

综合化学实验



三（乙二胺）合钴（III）盐光学异构体 制备与拆分

浙江大学化学系

李 宁

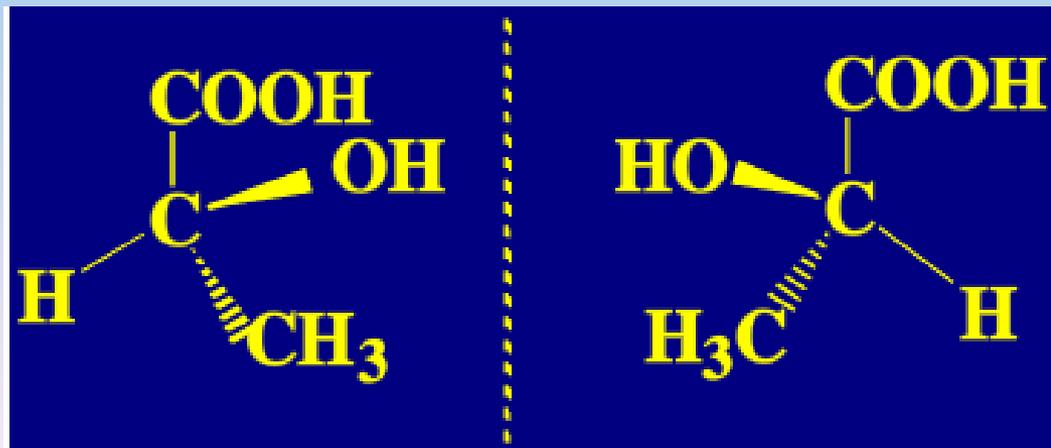
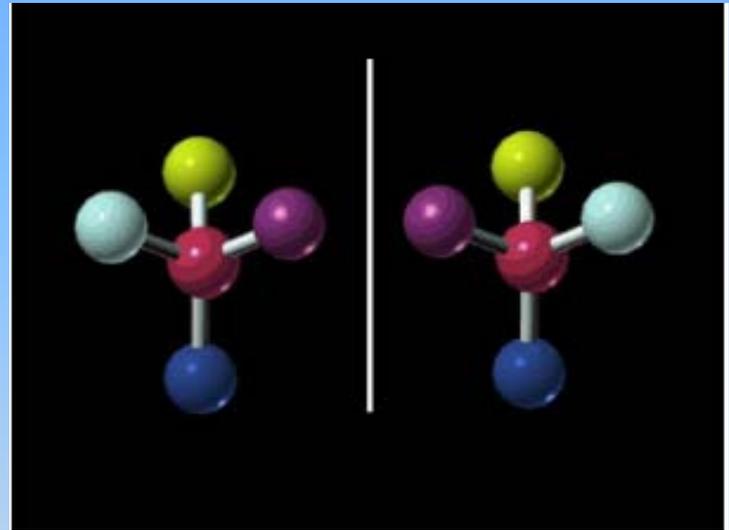
一、对映异构体的发现

- **1808年**，马鲁斯（**Malus**）发现了偏振光，随后陆续发现了许多无机物晶体及某些有机物具有使平面偏振光的振动平面发生旋转的性能，但却未能探索出这种旋光差别的原因；
- **1848年**，巴斯德（**Pasteur**）在研究酒石酸钠铵晶体的旋光性后，提出了**对映异构体**的概念，指出该类分子中原子在空间排列方式的不同，引起分子结构不对称性，互为镜像，不能重叠；
- **1874年**，范霍夫（**Van't Hoff**）提出了**分子的空间结构假说**，于1875年发表了《空间化学》一文。首次提出了一个“不对称碳原子”的新概念。如果一个碳原子上连有四个不同基团，这四个基团在碳原子周围有两种不同的排列方式，即两种不同的四面体构型，互为镜像，就如左右手，彼此不重合。解释了这些旋光现象。

背景知识

二、对映异构体特点

- 分子式相同
- 构造式相同
- 构型不同
- 旋光性不同



异构体分类

异构现象



配位化合物的异构分类

配合物异构现象

结构异构

几何异构

旋光异构

立体异构

解离异构

水合异构

键合异构

配位异构

1. 结构异构

为原子间连接方式不同引起的异构现象

(1) 解离异构

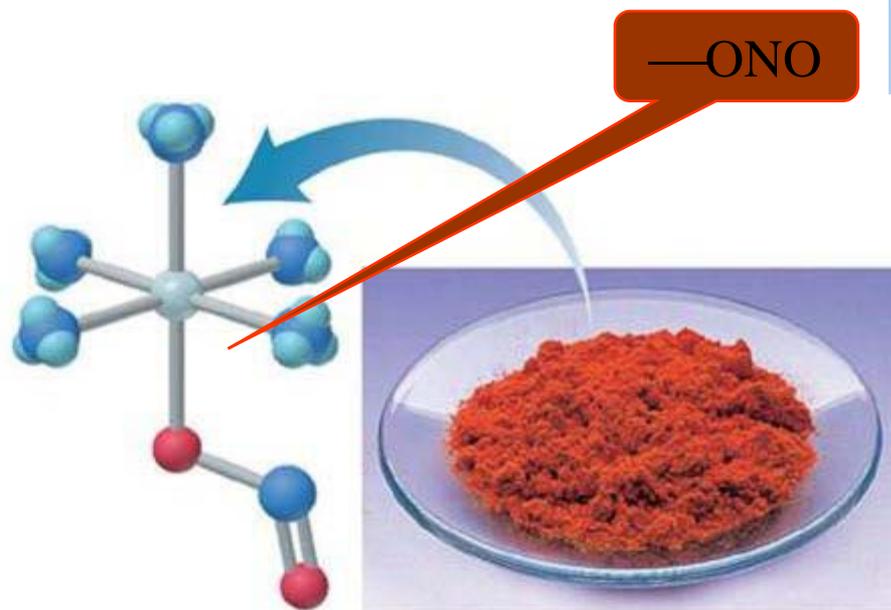
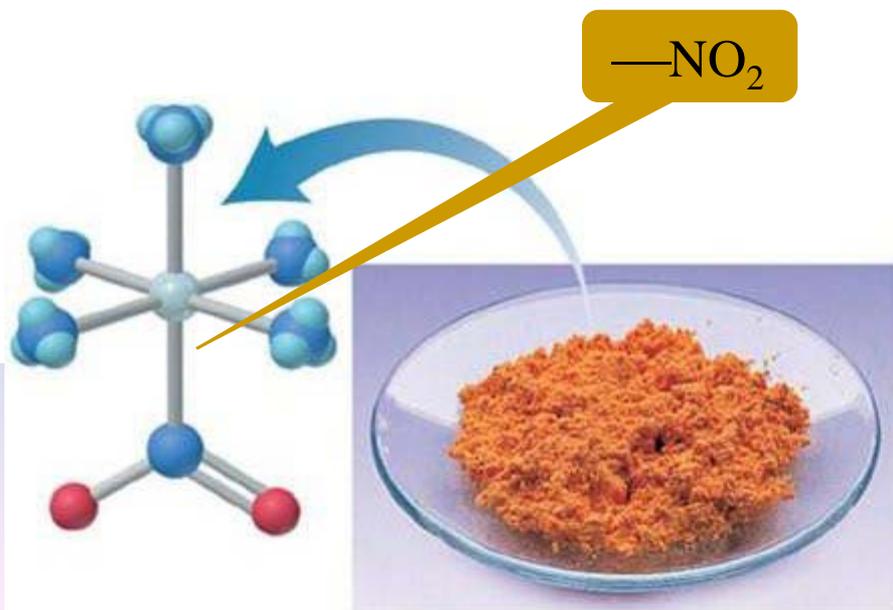
$[\text{CoSO}_4(\text{NH}_3)_5]\text{Br}$ (红色) 和 $[\text{Co Br}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$ (紫色)

(2) 键合异构

$[\text{Co}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$

$[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$

硝基：黄褐色、酸中稳定；亚硝酸根：红褐色、酸中不稳定



(3)水合异构

由水分子在配合物内、外界的位置不同而形成的结构异构称为水合异构。

水合异构体常常具有不同的颜色。如



(4)配位异构

配阳离子和配阴离子的配体相互交换而形成的结构异构叫配位异构。例如

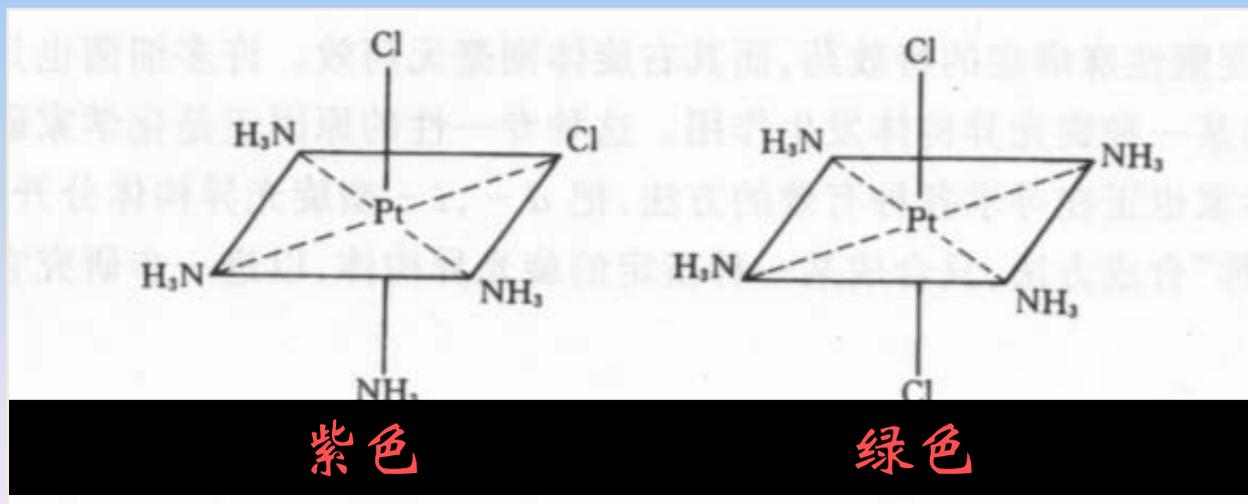


2. 立体异构

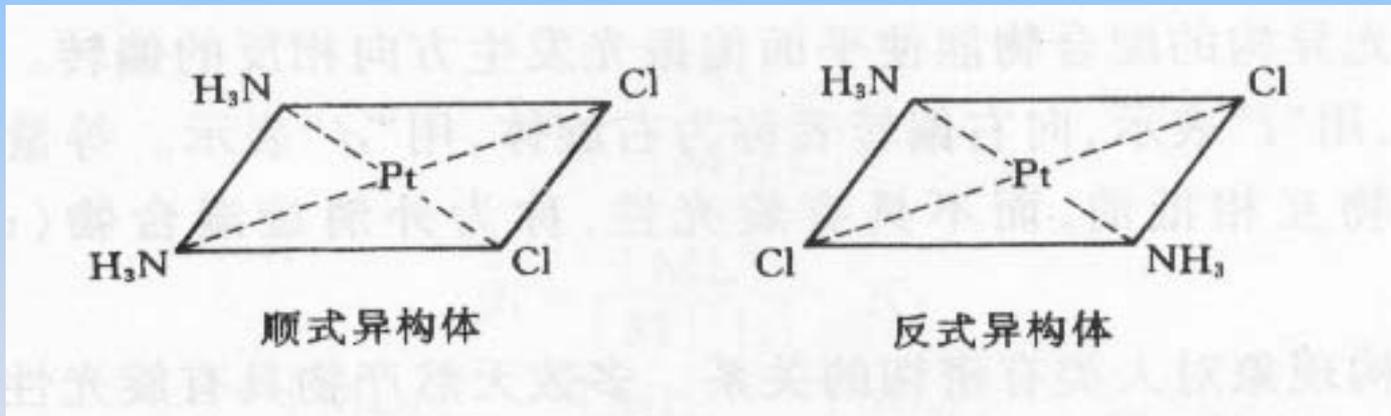
配合物中由于配体在空间的排布位置不同而产生的异构称为立体异构。

(1) 几何异构

主要发生在配位数为4的平面正方形和配位数为6的正八面体配合物中。配体可以围绕中心离子占据不同位置，形成顺式(cis—)和反式(trans—)两种异构体。

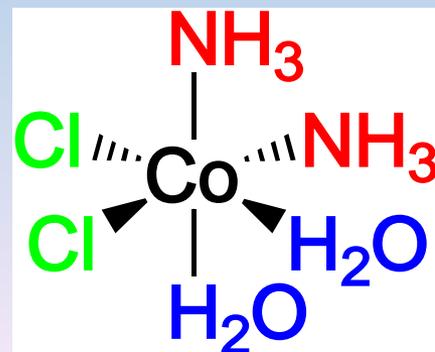
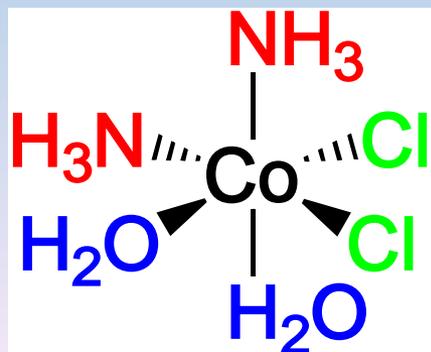
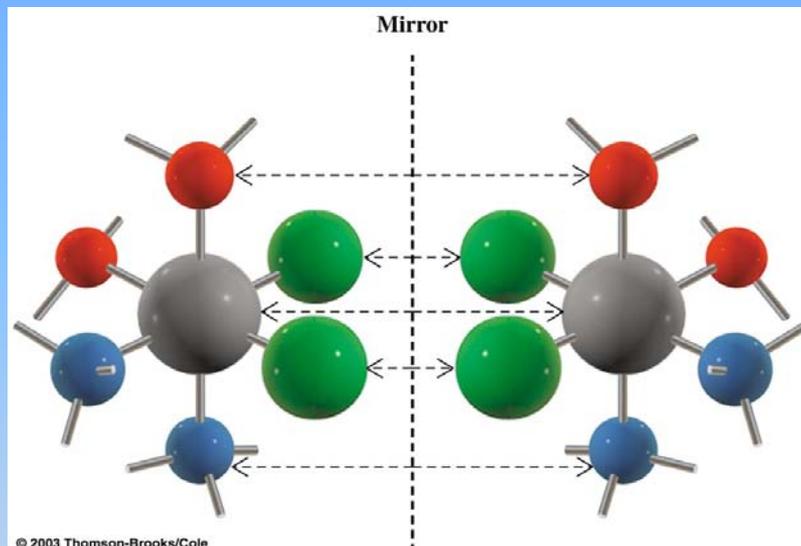


二氯二氨合铂(II)有顺式和反式两种异构体。它们的物理和化学性质不同，而且具有不同的生理活性。顺式是橙黄色，能抑制DNA的复制，阻止癌细胞的分裂，有抗癌活性；反式是亮黄色，无抗癌活性。

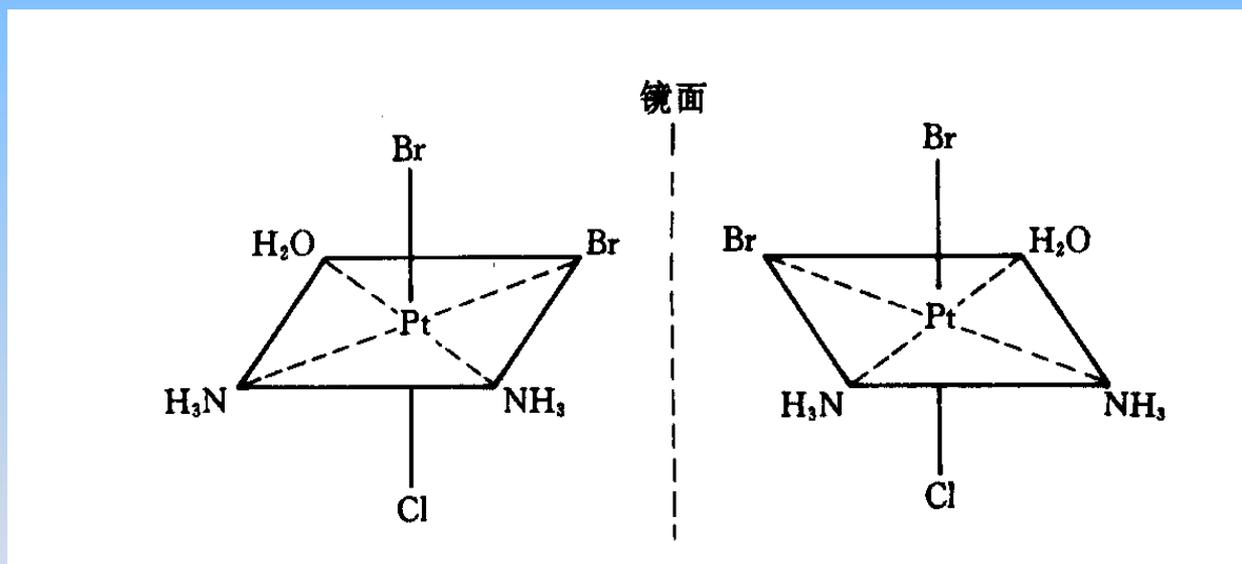


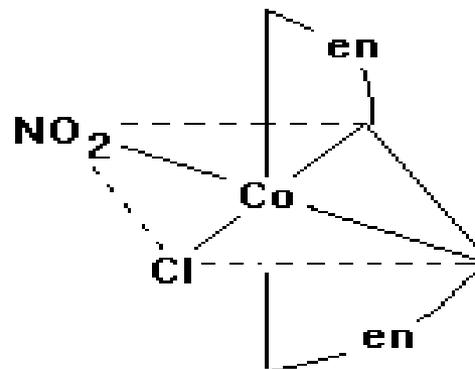
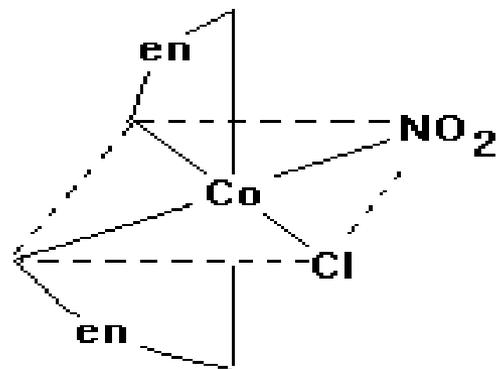
(2) 旋光异构

当两种配位异构体的对称关系类似于人的左、右手，互成镜象关系。

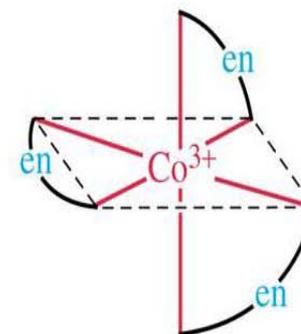
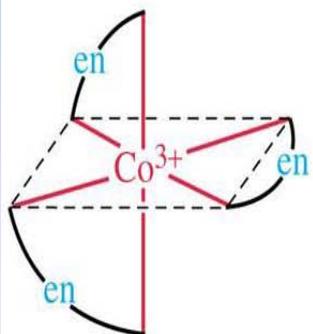


$[\text{PtBr}_2\text{Cl}(\text{NH}_3)_2\text{H}_2\text{O}]$ 的两个旋光异构体在镜面上互成镜象，但不能叠合。具有旋光异构特性的分子叫手性分子。





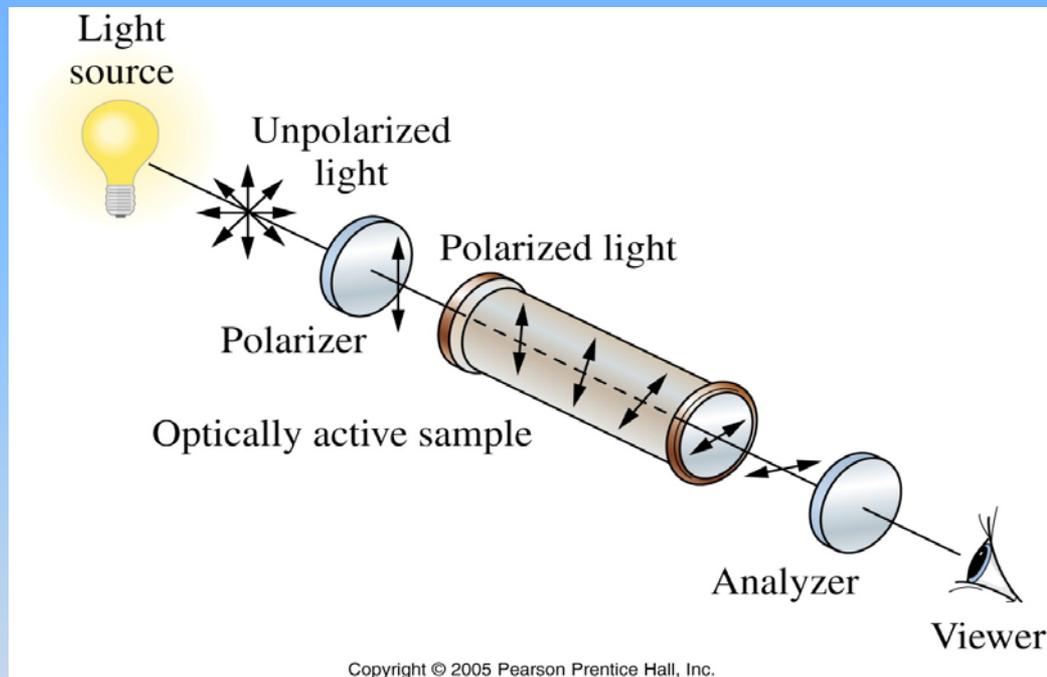
Mirror



实验目的

- 1. 了解光学异构体空间和性质，掌握光学异构体的制备方法
- 2. 掌握八面体配合物光学异构体的化学拆分
- 3. 掌握WZZ自动旋光仪的使用和旋光度的测定；
- 4. 通过比旋光度的测定来计算产品的纯度

实验原理



具有旋光异构的配合物能使平面偏振光发生方向相反的偏转，向左偏转者称为左旋体，用“l”表示，向右偏转者称为右旋体，用“d”表示。等量的左旋体和右旋体混合，旋光性互相抵消，称为外消旋混合物。

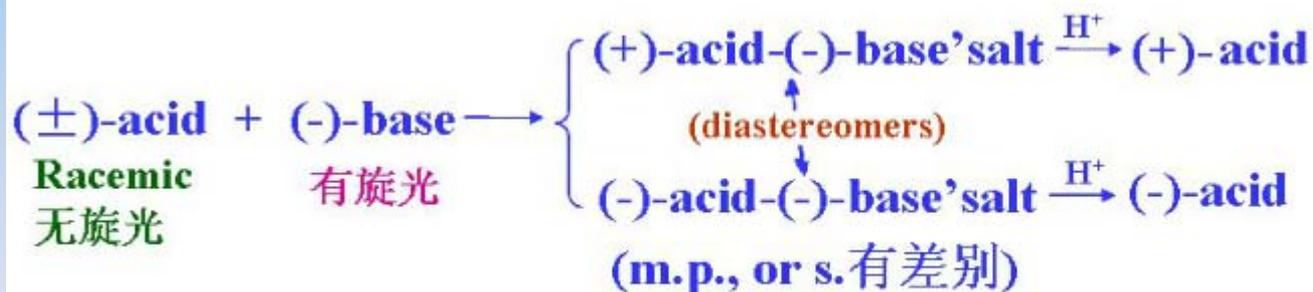
拆分方法

对映体除旋光方向相反外，其他物理性质都相同。因此虽然外消旋体是两种化合物的混合物，但用一般的物理方法，例如蒸馏、重结晶等不能把一对对映体分离开来，必须用特殊的方法才能把它们拆开，为此将外消旋体分离成旋光异构体的过程通常叫做“拆分”（resolution）

- (1) 机械法：**利用外消旋体中对映体在结晶形态上的差别，借助肉眼或通过放大镜把两种结晶体挑开。
- (2) 微生物法：**利用微生物或酶的选择性，对映异构体拆分。
- (3) 晶种结晶法：**在外消旋体的过饱和溶液中，加入一定量的左旋体或右旋体作为晶种，则与晶种相同的异构体便优先析出，把这种晶体滤出后，再向滤液中加入外消旋体制成过饱和溶液，于是溶液中的另一种异构体优先结晶析出。如此反复处理就可以得到左旋体和右旋体。

(4) **选择吸附法**：用某种旋光性物质作为吸附剂，使它选择性地吸附外消旋体中的一种异构体，从而达到拆分的目的。

(5) **化学法**：使对映体和某一种旋光性化合物发生反应，生成非对映体。由于非对映体的物理性质不同，就可以用一般的物理方法把它们拆分开来，然后去掉与它们发生反应的旋光物质，就可得到纯 (+) 和 (-) 异构体。



反应方程式



纯度的计算

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha}{c \cdot l} \times 100 \quad \text{纯度} = \frac{\text{实际比旋光度}}{\text{理论比旋光度}} \times 100\%$$

式中： α —温度 t 时用波长 λ 的光源测得的旋光度（°）； c —溶液的浓度（100mL溶液中溶质的克数）； l —旋光仪样品管的长度（dm）

经拆分后得到某一旋光体的纯度，一般用对映体过量百分率来计算。

$$\text{e.e.} = \frac{[\text{R}] - [\text{S}]}{[\text{R}] + [\text{S}]} \times 100\% = \text{R \%} - \text{S \%}$$

实验仪器与试剂

1. 仪器:

吸滤瓶，布氏滤斗，水真空泵，水浴锅，酒精灯，量筒，烧杯，容量瓶，台式天平，电子天平，WZZ数字式旋光仪，红外光谱仪，原子吸收仪，数字式熔点仪。

2. 试剂:

硫酸钴 ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)，乙二胺 (24%)，(+)-酒石酸 [$(+)$ - $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$]，碳酸钡，浓盐酸，NaI (固)，活性碳，浓氨水 (比重0.88)，无水乙醇，丙酮，粗食盐、冰块

1. (+) -酒石酸钡的制备

2.三（乙二胺）合钴(III)配盐的制备

在125mL的锥形瓶中加入18.5mL $w = 24\%$ 的乙二胺溶液，并依次加入浓盐酸2.5mL、硫酸钴水溶液（用7克 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶于12.5mL水制得）、活性炭1克（作催化剂用），再滴加 $w = 30\%$ 的 H_2O_2 ，至溶液呈橙红色，使钴（II）氧化为钴（III），然后调节pH为7.0~7.5（用稀盐酸或 $w = 24\%$ 的乙二胺调节），并将混合物加热15min，使反应完全。冷却，过滤。

3.三（乙二胺）合钴（III）配盐异构体的拆分

在所得的滤液中加入7克（+）-酒石酸钡，充分搅拌并在水浴上加热半小时，趁热过滤，以少量热水洗涤滤饼，水浴蒸发浓缩滤液至12.5mL，冷却结晶后过滤，滤液亦保留备用。晶体用7.5mL热水重结晶，产品用无水酒精洗涤并风干。

4. (+) $-\text{[Co(en)}_3\text{]I}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的制备:

将实验步骤3中所得晶体产品溶于7.5mL热水中，加入5滴浓氨水及NaI溶液（9克NaI溶解于4mL热水中）并充分搅拌，在冰水中冷却此溶液，得 (+) $-\text{[Co(en)}_3\text{]I}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 红橙色针状晶体，过滤、抽干，以冰冷的30%NaI 10mL、无水酒精及丙酮洗涤、风干。

5. (-) $-\text{[Co(en)}_3\text{]I}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的制备:

在实验步骤3所保留的滤液中加入5滴浓氨水，并加热至80℃，在搅拌下加固体NaI 9g，在冷水中冷却，滤出不纯的 (-) -异构体，以冰冷的30%NaI溶液5mL及酒精冲洗，并风干，产品中含一些外消旋酒石酸盐，将它溶解在15mL 50℃的水中，并不断搅拌，滤出不溶解的外消旋酒石酸盐。加入2.5g NaI于50℃的滤液中，在冰水中冷却得 (-) $-\text{[Co(en)}_3\text{]I}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 晶体，以酒精和丙酮洗涤并风干。

实验结果处理

- **1.对产物进行表征**
- **2.测定两种异构体的比旋光度**
- **3.计算产率和产品纯度**

思考题

1. 如何判断配合物具有光学异构对映体?
2. 什么是外消旋体? 有哪些方法可以使光学异构对映体拆分开?
3. 对一个新合成的配合物一般应通过哪些表征来确认该产物是目标?

