

邻菲咯啉-氨基酸铜(Ⅱ)三元混配 配合物的合成及表征

周晓华, 陈 实, 黄 鹤, 乐学义, 刘洁珍

(华南农业大学 理学院 应用化学系, 广东 广州 510642)

摘要:合成了 3 种邻菲咯啉(Phen)-氨基酸铜(Ⅱ)的配合物: $[\text{Cu}(\text{Phen})(L\text{-val})] \cdot \text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $[\text{Cu}(\text{Phen})(L\text{-ala})] \cdot \text{ClO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 和 $[\text{Cu}(\text{Phen})(L\text{-arg})] \cdot 2\text{ClO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ($L\text{-val}$: 缬氨酸; $L\text{-ala}$: 丙氨酸; $L\text{-arg}$: 精氨酸). 用元素分析、摩尔电导、红外光谱和电子吸收光谱等手段对配合物进行了表征, 结果表明: 邻菲咯啉作为双齿配体参与配位, 3 种氨基酸皆以 α -氨基 N 和羧基 O 与中心 Cu^{2+} 配位.

关键词:铜(Ⅱ)配合物; 1,10-邻菲咯啉; L -缬氨酸; L -丙氨酸; L -精氨酸

中图分类号: O641.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-411X(2004)02-0115-03

Synthesis and characterization of copper(Ⅱ) ternary mixed-ligand complexes with 1,10-phenanthroline and L - α -amino acid

ZHOU Xiao-hua, CHEN Shi, HUANG He, LE Xue-yi, LIU Jie-zhen

(Department of Applied Chemistry, College of sciences, South China Agric. Univ., Guangzhou, 510642, China)

Abstract: Three new ternary mixed-ligand complexes of copper(Ⅱ) with 1,10-phenanthroline and L - α -amino acid (L -valine, L -alanine and L -arginine) were synthesized and characterized by elemental analysis, molar conductance, infrared spectra, UV-Vis absorption spectra. The compositions of the complexes were confirmed respectively to be: $[\text{Cu}(\text{Phen})(L\text{-val})] \cdot \text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{Phen})(L\text{-ala})] \cdot \text{ClO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Cu}(\text{Phen})(L\text{-arg})] \cdot 2\text{ClO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, in which the Phen was bound to copper(Ⅱ) by N, N atoms and L -amino acid, as a bidentate ligand, coordinately bound to the central Cu^{2+} ion by L - α -amino nitrogen and carboxylate oxygen atoms.

Key words: copper(Ⅱ) complex; 1,10-phenanthroline; L -valine; L -alanine; L -arginine

铜是生物体必需的微量营养元素之一, L - α -氨基酸铜作为新型微量元素饲料添加剂在动物营养中已取得较好的应用效果, 被誉为第 3 代产品^[1]. 目前, 国内外现有的绝大部分研究均集中在氨基酸金属螯合物的应用效果上, 有关作用机理的研究相对较少. 由于微量元素在生物体内往往处于浓度较高的多种生物配体环境中, 常与 2 种甚至 2 种以上生物配体形成混配配合物, 生物配体分子含有许多可与金属离子配位的基团, 形成的混配配合物具有特殊的稳定性, 与生命过程中酶的催化、物质的储存和运送及

铜离子的转运过程有关^[2,3], 因此研究生物配体(如氨基酸等)铜的混配配合物对探索微量营养元素铜在生物体中的功能性作用机制有着重要意义. 本课题组已报道了几种 L - α -氨基酸-铜(Ⅱ)-邻菲咯啉混配配合物的合成及其性质^[4-7], 这里继续报道 3 种 L - α -氨基酸 [L -缬氨酸($L\text{-val}$)、 L -丙氨酸($L\text{-ala}$)和 L -精氨酸($L\text{-arg}$)]与 Cu^{2+} 和邻菲咯啉(Phen)形成的混配配合物的合成及有关性质. 这些混配配合物鲜见有文献报道.

1 材料与方法

1.1 主要试剂

$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 是由 CuO 和 HClO_4 反应制得, L - α -氨基酸为生化试剂,其他试剂均为分析纯。

1.2 混配配合物的合成

3种配合物的合成过程相似。在磁力加热搅拌下,将 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 Phen 按照 1:1 的摩尔比加入 30 mL 温热的 φ 为 30% 的甲醇溶液中。将 L - α -氨基酸(分别为 L -val, L -ala 和 L -arg)溶解在蒸馏水中后滴入前面的溶液中,恒温 40 $^{\circ}\text{C}$ 磁力搅拌 1 h 后,溶液颜色加深,呈深蓝色。滤去不溶物,室温冷却后,滤液放在 4 $^{\circ}\text{C}$ 的冰箱中,几天后出现深蓝色微晶。过滤,乙醇洗涤,放在干燥器中干燥,恒质量,微晶质量分别为 0.18、0.16 和 0.22 g。

1.3 混配配合物的表征方法

用 Perkin-Elmer 240C 型元素分析仪测定 3 种配合物中 C、H 和 N 的含量;用 DDS-11A 型电导率仪在乙腈介质中测定 3 种配合物的电导率;用 Nicolet 170SX 型红外分光光度计(KBr 压片)和 Shimadzu UV-260 型紫外可见光谱仪分别测定 3 种配合物的红外吸收光谱和紫外吸收光谱。

2 结果与分析

2.1 混配配合物的组成、溶解性和摩尔电导率的测定

3 种配合物的颜色、产率和元素分析结果列于表 1。经分析计算确定配合物的组成:1 为 $\text{Cu}(\text{Phen})(L$ -

val)(ClO_4)(H_2O), 2 为 $\text{Cu}(\text{Phen})(L$ -ala)(ClO_4)(H_2O) $_{0.5}$, 3 为 $\text{Cu}(\text{Phen})(L$ -arg)(ClO_4) $_2(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ 。3 种混配配合物皆易溶于水,溶于乙醇、甲醇、乙腈,不溶于苯、醚等非极性溶剂。在乙腈介质中测定了 3 种配合物的电导率,经计算,摩尔电导率分别为:154.5、166.7、284.1 $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$,说明 3 种混配配合物分别属于 1:1、1:1 和 1:2 的电解质类型^[8]。

表 1 3 种配合物的颜色、产率和元素分析结果¹⁾

Tab. 1 The results of elemental analysis, yield and color of three complexes

配合物 complex	颜色 color	产率 yield/%	$w(\text{C})/\%$	$w(\text{H})/\%$	$w(\text{N})/\%$
1	深蓝色	73	42.76(42.68)	4.15(4.18)	8.86(8.79)
2	深蓝色	76	41.22(40.82)	3.41(3.40)	9.69(9.52)
3	深蓝色	71	34.57(34.54)	3.70(3.71)	13.86(13.43)

1) 括号中为理论值

2.2 红外光谱的测定和指认

以 KBr 压片,在 4 000 ~ 400 cm^{-1} 范围内测定了配体及配合物的固体红外吸收光谱,其主要特征吸收峰位分别列于表 2 和表 3。

在 3 400 cm^{-1} 附近均出现强而宽的 O—H 振动带,表明配合物中有水分子存在。配合物中 Phen 环上的振动频率 $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ (1 580 cm^{-1}) 比游离配体分子的明显变弱, $\delta_{\text{C}-\text{C}}$ (854 cm^{-1}) 和 $\delta_{\text{C}-\text{H}}$ (740 cm^{-1}) 均向低波数方向移动,说明 Phen 的 2 个 N 原子参与配位。

与游离的氨基酸配体相比,3 种配合物在 3 050 ~ 3 250 cm^{-1} 的 ν_{NH_2} 发生了位移,并出现 $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{as}}$ 和 $\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$ 吸收峰,表明 3 种 L - α -氨基酸中的 α - NH_2 与 $\text{Cu}(\text{II})$ 配位,此峰位和前面的报道一致^[4-7,9]。同

表 2 配体的主要红外光谱吸收峰位¹⁾

Tab. 2 Main infrared spectral data of ligands

配体 ligand	σ/cm^{-1}					
	ν_{NH_2}	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$	$\nu_{\text{COO}}^{\text{as}}$	$\nu_{\text{COO}}^{\text{s}}$	$\gamma_{\text{O}-\text{H}}$	$\delta_{\text{C}-\text{C}, \text{C}-\text{H}(\text{Phen环})}$
Phen		1 650				854, 740
L -val	3 000 s		1 636 s	1 416 m	920 w	
L -ala	3 000 s		1 610 s	1 413 m	920 w	
L -arg	3 510 ~ 3 300 s	1 700 ~ 1 680 s	1 650 s	1 422 m	920 w	

1) 数据后的 s、m、w 分别表示强、中、弱

表 3 配合物主要红外光谱吸收峰位¹⁾

Tab. 3 Main infrared spectral data of complexes

配合物 complex	σ/cm^{-1}									
	$\nu_{\text{O}-\text{H}}$	$\nu_{\text{NH}_3^+}, \text{NH}_2$	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{as}}$	$\nu_{\text{NH}_2}^{\text{s}}$	$\nu_{\text{C}=\text{N}}$	$\nu_{\text{COO}}^{\text{as}}$	$\nu_{\text{COO}}^{\text{s}}$	$\nu_{\text{ClO}_4^-}$	$\delta_{\text{C}-\text{C}, \text{C}-\text{H}(\text{Phen环})}$	$\nu_{\text{Cu}-\text{N}}$
1	3 437 s		3 268 s	3 183 s		1 630 s	1 384 m	1 108 s	851, 724 m	432 w
2	3 443 s		3 227 s	3 123 s		1 633 s	1 388 m	1 109 s	857, 724 m	430 w
3	3 442 s	3 570, 3 365 s	3 330 s	3 196 s	1 690 s	1 629 s	1 358 m	1 105 s	846, 723 m	431 w

1) 数据后的 s、m、w 分别表示强、中、弱

时,混配配合物中 $L\text{-}\alpha$ -氨基酸的羧基非对称和对称伸缩振动峰发生分裂和位移,强度有所下降,表明羧基参与配位. 由 $\Delta\nu_{\text{COO}^-}$ ($\nu_{\text{COO}^-}^{\text{as}} - \nu_{\text{COO}^-}^{\text{s}}$) 的大小可判断3种氨基酸的羧基都是以单齿氧形式与 $\text{Cu}(\text{II})$ 配位^[10]. 另外,3种配合物中羧基的 $\gamma_{\text{O-H}}$ 在配位后消失,说明3种配合物中 $L\text{-}\alpha$ -氨基酸脱去质子配位. 3种混配配合物在远红外区 430 cm^{-1} 处均出现了强度和峰位相似的弱 Cu-N 振动峰,这说明3种混配配合物中 Cu^{2+} 有相似的配位环境.

配合物3中 $L\text{-arg}$ 配体的非 α 位的一 NH_2 、 $=\text{NH}_2^+$ 和 $-\text{NH}-$ 基团因与中心离子配位后不能形成稳定的5员环和6员环结构而未发生配合作用,这一点可以从 $3350 \sim 3550\text{ cm}^{-1}$ 间仍保持2个强的吸收峰以及归属于 $L\text{-arg}$ 的 $\nu_{\text{C=N}}$ (1690 cm^{-1}) 的峰位和强度在配位前后基本未发生改变得以证实^[10], 这和前面3种混配配合物中 Cu^{2+} 有相似配位环境的

推测相吻合.

2.3 紫外-可见吸收光谱的测定和分析

测定了 $1 \times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 配合物水溶液在 $200 \sim 400\text{ nm}$ 内的紫外吸收光谱(UV),结果列于表4. 3个配合物的紫外吸收光谱在特征上与配体的紫外吸收光谱相似,在 200 nm 以上均出现了 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的较强吸收. Phen 的最大吸收波长在形成配合物后基本未变,相应的摩尔吸光系数(κ)减小. 这是由于 Phen 上的两个氮原子与 Cu^{2+} 配位后电子云向 Cu^{2+} 移动,使 Phen 环的共轭性减小. 另外,测定了 $1 \times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 配合物水溶液在 $400 \sim 700\text{ nm}$ 的可见吸收(Vis)光谱. 游离配体在可见区均无吸收,而铜的三元配合物却产生了1个弱而宽的 $d \rightarrow d^*$ 跃迁峰,这和有关文献报道的相接近^[4-7,11]. 3个配合物的 UV-Vis 光谱很相似,也进一步说明它们有相似的配位环境.

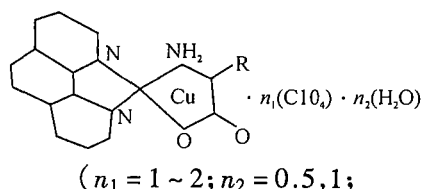
表4 配合物在水中的紫外-可见(UV-Vis)光谱数据

Tab. 4 Ultraviolet-Visible data of three complexes in aqueous solution

配合物 complex	$\pi \rightarrow \pi^*$			$d \rightarrow d^*$
	$\lambda_1/\text{nm}(\kappa_1/\text{L}\cdot\text{mol}\cdot\text{cm}^{-1})$	$\lambda_2/\text{nm}(\kappa_2/\text{L}\cdot\text{mol}\cdot\text{cm}^{-1})$	$\lambda_3/\text{nm}(\kappa_3/\text{L}\cdot\text{mol}\cdot\text{cm}^{-1})$	$\lambda_4/\text{nm}(\kappa_4/\text{L}\cdot\text{mol}\cdot\text{cm}^{-1})$
1	206.5(2.07×10^4)	224.0(3.10×10^4)	271.5(2.98×10^4)	624.0(102)
2	207.2(2.25×10^4)	224.8(3.68×10^4)	272.0(3.71×10^4)	610.0(194)
3	208.8(2.16×10^4)	224.8(1.76×10^4)	300.8(2.67×10^4)	633.0(122)

3 结论

根据以上分析结果以及前面研究中已测定的分子结构,可推断出:在混配配合物中,1,10-Phen 和3种 $L\text{-}\alpha$ -氨基酸(α -氨基氮原子与羧基氧原子)皆作为双齿螯合配体与中心铜离子配位,3种混配配合物可能的分子结构以通式表示如下:



$\text{RC}(\text{NH}_2)\text{COO}^- = L\text{-}\alpha\text{-氨基酸根配体}$

由于水具有一定的配位能力,所以在铜配位平面的轴向上,水分子很可能发生了弱配位.

参考文献:

- [1] 张格丽,李立丽. 氨基酸金属螯合物在动物营养中应用效果研究进展[J]. 家畜生态,1998,19(4):41-44.
- [2] CLEARE M J, HYDES P C. Metal ions in biological systems (11)[M]. New York:Dekker, 1980. 1-62.
- [3] 计亮年,莫庭焕. 生物无机化学导论[M]. 广州:中山大学出版社,1991. 79-85.
- [4] LE X Y, ZHOU X H. Synthesis, molecular structure and in-

tramolecular aromatic-ring stacking interaction of a novel binuclear $\text{Cu}(\text{II})$ complex with 1,10-phenanthroline and phenylacetate[J]. Chinese Journal of Chemistry, 2000,18(4):638-642.

- [5] 周晓华,乐学义,李明华. $[\text{Cu}(L\text{-His})(\text{Phen})]\cdot 2\text{ClO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ 的合成、表征及晶体结构[J]. 高等学校化学学报,2000,21(5):681-682.
- [6] 周晓华,乐学义,李明华. 混合配体铜(II)配合物 $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N})(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})\cdot \text{ClO}_4\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 的合成、性质及晶体结构[J]. 化学通报,2001,64(1):48-49.
- [7] 周晓华,李明华,乐学义. 邻菲咯啉-氨基酸铜(II)配合物的合成及表征[J]. 合成化学,1999,7(2):213-214.
- [8] GEARY W J. Use of conductivity measurements in organic solvents for the characterization of coordination compounds[J]. Coord. Chem Rev, 1971, (7): 81-119.
- [9] 贝拉米 L J. 复杂分子的红外光谱[M]. 黄维垣,聂崇实译. 北京:科学出版社,1975. 305.
- [10] 中本一雄. 无机和配合物的红外拉曼光谱[M]. 第3版. 黄德如,等译. 北京:化学工业出版社,1986.237.
- [11] TAMOTSU S, HIDEKI M, NAYUMI O. Structural dependence of aromatic ring stacking and related weak interactions in ternary amino acid-copper (II) complexes and its biological implication [J]. Inorg Chem, 1997, 36:576-583.

【责任编辑 李晓卉】