

D-甘露糖脎混价铜(I/II)配合物的合成与配位机理

赵晶^{a,b} 张衡^c 朱果逸^{a*}

(*中国科学院长春应用化学研究所,电分析化学国家重点实验室 长春 130022;

^b中国科学院研究生院 北京 100049; ^c河北师范大学分析测试中心 石家庄 050024)

摘要 合成了D-甘露糖脎的混价四核铜配合物,通过元素分析、红外光谱、热分析和X射线光电子能谱等技术对配合物进行了表征及结构分析。结果表明,配合物分子中包含2个Cu(II)原子和2个Cu(I)原子,其中1个Cu(II)与2分子配体脎基的2个N原子和2个羟基O原子配位,另1个Cu(II)与1分子配体上的1个羟基O原子和1个解离羟基O⁻配位,与另1分子配体的1个羟基O原子和脎基的1个N原子配位,每个Cu(I)与2个糖脎骨架上的2个羟基O原子和1个OH⁻配位,4个铜离子通过3个去质子化的配体桥连成链。OH⁻的加入是配合物形成的关键。

关键词 D-甘露糖脎,混价,铜配合物,氧化还原

中图分类号:O614.1

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2012)10-1158-05

DOI:10.3724/SP.J.1095.2012.00524

糖类化合物是一切生物体维持生命活动所需能量的主要来源。许多糖代谢酶的活性中心由碱金属和过渡金属离子起作用。因此,研究作为手性多功能生物配体的糖与金属离子的作用,将有利于揭开生物体中金属离子与糖的配位结构及作用机理^[1]。开链糖作为一类柔性多齿配体,其C—C单键可以自由旋转,具有很强的变形能力和复杂多变的配位环境,易形成独特的配位结构。但这类配体配位过程易受外界环境影响,不确定因素多,因此关于这类配体与过渡金属的配合物研究相对较少^[2]。

脎是一类含有两性基团的有机配体^[3],它可以通过N原子和O原子与金属离子配位形成各种键合异构体。因此,将脎基作为锚固基团引入糖骨架结构中,对糖进行官能团化和质子化修饰,可以提高糖与金属离子的配位能力^[4]。

以单糖为前驱物,与胺反应可以得到开链糖脎^[5]。此类配体中含有多个官能团,可以利用相邻官能团来形成多核配合物,配位模式丰富。因糖具有手性结构,可用其作为手性支架通过氢键作用形成超分子聚合物^[6]。由于开链单糖脎具有多个羟基配位点,这些羟基的氧原子既可与金属离子配位,也可参与氢键的形成,配位模式复杂,因此对其配合物结构研究会提供更多羟基配位模式信息以及氢键在配合物形成中的作用^[7]。本文以D-甘露糖脎作为开链单糖脎模型,报道了其新颖的Cu(I/II)混价四核配合物。

1 实验部分

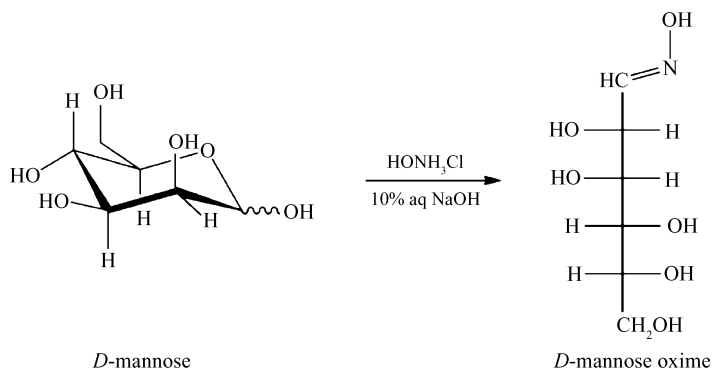
1.1 试剂和仪器

D-甘露糖生化试剂,购于国药集团上海化学试剂有限公司;其余试剂均为分析纯。

AVANCE II 500MHz 型核磁共振仪(德国 Bruker),以TMS为内标;Vario EL III型元素分析仪(德国 Elementar);POEMS型电感耦合等离子体光谱/质谱仪(美国 Thermo Jarrell Ash);VERTEX 70型傅里叶变换红外-拉曼-红外显微镜联用光谱仪(德国 Bruker),400~4000 cm⁻¹摄谱;Thermo ESCALAB 250型光电子能谱(美国 Thermo),单色 AlK α , $h\nu = 1486.6$ eV;STA 449F3型热分析仪(德国 Netzsch),N₂气气氛,从室温开始程序升温至900℃,升温速率20.0 K/min;U3100型紫外可见分光光度计(日本 Hitachi),以BaSO₄作内标,测试范围200~800 nm。

1.2 配体及配合物合成

配体 L: *D*-甘露糖肟(*D*-mannose oxime) 参照文献[5]方法合成, 合成路线见 Scheme 1, 产率 75%, mp 175.4 ~ 176.9 °C; ^1H NMR (500 MHz, D_2O), δ : 7.49 (d, $J = 7.0$ Hz, 1H), 4.19 (dd, $J = 8.1, 7.2$ Hz, 1H), 3.84 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 3.77 (dd, $J = 11.8, 2.2$ Hz, 1H), 3.70 ~ 3.64 (m, 2H), 3.58 (dd, $J = 11.6, 5.4$ Hz, 1H); IR (KBr), σ/cm^{-1} : 3368 (s), 2946 (s), 1636 (w), 1524 (m), 1458 (s), 1324 (m), 1286 (s), 1256 (w), 1233 (w), 1094 (s), 1021 (s), 958 (s), 879 (m); 元素分析实测值($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_6$ 计算值)/%: C 36.99 (36.92), H 6.53 (6.71), N 6.98 (7.18)。



Scheme 1 Synthesis of *D*-mannose oxime

配合物 $[\text{Cu}_2(\text{II})\text{Cu}_2(\text{I})(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_6)_2(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_7)(\text{OH})_2] \cdot 0.5\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 的合成: 将 *D*-甘露糖肟 (0.9806 g, 5.0 mmol) 溶于 50 mL 水, 搅拌下加入 20 mL $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.8510 g, 5.0 mmol) 乙醇溶液, 滴加 10% NaOH 溶液, 调节 pH 值为 7, 常温搅拌 2 h, 得墨绿色沉淀。过滤后, 用水、乙醚洗涤, 自然风干。产率 73%; IR (KCl), σ/cm^{-1} : 3391 (s, br), 2924 (w), 1637 (m), 1609 (m), 1385 (m), 1314 (w), 1084 (s), 900 (m), 801 (m); 元素分析实测值($\text{C}_{19}\text{H}_{40}\text{N}_3\text{O}_{21.5}\text{Cu}_4$ 计算值)/%: C 25.41 (25.11), H 4.17 (4.44), N 4.64 (4.62), Cu 28.23 (27.97)。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

配体 L 的 IR 光谱在 3300 ~ 3150 cm^{-1} 范围内强而宽的吸收峰为—OH 的振动。1636 cm^{-1} 处的吸收峰归属为 C=N 伸缩振动, 934 cm^{-1} 处为 N—O 伸缩振动, 说明有 C=N—OH 基团生成。1094 cm^{-1} 附近的吸收峰为 C—O 伸缩振动。879 cm^{-1} 处吸收峰是由骨架振动引起的, 它涉及 C—C 伸缩振动、C—C—C—C 和 O—C—C—C 的面外扭曲振动。在 772 cm^{-1} 处未出现吸收峰, 说明配体 L 不具有环状结构, 呈开链结构与其晶体结构一致^[5]。

配合物在 3391 cm^{-1} 处的 O—H 振动峰较配体 L 变宽, 表明分子间存在较强的氢键作用。1637 和 1609 cm^{-1} 处的双峰为 C=N 伸缩振动, 相比配体 L 峰变宽变强且发生分裂, 说明 N 原子参与配位, 体系存在氢键作用。1084 cm^{-1} 处出现宽而强的吸收峰归属于 C—O 伸缩振动吸收, 较配体 L 发生红移和宽化, 说明 O 原子配位, 并有氢键作用。在 900 cm^{-1} 处的吸收峰为 N—O 伸缩振动, 相比配体红移 34 cm^{-1} , 表明 N—O 参与配位。配合物的 IR 谱在 1500 ~ 650 cm^{-1} 范围内吸收峰明显减少, 说明形成配合物后分子对称性显著提高。

2.2 XPS 分析

XPS 分析表明, 配合物由 C、H、O、N 和 Cu 组

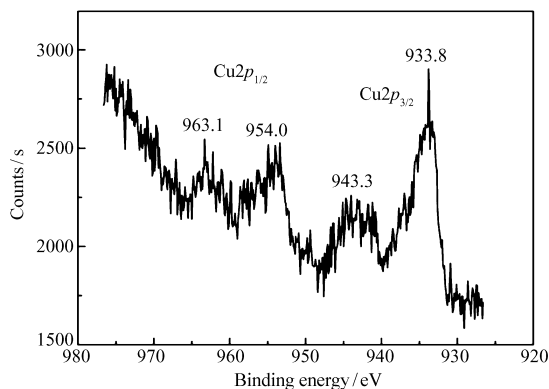


图 1 配合物的 $\text{Cu}2p$ XPS 谱图

Fig. 1 The $\text{Cu}2p$ XPS spectrum of the complex

成,中心离子为混价 Cu(I/II) 离子。如图 1 所示,在 933.8 和 943.3 eV 谱峰分别归属于 Cu(I) 和 Cu(II) 的 $\text{Cu}2p_{3/2}$ 电子结合能;954.0 和 963.1 eV 谱峰分别归属于 Cu(I) 和 Cu(II) 的 $\text{Cu}2p_{1/2}$ 电子结合能^[8-9]。

2.3 紫外-可见漫反射光谱

如图 2 所示,配体 L 在 200 ~ 380 nm 范围内的吸收峰分别归属为 $\pi-\pi^*$ 、 $n-\pi^*$ 和配体 L 内电荷跃迁的特征吸收峰。配体中 210 nm 处的强吸收峰为 $\text{C}=\text{N}$ 键的 $\pi-\pi^*$ 跃迁特征吸收峰,280 nm 处的弱吸收峰为 $\text{C}=\text{N}$ 键的 $n-\pi^*$ 跃迁特征吸收峰;配合物中由于 $-\text{OH}$ (中和后变为 $-\text{O}^-$) 助色团的引入使得 $\text{C}=\text{N}$ 键的 $\pi-\pi^*$ 跃迁特征吸收峰红移至 240 nm, $n-\pi^*$ 跃迁特征吸收峰强度很弱未观察到。配合物中 418 nm 处的吸收峰为 $\text{Cu(I/II)} \rightarrow \text{L}$ 的电荷转移跃迁 (MLCT)^[10]。在可见光区中心位于 630 nm 处的宽峰归属为 Cu 配合物中 Cu(I/II) 的 $d-d$ 跃迁^[11-12]。

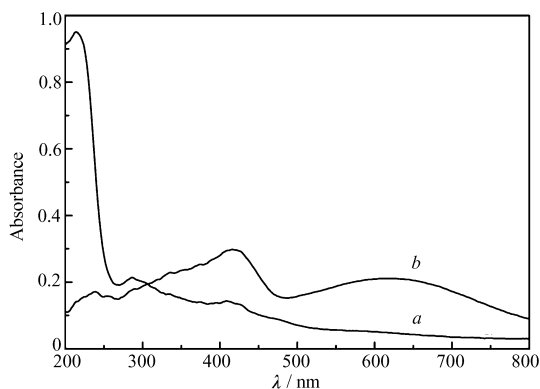


图 2 配体和配合物的 UV-Vis 漫反射光谱

Fig. 2 The UV-Vis diffuse reflectance spectra of the ligand and the complex

a. ligand; b. complex

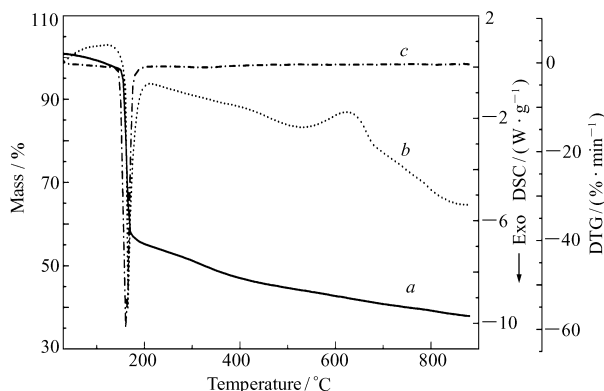


图 3 配合物的 TG-DTG-DSC 曲线

Fig. 3 TG-DTG-DSC curves of the complex

a. TG; b. DSC; c. DTG

2.4 热分析

在 30 ~ 900 °C 范围内配合物表现为 2 步失重,如图 3 所示。第一步失重出现在 77 ~ 220 °C 温度范围内,对应于溶剂 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 分子、1 个 $-(\text{CH})_2(\text{CHOH})_2\text{CH}_2\text{OH}$ 和 2 个 $-\text{CH}(\text{CHOH})_3\text{CH}_2\text{OH}$ 碎片的失去(实验值 45.62%, 理论值 44.94%);第二步失重出现在 220 ~ 875 °C 温度范围内,对应于 1 个 $^-\text{O}-\text{C}=\text{N}-\text{O}^-$ 和 2 个 $\text{H}-\text{C}=\text{N}-\text{O}^-$ 碎片的失去(实验值 16.42%, 理论值 15.85%);最终产物为 CuO 和 Cu_2O 。配合物在 162.4 °C 有 1 个强放热峰,对应于配体 L 的分解;632.1 °C 有 1 个吸热峰,对应于 $\text{Cu}-\text{N}$ 配位键的断裂。

2.5 配合物结构推测

通过元素分析、IR 光谱、热分析及 XPS 表征,推测配合物的可能结构如图 4 所示。

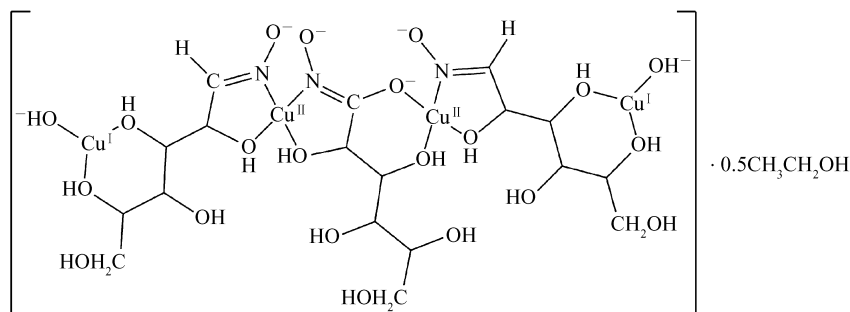


图 4 配合物的可能结构

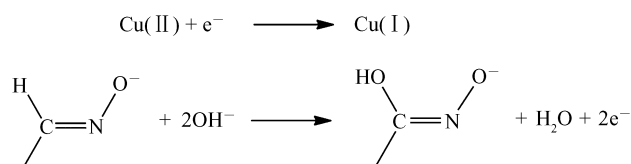
Fig. 4 The possible structure of complex

2.6 配合物配位模式及配位机理

配体 L 是一种开链糖脒,其 C—C 单键可以自由旋转,具有手性结构,且分子中含有多羟基 O 原子,使得其配位点多、氢键作用广泛、配位模式复杂、无序性高,因此,此类配体易形成多核金属配合物。

根据 IR 和 XPS 图谱推断,配体 L 通过构型翻转,使 1 个配体中的 C=N 与相邻的 CHOH 基团旋转到同侧,另 1 个配体的 2 个 CHOH 旋转到同侧进行配位。1 个 Cu(II) 原子与 2 分子配体中的 2 个 N 原子和 2 个 O 原子配位,形成五元环结构;另 1 个 Cu(II) 原子与 1 分子配体上的 1 个羟基 O 原子和 1 个解离羟基 O⁻ 配位,形成六元环结构,与另 1 分子配体的 1 个羟基 O 原子和脒基的 1 个 N 原子配位,形成五元环结构;每个 Cu(I) 原子与 2 个糖链上的羟基 O 原子和 1 个 OH⁻ 离子配位,形成六元环结构。4 个中心 Cu 离子通过 3 个去质子化的配体离子形成长链结构,分子对称性显著提高。由于糖链的空间位阻比较大,Cu(II) 和 Cu(I) 的配位数分别为 4 和 3。

配体 L 中 HC=NO⁻ 上的 H 原子具有一定的还原性^[13],中心离子 Cu 又具有变价,因此在配位过程中还伴随着氧化还原反应的发生,见 Scheme 2。



Scheme 2 The involved redox reaction in the formation of the complex

实验发现,配合物形成过程中 NaOH 的加入是平衡电荷必不可少的条件。在 OH⁻ 作用下,配体 L 去质子化,形成脒基离子;配体 L 氧化产物 LO 中的羟基氢也被中和,使配合物达到电中性。实验中若不加入碱则无法形成配合物,而是得到配体单晶。

3 结 论

以 *D*-甘露糖脒为配体,合成了一种新颖的四核混价 Cu 配合物,对其进行了表征和结构推测,研究了其配位模式与机理。结果表明,配合物中,Cu(II) 原子以四配位与脒基上的 N 原子、羟基 O 原子以及解离 O⁻ 配位,形成五元环和六元环结构。Cu(I) 原子以三配位与糖链上的羟基 O 原子和 OH⁻ 离子配位,形成六元环,呈平面三角形构型,配合物外界存在溶剂分子。

参 考 文 献

- [1] Striegler S, Dittel M. A Sugar Discriminating Binuclear Copper(II) Complex[J]. *J Am Chem Soc*, 2003, **125**(38):11518-11524.
- [2] Yang L M, Tian W, Xu Y Z, *et al.* Interactions Between Metal ions and Carbohydrates: The Coordination Behavior of Neutral Erythritol to Transition Metal Ions[J]. *J Inorg Biochem*, 2004, **98**(8):1284-1292.
- [3] Escuer A, Cordero B, Font-Bardia M, *et al.* Anionic Tuning of the Dimensionality in Copper Oximate Chemistry[J]. *Inorg Chem*, 2010, **49**(21):9752-9754.
- [4] Costamagna J, Lillo L E, Matsuhira B, *et al.* Ni(II) Complexes with Schiff-bases Derived from Amino Sugars[J]. *Carbohydr Res*, 2003, **338**(15):1535-1542.
- [5] Ojala W H, Ostman J M, Ojala C R. Schiff-bases or Glycosylamines: Crystal and Molecular Structures of Four Derivatives of *D*-Mannose[J]. *Carbohydr Res*, 2000, **326**(2):104-112.
- [6] Kato M, Sah A K, Tanase T, *et al.* Tetranuclear Copper(II) Complexes Bridged by α -*D*-Glucose-1-phosphate and Incorporation of Sugar Acids through the Cu₄ Core Structural Changes[J]. *Inorg Chem*, 2006, **45**(17):6646-6660.
- [7] Fragoso A, Kahn M L, Castineiras A, *et al.* Chiral Channels in a 3-D Network of Self-assembled Tetranuclear Copper(II) Aggregates[J]. *Chem Commun*, 2000, (16):1547-1548.
- [8] Feng Y H, Han Z G, Peng J, *et al.* Hydrothermal Synthesis and Crystal Structure of A Mixed-valence Cu(I)/Cu(II) Complex: [Cu₄(ophen)₄(mtp)] (Hophen = 2-Hydroxy-1, 10'-phenanthroline, mtp = 2-methyl-terephthalate acid) [J]. *J Mol Struct*, 2005, **734**(1/3):171-176.
- [9] Zheng L M, Yin P, Xin X Q. Novel Coordination Polymer Containing a Mixed Valence Copper(I, II) Phosphonate Unit: Cu₂Cu^{II}(hedpH₂)₂(4,4'-bpy)₂·2H₂O (hedp = 1-Hydroxyethylidenediphosphonate) [J]. *Inorg Chem*, 2002, **41**(16):

4084-4086.

- [10] Goher M A S, Mautner F A. Dimeric and Polymeric Copper(I) Complexes: Synthesis and Characterization of Copper(I) Complexes of di-2-Pyridyl Ketone Oxime (DPKox) and Crystal Structures of $[\text{Cu} (\text{DPKox}) \text{Cl}]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Cu} (\text{DPKox}) (\text{NCS})]_n$ [J]. *Polyhedron*, 1999, **18**(26) : 3425-3431.
- [11] Mukherjee Sanghamitra, Samanta Sujit, Roy Bidhan Chandra, *et al.* Efficient Allylic Oxidation of Cyclohexene Catalyzed by Immobilized Schiff-base Complex Using Peroxides as Oxidants [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2006, **301**(1) : 79-88.
- [12] De Vos Dirk E, Thibault-Starzyk Frédéric, Jacobs Peter A. Schiff Base Complexes with Five-Coordinate Cobalt as Dioxygen Activating Sites in Zeolites [J]. *Angew Chem Int Ed*, 1994, **33**(4) : 431-433.
- [13] Krishna K Venkata, Rao P Jaya Prakash. Kinetics and Mechanism of Oxidation of Some Reducing Sugars by Diperoxidatoargentate(III) in Alkaline Medium [J]. *Transition Met Chem*, 1995, **20**(4) : 344-346.

Synthesis and Coordination Mechanism of a Complex Formed Between *D*-Mannose Oxime and Copper Cations with Mixed-valence

ZHAO Jing^{a,b}, ZHANG Heng^c, ZHU Guoyi^{a*}

(^aState Key Laboratory of Electroanalytical Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;

^bGraduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

^cInstrumental Analysis Center, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050024, China)

Abstract We synthesized a complex formed between *D*-mannose oxime and copper cations with mixed-valence. The title compound was characterized by means of elemental analysis, IR, thermal analysis and XPS, *etc.* The results indicate that the compound is a tetranuclear copper complex having two Cu(II) and two Cu(I) metal centers. One Cu(II) atom is coordinated by two nitrogen atoms and two oxygen atoms from two ligands while the other Cu(II) coordinates with one nitrogen atom and three oxygen atoms. Each Cu(I) atom bonds to three oxygen atoms and one hydroxyl ion. The four copper atoms are linked by three deprotonated *D*-mannose oxime molecules to form a chain. The pH plays a decisive role in the formation of the complex.

Keywords *D*-mannose oxime, mixed-valence, copper complex, redox