

研究简报

双核配合物 $[\text{Cu}_2(\text{TS})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ 的自组装制备和晶体结构陶偌偈* 臧双全 牛景扬 于兆文 周绪正
(河南大学化学化工学院, 开封 475001)关键词: 自分解 单斜晶系 变形四方锥
分类号: O611.6

在配合物分子设计中, 以酚氧为桥基结构新奇的双核配合物的合成仍为活跃领域之一^[1-5]。3-羧基水杨醛与1,3-丙二胺形成的 Schiff 碱配体 (TS) 是较好的酚氧桥联配体, 它的过渡金属双核配合物的合成、表征和磁性已进行研究^[6-8]。迄今为止该系列配合物的晶体结构尚未见文献报道。桥联金属的多核结构广泛存在于金属蛋白酶中, 是生物的生物活性和催化作用的中心, 在对蛋白质双金属活性中心的模拟研究中, 双核铜配合物是一类很重要的模型化合物^[9]。通过对其结构方面的研究, 对探讨人工模拟具有一定的意义。本文利用单核配合物 $\text{Na}_2\text{CuTS} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在甲醇中稳定性差的性质, 通过自分解组装直接得到标题化合物的单晶, 并对其进行了晶体结构分析。

1 实验部分

1.1 单核配合物 $\text{Na}_2\text{CuTS} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的制备和标题化合物的单晶制备

单核配合物 $\text{Na}_2\text{CuTS} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 参照文献^[6]改进方法合成。称取2g(5.4mmol)配体TS, 溶于50mL含有0.78g(19.5mmol)NaOH的水溶液中, 搅拌条件下加入50mL含有0.77g(3.86mmol) $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的乙醇溶液, 得深墨绿色溶液, 回流2h, 趁热过滤, 滤液置于冰水中放置过夜, 得墨绿色鳞片状固体。

标题化合物的单晶制备: 取单核配合物 $\text{Na}_2\text{CuTS} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 10mg溶于20mL甲醇中, 密封静置一周后过滤掉下层绿色沉淀, 滤液稀释2倍, 严格控

制其挥发速度, 三周后得晶形完好、大小均一的亮蓝绿色棒状小晶体, 在甲醇中漂洗后用于晶体结构测定。

1.2 测定仪器与试剂

测试仪器有 Perkin-Elmer 2400 II型元素分析仪, Avater-360型傅利叶红外光谱仪(KBr压片), Beckman Du-50紫外可见分光光度计, R-axis-IV单晶衍射仪。3-羧基水杨醛^[10]和二(3-羧基水杨醛叉)缩丙撑二胺均按文献方法合成^[6], 其它试剂均为市售分析纯。

1.3 配合物 $[\text{Cu}_2(\text{TS})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ 的结构测定

选取大小为0.25mm×0.20mm×0.15mm的亮蓝绿色棒状晶体在R-axis-IV衍射仪上采用石墨单色化的 $\text{MoK}\alpha$ 射线($\lambda=0.71073\text{\AA}$), 在室温下收集6431个衍射点, 其中独立衍射点3784个($R_{\text{int}}=0.0286$), 强度数据经LP因子及经验吸收校正, 晶体结构由直接法解出, 根据E-图确定金属原子位置, 其余非氢原子坐标在以后的逐次差值 Fourier 合成中逐步确定, 对全部非氢原子坐标及各向异性参数进行全矩阵最小二乘法修正, 氢原子根据理论添加法得到。以 $I > 2\sigma(I)$ 的数据修正到一致性因子 $R=0.0467$, $wR=0.0917$ 。残留电子云密度的最高峰为 $0.558\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$, 最低峰为 $-0.588\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ 。晶体学数据见表1。所有计算均用SHELXL-97程序完成。

2 结果与讨论

收稿日期:2001-08-31。收修改稿日期:2001-11-12。

河南省杰出青年基金资助项目和河南省自然科学基金资助项目(No. 0040301800, 004040300), 河南省教委资助项目(No. 99150024)。

* 通讯联系人。E-mail: blankzsq@263.net

第一作者:陶偌偈,女,45岁,副教授;研究方向:功能配合物。

表 1 配合物的晶体学数据
Table 1 Crystal Data of Complex

formula	$C_{20}H_{28}Cu_2N_2O_4$	$\beta/(\circ)$	111.60(3)
formula weight	543.46	$V/\text{\AA}^3$	2020.2(7)
crystal system	monoclinic	Z	4
space grope	$P2_1/c$	$D_s/(\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3})$	1.787
$a/\text{\AA}$	11.935(2)	data/restraints/parameters	3784/0/290
$b/\text{\AA}$	15.667(3)	$^{\circ}R(F_o)$	0.0467
$c/\text{\AA}$	11.621(2)	$^{\circ}wR(F_{o2})$	0.0917

$$a: R(F_o) = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|, b: wR(F_o^2) = \sum [\omega(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2] / \sum \omega(F_o^2)^{1/2}$$

表 2 配合物的红外光谱和电子光谱数据

Table 2 IR Spectra and Electronic Spectra of the Complexes

complex	color	IR spectra/ cm^{-1}		electronic spectra /kK (in DMSO)
		$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=N}$	
$\text{Na}_2\text{CuTS} \cdot \text{H}_2\text{O}$	blackishgreen	1548	1615	15.4
$[\text{Cu}_2(\text{TS})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	brilliantgreen	1569	1624	13.8, 16.1

2.1 配合物的元素分析

单核配合物的元素分析与按化学式 $\text{Na}_2\text{CuTS} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 计算值吻合。计算值(%)：C, 46.70; H, 3.27; N, 5.67。实测值(%)：C, 46.03; H, 3.53; N, 5.73。所制得双核铜配合物的元素分析与按化学式 $[\text{Cu}_2(\text{TS})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ 的计算值吻合。计算值(%)：C, 44.20; H, 3.71; N, 5.16。实测值(%)：C, 44.22; H, 3.68; N, 5.21。

2.2 配合物的红外光谱和电子光谱

配合物谱图数据列于表 2。

单核配合物 $\text{Na}_2\text{CuTS} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的红外光谱已有表征^[6], Cu(II)被键合在“内部” N_2O_2 位置上, 红外光谱图中有两条特征吸收带 1615cm^{-1} 、 1548cm^{-1} , 可分别标示为亚胺基 $\nu_{C=N}$ 的伸缩振动和游离 $-\text{COO}^-$ 的 $\nu_{C=O}$ 的不对称伸缩振动。双核配合物 $[\text{Cu}_2(\text{TS})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ 分别在 1624cm^{-1} 和 1569cm^{-1} 各有一条特征吸收带, 根据单核配合物 $\text{Na}_2\text{CuTS} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的红外光谱图指派, 前者可标识为单核配合物所有的 $\nu_{C=N}$ 伸缩振动, 后者可归属于配位 $-\text{COO}^-$ 的 $\nu_{C=O}$ 伸缩振动。与单核配合物相比, 双核配合物 $[\text{Cu}_2(\text{TS})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ 中的 $\nu_{C=O}$ 伸缩振动增大约 21cm^{-1} , 说明第二金属离子已与羧基配位形成双核配合物, 这与该系列异双核配合物的观察是一致的^[6]。

在电子光谱图中, 单核配合物 $\text{Na}_2\text{CuTS} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 仅在 15.4kK 处有一吸收峰。双核铜配合物 $[\text{Cu}_2(\text{TS})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ 分别在 16.1kK 及 13.8kK 处出现两个吸收峰。高能带可归属于“内部” N_2O_2

位置上的铜离子的 $d-d$ 跃迁吸收, 它有近似平面正方配位环境, 低能带可归属于“外部” O_4 位置上的铜离子的 $d-d$ 跃迁吸收, 加上轴向的配位水分子它有变形四方锥几何构型 (参见下文晶体结构分析部分)。与单核配合物相比, 双核配合物 $[\text{Cu}_2(\text{TS})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ “内部” N_2O_2 位置上的铜离子的 $d-d$ 跃迁吸收已从 15.4kK 蓝移至 16.1kK, 说明 $[\text{CuN}_2\text{O}_2]$ 生色团的共平面效应增加了, 即通过酚氧原子桥联形成了双核配合物^[6,7], 与晶体结构分析是一致的。

2.3 双核配合物 $[\text{Cu}_2(\text{TS})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ 的晶体结构

配合物的非氢原子坐标列于表 3, 主要键长和键角列于表 4。配合物晶体结构见图 1, 配合物晶胞

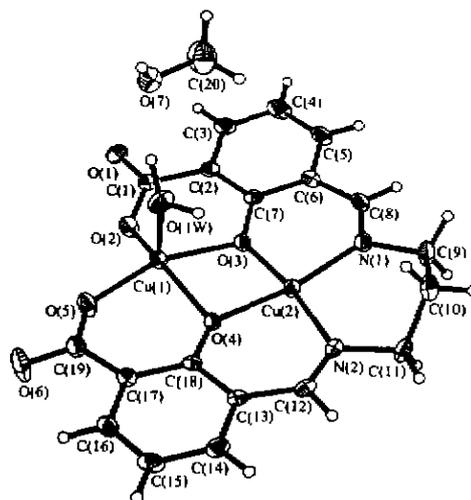


图 1 配合物的晶体结构图

Fig. 1 Molecular structure of complex

表 3 配合物的非氢原子坐标和热参数

Table 3 Position ($\times 10^4$) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for the Non-hydrogen Atoms of Complex

atom	x	y	z	U(eq)	atom	x	y	z	U(eq)
Cu(1)	5415(1)	1389(1)	469(1)	29(1)	C(6)	6509(4)	-576(3)	3207(4)	32(1)
Cu(2)	3859(1)	307(1)	1512(1)	29(1)	C(7)	6522(3)	-15(3)	2252(3)	26(1)
O(1)	8875(3)	848(2)	1204(3)	45(1)	C(8)	5448(4)	-748(3)	3485(4)	33(1)
O(2)	6914(3)	1039(2)	283(2)	39(1)	C(9)	3531(4)	-755(3)	3581(4)	43(1)
O(3)	5490(2)	311(1)	1489(3)	31(1)	C(10)	2441(4)	-193(3)	3296(4)	42(1)
O(4)	3664(2)	1145(1)	202(2)	27(1)	C(11)	1652(4)	-199(2)	1937(4)	40(1)
O(5)	4932(3)	2110(1)	-981(3)	52(1)	C(12)	1398(4)	898(3)	495(4)	30(1)
O(6)	3873(3)	3062(3)	-2301(4)	77(1)	C(13)	1612(3)	1526(3)	-309(4)	27(1)
O(1w)	5683(3)	2218(2)	1905(3)	48(1)	C(14)	618(4)	2032(3)	-988(4)	36(1)
N(1)	5490(2)	311(2)	1489(3)	31(1)	C(15)	703(4)	2645(3)	-1805(4)	41(1)
N(2)	2145(3)	371(2)	1236(3)	27(1)	C(16)	1805(4)	2752(3)	-1939(4)	36(1)
C(1)	7845(4)	726(3)	1174(4)	29(1)	C(17)	2828(4)	2284(3)	-1269(4)	29(1)
C(2)	7649(4)	169(2)	2141(4)	28(1)	C(18)	2746(3)	1640(2)	-440(3)	23(1)
C(3)	8690(4)	-210(2)	2987(3)	40(1)	C(19)	3945(4)	2495(3)	-1522(4)	38(1)
C(4)	8674(4)	-770(2)	3900(4)	52(1)	C(20)	8030(6)	2020(4)	4715(6)	78(2)
C(5)	7584(4)	-954(2)	4001(4)	42(1)	O(7)	7641(3)	2722(2)	3914(3)	45(1)

表 4 配合物的主要键长和键角

Table 4 Selected Bond Lengths (\AA) and Angles ($^\circ$) for Complex

bond lengths			
Cu(1)-O(5)	1.932(3)	Cu(1)-O(2)	1.958(3)
Cu(1)-O(1w)	2.044(4)	Cu(1)-O(3)	2.046(3)
Cu(2)-N(1)	1.979(3)	Cu(2)-O(4)	1.959(3)
Cu(1)-O(4)	2.032(3)	Cu(2)-N(2)	1.954(3)
Cu(2)-O(3)	1.957(3)		
bond angles			
O(2)-Cu(1)-O(5)	93.34(17)	O(5)-Cu(1)-O(4)	90.98(12)
O(5)-Cu(1)-O(1w)	104.29(16)	O(2)-Cu(1)-O(1w)	113.15(14)
O(1w)-Cu(1)-O(3)	95.26(13)	O(2)-Cu(1)-O(3)	89.18(12)
O(5)-Cu(1)-O(3)	157.42(15)	N(2)-Cu(2)-O(3)	169.95(18)
O(3)-Cu(2)-N(1)	91.10(13)	O(4)-Cu(2)-N(1)	168.93(13)
Cu(2)-O(4)-Cu(1)	100.71(12)	O(2)-Cu(1)-O(4)	149.40(13)
		O(4)-Cu(1)-O(1w)	94.98(12)
		O(4)-Cu(1)-O(3)	75.95(11)
		N(2)-Cu(2)-O(4)	91.15(12)
		Cu(1)-O(3)-Cu(2)	100.31(12)

堆积图见图 2。

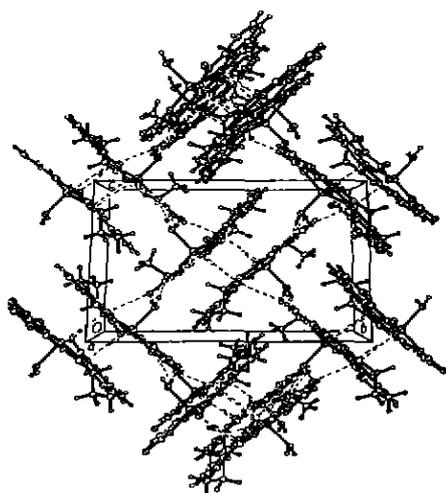


图 2 配合物晶胞堆积图

Fig. 2 Molecular packing for complex

在双核配合物 $[\text{Cu}_2(\text{TS})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ 分子中两个铜原子 Cu1, Cu2 通过两个酚氧原子 O3, O4 桥联在一起, 分别占据由配体 TS 形成的两个孔穴, 形成桥联双核铜配合物。Cu1-O3-Cu2 夹角为 $100.31(12)^\circ$, Cu1-O4-Cu2 夹角为 $100.71(12)^\circ$ 。“内部”铜原子 Cu2 分别与两个氮原子 N1, N2, 两个酚氧原子 O3, O4 配位。其中 Cu2-O 键平均键长 1.96\AA , Cu2-N 键平均键长 1.97\AA , 铜原子位于由 N1, N2, O3, O4 所形成的平面上方 0.47\AA 。“外部”铜原子 Cu1 分别与两个酚氧原子 O3, O4, 两个端基羧氧原子 O2, O5 及轴向水分子中的 O1w 配位形成变形四方锥几何构型, 铜原子处于由 O3, O4, O2, O5 所形成四方锥底面上方 0.46\AA 。Cu-O1w 键长为 $2.044(3)\text{\AA}$, 与 Cu1-O3($2.046(3)\text{\AA}$), Cu1-O4($2.032(3)\text{\AA}$) 键长相当, 说明水分子与 Cu1 原子形成了较强的配位键。

Cu1 原子与两个酚氧原子所成键 Cu1-O3, Cu1-O4 平均键长 (2.04 Å) 明显长于 Cu1 原子与端基羧氧所成键 Cu1-O2, Cu1-O5 平均键长 (1.95 Å), 也长于内部铜原子的 Cu2 与酚氧原子所成键 Cu2-O3, Cu2-O4 平均键长 (1.96 Å)。

从图 2 可以看出, 双核配合物 $[\text{Cu}_2(\text{TS})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ 分子在晶胞堆积图中成空间网状分布, 溶剂分子甲醇分布于其中。对每个分子骨架而言几乎为一平面, “外部” 孔穴中的铜原子 Cu1 突出平面以上 0.46 Å, “内部” 骨架中的 C(9)、C(10)、C(11) 呈椅式向外伸出平面与 “外部” 孔穴中的铜原子 Cu1 处于分子平面同侧。在分子排布中两个双核分子采取空间位阻小的方式 (即配位水反面) 反式平行分布。晶胞堆积图中的虚线表明分子间存在较多的非氢键分子间相互作用, 通过这些非键作用使双核配合物 $[\text{Cu}_2(\text{TS})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ 分子在晶胞堆积图中呈空间网状分布, 这些非键相互作用也增加了晶体结构的稳定性。

3 结 论

鉴于上述光谱及晶体结构分析, 表明利用单核配合物 $\text{Na}_2\text{CuTS} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在甲醇溶液中稳定性较差的性质, 通过控制溶剂浓度与挥发速度制备稳定性大、溶解性小的双核铜配合物 $[\text{Cu}_2(\text{TS})(\text{H}_2\text{O})] \cdot$

CH_3OH 的方法是可行的。这是由于形成双核铜配合物 $[\text{Cu}_2(\text{TS})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ 后, “内部” CuN_2O_2 生色团的共平面效应增强、稳定性增大。

参 考 文 献

- [1] Sayaka Yamanaka, Hisashi Okawa, Ken-ichiro Motoda et al *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 1825.
- [2] Laura Carbonaro, Mauro Isola, Piero La Pegna et al *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 55, 19.
- [3] Jean-Pierre Costes, Françoise Dahan, Arnaud Dupuis et al *Inorg. Chem.*, **2000**, *39*, 169.
- [4] Andren Erleben *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 208.
- [5] Louise M. Liable-Sands, Christopher Incarvito, Arnold L. Rheingold et al *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 2147.
- [6] ZHOU Xu-Ya (周绪亚), TAO Ruo-Jie (陶若杰), YU Zhao-Wen (于兆文) et al *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao (Chem. J. Chinese. Uni.)*, **1991**, *12*, 587.
- [7] ZHOU Xu-Ya, YU Zhao-Wen, TAO Ruo-Jie et al *Polyhedron.*, **1992**, *11*, 3041.
- [8] YU Zhao-Wen, TAO Ruo-Jie, ZHOU Xu-Ya et al *Polyhedron.*, **1994**, *13*, 951.
- [9] Jacobon R. R., Tyeklar Z., Farooq A. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 3690.
- [10] Buehler C. A., Bass B. C., Darling R. B. et al *J. Am. Chem. Soc.*, **1940**, *62*, 890.

Self-assembly Preparation of Binuclear Complex $[\text{Cu}_2(\text{TS})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ and its Crystal Structure

TAO Ruo-Jie* ZANG Shuang-Quan NIU Jing-Yang YU Zhao-Wen ZHOU Xu-Ya
(Chemistry and Chemical Engineering College of Henan University, Kaifeng 475001)

The binuclear complex $[\text{Cu}_2(\text{TS})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$, where TS denotes the binucleating ligand derived from the schiff base N, N'-bis(3-carboxylsalidene) trimethylenediamine, was obtained from the self-decomposition of mononuclear complex $\text{Na}_2\text{CuTS} \cdot \text{H}_2\text{O}$. It crystallizes in the monoclinic system, space group $P2_1/c$. The lattice parameters are $a = 11.935(2) \text{ \AA}$, $b = 15.667(3) \text{ \AA}$, $c = 11.621(2) \text{ \AA}$, $\beta = 111.60(3)^\circ$, $V = 2020.2(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$ with $R = 0.0467$. The structure is made of binuclear units, in which two copper atoms are bridged by two phenolic oxygen atoms. The “inside” copper atom is coordinated by two nitrogens, two phenolic oxygens in a planar coordination site, the copper atom deviates from the mean plane by 0.47 Å. The “outside” copper atom is five coordinated by two phenolic oxygen atoms, two equatorial carboxyl oxygen atoms and one axial water oxygen atom in a distorted tetragonal cone site, the copper atom is pulled out of the equatorial plane by 0.46 Å.

Keywords: self-decomposition monoclinic system distorted tetragonal cone