

双(N-氧化吡啶-2-甲醛)缩 1,3-二氨基-2-丙醇钼(VI)配合物的合成与活性*

Synthesis and Activity of Bis(Picolinaldehyde N-oxide) 1,3-diamino-2-propanol Mo(VI) Complex

从彦丽 罗济文 王修建 卢泽勤 梁宏
 Cong Yanli Luo Jiwen Wang Xiujuan Lu Zeqin Liang Hong

(广西师范大学化学系 桂林市三里店 541004)

(Department of Chemistry, Guangxi Normal University, Sanlidian, Guilin, Guangxi, 541004)

摘要 合成了双(N-氧化吡啶-2-甲醛)缩 1,3-二氨基-2-丙醇钼(VI)配合物。用元素分析、红外、紫外与可见光谱、差热、热重等方法对配合物进行了表征,并探讨了配合物的生物活性和催化活性。

关键词 钼 希夫碱 五齿型双核配合物

Abstract Bis(piccolinaldehyde N-oxide) 1,3-diamino-2-propanol Mo(VI) complex was synthesized from picolinaldehyde N-oxide quinquedentate ligand and $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ and it was characterized by elemental analysis, IR, UV, and thermoanalysis. Its biological activity and catalytic property were also investigated.

Key words molybdoenzyme, schiff base, quinquedentate binuclear complex

国内外许多资料均报道,某些希夫碱的金属[钴(II)、镍(II)、铜(II)、锌(II)]配合物具有生物活性和催化活性。1958年,Zelentsov^[1]首次合成了钼与二齿希夫碱($\text{R}-\text{C}(\text{OH})=\text{N}-\text{R}'$,这里 $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5$)形成的配合物,随后,形成了钼-希夫碱研究的新领域。迄今,研究的工作大多是 N-氧化吡啶-2-甲醛与乙二胺^[2]、氨基硫脲^[3]等缩合而得到的三齿、四齿型配体的配合物;而国内对钼-希夫碱配合物的合成及国内外对它们的活性研究尚鲜见报道。

本文利用 N-氧化吡啶-2-甲醛与 1,3-二氨基-2-丙醇缩合,得到了双(N-氧化吡啶-2-甲醛)缩 1,3-二氨基-2-丙醇 N_2O_5 五齿型双希夫碱配体,其中的 3 个氧原子中 2 个以中性原子,1 个以负性原子形式参与配位,这类配体少见诸文献。该配体与乙酰丙酮氧化钼反应首次合成了五齿型双核钼-希夫碱配合物,得到的配合物具有生物活性和催化活性。

1 配合物的合成

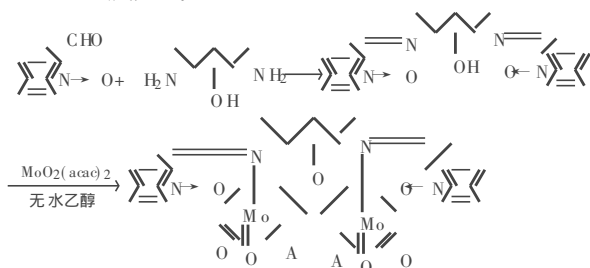
1.1 试剂

α -甲基吡啶、双氧水、二氧化硒和 1,3-二氨基-2-丙醇为 AR 级;吡啶和无水乙醇为 c. p. 级。

乙酰丙酮氧化钼按文献^[4]合成; N-氧化吡啶-2-甲醛按文献^[5,6]合成,为白色晶体,熔点 91°C 。

1.2 合成

1.2.1 反应式:



1.2.2 配体的合成: 称取 5 mmol N-氧化吡啶-2-甲醛置于 250 mL 锥形瓶中,加无水乙醇 20 mL 使之溶解,再加入 2.5 mmol 1,3-二氨基-2-丙醇的 30 mL 无水乙醇溶液,油浴回流 3 h,得桔黄色透明溶液。自然挥发掉全部乙醇,得到桔黄色胶状物。

1.2.3 配合物的合成: 采用模板合成法,即从反应式

得到的配体不作分离,再加入 30 mL 无水乙醇的乙酰丙酮氧化钼 5 mmol,继续反应 1 h,得到相应配合物。抽滤、洗涤、减压干燥,得土黄色固体。

2 测试方法

配合物 G、H、N 和 Mo 含量分别由 Perkin-Elementer 2400 元素分析仪和 EDTA 滴定法测定; IR 用 Shimadzu IR-408 红外光谱仪测试, KBr 压片; UV 用 Hitachi 3500 紫外可见分光光度计测定; 差热、热重分析用 Shimadzu DT-40 热分析仪测定。

3 结果与讨论

3.1 配合物的表征

3.1.1 配合物的组成: 金属离子含量用 EDTA 络合滴定法测定, G、H、N 的元素分析测试值为 35.74%、4.28% 和 8.44%, 与理论值 (35.23%、4.17%、8.65%) 基本一致, 可推出配合物的组成为 $(MoO_2A)_2 \cdot L$ (HA 为乙醇分子, HL 为配体)。

3.1.2 红外光谱: 在谱图上出现了 ν_{Mo-O} 特征吸收峰, 885 cm^{-1} (ν_{asym}) 和 927 cm^{-1} (ν_{sym}), ν_{C-N} 和 ν_{N-O} 的振动峰出现在 1607 cm^{-1} 和 1214 cm^{-1} 处。桥基氧的特征吸收峰在 678 cm^{-1} 。由于配体可失去醇羟基上的质子氢, 以氧负离子形式参与配位形成桥基氧, 使二级醇的特征谱带 $\nu_{(C-H)}$ 1100 cm^{-1} 移至 1034 cm^{-1} , 而 1051 cm^{-1} 为配合物中乙醇分子参与配位的特征峰^[3], 1508 cm^{-1} 、 1490 cm^{-1} 、 1439 cm^{-1} 为共轭吡啶环骨架振动峰 (结果见图 1)。

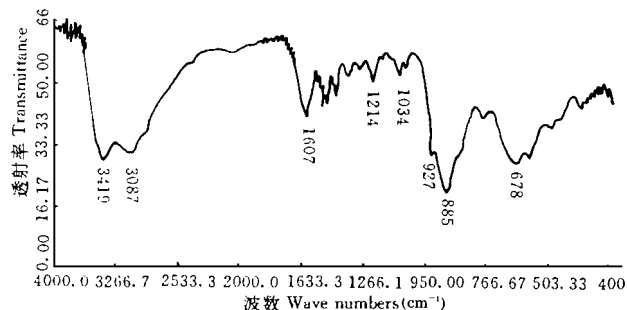


图 1 配合物的 IR 谱图

Fig. 1 IR spectra of the complex

3.1.3 紫外-可见光谱: 以 DM SO 为溶剂测定了配体和配合物的 UV 谱。配体在 278 nm 和 326 nm 处有两个吸收峰, 它们分别是配体的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 与配体相比, 形成配合物后原配体在 278 nm 强吸收峰发生红移至 292 nm 且强度变小, 这表明形成配合物后配体的 π 电子离域到金属离子的空轨道中,

致使 π 轨道和 π^* 轨道之间能量差变小, 跃迁需要的能量减少, 故吸收波长红移。配体中 326 nm 吸收峰在配合物中消失, 这些都说明形成了配合物。

3.1.4 差热、热重分析: 配合物的 DTA 曲线上在 $85^\circ\text{C} \sim 98^\circ\text{C}$ 附近出现吸热峰, 对应 TG 曲线上的失重率与配合物中乙醇所占百分数相符, $210^\circ\text{C} \sim 340^\circ\text{C}$ 范围内未出现明显的热效应和重量变化, 说明配合物在此温区间稳定的。继续升温至 400°C 左右时出现剧烈的放热效应, 同时伴有失重, 说明配合物发生氧化分解; 高于 800°C 则完全分解成氧化物 (结果见图 2)。

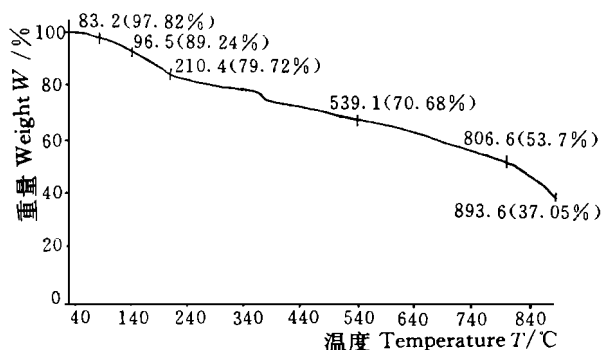


图 2 配合物的热重曲线图

Fig. 2 TG curve of the complex

3.2 配合物生物活性的研究

将合成的配合物以水为溶剂溶解, 配成梯度浓度的溶液, 用于绿豆、矮脚白菜种子的发芽及菠菜、矮脚白菜生长发育试验。结果表明: 配合物对植物的种子发芽、生长发育具有明显的促进作用, 其作用的最佳浓度在 $5.0\text{ mg/kg} \sim 10\text{ mg/kg}$, 发芽率增长 $5\% \sim 10\%$, 苗高、鲜重均比对照组的有增加, 是一种使用浓度低, 效果好的植物生长促进剂 (结果见表 1)。

表 1 配合物对植物发芽生长的促进作用

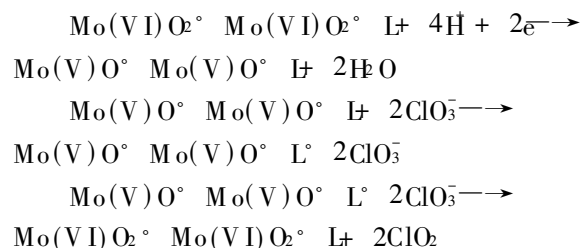
Table 1 Promoted effect on the germinate growth

植物 Plant	发芽率 Germinating rate (%)	生长率 Growth rate (%)
绿豆 Green gram	5.6	
矮脚白菜 Chinese cabbage	10.8	15.7
菠菜 Spinach		28.8

3.3 配合物催化活性的研究

用 801 型新示波伏安仪, 在三电极系统常规波, 滴汞周期 9 s , 扫描范围 250 mV/s 的工作条件下, 测定了配合物在硫酸及在硫酸-氯酸钾底液中的极谱波。在硫酸-氯酸钾底液中, 配合物产生一个灵敏度较高的极谱催化波, 测出其峰电流和峰电位分别为

$I_p''(\lambda) = 5 \times 2.1$, $-Ep(V) = 0.63$, 这一值与配合物在硫酸底液中的极谱特征不同 $I_p''(\lambda) = 5 \times 2.4$, $-Ep(V) = 0.40$, 可能是配合物吸附于滴汞电极表面与氯酸根生成了具有表面活性的中间体所致。催化过程可能为:



参考文献

- 1 Zelentsov V V. Naukchu. Dokl. Vyssh. Shk. Khim. Khim. Tekhnol., 1958, 54.
- 2 Dilworth J R. Preparation and electron spin resonance

- spectra of some Molybdenum (v) complexes of Schiff base ligands and their oxidation to Molybdenum (VI). J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1977, 849.
- 3 Gheller S F, Bradbury J R. Quadridentate Schiff base complexes of oxomolybdenum (v). Inorg. Chem. 1981, 20 3899.
- 4 Chem G J J, Newton W E. Synthesis of Mo(IV) and Mo(V) complexes using oxoabstraction by phosphines. Inorg. Chem. 1976, 15 2612.
- 5 Rockalheide V. A novel synthesis of pyridyl carbinols and aldehydes 2-picoline N-oxide, J Amer. Chem Soc. 1954, 76 1286.
- 6 Jerchel D. Oxydation von N-oxiden und quartaren salzen. Justus Liebigs Ann. Chem., 1958, 613.
- 7 Lippard S F. The structure of heptakis (tert-butyl isocyanide) molybdenum (II) hexafluorophosphate, J Amer. Chem. Soc. 1975, 97 4788.

(责任编辑: 邓大玉 蒋汉明)

各国首脑抓科技

当今各国更加重视科学技术的发展,政府首脑亲自抓科技已成一种趋势。

近年来,在政府或国家首脑的直接主持下,各国出台了一系列具有权威性的科技战略规划和政策法规。美国国家科学技术委员会制订了国家研究发展战略,并依据这些战略提出研究发展预算建议。美国总统克林顿强调,政府必须放宽并创造条件来鼓励基础研究,并积极与企业合作开发各种工业主导型技术,继续保持美国在21世纪的科技和经济超级大国地位。

日本制订了科学技术创新立国的总方针,通过了《科学技术基本法》,此法被认为是日本政府实施21世纪科技战略的纲领。

英国正式发表了第一个技术预测计划报告,分析了对创造社会财富和提高生活质量至关重要的15个行业今后10年~15年内的发展趋势,阐明了科学技术在这些行业发展中提供的机会。挪威制订了今后10年~20年科研工作的优先任务和领域。新西兰也公布了2010年科技发展战略规划草案,提出必须依靠科学技术不断提高国民生活质量,规定到2010年公益性科学研究基金投入将达到当时国内生产总值的0.8%。法国工业部对21世纪初法国工业关键技术进行了预测,出版了《2000年法国工业关键技术100项》的报告。

在前苏联和东欧地区,一度被削弱甚至撤消的政府科技管理部门已开始得到恢复和加强,俄罗斯在建立了总统科技政策委员会和政府科技政策委员会后,实际上形成了一个总统一联邦政府—科学部及部门、地方的多层次科技管理体制。叶利钦总统提出了依靠高技术振兴俄罗斯经济的战略设想,并在总统科技政策委员会上强调,“俄国经济的民用部门只有从军工部门吸取技术,才能在进口货面前立于不败之地”。匈牙利在总理之下设立了“科学技术审议会”,负责政策制订和研究成果监督。波兰也正式公布实施《国家技术革新政策》和科研单位私有化规划。

(李 阳)