



配合物 $[\text{Cu}(\text{HPHAc})_2(\text{py})_2](\text{H}_2\text{PHAc}=\text{苯羟乙酸}, \text{py}=\text{吡啶})$ 的合成和晶体结构

卢文贯^{*,1} 潘育方² 彭翠红¹

(¹ 韶关学院化学系, 韶关 512005)

(² 广东药学院药理学系, 广州 510224)

关键词: 苯羟乙酸; 铜(II)配合物; 晶体结构; 氢键; 一维链状结构

中图分类号: O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)05-0721-04

Synthesis and Crystal Structure of Complex $[\text{Cu}(\text{HPHAc})_2(\text{py})_2]$ ($\text{H}_2\text{PHAc}=\alpha\text{-hydroxyphenylacetic acid}$, $\text{py}=\text{pyridine}$)

LU Wen-Guan^{*,1} PAN Yu-Fang² PENG Cui-Hong¹

(¹Department of Chemistry, Shaoguan University, Shaoguan 512005)

(²Guangdong of College Pharmacy, Guangzhou 510224)

Abstract: The novel copper(II) complex with α -hydroxyphenylacetic acid (H_2PHAc) and pyridine (py) ligands, $[\text{Cu}(\text{HPHAc})_2(\text{py})_2]$, has been synthesized and characterized by elemental analysis and IR spectroscopy. Its crystal structure was determined by single crystal X-ray diffraction techniques. The crystal belongs to monoclinic with space group $C2/c$. The cell parameters are: $a=1.712\ 5(3)$ nm, $b=1.533\ 2(2)$ nm, $c=0.963\ 42(14)$ nm, $\beta=111.866(2)^\circ$, $V=2.347\ 6(6)$ nm³, and $D_c=1.483$ Mg·m⁻³, $Z=4$, $F(000)=1\ 084$. The structure was refined to final $R_1=0.071\ 4$, $wR_2=0.166\ 1$. The complex has a six-coordinated distorted octahedral geometry, in which copper(II) ion coordinates with two carboxylic oxygen atoms and two hydroxyl oxygen atoms from the two α -hydroxyphenylacetic acid ligands, two nitrogen atoms from the two pyridine ligands. The analysis of the crystal structure indicates that the complex has a one-dimensional chain structure, which is formed by intermolecular hydrogen bonds. CCDC: 255346.

Key words: α -hydroxyphenylacetic acid; copper(II) complex; crystal structure; hydrogen bond; one-dimensional chain structure

0 引言

苯羟乙酸 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}]$, 简写成 H_2PHAc 是一种杀虫剂, 和水杨酸相似, 具有抑制微生物繁衍的作用。苯羟乙酸也是一种重要的分析试剂, 已用于超痕量钼、金的示波极谱分析^[1,2]。苯羟乙酸是一种 α -

羟基酸, 它具有羧基和羟基, 是双功能基配体, 羧基和羟基可分别脱去氢, 因此, 可以有多种形式与金属离子配位。对于苯羟乙酸配合物的结构化学研究还极少报道^[3-6]。本文报道了铜(II)与苯羟乙酸(H_2PHAc)及吡啶(py)配体形成的铜(II)配合物 $[\text{Cu}(\text{HPHAc})_2(\text{py})_2]$ 的合成及其结构表征。

收稿日期: 2004-08-22。收修改稿日期: 2004-12-30。

*通讯联系人。E-mail: lwg@sgu.edu.cn

第一作者: 卢文贯, 男, 39岁, 副教授; 研究方向: 配位化学。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

苯羟乙酸、醋酸铜以及其它有机溶剂均为市售分析纯试剂,直接使用。Vario EL CHNS-O 元素分析仪, Bruker EQUINOX-55 FTIR 红外光谱仪 (4 000~370 cm^{-1} , KBr 压片法), Bruker SMART 1000 CCD 单晶衍射仪。

1.2 配合物的合成

将 0.200 g (1 mmol) $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶于 30 mL 甲醇中,在不断搅拌下慢慢加入 10 mL 溶有 0.310 g (2 mmol) 苯羟乙酸的甲醇溶液,室温下搅拌 0.5 h,有蓝色沉淀生成,再加入 5 mL 吡啶,室温下继续搅拌 2 h,滤去极少量的不溶物,得深蓝色溶液。室温下静置,一个月后得到可供测试用的柱状蓝色晶体,即标题配合物 $[\text{Cu}(\text{HPHAc})_2(\text{py})_2]$ 的单晶,元

素分析结果 (括号内为计算值)/%: C 59.54(59.54), H 4.66(4.58), N 5.14(5.34)。

1.3 晶体结构的测定

选取大小为 0.22 mm $\times$ 0.15 mm $\times$ 0.12 mm 的配合物单晶,于 293(2) K 下在带有石墨单色器的 Bruker SMART 1000 CCD 单晶衍射仪上进行衍射实验。用 Mo $K\alpha$ 射线(0.071 073 nm),以 φ - θ 扫描方式在 $1.85^\circ < \theta < 27.11^\circ$ 范围内收集到 7 090 个衍射强度数据,其中 2 597 个独立衍射点($R_{\text{int}}=0.083\ 5$), $I > 2\sigma(I)$ 的可观测点 2 046 个。对衍射数据进行了半经验吸收校正。晶体结构用 SHELXS-97 程序以直接法解出,用 SHELXL-97 程序以全矩阵最小二乘法修正结构,氢原子坐标由理论计算加入。表 1 给出了配合物的晶体学数据。

CCDC: 255346。

表 1 标题配合物的晶体学数据

Table 1 Crystal structure parameters of the title complex

Empirical formula	$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{CuN}_2\text{O}_6$	$F(000)$	1 084
Formula weight	524.01	θ range for data collection / ($^\circ$)	1.85 to 27.11
Temperature / K	293(2)	Limiting indices	$-21 \leq h \leq 20, -19 \leq k \leq 14, -12 \leq l \leq 12$
Wavelength / nm	0.071 073	Reflections collected / unique	7 090 / 2 597 [$R_{\text{int}}=0.083\ 5$]
Crystal system	Monoclinic	Completeness to $\theta=27.11$	99.8%
Space group	$C2/c$	Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
a / nm	1.712 5(3)	Max. and min. transmission	0.891 9 and 0.813 9
b / nm	1.533 2(2)	Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
c / nm	0.963 42(14)	Data / restraints / parameters	2 597 / 0 / 160
β / ($^\circ$)	111.862(2)	Goodness-of-fit on F^2	1.171
Volume / nm^3	2.347 6(6)	Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1=0.071\ 4, wR_2=0.166\ 1$
Z , Density (calculated) / ($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	4, 1.483	R indices (all data)	$R_1=0.088\ 5, wR_2=0.173\ 2$
Absorption coefficient $\mu(\text{Mo } K\alpha)$ / mm^{-1}	0.976	Largest diff. peak and hole / ($\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$)	933 and -652

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

自由配体苯羟乙酸中醇羟基的特征吸收峰 1 297 cm^{-1} (δ_{OH}),在标题配合物 $[\text{Cu}(\text{HPHAc})_2(\text{py})_2]$ 中向低波数移动,出现在 1 279 cm^{-1} (δ_{OH})。这是由于醇羟基中氧原子与铜(II)离子配位后, C-OH 键受到削弱的缘故。苯羟乙酸配体中于 1 714 cm^{-1} 处的 $\nu_{\text{as,COO}}$ 吸收峰和 1 227 cm^{-1} 处的 $\nu_{\text{s,COO}}$ 吸收峰在形成配合物后分别移至 1 611 cm^{-1} 处和在 1 377 cm^{-1} 处,表明了羧基与铜(II)的成键,其 $\Delta\nu_{\text{COO}}$ 值为 234 cm^{-1} ,因此在标题配合物 $[\text{Cu}(\text{HPHAc})_2(\text{py})_2]$ 中羧基是以单齿配位的模式与铜(II)成键的^[7]。此外,在标题配合物

$[\text{Cu}(\text{HPHAc})_2(\text{py})_2]$ 中, $\nu_{\text{Cu-N}}$ 和 $\nu_{\text{Cu-O}}$ 的吸收峰分别出现在 532 cm^{-1} 和 434 cm^{-1} 附近^[8]。

2.2 晶体结构

标题配合物 $[\text{Cu}(\text{HPHAc})_2(\text{py})_2]$ 的分子结构图、一维链状结构图分别示于图 1 和图 2, 部分键长及主要键角列于表 2。

由图 1 可以看出,在标题配合物 $[\text{Cu}(\text{HPHAc})_2(\text{py})_2]$ 的分子结构中,中心铜(II)离子的配位数为 6,是由 2 个苯羟乙酸负一价离子作为双齿配体,各分别提供 1 个羧基氧配位原子(O2 和 O2#1)、1 个未离子化的醇羟基氧配位原子(O1 和 O1#1),和 2 个吡啶配体分别提供的 2 个氮配位原子(N1 和 N1#1)参与配位,形成了八面体的配位结构,铜(II)离子处于分子结

表2 标题配合物中的部分键长及主要键角

Table 2 Selected bond distances (nm) and bond angles ($^\circ$) of the title complex

Cu(1)-O(2)#1	0.196 9(3)	Cu(1)-O(1)#1	0.230 3(3)	C(8)-O(2)	0.126 0(6)
Cu(1)-O(2)	0.196 9(3)	Cu(1)-O(1)	0.230 3(3)	C(9)-N(1)	0.133 8(6)
Cu(1)-N(1)#1	0.202 4(4)	C(7)-O(1)	0.141 4(5)	C(13)-N(1)	0.134 1(6)
Cu(1)-N(1)	0.202 4(4)	C(8)-O(3)	0.123 1(5)	O1...O3#2	0.267 2(4)
O(2)#1-Cu(1)-O(2)	88.30(19)	O(2)#1-Cu(1)-O(1)	98.44(12)	N(1)-C(9)-C(10)	121.7(5)
O(2)#1-Cu(1)-N(1)#1	170.06(14)	O(2)-Cu(1)-O(1)	76.03(12)	N(1)-C(13)-C(12)	122.8(5)
O(2)-Cu(1)-N(1)#1	88.92(14)	N(1)#1-Cu(1)-O(1)	90.14(14)	C(9)-N(1)-C(13)	118.1(4)
O(2)#1-Cu(1)-N(1)	88.92(14)	N(1)-Cu(1)-O(1)	94.95(14)	C(9)-N(1)-Cu(1)	118.4(3)
O(2)-Cu(1)-N(1)	170.06(14)	O(1)#1-Cu(1)-O(1)	172.44(16)	C(13)-N(1)-Cu(1)	122.7(3)
N(1)#1-Cu(1)-N(1)	95.4(2)	O(1)-C(7)-C(1)	111.9(4)	C(7)-O(1)-Cu(1)	111.5(2)
O(2)#1-Cu(1)-O(1)#1	76.03(12)	O(1)-C(7)-C(8)	109.6(4)	C(8)-O(2)-Cu(1)	123.5(3)
O(2)-Cu(1)-O(1)#1	98.44(12)	O(3)-C(8)-O(2)	124.9(4)	O(1)-H(1)...O(3)#2	164.9
N(1)#1-Cu(1)-O(1)#1	94.95(14)	O(3)-C(8)-C(7)	116.2(4)		
N(1)-Cu(1)-O(1)#1	90.14(14)	O(2)-C(8)-C(7)	118.9(4)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1: $-x+1, y, -z+3/2$; #2: $x, -y+1, z-1/2$.

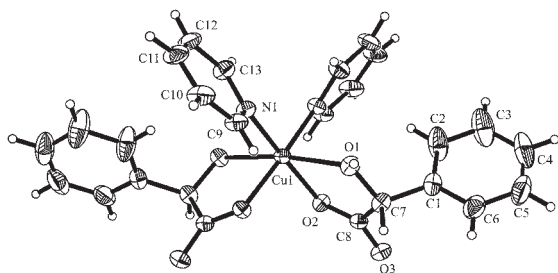


图1 标题配合物的分子结构

Fig.1 Molecular structure representation of the title complex

(Showing 30% probability displacement ellipsoids and the atom numbering)

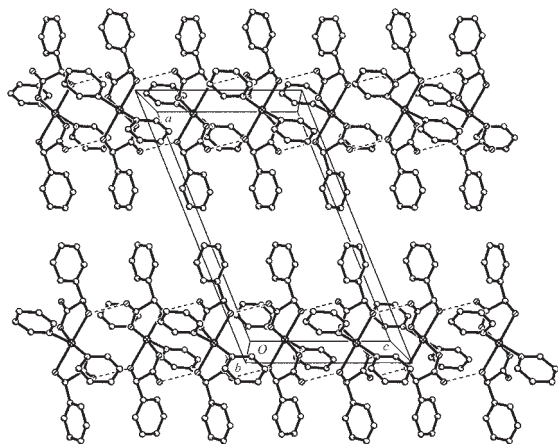


图2 标题配合物的一维链状结构

Fig.2 One-dimensional chain structure of the title complex

构的对称中心。O2、O2#1、N1 和 N1#1 占据了赤道平面, O1 和 O1#1 则处于八面体的轴向位置。赤道平面上的有关键 Cu1-O2、Cu1-O2#1、Cu1-N1 和 Cu1-N1#1 的键长分别为 0.196 9(3) nm、0.196 9(3) nm、0.202 4(4) nm 和 0.202 4(4) nm, 轴向位置上的有关键 Cu1-O1 和 Cu1-O1#1 的键长则分别为 0.230 3(3) nm 和 0.230 3(3) nm。由于 Jahn-Teller 效应, Cu(II) 与轴向配位原子间的键长明显大于 Cu(II) 与赤道配位原子间的键长。此外, 赤道平面上相应的 4 个键角 O2-Cu1-O2#1、O2#1-Cu1-N1、N1#1-Cu1-N1 和 O2-Cu1-N1#1 之和为 $361.54^\circ [88.30(19)^\circ + 88.92(14)^\circ + 95.4(2)^\circ + 88.92(14)^\circ]$, 可见, O2、O2#1、N1 和 N1#1 等 4 个配位原子和中心铜(II)离子 Cu1 基本处于同一平面上, 而轴向位置上的 O1-Cu1-O1#1 键角为 $172.44(16)^\circ$, 它与直线角 180° 相差 7.56° 。因此, 在标题配合物 $[\text{Cu}(\text{HPHAc})_2(\text{py})_2]$ 的分子结构中, Cu(II) 离子是处于拉长了的扭曲八面体配位环境之中。在标题配合物 $[\text{Cu}(\text{HPHAc})_2(\text{py})_2]$ 的分子结构中, 苯羟乙酸负一价离子与 Cu(II) 离子的配位方式, 与在它的稀土配合物 $\text{RE}[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2]_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中^[4]和在它的钒氧配合物 $\text{Na}[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}](\text{VO}) \cdot [(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})\text{CO}_2] \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ 中^[3]的配位方式相一致, 即是 α -羟基酸均是以 1 个羧基氧原子和 1 个未离子化的醇羟基氧原子同时与金属离子配位, 形成了五元螯合环。然而, 在 $[\text{Cu}(\text{HPHAc})(\text{bipy})] \cdot (\text{HPHAc}) \cdot (\text{H}_2\text{PHAc}) \cdot (\text{CH}_3\text{CN})$ 的晶体结构^[6]中, 以及在另一种 α -羟基酸, 即二苯羟

乙酸的单核铜(II)配合物 $[\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_3)(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2] \cdot (\text{NO}_3) \cdot (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ 的晶体结构^[5]中, α -羟基酸都是仅有 1 个羧基氧配位原子与铜(II)离子配位,而未离子化的醇羟基氧原子并不参与铜(II)离子的配位,并且其中心铜(II)离子也为 5 配位的扭曲三角双锥几何结构,而非标题配合物 $[\text{Cu}(\text{HPHAc})_2(\text{py})_2]$ 中的 6 配位八面体几何结构。与铜(II)/水杨酸/吡啶三元体系的配位聚合物 $[\text{Cu}(\text{Hsal})_2(\text{py})_2]_n$ 的晶体结构^[9]相比较,2 个水杨酸(β -羟基酸)根有两种不同的配位方式,其中 1 个水杨酸根中的 1 个羧基氧原子和 1 个未离子化的醇羟基氧原子同时分别与 2 个不同的铜(II)离子配位,使配合物 $[\text{Cu}(\text{Hsal})_2(\text{py})_2]_n$ 呈线性一维链状结构。与铜(II)/水杨酸/吡啶/水四元体系的配位聚合物 $[\text{Cu}_2(\text{sal})_2(\text{pyz})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ 的晶体结构^[10]相比较,2 个水杨酸(β -羟基酸)根却有相同的配位方式,水杨酸根中的 2 个羧基氧原子和 1 个离子化的醇羟基氧原子分别同时与 3 个不同的铜(II)离子配位,使配合物 $[\text{Cu}_2(\text{sal})_2(\text{pyz})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ 呈二维网状结构。

此外,由图 2 可以看出,标题配合物 $[\text{Cu}(\text{HPHAc})_2(\text{py})_2]$ 分子中的另 1 个未参与配位的羧基氧原子与相邻配合物分子中的 1 个未离子化的醇羟基氢原子,形成了 1 个分子间的氢键 $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ 。由于分子间氢键的存在使配合物分子相互连接构成了沿 c 轴的线性一维无限延伸的链状结构。

参考文献:

- [1] ZHANG Zheng-Qi(张正奇). *Huaxue Shiji*(Chemical Reagents), **1991**,**13**(5):291~305
- [2] JIANG Zhi-Liang(蒋治良). *Gui Jinshu*(Precious Metal), **1994**,**15**(1):61~66
- [3] Chasteen N D, Belford R L, Paul I C. *Inorg. Chem.*, **1969**,**8**(3):408~418
- [4] REN Yan-Ping(任艳平), YAN Guo-Lan(阎果兰), WANG Liu-Fang(王流芳), et al. *Taiyuan Gongye Daxue Xuebao*(Journal of Taiyuan University of Technology), **1995**,**26**(3):20~26
- [5] LIU Shi-Xiong(刘世雄), WANG Xing(王星). *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*(Chem. J. Chin. Univ.), **1996**,**17**(2): 169~172
- [6] Carballo R, Castineiras A, Balboa S, et al. *Polyhedron*, **2002**,**21**:2811~2818
- [7] Nakamoto K, Translated by HUANG De-Ru(黄德如), WANG Ren-Qing(汪仁庆). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*(无机和配合物的红外和拉曼光谱), Beijing: Chemical Industry Press, **1991**.255~265
- [8] LU Wen-Guan(卢文贯), LIU Hong-Wen(刘宏文), FENG Xiao-Long(冯小龙). *Wuji Huaxue Xuebao*(Chinese J. Inorg. Chem.), **2004**,**20**(4):313~316
- [9] ZHU Long-Guan(朱龙观), CAI Guo-Qiang(蔡国强), Kitagawa S, et al. *Wuji Huaxue Xuebao*(Chinese J. Inorg. Chem.), **2002**,**18**(9):911~914
- [10] Zhu L G, Kitagawa S. *J. Inorg. and Organomet. Polymers*, **2002**,**12**:23~29