

# 甘氨酸合铜(Ⅱ)配合物的 固、液相反应合成与表征

朱妙琴<sup>①</sup>

(浙江教育学院化学系 杭州市文三路 140 号 310012)

**摘 要** 以固相反应与液相反应两种方法合成了甘氨酸合铜(Ⅱ)配合物,研究了不同研磨时间对甘氨酸合铜(Ⅱ)配合物生成结果的影响。通过元素分析,红外光谱分析,紫外光谱分析,热重-差热等方法对产物进行了表征。实验结果表明,随着固相反应研磨时间的不同,对甘氨酸合铜(Ⅱ)配合物的生成结果有一定的影响,固、液相反应结果基本相同。

**关键词** 固相合成,甘氨酸合铜(Ⅱ),紫外光谱,红外光谱,元素分析,热重-差热。

**中图分类号:**O657.32;O657.33 **文献标识码:**A **文章编号:**1004-8138(2006)01-0110-05

## 1 引言

传统的化学合成往往是在溶液中或气相中进行,由于受到能耗高、时间长、环境污染严重以及工艺复杂等的限制而越来越多地受到排斥。面对传统的合成方法受到的严峻挑战,化学家们致力于合成手段的战略革新,力求使合成工艺合乎节能、高效的绿色生产要求,于是越来越多的化学家将目光投向固相化学反应<sup>[1]</sup>。

由于科学技术不发达和人们长期的思想束缚,固相化学作为一门学科被确认是在 20 世纪初。自亚里士多德时起,人们广泛相信“不存在液体就不发生固体间的化学反应”。直到 1912 年,年轻的 Hdvall 在 Berchte 发表了“关于林曼绿”(CoO 和 ZnO 的粉末固体反应)为题的论文,有关固相化学的历史才正式拉开序幕。固相化学反应的定义一般可认为是指有固体物质直接参与的反应,它包括经典的固-固反应,也包括固-气反应和固-液反应<sup>[2,3]</sup>。

长期以来,由于传统的材料主要涉及一些高熔点的无机固体,如硅酸盐、氧化物、金属合金等,这些材料一般都具有三维网络结构、原子间隙小和牢固的化学键等特征,通常合成反应多在高温下进行,因而在人们的观念中室温或近室温下的低热固相合成反应几乎很难进行。正如美国化学家 West 在他的《固相化学及其应用》书中所写,“在室温下经历一段合理时间,固体间一般并不能互相反应。欲使反应以显著速度发生,必须将它们加热至高温,通常是 1000—1500 C<sup>[4]</sup>”。

事实上许多固相反应在低温条件下就可以发生了。在 1904 年,Pfeifer 等发现加热 $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ 或 $[\text{Cr}(\text{en})_3](\text{SCN})_3$ 分别生成 cis- $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{Cl}]$ 和 trans- $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{SCN})_2]\text{SCN}$ 。1963 年,Tscherniajew 等首先用 $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ 和 KCN 固-固反应,制取了稳定产物 $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_6]$ 。虽然这些早期的工作已发现了低温下的固相化学反应,但由于受到传统固相反应观念的束缚,人们对它的研究

<sup>①</sup> 联系人,电话:(0571)88851625;手机:013325815561;E-mail:zmq@zjci.net

作者简介:朱妙琴(1963—),女,浙江省永康市人,浙江教育学院化学系副教授,主要从事配位化学等研究。

收稿日期:2005-09-02;接受日期:2005-09-20

没有像对待高温固相反应那样引起足够的重视。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

FT-IR 460 型红外光谱仪(日本 JASCO 公司);TG-DTA 热重-差热分析仪(北京化学仪器厂);Carlo-Erab-1110 元素分析仪(美国 Carlo-Erab 公司);UV-2550 紫外可见分光光度计(日本岛津公司);

一水合醋酸铜(分析纯,上海振兴试剂厂);氢氧化钠(分析纯,浙江萧山化学试剂厂);甘氨酸(上海康达氨基酸厂);丙酮(分析纯,浙江杭州双林化工试剂厂);实验用水为蒸馏水。

### 2.2 甘氨酸合铜(Ⅱ)配合物的固相反应

准确称取 0.45g 甘氨酸和 0.624g 醋酸铜晶体,使其摩尔比为 2:1,室温下混置于玛瑙研钵中研磨。研磨 20min 后,混研物颜色变浅,呈蓝绿色,并有刺激性醋酸气味放出。继续研磨至 40min,混研物颜色逐渐变浅,刺激性气味变淡。研磨至约 60min 时,已闻不出醋酸气味。此时体系中发生反应为:



室温固-固相反应的发生起始于两个反应物分子的充分接触,接着发生化学反应,生成产物分子。产物分子分散在母体中,当积累到一定大小后,出现产物的晶核,随着晶核的长大,达到一定大小后出现产物的独立晶体。

室温下,充分的研磨不仅使反应的固体颗粒变小以充分接触,而且也提供了促进反应进行的微量引发能量<sup>[5]</sup>。

### 2.3 甘氨酸合铜(Ⅱ)配合物的液相反应

准确称取 0.0776g(0.002mol)NaOH、0.2080g(0.001mol)醋酸铜晶体,置于 200mL 烧杯中,加入 30mL 蒸馏水,搅拌,生成  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 。另准确称取 0.1500g(0.002mol)甘氨酸,将 0.1500g 甘氨酸溶解于 28.5mL 蒸馏水中,置于 60℃ 水浴恒温,达到平衡后将其倒入事先恒温的 30mL (0.001mol·L<sup>-1</sup>) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,不断搅拌,30min 后形成深蓝紫色透明的甘氨酸合铜(Ⅱ),溶液的 pH 为 6.52。

## 3 结果与讨论

### 3.1 甘氨酸合铜(Ⅱ)配合物的组成及性质

表 1 元素分析结果表明:C、H、N 的实验测定值与理论计算值基本相符。(理论值为:C 20.91、H 4.39、N 12.20),由甘氨酸与醋酸铜在固相反应所得到的产物化学式为  $[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ ,配合物外观为蓝紫色粉末。

表 1 甘氨酸合铜(Ⅱ)配合物的元素分析数据

配合物	颜色	分子式	C	H	N
甘氨酸合铜(Ⅱ)(60min)	蓝紫色	$[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	22.04326	4.522338	11.07209
甘氨酸合铜(Ⅱ)(80min)	蓝紫色	$[\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	21.38319	4.502066	11.93607

### 3.2 紫外光谱

为了比较固液相产物以及研磨时间对固相产物的影响,在室温下,以蒸馏水和丙酮的混合液作

参比溶液,分别测定经 20、40、60、80min 固相反应得到的甘氨酸合铜(Ⅱ)的紫外光谱;此外还测定了醋酸铜、甘氨酸的紫外光谱以及经液相反应得到的甘氨酸合铜(Ⅱ)的紫外光谱,浓度均为  $0.0005\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,见图 1、2。

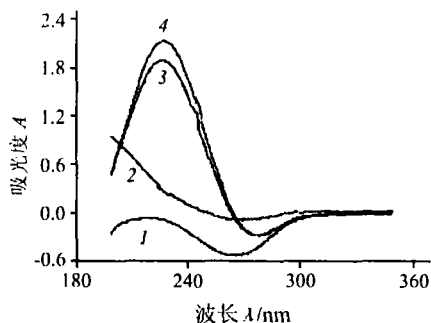


图 1 醋酸铜、甘氨酸、配合物的紫外光谱图

1—甘氨酸;2—醋酸铜;  
3—甘氨酸铜配合物(液相反应);  
4—甘氨酸铜配合物(固相反应)。

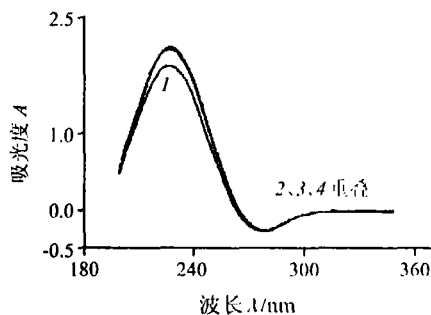


图 2 甘氨酸合铜(Ⅱ)固相反应  
不同时间段的紫外光谱图

1—固相反应 20min;  
2,3,4—固相反应 40,60,80min。

由图 1 表明,配体甘氨酸最大的紫外吸收带出现在 220.5nm 处(曲线 1)。而在 40min 固相反应的甘氨酸合铜(Ⅱ)最大紫外吸收带出现在 230nm(曲线 4),液相反应的甘氨酸合铜(Ⅱ)最大紫外吸收带出现在 232nm 处(曲线 3),与甘氨酸中最大紫外吸收带相比均有较明显的位移,从而说明醋酸铜与甘氨酸之间发生了配位作用,形成了配合物。在 205—210nm 处(曲线 2)的吸收,可能是醋酸铜中羰基的吸收峰。

固相反应 40min 后,基本上已闻不到醋酸的味道。固相合成的甘氨酸合铜(Ⅱ)在 40、60、80min 各时间段的最大吸收处几乎重叠,见图 2(曲线 2、3、4),由此可说明在 40min 时,醋酸铜与甘氨酸固相化学反应生成甘氨酸合铜(Ⅱ)已基本完成。

### 3.3 红外光谱

图 3、4、5、6 的红外光谱图表明,固、液红外光谱图中在  $3264.89\text{cm}^{-1}$  与  $3267.79\text{cm}^{-1}$  处有  $\nu(\text{NH}_2)$  的吸收峰与甘氨酸的  $3190.30\text{cm}^{-1}$  相比,波数要高(紫移),同时在  $1123\text{cm}^{-1}$  与  $1120.44\text{cm}^{-1}$  处出现了  $\nu(\text{C}-\text{N})$  峰与甘氨酸的  $1127.19\text{cm}^{-1}$  相比,波数要低(红移),说明 N 原子参加配位;另外在固、液配合产物中,  $\nu(\text{COO})$  分别在  $1607\text{cm}^{-1}$  和  $1605\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_s(\text{COO})$  在  $1391.39\text{cm}^{-1}$  和  $1408.85\text{cm}^{-1}$ ,与甘氨酸相比均向高波数位移。由此推测配体是通过羧基氧原子配位的。同时我们也能看到,固、液反应产物的红外光谱基本相同。

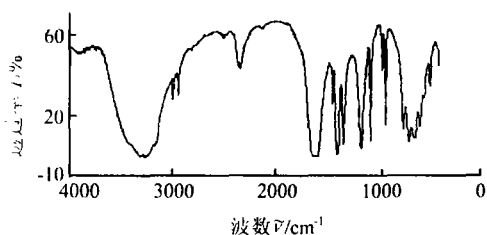


图 3 甘氨酸合铜(Ⅱ)FT-IR  
(固相反应 80min 产物)

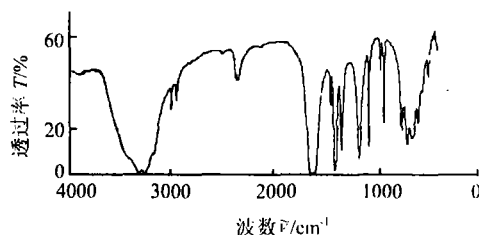


图 4 甘氨酸合铜(Ⅱ)FT-IR  
(固相反应 20min 产物)

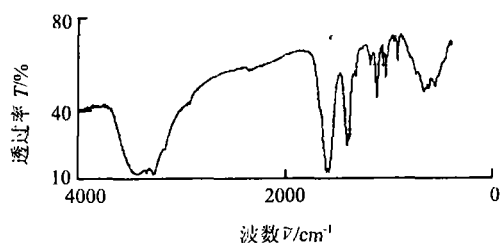


图 5 甘氨酸合铜(Ⅱ) FT-IR  
(溶液反应产物)

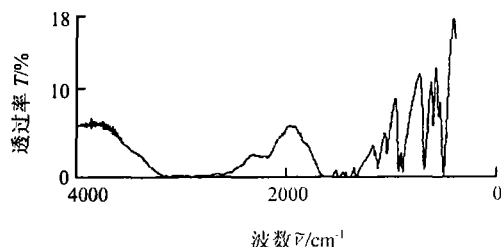


图 6 甘氨酸 FT-IR

### 3.4 热重分析

表 2 固相化学产物的热重分析的数据

从表 2 结果表明:

$\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的热分解分为两个阶段。首先在 147—175℃ 失去一分子水,生成  $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ , TG 曲线表现出 8.75% 的失重,

与理论计算值(9.00%)接近,当温度升至 237—265℃ 时,为  $\text{Cu}(\text{Ac})_2$  分解, TG 曲线上表现为 55.00% 的失重,与理论计算值(51.00%)接近,最后残余量为 32.50%,若最终产物按  $\text{CuO}$  计,其理论计算值为 40.00%,与实测值有一定误差,可能的原因是仪器稳定性欠佳所致。 $\text{Cu}(\text{gly})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的热分解也分为两个阶段:首先在 147—175℃ 失去一分子水,生成  $\text{Cu}(\text{gly})_2$ , TG 曲线表现出 7.50% 的失重,与理论计算值(7.84%)接近,当温度升至 260—320℃ 时,为  $\text{Cu}(\text{gly})_2$  分解, TG 曲线上表现为 59.00%,与理论计算值(57.52%)接近。最后残余量为 33.50%,其理论计算值为 34.64%,与实测值基本吻合。由此我们得出,醋酸铜与甘氨酸固相合成甘氨酸合铜(Ⅱ)后,热分解温度从 237℃ 上升到了 260℃,稳定性增加。

配合物	阶段	温度(℃)	失重率(%)
$\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ —水二醋酸合铜(Ⅰ)	1	147—175	8.75
	2	237—265	55.00
$\text{Cu}(\text{gly})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ —水二甘氨酸合铜(Ⅰ)	1	147—175	7.50
	2	260—320	59.00

## 4 结论

实验结果表明,醋酸铜与甘氨酸在室温条件下,通过一步固相化学反应即可得到金属配合物—水合甘氨酸合铜。醋酸铜与甘氨酸配合后热稳定性增加,有利于实践生产中的使用。通过元素分析,红外光谱分析,紫外光谱分析,热重-差热分析等,证明甘氨酸合铜(Ⅱ)的固、液相反应结果基本相同,但由于固、液相反应机理并不相同,对于复杂体系,有可能得到不同的产物<sup>[6]</sup>。甘氨酸合铜(Ⅱ)的固相反应所需时间不用超过 40min,比经过液相化学反应得到甘氨酸合铜(Ⅱ)的时间要短的多,而且过程简单,并大大减少环境污染。固相反应不使用溶剂,具有高选择性、高产率、工艺过程简单等优点。虽然低温固相反应还没有很完善的系统理论,但人们对它有很高的期望,因为它具有“减污、节能、高效”,是工业上绿色生产的一条理想通道。

**致 谢** 2001 级的岑央芳同学参与了部分实验工作,浙江大学的陈为国老师帮助测定元素分析,在此一并表示感谢。

## 参考文献

[1] 杨小飞,何其庄. 稀土配合物的低热固相合成[J]. 化学通报, 2004, (9): 689—694.

- [2] 日本化学学会编. 无机固态反应[M]. 董万堂, 董绍俊译. 北京: 科学出版社, 1985.
- [3] Boldyev V V Ed. *Reactivity of Solids; Past, Present and Future*[M]. New York: Blackwell Science Ltd., 1996. 91.
- [4] West A R Ed. *Solid State Chemistry and its Applications*[M]. New York: John Wiley & Sons, 1984. 5.
- [5] 赵莹, 孙波, 吴瑾光. 邻苯二甲酸铈-钷配合体系的固液相合成及光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 1997, 17(2): 77-82.
- [6] 冯婷, 刘浪. 几种吡啶铜配合物的固、液相反应合成与表征[J]. 应用化学, 2005, 22(4): 372-376.

## Synthesis and Characterization of $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2\text{Cu}(\text{II})$ by Solid-State and Liquid-State Reactions

ZHU Miao-Qin

(Department of Chemistry, Zhejiang Education Institute, No. 140 Wensanlu, Hangzhou 310012, P. R. China)

**Abstract**  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2\text{Cu}(\text{II})$  was synthesized by solid-state and liquid-state reactions, and characterized by the EA, FT-IR, UV and TG-DTA techniques. The abrasing time in solid state reaction shows some effects on the final products. The products synthesized by solid-state and liquid-state reactions are identical.

**Key words** Solid-State Synthesis,  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2\text{Cu}(\text{II})$ , UV Spectrum, FT-IR Spectrum, Element Analysis, TG-DTA.

封四：“保质、高效——《光谱实验室》主要特色”的附件 2

### 冒牌商品与“挂名主编”

提起冒牌货, 人们都深恶痛绝。所谓冒牌货, 金玉其外, 败絮其中是也。随着商品经济的发展, 冒牌“家族”不断发展壮大, 其子孙们在物质领域里异常活跃, 在精神领域里也不甘落后。

主编者, 无疑是一本书的总设计师, 他的职责应是: (1) 对全书的主导思想、体系、结构, 乃至主要观点提出自己的总体设想; (2) 对作者队伍进行筛选; (3) 负责该书的统稿、修改, 进行最后把关, 等等。舍此之外的“主编”们, 恐怕其中的多数不过是“挂名主编”而已!

“挂名主编”有这样两种主要表现形式:

其一, 请名人当主编。

因自己的知名度不够, 为了提高大作的身价, 也借以提高自己, 把某某名人捧到主编的位置上, 自己作为副主编出现。一些知名人士对此也津津乐道, 既可以借别人的成果出风头, 又可得到一笔相当可观的稿酬, 高兴了看看稿子, 不高兴点头应允就是了。不费吹灰之力, 何乐而不为? 这种形式的“挂名”称之谓互相利用。

其二, 请某领导作主编。

近两年来, 图书市场不景气, 学术著作订数暴跌, 一些穷秀才们既无权, 又无钱, 想出书比登天还难。俗话说: 车到山前必有路。秀才们想到近年来时髦起来的“挂靠”, 就来个“挂靠”试试吧。请某某书记、某某局长来当主编, 既可得到一大笔科研经费, 又可以通过领导机关发个文, 解决发行困难, 可谓一箭双雕。一些领导也可借此往自己脸上贴贴金, 以示自己尊重知识、学识渊博。这种“挂名”可称权力与知识的等价交换。

“挂名主编”名目繁多, 花样不断翻新, 但总归是冒牌货。在下斗胆说一句: 这是文化界的一种不正之风! 希望出版界同仁给予高度重视, 也希望那些“挂名主编”们自重。

(原载 1990 年 2 月 21 日《新闻出版报》, 作者: 隋新, 本刊有删节)