

研究简报

二(α -肟基丙酸根)合铜(II)的固相合成、表征及热分解

刘扬中 张祖德 郑 韬 余华明 刘清亮*

(中国科学技术大学化学系, 合肥 230026)

关键词: 固相反应
分类号: O614.12 α -肟基丙酸

纳米微粒

氯化铜

铜配合物

HPAO

α -肟基丙酸(Propanoic acid, 2-hydroxyimino, HPAO)作为一种重要的生物配体,它与第一过渡系金属所形成配合物的结构方面曾有一些报道^[1-5]。HPAO的Pd(II)、Pt(II)、Co(II)、Rh(II)等配合物近年来也引起了人们的注意^[6,7]。后来,人们发现HPAO可作为低温下制备金属氧化物陶瓷的优良前驱体^[8,9]。最近,Allen W. Apblett等人又对HPAO的碱金属盐的热分解性质进行了研究^[10]。

固相反应合成配合物,具有操作简单、产物易处理及收率高等优点,在合成新材料、探讨反应机理等方面,近年来受到人们的重视^[11,12]。作者在低温(50℃)下采用Cu(Ac)₂·H₂O与HPAO直接固相反应合成了[Cu(PAO)₂]·2H₂O配合物,进行了表征。通过对配合物热分解实验,获得了纳米级CuO微粒。

1 实验部分

1.1 试剂

HPAO按文献^[13]合成,液相[Cu(PAO)₂]·2H₂O参照文献^[14]合成。其余试剂为分析纯。

1.2 仪器

C、H、N的含量用PE-240C元素分析仪测定。红外光谱(IR)用Bruker Vector红外分光光度计测定,KBr压片。荧光光谱用Hitachi-850荧光分光光度计测定。XRD用D/Max Rigaku X衍射仪测定,铜靶。热分析用WRT-3型热重分析仪检测。TME照片用Hitachi H-800透射电镜拍摄。

1.3 [Cu(PAO)₂]·2H₂O的固相反应合成方法

取0.200 g (1.0 mmol) Cu(Ac)₂·H₂O与0.206 g (2.0 mmol) HPAO在室温下混合,滴加数滴水后充分研磨均匀,然后放入烘箱,在50℃下烘3小时后取出,用乙醇洗涤,干燥后得到蓝色产物,收率约90%。

1.4 配合物的热分解

将配合物放入马福炉中,升温至300℃并保持半小时,得到黑色粉末。

收稿日期:1998-09-21, 收修改稿日期:1999-01-20。

国家自然科学基金资助项目(No. 29471027)。

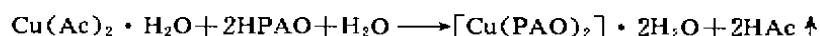
* 通讯联系人。

第一作者:刘扬中,男,35岁,博士生,研究方向:配位化学。

2 结果与讨论

2.1 配合物的合成条件

以 IR、XRD 对不同条件下合成的产物进行分析,并与液相合成产物进行比较。结果表明,在 50℃ 下反应 3 小时后,IR 谱与液相反应产物完全一致,XRD 也证实了这一点。反应方程式为:



在研磨过程中,闻到的醋酸味,证实了这一点。

2.2 配合物的组成

固相反应产物的元素分析结果(括号内为理论值%)为: C 23.59(23.73%)、H 4.22(3.98%)、N 9.43(9.22%),符合 $[\text{Cu}(\text{PAO})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8\text{Cu}$ 组成。

2.3 红外光谱

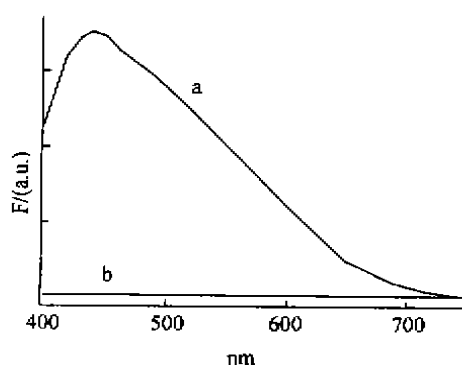
表 1 化合物的红外光谱数据
Table 1 IR Data of the Compounds

	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	$\nu(\text{N}-\text{O})$	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
HPAO	1652(s)	1693(vs)	1417(s)	1042(s)	~
$[\text{Cu}(\text{PAO})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1656(s,sh)	1674(vs)	1393(s)	1076(m)	3292(s)

固相反应所得产物 $[\text{Cu}(\text{PAO})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 的 IR 谱图与液相方法制备的对照样品 $[\text{Cu}(\text{PAO})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的一致。表 1 列出了 HPAO 及 $[\text{Cu}(\text{PAO})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的主要 IR 特征吸收峰。与配体相比较,配合物的 $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ 产生红移,说明配体中的羧基参与配位; $\text{C}=\text{N}$ 参加配位时, N 上的孤对电子可以与金属原子的空轨道形成 $\text{N} \rightarrow \text{M}$ 的 σ 配键,同时 $\text{C}=\text{N}$ 的 π^* 空轨道也可以容纳中心原子的电荷形成反馈 π 键,因而 $\text{C}=\text{N}$ 配位后, $\nu(\text{C}=\text{N})$ 通常蓝移^[15]。而 $\nu(\text{N}-\text{O})$ 的蓝移则可以说明胍基上的 O 没有参加配位。生成配合物后,在高频区出现了配位水的振动峰 $\nu(\text{H}_2\text{O})$ 。

2.4 荧光光谱

配体 HPAO 的荧光光谱见图 1,以 350 nm 为激发波长,其最大发射波长位于 440 nm 处。



a: HPAO b: $[\text{Cu}(\text{PAO})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

图 1 荧光光谱图

Fig. 1 Fluorescence spectra

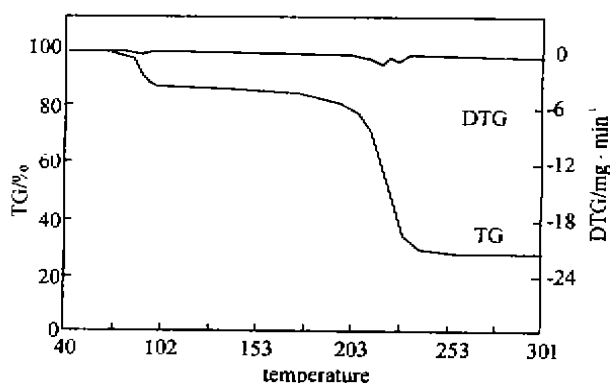


图 2 $[\text{Cu}(\text{PAO})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的热分析曲线

Fig. 2 Thermal analysis curve of $[\text{Cu}(\text{PAO})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
heating rate: $3^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ air: atmosphere

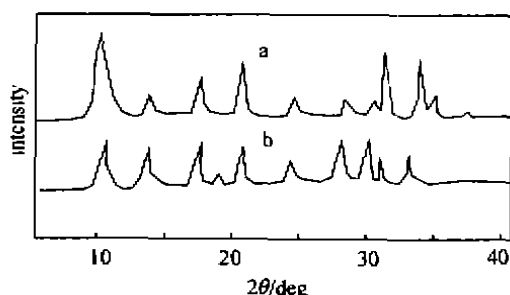
HPAO 荧光产生的原因是由于在它的分子中, COOH 与 C=NOH 形成了共轭双键, 而且二者通过分子内氢键形成六元环, 这可以通过 HPAO 中 $\nu(\text{OH})$ 的峰位得以证实^[16]。HPAO 与 Cu(I) 形成配合物后, 其 COO^- 与 C=NOH 均与 Cu 形成配位键, 导致了原有结构的破坏, 使得配体原有的荧光完全猝灭^[17]。

2.5 热分析

$[\text{Cu}(\text{PAO})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 TG-DTG 曲线如图 2。从图中可以看出, 在 $88 \sim 95^\circ\text{C}$ 之间配合物失重 12.27%, 相当于失去两分子的水, 与理论值 11.86% 非常吻合。继续升温至 200°C 左右, 此配合物开始分解, 约升至 240°C 分解完全。最终残余物重量仅为原配合物 $[\text{Cu}(\text{PAO})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 27.67%, 相当于 CuO 的重量, 与理论值 26.19% 相符。

2.6 配合物 X 射线粉末衍射

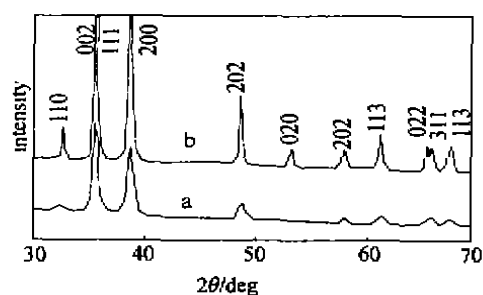
由固相反应制得的 $[\text{Cu}(\text{PAO})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与液相合成产物相比基本一致, 它们的衍射峰处于同样位置, 说明二者是同种化合物(见图 3)。



a: $[\text{Cu}(\text{PAO})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
b: $[\text{Cu}(\text{PAO})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$

图 3 配合物的 XRD 谱

Fig. 3 XRD pattern of the complexes



a: 300°C ; b: 500°C

图 4 配合物热分解产物的 XRD 谱

Fig. 4 XRD pattern of the pyrolysis of the complex

2.7 热分解反应

从分解产物的 XRD 谱图(图 4)中可以看出, 配合物分解后得到了 CuO 纳米微粒, 产物纯净、没有杂峰, 但粒径大小有所不同。 300°C 产物的衍射峰较宽, 这是由于粒径小而导致峰的宽化。从透射电镜照片上看出(图 5), 300°C 时分解所得的 CuO 近似为球形, 颗粒大小分布均匀, 无团聚, 粒径约为 $20 \sim 30 \text{ nm}$ 。

通过固相反应合成了 $[\text{Cu}(\text{PAO})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。这是一种简单、方便的方法, 产物的收率约 90%。用所得的配合物制得了 CuO 纳米微粒, 微粒粒径约为 $20 \sim 30 \text{ nm}$, 而且分散均匀, 这种纳米微粉具有较大的表面能, 因而可用作低温烧结材料。



图 5 CuO 粒子的 TEM 照片

Fig. 5 TEM image of CuO particles ($\times 20000$)

参 考 文 献

- [1] Celap M. B., Beattie J. K. *Inorg. Chem. Acta*, **1980**, **47**, 59.
- [2] Choi Y., Jo K. Y., Sook K. S. *Yakhak Hoechi*, **1985**, **29**(3), 117 (Korean).
- [3] Boreko Y. L., Korobchenko L. Y. *Khim. -Farm. Zh.*, **1982**, **28**(7-8), 56 (Russ).
- [4] Lagercrantz C., Larsson T., Ebersson L. *Acta Chem. Scand.*, **1982**, **48**(4), 384.
- [5] Sliva T. Y., Simonov Y. A., Lampeka R. D., Dvorkin A. A., Mazrus M. D. *Zh. Strukt. Khim.*, **1991**, **32**(3), 138.
- [6] Lampeka R., Wanjek H., Beck W. Z. *Naturforsch. B; Chem. Sci.*, **1998**, **51**(4), 574 (Ger).
- [7] Lampeka R., Bergs R., Kramer R., Polborn K., Beck W. Z. *Naturforsch. B; Chem. Sci.*, **1994**, **48**(2), 225 (Ger).
- [8] Apblett A. W., Lei J. *In Better Ceramics Through Chemistry V; Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1992**, **271**, 77.
- [9] Apblett A. W., Georgieva G. D. *Phosphorus Sulfur Silicon, Rel. Elem.*, **1984**, **478**, 93.
- [10] Apblett A. W., Georgieva G. D., Mague J. T. *Inorg. Chem.*, **1997**, **38**, 2656.
- [11] Hou H. W., Long D. L., Xin X. Q. *Inorg. Chem.*, **1998**, **35**, 5363.
- [12] LU Jing-Ci (吕敬慈), CHEN Jun-Sheng (陈军生), SU Qing-De (苏庆德), YONG Ke-Lan (雍克岚) *Guodeng Xuebao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chin. Univ.)*, **1997**, **18**(8), 1262.
- [13] Ahmad A., Spenser I. D. *Can. J. Chem.*, **1981**, **38**, 1340.
- [14] Skopenko V. V., Lampeka R. D., Fritskii I. O. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1980**, **312**(1), 123 (Chem.) (Russ).
- [15] Keeney M. E., Osseo-Asare K. *Cour. Chem. Rev.*, **1984**, **59**, 141.
- [16] Kazuo Nakamoto, HUANG De-Ru (黄德如), WANG Ren-Qing (汪仁庆) *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds (无机和配位化合物中的红外和拉曼光谱(第四版))*, Beijing: Chemical Engineering Press, **1991**.
- [17] Lakowicz J. R. *Principle of Fluorescence Spectroscopy*, New York **1983**, 259.

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND PYROLYSIS OF BIS(2-HYDROXYIMINOPROPANOATO) COPPER (Ⅱ) BY SOLID STATE REACTION

LIU Yang-Zhong ZHANG Zu-De ZHENG Tao YU Hua-Ming LIU Qing-Liang

(Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Bis(2-hydroxyiminopropanoato) copper (Ⅱ) ($[\text{Cu}(\text{PAO})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) was synthesized by one step solid reaction between $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and 2-hydroxyimino propanoic acid (HPAO) at 50°C . The complex was characterized by elemental analysis, IR, XRD, fluorescence spectrum and thermal analysis. XRD and TEM showed nanometer particles (about 20~30 nm) of CuO was prepared by pyrolysis of the complex at 300°C in the air.

Keywords: solid reaction propanoic acid 2-(hydroxyimino) nanometer particles
copper oxide