

二苯甲酰甲烷席夫碱过渡金属配合物的制备及仿酶催化活性研究

Synthesis and Catalytic Activity of Mimics of Enzymes of Schiff Base Complexes Derived from Dibenzoylmethide 2-amin-3-phenyl-propionic Acid and Ion of Transition Metal

刘 峥, 陆文超

LIU Zheng, LU Wen-chao

(桂林工学院材料与化学工程系, 广西桂林 541004)

(Department of Material and Chemical Engineering, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi, 541004, China)

摘要: 利用溶液法合成二苯甲酰甲烷席夫碱过渡金属配合物, 用紫外、红外、热重分析方法对目标产物进行结构表征与确认, 以过氧化氢残余率为指标, 分析催化剂种类、催化剂与过氧化氢配比、反应温度、溶液酸度对催化反应的影响, 研究该配合物作为模拟过氧化氢酶, 对过氧化氢分解的催化性能。结果确定出配合物仿酶催化剂催化分解过氧化氢反应的最佳条件为: 二苯甲酰甲烷缩苯丙氨酸席夫碱镍配合物催化性能最好, 当其浓度为 1.0×10^{-5} mol/L 时, 控制过氧化氢浓度为 0.05 mol/L, 温度 55°C , 溶液的 pH 值为 8。配合物仿酶催化剂催化分解过氧化氢反应符合一级反应特征。

关键词: 配合物 席夫碱 二苯甲酰甲烷 过氧化氢 仿酶催化

中图分类号: O643.32 文献标识码: A 文章编号: 1005-9164(2008)03-0299-05

Abstract The Schiff base complexes derived from dibenzoylmethide 2-amin-3-phenyl-propionic acid and ion of transition metal ion were synthesized by the solution method, and its structure were confirmed by modern analysis test method such as ultraviolet, infrared, TG analysis and so on. Using the remnant rate of hydrogen peroxide in solution as the target, the affect of the catalyst type, the proportion of catalyst and hydrogen peroxide, the reaction temperature, and the solution acidity on the catalytic reaction were studied, and the optimum of decomposition reaction of hydrogen peroxide were determined under catalyst of mimics of enzymes of Schiff base complexes. The results showed that the optimums are the Schiff base complexes from dibenzoylmethide 2-amin-3-phenyl-propionic acid and ion of nickel of 1.0×10^{-5} mol/L, reaction temperature of 55°C , the concentration of hydrogen peroxide solution of 0.05 mol/L, and the solution pH value of 8. The catalytic reaction mechanism was discussed for initially and the reaction was proved to be firstorder dynamis reaction as catalyst of mimics of enzfmes of the complexes.

Key words complexes, Schiff-base, dibenzoylmethide, hydrogen peroxide, mimic enzyme

过氧化氢作为一种绿色试剂, 可以作为氧化剂, 漂白剂、消毒剂、脱氧剂、聚合物的引发剂和交联剂等, 广泛应用于化工、纺织、造纸、电子、航天、医药、食品及环境保护等行业。同时, H_2O_2 是生物体新陈代谢的产物之一, 它很容易发生均裂分解, 使得过氧键断

裂成羟基自由基。羟基自由基是一种极具破坏作用的自由基, 可以氧化与之接触的几乎所有细胞组分, 从而引起衰老、癌变及其它疾病。生物体内过氧化氢酶能有效地将 H_2O_2 催化分解成 H_2O 和 O_2 , 在防止 H_2O_2 积累而造成 DNA 损伤及癌变等方面起着重要的作用。因此, 如何利用人工合成的化学品, 模拟过氧化氢酶也就成为人们关注的焦点。席夫碱及其金属配合物具有抑菌、抗癌和抗病毒的生物活性^[1], 有些含 O、N 席夫碱金属配合物还具有仿酶催化活性^[2-4]。因

收稿日期: 2007-09-04

修回日期: 2008-02-15

作者简介: 刘 峥 (1962-), 女, 教授, 主要从事应用有机合成研究。

此,席夫碱及其金属配合物的应用研究,在仿酶催化领域中也有重要意义。纵观文献,用二苯甲酰甲烷席夫碱过渡金属配合物作为分解过氧化氢的催化剂研究少有报道^[5-6]。本文合成二苯甲酰甲烷席夫碱过渡金属配合物,研究该配合物作为模拟过氧化氢酶,对过氧化氢分解的催化性能,并初步探讨其催化机理

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

主要试剂有:二苯甲酰甲烷(工业级,蚌埠佳先化工有限公司出品)、异亮氨酸(B. R国药集团化学试剂有限公司出品)、苯丙氨酸(B. R国药集团化学试剂有限公司出品)、氨基甲磺酸(自制)、30%过氧化氢(汕头市西陇化工厂生产)

主要仪器有:UV-245(型紫外可见分光光度计(苏州岛津仪器有限公司出品)、FTIR-840(红外光谱仪(Shimadzu)、STA-499热天平(德国耐驰公司出品)。

1.2 实验方法

1.2.1 配合物的制备方法^[2]

取二苯甲酰甲烷 0.01mol(约 2.24g),用 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)刚好溶解,然后逐渐滴加 0.02 mol 苯丙氨酸和 KOH(约 0.6g)的水溶液,水浴 50℃ 加热搅拌 1h,冷却静置,析出沉淀,过滤,将获得的沉淀进行重结晶,最后干燥,即得到二苯甲酰甲烷缩苯丙氨酸席夫碱产品。

取制得的二苯甲酰甲烷缩苯丙氨酸席夫碱 3×10^{-3} mol,用 DMF 溶液刚好溶解,取醋酸镍 3×10^{-3} mol 用蒸馏水溶解,混合两种溶液,进行水浴加热,3h 后,冷却静置,析出沉淀,过滤,将沉淀进行重结晶后干燥,即得到二苯甲酰甲烷缩苯丙氨酸席夫碱镍配合物产品。

1.2.2 催化性能评价实验方法

分别取自制的配合物 1.0×10^{-5} mol,用 DMF 溶解于 10ml 的比色管中,配制出浓度为 1.0×10^{-3} mol/L 的配合物溶液。用市售的过氧化氢(30%)水溶液,稀释配制成 0.05mol/L 过氧化氢水溶液,取此溶液约 30ml,使用微量进样器移取待测配合物约 20 μ l 与之混合,在一定温度下搅拌使之发生催化分解反应,每隔 0.5h 吸取 2ml 反应溶液,置于干净的锥形瓶中,加入适量硫酸,调节溶液 pH 值为 2,用 0.013mol/L 的高锰酸钾溶液滴定溶液中的过氧化氢,按:过氧化氢残余率(%) = 剩余过氧化氢浓度(Ct) / 过氧化氢初始浓度(Co) $\times 100$ ^[7],计算过氧化氢残余率

2 结果与分析

2.1 二苯甲酰甲烷缩苯丙氨酸席夫碱镍配合物结构表征

2.1.1 紫外光谱分析

紫外光谱分析结果是,苯丙氨酸席夫碱在 262nm 和 358.5nm 处出现吸收带,262nm 附近的吸收带为苯环的内跃迁,在配合物中变化不大,是在 262.5nm 处;358.5nm 的吸收带为苯丙氨酸席夫碱配体的 C=N π - π^* 电子跃迁,当苯丙氨酸席夫碱配位体与镍离子形成配合物后,此吸收峰紫移至 340.5nm 处。这表明 C=N 中的 N 原子参与了配位作用。这是由于 C=N 中的 N 原子与镍离子形成配位键后,使得 N 原子上的电子云密度降低,导致跃迁能级增大所致。

2.1.2 红外光谱分析

在二苯甲酰甲烷缩苯丙氨酸席夫碱的红外光谱图(图 1a)中,除二苯甲酰甲烷的特征峰(1727 cm⁻¹ 为 C=O 键吸收,1540.19,1454.66 和 1308.86 cm⁻¹ 为苯环骨架吸收)外,还出现了新的吸收峰,其中 1586.77 cm⁻¹ 为 C=N 吸收,这是席夫碱的特征吸收峰,是由二苯甲酰甲烷与苯丙氨酸发生缩合反应生成席夫碱所产生的。而在镍配合物红外光谱图(图 1b)中则显示席夫碱的特征吸收峰移至 1594.82 cm⁻¹,这说明氮原子参与了配位,是金属镍离子与二苯甲酰甲烷缩苯丙氨酸席夫碱配体之间形成了配位键。

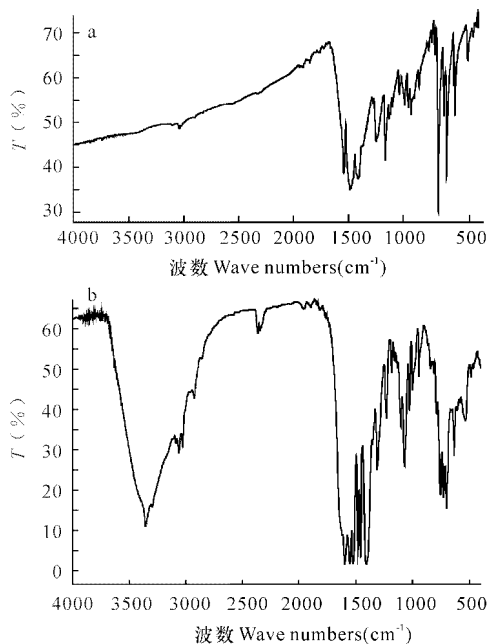


图 1 红外光谱图

Fig. 1 IR pattern

a. 席夫碱, b. 镍配合物. a. Schiff, b. Ni complexes.

2.1.3 热重分析

从图 2 可以看出,配合物在温度为 0~ 80℃ 光谱曲线为一个平台,对应于含水镍配合物热稳定区间,在 80~ 130℃ 出现失重,可以归属为配合物失水所致。130~ 300℃ 又出现一个平台,对应于镍配合物热稳定区,300~ 350℃ 出现失重,可以归属为镍配合物发生了降解,在接近 700℃ 时,还有 16.30% 的样品没分解,这剩余物可能为 NiO;而席夫碱光谱曲线在 120℃ 以前,基本是一个平台,并无失重现象,说明二苯甲酰甲烷缩苯丙氨酸席夫碱在 120℃ 前热稳定性高,当温度超过 120℃,席夫碱剩余质量快速减少,这可以归属为席夫碱发生了降解,当温度达到 250℃ 时,席夫碱剩余质量已接近零。与配合物相比,席夫碱发生降解的温度提前,这可能是由于形成配合物后,分子内部可以形成五元环和六元环结构,使得配合物的热稳定性增加。

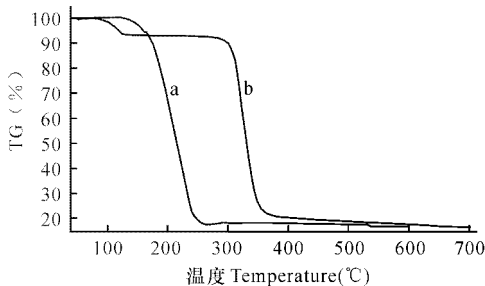


图 2 二苯甲酰甲烷缩苯丙氨酸席夫碱及镍配合物的 TG 图

Fig. 2 The TG pattern for Schiff base derived from dibenzoylm ethide 2-amin-3-phenyl-propionic acid and its complexes from ion of nickel

a. 席夫碱, b. 配合物 a. Schiff, b. Complexes.

2.2 不同类型配合物对双氧水催化分解的影响

按 1.2.2 方法和条件,测定分别加入不同配合物催化剂的双氧水残余率的结果(图 3)表明,在室温下,过氧化氢分解十分缓慢,而各配合物均对过氧化氢分解反应有一定的催化作用,其中以苯丙氨酸席夫碱镍配合物的催化效果最显著,在 3.5h 内其分解率达到 95% 以上。其原因可能是:(1)从空间位阻来看,苯丙氨酸席夫碱镍配合物易于生成配位数空缺的配合物,这种不完全配位的配合物可作为催化活性中心而起作用;(2)配合物催化剂能将 H_2O_2 浓缩在其周围。本文选用苯丙氨酸席夫碱镍配合物进行实验。

2.3 反应温度对过氧化氢催化分解反应的影响

按 1.2.2 方法和条件,仅改变反应温度的结果(图 4)表明反应温度对配合物的催化性能有一定的影响。随着反应温度的升高,催化剂的催化性能明显提高,当温度达到 55℃ 时, H_2O_2 几乎完全分解,这符合一般化学反应规律。但是,随着温度进一步升高,配合物的

催化性能反而下降,这可能是由于在较高温度下,配合物易在 H_2O_2 水溶液中发生分解反应所致。所以,本研究控制分解反应温度为 55℃ 进行实验。

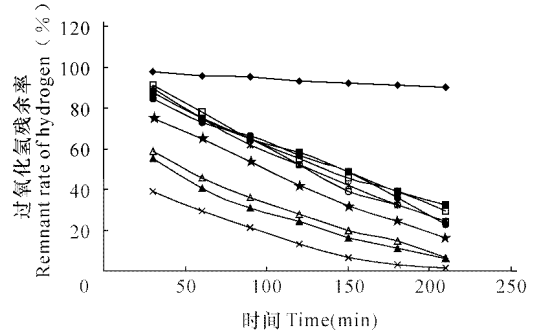


图 3 不同配合物催化剂对 H_2O_2 分解反应的影响

Fig. 3 The effect of catalysis of different complexes on decomposition reaction of H_2O_2

◆: 空白对照, ■: 异亮氨酸席夫碱铜配合物, □: 异亮氨酸席夫碱锌配合物, ★: 异亮氨酸席夫碱镍配合物, ▲: 苯丙氨酸席夫碱铜配合物, △: 苯丙氨酸席夫碱锌配合物, ☆: 苯丙氨酸席夫碱镍配合物, ●: 氨基甲磺酸席夫碱铜配合物, ○: 氨基甲磺酸席夫碱锌配合物, ⊖: 氨基甲磺酸席夫碱镍配合物。

◆: Blank value, ■: Complexes from lie and Cu(II), □: Complexes from lie and Zn(II), ★: Complexes from lie and Ni(II), ▲: Complexes from phe and Cu(II), △: Complexes from phe and Zn, ☆: Complexes from phe and Ni(II), ●: Complexes from amsa and Cu(II), ○: Complexes from amsa and Zn(II), ⊖: Complexes from amsa and Ni(II).

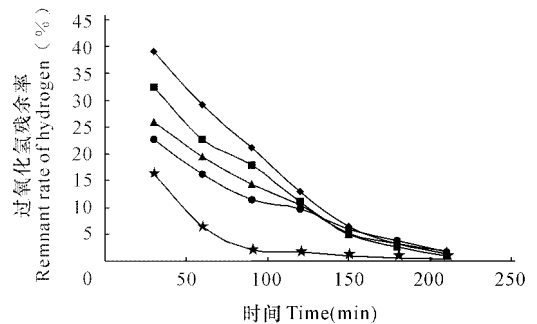


图 4 温度对 H_2O_2 催化分解反应的影响

Fig. 4 The effect of temperature on catalytic decomposition reaction of H_2O_2

◆: 25℃, ■: 35℃, ▲: 45℃, ★: 55℃, ●: 65℃.

2.4 溶液 pH 值对过氧化氢催化分解反应的影响

按 1.2.2 方法和条件,仅改变催化反应 pH 值的结果(图 5)显示,随着溶液 pH 值增大,催化剂的催化效果也随之增大,当 pH 值达到 8 时,过氧化氢分解效率最好。所以,本研究控制分解反应溶液的 pH 值为 8 进行实验。

2.5 配合物与过氧化氢比对催化分解的影响

按 1.2.2 方法和条件,仅改变过氧化氢水溶液浓度,测定配合物与过氧化氢不同配比时的双氧水残余

率结果(图6)表明,在控制配合物催化剂用量一定时,过氧化氢浓度较小,有利于其分解反应进行。本研究在保持催化剂苯丙氨酸席夫碱镍配合物为 1.0×10^{-5} mol/L条件下,选用0.05mol/L过氧化氢溶液进行实验。

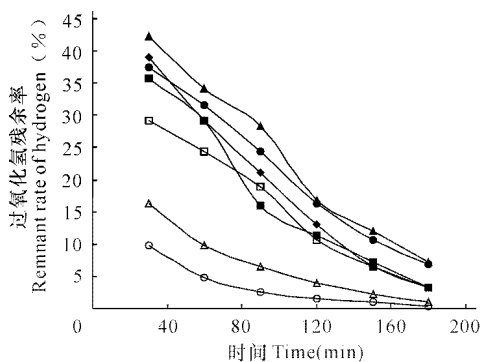


图5 pH值对 H_2O_2 催化分解反应的影响

Fig. 5 The effect of pH value on catalytic decomposition reaction of H_2O_2

◆: pH= 2, ■: pH= 3, ▲: pH= 4, ●: pH= 5, □: pH= 6, △: pH= 7, ○: pH= 8

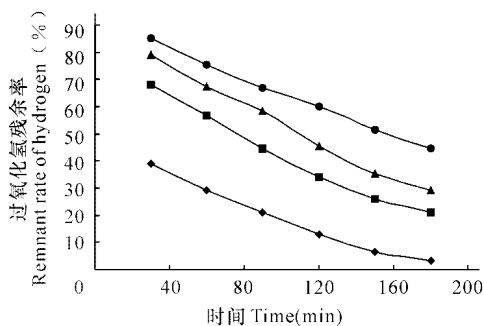


图6 不同浓度的 H_2O_2 对催化分解反应的影响

Fig. 6 The effect of different concentration of H_2O_2 on catalytic decomposition reaction

◆: $C = 0.05\text{mol/L}$, ■: $C = 0.10\text{mol/L}$, ▲: $C = 0.15\text{mol/L}$, ●: $C = 0.20\text{mol/L}$

2.6 过氧化氢催化分解反应动力学研究

2.6.1 不同温度下的过氧化氢催化分解反应动力学

从图7可以看出,当温度达到 55°C 时,过氧化氢催化分解反应速率常数为最大值(达 0.0539min^{-1}),分解速率最快,分解程度也最彻底,但是, 65°C 时反应速率常数低于 55°C 。这与随着温度的升高反应速率加快的一般反应动力学理论^[8]不相符合,这可能是配合物在双氧水溶液的作用下发生了分解作用,使得催化能力下降。

2.6.2 不同 pH 下的双氧水催化分解反应动力学

由图8可以看出,反应溶液的 pH 值为 7 时,反应速率常数 $k = 0.0371\text{min}^{-1}$, pH 值为 8 时, $k = 0.0368\text{min}^{-1}$, pH 值为 9 时, $k = 0.0666\text{min}^{-1}$,说明随着溶液的 pH 值增大,反应速率常数也在增大,由此可以判断出双氧水的催化分解反应适宜在弱碱性溶

液中发生较快的反应,但是溶液碱性也不宜过大,否则配合物催化剂会发生破坏而失去催化效果。

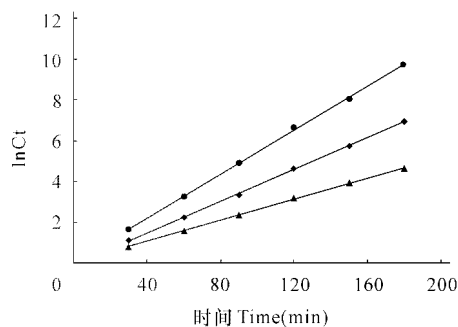


图7 不同温度下 H_2O_2 分解动力学曲线

Fig. 7 The decomposition dynamics curve of H_2O_2 in different temperature

◆: 45°C , $y = 0.0389x - 0.0861, R^2 = 0.9995$; ●: 55°C , $y = 0.0539x + 0.0485, R^2 = 0.9989$; ▲: 65°C , $y = 0.0258x + 0.0299, R^2 = 0.9995$

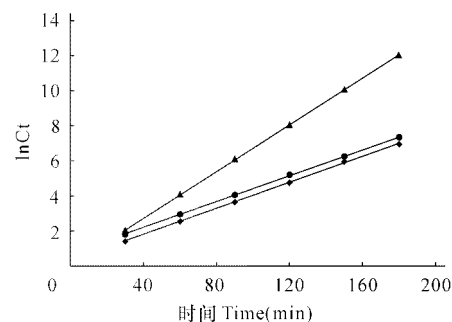


图8 不同 pH 值下 H_2O_2 分解动力学曲线

Fig. 8 The decomposition dynamics curve of H_2O_2 in different pH value

◆: pH= 7, $y = 0.0371x + 0.3145, R^2 = 0.9996$; ●: pH = 8, $y = 0.0368x - 0.7339, R^2 = 0.9998$; ▲: pH= 9, $y = 0.0666x + 0.0640, R^2 = 0.9999$

2.6.3 不同过氧化氢浓度下催化分解反应动力学

由图9结果可看出,当过氧化氢浓度为 0.01mol/L 时,反应速率常数最大,即 $k = 0.0708\text{min}^{-1}$;当反应浓度为 0.05mol/L 时,反应速率常数 $k = 0.0559\text{min}^{-1}$;当浓度为 0.09mol/L 时,反应速率常数最小,即 $k = 0.0502\text{min}^{-1}$ 。说明过氧化氢浓度较小时,催化效率有明显提高。这与在催化剂量加入相同的情况下,反应物浓度越小,反应速率将越快的化学反应动力学原理^[8]相符合。

图7、图8和图9中的每条曲线的线性相关系数 R 值均大于 0.99, $\ln Ct$ 与反应时间的线性关系良好,说明在配合物催化下过氧化氢分解反应为一级反应。

2.7 二苯甲酰甲烷席夫碱镍配合物对过氧化氢催化分解的机理

席夫碱金属配合物 (NiR) 与 H_2O_2 (S) 的作用,很快变成活性物质 $NiR \cdot S$,由 $NiR \cdot S$ 经过反应: $NiR \cdot S$ (活性物质) $\rightarrow NiR + P$ (产物),使过氧化氢分解反应可能包含 $NiR \cdot S \rightarrow NiR \cdot S + H$,即:活性物质中所

结合的 H_2O_2 首先电离或发生质子转移, 产生 NiR^- , 然后 $\text{NiR}^- \rightarrow \text{NiR} + \text{P}$ 在此过程中, 溶液 H^+ 浓度过大将不利于 NiR^- 的形成, 而溶液 OH^- 浓度过大时可能出现 $\text{NiR}^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{NiR} + \text{OH}^- + \text{S}^-$, 也不利于 NiR^- 的形成。所以, pH 值不宜过高或过低^[9], 这与实验事实相符。

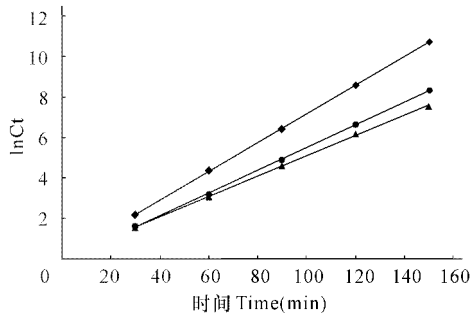


图 9 不同浓度 H_2O_2 下的分解动力学曲线

Fig. 9 The decomposition dynamics curve in different concentration of H_2O_2

◆: $C = 0.01 \text{ mol/L}$, $y = 0.0708x + 0.065$, $R^2 = 0.9999$; ●: $C = 0.05 \text{ mol/L}$, $y = 0.0558x - 0.0940$, $R^2 = 0.9993$; ▲: $C = 0.09 \text{ mol/L}$, $y = 0.0502x + 0.0497$, $R^2 = 0.9996$

3 结论

(1) 利用溶液法合成了二苯甲酰甲烷缩苯丙氨酸镍席夫碱镍配合物, 并且利用紫外、红外、热重等现代仪器分析手段对配合物的结构进行了确认。

(2) 将所合成的二苯甲酰甲烷缩苯丙氨酸镍配合物, 作为仿过氧化氢酶, 成功地用于催化过氧化氢分解反应, 显示出二苯甲酰甲烷缩苯丙氨酸镍配合物具有良好的催化活性。

(3) 实验获得二苯甲酰甲烷缩苯丙氨酸镍配合物的催化分解过氧化氢的最佳反应条件为: 控制配合物催化剂浓度为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, 反应温度为 55°C , 过氧化氢浓度为 0.05 mol/L , 溶液的 pH 值为 8

(4) 对二苯甲酰甲烷缩苯丙氨酸镍配合物催化过氧化氢分解反应进行的动力学研究表明, 配合物仿酶催化剂催化分解过氧化氢反应符合一级反应特征。

(5) 对二苯甲酰甲烷缩苯丙氨酸镍配合物催化过氧化氢分解反应的机理, 初步认为是席夫碱金属配合物 (NiR) 与 H_2O_2 (S) 作用很快变成活性物质 NiR^- , 由 NiR^- 经过 NiR^- (活性物质) $\rightarrow \text{NiR} + \text{P}$ (产物) 反应, H_2O_2 首先电离或发生质子转移, 产生 NiR^- , 然后 $\text{NiR}^- \rightarrow \text{NiR} + \text{P}$, 使过氧化氢分解。

参考文献:

- [1] 冯小珍, 夏金虹, 刘峥. 氨基酸席夫碱配合物的制备及性能研究进展 [J]. 化学研究与应用, 2007, 19(3): 238-243.
- [2] 方海林, 袁淑军. 水杨醛缩牛磺酸铜配合物催化过氧化氢分解 [J]. 应用化工, 2005(11): 11-13.
- [3] 李慎新, 李建章, 谢家庆, 等. Schiff碱铜配合物模拟过氧化物酶的研究 [J]. 化学学报, 2004, 62(6): 567-572.
- [4] 王莹, 谢家庆, 李敏娇, 等. 一种双核铁配合物金属胶束作为模拟过氧化氢酶催化苯酚氧化的动力学研究 [J]. 化学研究与应用, 2006, 18(10): 1196-1199.
- [5] 汪丰云. 化学反应速度测定的绿色化改进 [J]. 安庆师范学院学报: 自然科学版, 2004, 10(3): 10-11.
- [6] 朱业晋, 李勋, 王科军, 等. 过氧化氢催化分解反应的实验数据处理 [J]. 赣南师范学院学报, 2004(6): 91-92.
- [7] 赵晓伟, 张然, 崔元臣, 等. 壳聚糖-Cu(II) 对 H_2O_2 的分解催化性能研究 [J]. 河南大学学报: 自然科学版, 2005, 35(3): 31-34.
- [8] 天津大学物理化学教研室. 物理化学: 下册 [M]. 北京: 人民教育出版社, 1979.
- [9] 李慎新, 李建章, 谢家庆, 等. Schiff碱铜配合物模拟过氧化物酶的研究 [J]. 化学学报, 2004, 62(6): 567-572.

(责任编辑: 邓大玉)

(上接第 298 页 Continue from page 298)

- [3] 薛素铎, 王雪生. 空间网格结构多维多点随机地震响应分析的高效算法 [J]. 世界地震工程, 2004, 20(3): 43-49.
- [4] 李永梅, 张毅刚. 凯威特型索承网壳结构的自振特性及参数分析 [J]. 世界地震工程, 2007, 23(1): 91-97.
- [5] 陈应波, 陈军明. 网壳结构与下部结构协同工作的研究 [J]. 华中科技大学学报: 自然科学版, 2004, 32(3): 49-53.
- [6] 陈祥勇. 约束屈曲支撑在单层网壳结构中的减震效果分

析 [D]. 兰州: 兰州理工大学, 2006

- [7] 于晓野, 支旭东. 单层球面网壳结构的频谱特性分析 [J]. 低温建筑技术, 2005, 6: 65-66.
- [8] 曹正罡, 范峰, 沈世钊. k 型单层网壳的弹塑性稳定 [J]. 空间结构, 2005, 11(3): 22-26.

(责任编辑: 邓大玉)