

文章编号:1671-6833(2008)02-0120-03

逐滴一步反应法合成 L-赖氨酸缩香兰素席夫碱铜配合物及其表征

李 群, 杨 蕊, 赵昔慧

(青岛大学 化学化工与环境学院应用化学系, 山东 青岛 266071)

摘 要: 为了解决香兰素及其席夫碱配体在空气中易于氧化的问题, 笔者打破席夫碱配合物分步合成法的常规思路, 采用逐滴一步反应法合成了 L-赖氨酸缩香草醛 Schiff 碱的铜配合物, 产物收率约为 62%。通过元素分析、红外光谱、紫外光谱等方法对产物进行了表征, 推测其可能的结构为四核环式结构配合物, 分子式为 $C_{40}H_{68}Cu_4N_8O_{12} \cdot 2H_2O$ 。

关键词: L-赖氨酸缩香兰素席夫碱铜配合物; L-赖氨酸; 香兰素; 合成; 表征

中图分类号: O 629.71

文献标识码: A

0 引言

L-赖氨酸席夫碱类金属配合物可作为抗癌药物、维生素 B₆ 转氨基催化剂、载体和抗 O²⁻ 剂等^[1-2]; 香兰素席夫碱类金属配合物可用作仿酶催化剂、抑菌剂^[3], 且对 O²⁻ 有较明显的抑制作用, 它们的应用研究已引起人们的广泛关注^[4-6]。

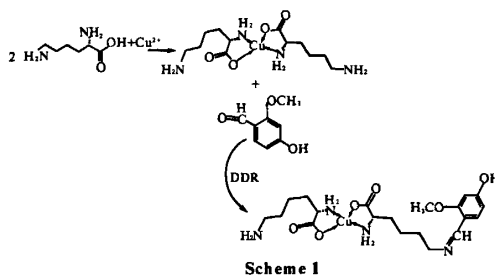
目前, 制备席夫碱金属配合物普遍采用的是分步合成法 (step by step reaction)^[7], 但由于香兰素及其席夫碱配体在空气中易于氧化, 所以合成比较困难。李家贵、朱万仁采用先制备香兰素衍生物再合成配体及配合物的方法合成了香兰素衍生物缩氨基酸席夫碱铜、锌配合物, 反应复杂, 耗时^[8-9]; 陆晓红、林秋月、贺新前等制备了香兰素缩赖氨酸席夫碱配体及其稀土配合物^[10-11], 但需氮气保护。L-赖氨酸缩香草醛 Schiff 碱的铜配合物 (LVS-Cu) 目前尚未见报道。笔者拟简化传统合成工艺, 提出了“逐滴一步反应法 (drop by drop reaction, 以下简称为 DDR)”合成 LVS-Cu 的思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

L-赖氨酸盐酸盐、无水乙醇、香兰素、氯化铜均为分析纯; WRS-1B 数字显示熔点仪; 日立 UV-3010PC 紫外可见分光光度计; AVATAR 360

FT-IR (美国 Thermo Nicolet); 自动元素分析仪。



1.2 实验过程

称取 0.03 mol (约 5.48 g) L-赖氨酸盐酸盐于三口烧瓶中, 加入适量无水乙醇溶液, 加热, 至 60 °C, 用氢氧化钠和氨水调节 pH 值至 8, 搅拌至全部溶解。向上述三口烧瓶中加入溶有等物质的量的氯化铜 (约 5.11 g) 无水乙醇溶液, 加热回流, 反应 4 ~ 5 h。用滴管向上述反应液中缓慢滴加等摩尔的香兰素 (约 4.56 g) 无水乙醇溶液, 边滴加边反应, 反应 6 ~ 8 h, 生成深蓝色固体沉淀。抽滤, 用无水乙醇洗涤至滤液为无色, 真空干燥保存, 产物收率约为 62%。

2 结果与讨论

2.1 产物的物理性质

使用 WRS-1B 数字显示熔点测定仪将干燥后的产物测定其熔点, 结果如下: 产物 LVS-Cu 熔点

收稿日期: 2008-03-19; 修订日期: 2008-04-06

作者简介: 李 群 (1958-), 男, 山东寿光人, 青岛大学教授, 硕士生导师, 博士, 主要从事海洋药物合成研究。

E-mail: qunli501@163.com

约为 174.0 °C,如表 1 所示。

表 1 配合物的熔点数据

Tab.1 Data of LVS-Cu's melting point

样品编号	①	②	③	④	⑤
熔点/°C	初值 终值	初值 终值	初值 终值	初值 终值	初值 终值
LVS-Cu	172.9 173.4	173.5 174.1	173.8 174.4	174.5 175.9	174.5 175.8
熔点/°C	174.0				

2.2 红外光谱分析

由于采用了逐滴反应法合成配合物,最终产物只有配合物.L-赖氨酸盐酸盐,香兰素和配合物的主要红外数据如表 2 所示。

表 2 L-赖氨酸香兰素和配合物的红外数据

Tab.2 Main IR data for L-lysine,

		Vanilla and LVS-Cu		cm ⁻¹	
化合物	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$	ν_{NH_2}	$\nu_{\text{O}-\text{H}}$	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ $\nu_{\text{O}-\text{H}}$
L-lysine		1 567	3 161, 3 434	3 200	1 407
Vanilla		1 558		3 447	2 750, 2 850
LVS-Cu	1 626.61	1 559	3 293, 3 442	3 400	1 091.45 500, 620

配合物在 1 559.21 - 1 626.61 cm⁻¹处较强的吸收峰,归属于 C=N 的伸缩振动,与 L-赖氨酸盐酸盐 C=O(1 504 ~ 1 585 cm⁻¹),香兰素中的 C=O(1 558 ~ 1 600 cm⁻¹)位置显然不同,说明了席夫碱配合物生成;香兰素中 2750,2 850 cm⁻¹处的两峰归属为 C=OH 中的 C-H 弯曲振动,而在配合物的红外谱图中却没有出现这两个峰,再次证明了香兰素上的醛基发生了生成席夫碱配合物的反应.3 293 cm⁻¹和 3 442 cm⁻¹的峰归

属为 NH₂ 的伸缩振动的两个单峰,与 L-赖氨酸盐酸盐在 3 161 cm⁻¹和 3 434 cm⁻¹的 NH₂ 伸缩振动相比发生了兰移;证明了氨基上的氮原子与铜离子发生了配位.配合物低波数 500 - 649.43 cm⁻¹处出现的吸收峰归属为金属离子与配体中的氮原子、氧原子配位;配合物在 2 935 - 3 400 cm⁻¹的宽峰归属为 OH 的伸缩振动;配合物在 3 000 - 3 400 cm⁻¹有比较强的宽吸收,可能是分子中存在配位水。

2.3 紫外光谱分析

用日立 UV-3010PC 紫外可见分光光度计,室温下在乙醇溶液中测定了配合物的紫外光谱,所得数据如表 3 所示。

表 3 配合物的紫外数据

Tab.3 Main UV data for the complex

收率/%	λ_1	ϵ_1	λ_2	ϵ_2	λ_3	ϵ_3	产品颜色
36	307	1.911	280	2.001	200	6.056	深蓝色

配合物的吸收峰主要有 3 个,其中 200 nm 处的强吸收归属为苯的 E₂ 带吸收;在 280 nm 处出现苯环的 $\pi-\pi^*$ 跃迁的吸收带;307 nm 处的吸收带归属为与苯环共轭的 C=N 的 $\pi-\pi^*$ 跃迁,此处的吸收证明了配合物中 C=N 的生成。

2.4 元素分析

由 Chemdraw 绘制几种可能的结构,并给出相应的元素分析数,具体数据如表 4 所示.与实测值对比,综合考虑各元素的含量,可得到 LVS-Cu 的最可能结构,其中,产物中铜的含量是通过重量分析得到的。

推测 LVS-Cu 最可能的结构为图 1 所示,其分子式为 C₄₀H₆₈Cu₄N₈O₁₂·2H₂O

表 4 配合物的元素分析数据

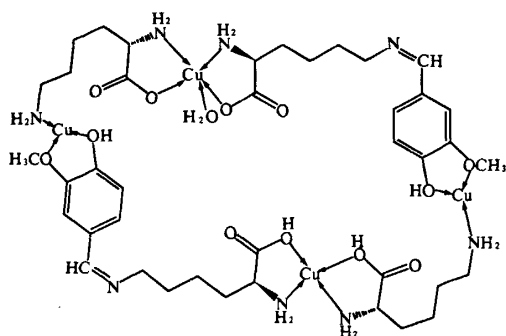
Tab.4 Elementary analysis data of the complex

编号	元素含量				%
	C(相对误差)	H(相对误差)	N(相对误差)	Cu(相对误差)	
实测值	45.20	6.03	9.79	22.08	
Structure 1	42.17(6.7)	6.02(-0.1)	9.84(-0.51)	22.31(-1.04)	
Structure 2	43.31(4.2)	6.36(-5.6)	10.01(-2.2)	22.92(-3.8)	
Structure 3	42.85(4.8)	5.93(4.8)	9.99(-2.04)	22.63(-2.49)	

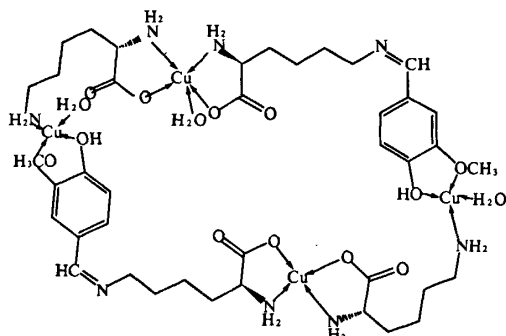
2.5 配合物的可能结构

由于香兰素的不稳定性,加入的香兰素未能完全参与反应,可能有一部分氧化为香兰酸损失掉了.赖氨酸过量,生成如结构 1 的席夫碱铜配合

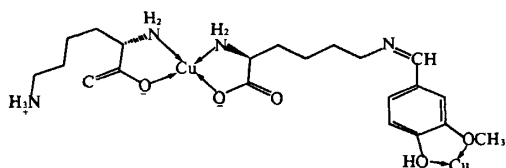
物.其中, α 位的氨基参加了与铜的配位,空间位阻较大; ϵ 位的氨基所受的空间位阻较小,配位水更可能在此处结合。



Scheme 2 structure 1



Scheme 4 structure 3



Scheme 3 structure 2

参考文献:

- [1] QING L Z, WEI Z C, YU F Z. Electrospray ionization mass spectral fragmentation study of amino acid derived oxovanadium Schiff base complexes and (oxo)-peroxovanadium Schiff base complexes [J]. International Journal of Mass Spectrometry 2007, 262: 161 - 167.
- [2] 周双生, 完茂林, 张国开, 等. 赖氨酸水杨醛 Schiff 碱及其铜系配合物的合成与抗 O^{2-} 活性[J]. 稀土, 2004, 25(1): 45 - 47.
- [3] 牛朝锋. 赖氨酸席夫碱对进入绵羊小肠养分流量及瘤胃消化代谢的影响[D]. 新疆: 新疆农业大学动物营养与饲料科学学位论文, 2007.
- [4] 田 华, 王昭松. 香草醛缩乙醇胺席夫碱的合成、表征与抑菌活性研究[J]. 中国现代应用药学杂志, 2004, 12(6): 432 - 434.
- [5] 阿米娜·买买提, 王麟生. 香草醛缩组氨酸稀土镧、钕、钐、铈配合物的合成及表征[J]. 中国稀土学报, 2002, 23: 20.
- [6] 李建平, 卢丹青. 赖氨酸与香草醛反应产物的极谱波特征及其分析应用[J]. 分析测试学报, 2001, 20(1): 52 - 54.
- [7] 张恭孝, 杨荣华. 席夫碱金属配合物的研究进展[J]. 山东化工, 2004, 33(3): 14 - 16.
- [8] 朱万仁, 秦程, 朱宇林. 含香兰素和氨基酸新型希夫碱的合成研究[J]. 玉林师范学院学报, 2003, 24(4): 67.
- [9] 李家贵, 朱万仁. 香兰素衍生物新型席夫碱及其配合物的合成研究(II)[J]. 玉林师范学院学报, 2006, 27(5): 36 - 40.
- [10] 陆晓红, 林秋月, 贺新前, 等. 稀土-香兰素缩赖氨酸席夫碱配合物的合成、表征及其与 DNA 作用的研究[J]. 中国稀土学报, 2006, 24(4): 403 - 407.
- [11] 刘宏民, 黄利华, 单丽红, 等. 磷酸基去氢表雄酮的合成和表征[J]. 郑州大学学报: 理学版, 2005, 37(02): 95 - 97.

Synthesis and Structure of Schiff Base Cu (II) Complex Derived from L-lysine and Vanilla

LI Qun, YANG Rui, ZHAO Xi - hui

(Chemical engineering and environment college of Qingdao University, Qingdao 266071, China)

Abstract: The excellent capabilities of Schiff base derived from natural amino acids and its complexes with metal ions have been widely reported. Because of the instability of the vanilla, drop by drop reaction was used in our experiment to synthesize a Schiff base Cu (II) complex derived from L-lysine and vanilla. The complex was characterized by element analysis, IR spectra, UV spectra and so on. The possible structures of the complexes have been discussed in this paper.

Key words: Aminoacid; Schiffbase; L-lysine; Vanilla; Synthesis; Characterization