

[Cu(Gly-Gly)(Im)]·2H₂O 的合成、晶体结构及热化学性质

赵艳茹, 王宏胜

许昌学院化学化工学院, 河南许昌 461000

摘要 以五水硫酸铜、甘氨酸甘氨酸(Gly-Gly)、咪唑(Im)为原料, 制备了甘氨酸甘氨酸咪唑铜配合物, 通过 X 射线单晶衍射测定了配合物的结构。该晶体属单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群, $a=1.0213(6)\text{nm}$, $b=0.7023(4)\text{nm}$, $c=1.5911(9)\text{nm}$, $\beta=102.393(9)^\circ$, $V=1.1147(11)\text{nm}^3$, $Z=4$ 。用溶解量热法分别测定了 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \text{Gly-Gly}(\text{s}) + \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s})$ 、 $\text{Im}(\text{s})$ 和 $[\text{Cu}(\text{Gly-Gly})(\text{Im})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 、 $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 在 2mol/L HCl 中的溶解焓。根据 Hess 定律设计了一个热化学循环, 计算得到 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \text{Gly-Gly}(\text{s}) + \text{Im}(\text{s}) + \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s}) = [\text{Cu}(\text{Gly-Gly})(\text{Im})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 2\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的反应焓 $\Delta_r H_m^\circ(298.15\text{K}) = (36.7634 \pm 1.1325)\text{kJ/mol}$, 进而求出 $[\text{Cu}(\text{Gly-Gly})(\text{Im})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 的标准生成焓 $\Delta_f H_m^\circ[\text{Cu}(\text{Gly-Gly})(\text{Im})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s}), 298.15\text{K}) = (-1770.3 \pm 1.4)\text{kJ/mol}$ 。

关键词 甘氨酸甘氨酸; 咪唑; 硫酸铜; 晶体结构; 标准摩尔生成焓

中图分类号 O642.3

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2013.08.009

Synthesis of [Cu(Gly-Gly)(Im)]·2H₂O with Its Crystal Structure and Thermochemical Characteristics

ZHAO Yanru, WANG Hongsheng

School of Chemistry and Chemical Engineering, Xuchang University, Xuchang 461000, Henan Province, China

Abstract Complex $[\text{Cu}(\text{Gly-Gly})(\text{Im})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ was prepared by mixing the solution of copper sulfate pentahydrate, glycylglycine and imidazole. The crystal structure of $[\text{Cu}(\text{Gly-Gly})(\text{Im})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was determined by X-Ray single crystal diffraction. The crystal belongs monoclinic with space group $P2_1/n$ and unit-cell parameters are $a=1.0213(6)\text{nm}$, $b=0.7023(4)\text{nm}$, $c=1.5911(9)\text{nm}$, $\beta=102.393(9)^\circ$, $V=1.1147(11)\text{nm}^3$, and $Z=4$, respectively. The dissolution enthalpies of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \text{Gly-Gly}(\text{s}) + \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s})$, $\text{Im}(\text{s})$ and $[\text{Cu}(\text{Gly-Gly})(\text{Im})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$, $2\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ have been determined in 2mol/L HCl solution by the classical solution calorimetry. According to Hess law, a thermochemical cycle is designed. By calculation, the reaction enthalpy of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \text{Gly-Gly}(\text{s}) + \text{Im}(\text{s}) + \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s}) = [\text{Cu}(\text{Gly-Gly})(\text{Im})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 2\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ is calculated, $\Delta_r H_m^\circ(298.15\text{K}) = (36.763, 4 \pm 1.132, 5)\text{kJ/mol}$, and furthermore the standard formation enthalpy of $[\text{Cu}(\text{Gly-Gly})(\text{Im})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ has also been calculated, $\Delta_f H_m^\circ[\text{Cu}(\text{Gly-Gly})(\text{Im})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s}), 298.15\text{K}) = (-1, 770.3 \pm 1.4)\text{kJ/mol}$.

Keywords glycylglycine; imidazole; copper sulfate; crystal structure; standard enthalpy of formation

0 引言

在人体必需的微量元素中, 铜含量位居第二。铜具有辅助造血、参与催化碳水化合物代谢的作用, 也是多种酶的活性组成部分。铜缺乏和过量都会导致人体内重要的酶活性降低, 从

而引发骨质疏松、脱发症、白化病、糖尿病等多种疾病^[1-3]。铜由于存在活泼 d 轨道, 在生物体内常与生物活性分子中的 N、O 形成配位键。小肽是重要的生物活性分子, 研究表明, 铜与氨基酸、生物小肽分子形成的配合物具有催化超氧阴离子自

收稿日期: 2012-12-07; 修回日期: 2013-01-17

基金项目: 河南省教育厅自然科学研究项目(2011A150027)

作者简介: 赵艳茹, 教授, 研究方向为材料热化学性质, 电子信箱: xcyz58@126.com

由基歧化分解的作用,有望成为防治辐射病、免疫性疾病、心血管疾病、癌症等疾患的药用酶^[4-6]。因此,国内外学者对生物肽与过渡金属配合物的研究愈来愈多^[7-10],但对其热化学性质的研究鲜见报道。为了深入研究这类配合物,了解它们的热力学性质很有必要。本文以甘氨酸甘氨酸为配体、咪唑为附加配体与中心离子 Cu^{2+} 配位,制备甘氨酸甘氨酸咪唑铜配合物晶体,采用单晶衍射法解析配合物的结构,并用溶解量热法首次测定该配合物晶体的标准摩尔生成焓。

1 实验

1.1 仪器与试剂

KCl(热量计标准物质)纯度大于 99.99%,在 135℃干燥箱中干燥 12h 后置于真空干燥器中备用; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、咪唑(Im)、KCl、 Na_2SO_4 、 NaHSO_4 (均为 AR 级)和甘氨酸甘氨酸(Gly-Gly,生化试剂),来自国药集团化学试剂有限公司,使用前在盛有 P_2O_{10} 的真空干燥器中恒重;无水乙醇、乙醇(95%)为天津市富宁精细化工有限公司产品。所有实验用水均为去离子水。

Bruker Apex II 型 X 射线单晶衍射仪;意大利 1106 型元素分析仪;3510 型原子吸收分光光度计,上海安捷伦科技有限公司;SRC 100 型具有恒温环境溶解-反应量热计,武汉大学热化学实验室研制^[11,12]。

1.2 样品制备与测定

按 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}:\text{Gly-Gly}:\text{Im}$ 物质的量比为 1:1:1 准确称量, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、Gly-Gly 分别用去离子水溶解,Im 用 95%的

乙醇溶解。将 Im 溶液滴加到 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液中,待反应 30min 后,将 Gly-Gly 滴加到上述混合体系中,用 0.1mmol NaOH 调节混合液 pH 值为 9.0。将溶液倒入三颈瓶中于 50℃加热回流 6h。停止反应,静置过夜,析出大量蓝紫色块状晶体。过滤并用无水乙醇洗涤晶体,然后在鼓风干燥箱中恒温 45℃左右烘至恒重。干燥的晶体用 95%乙醇水溶液溶解重结晶提纯,得深紫红色块状晶体。

元素分析结果为:C 21.20%,H 3.99%,O 36.51%,S 8.20%,N 14.09%,Cu 15.83%。理论值为:C 21.29%,H 3.83%,O 36.47%,S 8.12%,N 14.19%,Cu 16.09%。

1.3 晶体结构测定

选取配合物尺寸合适的紫红色透明晶体,在 Bruker SMART APEX II 单晶衍射仪上,以 $\text{MoK}\alpha$ 射线($\lambda = 0.071073\text{nm}$)为光源,在 296K 下,采用 ω/θ 扫描方式,在 $2.62^\circ < \theta < 25.99^\circ$ 范围内共收集 5849 个强度数据,其中独立衍射点 2189 个($R_{\text{int}}=0.0240$), $I > 2\sigma(I)$ 的可观测衍射点为 1942 个。数据还原用 SAINT 程序进行,并用 SADABS 程序进行吸收校正。配合物的结构用直接法解出,对非氢原子坐标和各向异性温度因子进行全矩阵最小二乘法精修。氢原子坐标由理论计算得到。结构解析采用 SHELXS-97,结构精修采用 SHELXL-97。

配合物主要晶体学数据见表 1。

1.4 量热计的标定

溶解焓在 SRC 100 型具有恒温环境的溶解-反应量热计中测定。该仪器精密度为 $\pm 1 \times 10^{-3}\text{K}$,测温灵敏度为 $\pm 1 \times 10^{-4}\text{K}$ 。

表 1 配合物的晶体学数据和结构修正参数

Table 1 Crystal data and structure refinement parameters for the title complex

分子式	$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{CuN}_4\text{O}_5$	分子式	$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{CuN}_4\text{O}_5$
相对分子质量	296.75	密度/($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.768
衍射温度/K	296(2)	吸收因子/ mm^{-1}	1.977
波长/nm	0.071073	$F(000)$	608.00
晶体大小/mm	0.21×0.19×0.16	拟合优度	1.093
晶胞参数	$a=1.0213(6)\text{nm}$, $b=0.7023(4)\text{nm}$, $c=1.5911(9)\text{nm}$; $\alpha=\gamma=90.00^\circ$, $\beta=102.393(9)^\circ$	衍射指标	$-10 \leq h \leq 12$, $-8 \leq k \leq 8$, $-17 \leq l \leq 19$
晶系	单斜	总衍射点数目	5849
空间群	$P2_1/n$	精修衍射点/限制数据/参数	2189/ 6 /166
体积/ nm^3	$V=1.1147(11)$	完成度/%	99.5
Z	4	参加精修衍射点	2189($R_{\text{int}}=0.0240$)
θ 角收集范围/ $^\circ$	2.62~25.99	最终一致性因子($I > 2\sigma(I)$)	$R_1=0.0351$, $wR_2=0.1016$; $R_1=0.0396$, $wR_2=0.1051$
		最大、最小电子密度峰值/($\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$)	0.614, -0.597

实验前用高纯度 KCl 在 298.15K 恒温条件下对量热计进行标定。在 298.15K 时,KCl 的溶解焓为 $(17585 \pm 16)\text{J/mol}$,与文献[12]的值相近,误差小于 0.5%,确认量热计的准确度与精确度均符合要求。

反应物和产物的溶解终态通过阿贝折光仪、紫外分光光度计、电导率仪测定并进行比较。

1.5 溶解焓的测定

将所有待测物质分别在玛瑙研钵内研细,置干燥器中备

用。因所有物质都易溶于 2.0mol/L HCl 中, 所以选 2.0mol/L HCl 为溶剂。

1.5.1 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \text{Gly-Gly}(\text{s}) + \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s})$ 溶解焓的测定

取已研细的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 、 $\text{Gly-Gly}(\text{s})$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s})$ 各 1.0 mmol(反应物 1-1), 置于量热计样品池中, 取 100.0mL 2.0mol/L HCl 溶液置于反应池中, 在常压、298.15K 下测定反应物 1-1 的溶解焓, 经 5 次测量, 结果见表 2。

表 2 反应各物质在 100.0mL 2.0mol/L HCl(aq) 中的溶解焓
Table 2 Dissolution enthalpies of the reactants and the products in 100mL 2mol/L HCl

系统	编号	t/s	$\Delta E_{\text{H}}/V$	$\Delta E_{\text{S}}/V$	$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus}/$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\overline{\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus}}/$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
反应物 1-1	1	86.640	11.1235	12.7279	49.0524	48.8236 ± 0.4461
	2	85.406	10.2098	10.9030	48.8887	
	3	79.001	9.1686	11.3515	48.2036	
	4	82.452	10.1153	10.3726	48.5981	
	5	83.856	10.7197	11.0101	49.3752	
反应物 1-2	1	54.456	6.8716	7.6687	-28.9047	-28.7216 ± 0.5117
	2	58.453	7.5284	7.6338	-29.3272	
	3	57.515	8.3766	7.2212	-28.9032	
	4	56.421	7.3137	7.9561	-27.9688	
	5	56.2563	7.9674	6.8569	-28.5043	
产物 2-1	1	85.9075	8.9578	10.9031	-37.5525	-38.3101 ± 0.6762
	2	85.2654	10.8174	11.3604	-37.7601	
	3	86.5318	9.2651	8.9129	-38.3504	
	4	88.0781	9.5564	10.3627	-38.6718	
	5	88.1255	9.9419	10.0552	-39.2156	
产物 2-2	1	47.656	6.1457	5.7854	22.1979	21.6487 ± 0.6038
	2	50.625	6.5178	5.6028	21.5326	
	3	49.365	6.5131	5.6017	20.7337	
	4	47.5236	6.7192	6.3060	22.1979	
	5	49.6663	5.8407	5.7862	21.5817	

1.5.2 $\text{Im}(\text{s})$ 溶解焓的测定

取已研细的 $\text{Im}(\text{s})$ 1.0mmol 置于量热计样品池中, 取 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 、 $\text{Gly-Gly}(\text{s})$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s})$ 各 1.0mmol, 再加 100.0mL 2.0mol/L HCl 溶液共同置于反应池中, 在常压、298.15K 下测定 $\text{Im}(\text{s})$ (反应物 1-2) 的溶解焓, 经 5 次测量, 结果见表 2。

1.5.3 $[\text{Cu}(\text{Gly-Gly})(\text{Im})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 溶解焓的测定

取已研细的 $[\text{Cu}(\text{Gly-Gly})(\text{Im})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 1.0mmol(产物 2-1) 置于量热计样品池中, 取 100.0mL 2.0mol/L HCl 溶液置于反应池中, 在常压、298.15K 下测定产物 2-1 的溶解焓, 经 5 次测量, 结果见表 2。

1.5.4 $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 溶解焓的测定

取已研细的 $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 2.0mmol 置于量热计的样品池中, 取 $[\text{Cu}(\text{Gly-Gly})(\text{Im})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 1.0mmol 和 100.0mL 2.0 mol/L HCl 溶液置于反应池中, 在常压、298.15K 下测定 $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s})$ (产物 2-2) 的溶解焓, 经 5 次测量, 结果见表 2。

表 2 中, ΔE_{E} 为试样溶解时的热电势变化; ΔE_{S} 为电表时的热电势变化; t 为电表时间; $\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus}$ 为溶解焓; 热量计工作条件为 298.15K, $R=1230\Omega$, $I=20.00\text{mA}$ 。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构分析

标题配合物 $[\text{Cu}(\text{Gly-Gly})(\text{Im})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的分子结构和由氢键连接形成的三维超分子结构分别见图 1 和图 2。由图 1 可见, 配合物的中心离子 $\text{Cu}(\text{II})$ 的配位数为 4。 $\text{Cu}(\text{II})$ 与配位体 Gly-Gly 中的羧基 O 原子、氨基 N 原子、酰胺 N 原子及 Im 环上 1 个 N 原子配位, 这 4 个配位原子在 $\text{Cu}(\text{II})$ 周围形成一个畸变的平面四边形。 $\text{Cu}(\text{I})$ 原子位于平面四边形的中心。 4 个配位键 $\text{Cu}(\text{I})-\text{N}(1)$ 、 $\text{Cu}(\text{I})-\text{N}(2)$ 、 $\text{Cu}(\text{I})-\text{N}(3)$ 和 $\text{Cu}(\text{I})-\text{O}(2)$ 的键长分别为 0.1862(3)、0.1994(3)、0.1929(3) 和 0.1964(2)nm, 均属正常配位键。 6 个键角中, $\text{N}(1)-\text{Cu}(\text{I})-\text{O}(2)$ 最小, 为 $82.96(11)^\circ$; $\text{N}(1)-\text{Cu}(\text{I})-\text{N}(3)$ 最大, 为 $178.60(12)^\circ$ 。 4 个以 $\text{Cu}(\text{II})$ 为顶点的依次相邻键角 $\text{N}(3)-\text{Cu}(\text{I})-\text{O}(2)$ ($95.83(11)^\circ$)、 $\text{N}(1)-\text{Cu}(\text{I})-$

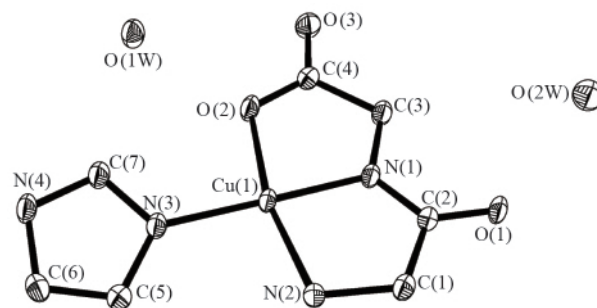


图 1 配合物 $[\text{Cu}(\text{Gly-Gly})(\text{Im})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的分子结构
Fig.1 Perspective view of the molecular structure of $[\text{Cu}(\text{Gly-Gly})(\text{Im})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

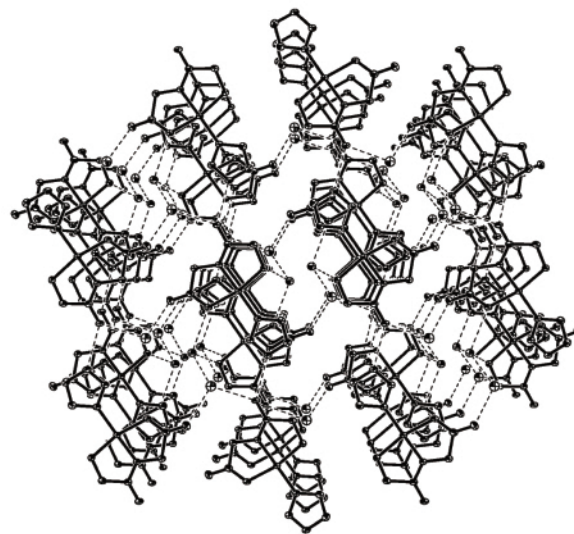


图 2 配合物通过氢键组成的三维超分子结构
Fig. 2 Three-dimensional super-molecular structure constructed by hydrogen bonds

O(2)(82.96(11)°), N(1)—Cu(1)—N(2)(83.88(12)°), N(3)—Cu(1)—N(2)(97.35(12)°)的和约为 360.04°, 表明 4 个配位原子几乎处于一个平面。键角 O(2)—Cu(1)—N(2)为 166.75(10)°。另外, 每个配合物含 2 个晶格水分子, 该配合物通过晶格水分子及配体上部分 O、N 原子之间形成的氢键构成配位超分子结构。所形成的氢键见表 3。

2.2 反应焓 $\Delta_r H_m^0$ 计算

为求样品的标准生成焓, 根据 Hess 定律, 设计了反应的热化学循环, 见图 3。

由 Hess 定律可知: $\Delta_r H_m^0 = \Delta_f H_m^0(1) + \Delta_f H_m^0(2) - \Delta_f H_m^0(3) - \Delta_f H_m^0(4)$ 。因为 [Cu(Gly-Gly)(Im)]·2H₂O(s)+2NaHSO₄(s) 浓度很小, 其溶解在 2.0 mol/L HCl 后再加入 1mmol “H₂O” 引起的稀释焓, 相对其他各物质的溶解焓来说非常小, 在实验允许误差

表 3 配合物中的氢键

Table 3 Structural parameters of hydrogen bonds for the complex

氢键	D—H/nm	H···A/nm	D···A/nm	∠DHA / (°)
N(2)—H(2A)···O(1W)	0.086	0.226	0.2989(4)	142.6
N(4)—H(4A)···O(1)	0.086	0.182	0.2661(4)	164.9
O(1W)—H(1WB)···O(2W)	0.0820(19)	0.192(2)	0.2729(4)	170(4)
O(1W)—H(1WA)···O(2)	0.0830(19)	0.205(2)	0.2877(4)	175(5)

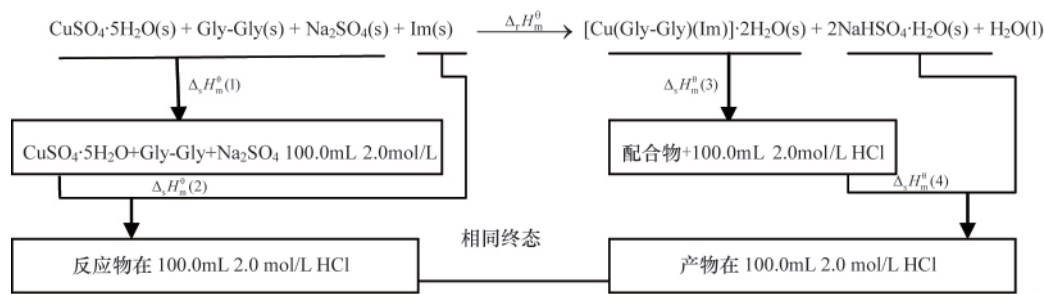


图 3 测定化学反应的热化学循环

Fig. 3 Measuring thermochemical cycle for the molar enthalpy of the reaction

范围之内, 可以忽略不计 H₂O 的稀释焓。因此

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^0 &= \Delta_f H_m^0(1) + \Delta_f H_m^0(2) - \Delta_f H_m^0(3) - \Delta_f H_m^0(4) = \\ &48.8236 \text{ kJ/mol} + (-28.7216 \text{ kJ/mol}) - (-38.3101 \text{ kJ/mol}) - \\ &21.6487 \text{ kJ/mol} = (36.7634 \pm 1.1325) \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

2.3 样品标准摩尔生成焓计算

根据文献查得 298.15K 时 CuSO₄·5H₂O(s)、Gly-Gly(s)、Im(s)、Na₂SO₄(s)、NaHSO₄·H₂O(s) 的标准摩尔生成焓, 见表 4^[13-16]。利用求出的 $\Delta_r H_m^0$ 及所查出数据, 得

表 4 反应各物质的标准摩尔生成焓

Table 4 Data for the standard molar enthalpy of formation with reactants

化合物	$\Delta_f H_m^0 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	参考文献
H ₂ O(l)	-285.830±0.042	[13]
CuSO ₄ ·5H ₂ O(s)	-2279.65	[14]
Na ₂ SO ₄ (s)	-1387.08	[14]
NaHSO ₄ ·H ₂ O(s)	-1421.7	[14]
Im(s)	49.8±0.6	[15]
Gly-Gly(s)	-747.7±0.6	[16]

注: $\Delta_f H_m^0$ 为各物质标准摩尔生成焓与相对标准偏差。

Note: $\Delta_f H_m^0$ represents the standard molar enthalpy of formation and relative standard deviation.

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^0 [\text{Cu}(\text{Gly-Gly})(\text{Im}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s}), 298.15\text{K}] &= \\ \Delta_f H_m^0 + \Delta_f H_m^0(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}, \text{s}) + \Delta_f H_m^0(\text{Gly-Gly}, \text{s}) + \\ \Delta_f H_m^0(\text{Im}, \text{s}) + \Delta_f H_m^0(\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{s}) - 2\Delta_f H_m^0(\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{s}) - \\ \Delta_f H_m^0(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) &= 36.7634 \text{ kJ/mol} - 2279.65 \text{ kJ/mol} - \\ &747.7 \text{ kJ/mol} + 49.8 \text{ kJ/mol} + (-1387.08 \text{ kJ/mol}) - 2 \times \\ &(-1421.7 \text{ kJ/mol}) - 285.83 \text{ kJ/mol} = (-1770.3 \pm 1.4) \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

2.4 终态一致性确定

分别测定 CuSO₄·5H₂O(s)+Gly-Gly(s)+Im(s)+Na₂SO₄(s) 和 [Cu(Gly-Gly)(Im)]·2H₂O(s)+2NaHSO₄·H₂O(s)+H₂O(l) 在 100.0mL 2.0mol/L HCl(aq) 中溶解产物的紫外光谱、折射率及电导率。二者的紫外吸收曲线完全重叠(取溶解液 0.5mL, 定容为 50mL, 见图 4), 折射率也完全相同 ($\eta=1.3495$), 电导率值均为 16.0ms/cm(取溶解液 1mL, 定容为 50mL), 表明二者具有相同的热力学状态。由此可以认定, 通过溶解-量热法所求的 $\Delta_r H_m^0 [\text{Cu}(\text{Gly-Gly})(\text{Im}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s}), 298.15\text{K}]$ 是正确的。

3 结论

利用五水硫酸铜、甘氨酸甘氨酸和咪唑在常压、50℃条件下反应, 制备甘氨酸甘氨酸咪唑铜配合物晶体。该配合物晶体中 Cu²⁺ 与配体 Gly-Gly 中的羧基 O 原子、氨基 N 原子、酰胺的 N 原子及 Im 环上的 1 个 N 原子配位, 形成一个变形平面

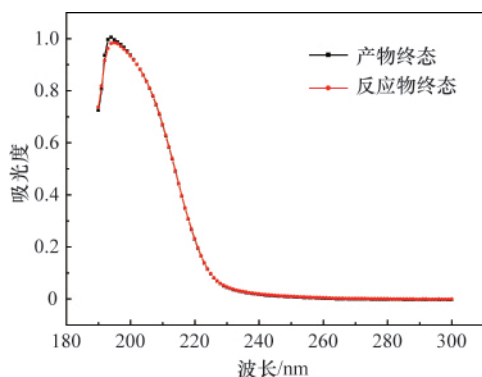


图4 热化学循环溶解物的紫外光谱

Fig. 4 UV spectra of the reactants and products in the thermochemical cycle

四边形。配合物相邻单核分子通过氢键形成配位超分子结构,配合物分子式为 $[\text{Cu}(\text{Gly-Gly})(\text{Im})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。按照 Hess 定理设计了由配合物参与的热化学循环,通过溶解-量热法计算得到设计反应的标准摩尔反应焓,进一步得出配合物 $[\text{Cu}(\text{Gly-Gly})(\text{Im})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的标准摩尔生成焓。

参考文献 (References)

- [1] 何浩明, 黄慧健, 徐宁, 等. II 型糖尿病患者血微量元素与血糖、胰岛素、C 肽水平的关系[J]. 放射免疫学杂志, 2000, 13(3): 139-140.
He Haoming, Huang Huijian, Xu Ning, et al. Journal of Radioimmunology, 2000, 13(3): 139-140.
- [2] 俸家富, 李少林. 癌症患者血中微量元素与氧化应激的相关分析[J]. 中国临床康复, 2006, 10(4): 190.
Feng Jiaful, Li Shaolin. Chinese Journal of Rehabilitation, 2006, 10(4): 190.
- [3] 张茵, 陈俊玲, 翟亚萍, 等. 急性白血病患者血清谷胱甘肽与铜/锌比值的相关性研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2000, 10(5): 536-537.
Zhang Yin, Chen Junling, Zhai Yaping, et al. Chinese Journal of Health Laboratory, 2000, 10(5): 536-537.
- [4] 张芳, 张前前, 陆小兰, 等. 铜(II)-天冬氨酸-咪唑类配合物的合成及其与 DNA 作用的光谱研究与比较[J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(2): 302-305.
Zhang Fang, Zhang Qianqian, Lu Xiaolan, et al. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2007, 27(2): 302-305.
- [5] 孙力. Prion 蛋白 SOD 活性研究进展[J]. 国际病理学杂志, 2006, 13(3): 68-71.
Sun Li. International Journal of Virology, 2006, 13(3): 68-71.
- [6] 柯尊平, 王家宁, 唐俊明, 等. 细胞穿透肽 PEP-1 介导入铜锌超氧化物歧化酶转入大鼠离体心脏及其对缺血再灌注损伤的保护作用[J]. 中华心血管病杂志, 2009, 37(3): 268-274.
Ke Zunping, Wang Jianing, Tang Junming, et al. Chinese Journal of Cardiology, 2009, 37(3): 268-274.
- [7] 张志刚, 马旭艳. 铜锌等过渡金属离子与 A β 肽作用研究进展[J]. 山西大学学报: 自然科学版, 2007, 30(1): 83-87.
Zhang Zhigang, Ma Xuyan. Journal of Shanxi University: Nature Science Edition, 2007, 30(1): 83-87.
- [8] 古琴, 乐学义. 铜(II)-二肽配合物的配位形式、结构和稳定性研究进展[J]. 化学研究与应用, 2006, 18(2): 113-121.
Gu Qin, Le Xueyi. Chemical Research and Application, 2006, 18(2): 113-121.
- [9] 张志刚, 马旭艳, 姚秀杰. 以模型化合物方法对铜离子与 A β 肽的配位模式的初步研究 [J]. 山西大学学报: 自然科学版, 2009, 32 (3): 451-454.
Zhang Zhigang, Ma Xuyan, Yao Xiujie. Journal of Shanxi University: Nature Science Edition, 2009, 32(3): 451-454.
- [10] 丁杨, 任祥祥, 庄楚雄, 等. 甘缬二肽-铜(II)-多吡啶配合物合成、表征及与 DNA 的作用[J]. 无机化学学报, 2009, 25(4): 656-662.
Ding Yang, Ren Xiangxian, Zhuang Chuxiong, et al. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2009, 25(4): 656-662.
- [11] 汪存信, 宋昭华, 熊文高, 等. 具有恒定温度环境的反应热量计的研制[J]. 物理化学学报, 1991, 7(5): 586.
Wang Cunxin, Song Shaohua, Xiong Wengao, et al. Journal of Physical Chemistry, 1991, 7(5): 586.
- [12] Yu H G, Liu Y, Tan Z C, et al. A solution-reaction isoperibol calorimeter and standard molar enthalpies of formation of Ln(hq)₂Ac (Ln = La, Pr)[J]. Thermochemica Acta, 2003, 401: 217-224.
- [13] Weast R C. CRC Handbook of chemistry and physics [M]. 69th ed. Florida: CRC Press, 1988/1989.
- [14] Wagmon D D, Evans W H, Parker N B, et al. The NBS tables of chemical thermodynamic properties, selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units [M]. Minnesota: American Chemical Society and the American Institute of Physics for the National Bureau of Standards, 1982.
- [15] Jimenez P, Roux M V, Turrion C. Thermochemical properties of N-heterocyclic compounds [J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 1987(19): 985-992.
- [16] Pedley J B, Naylor R D, Kirby S P. Thermodynamics Data of organic compounds[M]. 2nd ed. London: Chapman & Hall, 1986: 187.

(责任编辑 安莹, 吴晓丽)

《科技导报》“研究论文”栏目征稿

“研究论文”栏目专门发表自然科学、工程技术领域具有创新性的研究论文,要求学术价值显著、实验数据完整、具有原始性和创造性,同时应重点突出、文字精炼、引证及数据准确、图表清晰,并附中、英文摘要以及作者姓名、所在单位、通信地址、关键词等信息。在线投稿:www.kjdb.org。