

偶氮苯水杨醛 Schiff 碱及金属配合物的合成与抗菌活性

李艳, 李耿

(湖北科技学院 核技术与化学生物学院, 湖北 咸宁 437100)

摘要:以水杨醛与苯胺为原料合成偶氮苯水杨醛,并进一步与邻氨基苯酚反应生成了相应的 Schiff 碱, Schiff 碱再与锌(II)、锰(II)、铁(II)三种金属离子络合得到三种金属配合物;采用元素分析、电导率测定、紫外光谱和红外拉曼光谱对 Schiff 碱及其金属配合物的结构进行表征.结果表明:合成的偶氮苯水杨醛缩邻氨基苯酚配体的结构与理论结构相符,且分别与锌(II)、锰(II)、铁(II)离子配位形成了稳定的金属配合物.对配体及其配合物进行了抗菌活性测试,结果表明配合物的抗菌活性强于 Schiff 碱配体.

关键词:偶氮苯水杨醛;邻氨基苯酚;金属配合物;合成;表征;抗菌活性

中图分类号:O626

文献标志码:A

在医药方面,由于某些 Schiff 碱具有特殊的生理活性,近年来越来越引起医药界的重视^[1-4].据报道,氨基酸类、缩氨基脲类、缩胺类、杂环类、脲类 Schiff 碱及其应用的配合物具有抑菌、杀菌、抗肿瘤、抗病毒等独特药用效果^[5-8].特别是水杨醛类化合物 Schiff 碱具有抗肺结核、抗麻风病、抗细菌和抗病毒传染等作用,更重要的是这类配体与过渡金属离子形成的配合物同样具有生理活性,这主要是由于它与细胞中的金属离子形成稳定的化合物所致^[9-12].随着科学的进步,会有更多的水杨醛 Schiff 碱应用于医药领域.

本文中以水杨醛、苯胺和邻氨基苯酚为原料,合成相应的 Schiff 碱,并进一步与锌(II)、锰(II)、铁(II)三种金属离子络合得到三种金属配合物.采用元素分析、红外拉曼光谱和紫外光谱对配体及配合物的结构进行表征,并对配体及其配合物进行抗菌活性测试.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

1.1.1 主要仪器:旋转蒸发仪(RE-52 AAA 上海嘉鹏科技有限公司);三用紫外分析仪(ZF-6 型 上海嘉鹏科技有限公司);紫外可见分光光度计(UV-2300 北京普析通用仪器有限公司);傅立叶型红外光谱仪(Perkin-Elmer Spectrum One 上海嘉鹏)、元素分析仪(Varioel III 日本岛津);电导仪(DDS-11A 型,上海音孚实业有限公司).

1.1.2 主要药品:苯胺(化学纯)、邻氨基苯酚(化学纯)、水杨醛(化学纯)、乙醚(分析纯)、甲醇(化学纯)、 $ZnCl_2 \cdot 2H_2O$ 、 $MnCl_2 \cdot 6H_2O$ 、 $FeCl_2 \cdot 6H_2O$ 、盐酸(分析纯)、琼脂、链霉素、二甲亚砜(化学纯).

1.2 合成路线

Schiff 碱及配合物的合成路线见图 1.

1.3 实验步骤

1.3.1 偶氮苯水杨醛(II)的制备^[12]

向 250 mL 三口烧瓶中加入 50 mmol 苯胺,并加入 6.0 mL 质量浓度为 37% 的盐酸,将反应瓶置于 0~7 °C

收稿日期:2015-06-13;修回日期:2015-11-09.

基金项目:湖北省自然科学基金(2015CFC780);湖北科技学院青年项目(KY13040);湖北省省级大学生创新训练项目(201510927001).

第1作者简介:李艳(1975-),女,湖北通城人,湖北科技学院副教授,研究方向:有机合成.

通信作者:李耿,地址:湖北科技学院核技术与化学生物学院;E-mail:1216210284@qq.com.

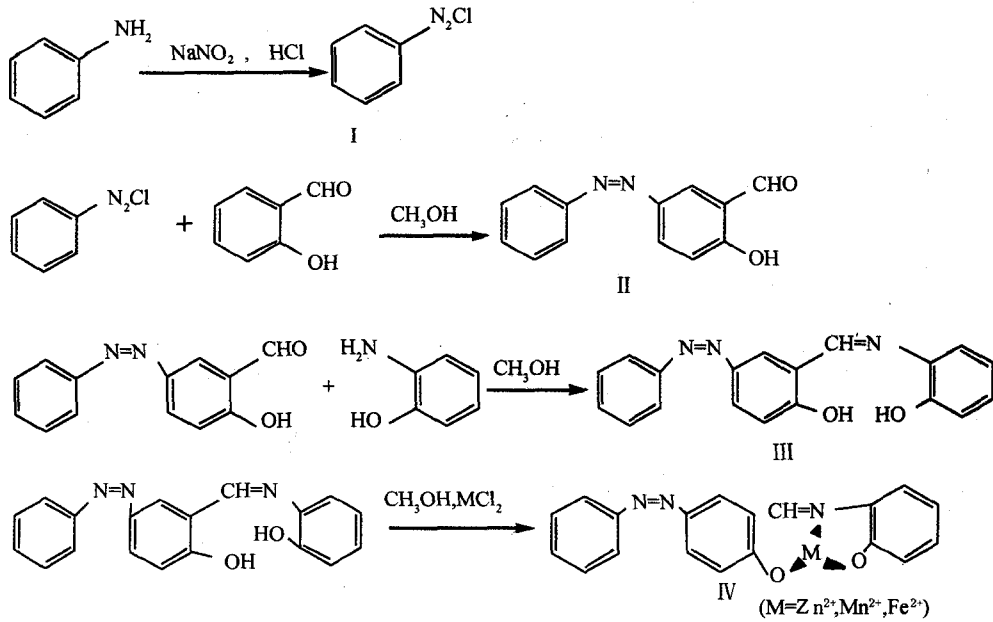


图1 Schiff碱及配合物的合成路线

冰浴中,并从恒压漏斗中缓慢滴加溶有 3.5 g(50 mmol)硝酸钠的 30 mL 水溶液到反应液中,反应回流搅拌 30 min 以产生重氮盐.再将溶有 50 mmol 水杨醛的甲醇溶液加入重氮盐溶液中,加热回流 4 h,冷却后抽滤,得到粗产品,用无水乙醚多次洗涤,将所得的晶体用无水乙醇重结晶,70 °C 真空干燥,得到偶氮苯水杨醛,产品的收率为 83%,熔点为 170~171 °C(文献值^[12]:169~171 °C).

1.3.2 邻氨基苯酚偶氮苯水杨醛 Schiff 碱配体 H₂L(III)的制备

取 50 mmol 的邻氨基苯酚溶于 30 mL 的甲醇中,加入到 250 mL 的三口烧瓶中,再加入溶有 50 mmol 偶氮苯水杨醛的水溶液,70 °C 下回流搅拌 2 h,冷却到室温后抽滤,得粗产品,用乙醚多次洗涤,将所得的晶体用无水乙醇重结晶,70 °C 真空干燥,得到固体配合物,产品的收率为 75%,熔点为 160~161 °C.

1.3.3 邻氨基苯酚偶氮苯水杨醛 Schiff 碱金属配合物(IV)的制备

取 1 mmol 的配体溶于 30 mL 的甲醇中,加入到 250 mL 的三口烧瓶中,并从恒压漏斗中缓慢滴加溶有 1 mmol 金属盐的 30 mL 甲醇溶液到反应液中,72 °C 下回流搅拌 2 h;将反应混合物浓缩至其初始体积的一半,冷却后抽滤,用甲醇和乙醚洗涤.所合成的配合物用无水乙醇重结晶,将所得的晶体置于 70 °C 真空烘箱中烘干得到产品.

锌(II)配合物为浅棕色的沉淀,产率为 53%,分解温度为 352 °C.

锰(II)配合物为茶褐色的沉淀,产率为 57%,分解温度为 342 °C.

铁(II)配合物为橙黄色的沉淀,产率为 62%,分解温度为 347 °C.

2 结果与讨论

2.1 配体及配合物的元素分析

配体及配合物的元素分析数据列于表 1.从表 1 中数据可以看出实验测定值与理论值基本相符.

表 1 元素分析数据

化合物分子式	实测值(理论值)/%				
	C	H	N	O	M
C ₁₉ H ₁₅ N ₃ O	71.91 (71.92)	4.74 (4.73)	13.27 (13.25)	10.08 (10.09)	
C ₁₉ H ₁₃ N ₃ O ₂ Zn	60.02 (60.01)	3.42 (3.42)	11.04 (11.05)	8.43 (8.42)	17.09 (17.11)
C ₁₉ H ₁₃ N ₃ O ₂ Mn	61.63 (61.62)	3.50 (3.51)	11.35 (11.35)	8.64 (8.65)	14.87 (14.86)
C ₁₉ H ₁₃ N ₃ O ₂ Fe	61.48 (61.46)	3.49 (3.50)	11.34 (11.32)	8.63 (8.63)	15.07 (15.09)

2.2 电导率测定

在室温 25 °C 时,测得了各配合物在 DMSO 的电导率,并计算出了配合物的摩尔电导率数据(见表 2)。所有配合物的摩尔电导数值都小于 $65 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$,说明所有金属配合物为非电解质。

表 2 配合物的摩尔电导数值

配合物	浓度/(mol · L ⁻¹)	电导率/(S · m ⁻¹)	摩尔电导率/(S · cm ² · mol ⁻¹)
ZnL	0.0100	0.196	19.6
MnL	0.0100	0.297	29.7
FeL	0.0100	0.290	29.0

2.3 配体及配合物的红外和拉曼光谱分析

配体和配合物的红外拉曼特征吸收峰及其归属见表 3,拉曼光谱图见(图 2)。

表 3 Schiff 碱及配合物的主要红外和拉曼光谱数据

化合物	IR(Raman)					
	ν_{OH}	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{N=N}}$	$\nu_{\text{C-O}}$	$\nu_{\text{M-N}}$	$\nu_{\text{M-O}}$
H ₂ L	3420(3214)	1620(1591)	1464(1415)	1205(1256)	— (—)	— (—)
ZnL	— (—)	1603(1591)	1468(1424)	1179(1161)	678(573)	506(458)
MnL	— (—)	1601(1591)	1466(1407)	1151(1205)	666(581)	586(511)
FeL	— (—)	1618(1591)	1465(1424)	1152(1186)	672(573)	517(511)

表 3 列出了化合物特征吸收峰及其归属,其数据表明,在 1620 cm^{-1} 对应的是 Schiff 配体中 C=N 的伸缩振动吸收峰, 3420 cm^{-1} 对应的是配体酚羟基(—OH)的吸收峰, 1464 cm^{-1} 对应的是配体中 N=N 伸缩振动吸收峰。配合物和相应的配体相比,在配合物中 C=N 键因与金属离子配位而降低了键的力常数使其伸缩振动峰发生了红移。同理, C—O 键也因与金属离子配位使其伸缩振动峰出现了红移;另外,配合物分别在 $506 \sim 586 \text{ cm}^{-1}$ 和 $666 \sim 678 \text{ cm}^{-1}$ 低波数附近产生新的吸收峰,也证明金属离子与配体中的 N, O 原子配位,分别归属于 M—O 和 M—N 的吸收峰。

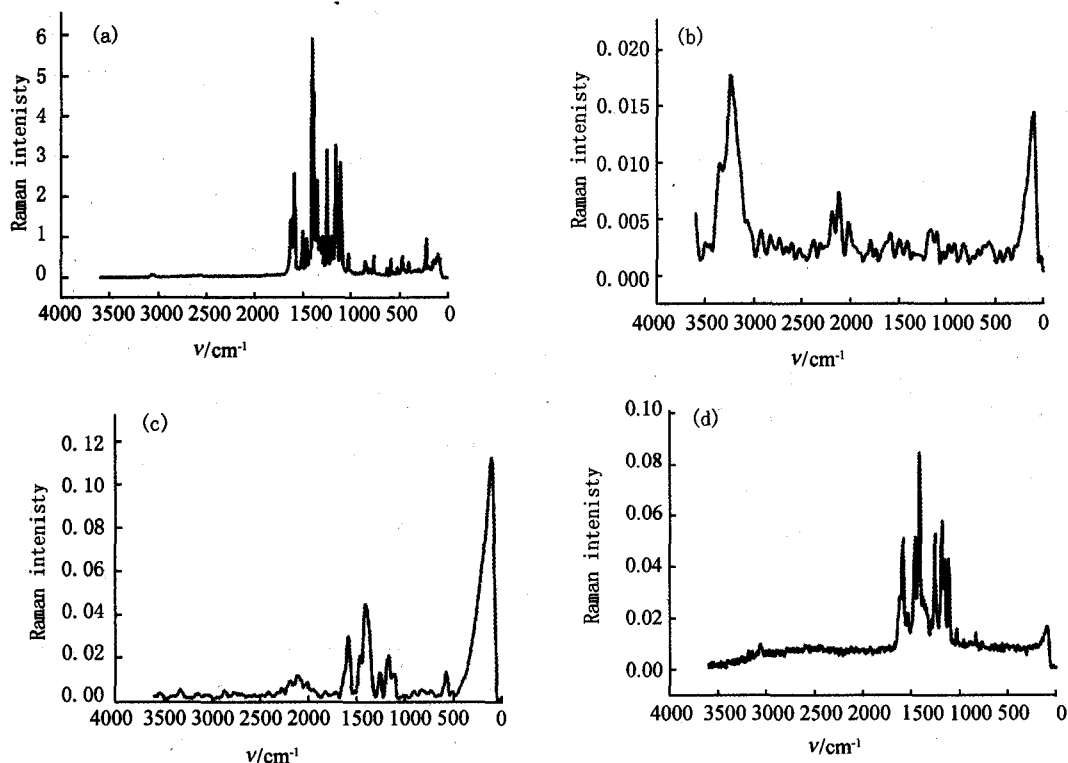


图2 (a)FeL的拉曼光谱图;(b)MnL的拉曼光谱图;(c)ZnL的拉曼光谱图;(d)Schiff碱的拉曼光谱图

2.4 配体及配合物的紫外光谱分析

利用紫外分光光度计,在 DMF 溶液中测定了配体与配合物的紫外光谱.紫外—可见吸收光谱见图 3,吸收光谱数据见表 4,从表中数据可以看出,在配体在 275 nm 处对应的是 E 带,在 355 nm 处对应的是苯环的 B 带,在 475 nm 处对应的是 $-\text{CH}=\text{N}$ $n-\pi^*$ 跃迁的 R 带;配合物相对于配体,E 带变化不大,而对应的苯环 B 带发生了一定的蓝移,同时 $-\text{CH}=\text{N}$ 对应的 $n-\pi^*$ 跃迁的 R 带发生了一定的红移,说明 O 原子和 N 原子参与了配位.

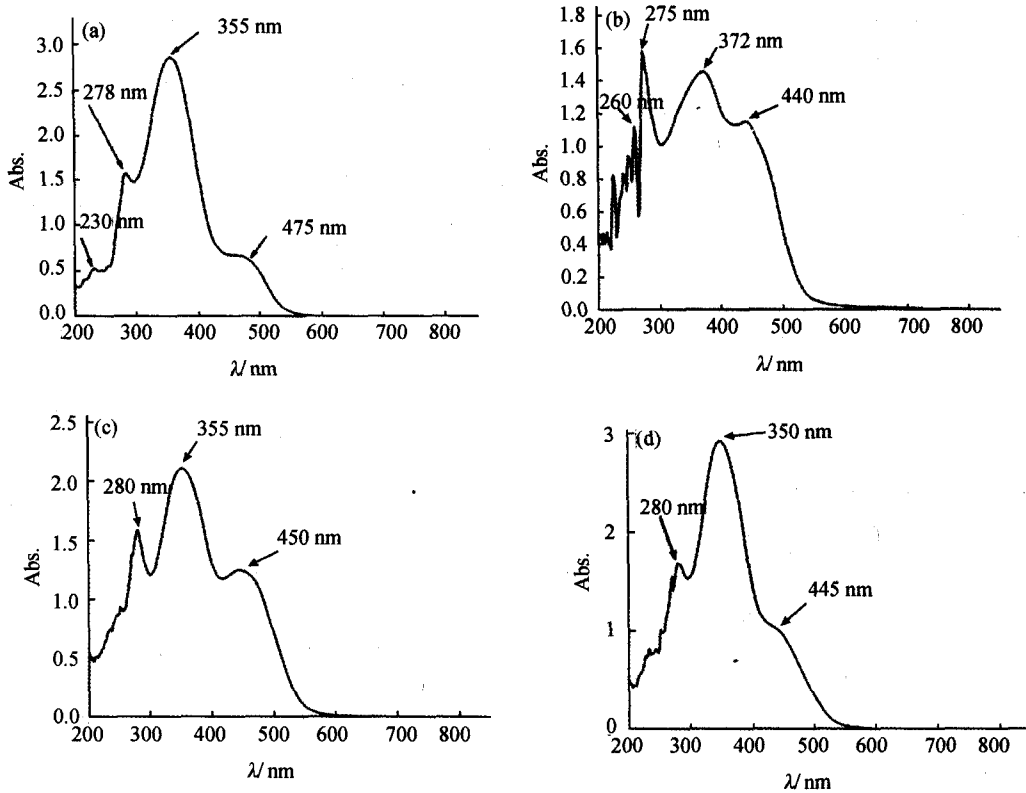


图3 (a)ZnL的紫外—可见光谱;(b)Schiff碱的紫外—可见光谱;(c)MnL的紫外—可见光谱;(d)FeL的紫外—可见光谱

2.5 抗菌活性

配体及其配合物的抗菌活性通过琼脂扩散法检测^[13],在试验的前一天,细菌接种于培养基中,并保持在 37 °C 的培养箱中培养 24 h. 配体及其金属配合物以及链霉素分别在 DMSO 中配制成 200 $\mu\text{g}/\text{mL}$;分别测定了配体及其配合物对两个致病菌(金黄色葡萄球菌和 α -溶血链球菌)的抗菌活性(数据见表 5),结果表明配合物的抗菌活性强于 Schiff 碱配体.

表 4 Schiff 碱及其配合物紫外光谱数据 nm

配体或配合物	λ_{max_1}	λ_{max_2}	λ_{max_3}
H ₂ L	275	372	440
ZnL	278	355	475
MnL	280	355	450
FeL	280	350	445

表 5 配体及其配合物的抗菌活性 mm

配体和配合物	抑制范围	
	金黄色葡萄球菌	α -溶血性链球菌
HL	15	12
ZnL	20	20
MnL	24	22
FeL	21	20
链霉素	30	27

3 结 论

合成了邻氨基苯酚偶氮苯水杨醛 Schiff 碱及其三种金属配合物.采用元素分析、电导率测定、紫外光谱、红外拉曼光谱等手段对上述配体及其配合物进行分析和表征.结果表明合成的 Schiff 碱配体及配合物的结构与理论结构相符.对配体及其配合物进行了抗菌活性测试,结果表明配合物的抗菌活性强于 Schiff 碱配体.

参 考 文 献

- [1] VOGT A, WOLOWIEC S. Synthesis and characterization of nickel (II), copper (II), manganese (III) and iron (III) complexes with new chiral salen-type ligand [N, N'-bis(3, 5-di-tert-butylsalicylidene)-(1R, 3S)-1, 3-diamine-1, 2, 2-trimethylcyclopentane][J]. Polyhedron, 1998, 17(8): 1231-1240.
- [2] 杨怡. Schiff 碱生物功能配合物的合成及活性研究进展[J]. 天津化工, 2013, 27(1): 1-5.
- [3] 樊莉莉, 顾莉, 赵吉寿. Schiff 碱类化合物的合成与生物活性研究[J]. 云南民族大学学报(自然科学版), 2010, 19(4): 294-297.
- [4] PAWHCA D, MARSZALEK M, MYNAREZUK G. New unsymmetrical Schiff base Ni(II) complexes as scaffolds for dendritic and amino acid superstructure[J]. New Chemistry, 2004, 22(28): 1615-1621.
- [5] ALIAKBAR D K, ALIREZA N C, KARLA F, et al. Synthesis, characterization, crystal structure and theoretical studies on Schiff-base compound 6-[(5-Bromopyridin-2-yl) imino]methyl phenol[J]. Struct Chem, 2010, 21(1): 153-155.
- [6] 王涛, 李建章, 魏磊, 等. 氮杂冠醚取代单 Schiff 碱过度金属配合物催化氧化对二甲苯研究[J]. 化学研究与应用, 2012, 24(7): 1125-1133.
- [7] 贾景春. Schiff 碱稀土配合物的合成及其对超氧离子的催化歧化作用[J]. 化学研究与应用, 2010, 22(4): 479-485.
- [8] 关鲁雄, 占晶晶, 区叶秀. 希夫碱缓蚀剂对碳钢材料的缓蚀性能[J]. 应用化学, 2010, 27(6): 716-724.
- [9] KHATR P-K, JAIN S-L. Multiple Oxo-vanadium Schiff base containing cyclotriphosphazene as a robust heterogeneous catalyst for regioselective oxidation of naphthols and p-phenols to quinones[J]. Catal Lett, 2012, 142(8): 1020-1023.
- [10] 陈瑶, 陈媛丽, 张玲, 等. 两种希夫碱缓蚀剂对碳钢材料的缓蚀性能研究[J]. 化学研究与应用, 2012, 24(9): 1348-1353.
- [11] SHEHADEH M, MUHAMMAD A. Synthesis and metal ion complexation of acyclic Schiff base podands with lipophilic amide and ester end groups[J]. Inclusion Phenom Macrocycl Chem, 2011, 70(1/2): 135-137.
- [12] KHUHAW M-Y, LANJWAIN S-N. High-performance liquid chromatographic determination of uranium using extraction and bis(salicylaldehyde) tetramethylenediamine as co-complexing reagent[J]. Talanta, 1995, 42(5): 1925-1928.
- [13] GIROUSI S-T, GOLIA E-E, VOULGARPOULOS A-N. Fluorometric determination of formaldehyde[J]. Springer-Verlag, 1997, 358(3): 667-668.

Synthesis and Characterization of Azobenzene Salicylaldehyde Schiff Base and Metal Complexes

LI Yan, LI Geng

(School of Nuclear Technology and Chemistry & Biology, Hubei University of Science and Technology, Xianning 437100, China)

Abstract: Azobenzene salicylaldehyde was synthesized with salicylaldehyde and aniline as raw materials. And the corresponding Schiff base was synthesized with the further reaction of *o*-aminophenol. Three kinds of metal complexes were prepared by complexing Zn(II), Mn(II) and Ni(II) with the Schiff base. The structure of the Schiff base and its metal complexes were characterized by elemental analysis, electric conductance determination, UV spectra and infrared raman spectroscopy. The results show that the azobenzene salicylaldehyde *o*-aminophenol ligand structure match with the theoretical structure and the stable metal complexes were formed by complexing Zn(II), Mn(II) and Ni(II) with the Schiff base. The antibacterial activity of the ligand and complexes were tested and the results showed that the antibacterial activity of the complexes was stronger than that of Schiff base ligand.

Keywords: azobenzene salicylaldehyde; *o*-aminophenol; metal complexes; synthesis; characterization; antibacterial activity