

研究简报

维生素 B₁—金属配合物的制备 及其分子结构

刘朋军 王文韵*

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

制得了 $M(th)Cl_3$ ($M = Zn(II), Cd(II), Mn(II), Co(II)$), $Cu(thH)Cl_4$ 和 $Hg_3(C_{12}H_{16}N_4OS)Cl_4$ 三种类型的维生素 B_1 -金属配合物。结构表征表明, Zn, Cd, Mn, Co 配合物属 $M-N$ 配位型, Cu 配合物属离子型, Hg 配合物既有 $M-O$ 键合, 又有离子键存在。

关键词: 维生素 B₁(盐酸吡哆) VB₁-金属配合物 M(th)Cl₃ Hg₂(C₁₁H₁₆N₂OS)Cl₂

维生素 B₁(简称 VB₁ 或 thCl · HCl) 是一种动物体内不可缺少的生物催化剂, 而某些二价金属离子能显著提高其催化活性。A. Schellenberger⁽¹⁾ 认为金属离子可能与 VB₁ 分子中嘧啶环的 N₁ 原子形成配位键。但早期研究表明 VB₁ 与金属离子反应产物均为离子型复盐⁽²⁾。近十余年来人们才相继制得数种具有 M—N 配位键的 VB₁—金属配合物^(3~7)。我们制备了锌、镉、锰、钴、铜、汞与 VB₁ 的配合物, 并对其组成与分子结构进行了研究, 首次发现了结构特殊的 Hg—VB₁ 配合物 Hg₃(C₁₂H₁₆N₄OS)Cl₆。

实 验

一.配合物的制备

通过以 VB_1 与金属氯化物(制锌、镉、汞、铜配合物)或醋酸盐(制钴、锰配合物)按 1:2 摩尔比反应以制备配合物。将锌、镉或汞盐水溶液缓慢滴加至 pH 为 4~5 的 VB_1 水溶液中,室温下封闭放置数天后出现无色晶体。将铜盐溶于乙醇而 VB_1 溶于乙二醇,缓慢混合后于室温下封闭放置一周后得黄色晶体。制备钴或锰配合物时是先将 VB_1 溶于甲醇制成悬浮液,再将钴或锰盐的甲醇溶液与之混合,磁力搅拌 4 小时后将混浊液水浴蒸发至干,对钴和锰配合物分别得到蓝色或黄色固体粉末。以上固体产物均用乙醇洗涤三次,80℃ 减压(5mm 汞柱)干燥。用于晶体结构测定的晶体则保存于母液中。

二.测试方法

晶体结构用 Nicolet R₃ M/E 型四圆衍射仪测定, MoK α 辐射($\lambda=0.71069\text{\AA}$)测量晶胞参数并收集强度数据, 全部计算用 SHELXTL 程序在 S-140 计算机上完成。IR 测量使用 580B 型红外光谱仪, KBr 压片, 在 $4000\sim 200\text{cm}^{-1}$ 区域记谱。NMR 测量使用 FX-100 型谱仪,

本文于1988年9月7日收到.

* 通讯联系人。

用重水为溶剂和 DSS 为内标测量 ^1H 、 ^{13}C 谱(对汞配合物用 DMSO 为溶剂测 ^{13}C 谱)。紫外—可见光谱测量使用岛津 UV-3000 分光光度计。荧光光谱测量使用 MPF-4 荧光分光光度计。在液氮温度下测得激发谱和发射谱。碳、氢、氮元素含量用 1106 型元素分析仪测定。氯、硫含量用氧瓶法测定。金属含量用 EDTA 滴定测得。

结果与讨论

一.配合物组成

根据元素分析结果求出所制得配合物的组成为 $\text{Zn}(\text{th})\text{Cl}_3$ 、 $\text{Cd}(\text{th})\text{Cl}_3$ 、 $\text{Mn}(\text{th})\text{Cl}_3$ 、 $\text{Co}(\text{th})\text{Cl}_3$ 、 $\text{Cu}(\text{thH})\text{Cl}_4$ ($\text{th} = \text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{OS}$) 和 $\text{Hg}_3(\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{OS})\text{Cl}_8$ 。对于结构特殊的汞配合物,元素分析实验值(计算值)%为 C 12.11 (12.51), H 1.33 (1.40), N 4.23 (4.86), S 2.55 (2.78), Cl 23.70 (24.67)。

二.晶体结构

用 X 射线单晶衍射法测定了 $\text{Zn}(\text{th})\text{Cl}_3$ 和 $\text{Hg}_3(\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{OS})\text{Cl}_8$ 的晶体结构。 $\text{Zn}(\text{th})\text{Cl}_3$ 属单斜晶系,空间群为 $\text{C}2/c$ 。晶胞参数为 $a=25.747(5)$, $b=8.461(0)$, $c=17.407(3)\text{\AA}$, $\beta=105.79(1)^\circ$, $Z=8$ 。 Zn 离子与噻啉环上的 N_1 原子以及三个 Cl 离子形成四配位配合物,配位多面体是稍有扭曲的四面体。 $\text{Zn}-\text{Cl}$ 键平均键长 $2.266\text{\AA}$, $\text{Zn}-\text{N}$ 键长 $2.042\text{\AA}$ 。 $\text{Hg}_3(\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{OS})\text{Cl}_8$ 属三斜晶系,空间群为 $\text{P}1$ 。晶胞参数为 $a=7.641(3)$, $b=11.148(2)$, $c=16.645(2)\text{\AA}$, $\alpha=98.08(1)^\circ$, $\beta=89.81(2)^\circ$, $\gamma=107.52(2)^\circ$, $Z=2$ 。 $\text{Hg}(1)$ 与三个 Cl 结合以阴离子形式存在于晶胞中, $\text{Hg}(2)$ 与噻唑侧链的羟基氧原子形成共价键, $\text{Hg}(3)$ 通过氯桥与 $\text{Hg}(2)$ 相连。 $\text{Hg}-\text{O}$ 键长 $2.430\text{\AA}$ 。

三.红外光谱

VB_1 中噻啉环的 N_1 原子是质子化的(成 HCl 盐),由 NH_2 弯曲与环伸缩耦合的振动出现在 1660cm^{-1} 。在 Zn 、 Cd 、 Co 、 Mn 配合物中此吸收峰向低波数位移 10cm^{-1} 。这是由于配位后形成 $\text{M}-\text{N}$ 配位键而使环伸缩振动减小。 Cu 、 Hg 配合物无此现象。 Zn 、 Cd 、 Co 、 Mn 配合物在 $520\sim 510\text{cm}^{-1}$ 出现 $\text{N}-\text{M}$ 键伸缩振动吸收峰^[7], Hg 配合物在 455cm^{-1} 出现 $\text{O}-\text{M}$ 键伸缩振动吸收峰。

四.核磁共振谱

配位作用使与配位原子相邻的碳原子和质子的电子云密度减小,降低了核磁屏蔽程度,因而其化学位移向低场移动(表 1)。

表 1 配体和配合物的 ^{13}C 和 ^1H NMR 化学位移(ppm)

Table 1 ^{13}C and ^1H NMR Chemical Shifts of Ligand and Complexes

compound	chemical shift (ppm)			
	$2' - \text{CH}_3$	$\text{C} - 6'$	$\text{C} - 2'$	$\text{C}_6' - \text{H}$
$\text{thCl} \cdot \text{HCl}$	23.7	147.2	166.0	8.00
$\text{Zn}(\text{th})\text{Cl}_3$	26.4	158.8	171.2	8.08
$\text{Cd}(\text{th})\text{Cl}_3$	25.1	158.4	171.0	8.05
$\text{Cu}(\text{thH})\text{Cl}_4$	22.0	147.6	163.7	8.00
$\text{Hg}_3(\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{OS})\text{Cl}_8$	22.6	147.7	164.2	8.00

五.紫外吸收与荧光光谱

VB₁ 的紫外吸收有 235nm 与 267nm 两个谱带。77K 温度下荧光峰值 325nm, 磷光峰值 448nm^[8]。M(th)Cl₃ 配合物的紫外吸收与 VB₁ 无实质差别, 可发荧光的 Zn、Cd 配合物的荧光和磷光谱带位置也与配体相同。这些情况表明金属与 VB₁ 的配位是弱相互作用, 对电子能级的影响很小。

以上结果表明, 锌、镉、钴、锰配合物中金属离子与嘧啶环的 N₁ 原子配位, 汞配合物中 Hg 原子与羟氧原子成键, Cu(thH)Cl₄ 中估计无配位键存在, 属离子型复盐。

参 考 文 献

- (1) Schellenberger, A., *Angew. Chem.*, **6**, 1024(1967).
- (2) Fazakerley, G.V., Russell, J.C., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 2377(1975).
- (3) Harjiladis, N., Markopoulos, J. et al., *Inorg. Chim. Acta*, **25**, 21 (1977).
- (4) Cramer, E., Maynard, B., Ibers, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 76 (1981).
- (5) Adeyemo, A., Shamin, A., Turner, A., *Inorg. Chim. Acta*, **91**, L23 (1984).
- (6) Adeyemo, A., Akinwumi, F., *J. Coord. Chem.*, **14**, 231 (1986).
- (7) Adeyemo, A., Kolawole, G., Oderinde, R., *J. Coord. Chem.*, **15**, 181 (1986).
- (8) Gibson, E., Turmbull, J., *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, **9**, 1288 (1980).

PREPARATION AND MOLECULAR STRUCTURE OF METAL-COMPLEXES OF VITAMIN B₁

Liu Pengjun Wang Wenyun

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022)

The solid complexes of M(th)Cl₃ (M=Zn, Cd, Co, Mn), Cu(thH)Cl₄ and Hg₃(C₁₂H₁₆N₄OS)Cl₈ have been prepared and characterized by elemental analysis, IR-, UV-, NMR-, fluorescence spectroscopy and crystal structure determination. It is found that Zn-, Cd-, Co- and Mn- complexes are of M-N coordination type, Cu-complex is an ionic salt, and there is both Hg-O binding and ionic bond in Hg-complex.

Keywords: vitamin B₁(thiamine hydrochloride) M(th)Cl₃ Hg₃(C₁₂H₁₆N₄OS)Cl₈