

研究简报

三齿 NS₂ 型配体 Cu(II) 配合物的合成、
光谱性质及电化学性质乐学义¹ 石巨恩²⁽¹⁾ 华南农业大学理学院, 广州 510642⁽²⁾ 华中师范大学化学系, 武汉 430070

关键词: Cu(II) 配合物

三齿 NS₂ 型配体

模型化合物

分类号: O614.12

蓝铜蛋白

蓝铜蛋白具有特征的光谱性质和异常的电化学性质因而受到人们的广泛重视^[1,2]。为了阐述其结构与性质之间的关系, 科学家们研究了一系列模型化合物, 并且已取得了某些公认结论^[3]。然而, 只有很少的配合物模拟了蓝铜蛋白 ESR 谱中较小的超精细裂分 A_1 值(30~90G)。并且对蓝铜蛋白异常高的氧化电势(200~800 mV)的解释还未得到一致的结论。因此, 我们试图通过合成和表征一系列新的配合物来进一步阐述蓝铜蛋白结合部位结构与其性质之间的关系。

1 实验部分

1.1 试剂及材料

所有硫醇均购自 Fluka 公司, 高氯酸四乙胺由高氯酸与羟基四乙胺反应制得, DMF 用 P₂O₅ 处理后(7 mmHg)蒸馏, 其他试剂均为 A. R. 级, 硅胶 100~200 目。

1.2 仪器及测试方法

Carlo Erba 1106 型元素分析仪、DDS-11A 型电导率仪、Varian XL-200 MHz 核磁共振仪、Perkin Elmer Lambda 7 型 UV/Vis 光谱仪和 Perkin Elmer 983 型红外光谱仪。

25℃下, $1 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 高氯酸四乙胺作为支持电解质, 用 HOKUTO DENKO HA-301 双恒电位仪(日本)测定 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 配合物 DMF 溶液循环伏安图。另外, 用 JES-PEIX 光谱仪测定了配合物粉末态及其硝基甲烷溶液的 ESR 谱, MnCl₂ · 2H₂O 作标样, 中心场值 3400G。

1.3 配体及配合物的合成

按照文献^[3]所报道的原理, 将两步法改为一步法, 由二乙醇胺制备二氯乙胺盐酸盐。接着

收稿日期: 1997-10-28, 收修改稿日期: 1998-04-20。

* 通讯联系人。

第一作者: 乐学义, 男, 36岁, 副教授; 研究方向: 生物无机化学。

064.12
Q 513.03

铜

用 KOH 中和、与硫醇钠在甲醇中反应 12 h 获得淡黄色油状物, 用乙醚作洗脱剂, 硅胶作载体进行柱子层析分离得无色油状物, 即配体 L: $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-SR})_2$ [$\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ (ptam), $(\text{CH}_2)_2\text{CH}$ (iptam), $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$ (btam), $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$ (ibtam)], 用 ¹HNMR 谱进行了确证。

将等量 (2 mmol) 的配体 L、三水合硝酸铜和咪唑 (或吡啶) 分别溶于 10 mL、15 mL 和 5 mL 的无水乙醇中, 混和, 室温下搅拌 30 min、低温 (~5 °C) 静置 2~3 d, 析出深绿色固体。用乙醇重结晶, 真空干燥 4 h, 测得元素分析结果列于表 1 中。

表 1 配合物的元素分析及摩尔电导数据

Table 1 Data of Elemental Analysis and Molar Conductivity for the Complexes

complex	formula	C%		H%		N%		(S · cm ² · mol ⁻¹)	
		calc.	expt.	calc.	expt.	calc.	expt.	acetone	water
I	Cu(btam)(Im)(NO ₃) ₂	35.69	35.33	6.14	6.09	13.88	13.52	90	303
II	Cu(ptam)(Im)(NO ₃) ₂	32.74	32.26	5.67	5.64	14.69	14.09	76	316
III	Cu(ibtam)(Im)(NO ₃) ₂	35.69	35.10	6.14	6.09	13.88	13.29	94	307
IV	Cu(ptam)(Im)(NO ₃) ₂	32.74	32.37	5.67	5.61	14.69	14.13	66	291
V	Cu(btam)(Py)(NO ₃) ₂	39.57	39.51	6.21	6.39	10.86	10.65	33	298
VI	Cu(ptam)(Py)(NO ₃) ₂	36.92	36.27	5.74	5.43	11.49	11.25	40	304
VII	Cu(iptam)(Py)(NO ₃) ₂	36.92	36.31	5.74	5.54	11.49	11.17	35	308

2 结果与讨论

2.1 配合物组成及摩尔电导

元素分析结果表明配合物的组成为 $\text{CuL}(\text{Im})(\text{NO}_3)_2$ 或 $\text{CuL}(\text{Py})(\text{NO}_3)_2$ 。由摩尔电导数据推测配合物在丙酮溶液中为非电解质, 而在水溶液中为 2:1 型电解质^[4], 表明硝酸根离子配位较弱。

2.2 配合物的红外及紫外可见光谱

红外光谱中出现两个 $\nu_{\text{N-O}}$ 伸缩振动谱带, 且之间的间隔较小 (<120 cm⁻¹), 表明 NO₃⁻ 离子以单齿参与配位^[5]。

表 2 配合物的红外和紫外可见光谱数据

Table 2 Data of IR and UV/Vis Spectra of the Complexes

complex	IR (KBr)/cm ⁻¹			UV/Vis [$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}/\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)]			
	$\nu_{\text{Cu-N}}$	$\nu_{\text{Cu-S}}$	$\nu_{\text{N-O}}$	$1m(\pi \rightarrow \pi^*) + N(\sigma) \rightarrow \text{Cu}(\text{I})$	$S(\sigma) \rightarrow \text{Cu}(\text{I})$	$d \rightarrow d$	
I	297	350	1398	1306	267(2291)	374(5385)	610(497)
II	300	352	1401	1304	272(2706)	372(5191)	609(489)
III	296	350	1397	1308	268(2246)	373(5085)	611(472)
IV	297	356	1397	1307	269(2290)	376(4818)	620(452)
V	294	351	1407	1305	254(4034)	376(4430)	626(402)
VI	296	354	1406	1308	254(2843)	374(2849)	630(389)
VII	298	353	1404	1311	254(3621)	374(2456)	646(366)

配合物在可见光区的 $d \rightarrow d$ 跃迁吸收强度比非硫醚铜配合物的 ($\epsilon_{\max} \leq 100$)^[6] 大一至三倍, 这种吸收强度的增加可归因于与 ~ 375 nm 处 $S(\sigma) \rightarrow Cu(I)$ 电荷转移跃迁有关的强度借用机理(intensity-borrowing mechanism), 即 $S(\sigma) \rightarrow Cu(I)$ 吸收带能提高可见吸收带的强度。两者之间的关系可以用 Jørgensen^[7] 式定量的描述:

$$f_{\text{vis}} \propto f_{\text{CT}} \cdot \frac{W^2}{(\nu_{\text{CT}} - \nu_{\text{vis}})} \cdot \frac{\nu_{\text{vis}}}{\nu_{\text{CT}}} \quad (1)$$

由上式估算的 $d \rightarrow d$ 跃迁吸收强度大小与实验结果一致, 即 $I > \text{I} > \text{II} > \text{IV} > \text{V} > \text{VI} > \text{VI}$ 。

2.3 配合物的电化学性质

测得配合物相对于标准氢电极的氧化电势 ($E^{\circ}_{1/2}$) 及环伏安图中阴阳极电势差值 (ΔE_p) 列于表 3 中。

表 3 配合物 DMF 溶液电化学数据

Table 3 Electrochemical Data for the Complexes in DMF Solution
(25 °C, $I = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ Et₄N⁺ ClO₄⁻, scan rate = 100 mV/s)

complex	I	I	II	IV	V	VI	VI
$E^{\circ}_{1/2}/\text{mV}^a$	536	519	506	546	541	519	576
$\Delta E_p/\text{mV}^b$	170	170	170	160	140	170	170

a. $E^{\circ}_{1/2} = (E^{\circ}_a + E^{\circ}_c)/2$ b. $\Delta E_p = E^{\circ}_c - E^{\circ}_a$

ΔE_p 及 $\nu_{\text{vis}}/\nu_{\text{CT}}$ 比率表明, 配合物氧化过程 $Cu(II) + e = Cu(I)$ 是准可逆过程。与水溶液中 $E^{\circ}_{Cu(II)/Cu(I)}$ (~ 150 mV) 相比, 配合物均具有异常高的氧化电势 (500~580 mV), 这可能与硫醚硫、芳香氮碱及变形配位层结构等对 $Cu(I)$ 的稳定化作用有关。

2.4 配合物的 ESR 谱

在硝基甲烷溶液中, 配合物 IV 和 VI 具有相对较小的 A_{\parallel} 值, 这可能与它们分子结构具有相对较大变形性有关。配合物 I - II、V 和 VI 与 $[Cu(dth)_2](BF_4)_2$ 具有类似的粉末态 ESR 谱, 表明它们应具有类似的分子结构, 即拉长的八面体^[8]。配合物 IV 和 VI 具有与蓝铜蛋白大小相近的超精细裂分 A_{\parallel} 值, 且 $g_{\parallel} > g_{\perp}$, 表明分子基态为 $d_{x^2-y^2}$ 而具有变形的拉长八面体结构。

表 4 配合物 ESR 谱数据

Table 4 Data of ESR Spectra of the Complexes (25 °C)

complex	g_{\parallel}^1	$A_{\parallel}(\text{G})$	$g_{\perp}(g_{\parallel})^2$	g_z	$g_{\perp}(g_{\perp})$	$A_{\parallel}(\text{G})$	$A_{\perp}(\text{G})$
I	2.106	70.56	2.153	2.087	2.023		
I	2.106	67.60	2.160	2.080	2.027		
II	2.108	69.49	2.165	2.089	2.022		
IV	2.109	59.28	2.095		2.043	69.61	18.38
V	2.109	70.56	2.161	2.078	2.021		
VI	2.106	70.57	2.157	2.070	2.024		
VI	2.110	63.89	2.093		2.042	68.53	16.37

1) in nitromethane 2) in powder state

由于上述模型物结构(D_{4h})与蓝铜蛋白结合部位的结构(D_{4d})存在着差别,故未能模拟出所有的特性。

参 考 文 献

- [1] Bouwman E., Driessen W. L., Reedijk J. *Coord. Chem. Revs.*, **1990**, 143.
- [2] Carbral M. F., Cabral J. de O., Bouwman E. et al *Inorg. Chem. Acta*, **1992**, 196.
- [3] Jr K. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, **57**, 914.
- [4] Geary W. J. *Coord. Chem. Revs.*, **1971**, **7**, 81.
- [5] Nakamoto K. (日本一雄), Translated by HUANG De-Ru (黄德如), WANG Ren-Qiang (汪仁庆) *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Third edition* (无机和配位化合物的红外和拉曼光谱, 第三版), Beijing: Chemical Industry Press, **1986**, 251.
- [6] Berends H. P., Stephan D. W. *Inorg. Chem. Acta*, **1984**, **93**, 173.
- [7] Nijels D. E., Powers M. J., Urbach F. L. *Inorg. Chem.*, **1983**, **22**, 3210.
- [8] Sakaguchi U., Addison A. W. *J. C. S. Dalton*, **1979**, 600.

SYNTHESIS, SPECTRAL AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF Cu(I) COMPLEXES WITH TRIDENTATE NS₂ LIGANDS

LE Xue-Yi¹ SHI Ju-En²

(¹College of Sciences, South China Agr. Univ., Guangzhou 510642)

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

A variety of complexes Cu(NS₂)(Im)(NO₃)₂ and Cu(NS₂)(Py)(NO₃)₂ where NS₂ = HN(CH₂CH₂SR)₂ (R = CH₃CH₂CH₂, (CH₃)₂CH, CH₃CH₂CH₂CH₂ and (CH₃)₂CHCH₂), have been synthesized and characterized by elementary analyses, molar conductivity, IR, UV/Vis and ESR spectra as well as by electrochemical methods. The new complexes exhibit exceptionally high redox potentials (500~580 mV) and complexes for HN(CH₂CH₂SCH(CH₃)₂)₂ exhibit rather hyperfine splitting constants (4_{||} < 70G) in the powder ESR spectra, which are close to those for the blue copper proteins.

Keywords: copper(I) complexes tridentate NS₂ ligands
model compounds for the blue copper proteins