

{H[Cu(*trans*-Hcydta)]·2Bzim·1.5H₂O·0.5MeOH·HClO₄}

的合成、结构和量子化学研究*

陈志敏, 邝代治**, 冯泳兰

(衡阳师范学院化学与材料科学系, 衡阳 421008)

摘要: 反式-1,2-环己二胺四乙酸与铜离子合成标题配合物,经 X 射线衍射测定配合物的晶体分子结构,并用量子化学方法研究配合物的电子结构及分子轨道组成.该晶体属于单斜晶系,空间群为 P2(1)/c,晶胞参数: $a = 1.6360(6)$, $b = 1.3814(5)$, $c = 1.5503(5)$ nm, $\beta = 90.885(7)^\circ$, $V = 3.503(2)$ nm³, $Z = 4$, $D_x = 1.495$ g/cm³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 7.74$ cm⁻¹, $F(000) = 1640$, $R_1 = 0.0750$, $wR = 0.1526$;配合物中 Cu—O 键长为 0.193~0.22 nm,中心铜与配基原子形成畸型四棱锥.

关键词: 铜配合物; 晶体结构; 量子化学

中图分类号: O614.121 文献标识码: A

Study on Synthesis, Structure and Quantum Chemistry of

{H[Cu(*trans*-Hcydta)]·2Bzim·1.5H₂O·0.5MeOH·HClO₄}

Chen Zhimin, Kuang Daizhi**, Feng Yonglan

(Department of Chemistry and Materials Science, Hengyang Normal University, Hengyang 421008)

Abstract The novel complex {H[Cu(*trans*-Hcydta)]·2Bzim·1.5H₂O·0.5MeOH·HClO₄} has been synthesized in aqueous solution, where Hcydta = 1,2-cyclohexanediamine-tetracetic acid, Bzim = benzimidazole. The crystal structure of the copper complex has been determined by X-ray diffraction. The crystal belongs to monoclinic, with space group P2(1)/c with $a = 1.6360(6)$, $b = 1.3814(5)$, $c = 1.5503(5)$ nm, $\beta = 90.885(7)^\circ$, $V = 3.503(2)$ nm³, $Z = 4$, $D_x = 1.495$ g/cm³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 7.74$ cm⁻¹, $F(000) = 1640$, $R_1 = 0.0750$, $wR = 0.1526$. The bond lengths of Cu—O are 0.2191(4), 0.1974(4), 0.1932(4) nm, respectively. The copper atom has a distorted cone. The study on the title complex has been performed, with quantum chemistry calculation by means of G98W package and taking Lan12dz basis set.

Keywords Copper complex, Crystal structure, Quantum chemistry calculation

1 引言

胺多羧酸是一种配位能力很强的金属离子螯合剂,能与许多金属离子形成丰富结构的单、核配合

物,可作为核医学的显影剂和放疗药物等^[1-4].胺多羧酸配合物广泛存在于生命体系,对生命体系有着特殊的生物活性和催化作用.多年来,人们对这类生物配体表现出很高的研究热情^[5-9].铜是生物体中

* Project supported by the Science and Technology Department (03JZY3036) and Education Department of Hunan province (03c092).

** Corresponding author, E-mail: hnkdz@yahoo.com.cn Received 8 August 2003; in final form 31 October 2003.

的微量元素,它在生命过程中起着重要的作用^[3]. 模拟合成生命体系中元素与胺多酸形成配合物,并对其结构和性能进行研究,对于提示金属酶的结构和认识生命现象具有重要意义. 我们通过反式-1,2-环己二胺四乙酸(*trans*-H₄cydta)与铜的配合作用,合成了五配位铜配合物,发现中心金属与配基原子构成畸型四面锥等结构特征.

2 实验

2.1 试剂和仪器

反式-1,2-环己二胺四乙酸(*trans*-H₄cydta),分析纯,中国医药(集团)上海化学试剂公司;苯并咪唑,分析纯;氨水,分析纯,株洲开发区石英化玻有限责任公司试剂厂;其它试剂均为分析纯. 红外光谱(IR)用日本岛津 FTIR-8700 红外光谱仪(4000~400 cm⁻¹, KBr)测定,元素分析用 PE-2400(II)元素分析仪测定,晶体结构用 Bruker X 射线四圆衍射仪测定,熔点用北京产 XT4 双目体视显微熔点测定仪测定,温度计未经校正.

2.2 配合物的合成

称取 2 mmol *trans*-H₄cydta、4 mmol 苯并咪唑溶于甲醇水溶液(体积比为 1:1)中,加热搅拌下加入 4 mmol 自制的 Cu(ClO₄)₂ 溶液,继续搅拌 3 h,调节 pH 为 6~7,浓缩溶液到约 20 mL,室温放置数周后析出兰色晶体. C_{28.50}H₃₉ClCuN₆O₁₄ 计算值: C, 43.46; H, 4.86; N, 10.67. 实测值: C, 44.03; H, 5.07; N, 10.57. m. p 为 187.8~188°C. IR 主要吸收峰为: 3408(s)、3141.8(s)、2941.2(s)、1720.4(vs)、1663.3(vs)、1593.1(vs)、1502.4(m)、1450.4(s)、1400.2(vs)、1352.0(s)、1323.1(s)、1238.2(vs)、1099.3(vs)、995.2(m)、972.1(m)、906.5(m)、887.2(m)、869.8(m)、850.5(m)、794.6(m)、748.3(vs)、731.0(m)、705.9(m)、623.0(vs)、559.3(m)、542.0(m)、488.0(w)、447.5(w)、422.4(m).

2.3 配合物的晶体结构分析

从甲醇-水溶液中缓慢结晶获得兰色配合物,选取一颗 0.20×0.14×0.12 mm³ 的晶体,在四圆衍射仪上,采用石墨单色器 MoK_α 射线(λ = 71.073 pm),于 20°C,以 θ~2θ 扫描方式收集数据,在 2.89°≤θ≤21.65°内共收集 13839 个衍射点,其中 5995 个可观察衍射点(I>2σ(I))用于结构分析和结构修正,全部数据经 Lp 因子和经验吸收校正.

晶体结构由直接法解出确定非氢原子,理论加氢法确定氢原子在晶胞中的位置坐标,并对氢原子和非氢原子分别采用各向同性和各向异性全矩阵最小二乘法修正,最终收敛偏差因子 R₁ = 0.0750, wR = 0.1526; Δρ_{max} = 0.624×10³ e/nm³, S = 1.00; Δρ_{min} = -0.452×10³ e/nm³. 全部结构分析计算工作采用 SHELXL-97 程序系统完成.

3 结果与讨论

3.1 晶体结构描述

晶体结构分析表明,铜(II)-反式-1,2-环己二胺四乙酸配合物{H[Cu(*trans*-Hcydta)]·1.5H₂O·0.5MeOH·HClO₄}, C_{28.50}H₃₉ClCuN₆O₁₄, M_w = 788.65,属单斜晶系,空间群为 P2(1)/c,晶格参数 a = 1.6360(6), b = 1.3814(5), c = 1.5503(5) nm, β = 90.885(7)°, V = 3.503(2) nm³, Z = 4, D_x = 1.495 g/cm³, μ(MoK_α) = 7.74 cm⁻¹, F(000) = 1640, R₁ = 0.0750, wR = 0.1526;化合物的非氢原子坐标和等效温度因子列于表 1,主要键长和键角分别列于表 2,配合物的分子结构见图 1、图 2.

由图 1、图 2 和晶体结构数据可知,反式-1,2-环己二胺四乙酸通过其中 3 个羧基氧原子和两个胺基氮原子与 Cu²⁺ 形成五配位铜配合物,还有一个羧酸根与中心金属离子距离较远(Cu...O(7)和 Cu...O(8)间的非键距离分别达 0.3389 和 0.4400 nm)而未参与配合;中心金属原子与配基构成 4 个五员环, Cu²⁺ 周边配位原子 O(1)、O(3)、O(5)、N(1)和 N(2)与中心金属原子组成的空间角度和键长差异明显,其中 Cu(1)-O(1)键最长,达 0.2191(4) nm, Cu(1)-O(5)键最短,仅 0.1932(4) nm,中心铜与配位原子之间的 10 个键角中有 3 个大于 100°(分别为 O(3)-Cu(1)-N(2)为 159.17(18)°, O(5)-Cu(1)-N(1)为 162.20(19)°, O(5)-Cu(1)-O(1)为 116.42(17)°),其它键角小于 100°,尤其 N(1)-Cu(1)-O(1)键角不到 81°;中心配基原子的非键距离在 0.2~0.4 nm: N(1)...N(2)为 0.404, N(1)...O(3)为 0.267, N(2)...O(5)为 0.269, O(3)...O(5)为 0.289 nm,且 N(1)...N(2)...O(5)...O(3)...N(1)几乎在同一平面上, O(1)在该平面正方形之上,与平面四方原子的非键距离为: O(1)...N(1)为 0.273, O(1)...N(2)为 0.317, O(1)...O(3)为 0.317, O(1)...O(5)为 0.351 nm. 所以,五个配基原子在空间构成畸型四面锥. 从晶胞便知,除配阴离

表 1 配合物的非氢原子坐标参数和热参数

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

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{\text{eq}}/\text{nm}^2$	Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{\text{eq}}/\text{nm}^2$
Cu(1)	6359.1(5)	6072.4(5)	2294.2(4)	32.1(2)	C(3)	5787(4)	7483(5)	3364(4)	39.6(16)
O(1)	5291(3)	5662(3)	1507(3)	39.3(10)	C(4)	5696(4)	6542(5)	3846(4)	46.2(17)
O(2)	3996(3)	6117(3)	1307(3)	46.2(11)	C(5)	6054(4)	8053(4)	1835(4)	33.4(14)
O(3)	5929(3)	5774(3)	3447(3)	49.5(12)	C(6)	6005(5)	9086(4)	2169(4)	48.7(18)
O(4)	5429(4)	6544(4)	4576(3)	75.8(17)	C(7)	6365(5)	9806(4)	1556(5)	56(2)
O(5)	7253(3)	5159(3)	2332(3)	43.2(11)	C(8)	7259(6)	9556(5)	1425(5)	67(2)
O(6)	8488(3)	4888(3)	1836(3)	54.8(13)	C(9)	7340(5)	8538(4)	1034(4)	50.0(18)
O(7)	6953(3)	4930(3)	464(3)	61.4(15)	C(10)	6937(4)	7806(4)	1659(4)	31.3(14)
O(8)	6096(3)	5554(3)	-498(3)	49.8(12)	C(11)	7852(4)	6375(4)	1449(4)	36.6(15)
N(1)	5690(3)	7301(3)	2417(3)	32.0(11)	C(12)	7857(4)	5402(4)	1896(4)	35.9(15)
N(2)	6998(3)	6758(3)	1370(3)	28.4(11)	C(13)	6667(4)	6638(4)	469(3)	30.3(14)
C(1)	4707(4)	6218(4)	1615(4)	31.3(14)	C(14)	6594(4)	5606(4)	163(4)	34.6(14)
C(2)	4823(4)	7105(4)	2192(4)	38.3(15)					

表 2 配合物的部分键长和键角

Table 2 Selected of Bond Lengths($\text{nm} \times 10$) and Angles($^\circ$)

Cu(1)-O(5) 1.932(4)	O(2)-C(1) 1.258(7)	N(2)-C(13) 1.498(6)	C(5)-C(6) 1.521(7)	C(13)-C(14) 1.506(8)
Cu(1)-O(3) 1.974(4)	O(3)-C(4) 1.288(8)	N(2)-C(11) 1.498(7)	C(6)-C(7) 1.502(9)	C(5)-C(10) 1.513(9)
Cu(1)-N(2) 2.022(5)	O(4)-C(4) 1.220(8)	N(2)-C(10) 1.519(7)	C(7)-C(8) 1.520(11)	O(6)-C(12) 1.257(7)
Cu(1)-N(1) 2.029(5)	O(5)-C(12) 1.252(7)	N(1)-C(2) 1.480(7)	C(8)-C(9) 1.538(9)	O(7)-C(14) 1.195(7)
Cu(1)-O(1) 2.191(4)	N(1)-C(3) 1.495(7)	C(1)-C(2) 1.527(8)	C(9)-C(10) 1.555(8)	O(8)-C(14) 1.301(7)
O(1)-C(1) 1.239(7)	N(1)-C(5) 1.505(7)	C(3)-C(4) 1.508(9)	C(11)-C(12) 1.513(8)	
O(5)-Cu(1)-O(3) 96.7(2)	C(2)-N(1)-C(3) 110.4(5)	O(4)-C(4)-O(3) 124.1(7)		N(2)-C(13)-C(14) 115.1(4)
O(5)-Cu(1)-N(2) 85.89(18)	C(2)-N(1)-C(5) 111.8(5)	O(4)-C(4)-C(3) 119.8(7)		O(7)-C(14)-O(8) 124.3(6)
O(3)-Cu(1)-N(2) 159.17(18)	C(3)-N(1)-C(5) 115.8(4)	O(3)-C(4)-C(3) 116.0(5)		O(7)-C(14)-C(13) 125.5(5)
O(5)-Cu(1)-N(1) 162.20(19)	C(2)-N(1)-Cu(1) 109.9(3)	N(1)-C(5)-C(10) 109.9(4)		O(8)-C(14)-C(13) 110.2(5)
O(3)-Cu(1)-N(1) 83.6(2)	C(11)-N(2)-C(10) 112.2(4)	C(7)-C(8)-C(9) 110.4(6)		C(3)-N(1)-Cu(1) 100.6(4)
N(2)-Cu(1)-N(1) 87.70(19)	C(13)-N(2)-Cu(1) 115.2(3)	C(8)-C(9)-C(10) 108.0(5)		C(5)-N(1)-Cu(1) 107.6(3)
O(5)-Cu(1)-O(1) 116.42(17)	C(11)-N(2)-Cu(1) 105.5(3)	C(5)-C(10)-N(2) 109.6(4)		C(13)-N(2)-C(11) 111.1(4)
O(3)-Cu(1)-O(1) 99.09(18)	C(10)-N(2)-Cu(1) 101.5(3)	C(5)-C(10)-C(9) 112.4(5)		C(13)-N(2)-C(10) 110.9(4)
N(2)-Cu(1)-O(1) 98.20(17)	O(1)-C(1)-O(2) 126.2(5)	N(2)-C(10)-C(9) 113.9(5)		N(1)-C(5)-C(6) 114.9(5)
N(1)-Cu(1)-O(1) 80.92(17)	O(1)-C(1)-C(2) 119.2(5)	N(2)-C(11)-C(12) 110.5(5)		C(10)-C(5)-C(6) 109.2(5)
C(1)-O(1)-Cu(1) 112.0(3)	O(2)-C(1)-C(2) 114.7(5)	O(6)-C(12)-O(5) 123.0(6)		C(7)-C(6)-C(5) 112.5(5)
C(4)-O(3)-Cu(1) 112.0(4)	N(1)-C(2)-C(1) 113.3(5)	O(6)-C(12)-C(11) 117.8(6)		C(6)-C(7)-C(8) 108.8(6)
C(12)-O(5)-Cu(1) 114.3(4)	N(1)-C(3)-C(4) 109.4(5)	O(5)-C(12)-C(11) 119.1(5)		

子形成之外,苯并咪唑分别通过 N 原子与环己二胺四乙酸的羧基氧以氢键结合存在于晶胞中,其 N...O(2)非键键长 0.2678 nm. 配体通过酸根一个氧与

铜配合,另一氧与苯并咪唑 N-H 或邻近的 H-O 同时形成氢键,构成 $\{[\text{H}[\text{Cu}(\text{trans-Heydta})] \cdot 2\text{Bzim} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{MeOH} \cdot \text{HClO}_4]\}$ 配合物.

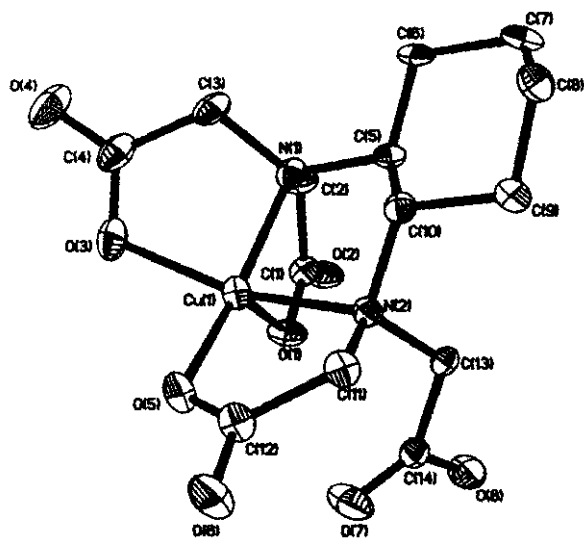


图 1 $[Cu(trans-Hcydta)]^-$ 的分子结构

Fig. 1 Structure of complex $[Cu(trans-Hcydta)]^-$

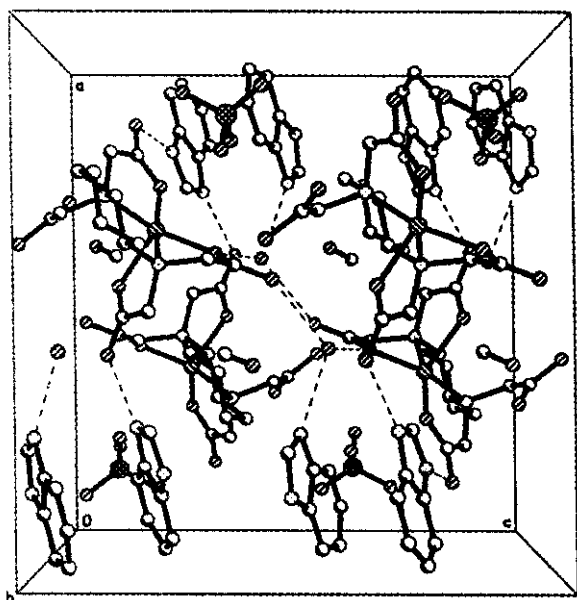


图 2 配合物在晶胞中的排列

Fig. 2 Arrangement of complex in unit cell

3.2 配合物的红外光谱

羧酸根在配合物中存在单齿、双齿或桥配位。标题配合物的红外光谱中,羧酸根的特征吸收为: $\nu_{as}(COO)$ 为 1593.1 cm^{-1} , $\nu_{s}(COO)$ 为 1400.2 cm^{-1} , $\Delta\nu = 192.9\text{ cm}^{-1}$, 表明 $[Cu(trans-Hcydta)]^-$ 中羧酸根以单齿的形式与 $Cu(II)$ 配位,这与晶体结构分析结果一致。比较配合物与配体 H_4cydta 的 IR 谱可知,配体 H_4cydta 中 ν_{C-N} 吸收峰(1170.7 cm^{-1}) 在配合物中红移至 1099 cm^{-1} , 并在 488.0 、 $447.$

5 cm^{-1} 处分别出现 ν_{Cu-O} 和 ν_{Cu-N} 特征吸收峰,表明配体中氧、氮原子分别与铜离子配位^[10-12];除此之外,配合物中仍有 1720.4 cm^{-1} 未参与配位的羧基吸收^[8],与晶体结构相吻合。

3.3 能量和前沿轨道组成

根据晶体结构中各原子的坐标位置,运用于 Gaussian98W^[13],在 HF/LanL2dz 基组水平上进行单点计算,对于 $[Cu(trans-Hcydta)]^-$ 配合物计算,涉及 44 原子、276 个原子基函、729 个初始高斯函数,其中有 101 个为占据轨道。全部计算在 PIV 计算机上完成。

配合物结构整体上稳定性与前沿分子轨道能量有密切关系,计算得到配阴离子体系的总能量为 -39275.46866 eV ,前沿占据轨道的能量 HOMO 为 -3.96992 eV ,LUMO 的能量为 5.05179 eV ,两前沿轨道间的能量间隙为 9.02171 eV 。从体系能和占据前沿轨道的能量表明,该配合物稳定。

为探索标题配合物的电子结构与成键特征,对中心配阴离子的分子轨道进行分析,用参与组合的各类原子轨道系数的平方和来表示该部分在分子轨道中的贡献,并经归一化。把配阴离子的非氢原子分为八部分: Cu 原子;与中心金属配位氧原子 O(I);配位羧基氧原子 O(II);游离未参与配位羧基氧原子 O(III);氮原子 N;羧酸根碳原子 C(I);亚甲基碳原子 C(II);环己烷碳原子 C(III)。前线占有轨道和未占有轨道各取 5 个,计算结果如表 3 和图 3 所示。显示化合物的成键特征:最高占有轨道中配位原子和中心 Cu 原子占有成份为主,并在较深轨道贡献也较大,表明铜离子与配位原子作用较强。这些较大占有轨道成份的配位原子在反应中易于给出电子,成为反应的活性部位,Cu 在占有轨道的成份较大,而在未占有轨道的贡献更大,表明它作为高价离子可接受电子,表现出一定的氧化性,与配合物的电子态相一致。

配阴离子中原子电荷布居表明,参与配位的 N 原子和 O 原子电荷均为负值(N(1): -0.5824 , N(2): -0.5474 ; O(1): -0.1309 , O(3): -0.5816 , O(5): -0.5522),未配合的 C=O 键的氧(O(2): -0.4655 , O(4): -0.5208 , O(6): -0.5955)也呈负电荷,其中第一个羧基与铜离子配合后失去电荷明显,此键在晶体结构中 Cu-O(1)较其它铜-氧键长,表明氧原子与铜配合不一致,并且键强度也有差异。Cu²⁺与配体配合后,铜呈正电荷($+0.6841$),

表 3 分子轨道组成(%) (HF/LanL2DL)

Table 3 The calculated some frontier molecular orbitals composition of complex at LanL2DL level

MO	ϵ/eV	Cu	O(I)	O(II)	O(III)	N	C(I)	C(II)	C(III)
97	-6.251719	18.39	12.16	51.14	0.11	3.08	2.16	11.00	56.81
98	-6.16386	44.08	26.21	17.49	0.07	1.27	1.03	6.71	24.45
99	-5.72959	49.40	28.57	11.53	0.03	1.73	1.26	4.70	22.17
100	-5.33885	18.85	40.45	37.38	0.12	0.58	0.38	0.78	76.02
101HOMO	-3.96992	48.71	19.31	4.30	0.08	21.99	2.04	0.71	15.70
102LUMO	5.05179	57.66	0.61	0.93	1.80	1.66	7.38	16.61	4.09
103	5.61667	57.74	0.51	0.51	2.91	2.65	6.41	15.82	4.07
104	5.78537	34.01	3.03	6.25	0.67	1.08	19.42	17.08	14.98
105	5.99352	53.17	0.72	1.52	0.55	2.04	8.61	11.73	3.69
106	6.93036	13.35	0.52	0.29	10.99	7.72	12.87	20.77	1.76

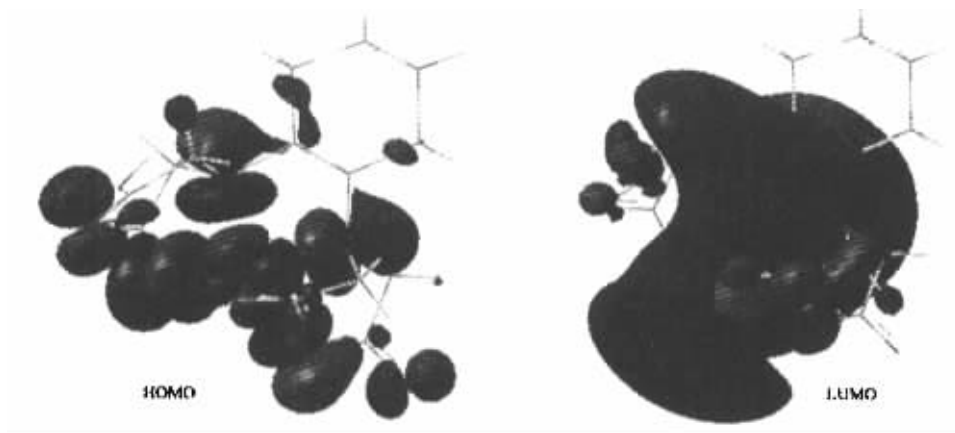


图 3 配合物的前沿分子轨道示意图

Fig. 3 The schematic diagram of frontier MO for complex

证明配体与金属配位时,有一定电荷从配体移向中心原子.从净电荷布居可以预见此配合物中铜离子仍具有成键能力,会显示出一定的活性.

参 考 文 献

- [1] Hancock R D, Martell A E. *Chem. Rev.*, 1989, **89**: 1875
- [2] Krenning E P, Bakker W H, Kooij P P, *et al. J. Nucl. Med.*, 1992, **33**: 652
- [3] Yang Pin (杨频), Gao Fei (高飞). *Principle of Inorganic Biochemistry (生物无机化学原理)*. Beijing (北京): Science Press (科学出版社), 2002. 12
- [4] Douglas B E, Radanovic D. *J. Coord. Chem. Rev.*, 1993, **128**: 139
- [5] Poral Koshits M A. *Sov. Sci. Rev. B. Chem.*, 1987, **10**: 91
- [6] Wang Jun (王君), Zhang Xiangdong (张向东), *et al. Chin. J. Inorg. Chem. (无机化学学报)*, 2001, **17**: 755
- [7] Wang Jun (王君), Ling Xiao (领小), *et al. Chin. J. Inorg. Chem. (无机化学学报)*, 2002, **18**: 509
- [8] Wang Jun (王君), Fan Damin (范大明), Zhang Xiangdong (张向东), *et al. Acta Chimica Sinica. (化学学报)*, 2002, **60**: 536
- [9] Wang Jun (王君), Zhang Xiangdong (张向东), *et al. Acta Chimica Sinica. (化学学报)*, 2002, **60**: 1452
- [10] Tao Ruojie (陶若偈), Zhang Shuangquan (臧双全), *et al. Chin. J. Struct. Chem. (结构化学)*, 2002, **21**: 562
- [11] Zhang Li (张骊), Chen Deyu (陈德余), *et al. Chin. J. Chem. Phys. (化学物理学报)*, 1996, **9**: 522
- [12] Wang Jun (王君), Zhang Xiangdong (张向东), *et al. Acta Chimica Sinica. (化学学报)*, 2002, **60**: 1452
- [13] Aeleen F, Michael J F. *Gaussian 98 User's Reference*, Gaussian, Inc., Carnegie Office Park, Bldg. 6 Pitta-