DOI:10.19789/j.1004-9398.2017.03.006

磁场对酒石酸与铁化学反应的影响

韩 鹏 李 英 王 海*
(首都师范大学物理系,北京 100048)

摘 要

研究了静磁场对手性化合物酒石酸溶液与铁粉化学反应的影响. 在磁场的作用下反应生成的溶液比无磁场环境下反应生成的溶液颜色更深. 发现在磁场的作用下,利用L-(+)酒石酸和D-(-)酒石酸生成溶液的圆二色谱的峰值波长变的更长,峰值变得更高,随着反应时间的增加,峰值波长线性变短. 此外,利用L-(+)酒石酸和铁粉反应的溶液中还生成了自组装的白色沉淀. 这些实验证实了磁场对酒石酸和铁粉化学反应的非对称催化效应,这是由于磁场影响了生成溶液的吸收系数造成的.

关键词: 手性化合物,磁场,酒石酸,铁粉.
中图分类号: O469

0 引 言

1811年Arago发现手性晶体的天然旋光性,Faraday于1846年发现了磁致旋光效应[1-3]. 两个物理现象都是使透射光的偏振面相对入射光偏振面发生了一定的旋转,因此这样的联系让人们认为磁场可以诱导一些材料的分子结构发生改变. 但是天然的光学活性是由于分子的结构是螺旋状的原因造成的,而磁光效应是由于磁化后的介质光学性质发生了改变,进而使得对左旋和右旋圆偏振光的吸收存在差异所造成的,二者存在本质上的差异[4]. 而利用磁场诱导分子结构的改变以及利用磁场影响动态化学反应也是大家较少关注的问题. 1982年Wagniere和Meier首先预测,静磁场会使得手性化合物溶液中分子的吸收系数发生改变,并且这样的影响与溶液所处环境光的偏振态无关[5]. 如果放置手性化合物溶液于磁场中时,光平行和反平行于磁场通过溶液时,溶液对光的吸收系数会存在差异,这种效应就是磁-手性二向色效应,Barron利用分子理论对其进行了详细的解释[6]. 1997年Rikken和Raupach在实验中观察到了磁-手性二向色效应,并且利用磁场影响手性化合物分子的合成,使得两种对映体的产额存在差异,进而在实验中实现了对映体的选择性合成[2-3],这说明存在光吸收的条件下,磁场可以调控化学合成和分解的动态过程. 诸多研究工作也表明,磁场可以影响化学反应中产物的分子结构,因为化学反应取决于化学粒子的自旋,而磁场可以影响化学粒子的自旋取向和性质,从而改变了反应系统的熵,进而利用磁场影响化学反应[7-8].

本文中,我们利用磁场影响酒石酸和铁粉的化学反应,发现在静磁场下,L-(+)酒石酸和铁粉生成的白色自组装的酒石酸铁沉淀,而D-(-)酒石酸和铁粉在静磁场环境下并无沉淀生成. 此外,通过圆二色光谱的方法检测生成溶液的峰值和峰值波长,发现在反应底物相同条件下,由于磁场促进了酒石酸和铁化学反应对光的吸收,增加了化学反应的能量导致反应得到的产物更多,进而在磁场环境下化学反应得到的溶液比无磁场环境下化学反应生成的溶液颜色深,产物含量的增加也使得溶液的圆二色光谱峰值更高. 基于Wagniere和Meier的研究,在磁场的作用下,手性化合物分子的吸收系数会发生微小的改变. 本文还利用圆二色谱的方法观察发现磁场环境下化学反应的溶液比无磁场环境的反应得到的溶液产物峰值波长更长,印证了Wagniere和Meier的结论. 同时,在可见光波段,由于磁场对D-(-)酒石酸和L-(+)酒石酸分别与铁粉反应的催

收稿日期: 2016-06-01
* 通讯作者

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

化作用存在差异,因此,在磁场的环境下,D-(-)酒石酸与铁粉反应比 L-(+)酒石酸与铁粉反应生成的溶液峰值波长更长. 这体现了磁场对 L-(+)酒石酸和 D-(-)酒石酸与铁粉反应的非对称催化的效应.

1 实 验

实验中使用的 D-(-)酒石酸和 L-(+)酒石酸粉末纯度均为 99%,铁粉的纯度为 99%,铁粉的颗粒直径是 25 μm,烧杯的容积是 100 mL,磁场的强度是 6 000 Oe,我们将两种手性结构的酒石酸溶解在去离子水中得到 20 mL 的 1 mol/L 的酒石酸溶液,称量 0.5 g 铁粉,分别与 D-(-)酒石酸和 L-(+)酒石酸在有磁场和无磁场的环境下进行化学反应,反应的温度是 298.15 K,在普通日光灯下进行,实验装置如图 1 所示.

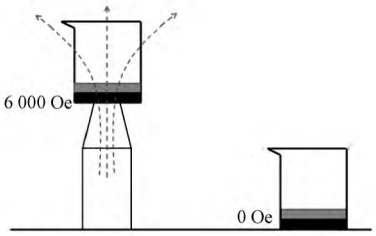


图 1 1 mol/L 的酒石酸溶液和 0.5 g 铁粉分别在有磁场和无磁场的环境下进行化学反应,磁场的强度为 6 000 Oe

D-(-)酒石酸和 L-(+)酒石酸的分子结构如图 2 所示,从图中我们可以发现 D-(-)酒石酸和 L-(+)酒石酸互为同分异构体,两种分子结构呈现镜像对称.

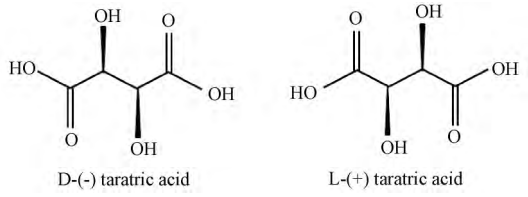


图 2 D-(-)酒石酸和 L-(+)酒石酸的分子结构图,两种结构的酒石酸互为对映异构体,它们之间的分子结构镜像对称

反应的反应式为 $2Fe + 3\ C_4H_6O_6 = 3\ H_2\uparrow + Fe_2(C_4H_4O_6)_3$. 我们进一步重复以上实验,探究生成溶液的圆二色性随时间变化的规律,配制的 D-(-)酒石酸和 L-(+)酒石酸的浓度均为 1 mol/L,体积为 20 mL,铁粉 0.5 g,磁场强度为 5 500 Oe,反应的温度为 298.15 K,实验进行的时间为 14 天,所有的化学反应都是在相同的光照条件下进行的,每隔 2 天提取溶液并且进行圆二色光谱的测量,测量波长的范围是 250—800 nm.

2 结果与讨论

经过 48 小时的实验,可观察到静磁场(6 000 Oe)环境下,L-(+)酒石酸和铁粉反应生成了白色的酒石酸铁的自组装沉淀物,并且白色沉淀物具有一定的结构和取向,中间的黑色物质是没有完全反应剩余的铁粉,白色沉淀物由铁粉向外延伸,如图 3 所示. 而 D-(-)酒石酸与铁粉的反应并没有生成沉淀,只有黄色的溶液和未完全反应的铁粉. 对于没有施加磁场的化学反应,不论是利用 D-(-)酒石酸还是 L-(+)酒石酸与铁粉反应都没有沉淀生成. 因此,强磁场对 D-(-)酒石酸和 L-(+)酒石酸与铁粉的化学反应作用的影响是不对称的,进而产生了不同的反应产物. Rikken 和 Raupach 工作明确指出磁场作用影响了手性分子的合成从而产生了不等量的同分异构体的混合物[2-3]. 本文实验中,在可见光波段和强磁场的环境下,酒石酸和铁粉反应受到静磁场的强烈影响,反应产物的差异反映了磁场对酒石酸和铁粉反应的非对称催化效应. 此外,L-(+)酒石酸与铁粉反应生成一种比较疏松的白色沉淀,由于受磁场影响,该沉淀物的取向沿磁场的中心向外逐渐生长和延伸;而 D-(-)酒石酸与铁粉反应中则没有这种形式的沉淀物生成. 这说明化学反应生成物的存在形式也受到了磁场的影响,从而出现了现象上的差异.

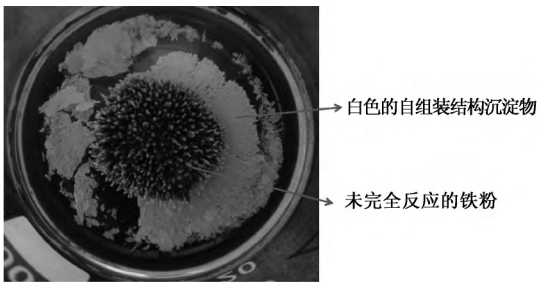


图 3 浓度为 1 mol/L 的 L-(+)酒石酸和 0.5 g 铁粉反应生成的自组装白色酒石酸铁沉淀,黑色为未完全反应的铁粉,白色的自组装沉淀物沿中心向外生长

除沉淀物的差异外,反应得到的溶液也会受到磁场的影响. 在实验中,控制酒石酸和铁粉的化学反应进行 14 天,每隔 2 天取液一次,得到的溶液样品如图 4 所示. 每幅图中第一瓶和第三瓶溶液分别是 L-(+)酒石酸和 D-(-)酒石酸与铁粉在磁场的环

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

境下反应生成的溶液; 第二瓶和第四瓶溶液分别是 L-(+) 酒石酸和 D-(-) 酒石酸与铁粉在无磁场的环境下反应生成的溶液. 从图 4 中我们可以发现,在可见光的条件下,随光照时间的延长,在相同条件下的化学反应得到的产物逐渐增多,溶液的颜色也逐渐加深. 而经过相同的反应时间,在反应底物相同的情况下,施加磁场的化学反应得到的溶液比无磁场环境下反应得到的溶液颜色更深. 这是由于在可见光波段和强磁场作用下,磁场影响了化学反应对光的吸收进而使得产物的产额差异造成了溶液的颜色有所差别,进一步说明了磁场对酒石酸和铁粉反应的非对称催化作用.

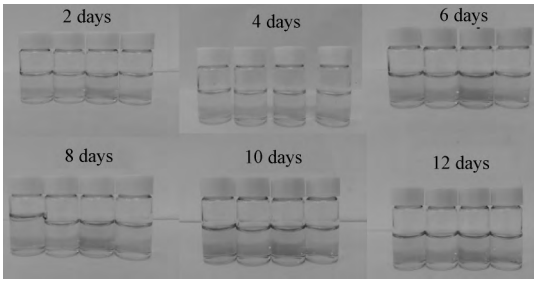


图 4　随着时间延长,酒石酸和铁粉反应生成的溶液随着时间变化的颜色变化

我们对溶液的手性特征进行圆二色性随时间的演化检测,使用的测量仪器是英国光物理公司生产的圆二色谱仪(型号: Chirascan) ,测量之前将溶液稀释 50 倍从而达到实验设备的测量范围以内,圆二色谱的大致原理是对于一种手性分子而言,交替的入射相同频率和强度的左旋和右旋的圆偏振光,得到测量溶液对左旋和右旋圆偏振光的吸收率的差值随波长变化的曲线即为圆二色谱. 圆二色性可表示为:

$$\theta = \frac{4\ 500}{\pi c l} \cdot \frac{I_L - I_R}{I_L + I_R} \cdot 2$$

式中 c 表示溶液的浓度,l 表示样品的厚度,I_L 和 I_R 分别表示左旋和右旋圆偏振光的光强.

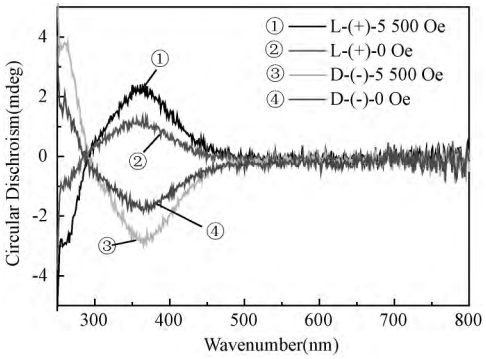


图 5　经过相同的反应时间得到的各溶液的圆二色谱信息,图中曲线①和曲线③分别表示 L-(+) 酒石酸和 D-(-) 酒石酸与铁粉在有磁场的环境下反应生成的溶液的圆二色谱,而曲线②和曲线④分别表示 L-(+) 酒石酸和 D-(-) 酒石酸与铁粉在无磁场的环境下反应生成的溶液的圆二色谱信息

从图 5 中我们可以看到经过相同的反应时间,在磁场环境下反应得到的溶液比无磁场的环境下反应得到溶液圆二色谱的峰值更高,并且峰值波长也存在差异,这与 Wagniere 和 Meier 的预测是相同的,静磁场影响了化合物的吸收系数,并且吸收峰值波长的位置稍有移动. 我们提取圆二色谱峰的位置,得到峰值波长随时间变化的曲线如图 6 所示.

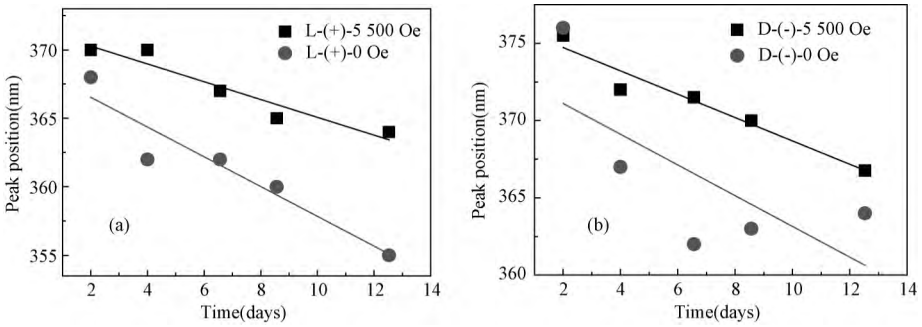


图 6　L-(+) 酒石酸和 D-(-) 酒石酸与铁粉分别在有磁场和无磁场的环境下反应溶液圆二色谱峰位随时间演化的规律

从图 6 中可以发现,生成溶液的峰值波长并不是固定不变的,溶液的圆二色谱峰值波长随时间延长偏向于更短波长的方向,并且呈现线性. 在无磁场的环境下,反应生成的溶液光吸收系数本身随时间的延长发生了改变. 而在磁场的强烈影响下,虽然圆二色谱峰值波长依然随时间的延长而线性变小,但是在相同的反应时间里,磁场环境下得到的溶液比无磁场环境下得到溶液的峰值波长更长,光吸收系数也发生了改变,这说明磁场影响了生成溶液的光吸收率进而使得圆二色谱峰值波长发生了移动. 并

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

且随着时间的延长,有磁场和无磁场环境下峰值波长的差异随时间演化也逐渐增加,而不论对于底物为 L-(+)酒石酸还是 D-(-)酒石酸与铁粉的化学反应,峰值波长随时间的演化趋势都是大致相同的,如图 6 所示.

此外,在磁场的环境下,L-(+)酒石酸和 D-(-)酒石酸与铁粉反应生成溶液的圆二色谱峰值波长随时间延长而变化的趋势如图 7 所示. 随时间的延长,反应得到的溶液峰值波长逐渐的减小,两种反应峰位随时间演化的趋势相同. 并且在相同的反应时间情况下,D-(-)酒石酸比 L-(+)酒石酸参与化学反应得到的溶液峰值波长更高. 这说明,在可见光条件下,静磁场对 L-(+)酒石酸和 D-(-)酒石酸与铁粉反应的影响是不同的,导致二者吸收系数的差异,进而使得圆二色谱峰值波长不同,这体现了磁场对手性化合物化学反应的非对称效应.

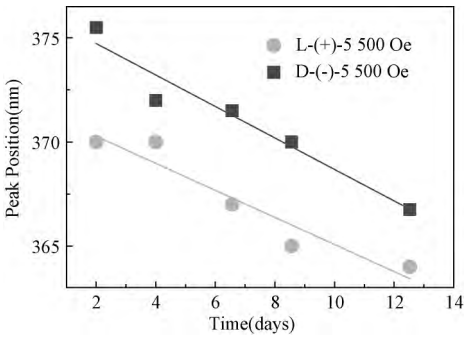


图 7 L-(+)酒石酸和 D-(-)酒石酸与铁粉在磁场环境下反应得到的溶液圆二色谱峰位随时间的变化

3 总 结

本文利用静磁场影响酒石酸和铁粉反应的方式体现了磁场对手性化合物化学反应动态过程的非对称催化影响,初步发现在磁场的影响下,只有 L-(+)酒石酸和铁粉反应可以得到白色的酒石酸铁的自组装沉淀,其它条件下均没有这种实验现象,并且磁场影响了生成沉淀的结构. 此外,我们检测了反应生成溶液的圆二色谱,发现磁场环境下生成溶液比无磁场环境下生成溶液的颜色更深,圆二色谱峰值更高. 随时间延长,溶液的峰值波长线性减少. 若反应时间相同,磁场环境下反应得到的溶液比无磁场环境下反应得到的溶液圆二色谱峰值波长更高. 在相同反应条件的情况下,随时间的延长,D-(-)酒石酸比 L-(+)酒石酸与铁粉反应生成的溶液圆二色谱峰值波长更高. 由于静磁场的非对称催化效应,造成不同结构的酒石酸溶液和铁粉反应得到的生成物产额差异,这与静磁场可以影响手性化合物分子的吸收系数的理论相吻合.

参 考 文 献

[1] Barron L D. Chemistry: Chirality, magnetism and light [J]. Nature, 2000, 405: 895 – 896.
[2] Rikken G L J A, Raupach E. Observation of magneto-chiral dichroism [J]. Nature, 1997, 390: 493 – 494.
[3] Rikken G L J A, Raupach E. Enantioselective magnetochiral photochemistry [J]. Nature, 2000, 405: 932 – 935.
[4] Bassiri S, Papas C H, Engheta N. Electromagnetic wave propagation through a dielectric-chiral interface and through a chiral slab [J]. J Opt Soc Am A, 1988, 5: 1450 – 1459.
[5] Wagnière G, Meier A. The influence of a static magnetic field on the absorption coefficient of a chiral molecule [J]. Chem Phys Lett, 1982, 93: 78 – 81.
[6] Barron L D, Vrbancich J. Magneto-chiral birefringence and dichroism [J]. Mol Phys, 1984, 51: 715 – 730.
[7] 蒋秉植,杨建美. 磁场对某些化学反应的影响 [J]. 化学通报, 1991(10): 11 – 15.
[8] 程华. 磁场影响化学反应 [J]. 化学通报, 1989(5): 35 – 38.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

The Influence of Magnetic Field on Chemical Reactions of Tartaric Acid and Iron

Han Peng　Li Ying　Wang Hai

(Department of Physics, Capital Normal University, Beijing　100048)

Abstract

The present work investigates the influence of static magnetic field on chemical reactions of tartaric acid and iron power. Under magnetic field, the color of the reaction solution is darker than that of the solution without magnetic field. It is found that the peak position of circular dichroism spectrum of L-(+) and D-(−) solution shifts to longer wavelength under magnetic field, the strength of peak enhances and the peak position moves to shorter wavelength monotonically with the increasing reaction time. Moreover, self-assembly iron tartrate white precipitates appear in L-(+) tartaric acid and iron power solution. These experiments are the evidences for the asymmetric catalytic effect of magnetic field on chemical reactions of tartaric acid and iron due to the differences on the value of absorption coefficient.

Key words: chiral compounds, magnetic field, tartaric acid, iron power.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net