

微波辐射下苯氧乙酸锌、甘氨酸锌的固相合成及表征*

Solid Phase Synthesis and Characterization of $Zn(\text{ArOCH}_2\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $Zn(\text{Gly})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ under Microwave

蒋才武 陈超球 陈 灵**
Jiang Caiwu Chen Chaoqiu Chen Ling

(广西师范学院化学系 南宁市明秀东路19号 530001)

(Dept. of Chemistry, Guangxi Teachers College, 19 East Mingxiulu, Nanning, Guangxi, 530001, China)

摘要 研究乙酸锌与苯氧乙酸、甘氨酸在微波辐射及室温条件下的固-固相配位化学反应,通过固相反应一步合成了苯氧乙酸锌和甘氨酸锌。经电导率、IR、UV及元素分析表征了产物。

关键词 微波辐射 固相配位化学反应 苯氧乙酸锌 甘氨酸锌

中图分类号 O 611.4

Abstract Solid phase coordination reactions of $Zn(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ with phenoxyacetic acid and Gly in microwave oven and at room temperature have been investigated. $Zn(\text{ArOCH}_2\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $Zn(\text{Gly})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ have been synthesized in one step solid phase reaction. $Zn(\text{ArOCH}_2\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $Zn(\text{Gly})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ have been characterized by conductivities, IR, UV and elementary analysis.

Key words microwave radiation, solid phase coordination reaction, diaquobis-(phenoxyacetato) zinc, diaquobis-(Gly) zinc

固体配位化学是介于固体化学与配位化学之间的一门边缘学科,它研究的是配位化合物在低热温度(室温~200°C)下的固相反应。微波加热比传统加热方法具有许多优越性,微波能可直接穿透样品,里外同时加热,不需传热过程,瞬时可达一定温度。微波加热的热能利用率很高(达50%),可大大节约能量,而且调节微波的输出功率,可使样品的加热情况立即无情性地改变,便于进行自动控制和连续操作。微波作用于反应物,可加剧分子的运动,提高分子的平均能量,显著提高化学反应速度^[1]。微波辐射法在无机合成中的应用较多,已成功快速地合成了 CuO 、 Fe_2O_3 、 CuFe_2O_4 、 Pb_2O_3 、 KVO_3 、 BaWO_4 等无机化合物,但在低热条件下固相合成配位化合物的应用较少^[2,3]。

为此,本文研究了在微波辐射和室温条件下乙酸锌与苯氧乙酸、甘氨酸的固相配位化学反应,经电导率、红外光谱、电子光谱及元素分析表征了反应产物。

发现固相反应进行得较完全,产率高,微波辐射使反应速度加快了数十倍。这就为金属配合物的合成提供了一个快速而又简便的方法。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂与分析方法

微波炉型号 WD800B,微波输出功率 800W,电脑控制; PE-240C型自动元素分析仪; DDS-II A型电导率仪;美国 Nicolet公司 5DX-B型傅立叶变换红外分光光度仪;上海 756M C型紫外可见分光光度仪。

苯氧乙酸(化学纯),甘氨酸(生化试剂),实验用其他试剂均为分析纯。

Zn(II)的含量测定:称取一定量的试样,用 1:1 HNO_3 - HClO_4 加热分解并除去过量的 HNO_3 ,稀释调节 pH 值至 5.5 左右,以二甲酚橙为指示剂,用标准 EDTA 溶液滴定。

1.2 微波辐射和室温条件下乙酸锌与苯氧乙酸、甘氨酸的固相反应试验

分别将乙酸锌和苯氧乙酸用研钵研细,并用 100 目铜筛过筛后,再称取 2 mmol 乙酸锌和 4 mmol 苯氧乙酸在 40 cm×25 cm 的称量瓶中用药匙充分搅拌均匀,每隔半小时称量一次并搅拌,直到恒重时,记

1998-09-30收稿, 1998-12-04修回

* 世界银行贷款资助项目(JG109)

** 广西民族学院化学系,南宁,530006(Dept. of Chemistry, Guangxi Univ. for Nationalities, Nanning, Guangxi, 530006)

表 1 不同条件下固相反应的结果

Table 1 The results of solid phase reaction under varied conditions

反应体系 Reaction system	摩尔比 Mole ratio	反应条件 Reaction condition	时间 Time (min)	失重率 Lost weight (%)	产率 Yield (%)	产品组成 Component of products
Zn(OAC) ₂ ·2H ₂ O: ArOCH ₂ COOH	1: 2	微波辐射 Microwave radiation (25±2)°C	5 300	93 92	91 91.6	Zn(ArOCH ₂ COO) ₂ ·2H ₂ O
Zn(OAC) ₂ ·2H ₂ O: NH ₂ CH ₂ COOH	1: 2	微波辐射 Microwave radiation (25±2)°C	4 540	88.2 85	85.5 84.5	Zn(NH ₂ CH ₂ COO) ₂ ·2H ₂ O

记录反应时间，真空自然干燥，称重，计算失重率。用无水乙醇洗涤 2 次，乙醚洗涤 2 次，真空自然干燥，称重，计算产率。若用微波辐射，则在反应物混合后，加入 5 μL 的水引发，放在微波炉中，其他操作与室温条件下类似。

甘氨酸锌的合成方法步骤类似。

2 结果与讨论

2.1 苯氧乙酸、甘氨酸与乙酸锌的固相反应

由表可知微波固相合成具有反应时间短和产率高的优点。在实验过程中发现甘氨酸锌在微波辐射固相合成时间过长很易熔化，甚至发生炭化现象。在室温固相反应中，若反应物颗粒不够细，或搅拌（研磨）不够，均可引起反应不完全。

2.2 固相合成产物的表征

2.2.1 元素分析及电导率测定

以水为溶剂，配制浓度为 1.00 × 10⁻³ mol/L 的配合物溶液，测得苯氧乙酸锌的摩尔电导为 94 s cm² mol⁻¹，甘氨酸锌的摩尔电导为 11 s cm² mol⁻¹（见表 2），说明它们均为分子型配合物。元素分析结果表明，产品的组成为 Zn(C₆H₅OCH₂COO)₂·2H₂O 和 Zn(NH₂CH₂COO)₂·2H₂O。

2.2.2 红外光谱

配体和配合物均采用 KBr 压片法，它们的 IR 谱图见图 1~ 图 4。其主要吸收峰归属见表 3、表 4。

由表可知，配合物 (1) 含配位水，它的 ν_{asCOO-} 和 ν_{sCOO-} 值也与文献 [4] 中液相合成产物基本一致。

表 3 苯氧乙酸和苯氧乙酸锌的 IR 谱重要吸收峰

Table 3 IR main absorption bands of phenoxyacetic acid and diaquibis-(phenoxyacetato) zinc

化合物 Compound	ν _{H₂O}	ν _{Ar-H}	ν _{C-H(C₆H₅)}	ν _{O-H}	ν _{CCO}	ν _{苯环}	ν _{C-O}	ν _{Ar-H}	ν _{as(COO⁻)}	ν _{s(COO⁻)}	Δν ν _{as-s(COO⁻)}
配体 (1) Ligand (1)*	-	3 030	2 925 2 840	2 760 2 700 2 580	1 700	1 500	1 240	740 690	1 600	1 480	120
配合物 (1) Complex (1)**	3 220	-	未观察到 Not found	-	1 650	1 500	1 240	740 690	1 600 1 580	1 420	170

* 苯氧乙酸 Phenoxyacetic acid; ** 苯氧乙酸锌 Zinc phenoxyacetato; ν 的单位为 cm⁻¹ Unit of ν is cm⁻¹

表 2 苯氧乙酸锌和甘氨酸锌的元素分析及电导测定结果

Table 2 Elementary analysis and conductivities of diaquibis-(phenoxyacetato) zinc and diaquibis-(Gly) zinc

配合物 Complex	C(%)	H(%)	N(%)	Zn(%)	摩尔电导 Mole conductivity (s cm ² mol ⁻¹)
苯氧乙酸锌 Zinc phenoxyacetate	47.70 (47.60)	4.65 (4.50)	-	16.10 (16.20)	94.0
甘氨酸锌 Zinc glycine	19.35 (19.24)	4.90 (4.81)	11.35 (11.23)	26.15 (26.20)	11.0

括号内的数据为相应元素在化合物中占的百分率(理论值) The data in bracket are the elementary percent in compound(theoretical data)

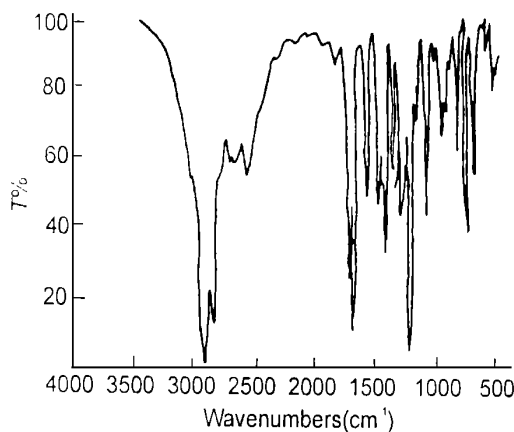


图 1 苯氧乙酸的 IR 谱

Fig. 1 IR of phenoxyacetic acid

在配体 (1) 和配合物 (1) 中在 1 240 cm⁻¹ 处均有 ν_{C-O} 最强的吸收峰，说明苯氧基中氧原子未参与配位。配合物 (1) 的 ν_{asCOO-} 和 ν_{sCOO-} 均比配体 (1) 的振动频率低，

表 4 甘氨酸和甘氨酸锌的 IR 谱重要吸收峰

Table 4 IR main absorption of glycine and diaquabis- (Gly) zinc

化合物 Compound	$\nu_{\text{H}_2\text{O}}$	$\nu_{\text{O}-\text{H}}$	$\nu_{\text{N}-\text{H}_3}$	ν_{asNH_3}	ν_{asCOO^-}	ν_{sCOO^-}	$\Delta \nu_{\text{as}-\text{vsCOO}^-}$	$\nu_{\text{N}-\text{H}_3^+}$	ν_{CH_2}	$\nu_{\text{C}-\text{O}}$
配体 (2) Ligand (2)*	-	2 910	3 160	1 610	1 592	1 412	180	1 520	1 450	1 108
配合物 (2) Complex (2)* *	3 300	-	-	-	1 600	1 410	190	-	1 450	1 080

* 甘氨酸 Glycine; * * 甘氨酸锌 Zinc glycine ν 的单位为 cm^{-1} Unite of ν is cm^{-1}

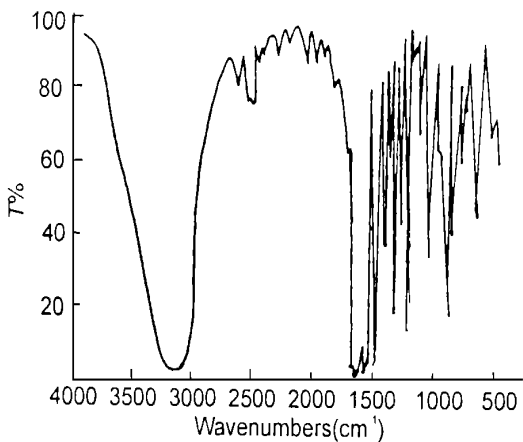


图 2 苯氧乙酸锌的 IR 谱

Fig. 2 IR of diaquobis-(phenoxyacetato)zinc

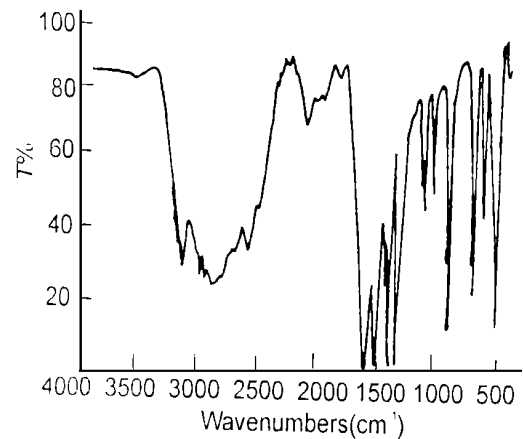


图 3 甘氨酸的 IR 谱

Fig. 3 IR of glycine

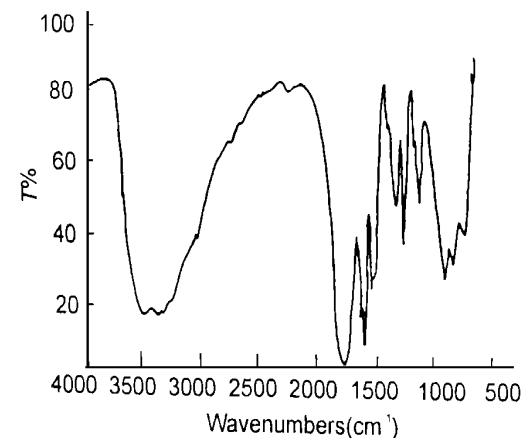


图 4 甘氨酸锌的 IR 谱

Fig. 4 IR of diaquabis-(Gly)zinc

说明羧酸根的两个氧原子均参与了配位,使 C-O 键受到削弱,力常数减小,振动频降低.形成的配合物为桥式配合物^[4].

从表 4 可知,配合物 (2) 也含配位水分子,它的羧基不对称伸展吸收峰在 $1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 处,比配体 (2) 的 $1\ 592\ \text{cm}^{-1}$ 蓝移了 $8\ \text{cm}^{-1}$,对称振动吸收峰在 $1\ 410\ \text{cm}^{-1}$ 处比配体 (2) 的 $1\ 412\ \text{cm}^{-1}$ 红移了 $2\ \text{cm}^{-1}$,使羧基的不对称振动频率与对称振动频率之差从 $180\ \text{cm}^{-1}$ 增大到 $190\ \text{cm}^{-1}$,说明配体 (2) 中的羧基参加了配位^[5,6].此外,配合物 (2) 与配体 (2) 比较,羧基的 C-O 伸缩振动吸收峰红移了 $12\ \text{cm}^{-1}$,系氧原子与锌原子配位, C-O 键受到削弱,力常数减小,从而使吸收峰发生红移.此外,配体中 $\text{N}-\text{H}_3^+$ 的伸缩振动和摇摆振动吸收峰均未在配合物 (2) 中观察到,说明氮原子也参与了配位,配合物 (2) 属螯合物.据文献 [5] 报道 $\nu_{(\text{MN})}$ 和 $\nu_{(\text{MO})}$ 位于 $480\ \text{cm}^{-1}$ 和 $337\ \text{cm}^{-1}$ 以下,因仪器问题未能观察到.配合物 (2) 在 $450\ \text{cm}^{-1} \sim 500\ \text{cm}^{-1}$, $1\ 000\ \text{cm}^{-1} \sim 1\ 100\ \text{cm}^{-1}$, $1\ 100\ \text{cm}^{-1} \sim 1\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 3 个区域均为单峰,说明固相合成产物为反式产物^[7].

2.2.3 紫外光谱

以水为溶剂,测定了配体和配合物的紫外光谱(图 5~ 图 8)

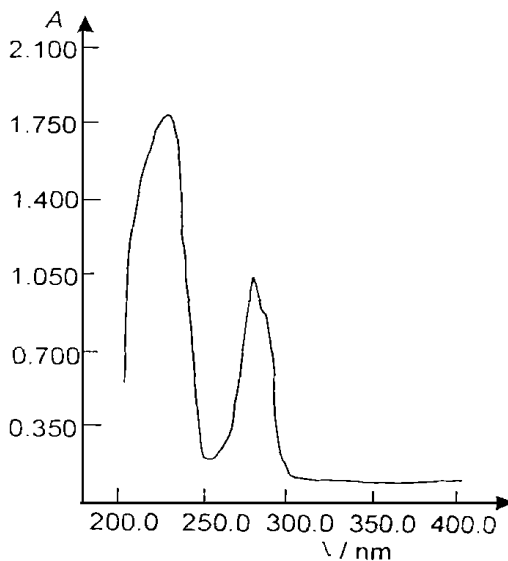


图 5 苯氧乙酸的 UV 谱

Fig. 5 UV of phenoxyacetic acid

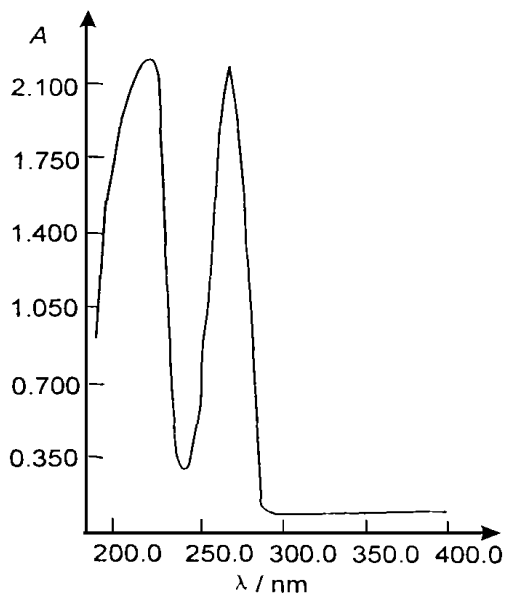


图6 苯氧乙酸锌的 UV 谱

Fig. 6 UV of diaquabis-(phenoxyacetato) zinc

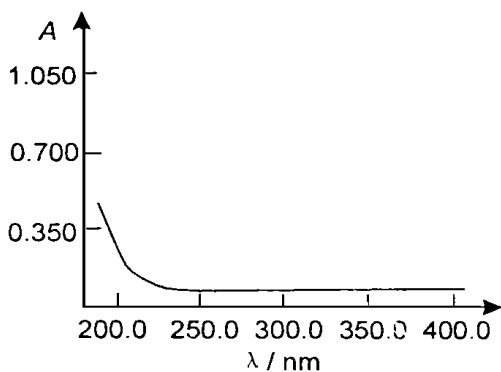


图7 甘氨酸的 UV 谱

Fig. 7 UV of glycine

配体 (1) 在 220 nm 和 280 nm 处出现两个吸收峰可以归属为 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收, 而配合物 (1) 在 210 nm 和 260 nm 处出现两个吸收峰, 与配体 (1) 相比, 配合物 (1) 的吸收峰发生了蓝移, 可能有配体与中心金属离子之间的电荷跃迁。配体 (2) 在 200 nm 以上无吸收峰, 配合物 (2) 在 205 nm 处有一肩峰, 可

能是配体与金属中心离子之间的电荷跃迁产生的。

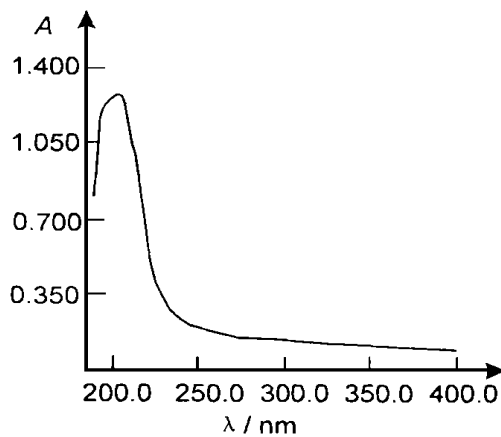


图8 甘氨酸锌的 UV 谱

Fig. 8 UV of diaquabis-(Gly) zinc

3 结语

微波加热技术在固相配位化学合成中的初步应用, 显示出反应速度快、产率高、污染少、节能等优点, 微波加热技术引入室温和低温固相配位反应合成是一新的突破, 必将具有广阔的应用前景。

参考文献

- 1 蒋治良等. 六次甲基四胺络铜的微波固相合成及应用. 广西师范大学学报 (自然科学版), 1998, 16 (2), 49~ 53.
- 2 彭金辉等. 微波辐射法在无机化学中的应用研究概况. 现代化工, 1993, (11), 38~ 39.
- 3 忻新泉等. 固相配位化学. 化学通报, 1992, (2), 23~ 28.
- 4 Natarajan C, Rengamy R. Metal (II) Complexes of Some Phenoxyacetic Acids, Indian J CHEM, 1979, 18A, 356~ 358.
- 5 王宗明等编. 实用红外光谱学. 北京: 石油工业出版社, 1982. 238~ 240.
- 6 中本一雄编. 无机和配位化合物的红外和拉曼光谱. 黄德如等译. 北京: 化学工业出版社, 1986. 316~ 320.

(责任编辑: 蒋汉明 邓大玉)