



双核配合物 $[\text{Cu}_2(\text{L-Asp})(\text{phen})_3(\text{NO}_3)](\text{NO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的合成及晶体结构

马录芳^{1,2} 梁福沛^{*,1} 覃海错¹ 胡瑞祥¹ 张漫波¹ 郁开北³

(¹ 广西师范大学化学化工学院, 桂林 541004)

(² 洛阳师范学院化学系, 洛阳 471022)

(³ 中科院成都有机所分析测试中心, 成都 610041)

关键词: 天冬氨酸 1,10-邻菲咯啉 铜(II)配合物 晶体结构
分类号: O614.121

氨基酸是蛋白质、酶等生物大分子的基本结构单元,是生命体内重要的生物小分子配体,铜普遍存在于动植物中, Cu^{2+} 是人体内含量仅次于铁和锌的微量元素,在生命过程中起重要作用,研究它们之间的相互作用对于认识铜离子在人体中的存在形式和生理功能有着重要意义。天冬氨酸是一种酸性氨基酸,其与金属离子的作用随着中心金属离子以及其它共存配体的变化而表现出双齿螯合、三齿螯合、三齿桥联及四齿桥联等不同的配位行为^[1],因而引起人们的研究兴趣。文献已报道许多金属与天冬氨酸的二元及三元配合物的晶体结构^[1-13],但到目前为止,含天冬氨酸的金属配合物均为单核或聚合多核结构,尚未见有双核结构的报道。本文合成得到了含有天冬氨酸桥连的双核铜配合物并测定了其晶体结构。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

硝酸铜(化学纯),天冬氨酸(生化试剂),1,10-邻菲咯啉(分析纯),美国 PE-2400 元素分析仪,美国 Nicolet 5DXB 傅立叶红外光谱仪(KBr 压片),Siemens P4 型四圆衍射仪。

1.2 配合物的合成

将 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、天冬氨酸(L-Asp)和 1,10-邻菲咯啉(phen)以 1:2:1 物质的量之比溶解在体积比为

1:2 的乙醇-水混合溶剂中,用 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠溶液调节 pH 值约为 3,加热到 70°C ,反应 8 h,冷却至室温后过滤,滤液自然挥发一个月后析出深蓝色片状晶体。元素分析:分子式 $\text{C}_{40}\text{H}_{37}\text{Cu}_2\text{N}_9\text{O}_{14}$,计算值(%):C 48.04, H 3.81, N 12.66;实验值:C 47.98, H 3.75, N 12.69。

1.3 配合物晶体结构测定

取一定大小的单晶置于 Siemens P4 型四圆衍射仪上,用石墨单色化的 $\text{MoK}\alpha$ 射线 ($\lambda=0.071\,073 \text{ nm}$)为光源,在 293(2) K 温度下,收集衍射数据。全部衍射数据经 Lp 因子和经验吸收校正。结构由直接法解出。对全部非氢原子坐标和各向异性温度因子用 SHELXTL 97 程序进行了全矩阵最小二乘法精修。主要晶体学数据列于表 1,重要键长和键角列于表 2,配合物分子结构及分子在晶胞中的堆积分别示于图 1、图 2。

CCDC:249250。

2 结果与讨论

2.1 配合物红外光谱

配体和配合物的主要红外吸收峰参照文献^[14]进行归属,在配合物中配体天冬氨酸羧酸根的反对称及对称伸缩振动吸收峰分别出现在 $1\,518.2 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,428.6 \text{ cm}^{-1}$ 。phen 的特征峰 $\nu_{\text{C-H}}$ (855 cm^{-1} 、 740 cm^{-1}) 在配合物中红移到 830.2 cm^{-1} 、 726.2 cm^{-1} ,另外

收稿日期:2004-03-15。收修改稿日期:2004-07-29。

广西自然科学基金资助项目(No.9912044)。

* 通讯联系人。E-mail: fliangoffice@yahoo.com

第一作者:马录芳,男,31 岁,讲师;研究方向:配位化学。

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

empirical formula	C ₄₀ H ₃₇ Cu ₂ N ₉ O ₁₄	density (calc.) / (g·cm ⁻³)	1.587
formula weight	994.87	absorption coefficient / mm ⁻¹	1.102
crystal size / mm	0.50 × 0.40 × 0.22	<i>F</i> (000)	2 040
crystal system	monoclinic	temperature / K	293(2)
<i>a</i> / nm	1.261 3(2)	θ range / (°)	1.64 to 25.00
<i>b</i> / nm	1.500 8(4)	reflections collected	8 271
<i>c</i> / nm	2.230 7(4)	independent reflections	7 327
β / (°)	99.55(1)	goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.018
space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	largest diff. peak and hole / (e·nm ⁻³)	681 and -584
<i>V</i> / nm ³	4.164 1(16)	final <i>R</i> [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ =0.076 0, <i>wR</i> ₂ =0.190 8
<i>Z</i>	4	<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ =0.132 7, <i>wR</i> ₂ =0.212 1

表 2 配合物分子中的部分键长和键角
Table 2 Selected Bond Distances (nm) and Bond Angles (°) of the Complex

Cu(1)-O(3)	0.195 0(5)	N(1')-Cu(1)-N(3)	175.5(6)	N(4)-Cu(2)-N(6)	96.2(3)
Cu(1)-N(1)	0.196(3)	O(3)-Cu(1)-N(2)	173.5(2)	N(7)-Cu(2)-N(5)	99.9(2)
Cu(1)-N(1')	0.197(4)	N(1)-Cu(1)-N(2)	102.1(5)	O(1)-Cu(2)-N(5)	100.9(2)
Cu(1)-N(3)	0.198 6(6)	N(1')-Cu(1)-N(2)	95.2(6)	N(4)-Cu(2)-N(5)	79.8(2)
Cu(1)-N(2)	0.202 0(6)	N(3)-Cu(1)-N(2)	82.4(2)	N(6)-Cu(2)-N(5)	105.5(2)
Cu(2)-N(7)	0.200 3(6)	N(7)-Cu(2)-O(1)	92.1(2)	O(3)-Cu(1)-N(1)	83.9(5)
Cu(2)-O(1)	0.200 6(5)	N(7)-Cu(2)-N(4)	177.5(3)	O(3)-Cu(1)-N(1')	91.2(6)
Cu(2)-O(2)	0.266 1(6)	N(3)-Cu(1)-O(5)	86.9(2)	O(1)-Cu(1)-O(5)	164.4(2)
Cu(1)-O(1)	0.249 9(5)	N(6)-Cu(2)-O(2)	99.7(2)	N(5)-Cu(2)-O(2)	154.4(2)
Cu(1)-O(5)	0.257 1(7)	N(7)-Cu(2)-O(2)	88.5(2)	N(4)-Cu(2)-O(2)	92.8(2)
Cu(2)-N(4)	0.201 4(6)	O(1)-Cu(2)-N(4)	90.4(2)	N(1)-Cu(1)-N(1')	15.2(10)
Cu(2)-N(6)	0.205 6(6)	N(7)-Cu(2)-N(6)	81.5(3)	O(3)-Cu(1)-N(3)	91.3(2)
Cu(2)-N(5)	0.216 3(6)	O(1)-Cu(2)-N(6)	153.5(2)	N(1)-Cu(1)-N(3)	169.2(7)

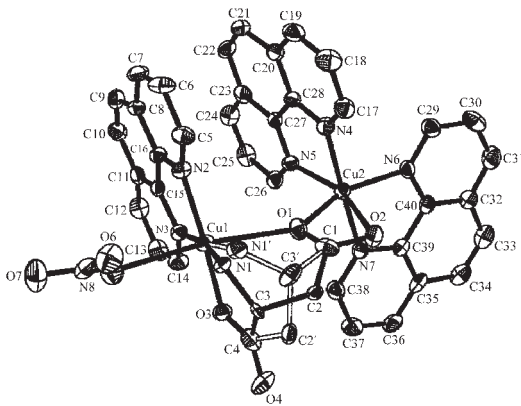


图 1 配位阳离子结构图

Fig.1 Structure of the coordination cation

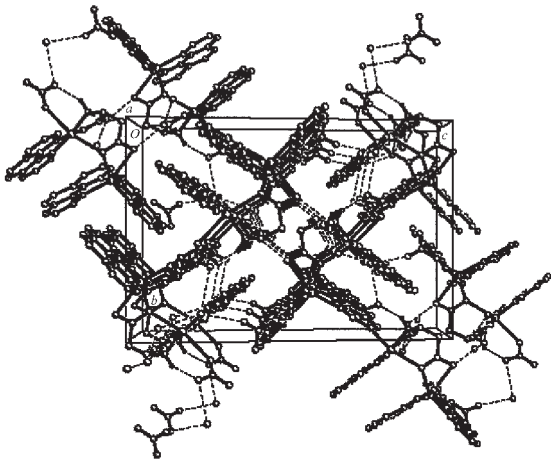


图 2 配合物晶胞堆积图

Fig.2 Packing of the complex in unit cell

1 586.9 cm⁻¹ 处的吸收带归属于 phen 中 ν_{C=N}, 与自由配体 phen 相应的吸收带相比向低频方向移动, 这些现象均表明 phen 参与了配位。1 383.9 cm⁻¹ 和 784.1 cm⁻¹ 处的吸收为 NO₃⁻ 的特征峰。在 3 384.3~3 061.8

cm⁻¹ 出现宽大的伸缩振动峰, 表明配合物中有结晶水存在。

2.2 配合物晶体结构

图 1 为配位阳离子的结构图,其中天冬氨酸的 C(2)、C(3)、N(1)三个原子在结构中呈无序分布。由图可见,配合物为双核结构,这是首例具有双核结构的天冬氨酸金属配合物。配合物中两个 Cu(II)离子都是 6 配位,形成畸变的八面体构型,但两个中心 Cu(II)的配位环境不同:中心 Cu(1)离子与来自 phen 的 2 个氮原子(N(2)、N(3))、L-Asp 的 α -COO⁻氧原子(O(3))、 β -COO⁻氧原子(O(1))和氨基氮(N(1))原子以及来自 NO₃⁻上的氧原子(O(5))配位;中心 Cu2 离子与来自两个 phen 的 4 个氮原子(N(4)、N(5)、N(6)、N(7))和天冬氨酸 β -COO⁻氧原子(O(1)、O(2))配位。配合物中 Cu(1)-O(5)的键长为 0.257 1(7) nm, Cu(2)-O(2)的键长为 0.266 1(6) nm,键长值较大,说明 Cu(II)与硝酸根及 β -COO⁻一个氧的作用较弱。Cu(1)-O(3)的键长(0.195 0(5) nm)比 Cu(2)-O(1)、Cu(2)-O(2)的键长要短些,说明天冬氨酸 α -COO⁻氧原子与 Cu(II)的作用比 β -COO⁻氧原子的作用强,这可能是由于五元环的形成使其稳定的缘故。在配合物的双核结构中,天冬氨酸充当四齿桥连配体,它通过氨基氮、 α -羧基一个氧、 β -羧基两个氧(其中 1 个氧原子只与 1 个 Cu(II)离子配位,而另一氧原子同时与 2 个 Cu(II)离子配位而形成三原子桥氧键)把两个铜离子联系起来。而在文献报道的二元配合物 $[\text{Cu}(\text{L-Asp})(\text{H}_2\text{O})_2]$ ^[15]中,天冬氨酸充当三齿桥连配体,它通过氨基氮和 α -羧基氧与 Cu(1)的双齿螯合作用及 β -羧基氧与 Cu(2)的单齿配位作用把两个铜离子联系起来,同时该配合物为链状多核结构。在含天冬氨酸的 Cu(II)三元配合物中, $[\text{Cu}(\text{L-Asp})(\text{Im})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Im=imidazole)的结构是一个二维网状多聚体^[16],天冬氨酸为四齿桥连配体,它通过 α -羧基两个氧、 β -羧基一个氧以及氨基氮桥联三个中心铜原子。配合物 $[\text{Cu}(\text{L-Asp})(\text{bpy})\text{H}_2\text{O}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (bpy=

2,2-bipyridine)为单核结构^[17],天冬氨酸通过 α -羧基氧及氨基氮以双齿螯合方式与铜作用, β -COO⁻不参与配位。以 phen 为共存配体的三元配合物 $[\text{Cu}(\text{L-Asp})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]$ ^[18]为六配位单核结构,天冬氨酸以三齿螯合方式配位。配合物 $[\text{Cu}_2(\text{L-Asp})_2(\text{phen})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ^[19]实际由五配位单核的 $[\text{Cu}(\text{L-Asp})(\text{phen})]$ 及五配位链状多核的 $[\text{Cu}(\text{L-Asp})(\text{phen})]$ 两部分组成,前者天冬氨酸以三齿螯合方式配位,后者天冬氨酸的桥联方式和 $[\text{Cu}(\text{L-Asp})(\text{H}_2\text{O})_2]$ ^[15]相同,但两个配合物的结构具有根本差别。以上文献例子及本文配合物的结构充分体现了天冬氨酸配位方式及其配合物结构的多样性。

在配合物的晶胞堆积图(图 2)中,配合物分子之间存在配体 phen 之间的芳环堆砌作用,这种堆砌作用是有序的。与 Cu2 配位的 phen 环(C(29)-C(40))和另外一个分子相同的部分形成弱的 π - π 堆积(质心距离 0.327 2 nm,二面角 0.00°),同时该 phen 环又于另一相邻分子的 phen 环(C(5)-C(16))形成弱的 π - π 堆积(质心距离 0.327 2 nm,二面角 9.6°);同一分子单元内,与 Cu1 配位的 phen 环(C(5)-C(16))和与 Cu2 配位的 phen 环(C(17)-C(28))之间存在弱的 π - π 堆积,质心距离 0.353 1 nm,二面角 8.3°,正是由于这些弱的 π - π 堆积作用的存在,使得配合物在空间形成二维网状结构。在配合物中配位氮原子上两个氢原子与硝酸根及结晶水上的氧原子形成两条氢键,各为 N(1)-H(1B)⋯O(6)和 N(1)-H(1A)⋯O(11),键长分别为 0.287 9(18)和 0.292(4) nm,键角各为 148.1°和 160.9°。晶体中结晶水和配位水以及硝酸根之间也形成复杂的氢键(表 3),氢键在配合物分子之间广泛存在,使得配合物在空间进一步形成复杂的三维网状结构。

表 3 配合物的氢键和键长

Table 3 H-bond Distances (nm) of the Title Complex

bond	dist.	bond	dist.
N(1)-H(1B)⋯O(6)	0.287 9(18)	N(1')-H(1'2)⋯O(6)	0.324 1(19)
N(1)-H(1A)⋯O(11)	0.292(4)	N(1')-H(1'1)⋯O(11)	0.261(5)
N(1)-H(1A)⋯O(11')	0.331(5)	N(1')-H(1'1)⋯O(11')	0.297(5)
O(9)-H⋯O(4)	0.274 9(11)	O(10)-H⋯O(11)	0.271(3)
O(9)-H⋯O(8)	0.276 4(11)	O(8)-H⋯O(14)	0.269(3)
O(10)-H⋯O(9)	0.272 3(11)	O(8)-H⋯O(6)	0.294 4(18)

The hydrogen atoms of O(8), O(9), O(10) and O(11) are uncertain.

参 考 文 献

- [1] Battaglia L. P., Bonamartini Corradi A., Antolini L., Marcotrigiano G., Menabue L., Pellacani G. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, **104**, 2407.
- [2] Schmidbaur H., Bach I., Riede J., Muller G., Helbig J., Hopf G. *Chem. Ber.*, **1987**, **120**, 867.
- [3] Schmidbaur H., Bach I., Riede J., Muller G., Helbig J., Hopf G. *Chem. Ber.*, **1988**, **121**, 795.
- [4] Csoregh I., Kierkegaard P., Legendziewicz J., Huskowska E. *Acta Chem. Scand.*, **1989**, **43**, 636.
- [5] Madafiglio K., Manning T. M., Murdoch C. M., Tulip W. R., Cooper M. K., Hambley T. W., Freeman H. C. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1990**, **46**, 554.
- [6] Casellato U., Graziani R., Bonomo R. P., Di Bilio A. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1991**, 23.
- [7] Berge R., Sunkel K., Beck W. *Chem. Ber.*, **1993**, **126**, 2429.
- [8] Schmidbaur H., Wilkinson D. L., Schier A., Helbig J., Manniger G. *New J. Chem.*, **1994**, **18**, 507.
- [9] Atria A. M., Valenzuela J., Vega A., Garcia A. M. *J. Chem. Cryst.*, **1997**, **27**, 429.
- [10] Barford R., Bendahl L., Hammershoi A., Kjaergaard Jensen D., Sargeson A. M., Willis A. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 449.
- [11] Gasque L., Berbes S., Ferrari R., de Barbarin C. R., de Gutierrez M., Mendoza-Diaz G. *Polyhedron*, **2000**, **19**, 649.
- [12] Gasque L., Bernes S., Ferrari R., Mendoza-Diaz G. *Polyhedron*, **2002**, **21**, 935.
- [13] Nomiya K., Yokoyama H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 2483.
- [14] Kazuo N. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds 4th Ed.*, Wiley J & Sons: New York, **1986**.
- [15] Calvo R., Steren C. A., Piro O. E., Rojo T., Zuniga F. J., Castellano E. E. *Inorg. Chem.*, **1993**, **32**, 6016.
- [16] Antolini L., Marcotrigiano G., Menabue L., Pellacani G. C., Saladini M. *Inorg. Chem.*, **1982**, **21**, 2263.
- [17] Antolini L., Marcotrigiano G., Menabue L., Pellacani G. C. *Inorg. Chem.*, **1983**, **22**, 141.
- [18] Antolini L., Battaglia L. P., Corradi A. B., Marcotrigiano G., Menabue L., Pellacani G. C., Saladini M., Sola M. *Inorg. Chem.*, **1986**, **25**, 2901.
- [19] Baggio R. F., Calvo R., Brondino C., Garland M. T., Atria A. M., Spodine E. *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1995**, **51**, 382.

Synthesis and Crystal Structure of Binuclear Complex $[\text{Cu}_2(\text{L-Asp})(\text{phen})_3(\text{NO}_3)](\text{NO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

MA Lu-Fang^{1,2} LIANG Fu-Pei^{*1} QIN Hai-Cuo¹ HU Rui-Xiang¹ ZHANG Man-Bo¹ YU Kai-Bei³

(¹*School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi Normal University, Guilin 541004*)

(²*Department of Chemistry, Luoyang Teacher's College, Luoyang 471022*)

(³*Chengdu Center of Analysis and Measurement, Academia science, Chengdu 610041*)

The new complex $[\text{Cu}_2(\text{L-Asp})(\text{phen})_3(\text{NO}_3)](\text{NO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{L-Asp} = \text{L-aspartic acid}$ and $\text{phen} = 1,10\text{-phenanthroline}$) has been synthesized and its crystal structure has been determined. The complex crystallizes in the monoclinic with space group $P2_1/c$, The cell parameters are: $a = 1.261\,3(2)$ nm, $b = 1.500\,8(4)$ nm, $c = 2.230\,7(4)$ nm, $\beta = 99.55(1)^\circ$, and $V = 4.164\,1(16)$ nm³, $D_c = 1.587$ g·cm⁻³. The complex contains two six-coordinated copper ions, and these two copper ions are connected together by L-aspartate to give rise to a binuclear structure. Hydrogen bonds and π - π stacking interactions are observed in the complex. CCDC: 249250.

Keywords: L-aspartic acid 1,10-phenanthroline copper(II) complex crystal structure