

研究简报

$[\text{Cu}(\text{HIm})_2(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)$ 的合成与晶体结构

李 丹* 李蓉珍 齐志宇 徐严平

(汕头大学化学系, 汕头 515063)

冯小龙 蔡继文

(中山大学分析测试中心, 广州 510275)

关键词: 铜(I)配合物 咪唑 三苯基膦 晶体结构
分类号: O614. 121 O641. 4

铜(I)配合物以结构多样化、生物和医药活性和独特的光谱性能而成为活跃的研究领域, 其合成、结构以及性能的研究已受到日益广泛的重视, 它们与普通配体的分子设计和结构测定涉及生物无机化学, 无机合成和金属基药物设计等内容^[1, 2]。咪唑衍生物是常见的生物配体, 对生物功能起重要的作用, 咪唑氮原子与金属离子配位成键, 形成各种金属生物分子的活性中心, 通过了解金属与咪唑氮原子配位的结构特点, 建立生物活性结构模型配合物, 可以达到研究金属酶活性中心结构与物性关系的目的^[3, 4]。

生物体中大部分铜与两种以上配体形成混配配合物, 我们一直关注铜(I)混配配合物的研究^[5~7], 本文报道一个含咪唑(HIm)和三苯基膦(PPh₃)与铜(I)的混配配合物的合成和晶体结构。

1 实 验

1.1 仪器和试剂

Brucker SMART CCD 四圆衍射仪, Perkin-Elmer 240C 元素分析仪, Nicolet Magna 750 红外光谱仪(KBr 压片), 紫外可见光谱仪。

三苯基膦、咪唑以及合成所用的其他试剂、溶剂均为市售产品, 使用前不需进一步提纯。 $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)$ 按文献方法^[8, 9]合成。

1.2 配合物合成

$[\text{Cu}(\text{HIm})_2(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)$ 见文献^[9], 在 $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)$ (0.378g, 0.0005mol)的氯仿澄清溶液(10mL)中加入咪唑(0.068g, 0.001mol), N₂气氛下继续搅拌6个小时, 溶液一直保持无色。反应液过滤后, 蒸发至约剩5mL, 加入乙醚得到白色沉淀。固体溶于5mL乙腈, 用乙醚扩散法重结晶得到透明针状晶体。元素分析结果: 实测值, C, 62.31, H, 4.48, N, 7.03; 理论计算值($\text{CuC}_{42}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{P}_2\text{BF}_4$), C, 62.14, H, 4.68, N, 6.90。红外光谱数据如下, IR(ν/cm^{-1}) 494s,

收稿日期 2001-02-26。收修改稿日期: 2001-04-17。

国家自然科学基金资助项目(No. 29901004), 广东省自然科学基金资助项目(No. 000779)。

* 通讯联系人。E-mail: dli@stu.edu.cn

第一作者: 李 丹, 男, 37岁, 博士, 副教授, 研究方向: 功能配位物合成、结构与性质研究。

505s, 517s, 696vs, 744s, 1026s, 1434vs, 1479s(PPh₃); 3155w(HIm)。紫外可见光谱, 260nm(肩峰, 乙腈中)。

1.3 晶体结构测定

选取大小 0.24mm × 0.20mm × 0.18mm 单晶在 Bruker SMART CCD 四圆衍射仪上, 以单色化 Mo K α ($\lambda = 0.071073\text{nm}$) 辐射为光源, 温度 293(2) K 下, $3.94^\circ < \theta < 30.08^\circ$ 收集反射数据, 共收集到 26621 个衍射点, 独立衍射点 11244 个。全部衍射数据经 LP 因子校正, 未做吸收校正, 晶体结构用直接法 (SHELXTL) 解出, 全部非氢原子坐标和各向异性温度因子经全矩阵最小二乘法修正, 最终可靠因子 $R = 0.0486$, wR 为 0.1436, 在最终的差值 Fourier 图上最高峰和低谷峰分别为 5.83×10^2 和 $-5.75 \times 10^2 \text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$ 。

2 结果和讨论

标题配合物属于单斜晶系, 空间群为 $P2_1/c$, 晶胞参数为: $a = 1.2836(3) \text{nm}$, $b = 1.5089(3) \text{nm}$, $c = 2.0661(4) \text{nm}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 101.464(4)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 3.9219(13) \text{nm}^3$, $Z = 4$, $D_c = 1.374 \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。非氢原子的坐标和热参数及主要的键长和键角分别列于表 1 和表 2, 配合物晶体结构列于图 1。

表 1 非氢原子的坐标和热参数

Table 1 Non-Hydrogen Atomic Coordinates ($\times 10^4$) and Thermal Parameters ($\text{nm}^2 \times 10^5$)

atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}	atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
Cu(1)	2869(1)	5573(1)	2268(1)	39(1)	C(25)	615(2)	6214(2)	2849(1)	44(1)
P(1)	3772(1)	5324(1)	1442(1)	37(1)	C(26)	-461(2)	6136(2)	2846(2)	60(1)
P(2)	1172(1)	6100(1)	2104(1)	38(1)	C(27)	-836(3)	6206(2)	3429(2)	73(1)
C(1)	3271(2)	4412(2)	887(1)	37(1)	C(28)	-147(3)	6344(2)	4010(2)	74(1)
C(2)	2283(2)	4070(2)	913(1)	48(1)	C(29)	923(3)	6429(2)	4024(2)	69(1)
C(3)	1855(2)	3378(2)	501(2)	60(1)	C(30)	1302(2)	6365(2)	3445(1)	54(1)
C(4)	2412(3)	3026(2)	63(2)	63(1)	C(31)	274(2)	5297(2)	1623(1)	41(1)
C(5)	3404(3)	3353(2)	31(2)	59(1)	C(32)	190(2)	4466(2)	1896(1)	50(1)
C(6)	3830(2)	4038(2)	439(1)	49(1)	C(33)	-360(2)	3791(2)	1529(2)	61(1)
C(7)	3866(2)	6250(2)	887(1)	43(1)	C(34)	-836(2)	3935(2)	878(2)	63(1)
C(8)	3484(2)	6229(2)	210(1)	52(1)	C(35)	-776(2)	4749(2)	604(2)	59(1)
C(9)	3523(3)	6981(2)	-172(2)	68(1)	C(36)	-232(2)	5429(2)	968(1)	51(1)
C(10)	3936(3)	7752(2)	112(2)	74(1)	N(1)	3876(2)	6379(2)	2928(1)	54(1)
C(11)	4314(3)	7788(2)	784(2)	75(1)	N(2)	5225(3)	6891(3)	3651(2)	108(1)
C(12)	4283(2)	7047(2)	1169(2)	58(1)	C(37)	4694(3)	6182(3)	3375(2)	90(1)
C(13)	5176(2)	5047(2)	1748(1)	45(1)	C(38)	4708(5)	7580(3)	3375(2)	116(2)
C(14)	5971(2)	5219(2)	1404(2)	57(1)	C(39)	3871(4)	7259(3)	2920(2)	92(1)
C(15)	7015(2)	4983(3)	1661(2)	71(1)	N(3)	2892(2)	4423(2)	2838(1)	51(1)
C(16)	7276(3)	4595(3)	2270(2)	79(1)	N(4)	3094(2)	3643(2)	3742(2)	76(1)
C(17)	6496(3)	4433(3)	2623(2)	80(1)	C(40)	3034(3)	4453(2)	3484(2)	64(1)
C(18)	5456(2)	4664(2)	2367(2)	62(1)	C(41)	2974(3)	3061(3)	3238(2)	84(1)
C(19)	873(2)	7153(2)	1668(1)	42(1)	C(42)	2858(3)	3544(2)	2676(2)	68(1)
C(20)	-11(3)	7670(2)	1684(2)	63(1)	B(1)	3065(6)	400(4)	333(3)	106(2)
C(21)	-165(3)	8458(2)	1347(2)	76(1)	F(1)	3556(2)	1120(2)	110(1)	115(1)
C(22)	555(3)	8744(2)	984(2)	69(1)	F(2)	1975(5)	503(4)	16(4)	275(3)
C(23)	1429(3)	8257(2)	966(2)	72(1)	F(3)	3047(5)	-249(2)	-111(2)	203(2)
C(24)	1592(2)	7470(2)	1305(2)	60(1)	F(4A)	3603(8)	-41(4)	796(3)	157(3)
					F(4B)	2835(6)	621(8)	871(3)	176(4)

表 2 部分键长和键角
Table 2 Selected Bond Lengths and Angles

bond	length/nm	angle	(°)
Cu(1)-N(1)	0.2075(2)	N(1)-Cu(1)-N(3)	100.29(10)
Cu(1)-N(3)	0.2095(2)	N(1)-Cu(1)-P(1)	104.26(7)
Cu(1)-P(1)	0.22764(7)	N(3)-Cu(1)-P(1)	109.41(7)
Cu(1)-P(2)	0.22803(8)	N(1)-Cu(1)-P(2)	110.20(7)
		N(3)-Cu(1)-P(2)	106.18(7)
		P(1)-Cu(1)-P(2)	124.02(3)

由于咪唑具有一定的氧化性, 难以得到稳定的 Cu(I)配合物。本研究引进了另一个具有还原性的配体 PPh_3 , 成功地得到一个在空气中稳定的 Cu(I)配合物。标题配合物是通过配体取代反应而得到, 两个咪唑分子取代了初始配合物中的乙腈配体, 由图 1 可见, 它是一个单核 Cu(I)配合物, 中心原子 Cu(I)与两个 PPh_3 中的 P 原子和两个咪唑中的 N 原子配位, 形成变形四面体几何构型, 表明 Cu(I)以 sp^3 杂化空轨道接受来自 P 和 N 的孤对电子。Cu(I)的这种 CuN_2P_2 的几何构型在很多配合物中已见报道, 例如 $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{PPh}_3)_2]^+$ (其中 N-N 代表双齿配体 1, 10-phen 或 2, 2'-bpy)^[10, 11], $[\text{Cu}(\text{py})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$ (其中 py 代表吡啶)^[11]和 $[\text{Cu}(\text{pydz})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$ (其中 pydz 代表吡嗪)^[12]。表 3 列举了几个 CuN_2P_2 型配合物的 P-Cu-P 和 N-Cu-N 键角, 在标题配合物中, 由于 PPh_3 体积较大, 空间拥挤, 导致 P-Cu-P 的键角较大, 达到 $124.02(3)^\circ$, 同时, N-Cu-N 角度较小, 为 $100.29(10)^\circ$, 与配合物 $[\text{Cu}(\text{py})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$ 和 $[\text{Cu}(\text{pydz})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$ 中对应的角度比较, P-Cu-P(115.85° 和 118.3°) 更大, N-Cu-N(101.5° 和 101.1°) 更小, 这显然是由于在 $[\text{Cu}(\text{py})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$ 和 $[\text{Cu}(\text{pydz})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$ 中吡啶和吡嗪均为六元环, 比标题配合物中咪唑五元环位阻大。标题配合物 Cu-P 键长 $0.22803(8)$ 和 $0.22764(7)\text{nm}$ 和 Cu-N 键长 $0.2075(2)$ 和 $0.2095(2)\text{nm}$ 与上述 CuN_2P_2 构型配合物对应键长没有大的区别。

表 3 几个 CuP_2N_2 几何构型配合物的 P-Cu-P 和 N-P-N 键角
Table 3 P-Cu-P and N-Cu-N Bond Angles of Several Complexes with CuN_2P_2 Core

complex	P-Cu-P/(°)	N-Cu-N/(°)	ref
$[\text{Cu}(1, 10\text{-phen})(\text{PPh}_3)_2]^+$	115.44(4)	80.90(9)	10
$[\text{Cu}(2, 2'\text{-bpy})(\text{PPh}_3)_2]^+$	125.4(1)	79.6(4)	11
$[\text{Cu}(\text{py})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$	115.85(9)	101.5(2)	11
$[\text{Cu}(\text{pydz})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$	118.3(1)	101.1(3)	12
$[\text{Cu}(\text{HIm})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$	124.02(3)	100.29(10)	this work

晶体结构中外界阴离子 BF_4^- 有一个 F(4A, 4B, 表 1 和图 1) 为无序分布, 其占有率各为 50%。

咪唑在很多生物酶中参与和金属离子的配位, 标题配合物可以作为很好的金属模拟物, 对

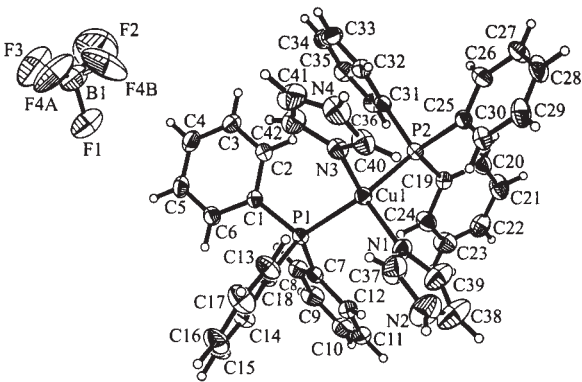


图 1 $[\text{Cu}(\text{HIm})_2(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)$ 分子结构
Fig. 1 Molecular structure of $[\text{Cu}(\text{HIm})_2(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)$

了解金属酶活性中心的结构特点,具有一定的参考价值。

本结构数据存于剑桥晶体数据中心(CCDC162647)。

参 考 文 献

- [1] Collman J. P., Hegedus L. S. *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, Mill Valley: New York., **1980**, 176.
- [2] WANG Kui(王 夔), HAN Wan-Shu(韩万书) *Ten Years Progresses of Bio-inorganic Chemistry in China*(中国生物无机化学十年进展), Beijing Higher Education Press, **1997**.
- [3] Chen X. M., Ye B. H., Huang X. C., Xu Z. T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 3465.
- [4] HUANG Xiao-Chun(黄晓春), LI Dan(李 丹), TONG Ye-Xiang(童叶翔), CHEN Xiao-Ming(陈小明) *Zhongshan Daxue Xuebao(Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni)*, **1998**, **27**(6), 55.
- [5] LI Dan, Yip H. K., Che C. M., Zhou Z. Y., Mak T. C. W., Liu S. T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1992**, 2445.
- [6] LI Dan, Che C. M., Kwong H. L., Yam V. W. W. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1992**, 3325.
- [7] LI Dan, Che C. M., Wong W. T., Shieh S. J., Peng S. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 653.
- [8] Kubas G. *J. Inorg. Chem.*, **1979**, **19**, 90.
- [9] Diez J., Falagan S., Gamasa P. et al *Polyhedron*, **1988**, **7**(1), 37.
- [10] Kirchhoff J. R., McMillin D. R., Robinson W. R., Powell D. R., McKenzie A. T. *Chen S. Inorg. Chem.*, **1985**, **24**, 3928.
- [11] Engelhardt L. M., Pakawatchi C., White A. H., Healy P. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1985**, 125.
- [12] Batsanov A. S., Begley M. J., George M. W., Hubberstey P., Munakata M., Russell C. E., Walton P. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 4251.

Synthesis and Crystal Structure of $[\text{Cu}(\text{HIm})_2(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)$

LI Dan LI Rong-Zhen QI Zhi-Yu XU Yan-Ping

(Department of Chemistry, Shantou University, Shantou 515063)

FENG Xiao-Long CAI Ji-Wen

(Instrumentation Analysis and Research Center, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

A Cu(I) complex with mix-ligands $[\text{Cu}(\text{HIm})_2(\text{PPh}_3)_2](\text{BF}_4)$ was synthesized and characterized by elemental analysis, IR spectroscopy and X-ray diffraction crystallography. The crystal belongs to monoclinic system and $P2_1/c$ space group, with cell parameters, $a = 1.2836(3) \text{ nm}$, $b = 1.5089(3) \text{ nm}$, $c = 2.0661(4) \text{ nm}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 101.464(4)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 3.9219(13) \text{ nm}^3$, $Z = 4$ and $D_c = 1.374 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$. The Cu(I) is coordinated by two P atoms from triphenylphosphine and two N atoms from imidazole to form the distorted tetrahedral geometry.

Keywords: copper(I) complex imidazole triphenylphosphine crystal structure