

五、旋光性

随着旋光性研究的发展，似乎没有理由怀疑，旋光性限于碳的化合物和不对称碳原子，假定这种分子中存在结构的不对称性。勒贝尔和其他人制备不对称氮原子旋光化合物的早期努力是不成功的。最后在 1891 年，勒贝尔使甲—乙—异丙—异丁氯化铵溶液受“霉菌”*peniculion glaucum* 的作用。该溶液的比旋光最后降到—7，表明右旋异构体消失了。1899 年，W·J·波普和 S·J·皮奇制备了外消旋的苯基—苄基—甲基—烯丙基铵盐，并成功地分离了异构体。这以后，大量的四价铵盐被分离出来。1925 年，分离了一种螺旋型化合物，显示了氮原子的四面体性。J·迈森海默尔制备了具有光学活性的胺的氧化物。

硫的旋光化合物是在 1900 年首先遇到的，是由波普和皮奇以及 J·斯迈尔斯独自成功制备的。这些化合物中，硫带有三个组分；后来认为未成对电子对起了第四组分的作用。硫与硒、碲、锡和锗的旋光化合物也已制备出来。磷的旋光化合物是由迈森海默尔和 F·S·Kipping (基平) 制备和分离的。其它已发现可形成旋光化合物的元素包括硼、铍、铟和铂。

配位络合物的旋光异构体的制备在 19 世纪已经开始了。维尔纳、法伊弗、耶格尔和其他人的研究表明，具有八面体配位能力的中心原子，与二价配位基配位时，可产生镜像结构。各种铝、砷、钴、铬、铁、铂、铱和锌的化合物已得到分离。

在络合离子研究的早期，人们就认识到某些四配位金属可能具有与二价镍、铂和钯具有的那种平面结构。维尔纳为这种化合物设想了一种平面结构，并预测了顺—反异构现象。这要证实是很困难的；最后在 1922 年，X 射线分析表明：在像 K_2PdCl_4 、 $(NH_4)_2PdCl_4$ 和 K_2PtCl_4 那样一些化合物中，金属原子处在被四个氯离子包围的平面中心。十年后，鲍林从量子力学原理提出了配位基团在这种平面化合物中的最可能的几率分布。S·萨格登(1892—1950)证实了平面分子中顺—反异构现象的预测，这是在他分离了双苄基甲基乙二肟镍的时候，这个化合物证明是抗磁性的，而镍原子周围的四面体排列却会导致顺磁性旋光异构体。钯的相应化合物是由 F·P·德怀尔和 D·P·梅勒制备的。四价铂的平面构型的证据是在 W·H·米尔斯和 T·奎贝尔制备了内消旋—均二苯代乙烯二氨基—异丁烯二氨基铂()盐的时候得到的。自从这种物质可被分离成顺反旋光异构体后，平面结构而不是四面体结构的证据就完备了。