

研究简报

Cu[C₅H₃N(CCH₃=N-C₆H₅)₂]₂(PF₆)₂ 配合物的合成、
晶体结构和热分解反应动力学蒋毅民^{*1} 谭黎峰² 银秀菊¹ 钟新仙¹ 张淑华¹⁽¹⁾ 广西师范大学化学化工系, 桂林 541004)⁽²⁾ 桂林医学院药理学系, 桂林 541004)关键词: 铜配合物 Schiff 碱 晶体结构
分类号: O614.121

铜是重要的生命元素, 它与铁一样能起到输送氧气和电子载体的作用。把铜的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^[1-4]。我们选取 Cu(II) 与 2,6-双(1-苯基亚氨基甲基)吡啶和 KPF₆ 合成了配合物 Cu[C₅H₃N(CCH₃=N-C₆H₅)₂]₂(PF₆)₂, 获得单晶, 测定了其晶体结构, 并讨论了体系中二面角的情况及热分解反应动力学。

1 实验部分

1.1 配合物的合成

将溶有 2.5×10^{-3} mol (0.78g) 2,6-双(1-苯基亚氨基甲基)吡啶(按文献^[5]的方法合成)的甲苯溶液在搅拌下加入到溶有 1.25×10^{-3} mol (0.32g) CuSO₄·5H₂O 的 20mL 甲醇溶液中, 在搅拌下室温反应 2h, 再加入溶有 2.5×10^{-3} mol (0.46g) KPF₆ 的 20mL 甲醇溶液, 连续反应 1h 后, 缓慢蒸发、结晶、过滤得黄绿色固体, 将固体溶于甲醇-乙腈的混合溶剂, 室温放置, 18 天后得到黄绿色单晶。

1.2 晶体结构测定及结构解析

选取尺寸大小为 $0.56 \times 0.44 \times 0.44$ mm³ 的晶体安置于 Siemens P4 型衍射仪上, 用石墨单色化的 MoK α 射线 ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) 在 $1.59^\circ \leq \theta \leq 24.99^\circ$ 范围内以 ω 扫描方式收集数据, 于 299(2)K 下共收集到 9762 个强度数据, 独立衍射点 8338 个 ($R_{int} =$

0.0184), 其中 $F_0 > 4\sigma(F_0)$ 的可观测点为 4567 个, 40 个 $2.64^\circ < \theta < 15.10^\circ$ 反射定晶胞, 全部数据经经验吸收校正。所有计算均在 P II 350 微机上用 Siemens SHELXTL97 程序包来完成。对氢原子坐标和各向异性温度因子进行了全矩阵最小二乘法精修。差值 Fourier 图中残余最高电子密度峰 $\rho_{max} = 1.128e \cdot \text{\AA}^{-3}$, 最低峰 $\rho_{min} = -0.685e \cdot \text{\AA}^{-3}$, $S = 0.920$, $(\Delta/\sigma)_{max} = 0.001$ 。

2 结果与讨论

2.1 配合物的化学组成测定

配合物的碳, 氢, 氮用德国 Elementar Vario EL 元素分析仪测定, 金属离子用 EDTA 滴定, 实验值为: C, 51.43%; H, 3.90%; N, 8.78%; Cu, 6.47%。按分子式 C₄₅H_{42.5}CuF₁₂N_{7.5}P₂, 其理论计算为: C, 51.48%; H, 3.88%; N, 8.85%; Cu, 6.46%。

2.2 晶体结构描述及讨论

晶体解析表明: 标题化合物属三斜晶系, 空间群 $P\bar{1}$, 晶胞参数为 $a = 12.6470(10) \text{ \AA}$, $b = 14.123(2) \text{ \AA}$, $c = 15.613(2) \text{ \AA}$; $\alpha = 66.150(10)^\circ$, $\beta = 79.470(10)^\circ$, $\gamma = 78.290(10)^\circ$, $V = 2481.6(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $D_c = 1.394 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, $\mu = 0.589 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1164$, 最终偏差因子 $R[I > 2\sigma(I)]$: $R_1 = 0.0668$, $wR_2 = 0.1927$; $R(\text{全部数据})$ $R1 = 0.1133$, $wR_2 = 0.2357$, $W = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0137P)^2]$, $P = [F_o^2 +$

收稿日期: 2002-03-01。收修改稿日期: 2002-05-08。

* 通讯联系人。E-mail: zsh720108@21cn.com

第一作者: 蒋毅民, 男, 45 岁, 教授; 研究方向: 配位化学。

$2F_c^2]/3$ 。

配合物的非氢原子坐标和热参数列于表 1, 配合物的主要键长和键角列于表 2, 晶体结构和晶胞堆积图见图 1 和图 2。配合物由阴阳离子相结合而得到, 阳离子为: $\text{Cu}[\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{CCH}_3 = \text{N}-\text{C}_6\text{H}_5)_2]^+$, 阴离子: PF_6^- , 两个阴离子在晶体中不相同, 其中一个阴离子的六个 F(F7 ~ F12) 在晶体中是无序的, 两个 PF_6^- 都是正八面体结构。由图 1 可见, 两个席夫碱配体 $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{CCH}_3 = \text{N}-\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 分别提供 3 个 N 原子与 Cu^{2+} 配位形成两个邻边五元环, 中心 Cu(II) 离子和六配位原子形成变形八面体结构, 其中 N1, N2, N3, N5 处于赤道位置, N4, N6 处于轴向位置。吡啶环上的 N 与 Cu 的键长 [Cu-N2, 1.934(4) Å] 比 Schiff 碱

碳氮双键中 N 与 Cu(II) 的键长 [Cu-N1, 2.114(4) Å; Cu-N3, 2.110(4) Å] 要短, 这说明吡啶环上 N 的配位能力比 Schiff 碱碳氮双键中 N 的配位能力强。夹角 $\angle\text{N1-C7-C9}$ 为 $113.7(4)^\circ$, 比原来席夫碱未配位时的 $116.1(2)^\circ$ 要小 2.4° , 这是由于配位后形成五员环所至。N1-C6, N1-C7 的键长 [N1-C6, 1.444(6) Å; N1-C7, 1.274(6) Å] 比席夫碱未配位时 [未配位时键长分别为 1.423(2) Å 和 1.265(2) Å^[5]] 分别长了 0.021 Å 和 0.009 Å, 这是由于 N1 与 Cu 配位, 破坏了原有的共轭体系, 使键长变长。未配位时席夫碱苯环平面与吡啶环原来基本共面^[5], 现以发生扭曲, 平面 N1, N2, N3, C7, C9, C13, C14 与两个苯环的二面角分别为 81.9° 和 66.1° , 这是由于配体体积较大, 如

表 1 非氢原子坐标和热参数

Table 1 Nonhydrogen Fractional Atomic Coordinates ($\times 10^4$) and Equivalent Isotropic Temperature Factors ($\text{Å}^2 \times 10^3$)

atom	x	y	z	Ueq	atom	x	y	z	Ueq
Cu	7746(1)	4293(1)	2670(1)	55(1)	F(1)	1632(3)	4107(4)	2320(3)	111(1)
F(2)	3642(4)	4035(4)	3318(3)	114(2)	F(4)	2165(5)	3275(5)	3767(3)	148(2)
F(6)	3067(6)	4891(5)	1884(3)	167(3)	N(2)	8728(3)	4060(3)	1646(3)	48(1)
N(4)	7888(4)	5490(3)	3182(3)	55(1)	N(6)	6718(4)	3067(3)	2696(3)	60(1)
C(2)	8489(7)	1762(7)	5962(5)	111(3)	C(4)	9376(6)	3191(7)	5695(5)	97(2)
C(6)	9039(5)	2860(5)	4393(4)	61(2)	C(8)	10603(5)	1935(5)	3215(4)	76(2)
C(10)	10160(5)	2970(5)	1160(4)	67(2)	C(12)	9007(5)	4239(5)	59(4)	68(2)
C(14)	7469(4)	5349(4)	694(3)	51(1)	C(16)	6120(5)	6203(4)	1515(3)	53(1)
C(18)	4284(5)	6645(6)	2048(4)	78(2)	C(20)	5362(7)	7989(5)	1146(6)	94(2)
C(22)	8023(7)	7363(5)	2421(5)	86(2)	C(24)	9763(10)	7900(9)	1622(5)	114(3)
C(26)	9595(6)	6095(6)	2395(4)	73(2)	C(28)	7409(4)	5345(4)	4014(3)	58(1)
C(30)	6754(4)	4481(4)	4428(3)	55(1)	C(32)	5643(6)	3352(6)	5645(4)	89(2)
C(34)	6098(4)	3204(5)	4153(4)	58(1)	C(36)	5436(6)	1856(5)	3730(5)	86(2)
C(38)	7620(6)	1911(5)	1898(5)	82(2)	C(40)	7140(8)	2163(8)	400(6)	112(3)
C(42)	6157(6)	3230(5)	1238(4)	81(2)	N(7)	5702(11)	9045(10)	3220(9)	198(5)
C(43)	5263(13)	9767(12)	2636(12)	179(6)	C(44)	4805(15)	10663(11)	1846(12)	287(11)
N(8)	8187(15)	-1309(12)	4133(11)	143(6)	C(45)	7980(15)	-558(12)	4341(11)	132(7)
C(46)	7503(22)	104(17)	4873(19)	437(42)	P(1)	2369(1)	4057(2)	2824(1)	77(1)
P(2)	8117(2)	9681(2)	-993(2)	94(1)	F(3)	3244(4)	3186(5)	2477(4)	149(2)
F(5)	2029(5)	4956(4)	3150(4)	151(2)	F(7)	7655(9)	9502(17)	-1686(8)	438(12)
F(8)	8344(6)	8550(4)	-316(4)	190(3)	F(9)	6959(5)	9784(4)	-498(5)	195(3)
F(10)	8075(6)	10866(4)	-1520(5)	191(3)	F(11)	9190(6)	9570(4)	-1583(7)	264(5)
F(12)	8488(11)	9989(7)	-225(7)	293(6)	FN(1)	9016(4)	3203(3)	3390(3)	54(1)
N(3)	7030(4)	5427(3)	1481(2)	48(1)	N(5)	6680(3)	4002(3)	3857(3)	50(1)
C(1)	8568(6)	2012(5)	4992(4)	81(2)	C(3)	8892(7)	2353(9)	6305(5)	118(3)
C(5)	9461(5)	3450(5)	4724(4)	70(2)	C(7)	9709(4)	2799(4)	2886(4)	53(1)
C(9)	9558(4)	3282(4)	1866(3)	52(1)	C(11)	9867(5)	3445(5)	255(4)	75(2)
C(13)	8432(4)	4547(4)	772(3)	54(1)	C(15)	7037(6)	5979(5)	-232(4)	84(2)
C(17)	5151(5)	5900(5)	2003(4)	60(1)	C(19)	4385(7)	7682(7)	1623(5)	93(2)
C(21)	6240(6)	7252(5)	1095(5)	76(2)	C(23)	8680(11)	8133(6)	1887(6)	116(3)
C(25)	10208(7)	6894(8)	1878(5)	95(2)	C(27)	8525(5)	6326(5)	2677(4)	65(2)
C(29)	7533(6)	5941(6)	4588(4)	90(2)	C(31)	6225(6)	4161(6)	5337(4)	82(2)
C(33)	5561(5)	2858(5)	5063(4)	76(2)	C(35)	6114(4)	2708(4)	3469(4)	58(1)
C(37)	6805(5)	2708(5)	1949(4)	63(2)	C(39)	7772(7)	1650(7)	1096(6)	104(3)
C(41)	6337(7)	2933(7)	464(5)	103(2)					

Ueq is defined as one third of the orthogonalized U_{ij} tensor.

表 2 主要键长和键角

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

Cu-N(2)	1.934(4)	Cu-N(5)	2.028(4)	Cu-N(3)	2.110(4)	Cu-N(1)	2.114(4)
Cu-N(4)	2.190(4)	Cu-N(6)	2.351(4)	N1-C6	1.444(6)	N1-C7	1.274(6)
P(1)-F(4)	1.541(4)	P(1)-F(3)	1.548(5)	P(1)-F(6)	1.552(5)	P(1)-F(5)	1.565(5)
P(1)-F(2)	1.589(4)	P(1)-F(1)	1.591(4)	P(2)-F(7)	1.446(7)	P(2)-F(11)	1.513(6)
P(2)-F(8)	1.521(5)	P(2)-F(10)	1.531(5)	P(2)-F(9)	1.535(5)	P(2)-F(12)	1.555(8)
F(9)-P(2)-F(12)	87.3(6)	N(2)-Cu-N(5)	159.8(2)	N(2)-Cu-N(3)	78.2(2)	N(5)-Cu-N(3)	111.7(2)
N(1)-Cu-N(2)	78.1(2)	N(1)-Cu-N(5)	93.1(2)	N(3)-Cu-N(1)	155.2(2)	N(2)-Cu-N(4)	122.3(2)
N(5)-Cu-N(4)	76.1(2)	N(4)-Cu-N(3)	91.7(2)	N(1)-Cu-N(4)	94.7(2)	N(2)-Cu-N(6)	89.5(2)
N(5)-Cu-N(6)	73.4(2)	N(3)-Cu-N(6)	90.2(2)	N(1)-Cu-N(6)	96.9(2)	F(4)-P(1)-F(6)	176.8(4)
F(4)-P(1)-F(3)	93.5(4)	F(4)-P(1)-F(5)	87.8(3)	F(3)-P(1)-F(5)	178.7(3)	F(5)-P(1)-F(6)	89.3(4)
F(4)-P(1)-F(2)	89.5(3)	F(3)-P(1)-F(2)	92.9(3)	F(2)-P(1)-F(6)	91.4(3)	F(5)-P(1)-F(2)	87.5(3)
F(4)-P(1)-F(1)	91.4(3)	F(3)-P(1)-F(1)	88.0(3)	F(1)-P(1)-F(6)	87.7(3)	F(5)-P(1)-F(1)	91.5(3)
F(2)-P(1)-F(1)	178.7(3)	F(7)-P(2)-F(11)	85.1(6)	F(7)-P(2)-F(8)	98.1(9)	F(8)-P(2)-F(11)	91.0(3)
F(7)-P(2)-F(10)	96.4(9)	F(10)-P(2)-F(11)	87.1	F(8)-P(2)-F(10)	165.1(5)	F(7)-P(2)-F(9)	87.3(6)
F(9)-P(2)-F(11)	172.4(6)	F(8)-P(2)-F(9)	90.8(3)	F(10)-P(2)-F(9)	93.1(3)	F(7)-P(2)-F(12)	172.6(9)
F(11)-P(2)-F(12)	100.2(7)	F(8)-P(2)-F(12)	87.0(5)	F(10)-P(2)-F(12)	78.8(5)		

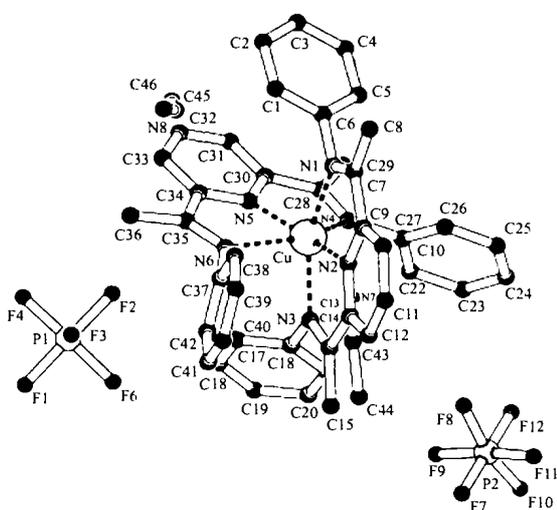


图 1 配合物的结构图

Fig. 1 Crystal Structure of the complex

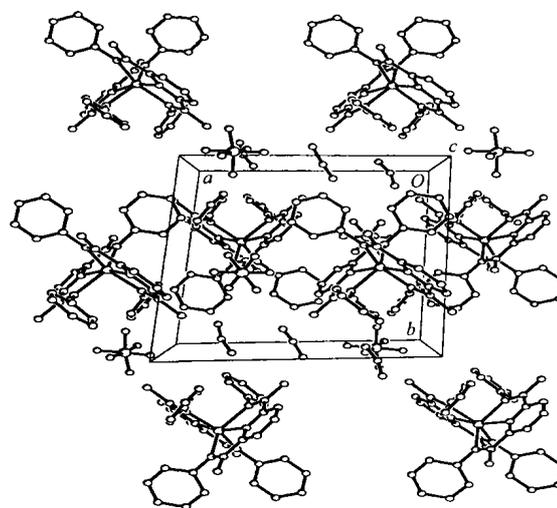


图 2 晶胞堆积图

Fig. 2 Packing drawing of the complex

果苯环不发生扭曲, 可能会产生很高的位能而使体系不稳定, 另外, 配位的六个原子分属两个平面[平面 N1, C7, N2, C13, C14, N3 和平面 N4, C28, N5, C34, C35, N6]的夹角为 84° 接近垂直, 也可能使体系能量降低, 才得以形成稳定的配合物。N8、C45、C46 占有率为 0.5, 由于无序, F7 ~ F12 的热参数较高, 残余常数也较高, 为 1.228。

CCDC: 180872。

2.3 配合物的热分解反应动力学

2.3.1 配合物的热稳定性

根据配合物的 TG-DTG 曲线可以看出, 该配合物有两个失重峰, 对应的分解温度及失重率 (%) 分别为(括号内为理论值)。第一个峰, $230 \sim 341^\circ\text{C}$, 失重率为 32.2% (31.97%); 第二个峰, $520 \sim 707.1^\circ\text{C}$, 失重率为 19.42% (21.29%)。由此推测可能的热分解过程为:

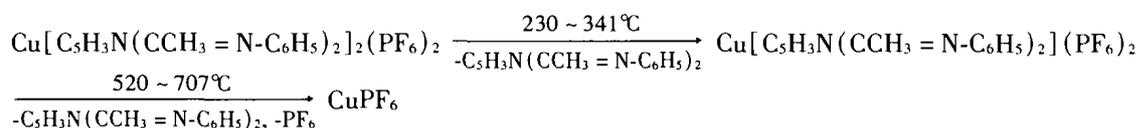


表 3 配合物动力学的基础数据(峰 1)

Table 3 Basic Data of Complex Kinetics

No	a_i	T_i/K	$(da/dt)_i/s^{-1}$	No	a_i	T_i/K	$(da/dt)_i/s^{-1}$
1	0.030	515	16.7031	9	0.178	565	36.2459
2	0.055	521	22.2777	10	0.198	571	34.121
3	0.076	528	24.001	11	0.212	576	32.009
4	0.098	534	26.9751	12	0.230	582	25.9457
5	0.120	540	30.7214	13	0.246	587	21.9342
6	0.126	545	31.726	14	0.256	594	22.6931
7	0.152	552	32.996	15	0.296	599	17.8693
8	0.169	558	35.6175	16	0.298	605	9.562

2.3.2 配合物的热分解反应机理

根据配合物的 TG、DTG 曲线, 对其第一步分解反应分别进行非等温动力学处理, 求得基础数据(见表 3)。其中 i 为 TG、DTG 曲线上任意一点, T_i 为 i 点的温度, a_i 是 T_i 时的变化率(失重率), $(da/dt)_i = \beta \cdot (dw/dt)_i / (W_0 - W_\infty)$, W_0 为起始重量, W_∞ 为最终重量, β 为升温速率, $(dw/dt)_i$ 为 DTG 曲线上的峰高, 选择文献^[6]上的积分形式的动力学机理函数和机理函数(No. 7 除外), 用 Achar 法^[7]和 Coasts-Redfern 法^[8]求得 19 种机理的动力学参数 E 、 A 值及相关系数 R 。通过对 19 种不同机理^[9]时的动力学参数, 推断热分解的反应机理。再根据固体配合物热分解的 $E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ 值一般在 $80 \sim 250$, $\ln(A/s^{-1})$ 在 $16.91 \sim 69.09$ 范围内的规律^[10], 求得标题配合物的热分解反应机理、机理函数、活化能 (E/kJ) 分别为化学反应(二级), $f(a) = (1-a)^2$, 144.64; 配合物的非动力学方程为 $da/dt = A \cdot e^{-E/RT} \cdot (1-a)^2$ 。求得的动力学补偿效应关系式为: $\ln A = 0.3497E + 0.6772$ 。

参 考 文 献

- [1] Sigel H. *Pure Appl. Chem.*, **1989**, **61**, 923.
- [2] Sigel H. *Inorg. Chem. Acta*, **192**, **1**, 198.
- [3] Otenberg J. B., Fischer B. E., ET AL. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1980**, **42**, 785.
- [4] Maurizot J. C., Boubault G. ET AL. *Biochemistry*, **1978**, **17**, 2096.
- [5] JIANG Yi-Min(蒋毅民), TAN Li-Feng(谭黎峰), BI Xian-Shu(闭献树) *Guangxi Shifan Daxue Xuebao*(广西师范大学学报)(自然科学版), **2000**, **3**, 68.
- [6] Liu H. G., Zhang J. H. et al *Thermochemica Acta*, **1992**, **9**, 197.
- [7] Narahari Achar B. N., Bridley G. W. et al *Proc. Int. Caly Conf.*, 1st, **1996**, 67.
- [8] Coasts A. W., Redfern I. P. *Nature(London)*, **1964**, **68**, 201.
- [9] LI Yu-Zeng(李余增) *Thermal Analysis*(热分析), Beijing: Tsinghua University Press, **1987**, p44.
- [10] LI Shu-Lan(李淑兰), MENG Fan-Qin(孟凡芹) et al *Huaxue Xuebao(Acta Chimica Sinica)*, **1998**, **56**, 478.

Synthesis and Crystal Structure of Complex $\text{Cu}[\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{CCH}_3 = \text{N}-\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2(\text{PF}_6)_2$ and its Kinetics of Thermal Decomposition

JIANG Yi-Min^{*·1} TAN Li-Feng² YIN Xiu-Ju¹ ZHONG Xing-Xian¹ ZHANG Shu-Hua¹

(¹ Department of Chemistry, Guangxi Normal University, Guilin 541004)

(² Department of Pharmacy, Guilin Medicine Institute, Guilin 541004)

The title complex $\text{Cu}[\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{CCH}_3 = \text{N}-\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2(\text{PF}_6)_2$ has been synthesized by reaction of Schiff base $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{CCH}_3 = \text{N}-\text{C}_6\text{H}_5)_2$ and cupric sulfate in toluene solution. The crystal structure was determined by X-ray diffraction method and the chemical formula weight of the complex is 1041.85. The crystal structure belongs to triclinic system with space group $P\bar{1}$ and cell parameters: $a = 12.6470(10) \text{ \AA}$, $b = 14.123(2) \text{ \AA}$, $c = 15.613(2) \text{ \AA}$; $\alpha = 66.150(10)^\circ$, $\beta = 79.470(10)^\circ$, $\gamma = 78.290(10)^\circ$, $V = 2481.6(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $D_c = 1.394 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ and $F(000) = 1064$. The final $R[I > 2\sigma(I)]$: $R_1 = 0.0668$, $wR_2 = 0.1927$; $R(\text{all data})$: $R_1 = 0.1133$, $wR_2 = 0.2357$. The Cu(II) was coordinated by six nitrogen, at the same time the Cu(II) formed a distorted octahedron, besides the angles and planes of this compound were discussed. The result of kinetics of the thermal decomposition indicated that the first step of it is 2 series chemical reactions, the function of mechanism is $f(a) = (1 - a)^2$, and the activation energy is 144.64 E/kJ . CCDC: 180872.

Keywords: Schiff base copper complex crystal structure kinetics of thermal decomposition