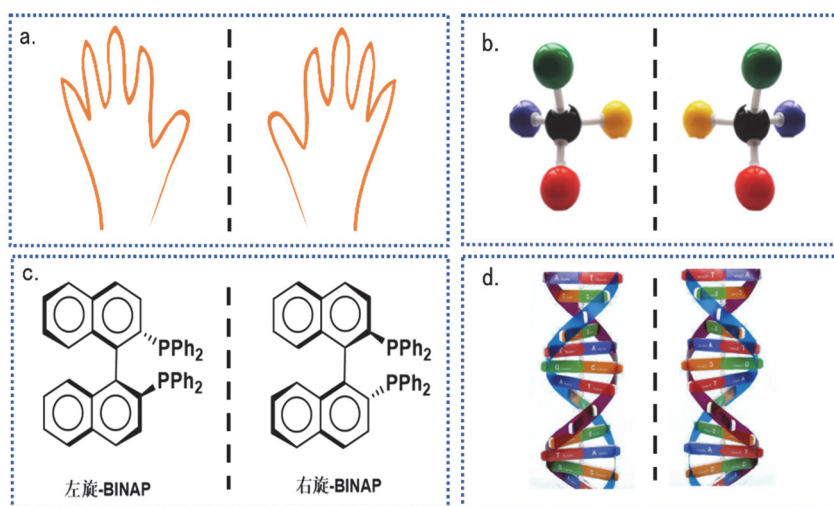


图1 手性化合物分子

(a) 镜像不重合; (b) 中心手性; (c) 轴手性; (d) 螺旋手性

自然界和生活中许多物质都具有手性,如糖类中的葡萄糖和蔗糖,常见氨基酸中的绝大多数,保健品中的左旋肉碱和右旋硫辛酸等。在药物中,手性化学物质也广泛存在。在临床上使用的1341种小分子药物中,手性药物占比高达53%^[3]。然而,普通民众对手性药物等手性化学物质的认识普遍不足。为了揭开手性化学物质的神秘面纱,向大众介绍手性化学物质的基本知识,我们研究并改进了三个简单、直观、可行的科普实验,具体如下:

(1) 基于旋光原理,设计简易旋光仪,用于判定手性物质是左旋的还是右旋的,并测量其旋光度;

(2) 基于旋光色散原理,设计手性万花筒,用于鉴别物质有无手性,同时使实验具有趣味性;

(3) 基于手性位阻的选择性结合原理,设计指示剂变色实验,让有化学背景的本科生更深入地了解手性相关知识。

在这三个实验的基础上,还可以针对不同年龄段受众,采用梯度科普的思路设计科普活动。本文将详细阐述实验的原理、过程与结果,并给出了可参考的科普活动方案。

1 实验原理

1.1 简易旋光仪原理

光波的振动方向与其前进方向构成的平面叫做振动面。振动面只限于某一固定方向的光叫平面偏振光或线偏振光。线偏振光通过某种物质后,其振动平面沿光轴转动一定角度的现象叫旋光现象,偏振面转动的角度为旋光度 α 。不同手性物质的旋光能力用比旋光度 $[\alpha]_D^t$ 衡量,即单位浓度和单位长度下溶液的旋光度(图2a)。比旋光度的值 $[\alpha]_D^t$ 可通过测定旋光度 α 的大小获得:

$$\alpha = c \times L \times [\alpha]_D^t$$

其中, α 为测定的旋光度, c 为手性物质的浓度($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$), L 为样品管长(dm), t 为测定时的温度($^{\circ}\text{C}$),

D为钠光灯的D线，即波长为589.3 nm的入射光。每个手性化合物都具有特定的比旋光度，因此可以根据比旋光度辨别不同的手性物质或判断手性物质的纯度。

根据旋光原理，我们设计了简易旋光仪^[4](图2b)。LED光源发出波长接近589.3 nm的光，偏振片1为起偏器，偏振片2为检偏器，起始位置的偏振方向与偏振片1垂直。起偏器形成的线偏振光在通过手性物质的溶液后，振动平面会被手性物质转动一定角度。偏转检偏器使其与光的振动平面垂直，从而测出手性物质的旋光度。

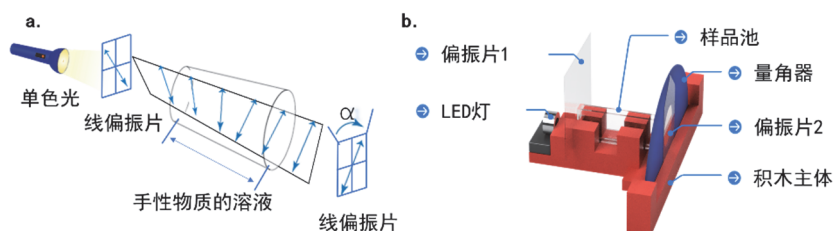


图2 旋光原理与简易旋光仪示意图

(a) 旋光原理; (b) 简易旋光仪

从面对光源的方向看，使振动平面顺时针方向旋转的物质称为右旋物质，使振动平面逆时针方向旋转的物质称为左旋物质。

1.2 手性万花筒原理

旋光度与光的波长有关^[5]。当复色平面偏振光通过手性物质溶液时，不同波长的振动面因旋转角度不同而被分开，这种现象即旋光色散。透过第二张偏振片时不同波长的光不能同时消光，故投射出颜色。旋转第二张偏振片可观察到色彩变化(图3a)。

将旋光色散原理与镜面反射原理相结合即可制作手性万花筒(图3b)。用偏光眼镜片代替偏振片，产生偏振光；玻璃管内填充手性物质溶液，使偏振光产生旋光色散；由于镜面反射，可透过万花筒看见五彩缤纷的颜色。

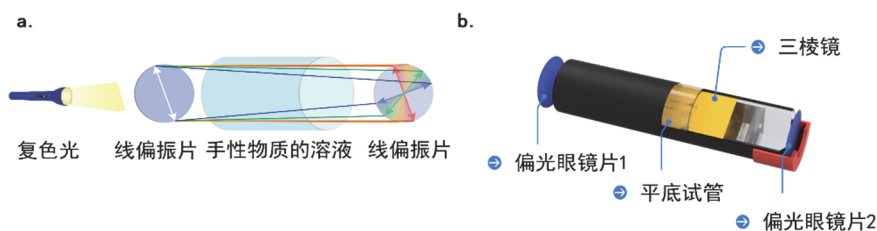


图3 旋光色散原理与手性万花筒示意图

(a) 旋光色散原理; (b) 手性万花筒

1.3 手性指示剂变色实验原理

邻氯扁桃酸(CIMA)是预防治疗脑卒中的常见手性药物中间体，存在一对对映异构体左旋-CIMA和右旋-CIMA，这对对映体与蓝色指示剂配合物L-脯氨酸(L-pro)-Cu(II)-邻苯二酚紫(Pv)的反应速度存在差异。右旋-CIMA溶液加入到蓝色L-Pro-Cu(II)-Pv体系中时，Pv很快被CIMA顶替，生成新的无色配合物，同时置换出橙色的Pv，使反应体系快速从蓝色变为橙色(图4)。而加入左旋-CIMA溶液时，受L-Pro的空间位阻影响，Pv置换得很慢。部分置换出来的橙色Pv与还没完全反应的蓝色指示剂混在一起，使体系呈现为绿色；如果放置更长时间，反应逐渐达到平衡，溶液将逐渐转化为橙色。根据溶液混合后的不同颜色变化，无需使用仪器，肉眼即可直接区分对映异构体^[6]。

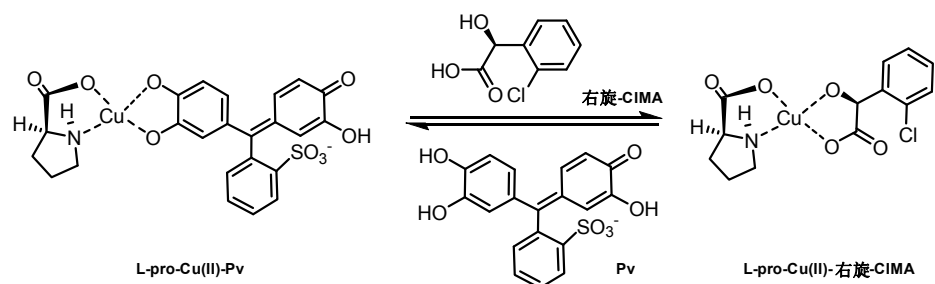


图4 手性识别配位原理示意图

2 实验过程与结果

2.1 原料与试剂

本实验所用试剂与材料如表1所示。

表1 实验试剂与材料

试剂	规格	生产厂家	试剂	规格	生产厂家
D-酒石酸	分析纯	成都科隆	L-酒石酸	分析纯	成都科隆
D-葡萄糖	分析纯	成都科隆	蔗糖	分析纯	成都科隆
果糖	分析纯	上海麦克林	D-阿拉伯糖	分析纯	上海阿拉丁
L-阿拉伯糖	分析纯	上海阿拉丁	玉米糖浆	食品级	大象(食品)有限公司
邻苯二酚紫	分析纯	上海阿拉丁	左旋-邻氯扁桃酸	分析纯	上海阿拉丁
醋酸铜	分析纯	上海阿拉丁	右旋-邻氯扁桃酸	分析纯	上海阿拉丁
L-脯氨酸	分析纯	上海阿拉丁	PBS Buffer预混粉末	分析纯	生工生物工程(上海)公司
无水乙醇	分析纯	成都科隆			

2.2 设备与仪器

本实验所用主要实验仪器与装置如表2所示。

表2 实验仪器与装置

仪器名称	型号	生产厂家
简易旋光仪(自制)	-	-
手性万花筒(原创)	-	-
旋光仪	WZZ-2S	上海物光
pH计	PHSJ-3F	上海雷磁

2.3 实验步骤/方法/现象

本实验共分为三个部分——简易旋光仪实验、手性万花筒实验和指示剂实验，实验流程与探究内容如图5所示。

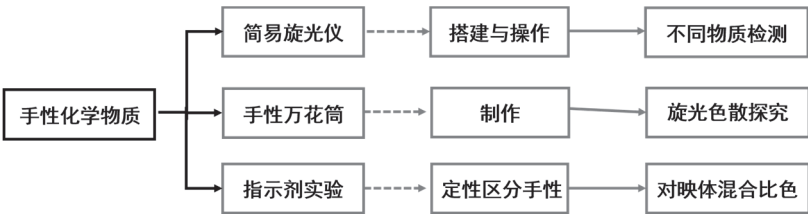


图5 手性实验流程图

2.3.1 简易旋光仪

(1) 简易旋光仪搭建步骤。

参照文献方法^[4]，我们以积木、LED光源(589–592 nm)、线偏振片、玻璃比色皿(10 cm)和量角器(分度值0.5°)等材料，按图6步骤搭建一个简单、廉价的旋光仪。

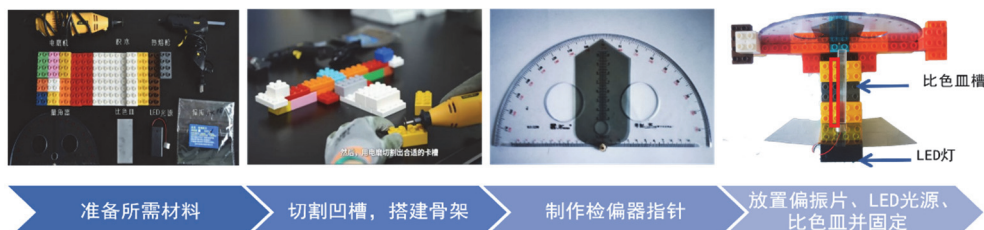


图6 简易旋光仪制作流程图

(2) 简易旋光仪操作步骤。

简易旋光仪可以测量生活中常见手性物质的旋光度，操作流程如图7所示。



图7 简易旋光仪操作流程

检测时，加入左旋的溶液，最终指针停留的位置在零刻度线左侧；加入右旋溶液，停留的位置在零刻度线右侧；可通过指针旋转的方向直观地识别手性物质是左旋的还是右旋的。图8展示了一对映体同浓度下的旋光度大小相等、方向相反的性质。

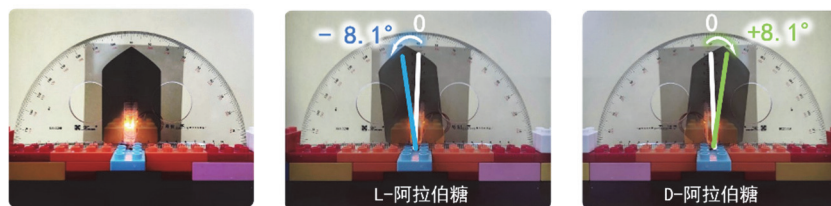


图8 简易旋光仪测量对映异构体

(3) 不同手性物质的旋光度测量结果。

配制 $0.08 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的常见手性物质溶液，用WZZ-2S旋光仪和自制简易旋光仪分别检测溶液的旋光度，结果如表3所示。

简易旋光仪的量程为 -90° – 90° ，分度值为 0.5° 。对于非手性物质和消旋物质的溶液，如外消旋的阿拉伯糖溶液，测出的旋光度为零；对于有手性的液体，如蔗糖、果糖、阿拉伯糖等单一对映体物质的水溶液，检测结果与自动旋光仪相比相差不大。

溶液的旋光度小于 0.5° 时，不能用简易旋光仪辨别其有无手性。若溶液的旋光度较小，仪器检测的相对偏差则较大；若溶液旋光度过大，由于LED光源波长范围589–592 nm，旋光色散现象会影响旋光仪读数的准确性。因此当溶液旋光度在 5° – 45° 范围内，实验展示的效果最好。

表3 常见手性物质旋光度

溶液	WZZ-2S等效值 ^a /(°)	自制仪器测值 ^b /(°)
D-酒石酸	-1.146	-1.0
L-酒石酸	+1.125	+1.0
蔗糖	+5.402	+5.4
果糖	-7.242	-7.2
D-葡萄糖	+4.164	+4.3
D-阿拉伯糖	-8.327	-8.1
L-阿拉伯糖	+8.305	+8.1
(外消旋)阿拉伯糖	0.000	0.0

水作溶剂, 测试温度25 °C, 溶液浓度0.08 g·mL⁻¹^a WZZ-2S旋光仪液柱长度2 dm, WZZ-2S等效值即为换算成1 dm液柱长的值; ^b 简易旋光仪液柱长度1 dm

2.3.2 手性万花筒

(1) 手性万花筒制作。

基于手性物质的旋光色散原理, 我们设计了趣味手性万花筒(图9)。若加入手性物质的溶液, 旋转目镜筒, 可观察到缤纷的色彩变化; 若加入非手性或消旋的物质则观察不到色彩变化。因此可以使用手性万花筒便捷地辨别物质有无手性。

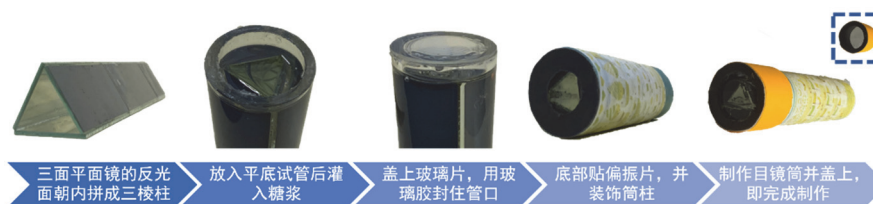


图9 手性万花筒制作流程

(2) 旋光色散现象的初步研究。

为了优化手性万花筒的展示效果, 我们配制了不同浓度的蔗糖溶液, 进一步探究旋光度对旋光色散现象的影响。使用简易旋光仪检测溶液的旋光度, 以两张偏振片起始偏振方向相互垂直的位置为0°, 逆时针旋转起偏片, 用相机记录在不同偏转角度下透过的光的颜色。

由表4可见, 随着溶液浓度增加, 旋光度成比例地增加, 图10显色区域的展开角度也随之增大。因此溶液浓度越高, 旋光度越大, 旋光色散效果越明显, 可观察到的颜色越多。

表4 不同浓度蔗糖溶液的旋光度

浓度/(g·mL ⁻¹)	0.1000	0.2000	0.3000	0.4000	0.5000
旋光度/(°)	6.5	13.3	20.1	26.2	32.8

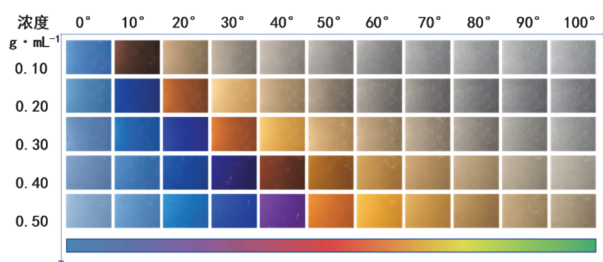


图10 不同浓度蔗糖溶液的旋光色散现象

室温下, 逆时针旋转起偏片, 液柱长10 cm; 电子版为彩图

(3) 手性万花筒制作条件优化。

为了让实验取材更生活化,综合考虑展示效果、原料成本和实践安全,我们选择食品级(GB/T 20883-2017) M70玉米糖浆(麦芽糖质量分数 $\geq 70\%$)为原料,制作手性万花筒。

用不同旋光度(即不同浓度)的玉米糖浆制作5个手性万花筒。在溶液旋光度 $\geq 4.5^\circ$ 时,手性万花筒均可观察到彩色出现;旋光度 $\geq 18^\circ$,呈现颜色都很鲜艳,且溶液旋光度越大,观察到的现象越明显(图11)。因此展示手性物质的旋光色散现象时应使用高旋光度,即高浓度的玉米糖浆溶液。

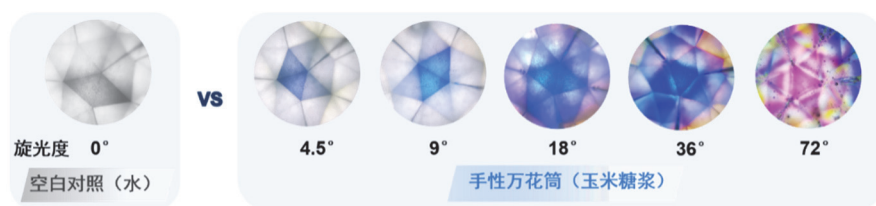


图11 不同旋光度下万花筒效果图

室温下,液柱长10 cm,测得其旋光度并拍照

最后,我们采用70%的玉米糖浆(麦芽糖质量分数为75%,液柱长10 cm,此时旋光度为 48°)制作手性万花筒。旋转目镜筒可观察到明显的色彩变化(图12)。

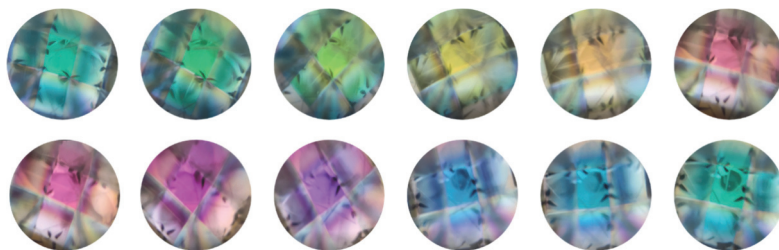


图12 玉米糖浆手性万花筒效果展示图

室温下,液柱长10 cm,旋转偏光眼镜片并拍照

2.3.3 手性指示剂变色实验

为了向具有化学专业基础的人群深入介绍对映异构体在手性环境中发生化学反应的差异,基于手性位阻的选择性结合原理,我们优化了谌学先等^[6]的实验方案,设计了手性指示剂变色实验。

(1) 左/右旋-邻氯扁桃酸的手性识别。

为了简单区分邻氯扁桃酸(CIMA)对映体,分别将其加入手性指示剂,观察颜色变化情况。以 $V(\text{乙醇}):V(\text{水})=1:4$ 为溶剂,配制Pv溶液($0.300\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)、醋酸铜溶液($3.120\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)、L-Pro溶液($15.60\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)和左/右旋-CIMA溶液($2.000\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$),以水为溶剂配制PBS溶液($\text{pH}=7.48$),按照图13流程进行实验。

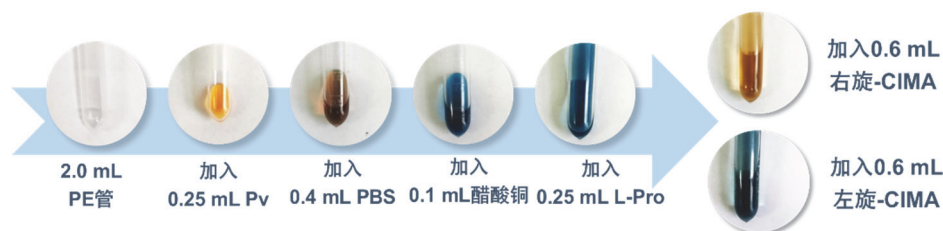


图13 指示剂检测流程图

因为反应速度差异, 加入右旋-CIMA后溶液变为橙黄色, 加入左旋-CIMA后溶液变为绿色。放置4小时, 加入左旋-CIMA的溶液将逐渐转变为橙色。

(2) 邻氯扁桃酸对映体混合溶液比色。

按表5配制样品, 溶液颜色如图14所示。

表5 1.4 mmol/L左/右旋-CIMA混合溶液

样品编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
左旋-CIMA体积/mL	0.60	0.48	0.45	0.40	0.30	0.20	0.15	0.12	0
右旋-CIMA体积/mL	0	0.12	0.15	0.20	0.30	0.40	0.45	0.48	0.60
右旋-CIMA占比/%	0	20	25	33	50	67	75	80	100

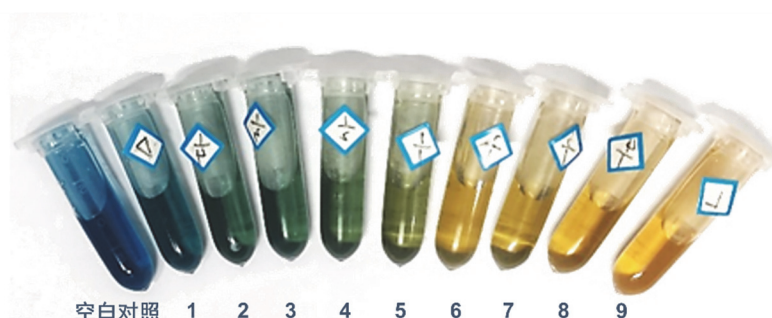


图14 不同含量左/右旋-CIMA混合溶液检测出的颜色

空白对照为PBS乙醇水溶液

在邻氯扁桃酸总浓度相同的条件下, 右旋对映体的含量越高, 指示剂混合溶液的颜色越接近橙色。手性指示剂不需要仪器, 通过肉眼观察颜色差异就可大体上反映样品中左/右旋-CIMA各自的含量范围。

3 实验展示和互动方案

三个科普实验展示方式多样, 对地点和装置等实践条件要求低, 具有良好的推广性。为了验证实验有无科普效果, 我们将受众划分为社区群众与小学生、中学生、化学相关专业本科生三个群体, 设计了不同的方案, 分层次科普手性化学物质的知识。

3.1 社区与小学

社区群众与小学生对贴近生活的知识有浓厚的兴趣, 因此我们以手性万花筒实验为主体设计科普方案, 并用模型制作等活动增进受众对手性物质的认识(图15)。



图15 社区与小学科普方案

- (1) 打印多组镜像对称的图案, 带领参与者对比、辨别手性图案;
- (2) 展示多组海螺、藤蔓等镜像对称的实物, 展现手性现象在自然界的普遍性;
- (3) 用球棍模型搭建多组镜像对称的简单分子模型, 引导参与者找出其中的手性分子;
- (4) 在万花筒内部分别装入手性物质和非手性物质的溶液, 指引参与者对比现象的差异;
- (5) 举行“走进西药房, 寻找手性药”的实践活动, 组织社区群众进入药店, 寻找生活中的手性药物。通过微信群科普手性药物的概念, 举例说明对映体药物的药理性质的异同以及正确的处理方式(图16)。



图16 “走进西药房, 寻找手性药”实践活动

3.2 中学

中学人群具备一定的化学学科知识, 接受能力强, 对科学实验有浓厚的兴趣。我们以简易旋光仪和手性万花筒实验为主体, 设计了手性物质旋光性的科普方案(图17)。

- (1) 制作一对镜面对称的风车, 观察其旋转方向的差别, 认识手性对物体的宏观影响。以此类比, 讨论手性化学物质对平面偏振光的偏振方向将造成什么影响;
- (2) 观看实验操作视频与原创原理动画;
- (3) 指导学生制作手性万花筒, 用其分辨一组无色透明的液体有无手性;
- (4) 指导学生制作简易旋光仪, 用其测定上述液体的旋光度, 验证实验结果, 分辨手性溶液是左旋还是右旋。



图17 中学科普成果展示

3.3 大学

化学相关专业的本科生具有良好的化学知识与实验基础, 具备较好的观察、分析、思考和总结能力。我们借助素质教育课程和化学社团平台, 设计了包含所有科普实验的方案, 指导他们用多种方法识别手性物质(图18)。



图18 大学科普成果展示

- (1) 绘制旋光仪与手性万花筒的光路图;
- (2) 按照旋光仪原理设计简易旋光仪, 并要求原料尽量使用生活中可得的材料;
- (3) 指导学生按本项目的设计方案、以小组的形式合作制作并优化简易旋光仪;
- (4) 制作手性指示剂, 观察加入两种邻氯扁桃酸对映体后的现象;
- (5) 组织学生讨论下列问题, 并设计探究实验: 指示剂实验各阶段中显示的颜色对应溶液中的什么物质? 如何验证左/右旋-邻氯扁桃酸反应时的动力学差异?

4 结语

本文介绍了手性万花筒、简易旋光仪和指示剂变色三个科普实验, 详细阐述了其实验原理、操作过程与结果, 并给出了互动展示的参考方案。科普实验通俗易懂地介绍了手性物质的定义、性质及应用, 贴近生活, 简单易行, 易于推广, 适合向不同人群开展手性科普。此外, 实验还向大众科普关于手性化学物质的知识, 展现对映体的差异, 指出手性物质的不当使用会造成手性污染, 指导大众认识并重视手性识别与手性污染, 传授了绿色理念。

参 考 文 献

- [1] Fujimoto, T.; Mitsuhashi, S. *Chemotherapy (Basel, Switz.)* **1990**, 36, 268.
- [2] 章伟光, 张仕林, 郭栋, 赵楠, 于腊佳, 章慧, 何裕建. *大学化学*, **2019**, 34 (9), 1.
- [3] EP (7.0); EDQM: Strasbourg, France, 2010.
- [4] Kvittingen, L; Sjørnsnes, B. *J. Chem. Educ.* **2020**, 97, 2196.
- [5] 章慧, 齐爱华, 李丹, 李荣兴. *大学化学*, **2022**, 37 (1), 2105009.
- [6] 谌学先, 袁黎明. *化学研究与应用*, **2021**, 33 (10), 1999.