维普资讯 http://www.cqvip.com

第9期
2002年9月

无 机 化 学 学 报
CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY

Vol. 18, No. 9
Sep., 2002

研究简报

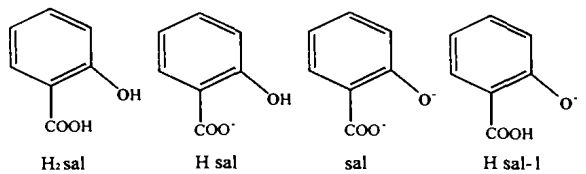
$[Cu(Hsal)_2(py)_2]_n$ 晶体结构和二维堆积网络

朱龙观*,[1] 蔡国强[1] Susumu Kitagawa[2] Ho-Chol Chang[2]
([1]浙江大学化学系,杭州 310027)
([2]京都大学工学部合成·生物化学系,京都 606-8501 日本)

关键词: 吡啶 水杨酸 晶体结构 芳环堆积 网络
分类号: 614.121

0 引 言

水杨酸具有羧基和羟基,是双功能基配体,羧基和羟基可分别脱去氢,因此有多种形式可参与配位(见 Scheme 1),其中 Hsal-1 的形式仅见一例报道[1],其可靠性有待更多的研究来确证。对铜/水杨酸/吡啶三元体系的研究已有多篇文献报道[2-4],亦有几种化合物合成,例如 $Cu(Hsal)_2(py)_2$ 和 $Cu(sal)(py)_2$ 等。配合物 $Cu(sal)(py)_2$ 的可靠性值得怀疑,原文中无合成和表征[3]。铜/水杨酸/吡啶衍生物三元体系已有多个晶体结构报道[5,6],但迄今无铜/水杨酸/吡啶三元体系晶体结构报道。



Scheme 1 Some coordination modes of salicylic acid

对于配合物 $Cu(Hsal)_2(py)_2$,其结构形式有多种说法,例如 Garaj 等描述了 α 和 β 二种结构[7],从磁性测定判断 α 和 β 二种形式结构上差异很小,并认为与 $[Cu(Hsal)_2(H_2O)_2]$ 有相似结构,即铜原子具有变形八面体配位几何构型[8]。从 ESR 的研究推测铜具有六配位的八面体配位几何构型,二个吡啶配体的氮和二个水杨酸根各二个氧组成配位八面体几何构型[4]。我们利用溶液分层技术合成得到了呈一维结构的配合物 $[Cu(Hsal)_2(py)_2]_n$,铜的配位数为五。

1 实验部分

1.1 配合物合成

用溶液分层方法在细长的试管(直径 0.7mm,长 20cm)中合成标题配合物。上层溶液为 2mL 甲醇含 0.05mol·L^{-1} $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ 和 0.2mol·L^{-1} 的水杨酸;下层为 1mL 吡啶溶液。兰色晶体很快出现,5~10 分钟后取出晶体产物。如果产物不取出,会逐渐消失,大约 1 小时产物全部消失,无论放置多长时间,不再有任何固体产物析出。元素分析结果(以 $[Cu(Hsal)_2(py)_2]$ 计):理论计算(%),C, 58.12; N, 5.65; H, 4.06。实验值,C, 58.06; N, 5.67; H, 4.08。IR 谱分析结果(cm^{-1}):1627(m), 1607(m), 1580(m), 1567(m), 1484(m), 1451(s), 1390(s), 1355(m), 1254(s), 1160(w), 863(w), 817(w), 757(w), 744(w), 691(w), 672(w), 529(w), 414(w)。

1.2 晶体结构测定

取尺寸为 0.4mm×0.2mm×0.1mm 的兰色板状晶体安装在玻璃纤维上,用 Mercury CCD 在室温下(293K)收集衍射数据,Mo $K\alpha$ 射线(λ=0.071069 nm)、石墨单色器。最大 2θ 为 54.3°,共收集衍射数据 7764 个,其中 4530 个独立衍射点(R_{int}=0.021)。结构用 Patterson 方法和 Fourier 合成技术解析。非氢原子各向异性精修。最终全矩阵最小二乘精

收稿日期:2002-03-20。收修改稿日期:2002-04-22。
国家自然科学基金资助项目(No. 50073019)。
* 通讯联系人。E-mail: chezlg@zju.edu.cn
第一作者:朱龙观,男,38 岁,博士,教授;研究方向:功能配位化学。

维普资讯 http://www.cqvip.com

修是基于 3844 个观察衍射点 [$I > 3.00\sigma(I)$] 和 358 个参数。结构解析用 teXsan 软件包。结构图由 ORTEP-3 for Windows 软件产生[9]。解析结果如下：化学式 $CuN_2O_6C_{24}H_{20}$，式量为 495.98，三斜，空间群为$P\bar{1}$，$a = 0.73673(8)$ nm，$b = 1.08514(5)$ nm，$c = 1.4722(2)$ nm，$\alpha = 108.377(3)°$，$\beta = 93.848(1)°$，$\gamma = 103.8089(9)°$，$V = 1.0709(2)$ nm^3，$Z = 2$，$D_c = 1.538$Mg · m^{-3}，μ(Mo $K\alpha$) = 1.065mm^{-1}，$F(000) = 510$，GOF = 2.68，$R = 0.038$，$R_w = 0.054$，$\rho_{max} = 250$ e · nm^{-3} 及 $\rho_{min} = -410$e · nm^{-3}。

CCDC: 181955[10]。

2 结果和讨论

配合物的非氢原子坐标和热参数以及主要键长、键角分别列于表 1 和表 2 中。分子结构图见图 1。配合物中铜的配位数为 5，配位多面体由二个水杨酸根的三个氧和二个吡啶配体的二个氮原子组成，形成正方锥构型。锥底原子为 O(1)，O(4)，N(1) 和 N(2)，锥顶为 O(3*)。Cu-O(3*) 键长为 0.2503 (2) nm，其键强较弱。二个水杨酸根的配位方式不一样，一个水杨酸根仅有羧基单齿配位；另一个水杨酸根羧基和羟基均配位，由于此水杨酸根的双功能基均参与配位，使配合物结构呈线形一维链，见图 2。二个水杨酸根的相对位置呈蟹钳状，这种配置方式在水杨酸配合物中很少见。由于一维链与一维链之间的吡啶环之间具有芳环堆积作用，二吡啶环平面完全平行，平面间距为 0.365nm，使之形成了堆积的 2-D 网络，见图 3。标题配合物与 [Cu(Hsal)$_2$(H$_2$O)$_2$]$_n$ 配合物[11]的结构有相似之处，

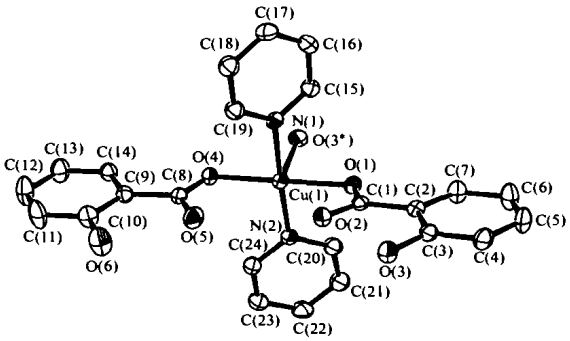


图 1 配合物[Cu(Hsal)$_2$(py)$_2$]$_n$ 的 ORTEP 图

Fig. 1 ORTEP view of the complex [Cu(Hsal)$_2$(py)$_2$]$_n$

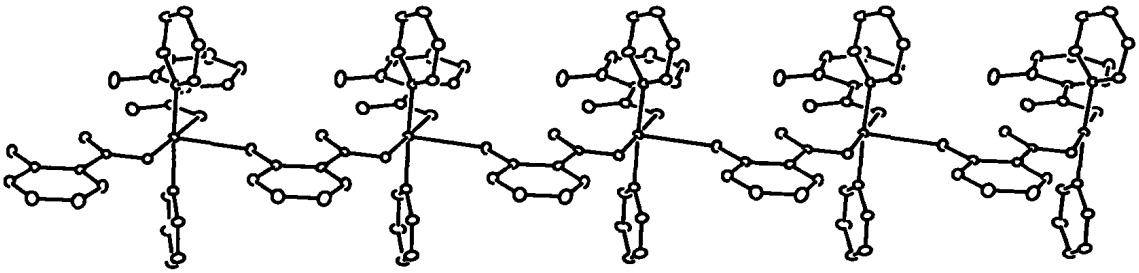


图 2 配合物[Cu(Hsal)$_2$(py)$_2$]$_n$ 的线形一维结构

Fig. 2 Linear 1-D structure of the complex [Cu(Hsal)$_2$(py)$_2$]$_n$

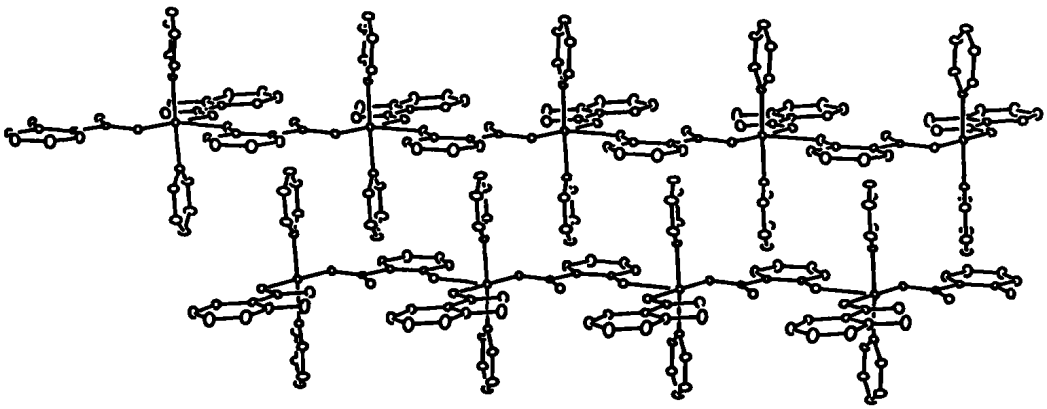


图 3 配合物[Cu(Hsal)$_2$(py)$_2$]$_n$ 的二维堆积网络

Fig. 3 2-D stacking network of the complex [Cu(Hsal)$_2$(py)$_2$]$_n$

维普资讯 http://www.cqvip.com

表 1　非氢原子坐标和热参数

Table 1　Non-Hydrogen Atomic Coordinates($\times 10^4$) and Thermal Parameters($\times 10^4 nm^2$)

atom	x	y	z	Beq	atom	x	y	z	Beq
Cu(1)	2151.8(4)	4317.3(3)	2278.5(2)	2.728(7)	C(9)	5059(3)	8384(2)	3325(2)	3.05(5)
O(1)	64(2)	2645(2)	1855(1)	2.97(3)	C(10)	4440(4)	9556(3)	3582(2)	4.12(6)
O(2)	-1741(2)	4023(2)	2325(1)	3.38(3)	C(11)	5768(5)	10813(3)	3948(3)	5.84(6)
O(3)	-5310(3)	3120(2)	2041(1)	3.71(4)	C(12)	7642(5)	10907(3)	4048(3)	6.18(8)
O(4)	4258(3)	5990(2)	2725(1)	3.46(4)	C(13)	8302(4)	9771(3)	3787(3)	4.97(7)
O(5)	1929(3)	6966(2)	2869(2)	4.71(5)	C(14)	7003(4)	8516(2)	3424(2)	3.43(5)
O(6)	2601(3)	9524(2)	3493(2)	6.11(6)	C(15)	2304(4)	3129(3)	3810(2)	3.38(5)
N(1)	2260(3)	4273(2)	3645(1)	2.89(4)	C(16)	2445(4)	3042(3)	4719(2)	3.80(6)
N(2)	2101(3)	4250(2)	0876(1)	2.98(4)	C(17)	2527(4)	4165(3)	5505(2)	4.28(6)
C(1)	-1544(3)	2858(2)	1973(1)	2.45(4)	C(18)	2480(5)	5344(3)	5344(2)	4.46(6)
C(2)	-3246(3)	1675(2)	1668(2)	2.70(4)	C(19)	2342(4)	5361(3)	4418(2)	3.69(5)
C(3)	-5058(3)	1860(2)	1715(2)	2.89(4)	C(20)	1592(4)	3059(3)	143(2)	3.66(5)
C(4)	-6642(4)	762(3)	1435(2)	3.75(5)	C(21)	1528(5)	950(3)	-808(2)	4.38(6)
C(5)	-6435(4)	-523(3)	1106(3)	4.73(6)	C(22)	1987(5)	4096(3)	-1055(2)	4.41(7)
C(6)	-4666(5)	-734(3)	1054(3)	5.25(7)	C(23)	2532(5)	5326(3)	-306(2)	4.82(7)
C(7)	-3090(4)	364(3)	1331(2)	4.00(6)	C(24)	2567(5)	5364(3)	628(2)	4.21(6)
C(8)	3644(3)	7035(2)	2965(2)	3.17(5)					

表 2　主要键长和键角

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

Cu(1)-O(1)	0.1967(1)	Cu(1)-O(4)	0.1974(2)	Cu(1)-O(3*)	0.2503(2)	Cu(1)-N(1)	0.2024(2)
Cu(1)-N(2)	0.2040(2)	C(1)-O(1)	0.1273(3)	C(1)-O(2)	0.1254(3)	C(1)-C(2)	0.1488(3)
C(3)-O(3)	0.1360(3)	C(8)-O(4)	0.1276(3)	C(8)-O(5)	0.1243(3)	C(8)-C(9)	0.1489(3)
C(10)-O(6)	0.1343(3)						
O(1)-Cu(1)-O(4)	178.99(8)	O(1)-Cu(1)-N(1)	88.77(7)	O(1)-Cu(1)-N(2)	89.75(7)	O(1)-Cu(1)-O(3*)	94.46(8)
O(4)-Cu(1)-N(1)	90.25(7)	O(4)-Cu(1)-N(2)	91.21(7)	O(4)-Cu(1)-O(3*)	85.24(8)	N(1)-Cu(1)-N(2)	176.27(9)
N(1)-Cu(1)-O(3*)	88.57(8)	N(2)-Cu(1)-O(3*)	88.12(9)	Cu(1)-O(1)-C(1)	113.1(1)	Cu(1)-O(4)-C(8)	111.1(2)
O(1)-C(1)-O(2)	122.4(2)	O(1)-C(1)-C(2)	118.4(2)	C(2)-C(3)-O(3)	121.1(2)	O(4)-C(8)-O(5)	122.6(2)
O(4)-C(8)-C(9)	117.9(2)	C(9)-C(10)-O(6)	122.8(2)				

*symmetry code: $1/2-x, y, z$

但有差别。$[Cu(Hsal)_2(H_2O)_2]$ 配合物本身有多种结构，如单核[12]、双核[13]和聚合物链状[11]等。$[Cu(Hsal)_2(H_2O)_2]_n$ 配合物呈无序结构，二个水杨酸根呈"假蟹钳状"，即与标题配合物相比，其中的一个水杨酸根翻转了 180°。

参 考 文 献

[1] Edwards C. F., Griffith W. P., White A. J. P., Williams D. J. *Polyhedron*, **1992, 11**(20), 2711.

[2] Cazorla C., Martinez F., Del Valle C., Orte J. C. et al *An. R. Acad. Farm.*, **1986, 52**(6), 697; CA: 107, 102522.

[3] DONG Zu-Dong(董祖东), WANG Bao(汪　苞), YAN Chuan-Hui(鄢传徽) *Fenxi Shiyanshi*(*Chinese Analytical Lab*), **1988, 7**(2), 8.

[4] Mahajan M., Saxena K. N., Saxena C. P. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1981, 43**, 2148

[5] Hoang N. N., Valach F., Dunaj-Jurco M., Melnik M. *Acta Cryst.*, **1992, C48**, 443.

[6] Hoang N. N., Valach F., Macaskova L., Melnik M. *Acta Cryst.*, **1992, C48**, 1933.

[7] Garaj J., Kratsmar-Smogrovic J. *Chem. Abstra.*, 65, 6705a.

[8] Kohout J., Gazo J., Kratsmar-Smogrovic J. *Chem. Zvesti*, **1968, 22**(11), 813.

[9] Farrugia L. J. *J. App. Cryst.*, **1997, 30**, 565.

[10] Crystallographic data for the structures reported in this paper have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Center as supplementary publication no. CCDC: 181955. Copies of the data can be obtained free of charge on application to CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ, UK (fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

[11] Jagner S., Hazell G. R., Larsen K. P. *Acta Cryst.*, **1976**,

维普资讯 http://www.cqvip.com

B32, 548.
[12] Hanic F., Michalov J. *Acta Cryst.*, **1960**, **13**, 279.
[13] Inoue M., Kishita M., Kubo M. *Acta Cryst.*, **1963**, **16**, 699.

Crystal Structure and 2-D Stacking Network of $[Cu(Hsal)_2(py)_2]_n$

ZHU Long-Guan*,[1] CAI Guo-Qiang[1] Susumu Kitagawa[2] Ho-Chol Chang[2]
([1] *Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou* 310027)
([2] *Department of Synthetic Chemistry and Biological Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University, Kyoto* 606-8501 *Japan*)

The title complex, $[Cu(Hsal)_2(py)_2]$, was synthesized by layered-solution technique and structurally characterized by single-crystal X-ray. The copper atom has a square pyramidal geometry and the coordination number is five. The molecular structure is linear one-dimensional network. There is a stacking effect between pyridine ligands of neighbouring 1-D chains and the molecular structure is extended into two-dimensional stacking network. Two salicylates in the complex have a position of crab pincers-like, in which one salicylate is unidentate and another coordinates through the carboxylate group and phenyl group unidentately.

Keywords: **pyridine** **salicylic acid** **crystal structure** **stacking effect of aromatic ring** **network**