

# 牛磺酸 Schiff 碱及其 Cu( II) 配合物的 合成与表征<sup>①</sup>

解庆范<sup>②</sup> 陈延民 黄妙龄

(泉州师范学院化学与生命科学学院 福建省泉州市东海滨城 362000)

**摘 要** 用牛磺酸与 2-吡啶甲醛反应合成了一种牛磺酸 Schiff 碱, 并制备了它与 Cu( II) 的配合物 [ CuL(H<sub>2</sub>O) ] · NO<sub>3</sub>, 其中 HL = C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S, 利用元素分析, 红外光谱, 紫外光谱, 差热-热重分析及摩尔电导的测定等方法对 Schiff 碱及金属配合物进行了表征。

**关键词** 牛磺酸 Schiff 碱; Cu( II) 配合物; 合成; 表征

中图分类号: O657. 61

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2011) 02-0755-04

## 1 引言

含硫席夫碱及其金属配合物具有抑菌、抗癌和抗病毒的生物活性<sup>[1-3]</sup>。铜是人体必需的微量元素, 是人体内 30 余种酶的活性成分<sup>[4]</sup>。牛磺酸(Taurine) 是名贵中药“牛黄”的主要成分之一, 是动物内含量最丰富的自由氨基酸<sup>[5]</sup>, 也是人体必需的氨基酸之一, 具有明显的生物活性。有关牛磺酸及其席夫碱配合物的研究已有一些报道<sup>[6-10]</sup>。本文选取牛磺酸、2-吡啶甲醛合成牛磺酸 Schiff 碱, 并以此为配体合成了 Cu( II) 的配合物, 通过红外光谱, 紫外光谱, 差热-热重分析及摩尔电导的测试等手段对配合物进行了表征。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器和试剂

#### 2.1.1 试剂

2-吡啶甲醛(美国阿法-埃莎公司); 牛磺酸、无水乙醇、硝酸铜、二甲亚砜(上海润捷化学试剂有限公司)。所用试剂均为分析纯。

#### 2.1.2 仪器

UV-2401PC 紫外分光光度计(日本岛津公司); STA 409PC 热重-差热分析仪(德国耐驰公司); AVATAR-360 型傅里叶红外光谱仪(美国尼高力公司); EL 元素分析仪(德国 Elementar Vario 公司); BS224S 电子天平(北京赛多利斯仪器有限公司); DDS-320 型电导率仪(上海康仪仪器有限公司)。

### 2.2 配体牛磺酸缩 2-吡啶甲醛 Schiff 碱(HL)的合成

准确称取 0.2508g(2mmol) 牛磺酸和 0.1114g(2mmol) 氢氧化钾以及 0.2142g(2mmol) 2-吡啶

① 福建省教育厅科技项目(JA08212)

② 联系人, 手机: (0) 13599103207; E-mail: xqf360@sohu.com

作者简介: 解庆范(1965-), 女, 黑龙江省牡丹江市人, 副教授, 主要从事配位化学等研究工作。

收稿日期: 2010-07-23; 接受日期: 2010-08-16

甲醛溶于 20mL 无水乙醇中, 60—70℃ 左右条件下加热搅拌回流 120min 左右, 静置一周后得到橙黄色粉末, 用少量无水乙醇洗涤后, 于 50℃ 下真空干燥。

### 2.3 配合物[CuL(H<sub>2</sub>O)]·NO<sub>3</sub>的合成

将含有 2mmol Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O 的无水乙醇溶液与含 2mmol 的牛磺酸 Schiff 碱配体的无水乙醇溶液混合, 在 60—70℃ 条件下, 回流搅拌 5h, 室温下静置一周后得到黄绿色粉末, 经过滤后, 用无水乙醇洗涤, 于 50℃ 下真空干燥。

## 3 结果与讨论

### 3.1 红外光谱分析

红外光谱分析参照文献[11—13]进行。以 KBr 压片, 在 400—4000cm<sup>-1</sup> 范围内对牛磺酸 Schiff 碱及配合物进行红外光谱仪扫描, 主要吸收峰数据列于表 1。

在 Schiff 碱的 IR 谱图中, 在 1700cm<sup>-1</sup> 左右归属于吡啶甲醛的羰基伸缩振动  $\nu_{C=O}$  的强吸收峰消失, 取而代之的是在 1650cm<sup>-1</sup> 出现了归属于亚胺基  $\nu_{C=N}$  的强吸收峰, 且在 1606、1586、1566、1470cm<sup>-1</sup> 处出现了归属于吡啶环骨架伸缩振动吸收峰, 在 1196cm<sup>-1</sup> 和 1060cm<sup>-1</sup> 处出现了归属于磺酸基伸缩振动所产生的特征吸收峰, 且与牛磺酸谱图中磺酸基的特征吸收峰 1213cm<sup>-1</sup> 和 1036cm<sup>-1</sup> 相比, 发生了一定的位移, 这些特征都说明形成了牛磺酸 Schiff 碱。

表 1 牛磺酸、配体及其配合物的 IR 光谱的主要吸收峰数据 (cm<sup>-1</sup>)

| 化合物                                     | $\nu_{N-H}$ | $\nu_{O-H}$ | $\nu_{C=N}$ | $\nu_{SO_3}$ | $\nu_{芳环}$       | $\nu_{NO_3^-}$ | $\nu_{Cu-O}$ | $\nu_{Cu-N}$ |
|-----------------------------------------|-------------|-------------|-------------|--------------|------------------|----------------|--------------|--------------|
| 牛磺酸                                     | 3421(vs)    | —           | —           | 1213(vs)     | —                | —              | —            | —            |
|                                         | 3216(vs)    |             |             | 1036(vs)     |                  |                |              |              |
| HL                                      | —           | —           | 1650(s)     | 1196(vs)     | 1606(s) 1586(vs) | —              | —            | —            |
|                                         |             |             |             | 1060(vs)     | 1566(s) 1470(m)  |                |              |              |
| [CuL(H <sub>2</sub> O)]·NO <sub>3</sub> | —           | 3442(vs)    | 1636(s)     | 1221(s)      | 1605(s) 1572(w)  | 1384(vs)       | 460(w)       | 419(w)       |
|                                         |             |             |             | 1044(s)      | 1507(w)          |                |              |              |

注: —: 无吸收峰; vs: 超强吸收峰; s: 强吸收峰; m: 中强吸收峰; w: 弱吸收峰。

与配体相比, 在配合物的 IR 光谱中磺酸基的特征吸收峰由 1196cm<sup>-1</sup> 和 1060cm<sup>-1</sup> 位移至 1221cm<sup>-1</sup> 和 1044cm<sup>-1</sup> 处, 表明磺酸基与金属离子发生了配位作用。亚胺基的  $\nu_{C=N}$  吸收峰由 Schiff 碱的 1650cm<sup>-1</sup> 移至 1636cm<sup>-1</sup> 处, 说明 N 原子发生了配位, 且归属于吡啶芳环伸缩振动的吸收峰 1605、1572、1507cm<sup>-1</sup> 与配体 Schiff 碱相比, 也发生了一定的位移, 证明吡啶环 N 原子也参与了配位。在 3442cm<sup>-1</sup> 出现的强而宽的吸收峰, 说明配合物中有结晶水或配位水存在。而在 1384cm<sup>-1</sup> 出现的超强尖锐的吸收峰, 说明配合物中存在未配位的作为反荷离子形式存在的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>。配合物 Cu—N 伸缩振动峰出现在 419cm<sup>-1</sup> 左右, Cu—O 伸缩振动峰在 450cm<sup>-1</sup> 左右。

### 3.2 紫外光谱分析

将配体与配合物溶于二甲亚砜中, 配成浓度大约为 1×10<sup>-5</sup> mol·L<sup>-1</sup> 的混合溶液, 测定了配体与配合物的紫外可见吸收光谱。测定波长为 190—500nm, 结果见表 2。

由配体的 UV-Vis 光谱图可知, 在约 261.0nm 处的吸收峰为芳环和杂环中的  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁吸收带, 270nm 处是 —C≡N 的  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁的特征吸收峰。从配合物紫外吸收光谱数据可知, 配合物的  $\pi \rightarrow \pi^*$  电子跃迁和  $n \rightarrow \pi^*$  电子跃迁吸收峰与配体相比均发生了相应位移, 说明配体 Schiff 碱中的亚胺基 N 和吡啶环 N 均参加了配位。

### 3.3 热重分析

对配体和配合物进行热析, 分析温度为 20—600℃, 氮气氛, 以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为参比, 10℃/min, 其

分析图见图 1 和图 2。

表 2 配体和配合物的紫外光谱数据 ( nm )

| 化合物                                           | $\pi \rightarrow \pi^*$ | $n \rightarrow \pi^*$ |
|-----------------------------------------------|-------------------------|-----------------------|
| HL                                            | 261.0                   | 270.0                 |
| [ CuL( H <sub>2</sub> O ) ] · NO <sub>3</sub> | 266.0                   | 285.0                 |

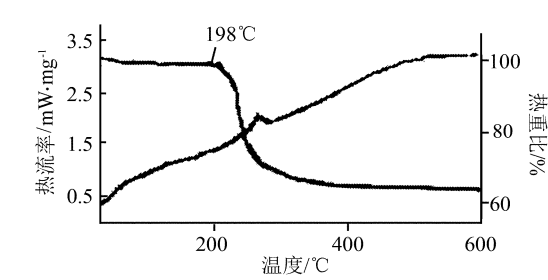


图 1 配体的热分析图

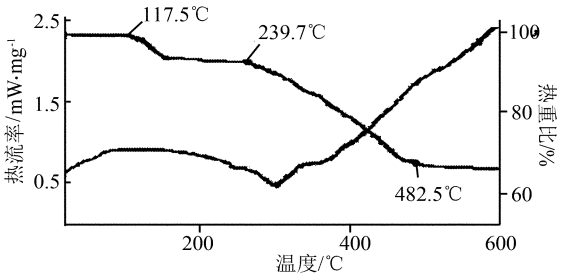


图 2 Cu 配合物的热分析图

由图 1 可见, 配体在 198℃ 之前基本无失重, 198℃ 之后开始溶化并且迅速分解。

由图 2 可以看出, 铜配合物的失重分两个阶段。在 117.5℃ 前基本没有失重, 说明配合物不含结晶水。在 117.5℃ 后才开始失重 5.12%, 说明配合物中含有一分子结晶水(1 分子结晶水理论失重 5.04%)。第二失重阶段, 从 239.7℃ 开始失重, 说明配合物在此温度开始熔化解, 至 482.5℃ 结束。与配体相比较, 配合物热稳定性有一定的提高。

3.4 元素分析和摩尔电导率

配体及配合物的元素分析(金属元素含量采用 EDTA 滴定法测定)及摩尔电导率(将配体和配合物配成浓度大约为 10<sup>-4</sup>mol/L 的二甲亚砷溶液进行测定)见表 3。

表 3 配体及其配合物的元素分析及摩尔电导率

| 化合物    | C(%)<br>理论/实验 | H(%)<br>理论/实验 | N(%)<br>理论/实验 | Cu(%)<br>理论/实验 | 摩尔电导率 $\Lambda_m$<br>(S · cm <sup>2</sup> · mol <sup>-1</sup> ) |
|--------|---------------|---------------|---------------|----------------|-----------------------------------------------------------------|
| HL     | 44.85/44.75   | 4.70/4.79     | 13.08/13.15   | —              | 10.05                                                           |
| Cu 配合物 | 26.93/26.87   | 3.11/3.14     | 11.78/11.81   | 17.81/17.65    | 81.88                                                           |

由表 4 的摩尔电导率表明, 配体为非电解质, 铜配合物为 1 : 1 型电解质<sup>[14]</sup>(与红外光谱分析一致)。根据摩尔电导率、红外光谱和热重分析等结果, 可以推测配合物的组成为 [ CuL( H<sub>2</sub>O ) ] · NO<sub>3</sub>, 其中 HL= C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S。

4 结论

合成了牛磺酸 Schiff 碱及其铜配合物, 通过表征推出它们的组成为 [ CuL( H<sub>2</sub>O ) ] · NO<sub>3</sub>, 其中 HL= C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S。

通过表征分析可推测 Schiff 碱及其 Cu 配合物的结构如图 3 和图 4。

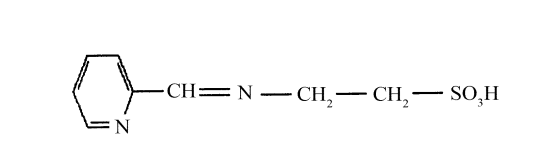


图 3 配体的结构

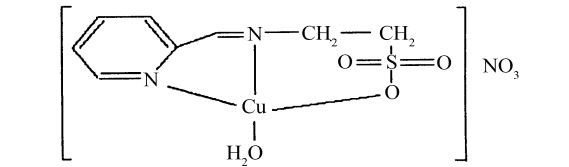


图 4 [ CuL( H<sub>2</sub>O ) ] · NO<sub>3</sub> 的结构

## 参考文献

- [1] Jabri E, Carr M B, Hausinger R P *et al.* The Crystal Structure of Urease from *Klebsiella Aerogenes*[J]. *Science*, 1995, **268**(5213): 998—1004.
- [2] 蒋毅民, 张淑华, 徐庆等. 双核 Cu( II )-牛磺酸缩水杨醛席夫碱配合物的合成、晶体结构及生物活性[J]. *化学学报*, 2003, **61**(4): 573—577.
- [3] Volkmer D, Hommerich B, Griesar K *et al.* Dinuclear Nickel( II ) Complexes as Models for the Active Site of Urease[J]. *Inorg. Chem.*, 1996, **35**(13): 3792—3797.
- [4] 李书祯. 必需元素与健康[M]. 北京: 轻工业出版社, 1988. 83—84.
- [5] Sturm an J A. Taurine in Development[J]. *Physiol Rev.*, 1993, **73**(1): 119—147.
- [6] 钟凡, 蒋毅民, 张淑华. 牛磺酸合铜螯合物的合成及晶体结构[J]. *无机化学学报*, 2003, **19**(6): 599—622.
- [7] 蒋毅民, 张淑华, 周忠远等. Ni( II ), 牛磺酸缩水杨醛席夫碱 • 2, 2'-联吡啶三元配合物的合成及晶体结构[J]. *结构化学*, 2003, **22**(1): 89—92.
- [8] 蒋毅民, 张淑华, 徐庆等. 双核 Cu( II )-牛磺酸缩水杨醛席夫碱配合物的合成、晶体结构及生物活性[J]. *化学学报*, 2003, **19**(4): 573—577.
- [9] 张淑华, 蒋毅民. Cu( II )-牛磺酸缩水杨醛席夫碱配合物的合成及晶体结构[J]. *无机化学学报*, 2002, **18**(5): 497—500.
- [10] 张淑华, 蒋毅民, 肖瑜等. 钾的配合物 C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>KNO<sub>4</sub>S 的合成、晶体结构及生物活性[J]. *无机化学学报*, 2003, **19**(5): 517—520.
- [11] 孟令芝, 龚淑玲, 何永炳. 有机波谱分析[M]. 第 2 版. 武汉: 武汉大学出版社, 2003.
- [12] 许亚平, 钟凡, 袁红梅. 牛磺酸缩 5-溴水杨醛希夫碱合镍( II )配合物的合成及性质研究[J]. *井冈山师范学院学报(自然科学版)*, 2004, **25**(6): 24—26.
- [13] 张淑华, 蒋毅民, 钟新仙. Cu( II )-牛磺酸缩水杨醛希夫碱-邻菲咯啉三元配合物的合成、晶体结构及性质[J]. *无机化学学报*, 2004, **20**(8): 959—962.
- [14] Geary W J. Characterization of Coordination Compounds[J]. *Coord. Chem. Rev.*, 1971, **7**(1): 81—90.

## Synthesis and Characterization of Taurine Schiff Base and Its Cu( II ) Complex

XIE Qing-Fan CHEN Yan-Min HUANG Miao-Ling

( College of Chemistry and Life Science, Quanzhou Normal University, Quanzhou, Fujian 362000, P. R. China)

**Abstract** From taurine and 2-pyridinecarboxaldehyde, a taurine Schiff base and its Cu( II ) complex [ CuL ( H<sub>2</sub>O) ] • NO<sub>3</sub> were synthesized. The Schiff base and metal compounds were characterized by elemental analysis, infrared spectrum, ultraviolet spectrum, differential thermal gravimetric analysis and molar conductance.

**Key words** Taurine Schiff Base; Copper( II ) Complex; Synthesis; Characterization

### 过期《光谱实验室》期刊免费赠送启事

本部尚有一些过期(2007 及以前)的期刊, 凡同行中有需要者均可免费赠送, 但邮费(含包扎费和人工费)自付, 每 6 本(不同卷、期)为 1 个单元, 约重 2.0—2.5kg, 收费(可用邮票支付)20 元。

有意者来信告知收件人姓名及详细地址, 同时将邮票放在信封中挂号寄来。

联系地址: 北京市延庆石河营东街 10 号楼 201 室 光谱实验室编辑部 何霜, 邮政编码: 102100, 电话: (010)52513126。

光谱实验室编辑部