

甘氨酸钙络合物的熔融法合成及表征

张大飞^① 照日格图^a 刘建华 嘎日迪^a 萨嘎拉^a 乌云^a

(内蒙古集宁师范专科学校化学系 内蒙古集宁市 012000)

^a(内蒙古师范大学化学与环境科学学院 呼和浩特市 010022)

摘 要 以甘氨酸和氢氧化钙为原料,采用熔融法合成了甘氨酸钙络合物,最佳合成条件为:原料摩尔比 $n_{\text{甘氨酸}} : n_{\text{Ca(OH)}_2} = 2 : 1$,在熔融状态下,反应温度 150℃ 左右,反应时间 40min,并通过元素分析、红外光谱、X-射线粉末衍射、差热-热重等实验手段对该络合物进行了表征,确定其化学式为 $\text{Ca}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2$,所得产品的产率达 94.1%。

关键词 甘氨酸钙络合物,熔融法合成,表征。

中图分类号: O657.31; O434.13

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2006)01-0091-05

1 前言

钙是人体骨骼的重要组成部分,也是人体不可缺少的微量元素之一。钙缺乏会导致软骨病,脚、腿抽筋,盗汗,腰酸及骨质疏松等。同时,钙离子对骨骼肌和心肌的收缩也起着重要的作用^[1]。因此及时补充钙和钙离子是非常必要的。

根据张经坤等提出的补钙新理论^[2]:人体钙缺乏的主要原因是小肠分泌氨基酸的量不足,与钙的摄取量没有线性关系,与钙源在体外的溶解度也没有相关性。这说明用氨基酸钙补钙效果良好。又由于氨基酸所特有的生理功能,它与钙离子结合后,易被人体吸收和利用,同时钙也随之被吸收,且具有吸收快,利用率高等优点^[3,4]。本文以甘氨酸和氢氧化钙为原料,采用熔融法合成了甘氨酸钙络合物,并通过元素分析、红外光谱、X 射线粉末衍射、差热-热重等实验对该络合物进行了表征。

2 实验部分

2.1 主要试剂和仪器

试剂:甘氨酸(生化试剂、北京化工厂生产)分析纯,氢氧化钙(上海化学试剂采购供应站经销)分析纯,EDTA 分析纯,实验用水为二次蒸馏水,其他试剂均为分析纯。

仪器:AR1140 型电子分析天平(上海精密科学仪器有限公司),PE-M1730 型 FTIR 红外光谱仪(美国 PE 公司),Y-4Q876909 型 X 射线粉末衍射仪(中国丹东射线仪器厂),Perkin-Elmer2400 型元素分析仪(美国 PE 公司),CDR-4P 差动热分析仪(上海精密科学仪器有限公司制)。

2.2 合成方法

准确称取甘氨酸 3.5074g,氢氧化钙 1.7293g,先由研钵混合研磨后,放入坩埚中,将坩埚移至

① 联系人,电话:(0474)8280582;手机:013948742092;E-mail:2005zdf838@sina.com

作者简介:张大飞(1960—),女,辽宁省阜新市人,副教授,主要从事物理化学教学。

收稿日期:2005-08-30;接受日期:2005-09-20

可控温的电炉上,加热混合搅拌。待温度升至 125℃左右时,反应呈青白色(呈面团状),当温度升到 140℃左右时,反应开始变色,由最初的白色变为淡黄色,当温度达 150℃时,颜色变为桔黄色,且反应呈熔融状态,40min 反应基本完全。然后将坩埚移下电炉,冷却后,用研钵研磨(因为产品在熔融状态冷却后呈固体),先用二次蒸馏水冲洗 2—3 次,过滤,将未反应的氢氧化钙滤掉,将滤液于控温的电炉上浓缩至晶膜出现,放入干燥箱干燥,然后将干燥好的固体,再用研钵研磨,用无水乙醇洗 2—3 次,过滤,将未反应的甘氨酸溶解掉,烘干,得产品为桔黄色固体粉末。

在整个实验过程中,电炉的温度和反应时间要严格控制,否则会得到不同产率,不同颜色的产品。如表 1 的编号 7、8。说明反应不完全。

2.3 络合物合成最佳工艺条件的确定

首先,我们在不同的摩尔比,熔融状态,温度严格控制在 150℃,做了相同时间(40min)的系列测定,如表 1 的编号 1、2、3、4,得最佳摩尔比为 $n_{\text{甘氨酸}} : n_{\text{氢氧化钙}} = 2 : 1$ 。其次,又在这一摩尔比,熔融状态,温度为 150℃,做了不同时间的系列测定,如表 1 的编号 2、5、6,得到最佳时间为 40min。最后,在上述最佳摩尔比,温度为 140℃和时间为 20min,做了系列测定,如表 1 的编号 7、8。

由表 1 可看出,熔融法合成甘氨酸钙络合物的最佳条件为: $n_{\text{甘氨酸}} : n_{\text{氢氧化钙}} = 2 : 1$,反应时间为 40min,温度为 150℃左右的熔融状态。且只有在上述条件下反应最完全,产率最高。温度为 140℃左右和时间为 20min 时,产品均为淡黄色,产率相对来说也较低,这说明产品颜色和产率主要与反应的时间和温度有关。

表 1 合成甘氨酸钙反应条件对比

编号	摩尔比 $n_{\text{甘}} : n_{\text{氢}}$	时间 (min)	温度 (℃)	颜色	产率 (%)
1	1 : 1	40	150	桔黄	83.1
2	2 : 1	40	150	桔黄	94.1
3	3 : 2	40	150	桔黄	88.6
4	3 : 1	40	150	桔黄	81.3
5	2 : 1	30	150	桔黄	86.6
6	2 : 1	60	150	桔黄	93.3
7	2 : 1	40	140	浅黄	82
8	2 : 1	20	150	浅黄	77.6

3 结果与讨论

3.1 元素分析及摩尔电导的测定

用 Perkin-Elmer2400 型元素分析仪,对络合物中 C、H、N 元素的质量分数进行了测定,理论值和测定值如表 2。其中,钙离子是以钙红为指示剂,用 EDTA 溶液滴定的。

表 2 甘氨酸钙络合物的元素分析和摩尔电导

元素	Ca (%)	C (%)	H (%)	N (%)	摩尔电导 (Scm^2/mol)
计算值	21.26	25.51	4.25	14.88	—
测定值	21.66	26.33	4.35	13.91	1.12

摩尔电导值是以二次蒸馏水为溶剂,配制浓度为 $1.00 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 的络合物溶液,然后通过其电导率的测定而得,其数值为 $1.12 \text{Scm}^2/\text{mol}$ 。

由表 2 可见,元素分析的测定值与计算值结果非常相近。而摩尔电导值又较小,说明该络合物为分子型配合物,因此可确定该络合物的化学式为 $\text{Ca}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2$ 。且无味,难溶于乙醇、丙酮、乙醚等。

3.2 红外光谱

用 KBr 压片法,对甘氨酸和甘氨酸钙在 $400—4000 \text{cm}^{-1}$ 范围作了红外光谱的测定,谱图如图 1

所示。

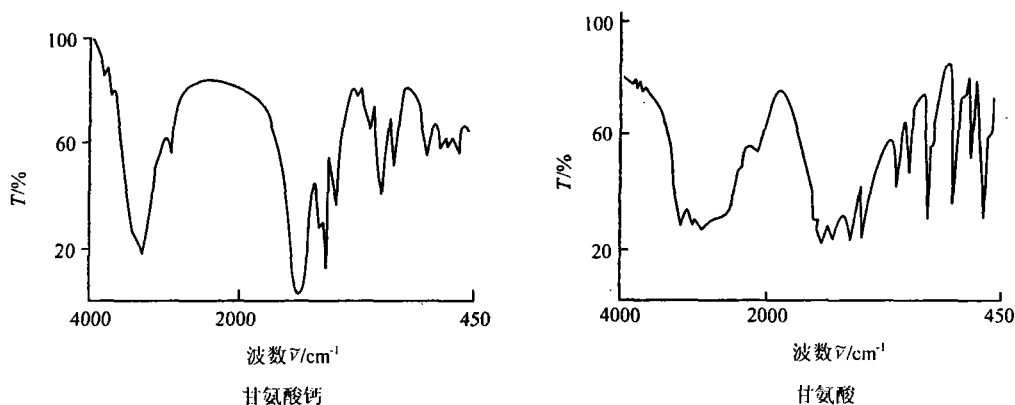


图 1 甘氨酸和甘氨酸钙的红外光谱图

由上两谱图可见,甘氨酸与钙离子形成络合物后,其主要吸收峰均发生了明显的位移,相对强度也有所改变,这说明甘氨酸与钙离子发生了络合作用。

甘氨酸在 3169cm^{-1} N—H 键的特征吸收峰,在形成络合物后消失,在 3289cm^{-1} 和 3357cm^{-1} 处出现了典型的 NH_2 的对称和反对称振动吸收峰,与甘氨酸比较发生了紫移,符合氮原子给予其未配位电子的概念^[5],证明氮原子参与了配位。同时甘氨酸中羧酸根的对称和反对称吸收峰 1413cm^{-1} 和 1613cm^{-1} ,在形成络合物后变为 1407cm^{-1} 和 1593cm^{-1} ,也发生了明显的红移,说明甘氨酸羧酸根离子中的氧原子与钙离子发生了络合^[6],并且在 526cm^{-1} 处出现了 Ca—O 伸缩振动吸收峰^[7],这又进一步说明羧基参与了配位。此外,在 3008cm^{-1} 处甘氨酸中羧酸根的 O—H 键的吸收峰在络合物中消失,并伴随着 C—O 键吸收峰的红移,C—O 键受到削弱,力常数减小,从而使吸收峰发生红移,也使整个羧基发生了红移。以上事实都充分说明有甘氨酸钙络合物形成,且甘氨酸钙分子中存在螯环,不含结晶水。这又与元素分析及后面的差热-热重的结果是相吻合的,也与文献[1]的结果相吻合。

3.3 X 射线粉末衍射分析

为了便于比较,我们同时对甘氨酸和甘氨酸钙络合物均进行了 X 射线粉末衍射分析,谱图如图 2。

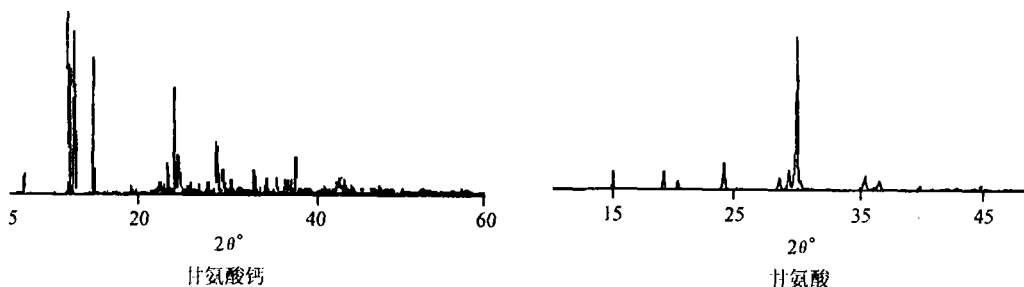


图 2 甘氨酸和甘氨酸钙的 X 射线衍射图

由上谱图可看出,形成络合物后,X 射线粉末衍射峰的位置和衍射强度均明显不同于甘氨酸,甘氨酸中的主强峰($2\theta=29.789$, $I/I_0=100\%$)和两个次强峰($2\theta=23.848$, $I/I_0=17.1\%$; $2\theta=18.896$, $I/I_0=13.4\%$)均消失。而络合物在不同的位置形成了主强峰($2\theta=11.5$, $I/I_0=100\%$)和次

强峰($2\theta=12.1$, $I/I_0=93.05\%$; $2\theta=14.3$, $I/I_0=76.67\%$)。说明有新物质生成,而不是甘氨酸,也不是甘氨酸和甘氨酸钙的混合物。

3.4 差热-热重分析

络合物的差热-热重分析曲线见图 3。

由图 3 可见,在 TG(热重)曲线上有三个明显的失重台阶,失重分别为 18.9%、16.6%和 34.8%,共失重 70.3%,达失重恒定。最终残余质量只为络合物的 29.7%,这一结果和理论计算所得络合物中 CaO 的百分含量 29.8%基本吻合。说明络合物分解完全后剩余物为 CaO。同时在 DTA 曲线上,在 265℃时有一小吸热峰,对应 TG 曲线失重 18.9%,在此前没有吸热峰,这一方面说明络合物中不含结晶水,另一方面还说明该络合物分解时,可能首先断裂的是 N—C 键,生成的是两个 HH_3 分子,因为其失重量 18.9%与理论计算 NH_3 所占甘氨酸钙的量 18.1%基本吻合。此后 DTA 曲线随温度的增加而逐渐增高,表明该络合物是逐级分解,到 813.1℃时络合物分解完全,并且这点和 TG 曲线的失重恒定点相对应。这均充分说明该络合物为不含结晶水的甘氨酸钙。同时与前面红外及元素分析结果也是一致的。

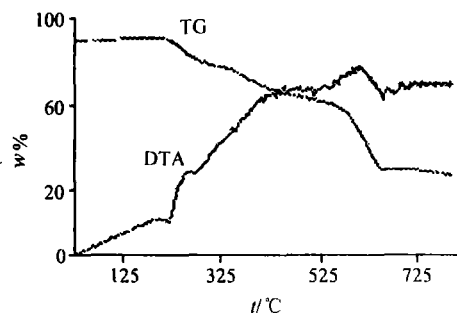


图 3 甘氨酸钙的 DTA 和 TG 曲线

4 结论

(1) 本文与文献[1,8]比较可得:不仅用不同的反应物和不同的方法可以得到同一种产物,而且采用相同的反应物不同的方法也可得到同一种产物。且本文采用的熔融法合成甘氨酸钙络合物与其他方法比较,具有产率高、时间短、速度快、无污染、节能等优点。

(2) 文献[2]所提出的补钙新理论:“钙与甘氨酸螯合进入细胞,必须通过小肠刷状缘细胞膜上的钙通道,钙通道对分子的大小有严格的要求,分子量小于 1500 可以通过,且越小越好。分子量最小的甘氨酸螯合钙——甘氨酸钙(分子量 206.26)。”而本文熔融法合成甘氨酸钙的式量为 188.14,比上述报道的式量要小,是目前得到的式量最小,含钙量最高(21.3%)的一种新型补钙制剂。

(3) 熔融法合成甘氨酸钙的最佳条件为 $n_{\text{甘氨酸}} : n_{\text{氢氧化钙}} = 2 : 1$,反应时间为 40min,温度为 150℃左右的熔融状态。

参考文献

- [1] 陈广德,徐珍梅.固相法合成甘氨酸钙络合物[J].精细化工,2002,19(12):701.
- [2] 张经坤,张泽民,于傲.人体钙吸收理论探讨[J].科学通报,2000,45(10):1114.
- [3] 高宪枫,郑建仙.论钙的营养与强化[J].食品与发酵工业,1999,25(4):48.
- [4] 段惠敏,李淑芳,郭光美等.补钙与营养强化剂 CCM[J].食品科技,2002,(1):64.
- [5] Bilarne L J.复杂分子的红外光谱[M].黄维,聂崇实译.北京:科学出版社,1975,300.
- [6] 屈景年,刘义,屈松生.锌与精氨酸和甘氨酸混合物的热化学[J].化学世界,2002,12:633.
- [7] 日本雄一编.无机配位化合物的红外和拉曼光谱[M].黄德如,汪仁广译.北京:化学工业出版社,1986,316.
- [8] 常达正,张经坤.氨基酸的制备及其应用[P].96100091,96-01-12.
- [9] 高胜利,侯育冬,冀棉,张晓玉,胡荣祖.锌盐与 α -氨基酸配合物的 XPS 的研究[J].光谱学与光谱分析,2001,21(1):81.

Melting Synthesis and Characterization of Bisglycinatocalcium Complex

ZHANG Da-Fei^a ZHAO Ri-Getu^b LIU Jian-Hua^a GA Ri-Di^b SA Gi-La^b WU Yun^b

^a(Department of Chemistry, Jining Teachers' College, Inner Mongolia, Jining, Inner Mongolia 012000, P. R. China)

^b(College of Chemistry and Environment Science, Inner Mongolia Normal University, Hohhot 010022, P. R. China)

Abstract The bisglycinatocalcium complex was synthesized in melting glycine with calcium hydroxide as raw materials in molar ratio of 2 : 1 under the optimum conditions of about 150 °C reaction temperature in melting for 40min, and characterized by elemental analysis, infrared spectrum, thermogravimetric-differential thermal analyses and X-ray powder diffraction. The chemical formula was confirmed as $\text{Ca}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2$ with the yield of 94.1%.

Key words Complex of Bisglycinatocalcium, Melting Synthesis, Characterization.

致本期及以往各期每篇论文的联系人 拟赠《光电光谱分析》一书的通知

各有关同志:

《光电光谱分析》是我们编辑出版的一套丛书,共分4册(净重1.7kg),主要内容如下文所述。如果你认为对你有参考价值的话,可以赠送你一套(邮资自付,普通印刷品8元,挂号另加3元,请用邮票支付),有意者来信告知收件人和详细地址,同时将邮票放在信中挂号寄来。

《光谱实验室》编辑部

2006年1月25日

电话:(010)62452937,电邮:gpsys@263.net; gpsys81@citiz.net; gpsysh@public.sti.ac.cn,

联系地址:北京市81信箱66分箱《光谱实验室》编辑部联络处 刘建林,邮编:100095

《光电光谱分析》主要内容如下:

本书(增刊)由周开亿主编,韦雅文、谢荣厚等为技术顾问。由《光谱实验室》编辑部编辑,已出版。1套4册,16开,共1236页,185万字。

第1册:光电光谱分析原理,30万字。论述了光电光谱分析的特点和应用范围、激发光源、分光系统、接收系统、计算机、定量分析方法、数据处理等。主要执笔者为南开大学翁永和教授。

第2册:光电光谱仪,70万字。介绍了国产的和进口的(美、英、日、德、瑞士等国)光电光谱仪的仪器结构、特点、功能、软件、日常操作等。由各个公司提供材料,主要执笔者有长城铝业公司金海泉高级工程师、贵阳钢厂李锦光高级工程师、华山机械厂郝庚民高级工程师、天津师范大学高宝岩副教授、本溪钢铁公司张宝森、周玉臣高级工程师、大连耐酸泵厂王春德高级工程师、钢铁研究总院谢荣厚教授等。

第3册:光电光谱分析方法和应用,65万字。其中有钢铁分析、有色金属分析、地质物料分析、化工环保试样分析、同位素分析等。主要执笔者由钢铁研究总院韦雅文高级工程师、本溪钢铁公司张宝森、周玉臣高级工程师、沈阳有色金属加工厂梁愚铃高级工程师、河南岩石矿物测试中心陈方伦高级工程师、北京铀矿地质研究所谭世源高级工程师、复旦大学杨之昌教授等。

第4册:附录.光电光谱分析简明手册,20万字。介绍了从事光电光谱分析常用的物理-化学常数,常用分析线波长,谱线和背景干扰状况,试样化学处理方法,计量单位的换算等。由沈阳有色金属加工厂梁愚铃高级工程师编写,中国科学院物理研究所赵玉珍研究员等审校。

本书(增刊)比较全面地总结了三十年来我国光电光谱分析工作的经验,比较集中地反映了各种高新技术和电子计算机在光谱分析中的应用,是理论与实际密切结合并兼有手册性的著作。

《光电光谱分析》1套4册,价值110元。