

1(R), 2(R)-二(2-苯并咪唑)乙二醇四核铜(II) 配合物的合成与晶体结构

施秀芳¹ 张明杰^{*,1} 李松林¹ 蔡桂梅¹ 李 靖²

(¹ 天津大学化学系, 天津 300072)

(² 南开大学元素有机化学国家重点实验室, 天津 300071)

合成了一种新配合物 1(R), 2(R)-二(2-苯并咪唑)乙二醇四核铜 [Cu₄(bbmed)₄Cl₂L₂] · Cl₂(CH₃OH)₅(H₂O)₂(L = MeOH 或 H₂O, Hbbmed = 1(R), 2(R)-二(2-苯并咪唑)乙二醇, bbmed 表示去质子后的配体) (简称 Cu(II)-bbmed)。该晶体经 X-射线衍射确定为正交晶系, 空间群 C222₁(20), 晶胞参数 $a = 1.7424(5)$, $b = 2.4942(7)$, $c = 3.8887(11)$ nm, $V = 16.900(8)$ nm³, $Z = 4$, $D_c = 1.427$ g · cm⁻³, $F(000) = 7472$ 。并对它进行了元素分析、IR、¹H NMR 及 ESR 表征。

关键词: 1(R), 2(R)-二(2-苯并咪唑)乙二醇 四核铜(II) 晶体结构 配合物
分类号: 0614. 12

铜是人体内不可缺少的微量元素, 在一些金属蛋白的活性中心存在大量的双核或多核过渡金属化合物, 例如在铜锌超氧化物歧化酶 (CuZn-SOD) 的活性中心具有独特的咪唑桥连 Cu(II)、Zn(II) 的结构^[1]。在质体蓝素、胰岛素、血红蛋白中也含有咪唑配体和过渡金属离子 (Cu、Zn、Fe、Mn) 的活性中心^[2]。六十年代中期 Bertrand et al 和 Bock et al 等^[3]首次报道了四核铜络合物 [Cu₄O_X_{10-n}L_n]ⁿ⁻⁴ (X = 卤素离子, L = 路易斯酸配体) 的晶体结构, μ_4 - 氧桥位于四核铜构成的四面体中心, μ - 卤素原子位于四面体的边缘, 构成四核 (Cu₄O₃) 型结构。1996 年 Zhang Hua 等^[4]报道了由吡唑桥连的环四核 [{CuL(H₂O)}₄] · 10H₂O 型化合物, 最近 Tan Xiang Shi 等^[5]报道了一具有开放型的立方四核铜 (Cu₄O₄) 结构。苯并咪唑引起人们的兴趣是其能够抑制细菌和酵母菌的生长, 许多烷基苯并咪唑具有抗维生素 B₁₂ 的活性, 其中一些具有抗病毒的性质^[2]。SU Cheng-Yong 等报道^[6]镧系元素铕 (Eu) 和苯并咪唑环可形成一囊状的中心离子, 它能提供适当的吸收基团, 可用于发光性材料。Rau Sven 等^[7]发现二咪唑或二苯并咪唑型配体和钌 (Ru) 的络合物同样具有光致发光性能。近年来, 含有双苯并咪唑基的 N 杂原子手性配体在不对称合成中也得到应用, 1(R), 2(R)-二(2-苯并咪唑)乙二醇 (Hbbmed) 手性配体用于光活性芳族氰醇的合成收率 65.1%, 2.1% e. e.^[8]。本文合成了一种具有光活性的 1(R), 2(R)-二(2-苯并咪唑)乙二醇四核铜 (Cu(II)-bbmed) 配合物, 该晶体晶胞中含有两种分子, 铜与咪唑环上的 N 和去质子的羟基 O 构成六元环稳定结构, 其中四核铜以二核铜 Cu₂O₂ 单元和 1(R), 2(R)-二(2-苯并咪唑)乙二醇上的 C、N、O 形成十二元环 μ - 氧桥四核铜 (Cu₄O₄) 环笼状结构, 并测定了它的元素分析、IR、¹H NMR 及 ESR 谱。

收稿日期 2001-01-20。收修改稿日期: 2001-04-27。

高等学校实验室访问学者基金资助项目。

* 通讯联系人。E-mail: xfshi@eyou.com

第一作者 施秀芳, 女, 34岁, 硕士, 研究方向: 有机配位化学和不对称合成。

1 实验部分

1.1 实验仪器

使用的主要测试仪器如下: BIO-RAD EXALIBUR FTS3000 红外光谱仪 (KBr 压片)、BRUKER AC-P 200 核磁共振波谱仪 (内标 TMS, 溶剂 CD₃OD)、Elementar Vario EL 元素分析仪、BRUKER SMART-CCD X- 射线衍射仪、PERKIN-ELMER 241MC 旋光仪、BRUKER EMX-6/1 型顺磁共振谱仪。

1.2 标题配合物的合成

手性配体 (Hbbmed) 按类似于文献^[9]的方法合成。将 1mmol Cu₂Cl₂ 溶于甲醇溶液, 不断搅拌下加入 2mmol 配体 (Hbbmed) 的甲醇溶液, 然后加入少量蒸馏水, 室温下磁力搅拌 24h。过滤后用无水乙醚气相向滤液慢慢扩散, 得到适合于 X- 射线衍射的单晶。标题化合物的分子式: [C₇₀H₈₂O₁₇N₁₆Cu₄Cl₄]₂ 结构简式为 [Cu₄(bbmed)₄Cl₂L₂] · Cl₂(CH₃OH)₅(H₂O)₂(L = MeOH or H₂O)。熔点 > 190°C (变黄分解), $[\alpha]_D^{20} = +188$ ($c = 5 \times 10^{-4}$, MeOH)。元素分析值 (%): C: 46.28, H: 3.77, N: 12.06; 计算值 (%): C: 46.307, H: 4.520, N: 12.35。IR (KBr 压片): ν_{OH} : 3347(s), 3237(s) cm⁻¹; $\nu_{\text{C-O}}$: 1085(s), 1037(w) cm⁻¹; $\nu_{-\text{C=N}}$: 1610(m) cm⁻¹。¹H NMR (CD₃OD, TMS) δ (ppm): 10.45(2H, 吡唑环 (-NH)), 7.23 ~ 8.01(8H, m, phenyl), 6.24(1H, -CH(OCu)-), 5.61(1H, -CH(hydroxyl)-), 4.0(1H, -OH)。ESR: $g_{\parallel} = 2.392$, $g_{\perp} = 2.053$ 。

1.4 晶体结构的测定

选取 0.10 × 0.25 × 0.30 mm 大小的单晶, 在 $T = 298 \pm 2$ K 下用 Mo K α ($\lambda = 0.071073$ nm) X- 射线进行衍射实验, 用 CCD 面探检测器, 以 φ 和 ω 混合扫描方式, 在 $1.05^\circ < \theta < 26.39^\circ$ 范围内收集到 39820 个衍射数据。其中在 17219 个独立衍射点 [$R(\text{int}) = 0.0697$] 中有 $I > 2\sigma(I)$ 的 10931 个可观察点, 数据未经吸收因子校正由直接法解得结构, 经全矩阵最小二乘法对 F^2 修正是收敛的, $R_1 = 0.0681$, $wR_2 = 0.1712$ 。结构的解析与修正用 SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) 程序^[10]完成。标题配合物的晶体学数据见表 1。

2 结果与讨论

在研究双苯并咪唑类配体 1(R), 2(R)- 二(2- 苯并咪唑)乙二醇 (Hbbmed) 的手性催化性

表 1 标题配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic Data of Titled Complex

formula	[C ₇₀ H ₈₂ O ₁₇ N ₁₆ Cu ₄ Cl ₄] ₂	μ/mm^{-1}	1.191
M	3631	transmission coefficients	0.7168 ~ 0.6477
crystal	orthorhombic	index ranges	$-15 \leq h \leq 21$ $-45 \leq l \leq 48$
space group	C 222 ₁ (20)		$-30 \leq k \leq 31$
crystal colour	blue	data/restraints/parameters	17219/0/1010
crystal size/mm	0.10 × 0.25 × 0.30	reflections collected	39820
a/nm	1.7424(5)	No. of unique data	17219 ($R(\text{int}) = 0.0697$)
b/nm	2.4942(7)	R_1 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0681
c/nm	3.8887(11)	wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.1712
V/nm ³	16.900(8)	R_1 (all data)	0.1158
Z	4	wR_2 (all data)	0.1988
$D_c/\text{(g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.427	goodness of fit	1.018
F(000)	7472	extinction coeff.	0.00012(3)
θ range/(°)	1.05 ~ 26.39	largest diff. peak and hole/(e · mm ⁻³)	974 and -651

能过程中, 我们试图参考文献^[11]以 CuCl 为原料合成 CuCl(OH) · Hbbmed 手性催化剂用于不对称合成研究, 却得到了 Cu(II) 的四核铜配合物。原因是氯化亚铜在甲醇溶液中经空气氧化生成了碱式氯化铜又和 1(R), 2(R)-二(2-苯并咪唑)乙二醇反应生成 Cu(II)-bbmed 蓝色配合物。该晶体晶胞中含有两种四核铜分子, 一种为 $[\text{Cu}_4(\text{bbmed})_4\text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{OH})_2] \cdot \text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})_2$ (A型), 另一种为 $[\text{Cu}_4(\text{bbmed})_4\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{Cl}_2(\text{CH}_3\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})_2$ (B型)。A型和B型两种分子中铜都是五配位环境(见图1), 铜除了与两个咪唑环上N和两个去质子的羟基O配位外, 在A型分子中铜的另外配体是Cl和MeOH; 在B型分子中却是Cl和H₂O。从键长上看 Cu(1)-Cl(3) 0.2888nm, Cu(2)-O(12) 0.2483nm, Cu(3)-Cl(2) 0.2813nm, Cu(4)-O(10) 0.2397 nm, 明显大于 Cu 与 N、O 的键长 0.1972~0.2008nm, 铜近似位于四方锥体底面 N、N、O、O 构成的中心位置, Cl 或 O 位于轴向配位, 由于 Jahn-Teller 效应轴向配位发生畸变, 铜的五配位原子呈一拉长的四方锥构型^[12]。两种分子都具有 C₂ 对称轴。每种分子中都含有 C-O-Cu-N=C-C 六元环稳定结构。部分非键原子之间距离如下: Cu(1)...Cu(1A) 0.3181nm, Cu(2)...Cu(2A) 0.3108nm, Cu(3)...Cu(3A) 0.3189nm, Cu(4)...Cu(4A) 0.3149nm, Cu(1)...Cu(2) 0.3119nm, Cu(3)...Cu(4) 0.3126nm。键角 Cu(1)-Cu(2)-Cu(2A) 73.6°, Cu(1A)-Cu(1)-Cu(2A) 72.6°, Cu(3A)-Cu(3)-Cu(4) 71.4°, Cu(3)-Cu(4)-Cu(4A) 71.9°, 在配合物中四个铜原子构成一畸变的四面体构型^[4, 5, 13]。每个四核铜又以二核铜 Cu₂O₂ 单元和 1(R), 2(R)-二(2-苯并咪唑)乙二醇上的C、N、O 构成十二元环, 形成两个双μ-氧桥四核铜环笼状结构(见图2)。双核铜原子和两个氧原子形成的氧桥构成近似的平行四边形构型。键角 N(1)-Cu(1)-N(3) 98.3(3)°, N(5)-Cu(2)-N(7) 100.0(3)°, N(9)-Cu(3)-N(11) 99.7(3)°, N(13)-Cu(4)-N(15) 99.5(3)°。而键角 O(1)-Cu(1)-O(3) 75.4(2)°, O(1)-Cu(2)-O(3) 75.8(2)°, O(6)-Cu(3)-O(8) 75.9(2)°, O(6)-Cu(4)-O(8) 74.6(2)°, 也说明铜原子配位构型为畸变四方锥体。标题配合物的部分键长和键角见表2。

从配体和配合物的红外光谱图上可以看出, 由于铜和羟基上的氧O与咪唑环上的氮N配位, 削弱了碳氧键C-O和碳氮双键C=N, 使其振动收缩频率降低, $\nu_{\text{C}-\text{O}}$ 红移至 1081cm⁻¹、1037cm⁻¹, $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ 红移至 1610cm⁻¹。

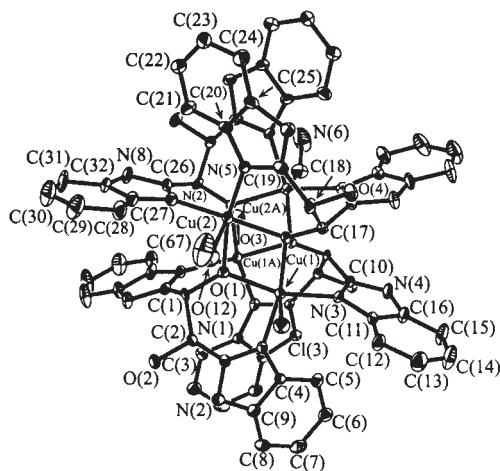


图1 标题配合物晶体的分子结构图

Fig. 1 Molecular structure of titled complex

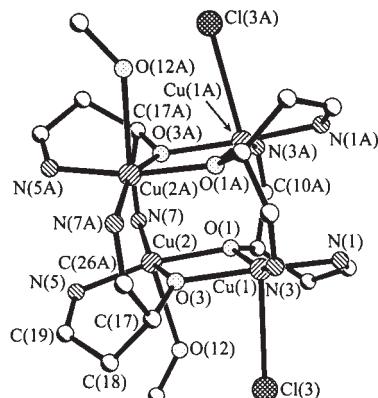


图2 四核铜的环笼状结构

Fig. 2 Cage structure of tetranuclear copper

表 2 配合物部分键长和键角

Table 2 Selected Bond Lengths (nm) and Angles ($^{\circ}$) for the Complex

Cu(1)-O(1)	0.1972(5)	Cu(1)-O(3)	0.1986(5)	Cu(1)-N(1)	0.1992(7)
Cu(1)-N(3)	0.2002(6)	Cu(1)-Cl(3)	0.2888(7)	Cu(2)-O(1)	0.1962(5)
Cu(2)-N(5)	0.1978(6)	Cu(2)-O(3)	0.1979(5)	Cu(2)-N(7)	0.2008(6)
Cu(2)-O(12)	0.2483(6)	Cu(3)-O(8)	0.1955(5)	Cu(3)-O(6)	0.1964(5)
Cu(3)-N(9)	0.1981(6)	Cu(3)-N(11)	0.2018(7)	Cu(3)-Cl(2)	0.2813(7)
Cu(4)-O(8)	0.1987(5)	Cu(4)-N(13)	0.1989(7)	Cu(4)-O(6)	0.1990(5)
Cu(4)-N(15)	0.1989(7)	Cu(4)-O(10)	0.2396(6)		
O(1)-Cu(1)-O(3)	75.4(2)	O(1)-Cu(1)-N(1)	93.3(2)	O(3)-Cu(1)-N(1)	167.4(2)
O(1)-Cu(1)-N(3)	158.3(2)	O(3)-Cu(1)-N(3)	94.1(2)	N(1)-Cu(1)-N(3)	98.4(3)
O(1)-Cu(2)-N(5)	165.2(2)	O(1)-Cu(2)-O(3)	75.8(2)	N(5)-Cu(2)-O(3)	91.5(2)
O(1)-Cu(2)-N(7)	94.4(2)	N(5)-Cu(2)-N(7)	100.0(3)	O(3)-Cu(2)-N(7)	160.1(3)
C(1)-O(1)-Cu(2)	120.4(4)	C(1)-O(1)-Cu(1)	128.9(4)	Cu(2)-O(1)-Cu(1)	104.9(2)
C(17)-O(3)-Cu(2)	132.4(5)	C(17)-O(3)-Cu(1)	118.6(4)	Cu(2)-O(3)-Cu(1)	103.8(2)
C(3)-N(1)-Cu(1)	118.2(5)	C(4)-N(1)-Cu(1)	136.2(5)	C(10)-N(3)-C(11)	106.2(7)
C(10)-N(3)-Cu(1)	122.2(5)	C(11)-N(3)-Cu(1)	131.1(6)	C(19)-N(5)-Cu(2)	120.1(5)
C(20)-N(5)-Cu(2)	134.8(5)	C(26)-N(7)-Cu(2)	122.4(5)	C(27)-N(7)-Cu(2)	130.7(6)
O(8)-Cu(3)-O(6)	75.9(2)	O(8)-Cu(3)-N(9)	166.0(3)	O(6)-Cu(3)-N(9)	91.6(3)
O(8)-Cu(3)-N(11)	94.1(2)	O(6)-Cu(3)-N(11)	157.8(2)	N(9)-Cu(3)-N(11)	99.8(3)
O(8)-Cu(4)-N(13)	92.1(3)	O(8)-Cu(4)-O(6)	74.6(2)	N(13)-Cu(4)-O(6)	165.1(3)
O(8)-Cu(4)-N(15)	159.8(2)	N(13)-Cu(4)-N(15)	99.5(3)	O(6)-Cu(4)-N(15)	95.1(2)
O(8)-Cu(4)-O(10)	95.1(2)	N(13)-Cu(4)-O(10)	91.1(3)	O(6)-Cu(4)-O(10)	83.6(2)
N(15)-Cu(4)-O(10)	101.1(2)	C(34a)-O(6)-Cu(3)	130.7(5)	C(34a)-O(6)-Cu(4)	117.3(4)
Cu(3)-O(6)-Cu(4)	104.5(2)	C(50)-O(8)-Cu(3)	119.2(4)	C(50)-O(8)-Cu(4)	130.3(4)
Cu(3)-O(8)-Cu(4)	104.9(2)	C(36)-N(9)-Cu(3)	119.5(5)	C(37)-N(9)-Cu(3)	133.3(6)
C(43)-N(11)-Cu(3)	122.0(5)	C(44)-N(11)-Cu(3)	132.3(6)	C(52)-N(13)-Cu(4)	122.0(6)
C(53)-N(13)-Cu(4)	133.7(6)	C(59)-N(15)-Cu(4)	122.8(5)	C(60)-N(15)-Cu(4)	133.4(6)

在顺磁性铜 Cu(II) 的影响下, 配合物和配体的 ${}^1\text{H}$ -核磁共振谱图相比, 标题配合物的 ${}^1\text{H}$ -核磁共振谱线变宽。咪唑环上的 -NH 由于受苯环的去屏蔽作用, 核外电子云密度减小, 向低场位移至 10.45 ppm, 为一稍微隆起的宽峰。羟基上的质子由于受分子之间氢键的作用, 化学位移向 4.0 ppm, 为一弱的宽峰。

参 考 文 献

- [1] JING Xiang-Lin(金祥林), JIANG Yi-Jia(姜亦佳), ZHANG SHi-Wei(章士伟), TANG You-Qi(唐有祺) *Wuli Huaxua Xuebao (Acta Physico-Chimica Sinica)*, **1995**, **11**(10), 932.
- [2] Ciardelli F., Tsuchida E., Wöhrle D. Ed., Translated by ZHANG Zhi-Qi(张志奇), ZHANG Jiu-Xian(张举贤) *Macromolecule-Metal Complexes*, Beijing: Publishing Company of Peking University, 1999.
- [3] Teipel S., Griesar K., Haase W., Krebs B. *Inorg. Chem.*, **1994**, **33**, 456.
- [4] Zhang H., Fu D., Ji F., Wang G. X., Yu K. B., Yao T. Y. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 3799.
- [5] Tan X. S., Fujii Y., Nukada R., Mikuriya M., Nakano Y. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 2415.
- [6] SU Cheng-Yang, KANG Bei-Sheng, LIU Han-Qin et al *Inorg. Chem.*, **1999**, **38**, 1374.
- [7] Rau S., Büttner T., Temme C., Ruben M., Görsl H., Walther D. et al *Inorg. Chem.*, **2000**, **39**, 1621.
- [8] TONG YAO-JIN(童跃进), DING Meng-Xian(丁孟贤) *Youji Huaxue(Chinese Journal of Organic Chemistry)*, **1990**, **10**, 464.

- [9] Birker P. J. M. W. L., Hendriks H. M. J., Reedijk J., Verschoor G. C. *Inorg. Chem.*, **1981**, *20*(8), 2408.
[10] Sheldrick G. M. *SHELXTL Version 5*, Siemens Industrial Automation Inc., Madison, WI, **1995**.
[11] Noji M., Nakajima M., Koga K. *Tetra. Lett.*, **1994**, *35*(43), 7983.
[12] LIU Chang-Lin (刘长林), ZHOU Jing-Yan (周井炎), XU Bi-Hui (徐辉碧) *Wuji Huaxue Xuebao (Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **1998**, *14*(3), 253.
[13] Reim J., Griesar K., Haase W., Krebs B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1995**, 2649.

Synthesis and Crystal Structure of the 1(R), 2(R)-Bis(1-H-benzoimidazol-2-yl) Ethane-1, 2-Diol of Tetranuclear Copper (II) Complex

SHI Xiu-Fang¹ ZHANG Ming-Jie^{*,1} LI Song-Lin¹ CAI Gui-Mei¹ LI Jing²

(¹ Department of Chemistry, Tianjin University, Tianjin 300072)

(² State Key Laboratory of Elemento-Organic Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

A new tetranuclear copper (II) complex of the 1(R), 2(R)-bis(1-H-benzoimidazol-2-yl) ethane-1, 2-diol [Cu₄(bbmed)₄Cl₂L₂] · Cl₂(CH₃OH)₅(H₂O)₂ (L = MeOH or H₂O, Hbbmed = 1(R), 2(R)-bis(1-H-benzoimidazol-2-yl) Ethane-1, 2-diol, bbmed = deprotonated ligand) has been synthesized by the reaction of 1(R), 2(R)-bis(1-H-benzoimidazol-2-yl) ethane-1, 2-diol with CuCl in methanol and the stirring in air is carried out for them at room temperature for 24h. The single crystal X-ray analysis indicates that the crystal is orthorhombic, the space group C222₁(20) with *a* = 1.7424(5), *b* = 2.4942(7), *c* = 3.8887(11) nm, *V* = 16.900(8) nm³, *Z* = 4, *D_c* = 1.427 g · cm⁻³, *F*(000) = 7472. The complex has been characterized by elemental analyses, IR spectra, ¹H NMR and ESR. The crystal consists of two kinds of tetranuclear copper molecules, named [Cu₄(bbmed)₄Cl₂(MeOH)₂] · Cl₂(CH₃OH)₅(H₂O)₂ (type A) and [Cu₄(bbmed)₄Cl₂(H₂O)₂] · Cl₂(CH₃OH)₅(H₂O)₂ (type B). Both of them have *C*2 symmetry. Each Cu (II) atom of the complex is five coordination and is found in a elongated tetragonal pyramid coordination environment. Besides two O from deprotonated Hbbmed ligands and two N from benzoimidazol group attached to the Cu, the fifth coordination atom is Cl or O of the water or the methanol molecule. Two kinds of tetranuclear copper molecules have two μ -oxygen Cu₂O₂ units and bridged by ligands though C, N of the benzoimidazol group and O of the deprotoned hydroxy group to form 12-membered ring structure. Tetranuclear Cu (II) atoms form a slightly distorted tetrahedron.

Keywords: 1(R), 2(R)-bis(1-H-benzoimidazol-2-yl)ethane-1, 2-diol
tetranuclear copper (II) crystal structure complex