

新型双核锌(II) 大环席夫碱配合物的 合成及谱学表征^①

吴 庆^② 袁泽利 胡庆红 张铭钦 钟永科

(遵义医学院药学院 贵州省遵义市大连路 201 号 563003)

摘 要 由环腔孔径不同的大环席夫碱配体与醋酸锌反应合成了锌(II) 的双核席夫碱配合物。并用元素分析、核磁共振、红外光谱、质谱和紫外-可见光谱等方法对其结构和组成进行表征。

关键词 大环席夫碱; 双核锌(II) 配合物; 合成; 谱学表征

中图分类号: O657. 61

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2011) 01-0329-04

1 引言

大环配合物与构成生命的天然物质如: 叶绿素、血红素的基本结构单元非常相似。研究大环配合物的合成与性能, 对人工模拟合成生命物质显然具有重要意义。近年来还发现, 含杂原子(N、O、S) 的大环配合物, 尤其是大环四亚席夫碱(Schiff base) 不仅具有抗癌、抗病毒、杀菌等生物活性^[1, 2], 而且也是稀土等金属离子的好萃取剂^[3, 4]。大环席夫碱是目前最活跃的研究对象之一。近年来, 金属酶在生物过程中的作用一直是令人感兴趣的研究领域, 其中, 锌酶作为生物体系中重要的金属酶, 人们以各种锌的席夫碱配合物为模型, 对锌酶结构和作用机制的研究取得了很大进展^[5]。为此, 本文在前期研究工作基础上^[6-8], 以前文合成得到的具有环腔孔径不同的新型大环席夫碱配体^[3]与醋酸锌反应, 得到系列新型双核锌(II) 大环席夫碱配合物, 并用元素分析、核磁共振、红外光谱、质谱和紫外光谱等方法对其结构和组成进行表征。研究新型双核锌大环席夫碱配合物的结构和性质, 对揭示锌酶的结构和性能可能会有积极作用。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

Vario EL III 型元素分析仪(德国 Elementar 公司); DDS-11D 型电导率仪(上海禾工科学仪器有限公司); Varian 1000 FTIR 红外光谱仪(4000—400cm⁻¹, KBr 压片, 美国 Varian 公司); TU-1901 双光束紫外-可见分光光度计(北京普析公司); Bruker AV-500 型核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司); WRS-2A 数字熔点仪(上海易测公司); MS HP-1100 型质谱仪(德国 HP 公司)。

Zn(AcO)₂ · 2H₂O 为化学纯试剂; 其他试剂及溶剂均为分析纯。实验用水均为二次蒸馏水。

① 贵州省科学技术基金(黔科合 J 字[2010] 2223)

② 联系人, 电话: (0852) 8608579; E-mail: wuqing11118@163.com

作者简介: 吴庆(1968—), 女, 贵州省遵义市人, 副教授, 主要从事配位化合物的合成工作。

收稿日期: 2010-08-08; 接受日期: 2010-08-21

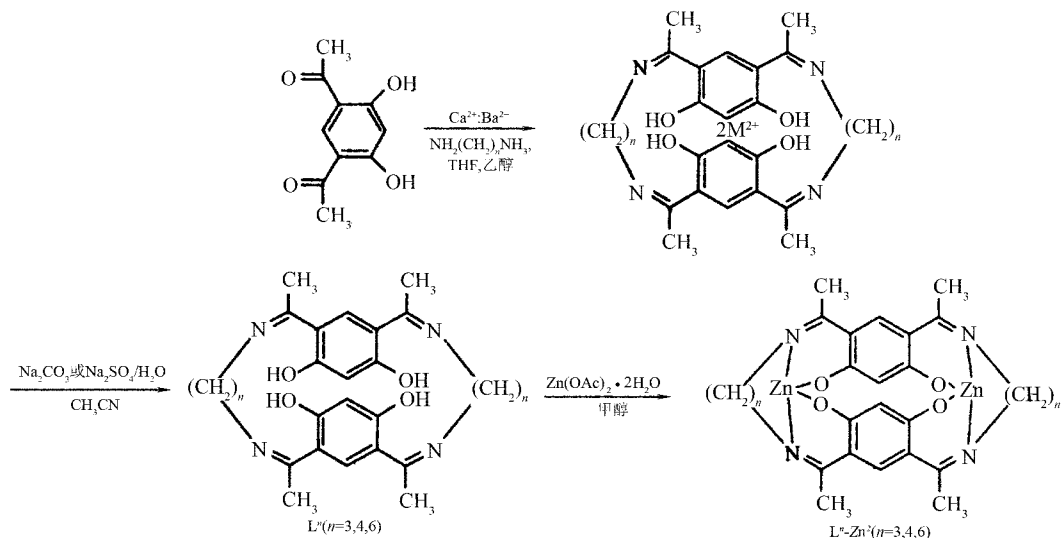


图 1 目标配合物 L^n-Zn^2 的合成

2.2 配体 L^n 的合成

大环席夫碱配体按文献[3]方法合成。

2.3 目标配合物(L^n-Zn^2)的合成

取 0.2mmol 大环席夫碱配体(H_4L^n)于 100mL 三口瓶中,用 15mL 氯仿溶解,装配回流冷凝管和滴液漏斗,滴加含 0.4mmol $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ 的 20mL 甲醇溶液,于 45min 内滴完,50℃加热回流 2—3h,冷却,过滤,将固体用热甲醇洗 3 次,再用水洗 2 次,真空干燥得微黄色固体产品 L^n-Zn^2 。合成路线见图 1。

3 结果与讨论

3.1 元素分析及摩尔电导率

双核锌(II)配合物的产率和元素分析列于表 1,测定值与计算结果吻合较好。金属含量由 EDTA 滴定法测定。

表 1 目标配合物 L^n-Zn^2 的产率和元素分析数据

化合物	分子式	元素分析结果实验值(计算值)(%)				产率 (%)
		C	H	N	Zn	
L^3-Zn^2	$C_{26}H_{28}N_4O_4 \cdot 2Zn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$	45.28	5.42	6.21	14.38	76.8
		(45.39)	(5.38)	(6.23)	(14.54)	
L^4-Zn^2	$C_{28}H_{32}N_4O_4 \cdot 2Zn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$	47.18	5.82	6.03	13.92	72.4
		(47.09)	(5.98)	(5.94)	(13.86)	
L^6-Zn^2	$C_{32}H_{40}N_4O_4 \cdot 2Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$	50.71	6.01	5.87	13.48	59.6
		(50.69)	(5.96)	(5.91)	(13.80)	

由表 1 可知,配合物为 1:2($L^n:Zn^{2+}$)型、含结晶水分子的固体配合物。在 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)溶液中配合物 L^3-Zn^2 , L^4-Zn^2 , L^6-Zn^2 的摩尔电导率分别为 5.18×10^{-4} 、 8.89×10^{-4} 、 $17.68 \times 10^{-4} S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$,电导率均很小^[6],表明它们为非电解质,即配合物中 OAc^- 均与中心金属离子配位,而无游离的离子释放。

3. 2 ¹H NMR 谱分析

目标配合物的¹H NMR 谱数据见表 2。

表 2 目标配合物 Lⁿ-Zn² 的¹H NMR 数据

化合物	CH ₃	—CH ₂ —	N—CH ₂ —	Ar—H
L ³ -Zn ²	1. 32(s, 3H) , 1. 45(s, 3H)	1. 85—2. 01(m, 4H)	2. 82(s, 4H)	6. 29(s, 2H)
	2. 45(s, 3H) , 2. 74(s, 3H)		3. 45(s, 4H)	8. 42(s, 2H)
L ⁴ -Zn ²	1. 30(s, 3H) , 1. 47(s, 3H)	1. 80—2. 11(m, 8H)	2. 81(s, 4H)	6. 18(s, 2H)
	2. 43(s, 3H) , 2. 74(s, 3H)		3. 50(s, 4H)	8. 40(s, 2H)
L ⁶ -Zn ²	1. 35(s, 3H) , 1. 48(s, 3H)	1. 89—2. 18(m, 16H)	2. 85(s, 4H)	6. 16(s, 2H)
	2. 38(s, 3H) , 2. 75(s, 3H)		3. 51(s, 4H)	8. 43(s, 2H)

在¹H NMR 谱中, 形成配合物后有明显的 OH 质子消失, 证明锌(II) 参与配位形成配合物^[6], 苯环质子的 δ 均在 6. 16—8. 43ppm 范围, 甲基、亚甲基质子的 δ 均在 1. 32—3. 51ppm 范围。

3. 3 FTIR 谱分析

目标配合物的主要红外光谱数据见表 3。

表 3 目标配合物 Lⁿ-Zn² 的主要红外光谱 (cm⁻¹)

化合物	νOH	νC=N	δ _{HOH}	ν(CH ₃ , CH ₂)	ν _{Zn-N}	ν _{Zn-O}
L ³ -Zn ²	3400	1641	1602	2947, 2905, 2882	405	456
L ⁴ -Zn ²	3455	1645	1595	2950, 2910, 2870	400	450
L ⁶ -Zn ²	3422	1646	1600	2953, 2912, 2900	403	445

目标配合物的 FTIR 光谱在 3400—3455cm⁻¹区域内吸收峰和 1600cm⁻¹附近出现了属于水分子的 νOH 和 δ_{HOH} 的振动吸收带, 进一步表明配合物中含有结晶水^[9]。在 1640cm⁻¹附近很强的 νC=N 席夫碱特征伸缩振动峰。在 2947—2953cm⁻¹和 2870—2900cm⁻¹ 范围内, 分别出现了甲基 ν_{as}, CH₃、ν_s, CH₃ 及亚甲基 ν_{as}, CH₂ 和 ν_s, CH₂ 振动吸收, 表明配合物中存在甲基和亚甲基。另外, 在配合物中在 450、400cm⁻¹ 还分别出现 Zn-O、Zn-N 的特征振动峰^[6, 7], 因此可以进一步推测配体中氮原子和氧原子参与了锌(II) 离子配位。由于是同系物, 各配体之间相同化学键振动频率变化较小。

3. 4 UV-Vis 谱和 MS 分析

目标配合物的 UV-Vis 谱和 MS 分析主要数据见表 4。

表 4 目标配合物 Lⁿ-Zn² 的紫外-可见光谱数据(nm) 和主要质谱分析数据

化合物	λ _{max} (nm)			MS m/ Z
L ³ -Zn ²	258	280	315	829(12) [M ⁺ + 1- 4H ₂ O ⁻]
				591(28) [M ⁺ + 1- 4H ₂ O- 4OAc ⁻]
L ⁴ -Zn ²	260	282	318	871(5) [M ⁺ + 1- 4H ₂ O ⁻]
				752(8) [M ⁺ - 4H ₂ O- 2OAc ⁻]
				636(18) [M ⁺ - 4H ₂ O- 4OAc ⁻]
				910(13) [M ⁺ - 2- 2H ₂ O ⁻]
L ⁶ -Zn ²	260	280	320	610(17) [M ⁺ + 1- 4H ₂ O- 4OAc ⁻ - Zn ²⁺]
				550(22) [M ⁺ + 2- 4H ₂ O- 4OAc ⁻ - 2Zn ²⁺]

注: 小括号内为各碎片峰的相对丰度。

目标配合物在 DMF 中的紫外-可见光谱数据表明, 它们的光谱图相似, 都有 3 个相似的吸收带, 即 260nm 和 280nm 两处附近的强吸收, 前者归属于配体芳环共轭体系的 π→π* 跃迁产生, 后者归结于碳氮双键的 n→π 跃迁产生, 而在 320nm 附近的吸收峰为 C=N 上的 n→π 跃迁产生^[6-8]。

在所有目标配合物的质谱图中,均未出现相应的分子离子峰,而是出现失去某一基团的相应的碎片峰。所有配合物都首先出现失去结晶水的碎片峰,进一步验证了元素分析和 IR 光谱分析结果。另外, L^3 与 Zn^{2+} 的配合物的质谱出现了相对丰度为 28 的 $591[M^+ + 1 - 4H_2O - 4OAc^-]$, 即 $591[(L^3 + 1 + 2Zn)]$ 为 Zn^{2+} 与配体 L^3 形成的配合物的碎片峰, L^4 与 Zn^{2+} 的配合物的质谱出现了相对丰度为 18 的 $636[M^+ - 4H_2O - 4OAc^-]$, 即 $[(L^4 + 2Zn^{2+})]$ 为 Zn^{2+} 与配体 L^4 形成的配合物的碎片峰。表明配体 L^3 、 L^4 与 Zn^{2+} 的配位稳定性较大。而 L^6 出现了失去一个配位 Zn^{2+} 的 $610[M^+ + 1 - 4H_2O - 4OAc^- - Zn^{2+}]$ 和两个 Zn^{2+} 的 $550[M^+ + 2 - 4H_2O - 4OAc^- - 2Zn^{2+}]$, 即 L^6 的碎片峰, 这可能是由于随着 L^6 柔性烷基链的增长使得 L^6 的环腔直径比 L^3 、 L^4 更大, 形成的配合物较不稳定所致。

参考文献

- [1] 杨名辉, 李新生, 陈义朗等. 新型含吡啶环大环席夫碱与铬离子配合物的合成及其生物活性[J]. 化学试剂, 2002, **24**(5): 266—267.
- [2] 孔德明, 郑文英, 王光宇等. 席夫碱大环铜配合物的化学核酸酶活性研究[J]. 无机化学学报, 2008, **24**(11): 1890—1894.
- [3] 袁泽利, 胡庆红, 吴庆等. 新型大环席夫碱化合物的合成及其抗菌活性研究[J]. 有机化学, 2009, **29**(2): 279—282.
- [4] Keita K, Endo M. Solven Extraction of Metal Ions with Acyclic and Macrocyclic Schiff Bases[J]. *Analytical Sciences*, 2001, **17**(3): a399—a405.
- [5] 朱必学, 阮文娟, 袁瑞娟等. 新型双核锌席夫碱配合物的合成及其结构表征[J]. 应用化学, 2004, **21**(12): 1205—1210.
- [6] 袁泽利, 张奇龙, 朱必学. 新型席夫碱大环化合物的合成[J]. 有机化学, 2006, **26**(11): 1590—1593.
- [7] Yuan Z L, Zhang Q L, Liang X *et al.* A New Series of Dinucleating Macrocyclic Ligands and Their Complexes of Zinc(II) [J]. *Polyhedron*, 2008, **27**(1): 344—348.
- [8] 袁泽利, 胡庆红, 吴庆等. 新型大环席夫碱的合成及其荧光量子效率的研究[J]. 光谱实验室, 2008, **25**(5): 927—930.
- [9] 丁玉洁, 刘荣梅, 高建纲. 新型 Schiff 碱及其钾(III)配合物的合成与表征[J]. 光谱实验室, 2010, **27**(2): 541—544.

Synthesis and Spectral Characterization of Binuclear Zinc(II) Macrocyclic Schiff Base Complex

WU Qing YUAN Ze-Li HU Qing-Hong ZHANG Ming-Qin ZHONG Yong-Ke
(School of Pharmacy, Zunyi Medical College, Zunyi, Guizhou 563003, P. R. China)

Abstract A series of binuclear zinc macrocyclic Schiff base complexes were synthesized by the reaction of macrocyclic Schiff base with different aperture ring cavity and zinc acetate. The complexes were characterized by elemental analysis, 1H NMR, FT IR, MS and UV-Vis spectra.

Key words Macrocyclic Schiff Base; Binuclear Zinc (II) Complex; Synthesis; Spectral Characterization

欢迎有敬业精神的同志自荐为本刊编委

本刊编委产生的方式有三种: 自荐、推荐和聘请, 自荐是本刊提倡的方式。凡不计报酬、乐意献身于科技期刊出版事业、基本具有副高级以上技术职称、对本刊有所贡献的同志, 都可以自荐为本刊编委。

自荐者, 请将本人简历发至 《光谱实验室》编辑部电子邮箱: gpsy_s@ 263.net

《光谱实验室》编辑部