

含苯并咪唑锌配合物的合成、表征及晶体结构

朱莉^{*1} 廖展如² 龙云飞¹ 刘胜利¹ 田莉¹ 张磬¹

(¹ 湖南科技大学化学化工学院, 湘潭 411100)

(² 华中师范大学化学学院, 武汉 430070)

关键词: 合成 晶体结构 含苯并咪唑锌配合物 生物活性
分类号: O614.24⁺¹

生物体内有很多由金属离子构成的水解酶,它们能水解蛋白质磷酸酯, DNA 等重要的生命物质, 在生物化学反应中起重要的作用。其中磷酸酯酶、羧肽酶、碳酸酐酶^[1-4]等其活性部位都含锌。因此, 以锌为活性中心, 设计、合成金属锌配合物模拟金属水解酶, 推测其反应机理, 具有重要意义, 是生物无机化学研究的热门课题^[5,6]。本文合成以 N,N',N'-四(2-苯并咪唑甲基)-1,4-二乙氨基乙二醇 (EGTB) 为配体的一种双核锌配合物 $[\text{Zn}_2(\text{EGTB})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 并测定了其晶体结构, 具有这种配体的双核锌配合物的晶体结构在国内外均未见报导。并用紫光可见光法跟踪了配合物催化磷酸酯的水解反应, 研究表明该配合物是一种好的碱性磷酸酯酶模型化合物。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

邻苯二胺(C.P.), 乙二醇(A.R.) 乙二醇二乙醚二胺四乙酸(EGTA)(A.R.), 水合氯化锌(A.R.), 水合高氯酸钠(A.R.), 无水甲醇(A.R.) 无水乙醚(A.R.), N,N-二甲基酰胺(A.R.)。

元素分析仪(perkin-Elmer 2400 型)、摩尔电导仪(DDS-11 型)、Brucker IFS 66V 真空型傅立叶变换红外光谱仪。Nonius Kappa CCD 四圆衍射仪、Shimadzu UV-265 型紫外光谱仪。

1.2 配合物 $[\text{Zn}_2(\text{EGTB})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的合成与表征

配体 EGTB 根据文献^[7]合成, 其化学结构式见图 1。

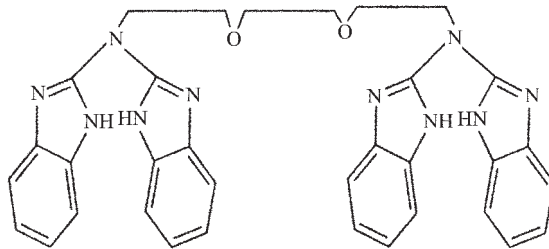


图1 N,N,N',N'-四(2-苯并咪唑甲基)-1,4-二乙氨基乙二醇

Fig.1 N,N,N',N'-tetrakis(2-benzimidazolyl methyl)-1,4-diethylene amino)-glycol ether

将 1.5 mmol (1.13 g) 配体, 溶于无水甲醇中, 加入含 $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1.23 mmol (0.3 g) 的甲醇溶液, 再加入 NaClO_4 1.13 mmol (0.2 g) 无水甲醇中, 混合后立即产生大量白色沉淀, 在 60~65 °C 恒温搅拌 5 h, 静置后抽滤, 得白色沉淀, 沉淀用无水甲醇和无水乙醚各洗两次, 红外干燥得白色粉末, 将白色粉末溶于无水甲醇中, 放置数周, 溶剂自然挥发, 有立方体状无色晶体。配合物 $[\text{Zn}_2(\text{EGTB})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 实测值 (理论值): C 40.30 (40.50)、H 4.68 (4.327)、N 11.642(12.116)、($M=1155.43$)。

收稿日期: 2003-05-05。收修改稿日期: 2003-11-13。

湖南省自然科学基金资助项目(No.02JJY2018), 院重点学科-无机化学资助课题。

* 通讯联系人。E-mail: x694200@163.com

第一作者: 朱莉, 女, 34 岁, 副教授; 研究方向: 生物无机。

1.3 配合物的红外光谱

以 KBr 压片, 在 4000~400 cm^{-1} 范围内测得配体和配合物的红外光谱, 根据文献^[9], 配体在 3500~3000 cm^{-1} 范围内有强而宽的吸收带, 归属为晶格水的 $\nu_{\text{as}}\text{-OH}$, $\nu_{\text{s}}\text{-OH}$ 与 $\nu_{\text{N-H}}$ 伸缩振动峰; ~2950 cm^{-1} 附近的吸收峰归属为 $\nu(>\text{CH}_2)$; ~1648 cm^{-1} , ~1480 cm^{-1} 处的两个吸收峰归属为苯环骨架振动 $\nu(\text{C}=\text{C})$; 754 cm^{-1} 处的强吸收峰归属为配体中苯并咪唑环上的苯环 4 个邻接 H 的面外弯曲振动 $\nu(\text{C-H})$ 。配合物在以上位置均有相应吸收, 且发生了不同程度的红移, 配合物的 $\nu_{\text{s}}(>\text{CH}_2)$: 2923.74 cm^{-1} (m), $\nu(\text{C}=\text{C})$: 1624.69 cm^{-1} (m), 1456 cm^{-1} (s), 苯环邻接 4 个 H 的面外变弯曲振动 $\nu(\text{C-H})$: 752.44 cm^{-1} (s), 说明金属离子与配体发生了配位, 且配合物中含结晶水。根据文献^[9,10]报道, 840.04 cm^{-1} 的吸收峰为 Zn-O-Zn 单元不对称伸缩振动峰, 而对称伸缩振动峰位于 504.70 cm^{-1} , 强度很小。根据文献^[9,10]推测 1117.19 cm^{-1} 强吸收峰以及 625.99 cm^{-1} 吸收峰归属为游离的 ClO_4^- , 说明 ClO_4^- 未参与配位。1050.25 cm^{-1} 吸收峰归属为甲醇的 $\nu(\text{C-O})$, 1389.75 cm^{-1} 的吸收峰归属为甲醇的 $\delta_{\text{s}}(\text{C-H})$ 。

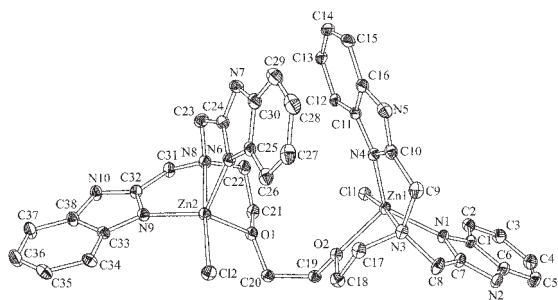
1.4 晶体结构测定

选取大小为 0.65×0.45×0.35 mm^3 的单晶进行晶体结构测定。在 Nonius Kappa CCD 衍射仪上, 用石墨单色器单色化的 $\text{MoK}\alpha(\lambda=0.071\,073\,\text{nm})$ 射线, 在 3.395° < θ < 27.485° 范围内, h : -18~18, k : -32~32, l : -18~18, 共收集衍射点 55429 个, 其中独立衍射点 11179 个, $I > 2\sigma(I)$ 的 7482 个用于结构解析和修正。所得晶体属于单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群。晶体学参数为: $a=1.437\,62(2)\,\text{nm}$, $b=2.526\,50(4)\,\text{nm}$, $c=1.435\,31(2)\,\text{nm}$, $\beta=101.703\,7(8)^\circ$, $V=5.104\,87(13)\,\text{nm}^3$, $Z=4$, $D_{\text{c}}=1.503\,\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha)=1.219\,\text{mm}^{-1}$, $F(000)=2\,376$, 晶体结构由直接法解出, 全部 H 原子均由差值 Fourier 合成得到, H 原子参与坐标及各向同性热参数修正。最终偏离因子 $R_1=0.080\,4$, $wR_2=0.223\,6$, $w=1/[\sigma^2(F_{\text{o}}^2)+(0.118\,5P)^2+9.902\,0P]$, 其中 $P=(F_{\text{o}}^2+2F_{\text{c}}^2)/3$ 单晶结构解析和结构优化使用 SHELXS-97 和 SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) 程序完成。主要键长和键角分别列于表 1, 该配离子的结构如图 2 所示。

CCDC: 180994。

表 1 配合物部分键长和部分键角数据
Table 1 Selected Bond Lengths (nm) and Angles (°)

Zn(1)···Zn(2)	0.568 97(9)	Zn(1)-Cl(1)	0.226 06(16)	Zn(2)-Cl(2)	0.227 33(18)
Zn(1)-N(4)	0.201 2(5)	Zn(1)-N(1)	0.202 8(5)	Zn(2)-N(9)	0.203 8(5)
Zn(1)-O(2)	0.214 7(4)	Zn(2)-N(6)	0.202 2(5)	Zn(2)-N(8)	0.238 5(5)
Zn(1)-N(3)	0.236 7(5)	Zn(2)-O(1)	0.212 7(4)		
N(4)-Zn(1)-Cl(1)	106.65(15)	C(8)-N(3)-Zn(1)	108.5(4)	Cl(2)-Zn(2)-N(8)	173.95(15)
N(4)-Zn(1)-N(1)	123.7(2)	C(10)-N(4)-Zn(1)	117.1(4)	C(7)-N(1)-Zn(1)	118.8(4)
N(1)-Zn(1)-O(2)	110.95(19)	C(24)-N(6)-Zn(2)	117.6(5)	C(7)-N(2)-C(6)	109.0(6)
N(1)-Zn(1)-Cl(1)	106.24(15)	C(22)-N(8)-Zn(2)	104.0(4)	C(6)-N(2)-H(2)	125.5
N(4)-Zn(1)-N(3)	76.3(2)	C(23)-N(8)-Zn(2)	104.2(4)	C(17)-N(3)-Zn(1)	105.0(4)
O(2)-Zn(1)-N(3)	75.05(17)	C(33)-N(9)-Zn(2)	135.3(4)	C(18)-O(2)-Zn(1)	119.1(4)
N(6)-Zn(2)-N(9)	120.5(2)	C(20)-O(1)-Zn(2)	123.1(4)	C(10)-N(4)-C(11)	105.8(5)
N(9)-Zn(2)-O(1)	114.85(18)	N(4)-Zn(1)-O(2)	108.04(17)	C(11)-N(4)-Zn(1)	136.7(4)
N(9)-Zn(2)-Cl(2)	105.51(15)	O(2)-Zn(1)-Cl(1)	98.08(12)	C(25)-N(6)-Zn(2)	135.4(5)
N(6)-Zn(2)-N(8)	76.3(2)	Cl(1)-Zn(1)-N(3)	173.12(14)	C(31)-N(8)-Zn(2)	108.2(4)
O(1)-Zn(2)-N(8)	74.92(18)	N(6)-Zn(2)-O(1)	106.98(18)	C(32)-N(9)-Zn(2)	118.6(4)
C(7)-N(1)-C(1)	105.8(5)	N(6)-Zn(2)-Cl(2)	107.38(18)	C(21)-O(1)-Zn(2)	118.5(4)
C(1)-N(1)-Zn(1)	135.0(4)	O(1)-Zn(2)-Cl(2)	99.28(13)	C(19)-O(2)-Zn(1)	122.7(3)
C(7)-N(2)-H(2)	125.5	N(1)-Zn(1)-N(3)	76.39(19)	C(9)-N(3)-Zn(1)	104.7(4)
N(9)-Zn(2)-N(8)	75.94(19)				

图2 配位正离子 $[\text{Zn}_2(\text{EGTB})\text{Cl}_2]^{2+}$ 的结构透视图Fig.2 Perspective drawing of $[\text{Zn}_2(\text{EGTB})\text{Cl}_2]^{2+}$

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

配合物的结构分析表明,晶胞中含有4个化学式量的分子 $[\text{Zn}_2(\text{EGTB})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,每个分子由一个配位正离子 $[\text{Zn}_2(\text{EGTB})\text{Cl}_2]^{2+}$,2个 ClO_4^- ,一个 CH_3OH 分子和3个 H_2O 分子组成。由于外界二个高氯酸根,处在不停地旋转运动中,结构图比较复杂,因此只给出配位正离子 $[\text{Zn}_2(\text{EGTB})\text{Cl}_2]^{2+}$ 的结构透视图。见图2。

在正离子部分,有两个 Zn^{2+} , $\text{Zn}(1)$ 与 $\text{Zn}(2)$ 相距0.568 97(9) nm,它们通过EGTB配体上的两个醚氧桥连。 $\text{Zn}(1)$ 与 $\text{N}(4)$ 、 $\text{N}(1)$ 、 $\text{O}(2)$ 、 $\text{Cl}(1)$ 、 $\text{N}(3)$ 配位, $\text{Zn}(2)$ 与 $\text{N}(6)$ 、 $\text{N}(9)$ 、 $\text{O}(1)$ 、 $\text{Cl}(2)$ 、 $\text{N}(8)$ 配位,每个金属离子均为五配位结构。这与化合物 $[\text{Co}_2(\text{EGTB})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 中 $[\text{Co}_2(\text{EGTB})\text{Cl}_2]^{2+}$ 的构型很相似。其中 $\text{N}(3)-\text{Zn}(1)-\text{Cl}(1)$ 为 $173.12(14)^\circ$, $\text{N}(8)-\text{Zn}(2)-\text{Cl}(2)$ 为 173.95° 可推测出 $\text{N}(4)$ 、 $\text{N}(1)$ 、 $\text{O}(2)$ 以及 $\text{N}(6)$ 、 $\text{N}(9)$ 、 $\text{O}(1)$ 分别构成了两个赤道平面, $\text{Cl}(1)$ 、 $\text{N}(3)$ 以及 $\text{Cl}(2)$ 、 $\text{N}(8)$ 位于轴向位置,构成了三角双锥。由 $\text{Zn}(1)$ 与 $\text{O}(2)$ 、 $\text{N}(4)$ 、 $\text{N}(1)$ 的夹角之和为 342.69° , $\text{Zn}(2)$ 与 $\text{N}(6)$ 、 $\text{N}(9)$ 、 $\text{O}(1)$ 的夹角之和为 342.33° ,可知 $\text{Zn}(1)$ 、 $\text{Zn}(2)$ 没有在赤道平面上,且 $\text{Zn}(1)$ 、 $\text{Zn}(2)$ 分别朝向 $\text{N}(3)$ 、 $\text{N}(8)$ 方向,从轴向键长 $\text{Zn}(1)-\text{N}(3)$ 0.236 7(5) nm, $\text{Zn}(1)-\text{Cl}(1)$ 0.226 06(16) nm, $\text{Zn}(2)-\text{N}(8)$ 0.238 5(5) nm, $\text{Zn}(2)-\text{Cl}(2)$ 0.227 33(18) nm,可看出这一趋势。配合物中 $\text{Zn}-\text{O}$ 键长约为0.21 nm, $\text{Zn}-\text{Cl}$ 键长约为0.23 nm, $\text{Zn}(\text{II})$ 与苯并咪唑 N 之间的距离约为0.20 nm, $\text{Zn}(\text{II})$ 与配体上烷胺氮的距离约为0.24 nm。这些均与Birkerp^[12]等报道的含苯并咪唑配体1,1,4,7,7-(苯并咪唑基-2亚甲基)-1,4-二(乙基三胺)DTPB与 ZnCl_2 作用生成双核锌配合物的键长数据一致。而且

看出金属与苯并咪唑氮配位的键长要短,这符合苯并咪唑氮供电子能力较烷胺氮要强的事实,因为苯并咪唑基上的氮为共轭结构,电荷密度高,输出电子能力强,键长短些。

由两个赤道平面的键角 $\text{N}(4)-\text{Zn}(1)-\text{N}(1)$ $123.7(2)^\circ$, $\text{N}(4)-\text{Zn}(1)-\text{O}(2)$ $108.04(17)^\circ$, $\text{N}(1)-\text{Zn}(1)-\text{O}(2)$ $110.95(19)^\circ$, $\text{N}(6)-\text{Zn}(2)-\text{N}(9)$ $120.5(2)^\circ$, $\text{N}(6)-\text{Zn}(2)-\text{O}(1)$ $106.98(18)^\circ$, $\text{N}(9)-\text{Zn}(2)-\text{O}(1)$ $114.85(18)^\circ$, $\text{Zn}(1)$ 和 $\text{Cl}(1)$ 与赤道平面 $\text{N}(1)$ 、 $\text{N}(4)$ 、 $\text{O}(2)$ 的交角为 $98^\circ \sim 107^\circ$, $\text{Zn}(2)$ 和 $\text{Cl}(2)$ 与赤道平面 $\text{N}(6)$ 、 $\text{N}(9)$ 、 $\text{O}(1)$ 的交角为 $99^\circ \sim 107^\circ$,均大于 90° ; $\text{Zn}(1)$ 和 $\text{N}(3)$ 与赤道平面 $\text{N}(1)$ 、 $\text{N}(4)$ 、 $\text{O}(2)$ 的交角约为 76° , $\text{Zn}(2)$ 和 $\text{N}(8)$ 与赤道平面 $\text{N}(6)$ 、 $\text{N}(9)$ 、 $\text{O}(1)$ 的交角约为 76° 左右,均小于 90° 说明三角双锥发生了变形,两个金属离子配位的几何构型为变形的三角双锥形。

2.2 生物活性测定

本课题组用UV-265型紫外光谱仪跟踪了配合物 $[\text{Zn}_2(\text{EGTB})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 催化底物 o -甲氧基, o -(异丙氧羰)苯基硫代磷酸酯水解的反应^[14],底物完全水解的产物在234 nm处有最大吸收,通过监测234 nm处的最大吸光强度随时间的变化来测配合物催化磷酸酯的水解能力,根据文献^[13,14]知,配合物催化 o -甲氧基, o -(异丙氧羰)苯基硫代磷酸酯的水解反应为假一级反应,我们对实验以一级反应处理,当 $C_{\text{底}}=2.25 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $C_{\text{配}}=1.6 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,得到表2的实验数据。

表2 各反应条件的水解速率常数 $k(\text{s}^{-1})$ Table 2 Rate Constants $k(\text{s}^{-1})$ for Hydrolysis in Various Reaction Condition

pH	6.6	7.06	8.16	9.10
$T=30^\circ\text{C}$	0.4	15.6	20	10.4
$T=35^\circ\text{C}$		26	36	22
$T=40^\circ\text{C}$			92	

本课题组测试了配合物在pH为6.6、7.06、8.16、9.10, T 为 30°C 、 35°C 、 40°C 条件下,配合物催化磷酸酯水解的能力,以上数据表明,温度升高,水解速率增大,因为水解反应是吸热反应,温度升高有利于水解,而且在所测的pH值范围内是随着pH值的增大,水解速率常数增大,当pH为8.16左右时,具有最大的水解速率常数 k ,说明此时,配合物催化底物的效果最好,而当 $\text{pH}>9$ 后,水解速率常数减小。这些说明,配合物催化磷酸酯的水解与碱性磷酸

酯酶^[3,15,16]的 pH 作用范围相似,因此,推测合成的 $[\text{Zn}_2(\text{EGTB})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 是一个较好的碱性磷酸酯酶的模型化合物,其金属离子的水解机理还有待进一步研究。

感谢:北京大学化学学院王哲明副教授给我们提供的晶体结构数据。

参 考 文 献

- [1] Lipscomb W. N., Strater N. *Chem. Rev.*, **1996**, *11*(7), 2375.
- [2] Botre F. *Carbonic Anhydrase*, Ed. By Gros G., Storey B. T., VCH: New York, **1990**.
- [3] Gettins P., Coleman J. E. *Biol. Chem.*, **1984**, *259*, 4991.
- [4] Fusch E. C. Lippert B. J. *Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 7204.
- [5] Chapman W. H., Breslow R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 5462.
- [6] Shoner S. C., Hump hreys K. J., Branhart D., Kovas J. A. *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 5933.
- [7] Hendriks H. M. J., Birker P. J. M. W. L., Rijn J. V., Verschoor G. C., Reedijk J. J. *Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 3607.
- [8] ZHANG You-Jie(张有杰), LI Nian-Pin(李念平) *Organic Spectrum Course* (有机波谱学教程), Beijing: Chemical Industry Press, **1998**.
- [9] Nakamoto K. (中本一雄) Translated by HUANG De-Ru(黄德如) et al. *Infrared and Raman Spectroscopy of Inorganism and Complexes*(无机和配位化合物的红外和拉曼光谱), Beijing: Chemical Industry Press, **1986**.
- [10] Kurtz Jr. D. M. *Chem. Rev.*, **1990**, *90*, 585.
- [11] ZHU Li(朱莉), LIAO Zhang-Ru(廖展如), WANG Zhe-Ming et al. *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2002**, *18*(7), 731.
- [12] Birker P. J. M. W. L., Hendriks H. M. J. Reedijk J. *Inorg. Chim. Acta*, **1981**, *55*, 17.
- [13] XIE Yong-Shu(解永树), XIE Luan(薛 奕), LIN Rui-Sen(林瑞森) et al. *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2000**, *16*(5), 745.
- [14] ZHU Li(朱莉) A Thesis Submitted in partial Fulfillment of the Requirements for the M. A. Degree in Science(硕士学位论文), Huazhong Normal University, **2002**.
- [15] SHI Ju-En(石巨恩), LIAO Zhan-Ru(廖展如) *Bioinorganic Chemistry* (生物无机化学), Wuhan: Huazhong Normal University Press, **1999**.
- [16] Wilcox D. E. *Chem. Rev.*, **1996**, *11*(7), 2435.

Syntheses and Crystal Structures of Zinc(II) Complex Containing Benzimidazolyl

ZHU Li^{*1} LIAO Zhan-Ru² LONG Yu-Fei¹ LIU Sheng-Li¹ TIAN Li¹ ZHANG Xin¹

(¹College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Technology University, Xiantan 411100)

(²Department of Chemistry, Huazhong Normal University, Wuhan 430070)

The complex of [N,N,N',N'-tetrakis(2-benzimidazolyl methyl)-1,4-diethylene amino]-glycol ether (EGTB) with zinc(II), $[\text{Zn}_2(\text{EGTB})\text{Cl}_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ was synthesized and characterized with element analysis, UV and IR spectroscopy, and X-ray diffraction method. The crystal belongs to monoclinic with space group of $P2_1/c$. The cell parameters are $a=1.4376(2)$ nm, $b=2.52650(4)$ nm, $c=1.43531(2)$ nm, $\beta=101.7037(8)^\circ$, $Z=4$, $F(000)=2376$, $D_c=1.503\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, The final $R=0.0804$, $wR_2=0.2236$. Biological activities of the complex were traced by UV-Vis spectrum. The result demonstrates that the complex has good catalytic activity. CCDC: 180994.

Keywords: synthesis crystal structure zinc complex with benzimidazolyl biological activity