

铜(Ⅱ)与2,2'-联吡啶胺(dpa)和3-苯丙酸(HPPr)

混配配合物的合成、晶体结构及表征

冯旭文 龚钰秋^{*} 蒋银土 顾建明

(杭州大学化学系, 杭州 310028)

关键词:

铜(Ⅱ)配合物

晶体结构

性质表征

分类号:

O614.12

dpa HPPr

混配配合物

铜是重要的生命金属,把铜(Ⅱ)的三元混配配合物作为生物体内金属离子/酶/底物间相互作用的模拟研究一直十分活跃^[1-3]。我们选取 Cu(Ⅱ)与 2,2'-联吡啶胺和 3-苯丙酸体系,合成得到了 $[\text{Cu}(\text{dpa})(\text{PPr})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶体,测定了其晶体结构,并讨论了存在于分子内的非共价键作用。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

硝酸铜(A.R., 上海试剂四厂); 3-苯丙酸和 2,2'-联吡啶胺(A.R., 东京化成); 其它试剂均为 A.R. 级。

元素分析采用 Carlor-Eorba 1106 型仪测定; 摩尔电导采用 DDS-11A 型仪测定,以 DMF 为溶剂; IR 用 PE-683 型红外光谱仪测定, KBr 压片; 差热-热重用理学(Rigaku)热分析仪在空气气氛中测定, Al_2O_3 为参比物, 升温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 单晶结构使用 Enraf-Nonius CAD4 型四圆衍射仪。

1.2 合成及性质表征

1 mmol 3-苯丙酸和 0.5 mmol 2,2'-联吡啶胺溶于 25 mL 1:1 水和乙醇中,用 1 mmol · L NaOH 调节 pH=5.0,滴加含 0.5 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 的稀溶液,搅拌,冷却后出现绿色沉淀,过滤、水洗、干燥, $\text{CuC}_{26}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_6$ (计算值%; C, 59.09; H, 5.50; N, 7.38。实测值%; C, 59.20; H, 5.65; N, 7.35)。摩尔电导率为 $2.45 \text{ S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。IR 数据: $1663 \text{ cm}^{-1}(\nu_{\text{C=O}})$; 770 cm^{-1} 、 $700 \text{ cm}^{-1}(\delta_{\text{H-C-H}})$; $1590 \text{ cm}^{-1}(\nu_{\text{C-C}})$; $1490 \text{ cm}^{-1}(\nu_{\text{C-C}})$; $365 \text{ cm}^{-1}(\nu_{\text{O-H}})$ 。热重-差热数据: 起始分解温度为 92°C , 在 476°C 附近分解完全,残留量为 14.6% (按 CuO 计算),理论值为 11.0%。

1.3 晶体结构

收稿日期: 1997-12-22。 收修改稿日期: 1998-06-29。

浙江省自然科学基金资助项目(No. 29504B1)。

* 通讯联系人。

第一作者: 冯旭文,女,硕士研究生,现在国家海洋二所工作;研究方向:混合配体配合物化学。

用于X-射线单晶衍射的单晶是从滤出上述配合物的滤液中获得的。取大小为0.21 mm × 0.21 mm × 0.12 mm的单晶在Enraf-Nonius CAD4型四圆衍射仪上,用单色化的MoK α 射线以 $\omega/2\theta$ 扫描方式收集 $2^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ 的衍射数据,共收集5001个衍射点,其中 $I > 2\sigma(I)$ 的可观察点为3310个。衍射强度数据经LP因子校正和 ψ 经验吸收校正(最大透过率为99.9%,最小透过率为92.8%)。采用重原子法(Patterson)解析结构,非氢原子坐标和各向异性温度因子用3310个可观测衍射点,最终偏离因子 $R = 0.036$, $R_w = 0.038$, $(1/\sigma)_{\text{max}} = 0.03$,残余电子密度最高峰为 $0.564 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ 。全部计算用SDP程序在Micro VAX II微机上运行。

晶体学数据:三斜晶系,空间群 $P\bar{1}$,分子式 $\text{Cu}(\text{dpa})(\text{PPr})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $M_r = 569.11$, $a = 10.451(2) \text{ nm}$, $b = 11.126(1) \text{ nm}$, $c = 11.795(1) \text{ nm}$, $\alpha = 90.57(1)^\circ$, $\beta = 90.34(1)^\circ$, $\gamma = 87.89(1)^\circ$, $V = 1370.6(4) \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $D_c = 1.369 \text{ g/cm}^3$, $\mu = 0.841 \text{ nm}^{-1}$, $F(000) = 591.0$

2 结果与讨论

根据元素分析数据计算,确定该三元配合物的分子组成为 $\text{Cu}(\text{dpa})(\text{PPr})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。其摩尔电导率说明是非电解质^[7]。

2.1 配体与Cu(II)配位位置的IR谱判据

配体dpa和HPPr与Cu(II)配位后,它们的一些红外特征吸收峰的位置会发生移动或分裂,由此可判断它们与Cu(II)的配位方式和结合点。2,2'-联吡啶胺(dpa)与Cu(II)配位后,吡啶环电子密度减小, ν_{CN} 由 1481 cm^{-1} 移至 1665 cm^{-1} , $\delta_{\text{H-C-N}}$ 也向高波数方向移动,说明dpa参与了配位^[8]。由苯丙酸根的 $\Delta\nu_{\text{CO}_2} = 100 \text{ cm}^{-1}$ ($\Delta\nu_{\text{CO}_2} = \nu_{\text{asCO}_2} - \nu_{\text{asCO}_2}$)可判断羧基以双齿氧与Cu(II)配位^[8,9]。在 365 cm^{-1} 附近出现的中宽峰,可归属于Cu-N的伸缩振动^[9]。

2.2 晶体结构的描述和讨论

$[\text{Cu}(\text{dpa})(\text{PPr})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 配合物的非氢原子坐标和热参数见表1,主要键长和键角列于表2。其立体结构见图1和2。一个2,2'-联吡啶胺的2个氮原子(N1和N3)和2个3-苯丙酸根基上的四个氧原子(O1、O2、O3和O4)与中心离子Cu(II)配位。其中N1、N3、O1和O3原子组成以Cu离子为中心的八面体底面,O2和O4位于该底面的上下端, $\angle \text{O2-Cu-O4} = 139.6^\circ$,其构型为畸变的八面体。

在该配合物中,2个结晶水的 $\text{O5} \cdots \text{H} \cdots \text{N2}$ 为 $2.736(4) \text{ \AA}$, $\text{O5} \cdots \text{H} \cdots \text{O2}$ 为 $2.692(4) \text{ \AA}$ 。

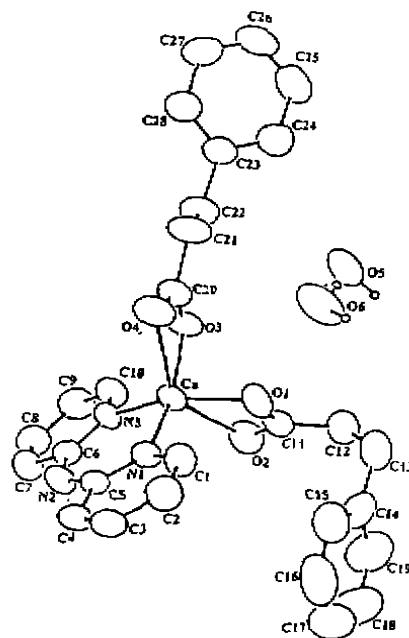


图1 配合物的晶体结构

Fig. 1 Crystal structure of the complex

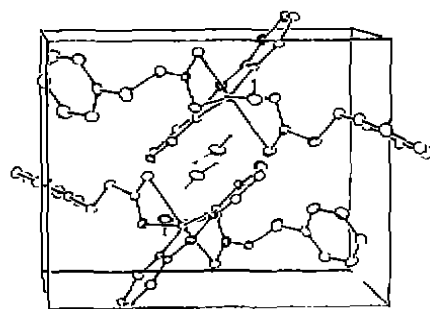


图2 配合物分子在晶胞中的排布

Fig. 2 Arrangement of the complex in unit cell

O6...H...O4 为 2.791(5) Å, 说明晶体中水分子与苯丙酸根及配体之间是靠氢键结合的。由于 Jahn Teller 效应, Cu-O2、Cu-O4 键长比相应 Cu-O1、Cu-O3 键长大, 两个苯丙酸苯环间二面角为 48.1°, 与 dpa 平面分别成 68.8° 和 103.6°。从原子间距可推测, 该配合物可能存在分子间芳环边与边之间的相互作用(见表 3)。

表 1 非氢原子坐标和热参数

Table 1 Positional Parameters and Their Estimated Standard Deviations($\times 10^{-3}$ nm²)

atom	x	y	z	H/ $\text{\AA}^2$	atom	x	y	z	H/ $\text{\AA}^2$
Cu	0.2266(4)	0.2482(4)	0.4161(4)	3.458(8)	C10	0.0226(4)	0.3189(4)	0.2975(3)	4.51(9)
O1	0.2533(2)	0.1184(2)	0.5622(2)	1.29(6)	C11	0.1377(4)	0.1012(3)	0.5906(3)	3.95(8)
O2	0.0485(3)	0.1639(2)	0.5521(3)	5.04(7)	C12	0.1126(5)	-0.0010(4)	0.6641(4)	5.11(1)
O3	0.2197(2)	0.1253(2)	0.3255(2)	4.16(6)	C13	0.1958(6)	-0.0089(4)	0.7706(4)	7.13(1)
O4	0.1196(3)	0.1781(2)	0.3340(3)	5.39(7)	C14	0.1832(5)	0.1001(4)	0.8505(4)	5.50(1)
N1	0.3077(3)	0.3736(2)	0.5393(3)	3.45(6)	C15	0.2851(5)	0.1705(4)	0.8666(5)	6.51(1)
N3	0.1148(3)	0.3658(2)	0.3647(2)	3.36(6)	C16	0.2771(5)	0.2669(5)	0.9150(5)	7.91(1)
O5	0.2019(3)	-0.2184(2)	0.4162(3)	5.08(7)	C17	0.1656(6)	0.2905(5)	1.0011(5)	8.01(2)
O6	0.3948(3)	-0.0972(3)	0.5107(3)	7.41(9)	C18	0.0655(6)	0.2201(6)	0.9812(5)	8.91(2)
N2	0.2027(3)	0.5384(3)	0.4483(3)	3.91(7)	C19	0.0712(5)	0.1271(6)	0.9080(5)	7.73(1)
C1	0.3969(4)	0.3351(4)	0.6153(3)	4.38(9)	C20	0.3359(4)	0.1115(3)	0.2970(3)	1.22(8)
C2	0.1711(4)	0.1115(4)	0.6763(4)	5.11(1)	C21	0.3730(4)	0.0671(4)	0.2190(4)	5.61(1)
C3	0.1515(4)	0.5345(4)	0.6591(3)	4.59(9)	C22	0.2619(4)	-0.0187(4)	0.1592(4)	5.11(1)
C4	0.3653(4)	0.5750(3)	0.5836(3)	4.14(8)	C23	0.3030(4)	-0.1601(4)	0.0909(3)	1.40(9)
C5	0.2912(3)	0.4926(3)	0.5233(3)	3.37(7)	C24	0.2721(5)	-0.2730(4)	0.1281(4)	5.71(1)
C6	0.1129(3)	0.4853(3)	0.3789(3)	3.10(7)	C25	0.3025(5)	-0.3712(4)	0.0627(5)	6.81(1)
C7	0.0212(4)	0.5549(4)	0.3265(4)	4.11(9)	C26	0.3635(5)	-0.3651(4)	0.0381(4)	6.21(1)
C8	-0.0699(4)	0.5111(4)	0.2586(4)	4.91(1)	C27	0.3952(5)	-0.2551(4)	0.0751(4)	6.11(1)
C9	-0.0700(4)	0.3873(4)	0.2145(4)	4.91(1)	C28	0.3660(5)	-0.1537(4)	0.0098(4)	5.71(1)

表 2 部分键长和键角

Table 2 Selected Bond Lengths($\times 10^{-1}$ nm) and Angles($^\circ$)

bond	length	bond	length
Cu-O1	2.010(3)	Cu-O3	1.967(3)
Cu-O2	2.167(3)	Cu-O4	2.311(3)
O1-C11	1.278(5)	Cu-N1	1.979(3)
O2-C11	1.230(5)	Cu-N3	1.975(3)
O3-C20	1.265(5)	O2...O5	2.692(4)
O4-C20	1.242(5)	O5...O6	2.697(4)
N2-C5	1.365(5)	O4...O6	2.791(5)
N2-C6	1.380(5)	O5...N2	2.736(4)

bond	angle	bond	angle	bond	angle
O1-Cu-O2	57.3(1)	O2-Cu-O3	93.2(1)	O3-Cu-N1	155.3(1)
O1-Cu-O3	90.1(1)	O2-Cu-O4	139.6(1)	O3-Cu-N3	94.2(1)
O1-Cu-O4	93.0(1)	O2-Cu-N1	91.1(1)	O4-Cu-N1	98.5(1)
O1-Cu-N1	94.6(1)	O2-Cu-N3	93.9(1)	O4-Cu-N3	113.3(1)
O1-Cu-N3	151.1(1)	O3-Cu-O1	57.0(1)	N1-Cu-N3	93.4(1)

表 3 部分原子间距
Table 3 Selected Atom-Atom lengths(Å)

atoms	lengths	atomic fractional coordinate	atoms	lengths	atomic fractional coordinate
C26...C9	3.8953±0.0110	1001	C21...C1	3.6839±0.0102	1000
C26...C10	3.8003±0.0106	1001	C24...C15	3.9152±0.0121	1001
C27...C9	3.8212±0.0114	1001	C24...C15	3.9963±0.0108	-1101
C27...C10	3.8767±0.0111	1001	C25...C15	3.9511±0.0113	-1101
C27...C11	3.9937±0.0115	-1001	C25...C16	3.7198±0.0119	-1101
C27...C19	3.7510±0.0121	-1001	C7...C3	3.8254±0.0096	1011
C28...C14	3.9275±0.0110	-1001	C18...C2	3.8593±0.0105	-1101
C28...C19	3.9167±0.0110	-1001	C19...C2	3.7871±0.0097	-1101
C23...C15	3.7429±0.0097	1001			

参 考 文 献

- [1] Sigel H. *Pure Appl. Chem.* **1989**, **61**, 923.
 [2] Sigel H. *Inorg. Chim. Acta*, **1992**, **1**, 198.
 [3] SHAO Cang-Ping(邵昌平), ZHANG Fang(张 凡), GUO He-Fu(郭和夫) *Huaxue Xuebao (Acta Chemica Sinica)* **1993**, **51**, 973.
 [4] SHAO Cang-Ping(邵昌平), ZHAO Li-Hua(赵丽华), GUO He-Fu(郭和夫) *Huaxue Xuebao (Acta Chemica Sinica)* **1995**, **53**, 769.
 [5] Orenberg J. B., Fischer B. E. et al. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1980**, **42**, 785.
 [6] Maurizot J. C., Boubault G. et al. *Biochemistry*, **1978**, **17**, 2096.
 [7] Geany W. J. *Coord. Chem.*, **1975**, **7**, 81.
 [8] Kazuo Nakamoto *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th Edition, Wiley & Sons Press, New York, **1986**, 274.
 [9] Oldham C. et al. *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, **1977**, 2068.

SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE AND CHARACTERIZATION OF
 TERNARY COMPLEXES CONTAINING Cu(I), PHENYLPROPANIC
 ACID(HPPr) AND DI-2-PYRIDYLAMINE(dpa)

FENG Xu-Weng GONG Yu-Qiu* JIANG Yin-Tu GU Jian-Ming
 (Department of Chemistry, Hangzhou University, Hangzhou 310028)

The new titled complex $[\text{Cu}(\text{dpa})(\text{PPr})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was prepared and characterized by elementary analyses, IR, molar conductance and differential thermal analyses. The crystal structure was determined by X-ray diffraction. The crystal belongs to triclinic, space group $P\bar{1}$, with the crystal cell parameters: $a=10.451(2)$ nm, $b=11.126(1)$ nm, $c=11.795(1)$ nm, $\alpha=90.57(1)^\circ$, $\beta=90.31(1)^\circ$, $\gamma=87.89(1)^\circ$, $V=1370.6(4)$ nm³, $Z=2$, $D_c=1.369$ g/cm³, $R=0.037$, $R_w=0.038$. Four carboxyl oxygen atoms from two PPr^- and two nitrogen atoms from dpa coordinate with Cu(I) respectively to form an elongated octahedron.

Keywords: copper(I) complex crystal structure characterization