

金属配位超分子晶体的结构特性及在催化氧化裂解壳聚糖中的应用

陈志利¹ 刘军华¹ 张 岐^{*1} 廖代正² 王耕霖² 卜卫民³⁽¹⁾ 海南大学理工学院, 海口 570228)⁽²⁾ 南开大学化学系, 天津 300071)⁽³⁾ 吉林大学超分子/光谱实验室, 长春 130023)

N, N'-二(2-氨基)草酰胺 (H₂apo)、硫氰酸根与铜(II)离子在适宜条件下可通过自组装方式形成配合物 [Cu₂(apo)(NCS)₂]_n, 单晶解析结果表明这是一个新型的二维网状结构配位高分子。铜(II)由反式双三齿配体 apo²⁻ 和硫氰酸根通过 μ₂-SCN 的方式共同桥连。研究发现该固体在弱酸性溶液中、过氧化氢存在条件下对壳聚糖(一种氨基多糖)具有催化裂解作用。初步的分级分离结果表明降解寡糖分子量大部集中在 3000 ~ 5000 范围。

关键词: 铜(II)配合物 二维网状配位 晶体结构 壳聚糖降解
分类号: O614.121 O635

近年来随着新型功能材料、纳米材料的不断涌现, 由配位共价键和氢键构成的超分子晶体越来越受到重视^[1], 配位超分子在导电、磁性质方面的研究已有许多报道。然而, 金属配位超分子用于生物多糖降解方面的研究尚未见到。桥连草酰胺在设计金属配位共价键构成的超分子晶体方面具有重要的意义, 因为草酰胺衍生物类可方便的通过顺-反异构互换改变配位方式^[2], 从而提供对称的或不对称的草酰胺桥^[2,3]。反式双三齿可生成反式草酰胺桥连双核铜单体, 再与一些常见的桥连配体(如: 乙酸根、氰酸根、叠氮、4, 4'-联吡啶、4-羧基吡啶、吡咯、咪唑及硝酸根等)相接可进一步形成一维链、二维网、三维体状配位高聚物^[4-6]。

甲壳素属于氨基多糖类化合物, 广泛存在于植物、菌类细胞壁, 以及甲壳纲动物及昆虫中, 年产量上百亿吨, 是仅次于纤维素的第二大天然高分子。壳聚糖是甲壳素的脱乙酰化产物, 其化学性质、溶解性质较甲壳素有很大改良, 更利于甲壳素的改性和后续开发利用。甲壳素、壳聚糖已与蛋白质、脂肪、糖类、纤维素、矿物质并列, 称为有益于人体的第六大生命要素。甲壳素/壳聚糖的性质随分子量不同

有着较大的差异, 低分子量壳聚糖有良好的水溶性和抗菌防菌性, 能活化人体淋巴细胞, 通过调节人体内的 pH 值抑制癌细胞的繁殖和扩散; 有利于人体肠内双歧杆菌的繁殖, 同时抑制肠内有毒物质的生成, 提高机体的免疫力^[7]。最新研究结果表明: 当壳聚寡糖为 6 ~ 8 糖时, 生物利用度最好。因此, 怎样得到窄分子量分布的寡糖是提高壳聚寡糖应用的关键。但是, 目前通常采用的降解方法均无法解决降解寡糖分子量分布过宽的难题。我们曾发明了“壳聚糖金属配位-氧化降解法”, 使分子量分布大大变窄^[8]。但这种方法也有不足之处, 即后处理时要除去金属离子。通常采用螯合沉淀或离子柱吸附, 使操作不便。能否采用弱酸性不溶解的一些金属配位高分子作基质, 利用配位数不满、裸露于固体表面的金属离子与溶液中壳聚糖中的氨基配位, 低温加入过氧化氢, 升温启动 Fenton 反应, 裂解糖苷链, 过滤即可将产物寡糖与金属配位高分子基质分离。为此, 我们课题组又进行了这方面的尝试: 合成了一种草酰胺与硫氰酸根共同桥连形成的新型二维高分子配合物。并用于壳聚糖的降解研究, 已显示出较好的降解效果。

收稿日期: 2002-08-25。收修改稿日期: 2002-10-22。

国家自然科学基金资助项目(No. 20061001)及国家高技术研究发展专项经费资助。

* 通讯联系人。E-mail: zhangqi-58@163.net

第一作者: 陈志利, 男, 22 岁, 本科生; 研究方向: 配位化学与天然多糖分子利用。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

实验用壳聚糖为浙江丰润生物化学有限公司产品(脱乙酰度 90%, 未做进一步纯化处理), 其他所有试剂均为分析纯。

EPR 光谱(Bruker 2000-SRC), 红外光谱(Nicolet FT-IR 170SX, KBr 压片), 电子光谱(Shimadzu UV-240), 原子吸收分光光度计(PE AA-100), 单晶解析(Siemens P4), 乌式粘度计。

1.2 实验方法

1.2.1 配体及其单核配合物的制备

配体(H₂apo)及其单核铜(II)配合物 Cu(apo) 按文献^[9]合成, 元素分析结果(Found: C, 36.5; H, 6.3; N, 21.3. Calc. for C₈H₁₆N₄O₂Cu: C, 36.4; H, 6.1; N, 21.2)。

1.2.2 二维网状铜(II)高聚物的制备

暗蓝色单晶/多晶[Cu₂(apo)(SCN)₂]_n 通过室温缓慢挥发含有 1:1:2 摩尔比的 Cu(apo)(H₂O, Cu(ClO₄)₂·6H₂O, NH₄SCN 紫色水溶液得到, 产率 78%。元素分析结果(Found: C, 26.9; H, 4.1; N, 18.9. Calc. for C₁₀H₁₈Cu₂N₆O₂S₂: C, 27.0; H, 4.1; N, 18.8%)。

1.2.3 X-射线结构分析

配合物的晶体结构测定在 Siemens P4 四圆衍射仪上进行, 采用石墨单色器单色化的 Mo K α 射线($\lambda=0.71073\text{\AA}$)和 ω - 2θ 扫描模式, 在 $2^\circ \leq 2\theta \leq 49^\circ$ 范围内于室温收集独立衍射点 1959 个, 其中 $I \geq 2\sigma(I)$ 的独立衍射数 1396 个, 全部衍射强度数

据经 Lp 因子和经验吸收校正。测得的晶体学参数列于表 1 中。先用 Patterson 法解出铜原子的坐标参数, 然后由 Fourier 合成求得其它非氢原子的坐标参数。氢原子为差值 Fourier 合成得到。使用全矩阵最小二乘法进行结构修正, 1396 个衍射点均参与修正, 最后一致性因子 $R_1=0.0502$ (1396 个独立衍射点)。 $wR_2=0.1057$ (采用全部衍射点), 选择的化学键长和键角列于表 2。

表 1 晶体学参数

Table 1 Crystal Data and Data Collection Parameters

formula	C ₁₀ H ₁₈ Cu ₂ N ₆ O ₂ S ₂
formula weight	445.50
crystal system	monoclinic
space group	P2(1)/c
a/ \AA	7.3131(14)
b/ \AA	10.2860(13)
c/ \AA	11.199(2)
$\beta/^\circ$	106.63(2)
Z	2
V/ \AA^3	807.2(2)
F(000)	452
$D_{\text{calc}}/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.833
$\mu(\text{Mo K}\alpha)/\text{mm}^{-1}$	2.907
$\lambda/\text{\AA}$	0.71073
data collection range $\theta/^\circ$	2.74 ~ 24.99
data collection instrument	siemens P4
crystal size/mm	0.06 × 0.12 × 0.3
number of unique reflections	1959
number of observed reflections ($I \geq 2\sigma$)	1396 [$R(\text{int})=0.0362$]
R_1	0.0502
wR_2	0.1057
largest shift/esd	-0.014
largest peak/ $(\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3})$	0.417
number of parameters varied	127

表 2 配合物[Cu₂(apo)(SCN)₂]_n 主要的键长与键角

Table 2 Main Bond Distance(\AA) and Angles($^\circ$) for the Complex of [Cu₂(apo)(SCN)₂]_n

Cu1-N2	1.894(8)	Cu1-N1	1.931(6)	Cu1-O1	2.012(5)	Cu1-N3	2.016(9)
Cu1-Cu1 ⁱ	5.246(2)	Cu1-Cu1 ⁱⁱ	6.082(2)	Cu1-Cu1 ⁱⁱⁱ	7.313(1)	Cu1-S ^{iv}	2.973(3)
S1-C1	1.638(8)	O1-C2	1.243(9)	O1-N3 ⁱⁱⁱ	2.947(9)	N1-C1	1.142(8)
N2-C2 ⁱ	1.351(9)	N3-C4	1.366(9)	C2-N2 ⁱ	1.351(9)	C2-C2 ⁱ	1.52(2)
N2-Cu1-N1	169.9(5)	N2-Cu1-O1	83.8(4)	N1-Cu1-O1	94.9(3)	N2-Cu1-N3	81.9(4)
N1-Cu1-N3	98.7(3)	O1-Cu1-N3	165.4(3)	N2-Cu1-Cu1 ⁱ	41.3(3)	N1-Cu1-Cu1 ⁱ	137.1(2)
O1-Cu1-Cu1 ⁱ	42.63(14)	N3-Cu1-Cu1 ⁱ	123.1(2)	N2-Cu1-Cu1 ⁱⁱ	148.8(4)	N1-Cu1-Cu1 ⁱⁱ	28.9(2)
O1-Cu1-Cu1 ⁱⁱ	123.03(14)	N3-Cu1-Cu1 ⁱⁱ	70.0(2)	Cu1 ⁱ -Cu1-Cu1 ⁱⁱ	162.08(4)	C2-O1-Cu1	108.2(5)
C2-O1-N3 ⁱⁱⁱ	117.3(5)	Cu1-O1-N3 ⁱⁱⁱ	117.9(3)	C1-N1-Cu1	175.7(7)	C2'-N2-C3	124.4(8)
C2'-N2-Cu1	117.3(8)	C3-N2-Cu1	118.1(5)	C4-N3-Cu1	112.4(6)	O1-C2-N2 ⁱ	129.6(8)
O1-C2-C2 ⁱ	123.5(9)	N2'-C2-C2 ⁱ	107.0(9)				

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: i: $-x, -y+1, -z+1$; ii: $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$;

iii: $-x+1/2, y+1/2, -z+3/2$; iv: $x+1, y, z$.

1.2.4 降解实验

壳聚糖降解参见文献^[8], 将向体系加 $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 金属盐改为加入 0.1g 研磨分级处理后的固体 $[\text{Cu}_2(\text{apo})(\text{SCN})_2]_n$ 配位高分子。以乌氏粘度计每隔 30min 测定一次降解液的粘度, 降解反应时间 6h, 分子量分布初探采用 Millipore Micocon Ultrafiltration 在分子量为 1.5×10^3 至 3×10^4 分级检测: 过滤分级, 冷冻干燥, 各级称重。酸解法 (HCl) 与氧化降解法 (H_2O_2) 同时作对照。

2 结果与讨论

高聚配合物最初是偶然得到的: 将 $\text{Cu}(\text{apo}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{HoCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、N, N, N', N'-四甲基乙二胺 (tmen) 和 NH_4SCN 按 1:1:1:1 的摩尔比在水-乙醇-氨水溶液中混合, 原想得到硫氰酸根桥连的 $(\text{Cu}-\text{Ho})_2$ 四核配合物 $[\text{Cu}(\text{apo})\text{Ho}(\mu\text{-NCS})(\text{tmen})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_4$, 但得到的却是二维层状铜(II)高分子配合物 $[\text{Cu}_2(\text{apo})(\mu\text{-NCS})_2]_n$, 且产率较低 (约 32%)。进一步研究表明该配合物也可在稀的水-乙醇-氨水体系中按 1:1:2 摩尔比混合 $\text{Cu}(\text{apo}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4SCN 得到, 产率可达 78%。这说明高聚配合物的形成是靠自组装方式实现的。

2.1 分子结构特点

高聚配合物 $[\text{Cu}_2(\text{apo})(\text{NCS})_2]_n$ 的结构为二维层状结构, 延 a 轴扩展。在每一层内 $\text{Cu}(\text{II})$ 由 apo^{2-} 和 NCS^- 基团共同桥接。 apo^{2-} 作为双三齿配体而 NCS^- 桥接铜原子按照不对称的 end-to-end 方式, 沿着 bc 面伸展形成一种无限的网状结构, 结构见图 1 与图 2。在层状结构中, 每个 apo^{2-} 还与四个相邻的 apo^{2-} 通过氢键相连 ($\text{N}3 \cdots \text{H} \cdots \text{O}^{\text{iii}}$), 通过氢键相连的这种特殊结构在已报道过的一、二、三维反式草酰胺桥连的 $\text{Cu}(\text{II})$ 配合物中还未发现。配位结构中, 每一个铜原子被 3 个氮原子 (N1, N2, N3)、一个氧原子 (O) 及一个硫原子 (S^{i}) 所包围, 形成了一个扭曲的四方锥结构, 硫原子位于四方锥的顶端。基平面由草酰胺的羧基氧 O、胺基氮 N3、氨基氮 N2 和一个硫氰酸根的氮 N1 组成, 顶端位置由另一单元对称操作相关的硫 S^{i} 原子占据。Cu-S(硫氰酸根的硫) 键长为 $2.973(3) \text{ \AA}$ 也与其他草酰胺桥连铜(II)配合物相近^[3]。

N1、N2、N3、O 形成的最小二方平面最大偏差在

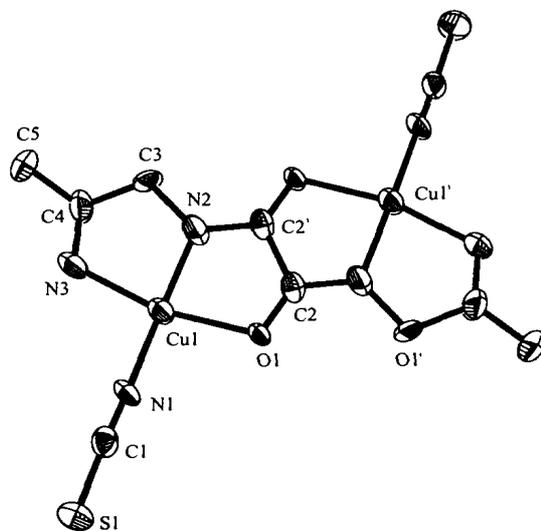


图 1 标记的配合物 $[\text{Cu}_2(\text{apo})(\text{NCS})_2]$ 的分子结构
Fig. 1 A perspective view of the complex $[\text{Cu}_2(\text{apo})(\text{NCS})_2]$ with the atom labeling units scheme

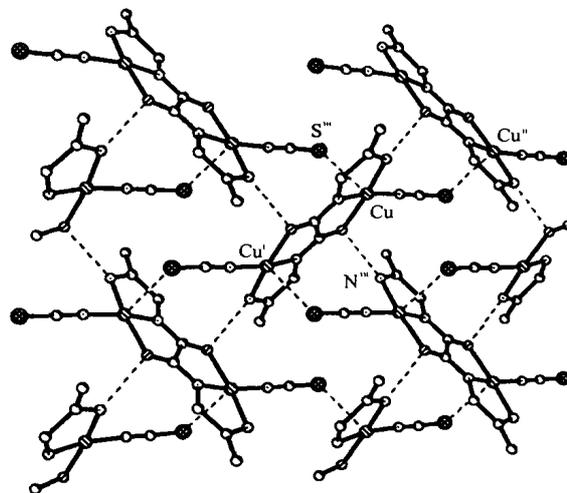


图 2 配合物 $[\text{Cu}_2(\text{apo})(\text{NCS})_2]_n$ 延 a 轴俯视图的网状结构
Fig. 2 A view of the supramolecular $[\text{Cu}_2(\text{apo})(\text{NCS})_2]_n$ crystal packing down the a axis

(N2) 为 0.0584 \AA , $\text{Cu}(\text{II})$ 中心偏离平面为 -0.1196 \AA 。通过 apo^{2-} 相连的 $\text{Cu} \cdots \text{Cu}^{\text{i}}$ 和硫氰酸根桥连的 $\text{Cu} \cdots \text{Cu}^{\text{ii}}$ 分别为 5.246 \AA 和 6.082 \AA 。层层之间 apo^{2-} 排布对称, 故主平面之间平行排列。层间 $\text{Cu} \cdots \text{Cu}^{\text{iv}}$ 的最短距离为 7.313 \AA 。对称操作为: i: $-x, -y+1, -z+1$; ii: $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$; iii: $-x+1/2, y+1/2, -z+3/2$; iv: $x+1, y, z$ 。

$[\text{Cu}_2(\text{apo})(\text{NCS})_2]_n$ 多晶经研磨后小颗粒表面裸露的 $\text{Cu}(\text{II})$ 将与壳聚糖中部分氨基 (或羟基) 配位, 同时也是启动 Fenton 反应的中心。裸露 $\text{Cu}(\text{II})$ 与

Cu(II)之间的距离将直接或间接的影响到降解后产物寡糖链的平均长度。

2.2 光谱研究

2.2.1 红外光谱

配位高分子中 ν 2170(及 2100 肩峰) cm^{-1} 可归属为 SCN^- 桥连配体通过 end-to-end 方式配体。草酰胺基团的伸缩振动 $\nu_{\text{asym}}(\text{C}=\text{O})$ 和 $\nu_{\text{sym}}(\text{C}=\text{O})$ 分别在 1665、1623、1600、1330 cm^{-1} 处, 为双三齿特征吸收^[10]配合物的亚胺基 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 振动峰与 $[\text{Cu}(\text{apo})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (1620 cm^{-1}) 相比明显的向高波数位移, 这归结于多核配合物中 $\text{C}=\text{O}$ 键序较高的结果^[11]。 $\nu(\text{NH}_2)$ 吸收峰位于预定的范围, 3200 ~ 3350 cm^{-1} 之间。

2.2.2 电子光谱

粉末反射谱表明为 623nm 附近有一吸收峰, 将单核相似配合物 $[\text{Cu}(\text{aeo}) \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 与高聚配合物 $[\text{Cu}(\text{apo})(\text{SCN})_2]_n$ 比较, 由于配位场不同, 铜(II)离子表现出明显不同的生色效应。在 $[\text{Cu}(\text{aeo}) \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 中带有两个氨基氮和两个胺基氮的电子给予体 (CuN_4) 的配体 aeo^{2-} 采用顺式构型。单核配合物 $[\text{Cu}(\text{aeo}) \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 的 $\nu_{\text{d-d}}$ 跃迁与高聚配合物 $[\text{Cu}(\text{apo})(\text{SCN})_2]_n$ 相比出现在较低的位置 (523nm), 配位环境为强场平面四方。在高聚配合物中, 草酰胺配体表现为反式构型, 导致 CuN_3O 生色团产生在赤道平面上。由于 3 个氮 1 个氧的配位与 4 个氮配位相比相对较弱, 及与单核配位相比共平面的扭曲均导致了吸收峰的红移。

2.2.3 EPR 谱

室温下 EPR 谱在 $g = 2.10$ 处出现一个十分对称峰, 但没有测到半场信号。

2.3 高聚配合物 $[\text{Cu}(\text{apo})(\text{SCN})_2]_n$ 在过氧化氢存在下对壳聚糖降解的初步效果

采用 Millipore Mictocon Ultrafiltration 膜系列离心管在分子量分布为 1500 至 30000 进行了初步分级检测 (降解反应时间为 6h), 实验用酸解法 (HCl (5%)), 氧化降解法 (H_2O_2 (5%)) 作对照。结果发现在所测分子量范围内酸解法和氧化降解法的寡糖含

量都很少, 总和约占降解前加入量的 5% ~ 10%, 这是因为在本实验条件下酸解法通常需要几天时间才可降解完全, 而 H_2O_2 氧化降解得到的寡糖分子量分布通常在几十万范围; 但采用 $[\text{Cu}(\text{apo})(\text{SCN})_2]_n$ 降解壳聚糖的可使 50% 以上的寡糖分子量分布在 1500 ~ 5000 的较窄范围内, 时间较短。该方法的最大的特点是可在酸性介质 ($\text{pH} = 5$) 条件下过滤除去不溶的高聚配合物 $[\text{Cu}(\text{apo})(\text{SCN})_2]_n$, 便于产物寡糖纯化。原子吸收检测降解后溶液中 Cu(II)离子的浓度小于 10ppm。启动 Fenton 的温度、产物寡糖的端级结构等还在进一步的研究中。

参 考 文 献

- [1] Robin R., Abrahams B. F., Batten S. R., Gable R. W., Huskiness B. F., Lieu J. *Supramolecular Architecture*, ACS Publications, VCH: Weinheim, 1995, ch9.
- [2] Sanz J. L., Cervera B., Ruiz R., Bois C., Faus J., Lloret F., Julve M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1996, 1359.
- [3] Ribas J., Diaz C., Costa R., Tercero J., Solans X., Font-Bardia M., Stoeckli-Evans H. *Inorg. Chem.*, 1998, 37, 233.
- [4] Vicente R., Escuer A., Penalba E., Solans X., Font-Bardia M. *Inorg. Chim. Acta*, 1997, 255, 7.
- [5] Blake A. J., Champness N. R., Crew M., Hanton L. R., Parsons S., Schroder M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, 1533.
- [6] Jung O. S., Park S. H., Kim D. C., Kim K. M. *Inorg. Chem.*, 1998, 37, 610.
- [7] YIN Xue-Qiong (尹学琼), LIN Qiang (林 强), ZHANG Qi (张 岐) et al *Yingyong Huaxue (Chinese Journal of Applied Chemistry)*, 2002, 19(4), 325.
- [8] YIN Xue-Qiong (尹学琼), ZHANG Qi (张 岐), YU Wen-Xia (于文霞) et al *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, 2002, 18(1), 87.
- [9] Ojima H., Yamada K. *Nippon Kagaku Zasshi*, 1968, 89, 490.
- [10] Albano V. G., Castellari C., Fabretti A. C., Giusti A. *Inorg. Chem. Acta*, 1992, 191, 213.
- [11] Ojima H., Nonoyama K. *Coord. Chem. Rev.*, 1988, 92, 85.

The Crystal Structure of Metal Coordination Supermolecular and its using in Catalysis-Oxidation Cleaving Chitosan

CHEN Zhi-Li¹ LIU Jun-Hua¹ ZHANG Qi^{*1} LIAO Dai-Zheng² WANG Geng-Lin² BU Wei-Min³

(¹ College of Science and Engineering, Hainan University, Hainan 570228)

(² Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

(³ Laboratory of Superamolecular and Spectroscopy, Jilin University, Changchun 130023)

A novel two-dimensional network copper (II) complex bridged by N, N'-bis(2-aminopropyl) oxamide dianion (apo) and thiocyanate [Cu(apo)(NCS)₂]_n has been isolated and characterized by IR, electronic spectra, EPR and X-ray diffraction analysis. The crystal structure belongs to monoclinic, space group $P2(1)/c$ with cell dimensions, $a = 7.3131(14)$, $b = 10.22860(13)$, $c = 11.199(2)$ Å; $\beta = 106.63(2)$; $V = 807.2(2)$ Å³, $Z = 2$, $F(000) = 452$, $R_1 = 0.0502$, $wR_2 = 0.1057$. The complex shows a pronounced two-dimensional character developing along the a axis. Within the layer the copper (II) ions are bridged by both apo²⁻ and NCS⁻, the former behaving as a bis (tridentate) ligand in a trans conformation whereas the latter bridges the copper centers in asymmetric end-to-end fashion extending along the bc plane to form an infinite network. In this layer, every apo²⁻ links four neighbor apo²⁻s by hydrogen bonds. The complex could catalysis-oxidation cleaving chitosan as a matrix with H₂O₂ presented. This method can narrow the molecular weight distribution.

Keywords: copper (II) complex two-dimensional network crystal structure cleaving chitosan