

2-巯基烟酸氧钒(V)配合物的合成与表征

倪晓霞¹, 兰建明², 王庆丰², 颜鑫滨², 王德恭²

(1. 中国人民解放军第一七五医院 厦门大学附属东南医院 药剂科, 福建 漳州 363000)

2. 福建医科大学药学院, 福建 福州 360004)

摘要: 目的 合成新型有机羧酸氧钒配合物——2-巯基烟酸氧钒(V)配合物。方法 以 V_2O_5 、2-巯基烟酸等为原料, 采用水热法制备, 以热重分析法、红外光谱、紫外光谱、原子吸收光谱和质谱对其结构进行初步确证。结果 合成产物为淡黄色结晶, 其红外光谱图上有 $3\ 093\sim 2\ 879\ 1\ 566\ 1\ 683\ 1\ 446\ 881\ \text{cm}^{-1}$ 等多处特征吸收峰, 紫外吸收光谱在 $350\ \text{nm}$ 出现强的 $\pi\rightarrow\pi^*$ 吸收, 配合物元素分析数据、结构参数与计算值相符合。结论 所合成的配合物为目标配合物。

关键词: 2-巯基烟酸氧钒(V)配合物; 水热法; 结构表征

中图分类号: R914 文献标识码: A doi:10.3969/j.issn.1006-8783.2011.02.005

文章编号: 1006-8783(2011)02-0130-03

Synthesis and structural analysis of 2-mercaptopyridonic acid oxovanadium(V)

NI Xiaoxia, LAN Jianming, WANG Qingfeng, YAN Xinbin, WANG Decong

(1. Department of Pharmacy The 175th Hospital of PLA/Affiliated Southeast Hospital of Xiamen University

Zhangzhou Fujian 363000 China 2. Fujian Medical University Pharmacy College Fuzhou Fujian 360004

China)

Abstract Objective To synthesize and identify 2-mercaptopyridonic acid oxovanadium(V) complex. Methods 2-mercaptopyridonic acid oxovanadium(V) complex were synthesized with the hydrothermal method. Its chemical structure was determined by thermogravimetric analysis, IR, UV and atomic absorption spectra. Results Pale yellow crystals of 2-mercaptopyridonic acid oxovanadium(V) complex were obtained with characteristic absorption peaks at $3\ 093\sim 2\ 879\ 1\ 566\ 1\ 683\ 1\ 446\ 881\ \text{cm}^{-1}$ in IR and along with strong $\pi\rightarrow\pi^*$ absorption at $350\ \text{nm}$ in UV. The complex's elemental analysis and structural data were identical with calculated results. The crystals had special morphology through preliminary study and its diagrammatic sketch of crystal structure was simulated. Conclusions 2-mercaptopyridonic acid oxovanadium(V) complex were synthesized successfully.

Key words: 2-mercaptopyridonic acid oxovanadium(V) complex; hydrothermal method; structural analysis

糖尿病是常见疾病之一, 对于糖尿病的治疗, 经典的治疗方法并不尽如人意。国外研究表明, 钒化合物能有效调节血糖, 具有类胰岛素样作用^[1-2]。有关含钒化合物的制备、性质以及在人体的吸收分布等方面的报道多为无机化合物(如 Na_3VO_4 , VOSO_4 等)^[3], 由于此类无机化合物存在脂溶性小、吸收差、毒性大等不足, 对它们的研究利用具有一定的局限性。20世纪后期, 以人体生物小分子氨基

酸、低毒的有机羧酸以及具有抗糖尿病的有机药物为配体的钒配合物成为研究和开发的热点^[4-5]。为了寻找毒性小、口服易吸收的钒有机络合物, 本文采用水热法制备得到了 2-巯基烟酸氧钒(V)配合物(图 1), 并采用热重分析法、红外光谱、紫外光谱、原子吸收光谱和质谱等分析方法对目标配合物进行表征, 实验结果与理论计算基本一致。

收稿日期: 2010-11-29

作者简介: 倪晓霞(1987—), 本科, 药师, 从事药品检验工作, Email: lanxueweiin@163.com

网络出版时间: 2011-03-24 11:42 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/44.1413.R.20110324.1142.004.html>

1 仪器与试剂

2-巯基烟酸(化学纯, 国药集团化学试剂有限公司); 偏钒酸铵(分析纯, Aldrich公司); 氨水(分析纯, 汕头市西陇化工有限公司), 其余试剂均为分析纯。

BS110S电子天平(上海恒平科学仪器有限公司); BX51生物显微镜(Olympus); HHS3B精密PH计(上海精密科学仪器有限公司); SDT-Q600差热分析仪(美国TA公司); Lambda 900型紫外分光光度计(上海精密科学仪器厂); Avatar330 FT-IR红外光谱仪(美国尼高力公司); Vario EL III元素分析仪(德国Elementar公司); Ultima 离子体发射光谱仪(法国Jobin Yvon公司)。

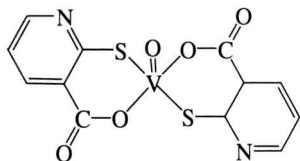


图 1 2-巯基烟酸氧钒(V)配合物的平面构型

Figure 1 Structure of 2-mercaptopyridine-5-carboxylate vanadium(V) complex

2 方法与结果

2.1 2-巯基烟酸氧钒配合物的合成

2.1.1 V_2O_5 的烧制^[9] 称取偏钒酸铵适量, 置于洁净的坩埚中, 在通风橱内边搅拌边加热, 控制温度约 $500\text{ }^\circ\text{C}$, 高温烧结 2 h 即得红褐色的 V_2O_5 粉末。

2.1.2 配合物合成 称取 2-巯基烟酸 20 g 置 250 mL 洁净烧杯中, 加入双蒸水 100 mL 和氨水溶液适量, 加热搅拌使之溶解; 趁热加入 V_2O_5 20 g 用适量的氨水溶液调节 pH 值约为 7.5; 转移至三颈烧瓶中, $90\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴加热回流 6 h 用稀氨水溶液(2→100)控制 pH 值在 7.0~7.5 范围内, 反应过程中溶液呈草绿色; 反应结束后, 趁热过滤, 得澄清草绿色滤液约 25 mL 将滤液转移至反应釜加盖密封, 置 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中烧结 10 h 烧结完毕后, 冷却至室温, 取出反应釜弃去上层清液, 得淡黄色结晶产物, 烘干, 得到结晶产物, 得率为 30%。

2.2 2-巯基烟酸氧钒配合物的结构分析

2.2.1 热重分析 在 N_2 保护下, 以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率, 于 $50\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内绘制样品的热重曲线(见图 2)。由图 2 可见: 在 $258\text{ }^\circ\text{C}$ 出现 1 个明显的吸热峰, 即配合物的熔点在该温度附近; 配合物

出现了 2 个失重过程, 总失重值为 85.13%, 第一阶段在 $258\sim 570\text{ }^\circ\text{C}$ 附近, 失重值为 79.69%, 推测是有机物的热分解过程, 第二阶段在 $570\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 附近, 失重值为 5.43%, 可能是无机物的热分解过程, 是样品中部分钒的挥发所致。

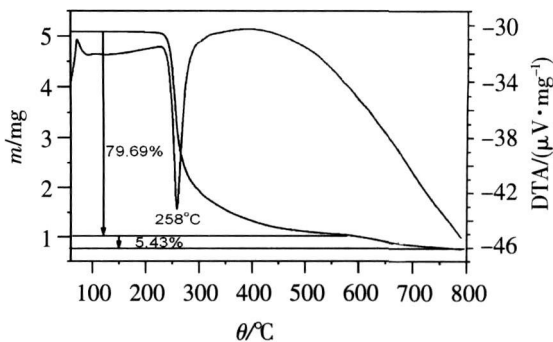


图 2 配合物热重分析曲线图

Figure 2 Thermogravimetric analysis curve of the complex

2.2.2 红外光谱 溴化钾压片法制备供试品, IR 扫描得图谱见图 3。从图可见: $3100\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 处为吡啶环上 C-H 的伸缩振动峰, 与苯环的标准图谱比较, 波数发生明显的移动, 振动峰约在 $3093\sim 2879\text{ cm}^{-1}$ 处; 1566 cm^{-1} 可能为吡啶环上 C=N 的伸缩振动峰; 1683 、 1446 cm^{-1} 分别为 COO 的反对称和对称伸缩振动; 在 881 cm^{-1} 处有 1 个十分强而尖锐的 V=O 特征峰, 而在 539 cm^{-1} 处有 1 个 V-O 的反对称伸缩振动峰, 由此可初步判断 V=O 完整地保留下来, 与有机羧酸发生了配位反应, 形成了氧与钒原子的配位键; 在 2560 cm^{-1} 附近未发现 S-H 的伸缩振动峰, 有可能是 -S- 与 V 元素形成新的配位键, 导致该振动峰消失。

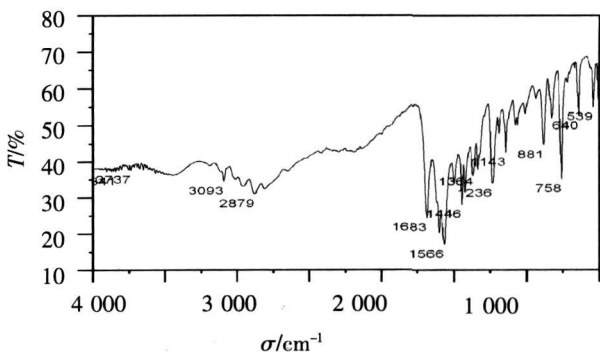


图 3 配合物红外光谱图

Figure 3 IR spectra of the complex

2.2.3 紫外吸收光谱 取 2-巯基烟酸氧钒配合物 0.05 g 置 50 mL 容量瓶中, 加水溶解, 定容, 备用。以水为参比扫描得图谱(图 4)。配合物的紫外光谱

中, VO^{2+} 为 d 电子构型, 在晶体场内有 1 个 $d \rightarrow d$ 宇称跃迁峰, 约在 350 nm 处有 1 个很强的吸收峰, 是 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的吸收。由此可见, V 可能与配体 2-巯基烟酸中的羧基已形成稳定的配位键, 并具有稳定的空间构型。

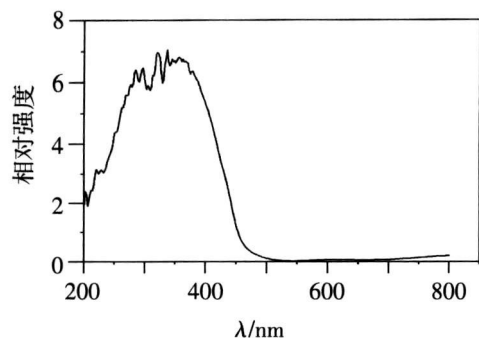


图 4 配合物紫外光谱图

Figure 4 UV Spectrometry of the complex

2.2.4 元素分析 N S C H 元素含量用元素分析仪测定, V 元素含量用等离子体发射光谱仪测定, 结果见表 1。根据配合物的元素分析数据, 计算得配合物中各元素的比值为: C:H:N:O:S:V=12.6:2.5:2.1; 推测 2-巯基烟酸氧钒配合物的分子式组成应该为 $[VO(C_5H_5NO_2S)_2]$ 。根据分子式 $[VO(C_5H_5NO_2S)_2]$ 计算 2-巯基烟酸氧钒配合物中各元素的理论值 (见表 1), 结果表明测量值与理论计算值相符合。

表 1 配合物的元素分析结果

Table 1 Elemental analysis of the complex

元素	测得值 /%	理论值 /%
N	7.72	7.84
S	17.83	17.91
C	40.17	40.30
H	2.08	1.68
V	14.13	14.26

2.2.5 质谱分析 质谱分析理论计算值: m/z 155.17 (M^+), 124 ($C_5H_5NCOO^+$, 基峰)。质谱实验测定值 (见图 5): 分子离子峰为 155.7 (M^+), 并有峰值比较明显的相应碎片 m/z 124.6 ($C_5H_5NCOO^+$, 基峰)。从上可见合成的配合物质谱分析结果与计算值相符合, 说明配合物中有机物的主要成分是 2-巯基烟酸。

3 讨论

3.1 采用回流法与水热法相结合, 设计和合成了以 2-巯基烟酸为配体的新型有机羧酸氧钒配合物——2-巯基烟酸氧钒 (V) 配合物; 本法生成的产物结晶形态完整、透明, 说明配合物的纯度较高。

3.2 用各种光谱和化学测试方法分析测定了该配合物的分子式, 推测其分子平面结构示意图, 初步判断其空间构型为五配位的空间几何结构。

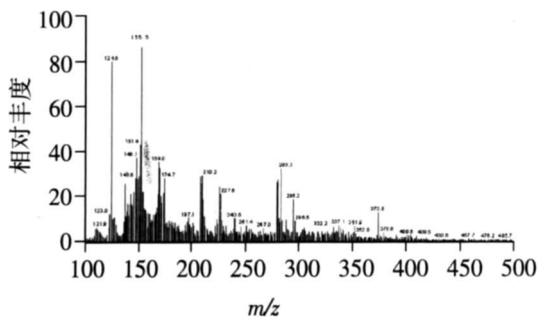


图 5 配合物质谱图

Figure 5 Mass Spectrometry of the complex

参考文献:

- [1] WINTER C L, LANGE J S, DAVIS M G et al. A nonspecific phosphotyrosine phosphatase inhibitor bis (malto) oxovanadium(IV), improves glucose tolerance and prevents diabetes in Zucker diabetic fatty rats [J]. *EXPLIM* 2005 230(3): 207-216
- [2] SHECHTER Y, GOLDWASER J, MIRONCHIK M et al. Historic perspective and recent developments on the insulin like actions of vanadium toward developing vanadium-based drugs for diabetes [J]. *Coord Chem Rev* 2003 237: 3-11.
- [3] SAKURAI H, TSUCHIYA K, NUKATSUKA M et al. Insulin like effect of vanadium ion on streptozotocin induced diabetic rats [J]. *J Endocrinol* 1990 126(3): 451-459
- [4] HALBERSTAM M, COHEN N, SHLMOVICH P et al. Oral vanadium sulfate improves insulin sensitivity in NIDDM but not in obese nondiabetic subjects [J]. *Diabetes* 1996 45: 659-666
- [5] 冯莉, 徐秀梅, 张艳军, 等. 双 (α-2-呋喃甲酸) 氧钒对糖尿病大鼠作用的实验研究 [J]. *中国老年学杂志*, 2009 29: 421-423
- [6] 孙丽荣, 张娟, 高培荣. 烟酸的合成与进展 [J]. *化学与粘合*, 1996(2): 107-110

(责任编辑: 陈翔)