

锗(IV)-槲皮素配合物的分光光度法研究

姚胜昆 赫春香

(辽宁师范大学化学化工学院 辽宁省大连市黄河路 850 号 116029)

摘 要 利用分光光度法研究了 Ge(IV) 与槲皮素配合物的形成条件, 测定了其配比和条件稳定常数。在磷酸盐缓冲溶液中(pH 6.0), 当 Ge(IV) 不足量时, 可以与槲皮素形成 1:1 型配合物, 当 Ge(IV) 过量时, 可以与槲皮素形成 3:2 型(Ge_3Q_{u2})配合物, 条件稳定常数为 $\beta_{\text{Ge}_3\text{Q}_{u2}} = 1.15 \times 10^{20}$ 。

关键词 锗, 槲皮素, 分光光度法。

中图分类号: O 657.32

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2008)04-0541-04

1 前言

中药配位化学是一门新兴的边缘科学。该学说认为: 中药的有效成分不单纯是有机分子, 也不单纯是微量元素, 而是二者组成的配位化合物。中药配合物就是中药有效成分间的协同与拮抗作用的宿主或实体之一^[1]。槲皮素(Qu)是一种多羟基黄酮类化合物, 为中草药的有效成分, 它具有肾上腺素以及某些抗病毒作用^[2], 能与许多金属离子配位^[3]。但尚未见与锗形成配合物的详细报告。有机锗具有调节人体免疫和造血机能、消除自由基、抗突变、抗癌、消炎、抗菌等多种功效^[4]。因此, 有机锗化合物成为新一类人类生物效应调节剂和体内平衡调节的药物, 其应用前景不可低估。到目前为止, 人工锗有机化合物已达几百种, 但在我国使用的也仅有羟乙基锗倍半化合物(Ge-132)和两种赖氨酸锗氧化物(Ge-401 和 Ge-201)。因此研究和开发新的无毒的有机锗化合物是十分必要的。我们曾用紫外分光光度法研究了锗-芦丁配合物的形成条件和配位特性^[5], 本文研究了锗-槲皮素配合物的形成条件, 测定了配合物的组成和条件常数。

2 实验方法

2.1 仪器与试剂

UV-240 型紫外-可见分光光度计(日本岛津公司)。pHS-3C 数字酸度计(杭州万利达科学仪器厂)。

$1.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ Qu 标准溶液: 准确称取槲皮素 0.0845g(上海试剂二厂, 生化试剂), 用 95% 乙醇加热溶解, 用乙醇及适量水定容至 250mL。 $1.000 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ Ge(IV) 标准溶液: 准确称取 0.1040g GeO_2 , 滴加 40% NaOH 至 2mL 左右, 加入少量水, 加热使之溶解, 加水定容至 100mL, 此

本课题由辽宁师范大学教务处本科生科研训练专项基金资助

联系人, 手机: (0)13609864598; E-mail: hcx0224@sina.com

作者简介: 姚胜昆(1986—), 男, 沈阳市人, 辽宁师范大学化学化工学院 2005 级本科生。

赫春香(1961—), 女, 沈阳市人, 教授, 主要从事分析化学的教学及研究工作。

收稿日期: 2007-12-10; 接受日期: 2008-03-07

为 $1.000 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ Ge(IV) 贮备液。准确量取 10.00mL Ge(IV) 贮备液, 加水稀释至 100mL, 配成 $1.000 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ Ge(IV) 标准溶液。在 pH S-3C 数字酸度计的监视下, 配制 0.2mol/L pH 2.0—12.0 的磷酸盐缓冲溶液。除指明外, 所用试剂均为分析纯, 实验用水为石英亚沸二次重蒸水。

2.2 实验方法

在 0—3mL 内准确量取 Qu 和 Ge(IV) 标准溶液于 10mL 容量瓶中, 摇匀, 加入 3.00mL pH = 6.00 的磷酸盐缓冲溶液, 加水定容。转移至 1mL 石英比色皿中, 以不含 Ge(IV) 的上述溶液为空白, 测定 409.4nm 波长处的吸光度, 据此进行 Ge(IV)-Qu 配合物的形成条件, 组成与条件稳定常数的测定。

3 结果与讨论

3.1 配合物的确定

在 10mL 容量瓶中, 加入 1.00mL Qu 标准溶液, 3.00mL 磷酸盐缓冲溶液 (pH 6.00), 加水定容, 此为溶液 1。在另一 10mL 容量瓶中, 加入 1.00mL Ge(IV) 标准溶液, 其余与溶液 1 相同, 此为溶液 2。以相应的磷酸盐缓冲溶液为空白, 分别测定溶液 1 和溶液 2 在波长 200—500nm 范围内的吸收曲线 (图 1, 曲线 1 和曲线 2), 发现在 pH 6.0 的磷酸盐缓冲溶液中, 槲皮素有两个吸收峰, 最大吸收波长分别为 252.4nm (峰 1) 和 363.4nm (峰 2)。而将 Ge(IV) 和槲皮素混合后 (溶液 2), 峰 1 和峰 2 均有红移, 吸光度降低, 但在 374—480nm 波长范围内的吸收均增大。这是形成配合物的明显特征。在 1h 内, 连续测定该配合物的吸收光谱, 发现基本无变化, 说明该配合物很稳定。以溶液 1 为空白, 测定溶液 2 的吸收曲线, 出现峰值吸收, 最大吸收波长为 409.4nm。进一步说明了配合物的形成, 本试验均依据该波长测定配合物的组成和条件稳定常数。

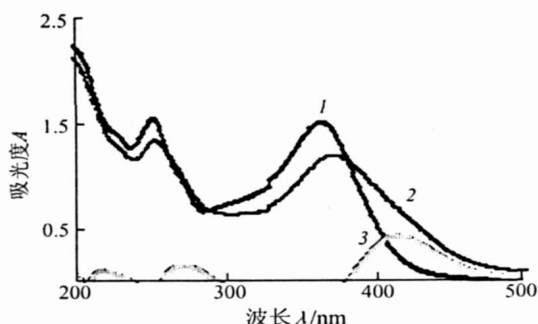


图 1 Ge-Qu 的吸收曲线

1— $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ Qu + PBS (pH 6.0);
2—1 + $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ Ge; 3—2 (以 1 为参比液)

3.2 配合物形成条件的确定

比较了 Ge(IV) 与 Qu 分别在 $\text{HAc-NH}_4\text{Ac}$ 、 HAc-NaAc 、 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 及磷酸盐缓冲溶液中形成配合物的可行性和稳定性, 发现在磷酸盐缓冲溶液中形成的配合物最稳定。故本实验采用磷酸盐缓冲溶液为底液组分。在 pH 2.0—12.0 范围内, 比较了不同 pH 的磷酸盐缓冲溶液对形成配合物的影响。结果表明, pH = 6.0 时配合物吸收曲线的红移最多, 吸光度最大。在 10mL 溶液中, 磷酸盐缓冲溶液的用量在 2.00—6.00mL 范围内时, 配合物的吸光度最大。因此, 本试验选择 3.00mL (相当于 0.06mol/L) pH = 6.00 的磷酸盐缓冲溶液为底液条件。

综上所述, 形成配合物的最佳底液条件为: 0.06mol/L 磷酸盐缓冲溶液 (pH = 6.00)。

3.3 配合物组成的确定

3.3.1 饱和比法

3.3.1.1 固定 Ge^{4+} 的用量

在 10mL 容量瓶中, 固定 Ge(IV) 标准溶液的体积为 1.00mL, 改变 Qu 的用量, 按实验方法配

制溶液并测定吸光度, 实验结果如图2所示。共发现二个拐点。拐点1发生在 $V_{Qu} \approx 0.7 \text{ mL}$ 处。此时, $Ge^{4+} : Qu = 1.0 : 0.7 \approx 3 : 2$ 。说明, 当 Ge^{4+} 过量时, 以形成 Ge_3Qu_2 为主。拐点2发生在 $V_{Qu} \approx 0.95 \text{ mL}$ 处。说明 Qu 与 Ge^{4+} 的浓度接近时, 以形成1:1型的配合物为主。即配合物的组成比为 $Ge^{4+} : Qu = 1 : 1$ 。

3.3.1.2 固定 Qu 的用量

在10 mL容量瓶中, 固定 $V_{Qu} = 1.0 \text{ mL}$, 逐一改变 $Ge(IV)$ 用量, 按实验方法配制溶液并测定吸光度, 实验结果如图3所示。共发现二个拐点。拐点1发生在 $V_{Ge} \approx 0.9 \text{ mL}$ 处。此时, $Ge^{4+} : Qu = 1.0 : 0.9 \approx 1 : 1$ 。拐点2发生在 $V_{Ge} \approx 1.5 \text{ mL}$ 处。此时 $Ge^{4+} : V_{Qu} = 1.5 : 1 \approx 3 : 2$ 。说明当 $Ge(IV)$ 不足时, 形成 $GeQu$ 型配合物, 当 $Ge(IV)$ 过量时, 以形成 Ge_3Qu_2 型的配合物为主。

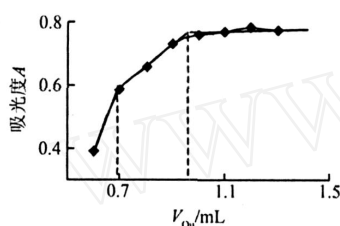


图2 Qu 用量对吸光度的影响

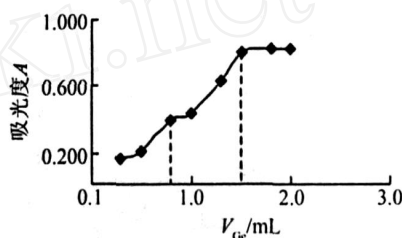


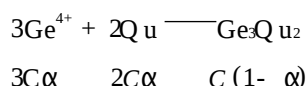
图3 Ge 用量对吸光度的影响

3.3.2 等摩尔连续变化法

在10 mL容量瓶中, 连续改变 $Ge(IV)$ 和 Qu 的体积, 但保持 $V_{Ge} + V_{Qu} = 2.50 \text{ mL}$ 。按实验方法测定, 结果如图4所示。共发现二个拐点, 拐点1发生在 $V_{Ge^{4+}} = 1.2 \text{ mL}$ 处, 此时 $V_{Qu} = 1.3 \text{ mL}$ 。即此时配合物的组成比为 $V_{Ge^{4+}} : V_{Qu} = 1.2 : 1.3 \approx 1 : 1$ 。拐点2发生在 $V_{Ge^{4+}} = 1.51 \text{ mL}$ 处, 此时 $V_{Qu} = 1.0 \text{ mL}$ 。即此时配合物的组成比为 $V_{Ge^{4+}} : V_{Qu} = 1.5 : 1.0 \approx 3 : 2$ 。

3.4 条件稳定常数的计算

根据图4可知, 3:2型配合物的最大吸光度为 $A_{\max} = 0.757$, 理论最大吸光度 $A_0 = 0.810$, 据此求得配合物的离解度 $\alpha = \frac{A_0 - A_{\max}}{A_0} \approx 0.0654$ 。对于3:2型与配合物, 达到配位平衡时, 有如下关系式



其条件稳定常数 $\beta'_{Ge_3Qu_2} = \frac{1-\alpha}{108C^4\alpha^5}$ 。当 $V_{Ge} = 1.50 \text{ mL}$ 时, $C_{Ge_3Qu_2} \approx 5.00 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 。据此求得 $\beta'_{Ge_3Qu_2} = 1.15 \times 10^{20}$ 。

3.5 形成配合物的机理初探

在槲皮素的分子中, 有A、B、C三个六元环(图5-1)。有文献报道: B环上3',4'位置上羟基的氧原子的超离域度最大, 是最易与金属离子配位的位置, 其次为C环配位, A环的配位活性最低。据

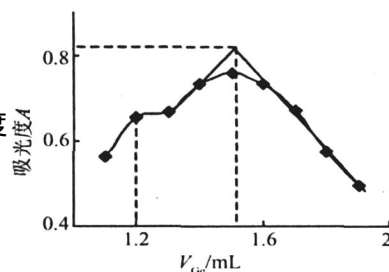


图4 等摩尔连续变化法

此分析, GeQu 型配合物的结构应为图 5 2 所示, Ge_3Qu_2 型配合物的结构应为图 5 3 所示。

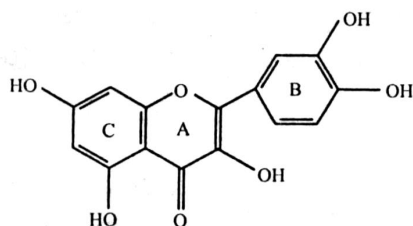


图 5 1 槲皮素的结构

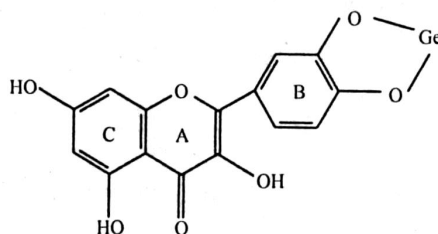


图 5 2 GeQu 的结构

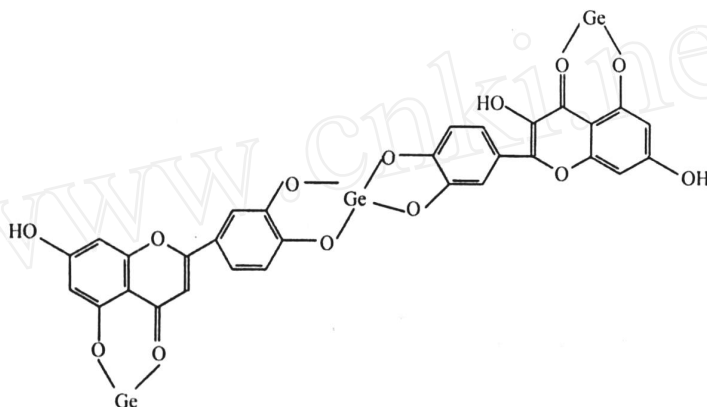


图 5 3 Ge_3Qu_2 结构

参考文献

- [1] 朱旭祥, 茅涵斌 中药研究前沿——中药配位化学[J]. 中草药, 1997, 28(6): 373—375
- [2] 李南强, 陈建红 槲皮素伏安行为及其稀土络合物极谱催化氢波研究[J]. 物理化学学报, 1994, 10(6): 489—494
- [3] 拓宏桂, 李南强 钕-槲皮素-氯酸盐体系极谱催化波的研究[J]. 分析试验室, 1996, 15(4): 84—86
- [4] 徐承水, 毕思玮, 张向峰 微量元素锗与人体健康[J]. 微量元素与健康研究, 1996, 13(2): 62—63
- [5] 赫春香, 张淑敏, 张一楠 紫外分光光度法研究锗-芦丁配合物[J]. 光谱实验室, 2004, 21(5): 1012—1014

Study on the Complex of Germanium (IV) -Quercetin by Spectrophotometry

YAO Sheng-Kun HE Chun-Xiang

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Liaoning Normal University, Dalian, Liaoning 116029, P. R. China)

Abstract The formative conditions for complex of quercetin (Qu) and Ge (IV) were studied by Spectrophotometry, the molar ratio and the conditional stability constant was detected. In the PBS (pH 6.0), Ge(IV) reacted with quercetin to form complexes. The molar ratio of the complex is $\text{Ge(IV)Qu} = 1:1$ when the Ge(IV) was short supply or $3:2$ when the Ge(IV) was sufficient supply. The conditional stability constant is $\beta'_{\text{GeQu}_2} = 1.15 \times 10^{20}$.

Key words Germanium (IV), Quercetin, Spectrophotometry.