

二氯吗啉双胍合铜(Ⅱ)的 分子结构和电子结构

汪义军 曲 筠 管荫桐 唐雯霞 戴安邦

(南京大学配位化学研究所)

朱忠和 卢云锦

(南京大学现代分析中心)

本文报道二氯吗啉双胍合铜的晶体结构和电子结构研究。晶体属单斜晶系, 空间群 $P2_1/n$ 。晶胞参数: $a = 7.739(2)\text{Å}$, $b = 11.593(3)\text{Å}$, $c = 12.347(3)\text{Å}$; $\beta = 96.43^\circ(2)$, $Z = 4$, 晶胞体积 $V = 1100.78\text{Å}^3$, 理论计算密度 $D_0 = 1.844\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。用重原子法及差值 Fourier 合成解出结构, 最后的 R 值为 0.044。每个分子中, Cu(Ⅱ) 为四配位的平面四边形构型, 两个 Cl^- 处于顺式。吗啉双胍中的两个 N 原子与 Cu(Ⅱ) 螯合成共平面的六员环, 螯合环及环外 C-N 键间形成共轭 π 键。用 CNDO/2 方法研究了配合物的电子结构。

关键词: 铜 晶体结构 分子构型 电子结构

吗啉双胍(Morpholine Biguanide, 简写作MBGH)是常用的抗病毒药物。其抗病毒机理可能与它和病毒中核酸酶的 Zn 或金属酶中金属离子配位, 从而阻断病毒的核酸合成或抑制病毒的重要酶反应有关^(1,2)。因此, 研究吗啉双胍金属配合物的结构对了解吗啉双胍的抗病毒机理有一定意义。此外, 吗啉双胍分子中供电子基多, 并存在多种共振构型^(3,4,5), 其与金属配位的方式有多种可能。因此, 研究吗啉双胍金属配合物的分子结构以及吗啉双胍与金属离子间的成键性质是有意义的工作。本文报道结构未测定的二氯吗啉双胍合铜配合物的晶体结构和分子构型, 并用 CNDO/2 方法进行了研究, 讨论了配合物的成键情况。

本文于1987年6月5日收到。

实验和晶体结构分析

1. $[\text{Cu}(\text{MBGH})\text{Cl}_2]$ 的合成: 将10mmol的 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和等摩尔的 $\text{MBGH} \cdot \text{HCl}$ 分别溶于25ml无水乙醇和5ml水中,混合,室温下静置两天,得到蓝色柱状晶体,过滤,用少量无水乙醇洗涤。元素分析结果为Cu 20.82%、C 23.73%、H 4.26%、N 22.78%,与理论值Cu 20.78%、C 23.55%、H 4.25%、N 22.89%相近。挑选大小约为 $0.5 \times 0.35 \times 0.4 \text{mm}^3$ 的单晶作结构测定。

2. 晶体结构测定: 在荷兰Enraf-NoniusCAD-4型四圆衍射仪上,用 MoK_α 射线以 θ - 2θ 方式扫描,在 $1^\circ \leq \theta \leq 25^\circ$ 范围内收集2202个独立衍射点,其中 $I > 3\sigma(I)$ 的衍射点1807个。选用两个参考反射点,以1小时为周期来监控仪器及晶体的稳定性。所有强度数据都根据标准反射强度进行衰减校正,并经过 PL 因子校正和经验吸收曲线校正。晶体属单斜晶系,空间群 $P2_1/a$,晶胞参数 $a = 7.739(2) \text{ \AA}$ 、 $b = 11.593(3) \text{ \AA}$ 、 $c = 12.347(3) \text{ \AA}$; $\beta = 96.43^\circ(2)$,晶胞内分子数 $Z = 4$,晶胞体积 $V = 1100.78 \text{ \AA}^3$,晶体密度计算值 $D_c = 1.844 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

用Patterson重原子法得到Cu原子的坐标参数,通过Fourier和差Fourier合成得到全部非氢原子的坐标参数,用块对角矩阵最小二乘法修正所得坐标参数、各向同性温度因子和比例因子。最后用全矩阵最小二乘法进行修正直至最大位移为零,最终非权重偏离因子 $R = 0.044$ 。最后进行理论加氢,完成全部结构测定。 $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O})\text{Cl}_2]$ 分子结构和键长数据示于图1,单胞中分子的堆积情况示于图2。部分键角数据列于表2。表3给出由最小二乘法拟合得到的平面方程。

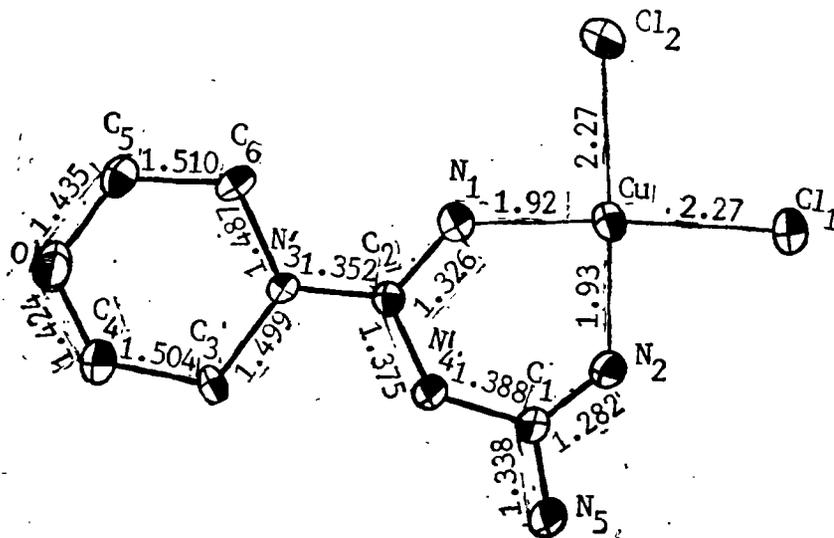


图1 $[\text{Cu}(\text{MBGH})\text{Cl}_2]$ 分子构型

Fig.1 Molecular configuration of $[\text{Cu}(\text{MBGH})\text{Cl}_2]$

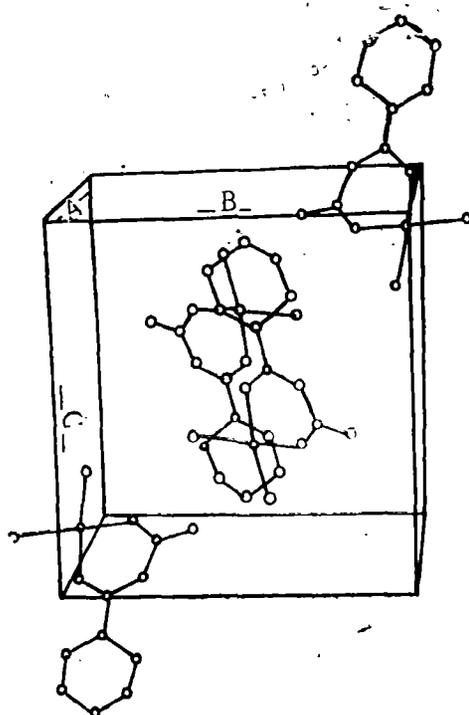


图 2 单胞中分子的排列

Fig. 2 Molecular arrangement in unit cell

表 1 原子坐标及热振动参数

Table 1 Coordinate and Thermal Parameters for Nonhydrogen Atoms

atom	X	Y	Z	B _{eq.}
Cu	0.2221(1)	0.0352(7)	-0.1414(6)	1.69(1)
Cl ₁	0.1216(2)	0.0710(2)	-0.3176(1)	2.46(3)
Cl ₂	0.1101(3)	-0.1461(2)	-0.1453(1)	2.88(4)
N ₁	0.2807(8)	0.0195(5)	0.0133(4)	2.2(1)
N ₂	0.3331(8)	0.1845(5)	-0.1336(4)	2.1(1)
N ₃	0.3998(7)	0.0652(4)	0.1928(4)	1.7(1)
N ₄	0.4467(7)	0.1867(5)	0.0508(4)	1.9(1)
N ₅	0.5249(9)	0.3256(5)	-0.0655(5)	2.9(1)
C ₁	0.4295(8)	0.2311(5)	-0.0542(5)	1.7(1)
C ₂	0.3704(8)	0.0880(5)	0.0849(5)	1.6(1)
C ₃	0.4010(1)	0.1653(6)	0.2697(5)	2.9(2)
C ₄	0.4580(1)	0.1264(7)	0.3846(6)	3.1(2)
C ₅	0.3740(1)	-0.0630(6)	0.3495(5)	2.4(1)
C ₆	0.3121(9)	-0.0388(6)	0.2312(5)	2.1(1)
O	0.3491(7)	0.0361(4)	0.4156(4)	2.6(1)

表2 部分键角数据
Table 2 Selected Bond Angles

bond angle	degree	bond angle	degree
Cl ₁ -Cu-Cl ₂	93.45 (7)	Cl ₂ -Cu-N ₁	88.8 (2)
Cl ₁ -Cu-N ₁	171.6 (2)	Cl ₂ -Cu-N ₂	175.8 (2)
Cl ₁ -Cu-N ₂	89.3 (2)	N ₁ -Cu-N ₂	88.9 (2)

表3 最小二乘平面
Table 3 Least Square Equation

plane	atom in plane								plane equation
1 distance (Å)	Cl ₁	Cl ₂	N ₁	N ₂	Cu				0.8935X - 0.3845Y - 0.2321Z = 1.9136
2 distance (Å)	N ₁	N ₂	N ₃	N ₄	N ₅	C ₁	C ₂	Cu	0.8452X - 0.4836Y - 0.2276Z = 1.6742
3 distance (Å)	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	O	N ₃			0.9459X - 0.2087Y - 0.2486Z = 1.3671
plane	1,2		1,3			2,3			
dihedral angle	6.3°		10.6°			16.9°			

Note: X, Y and Z are coordinates in the orthogonal axes system.

分子中Cu(II)采取 dsp^2 杂化, Cu、两个Cl原子和MBGH中的N₁、N₂原子基本处于一个平面, 形成四方平面构型, 两个Cl原子处于顺式。N-Cu-N和Cl-Cu-Cl键角分别为88.9°和93.45°。配键Cu-N键长平均为1.928 Å, 接近[Cu(BigH)₂]₂Cl₂·2H₂O⁽⁶⁾和[Cu(BigH)₂][Cu(acac)₂Cl]₂⁽⁷⁾分子中Cu-N键长(分别为1.944 Å和1.936 Å), 小于Cu-N σ单键^(8,9), 表明Cu-N键可能具有双键性质。Cu-Cl平均键长为2.268 Å, 属正常范围^(8,9)。全部C-N键长小于正常共价半径之和1.51 Å⁽¹⁰⁾。根据Donohue公式 $\alpha = \Delta\gamma / (0.627 - \Delta\gamma)$ ($\Delta\gamma = \gamma_0 - \gamma$, $\gamma_0 = 1.474$), 计算了配合物中C-N键级。所有C-N键级均大于1, 表明C与N之间存在π键。此外, Cu与MBGH形成的六员整合环和N₃、N₅共平面(见表4)。这些都说明Cu与吗啉双胍中的五个N原子、两个C原子之间形成了共轭π键。这与Sen, D和Saha, C.R.⁽¹¹⁾对双胍配合物的研究结果一致。

配合物分子间的主要通过氢键相互联系而形成整个晶体。分子内、分子间氢键键长分别列于表4和表5。

表 4 分子内氢键

Table 4 Intermolecular Hydrogen Bond

bond	distance(Å)
$N_2-H_2 \cdots Cl_1$	2.703(2)
$N_1-H_1 \cdots Cl_2$	2.677(2)

表 5 分子间氢键

Table 5 Intermolecular Hydrogen Bond

bond	distance(Å)
$N_2-H_2 \cdots Cl_2$	2.534(2)
$N_4-H_4 \cdots Cl_1$	2.605(2)
$N_5-H_{5n2} \cdots O$	2.703(5)

电子结构研究

晶体结构分析结果表明, Cu与配体N原子之间形成了平面内 π 键, 为进一步阐明配合物的结构特征, 我们用CNDO/2方法研究了配合物的电子结构。计算中轨道指数取自Clementi-Raimodi数据^[12], 采用开壳层的CNDO/2程序, 在美国 HONEYWELL-DPS8/49计算机上进行计算。表 6 给出了部分分子轨道中某些原子轨道系数, 计算所得的电荷密度和重叠集居示于图 3。配合物中Cu原子电子组态为 $4s^{0.47}4p^{0.76}3d^{9.01}$, d 轨道充填有 9 个电子。

计算结果表明, Cu主要用 $3d_{xy}$ 轨道与配体中Cl原子的 p 轨道成键, 组成分子轨道, 用 $4p_x4p_y$ 轨道与配体中N原子成键。Cu上 $3d_{x^2-y^2}$ 轨道与配位N原子 p_z 轨道形成平面内 π 键。此外, 配合物还存在微弱的平面外 π 键。

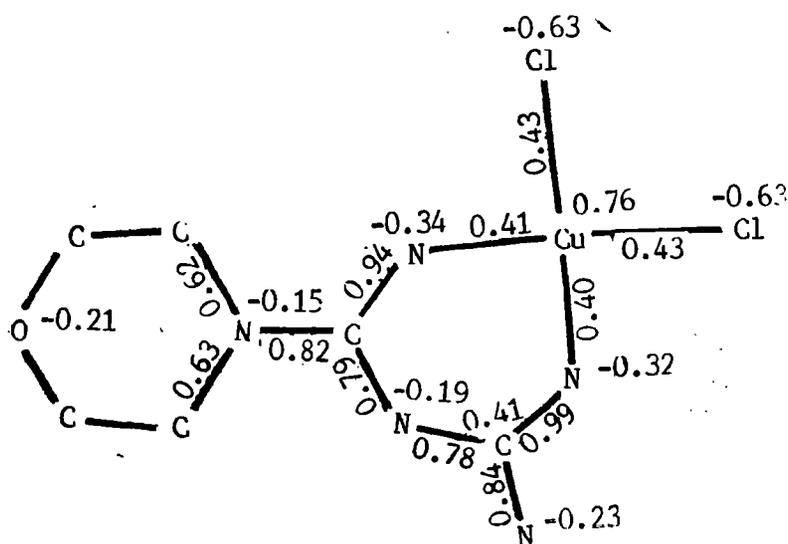


图 3 电荷密度和重叠集居

Fig. 3 Charge density and overlap population

表6 分子轨道中某些原子轨道系数

Table 6 Some Atomic Orbital Coefficients in Molecular Orbital

molecular orbital energy (eV)		44	45	46	47(HOMO)	48(LUMO)
		-0.3531	-0.3482	-0.3465	-0.3085	0.1037
Cu	4S	-0.1272	-0.0245	-0.0047	-0.0006	0.0964
	4P _x	0.0185	0.0164	-0.0018	-0.0075	-0.0371
	4P _y	0.0074	0.1010	0.0066	-0.1136	0.0324
	4P _z	0.0556	-0.0703	-0.0017	0.0891	-0.0040
	3d _{z²}	0.0059	-0.0270	-0.0043	0.0413	-0.0005
	3d _{x²-y²}	0.0010	-0.0028	0.0063	0.0108	0.0053
	3d _{xy}	-0.0100	0.0111	-0.0022	-0.0062	-0.0029
	3d _{x²-y²}	-0.0037	-0.0119	-0.0046	0.0181	-0.0035
	3d _{xy}	-0.0035	0.0135	-0.0071	-0.0200	-0.0028
Cl ₁	3S	0.0161	-0.0098	-0.0005	-0.0143	-0.0148
	3P _x	-0.3798	0.2426	0.6257	-0.0342	-0.0062
	3P _y	-0.6057	0.4042	-0.2157	0.4117	0.0058
	3P _z	-0.3970	0.2437	-0.1956	-0.5485	-0.0405
Cl ₂	3S	0.0103	0.0150	0.0018	0.0141	-0.0076
	3P _x	-0.2203	-0.2509	-0.6565	0.1565	0.0049
	3P _y	-0.1511	-0.2480	0.2553	0.6091	-0.0253
	3P _z	-0.4674	-0.7344	0.1643	-0.2906	0.0028
N ₁	2S	0.0432	0.0981	0.0013	-0.0645	-0.0018
	2P _x	-0.0106	-0.0158	0.0079	-0.0004	-0.3555
	2P _y	-0.0238	-0.0302	0.0003	-0.0058	0.1949
	2P _z	-0.0382	-0.0973	-0.0066	0.0830	0.0546
N ₂	2S	0.0785	-0.0720	-0.0034	0.0624	0.0094
	2P _x	-0.0400	0.0418	-0.0016	-0.0420	0.2839
	2P _y	-0.0565	0.0576	0.0027	-0.0697	-0.1385
	2P _z	-0.0423	0.0238	0.0039	0.0012	-0.1167

比较图3给出的C-N重叠集居相对数值可以看出,C与N之间存在共轭 π 键。为使共轭 π 键生成,相应的C和N原子都只能使用 sp^2 流化轨道与其相邻原子形成 σ 键。也就是说,C、N之间共轭 π 键的生成决定了C、N之间 σ 键必须与Cu-N的 σ 键共面。于是Cu与与BGH形成的六元螯合环只能取平面六边形。又由于Cu-N之间有 π 键生成,所以,Cu M吗啉双胍中的五个N原子C₁、C₂原子之间存在平面内共轭 π 键。与单晶结构分析所得结果一致。

参 考 文 献

- [1] Williams, D.R., *An Introduction to Bioinorganic Chemistry*, Springfield, p.353—356(1976).
- [2] Oxford, J.S., Perrim, D.D., *Gen.Virol.*, 18, 11(1973); 23, 59(1974).
- [3] Handa, R., Saha, N.N., *J.Cryst.Mol.Struct.*, 1, 235(1971).
- [4] Poddar, S.N., Poddar, N.G., Bhattacharyya, S.M., *Indian J.Chem.*, 13, 393(1975).
- [5] Spacu, P., Gheorghiu, C., Antonescu, L., *Rev.Roumaine.Chim.*, 12, 21(1967).
- [6] Kennard, C.H.L., Smith, G., O'Reilly, E.J., *Inorg.Chim.Acta*, 77, 113(1983).
- [7] Hota, S.K., Saha, C.R., *J.Coord.Chem.*, 13, 131(1984).
- [8] Karlin, K.D., *J.Coord.Chem.*, 11, 61(1981).
- [9] Hathaway, B.J.; Billing, D.E., *Coord.Chem.Rev.*, 5, 143(1970).
- [10] Evans, R.C., "An Introduction to Crystal Chemistry" 2nd Ed, Cambridge University Press, London, P.73(1964).
- [11] Sen, D., Saha, C.R., *J.Indian.Chem.Soc.*, 54, 127(1977).
- [12] Clementi, E., Raimondi, D.L., *J.Chem.Physics*, 38, 2686(1963).

MOLECULAR STRUCTURE ANE ELECTRONIC STRUCTURE OF MORPHOLINE BI- GUANIDO DICHLORO COPPER(Ⅰ)

Wang Yijun Qu Yun Guan Yintong Tang Wenxia Dai Anbang

(*Coordination Chemistry Institute, Nanjing University, Nanjing*)

Zhu Zhonghe Lu Yunjing

(*Modern Analytical Centre, Nanjing University, Nanjing*)

The crystal and electronic structure of morpholine biguanido dichloro copper(Ⅰ) has been studied. The crystal is monoclinic with space group $P21/n$, $a=7.739(2)\text{ \AA}$, $b=11.593(3)\text{ \AA}$, $c=12.347(3)\text{ \AA}$; $\beta=96.43^\circ(2)$, $Z=4$. A final R is 0.044. The title compound is a square planar complex with two Cl atoms and two N atoms of biguanide which forms six-membered planar chelating ring with Cu(Ⅰ) atom. The average bond lengths of Cu-N and Cu-Cl are 1.926 and 2.268 \AA , respectively. The bond length

for Cu-N is shorter than a typical Cu-N bond(1.98-2.00 Å), all the bond lengths for C-N in the chelating ring and out of it are shorter than a typical C-N bond length. All this show that a conjugate bond system between chelating ring and C-N bonds out of the ring is formed.

The electronic structure of the title compound is calculated by CNDO /2 method. The unusual bond length between Cu-N and C-N are discussed and a conjugate bond system between chelating ring and C-N bonds out of the ring are confirmed.

Keywords copper crystal structure molecular configuration
electronic structure