

# 2-(异丁硫甲基)苯并咪唑 Cu(II)配合物的 合成及其表征\*

乐学义 李明华 周晓华

(华南农业大学理学院, 广州, 510642)

**摘要** 合成了配合物  $\text{Cu}(\text{ibtmb})_2\text{X}_2$  和  $\text{Cu}(\text{ibtmb})\text{X}_2$  [ $\text{X} = \text{Cl}$  或  $\text{Br}$ ,  $\text{ibtmb} = 2$ - (异丁硫甲基)苯并咪唑], 并用元素分析、摩尔电导、IR、UV/Vis 谱以及电化学方法进行了表征. 结果表明: 与水溶液中  $E_{\text{Cu(II)/Cu(I)}^\ominus}$  相比, 所研究配合物均具有异常高的氧还电势, 类似于对蓝铜蛋白所获得的结果.

**关键词** Cu(II)配合物; 氧还电势; 2-(异丁硫甲基)苯并咪唑

**中图分类号** O 641.4

蓝铜蛋白在生物体内起着传递电子作用, 其特征的光谱性质和异常的电化学性质引起了人们的极大兴趣(Ryden, 1984; Bouwman et al, 1990). 由于蓝铜蛋白铜结合部位都涉及咪唑基及硫醚硫的配位, 因而研究含有硫醚硫及咪唑配位基团配体的 Cu(II)配合物将有助于揭示蓝铜蛋白活性部位结构与其性质及其功能之间的关系. 本文合成了配合物  $\text{Cu}(\text{ibtmb})_2\text{X}_2$  和  $\text{Cu}(\text{ibtmb})\text{X}_2$  [ $\text{X} = \text{Cl}$  或  $\text{Br}$ ,  $\text{ibtmb} = 2$ - (异丁硫甲基)苯并咪唑], 并用元素分析、摩尔电导、IR、UV/Vis 谱以及电化学方法等对这些化合物进行了表征和结构鉴定.

## 1 实验部分

### 1.1 材料

异丁硫醇购自 Fluka 公司, 高氯酸四乙胺由高氯酸与羟基四乙胺反应制得, DMF 使用前用  $\text{P}_2\text{O}_5$  处理后减压 ( $P = 9.3 \times 10^3 \text{ Pa}$ ) 蒸馏, 其它试剂均为国产分析纯.

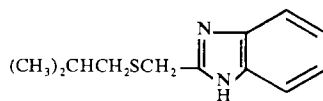
### 1.2 仪器及测试方法

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

25 °C 下,  $1 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  高氯酸四乙胺作为支持电解质并通以氮气, 用 HOKUTO DENKO HA-301 双恒电位仪测定  $2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  配合物 DMF 溶液环伏安图. 由于参考电极为饱和甘汞电极, 故将测定结果加上 241 mV 转变成相对于标准氢电极的氧还电势.

### 1.3 配体的合成

在 KOH 催化下, 由异丁硫醇与氯乙酸反应制得异丁硫基乙酸; 接着在氮气保护下, 于  $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  盐酸溶液中与等摩尔的邻苯二胺一起回流 24 h, 活性炭脱色,  $\varphi$  为 60% ~ 70% 乙醇水溶液中重结晶 3 次得无色针状物, 即配体: 2-(异丁硫甲基)苯并咪唑. 用  $^1\text{H}$  NMR 谱



2-(异丁硫甲基)苯并咪唑

1998-07-02 收稿 乐学义, 男, 37 岁, 副教授, 博士

\* 华南农业大学校长基金资助项目

进行了确证.

#### 1.4 配合物的合成

(1)  $\text{Cu}(\text{ibtm})\text{X}_2$  的合成. 将 1 mmol 2-(异丁硫甲基)苯并咪唑和 1 mmol  $\text{CuX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}$  或  $\text{Br}$ ) 分别溶于 5 和 15 mL 乙醇中, 混合, 室温下搅拌 30 min, 静置过夜,  $\text{CuCl}_2$  产生红棕色针状物, 而  $\text{CuBr}_2$  产生黄棕色针状物; 用乙醚洗涤 3 次, 真空干燥 3 h, 测得元素分析结果列于表 1 中.

表 1 配合物元素分析<sup>1)</sup>及摩尔电导数据<sup>2)</sup>

配合物	C%	H%	N%	$\Delta / (\text{S} \cdot \text{cm}^2) \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{Cu}(\text{ibtm})\text{Cl}_2$	40.97(40.62)	4.79(4.55)	7.96(7.90)	18
$\text{Cu}(\text{ibtm})\text{Br}_2$	32.72(32.52)	3.71(3.63)	6.18(6.31)	56
$\text{Cu}(\text{ibtm})_2\text{Cl}_2$	49.35(50.12)	5.50(5.61)	9.42(9.74)	44
$\text{Cu}(\text{ibtm})_2\text{Br}_2$	42.87(43.41)	4.69(4.86)	8.20(8.44)	70

1) 括号中为计算值; 2) 硝基甲烷作溶剂

(2)  $\text{Cu}(\text{ibtm})_2\text{X}_2$  的合成. 将 2 mmol 2-(异丁硫甲基)苯并咪唑和 1 mmol  $\text{CuX}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}$  或  $\text{Br}$ ) 分别溶于 5 和 15 mL 甲醇中, 混合, 室温下搅拌 30 min, 低温 ( $\sim 5^\circ\text{C}$ ) 下静置 2 d, 其中  $\text{CuCl}_2$  产生兰绿色晶体, 而  $\text{CuBr}_2$  产生黄棕色晶体; 用甲醇-乙醇混合溶剂重结晶, 真空干燥 5 h, 测得元素分析结果列于表 1 中.

## 2 结果与讨论

### 2.1 配合物的组成及摩尔电导

从表 1 中数据可以看出, 元素分析测定结果与理论计算值相符, 表明推测的配合物组成与实际一致. 在硝基甲烷溶液中, 所有配合物摩尔电导均小于  $75 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ , 为非电解质 (Geary, 1971); 推测配合物  $\text{Cu}(\text{ibtm})\text{X}_2$  分子可能为变形四面体结构, 而配合物  $\text{Cu}(\text{ibtm})_2\text{X}_2$  分子具有变型八面体结构.

### 2.2 配合物的红外光谱

配合物用 KBr 压片后, 测得其红外光谱数据及其归属 (中本一雄, 1986) 列于表 2 中.

表 2 配合物的红外和紫外可见光谱数据<sup>1)</sup>

配合物	IR ( $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ )			UV/Vis	
	Cu-N	Cu-X	Cu-S	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$	归属
$\text{Cu}(\text{ibtm})\text{Cl}_2$	245(m)	291(m)	343(m)	320(1 707) 778(135)	$\text{Cl} \rightarrow \text{Cu}(\text{II}) + \text{S}(\sigma) \rightarrow \text{Cu}(\text{II})$ $d \rightarrow d$
$\text{Cu}(\text{ibtm})\text{Br}_2$	278(s)	223(w)	345(m)	308(348) 790(254)	$\text{Br} \rightarrow \text{Cu}(\text{II}) + \text{S}(\sigma) \rightarrow \text{Cu}(\text{II})$ $d \rightarrow d$
$\text{Cu}(\text{ibtm})_2\text{Cl}_2$	326(m)	278(m)	-	$\sim 323^2)$ 738(130)	$\text{Cl} \rightarrow \text{Cu}(\text{II})$ $d \rightarrow d$
$\text{Cu}(\text{ibtm})_2\text{Br}_2$	327(m)	-	-	$\sim 325^2)$ 773(202)	$\text{Br} \rightarrow \text{Cu}(\text{II})$ $d \rightarrow d$

1) 括号中为最大摩尔吸光系数; 2) 为肩峰

所有配合物  $\nu_{\text{Cu-N}}$  吸收带较强, 表明配位基苯并咪唑氮原子对  $\text{Cu}(\text{II})$  有较强的配位能力. 但对于配合物  $\text{Cu}(\text{ibtm})_2\text{X}_2$ , IR 谱中未出现可分辨的  $\nu_{\text{Cu-Br}}$  和  $\nu_{\text{Cu-S}}$  吸收峰, 说明硫醚硫及  $\text{Br}^-$  只

有较弱的配位作用,与摩尔电导数据结果相符;这可能主要归因于该类型配合物 Cu(II) 配位层配位基团数目较多及配位基团(Br)体积较大,之间排斥作用大,减弱了对 Cu(II) 的配位作用.

### 2.3 配合物的紫外可见光谱

配合物在甲醇溶液中的紫外可见光谱数据及其归属(Ainscough et al, 1982; Nikels et al, 1983)总结在表2中.

配合物 Cu(ibtmb)<sub>2</sub>X<sub>2</sub> 紫外可见光谱中未出现可分辨的 S(σ)→Cu(II) 电荷转移吸收带,表明硫醚硫与 Cu(II) 之间配位作用较弱,可能处在变形八面体轴向上参加配位,类似于配合物 Cu(etmb)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(Shi et al, 1988) 的分子结构. 另外, Prochaska 等(1981)研究了一系列含硫醚硫配体 Cu(II) 配合物,其 Cu-S(Met)键长 ~ 2.8 Å, 说明硫醚硫配位较弱,在紫外可见光谱中也未检测出可分辨的 S(σ)(Met)→Cu(II) 电荷转移吸收带.

### 2.4 配合物的电化学性质

配合物的氧化电势( $E_{1/2}^{\circ}$ )及环伏安图中阴阳极电势差( $\Delta E_p$ )值列于表3中.

表3中  $\Delta E_p$  数据表明:所有配合物的氧化过程 Cu(II) + e = Cu(I) 为非可逆过程. 配合物 Cu(ibtmb)Cl<sub>2</sub> 和 Cu(ibtmb)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 环伏安图中阴阳极峰电流与电位扫描速度的平方根成正比,电化学反应是由扩散控制,故氧化过程为准可逆过程;而配合物 Cu(ibtmb)Br<sub>2</sub> 和 Cu(ibtmb)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> 不符合上述规律,氧化过程为不可逆过程.

与水溶液中  $E_{Cu(II)/Cu(I)}^{\circ}$  (~ 150 mV) 相比,所研究配合物具有异常高的氧化电势(650 ~ 710 mV),这首先应归因于配位原子硫醚硫对 Cu(I) 的稳定化作用(Cabral et al, 1992),然而这无法解释所研究配合物 Cu(ibtmb)<sub>2</sub>X<sub>2</sub> 氧化电势比文献(Dockal et al, 1976)中 S<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (N 为饱和氮原子)型硫醚铜配合物高而接近于 S<sub>3</sub> 型硫醚铜配合物. 我们推测:这除了溶剂影响外,配位基苯并咪唑芳环的空 π\* 轨道能够与 Cu(I) 的 d 轨道重叠形成 d→π\* 反馈 π 键,分散了 Cu(I) d 轨道上的电子云,加强了 Cu(I) 相对稳定性,从而进一步提高了配合物的氧化电势.

另外,如果只考虑硫醚硫原子及苯并咪唑芳环对氧化电势的影响,则推测出配合物 Cu(ibtmb)<sub>2</sub>X<sub>2</sub> 的氧化电势应比 Cu(ibtmb)X<sub>2</sub> 的高,然而实验结果表明两者结果相当,这可能主要归因于配合物 Cu(ibtmb)X<sub>2</sub> 分子变形四面体结构对 Cu(I) 态有稳定化作用,而对 Cu(II) 态有去稳定化作用(Nikles et al, 1983),从而进一步提高了配合物的氧化电势.

## 3 结论

与水溶液中  $E_{Cu(II)/Cu(I)}^{\circ}$  相比,所研究配合物均具有异常高的氧化电势,类似于对蓝铜蛋白所获得的结果(Ryden, 1984);这与硫醚硫、芳香氮杂环及变形四面体结构对 Cu(I) 态有稳定化作用或对 Cu(II) 态有去稳定化作用有关. 另外,本文揭示了配合物 Cu(ibtmb)<sub>2</sub>X<sub>2</sub> 具有类似于蓝铜蛋白结合部位拉长的硫醚硫-Cu(II) 配位键,这种结合方式对配合物及蓝铜蛋白的光谱性质及异常的电化学性质可能有重要的影响(Guckert et al, 1995),有待于进一步研究.

表3 配合物的电化学数据<sup>1)</sup>

配合物	$E_{1/2}^{\circ}/mV^{2)}$	$\Delta E_p/mV^{3)}$
Cu(ibtmb)Cl <sub>2</sub>	666	160
Cu(ibtmb)Br <sub>2</sub>	706	130
Cu(ibtmb) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	665	120
Cu(ibtmb) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	646	310

- 1) DMF 作溶剂,  $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 扫速 = 100 mV/S,  $I = 0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Et}_4\text{N}\cdot\text{ClO}_4$ ; 2)  $E_{1/2}^{\circ} = (E_p^{\circ} + E_p^{\circ})/2$ ; 3)  $\Delta E_p = E_p^{\circ} - E_p^{\circ}$

## 参 考 文 献

- 中本一雄编. 黄德如, 汪仁庆译. 1986. 无机和配位化合物的红外和拉曼光谱. 北京: 化学工业出版社, 251
- Ainscough E W, Brodie A M, Larsen N G. 1982. Sulphur ligand metal complexes, part 15. [1]. Sulphur-nitrogen donor ligand complexes of copper. *Inorg chim Acta*, 60: 25 ~ 34
- Bouwman E, Driessen W L, Reedijk J. 1990. Model systems for type 1 copper proteins: Structures of copper coordination compounds with thioether and azole-containing ligands. *Coord Chem Revs*, 143 ~ 172
- Cabral M F, Cabral J de O, Bouwman E, et al. 1992. Cyclic voltammetric studies of copper (II) complexes with some bis(imidazole)bis(thioether) ligands. The X-ray crystal structure of (1,6-bis(5(4)-imidazolyl)-2,5-dithiohexane)dichlorocopper (II). *Inorg Chim Acta*, 196: 137 ~ 144
- Dockal E R, Jones T E, Sokol W F, et al. 1976. Redox properties of copper-thioether complexes. Comparison to blue copper protein behavior. *J Am Chem Soc*, 98(14): 4 322 ~ 4 324
- Geary W J. 1971. Use of conductivity measurements in organic solvents for the characterization of coordination compounds. *Coord Chem Revs*, 7: 81 ~ 119
- Guckert J A, Lowery M D, Solomon E I. 1995. Electronic structure of the reduced blue copper active site: contributions to reduction potentials and geometry. *J Am Chem Soc*, 117(10): 2 817 ~ 2 844
- Nikles D E, Powers M J, Urbach F L. 1983. Copper(II) complexes with tetradentate bis(pyridyl)-dithioether and bis(pyridyl)-diamine ligands. Effect of thioether donors on the electronic absorption spectra, redox behavior, and ESR parameters of copper(II) complexes. *Inorg Chem*, 3 210 ~ 3 217
- Prochaska H J, Schwindinger W F, Schwartz M, et al. 1981. Characterization of apical copper(II)-thioether bonding. Structure and electronic spectra of bis(2,2-bis(5-phenyl-2-imidazolyl)propane)copper(II) diperchlorate and bis(1,3-bis(5-phenyl-2-imidazolyl)-2-thiopropyl)copper(II) diperchlorate. *J Am Chem Soc*, 103: 3 446 ~ 3 455
- Ryden L. 1984. Structure and evolution of the small blue proteins. In Lontie R ed. *Copper proteins and copper enzymes*, Vol. 1. Florida Boca Raton: CRC Press, 161
- Shi J E, Le X Y, Chen L R, Luo B S. 1988. Synthesis and structural characterization of the copper(II) complex with 2-(ethylthiomethyl)benzimidazole. *Inorg Chim Acta*, 153: 5 ~ 7

## Studies on Synthesis and Characterization of Cu(II) Complexes with 2-(Isobutylthio Methyl) Benzimidazole

Le Xueyi Li Minghua Zhou Xiaohua

(College of Science, South China Agric. Univ., Guangzhou, 510642)

**Abstract** Complexes  $\text{Cu}(\text{ibtm})\text{X}_2$  and  $\text{Cu}(\text{ibtm})_2\text{X}_2$ , where  $\text{X} = \text{Cl}$  or  $\text{Br}$ , and  $\text{ibtm} = 2$ -(isobutylthio methyl) benzimidazole, have been synthesized and characterized by elementary analyses, molar conductivity, IR and UV/V is spectra as well as by electrochemical method. The results showed that the redox potentials of all the complexes were exceptionally high compared with that of the  $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{I})$  couple in aqueous solution, which are close to those for the blue copper proteins.

**Key words**  $\text{Cu}(\text{II})$  complexes; redox potentials; 2-(isobutylthio methyl) benzimidazole

【责任编辑 张 砾】