

新型柔性配体 1,6-二(1-苯并咪唑基)己烷的合成及表征

蔡跃鹏 匡代彬 刘俊 徐安武 苏成勇* 康北笙*

(中山大学化学与化学工程学院物理化学研究所 广州 510275)

摘 要 本文报道了含二个结晶水的高柔性二齿配体 1,6-二(1-苯并咪唑基)己烷(HBBIm·2H₂O)的合成、红外光谱、核磁氢谱、晶体结构和理论化学计算。这种新型的含氮和芳香环的高柔性配体通过分子间的 O—H···O, O—H···N, C—H··· π 和 π ··· π 弱作用力形成三维网状超分子结构。量子化学计算结果表明,配体 HBBIm 上所有氮原子都有较多负电荷,有利于金属离子进行配位。

关键词 1,6-二(1-苯并咪唑基)己烷 合成 晶体结构 量子化学计算 天平架构型 超分子

Synthesis and Characterization of Novel Flexible Ligand 1,6-Bis(1-benzimidazolyl)hexane

Cai Yuepeng, Kuang Daibin, Liu Jun, Xu Anwu, Sy ChengYong*, Kang Beisheng

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Abstract This paper mostly reports the synthesis, IR spectrum, ¹H NMR spectrum, crystal structure and theoretical chemistry calculation of a new high flexible ligand, 1,6-bis(1-benzimidazolyl)hexane (HBBIm), containing nitrogen atoms and aromatic rings as the potential weak interaction sources. X-ray diagram indicated that ligand HBBIm has balance-like structure. Structural studies further found that, by intermolecular weak hydrogen bonding O—H···N, O—H···O and edge-to-face C—H··· π , as well as face-to-face π ··· π interactions, ligand molecules (as building blocks) were first formed one dimensional infinite chains, then connected into two dimensional sheets and finally assembled into three-dimensional network supramolecular structure. Furthermore, quantum chemistry calculation showed all nitrogen have many negative charges in ligand HBBIm, thus they are easily coordinating with metal ion.

Key words 1,6-Bis(1-benzimidazolyl)hexane (HBBIm), Synthesis, Crystal structure, Quantum chemistry calculation, Balance-like, Supramolecular

近年来,随着人类对生物体内各种生理过程认识的不断加深,模拟生物有机体的结构、性质,从而制造仿生制品已越来越受到重视,研究发现许多金属蛋白及金属酶的活性中心都含有组氨酸,它们的咪唑基团参与了和中心金属离子的配位,形成过渡金属配合物^[1]。在 SOD、碳酸酐水解酶及碱性磷酸酯酶中均含有数个这种配合物^[2-4]。因而咪唑是一种非常重要的配体,苯并咪唑性能在一定程度上与咪唑类似,可模拟咪唑在金属蛋白质中的作用。同时,苯并咪唑类

蔡跃鹏 男, 32 岁, 博士生, 现从事稀土和过渡金属配合物的研究。 E-mail: caiyyp@elong.com *联系人
国家自然科学基金(20071035)和广东省自然科学基金(990278)资助项目。
2001-07-22 收稿, 2001-08-31 修回

衍生物作为配体广泛用于放射性药物^[5], 还具有较高的抗炎活性, 已用于临床试验^[6]。目前已报道的含 1-苯并咪唑基的二齿柔性配体的配合物的晶体结构不多, 其配体的结构就更少了。本文报道了含二个结晶水的 1, 6-二(1-苯并咪唑基)己烷(HBBIIm·2H₂O)的合成、红外光谱、核磁氢谱、晶体结构及理论化学计算。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

实验采用 Schlenk 技术, 在干燥的纯氩气保护下进行。化合物中 C, H, N 含量用 Elementar Vario EL 元素分析仪测定; 用 Nicolet FT-IR-170SX 型红外付立叶变换光谱仪(KBr 压片)测定其红外光谱; FQ-90 500 MHz 核磁共振仪测试核磁共振氢谱; VG ZAB-HS 型质谱仪(FAB)测定质谱; Bruker Smart 公司的 1000 CCD 单晶衍射仪测定衍射强度数据; SHELXL-97 程序解析其晶体结构。

溶剂乙醚、四氢呋喃、正己烷均是广州化学试剂公司产, 分析纯, 用前都经过严格的脱水脱氧处理。其它试剂均为市售分析纯。正丁基锂和 1, 6-二溴己烷按文献方法制备。

1.2 1, 6-二(1-苯并咪唑基)己烷(HBBIIm·2H₂O)的合成

在装有机机械搅拌器、滴液漏斗和低温温度计的 100mL 三口瓶中, 加入 30mL 四氢呋喃和 1.04g (8.8 mmol) 苯并咪唑使其溶解。接着, 在搅拌下加入 11mL (1.2mol/L, 8.8 mmol) 正丁基锂的己烷溶液, 使其反应至无气体逸出。在 -78°C 下慢慢滴入含 1.07g (4.4 mmol) 的 1, 6-二溴己烷的 30mL 四氢呋喃液, 然后慢慢升温到室温, 继续搅拌 5h, 此时反应液无色。滴加 10mL 水猝灭反应, 在减压下除去溶剂, 接着加入 30mL 水沉淀出粗产物, 最后用 50mL 乙醇重结晶, 得无色块状晶体。产率 78%。m.p. 148~150°C。

元素分析 C₂₀H₂₆N₄O₂, 实测值(计算值)/%: C 67.72 (67.80), H 7.45 (7.34), N 15.68 (15.82); IR, u/cm^{-1} : 3306~3540 (m), 3122 (w), 2939 (m), 1612 (m), 1460 (s), 1282 (m), 1240 (m), 753 (s). FAB-MS, m/z (%): 322 [M+1-2H₂O]⁺ (100%). ¹H NMR, δ : 8.210 (s, 2H, H⁷), 7.648 (d, 2H, H⁶), 7.557 (d, 2H, H²), 7.216 (m, 4H, H^{2,3}), 4.202 (t, 4H, H⁸), 1.757 (t, br, 4H, H⁹), 1.261 (m, 4H, H¹⁰).

2 结果与讨论

笔者曾报道由 1, 6-二溴己烷和 8-羟基喹啉反应得到了高柔性配体 *O,O'*-双(8-喹啉基)-1,8-二氧杂辛烷(ODOQ)。它的银配合物具有具有比较罕见的内消旋型(Δ +P)单股双螺旋的无限链状多聚物结构^[7]。为了更进一步研究这类具有潜在弱作用源(含氮原子和芳香环)的高柔性配体在末端具有不同取代基情况下对金属配合物的结构及性质的影响, 用苯并咪唑替代了 8-羟基喹啉与 1, 6-二溴己烷反应得到了一类新的配体 HBBIIm, 即标题化合物, 并测定了它的晶体结构。它的一系列金属配合物的研究正在进行之中。

2.1 谱学表征

红外光谱吸收峰为 $\nu_{\text{H-O-H}}$ 3306~3540 cm^{-1} , $\nu_{\text{咪唑 C=N}}$ 1460 cm^{-1} , $\nu_{\text{芳胺 C-N}}$ 1282 cm^{-1} , 苯环邻位二取代 C—H 变形振动 753 cm^{-1} , 且苯环及咪唑环的特征峰清晰可辨。由谱图可看出, 在

3306~3540 cm^{-1} 间有一个很宽的强峰,表明水分子的存在并形成较强的氢键,这与晶体结构结果很相符合。由于氢键的形成使这些峰向低波数方向移动。FAB 质谱显示了 322 $[\text{M}+1-2\text{H}_2\text{O}]^+$ 的基峰以及有较好归属的相关碎片峰。核磁共振氢谱也显示与分子结构非常一致的谱图,并都得到很好的指认。

2.2 晶体结构

结果表明,该晶体属正交晶系,空间群为 Pccn , $a = 1.4437(3) \text{ nm}$, $b = 1.6426(3) \text{ nm}$, $c = 0.83834(18) \text{ nm}$, $V = 1.9880(7) \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $\rho = 0.085 \text{ mm}^{-1}$, $D_c = 1.244 \text{ mg/m}^3$, $M_r = 354.46$, $F(000) = 800$, $R = 0.0545$, $wR = 0.1285$ 。

图 1 为标题化合物的结构透视图。由图可知,整个分子犹如一架拉力天平,两个苯并咪唑端基相当于天平的两个吊盘,而中间的间隔基团 $-(\text{CH}_2)_6-$ 就相当于它的臂。两个苯并咪唑环平面之间的夹角为 22.9° ,最短距离为 0.7608 nm 。分子中所有的键长、键角均在正常范围之内。值得注意的是分子的网络堆积图(图 2),这个网络堆积可看作由下述一系列过程组装而成的(图 2):首先由独立的分子(图 2(a))通过 edge-to-face $\text{C}-\text{H}\cdots\pi'$ (由 $\text{N}1$ 、 $\text{C}7$ 、 $\text{N}2$ 、 $\text{C}1$ 、 $\text{C}2$ 组成的咪唑环面 $\text{C}9-\text{H}9\cdots\pi'$ 0.2857 nm 150.0° 和由 $\text{C}1$ 、 $\text{C}2$ 、 $\text{C}3$ 、 $\text{C}4$ 、 $\text{C}5$ 、 $\text{C}6$ 组成的苯环面 $\text{C}10-\text{H}10\cdots\pi'$ 0.3180 nm 119.3° ; 符号“ \cdots ”表示不同分子)的作用构成了无限链(图 2(b)),接着又通过水分子中的氧和苯并咪唑环中的氮以及两水分子之间形成的氢键 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ ($\text{O}2\cdots\text{N}2$ 0.2855 nm)、 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ ($\text{O}1\cdots\text{O}2$ 0.2828 和 0.2815 nm)构筑了层状结构(图 2(c)),最后这种层又通过分子间 face-to-face 的 $\pi\cdots\pi$ (两个苯并咪唑环面间的夹角为 0.00° ,最短距离为 0.3591 nm)作用并以互相倒置的方式进一步组装成具有网络堆积的结构(图 2(d))。因此晶体有较高的对称性和稳定性。

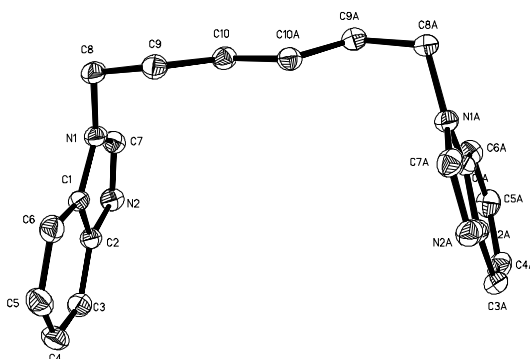


图 1 配体 HBBIm 的分子结构

2.3 量子化学计算

运用 Gaussian 98 程序中的 HF/6-31G 方法和基础,对该配体的晶体结构构象进行了量化计算,利用自然轨道布居分析,得到 N 原子上的净电荷密度分别为: $\text{N}1$, -0.4952 ; $\text{N}2$, -0.5310 ; $\text{N}1\text{A}$, -0.4900 ; $\text{N}2\text{A}$, -0.5276 。由此可见,咪唑环上 sp^2 杂化的 $\text{N}2$ 和 $\text{N}2\text{A}$ 原子上有较多的负电荷,应易与过渡金属形成配合物,该配体的有关配合物的晶体正在培养中。

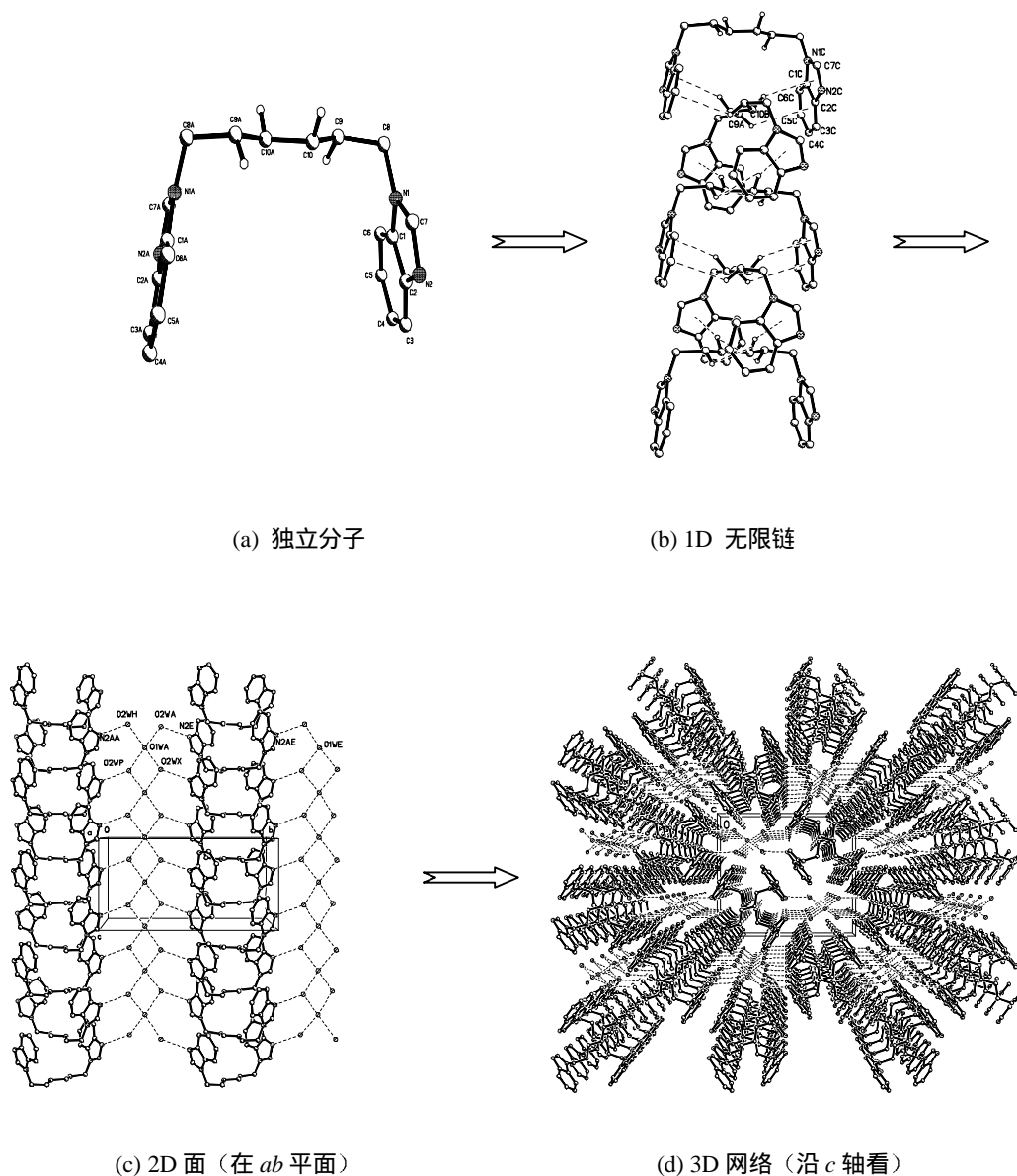


图 2 配体 HBBIm 的 3D 网络结构的组装过程示意图

参考文献

- [1] Richardson J S, Thoms K A, Rubin B H et al. Proc. Natl. Acad. Sci., U.S.A., 1975, 72:1349-1354.
- [2] Mao Z W, Chan D, Tang W X et al. Polyhedron, 1996, 15(20):3659-3664.
- [3] Weser U, Schubert L M, Lengfelder E et al. J. Mol. Catal., 1981, 13:249-253.
- [4] Zhou W H, Liu X L, Mao F M et al. Chinese J. Struct. Chem.(in English), 1996, 15(4):288-291.
- [5] Oberbauer K J, O'Brien R J, Richardson J F et al. Inorg. Chim. Acta, 1990, 173:145-149.
- [6] Evans D, Hichs T A, Williamson W R N et al. Eur. J. Med. Chem., 1996, 31:635-641.
- [7] Cai Y P, Su C Y, Kang B S et al. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2001:2429-2434.