**实验报告**

专业： 化学工程与工艺

姓名： 虞

学号： 320

日期： 2023.3.17

地点： 化2

课程名称： 化工专业实验 实验名称： 光学异构体的分离实验

同组学生姓名： 沈

1. **实验背景**

光学异构体（optical isomer）是[立体异构体](https://baike.sogou.com/lemma/ShowInnerLink.htm?lemmaId=7569436)（stereo-isomer）的一种，又称[旋光异构体](https://baike.sogou.com/lemma/ShowInnerLink.htm?lemmaId=300655&ss_c=ssc.citiao.link)、对掌异构物、[光学异构](https://baike.sogou.com/lemma/ShowInnerLink.htm?lemmaId=187499&ss_c=ssc.citiao.link)物、镜像异构物、对映异构体或[手性异构体](https://baike.sogou.com/lemma/ShowInnerLink.htm?lemmaId=70930040&ss_c=ssc.citiao.link)，不能与彼此立体异构体镜像完全重叠。光学异构体之所以受科学家们的青睐，主要是因为其在无机结构化学、有机化学、物理化学（研究物理性质）、生化和超分子化学领域的实用性。

在生物方面，许多生物活性分子都是光学异构体，例如自然界中的氨基酸（蛋白质的基本部分）和糖类。在生物系统里，几乎所有类似的化合物都以一种光学异构体存在。在医药方面，大部分的[手性药物](https://baike.sogou.com/lemma/ShowInnerLink.htm?lemmaId=8423848&ss_c=ssc.citiao.link)（原材料含有两种光学异构体制成的药物）必须拥有绝对的高光学纯度（加工后只含有一种光学异构体），因大部分情况下被抛弃的另一种异构体有很高的副作用（或仅仅没有作用）。

实验发现，当偏振光透过像乳酸、[酒石酸](https://baike.sogou.com/lemma/ShowInnerLink.htm?lemmaId=261917&ss_c=ssc.citiao.link)等物质，可以使偏振光的振动平面旋转一定角度，这类物质称为或光学活性物质。旋光物质中能使偏振光向右旋转的称为右旋体，用（+）号表示；能使偏振光向左旋转的称为左旋体，用（-）号表示。

1. **实验目的**1、通过苯甘氨酸的拆分实验，理解对映异构体的各种拆分方法；  
   2、理解有机物溶解、结晶的原理及意义，并将其用于分离提纯；  
   3、掌握拆分、结晶的基本操作。

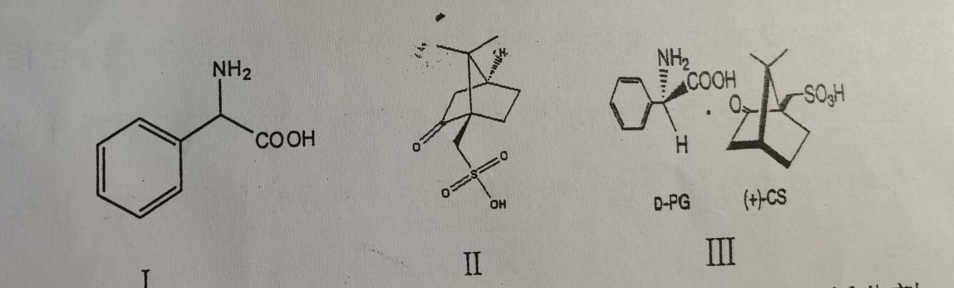
三**、实验原理和仪器  
1、实验原理** 对映异构体（也称光学异构体、对映体）是指分子为互相不可重合的镜像的立体异构体，其主要的拆分方法有机械拆分法，微生物化学拆分法，选择吸附拆分法，诱导结晶拆分法，化学拆分法。  
 诱导结晶拆分法是指在外消旋体（两种对映体的等量混合物）的过饱和溶液中，加入一定量的一种旋光体的纯晶体作为晶种，形成溶液中该种旋光体过量，且在晶种的诱导下优先结晶析出。将这种结晶滤出后，则另外一种旋光体在滤液中相对较多。再加入外消旋体制成过饱和溶液，于是另外一种旋光体优先结晶析出，如此反复进行结晶，就可以把一对对映体分开。  
 化学拆分法是指利用手性试剂作为拆分剂加入外消旋体混合物中，使它与外消旋体发生反应，生成两个非对映异构体复盐（非对映异构体指具有二个或多个非对称中心，并且其分子互相不为镜像的立体异构体），再利用它们物理性质（例如溶解度、蒸汽压、吸收系统等）的不同，用常规的方法将其拆分，最后再把这两个非对映异构体分别复原为原来的对映体。化学拆分法最适用于酸或碱的外消旋体的拆分。  
 对于苯甘氨酸，诱导结晶拆分法得到的产物光学纯度较低，难以找到合适的溶剂使得两种对映体在其中的溶解度有较大差异，且循环量较大，因此本实验采用化学拆分法，利用手性拆分剂与外消旋体形成的复盐溶解度的差异进行结晶拆分。  
  
本实验中，D，L﹣苯甘氨酸（简写D，L-PG分子式如I），手性拆分剂为d﹣樟脑磺酸（简写d-CS，分子式如II），二者形成的复盐在水中溶解度有很大差异（如表1），可用结晶方法分离。D，L﹣苯甘氨酸和d－樟脑磺酸溶于热溶剂中，形成非对映异构体复盐的饱和溶液，降低温度则复盐溶解度降低，溶液变成过饱和溶液，在饱和溶液中结晶和溶解存在动态平衡，可以通过降温或加晶种破坏其平衡使一种结晶优先析出。D﹣苯甘氨酸﹣d﹣樟脑磺酸（简写D-PG-d-CS分子式如III）溶解度相对较小，则加入D﹣苯甘氨酸﹣d樟脑磺酸晶种后D﹣苯甘氨酸-d﹣樟脑磺酸优先结晶析出，过滤时D﹣苯甘氨酸﹣d﹣樟脑磺酸被滤除，L﹣苯甘氨酸﹣d﹣樟脑磺酸留在母液中与结晶分离，从而达到拆分的目的。（如图1）

表1 PG-d-CS复盐溶解度

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| PG-d-CS | 溶解度g/100g(25℃) | (c=2，1N HCl) |
| D-PG-d-CS | 5.75 | -49.7° |
| L-PG-d-CS | >150 | +74.9° |

非对映异构体

DL-PG + d-CS D-PG-d-CS + L-PG-d-CS

外消旋体 拆分剂

结晶析出 氨水 D-PG

图1

影响拆分效率的因素有：  
（1）温度。  
 1）起始的结晶温度。起始的结晶温度是控制其溶液过饱和程度的，如果让溶液在结晶前过度的饱和，就会在起始结晶时产生很多的结晶中心，使晶粒增多，无法保障晶粒长大，所以最好控制在稍微过饱和时产生结晶，然后继续产生的结晶是起初晶粒的长大。  
 2）过滤温度。过滤温度高时，晶体纯度高，但收率低，温度低时可能两种复盐都会析出，收率高，但纯度低，因此要选择合适的过滤温度。  
（2）晶种。晶种加入量、加入时间、晶种品质都会影响晶体的形成。加入适量的晶种时形成的晶体晶型规整，单晶大容易与溶剂分离，表面吸附残留的母液较少，不加晶种时形成的晶体较小，且规整度不好，表面吸附残留母液较多，烘干后母液中的杂质留在晶体上，纯度低。  
（3）冷却速度。冷却速度越小，晶体越规则，也越易成形。

1. 溶剂量。复盐在水中有一定的溶解度，因此溶剂量（包括淋洗液的量）会影响收率。  
   （5）溶剂种类。复盐在水、硫酸水溶液、氯化钠水溶液中的溶解度不同。  
   （6）搅拌速度。一般认为搅动越慢，晶体越规则。  
   **2、实验仪器**（1）仪器  
    三口烧瓶（100mL），电磁搅拌加热器（配磁转子），温度计，短颈漏斗量筒（50mL），培养皿，滴管，吸滤瓶，布氏漏斗，真空泵，玻璃棒，烧杯（1000mL、100mL各一个），旋光仪。  
   （2）试剂  
    D，L﹣苯甘氨酸（D，L-PG），d﹣樟脑磺酸（d-CS），D﹣苯甘氨酸﹣d樟脑磺酸（D-PG-d-CS）复盐，1.0mol/L盐酸（由37%wt浓盐酸稀释得到）。  
   （3）其他  
    滤纸

**四、实验步骤**1、制备热溶液  
100mL三口瓶，依次加入10gD，L-PG、15.4gd-CS、40g蒸馏水，电磁搅拌加热至溶清（约95℃）；  
2、溶清后直接冷却结晶。冷却步骤：关掉加热器后，先不移走，利用加热器的余温慢慢冷却约30min，然后移走加热器，空气冷却10min，再用冷水冷却至约20℃；  
3、冷却至室温后，真空过滤得到D-PG-d-CS复盐，转移至培养皿，干燥，称重；  
4、测定D-PG-d-CS旋光度：配制1mol/LHCl；精确称取约1g烘干的D-PG-d-CS，加入50mL1mol/LHCl溶解，用旋光仪测定比旋光度。

**五、实验数据与现象记录**

**现象记录：**

1. 在加热过程中，随着温度的升高，体系逐渐从浑浊到澄清，呈现半透明发黄的颜色，在95℃左右时，体系的澄清度基本没有变化，溶液表面与磁转子上仍有一部分固体未溶解，等待约10min之后，固体仍然没有比较明显的溶解现象，关闭加热套，开始进行冷却。
2. 在冷却过程中，可以看到随着温度的降低，在磁转子附近开始有晶体析出，此时用玻璃棒搅动溶液，晶体会析出更快。在用加热器的余温冷却到约60℃左右，撤下加热套，用空气进行冷却，等温度冷却到约50℃时，用水浴进行冷却，可以明显看出在用水冷的过程中，固体析出得更快，且析出的晶粒较小。
3. 在过滤过程中，开始抽真空之后，逐渐往布氏漏斗中加入体系混合物，随着时间进行，可以明显看到固体由原先含水较多时的较为不规则向规则变化，用母液洗涤产物时，可以明显看到抽滤瓶中会出现较多白色气泡，但存在时间较短。
4. 用药匙将产品从布氏漏斗中取出，铺平后放入烘箱当中干燥，随着时间变化，培养皿与其中产物的总质量在逐渐变小，并且固体出现比较明显的结块，等到基本到达恒重了之后，说明基本除去其中的水，可以用盐酸溶解测量旋光度。

**实验数据：**

（1）分离D-PG-d-CS

D，L-PG：10.0507g； d-CS：15.4230g； 去离子水：40ml

培养皿质量：87.86g

干燥过程中，培养皿的总质量随时间的变化：

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 时间（min） | 0 | 3 | 6 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| 质量（g） | 99.05 | 98.61 | 98.30 | 98.18 | 98.13 | 98.08 | 98.10 |

1. 测定D-PG-d-CS旋光度

称量D-PG-d-CS：1.0053g，测得比旋光度：-1.647

**六、实验数据处理及问题回答**

**（1）实验收率**

D，L-PG物质的量：10.0507/151.16=0.0664892mol

d-CS物质的量：15.4230/232.3=0.0663935mol

理论D-PG-d-CS质量

，物质的量为

如果不考虑水中的溶解度，则理论产量为

收率为

如果考虑溶解，且假设加入的水没有挥发仍然是40g水，且溶液的最终温度为25℃：

D-PG-d-CS在水中溶解的质量为

而L-PG-d-CS在水中溶解的质量为以上，说明不需要考虑L-PG-d-CS在冷却过程当中析出，则收率

**（2）比旋光度与光学纯度**

D-PG-d-CS浓度

同样条件下，，

所以，光学纯度

1. **思考题**

**1、在布氏漏斗中溶剂洗涤晶体时应注意什么问题﹖**

（1）洗涤晶体时可以使用母液洗涤以减少产物损失，洗涤时尽量使母液覆盖全部的产物以达到较好的洗涤效果；

（2）洗涤溶剂的量及次数不宜过多，也不宜过少，过多容易造成产品损失，过少达不到洗涤的效果；

（3）洗涤时最好先断开抽滤管，然后再抽滤，否则在抽气状态下洗晶体，溶剂来不及湿润晶体就被吸走，不利于洗去杂质。

（4）用水和用母液洗涤也存在一定的区别：用母液洗涤时，母液中的晶体析出更多，烘干后产品收率增加，但杂质晶体会降低产品纯度；用水洗涤时，部分产品会因溶解而损失，使得产品收率降低，但杂质量减少，产品纯度提高。本实验中采取使用母液洗涤，以减少产物损失。

**2、减压过滤时用什么方法将烧杯中最后的少量晶体转移到布氏漏斗中？**

可用抽滤后的母液洗涤烧杯，再将其转移至布氏漏斗。也可以用适量溶剂（本实验中为水）洗涤烧杯，再将其转移至布氏漏斗。

1. **实验结果分析与讨论**

本次实验的产率较高，其主要原因是L-PG-d-CS在水中的溶解度较大，而D-PG-d-CS在水中的溶解度随温度变化明显，通过冷却能够比较好地使晶体析出。

产率较低可能包括以下原因：（1）实验中可能存在晶体粘附在磁转子上、布氏漏斗上以及三颈瓶中，导致质量损失；（2）烘干温度较高导致发生副反应使质量降低；（3）加入原料过程中存在一定的原料粘附在纸漏斗上或者有小颗粒洒出；（4）原料有一定程度的变质；（5）等待析出的时间不够，溶液中的D-PG-d-CS未完全析出。

产物光学纯度较低可能包括以下原因：（1）D-PG-d-CS结晶的时候存在一定程度的吸附，吸附L-PG-d-CS使得比旋光度更趋向于0；（2）烘干时存在一定量的水未被除去，导致产品的浓度降低，进而使得比旋光度的绝对值减小，或者配制溶液的过程当中产品有一定程度地吸水；（3）也有可能是烘干温度高导致副反应的发生，生成比旋光度较D-PG-d-CS更正的产物；（4）产品变质，使得产物中混杂一定的惰性或者比旋光度为正的物质；