

两种含氨基吡啶衍生物铜(II)配合物的合成和晶体结构

刘冰¹ 陈振锋¹ 胡瑞祥¹ 梁宏*¹ 郁开北²

(¹ 广西师范大学化学化工系, 桂林 541004)

(² 中国科学院成都有机所分析测试中心, 成都 610041)

关键词: 铜(II)配合物 氨基吡啶 合成 晶体结构

分类号: O614.121

氨基吡啶与铜等金属离子所形成的配合物具备良好的磁学性质和结构的多样性, 特别是在存在桥基的铜配合物中^[1], 对其结构的研究有助于理解发生在 Cu-Cu 原子间的磁交换作用, 并揭示结构与磁学性质的相互关系^[2,3]。铜离子由于其良好的配位能力及结构的多样性一直是合成配合物选用的重要离子^[4,5]。合成一些简单的铜配合物也有利于增进对铜蛋白活性中心的了解, 在蛋白质模拟方面起着重要的作用^[6,7]。本文合成了 Cu(C₆H₆N₂)₂(ClO₄)₂ (1) 和 Cu₂(OAc)₄(C₅H₅ClN₂)₂ (2) 两种氨基吡啶衍生物铜(II)配合物, 并通过 X-射线衍射法测定其晶体结构。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Nicolet 傅立叶红外光谱仪 (KBr 压片), Simens P4 型四圆衍射仪, PE-2400 型元素分析仪。

A. R. 级: 乙醇, 2-氨基-5-氯吡啶, 2-氨基吡啶, 乙酸铜, CuCO₃, HClO₄, Cu(ClO₄)₂·6H₂O 用 CuCO₃ 和 HClO₄ 制备。

1.2 配合物的合成和单晶培养

配合物 1: 将 1mmol 2-氨基吡啶溶于 20mL 乙醇, 1mmol 的 Cu(ClO₄)₂·6H₂O 用 5mL 水溶解。两者混合, 室温搅拌 24h, 产生紫色沉淀。用无水乙醇洗涤数次, 干燥, 得紫色粉末, 然后用 DMF 溶解, 数周后得到适合单晶衍射用的紫色柱状晶体, 产率 65%。C₁₂H₁₆Cl₂CuN₄O₈ 元素分析: C, 30.15; H, 3.43;

N, 11.78%; 计算: C, 30.11; H, 3.37; N, 11.70%。IR (KBr, cm⁻¹): 3437.6(m), 3352.4(s, νN-H), 3224.1(m), 2750.3(m), 1665.1(s), 1616.6(s), 1539.5(w), 1456.5(m, νC=C), 1336.1(m, νC=N), 1245.5(w), 1089.5(s, νCl-O), 850.0(m), 829.9(m), 774.4(m), 710.9(w), 689.1(m), 623.4(m), 623.4(m), 569.7(m), 500.3(w), 427.8(w)。

配合物 2: 将 1mmol 2-氨基-5-氯吡啶溶于 20mL 乙醇, 等物质的量的 Cu(OAc)₂·H₂O 用 10mL 水溶解, 两者混合, 室温下搅拌 24h, 产生黄绿色沉淀。沉淀用无水乙醇洗涤数次, 干燥, 得蓝色粉末, 母液在室温下放置约一月后得到适合单晶衍射用的蓝色柱状晶体, 产率 60%。C₁₈H₂₂C₁₂Cu₂N₄O₈ 元素分析: C, 34.79; H, 3.62; N, 9.10%; 计算: C, 34.85; H, 3.57; N, 9.03%。IR (KBr, cm⁻¹): 3488(m), 3375(s, νN-H), 1642(s), 1596(s, asym. νCOO⁻), 1493(s, sym. νCOO⁻), 1402(s), 1350(m), 1263(m), 1153(w), 1119(m), 1051(w), 1020(m), 922(w), 815(m), 682(s), 648(w), 628(w), 458(w)。

1.3 晶体结构的测定

选取尺寸大小适当的单晶, 在 Simens P4 型四圆衍射仪中使用经石墨单色化的 MoKα (λ = 0.071073nm) 射线, 以 ω-2θ 扫描方式于 295(2) K 收集衍射点, 其中 I ≥ 2σ(I) 的衍射为可观测衍射。晶体结构由直接法解出, 全部非 H 原子由差值 Fourier 合成及差值电子密度函数修正得到。从差值

收稿日期: 2002-08-20。收修改稿日期: 2003-01-13。

广西自然科学基金资助项目 (No. 0229003) 和广西青年科学基金项目 (No. 0135002)。

* 通讯联系人。E-mail: chenzfgxnu@yahoo.com

第一作者: 刘冰, 男, 31岁, 现为中科院福州物构所博士研究生; 研究方向: 配位化学。

电子密度函数结合几何分析得全部 H 原子坐标。全部非 H 原子坐标, 各向异性热参数及 H 原子坐标, 各向同性热参数经全矩阵最小二乘法修正至收敛。所有计算均用 SHELXTL 程序包完成。

配合物 1: $C_{12}H_{16}Cl_2CuN_4O_8$, $M_r = 478.73$, 晶体属于三斜晶系, 空间群 $P\bar{1}$, 晶胞参数: $a = 0.7641(1)$ nm, $b = 0.7987(1)$ nm, $c = 0.7990(1)$ nm, $\alpha = 106.78(1)^\circ$, $\beta = 95.71(1)^\circ$, $\gamma = 108.85(1)^\circ$, $V = 0.4317(1)$ nm³, $Z = 1$, $D_c = 1.841$ g · cm⁻³, $\mu = 1.627$ mm⁻¹, $F(000) = 243$, 结构偏离因子 $R_1 = 0.0264$, $\omega R_2 = 0.0641$, 最佳吻合因子 $S = 1.102$ 。差值 Fourier 图中残余最高电子密度峰 $\rho_{\max} = 0.251e \cdot \text{\AA}^{-3}$, 最低为 $\rho_{\min} = -0.278e \cdot \text{\AA}^{-3}$ 。

配合物 2: $C_{18}H_{22}Cl_2Cu_2N_4O_8$, $M_r = 620.38$, 晶体属于单斜晶系, 空间群 $C2/c$ 晶胞参数: $a = 1.9888(3)$ nm, $b = 0.9158(1)$ nm, $c = 1.4241(2)$ nm, $\beta = 115.89(1)^\circ$, $V = 2.3336(5)$ nm³, $Z = 4$, $D_c = 1.766$ g · cm⁻³, $\mu = 2.104$ mm⁻¹, $F(000) = 1256$, 结构偏离因子 $R_1 = 0.0263$, $\omega R_2 = 0.0676$, 最佳吻合因子 $S = 1.054$ 。差值 Fourier 图中残余最高电子密度峰 $\rho_{\max} = 0.254e \cdot \text{\AA}^{-3}$, 最低为 $\rho_{\min} = -0.271e \cdot \text{\AA}^{-3}$ 。

CCDC: 193109; 193110。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

分子结构图及晶胞图如图 1, 部分键长和部分键角列于表 1 和表 2。

如图 1 所示, 配合物 $Cu(C_6H_6N_2)_2(ClO_4)_2$ 的晶

表 1 配合物的部分键长

Table 1 Selected Bond Lengths (nm)

$Cu(C_6H_6N_2)_2(ClO_4)_2$		$Cu_2(OAc)_4(C_5H_5ClN_2)_2$	
Cu-N(1A)	0.2001(2)	Cu-O(3)	0.19655(18)
Cu-N(1)	0.2001(2)	Cu-O(4A)	0.19659(17)
Cu-N(2A)	0.2012(2)	Cu-O(1)	0.19776(17)
Cu-N(2)	0.2012(2)	Cu-O(2A)	0.19800(18)
Cu-O(2)	0.2598(2)	Cu-N(1)	0.22069(18)
Cl-O(4)	0.1415(2)	Cu-Cu(A)	0.26460(6)
Cl-O(3)	0.1422(2)	O(1)-C(6)	0.1244(3)
Cl-O(1)	0.1428(2)	O(2)-C(6)	0.1254(3)
Cl-O(2)	0.1433(2)	O(2)-Cu(A)	0.19800(18)
N(1)-C(5)	0.1340(3)	O(3)-C(8)	0.1255(3)
N(1)-C(1)	0.1344(3)	O(4)-C(8)	0.1255(3)
N(2)-C(6)	0.1472(3)	O(4)-Cu(A)	0.19659(17)

Symmetry codes for compound 1: A: $-x+1, -y+1, -z+1$; for compound 2: A: $-x+1/2, -y+1/2, -z$.

表 2 配合物的部分键角

Table 2 Selected Bond Angles($^\circ$)

$Cu(C_6H_6N_2)_2(ClO_4)_2$		$Cu_2(OAc)_4(C_5H_5ClN_2)_2$	
N(1A)-Cu-N(1)	180.000(1)	O(3)-Cu-O(4A)	167.62(7)
N(1A)-Cu-N(2A)	81.37(8)	O(3)-Cu-O(1)	89.71(9)
N(1)-Cu-N(2A)	98.63(8)	O(4)-Cu-O(1)	88.63(8)
N(1A)-Cu-N(2)	98.63(8)	O(3)-Cu-O(2A)	88.95(9)
N(1)-Cu-N(2)	81.37(8)	O(4)-Cu-O(2A)	90.02(9)
N(2A)-Cu-N(2)	180.000(1)	O(1)-Cu-O(2A)	167.51(7)
N(1A)-Cu-O(2)	87.64(8)	O(3)-Cu-N(1)	96.06(7)
N(1)-Cu-O(2)	92.36(8)	O(4A)-Cu-N(1)	96.32(7)
N(2A)-Cu-O(2)	99.71(8)	O(1)-Cu-N(1)	96.49(7)
N(2)-Cu-O(2)	80.29(8)	O(2A)-Cu-N(1)	96.00(7)
O(4)-Cl-O(1)	109.98(15)	O(3)-Cu-Cu(A)	83.48(5)
O(3)-Cl-O(1)	108.96(14)	O(4A)-Cu-Cu(A)	84.16(5)
O(4)-Cl-O(2)	108.84(14)	O(1)-Cu-Cu(A)	86.18(5)
O(3)-Cl-O(2)	109.32(15)	O(2A)-Cu-Cu(A)	81.33(5)
O(1)-Cl-O(2)	108.69(13)	N(1)-Cu-Cu(A)	177.29(5)
Cl-O(2)-Cu	126.45(12)	C(1)-N(1)-C(5)	118.61(19)
C(5)-N(1)-C(1)	118.7(2)	C(1)-N(1)-Cu	126.92(15)
C(5)-N(1)-Cu	114.82(16)	C(5)-N(1)-Cu	114.28(15)
C(1)-N(1)-Cu	126.44(18)	C(6)-O(1)-Cu	120.95(16)
C(6)-N(2)-Cu	109.35(15)	C(6)-O(2)-Cu(A)	117.9(2)

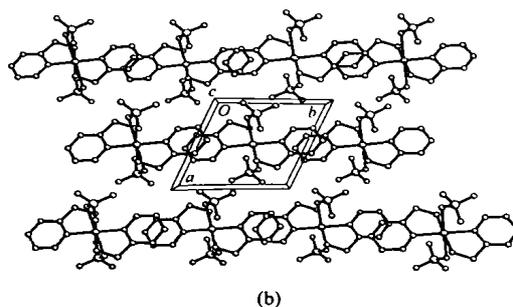
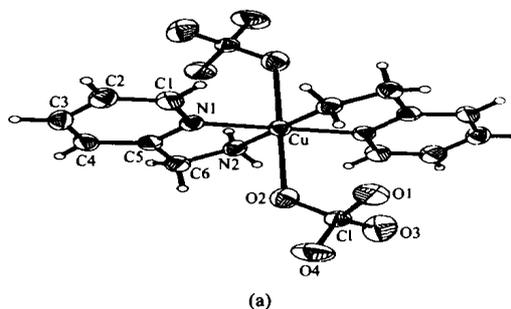


图 1 配合物 $Cu(C_6H_6N_2)_2(ClO_4)_2$ (1) 的晶体结构 (a) 和分子堆积方式 (b)

Fig. 1 Crystal structure (a) and packing diagram (b) of $Cu(C_6H_6N_2)_2(ClO_4)_2$ (1)

体结构是中心对称的。Cu(II)采取六配位的变形的八面体几何构型, 其赤道平面由 4 个来自两个 2-氨基吡啶配体的 N 原子所构成, 其轴向位置被 2 个来

自两个 ClO_4^- 根配体 O 原子所占据。每一个 2-氨基吡啶配体通过吡啶 N 和氨基 N 形成一个稳定的 5 圆 整合环, 其键长分别为 $\text{Cu-N}(1)$ 0.2001(2) nm, $\text{Cu-N}(2)$ 0.2012(2) nm, 键角 $\text{N}(1)-\text{Cu-N}(2)$ 为 $81.37(8)^\circ$ 。 Cu-N_{py} 的键长与 2-氨基吡啶的双核铜的配合物 $\text{Cu}_2(\text{MeO})_2\text{L}_2(\text{ClO}_4)_2$ ($\text{L} = 2\text{-aminopyridine}$) 的相应的键长 (Cu-N_{py} 0.2003 nm 和 0.2021 nm) 相近^[8]。 $\text{Cu-O}(2)$ (ClO_4^-) 的键长为 0.2598(2) nm, 与 Cu(II) 配位的 $\text{O}(2)-\text{Cl}$ 键长比其它未配位的 O-Cl 键要长。

如图 2 所示, 配合物 $\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{ClN}_2)_2$ 类似于常见的铜(II)的羧酸盐结构^[9]。每一个铜原子由其周围的 4 个羧酸根 O 原子和吡啶环上的 N 原子形成一个畸形的四方锥, 2-氨基-5-氯吡啶配体与 Cu(II) 形成弱配位键 ($\text{Cu-N}(1)$ 0.22069(18) nm) 而处于四方锥的顶点。 $\text{Cu-O}(1)$, $\text{Cu-O}(2)$, $\text{Cu-O}(3)$, $\text{Cu-O}(4)$ 的键长分别为 0.19776(17) nm, 0.19800(18) nm, 0.19655(18) nm, 0.19659(17) nm, 四个键的键长十分接近。 $\text{O}(3)-\text{Cu-O}(1)$, $\text{O}(4\text{A})-\text{Cu-O}(1)$, $\text{O}(3)-\text{Cu-O}(2\text{A})$, $\text{O}(4\text{A})-\text{Cu-O}(2\text{A})$ 的键角分别为 $89.71(9)^\circ$, $88.63(8)^\circ$, $88.95(9)^\circ$, $90.02(9)^\circ$, 接近 90° 。由此可知 4 个桥联 CH_3COO^- 根相互之间垂直, 并平分

4 个氧原子所在的平面。整个分子呈中心对称。 $\text{Cu-N}(1)$ 键长为 0.22069(18) nm, 远大于相邻的四个 Cu-O 键键长。这与 Cu(II) 具有较强的 Jahn-Teller 效应有关。 $\text{O}(2)-\text{C}(6)-\text{O}(1)$ 的键角为 125° 表明由于 CH_3COO^- 根中氧原子参与配位, $\text{C}(6)$ 稍偏离 sp^3 杂化的正四面体构型。 Cu-Cu(A) 的距离为 0.26460(6) nm, 比其它吡啶衍生物的双核铜的配合物 $\text{Cu}_2(\text{MeO})_2\text{L}_2(\text{ClO}_4)_2$ ($\text{L} = 2\text{-aminopyridine}$) (Cu-Cu(A) 0.3002(1) nm)^[8], $[\{\text{Cu}(\text{bipy})\}_2\{\mu\text{-Ph}(\text{OCH}_2)\text{Npy}\}_2]\text{ClO}_4)_2$ (Cu-Cu(A) 0.2947(2) nm)^[10] 和 $[\text{Cu}(4\text{-Etpy})(\text{N}_3)_2]_2$ (Cu-Cu(A) 0.3091(3) nm)^[11] 的相应的 Cu-Cu(A) 的距离都要短, 表明在两个 Cu(II) 之间未成对的电子有弱耦合作用, 每一个 Cu(II) 从单重基态跃迁到三重态, 其能量只有几 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 因此随温度的变化将引起磁的自旋交叉现象^[9]。

Cu(II) 电子组态为 d^9 , 由于 Cu^{2+} 的 d^9 电子组态 Jahn-Teller 效应^[12], 在 $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2)_2(\text{ClO}_4)_2$ 晶体中 Cu(II) 与周围配位原子具有拉长的八面体构型。而在 $\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{ClN}_2)_2$ 晶体中, 每个 Cu 原子与周围配位原子成为拉长的四方锥。由于晶体赤道平面的 Cu-O 键的结合键长较短, 促使 Cu(II) 稍偏离四方锥的底面, 而与 2-氨基-5-氯吡啶分子在轴向位置配位, 构成一变形的四方锥。

参 考 文 献

- [1] Perlepes S. P., Huffman J. C., Christou G. *Polyhedron*, **1992**, **11**, 1471.
- [2] Walaemar M., Brendan J. K., Keith S. M., Maxwell J. O., John R. R. *Inorg. Chem.*, **1985**, **24**, 3258.
- [3] Benecili A., Benelli C., Fabretti A. C., Franchini G., Gatteschi D. *Inorg. Chem.*, **1986**, **25**, 1063.
- [4] Lu Z. -L., Duan C. -Y., Tian Y. -P., You X. -Z. *Polyhedron*, **1996**, **15**, 1769.
- [5] Wang Z., Xiong R. -G., Foxman B. M., Willson S. R., Lin W. *Inorg. Chem.*, **1999**, **38**, 1523.
- [6] Solomon E. L. In "Copper Proteins"; Spiro T. G. Ed., Wiley: New York, **1981**, Vol. 3, p41.
- [7] Co M. S., Hodgson K. O., Eccles T. K., Lontie R. J. *J. Chem. Soc.*, **1981**, **103**, 984.
- [8] WANG Rui-Hu (王瑞虎), SU Wei-Ping (苏伟平), CAO Rong (曹 荣), ZHAO Ying-Jun (赵颖隽), HONG Mao-Chun (洪茂椿) *Jiegou Huaxue (Chinese J. Struct. Chem.)*, **2001**, **20**, 37.

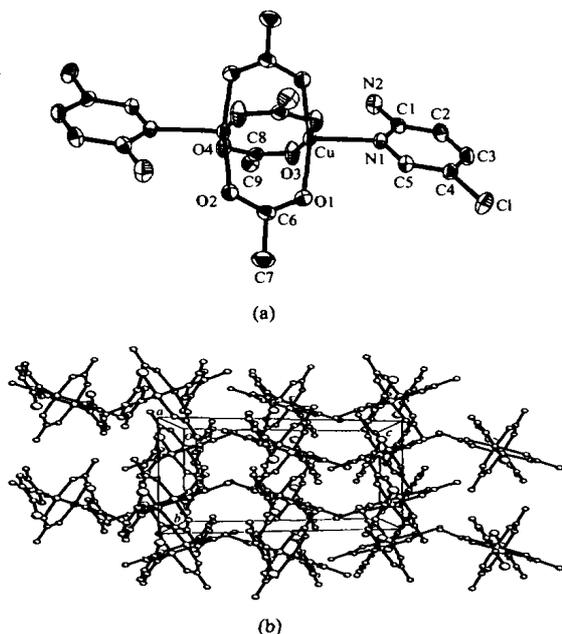


图 2 配合物 $\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{ClN}_2)_2$ (2) 的晶体结构 (a) 和分子堆积方式 (b)

Fig. 2 Crystal structure (a) and packing diagram (b) of $\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{ClN}_2)_2$ (2)

- [9] Doedens R. J. *Prog. Inorg. Chem.*, **1976**, **21**, 209.
- [10] Seco J. M., Amador U., Garmendia M. J. G. *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, **303**, 256.
- [11] Goher M. A. S., Escuer A., Mautner F. A., Al-Salem N. A. *Polyhedron*, **2001**, **20**, 2971.
- [12] YOU Xiao-Zeng (游效曾) *The Structure and Properties of Complexes (配合物的结构和性质)*, Beijing: Science Press, **1992**, p723.
- [13] Cotton F. A., Wilkinson G. *Advanced Inorganic Chemistry, Third Edition*, Wiley: New York, **1972**, p76, p141.

Syntheses and Crystal Structures of Copper (II) Complexes with Amino-Pyridine Derivatives Ligands

LIU Bing¹ CHEN Zhen-Feng¹ HU Rui-Xiang¹ LIANG Hong*^{1,1} YU Kai-Bei²

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

(² Chengdu Centre of Analysis and Determination, Academia, Sincica, Chengdu 610041)

Copper (II) complexes $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2)_2(\text{ClO}_4)_2$ (**1**) and $\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{ClN}_2)_2$ (**2**) with amino-pyridine derivatives ligands have been synthesized and characterized by elemental analysis and IR spectrum. Their crystal structures are determined by X-ray diffraction method. Compound **1**, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{CuN}_4\text{O}_8$, $M_r = 478.73$, triclinic, space group $P\bar{1}$, $a = 0.7641(1)$ nm, $b = 0.7987(1)$ nm, $c = 0.7990(1)$ nm, $\alpha = 106.78(1)^\circ$, $\beta = 95.71(1)^\circ$, $\gamma = 108.85(1)^\circ$, $V = 0.4317(1)$ nm³, $Z = 1$, $D_c = 1.841\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu = 1.627\text{mm}^{-1}$, $F(000) = 243$, $R_1 = 0.0264$, $\omega R_2 = 0.0641$ ($I > 2\sigma(I)$). In **1**, the center metal ion Cu (II) possesses distorted octahedral geometry. Compound **2**, $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_8$, $M_r = 620.38$, monoclinic, space group $C2/c$, $a = 1.9888(3)$, $b = 0.9158(1)$, $c = 1.4241(2)$ nm, $\beta = 115.89(1)^\circ$, $V = 2.3336(5)$ nm³, $Z = 4$, $D_c = 1.766\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu = 2.104\text{mm}^{-1}$, $F(000) = 1256$, $R_1 = 0.0263$, $wR_2 = 0.0676$ ($I > 2\sigma(I)$). Compound **2** is dinuclear structure, in which each Cu (II) adopts five-coordinated distorted square pyramid geometry. CCDC: 193109; 193110.

Keywords: copper (II) complex amino-pyridine synthesis crystal structure