

糠醛缩色氨酸席夫碱金属铜、锌金属配合物的电化学合成

张莉艳¹,戴雯婷²,路渊¹

(1.黄山学院 化学系,安徽 黄山 245041; 2.宣城中学,安徽 宣城 242000)

摘要:合成了配体糠醛缩色氨酸席夫碱,分别采用金属Cu和Zn为“牺牲阳极”,在以此化合物为配体的甲醇溶剂中电解合成了Cu(II),Zn(II)糠醛缩色氨酸席夫碱金属铜配合物。通过红外光谱、紫外光谱、热分析等手段对配合物进行了表征。

关键词:金属配合物;电合成;“牺牲”阳极;糠醛缩色氨酸席夫碱

中图分类号:O657.1

文献标识码:A

文章编号:1672-447X(2008)05-0050-03

过渡金属有机配合物具有光、电、磁、催化、生物化学特性等特殊功能。氨基酸席夫碱的多种配位原子使其成为具有生物和化学活性的配体。它与过渡金属配合物显示出良好的抗炎、抗菌、抗癌等生物活性。^[1-3]已引起研究者的广泛兴趣,^[4,5]但以糠醛缩色氨酸席夫碱为配体的金属配合物尚未见报道。传统化学法合成氨基酸 Schiff 碱过渡金属配合物存在收率不高,过程复杂等不足。采用电化学方法合成过渡金属配合物具有对环境友好、收率高、操作简单和一步直接合成等特点,^[6]且容易获得传统的化学方法难以得到的低价金属化合物,在理论和应用方面均显示较高的价值,一直是人们努力开发的合成方向。^[7-9]

本文合成了糠醛缩色氨酸席夫碱配体,并采用电化学方法以上述配体和金属铜、锌合成了糠醛缩色氨酸席夫碱金属铜、锌两种配合物。

1 实验

1.1 试剂与仪器

L-色氨酸(国药集团化学试剂有限公司)为生化试剂;糠醛(上海金山亭新化工厂)用前经重新蒸

馏;无水乙醇(宜兴市化学试剂三厂)用前经处理;四正丁基溴化铵(国药集团化学试剂有限公司);铜、锌为C.P.级高纯金属(纯度为99.99%,中国医药集团上海化学试剂公司);其它试剂均为A.R.级。

紫外分光光度计 cintra10 (日本岛津); Nicolet 380 红外光谱仪(美国尼高力);LK98 II 微机化学分析系统(天津市兰力科化学电子高科技技术有限公司);R-201 旋转蒸发器(上海中胜生物技术有限公司);INOVA-300H 型核磁共振仪(Varian);高速离心机。

1.2 配体的合成

参考文献^[10,11]合成配体。将1mmol色氨酸和1mmol碱在搅拌下溶于无水乙醇中,过滤得澄清的色氨酸无水乙醇液,然后在搅拌下滴加溶有1mmol糠醛的50ml无水乙醇溶液,在一定温度下搅拌1-2h反应液为黄色,减压浓缩即有黄色晶体析出(如结晶少,加乙醚促使结晶析出)。抽滤,用乙醚洗涤结晶,收集备用。

1.3 配合物的电化学合成

铜片、锌片分别用浓HNO₃、HCl、浓HCl和HNO₃的混合酸活化处理后,依次经蒸馏水和丙酮淋洗、干燥、称重。在50mL甲醇溶剂中加入0.278g

收稿日期:2008-09-20

基金项目:黄山学院科研基金资助(2007xkj015)

作者简介:张莉艳(1979-),安徽宣城人,黄山学院化学系教师,主要从事有机电化学的研究。

配体(HL)和 20mg 季铵盐(Bu_4NBr),采用控电位电解法,此时对应的电压保持恒定不变。

铜片作阳极时,以惰性电极做辅助电极,饱和甘汞电极作参比电极,采用控电位电解,控制电位 10V 电解时间为 10h,反应液从黄色变为深蓝色,离心用甲醇洗涤,得蓝绿色固体。反应电极经洗涤,干燥,得消耗铜的质量为 156mg,电流效率为 82%。以锌片作阳极时,采用控电流法进行电解,过滤最后得到白色固体。

2 结果与讨论

2.1 配体合成的催化剂选择

由于生成配体的反应存在一个副反应(康尼查罗反应),即糠醛在碱性条件下生成糠酸和糠醇,产物为深红色,而生成的席夫碱为亮黄色,从表 1 中可以看出无论是氢氧化锂还是氢氧化钾做催化剂都是在 25℃ 最好,但温度在 60℃ 时氢氧化锂的催化性能好,因为在碱性条件下,高温促进副反应的发生,所以碱性弱的氢氧化锂对副反应的发生有一定的抑制作用。

表 1 不同温度时不同催化剂的反应情况

催化剂	0℃	25℃	60℃
氢氧化锂	淡黄色	亮黄色	淡红色
氢氧化钾	淡黄色	橙黄色	深红色

表 2 不同催化剂的产率情况

催化剂	0℃	25℃	60℃
氢氧化锂	30	60	50
氢氧化钾	45	80	35

从表 2 知,采用 KOH 做催化剂在室温时的产率最高。因为当 60℃ 不但康尼查罗反应进行的较快,还会发生其它副反应。当在低温进行反应时,主反应进行较慢且主反应为可逆反应,因此室温产率最高。LiOH 在高温下催化较好,在室温下就没 KOH 的催化效率高,因为 LiOH 对氨基酸的溶解性小也造成产物的浪费。

所以最后选择 KOH 在室温下做合成糠醛缩色氨酸席夫碱的催化剂。

2.2 紫外光谱表征

根据配体的紫外可见光谱,糠醛缩色氨酸席夫碱在紫外 250nm 和 300nm 处出现最大吸收峰波长,糠醛在 227nm 和 272nm 处出现吸收带,可以说明反应产物出现了 $-\text{C}=\text{N}-$ 键的吸收峰。因为共轭

程度增强,导致配合物中 π 电子的活动范围更大,实现 $\pi-\pi^*$ 跃迁所需能量降低。根据 Woodward-Fieser 规则,延长一个共轭双键会发生红移,数字为 30nm,说明反应生成了糠醛缩色氨酸席夫碱。^[12]

2.3 红外光谱表征

配体红外谱图在 3400cm^{-1} 范围内宽的吸收峰,为仲胺吸收峰,叔胺无此带,伯胺在 3500cm^{-1} 谱带,在 1638.92cm^{-1} 为 $-\text{CH}=\text{N}-$ 的吸收谱带,没有出现 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{CHO}$ 中碳氢键的吸收峰,说明糠醛缩色氨酸席夫碱产物的生成。

铜配合物在 3400cm^{-1} 处的宽吸收峰表明配合物有配位水分子存在。从配合物的红外光谱图可知,与配体相比,配合物的 $\text{C}=\text{N}$,咪唑环的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, COO^- 吸收峰的位置均发生了改变,说明配合物中 $\text{C}=\text{N}$ 的 N 原子、咪唑环中 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的 O 原子、 COO^- 的氧原子均与金属离子配位,配合物在约 950cm^{-1} 范围内宽的吸收峰和在 743cm^{-1} 左右的吸收峰表明配合物有配位水分子存在。在 495cm^{-1} 处振动,表明氧原子与金属离子形成 $\text{O}-\text{M}$ 配位键。配体在形成配合物后, $\nu(\text{C}=\text{N})$, $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 、和 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ 均发生移动,形成配合物后 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 与 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ 的差值 $\Delta\nu(\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)-\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-))=182-195\text{cm}^{-1}$,大于一般双齿配位的 $\Delta\nu$,这说明羧酸根可能以单齿形式配位,^[13] 以上表明新的配合物已经形成。分析锌配合物红外光谱同样说明了新的配合物的生成。

2.4 配合物的热重分析

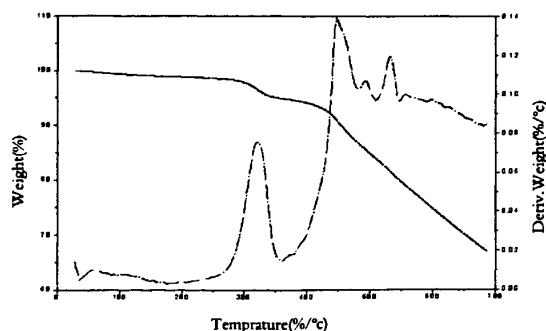


图 1 配合物的热重

金属铜配位聚合物在 315℃ 前没有出现失重台阶,从 315℃ 开始出现连续失重台阶,分子开始加速失重。通过以上分析可知此金属配位聚合物在大于 300℃ 时才出现加速失重,说明这种配合物的热稳定性很好。

参考文献:

- [1] 叶勇,胡继明,曾云鹤,等.2-氯代苯甲醛-丙氨酸席夫碱类抗癌药物对 DNA 作用的谱学研究[J].无机化学学报,1998,14(1):84-91.
- [2] 刘树祥,刘春丽,田来进.锌-氨基酸水杨醛-席夫碱- α -氨基酸三元配合物的稳定性[J].无机化学学报,1999,15(1):114-117.
- [3] 陈德余,江银枝.过渡金属 L-丙氨酸希夫碱配合物的合成研究[J].应用化学,1997,14(3):5-8.
- [4] Ben-saber S.M., Maihub A.A., Hudere S.S. et al.. Microchemical Journal[J].2005,81(2):191-194.
- [5] 石德清,陈琦,李中华.含氨基酸席夫碱的 5-氟尿嘧啶衍生物的合成及其抗肿瘤活性 [J]. 有机化学,2005,25(5):549-553.
- [6] 褚道葆,张秀梅,张莉艳,等.水杨醛缩 L-异亮氨酸 Schiff 碱过渡金属 Cu(II), Zn(II), Ni(II) 配合物的电化学合成及表征[J].高等学校化学学报,2006,27(10):1865-1869.
- [7] Garcia -Vazquez J.A, Sousa -Pedrares A, Carabel M. et al. Electrochemical synthesis and structural characterization of copper and silver complexes of imidazolidine-2-thione ligands, Polyhedron. 2005,24(15):2043-2054.
- [8] Garnovskii D.A., Guedes da Silva M. F. C., Kopylovich M. N. et al. Electrochemical synthesis of adducts of 2-aninopyridine or methanol in metal chelates of a N,N,N-tridentate Schiff base ligand. X-ray crystal structures of the Ni(II) and Zn(II) derivatives, Polyhedron. 2003,22(10):1335-1338.
- [9] Perez-Lourido P., Garcia-Vazquez J. A., Romero J. et al. synthesis and Structural Characterization of Neutral Silver(I) Complexes with Arenephosphinothiols. Crystal Structures of $[Ag_4(2-(Ph_2P)-6-(Me_2Si)C_6H_4S)_4]$ and $[Ag_4(2-(Ph_2PO)-6-(Me_2Si)C_6H_4S)_4]$, [J] Inorg. Chem.. 1999,38: 538-542.
- [10] [a] Fei Zhao, [b] Song Gao, [b] and Jagade S. J. Vital* Synthesis, Structures and Catecholase Activity of a New Series of Dicopper(II) Complexes of Reduced Schiff Base Ligands Bellam Sreenivasulu, Eur. J. Inorg. Chem. 2006: 2656-2670.
- [11] 刘峙嵘,刘德军,毕彩丰,范玉华, Ln(III)与糠醛缩-L-酪氨酸席夫碱配合物的合成[J].精细化工,2003,20(4):205-207.
- [12] Dudley H. Williams, Ian Fleming. 有机化学中的光谱方法[M].北京:北京大学出版社,2001:58-59.
- [13] E. Pretsch, P. Buhlmann, C. Affolter. 波谱数据表—有机化合物的结构解析[M].上海:华东理工大学出版社,2004.

责任编辑:胡德明

Electrochemical Synthesis and Characterization of Metal Cu(II), Zn(II): Complexes with a Schiff Base Ligand from Furfural and L-Tryptophan

Zhang Liyan¹, Dai Wenting², Lu Yuan¹

(1. Department of Chemistry, Huangshan University, Huangshan 245041, China; 2. Xuancheng Middle School, Xuancheng 242000, China)

Abstract: The new schiff base containing furfural-L-tryptophan (HL) was synthesized. Metal complexes of Cu(I), Zn(II), were synthesized by the electrochemical oxidation of anodic metal method with Cu, Zn, as anodic, in containing ligand (HL) methanol solvent. The ligand and complexes were characterized by IR, UV-visible spectra and thermal analysis conductance measurements etc.

Keywords: Transition metal complex; Electrochemical synthesis; "Sacrificial" anode method; furfural-L-tryptophan schiff base