

· 研究简报 ·

L-谷氨酸螯合铜的合成

马 强, 万亚珍*, 张文辉

(郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

摘要: 以 L-谷氨酸(L-Glu)和五水硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)为原料, 制得谷氨酸铜螯合液(**1**); **1** 浓缩后, 用无水乙醇沉淀合成了 L-谷氨酸螯合铜(**2**), 其结构经 FT-IR 和 XRD 确证。采用正交试验法对 **2** 的合成条件进行了优化。结果表明: 在最佳反应条件[$n(\text{L-Glu})/n(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 2/1$, pH 6, 于 80 °C 反应 50 min, $V(\text{EtOH})/V(\textbf{1}) = 11/1 \sim 13/1$, 5% 硫酸]下, **2** 产率高于 90%。

关键词: 谷氨酸铜; 螯合; 合成; 正交试验; 条件优化

中图分类号: O614.121

文献标志码: A

DOI: 10.15952/j.cnki.cjsc.1005-1511.2018.10.17245

Synthesis of Cupric Glutamate Chelate

MA Qiang, WAN Ya-zhen*, ZHANG Wen-hui

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, ZhengZhou 450001, China)

Abstract: Copper glutamic acid chelate solution(**1**) was obtained by the reaction of glutamic acid(L-Glu) and copper sulfate pentahydrate($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Then **1** was concentrated and precipitated by EtOH to synthesize cupric glutamate(**2**). The structure was confirmed by FT-IR and XRD. The reaction conditions were optimized by orthogonal test. The results showed that under the optimum reactions [$n(\text{L-Glu})/n(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 2/1$, pH 6, reaction at 80 °C for 50 min, $V(\text{EtOH})/V(\textbf{1}) = 11/1 \sim 13/1$, 5% H_2SO_4], the yield of **2** was above 90%.

Keywords: cupric glutamate; chelate; synthesis; orthogonal test; process optimization

铜是生命体系中最重要微量元素之一^[1], 具有多种重要生物功能, 如影响植物的生长发育, 构成氧化酶, 影响光合作用的电子传递等^[2]。植物缺乏铜元素时, 其叶片会出现坏死点, 卷皱或畸形, 情况严重时, 还会导致叶脱落和植株枯死^[3]。此外, 含铜元素的农药对部分植物病原体有良好的杀灭效果^[4]。

目前, 农作物的微量元素补剂主要以无机盐为主, 但肥料中金属元素很容易在土壤中被固化, 或者难以被植物吸收^[3]。将金属元素螯合后加入肥料中, 可提高植物吸收效率, 增强与其它农用

化学品的配伍性, 并可适用大面积机械化施肥作业^[4]。EDTA、HEDTA 和柠檬酸等为螯合型微肥的螯合剂^[5]。使用上述螯合剂虽然可以显著改善肥效, 但由于价格昂贵而难以大面积推广^[6]。

用氨基酸与金属离子反应形成的螯合物, 配离子内电荷趋于中性, 在土壤中能够避免与阳离子发生交换, 从而可以高效地到达根系表面被植物吸收^[7]。氨基酸本身也是一种优质肥料, 因此氨基酸螯合的金属微肥是一种高效的绿色肥料^[8-10]。

L-谷氨酸(L-Glu)是一种重要的 α -氨基酸,

收稿日期: 2017-10-17; 修订日期: 2017-12-29

基金项目: 郑州市重大专项(152PZDZX023)

作者简介: 马强(1993-), 男, 汉族, 陕西陇县人, 硕士研究生, 主要从事氨基酸螯合微量元素营养剂的研究。

通信联系人: 万亚珍, 教授, E-mail: 512961754@qq.com

其氨基上的氮原子与羧基端中的羟基氧含有孤对电子,当含空轨道的 Cu^{2+} 与之发生反应时,可形成配位共价键,一个 Cu^{2+} 可同时接受 4 对孤对电子,因此适量 L-Glu 作配体,可与 Cu^{2+} 形成五元螯合物^[11]。当配体与中心离子以比例 2/1 配合时,形成的产物为目标产物。

合成螯合物的方法主要有:水体系合成法、微波固相法、室温固相法及电解合成法^[12]。综合考虑操作性和可行性,水体系合成法更具优势。

本文采用水体系合成法,以 L-Glu 和五水硫酸铜 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 为原料,制得谷氨酸铜螯合液(1); 1 浓缩后,用无水乙醇沉淀合成了 L-谷氨酸螯合铜(2),其结构经 FT-IR 和 XRD 确证。采用正交试验法对 2 的合成条件进行了优化。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

TAS-990 型原子吸收分光光度计; Nicolet Magna-750 型红外光谱仪(KBr 压片); Bruker Advance 型 X-射线衍射仪; PHS-3C 型 pH 计; LRH-250A 型生化培养箱。

所用试剂均为分析纯。

1.2 合成

在烧杯中加入 L-Glu 0.367 3 g 和蒸馏水 50 mL,加热搅拌使其溶解;加 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.312 3 g,用硫酸调至 pH 6,密封反应 50 min。浓缩至 15 mL,残余物加入 EtOH 180 mL,沉淀,抽滤,滤饼干燥得 2。

2 结果与分析

2.1 合成

(1) 浸提比

氨基酸金属离子螯合物难溶于有机溶剂,但游离态的金属离子易溶于有机溶剂^[13]。因此可通过有机溶剂浸提的方法对螯合产物进行分离提纯。表 1 为浸提比(浓缩液/乙醇, V/V)对产量的影响。

表 1 浸提比对产量的影响

Table 1 Effect of leaching ratio on production yield							
浸提比	1/4	1/6	1/8	1/10	1/11	1/12	1/13
产量/g	0.192	0.226	0.257	0.263	0.291	0.295	0.295

由表 1 可知,浸提比小于 1/10 时,螯合物不能全部析出,浸提比大于 1/10 时,产物质量增加不明显。因此,浸提比应控制在 1/11 ~ 1/13。

(2) 酸解液浓度

为测定螯合率,需将螯合态的金属离子再次游离出来。因此采用硫酸作酸解液,分析了酸浓度对螯合率的影响,结果见表 2。由表 2 可见,硫酸浓度为 5% 时,螯合态金属离子可最大程度被游离出来。

表 2 硫酸浓度对螯合率的影响

Table 2 Effect of acid concentration on chelating rate						
浓度/%	0	1	5	10	15	20
螯合率/%	62.67	76.27	86.64	87.23	87.54	87.31

2.2 正交试验^[14]

采用正交试验 $L_{16}(4^5)$ 对合成条件进行了优化。因素 A ~ E 分别为反应温度、反应时间、pH、物料比和误差项。

表 3 正交试验因素水平表
Table 3 Orthogonal factor level table

因素 水平	A	B	C	D	E
1	60	30	4	1.8/1	
2	70	40	5	1.9/1	
3	80	50	6	2.0/1	
4	90	60	7	2.1/1	

由正交试验结果可知,各因素对螯合率影响的大小顺序为:pH > 反应温度 > 物料比 = 反应时间。经独立实验验证,在最佳条件[$n(\text{L-Glu})/n(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 2/1$, pH = 6, 于 80 ℃ 反应 50 min] 下,2 产率 94.28%。

2.3 表征

(1) XRD

图 1 为 L-Glu 和 2 的 XRD 谱图。由图 1 可见,L-Glu 与铜离子反应后,特征吸收峰发生了明显的移动,晶面间距(d)和相对强度(I/I_0)也发生了改变。2 的谱图中无 L-Glu 的两个主强峰($2\theta = 10.18^\circ$, $I/I_0 = 100\%$; $2\theta = 20.40^\circ$, $I/I_0 = 100\%$)和两个次强峰($2\theta = 10.18^\circ$, $I/I_0 = 100\%$; $2\theta = 20.40^\circ$, $I/I_0 = 100\%$),而是在其它位置形成

了主强峰和次强峰,这说明 L-Glu 和铜发生了螯合反应^[15]。谱图中未见 CuSO_4 、 CuO 和 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 等化合物的特征峰,因此可判定 **2** 为螯合物^[16]。

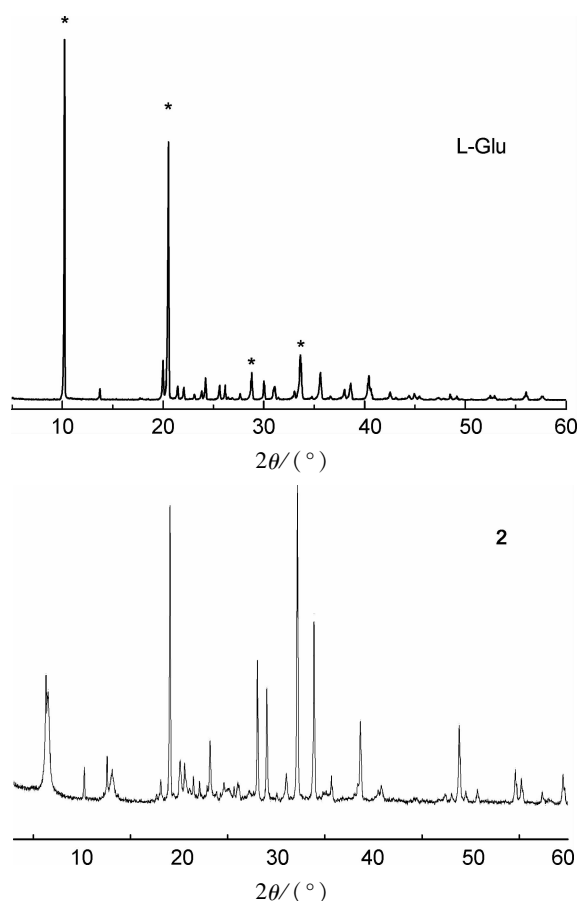


图1 L-Glu 和 **2** 的 XRD 谱图

Figure 1 XRD spectra of L-Glu and **2**

(2) FT-IR

图2为 L-Glu 和 **2** 的 FT-IR 谱图。由图2可见,**2** 中的特征吸收峰数目明显减少,说明其对称性高于 L-Glu,吸收峰中未出现 α -氨基酸的特征吸收峰 $2\,078.8\text{ cm}^{-1}$ ^[17-18]。L-Glu 在 $2\,500 \sim 3\,100\text{ cm}^{-1}$ 有强而宽的吸收峰,**2** 在 $3\,100 \sim 3\,500\text{ cm}^{-1}$ 有较窄吸收峰,表明 **2** 中已无游离的 OH 和 NH_3^+ ^[19-20]。**2** 在 $1\,600\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,400\text{ cm}^{-1}$ 附近出现羧基的配位特征峰,说明金属与羧基氧发生配位。此外,由于羧基双齿配位的不对称伸缩振动吸收峰与对称伸缩振动吸收峰相差 200 cm^{-1} ^[21],说明羧基氧高度对称,配位模式为氧桥式配位。 507.2 cm^{-1} 处出现了 Cu—N 伸缩振动峰,说明氮原子参与了配位。 482.1 cm^{-1} 处出现了 Cu—O 伸缩振动吸收峰,进一步说明羧基参与了配位。

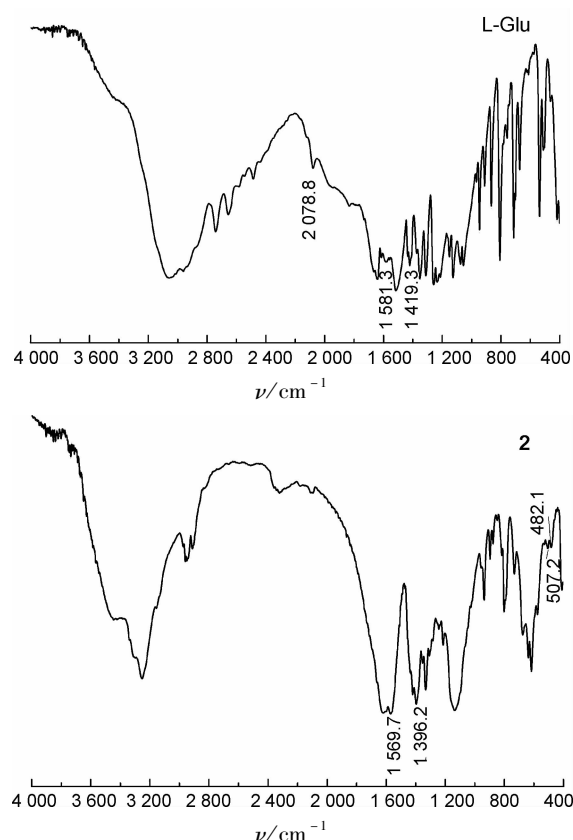


图2 L-Glu 和 **2** 的 FT-IR 谱图

Figure 2 FT-IR spectra of L-Glu and **2**

3 结论

以谷氨酸和五水硫酸铜为原料,采用水体系合成法,合成了 L-谷氨酸螯合铜。该方法具有操作简单,产率和纯度较高等优点。

参考文献

- [1] JUSTYNA W, PIOTR K, LENA R. Speciation analysis and bioaccessibility evaluation of trace elements in goji berries[J]. *Journal of Chromatography A*, 2017, **1492**: 70–78.
- [2] 祝沛平. 铜在植物生长发育中的作用[J]. *生物学通报*, 2000, (10): 7–9.
- [3] 白秀玲, 李国庭, 徐欢, 等. EDTA 螯合铜的合成研究[J]. *科技成果管理与研究*, 2015, (05): 36–38.
- [4] ALBA C, MELISSA P, ROBERTO Z, *et al.* Efficacy of reduced copper dosages against plasmopara viticola in organic agriculture[J]. *Crop Protection*, 2017, **96**: 103–108.
- [5] ANA A F, SONIA G M, JUAN J L. Evaluation of synthetic iron (III)-chelates (EDDH/ Fe^{3+} , EDDH-MA/ Fe^{3+} and the novel EDDHSA/ Fe^{3+}) to correct iron chlorosis [J]. *European Journal of Agronomy*,

- 2005, **22**:119–130.
- [6] 穆杰,徐阳春,朱培森,等. 氨基酸螯合微肥对旱作水稻苗期生长及生理效应的影响[J]. 水土保持学报,2006, **20**(05):178–182.
- [7] 邵建华. 氨基酸微肥的生产和应用研究进展[J]. 现代化工,2000, **20**(02):18–21.
- [8] 穆杰,徐阳春,宋其荣. 复合氨基酸微量元素螯合肥制备工艺研究[J]. 植物营养与肥料学报,2006, **12**, (06):896–901.
- [9] 刘小平,乐学义. 利用废弃蛋白质制备氨基酸螯合微肥的研究进展[J]. 再生资源研究,2001, (05):27–29.
- [10] 邢颖,段庆波,黄国发,等. 谷氨酸锌螯合物的制备及测定新方法[J]. 中国土壤与肥料,2011, (05):92–97.
- [11] 褚鹏云,张同超. 氨基酸螯合铁的研究及应用现状[J]. 高师理科学刊,2008, (02):65–68.
- [12] 黄雪,廖列文,冯光柱,等. 氨基酸微量元素螯合物合成方法研究进展[J]. 安徽农业科学,2010, **38** (11):6053–6054.
- [13] 姚朴,饶豫鄂. 甘氨酸锌相对分子质量与锌含量标准的研讨[J]. 广东微量元素科学,2003, (01):48–52.
- [14] GEORGE M, GEORGE S, CHEN C C, *et al.* Pure metal chelate solutions by ion exchange[J]. Ind Eng Chem Res,2008, **47**(04):1277–1282.
- [15] 张大飞,照日格图,乌云,等. 熔融法合成甘氨酸锌配合物及表征[J]. 化学世界,2005, (09):547–550.
- [16] 董璐. 氨基酸金属配合物的合成与表征[D]. 北京:北京理工大学,2015.
- [17] KRISHNAN K, PLANE R A. Raman study of glycine complexed of zinc(II), cadmium(II), and beryllium (II) and the formation of mixed complexes in aqueous solution[J]. Inorganic Chemistry, 1967, **6**(01):55–60.
- [18] 鲁晓芳,俞火明. 硫酸蛋氨酸合锌工艺研究湖南化工[J]. 湖南化工,1997, **27**(01):28–31.
- [19] 管海跃. 甘氨酸微量元素螯合物的合成与表征研究[D]. 杭州:浙江大学,2007.
- [20] 李奎,施能进. 甘氨酸亚铁的合成和结构表征[J]. 饲料研究,2010, (10):42–43,53.
- [21] 王建. 色氨酸配位聚合物的合成、表征及流动电位法对氨基酸等结晶过程的研究[D]. 南京:南京理工大学,2009.

《合成化学》关于论文参考文献的建议

中国科学引文数据库期刊引证报告(CSCD-JCR)基于 CSCD 来源期刊论文年度数据,从论文特征和影响力表现两方面进行计量统计,比较客观地呈现了我国重要科技期刊的年度学术影响力。《合成化学》的主要指标如基金论文量较高、发文量中等,影响因子和总被引频次需进一步提高,篇均参考文献偏少。为此,本刊对广大作者提出以下期望:

- (1) 适当增加稿件的引文数量,每篇文章不少于 20 篇参考文献(综述不少于 30 篇参考文献);
- (2) 欢迎投递多机构合作(尤其包含国外作者或单位)的稿件;
- (3) 在其他刊物发表文章时,建议多引用在本刊发表过的相关论文;
- (4) 优质稿件仍然适用“优先、免费出版”的激励政策。

《合成化学》编辑部