

研究简报

Co(II)、Mn(II) Schiff 碱配合物的合成 及其对超氧离子的抑制作用

贤 景 春^{1,*} 哈 日 巴 拉¹ 李 瑞 延¹ 林 华 宽² 朱 守 荣²

(¹ 内蒙古民族师院化学系, 通辽 028043)

(² 南开大学化学系, 天津 300071)

关键词: 合成 Schiff 碱 超氧离子自由基 钴(II) 锰(II)

分类号: O641.4

Schiff 碱及其金属配合物具有抗菌、抗癌等生物活性^[1], 尤其是钴(II) Schiff 碱配合物具有催化及可逆载氧等特殊性能^[2], 引起人们极大的研究兴趣。本文合成了四种新型的未见文献报道的 Co(II)、Mn(II) Schiff 碱配合物。研究表明这类配合物结构稳定、生物活性高, 可作超氧化物歧化酶的模拟物, 对超氧离子 O₂⁻ 自由基有良好的催化歧化作用。

1 实验部分

1.1 配体(5-氯水杨醛缩盐酸氨基脲 HL) 的合成

将等摩尔的自制 5-氯水杨醛^[3] (3.13g) 的乙醇液滴加于盐酸氨基脲(2.23g) 的中性水溶液中, 在 86℃ 的恒温水浴中回流搅拌 1h, 有大量沉淀产生, 抽滤、乙醇洗涤、真空干燥, 用甲醇-乙醇液重结晶, 得白色粉末状物质(3.36g), 产率为 78.7%。

1.2 配合物的合成

1.2.1 [Mn(HL)Cl₂] · 2H₂O 的合成

将等摩尔配体(214mg) 的二甲基亚砷溶液与 MnCl₂ · 4H₂O(198mg) 的水溶液混合。在 73℃ 的水浴中搅拌回流 90min, 产生淡黄色沉淀, 抽滤、乙醇洗涤、真空干燥得淡黄色粉末状固体(234mg), 产率为 62.4%。

1.2.2 [MnL₂] · 2H₂O 的合成

配体(427mg) 与 MnCl₂ · 4H₂O(198mg) 摩尔比为 2: 1, 按上述方法合成得白色粉末固体(336mg), 产率为 65.1%。

1.2.3 [Co(HL)(NO₃)₂] · 2H₂O 的合成

将等摩尔配体(214mg) 的二甲基亚砷溶液与 Co(NO₃)₂ · 6H₂O(291mg) 的水溶液混合, 在 75℃ 的水浴中搅拌回流 1h, 产生白色沉淀, 冷却、抽滤、乙醇洗涤、真空干燥得白色粉末状固体(276mg), 产率为 63.9%。

收稿日期: 1999 10 08。收修改稿日期: 1999 12 01。

内蒙古自然科学基金资助项目(No. 9713017)。

* 通讯联系人。

第一作者: 贤景春, 女, 44 岁, 副教授, 研究方向: 金属无机化学。

1. 2. 4 [CoL₂ · 2H₂O]的合成

配体(427mg) 与 Co(NO₃)₂ · 6H₂O(291mg) 摩尔比为 2∶ 1, 按上述方法合成得淡粉色的固体(344mg), 产率为 66. 2%。

2 结果与讨论

2. 1 配合物的组成

C、H、N 含量由元素分析仪测得。甲醛肟法比色测定锰含量^[4], 丁二酮肟法测定钴含量^[5]。热重- 差热分析结果表明, Mn(II)、Co(II) 四种配合物均各含有两个结晶水。结果见表 1。

表 1 化合物的元素分析

Table 1 Analytical Data of Compounds

compound	color	elemental analysis/%				
		C	H	N	M	H ₂ O
1 HL	white	44. 70(44. 96)	3. 98(3. 75)	19. 92(19. 67)		
2 [Mn(HL)Cl ₂] · 2H ₂ O	light yellow	25. 83(25. 57)	3. 62(3. 19)	11. 66(11. 19)	14. 67(14. 62)	9. 72(9. 59)
3 [MnL ₂] · 2H ₂ O	white	37. 96(37. 22)	3. 30(3. 49)	16. 23(16. 28)	10. 68(10. 64)	7. 10(6. 97)
4 [Co(HL)(NO ₃) ₂] · 2H ₂ O	white	22. 60(22. 20)	2. 95(2. 78)	16. 11(16. 17)	13. 68(13. 62)	8. 39(8. 32)
5 [CoL ₂] · 2H ₂ O	light pink	36. 34(36. 93)	3. 73(3. 46)	16. 19(16. 15)	11. 28(11. 33)	7. 06(6. 92)

* found(calcd.)

2. 2 红外光谱与紫外光谱

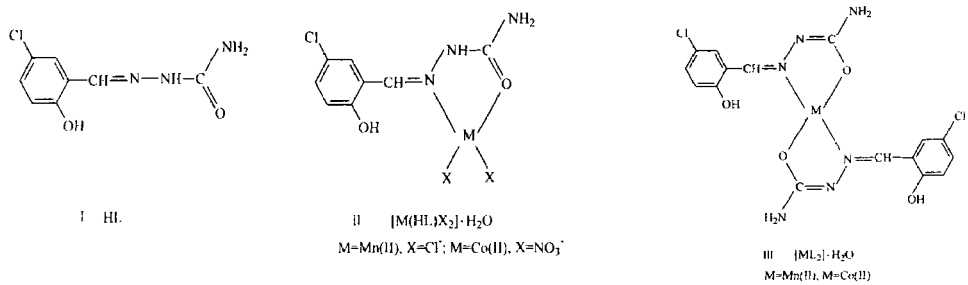
KBr 压片, 测定了化合物的红外光谱。乙醇作溶剂, 测定了化合物的电子光谱, 数据见表 2。

表 2 化合物的光谱数据

Table 2 Spectral Data of Complexes

compound	IR/cm ⁻¹							UV		
	$\nu_{\text{H}_2\text{O}}$	ν_{OH}	$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{N=N}}$	$\nu_{\text{N-M}}$	$\nu_{\text{O-M}}$	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	$(\varepsilon/(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}))$
HL	3460 ~ 2900			1692	852	930			220(16043)	272(9091) 328(4545)
[Mn(HL)Cl ₂] · 2H ₂ O	3460 ~ 2888			1676	855	925	480	390	225(25731)	278(22222) 338(15205)
[MnL ₂] · 2H ₂ O	3460 ~ 2900			1670	626	930	360	385	226(34452)	279(32258) 337(20000)
[Co(HL)(NO ₃) ₂] · 2H ₂ O	3455 ~ 2880			1678	858	930	475	488	222(43860)	278(32164) 330(17544)
[CoL ₂] · 2H ₂ O	3460 ~ 2800			1672	624	930	355	485	225(28473)	280(24306) 332(15972)

由红外光谱数据可看出, 化合物中的酚羟基、亚胺基(C= N) 等特征吸收频率均在对应光谱区域内。在 3460~ 2880cm⁻¹ 区出现了水分子的吸收峰, 且该区配合物的谱带与配体基本相同, 说明配体的酚氧基团未去质子化, 酚氧基未参予配位^[6]。锰和钴单配体配合物的 $\nu_{\text{C=O}}$ 特征谱带只改变了 3~ 6cm⁻¹, 而它们的双配体配合物的 $\nu_{\text{C=O}}$ 特征频率消失, 并在 626cm⁻¹ 和 624cm⁻¹ 产生新的特征频率, 说明 Mn(II)、Co(II) 单配体配合物以 C= O 双键形式存在, 在双配体配合物中 C= O 双键变为 C- O 单键^[7]。配合物中 C= N 吸收峰均向低波数移动了 14~ 22cm⁻¹, 说明氮原子与金属离子配位^[8]。在低频区出现了新的吸收峰, 证明金属离子与配体中氮、氧原子配位(见 I)。480cm⁻¹ 和 390cm⁻¹ 分别为配合物 2 中 $\nu_{\text{Mn-N}}$ 和 $\nu_{\text{Mn-O}}$ 的伸缩振动频率^[4], 475cm⁻¹ 和 488cm⁻¹ 分别为配合物 4 中 $\nu_{\text{Co-N}}$ 和 $\nu_{\text{Co-O}}$ 的伸缩振动频率^[2], 双配体配合物数据见表 2。电子光谱数据中, 220nm、272nm 的强吸收峰是配体苯环的 E₂ 带和苯环与 C= N 基共轭的 K 带, 苯环的 B 带被 K 带所掩盖^[9], 而在 328nm 处出现 C= N 的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁^[2]。配位后最大吸收峰位置均发生红移, 说明 N 原子参加配位, 离域共轭作用加强^[7]。由以上分析, 配



体及配合物可能的结构为 I , II, III

2. 3 生物活性

活性测定是用核黄素- 蛋氨酸光照法^{〔10〕}。用空气饱和的二次蒸馏水配制 pH= 7. 8 的磷酸盐缓冲溶液, 以此为溶剂分别配制含 $3. 3 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 核黄素, $0. 01 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 蛋氨酸, $4. 6 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NBT 和不同浓度的配合物溶液 50mL, 在 $30 \pm 1^\circ \text{C}$ 超级恒温水浴中避光恒温 10 分钟后, 在恒定光强下 (9W 日光灯管 8 只) 照射, 每隔 1 分钟取出 5mL 溶液用 721 分光光度计在 560nm 波长条件下, 测定溶液的吸光度值, 按文献〔11〕方法可计算出对超氧离子的抑制率(数据见表 3)。

表 3 化合物对 O₂^{·-} 离子的抑制率
Table 3 Scavenging Effect on O₂^{·-} of the Complexes

compound	-lg C	I / %	-lg C	I / %	-lg C	I / %	-lg C	I / %	$I_{50\%} / (\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$
HL	5. 4437	61. 51	5. 7447	40. 29	6. 0458	22. 12	6. 4346	6. 96	2. 51
[Mn(HL)Cl ₂] · 2H ₂ O	5. 7447	66. 26	6. 0458	47. 65	6. 3468	36. 14	6. 6478	14. 65	0. 95
[MnL ₂] · 2H ₂ O	6. 3468	62. 46	6. 6478	36. 86	6. 9488	19. 39	7. 2499	3. 12	0. 34
[Co(HL)(NO ₃) ₂] · 2H ₂ O	6. 0458	37. 70	6. 3468	30. 68	6. 6478	20. 20	7. 9488	15. 36	1. 99
[CoL ₂] · 2H ₂ O	7. 2518	71. 12	7. 5528	53. 24	7. 8539	37. 42	8. 1549	24. 27	0. 022

C: molar concentration of corresponding compound
I: inhibition ratio

由表 3 数据可看出, 本文合成出的化合物对 O₂^{·-} 均有较好的抑制作用, 尤其是钴(II) 的双配体配合物, 对 O₂^{·-} 离子的催化歧化活性非常高, 比目前已报道的其它金属的 Schiff 碱类配合物对 O₂^{·-} 的抑制率大; 与同浓度的 Mn(II) 配合物相比抑制率高出约 68%。说明同一种配体, 以 Co(II) 作为中心离子, 活性更强。抑制率与其化合物的浓度成正相关, 用抑制率 I 对 -log C 作图具有良好的线性关系 (见图 1), 并可从各条线上求得抑制百分数为 50% 时化合物的浓度。实验结果表明, 该种化合物结构稳定, 其活性功能与 SOD 酶相似, 是值得进一步探讨的超氧化物歧化酶的模型物。关于清除 O₂^{·-} 的反应机理有待于更深入的研究。

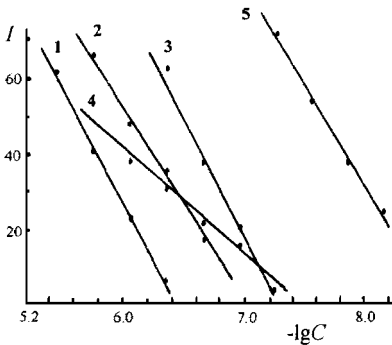


图 1 对 O₂^{·-} 的抑制率
Fig. 1 Inhibition ratio to O₂^{·-}
1: HL 2: [Mn(HL)Cl₂] · 2H₂O 3: [MnL₂] · 2H₂O
4: [Co(HL)(NO₃)₂] · 2H₂O 5: [CoL₂] · 2H₂O

参 考 文 献

- [1] HU AN ZaīYen(黄在银), QU Song-Sheng(屈松生), FENG Yeng(冯英) et al *Yingyong Huaxue(Chinese J. Appl. Chem.)*, **1998**, **15**(3), 100.
- [2] LI Jiar-Zhang(李建章), QIN Sheng-Ying(秦圣英), LI Zhong-Hui(李仲辉) et al *Huaxue Xuebao(Acta Chim. Sin.)*, **1999**, **57**, 298.
- [3] LU I ChuīYing(柳翠英), ZHAO Quan-Qin(赵全芹), GUO XiūYing(郭秀英) *Huaxue Shiji(Chemical Reagents)*, **1998**, **20**(1), 42.
- [4] FENG ZīXian(封子先), CHEN De-Yu(陈德余), YAO Ke-Min(姚克敏) et al *Zhejiang Daxue Xuebao(J. Zhejiang Universities)*, **1995**, **29**(6), 680.
- [5] Z • MA QīrKe(Z • 马钦科), ZHENG Yong-Xi(郑用熙), REN QīYu(任奇钰) et al *Spectro. Photometric Determination of Elements(元素的分光光度测定)*, Beijing: Geology Press, **1983**, p 318.
- [6] LI Wu-Ju(李五聚), YAN Lin(杨林), CAI Dong-Mei(蔡冬梅) *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese. J. Inorg. Chem.)*, **1995**, **11**(3), 296.
- [7] ZHU Xin-De(祝心德), LE ZhīFeng(乐芝凤), WU ZīShen(吴自慎) et al *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese. J. Inorg. Chem.)*, **1994**, **10**(2), 136.
- [8] LI ShūLan(李淑兰), MENG FāiQin(孟凡芹), LUI De-Xin(刘德信) et al *Huaxue Xuebao(Acta Chim. sin.)*, **1998**, **56**, 478.
- [9] LU Gui(鲁桂), YAO Ke-Min(姚克敏), SHEN Lian-Fang(沈联芳) *Yingyong Huaxue(Chinese J. Appl. Chem.)*, **1998**, **15**(5), 1.
- [10] SHEN Meng-Chang(沈孟长), CHEN Xiao-Qing(陈晓青), LU O QīrHui(罗勤慧) *Shengwu Huaxue Yu Shengwu Wulixue Jinzhan(Progress in Biochemispry and Biophysics)*, **1987**, **4**, 39.
- [11] MAO Wan-Zhong(毛宗万), HANG Qing-wei(杭庆伟), LUI ZhīJun(刘之俊) et al *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese. J. Inorg. Chem.)*, **1995**, **9**(3), 262.

Synthesis and the Free Radical Inhibition Rate to $O_2^{\cdot -}$ of Schiff Base and Its Complex of Cobalt(II) and Manganese(II)

XIAN Jing-Chun¹ HARI Ba-La¹ LI RuīYan¹ LIN Hua-Kuan² ZHU Shou-Rong²
 (Department of Chemistry, Inner Mongolia National Teacher's College, Tongliao 028043)
 (Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

In this paper a new 5-chloro-salicylaldehyde ureidoamine Schiff base ligand and its complex containing Mn(II) and Co(II) $\{[Mn(HL)Cl_2] \cdot 2H_2O, [MnL_2] \cdot 2H_2O, [Co(HL)(NO_3)_2] \cdot 2H_2O, [CoL_2] \cdot 2H_2O\}$ were synthesized by the condensating 5-chloro salicylaldehyde with semi-carbazide. Its compositions and structure have been characterized by the elemental analyses, thermal analyses, IR spectra and UV spectra. The free radical inhibition rate to $O_2^{\cdot -}$ have been tested.

Keywords: synthesis Schiff base free radical cobalt(II) manganese(II)