

DOI:10.3963/j.issn.1671-4431.2009.23.009

没食子酸丙酯-铜的合成及性质研究

伍林,严敏,王建国,夏志林,秦晓蓉,易德莲

(武汉科技大学应用化学研究所,武汉 430081)

摘要: 考察了 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与没食子酸丙酯(PG)在水溶液中生成没食子酸丙酯-铜(PG-Cu)金属配合物的反应。通过元素分析、摩尔电导率、红外光谱、热分解和循环伏安法对固体产物进行了表征,确定其分子式为 $[\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5]_2\text{Cu} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。红外光谱表明金属离子与酚羟基发生配位。热分析表明配位破坏了PG的氢键网状结构,降低了PG对抗热诱导分裂的能力。电化学数据显示配合物的氧化峰电位较配体有明显的降低,说明PG-Cu配合物的抗氧化能力优于PG配体。

关键词: 没食子酸丙酯; 铜(II); 配合物; 热重分析; 循环伏安分析

中图分类号: O 614.12

文献标识码: A

文章编号: 1671-4431(2009)23-0035-04

Synthesis and Properties of Copper Complex with Propyl Gallate

WU Lin, YAN Min, WANG Jian-guo, XIA Zhi-lin, QIN Xiao-rong, YI De-tian

(Applied Chemistry Research Institute, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: The interactions of $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ with propyl gallate(PG) in water solution is researched. The isolated solid complex is characterized by elemental analysis, molar conductance, infrared, thermal decomposition and cyclic voltammeter. The results support the formation of complex of the formula $[\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5]_2\text{Cu} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. The infrared spectra of the isolated solid complex suggest the phenol hydroxyl group is coordinated to the copper centre. The thermal analysis indicates that the coordination destroyed the hydrogen bonds network structure between propyl gallate molecules, and weakened the stability of the propyl gallate against the heat-induced decomposition. The electrochemical data show a considerable decrease of the oxidation potentials of the complex. Thus, the copper(II) complex is a more effective antioxidant than the free propyl gallate ligand.

Key words: propyl gallate; copper(II); complex; thermogravimetric; cyclic voltammetry

没食子酸丙酯(propyl gallate, PG)是植物多酚的一种,具有优良的抗氧化性,可用作油脂与食品的抗氧化添加剂^[1],化妆品中防紫外线的抑制剂^[2]。植物多酚具有一定的药用价值,能有效防止细胞老化、心脑血管疾病、细胞突变和肿瘤的生长^[3]。因此,PG等植物多酚由于具有抗氧化性、抗癌性及抗诱变性等重要的生物活性,受到越来越多的关注。铜是人体内必需的微量元素之一,具有重要的生理作用。铜参与血浆铜蓝蛋白、金属硫蛋白、铜锌超氧化物歧化酶等的合成,参与造血过程、结缔组织的新陈代谢以及抵抗脂质过氧化^[4]。文献报道指出多酚能与癌细胞中的铜结合,有效抑制DNA的复制和蛋白质的合成,但不会影响正常细胞^[5]。因此,研究将具有一定的生物学应用价值。

文中合成了没食子酸丙酯-铜(PG-Cu)金属配合物,通过元素分析、摩尔电导率、红外光谱、差热-热重分析和循环伏安法进行了表征,得出了PG-Cu的结构式,以及它的热稳定性和电化学性质。

收稿日期:2009-07-09.

基金项目:湖北省教育厅科研重点项目(D20081102).

作者简介:伍林(1965-),男,博士,教授.E-mail:wulin65@163.com

1 实验

1.1 试剂和仪器

没食子酸丙酯(竹山县天新医药化工有限责任公司,工业级,纯度 99.5%), $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (上海勤工化工厂,CP), NaOH (天津市凯通化学试剂有限公司,AR),实验用水为二次蒸馏水。

Vario EL III 元素分析仪(德国 Elementer 公司),IRIS II 等离子体原子发射光谱仪(美国 Thermo Elemental 公司),X-4 显微熔点仪(上海精密科学仪器有限公司),FE 30 电导率测定仪(梅特勒-托利多仪器有限公司),VERTEX 70 傅立叶红外光谱仪(德国 BRUKER 公司),STA 449C 热分析仪(德国 NETZSCH 公司),CH 600B 电化学工作站(上海辰华仪器公司)。

1.2 配合物的合成

称取 21.2 g(0.1 mol)PG, 4.4 g(0.11 mol) NaOH , 8.55 g(0.05 mol) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。将 PG 溶于 40 °C 热水中,搅拌,加入 NaOH 及 CuCl_2 水溶液,有红棕色沉淀产生,继续搅拌 4.0 h^[6,7]。抽滤,洗涤干燥,即得 PG-Cu 产品 $[\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5]_2\text{Cu} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,产率 85.74%。元素分析结果(括号内为计算值)%:C: 46.90 (46.15), H: 4.58 (4.62), Cu: 11.73 (12.31)。PG-Cu 微溶于 DMF、DMSO、吡啶、THF、乙腈、甲醇、水等溶剂,暴露在空气中易吸水,无固定熔点,高温发生分解。在 DMF 溶液中测得的摩尔电导率为 $15.82 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 / \text{mol}$,说明配合物在 DMF 溶液中为非电解质型配合物^[8],表明配合物存在着稳定的多齿螯合环^[9]。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

用 KBr 压片法,测得的 PG 及 PG-Cu 在 400 ~ 4 000 cm^{-1} 范围内的红外光谱图如图 1 所示。

由图 1 可知,PG 的红外光谱图在形成配合物前后发生明显变化。这些变化是由于金属的配位产生的。PG 在 3 464 cm^{-1} 和 3 328 cm^{-1} 处的酚羟基伸缩振动吸收峰在配合物中消失,说明酚羟基中的氢被金属元素取代,即氧与金属元素发生配位^[10]。配体酚羟基 $\nu_{\text{Ar-O}}$ 由 1 311 cm^{-1} 移至 1 344 cm^{-1} ,也证明了酚羟基上的氧参与了金属配位。文献报道在 3 400 cm^{-1} 左右出现 O—H 伸缩振动峰,说明有结晶水的存在^[11]。而在形成的配合物中,3 393 cm^{-1} 附近出现宽峰,表明配合物中含有结晶水,与文献报道的一致。该宽峰的存在,也可以说明分子中的酚羟基并不是全部参与形成配位键^[9]。

配体中苯环伸缩振动吸收峰出现在 1 618 cm^{-1} 、1 538 cm^{-1} 和 1 468 cm^{-1} ,在配合物中移动到 1 585 cm^{-1} 、1 491 cm^{-1} 和 1 430 cm^{-1} 。C=C 吸收峰的红移,说明了苯环上的氧与金属离子配位后,通过共轭效应传递给了 C=C,使得 C=C 键强度下降。同时说明了形成配合物后,有了更大的电子转移。配体酯基的 $\nu_{\text{C=O}}$ 吸收峰在 1 693 cm^{-1} ,配位后移动到 1 680 cm^{-1} 处。该吸收峰并没有发生明显移动,表明酯基没有参与配位^[12]。在 607 cm^{-1} 处出现新峰,为 Cu—O 键的吸收峰。

2.2 热稳定性分析

在空气气氛中测定了 PG 及 PG-Cu 的热分解曲线(升温速率为 10 °C/min),如图 2 所示。

由图 2 可得,PG 在 151 °C 出现一吸热峰,而 TG 曲线没有发生失重,说明 PG 在 151 °C 熔解,与文献报道的 PG 的熔点在 150~152 °C 一致。由 TG 曲线可得,PG 的分解分为 3 个步骤。第 1 步在 186~328 °C 分解,失去苯环及 3 个酚羟基再加上酯基,仅剩余 $-\text{C}_3\text{H}_7$,失重率为 79.56% (理论值 79.72%);第 2 步在 328~385 °C 分解,失去 $-\text{CH}_2-$,对应的失重量为 6.96% (理论值 6.60%);第 3 步在 372~573 °C 分解,失去剩余部分,全部生产 CO_2 和 H_2O 。

PG-Cu 的分解分为 3 个步骤。第 1 步分解至 184 °C,失去 2 个水分子+2 个酚羟基,失重率为 13.36% (理论值 13.46%);第 2 步在 184~223 °C 分解,失去 2 个 $-\text{COOC}_3\text{H}_7$,对应的失重量为 33.79% (理论值 33.46%);第 3 步在 223~390 °C 分解,失去剩余部分,残留物为 CuO 。

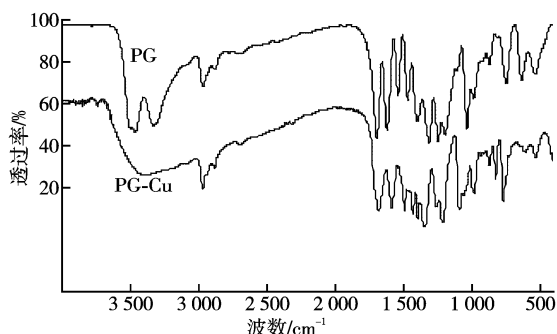


图1 PG及PG-Cu的红外光谱图

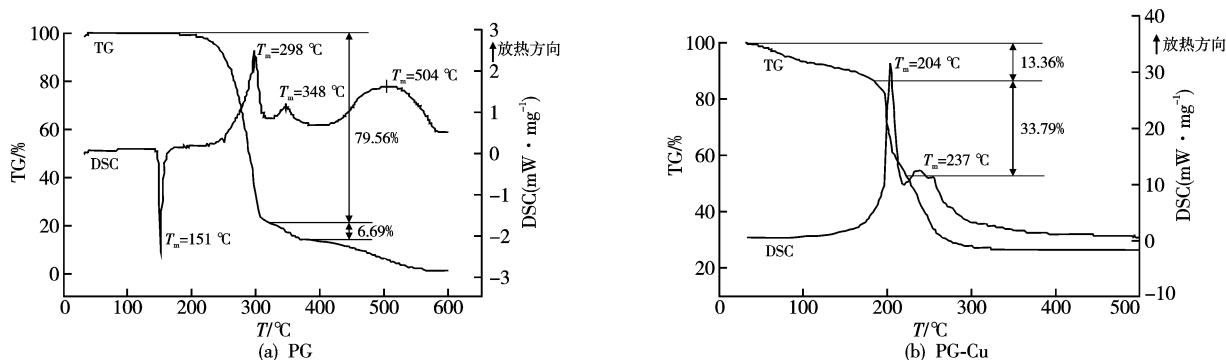


图2 PG及PG-Cu的热重-差热曲线

综上可得,PG 形成配合物后,吸热峰消失,说明没有明显的熔点;放热峰更为剧烈,且峰顶温度(T_m)有所降低,说明金属配位后,破坏了 PG 分子间的氢键网状结构,降低了 PG 对抗热诱导分裂的稳定性。PG-Cu 在 200 °C 前有明显的热失重,而无明显的放热,说明失去的是分子内的结晶水,与红外光谱中得到配合物中含有结晶水的结论相一致。

2.3 电化学分析

以铂电极为工作电极和对电极,饱和甘汞电极为参比电极,测定了 PG 及 PG-Cu 的饱和水溶液在 $-1.0 \sim 2.0$ V 间的循环伏安曲线,其氧化还原峰电位列于表 1 中。

由表 1 可知,PG 配位前后的电化学性质发生明显改变。

PG 在 $-1.0 \sim 2.0$ V 间仅有一对氧化还原峰,为苯环上的 3 个酚羟基氧化还原产生的^[13]。而 PG-Cu 在此电位范围内有 2 对氧化还原峰,分别对应于 Cu(I)/Cu(II)电对和 Cu(II)/Cu(III)电对^[14,15]。Cu(I)/Cu(II)电对的氧化峰电位为 0.158 V,对应的还原峰电位为 -0.428 V。Cu(II)/Cu(III)电对的氧化峰电位为 0.542 V,对应的还原峰电位为 -0.0502 V。

由 PG 及 PG-Cu 的半波电势可得,PG-Cu 的半波电势比 PG 小,说明配位后,共轭体系增大,电子云密度降低,整个分子中电子离域程度更大,较易失去电子,因而具有较高的氧化还原活性,其可能结构见图 3。

循环伏安曲线显示,配位后氧化峰电位和还原峰电位都有明显地降低,但可逆性增强,说明金属配合物更容易被氧化而难以被还原。Souza 等^[13]报道,从循环伏安峰电位可以得到类黄酮等多酚类化合物及其配合物的抗氧化性强弱—电位越低,抗氧化性越好。因此,PG-Cu 的抗氧化性优于 PG 配体。

3 结 语

简便高收率地合成了 PG-Cu 金属配合物,并对其进行了表征。红外光谱显示金属离子与酚羟基氧发生配位,形成 Ar—O—Cu 键,可能的结构如图 3 所示。热分析表明金属配位降低了配体的热稳定性。电化学分析表明金属配合物的抗氧化性优于配体,是一种良好的抗氧化剂。

参考文献

- [1] Jayathilakan K, Sharma G K, Radhakrishna K, et al. Antioxidant Potential of Synthetic and Natural Antioxidants and its Effect on Warmed-over-flavour in Different Species of Meat[J]. Food Chem, 2007(105):908-916.
- [2] Sha B B, Yin X B, Zhang X H, et al. Capillary Electrophoresis Coupled with Electrochemical Detection Using Porous Etched Joint for Determination of Antioxidants[J]. J Chromatogr A, 2007(1167):109-115.

表 1 没食子酸丙酯及其金属配合物的循环伏安数据

化合物	氧化峰 $E_{p,a}/V$		还原峰 $E_{p,c}/V$		$E_{1/2}/V$	
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
PG		1.309	0.190		0.235	
PG-Cu	0.158	0.542	-0.428	-0.0502	-0.399	0.015

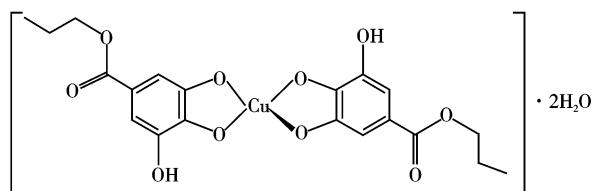


图3 PG-Cu可能的结构

- [3] Christian F, Mario P, Gianni C, et al. Comparative Cytotoxicity of Alkyl Gallates on Mouse Tumor Cell Lines and Isolated Rat Hepatocytes[J]. *Comp Biochem Physiol:Part A*, 2007(146):520-527.
- [4] Liu L, Mei G Q. Trace Element Copper and Simulation Chemistry of Copper-Zinc Superoxide Dismutase[J]. *Stud Trace Elem Health*, 2004, 21(6): 57-59, 67.
- [5] Ghosh K S, Sahoo B K, Jana D, et al. Studies on the Interaction of Copper Complexes of (–)Epicatechin Gallate and (–)Epigallocatechin Gallate with Calf Thymus DNA[J]. *J Inorg Biochem*, 2008(102):1711-1718.
- [6] 伍林,夏志林,朱双全. 一种电荷调节剂以及碳粉:中国,200710051647.7[P]. 2007-8-15.
- [7] 严敏,伍林,秦晓蓉,等. 没食子酸丙酯-铬配合物的合成研究[J]. *化学与生物工程*, 2008, 25(6):26-28.
- [8] 柳巍,师同顺,安庆大,等. 四(对-癸酰氧基)苯基卟啉过渡金属配合物的合成及红外光声光谱解析[J]. *高等学校化学学报*, 2001, 22(1):16-20.
- [9] 杨正银,郑金福,杨春莉. PMBP-苯甲酰脲过渡金属配合物的合成与生物活性研究[J]. *兰州大学学报:自然科学版*, 2004, 40(6):51-54.
- [10] Kala U L, Suma S, Kurup M R, et al. Synthesis, Spectral Characterization and Crystal Structure of Copper(II) Complexes of 2-hydroxyacetophenone-N(4)-phenyl Semicarbazone[J]. *Polyhedron*, 2007(26):1427-1435.
- [11] Stanila A, Marcu A, Rusu D, et al. Spectroscopic Studies of Some Copper(II) Complexes with Amino Acids[J]. *J Mol Struct*, 2007(834-836):364-368.
- [12] Carvalho N M, Horn A, Bortoluzzi A J, et al. Synthesis and Characterization of Three Mononuclear Fe(III) Complexes Containing Bipodal and Tripodal Ligands; X-ray Molecular Structure of the Dichloro [N-propanamide-N, N-bis-(2-pyridylmethyl) amine] Iron(III) Perchlorate[J]. *Inorg Chim Acta*, 2006(359):90-98.
- [13] Souza R F, Giovani W F. Synthesis, Spectral and Electrochemical Properties of Al(III) and Zn(II) Complexes with Flavonoids[J]. *Spectrochim Acta:Part A*, 2005(61):1985-1990.
- [14] Silva A C, Fernandez T L, Carvalho N M, et al. Oxidation of Cyclohexane Catalyzed by Bis-(2-pyridylmethyl) Amine Cu(II) Complexes[J]. *Appl Catal, A*, 2007(317):154-160.
- [15] Ucar I, Karabulut B, Bulut A, et al. Synthesis, Structure, Spectroscopic and Electrochemical Properties of (2-amino-4-methylpyrimidine)-(pyridine-2,6-dicarboxylato) Copper(II) Monohydrate[J]. *J Mol Struct*, 2007(834-836):336-344.