

双核铜Schiff碱新配合物的合成 及其催化和生物活性*

魏丹毅^{①②} 李 宁^① 鲁 桂^① 姚克敏^{①**}

(① 浙江大学化学系, 杭州 310027; ② 宁波大学无机化学研究所, 宁波 315211)

摘要 合成了新型四甘醇醛缩苯丙氨酸Schiff碱与铜的双核配合物. 以元素分析、红外光谱、磁化率、热分析、¹H NMR及EPR谱等方法确定配合物组成为[Cu₂L(NO₃)]NO₃. 此配合物可单独催化聚合甲基丙烯酸甲酯(MMA), 并考察了催化剂的浓度、溶剂以及聚合温度和时间对聚合反应的影响. 结果表明, 在聚合条件为: MMA/催化剂= 500(摩尔比), [催化剂] = $7.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 1,4-二氧六环为溶剂, 80℃, 6 h, 具有良好的催化性能, 可以获得转化率为 80%, 粘均分子量为 72 万, 间同立构含量为 60.5% 的聚甲基丙烯酸甲酯. 此外, 研究表明该配合物具有十分显著的清除 O₂^{•-} 的作用.

关键词 新型 Schiff 碱铜配合物 催化活性 O₂^{•-} 的清除作用

直链醚-氨基酸Schiff碱具有多个氧和氮原子, 是一类重要的新型生物配体. 它还具有抗菌、消炎、抗癌等生物活性以及良好的催化活性^[1~3], 受到人们的关注^[4]. 本文合成了尚未见国内外文献报道的铜-四甘醇醛缩苯丙氨酸Schiff碱配合物. 采用IR, ¹H NMR及EPR谱等方法对其进行了表征.

该Schiff碱配体既含有醚氧、羰基氧和>C=N—基上的氮给予体原子, 又含有疏水芳香基团的苯环, 与过渡金属离子Cu(II)配位将组合成非常有利于发挥其多功能效应的新配合物. 本文研究了配合物中Cu²⁺

的配位作用, 着重考查了它对MMA的催化作用, 实验显示此配合物可单独催化聚合MMA, 有望用于其他单体而成为良好的催化剂. 而且, 该类配合物对 O₂^{•-} 显示出十分显著的清除作用. 这两方面应用前景颇具特色.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硝酸铜: 分析纯, 上海试剂四厂; 四甘醇(EO₄): 化学纯, 上海化学试剂总厂; 三氧化铬: 分析纯, 浙

2004-08-05 收稿, 2005-04-30 收修改稿

* 国家自然科学基金 (批准号: 29671026)、浙江省自然科学基金(批准号: 202033)及中国科学院波谱与原子分子物理国家重点实验室(批准号: 971502)资助项目

** 联系人, E-mail: kmyao@163.com

2.4 ^1H NMR谱

以DMSO为溶剂, 在 500 MHz NMR谱仪上分别测定了配体盐 Li_2L 与配合物 $\text{Cu}_2\text{L}(\text{NO}_3)_2$ 的 ^1H NMR谱, 发现配体盐和配合物的 ^1H NMR谱均是对称的, 可认为 2 个 Cu^{2+} 的配位环境是相同的. 由于 Cu^{2+} 的顺磁性, 配合物的NMR谱线较宽. 从图 2(a), (b)与表 2 中的数据可看到配体盐中苯环质子及 $-\text{HC}=\text{N}-$ 基上的质子处于 7.04~7.26 的低场. 4-H, 5-H, 6-H的质子峰, 在配合物中均有位移, 反映了部分醚氧原子与金属离子的配位作用. 受 COO^- 基中氧配位影响, 1-H谱线也发生了移动.

表 2 配体锂盐和配合物的 ^1H NMR谱数据

化合物	1-H	Ar-H, 3-H	4-H	5-H, 6-H
Li_2L	4.00	7.04-7.26	2.60	2.90
$\text{Cu}_2\text{L}(\text{NO}_3)_2$	3.68	7.05-7.67	2.31	2.50

2.5 电子顺磁共振波谱

$\text{Cu}_2\text{L}(\text{NO}_3)_2$ 在DMSO溶剂中于 173 K所测的EPR谱列于图 3.

从 $I_{\text{Cu}} = 3/2$ 分析, 其EPR谱线分裂按 $(2I + 1)$ 计算, 应出现 4 条超精细结构分裂线. 在图 3 中低场平行部位明显呈现 4 条弱峰, 测得 $g_{\parallel} = 2.231$, 从高场垂直部分求得 $g_{\perp} = 2.045$, 则 $g_{\parallel} > g_{\perp}$, 这为正常的轴对称特征的EPR谱. 可推测该类配合物具有 D_{4h} 对称的平面正方形结构. 则 d^9 组态中的一个未偶合电子应位于

$d_{x^2-y^2}$ 单电子轨道基态, 属于 4 配位的配合物. 其它参数计算得: $\bar{g} = 1/3(2g_{\perp} + g_{\parallel}) = 2.107$; $A_{\parallel} = 181.5 \times 10^{-4} \text{ T}$; $A_{\perp} = 64 \times 10^{-4} \text{ T}$. 有文献[7]报道 $A_{\parallel}$ 在 $160 \times 10^{-4} \sim 200 \times 10^{-4} \text{ T}$ 间, 表明配合物中 $\text{Cu}(\text{II})$ 为四配位. 这符合上述的推测与讨论.

由于培养配合物单晶遇到困难, 目前尚不能进行 X 射线的单晶结构分析.

2.6 催化活性

将单体MMA用 10%NaOH水溶液洗至无色, 以除去对苯二酚阻聚剂, 再经减压蒸馏纯化, 保存在装有 CaH_2 的Schlenk瓶中. 在经过抽烤充氮处理的聚合瓶中称入所合成的配合物, 再经真空充氮 0.5 h, 依次加入溶剂、MMA, 恒温聚合一定时间后, 加入含 5% HCl的乙醇溶液终止反应, 用乙醇洗涤聚合物, 40°C 真空干燥, 称重, 计算产率.

2.6.1 溶剂种类对 MMA 聚合反应的影响

试验了 1,4-二氧六环, 甲酰胺, 环己烷, 正己烷, 硝基苯和甲苯 6 种溶剂对铜-四甘醇醛缩苯丙氨酸 Schiff 碱配合物的催化 MMA 聚合活性的影响, 结果如表 3 所示. 在 1,4-二氧六环溶剂中聚合反应的转化率最高为 80%, 在以甲酰胺为溶剂的体系所得聚合物的分子量最高为 170 万, 一般聚合反应的溶剂希望使用非极性溶剂, 所以本实验选择 1,4-二氧六环为溶剂.

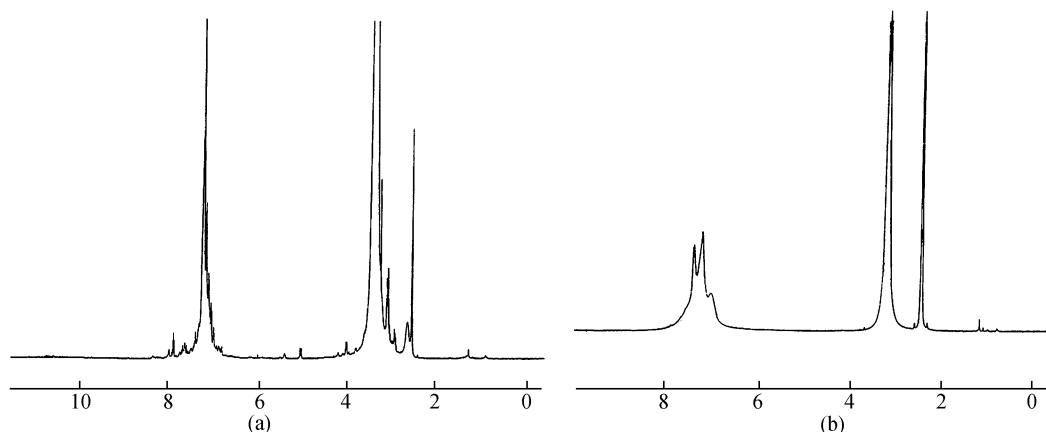
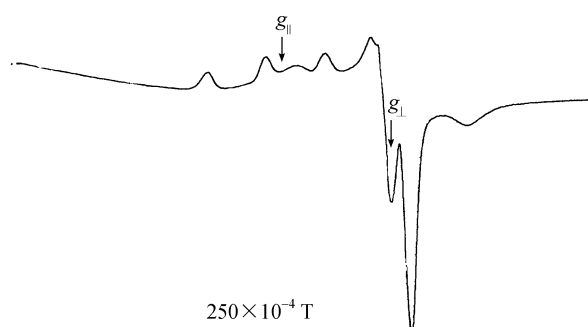


图 2 Li_2L (a)和 $\text{Cu}_2\text{L}(\text{NO}_3)_2$ (b)的 ^1H NMR谱

图3 $\text{Cu}_2\text{L}(\text{NO}_3)_2$ 的EPR谱表3 不同溶剂对铜-四甘醇醛缩苯丙氨酸Schiff碱配合物的催化活性的影响^{a)}

溶剂	转化率/%	粘均分子量/ $\times 10^3$
1,4-二氧六环	80	719
甲酰胺	72	1701
环己烷	15	912
正己烷	0	
硝基苯	0	
甲苯	0	

a) 聚合条件为: MMA/催化剂= 500(摩尔比); [催化剂] = $7.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 80°C , 6 h

2.6.2 聚合条件对MMA聚合反应的影响

表4列出了催化剂浓度、聚合时间、聚合反应温度以及MMA/催化剂的摩尔比的改变对聚合反应的影响。可以看出: (i) 催化剂的浓度越低, 转化率越低; (ii) 聚合反应温度越高, 转化率提高, 分子量降低; (iii) 分子量随着反应时间的延长而降低。从表4可知较适宜的聚合条件为: 在MMA/催化剂= 500(摩

尔比); [催化剂] = $7.5 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 1,4-二氧六环为溶剂; 80°C , 6 h。所得聚合物用500 MHz NMR型波谱仪, 以 CDCl_3 为溶剂, 在室温下测定 ^1H NMR谱, 得到聚合物的立体规整性以间同结构为主(60.5%) (全同 6.9%, 无规 32.6%)。一般在催化聚合MMA反应中所使用的催化剂往往需要诸如烷基铝等助催化剂, 本实验结果表明此配合物可单独催化聚合MMA, 显示出良好的催化性能, 对其他单体的催化聚合活性正在研究。

2.7 配合物清除超氧阴离子 O_2^- 特性

自由基例如超氧阴离子自由基 O_2^- 往往扮演着双刃剑的角色, 一方面对维持机体的正常生理功能十分重要, 但同时由于自由基的高反应活性, 他们与细胞中的脂肪和蛋白质等成份反应, 导致过氧化反应和变异的发生, 因此危害生物体, 是诸如癌症和老化等许多疾病的元凶。故寻找能清除 O_2^- 等自由基的化合物很有意义。本文用DMSO、水、 Na_2O_2 产生碱性有氧体系^[8], 通过电子顺磁共振方法测定了配合物对超氧阴离子自由基的清除效果。

将配合物溶于DMSO中配制成浓度为 $1.29 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液, 然后与碱性有氧体系按 1:1 体积混合, 以DMSO稀释得配合物浓度为 $6.46 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。分别测定空白体系及加入不同浓度配合物后体系中 O_2^- 的EPR信号强度。定义配合物对碱性有

表4 催化条件对聚合反应的影响

反应温度/ $^\circ\text{C}$	反应时间/h	MMA : 催化剂(摩尔比)	催化剂浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	转化率/%	粘均分子量/ $\times 10^3$
80	6	250	7.5×10^{-3}	64.1	473
80	6	500	7.5×10^{-3}	80.1	719
80	6	1000	7.5×10^{-3}	47.8	1878
80	6	500	1.0×10^{-2}	84.3	744
80	6	500	5.0×10^{-3}	66.0	751
50	6	500	7.5×10^{-3}	0.0	—
60	6	500	7.5×10^{-3}	55.4	1283
70	6	500	7.5×10^{-3}	67.5	984
80	2	500	7.5×10^{-3}	27.4	1088
80	4	500	7.5×10^{-3}	55.3	967
80	8	500	7.5×10^{-3}	87.6	517
80	10	500	7.5×10^{-3}	95.3	433

氧体系所产生的 O_2^- 的相互作用因子也即清除率 $E = (h_0 - h)/h_0 \times 100\%$. 其中 h 为加入配合物后体系中 O_2^- 的 EPR 信号强度的测量平均值, h_0 为未加配合物的空白体系中 O_2^- 的 EPR 信号强度的测量平均值. 结果列于表 5. 由实验结果可以看出, 此类铜配合物对超氧阴离子自由基具有十分显著的清除作用.

表 5 $\text{Cu}_2\text{L}(\text{NO}_3)_2$ 对超氧阴离子 O_2^- 的清除率

配合物的浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	O_2^- 的信号强度/cm	O_2^- 的清除率/%
0.0000	5.2	
6.46×10^{-6}	0.3	94.23
6.46×10^{-5}	0.0	100.00
6.46×10^{-4}	0.0	100.00

参 考 文 献

- 1 Antony F M, O'Mahony R S, Joyce M W, et al. Schiff base complexes of copper(II). *Croatica Chemica Acta*, 1999, 72(2-3): 685~703
- 2 Lumme P, Elo H. Antitumor activity and metal complexes of the first transition series. Trans-bis (salicylaldoximate) copper(II) and related copper(II) complexes, a novel group of potential antitumor agents. *Inorg Chim Acta*, 1984, 92(4): 241~251 [\[DOI\]](#)
- 3 姚克敏, 李 宁, 黄巧红, 等. Ln(III)-Cu(II)与直链醚-氨基酸新型 Schiff 碱异核配合物合成和催化. *中国科学, B 辑*, 1998, 28(6): 517~524
- 4 屈景年, 刘 义, 李林尉, 等. 谷氨酸和精氨酸与铜离子混配合物的热化学. *物理化学学报*, 2001, 17(8): 753~756
- 5 魏丹毅, 鲁 桂, 姚克敏, 等. 稀土与四甘醇醛缩苯丙氨酸 Schiff 碱配合物的合成、性能与催化. *化学学报*, 2000, 58(11): 1398~1402
- 6 姚克敏, 鲁 桂, 朱 丹, 等. 直链醚型 Schiff 碱与钴(II), 镍(II)配合物的合成表征及其活性的研究. *波谱学杂志*, 1999, 16(4): 313~319
- 7 林青松. 铜化合物 ESR g 张量和 A 张量的相关性及其与结构的关系. *波谱学杂志*, 1989, 6(2): 201~208
- 8 冯亚非, 陈德余, 徐元植, 等. 用 Na_2O_2 -DMSO 体系产生 O_2^- 的 ESR 研究. *波谱学杂志*, 1995, 12(2): 185~188