

丝氨酸铋(Ⅲ)配合物的固相合成与表征

杨宇翔¹, 纪国媛¹, 林海², 刘昌立¹

(1. 华东理工大学 化学与分子工程学院, 上海 200237;

(2. 温州市颐康家居卫生用品有限责任公司, 浙江 温州 325400)

摘要: 通过碘化铋与丝氨酸锂盐间的室温固-固反应合成了纳米丝氨酸铋(Ⅲ)配合物: $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{N})_2\text{Bi}(\mu\text{-I})_2\text{Bi}[(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{N})\text{I}] \cdot \text{H}_2\text{O}$. 经元素分析、X-射线粉末衍射(XRD)、远红外光谱和差热-热重分析(TG-DTA)等进行表征, 确定了配合物的组成和结构. 同时对 XRD 衍射数据进行指标化, 确定配合物的晶系和晶胞参数: 丝氨酸铋配合物的晶体结构属于正交晶系, 其晶胞参数为 $a=0.7967\text{ nm}$, $b=1.9875\text{ nm}$, $c=2.2034\text{ nm}$.

关键词: 丝氨酸; 铋(Ⅲ); 配合物; 固相合成

中图分类号: TB 741

文献标识码: A

Solid Phase Synthesis and Characterization of Serine Complex of Bismuth(Ⅲ)

YANG Yuxiang¹, JI Guoyuan¹, LIN Hai², LIU Changli¹

(1. Department of Chemistry, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237, China; 2. Wenzhou Yikang Housing-health Products Co. Ltd., Wenzhou 325400, China)

Abstract: New serine complex of bismuth (Ⅲ), $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{N})_2\text{Bi}(\mu\text{-I})_2\text{Bi}[(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{N})\text{I}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ was synthesized by the solid phase reaction at room temperature. The complex has been characterized by elemental analysis, X-ray powder diffraction, far-infrared spectra and TG-DTA analysis. The results of indexing of the X-ray diffraction patterns indicate the crystal structure of bismuth complex with serine belongs to a orthorhombic system and the lattice parameters are: $a=0.7967\text{ nm}$, $b=1.9875\text{ nm}$, $c=2.2034\text{ nm}$.

Key words: serine; bismuth (Ⅲ); complex; solid phase synthesis

的微小粒子, 其具有小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应的特性, 由此导致了纳米粒子的光、磁、电、热、力以及化学活性等性质与本体性质有显著差异^[1].

铋、铊属于周期表中第 V 主族重金属元素, 处在金属和非金属交界处, 具有特殊的理化性质, 它们具有无毒且不致癌特性, 被称为绿色金属^[2]. 铋、铊的配合物在医药中也有着广泛的应用, 其具有抗癌杀菌等生物功能, 如酒石酸铋钾用于治疗血吸虫病^[3], 柠檬酸铋用于治疗胃病等^[4].

鉴于纳米粒子和金属配合物的性质, 将金属配合物制备成纳米级颗粒, 为现代工农业、医药及生物等领域的发展带来了契机. 周美锋等^[5]合成了 6 种纳米稀土三元配合物, 研究表明其对大肠杆菌、金黄色葡萄球菌和白色念珠菌均有较强的抑制作用. 现有配合物纳米材料的制备技术还不成熟, 对制备技术中具体工艺条件的研究还很不够, 制备纳米配合物的方法有: 化学气相沉积法、室温固相化学反应法、重沉淀法和微乳液等制备方法.

氨基酸是形成生物大分子蛋白质的基本结构单元, 是生物体内大量存在的一类生物配体, 研究发现氨基酸及其衍生物对多种微生物的生长具有一定的抑制作用. 本文采用丝氨酸为配体通过固-固反应合成了丝氨酸铋的配合物, 利用固相反应合成生物无机配合物, 可有效地避免某些金属盐的水解, 具有操作简单、副反应少、产率高等特点^[6].

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

仪器: 化合物中的碳、氢、氮元素含量用德国 Elementar Vario EL III 元素分析仪测得. X 射线粉末

近年来, 随着纳米线、纳米管、纳米棒、纳米管束等的连续出现, 纳米材料已成为科学、技术界关注的热点. 纳米粒子是指颗粒尺寸在 1~100 nm 范围内

收稿日期: 2011-03-02

基金项目: 温州市科技计划项目(G20100173); 吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室项目(2011-30)

第一作者: 杨宇翔(1965—), 男, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为 纳米材料、配位化学. E-mail: yxyang@ecust.edu.cn

衍射于室温下用 Rigaku D/max-2550 VB/PC 转靶型 X 射线衍射仪(Cu 靶 $K\alpha$ 线, $2^\circ (2\theta) \text{ min}^{-1}$)测定. 远红外图谱由 Nicolet 5D-FT 红外光谱仪测试得到, 丝氨酸生物配合物远红外图谱波长范围 $50 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$ 内. 热分解过程的结果是在氮气气氛中, 以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为基准, 加热速度为 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下, 采用 NETZSCH STA 409 PC/PG 型热分析仪测得.

试剂: 丝氨酸(上海润成生物科技有限公司)、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (上海恒信化学试剂有限公司)、无水甲醇(国药集团化学试剂有限公司)、碘化铋等(浙江海川化学品试剂有限公司). 以上试剂均为 A. R. (分析纯)级.

1.2 配合物的合成

1.2.1 丝氨酸锂盐的合成

称取 5.254 5 g (50 mmol) 丝氨酸依次加入 20 mL 无水甲醇及 2.098 0 g (50 mmol) $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 搅拌反应 4 h, 然后抽滤, 真空干燥, 得到白色固体粉末丝氨酸锂盐.

1.2.2 丝氨酸铋配合物的合成

分别称取 2.024 0 g (18 mmol) 丝氨酸锂和 3.584 5 g (6 mmol) 碘化铋于玛瑙研钵中仔细研磨反应 5 min, 在混合物的边缘部分出现橙红色, 接着加入少量无水甲醇作引发剂继续研磨反应 2 h. 将混

合物真空干燥 3 h, 产物用无水甲醇反复洗涤, 直至洗涤液中不再含碘离子为止(用硝酸银溶液检测). 恒温真空干燥, 得到橙黄色固体粉末丝氨酸铋的配合物, 产物称重 4.4 g, 经计算得收率为 65%.

1.2.3 配合物中铋的分析

配合物中铋含量的测定采用锌返滴定法^[7]. 根据锌、乙二胺四乙酸(EDTA)的消耗量, 可以计算样品中铋的百分含量 w_{Bi} . 计算公式如下:

$$w_{\text{Bi}} = \frac{(25C_{\text{EDTA}} - C_{\text{Zn}}V_{\text{Zn}}) \times 208.98}{m_{\text{样品}}} \times 100$$

式中: C_{EDTA} 为乙二胺四乙酸的浓度; C_{Zn} 为锌的浓度; V_{Zn} 为返滴定法中消耗锌的体积; $m_{\text{样品}}$ 为配合物的质量.

2 结果与讨论

2.1 配合物的元素分析

所得配合物为橙黄色粉末, 微溶于醇、醚、苯等有机溶剂. 配合物中铋含量的测定采用锌标准溶液返滴定法测定. 配合物的元素分析结果见表 1. 表中括号内的数值为各种元素质量百分含量的计算值, %.

表 1 丝氨酸铋配合物的元素分析数据(计算值)

| Tab. 1 Results of element analysis of bismuth serine (calculated results) | | | | % |
|---|-----------------|----------------|----------------|----------------|
| 化合物 | w_{Bi} | w_{C} | w_{H} | w_{N} |
| $(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3\text{N})_2\text{Bi}(\mu\text{-I})_2\text{Bi}[(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3\text{N})\text{I}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ | 37.25(37.02) | 10.04(9.58) | 1.91(1.79) | 3.65(3.72) |

根据元素分析结果推测: 预期化合物中铋、碳、氢、氮的含量的实测值与理论值非常接近, 表明丝氨酸锂和碘化铋反应生成的产物是具有 $(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3\text{N})_2\text{Bi}(\mu\text{-I})_2\text{Bi}[(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3\text{N})\text{I}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分子式的化合物. 配合物经 X 射线能量色散谱测试, 测得配合物丝氨酸铋中含碘元素, 且与丝氨酸铋配合物中碘的理论含量相接近, 这进一步证明了实验推断的分子式成立.

2.2 XRD 衍射图谱及 XRD 数据的指标化

丝氨酸、丝氨酸锂和丝氨酸铋的 X 射线粉末衍射图谱见图 1. 通过比较配合物的 XRD(X 多晶衍射)谱与反应物的标准卡片 JCPDS 7-269 (BiI_3) 和 JCPDS 27-1989 (丝氨酸), 发现配合物的衍射角 2θ 、晶面间距 d 及衍射强度 I/I_0 既不同于配体和金属盐, 也不是二者的加和, 表明新配合物的生成已完全改变了原来组分的晶体结构, 而不是配体与金属碘化物的混合物^[8]. 图 1 也表明中间产物丝氨酸锂的

X 射线衍射峰与 JCPDS 27-1989 (丝氨酸) 完全不同, 这表明生成了新的物相.

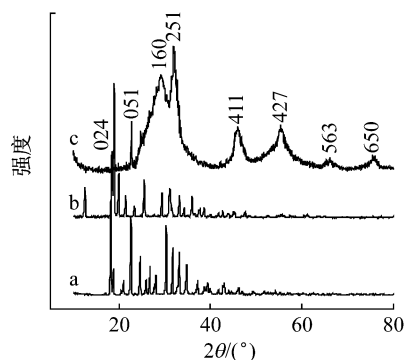


图 1 丝氨酸(a)、丝氨酸锂(b)和丝氨酸铋(c)的 X-射线粉末衍射图谱

Fig. 1 X-ray patterns of serine (a), lithium serine (b) and bismuth serine (c)

如图 1 所示, 发现丝氨酸铋的 XRD 衍射峰发

生宽化现象,这是因为生成了丝氨酸铋纳米粒子的缘故.因此,依据 Scherrer 公式 $d=0.89\lambda/\beta \cos \theta$ (d 为晶粒尺寸; λ 为 X 射线波长; β 为积分半高宽度; θ 为衍射角)计算出丝氨酸铋的平均粒径为 16.2 nm. 为了证实配合物的平均粒径,对丝氨酸铋进行透射电子显微镜(TEM)测试,由图 2 可见配合物有较好

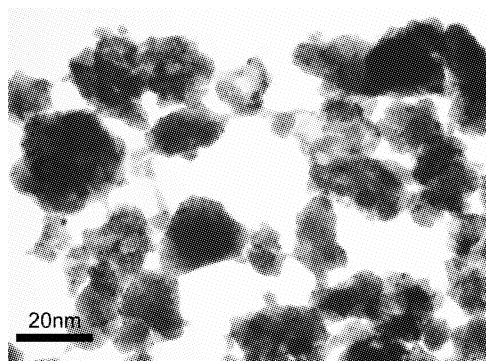


图2 丝氨酸铋的 TEM 图

Fig.2 TEM pattern of bismuth serine

采用计算机程序对丝氨酸铋的 X 射线粉末衍射谱图进行指标化计算,计算结果列于表 2. 表中, I 表示 XRD 粉末衍射测试中的衍射强度, hkl 表示平面点阵旋. 从表 2 可看出,所有衍射数据均可用一套晶胞参数按照正交晶系来进行指标化计算,而且计算

的分散性,同时采用电子标尺从丝氨酸铋的 TEM 图中量取约 100 个粒子的粒径,并作出了粒径分布图(图 3). 由图 3 可以看出,样品的粒度分布很窄,粒径尺寸集中在 10~25 nm 范围内,这与 Scherrer 公式计算结果相一致.

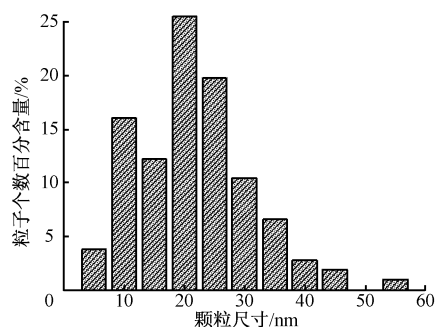


图3 丝氨酸铋粒子粒径统计分布图

Fig.3 Size distribution of bismuth serine

的晶面间距(D)与实测值(D_0)非常接近,最大相对百分误差小于 0.28%,说明丝氨酸铋配合物为单一物相,属正交晶系,晶胞参数为: $a=0.7967$ nm, $b=1.9875$ nm, $c=2.2034$ nm.

表2 丝氨酸铋 X 射线粉末衍射数据及计算结果

Tab.2 The experimental data and the calculated results for powder x-ray diffraction pattern of the bismuth serine

| 编号 | 2θ | D | D_0 | hkl | $I\%$ | 编号 | 2θ | D | D_0 | hkl | $I\%$ |
|----|-----------|-------|-------|-------|-------|----|-----------|-------|-------|-------|-------|
| 1 | 18.40 | 4.817 | 4.818 | 0 2 4 | 19.82 | 5 | 45.96 | 1.977 | 1.973 | 4 1 1 | 40.55 |
| 2 | 22.72 | 3.916 | 3.911 | 0 5 1 | 44.24 | 6 | 55.32 | 1.663 | 1.659 | 4 2 7 | 41.47 |
| 3 | 29.16 | 3.058 | 3.060 | 1 6 0 | 79.26 | 7 | 60.08 | 1.412 | 1.413 | 5 6 3 | 17.51 |
| 4 | 32.04 | 2.787 | 2.791 | 2 5 1 | 100 | 8 | 75.48 | 1.261 | 1.258 | 6 5 0 | 19.82 |

2.3 远红外分析

为了进一步研究配合物形成中丝氨酸与金属铋离子之间的成键性质,对丝氨酸以及其配合物做了波长范围在 50~600 cm^{-1} 的远红外分析,如图 4 所示.

如图 4a 所示,丝氨酸中,540.0 cm^{-1} 处的峰是由于 COO^- 的振动. 432.0 cm^{-1} 处的峰是由于 NH_3^+ 的扭曲振动^[6],因为自由氨基酸通常以盐存在,所以在自由氨基酸中总是同时存在质子化得氨基($-\text{NH}_3^+$)和去质子化得羧基($-\text{COO}^-$). 同时,在 380.0 和 310.5 cm^{-1} 的吸收峰是由于 CC^*N 的变形振动,254.6 cm^{-1} 的峰是 COO^- 的振动.

将丝氨酸和丝氨酸铋配合物的远红外图谱进行对比发现,图 4 中丝氨酸铋配合物的谱峰相对于丝氨酸均发生了变化. 在丝氨酸铋的远红外谱图中,位

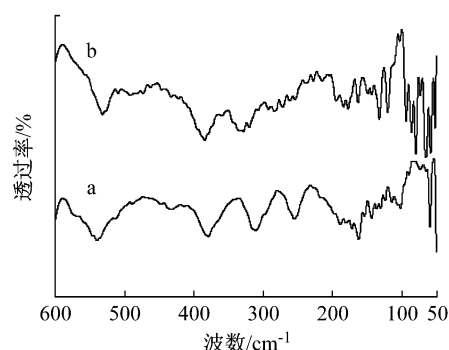


图4 丝氨酸(a)和丝氨酸铋(b)的远红外图谱

Fig.4 Far infrared spectrum of serine (a) and bismuth serine (b)

于 540.0 cm^{-1} 处的吸收峰发生红移,移动到 532.3 cm^{-1} 处;同时在 472.5 cm^{-1} 处出现了新峰,归属于 Bi—N 键的伸缩振动峰,这说明丝氨酸中的氮原子

参与了配位;而 383.8 cm^{-1} 出现的峰是 Bi—O 键的伸缩振动导致的^[7], Bi—O 键吸收峰的出现也证实了丝氨酸铋新配合物的合成. 在 $133.1, 119.6\text{ cm}^{-1}$ 出现的新吸收峰是 Bi—I 键的对称和反对称变形振动吸收峰,这也证明了丝氨酸铋配合物中碘的存在. 另还有一些新的峰出现在配合物的图谱中如 $94.5,$

$86.8, 81.0$ 和 65.6 cm^{-1} 等,也证明了新配合物的合成.

2.4 差热-热重分析

为了进一步验证配合物中配体和金属离子之间的成键情况,对配合物进行了差热-热重(TG-DTA)实验,对配合物的热分析结果见表 3.

表 3 丝氨酸铋配合物的热分解过程

Tab.3 Thermal decomposition data of complex $(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3\text{N})_2\text{Bi}(\mu\text{-I})_2\text{Bi}[(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3\text{N})\text{I}]\cdot\text{H}_2\text{O}$

| 可能的热分解反应 | 温度/℃ | 百分失重/% | |
|---|---------|--------|-------|
| | | 实验值 | 理论值 |
| $(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3\text{N})_2\text{Bi}(\mu\text{-I})_2\text{Bi}[(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3\text{N})\text{I}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ ↓ $-2\text{I}; -\text{H}_2\text{O}; -2\text{H}$ | 193(吸热) | 24.63 | 24.27 |
| $(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3\text{N})\text{Bi}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{N})+\text{Bi}[(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{N})\text{I}]$ ↓ $-\text{CH}_2$ | 276(吸热) | 1.39 | 1.24 |
| $(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3\text{N})\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3\text{N})+\text{Bi}[(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3\text{N})\text{I}]$ ↓ $-\text{I}; -\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3\text{N}; -\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3\text{N}; -\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{N}$ | 347(放热) | 36.28 | 37.47 |
| Bi | | 37.70 | 37.02 |

从热分析 DTA 结果看, 193°C 时存在较强的吸热峰, 对应于 TG 曲线, 物质分解失重, 失重率为 24.63% , 表明失去的是 $2\text{I}, \text{H}_2\text{O}$ 和 2H (理论失重百分比为 24.27%); 其中最先失去 I 是由于桥键不太稳定所造成的, 其次失去化合物中的结晶水, 接着有机配体脱氢生成环状金属配合物. 276°C 左右存在一个较弱的吸热峰, 失重的实验值 (约 1.39%) 与理论值 (1.24%) 非常接近, 表明失去的是环状金属配合物中的 CH_2 . 当温度达到 347°C 时, 出现较强的放热峰, 对应的 TG 曲线表现为连续失重, 样品开始失去 I 和残余的有机配体 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3\text{N}, \text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3\text{N}$ 和 $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{N}$. 由于分多步分解, 因此各种配体与中心离子的结合存在不同的强度. 最后在 700°C 稳定, 残余物为单质 Bi 的黑色粉末, 残余量 37.70% (理论值 37.02%).

从失重的分析可以看出分子中的氧很难失去, 这就说明铋与氧之间的键很强, 验证了在远红外图谱中有 Bi—O 键存在. 分子中的碘是在 347°C 时失去的, 证明配合物中有 Bi—I 键, 与远红外图谱中出现的 Bi—I 键相一致.

3 结语

本文用固-固法在室温下合成了一种新的生物配合物丝氨酸铋. 用元素分析判断了化合物的组成, 用 XRD、远红外和 TG-DTA 方法表征了配合物的结构. 结果表明丝氨酸铋的晶体结构属于正交晶系, 晶胞参数为: $a=0.796\text{ 7 nm}, b=1.987\text{ 5 nm}, c=$

2.203 4 nm . 结果表明固体配合物丝氨酸铋是纳米粒子, 这在已报道的文章中没有出现. 丝氨酸的氨基和羧基基团直接与铋离子结合形成配合物, 远红外图谱中的 Bi—I 键的振动表明碘离子与铋离子的直接键合.

参考文献:

[1] 张全勤, 张继文. 纳米技术新进展[M]. 北京: 国防工业出版社, 2005.
ZHANG Quanqin, ZHANG Jiwen. Progress in nanotechnology [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2005.

[2] 贾如宝. 绿色金属——铋[J]. 金属世界, 1993(5): 22.
JIA Rubao. Green metal——bismuth [J]. Metal World, 1993 (5): 22.

[3] Kiran S, Sharma P K, Dubey S N. Some Sb(III) and Bi(III) complexes of benzothinolines derived from heterocyclic aldehydes [J]. Indian Journal of Chemistry, 1994, 33(A): 266.

[4] 国家药典委员会编, 中华人民共和国药典(二部)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
National Pharmacopoeia Committees. Chinese pharmacopoeia (2nd divisions) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000.

[5] 周美锋, 何其庄, 费菲. 纳米稀土谷氨酸咪唑三元配合物的合成、表征及抗菌活性研究[J]. 中国稀土学报, 2007, 25(5): 549.
ZHOU Meifeng, HE Qizhuang, FEI Fei. Synthesis, characterization and antibacterial properties of nano rare earth ternary complexes with L-Glutamic acid and imidazole [J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2007, 25(5): 549.

[6] 贾殿赠, 忻新泉. 室温固-固相合成氨基酸铜配合物[J]. 化学学报, 1993, 51: 358.
JIA Dianzeng, XIN xinquan. Solid-solid phase synthesis of amino acid copper complexes at room temperature [J]. Acta Chimica Sinica [J], 1993, 51: 358.