

氨基酸希夫碱及其金属锌配合物的合成及表征*

赵小菁, 张丽影, 刘宝全, 王剑锋, 李春斌, 范圣第
(大连民族学院化学工程系//国家民委-教育部重点实验室, 辽宁大连 116605)

摘要: 合成了5种氨基酸希夫碱 Sal-Gly (甘氨酸希夫碱)、Sal-Glu (谷氨酸希夫碱)、Sal-Met (甲硫氨酸希夫碱)、Sal-Tyr (酪氨酸希夫碱)、Sal-Arg (精氨酸希夫碱) 及其金属锌离子配合物共10种化合物, 采用核磁共振、红外光谱、紫外可见光谱和荧光光谱进行表征。

关键词: 氨基酸系列希夫碱; 金属锌配合物; 合成及表征

中图分类号: O614.33 **文献标志码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2011) 04-0070-04

Synthesis and Characterization of Amino-Acid Schiff Bases and Its Zinc Compounds

ZHAO Xiaojing, ZHANG Liying, LIU Baoquan, WANG Jianfeng, LI Chunbin, FAN Shengdi
(Department of Chemical Engineering, Dalian Nationalities University, Dalian 116605, China)

Abstract: Five kinds of free amino acid Schiff bases, including Sal-Gly, Sal-Glu, Sal-Met, Sal-Tyr, Sal-Arg and its zinc complexes, were synthesized and characterized by ^1H NMR, FTIR, UV-vis and fluorescence spectroscopy.

Key words: amino acid Schiff base; zinc complexes; synthesis and characterization

希夫碱类大环配合物的研究涉及化学、物理、生命科学和材料科学等诸多领域^[1]。其金属配合物在分子识别及主客体化学等方面的研究是超分子化学领域的一个重要组成部分^[2]。含活泼羰基化合物和各种含氮类化合物等的希夫碱及其衍生物作为螯合剂、稳定剂、生物活性试剂、分析试剂和催化剂, 被广泛地应用于化工生产和科学研究^[3]。此外, 含多功能基的希夫碱配体及其配合物在立体化学、结构学、异构现象、磁学、光谱学、动力学和反应机理、配位反应、分析化学、催化、稳定剂染料和颜料、摄影、电光显示以及农业等领域都有着重要的作用^[4]。氨基酸具有多个 N、O 配位原子的特殊结构, 是一类重要的生物配体, 并且它是细胞生长所必需的。而癌变细胞比正常细胞对氨基酸的需求量大得多, 因而氨基酸希夫碱就可能将抗癌基运送到癌变细胞内, 从而增大杀伤癌变细胞的选

择性。因此, 近年来氨基酸希夫碱及其金属配合物的研究相当活跃, 人们对这类化合物的合成、表征、结构测定、热力学和动力学性质及具有抗癌、抗炎、抗癌活性等进行了大量的富有成效的研究^[5]。

氨基酸希夫碱配合物的合成、晶体结构和结构特性与物质分子性质或生物活性或材料的定量关系, 涉及生物学、配位化学、医学等学科领域中所关注的热点, 是一个非常具有潜力的研究课题^[6]。

本文合成了一系列氨基酸希夫碱化合物及其金属锌化合物, 结构如图 1 所示, 并采用核磁共振, 红外光谱, 紫外可见光谱和荧光光谱进行表征。

1 实验部分

1.1 仪器与器材

Perkin-Elmer 240 元素分析仪; Bio-Rad 135

* 收稿日期: 2011-01-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20872013); 中央高校基本科研业务费专项资金资助 (DC10040108)

作者简介: 赵小菁 (1977年生), 女, 副教授; E-mail: chemiely@dlnu.edu.cn

FTIR 光谱仪 (KBr 压片); Mercury Vx 400 核磁共振仪 (400 MHz), 四甲基硅烷 TMS 为内标; Shimadzu UV-2450 紫外-可见分光光度计。溶剂三氯甲烷经 NaHCO_3 和 CaCl_2 干燥处理, 重蒸后使用; 其他试剂均为分析纯, 未经进一步纯化。

1.2 氨基酸希夫碱及其金属配合物的合成

向 100 mL 三口烧瓶中加入 10 mmol 氨基酸和 10 mmol (0.56 g) KOH, 将其溶于 50 mL 无水乙醇中, 于 50 °C 水浴中, 磁力搅拌使其溶解。将溶有 10 mmol (1.22 g) 水杨醛的 50 mL 无水乙醇溶液缓慢滴加至混合液中, 55 °C 水浴, 搅拌 0.5 h, 反应完毕。产品抽滤, 乙醚洗涤, 无水乙醇重结晶, 真空干燥。将摩尔比为 1:1 的上述合成的配体和醋酸锌各溶于 50 mL 无水乙醇中, 然后将后者滴加于前者中。55 °C 水浴, 磁力搅拌 1 h 后停止实验, 旋蒸浓缩收集产物, 所得粗产品用无水乙醇重结晶, 真空干燥。合成路线见图 1。

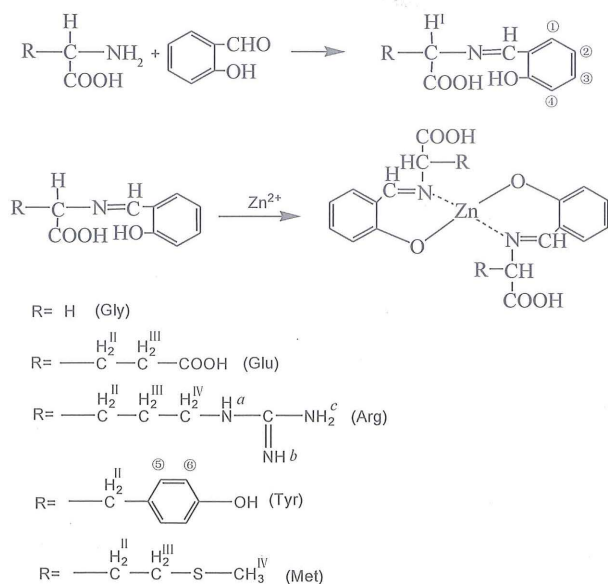


图 1 氨基酸希夫碱及其金属锌配合物的合成路线

Fig. 1 The synthesis routine of the amino acid Schiff base and its zinc compounds

2 表征与分析

2.1 核磁共振波谱

希夫碱类化合物核磁共振氢谱的最大特征是在 δ 8.0 ~ 8.9 之间有 $\text{CH}=\text{N}$ 的质子氢化学位移, 当金属配位后, 质子氢向高场方向位移^[7]。Sal-Arg 和 Sal-ArgZn 的核磁共振波谱图如图 2 所示, 在 δ 8.457 处显示有典型的亚胺氢原子, 当与金属锌配位后向高场方向位移至 δ 8.362。而苯环上的各质

子由于受整个空间结构的影响也有不同程度的高场位移。表 1 为氨基酸希夫碱及其锌配合物的 ^1H NMR 数据。由表 1 数据可见, 氨基酸希夫碱化合物在锌离子嵌入后, 由于形成的金属氨基酸希夫碱配合物的对称性较高, 所有质子氢均向高场发生了不同程度的位移, 证明希夫碱已经与金属锌配位。但其中 Sal-Glu 及 Sal-Tyr 的 $\text{CH}=\text{N}$ 质子氢化学位移没有落在 δ 8.0 ~ 8.9 之间, 其原因可能是由于 Glu 与 Tyr 的残基与其他氨基酸不同而导致。

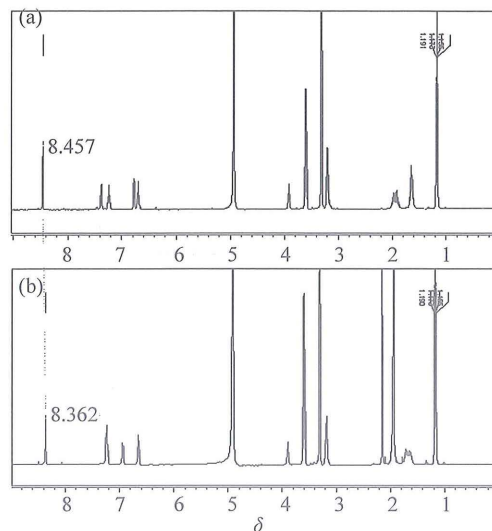


图 2 Sal-Arg(a) 和 Sal-ArgZn(b) 的核磁共振波谱图

Fig. 2 ^1H NMR spectra of Sal-Arg (a) and Sal-ArgZn (b)

2.2 红外光谱

红外光谱采用 KBr 压片, 在 $4\,000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 范围内摄谱, 表 2 所示为氨基酸希夫碱及其锌配合物的红外光谱数据。在 $3\,400 \sim 3\,550 \text{ cm}^{-1}$ 区域的强振动峰是化合物的酚羟基与水分子伸缩振动峰的叠加。在 $1\,660 \text{ cm}^{-1}$ 处产生的吸收峰位亚胺基的 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 振动峰, 当金属 $\text{Zn}(\text{II})$ 与配体配位后, 在其谱图中亚胺基的 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 振动吸收峰均向低波数位移, 同时在 545 cm^{-1} 左右出现了 $\nu_{\text{Zn}-\text{N}}$ 的吸收峰, 说明亚胺基上 N 原子参与配位。而酚羟基峰均向低波数位移, 且在 437 cm^{-1} 附近新生成了 $\text{Zn}-\text{O}$ 伸缩振动峰, 说明酚羟基也参与配位^[8-9]。与氨基酸希夫碱锌配合物相比较, 希夫碱自由配体由于苯环上酚羟基的弯曲振动, 在 $1\,187 \sim 1\,015 \text{ cm}^{-1}$ 范围内出现了中等强度的振动峰。当环内的质子被锌离子取代, 该峰便随之消失, 因此氨基酸希夫碱锌配合物在此处没有出现振动峰^[10]。苯环中 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动峰在 $1\,390 \sim 1\,495 \text{ cm}^{-1}$ 之间。而在 $2\,925$ 和 $2\,851 \text{ cm}^{-1}$ 附近则分别出现很强的亚甲基对称伸

缩振动峰和反对称伸缩振动峰,说明化合物结构中有亚甲基的存在^[11]。

表 1 氨基酸希夫碱及其锌配合物的¹H NMR 数据 (溶剂: CD₃OD)

Table 1 The ¹H NMR data of the amino acid Schiff bases and its zinc compounds (Solvent: CD₃OD)

配位体	Sal-Gly	Sal-Gly-Zn	Sal-Glu	Sal-Glu-Zn	Sal-Arg	Sal-Arg-Zn	Sal-Tyr	Sal-Tyr-Zn	Sal-Met	Sal-Met-Zn
δ-CH=N-	8.398	8.343	10.270	9.664	8.457	8.362	7.843	7.355	8.515	8.397
δ-CH ₂ I	4.228	4.099	3.918~4.017	3.953~3.957	3.897~3.929	3.881~3.911	3.982~4.016	3.863~3.896	4.234~4.267	4.002
δ-CH ₂ II			2.208~2.244	2.198~2.200	1.896~1.993	1.678~1.729	3.574~3.627	3.592~3.609	2.238~2.312	2.620~2.635
δ-CH ₂ III			2.272~2.290	2.310	1.624~1.661	1.624~1.663			2.560~2.645	3.127, 3.476
δ-CH ₂ IV					3.180~2.215	3.160~3.195			2.108	2.526~2.545
δ-NH ₂ a					3.574~3.627	3.575~3.627				
δ-NH ₂ b					3.574~3.627	3.575~3.627				
δ-NH ₂ c					3.574~3.627	3.575~3.627				
δ-Ph-H①	7.301~7.307	7.195~7.182	7.457~7.477	7.489~7.502	7.367~7.390	7.210~7.254	7.220~7.259	7.149~7.188	7.397~7.415	7.230~7.251
δ-Ph-H②	7.258~7.288	7.161~7.182	7.191~7.229	7.399~7.434	7.216~7.258	7.210~7.254	7.067~7.086	6.947~6.968	7.314~7.356	7.230~7.251
δ-Ph-H③	6.760~6.796	6.791~6.813	6.654~6.676	6.818~6.839	6.764~6.784	6.930~6.950	6.754~6.775	6.745~6.761	7.135~7.173	6.856
δ-Ph-H④	6.711~6.748	6.545~6.580	6.372~6.389	6.752~6.772	6.680~6.717	6.635~6.672	6.620~6.669	6.506~6.540	6.887~6.907	6.603
δ-Ph-H⑤							6.993~7.014	6.947~6.968		
δ-Ph-H⑥							6.620~6.669	6.643~6.662		

* 表中化合物质子标记参见图 1

表 2 氨基酸希夫碱及其锌配合物的红外光谱数据

Table 2 The FTIR data of the amino acid Schiff bases and its zinc compounds

化合物	ν/cm^{-1}					
	-OH	-CH=N-	as(COO)	s(COO)	Zn-N	Zn-O
Sal-Gly	3 445.9	1 649.0	1 596.2	1 395.6		
Sal-Gly-Zn	3 409.3	1 644.4	1 598.2	1 397.6	545.7	438.9
Sal-Glu	3 448.2	1 642.6	1 600.1	1 399.5		
Sal-Glu-Zn	3 416.3	1 636.7	1 596.2	1 397.6	545.0	443.2
Sal-Arg	3 441.8	1 629.8	1 596.3	1 399.5		
Sal-Arg-Zn	3 413.6	1 623.5	1 597.8	1 401.4	546.9	440.8
Sal-Tyr	3 435.4	1 629.8	1 441.9	1 399.5		
Sal-Tyr-Zn	3 404.5	1 623.4	1 445.8	1 395.6	543.4	438.9
Sal-Met	3 448.2	1 661.8	1 448.6	1 395.6		
Sal-Met-Zn	3 402.1	1 629.9	1 447.7	1 394.8	545.0	442.8

2.3 紫外可见光谱

以无水甲醇为溶剂作参比,在 UV/vis - 2450 紫外-可见分光光度计上分别测定 200~700 nm 范围内氨基酸水杨醛希夫碱及其金属配合物的紫外吸收光谱。

表 3 为氨基酸希夫碱及其锌配合物的紫外光谱数据。在 200~500 nm 范围内,产物在 215、255、315、400 nm 左右处有吸收,形成 4 个主要吸收峰 (E2 带、K 带、B 带、R 带)。E2 带是酚羟基中氧原子的 p 轨道上的孤对电子与苯环大 π 键形成的 $n-\pi^*$ 吸收带。K 带是亚胺基与苯环大 π 键的 $\pi-\pi$ 共轭所形成的 $\pi-\pi^*$ 吸收带。B 带是芳香族化合物的特征吸收带。R 带是亚胺基中的 N 原子 p 轨道上的孤电子对与苯环大 π 键所形成的 $n-\pi^*$

吸收带,跃迁几率小,吸收强度弱。根据分析结果可确定氨基酸与水杨醛反应生成了氨基酸水杨醛希夫碱^[12]。

由于氨基酸希夫碱中的生色基团亚胺基的存在, B 带产生强烈的蓝移,从 315 nm 左右蓝移到 270 nm 左右^[13]。和金属离子结合后,产物的 400 nm 左右处吸收峰消失,360 nm 左右出现了一个新峰,是由于配体中的氧原子和氮原子与金属配位后,使电子离域程度增大,导致配合物中 π 电子活动范围更大,从而使 $\pi-\pi^*$ 跃迁的能量降低^[14]。当金属离子与不同氨基酸水杨醛希夫碱反应后,配合物 R 带 λ_{max} 值不同,是由于各种氨基酸水杨醛希夫碱 R 基不同所致。

表3 以甲醇作溶剂氨基酸希夫碱及其
锌配合物的紫外光谱数据

Table 3 The UV/vis data of the amino acid
Schiff bases and its zinc compounds

化合物	λ_{\max}/nm				
Sal-Gly	215	253	274	314	401
Sal-Gly-Zn		225	234	270	360
Sal-Glu	212	254		322	413
Sal-Glu-Zn		236		257	370
Sal-Arg	214	257		316	376
Sal-Arg-Zn		223	238	271	362
Sal-Tyr	219	256		313	403
Sal-Tyr-Zn		223		270	360
Sal-Met	212	255		323	
Sal-Met-Zn		221	238	271	359

2.4 荧光光谱图

如图3所示为 Sal-Gly 和 Sal-GlyZn 的荧光光谱图, 激发波长 $\lambda_{\text{ex}} = 270 \text{ nm}$ 。Sal-Gly 以及其与锌形成的配合物均以 395 nm 为发射峰, 而锌配合物在 460 nm 处有很明显的发射峰。锌配合物的荧光强度较配体显著提高, 配体可望用于荧光分析中。结果表明, Zn 配合物比配体的荧光强度大, 产生荧光的原因与分子平面结构和较大共轭体系等因素有关。

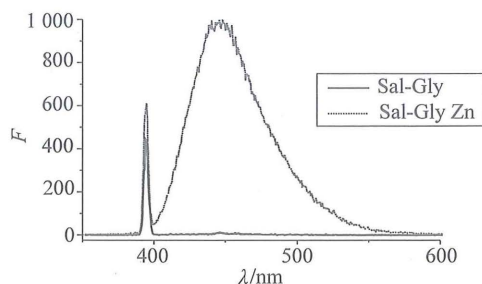


图3 Sal-Gly 与金属锌离子配位前后的荧光光谱图

Fig. 3 Fluorescence spectra of the Sal-Gly and Sal-Gly-Zn

参考文献:

- [1] KAHN O. Magnetism of heterobimetallics; toward molecular-based magnets[J]. *Adv Inorg Chem*, 1995, 43: 179.
- [2] AN H, BRADSHAW J S, IZATT R. M, Macropolycyclic polyethers (cages) and related compounds [J]. *Chem Rev*, 1992, 92: 543 - 572.
- [3] 祝振富, 黎植昌. 氨基酸 Schiff 碱金属配合物的研究进展[J]. *氨基酸和生物资源*, 1997, 19(1): 31 - 35.
- [4] 高书燕, 张秀英, 雷雪峰, 等. 水杨醛缩 5 - 氨基水杨酸希夫碱及其稀土配合物合成、表征和抑菌活性[J], *应用化学*, 2006, 23(1): 74 - 78.
- [5] RAIZADA M S, SRIVASTAVA M N. Synthesis of antimony(III and V) complexes of Schiff bases derived from S-benzylthiocarbamate[J]. *Asian J Chem*, 1995, 7(4): 912 - 913.
- [6] ZIESEL R. Schiff-based bipyridine ligands; unusual coordination features and mesomorphic behaviour[J]. *Coord Chem Rev*, 2001, 216: 195 - 198.
- [7] 姚克敏, 沈联芳. 铜系与邻氨基苯甲酸型 Schiff 碱配合物的合成, 表征及催化活性[J]. *化学学报*, 1993, 51(7): 677 - 682.
- [8] KURESHY R I, KHAN N H, ABDI S H R, et al. Dimeric chiral Mn(III) Schiff base complex-catalysed enantioselective epoxidation of non-functionalised alkenes[J]. *Tetrahedron Lett*, 2001, 42: 2915 - 2918.
- [9] MARVE C S I, TARKÖY N. Heat-stability studies on chelates from Schiff bases of salicylaldehyde derivatives [J]. *J Am Chem Soc*, 1957, 79: 6000 - 6003.
- [10] GEARY W J. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds[J]. *Coord Chem Rev*, 1971 (7): 81 - 122.
- [11] 黄凤华. 硫脲表面修饰的 ZnS: Cd 纳米晶的合成和表征[J]. *分子科学学报*, 2006, 22(1): 63 - 66.
- [12] 徐衡, 束庆宇. 胱氨酸水杨醛希夫碱及其配合物的合成和表征[J]. *安庆师范学院学报: 自然科学版*, 2003, 9(1): 34 - 36.
- [13] 林永成. 有机化合物结构鉴定与有机波谱学[M]. 2版. 北京: 科学出版社, 2000.
- [14] 林沁, 谌东中. 新型大分子希夫碱配合物的合成和表征[J]. *无机化学学报*, 1998, 14(3): 287 - 291.