

Zn(II)、Ni(II)与 5- 氯水杨醛缩乙二胺 Schiff 碱单、双核配合物的合成及其对 O_2^- 的催化歧化作用

贤景春^{*,a} 李瑞延^a 曹高娃^a 林华宽^b 朱守荣^b

(^a 内蒙古民族大学化学系, 通辽 028043)

(^b 南开大学化学系, 天津 300071)

关键词: 合成 Schiff 碱 生物活性 锌(II) 镍(II)

分类号: O641.4

多核或异核配合物的研究是近年来很引人注目的领域,因为这类配合物在磁交换作用、催化活性、生物模拟方面有广阔的应用前景^[1]。有关资料报道 Schiff 碱类配合物可作为螯合剂、稳定剂、催化剂等,尤其对 O_2^- 具有较强的抑制作用。本文合成了未见文献报道的五种 Schiff 碱配合物,研究了它们的组成和结构,并采用 NBT(核黄素 - 蛋氨酸)光照法测定了这类配合物催化 O_2^- 的歧化反应活性。结果表明上述化合物具有高稳定性和惰性,其生理作用优于一般配合物。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

日本岛津 -435 型红外光谱仪,上海产 CRY2- 型差热分析仪,日本产 UV-240 型紫外分光光度计,Perkin-Elmer 2400 元素分析仪,FT-80A 型核磁共振仪,721 分光光度计。水杨醛(北京市旭东化工厂),乙二胺(天津市化学试剂一厂),核黄素(北京医药供应站),硝基蓝四唑(军事医学科学院),二甲基亚砷(北京化工厂),其它均为分析纯试剂。

1.2 5- 氯水杨醛缩乙二胺(5-CLSALEN)的合成

将自制的 5- 氯水杨醛^[2] (6.24g) 溶于适量的无水乙醇中,滴加乙二胺液体(1.20g),摇匀后置于 78℃ 的恒温水浴中加热回流搅拌 1h,析出黄色晶体,冷却、抽滤、无水乙醇洗涤、真空干燥得黄色晶体(5.08g),产率为 75.5%。

1.3 配合物的合成

1.3.1 [Zn(5-CLSALEN)]的合成

将配体 5-CLSALEN(337mg) 溶于无水乙醇中,滴加含 $Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$ (219mg) 的水溶液,在 83℃ 的水浴中回流搅拌 3h,有白色沉淀生成,冷却、抽滤、无水乙醇洗涤、真空干燥得白色粉末状物质(250mg),产率为 62.5%。

收稿日期:2000-05-16。收修改稿日期:2000-07-13。

内蒙古自然科学基金资助项目(No. 971301-7)。

*通讯联系人。

第一作者:贤景春,女,45 岁,副教授;研究方向:金属有机化学。

1.3.2 $[\text{Zn}_2(5\text{-CLSALEN}) \cdot (\text{Ac})_2]$ 的合成

将配体 5-CLSALEN(337mg) 的无水乙醇液与 $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (438mg) 水溶液混合, 按上述方法合成得白色粉末状物质(374mg), 产率为 64.0%。

1.3.3 $[\text{Ni}(5\text{-CLSALEN})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的合成

将 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (263mg) 的水溶液滴加到配体 5-CLSALEN(337mg) 的无水乙醇液中, 摇匀后置于 80℃ 的恒温水浴中回流搅拌 1h, 产生黄色沉淀, 冷却、抽滤、无水乙醇洗涤、真空干燥得黄色粉末状固体(274mg), 产率为 63.8%。

1.3.4 $[\text{Ni}_2(5\text{-CLSALEN})(\text{SO}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的合成

将 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (263mg) 的水溶液与 5-CLSALEN(169mg) 的无水乙醇液混合, 按上述方法合成得土黄色粉末状固体(386mg), 产率为 66.1%。

2 结果与讨论

2.1 配合物的组成与性质

热重-差热分析结果表明配合物 4、5 分别在 96、100℃ 开始失重, 在 DTG 曲线上对应一吸热峰, 失重量相当于配合物中结晶水的含量, 配合物 2、3 没有失水峰。C、H、N 的含量由元素分析仪测定。镍用丁二酮肟质量法测定, 锌用 EDTA 法测定(数据见表 1)。上述配合物均易溶于 DMSO。

表 1 化合物的元素分析数据及物理性质

Table 1 Analytical Data and some Physical Properties of Compounds

compound	color	elemental analysis/%				
		C	H	N	M	H ₂ O
1 5-CISALEN	white	56.86(56.97)	4.40(4.15)	8.48(8.31)		
2 $[\text{Zn}(5\text{-CLSALEN})]$	white	48.61(47.95)	3.11(2.99)	6.77(6.99)	16.51(16.33)	
3 $[\text{Zn}_2(5\text{-CLSALEN}) \cdot (\text{Ac})_2]$	white	41.32(41.10)	3.29(3.08)	4.56(4.79)	22.50(22.40)	
4 $[\text{Ni}(5\text{-CLSALEN})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	yellow	44.85(44.68)	3.87(3.72)	6.33(6.52)	13.39(13.66)	8.53(8.38)
5 $[\text{Ni}_2(5\text{-CLSALEN})(\text{SO}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	earthy yellow	32.52(32.85)	2.51(2.73)	4.64(4.79)	20.26(20.08)	6.40(6.16)

*: Every value in parenthesis is the theoretical value.

2.2 紫外、红外光谱及氢核磁共振谱

从表 2 红外光谱数据可知, 配体谱图中在 1633cm^{-1} 处有 $\text{C}=\text{N}$ 的特征吸收峰, 而在 $3300 \sim 3500\text{cm}^{-1}$ 和 1700cm^{-1} 处的 N-H 、 $\text{C}=\text{O}$ 键的吸收峰均已消失, 这表明 Schiff 碱已经形成^[3]。配体中 $-\text{OH}$ 峰的伸缩吸收位于 3420cm^{-1} , 且谱带弱而宽, 说明 2 位羟基的 H 原子与 $\text{C}=\text{N}$ 的 N 间可能形成分子内氢键。当金属离子与配体配位后 ν_{OH} 在 $3410 \sim 3426\text{cm}^{-1}$ 处表现为一强峰, 说明 $-\text{OH}$ 参与配位, 分子内氢键破坏。在 $\text{Ni}(\text{II})$ 配合物谱图中 3426cm^{-1} 处较宽的谱带为水分子的吸收峰。同时, $\nu_{\text{Ar-O}}$ 伸缩振动也向高波数移动 $33 \sim 39\text{cm}^{-1}$, 这也表明 $-\text{OH}$ 去质子后参与配位, 使苯环的平面有所破坏^[1]。亚胺基 $\text{C}=\text{N}$ 的吸收峰向高波数移动 $9 \sim 16\text{cm}^{-1}$, 所以亚胺基的 N 原子可能参与配位。在电子光谱图中, 配体在 214nm, 258nm 的强峰是苯环的 E 带及共轭 $\text{C}=\text{N}$ 的 $\pi-\pi^*$ 跃迁 K 带, 而 $\text{C}=\text{N}$ 的 $\pi-\pi^*$ 跃迁 R 带位于 325nm, 配体与金属配位后, R 带红移至 360nm ~ 412nm, 说明 $\text{C}=\text{N}$ 中的 N 原子参与配位, 使离域共轭作用加强^[4], 导致配合物中 π 电子活动范围更大, 实现 $\pi-\pi^*$ 跃迁所需的能量降低^[1]。由于 $\text{Ni}(\text{II})$ 存在着顺磁性干扰, 只测定了配体和 $\text{Zn}(\text{II})$ 配合物的 ^1H NMR 谱, 进行了归属, 数据见表 2。

表 2 化合物的红外光谱和 1H NMR 数据Table 2 IR Sepctral(cm^{-1}) and 1H NMR(δ , ppm) Data of Complexes

compound	ν_{OH}	$\nu_{C=N}$	$\nu_{C=C}$	ν_{Ar-O}	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄
5-CLSALEN	3420	1633	1572	1275	10.09	8.41	6.58 ~ 7.18	3.74
[Zn(5-CLSALEN)]	3410	1642	1530	1308		8.20	6.60 ~ 7.10	3.74
[Zn ₂ (5-CLSALEN)(Ac) ₂]	3425	1643	1528	1314		8.16	6.60 ~ 7.12	3.75
[Ni(5-CLSALEN)] · 2H ₂ O	3426	1647	1543	1313				
[Ni ₂ (5-CLSALEN)(SO ₄)] · 2H ₂ O	3426	1649	1528	1310				

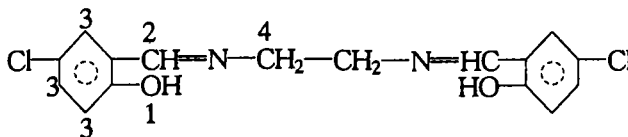


图 1 5-CLSALEN 的结构

Fig. 1 Structure of 5-CLSALEN

在 Zn(II)配合物中, 由于中心金属离子与 $C=N$ 基团上的 N 发生配位, 使 H₂ 的峰形及位移与配体相比, 发生明显变化^[1], 在配合物中 $\delta = 10.09$ 处的峰消失, 也表明配体羟基氧原子与金属离子配位^[5]。化合物中各峰面积比 H₂: H₃: H₄ = 1: 1: 2: 9: 2: 0(理论值 1: 3: 2)。

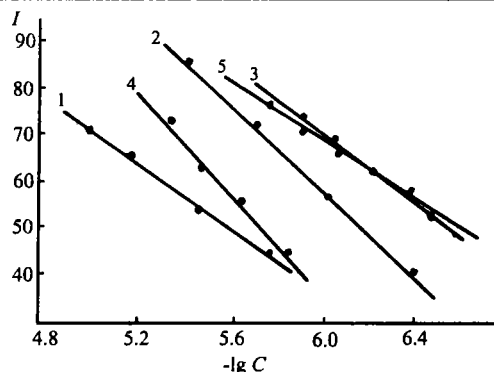
2.3 反应活性

化合物对 O_2^- 的歧化活性测定, 采用核黄素 - 蛋氨酸光照法^[6]。用 pH = 7.8 的磷酸盐缓冲溶液分别配制含 $3.3 \times 10^{-6} mol \cdot L^{-1}$ 核黄素, $0.01 mol \cdot L^{-1}$ 蛋氨酸, $4.6 \times 10^{-5} mol \cdot L^{-1}$ NBT 和不同浓度的配合物溶液 50mL, 在 $30 \pm 1^\circ C$ 超级恒温水浴中避光恒温 10 分钟, 在恒定光强下 (9W 日光灯管 8 只) 照射, 每隔 1 分钟取出 5mL 溶液测定其溶液的吸光度值, 按文献^[7]方法求出对 O_2^- 的抑制率(结果列在表 3 中)。

表 3 化合物对 O_2^- 的平均抑制率Table 3 Scavenging Effect on O_2^- of the Complexes

compound	$-\lg C$	$I/\%$	$-\lg C$	$I/\%$	$-\lg C$	$I/\%$	$-\lg C$	$I/\%$	$I_{50\%}/(\mu mol \cdot L^{-1})$
5-CLSALEN	4.9830	70.54	5.1580	65.41	5.4590	53.48	5.7601	44.60	2.57
[Zn(5-CLSALEN)]	5.3979	86.69	5.6990	72.61	6.0000	57.04	6.3808	41.26	0.66
[Zn ₂ (5-CLSALEN)(Ac) ₂]	5.8886	73.52	6.0312	69.53	6.1896	63.18	6.4787	53.05	0.27
[Ni(5-CLSALEN)] · 2H ₂ O	5.3238	72.71	5.4665	62.96	5.6248	56.03	5.8024	44.47	1.8
[Ni ₂ (5-CLSALEN)(SO ₄)] · 2H ₂ O	5.7545	77.73	5.8965	71.24	6.0555	67.27	6.3563	58.12	0.25

由表 3 数据可见, 这类 Schiff 碱配体对 O_2^- 具有一定的清除作用, 当与过渡金属 Zn(II)、Ni(II)配位后, 其活性增强。尤其是双核配合物, 对 O_2^- 的平均抑制率远远大于单核配核物, 其活性低于天然 SOD 的活性 ($0.06 \mu mol \cdot L^{-1}$), 但却高于部分咪唑桥联铜、锌配合物^[7]和水杨酸铜的活性^[8]。可见双核或异核 Schiff 碱类配合物可能会成为较理想的超氧化物歧化酶的模拟物。实验数据还表明抑制率 I 与浓度 C 成正相关, 且 I 与 $-\lg C$ 表现出良好的线性关系(见图 2)。

图 2 化合物对 O_2^- 的平均抑制率Fig. 2 Scavenging effect on O_2^- of the complexes

参 考 文 献

- [1] 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.
- [2] LIU Cui-Ying(柳翠英), ZHAO Quan-Qin(赵全芹), GUO Xiu-Ying(郭秀英) *Huaxue Shiji (Chemical Reagents)*, **1998**, **20**(1), 42.
- [3] WU Jing(吴 静), YAO Ke-Min(姚克敏), CHEN De-Yu(陈德余) *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. of Chinese University)*, **1998**, **19**(8), 1211.
- [4] LIN Qin(林 沁), CHEN Dong-Zhong(谌东中), YU Xue-Hai(余学海) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1998**, **14**(3), 287.
- [5] ZHU Xin-De(祝心德), HUANG Zai-Yin(黄在银), ZHOU Hong-Bin(周红斌) et al *Huazhong Shifan Daxue Xuebao (J. Huazhong Teacher's Universities)*, **1998**, **32**(1), 66.
- [6] SHEN Meng-Chang(沈孟长), CHEN Xiao-Qing(陈晓青), LUO Qin-Hui(罗勤慧) *Shengwu Huaxue Yu Shengwu Wulixue Jinzhan (Progress in Biochemistry and Biophysics)*, **1987**, **4**, 39.
- [7] MAO Zhong-Wan(毛宗万), HANG Qing-Wei(杭庆伟), TANG Wen-Xia(唐雯霞) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1995**, **11**(3), 262.
- [8] LUO Qin-Hui(罗勤慧), SHEN Meng-Chang(沈孟长), PENG Qing-Yun(彭庆芸) et al *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. of Chinese University)*, **1989**, **10**(4), 335.

**Synthesis of Mononuclear and Dinuclear Zn (II), Ni (II) Complexes
with 5-Chlorosalicylaldehyde-ethylenediamine Schiff
Base and their Dismutation to O_2^- Free Radical**

XIAN Jing-Chun^a LI Rui-Yan^a CAO Gao-Wa^a LIN Hua-Kuan^b ZHOU Shou-Rong^b

(^a Department of Chemistry, Inner Mongolia National University, Tongliao 028043)

(^b Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

A Series of mono and di-nuclear Zn (II)、Ni (II) complexes with 5-chlorosalicylaldehyde-ethylenediamine Schiff base have been synthesized. Theirs compositions and structures were characterized by the elemental analysis、UV、IR spectra and ¹H NMR. The Dismutation to O_2^- free radical has also been investigated.

Keywords: synthesis schiff base catalytic activity Zinc (II) Nickel (II)