

牛磺酸 2-吡啶甲醛 Schiff 碱镧配合物的 合成及表征^①

解庆范^② 陈延民

(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 采用直接合成法用牛磺酸和 2-吡啶甲醛合成牛磺酸 Schiff 碱,并以此为配体合成 La(III) 的配合物,同时对 Schiff 碱及金属配合物进行元素分析,红外光谱,紫外光谱,差热-热重分析及摩尔电导的测定等表征,从而推测配合物的组成为 $[LaL_2(H_2O)_2]NO_3 \cdot H_2O$, $HL = C_8H_{10}N_2O_3S$ 。

关键词 牛磺酸 Schiff 碱; 稀土金属配合物; 合成; 表征

中图分类号: O657.32; O657.33

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2011)04-1996-04

1 引言

含有 O、N、S 等原子的氨基酸 Schiff 碱及其金属配合物以其良好的抑菌、清除 O_2^- 、抗肿瘤、抗病毒以及对 DNA 结构的插入作用等生物活性而备受人们重视^[1,2]。2-氨基乙磺酸(牛磺酸)作为生物体内一种特殊的非蛋白氨基酸,目前对它的研究主要集中在生理和病理方面,关于它的 Schiff 碱配合物方面研究虽已见一些报道^[3-7],但与稀土金属合成配合物的研究报道很少^[8,9]。研究表明,磺酸基与稀土离子具有较强的配位能力^[10,11],因此本文合成了牛磺酸 2-吡啶甲醛 Schiff 碱,对其镧的配合物进行了初步研究。

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

2-吡啶甲醛,牛磺酸,无水乙醇, $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, N,N -二甲基甲酰胺均为分析纯试剂。实验用水为蒸馏水。

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); DDS-320 型电导率仪(上海康仪仪器有限公司); Avatar-360 型傅里叶红外光谱仪(美国 Nicolet 公司); EL 元素分析仪(德国 Elementar Vario 公司)。

2.2 Schiff 碱配体 HL($C_8H_{10}N_2O_3S$) 的合成

取 0.2503g (2mmol) 牛磺酸和 0.1114g (2mmol) 氢氧化钾溶于 20mL 无水乙醇中,将溶液滴加到溶有 0.2142g (2mmol) 2-吡啶甲醛的乙醇中, 65—75℃ 条件下加热搅拌回流 2h 左右,静置若干天后析出橙黄色粉末,用无水乙醇洗涤后于 50℃ 下真空干燥。牛磺酸 2-吡啶甲醛 Schiff 碱 ($C_8H_{10}N_2O_3S$) 的元素分析结果(实验值/理论值, %): C 44.75/44.85; H 4.79/4.70;

① 福建省教育厅科技基金(JA08212)

② 联系人, 电话: (0595) 22892360; 传真: (0595) 22919563; 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: 2011-03-14; 接受日期: 2011-03-29

N 13. 15/ 13. 08。

2. 3 配合物[LaL₂(H₂O)₂]NO₃·H₂O 的合成

将 2mmol La(NO₃)₃·6H₂O 与等量的配体溶于 20mL 无水乙醇中,用氢氧化钠乙醇溶液调 pH 至 5 左右,于 65—75℃ 条件下,回流搅拌 5h,冷却、过滤,滤液静置数天后得到黄绿色粉末,用少量无水乙醇洗涤后于 50℃ 下真空干燥。配合物(C₁₆H₂₄N₅O₁₂S₂La)元素分析结果(实验值/理论值, %): C 28. 31/ 28. 20; H 3. 57/ 3. 55; N 10. 35/ 10. 28; La 20. 33/ 20. 38。配合物的摩尔电导为 76. 45Λm/ S·cm²·mol⁻¹。

3 结果与讨论

3. 1 红外光谱分析

牛磺酸 Schiff 碱及配合物的红外光谱分析参照文献[8, 9, 12] 进行。以 KBr 压片,在 4000—400cm⁻¹扫描,红外光谱主要特征吸收数据见表 1。

在配体牛磺酸 2-吡啶甲醛 Schiff 碱的 IR 图中,1700cm⁻¹左右归属于吡啶甲醛的 ν_{C=O} 超强吸收峰消失,取而代之的是在 1650cm⁻¹出现了归属于亚胺基 ν_{C=N} 的强吸收峰,且在 1606、1586、1566、1470cm⁻¹处出现了归属于吡啶环骨架伸缩振动吸收峰,在 1196cm⁻¹和 1060cm⁻¹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⁻¹和 1182cm⁻¹相比,发生了一定的位移,这说明牛磺酸与 2-吡啶甲醛发生缩合形成了 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⁻¹)

化合物	ν _{N-H}	ν _{O-H}	ν _{C=N}	ν _{C-SO₃}	ν _{芳环}		ν _{NO₃⁻}	ν _{La-O}	ν _{La-N}
牛磺酸	3421(vs)	—	—	1213(vs)	—		—	—	—
	3216(vs)			1182(vs)					
HL	—	—	1650(s)	1196(vs)	1606(s)	1586(vs)	—	—	—
				1060(vs)	1566(s)	1470(m)			
La 配合物	—	3442(vs)	1617(s)	1212(s)	1588(s)	1566(s)	1384(vs)	479(w)	523(w)
				1112(s)	1510(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。

在配合物的 IR 图中,与配体相比,磺酸基的特征吸收峰位移至 1212cm⁻¹和 1112cm⁻¹处,表明磺酸基 O 与金属离子发生了配位作用。亚胺基的 ν_{C=N} 吸收峰由 Schiff 碱的 1650cm⁻¹移至 1617cm⁻¹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 1588、1566cm⁻¹和 1510cm⁻¹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⁻¹出现的由缔合- OH 伸缩振动引起的强而宽的吸收峰,说明配合物中有结晶水或配位水存在。在 1384cm⁻¹处出现了归属于游离反荷离子 NO₃⁻ 的强吸收峰,说明配合物中存在未配位的反荷离子 NO₃⁻,摩尔电导测定结果也表明配合物为 1: 1 型配合物。配合物 La—O 伸缩振动振动峰为 479cm⁻¹, La—N 伸缩振动峰在 523cm⁻¹处。

3. 2 紫外光谱分析

利用日本岛津公司的 UV-2401PC 紫外分光光度计将配体与配合物溶于 N,N-二甲基甲酰胺中,配成浓度大约为 1×10⁻⁵mol·L⁻¹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 光谱数据可知,在约 261. 0nm 处的吸收峰为芳环和杂环中的 π→π* 跃迁吸收带,270. 0nm 处是一 C=N 的 n→π* 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 π→π* 电子跃迁和 n→π* 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

的吡啶环N 和亚胺基均参与了配位。在 398.5nm 处的吸收峰为金属离子 $d \rightarrow d$ 跃迁吸收带, 进一步说明配体与金属形成了配合物。

表 2 配体和配合物的紫外光谱数据(nm)

化合物	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	$d \rightarrow d$ 电子跃迁
HL	261.0	270.0	—
La 配合物	263.0	301.0	398.5

3.3 热重分析

对配体和配合物进行热分析, 分析温度为 20—800℃, 氮气氛围, 以 Al_2O_3 为参比, 升温速率 10℃/min, 其分析数据如表 3。

表 3 配体和配合物的热分析数据

化合物	热分解第一阶段		热分解第二阶段		热分解第三阶段		残重 (%)
	失重温度(℃)	失重率 (%)	失重温度(℃)	失重率 (%)	失重温度(℃)	失重率 (%)	
HL	—	—	198—401	35.23	—	—	61.27
La 配合物	60—170	7.14	170.2—445	33.10	445—800	22.56	37.32

Schiff 碱配体在 198℃ 之前基本无失重, 198℃ 开始迅速失重, 失重率为 35.23%, 并伴有一吸热峰, 说明配体在 198℃ 开始溶化并迅速分解。401℃ 之后趋于恒重。

La 配合物分解过程较复杂, 第一阶段失重 7.14%, 相当于失去 3 个水分子(理论失重7.92%)。170℃ 之后开始分解, 失重分两阶段完成, 800℃ 之后趋于恒重。

4 结论

合成了牛磺酸 Schiff 碱及其镧的配合物, 元素分析、摩尔电导分析、热重分析和红外光谱等特征表明它们的组成分别为: HL 和 $[LaL_2(H_2O)_2]NO_3 \cdot H_2O$, 其中 $HL = C_8H_{10}N_2O_3S$, 其分子结构可能如图 1 所示。

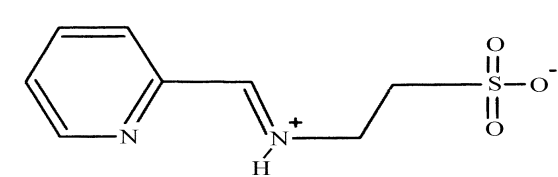


图 1 Schiff 碱配体的结构

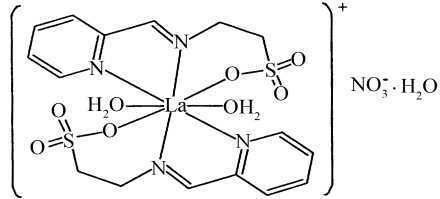


图 2 $[LaL_2(H_2O)_2]NO_3 \cdot H_2O$ 的分子结构

稀土离子的配位数具有多变性, 其八配位比较常见, 结合配体的结构特点, 推测镧配合物的分子结构可能如图 2 所示, 具体的结构需通过单晶培养进一步证实。

参考文献

[1] 刘玉婷, 张洁心, 尹大伟. 氨基酸 schiff 碱及其金属配合物的性能研究进展[J]. 氨基酸和生物资源, 2008, 30(3): 51—54.

[2] Jabri E, Carr M B, Hausinger R P *et al.* The Crystal Structure of Urease from Klebsiella Aerogenes[J]. Science, 1995, (268): 998—1002.

[3] 许河峰, 张淑华, 蒋毅民等. 镍配合物 $[Ni(Br_2TSSB)(Bipy)(H_2O)] \cdot 0.86C_2H_5OH$ 的合成及晶体结构[J]. 结构化学, 2004, 23(7): 808—811.

[4] 蒋毅民, 张淑华, 周忠远等. $Ni(II)$ -牛磺酸缩水杨醛席夫碱 $\cdot 2, 2'$ -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.

[5] 蒋毅民, 张淑华, 徐庆等. 双核 $Cu(II)$ -牛磺酸缩水杨醛 Schiff 碱配合物的合成、晶体结构及生物活性[J]. 化学学报, 2003, 61(12): 2185—2190.

61(4): 573—577.

[6] 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.

[7] 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.

[8] 陈冬梅, 杨一心. 2-乙酰基苯并咪唑缩牛磺酸 Schiff 碱铽配合物的合成及性质研究[J]. 西北师范大学学报(自 然科学版), 2009, 45(6): 77—81.

[9] 邵彩云, 徐括喜, 卢海涛等. 邻香草醛缩牛磺酸 Schiff 碱铈(III) 配合物与 DNA 的插入作用[J]. 化学研究, 2009, 20(3): 38—42.

[10] 解庆范, 黄妙龄, 陈延民. 两个外消旋双 U 形稀土单核配合物的合成、晶体结构及表征[J]. 无机化学学报, 2009, 25(2): 249—255.

[11] 解庆范, 陈延民, 黄妙龄. 一种新奇的 d-f 异双核配合物[Fe(phen) ₃] ₂ [FeCe(tiron) ₃] • 6H₂O 的水热合成、晶体结构和磁性[J]. 无机化学学报, 2010, 26(2): 263—268.

[12] 孟灵芝, 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.

Synthesis and Characterization of La(III) Coordination Compounds
with Taurine 2-Pyridinecarbaldehyde Schiff Base

XIE Qing-Fan CHEN Yan-Min

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

Abstract The taurine Schiff base and its La(III) coordination compounds were synthesized with taurine and 2-pyridinecarbaldehyde, and their structure were characterized by element analysis, IR spectrum, U V -Vis , thermoanalysis and conductivity, so the compositions of the complex were deduced to be [LaL₂(H₂O)] NO₃ • H₂O, while HL= C₈H₁₀N₂O₃S.

Key words Taurine Schiff Base; Rare Earth Metals Complex; Synthesis; Characterization

1980多种核心
期刊从12400
多种中文期刊
中脱颖而出

北京高校图书馆期刊工作研究会最新评选结果汇编
北京 大学 图 书 馆 馆 长 朱 强 等 主 编
北 京 大 学 出 版 社 出 版

各学科5500多
位专家参加了
审查工作, 评议
指标高达80种

《中文核心期刊要目总览》(2008)
化学/ 晶体学类核心期刊一览表

序号	刊 名	序号	刊 名	序号	刊 名
1	高等学校化学学报	10	分析测试学报	19	化学试剂
2	分析化学	11	化学通报	20	功能高分子学报
3	化学学报	12	分子科学学报	21	光谱实验室
4	催化学报	13	分析科学学报	22	合成化学
5	无机化学学报	14	中国科学(B 辑), 化学	23	人工晶体学报
6	物理化学学报	15	化学进展	24	影像科学与光化学
7	有机化学	16	理化检验(化学分册)	25	计算机与应用化学
8	分析试验室	17	分子催化	26	核化学与放射化学
9	色谱	18	化学研究与应用		