

⑧ 289-293

第3期
1997年9月无机化学学报
JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRYVol. 13, No. 3
Sept., 1997 $[\text{Cu}_2(\text{BpheO})_4(\text{bpy})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的合成晶体结构及性质研究

沈良* 盛国定

(杭州师范学院化学系, 杭州 310012)

顾建明[✓] 胡秀荣

龚钰秋

(杭州大学中心实验室, 杭州 310028) (杭州大学化学系, 杭州 310028)

0614.121

N-苯甲酰苯丙氨酸(BpheO)与 $\text{Cu}(\text{bpy})\text{Cl}_2$ 发生取代反应, 在水中合成了双核铜(Ⅱ)配合物 $[\text{Cu}_2(\text{BpheO})_4(\text{bpy})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (bpy: 2, 2'-联吡啶)。晶体属三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群, 晶胞参数: $a=10.681(2)$ Å, $b=12.320(2)$ Å, $c=16.525(2)$ Å; $\alpha=110.23(1)^\circ$, $\beta=76.98(1)^\circ$, $\gamma=105.49(1)^\circ$, $V=1945.0(6)$ Å³, $Z=1$, $F(000)=786$, $D_c=1.291$ g/cm³, $\mu=0.61$ mm⁻¹, Cu 与 bpy 的二个氮原子和 BpheO 的三个氧原子构成五配位略有畸变的四方锥多面体。经元素分析、IR、ESR 和 TG-DTA 对配合物的性质进行了研究。

联吡啶

双核

关键词: 铜配合物 取代 晶体结构

酰胺基团是肽和蛋白质的重要组成物质, 研究金属离子和酰胺基团间的作用, 对于了解金属离子在生物体内的存在形式, 金属酶的结构及作用机制等均有重要的意义。有关 N-酰化- α -氨基酸与过渡金属离子 $\text{Cu}(\text{I})$ 、 $\text{Zn}(\text{I})$ 、 $\text{Ni}(\text{I})$ 、 $\text{Mn}(\text{II})$ 等配位合成的固体及性质研究方面的工作已有报道^[1-3], 但晶体结构方面的研究尚不多见。本文报道以 BpheO 为桥联的双核铜(Ⅱ)配合物 $[\text{Cu}_2(\text{BpheO})_4(\text{bpy})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的合成及性质研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

DL- α -苯丙氨酸为生化试剂, 其他试剂均为分析纯。Carlo-Erba 1106 型元素分析仪; PE-683 型红外光谱仪; JES-FEIXG 型 ESR 谱仪; PCT-2 型差热-热重天平; CAD4 型 X 射线衍射仪。

1.2 标题配合物的合成

配体 N-苯甲酰苯丙氨酸(BpheO)参考文献^[4]合成。将 1 mmol BpheO 和 1 mmol NaOH 的 20 ml 水溶液滴加至 0.5 mmol $\text{Cu}(\text{bpy})\text{Cl}_2$ ^[5] 的 20 ml 热水溶液中, 搅拌反应 2 h, 将溶液过滤后静置数周得浅兰色单晶。元素分析(%)实验值: C 65.24, H 5.08, N 7.17; 理论值: C 65.16, H 4.91, N 7.24。

1.3 晶体结构测定

收稿日期: 1996-10-04。 收修改稿日期: 1997-05-13。

* 通讯联系人。

第一作者: 沈良, 男, 32 岁, 讲师。研究方向: 配位化学。

选取大小 0.45、0.30、0.15 mm 的单晶,在 CAD-4 型四圆衍射仪上用石墨单色化 $\text{MoK}\alpha$ 射线进行测定。以 $\omega/2\theta$ 扫描方式,在 $2^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ 范围内共收集 6049 个独立衍射,其中 $I \geq 3\sigma(I)$ 的 3897 可观察衍射参加结构修正。衍射数据 L_p 校正,没有进行吸收校正。用 Patterson 方法解出重原子 Cu 的坐标,然后经数轮差值 Fourier 合成求得全部非氢原子坐标。采用单位权重方式,理论加氢,全矩阵最小二乘法精修,其中非氢原子全部各向异性,氢原子固定其温度因子不修正,最终偏差因子 $R=0.067$, $R_w=0.075$ 。全部计算工作在 Micro VAX II 型计算机上,用 SDP 软件包完成。 $\Delta\rho_{\max}=0.779 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$, $\Delta\rho_{\min}=-0.446 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$, $(\Delta/\sigma)_{\max}=0.01$ 。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

非氢原子坐标及热参数列于表 1,部分键长和键角数据列于表 2,分子结构见图 1。

晶体结构测定表明,该配合物分子由二个 Cu 与四个 BpheO 及二个 bpy 组成。二个 Cu 原子间距离为 $3.379(1) \text{ \AA}$ 。四个 BpheO 配体中的二个与 Cu 单齿配位,另二个与 Cu 单齿桥联,bpy 与 Cu 螯合配位。

配合物结构中存在一对称中心,羧酸根桥联配位构成双核铜配合物。每个铜原子由羧酸根的 3 个氧原子[O(1)、O(4)和 O(1')]和 bpy 的二个氮原子[N(1)和 N(2)]构成五配位略有畸变的四方锥多面体,O(1')位于四方锥的顶点。Cu-N 键长分别为 $1.995(5) \text{ \AA}$ 和 $2.014(5) \text{ \AA}$,它与 $[\text{Cu}(\text{bglyO})_2(\text{bpy})(\text{PrOH})]^{[6]}$ 对应的键长一致,赤道平面的 Cu-O 键长为 $1.964(4) \text{ \AA}$ 和 $1.982(4) \text{ \AA}$,轴向位置的 Cu-O(1')键长为 $2.323(4) \text{ \AA}$,它比 $[\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_3)(\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2)_2]\text{NO}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^{[7]}$ 对应的键长略长。Cu 原子周围的空间位阻是畸变的直接原因。

H_2O 分子与 O(3)之间存在一弱的氢键作用 $[\text{O}(7)-\text{H}; 1.882(8) \text{ \AA}$, $\text{O}(3)-\text{H}; 1.040(6) \text{ \AA}$, $\text{O}(7)-\text{H}-\text{O}(3); 149.0(4)^\circ]$ 。

2.2 配合物的 IR 谱

用 KBr 压片测定了配合物的红外光谱($200\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$),在 1588 和 1610 cm^{-1} 处出现了二条羧基反对称伸缩振动,在 1402 和 1410 cm^{-1} 处出现了二条羧基对称伸缩振动吸收谱带(都为单峰劈裂而成),由此可见配合物中 Cu(II)与羧酸根应有二种配位方式,晶体结构的结果证实了这一判断。氨基酸配体的 N-H 伸缩振动峰(3292 cm^{-1})与自由配体 BpheO 钠盐的 N-H 伸缩振动峰(3295 cm^{-1})相比,变化很小,表明氨基酸亚胺氮原子未参与配位^[2]。bpy 的芳环碳氢面外弯曲振动 ν_{CH} (754 cm^{-1}) 在形成配合物后位移至 710 cm^{-1} ,上述变化可认为是 bpy 上的氮原子与 Cu(II)配位引起的。远红外区有 $\nu_{\text{Cu-O}}=258 \text{ cm}^{-1}$ 和 $\nu_{\text{Cu-N}}=292 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰^[8]。

2.3 配合物的 ESR 谱

将用毛细管封好的样品装入样品管,在 JES-FEIXG 谱仪上,X 波段范围测定。磁场调制频率 100 KHz ,调制幅度为 $6.3 \cdot 10^{-4} \text{ T}$,微波功率为 4 mW ,时间常数为 0.3 s ,中心磁场为 $0.3 \pm 0.1 \text{ T}$,微波频率为 9.241 GHz ,在室温下(298 K)测得该配合物粉末晶体的 ESR 谱(见图 2)。

表1 非原子坐标和热参数(nm² × 10⁻³)Table 1 Non-Hydrogen Atomic Coordinates and Thermal Parameter (nm² × 10⁻³)

atom	x	y	z	B _{eq}	atom	x	y	z	B _{eq}
Cu	0.1297(1)	0.4835(1)	0.41979(7)	3.25(2)	C(16)	-0.209(1)	0.170(1)	-0.0076(7)	5.7(3)
O(1)	-0.0625(5)	0.4210(5)	0.4347(7)	3.5(2)	C(17)	-0.105(1)	0.060(1)	-0.0298(7)	6.1(3)
O(2)	-0.2651(6)	0.3396(7)	0.4114(5)	6.2(2)	C(18)	-0.201(1)	0.024(1)	0.0317(7)	6.0(4)
O(3)	0.0538(6)	0.1150(5)	0.2541(5)	4.9(2)	C(19)	-0.2206(9)	0.102(1)	0.1144(7)	5.0(3)
O(4)	0.1017(6)	0.6156(5)	0.3900(4)	4.1(2)	C(20)	0.1046(8)	0.2109(8)	0.2441(6)	3.4(2)
O(5)	0.1078(6)	0.5281(5)	0.2473(4)	4.7(2)	C(21)	0.2478(8)	0.2381(8)	0.2066(6)	3.5(2)
O(6)	-0.1891(6)	0.7654(6)	0.2726(4)	4.8(2)	C(22)	0.3201(9)	0.1543(9)	0.1953(8)	5.6(3)
O(7)	0.157(1)	0.997(1)	0.645(1)	12.2(8)	C(23)	0.453(1)	0.173(1)	0.1616(9)	7.3(4)
N(1)	0.1759(7)	0.3456(6)	0.4370(4)	3.4(2)	C(24)	0.513(1)	0.273(1)	0.1404(1)	6.1(3)
N(2)	0.3248(7)	0.5267(6)	0.3925(5)	3.8(2)	C(25)	0.443(1)	0.358(1)	0.1520(7)	5.5(3)
N(3)	0.0400(6)	0.2998(6)	0.2665(4)	3.2(2)	C(26)	0.3101(9)	0.3392(9)	0.1844(6)	4.5(3)
N(4)	-0.0311(7)	0.6573(6)	0.2282(5)	3.9(2)	C(27)	0.0824(8)	0.6061(7)	0.3152(6)	3.4(6)
C(1)	0.093(1)	0.2537(8)	0.4570(6)	4.5(3)	C(28)	0.0160(9)	0.7016(8)	0.3125(6)	3.8(2)
C(2)	0.135(1)	0.1596(9)	0.4621(7)	5.6(3)	C(29)	0.108(1)	0.8244(8)	0.3283(6)	4.3(3)
C(3)	0.268(1)	0.1633(9)	0.4472(8)	6.6(3)	C(30)	0.233(1)	0.8345(8)	0.2629(7)	4.5(3)
C(4)	0.354(1)	0.2565(9)	0.4270(7)	5.5(3)	C(31)	0.353(1)	0.850(1)	0.2882(9)	6.7(4)
C(5)	0.3075(9)	0.3481(8)	0.4214(6)	3.9(2)	C(32)	0.466(1)	0.861(1)	0.229(1)	9.7(5)
C(6)	0.3895(9)	0.4502(8)	0.3983(6)	3.8(2)	C(33)	0.461(1)	0.854(1)	0.145(1)	9.8(5)
C(7)	0.5260(9)	0.473(1)	0.3831(6)	5.0(3)	C(34)	0.344(1)	0.843(1)	0.1212(9)	8.1(5)
C(8)	0.593(1)	0.573(1)	0.3615(8)	6.4(4)	C(35)	0.230(1)	0.834(1)	0.1799(7)	6.0(3)
C(9)	0.526(1)	0.649(1)	0.3549(8)	6.4(3)	C(36)	-0.1375(9)	0.6874(8)	0.2163(6)	3.6(2)
C(10)	0.391(1)	0.623(1)	0.3724(7)	5.4(3)	C(37)	-0.1877(9)	0.6200(8)	0.1324(6)	4.0(2)
C(11)	-0.1457(8)	0.3544(8)	0.3862(6)	3.7(2)	C(38)	-0.155(1)	0.518(1)	0.0766(7)	5.5(3)
C(12)	-0.1032(8)	0.2779(8)	0.2933(6)	3.7(2)	C(39)	-0.206(1)	0.459(1)	0.0007(8)	6.7(4)
C(13)	-0.1700(9)	0.2978(9)	0.2277(6)	4.8(3)	C(40)	-0.292(1)	0.504(1)	-0.0223(8)	7.3(4)
C(14)	-0.1456(8)	0.2144(8)	0.1368(6)	4.0(2)	C(41)	-0.327(1)	0.604(1)	0.0316(8)	7.8(4)
C(15)	-0.409(1)	0.2472(9)	0.0744(7)	5.0(3)	C(42)	-0.277(1)	0.664(1)	0.1091(7)	6.1(3)

$$B_{eq} = 4/3 [a^2 B(1,1) + b^2 B(2,2) + c^2 B(3,3) + ab \cos \gamma B(1,2) + ac \cos \beta B(1,3) + bc \cos \alpha B(2,3)]$$

表2 部分键长和键角

Table 2 Selected Bond Lengths(Å) and Angles(°)

Cu-Cu*	3.379(1)	O(2)-C(11)	1.234(7)	O(1)-Cu-O(4)	89.8(2)
Cu-N(1)	2.014(5)	O(3)-C(20)	1.212(7)	N(1)-Cu-N(2)	80.9(2)
Cu-N(2)	1.995(5)	O(6)-C(36)	1.229(7)	N(1)-Cu-O(4)	172.8(2)
Cu-O(1)	1.982(4)	O(1*)-Cu-N(1)	97.7(2)	N(2)-Cu-O(4)	93.7(2)
Cu-O(4)	1.964(4)	O(1*)-Cu-N(2)	109.7(2)	Cu-O(4)-C(27)	122.8(5)
Cu-O(1*)	2.323(4)	O(1*)-Cu-O(4)	88.5(2)	Cu-O(1)-C(11)	120.4(4)
O(4)-C(27)	1.259(7)	O(1*)-Cu-O(1)	76.9(2)	Cu-O(1)-Cu*	103.1(2)
O(5)-C(27)	1.229(7)	O(1)-Cu-N(1)	95.0(2)	C(12)-N(3)-C(20)	120.0(5)
O(1)-C(11)	1.258(7)	O(1)-Cu-N(2)	172.6(2)	C(28)-N(4)-C(36)	121.9(5)

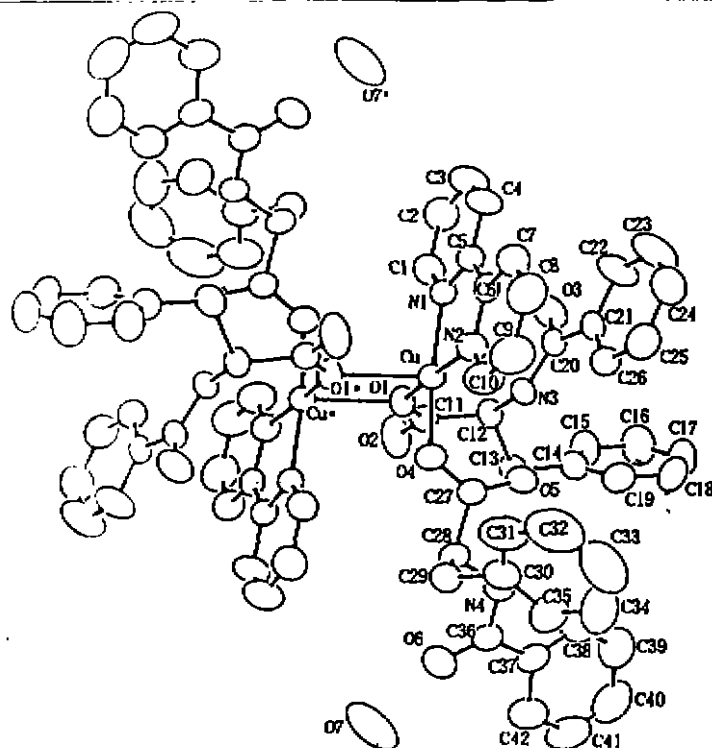


图1 配合物的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of the complex

如图2所示,图谱显现出两组峰,一组是典型的正常($g_{\parallel} > g_{\perp}$ 轴对称的各向异性谱,并以平行方向能够分辨出九条超精细结构为特征。在低场观测到五条超精细分裂,这是由 ^{14}N ($I=1$)引起的,而磁场稍高处能观测到四条超精细分裂,这是由O原子($I=\frac{1}{2}$)产生的,根据这些事实能够暗示, $\text{Cu}(\text{I})$ 配位了二个氮给电子体,而且还配位了三个氧原子。由配位场理论可知,当 $g_{\parallel} > 2.04$ 时,铜(I)的单电子主要处于 $d_{x^2-y^2}$ 轨道。另一组峰的低场部分与配体的第九个峰重叠,高场部分则以 $g=1.871$ 处的波峰为特征,它是双核铜存在的特征峰,这与晶体结构解析结果相吻合。

2.4 配合物的热分析

TG-DTA 采用 PCT-2 型热分析仪在空气氛中进行,以 Al_2O_3 为参比物,升温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。配合物的热分解明显分为三步。在 66°C 开始失重,到 127°C 失重为 3.42% ,这一温度区间对应于配合物失去二分子水(理论值为 2.33%)。在 127°C 至 332°C 之间配合物失重 67.83% ,这一温度区间对应于失去四个 BpheO 配体(理论值为 69.29%)。在 $332^\circ\text{C} \sim 471^\circ\text{C}$ 之间失重 20.65% ,对应失去二个 bpy 分子(理论值为 20.17%)。

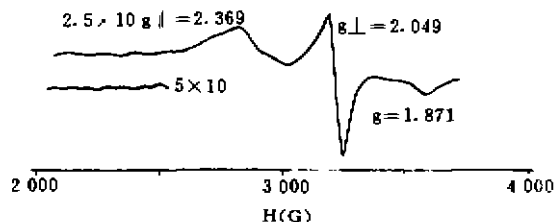


图2 配合物的X带粉末ESR谱

Fig. 2 X-band powder ESR spectrum of complex

参 考 文 献

- [1] Marcotrigiano, G.; Menabue, L.; Pellacani, G. C. et al *Inorg. Chem. Acta*, **1979**, **32**, 149.
- [2] Battaglia, L. P.; Bonamartini, C. A. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, **102**, 2663.
- [3] Battaglia, L. P.; Bonamartini, C. A. et al *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1982**, 781.
- [4] Mohring, J. R.; Shapiro, S. M. *J. Chem. Edu.*, **1978**, **53**, 586.
- [5] Onstott, E. I.; Laitinen, H. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, **72**, 4724.
- [6] Antolini, L.; Menabue, L.; Pellacani, G. C. et al *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 2319.
- [7] 刘世雄、王 星, 高等学校化学学报, **1998**, **17**(2), 169.
- [8] Edwards, D. A.; Richards, R. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1975**, 639.

SYNTHESIS, STRUCTURE AND CHARACTERIZATION OF [Cu₂(BpheO)₄(bpy)₂] · 2H₂O

Shen Liang* Sheng Guoding

(Department of Chemistry, Hangzhou Teacher's College, Hangzhou 310012)

Gu Jianming Hu Xiurong Gong Yuqiu[†]

(Centered Laboratory, [†]Department of Chemistry, Hangzhou University, Hangzhou 310028)

[Cu(bpy)Cl₂] was substituted by N-benzoylphenylalanine(BpheO) in water resulting in the new copper(I) complex [Cu₂(BpheO)₄(bpy)₂] · 2H₂O. Crystal of the complex belongs to the triclinic system, space group $P\bar{1}$, with the crystal cell parameters; $a=10.681(2)\text{Å}$, $b=12.320(2)\text{Å}$, $c=16.525(2)\text{Å}$, $\alpha=110.23(1)^\circ$, $\beta=76.98(1)^\circ$, $\gamma=105.49(1)^\circ$; $V=1945.0(6)\text{Å}^3$, $Z=1$, $F(000)=786$, $D_c=1.291\text{ g/cm}^3$, $\mu=0.61\text{ mm}^{-1}$. The copper atom has coordination geometry of a distorted square-pyramidal formed by three oxygen atoms from BpheO and two nitrogen atoms from bpy. The complex was also characterized by elementary analyses, IR, ESR and TG-DTA.

Keywords: cupric complex substitution crystal structure