

N-(邻-氯苯基)氨基乙酸铜(II)和 N-(邻-甲基苯基)氨基乙酸铜(II)的合成、晶体结构和电子结构

缪方明 王瑾玲 郝金库

(天津师范大学化学系, 天津)

陈荣梯 刘恒潜

(南开大学化学系, 天津)

合成了 N-(邻氯苯基)氨基乙酸铜(II)和 N-(邻甲基苯基)氨基乙酸铜(II)的单晶体,测定了它们的晶体结构, 并对其电子结构进行 EHMO 计算。N-(邻氯苯基)氨基乙酸铜(II)属单斜晶系,空间群 $P2_1/a$, $a=8.786(4)$, $b=7.777(2)$, $c=11.956(2)\text{\AA}$, $\beta=96.01(3)^\circ$, $V=812.4\text{\AA}^3$, $Z=2$, $D_c=1.77\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$; N-(邻甲基苯基)氨基乙酸铜(II)属单斜晶系,空间群 $P2_1/a$, $a=8.925(6)$, $b=7.973(8)$, $c=11.856(9)\text{\AA}$, $\beta=96.23(6)^\circ$, $V=838.6\text{\AA}^3$, $Z=2$, $D_c=1.55\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。两配合物互为异质同晶。配合物中,铜原子为分子的对称中心,并与两个配位体的两个羧基氧和两个氨基氮原子形成四方配位结构,平均 Cu-O 键长为 1.902 \AA , Cu-N 为 2.050 \AA 。量子化学计算表明,在配位键的形成中,铜原子的 d 轨道的作用均不大,但配体中苯环上取代基的性质对 Cu-N 键强度有一定影响。

关键词: 铜 N-取代氨基酸 晶体结构 电子结构

前 言

Hammett 方程一般适用于对位或间位取代的芳香族化合物,但邻位取代基效应使 Hammett 方程适用性涉及诸多复杂因素。当邻位取代基的作用主要为电子效应时,也可能观察到符合于 Hammett 方程的直线自由能关系^[1,2]。陈荣梯等^[3]研究了 N-O-RPhNH-CH₂COOH(R = CH₃O, CH₃, H, Cl, NO₂)与 Cu(II)和 Ni(II)的体系,发现配合物的稳定性与配位体酸碱度之间存在着直线自由能关系,同时也指出,在 Cu(II)为上述配体的二级配合物中,邻位 Cl 取代基可能比排电子取代基显示出更复杂的邻位效应。因此,这类配位化合物的晶体与电子结构研究将为更深入地研究线性自由能规律提供可靠的基础。

合 成 实 验

配体制备: 见文献^[3]。

配合物制备: 1. 配合物 (1), N-(邻氯苯基)氨基乙酸铜(II) (N-O-ClPhNHCH₂COO)₂Cu。用稀 NaOH 溶液微热溶解 N-(邻氯苯基)氨基乙酸 (pH=7-8), 按摩尔比金属:配体 = 1:2 加入 CuCl₂, 将溶液过滤,取滤液密封于 4℃ 左右放置,约 2-3 周后,即析出适合于衍射用的单晶体。

2.配合物(2), N-(邻甲基苯基)氨基乙酸铜(II), $(N-O-CH_3PhNHCH_2COO)_2Cu$, 单晶制备同上。

衍射实验

配合物(1),(2)均为黑绿色晶体,三维尺寸分别为 $0.3 \times 0.3 \times 0.15\text{mm}$, $0.2 \times 0.3 \times 0.3\text{mm}$ 。在 Enraf-Nonius CAD4 衍射仪上,用石墨单色化的 $Cu-K_{\alpha}$ 辐射,由 25 个高角衍射点精确测角确定取向矩阵和晶胞参数,并用 $\omega/2\theta$ 可变速率扫描方式收集 $2 \leq 2\theta < 140^\circ$ 范围内的强度数据,衍射点最长扫描时间为 60 秒。配合物(1)共收集独立衍射点 1688 个,其中 $I > 3\sigma(I)$ 的共 1262 个。配合物(2)共收集独立衍射点 1766,其中 $I > 3\sigma(I)$ 的共 1337 个。 $I > 3\sigma(I)$ 的独立衍射点用于结构测定和修正。衍射强度均经 LP 因子及经验吸收因子校正。

晶体学参数如下:

晶体学数据	配合物(1)	配合物(2)
晶系	单斜	单斜
空间群	$P2_1/a$	$P2_1/a$
$a(\text{\AA})$	8.786(4)	8.925(6)
$b(\text{\AA})$	7.777(2)	7.973(8)
$c(\text{\AA})$	11.956(2)	11.856(9)
$\beta(^{\circ})$	96.01(3)	96.23(6)
$V(\text{\AA}^3)$	812.4	838.60
Z	2	2
$\mu(\text{cm}^{-1})$	48.46	21.02
$D_c(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.77	1.55

结构测定和修正

1.配合物(1) 由晶体的化学式、空间群及晶胞体积间协调关系考虑,配合物分子中 Cu 原子应处于对称中心,将 Cu 原子坐标取为(0,0,0),经电子及差值电子密度计算找出其余全部非氢原子的坐标。结构修正至偏离因子 $R=0.0659$ 时,由差值电子密度图上找到全部氢原子,最后将氢原子采取各向同性热参数,非氢原子采取各向异性热参数修正,最终 $R=0.0576, R_w=0.044$ 。最终差值电子密度图上的最高峰为 $0.787e/\text{\AA}^3$ 。

2.配合物(2) 配合物(2)与(1)为异质同晶,将配合物(1)分子中的 Cl 原子改为 C 后,即得(2)的模型,结构修正同(1),最终偏离因子 $R=0.0662, R_w=0.0767$ 。最终差值电子密度图上最高峰相当于 $0.978e/\text{\AA}^3$ 。

晶体结构

配合物(1)和(2)分子中独立原子的坐标及其各向同性等价热参数列于表 1,表 2 中列出两个配合物分子中的有关键长与键角值。图 1,2 分别为两个配合物分子的结构透视图。

表1 配合物(1)和(2)的原子分数坐标及热参数

Table 1 Fractional Coordinates and Equivalent Isotropic Thermal Parameters of Complex (1) and (2)

	atom	x	y	z	B(eq)	
(1)	Cu(1)	0.000	0.000	0.000	3.243(8)	
	Cl(1)	0.1086(1)	-0.1777(1)	0.33039(8)	4.36(1)	
	N(1)	-0.1034(2)	-0.0144(3)	0.1459(2)	2.23(3)	
	O(1)	-0.1921(2)	0.0814(3)	-0.0670(2)	2.80(3)	
	O(2)	-0.4162(2)	0.1799(3)	-0.0235(3)	3.38(4)	
	C(1)	-0.2691(2)	0.0058(4)	0.1112(2)	2.70(4)	
	C(2)	-0.2967(2)	0.0986(3)	-0.0006(3)	2.46(3)	
	C(11)	-0.0439(2)	0.0975(4)	0.2340(2)	2.32(4)	
	C(12)	0.0550(3)	0.0360(4)	0.3245(3)	3.06(5)	
	C(13)	0.1103(4)	0.1439(7)	0.4119(3)	4.34(7)	
	C(14)	0.0685(4)	0.3170(6)	0.4075(4)	4.59(6)	
	C(15)	-0.0301(4)	0.3800(4)	0.3177(4)	4.13(6)	
	C(16)	-0.0847(3)	0.2696(4)	0.2326(3)	3.20(5)	
	(2)	Cu(1)	0.000	0.000	0.000	3.30(1)
		N(1)	-0.113(3)	-0.0067(5)	0.1421(3)	3.14(4)
		O(1)	-0.1843(3)	0.0859(4)	-0.0740(3)	3.66(5)
O(2)		-0.4102(3)	0.1788(5)	-0.0428(4)	4.43(6)	
C(1)		-0.2703(4)	0.0177(6)	0.1024(4)	3.56(6)	
C(2)		-0.2927(3)	0.1031(4)	-0.0129(4)	2.98(6)	
C(11)		-0.0505(4)	0.1028(5)	0.2305(3)	2.88(5)	
C(12)		0.0458(5)	0.0386(6)	0.3219(4)	3.77(7)	
C(13)		0.1047(7)	0.150(1)	0.4070(5)	5.4(1)	
C(14)		0.0660(7)	0.3177(8)	0.4017(5)	5.5(1)	
C(15)		-0.0312(8)	0.3782(7)	0.3097(6)	5.5(1)	
C(16)		-0.0879(6)	0.2692(6)	0.2258(4)	4.03(7)	
C(21)		0.0870(8)	-0.1438(8)	0.3317(5)	5.4(1)	

表2 配合物(1)和(2)的有关键长(Å)和键角值(°)

Table 2 Relevant Bond Lengths(Å) and Bond Angles (°) of Complex (1) and (2)

		and (2)		
(1)	Cu(1)-N(1)	2.053(1)	Cu(1)-N(1)	2.047(0)
	Cu(1)-O(1)	1.899(1)	Cu(1)-O(1)	1.905(0)
	N(1)-C(1)	1.479(1)	Cu(1)-O(1)	1.459(0)
	N(1)-C(11)	1.420(1)	N(1)-C(1)	1.425(0)
	O(1)-C(2)	1.283(2)	N(1)-C(11)	1.277(1)
	O(2)-C(2)	1.235(1)	O(1)-C(2)	1.228(1)
	C(1)-C(2)	1.514(2)	O(2)-C(2)	1.521(1)
	C(12)-Cl(1)	1.731(1)	C(1)-C(2)	1.500(1)
	N(1)-Cu(1)-N(1')	180.00(3)	C(12)-C(21)	180.00(3)
	O(1)-Cu(1)-O(1')	180.00(8)	N(1)-Cu(1)-N(1')	180.00(8)
	N(1)-Cu(1)-O(1)	85.62(3)	N(1)-Cu(1)-O(1')	85.22(1)
	N(1)-Cu(1)-O(1')	94.38(3)	N(1)-Cu(1)-O(1)	94.78(1)
	Cu(1)-N(1)-O(1)	105.32(6)	N(1)-Cu(1)-O(1')	94.78(1)
	Cu(1)-N(1)-O(11)	115.95(6)	N(1)-Cu(1)-O(1')	105.83(2)
	C(1)-N(1)-C(11)	114.83(8)	Cu(1)-N(1)-C(1)	115.79(3)
	Cu(1)-O(1)-C(2)	115.86(7)	Cu(1)-N(1)-C(11)	116.53(3)
	N(1)-C(1)-C(2)	111.12(7)	Cu(1)-O(1)-C(2)	112.20(3)
	O(1)-C(2)-O(2)	124.3(1)	N(1)-C(1)-C(2)	124.38(4)
	O(1)-C(2)-C(1)	115.91(8)	O(1)-C(2)-O(2)	115.34(3)
	O(2)-C(2)-C(1)	119.7(1)	O(1)-C(2)-C(1)	120.26(4)
	N(1)-C(11)-C(12)	121.21(9)	O(2)-C(2)-C(1)	119.68(4)
	N(1)-C(12)-C(16)	120.2(1)	N(1)-C(11)-C(12)	119.49(4)
	Cl(1)-C(12)-C(13)	120.12(9)	N(1)-C(11)-C(16)	122.59(5)
	Cl(1)-C(12)-C(13)	118.5(1)	C(11)-C(12)-C(21)	119.16(5)
		C(13)-C(12)-C(21)		

symmetry code i: \bar{x} , \bar{y} , \bar{z} .

晶体结构测定表明,晶体由孤立分子组成,配合物(1)和(2)为异质同晶,故两种配合物分子的几何构型基本相同。由此可见,氯原子与 $-\text{CH}_3$ 集团显示出极相似的空间效应。

表 3 配合物(1)和(2)分子的 EHMO 计算参数

Table 3 EHMO Calculation Parameters of

atoms quantum number n	Complex(1) and (2)					
	Cu 4	Cl 3	O 2	N 2	C 2	H 1
ζ_s	1.4820	2.0330	2.2458	1.9237	1.6083	1.2000
H_s (eV)	-7.7500	-30.000	-32.300	-26.000	-21.400	-13.600
H_p (eV)	1.4820	2.0330	2.2266	1.9170	1.5679	
ζ_d	-3.9500	-15.000	-14.610	-13.400	-11.400	
H_d (eV)	3.0800					
	-10.600					

配合物(1)和(2)都是由两个相应配位分子分别以其氨基 N 原子及一个羧基 O 原子与中心原子 Cu 配位形成两个五元螯合环而构成,且 Cu 原子为配合物分子的对称中心。分子中两个五元螯合环共面,而两个 N 原子上的两个苯取代基则分别处于分子平面的上,下方。在配合物(1)中,五元螯合环平均平面(方程: $0.2595x+0.9394y+0.2238z=0$)与分子中 N 原子上取代苯基平均平面(方程: $0.8434x+0.2165y-0.4917z=-1.7764$)间二面角为 108.2° ;在配合物(2)中,五元螯合环平均平面(方程: $0.2831x+0.93315y+0.2285z=0$)与其分子中 N 上取代苯基平均平面(方程: $0.8445x+0.1847y-0.5026z=-1.8488$)间二面角为 107.2° 。

表 4 配合物(1)和(2)中 Cu 与配位的 N、O 原子间的分立 Mulliken 键级

Table 4 Partial Mulliken Bond Orders between Cu and Coordinated N, O atoms

for Complex (1) and (2)

	I, J	SS	SP	PS	PP	DS	DP	overall population
(1)	Cu N(1)	0.0323	0.0409	-0.0128	0.0577	0.0091	0.0448	0.1719
	Cu O(1) ⁱ	0.0323	0.0409	-0.0128	0.0577	0.0091	0.0448	0.1719
	Cu O(1)	0.0552	0.0369	0.0320	0.0850	0.0095	0.0735	0.2922
	Cu O(1) ⁱ	0.0552	0.0369	0.0320	0.0850	0.0095	0.0735	0.2922
(2)	Cu N(1)	0.0154	-0.0385	0.2513	0.0134	-0.0049	-0.0087	0.2279
	Cu N(1) ⁱ	0.0144	-0.0383	0.2458	0.0135	-0.0048	-0.0084	0.2222
	Cu O(1)	0.0189	-0.0295	0.2319	0.0021	0.0004	0.0011	0.2250
	Cu O(1) ⁱ	0.0190	-0.0295	0.2319	0.0021	0.0004	0.0011	0.2251

symmetry code $i: \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$

Cu 原子配合物为近似正方形。在配合物(1)中,键长 Cu-N(1)为 2.053 Å, Cu-O(1)为 1.899 Å, O(1)-Cu-N(1)键角为 85.62°;在配合物(2)中的对应值分别为 2.047、1.905 Å 和 85.22°。这些键长值均处于正常配键长范围内^[4]。这一结果与其类似化合物——水合甘氨酸铜(II)(NH₂CH₂COO)₂Cu·H₂O^[5]不同,在后者中,Cu 原子处于 O、N 原子的配位八面体中心。由此可见,甘氨酸中 N 上取代基的存在对其配合物的结构有显著影响。在配合物(1)中 Cu-N 与 Cu-O 键长差值为 0.154 Å,而在(2)中为 0.142 Å,这一微小差异可能与在两种配体分子中苯环邻位取代基不同有关,即可能由于(1)中邻位氯原子通过与苯环的共轭而施加于 N 原子的影响较(2)中的甲基影响为大;其次,配合物(1)中苯环的键长变化为 1.382~1.399 Å,而在(2)中为 1.368~1.404 Å,前者较后者更趋平均化,显然应与氯原子参与共轭程度较大有关。

电 子 结 构

采用 EHMO 程序,在 M-160 计算机上进行计算。输入表 1 中配合物(1)和配合物(2)的非氢原子及氢原子坐标,采用非迭代式计算。分子中诸原子的原子轨道数 ζ 和轨道电离能 H(eV)等计算参数列于表 3 中。计算分别得到配合物(1)、(2)的总能量,分子轨道、轨道能量、分立以及总的 Mulliken 集居分布等结果。

配合物(1)的总能量为-2584.8631eV,共有 69 条电子占有的成键轨道;配合物(2)的总能量为-2248.0534eV,同样有 69 条电子占有的成键轨道。

从表 4 所列分立的 Mulliken 集居数可以看出,配合物(1)与(2)相比,在配合物(1)中 Cu 原子的 d 电子成键作用较大。表 5 列出了配合物(1)(2)中键合原子的总 Mulliken 集居数,苯环中的氯取代基变为甲基取代(配合物 2)后,N(1)-C(11)的键级由 0.8277 减少到 0.7695,苯环上 C 原子之间的键级不同程度的有所减少。这此结果表明 Cl-取代基较 CH₃-取代基使 N(1)和苯环的共轭程度更加完善。

配合物(1)(2)间另一明显差异是由于取代基的改变而改变了和键合原子的化学键的强度。由表 5 所列的数据中,配合物(1)的 Cu-N(1),Cu-N(1)ⁱ,Cu-O(1),Cu-O(1)ⁱ 总的 Mulliken 集居数分别为 0.1719,0.1719,0.2922,0.2922。Cu-N 和 Cu-O 键级有较大的差异,其原因在于 Cl 的电负性较大,是一个吸电子基,取代基诱导效应减弱了键合原子 N 上的电荷,从而减弱了其配位能力。而配合物(2)中,Cu-N(1),Cu-N(1)ⁱ,Cu-O(1),Cu-O(1)ⁱ 的总 Mulliken 集居数分别为 0.2279,0.2222,0.2250,0.2251。由于甲基作为给电子取代基并通过苯环和 N 的共轭作用,使得 N(1),N(1) 上有较多的负电荷,增强了配位原子 N 的配位能力,使 Cu-N 键级有所增大,而近于 Cu-O 的配位键强度。因此,根据这一计算结果配合物(1)Cu-N 键的断裂应该较配合物(2)容易些,即配合物(1)对于 Cu-N 键解离的不稳定常数比配合物(2)大一些。这一结论和实验结果一致^[3]。

表5 配合物(1)和(2)中键联原子的 Mulliken 键级

Table 5 Mulliken Bond Orders between Bonded Atoms for Complex (1) and (2)

atoms bonded	(I,J)	(1)	(2)
Cu	O(1)	0.2922	0.2250
Cu	N(1)	0.1719	0.2279
O(1)	C(2)	0.9824	0.5460
C(2)	O(2)	1.0269	0.4421
C(2)	C(1)	0.8106	0.9708
C(1)	N(1)	1.1485	0.7515
N(1)	C(11)	0.8277	0.7695
C(11)	C(12)	1.0239	1.0455
C(12)	C(13)	1.1083	1.0764
C(13)	C(14)	1.2458	1.1209
C(14)	C(15)	1.2892	1.1406
C(15)	C(16)	1.2709	1.1393
C(11)	C(16)	1.1143	1.1023
C(12)	Cl(1)	0.7850	
C(12)	C(21)		0.9867

参 考 文 献

- [1] Taft, R. W. Jr., *Steric Effects in Organic Chemistry*, ed. by Newman, M. S., John Wiley, New York, 1956.
- [2] Farthing, A. C., Nam, B., *Steric Effects in Conjugated Systems*, ed. by Gray, G. W., Butterworths, London, 1958.
- [3] 陈荣梯, 刘恒潜, *化学学报*, 43, 884-887, 1985.
- [4] Wells, A. F., *Structural Inorganic Chemistry*, Fourth Edition, Clarendon Press, (1975).
- [5] Ken-ichi Tomita and Isamu Nitti, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 34, 286 (1960).

SYNTHESIS, CRYSTAL AND ELECTRONIC STRUCTURES OF COMPLEXES OF Cu(II) WITH N-(*o*-CHLOROPHENYL)GLYCINE AND N-(*o*-METHYLPHENYL)-GLYCINE

Miao Fangming Wang Jinling Hao Jinku

(*Department of Chemistry Tianjing, Normal University*)

Chen Rongti Liu Hengqian

(*Department of Chemistry, Nankai University*)

The title compounds, $\text{Cu}(\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NHCH}_2\text{COO})_2$ (1) and $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}_2\text{COO})_2$ (2) have been prepared. The crystal structures of (1) and (2) have been determined with an Enraf-Nonius CAD4 diffractometer, using Cu-K_α radiation. The crystallographic data are as follows: (1) monoclinic, space group $P2_1/a$, $a = 8.786$, $b = 7.777$, $c = 11.956 \text{ \AA}$, $\beta = 96.01^\circ$, $V = 812.4 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$; (2) monoclinic, space group $P2_1/a$, $a = 8.925$, $b = 7.973$, $c = 11.856 \text{ \AA}$, $\beta = 96.23^\circ$, $V = 838.6 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$. The final deviation factors for (1) are $R = 0.057$, $R_w = 0.044$ and $R = 0.066$, $R_w = 0.076$ for (2).

The molecular drawing of (1) is shown in Fig. 1, and that of (2) in Fig. 2. In compound (1), the Cu atom is located at a crystallographic center, and coordinated by four atoms, O(1), O(1'), N(1), N(1'), which are coplanar with the Cu atom, the bond distances for Cu-O(1) and Cu-N(1) are 1.899 and 2.053 Å , the O(1)-Cu-N(1) angle is 85.62° , the corresponding values for (2) are 1.905, 2.047 Å and 85.22° respectively.

The electronic structures of (1) and (2) have been calculated with EHMO program, using M-160 computer. The results showed that the molecular orbitals with lower energy are mainly composed of atomic orbitals from the ligands, the 3d orbitals of the Cu atom are much less involved in bond formation than its 4s and 4p orbitals.

Keywords: copper N-substituted glycine crystal structure electronic structure