

The Synthesis, Characterization and Theoretical Research of L-Phenylalanine Nickel Metal Complexes

Xiang Xu, Jing Lan, Qiang Wang, Zhuanni Yu

College of Chemistry and Pharmaceutical Sciences, Qingdao Agricultural University, Qingdao Shandong
Email: rainerxu@163.com

Received: Nov. 9th, 2017; accepted: Nov. 22nd, 2017; published: Nov. 28th, 2017

Abstract

In recent years, metal complexes have a wide range of applications in medicine, catalysis, analysis, materials, water treatment, corrosion inhibitor and other fields. In this paper, L-phenylalanine nickel metal complex was synthesized with L-phenylalanine and acetate made in alkaline conditions by using solvothermal synthesis method. The black and green single crystal was obtained. Then X-ray diffraction and Infrared spectrum were used to determine the crystal structure. In order to further understand its internal structure and properties, the complex was studied by theoretical calculation using density functional theory at the molecular level. Based on the optimized structure, its balance structure, NBO charge distribution and transfer, and infrared spectrum were analyzed.

Keywords

Metal Complexes, Synthesis, Characterization, L-Phenylalanine

L-苯丙氨酸金属镍配合物的合成、表征及理论研究

徐 香, 蓝 靖, 王 强, 于专妮

青岛农业大学化学与药学院, 山东 青岛
Email: rainerxu@163.com

收稿日期: 2017年11月9日; 录用日期: 2017年11月22日; 发布日期: 2017年11月28日

摘要

近年来,金属配合物在药物、催化、分析、材料、水处理、缓蚀剂等领域有广泛的应用。本文用溶剂热合成法,在碱性条件下,用L-苯丙氨酸与醋酸盐制得L-苯丙氨酸金属镍配合物,得到了黑绿色的单晶。对合成的配合物用X-ray单晶结构衍射确定了其晶体结构,并进行了红外光谱研究。为进一步了解其内在结构和性质,采用密度泛函理论,在分子水平进行了理论计算,对配合物进行了全优化,并在优化构型基础上探讨了其平衡结构、NBO电荷分布和转移以及红外光谱等。

关键词

金属配合物, 合成, 表征, L-苯丙氨酸

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

从化学角度来讲,氨基酸(amino acids)是一类取代羧酸,可视为羧酸分子中-OH上的一氧原子被氨基酸取代的一类产物。由于氨基酸具有-NH₃和-COOH,即两性化合物[1],使其具有其他有机化合物没有的性能,例如螯合性、缓冲性等。金属离子与氨基酸的键合作用在生物体中有非常重要的地位,电子转移、催化、氧气的运输等众多过程都与液体中结合了生命分子的金属离子有关[2] [3]。同时,金属离子在组织生物空间结构方面也起着至关重要的作用。系统研究这些生物无机配合物的中心金属离子的配位化学,有利于我们更深入研究金属离子在生物和化学过程中的作用[4] [5] [6] [7] [8]。

氨基酸类配合物由于其特殊的结构和性质,被用于在越来越多的生活生产。在已被广泛使用和研究的领域外,例如:在分析方面、催化方面、光学方面等方面的贡献外,还在医学、农学等领域有更为突出的表现[9] [10] [11] [12] [13]。由于氨基酸金属配合物的广谱性、应用性,这类氨基酸金属配合物越来越引起众多学者的兴趣,成为新的科研热点。

本论文主要是在碱性条件下,采用溶剂热合成法将L-苯丙氨酸与二价金属镍离子在高温高压下反应合成L-苯丙氨酸金属镍的配合物。配合物合成后,拟通过X-ray单晶结构衍射、红外光谱等测试手段对实验产物的晶体结构进行表征,以确定产物的晶体结构。在此基础上,采用密度泛函方法,在分子水平上进一步展开理论计算研究。拟对配合物进行结构全优化,并在优化构型基础上探讨其平衡结构、NBO电荷分布和转移以及红外光谱等,进一步了解产物的性质,从而为之后的应用研究打下良好基础。

2. 实验仪器、试剂及方法

2.1. 仪器与试剂

实验采用溶剂热合成法将L-苯丙氨酸与二价金属镍离子在高温高压下反应合成L-苯丙氨酸金属镍的配合物,用到的主要试剂和设备如表1和表2所示。

2.2. 实验方法

称取0.213 g Ni(CH₃COO)₂·2H₂O倒入装有5 mL 甲醇溶液的小烧杯中,搅拌均匀得到淡草绿色溶液。

Table 1. Experimental materials**表 1.** 实验试剂

名称	化学式	规格	生产厂家
L-苯丙氨酸		BR	天津光复精细化工研究所
氢氧化钾	KOH	AR	莱阳市康德化工有限公司
无水甲醇	CH ₃ COOH	AR	国药集团化学试剂有限公司
醋酸镍	Ni(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O	AR	广东光华化学有限公司

Table 2. Experimental device**表 2.** 实验设备

实验仪器名称	型号	生产厂家
磁力搅拌器	ZnCl-gs	越众仪器有限公司
傅立叶红外变化光谱仪	TENSOR 27	德国 Bruker 公司
X 射线衍射仪	D8 Advance	德国 Bruker 公司
程序升温干燥箱	DHG-9240A	上海捷呈

将称量好的 0.3304 g L-苯丙氨酸倒入装有 15 mL 甲醇溶液的三口瓶中, 用已调至 1000 r/min 的磁力搅拌器进行搅拌至完全溶解。将完全溶解于甲醇的 Ni(CH₃COO)₂·2H₂O 溶液沿玻璃棒缓慢倒入装 L-苯丙氨酸溶液的三口圆底烧瓶内, 室温下磁力搅拌至两种溶液完全混合。把溶液倒入聚四氟乙烯水热反应釜中, 68℃ 反应 72 小时反应结束后可得到聚四氟乙烯内胆底部粘附着黑绿色晶体产物。

3. 结果与分析

3.1. X-射线单晶衍射

选取合适尺寸醋酸镍与 L-苯丙氨酸反应生成的配合物的单晶, 置于 Bruker Smart-1000ICDC 型 X-ray single crystal diffractometer 上, 在一定温度下, 用石墨单色化的 Mo-K α 辐射为光源进行测定。氨基酸金属镍配合物的相关晶体学数据见表 3~6。

由晶体结构解析数据得出: 氨基酸金属镍配合物 b 属单斜晶系。晶胞参数 $a = 4.9155(4) \text{ \AA}$, $b = 32.976(3) \text{ \AA}$, $c = 6.0925(5) \text{ \AA}$, $a = c = 90^\circ$, $b = 106.619(2)$, $V = 946.30(13) \text{ \AA}^3$, $F(000) = 444$ 。最终偏差因子 $R1 = 0.0448$, $wR2 = 0.0864$ 和 $R1 = 0.0547$, $wR2 = 0.0897$ 。其他数据分别列于表 4、表 5 和表 6。

镍金属配合物的晶体如图 2(b)所示, 晶体解析数据表明, 每一个镍原子与两分子的 L-苯丙氨酸相结合。如图 2(b)所示, 在这个结构中, O(2)、O(3)、N(6)及 N(20)四原子位于赤道平面, 而 N(6)和 N(20)占据两个极点。C(1)-N(2)的键长为 1.480 \AA , 这与文献报道的 C=N 键长非常吻合, 验证了镍金属配合物中席夫碱亚胺基结构的最终形 Ni(1)-O(1)及 Ni(1)-O(3)的键长均为 2.2027 \AA 。对于 Ni-N 键长, Ni(1)-N(1)(2.064 \AA)比 Ni(1)-N(2)(2.074 \AA)短, 说明席夫碱亚胺基上氮原子 N(2)与金属原子镍 Ni 的配位能力要明显强于吡啶上的氮原子 N(1)。每分子镍金属配合物中都包含两分子配位水分子, 其是晶体结构的一部分, 但由于键级太小不参与配位。

3.2. 红外光谱(IR)分析

L-苯丙氨酸金属镍配合物的红外光谱是由德国 Bruker 公司生产地型号为 TENSOR 27 FTIR, L-苯丙氨酸金属镍配合物采用最常用的压片法制样, 在 4000 cm^{-1} ~400 cm^{-1} 摄谱(图 1)。

Table 3. Crystallographic data and X-ray experiment details for nickel metal complexes of amino acids
表 3. 氨基酸金属镍配合物晶体学数据和结构修正参数

Parameter	Value
Empirical formula	C ₁₈ H ₂₄ N ₂ NiO ₆
Formula weight	423.10
Crystal system	Monoclinic
Space group	P ₂₁
a/ Å	4.9155(4)
b/ Å	32.976(3)
c/ Å	6.0925(5)
a/deg	90
b/deg	106.619(2)
c/deg	90
Volume/ Å ³	946.30(13)
F(000)	444
Crystal size/ mm	0.502 x 0.181 x 0.075
Theta range for data collection/deg	3.490 to 27.647
Unit cell dimensions	-6 <= h <= 6, -40 <= k <= 43, -7 <= l <= 7
Independent reflections	4297 [R(int) = 0.0540]
Data/restraints/parameters	4297/1/254
Goodness-of-fit on F ²	1.050
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0448, wR2 = 0.0864
R indices (all data)	R1 = 0.0547, wR2 = 0.0897
Largest diff. peak and hole/ eÅ ⁻³	0.560 and -0.609.

Table 4. Selected bond lengths of nickel metal complexes of amino acids
表 4. 氨基酸金属镍配合物的主要键长(Å)

Bond	d, Å	Bond	d, Å
Ni(1)-O(3)	2.024(3)	C(13)-C(14)	1.373(9)
Ni(1)-O(1)	2.029(4)	C(13)-C(18)	1.381(8)
Ni(1)-N(1)	2.064(4)	C(2)-C(3)	1.499(7)
Ni(1)-N(2)	2.076(4)	C(4)-C(9)	1.373(8)
Ni(1)-O(5)	2.127(4)	C(4)-C(5)	1.385(8)
Ni(1)-O(6)	2.127(4)	C(4)-C(3)	1.529(7)
O(3)-C(10)	1.253(6)	C(16)-C(17)	1.350(13)
O(1)-C(1)	1.270(6)	C(16)-C(15)	1.368(14)
N(1)-C(2)	1.480(6)	C(15)-C(14)	1.387(10)
O(2)-C(1)	1.235(6)	C(18)-C(17)	1.370(10)
C(1)-C(2)	1.549(7)	C(6)-C(7)	1.360(13)
C(10)-O(4)	1.248(6)	C(6)-C(5)	1.381(10)
C(10)-C(11)	1.544(7)	C(7)-C(8)	1.367(10)
C(11)-N(2)	1.480(7)	C(8)-C(9)	1.392(8)
C(11)-C(12)	1.519(7)		

Table 5. Selected bond angles of nickel metal complexes of amino acids**表 5.** 氨基酸金属镍配合物的主要键角(°C)

Angle	(°C)	Angle	(°C)
O(3)-Ni(1)-O(1)	179.16(18)	N(2)-C(11)-C(10)	111.4(4)
O(3)-Ni(1)-N(1)	97.87(15)	C(12)-C(11)-C(10)	107.8(4)
O(1)-Ni(1)-N(1)	82.09(15)	C(13)-C(12)-C(11)	115.7(4)
O(3)-Ni(1)-N(2)	82.54(15)	C(14)-C(13)-C(18)	117.8(6)
O(1)-Ni(1)-N(2)	97.51(15)	C(14)-C(13)-C(12)	121.3(5)
N(1)-Ni(1)-N(2)	179.11(19)	C(18)-C(13)-C(12)	120.9(6)
O(3)-Ni(1)-O(5)	86.90(15)	C(11)-N(2)-Ni(1)	110.5(3)
O(1)-Ni(1)-O(5)	92.26(15)	N(1)-C(2)-C(3)	115.6(4)
N(1)-Ni(1)-O(5)	93.14(18)	N(1)-C(2)-C(1)	109.7(4)
N(2)-Ni(1)-O(5)	87.68(17)	C(3)-C(2)-C(1)	112.0(4)
O(3)-Ni(1)-O(6)	92.99(16)	C(9)-C(4)-C(5)	117.9(5)
O(1)-Ni(1)-O(6)	87.84(17)	C(9)-C(4)-C(3)	124.2(5)
N(1)-Ni(1)-O(6)	86.56(17)	C(5)-C(4)-C(3)	117.9(5)
N(2)-Ni(1)-O(6)	92.63(17)	C(2)-C(3)-C(4)	115.9(4)
O(5)-Ni(1)-O(6)	179.66(19)	C(17)-C(16)-C(15)	120.4(8)
C(10)-O(3)-Ni(1)	116.6(3)	C(16)-C(15)-C(14)	119.3(8)
C(1)-O(1)-Ni(1)	116.1(3)	C(17)-C(18)-C(13)	121.1(7)
C(2)-N(1)-Ni(1)	109.3(3)	C(13)-C(14)-C(15)	121.1(7)
O(2)-C(1)-O(1)	124.2(5)	C(16)-C(17)-C(18)	120.4(8)
O(2)-C(1)-C(2)	118.7(5)	C(7)-C(6)-C(5)	120.6(7)
O(1)-C(1)-C(2)	117.0(4)	C(6)-C(7)-C(8)	119.8(7)
O(4)-C(10)-O(3)	124.3(5)	C(7)-C(8)-C(9)	119.7(7)
O(4)-C(10)-C(11)	116.8(5)	C(4)-C(9)-C(8)	121.2(6)
O(3)-C(10)-C(11)	118.8(4)	C(6)-C(5)-C(4)	120.7(7)
N(2)-C(11)-C(12)	111.5(4)		

Table 6. Selected torsion angles of nickel metal complexes of amino acids**表 6.** 氨基酸镍金属配合物的主要扭转角(°C)

Angle	(°C)	Angle	(°C)
Ni(1)-O(1)-C(1)-O(2)	174.7(4)	Ni(1)-O(1)-C(1)-C(2)	-9.6(6)
Ni(1)-O(3)-C(10)-O(4)	-178.1(4)	Ni(1)-O(3)-C(10)-C(11)	4.0(6)
O(4)-C(10)-C(11)-N(2)	177.9(5)	O(3)-C(10)-C(11)-N(2)	-4.1(6)
O(4)-C(10)-C(11)-C(12)	-59.5(6)	O(3)-C(10)-C(11)-C(12)	118.6(5)
N(2)-C(11)-C(12)-C(13)	-65.3(7)	C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	172.1(5)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-65.8(8)	C(11)-C(12)-C(13)-C(18)	115.7(6)
C(12)-C(11)-N(2)-Ni(1)	-118.4(4)	C(10)-C(11)-N(2)-Ni(1)	2.1(5)
Ni(1)-N(1)-C(2)-C(3)	-153.3(4)	Ni(1)-N(1)-C(2)-C(1)	-25.5(5)
O(2)-C(1)-C(2)-N(1)	-160.0(5)	O(1)-C(1)-C(2)-N(1)	24.0(6)
O(2)-C(1)-C(2)-C(3)	-30.2(7)	O(1)-C(1)-C(2)-C(3)	153.8(5)
N(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-61.0(7)	C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	172.3(4)
C(9)-C(4)-C(3)-C(2)	-23.4(8)	C(5)-C(4)-C(3)-C(2)	159.3(5)
(17)-C(16)-C(15)-C(14)	0.3(13)	C(14)-C(13)-C(18)-C(17)	-1.2(10)

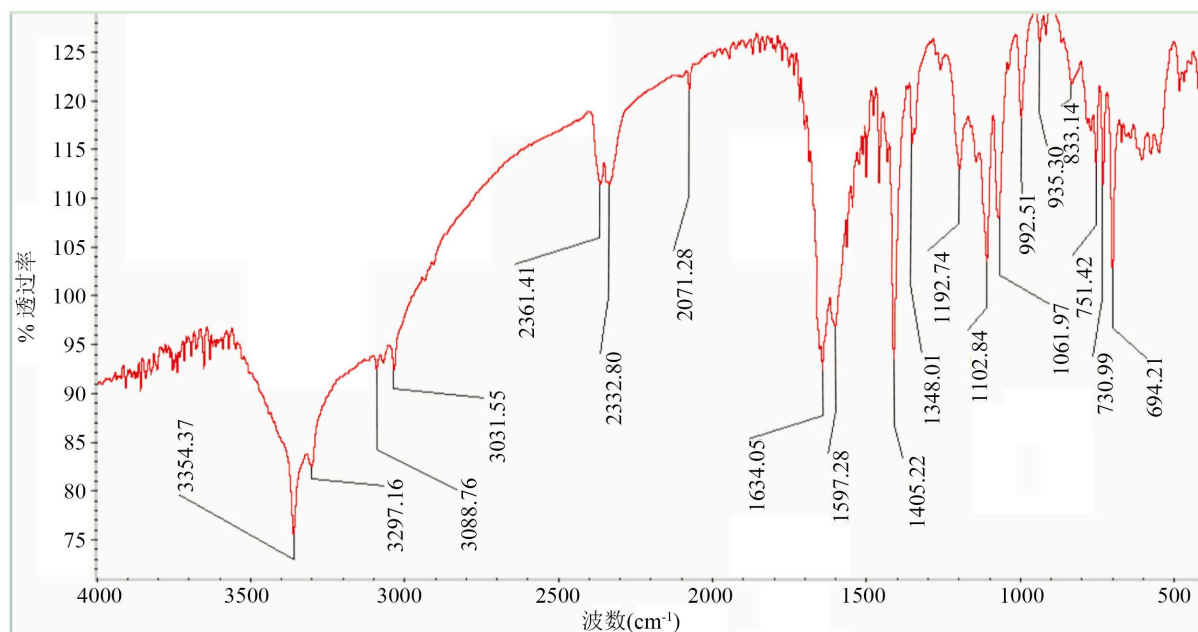


Figure 1. Infrared spectrum of complex

图 1. 配合物的红外谱图

根据 L-苯丙氨酸金属镍配合物的红外谱图，我们得到如下结论：

- 1) 金属配合物在 3354.37 cm^{-1} 处有吸收峰，可归属为 $\nu_{\text{O-H}}$ 振动峰，说明金属配合物中有配位水或者游离水存在。
- 2) 金属配合物在 1634.05 cm^{-1} 处有一强的吸收峰，这归属于 C=N 结构的伸缩振动，表明配体 C=N 上的 N 原子在金属配合物中与金属离子发生了配位。
- 3) 配合物的 $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)}$ 出现在 1597.3 cm^{-1} 处， $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)}$ 出现在 1348.01 cm^{-1} 处，且配合物中相应的 $\nu_{\text{as}(\text{COO}^-)}$ 和 $\nu_{\text{s}(\text{COO}^-)}$ 的差值 $> 200\text{ cm}^{-1}$ ，表明了羧酸根参与配位并且羧基的氧原子以单齿形式参与配位。
- 4) 配合物在 751.42 cm^{-1} 处特征吸收峰则由于芳环 C-H 的面外弯曲振动造成的。

3.3. 理论计算

本文用 DFT/B3LYP 方法，对 L-苯丙氨酸(a)及其氨基酸金属镍配合物的结构单元进行几何构型全优化和振动频率计算。所得结构参数见表 7~10，优化后的分子模型见图 2。由于计算所得的频率显示都是正值，不存在虚频，这就表明所得构型为最稳定的构型。

3.3.1. 平衡几何结构

由表 7 看出，Ni(1)-N(6)的键长为 1.9393 \AA ，Ni(1)-N(20)的键长为 1.9451 \AA ，平均值为 1.9422 \AA ；Ni(1)-O(2)的键长为 1.8647 \AA ，Ni(1)-O(2)的键长为 1.8714 \AA ，平均值为 1.8681 \AA 。配体 a 中-COOCN 结构与 Ni(II)配位后，该结构中 C(11)-O(12)双键键长由 1.2075 \AA 增加到 1.2119 \AA ，C(12)-C(23)单键键长由 1.5411 \AA 增加到 1.5440 \AA ，C(23)-N(6)单键键长由 1.4552 \AA 减少到 1.4884 \AA ，键级减小，双键特征减弱；C(12)-O(3)单键键长由 1.3618 \AA 减少到 1.3158 \AA ，键级增加，双键特征加强。L-苯丙氨酸的-NH₃、-COOH 与金属 Ni 反应，使得 L-苯丙氨酸各键角在不同程度上发生变化，其中一个 O 原子略翘起，一个 O 原子形成结合水分布在配合物两旁，破坏了配体 a 的平面结构，降低了配体 a 的共轭程度。即配体由于共价键和配位键的形成，结构发生了巨大的改变。

Table 7. Selected bond lengths (Å) of ligand (a) and complex (b)
表 7. 配体 a 及镍配合物结构单元 b 的部分键长与键级

化学键	键长/Å (a)	键级(a ⁻)	键长/Å (b)	键级(b)
Ni(1)-N(6)	-	-	1.9393	0.4389
Ni (1)-N(20)	-	-	1.9451	0.4336
Ni (1)-O(2)	-	-	1.8647	0.4645
Ni (1)-O(3)	-	-	1.8714	0.4598
C(11)-O(12)	1.2075	1.7796	1.2119	1.7023
C(13)-O(2)	1.3618	1.0332	1.3144	1.1683
C(13)-O(49)	1.2075	1.7796	1.2125	1.6979
C(12)-O(3)	1.3618	1.0332	1.3158	1.1647
C(12)-C(23)	1.5411	0.9472	1.5440	0.9319
C(13)-C(14)	-	-	1.5410	0.9325
C(23)-N(6)	1.4552	1.0272	1.4884	0.9587
C(14)-N(20)	1.4552	1.0272	1.4946	0.9511

Table 8. Selected bond angles (°) and dihedral angles (°) of L-phenylalanine (a) and nickel complex (b)
表 8. L-苯丙氨酸(a)及氨基酸金属镍配合物(b)的相关键角(°)和二面角(°)

键角或二面角	角度/° (a)	角度/° (b)
N(20)-C(14)-C(13)	-	109.1
C(14)-C(13)-O(2)	-	114.6
O(2)-C(13)-O(49)	-	124.4
C(14)-C(13)-C(49)	-	121.0
N(6)-C(23)-C(12)	112.7	108.2
C(23)-C(12)-O(3)	116.5	113.5
C(23)-C(12)-O(11)	123.6	122.1
O(11)-C(12)-O(3)	119.9	124.4
O(11)-C(12)-C(23)-O(3)	178.1	178.4
O(3)-C(12)-C(23)-N(6)	157.2	19.6
O(2)-C(13)-C(14)-N(20)	-	-11.0
O(2)-C(13)-C(14)-O(49)	-	179.5

Table 9. Selected natural charges of ligand (a) and nickel complex (b)
表 9. L-苯丙氨酸(a)及氨基酸金属镍配合物(b)中原子的 NBO 电荷

原子	a	b
Ni(1)	-	0.7153
O(2)	-0.7176	-0.7405
O(3)	-0.7176	-0.7439
O(4)	-	-0.9800
N(6)	-0.9157	-0.7792
O(9)	-	-0.9780
O(11)	-0.5835	-0.6135
C(12)	0.7930	0.7953
C(13)	0.7930	0.7930
C(14)	-0.1847	-0.1063
N(20)	-0.9157	-0.7894
C(23)	-0.1847	-0.1116
O(49)	-0.5835	-0.6180

Table 10. Selected frequency (cm^{-1}) and spectral intensity (km/mole) of ligand (a) and nickel complex (b)
表 10. a 和 b 中部分频率(cm^{-1})及光谱强度(km/mole)分析

	$\nu(\text{a})$	IR intensities(a)	$\nu(\text{b})$	IR intensities(b)
Ni(1)-O(3)	-	-	269.9	1.7
Ni(1)-O(2)	-	-	269.9	1.7
Ni(1)-N(6)	-	-	576.8	31.1
Ni(1)-N(20)	-	-	506.1	1.7
O(3)-C(12)	1123.4	19.8	1300.9	220.6
N(6)-C(23)	1123.4	19.8	1099.9	4.2
O(11)-C(12)	1841.2	289.5	1760.2	1132.4
C(12)-C(23)	989.5	28.1	1012.2	3.3

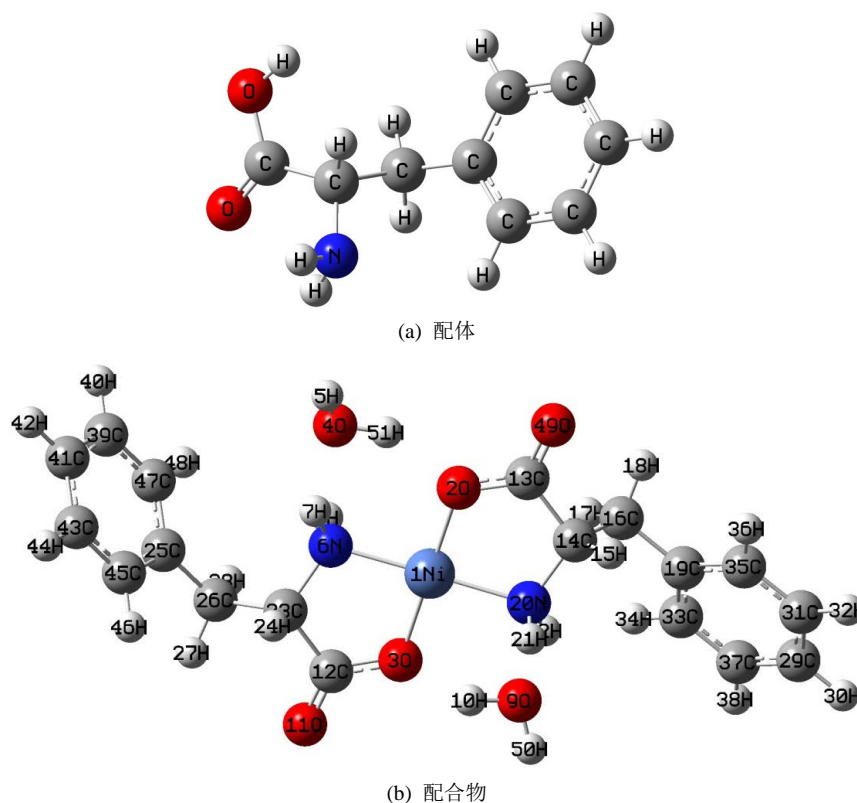


Figure 2. The optimized molecular structure of ligand a and complex b
图 2. L-苯丙氨酸(配体 a)与氨基酸金属镍配合物(配合物 b)结构单元优化构型

同样, 配体 a 其他部分的结构也有较大改变。C 和 N 之间的键长减小, 键级减小, 双键特征削弱; 键角 $\angle \text{N}(6)\text{C}(23)\text{C}(12)$ 由 112.7° 变为 108.2° ; 二面角 $\text{O}(3)-\text{C}(12)-\text{C}(23)-\text{N}(6)$ 由 157.2° 变为 19.6° 。

综上所述, L-苯丙氨酸与金属 Ni(II) 离子发生配位后, L-苯丙氨酸(a)的空间结构发生了很大的变化。

3.3.2. NBO 电荷分布和转移

上表为配体 a 和配合物 b 中部分原子 NBO 电荷。可从中得到 L-氨基酸金属 Ni 配合物结构单元中的一些规律: 与 Ni(II) 配位后, 所有 O 原子和 N 原子均带负电荷, O(3)、O(11)、N(6) 形成一个负电荷的空腔, 极易与金属离子配位。参与反应的 O 原子的负电荷都小幅度的增加, O(3) 和 O(11) 的电荷分别由 -0.7176 、 -0.5835 变为了 -0.7439 、 -0.6135 ; 参与反应的 N 原子的负电荷减少, N(6) 的电荷由 -0.9167 变

为了-0.7792; 而与配位原子相连的各 C 原子的正电荷均有不同程度的增加, 部分电荷向参与配位的 O 原子和 N 原子转移, 使 O 原子负电荷增加, 与 Ni(II)离子间静电相互作用增强, 使配合物稳定。

3.3.3. 振动光谱

对配体 a 和配合物结构单元 b 分别进行频率测试, 得到了以下关于 a 和 b 的红外光谱的数据, 表 10 是氨基酸金属 Ni 配合物的测试数据。

由表 10 可知, Ni(1)-O(3), Ni(1)-O(2), Ni(1)-N(6), Ni(1)-N(20), 伸缩振动峰为 269.89 cm^{-1} , 269.89 cm^{-1} , 567.81 cm^{-1} , 506.11 cm^{-1} 振动强度为 1.7 km/mole , 1.7 km/mole , 31.1 km/mole , 1.7 km/mole 。表明, Ni(1)-O(3), Ni(1)-O(2), Ni(1)-N(6), Ni(1)-N(20)之间形成了配位键。

Ni 配合物结构单元中的 C=N 伸缩振动峰 $\nu(\text{N6}=\text{C23})$ 由配体的 1123.4 cm^{-1} 移至 1099.9 cm^{-1} , 发生了红移, 其振动强度由 19.8 km/mole 变为 4.2 km/mole , 使 C=N 键的强度减小。O(3)-C(12)伸缩振动峰由配体的 1123.4 cm^{-1} 移至 1300.9 cm^{-1} , 发生蓝移, 说明氧原子参加反应成键, 形成了 Zn-O 键。O(11)-C(12)伸缩振动的振动强度在配位前后变化比较大, 由 289.5 km/mole 变为 1132.4 km/mole 。C(12)-C(23)伸缩振动峰配位前后变化不大, 分别由 989.5 cm^{-1} 变为 1012.2 cm^{-1} , 振动强度变化不是很大, 分别由原来的 28.1 km/mol 变为 3.3 km/mol , 说明配位后配位键对其他的键的强度产生的影响。

4. 结论

本论文进行了实验和理论研究两部分, 现总结如下:

1) 本论文主要是在碱性条件下, 采用溶剂热合成法将 L-苯丙氨酸与二价金属镍离子在高温高压下反应合成 L-苯丙氨酸金属镍的配合物单晶。

2) 通过 X-ray 单晶结构衍射、红外光谱等测试手段对实验产物的晶体结构进行表征, 确定了产物的晶体结构。该晶体属单斜晶系, 晶胞参数 $a = 4.9155(4)\text{ \AA}$, $b = 32.976(3)\text{ \AA}$, $c = 6.0925(5)\text{ \AA}$, $a = c = 90^\circ$, $b = 106.619(2)^\circ$ 。

3) 在实验的基础上, 用密度泛函理论(DFT) B3LYP 方法对 Ni(II)氨基酸金属配合物的结构单元氨基酸配合物的结构单元进行了全优化, 并在优化构型基础上探讨了其平衡结构、NBO 电荷分布和转移以及红外光谱等。配合物的 2 个 N 原子、2 个 O 原子与 Ni(II)离子配位, 形成 4 配位化合物。通过对单晶结构、NBO 电荷理论、红外光谱的探讨, 进一步说明了配位键的形成和配位前后配体结构的变化, 可为氨基酸金属配合物的合成、性质及其他方面的一些研究提供理论参考。在后续工作中, 我们将进一步合成在医学肿瘤治疗方面有潜在用途的氨基酸席夫碱配合物。

基金项目

国家自然科学基金(41406090)、青岛农业大学高层次人才启动基金(No. 631302)。

参考文献 (References)

- [1] Talley, J.M., Cerda, B.A., Ohanessian, G., *et al.* (2002) Alkali Metal Ion Binding to Amino Acids versus Their Methyl Esters: Affinity Trends and Structural Changes in the Gas Phase. *Chemistry*, **8**, 1377-1388. [https://doi.org/10.1002/1521-3765\(20020315\)8:6<1377::AID-CHEM1377>3.0.CO;2-D](https://doi.org/10.1002/1521-3765(20020315)8:6<1377::AID-CHEM1377>3.0.CO;2-D)
- [2] 张志华. 水杨醛氨基酸 Schiff 碱过渡金属配合物的合成及性质研究[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 中国地质大学, 2008.
- [3] 褚道葆, 张秀梅, 张莉艳, 等. 水杨醛缩 L-异亮氨酸 Schiff 碱过渡金属 Cu(II), Zn(II), Ni(II)配合物的电化学合成及表征[J]. 高等学校化学学报, 2006, 27(10): 1865-1868.
- [4] 朱斌, 黄佩, 胡兰萍, 等. 含希夫碱基团的不对称弯曲型液晶分子的合成和相变研究[J]. 液晶与显示, 2010(3): 23-25.

- [5] 刘宗怀, 张孟民, 宋迪生, 等. 稀土硝酸盐甘氨酸固体配合物热化学研究[J]. 化学通报, 1995, 16(3): 5-8.
- [6] So, B.K., Kim, W.J., Lee, S.M., *et al.* (2007) Novel Bent-Shaped Liquid Crystalline Compounds: III. Synthesis of Schiff Base Liquid Crystal Dimers. *Dyes & Pigments*, **75**, 619-623. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.07.015>
- [7] 陈德余, 封子光, 等. 甲硫氨酸席夫碱铜、锌、钴配合物合成及抗 O²-性能[J]. 应用化学, 1996(30): 497.
- [8] 高恩君, 刘瑕, 刘祁涛. 钚(II)-芳香氮碱-氨基酸三元配合物中的电子效应和芳环堆积作用[J]. 无机化学学报, 2002, 18(5): 442-446.
- [9] 魏强, 曹晖, 朱思泉, 等. 一类含氟希夫碱液晶的合成及中间相性能[J]. 北京科技大学学报, 2008(03): 66-87.
- [10] 黎植昌. 混合氨基酸稀土配合物及其应用研究[J]. 化学通报, 1994(1): 21-25.
- [11] 刘桐宇, 叶建新. 蛋白酶体抑制剂治疗多药耐药肿瘤机制的研究进展[J]. 中华肿瘤防治杂志, 2007(15): 55-59.
- [12] 孙启鑫, 扶云碧, 孟凡义. 蛋白酶体抑制剂的抗肿瘤机制及其在白血病治疗中的应用[J]. 国际输血及血液学杂志, 2006(4): 66-72.
- [13] 王则民, 杨海峰, 王桂华, 等. 稀土脯氨酸邻菲啉固体配合物合成和表征[J]. 无机化学学报, 1999(6): 721-726.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ms@hanspub.org