空间不对称席夫碱铜配合物的合成及其与金属卟啉的反应

陈红卫 朱志昂* 张智慧 陈正华 阮文娟 张显峰 陈荣悌

(南开大学 化学系, 天津 300071)

合成了新型具有空间不对称四齿席夫碱配合物(Cu[XBP-PHEN-4-CHO-Im], X= H, Cl, Br, CH_3; Cu[CBP-PHEN-2-CHO-Im], C= Cl)。并进行了红外、元素分析、质谱等表征。研究了此类席夫碱铜配合物在二氯甲烷溶剂中与四苯基卟啉锌(ZnTPP)反应的电子光谱,结果表明,此类席夫碱铜(Ⅱ)配合物可以与锌卟啉发生轴向配位反应。

关键词: 席夫碱配合物 合成 电子光谱

随着金属酶研究的深入,人们发现金属常存在于空间不对称的生物体系中。空间结构对称的四齿席夫碱金属配合物已经广泛应用于生物大分子的模拟研究[1]。然而,更好地对包含无对称规律肽键的生物体系进行模拟研究,需要的是具有不对称结构的席夫碱金属配合物。因此,新型不对称席夫碱金属配合物的合成具有深远意义。脂肪类二胺与水杨醛或与水杨醛性质相似的醛或酮缩合成对称结构的席夫碱自由配体的方法简便,且研究很多[2]。Elder[3]利用控制反应物比例的方法合成了许多具有变形平面结构的不对称四齿席夫碱金属配合物。在这些工作的基础上,E. Sinn[4]提出了阻止芳香二胺与水杨醛类醛、酮发生双胺缩合,合成不对称席夫碱的方法。

本文借鉴 E. Sinn 的合成方法,使邻苯二胺与取代二苯甲酮和醛基咪唑分步缩合,形成不对称席夫碱,进而与金属盐反应,生成不对称席夫碱配合物。对合成的产品进行了表征,并对此类席夫碱金属配合物与金属卟啉反应的电子光谱进行了考察。

试 剂 和 仪 器

试剂:

合成用原料4-醛基咪唑(4-CHO-Im)按文献[5]方法合成,产品经熔点、元素分析和 ^{1}H NMR鉴定。2-醛基咪唑(2-CHO-Im)为 Aldrich 产品(纯度> 97%),其他原料为市售分析纯试剂。四苯基卟啉锌(ZnTPP)采用 Alder 方法[6]合成,并经以氯仿为淋洗剂的硅胶层析柱提纯至少两次,产品经元素分析和 ^{1}H NMR 鉴定。

---

* 收稿日期: 1995-08-14。

国家自然科学基金,天津市自然科学基金,南开大学吸附分离功能高分子材料国家重点实验室等资助项目。

* 通讯联系人。

第一作者: 陈红卫, 男, 29岁, 博士后(现在中国科学院长春应用化学研究所); 研究方向: 金属卟啉、热力学及动力学。

仪器:

红外光谱仪(IR): NICOLET 170SX FT-IR; 紫外-可见光谱(UV): Shimadzu UV-240; 元素分析仪(EA): P-E 240C; 质谱仪(MS): KYHY-2H-P-5(北京), 质谱溶剂是硝基苄醇(NBA), 使用快原子轰击法(FAB)。

合　　成

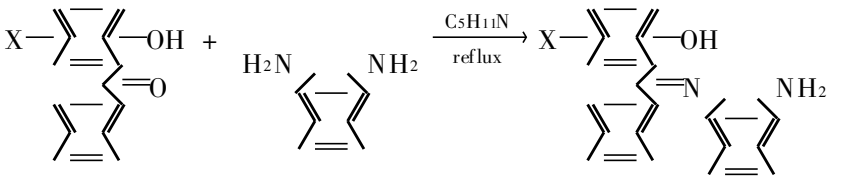
一. 取代二苯甲酮的合成

1, 2-羟基二苯甲酮(HBP) 在通风橱中, 往2升干燥的三颈瓶中加入133克(1 mol) 无水 $AlCl_3$, 在油浴上升温至110℃, 在不断搅拌下, 分数批加入141克(1 mol) 苯甲酰氯后, 再分批加入94克(1 mol) 苯酚, 反应剧烈放热, 并冒出 HCl 气体。试剂加完后, 温度提高到175℃, 反应40分钟, 冷却至室温, 加入1.5升5%的稀盐酸溶液, 放置24小时, 生成棕红色固体, 过滤, 水洗两次, 水蒸气蒸馏, 接受邻羟基取代产物(油状), 用500 ml 苯萃取馏出液, 在水浴上蒸出苯, 加入200 ml 甲醇, 置于冰箱中冷却数小时, 析出黄色针状晶体, 过滤, 得到100克产品(产率51%), m. p. 37-38℃(文献值39℃)。

2, 5-X-2-羟基二苯甲酮(X= Cl, Br, CH_3) 与2-羟基二苯甲酮(HBP) 的合成方法基本相同, 由于反应得到的产品没有异构体, 所以只需甲醇重结晶纯化即可。分别得到(产率以1 mol 投料量计算): 5-氯-2-羟基二苯甲酮(HCBP), 产率70%, m. p. 94-95℃(文献值95℃); 5-溴-2-羟基二苯甲酮(HBBP), 产率70%, m. p. 79-80℃; 5-甲基-2-羟基二苯甲酮(HMBP), 产率为60%, m. p. 78-79℃。上述各产品的红外光谱中都在1700 cm^{-1}附近出现"双芳酮"基团羰基的特征吸收峰, 这是由于酰基化反应造成的。

二. 5-X-2羟基二苯甲酮(HXBP) -缩邻苯二胺席夫碱([HXBP-PHEN])

参考 E. Sinn[4] 方法, 在无水乙醇中有机碱哌啶存在的条件下, 可阻止邻苯二胺的第二个胺基与取代二苯基酮的缩合反应, 反应示意如下:



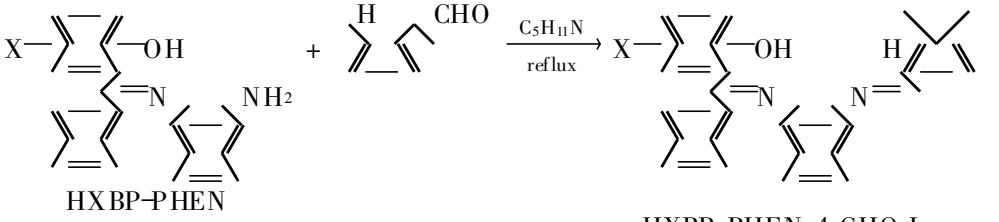
HXBP　　HXBP-PHEN

从产品的红外光谱可以明显地看到, 3360 cm^{-1}和3450 cm^{-1}附近的胺基 N-H 伸缩振动峰, 这说明此步反应并没有使邻苯二胺的两个胺基与酮(HXBP) 缩合。另一方面"双芳酮" HXBP 的羰基(C= O) 振动峰(> 1600 cm^{-1}) 从产品的 IR 谱中消失, 这说明取代二苯基甲酮(HXBP) 的羟基已经与胺发生了缩合反应。各种席夫碱产品的熔点、产率(以0.2 mol 投料量计算) 分别如下: HBP-PHEN, m. p. 134-135℃, 55%; HCBP-PHEN, m. p. 194-195℃, 63%; HBBP-PHEN, m. p. 192-193℃, 60%; HMBP-PHEN, m. p. 193-194℃, 50%。

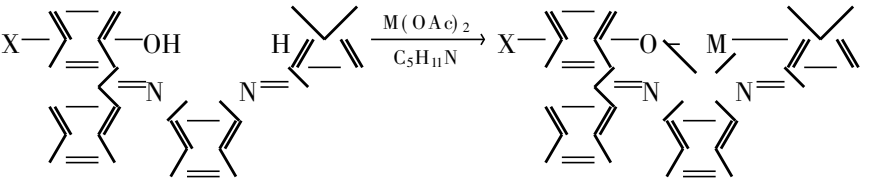
三. 四齿不对称席夫碱铜配合物(Cu[XBP-PHEN-4-CHO-Im])

将0.052 mmol HXBP-PHEN(X= H, Cl, Br, CH_3), 0.09 g (0.052 mmol) 4-醛基咪唑和等摩尔的哌啶溶于100 ml 甲醇中, 回流40分钟左右, 便得到不对称席夫碱配体(HXBP-

PHEN-4-CHO-Im)的甲醇溶液。反应示意如下:



往上述甲醇溶液中加入相应金属的醋酸盐, 加热回流至沉淀生成为止, 过滤, 真空干燥, 产品用乙醇重结晶。反应示意如下:



从 Cu[XBP-PHEN-4-CHO-Im] 的 IR 谱可以看到, 3360 cm^{-1}和3450 cm^{-1}附近的两个胺基 N-H 振动峰已经消失, 这说明邻苯二胺的第二个胺基已经与咪唑醛缩合。用相似的方法还可以得到以2-CHO-Im 为原料的金属席夫碱产品 Cu[CBP-PHEN-4-CHO-Im]。这种席夫碱配合物与以4-CHO-Im 合成的席夫碱金属配合物不同, 它难溶于一般的非配位性有机溶剂, 但在DMSO中能缓慢溶解, 将它加入到 ZnTPP 的 DMSO 溶液中时, 能使金属卟啉的紫外光谱发生移动变化。这种性质与丙二胺、水杨醛和4-CHO-Im 缩合生成的席夫碱金属配合物相似[7]。因此, 我们认为, 以2-CHO-Im 为原料合成的这种配合物很可能也具有链状聚合结构[8]。

由于文献上几乎没有此类席夫碱金属配合物的表征数据, 因此, 元素分析后, 我们进一步用质谱(MS)表征了合成的席夫碱配合物。值得一提的是, 我们合成的条件是碱性(溶液中含哌啶), 因此, 产物中咪唑基团上未与金属配位的氮原子没有与氢键合, 或者说产物是中性或碱性配合物, 这与在酸性条件下合成的席夫碱金属配合物[8]是不同的。席夫碱金属配合物的元素分析结果如表1所示, 质谱的主要数据列于表2。

表**1** 元素分析结果

Table 1 Result of Elemental Analysis

complex		C(%)	H(%)	N(%)	F.M.
$C_{23}H_{15}N_4OBrCu$	calc.	54.50	2.99	11.05	506.86
$C_{23}H_{15}N_4OBrCu\cdot H_2O$	calc.	52.63	3.20	10.66	
Cu[BBP-PHEN-4-CHO-Im]·H_2O	found	53.58	3.64	9.98	
$C_{23}H_{16}N_4OCu$	calc.	64.55	3.77	13.09	427.96
Cu[HBP-PHEN-4-CHO-Im]	found	65.95	3.72	12.39	
$C_{24}H_{18}N_4OCu$	calc.	65.22	4.11	12.68	441.99
Cu[MBP-PHEN-4-CHO-Im]	found	65.65	4.65	12.39	
$C_{23}H_{15}N_4OClCu$	calc.	59.74	3.27	12.12	462.41
Cu[CBP-PHEN-4-CHO-Im]	found	59.56	3.26	11.12	
$C_{23}H_{15}N_4OClCu\cdot 1.5H_2O$	calc.	56.44	3.71	11.45	489.41
Cu[CBP-PHEN-4-CHO-Im]·$1.5H_2O$	found	56.49	3.27	11.40	

表2　质谱数据

Table 2　Data of MS

complex	M/e				F. W. (g/mol) [a]
Cu[HBP-PHEN-4-CHO-Im]	427	428[b]	429	430	427
Cu[CBP-PHEN-4-CHO-Im]	462[b]	463	464	465	461
Cu[BBP-PHEN-4-CHO-Im]	506[b]	507	508[b]	509	505
Cu[MBP-PHEN-4-CHO-Im]	441	442[b]	443	444	441

a: molecular weight of calculation with larger abundance

b: stronger peak

席夫碱铜配合物与金属卟啉反应的电子光谱

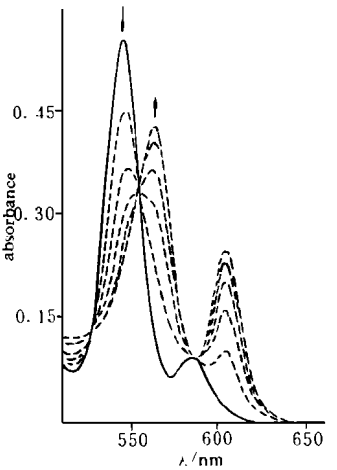
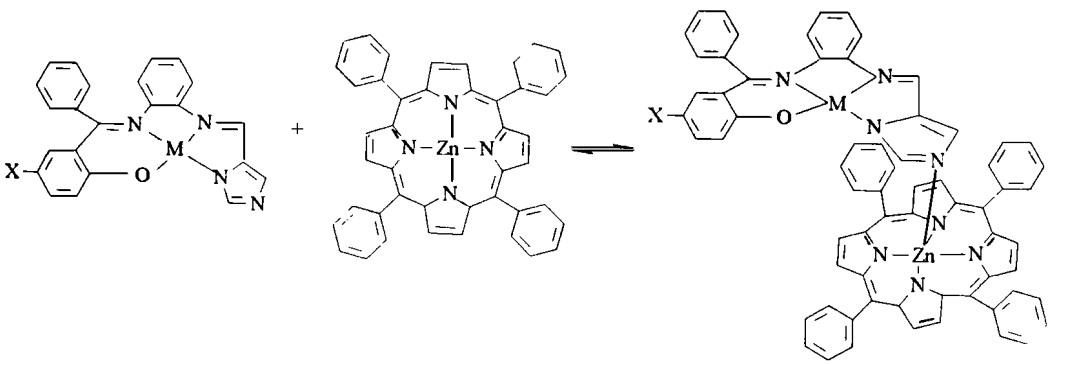


图1　在CH_2Cl_2中25℃时 Cu[HBP-PHEN-4-CHO-Im]加入 ZnTPP 中光谱变化

Fig. 1　Spectral change which occur on the addition of Cu[HBP-PHEN-4-CHO-Im] to ZnTPP in CH_2Cl_2 at 25℃

solid line: ZnTPP; dotted line: the additon of Cu[HBP-PHEN-4-CHO-Im] to ZnTPP



在二甲烷中, ZnTPP 与4-CHO-Im 为原料合成的各种席夫碱金属配合物反应的电子光谱变化基本相同(如图1所示), 即使锌卟啉的 α(587 nm) 、β(548 nm) 谱带向长波长方向移动, 这跟 ZnTPP 与3-甲基吡啶或氮甲基咪唑等简单含氮配体发生配位反应的光谱变化[9]一致。这种变化可以用由于发生配位反应使卟啉环电子密度增加的 Gouterman 理论予以解释。这一相似的光谱变化表明这类席夫碱金属配合物与简单配体一样, 分子中含有一个具

有亲核性质的氮原子,它可以与金属卟啉发生轴向配位反应。在500-650 nm 范围内出现四个等吸光点,这与反应平衡体系中存在两种吸光物种(ZnTPP,ZnTPPL)相吻合。反应示意如下:

上述配位反应产物结构中包含两种不同的金属核,并且金属核以咪唑桥相连,这一结构与细胞色素 C 氧化酶活性中心的结构相似。因此,这类席夫碱金属配合物与金属卟啉相互作用的体系可以作为细胞色素 C 氧化酶的化学模型,这对了解细胞色素 C 氧化酶的生物结构、功能及其相互关系具有理论意义。

参 考 文 献

[1] Janes, R. D., Summerville, D. A., Basolo, F., *Chem. Rev.*, **79**, 148(1979).

[2] Kuska, H. A., Farona, M. F., Pappas, P., Ponterton, S. J., *Coord. Chem.*, **1**, 259(1971).

[3] Elder, R. C., *Aust. J. Chem.*, **31**, 35(1978).

[4] Atkins, R., Brewer, G., Kokot, G., Mockler, G. M., Sinn, E., *Inorg. Chem.*, **24**, 127(1985).

[5] Papadopoulos, E. P., Jarrar, A., *J. Org. Chem.*, **31**, 615(1966).

[6] Alder, A. D. et al, *J. Inorg. Nucl, Chem.*, **32**, 2443(1970).

[7] Brewer, C. T., Brewer, G., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1669(1992).

[8] Matsumo, N., Yamashita, S., Ohyosi, A., Kohata, S., Okawa, H., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1943(1988).

[9] Mc Dermott, G. A., Walker, F. A., *Inorg. Chim. Acta*, **91**, 95(1984).

PREPARATION OF UNSYMMETRICAL TETRADENTATE SCHIFF BASE COPPER(Ⅱ) COMPLEXES AND REACTIONS OF ZINC TETRAPHENYLPORPHYRIN WITH SCHIFF BASE COPPER(Ⅱ) COMPLEXES

Chen Hongwei Zhu Zhiang Zhang Zhihui Chen Zhenghua
Ruan Wenjuan Zhang Xianfeng Chen Rongti
(*Department of Chemistry, Nankai Univiersity, Tianjin* 300071)

New types of copper(Ⅱ) complexes with unsymmetrical tetradentate Schiff base ligands (Cu[XBP-PHEN-4-CHO-Im], X= H, Cl, Br, CH_3; Cu[XBP-PHEN-2-CHO-Im], X= Cl) have been prepared, and characterized by IR and MS techniques. Electronic absorption spectra for the reaction ZnTPP(zinc tetraphenylporphyrin) with Schiff base copper(Ⅱ) complexes in CH_2Cl_2 are reported. It was shown that axial coordination reaction exist between these Schiff base copper(Ⅱ) complexes and zinc tetraphenylporphyrin.

Keywords: **synthesis** **Schiff base complex** **electronic absorption spectrum**