

新颖双核铜配合物 $[\text{Cu}_2(\text{C}_7\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)](\text{ClO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的合成、晶体结构及表征

钱保华^{1,2} 许兴友^{1,2} 陆路德^{*1} 杨绪杰¹ 汪 信¹

(¹ 南京理工大学材料化学实验室, 南京 210094)

(² 淮海工学院化学工程系, 连云港 222005)

关键词: 铜(II)配合物; 双核配合物; 谱学表征; 晶体结构

中图分类号: O614.121

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)10-1705-04

Synthesis, Crystal Structure and Spectral Characterization of the Binuclear Complex $[\text{Cu}_2(\text{C}_7\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)](\text{ClO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

QIAN Bao-Hua^{1,2} XU Xing-You^{1,2} LU Lu-De^{*1} YANG Xu-Jie¹ WANG Xin¹

(¹ Materials Chemistry Laboratory, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094)

(² Dept. of Chemical Technology, Huaihai Institute of Technology, Lianyungang, Jiangsu 222005)

Abstract: A binuclear complex $\{[\text{Cu}_2(\text{C}_7\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)](\text{ClO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}\}$ was synthesized based on the reaction of copper perchlorate hexahydrate, 1-[bis (aminoethyl)amino]-2-propanol and 4,4'-bipyridyl in methanol medium. Its structure was characterized by IR spectrum, elemental analysis and thermal analysis. The crystal structure of the title compound was also determined by X-ray single crystal diffraction. The crystal belongs to crystal Monoclinic system with space group $P2_1/n$ and crystallographic data are: $a=0.927\ 65(11)$ nm, $b=1.678\ 2(3)$ nm, $c=1.315\ 97(13)$ nm, $\beta=97.748(2)^\circ$, $V=2.029\ 9(4)$ nm³, $D_c=1.671$ g·cm⁻³, $\mu=1.394$ mm⁻¹, $Z=2$, $F(000)=1\ 052$. CCDC: 692297.

Key words: copper(II) complex; binuclear complex; spectral characterization; crystal structure

生物体内由金属离子构成的水解酶的活性中心结构和催化机理是生物无机化学领域研究的热点问题^[1-4]。在天然水解酶中, 锌离子被认为是结合底物和亲核基的催化活性中心, 它可以活化底物的羰基或水分子^[5]。而在模拟酶研究中发现, 含其它金属离子活性中心的某些有机配合物具有类似于水解酶的催化活性^[6,7]。解永树等^[8]研究了含醇羟基和酚羟基链型氮氧杂配体与 Cu(II)的配合物催化 NA 酯的水解动力学。1-[二(2-氨基乙基)氨基]-2-丙醇是带羟基臂的重要的有机多胺配体^[9], 由此得到的大

环双核铜、锌配合物具有独特的生物活性及优良的催化性能^[10,11]。本文合成了一个新颖的双核配合物 $\{[\text{Cu}_2(\text{C}_7\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)](\text{ClO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}\}$ 。用元素分析、红外光谱和热重分析对其进行了谱学表征并培养了其单晶, 通过 X-射线单晶衍射方法测定了其晶体结构。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

配合物中 C, H, N 元素含量用 Perkin-Elmer

收稿日期: 2008-01-31。收修改稿日期: 2008-06-03。

国家自然科学基金(No.50572039);江苏省自然科学基金(No.BK2005130)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: lldnju@yahoo.com.cn

第一作者: 钱保华, 男, 48 岁, 副教授; 研究方向: 功能配合物。

2400 型元素分析仪测定;红外光谱用 IRPrestige21 型傅利叶红外光谱仪(KBr 压片)测量;晶体的 X 射线衍射数据在 Bruker SMART-1000 CCD 单晶衍射仪上收集;热重分析采用 TA 公司 Q50 型热重分析仪(升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,气氛 N_2 , $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$)测定。

1-[二(2-氨基乙基)氨基]-2-丙醇参照文献方法^[12]合成。其它试剂和药品均为市售分析纯商品,用前未经进一步提纯。

1.2 配合物的合成

取 2 mmol $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 25 mL 甲醇,搅拌下滴入含 2 mmol 1-[二(2-氨基乙基)氨基]-2-丙醇($\text{C}_7\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}$)的甲醇溶液 10 mL,室温搅拌 30 min,继续加入 1 mmol 4,4'-联吡啶的甲醇溶液 10 mL,回流 1 h 后经冷却、过滤后得蓝色固体粉末,产率 91%。滤液在室温下挥发得到标题配合物的蓝色单晶体,用于 X-射线衍射实验。元素分析按 $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{Cl}_4\text{Cu}_2\text{N}_8\text{O}_{19}$ 计算的理论值(%):C 28.22,H 4.74,N 10.97;两次实验测定值(%):C 28.28、28.32,H 4.67、4.70,N

10.92、10.91,计算值与实验值基本一致。

1.3 配合物晶体结构测定

选取尺寸为 $0.50\text{ mm}\times 0.46\text{ mm}\times 0.45\text{ mm}$ 的单晶,在 Bruker SMART-1000 CCD 单晶衍射仪上,在 293(2) K 下收集衍射强度数据(SMART 程序)。用经石墨单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 为辐射源($\lambda=0.071\ 073\text{ nm}$),以 $\omega/2\theta$ 扫描方式,在 $1.98^{\circ}<\theta<25.01^{\circ}$ 范围内共收集 10 024 个衍射点,其中有 3 568 个独立衍射点, $R_{\text{int}}=0.035\ 6$, $I>2\sigma(I)$ 的可观测衍射点 2 636 个。衍射数据经还原后(SAINT)作吸收校正(SADABS 程序)。晶体结构采用 SHELX-97^[13]程序由直接法解出,对全部非氢原子坐标及其各向异性热参数进行全矩阵最小二乘法修正(F^2)。除羟基氢和水分子氢原子坐标是在以后的数轮差值 Fourier 合成中陆续确定,其余氢原子根据理论添加。氢原子附着在母体原子上使用固定的各向同性热参数参加结构修正。一个高氯酸根离子中的 O 原子和配体中的 C(2)原子作无序处理。有关晶体学参数见表 1。

CCDC:692297。

表 1 配合物的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data of the title complex

Empirical formular	$\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{Cl}_4\text{Cu}_2\text{N}_8\text{O}_{19}$	$D_c / (\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.671
Formular weight	1 021.58	$\mu(\text{Mo K}\alpha) / \text{mm}^{-1}$	1.394
Crystal system	Monoclinic	$F(000)$	1 052
Space group	$P2_1/n$	θ range for data collection / ($^{\circ}$)	1.98~25.01
a / nm	0.927 65(11)	Index range	$-10 \leq h \leq 11, -19 \leq k \leq 18, -15 \leq l \leq 12$
b / nm	1.678 2(3)	Reflections collected / unique (R_{int})	10 024 / 3 568 (0.035 6)
c / nm	1.315 97(13)	$R_1, wR_2 [I>2\sigma(I)]$	0.059 8, 0.165 2
$\beta / (^{\circ})$	97.748(2)	R_1, wR_2 (all data)	0.082 4, 0.193 8
V / nm^3	2.029 9(4)	GOF	1.023
Z	2	Largest diff. peak and hole / ($\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$)	117.3 and -697

2 结果与讨论

2.1 配合物的红外光谱

配合物的红外光谱在 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 范围内测定。在 3396 cm^{-1} 附近强而宽的吸收峰系水及配体中 OH 的特征吸收峰。 3251 cm^{-1} 附近的吸收带为配体的 $-\text{NH}_2$ 对称及反对称伸缩振动, 3129 cm^{-1} 为吡啶环上 $=\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动。 1539 、 1421 和 820 cm^{-1} 处出现的吸收峰,与自由配体 4,4'-联吡啶的特征峰(1592 、 1407 和 807)相比发生了移动,说明 4,4'-联吡啶发生了配位。 627 及 1116 cm^{-1} 附近有一强且未分裂的吸收峰系 ClO_4^- 的特征吸收峰,表明 ClO_4^-

未参与配位。

2.2 配合物的热重分析

在 N_2 气氛中对该配合物进行了热重分析。结果表明,配合物在 $248.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 前无失重现象,说明该配合物中的水分子由于氢键作用及 ClO_4^- 的半径大和弱的配位能力导致其稳定性增加^[14]。而从 $248.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始配合物迅速分解,到 $267.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时失重达 83.6%,接近氧化铜的残留量(计算值 15.6%)。表明 2 个双核铜(II)周围的配位环境是相同的,其热稳定性完全相同。

2.3 配合物的晶体结构

配合物主要键长和键角数据列于表 2,主要氢

表 2 配合物的主要键长和键角

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

Cu(1)-N(2)	0.2009(5)	Cu(1)-N(3)	0.2015(5)	Cu(1)-N(4)	0.2017(4)
Cu(1)-N(1)	0.2046(5)	Cu(1)-O(1)	0.2250(5)		
N(2)-Cu(1)-N(3)	150.7(2)	N(2)-Cu(1)-N(4)	97.07(19)	N(3)-Cu(1)-N(4)	94.72(18)
N(2)-Cu(1)-N(1)	85.4(2)	N(3)-Cu(1)-N(1)	85.16(19)	N(4)-Cu(1)-N(1)	174.8(2)
O(1)-Cu(1)-N(1)	80.1(2)	O(1)-Cu(1)-N(2)	103.7(2)	O(1)-Cu(1)-N(3)	101.9(2)
O(1)-Cu(1)-N(4)	94.9(2)				

表 3 配合物的氢键键长和键角

Table 3 Hydrogen bond lengths and bond angles

D-H...A	D-H / nm	H...A / nm	D...A / nm	$\angle \text{DHA} / (^\circ)$
O(1)-H(1)...O(10) ⁱ	0.082	0.193	0.262 8(19)	142
N(2)-H(2B)...O(2) ⁱ	0.090	0.224	0.311 0(10)	162
N(3)-H(3A)...O(7) ⁱⁱ	0.090	0.221	0.310 8(13)	173
N(3)-H(3B)...O(5') ⁱⁱⁱ	0.090	0.232	0.309(2)	143
N(3)-H(3B)...O(9)	0.090	0.256	0.306 1(8)	116
C(8)-H(8)...O(7)ii	0.093	0.256	0.330 1(14)	137
C(11)-H(11)...O(4')	0.093	0.239	0.328(2)	160

Symmetry code: ⁱ $x+1, y, z$; ⁱⁱ $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$; ⁱⁱⁱ $-x+1/2, y-1/2, -z+3/2$.

键列于表 3,配合物的分子结构见图 1。

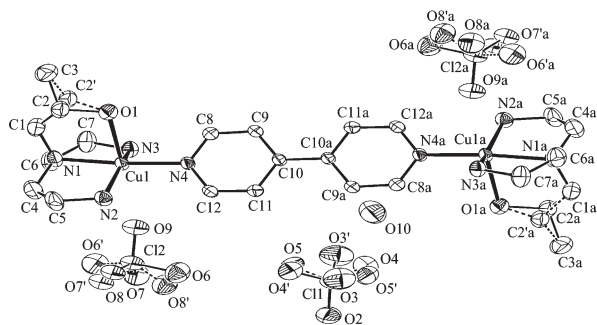


图 1 标题配合物的分子结构图

Fig.1 Molecular structure of the title complex

从分子结构图 1 可知,配合物分子由中心铜离子、1-[二(2-氨基乙基)氨基]-2-丙醇分子、4,4'-联吡啶分子、高氯酸根离子和水分子构成。配阳离子由 2 种不同类型的配体构成混配物。每个铜(II)离子与三角架配体中的 3 个氮原子和 1 个氧原子及 4,4'-联吡啶配体中的 1 个氮原子配位,形成 4N+O 五配位环境。每个 4,4'-联吡啶分子桥联 2 个铜离子形成中心对称结构,配合物阳离子外形呈哑铃状,2 个铜原子之间的距离为 1.1122 nm。配阳离子外界为 4 个 ClO_4^- 阴离子和 1 个水分子,与配阳离子组成电中性产物。对于五配位的配合物的几何构型根据 Addison 规则^[15], $\tau=(\beta-\alpha)/60$, 对中心离子 Cu(II) , $\beta=$

174.77° , $\alpha=150.73^\circ$, $\tau=0.401$, 表明铜(II)离子位于 4N+O 五配位环境中,形成畸变的四方锥构型。4 个氮原子 N(1),N(2),N(3)及 N(4)处于四方锥的底面,其平面方程为: $0.7816x+0.0798y+0.6186z=10.6202$,它们到平面的距离分别为: $-0.03467, 0.03146, 0.02589, -0.01876$ nm;铜(II)离子距离底面的距离为 0.0191 nm;O 原子位于四方锥的顶点,距铜(II)离子 0.2250 nm。由配合物的晶胞堆积图(图 2)可知,配合物在空间呈层状排列。每一层平面内配合物分子呈纵横交错排列,三角架配体中的羟基位于该平面的两侧以保持分子在平面内紧密排列。相邻层间距离为

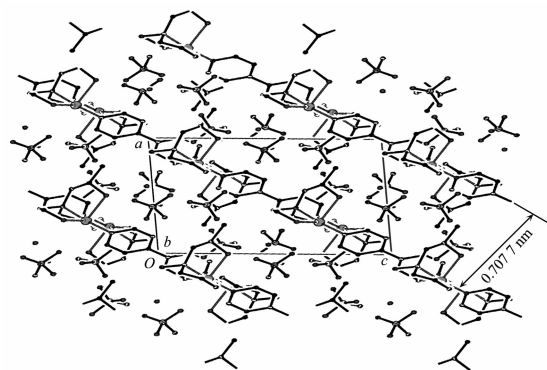


图 2 配合物的晶胞堆积图(沿 b 轴方向)

Fig.2 Packing diagram of the unit cell of the complex (viewed in b axis)

0.7077 nm。层间为高氯酸根离子和自由水分子充填, 并通过配体与高氯酸根阴离子之间的 N-H...O 和配体与水分子之间的 O-H...O 的氢键作用构成三维堆积。

3 结 论

本文报道了双核铜配合物 $\{[\text{Cu}_2(\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_3\text{O})_2(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)](\text{ClO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}\}$ 的合成与表征。该双核配合物以 4,4'-联吡啶桥联配体中的 1 个 N 原子和 1-[二(2-氨基乙基)氨基]-2-丙醇配体中的 3 个 N 原子及 1 个 O 原子与铜离子形成 4N+O 五配位畸变的四方锥构型。

参考文献:

- [1] Rick L H, Judith N B. *Coordination Chemistry Reviews*, **1998**, **173**:133~165
- [2] Baldwin G S, Sessions R B, Halford S E. *J. Mol. Biol.*, **1999**, **288**:87~103
- [3] Kuzuya A, Machida K, Komiyama M. *Tetrahedron Lett.*, **2002**, **43**:8249~8252
- [4] KOU Xing-Ming(寇兴明), ZENG Xian-Cheng(曾宪诚). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2002**, **18**(9): 892~896
- [5] Aka F N, Akkayal M S, Akkaya E U. *J. Mole. Cat. A: Chem.*, **2001**, **165**:291~294
- [6] Kimura E, Shiota T, Kioko T, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, **112**:5805~5811
- [7] LIN Hua-Kuan(林华宽), KOU Fu-Ping(寇福平), ZHU Shou-Rong(朱守荣), et al. *Chem. J. Chinese Universities(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **1997**, **18**:513~518
- [8] XIE Yong-Shu(解永树), XUE Yi(薛奕), LIN Rui-Sen(林瑞森), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2000**, **16**(5):745~750
- [9] Qian B H, Zhang Z M, Lu L D, et al. *Acta Cryst.*, **2007**, **E63**: m2754
- [10] Li S A, Xia J, Yang D X, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, **41**:1807~1815
- [11] Xia J, Xu Y, Li S A, et al. *Inorg. Chem.*, **2001**, **40**:2394~2401
- [12] Bobylev V A, Chechik V O. *Zh. Obshch. Khim.*, **1990**, **60** (12):2721~2725
- [13] Sheldrick G M. *SHELX-97, Program for Crystal Structure Determination*, Germany: University of Göttingen, **1997**.
- [14] Smith J P, Wendlandt W W. *Nature*, **1964**, **201**:291~292
- [15] Addison A W, Rao T N, Reedijk J, et al. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1984**, **5**(11):1349~1356