

· 基础理论研究 ·

氨基酸席夫碱铬、钼配合物的合成与表征

党元林, 谢海泉, 卓立宏

(南阳师范学院 化学系, 河南 南阳 473061)

摘要: 合成了L-天冬氨酸缩水杨醛合铬(III)、L-天冬氨酸缩水杨醛合钼(V D)、L-天冬氨酸缩邻香草醛合铬(III)、L-天冬氨酸缩邻香草醛合钼(V D)、谷氨酸缩水杨醛合铬(III)、谷氨酸缩水杨醛合钼(VI)、谷氨酸缩邻香草醛合铬(III)、谷氨酸缩邻香草醛合钼(VI) 8种过渡金属席夫碱配合物, 并对配合物进行了元素分析、红外光谱、电子光谱、磁距等测试, 还测定了配合物与DNA 作用的电子吸收光谱. 这些配合物与DNA 均有较强的键合作用, 在配合物中加入一定量DNA 时, 电子光谱的最大吸收峰位置明显红移.

关键词: 氨基酸席夫碱; 过渡金属配合物; 合成; DNA

中图分类号: O 614 12 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-0972(2004)04-0422-03

氨基酸席夫碱是具有多种配位原子和生物化学活性的配体, 其过渡金属配合物具有抗炎、抗菌、抗癌等生物活性和催化作用, 对生物无机和医药具有重要意义^[1-3], 一直是人们感兴趣的研究课题. 但对L-天冬氨酸、谷氨酸席夫碱金属铬、钼配合物的研究尚未见报道. 我们合成了L-天冬氨酸缩水杨醛、L-天冬氨酸缩邻香草醛、谷氨酸缩水杨醛、谷氨酸缩邻香草醛铬、钼配合物, 并对这些配合物的组成、配位状态、磁性及DNA 作用进行了研究.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

L-天冬氨酸(上海试剂一厂), 谷氨酸(层析纯, 上海康达氨基酸厂), 水杨醛(上海试剂三厂), 邻香草醛(上海试剂一厂), $\text{Cr}(\text{OAc})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 无水乙醇, 乙酰丙酮, 无水甲醇, 钼酸铵, DNA, 所用试剂和溶剂均为分析纯. 按照文献方法合成乙酰丙酮氧化钼^[4]、L-天冬氨酸缩水杨醛^[5]、L-天冬氨酸缩邻香草醛^[6]、谷氨酸缩水杨醛^[7]、谷氨酸缩邻香草醛^[8].

P-E2400 型元素分析仪(美国); IR: P-E983 富立叶红外光谱仪(美国), KBr 压片; GBC UV/V is916 紫外分光光度计(澳大利亚 GBC 科学仪器公司); MB-1A 磁天平(南京大学应用物理研究

所).

1.2 配合物的合成^[9]

L-天冬氨酸缩水杨醛合铬(III)的合成 按摩尔比 1 : 1 称取L-天冬氨酸缩水杨醛 15 mmol, 加入无水乙醇溶解后, 滴加到溶有 15 mmol 的醋酸铬的无水乙醇溶液中, 搅拌, 再缓慢升温至 50 ℃ 左右回流反应 4 h 后, 边反应边蒸发溶液至少许, 冷却, 加入 20 mL 异丙醇, 即有暗绿色沉淀析出, 抽滤, 用无水乙醚洗涤, 真空干燥保存.

同样的方法合成配合物L-天冬氨酸缩水杨醛合钼(V D)(黄绿色)、L-天冬氨酸缩邻香草醛合铬(III)(暗绿色)、L-天冬氨酸缩邻香草醛合钼(V D)(粉红色)、谷氨酸缩水杨醛合铬(III)(暗绿色)、谷氨酸缩水杨醛合钼(VI)(黄色)、谷氨酸缩邻香草醛合铬(III)(暗绿色)、谷氨酸缩邻香草醛合钼(VI)(肉红色).

1.3 测试方法

化合物的C、H、N 用P-E2400 型元素分析仪测定, 红外光谱用P-E983 富立叶红外光谱仪测定, KBr 压片, 电子吸收光谱用GBC UV/V is916 紫外分光光度计测定, 磁距用MB-1A 磁天平测定, 室温下磁化率用Gouy 法以摩尔盐为基准物质, 测定有效磁距用公式 $\mu_m = 2.83(x_m \cdot T)^{1/2}$ 计算.

收稿日期: 2004-04-23

作者简介: 党元林(1963-), 男, 河南南阳人, 副教授, 从事配位化学研究.

1.4 配合物与DNA 作用的电子光谱

以 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸盐做缓冲溶液 ($\text{pH} = 6.86$), 依次加入配合物, 缓冲溶液, DNA 使钼的化合物浓度为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 铬的化合物浓度为 $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 加完后混合静止 8 min, 测定吸收光谱。

2 结果与讨论

2.1 配合物的组成

表 1 化合物的元素分析

Tab 1 Data of element analysis

compound	color	C%	H%	N%	Cr%
L-天冬氨酸缩水杨醛合铬	dark	40.96	3.97	4.50	16.41
$\text{CrC}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	green	(41.00)	(3.75)	(4.35)	(16.14)
L-天冬氨酸缩邻香草醛合铬	dark	41.22	3.91	3.62	14.99
$\text{CrC}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	green	(40.91)	(4.00)	(3.98)	(14.76)
L-天冬氨酸缩水杨醛合钼	yellow	34.50	2.90	3.75	-
$\text{MoO}_2\text{HC}_{11}\text{H}_8\text{O}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$	green	(34.66)	(2.91)	(3.67)	-
L-天冬氨酸缩邻香草醛合钼	pink	34.91	2.94	3.57	-
$\text{MoO}_2\text{HC}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$		(35.05)	(3.18)	(3.40)	-
谷氨酸缩水杨醛合铬	dark	42.99	4.01	4.07	15.59
$\text{CrC}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	green	(42.86)	(4.19)	(4.16)	(15.46)
谷氨酸缩邻香草醛合铬	dark	42.28	4.27	3.59	14.01
$\text{CrC}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	green	(42.62)	(4.40)	(3.82)	(14.20)
谷氨酸缩水杨醛合钼	yellow	36.59	3.42	3.69	-
$\text{MoO}_2\text{HC}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$		(36.47)	(3.31)	(3.54)	-
谷氨酸缩邻香草醛合钼	yellowish	36.90	3.21	3.37	-
$\text{MoO}_2\text{HC}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$	sh pink	(36.72)	(3.55)	(3.29)	-

由表 1 可知, 元素分析的实验值与理论值基本符合, 由此可以推断出化合物的组成化学式, 金属与配体均属于 1:1 型配合物, 配合物均无确定的熔点, 在加热过程中逐步分解。

2.2 红外光谱、电子光谱和磁矩

由红外光谱数据(见表 2)看出, 化合物中显示了特有的酚羟基、亚胺基、羧基等特征频率, 并且配合物与配体相比这些吸收峰均有较明显的改变^[5-8]。在 $3428 \sim 3463 \text{ cm}^{-1}$ 处出现了较宽的谱带, 为配合物明确的水分子的吸收峰和 -COOH 中的 OH 吸收峰。在 $1610 \sim 1627 \text{ cm}^{-1}$ 处出现了特征吸收峰为配合物的 C=N 吸收峰, 在 1200 cm^{-1} 附近出现的吸收峰为 ph-O 的吸收峰。在低波数出现了新的谱带为 M-N, M-O 的吸收峰, 证明了金属离子与配体中的氮、氧原子配位。在钼的配合物中, 在 1706 cm^{-1} 处出现了特征吸收峰为游离的羧基 -COOH 吸收峰, 在 890 cm^{-1} 附近出现了

M-O_2 的特征吸收峰。由电子光谱数据(见表 3)可知, 配合物的亚胺 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁谱带在 $240 \sim 248 \text{ nm}$, 苯环上的 $\pi-\pi^*$ 电子跃迁谱带在 $319 \sim 340 \text{ nm}$ 处, 配合物与配体相比这些吸收峰均改变了^[5-8]说明了亚胺 C=N 中的 N 原子和酚羟基氧中的氧原子都参与了配位。

表 2 配合物的主要红外光谱数据(KBr 压片) cm^{-1}

Tab 2 Data of IR spectra of complexes

compound	$\nu(\text{H}_2\text{O}, \text{OH})$	$\nu(\text{COOH})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{N}-\text{O})$	$\nu(\text{M}-\text{O})$	$\nu(\text{M}-\text{N})$	$\nu(\text{M}-\text{O})$
$\text{CrC}_{11}\text{H}_8\text{O}_3\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3428	-	1617	1597	1408	1200	-	560	470
$\text{CrC}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3430	-	1620	1601	1406	1208	-	562	475
$\text{MoO}_2\text{HC}_{11}\text{H}_8\text{O}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$	3463	1706	1625	1600	1398	1195	890	565	480
$\text{MoO}_2\text{HC}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$	3434	1707	1627	1596	1402	1213	898	556	490
$\text{CrC}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3432	-	1616	1606	1405	1198	-	561	463
$\text{CrC}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3433	-	1620	1604	1409	1197	-	569	474
$\text{MoO}_2\text{HC}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$	3449	1707	1610	1601	1404	1197	895	570	491
$\text{MoO}_2\text{HC}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$	3445	1709	1617	1600	1406	1195	894	581	492

表 3 配合物的电子吸收光谱和磁矩

Tab 3 Data of UV spectra of complexes

compound	λ/nm	$\mu(\text{B.M.})$	
$\text{CrC}_{11}\text{H}_8\text{O}_3\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	248	328	3.99
$\text{CrC}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	246	319	3.78
$\text{MoO}_2\text{HC}_{11}\text{H}_8\text{O}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$	243	323	-
$\text{MoO}_2\text{HC}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$	244	325	-
$\text{CrC}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	245	340	3.78
$\text{CrC}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	243	320	3.77
$\text{MoO}_2\text{HC}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$	240	321	-
$\text{MoO}_2\text{HC}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$	245	340	-

表 4 配合物与 DNA 作用的电子吸收光谱 nm

Tab 4 Effects of DNA form absorption spectra

$c(\text{DNA})/\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0	0.1	0.2	0.5	1
$\lambda/\text{CrC}_{11}\text{H}_8\text{O}_3\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	248	250	252	255	257
$\lambda/\text{CrC}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	243	248	251	254	258
$\lambda/\text{MoO}_2\text{HC}_{11}\text{H}_8\text{O}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$	243	245	248	253	255
$\lambda/\text{MoO}_2\text{HC}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$	244	247	250	254	256
$\lambda/\text{CrC}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	243	247	251	254	257
$\lambda/\text{CrC}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	244	248	250	253	257
$\lambda/\text{MoO}_2\text{HC}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$	240	246	250	254	258
$\lambda/\text{MoO}_2\text{HC}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$	245	249	252	256	258

上述表征结果表明, 在 L-天冬氨酸、谷氨酸席夫碱铬 4 种化合物中, 配体的酚羟基氧、亚胺基氮和 2 个羧基都已配位, 而在 4 种钼的化合物中, 配体的酚羟基氧、亚胺基氮和 1 个羧基配位, 其中 1 个碳链较长的羧酸 -COOH 未参加配位。

由 4 种铬配合物的磁距数据(见表 3), 根据计算公式 $\mu_m = [n(n+2)]^{1/2}$ 可计算 4 种铬配合物的成单电子数分别是 3 12, 2 91, 2 91, 2 90. 说明是三价铬离子配位, 并且有 3 个单电子. 4 种钼配合物的磁距未测出.

2.3 配合物与 DNA 的作用

对化合物与 DNA 相互作用体系的研究, 可以揭示化合物的结构与生物活性的关系, 许多配合物抗癌能力与它们结合 DNA 时的插入作用紧密相关. 我们研究了氨基酸席夫碱铬、钼配合物与

DNA 作用的电子光谱, DNA 溶液的电子吸收光谱为 260 nm, 化合物与 DNA 作用的电子吸收光谱数据(见表 4), 可以看出, 这些配合物溶液中分别加入 DNA 溶液后, 电子吸收光谱的吸收峰位置均发生不同程度的红移^[10], 随着 DNA 的量增加, 这种移动较明显, 可以认为配合物与 DNA 发生了插入作用. 因为插入配体与 DNA 碱基对可发生 π 电子堆积, 作用配体的 π^* 空轨道与碱基的 π 轨道发生偶合, 使能量降低, 导致 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁能量减小, 从而产生红移现象.

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
- [2] 刘数祥, 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
- [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] NEW TON W. *Synthesis of Mo(VI) and Mo(V) complexes using oxo abstraction by phosphine*[J]. Inorg Chem, 1976, 15: 2612-2615
- [5] 史卫良, 陈德余, 吴清洲. 水杨醛缩 L-天冬氨酸过渡金属配合物的合成及表征[J]. 无机化学学报, 1999, 15(6): 761-765
- [6] 陈德余, 史卫良. 邻香草醛缩天冬氨酸铜、锌配合物的合成研究[J]. 应用化学, 1999, 16(2): 75-77
- [7] 田大民, 刘向云. 过渡金属谷氨酸希夫碱配合物的合成及表征[J]. 河南城建高等专科学校学报, 2002, 11(2): 42-44
- [8] 江银枝, 陈德余. 邻香草醛谷氨酸铜、锌配合物的合成[J]. 化学应用与研究, 1999, 11(4): 402-404
- [9] 宋会花, 王修建, 梁 宏. N-氧化吡啶-2-甲醛缩邻苯二胺钼的合成与表征[J]. 广西师范大学学报(自然科学版), 1997, 15(2): 56-60
- [10] 李 红, 乐学义, 吴建中, 等. 铜邻菲咯啉蛋氨酸配合物与 DNA 相互作用研究[J]. 化学学报, 2003, 61(2): 245-250

Synthesis and characterization of Cr(III) and Mo(VI) complexes with a Schiff base ligand derived from salicylidene, vanillylidene, aspartic acid, glutamic acid

DANG Yuan-lin, XIE Hai-quan, ZHUO Li-hong

(Department of Chemistry, Nanyang Teachers College, Nanyang 473061, China)

Abstract: Eight Schiff Base Complexes, $\text{CrC}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrC}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MoO}_2\text{HC}_{11}\text{H}_8\text{O}_5\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MoO}_2\text{HC}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CrC}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrC}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MoO}_2\text{HC}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MoO}_2\text{HC}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$, were synthesized and characterized by electronic spectra, IR spectra and studied on the electronic spectroscopy of the complexes with DNA. When a certain amount of DNA mixed with the complexes, the wave length of electronic spectroscopy will move to red wave.

Key words: amino acid Schiff base; transition metal complex; synthesis; DNA

责任编辑: 张建安