

Cu(II)、Zn(II) Schiff 碱配合物的光谱分析及其对超氧离子的抑制作用

贤景春

泉州师范学院化学与生命科学学院, 福建 泉州 362000

摘要 以水杨醛为原料, 通过与混酸作用制备了 5-硝基水杨醛, 将其与盐酸氨基脲缩合制备出一种 Schiff 碱配体, 用 Cu(II) 和 Zn(II) 分别与配体在 70 °C 左右的恒温水浴中反应 1.5 h, 合成出了新型 Schiff 碱配合物。用元素分析、红外光谱、紫外光谱、差热热重、摩尔电导率、核磁共振等分析方法对化合物进行表征和测试, 采用氨基脲光照法测定了配合物对超氧离子的催化歧化作用。结果表明, 该 Schiff 碱配体及其配合物, 组成确定, 热力学稳定性高, 在核黄素光照产生 O_2^- 的体系中, 配合物都表现出良好的生物活性, 对超氧离子有很强的催化歧化作用, 尤其是双配体铜配合物活性最强, 对人红细胞内血红蛋白具有一定的保护作用。

关键词 5-硝基水杨醛; Schiff 碱; 催化歧化作用; Cu(II); Zn(II)

中图分类号: O641.4 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)03-0725-04

引言

近年来, Schiff 碱类配合物的研究已取得一定的进展。许多资料报道, 这类配合物具有独特的催化及光、电、磁等物理材料性能^[1]; 具有杀菌、抗肿瘤、抗病毒和较强的溶脂性、细胞穿透性等^[2]。尤其铜、锌配合物对生命体系有着特殊的生物活性和催化作用^[3]。本文合成了一种新型的 Schiff 碱配体及其铜、锌配合物, 并对其进行了光谱分析及其生物活性测定。结果表明, 这类配合物, 结构稳定, 生物活性高, 对超氧离子有良好的催化歧化作用。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

Perkin-Elmer 240C 型元素分析仪(美国), AVATAR-360 型傅里叶红外光谱仪(美国 Nicolet 有限公司), FX-90Q 型核磁共振仪(日本), UV-240PC 紫外-可见分光光度计(日本岛津公司), STA409PC 综合热分析仪(德国耐驰), DDS-307 型电导率仪(上海精密科学仪器有限公司)。

水杨醛、二甲亚砜(中国医学集团上海化学试剂公司), 盐酸氨基脲(上海新中化学科技有限公司), 无水乙醇(上海

化学试剂总厂), $Cu(Ac)_2 \cdot H_2O$, $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$ (汕头市光华化学厂), 浓硝酸、浓硫酸、浓盐酸、冰醋酸、氢氧化钠(上海联试试剂有限公司), 以上试剂均为分析纯。

1.2 化合物的合成

1.2.1 5-硝基水杨醛的合成^[4,5]

将 120 mL 冰醋酸和 30.00 g 水杨醛依次加入到 500 mL 三颈瓶中, 于冰水浴中不断搅拌冷至 6~10 °C。再慢慢滴加 122 mL 混酸(浓硝酸:浓硫酸=1:2.5)于反应混合物中, 约需时 3 h。在加酸过程中, 须 2 h 内把反应温度缓慢升至 42 °C, 趁热将反应液倾入盛 450 g 冰和 600 mL 水的混合物中, 搅拌均匀, 放置 6 h, 过滤, 洗涤, 得黄色的 3-和 5-硝基水杨醛沉淀混合物。再按文献方法提纯, 制得 5-硝基水杨醛 16.45 g, 产率为 40.08%, 熔点为 128.2 °C~128.7 °C, 与文献值一致。

1.2.2 配体(HL)的合成^[6]

称取 1.337 g(8 mmol) 5-硝基水杨醛, 用适量的无水乙醇溶解, 同时称取等摩尔的盐酸氨基脲 0.892 g(8 mmol), 用适量的蒸馏水溶解后, 再用 1 mol·L⁻¹ 的 NaOH 溶液调至 pH≈7, 并逐滴滴加到 5-硝基水杨醛中。于 80 °C 的恒温水浴中回流 1 h, 冷却, 抽滤, 用无水乙醇洗涤 3 次, 抽滤, 真空干燥, 得黄色晶体(5-硝基水杨醛缩盐酸氨基脲) 1.522 g, 产率为 67.9%。

收稿日期: 2009-03-26, 修订日期: 2009-06-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(20871054)和福建省自然科学基金项目(Z0513017)资助

作者简介: 贤景春, 女, 1955 年生, 泉州师范学院化学与生命科学学院教授 e-mail: xjc019@yahoo.com.cn

1.2.3 配合物 $[\text{ZnHL}(\text{Ac})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的合成

称取 0.224 2 g (1 mmol) 配体溶解于适量的 DMSO 中, 用甲醇溶解 0.219 4 g (1 mmol) 的 $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 再将其滴加到配体溶液中, 于 70 °C 的恒温水浴中回流 1.5 h, 冷却, 抽滤, 用无水乙醇洗涤 3 次, 抽滤, 得黄色固体粉末 0.231 6 g, 产率为 52.2%。

1.2.4 配合物 $[\text{ZnL}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的合成

称取 0.448 4 g (2 mmol) 的配体溶解于适量的 DMSO 中, 用甲醇溶解 0.219 4 g (1 mmol) $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 再将其滴加到配体溶液中, 于 75 °C 的恒温水浴中回流 1.5 h, 冷却, 抽滤, 用无水乙醇洗涤 3 次, 抽滤, 得黄色粉末状固体 0.358 7 g, 产率为 63.4%。

1.2.5 配合物 $[\text{CuHL}(\text{Ac})_2]$ 和 $[\text{CuL}_2]$ 的合成

配体 (1 mmol) 与 $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1 mmol) 为 1:1 和配体 (2 mmol) 与 $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1 mmol) 为 2:1, 采用上述方法合成出 $[\text{CuHL}(\text{Ac})_2]$ 和 $[\text{CuL}_2]$ 。产率分别为 69.9% 和 62.5%。

2 结果与讨论

2.1 化合物的组成与物理性质

C, H 和 N 含量由元素分析仪测定, 铜、锌含量用 EDTA 法测定^[7]。根据摩尔电导率的数据可判断配合物均为非电解质, 数据见表 1。

Table 1 Analytical data and physical properties of compounds

化合物	颜色	元素分析/%				摩尔电导率 $/(\text{m} \cdot (\text{s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})^{-1})$
		C	H	N	M	
5-硝基水杨醛	淡黄色	50.78(50.30)	2.61(2.99)	8.01(8.38)	—	8.9
HL	淡黄色	42.11(42.86)	3.93(3.57)	25.34(25.00)	—	6.5
$[\text{Zn}(\text{HL})(\text{Ac})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	黄色	32.01(32.48)	4.63(4.09)	12.09(12.62)	14.28(14.74)	10.4
$[\text{ZnL}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	黄色	33.45(33.96)	3.14(3.56)	19.47(19.80)	11.10(11.56)	9.6
$[\text{Cu}(\text{HL})(\text{Ac})_2]$	墨绿色	35.87(35.51)	3.86(3.48)	13.37(13.80)	15.29(15.66)	9.1
$[\text{CuL}_2]$	墨绿色	37.21(37.68)	2.33(2.76)	21.52(21.96)	12.04(12.46)	5.6

注: 括号内为理论值。

2.2 差热热重分析

以 Al_2O_3 为参比, 升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 测定室温到 600 °C 的 DSC-TG 曲线。由热重谱图得知, Cu 配合物在 260 °C 之前没有热失重, 也没有水的吸收峰, 说明 Cu 配合物没有结晶水和配位水。在 260 和 290 °C 以后才出现明显的热失重, 配体开始逐渐分解。Zn 配合物在 150 °C 前均出现了水的吸收峰, 单配体配合物热失重相当于 2 个水分子, 双配体配合物为 3 个水分子, 结合红外光谱无明显的配位水吸收, 可能为结晶水^[8]。2 种配合物在 220 °C 以后才有明显的热失重, 开始氧化分解失去配体。若温度继续上升, 最后剩余物应均为金属氧化物。图 1 和图 2 为铜配合物的热重谱图。

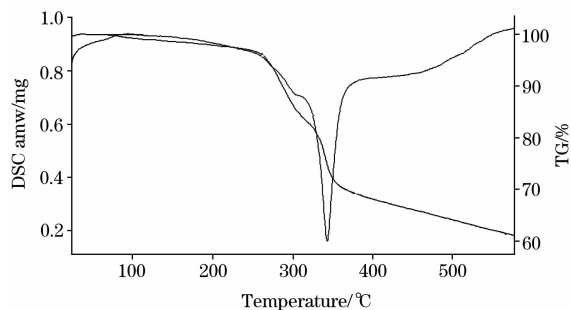


Fig. 1 TG-DSC curve of $[\text{CuHL}(\text{Ac})_2]$

2.3 化合物的红外光谱和紫外光谱

化合物的红外和紫外光谱数据列在表 2。在 5-硝基水杨醛谱图中, 1 508 和 1 343 cm^{-1} 处有 $-\text{NO}_2$ 的吸收峰, 说明已形成了 5-硝基水杨醛。将 5-硝基水杨醛与盐酸氨基脲缩合

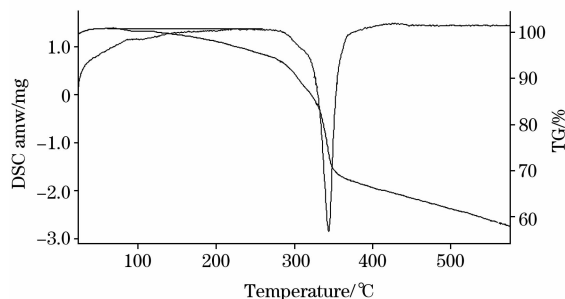


Fig. 2 TG-DSC curve of $[\text{CuL}_2]$

后, 谱图中 1 668 cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{O}$ 峰消失, 在 1 698 cm^{-1} 处出现了亚胺基 $\text{C}=\text{N}$ 的吸收峰, 证明 5-硝基水杨醛已和盐酸氨基脲缩合形成了新型的 Schiff 碱配体^[9]。当金属 Zn(II) 和 Cu(II) 与配体作用形成单、双配体配合物后, 配体中 1 698 cm^{-1} 处 $\text{C}=\text{N}$ 吸收峰, 均发生了明显改变。单配体配合物从 1 698 移到 1 665 和 1 646 cm^{-1} , 而双配体配合物从 1 698 移到 1 663 和 1 649 cm^{-1} , 说明亚胺基的氮原子与金属离子配位^[10]。另外在 437 和 442 cm^{-1} 处出现了 N—Zn 的吸收峰, 484 和 482 cm^{-1} 出现了 N—Cu 的吸收峰^[6], 进一步证明 N 原子与金属配位。铜配合物谱图中羟基峰基本没有什么变化, 而锌配合物的峰形变宽, 与热重谱图一致, 表明配合物中有结晶水, 但羟基没有配位, 而是配体中羰基氧参加了配位^[11]。

紫外光谱数据中, 配体在 253 nm 附近的吸收带为苯环 E_1 和 E_2 带的合并峰, 这是由于苯环上有助色基团 ($-\text{OH}$) 产生 $n-\pi$ 跃迁, 使谱带向深色方向移动, 且 B 带精细结构

Table 2 IR Spectral and UV spectral data of complexes (cm^{-1})

化合物	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{N-M}}$	λ/nm	
5-硝基水杨	3 446	1 668			257	315 418
HL	3 482		1 698		253	296 —
$[\text{ZnHL}(\text{Ac})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3 267		1 665	437	268	363 408
$[\text{ZnL}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	3 445		1 663	442	269	363 409
$[\text{CuHL}(\text{Ac})_2]$	3 441		1 646	484	256	304 362
$[\text{CuL}_2]$	3 444		1 649	482	257	302 360

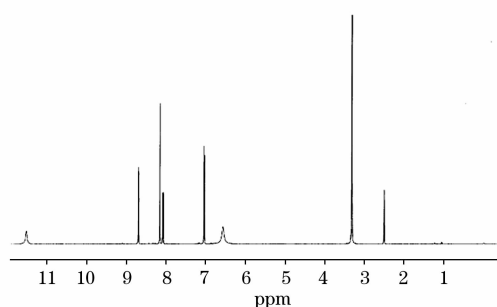
消失。另外由于配体中 $\text{C}=\text{N}$ 的 π 键与苯环中的 π 键共轭, 产生 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁, 也会使相应的谱带向深色方向移动。形成配合物后, 最大吸收峰的位置均发生了变化^[12], 再次说明金属离子已与亚胺基氮、氧原子配位形成了配合物。

2.4 化合物的核磁共振氢谱

用 DMSO 为溶剂分别测定了配体和配合物的核磁共振氢谱。数据列于表 3。图 3 和图 4 为配体和锌单配体配合物的核磁共振谱图, 双配体配合物与之相似。由于铜的顺磁性没有得到铜配合物的氢谱^[13]。由核磁数据可以看出, 配体与金属配位后酚羟基基本没变, 说明酚羟基不参与配位。另外配合物与配体相比, 亚胺基质子的化学位移发生明显的变化, 证明亚胺基上的 N 与金属配位^[14], 与红外光谱数据相符。

Table 3 ^1H NMR data of complexes (δ)

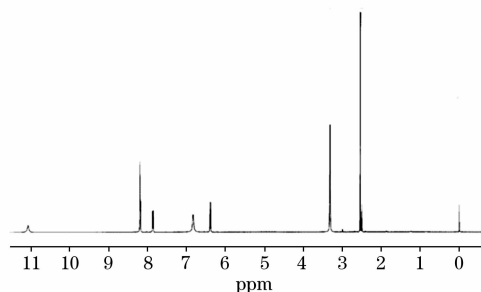
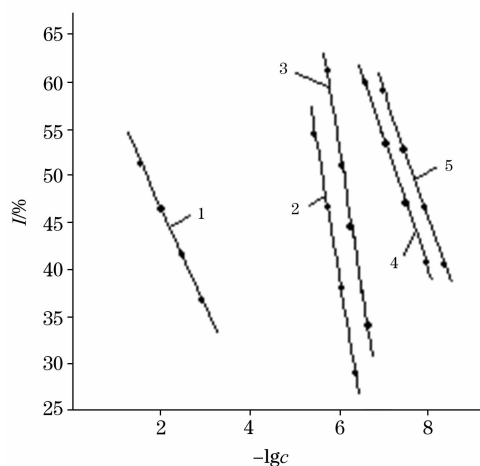
化合物	化学位移
HL	11.5(Ar-OH), 8.6(—CH=N—), 8.15(NH), 8.06(NH ₂), 7.04~6.56(ArH), 3.31, 2.51~2.50(—CH ₂ —)
$[\text{ZnHL}(\text{Ac})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	11.07(Ar-OH), 8.19(—CH=N—, 1H), 7.87(NH), 7.85(NH ₂), 6.83~6.39(ArH), 3.32, 2.54~2.49(—CH ₂ —)
$[\text{ZnL}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	11.06(Ar-OH), 8.19(—CH=N—, 1H), 7.87(NH), 7.85(NH ₂), 6.83~6.37(ArH), 3.31, 2.99~2.49(—CH ₂ —)

Fig. 3 ^1H NMR spectrum of HL

2.5 化合物对超氧离子的催化歧化作用

生物活性测定采用核黄素-蛋氨酸光照射^[15]。用二次蒸

馏水配制 pH 7.8 的磷酸盐缓冲溶液, 用此溶液配制含 $3.3 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的核黄素, $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的蛋氨酸, $4.6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NBT 和不同浓度的化合物 50 mL。在 $30 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ 超级恒温水浴中避光恒温 10 min, 在恒定光强下照射, 每隔 2 min 取出 5 mL 溶液, 用 721 分光光度计在 560 nm 下测定溶液的吸光度。配合物对超氧离子的抑制率列于表 4。表 4 数据和图 5 都说明配体及配合物对超氧离子的抑制率对浓度的负对数表现出良好的线性关系, 并且具有很高的生物活性, 其中铜配合物的活性最高^[16]。铜和锌都是人体中酶的主要成分, 研究其对超氧离子的催化歧化作用, 在超氧化物歧化酶模拟和医药学领域的研究中具有广阔的应用前景。

Fig. 4 ^1H NMR spectrum of $[\text{ZnHL}(\text{Ac})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ HLFig. 5 Inhibition ratio to O_2^-

1: HL; 2: $[\text{ZnHL}(\text{Ac})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 3: $[\text{ZnL}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$;
4: $[\text{CuHL}(\text{Ac})_2]$; 5: $[\text{CuL}_2]$

Table 4 Scavenging effect on \dot{O}_2^- of the complexes

	-lgc	I	-lgc	I	-lgc	I	-lgc	I	$I_{50\%}/(\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$
配体 1	1.55	51.36	2.01	46.51	2.46	41.67	2.91	36.83	25.1
[ZnHL(Ac) ₂] · 2H ₂ O	5.44	54.50	5.74	46.61	6.05	38.03	6.35	28.96	2.24
[ZnL ₂] · 3H ₂ O	5.74	61.13	6.05	51.09	6.24	44.50	6.65	34.10	0.89
[CuHL(Ac) ₂]	6.71	60.06	6.94	53.50	7.35	47.40	7.75	41.10	0.063
[CuL ₂]	6.88	59.00	7.49	53.01	7.82	46.25	8.37	40.01	0.021

参 考 文 献

- [1] LIN Qin, CHEN Dong-zhong, YU Xue-hai(林沁, 谌东中, 余学海). *Chin. J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), 1998, 14(3): 287.
- [2] MA Chang-qin, WANG Xu-ning, ZHANG Wen-xing, et al(马长勤, 王绪宁, 张文兴, 等). *Acta Chim. Sin.* (化学学报), 1996, 54: 562.
- [3] HE Shui-xiang, CAO Wen-kai, YANG Rui, et al(何水祥, 曹文凯, 杨锐, 等). *Chin. J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), 2003, 19(7): 699.
- [4] BU Xin-yu, ZHANG Hua, LI Ya-ming, et al(卜鑫宇, 张华, 李亚明, 等). *Fine Chemical Intermediates*(精细化工中间体), 2004, 35(3): 4.
- [5] WEI Qing, CHEN San-ping, PAN Rui-qi(魏青, 陈三平, 潘瑞祺). *Fine Chemical*(精细化工), 2000, 17(3): 178.
- [6] XIAN Jing-chun, HA Ri-bala, LI Rui-yan(贤景春, 哈日巴拉, 李瑞延). *Chin. J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), 2000, 16(1): 151.
- [7] SHI Wei-liang, CHEN De-yu(史卫良, 陈德余). *Acta Phys. -Chim. Sin.* (物理化学学报), 2001, 17(2): 181.
- [8] YAO Ke-min, WU Jing, CHEN De-yu, et al(姚克敏, 吴静, 陈德余, 等). *Acta Chim. Sin.* (化学学报), 1998, 56: 900.
- [9] SHUN Shao-fa, HU Pei-zhi, ZHANG Lun, et al(孙绍发, 胡培植, 张伦, 等). *Bull. Chemistry*(化学通报), 1998, 10: 36.
- [10] LI Jian-zhang, QIN Sheng-ying, LI Zhong-hui, et al(李建章, 秦圣英, 李仲辉, 等). *Acta Chim. Sin.* (化学学报), 1999, 57: 298.
- [11] ZHU Xin-de, LE Zhi-feng, WU Zi-shen(祝新德, 乐芝风, 吴自慎). *Chin. J. inorg. Chem.* (无机化学学报), 1994, 10(2): 136.
- [12] WU Jing, YAO Ke-min, CHEN De-yu(吴静, 姚克敏, 陈德余). *Chem. J. of Chinese Universities*(高等学校化学学报), 1998, 19(8): 1211.
- [13] LIANG Fang-zhen(梁芳珍). *Chinese J. Appl. Chem.* (应用化学), 2003, 20(7): 693.
- [14] LIANG Fang-zhen, XU Ke-hua, YIN Lun-xiang, et al(梁芳珍, 徐克花, 殷伦祥, 等). *Bull. Chemistry*(化学通报), 1999, (8): 37.
- [15] MAO Zong-wan, HANG Qing-wei, TANG Wen-xia(毛宗万, 杭庆伟, 唐雯霞). *Chin. J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), 1995, 11(3): 262.
- [16] SHI Shuang-qun, LIU Zhi-xian, LI Dian-xun(石双群, 刘志贤, 李殿勋). *Chinese J. Appl. Chem.* (应用化学), 1998, 15(2): 52.

Spectral Analysis of Cu(I), Zn(II) Complexes of Schiff Base and Their Dismutation to O_2^- Free Radical

XIAN Jing-chun

College of Chemistry and Life Science, Quanzhou Normal College, Quanzhou 362000, China

Abstract In the present paper a new 5-nitrosalicylaldehyde was prepared by the reaction of salicylaldehyde with mix acid, and this semicarbazide Schiff base ligand and its complex containing Cu(II) and Ni(II) were synthesized. Its compositions and structure were characterized by elemental analyses, thermal analyses, IR spectra and UV spectra, ¹H NMR and molar conductivity. The dismutation to O_2^- free radical was also investigated. The result shows that the structure and thermodynamic properties were stable. The complexes showed a distinct \dot{O}_2^- scavenging effect and some protective effects on hemoglobin of human erythrocyte in the system of \dot{O}_2^- generating riboflavin with irradiation.

Keywords 5-nitro-salicylaldehyde; Schiff base; Dismutation; Copper(II); Zinc(II)

(Received Mar. 26, 2009; accepted Jun. 28, 2009)