

# 头孢曲松钠与金属离子作用的光谱研究<sup>①</sup>

刘秋文<sup>②</sup> 尹爱萍 王晓红

(忻州师范学院化学系 山西省忻州市和平西路 10 号 034000)

**摘要** 研究了头孢曲松钠与  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$  金属离子络合体系的紫外光谱和荧光光谱特征。结果表明, 头孢曲松钠与金属离子的紫外光谱均发生不同程度的蓝移, 甚至吸收峰消失, 其吸光度除  $\text{Cd}^{2+}$  的升高, 其余都下降; 荧光强度也有明显的变化, 加入  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$  后头孢曲松钠的荧光猝灭, 而加入  $\text{Tb}^{3+}$  后头孢曲松钠的荧光增强。在此基础上, 采用头孢曲松钠与  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$  金属离子物质的量之比分别为 1 : 0.6、1 : 1、1 : 0.6、1 : 3 合成络合物, 并且利用红外光谱和元素分析对络合物进行验证。

**关键词** 头孢曲松钠; 紫外光谱; 红外光谱

中图分类号: O657.32; O657.33

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2011)02-0587-04

## 1 引言

头孢曲松钠(英文名 Ceftraxone Sodium; 商品名, Receptin 罗氏芬, 菌必治)分子式为  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{O}_7\text{S}_3\text{Na}_2 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ , 是广谱长效的第三代头孢菌素, 对绝大多数革兰氏阳性菌, 阴性菌十分敏感, 且具有耐酶低毒, 组织穿透力强及消除半衰期长等特点, 是目前半衰期最长的头孢菌素之一, 临床用于呼吸道, 皮肤组织, 尿道, 骨关节等感染及细菌败血症, 并取得显著疗效<sup>[1]</sup>。

目前有关头孢曲松钠的研究大多是含量测定, 测定方法有高效液相色谱法<sup>[2]</sup>, 高效薄层色谱法<sup>[3]</sup>, 高效毛细管电泳法<sup>[4]</sup>, 分光光度法<sup>[5]</sup>, 还有报道用离子反相 HPLC<sup>[6]</sup>等。很少有头孢曲松钠与金属离子的紫外光谱和荧光光谱的研究, 本文通过对头孢曲松钠与金属离子作用的光谱进行研究, 以为金属配合物的合成提供理论和实践支撑。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

UV-2550 紫外-可见分光光度计(日本岛津公司); F-4500 荧光光度计(日本日立公司); FTIR8400 红外光谱仪(日本岛津公司)。

头孢曲松钠(原药)(含量  $\geq 99\%$ ); 其余试剂均为分析纯。实验用水为二次蒸馏水。

### 2.2 标准溶液的配制

#### 2.2.1 头孢曲松钠储备液

用电子天平准确称取 0.0066g 头孢曲松钠于小烧杯中, 用少量无水甲醇溶解, 转移到 10mL 比

① 忻州师范学院科研基金资助(200809)

② 联系人, 手机: (0) 13803440864; E-mail: liuqw en3025494@yah oo. cn

作者简介: 刘秋文(1963—), 女, 山西省忻州市人, 实验师, 主要从事分析化学研究工作。

收稿日期: 2010-06-21; 接受日期: 2010-07-21

色管中,用甲醇定容,得到  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的头孢曲松钠储备液(溶液的存放期仅为 8h,故要现配<sup>[7]</sup>)。

### 2.2.2 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$ 储备液

准确称取 0.1143g 氯化镉(0.2171g 硝酸铈)于小烧杯中,用少量无水甲醇溶解并转移到 50mL 容量瓶中,用甲醇稀释到刻度,得到  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Cd}^{2+}$  ( $\text{Ce}^{3+}$ ) 储备液。

### 2.2.3 $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ 储备液

准确称取 0.0789g 氧化铈(0.1869g 氧化铽)于小烧杯中,滴加少量  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的盐酸,使其全部溶解,加热烘干后,加入少量二次蒸馏水溶解,再加热烘干,最后加入甲醇,使其全部溶解,然后移至 50mL 容量瓶中,用甲醇定容,得到  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{Tb}^{3+}$ ) 储备液。

## 2.3 头孢曲松钠与金属离子的紫外、荧光光谱测定

将  $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的头孢曲松钠工作液与等浓度的  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$  金属离子按 1:0.1、1:0.2、1:0.4、1:0.6、1:0.8、1:1、1:1.5、1:2、1:2.5、1:3 的物质的量之比依次加入比色管中混合,用甲醇定容,摇匀,放置 30min 后,测定紫外吸收和荧光光谱。

## 2.4 头孢曲松钠与 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ 金属离子络合物的合成

将头孢曲松钠与  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$  金属离子以 1:0.6、1:1、1:0.6、1:3 的物质的量之比分别混合,不断搅拌,并在恒温  $40^\circ\text{C}$  的条件下,将各金属离子溶液滴加到头孢曲松钠溶液中,溶液立即变成白色乳状液( $\text{Ce}^{3+}$  为淡黄色),持续反应 3h 后停止,离心分离,将产物自然干燥,得到淡黄色固体,头孢曲松钠- $\text{Cd}^{2+}$ :0.1989g,产率为 90.3%;头孢曲松钠- $\text{Ce}^{3+}$ :0.1728g,产率为 71.4%;头孢曲松钠- $\text{Eu}^{3+}$ :0.1617g,产率为 71.1%;头孢曲松钠- $\text{Tb}^{3+}$ :0.1830g,产率为 84.8%。

# 3 结果与讨论

## 3.1 头孢曲松钠的紫外光谱测定

头孢曲松钠与  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$  各离子作用紫外光谱数据见表 1。

表 1 金属离子对头孢曲松钠的紫外光谱的影响

	空白	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Ce}^{3+}$	$\text{Eu}^{3+}$	$\text{Tb}^{3+}$
体积比(头孢曲松钠:金属离子)		1:0.6	1:1	1:0.6	1:3
$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	275	消失	258	消失	消失
	237	237	消失	241	236
吸光度	0.283	—	0.356	—	—
	0.367	0.342	—	0.315	0.279

从表 1 中,发现随着  $\text{Cd}(\text{II})$  离子溶液的加入,紫外光谱发生变化,当头孢与  $\text{Cd}(\text{II})$  的物质量比达到 1:0.6 时, $\lambda=275\text{nm}$  的最大吸收峰完全消失,只在  $\lambda=237\text{nm}$  处出现一吸收峰,且吸光度比  $\lambda=275\text{nm}$  明显增大。

随着  $\text{Ce}(\text{III})$  离子溶液的加入,紫外光谱发生显著变化,当头孢曲松钠与  $\text{Ce}(\text{III})$  的物质量比达到 1:1 时,原来在 237、275nm 处的两个吸收峰完全消失了,只在 258nm 处产生一个新的吸收峰。

随着  $\text{Eu}(\text{III})$  离子溶液浓度的增加,头孢曲松钠的紫外光谱发生变化,当头孢曲松钠与  $\text{Eu}(\text{III})$  的物质量比达到 1:0.6 时,原来 237、275nm 吸收峰完全消失,在 241nm 处出现一个新的吸收峰,其吸光度稍有降低。

$\text{Tb}(\text{III})$  离子溶液的加入,头孢曲松钠的紫外光谱发生显著变化,当头孢曲松钠与  $\text{Tb}(\text{III})$  离子的物质量之比达到 1:3 时,原来 237、275nm 处的吸收峰完全消失了,在 236nm 处出现一新的吸

收峰。

上述实验结果表明头孢曲松钠与 Cd(II)、Ce(III)、Eu(III)、Tb(III) 离子在一定物质量比时形成新的化合物。

### 3.2 头孢曲松钠的荧光光谱测定

以  $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的头孢曲松钠溶液扫描荧光光谱, 找到最佳激发波长为 242nm。以此测定头孢曲松钠和头孢曲松钠-Cd(II) ( $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 的发射光谱, 发现在头孢曲松钠溶液中加入 Cd(II) 离子后, 头孢曲松钠的荧光发生变化, 4h 后, 荧光猝灭达到最大, 证明头孢曲松钠与 Cd(II) 配位, 生成了配合物。

在头孢曲松钠溶液中, 加入 Eu(III) ( $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 离子溶液后, 随着 Eu(III) 离子物质量的增加, 荧光强度发生变化, 当头孢曲松钠: Eu(III) = 1:0.6 时,  $\lambda_{em} = 608 \text{ nm}$  处的荧光峰完全消失, 荧光的猝灭说明头孢曲松钠与 Eu(III) 形成了配合物。

分析头孢曲松钠和头孢曲松钠-Tb(III) 离子的荧光光谱, 发现在头孢曲松钠溶液中加入 Tb(III) 离子溶液后, 荧光发生变化, 荧光增强。而且在 600nm 左右出现较强的荧光峰, 这说明有新的配合物生成。

在头孢曲松钠溶液中加入 Ce(III) 离子溶液后, 荧光猝灭。

### 3.3 头孢曲松钠与金属(Cd<sup>2+</sup>、Ce<sup>3+</sup>、Eu<sup>3+</sup>、Tb<sup>3+</sup>)配合物的合成及表征

实验测得头孢曲松钠与金属离子 Cd<sup>2+</sup>、Ce<sup>3+</sup>、Eu<sup>3+</sup>、Tb<sup>3+</sup> 分别以 1:0.6、1:1、1:0.6、1:3 的物质的量之比混合, 反应得配合物, 其红外光谱数据见表 2。

表 2 头孢曲松钠与金属离子络合的 IR 数据 (cm<sup>-1</sup>)

	头孢曲松钠	头孢曲松钠 -Cd(II)	头孢曲松钠 -Ce(III)	离子头孢曲松钠 -Eu(III)	头孢曲松钠 -Tb(III)
N—H	3433.1 3276.8	3400.5	3400.4	3400.9	3394.5
C≡N	1649.0	1764.7	1764.7	1760.9	1762.8
C=O	1741.6	—	—	—	—
M—N	—	518.8	—	520.7	520.7

从表 2 中发现, 产物的 C≡N 键吸收双峰向高频方向移动, 说明头孢曲松钠中 C≡N 的 N 参与成键。—NH<sub>2</sub> 双峰变为单峰, 说明—NH<sub>2</sub> 消失, C=O 键的吸收峰消失, 说明 O 原子参与配位, 另外在 520cm<sup>-1</sup> 附近[除 Ce(III) 离子外]均产生吸收峰, 说明有 M—N 键生成。

头孢曲松钠与 Cd(II) (a)、Ce(III) (b)、Eu(III) (c) 配合物的元素分析见表 3。

表 3 a, b, c 的元素分析结果 (%)

化合物	理论值	实验值
头孢曲松钠-Cd(II)	C 32.28, H 3.46, N 16.73	C 32.11, H 3.62, N 16.76
头孢曲松钠-Ce(III)	C 27.00, H 2.90, N 13.98	C 27.50, H 3.22, N 13.89
头孢曲松钠-Eu(III)	C 31.35, H 3.36, N 16.25	C 32.19, H 3.75, N 16.96

从表中可看到, 化合物的实验值与理论值基本吻合。

总结上述, 从 IR 谱和元素分析得出头孢曲松钠与 Cd<sup>2+</sup>、Ce<sup>3+</sup>、Eu<sup>3+</sup>、Tb<sup>3+</sup> 金属离子作用的配位点如图 1 所示。 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.c

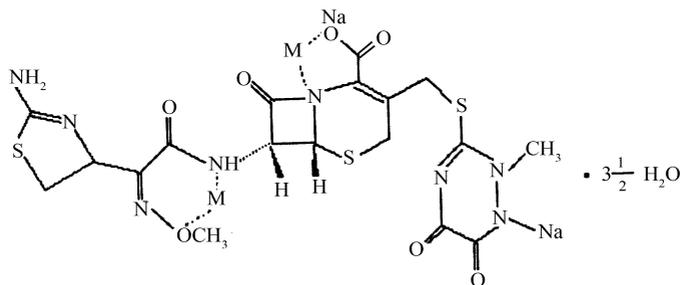


图 1 头孢曲松钠配合物的配位示意图

## 4 结论

研究了头孢曲松钠与  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$  金属离子作用的紫外光谱和荧光光谱,发现在头孢曲松钠中加入 4 种离子后,头孢曲松钠紫外光谱的最大吸收波长均发生不同程度的蓝移,甚至吸收峰消失;荧光强度也有明显的变化,加入  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$  后头孢曲松钠的荧光猝灭,而加入  $\text{Tb}^{3+}$  后头孢曲松钠的荧光增敏。在此基础上合成了头孢曲松钠与  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$  金属离子的络合物,并用红外光谱和元素分析进行了表征。

## 参考文献

- [1] 张照昱, 马茜. 分光光度法测定头孢曲松钠的含量[J]. 太原理工大学学报, 2005, 36(4): 486—487.
- [2] 国家药典委员会编. 中华人民共和国药典[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2000. 173—174.
- [3] Zarakker S S, Shivalkar S A, Dhanvate A A *et al.* High-Performance Thin-Layer Chromatographic Determination of Ceftriaxone Sodium from Pharmaceutical Preparation[J]. *India Drugs*, 1995, 32(5): 232—235.
- [4] 姜红. 高效毛细管电泳分析血清中头孢曲松钠[J]. 中国抗生素杂志, 1999, 24(6): 419—423.
- [5] 吕庆余, 于惠媛, 姜靖亚. Cefazidime 等四种头孢菌素的钡配合物及其在分析测定中的应用[J]. 中国抗生素杂志, 1989, 14(2): 98—100.
- [6] 和金兰, 杨克让, 李小戈. 仪器分析原理[M]. 北京: 北京科学出版社, 2004.
- [7] 师兆中, 王方林, 王斤中. 扫描指示波极谱法测定药物中头孢曲松钠含量[J]. 理化检验(化学分册), 2006, 42(5): 329—330.

# Spectral Study on the Interaction Between Ceftriaxone Sodium and Metal Ions

LIU Qiu-Wen YIN Ai-Ping WANG Xiao-Hong

(Department of Chemistry, Xinzhou Normal University, Xinzhou, Shanxi 034000, P. R. China)

**Abstract** The spectra of ceftriaxone sodium with metal ions ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ) were studied. The maximum ultraviolet absorbance wavelength of ceftriaxone sodium and metal ions was blue-shifted and even disappeared, while its absorbance was decreased after adding metal ions except  $\text{Cd}^{2+}$ . The fluorescence intensity also changed obviously. The fluorescence was quenched by adding  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$ , while the fluorescence intensity became stronger after adding  $\text{Tb}^{3+}$ . Under the optimum condition, the complexes were synthesized by using ceftriaxone sodium and  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  in ratio of 1 : 0.6, 1 : 1, 1 : 0.6, 1 : 3, respectively. The structures of these complexes were characterized by IR spectroscopy and elemental analysis.

**Key words** Ceftriaxone Sodium; UV Spectrum; IR Spectrum