

• 研究简报 •

## Ni(II)-糖胺金属配合物的合成、晶体结构及催化 PNPP 水解的活性研究

张 炜<sup>a</sup> 江 涛<sup>\*,a</sup> 任素梅<sup>a</sup> 管华诗<sup>a</sup> 杨光弟<sup>b</sup>

(<sup>a</sup> 中国海洋大学海洋药物与食品研究所 青岛 266003)

(<sup>b</sup> 吉林大学超分子结构与谱学教育部重点实验室 长春 130023)

**摘要** 根据文献方法合成了金属配合物 $[\text{Ni}(\text{HL})]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (HL = 1-[(2-氨基乙基)氨基]-2-氨基-1,2-二脱氧-D-葡萄糖), 并用重结晶方法得到了适于 X 射线衍射的 Ni(II)配合物的单晶. 通过对其进行元素分析、红外、紫外光谱及 X 射线衍射分析, 表明其为畸变的八面体构型. 最后研究了配合物对对硝基苯吡啶甲酸酯(PNPP)催化水解活性.

**关键词** 金属-糖配合物; 合成; 晶体结构

## Synthesis, Crystal Structure of Ni(II) Complex with Glucosylamine and Its Catalytic Activity of Hydrolysis of PNPP

ZHANG, Wei<sup>a</sup> JIANG, Tao<sup>\*,a</sup> REN, Su-Mei<sup>a</sup> GUAN, Hua-Shi<sup>a</sup> YANG, Guang-Di<sup>b</sup>

(<sup>a</sup> Marine Drug and Food Institute, Ocean University of China, Qingdao 266003)

(<sup>b</sup> The Key Laboratory for Supramolecular Structure and Materials of Ministry of Education, Jilin University, Changchun 130023)

**Abstract** One complex  $[\text{Ni}(\text{HL})]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (HL = 1-[(2-aminoethyl)amino]-2-amino-1,2-dideoxy-D-glucose) has been synthesized using previously published procedures, and the single crystal of  $[\text{Ni}(\text{HL})]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  was got. It was characterized by elemental analysis, IR, UV spectra and X-ray diffraction analysis, showing that the complex was in distorted octahedron configuration. Then the catalytic activity of the complex on hydrolysis of *p*-nitrophenyl picolinate (PNPP) in buffer solution was studied as well.

**Keywords** metal-saccharide complex; synthesis; crystal structure

糖及其糖衍生物用氨基、羧基或亚磷酸基等官能团修饰后, 与金属离子配位能够形成稳定的金属-糖配合物. 金属-糖配合物具有重要的生物学功能, 参与体内许多生化过程, 如酶催化、金属代谢、金属离子的转移与贮藏等. 另外, 有研究报道, 将金属-糖配合物应用于氧化反应催化剂<sup>[1]</sup>以及苯乙烯环丙烷化反应的催化剂等<sup>[2]</sup>. 近年来研究还表明, 含有多羟基的糖-金属配合物的结构特征及其催化磷酸酯、羧酸酯水解的模式类似于水解金属酶的模式<sup>[3]</sup>. 因此, 金属-糖配合物的模拟酶研究日益受到重视.

糖基配体及其配合物的合成虽然化学反应都比较

简单, 但由于糖的多羟基性使反应的专一性不强、副产物增多、产率不高、目标物难以分离提纯. 且由于含有多羟基的金属-糖配合物极性较大, 与溶剂中水分子氢键作用力强等因素使得晶体难以析出, 因此对此类化合物的合成分离及得到适于 X 射线衍射的单晶显得尤为重要.

本论文根据文献方法<sup>[4]</sup>合成了 Ni(II)的糖胺配合物的氯化物 $[\text{Ni}(\text{HL})]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (HL = 1-[(2-氨基乙基)氨基]-2-氨基-1,2-二脱氧-D-葡萄糖), 并首次得到了 Ni(II)配合物的氯化物单晶, 测定了它的 X 射线晶体结构. 另外还研究了其对对硝基苯吡啶甲酸酯(PNPP)催化水解活性.

\* E-mail: jiangtao@ouc.edu.cn

Received February 23, 2004; revised September 20, 2004; accepted November 16, 2004.

国家自然科学基金(No. 20371043)及国家基础研究重大项目前期研究(No. 2001CCA01600)资助项目.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与原料

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (化学纯, 上海试剂二厂), 甲醇 (分析纯, 上海陆都化学试剂厂), 氨基葡萄糖盐酸盐 (分析纯, 上海生化试剂公司), 乙二胺 (分析纯, 中国医药集团上海化学试剂公司), 以上试剂均未作进一步纯化.  $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 按文献<sup>[5]</sup>方法合成.

### 1.2 配合物 $[\text{Ni}(\text{HL})]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的合成

于单口烧瓶中分别加入氨基葡萄糖盐酸盐 (4.20 g, 19.5 mmol),  $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (2.25 g, 6.5 mmol) 及甲醇 (200 mL), 加热至 65 °C 反应 1.5 h 后, 溶液由紫色变为蓝紫色, 且有蓝紫色固体产生, 离心, 得固体 3.1 g, 产率 77.9%. IR (KBr)  $\nu_{(\text{O}-\text{H})}$  3500~3300,  $\nu_{(\text{N}-\text{H})}$  3286,  $\delta_{(\text{N}-\text{H})}$  1588,  $\nu_{(\text{C}-\text{N})}$  1272,  $\delta_{(\text{Cl}-\text{H})}$  883  $\text{cm}^{-1}$ . Anal. calcd for  $\text{C}_{16}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{O}_{10}\text{Cl}_2\text{Ni}$ : C 31.60, H 6.96, N 13.82, Ni 9.65, Cl 11.66; found C 31.41, H 6.56, N 13.72, Ni 9.51, Cl 11.65.

### 1.3 仪器

红外光谱在 NICOLET NEXUS 470 型红外光谱仪上以 KBr 压片测定; 元素分析在 P-E240 型元素分析仪上测定, 金属含量由 EDTA 络合滴定法测定, 氯含量由佛尔哈德反滴定法测定; 紫外光谱在 UV-2102PC 型分光光度计上测定.

### 1.4 单晶 X 射线结构测试

$\text{Ni}(\text{II})$  配合物的单晶 (0.53 mm × 0.37 mm × 0.17 mm) 的 X 射线衍射实验在 Rigaku RAXIS-RAPID 衍射仪上, 采用石墨单色化的  $\text{Mo K}\alpha$  射线 ( $\lambda = 0.071073$  nm) 作为入射辐射, 在 293 K 下进行. 在  $1.55^\circ \leq \theta \leq 27.40^\circ$  范围内共收集了 7313 个衍射数据, 采用 SHELX-97 程序计算结构.

## 2 结果与讨论

### 2.1 金属-糖配合物的合成

近二十年来, 随着糖化学与糖生物学研究的发展, 金属-糖配合物的研究日益引起人们的重视, 虽然上个世纪初就有糖-金属配合物的合成, 但由于糖上的羟基溶液中不稳定, 使其结构表征比较困难, 尤其是糖类化合物的多羟基性使其难以得到适于 X 射线衍射的单晶<sup>[6]</sup>. 本论文中, 用易于与过渡金属离子配位的氨基将糖类化合物进行结构修饰后再与金属离子配位生成了稳定的配合物, 并用重结晶法得到了适于 X 射线衍射的单晶.

### 2.2 配合物的电子吸收光谱

$\text{Ni}(\text{II})$  配合物的紫外光谱是在水中测定的. 数据列于表 1.

$\text{Ni}(\text{II})$  的配合物分别在 351, 552, 897 nm 有吸收, 其三个吸收可分别归属为  ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$ ,  ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{F})$ ,  ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}$  的电子跃迁, 且  $\epsilon < 20$ , 说明配合物为八面体构型, X 射线衍射也证明了这一点.

### 2.3 配合物 $[\text{Ni}(\text{HL})]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构

本文用不同的混合溶剂对  $\text{Ni}(\text{II})$ -糖胺配合物进行单晶培养, 最终在甲醇、四氢呋喃和水的混合溶剂中对  $[\text{Ni}(\text{HL})]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  进行重结晶, 经慢慢冷却析出了适于 X 射线衍射的单晶. 经验证明非质子溶剂四氢呋喃的加入, 可以减弱溶液中糖配体之间的氢键强度, 使得晶体容易析出, 此类探索将有助于我们培养出更多的适于 X 射线衍射的糖-金属配合物的单晶, 从而能够更确切地了解此类配合物的结构.

从晶体数据可以看出, 晶体中含有两个独立分子, 它们同时出现在一个独立区内, 组成为两个正离子, 4 个负离子, 无几何关系, 不是二聚体, 因此, 只写一个分子式, 只给出一个分子的晶体结构.  $\text{Ni}(\text{II})$  配合物的晶体属三斜晶系, 其结构图见图 1, 图 2 是配合物的晶胞堆积图.

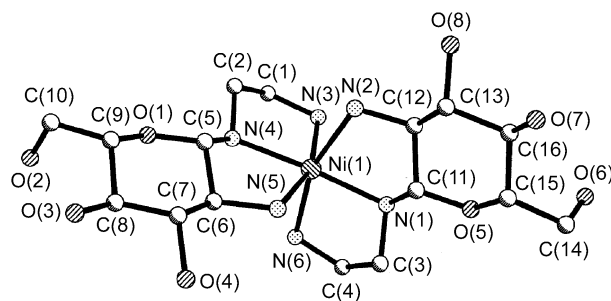


图 1 配合物的分子结构图

Figure 1 Molecular structure of the complex

详细的晶体参数、主要键角键长分别列于表 2 和表 3.

配合物的晶体结构分析表明 (如图 1 所示),  $\text{Ni}(\text{II})$  与 2 个相同的配体 HL 分子中的 6 个氮原子配位, 形成 1 个六配位的畸变八面体. 其中与两个糖配体上 1 位 C 相连的 N 原子 N(1) 和 N(4), 与一个糖配体上 2 位 C 相连的 N 原子 N(5) 及乙二胺中未与糖环直接相连的 N 原子 N(3) 处于赤道位置, 与  $\text{Ni}(\text{II})$  形成配位键的键长分别为 0.2089, 0.2113, 0.2190, 0.2141 nm. 而 N(2), N(6) 处于轴向位置, 配位键的键长分别为 0.2195, 0.2133 nm. 配合

表 1 配合物的紫外光谱数据  
Table 1 UV spectra data for the complexes

Compound	Band I		Band II		Band III	
	$\lambda_{\max 1}/\text{nm}$	$\varepsilon_1/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$	$\lambda_{\max 2}/\text{nm}$	$\varepsilon_2/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$	$\lambda_{\max 3}/\text{nm}$	$\varepsilon_3/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$
[Ni(HL)]Cl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	351	15.7	552	9.0	897	13.5

表 2 配合物的晶体结构数据

Table 2 Crystal data and structure refinement for the complex

Empirical formula	C <sub>16</sub> H <sub>42</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>10</sub> Ni
Formula weight	608.14
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.071073 nm
Crystal system, space group	Orthorhombic, <i>P</i> 2(1)2(1)2(1)
Unit cell dimensions	$a = 1.59002(6)$ nm, $\alpha = 90^\circ$
	$b = 1.62413(5)$ nm, $\beta = 90^\circ$
	$c = 2.34401(8)$ nm, $\gamma = 90^\circ$
Volume	$6.0532(4)$ nm <sup>3</sup>
Z, Calculated density	10, 1.676 mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	$2.596$ mm <sup>-1</sup>
<i>F</i> (000)	3168
Crystal size	$0.53$ mm × $0.37$ mm × $0.17$ mm
$\theta$ range for data collection	$1.55^\circ$ to $27.40^\circ$
Limiting indices	$0 \leq h \leq 20$ , $0 \leq k \leq 20$ , $0 \leq l \leq 30$
Reflections collected/unique	7313/7313 [ $R_{\text{int}} = 0.0000$ ]
Absorption correction	Empirical
Max. and min. transmission	0.6608 and 0.3405
Refinement method	Full-matrix least-squares on $F^2$
Data/restraints/parameters	7313/0/639
Goodness-of-fit on $F^2$	0.742
Final <i>R</i> indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0531$ , $wR_2 = 0.1446$
<i>R</i> indices (all data)	$R_1 = 0.0934$ , $wR_2 = 0.1555$
Absolute structure parameter	0.36(3)
Largest diff. peak and hole	942 and $-447$ e/nm <sup>3</sup>

物中所有 Ni—N 键的键长与 Ni(II)的乙二胺配合物的相差不大. 处于轴向位置的 N(2)与处于赤道位置的 N(5), N(3), N(1), N(4)的键角数据分别为 N(2)—Ni(1)—N(5),  $88.8^\circ$ ; N(2)—Ni(1)—N(3),  $90.0^\circ$ ; N(2)—Ni(1)—N(1),  $81.0^\circ$ ; N(2)—Ni(1)—N(4),  $103.2^\circ$ . 前两个角接近  $90^\circ$ , 而后两个角偏离  $90^\circ$ . 处于轴向位置的 N(6)与处于赤道位置的 N(5), N(3), N(1), N(4)的键角数据分别为  $92.0^\circ$ ,  $95.5^\circ$ ,  $80.3^\circ$ ,  $95.7^\circ$ . 三对处于对角位置的氮原子键角数据分别为: N(2)—Ni(1)—N(6),  $161.0^\circ$ ; N(3)—Ni(1)—N(5),  $160.2^\circ$ ; N(4)—Ni(1)—N(1),  $175.4^\circ$ . 前两者偏离  $180^\circ$ , 而后者接近  $180^\circ$ . 这些数据表明配位阳离子形成了一个六配位的扭曲八面体. 糖配体的吡喃环为  $\beta$ -<sup>4</sup>C<sub>1</sub>

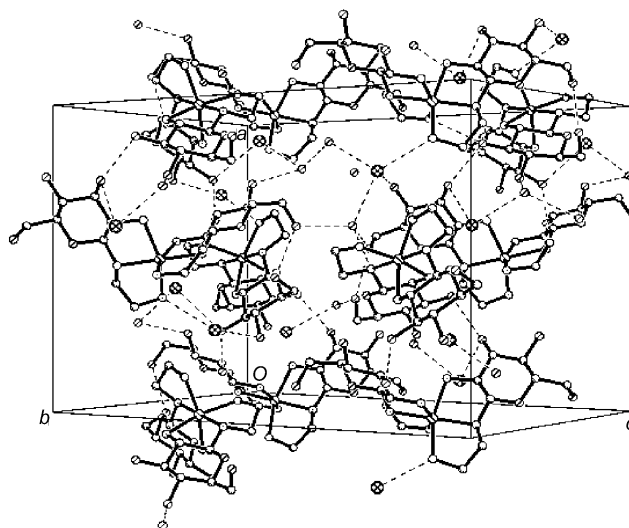


图 2 配合物的晶胞堆积图

Figure 2 Cell packing of the complex

构型. 由晶胞图(图2)可以看出, 晶胞单元中含有两个相同的配合物分子及四个水分子, 由于分子中存在大量的—OH, —NH<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 及 Cl<sup>-</sup>, 所以分子间存在着大量的氢键. 其中, O(6)既提供氢原子与另一分子中 O(8)形成氢键, 又是 O(2)所连氢原子 H(2)的受体, 而 O(8)除与 H(6)形成氢键外, 还与 H(11)生成了氢键. Cl<sup>-</sup>分别与结晶水、氨基及羟基中的氢原子形成氢键, 水分子则与 Cl<sup>-</sup>及羟基中的氢原子形成氢键. 部分数据如表 4 所示.

### 3 配合物催化 PNPP 水解的活性研究

实验在恒温  $25^\circ\text{C}$  时利用紫外分光光度计测定. 将  $15\ \mu\text{L}$   $1.0 \times 10^{-2}$  mol/L 的 PNPP 的乙腈溶液注入到  $2.5\ \text{mL}$  含一定浓度金属配合物的待测溶液的比色皿中, 以配合物为参比, 在波长  $400\ \text{nm}$  处测定 PNPP 水解产物 4-硝基苯酚的吸光度  $A$  随时间  $t$  的变化. 根据公式(1),

$$\ln(A_\infty - A_t) = \ln(A_\infty - A_0) - K_{\text{obs}} \cdot t \quad (1)$$

可计算得出表观速率常数  $K_{\text{obs}}(10^3\ \text{s}^{-1}) = 0.73$ , 大于其自发水解的表观速率常数  $0.27$ , 说明配合物对 PNPP 水解有一定的催化活性.

表 3 配合物的部分键长(nm)和键角(°)

Table 3 Selected bond lengths (nm) and angles(°) of the complex

Ni(1)—N(1)	0.2089(6)	Ni(2)—N(7)	0.2093(6)
Ni(1)—N(4)	0.2113(6)	Ni(2)—N(10)	0.2089(6)
Ni(1)—N(3)	0.2141(6)	Ni(2)—N(9)	0.2136(6)
Ni(1)—N(6)	0.2133(6)	Ni(2)—N(11)	0.2144(6)
Ni(1)—N(5)	0.2190(6)	Ni(2)—N(8)	0.2192(6)
Ni(1)—N(2)	0.2195(5)	Ni(2)—N(12)	0.2204(5)
N(1)—Ni(1)—N(4)	175.4(2)	N(7)—Ni(2)—N(10)	176.9(2)
N(1)—Ni(1)—N(3)	101.7(2)	N(7)—Ni(2)—N(9)	95.3(2)
N(4)—Ni(1)—N(3)	80.3(2)	N(10)—Ni(2)—N(9)	81.8(2)
N(1)—Ni(1)—N(6)	80.1(2)	N(7)—Ni(2)—N(11)	80.6(2)
N(4)—Ni(1)—N(6)	95.7(3)	N(10)—Ni(2)—N(11)	100.7(2)
N(3)—Ni(1)—N(6)	95.5(3)	N(9)—Ni(2)—N(11)	96.2(3)
N(1)—Ni(1)—N(5)	97.6(2)	N(7)—Ni(2)—N(8)	80.7(2)
N(4)—Ni(1)—N(5)	80.8(2)	N(10)—Ni(2)—N(8)	98.2(2)
N(3)—Ni(1)—N(5)	160.2(3)	N(9)—Ni(2)—N(8)	91.4(2)
N(6)—Ni(1)—N(5)	92.0(3)	N(11)—Ni(2)—N(8)	160.4(2)
N(1)—Ni(1)—N(2)	81.0(2)	N(7)—Ni(2)—N(12)	102.2(2)
N(4)—Ni(1)—N(2)	103.2(2)	N(10)—Ni(2)—N(12)	80.6(2)
N(3)—Ni(1)—N(2)	90.0(2)	N(9)—Ni(2)—N(12)	162.3(2)
N(6)—Ni(1)—N(2)	161.0(2)	N(11)—Ni(2)—N(12)	89.2(2)
N(5)—Ni(1)—N(2)	88.8(2)	N(8)—Ni(2)—N(12)	89.0(2)

表 4 配合物的氢键数据

Table 4 Hydrogen bond data of the complex

D—H···A	<i>d</i> (D—H)/nm	<i>d</i> (H···A)/nm	<i>d</i> (D···A)/nm	∠(DHA)/(°)	Symmetry
O(11)—H(11)···O(8)	0.082	0.203	0.2847(7)	173.4	$x+1, y, z$
O(14)—H(14)···O(9)	0.082	0.201	0.2766(9)	153.6	$-x+2, y+1/2, -z+1/2$
O(4)—H(4)···O(16)	0.082	0.196	0.2778(7)	174.6	$x-1, y, z$
O(6)—H(6)···O(8)	0.086	0.217	0.2954(8)	151.1	$-x+1, y+1/2, -z+1/2$
O(2)—H(2)···O(6)	0.082	0.198	0.2787(8)	166.8	$-x+1, y+1/2, -z+1/2$

## References

- Guo, C.-S.; Zhang, X.-B. *Acta Chim. Sinica* **2000**, 58, 332 (in Chinese).  
(郭灿城, 张晓兵, 化学学报, **2000**, 58, 332.)
- Sun, W.; Xia, C.-G. *Acta Chim. Sinica* **2002**, 60, 162 (in Chinese).  
(孙伟, 夏春古, 化学学报, **2002**, 60, 162.)
- Kajimura, A.; Sumaoka, J.; Komiya, M. *Carbohydrate Research* **1998**, 309, 345.
- Yano, S.; Sakai, Y.; Toriumi, K. *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 499.
- Das, D.; Ghosh, A.; Chaudhuri, N. R. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, 67, 3254.
- Gyurcsik, B.; Nagy, Y. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 203, 81.

(A0402237 ZHAO, X. J.; FAN, Y. Y.)