



两个自组装型水杨醛氨基乙酸席夫碱配合物的合成及活性

韩晶, 白凤英, 赵海燕, 邢永恒*, 曾小庆, 葛茂发

辽宁师范大学化学化工学院, 大连 116029;

中国科学院化学研究所, 北京 100080

* 联系人, E-mail: xingyongheng@lnnu.edu.cn

2008-05-27 收稿, 2008-08-28 接受

国家自然科学基金(批准号: 20771051, 20633050)和辽宁省教育基金(批准号: 05L212)资助项目

摘要 在室温下的乙醇体系中, 设计合成了两种新型的含有水杨醛氨基乙酸席夫碱的配合物($C_9H_7NO_3$)Cu($C_{14}H_{12}N_2$) $\cdot H_2O$ (1)和($C_9H_7NO_3$)Ni($C_3H_4N_2$) $_3 \cdot H_2O$ (2). 这两个配合物分别通过元素分析、红外光谱和紫外光谱进行了表征, 并用 X 射线衍射方法测定了它们的晶体结构. 对于配合物 1, 中心金属铜处于四方锥构型环境, 分子间经由氢键 O4—H2W...O3, O4—H2W...O3^{#1}(#1: $-x+1, y, -z+3/2$)和弱的相互作用(π - π 堆积)而连接成链结构; 对于配合物 2, 中心金属镍处于八面体构型环境, 通过两种分子内氢键: O—H...O 和 N—H...O, 分子间氢键 O8—HO14...O5^{#1}, O8—HO7...O3^{#2}和 N3—H3A...O3^{#3}(#1: $x-1, y, z$; #2: $x-1, y, z-1$; #3: $-x-2, -y+1, -z+2$)形成氢键簇(每 4 个分子经由氢键连接成为一组).

关键词

氨基乙酸席夫碱
配合物
晶体结构
超氧化物歧化酶

研究表明, 很多氨基酸席夫碱配合物已被证实具有很好的生物活性, 不同的席夫碱配体以及不同的金属都会显示出不同特性^[1]. 许多重要的酶活性中心部位结构都是以咪唑基为配基的, 如超氧化物歧化酶. 根据天然 SOD 的活性部位设计的含氮、氧原子配体与过渡金属离子配位, 形成的超氧化物歧化酶模型化合物已被证明具有对超氧阴离子自由基($O_2^{\cdot-}$)的歧化能力^[2]. 但不同的席夫碱配体, 不同的金属以及它们共同形成的不同配合物都会显示出不同特性, 这要取决于它们的配位环境与天然酶的相似程度, 因此研究此类配合物的构型, 并对相应的配体进行有效的选择就显得格外有意义. 由此, 多种自组装型席夫碱金属配合物已经开始引起人们广泛的关注, 研究人员试图用各种不同的方法合成大量的新型席夫碱金属配合物^[3,4], 其中含氮配体中, 如吡唑和邻菲罗啉及其衍生物或类似物等, 具有多个配位点, 是应用最为广泛的有机配体之一. 吡唑、邻菲罗啉等常用的具有对称结构的双齿配体是含氮的芳

香体系, 容易形成 π - π 堆积作用, 可以组装出许多具有新颖结构和特殊功能的超分子配合物. 通过配位键和氢键或芳香体系的 π - π 堆积作用^[5-10], 可以将简单小分子配体和金属离子构筑成多功能高级有序结构分子聚集体, 从而进一步拓展其在生物活性模拟^[11,12]、医药、电子、光学、电化学、催化等诸多领域中广阔的应用前景^[13-17]. 本文主要探讨分别用两种杂环配体与过渡金属离子(Cu, Ni)形成新的组合, 通过自组装的方式得到具有一定潜在功能性和新型结构的氨基酸席夫碱过渡金属配位超分子化合物.

1 实验

() 试剂与仪器. 所用试剂均为分析纯, 元素分析采用 PE 240C 型元素分析仪测定, 红外光谱用 JASCO FT/IR-480 型傅里叶变换红外光谱仪(KBr 压片, $200\sim 4000\text{ cm}^{-1}$)测定, UV-vis 光谱用 JASCO V-570 紫外光谱仪($200\sim 1100\text{ nm}$)测定; 晶体结构用 Bruker AXS SMART APEX CCD 型 X 射线单晶衍射仪测定. 配体水杨醛氨基乙酸钾(KHL)按文献方法制

备^[18].

() 配合物的合成. $(\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_3)\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**)的合成: 将 KHL (L: salicylideneglyciny), 9, 10-二甲基邻菲啰啉 $((\text{CH}_3)_2\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O})$ 和 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 按摩尔比 1:1:1 溶于 10 mL 乙醇中, 搅拌 3~4 h, 过滤, 得深绿色溶液和绿色沉淀, 将滤液放置 3 d 左右, 得到墨绿色晶体 0.33 g, 产率: 72.50% (以 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 为基准). 配合物的分子式为 $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4\text{Cu}$, 元素分析值(计算值)(%): C, 59.16(59.12); H, 3.53(3.56); N, 8.99(8.96). $(\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_3)_2\text{Ni}_2(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**)的合成: 与配合物 **1** 的合成方法类似, 将 KHL (0.25 mmol, 0.06 g), 吡唑 $(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)$ (0.75 mmol, 0.053 g)和 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.25 mmol, 0.06 g) 溶于 20 mL 乙醇中并搅拌 3~4 h 后, 得到黄绿色溶液, 放置数天, 得黄绿色晶体, 形状不好. 将该晶体用二氯甲烷和乙醇的混合溶液溶解, 滤出不溶物, 得到的溶液为金黄色, 放置数天得到晶形良好的黄绿色晶体 0.09 g, 产率: 78.68% (以 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为基准). 配合物的分子式为 $\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{N}_{14}\text{O}_8\text{Ni}_2$, 元素分析值(计算值)(%): C, 47.19(47.15); H, 4.62(4.65); N, 21.40(21.41).

() 配合物的晶体结构分析. 对于配合物 **1** 和 **2**, 在 Bruker AXS SMART APEX CCD 型 X 射线单晶衍射仪上, 室温条件下用 Mo K α 射线进行衍射数据收集. 晶体学数据见表 1. CCDC: 665292 (**1**), CCDC: 665291 (**2**).

() 量化分析方法. 运用 Gaussian 03W 量子化学程序包, 采用 mp2 方法, 使用 6-31G*基组计算得到了各分子的分子轨道特征和能量, 同时采用自然轨道分析方法计算得到了分子的原子电荷和原子间的 NBO 键级以及 Wiberg 键级.

2 结果与讨论

2.1 光谱

由配合物 **1** 和 **2** 的红外光谱可知, $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 振动峰分别出现在 1645 和 1644 cm^{-1} 处; 振动峰 1599, 1368 和 1599, 1388 cm^{-1} 分别归属为 **1** 和 **2** 配体中羰基官能团 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 和 $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ 的振动; 对于 **1** 和 **2**, 酚基氧与金属配位的 M—O_{羟基} 振动峰和 M—O_{羧基} 振动峰分别出现在 430 和 465 cm^{-1} , 400 和 465 cm^{-1} 处; 529 和 523 cm^{-1} 分别归属为 **1** 和 **2** 的 M—N 的伸缩振动峰^[18].

对于紫外光谱, 配合物 **1** 和配合物 **2** 均以固体样品形式进行测试, 分别在 270 和 268 nm 处有一个强

表 1 配合物 **1** 和 **2** 的晶体学数据

配合物	1	2
分子式	$\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4\text{Cu}$	$\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{N}_{14}\text{O}_8\text{Ni}_2$
分子量/ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	466.97	916.26
晶系	单斜晶系	单斜晶系
空间群	C2/c	P2 ₁ /c
$a/\text{\AA}$	29.017(13)	8.720(17)
$b/\text{\AA}$	11.994(5)	24.077(5)
$c/\text{\AA}$	11.921(5)	19.501(4)
$\alpha/(\circ)$	90	90
$\beta/(\circ)$	92.536(7)	93.21(3)
$\gamma/(\circ)$	90	90
$V/\text{\AA}^3$	4145 (3)	4087.9(14)
Z	8	4
D_{calc}	1.497	1.489
晶体大小/mm	0.11×0.17×0.14	0.18×0.12×0.11
$F(000)$	1928	1904
$\mu(\text{Mo-K}\alpha)/\text{cm}^{-1}$	10.90	9.9
$\theta/(\circ)$	1.84 ~ 25.00	3.03~25.00
收集的总衍射点数	10156	31695
独立衍射点数($I > 2\sigma(I)$)	2424	5374
参数	288	557
$\Delta(\rho)/\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	0.770 ~ -0.519	0.507 ~ -0.463
S 值	0.938	1.072
R^{a}	0.0578(0.0936) ^{b)}	0.0544(0.0779) ^{b)}
wR_2^{a}	0.1400(0.1567) ^{b)}	0.1316(0.1419) ^{b)}

a) $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$, $wR_2 = [\sum (w(F_o^2 - F_c^2)^2) / \sum (w(F_o^2)^2)]^{1/2}$; $[F_o > 4\sigma(F_o)]$. b) 基于全部衍射数据

吸收峰, 这是由于来自配体邻菲啰啉(吡唑)和席夫碱中的类芳香发色团或苯基的 $\pi-\pi^*$ 跃迁引起的; 而分别位于 342 和 336 nm 处的峰则是由于席夫碱配体的酚羟基氧到金属的荷迁移引起的^[18].

2.2 配合物的结构描述

配合物 **1** 的分子结构如图 1 所示, 主要键长、键角列于表 2. 对于 Cu 中心原子来说, 存在一个由 3 个 N 原子、两个 O 原子和一个 Cu 原子组成的平面. 在该平面中, Cu 与 O1, O2, N1(均来自配体 KHL), N2 和 N3(来自 9,10-二甲基邻菲啰啉)构成五配位模式. 配合物 **1** 的结构可通过阿狄森扭曲指数 $\tau = |\beta - \alpha|/60^\circ$ 来进行评价^[19]. 其中, α 和 β 分别代表中心原子周围两个最大的角, 在五配位体系中, τ 值范围在 0.0~1.0 之间. 若 τ 值接近于 1.0, 则其中心原子的配位环境为三角双锥; 若接近于 0.0, 则为四方锥. 通过计算, 配合物 **1** 中 Cu 原子的 τ 值是 0.36, 这表明其配位环境为扭曲的四方锥. 中心原子 Cu 偏离 O1—N1—O2—N3

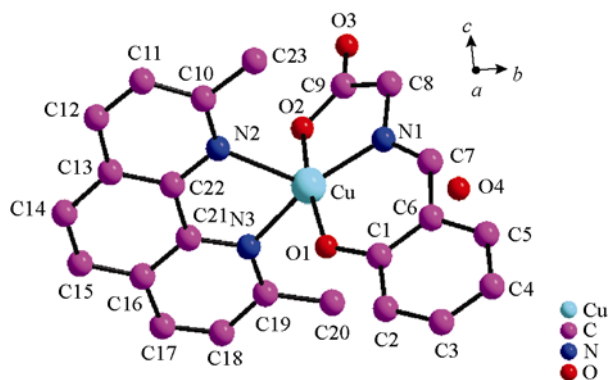


图 1 配合物 1 的分子结构

为了清晰起见, 将氢原子略去

表 2 配合物 1 的部分键长和键角

键长/Å		键角/(°)	
Cu—O(1)	1.930(3)	N(1)—Cu—O(2)	83.11(15)
Cu—N(1)	1.933(4)	N(1)—Cu—N(2)	120.56(15)
Cu—O(2)	1.980(3)	O(2)—Cu—N(2)	90.19(13)
Cu—N(3)	2.027(3)	N(3)—Cu—N(2)	78.29(13)
Cu—N(2)	2.272(4)	O(2)—Cu—N(3)	90.36(14)
键角/(°)		O(1)—Cu—N(2)	98.76(14)
O(1)—Cu—N(1)	92.65(15)	O(1)—Cu—N(3)	91.01(14)
O(1)—Cu—O(2)	171.04(14)	N(1)—Cu—N(3)	159.89(15)

配位平面 0.0660(8) nm, 其中 Cu—N1 (KHL) 键长为 0.1933(4) nm, Cu—N2 和 Cu—N3 的键长分别为 0.2272(4)和 0.2027(3) nm, 表明 Cu—N1_{Schiff} 键长小于 Cu—N_{9,10-二甲基邻菲啰啉} 键长, 可以看出水杨醛氨基乙酸席夫碱的配位能力比 9,10-二甲基邻菲啰啉强; 另外, 9,10-二甲基邻菲啰啉中两个氮的配位能力也相差较大, 这可能是由于 N2 处于四方锥的锥顶之故. 中心原子铜与配位原子形成的键角: N2—Cu—O1, N2—Cu—O2, N2—Cu—N1 和 N2—Cu—N3 分别为 98.76(14)°, 90.19(13)°, 120.56(15)°和 78.29(13)°. 配合物 1 与我们已报道的同类配合物(C₉H₇NO₃)Cu-

(C₁₂H₈N₂) (3)^[20]和(C₉H₇NO₃)Zn(C₁₂H₈N₂)(H₂O)(4)^[20]相比较, M—N_(Schiff), M—O_(酚基), M—O_(羧基)的键长顺序依次为配合物 4 > 1 > 3, 这表明 Cu 与 Schiff 之间的相互作用要强于 Zn 与 Schiff 的作用, 而 Cu 与不带取代基的邻菲啰啉的配位能力要比与带两个取代甲基的邻菲啰啉的配位能力强. 从晶胞堆积图 2 可看出, 分子之间通过两个 Schiff 上未配位的羧基氧原子和结晶水之间形成的氢键 O4—H₂W...O3 和 O4—H₂W...O3^{#1}(#1: -x+1, y, -z+3/2)和相邻两个分子之间的两个邻菲啰啉之间的 π - π 堆积(3.6740 Å)作用而连接成链状结构.

配合物 2 的一个不对称单元中包含两个相同的分子并且对应的键长和键角非常相近, 这里我们以其中一个分子为例, 其结构如图 3 所示, 主要键长、键角列于表 3. Ni 与两个氧原子和 4 个氮原子构成六配位模式, 形成一个扭曲的八面体结构. N1, N2, N4, 和 N6 偏离 N1—N2—N4—N6 配位平面的平均距离为 0.0000(2) nm, 说明 Ni 位于 N1—N2—N4—N6 配位平面内. Ni—N1_(Schiff), Ni—N2, Ni—N4, Ni—N6_(吡啶)键长分别为 0.2005(3), 0.2139(3), 0.2070(3), 0.2137(4) nm, 表明 Ni—N1_{Schiff} 键长小于 Ni—N_{吡啶} 键长; Ni 与其周围配位原子形成的键角: $\angle$ N1—Ni—N2, $\angle$ N2—Ni—N4, $\angle$ N4—Ni—N6 和 $\angle$ N1—Ni—N6 分别为 92.85(13)°, 89.60(13)°, 86.34(14)°和 91.23(13)°. 配合物 2 的 M—N(Schiff), M—O_(酚基), M—O_(羧基)键长与我们已报道的同类配合物(C₉H₇NO₃)Ni(C₃H₄N₂)₂(C₄H₅N₂O)·CH₃OH·0.5H₂O^[20]相比较小, 这说明配合物 2 中 Ni 与 Schiff 的相互作用要强于已报道的配合物. 如图 4 所示, 配合物 2 中存在两种氢键: O—H...O 和 N—H...O. 分子内氢键 O7—HO11...O2 和 N7—H7A...O7 的键长分别为 0.2820 和 0.2869 nm, 键角分别为 164.48 和 172.14°, 分子间氢键 O8—HO14...O5^{#1}, O8—HO7...O3^{#2}和 N3—H3A...O3^{#3}的键长分别为 0.2974, 0.2751,

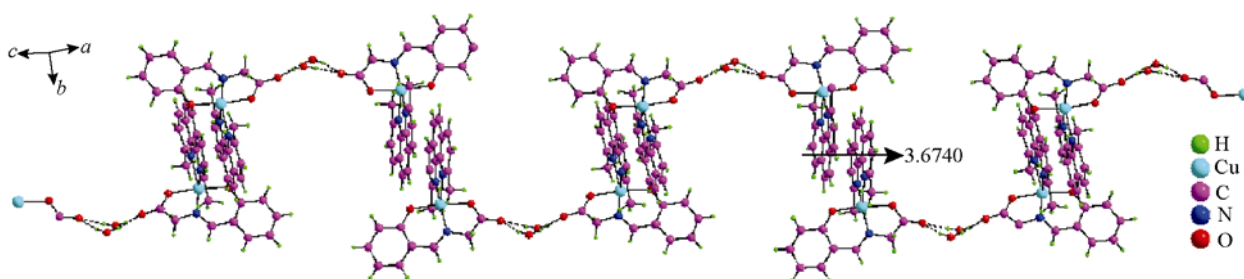


图 2 配合物 1 的氢键图

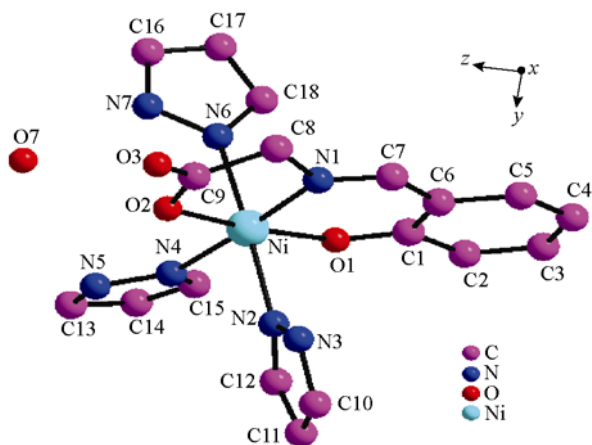


图 3 配合物 2 的分子结构
为了清晰起见, 将氢原子略去

表 3 配合物 2 的部分键长和键角

键长/Å		键角/(°)	
Ni(1)—O(1)	2.005(3)	N(4)—Ni(1)—O(2)	97.52(13)
Ni(1)—N(1)	2.005(3)	O(1)—Ni(1)—N(6)	89.32(14)
Ni(1)—N(4)	2.070(3)	N(1)—Ni(1)—N(6)	91.23(13)
Ni(1)—O(2)	2.092(3)	N(4)—Ni(1)—N(6)	86.34(14)
Ni(1)—N(6)	2.137(4)	O(2)—Ni(1)—N(6)	90.45(13)
Ni(1)—N(2)	2.139(3)	O(1)—Ni(1)—N(2)	89.95(13)
键角/(°)		N(1)—Ni(1)—N(2)	92.85(13)
O(1)—Ni(1)—N(1)	91.55(13)	N(4)—Ni(1)—N(2)	89.60(13)
O(1)—Ni(1)—N(4)	90.21(13)	N(5)—N(4)—Ni(1)	128.1(3)
N(7)—N(6)—Ni(1)	91.65(14)	O(1)—Ni(1)—O(2)	172.24(11)
N(3)—N(2)—Ni(1)	110.2(5)	N(1)—Ni(1)—N(4)	176.99(14)
N(1)—Ni(1)—O(2)	80.70(13)	O(2)—Ni(1)—N(2)	90.81(13)
N(6)—Ni(1)—N(2)	175.87(13)		

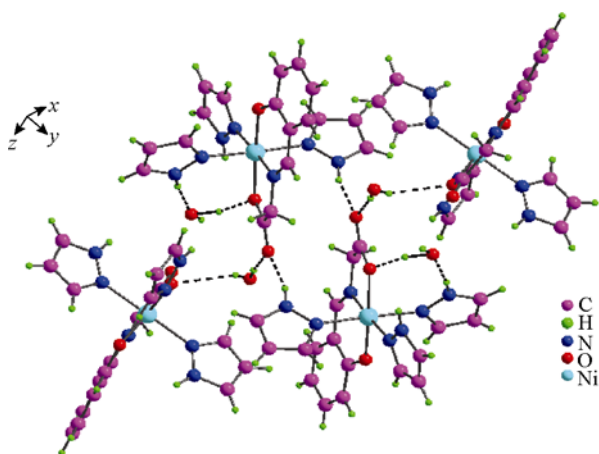


图 4 配合物 2 的氢键图

0.2769 nm, 键角分别为 144.23, 160.73, 162.30 (#1: $x-1, y, z$; #2: $x-1, y, z-1$; #3: $-x-2, -y+1, -z+2$).

2.3 配合物 1-2 的量子化学计算

根据分子轨道理论, 前线轨道和相近分子轨道对于配合物的稳定性起着重要作用. 前线轨道之间的能量差距越大, 配合物的结构越稳定. 对于配合物 1 来说, 共有 49 个原子. 最高占据分子轨道(HOMO)为 -0.26998 a.u., 而最低的空轨道(LUMO)为 0.06009 a.u., 它们之间的能隙($\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$)为 0.33007 a.u. (表 4). 配合物 1 的 NBO 键序和净电荷及其电子布居列于表 5 和 6. 计算得到中心金属 Cu 的电子组态为 $4s^{0.23}3d^{9.02}4p^{0.02}$. 铜在配合物中为正 2 价, 铜原子从氨基酸席夫碱配体和取代邻菲罗啉中的氮原子又得到部分反馈电子, 故计算得到的铜原子净电荷为 1.72492. 配位的 O, N 原子(N1, N2, N3; O1, O2)的净电荷分别为 $-0.75841, -0.60726, -0.64490, -0.98572$ 和 -0.99807 , 由此可知, 配位氧的净电荷比配位氮的净电荷多. 从键序数据可以看出, 金属周围的价键类型都属于共价键范畴, 且两个 Cu—O 键序接近, 而 Cu—N 键序则有所不同, Cu—N_{Schiff} 键序明显要比其他的 Cu—N 键序大, 符合键长越短, 键序越大, 键越强的结论. 同时, 这个结果与晶体结构测定的键长结果是一致的.

对于配合物 2 来说, 共有 48 个原子. 最高占据分子轨道(HOMO)为 -0.25967 a.u., 而最低的空轨道

表 4 配合物 1 的前线分子轨道能量(a.u.)

前沿分子轨道	HOMO-3	HOMO-2	HOMO-1	HOMO	LUMO
轨道能量	-0.31425	-0.31418	-0.27338	-0.26998	0.06009

表 5 配合物 1 的键序

配合物键长	Cu—N1	Cu—N2	Cu—N3	Cu—O1	Cu—O2
配合物键序(Wiberg)	0.1209	0.0458	0.0817	0.1136	0.1040
配合物键序(NBO)	0.1417	0.0721	0.1033	0.1527	0.1419

表 6 配合物 1 部分原子的净电荷及其电子布居

原子	净电荷	电子构象
Cu	1.72492	[core]4s(0.23)3d(9.02)4p(0.02)
N1	-0.75841	[core]2s(1.36)2p(4.37)3p(0.02)3d(0.01)
N2	-0.60726	[core]2s(1.34)2p(4.25)3p(0.01)3d(0.01)
N3	-0.64490	[core]2s(1.33)2p(4.29)3p(0.02)3d(0.01)
O1	-0.98572	[core]2s(1.70)2p(5.28)3p(0.01)3d(0.01)
O2	-0.99807	[core]2s(1.72)2p(5.26)3p(0.01)3d(0.02)
O3	-0.79411	[core]2s(1.71)2p(5.07)3d(0.02)

表 7 配合物 2 的前线分子轨道能量(a.u.)

前沿分子轨道	HOMO-3	HOMO-2	HOMO-1	HOMO	LUMO
轨道能量	-0.34771	-0.34723	-0.31459	-0.25967	0.10873

表 8 配合物 2 的键序

配合物键长	Ni1—O1	Ni1—N1	Ni1—O2	Ni1—N4	Ni1—N2	Ni1—N6
配合物键序(Wiberg)	0.1228	0.1534	0.1141	0.1110	0.0595	0.0622
配合物键序(NBO)	0.1248	0.1207	0.1182	0.0919	0.0622	0.0646

表 9 配合物 2 部分原子的净电荷及其电子布居

原子	净电荷	电子构象
Ni1	1.69156	[core]4S(0.20)3d(8.09)4p(0.02)
N1	-0.71346	[core]2S(1.36)2p(4.32)3p(0.02)3d(0.01)
N2	-0.42168	[core]2S(1.41)2p(3.98)3p(0.02)3d(0.02)
N3	-0.29825	[core]2S(1.17)2p(4.11)3p(0.01)3d(0.01)
N4	-0.45045	[core]2S(1.38)2p(4.03)3p(0.02)3d(0.01)
N5	-0.29256	[core]2S(1.18)2p(4.10)3p(0.01)3d(0.01)
N6	-0.41571	[core]2S(1.41)2p(3.98)3p(0.02)3d(0.02)
N7	-0.29773	[core]2S(1.17)2p(4.11)3p(0.01)3d(0.01)
O1	-0.97046	[core]2S(1.69)2p(5.27)3p(0.01)3d(0.01)
O2	-0.98425	[core]2S(1.71)2p(5.26)3d(0.01)
O3	-0.81564	[core]2S(1.71)2p(5.08)3d(0.02)

(LUMO)为 0.10873 a.u., 它们之间的能隙为($\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$) 0.3684 a.u. (表 7).

配合物 2 的 NBO 键序和净电荷及其电子布居列于表 8 和 9. 计算得到中心金属 Ni1 的电子组态为 $4s^{0.20}3d^{8.09}4p^{0.02}$. 镍在配合物中为正 2 价, 镍原子从氨基酸席夫碱配体和吡唑中的氮原子又得到部分反馈电子, 故计算得到的镍原子净电荷为 1.69156. 配位的与未配位的 N 原子(N1—N7)的净电荷范围为 -0.29256 ~ -0.71346, 参与配位的及未参与配位的 O 原子(O1—O3)的净电荷范围为 -0.81564 ~ -0.98425, 由此可知, 配位氧的净电荷比配位氮的净电荷多. 从键序表格的数据可以看出, 金属周围的价键类型都属于共价键范畴, 且两个 Ni1—O 键序接近, 而 Ni1—N 键序则有不同, Ni1—N_{Schiff} 键序明显要比其他的 Ni1—N 的键序大. 这个结果与晶体结构测定的键长结果也是一致的.

2.4 配合物 1 和 2 的 SOD 活性分析^[21]

我们采用了邻苯三酚自氧化法对两个配合物进

行了 SOD 活性测试. 对于这两个配合物我们都没有得到很好的 IC₅₀ 值(两个配合物在抑制率 50%处均未找到相应的浓度值). 由活性测试结果分析可知, 辅助配体不同, 金属不同, 配合物的活性也有差异. 通常希望引入桥连剂式的辅助配体可以增加配合物的水溶性, 但选择螯合能力强的桥连剂则起不到改善溶解度的作用, 且其活性很低, 如配合物 1 中引入的 9, 10-二甲基邻菲啰啉. 而对于配合物 2, 虽然我们选择了接近天然酶活性中心微环境的吡唑基为辅助配体, 但在现有测试条件下, 得到的结果并不理想, 由此看来, 活性的优劣不仅取决于活性中心金属配位结构与天然 SOD 活性部位微环境的相似程度, 还与中心金属, 空间位阻等因素有关.

3 小结

本文报道了两个氨基酸席夫碱配合物的晶体结构, 并做了相关的表征. 除了氨基酸席夫碱这个主要配体之外, 辅助配体的选择会对中心金属的配位模式有很大影响, 通过选择不同的辅助配体可以对中心原子的几何构型进行适当的修饰, 使得它向更有利于模拟生物酶活性的方向转变; 同时, 选择不同的辅助配体也对配合物中氢键的形成起着一定的作用, 而这些作用对此类氨基酸席夫碱配合物模拟 SOD 活性产生重要的影响^[22]. 本论文仅对水杨醛类氨基酸 Schiff 碱铜、镍配合物的活性测试作了初步的研究, 以此来初步摸索含有此配体的配合物对 SOD 活性模拟程度的好坏, 通过研究金属自身的选择性、修饰配位结构、减小空间位阻、摸索最佳测试条件等手段, 期望找出适合此类氨基酸席夫碱过渡金属配合物的最佳模拟条件.

参考文献

- 1 Michael R, Wagner F, Walker A, et al. Spectroscopic of 1:1 copper (II) complexes with Schiff base ligands derived from salicylaldhrde and L-histidine and its analogues. Inorg Chem, 1983, 22: 3021—3028[doi]

- 2 熊云, 李东风, 郑雪峰, 等. 几种 SOD 模型化合物的合成、性质及活性. 华中师范大学学报(自然科学版), 1997, 31(2): 179—181
- 3 Koh L L, Ranford J O, Robinson W T, et al. Model for the reduced Schiff base intermediate between amino acids and pyridoxal: Copper (II) complexes of *N*-(2-Hydroxybenzyl)amino acids with nonpolar side chains and the crystal structures of [Cu(*N*-(2-hydroxybenzyl)-*D,L*-alanine)(phen)] · H₂O and Cu(*N*-(2-hydroxybenzyl)-*D,L*-alanine)(imidazole)]. Inorg Chem, 1996, 35(22): 6466—6472[doi]
- 4 Das S, Pal S. Copper (II) complexes with tridentate *N*-(benzoyl)-*N'*-(salicylidine)-hydrazine and monodentate N-heterocycles: Investigations of intermolecular interactions in the solid state. J Mol Structure, 2005, 753(1-3): 68—79[doi]
- 5 Mukhopadhyay A, Padmaja G, Pal S. Square-planar nickel (II) complexes with a tridentate Schiff base and monodentate heterocycles: Self-assembly to dimeric and one-dimensional array via hydrogen bonding. Inorg Chem Commun, 2003, 6(4): 381—386[doi]
- 6 Deshmukh M M, Bartolotti L J, Gadre S R. Intramolecular hydrogen bonding and cooperative interactions in carbohydrates via the molecular tailoring approach. J Phys Chem A, 2008, 112 (2): 312—321
- 7 Baxter P N W, Lehn J-M, Kneisel B O, et al. Multicomponent self-assembly: Preferential generation of a rectangular [2×3]G grid by mixed-ligand recognition. Angew Chem Int Ed Engl, 1997, 36(18): 1978—1981[doi]
- 8 Braga D, Grepioni F, Desiraju G R. The molecular mechanism of autoxidation for myoglobin and hemoglobin: A venerable puzzle. Chem Rev, 1998, 98(4): 1357—1374
- 9 Sangeetha N R, Pal N, Anson C E, et al. A one-dimensional assembly of copper (II) polyhedra via dual use of hydrogen-bonding and π - π interaction. Inorg Chem Commun, 2000, 3(8): 415—419[doi]
- 10 Zhang J P, Kitagawa S. Supramolecular isomerism, framework flexibility, unsaturated metal center, and porous property of Ag(I)/Cu(I) 3,3',5,5'-tetramethyl-4,4'-bipyrazolate. J Am Chem Soc, 2008, 130(3): 907—917[doi]
- 11 Gadad A K, Noolvi M N, Karpoomath R V. Synthesis and anti-tubercular activity of a series of 2-sulfonamido/trifluoromethyl-6-substituted imidazo[2,1-b]-1,3,4-thiadiazole derivatives. Bioorg Med Chem, 2004, 12(21): 5651—5659[doi]
- 12 Shin K J, Koo K D, Yoo K H, et al. Synthesis and biological properties of new 1 β -methylcarbapenems containing heteroaromatic thioether moiety. Bioorg Med Chem Lett, 2001, 11(17): 2397—2399[doi]
- 13 Abrahams B F, Batten S R, Hamit H, et al. A well-sian “three-dimensional” racemate: Eight interpenetrating, enantiomorphic (10,3)-a nets, four right- and four left-handed. J Chem Soc Chem Commun, 1996, 11: 1313—1314
- 14 Piguet C, Bernardinelli G, Hopfgartner G. Helicates as versatile supramolecular complexes. Chem Rev, 1997, 97(6): 2005—2062[doi]
- 15 Aspinall H C, Bickley J F, Dwyer J L M, et al. Lithium binaphtholates: chiral chains and clusters. Angew Chem Int Ed, 2000, 39(16): 2858—2861[doi]
- 16 Rowan A E, Nolte R J M. Molecular programming of helicity. Angew Chem Int Ed, 1998, 110: 65—71[doi]
- 17 Lawrence D S, Jiang T, Levett M. Self-assembling supramolecular complexes. Chem Rev, 1995, 95(6): 2229—2260[doi]
- 18 Panchal P K, Patel M N. Synthesis, structural characterization, and antibacterial studies of some mixed-ligand first row d-transition metal complexes. Synth React Inorg Met-Org Chem, 2004, 34(7): 1277—1289
- 19 Addison A W, Rao T N, Reedijk J, et al. Synthesis, structure, and spectroscopic properties of copper (II) compounds containing nitrogen-sulphur donor ligands; the crystal and molecular structure of aqua[1,7-bis(*N*-methylbenzimidazol-2'-yl)-2,6-dithiaheptane]copper(II) perchlorate. J Chem Soc, Dalton Trans, 1984, 7: 1349—1356
- 20 Xing Y H, Han J, Zhou G H, et al. Syntheses and structures of mononuclear and binuclear transition metal complexes (Cu, Zn, Ni) with salicylidene-glycine and imidazole. J Coord Chem, 2008, 61(5): 715—730[doi]
- 21 Marklund S, Marklund G. Involvement of the superoxide anion radical in the autoxidation of pyrogallol and a convenient assay for superoxide dismutase. Eur J Biochem, 1974, 47(3): 469—474[doi]
- 22 Bhirud G R, Srivastava T S. Synthesis, characterization and superoxide dismutase activity of some ternary copper(II) dipeptide-2,2'-bipyridine, 1,10-phenanthroline and 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline complexes. Inorg Chim Acta, 1991, 179(1-2): 125—131[doi]